

(6) (古谷登) 濃厚水溶液の蒸氣壓測定・沃度加里溶液に就て (第一報)

# 濃厚水溶液の蒸氣壓測定(第一報)

## 沃度加里水溶液に就て

古 谷 登

### 緒言

諸種の物質の水溶液而して之れが種々の濃度に於ける蒸氣壓は諸家に依つて測定されて居るが濃厚水溶液特に之れが高濃度に於ての成績は餘り文献にも認められない。於茲堀場教授の下に於て特種の装置を用ゐ種々の物質に就きこの方面の研究が着手せられたのであつて、今後其研究成績は續出せられんとして居る。余は沃度加里溶液に就き之れが研究を行つたので茲に其成績を發表することにする。

抑も沃度加里水溶液の蒸氣壓は Tammann,<sup>(1)</sup> Dieterici,<sup>(2)</sup> Brønsted<sup>(3)</sup> 等に依つて測定されて居るが其濃度は多くは尙稀薄なるもので、且つ其温度は總て 100°C 以内であり、其測定方法は余等の行つたものと全然異なるものである。後述する此の余等の行つた蒸氣壓測定方法は特に其壓力指示法に於て、在來のものに比し諸種の點に於て特種の位置を占めるものであつて、此點にても意義深きものと思考する。

### 實驗材料實驗裝置及び實驗方法

沃度加里は日本藥局法に依るものを三回繰返し再結晶せしめたものを使用し溶媒としての水は、沃度加里溶液が酸素及び炭酸瓦斯の存在に於て容易に沃度を分解游離する爲に、特に意を用ひて可及的之等

(1) Tammann, Wied. Ann., 24, 530, (1885); Me'm. Acad. Pét., (7), 35, (1887).

(2) Dieterici, Wied. Ann., 42, 513, (1891).

(3) Brønsted, Zts. Physik, Chem., 82, 633, (1913).

## (古谷登) 濃厚水溶液の蒸気圧測定・沃度加里溶液に就て (第一報)

(7)

の瓦斯を含有せざるものを用ひんと努力した。即ち實驗毎に傳導度測定用の水をコルベンに入れ、之れを水流ポンプに連結し、同時に煮沸せしめ、水中に含有する酸素の排除に努めたものである。

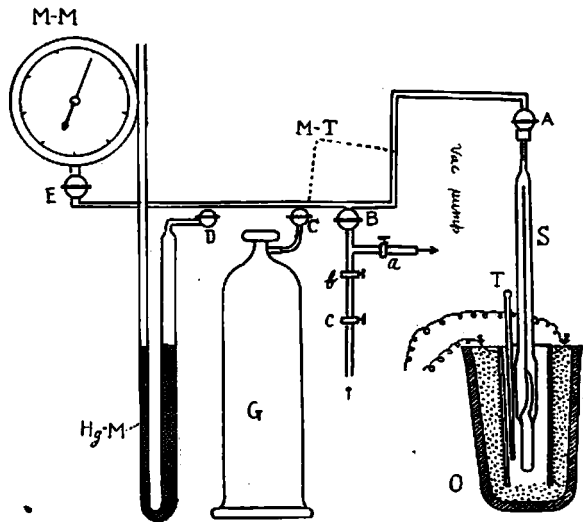
余の行ひたる實驗に於ては高温度では高氣壓となる爲に特殊の裝置を要するもので、大體第一圖に示す如くである。即ち S はバイレックス硝子を以て製作

第 一 圖

した壓力指示計で、

Smith 及び Bokhorst<sup>(1)</sup>の考察になるものを變形し、京都帝國大學物理化學教室で専ら使用して居るものである。其構造は第二圖でも明である。此の上部 g に於て金屬管と結合されてゐるが、其方法は先づ硝子に白金メツキ<sup>(2)</sup>を、次で其上に銅メツキを行ひ、

之れと金屬管とを密にハンダ付したもので高壓力となり其壓力の脱出を防ぐ爲には其間尙特別の考案と相當の熟練とを要するが精細なことは略す。此の部に於て更に M-T なる金屬管に連結する。次

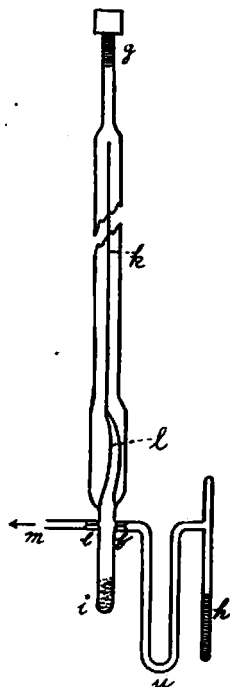


(1) Smits u. Bokhorst, Zeitschr. f. physik. Chem., 91, 249, (1916).

(2) Ostwald-Luther, physico-chem. Messungen 4 Aufl. S. 478, (1925); Westhaver, Zeitschr. f. physik. chem., 51, 90, (1905).

