

Measurement of the Vapour Pressures of Concentrated Aqueous Solution. (III)

By

Taizô Kume

Abstract

Under Prof. S. Horiba's kind guidance, for the purpose of investigating the influence of nonvolatile solutes upon the vapour pressures of their aqueous solutions, the author measured the vapour pressures of such concentrated solutions as were saturated and contained 'Bodenkörper' at high temperatures even near the melting points of solutes with an apparatus specially made; in the present paper he made experiments on the concentrated solutions of HgCl_2 , NaNO_3 , and KNO_3 of various concentrations at $80^\circ\text{--}300^\circ\text{C}$. or more.

As the result the author could confirm experimentally van der Waals-Roozeboom's theory in the relation between the vapour pressure and temperature of saturated aqueous solutions, deciding the second boiling point of the individual saltsolutions.

As for an unsaturated solution, it has been made clear that, however highly an aqueous solution may be concentrated, Clausius-Clapeyron's theory concerning its vapour pressure is applicable to it, so long as its concentration is definite.

Further, the author proposed the measuring method of solubilities of various kinds of salt in water at high temperatures (more than 100°C .), and deciding the solubilities of HgCl_2 , NaNO_3 , and KNO_3 at the temperature range—from 100°C . up to the neighbourhood of their melting points, has found that the solubility curve thus obtained is smoothly continuous to that below 100°C .

The relation between the vapour pressure and concentration of concentrated aqueous solutions will be discussed in the next paper.

The Laboratory of Physical Chemistry,
Kyoto Imperial University, Nippon.

March, 1936.

濃厚水溶液の蒸気圧の測定 (其の三)

久 米 泰 三

緒 言

濃厚溶液の性質は其の溶質の個性に依つて影響される所甚大なる關係上非常に複雑なるを以て、稀薄溶液の場合と異り、其の性質を究める事は甚だ困難にして今日に於ても尙濃厚溶液の一般理論は確立して居ない。

而して溶液の性質を究めんとするに當り、其の蒸気圧を調べる事が便にして而も甚だ重要な事は言を俟たない。従つて最近濃厚溶液に就ての研究が漸く擡頭して來ると共に、屢々此の方面の研究、検討が發表されてゐるが¹⁾ 其れ等は何れも溫度又は濃度に就て或る限られた範圍のものにして、其の論ずる處も亦夫々此の特殊の場合を脱し得ぬ状態にある。

著者は堀場教授御指導の下に、一般に不揮發性溶質が其の溶液の蒸気圧に及ぼす影響を究めんとする目的を以て、特殊の裝置を用ひて、從來研究し得なかつた所の、溶質の熔融點附近に於ても尙且つ液底體を有し飽和せるが如き甚だ濃厚なる水溶液の蒸気壓測定を企て、既にマンニツトの濃厚水溶液に就て實驗を行ひ²⁾ 又其の結果より水溶液の濃度と其の蒸気壓との關係を論じた³⁾ 茲には其の以後に於ける實驗結果を以て更に水溶液の濃度と其の蒸気壓との關係に就ての考察を進めて見たいと思ふ。

實 驗

1. 實驗裝置及び操作

實驗裝置及び操作は前實驗²⁾ と殆ど同様なれども、電氣爐の代りに特別の裝置を施したる油の恆溫槽を使用し、又バイレックス硝子製撓條壓力計の指針の動きをレンズを用ひて擴大透寫せし等必要に應じて裝置の改良を加へた。

2. 實驗の正確度

溫度の測定に關しては前實驗に於ては電氣爐を使用せしを以て、爐内全體を均一溫度に保つ事は甚だ困難であつたが、撓條器を附したる特殊の恆溫油槽を使用する事に依り 50°—350°C の間に任意の溫度に於て容易に槽内全體を長時間均一溫度に保つ事を得た。

撓條壓力計は高壓用の目的に向つて稍鈍感に作つたが、其れに依り生ずる誤差は指針の動きをレンズを以て擴大透寫する事に依り十分是を補足する事が出來た。

壓力測定に關しては測定せんとする溫度に於て油槽を 1/10°C 以内の恆溫に係ち、其の示す一定壓を讀みたる後、溫度を 1—2°C 上下して再び元の恆溫に復せしめて、其の示す一定壓を讀む。斯様にして數回繰り返したる後、恆溫に復する毎に常に同一壓を示すに至つて其の壓力を以て其の溫度に於ける蒸気壓とした。但し壓力の讀みは實驗裝置の都合上³⁾—4氣壓迄は水銀柱に依るを以て、1/5 耗單位、それ以上は金屬製壓力計を使用する關係上7耗單位のものである。

1) 例へば H. G. Leopold and J. Johnston, J. Am. Chem. Soc., 49, 1974 (1927). N. Pearce, M. D. Taylor and R. M. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., 50, 2951 (1928). J. R. I. Hepburn, J. Chem. Soc., 1932, 566, 575 1284. N. Pearce and A. F. Nelson, J. Am. Chem. Soc., 54, 3544 (1932). Axel Lannung, Z. physik. Chem. [A], 170, 135 (1934). 等を見よ。

2) 本誌 3, (原), 51 (1929).

3) 本誌 6, (原), 63 (1931).

