§ 1. 緒 論

高真空蒸溜操作は低蒸気圧物質、なかんずく、熱不安定物質の精製処理に劃期的な道を開いた。特にその一つの典型である分子蒸溜はほぼ理論最大蒸発速度を現実に出すなどの特徴の故に賞用されている。しかしながら、最近主として大規模工業装置のための高真空技術が緊要であったことなどにより、蒸発、蒸溜などの基本事項についての観察や考察はむしろなおざりにされている。

今たとえば、分子蒸発は高真空下で加熱蒸発面と冷却凝縮面が対置され、その空間を分子が一方向的に飛行し、蒸発分子の蒸発面への飛還が無視できるような蒸発であるといえる。しかし、蒸発分子の蒸発面への飛還が無視できる条件とは具体的にいかなるものかは明瞭でない。また真空度がやや悪い中真空下の蒸発——それは現場ではかなり多く実施されているが——の機構も全く明らかにされていない現状である。

筆者らはこれらの基礎事項を把握するために、di-2-ethylhexyl-phthalate (略記 E. H. P.) を試料とし、二、三のボツスチルによって実験を行ない、高真空ないし中真空下の蒸発の状況を観察する一方、蒸発速度におよぼす蒸気圧ならびに残留ガス圧の影響を測定して、蒸発

空間における蒸発分子の物質移動の機構を明らかにしたこれにより分子蒸発の内容も明白にすることができた。

§ 2. 実 験 方 法

1. 装置および操作

主実験に用いた装置を Fig. 1 に示す。その全体を (a)、蒸発器の詳細を (b) に示した。

精選した試料を 2 回以上蒸溜に付し、その溜出分の適量を蒸発器に入れ、脱ガスを完了したのち所定の真空度において表面温度、溜出の定常を待ち、状況を観察するとともに圧力、表面温度、溜出速度を測定した。脱ガスは排気しつつ徐々に加温し、のち適当な温度に保って残留ガス圧 10^{-3} mmHg 以下を得たならばほぼ完了したと見られる。溜出の定常はコック C_1 を閉じて溜出液を皿 d から溢流させることによって得る。通常蒸発面はほぼ図示されたとき一定位置にあるようにした。溜出速度は凝縮面の突起 a よりの滴数によって読んだ。もとより滴の重量はあらかじめ測定器 M により校正している。

排気には水銀拡散ポンプと油回転ポンプとを併用し、残留ガス圧を $6 \times 10^{-4} \sim 1$ mmHg にわたって変化させたが、この場合の油回転ポンプの到達圧力 3.5×10^{-2}

mmHg と、両ポンプを直列させたときの到達圧力 6×10^{-4} mmHg との中間の圧力は、両ポンプをともに働かせながらコック C_2 の開度を調節することにより簡単に微細に規制しうる。 3.5×10^{-2} mmHg 以上の圧力をうるには毛細管 C より乾燥空気を洩れ込ませた。

残留ガス圧の測定はマクレオドゲージおよび油マノメータによったが、常に凝縮性ガスの有無を検し、マクレオドゲージによってもほぼ残留ガスの全圧を測りえていることを確めた。液表面温度の測定については次項に述べる。なお、凝縮冷却面ならびに他の凝縮可能な容器内壁は充分冷却され、そこに凝縮した溜出

Fig. 1 Schematic diagram of pot-type molecular distillation apparatus

* 昭和 35 年 3 月 23 日受理。昭和 32 年 4 月 5 日化学工学協会年會にて発表 ** 同志社大学工学部工業化学科化学工学教室
*** 京都大学工学部化学機械学科