## (8) (古谷登) 濃厚水溶液の蒸気圧測定・沃度加里溶液に就て (第一報)

第二圖



にこの壓力指示計の下部  $i$  に實驗材料を入れるものであるが、其爲に先づ  $i$  の部分に重量を測定せる沃度加里を、 $h$  の部分に同じく重量を・知れる水を入れ、 $h$  管の上部を閉鎖し、 $u$  管の部を液體空氣又は固體炭酸を以て冷却し、 $m$  を真空ポンプに連結する。然る時は其部分の空氣の排除されると共に、 $h$  に存在せる水は真空蒸溜されて  $u$  管に凝結する。全く真空になれることをガイスレル管で確定した後、 $e$  なる毛管部で閉鎖し、次で  $i$  を冷却し  $u$  管を温める時、 $u$  管に氷結せる水は全部  $i$  に到りて  $f$  の部分で閉鎖するに及んで、 $i$  の部分に於ては全く真空状態の下に一定濃度溶液が存在することとなる。

$O$  は電氣爐で内徑 5 種長さ 33 種の鐵管に二重にニクロム線を巻き、之を黒鉛坩堝中に入れ、其間隙をアスベスト粉末で充填したもの

で、電流を適當に調節することに依つて、余の檢査せる  $200^{\circ}\text{C}$  以内に於ては一定時所要の溫度に保持し得る。此中に壓力指示計及び  $T$  なる寒暖計を挿入する。 $G$  は炭酸ボンベ、 $\text{Hg}-M$  は水銀壓力計、 $M-M$  は高壓用金屬壓力計である。 $A, B, C, D, E$  は金屬コック、 $a, b, c$  は硝子コックで、夫々の開閉に依つて種々適宜連結することを得る。即ち溫度を上昇せしめる時は蒸氣壓の上昇につれて、壓力指示計の中央に存する針  $k$  は、 $l$  の部分の彎曲せる爲に漸次中央より離反する。初めは  $C, E$  を閉じ、 $A, B, D$  を開き、 $b, c$  を通じて少許宛の空氣を入れること

(古谷登) 濃厚水溶液の蒸氣壓測定・沃度加里溶液に就て (第一報) (9)

に依つて、逆反せる針は原位置に復歸する。其際の壓力を水銀壓力計にて讀む時、茲に其溶液の其溫度に於ける蒸氣壓が現れる。但し氣壓計で補正することは勿論である。斯くして  $100^{\circ}\text{C}$  以上に溫度の上昇する時は蒸氣壓は一氣壓以上となる故、B を閉じ C より瓦斯ボンベに依りて壓力を調節する。而して三氣壓迄は水銀壓力計を用ふるも、夫以上に到れば D を閉じ、E を開きて金屬壓力計を使用する。

壓力指示計中に存するしなる部分は稀薄なる硝子にて製作さるゝ爲、僅少なる壓力に感じ得るが、尙内外の壓力を調節することに依つてよく高氣壓使用に適し得るものである。

#### 蒸氣壓測定成績

上述の如き實驗裝置及び方法の下に於て、溫度は  $30^{\circ}\text{C}$  より  $200^{\circ}\text{C}$  迄徐々に上昇せしめ、其間  $5^{\circ}$  毎に蒸氣壓を測定し、溶液の濃度は 100 瓦溶液中沃度加里含有量 13.14, 22.52, 35.13, 49.92, 54.50, 60.00, 67.50, 72.95, 75.56 瓦及び各溫度に於て常に飽和狀態に存在せるものゝ十種である。其成績は第二表乃至第十一表に示す。但し  $100^{\circ}\text{C}$  以上のもののみを記載する。第一表は水の蒸氣壓で溶液の夫れと比較する爲、Landolt<sup>(1)</sup>の表より引用した。第一表より第十一表に到る迄の蒸氣壓成績を圖示せるものが第三圖である。

(1) Landolt-Börnstein, Physik-chem. Tabellen.

(10) (古谷登) 濃厚水溶液の蒸気圧測定・沃度加里溶液に就て (第一報)

## 第 一 表

H<sub>2</sub>O 100.00 瓦  
KI. 0.00 "

C=13.05

| $t$ | $p_0$ (氣壓) | $T \ln p_0$ | CT     | L/R  |
|-----|------------|-------------|--------|------|
| 100 | 1          | 0           | 4867.7 | 4868 |
| 105 | 1.19       | 65.8        | 4932.9 | 4867 |
| 110 | 1.41       | 131.6       | 4998.1 | 4866 |
| 115 | 1.67       | 199.0       | 5063.4 | 4865 |
| 120 | 1.96       | 264.5       | 5128.6 | 4864 |
| 125 | 2.29       | 329.8       | 5198.9 | 4864 |
| 130 | 2.67       | 396.3       | 5259.2 | 4862 |
| 135 | 3.09       | 460.4       | 5324.4 | 4864 |
| 140 | 3.57       | 525.7       | 5389.6 | 4864 |
| 145 | 4.10       | 589.9       | 5455.0 | 4865 |
| 150 | 4.69       | 653.8       | 5520.1 | 4866 |
| 155 | 5.36       | 718.7       | 5585.4 | 4867 |
| 160 | 6.10       | 783.1       | 5650.6 | 4868 |
| 165 | 6.92       | 847.4       | 5715.9 | 4869 |
| 170 | 7.82       | 911.3       | 5781.1 | 4870 |
| 175 | 8.81       | 975.0       | 5846.4 | 4871 |
| 180 | 9.89       | 1038.2      | 5911.7 | 4874 |
| 185 | 11.09      | 1102.2      | 5977.0 | 4875 |
| 190 | 12.39      | 1165.5      | 6042.1 | 4877 |
| 195 | 13.80      | 1228.6      | 6107.4 | 4879 |
| 200 | 15.34      | 1292.0      | 6172.6 | 4881 |

(古谷登) 濃厚水溶液の蒸気圧測定・沃度加里溶液に就て (第一報)

