

濃厚水溶液の蒸気圧の測定 (第二報)

マンニツト水溶液

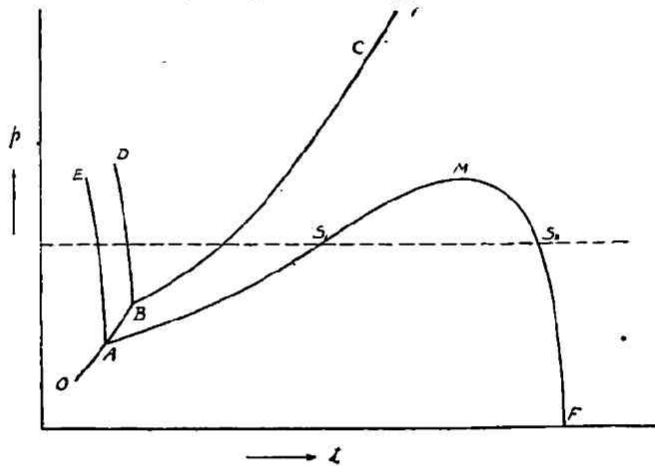
横 田 泰 三

緒 言

一般に不揮發性溶質の水溶液の蒸気圧は其の温度の上昇するとともに増大するものである。然し其の水溶液が非常に濃厚なる場合即ち其の溶質の熔融點に近い温度に於ても尙溶液が固相液底體を有し飽和せるが如き場合に於ては温度の上昇とともに次第に増大する筈の蒸気圧は其

第 一 圖

の溶質に特有の或る一定の温度に於て最高點に達しそれ以後温度の上昇とともに比較的急激に減少し其の極限に於ては溶質の熔融點に



至つて遂に零となるものである。(第一圖参照)

斯る現象は H. W. B. Roozeboom¹⁾ が初めて相律論より推論したもので其の原因については溶液の温度に依る溶質の溶解度の變化に従つて、溶液の濃度を一定に維持して 1 モルの水を蒸發する時吸收される熱

1). B. Roozeboom:— Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 5, 335 (1886); 特に水と鹽との平衡に關しては — ibid. 8, 1 (1889); Zeitsch. f. phys. Chemie, 2, 465 (1888) u. 4, 31, (1889) に採擧あり

(52)

(横田泰三) 濃厚水溶液の蒸気圧の測定(第二報)

量(即ち蒸發熱)と蒸發したる 1 モルの水中に含まれたる溶質が拆出する時發生する熱量(即ち拆出熱或は-(溶解熱))とが増減するに依ると見做された。

然し是を實驗的に直接證言する事は可成困難であつた爲めに今日迄この種の研究は等閑に附せられてゐた。

余の知る範圍に於て僅かに Smits und Cohen が KNO_3 , NaNO_3 , NaClO_3 , AgNO_3 , TlNO_3 の飽和水溶液の沸點を決定した文献があるのみである。即ち彼等は圓管中に KNO_3 , AgNO_3 等を入れたる小皿を挿入し十分加熱して是を熔融せしめその上に適當に加熱せられたる水蒸氣を通じて飽和溶液に達する迄十分鹽に溶け込まし然る後に容器の溫度を漸次降下させた處溶液の蒸氣壓は次第に増大して遂に一氣壓に至つて溶液が沸騰し初めたのを認めた。彼等はこの溫度を測定した處普通の沸點以外に更により高溫度に於て今一つの沸點のある事を發見した。Roozeboom は是を第二沸點と名付けだが是等以外には Roozeboom のこの説を確證しその原因を究むべき何等の材料はない。

茲に於て余は堀場教授御指導の下に先づ水に對する溶解度の甚だ大にして且つ熔融點の比較的低きマンニットに就き 100°C 以上の飽和水溶液の蒸氣壓の測定を試みた。

マンニットの水溶液の蒸氣壓は就いては既に二三の測定者あり殊に最近 B. F. Lovelace and T. H. Roger の可成信頼し得べき測定報告があるが是等は何れも非常に稀薄溶液についての實驗である。

實驗裝置並に試料

裝置 蒸氣壓の測定には一般に多種多様の方法(靜學的、動學的、比較法、間接法)あれど余の實驗の如く高温高壓の場合には特殊の裝置を必

2) Smits u. Cohen :— Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam, 8, 471, 714 (1900).

