

(22) (四手井次太郎) Dalton 氏の分壓の定律に對する違背に就て

Dalton 氏の分壓の定律に對する
違背に就て*

四手井次太郎

一定の化學的組成を有する流體の狀態方程式の一般形は次に示す様な關係式で表はされる。

$$f(p, v, T) = 0.$$

此函數の特段な形は Boyle 及び Gay-Lussac 氏の定律として次の如く表はされる。

$$pv = RT.$$

然るに實在の流體に於ては其大部分に此關係が精密に適用せられぬ。故に斯の如き場合に適用せられる爲に種々の形の函數が選ばれてゐる。是等を一括すると大凡次の通りである。

Equation of State (i)

$$(1) \quad pv = RT \dots \dots \dots (\text{Boyle and Gay-Lussac})$$

$$(2) \quad pv = RT - a/v \dots \dots \dots (\text{Rankine})$$

where "a" is a constant.

$$(3) \quad pv = RT + ap/T^2 \dots \dots \dots (\text{Joule and Thomson})$$

$$(4) \quad p = \frac{AT}{v+c} + \frac{f(T)}{v^2} \dots \dots \dots (\text{Dupré})$$

where "c" is the co-volume and A is a constant.

$$(5) \quad (p+a)(v-b) = RT \dots \dots \dots (\text{Hirn})$$

where a = Sum of internal actions.

and b = sum of volumes of molecules

(四手井次太郎) Dalton 氏の分圧の定律に對する違背に就て (23)

$$(6) \quad p^* = RT \left(1 - \frac{b}{v} \right) \dots\dots\dots \text{Recknagel}$$

where $b = f(T)$

$$(7) \quad \left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \dots\dots\dots (\text{van der Waals})$$

$$(8) \quad \left(p + \frac{a}{T(v+c)^2} \right) (v - b) = RT \dots\dots\dots (\text{Clausius})$$

where a , b , c and R are constants.

$$(9) \quad p = \frac{RT}{(v-b)} \left[1 - \frac{(AT^{-n} - B)(v-b)}{(v+c)^2} \right] \dots\dots\dots (\text{Clausius})$$

where A , b , B , c , R and n are constants.

$$(10) \quad \left(p + \frac{a}{v^2} \right) v = RT \left(1 + \frac{b}{v} \right) \dots\dots\dots (\text{Lorentz})$$

$$(11) \quad (p + f(T)) v e^{-b/v} = RT \dots\dots\dots (\text{Walter})$$

where e is the base of nat. log; and $b = f'(T)$.

$$(12) \quad p(v - \alpha) = f(v) \left[T - \frac{M(v - \alpha)}{v^{\frac{m}{m-1}} + av^{\frac{m-1}{m}} + \dots\dots + k} \right] \dots\dots\dots (\text{Amagat})$$

where α = atomic volume; m , k , a etc. are constants.

$$(13) \quad p = \frac{RT}{(v - \alpha)} - \frac{K e^{-T}}{(v + \beta)^2} \dots\dots\dots (\text{Sarrau})$$

where, R , K and e are constants; cf (8) above.

$$(14) \quad p^* = RT \left(1 + \frac{T_1}{v} + \frac{T_2}{v^2} + \dots\dots \right) \dots\dots\dots (\text{Thiesen})$$

where T_1 , T_2 etc. are functions of T .

$$(15) \quad p v = RT (1 + a_1 + a_2 + a_3 + \dots\dots + b_1 + b_2 + b_3 + \dots\dots) \dots\dots\dots (\text{Natanson})$$

where $a_1, a_2, \dots\dots$ are functions of T depending on the nature of the gas,
and $b_1, b_2, \dots\dots$ are integrals.

(21) (四手井次太郎) Dalton 氏の分壓の定律に對する違背に就て

$$(16) \left[p + \frac{1}{v(v+k)} \right] v = RT \left[1 + \frac{2b}{v+k} \right] \dots\dots\dots (\text{Sutherland})$$

This is identical with equation (8) above with $f(T) = 1 - c/T$ and $F(T) = b/\sqrt{T}$. This equation was deduced for CO_2 .

$$(17) P = \frac{aT}{b} \cdot \frac{(v/b)^2}{1 - (v/b)^2} - A \dots\dots\dots (\text{Lagrange})$$

where "a" is a const. independent of the gas, v = radius of the gas atoms, and $2b$ = mean distance between their centres; A = const. depending on the molecular attraction.

$$(18) \left[\frac{P + 0.00004518M^2\sqrt{n}T - 1/135961}{2(v-b)(1+\alpha T)^2} \right] (v-b) = RT \dots\dots\dots (\text{violi})$$

where n = no. of atoms in molecule.

$$(19) Pv = f(v) \{ A + T - B\sqrt{P} \} \dots\dots\dots (\text{Antoine})$$

where A and B are constants.

$$(20) P(v-b) = RT - \frac{A}{v-c} + \frac{E}{v-d} \dots\dots\dots (\text{Fait})$$

where A , b , c , d and E are constants.

$$(21) \text{Very complex; deduced for dissociating gases} \dots\dots\dots (\text{Swart})$$

$$(22) \left(p + \frac{a}{v^2} \right) \left(v - \frac{b}{4} \right)^4 = RTe^{\gamma} \dots\dots\dots (\text{Jäger})$$

$$(23) \left(P + \frac{\lambda + \mu p}{T(v + \beta)^2} \right) (v - \gamma T) = RT \dots\dots\dots (\text{Schiller})$$

where λ , μ , β and γ are constants depending on the gas.

$$(24) P = \frac{RT}{v-\alpha} - \frac{mT^{-\mu} - nT^{\nu}}{(v+f)^2} \dots\dots\dots (\text{Battelli})$$

$$(25) P = \frac{A}{v-\alpha} + \frac{B}{v-\beta} + \frac{C}{v^2-\gamma} \dots\dots\dots (\text{Brillouin})$$

(四手井次太郎) Dalton 氏の分壓の定律に對する逸言に就て (25)

(26) Very complex.....(Weinstein)

(27) $p^v = RT \left(1 + \frac{C}{v+k-gv^2} \right) - \frac{av}{v+k}$(Rose Innes)

where R, c, k, g and a are constants.

(28) $\left(p + \frac{a}{v^2} \right) \left(v - b + \frac{17}{32} \frac{b^2}{v} \right) = RT$(Boltzmann)

or $\left(p + \frac{a}{v^2} \right) \left(v - \frac{b}{3} \right) = RT \left(1 + \frac{2}{3} \frac{b}{v} + \frac{7}{24} \frac{b^2}{v^2} \right)$

(29) $\left(p + \frac{a}{v^2} \right) \left(v - b + \frac{c}{v^2+d} \right) = RT$(Boltzmann and Mache)

(30) $\left[p + \frac{v - T_1(a + m(v-b) + c(v-b)^{-1})}{Kv^2 - a + n\sqrt{(v-\beta)^2 + d^2}} \right] v = RT$(Amagat)

Deduced for CO_2 a, b, c, m, n and e are constants.

