§ 1. 研究の目的

常圧における気体粘度の推算式としては、Licht-Ste-chert¹⁾, Hirschfelder²⁾の式および Uyehara-Watson³⁾の推算式があるが、前二者の式は著者の前報⁵⁾でのべた会合効果のある気体および有機化合物の 100~130°C 以上の温度では誤差が大きくて適用できず、また Uyehara-Watson の方法でも有機ガスの 130°C 以上の温度では適用できないことをみいだした。本研究の目的はこれらの諸式のもつ欠点を克服し、0~800°C にわたって誤差 5% 以下の精度をもつ推算式をうるにあったが、以下に述べるような方法で一応その目的を達することができた。

§ 2. 対応状態の原理による一般粘度式の誘導

温度 $T^{\circ}\text{K}$ および臨界温度 $T_c^{\circ}\text{K}$ における気体の粘度をそれぞれ μ , μ_c^* とすると Sutherland の粘度式が成立する範囲では

$$\mu = HT^{3/2}/T+c \quad \mu_c^* = HT_c^{3/2}/T_c+c$$

$$\therefore \frac{\mu}{\mu_c^*} = \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \frac{T_c+c}{T+c}$$

ただし H , c は Sutherland の常数である。

$T/T_c = T_r$ とし、 $c = T_c/x$ の関係があるものとする

$$\frac{\mu}{\mu_c^*} = \sqrt{T_r} \frac{x+1}{x+1/T_r}$$

をうる。一般に Rankine の式が近似的に成立するものとして $c = T_c/1.12$, $x = 1.12$ であるから

$$\mu = \mu_c^* \sqrt{T_r} \frac{2.12}{1.12+1/T_r} \quad \text{A}$$

なる一般式がえられる。 μ_c^* は前報文⁵⁾の α , β , τ 式よりもとめることができる。

§ 3. A式の精度とその適用範囲

Rankine の式による c を用いて導いた A 式による計算値と実測値との比較を Table 1 に示す。Table 1 で μ_{calc} とあるは μ_c^* として実際の実測値を基準としたものであり μ'_{calc} は前報文⁵⁾の μ_c^* の推算式 α , β , τ 式による μ_c^* の計算値を基準として計算したものである。

* 昭和 29 年 11 月 25 日受理

** 元満洲化学工業株式会社、満洲石炭液化研究所

なお本報文中の μ の実測値としては化学便覧(昭和 27, 丸善) p. 340 の値を用いたが若干他の文献より採用したものもある。Table 1 で 6) の記号の附してあるのは文献⁶⁾の実測値を用いた場合である ($n\text{-C}_6\text{H}_{12}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ の場合)。表でみられるごとく多くのガスについて誤差は 3% 以下であるが、○印をつけたものにみられるごとく 5% 以上中には高温では 20% 以上にも達するガスがあることがわかる。Table 1 を検討した結果、A 式の使用されうる場合は

1. $t_c < 190^{\circ}\text{C}$ の無機物のガスについては相当広い範囲にわたって使用可能 (ガスによっては $-200 \sim 800^{\circ}\text{C}$)
2. いかなるガスに対しても $t_c \pm 50^{\circ}\text{C}$ の範囲ならば数% 以下の誤差で近似的に使用可能。
3. $t_c < 100^{\circ}\text{C}$ の有機ガス (現在までの例は鎖状炭化水素のみ) に対しては 100°C 以下で使用可能。
4. H_2O には使用可能。
5. $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, $n\text{-C}_9\text{H}_{18}$ に対しては $0 \sim 350^{\circ}\text{C}$ の範囲で使用可能。

上記以外の場合には A 式は使用しえない。A 式の使用できないガスに対しては別の一般式が考慮されなければならない。これらの一般式の誘導については次項で述べることとする。A 式の使用可能の場合の誤差は 4% 以下である (大多数は 3% 以下)。

§ 4. A式の適用されない気体に対する推算式の誘導

a) ガスの分類 気体によっては単一の Sutherland の定数 c が温度の広い範囲にわたって、適用されるガスと範囲によって c の値をかえなければならないガスがある。また気体には Rankine の式による c が全く適用されないガス (C 群) と、ある範囲内においてのみ適用されるガス (B 群) と、広範囲にわたって適用されるガス (A 群) とがある。

C 群に属するものは $t_c > 100^{\circ}\text{C}$ の有機化合物のガスである。この群に対しては A 式は適用されない。

B 群に属するものとして現在認められるものは、 $t_c < 100^{\circ}\text{C}$ の有機ガスである。この例は現在のところでは鎖状炭化水素だけが知られている。この群のガスに対しては A 式は 100°C 以下ではかなり高い精度をもって適用されうるが、 100°C 以上になると誤差が 5% 以上、さらに高温になると数十% まで達するものがある。C, B 群

