

原 報

有機物沸點の微少壓力變化に對する實驗式*

根 岸 良 二

合成燃料の研究——その一二を挙げれば分解、重合、アルキル化法 (Alkylation)——の發達と共に蒸溜に依る生成物個々の成分の分離が必要且又重要となつて來た。¹⁾ 効果的な蒸溜をなすに當つては假令壓力變化が 10 mm. 以下なる場合であつても、壓力による沸騰點變化を考慮に入れる必要がある。この事は 10 mm. の壓力變化は、分離すべき生成物の沸點の差異程度であり且蒸溜による分離の可能性内にある約 0.5°C に相當するものなる事を理解すれば容易に首肯し得られるであらう。

近接沸騰點を有する生成物の共沸蒸溜による分離研究²⁾中次の如き實驗式を得た。

$$\frac{dt_b^{***}}{dP} = 0.0345 + 0.00011 t_b \quad (1)$$

式中 t_b は攝氏による沸騰點*** P は mm. Hg. 壓である。此の得たる式を更に多種多様の炭化水素に適用し、普通一般の有機化合物に適用し得るが如き同形式の簡單な式をも求めんとしたのである。

本論文の第一部に於て著者は炭化水素へ適用し得る第1式の有用性とその限度とを述べ、同時にその直線式なることの簡単な證明を與へる。文献に記された式との比較も行ひ、ハロゲン、窒素、及酸素等を含む化合物に適用し得る他の實驗式に就ては第二部に述べることにする。

第一部 第一式の誘導と炭化水素に對する dt_b/dP ³⁾

熱力學的關係式より、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (2)$$

* 本論文は研究所長佐藤正典博士の許可により發表せるものなり。此の機會に深く感謝の意を表す。

1) S. Goldwasser and H. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 175 (1939); 兒玉, 多羅間, 大島, 藤田, 工業化學誌, 44, 630 (昭16)。

2) R. Negishi and C. Isobe, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 16, 278 (1941); 根岸, 磯部, 日本化學會誌, 63, 396 (昭17)。

** 正確にすれば $(dt/dP)_{t_b}$ と書くべきであるが簡單にする爲に t_b を省略す。

*** 760 mm. Hg. 但し實際的には 760±50 mm. 以内にて使用し得。

3) 本論文の一部は既に *Bull. Chem. Soc. Japan*, 17, 477 (1942) に發表した。

茲に S, P, T 及 V は恒例による記號である。

次に之に依り Clapeyron-Clausius 式,

$$dP/dT = \frac{\Delta L}{T(V_g - V_l)} \quad (3)$$

は容易に導かれる。此の式に於ては蒸發熱が ΔL で容量 V_l の液體が完全に V_g の氣體に變化する溫度にて表はした壓力による沸點變化を示すものである。^{*}

第3式は一般적のもので、 ΔL , T, V_l 及 V_g が既知なれば dT/dP は正確に求められる。然し乍ら若しそれが純粹物質の沸騰點の簡單なる函數として表はし得るならば更に便利なものとなるであらう。この目的に添ふものとして第1式は極めて適當なるものと考へる。この式へ何等理論的意味を附加しようといふ考へはなく、前述の如く、その唯一の目的は簡單にして有用な實驗式を誘導せんとするにある。本式は理論的には $P=760$ mm. に於てのみ dT/dP (或は dt/dP) に適用し得られるものであるが、760 mm. より ± 10 mm. の變化に對しても尙可なり正確なるものであり、 ± 50 mm. に對してさへ第1表⁴⁾の示す如く満足すべきものである。即ち 10 mm. の變化に對する dt/dP に於ける平均變化は約 0.00045 であり、50 mm. に對しては 0.0024 である。これは White 及 Rose, Jr., がイソプロピルベンゼンの dt/dP に對して與へた實驗誤差 ± 0.0025 の限界に近いものである。

* 今の場合、液體と其の蒸氣とが相互に平衡状態にあり、蒸氣壓 p が外壓 P と等しきが如き系に於ては單位容量の増加に對する吸收熱量は、

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \text{ である；又 } \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = dP/dT \text{ である}$$

と云ふのは蒸氣壓は系の容量に關係せず、第2式に於て恒容量と云ふ制限を無視し得るからである。吸收熱の全量は

$$\Delta L = \int_{V_l}^{V_g} T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \int_{V_l}^{V_g} T\left(\frac{dP}{dT}\right) dV,$$

となる。書き換へて

$$\Delta L = T\left(\frac{dP}{dT}\right) \int_{V_l}^{V_g} dV$$

即ち

$$\Delta L = T \frac{dP}{dT} (V_g - V_l)$$

又は $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta L}{T(V_g - V_l)}$ 之即ち第3式である。

4) D. B. Brooks, *J. Research NBS*, 21, 847 (1940); E. R. Smith, *ibid*, 26, 129 (1941).

5) J. D. White 及 F. W. Rose, Jr., *J. Research NBS*, 21, 151 (1938). 著者は之等の研究家の誤差範圍が 0.0507 ± 0.0020 なるか 0.0507 ± 0.0002 なるかを確認し得なかつた。

Table I.
The Change in dt_b/dP with Pressure.

Pressure (mm.)	dt/dP ($^{\circ}\text{C}/\text{mm. Hg.}$)*					
	Benzene	2, 2, 3-tri- methylbutane	3-ethylpentane	2, 2, 4, 4-tetra- methylpentane	n-heptane	iso-octane
700	0.0456	0.0478	0.0478	0.0527	0.0478	0.0496
760**	0.0427	0.0449	0.0448	0.0494	0.0448	0.0465
800	0.0411	0.0431	0.0430	0.0474	0.0430	0.0447
Average $^{\circ}\text{C}/10\text{mm.}$ ***	0.00045	0.00047	0.00048	0.00052	0.00048	0.00049
Average $^{\circ}\text{C}/50\text{mm.}$ ***	0.0023	0.0024	0.0024	0.0026	0.0024	0.0025

* Calculated from originally given dP/dT .

** Some of the values differ from those given in other Tables due to the fact that different empirical equations have been used to calculate dP/dT .

*** Calculated for the pressure range, 700 to 800 mm. Hg.

Troston の關係を適用することにより, Clapeyron-Clausius 式は以下に述べる如く簡單となるであらう.

Clapeyron-Clausius 式を書き換へると,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P \Delta L}{RT^2} \quad (4)$$

となる. R は氣體恒數, ΔL , P , 及 T は第 3 式と同様. 蒸氣を理想氣體と假定し且 ΔL は溫度に無關係であり, 液體の量は氣體の量に比較して無視し得らるゝものとし, P は常に 760 mm. 附近にある以上一定と見做されんとするならば, この式は

$$dT/dP = KT_b \quad (5)$$

となる. T_b は絶對溫度の沸騰點である. 夫故, 攝氏沸騰點 t_b に關して,

$$dt_b/dP = K(273.1 + t_b) = K' + Kt_b$$

となり, 之は第 1 式と同形のものとなる. 茲に於て第 1 式が如何なる程度有用なものであるかを示し, 文献に挙げられたものと比較しよう. 第 II 表は 35 種の炭化水素の dt/dP (原文獻上では dP/dT) に對する Lamb 及 Roper⁶⁾ の計算結果で相當正確と思はれる. 其等の結果は Clapeyron-Clausius 式から導かれたか, 又は第 II 表に示された結果と特別に一致する様實驗的に導かれたかの孰れかである. 夫等と著者の實驗式との比較は興味ある問題である.

6) A. B. Lamb and E. E. Roper, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 806 (1940).

