§ 1. 研究の目的

常圧における気体の粘度の推算式としては、Licht, Stechert の式¹⁾, Hirschfelder の式²⁾, があり、また推算式としては、Uyehara-Watson の方法^{3), 4)} があるが、これらはいずれも有機化合物では 130°C 以上になると相当の誤差を生じ、さらに高温では数 10% の誤差を生じて到底使用にたえないことを発見した。また前の二者の式では後述の会合効果を示すガスには使用できない。そこで著者は 0~800°C にわたって 5% 以下の誤差をもつ諸種の推算式を得んと志し一応その目的を達することができた。本研究はその一端としておこなったものである。周知のごとく対応状態の原理を使用すれば、常圧の任意の温度の気体粘度 μ は $\mu = \mu_c^* \times f(T_r)$ であらわすことができる。 μ_c^* は常圧の臨界温度における粘度である。したがって気体粘度の一般推算式をうるにはぜひとも μ_c^* の推算式を必要とするが、本研究の目的はこの μ_c^* の推算式をうるにあった。

§ 2. μ_c^* の推算式

臨界状態における気体の粘度の推算式としては、Licht Stechert の次元解析にもとづく

$$\mu_c = 7.70 \times 10^{-6} (P_c^4 \cdot M^3 / T_c)^{1/6} \quad (1)$$

があり、また μ_c^* の推算式としては、Licht-Stechert の常圧における気体粘度の推算式¹⁾ で $T_r = 1$ とおいた場合の

$$\mu_c^* = 3.5 \times 10^{-6} (P_c^4 \cdot M^3 / T_c)^{1/6} \quad (2)$$

がある。

しかし後述のように、水とか NH_3 のごとく、臨界状態で会合しているものとみられるガス、および臨界温度 t_c が 190°C 以上の有機ガスに対しては、(2) 式の定数 $K' = 3.5 \times 10^{-6}$ が適切でないことをみいだした。そこで著者はこれらのガスに対して、いかなる K をえらぶべきであるかについて検討した。

著者は次元解析によって、Licht-Stechert の式を少しく改良したものと考えられる次式を誘導した。

$$\mu_c = K_c (P_c^3 \cdot d_c \cdot M^2)^{1/6} N^{-1/3}$$

ここで、 p_c は臨界圧力 (dynes/cm²)、 d_c は臨界密度 (g/cm³)、 M はグラム分子量、 N はアボガドロ数であ

り、 K_c は無次元定数である。

臨界圧を気圧単位 P_c であらわし、 $N = 6.023 \times 10^{23}$ を代入すると

$$\mu_c = K_c (P_c^3 \cdot d_c \cdot M^2)^{1/6} \times 1.192 \times 10^{-5} \quad (3)$$

ここで $P_c V_c = R_c T_c$ (V_c は臨界容積 l/moi) とすると、 $d_c = M/V_c \cdot 10^3$ であるから、これらを (3) 式に入れると

$$\mu_c = K_c (P_c^4 M^3 / R_c T_c)^{1/6} \times 0.377 \times 10^{-5} \quad (4)$$

をうる。

$\mu_c^* = \mu_c \cdot f(P_r)$ であるから、いま $f(P_r) \cdot K_c = K$ なる関係があるとする、 μ_c^* をあらわす式は

$$\mu_c^* = K (P_c^3 \cdot d_c \cdot M^2)^{1/6} \times 1.192 \times 10^{-5} \cdots \text{c.g.s.} \quad (5)$$

$$\mu_c^* = K (P_c^4 \cdot M^3 / R_c \cdot T_c)^{1/6} \times 0.377 \times 10^{-5} \cdots \text{c.g.s.} \quad (6)$$

であらわされる。

d_c 不明の場合は、非会合ガスに対しては近似的に、 $d_c \approx 3.66 P_c M / RT_c$ を用いてよい。ただし R は気体定数。

(2) 式と、(5)、(6) 式を比較すればすぐ分るように、著者の式は Licht-Stechert の (2) 式と本質的には全く同じで、ただ (5) 式では T_c の代りに d_c を用い、Licht-Stechert の (2) 式では各ガスによって異なる R_c を定数 3.5×10^{-6} の中に含ませているのに対し、(6) 式ではこれを K の中に含ませず別にとりだしている点に異なっているのみである。