(31) $\left(p + \frac{\theta}{v^2} \right) (v - be^{\theta/T}) = RT$(Reinganum)

where $\theta = f(T)$

(32) $\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$(Dieterici)

(33) $p(v-b) = RT e^{-c/RTv}$(Dieterici)

(34) $\left[p + \frac{\Lambda}{Tv^2(v^2 + \gamma)} \right] (v - b) = RT$(Starkweather)

(35) $\left(p + \frac{a}{Tv^2} \right) (v - b) = RT$(Berthelot)

(36) $\left[p + \frac{k}{v} \left(1 - \sqrt{\frac{v^2}{4\sqrt{2}v^2}} \right) \right] (v - b) = RT$(Tumlirz)

(37) Same as (7), but

$$\phi = l_{\infty} \left(1 - K_1 \frac{b_{\infty}}{v} + K_2 \frac{b_{\infty}^2}{v^2} \right)$$
.....(van der Waals)

(23) (四手井次太郎) Dalton 氏 の 分 壓 の 定 律 に 對 する 違 背 に 就 て

$$(38) \quad p = CRTe^{-Q/RT} \dots\dots\dots (\text{Mie})$$

$$(39) \quad \left(p + \frac{a}{(v-\alpha)^2}\right)(v-b) = RT \dots\dots\dots (\text{Gosbel})$$

$$(40) \quad \left(p + \frac{a}{(v-\alpha)^2}\right)(v-b_0 + b_1 p) = RT \dots\dots\dots (\text{Gosbel; for CO}_2\text{)}$$

$$(41) \quad \left(p + a\rho^2 + \frac{\rho}{A + B\rho + C\rho^2 + D\frac{\rho}{T}}\right)(v-b) = RT \dots\dots\dots (\text{Smoluchowski})$$

where $\rho =$ density.

$$(42) \quad pv = RT - \frac{(A + B/v)(v/k - 1)}{v^2 - S} \dots\dots\dots (\text{Batschinski; for Isopentane})$$

where A, B, K, S = f(T)

$$(43) \quad pv = a(T - \beta) - \frac{ST^{-4/3}(v-k)}{v(v-\lambda)} \dots\dots\dots (\text{Batschinski; for ether})$$

$$(44) \quad p = -\frac{kT}{\beta} \log \left(1 - \frac{\beta}{v}\right) - \frac{\alpha}{v} \dots\dots\dots (\text{Planck})$$

where α, β and β are constants.

$$(45) \quad p v^2 = (f_1(T) - T f_2(T)) \dots\dots\dots (\text{Leduc})$$

$$(46) \quad p v = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \frac{E}{v^4} + \frac{F}{v^5} \dots\dots\dots (\text{Onnes})$$

$$\text{or, reduced. } \pi \phi = k \theta \left[1 + \beta \frac{k}{\phi} + \gamma \left(\frac{k}{\phi}\right)^2 + \delta \left(\frac{k}{\phi}\right)^3 + \epsilon \left(\frac{k}{\phi}\right)^4 + \eta \left(\frac{k}{\phi}\right)^5 \right]$$

where $K = RT_c/P_c v_c$ and $\beta = b_0 + b_1/\theta + b_2/\theta^2 + b_3/\theta^3 + b_4/\theta^4$

$$(47) \quad p v = A e^{ap + bp^2 + cp^3 + \dots\dots\dots} (\text{Peczalski})$$

where A, a, b, c, are constants.

$$(48) \quad \left(\pi + 3 \frac{e^{1-\theta}}{\phi}\right)(3\phi - 1) = 8\theta \dots\dots\dots (\text{Dalton})$$

(74手井次太郎) Dalton 氏の分壓の定律に對する違背に就て (27)

$$(49) \left(p + \frac{2a}{v+bf^2} \right) = \frac{RT}{v} \dots\dots\dots (\text{Kam})$$

$$(50) \left(p + \frac{a}{T^2(v-b)} - \frac{C}{T^2v^2} \right) (v-b) = RT \dots\dots\dots (\text{Wohl})$$

$$(51) p = -\frac{RT}{2b} \log \frac{v-2b}{v} \dots\dots\dots (\text{Shaha and Basu; Chapman and Appleby})$$

$$(52) v = \frac{RT}{p} - \frac{C}{T} + \frac{kP}{T} + b \dots\dots\dots (\text{Schrieber})$$

$$(53) \pi = \frac{\theta}{\phi - \frac{1}{4}} e^{\left(-\frac{a}{\phi} - \frac{b}{\phi^2} - \frac{c}{\phi^3} \right)} \dots\dots\dots (\text{Porter})$$

where π is the reduced pressure, θ the reduced temperature, ϕ the reduced Volume and a, b, c constants.

$$(54) \left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v-b) = RT \left(1 + \frac{\psi^2}{T^2} \right)^{-1} \dots\dots\dots (\text{Boynnton and Bramley})$$

where ψ is a charact. temp.,

$$(55) \left[p + \frac{\phi}{(v+n)^2} \right] (v-b) = RT \dots\dots\dots (\text{Fouché})$$

where $\phi = f(T)$, and n, b are constants; deduced for air.

$$(56) p = 2.92855 \frac{T}{v} (v-\delta) - 1623.63/(v+0.2954)^2 \dots\dots\dots (\text{Smith and Taylor})$$

(for pure Nitrogen), where $\delta = 0.18683 - 0.3113/v$

以上は何れも單獨の流體に就て考察せられた式である。

さて二種の氣體の混合によつて得られた氣體に就ては 1802 年に Dalton 氏(2)が分壓の定律を提出してゐる。之によると一の混合氣體の呈する全壓は其成分氣體の呈する分壓の和に等しい。今 P_{aT} 及び P_{bT} で a 及び b なる氣體各 1 モルが溫度 T 、容積 v に於て呈する夫々の壓力とし、 P_{xTv} で a なる氣體の x 分子分數と b なる氣體の $(1-x)$ 分子分數とからなる混合氣體 1 モルが前記 T, v に於て呈する壓力とす

(23) (四手井次太郎) Dalton 氏の分壓の定律に対する違背に就て

れば Dalton 氏の定律は

$$P_{xT_0} = P_{aT_0} + P_{bT_0} \frac{v}{1-x}$$

なる關係で表はされる。或は近似的に次式があてはまる、

$$P_{xT_0} = xP_{aT_0} + (1-x)P_{bT_0}$$

之と同様の意味で容積に關して Amagat 氏(3)の定律として次の關係が與へられてゐる:

$$v_{xT_0} = xv_{aT_0} + (1-x)v_{bT_0}$$

然るに van der Waals 氏(4)は此混合氣體に單獨の氣體に就て氏が導いた狀態方程式を適用した。即ち混合氣體 1 モルに對し

$$\left(P + \frac{A}{v^2}\right)(v-B) = RT$$

とした。但し A 及び B は其混合氣體の分子の凝聚力及び膨脹に關する恒數であつて氣體の種類及混合割合によつて異なる値を取る。今此混合氣體 1 モルは其成分氣體 a の x 分子分數と他の成分氣體 b の (1-x) 分子分數とからなるとし且つ之等の成分氣體に關する恒數を夫々 a_1, b_1 及び a_2, b_2 とすれば A 及び B は

$$A = x^2 a_1 + 2x(1-x)a_2 + (1-x)^2 a_2$$

$$B = x^2 b_1 + 2x(1-x)b_2 + (1-x)^2 b_2$$

なる關係で表はされるとした。但し a_2, b_2 は何れも夫々の混合氣體に關する恒數であつて其内後者は van der Waals 氏(5)及び H. A. Lorentz 氏(6)によつて次の如くおかれ、

$$b_{12} = \left(\frac{1}{2}(\sqrt[3]{b_1} + \sqrt[3]{b_2})\right)^3$$

前者は D. Berthelot 氏(7)が次の如くあたへてゐる、

$$a_{12} = \sqrt{a_1 \cdot a_2}$$

(四手井次太郎) Dalton 氏 of 分壓の定律に對する違背に就て (29)

