

二硫化炭素の気相拡散係数の測定*

長坂 實上**, 平井 洋***

(昭和52年 8月10日受理)

Gaseous Binary Diffusion Coefficients of Carbon Disulfide

MINORU NAGASAKA and HIROSHI HIRAI

Abstract:—The improved Stefan method was used to measure the binary diffusion coefficients of carbon disulfide (CS_2) in hydrogen, helium, nitrogen, air and argon at one atmospheric pressure. The measurements were made at a temperature from -10°C to 40°C at intervals of 5°C . The temperature exponent for each system was calculated.

緒 言

気相拡散係数は化学工業における吸収、吸着等を考えるときの基本的な物性値である。その値は多数の系について実測され、また、推算式も多数報告されている。しかし、そのほとんどの実測値は一つの温度に対するもの¹³⁾であり、広い温度範囲にわたって実測した例は少ない。また、拡散係数の温度指数は他の温度での拡散係数を推算するとき用いる有用な値であるが、この温度指数についての報告も少ない。そこで、比較的实验の容易なステファン法(蒸発法)で二硫化炭素の水素、ヘリウム、窒素、空気およびアルゴン中での拡散係数を $-10\sim 40^\circ\text{C}$ の温度範囲で測定し、温度指数も求めた。これらの値をこれまで報告されている Winkelmann¹³⁾ および Lugg⁷⁾ の求めた実測値と比較した。また、推算式としてよく用いられる Hirschfelder⁴⁾ および Fuller²⁾ の推算式による値と実測値を比較し検討した。

実 験

2成分系気相拡散係数の測定に改良ステファン型セルを使用した。その概略を Fig.1 に、また、拡散セルの詳細を Fig.2 に示した。ステファン法は操作は簡便である

が、精度の面で劣るといわれてきた⁸⁾。そこで、実験装置による誤差をできるだけ除くために次の点に特に注意して装置を作成した。

a) 拡散セルの毛細管の内径および外径は一定であること。

b) 測定用窓ガラスの厚さは一定であること。
使用した毛細管はパイレックス製で真空成型したものであり(シゲミスタンダードジョイント(特製)、内径

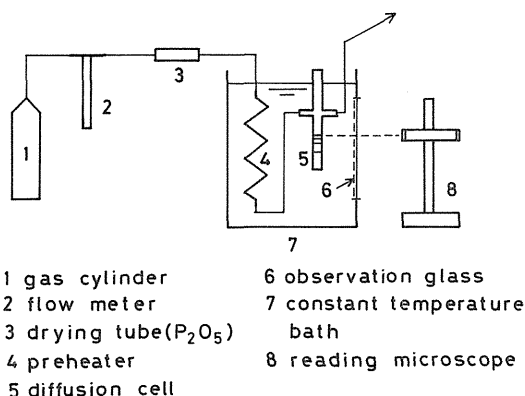


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

* この報文を「気相における拡散係数の研究(第7報)」とする。

** 茨城大学工学部工業化学科(日立市中成沢町)

*** 現在、原電事業株式会社(茨城県東海村)

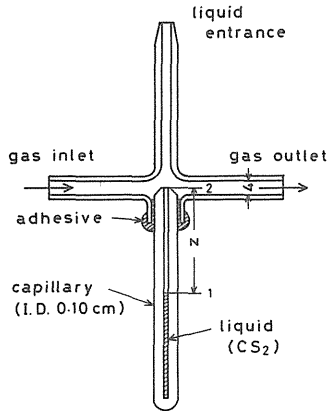


Fig. 2 Diffusion cell.

