

始



製鐵所研究所

# 研究報告

Vol. VI No. 5

テルリウム<sup>1</sup>の融解熱並  
に變態熱量測定

ニッケル及びコバルト  
の變態熱に就て

數種の金屬の融解熱並に高  
溫に於ける比熱に就きて

數種の金屬の融解熱並  
に變態熱量に就きて

技師 海野三朗

大正十五年十一月

製鐵所

福岡縣八幡市

(代謄寫)

14.5  
131



テルリウムの融解熱並に變態熱量測定

I 緒 言.....(1)

II 實驗裝置並にその方法.....(1)

III 試料の準備.....(2)

IV 測定の結果.....(3)

1 熱 分 析.....(3)

2 示差法に依る加熱及び冷却曲線(熱分析曲線).....(3)

3 熱量對溫度.....(5)

4 融解熱並に變態熱量.....(5)

5 眞比熱並に平均比熱對溫度.....(6)

結 論.....(7)

ニッケル及びコバルトの變態熱に就きて

I 緒 言.....(8)

II 測定方法.....(8)

III 測定の結果.....(9)

IV ニッケル及びコバルトの變態熱.....(13)

結 論.....(14)



## 數種の金屬の融解熱並に高温に於ける比熱に就きて

I 緒言	(16)
II 實驗装置並にその方法	(17)
III 試料の準備	(18)
IV 測定の結果	(19)
(a) 観測せる事實	(19)
(b) 含有熱量と平均比熱	(23)
(c) 融解の潜熱	(28)

## 數種の金屬の融解熱並に變態熱量に就きて

I 緒言	(31)
II 實驗装置並にその方法	(31)
III 試料の準備並にその分析表	(31)
IV 測定の結果	(35)
(1) 観測の事實	(35)
(2) 含有熱量並に比熱	(36)
(3) 變態熱量並に融解熱量	(38)
(4) 平均比熱及び眞比熱	(41)

243-142  
145-131



## テルリウムの融解熱並に變態熱量測定

技師 海野三朗

### I 緒言

金屬の融解熱に關しては既に數多の研究者あれ共その測定方法及び試料の相違せる爲めその結果に於て相當の相違あるを知る、金屬の變態熱に關しては研究せられたるもの少なく炭素鋼に於て二三の研究者ありたるのみ、筆者は前にタリウムの變態熱を混合示差法によりて測定せると全く同一装置によりてテルリウムの融解熱並に變態熱を測定せんが爲めに含有熱量對温度の關係を求め又はよりして高温に於て眞比熱並に平均比熱が温度に依りて如何に變化するかを知らんと企てしものである。

### II 實驗装置並にその方法

測定に使用せられし装置は前のタリウムの場合に使用せるものと全く同一なるものである、即ち二個の熱量計を同一槽内

- (1) Gruner, Ann. d. Mines, 7 (1874), 224. Berg. u. Hüttenmain. Ztg. (1874), 15. Dingl. Journ. 212 (1874), 527. Rudberg, of. Stockh. (1829), 157. Pogg. Ann. 19 (1830), 133. Person, Ann. Chim. Phys. 3 (1818), 136. Spring, Bull. de Bruxelles, 3 (1886), 400. Mazzotto, Vem. Ist. Lombords. 16 (1891), 1. Vibile, Phil. Mag. 5 (1877), 320. Chem. Zbl. (1877), 675. T. W. Richards, Journ. Frankl. Inst., (1887); Z. S. Phy. Chem. 42 (1903), 620. P. W. Robertson, Chem. Soc. Journ., 81, 82 (1902), 1233--1243. Proc. Chem. Soc. 18 (1903), 131. C. Brisker, Metal., 5 (1908), 183. H. C. Greenwood, Eng., 92 (1911), 4191. F. Wüst, A. Meuthen, u. R. Durrer, V. D. I. Forsh. 204 (1918), Z. S. Instr. 39 (1919), 294. I. Itaka, Sci. Rep., 8 (1919), 99. W. P. White, Chem. & Met. Eng., 25 (1921), 17.
- (2) A. Meuthen, Ferrum, 10 Jahrg. 1 (1912), 1. K. Honda, Sci. Rep. 8 (1919), 197. N. Yamada, Sci. Rep., 10 (1922), 453. Durrer, Diss. Aachen, (1915).

