



Title	液々抽出に関する研究（第3報）：界面張力の影響について
Author(s)	久郷, 昌夫; Kugo, Masao; 柴田, 俊春 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 40, 95-123
Issue Date	1966-03-30
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40789">https://hdl.handle.net/2115/40789</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	40_95-124.pdf



# 液々抽出に関する研究 (第3報)

— 界面張力の影響について —

久 郷 昌 夫  
柴 田 俊 春  
熊 川 善 紀

## A Study on Interface Mass Transfer

— Effect of Interfacial Tension —

Masao KUGO, Toshiharu SHIBATA,  
and Yoshinori KUMAKAWA

### Abstract

A mass transfer through a horizontal interface was investigated by using the acetic acid-benzene-water system which seems to be one of the typical systems having the interfacial turbulence. In this experiment the solute was transferred from the water to the benzene phase.

Among several factors which might be related to the induction of turbulence, a contribution of the interfacial tension upon the turbulence was somewhat illustrated by measurements of the values as follows ;

1. Interfacial tensions of this three components system in which the concentration of acetic acid was varied as being in equilibrium in both phases.

2. The tensions at the time just after contact of both phases of which the one was of pure benzene and these time-dependency.

3. These various tensions of the system in which several amounts of a surface active agent were added.

The contribution of acetic acid as well as the surface active agent upon the tension could be illustrated by a following equation :

$$\gamma = 34.7 - 1.96 C_{\text{AcOH}}^{0.426} + 2.02 C_{\text{AcOH}}^{0.394} C_{\text{SAA}}^{0.058} - 28.6 C_{\text{SAA}}^{0.0327}$$

Basing upon evidences in this system resulted from the experiment, such as no change of distribution coefficient by adding the surface active agent as well as rather weak concentration-dependency of the diffusion coefficient, the transfer rate of acetic acid could be calculated by the following empirical correlation which depends upon the concentration-dependency of interfacial tension :

$$W = \frac{C_{w_0}}{\sqrt{D_w m} + \sqrt{D_B}} \sqrt{\frac{4D_w D_B t}{\pi}} \left\{ 1 + k \left( -\frac{dr}{dC_w} \right)_0^{2.0} \right\}$$

In this equation, it might be regarded that the term of tension derivative with the solute concentration is directly corresponding with the effect of turbulence to promote the transfer.

## 1. 緒 言

前報<sup>1)</sup>において著者等は抽出の速度論的研究の基礎的事項を解明する目的で液滴法を用いた実験結果の解析、及びこれで生じた問題を解決すべく、より単純な静止系での物質移動セルを用いての実験結果を示したが、これらは分子拡散と考えると計算した値をかなり上まわるものであり経験的な関係を示したにすぎなかった。

これらの計算結果との不一致に関しては、一般論と共に最近多くの研究者によって色々興味のある報告がなされており、藤縄氏<sup>2)</sup>、足田氏<sup>3)</sup>によりレビューされているが、次第に輪郭の明確さを増して来ている。

その中で特に興味のあるものは Sternlng, Scriven<sup>4)</sup> による物質移動現象に伴なつての誘起運動に関する報文であり、流体力学的な理論を展開すると共に、どのような場合にこの様な運動が発生し得るかを示し、粘度、拡散係数、界面張力、密度、界面活性物質の様な各種の要因をあげている。

本論文においてはそれらの要因のうち、界面張力の問題のみを取りあげ先に述べた実験結果の整理を試みた。前記要因を各個別々に切り離して調べて行く事は、総合効果を見落す点においてあるいは若干不正確さを免れぬかもしれないが、これらの要因を一度に総て考慮し誘起運動をもつような異常性のある移動速度を検討することは、極めて困難である。それ故少しづつ整理して行く必要があり、また定性的に考えてもこの誘起運動が減衰性、即ち時間と共になくなると言う事から、その発生源の一つであると考えられる界面張力の問題をとりあげたのである。

## 2. 分配平衡関係について

ベンゼン-酢酸-水系について、酢酸のベンゼン相、水相への分配関係については、目的とする 20°C でのデータがないので通常の方法で求めた。またこの系における界面活性剤添加時の溶質移動を問題としているので、界面活性剤が見掛け上は第四成分となり、分配関係へ影響する可能性も懸念される。しかし Chu, Taylor, Levy<sup>5)</sup> はベンゼン-安息香酸-水系において数種の活性剤添加の場合の分配平衡関係は、それらによって影響を受けないと報告しており、本実験においても界面活性剤添加濃度が数千 p.p.m. まででも、その影響は認められなかった。従つて溶質移動に際し活性剤は濃度平衡関係には影響を及ぼさないといえる。

界面活性剤を添加しない場合、及び添加した場合の平衡関係について、対応する両相濃度及びこれらの比(分配比)と水相濃度の関係を両対数点綴して第1図に示す(第1表)。

第1図で明らかな様に、両対数で両相濃度、分配比-濃度の間には直線関係が成立しており、これをまとめると次式の表現を得る。

$$\log C_W = 0.5818 \log C_B + 0.8474 \quad (1)$$

$$\log (C_W/C_B) = -0.7188 \log C_W + 1.5034 \quad (2)$$

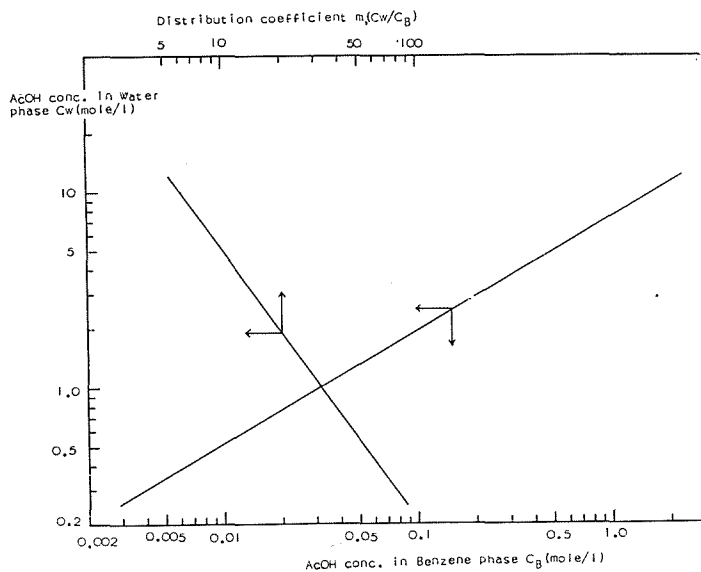


Fig. 1. Equilibrium relation between Benzene and Water phase (20°C).

Table 1-1. Distribution coefficient data Benzene-Acetic acid-Water System (at 20°C). without Tween 20 in Water phase.

AcOH conc. in Water phase $C_W$ (mole/l)	AcOH conc. in Benzene phase $C_B$ (mole/l)	Distribution coefficient $m (=C_W/C_B)$	AcOH conc. in Water phase $C_W$ (mole/l)	AcOH conc. in Benzene phase $C_B$ (mole/l)	Distribution coefficient $m (=C_W/C_B)$
0.2704	0.0037	73.08	2.69	0.163	16.5
0.3451	0.0056	61.62	4.47	0.393	11.4
0.616	0.0121	50.91	6.71	0.828	8.11
1.4104	0.0561	25.14	7.36	0.998	7.37
1.6456	0.0652	25.24	1.17	0.0367	31.9
2.2638	0.1103	20.52	3.02	0.209	14.4
2.530	0.138	18.3	5.04	0.486	10.4
3.10	0.200	15.5	7.62	1.05	7.26
1.14	0.0457	24.9			

Table 1-2. Tween 20 100 p.p.m. in Water phase.

AcOH conc. in Water phase $C_W$ (mole/l)	AcOH conc. in Benzene phase $C_B$ (mole/l)	Distribution coefficient $m (=C_W/C_B)$	AcOH conc. in Water phase $C_W$ (mole/l)	AcOH conc. in Benzene phase $C_B$ (mole/l)	Distribution coefficient $m (=C_W/C_B)$
1.10	0.0333	33.0	3.50	0.258	13.6
1.77	0.0787	22.5	4.59	0.408	11.3
2.73	0.170	16.1	6.84	0.831	8.23

Table 1-3. Tween 20 500 p.p.m. in Water phase.

AcOH conc. in Water phase $C_W$ (mole/l)	AcOH conc. in Benzene phase $C_B$ (mole/l)	Distribution coefficient $m (=C_W/C_B)$	AcOH conc. in Water phase $C_W$ (mole/l)	AcOH conc. in Benzene phase $C_B$ (mole/l)	Distribution coefficient $m (=C_W/C_B)$
0.431	0.00853	50.5	4.54	0.388	11.7
1.07	0.0323	33.1	6.81	0.847	8.04
2.69	0.160	16.8	9.96	1.91	5.21

Table 1-4. Tween 20 1,000 p.p.m. in Water phase.

AcOH conc. in Water phase $C_W$ (mole/l)	AcOH conc. in Benzene phase $C_B$ (mole/l)	Distribution coefficient $m (=C_W/C_B)$	AcOH conc. in Water phase $C_W$ (mole/l)	AcOH conc. in Benzene phase $C_B$ (mole/l)	Distribution coefficient $m (=C_W/C_B)$
0.459	0.00935	49.1	4.22	0.385	11.0
1.09	0.0367	29.7	5.64	0.574	9.83
2.54	0.114	22.3	8.18	1.24	6.60

Table 1-5. Tween 20 3,000 p.p.m. in Water phase.

