

濃厚溶液に就ての考察

(其の一) 水溶液の蒸気圧と濃度

横 田 泰 三

一般に不揮發性溶質よりなる溶液の蒸気壓は其の純溶媒のそれよりも減少するものであるが、此の蒸気壓降下と溶液の濃度との關係に就ては既に Raoult-van't Hoff の法則がある。Poynting¹⁾, Traube²⁾, Lowery³⁾, Callender⁴⁾ 等は何れも相以たる考を以て、即ち溶液の蒸気壓の降下は溶液中に於ける溶質の妨害作用に因るものにして——(溶質分子が溶媒分子に結び付き其の自由を妨げ不活性にすると考へて)——純溶媒と溶液との蒸気壓の比は夫々、其の溶媒の溶質と結び付かざる自由分子の數の比に等しとの假定の下に、何れも Raoult の式と略相似たる結果を得てゐる。此の問題に關しては其の他にも數多の人々に依つて各種の研究學説が發表されてゐるが是等は何れも稀薄溶液及び稍濃厚なる溶液に於てのみ當嵌るものにて一般に濃厚なる溶液に於ては殆ど意義なき様である。D. Bancroft⁵⁾ 及び H. Davis⁶⁾ は其の理由として分子量は液體と氣體とに於て其の値を異にするにも拘らず、實際 Raoult の式を應用する場合に一般に此等兩者相等しと見做して取扱へるが爲の誤謬に基くものであるとて Raoult の式を濃厚溶液に對して次の様に訂正してゐる。

$$k \frac{p_1 - p_2}{p} = \left(\frac{G_1}{G_2} \right)^a$$

- 1). Poynting, Phil. Mag. (5) 42, 298 (1896)
- 2). Traube, Annales chim. Phys. (2) 62, 400 (1897)
- 3). Lowery, Phil. Mag. (6) 13, 552 (1907)
- 4). Callender, Proc. Roy. Soc. (A) 79, 125 (1907)
- 5). Spe:anski, Z. ph. Chem. /8, 86 (1912); Moudain-Mouva', Comp rend. 172, 1164 (1924); Irac Bencowitz, J. Ph. Chem. 29, 1432 (1924) 等
- 6). D. Bancroft a. H.L. Davis, J. Phy. Chem, 33, 361 (1929)

(64)

(横田泰三)

濃厚溶液に就ての考察

茲に p , p は夫々純溶媒, 溶液の蒸氣壓。 G_1 , G_2 は夫々溶液中の溶媒, 溶質の重量。 k は溶媒並に溶質の氣相に於ける分子量, 溶解度等に関する或る恒數。 α は溶媒並に溶質の分子重合に関する或る係數を表はす。

然れども是亦廣範圍に當嵌るものでなく, 殊に著者等の實驗⁷⁾ の場合の様な非常に濃厚な溶液に於ては全く無意義な事となつてゐる。

茲に於て著者は實驗結果を基礎として飽和水溶液, 並に濃厚水溶液に就て其の濃度と蒸氣壓との關係を論じ様と思ふ。

飽和水溶液の蒸氣壓と濃度との關係

著者は曩に發表したマンニットの濃厚水溶液の蒸氣壓測定の結果を以て溶液の蒸氣壓降下と其の濃度との關係を吟味せしに, 其の飽和溶液に就て溫度に無關係に次の様な簡單なる關係式の成立つ事を發見した。(第一表参照)

$$\frac{p_0 - p}{p} = k \frac{n}{N} \dots\dots\dots (1)$$

茲に p , p は夫々純溶媒, 溶液の蒸氣壓。 N , n は夫々溶液中の純溶媒, 溶質のモル數。 k は溶質の分子狀態に關係あると考へられる濃度の或る係數とす。

第 一 表

Mannit の飽和水溶液

(横田⁷⁾)

t	$\frac{n}{N}$	$p_0(\text{atm})$	$p(\text{atm})$	$\frac{p_0 - p}{p}$	k	$\ln \frac{p_0}{p}$	k^*
100.0°	0.1948	1.00	0.770	0.2987	1.5330	0.3614	1.3417
110.0°	0.2859	1.414	0.982	0.4399	1.5387	0.3646	1.2752
120.0°	0.4232	1.960	1.222	0.6039	1.4271	0.4724	1.1163
130.0°	0.6275	2.666	1.423	0.8735	1.3855	0.6278	1.005
140.0°	1.0023	3.567	1.504	1.3717	1.3683	0.8636	0.8612
150.0°	1.5320	4.698	1.437	2.2693	1.4285	1.1846	0.7441

7). 古谷, 本誌, (I.) 6 (1927), 横田, 同 (III.) 51. (1929) * k^* の意味は 14. 参照。

(横田泰三)

濃厚溶液に就ての考察

(C5.)