3. 実験試料

実験試料としては無機鹽類にして 300°C 附近に於て熔融し、水及び加熱に依り分解せざるものとして

1. 昇汞, 2. 硝酸ナトリウム, 3. 硝酸カリウム を撰び、各々 Kahlbaum 及び E. Merk 製の最純のものを使用せり。

実験結果

昇汞の濃厚水溶液の蒸気圧

第一表以下第七表迄、但し第二、三、五の各表は省略せり。

Table I

(HgCl_2 , 3.8366 grms. 84.05%. H_2O , 0.7282 grms. 15.95%) $\frac{n}{n_0} = 0.74958$

t°C	p(atm.)	Tlogp	t°C	p(atm.)	Tlogp	t°C	p(atm.)	Tlogp
80	0.4628	-118.12	140	3.322	215.34	200	12.115	512.41
90	0.6322	- 60.29	150	4.241	265.42	210	14.652	563.13
100	0.9791	- 3.42	160	5.369	316.04	220	17.311	610.50
110	1.356	50.66	170	6.619	363.61	230	21.290	668.07
120	1.868	106.65	180	8.264	415.49			
130	2.522	166.91	190	10.047	463.94			

Table IV

(HgCl_2 , 29.2093 grms. 98.30%. H_2O , 0.5079 grms. 1.70%) $\frac{n}{n_0} = 3.8159$

t°C	p(atm.)	Tlogp	t°C	p(atm.)	Tlogp	t°C	p(atm.)	Tlogp
80	0.4632	-117.98	150	4.292	267.62	220	11.827	528.92
90	0.6828	- 60.15	160	5.313	314.07	230	12.150	545.54
100	0.9853	- 2.40	170	6.525	360.86	240	12.099	555.45
110	1.342	48.93	180	7.811	404.40	250	11.626	557.20
120	1.833	103.42	190	8.973	441.21	260	12.702	588.36
130	2.494	159.95	200	10.204	477.15	270	13.866	620.08
140	3.313	214.85	210	11.133	505.52	280	15.572	659.37

Table VI

(HgCl_2 , 99.1014 grms. 99.602%. H_2O , 0.3966 grms. 0.398%) $\frac{n}{n_0} = 16.5798$

t°C	p(atm.)	Tlogp	t°C	p(atm.)	Tlogp	t°C	p(atm.)	Tlogp
80	0.4622	-118.28	160	5.328	314.60	240	12.095	535.33
90	0.6813	- 60.50	170	6.518	360.65	250	11.301	550.78
100	0.9709	- 4.79	180	7.801	404.14	260	9.588	523.26
110	1.359	51.02	190	8.971	441.16	265	7.745	478.29
120	1.862	106.10	200	10.199	477.05	270	5.821	415.70
130	2.500	160.37	210	11.149	505.81	280	6.134	435.62
140	3.298	214.04	220	11.811	528.64	290	6.546	459.40
150	4.201	263.68	230	12.025	543.29	300	7.067	486.61

Table VII

Mean value of the vapour pressures of the saturated HgCl_2 aqueous solutions.

t°C	p(atm.)	t°C	p(atm.)	t°C	p(atm.)	t°C	p(atm.)
80	0.4625	130	2.515	180	7.813	230	12.117
90	0.6817	140	3.316	190	8.991	240	12.072
100	0.9795	150	4.241	200	10.204	250	11.311
110	1.370	160	5.350	210	11.156	260	9.553
120	1.874	170	6.521	220	11.810	265	7.755

硝酸ナトリウムの濃厚水溶液の蒸気圧

第八表以下第十三表迄、但し第九、十一の各表は省略せり。

Table VIII

 $(\text{NaNO}_3, 1.4899 \text{ grms. } 75.01\%, \text{H}_2\text{O}, 0.4965 \text{ grms. } 24.99\%) \frac{n}{n_0} = 0.6379$

t°C	p(atm.)	Tlogp	t°C	p(atm.)	Tlogp	t°C	p(atm.)	Tlogp
80	0.285	-192.44	140	1.633	87.96	200	6.095	371.29
90	0.400	-144.45	150	2.051	131.96	210	7.266	416.01
100	0.561	-93.64	160	2.604	179.97	220	8.511	458.48
110	0.762	-45.21	170	3.262	227.47	230	9.994	502.87
120	1.011	1.867	180	4.155	280.21	240	11.752	548.96
130	1.304	46.46	190	5.055	325.82	250	13.788	595.96

Table X

 $(\text{NaNO}_3, 10.2175 \text{ grms. } 95.19\%, \text{H}_2\text{O}, 0.5163 \text{ grms. } 4.81\%) \frac{n}{n_0} = 4.194$

t°C	p(atm.)	Tlogp	t°C	p(atm.)	Tlogp	t°C	p(atm.)	Tlogp
80	0.281	-194.61	170	2.938	207.35	260	5.348	388.13
90	0.412	-139.79	180	3.405	241.05	270	5.757	412.79
100	0.563	-93.06	190	3.892	273.25	280	6.352	444.01
110	0.760	-45.65	200	4.436	306.03	290	7.050	477.53
120	0.992	-1.37	210	4.898	333.28	300	7.828	512.06
130	1.299	45.78	220	5.268	355.77	310	8.694	547.57
140	1.631	87.74	230	5.534	373.75	320	9.711	585.45
150	2.083	134.81	240	5.655	386.00	330	10.721	621.23
160	2.452	168.66	250	5.601	391.35			

