湿度に依るグリセリンの電気伝導度の變化*

杉

近

§1. 緒 言

グリセリンは極めて吸濕性の強い液体である。従つて湿度が種々變化する時その物理的性狀に於て何等かこれに對應せる變化の存在するであらう事は容易に想像される。この變化は何に依り良く表示されるであらうか。こゝにその電気伝導度を取りあげ湿度の種々な變化に對應しそれが如何に變化するものであるかを考察して見た。尙この研究は三宅泰雄先生御指導のもとに行つたものであり愚蒙なる筆者を終始御鞭撻下された事に對し深く御禮申し上げると共に種々御便宜下された航空氣象課長拔山大三博士外同課の諸兄の御厚意に感謝の意を表し本論に入る。

§2. 實 験

實驗は詳細なる説明を必要とせぬ程簡単な裝置に依り實施した。即ち恒温恒濕槽を用ひて湿度を種々變化せしめ同時に槽中に置けるグリセリンの電気伝導度をコールテウシュ橋に依り測定した。槽中の湿度は乾濕球湿度計を以て測定した。こゝに問題となるのは槽中

第 1 圖

第 2 圖

のグリセリンである。短時間に吸収平衡に達する事が

望ましい事よりして如何なる状態に置かるべきか決定される譯であるが最初第1圖の如き裝置を以て行つて見た。即ち、圖に於て A は硝子管直徑約 8mm 程度のもを切斷しグリセリンの薄層 B を作る如く細工せるものであり C は白金電極である。この裝置に依り測定せる結果が第1表及び第2圖に示すものである。

第 1 表

濕 度	比傳導度 ($\times 10^{-6}$)
63	17.4
36	5.8
35	6.5
42	5.9
43	6.6
56	10.5
57	14.9
73	23.8
95	26.3
79	22.7
69	10.5
66	10.7
35	3.6
36	3.9
82	16.6
94	20.9
81	13.8
77	10.5
69	10.4
57	9.6
35	4.6
20	3.6
28	3.8
48	3.9
60	4.5
81	10.0
78	12.7
68	6.5
38	3.6

第 2 表

濕 度	比傳導度 ($\times 10^{-6}$)
42	1.56
23	1.18
32	1.26
40	1.57
47	2.43
54	3.34
69	4.80
82	7.50
94	12.87
100	18.09
46	2.23
56	3.52
39	2.01
32	1.34

これに依れば測定値が極めて不規則に展開してゐるのを見る。何故かくなるか。原因は種々考へられる。一般に收着等云ふ現象はその吸収する物質の状態が重要な意味をもつて來るものである事は古來種々論議せられて來たものである。この場合グリセリンが水蒸氣を吸収し吸収せられた水蒸氣に依り種々變化が起るものと考へる時、グリセリンの表面が比較的平滑で

* T. Sugi: On the Relation between the Electric Conductivity of Glycerin and the Air Humidity.

あり表面積も小で且相當の層を成す爲收着平衡に達するに長時間を要する事等が考へられる。尙附言すべき事はグリセリンが水蒸氣を含む所の現在取り扱つてゐる現象は從來の吸着收着等云ふ現象と同一では無いが便宜上グリセリンが水蒸氣を含むそれを收着と云つて置く。若し極めて厚いグリセリンの層を以てするなら恐らく短時間に於ける傳導度の變化は極微少なものとなるにちがひない。又その装置の性質上電極面を大にする事が出来ない。従つてコールラウシュ橋に依る測定が困難である事も關係してゐる。

こゝに於てグリセリンの層を更に薄くしその表面積を大にし且收着態を増大すると共に電極面を成るべく大にしようと思へたものが第3圖に示す装置である。即ち細い硝子管直徑約5mm 長さ約5cmの

第3圖

部に木綿布を一重捲きそれに銅線を二本等間隔に極めて接近して捲きそれを兩極として布にグリセリンを含ませ恒温恒濕槽中に置き種々濕度を變化せしめ前同様に傳導度を測定したのである。尙槽中は常に3m/sec程度の通風ある如く扇風器を以て攪拌した。かくて得た結果が第2表及び第4圖に示すものである。これに依れば前實驗よりはるかに良く濕度と傳導度との關係を明示してゐるのを知る。かくして得た關係式が

$$H = \frac{\log K + 0.4382}{0.0170}$$

H = 相對濕度

$K \times 10^{-6}$ = 比傳導度

である。尙實驗に於て容器恒數の決定にはすべて0.1N

鹽化カリウム溶液を用いた。

§3. 實驗結果に對する考察

さて傳導度の變化が上記の如きものであるとするならそれは何を意味するものであるか。こゝに一轉して傳導度の變化そのものに就て考へて見る。その變化は實驗の項に於ても寸言せる如く吸收せられた水蒸氣換言せばグリセリンに含まれた水に依り起るものと考えへる。濕度に依りこの含まれる水の量が變化する故に傳導度も變化する。今グリセリンの比傳導度を L_g 水の比傳導度を L_w 又水蒸氣を收着せるグリセリンのそれを L とし水蒸氣を收着せるグリセリン1cmの間を占める水の層を x cm とする時

