

(四手井次太郎) 混合氣體の Dalton の分壓定律に對する化學的原因に基く違背に就て (第二報)

(19)

混合氣體の Dalton の分壓定律に對する 化學的原因に基く違背に就て⁽¹⁾ 鹽化水素——水蒸氣系⁽²⁾

四手井次太郎

緒言

二種類の氣體からなる混合氣體が呈する壓力或は容積は一般に之等成分氣體夫々の混合前に於ける壓力或は容積の和に等しくない。

斯の如き現象を説明する爲には次の様な二個の原因を指摘しうると思ふ。其一は異種分子間に起る或種の化學反應であつて其二は之等異種分子間に働くところの凝聚力である。勿論場合によつては之等二個の原因が重複して存在する事もあらう。

此種の變化は第一輯に於て記した通り Dalton の分壓定律に對する違背として取扱はれ、化學的には比較的無關係な二種類の氣體の混合物に就て多くの學者が研究してゐる。從來之等の違背は皆物理的見地の下に考察せられてゐる様であるが然し化學的原因に基ける場合もあるであらう。

單獨氣體に於ても之と類似な關係が見出される。即ち實在の氣體の狀態が理想氣體の夫より遠かつてゐる事實を説明するに上記の様な二原因を考へる事が出来る。既に第一輯に記載した處であるが

(1) 第一報、京都帝國大學理學部紀要 (A) 第九卷第二號、97 頁 (1925)。

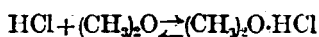
(2) 大幸先生紀念論文集より再録。

(3) 第一輯 22 參照。

(20) (四手井次太郎) 混合氣體の Dalton の分壓定律に對する化學的原因に基く違背に就て (第二報)

Drucker は實在の氣體の分子間に重合體或は複雑な化合物の生成する事を假定して可なりよく氣體の状態を表はす式を導いてゐる。故に混合氣體となれば上記の違背を場合によつては化學的原因によつて説明せんとするは當然の事であらう。又斯かる場合を實驗的に求める事も興味ある問題であらうと思ふ。

筆者は曩に氣態鹽化水素—氣態メチルエーテル系に就て之等二種類の氣體を一定溫度一定壓力の下に於て容積上種々の割合に混合し、混合後に起つた容積收縮を見た。其結果は次の反應式



によつて明瞭に説明する事を得た。

水は其分子の組成上メチルエーテルに甚だよく類似してゐる。即ち兩者とも四價として作用し得る酸素原子を含み然も之に結合する二個の基は夫々に就て同一である。従つて水蒸氣と氣態鹽化水素とを混合すれば之等は相互に或程度に於て反應しうる事が豫想せられる。然らば之等の二種氣體の混合後に起る壓力變化が果して上記の如く化學反應に基くか夫とも物理的のものであらうか。此決定を本實驗に待たうとするのである。

實驗の部

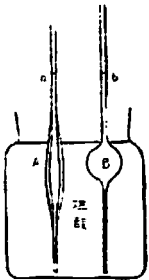
一定容積の氣體混合器内で混合せらるべき成分氣體が夫々單獨に呈する壓力を測定し、然る後同一容器内で兩成分氣體を混合して其呈する全壓を測定し以て混合前後に於ける壓力の變化を見るのが此實驗の目的に最都合よく且正確なる方法である。然し其爲には裝置の構造が複雑となり、且取扱が困難になる恐がある。夫故に所要の濃度の鹽酸を作り、其一定量を既知容積の混合器内で蒸發せしめて其呈する壓力を測定した。混合前に同一容器内で成分氣體の夫々の

獨に呈す可き筈の壓力は後に記述する様な理論式に従つて計算した。

1. 材料

通常の方法によつて濃鹽酸に濃硫酸を滴加して鹽化水素を發生せしめ、之を洗滌する爲に再蒸餾して得たところの純水の中を一單通過させ、最後に傳導度水に所要の濃度となる迄吸收せしめて目的の鹽酸を作つた。但し、使用した鹽酸、硫酸は共に Merck の純良品を選び鹽化水素の吸収瓶及び其中に没る氣體誘導管は共に Pyrex glass で作つた。斯の如くして得られた鹽酸の純粹度は此酸の略々 1gr を採り、之を蒸發せしめて得られた残渣が極めて微量で通常の分析用天秤では秤量する事が出来ぬ程度であつた。壓力測定の際には此鹽酸を第一圖に

第一圖



示す様な Pyrex glass で作つた二本の細管に封じ込んだ。便宜上之等の細管に試料管と名づけておかう。

A 管は壓力測定に供せられる酸を充たすに用ゐ、肉厚の細管(徑凡そ 0.5cm)からなり其兩端は空氣を含む空間を能ふ限り小さくする爲に毛管の様に引き延ばした。B 管は其濃度を定める爲に採るべき酸を充たすに用ゐ、中央の球はあとで破碎するに都合よくする爲に極めて肉薄に作つた。A 管の容量は採る材料の量に従つて適當に調節した。B 管の容量は能ふ限り A 管の夫と等しく作る事を望むのであるが酸の分析を正確にする爲に 凡そ 0.2—0.5 c.c. に限定した。

さて A, B 兩試料管には同一の酸を封じ込む可き筈であるが之を封する操作の間に夫々の濃度の間に差異を生じてはならぬ。よつて兩管には同じ状況の下に酸を充たして之を封する事に充分の注意を拂つた。(其詳細は略す)

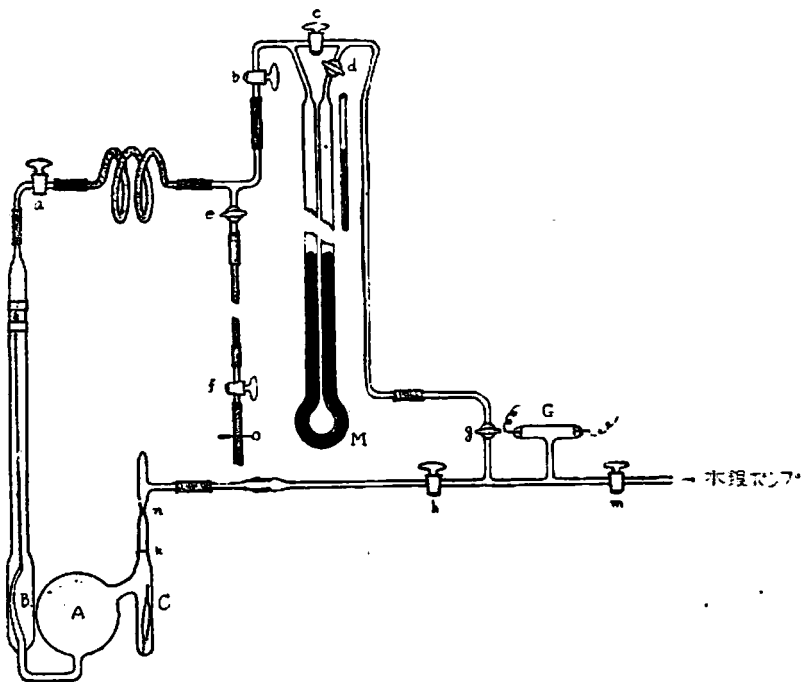
(22) (四手井次太郎) 混合氣體の Dalton の分壓定律に對する化學的原因に基く違背に就て (第二報)