3) B. Roozeboom ; — ibid. 10, 350—7 (1901)

4) B. F. Lovelace and T. H. Roger :— Jour. Am. Chem. Soc. 42, 1793 (1920)

要とし余は先に堀場教授が砒素の蒸気圧を測定⁵⁾された實驗方法に則りて裝置して古谷博士が沃度加里の濃厚水溶液の蒸気圧測定⁶⁾に使用した裝置を改良して用ひた。

試料・マンニット—余は最初 E. Merk 製のマンニットを使用した⁷⁾が其の融點が 166°C より少し低かつたから次の方法に依つて之を精製した。即ち先づマンニットを蒸溜水に室温に於て殆ど飽和する迄溶かし(即ち 23°C に於てマンニット 50gr を 300 c.c. の蒸溜水に溶した)其の溶液を殆ど沸騰する迄温め温きまゝに之を濾過して水に不溶解の不純物を除去した。其の濾液を蒸發して小量となし之にアルコールを加へてその溶解度を抑減し冷却したる後、サクシオンポンプを用ひてアルコールと水の混液より沈澱したマンニットを濾別した。更に之をエーテルにて處理して精製し乾燥爐に於て 110°C 前後に四五時間温めて乾燥した。斯くの如く數回繰返して次の結果を得た。

精製度	熔融點
最初無精製	165.89
一回精製	165.90
二回 " "	165.95
三回 " "	166.00

斯くして得たる精製マンニットを使用した⁸⁾が實驗中に Kahlbaum 製のものが正しく 166°C に於て熔融する事を知り實驗第四以後に於ては之を無精製のまゝ使用した。

更にマンニットの填充に際しては豫め計算した量を定重量に達する迄再び乾燥爐に於て乾燥した。

水—溶媒としての水には電導度測定用水を使用した。而してマン

5) S. Horiba:—Zeit.-chr. f. phys. Chemie, 106,295 (1923)

6) 古谷:—本誌 1, (3), 6, (1927)

7) Joseph M. Braham — J. Am. Chem. Soc. 4, 1715(1919); Landolt u. Br.usted—Tabell von Physicochemie.

8) J. Am. Chem. Soc. 41,1715 (1919)

(54)

(横田泰三) 濃厚水溶液の蒸気圧の測定(第二報)

ニットの水に対する溶解度甚だ大なるが爲めに使用せる水の量はマンニットの量に比して非常に小となるから實驗操作上余は豫め秤量せる小硝子球の中に此の水を封入したが小硝子球の中に空氣の微量をも残さず水のみを充たしたる儘之を封する事は可成困難であつた。斯くの如く小硝子球中に封入されたる水を更にマンニットと共に壓力指示計の底部に填充し眞空状態に封入し其の小硝子球はその球中にある水の氷結張力を利用して固體炭酸により冷却破壊した。

實驗結果

マンニットの水に対する溶解度 100°C 以上のものに就ては今日迄測定した者が無い。余は先づマンニット 60%, 水 40% (重量比)の混合物につきて次にマンニット 90%, 95%, 98%, 99% に對し夫々水 10%, 5%, 2%, 1% (重量比)のものにつきて順次實驗を行つた。而て此等の實驗の結果飽和溶液の組成がマンニットと水とが等分子數なるが如き状態の場合に蒸気壓が最大になるらしき事を發見したから最後にマンニット 91% 水 9% のものにつきて是を確めた。

此等實驗の結果は次の表に示す様である。

第 一 表

マンニット	4.2328 瓦	60.05%
水	2.8163 瓦	39.95%
$\frac{N}{N_w} = 0.14869$		

t°C	p(atm.)	Tlogp.	t°C	p(atm.)	Tlogp.
100	0.819	-32.35	160	4.524	283.8
110	1.075	12.03	170	5.741	336.2
120	1.469	66.40	180	7.163	387.4
130	2.026	123.60	190	8.506	430.5
140	2.653	174.60	200	10.498	483.0
150	3.543	232.40			

—(原 報)—

(横田泰三) 濃厚水溶液の蒸気圧の測定(第二報)

(55)