Table 1 Values of μ calculated by means of formula A and α , β , γ

μ_{calc} (from formula A) in 10^{-6} c.g.s.							μ'_{calc} (from formula α , β , γ , and A) in 10^{-6} c.g.s.						
gas	t ($^{\circ}\text{C}$)	μ_{obs}	μ_{calc}	error%	μ'_{calc}	error%	gas	t ($^{\circ}\text{C}$)	μ_{obs}	μ_{calc}	error%	μ'_{calc}	error%
CH_4	-161.5	42	41.5	-1.2	41.3	-1.7	H_2O	100	128	127.5	-0.4	126.5	-1.2
	100	133	131	-1.5	130.5	-1.9		400	235	236	0.4	234	-0.4
	150	140	145	3.6	144	2.9		$n\text{-C}_6\text{H}_{12}$	0	62	54.2	-12.6	0
	200	147	158.5	7.8	158	7.5	150		91	85.7	-5.8	0	0
C_2H_6	0	86	85.6	-0.5	85.3	-0.8	250	100	106	6.0	0	0	
	100	115	116	0.9	115	0	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	0	59	49.3	-16.4	0	0
	150	121.5	130	7.0	129	6.2		150	87	78.9	-9.3	0	0
	200	128	143	11.6	142	10.9		250	96	97.5	1.6	0	0
C_2H_8	0	75	75.6	0.8	75	0	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	100	72.6	71.3	-1.8	70.7	-2.6
	96.8	103			102	-1.0		200	91.3	91.3	0	90.5	-0.9
	150	107	117	9.3	116	8.4	$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	100	67.8	66.4	-2.1	67.1	-0.7
SO_2	0	116	118	1.7	113	-2.6		250	94.2	94.1	-0.1	95.1	1.0
	300	246	247	0.4	237	-3.7	C_6H_6	0	68	54.9	-19.3	56.5	-16.9
CO_2	0	138	135	-2.2	136	-1.5		200	108	99.4	-8.7	102	-5.6
	300	268	266	-0.7	268	0		400	125	140	12.0	144	14.4
Cl_2	0	123	121	-1.6	123	0	CCl_4	0	90	70.3	-21.9	70.7	-21.4
	300	250	251	0.4	254	1.6		200	137	127	-7.3	128	-6.6
N_2O	0	137	133	-2.9	133	-2.9		400	158	179	13.4	180	13.9
	300	265	262	-1.1	262	-1.1	CHCl_3	100	127	105	-17.9	104	-18.1
Xe	16.6	221			227	2.7		350	157	174.5	11.5	174	10.8
	100	287	280	-2.4	288	0.3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	100	109	91.4	-16.1	90.6	-16.9
C_2H_2	35.7	107			104	-2.8		200	120	116.5	-2.9	115	-4.2
	100	126	128	1.6	125	-0.8		300	136	140	2.9	138	1.5
	150	132	143	7.7	140	6.1		400	141	163	15.6	157	11.3
C_6H_4	9.5	97.3			95.9	-1.9	CH_3OH	0	87	74.4	-14.5	74.4	-14.5
	100	126	126	0	124	-1.6		200	141	133	-5.7	133	-5.7
	150	133	141	6.0	139	4.5		400	157	170	8.3	170	8.3
	200	140	155	10.7	153	9.3	CH_3COCH_3	0	66	55.8	-15.5	55.8	-15.5
HCl	0	131	134	2.4	134	2.4		100	96	78.2	-18.5	78.2	-18.5
	150	206.5	204	-1.2	204	-1.2		250	108	111.5	3.2	111.5	3.2
	250	253	245	-3.2	246	-2.8		400	122	139	13.9	139	13.9
NH_3	0	93	93	0	91.5	-1.6	5) $n\text{-C}_6\text{H}_{12}$	0	62	61	-1.5	61	-1.5
	300	196	201.5	3.5	198	1.0		300	129.5	131	1.1	131	1.1
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	0.5	69	68.2	-1.2	69.1	0.2	6) $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	0	59	58.5	-0.9	58.7	-0.5
	100	95	94.2	-0.8	95.5	0.6		300	125	126	0.8	126.5	1.2

Table 2 Classification of gases and formula applicable to each gas group

group of gases	inorganic or organic	t_r	temperature range	applicable formula	range of errors
A	inorganic		0-800 $^{\circ}\text{C}$	A	< 4%
B	organic	< 100 $^{\circ}\text{C}$	100-300 $^{\circ}\text{C}$ 300-800 $^{\circ}\text{C}$	A B1 B2	< 4% < 3% < 3%
B I	organic $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	100 $^{\circ}\text{C}$ <	0-350 $^{\circ}\text{C}$	A	< 4%
C	organic	100 $^{\circ}\text{C}$ <	< 100 $^{\circ}\text{C}$ 100-300 $^{\circ}\text{C}$ 300-800 $^{\circ}\text{C}$	C C1 C2	< 4.5% < 3.6% < 4%
D	inorganic $\text{He}, \text{H}_2, \text{NO}$		0-800 $^{\circ}\text{C}$	D	< 3%

μ_{100} in Formula B1 or C was calculated by means of Formula A or C1, and μ_{300} in Formula B2 or C2, by means of Formula B1 or C1, respectively.