$$x L_w + (1-x) L_g = L$$

$$x = \frac{L - L_g}{L_w - L_g}$$

$$L_w - L_g = \text{constant} = \alpha,$$

$$x = \frac{1}{\alpha} (L - L_g)$$

$x \approx 0$ 即ち全く水蒸氣を收着せざる時 $L \approx L_g$ であり $x \approx 1$ 即ち多量に水蒸氣を收着せる時 $L \approx L_w$ である。従つて傳導度の變化はそのまゝ收着せられた水の量の變化を示すものと見なしてさしつかへない。又濕度の變化はそれを恒温のもとに實施した故に水蒸氣張力即ち收着せられる氣相の壓力の變化を表示するものと考えへられる。こゝに於て想起するのが從來種々論議せられた收着式吸着式である。一般に收着等云ふ現象は收着體、被收着質の性質、收着體の表面の狀況その他種々の事柄が關係し極めて複雑なるものとされ若し、それ等諸條件が一定の時は收着溫度、氣相の壓力、及び收着量に依り收着平衡は決定されるとされてゐる。而してこれ等三變數の何れか一つ一定である時、例へば、收着溫度一定なる時、收着量は被收着質の氣相の壓力の函數である。その關係式が所謂恒温收着式である。

これ等に關しては未だ完全な理論的關係式は、求められて居らず單に實驗式が知られて居る程度である。而して比較的知られてゐる恒温收着式が Freundlich に依る

$$\alpha = K p^n$$

である。 α が收着量、 p が氣相の壓力、 n 、 K は恒數である。この式をグリセリンの濕度に依る電氣傳導度の變化の場合に得た式と比較する時良く似た關係を有す

る事を知る。

だが若し、収着量と傳導度とが前述の如き關係なら、當然

$$\alpha = K_1 p^a + K_2$$

の如き關係式を以て、實驗結果を表示さるべきであらう。が多少異なるは何故か。それは Freundlich の實驗に於ては完全なる單一氣體の収着である。然るに施行した實驗は、空氣と水蒸氣の混合氣體の収着であり更に塵埃等も致大な關係を有するものであり、前述の如き關係式となるのである。がそれが湿度測定等に関しより自然に近いものである事は勿論である。

水蒸氣壓が増加すると共に、傳導度が第4圖の如く指數曲線的に増すのは何故であらうか。これは最初の内グリセリンの中に溶解した水は、單分子又はそれに近い状態でグリセリン中に分散するが水の濃度を増すに従つて水の分子は次第に會合を起し傳導度は分子數に比例して増加しなくなる爲であらうと考へる。

§4. 湿度に依るグリセリンの屈折率の變化

尙屈折率に就ても前實驗と同様な事をブルフリッヒ屈折計を以て行つて見たが第5圖の如き結果である。

圖の縦軸には屈折率で読み取つた角度そのまゝを取つ

第 5 圖

第 6 圖

たものであるが余り明確な關係は現れてゐない。これは前述にも有る如く屈折計の性質よりしてグリセリンが必ず或る程度迄厚味を有する層を成さねばならぬ事に依るものであらう。

實效湿度の如きもとに相當の關係があるであらうと、一日連續して測定して見たがその結果も第6圖に示す如きものである。湿度大なれば屈折率小になるであらう事は知れるが明確なものではない。これに関しては Girand 氏がアツペの屈折計を用ひて次の關係式を得てゐる。即ち

$$H = 100(1 - \alpha^2)$$

H = 相對湿度

$$x = n^{2.666}$$

$$\alpha = \frac{n - 1.333}{1.474 - 1.333}$$

これは吸取紙様のものにグリセリンを含ませて行つたものである。この事は傳導度の變化測定に於ける第二回目に實施せる實驗裝置に通ずるものがある。がこの關係式に關して計算した結果は實測に依る湿度と相當の誤差がある。兎に角屈折率と湿度の明確な關係は得られなかつた。

§5. 結 語

以上要約するに湿度とグリセリンの電氣傳導度とは相當密接な關係があり、實驗式として前述の如きものが得られた。又この現象は純然たる収着現象とは考へられぬが大體良く似た關係を示す事を知つた譯である。尙かゝる現象にはヒステリシス等付き物であるがそれ等に關しては更に次の機會に述べる事にする。

参 考 文 獻

有井癸巳雄：個體に依る氣體の吸着

化學實驗學 第1部，第2卷。

鯨島實三郎：膠質學

龜高德平 }：最新化學通説
樫本町治 }

大久保準三：實驗測定及び實驗機械。

International critical table.

鯨島實三郎：物理化學實驗法

Fzer Griffitho: Some modified
Forms of Hygrometers.

(National physical laboratly).