酸の分析は上記試料管Bの硝子球を水中で破碎し酸を悉く之に溶かし此溶液に就て通常の鹽化銀法で行つた。

2. 壓力測定裝置

實驗は溫度凡そ 100° — 150°C で行つた。従つて斯様な溫度では實驗せんとする氣體が容器を作る硝子以外の物質と接觸する事を避けねばならぬ。此目的に撥條壓力指示計を選び特に之を Pyrex glass で作つた。其構造は第二圖に示す通りである。

第 二 圖



第二圖に於てBは壓力指示計を示す。其感度は壓力の差が 0.1mm に対して充分であつた。其外套管は鉛管によつて通常の水銀示差壓

力計Mに結合されてゐる。

試料管はC管の中に保つてある。硝子撥條はAなる硝子球及びC管と順次相通じてゐる。之等の部分は眞空にせられた後狹窄部nで熔封せられる事になつてゐる。故に此氣體が占有する空間は撥條よりnに到る部分である。此部分を便宜上混合器と名づけておかう。其容量は水銀を充たして定めた。之によると圖の撥條の方から見てkなる印線迄の部分の容量が溫度25°Cに於て237.691 c.c.であつた。kよりn迄の容量は壓力測定後其中間の適當な部分を開いて水銀を容れて定めた。之は何れの實驗の場合にも略々2—3 c.c.であつた。C管は其底部を稍肉厚に作つて試料管を後に記述する方法で破碎する爲に設けた。上記混合器の容量の溫度に對する變化はPyrex glassの線膨脹係數0.0000031から算出した。

壓力指示計の零點に及ぼす溫度の影響は混合器内を眞空にした場合に就て見た。其結果は次に示す通りである。

溫度(°C.)	100°	110°	120°	130°	150°	170°
補正(mm)	-0.1	-0.1	-0.2	-0.2	-0.3	-0.3

110°以下では補正を要する程の影響がない事を確かめた。

壓力の讀みは水銀示差壓力計によつた。其測尺は0.1mmに刻んであつた。測尺の垂直からの僅少な傾きに對する讀みの補正はCathetometerによつて正確に定めておいた。

3. 實驗の方法

測定裝置の各部を第二圖に示す様に連結した後水銀ポンプによつて混合器内の排氣を行つた。混合器の内壁に吸藏せられてゐる氣體は常溫に於ても能ふ限り驅逐しておかねばならぬから排氣は凡そ1時間おきに數回行つた。眞空の度は附屬のガイスレル管Gが全部

(24) (四手井次太郎) 混合氣體の Dalton の分壓定律に對する化學的原因に基く違背に就て (第二報)

螢光によつて包まれるのが其最大限度であつた。かくて既述の通り
 " で混合器を封じた。次に混合器は指示計を鉛管に結合した儘動か
 して恒溫槽(加熱液は vacuumoil)中に据えつけた。指示計の零點の位置
 は其傾きの如何によつて異動を生ずるから凡ての實驗に於て常に之
 を同一狀況の下に保つ事に注意した。即ち指示計の外套管は常に垂
 直に保ち其保持器と指示計の零點の位置を見定める爲に用いた望遠
 鏡との位置も固定して指示計の指針の先端が常に望遠鏡の視野の同
 一點に結像する様に調節した。

測定を始めに指示計の零點の位置を常溫附近より 90° 附近に到る
 溫度に於て讀んだ。之は混合器の硝子内壁に尙氣體が吸藏せられて
 るるか否かを確かめる爲であつた。然し何れの實驗に於ても其量は
 上記溫度範圍内では無視すべき量であつた。

かくて測定器は一單槽外に運び出し活栓 α を閉ちて鉛管より引き
 離し、上下に二三回振り動かして試料管の先端を破碎し次に裝置を倒
 に保ちて更に二三回振り動かして試料管の他端を破碎した。これに
 よつて試料の大部分は其管より迸出したが尙其内壁に残れる少量は
 壓力測定の際に徐々に蒸發する爲に測定結果が曖昧になる。よつて
 之を溫めて硝子球 A の中に悉く蒸餾した。

茲に於て此裝置を本の鉛管に結合して再び恒溫槽内に据えつけ壓
 力測定を開始した。

4. 壓力測定結果の正確度の検査

壓力測定結果に何れ位な正確度があるかを見る爲に水の蒸氣壓を
 測定して之を Holborn 及び Henning⁽⁴⁾ 等の測定結果と比較した。其結果
 は第一表に示してある。此表及び以下の表に於て壓力は凡て前記の

(4) Landolt-Börnstein : Physikalisch-Chemische Tabellen, 5 Aufl., II, 1318.

(四手井次太郎) 混合氣體の Dalton の分壓定律に對する化學的
原因に基く違背に就て (第二報) (25)

種々の補正を加へた結果で 0°C に於ける水銀柱の高さで表はしてある。

第 一 表

No. 1.

溫 度 °C.	壓 力 mm	Holborn & Henning mm
80.1	356.0	356.5
88.5	496.6	496.5

No. 2.

