

(16) (堀場信吉, 佐藤一雄) 簡單なる硝子製カロリメーターの性能に就て

簡單なる硝子製カロリメーター の性能に就て

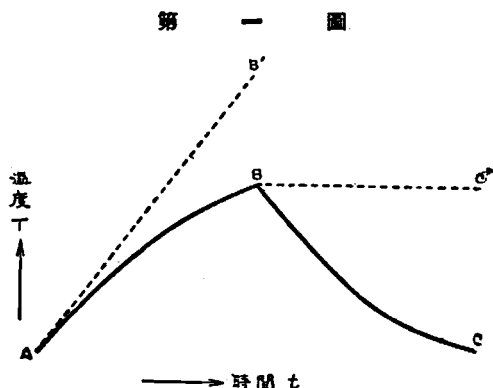
堀 場 信 吉
佐 藤 一 雄

緒 論

化學反應の研究に新しい熱解析法を應用することは著者の一人堀場と市川⁽¹⁾とが鹽素と水素との結合の研究に試みて成功した。この方法は汎く一般の化學反應の研究に適用さるゝ筈であるが、これを液態系の反應に應用する目的を以て簡單なるカロリメーターが作られ、堀場と馬場⁽²⁾とは過酸化水素の光分解の研究に用ひてその使用し得べきを示した。そのカロリメーターは一つの硝子製 Dewar 壺であ

るが、その性質を主として解析式をもとゝしてしらべたのが本研究である。

カロリメーターを用ひて熱量の測定をなすに當り、避け得べからざるものは自然冷却である。今カロリメーター内に單位時間に q なる一定熱量が発生してゐるとする。もし



冷却がなければ温度は第一圖 AB' の如く一定速度を以て上昇するであらうが、實

1) 本誌, 1-145 (1927), 4-1 (1930)

2) 本誌, 本輯 頁

際は冷却の爲め温度は AB の如き曲線を描いて昇る。次に B に於て熱の發生を止めた時、もし冷却なければ温度はいつまでも B の温度を保つ筈であるが實際は BC の如き冷却曲線を描いて降る。

今冷却速度が簡單なる Newton の法則に従つて外界との温度差 ΔT に比例するとすれば次式にて表はされる。

$$-\frac{dT}{dt} = K\Delta T \quad (1)$$

こゝに K は或る恒数であつて、冷却速度係数と呼ぼう。

カロリメーター内に熱の發生せる時も、常にこの速度を以て冷却が行はれてゐるのであるから、觀測した加熱速度を $\frac{dT}{dt}$ とすれば、實際の加熱速度はこれに上の冷却速度の補正を加へたもの：

$$\frac{dT}{dt} + K\Delta T$$

に等しい。單位時間の發熱量を q とし、その系全體の水當量を W とすれば、單位時間の温度の上昇は $\frac{q}{W}$ に等しいから次式が成立つ。

$$\frac{dT}{dt} + K\Delta T = \frac{q}{W} \quad (2)$$

もし發熱が化學反應によるものであつて、反應速度を $\frac{dx}{dt}$ 、單位量の變化に伴ふ反應熱を Q とすれば、上式は次の如くなる。

$$\frac{dT}{dt} + K\Delta T = \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt} \quad (3)$$

この式から、もし化學反應の反應熱を知れば反應速度を、又反應速度を知れば反應熱を求めることが出来るであらう。かゝる方法を以て化學反應の研究を行ふを吾人は化學反應の熱解析法と稱したいのである。

(3) 式を用ひて反應熱又は反應速度を計算するには先づ K と W とを知らな

1) 例へば, Ostwald-Luther 'Messungen', 4 Auf. (1925) 362.

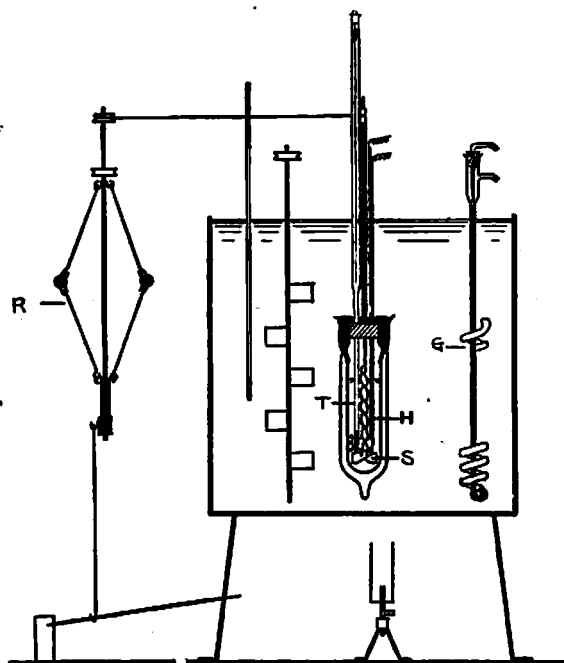
(18) (堀場信吉, 佐藤一雄) 簡單なる硝子製カロリメーターの性能に就て

ければならない。K は冷却曲線から (1) 式により, W は加熱曲線から (2) 式によりて計算されるが, 何れも實驗の條件により一々その値を異にするものである。又反應によつては一つの測定の間にも於ても, これらが變化する場合がある。故にこれらが實驗の如何なる條件と共に如何に變化するかは, 一通り知つておく必要を感じるのである。本研究はかかる必要上, K 及 W の性質を追究してその意義を明かにし, 以て本カロリメーターの性能を知らんとするものである。

實驗裝置及實驗方法

カロリメーターは Dewar 壺と恒温槽とから成つてゐる。(第二圖)

第 二 圖



Dewar 壺は内徑 4.5 cm, 外徑 5.5cm 深さ 14 cm の二重壁の硝子製のもので, 口部に特に襟をつけた内外兩壁の間は真空にしたが, 鍍銀しなかつた。これにゴム栓を施した磨合せの蓋をなしゴム栓を通じて寒暖計 (T), 攪拌器 (S) 及加熱器 (H) を挿入した。磨合せ部分及びゴム栓の穿孔部分からの浸水を防ぐ爲め, ゴム栓が充分に没するまで水銀を以て蔽ふた。

(堀場信吉, 佐藤一雄) 簡單なる硝子製カロリメーターの性能に就て (19)

寒暖計は Beckmann の寒暖計(T)を用いた。攪拌器(S)は硝子製にて螺旋形の垂直部分と推進器形の部分とから成り、小モーターを以て回轉せしめた。その廻轉速度を一定に保つ爲め、R の如き遠心力應用の廻轉速度指示器を備へ、電壓の變化により廻轉速度に變化を來した時は、抵抗を加減して指針をして一定の高さを保たしめる様に努めた。

加熱装置(H)は太さ約 0.3 mm 長さ約 30 cm の白金線を寒暖計を取巻く様に装置したもので、これに一定の電流を通じた。白金線の抵抗は豫め Wheatstone 橋法を以て測定した。電源として蓄電池を用ひ、精確なアムメーターを以て電流の強さを讀んだ。カロリメーターに與へた熱量は白金の抵抗と流した電流の強さとから計算した。

恒温槽は 34×23×34cm の大さのものを用ひ、瓦斯を以て熱し多くは 25°C に於て實驗した。G の如きトルエンを詰めた瓦斯調節器を用ひて、溫度を百分の一度以内に一定に保つた。

實驗の順序は次の通りである。

質量を秤つた液體を Dewar 壺に入れ、蓋をなしてその上を水銀を以て蔽ふた。これを恒温槽内出来るだけ深く固定した。

攪拌器を働かし、外部より一定の電流を通じつゝ 30 秒毎に寒暖計の讀みを取つた。時間はストップウオッチを用ひて讀んだ。約一時間にて溫度が約一度上る様に電流の強さを定めた。

