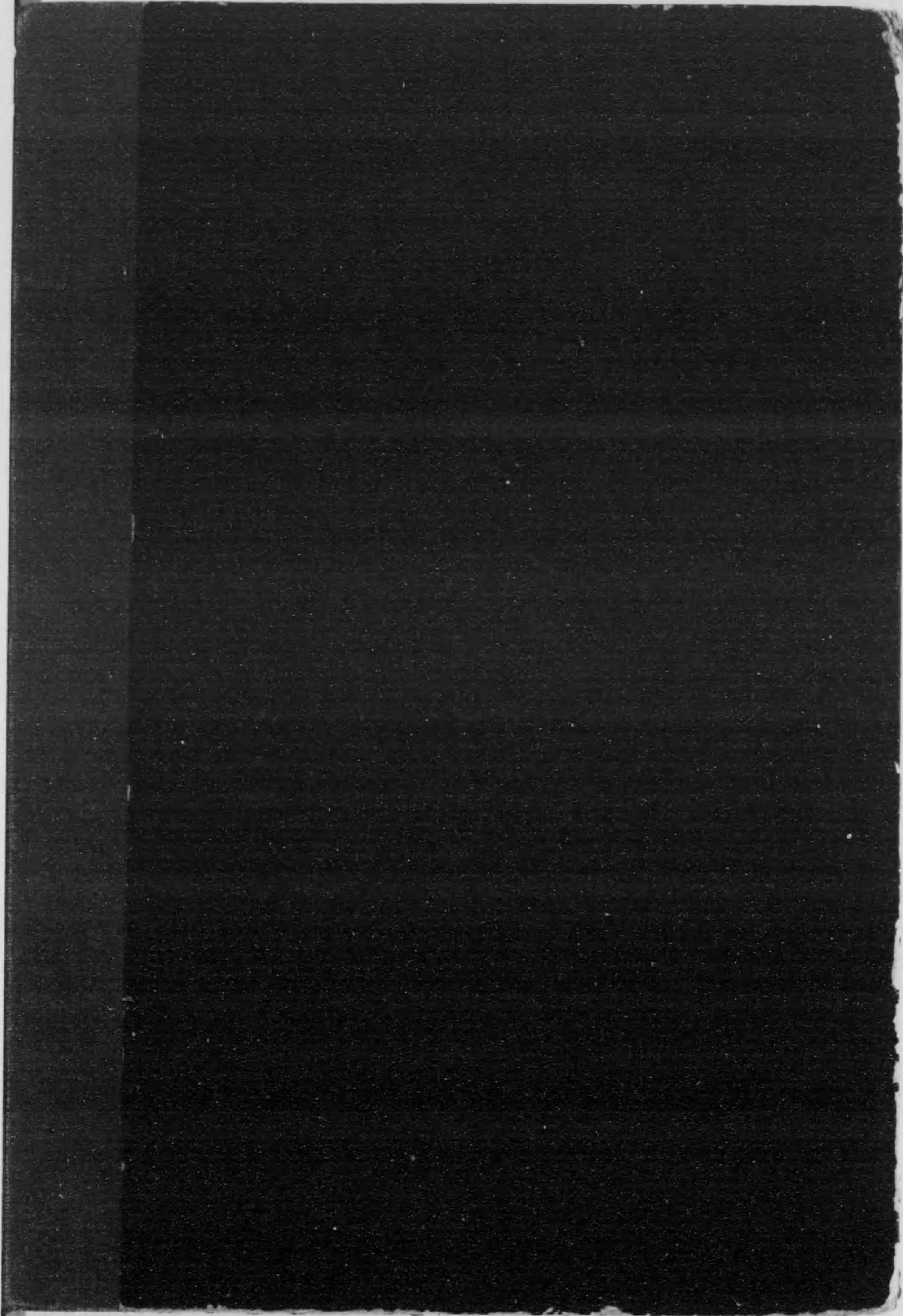
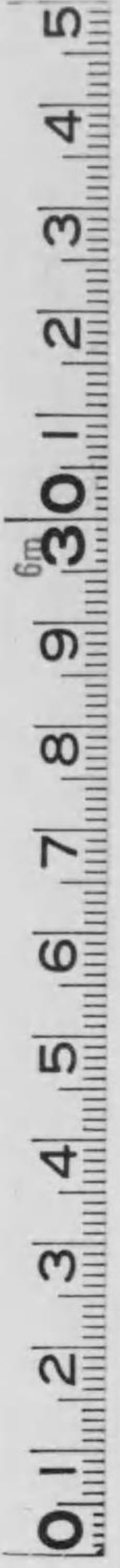


始



47
194

47-194

WILHELM OSTWALD
PRINZIPIEN
DER CHEMIE
EINE EINLEITUNG IN ALLE
CHEMISCHEN LEHRBÜCHER

化學の原理

すべての化學教科
書に對する緒論

獨逸 キルヘルム オストワルド博士原著

九州帝國大學工科大学教授

工學士 丸澤常哉 譯

東京

丸善株式會社

大豆
4. 6. 1
内交

原著者序

各種の科學に於ける問題を別ちて二種となし得べし。第一は新種の事實を發見し或は新種の經驗を集積して科學の外的範圍を豊富ならしむるに在り。第二は既に知られ居る諸般の事實を總括して相互の關係を明かにし之れに秩序系統を與ふるに在り。第二の問題たるや一見顯著ならざるが如き觀あり。雖其重要なる點に於ては第一の問題に比較して毫も遜色あるものに非ず。殊に第一種の方面に於ける進歩が急速となりしに伴ひ益々第二種の方面に於ける研究の發達を必要とするに至れり。蓋し雜多なる個々の事實に通曉して全科學を研究並に教育の目的に便ならしめむと欲せば第二種の發達を措いて他に其途なければなり。

化學に於ける實驗的方面の異常急速なる發達は方法學的の研究を稍々壓倒せしやの觀あり。勿論孰れの時代に於ても此方面に於

ける研究が全然其跡を潜むるに至りしことは未だ嘗てあらざるなり。然り而して最近數十年間に殊に有機化學の範圍に於て出顯したる種々雜多の理論新説の運命を考察する時は此等の諸説の大多數はよし朝生暮死的の短命なるを免れざりしことは云へ而も時代の要求に促がされて生み出されしものなることは何人とも雖非認し難かるべし。而して此等の諸説たるや孰れも諸般の事實を概括するを目的とせるものにして目的其者が全く必要にして且正當なりしに關らず斯くの如き不満足なる結果を見るに至りし原因は抑々那邊にか存する。余は信ず是れ此等の諸説に殆んど皆根本的の誤謬を含みしを以てなるを。即ち説明解釋を要すべき現象に對して假説を用ゐる豫め邪路に陥りしを以てなり。

化學に比較して年長にして且簡單なるため夙に成熟期に入りし他の科學を省察する時は吾人の執るべき正路の如何なるものなるかを認め得べし。數學幾何學力學等の諸科

學は既に久しき以前より其根本的基礎に關して特殊の注意を拂ふところありき。而して是れによりて此等の科學の基礎は明白不拔となり至大なる効果を收むることを得たるのみならず近年に於ては現代の哲學的風潮に鑑みて更に銳意斯種の努力を加へつゝあり。現代に於ける科學上の業績中重要にして且効果の著しき部分は實に斯くの如き研究の賜物に他ならざるなり。此等の研究たるや最終の眞理を闡明し其間の關係を明瞭とすを目的とするものにして此等の眞理は亦更に深奥なる研究の基礎となるものに他ならず。從て其方針とするところは類似性若くは假説の構成に非ず。諸種の概念の智慮的分析と此等の概念を生むに至りし最普遍なる經驗上の事實を指示するに在るなり。

然るに化學に於ける斯種の研究は極めて僅小なるものあるのみ。僅にフランツ・ワルトの如き獨立なる思想家ありて數十年來孤り此種の問題に就て研究しつゝあり。雖斯種

の研究の根本的精神に對する世人の理解は誠に遅々たるものあるに過ぎず。今より三年前余はファラデー講演會に於て此方面の研究に關し同學の士の注意を喚起せんを試むるころありき。而も其効果は吾人の意を強うするものに非ざりき。當時聽くことを得たる少數の反對説も畢竟するに誤解に基づくものにして斯種の思想が當代の傑出せる化學者に對してすら如何に難解なるかを實證せしに過ぎず。然りと雖斯くの如く一見前途に希望なき場合に於ても更に銳意一番忍耐して努力する時は其結果驚嘆に値すべきものあるは余自身の經驗に徴して之れを知る。而して現下の場合に於ても今や斯くの如き時機の到達せるものと傲して可なるべきを信ずるなり。

本書の目的とするところは化學に於ける諸般の事實の基礎となるべき事項の意義と關係とを表示するに在り。而して此目的に關係無き事項は努めて説示せざるを方針とせ

り。數年前「無機化學梗概」を著したる時余は其序文中に個々の物質の性質に拘泥せずして化學を有理なる科學的の系統に組織し得べしとの意見を洩せり。本書は或意味に於て此思想を實現せしものに他ならず。而して此目的を遂行するに方りて一方に於ては聯絡上全く初歩の事項をも新に述ぶる必要起り。他方に於ては從來等閑に附せられ居たる諸關係を明かにするため全然新種の吟味を實施すべき必要を見たり。而して斯種の事業を初めて實行するに方り其困難が如何に大なるものなるかは本書の起草に際して極めて明白となれり。本書の内容に精粗難易の不平均なる如き缺點多々あるべし。雖上の理由に基づき讀者の寛恕を乞はむとす。而して此事業が早晚實施せられざるべからざるは固より疑の存せざるころにして是れ余が全力を盡して誠心誠意此事業を遂行したる所以なり。

*〔譯者註〕 理學博士池田菊苗氏の和譯あり

更に此問題の教育上の意義も亦科學上の意義と同一程度に重大なるものあり。蓋し根本的の原則に關する問題は各階級の學徒が最初に遭遇するところにして此點に關して屢々不知不識の間に養成せられたる見解は此等の學徒が發達して後年化學者となりし時の心的特異性を左右するに至るものなり。本書を題して一名「すべての化學教科書に對する緒論」と名けしは此點を商量して選擇せるものなり。勿論酸素若くは鹽素が化學上の個體たることだに學修せざる年少初步の學徒が本書の全内容を理解し得べしとは信ぜず。すべての化學的教育の基本は餘りに少數に過ぎざる特徴ある重要な物質を精確に學知するに在り。云ふは余の持論にして今も昔も異なることなし。然れども既に斯種の初步の智識を確得したる後は此等の個體の全部に共通なる關係を講究し暫くすべての偶然性を離れて此等の全體に亘りて概括總覽するは益ありて害なし。

教師諸君に對しては本書は斯くの如き普遍性を如何に解し實驗化學の教授に際して是れを織合加味するの途を指示せん。化學を以て階音に譬ふれば此等の普遍性は其原音を構成するものにして必要と希望とに應じて教師諸氏は化學をして種々の音調を發せしめ得べし。更に他の譬喩を用ゐて云はんか化學を以て一の身體と做せば此等の普遍性は其骨骼を構成するものなり。教師が其教育を眞の美術品たらしめむと欲せば種々の化學的の個體を以て此骨骼を包む時其内部に骨骼の存在するところを認識せしめざるべからず。

實際上此問題を如何なる風に解決すべきかは余の舊著「無機化學梗概」並に「化學學校」なる二書中に於て示すところありたり。當時余は此問題に對して同一程度に良好なる解答が無數に存在すべきことを説けり。而して此點に就ては本書に於て更に深奥に指摘するところありしと信ず。教師諸君が各自其解答

を發見するに方り本書に據りて其途を容易
ならしむるに裨益あらば幸甚なり。

グロースポータンに於て一九〇七年九月

キルヘルムオストワルト

譯者序

本書は自然科學者兼哲學者として命名東西の學界に普き前獨國ライプチッヒ大學教授キルヘルムオストワルト Wilhelm Ostwald 博士の原著 *Prinzipien der Chemie* の翻譯なり。原書刊行の趣旨目的等に就ては原著者の序文中に精しきを以て茲に贅せず。唯々淺學なる譯者が自ら揣らず斯くの如き大著の翻譯を企てたる趣旨に就ては下に一言せむご欲するところなり。

本邦中學校の化學教科書中に多少の理論を加味して單なる事實の羅列以外に化學に於ても猶幾多の事實を一貫せる普遍の原則が存在するものなることを論述せるは(余の知るごころにして誤なくば)理學博士大幸勇吉氏の近世化學教科書に始まれりご信ず。爾來歲を閱するご拾有六年初等の化學を學ぶ者も多少の理論的智識を得るに至りしご雖(此點に於ては大幸博士の功没すべからず)

是れを幾何學物理學等の如き推理的學科に比較する時は學徒は化學を以て所謂「暗記學科」の一に數へて徒らに水素の性質鹽酸の製法と云ふが如き個々の事項の暗誦に勉め其間に現存する理論的方面を閑却せむとするが如き傾向は非認すべからざる所なり而して中學の化學教科書中に加味せられたる理論が果して其程度の學徒に對して重きに過ぐる負擔なるかと云ふに之れを物理學數學等に比較する時は決して難解なるものに非ず要は教師其人の教授上の手腕如何に關するものなりと信ず。

而して中學時代に先入主となりし印象は學徒が進んで高等學校若くは高等專門學校に入るに及びても容易に脱する能はず依然化學を以て暗記的學科視し専ら事實の記憶に勉めて推理的の方面を顧みず事實を知る事の多少を以て化學に於ける造詣の深淺の尺度とするが如き惡傾向あり極端に云へば斯くの如きは人を以て辭書視するの謂にし

て蓋し學を進め其活用を大ならしむる正路に非ざるべし斯く云へばさて決して事實上の智識を無用視するに非ず事實上の智識は化學の根本的基礎となるものにして其重要なるは改めて吾人の喋々を要せず然りと雖人の記憶力には限りあり既知の事項の千分の一だも之れを腦裏に貯ふるは至難なり然り而して假りに記憶し得たりとするも是れを活用するを得ずば果して何の効かある畢竟するに是れ辭書と選ぶところなきのみ現今本邦に於ける化學教育が餘りに個々の事實の末に趨りて其基礎教育を閑却するの弊無きやを虞る既に原著者が其序言中に道破せられし如く重要なる個々の智識を得たる後は暫く此等の事實に普遍なる一般的原則に就て考究し化學的の推理力を練磨するは頗る緊要なりと信ず斯くの如くして後更に細に入り徹に亘らば効果頗る大なるものあるべし本邦の現状に鑑みて殊に此感深からずばあらず。

此意味に於て本書を中學程度の化學教育を受け更に高等の化學を學ばむと欲する諸氏並に中學程度の教育に従事せらるゝ教師諸君に薦めむと欲す。此等の諸氏に對して或は化學的推理力を涵養する上に於て或は教授上の參考として多大の效果あるべきを疑はず。

本書の讀者にして更に進んで化學的理論の定量的關係を究められむと欲せば理學博士大幸勇吉氏著物理化學講義あり。此他最新刊の理學博士片山正夫氏著化學本論あり。兩書共に歐米諸國にも稀れなる良書として本邦の讀書界に推薦せむと欲す。

更に化學を純科學的系統に論述するに方り本書の如く全然假説を排除すべきものなるか否やに就ては學者間に大に異論あるべし。然れども余が本書を譯出して本邦の讀書界に紹介する趣旨は前陳の如く化學的推理力の養成と初等の化學教育に従事せらるゝ諸氏の參考資料に供せむとするに在り。此點

よりすれば本書の如きは實に無比の良書と云ふも敢て溢美には非ざるべし。

原書は西曆一九〇七年(我明治四拾壹年)の出版にかゝる。其後研究せられたる新事項に基きて譯書中に短註を加へたるもの數箇所あり。猶第六章元素及化合物の條下の相圖中に原書の誤植と確信したる三四の點を改めたる所あり。是れによりて原書の價値を傷くることなかりしかは譯者の窃かに處るゝ所なり。

譯文は達意を目的とせしため時として冗長に失し爲めに原著者の勇健なる筆致を傳ふる能はざりしは大に遺憾とする所なり。是れ東西語法の異なるに歸因すと雖一に譯者の不文の致すところならずんば非ず。記して讀者の諒恕を乞ふ所以なり。

譯語は多く本邦の化學界に普及せるものに據りしも中には必ずしも然らざるものあり。

終りに臨んで原著者オストワルト先生が

翻譯權の讓與を快諾せられしことを深謝す。

福岡市に於て 大正四年四月

丸 澤 常 哉

化學の原理目次

第一章

物體、物質及性質 自 1 頁
至 28 頁

物體 1. 自然律 2. 任意性及比性 4. 物質及混合物 5.
化學的變化 6. エネルギー 7. 機械的性質 9. 空間 11.
重量 12. 重量の保存 13. 質量 15. 密度並に容積 17.
容積のエネルギー並に壓 18. 量及強さ 19. 熱と温度 24.
壓縮度 26. 熱膨脹 27.

第二章

形 種 自 29 頁
至 50 頁

形種 29. 固體、結晶 29. 弾性及形のエネルギー 31.
表面エネルギー 33. 固體容積の變化 33. 結晶の熱膨脹 34.
液體の表面エネルギー 36. 粘性 37. 容積 38. 水の行爲 39.
密度の測定 41. 液晶 44. 氣體 44. ボイルの定律 45.
ゲーリュサツクの定律 46. 絶対零度及絶対温度 47. 氣體方
程式 49.

第三章

混合物、溶體及純粹なる物質 自 51 頁
至 64 頁

物質の種類 51. 混合物 54. 分離の方法 55. 混合物
の性質 56. 液溶體 57. 他の形種に於ける溶體 58. 液體

と固体との混合物 59. 液体混合物 62. 気体との混合物 63.
泡 64.

第四章

形種の轉移及平衡

自 65 頁
至 102 頁

第一節 液体及気体間の平衡 65 頁.
状態の條件 65. 気体の液化 65. 純粹なる物質及溶體 67.
可逆性 67. 平衡 69. 飽和 70. 壓の影響 70. 水の
蒸氣壓 72. 蒸發に際する容積の變化 73. 蒸發熱 75.
熱量の測定 76. エントロピー 77. 臨界點 78. 相⁸⁰.
自由度⁸¹. 昇華 84. 超越 85.
第二節 固体及液体間の平衡 86 頁.
凝固及融解 86. 壓の影響 88. 過冷 89. 轉位律 90.
第三節 三種の形種間の平衡 91 頁.
三重點 91. 平衡律 92. 三重點に於ける蒸氣壓曲線 95.
第四節 固体間の平衡 96 頁
同素多形性 96. 壓の影響 97. 超越現象 97. 漸進律⁹⁹.
全素多形性諸形の蒸氣壓 101.

第五章

溶體

自 103 頁
至 178 頁

總論 103 溶體の種類 105. 気溶體 105. 擴散 106.
諸定律の適用 107. 分壓 107. 溶體の気体恒數 109. 氣溶

體の他の性質 110. 気溶體を成分に分別すること 111. 半透
性壁 112. 漸進的分別 113. 形種の變化との比較 116.
純粹なる物質 117. 液体と気溶體 117. 飽和 119. 壓の
影響 120. 温度の影響 121. 相律¹²¹. 成分¹²³.
組成¹²⁵. 液溶體 127. 液体中に気体の溶解 129. 吸收
律¹³⁰. 液体と液体との溶體 132. 無限の溶解度 133.
極大及極小 135. 有限の溶解度 136. 壓及温度の影響 137.
臨界溶點 138. 液溶體の分別 140. 溶體の蒸氣 141. 蒸
溜 145. 分溜 146. 顯著點 148. 顯著溶體 149. 液
體より生ずる気溶體 151. 一部分溶解する液体の蒸氣 152.
起り得べき場合 156. 複線 158. 固体との平衡 160. 壓
及温度の影響 162. 固体より生ずる液溶體 165. 共融點 167.
普通の溶解度曲線との關係 169. 融點に於ける溶解度 170.
同素多形體の溶解度 174. 高次の溶體 175. 顯著點に関する
總說 176.

第六章

元素及化合物

自 179 頁
至 268 頁

互變性 179. 狹義の化學的變化 181. 元素¹⁸². 化學
的變化の可逆性 185. 元素の保存 187. 合成的變化 189.
連續律 190. 圖解 194. 同一の形種を有する相より生ずる溶體 196.
異なる形種より生ずる溶體 202. 温度軸 205. 沸點曲線 207.
二種の液相 209. 一の氣相と二種の液相 211. 融點曲線 214.

昇華曲線 216.	更に複雑なる場合 217.	化合物の出現 218.
二種の氣體 220.	總括 232.	温度の影響 234.
なる條件 239.	二種の氣體 239.	エネルギー 245.
例の定律 246.	二種の液體 248.	二種の固體 253.
的變化 253.	氣體 255.	液體 257.
個々の場合 261.	氣體の發生 262.	液體の析出 264.
體の析出 265.	溶體が均一性を保有する場合 266.	

第七章

化合量の定律

自 269 頁
至 290 頁

定比例律 269.	化合量 272.	二次并に高次の化合物 273.
化合物の化合量 277.	有理倍數律 277.	化學式 279.
學方程式 282.	化合量確定の方法 285.	化合量の不定 287.
化合量の一般的意義 289.		

第八章

束一性

自 291 頁
至 318 頁

氣體容積の定律 291.	化合量との關係 292.	化合量及分子量 293.
數値 298.	稀薄溶液の性質 300.	分子蒸氣壓降下 302.
滲透壓 303.	數字上の關係 306.	解説 310.
る影響 311.	溶液律の意義 314.	凝固點の蒙 束一性 316.

第九章

反應速度並に平衡

自 319 頁
至 349 頁

反應速度 319.	可變速度 322.	反應速度律 323.	觸媒 325.
理想的觸媒 330.	化學的平衡 333.	多相 336.	質量作用 の定律 338.
觸媒は平衡に影響するものなりや 344.	異常性の解釋 339.	平衡状態の測定 342.	歸納法及演繹法 345.

第十章

異性

自 350 頁
至 367 頁

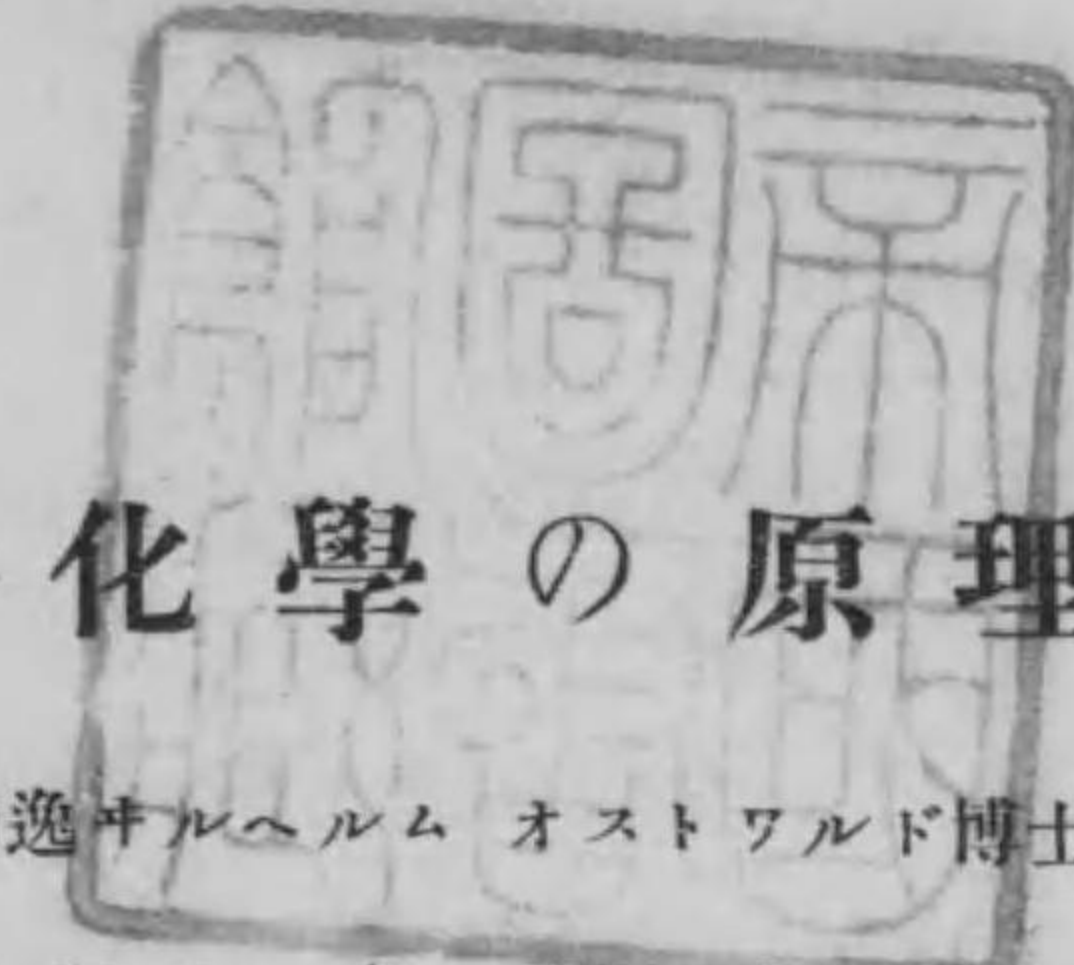
組成と性質との關係 350.	多形性 353.	多形性諸形の安定度 を定むること 354.
構造 361.	異性 356.	同量異性及異量性 359.
價 363.		

第十一章

オン

自 368 頁
至 379 頁

鹽類 371.	ファラデーの定律 370.	化學上より せるイオンの概念 371.
分子 372.	一價並に多價のイオン 374.	鹽類の 律の適用 376.
	電離 378.	



化學の原理

獨逸キルヘルム オストワルド博士原著

工學士 丸澤常哉 譯

第壹章

物體, 物質及性質 (Körper, Stoffe und Eigenschaften)

物體 (Körper) 化學は無機の自然科學に屬し外界に於ける無生の對象換言すれば無生の物體に就て論述する學科なり。茲に物體と稱するは空間の一部分を占有し自己を圍繞する部分と行爲を異にすることによりて此等周圍の部分と明かに區別せられ得べきものを意味す。行爲 (Verhalten) とは吾人の感覺機官が受くる印象の謂なり。五官の活動によりて吾人は物體の行爲を直接に經驗し得るのみならず諸物體相互間の行爲を觀測して得たる經驗を利用し得たるなり然りと雖物體の行爲に就て吾人の與ふる説明は要するに直接の感覺によりて認識せるところを根據とするなり。

抑、物體といふ概念の發生せる所以を索ぬるに或種の諸性質が全一の空間内に共在し之れが空間的の位置を轉移するも此等の諸性質は依然共在して離散せずと云ふ事實に歸着するなり。例へば茲に「瓶」と名くる一種の物體ありとせよ。吾人が其實在を認識し得る第一の原因は一定の場所より發せし光が吾人の眼に到達するに由るなり。次に光の

印象を與ふる場所に觸れたりとすれば吾人の觸感は確に一種の刺撃を受くべし更に此等の性質を具備する空間の部分を轉位せんとせば或仕事を行はざるべからず。是れ瓶には重量ありと稱すり所以なり。更に此仕事を行ひしとすれば上に掲げし諸性質は他の多數の性質と共に同時に轉位して新位置を占め之れによりて諸種の性質は相互の關係を變することなし。斯くの如くして日常の經驗は或種類の性質が空間的に共在することを吾人に教示す。斯種の經驗を集積し之を概括する時は茲に物體といふ概念を得るに至る斯くの如き經驗を規則正しく屢々反覆して得たる結果を名けて自然律と稱す。例へば「或種の諸性質は相互に關聯し其中の一を他の性質に關係なく隨意に轉位するを得ず一の性質を動かす時は他の諸性質も亦同時に動く」と云ふは一の自然律なり。斯くの如き自然律を他の簡單なる形式を用ひて概括表示せしものを概念 (der Begriff) と云ふ。此形式としては普通語又は名を用ふれども科學上には此他に種々の記號を用ひて特殊の概念を表示する場合多し。後章に於て述ぶる化學式の如きも特殊の概念を表示する記號にして語には非ず。

之を要するに物體と云ふ語は色、光澤、形狀、重量等の諸性質が吾人の經驗上共存するものなりといふ概念を表示するなり。

自然律 (Naturgesetz) 自然律と云ふ語は法律と對照せられ輒もすれば非常なる誤解を招く虞あるが故に此の點より云へば蓋し適當なる名稱には非ざるべし。自然律の本義は諸經驗間に存在する一定の關係を指示し種々の經驗は此關係に基きて或は同時に發生し或は一定の順次に従ひ秩序的に起るべきことを説明するに在り。例へば物體は存在す

といふ自然律は光澤、硬度、一定の形狀等の如き諸性質を認識する空間内には常に亦重量といふ性質をも認識し且此等の性質は皆同時に一の位置より他の位置に動かさるべきものなりと云ふ吾人の經驗を表示するなり。

勿論吾人はかゝる關係の成立するすべての場合を悉く觀察し得るものに非ず従て此關係は過去に於て常に成立せしものにして未來に於ても亦常に成立すべしと絶對的確實に斷言する能はず。されど吾人が此問題に就て吟味せる如何なる場合に於ても常に同一の關係を得たるが故に未來に於ても亦同一の關係を得るならんと假定するなり。此結論は既に久しき以前に於て下されたるものにして從來無數の場合に就て其眞偽を試験せられ常に其確實なることを證せられたり。従て未來に於ても亦其確實なることを證し得べしと假定するは非常に確からしきことなり。

吾人が從來觀測せるすべての場合に於て諸經驗の間に或種の關係成立せりとすれば此等の經驗を集積總括して得たる自然律を根據として吾人は未來に於て同一の經驗が反覆せらるゝ時其間に亦同一の關係が成立すべきことを期待し得るなり。而して此期待が過去に於て事實により確證せられたる回数多きほど益々未來に於ても此期待の誤りなかるべきことを信じて可なるべし。

上に述べしところより明かなる如く自然律といふ概念は絶對的の必然若くは強制の意味を含まず。其基礎とするところは種々の出來事の間、に於ける空間的并に時間的の關係に就て行へる觀察に在り而して此等の觀察に基きて未來に於ける斯種の關係を豫言するは自然律に重大

なる意義の存する所以なり。即ち自然律は一種の道知るべの性質を有す吾人が或種の經驗を行へる時如何なる結果を豫期すべきか或は他の結果を生せしめんと欲せば如何なる條件を實現せざるべからざるか。自然律はかかる疑問に對する解答を吾人に教示するなり。

故に自然律を知れば或範圍内に於て未來の出來事を豫知し得るのみならず亦隨意に之れを發生せしめ得るなり。自然律の莫大なる意義は是實に是に存するなり。

卑近なる一例に就て云へば室内寒冷なる時吾人は暖炉に炭を投すこれのみにては室は温暖となることなし。されど炭に點火し燃燃を起す時は始めて暖かとなるべし。即ち炭が引火して燃燃する時熱を發生すと云ふ自然律を知る時は先づ炭を炉に投じ次に之を燃焼せしむれば室を暖め得べきことを豫知し得るなり。而して多年此の自然律を應用し常に其事實なるを確めし結果吾人は最早之を信じて疑はざるに至れり故に寒冷の季節に備ふるため豫め炭を購入するに必要な費用の支出を敢て惜まざるに至るなり。

任意性及比性 (Willkürliche und spezifische Eigenschaften). 物體の有する性質は悉く上に述べし如く持久的に共存するものとは限らず物體の重量は其の一部を取り去るか或は之に他の部分を附加するに非ざれば決して變ずるとなしと雖温度、電氣的性質、運動の状態等の如き諸性質は之に反して隨意に變じ得るものなり。従て物體の性質を二種に區別し得。其一は物體內に存留しその共存によりて物體と云ふ概念を吾人に與ふる性質にして之れを名けて**特種性**又は**比性** (arteigene oder spezifische Eigenschaften) と云ふ。其二は物體と隨意に結合若く

は分離し得る性質にして之れを**任意性** (willkürliche Eigenschaften) と稱す。此兩種の性質の差異は極て重大なるものにして物理學及化學なる兩科學の區別は此差異に起原す即ち比性を論ずるは化學にして任意性を論ずるは物理學なり。

各種の物體は熱くするとも冷かならしむるとも、電氣を帶ばしむることも、赤色又は青色の光を以て照すとも、或は磁氣を帶ばしむることも皆隨意に之を行ひ得。すべて此等の場合は任意性に關するものにして直接化學の關するところに非す即ち物理學の領域に屬す。他方に於ては吾人は銀と云ふ物體の金屬的性質、電氣及熱の良導性、空氣中及高温度に於て變化せざる性質又硝酸中に溶解する性質等を個々に奪ひ若くは變更するを得す。此等の關係を考察するは即ち化學の領域に屬す。

一の物體の量及外形は隨意に變じ得るが故に此等の性質は亦任意性に屬す従て化學に於ては物體の量及形を顧慮することなし。斯くの如く物體を唯其比性に就てのみ考ふるごき特に之を物質 (Stoff) と名く。諸物質の比性が全く同一なるごき此等の物質は同一なりと稱す。

物質及混合物 (Stoffe und Gemenge). 吾人が一の物體の比性の種類及大小に就て一定せる解説を下し得るは物體の孰れの部分を取るも此等の性質が全く同一なる場合に限ること明かなり。若し然らずして一の物體の性質がその部分によりて異なりとせば孰れの性質を以て此物體に屬するものごすべきか不定なればなり。

然るに吾人が天然に發見し或は人工的に製出する物體は悉く如上の假定に一致するものとは限らず。例へば河中の石を取りて見よ。勿論多數の中にはその孰れの部分をさるも均一にして之れを碎きて得たる

各小片が皆同一の色、硬度、密度等を有する場合もあるべしと雖中には單に色を見たるのみにて種々の材料より成ることを知り得る場合尠なからず、かゝる物體に就て更に精査するときには色を異にせる諸部分は一般に亦他の性質をも異にするを知るなり。第一の種類に屬する物體は之を均一なる物體 (Gleichteilige oder homogene Körper) と呼び第二の種類に屬するものを混合物 (Gemenge) と稱す。

以下先づ吾人の考察せんとするは均一なる物體即ち一定せる比性を有する物體なり。物質は常に均一なる物體なり。

例へば吾人が庖丁、鋸、鋏等の如き器具がすべて同一の物質即鋼鐵より成ると斷定するは此等の物體が皆硬度、光澤、密度、空氣中に於て錆びを生ずる性質其他すべての比性を等しうするに由る。従て化學者は一の庖丁が破損せると完全なると或は又鋭きと鈍きを問はず等しく同一の物質なる鋼鐵より成るものとして考察する然に此等の差異は之を使用する勞働者に對しては重要な問題なり。全く同一の物體にても種々の科學の研究材料に供せらるゝときは之に對する疑問并に考察は各科に於て夫々異なり。例へば磁性を帶べる刃物は物理學者の注意を喚起すべく歴史的の刃物は考古學者又は美術史家の興を呼ぶべく或は又器具としては文明史研究家の題目となる類之れなり。此等の場合に於て物體としては孰れも同一物なれども研究者の側よりすれば夫々異なる考察を施さるゝなり。

化學的變化 (Chemische Vorgänge). 吾人は亦物質の比性を變化せしめ得。此場合に於ては物質の他の諸性質も亦同時に悉く變化す。換言すれば現存せる物質は消失し全く異なる性質を有する他の物質が

出顯するなり。例へば銀に硝酸を注加する時は新に褐色の不快なる臭氣を帶べる蒸氣を發生し暫時にして銀は消失し水の如き澄明なる液體を殘留す此液體が最初用ひし硝酸と異なることは硝酸に食鹽水を加ふるとき何等の沈澱をも起さざるに關せず此の液體は食鹽水によりて白色の沈澱を生じ且此沈澱は光の作用を受くるとき灰色に變ずることによりて明かなり。

吾人は此の種の變化の頗る多數を知る。炭の燃焼、鐵が錆びを生ずること、動物性又は植物性の物質が空氣中に於て變化すること等は其例なり。すべて此等の現象に共通なる事實は或物質が消失して始め異なる性質を有する他の物質が生成せらるゝことなり。かくの如き變化を名けて**化學的變化**と云ふ。故に化學的變化の起りしか否やを判斷せんには最初用ひし物質の諸性質を知悉し之れを後に生じたる物質の性質と比較するを要す。若し此等の性質相等しからずば化學的變化を起しゝなり。而して性質の變化は常に上例の如く顯著なるものには非ず。かゝる場合に於ては最初并に最後の物質の性質を精確に測定し變化の有無を發見し之に對して判斷を下さるべからず。

エネルギー (Die Energie). 種々の物體の性質は此等の物體が吾人の感覺機官に直接若くは間接に及ぼす關係によりて表はさる。而して吾人の感覺機官の活動は之と外界との間に**エネルギー**の交通あるときに於てのみ起るものなり。されば物體の性質はすべて其**エネルギー**の活動 (Energiebetätigungen) なりと定義して可なり。

エネルギー とは仕事並に仕事より生成せられ若くは仕事に變じ得るものの總稱なり。機械的仕事の保存律 (Gesetz der Erhaltung) は久

しき以前より知られ居るところにして此定律に據れば外界と交通なき一の物系に於ては如何なる機械を用ふるも仕事の量を増加することを得ず。其後仕事は熱、電氣、光等にも變じ得ることを知るに及び此等のものも亦同一の保存律に従ふこと明かとなれり。一定量の機械的工作より吾人は一定量の電氣的の仕事又は光等を生じ得べく更に亦後者より機械的工作を再生し得而して此際得らるゝ機械的工作は始めと全く同一の割合に在り。故に吾人はエネルギーを以て一の實在物 (Substanz) と解釋し得るなり。但し實在物とは其の名の示す如く如何なる狀況の下に於ても保存成立して消滅することなきものの謂なり。此實在物は種々の形に變化し得るものなれども其變化の如何に關せず常に其量に増減なきものなり。

或種のエネルギーは絶えず物體中に結合して存し之によりて物體の重量、質量及空間を定む。重量、質量及空間は性質にして自身エネルギーには非ざれども夫々重力のエネルギー、運動のエネルギー及容積のエネルギーの因子となる。他種のエネルギー例へば電氣、光、熱等は物體と結合せしむることも又之れより分離することも自由なり。即ち物理的并に化學的變化の差異は第一に此等の變化に關與する種々のエネルギーの性質に由りて起るものなることを知るなり。後章化學的現象の研究に於て明示するが如く物體には質量、重量及空間の外に化學的エネルギーと稱する特種のエネルギー結合して存す。而して質量、重量、及空間は常に共存して離なる可からず之れによりて物體と云ふ概念を生ずるに至りしことは前に述べしが如し。従て亦化學的の現象は全く此等三者の伴隨せる物系即ち物體に就てのみ起るものなり。

エネルギーの種類を基礎とするときは無機の自然科学は最完全に最秩序正しく分類し得らる。先づエネルギーの種類と同数の特殊の科學を生ず。即ち機械學、熱學、電氣學、磁氣學、光學(最近に於ては電氣學の一部門たるの觀あり) 及化學是れなり。此他種々のエネルギー相互の關係を論ずる科學を生ず。即ち上に述べし六種の中二種宛組合はすときは十五對となる。その中化學と組み合はさるゝものは五對あり。即ち純正化學の他に機械化學、熱化學、電氣化學、磁氣化學、及光化學の五種を生ず。以下吾人の専ら研究せんとするは化學的變化に對する壓及温度の影響にして換言すれば機械的エネルギー及熱の化學的變化に於ける關係なり即ち本書に於ては純正化學と共に機械化學及熱化學を考察せんとす。電氣化學及光化學は最重要なる現象に際しては時々考察することあるべし。之れに反して磁氣化學の範圍は極て狭小なり。之れ磁氣エネルギーは電氣エネルギー以外に關係するところ全く僅小なればなり。

系統的に云へば此他に三種若くは三種以上のエネルギーが相互に變化する關係を論ずる如き科學を考察するを要すべし。されど從來斯くの如き特殊の科學を設けて發達せしめたるものなく上に述べし二種宛の組合せ中に於て斯くの如き場合を論述するを以て満足せり。特に吾人は化學的、機械的及熱エネルギーの三種が同時に作用する場合を常に考察せんとす。

機械的性質 (Mechanische Eigenschaften). 上の分類に基き先づ物質の機械的性質を考察すべし。此等の諸性質中如何なる物質にも共通なるもの存在す。斯くの如き一般的の性質は空間、重量及質量の三種

なり。此他機械的諸性質中には特殊の物質に限りて存在するものもあり。

吾人は各種の物體を任意に區分し得るが故に此の點より考ふる時は空間、重量及質量は任意性なりと云ふを得べし。然れども吾人が物體を區分する時上の三種の性質の値は常に同一の比に區分せらる。例へば一の物體を區分するに方り殘留せる物體の占むる空間が丁度始めの物體の占めし空間の半分に等しき様にすれば其重量及質量は亦始めの半分に等しき値となる。即ち空間、重量及質量の絶對値は任意なりと雖此等の中孰れか一の値を變ずるときは他の二の値は同一の割合即ち之に比例して變ず。従て此等の大さの比は任意に非ず同一の物質に於ては恒數なり故に比性となる。

上の關係は又一の重要な自然律を表はすものにして即ち絶えず反覆せられたる經驗の結果に他ならず。此經驗を概括して物素 (Materie) といふ概念を生じ重量、質量及空間の三者を以て物素の基本的性質と呼ぶに至れり。かゝる新しき名稱は其概念の由來を明かに理解する限り別に弊害を生ずる虞れなしと雖惜しい哉昔時の發達せざる見解の遺物として物素といふ概念中には上に述べし經驗の結果を概括せる自然律以外に猶他の内容存在するものの如く想像するものあり。即ち物素はすべての現象の基礎となる一種基原的のものにしてある意味に於てはすべての現象に超絶するものなりと考ふる者あり。然れども上に述べし如く物素といふ概念は重量、質量并に空間の三概念を組成して生せるものにして此等三種の概念以上に基原的なる點毫も存在せざるなり。此等の三性質が常に共存するといふ自然律は既に物體及物質といふ概念によりて表示せられ居るが故に同一の意味を表はす如き新概念

を造る必要は存在せざるなり。加之物素といふ名稱に附隨して不適當なる想像を起す虞あるが故にかゝる語の使用は單に不必要なるのみならず亦有害なるものあり従て吾人は以下一切此語を使用せざるべし。

上に述べし定律を専門的に理解せんがためには先づ重量、質量并に空間を定め之を測定する方法を知らざるべからず。

空間 (Raum). 量を測定する一般の方法は之と同種の一定不變なる大さを單位 (Einheit) とし測らんとするものを此の單位と比較してその何倍に相當するかを定むるに在り。従て先づ空間、重量及質量の單位を定めざるべからず。

科學上に用ふる空間の單位は立方センチメートルにして之を略して ccm 又は cm^3 と記す。長さの單位は一メートルの桿にして地球の赤道より極に至る長さは約其 10 000 000 倍に當る。此單位を略して m なる記號を以て表はす。一メートルの百分の一を一センチメートル cm と云ひ各邊の長さが一センチメートルに等しき立方體を以て上に述べし空間の單位と定む。

上に長さの單位と稱せし桿は出來得る限り變化なからしむるため吾人の知れる金屬中最耐久なる白金及イリヂウムの合金を以て之れを造り特別の注意を施して巴里に貯藏しつゝあり。而して諸邦の首府には夫々之れに模倣せるメートル桿を備ふ其の長さは孰れも巴里に在る標準メートルと精確に比較して造られたるものなり。従て萬一巴里の標準桿が紛失する如きことありとするも種々の物體の長さをメートル標準にて知り居るが故にメートルの單位を失ふ虞れは決して存せざるなり。

斯くして吾人は各種の物體の空間を立方センチメートルの單位を以て測定し之れを表示し得るなり。物體が一定の幾何學的形狀を有するものならば其稜を測定してセンチメートルにて表はし次に幾何學の公式によりて其空間を算出し得べし。然し普通物體の形狀は不規則なり。かゝる場合にその空間を測定する方法は後に至りて述ぶべし。一の物體の占むる空間は亦その容積 (Volum) とも云ふ。

重量 (Gewicht). 物體の重量とは普通之れが落下せんとする力を意味す。此力は地球上の位置によりて少しく差異あり即ち赤道に近きほど又地表上高位置に在るほど小となる。然れども觀測の結果に據れば此變化の割合はすべての物體に就て全く同一なりといふ一般なる自然律成立す。即ち任意の二物體あり他の性質の異同は如何なりとも或一地點に於てその重量を等しうするものならば他の任意の地點に於ても亦同一の重量を有す。故に普通重量を區別して**絕對重量**及**相對重量**の二となす**絕對重量**は物體が之れを支持する物體に及ぼす力若くは之れが落下せんとする力を以て測定せらるゝものにして上に述べし如くその大きさは位置によりて變化す。之に反して物體の**相對重量**は其**絕對重量**と或一定なる**重量單位**との比を以て表はさるゝものなり。而して上に述べし自然律に基き各種の物體の**絕對重量**と**重量の單位**となる物體の**絕對重量**との比は地點が如何に變じても常に同一の比をなすが故に**各種の物體の相對重量は地點に關係なく全く一定の數を示す**。

相對重量測定の基準としては白金及イリヂウムを以て造れる重塊を用ふ。此の基準はメートルの單位と共に巴里に貯藏せられ且之れと精確に比較して造れる寫しありて紛失の場合に備ふ。此單位を名けて**キログラム**

と云ひ之を略して kg と記す。科學上の重量單位としては其千分之一に當る**グラム**を採用す其略號は g なり。

斤を撰定するに方り次の如き方法を探れり。各邊が一メートルに等しき立方體を充たす最大密度を有する (攝氏四度) 水の重量を以て一千斤と定む。然るときは各邊の長さが一センチメートルに當る水の立方體は丁度一瓦の重量を有することとなる。此等の單位を撰定せし當時に在りては現今に比し此等の割合の測定法は不精確なりしにも關せず僥倖にも其結果は頗る精確なるを得たり。故に吾人は以下一立方センチメートルの水の攝氏 4° に於ける**相對重量**は一瓦に全く相等しと定む。

以下吾人の使用するは殆んど**相對重量**に限るを以て今より後單に**重量**と云ふ時は**相對重量**を意味するものにして唯**絕對重量**を考察すべき必要起る場合には特に**絕對**の二字を冠して區別すべし。

任意の物體の重量を測定するには天秤を用ゐるその一方の皿に物體を載せ他方の皿には重量既知の分銅を加へ平衡せしむ。此等既知の重量の總和は物體の重量に等し。

水の場合に於ては重量及空間の單位は共に全一量の水を以てするが故に其數値は互に相等し即ち若干量の水の重量を瓦を以て表はしたる數は其の空間 (容積) を立方センチメートルを以て表はしたる數と相等し。但し此事實が精確に成立するは攝氏 4° の溫度に於てのみなり。他の溫度に於ける關係は後に至りて説くべし。

重量の保存 (Erhaltung des Gewichtes). 重量に關して次の如き顯著なる一般の自然律成立す：一の與へられたる物體が如何なる變化

を受くるも其重量を變ずること決してなし。即ち一の物體は熱せらるるも冷却せらるるも或は正若くは負の電氣を荷ふもその重量を保存して變ずることなし。更に物體が化學的變化を受くる場合に於ても他の重量を有する物質を之に附加し若くは之れより其一部を奪ひ去らざる限りは其重量は何等の變化をも蒙ることなし。即ち化學的變化に關係する諸物質を適當なる器内に密封して他の物質の附加若くは此等の物質の逸失を防止するときは變化の前後に於て重量を測定し其結果を比較することによりて劇甚なる化學變化後に於ても此等の物質の重量は何等の變化をも受けざりしことを確證し得るなり。

