

Measurement of the Vapour Pressures of Concentrated Aqueous Solutions (V) Saturation Coefficient of the Hydrates of a Salt

By

Taizo Kume

Abstract

Between the vapour pressures and the concentration of concentrated aqueous solutions holds the relation $p_0/p = (kn + n_0)/n_0$ generally,¹⁾ where p_0 and p denote the vapour pressure of water and a solution respectively; n_0 and n the numbers of mols of the water and the solute in the solution. The coefficient k which the author named "saturation coefficient of the solute in the aqueous solution" is always a constant characteristic of the solute in the saturated solution and in the unsaturated solution it varies with temperature and concentration, but when the degree of saturation, $S = x/x_s$, (where x and x_s are a given concentration and the saturation one respectively) is taken instead of the concentration, k becomes independent of the temperature.

The result of summarising the saturation coefficients of various salts shows on the whole that the larger the radius of the ion becomes the smaller the value of k for the positive ion and viceversa for the negative ion. But as for a salt which forms hydrates, k takes an abnormal value.

In order to investigate the saturation coefficient k of the hydrates of a salt, under Prof. Horiba's kind guidance, the author measured the vapour pressures of concentrated aqueous solutions of CaCl_2 of various concentrations in the temperature range betw. $100^\circ\text{--}300^\circ\text{C}$.

Comparing k from the present data for CaCl_2 -hydrates of 1 aq. and 2 aq. with that from Roozeboom's measured at lower temperatures for 2 aq., 4 aq. α , 4 aq. β and 6 aq. the author finds that k takes different values even for the same salt when the degree of hydration of the salt as "Bodenkörper" differs.

Furthermore, the similar facts are found for any hydrates and anhydrate of a salt and even for the different crystal structure of the same salt as in the case of NH_4NO_3 .

The table of k in the previous paper, therefore, is now revised in table VII, being classified according to the molecular state of salts as the "Bodenkörper".

These facts show that a certain inner state of the solution of a given salt remains in the same condition when the degree of saturation is the same. However, even for the same salt in the solution of the same degree of saturation the molecular state of the salt is different when its state as the "Bodenkörper" is different.

1) This Review, 10, 137 (1936).

濃厚水溶液の蒸気圧の測定 (其の五)

鹽類水化物の飽和係數に就て

久 米 泰 三

一定の溶媒に對して溶質の溶解度は、與へられたる條件の下に於ては常に一定値を呈するものであつて、其の溶質の物理化學的な一つの特性的恒數である。然るに此の溶解度と溶質の他の性質との間の關係は今日尙明でなく、從つて物質の飽和に就ての理論は熱力學の範圍を出ぬ状態にある。

曩に堀場教授は水に僅かに溶解する物質の溶解度と其の分子容との關係を論じられたが、¹⁾然し其の關係は鹽類の様な大なる溶解度を有するものには當嵌らない。

著者は同教授御指導の下に不揮發性溶質が其の水溶液の蒸気壓に及ぼす影響を研究したる結果、各溶質には夫々其の飽和度を表はす特異性恒數のある事を發見し、是を水溶液に於ける溶質の飽和係數と名付けた。²⁾

即ち著者の得たる實驗式は

$$\frac{p_0 - p}{p} = \frac{kn}{n_0} \quad \text{或は} \quad \frac{p_0}{p} = \frac{kn + n_0}{n_0} \dots\dots\dots (1)$$

茲に p_0 , p は夫々純水及び水溶液の蒸気壓, n_0 , n は夫々水溶液中に於ける水及び溶質のモル數を表はす。 k は即ち各溶質の特異性係數にして飽和係數と名付けるものである。

此の關係式は所謂 Raoult の式を補正した形であるが、此の式は不揮發性溶質よりなる溶液の蒸気壓と濃度との一般關係式であつて、イオン解離を起さざる理想溶液に於ては k は 1 に近づき此の式は Raoult の式と一致する。

