

(43) (堀場信吉・馬場日出男) 鹽化ナトリウム並に鹽化カリウムの蒸氣壓測定

鹽化ナトリウム並に鹽化カリウムの 蒸氣壓測定

堀 場 信 吉
馬 場 日 出 男

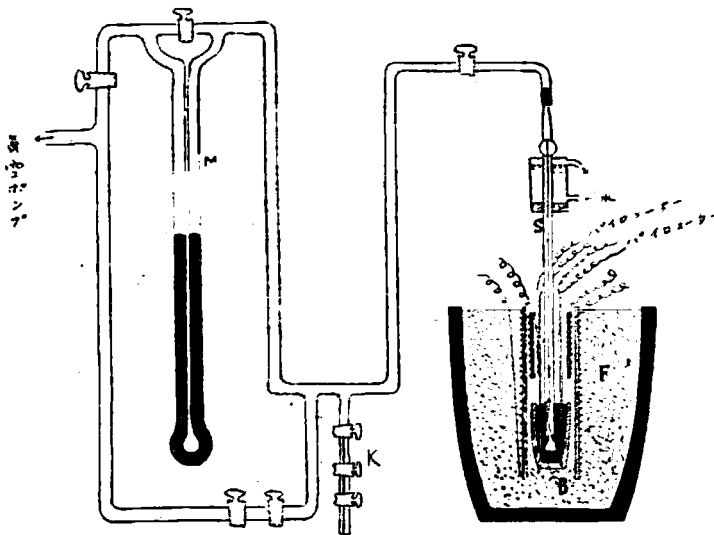
かなりの高温度に於て僅少の蒸氣壓を有する物質例へばアルカリ金属のハロゲン化物の如きものに於ても其の蒸氣壓の直接測定は本來困難なる事とせられた。従つて文献に與へられたる數値は凡て間接法或は動學的方法 (Dynamical Method) によつたものである。吾人の研究室に於て本誌前輯に記載した如き 1250°C まで $\frac{1}{2}\text{mm}$ 程度の敏感度を有する石英壓力指示計¹⁾の製作に成功した故これを用ゐて鹽化ナトリウム及び鹽化カリウムの蒸氣壓の測定を行つた。吾人の知れる範圍に於てこの程度の高温に於て蒸氣壓の直接測定が行はれたるはこの研究が始めてであると思ふ。

試料

日本藥局法の鹽化ナトリウムの飽和溶液を作りこれに鹽化水素瓦斯を通し生じたる沈澱を取つて空氣浴で乾燥し尙ほ此を坩堝の中に赤熱して後 P_2O_5 の乾燥器の中で乾燥したものである。鹽化カリウムはカールバウムの製品を水溶液中より再結晶を行ひ精製したものを上述の方法にて乾燥したものである。

-
- 1) Ruff u. Magdan : Zeit. anorg. Chem., 117, 161, (1921)
v. Wartenberg u. Albrecht : Zeit. Elektroch., 27, 563 (1921)
 - 2) 堀場 : 本誌, 1, 269, (1927)

第一圖



壓力指示計

第一圖 S にて示した形の全部透明石英硝子を以つて作つた壓力指示計を用ゐた。指針の尖端の微動を明示する爲めに其の部分に平面硝子の窓を作つた。窓の下部には圖に示した様の冷却器を附したのは窓硝子に用ゐたセメントの熱せられる事を防止せん爲めである。

試料の填充

上述の試料を壓力指示計に填充するには先づ指示計を爐の外に出し試料を指示計の球の中に入れ球並に接條の部分をつ約 600°C に熱しながら Langmuir のポンプにて引く事毎日 9 時間づゝ一週間即ち 63 時間繼續した。これは試料並に石英硝子に吸着せられてゐる微量の水並に瓦斯を除く爲めであつて本實驗に於て極めて緊要の操作であり

(50) (堀場信吉・馬場日出男) 鹽化ナトリウム並に鹽化カリウムの蒸氣壓測定

この操作の不完全の時は實驗結果が常に過大の壓力を與へる事となる。この操作の間眞空度はガイスレル管の螢光が殆んど消えかゝる程度とし最後の9時間は指示計とポンプとを結合せる途中の硝子管を -80°C に冷却してガイスレル管に全く螢光を發せない程度として壓力指示計を熔封した。

溫浴

實驗に使用した溫浴は熔融した銀の浴槽Bである。これを熱する爲めに設けたる爐は内徑約7cmの石英管にニクロムを二重に巻き之を徑約30cmの黒鉛坩堝の中に立てその中間を完全に石綿纖維Fで填充した。その石英管の中に深さ約8cmの銀の浴槽を入れ其の上部の溫度が多少降下するを防ぐ爲めにニクロムを巻いた素燒の圓筒を吊して溫度の調節を行つた。

