研究報告

ヨウ化鉛煙の生成とその一、二の性質*

Formation of the Aerosols of Lead Iodide and their Some Properties

佐野 惲** 藤谷 義保**

Isamu Sano Yoshiyasu Fujitani

中川 善博**

Yoshihiro Nakagawa

はじめに

前報¹⁾ および前々報²⁾ で筆者らはアルゴン、炭酸ガスあるいは窒素中における鉛煙の生成を実験してその重量濃度、粒度分布、個数濃度などを決定したほか、鉛煙粒子の化学性に関する知見を得る目的で平均粒子直径 0.11μ の鉛煙についてヨウ素蒸気との間の反応を実験し($30^{\circ}\sim 50^{\circ}\text{C}$)、その結果から反応の見かけの活性化エネルギーとして 21 kcal/mole を算出した。ただし、鉛粒子が芯までヨウ化鉛に変わったのか、あるいはこれが表面にとどまっているのか、また表面反応の場合には表面の何%が反応したのかなどの点については明らかでない。これらの点を追究するために筆者らはまずヨウ化鉛煙の生成を実験し、その一、二の性質を調査したので以下にその概略を報告する。

実験

ヨウ化鉛煙の発生装置は前報¹⁾ および前々報²⁾ とほとんど同じである。ただし、今回はヨウ化鉛を直接鉄のパイプ(直径: 2.5cm)に入れ、これを電気炉内で熱することによりヨウ化鉛を融解、気化させた。媒体ガスも前と同じで、炭酸ガス、窒素、アルゴンなどである[†]。これらの気流によって電気炉から運び出されたヨウ化鉛の蒸気は電気炉につづく鉄パイプ(直径 1.5cm 、長さ 30cm)中で均一に混合、ついで凝集、煙化してヨウ化鉛煙(黄色)を生じ、これがコットレル管に到達する。

コットレル管で捕集^{††}されたヨウ化鉛析出物を集めて EDTA キレート滴定で定量^{†††}し、これを気体の流量で割るとヨウ化鉛煙の重量濃度を知ることができる。またコットレル管直前の側管から注射器で煙を吸い出し、限外

顕微鏡の視野内に導き入れて粒子の落下速度(v)を測定すると次式

$$v = \frac{2(d-d_0)gr^2}{9\eta} \left(1 + A \frac{l}{r}\right)$$

d : ヨウ化鉛の密度 (6.2g/cc)

d_0 : 媒体ガス(空気)の密度

g : 重力の加速度

η : 媒体ガス(空気)の粘性係数

A : Cunningham の係数

l : 媒体ガス分子の平均自由行程長

から粒子半径(r)を知ることができる。

実験結果とその考察

重量濃度

表1は重量濃度の測定値で、これを図示すると図1(1, 2, 3)の通りである。

前報および前々報と同様に流量の小さい場合(1l/min)ならびに大きい場合(4l/min)についてヨウ化鉛融液の蒸発熱を計算すると、表2(1, 2)のごとくで、 23kcal/mole 程度の値が得られる。文献³⁾によるとふっ化鉛、塩化鉛、臭化鉛の蒸発熱はそれぞれ 39.4kcal/mole (1292

† 媒体ガスとして空気を使い、これをパイプ中に流しつつヨウ化鉛を約 200°C に熱したところ、ヨウ化鉛の煙を発生するが、同時に遊離ヨウ素の色と臭いが認められた。炭酸ガス、窒素、アルゴンなどの場合には電気炉($400^{\circ}\sim 700^{\circ}\text{C}$)から発生する煙を澱粉水溶液中に通したが、ヨウ素反応を検出することができなかった。

†† 捕集率, 100%

††† (1)コットレル管中のヨウ化鉛析出物にアンモニア水(1:2) 40cc および無水酢酸 15cc を加えると発熱、溶解するのでこれを蒸留水で洗い出し、全体を100ccとする。(2)その20ccに酒石酸0.5gを入れ、さらに蒸留水を加えて全体を再び100ccとし、加熱、沸騰させる。(3)濃アンモニア水で pH を 9.5~10.0 に調整し、EBT 指示薬(濃度: $100\text{mg/アルコール } 25\text{cc}$) 7滴を加えた後、 $70^{\circ}\sim 80^{\circ}\text{C}$ に熱しながら EDTA 水溶液(0.01M)により滴定し、前もって作成してある検量線を参照してヨウ化鉛の量を知る。

* 昭和45年1月16日受理

** 名古屋大学理学部化学教室 (〒464 名古屋市千種区不老町)
TEL 052-781-5111

表 1 ヨウ化鉛煙の重量濃度

条 件		ヨウ化鉛煙重量濃度 (mg/l)		
電気炉温度 (°C)	流 量 (l/min)	炭酸ガス中	窒 素 中	アルゴン中
360	{	1	0.8 ₃	1.0
		2	1.5	1.3
		3	0.9 ₃	1.6
		4	0.9 ₂	2.4
383	{	1	3.2	1.4
		2	3.4	2.2
		3	3.9	2.6
		4	3.9	2.6
416	{	1	8.9	3.2
		2	9.2	5.1
		3	9.0	5.6
		4	7.8	6.6
450	{	1	9.3	4.6
		2	16.5	11.3
		3	21.2	12.3
		4	9.8	17.2
487	{	1	—	8.9
		2	—	18.9
		3	—	22.9
		4	—	24.6