160.0°	3.7725	6.10	0.978	5.2372	1.3935	1.8305	0.4826
165.0°	11.498	6.92	0.345	19.0570	1.6578	7.0103	0.6097

此の關係式を今日迄數多の研究者に依つて發表せられたる諸種の物質の水に對する溶解度と其の飽和溶液の蒸氣壓とを比較對照して當嵌めて見ると第二表以下に示す様な結果を得た。

第 二 表

KI の飽和水溶液

(古谷⁷⁾)

t	$\frac{n}{N}$	p_0 (atm)	p (atm)	$\frac{p_0 - p}{p}$	k
100°	4.34	1.00	0.606	0.650	2.821
110°	4.13	1.414	0.861	0.642	2.651
120°	3.95	1.960	1.120	0.750	2.962
130°	3.76	2.666	1.520	0.754	2.767
140°	3.59	3.567	2.04	0.749	2.669
150°	3.46	4.698	2.62	0.793	2.744
160°	3.24	6.10	3.30	0.848	2.749
170°	3.07	7.92	4.24	0.844	2.588
180°	2.91	9.91	5.11	0.937	2.727
190°	2.68	12.30	6.32	0.946	2.535
200°	2.53	15.24	7.58	1.024	2.590

第 三 表

AgNO₃ の飽和水溶液

10)

t	$\frac{n}{N}$	p_0 (atm)	p (atm)	$\frac{p_0 - p}{p}$	k
140°	2.149	3.567	1.135	2.1427	0.997
150°	2.761	4.693	1.233	2.7197	0.985
160°	3.450	6.10	1.32	3.6212	1.049
170°	4.718	7.82	1.33	4.8796	1.034

8). 9). Landolt u. Börnstein, Tabelle von Physikochemie

10). Roozeboom, Versl. akad. Amsterdam, 25, J. (1901)

(66)

(横田泰三)

濃厚溶液に就ての考察

180°	6.520	9.90	1.27	6.7595	1.036
190°	10.493	12.39	1.05	10.800	1.029
200°	26.40	15.34	0.55	23.890	1.018

第 四 表

KCl の飽和水溶液

(Adams u. Merz.)¹¹⁾

t	$\frac{n}{N}$	p_0 (mm)	p (mm)	$\frac{p_0 - p}{p}$	k
10.0°	0.0755	9.210	8.07	0.1426	1.8717
20.0°	0.0827	17.540	15.04	0.1662	2.010
30.0°	0.0923	31.84	26.75	0.1 03	2 1077
40.0°	0.0973	55.32	44.99	0.2236	2.3668
50.0°	0.1091	92.51	73.97	0.2517	2.3066

第 五 表

KCl の飽和水溶液

(Leopold u. Johnston)¹²⁾

t	$\frac{n}{N}$	p_0 (mm)	p (mm)	$\frac{p_0 - p}{p}$	k
21.42°	0.0840	19.127	16.23	0.1515	1.7958
25.62°	0.0874	24.647	20.72	0.1895	2.1692
27.56°	0.0888	27.605	23.27	0.1863	2.0992
33.64°	0.0333	39.106	32.46	5.2048	2.1947
39.31°	0.0973	53.322	43.70	0.2202	2.2625
44.03°	0.1005	68.361	55.72	0.2231	2.2305

第 六 表

KCl の飽和水溶液

(Edgar u. Swan)¹³⁾

t	$\frac{n}{N}$	p_0 (mm)	p (mm)	$\frac{p_0 - p}{p}$	k
20.0°	0.0827	17.540	14.97	0.1717	2.0760
25.0°		23.760	20.20	0.1762	
30.0°	0.0903	31.84	26.88	0.1845	2.0428

11). J. R. Adams. a. A. M. Merz, Ind. Eng. Chem. 21, 305 (1929)

12). H. G. Leopold. a. J. Johnston, J. A. C. S. 49, 1974 (1927)