測定法

上述の電氣爐に電流を通し銀浴の銀が完全に熔融した後指示計の球を銀浴の中央に浸し 1000°C から 1250°C まで任意の溫度に於て第一圖に示す裝置で蒸氣壓を測定した。その測定法は上述の報文に記載してあるからこゝに述べない。溫度の測定は2個のPt-Rdの感熱偶(Sb, NaCl, Ag, Cuにて補正をしたるもの)を用ゐた。その一個の先端は銀浴の指示計の球の位置に置き他の一個の先端は銀浴の上部指示計の接條の位置に置いた。而して接條の部分は球より常に約 5°C 高く保つ様電流を調節して接條の内面に鹽の蒸氣の凝固する事を防いだ。 1000°C 以下の溫度の蒸氣壓測定はこれを銀浴の外にて行つた故幾分溫度の整一を缺いてゐる。NaClの場合 860°C まで測定が出来たがKClの場合 900°C 以下の測定は信を置けるものが得られなかつた。

實驗結果

(堀場信吉・馬場日出男) 鹽化ナトリウム並に鹽化カリウムの蒸氣壓測定 (51)

第 一 表

NaCl の蒸氣壓 $\frac{Q}{4.571} = 8669$ $C = 5.04$

$t^{\circ}\text{C}$	Hg at 0°C p (mm)	$T \log p$ (atm)	$\frac{Q}{4.571}$	$\Delta \frac{Q}{4.571}$	Calc. p (mm)
800	1.	-3045	8581	- 88	1.2
850	2.5	-2851	8643	- 26	2.7
900	4.5	-2635	8787	+ 18	5.7
950	8.	-2433	8743	+ 74	6.8
991	15.	-2154	8524	-147	11.5
1041	22.5	-2008	8629	- 48	21.5
1091	39.5	-1752	8626	- 43	31.0
1141	61.5	-1543	8669	0	61.5
1191	100.	-1291	8669	0	100.0
1241	149.0	-1071	8701	+ 32	157.0

第 二 表

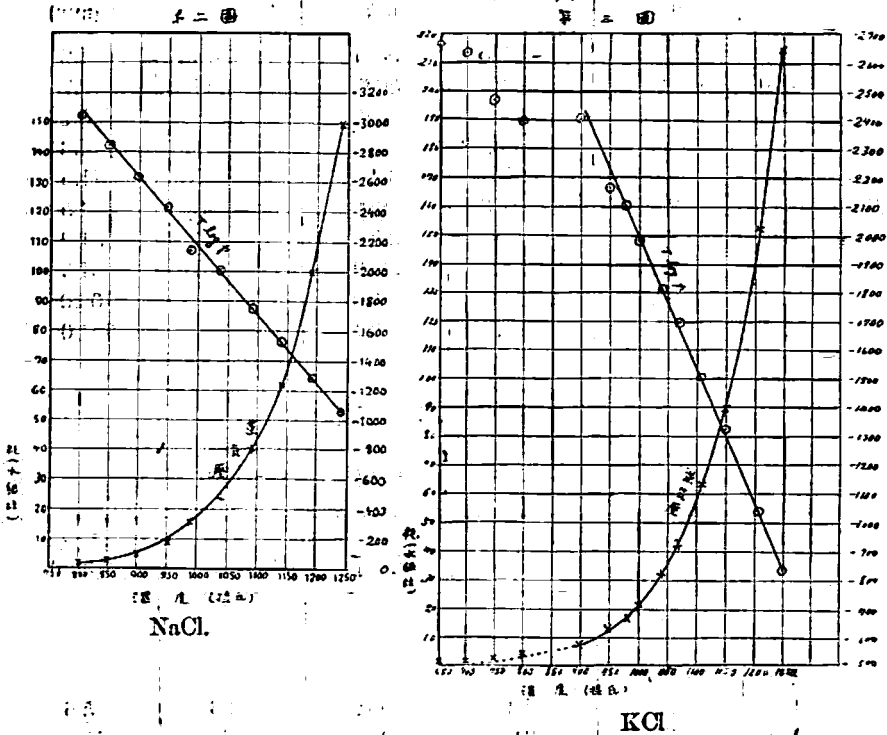
KCl の蒸氣壓 $\frac{Q}{4.571} = 8007$ $C = 4.697$

$t^{\circ}\text{C}$	Hg at 0°C p (mm)	$T \log p$ (atm)	$\frac{Q}{4.571}$	$\Delta \frac{Q}{4.571}$	Calc. p (mm)
700	1.5				
750	3.				
800	4.5				
900	7.	-2394	7904	-93	5.6
950	13.	-2164	7905	-92	11.
980	16.	-2101	7986	-21	15.8
1000	21.	-1984	7964	-43	19.4
1041	32.	-1808	7981	-26	30.5
1071	41.5	-1697	8012	+ 5	42.6
1111	62.5	-1502	8007	0	62.5
1150	89.	-1325	8010	+ 3	89.9
1210	152.	-1037	8007	0	152.
1251	214.5	- 837	7996	-11	211.