Table XII

 $(\text{NaNO}_3, 55.3239 \text{ grms. } 99.04\%, \text{H}_2\text{O}, 0.5362 \text{ grms. } 0.96\%) \frac{n}{n_0} = 21.867$

t°C	p(atm.)	Tlogp	t°C	p(atm.)	Tlogp	t°C	p(atm.)	Tlogp
80	0.283	-193.52	110	0.749	-48.07	140	1.627	87.30
90	0.405	-142.49	120	1.003	0.51	150	2.022	129.34
100	0.559	-94.22	130	1.298	45.65	160	2.450	168.51

170	2.931	206.89	230	5.534	373.75	290	3.187	283.40
180	3.402	240.87	240	5.666	386.43	300	2.561	234.01
190	3.904	273.87	250	5.620	392.11	310	2.848	265.00
200	4.455	306.91	260	5.345	388.00	320	3.153	295.74
210	4.903	333.49	270	4.912	375.35	330	3.454	324.61
220	5.268	355.77	280	4.252	347.61			

Table XIII

Mean value of the vapour pressures of the saturated NaNO_3 aqueous solutions.

t°C	p(atm.)	t°C	p(atm.)	t°C	p(atm.)	t°C	p(atm.)
80	0.282	140	1.631	200	4.458	260	5.349
90	0.404	150	2.052	210	4.905	270	4.917
100	0.560	160	2.456	220	5.281	280	4.247
110	0.757	170	2.932	230	5.538	290	3.255
120	1.002	180	3.404	240	5.655	300	2.561
130	1.304	190	3.902	250	5.604		

硝酸カリウムの濃厚水溶液の蒸気圧

第十四表以下第二十表迄、但し第十五、十六、十八の各表は省略せり。

Table XIV

 $(\text{KNO}_3, 1.7823 \text{ grms. } 78.8\%, \text{H}_2\text{O}, 0.4795 \text{ grms. } 21.2\%) \frac{n}{n_0} = 0.6623$

t°C	p(atm.)	Tlogp	t°C	p(atm.)	Tlogp	t°C	p(atm.)	Tlogp
80	0.348	-161.82	140	2.049	128.07	200	7.550	415.27
90	0.490	-112.46	150	2.641	178.41	210	9.035	461.71
100	0.667	-65.60	160	3.353	227.51	220	10.822	509.91
110	0.868	-23.55	170	4.177	275.04	230	12.800	556.93
120	1.139	22.21	180	5.200	324.35	240		
130	1.547	76.36	190	6.308	370.35	250		

Table XVII

 $(\text{KNO}_3, 11.2661 \text{ grms. } 96.72\%, \text{H}_2\text{O}, 0.3819 \text{ grms. } 3.28\%) \frac{n}{n_0} = 5.2563$

t°C	p(atm.)	Tlogp	t°C	p(atm.)	Tlogp	t°C	p(atm.)	Tlogp
80	0.351	-160.51	150	2.202	145.01	220	6.035	384.80
90	0.492	-111.81	160	2.675	185.03	230	6.507	409.13
100	0.670	-64.88	170	3.170	221.97	240	6.918	430.91
110	0.869	-23.36	180	3.722	258.56	250	7.194	448.20
120	1.134	21.46	190	4.343	295.30	260	7.310	460.47
130	1.409	60.01	200	4.876	325.45	270	7.471	477.25
140	1.791	104.53	210	5.502	357.67	280	8.099	502.36

Table XIX

(KNO₃, 54.9553 grms. 99.32% H₂O, 0.3761 grms. 0.68%) $\frac{n}{n_0}=26.035$

t°C	p(atm.)	Tlogp	t°C	p(atm.)	Tlogp	t°C	p(atm.)	Tlogp
80	0.347	-162.26	180	3.703	257.82	280	7.102	470.81
90	0.485	-114.08	190	4.319	294.15	290	6.647	463.14
100	0.669	- 65.11	200	4.851	324.40	300	5.930	442.96
110	0.869	- 23.36	210	5.498	357.52	310	4.949	404.91
120	1.130	20.86	220	6.018	384.27	320	3.601	329.96
130	1.399	58.77	230	6.502	408.96	330	3.840	352.35
140	1.769	102.31	240	6.894	430.14	340	4.058	372.89
150	2.199	144.76	250	7.180	447.75	350	4.320	395.90
160	2.670	184.68	260	7.326	460.98			
170	3.162	221.48	270	7.317	469.33			

Table XX

Mean value of the vapour pressures of the saturated KNO₃ aqueous solutions.

t°C	p(atm.)	t°C	p(atm.)	t°C	p(atm.)	t°C	p(atm.)
80	0.347	150	2.204	220	6.025	290	6.656
90	0.488	160	2.667	230	6.505	300	5.930
100	0.666	170	3.165	240	6.911	310	4.949
110	0.858	180	3.720	250	7.179	320	3.601
120	1.135	190	4.333	260	7.316		
130	1.410	200	4.858	270	7.317		
140	1.774	210	5.498	280	7.099		

熱力學的考察

不揮發性溶質よりなる二成分溶液と其の氣相との平衡關係は熱力學より

$$-\frac{Q_0}{T}dT + (v_0' - v_0)dp - n_0 \frac{\partial \varphi}{\partial n_0} d\left(\frac{n}{n_0}\right) = 0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

茲に Q_0 は溶媒の蒸發熱, v_0' , v_0 は夫々溶媒の氣液に於ける分子容, n , n_0 は夫々溶質及び溶媒の溶液中のモル數, φ は溶質の化學ポテンシャルを表はす.