此の飽和係數 k は水溶液が飽和状態にある限りは、溫度、濃度に全く無關係に常に各溶質夫々特有の一定値を呈し、不飽和状態に於ては、勿論溫度、濃度に依つて其の値を變ずるが、是を濃度の代りに水溶液の飽和度 $s = x/x_0$ (x は任意の濃度, x_0 は其の溫度に於ける飽和濃度) に對して考慮すれば k は溫度には全く無關係に各溶質夫々特有の一定變化を爲するものである。

勿論此の飽和係數 k は水溶液中に於ける溶質イオンの解離、會合、溶媒たる水分子の重合解離、水化等其の内部状態に基因するものであるが、大體に於て陽イオンに就て云へば其の半径の大なるもの程 k の値は小にして、陰イオンに就ては是に相反する。(前報, Table XIV 参照)。

然るに水化物を作る鹽類に於ては此等に違背する不規則なる値を呈し、殊に水化度の高い鹽類に於ては法外に大なる値を呈するが故に、茲に特に水化物を作る鹽類に就て其の飽和係數を吟味して見やうと思ふ。

鹽化カルシウム

鹽化カルシウムの濃厚水溶液の蒸気壓に關しては屢々其の測定結果が報告されてゐるが、何れも 100°C 以下のものである。

但し其の飽和水溶液に就ては低温から 205°C 迄の間に Rozeboom の詳細なる實驗報告があ

1) S. Horiba, Trans. Farad. Soc. 15, 178 (1920).

2) 本誌, 10, 138 (1936).

る。³⁾

著者は更に高温に於ける場合、即ち液底體が $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \sim \text{CaCl}_2$ に變化する場合に於ける状態を調べんとして實驗を行つたが其の操作は可成困難であつた。實驗試料としては Kahlbaum 製最純のものを $260^\circ \sim 270^\circ\text{C}$ に真空中にて脱水し、封して秤量した。其の他の操作は前實驗と殆ど同様である。

此等の實驗結果の二三を示せば第一表以下の様である。

Table I.

(CaCl_2 , 1.5286 grms. 70.56%, H_2O , 0.6377 grms. 29.44%) $\frac{n}{n_0} = 0.3891$

t°C	p(atm.)	Tlogp	t°C	p(atm.)	Tlogp	t°C	p(atm.)	Tlogp
100	0.195	-264.82	160	0.918	-16.09	220	3.751	283.06
110	0.265	-220.89	170	1.122	22.15	230	4.666	336.48
120	0.357	-175.80	180	1.435	71.05	240	5.835	392.98
130	0.474	-130.66	190	1.856	124.35	250	1.222	449.08
140	0.622	-85.17	200	2.352	175.69	260	8.712	501.09
150	0.740	-55.32	210	2.944	225.50	270	10.752	554.67

Table II.

(CaCl_2 , 1.9047 grms. 76.05%, H_2O , 0.5993 grms. 23.95%) $\frac{n}{n_0} = 0.5155$

t°C	p(atm.)	Tlogp	t°C	p(atm.)	Tlogp	t°C	p(atm.)	Tlogp
100	0.191	-268.18	170	1.024	4.563	240	4.135	316.25
110	0.260	-224.07	180	1.174	32.39	250	5.102	370.15
120	0.353	-175.32	190	1.451	74.65	260	6.250	424.20
130	0.478	-129.19	200	1.701	109.12	270	7.616	478.78
140	0.623	-84.88	210	2.155	161.06	280	9.248	534.23
150	0.735	-56.56	220	2.695	212.27	290	11.110	588.73
160	0.920	-15.68	230	3.336	263.18	300		

Table III. は略す.

Table IV.

