

報 文

可溶性鹽類の吸濕速度式

(昭和24年4月24日受理)

日 野 熊 雄

(日本化薬株式会社厚狭作業所)

摘 要

従来提出されてゐる吸濕速度式は吸濕層の平衡状態を假定してゐるが本研究に於ては吸濕を非定常現象として取扱ひ結晶の溶解速度と外氣中の水蒸氣の凝縮速度を考慮して吸濕層内の水蒸氣張力を時間の函數として表し之を用ひて吸濕速度の一般式を得その式が吸濕量と時間の關係に付一般に實驗的に認められてゐる非直線的關係及び直線的關係をそれぞれ特別の場合として表し得る事を明にし又實測吸濕—時間曲線を用ひて一般式中の係數を決定する方法に付述べた。

I 従来の吸濕速度式

外氣中の水蒸氣壓を p_1 とし鹽類の飽和水溶液の水蒸氣壓を p_2 とすれば吸濕速度 $\frac{dw}{dt}$ はこの差 $p_1 - p_2$ に比例するものと従来考へられてゐる。

$$\text{即ち } \frac{dw}{dt} = A(p_1 - p_2) \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{此處に } A = \frac{SD}{\delta} \dots\dots\dots (2)$$

但し S は表面積、 D は濕氣の擴散係數、 δ は擴散層の厚さでありこの場合鹽類表面は飽和溶液層になつてゐるものと假定してゐる。

又溶解吸収に對する分子運動論的解釋と類似の考察に依り鹽類表面に衝突する水蒸氣分子の數を考察しても (1) と同型の式が得られる。

$$\text{この場合 } \frac{A}{S} = \frac{M}{N} \frac{1}{\sqrt{2\pi MPT}} e^{-\frac{Mu_0^2}{2RT}} \dots\dots (3)$$

但し M = 水蒸氣分子量 N = Avogadro 數
 T = 絕對溫度 R = ガス常數

此の式に於ては u_0 以上の速度で水溶液表面に衝突した水蒸氣分子のみが凝縮するものと假定してゐる。

以上の(1)及び(2)式に於ては鹽類表面に飽和水溶液層が存在すると假定してある。然し鹽類表面に於ては一方にガス相からの水分子の凝縮があり他方固體鹽類の溶解がありこの兩者の關係で表面吸濕層の構造が定まるのであつて通常吸濕問題を取扱ふ場合には平衡状態を問題としてゐるのではなくて、轉移状態を扱つてゐるのである。即ち簡単に飽和溶液とは斷定出来ない。次に $p_1 - p_2$ が同じでも吸濕速度が鹽類の種類によ

つて甚しく異なる事實は水蒸氣張力の差のみが吸濕性を支配する唯一最大の因子ではないことを示す。

更に多數の實驗の結果によると、(1)式の示す如き時間 t と吸濕量 w の直線式は、 t の全範圍に亙つて成立するものではなくして、 t の小の場合は w は急激に増加し遂次 $\frac{dw}{dt}$ は小となり次に $\frac{dw}{dt} = 0$ 即ち w と t の直線關係が表れてくるが、この直線は原點を通らない。

鹽類表面に先づ水ガス分子の吸着が起り次に吸着の進んだ部分は溶液となり遂には全表面が溶液になつてからは $p_1 - p_2$ に比例して吸濕が進むとなると圖(1)のⅡの如き曲線となる筈であるが多數の吸濕實驗の結果に依ると、これも一般性を持つてゐない。實驗に依れば吸濕—時間曲線は圖(1)のⅢの如くなる。