C1 holds good up to 400 $^{\circ}\text{C}$.

μ^* was calculated by means of Formula α , β , and γ , as reported in former paper.⁵⁾

のガスに対しては 100 $^{\circ}\text{C}$ 以下と以上では、 μ - t 曲線の傾度が著しく異なることが認められる。なお C_7H_{16} , C_8H_{18} に対しては、A 式が 0-350 $^{\circ}\text{C}$ で適用されるが、これは B I 群とした。この二つのガスに対する粘度の実測値は

文献⁷⁾による。各ガスの分類を Table 2 に示す。

b) C の計算 C, B 群のガスについて μ と温度 t との μ - t 曲線をしらべてみると、その傾度が大体 100 $^{\circ}\text{C}$ 以下、100-300 $^{\circ}\text{C}$, 300 $^{\circ}\text{C}$ 以上の範囲で著しく異なっていることが認められる。すなわち C, B 群の大多数のガスでは 100 $^{\circ}\text{C}$ と 300 $^{\circ}\text{C}$ が傾度が著しく異なる点となっていることが認められる。そこで C, B 群の気体について大体 0-100 $^{\circ}\text{C}$, 100-300 $^{\circ}\text{C}$, 300-600 $^{\circ}\text{C}$ (または t_c ~ 600 $^{\circ}\text{C}$) の範囲にわたる Sutherland の定数 c を計算してみた。するとありがたいことには、C, B 群のおおのに対して、これらの値が大体近い値となっていることが認められた。これらの c の平均値は次の通りである。

1) C 群のガス ($t_c > 100^{\circ}\text{C}$ の有機ガス)

- 甲 100-300 $^{\circ}\text{C}$ の c の平均 $c = -16.2$
 乙 300-600 $^{\circ}\text{C}$ の " $c = -132.3$
 丙 t_c ~ 600 $^{\circ}\text{C}$ の " $c = -95.9$
 丁 0-100 $^{\circ}\text{C}$ の " $c = 504$

2) B 群のガス ($t_c < 100^{\circ}\text{C}$ の有機ガス：鎖状炭化水素)

- 甲 100-300 $^{\circ}\text{C}$ の c の平均 $c = -11.4$
 乙 300-600 $^{\circ}\text{C}$ の " $c = -165.95$

C, B 群を通じて 100~300°C の c の平均は -14.5 となるから, C 群の $c = -16.2$, B 群の $c = -11.4$ をこれで代用しても著しい誤差は生じない。便宜上 C, B 群を通じて 100~300°C の c としては, $c = -15$ をとることとした。

なお x の平均値も求めてみたが, x は分布著しく平均のとり難い場合 (100~300°C) もあるので, x の方は用いないことにした。

c) 使用式の誘導 上記で求めた c の平均値を用いて一般式を作ってみると多くの場合誤差が 3% 以下, 悪くても 5% 以下の精度をもつ式がえられた。C, B 群のガスについて上記の温度範囲内でいかなる式を用いたらよいかを以下やや詳細に記述してみよう。

1) C 群について

i) 100~300°C の粘度の計算

この範囲の粘度は次式によって求める。

$$\mu = \mu_c \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \cdot \frac{T_c - 15}{T - 15} \quad \text{C 1}$$

ii) 300~600°C の粘度の計算

次の二つの場合を考えた。

a) まず C1 式によって 300°C の粘度 μ_{300} を求め, これを基準として次式より求める。この方法をリレー式とよぶことにする。

$$\mu = \mu_{300} \left(\frac{T}{573.2} \right)^{3/2} \frac{573 - 132}{T - 132} \quad \text{C 2}$$

b) μ_c^* を基準として次式より求める。

$$\mu = \mu_c^* \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \frac{T_c - 96}{T - 96} \quad \text{C 2'}$$

なお $t_c > 200^\circ\text{C}$ のガスの 300°C の粘度は C1, C2' 式いずれを用いてもよいが, $t_c < 200^\circ\text{C}$ のガスには C2' 式は用いられない。

iii) 0~100°C の粘度の計算

まず C1 式によって 100°C の粘度 μ_{100} を求めこれを基準として次式より求める。リレー式におこなう。

$$\mu = \mu_{100} \cdot \left(\frac{T}{373.2} \right)^{3/2} \frac{373 + 504}{T + 504} \quad \text{C}$$

