

## ブテンの状態圖に就て

歸山 亮, 木下秀男

## I 緒 言

炭化水素及びその混合物の温度・容積の關係に就ては多數の報告があるが、此等はパラフィン系に就て多く行はれ、不飽和系炭化水素に關するものは少ない。オレフィン系に就て見るにエチレンに對しては相當完全な結果<sup>1)</sup>が與へられてをるが、プロピレンに對しては Vanghan & Graves<sup>2)</sup> の測定があるのみである。更に高級なオレフィンに至つては未だ測定が行はれてゐない状況である。

本實驗はブテンに初まり、更に高級なオレフィンに測定を及ぼす第一報である。

## II 測定裝置

測定の原則として二つ考へられる。一つは壓力上昇の際の一定量の氣體の占める容積の變化を測定する方法である。他の一つは一定容積を占める氣體の量を測定する方法である。

前者は Bartlett<sup>3)</sup>, Holborn<sup>4)</sup>, Michels<sup>5)</sup> 及び Beattie<sup>6)</sup> によつて採られ、後者は Keyes<sup>7)</sup> 等によつて測定が行はれた。本測定に採用した方法は前者に屬するもので Michels によつて行はれたと同様な手段によつた。Fig. 1 の B がそれで、此は鋼製耐壓管 A に納まる。B は上部の毛細管 C と下部の瓦斯溜 d の膨らんだ部分よりなる。毛細管部 C には數箇處に互り例へば白金線 1~5 を封入する。毛細管上端は閉ぢられ、d の瓦斯は水銀 e で封じ込まれる。各封入白金線の一端は夫々導線 f で連絡し、f の先端は A の耐壓電氣絶緣栓 g\* を通じてホイットストーン橋に入る。壓力の上昇により d 下部の水銀は上昇して封入白金線に觸れる。此の接觸時を電氣抵抗の變化で知り、毛細管内の瓦斯の容積變化を測定するのである。加壓するには市

1) Amagat; *Ann. Chim. Phys.* (6) 29, 68 (1893).

Maass & Geddes; *Trans. Roy. Soc., A* 236, 303 (1937).

Mc Intosh, Dacey, & Maass, *Can. J. Research*, 17 B, 241 (1939).

Mc Intosh, & Maass, *Ibid.* 16 B, 289 (1938).

Mathias, Crommelin, & Watts, *Compt. rend.*, 185, 1240 (1927).

Michels, *Physica* 3, 346 (1936).

Danneel, Münster & Hugo Stoltzenberg; *Z. angew. Chem.*, 42, 1121 (1929).

2) Vanghan & Graves, *Ind. Eng. Chem.*, 32, 1252 (1940).

3) Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 687 (1927); 50, 1275 (1928).

4) Holborn, *Ann. Phys.*, 47, 1089 (1915).

5) Michels, *Ann. Phys.*, 87, 850 (1928).

6) Beattie, *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 342 (1924).

7) Keyes, *Ibid.*, 41, 589 (1919); Smith & Taylor, *Ibid.*, 45, 2107 (1923).