Table II.
A Comparison of Several Empirical Equations for Calculation the Changes in
the Boiling Points with Small Pressure of Some Hydrocarbons.

Hydrocarbons*	Formula	B. P. °C at 760 mm.	dP/dT* (°C/mm.)	% Deviation in dP/dT (Calc'd.—Found)				
				Eq. (1)	Eq. (6)	Eq. (7)	Eq. (8)	Eq. (9)
<i>n-alkanes</i>								
Methane	CH ₄	-161.43	0.0165	-2.6	16.5	4.3	-3.5	-0.1
Ethane	C ₂ H ₆	-88.69	0.0244	-1.1	5.6	2.4	-0.5	-0.9
Propane	C ₃ H ₈	-42.13	0.0299	-0.1	3.0	3.0	0.4	0.3
Butane	C ₄ H ₁₀	-0.68	0.0341	-0.8	-0.1	1.7	-0.5	-0.3
Pentane	C ₅ H ₁₂	36.11	0.0388	0.9	0.2	3.9	1.4	1.6
Hexane	C ₆ H ₁₄	68.74	0.0421	0.0	-1.9	2.0	0.4	0.8
Heptane	C ₇ H ₁₆	98.36	0.0447	-1.3	-4.0	0.4	-0.8	-0.3
Octane	C ₈ H ₁₈	125.66	0.0482	-0.2	-3.5	1.4	0.8	1.1
<i>Branched-chain alkanes</i>								
2-methylpropane	C ₄ H ₁₀	-12.10	0.0337	1.5	2.9	4.1	2.0	-0.1
2,2-dimethylpropane	C ₅ H ₁₂	9.46	0.0363	1.9	2.3	4.6	2.4	0.4
2-methylbutane	C ₅ H ₁₂	27.95	0.0380	1.1	0.7	3.5	1.6	-0.4
2,3-dimethylbutane	C ₆ H ₁₄	57.99	0.0414	1.4	-0.2	0.8	1.9	-0.1
2,2,4-trimethylpentane	C ₈ H ₁₈	99.23	0.0465	2.4	-0.4	4.2	2.9	1.0
2,5-dimethylhexane	C ₈ H ₁₈	109.20	0.0466	0.1	-2.9	1.5	0.6	-1.3
2,6-dimethyloctane	C ₁₀ H ₂₂	158.54	0.0521	0.4	-3.7	1.7	0.9	-0.8
<i>n-alkenes</i>								
Ethene	C ₂ H ₄	-103.81	0.0226	-2.2	6.4	0.7	-1.1	0.4
Propene	C ₃ H ₆	-47.66	0.0291	-0.5	2.9	2.5	-0.1	0.5
1-butene	C ₄ H ₈	-6.30	0.0338	-0.1	0.9	2.5	0.3	0.1
Trans-2-butene	C ₄ H ₈	0.91	0.0350	1.0	1.8	3.7	1.5	1.2
Cis-2-butene	C ₄ H ₈	3.53	0.0339	-2.9	-2.3	-0.4	-2.4	-2.7
1-heptene	C ₇ H ₁₄	93.78	0.0459	2.4	-0.1	4.4	3.0	1.2
<i>Branched-chain alkenes</i>								
2-methylpropene	C ₄ H ₈	-7.12	0.0344	2.1	3.3	4.9	2.6	2.5
2-methyl-2-butene	C ₅ H ₁₀	38.43	0.0389	0.4	-0.5	2.7	0.9	0.0
<i>Dienes</i>								
Propadiene	C ₃ H ₄	-33.64	0.0300	-2.7	-0.2	0.2	-0.8	-0.5
1,3-butadiene	C ₄ H ₆	-4.51	0.0340	0.0	0.9	2.6	0.4	1.0
1,4-pentadiene	C ₅ H ₈	26.06	0.0376	0.4	0.1	2.9	0.9	-0.4
2-methyl-1,3-butadiene	C ₅ H ₈	34.08	0.0382	-0.2	-0.8	2.1	0.3	0.6
<i>n-alkynes</i>								
Ethyne	C ₂ H ₂	-85.22	0.0229	-9.5	-2.6	-5.2	-8.0	-1.0
Propyne	C ₃ H ₄	-23.21	0.0299	-7.0	-4.7	-3.9	-6.2	-2.1
1-butyne	C ₄ H ₆	9.05	0.0358	0.7	1.0	-3.2	1.1	3.9
2-butyne	C ₄ H ₆	27.11	0.0363	-3.3	-3.6	-0.9	-2.8	-1.0
<i>Miscellaneous</i>								
1-buten-3-yne	C ₄ H ₄	5.11	0.0338	-3.1	-3.1	-1.2	-3.2	—
1,3-butadiyne	C ₄ H ₂	9.79	0.0351	-1.5	-1.2	1.0	-1.0	—
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	80.74	0.0438	1.0	-1.2	3.0	1.5	—
1,5-hexadien-3-yne	C ₆ H ₈	83.50	0.0435	-0.4	-2.7	1.5	0.1	—
Means of Values for all Hydrocarbons				1.7	2.5	2.5	1.7	0.9

* For names, see G. Egloff, "Physical Constants of Hydrocarbons," Reinhold, Publish. Corp., N Y., (1939-1940).

** Calculated from dP/dT.

Lamb 及 Roper⁶⁾ は上述の假定 (第5式を誘導する場合の) より Clapeyron-Clausius 式と Trouton の法則とを結合して

$$(dP/dT)_{T_b} = \frac{760 \times 20.85}{RT_b}$$

或は

$$dt_b/dP = 0.03425 + 0.000125 t_b \quad (6)$$

を導いた。彼等は第 II 表に列挙せる 35 種炭化水素の平均値なる 20.85 を Trouton 恒数と見做してゐる。本式を圖示すれば第 1 圖となる。圖より上記の Trouton 恒数を用ひても、計算

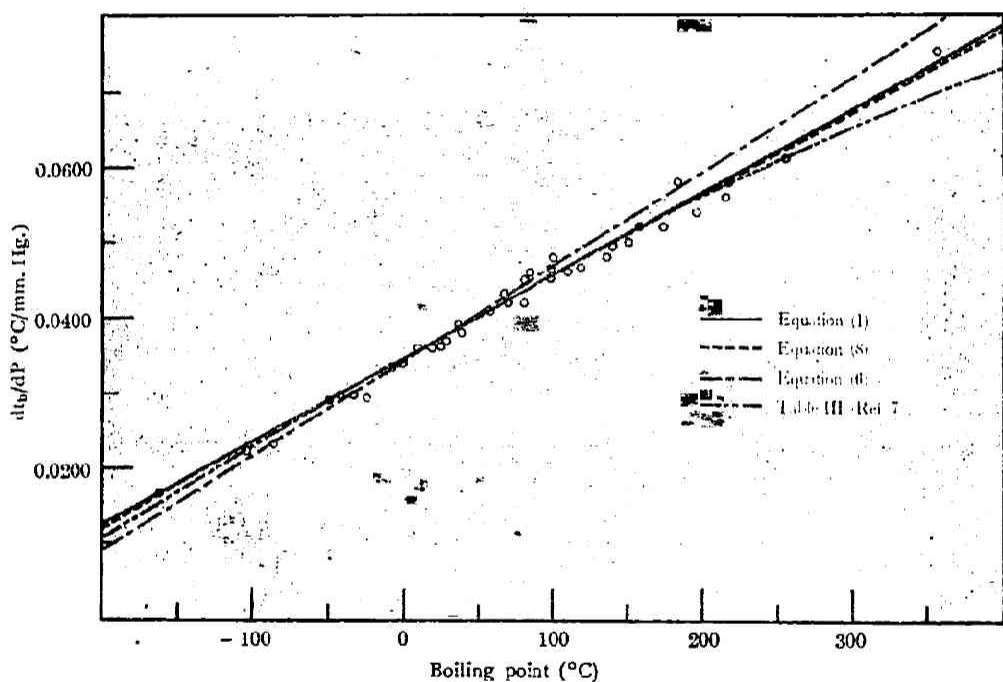


Fig. 1.