図 1(1) 炭酸ガス中のヨウ化鉛煙——重量濃度と流量の関係

図 1(2) 窒素中のヨウ化鉛煙——重量濃度と流量の関係

図 1(3) アルゴン中のヨウ化鉛煙——重量濃度と流量の関係

表 2(1) ヨウ化鉛融液の蒸発熱 (流量: 1 l/min)

電気炉温度 (°C)	重量濃度 (mg/l)			蒸発熱 (kcal/mole)		
	炭酸ガス中	窒素中	アルゴン中	炭酸ガス中	窒素中	アルゴン中
487	52.6	—	8.9	22.1	—	21.0
450	26.1	9.3	4.6	15.6	3.1	12.0
416	14.6	8.9	3.2	20.2	29.2	23.9
383	7.3	3.2	1.4	27.6	49.7	13.4
360	3.5	0.8 ₃	1.0			

平均: 21.4 27.3 17.6

表 2(2) ヨウ化鉛融液の蒸発熱 (流量: 4l/min)

電気炉温度 (°C)	重量濃度 (mg/l)			蒸発熱 (kcal/mole)	
	炭酸ガス中	窒素中	アルゴン中	炭酸ガス中	窒素中
487	51.8	—	24.6	21.8	—
450	26.0	9.8	17.2	19.8	8.0
416	13.8	7.8	6.6	31.3	20.2
383	4.6	3.9	2.6	13.2	53.1
360	3.3	0.9 ₂	2.4		

平均: 21.5 27.1

°C), 28.5 (954°C), 28.2 (916°C) と記載されているが、ヨウ化鉛については報告がない。しかし、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムや銅さらにタリウムなどのハロゲン化物に関する測定値³⁾によると、ふっ化物の蒸発熱は大きい、その他のハロゲン化物は互いにほとんど差がないかあるいはふっ化物からヨウ化物へと分子量が大きくなるにつれ数 kcal/mole の割で減っているので筆者の計算値 (23 kcal/mole) は恐らく事実に近いのではなかろうかと思われる。

表 2 (2), 流量 4 l/min の場合, の計算においてアルゴンを媒体ガスとした際の重量濃度を考慮しなかったが, これは図 1 (3) に見られるようにピークが現われていないからで, 筆者らの蒸発熱の計算式は曲線がピークを越えて右下りにならない場合には適用できないのである^{1,2)}。

媒体ガスがアルゴンの場合には炭酸ガスや窒素の場合にくらべてピークが流量の大きい方に移っており(図1), またアルゴンの場合には重量濃度が小さい(表1)*。この理由についてはヨウ化鉛の方が鉛より2倍以上に分子量が大きいのでヨウ化鉛蒸気の方が媒体ガスとより混合しがたい上, アルゴンの粘性係数が炭酸ガスや窒素とくらべて大きい**ことなどが原因で媒体ガスの流量が小さい(流速が遅い)間は乱流が起こりにくく, したがって重量濃度(コットレル管内析出量/媒体ガス流量)が高まらないのであろうと考えられるが, 詳細は明らかでない。温度が低い場合には(416°C以下), 曲線はほぼ水平に走っているが, 媒体ガスの粘性係数が増大するにつれて位置が低くなることが認められる。これは温度が低ければ蒸気圧も低いためと, やはり媒体の粘度によって混合, 均一化の状況が左右されるためとであろう。

粒 度

図 2 は粒度分布***の一例で, ここには炭酸ガスと窒素中の場合(電気炉温度: 360°C, 媒体ガス流量: 1 l/min)を示したが, アルゴン中の場合にも類似の曲線が得られる。同様の実験を種々の条件の下で行ない, その結果より表 3 を作成した。表中の平均半径は粒度分布から決定

* 前報および前々報(鉛煙)では媒体ガスの種類にかかわらずピークの位置はほとんど一定していたし, またアルゴンの場合にも重量濃度は必ずしも小さくなった。

**

温 度 (°C)	粘性係数(×10 ⁻⁶ , g/cm・sec)		
	炭 酸 ガ ス	窒 素	ア ル ゴ ン
23	147	176	223
427	307	320	423

Landolt-Börnstein, E-III-1, S.184

*** 図 3 の場合も含めて炭酸ガスおよび窒素中の場合には100~200個程度の粒子を測定したが, アルゴン中の場合には100個以下である

した個数平均値である。

図 3 (1, 2) は表 3 を図示したもので, 図 3 (3) はアルゴンを媒体ガスとした場合である。図 3 (1, 2,

図 2 ヨウ化鉛煙の粒度分布 (電気炉温度 360°C, ガス流量 1 l/min)

