

考 察

写真乳剤における潜像退行は種々研究されているが、潜像退行の原因として Beiser⁵⁾ は、潜像退行を二つの原因に分けた場合熱的原因で潜像銀から電子が電導帯準位のエネルギーを得て遊離することによる潜像の消失が 10%、外界との化学反応による消失が 90% としている。また、Alboudy らは乳剤膜中の水分と空気中の酸素の作用が、潜像退行における原因であるとしているが、酸素と水分の存在が潜像退行を促進することは広く認められている^{6,7)}。

本実験において市販 X 線用フィルムを種々処理した場合に乳剤の潜像退行特性がいかに変化するかをしらべた。フィルム面上に高分子皮膜を塗布して使用する方法はいずれも潜像退行の軽減に役立つが、ゼラチンなどよりも PVA のように水分や酸素を通しにくい物質の皮膜がいっそう有効と考えられる。しかし、この方法では現像処理において乳剤に影響のない物質を用いる必要があるので水溶性または水により容易に除去可能な物質が好ましい。フィルム上の皮膜塗布によって潜像退行が軽減されることは、退行の相当部分の原因が外気と乳剤との接触にあることを裏書きしている。

つぎにフィルムの化学処理においては乳剤中のハロゲン化銀表

- 5) A. Beiser, *Phys. Rev.* 80, 112 (1950).
- 6) G. Alboudy, H. Faraggi, "Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity" p. 290 (1951), Butterworths (London).
- 7) H. Yagoda, "Radioactive Measurements with Nuclear Emulsions" (1949), John Wiley, New York.

面またはその近傍に化学的变化を与えることにより、安定な潜像が形成される場合、化学処理が有効になるわけである。本実験で行った銀塩および硝酸タリウムによる処理においては乳剤中にこれらの金属イオンが入り、おそらくハロゲン化銀粒子に吸着し、γ 線照射の際安定な潜像の形成にあずかるのであって、この場合潜像退行を起しやすいハロゲン化銀粒子表面層における潜像が強化されているものと考えられる。この潜像強化の機構は銀塩とタリウム塩とで大体同じものと考えるが、銀塩処理とタリウム処理が乳剤の γ 線感度および光感度に及ぼす効果は全く反対なのである⁸⁾。この問題は本題からそれるのでここでは触れない。

最後に、化学処理の一方法としてフィルムを pH 緩衝液で処理する実験を行った。Swenson らによれば、乳剤の pH が 5.3 から 7.4 の間では pH の高いものほど潜像退行が少なく、また乳剤の pAg が小さいほど潜像退行が少ないとされている。彼らの実験は露光時の潜像についての実験であるが、この結果は本実験におけるフィルムの pH 緩衝液による処理の結果と一致しない。溶液処理においては緩衝液の pH が低い方が潜像退行を少なくしている。この相違の原因は種々考えられるが、溶液処理においてはホウ砂やリン酸イオンが乳剤層中に入るため、乳剤中の OH⁻ の影響だけを見出すことができないのであって、この点に (8) における実験結果との不一致の原因があると思う。

以上の実験を総合して、既製写真材料を処理することによって乳剤の潜像退行を軽減することができると結論される。

- 8) R. W. Swenson, F. C. Foragard, *Phot. Sci. Tech.* 3, 162 (1956).

高沸点液状物質の蒸気圧簡易測定法

(昭和 33 年 9 月 27 日 受理)

石 井 博・中山 勝矢*

高沸点液状物質の蒸気圧測定は種々考案されているが、比較的高い温度における蒸気圧を手軽に絶対測定する方法の研究は少ない。著者らは U 字管型圧力計に試料の液状物質をそのまま用い、かつ蒸発蒸気を小孔より噴出させて後、凝縮還流させることを特長とする新しい簡便な蒸気圧測定装置を試作した。これによれば蒸気圧の絶対値が液柱の頭差から直ちに求められるばかりでなく、試料の蒸気が圧力計の作動液に溶解したり反応したりして誤差が生ずるという心配もいらない。そして可動部分がなくて入るものは試料だけであるから、試料の入替の取扱いも容易である。また蒸気が還流しているので多成分系の混合蒸気圧測定が可能で、しかもたえず排気しているので熱分解生成ガス等の不純物が除去される利点がある。エステル系、石油系、シリコン油系、塩化ジフェニル系、アルキルナフタリン系、ポリモノクロロトリフルオルエチレン油系などを温度 100~300°C、圧力 0.5~20 mmHg の範囲で測定して満足な結果を得た。