第 二 表

マニツト	3.3877 瓦	90.1%
水	0.37195 瓦	9.9%
	$\frac{N}{N_w} = 0.7157$	

$t^{\circ}\text{C}$	$p(\text{atm.})$	$T_{\log p.}$	$t^{\circ}\text{C}$	$p(\text{atm.})$	$T_{\log p.}$
100	0.766	-43.18	180	3.626	253.4
110	0.986	- 2.32	190	4.301	293.3
120	1.220	33.94	200	5.022	331.6
130	1.425	61.98	210	5.928	273.3
140	1.577	74.75	220	6.745	408.7
150	1.933	121.08	230	8.002	454.3
160	2.428	166.3	240	9.016	489.9
170	3.050	214.6	250	10.351	530.8

第 三 表

マニツト	4.4350 瓦	91.0%
水	0.4373 瓦	9.%
	$\frac{N}{N_w} = 1.0033$	

$t^{\circ}\text{C}$	$p(\text{atm.})$	$T_{\log p.}$	$t^{\circ}\text{C}$	$p(\text{atm.})$	$T_{\log p.}$
160	0.773	-41.72	150	1.800	107.4
110	0.9811	-3.145	160	2.248	152.3
120	1.251	38.22	170	2.783	196.9
130	1.432	62.82	180	3.353	238.3
140	1.509	73.8	190	3.925	275.0
145	1.620	86.5	200	4.610	313.6

第 四 表

マニツト	8.9034 瓦	95.25%
水	0.4439 瓦	4.75%

—(原 報)—

(56)

(横田泰三) 濃厚水溶液の蒸気圧の測定(第二報)

$$\frac{N}{N_w} = 2.498$$

$t^{\circ}\text{C.}$	$p(\text{atm.})$	$T\log p$
100	0.777	-40.87
110	0.979	-35.3
120	1.209	32.40
130	1.405	59.50
140	1.502	72.97
150	1.457	69.14
160	1.347	56.02
170	1.692	101.18
180	2.011	137.45
190	2.420	177.70
200	2.827	213.50

第 五 表

マ ン ニ ッ ト 19.0922 瓦 98.02%

水 0.3869 瓦 1.98%

$$\frac{N}{N_w} = 4.881$$

$t^{\circ}\text{C.}$	$p(\text{atm.})$	$T\log p$	$t^{\circ}\text{C.}$	$p(\text{atm.})$	$T\log p$
100	0.780	-40.23	170	0.836	-34.51
110	0.991	-1.56	175	0.883	-22.07
120	1.224	34.5	180	0.997	-6.38
130	1.427	62.23	190	1.217	39.49
135	1.487	69.59	200	1.447	75.90
140	1.504	73.20	210	1.725	114.4
145	—	—	220	2.022	150.7
150	1.439	66.86	230	2.310	182.9
155	1.268	44.14	240	2.652	217.3
160	0.976	-4.63	250	2.922	243.5
165	0.739	-57.59			

—(原 報)—

(横田泰三) 濃厚水溶液の蒸気圧の測定(第二報)

(57)

第 六 表

マンニット	39.1901 瓦	99.01%
水	0.3911 瓦	0.99%
	$\frac{N}{N_w} = 9.913$	

t°C	p(atm.)	Tlogp.	t°C	p(atm.)	Tlogp.
100	0.755	-45.525	180	0.509	-132.86
110	0.972	-47.22	190	0.610	-99.39
120	1.209	32.395	200	0.721	-67.19
130	1.425	61.985	210	0.852	-45.50
140	1.499	72.605	220	1.027	5.70
150	1.434	66.221	230	1.197	39.23
160	0.981	-3.607	240	1.399	60.22
165	0.402	-173.35	250	1.537	104.90
170	0.437	-159.27			

第 七 表

飽和溶液につきての平均値

t°C	p (atm.)						T. logp
	II	III	IV	V	VI	平均	
100	0.766	0.773	0.777	0.780	0.755	0.770	-42.339
110	0.986	0.981	0.979	0.991	0.972	0.982	-3.022
120	1.220	1.251	1.209	1.224	1.209	1.222	34.219
130	1.425	1.432	1.405	1.427	1.425	1.423	61.739
140		1.509	1.502	1.504	1.499	1.501	72.845
150			1.457	1.439	1.434	1.443	67.371
160				0.976	0.981	0.978	-4.183
165					0.402	0.402	-173.247