加熱溫度を測定した後電流を斷ち、自然に冷却して下り行く溫度を同じく 30 秒毎に讀んだ。この一組の實驗の間は攪拌速度を一定に保つ様に努めた。

實 驗 結 果

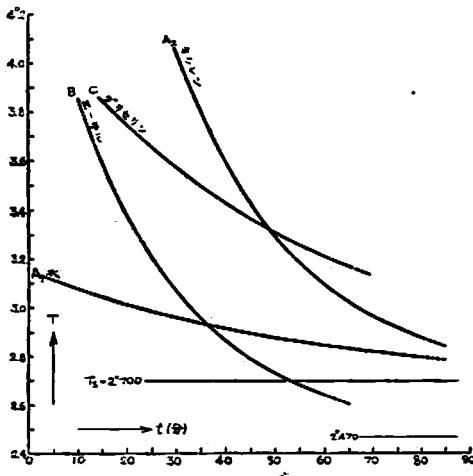
I. 冷却速度の問題

—(原 報)—

(20) (堀場信吉, 佐藤一雄) 簡單なる硝子製カロリメーターの性能に就て

冷却 カロリメーターは斷熱的であるとは云へ、尙ほ輻射及傳導により熱の移動する餘地は充分にある。カロリメーターの内部が外部より高温ならば、熱は漸次移出して自然に冷却する、そして内外の溫度相等しくなつて始めて止む筈である。外部が恒温槽ならば、カロリメーターの内部は恒温槽の溫度に至つて平衡を保つ筈である。

第 三 圖



カロリメーターに水を入れた時、その溫度は第三圖 A₁ の如く明かに恒温槽の溫度 T_b に漸近的に下る。A₂ はキシレンの冷却曲線である。水の場合と形は異なるが、矢張り T_b に近づく様に冷却してゐる。

然るに或液體にあつては、 T_b を超えて尙ほ冷却をつゞけるものがあり(第三圖B)又或場合には T_b より遙か上方に於て熱的平衡に達して決して T_b まで降

つて來ないものがある。(第三圖C) これらの例外は次の様な場合に起つてゐる。

(1) 揮發性の液體を用ふる時は、 T_b を突破して、それより下の溫度 (T_c) に近づく様にみえる。

(2) 粘度高き液體を用ふる時は熱的平衡點 (T_e) は T_b より上にある。

之を以て觀れば、これらの例外は、傳導以外の方法を以て熱の出入が行はれる場合であることがわかる。即ち前者にありては蒸發熱を奪はれ、後者にありては攪拌による摩擦熱を與へられてゐると考へられる。

冷却速度 熱體の冷却速度に關しては、外界との溫度差に比例するといふ Nc-

(堀場信吉, 佐藤一雄) 簡單なる硝子製カロリメーターの性能に就て (21)

wton の法則がある。即ち熱體の溫度を T とすれば、その冷却速度は次式にてあらはされる。

$$-\frac{dT}{dt} = K\Delta T = K(T - T_0) \quad (4)$$

こゝに T_0 は外界の溫度であつて、吾々の場合恒温槽の溫度 T_0 に等しい。(4)式を積分すれば

$$K = \frac{\log \Delta T_1 - \log \Delta T}{0.4343t} \quad (5)$$

こゝに T_1 は $t=0$ の時の溫度である。

Dewar 壺を恒温槽中に充分深く沈めるならば、第三圖 $A_1 A_2$ の様な冷却曲線に對しては、上式は常に成立する。前記水とキシレンについて T_0 として恒温槽の溫度 2.700° を用ひて K の値を出すと第一表、第二表の通りである。

第 一 表

水 80.41 瓦

 $T_0 = 2.700^\circ$

t 分	T °	T - T ₀ °	log ΔT	$\frac{\log \Delta T_1}{-\log \Delta T}$	K $\frac{1}{分}$
0	3.094	0.394	1.5955		
5	3.059	0.359	1.5551	0.0404	0.0186
10	3.028	0.328	1.5159	0.0796	0.0184
15	2.998	0.298	1.4742	0.1213	0.0186
20	2.972	0.272	1.4346	0.1609	0.0185
25	2.948	0.248	1.3945	0.2010	0.0185
30	2.927	0.227	1.3560	0.2395	0.0184
35	2.904	0.204	1.3096	0.2859	0.0188
40	2.888	0.188	1.2742	0.3213	0.0185
45	2.870	0.170	1.2305	0.3650	0.0187

(22) (堀場信吉, 佐藤一雄) 簡單なる硝子製カロリメーターの性能に就て.

第 二 表

キシレン 61.47瓦

 $T_0 = 27.00^\circ$

t 分	T	$T - T_0$	$\log \Delta T$	$\log \Delta T_1$ $-\log \Delta T$	K $\frac{1}{\text{分}}$
0	3.912	1.212	0.0835		
5	3.690	0.990	1.9956	0.0874	0.0405
10	3.502	0.802	1.9042	0.1793	0.0413
15	3.356	0.656	1.8169	0.2686	0.0410
20	3.234	0.524	1.7275	0.3560	0.0410
25	3.138	0.438	1.6415	0.4420	0.0407
30	3.056	0.356	1.5514	0.5321	0.0410
35	2.990	0.290	1.4624	0.6211	0.0410
40	2.938	0.238	1.3766	0.7069	0.0408
4	2.891	0.191	1.2310	0.8025	0.0410

然し第三圖 B, C の様な曲線に對してはこの式はそのまゝ成立しない。例へば B 曲線に於て, $T = T_0$ となつた時, 上式によれば, $\frac{dT}{dt} = 0$ となる筈であるが, 事實はなほ冷却速度を有するからである。

今前述の如く, B, C の如き場合には傳導以外の方法で熱の出入があつたとする。冷却速度を各々この二つの方法によるものに分けて考へて, 傳導によるものを $-\left(\frac{dT}{dt}\right)'$, それ以外の方法によるものを $-\left(\frac{dT}{dt}\right)''$ とする。然る時は,

$$-\frac{dT}{dt} = -\left(\frac{dT}{dt}\right)' - \left(\frac{dT}{dt}\right)''$$

傳導による冷却速度は Newton の法則に従ふとして

$$-\left(\frac{dT}{dt}\right)' = K(T - T_0)$$

傳導以外の方法による熱の移動は, 攪拌器の廻轉が一樣ならば僅かの温度の範囲内では一定と考へられるから

(堀場信吉, 佐藤一雄) 簡單なる硝子製カロリメーターの性能に就て (23)

$$-\left(\frac{dT}{dt}\right)'' = C$$

故に

$$-\frac{dT}{dt} = K(T - T_0) + C$$

$$= K\left\{T - \left(T_0 - \frac{C}{K}\right)\right\}$$

今

$$T_0 - \frac{C}{K} \equiv T_0'$$

とおけば

$$-\frac{dT}{dt} = K(T - T_0') \quad (4')$$

即ち T_0 として恒温槽の温度の代りに適當な T_0' を與ふることにより, 第三圖 B, C の様な曲線に對しても (4) 式を以て表はし得るであらう。例へば T_0 として 2.700° の代りに夫々

B (エーテル) に對して $T_0' = 2.470^\circ$ C (グリセリン) に對して $T_0' = 2.740^\circ$ を用ふれば, 第三表第四表に示す如く, K は充分恒數となつた。

第 三 表

エーテル 71.21瓦

 $T^\circ = 2.470^\circ$

t	T	$T - T_0$	$\log \Delta T$	$\log \Delta T_1 - \log \Delta T$	K
分	°	°			$\frac{1}{分}$
0	3.850	1.380	0.1399		
5	3.588	1.118	0.0483	0.0916	0.0421
10	3.375	0.905	1.9566	0.1833	0.0421
15	3.208	0.738	1.8681	0.2718	0.0417
20	3.068	0.598	1.7767	0.3632	0.0420
25	2.954	0.484	1.6848	0.4551	0.0420
30	2.862	0.392	1.5933	0.5466	0.0420
35	2.790	0.320	1.5051	0.6348	0.0417