以下各ガス群に対して、いかなる K をえらんだがよいかを、臨界定数の一つ少なくてすむ (5) 式を用いてしらべてみた。

§ 3. K の決定と使用式

既知の μ_c^* , P_c , M の値を用いて、29 種の気体について (5) 式より K を計算した。本報文の計算に用いた数値は他の便覧や文献とも比較検討した上で、化学便覧 (昭和 27 年丸善) の値を使用した。若干 Perry's Handbook、および他の文献より採用したものもある。 K の計算結果 (K_{obs}) を Table 1 に示す。表よりみられるように K の値が 0.48 に近いものの 0.5 以上となるものの、0.48 よりかなり小さいものの三つに分けることができる。 K の値を検討した結果、各ガスをその臨界温度 t_c と、次の φ の値によって分類しうることが分った。

① 昭和 29 年 11 月 25 日受理

② 元満洲化学工業株式会社、満洲石炭液化研究所

Table 1 Critical values of gases and calculated values of K (K_{obs}) by formula (5), and deviation of K_{obs} from mean value K

gas group	gas	t_c ($^{\circ}\text{C}$)	φ	μ_c^* (poise)	P_c (atm)	d_c (g/cc)	$P_c^3 d_c M^2$	K_{obs}	K	error (%)
I a	CH ₄	-82.5	3.45	72.3	45.7	0.162	12.59	0.482	0.480	0.42
"	C ₂ H ₆	35	3.60	96.5	49	0.21	16.80	0.482	"	0.42
"	C ₃ H ₈	96.8	3.70	102.7	42	0.226	17.80	0.484	"	0.83
"	SO ₂	157.3	3.71	189.1	77.8	0.524	31.69	0.500	"	4.16
"	CO ₂	31.0	3.57	150.3	73	0.46	26.50	0.476	"	-0.83
"	Cl ₂	144	3.63	186.5	76.1	0.573	32.91	0.475	"	-1.04
"	N ₂ O	36.5	3.71	150.6	71.6	0.46	26.25	0.481	"	0.21
"	Xe	16.6	3.58	220.9	58.2	1.15	39.69	0.467	"	-2.71
"	HBr	90	3.54	227.6	84	0.807	38.24	0.499	"	3.96
"	C ₂ H ₂	35.7	3.65	106.7	61.6	0.231	18.22	0.491	"	2.29
"	C ₂ H ₄	9.5	3.52	97.3	50.7	0.216	16.76	0.487	"	1.46
"	CH ₃ OCH ₃	126.9	3.71	120.2	52.0	0.271	20.80	0.485	"	1.04
"	CH ₃ Cl	143.1	3.80	141.9	65.9	0.37	25.42	0.469	"	-2.29
I b	HCl	51.4	5.01	158.7	83	0.61	27.82	0.479	"	-0.21
I c	NH ₃	132.4	4.12	139.6	111.5	0.235	21.34	0.549	0.480	14.39
"	n-C ₄ H ₁₀	152.0	3.91	107.1	34.5	0.225	17.74	0.506	"	5.42
I c	H ₂ O	374.2	4.46	226.2	217.5	0.329	32.12	0.590	"	22.9
II a	C ₃ H ₅ OC ₂ H ₅	193.8	3.86	103.5	35.5	0.265	20.05	0.433	0.422	2.61
"	n-C ₆ H ₁₂	197	3.75	95.2	33.0	0.232	18.75	0.426	"	0.95
"	n-C ₈ H ₁₄	234.8	3.82	94.6	29.6	0.234	18.84	0.421	"	-0.24
"	n-C ₇ H ₁₆	266.5	3.86	103.9	26.8	0.234	18.88	0.462	0.458	0.87
"	n-C ₈ H ₁₈	296.2	3.86	102.2	24.7	0.233	18.91	0.453	"	-1.09
"	C ₆ H ₆	288.5	3.76	118.3	47.7	0.304	24.21	0.410	0.422	-2.84
"	CCl ₄	283.1	3.68	149.5	45.0	0.558	32.62	0.385	0.387	-0.52
"	CHCl ₃	260	3.31	150.5	54.9	0.496	32.46	0.389	"	0.52
II b-1	C ₂ H ₅ OH	243.1	4.08	126.9	63.1	0.28	23.03	0.462	0.454	1.76
"	CH ₃ OH	240	4.75	144.2	99	0.358	26.63	0.454	"	0
"	n-C ₃ H ₇ OH	263.7	4.01	118.8	49.95	0.273	22.30	0.447	"	-1.54
II b-2	CH ₃ COCH ₃	235	4.06	106.8	47	0.266	21.29	0.421	0.422	-0.24
5) I a	n-C ₆ H ₁₂	197	3.75	107.35	33.0	0.232	18.75	0.480	0.480	0
5) II c	n-C ₆ H ₁₄	234.8	3.82	112.06	29.6	0.234	18.84	0.499	"	3.96