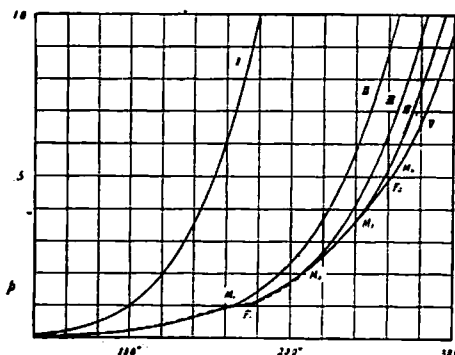
(CaCl_2 , 2.0015 grms. 78.57%, H_2O , 0.5458 grms. 21.43%) $\frac{n}{n_0} = 0.5953$

t°C	p(atm.)	Tlogp	t°C	p(atm.)	Tlogp	t°C	p(atm.)	Tlogp
100	0.196	-263.99	170	1.021	4.00	240	3.607	285.82
110	0.265	-220.90	180	1.175	31.73	250	4.218	328.93
120	0.353	-177.73	190	1.451	74.85	260	4.851	365.55
130	0.471	-131.77	200	1.755	115.54	270	5.565	404.79
140	0.620	-85.74	210	2.147	160.27	280	6.655	455.20
150	0.734	-56.81	220	2.558	201.09	290	8.036	509.54
160	0.912	-17.32	230	3.036	242.60	300	9.387	557.26

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

此等の値を圖示すれば第一圖の様になる。

Fig. 1



茲に曲線 I は純水の蒸気壓曲線にして、曲線 II, III, IV, V は夫々鹽化カルシウム 70.56%, 76.05%, 77.19%, 78.57%, と水との混合物の蒸気壓曲線にして夫々 M_1 (164°C), M_2 (207°C), M_3 (240°C), M_4 (265°C) に於て飽和より不飽和への轉位を示してゐる。F₁ (175.5°C) 及び F₂ (260°C) は夫々液底體が $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \sim \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \sim \text{CaCl}_2$ の轉位點である。圖中破線を以て示したものは飽和水溶液に就ての Roozeboom の實驗結果にして著者のものと其の差異が僅少である。

而して此等鹽化カルシウムの濃厚水溶液の蒸気壓と溫度との關係に就ては水溶液が不飽和である以上は前實驗と全く同様に Clausius-Clapeyron の法則が當嵌る (第二圖参照)

Fig. 2

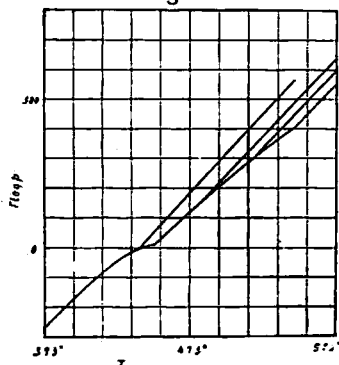
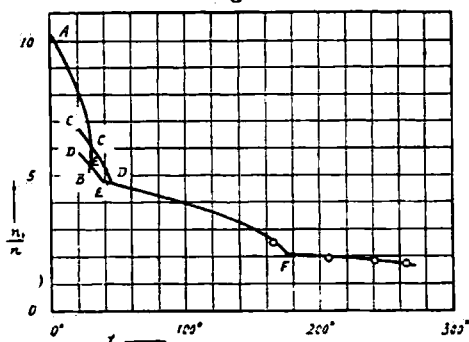


Fig. 3



更に此等の實驗結果より鹽化カルシウムの溶解度を前々報に於て述べたる方法を以て決定し、是を Roozeboom の實驗値と比較するに第三圖に示す様に大體に於てよく一致してゐる。

鹽化カルシウムの濃厚水溶液 (飽和水溶液をも含む) に於ても蒸気壓と溫度との關係に就ては勿論式 (1) が成立つが故に、以上の實驗結果と、低温に於ける Roozeboom の實驗結果とを以て鹽化カルシウムの飽和水溶液に就ての飽和係數 k を計算したものを總括して示すと第五表の様になる。

Table V.

Saturation coefficient k of Saturated aqueous Solutions of CaCl_2 .