13). G. Edgar a. W. O. Swan, ibid, 44, 570 (1920)

(横田泰三)

濃厚溶液に就ての考察

(67)

第 七 表

KCl. の飽和水溶液

(Speranski)¹⁴⁾

t	$\frac{n}{N}$	p_0 (mm)	p (mm)	$\frac{p_0 - p}{p}$	k
20.0°	0.0827	17.54	15.0	0.1693	2.0457
30.0°	0.0903	31.84	26.8	0.1880	2.0811
40.0°	0.0973	55.32	45.5	0.2158	2.2190
50.0°	0.1091	92.51	74.4	0.2434	2.2310

第 八 表

KCl. の飽和水溶液

(F. Pohle)¹⁵⁾

t	$\frac{n}{N}$	p_0 (mm)	p (mm)	$\frac{p_0 - p}{p}$	k
30.0°	0.0903	31.84	28.0	0.1372	1.5925
40.0°	0.0973	55.32	46.0	0.2027	2.0990
50.0°	0.1091	92.51	78.0	0.186)	1.7963
60.0°	0.1106	149.38	123.0	0.2145	1.9481
70.0°	0.1169	233.7	187.0	0.2497	2.1368
80.0°	0.1234	355.1	233.0	0.2548	2.0651
90.0°	0.1301	525.8	406.0	0.2950	2.1133
100.0°	0.1365	760.0	584.0	0.3014	2.2173

第 九 表

KNO₃ の飽和水溶液(Adams u. Merz)¹¹⁾

t	$\frac{n}{N}$	p_0 (mm)	p (mm)	$\frac{p_0 - p}{p}$	k
10.0°	0.0368	9.21	8.87	0.0383	1.0415
20.0°	0.0563	17.54	16.21	0.0821	1.4582
30.0°	0.0821	31.84	23.84	0.1040	1.2676
40.0°	0.1144	55.32	48.67	0.13 6	1.1943
50.0°	0.1534	92.51	78.56	0.7757	1.1577

14). Speranski, Z. ph. Chem. 70, 521 (1910), 78, 8; (1911), 84, 166 (1913)

15). F. Pohle, Mitt. kali-Erforschungsanst (1927) 33.

(68)

(横田泰三)

濃厚溶液に就ての考察

第 十 表

KNO₃ の飽和水溶液(Edgar u. Swan)¹⁵⁾

t	$\frac{n}{N}$	p_0 (mm)	p (mm)	$\frac{p_0 - p}{p}$	k
20.0°	0.0563	17.54	16.58	0.0579	1.0230
25.0°		22.22	23.76		
30.0°	0.0821	31.84	29.71	0.0717	0.8737

第 十 一 表

KNO₃ の飽和水溶液(Pawlowitsch)¹⁶⁾

t	$\frac{n}{N}$	p_0 (mm)	p (mm)	$\frac{p_0 - p}{p}$	k
30.0°	0.0821	31.84	30.0	0.0613	0.7674
40.0°	0.1144	55.32	50.0	0.1064	0.9301
50.0°	0.1534	92.51	80.0	0.1564	1.0196
60.0°	0.1969	149.4	122.5	0.2194	1.1142
70.0°	0.2461	233.7	180.0	0.2933	1.2124
80.0°	0.3008	355.1	260.0	0.3358	1.2160
90.0°	0.3634	525.8	367.5	0.4306	1.1755
100.0°	0.4384	760.0	502.5	0.5124	1.1690

第 十 二 表

KClO₃ の飽和水溶液(Pawlowitsch)¹⁶⁾

t	$\frac{n}{N}$	p_0 (mm)	p (mm)	$\frac{p_0 - p}{p}$	k
40.0°	0.0214	55.32	53.22	0.0395	1.845
50.0°	0.0290	92.52	87.0	0.0633	2.1800
60.0°	0.0381	149.33	140.0	0.0570	1.7566
70.0°	0.0477	233.7	215.5	0.0845	1.7800
80.0°	0.0583	355.1	320.0	0.1097	1.8810
90.0°	0.0701	525.8	470.0	0.1186	1.6920
100.0°	0.0823	760.0	667.5	0.1386	1.6833

16). Pawlowitsch, Z. ph. Chem. 84, 170 (1913)

(横田泰三)

濃厚溶液に就ての考察

(69)