而して不揮發性溶質と其の溶液との平衡に就ても同様に熱力學的に次の様な關係を得る

$$-\frac{L}{T}dT + (v'' - v)dp + \frac{n_0}{n} \frac{\partial \varphi}{\partial n_0} d\left(\frac{n}{n_0}\right) = 0 \quad \dots\dots\dots (2)$$

茲に L は溶質の溶解熱, v'' , v は夫々溶質の固相及び溶相分子容を表はす. n , n_0 は(1)式と同様の意味を有す.

1. 飽和水溶液の蒸気壓と溫度

不揮發性溶質よりなる飽和水溶液の蒸氣壓は溫度の上昇と共に増大し、或る一定溫度(溶質特有のもの)に於て最高壓を示し、それ以上の溫度に於ては溫度の上昇と共に却つて減少し、溶質の熔融點に向つて零に近づく。此の現象は B. W. H. Roozeboom⁴⁾が van der Waals の思想に基いて其の相律論的研究に於て CaCl₂, 6H₂O の水溶液の蒸氣壓測定結果より初めて推論

4) H. W. B. Roozeboom, Rec. trav. 8, 1 (1889); Z. physik. Chem., 2, 146 (1888); 4, 31 (1889).

した所で, van der Waals.⁵⁾ A. Smits⁶⁾ 等に依つて詳細なる理論的検討が爲されてゐる。最近 K. Jellinek⁷⁾ も溶液の活性度を利用して鹽類の飽和水溶液に對して理論式を導いてゐるが、茲では前述の一般關係式より是を吟味して見やう。

飽和溶液に於ては溶媒の蒸發は同時に溶質の析出を伴ふが故に其の間には式(1)と式(2)とが同時に成立する事を要する。

即ち

$$\frac{Q_0 - xL}{T} dT - \{(v_0' - v_0) + (v'' - v)x\} dp = 0, \quad x = \frac{n}{n_0}$$

故に

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q_0 - xL}{T\{(v_0' - v_0) + (v'' - v)x\}}$$

茲に v_0 及び $(v'' - v)x$ は v_0' に比して甚だ小なるが故に此等を見做せば

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q_0 - xL}{RT^2} \dots \dots \dots (3)$$

是即ち飽和溶液の蒸気圧と温度との關係式なり。茲に Q_0 は純溶媒の分子蒸發熱, L は溶質の分子溶解熱, x は溶媒1モル中に溶けた溶質のモル數を表はす。

従つて今溶解度が少く

$$Q_0 - xL > 0 \quad \text{即ち} \quad \frac{d \ln p}{dT} > 1$$

なる間は蒸気圧は温度の上昇と共に増大するが、溶解度が温度の上昇と共に著しく増大する場合には

$$Q_0 - xL = 0 \quad \text{即ち} \quad \frac{d \ln p}{dT} = 0$$

なる場合を生ずるが故に此の點に於て蒸気圧は最高壓を示す筈である。而してそれ以上の温度に於ては

$$Q_0 - xL < 0 \quad \text{即ち} \quad \frac{d \ln p}{dT} < 0$$

なるが故に蒸気圧は温度の上昇と共に却つて減少し, $x = \infty$ に於て

$$\frac{d \ln p}{dT} = -0$$

なるが故に溶解度が温度の上昇と共に無限に増大する場合には溶液の蒸気圧は溶質の熔融點に向つて零に近づくべきである。

然れども、著者の知る範圍に於ては、今日迄此の現象を直接實證したものはなく、僅かに Smits の沸點上昇に就ての研究に於ける AgNO_3 に就ての實驗結果⁸⁾ から逆に此の現象の大體を察知し得るのみである。

著者は曩にマン=ツトの濃厚水溶液に就て直接此の現象を實證したが、更に茲に前記の實驗結果を以て是を吟味して見やう。

5) van der Waals, Lehrb. d. Thermodynamik. II, 370, 521 (1912).

6) A. Smits, Z. physik. Chem., 78, 708 (1912).

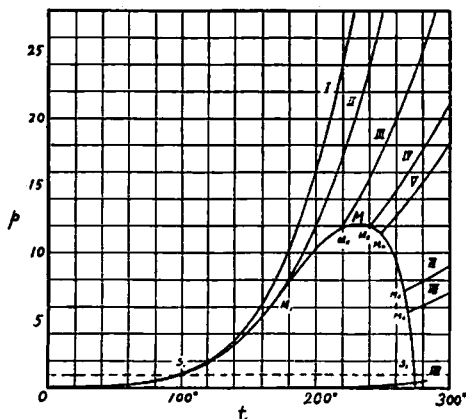
7) K. Jellinek, Lehrb. d. physik. Chemie, IV, 736 (1933).

8) A. Smits u. Coken. Kon. Akad. Wet. Amsterdam, 8, 471, 714 (1901).

i) 昇 汞

昇汞の濃厚水溶液の蒸気圧に就ては Tammani⁹⁾ の實驗があるのみである。但し是は 100°C に於ける各種鹽類の諸種の濃度に依る水溶液の蒸気壓降下を研究したものである。其の他には昇汞の水溶液に就ては蒸気壓測定の報告を見ず。

Fig. 1



前記昇汞の濃厚水溶液に就ての實驗結果を温度—壓力の圖に示せば Fig. 1 の様になる。

曲線 I は純水の蒸気壓曲線にて、曲線 II は昇汞84%、水16%の混合物の蒸気壓曲線にて、 M_1 (169°C) に於てクニツクを示し上騰してゐる。是は此の點に於て水溶液が液底體を失ひ不飽和に移る事を意味する譯にて、此の曲線の OM_1 の部分は即ち水蒸氣—溶液—液底體の三相一變系、 M_1 II は蒸氣—溶液の二相二變系の平衡曲線である。 M_1 は即ち三重點にして此の點に於て平衡は一變系より二變系へ、即ち溶液は飽和より不飽和へ、移るが故に蒸気壓は曲線 OSMF より急に分離上騰するのである。