(11)

## 第 二 表

$\text{H}_2\text{O}$  88.36 瓦       $\frac{N_1^*}{N_2} = 61.5$        $C = 12.87$   
 $\text{KI}$  13.14 "

| $t$ | $p$ (氣壓) | $T \ln p$ | CT     | L/R  | $p/p_0$ |
|-----|----------|-----------|--------|------|---------|
| 100 | 0.926    | -28.7     | 4800.5 | 4829 | 0.926   |
| 105 | 1.17     | 59.4      | 4864.9 | 4806 | 0.983   |
| 110 | 1.37     | 120.6     | 4929.2 | 4809 | 0.972   |
| 115 | 1.60     | 182.4     | 4993.6 | 4811 | 0.958   |
| 120 | 1.87     | 246.0     | 5057.9 | 4812 | 0.954   |
| 125 | 2.22     | 317.5     | 5122.2 | 4805 | 0.969   |
| 130 | 2.55     | 378.2     | 5186.6 | 4808 | 0.955   |
| 135 | 2.95     | 441.5     | 5250.9 | 4810 | 0.955   |
| 140 | 3.45     | 511.5     | 5315.3 | 4804 | 0.966   |
| 145 | 3.92     | 571.1     | 5379.7 | 4809 | 0.956   |
| 150 | 4.49     | 635.4     | 5444.0 | 4809 | 0.957   |
| 155 | 5.14     | 700.8     | 5508.4 | 4801 | 0.959   |
| 160 | 5.85     | 764.3     | 5572.7 | 4809 | 0.959   |
| 165 | 6.62     | 828.0     | 5637.1 | 4809 | 0.957   |
| 170 | 7.40     | 886.8     | 5701.5 | 4815 | 0.946   |
| 175 | 8.34     | 950.4     | 5765.8 | 4815 | 0.947   |
| 180 | 9.45     | 1017.6    | 5830.1 | 4813 | 0.956   |
| 185 | 10.50    | 1077.1    | 5894.5 | 4817 | 0.947   |
| 190 | 11.65    | 1137.0    | 5958.8 | 4822 | 0.940   |
| 195 | 12.85    | 1195.3    | 6023.2 | 4828 | 0.931   |
| 200 | 14.44    | 1263.4    | 6087.5 | 4824 | 0.942   |

(\*  $N_1, N_2$  ハ 水, 及ビ沃度加里ノ mol. fraction)

(12) (古谷登) 濃厚水溶液の蒸気圧測定・沃度加里溶液に就て (第一報)

## 第 三 表

$\text{H}_2\text{O}$  77.48 瓦       $\frac{N_1}{N_2} = 31.26, \quad C = 12.80$   
 $\text{KI.}$  22.52 "

| $t$ | $p$ (氣壓) | $T \ln p$ | CT     | $L/R$ | $p/p_0$ |
|-----|----------|-----------|--------|-------|---------|
| 100 | 0.90     | -39.5     | 4774.4 | 4814  | 0.900   |
| 105 | 1.10     | 36.9      | 4838.4 | 4802  | 0.924   |
| 110 | 1.31     | 103.4     | 4902.4 | 4799  | 0.929   |
| 115 | 1.53     | 165.0     | 4966.4 | 4801  | 0.916   |
| 120 | 1.78     | 226.7     | 5030.4 | 4804  | 0.908   |
| 125 | 2.10     | 295.3     | 5094.4 | 4799  | 0.917   |
| 130 | 2.44     | 360.5     | 5158.4 | 4798  | 0.914   |
| 135 | 2.83     | 424.5     | 5222.4 | 4798  | 0.917   |
| 140 | 3.28     | 490.7     | 5286.4 | 4796  | 0.919   |
| 145 | 3.78     | 555.9     | 5350.4 | 4795  | 0.921   |
| 150 | 4.32     | 619.1     | 5414.4 | 4795  | 0.921   |
| 155 | 4.92     | 682.1     | 5478.4 | 4796  | 0.918   |
| 160 | 5.58     | 744.6     | 5542.4 | 4796  | 0.915   |
| 165 | 6.38     | 811.8     | 5606.4 | 4795  | 0.921   |
| 170 | 7.20     | 874.7     | 5670.4 | 4796  | 0.923   |
| 175 | 8.02     | 932.9     | 5734.4 | 4802  | 0.910   |
| 180 | 8.98     | 994.5     | 5798.4 | 4804  | 0.908   |
| 185 | 10.05    | 1057.1    | 5862.4 | 4805  | 0.906   |
| 190 | 11.09    | 1114.2    | 5926.4 | 4812  | 0.895   |
| 195 | 12.30    | 1174.7    | 5990.4 | 4816  | 0.891   |
| 200 | 13.61    | 1234.8    | 6054.4 | 4820  | 0.887   |

(古谷登) 濃厚水溶液の蒸気圧測定・沃度加里溶液に就て (第一報)

(13)