結 言

高沸点液状物質の蒸気圧測定については、古くから研究が行われている。温度の低い領域では蒸気圧も低くなるので、露点法¹⁾、スプリングバランス法²⁾など多くの測定法³⁾が工夫されてきた。

* 工業技術院電気試験所：東京都千代田区永田町。

- 1) S. F. Kapff, R. B. Jacobs, *Rev. Sci. Instr.* 18, 581 (1947); A. C. Werner, *Ind. Eng. Chem.* 44, 2736 (1952).
- 2) たとえば F. M. Erusberger, H. W. Pitman, *Rev. Sci. Instr.* 26, 584 (1955).
- 3) G. Milazzo, *Chem. Ing. Tech.* 28, 646 (1956).

0.5 から 20 mmHg 付近は工業的に重要であるにもかかわらず、簡易に測定する方法が少ない⁴⁾。

平衡状態で蒸気相に対して完全気体の取扱いができるものとすると、圧力 P と温度 T との関係式は、熱力学から

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1)$$

と書かれる。いま ΔH が温度に関係なく一定であるとするならば、(1) 式は $\log P$ と T^{-1} との 1 次関数となるのであるが、

- 4) K. C. D. Hickman, *J. Franklin Inst.* 221, 383 (1936); H. S. Myers, Fenske, *Ind. Eng. Chem.* 47, 1652 (1955).

DSW 297104

実際は、 ΔH は T に依存して変化するので、広い範囲に外挿することは正しくない。ある温度の蒸気圧と蒸発熱との詳しい値をうるためには、その温度で測定する必要がある。

著者が試作したものは原理的には、U字管圧力計によって蒸気圧を直接測定するものであるが、試料の液状物質をそのまま圧力計の液柱液に用いることに、まず第一の特長がある。

元来、液柱を用いるこの型式の圧力計は、(i) 構造が簡単でしたがって使用法、製作が容易であり、可動部分がないので故障が少ない。(ii) 液柱の頭差から直接測定するので、あらかじめ感度校正をする必要がなく、分子量に無関係で、比重さえわかっているれば絶対測定ができる利点がある。

しかし他方において、(i) 圧力計の作動液が試料蒸気と反応したり、(ii) 蒸気を溶解させたり、あるいはまた、(iii) 作動液自身の蒸気圧のために誤差を生じたり、(iv) 液柱の温度補正の必要があったりする欠点があるが、同一物質を使うことによって、(i)、(ii) および (iii) の点は克服された。

第二の特長は、 10^{-6} mmHg 以下の高真空中にその蒸気の一部をたえず噴出させていることである。こうすることによって、極く少量ではあるが、熱分解によって生じる低分子量不純物を除去し、これらが蓄積されていくことをふせいでいる。またここに孔があるため、初めに十分排気脱ガスをを行うことができる。そして試料が混合物の場合でも、蒸気室では凝縮がほとんど行われないうために分留効果がなく、噴出した蒸気も全部がコンデンサーで凝縮還流して、ボイラー内の試料の組成が変化しないという長所をもっている。このことは、蒸留法による測定法の最大の欠点をなくし、石油留分その他混合物としての蒸気圧が必要である工業製品に、大きな利用性を有していることを意味する。

測定装置

試作した蒸気圧測定装置は全部硬質ガラス(東芝アレックス)製で、図1に大要を示す。

上部コックを通じて真空ポンプにつながり、 10^{-6} mmHg 以下に保たれる。排気系に不活性気体を、定期的に流し込み、その圧力を別の圧力計で読んで調節すれば、液柱部を長くしなくとも更に高い蒸気圧まで測定することができる。