に納め是に任意の遠へる高温度に各々の試料を別々に電氣爐内に保持せるものを同時に熱量計内に落下せしめその時に熱量計内の水の温度が上昇する差を測りて夫れ等の高温度に於ける含有熱量並に兩温度に於ける含有熱量の差を測定し是等よりして温度と共に如何に含有熱量が變化するか又その融解熱及び變態熱を求めたるものである。350°C 附近に於ける變態は加熱及び冷却曲線並に熱分析によりて明かに知る事を得たのである。即ち直徑10耗長さ15耗の試料の中心に熱電錐を挿入し他の一方は電氣銅又は他の變態點を有せざる物質の中に挿入して徐々に加熱及び冷却を行ひ兩端に於ける温度の差はガルバノメーターの廻轉角によりて知る事を得たり。

此際に於ける冷却並に加熱速度は80°Cにつき10~15分にして變態範圍は三四拾度に擴がれる如き感あるも精確なる熱量測定即ち試料の約10瓦前後のものを電氣爐内に保持せる時間は水素を通じて一定の温度に約15分づゝ保持せる結果よりして考ふる時は此の變態温度の範圍は數拾度にあらずして比較的少なる範圍にあるものと考察せねばならないのである。

### III 試料の準備

實驗に使用したテルリウムは獨逸カールバウムの製品で直徑3耗長さ10耗の棒状のものであつた。而して此小さき試料と外に溶融して重量約15瓦前後の棒状のものを數多作りて試料としたが兩者の場合の測定熱量は殆んど差異を認むる事が出来なかつたのである。熱分析の試料としては溶融して直徑10耗長さ約15耗の棒状のものを作り長さに平行して中心に熱電錐を挿入した。而して均熱電氣爐内に於て行つたのである。實驗に

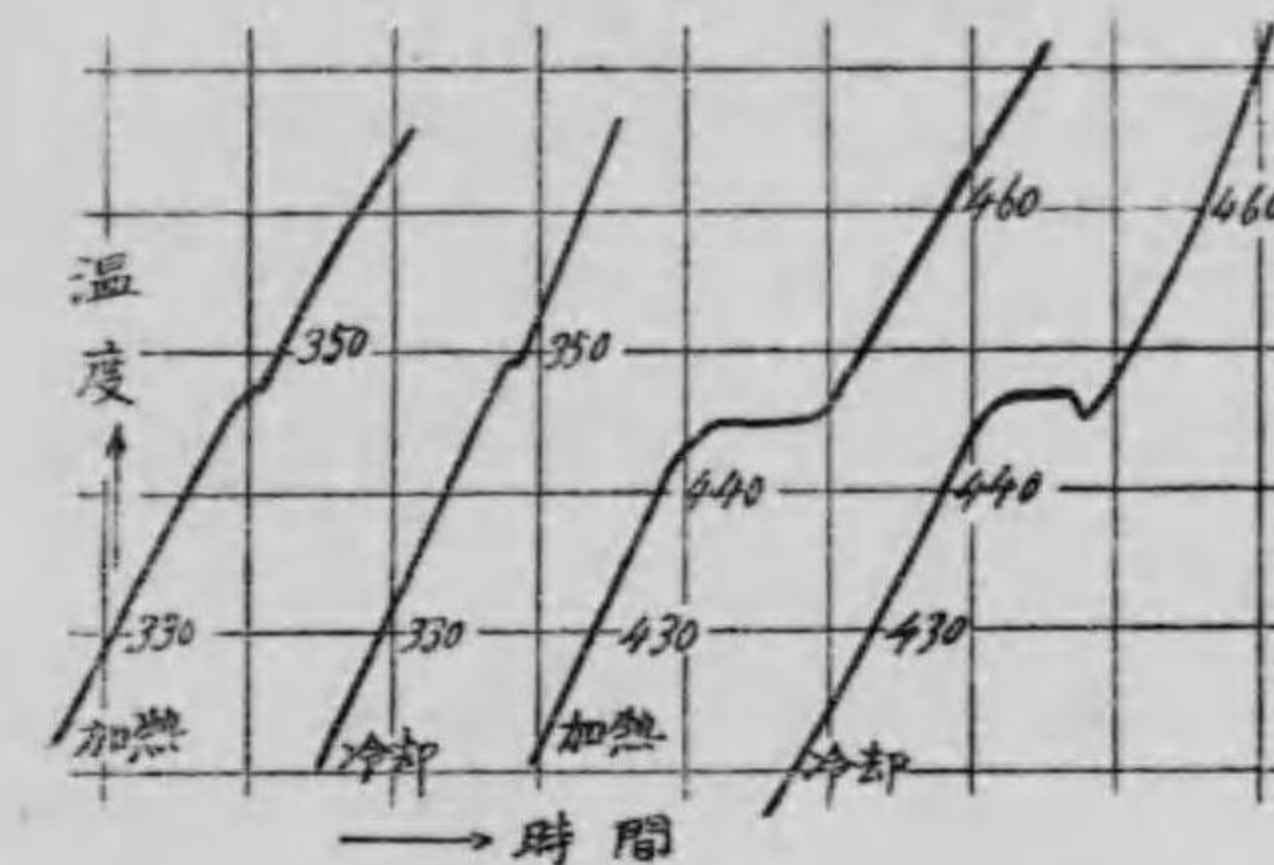
使用せられたる試料の比重は數回測定の結果6.225なる事が知られた此値は他の研究者の値と殆んど一致してゐるのである。