液の再蒸発は無視して差支えない。

2. 液表面温度の測定

高-中真空下の液の蒸発は後にも述べるように完全な表面蒸発であるので、蒸発速度は表面の状態、特に温度によって著しく支配される。したがって表面温度の測定の精度は大きく問題にされねばならないが、一般に界面温度の測定に真に適切な方法は知られていないので、ここでは妥当と考えられる次のような表面温度の推測を行なった。すなわち Fig. 2 (a) のごとく 2 本の熱電対の先端の一方 A を蒸発面直上、他方 B を蒸発面直下に設置し、その高さの差を 1.5~2mm とする。定常的に蒸発しつつある面がこの両熱電対の先端の中間にある場合、B の示す温度は A の示すものより高く、その差は 1°C 以内である。また、ほぼ定常状態のまま液面をわずかに下げて B の先端が同図 (b), (c) に示すとき位置になったとき、その温度は (a) の状態で両熱電対が示した温度の中間の値を取る。したがって蒸発時には両熱電対を常に (a) の状態に置き、その指数の平均値が $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以下の誤差で表面温度を与えるものとした。なお加熱器などよりの輻射は数 mm の液深で充分吸収されるから考慮する必要はない。また、熱電対の液に浸る部分はあまり深部を通らないよう表面下約 1cm としたが、この部分よりの入熱も充分無視しうる。

§ 3. 表面蒸発の現象

1. 一般状況における非沸騰性

低蒸気圧液体が中真空以上の高真空下に置かれる場合には、液深の影響が大きく、真に高真空に曝されるものとして論じうるのは表面至近のみである。そして通常の操作ではその状況を Fig. 3 に示したように、蒸気圧が外圧をはるかに越えても沸騰現象を表わさず、蒸発はもっぱら表面蒸発のみとなる（このことはすでに Hickman¹⁾ も得ている）。

この理由は液面至近に存在しうる安定蒸気泡の大きさを表わす次式

Fig. 2

Fig. 3 t_w , P_r in evaporation under a vacuum

$$P_v = P_r + \frac{\rho'}{\rho' - \rho''} \frac{2\sigma_l}{r_{eq}} \quad (1)$$

から考えて、 P_v が P_r をはるかに越えるまでは泡膜が生成しようとしても表面張力に打勝つことができないからと考えるのが妥当である。なお同図の×点は突沸の生じた状況であるが、明らかに液深部より生じている。また、蒸発空間に霧生成を認めた範囲をも図中に斜線で示しておく。

2. 蒸発液面の活動性と沈滞性

前項で述べたように高-中真空下の蒸発は通常完全な表面蒸発であるけれども、蒸発時において液表面は一般に鏡のごとく平かではなく、種々の特異現象を呈する。Hickman がすでに指摘した²⁾ ところの、表面が波立っているかのごとく活動して活発に正常な蒸発速度を示す活動面 (working surface = 略記 w. s.) (Fig. 4 (a)), 表面が夕風のごとく平静で蒸発が全く、あるいは、ほとんど停止する沈滞面 (torpid surface = 略記 t. s.) (Fig. 4 (b)) およびその両状態の共存する種々の状態 (Fig. 4 (c), (d)) をわれわれもしばしば観察したが、すでに報告された状況とかなり異なるものについて次に述べる。

i) 氷原状沈滞面

Fig. 5 に示すごとく t. s. 形成物がやや不透明な半圆形、蟻状とも見られる状態を呈し、海洋に浮ぶ氷原のごとく液面に浮び、衝撃によっては裂目を生じ、ほとんど形をくずさず静かに w. s. の上を浮遊して行くのが見られた。このようなものも加熱停止により漸次蒸発が減ず

Fig. 4 Scheme of working and torpid surface

Fig. 5
Scheme of icefield-torpid surface

Fig. 6 Scheme of concave-evaporating surface

ると直ちに消え、元どおりの透明な液面に戻る。再び加熱し蒸発が始まると同様な状況は明確に再現する。またこの場合の w. s. も通常の Fig. 4 (c), (d) におけるときものと異なっている。氷原状のものは目で見て明らかに 0.1~0.3mm ほどの厚さを有し、t. s. の最もはなはだしい類のものと考えられるが、かなり形態を異にするので氷原状沈滞面と名付けた。