80.7	366.1	365.3
90.4	533.6	533.8
98.1	710.4	709.8
99.9	756.4	757.3

此表に示した實驗範圍内では求め得た結果と前記の研究者等の求めた夫等との間には 0.1—0.9mm の差異がある。然し之等の實驗溫度附近に於ては溫度の差が 0.1° に對しても壓力には著しい影響を與へる。故に上記の差異は實驗上避く可からざるものと見做してよい。而して前記の如く壓力指示計の感度は 0.1mm の變化に對して充分であるから以下記載する壓力測定結果は 0.1mm の正確度を有するものと信ずる。

5. 實驗結果

壓力測定の結果は第二表及び第三表にまとめてある。之等の表には測定結果が 90° 乃至 100°C 以上に就てのみ記してあるが實際は測定を 60° 乃至 70° 附近から開始し毎 10° に就て行つた。其結果得られた

(23) (四手井次太郎) 混合氣體の Dalton の分壓定律に對する化學的原因に基く違背に就て (第二報)

壓力曲線の屈折部を見て試料が悉く蒸發する溫度を略々定めた。表に現はれてゐる溫度は最低のものでも尙試料の沸點より略々 10° 高い。

(A) 水蒸氣の壓力測定結果

此實驗に用ゐた水は前記の鹽酸製造に用ゐた材料と同一物で従つて其純粹度も鹽酸の夫と略々同様であつた。測定結果は第二表に示してある。

第 二 表

No. 1.

水の量 = 0.69547 gr.

溫度 °C.	容 積 c.c.	壓 力	
		實驗値 mm	計算値 mm
100	239.316	510.8	511.61
110	239.340	525.5	525.55
120	239.364	539.9	539.47
130	239.388	554.3	553.37
150	239.436	582.7	581.13

No. 2.

水の量 = 0.15931 gr.

溫度 °C.	容 積 c.c.	壓 力	
		實驗値 mm	計算値 mm
110	240.785	867.7	867.47
120	240.809	892.6	891.18
130	240.834	916.8	914.40
150	240.882	964.9	960.74

No. 3

水の量 = 0.05578 gr.

溫度 °C.	容 積 c.c.	壓 力	
		實驗値 mm	計算値 mm
90	239.822	290.8	291.06
100	239.846	299.1	299.20
110	239.870	307.0	307.23
120	239.894	315.5	315.30
130	239.918	323.7	323.37
150	239.966	340.0	339.49

No. 4

水の量 = 0.05493 gr.

溫度 °C.	容 積 c.c.	壓 力	
		實驗値 mm	計算値 mm
90	241.100	280.3	280.48
100	241.124	288.1	288.27
110	241.148	296.2	296.06
120	241.172	304.0	303.83
130	241.196	311.9	311.61
150	241.244	327.6	327.13

(四手井次太郎) 混合氣體の Dalton の分壓定律に對する化學的原因に基く違背に就て (第二報)

(27)

(B) 氣態鹽酸の壓力測定結果

兩成分氣體の混合割合を色々にかへた場合、又同一の混合氣體であっても之を壓縮するか或は膨脹させた場合に其氣體の全壓は如何に變化するか。斯様な關係を見たい目的に略々適ふ爲に種々の濃度の鹽酸に就て又同一濃度のものでも其量をかへて實驗を試みた。然し實際用ゐた酸の最高濃度は略々 44% であつた。之は 0°C, 1 氣壓の下に得られる鹽酸の飽和濃度に近いものである。

實驗結果は第三表にまとめてある。壓力の測定結果は二回乃至三回の測定結果の平均値で表はされてゐる。^{*}

第 三 表

No. 1.

鹽酸の量 = 0.69403 gr;

鹽酸の濃度 = 29.12 %.

No. 2.

鹽酸の量 = 0.16440 gr;

鹽酸の濃度 = 29.12 %.

溫度 °C.	容 積 c.c.	壓 力 mm
100	239.628	428.0
110	239.652	440.9
120	239.675	452.9
130	239.699	464.6
150	239.747	488.4

溫度 °C.	容 積 c.c.	壓 力 mm
110	241.095	762.5
120	241.119	784.2
130	241.143	805.4
150	241.191	847.1

* 此實驗及び前記水蒸氣に關する實驗に先立つて之等の表に記載してある溫度範圍内で “non alkali glass” で造つた測定裝置を使用して同様の實驗を行つた。實驗は各々の溫度に於て一日に一回行つた。さうすると測定結果は實驗の回数を重ねるに連れて漸次壓力が減ずる事を示した。之れ鹽酸によつて硝子が犯されたのであらうか。よつて前記の通り Pyrex glass を使用した。此場合には測定結果には場合によつては實驗毎に 0.1mm 程度の相異を示したが然し大部は小數點第一位に於てよく一致してゐた。然も上記の様な差異が生じた場合でも夫は漸減でない事は明らかであつた。

(23) (四手井次太郎) 混合氣體の Dalton の分壓定律に對する化學的原因に基く違背に就て (第二報)

No. 3.

鹽酸の量=0.11419 gr;

鹽酸の濃度=40.05 %.

溫度 °C.	容 積 c.c.	壓 力 mm
100	240.520	485.3
110	240.544	498.9
120	240.568	512.6
130	240.592	526.2
150	240.640	553.4

No. 4.

鹽酸の量=0.18407 gr;

鹽酸の濃度=40.40 %.

溫度 °C.	容 積 c.c.	壓 力 mm
110	240.091	799.9
120	240.115	822.2
130	240.139	844.5
150	240.187	888.7

No. 5.

鹽酸の量=0.15960 gr;

鹽酸の濃度=29.967 %.

110	240.832	737.8
120	240.856	758.4
130	240.880	778.9
150	240.928	819.5

No. 6.

鹽酸の量=0.11324 gr;

鹽酸の濃度=29.882 %.

100	240.519	511.5
110	240.543	526.1
120	240.567	540.4
130	240.591	554.8
150	240.639	583.1

No. 7.

鹽酸の量=0.09858 gr;

鹽酸の濃度=9.606 %.

100	239.993	504.4
110	240.017	514.8
120	240.041	528.9
130	240.065	542.8
150	240.113	570.6

No. 8.

鹽酸の量=0.15160 gr;

鹽酸の濃度=20.34 %.

110	240.755	741.3
120	240.779	762.3
130	240.803	782.6
150	240.851	823.6

(四手井次太郎) 混合氣體の Dalton の分壓定律に對する化學的原因に基く違背に就て (第二報)

(29)

No. 9.

鹽酸の量=0.10679 gr ;

鹽酸の濃度=20.34 %.

溫度 °C.	容 積 c.c.	壓 力 mm
100	239.989	510.6
110	240.014	525.5
120	240.038	539.9
130	240.062	554.2
150	240.110	582.6

No. 10.

鹽酸の量=0.18750 gr ;

鹽酸の濃度=44.236 %.

溫度 °C.	容 積 c.c.	壓 力 mm
110	240.273	794.0
120	240.297	816.2
130	240.321	838.3
150	240.369	881.8

No. 11.

鹽酸の量=0.07890 gr ;

鹽酸の濃度=9.673 %.