AcOH conc. in Water phase $C_W$ (mole/l)	AcOH conc. in Benzene phase $C_B$ (mole/l)	Distribution coefficient $m (=C_W/C_B)$	AcOH conc. in Water phase $C_W$ (mole/l)	AcOH conc. in Benzene phase $C_B$ (mole/l)	Distribution coefficient $m (=C_W/C_B)$
1.07	0.0351	30.5	5.67	0.619	9.16
2.70	0.174	15.5	8.15	1.17	6.97
4.14	0.381	10.9			

### 3. 拡散係数について

一般に拡散係数は溶質濃度に依存するとされているが、実際には無限希釈状態における値で代表させた場合が多く、濃度依存性は考慮されていない。

これは周知の如く Fick の拡散基礎方程式を目的とするモデルについて解き、これを使いやすい表現にすると、拡散係数が濃度の関数である場合は比較にならぬ位の困難さを伴うためである。

しかし常に無限希釈系の拡散係数値を使用する事は、結果をまとめる場合にかかなりの危険性を伴うかもしれないし、ある場合には現象の理解を不十分にする恐れがある。

この様な観点から以下に述べる如く拡散係数の検討を行なった。

拡散係数測定実験に用いた装置は通常いわれる精度の点、および簡便さの点より光学系統を利用したシュリーレン法を用いた。

すなわち溶液の濃度変化を屈折率変化で追跡し、そのパターンを解析する方法である。

その理論を簡単に記すと<sup>6)</sup>、Fick の第二拡散則を出発点とし濃度勾配を屈折率勾配で変換してから解き、得られる曲線の零次モーメント (面積) と拡散係数の関係から求めるものである。すなわち

$$D \cdot t = \frac{S^2}{4\pi\beta^2 y_{\max}^2} \tag{3}$$

勿論上式までの展開において拡散係数の濃度依存性無視、およびシュリーレン・パターンのガウス曲線適合性を仮定しているが、実際の場合これは満足され得ないのが普通である。

しかし以下述べる如くパターンの補正および濃度についての考え方を修正すれば、充分使用可能と考えられる。

すなわち実際に得られるパターンは接触の際の初期混合の影響等で第2図に示す如くゆがんだ曲線になるが、このゆがみが極端でない場合は、

$$S \doteq S_1 + S_2 \tag{4}$$

$$y_{\max} \doteq (y_1 + y_2)/2 \tag{5}$$

と仮定して良いと考える。

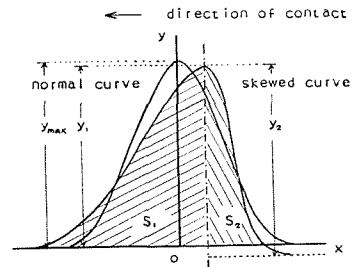


Fig. 2. Schlieren pattern for D determination.

又濃度については接触させようとする液の初濃度を基準に考え、この濃度状態で拡散係数がどの様になるかがわかれば、目的に充分かなうはずである。

以上の様に考えてベンゼン-酢酸-水系につき、酢酸-水系の拡散係数を検討した。勿論、酢酸-ベンゼン系の検討も必要と考えられるが、取扱う溶質(酢酸)の移動方向が水側からベンゼン側へであり、前報に述べた如く水側により大きな問題点が含まれていると考えられた事、およびそれぞれの拡散係数の値を比較した場合、水側の方が小さい事などにより酢酸-水系を選んだが、一般的な場合もまとめて別の機会に報告する予定である。

実験は種々の濃度の酢酸水溶液と水を接触させて、水中の酢酸の拡散係数を求めるとともに、問題としている水溶性界面活性剤(Tween 20)の添加(水相、酢酸相両相に同濃度になる様添加し、活性剤の移動は防いである)の影響にも一応の目安をつけるため酢酸濃度0.1 N, 4 Nの場合について調べた。

先のパターン解析の際の仮定の妥当性を示す意味で、第3-1~3-3図に結果を記す。

これらの図において縦軸の曲線の面積、および山の高さより算出した(3)式右辺の値を、最初の曲線撮影時間を基準として測定した時間に対し点綴したものであり、接触時間が零で縦軸との切片の値が零にならないのは、先に述べた初期混合の影響であると考えられる。しかし

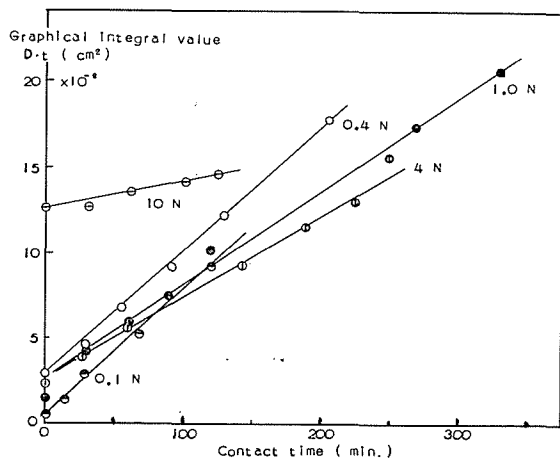


Fig. 3-1. Relation between schlieren pattern area and contact time. (without Tween 20)

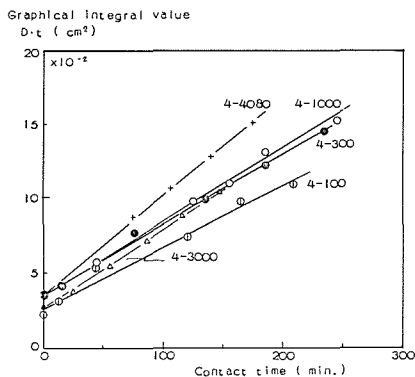


Fig. 3-2. Relation between schlieren pattern area and contact time. (with Tween 20 & const. AcOH conc.-0.1 N) parameter: Tween 20 conc. (p.p.m.)

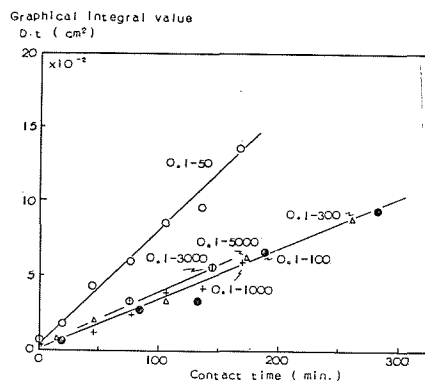


Fig. 3-3. Relation between schlieren pattern area and contact time. (with Tween 20 & const. AcOH conc.-4 N) parameter: Tween 20 conc. (p.p.m.)

各点は満足し得る状態で、直線上にあると考えて良いから、拡散係数は各直線の正接(勾配)として良い。又図より明らかな如く初期混合の影響は拡散係数值そのものに表われていない。

以上の事から拡散係数(各直線の勾配)を求め酢酸初濃度との関係を両対数紙に点綴したものが第4図である。なお酢酸濃度を一定とし界面活性剤添加濃度の影響をみたものも第4図中に示した。

第4図から界面活性剤を加えない普通の場合は酢酸濃度の増加にともない濃度の小さい範囲では徐々に、濃度の大きいところでは急激に拡散係数值の減少がみられる。

この事は後述する酢酸移動量を解釈するにあたり重要になるが、濃度が4 N 以下の場合においては  $(0.7\sim 1)\times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec の値をとり、略一定と考えて解釈を進めて良いと思われる。

参考のため従来諸氏により測定された値を温度条件は異なるが第2表にあげた。

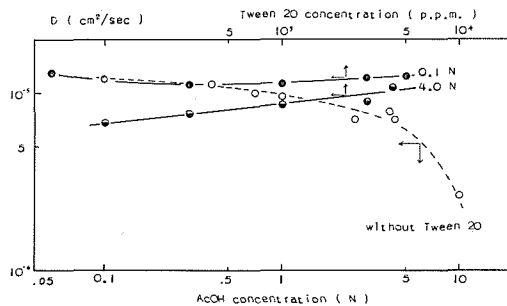


Fig. 4. Concentration dependency of diffusion coefficient for AcOH parameter: AcOH concentration

Table 2. Diffusion Coefficient for AcOH-Water System.

D (cm <sup>2</sup> /sec)	temp (°C)	concentration (mol/l)	by whom.	literature
$0.91 \times 10^{-5}$	12.5	0.01	Wilke	Reid & Sherwood "Properties of Gas & Liquids"
$1.24 \times 10^{-5}$	25.0	dilute	—	Int. Crit. Table. vol. 5, p. 63.
$0.32 \times 10^{-5}$	13.6	—	城塚・他	早稲田応用化学会報, 29, 74号.
$0.44 \times 10^{-5}$	14.8	—	"	"

一方界面活性剤を添加した場合の影響については、酢酸濃度を比較的小さくとした 0.1 N と濃度依存性が顕著になり始める 4 N の場合に固定し、界面活性剤添加濃度を粗く広範囲にわたり変化して、その影響をみたにすぎず、データ数が多くないので結論づける事は出来ないが 100 p.p.m. 以上の添加では、添加量の増加とともにわずかに拡散係数値が大きくなる様であるが、その効果は決定的ではない様に思われる。

以上の事から移動量算出に用いた基礎式における拡散係数値は一応  $0.88 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  で一定としておいて良いと考えられる。

#### 4. 界面張力について

異相界面が存在し、二相のうちいずれかの相内における分子間引力が、他の相の分子間引力と異なる場合、界面領域にある分子は引力の大きな分子に引張られるので、その結果、界面に沿ってある張力が形成される。普通いわれる表面張力とはこの異相が気液系の場合であり、勿論この範疇に含まれるものである。

元来この界面張力値は平衡にある異相での物性値として規定されるべきものであり、その解釈は熱力学、ないし統計力学的に系統づけられるものである。しかし物質移動が起こり得る様な両相の接触開始時におけるように、異相が平衡にないときには、この張力によって運動が起こるとされており、この代表的なものとしては古くは有名な樟脳の水の上での踊りがあり、実験的には、Lewis, Pratt<sup>7)</sup> の液滴の自然乳化現象等がある。張力の変化が大きければ大きい程、運動は激しくなると推定されるが、自然対流現象がそうである様に、運動速度およびこれによる攪拌効果の大きさ、さらにこの運動の伝達可能距離などに直接的な関連性を見つける事は非常に難しいと思われる。しかし一面運動の効果を含んだ結果として得られる物質移動量を、界面張力の経時変化効果の積分値として求める事は困難なので最初に設定した条件のみから推定する事も一方法と考えられる。いずれにしても界面張力が溶質濃度によりどの様に変化するかを明らかにすることは必要である。