φ は

$$\varphi = RT_c / P_c V_c = RT_c d_c \times 10^3 / P_c M = 1/z_c \quad (7)$$

R = 気体定数 = 0.08205, z_c = 臨界点における圧縮係数よりもとめられる値である。

$z_c = P_c V_c / RT_c$ であるから $\varphi = 1/z_c$ (物性定数推算法, p. 31)

φ の平均値は 3.66** となるが, $\varphi > 3.9$ のものは水素結合などによって臨界状態で会合しているものとみなされる。 $K > 0.5$ となっている気体はすべて $\varphi > 3.9$ のものである。したがって $\varphi > 3.9$ で $K > 0.5$ となる場合を会合効果とよぶことにする。中には $\varphi > 3.9$ でも会合効果のあらわれないものもある (HCl, アセトンなど)。一般に $t_c < 190^{\circ}\text{C}$ のガスで $\varphi > 3.9$ のものは会合効果があらわれる (例外は HCl)。 $t_c > 190^{\circ}\text{C}$ のガスでは会合効果は原則的にあらわれない (例外は H₂O)。

** φ が 3.3~3.9 のガスの φ の平均は 3.62。この中より $t_c < -63.8^{\circ}$ のガスの φ を除いた場合の平均は 3.67。また I a 族のガスの中より $t_c < -63.8^{\circ}\text{C}$ のガスの φ を除いたものの平均は 3.66。それで 3.66 をとることとした。

Table 2 Classification of gases by t_c , φ , and K_{obs} , and formula applied to each gas group.

group of gases	t_c ($^{\circ}\text{C}$)	φ	K_{obs}	effect	formula applied
I a	$< 190^{\circ}\text{C}$	< 3.9	≈ 0.48	—	α
a) I b	"	$3.9 <$	≈ 0.48	—	"
I c	"	"	$0.5 <$	association effect	β
II a	$190^{\circ}\text{C} <$	< 3.9	$0.385 \sim 0.465$	t_c effect	r
II b ₁	"	$3.9 <$	≈ 0.45	"	"
II b ₂	"	"	≈ 0.42	"	"
a) II c	"	"	$0.5 <$	association effect	β

K for formula (7)

$K = 0.458$: n-C₇H₁₆, n-C₈H₁₈, n-C₉H₂₀

$K = 0.454$: n-alcohols

$K = 0.422$: acetone, CS₂, i-C₃H₇OH, n-C₆H₁₂, n-C₆H₁₄, C₆H₆, C₂H₅OC₂H₅, etc.

