

Measurement of the Vapour Pressures of Concentrated Aqueous Solutions. (IV). Vapour Pressure and Concentration.

By
Taizo Kume
Abstract

Under Prof. S. Horiba's kind guidance, the author investigated the influence of nonvolatile solutes upon the vapour pressure of their aqueous solutions and reported the relation between the vapour pressure and temperature of concentrated aqueous solutions in the previous paper. In the present paper he discussed the relation between the vapour pressure and concentration of their solutions.

The experimental formula he obtained is as follows:

$$\frac{p_0}{p} = \frac{kn + n_0}{n_0} \dots \dots \dots (1)$$

where p_0 and p denote the vapour pressures of the pure water and an aqueous solution respectively; n_0 and n the numbers of mols of the water and the solute in an aqueous solution. k is a coefficient characteristic of a given solute and always constant, being independent of temperature and concentration of the solution in the saturated state, whilst it varies in unsaturated concentrations. This newly defined coefficient he named "saturation coefficient" of the solute, and the above obtained relation was verified to be universal with all the data of the saturated aqueous solutions reported hitherto in literatures. The values of k of about 50 salts are summarized in Table XIV.

Thus it is clear that the solute is considered to be in a special molecular state in the solution and has the effect equal to k times as much as its number of mols for the solvent (or relatively speaking, the solvent is $\mu=1/k$ times for the solute). For the determination of the state of a solution, the author proposed "effective concentration", that is, the modified mol fraction of a solute, $kn/(kn+n_0)$, and that of its solvent, $n_0/(kn+n_0)$. Then the above mentioned relation (1) means that the vapour pressure of concentrated aqueous is proportional to the effective concentration of the solvent (water).

On the other hand, the vapour pressure of a solution is theoretically proportional to the activity of the solvent, and consequently, the activity of solvent is equal to its effective concentration. Moreover, the activity of a solute is also a function of effective concentration of the solute, and as a special case, the coefficient k is always constant in the saturated state, and the function is able to be integrated so easily that the activity of a solute in the saturated solution becomes equal to the k th power of its effective concentration.

The coefficient k varies with temperature and concentration; but it has been proved that k becomes independent of temperature when the degree of saturation $S=x/x_s$ is taken instead of concentration (where x and x_s are a concentration of the solution and that of the saturated state at the same temperature respectively).

Thus, this saturation coefficient k has a close connection with the degree of the saturation of an aqueous solution, being independent of temperature and concentration, and is a characteristic constant which decides the solubility of a salt.

Though the physical meaning of k can not be clearly defined now, yet the result prove that a certain inner state of the solution of the very salt remains in the same condition, being independent of temperature and concentration in case the degree of S is the same in an unsaturated solution as well as in a saturated solution.

濃厚水溶液の蒸気圧の測定 (其の四)

溶液の飽和に就て

久 米 泰 三

前報¹⁾に於て不揮發性溶質よりなる濃厚水溶液の蒸気圧と温度との關係に就て述べたが、茲には其の續報として蒸気圧と濃度との關係に就て考察する。

濃厚水溶液の蒸気圧と濃度

溶液の蒸気圧と濃度との關係、殊に不揮發性溶質に依る溶液の蒸気壓降下に就て其の實驗的事實として從來最も顯著なるものは稀薄溶液に於ける Raoult の法則である。然しながら此の關係は勿論理想溶液又はそれに近い稀薄溶液の場合に於てのみ成立つ法則にして、一般の溶液の場合には當嵌らない。即ち溶液が稍濃厚になれば既に相當の違背を生ずる。蓋し溶液中に於ける溶媒分子に及ぼす溶質分子の個性の影響が濃度の増加と共に漸次著しくなつて來るが故である。而して此等の違背に就て是を蒸気壓の分子降下、van't Hoff の係數を以て、或は動力學的に説明せんとする等²⁾ 諸種の研究が試みられてゐるが、何れも未だ満足な結果が得られてゐない。

著者は曩に濃厚水溶液の蒸気圧と濃度との關係に就て次の様な實驗式を得た。

$$\frac{p_0 - p}{p} = \frac{kn}{n_0} = kx \quad \left(x = \frac{n}{n_0}\right) \dots\dots\dots (1)$$

茲に p_0 , p は夫々純水、水溶液の蒸気壓、 n_0 , n は夫々水溶液中に於ける水、溶質のモル數を表はす。 k は各溶質の特異性を表はす係數にして、水溶液が飽和せる限りは常に温度、濃度に無關係なる一定値を呈し、一般の不飽和水溶液に於ては其の濃度に依り漸次其の値を變ずるものである。

今此の式を書き替へると次の様になる。

$$\frac{p_0}{p} = kx + 1 = \frac{kn + n_0}{n_0} = \frac{n + \mu n_0}{\mu n_0} \quad \left(\mu = \frac{1}{k}\right) \dots\dots (1')$$

水溶液中に於ては溶質及び溶媒たる水は共に特殊な分子状態にあるを以て、其の結果として溶質は其のモル數の k 倍の値(相對的に換言すれば、溶媒たる水は其のモル數の μ 倍の値)を呈するものと考へられる。従つて溶質及び水の水溶液中に於ける各の濃度としての効果は、實際は、普通の濃度(分子率)とは異り、夫々

$$\left. \begin{aligned} \frac{kn}{kn + n_0} &= \frac{n}{n + \mu n_0} \\ \frac{n_0}{kn + n_0} &= \frac{\mu n_0}{n + \mu n_0} \end{aligned} \right\} \left(\mu = \frac{1}{k}\right) \dots\dots\dots (2)$$

なる値の効果を呈するものであると考へられる。故に茲に此等の値を夫々水溶液中に於ける溶

1) 本誌, 10, (原) 73 (1936).

2) 例へば, J. N. Pearce and A. F. Nelson, J. Am. Chem. Soc., 54, 35-44 (1932).

J. R. I. Hepburn, J. Chem. Soc., 1932, 566, 575, 1284.

S. C. Bartford, Phil. Mag. 48, 936 (1924); 50, 1147 (1925); 60, 160 (1930).

質及び溶媒たる水の有効濃度と名付ける。(但し k に就ては、後に述べる様に是は水溶液の飽和に關係あるを以て、特に飽和係数と名付ける。)従つて上の關係式 (1') は次の様に解釋し得る。

不揮發性溶質よりなる濃厚水溶液の蒸気壓は其の水溶液中に於ける溶媒たる水の有効濃度に比例する。

茲にイオン解離を起さざる理想溶液又はそれに近い稀薄溶液の場合に於ては k (或は μ) の値は 1 に近づき、此等の有効濃度は普通の濃度 (分子率) に近づく。従つて式 (1) は Raoult の式に近づく譯である。

水溶液の飽和

上述の關係式 (1) に於ける k は不飽和水溶液に於ては其の濃度と共に漸次其の値を變ずるが、水溶液が飽和に達すれば常に一定値、(即ち水溶液が飽和せる以上は溫度、濃度に全く無關係にして各溶質に特有なる一定値)を呈する。