C 式の c の 504 の代りに $c = 664$ としたものを C' 式, $c = 344$ としたものを C'' 式とする。C'' は塩化物によく適用される。C' も塩化物以外のガスに使用することができる。

2) B 群について

i) 100~300°C の粘度の計算

まず A 式を用いて 100°C における粘度 μ_{100} を

** $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ のみ。 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ の μ_c^* は誰の式によっても誤差が大きい。

求め, これを基準として次式より求める。

$$\mu = \mu_{100} \left(\frac{T}{373.2} \right)^{3/2} \frac{373 - 15}{T - 15} \quad \text{B 1}$$

ii) 300~600°C の粘度の計算

これもリレー式に行う。まず B1 式によって 300°C の粘度 μ_{300} を求め, これを基準として次式より計算。

$$\mu = \mu_{300} \left(\frac{T}{573.2} \right)^{3/2} \frac{573 - 166}{T - 166} \quad \text{B 2}$$

d) 各群のガスに対する推算式の使用法とその精度

誘導した上記各推算式の使用法をまとめて Table 2 に示した。各式による計算値と実測値との比較は Table 3 で示した。C2' 式以外は大多数は誤差が 3% 以下であって悪くても 4.5% 以上になることはない。C2' 式は誤差が 5% 以上, またはそれに近くでることがあるので一応使用をさけた方がよい。しかし 600°C 附近の粘度を求める場合は C2' がよい。なお C1 式は気体によっては 100~400°C に使用され, しかも精度が高い。C2, B2 式は, CH_4 , C_2H_6 , C_6H_6 などの例にかんがみ 800°C まで使用可能である。

§ 5. 著者の誘導せる諸式の当否

最後に著者の提出した式が, 正しいかどうかを μ_c^* や d_c の分っていない気体について, 前報文⁵⁾でのべた会合効果や t_c 効果を考慮して適当に K または φ を仮定しまた A, B, C 群のいずれに属するかを考慮して, 各温度における粘度を計算し, これを実測値と比較してみた。結果を Table 4 に示す。 d_c の分らないガスは φ を仮定して, $d_c = \varphi P_c M \times 10^{-3} / RT_c$ より求めた。会合していないとみなされるガスの φ としては, $\varphi = 3.66$ をとった。表中の () 内の値が推定, または推定に基いた計算値を示す。

表よりみられるように多くの場合, 誤差は 3% 以下で 5% に近いものも 2, 3 あるが 5% をこえるものは少ない。^{**}

A, B1, ……C2 式と前報文⁵⁾の α , β , γ 式との組合せで粘度を求めることができるが, この場合その相対誤差は各式の相対誤差の和となるが, いずれにしてもまず 5% 以上になることは少ない。ただし Table 4 よりみられるように t_c の非常に低いガスの中では, He , H_2 , NO のごとく A 式より求めた値がかなり大きい誤差を示しているものがある。この三つのガスについては別の式を用いなければならない。0~800°C の範囲でこの三つのガスの c を求めてみると, それぞれ $c = 96.5$ (H_2), 98.5 (He), 108.6 (NO) となっている。すなわち $c \approx 100$ となっているから $c = 100$ として

Table 3 Values of μ calculated by means of formulae, A, B1, B2, C, C', C'', C1, C2 and C2'.

μ in 10^{-6} c. g. s.