ボイラー部およびチムニー部は適当な方法で温度がいちようになるように加熱保温する。チムニーの中腹と上部には、温度測定のためのガラス管(内径 2.5 mmφ) がつけてあって、ここに熱電対を差し込んで測温する。この二つの温度は、等しくなければならない。ボイラー部につけてあるものは液相の温度測定用のものである。チムニー中

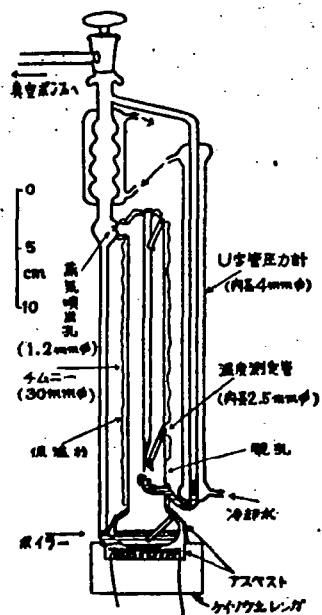


図1 測定装置

腹につけてある測温管は、U字管圧力計のチムニー内開放部の近くにまで伸びているので、この付近における蒸気圧と温度とが測定される。

チムニー上部には直径 1.2 mmφ の孔があって、ここから蒸気は真空中に噴出する。凝縮した液は側管を通じて再びボイラーにかえる。

チムニー部の中心のガラス管は先が細くなっている、U字管圧力計に液を補給するためのものである。温度の上昇とともに圧力計内には自然に凝縮した試料液がたまってくるが、更に補給したいときは、この中央の管の中に外から空気を吹き込んで強制冷却を行うのである。あまり強く冷却すると蒸気相全体の温度が下がるから注意せねばならない。

このようにして次第に温度が上がり、U字管圧力計の外に出ていく方の液柱が十分に高くなったならば、温度を徐々に下げつつ温度と圧力とを測定する。こうする時は、チムニー内に差し込まれているU字管の短い方からは、液がたえずあふれている状態になり、U字管の液柱の一方が固定されることになる。U字管圧力計は内径 4 mmφ で、外側を水で冷せるようになっていて、たえず一定温度に保つことができる。

内部U字管端は開放されているので、そのメニスカスが、水平になったり、露上がったり、へこんだりするにつれて、液柱の頭

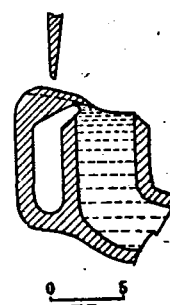


図2 U字管圧力計のチムニー内開放部のメニスカス

測定および結果

真空ポンプには油回転ポンプと3段分留型のガラス製油拡散ポンプを用い、 10^{-6} mmHg を得た。

加熱はボイラー部とチムニー部に分けて、それぞれ 0.5 mmφ のニクロム線を使用して電熱加熱を行い、スライダックで別々に調節した。チムニー部上部の小孔から噴出する蒸気によって失われる熱量は、噴出量の最も多いチムニー内蒸気圧 20 mmHg の時でも 4 W 程度であるから、大部分は保温のためのものである。全体を銅のブロックのようなもので囲み、外部から加熱することが望ましいが実際には次のようにした。

ボイラー部は天然切出しケイソウ土レンガにらせん状の溝を掘り、コイルにまいたニクロム線をうめ、その上に直接加熱と局部加熱をさける意味でアスベストを1枚敷いてから構えた。そしてボイラーの周囲を更にアスベストで囲って保温した。チムニー部はまずガラス結テープを一重に巻き、それからニクロム線を約 1 cm のピッチで均等に巻いた。その上をアスベストの割に太い紙とガラス結テープで保温した。この程度の保温では、200°C に加熱するのに、チムニー部約 100 W、ボイラー部約 50 W 必要であった(室温 28°C)。