$K = 0.387$: CHCl₃, CCl₄

a) I b (HCl), and II c (H₂O) are exceptional cases

また K が 0.48 より小さく 0.38~0.465 位にあらわれるものは, いずれも臨界温度 t_c が 190°C 以上のものである。そこで $t_c > 190^{\circ}\text{C}$ で, $K < 0.465$ となる場合

を t_0 効果 (または臨界温度効果) とよぶことにする。

よってガスをまず $t_0 < 190^\circ\text{C}$ と $t_0 > 190^\circ\text{C}$ に分けてそれぞれ I 族, II 族に分類し, 次に φ が 3.9 以下か以上かによって, I, II 族をさらに a, b, c に分類した。

t_0 , φ および K_{obs} に基づくガスの分類を Table 2 に示す。

a) Ia, Ib 族に対する K Ia, Ib 族に対しては K は 0.48 附近となっている。この中で K が 0.5 に近い HBr と, SO_2 を除いた場合の K の平均は 0.480 となる。また Table 1 の $K > 0.45$ のものの平均は 0.481 である。そこで $K = 0.480$ をとると, Ia, Ib 族のガスに対しては

$$\begin{aligned}\mu_c^* &= 0.480 \times 1.192 \times 10^{-5} (P_c^3 \cdot d_c \cdot M^2)^{1/6} \\ &= 5.72 \times 10^{-6} (P_c^3 \cdot d_c \cdot M^2)^{1/6} \dots \text{c.g.s} \quad (\alpha)\end{aligned}$$

を使用することができる。

b) 会合効果に対する補正 Ic 族 (NH_3 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$) IIc 族 (H_2O) のガスは $K > 0.5$ となり会合効果があらわれている。臨界状態で分子が会合状態にあり, 常圧になるとその会合がくずれるものと考えられるガスに会合効果がおこるものとも推定されるが, これはあくまでも憶測であって本質的のことは不明である。会合効果と極性との間にもはっきりした結論がでなかった。会合効果のあらわれるガスに対しては

$$\begin{aligned}\mu_c^* &= 0.480(\varphi/3.66)^n (P_c^3 \cdot d_c \cdot M^2)^{1/6} \times 1.192 \times 10^{-5} \\ &\text{を使用すればよいことが分った。この場合} \\ K_{\text{obs}}/0.480 &= (\varphi/3.66)^n \quad (8)^{**}\end{aligned}$$

となり, この式より n をきめうる。ただし K_{obs} は Table 1 にあたえてある (5) 式による計算値である。

いま NH_3 , H_2O , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ について Table 1 の φ , K_{obs} の値を用い (8) 式より n を求めると, n はそれぞれ 1.143, 1.047, 0.800 となる。 $\varphi/3.66$ が 1 に近い値であるから, $n=1$ としても誤差は 1.7% (NH_3 最大) 以下であるから, 計算の便宜上 $n=1$ とする。すると

$$\begin{aligned}\mu_c^* &= 0.480(\varphi/3.66) (P_c^3 \cdot d_c \cdot M^2)^{1/6} \times 1.192 \times 10^{-5} \\ &= 5.72 \times 10^{-6} (\varphi/3.66) (P_c^3 \cdot d_c \cdot M^2)^{1/6} \quad (\beta)\end{aligned}$$

をうる。すなわち会合効果のあらわれるガス (Ic, IIc 族) に対しては β 式を使用することができる。

c) t_0 効果をあらわすガスに対する K IIa, IIb₁, IIb₂ 族はいずれも $t_0 > 190^\circ\text{C}$ であって K は 0.48 よりかなり小さい値である。 φ は 3.9 以上であっても以下であっても会合効果はあらわれない。 $K = 0.28 \sim 0.465$ にでいて K の一定値はえられない。現在のところ浅学のため, t_0 効果に適当な補正を行って, 単一式

** 臨界状態で会合していると考えた場合の見かけの分子量を M_a とすると $\varphi/3.66 \div M_a/M$ となる。

であらわすことはできない。 K の一定値は求められないうが, 同族列とか, 分子構造の類似した気体では, はば K が一定となっていることに注目される。たとえば正アルコール類では $K = 0.454$ に近く, CCl_4 , CHCl_3 では $K = 0.387$ に近い。その他は $K = 0.42 \sim 0.43$ である。分子構造の類似によって適当に K をえらんで使用する。

t_0 効果のあらわれるガス, すなわち $t_0 > 190^\circ\text{C}$ の有機ガスに対しては次式を使用する。

$$\mu_c^* = K \times 1.192 \times 10^{-5} (P_c^3 \cdot d_c \cdot M^2)^{1/6} \quad (7)$$