第 十 三 表

 K_2SO_4 の飽和水溶液(Adams u. Merz)⁽¹¹⁾

t	$\frac{n}{N}$	p_0 (mm)	p (mm)	$\frac{p_0 - p}{p}$	k
20°	0.01149	17.54	17.05	0.02374	2.4091
30°	0.01334	31.84	30.68	0.03781	2.8339
40°	0.01545	55.32	53.04	0.042986	2.7826
50°	0.01725	92.51	88.57	0.04484	2.5788

第 十 四 表

 K_2SO_4 の飽和水溶液(Leopold u. Johnston)⁽¹²⁾

t	$\frac{n}{N}$	p_0 (mm)	p (mm)	$\frac{p_0 - p}{p}$	k
18.90°	0.01127	16.37	15.91	0.02916	2.5875
22.20°	0.01193	20.13	19.55	0.02972	2.4911
24.73°	0.01240	23.38	22.60	0.03438	2.7730
25.58°	0.01256	24.59	23.89	0.02922	2.3260
31.55°	0.01369	34.76	33.61	0.03436	2.5098
35.96°	0.01451	44.47	42.90	0.03650	2.5160
43.42°	0.01590	66.25	63.74	0.03933	2.4770
48.41°	0.01681	85.46	82.11	0.04080	2.4260
52.30°	0.01751	103.60	99.13	0.04509	2.5750

第 十 五 表

 $K_2Cr_2O_7$ の飽和水溶液(Leopold u. Johnston)⁽¹²⁾

t	$\frac{n}{N}$	p_0 (mm)	p (mm)	$\frac{p_0 - p}{p}$	k
23.66°	0.008684	21.92	21.43	0.02315	2.6658
26.40°	0.009819	25.81	25.30	0.02034	2.0715
32.82°	0.01258	37.35	36.05	0.03562	2.8326
36.21°	0.01423	45.08	43.42	0.03821	2.6850
40.85°	0.01657	57.88	55.48	0.04326	2.6101
50.77°	0.02180	96.10	91.55	0.04970	2.2800

(70)

(横田泰三)

濃厚溶液に就ての考察

第 十 六 表

NaCl の飽和水溶液

(Adams u. Merz)¹¹⁾

t	$\frac{n}{N}$	p_0 (mm)	p (mm)	$\frac{p_0 - p}{p}$	k
				p	
10.0°	0.1100	9.21	7.00	0.3157	2.8701
20.0°	0.1105	17.51	13.63	0.2369	2.5295
30.0°	0.1113	31.84	23.96	0.3239	2.9538
40.0°	0.1123	55.42	41.37	0.3396	3.023
50.0°	0.1133	92.51	68.50	0.3505	3.0939

第 十 七 表

NaCl の飽和水溶液

(Leopold u. Johnston)¹²⁾

t	$\frac{n}{N}$	p_0 (mm)	p (mm)	$\frac{p_0 - p}{p}$	k
				p	
20.42°	0.11044	17.99	13.65	0.3 76	2.8757
25.49°	0.11074	24.43	18.35	0.3328	3.0042
29.96°	0.11110	31.75	23.80	0.3339	3.0054
36.92°	0.11172	46.83	35.03	0.3378	3.0242
40.55°	0.11206	56.96	43.54	0.30822	2.7505
50.00°	0.11309	68.84	92.51	0.3438	3.0400

第 十 八 表

NaCl の飽和水溶液

(F. Pohle)¹⁵⁾

t	$\frac{n}{N}$	p_0 (mm)	p (mm)	$\frac{p_0 - p}{p}$	k
				p	
30.0°	0.1113	31.84	23.0	0.2247	2.0170
40.0°	0.1123	55.32	42.0	0.3172	2.8117
50.0°	0.1133	92.51	71.0	0.3030	2.6714
60.0°	0.1145	149.38	113.0	0.3220	2.8103
70.0°	0.1158	233.70	175.0	0.3354	2.8911
80.0°	0.1174	355.10	236.0	0.3350	2.8483
90.0°	0.1190	525.80	392.0	0.3412	2.8614
100.0°	0.1207	760.0	566.0	0.3428	2.8388

(横田泰三)

濃厚溶液に就ての考察

(71)