ii) 凹 蒸 発

蒸発しつつある液面において Fig. 4 (c), (d) に見る w. s. の孔とは様子の異なる Fig. 6 (a) のごとき凹みが生ずることがあるのを見出した。これは平らかな蒸発面上のある点が突然ひょこりと凹み、やがてゆっくりと元の平面に戻るものでその間約 1~2sec である。その発生は一見偶発的のようであるが、その起る位置はある温度においては容器壁近くを除く液全面にわたって確率的に均一である。液内対流の起り方によって表面のある場所に凹みの数が特に多いというようなことはほとんどない。温度一定のもとでその大きさはおよそ均一であり、温度の上昇とともにその大きさも数も増す。直径 d は 3~10mm 程度である。また、この状態は 1mmHg 以下において真空度にはほとんど関係しない。普通、t. s. 内に起る w. s. (Fig. 4 (c), (d)) の場合も凹みの状態ではあるが孔といった方がよく、その縦断面は明らかにこれと異なり、その周縁は多少とも歪んでおり孔の底部は乱れて波うち w. s. 全体は正にひきつれた皮膚のようである。この凹蒸発においては断面は滑かで Fig. 4 e 部のごとくもり上ることもなく、その周縁は完全な円である。同じく皮膚にたとえればエクボ状といえよう。なお t. s. 中の w. s. はあるいは持続し、あるいは須臾の間に生滅するが、これではその消長は安定した周期をもっている。加うるに蒸発速度の減少を見ないこと、および蒸発が盛んになれば漸次液面全体が凸凹する状態に移行することから見て、この凹みは全面 w. s. である場合の一種と考えられる。凹蒸発は液表面における確率的な温度分布の不均一に由来するものであろう。また、溜出速度から見て凹みの体積だけが蒸発していくといったものではなく、部分的急蒸発によって発生する蒸気塊が液面を圧することによって起ると考えるのが妥当のようであるが、明確な機構は未だ不明である。

また別に液を底部から熱せず液表面上方より輻射により加熱蒸発させた場合にも凹蒸発に似たものが見られた。この場合凹みははなはだ小さく径 1mm ばかりであるが液面各所に Fig. 6 (b) のごとく集団をなして発生する。その集団は風に吹かれた小さいさざ波のように移動していき、その後には平らかな面が残る。そしてまた、一陣の微風が吹き寄せたもののごとく凹の集団が発生す

るというような現象であった。やはり w. s. の一種であると思われる。

以上二、三の沈滞現象について述べた。沈滞現象の原因、また恐らくはその原因と思われる極微量の不純物要素を追究するのは容易でないと思う。およそ現存する各種の低蒸気圧物質について沈滞の可能性はある。しかしながらわれわれの目前にあらわれた試料についていえば、通常の純粋さのものに関して、沈滞現象をあらわすものに遭遇したと同程度の頻度で、全く沈滞を示さないといえる試料にもしばしば遭遇したのである。

§ 4. 高-中真空下の蒸発空間における物質移動

1. 実験結果

沈滞現象をほとんど全く現わさない試料について蒸発速度を測定した結果について述べる。単位蒸発面当りの溜出速度 (= 蒸発速度) D と表面温度 t_v とを残留ガス圧 P_r をパラメーターとして点綴したのが Fig. 7 である。図の $\otimes$ 点は残留ガス圧が mmHg で 1×10^{-3} 以下 10^{-4} ぐらいの範囲のもので一本の滑らかな曲線 $a-b-c$ に乗る。残留ガス圧 1×10^{-3} mmHg 以下になればそれ以上圧を低下させてもはや蒸発速度は増大せず、この装置での最大蒸発速度を示していることがわかる。すなわち、一応分子蒸発機構を達成していると見てよい。 b 付近で滑かに蒸発面基準の理論最大蒸発速度線 k に近づき、その下部および上部でそれぞれ k に平行である。なお d 線はこの装置における捕捉率を考慮した理論最大蒸発速度線 (分子投射の場合) である。

残留ガス圧 10^{-3} mmHg 以上では、一定外圧のもとでそれぞれ温度とともに溜出量は上昇し、後急激に上向す

Fig. 7 Evaporation rate for t_v & P_r in the pot-still

ような滑かな曲線にのる。これらの実験事実から、高真空より低真空にわたる蒸発空間の物質移動はそれぞれに異なる次の三つの機構によると考えた。

線 $a-b$ ……………分子投射蒸発 } 分子蒸発
 線 $b-c$ ……………分子濤蒸発 }
 線 $a-b-c$ と線 e の中間領域 } 迂り拡散による移動
 線 e の右下の領域 }