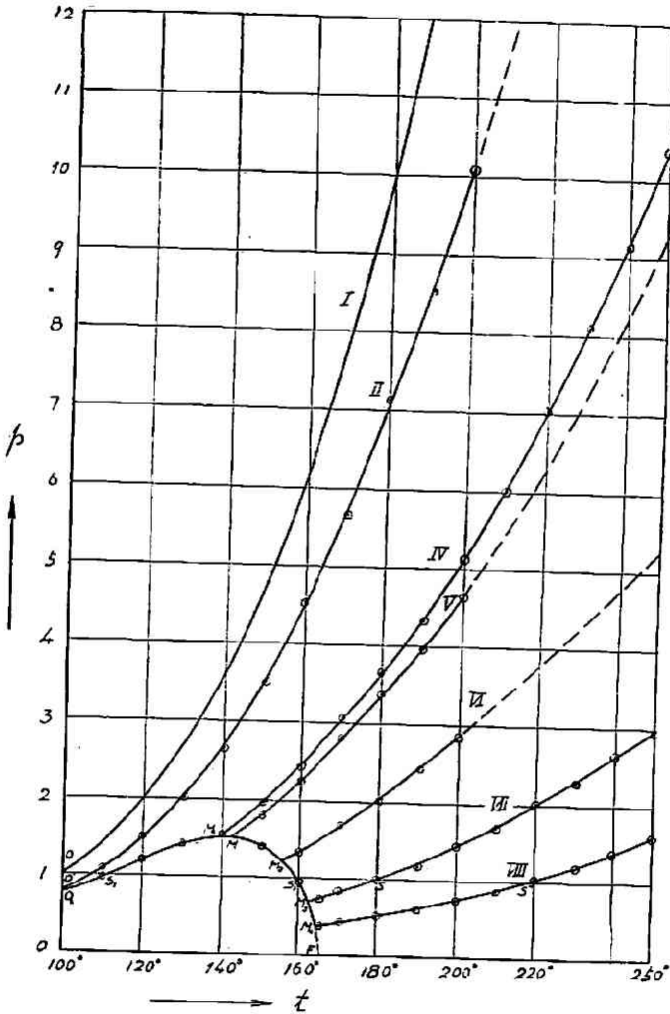
此等の結果を t - p 圖に示せば第二圖の様である。

此の實驗の結果 100° 以上に於けるマンニットの水に對する溶解度を大體知り得た。即ちマンニットと水との混合の比と其の混合溶液

(58)

(横田泰三) 濃厚水溶液の蒸気圧の測定(第二報)

第 二 圖



—(原 報)—

の蒸気圧曲線が飽和溶液の蒸気圧曲線より分離上騰する點(即ち飽和状態より不飽和状態に移る温度)よりして次の如き結果を得た。

第 八 表
マンニツトの溶解度

$t^{\circ}\text{C}$	水 100 瓦中に溶ける量 (瓦)	重量 100 分率%
137.5	500	90
140.0	1010	91
156.0	1900	95
162.5	4900	98
165.0	9900	99

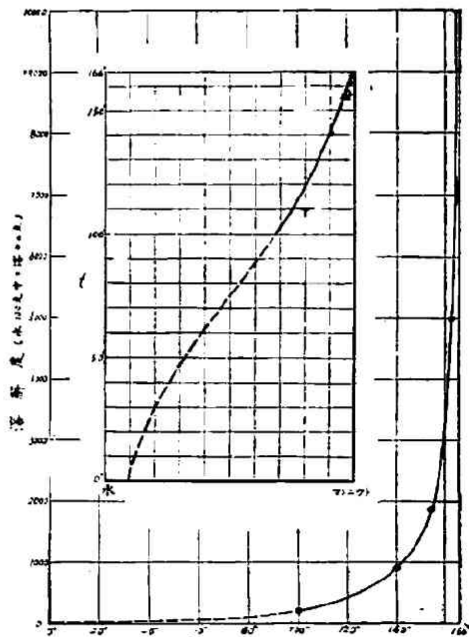
此の結果を第三圖に示す。

第 三 圖

點線は Joseph M. Brahm の實驗結果で實線は上記の結果に相當するものである。而て此等兩曲線は圓滑に連續してゐるのを見る。

考 察

1. 實驗の正確度 此の實驗裝置には壓力指示計の非常に鋭敏なるにも拘らず實驗の性質上他に一二殆ど回避すべからざる缺陷がある。その内最も著しきものは溶液並に水蒸氣の温度の測定の困難なる事である。是は容器の加熱に