界面張力の測定について決った方法はない様であるが、表面張力の測定法に準ずるものとみられる。又同じ測定法に関しても静的測定法と動的測定法があるが、本実験では前者の代表的な方法である Du Noüy の輪環法を用いた。測定器は協和科学 KK の輪環法改良型である。

測定は 20°C 恒温下において行なわれ、ベンゼン-酢酸-水系につき平衡濃度溶液間の界面張力、又これに水溶性界面活性剤を添加した場合、および溶質である酢酸そのものの水およびベンゼンの張力に与える影響をみる目的で水溶液、ベンゼン溶液の表面張力を求めた。

さらに溶質移動現象と界面張力の関係を知る目的で、先に述べたのとは異なった意味での動的測定を行なった。すなわち純ベンゼンと酢酸水溶液、およびこれに界面活性剤を添加したものを一定時間接触させた後の界面張力を測定した。接触時間は接触開始時、その後 1 時間、2 時間である。

これらの結果をまとめて第3~6表に記すと共に、酢酸濃度によるベンゼン-水系の界面張力の変化の状態を示したのが第5図であり、平衡時と非平衡時の比較を行なう意味で、接触開始時のものも記してある。また第6図、第7図はそれぞれベンゼン、水の表面張力に与える酢酸濃度の影響を示したものであり、界面活性剤の添加時における結果を、活性剤添加濃度をパラメーターとして第5図と同様にまとめたものが第8-1~8-5図である。なお物質移動がおり得る非平衡溶液条件下の酢酸濃度は初濃度を基準としている。

界面活性剤を添加していない場合の第5図において平衡溶液間と非平衡溶液間それぞれの界面張力の値にあまり差のないという非常に興味ある結果を示している。すなわちこの現象は界面張力が先に定義した異相接触面での分子間引力の不均衡を説明すべく導入されたという他に境界面での分子集合状態(表面過剰)と一定の関係をもつというGibbsの吸着の概念を併せ考えると、平衡濃度溶液を接触させた場合と非平衡濃度の両相を接触させた場合に、それぞれの場合の本体濃度が等しい時は界面濃度になんらかの現象により、あまり差が現われないと考

えて説明出来る。つまり非平衡相の場合はならし効果により、本体濃度と差のない界面濃度を示すと考えられる。

なお溶質、溶媒の極性によりある程度推定出来る事ではあるが、溶質濃度の小さい領域では急激に界面張力の変化があり、濃度の増加と共にしだいにゆるやかになるというのも、後に述べる様に興味ある結果である。しかしこの様な変化と第6図、第7図に示した

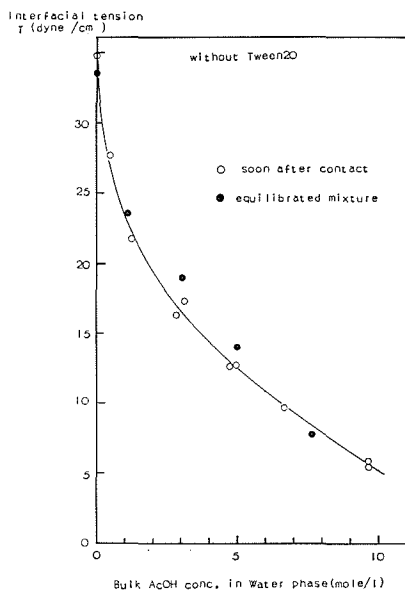


Fig. 5. Relation between interfacial tension and AcOH concentration (without Tween 20).

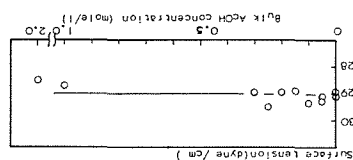


Fig. 6. Relation between surface tension and AcOH concentration for benzene.

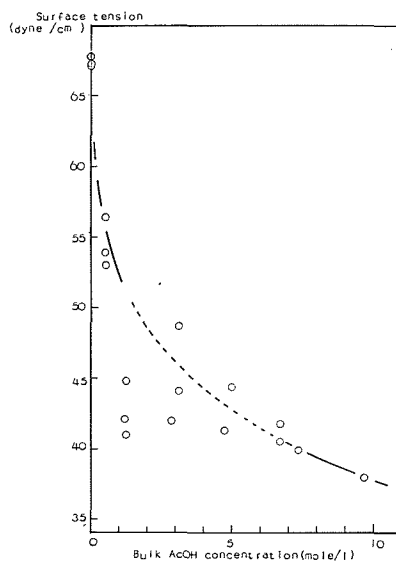


Fig. 7. Relation between surface tension and AcOH concentration for Water.

ベンゼンおよび水に酢酸を加えた溶液の表面張力測定結果と考え併すと、酢酸-ベンゼン系の表面張力が酢酸濃度に関係、一方酢酸-水系の値は酢酸濃度が1~5Nで実験データのばらつきが激しいため明らかな関係では示され得ないとは言え、表面張力に与える濃度の影響が著しい事、およびその依存性が第5図の場合と類似している事などより、水側に大きな物質移動の非常性に関する支配的要素のある事を示している。

しかしこの系に界面活性剤を添加すると、第8-1~8-5図に示した如くかなり異なった様相を示してくる。すなわち平衡溶液と非平衡溶液では明らかに差を生じており、酢

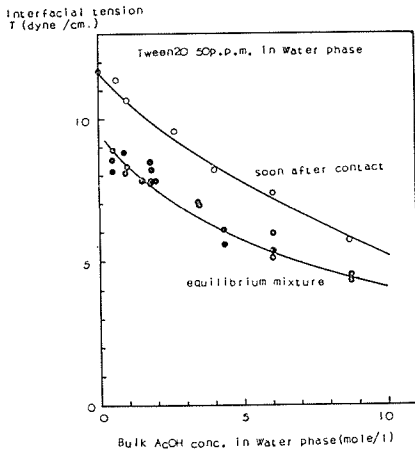


Fig. 8-1. Relation between interfacial tension and AcOH concentration.  
— Tween 20 concentration (50 p.p.m.) —

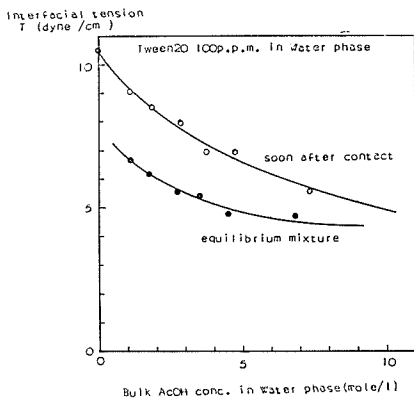


Fig. 8-2. Relation between interfacial tension and AcOH concentration.  
— Tween 20 concentration (100 p.p.m.) —

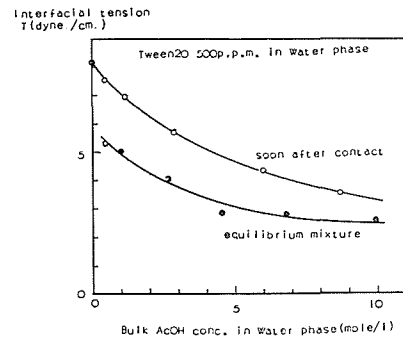


Fig. 8-3. Relation between interfacial tension and AcOH concentration.  
— Tween 20 concentration (500 p.p.m.) —

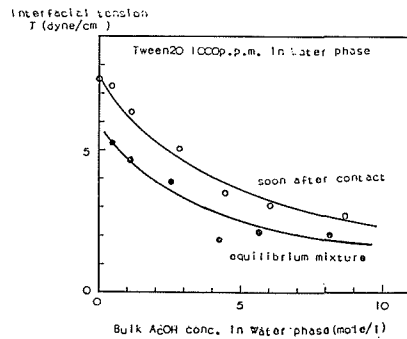


Fig. 8-4. Relation between interfacial tension and AcOH concentration.  
— Tween 20 concentration (1,000 p.p.m.) —

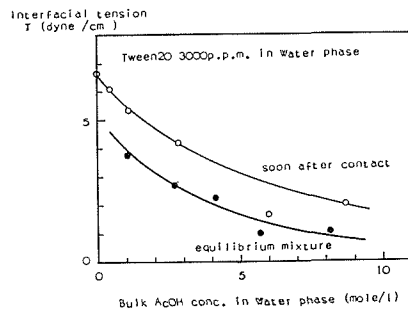


Fig. 8-5. Relation between interfacial tension and AcOH concentration.  
— Tween 20 concentration (3,000 p.p.m.) —

酸分子の表面での状態が界面活性剤を添加しない場合と比較してかなり異なっているのではないかと考えられる。

今張力に与える酢酸、活性剤の濃度の影響を明らかにし、かつ得られた実験結果を表わす経験式を導出する。

今迄述べてきた様に界面張力は酢酸、活性剤両者の濃度に依存するが、次の如くにしてその依存性を決定する。すなわち界面張力の濃度依存性を説明出来る次の関数を定義する。

- $f_I(C_{AcOH}, 0)$ ……活性剤無添加の時の界面張力の酢酸濃度依存関係  
 $f_{II}(0, C_{SAA})$ ……ベンゼン-水系における活性剤添加濃度を変えた時の界面張力との関係  
 $f_{III}(C_{AcOH}, C_{SAA})$ ……酢酸及び活性剤の相互作用関数  
 $f_E(C_{AcOH}, C_{SAA})$ ……酢酸、活性剤の濃度を変数とした一般的な界面張力を得る経験的な関係