此の關係は從來數多の研究者に依つて發表せられた凡ての飽和水溶液の蒸気壓測定結果に就て例外なしに當嵌るものである。

茲に前考察³⁾に漏れた諸種の鹽類の飽和水溶液に就て式 (1) に依り計算した k の値を第一表以下第十二表迄に追加する。

勿論此等の飽和水溶液に就て各溫度に於ける蒸気壓、溶解度の判然とせざるものに就ては、前考察の場合も同様ではあるが、其の部分は作圖に依り是を決定した。

Table I
Saturation Coefficients k of the Saturated aqueous Solutions of CaCl_2

CaCl_2						Roozeboom ⁴⁾					
$t^\circ\text{C}$	$\frac{n_0}{n}$	$p_0(\text{atm})$ ※	$p(\text{atm})$ ※	$\frac{p_0-p}{p}$	k	$t^\circ\text{C}$	$\frac{n_0}{n}$	$p_0(\text{atm})$	$p(\text{atm})$	$\frac{p_0-p}{p}$	k
50	4.66	92.51	15.5	4.968	23.151	160	2.71	6.10	0.979	5.2309	14.490
60	4.51	149.38	26.5	4.637	20.912	165	2.61	6.92	1.0395	5.6570	14.765
70	4.37	233.7	43.0	4.435	19.381	170	2.42	7.82	1.097	6.1285	14.831
80	4.24	355.1	66.5	4.339	18.397	180	2.05	9.90	1.197	7.2707	14.905
90	4.08	525.76	100.0	4.258	17.373	185	2.04	11.09	1.324	7.3761	16.047
100	3.90	1.00	0.1908	4.0505	15.797	190	2.02	12.39	1.466	7.4516	15.052
110	3.72	1.414	0.268	4.2761	15.907	195	2.00	13.80	1.818	7.5290	15.058
125	3.50	2.291	0.429	4.3403	15.191	200	1.98	15.34	1.782	7.6083	15.064
135	3.33	3.089	0.572	4.400	14.652	205	1.96	17.01	1.962	7.6697	15.033
140	3.23	3.567	0.654	4.4541	14.387						
155	2.88	5.363	0.895	4.9922	14.378					mean	16.188

※ Pressures are measured with mm unit below 90°C .

3) 本誌6. (原), 63 (1931).

4) H. W. B. Roozeboom, Z. physik. Chem., 4, 42 (1889).

CuCl ₂						Speranski ⁵⁾					
t°C	$\frac{n}{n_0}$	P ₀ (mm)	p(mm)	$\frac{P_0-p}{p}$	k	t°C	$\frac{n}{n_0}$	P ₀ (mm)	p(mm)	$\frac{P_0-p}{p}$	k
15	0.10356	12.79	11.90	0.4735	4.573	25	0.1056	23.76	15.97	0.4875	4.617
20	0.10364	17.54	12.05	0.4552	4.392	30	0.1076	31.84	21.30	0.4949	4.598
										mean	4.545

CuSO ₄						Pawlowitsch ⁶⁾					
t°C	$\frac{n}{n_0}$	P ₀ (mm)	p(mm)	$\frac{P_0-p}{p}$	k	t°C	$\frac{n}{n_0}$	P ₀ (mm)	p(mm)	$\frac{P_0-p}{p}$	k
60	0.04410	149.38	141.0	0.05949	1.348	90	0.07065	525.76	468.0	0.1234	1.747
70	0.05166	223.7	216.5	0.07945	1.538	100	0.08307	760.0	663.0	0.14630	1.7612
80	0.06050	355.1	323.0	0.09938	1.643					mean	1.607

K ₂ SO ₄						F. Pohle ⁷⁾					
t°C	$\frac{n}{n_0}$	P ₀ (mm)	p(mm)	$\frac{P_0-p}{p}$	k	t°C	$\frac{n}{n_0}$	P ₀ (mm)	p(mm)	$\frac{P_0-p}{p}$	k
30	0.01343	31.84	31.0	0.02716	2.022	70	0.02044	233.7	223.0	0.04798	2.347
40	0.01543	55.32	54.0	0.02452	1.589	80	0.02208	355.1	336.0	0.05685	2.574
50	0.01707	92.51	90.0	0.02789	1.634	90	0.02362	525.76	493.0	0.06645	2.813
60	0.01882	149.38	144.0	0.03736	1.985	100	0.02488	760.0	708.0	0.07345	2.951
										mean	2.541

MgCl ₂						Speranski ⁵⁾					
t°C	$\frac{n}{n_0}$	P ₀ (mm)	p(mm)	$\frac{P_0-p}{p}$	k	t°C	$\frac{n}{n_0}$	P ₀ (mm)	p(mm)	$\frac{P_0-p}{p}$	k
0	0.1001	4.589	1.34	2.4172	24.169	15	0.1021	12.79	4.00	2.1970	21.522
5	0.1007	6.543	1.96	2.3383	23.232	20	0.1032	17.54	5.60	2.1313	20.650
10	0.1014	9.209	2.82	2.2656	22.341	25	0.1041	23.76	7.76	2.0613	19.800
										mean	21.952

MgCl ₂						F. Pohle ⁷⁾					
t°C	$\frac{n}{n_0}$	P ₀ (mm)	p(mm)	$\frac{P_0-p}{p}$	k	t°C	$\frac{n}{n_0}$	P ₀ (mm)	p(mm)	$\frac{P_0-p}{p}$	k
30	0.1055	31.84	10.5	2.0326	19.270	60	0.1150	149.38	43.0	2.474	21.520
40	0.1078	55.32	18.0	2.0736	19.236	70	0.1194	233.7	69.0	2.387	19.988
50	0.1111	92.51	29.0	2.1960	19.712	80	0.1251	355.1	102.0	2.481	19.842
										mean	21.018

5) A. Speranski, Landolt-Börnstein, physik. chem. Tabellen, Hw. II.

6) P. Pawlowitsch, Z. physik. Chem., 84, 170 (1913).

7) F. Pohle, Mitt. Kali-Forschungsanst., 1927, 33; Landolt-Börnstein, physik. chem. Tabellen, Eg II.

MgSO₄F. Pohle⁷⁾

t°C	$\frac{n}{n_0}$	p ₀ (mm)	p(mm)	$\frac{p_0-p}{p}$	k	t°C	$\frac{n}{n_0}$	p ₀ (mm)	p(mm)	$\frac{p_0-p}{p}$	k
40	0.06818	55.32	48.0	0.15250	2.238	80	0.09409	355.1	285.0	0.2460	2.614
50	0.07539	92.51	78.0	0.18607	2.468	90	0.09893	525.76	408.0	0.2886	2.917
60	0.08237	149.38	125.0	0.19504	2.368	100	0.10271	760.0	587.0	0.2947	2.870
70	0.08865	233.7	187.0	0.24973	2.817					mean	2.613

Na₂CO₃Speranski⁵⁾

t°C	$\frac{n}{n_0}$	p ₀ (mm)	p(mm)	$\frac{p_0-p}{p}$	k	t°C	$\frac{n}{n_0}$	p ₀ (mm)	p(mm)	$\frac{p_0-p}{p}$	k
40	0.08447	55.32	43.6	0.2869	2.985	50	0.08072	92.51	74.55	0.2409	2.984
45	0.08206	71.88	57.25	0.2556	3.081					mean	3.017

Na₂CO₃Gerasimow⁸⁾

t°C	$\frac{n}{n_0}$	p ₀ (mm)	p(mm)	$\frac{p_0-p}{p}$	k	t°C	$\frac{n}{n_0}$	p ₀ (mm)	p(mm)	$\frac{p_0-p}{p}$	k
40	0.08447	55.32	44.0	0.2574	3.047	75	0.07726	289.1	235.5	0.2276	2.946
50	0.08072	92.51	74.5	0.2417	2.945	80	0.07690	355.1	290.0	0.2245	2.919
60	0.07888	149.38	120.0	0.2448	3.104					Mittel	3.000
70	0.07779	233.7	189.0	0.2365	3.040						