\* g の耐壓の絶緣パッキングには雲母層の環を用ひた。

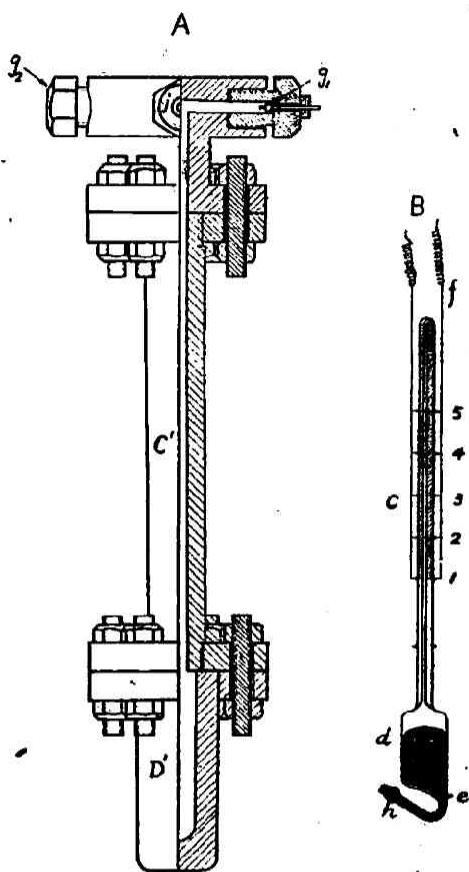


Fig. 1

取水素ポンペを使用した。壓力計は Bourdon 型のものを用いた。此は Schäffer & Budenberg G. m. b. H. Magdeberg-Buckan の特殊型の模倣\*で内地品である。此の壓力計の最高壓は  $100 \text{ kg/cm}^2$ 、盤面直徑 10 吋のもので、盤面の  $\angle 300^\circ$  に互つて目盛を施したものである。壓力目盛に従へば一目盛  $1 \text{ kg/cm}^2$  で、角度目盛に従へば  $1/3 \text{ kg/cm}^2$  のものである。

指針の先端は鋭いレーザー双となつてをり、盤面に底められた鏡にその影像が明瞭に認められる。此は一刻度以下の讀みに對して正確さを保證したものである。

白金線に區切られたる毛細管 C の各部の容積は水銀を入れ、その重量によつて豫め容積を求めた。各部の値は下の如くである。下部 d の容積は約 7 c.c. であつた。

|                       |
|-----------------------|
| 147.2 mm <sup>3</sup> |
| 119.8 *               |
| 89.3 *                |
| 60.8 *                |
| 38.5 *                |

### III 試 料

ブテンは正ブタノールの脱水によつて得たものである。正ブタノールは醗酵法によつて得ら

れたものを注意して脱水、蒸溜し、沸點  $117\sim 118^\circ\text{C}$  のものを使用した。ブテン獲得のアルコール脱水觸媒は純粹な(殊に鐵を含まぬ)硝酸アルミニウムを  $450^\circ\text{C}$  迄で長時間に互つて焼成した所謂活性アルミナを用いた。脱水は溫度  $400\sim 430^\circ\text{C}$  で行つた。此の際發生したブテンは粒狀鹽化カルシウムを通して乾燥し、此を液化して捕集した。試料はポトビル=アク蒸溜器により純粹程度を確めて使用に供し、又は液狀のまま硝子管に封入して保存し、隨時必要に供する方法を採つた。

純粹な 1-ブテンを得るためには脱水して得られたブテンに相當する粗試料も可及的純度の高いものを得ることが必要である。脱水して得られたブテンに關しては四つの異性體の存在すること及びそれ等の發生條件<sup>8), 9)</sup>に就て種々述べられてゐる。本測定に使用したブテンのポトビル=アク分溜曲線を Fig. 2 に掲げる。此により使用ブテンは殆ど純粹な 1-ブテンであ

\* 製作者は森計器製作所である。

8) Pines, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 3892 (1933).

9) Young & Lucas, *Ibid.*, 52, 1964 (1930).

ることが判る。即ち氣壓 756 m/m Hg で  $-6.6^{\circ}\text{C}$  の沸點のものであつた<sup>10)</sup>。尙蒸溜曲線からは試料にイソブテンの存在は確認出来ぬが、Denige's Reagent<sup>11)</sup> によれば positive な結果が得られた。従つて試料にはイソブテンの微量の存在の可能性は有してゐる。