—(原 報)—

(24) (堀場信吉, 佐藤一雄) 簡單なる硝子製カロリメーターの性能に就て

40	2.730	0.260	1.4150	0.7249	0.0417
45	2.679	0.209	1.3201	0.8198	0.0420

第 四 表

グリセリン 121.25瓦

 $T_0 = 2.740^\circ$

t	T	$T - T_0$	$\log \Delta T$	$\log \Delta T_1 - \log \Delta T$	K
分	°	°			$\frac{1}{分}$
0	3.791	1.051	0.0216		
5	3.697	0.957	1.9803	0.0407	0.0188
10	3.610	0.870	1.9395	0.0821	0.0189
15	3.530	0.790	1.8976	0.1240	0.0191
20	3.460	0.720	1.8573	0.1643	0.0189
25	3.391	0.651	1.8136	0.2080	0.0192
30	3.332	0.592	1.7723	0.2493	0.0192
35	3.280	0.540	1.7324	0.2892	0.0190
40	3.230	0.490	1.6902	0.3314	0.0191
45	3.189	0.449	1.6522	0.3694	0.0189

こゝに一言注意すべきは、揮發性の液體を取扱ふ時は蒸散による液の減量を防ぐ爲め攪拌器に水銀閉鎖の裝置を施す必要がある。

第三圖 A_1, A_2 は T_0 として同じく恒溫槽の溫度を用ひ得たが、冷却曲線はその形を異にし、 K の値は兩者相等しくない。 K は液體の種類等により變化する。その意味については後に述べる。

T_0 の計算法 上述の如く、揮發性又は粘度高き液體を取扱ふ時、もし(4)式を用ひようとすればこゝに T_0 を別に求むる必要がある。又粘度大ならざる液體でも、攪拌器を有効に働かせる時は、常に多少の發熱を伴ひ、 T_0 として恒溫槽の溫度を用ひ得ない場合が多い。

T_0 はカロリメーターの内外の間に熱的平衡が成立つた時の溫度であるから、放置しておけば、結局この溫度に達して止まる筈である。その時この溫度を讀めば

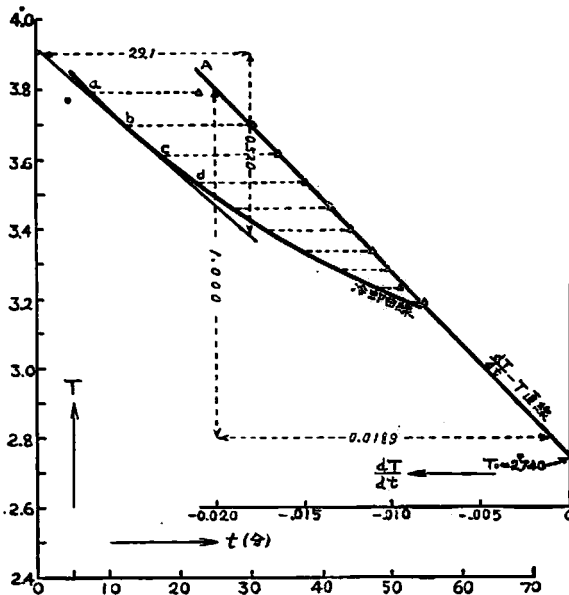
よい譯であるが、長時間を要する不便がある。逆に(4)式が成立つ様な T を求めてもよい筈である。その方法には色々考へられるが、こゝに最も精確な結果を得た二つの方法を擧げて説明する。

〔1〕切線法

冷却速度式(4)は次の如くなる。

$$-\frac{dT}{dt} = K(T - T_0)$$

第 四 圖



こゝに $K(T - T_0)$ は恒数であるから、 $\frac{dT}{dt}$ と T とは直線の関係にある。故に冷却曲線の各所に切線を引いて $\frac{dT}{dt}$ を求め、之に對應する T と共に直角坐標上に描けば一つの直線を得る筈である。この直線が $\frac{dT}{dt} = 0$ の線と交はる時の温度は即ち T_0 を與へる、そしてその直線の傾きは K を

與へる。

第三圖 C (グリセリン) について例示すれば、第四圖の通りである。

先づ冷却曲線を描く。その上に適當な間隔をおいて點 $a, b, c, d, \dots$ 等を定め、その點に於ける切線を引いて $\frac{dT}{dt}$ の値を求めること次表の如くする。これを $\frac{dT}{dt}$

(26) (堀場信吉, 佐藤一雄) 簡單なる硝子製カロリメーターの性能に就て

T	$\frac{dT}{dt}$
3.791	$\frac{0.578}{27.8} = 0.0208$
3.697	$\frac{0.520}{29.1} = 0.0179$
3.610	$\frac{0.481}{29.2} = 0.0165$
3.531	$\frac{0.433}{29.0} = 0.0149$
3.450	$\frac{0.481}{35.6} = 0.0135$
3.393	$\frac{0.427}{34.4} = 0.0124$
3.335	$\frac{0.361}{32.6} = 0.0111$
3.281	$\frac{0.351}{34.4} = 0.0102$
3.230	$\frac{0.338}{35.5} = 0.0095$
3.188	$\frac{0.317}{38.9} = 0.0081$

-T 坐標上におけば直線 AB' を得る。それが $\frac{dT}{dt} = 0$ の直線と交はる點Bの溫度 2.740° が T₀ である。
又この直線の傾きを求めると、

$$K = \frac{0.0189}{1.000} = 0.018 \left(\frac{1}{\text{分}} \right)$$

一方第四表の積分式から求めた K の平均値は

$$K = 0.0190 \left(\frac{1}{\text{分}} \right)$$

であつた。

切線法は冷却曲線を正確に描き、切線を最も正確に引かなければ良き結果は得られない。

〔2〕面積法

冷却速度式

$$-\frac{dT}{dt} = K(T - T_0)$$

を時間 t_1 から t_2 まで積分すれば

$$-\int_{t_1}^{t_2} dT = K \int_{t_1}^{t_2} (T - T_0) dt$$

時間 t_1 及 t_2 の時の溫度を夫々 T_1, T_2 とすれば、

$$T_1 - T_2 = K \int_{t_1}^{t_2} (T - T_0) dt$$

右邊の積分式は、時間 t_1 から t_2 までに描いた冷却曲線と T_0 との間の面積で、(第五圖(A))之を A とおけば上式は次の如くなる。

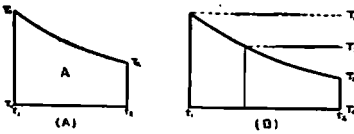
$$T_1 - T_2 = KA \quad (6)$$

即ち冷却による溫度の降下は、その間に T_0 上に描いた面積に K を乗じたものに等しい。

(堀場信吉, 佐藤一雄) 簡單なる硝子製カロリメーターの性能に就て (27)

今、一つの冷却曲線を降下溫度相等しい二つの部分に分つ。即ち第五圖 (B) に

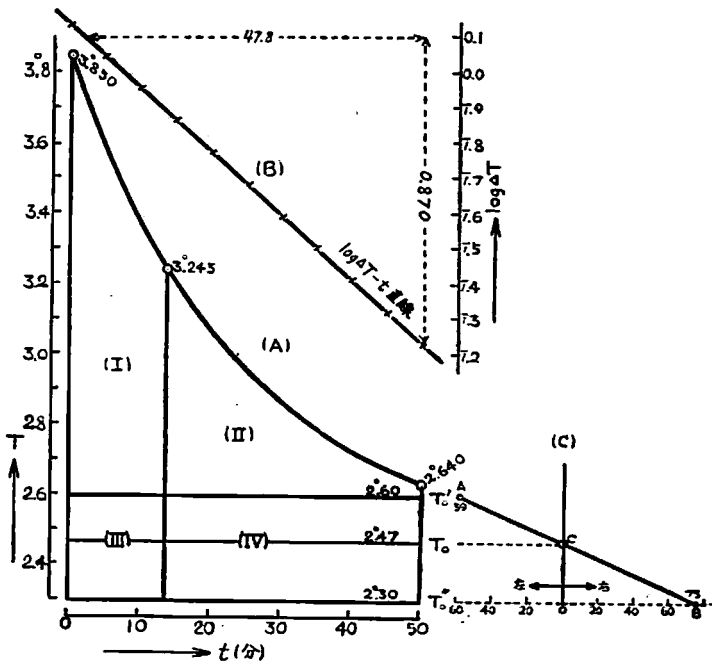
第 五 圖



於て $T_1 - T_3 = T_3 - T_2$ になる様な溫度 T_3 を持つ點を曲線上に求め、曲線の描いた面積をこの點で縦に二分する。然る時、もし正しい T_0 を持つならば、その上の面積は兩半分に於て相等しい筈である。