(60)

(横田泰三) 濃厚水溶液の蒸気圧の測定(第二報)

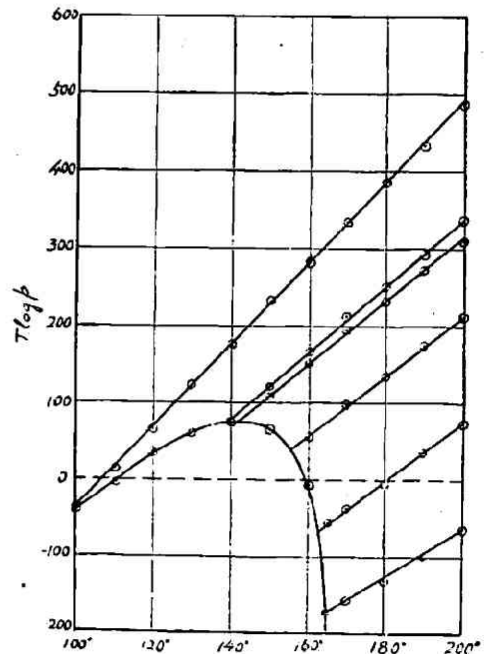
電氣爐を使用せるがためで壓力指示計等の關係上爐は比較的細長き圓筒形で而も爐内は空氣槽であるから其の上層と下層に於て可成溫度を異にし全體を均一溫度に保つ事及び長時間同一溫度に保つ事は甚だ困難であつた。此の缺陷を補ひ溫度の誤測を可及的に避けんがため余は寒暖計の水銀球を常に容器の壁殊に氣相と流相との境界面の壁に接觸せしめ溫度の測定は毎回之を甚だ徐々に變化せしめ(15分乃至20分に約 0.5°C)上昇度並に下降度に二回宛の測定をした。

次に水の量に關して古谷博士の實驗に於ては填充後真空ポンプに依る吸引に際し微量なれどこれが逸出する恐あり、且つ側管の封鎖に際し尙U字管及び其の尖端部に残り得る微量の水に依る誤差は水を小硝子球中に封入する事に依り避け得たり。

更に容器中の真空度に就きても同様U字管及その尖端部に残留し得る瓦斯體の影響を避け得た。

2. 實驗結果 第二圖に於て曲線Iは水と水蒸氣の平衡を示す。曲線IIはマンニット60%(重量比)の水溶液と水蒸氣との平衡を示し約 90°C 邊りに三重點を有しそれ以上の溫度に於ては不飽和なる水溶液と蒸氣との二相の二變系である。曲線IVはマンニット90%の

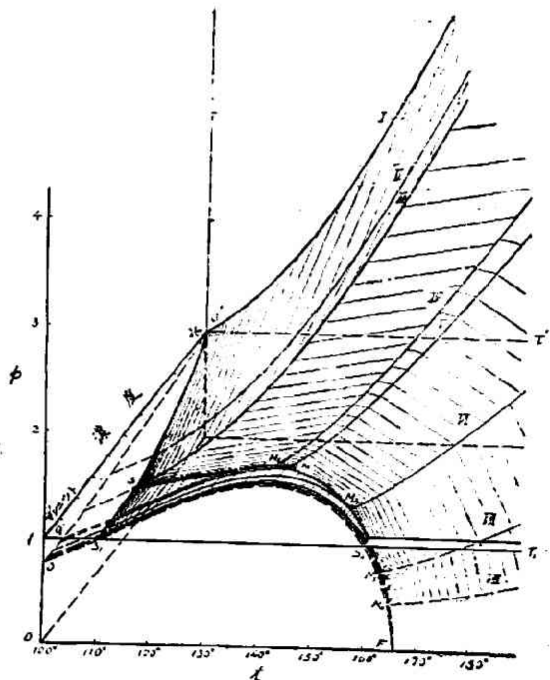
第 四 圖



水溶液の平衡を示すもので OS_1M_1 は水蒸気、水溶液、固体マンニットの三相間に平衡を保ち、即ち一変系で M_1 (約 137.5°C) に於て固相を失ひ水蒸気と溶液の二変系に變る事を示す。即ち M_1 は蒸気—溶液、溶液—固体、蒸気—固体の三重點であつて此の點(温度)迄は溶液は飽和するがそれ以上に於ては不飽和となるから曲線 M_1A_1 は曲線 $OS_1M_1MM_2F$ より急に分離上騰するのである。