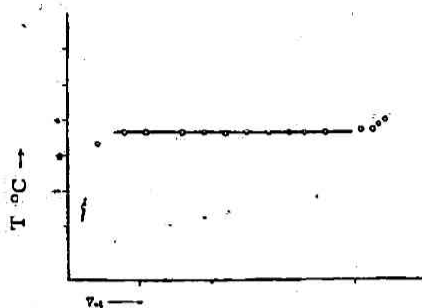


Fig. 2

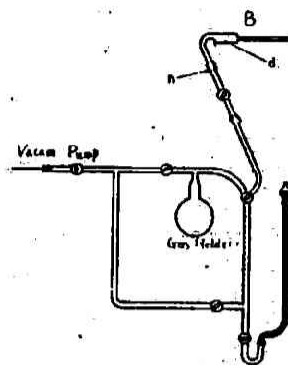


Fig. 3

#### IV 實驗操作

Fig. 1 B に試料瓦斯を入れ、水銀で封するには次の操作による Fig. 3. 此には B の末端 h のスリ合せ口を真空系に連結し、B 内を充分真空に引く。次に試料瓦斯源に切り換へ、B 内に試料の適量を充す。更に水銀ビュレットと切り換へ、水銀を d 内に押し入れて封入を完了する。此等の操作が終つてから、B をスリ合せから外して A の耐壓管に注意して入れ加壓測定に移る。毛細管より出た 2 本の抵抗線 f の螺旋の末端は耐壓電気絶縁栓 g の先端に半田附される。耐壓管 A の C, D' 部には夫々 B の c, d 部が納まるのである。j は加壓源である水素ポンプとの連絡口である。加熱は空氣浴によつて行ひ、耐壓管 A は全部浴槽に入れて了ふ。測定する温度は空氣浴の温度であるから此と平衡を保つ A 内部の温度を豫め求めておかねばならぬ。豫め壓縮してから、内外が温度平衡に達するには充分長時間一定温度に保つことが必要である。加壓後の温度平衡には特に注意して、極めて徐々に加壓し、または減壓して抵抗変化のある處で長時間放置し、更に壓力を僅か開放しまたは加へて見る。

#### V 實驗結果

次に擧げる四つの温度の場合に於て測定を行ひ、得た結果を表示する。此等の結果を整理するに當り、プテン瓦斯は一氣壓に於て、夫々の温度では理想氣體の法則に従ふものとした。

測定 (i)  $30.4^{\circ}\text{C}$ 、一氣壓に於て 1.15 cc の試料瓦斯を採りたる場合。

a)  $91^{\circ}\text{C}$

10) Egloff, *Physical Constants of Hydrocarbons* によれば各異性體の沸點は 1-Butene,  $-6.47^{\circ}\text{C}$  760 m/m Hg; cis,  $3.73^{\circ}\text{C}$ , 760 m/m Hg; Trans,  $0.30-0.40^{\circ}\text{C}$ , 744 m/m Hg; cis & Trans,  $+1.0^{\circ}\text{C}$ , 741.4 m/m Hg; Iso,  $-6.6^{\circ}\text{C}$ , 760 m/m Hg.

11) Denige, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 1812 (1934).

| $P_{\text{Atm}}^*$ | $V^{**}$ | $V_{\text{l/mol}}^{***}$ | $PV^{****}$ | Phase        |
|--------------------|----------|--------------------------|-------------|--------------|
| 1.0                | 1.332    |                          | 1.332       | Gas          |
| 8.7                | 0.142    | 3.075                    | 1.235       | ⬆            |
| 10.2               | 0.116    | 2.512                    | 1.183       | ⬆            |
| 12.2               | 0.0863   | 1.869                    | 1.053       | ⬆            |
| 13.4               | 0.0588   | 1.273                    | 0.788       | Gas & Liquid |
| 13.4               | 0.0372   | 0.806                    | 0.498       | ⬆            |

\* 壓力計の  $\text{kg/cm}^2$  より換算した値.

\*\*  $0^\circ\text{C}$ , 一気壓の容積を 1 とせるときの容積.

\*\*\*  $V$  を litre/mol に換算した値.

\*\*\*\*  $0^\circ\text{C}$ , 一気壓の値を 1 としたときの値.

何れの場合も以下此に準ずる.

b)  $113^\circ\text{C}$

| $P_{\text{Atm}}$ | $V$    | $V_{\text{l/mol}}$ | $PV$  | Phase        |
|------------------|--------|--------------------|-------|--------------|
| 1.0              | 1.414  |                    | 1.414 | Gas          |
| 9.5              | 0.142  | 3.075              | 1.349 | ⬆            |
| 11.2             | 0.116  | 2.512              | 1.299 | ⬆            |
| 13.8             | 0.0863 | 1.869              | 1.191 | ⬆            |
| 18.0             | 0.0588 | 1.273              | 1.058 | ⬆            |
| 19.7             | 0.0372 | 0.806              | 0.733 | Gas & Liquid |