100	241.368	400.0
110	241.392	410.2
120	241.416	421.5
130	241.440	432.4
150	241.489	454.3

No. 12.

鹽酸の量=0.15144 gr ;

鹽酸の濃度=9.673 %.

110	240.674	789.5
120	240.698	807.6
130	240.722	829.6
150	240.771	872.8

No. 13.

鹽酸の量=0.15984 gr ;

鹽酸の濃度=42.68 %.

110	240.957	633.0
120	240.981	701.8
130	241.005	720.9
150	241.053	758.7

(30) (四手井次太郎) 混合氣體の Dalton の分壓定律に對する化學的原因に基く違背に就て (第二報)

理論の部

緒言に於て記載した通り二種の氣體を混合した際に起る壓力變化は二種類に區別せられる。即ち二種の氣態分子間に起る化學作用によるものと之等の間に働く凝聚力の作用に基くものである。

化學的に相互に比較的無關係と考へられる二種氣體の混合物が呈する全壓の計算は多くの場合に分壓の定律によつて計算せられてゐる。而して此定律に違背する場合には大抵は二種分子間に働く凝聚力によるものとして補正が加へられてゐる。然し嚴密にいへば此場合と雖化學的原因はたとへ夫が甚だ薄いとしても上記物理的原因と重なつて存在しいはゞ複雑な事情を作つて此違背を惹起してゐるものとも考へる事が出来る。斯様な場合の取扱は甚だ困難である。夫故に之は目下の計算には考慮に取らぬ事とした。

先づ成分氣體が單獨に呈する壓力の計算を試みよう。單獨氣體の狀態を定める式は澤山提出されてゐるが茲には通常の如く van der Waals の式即ち

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \dots\dots\dots(1)$$

に従つて計算をした。但し容積 v は其氣體の今考へてゐる量が標準狀況の下に於て占有す可き容積を以て單位とし、壓力 P は氣壓單位で表はせば R の値は $1/273.09$ となる。van der Waals の恒數 a 及び b の溫度に對する變化に就ては第一輯に記載しておいた關係を使用した。即ち

$$a_T = a_c e^{\alpha\left(\frac{1}{RT} - \frac{1}{RT_c}\right)}; \quad b_T = b_c e^{\alpha\left(\frac{1}{RT} - \frac{1}{RT_c}\right)} \dots\dots\dots(2)$$

但し α は RT_c に等しとおいた。

a_c 及び b_c は夫々多くの學者によつて求められてゐるのであるが其値は何れも一致してゐない。然し水に就ては多くの場合によく使用せられてゐるところの Holborn 及び Baumann⁽⁵⁾ の求めた値に従つた。之等の値は夫々 1 mol に就て $a_c=1126 \times 10^{-5}$; $b_c=1362 \times 10^{-6}$ である。鹽化水素に就ては Cardoso 及び Germann⁽⁶⁾ の求めた値即ち $a_c=7412 \times 10^{-6}$ 及び $b_c=1818 \times 10^{-6}$ に従つた。斯様な値を使用し(2)式に従つて計算した a_T 及び b_T の値は夫々第四表にのせてある。此表には水に關する値は夫々 a_1 , b_1 とし鹽化水素に關するものは a_2 , b_2 として表はした。

第 四 表

T °C.	a_1 $\times 10^6$	a_2 $\times 10^6$	b_1 $\times 10^6$	b_2 $\times 10^6$
90	24607	6665	2976	1635
100	23450	6507	2837	1597
110	22421	6361	2712	1560
120	21479	6226	2598	1527
130	20619	6099	2494	1495
150	19113	5872	2311	1440

(1) 式を移項すると

$$p = \frac{T}{273.09 \times (v-b)} - \frac{a}{v^2} \dots \dots \dots (1a)$$

となる。今 v を以て p なる壓力の下に其氣體 m mol が實際上占めるところの容積とし、且つ之を c.c 單位で測つたとすれば(1a)式は次の如

(5) Landolt-Börnstein : Physikalisch-Chemische Tabellen, 5 Aufl., I, 263.

(6) 同上. 257.

(32) (四手井次太郎) 混合氣體の Dalton の分壓定律に對する化學的原因に基く違背に就て (第二報)

くかきかへられる。

$$p = \frac{T}{273.09 \times \left(\frac{v'}{22412m} - b \right)} - \frac{a}{\left(\frac{v'}{22412m} \right)^2}$$

或は

$$= \frac{22412mT}{273.09 \times (v' - 22412mb)} - \frac{a \times (22412m)^2}{v'^2} \dots \dots \dots (3)$$

(3)式によつて算出した兩成分氣體が混合前に單獨に呈すべき壓力を夫々 p_{H_2O} , p_{HCl} とし第五表にまとめる。但し此表に於て m_1 , m_2 は第三表に示した鹽酸の量と其濃度とから算出した水及び鹽化水素の夫々の mol 數であつて(3)式の計算に使用せられた値である。 p は混合氣體の全壓を示すのであるが特に「計算値(1)」としたのは兩成分氣體間には何等の關係なしとして分壓定律によつて算出したものを示す。 Δp は此計算値と實驗値との差を表はす。

第 五 表

No. 1.

$$m_1 = 0.003699; m_2 = 0.006751.$$

T °C.	p_{H_2O} 氣 壓	p_{HCl} 氣 壓	P 實驗 値 mm	P 計算値(1) mm	ΔP mm	P 計算値(2) mm
100	0.47033	0.09593	428.0	430.36	2.4	—
110	0.48307	0.09849	440.9	441.99	1.1	—
120	0.49579	0.10105	452.9	453.60	0.7	453.85
130	0.50851	0.10361	464.6	465.21	0.6	465.38
150	0.53390	0.10874	488.4	488.40	0.0	489.14

(四手井次太郎) 混合氣體の Dalton の分壓定律に對する化學的
原因に基く違背に就て (第二報)

(33)

No. 2.

$$m_1 = 0.06468; m_2 = 0.001313.$$

T °C.	P _{H₂O} 氣 壓	P _{HCl} 氣 壓	P 實 驗 値 mm	P 計 算 値(1) mm	ΔP mm	P 計 算 値(2) mm
110	0.83668	0.17114	762.5	765.94	3.4	—
120	0.85893	0.17560	784.2	786.24	2.0	786.99
130	0.88154	0.18005	805.4	806.81	1.4	807.84
150	0.92549	0.18895	847.1	846.97	-0.1	849.21

No. 3.