## IV 測定の結果

### 1 熱分析

電氣爐に通せる電流を一定にして加熱及び冷却を行ひたるにその結果第1圖の如くである。

第1圖  
テルリウムの熱分析曲線



此結果より考へると溶融點並に變化點は次の如くである。

	加熱(°C)	冷却(°C)	平均(°C)
變化點	347	349	348
溶融點	445	447	446

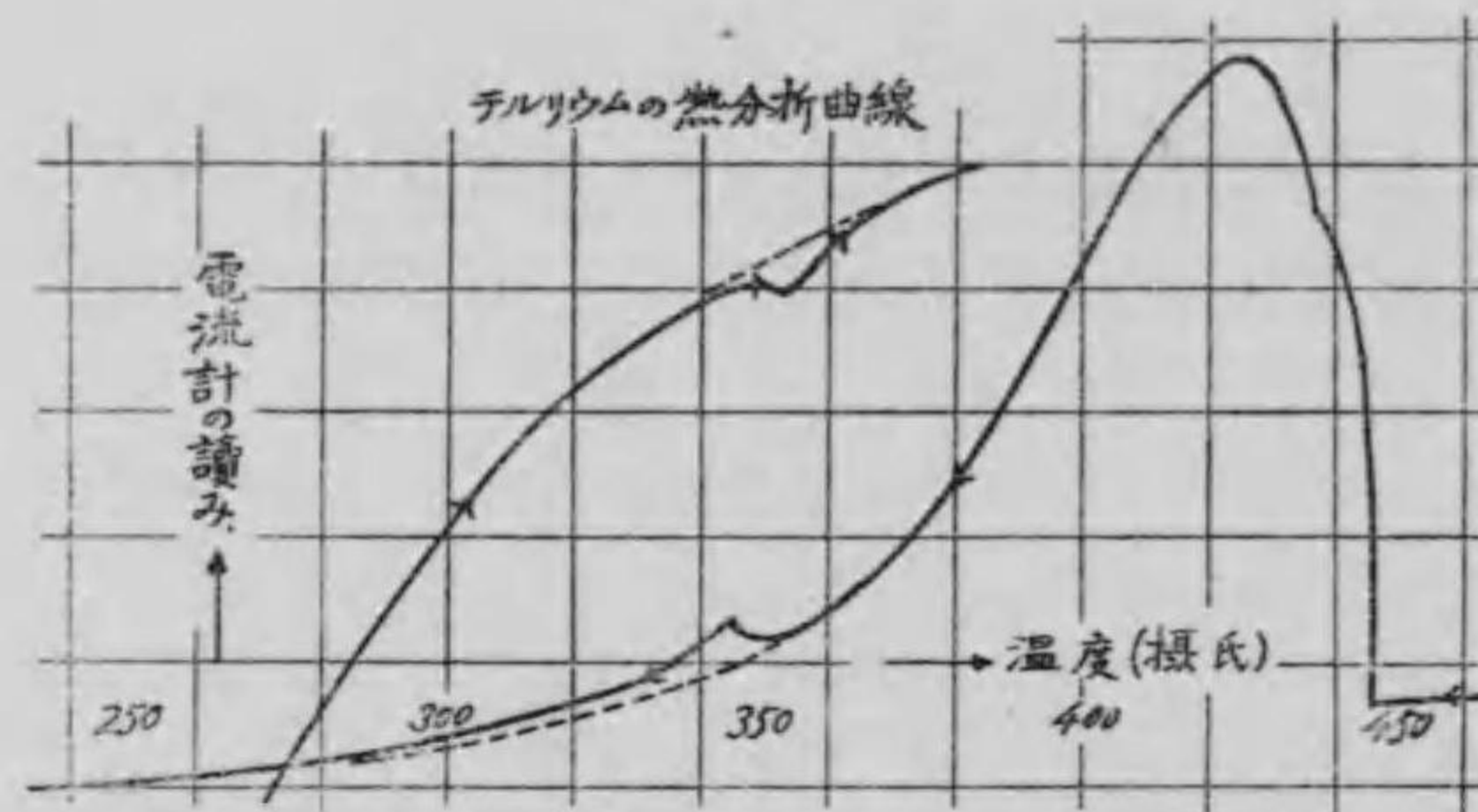
此場合に於て溶融點としては446°C又348°Cに於ては何等かの變化がある事が考へられるのである。此加熱及び冷却は溶融點附近より100°C附近迄數回行つたが全く同一結果を得たのである。而して他に變化と覺しき點を見出さなかつたのである。

### 2 示差法に依る加熱及び冷却曲線

(3) Cohen, Kroner, Z. S. Ph. Ch., 82 (1913), 587.