0.10 cm, 外径 0.60 cm, 有効長さ 8.0 cm および 20 cm の 2 種類であった。恒温槽前面の測定用窓ガラスとしてパイレックス製磨板ガラス(水戸理化ガラス(株)製, 厚さ 0.50 cm)を使用した。後述の拡散係数の値から, その毛細管の径および板ガラスの厚さが実験誤差内で一定であることを確認した。毛細管を接着した拡散セルを恒温水槽(またはメタノール槽)中に固定した。実験温度は $-10 \sim 40^\circ\text{C}$ で 5°C 間隔であり, 水銀温度調節器で $\pm 0.03^\circ\text{C}$ 以内になるように恒温槽の温度を調節した。標準温度計を用いて 0.01°C の精度で温度を測った。水素, ヘリウム等のガスを恒温槽の温度にまで加熱(または冷却)するために銅管製のコイルを使用した。コイルにした銅管は内径 0.4 cm, 外径 0.6 cm, 長さ 10 m であり, ガスを恒温槽の温度と同一にするのに十分な長さであった。拡散路の長さは気液界面と毛細管上端との距離であり, 読取顕微鏡を用いて 0.001cm の精度で測った。測定時間はガスの種類および実験温度により 2~36 時間であった。蒸気圧が高いほど, また拡散路長が短いほど蒸発速度は速くなり, 測定時間は短くなる。しかし, 蒸発速度があまり速いと, 蒸発に伴う気液界面の温度低下が起り, その結果として測定された拡散係数は本来の値より小さくなる。それゆえ, 本実験では蒸発による界面温度の低下を無視しうるように, 拡散路長を十分長くって実験した。なお, 全ての測定に対して 2 cm 以上の拡散路長を使用し, さらに一応の目安として, 液面が 1 cm 低下するのに 2 時間以上を要するように拡散路長を決めて実験した。100~500 cm³/min のガス流量で測定した拡散係数の値が測定精度内で

一定となることを確認したりえて, 250 cm³/min のガス流量で実測した。また, このガス流量においては毛細管上端付近で渦は出来ていないことを計算により確かめた⁹⁾。使用した 2 種類のセルで拡散路長のみを 2~8 cm および 5~20 cm に変化させても得られた拡散係数は $\pm 0.2\%$ 以内で一定となった。実験圧力は実験室の大気圧であり, 普通, 実測の開始時および終了時の気圧の平均値を実験圧力として用いた。実験時間が 8 時間以上となるときは, 5 時間毎に大気圧を測定し, それらの平均値を使用した。水銀気圧計により 0.1 mmHg の精度で気圧を測った。拡散係数の値は 1 気圧 (760 mmHg) に補正された値である。

二酸化炭素は試薬特級品を Obach の方法¹¹⁾により測定の度毎に再蒸溜して使用した。再蒸溜に際し, 溜出物の捕集には褐色の共栓三角フラスコを使用し, 光および外気にさらされないように注意した。その溜出物の臭いは一種の芳香があり, 不快臭ではなかった。しかしこの臭いは日数の経過とともに徐々に不快臭に変わった。また, 溜出液を通常の透明なガラスの三角フラスコに保存した場合, 1 週間ほどで黄白色の浮遊物を生じた。そこで, これら臭いおよび浮遊物の拡散係数への影響を調べるために次のような 3 種類の予備実験を行なった。

- イ) 再蒸溜後褐色の共栓三角フラスコ中に試料を保存する。
- ロ) 再蒸溜後無色の共栓三角フラスコ中に試料を保存する。
- ハ) 市販の試薬特級品をそのまま褐色共栓三角フラスコ中に入れ保存する。

3 種類の試料を試薬棚に保存し, 数日後その試料を用いて拡散係数を測定した。試料の保存状態および保存日数の拡散係数への影響を調べた。

ガス (H_2 , He , N_2 , Air および Ar) は市販のボンベ詰のもの(日立酸素(株), 空気以外は 99.9 vol% 以上)を使用した。そのさい, 五酸化燐の粉末を詰めた乾燥管で乾燥して使用した。

結 果

拡散係数を次式により計算した。¹²⁾

$$D_{AB} = \frac{(Z_\theta^2 - Z_0^2)}{2\theta} \cdot \frac{RT\rho_L}{M_L P} \cdot \frac{P_{BM}}{P_{AL} - P_{A0}} \quad (1)$$

ここで, 各温度における二酸化炭素の密度および蒸気圧は文献にある式より算出した。^{3), 5)} 拡散係数の実測値を Table 1 に示した。また, $\text{CS}_2\text{-H}_2$ および $\text{CS}_2\text{-Air}$

Table 1 Experimental Diffusion Coefficients for Carbon Disulfide in Gases at 1 atm.