T. Kume.

Bodenkörper: $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$					Bodenkörper: $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$				
$t^\circ\text{C}$	$p_0(\text{atm.})$	$p(\text{atm.})$ (mean)	$\frac{n_0}{n}$	k	$t^\circ\text{C}$	$p_0(\text{atm.})$	$p(\text{atm.})$ (mean)	$\frac{n_0}{n}$	k
100	1.000	0.193	3.91	16.349	180	9.90	1.175	2.05	15.222
110	1.414	0.264	3.75	16.335	190	12.39	1.452	2.02	15.217
120	1.960	0.355	3.60	16.276	200	15.24	1.737	1.98	15.506

130	2.666	0.474	3.42	15.816	210	18.83	2.151	1.95	15.120
140	3.567	0.623	3.23	15.263	220	22.89	2.555	1.91	15.201
150	4.698	0.735	3.03	16.337	230	27.61	3.033	1.88	15.234
160	6.10	0.915	2.77	15.697	240	33.03	3.610	1.84	14.996
170	7.82	1.020	2.42	16.133	250	39.24	4.218	1.81	15.028
					260	46.31	4.851	1.78	15.213
			mean	16.025				mean	15.193

CaCl ₂				Roozeboom ¹⁾		
t°C	p ₀ (mm)	p(mm)	$\frac{n_0}{n}$	Bodenkörper	k	k (mean)
0	4.579	1.944	10.37	(A) CaCl ₂ • 6H ₂ O	14.056	
10	9.209	3.456	9.49	"	15.797	
20	17.535	5.616	8.23	"	17.573	
25	23.756	6.696	7.52	"	16.903	
28.5	29.189	7.02	6.81	"	(21.501)	16.082
29.5	30.923	6.91	6.46	(C) CaCl ₂ • 6H ₂ O schm.	22.449	
30.2	32.191	6.696	6.00	"	22.845	
29.6	31.102	5.83	6.70	"	24.708	
29.2	30.392	5.67	5.41	(B) (CaCl ₂ • 6H ₂ O CaCl ₂ • 4H ₂ O • β)	23.588	23.398
20	17.535	4.744	6.78	(C') CaCl ₂ • 4H ₂ O • α	(18.280)	
25	23.756	5.724	6.42	"	20.224	
29.8	31.461	6.80	6.10	(C)	22.122	
35.0	42.175	8.64	5.75	"	22.318	
40.0	55.324	10.37	5.35	"	23.192	
45.3	72.99	11.77	4.73	(D) (CaCl ₂ • 4H ₂ O • α CaCl ₂ • 2H ₂ O)	24.603	22.492
20	17.535	3.564	5.90	(D') CaCl ₂ • 4H ₂ O • β	23.128	
25	23.756	4.644	5.66	"	23.292	
29.2	30.392	5.67	5.41	(E)	23.588	
30	31.842	5.83	5.40	"	24.093	
35	42.175	7.128	5.04	"	24.781	
38.4	50.774	7.803	4.83	(E') (CaCl ₂ • 4H ₂ O • β CaCl ₂ • 2H ₂ O)	26.599	24.247
50	92.51	15.5	4.66	CaCl ₂ • 2H ₂ O	(23.157)	
70	233.7	43.0	4.37	"	(19.381)	
90	525.76	100.0	4.08	"	(17.373)	
110	1.414	0.268	3.72	"	(15.907)	
135	3.089	0.572	3.33	"	14.652	
155	5.363	0.895	2.88	"	14.378	
170	7.82	1.097	2.42	"	14.831	14.671
180	9.90	1.197	2.05	CaCl ₂ • H ₂ O	14.905	
190	12.39	1.466	2.02	"	15.052	
200	15.34	1.782	1.98	"	15.064	15.193

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

此の表を見るに鹽化カルシウムの水化物の飽和係数は其の水化の程度に依り明に値を異にする。即ち著者の實驗結果に依れば $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、及び $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に就ては夫々平均 $k=15.19$ 、及び $k=16.03$ 、Ronzboom の實驗結果に依れば $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \alpha$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \beta$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に就て夫々 $k=15.19$ 、14.67、22.49、24.25、16.08 なる値を呈し殊に低温に於ては著しき差異を認める。但し此等の表中低温に於ける液底體の轉位點附近並に $50^\circ \sim 100^\circ\text{C}$ の間に飽和係数 k の値が不整である事は其の液底體が均一でなく、不安定なる高度の水化物が共存するが故であると考へられる。

以上の事實より鹽類の水化物に於ては同一鹽にても液底體としての分子状態が異れば、即ち其の水化の程度が違へば其の飽和係数の値は異なるものである事を知る。

其の他の鹽類

鹽化カルシウム以外のものにて同一鹽の水化度の相異なる水化物に就て其の飽和係数を調べて見るに第六表の様になる(其の一例を示す)。

Table VI.