此 348°C に於ける變化を確めんが爲めに次の實驗を行つたのである即ち試料の内には一方の熱電錐を挿入し他の中性の試料の内部には他の一方の熱電錐を挿入して加熱及び冷却を行ひたるに第 2 圖の如き曲線を得たのである。

第 2 圖



此結果よりして先づ下の溫度を變化溫度並に融解溫度と考ふる事を得るのである。

	加熱(°C)	冷却(°C)	平均(°C)
變化點	352	344	348
溶融點		446	446

此結果よりして明かに 348°C 附近に於ては冷却に際しては熱の發生を伴ひ又加熱に際しては熱の吸収が行はるゝ事が明かに分明するのである、以上は數回繰り返して行つたが加熱及び冷却の際に於て只その速度の差があれば一二度の差があるのみで殆んど此現象は不變である事が分明した、是等の溶融點を他の測定者の得たる値に比するに Fay 及び Gillson が得たる値とよく一致して居る、而して試料の純度相違すれば此溶融溫度の

(4) Fay, Gillson, Amer. Chem. Journal 27 (1902), 81. Kobayashi, Tab. Ann., (1911), 66. Jaeger, Menke, Z. S. Anorg. Ch., 75 (1912), 241. Kobayashi, Z. S. Anorg. Ch., 69 (1910), 1.

相違するは又止むを得ぬ事である、然し大体に於て他の研究者の得られたる値と二三度の相違があるのみである。

3 熱量對溫度

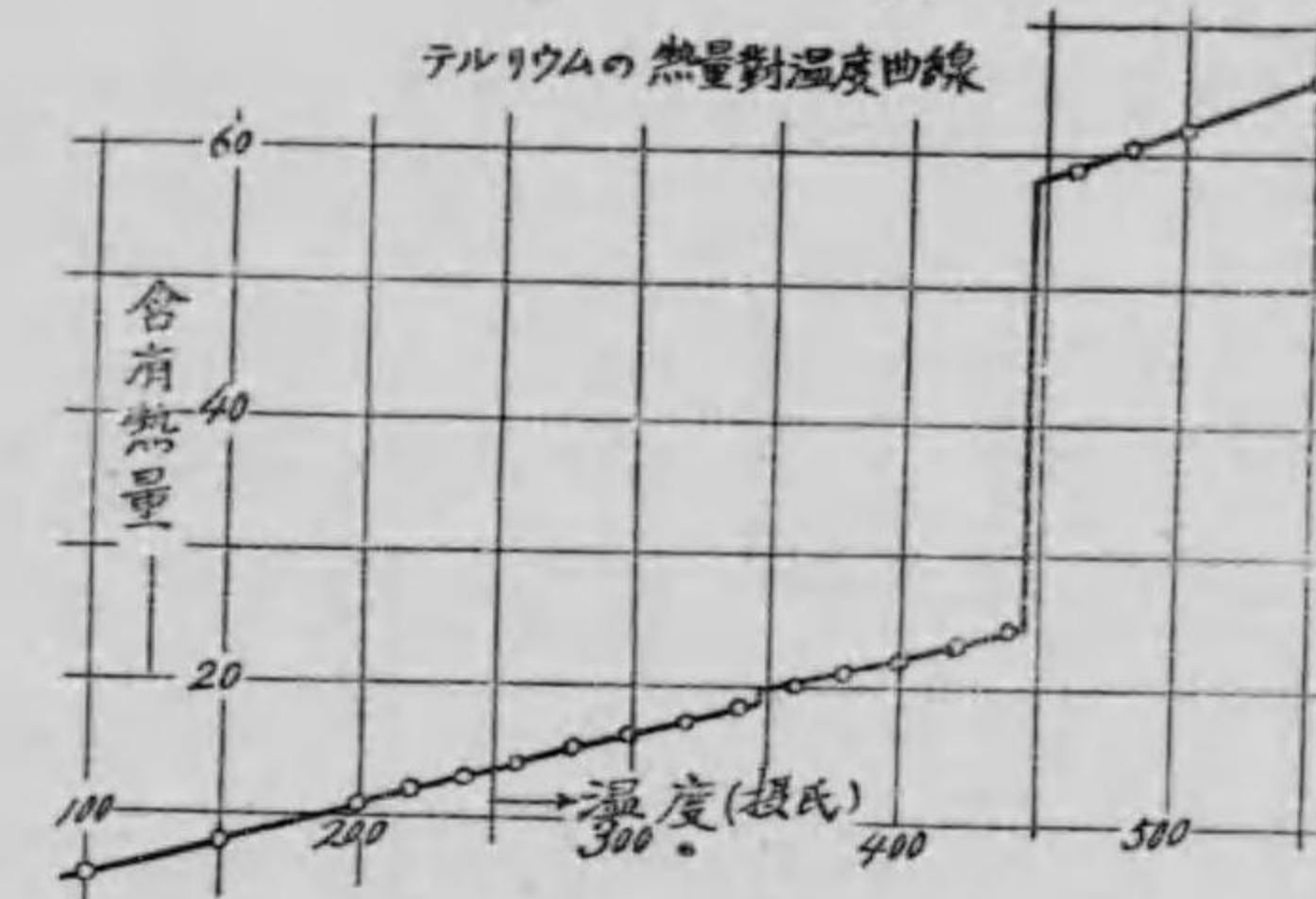
次に記せる熱量對溫度の關係は各溫度に於て 3~4 回の平均値であつて各平均の誤差は何れも 0.15% 前後のものである。