Na₂SO₄F. Pohle⁷⁾

t°C	$\frac{n}{n_0}$	p ₀ (mm)	p(mm)	$\frac{p_0-p}{p}$	k	t°C	$\frac{n}{n_0}$	p ₀ (mm)	p(mm)	$\frac{p_0-p}{p}$	k
35	0.06246	42.18	37.0	0.1399	2.239	70	0.05591	233.7	213.0	0.09718	1.738
40	0.06106	55.32	47.5	0.1647	2.698	80	0.05487	355.1	322.0	0.1028	1.874
50	0.05913	92.51	82.0	0.1282	2.168	90	0.05409	525.76	473.0	0.1115	2.062
60	0.05751	149.38	134.0	0.1148	1.996					mean	2.111

Na₂SO₃K. Arai⁹⁾

t°C	$\frac{n}{n_0}$	p ₀ (mm)	p(mm)	$\frac{p_0-p}{p}$	k	t°C	$\frac{n}{n_0}$	p ₀ (mm)	p(mm)	$\frac{p_0-p}{p}$	k
35	0.05641	42.08	37.01	0.1399	2.480	45	0.05152	71.88	63.74	0.1277	2.478
40	0.05393	55.32	48.88	0.1132	(2.099)	50	0.04930	92.51	82.39	0.1228	2.491
										mean	2.483

NH₄Br.Scheffer¹⁰⁾

t°C	$\frac{n}{n_0}$	p ₀ (mm)	p(mm)	$\frac{p_0-p}{p}$	k
100	0.2350	760.0	456.0	0.6667	2.837

8) Gerasimow, Journ. Russ. 45, 1666 (1913); Landolt-Börnstein, physik. Chem. Tabellen Hw. II.

9) K. Arai, Bull. Inst. phys. chem. Research (Tokyo), 7, 891; Eng. Ed. 1, 83, (1928).

10) Scheffer, Versl. Amst. 25, 764 (1916); Landolt-Börnstein, physik. chem. Tabellen, Hw. II.

Table II

Saturation coefficients k of the saturated aqueous Solutions of salts at 100°C. $P_0=760\text{mm}$ $C=\text{gr. Salt}/100\text{gr. H}_2\text{O}$ Brönsted,¹¹⁾

Salt	C	$\frac{n}{n_0}$	p(mm)	$\frac{P_0-P}{P}$	k	Salt	C	$\frac{n}{n_0}$	p(mm)	$\frac{P_0-P}{P}$	k
NaCl	39.22	0.1209	561.5	0.3535	2.925	KCl	56.05	0.1354	567.8	0.3385	2.499
NaBr	121.9	0.2134	382.9	0.9849	4.615	KBr	105.3	0.1594	526.3	0.4440	2.786
NaJ	303.4	0.4307	174.4	3.3561	7.793	KJ	207.7	0.2254	427.0	0.7799	3.460
NaF	4.29	0.01840	734.0	0.03542	1.925	KF	150.0	0.4651	174.0	3.3603	7.224
Na ₂ SO ₄	42.19	0.05350	684.7	0.1100	2.056	K ₂ SO ₄	24.1	0.02491	723.9	0.04987	2.002
NaNO ₃	176.3	0.3736	418.9	0.8143	2.179	KNO ₃	244.8	0.4362	496.0	0.5323	1.220
NaClO ₃	204.9	0.3468	410.0	0.8537	2.462	KClO ₃	57.7	0.08482	668.3	0.1372	1.618

Table III

Saturation coefficients k of the saturated aqueous solutions of salts at 18°C. $P_0=15.477\text{mm}$ $M=\text{molality}$ Axel Lannung¹⁷⁾

Salt	M	x	p	$\frac{P_0-P}{P}$	k	Salt	M	x	p	$\frac{P_0-P}{P}$	k
LiCl	19.55	0.3522	1.72	7.9982	22.71	RbF	28.8	0.5189	1.28	11.091	21.37
LiBr	17.15	0.3090	1.21	11.790	38.15	RbCl	7.10	0.1279	12.15	0.2738	2.141
LiJ	11.78	0.2122	3.05	4.074	19.00	RbBr	6.05	0.1090	12.60	0.2283	2.095
						RbJ	6.77	0.12196	12.40	0.2481	2.034
NaCl	5.64	0.1016	11.98	0.2919	2.873	CsF	38.4	0.6318	1.33	45.90	66.34
NaBr	8.57	0.1544	9.37	0.6518	4.221	CsCl	11.15	0.2009	10.46	0.4796	2.387
NaJ	11.76	0.2119	5.90	1.623	7.658	CsBr	5.06	0.09116	13.32	0.1619	1.776
KF	13.95	0.2513	4.85	2.191	8.719	CsJ	2.69	0.04846	14.35	0.07854	1.621
KCl	4.53	0.08161	13.20	0.17695	2.114						
KBr	5.34	0.09621	12.75	0.2139	2.223						
KJ	9.2	0.1657	10.70	0.4465	2.694						

Table IV

Saturation coefficients k of the saturated aqueous Solutions of salts at 25°C. $P_0=23.756\text{mm}$ $M=\text{Molality}$

Salt	M	$\frac{n}{n_0}$	p	$\frac{P_0-P}{P}$	k	Observer
LiCl	19.219	0.3463	2.77	7.576	21.877	D. Tilden, ¹²⁾
NaCl	6.138	0.1106	17.825	0.3324	3.006	F. Fordenwalt, ¹²⁾
NaBr	9.121	0.1643	13.409	0.7716	4.697	{ Pearce, Taylor and Bartlett, ¹³⁾

11) J. N. Brönsted, Z. physik. Chem. 82, 633 (1913).

17) Axel Lannung, Z. physik. chem. [A] 170, 135 (1934).

12) D. Tilden, F. Fordenwalt, J. Am. Chem. Soc., 54, 3544 (1932).

13) N. Pearce, M. D. Taylor, and R. M. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., 50, 2951 (1928).

KCl	4.81	0.08667	20.021	0.1866	2.153	Pearce and Snow ¹⁴⁾
KJ	8.938	0.1610	16.370	0.4512	2.802	P. T. B.
LiNO ₃	12.864	0.2317	10.460	1.2720	5.490	Pearce and Nelson ¹⁵⁾
CaCl ₂	7.278	0.1310	7.00	2.3938	18.27	Hepburn ¹⁶⁾
SrCl ₂	3.517	0.06330	16.90	0.4057	6.409	"
BaCl ₂	1.788	0.03218	21.53	0.1034	3.213	"

更に前記著者の得た実験結果¹⁾の飽和水溶液を以て茲に再吟味して見やう。

i) 昇汞の飽和水溶液

昇汞の飽和水溶液の蒸気圧と、本報其の三¹⁾第3節に於て得た其の溶解度とを用ひて式(1)に依り計算した k の値を示すと第五表の様である。

Table V

Saturation coefficients k of Saturated aqueous Solutions of HgCl₂

t°C	Solubility $x = \frac{n}{v_0}$	Vapour pressure, (atm.)				$\frac{P_0 - P_{H_2O}}{P_{H_2O}}$	k
		P_0	P	P_{HgCl_2}	P_{H_2O}		
80	0.016071	0.4670	0.4625		0.4625	0.009730	0.6054
90	0.024663	0.6918	0.6817		0.6817	0.014815	0.6007
100	0.035883	1.000	0.9795		0.9795	0.020929	0.5833
110	0.053851	1.414	1.3700		1.3700	0.032343	0.6006
120	0.077890	1.960	1.874		1.874	0.045890	0.5892
130	0.10378	2.666	2.515		2.515	0.06004	0.5785
140	0.14100	3.567	3.316		3.316	0.075693	0.5368
150	0.19285	4.698	4.241		4.241	0.10775	0.5558
160	0.26540	6.10	5.350		5.350	0.14018	0.5281
170	0.35359	7.82	6.521		6.521	0.19920	0.5633
180	0.46446	9.90	7.813	0.01	7.803	0.26874	0.5786
190	0.64713	12.39	8.981	0.02	8.961	0.38265	0.5913
200	0.85521	15.34	10.204	0.031	10.173	0.50791	0.5939
210	1.0977	18.83	11.156	0.050	11.106	0.69548	0.6336
220	1.4767	22.89	11.810	0.071	11.739	0.94990	0.6432
230	2.0071	27.61	12.117	0.100	12.017	1.2975	0.6465
240	2.7417	33.03	12.072	0.151	11.921	1.7701	0.6459
250	3.9811	39.24	11.311	0.217	11.094	2.5370	0.6372
260	6.5689	46.31	9.553	0.310	9.243	4.0102	0.6105
270	19.090	54.30	5.000 ¹⁾	0.431	4.569	10.884	0.5701
						mean	0.5946