此二個の恒数の内 b_2 に就ては分子を球形と考へ且壓縮し能はぬ緻密な構造を有するものと假定すれば上記の關係は近似的に正當と考へられる。然し氣體分子の凝聚力に關する恒数 a_2 の値に就ては説がある。van Laar 氏(8)は種々の單體及び化合物に於て $\sqrt{a}$ は夫等物質の成分元素に就ての或基礎恒数の加添で表はされる事を示してゐる。之れ Berthelot 氏の關係式を支持せるものといつてよい。H. A. Lorentz 氏(9)及び Boltzmann 氏(10)によれば $a v^2$ が氣體の容積に關係するといふのは唯或假定の下に於てのみ成立する事である。即ち Boltzmann 氏によるとかうである。今氣態に就て考へるに其二個の分子の中心間には von der Waals の凝聚力が働く。此力は二個分子間の距離が遠ざかつて遂に吾人の測定しうる様な距離となれば最早働き得なくなる。然し働きうる範圍内に於て考へるならば此力は分子中心間の距離が遠ざかると共に極めて徐々に減少し其結果二個分子間の平均距離に比較して大なる距離に達しても尙近似的には一定の値を保つと考へられる。従つて凡ての分子は勝手に其位置を占める事は出来ぬ換言すれば分子の位置の分配は均一である。此結果として器中にある氣體の各々の分子に其周囲の分子が及ぼす力は殆んど凡ての方向に一樣に働くと見做してよい。従つて氣體内部に於ける分子が受ける凝聚力は相殺してただ氣體の他と接觸する境界に近く存在する分子のみが van der Waals の凝聚力の影響を受けるに過ぎぬ。然し Sutherland 氏(11)は氣體の分子運動説より氣體密度に動搖の起る事を示してゐる。

其他分子引力に關しては Sutherland (12), Reinganum (13), Onnes (14) 氏等諸家の學説が提出されてあるが前記 van der Waals 氏の狀態方程式或は之に類似せるものの何れも分子相互間に働く凝聚力を假定して

(30) (四手井次太郎) Dalton 氏の分壓の定律に對する違背に就て

導かれる。

然るに Drucker 氏(15)は上記の導きを純化學的假定に基いて行はうと企てた。即ち氏は實在の氣體が氣態法則に違背する事の説明として氣態分子の幾部は重合體を生成すると假定し之によつて相當事實に合する狀態方程式を導いた。

Trautz 氏も亦重合體生成の假定が氣態法則への違背及び尙他の現象に對する説明に適するといふ見地にある。但し氣態に於て可なり壓が高まると他の原因例へばりの値が著しく利く様になり重合體生成の假定を入れても氣態法則は最早あてはまらなくなる可きだといつてゐる。

さて重合の考を採れば器壁に衝突する分子の数は少なくなるから従つて實在の氣體が氣態法則へ違背する事の説明になりうる。然らば重合に關しては實熱量が伴はねばならぬ。van Laar 氏(16)によれば氣態壓力に關する恒數として次の關係式が與へられてある。

$$a_T = a_K e^{\alpha \left(\frac{1}{RT} - \frac{1}{RT_K} \right)}$$

但し a_T 及び a_K は夫々今考へてある溫度 T 及び臨界溫度 T_K に於ける恒數とする。 α の値は種々の氣體に向つて近似的に RT_K に著しく且實熱量のデメンションを持つ。此式に於ける溫度函数を見るに其形は恒容平衡式を積分して得た結果に於て比熱の項を除いたものに類似してゐる。又 van Laar 氏(17)によると α の値は臨界溫度の非常に低い物質例へば H, He 及び Ne 等に於ては RT_K の値よりも著しく小となつてゐる。此關係は分子蒸發熱に關する Trouton 氏の定律と通じてゐる。そこで α/v^2 なる補正の項が氣態分子の重合に起因するとし而して臨界溫度に於て重合體の濃度が凡ての氣體に向つて同一な

(四手井次太郎) Dalton 氏分壓の定律に對する違背に就て (31)

らば任意温度に於ける重合體濃度は正に $e^{a\left(\frac{1}{RT}-\frac{1}{RT_K}\right)}$ によつて與へられる。

實際上化學反應速度、化學平衡等の諸問題を取扱ふに當つて氣體混合の爲生ずる壓力變化に就ての知識は頗る重要である。従つて上記恆數 a_2 と a_1, a_2 との關係に就ての問題は興味ある部分である。此故に Trautz 氏は題目に掲げた問題を選んだのである。

著者は Dalton 氏定律への違背を究めるに當り勉めて b_2 の影響を避け主として a_2 の影響のみを見る爲に一定全容に於ける測定を選んでいる。

序に混合氣態の Dalton 氏定律への違背に就て從來試みられた主なる研究の數種をあけると次の通りである。

H_2+CO_2 (Cunacuz (18); Valentiner and Zimmer (19));

$He+H_2$ (Ramsey and Travers (20)); CO_2+SO_2 (Leduc (21));

CH_3Cl+CO_2 (Kuenen (22)); $HCl+C_2H_6$ (Quint (23));

$N_2O+N_2, CO_2+N_2, N_2O+O_2, CO_2+O_2, O_2+N_2, N_2O+CO_2$ (Fuchs (24)).

P. Fuchs 氏は兩種氣體(化學的に無關係と考へられる)を混合する際に起る容積變化を H. Ler-Löwe の干涉計(25)で測定し等容混合の際容積變化の最大値として凡そ 3% 迄求めてゐる。此結果に就て Trautz 氏は先づ此容積變化に關する値の計算には補正の誤差が入ること、誤差の限界が理論上及び實驗上より得られる容積變化の値よりも大である事を指摘し且つ光學的方法は上記容積變化の測定の場合には別としても一般に其正確度に就ては不満足であり、又氏が以下に報告する壓力計による方法では 1/103600 氣壓迄測定せられ得るに反し其正確度が遙に小であるといつてゐる。

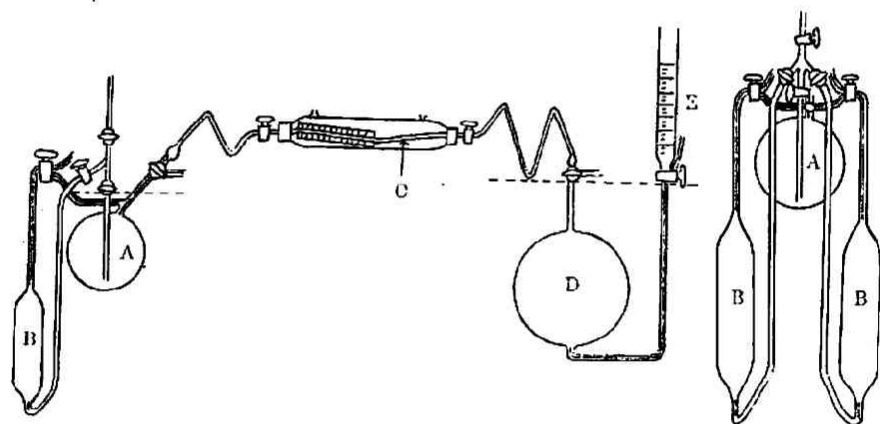
(32) (四手井次太郎) Dalton 氏の分壓の定律に對する違背に就て

實 験 の 部

(1) 測定及び装置の原理

實驗の主眼とする點は混合さるべき二種氣體の混合前の壓力(二種氣體は常に等壓と混合氣體の壓力との差を測定するにある。此爲に夫々の氣壓と任意に(或程度迄)調節が出来るところの一の調節氣壓器(Künstliche Atmosphäre)内に於ける氣體の壓力との釣合を求めると後者の變化を以て所要の壓力變化とせられる。而して此壓力釣合を定める爲に一の壓力水準器を使用する、實驗裝置の要部は次圖に示す通りである。

第 一 圖
No.1.