## 第 四 表

$\text{H}_2\text{O}$  63.37 瓦     $\frac{N_1}{N_2} = 15.95$ ,     $C = 12.68$   
 $\text{KI}$  36.63 "

| $t$ | $p$ (氣壓) | $T \ln p$ | $CT$   | $L/R$ | $p/p_0$ |
|-----|----------|-----------|--------|-------|---------|
| 100 | 0.83     | -69.5     | 4729.6 | 4799  | 0.830   |
| 105 | 1.01     | 3.8       | 4793.0 | 4789  | 0.841   |
| 110 | 1.18     | 63.4      | 4856.4 | 4793  | 0.837   |
| 115 | 1.38     | 125.0     | 4919.8 | 4795  | 0.826   |
| 120 | 1.67     | 201.6     | 4983.2 | 4782  | 0.852   |
| 125 | 1.92     | 259.7     | 5046.6 | 4787  | 0.838   |
| 130 | 2.23     | 324.1     | 5110.0 | 4786  | 0.835   |
| 135 | 2.55     | 382.0     | 5173.4 | 4791  | 0.825   |
| 140 | 2.96     | 448.3     | 5236.8 | 4789  | 0.829   |
| 145 | 3.42     | 514.1     | 5300.2 | 4786  | 0.834   |
| 150 | 3.94     | 580.1     | 5363.6 | 4784  | 0.840   |
| 155 | 4.49     | 642.9     | 5427.0 | 4784  | 0.838   |
| 160 | 5.12     | 707.3     | 5490.4 | 4783  | 0.839   |
| 165 | 5.76     | 767.0     | 5553.8 | 4787  | 0.832   |
| 170 | 6.46     | 826.6     | 5617.2 | 4791  | 0.826   |
| 175 | 7.30     | 890.7     | 5680.6 | 4790  | 0.829   |
| 180 | 8.19     | 952.8     | 5744.0 | 4791  | 0.828   |
| 185 | 9.15     | 1014.1    | 5807.4 | 4793  | 0.825   |
| 190 | 10.18    | 1074.6    | 5870.8 | 4796  | 0.822   |
| 195 | 11.20    | 1130.8    | 5934.2 | 4803  | 0.812   |
| 200 | 12.48    | 1194.1    | 5997.6 | 4804  | 0.814   |

(14) (古谷登) 濃厚水溶液の蒸気圧測定・沃度加里溶液に就て (第一報)

## 第 五 表

$\text{H}_2\text{O}$  50.08 瓦       $\frac{N_1}{N_2} = 9.20$ ,       $C = 12.53$   
 $\text{KI}$  49.92 "

| $t$ | $p$ (気圧) | $T \ln p$ | CT     | L/R  | $p/p_0$ |
|-----|----------|-----------|--------|------|---------|
| 100 | 0.765    | -99.9     | 4673.7 | 4774 | 0.765   |
| 105 | 0.921    | -81.1     | 4736.3 | 4768 | 0.774   |
| 110 | 1.12     | -44.4     | 4799.0 | 4755 | 0.794   |
| 115 | 1.30     | 101.8     | 4861.6 | 4760 | 0.778   |
| 120 | 1.50     | 159.4     | 4924.3 | 4765 | 0.765   |
| 125 | 1.74     | 220.5     | 4986.9 | 4767 | 0.760   |
| 130 | 2.05     | 290.1     | 5049.6 | 4760 | 0.768   |
| 135 | 2.40     | 357.3     | 5112.2 | 4755 | 0.777   |
| 140 | 2.78     | 422.3     | 5174.9 | 4753 | 0.779   |
| 145 | 3.15     | 479.7     | 5237.5 | 4758 | 0.768   |
| 150 | 3.72     | 544.3     | 5300.2 | 4756 | 0.772   |
| 155 | 4.15     | 609.2     | 5362.9 | 4754 | 0.774   |
| 160 | 4.71     | 671.1     | 5425.5 | 4754 | 0.772   |
| 165 | 5.38     | 737.1     | 5488.1 | 4751 | 0.777   |
| 170 | 6.05     | 797.6     | 5550.8 | 4753 | 0.774   |
| 175 | 6.80     | 858.9     | 5613.4 | 4755 | 0.772   |
| 180 | 7.58     | 917.7     | 5676.1 | 4758 | 0.766   |
| 185 | 8.45     | 977.4     | 5738.7 | 4761 | 0.762   |
| 190 | 9.36     | 1035.6    | 5801.4 | 4766 | 0.756   |
| 195 | 10.38    | 1095.3    | 5864.0 | 4769 | 0.752   |
| 200 | 11.39    | 1150.8    | 5926.7 | 4776 | 0.743   |

(古谷登) 濃厚水溶液の蒸気圧測定・沃度加里溶液に就て (第一報) (15)

## 第 六 表

$\text{H}_2\text{O}$  45.50 瓦       $\frac{N_1}{N_2} = 7.70$ ,       $C = 12.48$   
 $\text{KI}$  44.50 "

