

樟腦の蒸氣壓測定 (豫報)

吉 本 晴 一

樟腦の蒸氣壓は既に W. Ramsay, Allen, E. Vanstone 其他數名^{D)}の人達によりて測定せられてゐる。彼等は沸點の測定による方法或は常定の瓦斯氣流を通する蒸濃法を用ひたのであるが著者は是等の方法と全く異つた蒸氣壓直接測定方法によつたのである。即撥條壓力指示計及示差壓力計を用ひ壓力計の指針を Optical system により約10米の遠方に投影して其感度を擴大せしめ可なり精密なる測定を爲す事を得たのである。

凡そ蒸氣壓測定に於て最も注意すべきは用ふる試料の純粹度であるが樟腦の如き有機物の化學的精製は頗る困難にして著者はある事情のもとに急ぎ本實驗に着手し全く普通の方法により試料の精製を行つたのである。即著者の用ひたる試料は臺灣產樟腦にしてこれを一度純粹の Benzene に溶かし再結晶せしめ速に此結晶を母液から分離したる後數回昇華法を繰返して得たる結晶を約1ヶ月間五酸化磷の乾燥器中に貯藏したのである。斯様にして得たる試料の融解點及 specific rotatory power を測定せるに次の數値を得た。

融解點 177.7°C

これは Haller²⁾ の測定せる 178.°C と略一致する。

* 本實驗は昭和二年三月に終つて其の概要を同年四月の日本化學會席上で報告したものであるが尙ほ試料の注意せる精製法によれるものに就て本實驗を繰り返し且つ本實驗に關連したる樟腦蒸濃速度等の研究を續行する豫定であつた處著者は今に至る迄其の機會を得なかつた。然るに樟腦蒸氣壓に就て各方面より問い合わせを受けるにより、こゝに豫報として、著者の精製したる試料の範圍に於ける實驗値を發表することにした。尙ほ詳細なる研究は京都帝國大學物理化學研究室に於て他の機會に續行せらるゝ豫定である。

1) Landolt: "Tabellen". 1369-1370 (1923)

2) Ann. chim. phys., [vi] 27, 392(1893)

(2)

(吉本晴一) 樟腦の蒸氣壓測定(豫報)

又 Benzene の溶液について測定せる specific rotatory power は

$$p=2.21 \quad \text{の時} \quad [\alpha]_{20}^D = 41.60^\circ$$

$$p=21.35 \quad \text{の時} \quad [\alpha]_{20}^D = 41.06^\circ$$

でこれを Winther¹⁾ 及 Rimbach²⁾ の値と比較すれば

$$p=3.14 \quad \text{の時} \quad [\alpha]_{20}^D = 39.90^\circ$$

$$p=21.94 \quad \text{の時} \quad [\alpha]_{20}^D = 43.13^\circ$$

と可なり一致せるを見る。但し p は溶媒 100 瓦中に存在する溶質の瓦量を表す。^{*}

以上の廻轉角度は何れも右廻しである。

實驗装置は本誌第一卷に堀場教授³⁾が解説された硝子製壓力指示計と水銀示差壓力計とを用ゐて蒸氣壓を測定した。この装置の敏感度は $5/1000$ mm 以上で壓力の讀みは $1/1000$ mm まで取つた、但し水銀面の差約 10 mm になる時は水銀示差壓力計を用ひずして普通の水銀壓力計によつた。但し其の測定値は 0° — 80°C 迄は試料を一定の溫度に保つこと約 10 分其れ以上の溫度に於ては約 3 分間一定の溫度に保ち

1) Zeit. physik. Chem., 60, 572(1107)

2) Ibid., 9, 701(1902)

3) 本誌, 1, 269(1927)

* 尙數種の單色光線により 20°C に於ける 15.63 % の Benzene 溶液の rotatory power を長さ 20 釐の管を用ひて測定せるに次の如くなつた、

電球に赤色の Filter を施せるもの	9.47°
水銀の 579μ (orange)	12.09°
" 546 μ (green)	14.70°
" 436 μ (blue)	36.46°
" 405 μ (violet)	44.7°