この原理を應用して T_0 を求めることが出来る。こゝに第三圖 B (エーテル) の冷却曲線について、その實際の方法を説明すれば、第六圖の通りである。

第 六 圖



一様な紙質を有する方眼紙上に、時間 t_1 ($T_1 = 3.850^\circ$) から t_2 ($T_2 = 2.640$) ま

— (報 報) —

(28) (堀場信吉, 佐藤一雄) 簡單なる硝子製カロリメーターの性能に就て

での冷却曲線を描く。兩端温度の中間温度 T_3 を求め、この點を通つて縦軸に平行線を引く。この例では $T_3 = 3.245^\circ$ である。

$$3.850^\circ - 3.245^\circ = 3.245^\circ - 2.640^\circ = 0.605^\circ$$

次に冷却曲線下任意の二つの温度 T' 及 T'' に於て横軸平行線を引く。かくして第六圖(A)の如く、圖形を(I)(II)(III)(IV)の四部分に分ちて切抜く。

先づ(I)と(II)とを一つづゝ天秤の兩邊に載せて重さを比較する。例へば左が 59 mg 重かつたとする。次いで(I)+(III)と(II)+(IV)とについて同様にその重さを比較する、右が 75 mg 重かつたとする。この重さの差を第六圖(C)に示した様に對應する T' の温度に對し、A, B の如く記入し、兩點を直線で結ぶ。この直線が重さの差 0 なる線と交はる點 C の温度は求むる T である。この例では $T_0 = 2.47^\circ$ となつた。

T を知れば、 K は式(5)によつて計算するか、或は冷却速度式の不定積分の形

$$-\frac{\log \Delta T}{0.4343} = Kt + C \quad (5')$$

から、 $\log \Delta T$ と t とは直線的關係にあるから、 $\log \Delta T$ を求めて第六圖(B)に示した様に直線を引き、その傾きから K を知ることが出来る。この方法は K を求むる最も正確な方法である。もし T_0 が正しければ、點は殆んど完全に直線上に載るものである。もし少々にてゝも點の配列が弓形に曲るならば、必ずや T_0 が正しくない爲であると知るべきである。⁽¹⁾

この例で $T_0 = 2.70^\circ$ であつたから、第三表中から $\log \Delta T$ と t とを得て第六圖(B)の直線を描けば、

$$K = \frac{0.870}{0.4343 \times 47.8} = 0.0419 \left(\frac{1}{分} \right)$$

第三表の計算から得た結果は次の通りであつた。

(1) T_0 は小數點以下二桁まで求めた。恒温槽の温度は約百分の一度の範圍内で變化し得るし、又三桁目の數字の如何は K の値に殆んど影響しない。

(堀場信吉, 佐藤一雄) 簡單なる硝子製カロリメーターの性能に就て (29)

$$K = 0.0419 \left(\frac{1}{\text{分}} \right)$$

面積法は切線法に比し、著しく勞力省かれ、しかもより正確である。

温度の變化と K 以上により、あらゆる物質に對して Newton の法則が成立つことを知つたが、然らば、 K が温度の變化や外界の影響に對してどの程度まで恒定であり得るかを吟味する必要がある。

〔1〕室温の影響

カロリメーターの要部をなす Dewar 壺は第二圖に示した如く恒温槽中に入つてゐるが、なほ寒暖計、攪拌器等は室温中に曝されてゐる。もし室温が恒温槽の温度と著しい差がある時、その影響があるかどうか。

實驗によれば Dewar 壺の一部が空中に出てゐるか、又は恒温槽中にあつても浅い時は、室温の影響を受けて上述の簡單な式は成立しない。然しこれを充分深く水中に沈める時は、吾々の經驗の範圍内では、室温の影響は認められなかつた。吾々は恒温槽の水面から容器の上端まで約 12 cm の距離を保たしめた。

第 五 表

水 51.1 瓦
室温 16°C 恒温槽 25°C $T_0 = 2.650^\circ$

t	T	$T - T_0$	$\log \Delta T$	$\frac{\log \Delta T_1}{-\log \Delta T}$	K
0 分	3.986	1.336	0.1253		$\frac{1}{\text{分}}$
5	3.857	1.207	0.0816	0.0442	0.0204
10	3.740	1.090	0.0374	0.0884	0.0204
15	3.633	0.983	1.9926	0.1332	0.0205
20	3.539	0.889	1.9489	0.1769	0.0204
25	3.451	0.801	1.9036	0.2222	0.0205
30	3.375	0.725	1.8603	0.2655	0.0204
35	3.302	0.652	1.8142	0.3116	0.0205
40	3.240	0.590	1.7709	0.3549	0.0205
45	3.184	0.534	1.7275	0.3983	0.0204
50	3.132	0.482	1.6830	0.4423	0.0204

(50) (堀場信吉, 佐藤一雄) 簡單なる硝子製カロリメーターの性能に就て

第 六 表

水 100.49 瓦

室温 17.5°C

恒温槽 0.1°C

 $T_0 = 2.270^\circ$

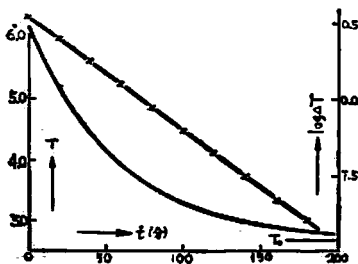
t	T	$T - T_0$	$\log \Delta T$	$\log \Delta T_1 - \log \Delta T$	K
分					$\frac{1}{\text{分}}$
0	3.817°	1.547°	0.1895		
5	3.743	1.473	0.1682	0.0213	0.0425
10	3.672	1.402	0.1468	0.0427	0.0427
15	3.607	1.337	0.1232	0.0633	0.0422
20	3.544	1.274	0.1052	0.0843	0.0422
25	3.484	1.214	0.0842	0.1053	0.0421
30	3.429	1.159	0.0641	0.1254	0.0418
35	3.372	1.102	0.0422	0.1433	0.0421
40	3.321	1.051	0.0216	0.1679	0.0420
45	3.272	1.002	0.0003	0.1887	0.0420

第六表は何れも水を用ひての實驗であるが、恒温槽の温度と室温との差、前者は 9°, 後者は約 17° あつたにも拘らず、 K は充分恒定になつてゐる。但し第六表の實驗は、Dewar 壺を水を充した金屬性圓筒内に置き、全體を氷を以て包んで行つたものである。

〔2〕 温度の範圍

一つの冷却曲線に對し、温度のどの位の範圍まで K が恒定であるか。温度の

第 七 圖



範圍と云つても吾々の用ふる Beckmann 寒暖計では、一部は水中に没して、用ひ得るのは約 4° 位であつた。かゝる小範圍では K は充分恒定になることを認めた。

例へば、第七圖は温度の範圍約 3° に及ぶ冷却曲線であるが、その K は第七表に示す如く、その全體にわたつて恒定で

(堀場信吉, 佐藤一雄) 簡單なる硝子製カロリメーターの性能に就て (31)