分子投射蒸発と分子濤蒸発は機構を異にするが、蒸発速度の点だけから見ればいわゆる分子蒸発なる言葉で表現してもよい。両者は物質移動に関してガス側に抵抗のない場合といえる。迂り拡散は界面付近の状態を考慮した物質移動の形式である。これは純拡散式のみで説明のつく場合をも包含する。繁雑を避けて今の場合、線 e の右下の領域は純拡散のみによると見て充分である。以下考察した各機構について順にその所以を説明する。なお、いずれの場合も凝縮面はその冷却水側の伝熱抵抗を変化させても凝縮速度が変化しない程度に充分冷却しており、したがって凝縮液膜表面からの再蒸発は全く無視できるようにしている。

2. 分子蒸発

i) 分子投射蒸発

E. H. P. 蒸気-空気系が平衡にあるとした場合の蒸気の平均自由行程 L_b を気体論により

$$\frac{1}{L_b} = \sqrt{2} \pi n_b \delta_b^2 + \pi n_a \delta_{ab}^2 \sqrt{1 + \frac{T_a M_b}{T_b M_a}} \quad (2)$$

を用いて求めて* みると、これは一般にわれわれの装置の蒸発・凝縮両面間の自由行程 L_w よりかなり小さい。しかしながら重分子が低圧空气中を飛ぶ場合、上式による値の 10 倍程度をほぼ直進するという Jacobs ら³⁾ の報告などを参照すれば、Fig. 7 における $a-b$ 区間は蒸発分子がほぼ直進し障碍となるような衝突なしに（有効な衝突なしに）凝縮面に達する状況と考えられる。

また分子が蒸発面をいわゆる Cosine-law に従って飛び出すとし、上のような状況で大きく飛跡を変えること

Fig. 8
Geometric relation between
evaporating and condensing
surfaces in the pot

なしに凝縮面に至る場合のこの装置での凝縮面の蒸発分子捕捉率 ϕ_{th} を考えてみよう。これは Fig. 8 の作図より半径 r ($=4.5\text{cm}$) の蒸発面 f_e から出発した分子の中で半径 R ($=9.8\text{cm}$) なる球面上 $\phi=0 \sim \phi_1$ ($\phi_1=36^\circ$)

内に至るものの割合 ϕ_{th, ϕ_1} にほぼ等しいと見られる。 ϕ_{th, ϕ_1} は筆者らがすでに報告した**

$$\left. \begin{aligned} \phi_{th, \phi_1} &= \frac{R}{r} \{ \sqrt{a_1 + 1} - \sqrt{a_1 + \cos^2 \phi_1} \} \\ a_1 &= (R^2 - r^2)^2 / 4 R^2 r^2 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

で求めるから、実際数値を入れてこの場合の理論捕捉率

$$\phi_{th} = 0.3 \quad (4)$$

とすることができる。

これに対し実測の ϕ_{ob} は Fig. 7 より約 0.22 でやや理論値を下回るけれども、温度の低い表面蒸発であるため液面が多少沈滞の様相を呈していることや、その他の誤差などを考慮すれば、分子の移動機構は上記の考え方で大勢を誤たないであろう。このような移動機構を蒸発面から凝縮面まで分子がほぼ直進するという意味を強めるため分子投射蒸発と名付けた。蒸発分子は飛行中衝突をするけれどもあまりその直進的飛行径路を変えない。この分子の直進的飛行距離の平均を有効平均自由行程とよぶ。分子投射蒸発の様子は初期の分子蒸発の定義に近いもので、その場合分子の直進区間を平均自由行程と考えていたのを有効平均自由行程に置き変えただけの考え方となる。

b 点 (Fig. 7) において蒸気密度は最も大きく、有効平均自由行程 ϵL_b は漸く装置の蒸発・凝縮両面間の自由行程 L_w にとどまっていると考えられ、この場合の L_w は近似的に $2x$ と見なすから