14) N. Pearce and Snow, J. phys. Chem., 31, 231 (1927).

15) N. Pearce and A. F. Nelson, J. Am. Chem. Soc., 54, 3544 (1932):

16) J. R. I. Hepburn, J. Chem. Soc., 1932, 566.

1) 本誌, 10, (原), 73 (1936).

此等の結果を見れば k は濃度の非常に広い範囲に亘つて温度に無関係によく一致した値を呈する事を知る。但し茲に $k < 1$ なる事實は龔に得た他の鹽類に就ての値とは全く其の趣を異にしてゐるかの様に見えるが、此の點に關しては後節に述べる。

ii) 硝酸ナトリウム及び硝酸カリウムの飽和水溶液

此等の鹽類の場合に就ては龔に³⁾ 低温 (100°C 以下) に於て他の研究者の實驗結果より k の値が知られてゐるが故に、試に硝酸ナトリウムに就て $k=1.79$, 硝酸カリウムに就て $k=1.12$ なる値を以て、本報其の三第3節に於て得たる此等鹽類の溶解度と式 (1) とに依り 100°C 以上に於ける其の飽和水溶液の蒸気圧を計算して見た。

其の結果は夫々第六表及び第七表に示す様である。

Table VI

Vapour pressures of the saturated aqueous Solutions of NaNO_3 calculated with $k=1.79$

$t^{\circ}\text{C}$	$P_0(\text{atm.})$	$x = \frac{n}{n_0}$	kx	$p = \frac{P_0}{kx+1}$	$p(\text{atm.})$ (observed)	$t^{\circ}\text{C}$	$P_0(\text{atm.})$	$x = \frac{n}{n_0}$	kx	$p = \frac{P_0}{kx+1}$	$p(\text{atm.})$ (observed)
80	0.467	0.3139	0.5618	0.2926	0.282	200	15.34	1.2801	2.2923	4.661	4.458
100	1.000	0.3836	0.6866	0.5928	0.567	220	22.89	1.7505	3.133	5.538	5.281
120	1.960	0.4717	0.8444	1.063	1.002	240	33.03	2.613	4.677	5.818	5.655
140	3.567	0.5788	1.0360	1.752	1.631	260	46.31	4.027	7.208	5.642	5.349
160	6.10	0.7428	1.3206	2.618	2.456	280	63.31	7.629	13.657	4.319	4.247
180	9.90	0.9982	1.7867	3.553	3.404	300	84.80	30.062	53.810	1.547	2.561

Table VII

Vapour pressures of the saturated aqueous solutions of KNO_3 calculated with $k=1.12$

$t^{\circ}\text{C}$	$P_0(\text{atm.})$	$x = \frac{n}{n_0}$	kx	$p = \frac{P_0}{kx+1}$	$p(\text{atm.})$ (observed)	$t^{\circ}\text{C}$	$P_0(\text{atm.})$	$x = \frac{n}{n_0}$	kx	$p = \frac{P_0}{kx+1}$	$p(\text{atm.})$ (observed)
80	0.467	0.2993	0.3353	0.350	0.347	220	22.84	2.406	2.694	6.182	6.025
100	1.000	0.4383	0.4909	0.671	0.666	240	33.03	3.208	3.593	7.192	6.911
120	1.960	0.6623	0.7418	1.125	1.135	260	46.31	4.598	5.149	7.531	7.316
140	3.567	0.8411	0.9420	1.837	1.774	280	63.31	6.772	7.586	7.374	7.099
160	6.10	1.0692	1.1975	2.776	2.667	300	84.80	11.492	12.873	6.111	5.930
180	9.90	1.3900	1.557	3.872	2.720	320	111.46	26.035	20.159	3.695	3.601
200	15.34	1.8184	2.036	5.054	4.858						

此等の結果を見るに計算値と實驗値(本報其の三、第十三表及び第二十表参照)とが甚だよく一致してゐる。

以上の事實より、關係式 (1) は此等鹽類の熔融點附近に於てもよく當嵌り、 k の値は比較的低溫、稀薄から斯る高溫、濃厚 ($n \gg n_0$) なる場合に至る迄 (即ち濃度 x に就て 0.01 の稀薄から其の約 200, 700, 1200 倍) の非常に広い範囲に亘つて常に一定値を呈する事を知る。

理論的考察

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本報其の三に於て述べた如く

3) 本誌, 6, (原), 63 (1931).

$$-\frac{Q_0}{T}dT + (V_0' - V_0)dp - n_0 \frac{\partial \varphi}{\partial n_0} dx = 0 \quad \left(x = \frac{n}{n_0}\right) \dots (3)$$

茲に Q_0 は溶媒の蒸發熱, V_0' , V_0 は夫々溶媒の氣, 液相に於ける分子容, n , n_0 は夫々溶液中に於ける溶質, 溶媒のモル數, φ は溶質の化學ポテンシャルを表はす。

今此の關係式 (3) に於て, 溫度を一定とし, V_0 を V_0' に比して無視し, 蒸氣は氣體法則に従ふと見做せば次の様になる。

$$\frac{d \ln p}{dx} = \frac{n_0}{RT} \frac{\partial \varphi}{\partial n_0} \quad \left(x = \frac{n}{n_0}\right) \dots (4)$$

是即ち不揮發性溶質よりなる溶液の蒸氣壓と濃度との一般關係式である。而して一般溶液に於ては今日尙其の内部狀態が明でなく, 従つて茲に $\frac{\partial \varphi}{\partial n}$ なる函數が判然とせるが故に, 直に此の關係式を以て論ずる事は困難ではあるが, 理想溶液に於ては溶質の化學ポテンシャル φ は次の様な形に書き表はし得る。

$$\varphi = \bar{\varphi} + RT \ln N \dots (5)$$

茲に $\bar{\varphi}$ は溫度, 壓のみの函數にして, N は溶液中に於ける溶質の濃度(分子率)を表はす。

故に式 (4) は理想溶液に就ては次の様になる。

$$\frac{d \ln p}{dx} = -\frac{x}{RT} \frac{d}{dx} \left(\bar{\varphi} + RT \ln \frac{x}{x+1} \right) \quad \left(x = \frac{n}{n_0}\right)$$