あるとみなし得る。

第 七 表

水 80.41 瓦 $T_0 = 2.68^\circ$

t	T	$T - T_0$	$\log \Delta T$	$\frac{\log \Delta T_1}{-\log \Delta T}$	K
分 0	6.25°	3.56°	0.552		$\frac{1}{分}$
20	5.18	2.50	0.398	0.154	0.0177
40	4.44	1.76	0.246	0.306	0.0176
60	3.93	1.25	0.097	0.455	0.0175
80	3.56	0.88	1.945	0.607	0.0175
100	3.30	0.62	1.792	0.760	0.0175
120	3.12	0.44	1.644	0.908	0.0174
140	2.99	0.31	1.491	1.061	0.0175
160	2.90	0.22	1.342	1.210	0.0174
180	2.84	0.16	1.204	1.348	0.0173

概括 以上論じ來つた通り、冷却速度に關する限り、如何なる物質を用ひてもまた吾人の遭遇した外的條件の範圍内では、適當なる注意の下に常に Newton の冷却速度式

$$-\frac{dT}{dt} = K(T - T_0)$$

が成立つことと知つた。その特に注意すべき點を列擧すれば次の通りである。

- (1) 裝置は出來得る限り、恒溫槽中に深く沈めること。
- (2) 一つの測定中攪拌速度を出來得る限り一定に保つこと。
- (3) 揮發性の液體を用ふる時は、液の蒸散による減量を防ぐこと。
- (4) 正しき T_0 を求めること。

II. 水當量の問題

水當量の測定 カロリメーターを用ひて熱量を測定するにはその水當量を知る

——(原 報)——

(32) (堀場信吉, 佐藤一雄) 簡單なる硝子製カロリメーターの性能に就て

必要がある。一般に複雑な装置に對しては水當量は實驗的に定められてゐるが、このカロリメーターの水當量も實驗的に求むるより外に道はない。即ち既知の電気エネルギーを與へ、温度の上昇を觀測して定めた。全體の水當量 W なる所へ單位時間に q なる熱量を與へたとすれば、緒論の (2) 式を得る。

$$\frac{dT}{dt} + K\Delta T = \frac{q}{W} \quad (7)$$

q なる熱量は實驗方法の所で述べた様に、白金線に一定の電流を通じて與へた。白金線の抵抗を r 、電流の強さを i とすれば、吾々が單位時間として採つた一分間に發生する熱量 q は

$$q = \frac{i^2 r \times 60}{4.184}$$

にて與へられる。

(7) 式から W を計算するに、また切線法と面積法との二つがある。

〔1〕切線法

加熱曲線について切線を引いて $\frac{dT}{dt}$ を求め、冷却曲線から得た K を用ひて (7) 式から W を計算する。

第八圖は水 128.4 瓦についての冷却並に加熱曲線である。

第 八 表
水 128.4 瓦 $T_0 = 2.660^\circ$

t	T	ΔT	$\log \Delta T$	t	T	ΔT	$\log \Delta T$
分				分			
0	3.856°	1.196°	0.0778	30	3.414°	0.754°	1.8774
5	3.768	1.108	0.0444	35	3.359	0.699	1.8445
10	3.688	1.023	0.0119	40	3.303	0.643	1.8116
15	3.610	0.950	1.9777	45	3.260	0.600	1.7782
20	3.540	0.880	1.9445	50	3.217	0.557	1.7459
25	3.474	0.814	1.9106	55	3.174	0.514	1.7110

(堀場信吉、佐藤一雄) 簡單なる硝子製カロリメーターの性能に就て (33)

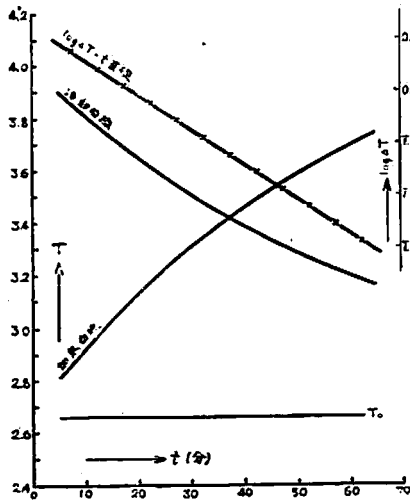
$T_0 = 2.660$

$K = 0.0153$

T	ΔT	$\frac{dT}{dt}$	$K\Delta T$	$\frac{dT}{dt} + K\Delta T$
2.869	0.209	$\frac{0.580}{25.6} = 0.0226$	0.0032	0.0258
3.080	0.420	$\frac{0.529}{26.3} = 0.0197$	0.0064	0.0261
3.230	0.600	$\frac{0.555}{33.4} = 0.0166$	0.0092	0.0258
3.417	0.757	$\frac{0.472}{32.6} = 0.0145$	0.0116	0.0261
3.550	0.890	$\frac{0.423}{34.9} = 0.0123$	0.0136	0.0259
3.663	1.003	$\frac{0.400}{37.6} = 0.0106$	0.0153	0.0259
平均				0.0259

先づ冷却曲線につき、前に述べた方法にて K を求める。(第八表)

第 八 圖



圖中に $\log \Delta T - t$ 直線を示した。

その傾きから K を求めると、

$$K = \frac{0.378}{0.4343 \times 56.8} = 0.0153 \left(\frac{1}{\text{分}} \right)$$

加熱曲線は抵抗 1.074 オームの白金線に 0.5 アムペアの電流を通じて観測したものである。故に q は

$$q = \frac{(0.5)^2 \times 1.074 \times 60}{4.184} = 3.85 \left(\frac{\text{カロリー}}{\text{分}} \right)$$

加熱曲線上の任意の數點に於て切線を引いて $\frac{dT}{dt}$ を求め、之に冷却の補正 $K\Delta T$ を加へて、眞の加熱速度

$\frac{q}{W}$ を求める。(第八表)

(34) (堀場信吉, 佐藤一雄) 簡單なる硝子製カロリメーターの性能に就て

$$\frac{q}{W} = 0.0259$$

$$\therefore W = \frac{3.85}{0.0259} = 143.6 \text{ (カロリー)}$$

〔2〕面積法:

單位時間に q なる電熱を時間 $t=0$ から $t=t$ まで與へたとする。水當量を求める式

$$\frac{dT}{dt} + K\Delta T = \frac{q}{W}$$

をこの時間の間積分すると

$$\int_{t=0}^{t=t} dT + K \int_{t=0}^{t=t} \Delta T dt = \frac{q}{W} \int_{t=0}^{t=t} dt$$

第一項は時間 $0-t$ の間の温度の變化である。 $t=0$ の時の温度を T_1 , $t=t$ の時のを T_2 とすれば、これは $T_2 - T_1$ に等しい。又第二項の積分形はこの時間中に T と加熱曲線との間に描かれた面積に等しい。これを A とすれば、上式は次の様になる。

$$T_2 - T_1 + KA = \frac{q}{W} t$$

$$\therefore W = \frac{qt}{T_2 - T_1 + KA} \quad (8)$$

A を秤量法を以て求めれば、この式から水當量が計算出来る。上式中 qt はこの時間中に與へられた全熱量であつて、 q は必ずしも時間的に一定なる熱量たるを要しない。與へた全熱量がわかつてゐて、これを Q とすれば

$$W = \frac{Q}{T_2 - T_1 + KA} \quad (8')$$

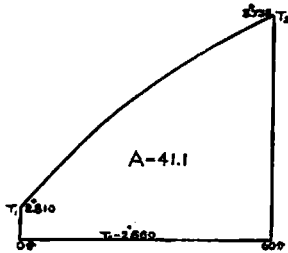
故にこの式から、反應熱算知なる中和、又は溶解などをカロリメーター内で行はせて、水當量をきめることも出来る。

前と同じ例をとつてみよう。(第九圖)

(堀場信吉, 佐藤一雄) 簡單なる硝子製カロリメーターの性能に就て (35)