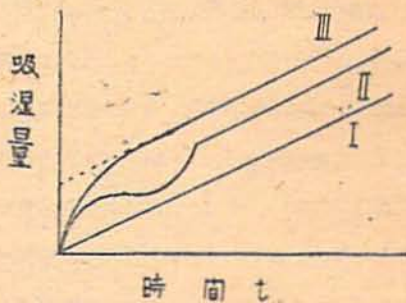


圖 1

II 一般的濕吸速度式

固體鹽類が吸濕する場合固體表面の吸濕層最外面の水蒸氣張力を p とする。この p は時間の函數で $t=0$

に於ては $p=0$ である。又この p は鹽類の飽和水溶液の水蒸気圧 p_s と同一ではない。外氣中の水蒸気圧を p_1 とすると外氣中から固體表面に水が凝縮することに依り p が増加する速度は $\alpha(p_1-p)$ と考へられる。但し α は常數である。他方この吸濕層内の水は固相へ滲透することに依り p を低下させる方向に作用するが水が固相中心に向ふと同時に固相の結晶は之に入れ代つて崩壊し吸濕層外面に溶解進出して来る。即ち水と結晶の入れ代りに依り水は固相内部に擴散し結晶は吸濕層最外に滲出して来るが吸濕速度を支配する p は此の現象に依り減少されることになる。この減少率は $\beta(p-p_s)$ と考へられる。之は p が p_s になつた場合即ち飽和溶液となつた時はこの水と結晶の位置交換が起らない事を意味し p が p_s に対して有する落差に比例してこの交換が起るものと考へるわけであつて p 層の下には飽和水溶液層を何等假定してゐるのではない。全體として p の變化は次式で表される。

$$\frac{dp}{dt} = \alpha(p_1 - p) - \beta(p - p_s) \dots\dots\dots(4)$$

$$\text{又は } \frac{dp}{dt} = (\alpha p_1 + \beta p_s) - (\alpha + \beta)p \dots\dots\dots(5)$$

$t=0$ に於て $p=0$ の條件を入れて (4) 式を積分すれば

$$p = \frac{\alpha p_1 + \beta p_s}{\alpha + \beta} \{1 - e^{-(\alpha + \beta)t}\} \dots\dots\dots(6)$$

吸濕速度は外氣中の水蒸気圧 p_1 と p の差に比例するから

$$\begin{aligned} \frac{dw}{dt} &= A(p_1 - p) \\ &= A \left\{ p_1 - \frac{\alpha p_1 + \beta p_s}{\alpha + \beta} (1 - e^{-(\alpha + \beta)t}) \right\} \dots\dots\dots(7) \end{aligned}$$

$t=0$ に於て $w=0$ の條件を入れて (7) 式を積分すれば

$$\begin{aligned} w &= A \left\{ p_1 - \frac{\alpha p_1 + \beta p_s}{\alpha + \beta} \right\} t \\ &+ A \frac{\alpha p_1 + \beta p_s}{(\alpha + \beta)^2} \{1 - e^{-(\alpha + \beta)t}\} \dots\dots\dots(8) \end{aligned}$$

即ち (8) 式が吸濕量 w と時間 t の關係を表す一般式である。次に特別の場合を考察して (8) 式が如何なる形状の曲線かを考へる。

(a) t 小の場合

(8) 式の第二項中の $e^{-(\alpha + \beta)t}$ を展開してその第二項迄をとれば

$$\begin{aligned} w &= A \left\{ p_1 - \frac{\alpha p_1 + \beta p_s}{\alpha + \beta} \right\} t \\ &+ A \frac{\alpha p_1 + \beta p_s}{\alpha + \beta} t = A p_1 t \dots\dots\dots(9) \end{aligned}$$

(b) t 大の場合

(8) 式中 第二項内の $e^{-(\alpha + \beta)t}$ は小となり無視し

てよから

$$\begin{aligned} w &= A \left\{ p_1 - \frac{\alpha p_1 + \beta p_s}{\alpha + \beta} \right\} t + A \frac{\alpha p_1 + \beta p_s}{(\alpha + \beta)^2} \\ &= A \frac{\beta}{\alpha + \beta} (p_1 - p_s) t + A \frac{\alpha p_1 + \beta p_s}{(\alpha + \beta)^2} \dots\dots\dots(10) \end{aligned}$$

(10) 式中第一項は第二項に比し一般に大であることが多いから多くの場合長時間に対しては w が $(p_1 - p_s)$ に略比例する結果となるがその比例常數は (1) と異なる。又 w が $(p_1 - p_s)$ に略比例すると言ふ (10) 式の結果は固體表面に飽和水溶液層の存在を證明することにならない事は以上に於て述べた通りである。

(c) t が中位の場合

w は t の増加につれ増加するが直線的關係を示さない事は (8) 式より明である。 t 小の時は圖 2 の (9) の直線となり大の時は (10) 式の直線となるが一般的には (8) 式の曲線となる。

