

樟腦の蒸氣壓測定

窪川眞男

樟腦の蒸氣壓に關しては既に二三の文獻¹⁾があるがいつれも著るしくその値を異にしてゐるので信用出来ない。茲に於て當教室吉本氏が硝子製壓力指示計²⁾を用ひて従前の方法と全然異つた獨特の方法によつて測定せられたが試料の純度に關して疑問を有したから著者は此點に特に注意して再び測定を行ひ吉本氏と多少異つた結果を得たのである。

蒸氣壓の測定装置及び其方法

装置の主要部分はバイレックス硝子製の壓力指示計であつて感度を好くする爲め指針をランプ及レンズによつて投影擴大した³⁾。その結果に感度 1/100 mm 以上で實驗を行ふ事が出來た。

壓力の讀みは蒸氣壓の約 14 mm 迄は水銀示差壓力計を用ひて 1/100 mm 迄讀み其以上の壓になれば普通の水銀壓力計によつて 1/10 mm 迄讀んだ。

浴槽は 0° より 90° 迄は水を 90° 以上 200° 迄はパラフィンを用ひ 100° 以下の溫度では約 10 分間其以上高温になるに従ひ 5 乃至 3 分間溫度一定に保つた後壓力の讀みをとつたのである。

1) Allen, J. Chem. Soc.; **77**, 416 (1900). E. Vanstone, J. Chem. Soc.; **97**, 429 (1910)
W. Ramsay & Young, *phyl. Trans.*; **175** A, 37 (1884)

2) 本誌 **1**, (3) 1 (1927)

3) 本誌 **2**, (1) 1 (1928)

4) 本誌 **1**, (3) 4 (1927)

装置の接続は第一圖

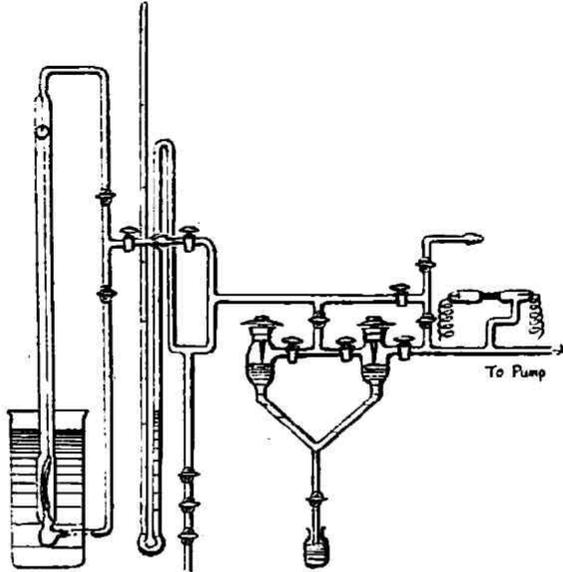
第一圖

に示した。操作については説明を省かうと思ふ。

試料

試料としては日本薬局法の樟腦精製をとり之を化學的に精製すること不可能なる爲物理的に再結晶法と分別昇華法とを併用して精製した。前者では最初94%アルコールを用ひ二回最後に精製ベンゼンを用ひた。此再結晶法で大部分の不純物主としてテレペン族其他の有機物は除かれる様であるが更に分別昇華法によつて結晶間に混入せる水及溶劑並に再結晶によつても尙不分離の物質を分けんとした。即再結晶を行つた樟腦から水流ポンプによつて溶劑を十分追出し約 100° にて數時間乾燥せしめ五酸化燐の入つた真空乾燥器中に約一ヶ月貯藏した後三個乃至五個直列に連結したる昇華器の一端に入れ順次に約 90° に熱し乍ら昇華せしめた。一氣壓の下で高温で昇華を行ふと黄色の分解物を生ずる爲昇華器の他の一端を真空ポンプに連ぎ低壓の下で之を行つた。蒸氣壓測定用の試料としては中間に昇華し來つたものを採り前後のものは残して置いた。