以上の廻轉角度は何れも右廻しである。

平衡に達せる後壓力を觀測したのである。實驗結果は次の第一表に示さる。但し此値は 0°C の時に於ける水銀柱の壓力に改算せるものである。

第 一 表

temperature	Vapour pressure in mm	temperature	Vapour pressure in mm
0	0.178	96.0	18.05
6	0.211	100.0	21.1
9.6	0.225	111.0	33.8
15.8	0.252	120.0	47.6
20.5	0.275	130.0	71.2
29.8	0.444	140.5	104.5
40.0	0.810	150.0	147.4
50.6	1.458	160.0	208.4
55.0	2.066	166.0	248.5
59.8	2.800	171.7	298.0
70.0	4.770	181.2	405.0
74.6	5.993	185.0	443.7
80.0	7.910	188.8	492.7
84.0	9.702	200.0	655.4
90.0	12.98		

第一表に示されたる數値により Clapeyron-Clausius の式

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + I$$

を用ひ昇華熱蒸發熱及融解熱を計算すると次の如くなる。

$$\text{昇華熱} \quad L_s = 12.0 \text{ Cal}$$

$$\text{蒸發熱} \quad I_s = 10.7 \text{ Cal}$$

$$\text{融解熱} \quad 12.0 - 10.7 = 1.3 \text{ Cal}$$

別に Nernst の式

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + 1.75 \ln T - \frac{\epsilon}{R} T + I$$

(4)

(吉本靖一) 樟腦の蒸氣壓測定 (豫報)

を適用するために 80° , 111° , 160° の三點を撰らび λ_0 , ϵ , I なる三つの恒数を定む。

即ち

$$\lambda_0 = 13242$$

$$\epsilon = 0.0142$$

$$I = 6.5723$$

上の三恒数を用ひ逆に蒸氣壓を計算せる値は第二表の第六欄に示す如く可なり近似せる値を得らる。

第 二 表

固 相

t	p(Atm.)	T log p	$I/4.576$	p(calc. by C.)	p(calc. by N.)
29.8	0.00058	-980.5	2649	0.00065	0.00050
40.0	0.00106	-931.0	2656	0.00125	0.00101
50.6	0.00191	-879.3	2663	0.00236	0.00199
55.0	0.00271	-842.0	2649	0.00304	0.00259
59.8	0.00368	-810.0	2641	0.00397	0.00346
70.0	0.00627	-755.5	2645	0.00682	0.00615
74.6	0.00788	-731.1	2646	0.00861	0.00789
80.0	0.01041	-690.8	2645	0.01126	0.01041
84.0	0.01277	-676.1	2643	0.01363	0.01277
90.0	0.01708	-641.6	2642	0.01806	0.01714
96.0	0.02375	-599.3	2633	0.02369	0.02286
100.0	0.02776	-580.6	2635	0.02825	0.02750
111.0	0.04448	-519.1	2635	0.04500	0.04451
120.0	0.06263	-472.9	2638	0.06458	0.06463
130.0	0.09368	-414.4	2635	0.09476	0.09584
140.5	0.13750	-356.3	2635	0.13881	0.14142
150.0	0.19395	-301.3	2633	0.19293	0.19760
160.0	0.27421	-243.3	2629	0.26870	0.27562
166.0	0.32693	-213.1	2632	0.32531	0.33358
171.7	0.39211	-180.8	2631	0.38842	0.39875

—(原 報)—

液 相

t	p(Atm.)	T log p	L/4.576	p(cal. by C.)	p(cal. by N.)
181.2	0.53290	-124.1	2345	0.53351	0.52881
185.0	0.58382	-107.0	2347	0.58889	0.58803
188.8	0.64829	-86.9	2345	0.64863	0.65554
200.0	0.86239	-30.4	2343	0.85575	0.88654

Clapeyron-Clausius の式は直線方程式なるを以て縦軸に $T \log p$ 横軸に T をとり對數曲線を畫く時は全く直線になるべきなれども實際に於て低溫になるにしたがひ幾分偏移するを見る。これは Clapeyron-Clausius の式たるや物質の潜熱を一つの恒數と見做し且つ蒸氣を完全氣體の法則にしたがふものと假定して誘導せるに基因する。

本研究を指導せられたる堀場教授に感謝の意を表す。

昭和三年二月