此の關係式を積分すれば

$$\ln p = -\ln(x+1) + C$$

茲に積分恒數 C に就ては $\ln p_0 = C$ となるが故に是より次の關係式を得る。

$$\frac{p}{p_0} = \frac{1}{x+1} \dots (6)$$

是實に Raoult の法則にして, 溶液の蒸氣壓は溶液中の溶媒の濃度(分子率)に比例する事を意味する。

然しながら此の關係は勿論理想溶液に就てのものにして, 一般の場合には當嵌らないが故に, 茲に實際溶液に就ての Lewis の活性度¹⁸⁾ を考慮して見るに溶質の化學ポテンシャルは次の様になる。

$$\varphi = \bar{\varphi} + RT \ln a = \bar{\varphi} + RT \ln N + RT \ln f \dots (7)$$

茲に a , f 及び N は夫々溶質の活性度, 活性度係數及び濃度(分子率)を表はす。

従つて此の關係を式 (4) に代入すれば上述と同様にして次の様な關係式を得る。

$$\ln p = -\ln(x+1) - \int x \frac{d \ln f}{dx} dx + C \dots (8)$$

而して今溶媒の活性度及び活性度係數を夫々 a_0 , f_0 とすれば一般に

$$\ln f_0 = - \int x \frac{d \ln f}{dx} dx$$

なるが故に

$$\ln p = -\ln(x+1) + \ln f_0 + \ln p_0 \dots (8')$$

$$\frac{p}{p_0} = \frac{f_0}{x+1} = a_0 \dots (9)$$

即ち溶液の蒸氣壓は其の溶媒の活性度に比例すると云ふ既知の關係式を得た。

18) G. N. Lewis and M. Randall, Thermodynamics and the free energy of chemical substances, 1923.

是を要するに濃厚水溶液の蒸気圧と濃度との関係は、前節に於て述べた様に、蒸気圧は實驗的には溶媒の有効濃度に比例するが、理論的には其の活性度に比例する。故に此の兩者を同一義のものと見做せば茲に有効濃度と活性度との關係を得る。即ち式(1')と(9)式とより

$$\left. \begin{aligned} a_0 &= \frac{1}{kx+1} = \frac{\mu n_0}{n+\mu n_0} \\ f_0 &= \frac{x+1}{kx+1} = \frac{\mu(n+n_0)}{n+\mu n_0} \end{aligned} \right\} \quad \left(\mu = \frac{1}{k} \right) \dots\dots\dots (10)$$

即ち水溶液中に於ける溶媒たる水の活性度は其の有効濃度、即ち溶質は水溶液中に於て其のモル数の k 倍の値を呈する(或は溶媒たる水に就て云へば其のモル数の μ 倍(一般に $\mu < 1$)の値を呈する)と考へた場合の水分子の濃度(分子率)に等しい。

従つて溶質の活性度 a は次の様になる。

$$\begin{aligned} \ln a &= - \int \frac{1}{x} \frac{d \ln a_0}{dx} dx \\ &= \int \frac{1}{x} \frac{1}{kx+1} \frac{d(kx)}{dx} dx \\ \ln a &= k \ln \frac{kx}{kx+1} - \int \ln \frac{kx}{kx+1} \frac{dk}{dx} dx \\ \ln f &= k \ln \frac{kx}{kx+1} - \int \ln \frac{kx}{kx+1} \frac{dk}{dx} dx - \ln \frac{x}{x+1} \end{aligned} \quad \left. \right\} \dots\dots\dots (11)$$

此等の關係式に於て k と x との關係が明でない以上は是を積分する事は出来ない。

然しながら、茲に其の特殊な場合として飽和水溶液に於ては k は濃度に無關係に一定であるが故に、此の場合の溶質の活性度 a_s 、活性度係數 f_s は次の様になる。

$$\left. \begin{aligned} \ln a_s &= k \ln \frac{kx}{kx+1} \\ \ln f_s &= k \ln \frac{kx}{kx+1} - \ln \frac{x}{x+1} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (11')$$

或は

$$\left. \begin{aligned} a_s &= \left(\frac{kx}{kx+1} \right)^k \\ f_s &= \left(\frac{kx}{kx+1} \right)^k \frac{x+1}{x} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (12)$$

即ち飽和水溶液の場合に於ては k は一定にして溶質の活性度は其の有効濃度の k 乗に當る。

飽和係數 k

水溶液中に於ける溶質の特異性を表はす係數 k は、其濃度 x に關係ある事は明ではあるが、飽和状態に於ては濃度に無關係に常に一定値を呈するが故に、 k は水溶液の濃度よりも寧ろ其の飽和度に密接なる關係があると考えられる。

従つて k に就ては、濃度の代りに、水溶液の飽和の程度を表はす或る變數を考慮すれば、 k は其の變數に關しては温度に無關係であるべき筈である。

今水溶液の任意の濃度を x とし、其の温度に於ける最大濃度(溶解度)を x_s とせば、其の比

$$S = \frac{x}{x_s} \dots\dots\dots (13)$$

の値は常に 0~1 の間ある。此の S を水溶液の飽和度と名付ける。

茲に不飽和水溶液に就て、著者及び他の二、三の研究者の實驗結果を以て、 k の變化を、濃度 x の代りに、此の飽和度 S に對して調べて見ると第八表以下に示す様な結果を得る。

Table VIII

Relations between k (Saturation coefficient) and S (degree of Saturation)
of the Concentrated aqueous Solutions of $HgCl_2$

T. Kume.

$x = \frac{n}{n_0}$	$p(\text{atm.})$	$\frac{P_0 - P}{P}$	k	$S = \frac{x}{x_s}$	$x = \frac{n}{n_0}$	$p(\text{atm.})$	$\frac{P_0 - P}{P}$	k	$S = \frac{x}{x_s}$
270°C $P_0 = 54.30\text{atm.}$					240°C $P_0 = 33.03\text{atm.}$				
19.090 ^s	4.569	10.884	0.5701	1.0000	2.7417 ^s	12.072	1.7361	0.6332	1.000
9.9870	7.465	6.2739	0.6282	0.5232	1.3521	15.472	1.1348	0.8392	0.4931
2.1471	15.896	2.4160	1.125	0.1145	0.3496	24.000	0.37625	1.076	0.1275
260°C $P_0 = 46.31\text{atm.}$					230°C $P_0 = 27.61\text{atm.}$				
6.5689 ^s	9.553	3.8477	0.5857	1.000	2.0072 ^s	12.117	1.2786	0.6370	1.000
3.8159	12.702	2.6459	0.6934	0.5809	1.3521	13.694	1.0162	0.7515	0.6736
1.3521	19.214	1.4102	1.043	0.2059	0.34958	21.290	0.29685	0.8491	0.1742
250°C $P_0 = 39.24\text{atm.}$					220°C $P_0 = 22.89\text{atm.}$				
3.9811 ^s	11.311	2.4692	0.6202	1.000	1.4767 ^s	11.810	0.93819	0.6353	1.000
3.8159	11.626	2.3752	0.6224	0.9585	1.3521	12.105	0.89095	0.6589	0.9156
1.3521	17.240	1.2761	0.9438	0.3396	0.34958	17.311	0.32228	0.9219	0.2367

Table IX

Relation betw. k (Saturation coefficient) and S (degree of saturation)
of Concentrated aqueous Solutions of $NaNO_3$