第 十 九 表

NaCl の飽和水溶液

(Speranski)¹⁴⁾

t	$\frac{n}{N}$	p_0 (mm)	p (mm)	$\frac{p_0 - p}{p}$	k
20.0°	0.1105	17.54	13.5	0.2993	2.7073
30.0°	0.1113	31.84	24.0	0.3267	2.9340
40.0°	0.1123	55.32	41.5	0.3330	2.9607
50.0°	0.1133	92.55	69.0	0.3407	3.0075
60.0°	0.1145	149.38	111.4	0.3409	2.9776
70.0°	0.1158	233.7	173.0	0.3509	3.0981
80.0°	0.1174	355.1	264.0	0.3451	2.9404
90.0°	0.1190	525.8	388.5	0.3533	2.9685

第 二 十 表

NaCl の飽和水溶液

(Monrad u. Badger)¹⁷⁾

t	$\frac{n}{N}$	p_0 (mm)	p (mm)	$\frac{p_0 - p}{p}$	k
60.0°	0.1145	149.38	112.0	0.3338	2.9148
70.0°	0.1158	233.7	173.5	0.3470	2.0968
80.0°	0.1174	355.1	264.0	0.3451	2.9403
90.0°	0.1190	525.8	388.5	0.3533	2.9685
100.0°	0.1207	760.0	561.5	0.3535	2.9279

第 二 十 一 表

NaNO₃ の飽和水溶液(Adams u. Merz)¹¹⁾

t	$\frac{n}{N}$	p_0 (mm)	p (mm)	$\frac{p_0 - p}{p}$	k
10.0°	0.1706	9.21	7.13	0.2917	1.7098
20.0°	0.1864	17.54	13.53	0.2964	1.5900
30.0°	0.2036	31.84	23.07	0.3801	1.8667
40.0°	0.2221	55.32	38.81	0.4254	1.9152
50.0°	0.2589	92.51	62.21	0.4871	1.8811

17). C. G. Monrad a. W. L. Badger, Ind. Eng. Chem. 21, 42 (1929)

—(原 報)—

(72)

(横田泰三)

濃厚溶液に就ての考察

第 二 十 二 表

 NaNO_3 の飽和水溶液(Edgar u. Swan)¹³⁾

t	$\frac{n}{N}$	p_0 (mm)	p (mm)	$\frac{p_0 - p}{p}$	k
20.0	0.1864	17.54	13.06	0.2430	1.8400
25.0	0.1948	23.76	17.67	0.3439	1.7650
30.0	0.2036	31.84	23.46	0.3572	1.7542

第 二 十 三 表

 NH_4Cl の飽和水溶液(Adams u. Merz)¹¹⁾

t	$\frac{n}{N}$	p_0 (mm)	p (mm)	$\frac{p_0 - p}{p}$	k
10.0°	0.1123	9.21	7.27	0.2669	2.2773
20.0°	0.1258	17.54	13.97	0.2601	2.0669
30.0°	0.1396	31.84	24.61	0.2338	2.1050
40.0°	0.1541	55.32	40.81	0.3802	2.466
50.0°	0.1696	92.51	65.92	0.4034	2.3778

第 二 十 四 表

 NH_4Cl の飽和水溶液(Edgars u. Swan)¹²⁾

t	$\frac{n}{N}$	p_0 (mm)	p (mm)	$\frac{p_0 - p}{p}$	k
20.0	0.1258	17.54	13.90	0.2619	2.0818
25.0	0.1326	23.76	18.84	0.2612	1.9700
30.0	0.1396	31.84	24.66	0.2912	2.0863

第 二 十 五 表

 NH_4NO_2 の飽和水溶液(Adams u. Merz)¹¹⁾

t	$\frac{n}{N}$	p_0 (mm)	p (mm)	$\frac{p_0 - p}{p}$	k
10.0	0.3587	9.21	6.88	0.3387	0.9440
20.0	0.4388	17.54	11.74	0.4941	1.1258
30.0	0.5379	31.84	18.93	0.6820	1.2680
40.0	0.6541	55.32	29.11	0.9004	1.3766
50.0	0.7797	92.51	44.71	1.0691	1.3711

(横田泰三)

濃厚溶液に就ての考察

(73)

第 二 十 六 表

 NH_4NO_3 の飽和水溶液(Edgar u. Swan)¹⁸⁾

t	$\frac{n}{N}$	p_0 (mm)	p (mm)	$\frac{p_0-p}{p}$	k
20.0	0.4338	17.54	11.10	0.5802	1.3221
25.0	0.4872	23.76	14.73	0.6130	1.2584
30.0	0.5379	31.84	18.91	0.6838	1.2713