此自然律を名けて**重量保存律**と稱す。

時として此の定律を**物素保存律**と呼ぶものあれども物素と云ふ概念の定義精確ならざるが故にかゝる稱呼は非科學的なり(10頁参照)

重量保存律は最近に於て頗る精密なる試験を経たり。即ち互に化學的變化を起し得べき諸物質を玻璃器内に密閉し物質間に化學的變化を生じたる前後の總重量を測定し其の結果を對照せしに重量變化の程度は最大の場合に於ても總重量の十萬分の一以下に過ぎざることを確定せり。而も斯くの如き微少なる重量の變化も尙實驗誤差の範圍以上に在るものゝ如く且化學的變化後の重量は常に變化前に比して減少するを見たり。若し此結果にして一般に確證せらるるに至らば重量保存律は絶對的に精確なりとは稱し難かるべく且化學的變化によりて物質の總重量は常に減少すべきことを斷定せざる可からず。

此問題は最近に至りて始めて科學的の吟味を受け未だ決定せられたるものに非ずと雖特に此の研究を茲に記述せる所以は重量保存律はあ

る論者が誤れる理論を根據として時々主張するが如く所謂推理上必然の結果として生じたるには非ず他のすべての自然律と等しく此の定律も亦一定の經驗を概括せるものに過ぎず従て此等の經驗の範圍及精確度の大小に従ひて其適用にも夫々限りあるなり。而して科學に於ける觀測の方法は不斷の改良進歩を受け従てあらゆる經驗は其範圍と精確度とを常に擴めつゝあり。されば往時不完全なる觀測の方便を用ゐし時には全く精確なりと倣されし定律も其後更に完全なる方法によりて測定せらるるに及び偏倚を示せる實例乏しからず。かゝる場合に於ては此偏倚の大きさに併に他の諸關係を確定し出來得べくは此等を包括すべき一定律を造ることが新なる問題となるなり*。

質量 (Masse). 物體の質量は運動を生ずる原因に對する物體の行爲によりて定めらる。同量の仕事によりて同一の速度を得る如き二種の質量は互に相等しと云ふ。互に異なる物體の質量を測定するには之に同一の速度を與ふるために必要なる仕事の量を以てす。質量と仕事とは互に比例す従て一の物體に標準の物體と同一なる速度を與ふるため假りに十倍の仕事を要したりとせば前者の質量は標準體に比して十倍なりと稱す。而して與へられたる二物體の質量の比は之に如何なる速度を與ふるも常に同一の比をなすことは經驗の示すところなり。従

*〔譯者註〕 ランドルト H. Landolt(1908) の其後の研究に據れば化學的變化後に於ける總重量の減少は全く實驗の誤差に起因するものにして誤差の主因は玻璃器の表面の狀態が反應熱のため變化を受くるに在り。此等誤差の原因を悉く顧慮する時は重量の變化は全く實驗誤差の範圍内に在り。かくの如くして重量保存律は化學的變化の場合に於ても亦精確に適用し得べきことを確證せられたり。

て質量は速度に關せずといふ自然律を得*

質量の單位としては先づ一瓦の白金及イリヂウム合金の質量を採用す。然るに經驗の示すところに據ればすべての物體の質量は他の性質の異同に關係なく常にその重量と同一の比をなす。従て質量の單位に供せらるゝ物質の種類を特に定むる必要存在せず要するに一瓦の質量を以て質量の單位と做して可なり。

すべての物體に於て質量と重量とは常に同一の比をなすと云ふ事實と重量保存律とを結合するときは茲に質量保存律を誘導し得べし。何となれば重量は化學的變化其他によりて變化することなく又質量は重量に一定の因數を乗じて得らるゝものにして此因數は如何なる狀況に於ても變することなきが故に従て亦質量も變化することなかるべき理なり。實際質量保存律の眞なることは直接の實驗によりても證明し得べきものにして實驗の結果は常に重量保存律と同一程度に精確なることを示せり。

物體の諸性質中嚴格に保存律に服従するは質量及重量の唯二種あるのみ。すべて他の性質は比性たるを任意性たるを問はず多少の範圍に於て變じ得るものにして殊に任意性の値は之れを變じ得る程度非常に大にして之を零ならしむることを得換言すれば此の性質を物體より全然驅逐し得るなり。之に反して比性の値は一定の範圍内に限り變じ

* 物體の速度が増して光の速度に近づくに至れば「質量は速度に關せず」といふ定律の成立が稍々疑はしきことは最近に於ける研究の示すところなり。されど普通の意味に於ける物體に在りては斯くの如き大なる速度を有するものなし従て上の定律を化學の範圍内に於て適用するも測定し得べき程度の誤差を生ずる虞なし。

得るものにして而も多くの場合に於ては此の範圍頗る狭小なり。

密度并に空度 (Dichte und Räumigkeit). 空間を V , 重量を G , 質量を M にて表はすときは此等の量の間に六種の比 V/G , V/M , G/M , G/V , M/V 及 M/G を造り得べし。此等の比は孰れも物質の比性を表はす。蓋し各種の物體に於て空間、重量及質量の三性質が變化する場合には其變化は常に相互に比例するものなるが故に此等の比は物體の量及形の如何に全く關係なく5頁の定義に據りて其比性を表はすなり。

此等の比中 M/G 及 G/M は既に述べしが如く他の性質の異同如何に關らずすべての物體に就て同一なり。而して吾人は重量及質量の單位を撰ぶに方り兩者共に同一の數値を以て表はす如く定めし故 M/G 及 G/M なる比は常に 1 に等し* 而して此比は物體の他の性質の異同に關係なきを以て種々の物質の特徴を表はすに適せず。故に今後此比に就て論ずることなし。

而して $G=M$ なるが故に $V/G=V/M$ 及 $G/V=M/V$ なる關係を得。

相對重量 G の測定は質量に比して遙に簡易なり。故に實際に於ては常に V/G 及 G/V を測定す。或目的上 V/M 又は M/V なる比を要する場合に於ても其の代りに前者を測定するを普通とす。従て吾人の考察すべきものは V/G 及 G/V なる二種の比なり。

G/V なる比即ち空間を以て重量を除したるもの換言すれば單位空

* G が相對重量を表はす時に限り此關係成立す。質量は地點に關せず一定なれども絕對重量は地點によりて異なるが故に質量が絕對重量に等しと云ふが如き關係は決して成立せず。

間の有する重量を名けて**密度** (Dichte) 又は**比重** (Spezifisches Gewicht) と稱す。

V/G なる比即ち重量を以て空間を除せるもの換言すれば**單位重量**の占むる空間を名けて**空度** (Räumigkeit) 若くは**比容** (Spezifisches Volum) と云ふ。此等の各は互に他の反數なり即ちその孰れかを以て1を除するときには他を得。

従て専門的に云へば此等の比はその形を異にすれど要するに同一の比性を表はすものなり。此性質を表示するには普通密度を以てすれど理論上は空度を以てするを優れりとす。蓋し重量は物體の不變なる性質に屬すれども空間は温度及壓と共に其値を變ず而して専門的の見地よりすれば變數を分子に恒數を分母にとるを普通とす。

攝氏 4° の水の空間及重量は同一の數値を以て表はさるゝものなるが故に此等の比は常に1に等し即ち攝氏 4° の水の密度及空度は共に1に等し。

自然界に産出し若くは人工的に製出せらるゝ物質は種々の密度を有す。最も密なる物質の密度は 22,5にして其空度は 0,0444 なり。最も疎なる物質に就ては其の限度未知なり。蓋し與へられたる空間は如何ほど僅少なる物質を以てするも均一に充滿し得べきが如く考へらるれども一般の理由に基き之れにも亦一定の限度あるものゝ如し。唯現時吾人の有する方便の精確度に限りありて此の限度を確定せんがためには猶精緻を缺くなり。

容積のエネルギー并に壓 (Volumenergie und Druck). 物體の質量及重量は之に他の物體を附加するか若くは之れより其一部分

を取り去らざる限りは如何なる狀況に於ても變化を受くることなしと雖物體の占むる空間は然らず。即ち物體に或種のエネルギーを結合せしむるときは種々の影響を蒙り其大きさを變じ得るなり。此等の影響中吾人は機械的并に熱の影響を論述せん。

機械的のエネルギーには種々の形あれども以下考察せんとするは空間に關するもの即ち**容積のエネルギー**なり。此エネルギー活動の結果として壓によりて容積に變化を起す而して其大きさは**壓と容積の變化との積を以て測定せらる**。

例へば自轉車の護謨輪に空氣を充たす時之れに必要な仕事を考ふるに唧筒に一杯の空氣を輪内に送り込む仕事は輪内の壓が高まるに従ひ大なるべく又輪内の壓同一なる場合に於ては輪の太きものほど即ち容積大なるものほど之を充たすに大なる仕事を要すべし。

此仕事を計算せんがためには壓の單位を定めざるべからず。普通壓の單位としては**氣壓**を用ふ。此の單位は大氣が地表に及ぼすと同時に亦地表より受くる平均の壓を表はすものにして之を測定するには氣壓計を用ふ。氣壓計内の水銀柱は其高さを種々變じて大氣の壓と平衡す。而して其高さが 76 cm なる時の壓を以て標準値と定む。即ち**一氣壓とは高さ 76 cm の水銀柱が及ぼす壓と定義し得**。

量及強さ (Grössen und Stärken).

容積及壓なる二種の値は計算上の關係を異にす。容積は其實質を附加することによりて任意に寄せ合はすことを得べく又實質を分離して之れを配分し得るなり。斯くの如き可合性并に可分性を以て本來の量の特徴と考ふるときは容積は**狹義の量** (Grössen) なり。之に反して壓は

實質を附加することによりて之れを寄せ合はすこと能はず又直接に之を配分することを得ず。例へば一定の壓の下に在る空氣を取り其全容積を變ずることなく之を二若くは二以上の部分に分ちしとすれば分離せられたる各部分の壓は依然として始めの壓に等し。同様に同一の壓の下に在る數多の物體を寄せ集むるも壓は之れによりて増加することなく依然として最初の壓を保つ。更に二種の異なる壓を有する物體を寄せ合はす時得らるゝ壓は兩者の和に非ずして最初の兩壓の中間値を取り其値は他の條件によりて種々異なるものなり。

單純なる加法を行ひ得る如き固有の量と區別するため第二種の値を強さ又は強度 (Stärken oder Intensitäten) と名く。二箇の等しき量を寄せ合はすときは二倍の大きとなれども二箇の等しき強さを寄せ合はすときは強さに變化なし。故に吾人を圍繞する空氣の容積を如何に配合するも其の壓を一氣壓以上若くは以下に増減すること能はず之に他のエネルギー (例へば熱若くは機械的のエネルギーの如き) を作用せしむるとき始めて其壓を變じ得るなり。

故に量及強さなる兩種の値を定むる方法に主要なる差異を生ず。本來の量なれば其の値の順序即ち度盛 (Skala) を造ることは容易なり。先づ同一の大きさ即ち單位を多數に造り次に之れを二つ、三つと順次に寄せ合はすときは二倍、三倍等の値を得。然れども強さの度盛は斯くの如き方法によりて造り得ざるは明かなり何となれば同一の値を如何に寄せ合はすも強さに變化なければなり。故に他の迂回せる方法を用ふるに至れり。

觀測の教ふるところに據れば壓及種々の強さは行爲の異同によりて

其値に異同を生ずるものなり。二個の異なる空間に於ける壓を接觸せしめたる時相互に何等の影響をも及ぼすことなき場合にはその値は相等しと云ふ。例へば大氣の相接せる部分に於ては一般に壓相等しく此關係に變化なき間は空氣は靜止するなり。

然れども場合によりては斯くの如き隣接せる部分が互に影響を及ぼすことあり之れ其壓を異にするなり。大氣中の種々の場所に於て壓異なるときは此差異に相當して運動を起す。かゝる場合に空氣の動き始むる場所に於ては壓高く空氣の動き來る場所に於ては壓低しと稱す。

種々の異なる壓が多數に存在する場合に於ては上の方法により其の中の任意の壓を他の任意の壓と比較することを得べし。斯くの如くして下の如き自然律を得。すべての壓は最低の壓より始まり最高の壓に終る如く一定の順序に之を配列することを得。最低と最高との兩壓の中間に位する任意の壓は此の順列中に於て夫々一定の位置を占む。此際壓(及其他一般に強さに屬する値)の示す特殊の行爲に就ては次の定律成立す。第一の壓が第二の壓より高く(或は低く)、第二の壓が第三の壓より高き(或は低き)場合には第一の壓は第三の壓よりも高し(或は低し)。同様にして第一の壓が第二に等しく第二が第三に等しき時は第一の壓は亦第三の壓に等し。

上の定理は普通「自明」なりと倣さるゝところにして實際吾人は此等の事實に非常に慣れ居る結果之れと反對なる行爲を想像することだに難きほどなり。然りと雖一方に於て此等の定律に基き誘導し得らるゝ結論は非常に重要にして而も上の如く簡明なるものに非ず故に特に上の形式を以て説述し置くこと肝要なりと信するなり。

數は亦之と同様一定の方向に配列し得るものなるを以て或種の假定を行へば壓を數によりて配列し之によりて測定を行ひ得べし。而してエネルギーの助けを籍るときは最一般的にして且最明瞭なる配列の方法を得るが故に以下此方法に就て記述すべし。

之がためには先づエネルギーが狭義に於ける量なることを確知するを要す。蓋し一定量の仕事若くは熱は之を隨意に配分し得べく又同種のエネルギーは之を寄せ合はすことを得。されば電氣のエネルギーの如きは吾人使用者が導線より之を得て消費する毎に適當なる測定機備附ありて其消費量を示し漸次之を加算す。かくして毎月事務員來りて電氣エネルギーの消費高を読み取り之に應じて代價を請求するなり。

却説經驗に據れば種々のエネルギーは常に二個の因子に分解し得るものにして一は量の性質を有し他は強さの性質を具ふ。前者を名けてエネルギーの容量因子又は量因子 (Kapazitäts-oder Quantitätsfaktor) と云ひ後者を稱して強度因子 (Intensitätsfaktor) と呼ぶ。強度因子の値の順序即ち度盛を造るには一の與へられたる物系に對して容量因子を一定不變に保ちつゝ値既知のエネルギーを漸進的に加へ行くべし。此際吾人の觀測する強度因子の値を之れに相當するエネルギーの量に比例するものとして算出し之れによりて強度因子の一定せる度盛を造り得るなり。

斯くの如き度盛を保存し後日に至りて強度の一定値を再び認識し得るためには特殊の測定機を必要とす。強度の測定機たることを示すため語尾にメータ (Meter, 計) といふ希臘語を附するを慣用とす。例へばテルモメータ (寒暖計) は熱の強度即ち溫度を測定する機械にして

エレクトロメータ (電氣計) は電氣エネルギーの強度即ち張力を測定するもの、又マノメータ (壓力計) は容積エネルギーの強度即ち壓を測定する機械なり。壓力計は其構造に應じて多少差あれど要するに壓によりて一定の仕事が行はれ是れによりて起る運動を或方法を用ひて吾人の容易く觀測し得る様に造りしものなり。例へば蒸氣機關の壓力計は汽罐内の蒸氣の壓を指示するものにして此の壓によりて金屬製の彈條が屈曲し之れと共に指針が動く様造らる。又水銀製壓力計に於ては壓の變化に應じて水銀柱が上下し之と外壓とが平衡するに至りて水銀柱が靜止する様に造らる。

上に述べし一般の方式に従ひ強度を示す度盛例へば壓の度盛を造らんと欲せば次の如くす。空氣を充たせる器に壓力計を連結し最初器を開放して内外の壓を等しからしめ此際壓力計の示す位置を基點と定む次に一定量の空氣を器内に壓し入るゝ時は壓力計の指針は動きて新位置を示すが故に此位置を記入すべし次に前と同量の空氣を加へて指針の示す位置を定め再び之れを記入す此位置は以前の位置に比して丁度二倍の壓に相當す更に前と同量の空氣を加へ三たび指針の位置を記入する時は前々回の位置に三倍する壓を示す點を得以下望むだけ此操作を反覆すれば可なり。

或は器に水を容れ之れに垂直圓筒形の管を附し此管に毎回同量宛の水を加へ行く時は茲に加ふる水の同量は水柱の一定の高さに相當するを以て斯くの如き方法を用ひて上と同様に壓の同階級を示すべき度盛を造り得べし。

すべて斯くの如き場合に於て吾人が装置に加ふる同量の仕事は現に仕事を加へんとする當時装置内に存在する強度の値より計算すべきも

のなり例はへ上に述べし第二の装置に於て毎回最低の位置より水を押し揚ぐるものと假定せば同量の水を押し揚ぐる仕事は毎回同一なる能はず回を重ねるに従ひ既存の水量を増すが故に既に達せられ居る高さに比例して仕事は逐次増加すべし。然れども前回の操作によりて既に達せられ居る高さより次回の水を押し揚ぐるものと考ふれば上の定義と全く一致するなり。是れ強度を表はす大さの特殊なる點にして吾人の常に注意せざるべからざる重要な性質なり。

熱と温度 (Wärme und Temperatur). 化學に於ては物體の機械的性質の他に**熱學的の性質** (thermische oder Wärmeeigenschaften) も亦頗る重要な性質なり。熱のエネルギーは空間、重量及質量と共にすべての物體中に存在す。従て物體の諸性質を専門的に記述せんがためには熱の主要なる行爲を知らざるべからず。

一の與へられたる物體に對して其壓に應じて種々異なる量の容積エネルギーを結合せしめ得ると同様其温度に應じて之れに種々異なる量の熱を附與し得るなり。温度とは種々の異なる熱相互間の行爲を決定すべき性質なり。甲の物體が乙の物體と接觸するとき熱を失ふ場合には甲の温度は乙よりも高く、又乙の温度は甲よりも低しと云ふ。若し二種の物體を接觸せしむる時相互の間に熱の出入なき時は兩者の温度は相等しと云ふ。此關係は全く壓の場合と一致するものなり。

熱の移動の有無は**寒暖計**によりて知るを得。寒暖計は水銀を容れたる小なる器に極て狭小なる管を附して造り管内の水銀は温度の高低に應じて熱膨脹を行ひ一定の位置を占む。寒暖計を一の物體と接觸せしむる時は一般に兩者の間に熱の出入起る而して熱が物體より寒暖計の方に移動すれば寒暖計の水銀は上昇し反對の場合には水銀は下降す。

若し又水銀の運動全く無ければ兩者の温度は相等しきことを示す。而して各の温度は夫々水銀の特殊の位置に相當するものなるが故に寒暖計を用ゐて種々の物體の温度を比較し得るなり。此點に關し常に相一致せる記號を用ゐんがため科學上一般に次の如き慣習を生ぜり。

實驗の結果に據れば融解しつゝある氷の温度は常に同一なり。即ち任意の寒暖計を融解しつゝある氷の中に挿入して水銀の占むる位置を一度定め置くときは爾後幾回同一の實驗を反覆するも水銀は常に同一の點を占む。

同様にして亦沸騰しつゝある水の温度は常に一定なることを示せり。*

故に一の寒暖計をこり融解しつゝある氷及沸騰しつゝある水中に之を挿入して其都度水銀の占むる位置を定め此兩點間を100等分す。而して氷點を 0° 、沸點を 100° と名け中間の温度は夫々之に應じて命名す。更に小なる温度の階級を表はさんと欲すれば上の各度を猶十等分、百等分、或は千等分す。

21頁に述べし壓に關する定律と同様な定律は亦温度に就ても適用せられ得。

二種の物體あり之を寒暖計と接觸せしむるとき其間に何等熱の出入もなき時は此等の物體を直接に接觸せしむるも亦熱の出入なし。即ち**第三の温度に等しき二種の温度は亦互に相等し**。此定理は全く經驗の結果にして第三の大きに等しき二の大きは亦互に相等しと云ふ一般の

* 沸點は氣壓によりて異なるも一定の氣壓の下に於ては一定す而して沸點に對する氣壓の影響は既知なるが故に此の影響を計算し沸點を任意の氣壓に就て求め得るなり。

定理より上の定理を誘導すること能はず。何となれば温度は量に非ずして強度なり。同一の温度を有する二種の物體を寄せ合はすとき温度は前の二倍とはならず始めと同一なり。故に量に適用せられ得る一般の定理を其儘強度にも適用して差支なきか否やは特に吟味を要するなり。而して經驗の教ふるところに従へば吾人の知れる限りの強度に對しては上の定理を適用し得るなり。

壓縮度 (Zusammendrückbarkeit). 一の物體が占むる空間は壓及温度によりて變ず。壓が増すに従ひ空間は漸次小となる。此變化の相對量を名けて此物體の壓縮度と稱す。壓の一定變化に對する空間の減少度は物體の占むる空間に比例することは明かなり。何となれば物體の單位空間に就て空間の減少度を定むるときは空間は單なる加成性を有するものなるが故に n 單位の空間に就ては其減少度は單位の場合に比して n 倍となるを以てなり。更に壓の變化が僅少なる場合には空間の變化は壓の變化に比例すべし。されど壓の變化が非常に大なる空間の變化を起す場合には最早上の如き假定を行ふ能はず。蓋し小容積となりし物體は最早大なる空間を占めし當時の物體とは同一ならず従て其性質が猶不變なるか否やは豫定し難し。

容積の變化が壓の變化に比例すと做して差支なき範圍内に於ては壓縮度に對して次の如き關係成立す。壓の變化を p , 容積の變化を $-v$ とし且 V を以て最初の容積を表はすときは壓縮係數 z は $z = -\frac{v}{pV}$ によりて表はさる。即ち容積の變化 $-v$ を觀測し之を壓の變化 p 及最初の容積 V の積を以て除するときは壓縮度を得るなり。今 $V=1, p=1$. とすれば $z = -v$ となる。即ち壓縮度は單位容積が單位壓によりて

受くる容積の減少度に等し。

此性質値は物體の本性によりて種々異なり。後に至りて主なる場合に就て再述すべし。

熱膨脹 (Wärmeausdehnung). 空間は壓の外温度によりても變ず。此場合に於ては壓縮度と類せる熱膨脹係數を考ふ。熱膨脹係數とは單位容積の温度が一度だけ上昇せらるゝことによりて生ずる容積の増加率なり。即 V を以て最初の容積を表はし t 度だけ温度を變せしため v なる容積の變化を起しゝとすれば熱膨脹係數 a は $a = \frac{v}{tV}$ なる式によりて定めらる。

此際他の狀況が同一なる時は總膨脹度 v は勿論總容積 V に比例すべし。然れども温度に變化を生じたる場合には斯くの如き關係を斷定し難し。温度異なるときは物體の性質は變化を受く。多くの場合に於て一の物體の熱膨脹係數 a の値は温度と共に變化す而して此の値の差異は温度の差異小なるほど小なり換言すれば a の値は温度の連續的函數なり。而して此の關係は温度の影響によりて物體が突然即ち不連続的に他の物體に變化(例へば氷を熱するとき水に變化する如き)せざる限りは成立するものなり。

加熱によりて膨脹を起さずして反りて容積を減少する如き少數の物體もあれど是れ稀有の例にして一般には温度を上昇すれば容積は増加す。

物體を堅剛なる器内に密閉し之れを熱するも膨脹することを得ざらしむるときは物體の壓に變化を起す而して一般に物體は加熱によりて膨脹するものなるが故に此際壓の上昇を起すを普通とす。若し此物體

を最初の壓の下に於て熱して自由に膨脹せしめ次に壓を加へてその容積を減じ最初の容積に復せしむるときは上と同一の状態に達す。此場合に於て標準となるものは壓縮度の値なり。壓縮度、熱膨脹係數及加熱による壓の變化此等三種の量の中二種は互に他と無關係なる値を有すれども第三の量は他の二の量より自から定まるものなり。

此の第三の量に就て算數上の關係を示すべし。此性質に對して從來一般的に採用せられたる名稱なし。吾人は之を名けて溫度壓 (Temperaturdruck) と呼ばんと欲す。此値は明かに容積には關係なし。何となれば此語の定義に基き容積には何等の變化も起さず従て容積は此性質の値に對して影響するところなかるべきを以てなり。此關係は亦計算より誘導し得べし。物體の容積を V とし溫度を t° だけ上昇することによりて起る容積の増加を v とすれば 27頁の式によりて $v = aVt$ なる關係あり。又壓 p によりて起る容積の變化は $v = -\alpha pV$ によりて表はさる。而して定義に基き上の兩者は相等し。即ち $aVt = -\alpha pV$ 或は $p/t = -a/\alpha$ なる式を得。此 p/t なる値は溫度壓換言すれば一定容積に於て溫度 1° の上昇による壓の増加度を表はす而して其値は熱膨脹係數と壓縮度との比に等し。故に上の三種の値の中孰れか二を知れば他の一は之れによりて計算し得らるゝなり。

此等三種の量は孰れも溫度及壓によりて異なる。又此等は孰れも物質の比性にして同一の物質に於ては相等し。逆に此等の比性 (及他の多くの比性) を等しうする物質を名けて吾人は同一なりと稱す。

第二章

形種 (Formarten).

形種 (Formarten). 物體の性質中にはすべての物體に就て同様に發現するものと物體異なるに隨ひ其の發現の程度に非常なる差異を生ずるものとあり。従て斯くの如き性質の現存する否とによりて物體を或部類若くは階級に分類し得べし。即ち此等性質の差異に基き物體を**固體、液體及氣體** (feste, flüssige und gasförmige Körper) の三形種に分類し得るなり。

物體の出現する状態に對して吾人は**形種** (Formarten) といふ名稱を用ふ。是れ此際物體の示す外形を以て之を區別すべき標準となすを以てなり。固體は其特有なる一定の形を保有し又液體は外部の原因に應じて種々の形を呈すれども形狀の如何に關せず固有の容積を有す。之に反して氣體は一定の形狀も亦一定の容積をも有せず之れを容るゝ器によりて其形狀及容積を支配せらる。

此等の主要なる性質以外に猶他の性質の差異あり以下之に就て詳述すべし。

固體 (Feste Körper). **結晶** (Kristalle). 固體の特徴は他より仕事を加へらるゝに非ざれば一定の形を保有するに在り。此形は任意若くは偶然的なることあり。例へば玻璃製の瓶若くは玻璃塊を破碎せるとき得らる小片の形の如き之れなり。然れども又規則正しき形を呈する場合あり例へば食鹽が立方體若くは之に類似の形を有する如き是れなり。此の規則正しき形を名けて**結晶** (Kristalle) と云ふ。多くの固體は結晶

形を有するものなれども外界の偶然なる原因によりて其形完からず若くは之れを認識し難き場合屢々あり。又狀況に應じて全一の物質の結晶は大なることも小なることも或は種々異なる外見を示すこともありされど其間に猶一定の規則存し大き及形は異なりても全一の物質の結晶は常に平面を以て圍まれ且平面間の角は夫々相等し。例へば食鹽の結晶はすべて平面より成り此等の平面は互に直角をなす従てその結晶は一の立方體或は直六面體を造る。全一の物體の種々の結晶を取り其結晶面を之に平行して種々轉位せしむる時は（之れによりて平面間の角には變化なし）最後に全一の形を得べし（例へば食鹽の場合ならば立方體を得）。故に斯くの如き場合に此等種々の結晶は皆全一の結晶形を有すと稱す。

結晶形は密度又は色と全じく種々の物體の比性なり。是れ全一の物質に於ては結晶の大小如何に關せず全一の結晶形を示すによる。但し外力を加へて故意に其形を變せし場合には勿論全一の物質にても其形を異にし得べし。

先きに(5頁)物質の(任意の)形狀は其特徴とならずと云ひ今又固體の結晶形は其の比性なりと稱するは一見矛盾するが如きも其實は然らず蓋し結晶は任意の形に非ずして自然の形に屬し此形が何處に於て又如何なる方法によりて生せしにせよ畢竟するに人爲には非ざればなり。猶茲に注意すべきことは結晶の性質によりて物質の形が完全に一義的に定められしには非ず唯結晶は平面によりて限られ且此等の平面は一定の角をなして交ると云ひ得るのみ。而して此等平面間の遠近従て亦結晶の大き及形は無限に異なることを得即ち結晶性によりて定め

らるゝものは形自身には非ずして一定の物質に於て起り得べき無限に多數なる形が示す一定の性質に過ぎざるなり。

自然界に於ては屢々全一の物質より成る結晶群所謂晶脈と名くるものを發見することあり。斯くの如き晶脈を組成する個々の結晶を比較するときは夫々他と異なるを見る。然れども其平面間の角は夫々一致して個々の結晶が全族なることを示し従て結晶學者は一見して個々の結晶が全一の結晶形に屬することを識別し得るなり。

固體はすべて結晶形を有するものとは限らず。例へば玻璃、樹脂、融解状態に在りし砂糖の如きは此の性質なし。故に之を無定形(Gestaltlos oder amorph)と呼ぶ。斯くの如き物體は自ら進んで一定の角をなして交る如き平面を生ずること決してなし又其の境界面は多く屈曲せり。斯くの如き物體を破碎するときに於ても亦然り。之に反して結晶を破碎するときは一般に平面を再生し此の面は最初の自然的境界面に平行す。

此他に結晶形と無定形との間に存する差異あり。結晶體に於ては或種の性質は方向によりて異なり従てかゝる性質の値は之を測定する方向によりて差異を生ず例へば彈性、硬度、光線の屈折率の如きは結晶の方向によりて差異あり色の如きも亦屢々然ることあり。無定形の固體に於ては此の差異を見ず其の性質の値はすべての方向に於て相等し。

彈性及形のエネルギー (Elastizität und Formenergie) 固體は其固有の形を保有す之を變せんがためには仕事又は機械的のエネルギーを加へざる可からず。然らざる限りは其形を變ずることなし。此特種の機械的エネルギーを**彈性又は形のエネルギー**と稱す。

固体の形を變ずる爲めに用ゐらるゝ仕事は二種の異なる運命に遭遇す：第一の場合に於ては物体に加へし作用（例へば之を屈曲すると云ふが如き）を中止するときは物体は再び舊の形を恢復す此際物体は最初自己に對して行はれし仕事を再生し外界に對して仕事を行ひ得、捲かれたる時計の彈條が弛む際時計を動かすが如きは其一例なり、斯くの如き物体を名けて**弾性**なりと云ふ、即ち弾性體は形のエネルギーを吸収し再び之を他に與へ得るものなり、而して此のエネルギーの量は一般に物体の原形の變化に比例す、第二の場合に在りては物体は之に加へし機械的の強制を去るも新しき形を保有して舊形に復することなし、此場合に於ては物体は仕事を行はず之に舊形を與ふるには反りて新しき仕事を消費せざる可からず従て一見始め用ゐし仕事は何れにか消失せる如く考へらる、されどエネルギーの保存律に基き仕事が全然消失すべき謂れなし、即ち此場合に於ては仕事は熱に變せしなり、例へば錫の棒を取り全一の箇所を幾度も反覆して屈伸するときは棒は非常に熱し來るを見るなり、斯くの如き物体は**非弾性**なりと稱す而して仕事を熱に變せしむる如き物体の性質を名けて**内部摩擦** (Innere Reibung) と云ふ、之と全一の性質は液体にも存すれど固体の如く大ならず、

すべての固体は孰れも皆此等兩種の性質を有す唯々其割合を種々異にす、或金属例へば鋼鐵の如きは弾性頗る大にして其形を非常に歪ましむるときは多量の形のエネルギーを吸収し得べく舊形に復るとき最初與へられたる仕事を再び發生する能力は此際失はるゝことなし、金属によりては極て僅少なる範圍に限りて形の變化を許せども此程度

を超ゆるときは形のエネルギーは熱に變化するもの尠ならず、此の兩範圍の境界點を名けて**弾性限度**と稱す、鋼鐵の如き非常に弾性なる物体にも亦此の限度ありて之を超過するときは舊形を恢復せざるに至る一方に於て鉛の如き一見**非弾性**なる物体も亦或狭小なる範圍に於て弾性を有するなり、

表面エネルギー (Oberflächenenergie)、形の變化が一層進行するときは更に他の新現象顯はる：即ち物体は**破れ**若くは**裂くる**に至る全一の物体に在りては變形の速度大なるほど容易に破裂を起す、此變化の特徴は新しき**表面**の生成に在り、而して表面には**表面エネルギー**と稱する新種のエネルギーが存在するを以て物体を破碎する時は機械的エネルギーを消費し一方に於て表面エネルギーの生成を起す、此際消費せる仕事の若干部は又熱に變ず、種々の細斷機の効率は用ゐし仕事の中熱に變ずる部分の小なるほど大となる、表面エネルギーの詳細は液体の條に述べべし、蓋し固体に於ては新しき表面の生成に際し常に他種のエネルギーの發生を見るが故に表面エネルギーに屬すべき部分を精確に定めて之を吟味することに至難なり、

固体の容積變化 (Volumänderung fester Körper)、固体の容積に及ぼす壓及温度の影響は頗る小なり、殊に其壓縮度は非常に微小なるため久しき間之れを測定すること能はざりしが現時に在りても之れを測定すること頗る至難の業なり、熱膨脹度は之に比するときは稍々大にして高温に在る固体は低温に於けるよりも大なる容積を有することは日常の生活に於ても見らるゝ現象なり、例へば瓶口に固着せる玻璃栓が瓶の頸部を暖むるとき抜け易くなる理由は栓の暖めらるゝ

以前に先づ瓶頸が膨脹して弛かとなるに由るなり。

熱膨脹係數(27頁)の數値は固體の本性によりて種々異なれども温度による變化は著しからず。次表は常溫即約 18° 附近に於ける膨脹係數を示す。其値は定義の示すが如く温度を 1° 高むる時單位容積の受くる變化を表はすものなり。

18° に於ける容積の膨脹率	
鉛.....	0.000083
アルミニウム.....	0.000065
銀.....	0.000055
銅.....	0.000048
黄金.....	0.000041
鋼鐵.....	0.000030
白金イリヂヂム...	0.000026
玻璃.....	0.00002—0.00003
石英(融解せしめしもの)	0.0000012

容積の膨脹率以外に長さの膨脹率を考ふることあり。之れは温度を 1° 上昇するとき單位の長さが受くる伸度を表はすものにして其値は容積の膨脹度の三分の一に等しとして計算すれば充分に精確なり。固體中には温度の上昇によりて反りて容積を減ずる二三の物體あり。然れども吾人の熟知する物質にはかゝる性質を示すものなし。

結晶の熱膨脹 (Wärmeausdehnung der Kristalle) 熱膨脹によりて固體の占むる空間が増大する場合には其形の如何を問はずその寸法の伸ぶること勿論なり。無定形の物質に在りては其膨脹は各方向の寸法

に比例し従て種々の温度に於ける形は幾何學的に相似なり。

之に反して結晶に於ては一般に然らず方向を異にするときは膨脹率も亦異なり。又結晶によりては加熱により或一定の方向に於ては膨脹すれど他の方向に於ては反對に收縮するものあり。但し此等の變化の孰れの場合に於ても結晶内の直線は常に直線たることを失はず又平面は常に平面たることを失はず。

種々の結晶をとりて之れを球形に造り其温度を變ずるときは其中の或ものは依然として球形(但し半徑を異にす)を呈すれども他の種類の結晶は球形を失ひて一軸若くは三軸の橢圓體に變ず。

一軸の橢圓體とは橢圓を其軸の周圍に廻轉して得らるゝ形にして卵形若くは球を押して平たくしたる如き形を呈す。又三軸の橢圓體といふは橢圓を其軸の周圍に廻轉せしむるとき橢圓上の各點をして以前の如く圓を畫く代りに夫々(相似の)橢圓を畫かしむるとき得らるゝ形なり。故に一軸の橢圓體に在りては其廻轉軸に垂直なる斷面は圓をなせども三軸の橢圓體のかゝる斷面は橢圓をなす。

上の性質に應じてすべての結晶を三種の主なる階級に別つ。等軸晶系、一軸晶系及三軸晶系之れなり。

加熱若くは冷却以外に結晶の空間は亦壓によりても變じ得らる。結晶の行爲は此場合に於ても全く同様なり即ち結晶より造れる球は壓によりて球形を失はざることも又一軸或は三軸の橢圓體に變形することもあり。之を要するに種々の結晶が上の三種の階級の孰れかに屬するとは熱膨脹に於ても亦壓縮に於ても同一なり。尤も壓縮度の値は極めて微小なるが故にその性質に就て吾人の知るところは猶甚だ僅少なり。

此他光の運動或は熱の傳導等の如き性質も結晶の異なるに従ひ上に似たる差異を示す。而して此等の場合を通じて一般に適用せらるゝ定律は「如何なる性質を吟味するも一定の結晶は常に同一の階級に屬することを示す」と云ふに在り。

液體 (Flüssigkeiten) 液體が固體と異なる主要なる點は何等固有の形をも有せざることなり。即ち液體は外部の原因によりて附與せらるゝ任意の形をとり得。例へば液體を一の器に容るゝ時は下部の形は容器の形によりて定まり上方の形は重力によりて支配せられ其作用によりて出來得る限り低位置を取らんとす。此等の結果として液體は容器の下部を完全に充たし上部は重力の方向に垂直なる平面をなすに至る。

表面エネルギー (Oberflächenenergie). 各種液體の表面には一のエネルギー働き表面を出來得る限り小ならしめんと努む。之を表面エネルギーと稱し其強さを**表面張力** (Oberflächenspannung) と名く。此作用に基き落下する雨滴は球形をなす是れ球は全一の内容積を有する種々の形の中にて最小の表面積を有するものなればなり。又少量の水銀が球形をなすは表面張力の作用が重力の作用に打ち勝つを以てなり。然れども滴の大きが増すに従ひ漸次重力の作用大となり従て滴の形は漸次扁平となる。

液體が氣體と相境するとき表面張力の作用は上に述べし方向に働く。然し固體と相境する時に於ては二種の異なる場合を生ず。其一は丁度氣體と相境する時と同様なる方向に作用する場合にして、他の一は前と全く反對の方向に作用する場合なり。即ち表面張力は表面を出來得る限り大ならしめんと努む此場合に於ては固體は液體によりて濕らさると稱す。玻璃上に在る水銀は第一の場合にして其小滴は略々球形を

とる。又玻璃上に在る油滴は第二の場合にして相接觸するや油は忽ち玻璃上に擴がり出來得る限り接觸面を大ならしめんとす。大抵の液體と固體との關係は第二の場合に屬し従て液體は大抵固體を濕らす。

濕らされたる固體の表面は恰も此液體より成るものの如く行爲す。従て此表面は出來得る限り小ならんとす。液體が管内に上昇するは此の結果なり。又液體と之れを容るゝ器壁との境界に於て液體の縁が常に上昇するは同一の理由に基く。従て固體を濕らす液體の表面は廣き器の中央部に於てのみ實際平面をなせど器壁の附近に於ては表面は上方に向て彎曲せる面を造る。若し容器の巾が數センチメートル若くは更に狹小なる時は全體の表面は著しく彎曲するを見るなり。

粘性 (Zähigkeit). 液體は外力に働かるゝ時之に應じて任意の形を取り得る性質あるを以て重力其他に對して仕事を行ふ必要なくば其の形を變ずるには何等の仕事をも要せざる理なり然し是れは理想的液體に就てのみ適用せらるべきものにして實在の液體は多少之と異なり液體の部分の相互の位置を轉ずるには實際若干の仕事消費せざるべからず而して其量は液體の本性に從ひて異なり。エーテル若くは温湯の場合には此仕事は比較的小なれども舍利別の如きものに於ては大なり。一の液體の部分の相互の轉位に際して要せらるゝ仕事は此液體の粘性 (Zähigkeit) 或は**内部摩擦** (innere Reibung) と稱する性質によりて測定せらる (32頁)。前述の如く此性質の値はエーテル又は温湯に於ては小にして舍利別に於ては大なり。

液體の粘性増すに従ひ漸次固體に轉移す。例へばビツチの如くは高温度に於ては粘稠なる液體の行爲を示せど温度低下するときは玻璃狀の脆弱なる固體となる同様に玻璃も高温度に於ては粘稠なる液體なれど

も冷却するに従ひ全く連続的に固體に移る。液態より漸次粘稠性を増して連続的に固態に移る如き物體は常に無定形(31頁)なり。逆に無定形の固體を熱するときは漸次柔軟となり連続的に液態に變じその粘稠性は温度の上昇と共に減す。

容積 (Volum) 液體は何等固有の形を有せざれど固有の空間即ち容積を有す。液體の容積は一定せる壓及温度の下に於ては一定なれども此等の條件を變ずるときは比較的僅少なれど容積に變化を起す。すべての物體は地表上に於て大氣の壓を受く。今假りに此の大氣壓を二倍にせしめれば水の占むる空間は僅に其百萬分の四十三だけ變ずるに過ぎず。即ち壓を一氣壓だけ増すときは一リットルの水は僅に43立方ミリメートルだけ其容積を減するのみ斯くの如き程度の大さは非常に精密なる方法によりて始めて測定せられ得べきものなり。

他の液體も亦水と同様の行爲を示せども其壓縮度は大抵之に比して大なり。而して各種の液體の壓縮度は皆夫々異なり各特異の値を有す。

壓縮度を比較するには(26頁)單位壓の増加によりて起りし容積の減少量を全容積を以て除したる商を用ふ斯くの如くして此際單位容積に就て起りし容積の減少量を計算する時は其値は即ち壓縮係數となる。而して壓の單位としては普通氣壓を用ふるが故に水の壓縮係數は上の數値より0.000043なるを知る。此の値は亦壓及温度の變化するに従て變化す。

更に液體の占むる空間は温度によりて變ず而して一般に温度の上昇するに従ひ空間も亦増加す。

種々の液體の同容積に就て同一の温度の變化による容積の變化を比

較する時は其値は夫々に異なるを見る従て熱膨脹率は亦壓縮度と同様に各種の液體に就て一の比性をなす此値は固體の場合と同様に温度が1°上昇せるために起る容積の増加を0°に於ける容積にて除したる商を以て表はす。此商は亦温度によりて變じ一般に温度上昇するに従ひ其値を増す。唯水銀のみは0°と100°との間に於て略氣體の膨脹に比例して膨脹するが故に氣體の膨脹によりて温度を測定する代りに水銀を用ゐて温度を測定し得るなり。水銀寒暖計は此原理に基きて造られたるものにして其構造は24頁に述べし如く水銀を充たせる一の器と之に連絡せる一の細管とより成る温度の變化と共に水銀の容積は増減して管内に於て種々の高さを占む其位置を之に附屬せる度盛によりて讀み取りかくして温度を測定し得るなり。0°と100°との間に於ける水銀の容積の増加率は0.0181なり従て其膨脹係數は0.000181なり。

然るに實際寒暖計によりて吾人の觀測し得るは水銀の膨脹のみに非ずして實は水銀と之を密閉せる玻璃器との膨脹の差なり然れども玻璃の膨脹率は水銀に比して非常に小なるが故に温度上昇すれば水銀は管内に上昇す。假りにその關係逆なりとせば即ち玻璃の膨脹率が水銀より大なりとせば寒暖計内の水銀は温度の上昇するは反つて下降すべく若し亦兩者の膨脹率等しからんには假令温度の變化ありとも水銀の位置には全然變化なかるべし。

水の行爲 (Verhalten des Wassers) 液體の容積は一般に温度の上昇するに従ひ膨脹するものなれども茲に一の重要な例外あり。水は0°と4°との間に於ては膨脹せずして反つて收縮す。而して4°に於ては最大^大の容積を有し4°以上に於ては普通の液體と同様温度の上昇するに従

ひ絶えず膨脹す。冬季外氣の温度が零度以下なる場合に於ては湖沼の水は寒風に觸れ或は輻射によりて冷却し表面の温度が攝氏4°に降るまでは表面の水は内部の暖き水に比して密度大なるが故に之と交代して底に沈降す斯くして全部の水が4°に冷却するに至る。更に冷却して4°以下に達するときは温度の下降と共に反つて軽くなり従て其儘表面に留まり遂に氷結するに至る而して生じたる氷は同様に液體の水よりも輕き故亦表面に留まる。冬季池沼の水が全部氷結せずして唯表面のみ氷の層を造る原因は全く上の理由に基くなり。

寒暖計内に水銀の代りに水を充て其位置を調査するとき水柱の占むる最低の位置は4°に非ずして約8°なるを見る。其理由は斯くの如き装置によりて吾人の觀測するものは水の膨脹に非ずして之と容器との膨脹の差異なればなり。例へば此の装置をより4°より5°に熱するときは實際に於て水は少しく膨脹するものなるに關せず容器の膨脹は之に比して更に大なるため水柱は結果に於て下降するなり。然れども8°に達するときは始めて水の膨脹率は容器のそれに比して大となり従て8°以上に於ては温度の上昇と共に水柱の位置高まるに至る水の密度及空度(比容)は種々の測定及計算に必要なを以て次に表示すべし。

温度	空度	密度	温度	空度	密度
0°	1.000132	0.999868	6°	1.000032	0.999968
1°	1.000073	0.999927	7°	1.000071	0.999929
2°	1.000032	0.999968	8°	1.000124	0.999876
3°	1.000008	0.999992	9°	1.000192	0.999808
4°	1.000000	1.000000	10°	1.000273	0.999727
5°	1.000098	0.999992	11°	1.000368	0.999632

温度	空度	密度	温度	空度	密度
12°	1.000476	0.999525	30°	1.00435	0.99567
13°	1.000596	0.999404	40°	1.00782	0.99224
14°	1.000729	0.999271	50°	1.01207	0.98807
15°	1.000874	0.999126	60°	1.01705	0.98324
16°	1.001031	0.998970	70°	1.02270	0.97781
17°	1.001200	0.998801	80°	1.02899	0.97183
18°	1.001380	0.998622	90°	1.03590	0.96534
19°	1.001571	0.998432	100°	1.04343	0.95838
20°	1.001773	0.998230			

密度の測定 (Messung der Dichte) 液體の密度及空度の測定は固體に比して甚だ容易なるを以て固體の密度又は空度の測定も液體の方法を根據として實施するを普通とすかゝる難易の由て起る所以は液體は與へられたる空間を容易に且完全に充滿するを以て其の占むる容積の測定は極めて便利に而も精確に行ひ得れども固體に於ては其形が不規則なるため容積の測定は至難なるに在り。

最簡易なる方法は容積既知の器に液體を充たし其重量を測定するに在り。計算の式としては $d = \frac{G}{V}$ 及 $v = \frac{V}{G}$ を用ふ。此際用ふる容器の一例は長き頸を有するフラスコにして頸部に一の記標を附するか或は之に密に適合する栓を用ひて内容を一定す。フラスコの空なるごきの重量(即ち風袋) 及其内容積を一回測定し置くときは任意の液體の密度若くは空度を定むるに方り其都度之れを測定する必要なく唯此の液體を充てたるフラスコの重量を測定すれば可なり。

又フラスコの内容積を求むるには密度既知の液體を以て之を充て其重量を測り之れより風袋を差引きて液體の重量を知り、次に之を液體

の密度を以て除する時は其商は求むるところの内容積に等し此液體としては普通水を用ふ。若し⁴に於て上の測定を行へば水の重量を表はす數は直に容積を示す數となるを以て頗る簡易に目的を達し得。

若し容器の内容積として 1 cm^3 , 10 cm^3 或は 100 cm^3 等の如き立方センチメートルの簡單なる整數倍を撰ぶときは計算は頗る容易となる。即ち内容積が 1 cm^3 ならば液體の重量が直に密度を示すべく、又 10 cm^3 或は 100 cm^3 なるときは重量は密度の夫々 10 倍又は 100 倍に相當す。