以上の方法で試料を二回作つたが精製各階梯に於ける融解點は第一表の如くである。いづれも數回測定の平均を採り必要なる補正を



(44)

(窪川眞男) 樟腦の蒸気圧測定

施したものである。

第一表 a

市販品	再結晶		
	第一回	第二回	第三回
177.95			
177.8	178.1	178.2	178.2

第一表 b

分別昇華				
第一部	第二部	第三部	第四部	第五部
178.1	178.15	178.2	178.2*	178.2
178.1	178.2*	178.2		

* 印を附せるものは測定に使用せるものであつて其値は 178.2° である。之は吉本⁵⁾の値 177.7° より少しく高いが Haller⁶⁾の 178.4° 及び Kempf⁶⁾の 178.5° に可成り一致して居る。然し乍ら Foerster⁷⁾の値 176.3°—176.5° よりは著るしく高い。

次にベンゼン溶液に於ける旋光角を測定し比旋光度を出せば第二表の如くである。(温度は 20.0° C)

第二表

λ in $\mu\mu$	700	589	579	546	436
1.7298	32.663	40.030	41.913	49.140	
3.1340	33.104	40.275	42.598	50.893	125.64
11.4792	33.669	41.727	44.554	53.901	134.699

5) Ann. Chim. Phys.; (6), 27, 332 (1892)

6) J. pr. Chem.; (2), 78, 259 (1908)

7) Ber.; 23, 2982 (1890)

(窪川眞男) 樟腦の蒸氣壓測定 (45)

旋光分散は正規であつて常に右旋性である。比較の爲 A. Gumplich⁸⁾の値を記せば下の如くである。

$\frac{\alpha}{\lambda}$	700	589	V	I
5.01	22.10	39.41	51.31	127.25
10.00	22.70	40.51	52.84	129.49
19.97	23.81	42.38	54.84	133.50

D 線に對する測定値より次の式を得る

$$[\alpha]_{20}^D = 39.730 + 0.17406 C$$

之を Foerster の値及び Laudolt⁷⁾ の値に比較すればいづれにもよく一致する即ち夫々下に記す如くである。

第三表

(0° より 100° 附近迄)

$$[\alpha]_{20}^D = 39.755 + 0.17254 C$$

$$[\alpha]_{20}^D = 39.185 + 0.17884 C$$

蒸氣壓測定値

壓力はすべて 0°C に於ける

水銀の壓に換算した。

之を第三表以下第五表に掲げる。

t in C°	p in mm	P in Atm.	T log P.
0.0	0.08	0.000108	-1083
13.0	0.19	0.000256	-1027
28.9	0.52	0.000678	- 957
35.6	0.79	0.001041	- 921
43.9	1.29	0.001693	- 878
47.3	1.54	0.002023	- 863
49.5	1.78	0.002340	- 858
55.1	2.38	0.003135	- 821
60.3	3.02	0.003972	- 800
65.2	4.20	0.005527	- 764
70.4	5.38	0.007081	- 739
75.2	6.88	0.009048	- 717
80.3	8.95	0.011772	- 682
84.4	10.86	0.01427	- 659
90.2	13.54	0.01781	- 635

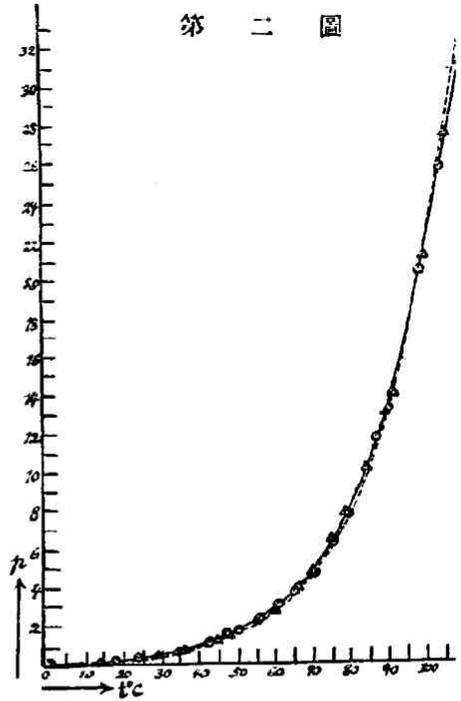
8) Zeit. Physik; 24, 434 (1923)

