

(6)

(堀場信吉・井上亮平) 三沃化砒素の蒸氣壓測定

三沃化砒素の蒸氣壓測定

堀 場 信 吉

井 上 亮 平

砒素化合物の研究に際して著者等は三沃化砒素の蒸氣壓を測定する必要を生じた。こゝに其の結果を發表する。文献によれば⁽¹⁾砒素には四種の沃化物が認められてゐる。即ち AsI_3 , AsI_2 或は As_2I_3 , AsI_3 及び AsI_5 であつて其の中三沃化砒素が最もよく知られてゐる。

試料の製法並に蒸氣壓測定法

三沃化砒素は沃素及び金屬砒素の直接化合によつて製した。沃素は日本藥局方の品を二回昇華して用ひ、金屬砒素は E. Merck の最純品を用ひたのである。斯く精製した沃素と計算量より稍過剰の粉末砒素とを密に混和し逆流冷却器を附したるフラスコに入れ水浴上に加熱する。此の混合物を先ず $150^\circ C$ に數時間加熱することによつて反應を完結せしめ、フラスコ内に沃素蒸氣の消失したる後冷却し精製した二硫化炭素に溶解し三沃化砒素を結晶せしめた。尙此の結晶を冷たき二硫化炭素で數回洗滌し五酸化磷を入れた乾燥器に入れて乾燥した。斯様にして得たる試料は美麗なる橙赤色の結晶にして熔融點は $140.5^\circ - 140.7^\circ C$ であつた。而してこの結晶は水に可溶にして、その水溶液は澱粉糊液によつて着色せず、又ベンゼン、エチールアルコールにも溶解する。

著者等の得たる試料の熔融點は先に ⁽²⁾Pilson によつて測定せられた

(1) Gmelin u. Kraft: Anorg. Chem., Bd. III₂ 508 (1908).

Abegg: Anorg. Chem., III₃ 863 (1907).

(2) J. Pharm., 14, 592 (1828)

ものよりも數度低い。依つて乾燥器中に 70°C . に數時間加温して乾燥せしめたが尙 140°C — 141.0°C . であつた。分析の結果は精密に As_2I_3 に適合したのである。著者等は固相に於ける之の物質の複雑なる性質を推測し真空中に分別昇華した所が先づ第一に鮮黄色の變態が昇華し室温に於て次第に橙赤色の變態に變移する事を見た。 90° — 110°C に於て昇華したものを除き 110° — 120°C に於て昇華したるものに於て其の熔融點を測定した處、 141.4° — 141.5°C ⁽¹⁾を示した。蒸気壓の測定にはこの昇華物を用ひたのであるが、之の物質の固相に於ける錯雜性の研究の爲めにはやゝ異つた試料の取り方をした。此は後に記載する。

蒸気壓測定法に就ては曩に著者の一人堀場が本誌第一卷に解説を與へた硝子壓力指示計と水銀示差壓力計とを用ゐて行つた。其の裝置の敏感度は $5/1000\text{ mm}$ の程度であつた。恒温槽としては水銀調節器を附した油浴を用ひた。

實驗の結果 二つの實驗の結果は次に表示する。

實驗 1.

$t^{\circ}\text{C}$	p mm. Hg at 0°C	$T \log p$
12.52	0.000	—
36.22	0.017	-547.17
55.07	0.077	-365.32
70.59	0.102	-340.64
85.28	0.171	-274.80
100.67	0.226	-241.35
114.86	0.335	-160.77
129.12	0.689	- 65.08
140.97	1.038	- 6.71
142.42	1.175	- 29.10
145.19	1.247	- 40.09
157.65	2.047	-132.74
168.82	3.891	-260.70

實驗 2.

$t^{\circ}\text{C}$	p mm. Hg at 0°C	$T \log p$
11.35	0.000	—
34.73	0.015	-561.28
53.64	0.068	-381.36
70.19	0.105	-335.92
85.60	0.203	-248.33
100.56	0.230	-238.42
115.18	0.397	-155.75
130.98	0.706	- 48.52
140.20	1.025	+ 4.43
141.98	1.290	+ 45.89
145.79	1.158	+ 26.28
151.05	1.692	+ 96.85
160.39	2.777	+192.24
171.08	4.584	+293.64
182.41	7.891	+408.55

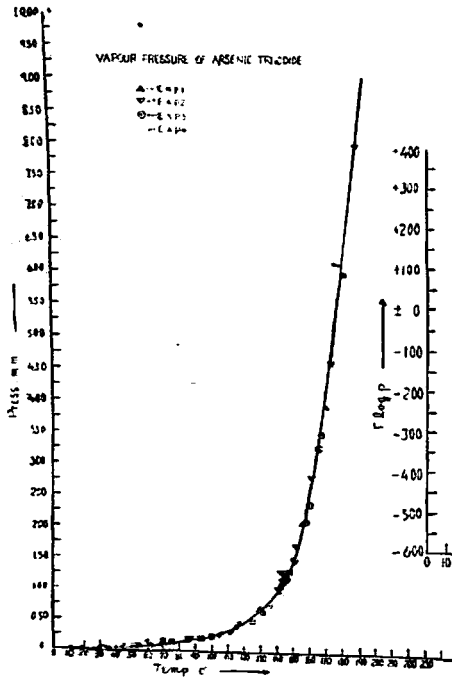
(1) 此等の熔融點の測定には補正が行つてない。然し試料の處理法で熔融點の變化を示すに充分である。尙ほ蒸気壓測定から得た最高の熔融點は約 144°C である(次頁を見よ)