電流の強さ 0.5 アムペアの電熱を 60 分間與へて溫度が $2,810^{\circ}$ から $3,738^{\circ}$ に上つてゐる。

第 九 圖



$$q = 3.85 \left(\frac{\text{カロリー}}{\text{分}} \right)$$

$$t = 60 (\text{分})$$

$$T_2 - T_1 = 3\,738 - 2\,810 = 0.928^{\circ}$$

又冷却曲線から

$$K = 0.0153 \left(\frac{1}{\text{分}} \right)$$

加熱曲線を $t=0$ から $t=60$ まで、溫度 T 。

から加熱曲線までを切抜いて秤量した結果は、

$$A = 41.1 (\text{度分})$$

$$\therefore W = \frac{3.85 \times 60}{0.928 \times 0.0153 \times 41.1} = 148.3 (\text{カロリー})$$

面積法は操作簡單であるが、途中の計算の誤を見出すことが出来ない。切線を引くことは煩雜であるが、前に T 及 K を求めた時と異り、4—5 本の切線で充分であるから、計算の道筋明らかな切線法の方がよいと思ふ。

水當量の意義 吾々の用ふるカロリメーターは、金屬製に非ずして、熱の不良導體なる硝子から出来てゐる。その爲に複雑さを増して、水當量に関する色々の問題を提供するものである。

抑々、水當量とは、カロリメーター内に熱が発生した時、その熱を取込み得る容量であると云ひ得る。金屬製のカロリメーターでは熱の良導體なるが故に、熱は全體に均等に及んで、取込み得る熱量はその全熱容量に達する。夫故その水當量はその質量と比熱とから簡単に計算出来る。

これに反し、硝子製カロリメーターにあつては、硝子が熱の不良導體なるが故に、熱は遠くに及び難く、取込み得る熱量はその熱容量に達しない。その程度は、その熱傳導度と形と、その中に容れられてゐる液體の量等とに關係する。

(36) (堀場信吉, 佐藤一雄) 簡單なる硝子製カロリメーターの性能に就て

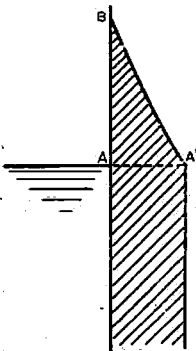
今カロリメーターに質量 m 比熱 c なる液體を入れて水當量を測定した結果 W であつたとする。然る時は W は液體の水當量と容器の水當量との和である。そして液體は攪拌によつて熱は完全に全體に及び得るから、その水當量はその熱容量 mc に等しい。それ故

$$W = mc + w \quad (9)$$

こゝに w は容器及その附屬物のみの水當量である。

實測によれば、吾々の場合、 w は W に比し遙かに小さく $\frac{1}{5} - \frac{1}{7}$ に過ぎない。そして W に對する實測上の誤差はそのまゝ w に及び、その誤差率は 5-7 倍せられる。即ちカロリメーターの性質として、その水當量を論ずるに當り、 w そのものを用ふることは甚だ不利である。故に以下に於ては、容器及液體を含めた“全體の水當量、 W ”について論じ、これを通して“容器のみの水當量、 w ”の性質を窺ふこととする。

第 十 圖



液體の容積と水當量 今カロリメーターに或量の液體を入れ、こゝに或る熱が發生したとすれば、容器の液體に接する部分は、一樣な熱の分配を受け、熱容量に達するまで熱を吸収するが、液面を遠ざかるに従ひ、熱を取込む度合を異にするであらう。第十圖はその模様を圖示したものである。然る時、容器の水當量は、この圖の斜線を施した面積を以てあらはし得るであらう。もし液體の容積を變化させれば、この面積は變化する、即ち容器の水當量は變化するのである。水を用ひて測定した一例を

第 九 表

裝置 番 號	物 質	質 量 m	比 熱 c	mc	全水當量 W	容 器 の 量 w	容 積 V
VII	水	73.7	1.00	73.7	87.0	13.3	74

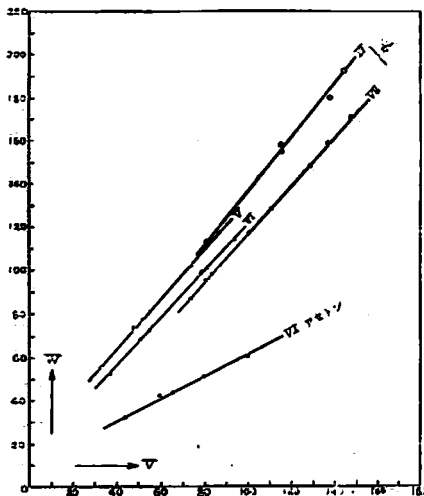
(堀場信吉, 佐藤一雄) 簡單なる硝子製カロリメーターの性能に就て (37)

水	80.8	1.00	80.8	95.9	15.1	81
水	110.8	1.00	110.8	128.6	17.8	111
水	123.4	1.00	128.4	148.6	20.2	129
水	147.0	1.00	147.0	170.7	23.7	147

挙げれば第九表の如く、水の容積の變化と共に、容器の水當量が變化してゐる。

今若し液體の容積を變化させて、液面の高さが變つた時、その範囲内では容器の形が一樣であるとする。然る時は、上圖の面積の三角形の部分は液の量に關係せず一定であると認められる。故に全體の面積の變化は液の量の變化に比例する。即ち容器の水當量は液體の容積の一次函數であることになる。又液體の容積を

第十圖



V , その容度を d とすれば、その質量 m は

$$m = Vd$$

であるから、(9) 式は次の如くなる。

$$W = Vdc + w(V) \quad (10)$$

$w(V)$ は上の考へにより容器の水當量 w が V 液體の容積 V の一次函數なることを表はす。

この式から、もし上に考へた様に w が V の一次函數ならば、一定の液體 (d 及 c 一定) に對しては、全體の水當量 W は液體の容積 V の一次函數である。

實測の結果を第十表及第十一圖に示す。第十一圖に於て見る如く、上の關係が常に成立してゐるから、これにより容器の水當量はその内容液體の容積の一次函數をして變化すると云へる。

(33) (堀場信吉, 佐藤一雄) 簡單なる硝子製カロリメーターの性能に就て

第 十 表

装置 番号	物 質	密 度 d (25°)	質 量 m	容 積 V	水 當 量 W
IV	水	0.9971	81.1	81.4	113.0
	"	"	144.0	144.5	1 2.8
	"	"	115.4	115.9	158.1
	"	"	115.4	115.9	155.0
V	水	0.9971	32.3	32.4	55.1
	"	"	47.6	47.8	73.8
	"	"	51.1	51.3	77.3
	"	"	55.4	55.5	80.7
	"	"	73.9	74.1	101.9
	"	"	86.7	87.0	117.1
VI	水	0.9971	33.9	37.0	53.0
	"	"	50.6	50.9	68.9
	"	"	54.7	54.9	72.7
	"	"	78.6	79.0	99.4
	"	"	81.5	81.7	100.9
	"	"	93.8	94.1	114.5
VI	アセトン	0.785	33.7	43.0	32.4
	"	"	34.5	44.0	32.5
	"	"	46.6	59.5	42.8
	"	"	51.2	65.3	43.8
	"	"	62.7	79.9	51.6
	"	"	78.6	103.1	60.8
VII	水	0.9971	73.7	73.9	87.0
	"	"	80.8	81.0	95.9
	"	"	83.4	83.6	98.1
	"	"	100.2	100.6	117.5
	"	"	110.8	111.0	123.6
	"	"	123.4	123.9	148.6
	"	"	136.5	1 7.0	139.4
	"	"	147.0	147.5	170.7