次に曲線 III, IV, V, VI, VII, は夫々昇汞 95.3%, 97.6%, 98.3%, 99.3%, 99.6% のもので、夫々 M_2 (218°C), M_3 (240°C), M_4 (249°C), M_5 (266°C), M_6 (269°C) に於て上述同様にクニツクを呈し一變系より二變系へ(即ち飽和より不飽和へ)の轉移を示してゐる。

從つて曲線 OS, M_1 , M_2 , M_3 , M_4 , M_5 , M_6 , S_2 , F は三相一變系の平衡曲線、即ち昇汞の飽和水溶液の蒸気壓曲線にして、 S_1 (101°C) に第一沸點を有し、 M (234°C) に於て最高壓 12.15 氣壓を呈し、昇汞の熔融點 F (275°C) に向つて急に減少し、 S_2 (274.5°C) に於て第二沸點を示してゐる。

F は昇汞の熔融點なるが故に溶解度が温度と共に無限に増大した極限として此の點に於ては水蒸氣—水溶液—熔融昇汞—固態昇汞の四相不變系なる平衡が成立しなければならない。即ち F は四重點である。

但し茲に曲線 VIII は昇汞自身の蒸気壓(昇華壓)曲線にして其の熔融點 F に於て、0.57 氣壓¹⁰⁾ の蒸気壓を呈するが故に昇汞の飽和水溶液の蒸気壓は其の極限 F に於て零とはならずして 0.57 氣壓となる筈である。

更に此等の結果を温度、壓力、濃度の三次元に表はしたものを Fig. 2 に示す。

曲線 I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII は夫々 Fig. 2 のものに相當する。曲面 C M_1 , M_2 , M_3 , M_4 , M_5 , M_6 , F O C は一變系曲面にて、曲面 O' I II III IV V VI VII VIII F M_6 , M_1 , C O' は二變系曲面である。曲線 C M_1 , M_2 , M_3 , M_4 , M_5 , M_6 , F は此等兩曲面の交線、即ち此等兩系の轉移曲線にして換言すれば昇汞の溶解度曲線に相當するものである。(次節参照)

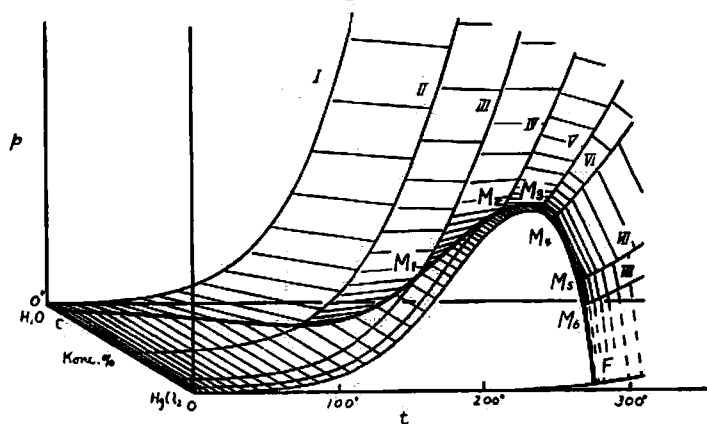
ii) 硝酸ナトリウム

硝酸ナトリウムの水溶液の蒸気壓に關しては稀薄水溶液は勿論、濃厚水溶液は飽和に至る迄のもの其

9) Tamman, *Mim. Acad. Pét.* (7) 35, (1887); Landolt u. Börnstein, *physik.-chem. Tabellen* II.

10) Landolt u. Börnstein, *physik.-chem. Tabellen* II.

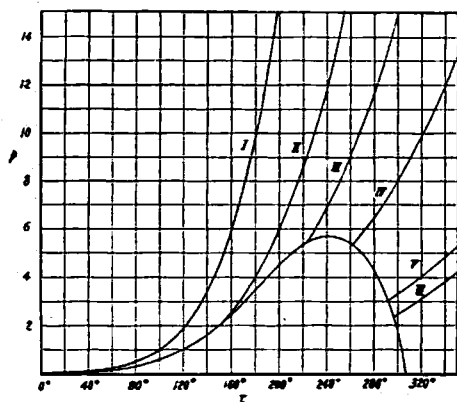
Fig. 2



の測定報告は相當多數にあるが、¹¹⁾ 何れも低温にして最高約 100°C 迄のものである。従つて此等も亦本章の吟味の目的に向つては何等の意義もない。

硝酸ナトリウムの濃厚水溶液に就ての實驗結果を前述同様に溫度—壓力の圖に表はせば Fig. 3 の様になる。

Fig. 3



曲線 I は純水の蒸気壓曲線にして、曲線 II, III, IV, V, VI, は夫々硝酸ナトリウム 75%, 90%, 95%, 98%, 99% と水 25%, 10%, 5%, 2%, 1% の混合物の蒸気壓曲線である。M₁ (148°C), M₂ (224°C), M₃ (261°C), M₄ (290.5°C), M₅ (296°C) は何れも前述同様に夫々此等水溶液の一變系より二變系への轉移點(即ち三重點)にして F (308°C) は硝酸ナトリウムの熔融點である。従つて曲線 O S₁ M₁ M₂ M M₃ M₄ M₅ S₂ F は三相一變系の平衡曲線即ち硝酸ナトリウムの飽和水溶液の蒸気壓曲線にして S₁ (120°C) に於て第一沸點を示し、M (242°C) に於て最高壓 5.6 氣壓を呈し、304°C に於て第二沸點を示してゐる。(茲に硝酸ナトリウム水溶液の第二沸點は Smits⁸⁾ の直接測定した値は 310°C にして著者が作圖より得たものとは稍其の値を異にしてゐる)。