番号	試料名	比重 d_{25}^{25}	温度測定範囲 (°C)	圧力測定範囲 (mmHg)	1		AHV (kcal/mol)	備考
					A*	B*		
E-1	フタル酸ジエチルエステル	1.118	110~170	1~18	9.14	3509	16.0	
E-2	フタル酸ジブチルエステル	1.046	142~190	0.85~7	9.24	3876	17.7	
E-3	フタル酸ジ-2-エチルヘキシルエステル	0.983	195~245	1.2~11	10.31	4808	22.0	
E-4	アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシルエステル	0.914	208~265	1.1~15	10.42	4975	22.8	
E-5	セバシン酸ジ-2-エチルヘキシルエステル	0.912	208~250	0.7~5	10.02	4878	22.8	
A-1	アルキルナフタリン (側鎖炭素数 12)	0.932	168~220	1.2~15	10.24	4464	20.4	ライオン油製
A-2	" (" 16~18)	0.903	208~250	0.7~5	9.84	4785	21.9	ライオン油製
H-1	炭化水素油 (純線油)	0.906	142~180	2~15	8.76	3436	15.7	市販純線油高留分
H-2	" (潤滑油)	0.844	132~186	1.8~12	6.39	2433	11.1	松村石油製 W 50
H-3	" (エゼンターポン油A)	0.853	132~197	1.2~15	7.92	3175	14.8	松村石油製 ME 250
H-4	" (" B)	0.872	171~242	0.8~14	8.95	4016	18.4	松村石油製 ME 300
H-5	" (" C)	0.844	168~230	1.2~12	7.61	3289	15.0	旭真空製 DE 油
H-6	" (低沸点ポン油A)	0.887	192~260	0.55~7.5	8.62	4132	18.9	松村石油製 MD 350
H-7	" (" B)	0.878	225~300	0.5~6	8.52	4367	20.0	松村石油製 MD 400
D-1 5	五塩化ジフェニル	1.52	170~235	1.7~20	8.67	3731	17.0	雄ヶ瀬化学製カネクロール 500 中留分
D-2 4	四塩化ジフェニル	1.454	145~192	1.2~9.6	8.60	3546	16.2	" カネクロール 400
D-3 3	三塩化ジフェニル	1.375	126~189	1.2~15.5	8.28	3279	15.0	" カネクロール 300
S-1	シリコーン油	1.027	161~210	2~18	9.50	4000	18.3	ダウコーニング社製 DC-701 高留分
F-1	ポリモノクロトリフルオロエチレン油	1.76	126~185	3.7~27	8.18	3145	14.4	大阪金属製ダイフイル 10 中留分

* 測定点を実験式 $\log P = A - (B/T)$ であらわした時の定数を示す (P : mmHg, T : 絶対温度)。

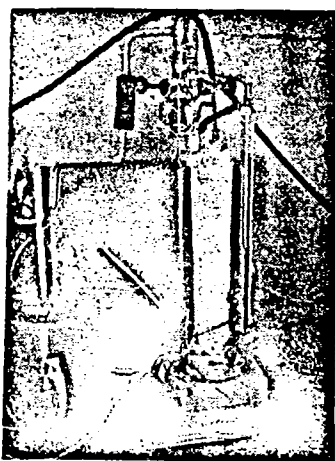


図 3

温度の測定は、鉛とスズの融点および水の沸点で校正された銅コンスタンタン熱電対を測温管内に深く突込んで mV. メーターで直読したが、チムニー部の上部と中央部とでは、中央部が約 1°C 高く、液相とチムニー中央部とでは、液相の方が 3°C 高かった。チムニー部の上部と中央部との温度差が 1°C 以内の時、中央部の測温管で読んだ値をもって蒸気相の温度とした。