gas	$t(^{\circ}\text{C})$	$\mu(\text{obs})$	$\mu(\text{calc})$	error(%)	applied formula	gas	$t(^{\circ}\text{C})$	$\mu(\text{obs})$	$\mu(\text{calc})$	error(%)	applied formula
CH ₄	200	147	146	-0.7	A, B1,	CH ₃ COCH ₃	100	96	92	-3.6	C1
	300	161	160	-0.6	A, B1,		250	108	106	-1.85	C1
	600	174	173	-0.6	A, B1, B2		400	122	116.5	-4.5	C2'
	800	186	184	-1.1	A, B1, B2		"	"	117	-4.1	C1, C2
C ₂ H ₆	200	128	129	0.8	A, B1		"	"	122	0	C1
	300	142	141	-0.7	A, B1		600	130	128	-1.5	C2'
	600	154	153	-0.65	A, B1, B2		"	"	127	-2.3	C1, C2
	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
C ₃ H ₈	200	113	116	2.65	A, B1	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	100	96	94	-2.2	C1
	300	125	127	1.6	A, B1		250	108	109	0.9	C1
	600	136	137	0.7	A, B1, B2		300	113	114	0.9	C1
	800	144	146	1.4	A, B1, B2		400	122	115	-5.6	C2', C2 ^o
C ₂ H ₂	150	132	135	2.3	A, B1		"	"	118	-3.3	C1, C2
	"	"	"	"	"		"	"	123	0.8	C1
C ₂ H ₄	200	140	141	0.7	A, B1	i-C ₃ H ₇ OH	600	130	130	0	C2'
	300	154	154	0	A, B1		"	"	127.5	-1.9	C1, C2
	600	166	167	0.6	A, B1, B2		150	103	106	2.9	C1
	"	"	"	"	"		200	111	112	0.9	C1
n-C ₅ H ₁₂	0	62	60.6	-2.3	r, C1, C		300	125	123	-1.6	C1
	150	91	90.1	-1.0	r, C1		"	"	120	-4.0	C2'
	250	100	100	0	r, C1		600	138	138	0	C2'
	300	104	105	1.0	r, C1		"	"	137	-0.7	C1, C2
n-C ₆ H ₁₄	400	113	109	-3.5	r, C1, C2	CH ₃ Cl	100	136	135	-0.7	C1
	"	"	113	0	r, C1		300	163	165	1.2	C1
	600	119	117	-1.9	r, C1, C2		400	177	171	-3.4	C1, C2
	"	"	"	"	"		"	"	178	0.6	C1
C ₆ H ₆	0	59	58	-1.7	r, C1, C	CH ₂ Cl ₂	100	127	126	-0.8	C1
	150	87	86.8	-0.2	r, C1		300	154	154	0	C1
	250	96	96	0	r, C1		400	167	158	-5.4	C2'
	600	114	112	-1.8	r, C1, C2		"	"	160	-4.2	C1, C2
C ₆ H ₆	200	108	109	0.9	C1	CHCl ₃	0	93	93	0	C1, C'
	300	121	119	-1.65	C1		"	"	91.3	-1.8	C1, C
	"	"	119	-1.65	C2'		CCl ₄	90	90.4	0.4	C1, C'
	400	125	125	0	C2'		"	"	87.7	-2.6	C1, C
CCl ₄	600	134	137	2.2	C2'	CH ₃ Cl	"	98	98.2	0.2	C1, C'
	"	"	133.5	-0.4	C1, C2		"	"	95.4	2.7	C1, C
	800	147	143.5	-2.4	C1, C2		CH ₂ Cl ₂	91	91.5	0.55	C1, C'
	"	"	"	"	"		"	"	88.9	-1.2	C1, C
CHCl ₃	100	127	128	0.8	C1	CH ₃ COCH ₃	"	66	64.2	-2.7	C1, C'
	250	149	149	0	C1		"	"	65.5	-0.8	C1, C
	300	153	156	2.0	C1	C ₂ H ₅ OH	"	75	75.7	0.9	C1, C'
	600	178	177	-0.6	C2'		"	"	77.2	2.9	C1, C
C ₂ H ₅ OH	"	"	174.5	-2.0	C1, C2		CH ₃ OH	87	86.3	-0.8	C1, C'
	100	109	109	0	C1		"	"	86.6	-0.5	C1, C
	200	120	122	1.7	C1	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	"	68	65.1	-4.3	C1, C'
	300	136	133	-2.2	C1		"	"	66.4	-2.4	C1, C
CH ₃ OH	"	"	132	-2.9	C2'		C ₆ H ₆	68	67.1	-1.5	C1, C'
	600	152	152	0	C2'		"	"	69.2	1.8	C1, C
	"	"	149	-2.0	C1, C2	i-C ₃ H ₇ OH	"	70	69.6	-0.6	C1, C'
	200	141	139	-1.4	C1		"	"	71.0	1.4	C1, C
	600	173	173	0	C2'		"	"	"	"	"

$$\mu = \mu_0 \left(\frac{T}{273.2} \right)^{3/2} \frac{273+100}{T+100} \quad \text{D}$$

を用うればよいことがわかる。ただし μ_0 は 0°C における粘度である。この三つのガスは別の一つの群、D群に属しているのである。

§ 8. Licht-Stechert の式²⁾ について

化学工学便覧 (昭 25, 丸善) p. 21 に記載の式は

$$\mu = 6.30 \times 10^{-6} (P_e^4 M^3 / T_e)^{1/6} \frac{T_r^{3/2}}{T_r + 0.8} \quad (1)$$

であるが、これを少し書き直すと

$$\mu = \mu_0 \sqrt{T_r} \frac{2.25}{1.25 + 1/T_r} \quad (2)$$

$$\mu_0^* = 3.5 \times 10^{-6} (P_e^4 M^3 / T_e)^{1/6} \quad (3)$$

となる。すなわち $c = T_e / x$ で $x = 1.25$ となっている。したがってこの式は著者の A 式と α 式とを組合せたものと本質的には同じである。ただ $x = 1.12$ に対し $x = 1.25$ を用いてあるが、この位の違いは c の特性として粘度に対しては大きな差異はあたえない。しかし (1) 式は次のような本質的な欠陥をもっている。

1. R_0 をすべての気体について一定として定数 6.30 の中に含ませている。
2. 会合効果や t_0 効果を考慮していない (前報²⁾ 参照)
3. C, B 群の気体の存在を考慮していない。

Table 4 Values of μ calculated by means of author's method.