$$\epsilon L_b = L_w \div 2x = 10 \text{ cm} \quad (5)$$

$$\text{また、} b \text{ 点で } L_b = 0.45 \text{ cm} \quad (6)$$

$$\text{であるから } \epsilon L_b \div 20 L_b \quad (7)$$

ii) 分子濤蒸発

しかしながら Fig. 7 において $b-c$ 区間を見ると、同じくこの装置での最大溜出速度を示しながらその捕捉率は 57% におよぶ。まずこの区間で残留ガス圧の低い時だけを考えよう。有効平均自由行程から考えても飛行空間での蒸発分子の有効な衝突はまぬがれ得るものではなく、分子投射蒸発のごとき分子の直進的移行はもはや考えられない。しかも前述のように凝縮面の冷却は充分で凝縮液膜の表面温度が蒸気の移動を支配するような状況ではない。さらに興味あることは残留ガス圧が高いときにも、温度が上昇すればその溜出曲線は遂にこの $b-c$ 線に達し、この線に沿って最大蒸発速度を示すことである。

このような蒸発速度の状況は蒸発分子の移動の様子が分子投射蒸発と全く異なり、結果として捕捉率も大きくなっているものと考えざるを得ない。この状況では蒸発分子が残留ガス分子を蒸発空間より完全に圧倒、駆逐しており、分子間の衝突は蒸発分子相互のもののみとなるが、しかもやはり蒸発分子の進行方向の相互関係は非平

* ただし δ_a (空気) $= 3.74 \text{ \AA}$, δ_b (H. E. P.) $= 8.9 \text{ \AA}$ とした。

** 亀井, 上羽, 岩本: '化学機械協会研究発表会予稿, 1955, May

衡である状態と考えられる。分子投射蒸発に比して捕提率が大きくなっているのは、分子密度は分子投射蒸発より遙かに大であり、したがって蒸発面に平行な方向には蒸発分子相互の運動が制限されて、蒸発分子はその進行を主として前方に集約され蒸発面から凝縮面へ怒濤のように押し寄せるからと考えられる。ここにこの状況の蒸発を分子濤蒸発と名付けた。

分子濤においては蒸発分子の多くのものが蒸発面と与えられた蒸発方向の速度ベクトルをそのまま持ち続けて凝縮面に衝突し、一瞬に凝縮するから、蒸発分子は特に大きいその蒸発方向の運動量を凝縮面に与えるはずである。実際この実験の $D \geq 1 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \text{ sec}$ において、凝縮面下部の凝縮液膜に、波打ち、吹き上げ、などが見られた。

なお Fig. 7 において各残留ガス圧での蒸発速度線が分子濤蒸発線へ到達する各点の蒸気圧を分子濤完成最小蒸気圧 $\vec{P}_{v,\min}$ とよび、これとそれの際の残留ガス圧との関係をしらべると、実験範囲で Fig. 9 に示すごとき直線が得られた。

分子濤蒸発速度は分子投射蒸発の場合と同じ分子蒸発速度式で表わされるけれども、蒸発面、凝縮面の位置関係が同一であるときその捕提率が一般に異なるのである。分子濤のおよぶ距離はもはや分子の平均自由行程などと直接の関係はなく、むしろ蒸発速度に主として支配され、また、 L_w にも関係するものと思われる。この到達距離を分子濤到達距離とよび、 L_t で表わすと、この実験で判明したのとして分子濤完成の各点 ($\vec{P}_{v,\min}$, P_r) で

$$L_t = 5 \text{ cm} \quad (8)$$

とすることができる。

3. じり拡散による物質移動

i) じり拡散移動速度

Fig. 7 の $a-b-c$ 線の右下部で残留ガス圧一定のもとで液面温度とともに変る溜出速度の変化を見ると、拡散の

Fig. 9 $\vec{P}_{v,\min}$ (minium vapor pressure to complete molecular-burst-evaporation) at P_r