第 二 十 七 表

 NH_4NO_3 の飽和水溶液(Prideaux)¹⁹⁾

t	$\frac{n}{N}$	p_0 (mm)	p (mm)	$\frac{p_0-p}{p}$	k
10.0	0.3587	9.21	2.60	0.2823	0.7969
15.0	0.3958	12.79	4.15	0.3245	0.8176
20.0	0.4388	17.54	6.13	0.3495	0.7964
25.0	0.4872	23.76	9.20	0.3672	0.7948
30.0	0.5379	31.84	14.50	0.4554	0.8467

第 二 十 八 表

 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ の飽和水溶液(Adams u. Merz)¹¹⁾

t	$\frac{n}{N}$	p_0 (mm)	p (mm)	$\frac{p_0-p}{p}$	k
10.0°	0.04518	9.21	8.94	0.03020	0.6684
15.0°	0.05134	12.79	12.44	0.02814	0.5480
20.0°	0.05789	17.54	16.10	0.08944	1.5450
25.0°	0.06487	23.76	21.91	0.08444	1.3017
30.0°	0.07265	31.84	29.18	0.09116	1.2548
40.0°	0.08997	55.32	50.05	0.10529	1.1702
50.0°	0.10832	92.51	81.56	0.13426	1.2395

第 二 十 九 表

18). Prideaux, J. ch. Ind. 39, 182 (1920)

—(原 報)—

(74)

(横田泰三)

濃厚溶液に就ての考察

 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ の飽和水溶液 (Edgar u. Swan.¹³⁾)

t	$\frac{n}{N}$	p_o (mm)	p (mm)	$\frac{p_o - p}{p}$	k
20.0°	0.05789	17.54	16.33	0.0741	1.2799
25.0°	0.06487	23.76	22.09	0.0756	1.1655
30.0°	0.07235	31.84	29.57	0.0768	1.0567

第 三 十 表

 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の飽和水溶液 (Adams u. Merz.¹¹⁾)

t	$\frac{n}{N}$	p_o (mm)	p (mm)	$\frac{p_o - p}{p}$	k
10.0°	0.09917	9.21	7.29	0.26337	2.6558
15.0°	0.10085	12.79	10.16	0.25883	2.5665
20.0°	0.10384	17.54	14.22	0.23347	2.2702
25.0°	0.10483	23.76	19.50	0.21846	2.0839
30.0°	0.10655	31.84	25.22	0.26249	2.4635
40.0°	0.11065	55.32	43.32	0.27701	2.5035
50.0°	0.11497	92.51	71.93	0.38311	2.4886

第 三 十 一 表

 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の飽和水溶液 (Edgar u. Swan.¹³⁾)

t	$\frac{n}{N}$	p_o (mm)	p (mm)	$\frac{p_o - p}{p}$	k
20.0	0.10284	17.54	14.20	0.23521	2.2871
25.0	0.10483	23.76	19.23	0.23364	2.2287
30.0	0.10655	31.84	25.82	0.23315	2.1882

此等の結果を見るに k は温度に無関係によく一致した値を示し、著者等の実験の場合の様に必ずしも高温高压にて溶液の非常に濃厚なる場合に限らず、飽和溶液であれば比較的低温稀薄にても k は常に一定値を示し此の關係式が廣範圍によく當嵌る事が實證された。

溶液の蒸気圧の理論的考察

今 Clapeyron-Clausius の式

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_2 - v_1)}$$

(茲に p は蒸気圧。 L は分子蒸發熱。 v_1, v_2 は夫々液体、氣體のモルの容積を表はす。)

に於て液体の容積を無視し、蒸氣は瓦斯法則に従ふと見做して

$$-\frac{dp}{dT} = -\frac{L \cdot p}{RT^2} \dots\dots\dots (2)$$

此の式は液体と其の蒸気圧との關係を示す式であるが、これを不揮發性溶質よりなる溶液に當嵌めて見る。然る時は L に就ては、先づ 1 モルの溶媒がその中に含まれたる x モルの溶質を析出し、其の純溶媒が蒸發し、更に其の蒸気圧 p から溶液の蒸気圧 p に膨脹されるものと考へると

$$L = -xL_s + L_s - RT \ln \frac{p_s}{p}$$

茲に L_s は溶解熱。 L_s は純溶媒の蒸發熱を表はす。今濃度を一定に保つものとせば

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_x = -\frac{L_s \cdot p}{RT^2} \dots\dots\dots (2')$$