							μ in 10^{-6} c.g.s.		
gas	t ($^{\circ}$ C)	μ (obs)	μ (calc)	error (%)	K	φ	d_c (g/cc)	applied formula	group of gas
O ₂	0	192	186	-3.0	(0.480)	3.42	0.43	α, A	Ia, A
	200	290	286	-1.1				"	
	800	493	492	-0.2				"	
N ₂	0	166	164	-1.1	(0.480)	3.42	0.311	α, A	Ia, A
	400	311	312	0.2				"	
	800	413	416	0.8				"	
Ne	0	298	292	-2.0	(0.480)	3.25	0.484	α, A	Ia, A
	250	453	432	-4.6				"	
Ar	0	212	207	-2.4	(0.480)	3.47	0.531	α, A	Ia, A
	800	554	545	-1.6				"	
Kr	0	233	233	0	(0.480)	3.44	0.909	α, A	Ia, A
	100	306	306	0				"	
C ₂ N ₂	0	93	93.5	0.5	(0.480)	(3.66)	(0.347)	α, A	Ia, A
	100	127	129	1.6				"	
PH ₃	52	127	122	-3.8	(0.480)	(3.66)	(0.301)	α	Ia, A
	100	145	140.5	-2.4				α, A	
CH ₃ :CH-CH ₃	92	105	105	0	(0.480)	(3.66)	(0.233)	α	Ia, B
	150	112	113	0.9				$\alpha, B1$	
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0	69	70	0.1	(0.480)	(3.66)	(0.233)	α, A	Ia, B
	134	98	105	6.8				α	
C ₂ H ₅ Cl	0	94	91.4	-2.8	(0.480)	3.72	0.33	α, Cl, C'	Ia, C
	100	117	119	1.7	(0.480)	(4.0)	(0.396)	β, A	Ic, A
<i>n</i> -C ₃ H ₇ OH	0	68	70.6	3.0	(0.454)	4.01	0.273	γ, Cl, C'	IIb1, C
	200	110	114	3.4				γ, Cl	
<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH	235	116	115	-0.9	(0.42)	(3.66)	(0.279)	γ	IIa, C
CH ₂ Cl ₂	245	146	149	2.1	(0.480)	(3.9)	(0.343)	β	IIc, C
CS ₂	0	89	93.4	4.9	(0.42)	3.42	0.441	γ, Cl, C'	IIa, C
	150	143	143	0					
H ₂	0	84	71	-15.7	(0.480)	3.28	0.031	α, A	Ia, D
	800	210	152	-27.5					O
He	0	186	114	-39.7	(0.480)	3.32	0.069	α, A	Ia, D
	250	179	205	14.4	(0.480)	3.98	0.52	β, A	Ic, D
NO	0	287	343	19.7				"	O
	250	287	343	19.7					O

() supposed value.

1. の欠点は R_c の 1/6 乗が粘度に影響するから大きな誤差はあてないがそれでも φ の値の大きいガスに対しては 2~4% の誤差をとまう。2, 3 の欠陥は大きな欠陥で場合によっては数十% の誤差を生ずる。(1) 式による計算の一例を Table 5 に示す。予想のごとく、会合効果や t_c 効果のあるガス、C, B 群のガスに対しては著しい誤差を生じている。C, B 群のガスに対しては 100°C 以上では到底使用できない。しかしこの式は C 群のガスに対して常温附近では比較的一致している。これは常温附近では、(2) 式による誤差と (3) 式による誤差とが偶然に相殺しているからに外ならない。計算値を検討した結果、(1) 式は次の場合には近似的に使用が可能であることがわかった。

- 1) $t_c < 190^\circ\text{C}$ で $\varphi < 3.9$ の無機化合物
- 2) $t_c < 100^\circ\text{C}$ の鎖状炭化水素 (B 群) の 100°C 以下の温度
- 3) $t_c > 100^\circ\text{C}$ の有機ガス (C 群) の常温附近。ただし正アルコール類には不可能
- 4) $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ の $0 \sim 350^\circ\text{C}$ の範囲
- 5) 正アルコール類の $t_c \pm 50^\circ\text{C}$ の範囲