Temp. °C	No. of data	Diffusion coefficient cm ² /sec					
		Exptl.	Recalcd.				
		H₂ - CS₂		15	3	0.1036±0.0001	0.1036
				20	5	0.1070±0.0002	0.1067
				25	4	0.1103±0.0004	0.1098
				30	6	0.1124±0.0004	0.1130
				35	4	0.1156±0.0001	0.1161
				40	3	0.1197±0.0005	0.0094
		Air - CS₂					
-10	2	0.3682±0.0011 ^{a)}	0.3659 ^{b)}				
- 5	2	0.3768±0.0016	0.3781				
0	4	0.3906±0.0010	0.3906	-10	2	0.0884±0.0001	0.0879
5	2	0.4020±0.0007	0.4032	- 5	2	0.0910±0.0000	0.0907
10	4	0.4163±0.0006	0.4160	0	2	0.0936±0.0001	0.0936
15	4	0.4280±0.0005	0.4290	5	2	0.0960±0.0002	0.0965
20	4	0.4418±0.0014	0.4422	10	2	0.0993±0.0004	0.0995
25	2	0.4551±0.0017	0.4555	15	2	0.1020±0.0003	0.1025
30	4	0.4689±0.0008	0.4690	20	2	0.1049±0.0000	0.1055
35	2	0.4837±0.0005	0.4827	25	2	0.1085±0.0001	0.1085
40	6	0.4973±0.0014	0.4965	30	2	0.1113±0.0000	0.1116
		He - CS₂		35	2	0.1154±0.0002	0.1147
-10	3	0.3329±0.0007	0.3317	40	4	0.1185±0.0001	0.1179
- 5	4	0.3426±0.0008	0.3428				
0	6	0.3533±0.0015	0.3540				
5	2	0.3653±0.0007	0.3654	-10	2	0.0786±0.0002	0.0783
10	6	0.3771±0.0010	0.3769	- 5	4	0.0807±0.0003	0.0808
15	3	0.3869±0.0010	0.3886	0	4	0.0833±0.0001	0.0834
20	4	0.3993±0.0002	0.4005	5	2	0.0864±0.0003	0.0861
25	2	0.4151±0.0004	0.4125	10	4	0.0890±0.0003	0.0888
30	2	0.4245±0.0007	0.4246	15	2	0.0912±0.0002	0.0915
35	2	0.4371±0.0014	0.4369	20	2	0.0937±0.0001	0.0942
40	4	0.4494±0.0007	0.4494	25	2	0.0963±0.0002	0.0970
		N₂ - CS₂		30	4	0.0999±0.0004	0.0998
-10	2	0.0888±0.0001	0.0888	35	2	0.1029±0.0001	0.1027
- 5	2	0.0916±0.0000	0.0917	40	2	0.1063±0.0000	0.1056
0	2	0.0943±0.0004	0.0946				
5	2	0.0977±0.0000	0.0976				
10	4	0.1008±0.0004	0.1006				

a) Average deviation.

b) Smoothed experimental data by use of the temperature exponent (m) for each system.

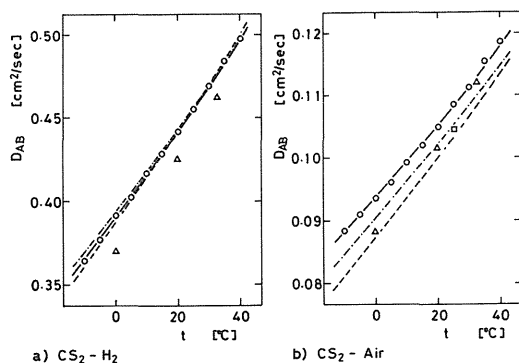


Fig. 3 Diffusion coefficients for carbon disulfide : (○) this work, (△) Winkelmann, (□) Lugg, — this work, --- H.C.B. Eq., - - - F.S.G. Eq..

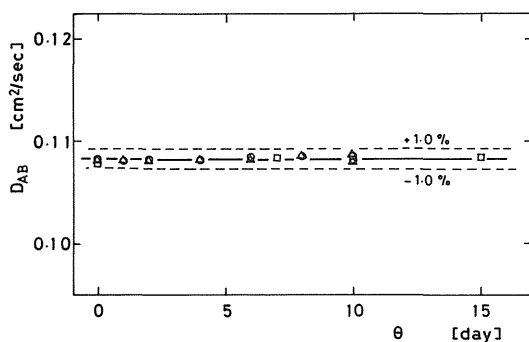


Fig. 4 Change of the diffusion coefficients with time elapsed, CS_2 -Air 25°C : (○) storage in an amber bottle after redistillation, (△) storage in a glass bottle after redistillation, (□) storage of special grade reagent in an amber bottle.