| $t$ | $p$ (気圧) | $T \ln p$ | CT     | L/R  | $p/p_0$ |
|-----|----------|-----------|--------|------|---------|
| 100 | 0.722    | -121.5    | 4655.0 | 4777 | 0.722   |
| 105 | 0.861    | -56.6     | 4717.4 | 4764 | 0.724   |
| 110 | 1.07     | 25.9      | 4779.8 | 4754 | 0.759   |
| 115 | 1.25     | 86.6      | 4842.2 | 4756 | 0.749   |
| 120 | 1.47     | 151.4     | 4904.6 | 4753 | 0.750   |
| 125 | 1.70     | 211.2     | 4967.0 | 4756 | 0.742   |
| 130 | 1.94     | 267.8     | 5029.4 | 4762 | 0.727   |
| 135 | 2.29     | 338.1     | 5091.8 | 4754 | 0.741   |
| 140 | 2.65     | 402.6     | 5154.2 | 4752 | 0.742   |
| 145 | 3.04     | 464.8     | 5216.6 | 4752 | 0.742   |
| 150 | 3.45     | 523.9     | 5279.0 | 4755 | 0.736   |
| 155 | 3.93     | 585.9     | 5341.4 | 4756 | 0.733   |
| 160 | 4.50     | 651.4     | 5403.8 | 4753 | 0.738   |
| 165 | 5.14     | 717.2     | 5466.2 | 4749 | 0.743   |
| 170 | 5.81     | 779.6     | 5528.6 | 4749 | 0.743   |
| 175 | 6.54     | 841.5     | 5591.0 | 4750 | 0.742   |
| 180 | 7.35     | 903.8     | 5653.4 | 4750 | 0.743   |
| 185 | 8.19     | 963.3     | 5715.8 | 4753 | 0.739   |
| 190 | 9.09     | 1022.1    | 5778.2 | 4756 | 0.734   |
| 195 | 10.10    | 1077.8    | 5840.6 | 4763 | 0.725   |
| 100 | 10.94    | 1131.8    | 5903.0 | 4771 | 0.713   |

(16)

(古谷登) 濃厚水溶液の蒸気圧測定・沃度加里溶液に就て (第一報)

## 第 七 表

$\text{H}_2\text{O}$  40.0 瓦     $\frac{N_1}{N_2} = 6.14$ ,     $C = 12.45$   
 $\text{KI}$  60.0 "

| $t$ | $p$ (氣壓) | $T \ln p$ | CT     | L/R  | $p/p_0$ |
|-----|----------|-----------|--------|------|---------|
| 100 | 0.712    | -126.7    | 4643.9 | 4771 | 0.712   |
| 105 | 0.859    | -57.5     | 4706.1 | 4784 | 0.722   |
| 110 | 0.991    | -3.5      | 4768.4 | 4772 | 0.703   |
| 115 | 1.12     | 42.6      | 4830.6 | 4788 | 0.686   |
| 120 | 1.36     | 120.3     | 4892.9 | 4773 | 0.694   |
| 125 | 1.57     | 179.8     | 4955.1 | 4775 | 0.686   |
| 130 | 1.83     | 244.6     | 5017.4 | 4773 | 0.685   |
| 135 | 2.16     | 314.6     | 5079.6 | 4765 | 0.699   |
| 140 | 2.48     | 375.4     | 5141.9 | 4767 | 0.695   |
| 145 | 2.82     | 433.4     | 5204.1 | 4771 | 0.688   |
| 150 | 3.26     | 499.3     | 5266.4 | 4768 | 0.694   |
| 155 | 3.72     | 562.4     | 5328.6 | 4766 | 0.694   |
| 160 | 4.26     | 627.7     | 5390.9 | 4763 | 0.698   |
| 165 | 4.85     | 691.6     | 5453.1 | 4762 | 0.701   |
| 170 | 5.47     | 752.9     | 5515.4 | 4763 | 0.700   |
| 175 | 6.11     | 811.0     | 5577.5 | 4763 | 0.694   |
| 180 | 6.87     | 873.2     | 5639.9 | 4763 | 0.695   |
| 185 | 7.74     | 937.4     | 5702.1 | 4765 | 0.698   |
| 190 | 8.60     | 996.4     | 5764.4 | 4768 | 0.694   |
| 195 | 9.57     | 1057.9    | 5826.6 | 4769 | 0.694   |
| 200 | 10.41    | 1107.8    | 5888.9 | 4781 | 0.679   |

(古谷登) 濃厚水溶液の蒸気圧測定・沃度加里溶液に就て (第一報)

(17)

## 第 八 表

$\text{H}_2\text{O}$  32.50 瓦       $\frac{N_1}{N_2} = 4.43$ ,       $C = 12.43$   
 $\text{KI}$  67.50 "

| $t$ | $p$ (気圧) | $T \ln p$ | CT     | L/R  | $p/p_0$ |
|-----|----------|-----------|--------|------|---------|
| 100 | 0.605    | -165.5    | 4636.4 | 4802 | 0.605   |
| 105 | 0.720    | -124.2    | 4698.5 | 4823 | 0.605   |
| 110 | 0.902    | -39.5     | 4763.7 | 4800 | 0.640   |
| 115 | 1.01     | 3.9       | 4822.8 | 4819 | 0.605   |
| 120 | 1.22     | 78.2      | 4885.0 | 4807 | 0.622   |
| 125 | 1.41     | 136.8     | 4947.1 | 4810 | 0.616   |
| 130 | 1.62     | 194.9     | 5009.3 | 4814 | 0.607   |
| 135 | 1.90     | 261.9     | 5071.4 | 4810 | 0.615   |
| 140 | 2.20     | 326.7     | 5133.6 | 4807 | 0.616   |
| 145 | 2.52     | 386.4     | 5195.7 | 4809 | 0.615   |
| 150 | 2.95     | 457.7     | 5257.9 | 4800 | 0.629   |
| 155 | 3.40     | 523.9     | 5320.0 | 4796 | 0.634   |
| 160 | 3.90     | 589.4     | 5382.2 | 4793 | 0.639   |
| 165 | 4.44     | 653.0     | 5444.3 | 4791 | 0.642   |
| 170 | 5.00     | 713.1     | 5506.5 | 4793 | 0.639   |
| 175 | 5.60     | 771.9     | 5568.6 | 4797 | 0.635   |
| 180 | 6.25     | 830.3     | 5630.8 | 4801 | 0.632   |
| 185 | 6.97     | 889.4     | 5692.9 | 4804 | 0.629   |
| 190 | 7.75     | 948.2     | 5755.1 | 4807 | 0.626   |
| 195 | 8.55     | 1004.5    | 5817.2 | 4813 | 0.620   |
| 200 | 9.40     | 1060.1    | 5879.4 | 4819 | 0.613   |