上述の関数間には次の関係が成立しているとする。逆に言えば次の表現が可能である様に上述関数を定義すると

$$f_E = f_I + f_{II} - f_{III} \quad (6)$$

ここで  $f_I$  は第 5 図の関係を表式化する事により、 $f_{II}$  は前述実験結果より酢酸濃度が零の場合のデータを相関づける事により、 $f_{III}$  は  $(f_I + f_{II})$  の実測値と任意の酢酸濃度、活性剤添加濃度での実測データとの差を酢酸濃度、活性剤添加濃度の両方と相関づける事により得られる。

関数  $f$  を一般的に次式で定義する。

$$f = \Delta\gamma \equiv AC^n \quad (7)$$

$$\Delta\gamma = \gamma_0 - \gamma \quad (8)$$

$\gamma_0$ : ベンゼン-水系の界面張力

$\gamma$ : 平衡状態における界面張力

と先の  $f_E$  は次式のように表される

$$\gamma_0 - \gamma = A_I C_{AcOH}^{n_I} + A_{II} C_{SAA}^{n_{II}} - A_{III} C_{AcOH}^{n_{III}} \cdot C_{SAA}^{n_{IV}} \quad (9)$$

第 5 図を用いて定数  $A_I$ ,  $n_I$  を  $A_{II}$ ,  $n_{II}$  は先のデータ表より酢酸濃度が零の場合の相関を示した次の第 9 図より、 $n_{III}$ ,  $n_{IV}$  はそれぞれ、界面活性剤添加濃度、酢酸濃度を一定とした一連の実験結果と第 5 図、第 9 図より求められ、更に通常の方法で  $A_{III}$  も決定される。これらを求めて最終的に得られた結果は

$$\gamma = 34.7 - 11.2 C_{AcOH}^{0.426} + 9.67 C_{AcOH}^{0.394} \cdot C_{SAA}^{0.0058} - 22.8 C_{SAA}^{0.0327} \quad (10)$$

上式で  $C_{AcOH}$ ,  $C_{SAA}$  の濃度表示はそれぞれ、(mol/l), (p.p.m.) である。また右辺第 1 項は

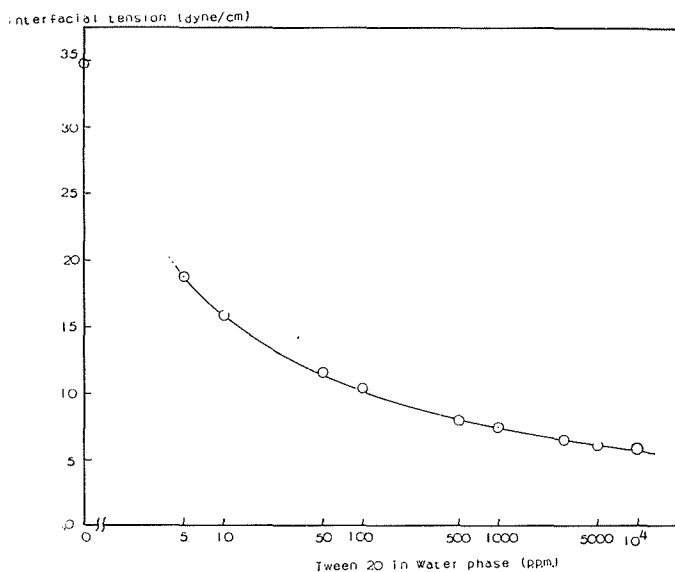


Fig. 9. Interfacial tension relation between Benzene and Tween 20 aqueous solution.

20°Cにおけるベンゼン-水系の界面張力値，第2，第4項はそれぞれ酢酸，活性剤の界面張力に与える独立寄与，第3項は両者の相互作用寄与を表している。今両溶質の濃度をそろえ寄与程度の比較を容易にするために (g/l) の表現に代えると次式を得る。

$$\begin{aligned} \gamma = & 34.7 - 1.96 C_{\text{AcOH}}^{0.426} \\ & + 2.02 C_{\text{AcOH}}^{0.394} C_{\text{SAA}}^{0.0058} - 28.6 C_{\text{SAA}}^{0.0327} \quad (11) \end{aligned}$$

ここで得られた経験相関式の適合性を検討するため，活性剤添加濃度を 100, 3,000 p.p.m. に設定し酢酸濃度を任意に変えた計算結果を第 10 図に示した。又，活性剤を添加しない場合の  $\gamma - C_{\text{AcOH}}$  関係が  $d\gamma = AC^z$  と仮定して対数点綴したとき適用性が若干乱れはじめる 0.5 N の酢酸濃度に対する計算結果も示したが，いずれも実測結果と良好な一致を示しているといえよう。他の活性剤添加濃度でも同じことがいえる。ただし経験式であり，酢酸濃度が小さくなった所 (0.5 N 以下) の詳細な値に対しては疑問がある。

しかし第 10 図および (11) 式をみて明らかな事は活性剤が張力に大きな影響を与えており，(11) 式の濃度の冪数が酢酸と活性剤の場合とで異なっているため直接の比較は出来難いかもしれないが妥当な任意の濃

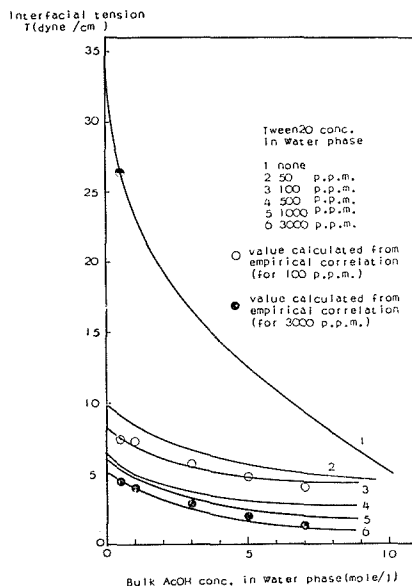


Fig. 10. Summary for interfacial tension. — AcOH and Tween 20 concentrations relation —

度を考えると、活性剤の影響は酢酸に比較して著しく大きいことが判る。この事は先に述べた界面活性剤添加時の平衡溶液と非平衡溶液の界面張力測定で差の出た結果と考え併せると次の様に言えよう。

すなわち非平衡溶液では、二相を接触させた後、充分短い時間といえども界面で酢酸の移動は必ず存在する。ただこの移動量は接触時間が短いので全体的にみた場合は小さく、容易に感知され得る程のものではない。(界面張力測定で接触時としたのは、非平衡状態の場合、今述べた様な事柄が含まれている条件下においてである)しかしこの移動がおけると一時的ではあるが界面では著しい酢酸濃度の低下があると思われる。活性剤を添加していない場合は、この様な濃度低下がすぐ回復されるが、活性剤を添加しておく、活性剤のために界面張力の酢酸濃度による変化率も低下し、誘起運動をおこし難くする。この結果界面での移動後の酢酸濃度低下は回復されず、界面での酢酸分子不足のため界面張力値が大きく出てくると考えられる。(酢酸濃度が低いと界面張力値の大きい事は第5図に示した)この濃度低下はその後も大体保持されると考えられることは、界面張力が接触後1時間、2時間経過後も接触時の値を維持することから明らかであり、界面への酢酸分子の移動に対し活性剤が阻止的作用をしていることも可能性があると考えられる。しかしこの説明から逆に、界面張力の濃度依存性の大きい系では濃度変化に伴う界面張力の相異により、接触時に大きい誘起運動が起こると言える。

## 5. 移動現象と界面張力との関係

界面張力ないしは表面張力が移動現象と密接な関係にあると考えられる事は緒言に述べた Sternling-Scriven の理論を始めとして、熱移動での Pearson の理論, Marangoni 効果を扱った Ruckenstein の理論, Sawistowski-Goltz<sup>9)</sup> による総括物質移動係数と関連づけた報文等があるが、この界面張力をどの様な形で結びつけるべきかは定説がない。

明らかに運動が発生するという観点からみれば当然界面張力の絶対値で検討すべきでない事は明らかであるが、Sternling 等、及び Ruckenstein の様に変化のおこる場所での微分量をとるか、Sawistowski 等の様に界面と相本体の間の最大の濃度差に対応する量をとるか、また全く別のものをとれば良いか明らかではない。

ここで誘起運動は実験時間に比較してそれ程長く継続するものではなく、実験終了時においてはすでにかなり過去に運動が完了しており(これについては後述)、これらをまとめれば、すでに述べたように、経時変化の追跡は困難なので最初に設定した濃度条件でこれを規定する方法をとった。すなわち初濃度依存性が非常に強いものであり、濃度がわずかに変化した場合界面張力はどの様に変化するかという量  $dr/dc$  で決定され、 $dr/dc$  が大きければ大きい程、運動が激しいか、ないしは長く継続されるものとする。

又、運動を直接観測することは特殊な場合を除き出来ないので、この結果表われている移動量の増大に、今述べた  $dr/dc$  が支配を及ぼしているとする。

ここで実測された値と分子拡散であると考えて求めた計算値の比  $R$  を先の報告<sup>1)</sup> より求め、酢酸初濃度との相関で示すと次の第 11 図を得るが誘起運動の寄与による移動項に注目すると  $(R-1)$  で表わされる。

今酢酸濃度を傀儡変数 (puppet variable) として  $(R-1)$  と第 5 図より求められる  $-dr/dc$  を両対数点綴して得られた結果を第 12-1~12-3 図に示す。なお界面活性剤添加の場合も記したが、ここで  $dr/dc$  の求め方に若干の問題を残している。活性剤無添加の場合は  $c-r$  間に平衡濃度の場合と非平衡の場合とで差はなかったが、活性剤を添加した場合は明らかな差が生じていた。いずれを基準にする方が良いか判定は出来ないが、ここではまとめ方に一貫性もたす