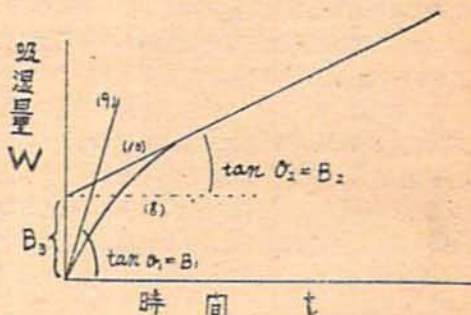


圖 2

(d) $\beta \gg \alpha$ で t 大の場合

$$(10) \text{ 式に於て } \frac{A\beta}{\alpha + \beta} \approx \frac{A\beta}{\beta} = A \text{ となり}$$

$$w = A(p_1 - p_s)t \dots\dots\dots(11)$$

之は (1) 式と同様である。即ち (1) 式は水蒸気の凝縮に比し結晶と水との位置交換即ち相互擴散が甚だ大きいと云ふ特別の場合として一般式から導出される。

之に反し $\alpha \gg \beta$ で t 大の場合は

$$w \approx \frac{A\beta}{\alpha} (p_1 - p_s)t \dots\dots\dots(12)$$

之は固體結晶と水の擴散速度が水蒸気凝縮速度に比べておそい場合であるが (11), (12) 式共に t 大の場合 w は $(p_1 - p_s)$ と比例することとなり、此の比例關係だけからでは吸濕の機構に関しては殆ど手が得られないわけである。それは實驗的に得られた比例常數が (11) 式のものか (12) 式のものか判別し得ないからである。従つて吸濕の機構を考察するには更に精密な實驗と考察を必要とするのである。

III 一般的吸濕速度式の諸係數決定法

(a) 第一法

吸濕一時間曲線を連続的に測定すると圖2の(8)式の如き曲線が一般に得られるから初期吸濕量から

$$\tan \theta_1 = B_1 = A p_1 \dots\dots\dots(13)$$

又時間が十分長くなると吸濕量と時間は略直線的關係を示してくるからその直線部分の傾斜を實測から求めれば

$$\tan \theta_2 = B_2 = B_3 = \frac{A\beta}{\alpha + \beta} (p_1 - p_s) \dots\dots\dots(14)$$

又この直線部分を延長したものが縦軸を切る點を B_5 とすると

$$B_5 = A \frac{\alpha p_1 + \beta p_s}{(\alpha + \beta)^2} \dots\dots\dots(15)$$

以上の B_1 , B_2 , B_3 は何れも實測に依り求め得るから(13), (14), (15)の3式を用ひて3ヶの未知數 α , β , A を求め得るわけである。この方法の缺點は B_1 を實測から求める際の誤差が大きいことと α , β の計算式が複雑であることの二點である。然し吸濕初期に對して精密な連續的の實測又は自動記録が出来る様になればこの解法を實施し得るわけである。

(b) 第二法

上の原因から $B_1 = A p_1$ 式を用ひずに B_2 と B_5 のみから α , β , A を求める方法として先づ(14)式を B_2 と p_1 の關係式と見て種々の p_1 に對し B_2 を實測し縦軸に B_2 を取り横軸に p_1 をとれば(14)式は一つの直線と與へる。

$$\text{圖3の直線の傾斜} = B_1 = \tan \gamma = \frac{A\beta}{\alpha + \beta} \dots\dots\dots(16)$$