試料としては約 20 cc を仕込んだが、これで十分であった。

試料の比重は、浮秤で測定した。冷却用の水は比重測定を行った温度 25°C に近くなるように注意した。

蒸発量が少ないので、表面蒸発だけで十分であり、蒸気圧が高くなっても沸騰することはない。もしチムニーの保温が十分でないと蒸発が激しく沸騰が起る。

測定は温度を下げながら順次行う方が時間的にも早く信頼度も高い。温度の読みが圧力の読みに遅れるようなことは認められなかったが、注意して 5°C 位下げて一定になるのをまって測定するようにした。50°C 位の範囲を、5°C の間隔で 10 点測定するのに 60 分位かかるのが普通であった。

測定しているところの写真を図 3 に示す。また以上のようにして得た結果を表 1 および図 4 にまとめた。

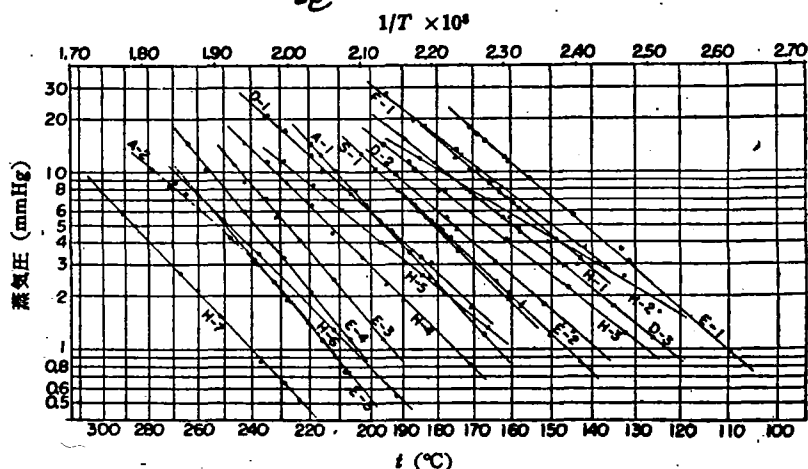


図 4 蒸気圧曲線

考 察

ここで誤差の原因になると考えられるものは次のようなものであろう。

- ① 気相内の温度の不均一および過熱の問題
- ② 蒸気の噴出に伴う蒸気の流れによる圧力勾配
- ③ U 字管両側の温度差による誤差

① に関しては、太いチムニー内を蒸気が適当な速度で流れていて器壁の影響を局部的に受けることが少ないので、気相内の温度差は小さいはずだと考えることができる。実際にチムニーにおいては、上部と中腹部で 1°C 位の温度差しかなく、しかもこの場合の温度測定の信頼度程度であったからほとんど問題にならないとしてよいであろう。

③ については、流体力学において導かれた式によって噴出量を計算し、ついでチムニー内部の蒸気の流れに対する抵抗から圧力勾配を推定できる。

いま、分子量 M 、温度 T_0 (°K)、圧力 P_0 (dyne/cm²) なる気体のつまっているタンクがあって、断面積 S (cm²) なる孔より真空中に気体が噴出しているとする。この時の単位時間当りの噴出量 G (g/sec) は、

$$G = SP_0 \sqrt{\frac{M}{RT_0}} \cdot \sqrt{\frac{2\kappa}{\kappa+1}} \cdot \left(\frac{2}{\kappa+1}\right)^{\frac{1}{\kappa-1}} \quad (2)$$

として表わすことができる。ここで R は気体定数、 κ は定圧比熱 C_p と定容比熱 C_v との比 C_p/C_v である。フタル酸ジエチルエステルの場合を考えて、チムニー内圧力が最も高い $P_0 = 20$ mmHg の時を例にとる。20 mmHg は 2.7×10^4 dyne/cm² に当り、この時の温度をだいたい 443°K として、この場合の比熱の比 κ を 1.02 と置くならば、 M は 222、噴出孔断面積は 1.13×10^{-3} cm² だから、 G として 1.4×10^{-3} g/sec という値をうる。チムニー内の温度と圧力になおすならば、これは毎秒約 88 cc の蒸気の流れに相当する。