No.2.

第一圖に於て(c)は壓力水準器である。之は硝子の細管で作り圖に示す如く中央に於て幾等か下方に折れてゐる。之に適當の液體を入れ其位置によつて兩壓の釣合を見定める。之には Xylol が適するとある。氣體混合裝置は二本のピペット (B)と一個の硝子球(A)とからなり前者は混合せんとする氣體を別々に充たすに用ゐる後者は兩種氣

(四手井次太郎) Dalton 氏の分壓の定律に對する違背に就て (33)

體を混合するに供せられてゐる。ビベツトの下端は水銀を充たしたサイホンにより上端は毛管によつて共に硝子球に結合されてある。而してビベツトも硝子球も共に壓力水準器の一端に連絡する様になつてゐる。始めにビベツト内に水銀を充たして置いて次に硝子球内の排氣を行ふと水銀はサイホンによつて球内に吸はれ同時にビベツト内に測定せんとする氣體が入る。

調節氣壓器は (D) なる硝子球で作られ其上端は壓力水準器の他端に接續する。下端は細管によつて小さな水銀ビュレット (E) につながる。此ビュレットは之より任意量の水銀を硝子球内に送り其中の空氣の壓力或程度迄を高めるに使用せられる。硝子球の容積は下端(ビュレットへの導管のつけ根)より壓力水準器へ迄を含めて約 1889 c.c. とある。

今調節氣壓器の容積を V とし混合前の氣體と釣合うた壓力を P とし混合氣體の壓力と釣合はす爲に注加した水銀の容積を b とすれば混合後の壓力増加 x は次式で求められる。

$$PV = (V - b)(P + x)$$

$$x = P \left(\frac{V}{V - b} - 1 \right) = P \frac{b}{V} \quad (\text{壓力増加小さい場合})$$

此方法で壓力變化は $1/190 \text{ mm}$ 迄正確に見られてゐる。

(2) 實驗の方法

前記の方法により混合しようとする氣體をビベツト内に入れた後ビベツト及調節氣壓器を大氣に通じ瞬時にして之を閉ぢ共に壓力水準器への道を開いて Xylol の零點の位置を読み再之を閉ぢる。次に (A) 球内の水銀をビベツト内に流し出して兩種氣體を混合器 (A) 内に送る。次に (A) 球を壓力水準器に開いて Xylol の位置を読む。此際

(34) (四手井次太郎) Dalton 氏の分壓の定律に對する違背に就て

混合によつて其壓力が高まるから既述の通りビュレットから水銀を調節氣壓器内に適當に注加して壓力水準器内の Xylol の位置を舊位置に歸へす。但し正確に舊位に歸へされぬ場合には壓力水準器後方の尺度によつて其僅少の異動を見定め之を補正に取る。

茲にビベット硝子球 (A) 及びマノメーターを結合する導管内は特に二種氣體を一定の割合(1:1)で混合して得られた氣體を以て充たす。此爲混合後の壓力増加は幾等か減少するから其値は計算によつて求め之を補正とする。第一表及第二表に補正とあるは此値を示す。

(3) 實驗結果

(A) 次の混合氣體に就て實驗された。

$\text{SO}_2 + \text{H}_2$; $\text{SO}_2 + \text{O}_2$; $\text{SO}_2 + \text{空氣}$; $\text{SO}_2 + \text{N}_2$; $\text{CO}_2 + \text{H}_2$; $\text{CO}_2 + \text{O}_2$;
 $\text{H}_2 + \text{O}_2$; $\text{H}_2 + \text{N}_2$; $\text{N}_2 + \text{O}_2$; $\text{CO}_2 + \text{N}_2$; $\text{CO}_2 + \text{空氣}$

茲に混合される氣體が同一な場合を見るに其混合割合は同一であつても混合後の壓力増加は測定の溫度及び混合前の成分氣體が有する壓力の影響を受ける。故に此實驗に於ては二つの影響が考へられてある。而して壓力影響を見る爲に更に第二の調節氣壓器を作つて此裝置に結合し混合前の壓力を種々にかへる様にしてある。次表は斯様な考の下に行はれた實驗結果を示す。

第 一 表

混合前の壓力の影響 溫度 22.8°C . 補正 2.3%

氣壓計の讀 mm Hg (0°C)	加へた壓	混合前の壓 mm Hg (0°C)	加へた水銀 c.c	壓 力 増 加 mm Hg
A $\text{SO}_2 + \text{H}_2$				
745.2	0.0	745.2	5.33	2.93
735.8	0.0	735.8	5.20	2.83
735.8	+12.5	748.3	5.35	2.93

(四手井次太郎) Dalton 氏の分壓の定律に對する違背に就て

(35)

B SO₂+O₂

748.2	0.0	748.2	4.16	2.30
747.5	+23.0	770.5	4.35	2.48
747.5	+21.4	768.9	4.33	2.46
747.5	+11.4	758.9	4.27	2.39
747.5	-14.0	733.5	4.07	2.21
747.5	-35.8	711.7	3.98	2.10

C SO₂+ 空氣

757.0	0.0	757.0	4.16	2.33
757.0	-34.0	723.0	3.93	2.10

D SO₂+N₂

752.0	0.0	752.0	4.11	2.29
752.0	+35.0	787.0	4.34	2.55
752.0	+35.4	787.4	4.35	2.54
752.0	-34.6	717.4	3.92	2.08

第 二 表

I. 種々の溫度に於ける測定

溫 (度 c)	氣壓計の示 mm Hg	加へた水銀 c.c.	補 正	壓力増加 mm Hg
A. SO₂+H₂				
13.6	756.6	5.91	2.00	3.30
22.8	742.2	5.33	2.37	2.93
30.9	748.5	4.82	2.30	2.67
B. SO₂+O₂				
13.6	745.0	4.77	2.00	2.62
22.8	718.2	4.61	2.37	2.30
30.9	749.0	3.78	2.30	2.09
C. SO₂+N₂				
13.6	747.2	4.74	2.00	2.61
22.8	752.0	4.11	2.37	2.29
30.9	749.7	3.71	2.30	2.05
D. SO₂+ 空氣				
13.6	746.2	4.61	2.00	2.54
22.8	757.0	4.16	2.37	2.33
30.9	750.0	3.66	2.30	2.03

(36) (四手井次太郎) Dalton 氏分壓の定律に對する違背に就て

數値は凡て少くとも三回の測定の平均である

II. 温度 15°C に於ける測定 (補正 2.4%)

氣壓計の讀 $\text{mm Hg}(0^{\circ}\text{C})$	加へた壓	混合前の壓 $\text{mm Hg}(0^{\circ}\text{C})$	加へた水銀 c.c.	壓力増加
A. $\text{CO}_2 + \text{H}_2$				
753	0.0	73.0	1.64	0.91!
752	+36.0	78.0	1.77	1.0!
752	+36.50	78.5	1.755	1.015
750	-38.50	71.5	1.520	0.830
750	-40.0	710.0	1.530	0.805
B. $\text{CO}_2 + \text{O}_2$				
756	0.0	755.0	31	0.455
755	0.0	755.0	30.5	0.445!
755	53.0	780.0	32	0.47
755	-35.0	720.0	28.5	0.415
755	-37.0	718.0	28	0.41
C. $\text{H}_2 + \text{O}_2$				
745	0.0	745.0	10	0.145
745	0.0	745.0	9.5	0.14
D. $\text{H}_2 + \text{N}_2$				
745	0.0	745.0	9	0.13!
E. $\text{N}_2 + \text{O}_2$				
743	0.0	748.0	1.5	0.02!