(18) (古谷登)濃 厚水溶液の蒸氣壓測定・溶度加里液液に就て (第一報)

## 第 九 表

H<sub>2</sub>O 27.05 瓦  $\frac{N_1}{N_2} = 3.42$ , C=12.19  
 KI. 72.95 "

| $t$ | $p$ (氣壓) | $T \ln p$ | CT     | L/R  | $p/p_0$ |
|-----|----------|-----------|--------|------|---------|
| 120 | 1.12     |           |        |      |         |
| 125 | 1.30     |           |        |      |         |
| 130 | 1.51     |           |        |      |         |
| 135 | 1.76     |           |        |      |         |
| 140 | 2.04     |           |        |      |         |
| 145 | * 2.32   | 351.8     | 4995.4 | 4644 | 0.566   |
| 150 | 2.70     | 420.2     | 5056.4 | 4636 | 0.576   |
| 155 | 3.15     | 492.3     | 5117.3 | 4625 | 0.588   |
| 160 | 3.60     | 554.7     | 5178.3 | 4624 | 0.590   |
| 165 | 4.10     | 618.1     | 5239.2 | 4621 | 0.593   |
| 170 | 4.62     | 678.1     | 5300.2 | 4622 | 0.591   |
| 175 | 5.17     | 736.1     | 5361.1 | 4625 | 0.587   |
| 180 | 5.76     | 793.4     | 5422.1 | 4629 | 0.582   |
| 185 | 6.45     | 853.9     | 5483.0 | 4629 | 0.582   |
| 190 | 7.20     | 914.2     | 5544.0 | 4630 | 0.581   |
| 195 | 7.85     | 964.5     | 5604.9 | 4640 | 0.569   |
| 200 | 8.72     | 1024.5    | 5665.9 | 4641 | 0.568   |

\* 此印以前ハ飽和溶液ノ蒸氣壓ト等シク、此以後ニ到リテ初メテ分離上昇スルヲ見ル。

(古谷登) 濃厚水溶液の蒸気圧測定・沃度加里溶液に就て (第一報) (19)

## 第 十 表

H<sub>2</sub>O 24.44 瓦       $\frac{N_1}{N_2} = 2.98$ ,      C = 11.62  
 KI. 75.56 "

| $t$ | $p$ (氣壓) | $T \ln p$ | CT     | L/R  | $p/p_0$ |
|-----|----------|-----------|--------|------|---------|
| 120 | 1.12     |           |        |      |         |
| 125 | 1.31     |           |        |      |         |
| 130 | 1.51     |           |        |      |         |
| 135 | 1.77     |           |        |      |         |
| 140 | 2.04     |           |        |      |         |
| 145 | 2.29     |           |        |      |         |
| 150 | 2.61     |           |        |      |         |
| 155 | 2.97     |           |        |      |         |
| 160 | 3.29     |           |        |      |         |
| 165 | 3.76     |           |        |      |         |
| 170 | * 4.24   | 640.0     | 5147.7 | 4508 | 0.542   |
| 175 | 4.75     | 698.2     | 5205.8 | 4508 | 0.539   |
| 180 | 5.31     | 753.5     | 5263.9 | 4507 | 0.537   |
| 185 | 5.92     | 814.6     | 5322.0 | 4507 | 0.534   |
| 190 | 6.60     | 873.9     | 5380.1 | 4506 | 0.533   |
| 195 | 7.30     | 930.5     | 5438.2 | 4508 | 0.529   |
| 200 | 8.10     | 980.6     | 5496.3 | 4507 | 0.528   |

\* 第九表脚註ト同ジ。

(20)

(古谷登) 濃厚水溶液の蒸気圧測定・沃度加里溶液に就て (第一報)