$$m_1 = 0.003810; m_2 = 0.001257.$$

100	0.48251	0.16001	485.3	488.32	3.3	—
110	0.49559	0.16429	498.9	501.50	2.6	—
120	0.50864	0.15856	512.6	514.68	2.1	514.93
130	0.52169	0.17284	526.2	527.84	1.6	528.30
150	0.54775	0.18138	553.4	554.14	0.7	554.92

No. 4.

$$m_1 = 0.006089; m_2 = 0.002039.$$

110	0.79137	0.26688	799.9	804.27	4.4	—
120	0.81239	0.27383	822.2	825.52	3.3	826.20
130	0.83337	0.28077	844.5	846.75	2.3	848.00
150	0.87527	0.29466	888.7	889.15	0.5	891.15

(34) (四手井次太郎) 混合氣體の Dalton の分壓定律に對する化學的原因に基く違背に就て (第二報)

No. 5.

$$m_1=0.006204; m_2=0.001311.$$

T °C.	PH ₂ O 氣 壓	PHCl 氣 壓	P 實 驗 值 mm	P 計 算 值(1) mm	ΔP mm	P 計 算 值(2) mm
110	0.80371	0.17114	737.8	740.89	3.1	—
120	0.82506	0.17560	758.4	760.50	2.1	761.20
130	0.84639	0.18005	778.9	780.99	1.2	781.33
150	0.88895	0.18895	819.5	819.21	-0.3	821.27

No. 6.

$$m_1=0.004407; m_2=0.000928.$$

100	0.55776	0.11809	511.5	513.64	2.1	—
110	0.57290	0.12125	526.1	527.55	1.5	—
120	0.58803	0.12440	540.4	541.44	1.0	541.80
130	0.60314	0.12756	554.8	555.32	0.5	555.95
150	0.63332	0.13386	583.1	583.05	0.0	584.10

No. 7.

$$m_1=0.004946; m_2=0.000260.$$

100	0.62687	0.03320	500.4	501.65	1.3	—
110	0.64392	0.03401	514.8	515.23	0.4	—
120	0.66096	0.03490	528.9	528.84	-0.1	529.29
130	0.67797	0.03578	542.8	542.44	-0.4	543.24
150	0.71195	0.03755	570.6	569.62	-1.0	570.94

(四手井次太郎) 混合氣體の Dalton の分壓定律に對する化學的
原因に基く違背に就て (第二報)

(35)

No. 8.

$$m_1 = 0.906703; m_2 = 0.000846.$$

T °C.	P _{H₂O} 氣 壓	P _{HCl} 氣 壓	P 實 驗 値 mm	P 計 算 値(1) mm	ΔP mm	P 計 算 値(2) mm
110	0.86807	0.11041	741.3	743.64	2.3	—
120	0.89117	0.11328	762.3	763.38	1.1	764.20
130	0.91424	0.11615	782.6	783.10	0.5	784.54
150	0.96028	0.12189	823.6	822.46	-1.1	824.87

No. 9.

$$m_1 = 0.001722; m_2 = 0.000596.$$

103	0.59860	0.07599	510.6	512.69	2.1	—
110	0.61487	0.07802	525.5	526.60	1.1	—
120	0.63113	0.08005	539.9	540.50	0.6	540.90
130	0.64736	0.08208	554.2	554.37	0.2	555.09
150	0.67978	0.08613	582.6	582.10	-0.5	583.30

No. 10.

$$m_1 = 0.005804; m_2 = 0.0002274.$$

110	0.75395	0.29741	794.0	799.03	5.0	—
120	0.77394	0.30516	816.2	820.12	3.9	820.73
130	0.79392	0.31290	838.3	841.18	2.9	842.27
150	0.83381	0.32838	881.8	883.26	1.5	885.07

(36) (四手井次太郎) 混合氣體の Dalton の分壓定律に對する化學的原因に基く違背に就て (第二報)

No. 11.

$$m_1 = 0.003956; m_2 = 0.000209.$$

T °C.	P _{H₂O} 氣 壓	P _{HCl} 氣 壓	P 實 驗 値 mm	P 計算値(1) mm	ΔP mm	P 計算値(2) mm
100	0.49929	0.02655	403.0	399.64	-0.4	—
110	0.51271	0.02725	410.2	410.37	0.2	—
120	0.52622	0.02796	421.5	421.18	-0.3	421.46
130	0.53972	0.02867	432.4	431.98	-0.4	432.43
150	0.56669	0.03009	454.3	453.55	-0.7	454.39

No. 12.

$$m_1 = 0.007593; m_2 = 0.000402.$$

110	0.98255	0.05247	785.5	786.61	1.1	—
120	1.00878	0.05383	807.6	807.58	0.0	808.63
130	1.03496	0.05519	829.6	828.52	-1.1	830.37
140	1.08722	0.05792	872.8	870.30	-2.5	873.40

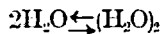
No. 13.

$$m_1 = 0.005085; m_2 = 0.000187.$$

110	0.65937	0.24306	683.0	686.53	3.5	—
120	0.67682	0.25031	701.8	704.62	2.8	705.69
130	0.69424	0.25666	720.9	722.69	1.8	723.52
150	0.72905	0.26936	758.7	758.79	0.1	760.17

第五表から分る通り凡ての實驗を通じて低い方の溫度に於ては全壓の實驗値は常に計算値よりも小さくあらはれてゐる。ところが溫度が上昇すると實驗値は急に計算値に近づき 150° に於ては既に之を超過するといふ様な傾向を示してゐる。斯様な矛盾は水蒸氣の壓力の計算値が不確實なのに基づくのであらう。此考を確める爲に單獨に水蒸氣が呈する壓力と其計算値とを比較して見よう。之は第二表に示す。此比較の結果は次の如くにまとめられる。水蒸氣に於ては溫度 100°C 以下では實驗値は計算値より幾等か小さく、 110° に於ては兩値略々相等しく、 120° 以上になると實驗値は計算値よりも大となり兩者の差は溫度の上昇と共に益々増加する。

多くの學者の研究によると水蒸氣には夫自身の分子間に



なる平衡關係が成立するといふ事である。然し之に就ては相應に異論⁽⁸⁾も唱へられてゐるから俄に信する事は出来ぬ。筆者の得た所によれば少くとも 110° に於ては實驗結果は(3)式に適合するというてよい其他の溫度に於ける値が此式に適合せぬのは本來上記の如く水蒸氣分子の重合して存在してゐたものが溫度の上昇と共に其重合度を減ぜられた爲だと考ふ可きか、夫とも(2)式によつて算出した α 及び β の値が正當でない爲か、夫は此實驗範圍内では何とも判斷する事は出来ぬ。けれども現在の目的には之等の溫度に於て得られた實驗値に一致する値を計算によつて與へうる方法を講ずれば足るのである。其差異の基く原因に就ては暫く問はぬ。

(7) Bose: Zeit. Elektrochem., 14, 269 1908; Oddo: Gazz. chim. Ital., i, 45, 319(1915);
Maas 及び Mennie: Proc. R. Soc., London, Series A, 110, 193(1925.)