c)  $135^\circ\text{C}$

| $P_{\text{Atm}}$ | $V$    | $V_{\text{l/mol}}$ | $PV$  | Phase |
|------------------|--------|--------------------|-------|-------|
| 1.0              | 1.494  |                    | 1.494 | Gas   |
| 10.0             | 0.142  | 3.075              | 1.420 | ⬆     |
| 11.8             | 0.116  | 2.512              | 1.369 | ⬆     |
| 14.8             | 0.0863 | 1.869              | 1.277 | ⬆     |
| 19.8             | 0.0588 | 1.273              | 1.164 | ⬆     |
| 26.8             | 0.0372 | 0.806              | 0.997 | ⬆     |

d)  $156^\circ\text{C}$

| $P_{\text{Atm}}$ | $V$    | $V_{\text{l/mol}}$ | $PV$  | Phase |
|------------------|--------|--------------------|-------|-------|
| 1.0              | 1.571  |                    | 1.571 | Gas   |
| 10.6             | 0.142  | 3.075              | 1.505 | ⬆     |
| 12.6             | 0.116  | 2.512              | 1.462 | ⬆     |
| 16.3             | 0.0863 | 1.869              | 1.407 | ⬆     |
| 22.0             | 0.0588 | 1.273              | 1.294 | ⬆     |
| 29.9             | 0.0372 | 0.806              | 1.112 | ⬆     |

測定 (ii) 27.0°C に於て 3.75 cc の試料瓦斯を採りたる場合.

a) 135°C

| $P_{\text{Atm}}$ | $-V$  | $V_1/\text{mol}$ | $PV$  | Phase        |
|------------------|-------|------------------|-------|--------------|
| 1.0              | 1.494 |                  | 1.494 | Gas          |
| 24.7             | 0.431 | 0.934            | 1.065 | +            |
| 27.6             | 0.351 | 0.760            | 0.969 | +            |
| 30.8             | 0.262 | 0.587            | 0.807 | Gas & Liquid |
| 30.8             | 0.178 | 0.385            | 0.543 | +            |
| 30.8             | 0.113 | 0.245            | 0.348 | +            |

b) 156°C

| $P_{\text{Atm}}$ | $V$   | $V_1/\text{mol}$ | $PV$  | Phase |
|------------------|-------|------------------|-------|-------|
| 1.0              | 1.571 |                  | 1.571 | Gas   |
| 27.5             | 0.431 | 0.934            | 1.185 | +     |
| 31.1             | 0.351 | 0.760            | 1.092 | +     |
| 36.0             | 0.282 | 0.587            | 0.943 | +     |
| 41.5             | 0.178 | 0.385            | 0.739 | +     |
| 44.4             | 0.113 | 0.245            | 0.502 | +     |

以上の結果を圖示すれば Fig. 4, Fig. 5 の如くなる.

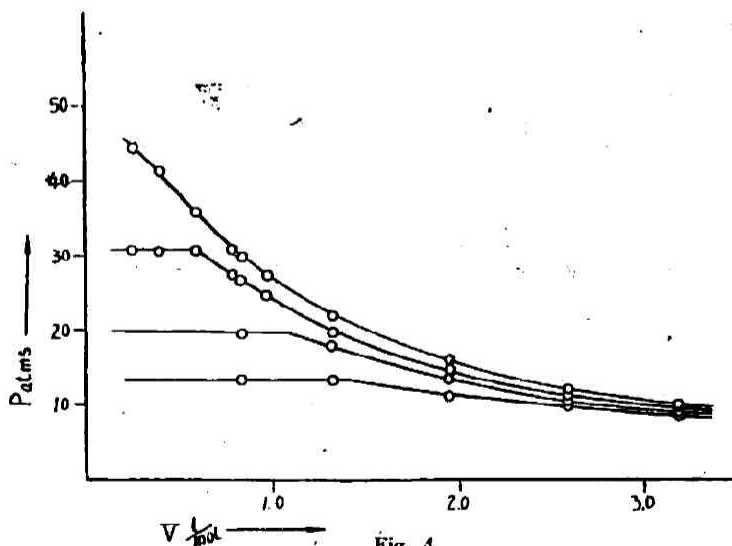


Fig. 4

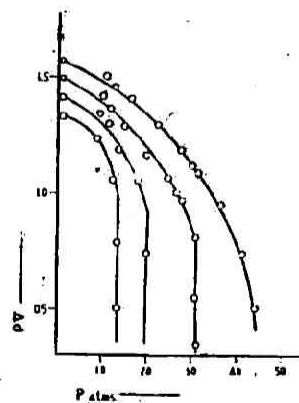


Fig. 5

## VI 測定誤差に就て

(i) 壓力測定に就て

測定に使用せる壓力計は標準壓力計と自由ピストン壓力計試験器によつて檢定を行つた. 此等は何れも製作者は Schäffer & Budenberg G. m. b. H. Magdeberg-Buckan である. それら