系については Fig. 3 の a) および b) にも示した。各々の実測値の平均誤差は 0.3% 以内であり、再現性は非常に良い。CS₂-Air 系で行なった予備実験の結果は Fig. 4 の如くになった。

気相拡散係数は温度指数 (m) を用いて近似的に次のように書くことができる。⁶⁾

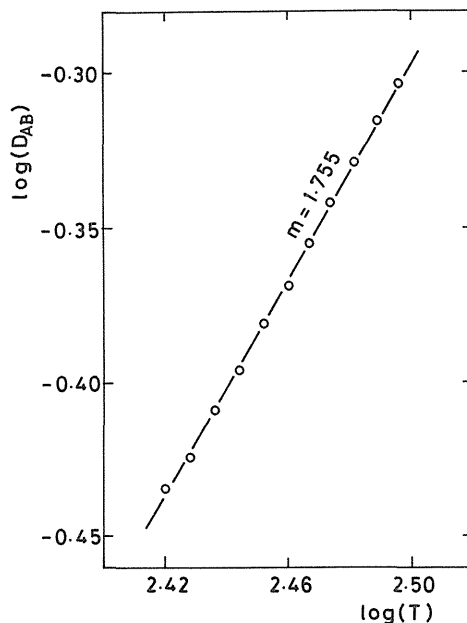


Fig. 5 Temperature exponent, CS_2 -H₂.

Table 2 Temperature Exponents of Diffusion Coefficients for Carbon Disulfide at 1 atm.

Carrier gases	Temp. range [°C]	No. of data	Temperature exponent		
			Exptl.	Calcd.	Winkelmann ¹⁵⁾
H ₂	-10 ~ 40	36 ^{a)}	1.755±0.001 ^{b)}	1.877 ^{c)}	2.01 ^{d)}
He	-10 ~ 40	38	1.745±0.001	1.723	
N ₂	-10 ~ 40	37	1.701±0.001	1.898	
Air	-10 ~ 40	24	1.689±0.002	1.933	2.11
Ar	-10 ~ 40	30	1.722±0.002	1.912	

a) Total number of data in temperature range of $-10 \sim 40^\circ\text{C}$.

b) Standard deviation.

c) Calculated values by use of Eq. (5).

d) Calculated values from data at 0°C and 32.8°C .

$$D_{AB} = D_{AB0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^m \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (2)$$

ここで、実測値はあらかじめ 1 気圧における値に補正されているので (P_0/P) の値は 1 になる。(2) 式によれば、拡散係数の実測値とその時の絶対温度を両対数グラフ用紙にプロットすれば直線となる。CS₂-H₂ 系について Fig. 5 に示した。その直線の式を用いて再計算して得た拡散係数の値も Table 1 に記入した。Table 2 には -10

Table 3 Comparison of Gaseous Diffusion Coefficients for Carbon Disulfide at 1 atm.

System	Investigator	Reported values	
		Temp. [°C]	D [cm ² /sec]
CS ₂ - H ₂	Winkelmann ¹³⁾	0	0.369
		19.9	0.425
		32.8	0.4626
CS ₂ - Air	Winkelmann ¹³⁾	0	0.0883
		19.9	0.1015
		32.8	0.112
		Lugg ⁷⁾	25

Table 4 Data Used in Calculations by Eq. (3)⁹⁾

Molecule	σ [Å]	ϵ/k [°K]
H ₂	2.827	59.7
He	2.551	10.22
N ₂	3.798	71.4
Air	3.771	78.6
Ar	3.542	93.3
CS ₂	4.483	467