T. Kume

$x = \frac{n}{n_0}$	$p(\text{atm.})$	$\frac{P_0 - P}{P}$	k	$S = \frac{x}{x_s}$	$x = \frac{n}{n_0}$	$p(\text{atm.})$	$\frac{P_0 - P}{P}$	k	$S = \frac{x}{x_s}$
300°C $P_0 = 84.80\text{atm.}$					260°C $P_0 = 46.31\text{atm.}$				
30.062 ^s	1.650	50.393	1.676	1.000	4.0266 ^s	5.349	7.6577	1.901	1.000
4.1940	7.828	9.8329	2.344	0.1395	1.9038	9.023	4.1324	2.170	0.4728
1.9038	14.844	4.7127	2.475	0.0633					
280°C $P_0 = 63.31\text{atm.}$					240°C $P_0 = 33.03\text{atm.}$				
7.6294 ^s	4.247	13.907	1.823	1.000	2.6131 ^s	5.655	4.8048	1.853	1.000
4.1940	6.352	8.9669	2.138	0.5497	1.9038	6.816	3.8459	2.020	0.7289
1.9038	11.646	4.4362	2.330	0.2495	0.6379	11.752	1.8106	2.838	0.2441

Table X
Relation betw. k (Saturation coefficient) and S (degree of Saturation)
of the Concentrated aqueous Solutions of KNO_3

T. Kume.

$x = \frac{n}{n_0}$	$p(\text{atm.})$	$\frac{p_0 - p}{p}$	k	$S = \frac{x}{x_s}$	$x = \frac{n}{n_0}$	$p(\text{atm.})$	$\frac{p_0 - p}{p}$	k	$S = \frac{x}{x_s}$
320°C $p_0 = 111.46 \text{ atm.}$					240°C $p_0 = 33.03 \text{ atm.}$				
26.036 ^a	3.601	29.952	1.150	1.000	3.2073 ^a	6.911	3.7793	1.178	1.000
4.7717	11.722	8.5086	1.783	0.1833	1.6115	9.449	2.4956	1.548	0.5024
300°C $p_0 = 84.80 \text{ atm.}$					220°C $p_0 = 22.89 \text{ atm.}$				
11.493 ^a	5.930	13.300	1.157	1.000	2.4055 ^a	6.025	2.7991	1.163	1.000
10.062	7.032	11.059	1.099	0.8754	1.6115	7.078	2.2340	1.386	0.6695
4.7717	9.939	7.5320	1.578	0.4151	0.6623	10.822	1.1151	1.683	0.2753
280°C $p_0 = 63.31 \text{ atm.}$					200°C $p_0 = 15.34 \text{ atm.}$				
6.7709 ^a	7.099	7.9181	1.169	1.000	1.8175 ^a	4.858	2.1577	1.187	1.000
5.2563	8.099	6.8170	1.297	0.7763	1.6115	5.162	1.9717	1.224	0.8866
4.7717	8.435	6.5056	1.363	0.7047	0.6623	7.550	1.0318	1.558	0.3644
1.6115	15.754	3.0186	1.873	0.2380					

Table XI
Relation betw. k (Saturation coefficient) and S (degree of
Saturation) of aqueous Solutions of LiCl

18°C $p_0 = 15.477 \text{ mm}$ Axel Lannung¹⁷⁾

$x = \frac{n}{n_0}$	$p(\text{mm})$	$\frac{p_0 - p}{p}$	k	$S = \frac{x}{x_s}$	$x = \frac{n}{n_0}$	$p(\text{mm})$	$\frac{p_0 - p}{p}$	k	$S = \frac{x}{x_s}$
0.013062	15.10	0.024967	1.911	0.0371	0.17295	6.69	1.3135	7.595	0.4910
0.034717	14.32	0.080796	2.327	0.0985	0.21187	4.87	2.1780	10.280	0.6015
0.061146	13.14	0.17785	2.908	0.1736	0.28087	2.78	4.5673	16.261	0.7974
0.088657	11.65	0.32850	3.705	0.2517	0.31060	2.24	5.9094	19.025	0.8818
0.12917	9.21	0.68046	5.268	0.3668	0.35455	1.68	8.2124	23.163	1.0067

25°C $p_0 = 23.756 \text{ mm}$ D. Tilden¹²⁾

$x = \frac{n}{n_0}$	$p(\text{mm})$	$\frac{p_0 - p}{p}$	k	$s = \frac{x}{x_s}$	$x = \frac{n}{n_0}$	$p(\text{mm})$	$\frac{p_0 - p}{p}$	k	$s = \frac{x}{x_s}$
0.00721	23.50	0.01089	1.510	0.0208	0.1802	9.54	1.490	8.296	0.5204
0.01441	23.18	0.02485	1.724	0.0416	0.2522	5.28	3.499	13.874	0.7283
0.03603	21.89	0.08524	2.366	0.1040	0.2883	4.10	4.794	16.629	0.8325
0.07206	19.16	0.2399	3.329	0.2081	0.3243	3.15	6.542	20.173	0.9365
0.1081	15.94	0.4903	4.536	0.3122	0.3463	2.77	7.576	21.877	1.0000

Table XII

Relation betw. k (Saturation coeff.) and s (degree of saturation) of aqueous solutions of KCl25°C $p_0=23.756\text{mm}$ Pearce and Snow.¹⁴⁾

$x = \frac{n}{n_0}$	$p(\text{mm})$	$\frac{p_0-p}{p}$	k	$s = \frac{x}{x_s}$	$x = \frac{n}{n_0}$	$p(\text{mm})$	$\frac{p_0-p}{p}$	k	$s = \frac{x}{x_s}$
0.003603	23.597	0.006738	1.870	0.0416	0.03603 ^s	22.243	0.06802	1.888	0.4158
0.007210	23.448	0.01314	1.822	0.0832	0.05405	21.497	0.1105	2.044	0.6237
0.01441	23.155	0.0256	1.801	0.1663	0.08667	20.021	0.1866	2.153	1.0000

50°C $p_0=92.4\text{mm}$ Harrison and Perman.¹⁹⁾

$x = \frac{n}{n_0}$	$p(\text{mm})$	$\frac{p_0-p}{p}$	k	$s = \frac{x}{x_s}$	$x = \frac{n}{n_0}$	$p(\text{mm})$	$\frac{p_0-p}{p}$	k	$s = \frac{x}{x_s}$
0.0233	89.1	0.03704	1.5895	0.255	0.0660	81.7	0.1310	1.984	0.638
0.0296	87.6	0.05479	1.851	0.286	0.0863	77.9	0.1861	2.157	0.834
0.0402	87.3	0.07068	1.758	0.388	0.1035	74.7	0.2369	2.287	1.000

80°C $p_0=355.4\text{mm}$ Harrison and Perman.¹⁹⁾

$x = \frac{n}{n_0}$	$p(\text{mm})$	$\frac{p_0-p}{p}$	k	$s = \frac{x}{x_s}$	$x = \frac{n}{n_0}$	$p(\text{mm})$	$\frac{p_0-p}{p}$	k	$s = \frac{x}{x_s}$
0.0313	338.1	0.05117	1.635	0.251	0.0711	311.3	0.1417	1.993	0.571
0.0431	330.5	0.07534	1.748	0.346	0.1016	289.1	0.2293	2.257	0.816
0.0552	322.3	0.1027	1.861	0.433	0.1245 ^s	277.4	0.2812	2.257	1.000

Table XIII

Relation betw. k (Saturation coeff.) and s (degree of Saturation) of aqueous Solutions of CaCl_2 25°C $p_0=23.756\text{mm}$ Hepburn.¹⁶⁾

$x = \frac{n}{n_0}$	$p(\text{mm})$	$\frac{p_0-p}{p}$	k	$s = \frac{x}{x_s}$	$x = \frac{n}{n_0}$	$p(\text{mm})$	$\frac{p_0-p}{p}$	k	$s = \frac{x}{x_s}$
0.00358	23.50	0.01089	3.042	0.02734	0.02707	21.61	0.09930	3.668	0.2067
0.00511	23.43	0.01391	2.722	0.03902	0.07207	14.73	0.6128	8.502	0.5502
0.00619	23.43	0.01391	2.247	0.04727	0.1048	9.48	1.5059	14.369	0.8005
0.00889	23.28	0.02045	2.300	0.06788	0.1310 ^s	7.00	2.3938	18.27	1.000
0.01433	22.88	0.03828	2.671	0.10937					