なお C_6H_{12} , C_6H_{14} の μ_c^* の実測値として化学便覧以外の数値⁹⁾をとると, Table 1 の終りに掲げたとき値となる。すなわち $n\text{-C}_6\text{H}_{12}$ の $K = 0.480$, $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ の $K = 0.489$ となる。この場合 $t_0 = 197^\circ\text{C}$ であるが C_6H_{12} は Ia の中に, C_6H_{14} は $\varphi = 3.82$ であるが $K = 0.489$ で相当大きく (普通は 0.42 位のはずである) 会合効果があるものとみなされ IIc の中に入れなければならない。各 Table の中に 5) なる記号を附して文献⁹⁾による μ_c^* の計算値を示す。なお $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ の μ_c^* の実測値は文献⁹⁾によった。分類にあたって $t_0 = 190^\circ\text{C}$, $\varphi = 3.9$ を区分点にとったが, これはあくまでも現在までの数値を基準にした便宜的なものにすぎない。

d) α , β , γ 式の使用法 各ガス群に対して α , β , γ 式の中のどれを用いたらよいかを Table 2 に示してある。なお Table 2 には γ 式に使用すべき K の値も示してある。

§ 5. α , β , γ 式の精度

Table 1 に α , β , γ 式に使用すべき K と, 実際に各気体の臨界値と μ_c^* の実測値, $\mu_c^* (\text{obs})$ を用いて (5) 式からもとめた K の値, K_{obs} との比較を示してある。また Table 3 には α , β , γ 式による μ_c^* の計算値 $\mu_c^* (\text{calc})$ と実測値 $\mu_c^* (\text{obs})$ との比較を示してある。

Table 1, Table 3 より α , β , γ 式の精度は次の通りであることがわかる。

α 式の誤差: 多くは 3% 以下 (SO_2 4.2%, HBr 3.98%) で平均誤差は 1.56%

β 式の誤差: 2% 以下

γ 式の誤差: 適当に K をえらべば 5% 以下。
 $K = 0.42 \sim 0.43$ としても多くは 5% 以下で悪くても 10% をこえることはない。

§ 6. Licht, Stechert の式よりの μ_c^* の計算値

化学工学便覧 (昭和 25. 丸善) p. 21 記載の Licht-Stechert の式で $T_r = 1$ といった場合の (2) 式によって μ_c^* を求めてみた。結果を Table 4 に示す。この式

Table 3 Values of μ_c^* calculated by formulae, α , β , γ
 μ_c^* in 10^{-8} c. g. s.

group of gas	gas	$\mu_c^*(\text{obs})$	$\mu_c^*(\text{calc})$	error %	formula applied	group of gas	gas	$\mu_c^*(\text{obs})$	$\mu_c^*(\text{calc})$	error %	formula applied
I a	CH ₄	72.3	72.0	-0.4	α	II c	H ₂ O	226	224	-0.9	"
"	C ₂ H ₆	96.5	96.1	-0.4	"	II a	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	103.5	101	-2.4	γ
"	C ₃ H ₈	103	102	-1.0	"	"	n-C ₆ H ₁₂	95.2	94.4	-0.8	"
"	SO ₂	189	181	-4.2	"	"	n-C ₆ H ₁₄	94.6	94.8	0.2	"
"	CO ₂	150	152	1.3	"	"	n-C ₇ H ₁₆	104	103	-1.0	"
"	Cl ₂	186.5	188	0.8	"	"	n-C ₈ H ₁₈	102	103	1.0	"
"	N ₂ O	151	150	-0.7	"	"	C ₆ H ₆	118	121	2.5	"
"	Xe	221	227	2.7	"	"	CCl ₄	149.5	150	0.3	"
"	HBBr	227.6	219	-3.9	"	"	CHCl ₃	150.5	150	-0.3	"
"	C ₂ H ₂	107	104	-2.8	"	II b ₁	C ₂ H ₅ OH	127	125	-1.6	"
"	C ₂ H ₄	97.3	95.9	-1.4	"	"	CH ₃ OH	144	144	0	"
"	CH ₃ OCH ₃	120	119	-0.8	"	"	n-C ₃ H ₇ OH	119	121	1.7	"
"	CH ₃ Cl	141.9	145.5	2.5	"	II b ₂	CH ₃ COCH ₃	107	107	0	"
I b	HCl	158.7	159	0.3	"	I a	5) n-C ₆ H ₁₂	107	107	0	α
II c	NH ₃	139.6	137	-1.9	β	II c	5) n-C ₆ H ₁₄	112	112.5	0.5	β
"	n-C ₄ H ₁₀	107	108	0.9	"						