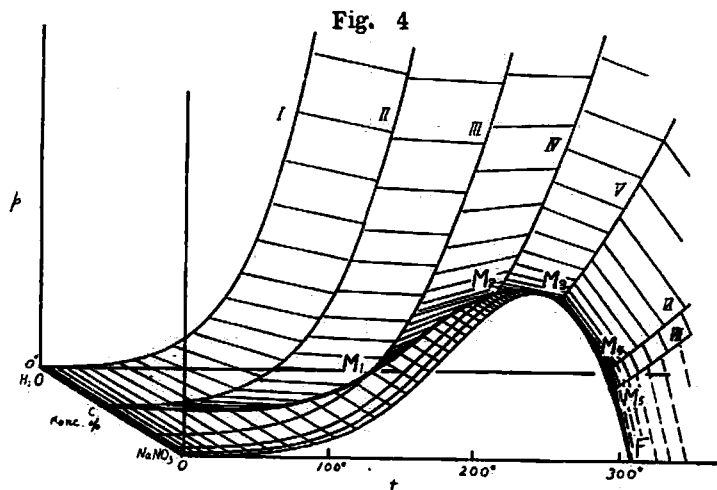
F は前述同様に四重點にして、硝酸ナトリウム自身の蒸気壓(昇華壓)は 300°C に於て 1.0 托なるが故に(是を無視すれば)硝酸ナトリウムの飽和水溶液の蒸気壓は其の熔融點 F に於て殆ど零となる。

F は前述同様に四重點にして、硝酸ナトリウム自身の蒸気壓(昇華壓)は 300°C に於て 1.0 托なるが故に(是を無視すれば)硝酸ナトリウムの飽和水溶液の蒸気壓は其の熔融點 F に於て殆ど零となる。

次に此等の結果を前述同様に壓力、溫度、濃度の三次元に圖示せば Fig. 4 の様になる。曲線 C M₁ M₂ M₃ M₄ M₅ F は前述と同様に一變系、二變系の兩曲面の交線、即ち兩系の轉移曲線にして是亦硝酸ナトリウムの溶解度曲線に相當するものである。

11) Landolt u. Börnstein, physik.-chem. Tabellen.

8) loc. cit.

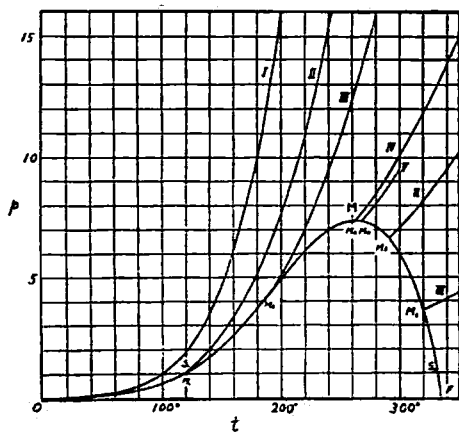


iii) 硝酸カリウム

硝酸カリウムの水溶液の蒸気圧に関しても硝酸ナトリウムと同様に、稀薄より飽和に至る迄諸種の濃度に於ける測定報告は多数にあれども、¹¹⁾ 是も亦何れも低温にして最高約 100°C 位迄のものにて本章吟味の目的には不十分である。

硝酸カリウムの濃厚水溶液に就ての實驗結果を前述と同様に壓力-温度の圖に表せば Fig. 5 の様になる。

Fig. 5



曲線 I は純水の蒸気圧曲線にして、曲線 II, III, IV, V, VI, VII は夫々硝酸カリウム約 79%, 90%, 96.4%, 97%, 98%, 99% と水約 21%, 10%, 3.6%, 3%, 2%, 1% との混合物の蒸気圧曲線である。M₁(120°C), M₂(190°C), M₃(263°C), M₄(267°C), M₅(291°C), M₆(320°C), は何れも夫々此等水溶液の一變系より二變系への轉移點(即ち三重點)にして F(336°C) は硝酸カリウムの熔融點である。

曲線 O S₁ M₁ M₂ M₃ M₄ M₅ M₆ S₂ F も亦前述同様に三相一變系の平衡曲線即ち飽和水溶液の蒸気圧曲線にして S₁(115°C) に第一沸點を有し、M(265°C) に於て最高壓 7.5 氣壓を呈し、S₂(333°C) に於て第二沸點を示し F に向つて減消して行く。(茲に硝酸カリウムの飽和水溶液の第二沸點は Smits⁸⁾ の測定に依れば 331°C となつてゐる)。F も亦前述同様に四重點にして硝酸カリウム自身の蒸気壓は著者の實測に依れば 300°C に於て 1.0 耗、350°C に於て 1.5 耗を呈するが故に硝酸カリウムの場合も硝酸ナトリウムの場合と同様に其の飽和水溶液の蒸気壓は其の極限 F に於て殆ど零となる。