重量の測定に際しては空氣の浮上力によりて起る重量の差異を考察し之れを計算に加へざる可からず。

此他液體の密度を測定するに屢々用ゐらるゝ方法あり。其基くところは長き圓筒形の頸を有する浮體を液體中に容れ其の沈降する位置を定むるに在り。アルキメデスの原理に基き浮體の沈降によりて排除せられたる液體の重量は前者の重量に等し。即ち前に述べし第一の方法に於ては同容積を占むる物體の重量を測定し、茲に述ぶる第二の方法に於ては同一の重量を有する物體の容積を測定するなり。蓋し第二の方法に於ては此の浮體(比重計)の頸部に附せる度盛を讀みて之れと同一の重量を有する液體の容積を知り得。而して此際度盛が浮體の占むる全容積の分數を表はす様に造れば之れを讀み取りて直に液體の空度を知り得ること恰も第一の方法によりて直に密度を求め得たると同様なり。

又アルキメデスの原理を應用して直接に比重を求むるには次の如くすべし。浮體を全部水中に沈め常に自己と同容積の液體を排除せしめ

次に其浮上力換言すれば空氣中に於ける其重量と液體中に於ける重量との差を測定す。此差即ち浮上力は浮體と同一の容積を占むる液體の重量に等し浮體の容積が立方センチメートルの整數倍を有する時は上に述べし重量の差より直接に液體の比重を求め得べし。

此の測定を實施するには次の如くす: 沈降體を極めて細き糸又は針金にて天秤に吊し先づ空氣中に於て、次に液體中に於て夫々其重量を秤る又沈降體の容積を定むるには水中に於ける重量を秤り之れを空氣中に於ける重量より減す此差を瓦にて表はしたる數は其容積を立方センチメートルにて表はしたる數に等し。上に述べし原理を應用するときは亦固體の密度及空度を求め得。例へば第一の方法を用ふるとすれば先づフラスコを空の儘秤り次に固體の任意量を其中に容れ之を再び秤量して未知の容積 V に相當する固體の重量 G を知る。次にフラスコ内に水を加へて記標に達するまで充て三たび重量を秤る。此際に於ける重量の増加はフラスコ内の固體によりて占有せられざる部分を充たすべき水の重量なり。此重量を全フラスコを充たすべき水の重量より差引きしものは固體の占有せる容積即ち V に等しき容積の水の重量にして其數値は V に等し。

次に第二の方法即ちアルキメデスの原理に據りて固體の密度を測るには次の如くするを最良とす: 毛髮若くは極めて細き針金を用ゐて固體を天秤に吊し空氣中并に水中に於ける重量を測定す。第一の數は固體の重量 G を與へ第二の數は浮上力即ち G より固體によりて排除せられたる水の重量を減じたるものに等し。故に此値を G より減ずれば排除せられたる水換言すれば固體と同一の容積 V を有する水の重量を得

るなり。

液晶 (Flüssige Kristalle). 32頁に於て液體が固體に轉移する時は漸次内部摩擦を増加し同時に測定し得らるゝ程度の弾性を生じ外力を加へて起したる形状の小變化は此性質に基き外力の作用を中止すれば再び舊に復すべきことを説けり。此他に於ける轉移に際して稍趣を異にする性質を示す場合あり液體より連続的に轉移して生ずる固體は無定形にして等方性を有すれども茲に述べんとする物體は結晶質にして内部摩擦極めて小なるのみならず弾性は絶無なるか或は殆んど測定し得る域に達せざる如きものなり。かゝるものを名けて液晶 (Flüssige Kristalle) 若くは結晶質の液體 (Kristallinische Flüssigkeiten) と云ふ。之が結晶質なることは光學的特異性によりて知らる。即ちかゝる物體内に於ける光の速度は方向によりて異なり従て偏光を用ひて試験するときは光線屈折の特殊なる性質を観察し得。又液體としての行爲は表面張力に基きて滴狀をなすことによりて認め得らる。かゝるものに在りては種々の中間の階級存在し固體に最近接せるものは或程度まで結晶形を示せども質柔軟なるため表面張力の作用を受け確然たる稜及角を示すことを得ず。他のものに於ては唯有利なる狀況の下に於てのみ結晶形を造り得るに過ぎず又液體に最近接せるものに在りてはかゝる傾向を示すことなく球形に近き滴狀をなす。

液晶は比較的稀有の現象にして吾人の知れる物質の種類は萬を以て數ふべきも其中かゝる現象を示すものは其數尙ほ幾十種に過ぎず。

氣體 (Gase) 氣體が液體と異なるところは固有の形及固有の容積を有せざるに在り。従て氣體は液體の如く與へられたる空間の唯一部分を

を充たすに止まらず其全部を充滿す。

氣體が斯くの如く與へられたる空間を充滿する原因を名けて其壓と稱す壓は容積エネルギーの強度因子なり (20頁参照) 固體及液體は一定の容積を有し従て與へられたる空間の中自己の容積以上に之れを充たすことなきを以て上の如き性質を有せず。

ボイルの定律 (Das Boylesche Gesetz). 一定量の氣體の有する容積が大となるに従ひ其壓換言すれば更に大なる空間を充滿せんとする傾向減すべし。此等兩種の量の間には最簡單なる關係存在す。即ち兩種の量は互に反比例す。容積の値が始めの n 倍となれば壓の値は始めの $\frac{1}{n}$ となる此關係を初めて發見せしはボイルなり。故に之をボイルの定律と呼ぶ。或一定の單位を以て表はしたる壓を P , 容積を V とすればボイルの定律は $PV=K$ なる式を以て表はすことを得。茲に K は一の恒數にして其値は吾人の吟味しつゝある氣體の量に比例するものなり。

固體及液體に於ては其重量と容積とは互に比例するが故に其量は重量及容積の孰れを以ても表はし得たれど氣體に於ては壓が等しき時に限り容積は其量に比例す。種々異なる壓の下に於て容積を等しうする氣體の重量は壓に比例するが故に容積は同一にても壓の大なるほど氣體の重量は大となる此關係は $PV=K$ なる式によりて表はざる。故に K の値によりて氣體の重量を測定し得べし。

恒數 K の意義は $P=1$ とおくとき $V=K$ となることによりて明瞭となる。即ち壓が單位壓に等しき時氣體の有する容積は K に等し。同様に $V=1$ とおけば $P=K$ となる即ち K の値は又單位容積の氣體の壓に等し。

壓の單位として 76cm の高さを有する水銀柱の水靜壓を採用するこ

とはすべての物理學者の一致するところなり。此壓は地表に於ける大氣の平均壓に略ぼ等しきを以て此單位を氣壓 (Atmosphäre) と稱す (19頁参照)。故に周圍の空氣と平衡せるすべての氣體は孰れも此氣壓の下に在り。若し水若くは水銀を用ゐて氣體と外界との交通を遮斷し之をして漏出することなからしむるときは液體の外氣に接する部分と氣體に接する部分とに於ける高さの差異より液體の水靜壓を觀測し之によりて氣體の壓と大氣壓との差を求め得べし。水銀の密度は 13.6 なるが故に 13.6 cm の高さを有する水柱の壓は 1 cm の水銀柱と同値なり。

大氣の壓は氣壓計によりて測定すべきものなるが其値は種々變化して一定せず。故に氣體の四周が固壁によりて全く外界と遮斷せられ居らざる限りは其壓を測定せんと欲せば毎回大氣壓を測定せざる可らず。之がためには氣壓計を用ふ。普通氣壓計の示す大氣の壓は之れを水銀柱の高さにて表はしたる値なり。

ボイルの定律は温度の變化が全くなきことを假定して誘導せられたるものなれど之れを適用すべき場合の温度の高低に就ては何等制限するところなし。之れ此定律が各種の温度に就て適用せられ得べきことを示すものなり。但し温度が變化するときには氣體の量一定にても壓若くは容積の變化を生ずべきは勿論なり。唯温度が一定不變なれば各温度に於てボイルの定律を適用し得るなり。

ゲーリュサツクの定律 (Das Gesetz von Gay-Lussac) 上に説けるが如く氣體の容積は温度の變ずるに従ひて又變化す。すべての氣體は皆温度の上昇するに従て其容積 (若し容積を一定に保てば其壓) を増す而して此の増加はすべての氣體を通じて同一なり。固體及液體に

於ては既に述べしが如く各物質夫々特有の膨脹率を有せしが氣體に於ては膨脹率は其本性に關することなく皆同一なり。而してボイルの定律は如何なる氣體に就ても適用せられ得べきものなるが故に従て亦すべての氣體の壓縮係數は其本性に關せず皆同一なり。

故に任意の氣體の一定量をとり一定の壓の下に於て零度即ち水と氷との混合物の温度に於ける容積を定め次に之れを同一の壓の下に於て 100° 即ち沸騰しつゝある水の温度に熱し此際に起る容積の膨脹率を測定する時は氣體の種類に關係なく常に同一の値を與ふ。此際の容積の増加は 0° に於ける容積の $\frac{100}{273}$ 即ち 0.367 倍に當る。今此等の兩温度の差を 100 分し且其各分に就て容積の増加率が同一となる様に分割を行ひ其各分を度と名くるときは各度に就て容積の増加は氷點に於ける容積の $\frac{1}{273}$ 若くは 0.00367 倍に相當すべし。

絶對零度及絶對温度 (Der absolute Nullpunkt und die absolute Temperatur). 氷點は吾人の任意に撰定せる温度にして更に此の點以下の低温度存在す。此氷點以下の温度を數ふるに方り各度毎に氷點に於ける容積の $\frac{1}{273}$ 宛に相當する容積の變化が起るものとすれば吾人は斯くの如き度を氷點以下尙 273 まで數ふるとを得べし。然れども -273° に達するとせば氣體の容積は皆無となり更に低温度とならば容積は負となるべく是れ吾人の想像し得ざる假定なり。吾人は低温度に於ける實驗が此假定に對して如何なる解釋を與ふべきかを見んとす。

從來達し得たる低温度は氣體の容積が零に歸すべき温度以上約 10° 換言すれば氷點下 263° にして更に此温度以下に進むとは非常なる困難を示せり.* されば氷點下 273° を以て新に温度の基點と定めすべての

* [譯者註] 最近に於ては氷點下約 271° までの低温度に達するを得たり。

温度を此點より數ふることとすれば恐くは將來に於て更に此點以下の温度に達して負の温度を生ずる如き虞れなかるべし。此温度即 -273° C を以て零度と定め普通の温度と區別するため此温度に絶対(Absolute)の二字を冠せしむ但し同一の度を採用す。然るときは氷點は 273° に當り水の沸點は 373° に當る。即普通の温度(攝氏)に 273 を加ふるときは絶対温度を得。此換算を式にて表はすときは $T^{\circ} = t^{\circ} + 273$ となる茲に T° は絶対温度を表はし t° は攝氏の温度を示す。又絶対温度及攝氏の温度を區別するため夫々 A 及 C なる文字を附記することあり。

此の數へ方は科學上に非常なる便宜あり。其詳細に就ては茲に説き難しと雖氣體が温度の變化に際して示す行爲を表はすに方り絶対温度を用ふるときは非常に簡單なる結果を得るを以て此點に關して次に述べし。

氷點に於ける氣體の容積を V_0 , t° C に於ける其容積を V_t とすれば V_t は V_0 に比して V_0 の $\frac{t}{273}$ 倍だけ大なり。之を式にて表せば $V_t = V_0 + V_0 \cdot \frac{t}{273}$ 即ち $V_t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$ となる。若し温度を數ふるに方り氣體の容積が零となるべき點を以て基點とすれば容積は此温度數即絶対温度に比例す此關係を式にて表はすときは $V_t = rT$ となる。茲に V_t は絶対温度 T に於ける容積にして r は $T = 1$ なるときの容積を表はす。

上に述べしが如く氷點以下 273° なる温度は現今尙達し得ざるものなるが故に如何にして r なる値を定め得べきかとの疑問を生ず可し。上式 $V_t = rT$ を變形すれば $r = \frac{V_t}{T}$ を得即ち或温度 T° に於ける氣體の容積 V_t を測定し之を絶対温度 T を以て除すれば r の値を得。例へ

ば氷點に於ける容積を觀測せしとすれば之を 273 を以て除したる商は r となる。

即ち氣體の容積に對する温度の影響を表はす關係は恰も壓の影響に類し $V/T = r$ は各温度に就て適用せられ得べきものにして r は一の恒數なり。壓の場合の恒數 K は(45頁参照)壓が 1 に等しき時の容積を表はし λ が如く上の式に於ける恒數 r は温度が 1 に等しき時の容積を表はすなり。一定量の氣體に就て絶対温度 T_1 及 T_2 に於ける容積を夫々 V_1 及 V_2 とすれば $r = \frac{V_1}{T_1}$ 及 $r = \frac{V_2}{T_2}$ なる等式を得。故に $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ 従て亦 $\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$ なる關係を得。即ち一定量の氣體が種々の温度に於て占むる容積の比は壓が同一なる場合に於ては絶対温度の比に等し。

此場合に壓が一定不變なる限りは其値が如何なりとも換言すれば如何なる壓の下に於て實驗を行ふとも温度の一定なる變化に對する容積の變化は常に同一なるべきことを假定せり。此假定の正當なることは常に實驗によりて知り得るのみならず亦次の推論によりても證し得らる若し兩種の温度に於て壓を共に二倍となせばボイルの定律によりて容積は夫々最初の二分の一となる。故に兩温度に於ける容積の比は依然として同一なり。何となれば一の比の兩項に同一の因數を乗するも其比は不變なるべく而して膨脹の定律は兩温度に於ける容積の比に關するものにして其絶対値に關することなきを以てなり。

氣體方程式 (Die Gasgleichung). 最後に氣體の温度并に壓が全時に變ずる場合に於ける容積の關係を求めん。

先づ恒温度に於ける式 $PV = K$ を用ゐて出發點とす(45頁参照)茲に

Kは圧が一氣壓に等しき時の容積を表はす。而してボイルの定律は温度に關係なく適用せられ得べきが故に上の式は各温度に就て成立す。今温度をTと假定すればKは温度T, 壓1に等しき時の氣體の容積を表はす。此容積に就て48頁の $K=rT$ なる等式を適用し得るが故に $K=PV$ なる關係を之に代入するときは $PV=rT$ なる式を得。此式に於てP, V及Tは夫々任意の値の壓, 容積及温度を表はすものにしてrは温度が1に等しく且壓も1に等しき時の容積を表はす故に氣體の量が一定なる時はP, V及Tは任意に其値を變じ得れどもrは一の恒數なり。故に各温度及各壓に就て $r=\frac{PV}{T}$ が成立しrの値は氣體の量によりて定まるものなり。

$PV=rT$ なる式を名けて**氣體方程式** (die Gasgleichung) と稱す物理學及化學に於て頗る重要な方程式なり。

第三章

混合物, 溶體及純粹なる物質

(Gemenge, Lösungen und reine Stoffe).

物質の種類 (Die Stoffarten). 自然界に産出し若くは人工的に製出せらるゝ種々の固體を取り其比性に從て之を配列するときは下の事實を發見す: 此等種々の物體中には同一の比性を有するもの多數存在す故に比性を同じうする物體換言すれば同一の物質より成る物體を集めて夫々階級を造る時は多數の物體を諸階級に分類し得べし。要するに物體の數に比較するときは物質の數は遙に尠なきを知るなり。

かゝる區別を行ひ得るは上に述べし如く比性の差異に基くものなるを以て吾人は更に此等の性質に就て精査する必要あり。種々の物體ありて此等の孰れに於ても或一の比性が皆同一なりとすれば他の比性の異同如何と云ふ疑問を生ずべし。若し此等の物體が他の比性を異にする如きことあらば分類に用ゐし比性の種類によりて分類の結果は夫々異なるべき理なり。

此疑問に對しては豫め次の如き答解を與へ得るなり。種々の物體を組成する物質に就ては一般に一義的の説明を與へ得るが故に物體を其比性に從て分類せる結果も亦一義的なり。其理由を更に詳述せん或種の性質は直接の視察にては唯大體の區別を與ふるに過ぎず例へば白色なる物體の數は頗る多數ありて其中には他の比性を非常に異にするものあり。此場合に於て白色と云ふ同一の比性を有するに關せず他の比性を異にするが如く考へらる。然れども白色は或光學的の性質特に光線の屈折率に關聯するものにして此等種々の白色の物體に就て光線

の屈折率を精査するときには一般に異なるを見るなり。故に今物體を光線の屈折率によりて分類することせば同一の屈折率を有するものは他のすべての比性をも同じうすることを知るなり。

更に多數の性質に就て吟味するときには益精確なる結果を得。故に次の如き一般なる定理を與へ得るなり：二個の物體ありて其數種の比性が一致する時は他のすべての比性も相一致す。故に物體の分類に用ふる比性が如何なるものにも常に同一の結果を得る理なり。

天然に産出し若くは人工的に製出せらるゝ物體が實際上に述べし如き特異性を示すことは多種の經驗によりて證せらるゝところなり。故に物體の産出の場所及方法如何を問はず之を夫々同一の比性を有する諸階級に分類し得べく此等の階級異なれば比性の値亦異なりと云ふは一の自然律なり。*

植物及動物は亦種々の階級に分類せられ同一の階級に屬する個體はすべて其の性質相一致し階級の異なるものは性質を異にす。此關係に於ては物體は動植物と相類するを見るなり。

而して動植物に於ては其性質を調査し之れによりて其諸階級を相互に區別し得。物體に於ても同様にして性質の特徴によりて諸階級を定め得るなり。此目的に對してはあらゆる物體に就てあらゆる性質を定むる必要ありと雖是れ明かに吾人の解決し得ざる問題なり。故に動物及植物に於て行ふ如き方法を用ゐて此問題の解決を簡易ならしむ。例へば數種の白楊又は鶉に就て其の性質を研究したりとせばすべて他の

*〔譯者註〕後に至りて屢々引用せらるゝ物質と稱するものは此定律を指すなり。

白楊又は鶉も之と同一の性質を有するものなりと結論するの類是れなり。而してかゝる結論の是非を吟味せんと欲せば此階級に屬するものを更に多數取りて果して同一の性質を有するか否やを研究すれば可なり。無生の物體に於ても全く同様にして上に述べし自然律の正しきことは非常に廣汎なる範圍に於て既に吟味確證を経たり。

故にあらゆる物體に就てあらゆる性質を吟味せずとも各階級より夫々一つ宛其代表者を撰び其すべての性質を研究すれば充分なるべし然しこれとて亦無盡藏の問題なり何となれば自然科学上の發見によりて絶えず新しき性質の存在を認識し従て又新種の物體を發見すればなり。化學の目的とするところは此問題の解決即ちすべての物質の性質を出來得る限り完全に記述せんとするに在り。而して他の自然科学に於けるが如く此問題の完全なる解決は化學の理想とするところにして絶えず此理想に向て近づきつゝありと雖而も之れに到達すべき時期は決して來らざるなり。

すべてかゝる問題の解決は自然律の助けによりて著しく輕減せらるゝものなり。上に述べし自然律も亦此一例を示すものにして一の物體に就て二三の比性を知るときは此物體の所屬する階級を推論し得べく従て此物體のすべての他の性質は此階級の物質に屬すべきものなることを豫言し得るなり。故にすべての物體を吟味する必要なく各階級に就て夫々一種の物體をとりて研究すれば可なり。更に他の自然律を用ふるときは一層進みたる豫言を行ひ得べく斯くの如くして吾人の事業は大に輕減せらるゝに至るべし。而も斯くの如き輕減を行ひ得たりとするも化學上の問題が尙ほ無限に廣大なることは他の自然科学に於けると同様なり。

混合物 (Gemenge), 自然界に産出し若くは人工的に製出せらるゝ物體は必ずしも皆上に述べし如く一定の性質を有するものに非ず。或物體の一塊を取り單に肉眼を以て視察したるのみにも既に同一塊中に種々異なる性質を認め得べき場合頗る多し。則ち地殻を組織する天然の岩石は大抵種々の色及性状を有するものゝ集合なり。例へば花崗石中には灰白色の粒, 帶赤色の柱狀物及光輝ある葉狀の物體相并びて存在す。

假りに花崗石を細末となし此等の異なる部分を別ち孰れの小塊を取るも最早上の如き異なる性質を示さず夫々同様の物質より成るに至りしとし次に此等同種の物質を夫々別々に集むる時は茲に三種の部分を生ず: 灰白色の堅硬なる粒即ち石英と稱するもの, 帶赤色の柱狀物即ち長石及光輝ある葉狀物即ち雲母是れなり。此等の各部分に於ては性質皆一定なるが故に夫々の物質たる特徴を有す。故に花崗石は此等三種の固態の物質より成る**混合物** (Gemenge) にして機械的方法によりて此等の部分に分割せられ得ることを知る。斯くの如くして吾人は物質以外に尙ほ混合物の存在を考察せざるべからず。

與へられたる物體が混合物なるか否やを判定するに方り成分の大きさが少くも0.1mm以上にして異なる外見を呈する場合には肉眼の視察によりて之れを認識し得。成分の大きが一層小なるときは光の波長の約 $\frac{1}{2}$ 即ち $\frac{1}{4000}$ mm の大きさまでは異なる外見を有する限り顯微鏡によりて之れを認め得。成分の大きが更に小となる時は判別は甚だ困難となるも尙ほ上の $\frac{1}{100}$ 即ち直徑約百萬分の三乃至六ミリメートル迄は認識し得るなり。但し此場合には物體の周圍を圍繞するものが透明なることを

要し且非常に強度の側方照光を用ゐざるべからず。

混合物は又散光を起し従て**不透明**なる外見を呈することにより認識し得らる。純粹なる物質は之に反して光學的にも均一なり是れ光が其連続せる(空隙なき)實質中を通過する状態が規則正しきに基く然れども均一なる固態の物質を粉末となす時は此物質と空氣との混合物を生ずるが故に不透明となる。故に一の固體若くは液體が不透明にして混濁せるときは之を混合物と倣なして可なり。氣體はすべての割合に混合して均一なる溶體を造るものなるが故に假りに不透明なる混合物を生ずることありとするも是れ單に一時的の現象に過ぎざるなり。

混合物の成分の大きさが光の波長以下となるときは上に述べし認識法は効力を失ふに至る。蓋し物体の大きが λ の限度に達するときは特殊の新現象現出す即ち境界面の大き比較的劇増し表面張力が或特殊の作用を起すに至るなり。かゝる現象の詳細は本書に於て論述し難し。

分離の方法 (Trennungsmethoden). 混合物を其成分に分割するに方り上例に於ては其外見(色, 光澤)の差異を利用して機械的に分離を行ひたり。即ち吾人の眼によりて識別し得べき所謂光學的の性質の差異を利用せり。若し此方法を應用し難き場合ならば他の性質を利用し之れによりて種々異なる部分を異なる場所に運び機械的に分離を行ひ以て同一の目的を達し得るなり。かゝる分離の方便として例へば密度を利用し得。アルキメデスの原理に據れば一の物體は之に比して密度の大なる液體上に浮び, 逆に密度小なる液體中には沈降す。故に密度の差が充分に大なる二種の固態の物質より成る如き混合物に於ては兩

物質の中間の密度を有する液體中に之れを投ずれば密度大なるものは液底に沈み、密度小なるものは液の表面に向て上昇せんとす。かくして若干時を經過するときとは兩種の物質は全く分離せらるゝを以て吾人は之を別々に集めて貯藏し若くは之れに就て吟味を行ひ得べし。

此試験を施行するに際し兩物質の密度を豫め知るの要なし。混合物を兩成分の孰れよりも密度大なる液體中に投ずれば兩者は共に浮ぶべし。次に此液體とすべての割合に溶解し且之に比して密度の小なる如き液體を撰び之れを注意して少量宛第一の液體中に加へ行くときは液體の密度は漸次小となり遂には兩種の固體の中の一に比すれば密度小なれど他の固體よりは密度の大となるが如き點に達し得べし此點に達すれば前者は液底に沈降すべく后者は表面に尙ほ浮游す從て分離を行ひ得るなり。

逆に成分を集めて混合物を再生し得べし。尤も花崗石を分割して得たる石英、長石及雲母の粒末を混するも始めと全く同一なる一塊の花崗石を生ずる能はず。然し化學的の考察に於ては物體の形狀及大きさは關するところに非ざるを以て(5頁)化學者に對しては此等の三成分が粒狀をなして混合せりとするも或は完き一塊の岩石を形成するとなすも全く異なるところなし。故に此見地よりすれば任意の混合物は或種の方便によりて其成分に分離し得べく逆に亦此等の成分より始めの混合物を再生し得るなり。

混合物の性質 (Eigenschaften der Gemenge). 種々の物體を集めて混合物を造りたりとするも此等の物體個々の比性は決して變化を受くものに非ず故に混合物の性質は其成分の性質より按分律を用ゐて計算し得らる。例へばAなる均一體のx分とBなる均一體の1-x分と

より一の混合物の1分を造りしとしAの或一の比性値がaにしてBの同じ比性値がbなりとせば混合物の此比性値mは $ax + (1-x)b$ に等し。三種の成分よりなるれ混合物の比性値は同様にして $xa + yb + (1-x-y)c$ にて表はし得べし。但し茲に「分」と稱せしは比性が重量の單位に關するものなる時は重量の割合(混合物の全重量に對する)を表はし、反對に比性が容積の單位に關するものなれば容積の割合を表はす。

二成分よりなる混合物の方程式を用ゐて二種の問題を解き得: 各成分の性質の値が既知なる場合には一成分の割合x(從て他の成分の割合は1-xなり)を知れば上の式より混合物の性質値mを計算し得べく、若し逆に混合物の性質値mが實驗によりて求められたるときは成分の割合xを計算し得。即ち $m = ax + (1-x)b$ を變形すれば $x = \frac{m-b}{a-b}$ を得。此式は或性質の値を測定して之れより混合物中の成分の割合を計算する時屢々用ゐらる。又混合物なるか否やを判定すること困難なる場合に此式を應用して判別に資し得べし。

此目的に對しては兩成分の量の割合及性質値を測定し之れによりて混合物の性質値を計算す此の計算の結果が測定せる性質値と一致せざるときは(測定誤差の範圍内に於て)混合物に非ざることを斷定し得。若し又結果が一致せば多くの場合に於て混合物と斷じて不可なきが如しされど常に然りと断定し難し。蓋し均一なる物質に於ても混合物と同様に按分律を用ゐて其性質値を計算し得る場合も存在すればなり。

液溶體 (Flüssige Lösungen). 液體は機械的の性質の外に猶化學的の性質によりて著しく固體と異なる。固體に對しては一般に(後章に述ぶる稀有の例外を除けば)物質律(das Stoffgesetz 52頁參照)を適用し

得れど液體に於ては關係頗る雜多なり、即ち殆どすべての固體は其性質に従て之を階級に分類することを得且其性質は同一の階級に於ては一定なれども階級を異にするときは躍進的の相違を生ず勿論液體に於ても之と同一の定律に服するもの尠なからずと雖大多數の液體に在りては或一定の範圍内に於てあらゆる性質値を有し得るなり例へば二種の異なる液體を任意の割合に混するときは斯くの如き中間物を生ず、勿論此際常に新しき均一の液體を生ずるとは限られざるも多くの場合に於ては其生成を見るなり、かゝる場合に液體は相互に溶解す (Auflösen) と稱し、此生成物を名けて溶體 (Lösungen) と稱す。

かゝる溶體は最初用ゐし物質と同じく均一にして如何に鋭敏なる光學的の試験を行ふも混合物たることを示さず、故に是れを以て固體の場合に述べし混合物 (54頁) と同一視するを得ず、又かゝる溶體と物質律に従ふ如き液體とを區別し得べき直接の性質存在せず、唯此等の物體をして或種の變化 (Umwandlungen) を受けしむる時例へば其形種を變せしむる時に於て始めて主要なる差異を生ず、故に本章に於ては唯々狹義の物質換言すれば純粹なる物質 (reine Stoffe) の外に溶體の存在することを示すに止め兩者の差異特徴は后章に至りて詳述すべし。

他の形種に於ける溶體 (Lösungen bei anderen Formarten). 固體も亦均一なる溶體を造り其性質を一定の範圍内に於て連続的に變じ得ることあれども液體に比するときは極て稀有なり、但し無定形の物質 (31頁参照) に於ては屢々溶體の生成を見ることあり、蓋し無定形の物質は非常に大なる内部摩擦を有する液體と倣し得るものなればなり、結晶せる物質に於ては此の場合比較的稀れにして固溶體を造り得るは

多く一致せる結晶形を有するもの即ち「等形」(isomorph) の物質なり、

氣體に於ては此關係全く逆なり、すべての氣體はあらゆる割合に混じて溶體を生ず、故に與へられたる氣體が溶體なるか或は純粹の物質なるかを判定するは必ずしも常に容易なりとは云ひ難し、此の判定に用ゐらるゝ根本的の方便に就ては次章に於て詳述すべし。

液體と固體との混合物 (Gemenge von Flüssigkeiten mit festen Körpern). 前節に於て種々の固體を混合する場合の關係を述べしが固體と液體とを混する場合に於ても之れに酷似せる關係を生ず兩體中の孰れか一方の割合が勝るときに生じたるものは主として此成分の性質を示す、例へば多量の液體中に少量の固體を混じたるものは混濁せる液體となり、又兩體を略々同量宛混合して造れるものは (かく云へども其割合はかなり廣き範圍内に變更し得) 粥若くは粘土狀の塊を生ずべく又液體の量頗る僅少なるときは一見固體の如き塊を生ずるなり。

此等の混合物は一般に其混濁又は不透明なるに基き肉眼を以て識別し得べしと雖偶々兩成分の屈折率が全く同一なることあらば此際混濁を生ずることなし、然しかゝる一致は一般に或特殊の一光波に就てのみ起るものにして波長を異にする他種の光に就ては屈折率を異にし其結果として特異なる色の現象を起す、其詳細は本書に於て述べ難し。

斯くの如き混合物の分離を行ふには種々の方便あり其中最廣く用ゐらるゝは濾過 (Filtrieren) なり、此方法は混合物をして一の網を通過せしむるに在り、固體の大きが大なるときは網の目は之に應じて大なることを得べく、粒の大きが小なるに従ひ益々小なる網目のものを用ゐ

ざる可からず。化學上の目的には濾紙 (Filtrierpapier) を用ふ。之れは毛髮狀の纖維を搦み合せて造りしものにして液體は其中間の空隙を通過し得れど固體は之れによりて保留せらる。而して固體の性狀に應じ適當の大きさの孔隙を有する紙を用ゐざるべからず。蓋し孔隙の小なるほど液體の通過は緩漫となる然るに普通は出來得る限り急速に濾過することを希望するを以て保留すべき粉末が粗大なるほど孔隙の大なる紙を用ふ。されど粉末が微細ならば之に應じて孔隙の微小なる紙を撰定せざるべからず。液體の流過は普通自己の重力によりて起る。然れども又濾過すべき液體に壓を加へ若くは其反對の方向に於ける壓を減じて壓の差異を増大する時は分離は急速に行はる。此中第一の方法は大規模の分離に際して應用せられ第二の方法は小仕掛け (實驗室に於て) の場合に多く採用せらる。

かゝる混合物の分離に用ゐらるゝ他の方法は重力の直接の作用を利用するに在り。大抵の固體は液體に比して密度大なり。故にかゝる混合物を靜置すれば固體は底に沈降し液體は純粹澄明となりて上部に分離す。混濁せる液體が斯くの如く自動的に澄明となる作用は非常に廣き應用あり。又自然界に於ても隨處に起るどころの現象なり。更に又混合物に對して遠心力を働かしむるときは大なる密度従て亦大なる質量を有する固體の粒子は液體より分離せらる但し此際下方に沈降せずして外方に飛ぶ此作用は速度の平方に比例するが故に速度を増す時は作用は著しく増進す。遠心力機を用ふるときは單なる沈降に比して分離が頗る急速に且完全なるを得るは上の理に基くなり。

固體は多くの場合に於て液體によりて濕らさるゝ性質を有するが故

にかゝるものに在りては上述の分離は到底不完全なるを免れず即ちかゝる場合に得らるゝ液體は純粹なれども其全部に非ず又固體は全部を得れど液體を附着するが故に純粹なる能はず。之れに附着せる液體は更に壓搾、遠心力作用等によりて其量を減じ得らるゝも全部完全に除去することは不可能なり。

液體と混ぜる固體の量が大となれば粥若くは捏粉狀の塊を生ずかゝる物は内なる摩擦を有する液體に類似すれど、或機械的關係を異にす。かゝる粘性ある塊に對し機械的作用によりて任意の形狀を附與し得る事實は實際上應用を見るところにして漆喰又は粘土の如きは此好例なり。

液體の量が非常に僅少となるときは表面張力の作用に基きて固體の表面に固着して其一部を形成するに至る。例へば濕氣ある空氣中に固體を放置するときは大抵水の層を以て被覆せらるゝに至る此の水層は液體の如き行爲を示さず従て之を拭ひ去ること能はず。之を強熱するときは水は蒸發すれども普通の水に比すれば蒸發困難なり。此事實は固體の重量を測定する場合に重要なり。表面積の小なる重き物體に於ては之に固着せる水の量は甚だ僅少なりと雖水の量は表面積に比例して増加するものなるが故に細粉又は薄片狀の物體に於ては之を無視し難し。かゝる層の實際存在することは例へば玻璃に就て次の如く實驗し得。玻璃棒若くは玻璃管を赤熱して之を引き延ばし細線を造り次に之を碎き其一片を以て他片を擦るときは兩片の新しく造られたる表面は明かに粘着するを見る。然れどもかゝるものを少時間空中に放置するときは表面の粘着する性質は消失す。是れ固體の新鮮なる表面に

於ては恰も液體に於ける如く表面エネルギー作用し出來得る限り表面積を少ならしめんと努め従て互に固着する性質あれども之を空中に放置する時は水層を以て被覆せられ玻璃自身の表面は直接に接觸するを得ず従て固着の作用現出せざるに至るなり。

液體混合物 (Flüssigkeitgemenge). 二種の液體を混合する時は均一なる溶體を造る場合(58頁参照)と分離せる儘存留する場合と在り。此差異は液體相互の分量如何によりて生ずること屢々あり。一方の液體を非常に多量に取り他の液體の少量を之に混する時は大抵溶體を生ずべしと雖其割合には一定の關係存在し第二の液體の量を増すときは混合物の生成を見る場合尠からず。

此際二種の場合を生じ得。第一は兩液が全く分離して存在する場合にして密度小なる液體は大なるものの上部に浮び兩液の間に水平なる境界面を生ず。第二は一方の液體が他の液中に多少細微なる状態に分散して存在する場合にして此際表面エネルギーに基き一方の液體は球狀をなして浮游す。此際55頁に記述せる光線屈折率の差異によりて混合物は多少不透明に見ゆ。此等の現象は水と油とを用ひて容易に實驗し得るものにして一の瓶内に先づ水を容れ靜に油を注加する時は第一の場合を生ず更に之を強く振盪するときは第二の現象を見るなり。二種の液體を混じたる時一方の液體が斯くの如く小滴をなして他の液體中に浮游する場合に此混合物を**乳狀液** (Emulsion) と名く。

液體混合物の分離を行ふには液體及固體の混合物に於けると同様なる方便を用ひ。但し此際注意すべき點は固定せんとする液體を以て濾過用の材料を濕らさるることなり。此注意を怠り濾過用の材料を兩液

を以て濕らす時は兩液は共に之を通過して分離を行ひ難し。又密度の差が僅少なる如き液體より成れる細微の乳狀液も遠心力機を用ふれば頗る良好に分離し得べし。例へば牛乳は乳糖及カゼインの水溶液と牛酪脂肪とより成る乳狀液なるが遠心力機によりて此等を分離し得るなり。

乳狀液中に於ける散布の状態が細微となるに従ひ分離は益々困難なる其原因は表面エネルギーの作用によりて分離に抵抗を起すに由るものなれど其詳細は茲に記述し難し。

氣體との混合物 (Gemenge mit Gasen). すべての氣體は任意の割合に溶解し得るものなるが故に種々の氣體を混するも決して混合物を造ることなし。然し氣體は液體又は固體と共に混合物を生ず。其孰れの場合に於ても二種の區別を生ず。一般にかゝる混合物に於ては表面張力の作用により一の成分が多少球狀をなして他の連続せる成分中に散布す。而して氣體が散布せる成分をなすか或は連続せる成分をなすかに従て全く異なる現象を生ず。

氣體が連続せる成分をなし其中に固體の小粒が浮游する例は塵埃を含める氣體に於て見るところにして又液體の小粒が浮游する場合は霧に於て見る例なり。此等の小粒が固體にても液體にて氣體に比すれば遙に大なる密度を有すべきを以てかゝる混合物が多少持續して存留し得るためには其粒子は頗る細微ならざるべからず。蓋し一定量の物體の落下に對する抵抗は其全斷面積に比例し、粒子の細微となるに従ひ徑の平方に反比例して増加す従て粒子の大きさが非常に細微となる時は抵抗は非常に大となり重力の作用あるに關せず數時間乃至數日間に互

り混合物の分離を起すことなきに至る。一般には固體に比すれば細微なる液體を生ずること比較的容易なるものゝ如し。

泡 (Schäume). 上と反對に氣體が孤立せる部分をなせる混合物を名けて泡と稱す。此名稱は元來液體が混合物の主要なる部分をなす場合に適用せらるゝものなれども之れが凝固する時は固體及氣體の混合物を生じ全く類似の構造を有するが故にかゝるものに対しても同様に泡といふ名稱を附與して可なり。普通浮石と稱するものは本來液態なりし岩石塊が固化して生じたる固態の泡なり。

泡に於ける表面エネルギーの影響は頗る大なるものあり従て場合によりては其作用に基き泡は頗る安定なることを得。

而して液體の組成が複雑となり、小なる表面張力を有するものと大なる表面張力を有するものとが相混合したる液體の造る泡は一般に安定度大なり。之に反して純粹なる液體の生ずる泡は一般に甚だ不安定なり。

第四章

形種の轉移及平衡

(Umwandlung der Formarten und Gleichgewichte).

第一節 液體及氣體間の平衡 (Das Gleichgewicht Flüssigkeit-Gas).

状態の條件 (Die Zustandsbedingungen). 種々の物質は其成立する條件が不變なる限り一定不變の性質を維持するものなり。

此條件は頗る雜多にして既に記述せる如き任意に變じ得らるゝ性質は孰れもかゝる條件を表示す。就中吾人の専ら考察せんとするは容積及熱エネルギーの強度即ち壓と溫度との二なり。前章に於て種々の形種に就て述ぶるに方り此等二條件の影響を反覆説明し密度并に空度の兩比性が溫度及壓によりて特殊の影響を受くることを論せり。溫度及壓を更に廣き範圍内に變ずる時は其影響は一層大となり遂には物質をして一の形種より他の形種に轉移せしむるに至る。

種々の壓及溫度の下に於て物質の行爲を研究する時は此等兩因子の値を變ずることに由りて物質をして任意なる一連の状態を經過せしめ得るを知る。此等變化の全體を最簡易に總覽せんと欲せば一方に於ては壓を一定に保ち置きて溫度のみを變化し(等壓の變化 isobare Aenderungen) 他方に於ては溫度を一定に保ち置きて壓のみを變化せしめ(等溫の變化 isotherme Aenderungen) 各の場合に於ける状態の變化を考察すべし。

氣體の液化 (Gasverflüssigung). 吾人は先づ氣體に就て考察す。等壓の下に於て氣體の溫度を如何に上昇するも決して形種の變化を起

すことなく飽くまで氣體として成立しゲーリュサツクの膨脹律に従て唯其容積を變ずるのみなり。之に反して温度を下降して或點に達すれば氣體は液體に轉移するを見る。

此點の温度は液體の本性によりて種々異なり、特に數種の氣體に於ては之を液化すべき低温度を生ずるに非常なる困難を見たり、然れども現今に於ては此困難は殆ど完全に排除せられ唯一の例外(「ヘリウム」)を除けば上に述べし定理は一般に適用せらるゝに至れり*

氣體が液體に轉移する此變化は突然不連続的に起るものにして此の特殊なる温度以上に於ては物質は氣體の性質を有すれど此温度以下に於ては液體の性質を有し一般に密度の劇増を起すのみならず他のすべての性質も亦同時に躍進的大變化を受く、加之或種の新性質(例へば表面張力)を生ずるに至る。

吾人は一般の定義に基きかゝる變化を以て化學的變化と倣さるを得ず、何となれば此變化に際し一の物質なる氣體は其性質と共に消失し之れと全く異なる性質の物質(液體)が新に出現せるを以てなり、從來はかゝる形種の轉移を物理的變化と倣すを普通とせり其理由は此變化を逆行せしむると極て容易なるを以てなり、然りと雖一方に於ては之と同様極て容易に逆行せしめ得べき多數の化學的變化存在し他方に於ては此等の變化を支配する一般の定律は化學的現象を支配する定律と頗る一致するものあるが故に形種の轉移を以て最簡單なる化學的變化と考ふることは方法論上遙に適當なりとす。

* [譯者註]「ヘリウム」も1908年に至り遂に液化せらるゝことを得たるが故に現今に於ては此の定理には唯一の例外も存せず。

純粹なる物質及溶體 (Reine Stoffe und Lösungen). 斯種の變化に於て最重要なる特徴を有する二種の場合を區別し得、其一は氣體の液化が始まりし後は(壓を一定に保てる限り)氣體の全部を液體に變じ終るまで温度を變ずる必要なき場合にして其二は氣體の液化が進行するに従ひ殘留せる氣體を液化せんがために漸次温度の下降を必要とする場合なり。

第一種の氣體即ち一定せる液化點を有するものを名けて純粹なる物質 (reine Stoffe)若くは狹義の物質と稱し第二種の氣體を溶體 (Lösungen) と云ふ。

往時溶體なる名稱は或種の液體のみに用ふる習慣存在せし故第二種の氣體に對しては氣體混合物若くは混合氣體といふ名稱を與へ居たり、然るに種々の關係を概括する時は溶體といふ概念を擴張して三種の形種孰れにも用る液溶體(溶液)以外に氣溶體及固溶體をも考察すること必要となれり。

經驗の示すところに據れば純粹なる物質を組成して溶體を生じ得べく逆に此溶體を分割する時は始めと同一の成分を生じ得るなり。故に溶體を研究すべき基礎となるものは純粹なる物質に關する智識なり、而して二種の純粹なる物質を取り任意の割合に之を混合する時は無限に多數の溶體を生じ得べきを以て溶體の數は純粹なる物質の數に比すれば無限に多し、以上二個の理由に其き純粹なる物質の智識は溶體に關する智識に比較して遙に重要なり、故に吾人は先づ専ら純粹なる物質に就て攻究すべし。

可逆性 (Umkehrbarkeit). 上に記述せる現象は可逆的 (umkehrbar)

なり、換言すれば氣體の液化によりて生じたる液體を同一の壓の下に於て熱する時は液化の起りしと同一の温度に於て再び氣體に變ず。液體を熱して得たる氣體を普通蒸氣(Dämpfe)と稱す。液體に變ずること能はざる如き氣體ありと信じたる時代にはかゝる區別を行ふ意義も存在せしならんがすべての氣體を液化し得る現今に於ては此區別を設くる必要なし故に此形種を有する物質に對しては一般に氣體なる語を用ゐる唯之と液態又は固態との關係を示す時に限り蒸氣といふ語を使用するに至れり。

一の液體が氣體(又は蒸氣)に變化することを蒸發(Verdampfen)若くは沸騰(Sieden)と云ふ。此兩語は本義に於ては同一の事項を表はすものなれど普通沸騰と稱するは液體の下部に於ても蒸氣を生成し蒸氣泡が液體內を通りて上昇する場合を意味し蒸氣の生成が單に液體の表面に於てのみ起る時には蒸發といふ語を用ふ。

純粹なる物質と溶體とは蒸發に際しても液化の場合と同様なる區別を生ず。即ち純粹なる物質は變化の全部を通じて温度を一定すれども溶體に於ては此際温度の變化あり。唯此際異なるところは温度變化の方向が液化の場合と正反對なるに在り。即ち或一定の温度に於て蒸發を始めたる後全部の蒸發を完成するため絶えず温度を上昇せざるべからず。かゝる差異を生ずるは液化の場合には氣溶體を液溶體に變ずるものなれど蒸發の場合には逆に液溶體を氣溶體に變ずるに基因す。

此等相互の關係より次の如き重要な結論を得：純粹なる物質は其形種を變ずるも之に關係なく純粹なる物質として存留す。然るに液溶體を氣體に變ずるときは氣溶體を生じ又氣溶體を液化するときには液溶

體を生ず。

平衡 (Gleichgewicht). 純粹なる物質に對して更に次の結論を下し得：純粹なる物質は一定せる壓の下に於ては温度を變ずることなくして一の形種より他の形種に完全に轉移し得るが故に此温度及此壓の下に於て任意量の液體と蒸氣とは何等相互に影響を與ふることなく共存し得。此際状態の條件(茲には壓及温度)を變せざる限りは此状態は時間的に變化を受くることなきを以て此點に於ては機械的の平衡と相似たり。故にかゝる状態を名けて平衡 (Gleichgewicht) と稱す。而して斯くの如き條件の下に於ては蒸氣及液體の相對量及絶對量は平衡に對して何等の影響をも與ふることなし。然れども溶體に於ては液體と蒸氣との割合が異なるに従ひ温度も亦異なるが故に此の關係は成立せず。

純粹なる物質は氣態に於ても亦液態に於ても依然純粹なる物質として存留するが故に兩種の状態に對して共通なる唯一種の名稱を與へ必要なる場合には之に形種を附記す。例へば水(Wasser)といふ名稱は化學的の用語としては單に吾人の熟知せる液體を表はすのみならず之れより生ずる蒸氣をも表示す。唯必要なる場合に際しては液態の水又は水蒸氣なる語を用ゐて兩者を區別するのみ。吾人の熟知する如く此他に固態の水即ち氷も存在するなり。

逆に純粹なる物質の特徴として一の形種より他の形種への轉移が恒温度及恒壓の下に於て起るといふ事實を利用す。此行爲を最簡易に觀測し得るは沸騰によりて液態より氣態に變化する場合なり。例へば水を一の器に容れ普通の大氣壓の下にて熱する時は 100°C に於て蒸氣の生成起る而して器内の水量が幾何ありとも又其の幾何が蒸氣に變じた

りとするも温度は常に一定不變なり。是れによりて吾人は一定の温度を定むべき確實なる方便を得るなり即ち寒暖計の基點の定義(25頁参照)は此事實を應用せるなり。此場合に他の物質を用ゐずして水を採用せる理由は水は最容易に純粹なる状態に製出貯藏し得るが故なり。斯くの如く純粹なる物質は一定の沸點を有すれども溶體の沸點は不定にして沸騰中絶えず上昇す。此事實は又溶體の特徴となる。

飽和 (Sättigung). 蒸氣を冷却し或は壓を高めて液體を生成せしむる場合の蒸氣の状態を考察する時は下の場合を區別し得: 先づ低壓及高温度の或範圍内に於ては蒸氣は氣體として成立し液體に變することなし。下に述ぶる飽和といふ概念と關聯して上の如き状態を**不飽和** (ungesättigt) と云ひかゝる蒸氣を**不飽和蒸氣**と名く。次に壓を高め若くは温度を低めて蒸氣と共に液體の成立する點に達したりとすれば此蒸氣の状態を**飽和** (Sättigung) と云ひ又蒸氣は**飽和せり**と稱す。一般に飽和と稱するは一の相 (Phase) が他の相と平衡する状態を謂ふ。勿論此場合に液體は蒸氣に就て飽和せりと云ふも差支なしされどかゝる云ひ表はし方は慣用的に非ず。是れ壓及温度の變化は氣體の密度に至大なる影響を及ぼせども液體に對しては大抵の場合に影響僅小なるに由る。則ち飽和といふ語は密度の變化(從て濃度の變化)を容易に觀測し得らるべき相に對して用ゐらるゝなり。

