

二エチルセレン、四メチル錫並に 四メチル鉛の蒸氣壓

所 員 田 中 芳 雄

所 員 永 井 雄 三 郎

第 一 緒 言

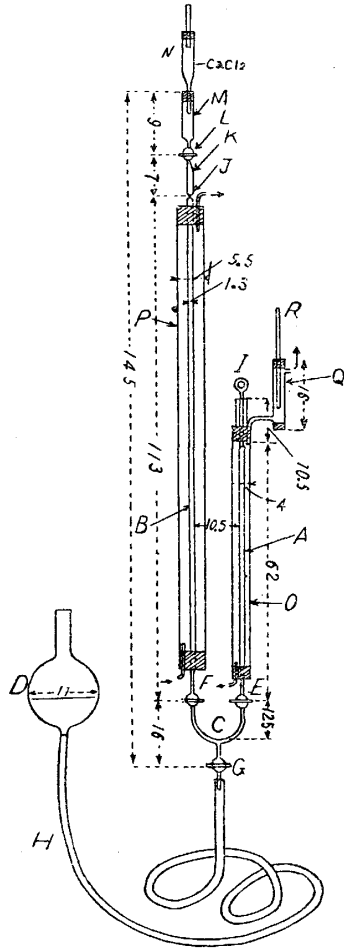
二エチルセレン、四メチル錫及び四メチル鉛等が、炭化水素、エーテル又は水素の様な可燃物の燃焼を抑制する作用を有するところは、既に私共に依て詳細に研究せられ、既に報告されて居る。而して是等の物質を燃焼抑制の目的に使用する爲めには、屢々其の蒸氣壓を知る必要がある場合がある。然れども未だ是等の蒸氣壓を完全に測定した者がない。私共は靜的方法に依り 25.0°C 及び 35.0°C に於ける上記物質の蒸氣壓を測定した。且其の測定値から任意の温度に於ける蒸氣壓を示す可き方程式を誘導した。又上記の物質の分子蒸發熱と沸點との比を、私共の測定値から算出したものは、Trouton の修正法則より算出せる値と略一致し、従つて上記の諸物質が殆ど Normal liquid(正則液體)なることを證明した。斯の如き金屬有機化合物が正則液體であることは興味ある事である。

第 二 試料、實驗装置並に實驗操作

試料として使用したる二エチルセレン、四メチル錫及び四メチル鉛は、私共の前研究に使用したるものと同一である。何れも極めて純粹なるものである。

實驗装置は圖に示した如く、*A B* なる 2 つの目盛硝子管より成り、夫々括栓 *E F* を通じて *C* 管に連絡し *C* 管は又括栓 *G* と護護管 *H* とに依て水銀受器 *D* に通ずる。*A* 管の上部には硝子栓 *I* ありて挿り合せと水銀封とに依て外氣の *A* 管中に侵入するを防ぐ。*B* 管は極めて細き毛細管 *J*、硝子管 *K*、活栓 *L*、硝子管 *M*、鹽化石灰管 *N*、に依て外氣と通ずる。今水銀受器 *D* を上げて水銀を *M* 管の下部まで充し、活栓 *L* を閉ぢたる後、水銀受器 *D* を下ぐれば、*B* 管の上部は眞空となり、*K* 中の水銀は毛細管 *J* に依て支へられて *B* 管の中に落つることは無い。若し活栓 *L* が不完全で外氣が *K* 管の上部に侵入するとしても、*K* 中の水銀の一部が *B* 中に落下して直ちに平衡に達し、*K* 中の水銀が凡て落下し終るまでは、外氣の浸入に依て *B* 中の眞空に變化を來すことは無い。*B* の管壁に附着せる空氣は、*B* 中の水銀を上部より下部まで數回上下することに依て、殆ど完全に之れを驅逐することが出来る。斯くして *B* の上部に長時間變化せざる眞空を作ることが出来る。*A, B* 兩管は、夫に恒温槽の水を通ぜる硝子管 *O, P* に依て包まれ恒温に保たれる。*O* 管

を通ぜる水は直ちに Q 水管に入り、塞暖計 R に依て其の温度を読むことが出来る。R の読みと恒温槽の水の温度との差は 0.2°C 前後である。装置の寸法は凡て cm. 単位である。