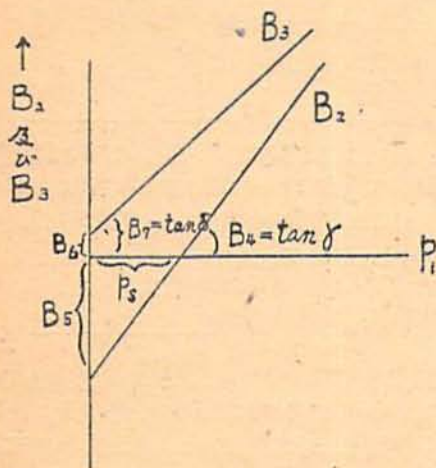


圖 3

又 B_2 軸を切る點を $-B_5$ とすると

$$B_5 = \frac{A\beta}{\alpha + \beta} p_s \dots\dots\dots(17)$$

從て之から

$$p_s = \frac{B_5}{B_4} \dots\dots\dots(18)$$

(17) 式より p_s が實驗的に求められるが之は p_s 未知の鹽類混合物に對して飽和溶液水蒸氣壓を求める一方法となる。

次に(15)式は B_5 と p_1 の直線關係を示すからこの直線の傾斜

$$B_7 = \tan \delta = \frac{A\alpha}{(\alpha + \beta)^2} \dots\dots\dots(19)$$

を實測値から求め得る。又直線が縦軸を切る點の値

$$B_6 = \frac{A\beta p_s}{(\alpha + \beta)^2} \dots\dots\dots(20)$$

も實測値から求め得る、(19) と (20) から

$$\frac{\alpha}{\beta} = p_s \frac{B_7}{B_6} = C \dots\dots\dots(21)$$

又は $\alpha = C\beta$ $\dots\dots\dots(22)$

(16) から $A = B_2(C + 1)$ $\dots\dots\dots(23)$

(19) から $\beta = \frac{B_4}{B_7} \frac{C}{1 + C}$ $\dots\dots\dots(24)$

從つて $\alpha = \frac{B_4}{B_7} \frac{C^2}{1 + C}$ $\dots\dots\dots(25)$

(23) から (25) 式に於ける B 及び C はすべて實測により求められるから之等の式を用ひて必要な係數 A , α , β が種々の鹽類及びその混合物に對して求められ更に溫度を變化して實驗を行へば之等の係數の溫度係數から基本現象の活性化エネルギーが求められる。吸濕速度の大小は之等の係數に依り支配されこの係數を定量的に求め得れば吸濕機構及び防濕劑の機構に對して有力な手掛が得られるわけである。

以上の諸式に對する實驗的驗證に就ては別報告「硝酸アンモンと食鹽混合物の吸濕速度」に於て報告する。(1947. 47)

文 獻

- (1) 岡宗次郎：尿素吸濕性について，工化雜，昭5，p. 668, 33 其他
- (2) S. Miyamoto: Bull. Chem. Soc. Japan 7, 1932, 8.
- (3) 坂井渡：尿素に關する研究第三報，工化雜 43, P. 450.

General Equation for the Velocity of Moisture Absorption by Soluble Salts.

By Kumao Hino

Absorption of moisture by soluble salts is a non-stationary phenomenon. Its velocity is determined by the velocity of condensation of water vapour in atmosphere on one hand and by the velocity of dissolution of solid crystals into the absorption layer on the other, both velocities being influenced by the water vapour tension of the outermost absorption layer which can vary with time. The general equation which was derived on this assumption shows the possibility of non-linear and linear relations between the amount of the absorbed moisture and time which are generally observed in the hygroscopicity of soluble salts.

The methods of experimental determination of the coefficients which appear in the equation were discussed. (1949, 4, 7)

硝酸アンモン食鹽混合物の吸濕速度

(昭和24年4月24日受理)

日野 熊 雄・御手洗 武

(日本化薬株式会社厚狭作業所)

摘 要

食鹽を50%から0.25%迄含む硝酸アンモンの吸濕性は硝酸アンモン単體の吸濕性より数10%大なることを實驗により明にし先づ著者の一人の提出した吸濕速度式を用ひて實驗結果を解析し吸濕の機構を考察したが食鹽添加に依り吸濕層最外面への結晶溶解が促進されこの表面の有効濃度が増加し従て又外氣中の水蒸氣壓との落差が大なることが有力な原因であることを論じ、吸濕速度を支配するこの最外面溶液の組成は飽和水溶液とは異り、外氣の温度に對し直線的に變化するものであることを論じた。

I 序 言

産業用火薬類に於ては硝酸アンモンは最も重要な成分であるが、その有する幾多の利點にも拘らず吸濕性が大であるのは最大の缺點である。更に硝酸アンモンは他の鹽類(特に食鹽)との共存に於て使用せられることが多いが、之は本來の吸濕性を益々悪化させるその對策の一資料として、此等混合物の吸濕性を實驗的及理論的に研究せんとした。

II 吸濕試験の方法

一定量の鹽類を圓筒型の秤量ビン内に入れ温度一定の地下室に於て一定温度のデシケーター中にて吸濕

させ、その増量を化學天秤で求めた。主として硝酸アンモンを用ひて著者等及び堀三和江氏等が多數の實驗を行つた結果は、次の事が認められた。實測値は極めて多數にのぼるから記載は省略する。

- (1) 吸濕量の絶対値即ち吸濕のための増量は薬量に殆んど關係しない。従つて比較のためには吸濕量のパーセントより吸濕量の絶対値で表す方がよい。
- (2) 薬量が同じでも容器の斷面積が異り外氣への見かけの曝露面積が異なる時は吸濕絶対量は略この見かけの曝露面積に比例する。
- (3) 粉藥層の厚さを變化しても吸濕絶対量は殆んど變らない。
- (4) 固體の大きな塊でも之を粉砕した薬であつても