更に温度を低下し若くは壓又は濃度を高めて飽和點を超越するとき**過飽和** (Ueberättigung) の域に達す。

壓の影響 (Einfluss des Druckes). 上に記載せる形種相互間の轉移を更に他の壓の下に於て研究する時は一般に次の結果を得: 或一定の

壓に於て純粹なる物質として行爲せる物質は一般に之と異なる壓の下に於ても純粹なる物質として行爲す。但し壓が異なれば之に應じて轉移を起す温度も亦異なるものにして壓の高まるにつれて此温度も亦高まるを見る。更に一方に於ては或一定の壓に於て溶體たることを示したる物質は之と異なる壓の下に於ても亦溶體として行爲す此場合に於ても一の形種より他の形種に變化し始むる温度并に變化し終る時の

水の蒸氣壓

温度	氷	水	温度	壓	温度	壓
-15°	0.126 cm	0.145 cm	+7°	0.750 cm	+45	7.150 cm
-14	0.138 "	0.157 "	+8	0.802 "	+50	9.217 "
-13	0.151 "	0.171 "	+9	0.858 "	+55	11.78 "
-12	0.165 "	0.185 "	+10	0.917 "	+60	14.92 "
-11	0.181 "	0.200 "	+11	0.981 "	+65	18.75 "
-10	0.197 "	0.216 "	+12	1.048 "	+70	23.38 "
-9	0.215 "	0.234 "	+13	1.119 "	+75	28.93 "
-8	0.235 "	0.252 "	+14	1.194 "	+80	35.55 "
-7	0.256 "	0.272 "	+15	1.273 "	+85	43.38 "
-6	0.279 "	0.294 "	+16	1.357 "	+90	52.60 "
-5	0.303 "	0.317 "	+17	1.445 "	+95	63.40 "
-4	0.330 "	0.341 "	+18	1.538 "	+100	76.00 "
-3	0.359 "	0.368 "	+19	1.637 "	+110	107.5 "
-2	0.389 "	0.396 "	+20	1.741 "	+120	149.1 "
-1	0.422 "	0.426 "	+21	1.850 "	+130	203.0 "
0°	0.458 "	0.458 "	+22	1.966 "	+140	272 "
+1		0.492 "	+23	2.088 "	+150	358 "
+2		0.529 "	+24	2.218 "	+160	465 "
+3		0.568 "	+25	2.355 "	+170	596 "
+4		0.609 "	+30	3.156 "	+180	755 "
+5		0.653 "	+35	4.185 "	+190	944 "
+6		0.700 "	+40	5.497 "	+200	1169 "

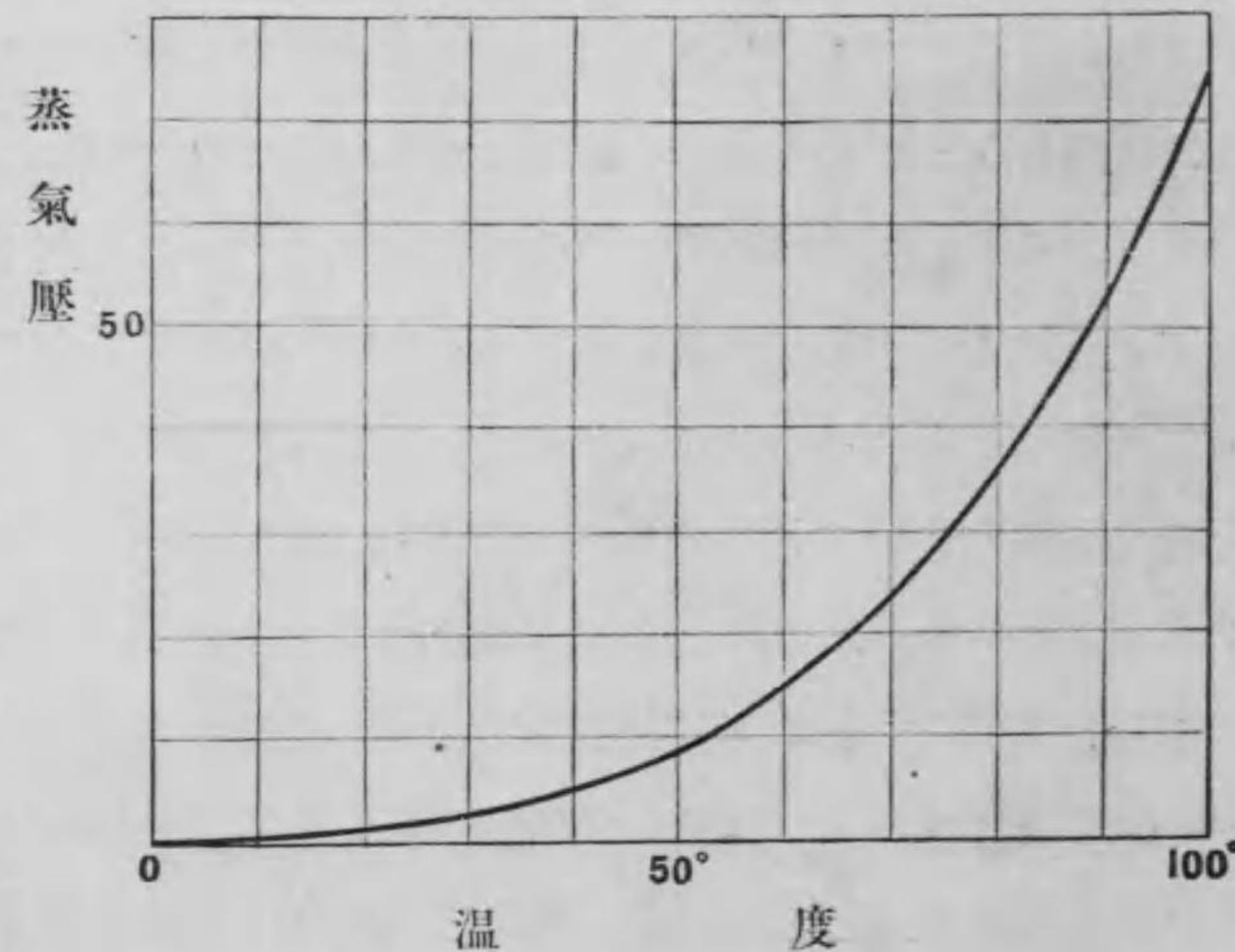
温度は共に壓の高まるに従ひて上昇す。

是に仍て見れば純粹なる物質に於て液體并に蒸氣が平衡を保ちて共存し得べき壓と温度との間には全く一定の關係成立し兩者の一が増減すれば他も亦之に應じて増減するなり。かゝる壓を名けて此温度に於ける物質の蒸氣壓 (Dampfdruck) と稱し、又此温度を名けて此壓の下に於ける物質の沸點 (Siedepunkt) と云ふ。單に沸點と云ひて特別に壓を指定せざる時は一氣壓の下に於ける沸點を意味するものにして開放せる器内に於て沸騰する時の温度を指すなり。

水の蒸氣壓 (Dampfdruck des Wassers). 前頁に掲げたる表は水の温度及蒸氣壓の關係を示すものにして温度は攝氏により、壓は cm にて表はせる水銀柱の高さを以てせり。表中 0° 以下の温度に於ては第一行は固態の水(氷)、第二行に過冷せる液態の水に就て夫々蒸氣壓の値を示せり。

第一圖

圖解 (Schaubild) 上の關係を圖示するときは了解に便なり一平面上に水平なる一直線を引き此直線上に於て



温度を右方に數へ又各温度に相當する蒸氣壓を (例へば cm にて表はせる水銀柱の高さ) 之に垂直なる方向に數ふ。而して温度及壓の兩値は圖の大小に應じて適當なる長さの單位を撰び之れによりて表示せしむ。斯くの如くして壓の値を表はす諸點を連結するときは一の連續せる曲線を得べし。之を蒸氣壓曲線 (Dampfdruckkurve) 又は飽和蒸氣曲線 (Kurve des gesättigten Dampfes) と稱す。第一圖は水の蒸氣壓曲線を示すものなり。すべての物質の蒸氣壓曲線は皆之れ相以たる形を有し其凹側を上方に向け温度の上昇するに従ひて蒸氣壓の上昇することを示す。勿論物質が相異なれば此曲線の位置并に徑路は夫々異なり。換言すれば他の諸性質が異なれば蒸氣壓曲線も亦必ず異なるものなり。故に此曲線は密度等と同様に亦物質の比性に屬す。

然れども場合によりては二種の異な物質が或特殊の温度に於て同一の蒸氣壓を有することなきに非ず。然しかゝる物質は此點以外のすべての温度に於て蒸氣壓を異にするを以て兩物質の蒸氣壓曲線は此温度に於て相交はるに過ぎず。但しかゝる場合は比較的稀有なり。

多くの場合に於ては物質の特徴を指示するために蒸氣壓曲線の全體を定むる必要なく唯其一點を定むれば充分なり。かゝる點としては普通大氣壓の下に於ける沸點を採用す是れ最測定し易きを以てなり而して種々の物質の特徴を指示するに其沸點を以てすることは一般に慣用せらるゝところなり。

蒸發に際する容積の變化 (Die Volumänderung beim Verdampfen). 壓及温度を適當に調節して常に液體と其蒸氣とを共存せしむる様にする時は兩相の空度に關して次の如き影響を生ず。

液體は温度の上昇するに従ひ膨脹す此際壓も亦同時に増すを以て容積の増加は等壓の下に於て膨脹する場合に比すれば小なりと雖壓の容積に及ぼす影響は極て小なるが故に結局液體の容積は増加す但し液體の熱膨脹率は極て小なるが故に此増加は頗る僅小に過ぎず。

蒸氣に於ては其關係上と正反對なり。ボイルの定律に従へば容積は壓に反比例す。従て低温度に於ては蒸氣壓小なるが故に容積は甚だ大なりと雖温度の上昇するに従て蒸氣壓は之れに相當して増加するを以て容積は急速に減少す此場合にも逆作用あり即ち温度の上昇するに際し若し壓に變化なくんばゲーリユサツクの定律に基き空度は反りて増加すべき理なり。然れども此場合に於ける壓の變化に基く影響は至大にして其結果液體と平衡せる蒸氣は液體と正反對に行爲し温度の上昇するにつれて甚しく空度を減少するなり。

かゝる蒸氣に就て一回比容(即空度)を測定せしむれば其當時の温度、壓及容積の値を $PV/T=r$ なる式に代入して r の値を算出し得べく、かくして r の値を知れば壓及温度の任意の値に就て $V=\frac{Tr}{P}$ の式より容積を計算し得べし。故に液體と蒸氣とが平衡せる場合の壓及温度の値換言すれば其蒸氣壓線を知る時は容易に飽和蒸氣の空度を計算し得るなり。

然るに氣體方程式によりて正しき値を計算し得るは空度の大なる間に限る。温度の上昇につれて急速に壓が上昇し従て空度が小となるに従ひ上式によりて計算せる結果は不精確となる。而して壓の上昇するに従ひ實際の容積は計算の結果に比較して小となる。

かゝる偏倚を補正する目的にて氣體方程式に改正を加へしものあれ

ご本書に於ては之を説明せず。次に掲ぐる表は水と水蒸氣とに就て上の關係を示すものにして數値は直接に測定せる結果なり。第一行は攝氏の温度、第二行は此温度に於ける水の蒸氣壓を水銀柱の高さ (cm) にて表はせる數、第三行及第四行は夫々飽和蒸氣及液態の水の空度を ccm にて表はし、數なり。

温度	蒸氣壓	蒸氣の空度	水の空度
0°	0.46 cm	203500 cm ³	1.00 cm ³
20°	1.74 "	57800 "	1.002 "
50°	9.20 "	12030 "	1.012 "
100°	76.00 "	1681 "	1.043 "
120°	149.1 "	945 "	1.060 "
160°	465 "	317 "	1.101 "
180°	765 "	203 "	1.127 "
200°	1169 "	140 "	1.158 "

上表に據れば温度の上昇するに従ひ水の空度は極めて僅か増加するに過ぎざれども飽和蒸氣の空度は非常に劇減するを知る。即ち上に一般的に説述せるところと一致するなり。更に此等の數値を對照する時は液態の水が水蒸氣に變するに方り容積の劇増を起すことを知る。而して此の増加率は 0° に於ては約二拾萬倍以上に達すれども 200° に於ては劇減して僅に 120 倍となるに過ぎず。

蒸發熱 (Die Verdampfungswärme). 液體が氣體に變する時單に容積の變化を起すのみならず若し此際温度を一定に保たんとせば即ち變化を等温的に生せしめんと欲せば多量の熱を附與せざるべからず。此熱を物系に附與するも其の温度を上昇せしむることなきを以て往時之れに對して潜熱 (latente Wärme) といふ名稱を與へたり。然しかゝる

名稱は當時此現象を充分に理解するを得ず換言すれば之と他の事實との關係を知悉せざりしたため窮餘に附せられたるものに過ぎず。

更に一般的に解釋すれば任意の化學的變化によりて一の物體が之と異なる性質を有する他種の物體に變化する時は必ず此物體のエネルギーにも變化を生ずるなり。而して此エネルギーの變化は種々の方法によりて考察し得るなり。例へば一定の壓の下に於て容積の變化を生じたりとせばエネルギーの變化は壓と容積の變化との積を以て測定せらるべき仕事に相當す。而して最一般的に云へば仕事は勿論、仕事より得らるべきすべてのもの或は亦仕事に變じ得るものは悉くエネルギーなり。而して仕事は常に之に比例する量の熱に變じ得るが故に熱は亦一種のエネルギーなり (24頁參照)。蒸氣機關又は瓦斯機關によりて逆に熱を機械的の仕事に變じ得る事實は是を證明するなり。故に上に述べし定理は亦次の如く表はし得べし一の物體が他の物體に變化する際必ず仕事の活動を伴ふ。此仕事は正なることも負なることもあり換言すれば仕事を吸収する場合と仕事を發生する場合とあり。即ち液體の蒸發には熱を吸収し反對に蒸氣の液化に際しては同量の熱を放出す。

種々の溫度及壓の下に於て蒸發を試験する時は溫度並に壓が高まるに従ひ蒸發熱は漸次小なることを知る。

熱量の測定 (Messung der Wärmemengen). 熱は一種のエネルギーなるを以て狹義の量に屬し之を寄せ合せ得べく従て單位を適當に撰定する時は之れを直接に測定し得べし。理想としてはあらゆる種類のエネルギーを悉く同一の單位を以て測定し従て此等のエネルギーが相互に變化する量を表はすに同一の數値を以てすること最良策なるべし

斯の如き單位は絕對 (absolut) の方式と稱せらるゝのにして未だ一般に採用せらるゝに至らず殊に熱の單位としては往時未だエネルギーの互變律を知らざりし頃に撰定せしものを今尙ほ一般に採用しつゝあり。

此單位は重量及密度と同様に吾人の知れる物質中最純粹に得らるべき水の性質を基礎として撰定せるものに係る即ち一瓦の水の溫度を一度だけ上昇するに必要な熱量を以て熱の單位と定む。而して此熱量は溫度の高低によりて少しく變化するが故に測定當時の水の溫度を普通の室温即ち 18° に取ることに約束す。此單位を名けて**一カロリー** (Kalorie) と云ひ cal. なる略語を以て表はす。

今一氣壓の下に在る 1g の水蒸氣を一定量の水に通じて後者を暖むるとせば同溫度 (即 100°C) に在る液態の水 1g を同一の水に加へて暖むる場合に比して溫度の上昇頗る大なるものあるべし。此の差異は上の條件に於て 1g の水蒸氣が放出する蒸發熱に相當するものにして 536 cal. なり。熱量は暖めらるべき水量並に溫度の上昇に比例するを以て従て此等兩値の積に比例す。上の實驗に於て水の重量を瓦にて表はし觀測せる溫度の上昇を攝氏には表はし此等兩値を乗じたる積を求め二の場合の差を計算する時は 536 cal. となるなり。

化學の分科中物質の變化に際する熱量の變化に就て論述する部門を**熱化學** (Thermochemie) と稱す。各種の化學變化に於ける熱の出入量は之に必要な測定を實施せば水蒸氣及液態の水相互の變化に於ける場合と同様に算出し得らるゝものなり。

エントロピー (Die Entropie). 蒸發に際しては上に述べし如く二種のエネルギー即容積並に熱エネルギーの活動を見たり。此等兩者の

行爲には非常に相似たる點あり、容積エネルギーが容積の増加と之れを生じたる壓との積を以て表はし得らるゝ如く熱エネルギーの變化も亦二個の因子の積を以て表はし得るなり、第一の因子は温度にして容積エネルギーに於ける壓に相當し之れと同じく「強さ」を表はすものにして従て狹義の量に非ず、温度が「強さ」にして量に非ざることは同一の温度に在る二種の物體を寄せ合はすも温度は同一にして變化せざるにより知り得べし、第二の因子は容積エネルギーに於ける容積に相當するものにして狹義の量に屬し附加し得らるゝものなれど容積の如く一般に熟知せられ居らず。

此原因は熱の場合には普通エネルギー自身(即ち熱量)と温度なる因子のみを考ふること慣用なればなり、而して此第二の因子を理解するは電氣量若くは運動量等に比較して格別困難なるものに非ざれど從來殆んど數理的物理學以外には使用を見ざりき、容積のエネルギーに於ては其關係丁度正反對にして普通考察せらるゝものは其兩因子なる壓及容積にしてエネルギー自身は通俗ならず。

熱エネルギーの容量因子を名けて**エントロピー** (Entropie) と稱す、温度とエントロピーとの積は熱エネルギーとなるが故に逆にエネルギーを温度にて除したる商はエントロピーとなる、例へば一瓦の水を一氣壓の下に於て蒸發する場合に 536 熱單位を吸收するとせば (77頁参照) 此場合に於けるエントロピーの増加は沸點が 100°C 従て 373° A なるを以て $\frac{536}{373} = 1,44$ エントロピー單位に當るなり。

臨界點 (Der kritische Punkt). 上に述べたる關係より二三の一般的の疑問を生ず、第一に温度の上昇するに従て蒸氣壓高まるとすれば

其終局は如何なるべきか即ち此關係は無限に進行すべきものなるか、第二に温度の上昇するに従ひ液體及蒸氣の空度は益々接近し従て蒸發によりて生ずる容積の變化は漸次小となる、果して然らば遂には變化の皆無となるべき點を生ずべきか、第三に蒸發熱及エントロピーの變化が温度の上昇と共に減少するものならば此等の値も亦結局零となり得べきか、最後にかゝる點存在すとせば此等の値は皆同一の温度に於て零となるべきか或は又互に異なる温度に於て零となるべきか。

此等の疑問に對しては實驗の結果に基きて次の如き解答を與へ得るなり、液體と平衡する蒸氣の壓即ち蒸氣壓は温度の上昇するに従ひて何處までも限りなく増加するものに非ず蒸氣壓の曲線には全く一定の終點ありて一定の最高温度に對して一定の最高壓が存在す、而して蒸氣及液體の空度が全く同一となる時温度及壓は共に極大の値を有するなり、而して此の點に於て蒸發熱とエントロピーの變化とは共に零となる斯くの如くして此定點に達する時は液體及其の蒸氣間の差異は全然消失するに至るなり、従て液體及蒸氣の共存性も亦勿論消失し蒸氣壓曲線は茲に至りて止む此點以上に於ては蒸氣は最早液體に變ずるを得ず従て壓及温度の兩値を任意に變じ得るに至るなり。

第二圖は此關係を表はすものにして蒸氣及液體の密度(空度に非ず)を併示し温度の上昇するに従ひ密度の變化する有様を表示す、即ち蒸氣の密度は温度の上昇するに従ひ増加すれども液體の密度は漸次減少するを以て兩者の値は漸次相接近し遂に一定點に於て重なるに至る。

此點を名けて**臨界點** (der kritische Punkt) と稱す此點は一定の温度及一定の壓に相當するものにして之を名けて夫々**臨界温度** (die kriti-

sche Temperatur) 及臨界壓 (der kritische Druck) と云ふ。又臨界點に於

ける液體及蒸氣共通の比容を臨界容積 (das kritische Volum) と稱す以上の説明に據り臨界點は液體及蒸氣が全く同一となる點を表はすものなるを知るべし。

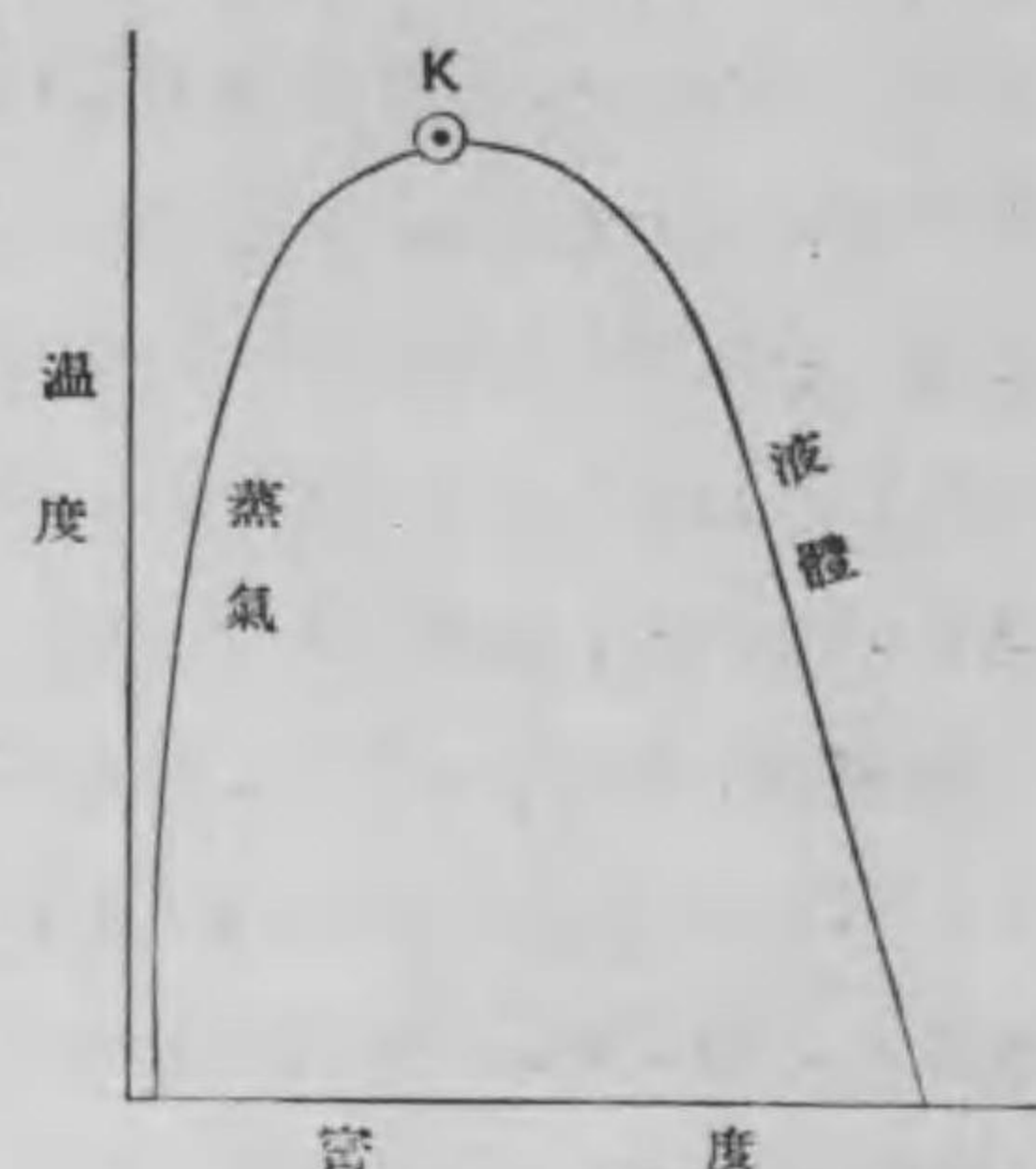
臨界値は又液體の本性によりて異なるものにして臨界溫度は溫度度盛の全範圍に跨りて存在す之に反して臨界壓の範圍は狹小にして物質の本性によりて異なれども大

約 25 乃至 100 氣壓の間に位す。臨界容積の範圍も亦さして大ならず 1.5 乃至 5 の間に在り而して臨界溫度の高きものほど一般に其値大なり。

此重要なる現象を觀測せんと欲せば一の玻璃管を取り揮發し易き適當なる液體を管に約半分程充たし内部の空氣を驅逐したる後管を密閉し次に加熱すべし。溫度上昇するに従ひ管内の上位を占むる蒸氣と下部に在る液體との差は減少し遂に臨界溫度に達する時は兩者の境界面は消失し管内に在るものは均一となる。次に之を冷却して臨界溫度に達する時は俄然特異なる赤褐色の濃霧を生じ暫時にして管の下部には密なる液體を生じ、上部には輕き蒸氣の出顯を見るに至る。

相 (Phasen). 物質が溫度及壓の變化によりて其形種を變ずるに至る現象は均一なる物質より混合物を生ずる變化として説明し得べし。

第二圖



即ち均一なる氣體を壓縮冷却する時は氣體及液體より成る混合物を生じ又均一なる液體を冷却する時は液體及固體より成る混合物に變ず。かゝる場合に更に續けて冷却を行ふ時は遂に此等混合物中の最初の成分は消失して新に生じたる第二の成分のみを殘留し結局再び均一なる物質に變化するに至る。*

かゝる變化によりて生成せらるゝ混合物の成分を相 (Phasen) と名く。故に相とは混合物中に存する均一なる物質を意味するなり。而してかゝる相を形成するものは純粹なる物質なることも亦溶體なることもあり。物質の定義と同様に相の定義には其偶然の形狀及量に就て何等の制限なく混合物中に在りて全く一致せる比性を有する部分は悉く之を一種の相と考ふ。

二種若くは二種以上の相ありて互に他の性質に影響を及ぼすことなく共存する時は此等の相は平衡に在りと云ふ。

而して之がためには第一に溫度及壓が各相に於て同一ならざる可からず若し然らずとせば此等の相の共存は豫め不可能なるべければなり此他に猶必要なる條件あり後節に至りて詳述するが如く二種又は二種以上の均一なる物質を接觸せしむる時其溫度及壓が相等しきにも關せず一般には平衡する相を生せず相互に影響を及ぼす場合多し。而して此際生ずる變化を講述するは化學の主要なる部分に屬す。

自由度 (Freiheiten). 壓及溫度が共に可變なりとせば之によりて物

* 溶體に於ては此場合結局混合物を生ず。例へば鹽類の水溶液ならば終には固態の鹽類と氷との混合物を生ずべし。本文に説述せるところは一般に純粹なる物質に就て適用せらるべきものにして溶體に於ける關係は後章に於て詳述すべし。

質の状態は二様の影響を受くべく此等の両者が共に一定の値を取るに及びて始めて物質の状態も一定するなり。而して物質が他の形種に変化せざる範囲内にては壓及温度の兩値を自由に變じ得るが故にかゝる狀況に於ける物質は皆二個の自由度 (Freiheiten) を有すと稱す。此關係は物質が純粹なる時にても或は溶體なる場合に於ても同一なり。又物質が固態液態氣態の三種中如何なる形種に在るもそは關するところに非ず形種の差異は唯々温度及壓の影響する程度に大小の差別を生ずるに過ぎざるなり。

然りと雖既に説きしが如く第二の相が共存する場合に於ては上の關係は成立せず。例へば液體と蒸氣とが共存すると云ふ條件を設くれば之によりて一個の「自由度」を減じ唯一個の自由度を残存するのみ。各の温度に對して液體の本性に關する一定の蒸氣壓が存在する事實は上の關係と全く一致するものにして此場合に先づ温度を一定する時は最早壓を自由に變ずる能はず逆に又壓を一定する時は温度を自由に撰擇すると能はず此壓の下に於ける液體の沸點に相當すべき一定の温度を有するに至るなり。若し此際強て他の壓(第一の場合)若くは他の温度(第二の場合)を有せしめんとせば兩相中の孰れか一の相は消失すべし。

以上の關係に基き次の如き結論を生ず：一の與へられたる相に對して之と共存すべき第二の相を生ずる事は其自由度の一個を奪ふに同じ故に相と自由度との和は一定數となる。かゝる定數の値は物質が純粹なるか或は溶體なるかによりて異なるなり。而して純粹なる物質に於ては其關係最簡單なるを以て先づ斯くの如きものに就て考察すべし。

一の純粹なる物質に就て温度及壓を適當に撰定して第二の相を生せ

しめしとすれば兩相の性質は全く確定すべし。勿論此場合に容積若くはエントロピー (78頁参照) を變化せしむる時は共存する兩相の相對量を任意に變せしめ得べしと雖各相の性状 (Beschaffenheit) は全く不變なるべし。何となれば純粹なる物質は定義に據り一部分他の相に變ずるも其性状に變化を生ずることなければなり従て此際他に自由度若くは可變性を有せず。

而して相が唯一個なる時は自由度の數は二個にして物質が其形種を保全する範囲内ならば温度及壓を任意に變じ得るなり。更に此相と共に第二の相が平衡すべき條件を設くる時は自由度の數は一個減少して唯一個を除すのみ。是れ既に述べしが如く一の純粹なる物質の二相が平衡して共存する時は各々の壓に對して夫々一定の温度存すべく逆に温度を任意に定むる時は壓は之に従て一定すと云ふ事實 (72頁参照) を他の形式を以て表示せしものなり。若し更に第三の相を共存せしむるとせば之に由りて全部の自由度を失ふに至るべし。後節に述ぶるが如く實際一の純粹なる物質の三相は壓及温度の唯々一種の値に就てのみ共存し得るに過ぎざるなり。

上の孰れの場合を取るも相の數と自由度との和は三となる。何となれば相が唯一個なる時は自由度は二個存し、相の數が二となれば自由度は一となり、又相の數が三となれば自由度は皆無なるを以てなり。故に純粹なる物質に於ては相と自由度との和は三に等しと云ふ定律成立す。之れを名けて相律 (das Phasengesetz) と稱す。

溶體に於ては此定律適用せず。其理由は假令壓が一定なりとするも一の溶體の二相が共存し得る温度は一定せず之を自由に變じ得るが故

なり。蓋し溶體の特徴として前に述べしが如く壓を一定に保ちて形種の變化を生ずる時其沸點は決して一定せず第二の相を生ずるに随ひて漸次沸點の上昇を見るなり。又溫度を一定して形種の變化を起せば壓は漸次變化す。故に溶體は純粹なる物質に比較する時は自由度の數多し。此數は溶體の本性によりて異なるものにして後章に至りて詳述すべしと雖他の相の共存する場合に溶體が有する自由度の數によりて之を種々の階級に分類し得べきことを豫め茲に附記す。但し第二の相が存在せざる間は溶體の有する自由度も純粹なる物質と同様に壓及溫度の二個に過ぎず。

昇華 (Sublimation). 或少數の場合に於ては一の氣體の溫度を低下する時液體を生ぜずして反りて一の固體を生ずることあり。斯くの如き固體は反對に加熱によりて氣體即ち蒸氣に變ず。此等の變化を支配する定律は氣體及液體相互間の變化に於けるものと全く同一にして純粹なる物質ならば溫度を任意に定むれば蒸氣と固體とが共存し得べき壓は一定す。かくの如く蒸氣より直に固體の析出する現象を名けて**普通昇華** (Sublimation) と云ふ。

固體の蒸氣壓曲線を研究するに壓及溫度の値が漸次上昇するも臨界點に達することなし從來既知のあらゆる場合に於ては斯くの如き點に到達する以前に固體の液化換言すれば融解を起す而して斯くの如くして生じたる液體は其特有なる蒸氣壓曲線を有し其終點は臨界點となる。

溶體に於ては此關係頗る特殊なるものあり。蓋しすべての氣體は如何なる割合にても溶解すれど固體が相互に溶解することは比較的稀有の現象なり従て一の氣溶體を冷却し若くは壓縮して種々の固體を析出

したりとするも此等の固體が溶體を生ずることは極て稀れにして大抵は固態の混合物を造る。此等の一般なる關係は後章に於て溶體を論ずる際詳述すべし。

超越 (Überschreitungen). 溫度及壓の二條件が新相の生成を可能ならしむる場合にはかゝる新相が必ず出現すべきものなることを從來黙々裡に假定したり。然るに此の假定は實際に於て常に適中するものに非ず時として斯くの如き場合に新相の生成を見ざることもあり。然りと雖斯くの如き狀況に於て若干量の新相が存在せば必ず現存する條件に相當して該相の生成を催進し得べし。故にかゝる相の生成すべき條件具備するにも關せず實際に於て之れが生成を起さしめんと欲せば新相の痕跡をも現存せしむ可からず。

例へば特殊の注意を加ふる時は水を 100° 以上に熱するも沸騰を起すことなく即ち之れを水蒸氣に變ずることなからしめ得るなり。例へば熱したる脂肪又は油の上に全く空氣を含まざる水滴を置き 100° 以上の溫度に熱するも氣相の生成を見ることなし。然れども此際更に加熱を繼續する時は遂には俄然蒸發を起すに至るべく且溫度非常に高きため瞬間的に多量の蒸氣を生じ所謂爆發の現象を見るに至る。

同様に水蒸氣を壓縮して液態の水と平衡すべき蒸氣壓以上の壓に達せしむるも尙ほ蒸氣の儘成立し得ることあり。かゝる試験を實驗室に於て行ふことは容易ならずと雖自然界に於ては水蒸氣を含む空氣が天候の關係上冷却する時斯種の變化を屢々起すことあり。かゝる水蒸氣が液態の水(雨若くは霧の形をなせる)と接觸することあらば俄然狀態の變化を生じて驟雨又は雷雨を見るに至る。

此等の事實は相律と一致するものにして之れが説明に供し得べし。液態の水のみにて蒸氣の現存すること無くば相の數は唯一個あるのみ従て温度及壓は自由なり。此際二相の共存すべき新條件を造れば直に一個の自由度は消失すべし。

一の新相を生すべき状態に達せるに關せず飽和點即ち平衡の状態(70頁參照)を超越して新相の生成を見ざる時之れを過飽和の(übersättigt)状態と名く。かゝる状態は實際に成立し得るものなりと雖此際少量の新相を附加する時は俄然變化を起すが故に耐久的に非ず換言すれば嚴格なる意味に於て安定なり(stabil)とは稱し難し。故にかゝる状態を名けて准安定(metastabil)と稱す。而して更に超越の程度が進行せば種々の状況によりて新相の生成益々容易となり遂に一定の限度を超ゆれば自働的に(freiwillig)新相を生成するに至る即ち新相を全然附加せずとも自ら進んで出現するに至るなり。此状態を名けて不安定(labil)と云ふ。

蒸氣はすべて此等の状態を一貫して其比性を保有し唯温度并に壓の影響に應じて連続的に(stetig)變化するのみ。蓋し此等の状態は新相の出現により始めて特徴を發揮するものにして蒸氣獨得の状態に非ず之と新相との關係を表示するものなり。従て飽和點の如きも決して蒸氣の比性が此點に於て特異となることを示すものには非ざるなり。此點に關して屢々誤解を生ずることあるを以て特に之を明記する必要あり。

第二節 固體及液體間の平衡(Das Gleichgewicht fest-flüssig).
凝固及融解(Erstarren und Schmelzen). 液體の温度を高め若くは

壓を低下する時は氣體に變ずることは前節に於て述べたり。次に液體の温度を低下し且壓を高むる場合の變化を吟味せんと欲す。先づ温度を低下する場合に就て述ぶべし。

液體を冷却する時は一般に凝固(erstarren)して固體に變ず。近年に於て達するを得たる非常なる低温度を用ふるときはすべての液體を固體に變じ得るが故に上の定理は全く一般的に成立するなり。

此場合に於ける形種の轉移は氣體より液體を生ずる場合と全く相類するものにして茲にも亦二種の場合を區別し得。其一は一定の温度に於て全變化の完成せらるゝ場合にして此温度を凝固點(Erstarrungspunkt)と稱す。其二は變化の進むに従ひて温度は漸次下降する場合にして凝固は有限なる温度の範圍内に於て完成するものなれど時として此範圍は頗る廣大なることあり。第一の場合は純粹なる物質にして第二の場合は溶體なり

一の物質ありて蒸發に際し不定なる沸點を有し溶體なることを示したりとせば之を凝固せしむる場合に於ても亦溶體の行爲を示し其凝固點は不定なり。即ち一の過程に於て溶體の特徴を示す物質は他の過程に於ても亦溶體の特徴を示す。物質が純粹なるか或は溶體なるかは此特質によりて一般に確定し得るなり。

凝固の逆即ち固體より液體に轉移することを融解(Schmelzung)と稱す。此場合にも全く同一の定律を適用し得るものにして物質が純粹なる時は全部の融解は一定の温度即ち融點(Schmelzpunkt)に於て起り、若し又溶體なれば融解の進行と共に温度は漸次上昇し全部の融解は有限なる温度の範圍内に於て完成す。

純粹なる物質例へば水が全く一定の温度に於て融解若くは凝固すと云ふ事實は既に久しき以前より觀測せられたるころにして水の融點を以て寒暖計の基點となし且之を温度の定義に利用せり。逆に沸點(70頁参照)と同じく融點を以て純粹なる物質の特徴となし従て與へられたる物質の融點を試験して純粹なるか或は溶體なるかを定め得べし。純粹なる物質に於ては融點及凝固點は相等し。何となれば兩者共に液相と固相とが平衡する一定の温度を表はせばなり。

壓の影響 (Einfluss des Druckes). 融解又は凝固に方り二個の相より成る一の物系は猶一個の自由度を有すべし蓋し相律に據れば相の數と自由度との和は三に等しければなり。従て壓によりて融點を變じ得べきことを豫期し得るなり。

然るに觀測の結果は最初此豫期に反するものの如かりき。氣壓の變化が水の沸點に及ぼす影響は久しき以前より知られ居り其觀測は極めて容易なるも他方に於て氣壓が水の融點に及ぼす影響は永く確定するを得ざりき。其後に至り非常に大なる壓の變化を生せしむるに及び始めて融點の變化を觀測し得たり。液體の蒸發と融解との兩現象を比較するに後者に於ては壓の影響極て僅少なるのみならず沸點は壓の増すに従ひ常に上昇するものなれど融點は壓の増加により或は上昇し或は下降す。

融點に對する壓の影響が僅少にして且其方向に差異ありと云ふ兩事實は次の理由より明かに理解し得べし：蒸發に方りて液體の容積は常に増加するのみならず此増加率は多くの場合に於て頗る著大なり例へば水の如きは一氣壓の下に於て沸騰する時1600倍の容積を有する蒸氣を生ず。之に反して融解に際して起る容積の變化は常に微小にして

且多くの場合に於ては容積を増加すれども時として反對に減少する場合存在す就中水は後者に屬するものにして氷は水に比して密度小なるがため常に其上に浮ぶ。而して平衡に對する壓の影響は容積變化の方向及其多寡によりて夫々異なり。沸騰の場合には此影響は大にして且常に正なり換言すれば壓及温度は同時に増加す。然るに融解の場合には此影響は僅少にして且融解の際多少容積を増加する物質に於ては正なれども水の如く融解によりて容積を減少する物質に在りては負なり。水の融點は壓を一氣壓増す毎に 0.0074°C だけ下降す。然るに普通大氣壓の變化は最大の場合に於ても十分の一氣壓を超ゆること稀れなるを以て斯くの如き壓の小變化は水の融點に對して測定せらるべき程度の影響を與へず従て壓の影響が久しき間觀測せらるべきを得ざりしは敢て怪しむに足らざるなり。

一定の純粹なる物質に對し壓と温度との關係を表示すべき蒸氣壓曲線を造り得るが如く亦融點壓曲線(Schmelzdrucklinie)を描き得べし。

此曲線の包括する温度は普通の融點の附近に於ける頗る僅少なる範圍を出でず。是れ極めて大なる壓の變化も甚だ僅少なる温度の差異を起すに過ぎず且數千氣壓に達する如き高壓は之を生ずることも測定することも共に至難の業なればなり。従て固體及液體の互變に際して80頁に述べし如き臨界現象の存在すべきか否やは固より斷言すること能はざるなり。

過冷 (Ueberkaltung). 液態より固態に轉移する場合にも亦超越の現象を起し易し。此現象を過冷(Ueberkaltung)と稱す。即ち液體を冷却するに方り注意して固相の痕跡をも現存せしめざる時は凝固點以下に冷

却するも凝固を起さしめ得。此場合に於ても過冷の程度が一定の限度を超ゆる時は遂に准安定の状態より不安定の状態に移り自動的に凝固を起すに至る。

上と反對の方向に於ける超越換言すれば固體を其融點以上に熱して而も全然融解を起さしむる如き現象は今日に至るまで簡單なる場合に於てだも未だ確實に觀測せらるゝを得ざりき。然しかゝる場合の不可能なるべき理由は毫も存在せざるなり。恐くは此際之に相當する液相の痕跡をも現存せしめざる如き條件を生ずること至難なるに基因するものならん。

轉位律 (Das Verschiebungsgesetz). 形種の轉移に際する容積の變化と平衡に對する壓の影響とに就て上に述べし關係は斯種の平衡の全班を支配すべき一般なる定律の特種の場合に相當するものなり。此定律は平衡の概念を最一般的に表示するものなり。蓋し一個の物系ありて其状態を變ずること無しとせば必ずや物系中に或種の原因存在し假りに其状態を變せしむるも再び最初の状態に復歸せんと努むるなり。例へば一本の綱を以て懸垂せる重體ありて平衡の位置に在りて今此位置より僅かにても離隔せんが爲めに或仕事を行はざる可からずとすれば是れ此物系中には斯かる轉位に對して常に抵抗する作用存在し之れによりて重體を再び平衡の位置に復歸せしめんと努むることを示す。

吾人の茲に考察しつゝある平衡も亦之れに似たり。即ち其状態を強て變化せしめんとせば此強制に抵抗する如き變化を起す。例へば水と氷とより成る混合物に就て強て其容積を壓縮せんとすれば此際生ずる壓の上昇を出來得る限り無効ならしめんとする如き變化を起す。換言す

れば容積を縮少する方向の變化を生ず故に此場合には氷の一部は融解して比容の小なる水を生ず。然るに融解に際して熱の吸収を起すが故に外界より熱の供給あらざる限りは新しき平衡に達するまでは混合物の温度は下降せざる可からず是れ壓を高むる時は融點が下降すと云ふ事實と全く一致するなり。若し融解によりて容積の増加する如き物質例へばパラフィンに就て同様の實驗を行へば物質の一部が凝固する時容積の減少を起すが故に此際熱を放出し温度は上昇す故にかゝる物質に在りては壓を高むる時は新しき平衡の温度即ち融點は上昇す。

液體が蒸氣に變ずる場合には常に容積の増大を起し之と反對の場合には決して存在せざるが故に關係は比較的簡單なり。従て常に上に述べし第二の場合に相當し容積を壓縮する時は蒸氣が消失して液體を生じ其際熱を發生するを以て高壓に於ける新平衡は高温度に於て成立す換言すれば壓が高まる時は沸點も亦上昇するなり。

第三節 三種の形種間の平衡 (Das Gleichgewicht der drei Formarten).