40°C $p_0=55.2\text{mm}$ Harrison and Perman.¹⁹⁾

$x = \frac{n}{n_0}$	$p(\text{mm})$	$\frac{p_0-p}{p}$	k	$s = \frac{x}{x_s}$	$x = \frac{n}{n_0}$	$p(\text{mm})$	$\frac{p_0-p}{p}$	k	$s = \frac{x}{x_s}$
0.0180	52.2	0.05747	3.192	0.08708	0.0488	45.5	0.2132	4.369	0.2361
0.0233	52.0	0.06154	2.641	0.1127	0.0791	34.7	0.5908	7.469	0.3827
0.0325	49.7	0.1107	3.406	0.1572	0.1311	20.7	1.667	12.713	0.6342
0.0382	48.1	0.1476	3.864	0.1848	0.2067 ^s	11.1	3.973	19.221	1.0000

14) loc. cit.

19) W. R. Harrison and E. P. Perman, Trans. Farad. Soc., 23, 1, 14 (1927).

16), 19) loc. cit.

80°C $p_0 = 355.4 \text{ mm}$ Harrison and Permau¹⁹⁾

$x = \frac{n}{n_0}$	$p(\text{mm})$	$\frac{p_0 - p}{p}$	k	$s = \frac{x}{x_s}$	$x = \frac{n}{n_0}$	$p(\text{mm})$	$\frac{p_0 - p}{p}$	k	$s = \frac{x}{x_s}$
0.0100	346.2	0.02657	2.657	0.0401	0.0741	240.9	0.4753	6.414	0.2975
0.0144	342.9	0.03645	2.531	0.0573	0.1312	143.4	1.478	11.265	0.5267
0.0268	328.8	0.08090	3.019	0.1076	0.1833	96.4	2.678	14.659	0.7358
0.0475	295.2	0.2039	4.293	0.1907	0.2491	63.2	4.623	18.559	1.0000

更に此等の相異なる温度に於ける結果を夫々同一圖上に示せば第十三圖以下の様になる。

Fig. 1

Relation between k and Degree of Saturation S of Unsaturated Aqueous Solutions of HgCl_2 .

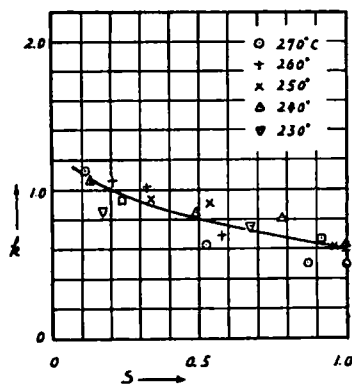


Fig. 2

Relation between k and Degree of Saturation S of Unsaturated Aqueous Solutions of NaNO_3 .

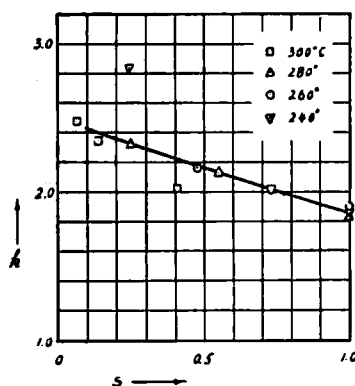


Fig. 5

Relation between k and Degree of Saturation S of Unsaturated Aqueous Solutions of KNO_3 .

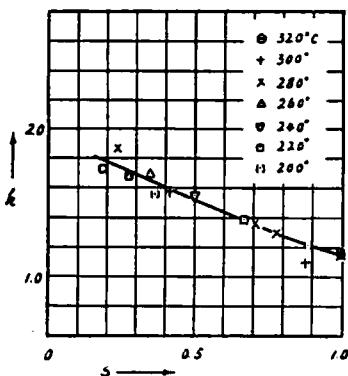


Fig. 4

Relation between k and Degree of Saturation S of Unsaturated Aqueous Solutions of LiCl .

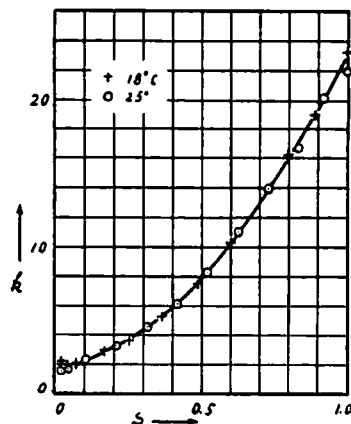


Fig. 5

Relation between k and Degree of Saturation S of Unsaturated Aqueous Solutions of KCl.

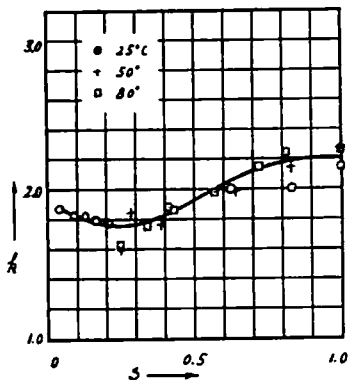
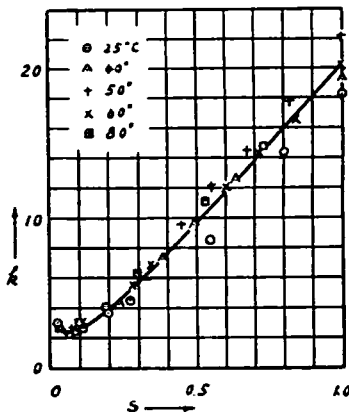


Fig. 6

Relation between k and Degree of Saturation S of Unsaturated Aqueous Solutions of CaCl_2 .



以上の結果を見れば、 k が飽和度 S に対する変化は、明に、温度に無関係である事を知る。従つて此の k は水溶液の飽和度に密接なる関係を有し、温度、濃度には全く無関係に、飽和状態に於ては各溶質の溶解度を規定する特異性恒数である。茲に此の k を水溶液に於ける“溶質の飽和係数”と名付ける。

而して此等の圖に於て飽和係数 k の変化に最小又は最大のあることを明に認めるが、此の點に就ては次の様に考へられる。

即ち水溶液中に於て溶媒(水)分子は其の一部を溶質分子に依つて拘束されてゐると見做し得る。實際に不揮發性溶質よりなる水溶液の蒸気壓降下等の現象は全く此の點に基因すると考へられるが、今單位溶質に依る此の効果を γ を以て表はせば、水溶液中に於ける水 n_0 モルは其の内 γn モル丈の自由分子を減じてゐる事となる。

而して水溶液の蒸気壓は其の液中の溶媒の自由分子の濃度に比例するが故に、今

$$\frac{p_0}{p} = \frac{n_0}{n_0 - \gamma n} \quad \dots\dots\dots (14)$$

と置けば、此の關係式と式(9)とより

$$a_0 = \frac{n_0 - \gamma n}{n_0}$$

或は

$$\gamma n = (1 - a_0) n_0 \quad \dots\dots\dots (15)$$

故に、茲に所謂水の被拘束分子 γn は水溶液中の水のモル數に、純水の活性度と水溶液中の水との活性度の差を掛けたものに等しくなる。 γ に就て云へば、溶質が溶媒(水)に及ぼす効果は單位濃度 (n/n_0) に就ての、純水と水溶液中の水との活性度の差に等しい。

