— 一般論文 —

0°C, 1 atm 付近におけるアセチレン密度の測定

(昭和42年5月18日受理)

阪 東 憲 一 郎^{*1}

純カルシウムカーバイド 1 kg より発生するアセチレン容積の理論値を再検討するため 0°C, 1 atm 付近におけるアセチレンガス密度を、純窒素ガスを標準として、磁気補償型ガス浮力テンビンにより測定した。その結果 0°C におけるアセチレン密度として、1.1718 g/l (760 mmHg), 1.0758 g/l (698.0 mmHg), 0.7670 g/l (499.0 mmHg), 0.3554 g/l (232.0 mmHg), 0°C, 1 atm における分子容 22.221 l/g·mol, 圧縮率 $A_0^1 = -0.0092 \text{ atm}^{-1}$ を得た。

この分子容は、Beattie-Bridgeman の対応状態式と臨界定数の文献値を用いて導いた状態式の解 22.234 l/g·mol と約 0.06% 差で一致する。同法で計算した 15°C, 1 atm の分子容は 23.480 l/g·mol である。この値を用いカルシウムカーバイド 1 kg より発生するアセチレンの 15°C, 1 atm の容積を求めると 366.3 l となり、現行の値と 0.1% 差で一致する。

1 緒 言

純カルシウムカーバイド 1 kg より発生するアセチレン容積値はカーバイド関係工業における大切な定数である。わが国ではこの値として 366.0 l (15°C, 1 atm) を用いているが、ドイツでは 368.3 l を用いている模様であり、この値の再検討の要が青野¹⁾により指摘されている。

この値は同じ条件下のアセチレンガス密度から化学量論的に計算される。標準状態のアセチレン密度はすでに報告されているが²⁻⁶⁾、これらは 1.1695 g/l から 1.1791 g/l にわたり、そのいずれを採るべきか必ずしも明らかでない。そこで前記基準発生量を再検討するため、まず 0°C, 1 atm 付近のアセチレン密度を測定し、さらに 15°C, 1 atm における分子容について考察を加えた。

2 実 験

2.1 実験装置

常圧付近の気体密度測定には Duma 法が多く用いられるが、ここでは水蒸気を含むアセチレンの場合にも利用するように電磁補償型ガス浮力テンビンを用い、状態式既知の窒素ガスを標準として密度を測定した。

装置の略図を図 1 に示す。図中 a の浮力テンビンは Nash ら⁷⁾ にならって自作したもので、図 2 にその略図を示す。テンビンの本体と支持台は透明石英、支点は直径 0.4 mm のタングステン針で作った。秤腕の中央に直径 1 mm, 長さ 49 mm の永久磁石^{*2}を封入した。電磁石は直径 20 cm, 厚さ 10 mm のペークライト製円板 2 枚, 外径 32 mm, 内径 16 mm, 長さ 10 cm 真チュウ

円筒, 直径 6 mm の 4 本の真チュウ製柱よりなるボビンに耐水エナメル被覆銅線 (直径 1 mm) 4.7 kg を巻き、銅ケースに密閉した。鉄心には直径 15 mm, 長さ 139 mm の電磁軟鉄を水素中で焼鈍処理後、防錆のためアラルダイト被覆して用いた。テンビンの偏位は f の反射鏡 (f=50 cm) とランプスケールにより検出した。恒温槽は厚さ 5 cm のフォームスチロール板で保温し、下に 10 cm のスポンジゴム板を敷いてストーンテーブル上に設置した。この設置法では外部からの振動を防ぐことができず、測定は主に夜間行なった。電源には 12 V, 72 A·Hr. の蓄電池 2 個と、直流定電圧装置を並列に結んで用いた。蓄電池のみでは気体密度約 1.2 g/l 程度の場合、コイル電流が 30 $\mu\text{A}/\text{min}$ 程度減少し、平衡点測定が困難になる。定電圧装置を入れるとこれが 1/10 程度に抑えられる。電流の調節は 0.1~10.000 Ω の 6 ダイアル