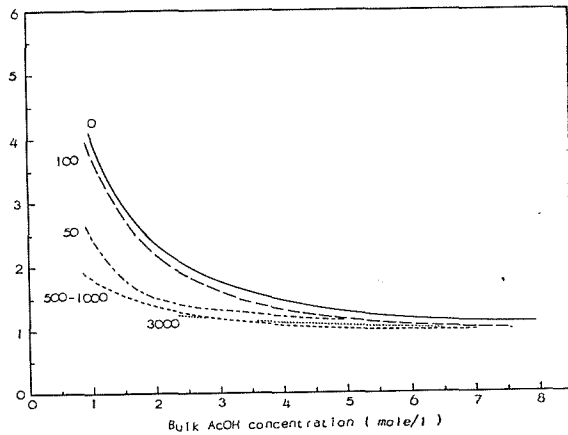


Fig. 11. Ratio of transferred solute (experimental/calculated) (contact time 3 hrs.) vs. AcOH concentration in Water phase. parameter: Tween 20 concentration

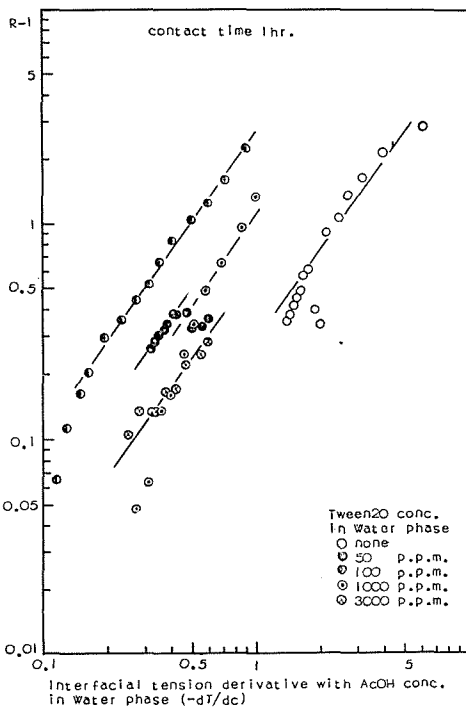


Fig. 12-1. Excess transferred AcOH,  $(R-1)$ , for 1 hr contact vs. interfacial tension derivative with AcOH conc. in Water phase.

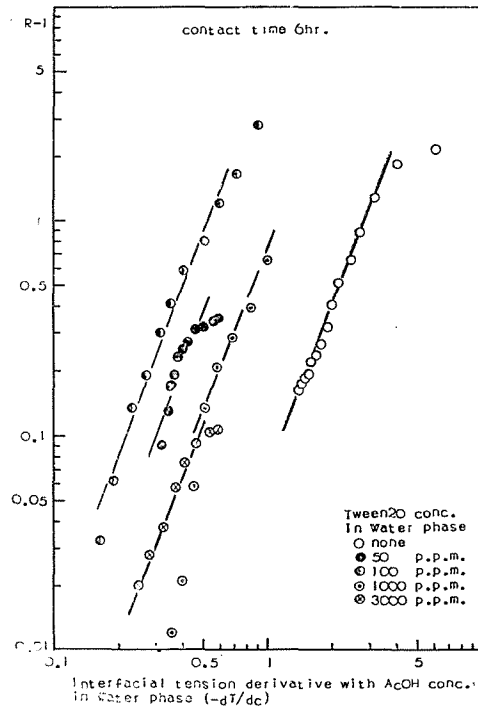


Fig. 12-2. Excess transferred AcOH,  $(R-1)$ , for 6 hrs contact vs. interfacial tension derivative with AcOH conc. in Water phase.

ため活性剤添加の場合はいずれも平衡濃度を基準としている。

これらの図において  $dr/dc$  の大きいところは酢酸濃度にして小さなところであり、逆に小さいところは酢酸濃度の大きなところである。 $dr/dc$  は  $r-c$  関係で明らかな如く極端に大きくはならない事、および酢酸濃度の大きいところでは、 $R-1$  の値が実験誤差の範囲内に納まる事、および先に拡散係数の項で述べた如く、酢酸濃度が大きくなると拡散係数値は明らかに小さな値をとった事から  $R-1$  を小さくみつもりすぎていると考えられる。話を厳密に進める意味においては、当然初濃度(酢酸)の影響を拡散係数に考慮しておかねばならないが、全体的に総括するには、今の議論で充分であろう。

この様に考えると  $dr/dc$  の中間領域では界面活性剤添加の場合も無添加の場合も非常に類似の傾向を示し、かつ平行な直線群とみなして誤りはないと考えられる。

これらの関係を直線とみなして

$$\log(R-1) = A \log(-dr/dc) + B \quad (12)$$

とおき  $A$  を求めると  $A \approx 2.0$  を得る。ただし接触時間が1時間の場合は上述の関係から若干ずれた傾向を示し、活性剤添加量が、100, 3,000 p.p.m. においても、やはりこの傾向がある。

しかし界面張力の影響は上式で表わされるといいが、他の要素の影響は定数  $B$  に含まれており不明である。今後はこの解明、および他の実験モデルで界面張力の影響を検討する必要があると思われ、逐次研究を続ける予定である。

## 6. 界面攪乱について

今迄述べてきた物質移動による誘起運動、特にこれが激しくなった場合の界面攪乱現象について、実験結果から考察を加える。

一般にこれは puzzling phenomena の一つであり界面張力、または表面張力が非常に大きな要因になることは決定的と思われるが、これには密度差による対流も非常に大きな影響を及ぼしていると考えられる。

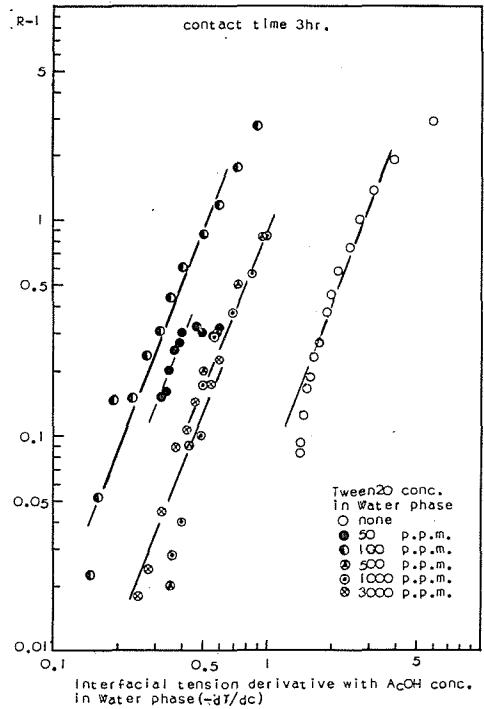


Fig. 12-3. Excess transferred AcOH, ( $R-1$ ), for 3 hrs contact vs. interfacial tension derivative with AcOH conc. in Water phase.

本報文で取扱った系において研究初期においては酢酸を水相からベンゼン相に移動させた時には見掛け上系内に流動を起すような密度差はない筈であるが、わずかに起った誘起運動でこれが発生する恐れが充分にある。

すなわち二相接触物質移動系において Sternling の提出する様なモデルの他に、局所的な運動がおり得る次に示す様な事が考えられる。今理論的な物質移動の取扱いにおいてミクロに見た時、全く均一な物質移動フラックスが存在するとは言えないと考える。

今接触界面において物質移動で II→I 相にわずかに大きなフラックスになったとする。これがそのまま非常に大きくなる可能性は小さいものではあるが、このため II 相内には浅いものではあるがフラックスが大きかったため、水平方向の隣接点との間に異なった濃度勾配が出来る。この結果、界面張力変化が界面上の諸地点に起こり、これをただすための流動が界面に起こる結果、回転モーメントが生じて微小領域内で II 相内の上相と下相の逆転、すなわち渦が発生する可能性がある。今濃度変化が微小なものであっても密度差が大きいとこれは発達して行く。しかしこれが限りなく大きくなる可能性は次の様に考えるとないといえよう。すなわち渦の移動過程においてまわりの溶液で希釈され対流能力が減少するからである。この様に考えると渦の状態はかなり発達したもので界面の近くではあたかもまっすぐわき出したり、すいこまれたりする様に見え、界面を少し離れたところでは渦をまいているように見えるわけである。

この様に考えると多くの研究者<sup>9)</sup>により提出されている写真の説明がつくとともに、二液相接触界面での界面張力は溶質濃度依存性の強い方を用いた方が良いであろう。この系でも最初ベンゼン相にもマクロには見えないが、移動現象がおこれば誘起運動は必ず附随して起こるものと考えたが、先に示したベンゼン-酢酸系の表面張力に濃度依存性がない事から、ベンゼン相に油溶性活性剤 Span を加えても移動結果にほとんど影響のなかった事がうなづける(第10表)。

また水側に活性剤を加えた場合は Garner<sup>10)</sup> の滴の実験と同様流動をとめるが、張力がまだいぜんとして酢酸濃度依存性を有し、ミクロな誘起運動が存在して移動量の増大が残っていたと考えられるのは、第11図の関係より推察される。ただ静止系では液滴系と異なり周囲からうける運動の影響がないので、界面全体にわたり今の様な小さい誘起運動が等確率でおこるとともに接触初期では溶質移動量も多く、従って発生頻度も大きい、ある程度の時間経過でこれは問題とならなくなる。

一方液滴法では液滴発生時には特にこれが大きく、その後には上昇、下降の運動の影響が入るため、誘起運動の発生個所は一様でなく、またその大きさも異なると思われる。

## 7. 総 括

1) 界面活性剤は界面物性には顕著な影響を与えるが、分配関係、拡散係数には大きな影響を与えない。

2) 拡散係数(水中)は濃度が比較的小さいときは、大体一定の値をとるが、濃度が大きくなると急激な減少を示す。

3) ベンゼン-水系に酢酸、界面活性剤の溶質が入った場合の界面張力は経験的に各溶質濃度の関係として表示可能であり、界面張力に与える影響は活性剤の方が著しく大きい。

4) ベンゼン-酢酸-水系において静止系でも物質移動に伴う誘起運動があり、酢酸の移動方向が自然対流を見掛け上は起こさないと考えられる水側からベンゼン側への移動でも考えられ、この大きさは溶質により表面張力または界面張力が大きく変わる側で決定されると考えられる。ベンゼン相に油溶性活性剤(Span)を加えた移動実験で活性剤の影響の殆んどなかったのは酢酸がベンゼン相に移動してきてもこのために界面張力がベンゼン側で、支配的影響をうけず従って誘起運動は起っていないためであり、油溶性活性剤の作用する余地がない為と推定される。

5) これに比較し水溶性活性剤の働きは、大別して二つに分けられる。すなわち誘起運動因になると考えられる水相の界面張力の酢酸濃度依存性を低下させると共に、発生した誘起運動を最小限にとめる(後者に対する判定理由は直接的には得られていないが、液滴法、静止接触法での他の研究報告から)。

6) 誘起される運動は直接的に検知出来ないが、先に物質移動で分子拡散よりのずれの量に変換されて表われているとすれば、界面張力の濃度勾配と密接な関係にある。

今後は他の系についても界面張力、および粘性係数等の影響を検討すると共に、その理論的寄与について確立を計る事が課題となるであろう。

**Table 3.** Interfacial tension between equilibrium mixtures (20°C). AcOH aq. solution+Tween 20-AcOH Benzene solution System.