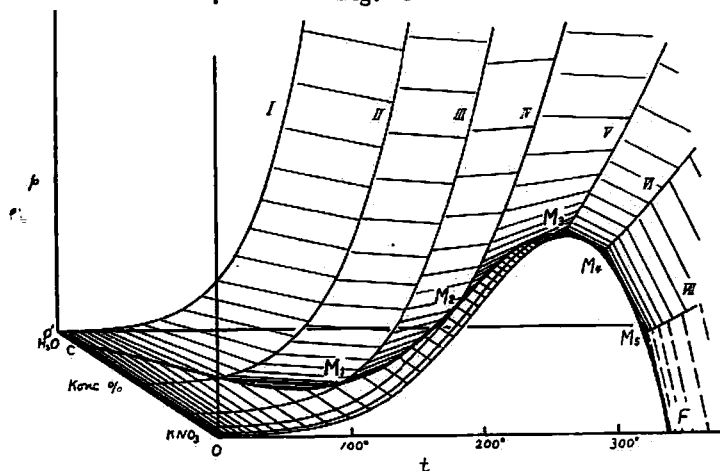
次に此等の結果も亦前述と同様に壓力、溫度、濃度の三次元に表はせば Fig. 6 の様になる。

11) loc. cit.

8) loc. cit.

茲に曲線 $O M_1 M_2 M_3 M_4 M_5 M_6 F$ も亦全く前述と同様にして一變系, 二變系の轉移曲線にして硝酸カリウムの溶解度曲線に相當するものである。

Fig. 6



此等の結果に依り不揮發性溶質よりなる水溶液に就て其の蒸気壓と溫度との關係が全く明となり, 所謂 Roozeboom の理論は茲に再び實證された譯である。

2. 濃厚水溶液の蒸気壓と溫度

飽和水溶液の蒸気壓と溫度との關係は前節に述べたが, 茲には一般濃厚水溶液 (不飽和水溶液) の場合に就て論じやう。溶液の蒸気壓と溫度との關係に就ては一般に Clausius-Clapeyron の式を以て論じてゐるが, 此の關係式が濃厚溶液に於て果してどの程度迄當嵌るかとの問題に關しては今日迄是を實驗的に確めたものがない。式 (1) に於て濃度を一定とせば直に Clausius-Clapeyron の式を得るが, C を積分恆數とすれば次の様になる。

$$T \log p = \frac{Q}{4.573} + CT \dots\dots\dots (4)$$

今前記實驗結果を以て $T \log p$ を T に對して圖表せば昇汞, 硝酸ナトリウム, 硝酸カリウムに就て夫々 Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9 の様になる。此等の圖より明なる如く不飽和溶液の部分に於ては $T \log p$ は正しく T に對して直線關係にある。即ち水溶液が如何に濃厚にてもそれが不飽

Fig. 7

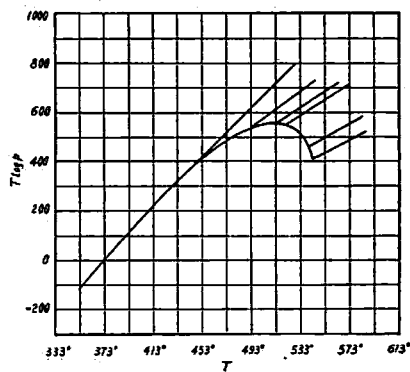


Fig. 8

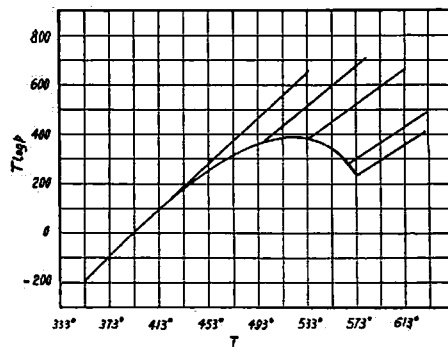
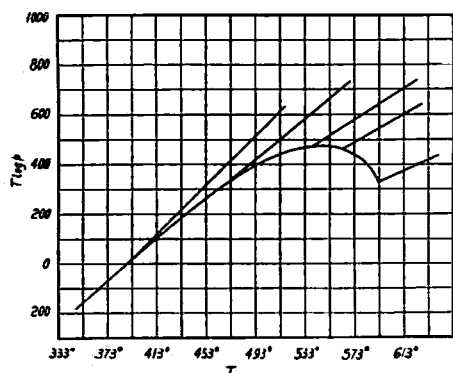


Fig. 9



和である以上は其の蒸気圧と温度との関係は正しく Clausius-Clapeyron の式に従ふ。

此の事實は眞にマンニツトの濃厚水溶液に就て既に指摘した所であるが、²⁾ 今以上の結果より見て廣範圍に成立つ一般事實である事を知る。

而して飽和水溶液の部分に於ては此等と著しく其の趣を異にするが是は前記(79頁)より明なる如く溶媒の蒸發は同時に其の中に溶けた溶質の析出を伴ふが故に其の間に複雑なる關係生をするが故である。

3. 溶解度の決定

一般に溶媒の沸點に近い温度に於ける溶解度、殊にそれ以上の温度に於ける溶解度の測定は甚だ困難であるが、著者が既に前實驗に於て述べた如く、²⁾ 溶質と溶媒との混合比と其の溶液の蒸気壓の轉移點(飽和より不飽和へ移る温度—前節参照)より直に其の温度に於ける溶解度を得られる方法により得た所の昇汞、硝酸ナトリウム、硝酸カリウムの溶解度を夫々第二十一表、第二十二表、第二十三表及び Fig. 10, Fig. 11, Fig. 12 に示す。