図 1 測定装置略図

a: 浮力テンビン, b: 電磁石, c: 恒温槽 (30×27×40 cm), d: ランプスケール, e: 金箔トラップ, f: ドライアイストラップ, g: 水銀圧力計, h: 水銀溜め, k: 窒素ガス溜め, l: アセチレンガス溜め, m, n: ガス精製系, o: 真空系, p: 水銀カットオフバルブ

図 2 浮力テンビン略図

a: 中空球 (径 33.4 mm, 2.356 g), b: 補償球 (径 22.9 mm), c: 永久磁石, d: タングステン針支点, e: 支点受皿, f: 反射鏡, g: ストップナー, h: 支持台, i: ガラスケース, j: 27.9 mm, m: 86.6 mm, n: 209.4 mm, テンビン重量 8.461 g, 周期 9.8~10.2 sec, 感度約 12 $\mu\text{g}/\text{l mm}$ スケール読み

*1 Ken-ichiro BANDO 工業技術院東京工業試験所第六部: 東京都目黒区三田。

*2 東京計器製造所 MV 磁石, 525°C 熱処理後着磁。

1) 青野武雄, カーバイド工業技術委員会, 5号, 1 (1963).
2) A. Leduc, *Ann. Chim. Phys.*, 15, 36 (1898), 4) 参照.
3) R. Stahrfoss, *J. Chim. Phys.*, 16, 175 (1918); "Landolt-Börnstein", 5 Aufl. 1, 78 (1923).
4) O. Maass, J. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1847 (1918).
5) 飯島実三郎, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1, 41 (1926).
6) "Ullmanns Encyklopädie", Bd 3, 43 (1953).
7) L. K. Nash, E. W. Johnson, *Rev. Sci. Instr.*, 22, 240 (1951).

抵抗器により、その大きさは直列に入れた 1Ω の標準抵抗の端子間電圧を電位差計^{*3}で測った。ガス圧力は内径 22.5 mm の水銀圧力計とカセットメーター^{*4}により測定した。水銀柱の温度補正は水套中の循環水温度によった。テンビンへの水銀蒸気の侵入は金箔と冷却トラップにより防いだ。装置にはガラスコックを用いたが、アセチレンと窒素両者が通る部分には水銀カットオフバルブを用いガスの汚れを防いだ。

2.2 試料

アセチレンは市販ボンベアセチレンを次にのべる方法で精製して用いた。酸性亜硫酸ナトリウム飽和水溶液、濃水酸化カリウム水溶液、クロム酸-硫酸混合液、次に濃水酸化カリウム水溶液入りガス洗浄ビン各 2 本ずつを順次通したものを、塩化カルシウム管、五酸化リン管を経て液体窒素冷却トラップに捕集、排気により低沸点分を除去、4 本のトラップを用い凝縮、昇華による精製を繰り返したのち、中間昇華分のみを $2l \times 2$ 本のガラス製ガス溜めに貯えて試料とした。

窒素は市販高純度ガス (99.99%) を液体窒素冷却トラップを通して脱水したものをそのまま用いた。これは質量分析によると酸素、アルゴン含有量が 0.01% 以下であり、今回のガス密度測定の精度では補正の必要がないものと考えられる。

2.3 測定および結果

用いた浮力テンビンは気体密度 $0 \sim 1.2 \text{ g/l}$ の間で密度-電流はほぼ直線関係を示すが、精度を上げるため、毎回測定するアセチレン密度に近い大小二つの密度の窒素圧下で平衡電流を測定し、この密度範囲で平衡電流と密度間の直線関係式を求め、この式とアセチレン中の平衡電流値よりアセチレン密度を計算した。