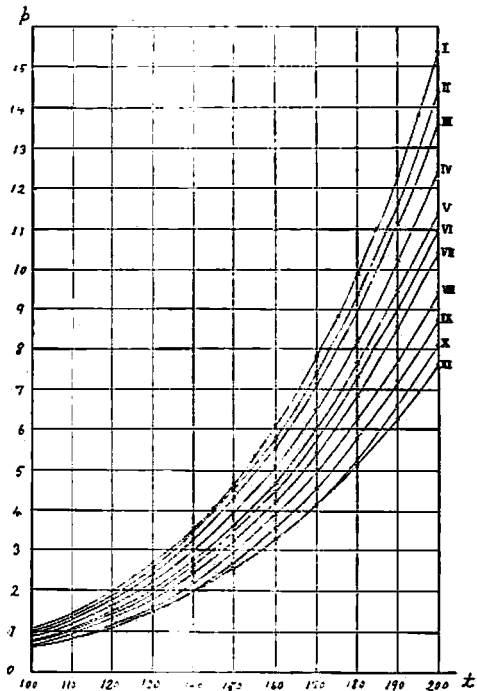
## 第 十 一 表

$\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{KI.} >$  各温度ニ於テ飽和溶液

| $t$ | $p$ (氣壓) | $p/p_0$ | Solubility<br>(g. in 100g. Sol'n) | $N_1/N_2$ |
|-----|----------|---------|-----------------------------------|-----------|
| 100 | 0.606    | 0.636   | 67.6                              | 4.43      |
| 105 | 0.723    | 0.696   | 68.3                              | 4.29      |
| 110 | 0.861    | 0.611   | 69.0                              | 4.13      |
| 115 | 0.998    | 0.596   | 69.5                              | 4.05      |
| 120 | 1.12     | 0.571   | 70.0                              | 3.95      |
| 125 | 1.30     | 0.568   | 70.5                              | 3.85      |
| 130 | 1.52     | 0.570   | 71.0                              | 3.76      |
| 135 | 1.77     | 0.573   | 71.5                              | 3.69      |
| 140 | 2.04     | 0.571   | 72.0                              | 3.59      |
| 145 | 2.30     | 0.561   | 72.25                             | 3.55      |
| 150 | 2.62     | 0.559   | 72.7                              | 3.46      |
| 155 | 2.97     | 0.554   | 73.5                              | 3.33      |
| 160 | 3.30     | 0.541   | 74.0                              | 3.24      |
| 165 | 3.76     | 0.543   | 74.5                              | 3.17      |
| 170 | 4.24     | 0.542   | 75.0                              | 3.07      |
| 175 | 4.68     | 0.531   | 75.5                              | 2.98      |
| 180 | 5.11     | 0.517   | 76.0                              | 2.91      |
| 185 | 5.71     | 0.515   | 76.75                             | 2.80      |
| 190 | 6.32     | 0.510   | 77.5                              | 2.68      |
| 195 | 6.92     | 0.502   | 78.0                              | 2.64      |
| 200 | 7.58     | 0.494   | 78.5                              | 2.53      |

## 第 三 圖

(I→XI ハ 第一表→第十一表ノ蒸気圧ヲ示ス)



今圖示せる蒸気壓曲線を觀察するに、濃度の漸次増大するに伴ひ各溫度に於て可成り著明なる蒸気壓の降下を認め、其降下度は各表に於て  $p/p_0$  の下に示せるものが之れである。尙 IX, X の曲線を見るに、IX は  $140^{\circ}\text{C}$ 、X は  $175^{\circ}\text{C}$  邊までは飽和狀態のものの蒸気壓曲線と一致して居るが、其溫度以後に於ては分離上昇する。即ち該溫度に到りて初めて所要の濃度即ち IX では 72.95 瓦、X では 75.56 瓦となつたもので、此分離點は其濃度が其溫度に於ける溶解度を示すことを表す點である。

尙今得たる蒸気壓測定結果を Clapeyron-Clausius の式

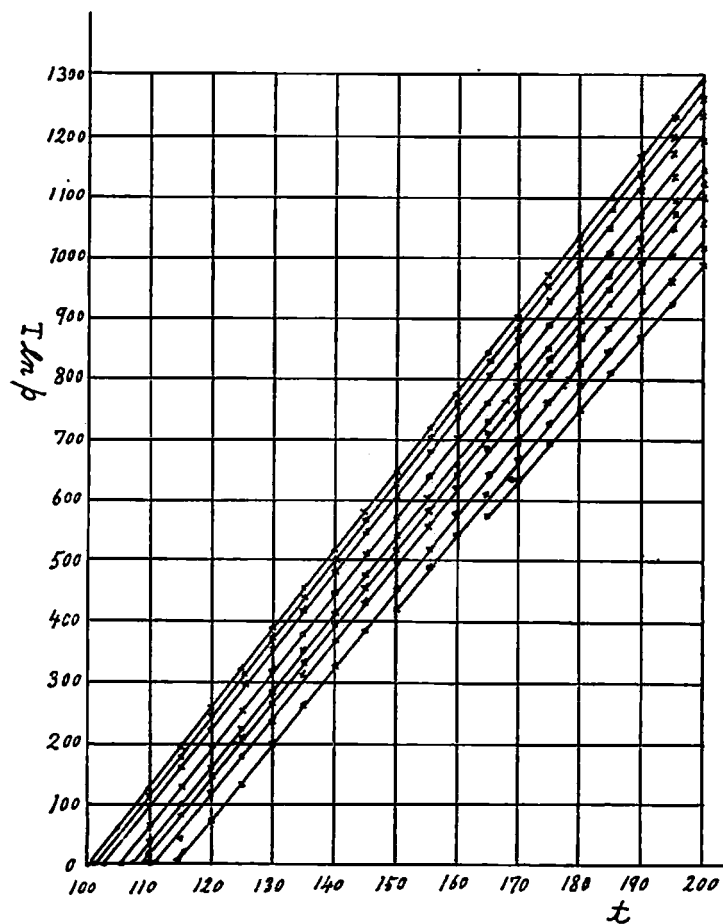
$$T \ln p = -\frac{L}{R} + CT$$

により  $T \ln p$  を縦軸に、 $T$  を横軸にとる時、第四圖の如く各濃度のものに就て夫々直線となる。併し此等直線は濃度の異なるにつれ其傾度を多少變化して居る。事實此の傾度を示す  $C$  の價は 13.05, 12.87, 12.80, 12.68, 12.53, 12.48, 12.45, 12.43, 12.19, 11.62 と濃度と共に變ず。