Table XXI
Solubility of HgCl_2

t°C	x	%	t°C	x	%	t°C	x	%
50	0.1136	10.2	150	2.922	74.5	230	30.25	96.8
60	0.1390	12.2	160	4.000	80.0	240	41.32	97.64
70	0.1723	14.7	169	5.269	84.05	249	57.51	98.30
80	0.2422	19.5	170	5.329	84.2	250	60.00	98.36
90	0.3717	27.1	180	7.000	87.5	260	99.00	99.00
100	0.5408	35.1	190	9.753	90.7	266	150.52	99.34
110	0.8116	44.8	200	12.889	92.8	269	249.88	99.60
120	1.174	54.0	210	16.554	94.3	270	287.71	99.65
130	1.564	61.0	218	20.377	95.32			
140	2.125	68.0	220	32.255	95.7			

Table XXII
Solubility of NaNO_3

t°C	x	%	t°C	x	%	t°C	x	%
80	1.481	59.7	180	4.71	51.8	261	19.79	95.19
100	1.810	64.4	200	6.04	55.8	280	36.00	97.3
120	2.226	69.0	220	8.26	59.2	290.5	57.36	98.29
140	2.731	73.2	224	8.98	60.0	296	105.18	99.04
148	3.031	75.0	240	12.33	62.5	300	141.85	99.3
160	3.505	77.8	260	19.00	65.0			

Table XXIII
Solubility of KNO_3

$t^\circ\text{C}$	x	%	$t^\circ\text{C}$	x	%	$t^\circ\text{C}$	x	%
80	1.68	62.8	190	9.044	90.05	267	29.5	96.72
100	2.46	71.1	200	10.2	91.0	280	38.0	97.4
120	3.717	78.80	220	13.5	93.1	291	56.47	98.26
140	4.72	82.5	240	18.0	94.7	300	64.5	98.5
160	6.00	85.7	260	25.8	96.3	320	146.119	99.32
180	7.80	88.6	263	26.780	96.40			

Fig. 10

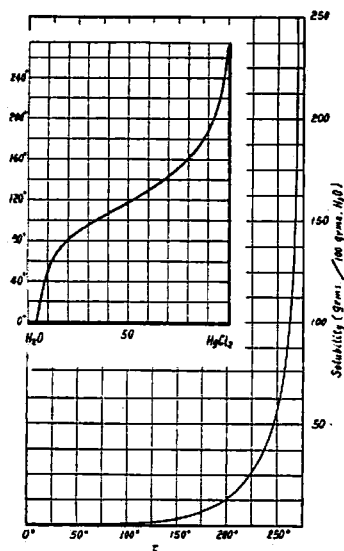


Fig. 12

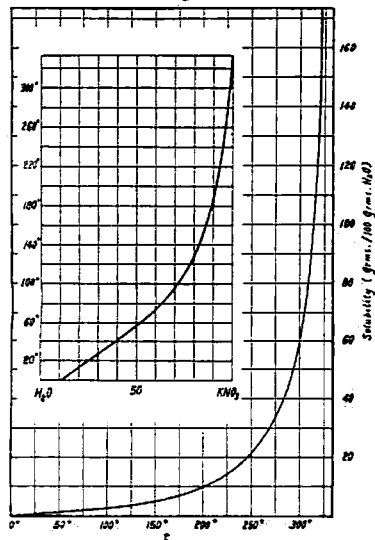
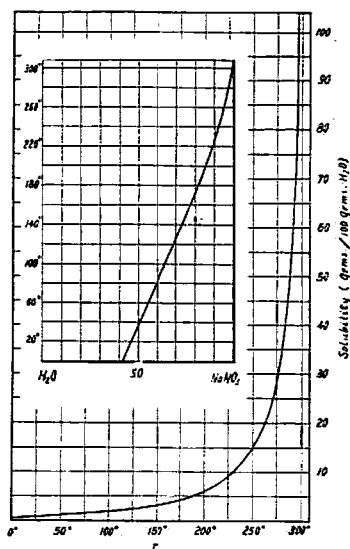


Fig. 11



(此等の表中細字の値は夫々圖表より得た値である)。

此等の鹽類に就ては從來其の溶解度は 100°C 以上のものは不明であつたが斯様にして得た 100°C 以上其の熔融點迄の溶解度が從來發表されてゐる 100°C 以下の溶解度(圖中破線を以て表はしたもの)と非常に圓滑に連續する事は此等溶解度決定方法の正確なる事を意味する譯である。

此等の實驗の結果一般に不揮發性溶質よりなる濃厚水溶液の蒸氣壓と溫度との關係は全く熱力學的理論に一致する。即ち飽和水溶液に於ては van der Waals-Roozeboom の理論が、一般不飽和濃厚水溶液に於ては如何に高溫、濃厚にても水溶液が不飽和である限りは Clausius-Clapeyron の理論が成立する事が明となつた。

濃厚水溶液の蒸氣壓と濃度との關係に就ては續報に於て論ずる。

終りに本研究に就て終始御懇篤なる御指導を賜り、且つ御校閲の榮を賜りたる堀場教授に深厚なる感謝の意を表します。

昭和十一年三月

京都帝國大學 理學部物理化學研究室に於て