次に 760 mmHg の場合を例にして測定法の概略をのべる。恒温槽に人工雪を満たし測定期間中絶えず 0°C に保つ。人工雪の補給量は $1 \sim 1.5 \text{ kg/day}$ 程度である。水銀拡散ポンプで $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ mmHg}$ まで排気して真空中の平衡電流を測定する。平衡電流測定に先立って電磁石鉄心の磁気状態をできるだけ一定にするため、50 サイクル交流を $0 \rightarrow 400 \text{ mA} \rightarrow 0$ と徐々に変えながら流した。平衡電流値のパラッキは $1 \sim 5 \mu\text{A}$ であった。アセチレンを 760 mmHg 導入し約一時間経過後、約 30 分間隔で平衡電流と圧力を $3 \sim 4$ 回ずつ数群測定する。圧力は温度と重力補正を加えた。液体窒素冷却トラップを用いてアセチレンをガス溜めに戻し、排気後再び真空中の平衡電流を測定、同様な方法で窒素 700 mmHg 中と 716 mmHg 中で平衡電流を測定し、終りに再び真空中の平衡電流を測定する。ガス中の平衡電流測定前後の真空中平衡電流は互いに等しくなければならないが、表 1 に示されるように $20 \mu\text{A}$ 程度の差が認められたので、前後の値の平均を用いて計算した。これはガス密度にして約 10^{-4} g/l 程度の誤差を生じる。

窒素密度は Birge⁸⁾ の値 $1.25046 \text{ g/l}^{\circ}\text{K}$ (0°C , 760 mmHg), $(P\bar{v})_0/(P\bar{v})_1$, 1.00043 を用い次式により計算した。

$$d_{N_2P} = 1.6454 P \{1 - 5.7(760 - P) \cdot 10^{-7}\} \cdot 10^{-3} \quad (1)$$

*3 横河電機, PI 型電位差計。

*4 工業技術院計量研究所で検定を受けた (1000 cm 長, 10 cm 間隔, $\pm 0.02 \text{ mm}$ 精度)。

8) R. T. Birge, *Phys. Rev.*, [2], 34, Suppl. 1, "Probable Values of Phys. Rev. Constants", 22 (1929); "無機化学全書, 窒素族 N-1-1", 丸善 (1949) p. 139, 153.

*5 重力国際標準値 $980.665 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-2}$ の場合に換算した 1.25052 g/l を用いた。

表 1 0°C , 760 mmHg アセチレン密度測定結果

ガス	圧力 (mmHg)	平衡電流 (mA)	平衡電流-真空中平衡電流 (平均) (mA)	ガス密度 (g/l)	760mmHg ガス密度 (g/l)
—	$<10^{-3}$	10.996	—	—	—
アセチレン	759.25	138.817	127.831	1.1695 ₅	1.1706
"	759.30	138.903	127.917	1.1707 ₅	1.1718
"	759.21	138.911	127.925	1.1708 ₂	1.1720
"	759.18	138.966	127.980	1.1713 ₅	1.1725
"	759.25	138.920	127.934	1.1709 ₀	1.1720
—	$<10^{-3}$	10.977	—	—	—
窒素	703.07	137.405	126.437	1.1568 ₀	—
"	"	137.381	126.413	"	"
"	"	137.387	126.419	"	"
"	716.30	139.703	128.735	1.1785 ₀	—
"	716.18	139.758	128.790	1.1783 ₀	—
"	716.40	139.799	128.801	1.1787 ₅	—
"	716.70	139.769	128.771	1.1792 ₅	—
—	$<10^{-3}$	10.960	—	—	—

P: mmHg

表 1 に平衡電流とガス密度の測定結果を示す。この窒素密度 d と (ガス中平衡電流-真空中平衡電流) $I - I_0$ は (2) で表わされた。表中第 5 項のアセチレン密度は (2) 式と第 4 項の電流値から求めたものであり、第 6 項は比例により第 5 項より求めたものである。

$$d = -0.0179 + 0.009292(I - I_0) \quad (2)$$

同様に求めて各圧力におけるアセチレン密度を表 2 に示す。分子容 (MW 26.038) $\bar{v} (l)$ と圧力 $P (\text{atm})$ は近似的に (3) で表わされ、これから A_0^{-1} , $1 + \lambda$ として (4) が得られた。

$$P\bar{v} = 22.423 - 0.206 P \quad (3)$$

$$\left. \begin{aligned} A_0^{-1} &= \frac{(P\bar{v})_1 - (P\bar{v})_0}{(P\bar{v})_0 P_1} = -0.0092 (\text{atm}^{-1}) \\ 1 + \lambda &= (P\bar{v})_0 / (P\bar{v})_1 = 1.0093 (232 \sim 760 \text{ mmHg}) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

表 2 アセチレン密度測定結果 (0°C)