の補正原器と使用計器の指示せる値の關係は一致する直線と與へる。標準壓力計は測定に使用した壓力計製作に際し原器としたもので、それに就ては先に述べた様である。標準壓力計は  $1/10 \text{ kg/cm}^2$  まで確實に読み得るもので、此の壓力計も亦 Bourdon 型壓力計であるから壓力試験器と比較せねばならぬ。此のためには上記壓力試験器の外にピストン徑を異にする他の壓力試験器も検定に用いた。その結果標準壓力計は読み得る範囲内に於て正確なることが確められた。

### (ii) 溫度測定に就て

Fig. 1 に於ける耐壓管、或は B に溫度測定の熱電對を挿入する方法を避け、此等を設置した空氣浴の溫度を電氣的に測定する方法をとつた。此の方法は間接的に溫度を測定することになるが、反應が行はれる場合と異なり空氣浴との溫度平衡に注意すれば差がない。直接的に窮屈な A 内の内部溫度を一箇處位測定するより安全である。空氣浴槽の溫度と耐壓管乃至 B の溫度平衡に就ては豫めその時間を決めておき、内外溫度の關係から求めることにした。耐壓管内指示溫度の誤差範囲は  $\pm 1^\circ \text{C}$  であつた。

### (iii) 容積に就て

白金線封入箇處に於ける誤差範囲は水銀重量測定に於ける誤差と同様で、化學天秤の誤差と同一である。封入箇處に於ける水銀と白金線の接觸は常壓、室溫に於て検定したもので、加壓乃至加熱時に於て検定したものでない。即ち接觸の際の水銀柱頭の壓による變化及び測定範囲に於ける溫度による差異は問題としなかつた。白金線封入箇處は測定溫度、壓に於ては測定を繰返すことによつて安全であることを確め得た。

## VII 總 括

- (i) 1-ブテンの状態圖測定を壓力が上昇する場合の容積變化を求めて行つた。
- (ii) 溫度は 91, 113, 135,  $156^\circ \text{C}$  で、壓力範囲は 10~45 氣壓であつた。
- (iii) 誤差は溫度  $\pm 1^\circ \text{C}$ 、壓力 0.1 氣壓、容積では  $1/5000$  であつた。

本研究に對し御指導を賜りたる堀場教授に厚く感謝の意を表す。

研究費の一部は文部省科學研究費により、機械器具の一部は日本學術振興會の御援助によるものを使用した。茲に深甚の謝意を表す。

京都帝國大學理學部化學教室

物理化學研究室

(昭和19年11月15日受理)

## THE STATE DIAGRAM OF 1-BUTENE.

By RYO KIVAMA and HIDEO KINOSHITA.

## (Abstract)

Many studies have been made about the relation between the temperature, pressure and volume of hydrocarbons and their mixtures, but there are only a few made on unsaturated hydrocarbons. For ethylene and propylene, considerably satisfactory results have been obtained, but for higher olefins no measurement has yet been performed. The authors, therefore, carried out a series of experiments first on butene and then on higher olefins.

The principle of the measurement is to measure the volume change of a known amount of the sample with the increasing pressure.

A known amount of the sample was sealed with mercury in a glass vessel with a capillary tube. With the increase of pressure, mercury compresses the sample into the capillary tube and the position of the head of mercury column shows the volume of the sample in the tube. The glass vessel is placed in a pressure-proof steel mantle and the measurement can be performed electrically.

1-butene was prepared from normal butylalcohol, which was dehydrated and then distilled. The measurement was made at 91–156°C. under 10–45 atmospheres. The experimental errors were within  $\pm 1^\circ\text{C}$ ., 0.1 atmosphere and 1/5,000 volume. The relation between pressure and volume and that between the product of pressure and volume to pressure for 4 different temperatures are given in two diagrams.

*The Department of Physical Chemistry,*

*Chemical Institute, Kyoto Imperial University.*

*(Nov. 15, 1944)*