℃~40℃の温度範囲における温度指数を示した。5つの系における温度指数の標準偏差は0.1%程度であった。

考 察

予備実験の結果 (Fig. 4) から, 二硫化炭素では再蒸溜後10日間位は時間の経過および保存容器の種類による拡散係数の変化がないことがわかった。しかし, 臭いは1日ではっきり変った。また, 市販の試薬特級品については開封時には再蒸溜を行なった場合とほぼ同じ拡散係数となった。両者とも無色透明な容器に保存した場合約1週間で黄白色の浮遊物が生じた。この場合でも拡散係数はほぼ一定の値となった。臭いについては, 臭いを変化させた生成物は微量であり, 二硫化炭素の蒸気圧を大きく変化させなかったものと考えた。また, 黄白色の浮遊物については肉眼で確認できるほど生成しても拡散係数にはっきりした変化のないことから, この固体生成物は不溶性かもしくは難溶性のものと考えた。しかし, その物質についての詳しい検討は行っていない。そこで, 本実験では再蒸溜後1日で臭いの変ることを考慮して, 各測定毎に再蒸溜した。

実測値の精度および再現性は Tables 1, 2 および Figs. 3, 5 を見れば明らかなように非常に良く, 全体としての誤差も±0.5%を越えないものと思われる。

得られた実測値を文献値¹⁾および推算値³⁾と比較した。Table 3 には文献値として Lugg および Winkelmann¹³⁾ の値を示した。彼等により報告された拡散係数の値はそれぞれの系においてほぼ同一曲線上にあることが Fig. 3 の a) および b) からわかる。本実験で得られた値と比較するといずれの場合も数パーセント文献値の方が低い。その理由として, Lugg の実験においてガス流量が彼の装置

に対して非常に少なく, そのために拡散係数が小さくなったものと思われる。Winkelmann の実験については詳しいデータが得られず検討できなかった。推算式としては多数報告されているものの中より一般に良く用いられる次の2つを選んだ。一方は理論的に導出された式として良く用いられる Hirschfelder-Curtiss-Bird 式 (H. C. B. 式と略す⁴⁾) であり, 他方は多数の実測値を整理して得られた Fuller-Schettler-Giddings 式 (F. S. G. 式と略す²⁾) である。

H. C. B. 式

$$D_{AB} = \frac{1.858 \times 10^{-3} T^{3/2} (1/M_A + 1/M_B)^{1/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}} \quad (3)$$

F. S. G. 式

$$D_{AB} = \frac{1.00 \times 10^{-3} \times T^{1.75} (1/M_A + 1/M_B)^{1/2}}{P \{ (\sum_A v_i)^{1/3} + (\sum_B v_i)^{1/3} \}^2} \quad (4)$$

また, (3)式を用いて計算するときに必要な各成分の(σ) および (ϵ/k) の値を Table 4 に示した。(σ_{AB}) および (ϵ_{AB}) の算出には通常用いられている方法を使用した。 $[\sigma_{AB} = (1/2)(\sigma_A + \sigma_B), \epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \cdot \epsilon_B}]$ ¹⁾ (4)式で用いる拡散容(v_i)の値は文献(2)の値をそのまま使用した。CS₂-H₂ および CS₂-Air 系の推算値は実測値および文献値とともに Fig. 3 a) および b) に書き入れてある。また, 2つの推算式の値と実測値との差を実測温度の両端すなわち-10℃および40℃について計算した結果を Table 5 に示した。CS₂-H₂ 系については両式とも実測値と非常に良く一致した。CS₂-He 系につ

Table 5 Deviation of Estimated Diffusion Coefficients by H.C.B. and F.S.G. Equations from Observed Ones for Carbon Disulfide in Gases at 1 Atm.

Gases	H.C.B. Eq. ^{a)}		F.S.G. Eq. ^{b)}	
	-10 °C	40 °C	-10 °C	40 °C
H ₂	1.4 % ^{c)}	0.7 %	-0.3 %	-0.3 %
He	-12.2	11.8	6.8	6.6
N ₂	5.5	2.3	1.7	0.8
Air	5.1	2.1	3.8	2.7
Ar	4.9	-2.7	-2.2	-6.7

a) Equation (3)

b) Equation (4)

c) $\{(D_{obs} - D_{estn}) / D_{obs}\} \times 100$ (%)

いては両式とも実測値との差が大きい。これは、ヘリウムに関する実測値の少ないことおよびヘリウムの物性の特異性によるものと思われる。今後、実測データが集積されるに従いより良い推算値を与えるようになるものと考えられる。