圧力 (mmHg)	密度 (g/l)	$\hat{\sigma}$ (g/l)
760.0	1.1718	0.0007
698.0	1.0758	0.0008
499.0	0.7670	0.0014
232.0	0.3554	0.0005

3 考 察

本来ならば各圧力においてより多数の測定を行なうべきであるが、外部からの振動、ガス導入前後の真空中平衡電流のパラッキ等の誤差の原因を抑えるのが困難であったので測定は以上に止めた。 0°C , 760 mmHg の密度測定の誤差は $\pm 0.001 \text{ g/l}$ 程度と推定されるが、ここに得た密度と対応する分子容を文献値と比較すると表 3 に示すように、中間値の Leduc の値あるいは Ullmann 記載の値と 0.001 g/l 程度の差で一致している。

表 3 0°C , 1 atm アセチレン密度文献値との比較

	1.1712 (g/l)	22.232 (l/g·mol)
Leduc ²⁾	1.1712	22.232
Stahrfoss ³⁾	1.1791	22.082
Maass, Russell ⁴⁾	1.1695	22.264
鮫島 ⁵⁾	1.1747	22.165
Ullman ⁶⁾	1.1709	22.237
当研究	1.1718	22.221

また (4) 式の A_0^{-1} は次のように同じ圧力範囲で測定された Howarth らの結果とほぼ一致している。

	$A_0^{-1} (\text{atm}^{-1})$	圧力範囲
鮫島 ⁵⁾	-0.0113	(0.534 ~ 1.51 atm)
Howarth ら ⁹⁾	-0.00884	(105 ~ 757 mmHg)
当研究	-0.0092	(232 ~ 760 mmHg)

次に Beattie-Bridgeman 状態方程式よりアセチレン分子容を計算し測定結果と比較してみる。状態方程式 (5) の係数 α, β, γ は Beattie¹⁰⁾ にならい Su¹¹⁾ の一般化定数と臨界定数の文献値⁶⁾ より計算した。

$$P = nRT/V + n^2\beta/V^2 + n^3\gamma/V^3 + n^4\delta/V^4 \quad (5)$$

$$\beta = 6.3329 \times 10^{-3} T - 4.9589 - 4.9694 \times 10^4/T^2$$

$$\gamma = -9.9845 \times 10^{-5} T + 0.22936 - 3.8356 \times 10^3/T^2$$

$$\delta = 60.471/T^2$$

臨界圧 61.6 atm, 臨界温度 35.7°C

$T = 273.1^\circ\text{K}$ の場合状態式は (6) となり, これを解き分子容として $22.234 \text{ l/g}\cdot\text{mol}$ (0°C , 1 atm) を得る。この値は今回得た $P = 273.1 \text{ R/V} - 3.887 \text{ n}^2/\text{V}^2 + 0.151 \text{ n}^3/\text{V}^3 + 7.99 \times 10^{-4} \text{ n}^4/\text{V}^4$

(6)

9) J. T. Howarth, E. P. Burt, *Trans. Faraday Soc.*, 20, 544 (1924~25).

10) J. A. Beattie, *Chem. Rev.*, 44, 141 (1949).

11) G. J. Su, C. H. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1080 (1946).

結果の $22.221 \text{ l/g}\cdot\text{mol}$ と 0.06% の差で一致し, Leduc の測定結果あるいは Ullmann 記載値とさらによい一致を示す。

同様に、次の (7) 式を解いて 15°C , 1 atm のアセチレン分子容 $23.480 \text{ l/g}\cdot\text{mol}$ を得る。この計算値を用い純カルシウム $P = 288.1 \text{ R/V} - 3.733 \text{ n}^2/\text{V}^2 + 0.154 \text{ n}^3/\text{V}^3 + 7.286 \times 10^{-4} \text{ n}^4/\text{V}^4$

(7)

カーバイド 1 kg より発生するアセチレン容積を量論的に求めると 366.3 l/kg , CaC_2 (15°C , 1 atm) となる。

0°C , 1 atm の分子容の測定と計算結果の差から考え, ここに得た規準発生量の計算値は 0.1% 以内の誤差と考えられるが, これは現在わが国で用いられている値 $366.0 \text{ l/kg}\cdot\text{CaC}_2$ と 0.1% の差で一致する。