表 3 ヨウ化鉛煙の粒度分布

条 件		炭酸ガス中		窒 素 中	
電気炉温度 (°C)	流 量 (l/min)	平均半径 (μ)	標準偏差 (μ)	平均半径 (μ)	標準偏差 (μ)
267	1	—	—	0.14	0.04
	2	—	—	0.15	0.04
	3	—	—	0.16	0.06
	4	—	—	0.14	—
360	1	0.16	0.04	0.21	0.05
	2	0.17	0.04	0.23	0.04
	3	0.15	0.04	0.21	0.05
	4	0.14	0.03	0.17	0.04
383	1	0.27	0.08	0.24	0.06
	2	0.23	0.05	0.31	0.09
	3	0.20	0.07	0.25	0.04
	4	0.18	0.05	0.23	0.05
416	1	0.31	0.09	0.55	—
	2	0.26	0.05	0.40	—
	3	0.23	0.06	0.30	—
	4	0.21	0.05	0.24	—
450	1	0.35	0.06	—	—
	2	0.31	0.07	0.53	—
	3	0.29	0.06	0.34	0.06
	4	0.25	0.06	0.30	0.05
487	1	—	—	—	—
	2	—	—	—	—
	3	0.31	0.08	—	—
	4	0.30	0.08	—	—

3) によると同じ流量でくらべた場合、温度が高いほど粒度が大きくなっているが、これは重量濃度が高いためであろう。また、同じ温度でくらべた場合、粒度にピークが現われているが、その位置は炭酸ガスの場合流量の小さい側に、アルゴンの場合大きい側にある。これは重量濃度に同じようなピークが出ているためと媒体ガスの粘性係数が小さいほど粒子間に衝突、凝結が起こりやすいためとによるのであらうと思われるが、なお、煙が前記鉄パイプを通り過ぎるための時間は数秒以下* であるので流量が大きく流速が速い場合には粒子は衝突、凝結

によって成長する可能性が乏しいなどの事情も関係していることであろう。

図 4(2) 窒素中ヨウ化鉛煙の多分散度

により粒子は成長する可能性が強い¹⁾ので粒度をこの段階で抑えるためには手早く希釈して個数濃度を 10^6 個/cc のレベル以下に落とすことが必要である。

ま と め

ヨウ化鉛を電気炉内で熱しつつ(温度: $360^\circ \sim 487^\circ \text{C}$), 炭酸ガス, 窒素あるいはアルゴンを流して(流量: $1 \sim 4 \text{ l/min}$) ヨウ化鉛蒸気を導き出し, 冷却, 凝集させることによってヨウ化鉛の煙を作った。

煙の重量濃度を化学分析によって求め, その結果からヨウ化鉛融液の蒸発熱を算定したところ, 23 kcal/mole であった(表2)。一方, 限外顕微鏡によって粒径を求め, その結果から等分散度曲線を描き, 図4を得た。さらに, これらの結果から単分散性の最もよいヨウ化鉛煙の個数濃度を算定したところ, 3×10^7 個/cc(炭酸ガス中)および 1×10^7 個/cc(窒素中)であった。

引 用 文 献

- 1) 佐野保, 保母芳彦, 藤谷義保, 小島晃: 粉体工学研究会誌, 7, No. 1, 23 (1970)
- 2) 佐野保, 時田知幸, 植野泰夫: 粉体工学研究会誌, 7, No. 2,

91 (1970)

- 3) Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, II, S. 1476

Abstract

Formation of the Aerosols of Lead Iodide and Their Some Properties

Isamu Sano, Yoshiyasu Fujitani and Yoshihiro Nakagawa
Dept. of Chem., Fac. of Sci., Nagoya Univ., Nagoya, Japan

By condensation method, aerosols of lead iodide were prepared, using carbon monoxide, nitrogen, or argon as carrier gas, the vapor of lead iodide being decomposed to yield iodine in oxygen-containing atmosphere; their weight concentrations were determined by a procedure like that in preceeding reports making use of chemical analysis, while their particle sizes were found through ultramicroscopy, in which the settling velocities of particles were measured.

The main findings are the following: (1) That both the weight concentration and the particle size go through a maximum with the rate of flow of the

carrier gas. (2) That in carbon dioxide form aerosols of higher concentration, and in nitrogen and argon those of lower one; in carbon dioxide form aerosols of smaller size, and in nitrogen and argon those of larger one. (3) That the heat of vaporization of the melt of lead iodide is nearly 23 kcal/mole , without distinction of carrier gas, in the range of temperature $360^\circ \sim 487^\circ \text{C}$. (4) That the circumstances under which highly monodisperse aerosols form are around $420^\circ \text{C} - 2 \text{ l/min}$ for carbon dioxide and $400^\circ \text{C} - 3 \text{ l/min}$ for nitrogen, the number concentrations being both of the order of magnitude of 10^7 particles/cc.