三重點 (Der dreifache Punkt). 純粹なる物質の二相より成る一の物系は猶一個の自由度を有するが故に更に第三の相を共存せしめ得べし然るときは自由度は皆無となり最早變化を生ずべき自由を有せず従て一の純粹なる物質に就てはかゝる状態を生じ得る温度及壓の値は唯々一組あるのみ。今水に就て斯くの如き状態を實現せんに液態の水と蒸氣とは種々の温度に於て共存し得るものなれど更に固態の水即ち氷を之に附加したりとせば此等の三相が同時に存在し得るは 0° の附近なる或一定の温度に限らるべし。何となれば壓を甚しく變ずるも融點に

は極て僅小なる變化あるのみなればなり。又水蒸氣が共存し得るためには壓は極めて小なることを要す蓋し 0° に於て液態の水と平衡する蒸氣の壓は水銀柱の0.458 cm (71頁参照) に等しければなり。而して此の壓に於ける氷の融點は $+0.0074^{\circ}$ なり。何となれば一氣壓に於ける融點は定義によりて 0° にして壓が減すれば氷の融點は上昇すべく而して一氣壓に就て 0.0074° の變化を見るが故に壓が零なる時の融點は $+0.0074^{\circ}$ となる。而して嚴密に云へば0.458cmの壓に於ける融點は上の溫度に比して其の $\frac{0.458}{76}$ だけ下降すべきもかゝる補正は 0.0074° なる數に對して殆んど影響するところなきは計算によりて容易に知り得べし。

故に氷、水及水蒸氣の三相は0.458 cmの壓及 $+0.0074^{\circ}$ の溫度に於て共存す。斯くの如く一の純粹なる物質の三相が共存し得る如き點を名けて**三重點** (der dreifache Punkt) と稱す。一般に云へば純粹なる物質にはすべてかゝる三重點存在するものなれど多くの場合に於て實驗上の方便不十分なるためかゝる點を實現し得ざることも多し。

平衡律 (Das Gleichgewichtsgesetz.) 上の説明に對して猶一の疑義を起し得べし而して之を解釋する時は重要な一般的結論に到達し得るなり。上に示したる如く三重點に於ては水の蒸氣壓は0.458 cmなり。而して氷も亦一定の蒸氣壓を有すべきものなるが故に同一の溫度に於ける其蒸氣壓は幾何なるべきかとの疑問を生ず。而して此際氷の蒸氣壓は水と同一なるか或は異なるか其の孰れか一を選ばざるべからざるは明かなり。

假りに三重點に於て氷の蒸氣壓が水と異なりとせば此點に於て平衡の成立せざることを結論せざる可からず即ち此状態は時の経過と共に

變化を起すべし若し：水の蒸氣壓が氷よりも大なりとせば水は絶えず蒸發を起し次に氷となりて沈積せざる可からず何となれば若し此の空間が最初水の壓に相當する水蒸氣を以て充たされ居るものとせば此蒸氣は氷に對しては過飽和なるべく換言すれば其壓は水と平衡を保ち得る以上に大なるべく從て之れと平衡し得べき壓に下るまで蒸氣は凝縮して氷に變化すべし。然るときは此空間に於て蒸氣は液態の水に對して不飽和となり新に水の蒸發を促がすべし。此際溫度を一定に保つ時は斯くの如くしてすべての水は蒸發して氷に變すべく從てかゝる狀況に於ては蒸氣及氷と共に水の存在を許さざる結果に到達す。

若し反對に氷の蒸氣壓が同一の溫度に於ける水に比して大なりとせば上と同様な論法によりて水及蒸氣と共に氷の存在を許さざる結論に達すべし。

然るに經驗の教ふる所に從へば實際三重點を生じ得べく且此點は時の経過に關係なき眞の平衡状態なることを知る。此經驗的事實に據り**三重點に於ては固相及液相の蒸氣壓が全く等しからざる可からざることを結論し得るなり。**

上の推論を總括して更に一般的の形式を以て表示し得べし。若し或平衡の狀態が實際に於て成立することを觀測し得たりとすれば此状態を變じ得べきあらゆる變化に對し事實上の變化を防止する如き條件の存在することを斷定して可なり。何とばれば假りにあらゆる方法の變化に對して斯くの如き條件成立せすとせば吾人は此物系をしてかゝる變化を起し得る様配置し得べく (普通吾人の配置を待たずしてかゝる状態に達するものなれど) 而も猶かゝる變化が全然生ぜすとせば實

際に於て此變化を起さしむる如き條件の成立することを断定し得べきなり。上に述べし場合に於て此條件となるは共存する固液兩相の蒸氣壓が等しと云ふ事なり。

上の考察を總括して次の定理を得：或一種の方法に於て平衡するものはあらゆる方法に於て平衡す。

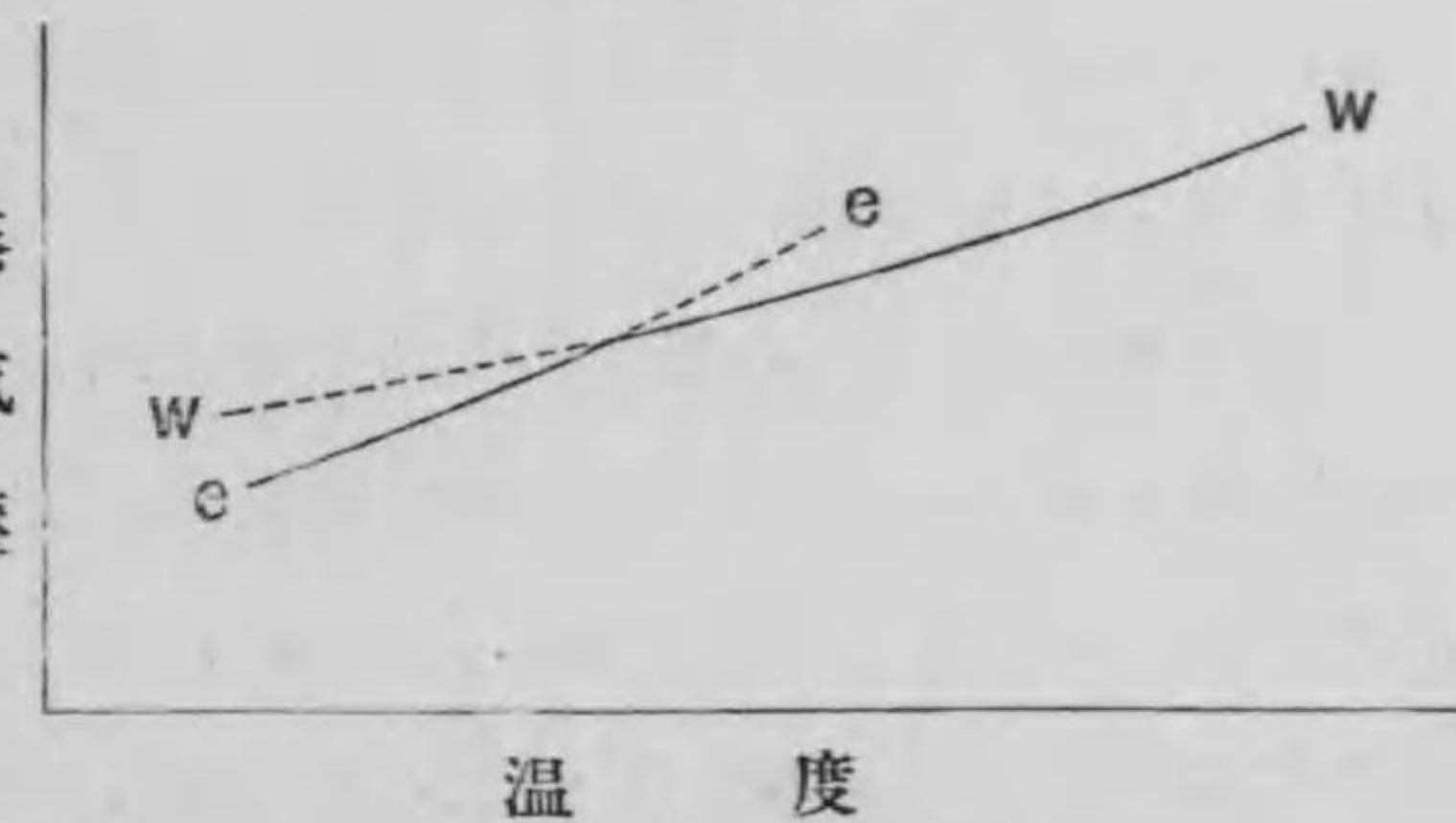
此定理は數量的の關係を求むるに方り非常に重要なり。例へば一の物系(非常に複雑なるものにも可なり)が平衡の状態に在ることを確定し得たりとせば此物系の起し得べき變化に就て之れに相當する道程を設置し次に此等の各道程に對して夫々標準となるべき値の間に變化を起し得べからずと云ふ關係を設け得べし。然るときは各道程に就て夫々此等標準値間の關係を示す一個の方程式を得斯くして之に相當する諸性質間の關係を數量的に表示し得るなり。此説明は稍々抽象的なれども後章に於て實例に就て其應用を示すべき機あるべし。

此原理を應用するに方り自然律的の關係を経験の結果に據らずして單に論理的若くは數學的方法を用ひて誘導し得る如き場合は決して存在せず斯種の場合に於て常に經驗を根據とせざる可からざるは勿論にして其結果に據りて始めて實際に平衡の成立することを證明し得るなり。換言すれば此原理を應用するに先ち吾人は物系に就て觀測を行ひ温度及壓の關係一定せる時其状態が全く變化せざることを豫め確定せざるべからず。斯くの如くして後上の原理を用ひて誘導せる個々の定理は平衡に關する實驗上の事實を表示する點に就て事實そのものに比して遜色なきを得べく又一方より考ふれば此の事實中には此等個々の定理が悉く包含せられ居るなり。

三重點に於ける蒸氣壓曲線 (Die Dampfdrucklinie beim dreifachen Punkte). 上に述べし定理の逆は亦眞にして之を用ひて三重點以外に於ては氷及水の蒸氣壓が異なることを推論し得るなり。蓋し此點以外に於ては氷及水は蒸氣と共存するを得ず此點以下の低温度に於ては氷は氷結して氷に變すべく反對に此點以上の高温度に於ては氷は融解して水を生ずべし。氷が低温度に於て氷と共に持久的に存在するを得ずして氷に變化する事實に基き水の蒸氣壓が氷よりも大なることを推論し得べし。故に蒸氣の存在する空間に於て氷が水と直接に相觸るゝことなく存在する場合に温度が $+0.0074^{\circ}$ 以下なりとせば水の蒸氣壓が氷よりも高きため前者は蒸溜を起して氷に變すべく此際全部の水が氷に變じ終るまでは變化の止まることなし。而して實驗の結果は亦此結論と一致す。反對に $+0.0074^{\circ}$ 以上の温度に於ては氷の蒸氣壓は水よりも高く従て之を直接に接觸せしめずとも氷は蒸發して水となりて沈積すべく終には全部の氷は消失するに至るべし

すべて此等の關係は
氷及水の蒸氣壓と温度
との關係を圖示する時蒸
氣は明瞭となる。第三圖
はかゝる蒸氣壓曲線を壓
示すものにして水(ww)
及氷(ee)の兩曲線は
 $+0.0074^{\circ}$ に於て交はり此温度に於て兩者の蒸氣壓は相等し。

第三圖



以上吾人は理解に便らしむるため常に水を例に取りて形種の變化

を説述せしも三重點の生成及測定を行ひ得る如き純粹なる物質に就てはすべて之を適用し得るなり。

第四節 固體間の平衡 ((Das Gleichgewicht fest-fest).

同素多形性 (Allotropie). 一の物質は氣體又は液體としては唯一種存在するに過ぎざれど固體としては其種類に斯くの如き制限なし。一の物質が固體として種々異なる形種を示す場合に於ては此等形種間の關係は從來述べ來りし他の形種間の關係と全く同一なり：例へば一の物質の融解する温度が一定なると同様に一の固形より他の固形に轉移する温度は亦一定なり。

此現象を最明瞭に示すものは沃化水銀なり。此物質は常温に於て緋紅色を呈し之を熱するも温度が 126° に達するまでは其色をさして變することなし。然るに 126° 以上に熱する時は赤色を失ひて硫黃の如き黄色を呈するに至る之れと同時に其結晶形、密度、硬度其他すべての比性に變化を起す。次に温度を再び低下する時は前と反對の變化を起し黄色の固體は再び赤色に變じ同時に悉く以前の比性を恢復す。

即ち此場合に起る變化は普通の形種の轉移と全く符合するものなり。更に精細なる研究を行ふ時は斯種の變化は根本に於て從來記述せしものと毫も異なるどころ無きを知るなり。斯種の變化を名けて**同素多形性** (Allotropie) の變化と稱す。故に**同素多形性**の變化は亦一般なる形種轉移の一種と做なし得るなり。無定形、液態及氣態の形種に於てはかゝる區別を生ぜざるが故に一般に次の如く稱するを得：

根本的に云へば各種の物質は氣體若くは液體としては唯一種の形種を有するに過ぎざれど固體としては多種の形を有し得るなり。

壓の影響 (Einfluss des Druckes). 物質の一の固形と他の固形とが上に述べし如き同素多形性の變化を生ずる温度を**轉移温度** (Umwandlungstemperatur) と稱す。此温度に於ては兩種の固形が共存し得べきも之れより以上若くは以下の温度に在りては其中孰れか一種の形のみ安定なり。此轉移點が壓の變化によりて轉位すること恰も沸點若くは融點に於けるが如きものあるは豫期し得べきところなり。唯斯種の轉移に際して容積の變化極めて僅少なると故に轉移温度に對する壓の影響は亦頗る微少なるとべき理なり。而して沸騰及融解と同じく低温度に於て安定なる状態より高温度に於て安定なる状態に變化する場合に於ては常に熱の吸収を起す。故に壓の影響は全く融解の場合と同様なり。即ち壓を高むれば轉移温度は轉位して其結果比較的の小なる容積を有する形が以前よりも高温度に於て安定となり得るに至る例へば比較的高温度の範圍に於て安定なる形が他の形に比して小なる比容を有する場合ならば壓を増せば轉移温度は下降し若し反對に其比容が他の形よりも大なる場合には壓を増せば轉移温度は上昇す。此等孰れの場合に於ても壓の影響は極めて小なれども猶之れを確證し得べく而して實驗の結果は常に理論の要求と一致することを示せり。

超越現象 (Ueberschreitungserscheinungen). 同素多形性の現象は上の如く沸騰及融解と相類すれども定量的には此等の間に下の如き差異あり。即ち同素多形性の變化は後者に比較して極めて容易に超越を起し得るものにして現存する狀況の下に於て不安定なる形も猶久しきに亘りて存留し得べく加之これに安定なる形を接觸せしむるも唯非常に緩慢なる變化を起すに過ぎず。

故に不安定なる形にても吾人が之れを觀測するとき毫も不安定なる

ここを認め得ざる場合尠ならず、相律の示すところに従へば任意の温度及壓の下に於て成立し得るは一般に唯々一種の形種に過ぎず、又二種の形が同時に共存し得んがためには温度及壓の間に一定の關係成立し兩者共に任意なるを得ず更に三個の相が共存する場合の温度は唯一種あるのみなり、故に一の物質の二種の固形を觀測し得るは唯轉移温度の附近に留まるべく他の温度に於ては孰れか一種の固形のみ安定なるべき理なり然るに炭素の有する三種の固形なる金剛石、石墨及炭に就て觀察するに理論上此等の中最も安定なる一種を殘留して他の二種が消失すべき理なれども實際に於てはかゝる傾向だも示すことなし、又磷には赤磷及黃磷と呼ぶ二種の固形あり此等の形は常温に於て永く貯藏するも一方が他方に變化することなし、但し此場合には既に黃磷が赤磷(實際安定なる形)に轉移せんとする多少の傾向を認め得べきも此變化とても極めて緩漫に起るに過ぎず、

要するに斯種の變化は決して瞬間的に起るものに非ず之れがためには若干の時を要するなり、他の形種の變化に於ては轉移時間は極めて短く例へば融解の速度は之に要する熱を供給する速度にのみ關するものなれども同素多形性の變化に於ては一般に時間を要し場合によりては餘りに緩漫なるため到底有限の時間内に變化を觀測し得ざることあり、然りと雖かゝる場合を觀測の可能なる他の場合と比較する時は一の連續せる階級を示すものにして其間に溝渠を存するに非ず且かゝるものと雖温度を上昇することによりて(温度を上昇すれば一般に轉移速度は劇増す)屢々轉移速度を測定し得るに至ることあるを以てかゝる場合に於ても實際變化を起しつゝあるものなりと做し唯々餘りに緩

漫なるが爲めに吾人の觀測に適せざるものと假定して不可なかるべし、孰れにせよ斯くの如き假定は吾人の經驗を超絶するものなり、而も猶斯かる假定を設くる所以は此等の場合と普通の場合との間に主要なる區別を行ひ得べき何等の理由をも知らざればなり、

漸進律 (Das Stufengesetz). 一の物質の一の形を他の形と接觸せしめたる時不安定となるが如き状態を觀測するには二種の方法あり、第一の方法は先づ物質を安定なる形に造り次に温度又は壓若くは此兩者を同時に變じて此の形の安定なる範圍外に齎すに在り、其際新しき範圍内に於て安定なるべき新相の存在を防止する時は狀況に應じて多少の時間若くは場合によりては無限に永き間安定度の小なる状態を保持し得るなり、かゝる状態は**准安定なり**と稱せらる(86頁參照)。

次に吾人の實現し得べき温度及壓の如何なる範圍に於ても常に不安定なるが如き形あり、例へば黃磷はかゝるものに屬す、從來吾人の總括し得る限りの關係より推すにあらゆる狀況の下に於て赤磷は黃磷に比して安定なり、然るに黃磷は嘗に世人に熟知せらるゝのみならず赤磷に比すれば餘程以前より知られ居るなり、即ち磷を化學的に製出する時先づ得らるゝものは黃磷にして赤磷に非ず、是れ安定範圍の轉位に際して黃磷を殘留せしには非ず此場合に必ずや或種の原因存在し同一の狀況に於ては他の安定なる形が成立し得べきに關せず此原因に基きて反つて不安定なる形が成立するに至りしものなるべし、

實際かゝる場合に於て一般的の自然律成立するものにして之に據れば或物質の一の形が他の形に變ずるに方り先づ生ずるものは新しき狀況の下に於て最安定なる形には非ず、此際先づ生ずる形は最初の形

に比すれば安定なりと雖此場合に生じ得べきあらゆる安定なる諸形中にて安定度の最小なるものなり。今與へられたる狀況に於て一の物質の有し得べき種々の形を其安定度の順序に従ひて1,2,3,4.....を以て表はし1を最不安定なる形とせば此物質が自働的に1の状態を去る時先づ生ずる形は最安定なる4に非ずして2なり。而して此狀況に於て2が准安定なりとせば其儘變化を起すことなかるべく又2が不安定なる時は3に變ずべし。而して與へられたる狀況に於て3に比較して4の状態が更に安定なるに關せず2より生ずるものは先づ3の状態なり。然る後3は亦狀況に應じて4に變ずることもあるなり。

此定律に従ふ如き現象は屢々觀測し得るものなり。例へば小なる玻璃製のレトルトに水を容れ沸騰によりて空氣を除き其口を融合して密封し次に其頸部を -5° 乃至 -10° の生寒劑中に浸漬して冷却する時は蒸溜物として液態の水を生ず。かゝる低温度に於ては氷は最安定なるに關せず生ずるものは氷に非ずして液態の水なり。而して此狀況下に於ては水は水蒸氣に比すれば安定なれど氷に比すれば不安定なり。同様に眞空内にて沃化水銀を 126° 以下の温度に於て昇華せしむる時は赤色の形が安定なるに關せず先づ生ずるものは黄色の形なり。之と同様に基き燐の蒸氣を濃縮する場合に常に生ずるものは先づ不安定なる形の黄燐にして適當なる條件を設くるに至り始めて(例へば温度を高めて轉移速度を充分大ならしむる時)安定なる赤燐に變化するなり。

斯くの如くして安定なる範圍の全然知られざる如き形をも屢々知り得るに至る。此等の形が准安定なる場合には安定なる形と接觸せしめざる様注意して貯藏する時は久しきに亘りて安定なる形に轉移を起す

ことなし。若し又不安定なる場合にはある時間内其形を保ち得るに過ぎざるなり。但し其轉移速度が非常に小なる場合に於てはかゝる有限の時間も吾人をして永久的の感を起さしむることあるべし。

全素多形性の諸形の蒸氣壓 (Dampfdrucke allotroper Formen). 同素多形性の諸形を解釋するには安定度の問題頗る重要なりと雖一方に於て轉移の現象は輒もすれば遷延を來たし從て之れによりて直に安定度を判定する時は不確實なる虞れあり。故に他に安定度を定むべき獨立の方法を必要とするなり。かゝる方法には種々あれど就中最簡單なるは蒸氣壓の測定なりとす。

同一の物質の二種の異なる形が其蒸氣と共に眞空内に存在すると假定す。此際二種の場合を區別し得べし：第一に兩形の蒸氣壓は相等しとす此場合には兩形中孰れの一も他を消費して増大するを得ざるが故に兩形は互に平衡すべし。既に述べし定理に據り「一の方法に於て平衡するものはあらゆる方法に於て平衡すべき」が故に其蒸氣に就て平衡に在る兩形は之を相接觸するも相互に何等の影響をも及ぼすことなし。

次に兩形の蒸氣壓が異なる場合に於ては相互の平衡は不可能となり且小なる蒸氣壓を有する形は比較的安定ならざる可からず。何となれば此の狀況に於て兩形共に其蒸氣を發生して比較的の小なる方の蒸氣壓に達するに至れば此形は最早蒸發し得ざるべきも他の形は猶蒸氣を發生し得るが故に之れによりて蒸氣は第一の形に對して過飽和となり其上に沈積す然る時は第二の形に就て再び不飽和となり從て其蒸發を催進す此變化を繼續する時は遂には大なる蒸氣壓を有する形は全部蒸發し結局此空間内には小なる蒸氣壓を有する形と蒸氣とが共存する状態

に到達すべし。

一般に二種の形より共通なる第三の相を生すべき各種の變化に就ても全く之に類せる考察を行ひ得ること明かなり。而して若し此際平衡が成立せざる時は第三の相を介して常に一定の方向に變化を生ずるなり。上に述べし例は其最簡易なる場合にして他の複雑なる場合に於ては一般に第二の物質の共同的作用を要す。

以上の推論に基き同素多形性の二種の形は其平衡すべき轉移點に於ては蒸氣壓を等しうすることを結論し得るなり。此結論は先きに一の物質の固態及液態に於ける蒸氣壓に就て得たる結果(93頁参照)と全然一致するを見るなり。既に述べしが如く融點(轉移點に相當す)に於ては此等の蒸氣壓は相等しく又融點以外の溫度に於ては不安定なる形種は大なる蒸氣壓を有するなり。従て第三圖は亦同素多形體にも應用し得るなり。

同素多形性の諸形中には其轉移點不明にして他の形に比較する時は吾人の知れる全範圍に於て(此の範圍に於ける溫度の最高限度は融點に相當す)不安定なる如きものの存在することは既に述べたりかゝる形は安定なる形に比して常に大なる蒸氣壓を有するものにして斯くの如き兩形の蒸氣壓が等しくなる點は存在せざるなり。

第五章

溶體 (Lösungen)

總論 (Allgemeines). 天然に産出し若くは人工を以て製出せらるゝ固體は一般に73頁に述べし物質律に服従するものにして種類を異にせる固體間には劃然たる一定の區別を存し所謂過渡の種類をなすこと殆んど稀れなり然るに液體及氣體に於ては屢々之と異なる行爲を示すことあり即ち物質によりては或限度内に於て其諸性質に任意の値を附與し得べく従て劃然たる特異の性質を有する個體の外に無限に多數の中間體を生じ得るなり。

斯くの如き中間體を名けて溶體と稱す。溶體は亦屢々天然に發見せらるゝことあり或は種々の氣體若くは液體を混合する時に生ず。固體を混合する時は不均一なる混合物を生じ其各部分は肉眼又は顯微鏡を用ゐて識別し得べく又機械的の方便によりて再び其成分に分離し得べし。然るに氣體を混合する時に生ずるものは常に均一なる物質にして液體を混合する時にも多くの場合に於ては均一なる物質を生ずかゝるものに在りては如何なる方法を用ゐても其各部分を識別すること能はず又機械的の方便を用ゐて之れを元の各成分に再び分離し難し。斯くの如くして得られたる溶體の性質は之れを生じたる成分 (Bestandteile) の性質と異なるが故に物質は此際化學的變化を起したるものと考へざるべからず。

溶解作用は化學的變化なるべきか將た物理學的變化なるべきかは是れ久しき問學者の爭論せる問題なり。思ふに此等兩語(化學的并に物理

學的變化なる)を使用するに當り既に其定義に一致を缺ける限りはかゝる意見の相違は遂に終局することなかべく從て其可否は到底決し難かるべきなり。本書に於ては與へられたる物質より之と異なる性質を有する他の物質を生ずる如き變化は一般に化學的なりと定義するが故に溶解作用も亦化學的變化と考ふるを當然とす。勿論溶體と成分との關係殊に成分が如何なる程度まで溶體中に現存するものと倣なして可なるか等の問題は此定義のみによりて決して豫め定め得べきに非ざるなり。

溶解作用と形種の變化との主要なる差異は前者に在りては常に少くも二種の異なる物質を要することなり。又溶體をして形種の變化を起さしむる時は(更に一般的に云へば一の新相を生ずる時)一般に物質律に服従する如き物質に分離し得るものなり。而して此定律に服従するものは既に述べしが如く**純粹なる物質**にして一定の温度及一定の壓の下に於て形種の變化を起す(96頁参照)故に各溶體を一義的に確定するには之れを組成する純粹なる物質の種類と此等の割合とを指定すれば足れり。組成と分解とは**可逆的**にして例へばAなる物質の三分の一とBなる物質の三分の二とを以て一の溶體を組成せしとせば此溶體を逆に其成分に分解する時は(分離完全なるを得ば)再びAの三分の一とBの三分の二とを得べし。

溶體は二種、三種又は更に多數の成分より組成し得らるゝものにして此等成分の數に應じて之れに**二成分**(binäre), **三成分**(ternäre)等の語を冠す。而して二成分の溶體に於ける關係は最簡單なるが故に吾人は専ら之れに就て論述すべし。

溶體の種類(Arten der Lösungen). 溶體は**氣溶體**, **液溶體**(一名溶液と云ふ)及**固溶體**の三種に區別し得べし。既に述べしが如く固體は一般に物質律に從ふものにして溶體を造らず然れども實際固溶體(feste Lösungen)を生ずる場合なきに非ざるを以て上の定理の適用には制限あり。但し固溶體の生成は極て稀有にして唯々相互に相類似せる固體間に限りて之れを生ずるものゝ如し。故に氣態及液態の物質に於ては常に溶體を生じ得るものと解釋して可なれども固體の場合には反對に**純粹なる物質**と倣なす方寧ろ確かなるものゝ如し。故に化學者が純粹なる物質を製出せんと欲する時常に之を固態に得んと努む而して此目的を達する爲め一般に温度を低下す。溶體の性質を研究する時は同一の目的を達し得べき他の方法の存在することを學知し得べし。

二種の異なる氣體を混合する時は**氣溶體**(gasförmige Lösungen)を生ず。又一の液體若くは固體を一の氣體と混合し蒸發を行ふ時は氣溶體を生じ得。此他液體或は固體が相互に作用して氣溶體を生ずる場合なきに非ざれども之れ特殊の状況下に於て起るものなるが故にかゝる場合は暫く考察せざるべし。後章に於て斯くの如き場合の起り得べき事項を研究するに際して此點に就て指示することあるべし。

氣溶體(Gaslösungen). 氣體はあらゆる割合に混合し常に溶體を生ずる性質あり。換言すれば二種若くは二種以上の任意の氣體を任意の割合に混合する時は常に均一なる氣態の物質を生ず。

時として氣體相互間に反應を起し所謂狹義の化學的變化を生せる結果一の新しき純粹なる物質を生成し此新種の物質が液體若くは固體として出現する場合尠ならず。かゝる場合に於ても先づ此等の氣體は

互に溶解して均一なる溶體を造り然る後上の如き變化を起したるものと做し得るなり。而してかゝる變化の特徴として熱、光若くは他のエネルギーの出現を見るなり之に反して單なる氣體の溶解に於てはエネルギーの變化を起さず従て温度の變化及光の發散を見ざるなり吾人は先づ上の如き狹義の化學的變化を生ぜざる場合に就て論述すべし。

擴散 (Diffusion). 二種の異なる氣體を一の器に容るゝ時は先づ其密度に應じて配置せらるべく即ち密度大なる氣體は器の下位を占め密度小なるものは其上位を占むべし然れども此状態は持續せず氣體の本質、温度、及器の形狀に由りて長短の差はあれど要するに若干時を經過する時は容器の孰れの部分に於ても兩種の氣體は全く均一に配布せらるゝに至る。氣體が唯一種存在する時には與へられたる各種の容器を完全に充滿する性質を有することは既に學知せしところなるが上の事實に據りて與へられたる容器が既に他の氣體を以て充たされ居る場合に於ても氣體は又同様な性質を示すことを知るなり。唯々此際異なる點は器が真空なる時には氣體が之れを充滿するに要する時間が極めて短かく殆ど瞬間的なれども器内に豫め他の氣體が存在する場合には其擴散が頗る緩漫なることなり。此場合に機械的方法を用ゐて兩種の氣體の混合を行ふ時は(例へば固體を前後左右に動かして)擴散を促進し得べし。然し此際機械的の方便を用ゐずとも氣體相互の混合は起り得るなり。但しかなりの大きさを有する空間内に於て異種の氣體を均一に分布せしむるには場合によりて數日若くは數週間を要することあり。かゝる場合に機械的方法を用ゐて混合すれば僅々數秒時を以て目的を達し得べし。斯くの如き差異の生ずる原因は氣體が混合溶解し

て均一となるため往來せざる可からざる道程が機械的の混合によりて非常に短縮せらるゝに由るなり。本來の溶解は常に氣體相互の滲入によりて起るものにして之れを擴散(Diffusion)と稱す。

二種若くは數種の氣體が相互に溶解して一度均一なる溶體を生じたる後は最早自動的に其成分に分離するを得ず殊に氣溶體中の密度大なる成分は器の下部に、又密度小なるものが其上部に分離して集合すと云ふが如きことは決して無し。即ち溶體は同一の空間内に在る種々の氣體が自動的に占むる状態にして一度此状態に達する時は再び自動的に此状態を去ること能はず従て比較的安定なる状態なり。

諸定律の適用 (Geltung der Gesetze). 壓及温度の變化に際する氣溶體の行爲は全く純粹なる氣體と異なることなし従て44頁乃至50頁に記述せる諸性質は純粹なる氣體と氣溶體とを識別するに効なし。之れに反して氣溶體の温度を低下し若くは壓を高めて液體又は固體に轉移せしむる時の行爲は純粹なる氣體と異なるものあり。即ち純粹なる氣體は此際一定せる温度及壓に於て全部の變化を起し得れども氣溶體に於ては新相の出現と變化の完成との間に壓或は温度の若干の範圍存在す。此一般的の事實は既に67頁に於て溶體の特徴として記述せることなり。

分壓 (Teildruck). 同一の壓を有する二種の氣體の適當量を取り一の空間を滿たさしむる時は上に述べしところに據り兩者は互に混合溶解するに先ちて先づ其密度に應じて上下に配列すべし。兩者共通の壓を p とし其容積を夫々 v_1 及 v_2 とせよ。次に機械的の方便により若くは擴散によりて兩種の氣體をして完全に溶解せしむる時は生じたる氣

溶體の壓は依然として p に等しきことを觀測し得、而して此際各成分の容積は夫々變化して容器の全容積 $v_1 + v_2$ を充滿するが故に各成分の壓は亦之れに應じて變化せざるを得ず。蓋し全容器内に在る兩種の氣體は相集まりて最初各自の有したるご同一の壓を及ぼせばなり。

即ち氣溶體に就てもボイルの定律を適用し得るなり。上の場合に之を應用すれば第一の氣體は最初 v_1 の容積を占め混合後 $v_1 + v_2$ の容積を占有するを以て $p v_1 = p_1 (v_1 + v_2)$ なる方程式成立す但し p_1 は此氣體が溶體となりて全容器内を充滿せる時に及ぼす壓を表はす。上の式より $p_1 = \frac{p v_1}{v_1 + v_2}$ なる關係を得。同様にして第二の氣體が混合後に及ぼす壓を p_2 とすれば $p_2 = \frac{p v_2}{v_1 + v_2}$ を得

上の兩式を加ふる時は $p_1 + p_2 = p$ となる。以上の結果に基き二種の氣體より成る一の溶體に於て各種の成分が及ぼす壓は恰も此成分のみが單獨に容器を充たしたるの時に及ぼすべき壓に等しと做して可なり。かゝる壓を名けて此氣體の分壓 (Teildruck) と云ふ。上の如くして計算せる兩氣體の分壓を加ふる時は氣溶體が實際に及ぼす總壓を得るなり。

上の兩式より p を消去する時は次の關係を得。

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{v_1}{v_2}$$

即ち兩種の氣體の分壓の比は此等の氣體が同一の壓に於て (混合前に) 有したる容積の比に等し。

従て氣溶體の密度は其成分が與へられたる全空間に於て各自の分壓の下に在る時有する密度の和に等しかるべし。何となれば孰れの成分に就て云ふも溶解後此成分が全空間を充滿せる時の密度と溶體となる以前の密度との比は其最初の容積と全空間の容積との比に等しかるべ

く然るに分壓と總壓との比は亦此比に等しく且分壓の和は總壓に等しきを以て分壓を用ゐて算出せらるべき分密度の和は總密度に等しかるべき理なり。

三種若くは三種以上の氣體に就て同一の計算を行ふ時は亦同一の結果を得るなり。故に一の氣溶體の壓は常に其成分の分壓の和として表はし得るなり。

溶體の氣體恒數 (Die Gaskonstante bei Lösungen). 經驗の示すところに據れば氣溶體の熱膨脹率は亦純粹なる氣體の場合に等し。蓋し熱膨脹率は氣體自身の本性には關係なきが故に (46頁参照) 此結果は豫期し得べきところなり。

故に一の氣溶體に就て壓及溫度の如何に關せず $p v / T = r$ なる關係を得べく此式に於て溫度 T 及容積 v は溶體のすべて成分に共通なれども其分壓は夫々異なるなり。今此等の成分の分壓を p_1, p_2, p_3, \dots を以て表はす時は

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$$

なる關係あり。但し上の式中分壓の項數は此溶體の成分の數に等しきだけ取るべきは勿論なり。次に r の値は分壓を用ゐて各成分毎に計算し得べく之れを r_1, r_2, r_3, \dots 等を以て表はせば $p_1 v / T = r_1, p_2 v / T = r_2$ 等の關係あり。此等の式を加ふれば $\frac{(p_1 + p_2 + p_3 + \dots) v}{T} = r_1 + r_2 + r_3 + \dots$ を得。而して $p v / T = r$ なる關係存するが故に

$$r_1 + r_2 + r_3 + \dots = r \text{ なる結果を生ず。}$$

故に一の氣溶體の氣體恒數 r は其成分の分壓を用ゐて計算せる氣體恒數の和と做して可なり。

分壓の定律はダルトン(J. Dalton)の發見にかゝるものにして同氏は「氣體は相互に壓を及ぼすことなし」と云ふ形式を以て此定律を表示せり。同氏が此結論に到達せしは一の氣體が或空間内に擴散する時此空間が既に他の氣體によりて占有せられ居るも妨げなしと云ふ所謂擴散の事實を根據とせるなり。然るに事實の示すところに從へば氣體は若干の間混合することなく共存し得るものにして又相互に壓を及ぼさざるには非ず。故に斯くの如き誤解を生じ易き形式によりて氣溶體の行爲を表示することを避け混合せる氣體の行爲を説明するに分壓の定律を以てすること優れりと信ず。108頁に記述せる實驗は二種若くは二種以上の氣體が混合物の状態より氣溶體に轉移するに際し外界に對して何等のエネルギーをも放出せざることを示す是れ氣溶體を生ずる場合の行爲を最直接に表示するものにして又 $r=r_1+r_2+\dots$ なる方程式は氣溶體と其成分間に於ける熱及機械的の關係を最一般的に言明するものなり。

氣溶體の他の性質 (Andere Eigenschaften der Gaslösungen). 氣溶體は其成分に對して他の諸性質に就ても亦上と同様な關係を示す。若し其成分が溶體の占むる全空間内に均一に分布し居るものと做し得らるゝ時は氣溶體の各種の性質は一般に其成分の性質の和として表はし得るなり。例へば色、光線の屈折率、電氣的の諸性質等皆然り。

故に氣溶體の性質は成分の性質の和として簡単に算出し得べし。溶體中斯くの如き計算を行ひ得るは氣溶體のみなり蓋し液溶體に於ては其性質は按分律によりて成分の性質より計算せる結果と一致せず。又固溶體に關する吾人の智識は猶甚だ僅少なれども此僅少なる智識の範

圍に於ては液溶體に於けると同様に一致せず。故に此點に就ては氣溶體は機械的の混合物と一致せる行爲を示すなり。故に一の氣體が他の氣體と混合して氣溶體を生ずる時其容積以外には何等他の變化をも受けざるべしとの想像を生じ得るなり。此假定に基きて氣溶體の性質を其成分の性質より算出するも別に誤りなく又純粹なる氣體は氣溶體中に「純粹なる」儘含まれ居ると假定するは此關係より考ふれば敢て不合理とは稱し難し。

故に氣溶體の性質は其組成に應じて任意に且連続的に變化し得るなり換言すれば此性質は組成の連續的函數なり例へば一の純粹なる氣體に他の純粹なる氣體を無限に僅かだけ混和するとせば前者の性質は亦無限に僅かだけ變ずるのみ。而も氣體は任意の割合に混和し得るが故に溶體の性質をして其成分の性質間に在る任意の値を取らしめ得るなり。更に又組成を異にする二種の溶體の間には此等の組成を限度とする無数の溶體を挿入し得べく此等の溶體の性質は始めの兩溶體の性質の中間に位する任意の値を取り得。すべて此等の事實は溶體の性質は其組成の連續的函數なりとの形式を用ゐて表示し得らる。但し此事實は成分の性質より其性質を算出し得ざる如き氣體以外の溶體に就ても一般に成立するなり。

氣溶體を成分に分別すること (Scheidung der Gaslösungen in ihre Bestandteile). 種々の氣體が氣溶體を生じ與へられたる空間内に均一に分布する變化は自働的に起るものなるを以て斯くの如き氣溶體が逆に之れを生成せる氣體即ち其成分に分離(Trennung)する變化は自働的に生じ得ざることを推論し得べし。蓋し自働的換言すれば外界より

何等の仕事をも與へざる時一の方向に進行する變化は其反對の方向に向ては自働的に決して進行すること能はず。故に溶體より其成分を再生せんと欲せば一般に仕事を必要とするのみならず又如何にせば斯くの如き分離を行ひ得べきか其方法を考究せざるべからず。

若し溶體に或種の運動の原因を與へて其種々の成分をして各自他と異なる運動(例へば異なる速度)を起さしめ得たりとせば上の條件が満足せらるゝこと明かなり。即ち斯くの如き差異を適當に利用せば種々の成分をして夫々別々の場所に集合せしめ得べし。

かゝる意味に於て有効なる方法は其數多からず。其中最明瞭なる關係を示すは氣體をして多孔性の固壁を通過せしむる場合なり。例へば同一の壓及温度の下に在る種々の氣體を壓して素焼の粘土を以て造れる隔壁を通過せしむる時は氣體の本性に従ひ通過の速度に遅速あり。故に此速度に差異ある二種の氣體を以て溶體を造り此隔壁を通過せしむる時は先づ主として速度大なる氣體の通過を見、後に至りて緩慢なる氣體も之を通過すべし。

勿論隔壁が異なる時は其作用も亦異なるべしと雖氣體通過の順序は概して同一なり。理想としては一の氣體を通過せしむれども他の氣體は全然通過せしめざる如き隔壁を欲するなり。斯くの如きものは實際に求め難しと雖稍近似的に此目的に叶ふものは存在するなり。吾人は先づかゝる理想的隔壁の存在を假定して論歩を進め然る後實在の不完全なる隔壁に就て考察し兩者の間に如何なる差異を生ずべきかを研究せんと欲す。

半透性壁 (Halbdurchlässige Wände). A 及 B なる二種の氣體より

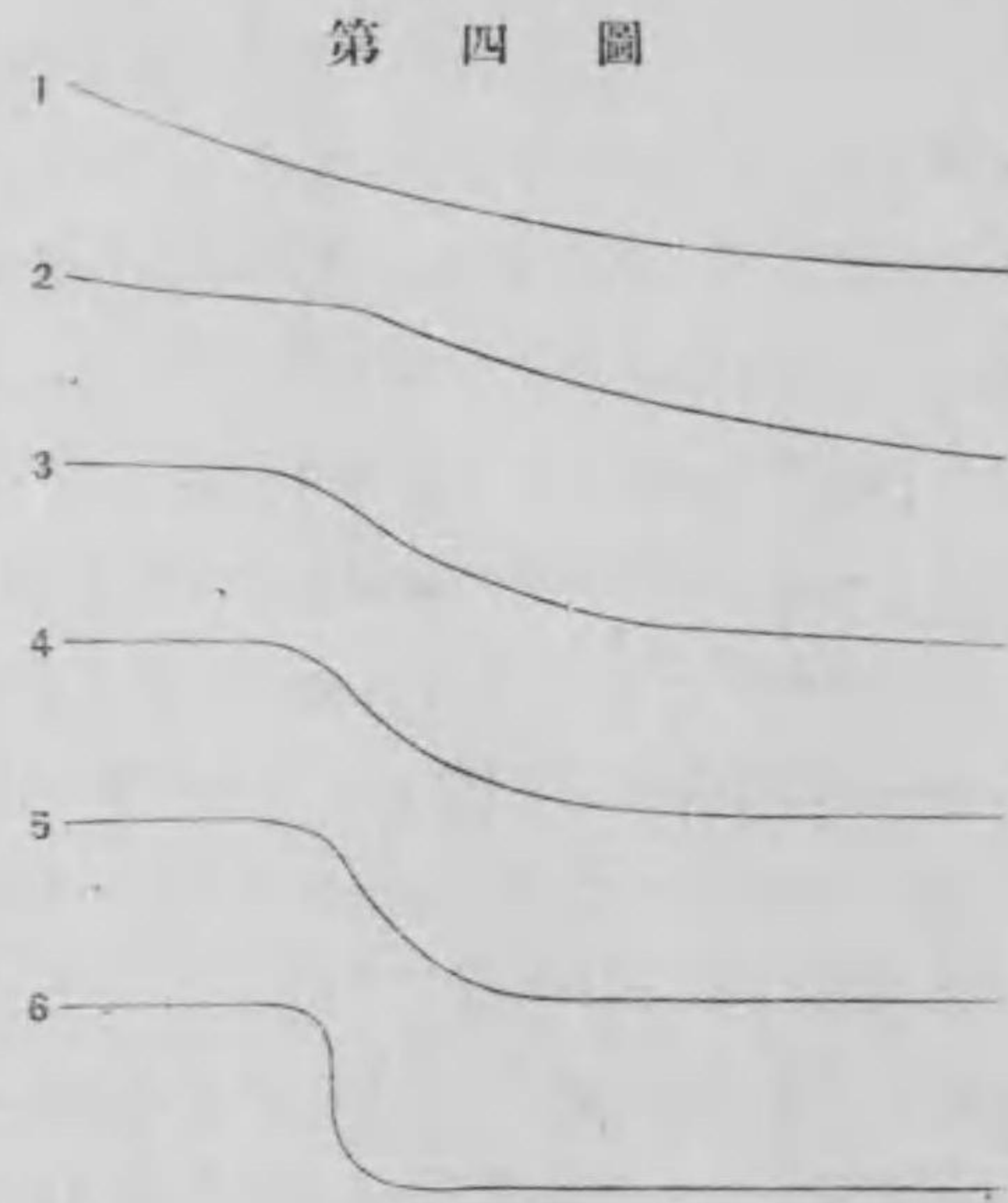
一の氣溶體を造り之を一の器に容れたりとせよ但し此器の一方の側壁はAのみを通過し得れどもBを全く通過せしめざる如き構造を有すと假定す。かゝる壁を名けて半透性(halbdurchlässig)なりと稱す。然る時は溶體中のAは此壁を通りて外部に逃失すべし。此際器の外壁に出で来るAを絶えず遠けて壁外に於けるAの壓を器内に残留する其分壓より低き様調節する時は此變化は續進して結局全部のAは器外に移り器内にはBのみを残留するに至るべし。

茲に注意すべきは此目的を達せんと欲せば絶えず壁外のAを除去せざる可からざることなり。若し之を除去せずとせば器の内外に於けるAの分壓が等しきに至りてAの流出は全く止むに至るべし。何となれば内外に於けるAの分壓が等しきに至ればAをして壁外に流出せしむべき原因は消滅するに至るを以てなり。前節に溶體の成分を分離するには或仕事を要すと云ひしは此場合に於て器外に在るAを除去する仕事に相當するなり。

漸進的分別 (Stufenweise Scheidung). 斯くの如き理想的の隔壁の代りに實在のものを用ふるにせよA及びBの通過度には差異を生ずべきも此差は前の場合に於けるが如く絶對的に非るを以て上と同様な操作によりてはA及Bの分別は到底完全なるを得ず唯最初Bに比して比較的少量のAを通過せしむべきが故に之によりて先づ溶體を二分し得べし。其一は通過せる部分にして比較的少量のAを含む。他の一は器内に残留する部分にして比較的少量のBを含む。此等の兩部分を取り別々に以前と同様に處理し其各を再び二分すれば最初の四分の一は一層Aに富み、最後の四分の一は一層Bに富むに至るべし。而し

て中間の兩部分は共に略ぼ最初の溶體と組成を同じうすべし、故に此等中間の兩部を集めて前の如く處理して之を二分し更に此兩部に就て夫々同一の操作を反覆する時は再びAに富める部分、Bに富める部分並に二種の中間の部分を得べし、斯くの如く兩氣體を出来るだけ分別して得たる兩端の部分に就て更に分別を進め同時に中間の部分を合せて同様な操作を反覆する時は漸次分離は進行し遂には實際上完全に近き程度に達し得べし。

上に述べし分別法を一層完全に且系統的に了解せしむるため此關係を圖示すべし此圖は同時に大略實際上の割合を表示するものなり、分別を行ふに方り氣溶體全量の拾分の一が流出する毎に之れを別々に集むるものと假定す、水平に引ける直線を十等分し各等分點の垂直上方に各拾分の一部

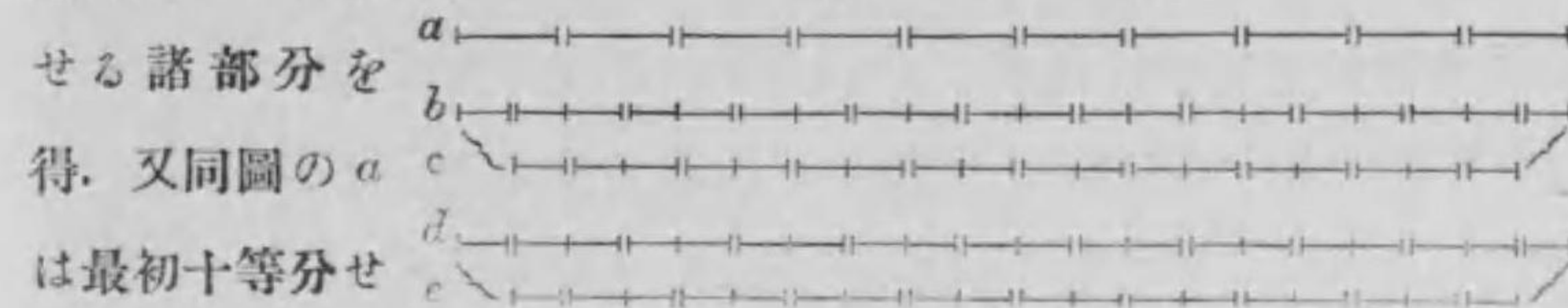


第四圖

が流出する速度を表はす點を定む此等の諸點を連結すれば第四圖の1に示すが如き略ぼ均一に走る一の曲線を得るなり。

次に各拾分の一部を別々に處理し之を二分して再び別々に集むべし、第一の拾分の一部の前半は既に餘程均一の度を増し殆んど最大速度を

以て流出す、同様に第二の拾分の一部を二部に分ちしとすれば其前半は略第一の拾分の一部の後半に近似すべく又其後半は之れに比して頗る緩漫となるなり、故に第一の拾分の一部の後半と第二の拾分の一部の前半とを集め、次に第三の拾分の一部を再び二部に分別し前の如く相隣れる兩半を集む、此操作を反覆して最後の拾分の一部に至る時は第五圖bに表示



第五圖

せる諸部分を得、又同圖のaは最初十等分せる時の關係を示すものなり、縦の短き二重線は分離せられたる部分を表はし單線は兩半を再び集合せる關係を示すものなり、次に各拾分の一部に就て更に夫々兩半に分離し相隣れる兩半を集むる時はcに示すが如き關係となる、次に括弧を以て示したる兩端の二拾分の一部を夫々集合すべし、かくの如くして再び拾個の部分を得、其各に就て上と同様な操作を反覆すべし、かかる分離の結果は第四圖の2,3,4,5に示すが如し、斯くの如くして最初は兩端の値の間に均一に走る如き曲線を得たりしも上の操作を反覆することにより遂に主として二條の水平直線より成る如き線(6)を得るに至れば目的を達せるなり。

完全なる分別を行はんとせば理論上無限に多く此操作を反覆せざる可からず、然れども性質の測定に用ふる吾人の方便は其精密度に限りあるを以て此操作を有限の回数行へば實際上完全なる分別を遂行し得るなり。

此場合に分別の結果として得らるゝものは二種の純粹なる氣體にし

て各自夫々特殊の一定せる速度を以て隔壁を通過すべく且通過の全體を通じて流出せる部分と残留せる部分とは其性質を同じうするなり。

而して之れに比較する時は最初用ひし氣溶體若くは中間に得られし氣溶體は孰れも通過によりて其性質を變じ迅速なる部分は先づ壁を通過して外部に集まり緩漫なる部分は器内に残留し従て益々通過し難き部分のみを残留するに至る。

形種の變化との比較 (Vergleich mit der Aenderung der Formart). 此關係は67頁に述べし純粹なる物質と溶體との差異に酷似するものあるを示す。即ち他の形種に變化せしめて機械的の分別を可能ならしむる代りに上の場合には透過度の異なる壁を用ゐて分離を行ひしなり。而して唯一回の操作によりて分別を行ひ得べき理想的の壁に於ては形種の變化と全然酷似す。孰れの場合を考ふるも純粹なる物質に於ては一部分他の範圍に轉移する時之れによりて残留する部分の性状を變ずることなく従て變化は一定せる狀況の下に於て完成するなり。然るに溶體は此際絶えず其性状に變化を起し従て轉移は連続的に變化するが如き狀況下に於て起るを知るなり。

經驗の示す所に據れば或一種の隔壁を用ゐて溶體より分離し得たる純粹なる物質は他の隔壁に對しても亦純粹なる物質として行爲す換言すれば一定せる狀況の下に轉移を起す。故に純粹なる物質の定義は此點は就ては一般的にして隔壁の如何に關することなし。