溫度	全熱量	平均比熱	真比熱	溫度	全熱量	平均比熱	真比熱
100	5.051	0.0505	0.0500	360	20.171	0.0560	0.0457
150	7.580	0.0505	0.0520	380	20.907	0.0550	0.0485
200	10.232	0.0512	0.0538	400	21.804	0.0545	0.0521
220	11.317	0.0515	0.0542	420	22.910	0.0546	0.0560
240	12.412	0.0517	0.0550	440	24.094	0.0548	0.0604
260	13.523	0.0520	0.0561	460	58.903	0.1281	0.0750
280	14.653	0.0523	0.0569	480	60.835	0.1267	0.0750
300	15.810	0.0527	0.0579	500	62.010	0.1240	0.0750
320	16.960	0.0530	0.0583	550	65.901	0.1198	0.0750
340	18.130	0.0533	0.0595				

4 融解熱並に變態熱

今求められたる熱量對溫度の關係を第 3 圖に示した、而して

第 3 圖



融解點及び變化點の前後に於ける含有熱量の差からして融解熱及び變化熱として單位質量につき夫々下の値を得たのである。

融解熱量.....33.50 カロリー

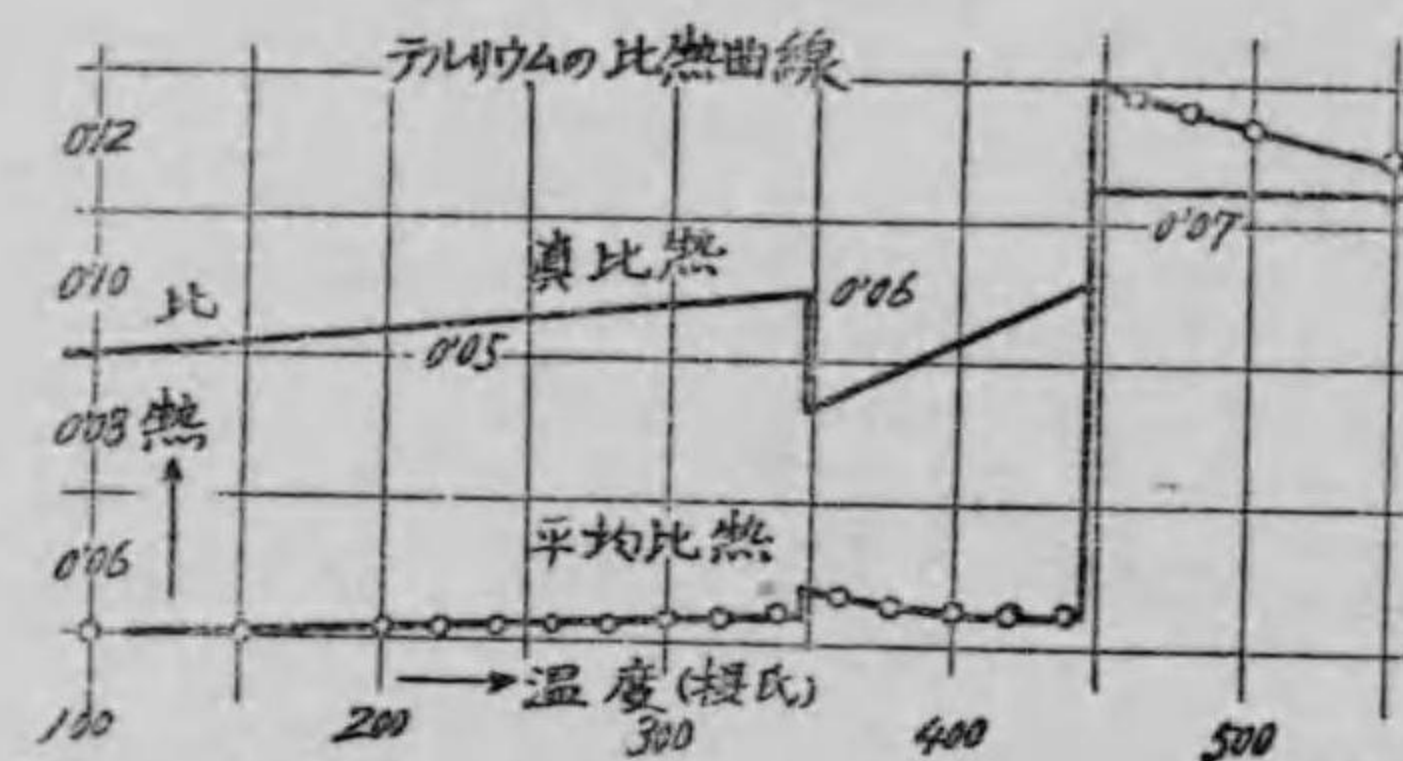
變化熱量.....0.63 カロリー

此融解熱はその原子量を考ふると前に筆者が金属の原子量と融解熱とは大体に於て一定の関係がある事を述べていたが此テリウムの場合に於ても矢張り此関係が丁度前の場合によくあてはまるのである、G. D. Roos<sup>(5)</sup>は單位質量につき7.4カロリーを得て居るが本測定の数値とは相當の差異がある事が知られる、又此變化熱は前に得られたタリウムの232°Cに於ける變態の熱と相似たる數値を得たのであるから此點から考ふると分子間に於て何等かの變態をなすものではないかと考へられるのである。

#### 5 眞比熱並に平均比熱對溫度

測定せられたる單位質量がその溫度に於て含有する熱量よりしてその溫度に於ける平均比熱を求め含有熱量の右側に列記した、又含有熱量對溫度曲線からして任意の溫度に於ける眞比熱を求めて平均比熱の右側に列記してある、此眞比熱並に平均比熱對溫度の關係を第4圖に示してある。

第 4 圖



先づ平均比熱曲線を考へて見ると豫想せる如く348°C附近で急に増加し之より一旦減じ446°C附近では急激に平均比熱の増加がある事が分かる、又眞比熱曲線を見ると變化點348°C迄は増