ところで長さ L (cm)、直径 D (cm) の円筒管において、気体が V (cc/sec) なる体積速度で流れている時に、管の両端の圧力差が Δp (dyne/cm²) だけあるとするならば、圧力勾配は (3) 式のように書くことができる。

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{128\eta \cdot V}{\pi D^4} \quad (3)$$

この式で η は気体の粘性係数であるが、今の場合正確な値はわからないので、分子直径をおおよそ 8×10^{-8} cm において算出した値 $\eta = 130 \times 10^{-6}$ poise を採用して、 $V = 88$ cc/sec、 $D = 3$ cm と一緒に代入するならば圧力勾配は 4×10^{-4} mmHg/cm となる。この値は全く問題にする必要のない位小さいものである。

しかしながら、チムニー内部の容積は約 200 cc だから、内部の蒸気は 3 秒程度で新しくなっていることになる。

③ 項は、かなり注意しないといけない。通常の有機物液体の体膨張係数が 1×10^{-4} 程度かそれ以下であるから、U 字管圧力計の両脚に 100°C の温度差があると 10% の誤差が生じる。チムニーの中に入っている部分の液柱の高さは約 8 mm であるから、0.8 mm の誤差となる。しかし実際にこのことが問題となるのは誤差のきわめて小さい時であって、幸いその時は同時に温度も低くなるので余り問題ないと思われる。2 種の石油系試料を用いて 192°C および 224°C で誤差 8 mm の場合を測定した時には、蒸気圧曲線からのずれは、液柱で 0.5 mm 以下であった。これは

- 5) たとえば谷一郎、流れ学 (岩波全書、1955 年) 189 頁以下。
- 6) たとえば S. Dushman, Scientific Foundation of Vacuum Technique p. 84 以下 (1949); A. Guthrie, R. A. Wakerling, Vacuum Equipment and Techniques p. 27 以下 (1949)。

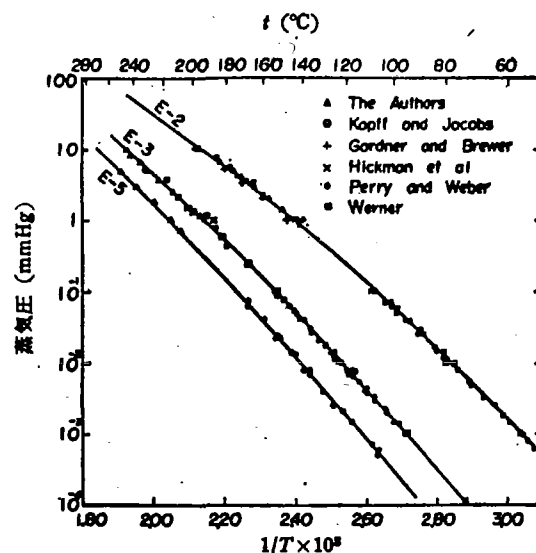


図5 文献値との比較

この装置における読み取り誤差程度であることを意味している。

外に出ている方の液柱の温度は、できるだけ一定温度になるように、圧力計の外側に冷却水を流すのであるが、5°C 異なっても比重の変化は 0.5% ぐらいであって、この装置の測定精度では問題にしないでよい。

常温で固化したり、粘度の著しく高くなるものも、この U 字管圧力計の部分で、適当に温めてやることによって測ることができる。

フタル酸ジブチルエステル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルエステル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシルエステルの測定値を、いくつかの文献値と比較したが、広い温度範囲にわたって、一つの曲線上に滑らかにのっていることが、図5のように確かめられた。

以上の考察の結果、この蒸気圧簡易測定装置は十分実用になることがわかった。

なお、本実験のガラス部分の製作を担当して戴いた、日本硝子量器株式会社小島次郎氏に深謝の意を表す。

- 7) 前掲の文献の他に Gardner, Brewer, Ind. Eng. Chem. 29, 179 (1937); E. S. Perry, W. H. Weber, J. Am. Chem. Soc. 71, 3726 (1949)。