Table 4 Calculated values of μ_c^* by Licht-Stechert formula (2), Hirschfelder formula, Ueyehara-Watson method, and by formula (1) and Ueyehara-Watson method combined. μ_c^* in 10^{-8} c. g. s.

group of gases	gas	μ_c^* observed	Licht-Stechert		Hirschfelder		Ueyehara-Watson		formula (1) and Ueyehara-Watson combined	
			μ_c^* (calc)	error %	μ_c^* (calc)	error %	μ_c^* (calc)	error %	μ_c^* (calc)	error %
I a	SO ₂	189.1			196	3.7	183	-3.3		
"	CO ₂	150.3					153	1.6		
"	Cl ₂	186.5					187	0.3		
"	PH ₃	126.8					122	-3.8		
"	CH ₄	72.3	74.7	3.3					73	1.0
"	C ₂ H ₆	96.5	98.9	2.5					96.8	0.3
"	C ₃ H ₈	102.7					104	-1.4	102	-0.6
"	i-C ₄ H ₁₀	98.4			107	8.7	106	8.1		
"	C ₃ H ₄	97.3	99.2	2.0	98	0.7	95.8	-1.7	97	-0.3
"	CH ₃ Cl	141.9	148.5	4.7	152	7.1	150	6.0	145	2.3
I b	HCl	158.7	153	-3.4	162	2.1	157	-1.1	150	-5.7
I c	NH ₃	139.6	123	-11.9	124	-11.2	137	-1.9	120	-13.4
"	n-C ₄ H ₁₀	107.1	103	-3.9	108	0.9	106	-1.0	101	-5.6
II c	H ₂ O	226.2	183	-19.3	187	-16.9	220	-2.8	179	-20.9
"	CH ₃ Cl ₂	146.3			177	21.0				
II a	n-C ₆ H ₁₂	95.2	110	15.3	108	13.4	106	11.4	107	12.4
I a	5) "	107.3	110	2.8	108	0.7	106	-1.2	107	0
II a	n-C ₆ H ₁₄	94.6	110	16.3	111	17.0	110	16.3	108	13.6
II c	5) "	112.0	110	-2.0	111	-0.9	110	-1.8	108	-3.8
II a	n-C ₇ H ₁₆	103.9	110	5.8			113	8.8	108	3.5
"	n-C ₈ H ₁₈	102.2	110	7.8	98	-4.1	115	12.5	108	5.7
"	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	103.5					119	15.0		
"	C ₆ H ₆	118.3	146	23.7	142	20.0	139	17.5	143	21.4
"	CCl ₄	149.5	191	27.8	180	20.4	184	23.1	187	25.3
"	CHCl ₃	150.5	194	28.9	180	19.6	182	20.9	190	26.1
"	i-C ₃ H ₇ OH						132	13.8		
II b ₁	C ₂ H ₅ OH	126.9	133	4.7	150	18.2	148.5	17.0	130	2.5
"	CH ₃ OH	144.2	150	4.2	169	17.2	167	15.8	147	1.9
"	n-C ₃ H ₇ OH	118.8					132.5	11.5		
II b ₂	CH ₃ COCH ₃	106.8	123	15.0			127	18.9	120.5	11.7

のもつ欠点は 1) R_c をすべてのガスについて一定として常数 3.5 の中に含まれている。2) 会合効果を考慮していない。3) t_c 効果を考慮していない。という点にある。1) の欠点は R_c の 1/6 乗が粘度にひびいてくるから、それほど大きい誤差はあたえない。2) 3) の欠点のために Table 4 よりみられるように、会合効果のあるガス (NH_3 , H_2O)、および $t_c > 190^\circ\text{C}$ のガスに対しては著しい誤差が生じている。(ただし正アルコール類では誤差が大きくない。) よって (2) 式は会合効果のあるガスおよび $t_c > 190^\circ\text{C}$ の有機ガスについては使用しえないことがわかる。