(52) (堀場信吉・馬場日出男) 鹽化ナトリウム並に鹽化カリウムの蒸氣壓測定

上記蒸氣壓の實測値を用ゐて Clausius-Clapeyron の式

$T \log p = -\frac{Q}{4.571} + CT$ により $\frac{Q}{4.571}$ 及び C を計算し其の式より計算して得たる蒸氣壓値が p_{calc} で最後の列に擧げたるものである。



蒸發熱並に解離熱

第一表に示したる如く NaCl の場合は

$$\frac{Q}{4.571} = 8669$$

従つて蒸發熱は

$$Q = 39.6 \text{ Kcal.}$$

第二表に擧げたる如く KCl の場合は

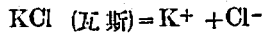
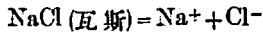
(堀場信吉・馬場日出男) 鹽化ナトリウム並に鹽化カリウムの蒸氣壓測定 (53)

$$\frac{Q}{4.571} = 8007$$

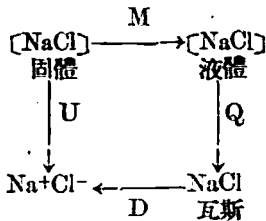
従つて其の蒸發熱は

$$Q = 36.6 \text{ Kcal}$$

次に



なる解離熱を求め様ふ。今左圖の如き輪廻行を考へる。即ち固體の



NaCl は格子エネルギー U に反対して瓦斯イオン Na^+ , Cl^- となる。一方に於て固體 NaCl は M なる融解熱により液體 NaCl となり、 Q なる蒸發熱にして氣體 NaCl となり D なる解離熱にて Na^+ , Cl^- なる瓦

斯イオンとなる。依つて常に

$$U^* = D + Q + M$$

なる關係が成立する。

	U	M	Q
NaCl	182. (Born) ¹⁾ 204.6 (Grimm) ²⁾	123.5 (Plato, Sackur) ³⁾ (Lamplough)	39.6 (著者)
KCl	162. (Born) ¹⁾ 188.7 (Grimm) ²⁾	86.0 (Plato, Sakur) ³⁾	36.6 (著者)

故に NaCl に対して $D = 19 \text{ Kcal}$ 或は 41.5 Kcal

KCl に対して $D = 39.4 \text{ Kcal}$ 或は $66. \text{ Kcal}$

現在にありては格子エネルギーに就いて Born の計算したるものと

1) Born: verh. d.d. Phys. Ges., 21, 13, 679 (1919)

2) Grimm: Zeit. phys. Chem., 102, 113 (1922)

3) Landolt Tabellen, 1425 (1923)

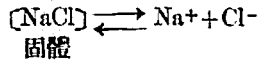
* この計算には固體並にイオン瓦斯の比熱の差を無視してゐる。次頁 H_p の値参照

(54) (堀場信吉・馬場日出男) 鹽化ナトリウム並に鹽化カリウムの蒸氣壓測定

Grimm の與へたるものと 10—20% の差異がある。従つて解離熱の正確なる値を得る事が困難である。

NaCl の解離恒數

上に NaCl の解離熱を計算したから其の解離恒數がどの様の程度のものであるか極めて概略の計算をして見様と思ふ。



なる反應の極大仕事 Δ 又は自由エネルギーの減少は

$$\Delta = -\Delta F = RT \ln p_{\text{Na}^+} p_{\text{Cl}^-} = RT \ln K$$

又一方に於て

$$\Delta F = \Delta H_p - T\Delta S$$

ΔH_p は此の反應の反應熱で

$$\begin{aligned} \Delta H_p &= U_{\text{NaCl}} + 2 \times \frac{5}{2} RT - \int_0^T C_{p\text{NaCl}} dT^* \\ &= U_{\text{NaCl}} + 2 \times \frac{5}{2} RT - 2 \int_0^{298} C_p dT - 12 \times (T - 298) \\ &= U_{\text{NaCl}} + 2 \times \frac{5}{2} RT - 2.110 - 12(T - 298) \end{aligned}$$

であるこゝに U_{NaCl} は NaCl の格子エネルギーを示す。

今瓦斯狀の Na^+ , Cl^- の如きイオンは一原子瓦斯と同様に取り扱ひ得るものとする時はこれ等のエントロピーの計算が出来る。一原子瓦斯のエントロピーは

* $\int_0^T C_{p\text{NaCl}} dT$ の計算は大略で差し隔へが無い。今この積分を 298° の上下二つに分ける。298° 以下は NaCl の固有振動數を $\nu_0 = 5.81 \times 10^{12}$ として Einstein の式から計算する時は $2 \int_0^{298} C_p = 2.110 \text{ cal}$ 。298° 以上の $C_{p\text{NaCl}}$ を大略 12 とをき