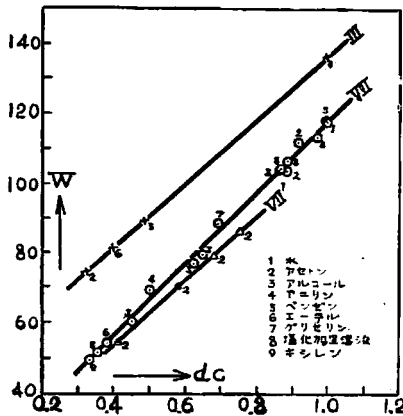
(堀場信吉, 佐藤一雄) 簡單なる硝子製カロリメーターの性能に就て (39)

液體の種類と水當量 水當量は液體の容積と共に變化する事を見たから, こゝ

第 十 一 表

装置 番號	物 質	質 量 m	比 熱 $c (25^\circ)$	mc	全水當量 W	容 器 の 水 當 量 w	容 積 V
III	水	100.5	1.00	100.5	133.6	36.1	101
	ア ル コ ー ル	77.7	0.622	48.3	89.1	40.8	101
	エ ー テ ル	71.0	0.56	39.8	81.2	41.4	101
VII	水	100.22	1.00	100.2	117.5	17.3	100
	ベ ン ゼ ン	87.63	0.410	35.9	51.5	15.6	100
	グ リ セ リ ン	121.25	0.570	69.1	88.3	19.2	99
	キ シ レ ン	85.10	0.400	34.0	49.4	15.4	100
	ア ニ リ ン	101.89	0.5	50.1	69.6	19.5	100
	エ ー テ ル	71.21	0.54	38.4	54.0	15.6	100
	ア ル コ ー ル 45.5%	92.33	0.945	87.3	103.9	16.6	100
	ア セ ト ン 27.7%	96.15	0.957	92.0	110.6	18.6	100
	鹽 化 加 里 21.4%	114.69	0.762	87.4	104.4	17.0	101
VII	水	80.47	1.00	80.5	95.9	15.4	80.7
	鹽 化 加 里 11.9%	86.64	0.857	74.4	89.0	15.9	80.7

第 十 二 圖



では液體の容積は常に一定にしておくものとする。

容積を一定にして測定した數例を示せば第十一表の通りである。これにより液體の容積一定ならば, その種類の如何に關せず容器の水當量は一定であることがほゞわかる。然し前にも記した如く, w には大なる誤差が入つて來てゐるから, これのみにては未だ充分でない。

(40) (堀場信吉, 佐藤一雄) 簡單なる硝子製カロリメーターの性能に就て

(10) 式:

$$W = Vdc + w(V)$$

に於て、もし液體の容積一定の時、その種類に關せず、容器の水當量が一定ならば $w(V)$ は一定である筈である、故にこの時 W と dc とは直線的關係にある筈である。

實測の結果を擧げれば、第十二表及第十二圖の通りである。これにより上のこ

第 十 二 表

裝置 番號	物 質	質 量 m	密 度 $d(25^\circ)$	比 熱 c	dc	全水當量 W	容 積 V
III	水	100.5	0.9971	1.00	0.9971	136.6	101
	アセトン	79.3	0.785	0.520	0.323	74.4	101
	アルコール	77.7	0.785(30°)	0.622(30°)	0.483	89.1	101
	エーテル	71.0	0.717(20°)	0.56(30°)	0.400	81.2	101
VII'	アセトン 99.6 %	78.97	0.7855	0.527	0.414	54.2	100
	" 83.3 %	83.70	0.8336	0.693	0.578	70.6	100
	" 71.2 %	86.83	0.8656	0.786	0.680	79.0	100
	" 61.6 %	89.23	0.8895	0.843	0.750	86.4	100
VII	水	100.22	0.9976	1.00	0.998	117.5	100
	ベンゼン	87.63	0.8727	0.410	0.353	51.5	100
	キシレン	85.10	0.8462	0.400	0.333	49.4	100
	アニリン	101.89	1.0130	0.5	0.501	69.6	100
	エーテル	71.21	0.7085	0.540	0.382	54.0	100
	グリセリン	121.25	1.2218	0.570	0.696	88.3	99
	アセトン 35.7 %	94.75	0.9435	0.938	0.885	103.8	100
	" 27.7 %	96.15	0.9573	0.957	0.916	110.6	100
	アルコール	79.02	0.7871	0.580	0.456	60.2	100
	" 76.8 %	84.03	0.8339	0.750	0.626	77.0	101
	" 74.3 %	85.73	0.8518	0.765	0.651	79.8	101
	" 45.5 %	82.33	0.9196	0.945	0.868	103.9	100
	" 23.8 %	96.51	0.9608	1.03	0.991	118.8	100

(堀場信吉, 佐藤一雄) 簡單なる硝子製カロリメーターの性能に就て (41)

鹽化加里 3.78 %	102.89	1.022	0.947	0.969	113.2	101
17.9 %	112.23	1.116	0.795	0.886	106.2	101
21.4 %	114.69	1.140	0.762	0.869	104.4	101

とが成立してると認められるから、容器の水當量は液體の種類には關係せず、たゞその容積にのみ影響されることがわかる。

W と K との關係 K の意義 前に冷却速度係數 K が、用ふる液體の種類により異なることを述べた。然らばその如何なる性質と關係があるのであらうか。

今單位時間にカロリメーターから逃げ出す熱量を q' とすれば、冷却速度は之を全水當量で除したものに等しい。

$$-\frac{dT}{dt} = \frac{q'}{W}$$

然るに一方冷却速度には Newton の法則が成立つから

$$-\frac{dT}{dt} = K\Delta T$$

二式の右邊を等置すれば

$$\frac{q'}{W} = K\Delta T$$

$$\therefore KW = -\frac{q'}{\Delta T} \quad (11)$$

こゝに一つの假定をおく。即ちカロリメーターから逃げ出す熱量は、器壁を通しての傳導によつてのみ失はれ、それ以外の方法を以て失はれることはないとする。

傳導熱量は、その兩端の溫度差に正比例し、距離に逆比例するから

$$q' = C \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (12)$$

とおくことが出来る、C は器壁の熱傳導度に関係する恒數である。一定の容器を用ひ、液體の容積を一定にすれば $\frac{C}{\Delta x}$ は一定である。故に

$$\frac{q}{\Delta T} = \text{一定}$$

—(原 報)—

(42) (堀場信吉, 佐藤一雄) 簡單なる硝子製カロリメーターの性能に就て

$$\therefore KW = \text{一定} \quad (13)$$

即ち上の假定の下に於ては、液體の容積を一定にすれば、その種類の如何に關せず、K と W との積は一定になる筈である。

Δx は容器内の液面と恒温槽の液との距離であつて、液の容積が増す程短縮される量である。故に $\frac{1}{\Delta x}$ が V の一次函數になるとみなされる。故に

$$KW = f(V)$$

即ち液體の容積を變化させた時は、K と W との積は V と直線の關係にある筈である。そして V 一定の時、KW はすべての液體に對して一定であつたから、V を變へた時、KW と V との關係は、液體の種類を問はず同一直線上にある筈である。

以下實測の結果を擧げる。

先づ液體の容積を一定にした時の結果は第十三表に示す通りである。こゝに見

第 十 三 表

裝置 番 號	物 質	質 量 m	水 當 量 W	冷 却 速 度 K	WK	容 積 V
I	水	99.8	144.4	0.0195	2.82	100
	水	94.4	129.8	0.0213	2.76	95
	アセト ン	73.4	63.3	0.0426	2.70	94
III	アル コ ー ル	77.7	89.1	0.0315	2.81	101
	アセト ン	73.3	74.5	0.0378	2.81	101
VII	水	80.47	95.9	0.0177	1.70	81
	鹽 化 加 里 11.9 %	86.64	89.0	0.0189	1.68	81
VII	アセト ン	87.6	61.2	0.0346	2.12	112
	" 83.0 %	94.76	75.9	0.0296	2.24	114
	" 70.9 %	98.31	86.9	0.0255	2.21	113
	" 59.5 %	103.90	98.9	0.0222	2.19	116
	" 50.2 %	109.55	109.7	0.0198	2.17	120
VII	水	100.22	117.5	0.0165	1.94	100