次に曲線 V, VI, VII, VIII は夫々マンニット 91%, 95%, 98%, 99% の平衡曲線で上記曲線 IV と全く同様の状態を示し $M_1M_2M_3M_4$ は何れも同様三重點である。而て曲線 $OS_1M_1MM_2M_3M_4F$ は水蒸気、溶液、マンニットの三相よりなる一変系の平衡状態を示すもの、即ちマンニットの飽和溶液の蒸気圧の状態を示すものである。F はマンニットの熔融點を示し溶液が無限に濃厚なる場合—即ち水の量に對しそれに溶けるマンニットの量が無限大となれる極限の場合に F に於て蒸気、溶液、マンニットの熔融體及び固体マンニットの四相が不變系を保たねばならない。即ち F は四重點である。

第五圖



(62)

・ (横田泰三) 濃厚水溶液の蒸気圧の測定(第二報)

茲に注意すべき興味ある問題は 1. 普通の沸點 S_1 の外に Roozeboom の所謂第二沸點 S_2 の決定された事。2. 曲線 $OS_1M_1MM_2M_3M_4F$ の最大點 M はマンニット 91%, 水 9% 即ち $N/N_w=1.003$ の溶液の變相點で此の點に於ては明かにマンニットは全部水に溶解し而も飽和せるが故に、飽和溶液の蒸気壓は溶質マンニットと溶媒水とが等分子數に溶け合つた場合に最大點に達せる事。3. 溶液は如何に濃厚にても不飽和なる以上はその蒸気壓と溫度の關係は大體 Clausius-Clapeyron の式に従ふ事。(第四圖 $T \log p$ を T に對して圖表せしもの参照)。

更に此等の結果を溫度、壓力、濃度の 3 デメンションに立體的に表はしたものを第五圖に示す。平面 $T_1O_1O_1'T_1'$ は一氣壓の面にして曲線 I, II, IV, V, VI, VII, VIII は第二圖のものに相當する。 S は一變系曲面と一氣壓面との交線(即ち一變系の沸點の曲線)と二變系曲面と一氣壓面との交線(即ち二變系の沸點の曲線)との交點にして亦變相點である。従つて曲線 $SM_1MM_2M_3M_4F$ は飽和溶液の無氣壓曲線で一方より言へば第三圖に示された溶解度曲線に相當するものである。

破曲線 OS_2S_2F は無限に濃厚なる溶液(即ち水の量に對しそれに溶ける無限大の液底體を有する溶液)の水蒸氣溶液、固體の三相の平衡曲線なり。

結 論

不揮發性溶質の水溶液の溫度による蒸気壓の變化は其の溶液が不飽和なる間は如何に濃厚にても大體 Clausius-Clapeyron の式に當嵌る如き狀態を呈してゐる。而して其の飽和溶液の蒸気壓曲線は Roozeboom の説の如くある極大値を有してゐる事は實驗的に明に證明された。然しこの現象の原因に關する考察は次の機會に譲る。

摘 要

—(原 報)—

(横田泰三) 濃厚水溶液の蒸気圧の測定(第二報)

(63)

1. マンニツトの濃厚水溶液に於て 100°C 以上 200°C 乃至 250°C 迄諸種の濃度に於て其の蒸気圧を測定した。
2. Roozeboom の飽和水溶液の蒸気圧降下説を實驗的に直接證明した。
3. マンニツトの第二沸點を決定した。
4. マンニツトの飽和水溶液の蒸気圧はマンニツトと水との量が等分子數なる状態に於て最高點に達する事を發見した。
5. Clausius-Clapeyron の式は濃厚溶液に於てもよく當嵌る事を認めた。

終りに堀場教授の御懇篤なる御指導並に御校閲を感謝するとともに此實驗中絶へず御援助下されし古谷博士に謝意を表します。

昭和四年九月

京都帝國大學物理化學研究室に於て