Saturation coefficients k of the saturated aqueous Solutions of various Salts.

Na_2SO_3				K. Arai ¹⁾		
$t^\circ\text{C}$	$p_0(\text{mm})$	$p(\text{mm})$	$\frac{n}{n_0}$	Bodenkörper	k	k (mean)
20	17.535	16.24	0.018876	$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4.224	
25	23.756	21.61	0.021824	"	4.550	
30	31.842	28.38	0.024841	"	4.911	
33	37.729	32.99	0.026827	"	(5.354)	4.561
35	42.08	37.01	0.05641	Na_2SO_3	2.480	
40	55.32	48.88	0.05393	"	(2.099)	
45	71.88	63.74	0.05152	"	2.478	
50	92.51	82.39	0.04930	"	2.491	2.483
MgSO_4				F. Pohle ²⁾		
$t^\circ\text{C}$	$p_0(\text{mm})$	$p(\text{mm})$	$\frac{n}{n_0}$	Bodenkörper	k	k (mean)
30	31.842	30.0	0.061125	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1.005	
40	55.32	48.0	0.06818	"	2.238	1.621
50	92.51	73.0	0.07539	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.468	
60	149.38	125.0	0.08237	"	2.368	2.418
70	233.7	187.0	0.08865	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.817	
80	355.1	235.0	0.09409	"	2.614	
90	525.76	408.0	0.09893	"	2.917	
100	760.0	537.0	0.10271	"	2.870	2.804

此の表より明なる様に此等鹽類の場合も全く同様に、鹽類の水化物は其の水化の程度に依り

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

2) F. Pohle, Mitt. Kali-Forschungsanst. 1927, 33; Landolt-Börnstein, physik. chem. Tabellen, Fig. 11.

其の飽和係数 k の値を異にし、無水物と其の水化物とも亦明に其の値を異にする。

従つて茲に總括したる飽和係数の表¹⁾を各鹽類の無水物と其の水化物等に區別して見ると第七表の様に結果を得る。

Table VII.