$\int_{298}^T C_p dT = 12 \times (T - 298)$ とする。

(堀場信吉 馬場日出男) 鹽化ナトリウム並に鹽化カリウムの蒸氣壓測定 (55)

$$S = C_p \ln T - R \ln p + S_0$$

$$S_0 = R \left[\ln \left\{ \frac{(2\pi)^{\frac{5}{2}} k^{\frac{5}{2}}}{N^{\frac{3}{2}} h^3} \right\} \frac{5}{2} \right] + \frac{3}{2} R \ln M$$

即ち
$$S = \frac{5}{2} R \ln T - R \ln p + \frac{3}{2} R \ln M - 3.66$$

$$M_{Na^+} = 23.10, \quad M_{Cl^-} = 35.46 \quad \text{と置き}$$

Na⁺, Cl⁻ の各一モルのエントロピーの和は

$$S_{II} = 5R \ln T - 2R \ln p + \frac{3}{2} R \ln 23.10 + \frac{3}{2} R \ln 35.46 - \frac{2R}{2} \times 3.66$$

各イオンが一氣壓の際は $2R \ln p$ の項は消失する。

次に固体 NaCl のエントロピーを計算する。

$$S_{[NaCl]} = \int_0^T C_p d \ln T = 2.3 \int_0^T C_p d \log T + 2.3 \int_0^T (C_p - C_v) \log T$$

NaCl のエントロピーは Debye の式に従ひ計算が出来その 25°C¹⁾ の値は

$$\frac{1}{2} S_{NaCl} = 8.72 \text{ cal. deg}^{-1}$$

今 $(C_p - C_v)$ を無視し且つ 25°C 以上の比熱は Dulong Petit の式に従ふと假定する。(Magnus²⁾ の測定には 18—763°C の間 $C = 13.33$ と與へてゐる。 $C = 12$ と置いて大なる誤が無い。然る時は

$$S_I = 2 \times 8.72 + 2 \int_{298}^T \frac{5}{2} R d \ln T = 2 \times 8.72 + 6R \ln (T - 298)$$

故に $\Delta S = S_{II} - S_I$

$$\begin{aligned} &= 5R \ln T + 5R + \frac{3}{2} R \ln 23.10 + \frac{3}{2} R \ln 35.46 \\ &\quad - \frac{2R}{2} \times 3.66 - 2 \times 8.72 - 6R \ln (T - 298) \end{aligned}$$

1) Taylor: Phys. Chem. 1125 (1925)

2) Phys. Zeit., 14, 5, (1913)

(56) (堀場信吉・馬場日出男) 鹽化ナトリウム並に鹽化カリウムの蒸氣壓測定

故に

$$\Delta F = U_{\text{NaCl}} + 1.461 + 5RT - 5RT \ln T - 5RT - 12 \times T$$

$$- \frac{3}{2} RT \ln 23 - \frac{3}{2} RT \ln 35.46 + \frac{2R}{\lambda} \times 3.66T + 2 \times 8.72T$$

$$+ 6RT \ln (T - 298)$$

依つて

$$\log K = \log [\text{Na}^+][\text{Cl}^-] = - \frac{U_{\text{NaCl}} + 1.461}{2.3RT} + 5 \log T - 6 \log (T - 298) + 1.98$$

之の式は 25°C 以上 NaCl の融解點即ち 800°C まで用ゐられる。800°C に於ては若し $U_{\text{NaCl}} = 181 \text{ Kcal}$ とする時 $K_{800} = 10^{-39}$

若し $U_{\text{NaCl}} = 204.6$ とする時 $K_{800} = 10^{-40.3}$

これに依つて 800°C に於て NaCl のイオン解離は殆んど無視すべき程度なる事が解る。融解點以上に於て K の計算には熔融鹽の比熱が必要である。然し其の依るべき數値を文献に見出さない。これ等の計算並に實驗的證明は後日に譲りたいと思ふ。

概要

NaCl 並に KCl の 1250°C に至る蒸氣壓を直接に測定した。

蒸氣壓の數値から其の蒸發熱を計算した。尙ほ其等の鹽の解離熱並に解離恒數の値の概念を與へた。

昭和二年九月

化學研究所に於て

附記：印刷後 Grimm u. Herzfeld

(Zeit. Phys., 19, 149; 1923) が格子エネルギーとして

$$U_{\text{NaCl}} = 181 \text{ KCal}$$

$$U_{\text{KCl}} = 165 \text{ KCal}$$

と與へてゐるを知つた。此の値を取る時上述の計算は幾分値を異にする。