III. 温度 22°C に於ける測定 (補正 2%)

A. $\text{CO}_2 + \text{N}_2$				
751	0.0	751	25.5	0.575!
751	38.0	759	27.5	0.415
B. $\text{CO}_2 + \text{空氣}$				
751	0.0	751	26.5	0.37!

(四手井次太郎) Dalton 氏分圧の定律に對する違背に就て (37)

C. 空氣 + CO₂

751	0.0	751	27	0.38 !
-----	-----	-----	----	--------

D. CO₂ + H₂

746	0.0	746	56	0.82
746	0.0	746	55.5	0.82

IV. 溫度 32.2° に於ける測定 (補正 1.95%)

A. CO₂ + H₂

744	0.0	744.5	51.5	0.76
745	0.0	745	51.5	0.76
749	-59	710	46.5	0.69
749	-59	710	47	0.695

符號 ! を有する値は三回の測定の平均値を示す

B. 壓力増加の理論數の計算

(a) 使用した式

van der Waals 氏及び van Laar 氏に従つて計算してある。

(1) 壓力増加 = $P - p$ 但し p 及び P は夫々混合前後の氣態壓を表はす。

$$(1) \left(P + \frac{A}{v^2} \right) (v - B) = RT$$

混合氣體の單位容積中の其モル數を y とすれば $yv = 1$ であるから上式は次の如く書きかへられる。

$$P = \frac{RTy}{1 - By} - Ay^2$$

$$(3) A = x^2 a_1 + 2x(1-x)a_{12} + (1-x)^2 a_2; B = x^2 b_1 + 2x(1-x)b_{12} + (1-x)^2 b_2$$

$$(4) x = 1 / (1 + v_1/v_2)$$

$$(5) (P + a_1/v)(v - b_1) = RT; (P + a_2/v)(v - b_2) = RT$$

(38) (四手井次太郎) Dalton 氏の分壓の定律に對する違背に就て

$$(6) \quad a_1 = a_{1K} e^{\alpha_1 \left(\frac{1}{RT} - \frac{1}{RT_K} \right)}, \quad a_2 = a_{2K} e^{\alpha_2 \left(\frac{1}{RT} - \frac{1}{RT_K} \right)}$$

$$(7) \quad b_1 = b_{1K} e^{\alpha_1 \left(\frac{1}{RT} - \frac{1}{RT_K} \right)}, \quad b_2 = b_{2K} e^{\alpha_2 \left(\frac{1}{RT} - \frac{1}{RT_K} \right)}$$

$$(8) \quad b_{12} = \left(\frac{1}{2} \left(\sqrt[3]{b_1} + \sqrt[3]{b_2} \right) \right)^3$$

$$(9) \quad \alpha_2 = \sqrt{\alpha_1 \alpha_2}$$

van Laar 氏に従ふと a_1 , b_1 , α_1 及び b_2 の値は(6)式及び(7)式で分る如く α の値によつてきまる。 α の値は H, He, Ne, Ar, CO₂ 及び CH₃Cl 等に就ては Kamerlingh Onnes 氏のビリアル係数の測定数から精密に計算されてある。 α 其他の氣體に就ては既述の通り平均値として $\alpha = RT_K$ とおいて近似的に事實をよく表はす。次表は van Laar 氏の計算した値を此場合に換算した結果を示す。

第 三 表
 a 及び b の値

温 度	a	b	温 度	a	b
1. H ₂			4. O ₂		
0	0.000381	0.000068	0	0.001839	0.000065
15	0.000380	0.000065	15	0.001813	0.000052
23	0.000380	0.000066	23	0.001788	0.000038
31	0.000379	0.000065			
2. SO ₂			5. N ₂		
0	0.029055	0.005343	15	0.001629	0.001034
15	0.026770	0.004923			
23	0.025781	0.004730	6. 空 氣		
31	0.024719	0.004550	15	0.001672	0.001019
3. CO ₂			7. N ₂ O		
0	0.009228	0.002419	0	0.009357	0.002562
15	0.008823	0.002261			
23	0.008496	0.002229			
31	0.008238	0.002169			

§ Kamerlingh Onnes 氏は a 及び b を v の函數とし van der Waals 氏の式を變形して $pv = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots = \theta RT$ なる状態方程式を導いた。但し $A = RT$, $B = RTb_0 - a_0$, $a_0 b_0$ は $v = \infty$ に於ける夫々 a 及び b の極限値を示す。A, B, C 等はビリアル係數と稱せられて

(四手井次太郎) Dalton 氏の分壓の定律に對する違背に就て (59)

(b) 壓力の影響

溫度 31°C で SO_2 と H_2 との等容積を混合した場合に a_{12} , b_{12} の値を夫々 (9) 式及び (8) 式から計算する。今第三表中の數値を使用して計算の一例を示す。

$$a_{12} = \sqrt{a_1 a_2} = \sqrt{0.000379 \times 0.024710} = 0.003060$$

$$b_{12} = \left(\frac{1}{2} (\sqrt[3]{b_1} + \sqrt[3]{b_2})^3 = \left(\frac{1}{2} (\sqrt[3]{0.000965} + \sqrt[3]{0.00450})^3 = 0.002314$$

實驗によると 760 mm で 0.91276 モルの SO_2 と 0.897552 モルの H_2 とを混合した事になつて居るから SO_2 の混合割合を x とすれば。

$$x = \frac{0.912761}{0.912761 + 0.897552} = 0.50420.$$

之等の値を使用して (3) 式から A, B を求めた結果は次の通りである。

$$A = 7914 \times 10^{-6}$$

$$B = 2550 \times 10^{-6}.$$

之で壓力増加は直に計算される:

$$P = \frac{RTy}{1 - By} - Ay^2 = \frac{0.00366 \times 304 \times 0.905157}{1 - 2550 \times 10^{-6} \times 0.905157} - 7914 \times 10^{-6} \times (0.905157)^2 = 1.003756,$$

$$\text{故に } P - p = 1.003756 - 1.000000 = 3.754 \times 10^{-3}$$

斯様な計算をした結果をまとめると第四表に示す通りである

第 四 表

混合前の壓 mm Hg	SO_2 のモル (單位容積内)	H_2 のモル (單位容積内)	混合氣體 のモル	A	B	壓力増加 1/1000 氣壓
770	0.924974	0.917165	0.921069	7916	2551	3.816
760	0.912761	0.897552	0.905157	7914	2550	3.754
750	0.900554	0.885750	0.893152	7913	2550	3.694
740	0.888353	0.873946	0.881149	7912	2550	3.556
730	0.876156	0.862142	0.869149	7910	2550	3.459