Tween 20 conc. in Water phase (p.p.m.)	Equilibrium AcOH conc. in Water phase (mole/l)	Equilibrium AcOH conc. in Benzene phase (mole/l)	Interfacial tension $\gamma$ (dyne/cm)	Tween 20 conc. in Water phase (p.p.m.)	Equilibrium AcOH conc. in Water phase (mole/l)	Equilibrium AcOH conc. in Benzene phase (mole/l)	Interfacial tension $\gamma$ (dyne/cm)
0	0	0	33.50	50	0.881	0.0252	8.80
0	1.17	0.0367	23.65	50	1.800	0.0812	8.46
0	3.02	0.209	19.06	50	1.800	0.0812	8.54
0	5.04	0.486	14.07	100	1.10	0.0333	6.64
0	7.62	1.05	7.74	100	1.77	0.0787	5.19
50	0.491	0.0091	8.56	100	2.73	0.170	5.54
50	0.491	0.0091	8.11	100	3.50	0.258	5.41
50	0.908	0.0265	7.93	100	4.59	0.408	4.78
50	0.908	0.0265	8.09	100	6.84	0.831	4.71
50	1.834	0.090	8.21	500	0.431	0.00853	5.29
50	1.834	0.090	7.71	500	1.07	0.0323	5.06
50	1.834	0.090	7.78	500	2.69	0.160	4.07
50	3.4075	0.2440	7.06	500	4.54	0.388	2.83
50	3.4075	0.2440	6.92	500	6.81	0.847	2.81

Tween 20 conc. in Water phase (p.p.m.)	Equilibrium AcOH conc. in Water phase (mole/l)	Equilibrium AcOH conc. in benzene phase (mole/l)	Interfacial tension $\gamma$ (dyne/cm)	Tween 20 conc. in Water phase (p.p.m.)	Equilibrium AcOH conc. in Water phase (mole/l)	Equilibrium AcOH conc. in benzene phase (mole/l)	Interfacial tension $\gamma$ (dyne/cm)
50	4.321	0.390	6.05	500	9.96	1.91	2.58
50	4.321	0.390	5.53	1,000	0.459	0.00935	5.26
50	6.015	0.690	5.95	1,000	1.09	0.0367	4.68
50	6.015	0.690	5.10	1,000	2.54	0.114	3.90
50	6.015	0.690	5.31	1,000	4.22	0.385	1.84
50	8.715	1.310	4.32	1,000	5.64	0.574	2.11
50	8.715	1.310	4.53	1,000	8.18	1.24	2.05
50	0.471	0.0084	8.56	3,000	1.07	0.0351	3.74
50	0.471	0.0084	8.74	3,000	2.70	0.174	2.75
50	3.361	0.250	7.92	3,000	5.67	0.619	1.00
50	0.881	0.0252	8.80	3,000	8.15	1.17	1.09

Table 4. Interfacial tension soon after contact of two phases (20°C).  
(AcOH aq. solution + Tween 20)-pure Benzene System

Tween 20 conc. in Water phase (p.p.m.)	Initial bulk AcOH conc. in Water phase (mole/l)	Interfacial tension $\gamma$ (dyne/cm)	Tween 20 conc. in Water phase (p.p.m.)	Initial bulk AcOH conc. in Water phase (mole/l)	Interfacial tension $\gamma$ (dyne/cm)
0	0	34.70	50	4.08	8.19
5	0	18.85	50	6.032	7.37
10	0	15.95	50	8.709	5.71
50	0	11.72	100	1.12	9.04
100	0	10.50	100	1.81	8.48
500	0	8.13	100	2.86	7.95
1,000	0	7.48	100	3.78	6.95
3,000	0	6.66	100	4.76	6.92
5,000	0	6.32	100	7.35	5.55
10,000	0	5.74	500	0.453	7.57
30,000	0	5.77	500	1.116	6.92
0	0.503	27.70	500	2.862	5.69
0	1.20	19.92	500	6.032	4.21
0	1.24	21.72	500	8.709	3.55
0	2.86	16.30	1,000	0.468	7.26
0	4.76	12.61	1,000	1.116	6.34
0	7.35	7.07	1,000	2.811	5.09
0	9.676	5.80	1,000	4.486	3.53
0	3.123	17.35	1,000	6.032	3.02
0	4.984	12.75	1,000	8.709	2.75
0	6.702	9.57	3,000	0.453	6.11
0	9.676	5.42	3,000	1.116	5.38
50	0.62	11.40	3,000	2.862	4.20
50	1.005	10.73	3,000	6.032	1.68
50	2.645	9.55	3,000	8.709	1.99

**Table 5.** Surface tension (20°C). AcOH benzene solution—Air.

Bulk AcOH conc. in benzene solution (mole/l)	Surface tension (dyne/cm)	Bulk AcOH conc. in benzene solution (mole/l)	Surface tension (dyne/cm)	Bulk AcOH conc. in benzene solution (mole/l)	Surface tension (dyne/cm)
0	28.90	0.10	29.35	0.30	28.96
0	29.10	0.15	28.90	1.00	28.70
0.05	29.30	0.20	28.96	2.00	28.50
0.05	29.10	0.25	29.50		

**Table 6.** Surface tension (20°C). AcOH aq. solution—Air

Bulk AcOH conc. in aqueous solution (mole/l)	Surface tension (dyne/cm)	Bulk AcOH conc. in aqueous solution (mole/l)	Surface tension (dyne/cm)	Bulk AcOH conc. in aqueous solution (mole/l)	Surface tension (dyne/cm)
0	67.20	1.24	44.80	9.676	37.9
0	68.00	3.123	44.10	9.676	37.9
0	67.10	3.123	48.70	1.20	42.10
0.520	56.40	4.984	44.4	2.86	42.0
0.520	53.00	4.984	44.4	4.76	41.30
0.520	53.90	6.702	40.5	7.35	39.9
1.24	41.00	6.702	41.75		

**Table 7.**  $(-d\gamma/dC_w)$  equilibrium from data of interfacial tension of equilibrium mixtures (20°C)

Bulk AcOH conc. in Water phase $C_w$ (mole/l)	Tween 20 conc. in Water phase (p.p.m.)					
	0	50	100	500	1,000	3,000
0.5	10.0	1.333	1.152	1.130	1.312	1.220
1.0	6.08	1.071	0.915	0.954	1.000	0.957
1.5	3.93	0.876	0.722	0.728	0.853	0.818
2.0	3.14	0.769	0.600	0.595	0.688	0.694
2.5	2.69	0.674	0.505	0.511	0.578	0.597
3.0	2.44	0.598	0.403	0.435	0.514	0.543
3.5	2.16	0.558	0.354	0.357	0.458	0.465
4.0	2.01	0.500	0.317	0.303	0.402	0.421
4.5	1.89	0.466	0.271	0.265	0.359	0.374
5.0	1.77	0.426	0.233	0.222	0.315	0.326
5.5	1.68	0.408	0.192	0.196	0.272	0.282
6.0	1.62	0.385	0.162	0.164	0.236	0.250
6.5	1.56	0.368	0.150	0.138	0.202	0.222
7.0	1.50	0.355	0.130	0.123	0.174	0.187
7.5	1.46	0.338	0.116	0.111	0.146	0.163
8.0	1.42	0.320	0.095	0.097	0.122	0.146

**Table 8-1.** Ratio ( $R$ ) of experimental AcOH transferred to theoretical AcOH transferred (20°C). AcOH aq. solution+Tween 20 (contact time 1 hr.)

Initial Bulk AcOH conc. in Water phase $C_w$ (mole/l)	Tween 20 conc. in Water phase (p.p.m.)					
	0	50	100	500	1,000	3,000
0.5	(8.17)	(7.35)				
1.0	3.89	2.67	3.24		2.36	
1.5	3.15	1.94	2.608		1.94	
2.0	2.66	1.61	2.263		1.660	
2.5	2.35	1.46	2.038		1.488	1.28
3.0	2.075	1.36	1.832		1.340	1.245
3.5	1.912	1.33	1.666		1.248	1.22
4.0	1.340	1.33	1.518		1.160	1.17
4.5	1.393	1.39	1.442		1.133	1.17
5.0	1.615	1.375	1.352		1.063	1.135
5.5	1.565	1.38	1.297		1.048	1.138
6.0	1.488	1.34	1.205		1.006	1.105
6.5	1.451	1.32	1.165		0.984	
7.0	1.415	1.30	1.113		0.958	
7.5	1.372	1.29	1.065		0.940	
8.0	1.350	1.26	1.025		0.935	

**Table 8-2.** Ratio ( $R$ ) of experimental AcOH transferred to theoretical AcOH transferred (20°C). AcOH aq. solution+Tween 20 (Contact time 3 hr.)