第四表

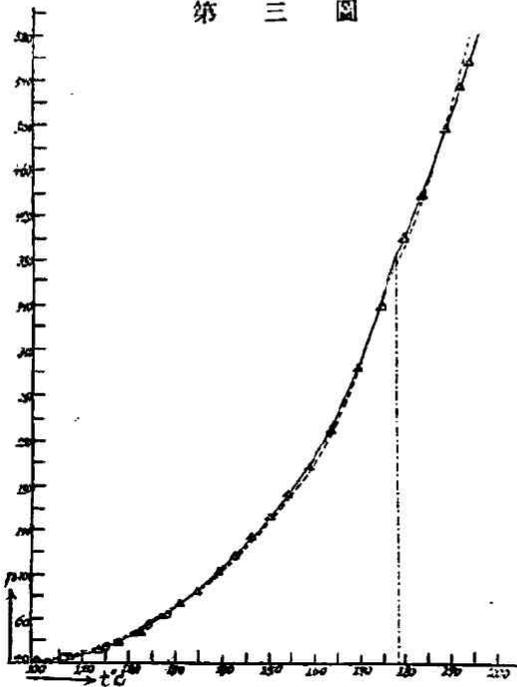
(100° 附近より 200° 附近迄)

t in C°	p in mm.	P in Atm	$T \log P$
92.2	14.3	0.01882	-630
100.2	19.7	0.02610	-591
104.9	24.6	0.03423	-554
110.1	31.1	0.04090	-532
115.6	38.9	0.05125	-501
120.7	47.3	0.06225	-465
125.8	60.6	0.07975	-438
130.5	73.3	0.09650	-410
135.2	87.6	0.07753	-383
140.6	106.9	0.1407	-353
145.8	132.1	0.1739	-318
149.9	152.0	0.2000	-296
154.9	179.5	0.2362	-268
160.4	212.0	0.2790	-240
164.2	241.8	0.3182	-217
170.2	290.7	0.3825	-185
175.2	344.1	0.4527	-154
179.6	396.6	0.5218	-128
184.8	456.3	0.6004	-102
189.9	520.3	0.6845	-76
192.7	557.5	0.7335	-63
193.6	570.5	0.7556	-58

第二圖



第三圖



第五表

別の壓力指示計にて測定
(0° より 120° 附近迄)

t in C°	p in mm.	P in Atm.	$T \log P$
0.0	0.07	0.000092	-11
15.6	0.21	0.000276	-0
24.2	0.39	0.000519	-9
34.9	0.75	0.000983	-9
42.0	1.17	0.001546	-8
43.9	1.52	0.001998	-8
50.0	1.81	0.002297	-8
56.0	2.53	0.003326	-8
61.0	3.27	0.004299	-7
64.8	4.02	0.005284	-7
70.7	5.25	0.006907	-7
76.2	6.73	0.008915	-7
81.6	8.83	0.01161	-6
87.0	12.09	0.01590	-6
90.8	13.80	0.01816	-6
99.6	19.1	0.02513	-5
103.9	23.1	0.0309	-5
111.1	31.7	0.04171	-5
117.5	41.5	0.05460	-4
121.0	48.6	0.06395	-4