された dt/dP の値と實測された値との差異は低温及高温に於て大となることは明である。これは第6式 (或は第5式) の誘導に含まれた簡單化する假定の或るものが正當でないことを示してゐる。

他方、第1式は實驗値と遙によく適合する。それは沸騰點による Trouton 恒数の傾きを考慮に入れた*次式⁹⁾

* Trouton 恒数が眞の恒数でないといふ事は多くの研究者により認められてゐることで、多くの訂正—純粹に實驗的のものより半實驗的のものなど—が提示されてゐる。稍々正確にして理論と合致し而も簡單なるものは Hildebrand 法則と呼ばれてゐるものである (J. H. Hildebrand, Solubility, Reinhold Publish. Corp., N. Y., 102 (1936)).

$$(dP/dT)_{T_b} = \frac{3634 \log_{10} T_b}{T_b} - 2.68 \quad (7)$$

より優れたものであつて、第 II 表に適合する様第 7 式の恒数を變へた彼等の所謂一般式、

$$(dP/dT)_{T_b} = \frac{3461 \log_{10} T_b}{T_b} - 1.77 \quad (8)$$

に匹敵する。

第 1, 6, 7, 8 式の正確度*は Lamb 及 Rope⁶⁾ の特殊式

$$(dP/dT)_{T_b} = a_s \frac{\log_{10} T_b}{T_b} + b_s \quad (9)$$

の正確度と共に比較して置き、第 II 表の最後の欄に示してある、 a_s 及 b_s は炭化水素の個々の群に對して恒数である。この特殊式は此等炭化水素 31 種に自然的によく適合するが實際的目的として炭化水素の特殊な群に對する恒数を定めることは屢々不可能である。この困難は彼等の経験せるもので、彼等の所謂“種々雑多 (Miscellaneous)”なる化合物に對して恒数を定めてゐない。

第 1 圖は第 1, 6, 8 式及第 III 表のデータを示す曲線である。第 II 表のみならず第 IV 表に

Table III.⁷⁾

The Correction Factors for the Boiling Points for Small Changes in Pressure.

B. P. at 760 mm. Hg. (°C)	Correction factor (°C/mm.)	B. P. at 760 mm. Hg. (°C)	Correction factor (°C/mm.)
-100	0.023	200	0.056
-50	0.029	250	0.061
0	0.035	300	0.065
50	0.040	350	0.069
100	0.046	400	0.073
150	0.051		

The correction factors can be regarded as accurate over a pressure range 760±50 mm. Hg. (Ref. 7).

ある dt/dP の値をも圖示した。同じ化合物に對する夫々異つた dt/dP 値も本論文中數個所に表示してある。これは各研究者の測定がどれ程相互に一致してゐるかを示すがためであると共に、其の結果の信頼性に就て何等かの參考とはなるであらう。

第 1 圖の暗帯は第 1 式+±0.002 より計算された dt/dP 値を示す。これに依つて解る如く、

* $\frac{dP}{dT}$ (アセチレンに於ける如く)の 10% の偏異は約 ±0.002 の實際的相違に相當し 100°C にては約 ±0.005 であることを參考までに附加して置く。

7) E. S. L. Beale, Sc. of Petroleum, Oxford University Press, Vol. II, 1281 (1938).

Table IV.
The Changes in Boiling Points with Small Changes in Pressure of Hydrocarbons.

Hydrocarbons	Formula	B. P. °C at 760 mm.*	dt/dP (°C/mm.)		Diff. Calc'd— Found	Ref.
			Found	Calc'd		
n-pentane	C ₅ H ₁₂	36.00	0.039	0.0385	-0.0005	8
" "	"	36.10	0.041	"	-0.0025	8
" "	"	36.077	0.0391	"	-0.0006	9
n-hexane	C ₆ H ₁₄	68.71	0.042	0.0420	0.0000	8
" "	"	68.733	0.0420	"	0.0000	9
n-heptane	C ₇ H ₁₆	98.35	0.045	0.0453	0.0003	8
" "	"	98.365	0.0449	0.0453	0.0004	9
n-octane	C ₈ H ₁₈	125.59	0.048	0.0482	0.0002	8
" "	"	125.658	0.0477	"	0.0005	9
n-nonane	C ₉ H ₂₀	150.71	0.050	0.0511	0.0011	8
n-decane	C ₁₀ H ₂₂	174.06	0.052	0.0536	0.0016	8
n-undecane	C ₁₁ H ₂₄	195.84	0.054	0.056	0.0020	8
n-dodecane	C ₁₂ H ₂₆	216.23	0.056	0.0582	0.0022	8
i-pentane	C ₅ H ₁₂	27.95	0.037	0.0376	0.0006	10
2,2-dimethylpentane	C ₇ H ₁₆	79.23	0.0445	0.0432	-0.0013	12
2-methylhexane	C ₇ H ₁₆	90.23	0.0487	0.0444	-0.0043	12
2,2,3-trimethylpentane	C ₈ H ₁₈	109.843	0.0480	0.0467	-0.0013	11
2,3,4-trimethylpentane***	C ₈ H ₁₈	113.89	0.0484	0.0470	-0.0014	12
2,2,4,4-tetramethylpentane	C ₉ H ₂₀	122.281	0.0492	0.0485	-0.0007	15
2,2,5-trimethylhexane	C ₉ H ₂₀	124.05	0.0492	0.0482	-0.0010	12
2,2,4-trimethylhexane***	C ₉ H ₂₀	126.51	0.0491	0.0484	-0.0007	12
2,3-dimethylheptane	C ₉ H ₂₀	140.65	0.049**	0.0500	0.0010	13
2,6-dimethylheptane	C ₉ H ₂₀	135.210 ±0.003	0.049	0.0494	0.0004	14
2,2,6-trimethylheptane	C ₁₀ H ₂₂	148.93	0.0510	0.0509	-0.0001	12
Hexene	C ₆ H ₁₂	65.92	0.043	0.0417	0.0013	16
Benzene	C ₆ H ₆	80.122	0.0428	0.0433	0.0005	10
" "	"	80.094	0.0427	0.0433	0.0006	17
Toluene	C ₇ H ₈	110.80	0.042	0.0467	0.0047	10
" "	"	110.606	0.0464	0.0467	0.0003	10
Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	136.15	0.048	0.0495	0.0015	10
m-xylol	C ₈ H ₁₀	139.30	0.0490	0.0498	0.0008	10
" "	"	"	0.0498	0.0498	0.0000	10
Propylbenzene (iso)	C ₉ H ₁₂	152.39	0.0507 ±0.002	0.0517	0.0010	4
Propylbenzene	C ₉ H ₁₂	159.45	0.052	0.0520	0.0000	10
n-butylbenzene	C ₁₀ H ₁₄	183.10	0.058	0.0546	0.0034	10
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	80.80	0.045	0.0434	-0.0016	10
Methylcyclohexane	C ₇ H ₁₄	101.20	0.048	0.0456	-0.0024	10
1,2,4-trimethylcyclohexane	C ₉ H ₁₈	141.22	0.051	0.0500	-0.0010	13
Biphenyl	C ₁₂ H ₁₀	254.93	0.061	0.0625	0.0015	16
Naphthalene	C ₁₀ H ₈	217.68	0.057	0.0584	0.0014	16

*		217.96	0.058	0.0585	0.0005	16
Anthracene	$C_{14}H_{10}$	343	0.0680	0.0712	0.0032	16

* Boiling points as given in the literature.