(昭和 39 年 4 月, 日本化学会第 17 年会講演)

本研究に強い関心を持たれ, 激励を賜ったカーバイド工業技術委員会青野武雄委員長に感謝致します。窒素の質量分析は当所第 2 部土屋利一技官らにお願いした。また同部天谷和夫技官には実験上支援して頂いた。ここに感謝致します。

可視吸収スペクトルによるシアニン色素のハロゲン化銀に対する吸着の研究^{*1,*2}

(昭和 42 年 12 月 6 日 受理)

谷 忠 昭・菊 池 真 一^{*3}

前報までに得られた色素の電子状態の知識を基にして, 写真作用を議論するには, 色素とハロゲン化銀との相互作用の性質を知る必要がある。本研究では, 吸着色素の電子スペクトルを溶媒効果の立場から検討し, シアニン色素とハロゲン化銀の相互作用が, クーロン力と van der Waals 力に基づくことを示唆した。また, シアニン色素は +1 価の荷電をもつが, 溶液中あるいはハロゲン化銀表面では, 溶媒の分極やハロゲンイオンの雰囲気で, 荷電がほとんど中和されることを考察しこれにより, 色素の吸着熱の原因はクーロン力ではなく, van der Waals 力であることを示唆した。また, van der Waals 力の中でも, 分散力と溶質永久双極子・溶媒誘起双極子間力が吸着熱に寄与することを明らかにし, 色素と吸着媒の分極率が大きいほど吸着が強いことを示唆した。

1 緒 言

前報までの結果から, 色素の示す写真作用は, 色素の電子状態とくに励起準位の, ハロゲン化銀の伝導帯の底に対する相対的位置と密接な関係にあることが示唆された^{1~3)}。

ところで, 色素は写真乳剤中で, ハロゲン化銀粒子に吸着しているものだけが写真作用にあずかるものと考えられている⁴⁾。したがって, 色素の電子状態の知識をもとにしてその写真作用を議論する場合には, 吸着色素とハロゲン化銀の間にどのような相互

作用が働き, その結果, 両者の電子状態がいかなる影響を受けるかを検討することが, きわめて重要であると考えられる。この問題は, 従来多くの研究者の注目するところであったが⁴⁾, 測定手段などが限られていたため, 吸着等温曲線や吸着熱などからの間接的な知見を除いては⁴⁾, 田村, 羽田らによる吸着色素の赤外吸収スペクトルの測定などが散見されるにすぎず⁵⁾, また赤外吸収スペクトルも分子の電子状態を敏感に反映するものではないので, 十分な知見が得られているとはいえない。吸着による色素の電子状態の変化を知るためには, 電子スペクトルなどのより直接的手段を用いて, さらに詳しく検討する必要があるものと考えられる。

本研究では, 写真用増感色素として代表的なシアニン色素をとりあげ, 吸着による可視吸収スペクトルの変化から, 色素とハロゲン化銀との相互作用の性質と色素の電子状態の変化を考察した。

2 色素とハロゲン化銀の電子状態に対する吸着の影響

2・1 色素の電子状態に対する吸着の影響

2・1・1 クーロン力の影響 多くの写真用色素分子は荷電を持

5) 田村幹雄, 羽田 宏, 山陽技術雑誌, 18, 70 (1964).

*1 この報文を「写真の分光増感作用の研究(第 6 報)」とする。

*2 前報 (第 5 報), 谷 忠昭, 菊池真一, 早水克行, 工化, 70, 1288 (1967).

*3 Tadaaki TAN, Shinichi KIKUCHI 東京大学生産技術研究所光化学教室: 東京都港区六本木 7 丁目。

1) 谷 忠昭, 菊池真一, 工化, 69, 2049 (1966); 工化, 69, 2053 (1966).

2) 谷 忠昭, 菊池真一, 工化, 69, 2237 (1966).

3) 谷 忠昭, 菊池真一, 工化, 70, 817 (1967).

4) C. E. K. Mees, T. H. James, "The Theory of the Photographic Process (Third Edition)", Macmillan, New York (1966) p. 233.