茲に L_s に就ては前述と同様の考から

$$L_s = L_s - RT \ln \frac{p_s}{p}$$

然るに一般に

$$-\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_x + \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_T \frac{dx}{dT}$$

故に

$$\frac{dx}{dT} = \frac{\frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_x}{\left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_T}$$

(76)

(横田泰三)

濃厚溶液に就ての考察

上式に (2) (2') を代入すれば

$$\frac{dx}{dT} = - \frac{x_s \cdot L_s \cdot p}{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T RT^2}$$

即ち

$$\frac{d \ln x}{dT} = - \frac{L_s}{\left(\frac{\partial \ln p}{\partial x}\right)_T RT^2} \dots \dots \dots (3)$$

此の式は明に溶解の一般式である。

茲に $\frac{\partial \ln p}{\partial x}$ は一般に負の値をとるが、今

$$\frac{\partial \ln p}{\partial x} = -1$$

なる場合を考へると

$$\ln p = -x + \text{konst},$$

此の式に $x=0$ と置けば $\ln p_s = \text{konst}$, 故に

$$\ln \frac{p_s}{p} = x.$$

茲に $\ln \frac{p_s}{p} = \frac{p_s - p}{p}$ と見做せば

$$\frac{p_s - p}{p} = \frac{n}{N}$$

即ち Raoult の式を得る。故に Raoult の法則の當嵌る様な稀薄溶液に對しては式 (3) は次の様になる。

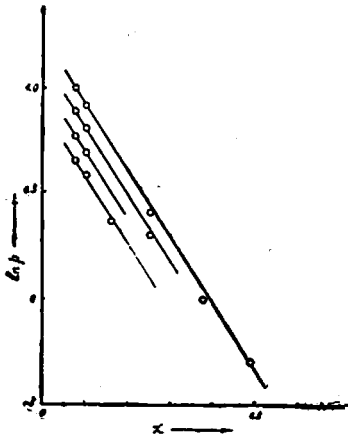
$$\frac{d \ln x}{dT} = \frac{L_s}{RT^2}$$

即ち van't Hoff-Le-chaterier の式と一致する。

然れども一般に濃厚溶液に於ては Raoult の式は當嵌らず。且又、從來この $\frac{\partial \ln p}{\partial x}$ の値が判明しなかつた爲めに此の式 (3) を解くことが出来なかつた。然るに今茲に濃厚溶液に就ての著者等の實驗結果を以て一定溫度に於ける $-\frac{\partial \ln p}{\partial x}$ の

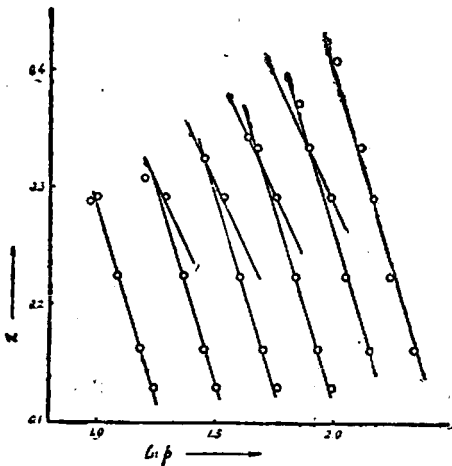
第 一 圖

マンニツト



第 二 圖

(KI)



値を求めるに次の第一圖，第二圖に示す様な結果を得た。

此等の結果を見るに飽和に近い濃厚溶液に於ては $\frac{\partial \ln p}{\partial x}$ は温度に無關係に一定の値を保つことを知る。依つて

$$\frac{\partial \ln p}{\partial x} = -k_2$$

と置けば $\ln p = -k_2 x + \text{const}$

前述と同様にして

$$\ln \frac{p_2}{p} = k_2 x \dots\dots\dots (4)$$

此の式は溶液の濃度 x の或る範圍に於て成立すべきものである。勿論稀薄溶液の場合は此の特殊なる場合として $k_2=1$ となる。

飽和溶液の蒸氣壓 に就ての考察

上式(4)は一般に濃厚溶液に就ての蒸氣壓と濃度との關係式であるが，飽和溶液の如き濃度 x の變化の廣い場合には此式が當嵌らず(第一表，第八列参照)却つて著者の見出した式(1)