** Given as dp/dt which probably is meant for dt/dp .

*** Identification not certain.

實測値は大抵この帯中に存する。さうでないものは恐らく實驗結果の不確實によるのであつて、化合物の特異性に依るものでないであらう。著者の見る所では decane, undecane, dodecane に對する dt/dp の實測値は低過ぎる様に思はれる。他の式も同様この範囲内にあり、特にガソリン沸騰範囲の炭化水素に對してはよく一致する。

Table V.¹³⁾

The Changes in the Boiling Points with Small Changes in Pressure.

Hydrocarbons*	Formula	B. P. °C at 760 mm. Hg.	dt/dp (°C/mm.)		Difference Found—Calc'd.
			Found	Calc'd.**	
3,3-dimethylbutene-1	C_6H_{12}	41.239	0.0397	0.0395	0.0002
2,3-dimethylbutene-1	C_6H_{12}	55.615	0.0410	0.0411	-0.0001
2,3-dimethylbutene-2	C_6H_{12}	73.24	0.0414	0.0431	-0.0017
2,3,3-trimethylbutene-1	C_7H_{14}	77.874	0.0447	0.0436	0.0011
2,2-dimethylbutane	C_6H_{14}	49.731	0.0407	0.0405	0.0002
2,3-dimethylbutane	C_6H_{14}	57.999	0.0412	0.0414	-0.0002
2,2,3-trimethylbutane	C_7H_{16}	80.879	0.0449	0.0439	0.0010
3-ethylpentane	C_7H_{16}	93.473	0.0446	0.0453	-0.0007
n-heptane	C_7H_{16}	98.424	0.0449	0.0458	-0.0009
2,2,4-trimethylpentane	C_8H_{18}	99.273	0.0465	0.0459	0.0006
2,3,4-trimethylpentane	C_8H_{18}	113.391	0.0479	0.0475	0.0004

* For names see G. Egloff, "Physical Constants of Hydrocarbons," Reinhold Publish., Corp., (1939, 1940).

** Calculated from $dt/dp = 0.0350 + 0.00011 t_b$ (equation 10).

- 8) Landolt-Boensteins Tabellen, 2427 (1936).
- 9) M. Wojciechowski, *J. Research NBS*, 17, 453 (1936).
- 10) Landolt-Boensteins Tabellen, 1289 (1931).
- 11) D. B. Brooks, F. L. Howard and H. C. Crafton, Jr., *J. Research NBS*, 23, 637 (1939).
- 12) D. B. Brooks, R. C. Cleaton and F. R. Carter, *ibid.*, 19, 319 (1937).
- 13) J. D. White and A. R. Glasgow, Jr., *ibid.*, 22, 137 (1939).
- 14) J. D. White, F. W. Rose, Jr., G. Calingaert and H. Somos, *ibid.*, 22, 315 (1939).
- 15) F. L. Howard, *ibid.*, 24, 677 (1940).
- 16) Landolt-Boensteins Tabellen 1327 (1923).
- 17) E. R. Smith and H. Matheson, *J. Research NBS*, 20, 641 (1938).
- 18) D. B. Brooks, F. L. Howard and H. C. Crafton, Jr., *J. Research NBS*, 24, 33 (1940).

これ迄の結果よりして、大體以下の如きことが言へると思ふ。(a) 第 1 式は實際的には -160°C より 300°C に至る廣い溫度範圍に亘つて、大抵の炭化水素に對する小なる壓力變化による沸騰點變化を正確に表はすこと。(b) 第 1 式は一般式 (8) に匹敵すると共にそれより簡單なることが更に有利なる點なること。(c) 第 III 表に示した補正因子 (correction factors) も亦良好なる結果を與へるものであるが 300°C 以上に於ては適しないこと。

第 1 式の右邊の第一項は第 V 表¹⁸⁾に示した正確な dt/dP 點を通して引いた線より得られた式

$$dt_b/dP = 0.0350 + 0.00011 t_b \quad (10)$$

から 0.0005 だけ減じてある。この恒数を減じた理由は、この變化によつて第 II 表に擧げられた炭化水素の dt/dP の計算値と實測値との差違が相當に減ぜられると云ふ單純な理由からである。

Table VI.

The Application of Relations (1) and (10) to Unbranched and Branched Chains of the Aliphatic Series.

Classes of Hydrocarbons	No. of Hydrocarbons Considered	No. of Carbons From—To	Mean Deviation dt/dP ($^{\circ}\text{C}/\text{mm.}$) for the Classes		Diff. between Eqs. 1 and 10
			Eq. 1	Eq. 10	
n-Alkanes	12	1—12 Methane to Dodecane	0.0007	0.0012	—0.0005
Branched-chain Alkanes	18	4—10 2-methylpropane to 2, 2, 6-trimethylheptane	0.00076	0.00045	+0.00031
n-Alkenes	7	2—7 Ethene to 1-heptene	0.00049	0.00076	—0.00027
Branched-chain Alkenes	5	4—7 2-methylpropene to 2, 3, 3-trimethylbutene-1	0.00072	0.00038	+0.00034

dt/dP 夫自身の決定の正確度が $\pm 0.002^{11)}$ を出ないかもしれないと云ふ事實からして、上述の變化は意義有るものではないかもしれない。然し乍ら第 VI 表に於て凡そ 0.0005 に達する側鎖 (branched) 化合物と非側鎖 (unbranched) 化合物とに對する dt/dP 間の眞の差異が存すると云ふ證據が見える。第 VI 表に於て、本論文に擧げた總ての側鎖及非側鎖パラフィン化合物に對する dt/dP を不飽和の程度如何に關せず、夫々第 1 式及第 10 式より計算し、各種のタイプ (type) の化合物に對する平均偏異を比較した。側鎖化合物に對する dt/dP (第 V 表) より得た第 10 式は側鎖化合物に對し、第 1 式は非側鎖化合物に對しよく適合することは明かである。他の類の化合物、例へば芳香族、ダイエン (dienes) 及アルキン (alkynes) 等に就ては、

確定的なことは云ひ得ない、と云ふのは適用し得られる実験値が數に於てもその正確さに於ても不充分であるからである。然し乍ら、前述の様に第1式は大抵の炭化水素にその構造及不飽和の程度如何に關せず適用し得る。

他の化合物、例へばハロゲン、窒素、酸素を含む化合物に對する dt/dP も同様に取扱ひ、得たる結果によると、第1式は炭化水素のみならず水素結合 (Hydrogen bond) を有さない (有するとしても些少である) 大部分の物質に適應し得られる。この結果に就ては第二部に於て更に詳しく論ずることとする。

第二部 ハロゲン、窒素及酸素を含む化合物に對する dt/dP *

炭化水素の dt/dP に對して第1式によつて満足なる結果を得たので、更にその適用をハロゲン、窒素及酸素を含む化合物の他の類に迄擴大することにした。第1式はハロゲン化合物及エーテルにも適用し得るが、然し其他には不可能なることが判明した。然し式の右邊の第一項を代へると第11, 12, 13, 14式の如き實驗式が成立し、此等は窒素を含む化合物、エステル、ケトン、アルコール及酸に適用することが出来るものである。第1式の第一項より、計算による dt/dP と實驗によるものとの差に等しい量だけ減すれば簡単に之等の式は誘導される。第1式の第二項の t_b 係數は孰れの場合に於ても同様である。これに就ては後で述べることにする。

ハロゲン化合物 鹽化物、臭化物、沃化物及弗化物に對して第VII表に示された如く

$$dt_b/dP = 0.0345 + 0.00011 t_b \quad (1)$$

は炭化水素の場合同様によく適合する。實測値と計算値とが一致しないものもあるが、之等の大部分は、實測値を再検討する必要があるやうに思はれる。

Table VII.