ある、van Laar 氏によると $E_T = [PT(b_0)_k - (a_0)_k] e^{\alpha(\frac{1}{PT} - \frac{1}{RT})}$ と示されてゐる (van Laar, Zustandsgleichung, p. 21)。之れ測定によつて α を計算する關係式である。

(40) (四手井次太郎) Dalton 氏の分壓の定律に対する違背に就て

之によると氣體の混合割合は一定であるけれども A 及び B の値は僅少ではあるが壓力と共に漸減する。實在の氣體の舉動は壓力の減少すると共に理想氣體の夫に近づくと考えられるから著者は此漸減を壓力と共に氣態モル數の割合に変化を生ずるによるものとしてゐる。

尚溫度 22.80 に於ける計算結果を一括して第五表に示す。

第 五 表

	混合前の 壓 力 mm Hg	成分氣體 の モ ル	成分氣體 の モ ル (單位容積内)	混合氣體 の モ ル	壓力増加 1/1000 氣壓
$\text{SO}_2 + \text{H}_2$ (22.8°)		SO_2	H_2		
$a_{12} = 0.003126$	780	0.934535	0.945323	0.955131	4.332
$b_{12} = 0.002371$	760	0.939346	0.922974	0.931710	4.154
$A = 0.008205$	730	0.901611	0.885670	0.893655	3.828
$B = 0.002627$					
$\text{SO}_2 + \text{O}_2$ (22.80)		SO_2	O_2		
$a_{12} = 0.006829$	780	0.964535	0.947539	0.956037	3.005
$b_{12} = 0.012345$	760	0.939346	0.923227	0.931237	2.848
$A = 0.010403$	780	0.901610	0.886760	0.894185	2.620
$B = 0.012607$					
$\text{CO}_2 + \text{H}_2$ (22.8°)		CO_2	H_2		
$a_{12} = 0.001793$	780	0.951943	0.946328	0.949135	1.151
$b_{12} = 0.001507$	760	0.927406	0.922074	0.924740	1.091
$A = 0.003119$	730	0.890614	0.885700	0.888157	1.007
$B = 0.001552$					
$\text{CO}_2 + \text{O}_2$ (22.8°)		CO_2	O_2		
$a_{12} = 0.003018$	780	0.951943	0.947539	0.949741	0.512
$b_{12} = 0.001488$	760	0.927406	0.923227	0.925317	0.489
$A = 0.004537$	730	0.890614	0.886760	0.888657	0.445
$B = 0.001535$					

(c) 溫度の影響

次に示すところのものは混合前の壓を 760 mm とし等容積混合の場合に就て考へてある。

(四手井次太郎) Dalton 氏の分壓の定律に對する査背に就て

(41)

第 六 表

	溫 度	a_{12}	b_{12}	A	B
$\text{SO}_2 + \text{H}_2$	0	0.003326	0.002555	0.009202	0.002888
	15	0.003190	0.002433	0.008517	0.002709
	23	0.003125	0.002371	0.008205	0.002677
	31	0.003064	0.002314	0.007915	0.002550
$\text{SO}_2 + \text{O}_2$	15	0.007017	0.002419	0.010780	0.002397
	23	0.006829	0.002346	0.010403	0.002306
	31	0.006652	0.002278	0.010048	0.002222
$\text{CO}_2 + \text{H}_2$	15	0.001810	0.001523	0.003169	0.001370
	23	0.001793	0.001507	0.003120	0.001352
	31	0.001768	0.001483	0.003049	0.001324
$\text{CO}_2 + \text{O}_2$	15	0.003983	0.001510	0.004616	0.001561
	23	0.003918	0.001488	0.004536	0.001435
	31	0.003838	0.001456	0.004432	0.001501

	溫 度	成分氣體の モ ル	成分氣體の モ ル	混合氣體の モ ル	壓力増加 1/1000氣壓
(單位容積内)					
$\text{SO}_2 + \text{H}_2$		SO_2	H_2		
	0	1.02485	0.99941	1.01213	5.34
	15	0.96704	0.94740	0.95722	4.61
	23	0.959346	0.92207	0.93071	4.15
$\text{SO}_2 + \text{O}_2$	31	0.91276	0.89755	0.9517	3.75
		O_2			
	15	0.93865	—	0.95784	3.17
	23	0.92323	—	0.93129	2.85
$\text{CO}_2 + \text{H}_2$	31	0.89861	—	0.90368	2.55
		CO_2			
	15	0.953320	—	0.95236	1.193
	23	0.927403	—	0.924740	1.091
$\text{CO}_2 + \text{O}_2$	31	0.902318	—	0.899334	1.000
	15	—	—	0.959935	0.525
	23	—	—	0.92317	0.481
	31	—	—	0.900462	0.411

之によると壓力増加は溫度と共に著しく減少する事が理論上分る。
即ち $\text{SO}_2 + \text{H}_2$ の場合には溫度 1°C に就て約 5/100000 氣壓の割合である。

(42) (四手井次太郎) Dalton 氏の分壓の定律に對する違背に就て

而して温度の影響は SO_2 との混合の場合に特に著しい。之れ SO_2 は無機氣體としては常温に於て理想氣態から最遠ざかつた氣態をなす爲であらう。

實驗の結果も計算結果に類似する所を見れば van der Waals 氏及び van Laar 氏の假定がよく事實を説明すると考へてよい。

(d) 氣體特性の影響

次の表は温度 15°C に於て混合前の壓力が 760 mm の氣體を混合した際に呈すべき壓力増加に就て上記の方法で計算した値と Dalton 氏の定律で計算した値とを比較する。(a, b, a_2 , b_2 , A 及び B の値は略する)。

第 七 表

H_2+SO_2	H_2+CO_2	H_2+N_2	N_2+O_2	O_2+SO_2	$\text{N}_2+\text{S}_2\text{O}$	O_2+CO_2	N_2+CO_2
4.61	1.19	0.09	0.03	2.17	3.33	0.53	0.58
4.89	1.27	-0.015	0.31	5.22	5.15	1.60	1.53

此表に於て上の列は既述の方法で計算した値を示し下の列は成分氣體に就ては既述の方法で補正を與へ而して Dalton 氏の定律で求めた値を表はす。

著者は兩値を比較して其間に特徴を見出されるというてゐる。先づ理想氣態からはなれた氣體を水素と混合すれば兩値は甚近いとある。之は H_2+SO_2 , H_2+CO_2 に於て見られる所である。然し著者の謂ふ所によれば可なり理想的な氣體同志を混合した場合には兩値の差は甚僅少になり、之に反して兩方共理想氣態から離れたものになると此差は著しくなると。之は理論上然るべく豫想される所であるが上の表には夫が現はれてゐない。又兩種氣體の性質が物理的に近い

(四手井次太郎) Dalton 氏 の分壓の定律に對する違背に就て (43)