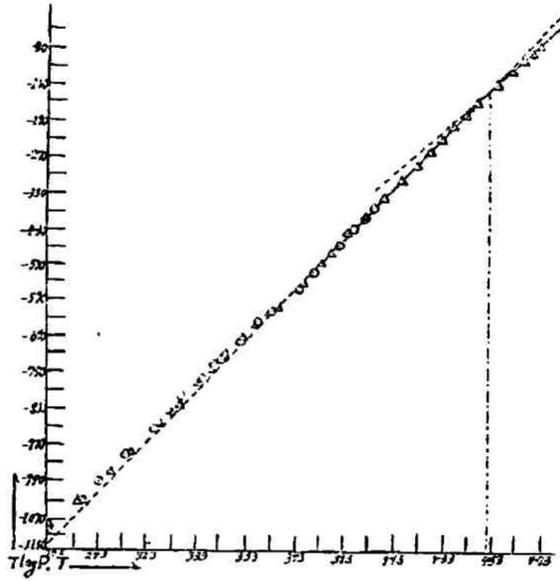
測定結果に対する考察

以上二回行つた測定結果を第二及第三圖に表はせば一本の滑かな曲線を得る。然し乍ら此曲線は融解點に於て折點を有し此點が好く實測の融解點 178.2° と一致して居るのを見る。著者の得た曲線と吉本氏の曲線點線にて示すとは二點に於て交はるのを見る。

第四圖

第四圖は $T - T \log P$ を圖示せるもので固態及液態の兩域に於て夫々一直線をあらはすべきものであつて高温に於ては好く之に従ふも低温に於ては可成り偏移して居る。

此直線をあらはす方程式を求むれば
固—氣相に於ては



$$T \log P = -27.8.2 + 5.7200 T \dots\dots\dots(A)$$

液—氣相に於ては

$$T \log P = -2437.3 + 5.0996 T \dots\dots\dots(B)$$

以上得た式と Clausius Clapeyron の式

$$T \ln P = -\frac{L}{R} + CT$$

とを比較して (A) より昇華熱 $L_{s.g.} = 12.43 \text{ Cal.}$ 及び (B) より蒸發熱

(48)

(窪川眞男) 樟腦の蒸気圧測定

$L_{t,s} = 11.15$ Cal. を得る。従つて融解熱 $L_{t,s} = 12.43 - 11.15 = 1.28$ Cal. となる。

状態式としては高温に於ては (A) (B) 二式が適用されるが低温では随分無理がある。そこでNerustの形式を用ひ三點(34.9°, 90.3°, 及び 155.0°)の値から次式を得た。

$$T \log P = -1659.3 + 6.058 T \log T - 12.6916 T \dots\dots\dots(C)$$

第六表

t in C°	p (obs.)	p (calc. from (C))	p (calc. from (A) & (B))
0	0.08	0.075	0.044
10	0.15	0.152	0.099
20	0.29	0.297	0.212
30	0.56	0.560	0.429
40	1.02	1.020	0.830
50	1.80	1.798	1.542
60	3.08	3.088	2.758
70	5.16	5.153	4.769
80	8.50	8.416	7.993
90	13.40	13.42	13.02
100	19.80	20.92	20.67
110	31.0	32.10	32.03
120	47.5	48.48	48.56
130	71.2	71.87	72.04
140	106.5	107.3	104.9
150	151.7	150.5	150.1
160	211.1	214.1	211.2
170	291.2	300.5	292.6
180	401.5	412.2	490.4
190	521.5	568.2	521.8
200	—	766.5	673.2

以上 (A) (B) 及び (C) 式より出せる値と實測曲線より推定す)との比較をすると第六表の如くなる。

第六表にあらはされた如く 0° より 100° 附近迄は (C) 式により、 100° 附近より融解點迄は (A) 式により、融解點より 200° 附近迄は (B) 式によつて十分好く表はされて居る。(最大誤差約 5%)。

摘 要

- (1) 0° より 200° 附近に亘つて樟腦の蒸氣壓を測定した。
- (2) 昇華蒸發及び融解の潜熱を計算した。
- (3) 蒸氣壓を温度の函數とした三個の近似式を得た。

此實驗をなすに當り懇切なる指導を賜はつた堀場教授に對し深厚なる謝意を表する。

昭和三年七月

京都帝國大學物理化學研究室に於て