同様に半透性壁を用ゐて分別し且之れによりて定義せる純粹なる物質は形種の轉移によりて試験するも亦純粹なることを示す。故に純粹なる物質の定義は全く一般的なり。

純粹なる物質 (Reine Stoffe). 上の推論に従へば(前章に於て試みし推論によるも同様なり) 純粹なる物質は溶體の極限の場合と考へ得べし。すべての溶體を其性質に應じて配列し一の溶體と之に隣接せる溶體との差は無限に小なるが如くし一の連續的の順列を造りたりとせばかゝる順列の兩極端をなすものは純粹なる物質なり。他の形種に轉移する時若くは隔壁を通過する場合には溶體の行爲は種々の程度に於て可變なり。此可變性が漸次小となり遂に消失するに至りしと考ふれば溶體の代りに純粹なる物質が生ずるなり。

斯くの如き連續的の順列に於て純粹なる物質が其兩極端の位置を占むると考ふる時は溶體の性質若くは組成を表示するに方り特殊の便あり。二種の純粹なる物質より無限に多數の溶體を組成し得べく而して此等溶體の全性質は純粹なる物質の性質値の間に無限に多數の階級をなして漸變すべく且前者によりて後者を表はし得るなり。故に一の氣溶體に就て之れを組成する純粹なる物質の性質及其割合を知る時は溶體の性質行爲等を悉く言明し得るなり。従て純粹なる物質の性質を知悉するは科學上極めて重要なるを知るべく既に本書の始めに化學の主なる問題として先づ純粹なる物質を考察せる所以亦茲に存するなり。

説明を簡單ならしむるため從來二種の純粹なる物質より成り若くは二種の純粹なる物質に分別し得らるゝ溶體に就てのみ講述せり。若し成分の数が三種若くは更に以上となる時は考察は益々複雑なるべきも其原理に於ては變化なし。

液體と氣溶體 (Gaslösungen mit Flüssigkeiten) 液體が氣體と相接する時蒸發を起して氣態に變ずる場合には亦氣溶體を生じ得。此現

象を支配する定律は氣溶體一般の定律と同様簡單なり。

68頁に説明せる如く一の液體を之に比して大なる容積を有する真空なる器に容るゝ時は其一部若くは全部は蒸氣に變ず、若し此空間内に既に他の氣體が存在せば此際液體は恰も他の氣體の存在せざる時と同様に行爲す故に液體は真空なる場合と同様狀況に應じて一部若くは全部蒸氣に變じ此蒸氣の壓は分壓として既に現存する氣體の壓に加はる。

氣體の場合と同様 (106頁参照) 上の定律は最終の状態を示すものにして空間が真空なる時に比すれば他の氣體の存在する場合に於ては此の最終の状態に到達するに餘程長時間を要するなり。

先づ空間が充分大にして此温度に於て液體の全部が蒸氣に變じ得る場合を考察せんに若し空間が真空なる時は生じたる蒸氣は $pV/T=r$ なる方程式を満足する如き壓を及ぼすべし、若し又此空間内に既に他の氣體存在し其壓 P なりとせば蒸發後生成せる氣溶體の總壓は $P+p$ に等しかるべし。

次に空間が小にして液體の唯一部分だけが蒸發し得る如き場合に於ては若し空間が真空ならば蒸發の結果空間内の蒸氣は一定の密度及一定の壓を有すべく此壓は其温度に於ける液體の蒸氣壓 d に等し、或は又 P なる壓を有する氣體が既に此空間内に存在する場合に於ても液體の蒸發する量は以前と同一なるべく又此空間内に生じたる氣溶體の總壓は $P+d$ に等しかるべし。

又揮發性の液體の代りに揮發性の固體に就て考ふるも上の關係は全く同一なり。

上の定律は亦ダルトンの發見せしところにして同一の空間内に在る種

々の氣體は相互に壓を及ぼすとなしと云ふ同氏の原理を基礎として誘導せるものなり、同氏の意味せるところと同一なれども之を次の如く表示するを以て優れりとす：一の空間内に種々の氣體が存在する時は各自單獨に此空間を占有する時の性質値を夫々生じたる溶體の性質に寄與す。

飽和 (Sättigung). 液體が氣溶體と共存する状態を名けて氣體が液體を以て飽和せる状態と稱す、後に至り之れと類似せる場合に對しても亦かゝる云ひ表示方を用ふべし、元來此表示法は全然正當なるものなれども慣用的には非ず、普通は氣體が此液體の蒸氣を以て飽和せりと稱す。

飽和状態の特徴は關與する物質の分量の多少に關せず溶體の組成が全く定なるに在り、此場合に更に液體を附加するも其儘液體として存留し温度并に壓の變化せざる限り溶體の組成に變化を起すことなし、唯變化するものは兩相の相對量のみなり、既に前章に於て述べし如く物質の種々の形種が平衡する場合に於ては共存する諸相の絕對量并に相對量は平衡の性質に對して何等の影響をも及ぼすことなし、上の場合は此關係を溶體に就て適用せしものにして實際此定律は最も一般に成立するを見るなり。

斯くの如き定律の必ず成立せざるべからざることは少しく熟考せば容易に論證し得べし、兩種の相が各自他に影響を及ぼすことありとせば其影響は必ず先づ兩相の相接觸する場所即ち其境界面に於て起るべきなり、今二相間に平衡成立したりと假定すれば其境界面に直接に隣接する兩相の部分間に於ても勿論平衡成立せざるべからず、次に各相

内に於て斯くの如き境界面に隣る部分と更に之れと隣接する部分とは一相内に於ては至るところすべての性質が均一なりといふ定義に基き亦相互に平衡せざる可からず果して然らば各相の範圍を如何ほど延長したりとするも同一の論法によりて平衡條件には變化を起し難し。是れ各相の量は平衡の條件に對して何等の影響をも生ぜずと云ふに同じ。上の例に於て液體を附加することは單に液相の範圍を増加すると云ふに止まり他の影響を生じ難し従て氣溶體の組成は何等の變化をも受くることなきなり。

壓の影響 (Einfluss des Druckes). 前節の平衡に對する壓の影響は容易に推知し得べし。壓を高むる時は之れに比例して氣體の密度は増加すかゝる密度の大なる氣體の存在する空間内に揮發性の液體を加ふる場合を考ふるに液體の量僅少にして飽和するに充分ならざる場合に於ては液體は蒸發して其分壓を氣體の壓に附加す。更に液體の量を増加し其分壓が液體の蒸氣壓に等しきに至れば殘餘の液體は最早蒸發せず再び飽和せる氣溶體を生ず。此氣溶體の組成は以前と異なるべし何となれば蒸氣の分壓は前と同一なるに* 氣體の分壓は以前に比して大となりしが故なり。故に最後に生せる飽和氣溶體中の氣體の割合は壓の増加に比例して増加すべし。

一般に云へば飽和せる氣溶體の組成は壓によりて變すべく同量の蒸氣に對する氣體の割合は其分壓に比例して變するなり。

即ち知る此場合の飽和は (固體を液體中に溶解する最既知の場合を

* 揮發性液體の蒸氣壓は亦其受くる壓の高低によりて異なるが故に上の斷定は絶対に正しきとは云ひ難し然れども此影響は非常に僅少なるを以て簡單を目的として暫く考察せず。

根據として屢々假定せらるゝが如く) 單に關與する物質の本性のみに關するものに非ずして關與する諸相の性狀を左右すべき平衡の條件によりても影響せらるゝなり。即ち狀況に應じて平衡を生ずべき物質の割合は全く異なるを見るなり。

温度の影響 (Einfluss der Temperatur). 上に述べし飽和の平衡は壓の外に亦温度に關す。而して容積を一定に保つ時は氣溶體中の蒸氣の部分は液體の蒸氣壓に比例して増加すること明かなり。故に温度の上昇するに従ひ揮發性の液體が氣體中に溶解せらるゝ割合増加し遂に臨界點に達する時はすべての割合に於て溶體を生ず。此際溶解作用を行ふ氣體は何等特殊の役割をも演ぜず故に如何なる種類の氣體を用ふるも温度の影響は同一なり。同様に温度の影響は亦溶解する氣體の壓若くは密度に關せず。従て温度による溶解度の可變性は氣體中に溶解する液體の性質のみに關する函數なり。是れ與へられたる空間内に在る氣體は此空間が他の氣體により既に占有せられ居ると否とに關せず全く同一に行爲すと云ふ定理より生ずる結果に他ならず。

相律 (Das Phasengesetz). 上の場合に於ける相律(83頁参照)の關係を調査するに之れが擴張若くは概括の必要なるを見るなり。此場合に相の數は液相及氣相の二個なり。又温度を自由に撰定するも之れに應じて壓を一定する必要なし即ち温度及壓は共に任意の値を取り得べく従て自由度は猶二個存在す。故に相と自由度との和は四となり以前の場合に比して一個を増す。

此差異と并行して又他の差異の存在するを見るなり。即ち以前に論述せる場合に於ては形種の轉移に際し一相が完全に他の相に變じ得た

りしも(例へば水が蒸氣に變じ或は氷に變する如き)此場合に於ては然る能はず氣相を構成するものは氣體及蒸氣より成る氣溶體にして壓及溫度に従ひて其割合を異にし又液相は液體より成る(此液體は僅少なれども氣體を溶解し其分量は上と同様に變化す)即ち以前の場合に在りては一相の状態并に性質は二個の可變數なる壓及溫度によりて完全に定むることを得たりしが此場合に於ては然る能はず此他に相の組成(die Zusammensetzung der Phase)も亦可變なり。此際成分の数が二個ならば相の組成を確定するには唯一の條件即ち兩成分の重量比を與ふれば充分なり。若し又成分の数が三個とならば二種の條件を要すべし。即ちA, B, 及Cを此等の三成分とすれば二種の比例へばA/B及A/Cが與へらるゝ時は組成は確定すべし何となれば第三の比B/Cは上の二の比より除算によりて求め得べければなり。故にB個の成分が存在せば一相の組成を定むるにはB-1個の條件を必要とするなり。

故に相の組成が可變なる時は壓及溫度以外に組成に關する自由度を生ずる理なり。而して斯くの如く組成の可變なる相を構成するものは溶體に他ならず。此組成を確定すべき可變數の数が1個, 2個, B-1個なるに隨ひ成分の数は2個, 個3個..... B個ありと稱す。故に成分の数がB個ある場合には自由度の数は壓及溫度の二個以外に尙B-1だけ存在する理なり。

此等の自由度は直接に處置するを得べく或は又多數の相が共存すと云ふ條件を用ひて處置するを得べし。若し直接に處置する場合ならば相の数が唯一個存在するのみなるを以て自由度の数は $2+B-1=B+1$ 個なり但し茲にBは成分の数を表はす。若し又2個の相が共存するも

のならば自由度はB個となる。一般にP個の相が共存する場合には上に比して相の数はP-2だけ増加するが故に自由度は更にP-2個だけ減少すべく從て殘留する自由度は $B-(P-2)=B-P+2$ となる。故にFを以て自由度の数を表はせば一般の定律として $F=B-P+2$ 或は $F+P=B+2$ なる關係を生ず。此最後の式は相律を記憶するに最便利なる形なり。即ち自由度と相との和は成分の數に2を加へたるものに等し。

以前に吟味せる最簡單なる場合に就ても此相律は當然適用せらるべきものにして成分の数は唯一個なるが故に相と自由度との和は3となる是れ既に83頁に於て述べしところなり。又此相律擴張の動機を與へし溶體の場合に就ても適用せらるべきこと明かなり。此場合に於ては成分并に相の数は夫々二なり故に其和は4となり猶二個の自由度を餘ますべし。而して液體と氣體とより成る物系に於ては實際壓及溫度を夫々他に關係なく隨意に變じ得ることは既に説述せるところなり。

成分 (Bestandteile). 相律の解釋には成分といふ概念が極めて緊要なるを以て此概念の意義を精査すること必要なり。成分の数が唯一個なる場合の特徴とするところは壓及溫度の變化によりて第一の相より第二の相を生ずるに際し第二の相は第一の相のみより生じ此際他の相を必要とせず又此變化によりて他の相を殘留することなきに在り。換言すれば各相は完全に他の一相に變化し得るなり。此條件が満足せらるゝ場合に限り成分の数は唯一個なりと稱す。此關係は亦次の如く述ぶるを得:「或一相を生ずるに際し物系中の他の唯一個の相のみにて充分なる時は成分の数は唯一個なり」。

此際此等の相が必ずしも平衡するを要せざるは明かなり。例へば氷

を生ずるには或壓の水蒸氣を取り其温度を壓に相當して低下すれば可なり。即ち他の相を生ずべき一相の温度及壓は此相の成立し得べき範圍内ならば如何なる値をも撰び得るなり。

一の物系に於て他の相を生ずるに唯一個の相にて充分ならざる場合には成分の数は多くなる。斯くの如き場合は常に溶體に於て見るところなり。故に溶體は數多の成分を任意の割合に含む均一なる物質と定義し得るなり。純粹なる物質を以て此意味に於ける成分即ち溶體を構成する物質と做すは蓋し最便宜なるべし。何となればすべての溶體は純粹なる物質より生じ得らるゝことは一般なる經驗上の事實なればなり。然りと雖是れ必ずしも必要なるに非ず蓋し種々の溶體を用ゐて亦新しき溶體を生じ得ればなり。唯々斯くの如き方法には制限あり例へば同一の成分を互に異なる割合に含む二種の溶體を適當に混和する時は種々の新しき溶體を造り得べしと雖此等の新溶體の組成は其成分に關して始め用ゐし兩溶體の組成の中間に在るものに限られ始めの溶體に比して孰れかの成分に富めるものを生ずること能はず。故に相が溶體より成る場合に於ては之を分別して生じ得べき純粹なる成分を以て物系の成分と考ふるは孰れの點よりするも最便宜なるべし。

然し如何なる場合に於ても純粹なる物質を用ゐて成分とせざるべからずと云ふには非ず物系の生じ得べきあらゆる相に就て最極限の組成を有するものを以て成分とせば假りに純粹なる物質に非ずとするも猶是れを以てすべての他の相を組成し得るなり。

物系は其中の他のすべての相を生ずるに必要にして且充分なるべき相の数を以て分類し得らる。かゝる相の数が2, 3, ……なるに隨ひて物

系の成分の数は2, 3, ……なりと稱す。蓋し斯くの如く他の相を生ずるに必要な相の分量は(或範圍内に於て)任意に變じ得らるゝが故に従て此必要な相の數に相當して組成に關する自由度の數は増すべし。而して既に述べしが如く斯くの如くして生ずる自由度の數は必要な相の數(即成分の數)に比して一個少なし。

上の考察に據る時は純粹なる物質を以て溶體の極限と做し得べく且あらゆる溶體は皆之れによりて生じ得らるべきを知る。是れ有限なる組成を有する溶體の能くするを得ざるところなり。若し形式上負の量を假定せば起り得べきあらゆる場合に就て二種(若くは場合に應じて三種四種等)の任意の溶體を用ゐて組成を表はし得べけれども斯くの如き表はし方は物質上簡單なる考察法に非ず故に溶體の性質を表はすに方り純粹なる物質は實際顯著なる位置を占むるものなり。

組成 (Zusammensetzung). 一成分の場合に於て各相が他の各相より完全に生じ得らるべきことは既に屢々説述せり此事實を表示するため「各相は他の各相と同一なる組成を有す」と云ふ形式を用ふることも屢々あり。此形式たるや明かに他の複雑なる場合を最簡單なる一成分の場合に移植して表示せるものなり。蓋し此場合には孰れの相を取るも他の諸物質より「組成」せらるゝものは存在せず皆同様に單純なり。故にかゝる物系を名けて**一次の物系** (Gebilde erster Ordnung) と稱す。従て第三の相を生ずるため二種の相を要するが如き物系は**二次**なりと稱す以下之に倣ふ。

以上述べ來りし推論は相の數が一個以上の場合に於て始めて適用を見ること明かなり。相の數が唯一個なる間は此相が他の(現存せざる)

相によりて組織せらるべきものなるか否やは勿論解答すべき限りに非ず。壓若くは温度を適當に變化して第二の相が成立するに至れば始めて此新相が第一の相と同一なる組成を有するか否やを吟味し得るなり。此問題は要するに第一の相が全く一定せる條件の下に於て第二の相に完全に轉移し得べきか否やと云ふに同じ。若し完全なる轉移を起し得るものとすれば舊相が新相に變じたる分量の多少に關せず残留物の性質は全く同一ならざるべからず。又溶體の性質は常に組成に従ひて變ずるものなるが故に一相の性質が新相に轉移するに際し連続的に變化する如き場合に於ては此相は必ずや溶體ならざる可からず。何となれば此際性質の變化すると共に其組成も亦變化すべく組成の變化なくして唯々性質のみを變ずること不可能なればなり。上の逆の場合に於ては判定は斯くの如く容易なるものに非ず。何となれば一の溶體が他の相に轉移する時始めと全一の組成を有する溶體を生ずる場合も起り得べく果して然らば此轉移は一定の條件の下に於て生ずるべければなり。然れども斯くの如き溶體は他の條件の下に於ては（即ち他の壓若くは温度に於て或は又他の形種を有する相を造ることによりて）一般に組成を異にする溶體を生じ従て異なる條件の下に於ては轉移も亦最早以前の如く一定なる狀況に於て起ること能はざるに至る。蓋し新相が舊相と異なる組成を有するものならば其生成によりて残留物の組成は亦變化すべく従て轉移の條件（例へば沸點）も亦異なるに至るべし。

上の推理に基き一般に「溶體は連続的に可變なる條件の下に於て沸騰又は凝固する均一なる物質なり」と云ふ舊定義は「溶體は成分を任意の割合に混じて生じたる均一なる相なり」と云ふ新定義と學術上一致

するものなるを知る。

液溶體 (Flüssige Lösungen). 氣溶體が純粹なる氣體と同様なる一般的の性質を示すが如く液溶體の行爲は亦純粹なる液體に酷似するを以て一の液體を直接に試験せるのみにては溶體なるか否やを認定し難し。然れども其一部分を他の状態に轉移せしむるが如き分解的影響を與ふる時は始めて溶體の本性を發露するに至る例へば一定せる温度及一定せる壓の下に於て沸騰又は凝固を完成せず或は兩相間の割合に應じて平衡の状態を異にすと云ふが如き特徴を示すに至るなり。

液溶體(及任意の溶體)の性質は成分より生成せられたる方法の如何に關せざることは經驗の教示するところなり。例へば二種の物質 A 及 B より成る一の溶體は液態の A に液態の B を加へて生じたりとするも或は A に固態若くは氣態の B を加へて生ぜしとするも此等兩成分の重量の割合並に温度と壓とが一致せる限りは結果に於て何等の差別もなし。但し溶體と他の相との平衡を吟味する場合換言すれば當該物質が特殊の形種をなして溶體と共存する場合に於ては此等ノ物質の形種をも考慮せざる可からざるは勿論なり。故に溶體の性質を考ふるに方り二種の場合を區別す：第一は溶體のみに關する性質にして第二は溶體が他の相と平衡する場合に表はるゝ性質なり。第一の場合には唯一個の溶體の相が存在するのみなるを以て此一相のみを考察するに止まれど第二の場合には少くも二個の相存在す。此差異は純粹なる物質が唯一相をなす時と數種の相をなす時に於ける差異と全く同様にして第一の場合に於ては比性を考へ第二の場合には平衡を考ふるものなり。

故に液體に就て論述せるものは悉く之れを液溶體の一般的の性質と

して適用し得べし。液溶體の壓縮度及熱膨脹率は共に僅少にして場合によりて異なり。各種の溶體は純粹なる物質と同様夫々此等及他の諸性質の一定値を有す。唯異なる點は純粹なる物質に於けるが如く性質値は飛躍的の差異を示さず與へられたる溶體に對し一般に之と異なる溶體を造り兩者の性質の差異を如何程にても小ならしむることを得るなり。液溶體の性質は亦之れを生成する純粹なる物質に關する組成の連続的函数なることを示す。唯氣溶體と非常に異なる點は液溶體に於ては其性質を成分の性質より按分律 (110頁参照) によりて算出し得ざることなり。性質の實際の値は按分律によりて算出せるものに比較して一般に測定し得らるゝ程度の偏倚を示す。而して此偏倚は正なることも負なることもあり換言すれば實際の値は計算の結果に比して大なることも小なることもあるなり。而して正負孰れとなるかは考察する性質の種類に關するものにして例へば溶體の占有する空間は一般に其成分が最初占有せる空間と大きさを異にす若し前者が後者より小なる時は空度の偏倚は負となる從て此際溶體の密度は成分の密度の平均値よりも大ならざる可からず。故に密度に就ては偏倚は正となるなり。

溶體が稀薄となるに従ひ即ち一成分の他成分に對する割合が大となるに従ひ一般に此等の偏倚は益々小となるべし何となれば純粹なる物質は溶體の極限の場合に相當し且純粹なる物質に在りては何等の偏倚をも存せざるを以て此場合の偏倚は零に等し從て稀薄溶體に於ける偏倚は甚だ小なるべき理なり。此結果たるや溶體のすべての性質は其組成の連続的函数なりと云ふ定律を根據として生せるものにして組成の變化が無限に小なれば性質の變化も亦無限に小なるなり。

時として溶體に就て溶媒 (das Lösungsmittel) 及溶質 (das Gelöste) なる區別を設けるとあり。此名稱は甚だ散漫なるものにして溶媒とは溶液中に比較的少量に存在する成分を意味するなり。假りに一の溶液が兩種の成分を等しき割合に含むものとすれば此場合に上の名稱を適用する能はず。加之溶體の組成を種々變更する時は成分の割合が等しくなる點 (即ち50「プロツェント」) の上下に於て溶媒と稱せらるべき成分を異にすべし。而も溶體の性質は上の定律に従ひ常に連続的に變化す。故に溶媒と云ふ名稱は溶體中の一成分が吾人の考察する範圍に於ては常に他の成分に比して少量に存在する場合に限りて用ゐらるべきなり。

液體中に氣體の溶解 (Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten).

液溶體は氣體、液體、若くは固體を液體中に溶解して生じ得べし。此他時として固體又は氣體の反應によりて液溶體を生ずることあれど寧ろ稀有の場合に屬するを以てかゝるものに就ては其説明を後章に譲り先づ氣體が液體中に溶解する場合を考察すべし。

此際次の如き一般の定律成立す：すべての氣體はすべての液體と結合して液溶體を生じ得。此點に於ては液溶體は氣溶體と全く一致す。然れども又兩者の間には次の如き差異あり：一般に液體は氣體の任意量を溶解する能はず換言すれば液體と氣體との混合する割合は無限なるを得ず。

一の與へられたる壓及温度に於て此等の兩値を一定に保ち一定量の液體中に先づ極めて少量の氣體を加ふる時は液相中に入りて消失す斯くして得らるゝ均一なる液相の性質は氣體の量が僅少なるほど純粹なる液體の性質に近似す。即ち溶體の性質は純粹なる物質の性質より出

發して連続的に變化す。此の關係に於ては液溶體の行爲は氣溶體と全く同様なれども生じたる液溶體の性質を成分の性質より算出し能はざる點に於ては氣溶體と異なるなり。

更に氣體の量を増す時は最初の間は附加せる氣體は依然消失すれども生ずる液溶體の性質は益々純粹なる液體と遠かるに至る。液體及氣體の分量の割合を異にする二種の溶體間には兩者の中間に位する組成の溶體を任意に多數挿入し得。此等の溶體の性質は又始めの兩溶體の性質の中間の値を有す即ち此等の溶體は組成并に性質に關して一の連續せる順列を造り得。換言すれば溶體の性質は其組成の連續的函數なり。

液體に對する氣體の量が或一定値に達する時は最早之れ以上に氣體を加ふるも液體中に溶解せらるゝ能はず斯かる過剰の氣體は別に一相をなして液體と共存するに至る。此點に達する時は如何程氣體の量を増加するも溶體の性質は一定不變にして加へし氣體は皆氣相をなす。斯くの如く他の相と平衡する溶體は飽和せりと稱す(70頁参照)。

吸収律 (Absorptionsgesetz). 氣體及液體より成る物系に於て壓を一定する代りに容積を一定に保つ時は現象に主要なる差異を生ず。假りに一の與へられたる空間内に之れを充たすに足らざる液體を容れ次に少量の氣體を加へたりとす。此場合に於ても氣體は液體中に溶解して一の液溶體を生ずべし。^{*}然れども此際假定に基き液體は全空間を充たし得ざるが故に氣相が全部消失することなし。故に氣體の一部は溶體

^{*} 一般に液體は多少蒸發するが故に氣相も亦一の溶體をなすべし。然れども初めより考察を餘りに複雑ならしむることを避け茲には液體の蒸發壓が非常に小にして無視し得るものと假定すべし。

中に入り殘餘の部分は器内の空部を充たすべく其壓は溶解のため以前に比して減少す。更に氣體を加ふれば是れ亦以前の如く溶體と氣相との間に分配せらるべし即ち新に氣相を加ふる毎に常に兩相の間に平衡成立す。次に吾人は此平衡に關する定律に就て考究せんと欲す。

第一に考察すべきは斯くの如き平衡は兩相の絶對量若くは相對量に關することなく此等の値によりて左右せられざる或種の量に關するものなることなり斯かる量としては重量と空間との比即ち濃度 (Konzentration) を用ゐ得べし。氣相に於ては此比は密度に等し。又溶體に對しては分壓(108頁)に類せる分密度 (Teildichte) といふ概念を用ゐ得。即ち溶解せる氣體の量を溶體の容積を以て除したる商を分密度と名くれば濃度は此分密度に等し。普通濃度といふ語を慣用するが故に分密度なる合宜的の概念と共に吾人も亦此語を使用すべし。

氣體が液體に溶解する場合の平衡に就ては次の定律成立す：兩相に於ける氣體の分密度の比は壓に關係なく一定なり例へば氣相に於て壓が三倍となり従て之に比例して密度も亦三倍となりしとせば液溶體中に於ける氣體の分密度は亦三倍となるべし。換言すれば始めに比して三倍量の氣體が液體中に溶解する時始めて飽和を見るなり。氣體の氣相に於ける密度と液相に於ける分密度との比を名けて此氣體の相對溶解度 (relative Löslichkeit) と稱す故に上の定律は亦次の如く表示し得：氣體の相對溶解度は壓に關せず之れに反して液體の單位容積中に溶解する氣體の重量即ち其絶對溶解度 (absolute Löslichkeit) は壓に比例す従て又氣體の密度に比例す。

此重要なる定律はヘンリー (Henry) の發見せしところにして其後に

至りブンゼン (Bunsen) は之を實驗して其正しきことを證明せり。然れども此定律は氣體を溶解せるすべての液溶體に就て適用せらるべきものに非ずして比較的少量の氣體を含むものに就てのみ成立するなり。

液體と液體との溶體 (Lösungen flüssig-flüssig.) 一の液體に少量の他の液體を加ふる時は一般に液溶體を生じ且其性質は過量に存在する液體に近似す根本的には各種の液體は任意の他の液體を溶解し得るものと假定して可なり。勿論場合によりては此溶解度は非常に小なることあるべし。各種の液體は一方に於ては或値の蒸氣壓 (時として非常に小なることありと雖) を有し且他方に於ては各種の氣體を溶解し得るが故に各種の液體は任意の他の液體より生ずる蒸氣を溶解し得べきことを推論し得べし。然るに斯くして生じたる溶體の性質は之れを生成する方法の如何に關せざるを以て液體と蒸氣とより一の溶體を生じ得るとせば亦第一の液體と上の蒸氣を液化して得たる第二の液體とを以て同種の溶體を生じ得べき理なり。

微量を検出し得べき鋭敏なる方便の存在する場合には之を用ひて液體が他の多數の液體中に溶解することを確證し得べく而して之れを實驗し得たる範圍に於ては上に述べし一般的の結論は經驗と能く一致するを見るなり。而して吾人の有する微量検出の方便が漸次豊富となるに従ひて溶媒の数は益々多きを加ふべく換言すれば検出し得べき範圍が益々擴張増大せらるゝに至るべし故に斯くの如くして遂にはすべての液體が悉く溶媒たるを得るに至るべしと推論するは毫も不當なるものに非ず。從來吾人の經驗せる全體に徴するも斯くの如き假定は最

も良く事實に符合するを見るなり。

斯くの如き結論——有限數の經驗を根據として得たる結論を未だ吟味を経ざる他の廣き類似の場合に擴張適用する論法——を名けて**歸納的結論** (Induktionsschluss) と稱す而して上の如き場合に於ては歸納の根據は固より不完全なるを免れず。従てかゝる結論は全然確實なりとは稱し難し唯々確からしきのみ。而して此確からしき程度は互に比較せらるゝ場合の類似の程度に關す。蓋し吾人の知識の進歩は斯くの如き結論に待つところ大なるものあるが故に自然科學に於ては斯種の結論は極めて重要な役割を演ずるものなり。然りと雖經驗に據りて充分其眞なることを確證せられざる限りは或は此結論に誤りの存すべきことあるやも測知し難し。

無限の溶解度 (Unbegrenzte Löslichkeit). 第一の液體 (溶媒) 中に加ふる第二の液體の量を漸次増加し行く時二種の場合を生ず。第一は之れを附加するに従ひ常に溶解して均一なる溶體となる場合にして生ずる溶體の性質は連続的に變化す。第二は附加せらるゝ液體の量が或一定度を超過す時は此上液體を加ふるも最早溶解せず第二の液相として第一の液相と共存する場合なり。第一を稱して**無限の溶解度** (unbegrenzte Löslichkeit) を有する場合と云ふ。吾人は先づ此場合に就て考察すべし。

第二の液體を附加するに従ひ第一の液體に對する相對量は漸次大となり生ずる溶體の性質は益々第二の液體に近似す。故に此際生じ得べきすべての溶體は第一の液體より始まりて連続的の順列をなし第二の液體に終る。即ち此順列の兩端に位するものは最初用ひし兩種の液體

なり。此等兩種の液體が共に純粹ならば茲に生ずる溶體の性質は兩液體の性質間に連続的に轉移すべし。此點に就ては液溶體の行爲は全然氣溶體と一致す。然れども後者に在りては一般に溶解度は無限なりと雖液體に在りては是れ寧ろ特殊の場合に限らるゝものにして無限の溶解度を有する如き場合は多からず。

更に液溶體と氣溶體との重要な差異は前者に於ても其性質は成分の性質間に連続的の順列を造れども其値を簡單なる和算によりて計算し得ざることなり。即液溶體の性質は按分律によりて算出せる値に比較して一般に多少の偏倚を示す。此偏倚に就ては現今に於ても之れを支配すべき一般的の規律の存否を知る能はず。

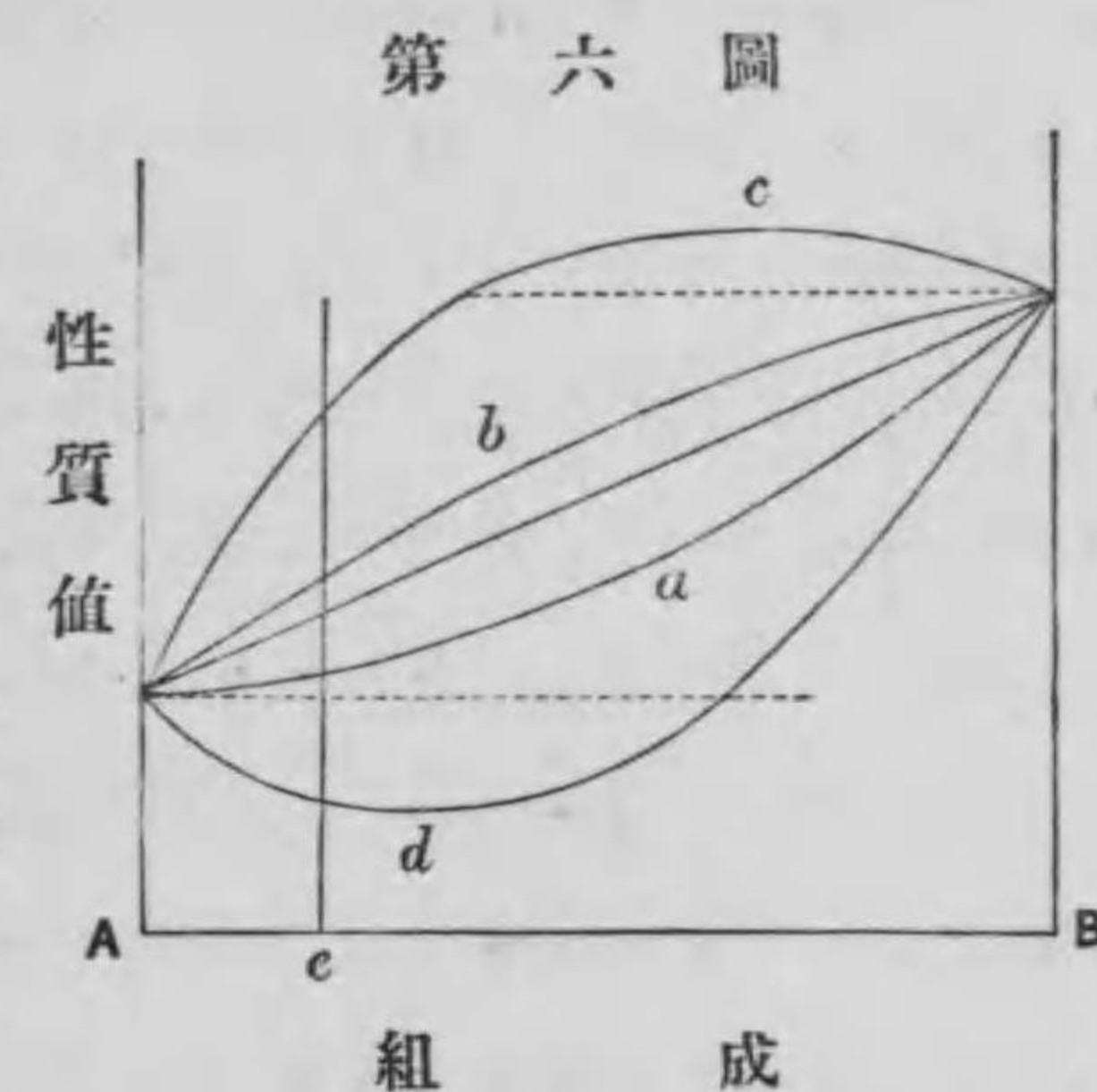
今二種の成分より生じ得べきあらゆる溶體の組成を水平直線を以て表はし其上の各點より之に垂線を引き其長さを以て此點に相當する溶體の性質を表はさしめ次に此等の垂線の上端を連絡する時は一の連續せる線を得べし然るときは此線の兩端は夫々純粹なる成分の性質を表はすものなり。氣體に於ては此線は直線をなすべし何となれば此場合には成分の性質は溶解作用によりて影響を受くることなく其値は溶體中に存する成分の割合に比例すべきを以て之れを連絡するものは從て直線をなすべき理なり。液溶體に於ては時としては實驗誤差の範圍内に於て略々直線をなす場合なきに非ずと雖一般には曲線をなす。

然れども此連結線は常に連續的 (Stetig) なり換言すれば孰れの點に於ても折れ目 (Knicke) 若くは割れ目 (Brüche) を存せず。是れ溶體を生ずる成分の割合が連続的なることより豫期し得べきところなり。此定理の眞偽に就ては從來疑ひを存せしが故に特に深奥なる實驗を重ねし

が其結果精確なる試験を行ひしすべての場合に於ては實際連續性の存在することを確認し得たり。從て連續性が一般的の現象なりと云ふ歸納的結論は大に確からしきなり。

極大及極小 (Maxima und Minima). 連結線が直線に非ずとせば其位置は第六圖の *a* 及 *b* の如く直線の下位若くは上位に在り得べし。此等兩種の場合も孰れも實際に觀測せられたり。更に複雑せる形の線も可能なるべし。

線の彎曲度が大なるに従ひ *c* 及 *d* の如き形を生じ得べし。此場合に於ては或溶體の性質は純粹なる物質の性質の中間に位せずして之れを超越すかゝる場合に相當する曲線は極大若くは極小を有す。更斯くの如き場合には常に純粹なる成分の一と同一なる値の性質を有する一溶體を生じ得。かゝる溶體の組成を知るには此成分に相當する點より



り水平線を引き曲線との交點を求むべし。曲線が極小を有する場合に於ては小なる性質値を有する成分に就て之れを行ふべく又極大を有する場合ならば大なる性質値を有する成分に就て之を行ふべし。第六圖を一見せば此關係明瞭となるべし (點線にて作圖法を示せり)。

又兩成分の性質値が近接するに従ひ極大若くは極小を生じ易かるべし換言すれば直線との差異が僅小にても既に極大又は極小を生じ得る

に至るべし。更に兩成分の性質値が相等しき時は曲線の兩端は同一の高さを有し従て曲線が少しにても直線より遠かれれば極大又は極小を生ずるに至る。かゝる極端の場合に於ては如何なる組成の溶體を造るも其性質は皆兩成分の性質値以外の値を有す。

極大若くは極小の存在は屢々此點に相當する溶體に特異なる性質を附與す。かゝる値を總稱して顯著値 (Ausgezeichneter Wert) と呼ぶ。後節に至り斯くの如き場合を詳述すべし。

有限の溶解度 (Begrenzte Löslichkeit). 吾人は進んで二種の液體が有限なる範圍に相溶解する場合を考究すべし。今 A なる成分中に B を加へ行く時は最初は溶解すれども B の A に対する割合がある一定度を超ゆるに至れば最早溶解する能はざるものと假定す然るにすべての液體は相互に溶解する性あるを以て B の中に A を加へ行く時は亦之を溶解すべき理なり。故に兩種の成分の孰れか一が過剰に存在すことせば此成分は純粹なる物質として存在する能はず必ず他の物質を溶解せざるべからず。従て二種の液體が二相をなして共存することせば是れ共に溶體をなすものにして其一は専ら A を含み他の一は専ら B を含み兩者共に飽和せる溶體をなすべし。

溶體の組成を以前の如く一の水平線を以て表はせば A 點の附近に一點 a を得此點は A 中に溶解せられ得べき B の最大量を示す。同様に B 點の附近に一點 b を得べく此點は B 中に溶解し得べき A の最大量を示す。又 A と B との割合が此二點 a b 間に在る任意の一點に相當する組成を有する場合にはすべてが均一なる溶體として存在するこ

第七圖



と能はず。(第七圖)。

故に A a 間に在る一點に相當する割合に兩成分を混和する時は一の均一なる溶體を生じ A を多量に含むが故に其性質は純粹なる A に近似なるべし。同様に B b の範圍内に於ても亦均一なる溶體を生ずべく且其性質は B の性質に近似なるべし。

然らば a b 間の一點 c に相當する割合に兩成分を混和する時は如何なる結果を生ずべきか。此場合には均一なる一種の溶體を生ずる能はずして a 及 b に相當する二種の溶體を生ず而して此際兩成分の割合が a に近きか若くは b に近きかによりて之れに相當する飽和溶體を他に比して多量に生ずべく二線 ca:cb の比は直接に兩溶體の生ずる分量の比を與ふるなり。

而して兩溶體は共に飽和せるを以て壓及溫度に變化なき限りは其組成は一定す。是れ相律の要求と全く一致するところにして壓及溫度を一定することによりて二個の自由度を處置し得べく更に兩液相の存在によりて他の二個を處置す而して二成分の場合に於ては自由度と相との和は四個なるが故に此場合に存在するすべての自由度は悉く失はれ従て兩相の組成は全く一定値を有せざる可からず。

壓及溫度の影響 (Einfluss von Druck und Temperatur). a 及 b なる兩點の位置は(第七圖)既に記述せる如く溫度及壓によりて異なり。90 頁に論述せる推論を此場合に適用する時は容易に次の如き關係を誘導し得べし:

液體相互の溶解によりて生ずる容積の變化は極て僅小なるを以て溶體の平衡に及ぼす壓の影響は亦僅小なるべし。故に壓を變ずる α 及

bの位置の變化は極て小なり、而して壓を高むる場合に於ては平衡の轉位は壓を減すべき方向に起るべきものなるが故に容積を減少する如き變化を生ずべし、多くの場合には溶體を生ずる時容積の減少を起す、故に溶體が孰れか一の成分の割合を増すことによりて全容積を減じ得る場合には壓の上昇は溶解度の増加を起すべく、之れと反對の場合に於ては壓の影響は亦反對となる。

温度の影響も同様に判定し得べし、既に述べしが如く温度を上昇する時は熱を消費する如き變化を生ぜしむるものなるが故に兩溶體の濃度の増加を起す時熱を消費する場合ならば温度の上昇によりて兩者共に溶解度を増加すべく、反對の場合には温度の影響も亦反對となる。此等孰れの場合も共に實驗的に観測せられしが一般には第一の場合が多數なるものゝ如し即ち二種の不完全に溶解し合ふ液體相互の溶解度は温度を上昇する時多くの場合に於て増加するものなり。

此際特に注意を要するはa及bなる兩點の各が斯かる變化に際して他の點に關係なく獨立に轉位することなり、何となれば濃度の一定なる變化がaに於て起る時とbに於て起る時とによりて容積の變化若くは實熱量は一般に決して同一なるものに非ず、故に此等の各點に就て夫々別々に其影響を定めざる可からず、壓の同一なる變化によりて一點の位置が中央に向て動き他の點は反對に端の方に轉位する如き場合は絶無なりとは云ひ難し。

臨界溶點 (Der kritische Lösungspunkt). 一部分溶解し合ふ如き一對の液體を取りa及bなる二點が(第七圖)漸次相接近するが如き方向に温度を變化する時は遂には兩點の相重なる如き點に達すべし、即ち

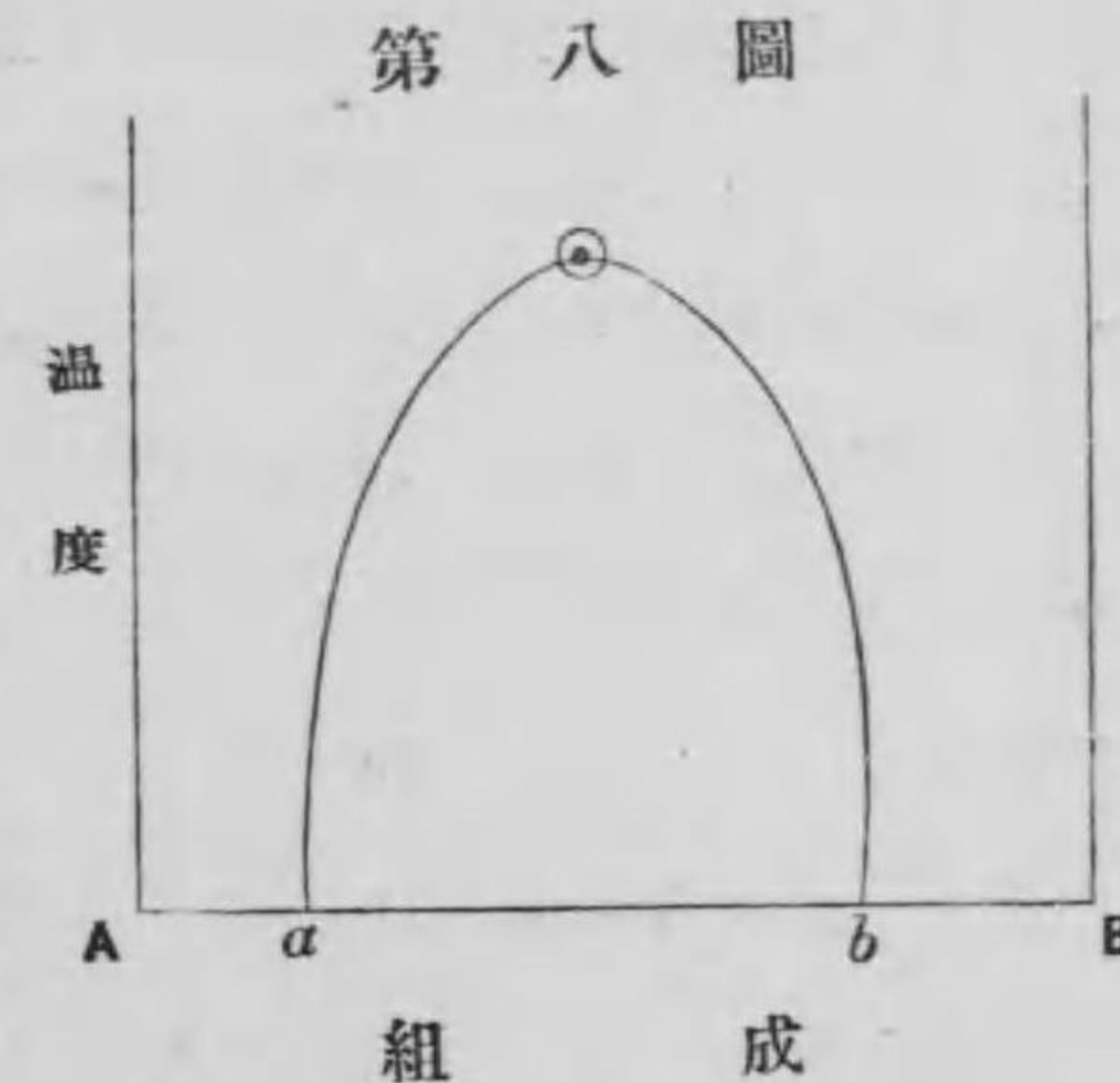
此際二種の飽和せる液體が成立すべき範圍は漸次狭小となり最後に消失するに至る更に之れ以上に温度を同一の方向に變化する時は無限の溶解度を有する(即ちあらゆる割合に溶解する)液體を生ず、即ち二種の溶體は連続的に近接し此點以上に於ては遂に一に歸するなり。

此點に達するに先ち兩溶體の性状は次の如き變化を受く：a及bが接近するに従ひて兩溶體の組成も亦漸次接近す、遂に兩點が重なるに至れば兩種の組成は全く同一となる而して假定に據り壓及温度は兩者に於て常に相等しかるべきが故に兩溶體間には最早何等の差異をも存せず、即ち兩者は同一となりしなり、故に始め不溶解性に基きて存在せる兩液間の境界面は此際消失せざる可からず、即ち兩溶體は一の均一なる溶體に融合するに至る、第七圖を擴張して温度の上昇に應じてa

b兩點ノ位地を漸次高むる時は第八圖を得べく上に述べし關係は之れによりて明瞭に理解し得べし。

吾人は先きに液體と其蒸氣とが温度の上昇するに従ひ漸次連続的に性質を接近し遂に此兩相が同一となる場合を考究し此點

に於ける温度并に壓を**臨界點**と命名せり、若し一般に二相が全く同一となる點を**臨界點**と名くるとせば此場合に於ては**臨界溶點** (kritischer Lösungspunkt) なる名稱を與へ得べし、但し此場合に於ては二個の成分より成る物系に就て論ずるが故に純粹なる物質に於けるよりも關係



稍々複雑となる。

成分が唯一個なる場合に於ては各物質は唯一種の臨界點を有するのみなり何となれば成分の数が一なれば相と自由度との和は三なり。

故に液體と蒸氣との二相存在する時は猶一個の自由度を除ます更に兩相が同一となると云ふ條件を之れに加ふる時は此最後の自由度を失ひ従て此條件を満足すべき温度及壓は唯一種あるのみ、之れ臨界温度及臨界壓に他ならず、之に加ふるに臨界密度若くは臨界空度成立し是れによりて臨界點の特徴は悉く網羅せらる。