The Changes in the Boiling Points with Small Changes in Pressure of Halogen Compounds.

Substances	Formula	B. P. °C at 760 mm. Hg.	dt/dP (°C/mm.)		Difference Calc'd.— Found	Ref.
			Found	Calc'd.		
<i>Chlorides</i>						
Carbon Tetrachloride	CCl ₄	76.65	0.044	0.0429	−0.0011	10
Chloroform	CHCl ₃	61.152	0.0418	0.0412	−0.0006	10
Methylenechloride	CH ₂ Cl ₂	39.65	0.043	0.0389	−0.0041	8
Perchloroethylene	C ₂ Cl ₄	121.20	0.050	0.0478	−0.0022	10
Acetylenepentachloride	C ₂ HCl ₅	162.00	0.054	0.0523	−0.0017	10

* 濱井專蔵博士より興味ある助言を受けたことに對し感謝を捧げる。

Acetylenetetrachloride	$C_2H_2Cl_4$	146.20	0.050	0.0506	0.0006	10
Ethylenechloride	$C_2H_4Cl_2$	83.50	0.046	0.0437	-0.0023	10
Ethylidenechloride	$C_2H_4Cl_2$	57.30	0.042	0.0408	-0.0012	10
Allylchloride	C_3H_5Cl	45.10	0.042	0.0395	-0.0035	8
Trimethylenechloride	$C_3H_6Cl_2$	120.4	0.048	0.0477	-0.0003	8
Propylchloride (normal)	C_3H_7Cl	46.60	0.037	0.0395	0.0025	10
i-propylchloride	"	34.8	0.037	0.0383	0.0013	10
n-butylchloride	C_4H_9Cl	78.50	0.041	0.0432	0.0022	10
i-butylchloride	"	68.35	0.042	0.0419	-0.0001	10
Sec.-butylchloride	"	68.25	0.041	0.0419	0.0009	10
Tert.-butylchloride	"	50.7	0.036	0.0401	0.0041	8
Pentamethylenechloride	$C_5H_{10}Cl_2$	182.3	0.048	0.0545	0.0065	8
Chlorobenzene	C_6H_5Cl	132.0	0.049	0.0490	0.0000	10
Chlorotoluene	C_7H_7Cl	159.15	0.052	0.0520	0.0000	10
<i>Bromides</i>						
Bromoform	$CHBr_3$	149.55	0.049	0.0510	0.0020	10
Methylenebromide	CH_2Br_2	96.95	0.042	0.0442	0.0022	8
Ethylbromide	C_2H_5Br	38.39	0.0381	0.0387	0.0006	10
Ethylenebromide	$C_2H_4Br_2$	131.70	0.048	0.0490	0.0010	10
Trimethylenebromide	$C_3H_6Br_2$	167.35	0.050	0.0529	0.0029	8
n-propylbromide	C_3H_7Br	71.00	0.034	0.0423	0.0083	10
i-propylbromide	"	59.35	0.037	0.0410	0.0040	10
Sec. racem.-butylbromide	C_4H_9Br	91.20	0.051	0.0445	-0.0065	8
Tert.-butylbromide	"	73.25	0.040	0.0425	0.0025	8
n-butylbromide	"	101.60	0.051	0.0456	-0.0054	10
i-butylbromide	"	91.40	0.037	0.0445	0.0075	10
Pentamethylenebromide	$C_5H_{10}Br_2$	222.3	0.055	0.0539	0.0039	8
n-amylbromide	$C_5H_{11}Br$	129.58	0.048	0.0487	0.0007	19
Bromobenzene	C_6H_5Br	155.908	0.0516	0.0517	0.0001	10
n-octylbromide	$C_8H_{17}Br$	201.5	0.055	0.0566	0.0016	8
<i>Iodides</i>						
Methyliodide	CH_3I	42.50	0.036	0.0391	0.0031	8
Ethylidide	C_2H_5I	72.30	0.040	0.0424	0.0024	10
n-propyliodide	C_3H_7I	102.45	0.047	0.0457	-0.0013	8
i-propyliodide	"	89.45	0.045	0.0443	-0.0007	8
n-Butyliodide	C_4H_9I	130.40	0.048	0.0488	0.0008	8
i-butyliodide	"	121.0	0.048	0.0478	-0.0002	8
Sec. racem.-butyliodide	"	120.0	0.048	0.0477	-0.0003	8
Iodobenzene	C_6H_5I	188.45	0.057	0.0552	-0.0018	8
n-octyliodide	$C_8H_{17}I$	225.55	0.060	0.0583	-0.0017	8
Fluorobenzene	C_6H_5F	84.85	0.040	0.0438	0.0038	8

窒素化合物 茲に窒素化合物に對する文獻に現はれた dt/dP を擧げて置かう。この化合物は大體アニリン、ニトリル、Heterocyclic 化合物及ピコリン及アミンの如きものに分類される

のであるが、夫等に對しては第 VIII 表に示された如く、

$$dt_b/dP = 0.0325 + 0.00011 t_b \quad (11)$$

が満足すべき結果を與へる。この式の第一項が 0.0345 より 0.0325 に減少することは原因の一つとして、水素結合を作る窒素の可能性と關聯せるもので、この點に就ては後述するアルコールと酸との場合に於て更に明瞭となるであらう。electro-negativity scale によれば、窒素は寧ろ弱い水素結合を作るが、²⁰⁾ 鹽素よりは強い、* この水素結合は同じ式が炭化水素とハロゲン化

Table VIII.

The Changes in the Boiling Points with Small Changes in Pressure of Nitrogen Compounds.

Substances	Formula	B. P. °C at 760 mm. Hg.	dt/dP (°C/mm.)		Difference Calc'd.— Found	Ref.
			Found	Calc'd		
<i>Anilines</i>						
Aniline	C ₆ H ₇ N	184.40	0.051	0.053	0.002	8
methylaniline	C ₇ H ₉ N	196.75	0.053	0.054	0.001	8
m-toluidine	C ₇ H ₉ N	203.40	0.055	0.055	0.000	8
o-toluidine	⋈	200.40	0.054	0.054	0.000	8
Dimethylaniline	C ₈ H ₁₁ N	194.15	0.053	0.054	0.001	8
Diethylaniline	C ₁₀ H ₁₅ N	215.5	0.052	0.056	0.004	16
<i>Nitriles</i>						
Acetonitrile	C ₂ H ₃ N	81.60	0.030	0.041	0.011(?)	10
Propyl nitrile	C ₃ H ₅ N	97.20	0.043	0.043	0.000	8
n-butyronitrile	C ₄ H ₇ N	117.0	0.047	0.045	−0.002	8
i-butyronitrile	⋈	103.85	0.046	0.044	−0.002	8
n-valeronitrile	C ₅ H ₉ N	141.30	0.049	0.048	−0.001	8
i-valeronitrile	⋈	130.5	0.048	0.047	−0.001	8
Benzonitrile	C ₇ H ₅ N	191.10	0.047	0.054	0.007	8
<i>Heterocyclic</i>						
Pyridine	C ₅ H ₅ N	115.4	0.045	0.045	0.000	8
Piperidine	C ₅ H ₁₁ N	105.8	0.046	0.044	−0.002	8
n-methylpiperidine	C ₆ H ₁₃ N	106.5	0.046	0.044	−0.002	8
Quinoline	C ₉ H ₇ N	243.3	0.059	0.059	0.000	8
Quinaldine	C ₁₀ H ₉ N	245.8	0.059	0.060	0.001	8
<i>Others</i>						
α-Picoline	C ₆ H ₇ N	129.1	0.046	0.047	0.001	8
β-Picoline	⋈	143.7	0.050	0.048	−0.002	8
Triethylamine	C ₆ H ₁₅ N	89.35	0.042	0.042	0.000	8

20) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bonds," Cornell University Press, 284 (1940); W. Gordy 及 S. C. Stanford, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 497 (1940). 之等の論文に關係ある初期の参考書が擧げてある。

* 鹽素は窒素と同じ "Electro-negativity" を有するが、その水素結合生成力の劣れるのは分子の大きさが大であるによる。L. Pauling, *Ref.*, 19, 287.

化合物²⁰⁾とは用ひられるが、窒素化合物には用ひられないといふ事實を説明するに役立つであらう。不幸にして第 VIII 表には分子内水素結合 (Intramolecular hydrogen bond) を形成する化合物は含まれてゐない。之等の化合物は、水素結合の影響を更に明瞭とするであらう。

エーテル²¹⁾ エーテルに關する少數の實驗結果を第 IX 表に擧げる。此等には酸素が含まれてゐるが、その多くの物理的性質に於ては炭化水素に類似せるものと考へられる。其故第 1 式はエーテル類にも適用し得るとしても驚くに當らない。

Table IX.

The Changes in the Boiling Points with Small Changes in Pressure of Ethers.

Substances	Formula	B. P. °C at 760 mm. Hg.	dt/dP (°C/mm.)		Difference Calc'd.— Found	Ref.
			Found	Calc'd.		
Ethylether	C ₄ H ₁₀ O	34.60	0.036	0.0383	0.0023	10
"	"	34.481 ±0.003	0.0372	0.0383	0.0011	22
n-propylether	C ₆ H ₁₄ O	90.1	0.047	0.0444	-0.0026	10
n-butylether	C ₈ H ₁₈ O	142.4	0.050	0.0501	0.0001	10
n-amylether	C ₁₀ H ₂₂ O	178.5	0.067	0.0641	-0.0029	10
Anisole	C ₇ H ₈ O	153.8	0.047	0.0514	0.0044	8

エステルとケトン 之等の結果は第 X 表に示してある。同じ式即ち、

$$dt_b/dP = 0.0315 + 0.00011 t_b \quad (12)$$

が兩種の化合物に適用されることは興味ある事である。エーテルに對する式に比較し第 12 式の第一項の數値の減少は共鳴効果 (resonance effects) に依つて、水素結合生成に一層有利なる二重結合 (double-bonded) の酸素が存在することによるものであらう。エステル、ケトンの場合に於てはそれは沸騰點の異常變化に最も關與する二重結合の酸素の存在であると思はれる。

Table X.

The Changes in the Boiling Points with Small Changes in Pressure of Esters and Ketones.

Substances	Formula	B. P. °C at 760 mm. Hg.	dt/dP (°C/mm.)		Difference Calc'd.— Found	Ref.
			Found	Calc'd.		
<i>Esters</i>						
Methylformate	C ₂ H ₄ O ₂	31.50	0.035	0.0350	0.0000	10

21) 純粋液體は水素結合しないといふ事實が擧げられて居るが、"donor solvent" 中例へばニトリル、エーテル、エステル、ケトン等に於ては此等は C—H Link により水素結合を行ひ得る。M. J. Copley, G. F. Zellhoefer 及 C. S. Marvel, *J. Am. Chem. Soc.*, 227 (1940); 同書 61, 3550 (1939); 同書, 60, 1337 (1938).

22) W. Wojciechowski, *J. Research NBS*, 17, 459 (1936).

Ethylformate	$C_3H_6O_2$	54.15	0.037	0.0374	0.0004	8
Methylacetate	$C_3H_6O_2$	57.4	0.0376	0.0378	0.0002	16
$\nearrow$	$\nearrow$	57.1	0.0400	0.0378	-0.0022	16
Methyl oxalate	$C_4H_6O_4$	164	0.0464	0.0495	0.0031	16
Propylformate	$C_4H_8O_2$	80.9	0.0410	0.0404	-0.0006	16
Methylpropionate	$C_4H_8O_2$	79.7	0.0400	0.0403	0.0003	16
Propylacetate	$C_5H_{10}O_2$	101.55	0.0440	0.0427	-0.0013	16
Ethylpropionate	$C_5H_{10}O_2$	99.10	0.042	0.0424	0.0004	10
Methylbutyrate-i	$C_5H_{10}O_2$	92.3	0.0440	0.0416	-0.0024	16
Methylbutyrate-n	$\nearrow$	102.75	0.0446	0.0428	-0.0018	16
Ethyl oxalate	$C_6H_{10}O_4$	185.4	0.037	0.0519	0.0149(?)	10
Ethylbutyrate	$C_6H_{12}O_2$	121.55	0.042	0.0449	0.0029	8
Ethylmalonate	$C_7H_{12}O_4$	119.30	0.058	0.0446	-0.0134(?)	8
Methylbenzoate	$C_8H_8O_2$	197.5	0.0500	0.0532	0.0032	16
<i>Ketones</i>						
Acetone	C_3H_6O	56.20	0.039	0.0377	-0.0013	10
Methylethylketone	C_4H_8O	79.60	0.038	0.0403	0.0023	10
Diethylketone	$C_5H_{10}O$	102.00	0.038	0.0427	0.0047	8
Diisopropylketone	$C_7H_{14}O$	58	0.0412	0.0415	0.0003	16
Acetophenone	C_8H_8O	202.00	0.055	0.0537	-0.0013	8
Diisobutylketone	$C_9H_{18}O$	109.2	0.0478	0.0435	-0.0053	16
Benzophenone	$C_{13}H_{10}O$	306	0.0644	0.0642	-0.0002	16
Dibenzylketone	$C_{15}H_{14}O$	330.6	0.0686	0.0679	-0.0007	16

アルコール その結果を第 XI 表に示す。之等の化合物に對しては次式

$$dt_b/dP = 0.0250 + 0.00011 t_b \quad (13)$$

が寧ろ満足すべきものであることが判明した。式の右邊の第一項の恒数の決定には最も正確なるものと思はれる Wojciechowski²³⁾ の結果を用いた。一見して明かな如く、この恒数は他の式のものより甚だ小である。アルコールは寧ろ強い水素結合を形成するものなることはよく知られてゐる。それに優るものとしては唯、酸及數種の弗化物あるのみである。著者の見る所では、之等の式の第一項の大きさは水素結合形成力に相關聯せるものであるといふ事はアルコール及水(同表に示された様にその式が適用され得る)に對する結果により、證明されるものであると思はれる。

之等の凡ての實驗式に於ける溫度係数は同じ値を有することは既に述べた通りである。今茲にその證明となると考へられるものを提示しよう。Wojciechowski²³⁾ は正脂肪族化合物 ($C=5$ より $C=8$) に對して dt/dP は CH_2 群につき 0.0029 だけ變化することを見出し、又 C が 3* 以上である正アルコールに就て、各 CH_2 群に對しほゞ同様の増加を見出した。之等の結

23) M. Wojciechowski, *J. Research NBS*, 17, 721 (1936).