今 B 管を真空にし、A の管壁に附着せる空気を B に於けると同様にして驅逐したる後、A の上部に少量の試料を入れ空気を挟まざる様に注意して I 栓の水銀封を施す。然る後 A 中の水銀を適當に下げ、括栓 G を閉ち括栓 E, F を開けば A, B 兩管の水銀柱の高さの差は A 管内の壓力 P を示す。

$$P = p + p'$$

p は試料の蒸氣壓にして、p' は試料に溶解し居りたる空氣並に硝子栓 I 水銀封との間に挟まりて A 中の水銀を下けたる時 A 中に侵入したる恐れある微量の空氣に基く壓力である。

今 A 管上部の蒸氣の容積を V とすれば

$$p' = \frac{c}{V}$$

茲に c は温度と、A の上部に混入せる空氣の量とのみに關係する恒數である。又 p は V に無關係である。故に

$$P = p + \frac{c}{V}$$

$$PV = pV + c$$

依て V を變化して P を測定し PV と V との關係を圖示すれば一直線を得る。此の直線と V 軸との間の角は即ち求むる蒸氣壓の値を示す。

第三 測定値及び蒸氣壓方程式

以上の如くして測定した二エチルセレン、四メチル錫及び四メチル鉛の 25.0°C 並に 35.0°C に於ける蒸氣壓は第一表の通りである。

第一表 二エチルセレン、四メチル錫及び四メチル鉛の蒸氣壓 (mm)

測定温度	二エチルセレン	四メチル錫	四メチル鉛
25.0°C (實測値)	28	112	31
35.0°C (實測値)	—	168	51
35.0°C (計算値)	—	169	50

今一般に絶対温度 T_B なる沸点を有する物質が、絶対温度 T に於て p mm なる蒸気圧を有し且其の分子蒸發熱が L カロリーなりとすれば、次の方程式が成立する。

$$\log_{10} p = \log_{10} 760 - \frac{L}{2.303R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_B} \right) \dots\dots\dots(1)$$

上式に於て R は氣體恒數である。

二エチルセレン、四メチル錫及び四メチル鉛に就て、夫々 25.0°C に於ける蒸気圧の測定値と T_B の値とを (1) 式に代入し、夫々 $\frac{L}{R}$ 及び $\frac{L}{T_B}$ の値を求めれば、第二表の通りである。

第二表 二エチルセレン、四メチル

錫、四メチル鉛の $\frac{L}{R}$ 及び $\frac{L}{T_B}$

	二エチルセレン	四メチル錫	四メチル鉛
T_B	383	350.5	383
$\frac{L}{R}$	4.43×10^3	3.811×10^3	4.30×10^3
$\frac{L}{T_B}$	22.9	21.6	22.3
$9.5 \log_{10} T_B = 0.007 T_B$	21.9	21.7	21.9

第二表に依れば、上記三物質の分子蒸發熱と沸点との比は、何れも Trouton の修正法則より算出せる値と、相一致する。即ち是等の物質は殆ど所謂 Normal liquid にして、液態に於て分子間の重合は殆ど之れなきものと考えることが出来る。斯の如き金屬化合物が殆ど Normal liquid なることは興味ある事柄である。

次に第二表の結果を (1) 式に代入すれば、著しく高からざる任意の温度 T に於ける是等物質の蒸気圧を示す式を得るのである。即ち次の通りである。

$$\log_{10} p = 7.906 - \frac{1924}{T} \dots\dots\dots(\text{二エチルセレンの蒸気圧式}) \dots\dots\dots(2)$$

$$\log_{10} p = 7.602 - \frac{1955}{T} \dots\dots\dots(\text{四メチル錫の蒸気圧式}) \dots\dots\dots(3)$$

$$\log_{10} p = 7.751 - \frac{1865}{T} \dots\dots\dots(\text{四メチル鉛の蒸気圧式}) \dots\dots\dots(4)$$

(3) 及び (4) 式に依り 35.0°C に於ける四メチル錫並に四メチル鉛の蒸気圧を算出した値は、前記第一表に示した通りで、即ち實測値と完全に一致し、是等の式の正しきことを證明するものである。

第 四 總 括

(1) 25.0° 並に 35.0°C に於ける二エチルセレン、四メチル錫及び四メチル鉛の蒸気圧を靜的方

法に依り測定し、其の結果から著しく高からざる任意の温度に於ける是等の物質の蒸氣壓を示す方程式を誘導した。

- (2) 上記の物質の分子蒸發熱と沸點との比を私共の測定値から算出したものは、Trouton の修正法則より算出せる値と殆ど一致する。即ち是等の物質は何れも殆ど Normal liquid である。

本研究に當り雇員茂呂徳三氏、及び青木松之助氏は熱心に實驗に従事した。茲に謝意を表す次第である。