Fig. 10 Pressure profile on slip-diffusion

様相を帯びていることは明らかである。ただし、比較的高真空に属する部分および各曲線が急上昇する辺り、すなわち $a-b-c$ 線と e 線の間部分ですべて P_v が P_r を越しており、直ちに一方拡散の一般式

$$D = \frac{MD_f \pi_p}{R_0 T x} \frac{P_v - P_r}{(P_r)_{l,m}} \quad (9)$$

を採用するわけにいかない。

この場合蒸発分子は蒸発面を最大蒸発速度で飛び出ししばらくそのままの勢力で飛ぶが、他分子との衝突の結果一部は蒸発面に還り、残部は勢力を減じ、また、方向性を失いながらもいわゆる拡散して凝縮面に至ると考えられる。この蒸発移動速度を説明するために、Fig. 10 のように蒸発面を離れた分子が平均的にある厚み x' の層において分子蒸発的な分子の交換をなし、しかるのち凝縮面までの距離を拡散によって移動するとした。 x' の間では平均的に見て、残留ガスは存在しても蒸発分子のおよその直進性に障碍にならないか、あるいは残留ガスは全く排除されていると見られる。これは蒸気圧分布に一種の不連続性を示すのでじり拡散と名付けた。

このような場合蒸気移動速度は蒸発、凝縮面が平行であるとき

$$\begin{aligned} D &= D_M(t_v) - D_M'(t_v') \\ &= \varphi P_v \sqrt{\frac{M}{2\pi R_0 T_v}} \left(1 - \frac{P_v'/\sqrt{T_v'}}{P_v/\sqrt{T_v}} \right) \\ &= \frac{MD_f \pi_p}{R_0 T (x - x')} \frac{P_v' - P_r}{(P_r)_{l,m}} \\ &= \frac{MD_f \pi_p}{R_0 T (x - x')} \ln \frac{P_{r_0}}{P_{r_v'}} \end{aligned} \quad (10)$$

で与えられよう⁴⁾。ここで x' を適当に取れば T_v' , P_v' は解けて D が求まる。 x' については後に述べる。なお D_f には Gilliland の式を用い、拡散空間温度 T としては T_v と T_r の算術平均をとった。

Fig. 7 の線 e より右下の $P_v < P_r$ の範囲では式 (10) は式 (9) に近似する。ゆえにこの範囲では純拡散による移動としてよい。

ii) 分子交換距離 x' について

分子交換距離 x' は ϵL_b および L_t より次のように考えた。まず $P_v \leq P_r$ の範囲では分子交換が先にのべた分子投射蒸発におけるごとき状況で行われるものとして、このときの x' を x_p' で示し

$$x_p' = L_w'/2 = \epsilon L_b/2 \quad (11)$$

ここに L_w' は交換距離を距てた両面を容器壁と見たときの L_w に相当する。

次に $P_r < P_v < \vec{P}_{v,\min}$ の範囲で

Fig. 11 D - t_v - P_r curve when evaporating and condensing surfaces are parallel (E.H.P.)

は分子交換に分子濤的な要素が加わるものと考え、この場合の x' を x_t' で示して

$$x_t' = x_{p', P_v = P_r} + (L_t - x_{p', P_v = P_r}) \frac{P_v - P_r}{P_{v, \min} - P_r} \quad (12)$$

で表わされるものとした。

4. 実験結果との対比

以上の関係式を用いて式 (10) を計算すると、無限平行平面をそれぞれ蒸発面および凝縮面 (距離 5cm) とする蒸発時の移動を示す Fig. 11 をうる。これと実測値とを比較して各場合の捕捉率は

	ϕ_{ob}
分子蒸発	分子投射蒸発 0.22 (理論値=0.30)
	分子濤蒸発 0.575
迂り拡散	分子投射的交換 0.23~0.30
	分子濤的交換 0.23~0.575
	純拡散 0.23

分子蒸発については既述したが、迂り拡散領域についてもこれらはほぼ妥当の値と考えられる。なお、内筒加熱の濡れ壁式分子蒸発などではすべての蒸発領域で $\phi = 1$ としてよい場合に当たるが、筆者らが別に行なったこの型式の蒸発装置による実験結果もよく Fig. 11 に一致しているので、上述の諸式は高-中真空下の蒸発移動の大勢を表現するものとする。

Fig. 11 の横軸の表面温度の代りに E.H.P. の蒸気圧を取ると Fig. 12 をうる。かような図は Fig. 11 より一般性をもち、たとえば E.H.P. と同程度の大きさの分子に対しては近似的に適用できるものとなる。