Initial Bulk AcOH conc. in Water phase $C_w$ (mole/l)	Tween 20 conc. in Water phase (p.p.m.)					
	0	50	100	500	1,000	3,000
0.5		(6.72)				
1.0	3.922	(2.45)	3.73	1.83	1.828	
1.5	2.91	(1.79)	2.735	1.50	1.560	
2.0	2.345	(1.50)	2.173	1.30	1.371	
2.5	2.00	(1.39)	1.862	1.20	1.288	1.227
3.0	1.738	1.31	1.608	1.09	1.172	1.172
3.5	1.583	1.29	1.433	1.02	1.100	1.142
4.0	1.448	1.30	1.302	0.987	1.040	1.106
4.5	1.373	1.32	1.237	1.00	1.028	1.088
5.0	1.272	1.32	1.150	1.00	0.991	1.045
5.5	1.232	1.30	1.148	0.992	0.984	1.024
6.0	1.188	1.27	1.052	0.966	0.966	1.018
6.5	1.165	1.25	1.022	0.955	0.970	
7.0	1.122	1.20	0.987	0.935	0.966	
7.5	1.093	1.16	0.953	0.907	0.953	
8.0	1.083	1.15	0.938	0.896	0.978	

**Table 8-3.** Ratio (*R*) of experimental AcOH transferred to theoretical AcOH transferred (20°C).  
AcOH aq. solution+Tween 20 (contact time 6 hr.)

Initial Bulk AcOH conc. in Water phase $C_w$ (mole/l)	Tween 20 conc. in Water phase (p.p.m.)					
	0	50	100	500	1,000	3,000
0.5	(9.13)	(6.65)				
1.0	4.14	2.54	3.820		1.650	
1.5	2.855	1.83	2.665		1.395	
2.0	2.285	1.56	2.20		1.285	
2.5	1.876	1.41	1.794		1.207	1.108
3.0	1.654	1.35	1.58		1.134	1.105
3.5	1.512	1.34	1.412		1.058	1.092
4.0	1.402	1.32	1.30		1.021	1.075
4.5	1.320	1.31	1.192		1.012	1.058
5.0	1.270	1.27	1.137		0.997	1.038
5.5	1.238	1.25	1.061		0.993	1.028
6.0	1.220	1.23	1.032		0.979	1.020
6.5	1.192	1.19	0.983		0.977	
7.0	1.190	1.17	0.948		0.982	
7.5	1.175	1.13	0.908		0.984	
8.0	1.162	1.09	0.868		0.997	

**Table 9-1.** Benzene-Acetic acid-Water System  
2.86 N AcOH aq. solution+Tween 20 50 p.p.m. at 20°C.

(hr.)	Contact time			Contact area (cm <sup>2</sup> )	AcOH transferred (m-mole)	AcOH transferred per unit area (m-mole/cm <sup>2</sup> )
			( $\sqrt{\text{sec.}}$ )			
6			147.0	1.091	0.169	0.155
				1.047	0.191	0.182
5			134.2	0.993	0.146	0.147
				1.119	0.175	0.156
4			120.0	0.995	0.127	0.128
				1.123	0.155	0.138
3			103.9	1.096	0.117	0.106
				1.090	0.127	0.117
2			84.8	1.126	0.109	0.0970
				1.002	0.0932	0.0930

**Table 9-2.** Benzene-Acetic acid-Water System  
4.76 N AcOH aq. solution+Tween 20 50 p.p.m. at 20°C.

Contact time				Contact area (cm <sup>2</sup> )	AcOH transferred (m-mole)	AcOH transferred per unit area (m-mole/cm <sup>2</sup> )
(hr.)			( $\sqrt{\text{sec.}}$ )			
6			147.0	1.091	0.410	0.376
				1.047	0.357	0.341
5			134.2	0.993	0.346	0.349
				0.964	0.331	0.343
4			120.0	1.119	0.360	0.322
3			103.9	0.995	0.286	0.288
				1.123	0.331	0.294
2			84.8	1.126	0.244	0.217
				1.002	0.233	0.233
1			60.0	1.096	0.168	0.154
				1.090	0.188	0.173

**Table 9-3.** Benzene-Acetic acid-Water System  
7.35 N AcOH aq. solution+Tween 20 50 p.p.m. at 20°C.

Contact time				Contact area (cm <sup>2</sup> )	AcOH transferred (m-mole)	AcOH transferred per unit area (m-mole/cm <sup>2</sup> )
(hr.)			( $\sqrt{\text{sec.}}$ )			
6			147.0	1.091	0.765	0.701
				1.047	0.666	0.637
5			134.2	0.993	0.604	0.608
				0.964	0.443	0.460
4			120.0	0.995	0.537	0.540
				1.123	0.581	0.517
3			103.9	1.096	0.571	0.521
				1.090	0.541	0.496
2			84.8	1.126	0.438	0.390
				1.002	0.431	0.430
1			60.0	1.119	0.334	0.299

**Table 9-4.** Benzene-Acetic acid-Water System  
10.79 N AcOH aq. solution+Tween 20 50 p.p.m. at 20°C.

Contact time			Contact area (cm <sup>2</sup> )	AcOH transferred (m-mole)	AcOH transferred per unit area (m-mole/cm <sup>2</sup> )
(hr.)		(√sec.)			
6		147.0	1.091	1.198	1.097
			1.047	1.207	1.153
5		134.2	0.993	1.008	1.013
			1.119	1.240	1.108
4		120.0	0.995	0.934	0.969
			1.123	1.140	1.014
3		103.9	1.096	0.913	0.833
			1.090	0.912	0.837
2		84.8	1.126	0.721	0.641
			1.002	0.743	0.741
1		60.0	0.964	0.567	0.588

**Table 10-1.** Benzene-Acetic acid-Water System  
1.013 N AcOH aq. solution, Benzene+Span 20 100 p.p.m. at 20°C.

Contact time				Contact area (cm <sup>2</sup> )	AcOH transferred (m-mole)	AcOH transferred per unit area (m-mole/cm <sup>2</sup> )
(hr.)	(min.)	(sec.)	(√sec.)			
6			147.0	1.091	0.0891	0.0816
				1.047	0.0944	0.0903
4			120.0	0.993	0.0944	0.0951
				0.964	0.0891	0.0925
3			103.9	0.995	0.0785	0.0790
				1.123	0.0838	0.0746
2			84.8	1.096	0.0734	0.0670
				1.090	0.0419	0.0385
				1.126	0.0628	0.0558
				1.002	0.0471	0.0470

**Table 10-2.** Benzene-Acetic acid-Water System  
8.166 N AcOH aq. solution, Benzene+Span 20 100 p.p.m. at 20°C.

Contact time				Contact area (cm <sup>2</sup> )	AcOH transferred (m-mole)	AcOH transferred per unit area (m-mole/cm <sup>2</sup> )
(hr.)	(min.)	(sec.)	( $\sqrt{\text{sec.}}$ )			
6	6		148.2	1.091	0.802	0.734
6	5		148.0	1.047	0.807	0.771
6	3		147.6	0.993	0.958	0.965
4			120.0	0.964	0.772	0.802
				1.119	0.697	0.623
				0.995	0.629	0.631
2			84.8	1.123	0.752	0.670
				1.096	0.547	0.499
				1.090	0.507	0.466

**Table 10-3.** Benzene-Acetic acid-Water System  
5.280 N AcOH aq. solution, Benzene+Span 20 100 p.p.m. at 20°C

Contact time				Contact area (cm <sup>2</sup> )	AcOH transferred (m-mole)	AcOH transferred per unit area (m-mole/cm <sup>2</sup> )
(hr.)			( $\sqrt{\text{sec.}}$ )			
6			147.0	1.091	0.389	0.356
				1.047	0.403	0.385
				0.993	0.3695	0.372
4			120.0	0.964	0.351	0.364
				1.119	0.328	0.293
				0.995	0.321	0.323
3			103.9	1.091	0.304	0.278
				1.047	0.2982	0.285
				0.993	0.262	0.264
				1.091	0.252	0.230
				1.047	0.2938	0.2805
2			84.8	1.123	0.257	0.228
				1.096	0.257	0.234
				1.002	0.225	0.225
6			147.0	1.091	0.404	0.370
				1.047	0.487	0.465
				0.993	0.380	0.383
4			120.0	0.964	0.349	0.362
				0.995	0.3144	0.316
				1.123	0.354	0.316
2			84.8	1.096	0.285	0.260
				1.126	0.304	0.270
				1.002	0.248	0.246

**Table 10-4.** Benzene-Acetic acid-Water System  
1.013 N AcOH aq. solution, Benzene+Span 20 500 p.p.m. at 20°C.

Contact time				Contact area (cm <sup>2</sup> )	AcOH transferred (m-mole)	AcOH transferred per unit area (m-mold/cm <sup>2</sup> )
(hr.)			( $\sqrt{\text{sec.}}$ )			
6			147.0	1.091	0.110	0.1008
				1.047	0.0995	0.095
				0.993	0.1048	0.1055
4			120.0	0.964	0.0964	0.100
				1.119	0.0859	0.0769
				0.995	0.0870	0.0875
2			84.8	1.123	0.0608	0.0541
				1.096	0.0650	0.0593
				1.126	0.0650	0.0577

**Table 10-5.** Benzene-Acetic acid-Water System  
5.280 N AcOH aq. solution, Benzene+Span 20 500 p.p.m. at 20°C.

Contact time				Contact area (cm <sup>2</sup> )	AcOH transferred (m-mole)	AcOH transferred per unit area (m-mole/cm <sup>2</sup> )
(hr.)			( $\sqrt{\text{sec.}}$ )			
6			147.0	1.091	0.408	0.374
				1.047	0.375	0.3585
				0.993	0.361	0.364
4			120.0	0.964	0.335	0.348
				1.119	0.335	0.299
				0.995	0.312	0.314
2			84.8	1.123	0.251	0.224
				1.096	0.251	0.229
				1.090	0.254	0.232
3			103.9	1.123	0.3195	0.284
				1.096	0.346	0.316
				1.119	0.2955	0.264
				0.995	0.2705	0.272