* 彼は之等の物質に於ける異常に強力なる會合を假定して 3 個より小なる炭素を有するアルコールに對して適合する關係式の不適當なることを説明してゐる。

果は、寧ろ限定されたものであるが、異なる種類の化合物に於ける沸騰点の異常変化は、多くは(獨立して)水素結合を形成する群により、殘餘の群は殆ど関係ないが、但し後者は同系統中にて規則正しい變化をその性質上起らしめるものである。Smith 及 McReynolds²⁴⁾ は或種の脂肪族化合物のエステル化及鹼化の結果よりしてこの解釋を支持してゐる。彼等の結果によれば、エステル化及鹼化の速度は、炭素数が4か或はそれより多い炭素数を有する鎖の長さに無関係である。彼等はこの事實を化合物の不反應部分(鎖)による環生成を假定してこれによつて説明せんとした。上記の論述は正(normal)化合物より得られた結果に根據を置くものであるが、側鎖化合物に於ても恐らくこの議論は適用出来るであらう。*

Table XI.

The Changes in the Boiling Points with Small Changes in Pressure of Alcohols.

Substances	Formula	B. P. °C at 760 mm. Hg.	dt/dP (°C/mm.)		Difference Calc'd.—Found	Ref.
			Found	Calc'd.		
Methylalcohol	CH ₃ OH	64.509	0.0331	0.0321	-0.0010	21
Ethylalcohol	C ₂ H ₅ OH	78.325	0.0334	0.0336	0.0002	21
Allylalcohol	C ₃ H ₅ O	97.0	0.040	0.0357	-0.0043	8
n-propylalcohol	C ₃ H ₇ O	97.209	0.0344	0.0358	0.0014	21
i-propylalcohol	⋄	82.40	0.035	0.0340	-0.0010	8
n-butylalcohol	C ₄ H ₉ O	117.726	0.0372	0.0379	0.0007	21
i-butylalcohol	⋄	108.1	0.035	0.0369	0.0019	10
Sec.-butylalcohol	⋄	99.5	0.040	0.0359	-0.0041	10
Tert.-butylalcohol	⋄	82.5	0.029	0.0341	0.0051	8
n-amylalcohol	C ₅ H ₁₁ O	138.25	0.037	0.0402	0.0032	8
⋄	⋄	138.06	0.0402	0.0402	0.0000	21
Dimethylethylcarbinol	C ₅ H ₁₂ O	102.35	0.037	0.0362	-0.0008	8
Methylpropylcarbinol	C ₅ H ₁₂ O	119.85	0.039	0.0382	-0.0008	8
Benzylalcohol	C ₇ H ₉ O	205.45	0.050	0.0476	-0.0024	8
n-heptylalcohol	C ₇ H ₁₅ O	176.35	0.045	0.0444	-0.0006	8
Water	H ₂ O	100	0.0369	0.0360	-0.0009	25

酸 或種の有機酸に對する dt/dP の實測値及計算値を第 XII 表に示す。計算値は次式

$$dt_b/dP = 0.0295 + 0.00011 t_b \quad (14)$$

より得られたものである。一見して、第 14 式の第一項が、酸が最も強い水素結合を形成するといふ事實に拘はらず、アルコールの式 (13) より大であることは奇異に感ぜられるかもしれない。然し乍ら、此の場合恒数が大なることは寧ろ酸に於ける水素結合が普通以上に強いこと

24) H. A. Smith 及 T. P. McReynolds, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1963 (1939).

* これは確に嚴密には正しくない。

25) W. Swietoslawski, *J. Research NBS*, 20, 549 (1938).

Table XII.

The Changes in the Boiling Points with Small Changes in Pressure of Acids.

Substances	Formula	B. P. °C at 760 mm. Hg.	dt/dP (°C/mm.)		Difference Calc'd.— Found	Ref.
			Found	Calc'd.		
Formic acid	CH_2O_2	100.7	0.040	0.0405	0.0005	10
Acetic acid	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	118.2	0.042	0.0425	0.0005	10
Propionic acid	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	141.35	0.043	0.0450	0.0020	10
n-butyric acid	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	164.05	0.045	0.0475	0.0025	8
i-butyric acid	?	154.70	0.046	0.0465	0.0005	8
n-valeric acid	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	186.35	0.047	0.0500	0.0030	8
i-valeric acid	?	176.50	0.046	0.0490	0.0030	8
n-Caproic acid	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	205.7	0.0484	0.0521	0.0037	16
Heptic acid	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	222.45	0.060	0.0539	-0.0061	8
Caprylic acid	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	239.3	0.062	0.0558	-0.0062	8
?	?	237.5	0.052	0.0557	0.0037	16
n-nonylic acid	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	253.4	0.0534	0.0573	0.0039	16
Capric acid	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	268.4	0.0534	0.0590	0.0056	16
Methylbenzoic acid	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	199.50	0.054	0.0514	-0.0026	8
Ethylbenzoic acid	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	212.45	0.057	0.0528	-0.0042	8

(事實アルコールより遙に強いのである)を示してゐると云ふことは容易に考へられることである。

これ等の説明は類推的に Pauling²⁶⁾ に依つても支持される所で、彼によれば、結晶アルコールに於て分子は Zig-Zag-Chain タイプの重合體へ、アルコールの二分子から酸素原子の間にある水素により水素結合を形成することによつて轉換する。結晶が長い鎖或は環重合體を含む液體に熔融するために多くの結合が破壊される必要はない、アルコールは強い水素結合を持つにも拘らず融解熱及熔融點に僅かに異狀を示すのはこれが爲である。この考察は又酸へも適用されるであらう。蟻酸²⁷⁾並びに或程度まで醋酸²⁸⁾に於ては、氣態に於ても會合することは實驗的に示されてゐる所である。もし少數にすぎぬ液態に於ける重合體中の水素結合が蒸發の際に破壊されるものであるならば、沸騰點(及蒸發熱)は左程異狀を呈する筈はなく、上記第14式の第一項も、酸に於ける水素結合形成力がより強力なるに拘らず、アルコールより大であるかもしれない。事實第XII表の dt/dP の計算値と實測値との差違を仔細に檢するならば、炭素原子の増加と共にその差違も大(正の差のみをとれば)となる。この事實は、更に分子が大となるにつれて、重合體の水素結合が氣態に於ては存続する傾向が少くなり、その結合の大部分が蒸發の際に破壊されその結果沸騰點の増加となる。この事は既述の考察と一致するものと思はれる。

26) L. Pauling, *Ref.*, 19, 305.27) L. Pauling 及 L. O. Brockway, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 20, 336 (1934).28) F. H. McDougall, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 2585 (1936); W. D. Kumler, *ibid.*, 57, 600 (1935).

Table XIII.

The Changes in the Boiling Points with Small Changes in Pressure of Miscellaneous Substances.