Fig. 12 D - P_v - P_r curve under the same condition as in Fig. 11

以上により $P_v < P_r$ の範囲では一般に蒸発速度に対する外圧の影響がはなはだ大であり、一方 P_v が比較的に大きいときにはたとえ低真空であっても蒸発速度が大となり、遂には分子濤機構を完成してほぼ最大蒸発速度を示すに至るなどのことが明瞭となった。たとえば温度を可及的に低く保つべき熱不安定物質などに対しては分子投射蒸発を施すべきであり、また、熱に安定な物質に対しては分子濤蒸発を低真空下で実施して充分であるなどの設計指針も得られる。

§5. 結 語

高-中真空下の液面よりの蒸発に関して、まず蒸発表面の現象につき新しく観察したこと、特に氷原状沈滞面および凹蒸発について述べた。ついで蒸発速度におよぼす蒸気圧ならびに残留ガス圧の影響を測定して

1. 従来分子蒸発と称されたものの内容が分子投射蒸発と分子濤蒸発とよぶ2つの機構より成ること
2. 蒸発速度が最大蒸発速度に達しない中真空下の蒸発空間の物質移動は式 (10) で示される迂り拡散によってよく説明されること

を見出し、高-中真空下の蒸発空間の物質移動の全貌を明らかにした。

Nomenclature

- D : evaporation rate per unit area
 D_M : maximum evaporation rate
 D_f : diffusion coefficient
 L_b : mean free path of b molecule

ϵL_b : effective mean free path	x' : thickness of molecular-exchange zone
L_w : mean free path wall to wall	δ : diameter of a molecule
L_t : distance necessary for completing the molecular-burst-evaporation	σ_l : surface tension of liquid
M : molecular weight	π_2 : total pressure
n : no. of molecules in unit volume	ρ', ρ'' : density of liquid and vapor
P_v : saturated vapor pressure	φ : evaporation coefficient
$\vec{P}_{v,\min}$: minimum vapor pressure that completes the molecular-burst-evaporation	ψ : ratio of molecules arriving at condensing surface to molecules escaping from evaporating surface
P_r : pressure of residual inert gas	' : about molecular-exchange zone
P_c : vapor pressure of condensing film surface	
$(p_r)_{l.m.}$: log. mean of partial inert gas pressure at both ends of diffusion length	
P_{r_0}' : inert gas pressure at f_v' in Fig. 10	
P_{r_0} : inert gas pressure at f_c in Fig. 10	
R, r : radius	
R_0 : ideal gas constant	
r_{eq} : radius of stable vapor foam	
T : absolute temperature	
T_v, t_v : saturated temp or liquid surface temperature	
x : distance from evaporating surface to condensing surface	

Subscript

a, b : about components
ab : about mean value for components
p : about relatively molecular-projective evaporation
t : about relatively molecular-burst evaporation

Literature cited

- 1) Hickman, K. : *Chem. Rev.*, **51** (1944)
- 2) Hickman, K. : *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1882 (1952)
- 3) Jacobs, R. B., Kaff, S. F. : *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 842 (1948)
- 4) Carman, P. : *J. Soc. Chem. Ind.*, **66**, 529 (1947)

Evaporation from Liquid Surface under a High and a Medium Vacuum

H. Uyeha,* T. Kajiura** and O. Yoshikawa**

Observations on evaporation from liquid surface under a high and a medium vacuum have revealed the existence of two new surface phenomena, the former of which we call icefield-torpid surface and the latter, concave-evaporating surface.

Measurements of the effect of vapor pressure and of the pressure of the inert gas on the evaporation rate have served to clarify the mechanism of mass transfer in an evaporating space under a high and a medium vacuum.

From the above the following conclusions may be drawn :

1. Molecular evaporation consists of two mechanisms, one of which is molecular-projective-evaporation, where the vapor molecules pass relatively freely through the inert gas, and the other is molecular-burst-evaporation, where the escaping vapor pushes the inert gas along before it.
2. Mass transfer in the evaporating space under a medium vacuum may be understood as a slip-diffusion as shown by Eq. (10), when the rate does not reach the maximum.

* Chem. Eng. Lab., Doshisha University

** Dept. of Chem. Eng., Kyoto University