(8) Kendall: J. Amer. Chem. Soc., 42, 2477 1920; Menzies: 同, 43, 851(1921);
白井: 日本化學會誌, 44, 837(大正十二年)

(38) (四手井次太郎) 混合氣體の Dalton の分壓定律に對する化學的
原因に基く違背に就て (第二報)

(1)式或は(2)式によれば p の値に對して b の及ぼす影響は甚だ小である。其影響の大部分は a にあると見てよい。故に水蒸氣に關し(3)式は其壓力計算に適するものとし、 b は(2)式に従ふものとして(3)式に p の實驗値を代入し夫々の溫度に於ける a の値を計算して見た。此結果は第六表に示す。

第 六 表

No.	$a_{293.00}$ $\times 10^6$	$a_{403.00}$ $\times 10^6$	$a_{473.00}$ $\times 10^6$
1	18957	15766	10742
2	18708	15949	11084
3	18402	15477	11129
4	18842	15819	10879
平 均	18727	15753	10958

之によれば a の値は各々の溫度に於て必ずしも良好な一致を示さぬが大體に於て或恆數を與へると見做す事ができる。故に平均値を取れば略近いものであらう。よつて之等の a の値を使用して再び上記混合氣體の壓力を計算した。此結果は第五表末行に「計算値(2)」として示してある。

第五表によつて再び實驗値と計算値とを比較するに前者は常に後者よりも小さくあらはれてゐる。即ち混合氣體は分壓定律に従はぬ事が明らかである。

斯様な違背を吟味する爲に其原因を物理的に考へて全壓を再び計算した。

第一輯に記載した如く混合氣體の状態は van der Waals によつて次の如く表はされてゐる。

$$\left(p + \frac{A}{v^2}\right)(v - B) = RT, \dots\dots\dots(4)$$

但し p, v の單位は前記單獨氣體の場合と同様とする。A 及び B は夫々 a 及び b とは多少異なる意味を持つてゐるが成分氣體の混合割合による變化は次式で與へられてゐる。

$$\begin{aligned} A &= x^2 a_1 + 2x(1-x)a_{12} + (1-x)^2 a_2 \\ B &= x^2 b_1 + 2x(1-x)b_{12} + (1-x)^2 b_2 \end{aligned} \quad (5)$$

但し

$$a_{12} = \sqrt{a_1 a_2} \quad (6)$$

$$b_{12} = \left[\frac{1}{2} (\sqrt[3]{b_1} + \sqrt[3]{b_2}) \right]^3 \quad (7)$$

既に第一輯に記載した通り Trautz は化學的に比較的無關係と考へられる二種の氣體の混合物の系列に就て (4), (5), (6) 及び (7) 式を使用して夫等の全壓を算出し其結果が實驗値と僅々 0.1mm 以内の相異で甚だよく一致する事を示した、よつて今の場合に水蒸氣と鹽化水素とが化學的に無關係であるとすれば上記と類似した結果を齎す筈であらう。

今 a_1, b_1 及び a_2, b_2 を夫々既述の如く水蒸氣と鹽化水素とに關する恒數として a_{12} 及び b_{12} を計算すれば第七表に示す様な數値が得られる。

第 七 表

T °C.	$a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$ $\times 10^6$	$b_{12} = \left[\frac{1}{2} (\sqrt[3]{b_1} + \sqrt[3]{b_2}) \right]^3$ $\times 10^7$
90	12806	22414
100	12355	21574
110	11943	20831
120	11564	20150
130	11214	19525
150	10593	18125

(40) (四手井次太郎) 混合氣體の Dalton の分壓定律に對する化學的原因に基く違背に就て (第二報)

之等の數値を使用して(4)式に従つて混合氣體の壓力を計算した。其結果は第八表に「計算値(1)」として示す。

第 八 表

No. 1.

$$m=0.0041502; x=0.83126.$$

T °C.	P 實驗値 mm	P 計算値(1) mm	ΔP mm	P 計算値(2) mm
100	428.0	430.01	2.0	—
110	440.9	441.65	0.8	—
120	452.9	453.29	0.4	453.57
130	464.6	464.91	0.3	465.40
150	488.4	488.12	-0.3	488.95

No. 2.

$$m=0.0077806; x=0.83126.$$

T °C.	P 實驗値 mm	P 計算値(1) mm	ΔP mm	P 計算値(2) mm
100	762.5	764.94	2.4	—
120	784.2	785.27	1.1	786.11
130	805.4	805.57	0.2	807.07
150	847.1	846.11	-1.0	848.63

No. 3.

$$m=0.0050671; x=0.75185.$$

T °C.	P 實驗値 mm	P 計算値(1) mm	ΔP mm	P 計算値(2) mm
100	485.3	487.86	2.6	—
110	498.9	500.94	2.0	—
120	512.6	514.13	1.5	514.44
130	526.2	527.32	1.1	527.72
150	553.4	553.64	0.2	554.92

No. 4.

$$m=0.0081285; x=0.74913.$$

T °C.	P 實驗値 mm	P 計算値(1) mm	ΔP mm	P 計算値(2) mm
110	799.9	802.79	2.9	—
120	822.2	824.10	1.9	827.61
130	844.5	845.38	0.9	849.15
150	888.7	887.87	-0.8	892.02

No. 5.

$$m=0.0075156; x=0.82550.$$

T °C.	P 實驗値 mm	P 計算値(1) mm	ΔP mm	P 計算値(2) mm
110	737.8	739.92	2.1	—
120	758.4	759.58	1.2	760.36
130	778.9	779.20	0.3	780.59
150	819.5	818.38	-1.1	820.69

No. 6.

$$m=0.0053352; x=0.82608.$$

T °C.	P 實驗値 mm	P 計算値(1) mm	ΔP mm	P 計算値(2) mm
100	511.5	513.14	1.6	—
110	526.1	527.07	1.0	—
120	540.4	540.98	0.6	541.37
130	554.8	554.88	0.1	555.58
150	583.1	582.64	-0.5	583.82