(5) Z. S. Anorg. Ch., 94 (1916), 329.

加を示し此點に於て減じて後溫度が上昇するに従ひ融解點迄は漸次増加し融解點に於て急に増加して融解後は一定の値をとるのである。

### 結 論

1. テリウムの100°Cより550°C迄の間に於ける含有熱量を混合示差法に依りて測定した。
2. 熱分析に依りて使用されたる棒状テリウムは446°Cに於て融解し又348°Cに於ては新變態點を有し加熱に際しては熱の吸収又冷却に際しては熱の發生ある事を知つた、而して熱量測定によつて此變化は溫度の廣き範圍に於て行はれるものではなく約348°C附近に於て起るものである事を知つた。
3. テリウムの單位質量が融解に際しては33.50カロリーの熱を要する事を知つた。
4. テリウムの單位質量が348°Cに於ける新變態の熱量は0.63カロリーなる事を知つた。
5. 眞比熱は溫度の上昇と共に直線的に増加し348°Cに至りて急に減少し是より融解點迄は漸次増加し融解點にて急に増加し融解後は一定の値をとる。
6. 平均比熱は348°C迄は徐々に増加して比點にて多少急激に増加し是より融解點迄は漸次減少し融解點に於て急激に増加し融解後は又漸次減少するを知つた。

## ニッケル及びコバルトの變態熱に就て

### I 緒 言

金屬の融解熱に關しては既に數多の研究あれども、金屬の變態熱に關しては甚だ少く、唯炭素鋼に於て二三の研究あるのみ、變態熱の測定は、金屬の構造を論方の上に於て重要な資料なり、著者は前に混合法によりて炭素鋼の比熱を各溫度に付きて測定したりしも測定溫度の間隔比較的大なりしを以て變態熱の計算に便ならざりき。

本實驗に於てはニッケル及びコバルトの變態點附近に於ける、比熱及び含有熱量が如何に變化するかを知らんが爲め、其溫度附近は可及的に溫度の間隔を小にし、10度20度毎に細分して測定を行ひ、熱量對溫度の關係よりして是等金屬が變態に際して要する熱量を求めたり。

### II 測定方法

測定方法は普通の混合法にして、著者が先きに炭素鋼の比熱を測定せる際の装置と全く同一なるを以て、茲に、細目に亘りて述ぶる事を避く、加熱中の酸化を防ぐ爲めには、淨化せる水素を充分に通じたり、熱量計の水槽を改造せるため新たに、銀、銅及び、電流によりて水當量を測定せるに何れの場合に於ても殆んど一致せる、値 15.0 瓦を得たり。

測定に際してここに注意したるは、實測の始に當りて熱量計の溫度を室内の溫度よりも一度以内の低溫を持続せしめて、實測の誤差を最小にすることに努めたり。

(1) A. Meuthen, Ferrum, 10 Jahrg. I (1912), 1. N. Yamada, Sci. Rep., 10 (1922), 453. K. Honda, Sci. Rep., 8 (1919), 197.