**Table 10-6.** Benzene-Acetic acid-water System  
8.166 N AcOH aq. solution, Benzene+Span 20 500 p.p.m. at 20°C.

Contact time				Contact area (cm <sup>2</sup> )	AcOH transferred (m-mole)	AcOH transferred per unit area (m-mole/cm <sup>2</sup> )
(hr.)			( $\sqrt{\text{sec.}}$ )			
6			147.0	1.091	0.811	0.743
				1.047	0.811	0.776
				0.993	0.756	0.762
4			120.0	0.964	0.654	0.679
				1.119	0.663	0.593
				0.995	0.588	0.591

**Table 10-7.** Benzene-Acetic acid-Water System  
1.013 N AcOH aq. solution, Benzene+Span 20 2,000 p.p.m. at 20°C.

Contact time				Contact area (cm <sup>2</sup> )	AcOH transferred (m-mole)	AcOH transferred per unit area (m-mole/cm <sup>2</sup> )
(hr.)			( $\sqrt{\text{sec.}}$ )			
6			147.0	1.091	0.107	0.0980
				1.047	0.1048	0.101
				0.993	0.0923	0.0930
4			120.0	1.123	0.0891	0.0792
				1.096	0.0965	0.0879
				1.090	0.0629	0.0577
2			84.8	0.993	0.0524	0.0528
				0.964	0.0471	0.0490
				1.119	0.0734	0.0656

**Table 10-8.** Benzene-Acetic acid-water System  
5.280 N AcOH aq. solution, Benzene+Span 20 2,000 p.p.m. at 20°C.

Contact time				Contact area (cm <sup>2</sup> )	AcOH transferred (m-mole)	AcOH transferred per unit area (m-mole/cm <sup>2</sup> )
(hr.)			( $\sqrt{\text{sec.}}$ )			
6			147.0	0.964	0.387	0.414
				1.119	0.464	0.415
				0.995	0.357	0.359
4			120.0	0.993	0.335	0.338
				0.964	0.297	0.308
				1.119	0.498	0.445
2			84.8	0.995	0.257	0.258
				1.123	0.2935	0.261
				1.096	0.2935	0.268

**Table 10-9.** Benzene-Acetic acid-Water System  
8.166 N AcOH aq. solution, Benzene+Span 20 2,000 p.p.m. at 20°C.

Contact time				Contact area (cm <sup>2</sup> )	AcOH transferred (m-mole)	AcOH transferred per unit area (m-mole/cm <sup>2</sup> )
(hr.)			( $\sqrt{\text{sec.}}$ )			
6			147.0	1.091	0.816	0.746
				1.047	0.719	0.687
				0.993	0.697	0.702
4			120.0	0.964	0.729	0.756
				1.119	0.724	0.647
				0.995	0.654	0.657
2			84.8	1.123	0.539	0.479
				1.096	0.535	0.487
				1.090	0.540	0.496

**Table 10-10.** Benzene-Acetic acid-Water System  
1.14 N AcOH aq. solution+Tween 20 500 p.p.m.  
Benzene+Span 20 100 p.p.m. at 20°C.

Contact time				Contact area (cm <sup>2</sup> )	AcOH transferred (m-mole)	AcOH transferred per unit area (m-mole/cm <sup>2</sup> )
(hr.)	(min.)	(sec.)	( $\sqrt{\text{sec.}}$ )			
6			147.0	1.091	0.0461	0.0423
				1.047	0.0415	0.0397
				0.993	0.0415	0.0418
5			134.2	0.964	0.0415	0.0431
				1.119	0.0461	0.0412
				0.995	0.0434	0.0436
4			120.0	1.091	0.0462	0.0423
				1.047	0.0462	0.0442
				0.993	0.0415	0.0418
3	14		108.0	0.964	0.0462	0.0479
				1.119	0.0498	0.0445
2			84.8	0.995	0.0333	0.0334
				1.123	0.0388	0.0345
2	30		94.9	0.995	0.0656	0.0658
				1.123	0.0849	0.0755
				1.096	0.0831	0.0758

**Table 10-11.** Benzene-Acetic acid-Water System  
3.025 N AcOH aq. solution+Tween 20 500 p.p.m.,  
Benzene+Span 20 100 p.p.m. at 20°C.

(hr.)	Contact time			Contact area (cm <sup>2</sup> )	AcOH transferred (m-mole)	AcOH transferred per unit area (m-mole/cm <sup>2</sup> )
			( $\sqrt{\text{sec.}}$ )			
6			147.0	1.123	0.1735	0.1542
				1.096	0.1513	0.1380
				1.090	0.1688	0.155
5			134.2	1.126	0.1478	0.1312
				1.002	0.143	0.143
4			120.0	1.091	0.1108	0.1015
				1.047	0.1662	0.1588
3			103.9	0.964	0.143	0.1485
				1.119	0.1172	0.1048
				0.995	0.1089	0.1094
2			84.8	1.123	0.1108	0.0985
				1.096	0.1402	0.1280
				1.090	0.1062	0.0974
1			60.0	1.126	0.0877	0.0780
				1.002	0.0950	0.0948
				0.993	0.0785	0.0791

**Table 10-12.** Benzene-Acetic acid-Water System  
5.02 N AcOH aq. solution+Tween 20 500 p.p.m.,  
Benzene+Span 20 100 p.p.m. at 20°C.

(hr.)	Contact time			Contact area (cm <sup>2</sup> )	AcOH transferred (m-mole)	AcOH transferred per unit area (m-mole/cm <sup>2</sup> )
			( $\sqrt{\text{sec.}}$ )			
6			147.0	1.091	0.329	0.301
				1.047	0.333	0.318
				0.993	0.295	0.298
5			134.2	0.964	0.339	0.353
				1.119	0.358	0.320
				0.995	0.291	0.292
4			120.0	1.123	0.300	0.267
				1.096	0.348	0.317
				1.090	0.275	0.252

Contact time				Contact area (cm <sup>2</sup> )	AcOH transferred (m-mole)	AcOH transferred per unit area (m-mole/cm <sup>2</sup> )
(hr.)			( $\sqrt{\text{sec.}}$ )			
4			120.0	1.091	0.279	0.255
				1.047	0.295	0.282
3			103.9	0.993	0.214	0.246
				0.964	0.233	0.242
				1.119	0.245	0.219
2			84.8	0.995	0.206	0.207
				1.123	0.230	0.205
				1.096	0.220	0.201
1			60.0	1.090	0.254	0.233
				1.126	0.171	0.152
				1.002	0.164	0.164

**Table 10-13.** Benzene-Acetic acid-Water System

7.77 N AcOH aq. solution+Tween 20 500 p.p.m.,

Benzene+Span 20 100 p.p.m. at 20°C.

Contact time				Contact area (cm <sup>2</sup> )	AcOH transferred (m-mole)	AcOH transferred per unit area (m-mole/cm <sup>2</sup> )
(hr.)			( $\sqrt{\text{sec.}}$ )			
6			147.0	1.091	0.668	0.612
				1.047	0.612	0.585
5			134.2	0.993	0.602	0.606
				0.964	0.595	0.618
				1.119	0.685	0.613
4			120.0	0.995	0.581	0.585
				1.123	0.568	0.505
				1.096	0.651	0.594
3			103.9	1.090	0.540	0.495
				1.091	0.518	0.475
				1.047	0.425	0.406
2			84.8	0.993	0.475	0.479
				0.964	0.360	0.374
				1.119	0.413	0.370
1			60.0	0.995	0.268	0.269
				1.123	0.323	0.287
				1.096	0.321	0.293

### Notation

- $A$  : constant  
 $B$  : constant  
 $C$  : concentration for acetic acid (mol/ $\ell$ )  
           concentration for surface active agent (p.p.m.)  
           concentration for final  $r-c$  relation (g/ $\ell$ )  
 $D$  : diffusion coefficient (cm<sup>2</sup>/sec)  
 $f$  : function of  $r$   
 $k$  : constant  
 $m$  : distribution ratio (coefficient)  
 $n$  : index  
 $R$  : ratio of transferred solute (experimental/theoretical)  
 $S$  : area of schlieren pattern (cm<sup>2</sup>)  
 $t$  : contact time (sec or min)  
 $W$  : transferred solute per unit area (mol/cm<sup>2</sup>)  
 $y$  : height of schlieren pattern (cm)  
 $\beta$  : magnifying ratio  
 $\gamma$  : interfacial tension (dyne/cm)  
 $\gamma_0$  : interfacial tension between water-benzene interface (dyne/cm)

### Subscript

- AcOH : acetic acid  
 B : benzene (I)  
 SAA. : surface active agent  
 W : water (II)  
 0 : initial  $t = 0$

### References

- 1) 久郷昌夫・他：北海道大学工学部研究報告, **35**, 27 (1964).
- 2) 疋田晴夫：化学工学, **27**, 905 (1963).
- 3) 藤縄勝彦：化学工学, **26**, 1164 (1962); **28**, 513 (1964).
- 4) C. V. Sternling, Scriven C. E.: A. I. Ch. E. Journal **5**, 514 (1959).
- 5) J. C. Chu et al.: Ind. Eng. Chem. **42** 1157 (1950).
- 6) 例えば H. J. V. Tyrrell.: "Diffusion & Heat Flow in Liquids" (Butterworths) (1961).
- 7) J. B. Lewis, Pratt H.R.C.: Nature **171**, 1155 (1953).
- 8) E. Ruckenstein: Int. Chem. Eng. **5**, 88 (1965).
- 9) H. Sawistowski, Goltz G. E.: Trans. Instn. Chem. Engrs **41**, 174 (1963).
- 10) F. H. Garner: Trans. Instn. Chem. Engrs. **28** 88 (1950).