§ 7. Hirschfelder の式による μ_c^* の計算値

佐藤一雄氏の新著物性定数推算法⁷⁾ (昭和 29. 丸善、以下文献⁷⁾と称す) p. 87 の表 4.4 および p. 88, 89 の図 4.4, 図 4.5 を用いて μ_c^* を求めた。ただし H_2O と NH_3 については p. 90 の (4.13a) 式, (4.13b) 式を用いて表 4.4 の定数を計算した。結果を Table 4 に示す。表よりみられるごとく会合効果の著しいガスや、 t_c 効果のあらわれるガスでは著しい誤差が生じている。すなわち Hirschfelder の式は、会合効果のあらわれるガスや、 $t_c > 130^\circ\text{C}$ の有機ガスに対しては使用しえないことが明かとなった。

§ 8. Uyehara-Watson の方法による μ_c^* の計算値

文献⁷⁾ の p. 94 にある Hougen-Watson の臨界粘度の表 4.5 と p. 92 の図 4.6 の μ_r 線図を用いて μ_c^* を求めた。また一方 Licht-Stechert の (1) 式より求めた μ_c を用い、文献⁷⁾ の p. 92 の図 4.6 によって μ_c^* を求めてみた。これを Licht-Stechert と Uyehara-Watson による方法とした。

結果を Table 4 に示す。Uyehara-Watson の方法では、会合効果のあるガスに対しては補正がなされていて誤差が小さいことが特に注目される。しかし t_c 効果に対する補正はなされておらず誤差が大きい。 $t_c > 130^\circ\text{C}$ の有機ガスに対しては誤差が大きく使用し得ないことが明かである。

Licht-Stechert の (1) 式を Uyehara-Watson の方法と結びつけた場合は、会合効果のあるガスに対してもまた $t_c > 190^\circ\text{C}$ の有機ガスに対しても誤差が大きくて使用しえない。(ただし正アルコール類には使用可能)

筆者の方法以外のどの方法によっても t_c 効果のあるガスに対しては誤差が大きい。これは $\mu_c^* = \mu_c \cdot f(P_r)$ であらわされるが μ_c をあらわす推算式が有機ガスに対して誤っているか、または有機ガスの 130°C 以上においては、 $f(P_r)$ が正しくないためであろう。恐らく後者

の誤差が大きいためであろう。

§ 9. 総 括

1. 常圧の臨界温度における気体の粘度 μ_c^* をあらわす式を誘導した。この式は単一式であらわすことは困難で会合効果や t_c 効果を考慮して、すなわち φ の値と t_c の値を考慮して分類されたそれぞれの各ガス群に適する α , β , γ の 3 式を導いた。

2. α , β , γ 式の使用法については Table 2 を参照されたい。

3. Licht-Stechert¹⁾, Hirschfelder²⁾ の式、および Uyehara-Watson^{3), 4)} の方法によっても μ_c^* を求めてみた。(Table 4)。この結果 a) Licht-Stechert の式では会合効果の生ずるガスおよび $t_c > 190^\circ\text{C}$ のガスでは大きい誤差が生じて使用できない。b) Hirschfelder の式でも会合効果のあるガスおよび $t_c > 130^\circ\text{C}$ の有機ガスには使用できない。c) Uyehara-Watson の方法は $t_c > 130^\circ\text{C}$ の有機ガスには用いられない。ということが明かとなった。