程此差は著しくなるというてあるが之は N_2+O_2 に於てうかゞふ事が出来る。

(e) 氣體混合割合の影響

以上述べたところは何れも二種氣體が略等容積で混合された場合に就てゝあつた。然し混合割合の如何によつては壓力増加に極大値があるかもしれぬ。之を見る爲に(1)式を x に就て微分して零と置く。其結果は次に示す通りである。

$$Mx^3 + Nx^2 + Px + Q = 0$$

$$\begin{aligned} \text{但し} \quad M &= 4(v_2 - v_1)^2(RTb_1 + RTb_2 - 2RTb_{12} - a_1 - a_2 + 2a_{12}), \\ N &= 6(v_2 - v_1)(RT(b_{12} - b_2) - a_{12} + a_2 \\ &\quad + 6v_1(v_2 - v_1)(RT(b_1 + b_2 - 2b_{12}) - a_1 - a_2 + a_{12}), \\ P &= 2(v_2 - v_1)^2(RTb_2 - a_2) + 8v_1(v_2 - v_1)(RT(b_{12} - b_2) + a_2 - a_{12}) \\ &\quad + 2v_1^2(RT(b_1 + b_2 - b_{12}) - a_1 - a_2 + a_{12}), \\ Q &= RT(v_2 - v_1)(v_1v_2) + 2v_1(v_2 - v_1)(RTb_2 - a_2) \\ &\quad + 2v_1^2(RTb_{12} - RTb_2 - a_{12} + a_2). \end{aligned}$$

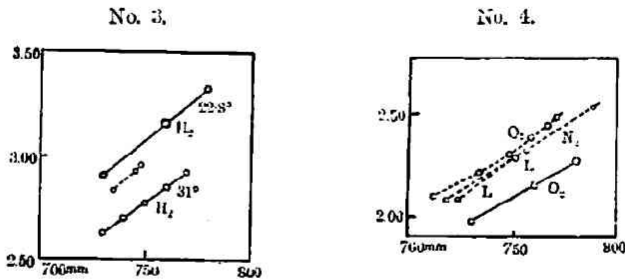
之から計算して H_2+SO_2 の場合には壓力増加の極大値を與へる SO_2 の分子分數 x の値は $31^\circ C$, $760mm$ に於て 0.50092 だとある。故に $x=0.5$ の附近だといふ事が分る。此關係は Fuchs 氏の研究に於ても見られる。而して此際得らるべき極大値は $3.754/1000$ 氣壓となる。此値は第六表に示された等容積混合の際の $x=0.501$ に對して得られた値 3.75 に近い。更に著者は此極大値を與へる x を容積百分率で求めてゐる。此値は $49.57\% SO_2$, $50.33\% H_2$ とある。

C. 理論數と實驗數との比較

理論數と實驗數とを比較する爲に上記二三の場合を取つて之を圖に表はす。

(41) (四千井・太郎) Dalton 氏分圧の定律に對する違背に就て

第 二 圖

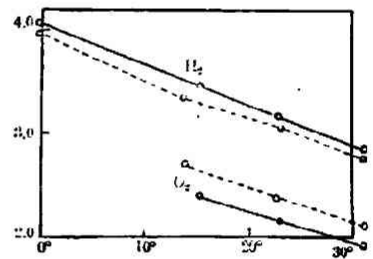


第 三 圖

No. 5.

第二圖. 壓力の影響(溫度 20°C). 縱軸= SO_2 と圖に示した氣體とを等容積で混合した際に起つた壓力増加(mm). 横軸=混合前の壓力(mm). 實線は計算値を點線は測定値を夫々表はす。

第三圖. 溫度の影響. 縱軸=混合前の壓力が夫々 760 mm の SO_2 と圖に示した氣體とを混合した際に起つた壓力増加(mm). 横軸=溫度($^\circ\text{C}$).



混合後の壓力増加の値が混合前の壓力及測定の際の溫度の影響を受けて變化する狀況に就ては理論と實驗とが定性的に一致する事が分る。然し壓力増加の絶對値に就ては實驗數と理論數との差異が實驗誤差以上である。而して此の事は酸素と理想氣態からかけ離れた氣體との混合の場合に殊に著しい。之は酸素に就ての恒數 b の値の不確實に起因するか。然し著者は之等の實驗に於て壓力の正確度を單に $1/10 \text{ mm}$ 迄要求するならば理論的計算は満足な値を與へると見てゐる。

理論數と實驗數との相違に就て

次表は溫度 15°C , 混合前の壓力 760 mm に於ける各種混合氣體の壓力

(西平井次太郎) Dalton 氏の分壓の定律に對する途徑に就て (45)

増加の理論數と實驗數とを比較する。但し I として示した數値は Dalton 氏の分壓定律から計算して得られたのであるが成分氣體には van der Waals 氏の補正が加へてある。II で示した數値は上來述べ來つた理論的計算によつたものである。

第 八 表

混 合 氣 體	理 論 數 1/1000 氣壓		測 定 數
	I	II	
H ₂ +SO ₂	4.81	4.16	4.35
N ₂ +SO ₂	5.15	3.33	3.46
O ₂ +SO ₂	5.22	3.17	3.49
空氣+SO ₂	5.17	3.29	3.39
空氣+CO ₂	1.54	0.57	0.58
N ₂ +CO ₂	1.53	0.53	0.57
O ₂ +CO ₂	1.60	0.53	0.59
N ₂ +O ₂	1.28	1.19	1.22
空氣+O ₂	0.33	0.00	0.02
H ₂ +O ₂	0.66	0.10	0.18
H ₂ +N ₂	-0.91	0.69	0.17
N ₂ +O ₂	0.31	0.00	0.03

零度及び 1 氣壓に於ける P. Sacerdote 氏の測定

CO ₂ +N ₂ O	3.58	0.00	0.10
SO ₂ +CO ₂	7.94	1.40	1.60

之によつて見れば van der Waals 氏及び van Laar 氏に従つて補正を加へて得た數値が事實に近い。従つて a_{12} , b_{12} に就ての假定が何の程度迄事實に適合するかと明らかになる。然し茲に考慮せねばならぬのは a_{12} , b_{12} の値の取方の如何が結果に幾何の影響を與へるかとい

(46) (四手井次太郎) Dalton 氏 of 分壓の定律に對する違背に就て

ふ事である。 b_{12} の値は前述の通り分子を球形と考へ(8)式で表はされてあるから此値が大き過ぎるとは考へられぬ。試みに算術平均 $\frac{1}{2}(b_1 + b_2)$ によつた値と比較すると前者が小さく出て居る。今 a_{12} , b_{12} の値の取方が壓力増加に及ぼす影響を見る。此爲に a_{12} には(9)式で計算した値より $x\%$ だけの相異があるとする。著者の計算した所によると $\text{H}_2 + \text{SO}_2$ の場合には $x=10\%$ で壓力増加の理論數と實驗數とが一致する。此際 b_{12} に就ても同様の計算をして見ると x の値は僅少の負量を取つて理論數と實驗數との一致が見られる。 $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ の場合には a_{12} に就て $x=-10\%$ とすれば事實によく合ふ様になつてゐる。實際は a_{12} , b_{12} の偏差は同時に重り合ふて居るものと思はれる。然し正確度が 0.2% 位な氣體分析の計算には van der Waals 氏及 van Laar 氏の式を使用すれば充分の結果を與へる。

附記 O. Mann 及び J. H. Mennie (16) 兩氏は $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ なる混合氣體に就て Dalton 氏定律への違背を見てゐる。此報告は次回に譲る。

文 獻

- *) M. Trautz 氏 (Zs. anorg. u. allgem. Chem., 15) (1926, 277) に據る。
- 1) Partington 氏著 The Specific heats of gases に據る。從つて下記の文獻は悉く同著による。著者を再録する煩をさけ本文中の番號に従ふ。
- (1) New Experiments physico-mechanical Touching the Spring and weight of the air, 2nd ed., Oxford, (1662).
- (2) Phil. Trans., 144, 336, (1854).
- (3) Ibid., 152, 579, (1862).