Winkelmann¹³⁾は3種類の温度について拡散係数を測定した。これらの値から計算される温度指数はCS₂-H₂およびCS₂-Air系に対してそれぞれ2.01および2.11と本実験で得られた値に比べてかなり大きい。また、このことはFig.3からもわかる。H.C.B.式より計算された温度指数もTable 2にあり、CS₂-H₂およびCS₂-He系では実測値とほぼ一致した。しかし、他の3つの系についてはいずれもH.C.B.式により算出される値の方が実測値より約0.2だけ大きな値となった。その理由は二硫化炭素の分子の形が球形で近似しえないところにあると考えられる。

結 論

改良ステファン型拡散セルを用いて、二硫化炭素の拡散係数を測定した。-10°C~40°Cの温度範囲で5°C間隔で測定し、十分精度の良い実測値を得た。また、これらの実測値から温度指数を求めた。二硫化炭素と水素およびヘリウムの二つの系においてはHirschfelder-Curtiss-Bird式から計算した温度指数と実測値はほぼ一致した。しかし、他の窒素、空気およびアルゴンの3つの系については温度指数に約0.2の差があることがわかった。

Nomenclature

D_{AB}	: binary diffusion coefficient for A in B	[cm ² /sec]
M_L	: molecular weight of pure liquid	(-)
m	: temperature exponent, Eq. (2)	(-)
P	: total pressure	[atm]
P_A	: partial pressure of component A	[atm]
P_{BM}	: logarithmic mean partial pressure of component B	[atm]
R	: gas constant	[cm ³ ·atm/g-mol·°K]
v_i	: atomic diffusion volumes	[cm ³]
z	: instantaneous length of diffusion path	[cm]

Greek Letters

ϵ_{AB}	: maximum attractive energy between A and B	[g·cm ² /sec ²]
θ	: time	[sec]
ρ_L	: liquid density	[g/cm ³]
σ_{AB}	: collision diameter, distance between centers of molecules at zero potential energy	[Å]
Ω_{AB}	: collision integral used in Chapman-Enskog kinetic theory	(-)

Subscripts

0	: zero time
1	: specifies the position at the gas-liquid interface
2	: specifies the positions at the top of the capillary tube
θ	: time after start of observation

Literature cited

- 1) Bird, R. B., W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot : "Transport Phenomena", p511, 746, Wiley, New York, N. Y., 1960
- 2) Fuller, E. N., K. Ensley, and J. C. Giddings : *J. Phys., Chem.*, **73**, 3679 (1969)
- 3) Hála, E., I. Wichterik, J. Polák, and T. Boublík : "Vapour Liquid Equilibrium Data at Normal Pressures", p437, Pergamon Press, London,

- England, 1968
- 4) Hirschfelder, J.O., C.F.Curtiss, and R.B. Bird : "Molecular Theory of Gases and Liquids", p539, Wiley, New York, N.Y., 1954
 - 5) "International Critical Tables", Vol.3, p23, McGraw-Hill, New York, N.Y., 1928
 - 6) *ibid.*, Vol.5, p62, 1929
 - 7) Lugg, G.A. : *Anal. Chem.*, 40, 1072(1968)
 - 8) Mason, E.A., and T.R.Marrero : "Advances in Atomic and Molecular Physics", Vol.6, p155, Academic Press, New York, N.Y., 1970
 - 9) Nagasaka, M. : *Journal of the Faculty of Engineering, Ibaraki University*, 22, 107 (1974)
 - 10) Reid, R.C., and T.K.Sherwood : "The Properties of Gases and Liquids", 2nd ed., p632, McGraw-Hill, New York, N.Y., 1966
 - 11) Riddick, J.A., and E.E.Toops, Jr. : "Organic Solvents", 2nd ed., p451, Interscience, New York, N.Y., 1955
 - 12) Sherwood, T.K., and R.L.Pigford : "Absorption and Extraction", 2nd ed., p17, McGraw-Hill, New York, N.Y., 1952
 - 13) Winkelmann, A. : quoted from "Landolt-Börnstein Table, 6. Aufl., Bd. II/5a, p513, Springer-verlag, Berlin, (1969)".