Nomenclature

c	: Sutherland viscosity constant
d_c	: critical density [g/cm ³]
K	: constant for viscosity formula (5) [—]
K_c	: constant for viscosity formula (3) [—]
M	: gram molecular weight [g/mol]
p_c	: critical pressure [dynes/cm ²]
P_c	: critical pressure [atm]
R_c	: $R_c = P_c V_c / T_c$
R	: gas constant 0.08205 [l·atm/mol °K]
t_c	: critical temperature [°C]
T_c	: critical temperature [°K]
T_r	: T/T_c reduced temperature [—]
V_c	: critical volume [l/mol]
μ	: viscosity of gas at atmospheric pressure [g/cm·sec]
μ_c^*	: viscosity of gas at critical temperature and atmospheric pressure [g/cm·sec]
μ_c	: viscosity at critical state [g/cm·sec]
φ	: $RT_c/P_c V_c = R \cdot T_c \cdot d_c \times 10^3 / P_c \cdot M = 1/z_c$
P_r	: reduced pressure [—]
z_c	: compressibility factor of gas at critical state [—]

Literature cited

- 1) Licht, W., Stechert, D. G. Jr.: *J. Phys. Chem.*, 48 23 (1944)

- 2) Hirschfelder, J. O.: *J. Chem. Phys.*, **18**, 968 (1948), *Chem. Reviews.*, **44**, 222 (1949)
- 3) Ueyhara, O. A., Watson, K. M.: *Natl. Petroleum News, Tech. Sect.*, **36**, R 764 (Oct. 4, 1944)
- 4) Hougen, O. A., Watson, K. M.: "Chemical Process

- Principles." (John Wiley, 1947) p.870
- 5) Titani: *Bul. Chem. Soc., Japan.*, **8**, 255 (1933)
- 6) W. A. Hare, E. Mack: *J. A. C. S.*, **54**, 4272 (1932)
- 7) K. Sato: "Bussei Teisū Suisanhō" (Maruzen, 1954)

Viscosity Formulae for Gases at Critical Temperature and Atmospheric Pressure

Hisashi Uchiyama

Viscosity formulae for gases at critical temperature and atmospheric pressure are introduced in this paper. For the gases $\varphi > 3.9$ and $t_c < 190^\circ\text{C}$, the constants K in formula (5) are larger than 5.0. (the only exceptional case is for HCl). This may be called "association effect." H_2O vapor ($\varphi > 3.9$, $t_c > 190^\circ\text{C}$) also exhibits association effect. For the gases, $t_c > 190^\circ\text{C}$, the constants K in formula (3) are smaller than 4.65. This may be called " t_c effect."

The viscosity formulae α , β and τ were applied, as shown in Table 2.

In many cases, the errors of these formulae, α , β and τ are respectively below 3%, 2% and 5% (Table 3).

μ_c^* were also calculated by Licht-Stechert's formula,¹⁾ Hirschfelder's formula²⁾ and Ueyhara-Watson method.^{3), 4)} (Table 4).

Licht-Stechert's formula gave big errors for gases which exhibit association effect and for organic gases, t_c of which $> 190^\circ\text{C}$.

Hirschfelder's formula could not be applied to the gases which exhibit association effect and to the organic gases, t_c of which $> 190^\circ\text{C}$.

Ueyhara-Watson method was in-applicable to organic gases, t_c of which $> 190^\circ\text{C}$.

Dorr と Oliver

"Chemical and Engineering News" の今年の Feb. 7 号の表紙は、New York の高層建築を背景として向いている E. L. Oliver と J. V. N. Dorr の二人によってかざられている。Dorr Co. と Oliver United Filters, Inc. とが合併して Dorr-Oliver という一つの新しい強力な組織ができあがったのである。

John Van Nostrand Dorr は今年 83 歳、彼の化学技術者としての経歴は 1888 年、例の有名なエジソンの研究所につとめたときからはじまり、後に冶金関係の仕事に移りそこで所謂 Dorr 分級器を発明して独立、その後の発展ぶりはよく知られている通りである。

一方今年 76 歳の Edwin Letts Oliver はまだ少年の頃これまた有名な F. G. Cottrell との交際によって化学への眼を開かれ、前世紀末のゴールドラッシュの際金山で働いたが、やはり鉱石処理を通じて浮遊器を発明して独立したのである。

2つの会社は 1931 年にも部分的な合併をしたが、2, 3 年にして別れ、此度再び、しかも本格的な融合を遂げたのである。Dorr および Oliver という名に親しんでいるものとして、新しい組織の発展を祈ってやまない。

(H. R. T.)