その他の場合については使用できない。著者の A 式と α 式とを組合せた場合も同様である。

§ 7. Hirschfelder の式²⁾について

Hirschfelder の式²⁾によっても粘度を計算してみた。ただし H₂O と NH₃ については文献³⁾の p. 90 の (4.13 a), および (4.13 b) を用いて表 4・4 の定数を決定した。結果の一例を Table 5 に示す。表よりみられるように会合効果の大きいガス、H₂O と NH₃ に対する誤差が大きい。また C₆H₆, CH₃OH には誤差が大きく使用不可能である。最も大きい欠点は C 群および B 群のガスに対しては 110~155°C 以上の温度になると 5% 以上の誤差を生じ、さらに高温では数十% の誤差を生じている点にある。つまりこの式は有機化合物の約 130°C 以上の温度では誤差が大きく使用しえないことを示している。(ただし $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ には使用可能)

§ 8. Ueyhara-Watson の方法³⁾について

文献³⁾の p. 94 にある Hougen-Watson の臨界粘度の表 4・5 と p. 92 の図 4・6 (μ_r 線図) を用いて Ueyhara

Table 5 Calculated values of μ by Licht-Stechert formula¹⁾, Hirschfelder formula²⁾, and Uyehara-Watson methods³⁾⁴⁾.

μ in 10^{-6} c.g.s.

gas group	gas	t (°C)	μ (obs)	Licht-Stechert		Hirschfelder		Uyehara-Watson	
				μ (calc)	error (%)	μ (calc)	error (%)	μ (calc)	error (%)
A	NH ₃	0	93	82.9	-10.9	83	-10.8	—	—
	"	200	165	142	-13.9	142	-13.9	—	—
A	H ₂ O	100	128	104.5	-10.6	106	-17.2	—	—
	"	400	235	189.5	-19.3	194	-17.4	—	—
B	CH ₄	200	147	160	8.8	154	4.8	165	12.2
	"	600	174	245	40.8	236	35.6	242	39.1
B	C ₂ H ₆	200	128	145	13.3	142	10.9	143	11.6
	"	600	154	233	51.3	230	49.3	235	53.7
B	C ₃ H ₈	150	107	119	9.4	112	4.7	116	8.4
	"	300	125	155	24.0	146	18.8	155	24.0
	"	600	136	216	58.8	205	50.7	223	64.0
B	C ₂ H ₂	100	126	—	—	133	5.6	127	0.8
	"	150	132	—	—	140	6.1	145	9.9
B	C ₂ H ₄	150	133	—	—	140	5.3	142	6.8
	"	200	140	156	11.4	152	8.6	157	12.1
	"	600	166	249	50.0	244	47.0	—	—
C	n-C ₆ H ₁₄	150	87	—	—	92	5.8	91.7	5.4
	"	250	96	—	—	115	19.8	114	18.7
	"	600	114	—	—	182	59.7	188	64.9
C	C ₆ H ₆	100	96	106	10.4	—	—	—	—
	"	200	108	124	14.8	121	12.0	117	8.3
	"	600	134	216	61.2	214	59.7	212	58.2
C	CCl ₄	150	128.5	146	13.8	—	—	140.5	9.3
	"	200	137	163	19.3	157	14.6	157	14.6
	"	600	170	286	68.2	264	55.3	285	67.7
C	CHCl ₃	150	134	155	15.7	145	8.2	145	8.2
	"	600	178	300	68.6	264	48.3	299	68.0
C	C ₂ H ₅ OH	0	75	69.3	-7.6	80	6.7	78.5	4.7
	"	150	114.5	110	-3.6	124	8.3	118	3.1
	"	400	141	169.5	20.2	192	36.2	194	37.6
C	CH ₃ OH	200	141	139	-1.4	155	10.0	154	9.2
	"	400	157	192	22.3	225	43.3	218	38.8
C	CH ₃ COCH ₃	100	96	90.8	-5.4	—	—	92.6	-3.5
	"	400	122	159	30.3	—	—	167	36.8
C	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	150	100	—	—	—	—	108	8.0

-Watson の方法により粘度を求めてみた。その結果の一例を Table 5 に示す。特長とするところはこの方法によれば、会合効果が補正されていることであり、H₂O, NH₃に対してもよい結果がでてゐる。しかしやはりこの方法でも、B群、C群のガスに対しては120~150°C以上になると5%以上の誤差が生じ、さらに高温では数十%の誤差が生じてゐる。