(四手井次太郎) Dalton 氏の分壓の定律に對する遺言に就て (47)

- (4) Ann. chim. et Phys., 4, 423, (1865); Bull. Acad. roy. Belg., 14, 46, (1887).
- (5) Ibid., 11, 5, (1867).
- (6) Ann. phys. Ergbd., p. 593, (1871).
- (7) Over de continuïteit van den Gas en Vloeistoftoestand, Leyden, (1873); tr. Threlfall and Adair. (1890; cf. Jüptner, Zs. physik. Chem., 63, 579, (1903); 73, 343, (1910).
- (8) Ann. Phys., 9, 339, (1880); 14, 279, (1881); cf. Sarrau. C. R., 101, 941, 994, 1145, (1885).
- (9) Ibid., 14, 692, (1881).
- (10) Ibid., 12, 127, (1881).
- (11) Ibid., 16, 500, (1882).
- (12) C. R., 94, 847, (1882); 118, 566, (1894).
- (13) Ibid., 110, 880, (1890).
- (14) Ann Phys., 24, 467, (1885).
- (15) Kinetische Theor. unvolk. Gase, Dorpat, (1887); Ann. Phys., 33, 682, (1888); Arch. de Genève, 28, 112, (1892).
- (16) Phil. mag., 24, 113, (1887); 35, 211, (1893).
- (17) Bull. Acad. roy. Belg., 16, 171, (1888).
- (18) Rend. R. Acc. dei Lincei, 4, 285, 316, 462, 513, (1888).
- (19) C. R., 108, 896, (1889); 110, 131, 1122, (1890); 112, 234, (1892).
- (20) Proc. R. Soc. Edin., 16, 65, (1889); 18, 235, (1891); Trans. Roy. Soc. Edin., 36, 257, (1892).
- (21) Diss. Amsterdam, 1890; Beib., 15, 339, (1891).
- (22) Wien. Ber., 99, 1028, 1892, (1891); 101, 1675, (1892); 105, 15, 97, (1896).
- (23) Ann Phys., 40, 149, (1890).

(48) 《四手井次太郎》 Dalton 氏の分壓の定律に對する遡行に就て

- (24) Ann. chim. et Phys., 25, 38, (1892).
- (25) Journ. de Phys., 2, 113, (1893).
- (26) Ann. Phys., 54, 541, (1895).
- (27) Phil. mag., 44, 76, (1897); 45, 102, (1898).
- (28) Gasttheorie, II, 153, (1898).
- (29) Ann. Phys., 68, 350, (1899).
- (30) C. R., 128, 538, 649, (1899).
- (31) Diss. Göttingen, (1899); Arch. Néerl., 5, 574, (1900); Ann. Phys., 6, 523, (1901).
- (32) Ann. Phys., 69, 685, (1899); 5, 51, (1901).
- (33) Ibid., 66, 826, (1898).
- (34) Am. J. Sci., 7, 129, (1899).
- (35) Arch. Néerl., 5, 417, (1900).
- (36) Wien. Ber., 108, 1058, (1899); 111, 524, (1902).
- (37) Zs. physik. Chem., 38, 257, (1901).
- (38) Ann. Phys., 11, 657, (1903).
- (39) Zs. physik. Chem., 47, 471, (1904); 49, 129, (1906).
- (40)(41) Boltzmann, Festschrift, Leipzig, p. 626, (1904).
- (42)(43) Ann. Phys., 19, 310, (1903); 21, 1001, (1906).
- (44) Preuss. Akad. Wiss., p. 633, (1908).
- (45) C. R., 148, 1670, (1909).
- (46) Konink. Akad. Wetens., p. 273, (1912); cf. Jeans, Dyn. Theory of Gases, p. 164, (1916).
- (47) C. R., 156, 1884, (1913).
- (48) Trans. R. Soc. S. Africa, pt. 2, 123, (1914).

(四手井次太郎) Dalton 氏の分壓の定律に對する違背に就て (49)

- (49) Phil. mag., 37, 65, (1919).
- (50) Zs. physik. Chem., 87, 1, (1914).
- (51) Shaha and Basu: Phil. mag., 36, 199, (1918). Chapman and Appleby: phil. mag., 40, 197, (1920).
- (52) Phys. Zeit., 21, 430, (1920).
- (53) Phil. mag., 44, 1020, (1922).
- (54) Phys. Rev., 20, 46, (1922).
- (55) C. R., 169, 1089, (1919).
- (56) J. Amer. Chem. Soc., 45, 2107, (1923).
- 2) J. Dalton: Manch. Phil. Soc., 5 (1822); Gilb. Ann, 15 (1803).
- 3) Amagat: Ann. Chim. Phys., 5, 19, 384, (1880).
- 4) van der Waals: Die continuïtät des gasförmigen und flüssigen Zustandes, II, 2.
- 5) Ibid., 26.
- 6) H. A. Lorentz: Wied. Ann., 12, 134, (1881).
- 7) D. Berthelot: C. R., 126, 1703, 1857 (1898).
- 8) van Laar: Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten, 193.
- 9) Loc. cit.
- 10) Boltzmann: Gastheorie II, 5, (1898).
- 11) Smoluchowski: Boltzmann-Festschrift, 620.
- 12) Sutherland: Phil. mag., 5, 22, 81, (1886); 24, 113.
- 13) Reinganum: Diss. Göttingen.
- 14) Onnes: Enzyklop. math. Wissensch. 5. Heft 5.
- 15) Drucker: Zs. physik. Chem., 68, 616, (1903).
- 16) van Laar: Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten, 21.
- 17) Ibid., 34.

(50) (四手井次太郎) Dalton 氏の分壓の定律に對する違背に就て

- 18 Cunaeus; Diss. Amsterdam, 1900; Zs. Physik. Chem., 36, 232, (1902).
- 19) Valentiner and Zimmer: Verh. d. d. Physik. Ges., XV 24, 130.—1316.
- 20) Ramsay and Travers: Proc. R. Soc., London, 62, 225, (1879); Zs. physik. Chem., 25, 100, (1898),
- 21) Leduc: Ann. chim. phys., (7) 15, (1898); C. R., 126 123, (1893).
- 22) Kuenen: Diss. Leiden, (1892).
- 23) Quint: Diss. Amst rdam, (1903).
- 24) Fuchs: Zs. physik. Chem., 92 641, (1918).
- 25) A. v. Dechend, Über die genaue Messung der Lichtbrechung in Gasen, Diss. Heidelberg (1913). I. P. Kuenen, Theorie d. Verdamp- fung u. Verfl. von Gemischen. Handb. d. ang. phys. Chem., 4. I. P. Kuenen, Die Zustand-gleichung. Ostwald u. Drucker; Handb. der allgem. Chemie (1919) (Akadem. Verl. Ges).
- 25) O. Maas and Mennie: Proc. R. Soc., London, Series A, 110, 193, (1926).