(78)

(横田泰三) 濃厚溶液に就ての考察

$$\frac{p_0 - p}{p} = kx$$

がよく當嵌る。

勿論飽和溶液の場合には濃度 x に可成廣い範圍の變化があり。

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{p_0 - p}{p}$$

なる近似的關係式は成立しないが、茲に興味ある點は k の値が飽和溶液に於ては溫度に無關係に常に一定なるも、不飽和溶液に於ては濃度に依つて k_e の値を異にし濃度の減少すると共に k と k_e の値が漸次相近づき、稀薄溶液に至つて遂に一致して 1 となる事である。(第三十二表、第三十三表参照)

第 三 十 二 表

NaCl (100°C)

(Tamman)¹⁹⁾

$\frac{n}{N}$	p (mm)	$\frac{p_0 - p}{p}$	k^*	$\ln \frac{p_0}{p}$	k_e
0.1198	572.5	0.3275	2.7338	0.2333	2.3647
0.0863	624.4	0.2172	2.5177	0.1966	2.2768
0.0696	652.9	0.1640	2.3534	0.1519	2.1833
0.0524	681.3	0.1155	2.2059	0.1093	2.0873
0.0356	709.7	0.0709	1.9912	0.0685	1.9245
0.0179	734.9	0.0342	1.9042	0.0336	1.8744

$$k^* = -\frac{p_0 - p}{p} \bigg/ \frac{n}{N} \quad k_e^* = \ln p \cdot \frac{p_0}{p} \bigg/ \frac{n}{N}$$

第 三 十 三 表

KCl (100°C)

(Tamman)¹⁹⁾

$\frac{n}{N}$	p (mm)	$\frac{p_0 - p}{p}$	k^*	$\ln \frac{p_0}{p}$	k_e^*
0.1237	589.3	0.2397	2.3409	0.2543	2.0553
0.09026	631.4	0.2037	2.1984	0.1854	2.0542

19). Tamman, Ném. Acad. Pét. (7) 35, (1887)

0.07657	652.0	0.1656	2.1632	0.1536	2.0057
0.06300	667.9	0.1379	2.1887	0.1292	2.0505
0.04664	696.8	0.0907	1.9447	0.0868	1.8623
0.02923	720.3	0.0537	1.8344	0.0536	1.8310
0.01169	744.8	0.0204	1.7453	0.0202	1.7268
0.005968	751.9	0.0108	1.8060	0.0107	1.8000

次に式 (1) を書き替へると次の様になる。

$$\frac{p_0}{p} = \frac{kn + N}{N} \dots\dots\dots (8)$$

今溶質の分子は溶液中に於て特殊の分子状態にあるを以て k 倍のモル数の値を取るものとすれば、溶液の蒸気壓は其の分子數に逆比例するものとして上式に意味つける事が出来る。但し著者の得たる實驗式は可成廣い範圍に於て溫度に無關係である事等の事實より今直に k の物理的意義を云々する事は困難であつて是は將來の研究に譲りたい。

摘 要

1). 飽和溶液の蒸気壓降下と其の濃度との間には溫度に無關係に次の様な簡單なる實驗式の成立する事を發見した。

$$\frac{p_0 - p}{p} = k \frac{n}{N}$$

茲に p_0, p は夫々純溶媒、飽和溶液の蒸気壓。 N, n は夫々溶液中に於ける純溶媒、溶質のモル數。 k は一つの恒數。

2). 諸種の水溶液に就ての實驗結果を以て此の關係式が廣範圍に當嵌る事を實證した。

3). 不飽和溶液に於ては或る濃度の範圍内に於ては

$$\ln \frac{p_0}{p} = k_0 \frac{n}{N}$$

—(原 報)—

(80)

(横田泰三) 濃厚溶液に就ての考察

なる關係が成立して濃度の減少と共に k_0 の値は減少し 1 に近づく。

終りに本考察を爲すに當り御懇篤なる御指導並に御校閲を賜つた堀場教授に深厚なる感謝を表します。

昭和七年一月

京都帝國大學物理化學研究室に於て。