而して式(1)と式(14)とより次の様な關係を得る。

$$\frac{n_0}{n_0 - \gamma n} = \frac{kn + n_0}{n_0}$$

故に

$$k = \frac{\gamma n_0}{n_0 - \gamma n} = \frac{\gamma n}{n_0 - \gamma n} \frac{n_0}{n} \quad \dots\dots\dots (16)$$

即ち水溶液中に於ける水の被拘束分子の量と自由分子の量との比は、溶質の量と溶媒の量と

の比に比例する。

従つて飽和係数 k とは此等兩者の比を表はすものであるが故に、其の値は温度、濃度に無關係にして飽和状態に於ては常に一定であると云ふ事が出来る。

今此の式(16)を S に就て微分すれば

$$\frac{dk}{ds} = x_s \frac{dk}{dx} = \frac{x_s}{(1-rx)^2} \left(\frac{\partial r}{\partial x} + r^2 \right)$$

而して一般に r の變化は x に逆比例し(式(15)参照), $\frac{\partial r}{\partial x}$ は負の値をとるが故に

$$\frac{\partial r}{\partial x} > r^2$$

に従つて、上述の様に、 k の變化に最小又は最大を生ずものと解釋し得る。

次に今日迄に得られたる各種鹽類に就ての飽和係数 k の値を總括して示せば第十四表の様になる。(此の表中各數値は夫々各實驗者のものに就ての平均値である。)

Table XIV

Saturation coefficient of various Salts.

LiCl	21.877	22.71					NH ₄ Cl	2.046	2.256	2.269
LiBr	38.15						NH ₄ Br	2.837		
LiJ	19.20						NH ₄ NO ₃	0.8105	1.284	1.285
LiNO ₃	5.49						(NH ₄) ₂ SO ₄	2.101	2.235	2.433
							(NH ₄)H ₂ PO ₄	1.167	1.302	
NaF	1.925						CuCl ₂	4.545		
NaCl	2.819	2.873	2.851	2.895	2.925		CuSO ₄	1.607	1.719	
	2.949	2.950	2.969	3.006						
NaBr	4.698	4.221	4.615				AgNO ₃	1.021		
NaJ	7.793	7.658								
NaNO ₃	1.786	1.792	2.039	2.179			MgCl ₂	21.018		
NaClO ₃	2.462						MgSO ₄	2.613		
Na ₂ CO ₃	3.000	3.017								
Na ₂ SO ₄	2.056	2.075	2.111				CaCl ₂	16.19	17.065	19.09 20.50
KF	7.724	8.719					SrCl ₂	6.350		
KCl	2.052	2.114	2.133	2.131	2.144					
	2.25	2.28	2.481	2.153	2.499		BaCl ₂	3.312		
KBr	2.786	2.223	2.60				Ba(NO ₃) ₂	2.108		
KJ	2.70	2.094	2.802	3.40	3.460 3.632					
KNO ₃	1.108	1.118	1.220	1.224			ZnCl ₂			
KClO ₃	1.318	1.649	1.831				ZnSO ₄	1.50		
K ₂ SO ₄	2.541	2.651	2.520	2.369	2.002					
K ₂ Cr ₂ O ₇	2.512						CdCl ₂	2.08		
RbF	21.37						CdBr ₂	1.96		
RbCl	2.141						CdJ ₂	1.58		
RbBr	2.095						CdSO ₄	0.80		
RbJ	2.034						HgCl ₂	0.595		
CsF	66.34									
CsCl	2.387									
CsBr	1.776									
CsJ	1.621									

此の表中同一鹽に就ての k の値に多少の差違のある事は、蒸気壓又は溶解度に就ての測定差違が k の値に及ぼす影響が甚だ大であるが故である。

而して此の表を見るに、水化度の高いものに於ては k は法外に大なる値を呈してゐるが、昇汞の場合の様に $k < 1$ なる事もある。此等の相違は全く r (即ち水溶液中に於ける溶媒たる水分子に及ぼす溶質の効果) に基因すると考へられる。

而して大體に於て、陽イオンに就てはイオン半径の大なるもの程 k は小にして、陰イオンに就ては是に相反する。

結 論

一般に不揮發性溶質よりなる濃厚水溶液の蒸気壓温度との關係に就ては、前報に記載したる如く飽和水溶液に於ては Van der Waals-Roozeboom の蒸気壓降下の理論が成立し、不飽和水溶液に於ては如何に高温、濃厚にても水溶液が不飽和である以上は Clausius-Clapeyron の理論が成立つ。

濃厚水溶液の蒸気壓と濃度との關係に就ては、一般に、蒸気壓は溶媒たる水の有效濃度 (即ち溶質は水溶液中に於ては特殊な分子状態にあるを以て、其のモル數の k 倍の値を呈するものと見做した場合の溶媒たる水の分子率) に比例する。

理論的には溶液の蒸気壓は溶媒の活性度に比例するが、活性度は寧ろ蒸気壓測定により決定されるべきもので是が溶液の濃度との關係は從來明でなかつた。

従つて溶液の蒸気壓と濃度との關係を其の活性度より論ずる事は出来ぬが、茲に著者が提唱する有效濃度なるものに依り水溶液に於ける活性度と濃度との關係が與へられた。即ち水溶液に於て溶媒たる水の活性度は其の有効濃度に等しく、溶質の活性度は其の有効濃度の或る函数にして、特殊な場合として飽和状態に於ては其の有効濃度の k 乗に等しい。

而して、此の有効濃度に於ける係數 k 、即ち本報に於て飽和係數と名付けたる係數 k は水溶液の飽和度に依つて、温度、濃度に無關係に變化し、飽和状態に於ては常に各溶質特有の一定値を呈する特異性恆數にして、水溶液に就ての一種の普遍恆數である。

此の k の物理的意義は茲に未だ明確ではないが、此等の事實は、同一鹽の水溶液に就て、其の飽和状態に於ては勿論であるが、不飽和状態に於ても其の飽和度 S が同一であれば其の水溶液の内部状態は必ず、温度、濃度に無關係に、或る種の同一状態にある事を示してゐる。

摘 要

本報其の三及び其の四を要括すれば

1. 不揮發性溶質が其の水溶液の蒸気壓に及ぼす影響を究めんとする目的を以て、昇汞、硝酸ナトリウム、硝酸カリウムに就て夫々 80°C 以上 $300-350^{\circ}\text{C}$ 迄の間に於て諸種の濃度の濃厚水溶液の蒸気壓を測定した。

2. 濃厚水溶液の蒸気壓と温度との關係に就て、飽和の場合に Van der Waals-Roozeboom の理論を直接證言し、此等各鹽の水溶液の第二沸點を決定した。不飽和の場合に於ては如何に高温、濃厚にても Clausius-clapeyron の理論が必ず當嵌る事を實證した。

3. 高温に於ける溶解度決定法を提唱し、此等鹽類に就て 100°C 以上各其の熔融點附近迄の水に就する溶解度を決定した。

4. 濃厚水溶液の蒸気壓と濃度との關係に就ては、蒸気壓は溶媒たる水の有效濃度に比例する事を述べ、水溶液の活性度と有効濃度との關係を明にした。

5. 有効濃度に於ける係數 k は水溶液の飽和度に關しては温度、濃度に全く無關係に變化し、飽和状態に於ては常に各溶質特有の一定値を呈する特異性恆數である事を實證し、諸種の鹽類約五十種に就ての値を決定、總括した。

終りに本研究に就て終始御懇篤なる御指導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。