試料としては本多教授より送られたるもの、外、當研究所所有の試料を使用せり、試料 B<sub>1</sub> 及び A<sub>1</sub> は夫々電解コバルト及び Monde ニッケルにして前者に屬し、A 及び B は後者に屬するものなり、實測には 6 グラム乃至 7 グラムの試料を使用せり、試料の分析次表の如し。

試 料	Fe(%)	Cu(%)	Si(%)	S(%)	P	As(%)	Al(%)
Ni (A)	0.060	0.013	0.007	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ
Co (B)	0.43	0.19	1.21	0.016	0.019	ナシ	ナシ
Ni (A <sub>1</sub> )	0.14	ナシ	0.006	0.002	ナシ	ナシ	ナシ
Co (B <sub>1</sub> )	0.607			0.009	0.003		0.913

### III 測定の結果

各測定は同一溫度に於て三回乃至四回行ひてその平均値を求めたり、測定誤差は何れも 0.5% 以下にして多くの場合は 0.3% の前後なり、次表は觀測の結果を示す。

#### ニ ッ ケ ル (A)

溫 度	全 熱 量	平均比熱	眞 比 熱	溫 度	全 熱 量	平均比熱	眞 比 熱
100	10.79	0.1079	0.1120	420	50.49	0.1202	0.1267
150	16.40	0.1093	0.1133	450	54.21	0.1205	0.1215
200	22.15	0.1107	0.1147	480	57.89	0.1206	0.1215
250	28.04	0.1122	0.1167	500	60.14	0.1203	0.1220
300	33.99	0.1133	0.1202	550	66.55	0.1211	0.1233
320	36.52	0.1141	0.1232	600	72.71	0.1212	0.1244
350	40.33	0.1152	0.1305	700	85.26	0.1218	0.1271
370	43.02	0.1163	0.1447	800	97.63	0.1220	0.1280
380			0.1570	900	110.48	0.1228	0.1317
390	46.16	0.1183	0.1520	1000	124.33	0.1243	0.1339
400	47.70	0.1192	0.1430				

#### モ ン デ ニ ッ ケ ル (A<sub>1</sub>)

溫 度	全 熱 量	平均比熱	眞 比 熱	溫 度	全 熱 量	平均比熱	眞 比 熱
150	16.17	0.1078	0.1115	320	35.86	0.1121	0.1250
200	21.80	0.1090	0.1139	350	39.73	0.1135	0.1398
250	27.55	0.1102	0.1164	370	42.64	0.1152	0.1463
300	33.46	0.1115	0.1216	380			0.1474

温度	全熱量	平均比熱	真比熱	温度	全熱量	平均比熱	真比熱
390	45.58	0.1169	0.1390	650	78.46	0.1207	0.1273
400			0.1300	700	84.67	0.1210	0.1288
420	49.36	0.1175	0.1235	750	91.39	0.1219	0.1304
450	53.07	0.1179	0.1214	800	97.96	0.1225	0.1320
480	56.65	0.1180	0.1226	850	104.73	0.1232	0.1333
500	59.15	0.1183	0.1230	900	111.61	0.1240	0.1347
550	65.37	0.1189	0.1245	950	115.72	0.1250	0.1360
600	71.73	0.1196	0.1260	1000	125.73	0.1257	0.1375

コバルト (B)

温度	全熱量	平均比熱	真比熱	温度	全熱量	平均比熱	真比熱
100	10.89	0.1089	0.1110	700	87.59	0.1251	0.1506
200	22.14	0.1107	0.1139	800	103.40	0.1293	0.1612
300	33.73	0.1124	0.1177	900	120.29	0.1337	0.1703
350	39.66	0.1133	0.1206	950	129.37	0.1362	0.1750
380	43.29	0.1139	0.1234	1000	138.49	0.1385	0.1785
400	45.78	0.1145	0.1257	1030	143.91	0.1397	0.1787
410	47.01	0.1147	0.1271	1060	149.27	0.1408	0.1790
420	48.29	0.1150	0.1287	1090	154.68	0.1419	0.1864
430	49.58	0.1153	0.1310	1100	156.48	0.1423	0.1920
450	52.19	0.1160	0.1385	1120	159.98	0.1428	0.2100
460			0.1465	1130	162.28	0.1436	0.2200
470	55.12	0.1173	0.1465	1150	167.35	0.1455	0.2320
480			0.1410	1160			0.2170
500	59.27	0.1185	0.1345	1180	173.20	0.1468	0.2010
530	63.19	0.1192	0.1326	1200	177.06	0.1476	0.1998
560	67.21	0.1200	0.1356	1250	187.31	0.1499	0.2050
600	72.81	0.1214	0.1400	1300	198.26	0.1525	0.2150