(四手井次太郎) 混合氣體の Dalton の分壓定律に對する化學的原因に基く違背に就て (第二報)

(41)

No. 7.

$$m = 0.0052059; x = 0.95012.$$

T °C.	P 實驗値 mm	P 計算値(1) mm	ΔP mm	P 計算値(2) mm
100	500.4	501.44	1.0	—
110	514.8	515.08	0.3	—
120	528.9	528.70	-0.2	529.16
130	542.8	542.30	-0.5	543.10
150	570.6	569.48	-1.1	570.85

No. 8.

$$m = 0.0075486; x = 0.88797.$$

T °C.	P 實驗値 mm	P 計算値(1) mm	ΔP mm	P 計算値(2) mm
110	741.3	742.97	1.7	—
120	762.3	762.74	0.4	763.61
130	782.6	782.48	-0.1	784.02
150	823.6	821.87	-1.7	824.48

No. 9.

$$m = 0.0053174; x = 0.88797.$$

100	510.6	512.34	1.7	—
110	525.5	526.27	0.8	—
120	539.9	540.17	0.3	540.61
130	554.2	554.06	-0.1	554.84
150	582.6	581.81	-0.8	583.11

No. 10.

$$m = 0.0080780; x = 0.71845.$$

110	794.0	797.46	3.5	—
120	816.2	818.61	2.4	819.35
130	838.3	839.73	1.4	841.06
150	881.8	881.90	0.1	884.17

No. 11.

$$m = 0.0041651; x = 0.94976.$$

100	400.0	399.41	-0.6	—
110	410.2	410.27	-0.1	—
120	421.5	421.09	-0.4	421.38
130	432.4	431.89	-0.5	432.36
150	454.3	453.47	-0.8	454.33

No. 12.

$$m = 0.0079944; x = 0.94976.$$

110	785.5	786.25	0.8	—
120	807.6	807.23	-0.4	808.31
130	829.5	828.19	-1.4	830.09
150	872.8	870.01	-2.8	873.21

(42) (四手井次太郎) 混合氣體の Dalton の分壓定律に對する化學的原因に基く逸習に就て (第二報)

No. 13.

$$m=0.0069561; x=0.73107.$$

T °C.	P 實驗値 mm	P 計算値(1) mm	ΔP mm	P 計算値(2) mm
110	683.0	685.40	2.4	—
120	701.8	703.53	1.7	704.09
130	720.9	721.64	0.7	722.65
150	758.7	757.82	-0.9	759.52

之等の計算結果によれば實驗値は温度の上昇と共に計算値に接近し前同様再び之をのりこす様な事を示す。よつて第四表に與へた水蒸氣に關して新らしく求めた便宜上の恒數を使用して計算を改めた。其結果は第八表の末行に「計算値(2)」として示す。斯様な計算をしても尙實驗値と計算値との間には相當な差異がある。即ち混合の爲に壓力に減少が起つてゐる事は明らかである。故に物理的原因も亦其基礎が薄いと見てよい。

緒言に於て鹽化水素とメチルエーテルとの結合は後者の分子に含まれてゐる酸素原子が四價として作用をなし得る事に歸せられると記した。文献によれば其他のエーテル及びアルコール類に關しても亦同様な加添反應の存在を認める事が出来る。一二の例をあけると、Jüttner⁽⁹⁾ はエーテル—水—鹽化水素系に於て $[C_2H_5O \cdot HCl]$ なる化合物の生成を、Baumé 及び Pamfil⁽¹⁰⁾ はメチルアルコール—水—鹽化水素系に於て $CH_3OH \cdot HCl$ なる化合物の生成を夫々熔融曲線の研究から確めて

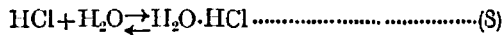
(9) Zeit. physik. Chem., 38, 56 (1901).

(10) C.R., 152, 1095 (1911).

(四手井次太郎) 混合氣體の Dalton の分壓定律に對する化學的原因に基く違背に就て (第二報) (43)

る。之等の化合物の生成も亦上記の酸素原子に就ての考察の下に説明せられるであらう。水は種々の關係上アルコール、エーテル等の母體と見做す事が出来る。故に數多の學者が見出したところの鹽化水素の水化物の生成も亦水の分子に含まれてゐる酸素原子の作用に歸せられるであらう。唯々上記數多の加添反應の内氣態系として研究せられたのは前記のメチルエーテル—鹽化水素系に就て丈で他は不明の様であるが然し斯様な類例より推せば此水蒸氣—氣態鹽化水素系に於ても上述の様な加添反應の起る可き事は當然豫想して見ねばならぬ。

今此氣態系の化學平衡を簡單に次の如く考へる。



其恒容平衡恒數を K_C で表はせば通常の如く

$$K_C = \frac{C_{\text{HCl}} C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}}} \dots\dots\dots (9)$$

なる關係が成立する。但し $C_{\text{H}_2\text{O}}$, C_{HCl} 及び $C_{\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}}$ は夫々水、鹽化水素及び $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ なる化合物の平衡狀態に於ける濃度を表はす。

混合器の容積を v とし、二種氣體の化合度を α とし、之等の氣體の夫々の mol 數には以前と同様の符號を用ゐると (9) 式は次の如く書きかへられる。

$$K_C = \frac{\frac{m_2(1-\alpha)}{v} \cdot \frac{m_1-m_2\alpha}{v}}{\frac{m_2\alpha}{v}} = \frac{(1-\alpha)(m_1-m_2\alpha)}{\alpha v} \dots\dots\dots (10)$$

或は

(11) Abegg: Handbuch der anorg. Chem., IV 2, 145; Jüttner: 前出。

(12) Pierre & Puchot: C.R., 82 45 (1876); Pickering: Ber. d. chem. Ges., 26, 277 (1893); Roozeboom: Rec. trav. chim. Pays-Bas, 3, 87 (1884) & Zeit. physik. Chem., 2, 453 (1888); Rupert: J. Amer. Chem. Soc., 31, 851 (1909)。

(44) (四手井次太郎) 混合氣體の Dalton の分壓定律に對する化學的原因に基く違背に就て (第二報)