(2) 本誌 1 269 (1927)

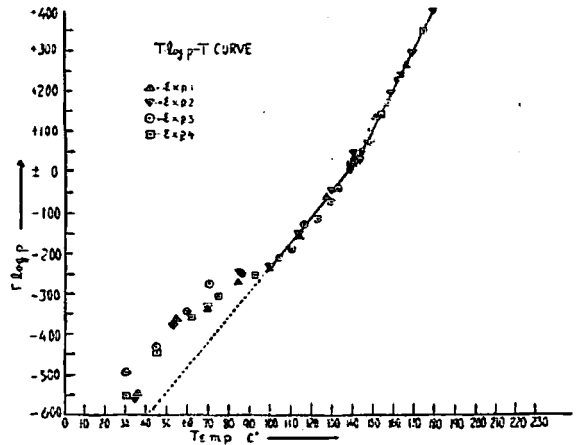
(8)

(堀場信吉・井上亮平) 三沃化砒素の蒸氣壓測定

上記の實驗の結果と他の第三第四の實驗の結果を併せて圖示したのが第二圖である。



第一圖



第二圖

Clausius-Clapayron の式を用ひて上の實驗の結果から $T-T \log P$ 曲線を畫いたのが第二圖である。

之の曲線から三沃化砒素の最高の融點は 144°C 附近であることが分る。此の溫度以上に於ける $T-T \log P$ 曲線は大體に於て直線であるが以下に於ては結果は非常に不規則である。Clausius-Clapayron の式 $T \log p = -\frac{Q}{4.571} + CT$ を用ひて計算すると液相に於ては $C=10.1$ 及び $Q=19.2 \text{ Cal}$ となる。此處に Q は分子蒸發熱である。

— 固相の錯雜性

既に記した様な處理によつて、此の物質の熔融點が變化し、又第二の實驗に於て熔融點附近に於て蒸氣壓の僅かながら降下する事を認めた事と固相に於ける $T \cdot T \log p$ 曲線の不規則な事等は、此の物質が擬一成分系である事を想像せしめる。若

實驗 5.

し此の固相が擬平衡狀態であると假定すれば更に高度の乾燥によつて此の狀態を變ずる事が出来るかも知れない。それ故に著者等は更に試料を壓力指示計中に於て結晶五酸化磷を以て 130 日間室温に於て乾燥せしめたものに就いて蒸氣壓を測定したのである。實驗 5 がその結果である。

之の實驗に於ける固相の蒸氣壓は先に得たる結果よりは幾分低下してゐる。實驗に用ひた試料を非常に徐々に冷却せしめて再び蒸氣壓を測定したのが實驗 6 である。之の場合固相の蒸氣壓は實驗 5 の結果よりも明らかに高く出てゐる。而してその値は普通の橙赤色の變態と殆んど等しい。

固相に於ける黃色の變態

三沃化砒素の橙赤色の變態を固形炭酸とアルコールの混合物で冷却すると黃色に變ずる、即ち低温に於て安

t °C	p mm.	T log p
17.82	0.000	—
42.32	0.024	-510.8
59.74	0.063	-399.5
82.02	0.107	-344.6
104.42	0.162	-298.35
120.40	0.338	-185.71
130.87	0.592	- 91.95
138.71	0.963	- 67.40
142.54	1.103	+ 17.69
145.67	1.255	+ 41.30
153.89	2.096	+137.21
167.54	3.895	+260.15
181.51	7.320	+392.93

實驗 6.

t °C	p mm.	T log p
16.41	0.000	—
52.89	0.059	-400.7
83.28	0.146	-297.72
100.69	0.229	-239.22
120.35	0.393	-159.54
133.75	0.734	- 55.03
142.28	1.198	+ 31.84
143.29	1.418	+ 65.19
161.90	2.950	+201.32

(10)

(堀場信吉・井上亮平) 三沃化砒素の蒸氣壓測定

定なる黄色の變態を得るのである。既に述べた如く橙赤色の變態から最初に昇華するものは、常に此の黄色の變態であつて此のものは室温に於て徐々に橙赤色の變態に變ずる。若し橙赤色の變態を壓力指示計の球内に充して加熱するときには一部分は黄色の變態に變化して兩變態の混合物が得られる。此の混合物に就て蒸氣壓測定を試みる爲に、實驗 5, 6 に用ひた試料をその儘に用ひて蒸氣壓を測定したのが實驗 7 である。

此の場合に於ける固相の蒸氣壓は橙赤色の變態のそれよりは明らかに高く出たのである。

結 論

液體及び固體に於ける三沃化砒素の橙赤色變態の蒸氣壓を測定し、それが固相に於ける錯雜性を認めた。

低温に於て安定である所の黄色の變態の存在する事を指摘した。

大正十四年四月

實 驗 7.

t°C	p mm.
40.70	0.150
60.24	0.304
82.56	0.632
94.71	0.683
104.74	0.744
120.25	0.729
135.03	0.837
141.27	1.103
143.62	1.235
151.33	1.918
161.07	2.988
173.51	5.112