Saturation Coefficients of various Salts including their Hydrates

LiCl · 2H ₂ O	21.88	22.71				NH ₄ Cl	2.05	2.26	2.27
LiBr · 2H ₂ O	33.15					NH ₄ Br	2.84		
LiJ · 3H ₂ O	19.20					NH ₄ NO ₃ · β	1.11		
LiNO ₃ · 3H ₂ O	5.49					— · α	1.37		
						(NH ₄) ₂ SO ₄	2.10	2.24	2.43
NaF	1.93					(NH ₄)H ₂ PO ₄	1.17	1.30	
NaCl	2.82	2.87	2.85	2.90	2.93				
	2.95	2.95	2.97	3.01		CuCl ₂ · 2H ₂ O	4.55		
NaBr	4.62					CuSO ₄ · 5H ₂ O	1.61	1.72	
— · 2H ₂ O	4.22								
NaJ	7.79					AgNO ₃	1.02		
— · 2H ₂ O	7.66								
NaNO ₃	1.77	1.79	1.90	2.04	2.18	MgCl ₂ · 6H ₂ O	21.02		
NaClO ₃	2.46					MgSO ₄ · H ₂ O	2.80		
Na ₂ CO ₃ · H ₂ O	3.00	3.02				— · 6H ₂ O	2.42		
Na ₂ SO ₃	2.48					— · 7H ₂ O	1.62		
— · 7H ₂ O	4.56								
Na ₂ SO ₄	2.06	2.08	2.11						
KF	7.22					CaCl ₂ · H ₂ O	15.19	15.19	
— · 2H ₂ O	8.71					— · 2H ₂ O	14.67	16.03	
KCl	2.05	2.11	2.13	2.13	2.14	— · 4H ₂ O · α	22.49		
	2.15	2.25	2.28	2.48	2.50	— · — · β	24.25		
KBr	2.22	2.60	2.79			— · 6H ₂ O	16.08		
KJ	2.70	2.80	3.40	3.46	3.63				
KNO ₃	1.11	1.12	1.22	1.22		SrCl ₂ · 6H ₂ O	6.35		
KClO ₃	1.62	1.65	1.83						
K ₂ SO ₄	2.00	2.37	2.52	2.54	2.65	BaCl ₂ · 2H ₂ O	3.31		
K ₂ Cr ₂ O ₇	2.51					Ba(NO ₃) ₂	2.11		
RbF · H ₂ O	21.37					ZnSO ₄ · 6H ₂ O	1.50		
RbCl	2.14								
RbBr	2.10					CdCl ₂ · 6H ₂ O	2.08		
RbJ	2.03					CdBr ₂ · 4H ₂ O	1.96		
						CdJ ₂	1.58		
CsF · H ₂ O	66.34					CdSO ₄ · $\frac{8}{3}$ H ₂ O	0.80		
CsCl	2.39								
CsBr	1.78								
CsJ	1.62					HgCl ₂	0.595		

此の表中同一鹽に就て列記してある數値は夫々異なる實驗者のものに就ての個々の平均値である。従つて其の値に多少の差異のある點は各實驗者に依り夫々其の蒸気壓測定値を多少異にする事に因る。

1) 本誌, 10, 152, (1936).

更に此の飽和係数は以上の如く無水物、及び其の水化物等の間に其の値を異にするのみならず、 NH_4NO_3 の如く單に液底體としての溶質自身の結晶構造を異にする場合に於ても同様に夫々其の値を異にする事は注意すべき事である(第八表参照)。

Table VIII.

Saturation Coefficients k of the saturated aqueous Solutions of NH_4NO_3 Adams u. Merz.⁶⁾

$t^\circ\text{C}$	$p_0(\text{mm})$	$p'(\text{mm})$	$\frac{n}{n_0}$	Bodenkörper	k	k (mean)
10	9.21	6.88	0.3587	NH_4NO_3 rhomb. α	0.9440	
20	17.54	11.74	0.4388	"	1.125	
30	31.84	18.93	0.5379	"	1.268	1.112
40	55.32	29.11	0.6541	NH_4NO_3 rhomb. β	1.377	
50	92.51	44.71	0.7797	"	1.371	1.374

要之、飽和係数の性質より、同一溶質に就ては水溶液の飽和度が相等しければ其の水溶液の内部状態は必ず温度、濃度に無関係なる或る種の同一状態にあると考へられるが、更に此の飽和係数が、上述の様に、同一物質に就ても無水物と其の水化物、同一鹽の水化物にても其の水化の程度等に依り相異なる値を呈する事實は、同一溶質にても液底體としての其の分子状態が相異れば水溶液中に於ける其の分子状態も同様に相異なるものである事を示してゐる。

此の飽和係数と溶質の他の性質との間の關係等に就ては次の機會に考察して見たいと思ふ。

終りに本實驗及び考察をなすに當り御懇篤なる御指導を賜りたる堀場教授に深厚なる感謝の意を表します。

昭和十一年十月

京都帝國大學理學部物理化學研究室に於て

正誤及び追加

本報其の三(本誌、第十巻、第三輯)

84頁。(追加) Table XXI, XXII, XXIII, の x は濃度 (grms./1grm. H_2O) を表はす。

85頁。(正誤) Fig. 10, 11, 12, の solubility (grms./100grms. H_2O) は solubility (grms./1grm. H_2O) の誤り。

6) Adams u. Merz. Ind. En. chem., 21, 305 (1929).