平衡狀態に於て混合氣體が呈する全壓の實驗値を P とし水蒸氣及び鹽化水素の夫々 m_1, m_2 mol が單獨に呈する壓力の和を P' とし且つ此の平衡に與る諸氣體に理想氣體の取扱を許せば次の關係が得られる。

$$\frac{P}{P'} = \frac{m_2(1-\alpha) + m_1 - m_1\alpha + m_2\alpha}{m_1 + m_2}$$

或は

$$= \frac{m_2(1-\alpha) + m_1}{m_1 + m_2}$$

故に

$$\alpha = 1 - \frac{\frac{P}{P'}(m_1 + m_2) - m_1}{m_2} \dots\dots\dots(11)$$

よつて此 α を (10) 式に代入すれば最後に平衡恒數は次の如くにして求められる。

$$K_C = \frac{\left[\frac{P}{P'}(m_1 + m_2) - m_1 \right] \left[\frac{P}{P'}(m_1 + m_2) - m_2 \right]}{v \left[m_1 + m_2 - \frac{P}{P'}(m_1 + m_2) \right]}$$

或は

$$= \frac{\left[m \frac{P}{P'} - m_1 \right] \left[m \frac{P}{P'} - m_2 \right]}{v \left(m - m \frac{P}{P'} \right)} \dots\dots\dots(12)$$

但し

$$m = m_1 + m_2$$

(12) 式によつて算出した K_C の夫々の値は一括して第九表に示す。

第九表を見ると分る如く K_C の値は夫々の溫度に於て略々一定値としてあらはれてゐる。然も其値は兩成分氣體の混合割合によつても又其總 mol 數によつてもさして影響を受けぬ事も略々察せられる。然し嚴密に言へば之等の値は 110° を除いた夫々の溫度に於て其一致が必ずしも充分であるとはいへぬ。此原因には實驗誤差は本より、水蒸氣の壓力に對する補正の不充分等も與かる可きであらうが尙此系に關與する氣體の分子間に働く凝聚力の存在を無視する譯にはゆく

(四手井次太郎) 混合氣體の Dalton の分壓定律に對する化學的原因に基く違背に就て (第二報) (45)

第 九 表

No.	鹽酸の濃度 %	m $\times 10^6$	K_c (100°C.) $\times 10^6$	K_c (110°C.) $\times 10^6$	K_c (120°C.) $\times 10^6$	K_c (130°C.) $\times 10^6$	K_c (150°C.) $\times 10^6$
3	40.05	5067	619	737	859	968	1432
4	40.40	8128	—	1129	1281	1508	2234
10	44.24	8078	—	1153	1207	1398	1790
13	42.68	6956	—	1085	1181	1550	2847
1	29.12	4450	449	1028	1164	1496	1801
2	29.12	7781	—	988	1240	1491	1798
5	29.97	7516	—	1044	1191	1432	2119
6	29.88	5335	722	1099	1210	1454	1839
8	20.34	7549	—	977	1223	1256	1948
9	20.34	5317	516	1033	1170	1337	1814
7	9.606	5206	375	1038	1339	1374	1934
11	9.673	4165	—	—	—	—	—
12	9.673	7994	—	1103	1249	1612	2274
平 均 K_c			—	1026	1193	1406	1398

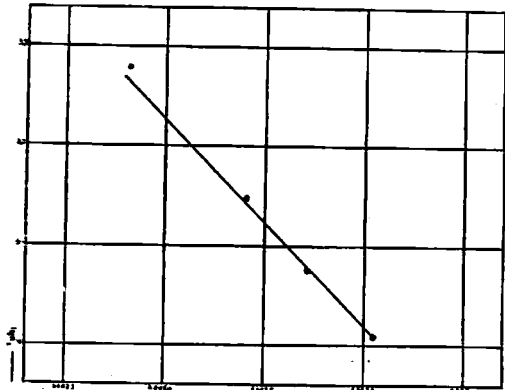
まい。今實驗誤差の爲に起る僅少なる壓力の讀の差異が K_c の値に及ぼす影響を試みに計算して見ると、夫は P と P' との値の差が小なる時に殊に著しく上記 K_c の値の第二桁目に於てさへ表はれる場合もある。例へば實驗 No. 7 に於て P の値が此計算に用ゐたのよりも 0.1mm 丈小なりとすれば K_c の値は 120°, 130° 及び 150°C に於て夫々 1036, 1095 及び 1445 となる。之を第九表に示した値 1339, 1374 及び 1934 と比較して其影響が如何にも大である事が分る。故に K_c の値が上

(46) (四手井次郎) 混合氣體の Dalton の分壓定律に對する化學的原因に基く違背に就て (第二報)

の表にあらはれた程度の相異であれば其一致は充分と見てよからう。たゞ 100° に於ける値は明かに其一致を認められぬ。又夫は 100°C 以下に於ける値に對して連續的のものとも思はれぬ。之は第五表に示した壓力の實驗値を見ても大凡豫期せられる。恐らく吸着作用の爲であらう。

第 三 圖

上の如くして求めた K_c の各温度に於ける平均値をとり其常用對數を絶對温度の逆數に對して圖に表はすと第三圖に示す如く之等の間の關係は略々直線によつて示される。但し 150°C に於ける K_c の値は他に比較して最不正



であるから此圖に於ける AB なる直線は 110° , 120° 及び 130°C に於ける値に従ひ之等によつて最正確度のあるものとして畫いたものである。之によつて其反應熱は此温度の範囲内では温度に無關係である事が分る。

第三圖によつて求めた K_c の最確からしき値を比較の爲に次表に示す。

第 十 表

	110°C.	120°C.	130°C.	150°C.
$\log (K_c \times 10^6)$	3.0115	3.0785	3.1435	3.2645
$(K_c \times 10^6)$	1026	1198	1392	1839

反應熱は van't Hoff の式に従つて直に求められるが此計算は他日に譲る。

概括

(1) 二種類の氣體からなる氣態混合物に關し Dalton の分壓定律に對する違背を物理的及び化學的に考察した。

(2) 一定容積の容器内で水蒸氣の種々の量が呈する壓力を測定して計算値と比較した。

(3) 同様の容器内で種々の濃度及び種々の量の鹽酸が呈する氣態壓力を溫度 100°—150°C に亘つて測定した。

(4) 混合氣體の呈する全壓を Dalton の分壓定律及び二種類の氣體からなる混合物に關する van der Waals の狀態方程式によつて計算した。但し成分氣體が單獨に呈する壓力は van der Waals の單獨氣體に關する狀態方程式に従つて計算した。之等の計算の結果全壓の實驗値は計算値よりも小にして其差は溫度の上昇と共に漸次減少する事が分つた。

(5) $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ なる化學平衡の溫度 110°, 120°, 130° 及び 150°C に於ける恒容平衡恒數を定めた。

此實驗をなすに當り懇切なる指導を賜はつた大幸堀場兩教授に對し筆者の深厚なる謝意を表する