(堀場信吉, 佐藤一雄) 簡單なる硝子製カロリメーターの性能に就て (43)

炭酸曹達	0.7 %	101.05	118.3	0.0163	1.93	101
鹽化加里	3.87 %	102.89	113.2	0.0171	1.94	101
"	17.9 %	112.23	106.2	0.0179	1.90	101
"	21.4 %	114.09	104.4	0.0176	1.84	101
アセトン		70.5	56.7	0.0358	2.03	100
"	99.6 %	78.97	54.2	0.0356	1.93	100
"	83.3 %	83.70	70.6	0.0282	1.99	100
"	71.2 %	86.83	79.0	0.0249	1.97	100
"	61.6 %	89.28	86.4	0.0224	1.93	100
"	35.7 %	94.75	103.8	0.0191	1.98	100
"	27.7 %	96.15	110.6	0.0174	1.92	100
アルコール		79.02	60.2	0.0317	1.91	100
"	76.8 %	84.09	77.0	0.0250	1.93	101
"	74.8 %	85.73	79.8	0.0238	1.90	101
"	45.5 %	92.33	103.9	0.0186	1.93	100
"	23.8 %	96.51	118.8	0.0170	1.90	100
ベンゼン		87.63	51.5	0.0376	1.94	100
アニリン		101.89	69.6	0.0264	1.84	100
キシレン		85.10	49.4	0.0374	1.85	100
エーテル		71.21	54.0	0.0418	2.23	101
グリセリン		121.25	91.0	0.0191	1.74	99

る通り、多くの物質に對して満足な結果を得てゐる。但しエーテルやグリセリンの様に、傳導以外の方法で熱の出入ありと考へられるものに於ては、KW の値は上の値と一致しない。そしてエーテルに於ては KW は大きく、グリセリンの場合は小さくなつてゐることから、(11) 式によつて、前者は傳導熱以外に熱が失はれ、後者は熱を與へられてゐることがわかるのである。

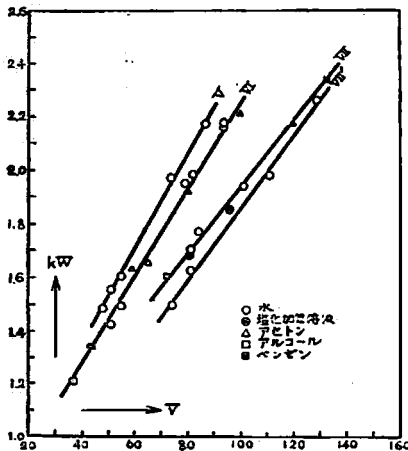
明らかに別途の方法で熱の出入あるものを除いては上の如く KW が一定になることより、次の事が云へる。

(1) 冷却は外界との温度差に比例するが如き方法即ち主として傳導の方法にて行はれる。

(44) (堀場信吉, 佐藤一雄) 簡單なる硝子製カロリメーターの性能に就て

(2) 全水當量 W は, 前に見た如く, dc 或は mc 即ち液体の熱容量に關係し

第 十 三 圖



た量であるから, 冷却速度係数 K も亦液体の熱容量のみに關係し, 其他の性質一例へば液体の熱傳導度, 攪拌速度等——に關係するものではない。即ちちがつた液体について冷却速度の異なるのは, たゞその熱容量がちがふ爲なのである。 K はかゝる意味を有つものである。

次に液体を變へた時の結果を示せば第十四表及第十三圖の通りである。結果は必ずしも満足とは云へないが, この關係が熱の移動が傳導のみによると

の狭い考へ方の結果であることを思へば, この程度で満足すべきであらう。

第 十 四 表

装置 番 號	物 質	質 量 m	水 當 量 W	冷 却 速 度 係 数 K	WK	容 積 V
V	水	86.7	117.1	0.0185	2.17	87
	"	73.9	101.9	0.0193	1.97	74
	"	55.4	80.7	0.0198	1.60	55
	"	51.1	77.3	0.0201	1.55	51
	"	47.6	73.8	0.0201	1.48	48
VI	水	93.8	114.2	0.0189	2.16	94
	"	81.5	100.9	0.0196	1.98	82
	"	78.6	99.4	0.0196	1.95	79
	"	54.7	72.7	0.0205	1.49	55
	"	50.6	68.9	0.0207	1.42	51

(堀場信吉, 佐藤一雄) 簡單なる硝子製カロリメーターの性能に就て (45)

Ⅵ'	アセトン	33.9	53.0	0.0223	1.21	37
	アセトン	78.6	60.8	0.0364	2.21	100
	アセトン	62.7	51.6	0.0372	1.92	80
	アセトン	51.2	43.3	0.0377	1.65	65
	アセトン	46.6	42.8	0.0381	1.63	59
	アセトン	34.5	32.5	0.0411	1.34	44
	アセトン	33.7	32.4	0.0414	1.34	43
	水	123.4	148.6	0.0152	2.23	129
	水	110.8	123.6	0.0154	1.93	111
	水	80.8	95.9	0.0160	1.62	81
Ⅶ	水	73.7	87.0	0.0171	1.43	74
	水	100.22	117.5	0.0165	1.94	101
	水	83.36	98.1	0.0180	1.77	84
	水	80.47	95.9	0.0177	1.70	81
	鹽化加里 16.1 %	105.86	101.9	0.0182	1.85	96
	鹽化加里 11.9 %	86.64	89.0	0.0189	1.68	81
	アルコール	56.82	45.5	0.0351	1.60	72
	アセトン 50.2 %	109.55	109.7	0.0198	2.17	120
	ベンゼン	115.13	63.7	0.0368	2.34	132
	ベンゼン					

概括 本カロリメーターの水當量は、色々の條件により變るが、一定容器を用ひ、その附屬物の位置が固定せる時は、水當量の中に入れる液體の量や種類と一定の關係を有つてゐる、今容器及液體を含む全水當量 W についてその關係を簡單に表示すれば次の通りである。

		同物	種質	異物	種質
容一定	積定	W 一定		KW 一定 $W-dc$ は直線	
容不	積定	$W-V$ は直線		$KW-V$ は直線	

上の關係をあらはす式が持つ恒數は、實驗上の微細な條件により容易に左右さ

(46) (堀場信吉, 佐藤一雄) 簡單なる硝子製カロリメーターの性能に就て

れ得るものであるから、一つの關係を得ても、それに絶對の信を置くことは危険である。然し少くも水當量に關して得た結果に對して、その誤謬を驗する場合の有力なる指針となり得るであらことを信する。

尙上の諸關係は、この種のカロリメーターを實際に應用するにあたり、次の様な點に注意すれば便利に使用出来ることを教へてゐる。

- (1) 一種類の液體のみを取扱へば最も便利である。
- (2) 種類異なる液體を取扱ふ時は、なるべく容積を一定にすること。
- (3) 測定中容積の變化を伴はない様なものを選ぶこと。
- (4) 液體の蒸發、摩擦は出来るだけ減すること。

摘 要

- (1) 化學反應の新しい熱解析的研究法の原理を述べ、これを液態系の反應に應用する目的を以て作られた硝子製の簡單なカロリメーターを記述した。
- (2) このカロリメーターの冷却曲線を解析して、特殊な場合の補正法を述べ、これを施せば如何なる場合でも Newton の冷却速度式

$$-\frac{dT}{dt} = K\Delta T$$

が成立つことを示した。

- (3) このカロリメーターの水當量と液體の種類及容積との關係を論じ、その間に簡單な關係のあることを示した。
- (4) 水當量と冷却速度との關係を論じて冷却速度恒數 K の意義を明かにし、以てこのカロリメーターの性質の一端を説明した。
- (5) 以上得たところから、この種のカロリメーターを實際に應用する時の諸注意を與へた。

昭和七年三月