臨界溶點の場合には二個の相の共存と此等の兩相が等しくなると云ふ條件とによりて四個の自由度中三個だけ定まりしも猶一個の自由度を除ます。故に壓を隨意に撰定するとせば是れによりて臨界溶温度を影響し得べく或は亦臨界溶温度を任意に選定する時は之れに應じて壓を定め得べし。然るに壓を非常に變ずるも液體の溶解度は之によりて僅少なる影響を受くるに過ぎざるを以て (137頁参照) 壓の變化に由る轉位は極めて小なるべき理なり而して實驗的に達し得べき臨界溶温度は常壓即ち一氣壓前後に在り。

故に嚴格なる意味に於ては臨界點の代りに臨界線 (kritische Linie) を得べき理なりかくの如き線は壓を非常に變じたる場合に於ても極て僅少なる温度の範囲内に轉位するに過ぎず實際上此可變性は壓の變化に由る融點の變化と同一程度若くは以下に在り。

液溶體の分別 (Scheidung flüssiger Lösungen). 溶體は一般に可逆性を有すが故に純粹なる物質より液溶體を造り得るとせば反對に又之を其成分に分別し得べき理なり。之を實際に徴するに又其事實なるを知る此際用ふる方便は氣溶體を多孔性壁 (112頁参照) によりて分別す

る場合と外見上全然其性質を異にするが如きも其間に酷似せる關係の存するものあるなり。

溶體より成分を分別するには第一に温度を充分に低下して固相を析出せしむべし。而して既に述べし如く大抵の場合に於ては固相は純粹なる物質より成るものなるが故に是れに據りて分別の問題は根本的に解決せられし理なり。故に此分別法は理想的半透性壁を用ゐて唯一種の成分のみを通過せしめ斯くの如くして直に純粹なる物質を得る方法と比較し得べきものなり。然れども固相及液相間の平衡に就ては未だ説述するところなかりしを以て此場合の考察は後節に譲ることとす。

溶體を其成分に分別し得べき第二の方法は温度を適當に高め若くは壓を適當に低下して氣相を生ずるに在り。實驗上の操作は低壓に於けるよりも高温度に於てする方遙に便利なるを以て普通後者を應用し唯特殊の理由によりて高温度を用ゐ難き場合に限り低壓に於て操作す。此工程に関する見解を得んと欲せば先づ此場合に生すべき平衡を支配する諸定律を知らざるべからず。

溶體の蒸氣 (Die Dämpfe von Lösungen). 一の液溶體が其蒸氣と平衡する時の一般なる關係は先きに簡單を欲するため118頁及び130頁に於て別々に考察せし二種の場合を聯合せしものに相當す即ち118頁に於ては氣相は溶體を生ずれども液相は溶體を造らざるものと假定し130頁に於ては丁度其の逆を假定せり。當時既に注意せし如く此等は孰れも極限の場合を示すものにして一般には兩相共に溶體を生ずるなり。

以下先づ普通實際に應用せらるゝ工程即ち等壓的 (isobar) の方法に

就て吟味すべし。換言すれば種々の溶體が同一の壓を有すべき温度を定めんとす。此壓を大氣壓にざれば此等の温度は普通の沸點に相當す。

次に此沸點を以て溶體の一性質と做し 134頁に記述せる考察法を之に應用せんとす。今 A 及 B なる二種の液體があらゆる割合に溶解し得るものと假定すれば(此假定は當分の間保存す)此兩成分より生ずる一連の溶體の沸點は兩成分の沸點間を間斷なく走る一の連續的順列をなすべし。此沸點線は場合に應じて 135頁第六圖に示せる種々の形を取り得べし而して從來の實驗に徴するに此等の場合は悉く觀測せらるゝを得たり。

却説或溶體を沸騰せしめしとすれば生ずる蒸氣の組成は一般に液相と異なるべし。此差異は必^トや蒸氣の生成によりて殘留液の沸點が漸次上昇する如き條件に従はざるべからず。之れを慣用的に云へば「揮發し易き部分は先づ蒸氣となる」なり。若し反對に蒸發によりて沸點が下降するものならんには蒸氣壓は現在の温度に於て忽ち大氣壓以上に達すべく従て其後の蒸發は爆發的に起るに至るべし是れ平衡といふ假定に反するなり。而して之れを實驗の結果に徴するに斯くの如き溶體の沸點は常に上昇するを見るなり。

而して斯くの如く沸點の變化を起す原因は勿論組成の變化に基因す。故に相隣接する溶體の沸點線を吟味すれば沸騰によりて其組成が如何なる方向に變すべきかを豫知し得るなり。即ち溶體の組成は蒸發によりて漸次高き沸點に相當する組成の方向に變化すること明かなり。

例へば第六圖に於て e 點より一の垂線を引けば e 點に相當する組成の溶體は a, b, 若くは c なる形の沸點線を有する場合に於ては沸騰によ

りて漸次右方に其組成を變すべく又 d なる沸點線を有する場合には反對に左方に其組成を變すべし。

然れども生ずる蒸氣の組成は之れと正反對の方向に變化するは明かなり。何となれば假りに沸騰によりて殘留液中に於けるの A の割合が増すとせば之れより生じたる蒸氣に於ては反對に B の割合を増すべければなり。

故に斯くの如き溶體を沸騰する時は蒸發は決して一定の温度に於て起る能はず。蒸發進行して全部蒸氣に變するまでは間斷なく沸點の上昇を見るべし。故に純粹なる物質は一定の沸點を有すれども溶體に於ては沸騰範圍 (Siedebiet) が存在すべし。是れ最初に與へし溶體の定義 (67頁参照) と全然符合するなり。

此實驗を逆に行ふ場合に於ても上と酷似せる關係を生ず。即ち先づ温度を充分に高めて液體の全部を蒸氣に變じ置き次に漸次之を冷却すべし。此際液體の最初の一滴を生ずる温度は蒸氣と同一の組成を有する液體が沸騰し始むる時の温度に等しからずして最後まで殘留せる液體の最後の一滴が沸騰する温度に等し。上の孰れの場合に於ても蒸氣と液體とは絶えず平衡に在るものと假定せり。故に前例に於て沸騰範圍ありしと同様此場合に於ては液化範圍 (Verflüssigungsbiet) が存在す。而して此等の兩範圍が符合するこことは恰も純粹なる物質の沸點と液化點とが符合すると同様なり。

此至現象を圖示せんがためには各種の組成に就て夫々二種の温度を表はすべき點を定めざるべからず其一は液溶體の蒸發によりて生ずべき最初の蒸氣が此液體と共存すべき最低の温度にして其二は此液體と

同一の組成を有する蒸氣を冷却する時生ずる液體の最初の一滴が此蒸氣と平衡すべき最高温度なり。従て此溶體の沸騰範圍換言すれば此蒸氣の液化範圍は此等兩點の間に跨りて存在する理なり。

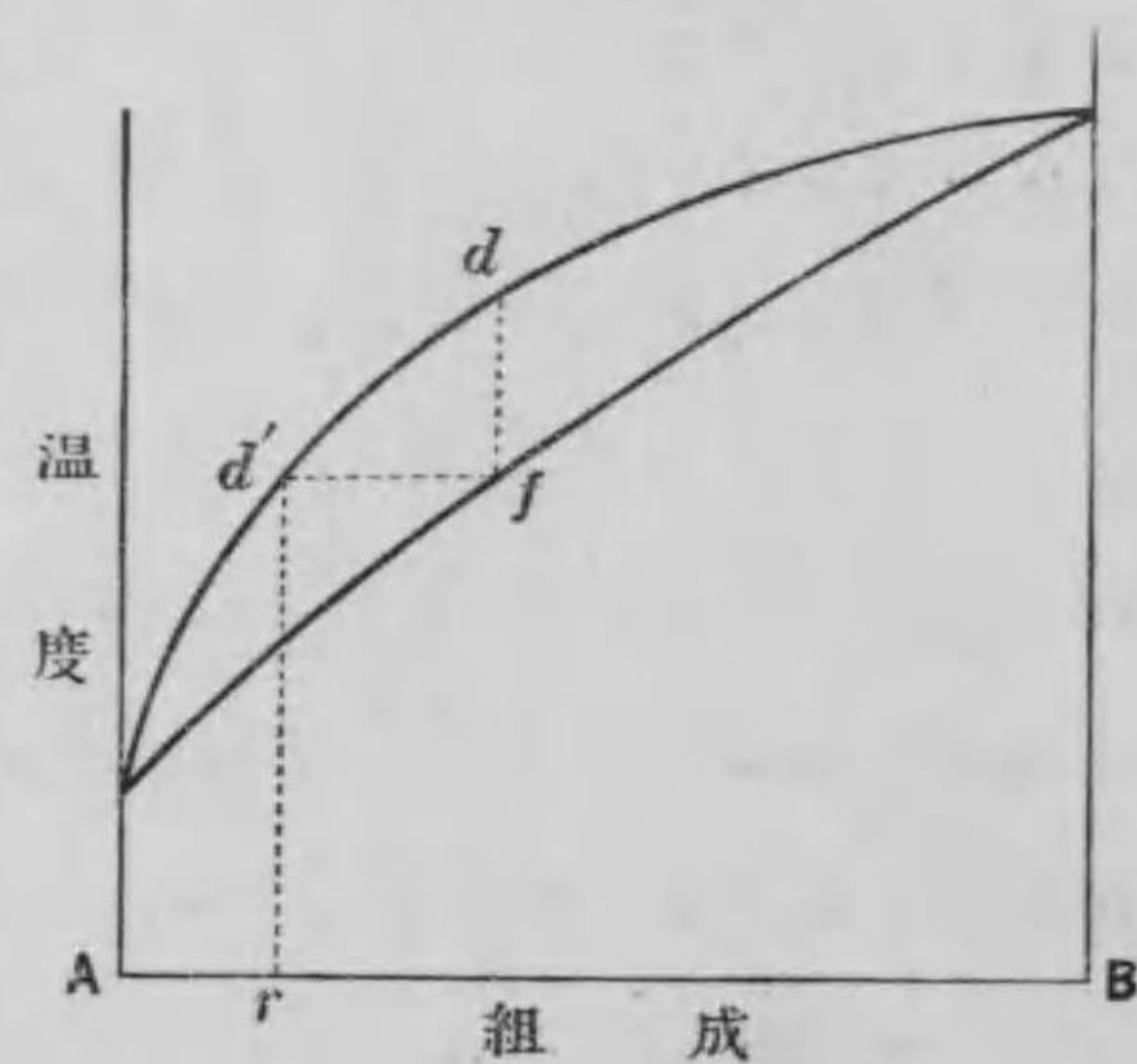
而して各種の組成を有する溶體は孰れも斯くの如き二點を有するが故に此等の兩點を夫々連結する時は二條の連続的の曲線を得。之れを圖示する時は第九圖の如き複線を得。而して此複線の兩端は孰れも純粹なる成分に相當し且純粹なる物質の蒸發并に液化は共に一定の温度に於て完成せらるゝものなるが故に複線は兩端に於て一致す。又此兩端の部分を除けば兩曲線は全體に亘りて相離隔し全徑路に於て蒸氣の組成に關する曲線は常に液體の組成に關するものの上位を占む。

今各種の溶體に就て實驗し其沸點を組成の函數として求め得たりとすれば此複線の徑路は二種の方法によりて定め得べし。第一の方法は

組成既知の溶體を取り先づ之れを全部蒸氣に變じ置き次に冷却して液體の最初の一滴を生すべき温度を測定すべし。斯くの如くして液體曲線上の各點の垂直上方に蒸氣曲線上の各點を定め得べし。例へば液體曲線上の點 f より引ける垂線上に蒸氣曲線上の點 d を定め得るなり。第二の方法は液體より生ず

る最初の蒸溜物換言すれば此液體と平衡すべき蒸氣の組成を定むるに在り。此組成は上の温度即ち此溶體の最低沸點に相當す。故に f なる

第九圖



組成の溶體より生じたる蒸氣の組成を測定し之れを r 點とすれば此點より垂線 rd' を引き之れと f より引ける水平直線 fd' との交點 d' を定むる時は是れ求むる蒸氣曲線上の一點なり。

此作圖法に基き反對に兩種の曲線が既知なる場合には各種の温度に於て互に平衡するすべての液相及氣相の組成を定め得べし。例へば一の温度に相當する水平線を引き之と複線との交點を求むれば此温度に於て平衡すべき兩相の組成は夫々此交點によりて表示せらる。

上の考察は第六圖に於ける a 及 b 孰れの場合に就ても應用し得べきものにして此際沸點曲線の凸部が下方に向くも (a) 或は上方に向くも (b) 關するところに非ず。然れども沸點曲線に極大若くは極小の存する場合には新しき關係を生ずるを以て後節に詳述すべし。吾人は先づ液溶體を其成分に分別する場合に上の一般的關係を應用せんと欲す。

蒸溜 (Distillation). 蒸氣は一般に液溶體と異なる組成を有するが故に此蒸氣を冷却して再び液化する時は與へられたる溶體を二種の異なる組成を有する部分に別ち得べく従て是れによりて分別を實行し得るなり。若し孰れか一の成分が測定し得べき程度の蒸氣壓を有せず従て蒸氣は他の成分のみより成る場合には此方法によりて完全なる分別を行ひ得べし。斯かるものに在りては加熱によりて發生せる蒸氣を絶えず遠けて液化し一の成分を殘留液中に集め他の成分を別に集積すれば分別の目的を達し得るなり。例へば河水又は泉水より純粹なる水を製出するには此方法に據るなり。蓋し此等の自然水は接觸せる地中より種々の物質を溶解含有するものなれど水の沸點に於ては此等の物質は測定すべき程度の蒸氣壓を有せず。故にかゝる「不純」なる水より發

生せし蒸氣を液化する時は此等の物質を含まざる所謂「純粹」なる水を得るなり。

液體を蒸氣に變じ更に此蒸氣を液化する工程を名けて蒸溜 (Distillation) と稱す。之れを行ふには普通「レトルト」(Retorte) と稱する蒸氣を發生すべき沸騰装置と蒸氣を液化すべき装置即ち冷却器 (Kühler) とを必要とす。小仕掛の操作には此等の器具は概して玻璃製のものを用的大規模の場合には破損の虞れ尠き金屬製の装置を使用す。

蒸溜によりて純粹なる物質を製出し得べきことは化學者に對しては極めて緊要なるものなり。故に中世紀に於て蒸溜の方法を發明するに至りしは大なる進歩にして溶體に就ては昔時より相當に知るどころありしも當時尙幼稚の域に在りし純粹なる物質に關する智識は之れによりて非常なる發達を遂ぐることを得たり。

分溜 (Gebrochene Destillation). 兩成分共に揮發性なる場合には唯一回の蒸溜にては分別は猶頗る不完全なり。何となれば此際得らる兩部分は猶共に兩成分を含み唯其組成を異にするのみなればなり。故に適當なる配合と蒸溜の反覆とに由りて實際上完全と倣なし得るまで分別を行はざる可からず。

此關係は 112 頁に述べし多孔性の隔壁により氣溶體を分別する場合と酷似す隔壁が唯一種の成分のみを通過せしめ他の成分を悉く殘留せしむる場合は液溶體に於て唯一種の成分のみが蒸氣を生ずる場合に相當すべく又隔壁に種々の透過性あるは液體に種々の揮發性あるに似たり。如何なる狀況に於ても常に透過性若くは揮發性を同じうする如き二種の物質は到底分別し得るものに非ず。蓋し斯くの如き物質は吾人

が全く同一なる物質と名くるものなるを以て分別し得ざるは當然の理なり。

故に 113 頁に於て多孔性壁に由る分別に際して用ゐたるものと全く同一の處方を蒸溜の場合にも應用し得べし即ち先づ蒸溜によりて全溶體を拾個 (若くは他の個數の) の部分に別ち各部を更に蒸溜して二個の部分に別ち互に似たる部分を秩序良く集合し更に蒸溜を反覆して遂に全溶體をして其成分に分別せしむべし。此場合に於ても絶對的完全なる分別を欲せば理論上無限の回数蒸溜を反覆せざる可からず。然れども液體が略々純粹となるに至れば液體中に猶他の成分が含有せらるゝとするも之れを検出す可き方便に先づ窮するに至るを常とするが故に實際上此分別は有限の操作によりて完成し得らるゝなり。

上に別々に記述せる變化を次の方法によりて同時に生せしむる時は蒸溜に由る分別の工程は非常に簡約せらるゝを得べし。此方法の原理は溶體より發生せる蒸氣を一部分液化せしめ斯くして生じたる比較的揮發性の物質に富める液體を蒸溜器内に還流し新しく生ずる蒸氣と接觸せしむるに在り。然る時は其一部は再び蒸發を起すべく斯くして生ずる蒸氣は以前に比して一層揮發性の物質に富むに至るべし。又此際還流せる液體と接觸せる新生の蒸氣の中比較的揮發し易き部分は蒸氣の儘に存留すれど揮發性小なる部分は再び液化す。故に一回の蒸溜中に於て實際は屢々蒸溜を反覆するものにして結局最大なる蒸氣壓を有する部分は蒸氣の形に留まり最小の蒸氣壓を有する部分は液態として殘留せんとする傾向を示す。

上の原理に従て操作するには一種の装置を蒸溜器の上部に附し發生

せる蒸氣が此部分に入り來る時は上に述べし過程に従ひて規則正しく一部分の液化を生ずる様工夫す。此装置の設備は規模に由りて異なる。大規模の場合には概して多數の室を順序良く組み立て各室を適當に冷却して必要なる温度を保たしむ。小仕掛の場合には玻璃製の小球を充たせる廣き管を蒸溜フラスコの上部に附し加熱を適度に調節し外氣にて充分冷却せしめ得る様極めて徐々に蒸溜せしむ。蓋しかゝる装置を用ふる時は上に述べし如く蒸氣の一部分は常にレトルトに還流するを以て此等の蒸氣を間接に液化する場合に比すれば蒸溜の進行は極めて緩慢なるべきと明かなり。然れども其効果に至りては斯くの如き還流に由る蒸溜の一回は簡單なる蒸溜を幾回も反覆せるものと匹敵するが故に結局遙に短時間を以て實際上完全なる分別の目的を達し得るなり。

顯著點 (Ausgezeichnete Punkte). 次に組成の漸次變するに従ひ極大若くは極小の沸點を通過する如き溶體の行爲に就て説明すべし。

第六圖に於てe及dなる曲線の顯著點の左方の部分のみに就て考ふればa若くはbの如き顯著點を有せざる場合と全く異なるところなし。同様にe及dの顯著點より右方に在る部分のみに就ても然るを見るなり換言すれば此等の部分の孰れに於ても蒸溜に由りて殘留液の組成は常に沸點の上昇する方向に變すべく反對に蒸溜物の組成は正反對の方向に轉位するなり。唯顯著點に於ては此規則に従ふ能はず何となれば極大點に於ては孰れの方法に變化するも常に沸點は下降すべく又極小點の場合には孰れの方法に變するも常に沸點は上昇すべきを以てなり。故に顯著點に於ては蒸氣及液體の組成は等しからざるべ

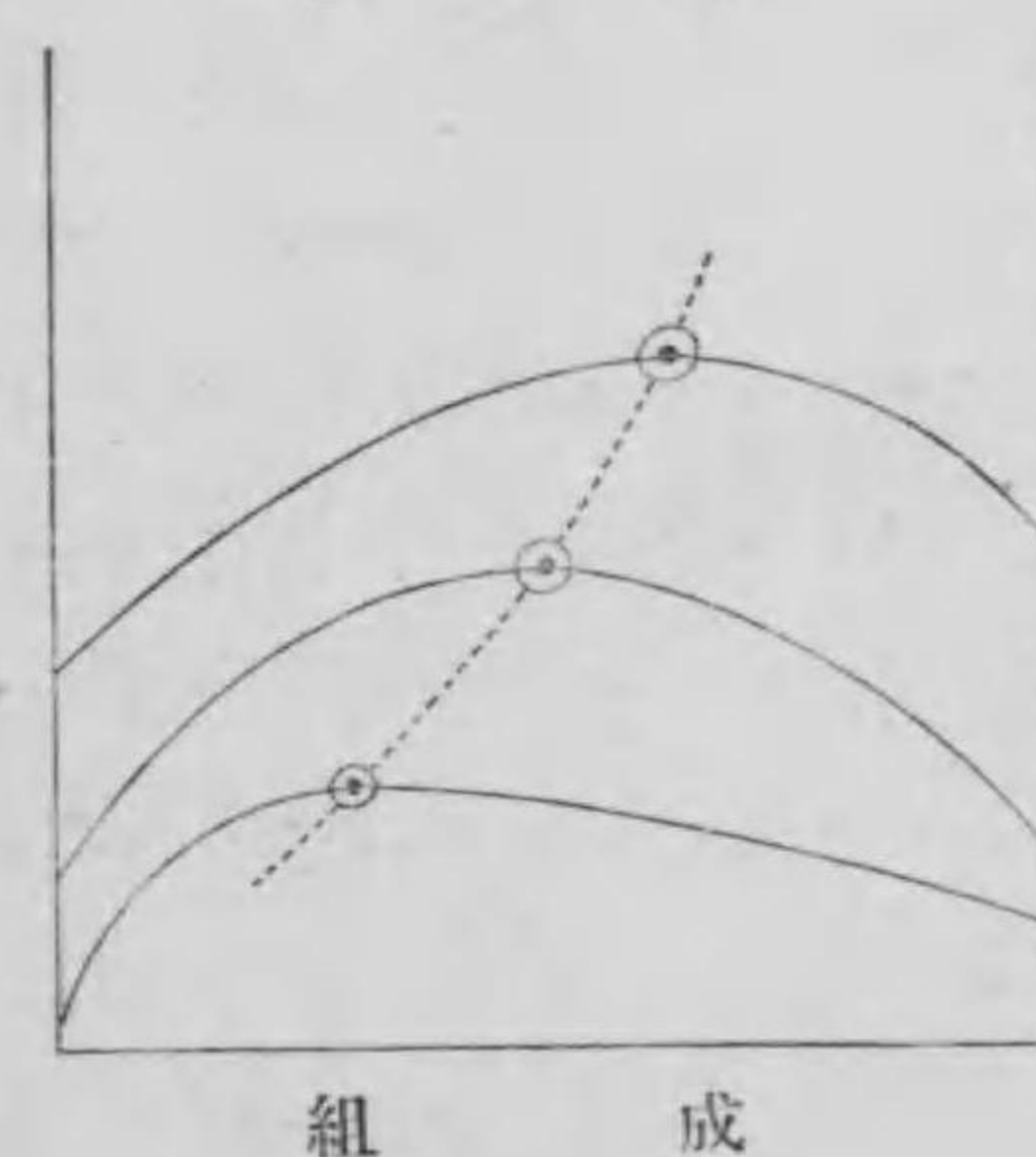
からず。何となれば此點に於ける沸點はあらゆる沸點中の最高若くは最低なるものなるが故に組成が假令如何なる方向に變化するとしても此點よりも更に高き若くは更に低き沸點を有すべき溶體を生じ得ざるを以てなり。

顯著溶體 (Ausgezeichnete Lösungen). 上の推論に基き下に示す重要な結果を生ず。あらゆる溶體中に在りて最高若くは最低の沸點を有するものは蒸氣及液體の組成同一なるが故に蒸溜によりて成分に分別するを得ず故に此點に於ては斯くの如き溶體の行爲は純粹なる物質と同様なり。

然れども猶之れを純粹なる物質と區別し得べき重要な差異あり。溶體の組成と沸點との關係を示す曲線を更に他の壓の下に於て吟味する時は此壓に於ける顯著點に相當する溶體の組成は前と異なり。第拾圖は種々異なる壓の下に於ける沸點曲線を示すものにして壓の異なるにつれて極大點は右方上部に轉位する場合を表はす。

故に一氣壓の下に於て純粹なる物質の如く行爲する斯種の溶體を得たりとするも之を二氣壓の下に於て吟味する時は其蒸氣温度は殘留液と組成を異にし溶體の本性を發露するに至るべし。斯くの如く唯一種の壓從て之れに相當する唯一種の温度に於てのみ形種の變化に際して恰も純粹

第十圖



なる物質の如く行爲し従て組成を異にする二種の部分に分別すること能はざる如き物質は亦溶體中に編入せざる可からず然れども普通の溶體に比較する時は上の如き顯著なる特徴を有するを以て之を呼ぶに顯著溶體 (ausgezeichnete Lösungen) なる名稱を以てす。

斯くの如き種類の溶體は往時純粹なる物質と做され居りしも壓によりて其組成を變ずることを知るに及び溶體中に編入せらるゝに至れり。

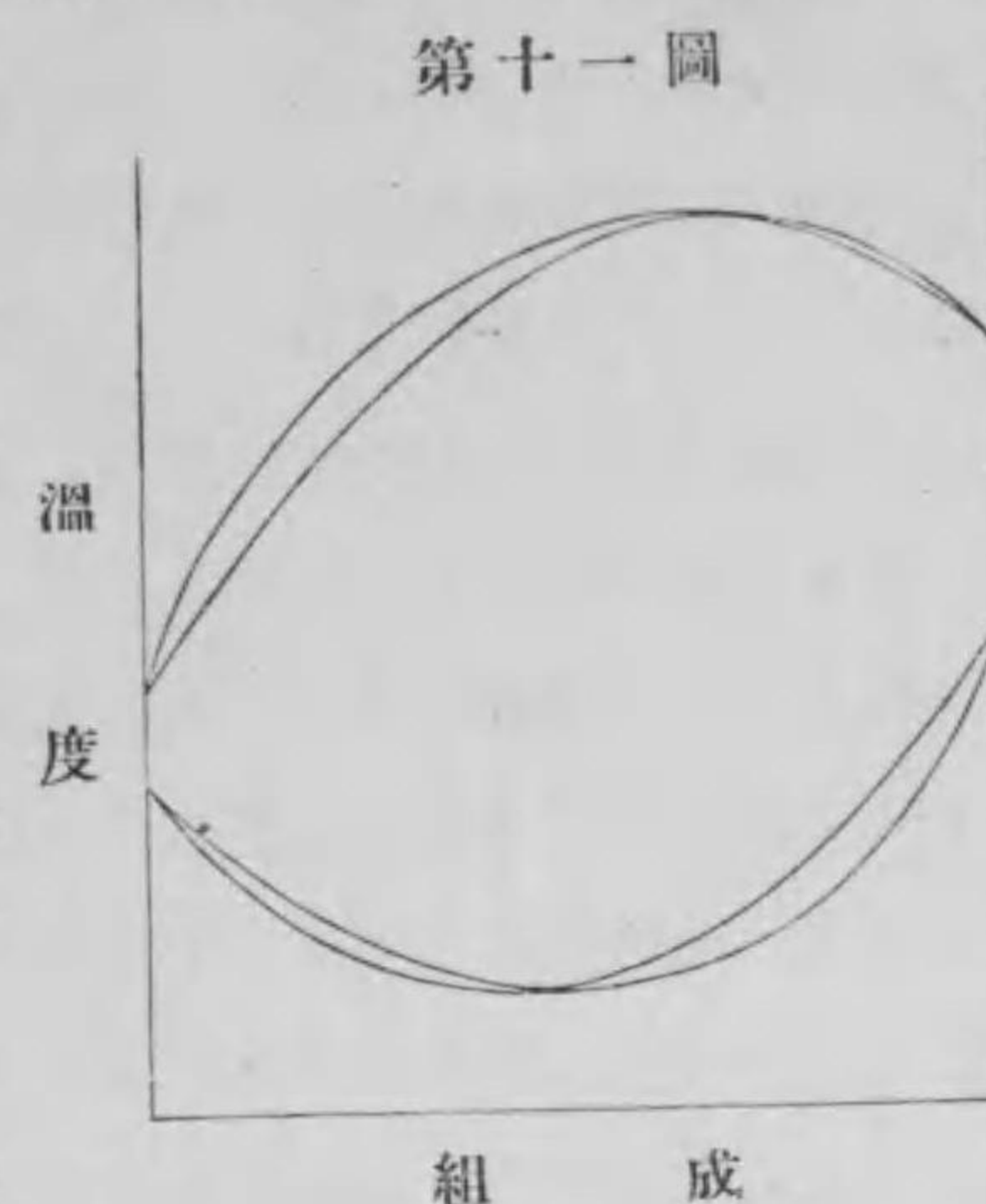
沸點線中に顯著點の存在する如き溶體の行爲は上の考察に基き豫知し得べし溶體の組成が顯著點以外にある時は蒸溜によりて一方には純粹なる成分を得べく他方には顯著溶體を得べし。此際兩成分中の孰れが純粹に得らるべきかは溶體の組成によりて定まるものにして、顯著溶體の組成に比較して過剰に含まるゝ成分が常に純粹に得らるゝなり。

故に顯著溶體を其成分に分別せんと欲せば異なる壓に於て蒸溜せざる可からず。是によりて一成分の若干量と新しき壓に相當する顯著溶體とを生ずべく此後者を取り再び最初の壓に於て蒸溜する時は普通の溶體として行爲するが故に之を分別して他の成分の若干量と元の顯著溶體 (但し最初に比して其量を減せり) とに別ち得べし故に異なる壓を用ひて交互に蒸溜を反覆する時は分離を任意の程度に進行せしめ得べし。而して可及的迅速に此目的を達せんと欲せば壓の差を可及的大ならしむべし。第拾圖より明かなる如く壓の差が大となるに従ひ顯著溶體の差異も亦益々大となるなり。

更に 144 頁に述べし方法に據り液體并に蒸氣兩相の組成を表示する複線を描く時は此關係は一層明瞭となるなり。顯著點に於ては兩相の組成同一となるを以て此點に於ては兩曲線は共通點を有す然るに兩曲

線は共に連続的なるのみならず蒸氣の曲線は常に液體の沸點曲線より上位を占めざる可からざるを以て此共通點は兩曲線の交點たる

と能はずして切點 (Berührungspunkt) たるを要す。故に此等複線の形狀は第拾壹圖に示すが如くなるべし。此圖形に就て見ても顯著溶體が純粹なる物質に酷似することを知るべし。假りに顯著點の孰れか一方の側に就て複線を考察する時は其形狀は純粹なる物質の有するものと全然酷似すべし。

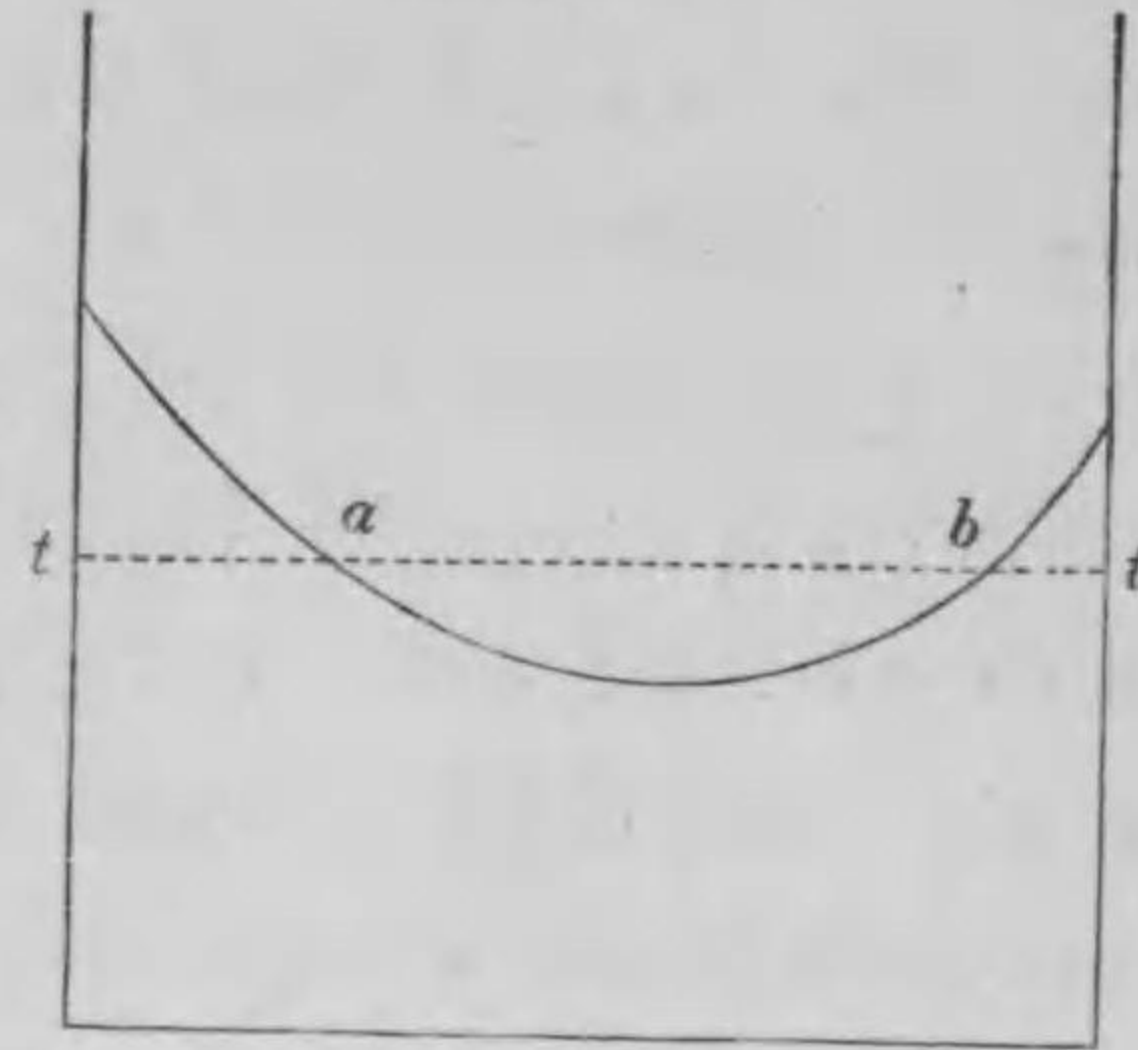


氣體を多孔性の隔壁によりて分別するに方り何故に斯種の現象を見ざりしか或は氣體の場合には斯くの如き顯著溶體を全然生ずること能はざるものなるか此疑問に對しては下の如き答解を與へ得るなり。既に 135 頁に於て詳述せる如く溶體の性質を表はす曲線中に顯著點を生じ得るためには此等溶體の性質値が按分律によりて成分の性質より計算せる結果と一致せざるを必要とす。然るに氣體に於ては其のあらゆる性質は悉く按分律を以て算出し得るが故に溶體の性質を表はす曲線は直線をなし顯著點即ち極大若くは極小を生ずると全然不可能なり。

液體より生ずる氣溶體 (Gaslösungen aus flüssigen Stoffen). 本節に於ては液體の成分より氣溶體を生じ得べき場合 (105 頁参照) に就て論述すべし沸點曲線に極小點の存する場合に於ては兩成分の孰れよ

りも低き温度に於て沸騰し得べき溶體存在す。故に兩成分の沸點よりは低く極小點よりは高き或温度に於て此等の成分を混和して生ずる溶體は此温度に於て悉く蒸氣に變じ得べき理なり。第拾貳圖に於てa及bなる二點間に位するすべての溶體はttなる點線の示す温度に於ては孰れも皆氣態なり。之に反し

第十二圖



組 成

て兩成分は此温度に於て液體をなす。此温度を上下に變ずる時は斯くの如き氣溶體を生じ得べき組成の範圍は或は擴大し或は狭小となる。而して此の範圍の上端は比較的低温に於て沸騰する成分の沸點に當り下端は顯著溶體の沸點に相當す。

一部分溶解する液體の蒸氣 (Dämpfe aus teilweise löslichen Flüssigkeiten). 吾人は進んで二種の液體があらゆる割合に溶解するを得ずして之を混合する時二種の液相換言すれば二種の飽和溶液を生ずる場合に就て平衡の關係を論述すべし。之れに先だち其極限の場合として先づ二種の純粹なる液體が全然溶解せざる場合を考察すべし。嚴格に云へば斯くの如き場合は恐くは存在せざるべし。然れども或種の場合に於ては實際其行爲を吟味するに上の理想的の場合と充分近似するもの存在するなり。

二種の液體が相互に全く溶解することなくば從て亦相互に影響なか

るべく其蒸氣壓は何等の變化も受けざるべし。故にかゝる二種の液體を真空内に置けば各自其蒸氣と平衡し恰も他の液體の存在せざる場合の如く行爲す。換言すれば各種の液體は其蒸氣壓を保有し從て混合物の蒸氣壓は各自の蒸氣壓の和に等し。

然るにすべての液體は實際に於ては多少相互に溶解し得るものと做さざる可からざるが故に溶解度の存在する場合には上の極限の場合と如何なる差異を生ずべきか。此疑問に對する答解は次の如し：重の蒸氣壓は常に兩種液體各自の蒸氣壓の和よりも小なり即ち溶體を生ずる時は常に例外なく各液體の分壓は減少するなり。又溶體の一成分の揮發性が極めて小にして其蒸氣壓は實際上測定し得ざる程度のもなる時は溶解によりて他の成分の蒸氣壓のみ減少し從て溶體の蒸氣壓は此純粹なる成分の蒸氣壓より小となる。若し又第二の成分も測定し得らるゝ程度の蒸氣壓を有する場合に於ては溶體の總蒸氣壓は比較的揮發性大なる成分の蒸氣壓に比して大なることも小なることもあり。是れ一方に於ては揮發し難き成分の蒸氣壓が揮發し易き成分の蒸氣壓に及ばず影響に關し他方に於ては兩成分蒸氣壓の差異に關す。此差異が大なるに従ひ溶解に由る蒸氣壓の減少度は溶質(揮發し難き成分)固有の蒸氣壓に比して大となり從て溶液の總壓は揮發し易き成分の蒸氣壓よりも小となるなり。

沸點の關係は蒸氣壓と正反對なるべきこと明かなり。兩種の液體が全然溶解することなくば混合物の沸點は低温に於て沸騰する成分の沸點以下に在るべし。何となはば兩成分の分壓の和が一氣壓に等しくなる時既に混合物は沸騰を起し得るを以てなり。又兩種の成分が互に

溶解するものならば低温度に於て沸騰する成分の沸點は他成分の溶解によりて上昇することも下降することもあり、一の液體に之と近似せる沸點を有する液體を加ふれば沸點は最初に比して下降すべく若し又之れに比してかなり高き沸點を有する液體を加ふる場合には沸點は反對に上昇すべし。

以上の考察は直に有限の溶解度を有する二種の液體の場合に應用し得べし。

二種の液體が唯一種の相を造る範圍内に於ては別に新しき關係を生せず、かゝる不飽和の溶體に於ては組成が變ずるに従ひ其沸點も亦之に應じて變化すべく従て沸點を表示する複線は場合によりて上昇することも下降することもあるなり。

二種の互に飽和せる液相を生ずる範圍に就て考察するに兩液の組成は孰れも兩成分の分量如何に關することなきを以てかゝる一對の液相より成る混合物の沸點は必ずや一定ならざるべからず、何となれば兩液の組成の中間に於ける或割合に兩成分を混する時は其割合の如何に關せず常に同一の組成を有する兩種の液相を得唯兩相の相對量を異にするのみ然るに相の分量は蒸氣壓若くは沸點に何等の影響をも與ふることなきを以て兩相の組成が常に同一なる以上其の沸騰に際して沸點の變化を起すべき理由なし、要するに飽和せる溶體の範圍内に於ては沸點及蒸氣壓は成分の割合如何に關係することなく一定するなり。

相律を此場合に適用する時は亦同一の結果に到達す：此範圍に於ては二種の液相と一個の蒸氣相と合せて三個の相が成立ざるを以て相と自由度との和は四個となり猶一個の自由度を除ます、故に温度を一定

して此自由度を處置する時は全状態は茲に一定し従て分量の割合を變ずるも状態を變化せしむる能はず換言すれば壓は分量の割合には關係なく一定す、反對に温度の代りに壓を一定して自由度を所置する時は同様にして温度は分量の割合に關せず一定するに至る、故に成分のあらゆる割合に就て前節の如く沸點曲線を描く時は其中央に水平直線をなす部分を生ずべし是れ二種の液相が共存する範圍を示すものにして成分の割合に關することなく一定の沸點を有するが故に此範圍に於ては沸點曲線は水平直線をなすなり。

斯くの如く中間の範圍に於て成分の割合に關係なく常に二相となりて共存する兩種の飽和溶體を名けて極限溶體 (Grenzlösungen) と云ふ、吾人は又かゝる極限溶體の蒸氣壓及沸點が他の相の存在せざる場合に於ても夫々相等しきとを推論し得べし、何となれば此等液相の孰れか一が他相の任意の極少量と共存する時は既に上と同一の關係成立す、従て孰れかの一相のみ存在する状態は他の相のみ存在する状態と蒸氣壓の變化を生ずることなしに如何ほどにても接近せしめ得べし、故に連續性の定律に基き其極限の場合を考ふれば兩相中の孰れかの一相が消失せる瞬時に於ても猶同一の蒸氣壓が成立せざるべからず。

「一の方法に於て平衡するものは他のあらゆる方法に於ても平衡す」と云ふ一般的の定理を用ふる時は亦上と同一の結論に到達し得べし。

既に氷と水との平衡を論せし時此定理を根據して兩者の蒸氣壓が必ず等しからざる可からず若し然らずとせば一相は消費せられて他相を増すに至り平衡と云ふ假定に反すべきことを推論したり、全く同様の論法を用ゐて二種の液體が直接接觸せる時各自他に變化を及ぼすこ

となくんば直接相接觸することなしとするも亦各自他に影響を與ふることなるかべきことを結論し得べし。假りに兩種の極限溶體を別々の器に容れ真空内に置きしとせば液體によりて占有せらるゝ以外の空間は兩者の蒸氣を以て充たさるゝに至るべし。此際一の極限溶體が他に比して大なる蒸氣壓を有すものならば前者より後者に向ひて蒸溜を起し此物系は平衡するを得すと云ふ結果に到達すべし。

斯くの如き論法に據り單に兩溶體の總蒸氣壓が等しきことを證し得るのみならず又兩成分の分壓も互に等しきことを推論し得るなり。何となれば此等の分壓が互に等しからずとせば此場合に於ては兩溶體交互に蒸溜を起すに至るべし。即ち一の溶體に於てAなる成分の蒸氣壓がBより大なりとせば兩成分の蒸氣壓の和は兩溶體に於て等しきが故に他の溶體に於ては反對にBなる成分の方がAよりも大なる蒸氣壓を有すべし。故にAは第一の溶體より第二に向て蒸溜を起し反對にBは第二の溶體より第一に向て蒸溜す。其結果として兩溶體は相互に變化を起すべく是れ平衡といふ假定に反するなり。

起り得べき場合 (Die Möglichen Fälle) 極限溶體と純粹なる成分との中間に屬する蒸氣壓若くは沸點の曲線は極限溶體の同一値より出發して兩方に向ひ純粹なる成分の値に達するまで規則正しく進行すべし。此際先づ三種の場合を考へ得べし。第十三圖のa, b, 及cは此等の起り得べき沸點曲線の形を示すものなり。此中a及bなる兩形は共に實際に生じ得べきもcなる形は成立し得べからざることを證し得るなり。

第一に第十三圖のaなる沸點曲線に就て考察せん既に述べしごと

ろに據り蒸氣は之と平衡する液體の組成に比して常に低き沸點を有する如き組成を有せざる可からず。故に左方の極限溶體より生ずる蒸氣の組成は此點よりも右方に在るべく、又右方の極限溶體より生ずる蒸氣の組成は此點より左方に在るを要す。而して上に述べし如く此等兩種の蒸氣は共に其組成を等しう

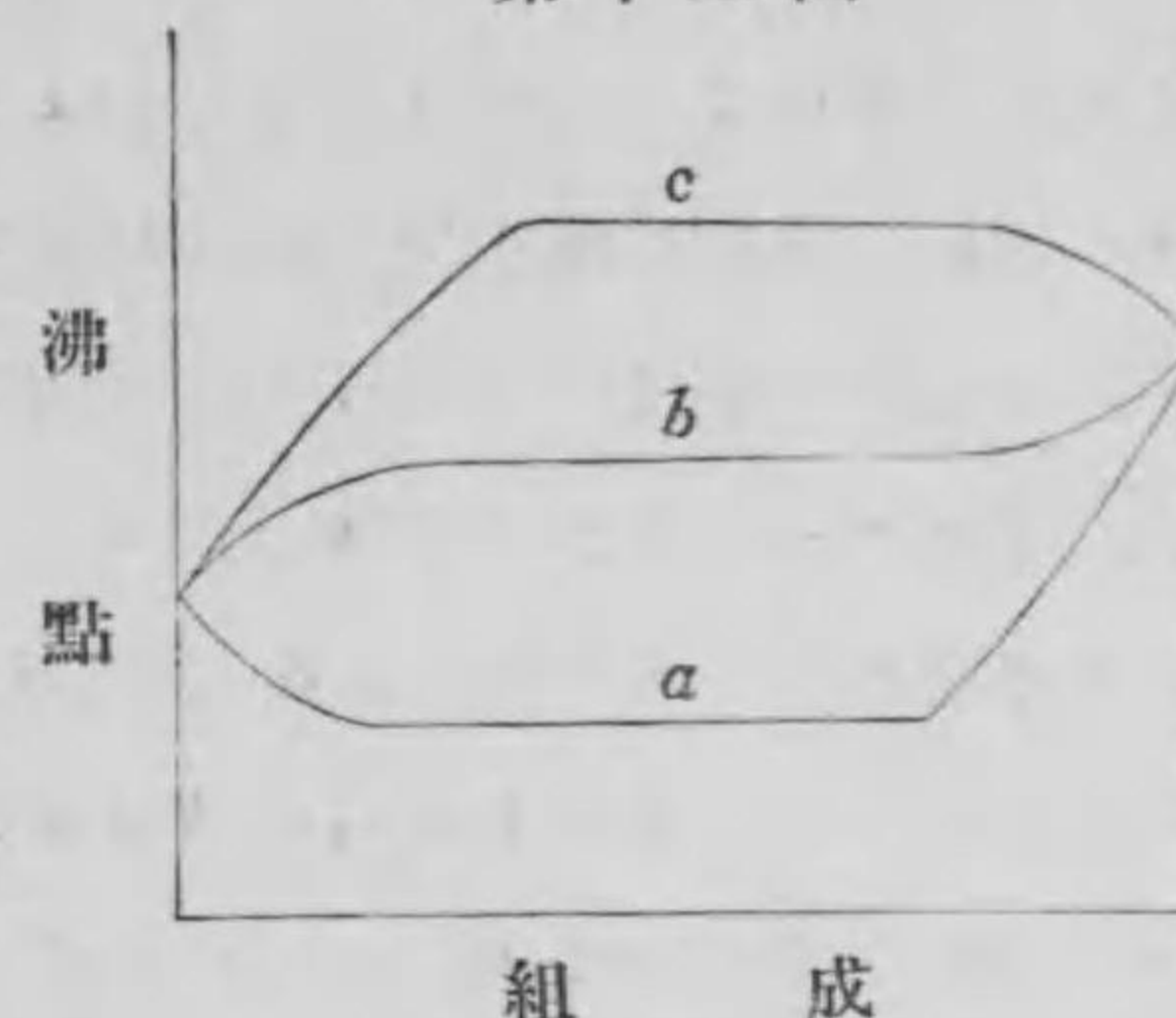
せざる可からざるが故に蒸氣の組成は兩極限溶體の中間に位する孰れかの一點によりて表はさるべし。