Substances	Formula	B. P. °C at 760 mm. Hg.	dt/dP (°C/mm.)		Difference Calc'd.— Found	Ref.
			Found	Calc'd.*		
Carbondisulfide	CS ₂	46.262	0.0407	0.0403	-0.0004	10
Carbondioxide	CO ₂	-78.5	0.016	0.026	0.010	16
Ethylsulfide	C ₄ H ₁₀ S	92.10	0.040	0.045	0.005	8
Methylal	C ₃ H ₈ O ₂	42.30	0.040	0.040	0.000	10
Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	178.3	0.056	0.054	-0.002	16
Oenanthal	C ₇ H ₁₄ O	152.8	0.051	0.051	0.000	8
Nitrobenzene	C ₆ H ₅ NO ₂	210.80	0.048	0.058	0.010	8
Nitromethane	CH ₃ NO ₂	101.25	0.044	0.046	0.002	8
Nitroethane	C ₂ H ₅ NO ₂	114.9	0.045	0.047	0.002	16
Phenol	C ₆ H ₆ O	181.4	0.043	0.054	0.011	16
Water	H ₂ O	100	0.0369	0.0460	0.0099	25
Ethylenechlorhydrin	C ₂ H ₄ OC1	128.6	0.040	0.049	0.009	10
Allylisosulfocynide	C ₄ H ₅ NS	152.05	0.050	0.051	0.001	8
Mercury	Hg	356.8	0.0754	0.0737	-0.0017	16
Sulfur	S	444.53	0.0820	0.0835	0.0015	16
☞	☞	444.55	0.0908	0.0835	-0.0075	16
Sodium	Na	878	0.153	0.131	-0.022	8

* Calculated from equation (1).

最後に、第1式から計算した種々の化合物の中の數種の dt/dP を第XIV表に示す。此等は何等待記す可き點はないが然し乍ら、水素結合生成の説明を以てその結果は寧ろよく説明すると云ひ得られる。更に茲に附加したいことは、Bureau of Standards の研究者の得たる結果は極めて正確なるものと思はれるので、筆者の計算や論述に於ては其等に依存すること大であつた。註(8)の結果は相當正確ではあるが、註(16)のは左程ではないと思はれる。

Table XIV.

Summary of Empirical Equations.

Classes of Substances	Empirical Equations and No.	Classes of Substances	Empirical Equations and No.
Hydrocarbons (C, H compounds)	$dt_b/dP (^{\circ}\text{C}/\text{mm.}) = 0.0345 + 0.00011 t_b$ (1)	Ethers	$dt_b/dP (^{\circ}\text{C}/\text{mm.}) = 0.0345 + 0.00011 t_b$ (1)
Paraffins		Nitrogen compounds	$0.0325 + 0.00011 t_b$ (11)
Branched-chains	$0.0350 + 0.00011 t_b$ (10)	Esters	$0.0315 + 0.00011 t_b$ (12)
Unbranched-chains	$0.0345 + 0.00011 t_b$ (1)	Ketones	$0.0315 + 0.00011 t_b$ (12)
Halides		Acids	$0.0295 + 0.00011 t_b$ (14)
Cl, Br, I	$0.0345 + 0.00011 t_b$ (1)	Alcohols	$0.0250 + 0.00011 t_b$ (13)

第XIV表に、本論文に取扱はれた化合物に適用し得る實驗式を要約して置く。之等の式は

明確な理論的根拠を有してゐないかもしれないが、實際上には充分使用し得るもので、特に高度の正確さを必要としない場合には適するであらう。他の型の化合物の dt/dP —特に分子間の及び分子内の水素結合を含む化合物のものは本論文中簡単に而も定性的に取扱つた問題に或程度の光明を與へるものと云へよう。

要 約

或種の有機化合物の壓力の微細なる變化に伴ふ、沸騰點の變化を計算する實驗式として次の如きものを導いた。

$$dt_b/dP = 0.0345 + 0.00011 t_b \quad (1)$$

$$= 0.0350 + 0.00011 t_b \quad (10)$$

$$= 0.0325 + 0.00011 t_b \quad (11)$$

$$= 0.0315 + 0.00011 t_b \quad (12)$$

$$= 0.0250 + 0.00011 t_b \quad (13)$$

$$= 0.0295 + 0.00011 t_b \quad (14)$$

第1式は不飽和の程度如何に拘らず非側鎖脂肪屬化合物に適用し得る。又鹽化物、臭化物及び沃化物にも亦使用し得る。而して一般的に炭化水素の大部分とエーテルにも亦使用し得る。第10式は同様に不飽和の程度如何に拘らず側鎖脂肪屬化合物に正確に適用し得る。第11式は窒素含有化合物に適用し、第12式はエステル及ケトンに、第13式はアルコールに、第14式は酸に適用される。

之等の式の形に對する理論的考察を簡單に行つた。式中の第一項の恒數の大小は、夫等化合物の有する水素結合形成力に關聯せるものなることを示し、而して又酸に對するものゝ見掛上の異常性をも説明した。

本文掲載に當りて堀場先生の御閱覽を賜はりし事を茲に深く感謝する次第である。

南滿洲鐵道株式會社
大連中央試験所

(昭和17年11月2日受領)

EMPIRICAL EQUATIONS FOR CALCULATING THE CHANGES IN THE BOILING POINTS FOR SMALL CHANGES IN THE PRESSURE OF SOME OF THE ORGANIC SUBSTANCES.

By RYOJI NEGISHI.

(Abstracts)

With the marked progress made in the researches on synthetic fuels, to separate the individual components of the product by distillation has become quite desirable and important. By efficient and close distillation, it is frequently necessary to take into account of the change in the boiling point with even a small change in the pressure. The above statement may be fully appreciated when it is realized that a pressure change of 10 mm. Hg. corresponds to about 0.5°C which is often as much as the difference between the components to be separated and which is well within the possibility of separation by distillation.

In the course of our investigations on the separation by distillation of the components of close boiling points, we have found the empirical equation,

$$dt_b/dP = 0.0345 + 0.00011 t_b \quad (1)$$

in which t_b is the boiling point in centigrade and P in mm. Hg. quite satisfactory for most of the hydrocarbons, regardless of their degree of saturation and structure, commonly met with when the pressure change is ± 10 mm. Hg., and even for a change of ± 50 mm. Hg., it is still sufficiently satisfactory for practical purposes.

It has been found, furthermore, that equation (1) is applicable not only to hydrocarbons but also to most of the substances which form no (or but slight) hydrogen bonds. For those substances which tend to form hydrogen bonds, the equations of the same type as equation (1), however, have been found satisfactory. (see Table XIV in the original paper.)

The difference in the magnitude of the first terms in these equations seems to be associated with the difference in the strength of the hydrogen-bond forming tendencies by the substances. The smaller the tendency, the greater is the magnitude of the first term, as may readily be seen from Table XIV. However equation (14), for acids, is an exception to the above rule. An explanation of this exception has been attempted by extending to acids, at their boiling points, L. Pauling's explanation of the absence of abnormal values of the heat of fusion and melting points of alcohols inspite of the fact that these substances form strong hydrogen bonds. In fact, the large value of the first term in equation (14) indicates, rather, unusually strong hydrogen-bond forming tendencies of acids.

Some support of the fact that the temperature coefficients (the second term on the right) in all these equations are the same has been drawn from the experimental work on dt/dP of paraffins and alcohols by M. Wojciechowski and on the rates of esterification and saponification by H. A. Smith and J. P. McReynolds. These equations given in Table XIV may be without a firm theoretical foundation, but they are useful and sufficient for practical purposes, especially when a high degree of accuracy is not required.

Finally, it may be mentioned that dt/dP of other types of compounds, particularly those which involve inter- and intramolecular hydrogen bonds should throw some light on the subject treated briefly and qualitatively in this paper.

*The Central Laboratory,
South Manchuria Railway Company,
Dairen, Japan.*

(Nov. 2, 1942)