此の  $C$  なるものは實に溶液の内部エネルギーに關係する項であつ

## (22) (古谷登) 濃厚水溶液の蒸気圧測定・沃度加里溶液に就て (第一報)

第 四 圖



て、之れが濃度に依つて折く變ずることは甚だ興味ある問題であるが其理論的説明は後日に譲る。

更に該式より蒸發熱を計算したる價は第一乃至第十表に示した。

#### 溶解度の計算

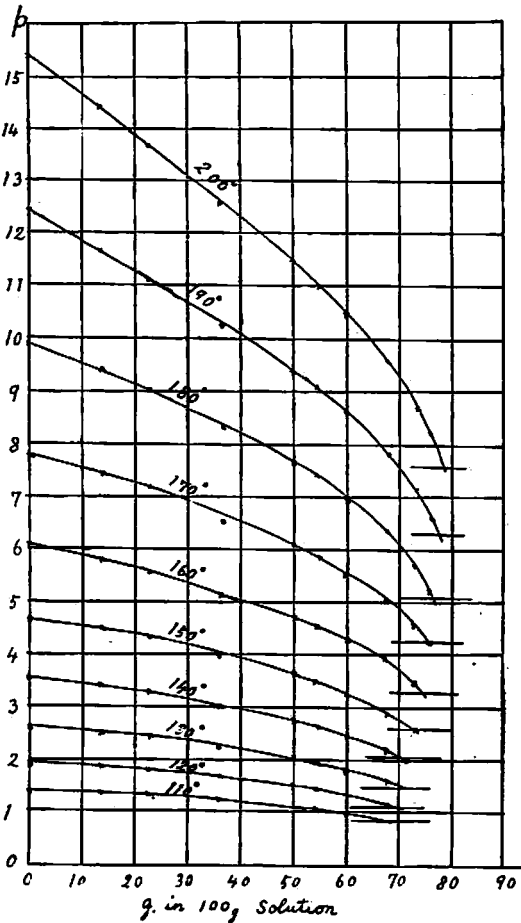
溶解度測定には夫々一定の方法があるが沃

度加里の高温度に於ける溶解度を決定することは實に至難の業である。余は余の得た蒸氣壓測定成績より之れを定めんとしたもので若し之れが可能なれば意義深きものである。理論的には横軸に濃度を、縦軸に蒸氣壓をとり、一定温度に就き夫々の點を求め、これを結合した

## 第 五 圖

が其温度の飽和溶液の蒸気圧の高さとなつた時、其點が其温度に於ける溶解度を示す。

斯くの如くして得た結果は第五圖及び第十一表の如くであつて、夫れに依ると  $200^{\circ}\text{C}$ —78,  $190^{\circ}\text{C}$ —77.5瓦,  $180^{\circ}\text{C}$ —76瓦,  $170^{\circ}\text{C}$ —75瓦,  $160^{\circ}\text{C}$ —74.5瓦,  $150^{\circ}\text{C}$ —72.7瓦,  $140^{\circ}\text{C}$ —71瓦,  $130^{\circ}\text{C}$ —71瓦,  $120^{\circ}\text{C}$ —70瓦,  $110^{\circ}\text{C}$ —69瓦となる。此の價は先きに蒸気圧測定成績の項で述べた IX, X の曲線が飽和溶液の状態の曲線と分離する點、即ち  $145^{\circ}\text{C}$  及び  $175^{\circ}\text{C}$  に於ける其曲線を畫いた濃度 72.95 瓦及び 75.56 瓦が其温度に於ける溶解度を示した價と可成り良く一致して居る。又沃度加里



の  $100^{\circ}\text{C}$  迄の溶解度は Mulden<sup>(1)</sup> により測定されて居るが、其價と今余の

(1) Mulden, cit. Landolt-Börnstein, Physik-chem. Tabellen, 5 Aufl., I. S. 631.

## (24) (古谷登) 濃厚水溶液の蒸気圧測定・沃度加里溶液に就て (第一報)

得た高温度に於ける値とは、其間よく連続し且つ全體として直線上に溶解度は増加して行く。

活性度の計算に就て

最後に溶液の蒸気壓から溶質並に溶媒の活性度を計算せんとした。溶媒の活性度は  $p/p_0$  にて示される、この  $p/p_0$  は溶液の蒸気壓降下度を現すもので、其値は第二乃至第十一表に示す。

$$\text{溶質活性度は} \quad \ln a_2 = - \int_0^{N_2} \frac{N_1}{N_2} d \ln \left( \frac{p}{p_1} \right)$$

$a_2$  ..... 溶質活性度       $N_1, N_2$  ..... 溶媒溶質の molar fraction

$p$  ..... 溶液の蒸気壓       $p_0$  ..... 水の蒸気壓

で示されるものであるが、余が上に求めた  $p/p_0$  の値は稀薄溶液の場合を缺いて居るから、この積分を正しく行ふことが出来ぬ。溶質の活性度の研究はこれを將來に残して置ふと思ふ。

### 結論

1. 沃度加里の種々の濃度の濃厚溶液の蒸気壓を測定し、蒸發熱を計算し、且つ Clapeyron-Clausius の式に於ける  $C$  の値が濃度に依り異なることを確定した。
2. 蒸気壓の値から高温度に於ける沃度加里の溶解度を計算した。
3. 溶媒の活性度を計算した。

拙筆に臨み恩師堀場教授の御懇篤なる御指導並に御校閲に對して満腔の謝意を表します。

昭和二年五月

京都帝國大學物理化學研究室にて。