故に極限溶體の一を蒸溜する時は蒸溜液は二の部分に分離し兩種の極限溶體を生ず。

又兩極限溶體を任意の割合に混じたるものを蒸溜する時に生ずる蒸氣の組成は亦上の場合と同一の組成を有せざるべからざるが故に蒸溜液は又二種の極限溶體より成るなり。

次にbの場合を考ふるに右方の極限溶體より生ずる蒸氣の組成は此點の左方に在る一點に相當すべし又左方の極限溶體を蒸發する時生ずる蒸氣はaの場合と反對に此點より左方に在る組成を有せざるべからず何となれば蒸氣の組成は之を生ずる液體に比して常に沸點の下降する方向に在り然るに沸點曲線は此場合に左方に向て下降するが故に上の關係成立せざる可からず故に此場合に於ては蒸氣の組成は一方に偏するものにして蒸氣中に在る兩成分の割合は頗る左方に偏したる一點を以て表はさるゝ理なり。即ち其組成は兩極限溶體の範圍外に在り換

第十三圖

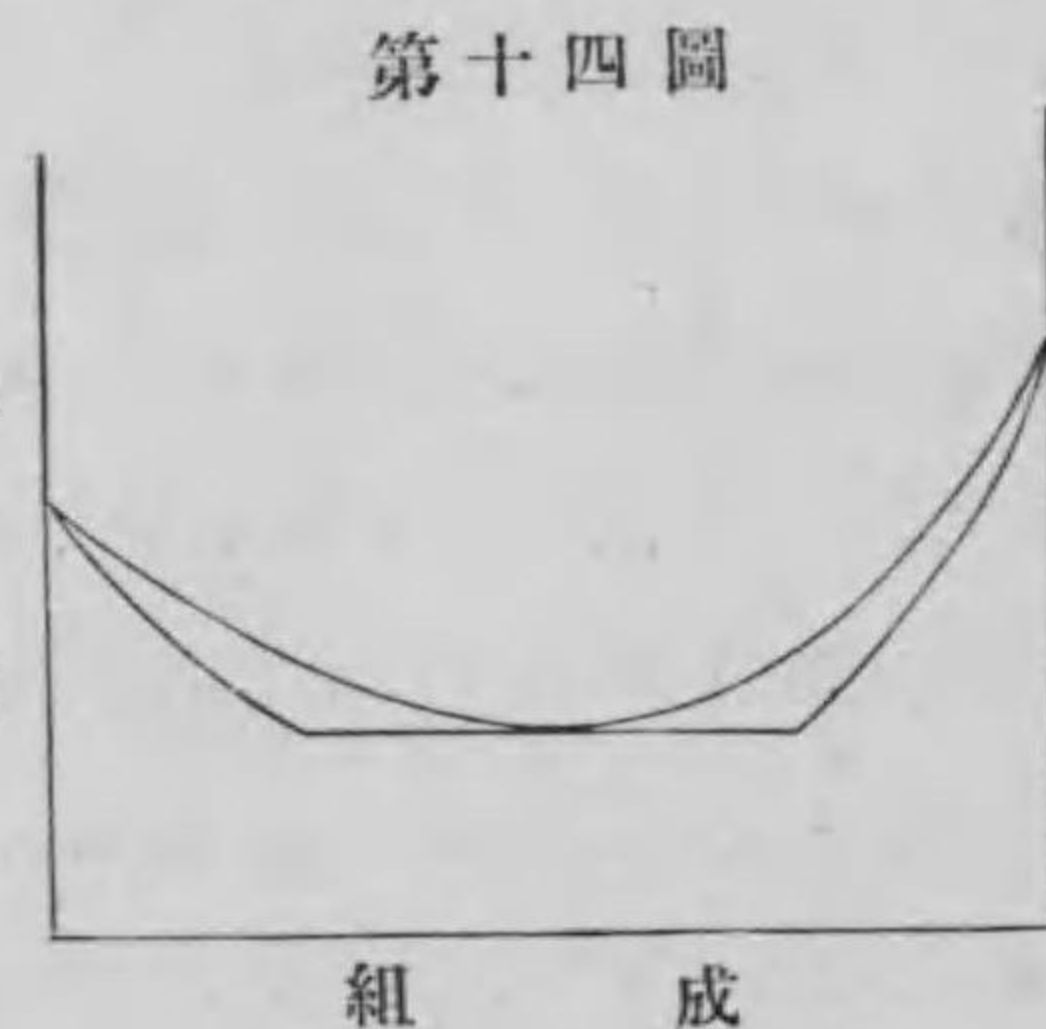


言すれば兩成分が單一なる液溶體を生じ得べき区域内に来る、而して其位置は比較的揮發し易き成分の側に在ること明かなり、之を要するに兩極限溶體の孰れの一を蒸溜するも生ずる蒸溜液は a の場合に於けるが如く二層に分離することなく常に均一なる相をなし主として揮發し易き成分を含む。

第十三圖の c の場合に於ては左方の極限溶體を蒸溜して得るものは之れに比して左方の組成を有すべく又右方の極限溶體より得らるべき蒸溜液は之れに比して右方に在る組成を有せざるべからず、是れ兩立し難き要求なり、故に斯くの如き場合は理論上起り得べからざるなり而して實際に於て從來觀測せられしものも a 及 b の場合に限り。

複線 (Die Doppellinien). 液相のみの組成に関する沸點曲線の他に之れと同時に蒸氣相の組成に就ても沸點曲線を描き所謂複線を表示する時は (144頁参照) 上に述べし推論は更に明確となる、既に述べし如く蒸氣に関する曲線は液體に関するものに比し常に上位を占むべきを以て第十三圖の a の場合に就て之れに蒸氣の曲線を補充する時は第十四圖に示す如き複線を得るなり、先づ此蒸氣の曲線が液體曲線の上位を占むべきことは上に述べ

しが如し、次に蒸氣は常にあらゆる割合に溶解し得るを以て液體の場合には二種の液相を生じて水平直線となる部分も蒸氣となれば一相となるが故に蒸氣曲線にはかかる水平の部分なく悉



く曲線をなす、更に兩極限溶體間の水平なる液體線は蒸氣線に切せざる可からず、何となれば兩種の極限溶體より生ずる蒸氣の組成は常に同一にして之れを凝縮する時は兩種の液相より成る混交物を生じ其割合は全く一定す且逆に此混合物を沸騰する時は上と全く同一の組成を有する蒸氣を生じ此際一定せる沸點に於て悉く蒸氣に變じ得るなり即ち此點に於ては上の混合物は純粹なる物質の如く行爲し一定の沸點を有し溶體に於けるが如く沸騰範圍を有せず、故に此點に於て蒸氣曲線は液體の水平線と一個の共通點を有せざる可からず換言すれば兩線は此點に於て相切するなり。

是れを前に述べし顯著溶體 (149頁乃至151頁参照) と對照するに上の場合に於ける二種の液相より成る混合物は蒸發に際して恰も純粹なる物質の如く行爲し其關係顯著溶體に酷似するところあるを以て之を顯著混合物 (ausgezeichnetes Gemenge) と名け得べし。

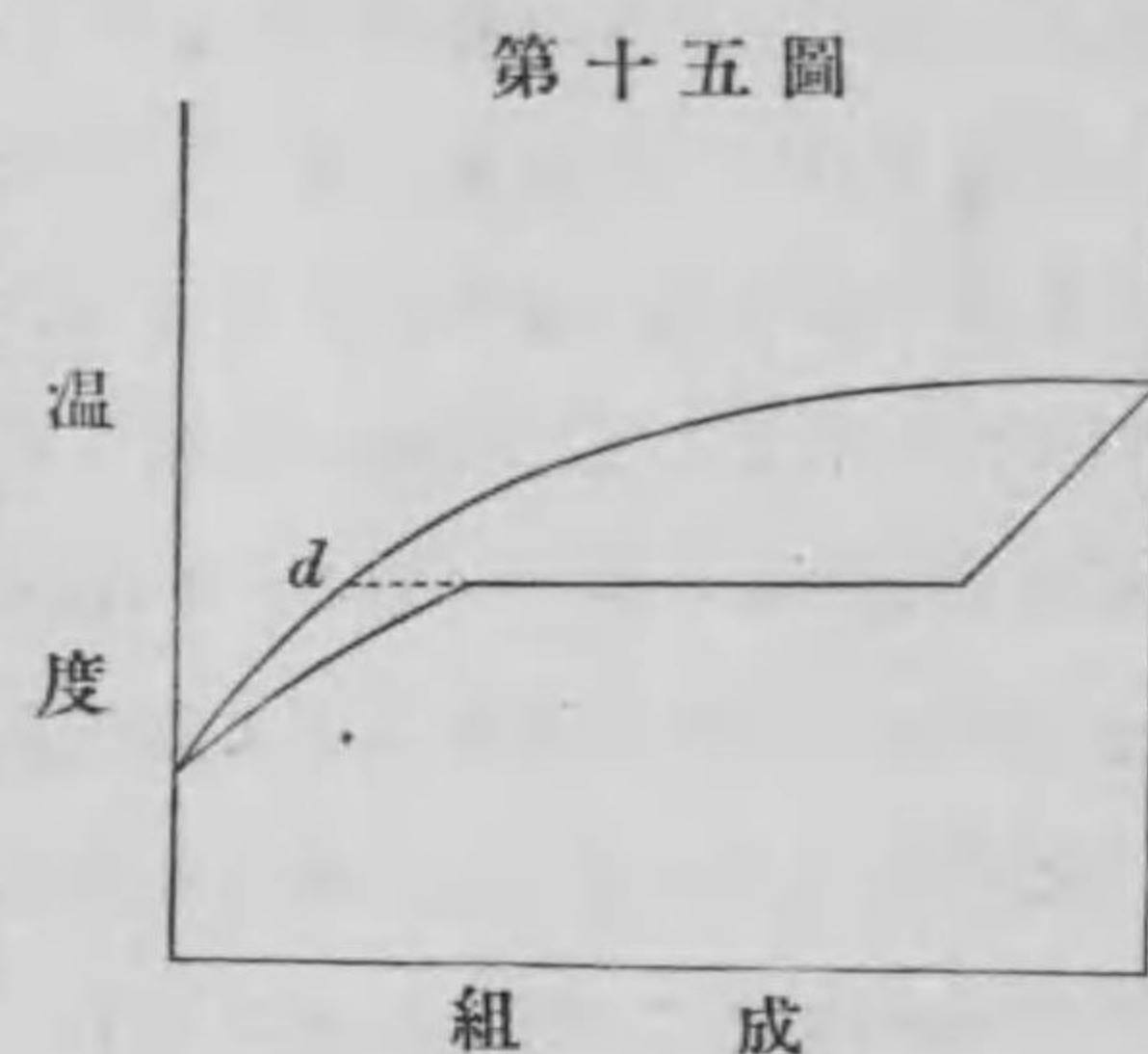
かかる顯著混合物を蒸溜する時は二種の液相をなし直に其混合物なることを知り得べきが故に一定の沸點を有するに關せず之を純粹なる物質と識別すること容易なり、然れども後に至り固體に就て之れに酷似せる場合を論ずる時かかる識別のしかく容易ならざるを見るなり、斯くの如き場合には茲に述ぶる考察は大に有用となるなり。

顯著混合物の場合に於ても其組成は一般に温度によりて異なるものなり (149頁参照)、是れ顯著混合物を純粹なる物質と區別し得べき重要な方便なり。

第十三圖 b の場合に於ては蒸氣の組成は常に兩極限溶體中間の範圍外に在るを以て蒸溜液は常に不飽和の溶體を生じ混合物となることな

し故に a の場合の如く顯著混合物を生ずることなし、而して兩液相が共存する間は蒸溜液は常に一定の組成を有す此組成は一方に偏するが故に之れを蒸溜するも一定せる沸點の下に全部沸騰する如き混合物(即ち顯著混合物)を生ずる能はず、且此蒸溜液は主として揮發性の大なる方の成分を含むものなるが故に兩極限溶體の混合物を蒸溜し行く時は若干時の後高き沸點を有する成分に富める溶體のみを残留するに至るべく、かゝるものを更に蒸溜する時は漸次沸點上昇して溶體の組成は益々揮發性の小なる成分に接近するを見るなり。

b の上に蒸氣曲線を描く時は第十五圖を得、此圖に於て液體曲線の水平直線をなす部分を延長して蒸氣曲線との交點 d を求むれば此點は極限溶體より生ずる蒸氣の組成に相當す、此作圖に據るも其組成が甚しく一方に偏することを推知し得べし。



固相と溶體 (Lösungen mit fester Phase).

固體との平衡 (Gleichgewicht mit festen Stoffen). 溶體の性質は其成分が溶解前に有せし形種の異同によりて何等の影響をも受けざるが故に單に溶體のみを考ふる時は成分の有したる形種は問ふところに非ずと雖固相の存在する混合物に於ては特殊の關係を期待し得るなり、此點に就ては一般に下の如く説明し得：

固體は概して固溶體を生ぜざるが故に液相の場合に比較する時は平衡の關係は簡單なり、即ち固體は大抵純粹にして且純粹なる性質を保全するが故に斯かるものの平衡に於ては唯々一種の相は溶體として其組成を變じ得べきも他の相は組成一定にして從て性質も亦一定す、此場合に溶體として成立し得べきは先づ液相なり而して固體は概して測定し得べき程度の蒸氣壓を有せざるが故にかゝる溶體より生ずる氣相は多く唯一個の成分より成り從て其關係は溶體として論述する場合に比すれば簡單なる定律によりて支配するを得べし、換言すれば此場合に於ては特に簡單なる飽和の現象を期待し得るなり。

一の液體中に一の固體を加ふる時は一般に溶解して液溶體を生ずべし、此場合に加へし固體の量が少なきほど溶體の性質は液體即ち溶媒の性質に近似す、故に一般の溶體に於けるが如く或範圍内に於ては溶體をして其組成に應じてあらゆる階級の性質値を有せしめ得るなり、此點に於ては此種の溶體は從來述べ來りしものと何等の差異なし。

固體の量を漸次増加して遂に或一定の限度を超ゆる時は最早溶解せずして固體の儘溶體と共存するに至る、斯くの如く他の相と共存する溶體を一般の稱呼に従ひて飽和せりと云ふ、此場合には溶體は固體に就て飽和せるなり、此點に達する時は溶體の組成并に性質は一定となり之れ以上に固體を加ふるも變化することなし、是れ種々の相が平衡する時其絶對量并に相對量は平衡に關せずと云ふ一般の定律に一致するなり。

かゝる飽和の現象を生ずべき液體及固體の分量の割合は第一に此等の物質の本性に關するものなり、時としては固體の溶解度即ち平衡に

際して液體中に溶解せる固體の割合非常に微小なるがため果して溶體を生じたるか否やを判定するに苦しむ場合尠なからず、然れども最近に至りて溶質の微量を検出すべき方便發達し（例へば電氣傳導度の如き）從來全く溶解せざるものと倣され居りし物質も是れによりて非常に微小なれど兎に角一定の溶解度を有することを認定し得るに至れり、故に如何なる物質と雖（假令現時に在りては實驗的に之を測定し得ざりとするも）皆有限の溶解度を有するものと假定し得べき根據を得たり、

故に飽和状態に在る液溶體中には始めの液體（溶體の兩成分の割合が同一となる時は溶媒なる稱呼は曖昧となる虞れあれど此場合に於ては始め用ゐし液體を溶媒と名くるも意義不定となるをなし）と之に溶解せし固體とが一定の割合に存す、普通此割合即ち飽和比 (Sättigungsverhältnis) を表はすに溶體の100重量單位中に在る固體の重量單位換言すれば重量百分率を以てす、時としては又溶媒の100分中に溶解する固體の重量を以て飽和比を表示すること尠なからず、然れども第一の計算法は其便宜なる點に於て優るものあるを以て吾人は以下専ら此方法を採用せんことをす。

壓及温度の影響 (Einfluss von Druck und Temperatur). 此飽和の場合に於て成分の數は二個なるを以て自由度と相との和は四個となる而して此際相の數は二個なるが故に尙二個の自由度を餘ます、故に壓及温度に由りて飽和の關係を轉位せしめ得べし、

壓の影響を論ずるに方り豫め注意すべきは液體と固體とより溶體を生ずる場合に於ける容積の變化が一般に甚だ僅小なることなり、大抵は此際容積の減少を起せども時として反對に増加を起す少數なる場合

あり、從て温度を一定に保てる場合には壓の増加に由りて第一の例に於ては溶解度を増すべく第二の例に於ては反對に溶解度を減すべし、然れども此影響たる非常に僅小なるが故に之れを確證すること頗る困難なりされば實際の影響が上の理論と全く一致することを證明する以上には實際的の利害關係なし、

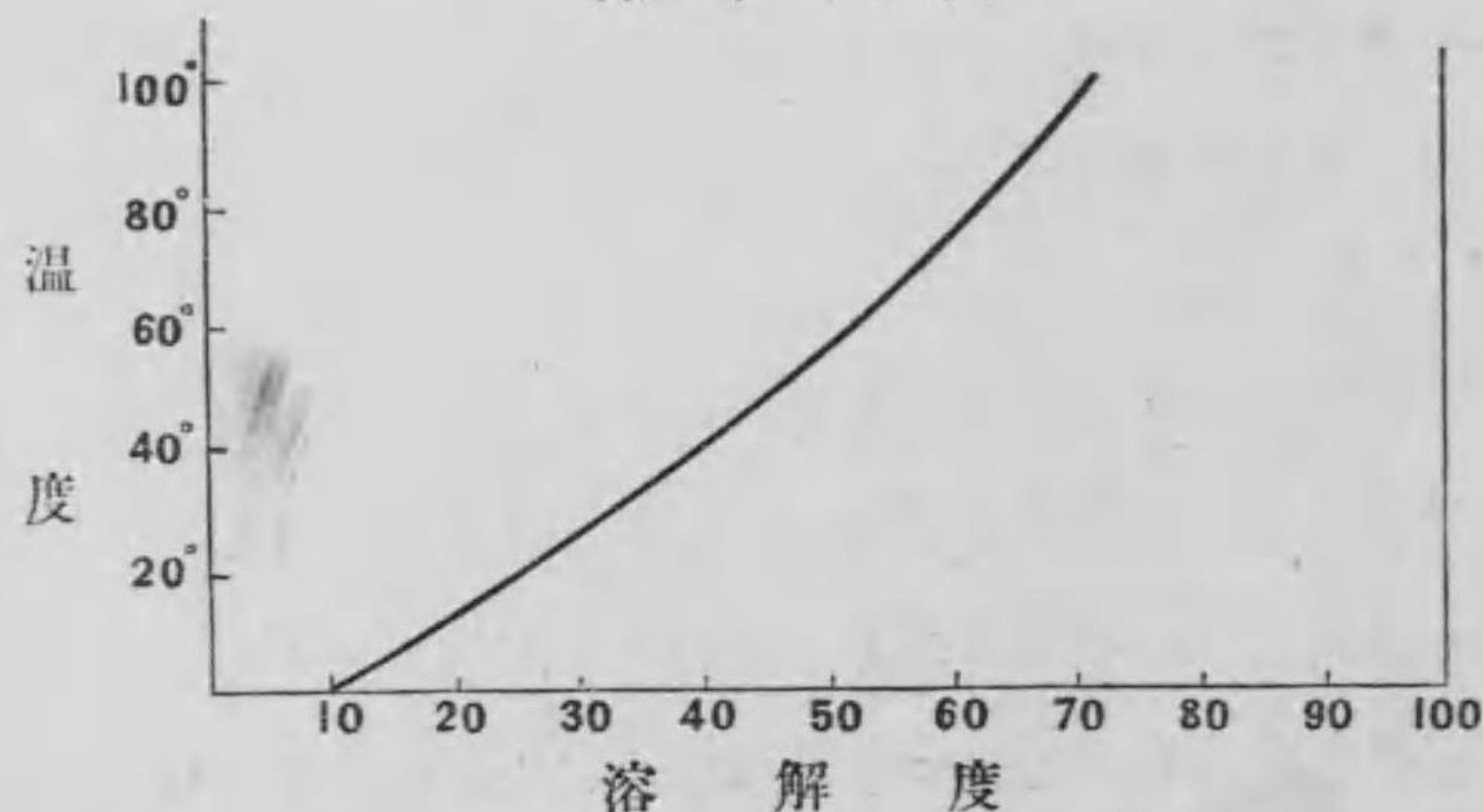
等壓に於ける温度の影響に就ても同様なる推論を試み得べし、實際に於て固體が液體に溶解する場合には其本性に従ひて熱を吸収する場合と放出する場合とあり換言すればエントロピーを増加する場合と減少する場合とを生ず、是に應じて平衡に對する温度の影響も亦異なる、溶解に際して熱を吸収する物質（かゝるものは溶解中に温度の下降する特徴を示す）は温度の上昇によりて溶解度を増し、之と反對の物質は溶解度を減少す、此等の場合は孰れも多數の實驗に據りて試験せられ上の定理の眞なることを確證せり、

此場合に就て上の關係を稍々複雑ならしむる如き特殊の狀況を説明せざる可からず、溶解に際して出入する熱量は濃度そのものと沒交渉に非ず、例へば一定量の水中に同量宛の硝石を順次に加へ行く場合を考ふるに第一部の硝石を純水中に溶解する時吸収する熱量は之に第二部の硝石を溶解する時に比して大に、更に此際吸収する熱量は之れに第三部の硝石を溶解する場合よりも大なり、而して上に述べし規則は平衡并に其轉位の方向に關するものなるが故に温度の變化によりて平衡の轉位する方向を判定するに用ふべきものなり即ち轉位の變化に際して熱が吸収せらるゝか或は放出せらるゝかに由りて判定を異にするなり、故に溶解熱が濃度に由りて種々異なりとすれば其中飽和濃度に

相當する溶解熱を撰定して上の規則に照らし温度の影響を判定せざる可からず、換言すれば飽和溶體が鹽類を溶解する場合若くは之を析出する場合に於ける熱の作用を確定せざる可からず、此問題は一見不可解の觀ありと雖之を充分近似的に解決すべき種々の方法存在す、而して理論と實測との完全なる一致は此關係を打算して始めて確證し得らるゝなり。

溶解度に對する温度の影響を總覽せんがためには139頁に於て二種の液體より溶體を生ずる場合に用ひしと同様な圖解に據るを便なりとす、此場合に於ては豫め特記せし如く液體が測定し得らるゝ程度に固體に溶解することなきが故に固體の濃度は一定不變にして濃度の變じ得るは液相のみなり、從て各温度に就て唯一種の濃度を圖示すれば可なり故に液溶體の場合に二種の濃度を圖示せしに比すれば簡單なり。

第十六圖



大抵の場合には斯種の溶解度圖は略ぼ直線的の徑路を示すものなり、第拾六圖は其一例にして硝石の水中に於ける溶解度線を示す、而して固相の性質に變化なき限りは此等の曲線は連續的なり。

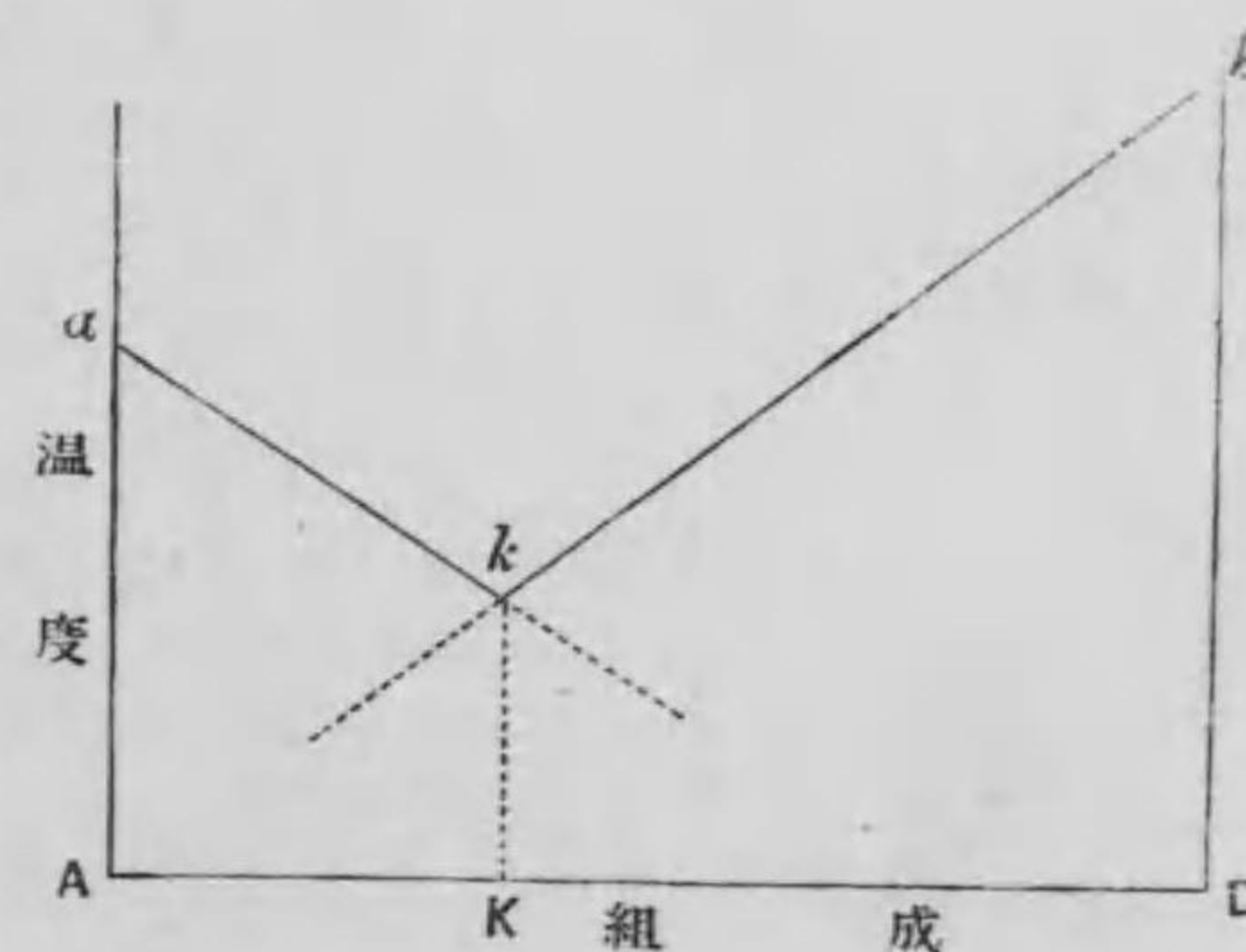
固體より生ずる液溶體 (Flüssige Lösungen aus festen Stoffen)

水中に鹽類を溶解せる溶體は純粹なる水に比して低温度に於て氷結す、故に 0° の水を鹽類と混和する時は此等の兩固體は共に液化して鹽と水とより成る液溶體を生ずべし。

此關係は全く一般的なり、僅少なる例外(固溶體の生成に起因する)を除外視する時は固體が自身其一成分を形成する(若くは形成し得べき)液溶體と接觸する場合に於ては此固體の融點は下降するものなり、從て此場合に於ける固體の融點は純粹なる液體と平衡する時の温度を示すものに非ずして之と溶體とが共存する温度に相當するなり而して溶體中に溶解する固體の割合が大となるに従ひ此融點の降下度は益々大となる、此際第二の成分が亦固體として成立し其溶體に對して第一の固體成分と全く同一なる行爲を示すことなくば融點の降下は無限に進行し得べきなり。

第拾七圖に於て温度を垂直上方に取り組成を示すに水平線を以てす今 A 及 B 點を以て夫々純粹なる物質 A 及 B の組成を表はすとせば此兩成分より生じ得べきすべての溶體の組成は A B 二點間の諸點を以て表示し得るなり、今純粹なる A の融

第十七圖



點を a とすれば溶體の組成が A 點より右方に遠かるに従ひ其融點は益下降すべし。經驗に據れば此融點降下度は溶體中の B の濃度に略比例するものなり。故に ak は略ぼ直線をなす。

B なる物質に就ても全く同様な考察を行ひ得るものにして其融點は Bb 線上の或一點 b に在り。此點の位置は B の本性に従ひ a より高きことも低きこともあるべし。而して A 及 B より成る溶體と B とが共存する場合に於ける B の融點は前と同様に下方に走る bk の如き線を以て表はし得べし。此等の兩線 ak 及 bk を追究する時は遂には或一點に於て交るに至るべし。此點を k とせよ。吾人は下に於て此 k 點の意義を討究せんと欲す。

ak なる線は A なる固體と A 及 B より成る液溶體との平衡を示し bk なる線は固體の B と A 及 B より成る液溶體との平衡を示す。但し第一の場合に於ける液溶體は主として A を含み第二の場合には主として B を含む。

而して k 點は兩線上に在る一點なるが故に兩種の固體 A 及 B が全く一定の組成を有する液溶體と平衡すべき温度并に組成を表示するなり。而して此點に於ては二個の固相及一個の液相合計三個の相が成立する。を以て猶一個の自由度を餘ます従て壓若くは温度の孰れか一つを任意に定め得るなり。而して二種の固體 A 及 B より液溶體を生ずるに方り容積の變化は一般に極めて小なるが故に壓の變化によりて生ずる此平衡點の轉位が極めて小なることを推知し得るなり而して實際に於て此影響を確證するは頗る至難なり。故に暫く此影響を無視する時は二種の固體 A 及 B が其液溶體と平衡する場合に於ては温度并に溶體の組

成は全く一定するものと假定し得べく従て此温度及組成は唯々 A 及 B の本性に關するものと推論し得べし。同時に又此温度は兩種の固體の孰れの一を取るも之れと液溶體とが安定なる平衡を保ち得べき種々の温度中の最低なるものなることを知るなり。勿論此温度以下に於ても平衡が全然不可能なりとは云ひ難し何となれば固體の B を現存せしめざる時は ak 線を更に k 點以下に延長し得べく、同様に固體の A の現存を避くれば bk も亦 k 點以下に延長し得べければなり。然れどもかゝる状態は孰れも安定ならず即ち延長線上の状態は先づ不安定となり次に不安定となるべし。故に全く安定なる状態のみに就て考ふる時は k は實際固體と A 及 B より成る液溶體とが平衡し得べき最低の温度を表はすなり。

共融點 (Der eutektische Punkt). K なる組成の溶體を取り豫め A 及 B なる兩固體の痕跡を加へて兩者が孰れも生じ得る如き可能性を與へ置き次に之れを凝固せしむる時は固化が如何程進行するも變化の全部を通じて温度は k 以下に降ると能はず是れ k 點は兩種の固體が其溶體と共存する最低温度に相當するを以てなり。同様に温度は k 點以上に昇ることを得ず蓋し液溶體が固體を析出する場合には温度は常に下降するを原則とするが故に若し此際自働的に温度を上昇する如きことあらば平衡は固より成立すべきに非ず斯くの如く温度の下降も上昇も共に不可能なりとすれば温度は一定するより他の途なし。然るに温度が一定なりとすれば溶體は固體を析出することによりて其組成を變ずるを得ず。故に此條件の下に於ては溶體は兩種の固體より成る混合物を析出すれど其組成は之れによりて變せざるが故に此混合物の組成は

液溶體と全く同一ならざる可からず即ち此際固態の混合物は其融成物に對しては恰も純粹なる物質の如く行爲し溶體より之れを生ずる時の温度は k なる一定温度に當り逆に此混合物を融解せしむる温度も亦同様に k に相當す。

斯くの如く K なる一定の組成を有し且之を凝固せしむる時一定温度の下に於て自身と同一の割合に A 及 B を含む混合物を生ずべき溶體を名けて共融溶體 (eutektische Lösung) と稱し又此の固態混合物を共融混合物 (eutektisches Gemenge) と云ふ。更に此一定温度を共融温度 (eutektische Temperatur), 此温度并に組成を表示する k 點を共融點 (eutektischer Punkt) と呼ぶ。共融溶體は溶體の特徴たる凝固點の可變性を示さず其共融混合物に對する行爲は恰も純粹なる物質の如きものあり。

共融點の組成を有せざる一の任意の溶體例へば之に比して A に富める溶體を取り凝固せしむる時は析出するものは純粹なる固態の A なり。故に凝固の進むに従ひ溶體は漸次 B の割合を増し其凝固點は益々下降すべし。故にかゝる溶體を絶えず冷却する時は其凝固點は漸次下降し遂には共融點に達すべし。然れども一たび此點に達すれば過冷を起さざる限り凝固點は一定し A と同時に B を析出して共融混合物を生ず。共融溶體に比して B に富める溶體を凝固せしむる場合に於ても其關係全く同一なり唯此場合に於ては最初 B を析出し然る後共融混合物を生ず。

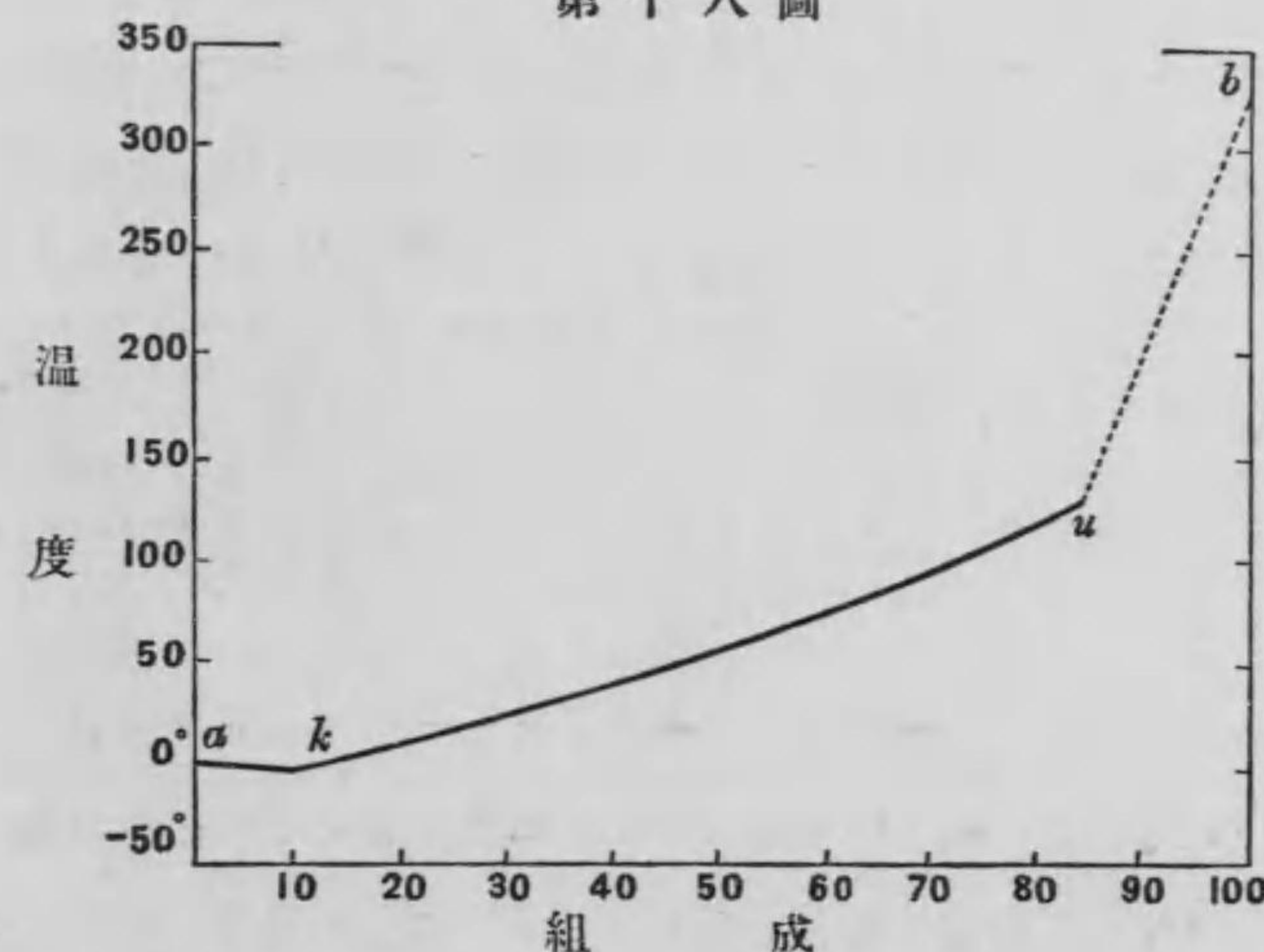
此行爲は吾人をして極大若くは極小の沸點を有する顯著溶體 (149頁参照) を想起せしむ。即ち此場合に於ても溶體と蒸氣との組成は全く等しく恰も純粹なる物質の如き行爲を示せり。唯上の場合と異なる點は

一は同一組成を有する二種の溶體 (氣溶體并に液溶體) 間の平衡にして他の一は液溶體と固態の混合物との平衡なるに在り。従て後者に在りては共融混合物と純粹なる物質とを區別すること比較的容易なり。

即ち固相が混合物なる場合には成分并に混合物の性質間の關係を表はすべき一般の定律 (57頁参照) を適用し得るなり。實驗の結果に據るに共融混合物のあらゆる性質は悉く混合物の特徴を示すものにして其性質は成分の性質より按分律に由りて豫め算出し得るなり。

普通の溶解度曲線との關係 (Beziehung zu der gewöhnlichen Löslichkeitslinie). 164頁に於て吾人は固體の溶解度と温度との關係を表はす曲線を圖示せり (第十六圖)。上に述べし諸關係を是と對照するに此曲線は融點と共融點とを聯絡する兩線 (第拾七圖 ak 及 bk) 中の一に就て其一部分を表はすものなることを容易に認め得べし。唯鹽類の水溶

第十八圖



液に就て從來吟味せられたる多くの場合に於ては普通鹽類の融點が極めて高きため多量の液態鹽類と少量の水とより成る溶體の蒸氣壓は亦極めて高し。故にかゝる溶體を製出し是れを觀測すること極めて困難なるを以て斯くの如き組成の溶體に就ては吾人の知るどころ頗る僅少なり。

一方に於ては鹽類の溶解度は 0° 以下の温度に於ては僅少となる場合多く且かゝる溶體と氷との平衡に關する智識は實際上の興味を喚ぶこと稀れなり。此理由に基き固體の水(氷)と液體とが平衡する範圍も亦多くは不明なり。

例へば第拾六圖を補充して水と硝石との全平衡を圖示する時は第拾八圖^{*)}を得。akなる曲線は硝石の水溶液が氷と平衡する場合の温度并に組成の關係を示すものにして換言すれば硝石溶液の凝固點を表はす。共融點kに於ては100分の溶液中に10.9分の硝石存在し温度は -2.9° に相當す。此點より右方の曲線kbは溶液と固體の硝石との平衡を示すものにして其終端bは硝石の融點にして 331° なり。此曲線中kuなる部分は第拾六圖に示したる溶解度曲線に相當するなり。u及bの間に在る範圍は既に述べし理由に由り猶不明に屬す。^{**)}

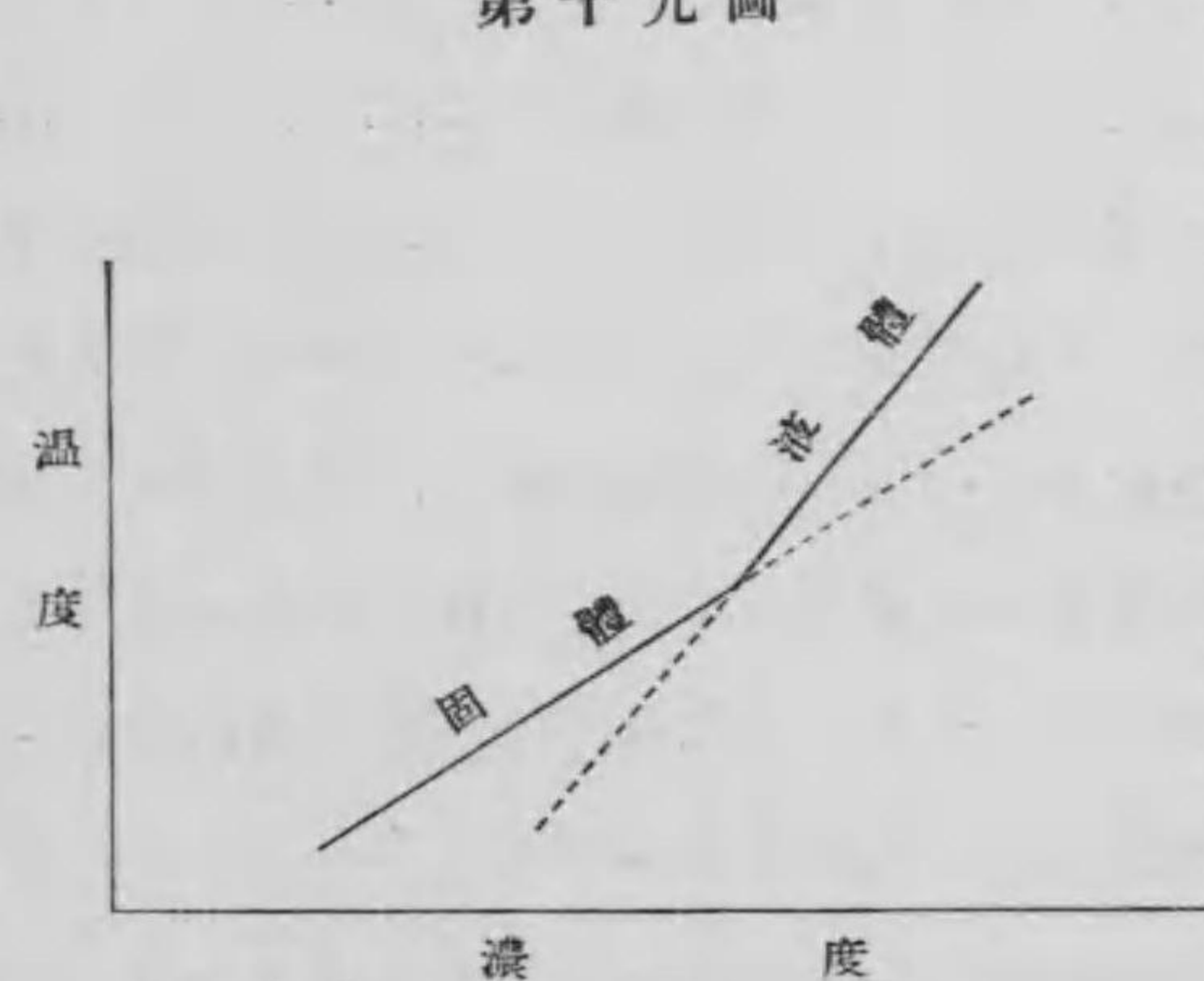
融點に於ける融解度 (Die Löslichkeit beim Schmelzpunkte). 固體が其飽和溶體と平衡に在る時温度を適當に上昇して之を融解せしめたりとせば此新しき温度に於ては物質は固態にても液態にても同一の溶解度を有する理なり。是れ「一の方法に於て平衡するものはあらゆる

^{*)} 本圖は全體の關係を見易からしむるため第拾六圖に比較して温度軸の割合を短縮せり。
^{**)} b點はkuを延長したる直線上に來らず。其理由の一は硝石が 129.5° に於て全素多形性の變化を受け此の際生ずる新しき形種の硝石は後節に述ぶる理由に基き新しき溶解度曲線を示すに據るなり。

方法に於て平衡す」と云ふ一般なる定理より必然的に得らるゝ結果なり。融點の定義に據り融點に於ては固體の物質は其液體と共存し得べく従て亦此等兩形種は其飽和溶體と同時に平衡し得べき理なり。而して是れがためには兩形種の溶解度は同一の温度に於て相等しからざるべからず。何となれば若し相等しからずとせば蒸氣壓の場合と同様な論法を(92頁參照)溶解度に就て應用し兩形種が同時に成立すること能はざるを證明し得べければなり。

更に固體は融解に際し常に熱を吸收するが故に物質の液態に於ける溶解熱は固態に於ける時に比して融解熱と同量だけの差異あるべし。何となればエネルギー保存の定律に據り二種の狀態間のエネルギーの差は物系を如何なる方法に由りて第一の狀態より第二の狀態に移すとすも全く同一なり。今固體を其融點に於て固態より直に溶解したる時の溶解熱をSに等し

第十九圖



とす。他方に於て同一の固體を先づ融解して液體に變じ此際吸收せる熱をIとし次に之れを溶解せしめ此場合の溶解熱をfとせば上に述べし定理に基き $S = I + f$ なる關係を得。但

し此式に於ては物系の吸收せる熱を正として計算せり。

溶解度に對する温度の影響は溶解熱に關す。而して兩者は同時に正

なるか或は同時に負となる。換言すれば溶解の際熱を吸収する場合なれば温度の上昇するにつれて溶解度も亦増加するなり。故に溶解熱に急劇なる減少を來たす如き點に於ては温度の上昇による溶解度の増加率も亦急劇に減少せざるべからず而して融點に於ては液體の溶解熱は前に述べし如く同温度に於ける固體に比して融解熱と同量だけ少なるが故に温度の上昇に對する溶解度増加の割合は液體の方が固體より小ならざるべからず（從て温度の下降による溶解度減少の割合は液體の方が固體より大となる）。又一方に於ては融點に於ける固液兩形種の溶解度は相等しと云ふ關係あるを以て液體の溶解度曲線は温度の下降するに従ひ漸次温度軸に近づき融點に於て固體の溶解度曲線と交りて「折れ目」を造る。第十九圖は此關係を示すものなり。

更に又過冷せる液體の溶解度を考ふるに此状態は液體が其融點以下の温度に於ても規則正しく其状態を繼續するものと做し得るなり。蓋し融點は決して液體の特異なる點に非ず其特徴は液相と固相との平衡を示すに在り即ち兩相の孰れに就ても同様に關係する點なり。從て過冷の状態に在る液體の溶解度は之れに相當する固體に比して大ならざるべからず。反對に固體をして融解を起すことなく融點以上の温度に過熱することを得しむるならば其溶解度は是れに相當する液體に比して大となるべし。以上の關係は第拾九圖に於て示すが如し其點線の部分は孰れも超越の状態に相當するなり。

上の結果として一般に不安定なる形は安定なるものに比較して大なる溶解度を有すべきことを知る。而して 92 頁に於ける推論中蒸氣壓に代ふるに溶解度を以てする時は全く同一の結論に達し得るなり。蓋

し種々の方法に據りて常に同一の結果を得るは之に用ゐし推理法に誤りなきことを證するものなり。而して第參圖に於て安定なる形と不安定なる形の蒸氣壓に就て示したる關係は (97 頁) 亦第拾九圖と原理に於て符合するものなり。

上の考察には簡單を欲するため黙々裡に一の假定を用ゐたり。然れども此假定は常に必ずしも適切なるものに非ざるが故に茲に改めて注意するの必要あり。即ち吾人は液態の溶質（即ち固體の融解によりて生じたる液體）が他の物質即ち溶媒を毫も溶解するとなく溶體と共存すべきことを假定したり。固體に就ては既に屢々述べし如く殆ど常に此假定は正當なりと雖液體に於ては一般に成立せず。故に此假定を去るときは上の結論に如何なる變化を來たすべきかを考究するの要あり。

液體が他の物質を溶解して變化を起す時は最早以前の如く固體と平衡を保つこと能はざるに至る。此場合に於ける平衡の轉位は 165 頁に述べしところによりて判定し得べし。即ち液相が第二の物質を溶解する時は平衡の温度は常に下降すべく且溶解せらるゝ物質の割合が増加するに従ひ温度の下降は益々大となる。故に飽和溶體、固體及融或物三者間の平衡は固體の融點に於て起ることなく之れに比して低温度に於て生ずべし。而して溶媒が融或物中に溶解すること大なるに従ひ此温度は益々低下するなり。

故に此場合に於て實際平衡の成立するは二種の液體即ち溶體并に融或物が各自飽和溶體をなす場合に限る。而して此際二種の液相と一個の固相と合せて三個の相を存し且成分の數は二個なるが故に猶一個の自由度を除ます。即ち平衡の温度は壓によりて變じ得るなり。然るに