すなわち有機のガスに対しては、約130°C以上では誤差が大きく使用しえない。CH₃OHには75°C以上でも使用できない。

著者の方法以外の周知の上記3方法ではいずれも有機ガスの約130°C以上においては使用できない。これはおそらく $\mu^* = \mu_0 \cdot f(T_r, P_r)$ であたえられる式の中の臨界粘度、 μ_0 の推算式が誤っているか、または $f(T_r, P_r)$ が有機ガスの130°C以上においては正しくないためであろう。おそらく後者の誤差がより大きいためであろう。

Uyehara-Watson の方法によると100°C以下の粘度はきわめて正確に出るから、C群のガスの100°C以上

の粘度を、最も正確に求める方法は、この方法によって100°Cの粘度 μ_{100} を求め、これを基準として著者のB1, C2式を用いて計算するのが、最も信頼できる方法であろう。

§ 9. 総 括

1. Sutherland の粘度式を用いて対応状態の原理により常圧における気体粘度の一般推算式を導いた。単一式であらわすことは困難で、主として t_0 と無機化合物か有機化合物かの差異に基づいてA, B, C, D群にガスを分類し、各群ごとに求むる温度範囲 (0~100°C, 100~300°C, 300~800°C) で適用されるA, B1, B2, C, C1, C2, Dなどの式を誘導した。

2. 各群のガスに対する各式の使用法と、その精度をTable 2, Table 3 に示した。

3. 従来推算式として使用されていたLicht-Stechertの一般式を検討し、その欠点と使用限界とを明かにした。この式は会合効果のあるガスおよび一般に有機ガスの100°C以上の温度においては使用しえないことを示

した。

4. Hirschfelderの推算式を検討しこの式も会合効果のあるガスおよび有機ガスの130°C以上においては誤差が5%以上になり使用しえないことを示した。

5. Ueyehara-Watson の推算法を検討しこの方法も有機ガスの約130°C以上では誤差が大きくなり使用しえないことを明かにした。

6. 著者の提出した式によって、各条件を十分考慮して求めた計算値の誤差は5%以下であった(大多数は3%以下)

Nomenclature

c :	Sutherland viscosity constant	
d_c :	critical density	
M :	grammolecular weight	[g/mol]
P_c :	critical pressure	[atm]
P_r :	P/P_c reduced pressure	
R :	gas constant	[l·atm/mol °K]
T :	temperature	[°K]
t :	"	[°C]
T_c :	critical temperature	[°K]
t_c :	"	[°C]

T_r : T/T_c reduced temperature

x : T_c/c

μ : viscosity of gas at atmospheric pressure [g/cm·sec]

μ_c^* : viscosity of gas at critical temperature and atmospheric pressure [g/cm·sec]

$\mu_0, \mu_{100}, \mu_{300}$: μ at 0°C, 100°C, and 300°C, respectively

μ_c : viscosity at critical state [g/cm·sec]

φ : $Rd_cT_c \times 10^3/P_c \cdot M = 1/z_c$

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.*, **16**, 968 (1948); *Chem. Reviews.*, **44**, 222 (1949)
- 3) Ueyehara, O. A., Watson, K. M. : *Natl. Petroleum News, Tech. Sect.*, **36**, R764 (Oct. 4, 1944)
- 4) Hougen, O. A., Watson, K. M. : "Chemical Process Principles." (John Wiley, 1947) p. 870.
- 5) Uchiyama H. : *Chem. Eng. (Japan)*, **19**, 310 (1955)
- 6) Titani : *Bul. Chem. Soc., Japan.*, **8** 255 (1933)
- 7) W. A. Hare, E. Mack : *J. A. C. S.*, **54**, 4272 (1932)
- 8) K. Satô : "Bussei Teisû Suisanhô" (Maruzen, 1954)

Viscosity of Gases at Atmospheric Pressure.

Hisashi Uchiyama

The well-known Licht-Stechert's viscosity formula¹⁾ gives big errors when it is applied to organic gases at temperature above 100°C or to gases which exhibit association effect, of which a report was made in the author's former paper? (Table 5) Neither can the Hirschfelder's formula²⁾ be available for organic gases at above 130°C or for gases which exhibit large association effect. (Table 5) The Ueyehara-Watson method^{3,4)} also fails to be effective for the organic gases at above 130°C (Table 5). The author obtained several viscosity formulae which held good for organic gases. It was, however, difficult to find a single formula for all the organic gases, which, therefore, were classified into two groups, B and C. Several formulae (A~C₂) respectively suitable for each group in the temperature ranges of 0~100°C, 100~300°C, and 300~600°C were derived.

Uses of these formulae are shown in Table 2.

The errors of these formulae are less than 4.5% (in many cases, <3%)

The best method to get viscosities of C group gases at above 100°C is as follows. μ_{100} (the viscosity at 100°C) was obtained by the application of Ueyehara-Watson method, and using the μ_{100} values, the viscosities at above 100°C were calculated by means of the author's formulae B₁ and C₂.