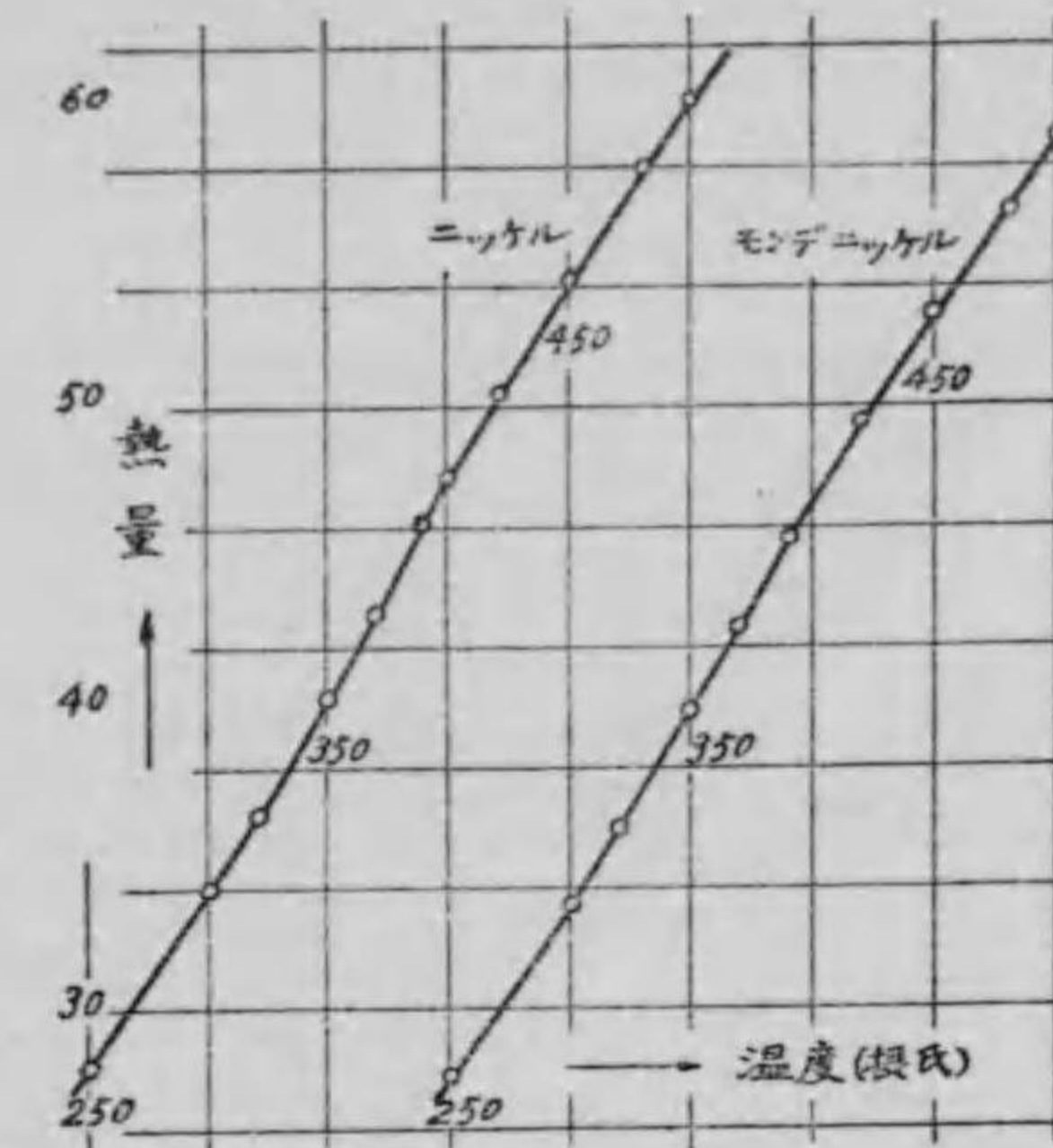
電解コバルト (B<sub>1</sub>)

温度	全熱量	平均比熱	真比熱	温度	全熱量	平均比熱	真比熱
100	10.77	0.1077	0.1092	680	82.17	0.1208	0.1362
200	21.81	0.1092	0.1124	730	89.29	0.1223	0.1403
300	33.30	0.1110	0.1162	800	99.40	0.1243	0.1480
350	39.18	0.1119	0.1190	900	114.55	0.1273	0.1560
380	42.74	0.1125	0.1215	1000	130.68	0.1307	0.1588
410	46.43	0.1132	0.1280	1030	135.36	0.1314	0.1573
430	49.06	0.1141	0.1374	1060	140.14	0.1322	0.1555
440	50.39	0.1145	0.1443	1090	144.83	0.1329	0.1535
450	51.91	0.1154	0.1502	1100	146.31	0.1330	0.1528
460			0.1475	1120	149.35	0.1334	0.1900
470	51.77	0.1165	0.1322	1130	151.39	0.1340	0.2025
480			0.1285	1150	155.32	0.1351	0.1888
500	58.56	0.1171	0.1260	1160			0.1751
530	62.48	0.1179	0.1280	1180	160.40	0.1359	0.1620
560	66.15	0.1181	0.1282	1200	163.56	0.1363	0.1630
600	71.55	0.1193	0.1302	1250	172.26	0.1378	0.1828
640	76.93	0.1202	0.1330	1300	181.82	0.1399	0.1980

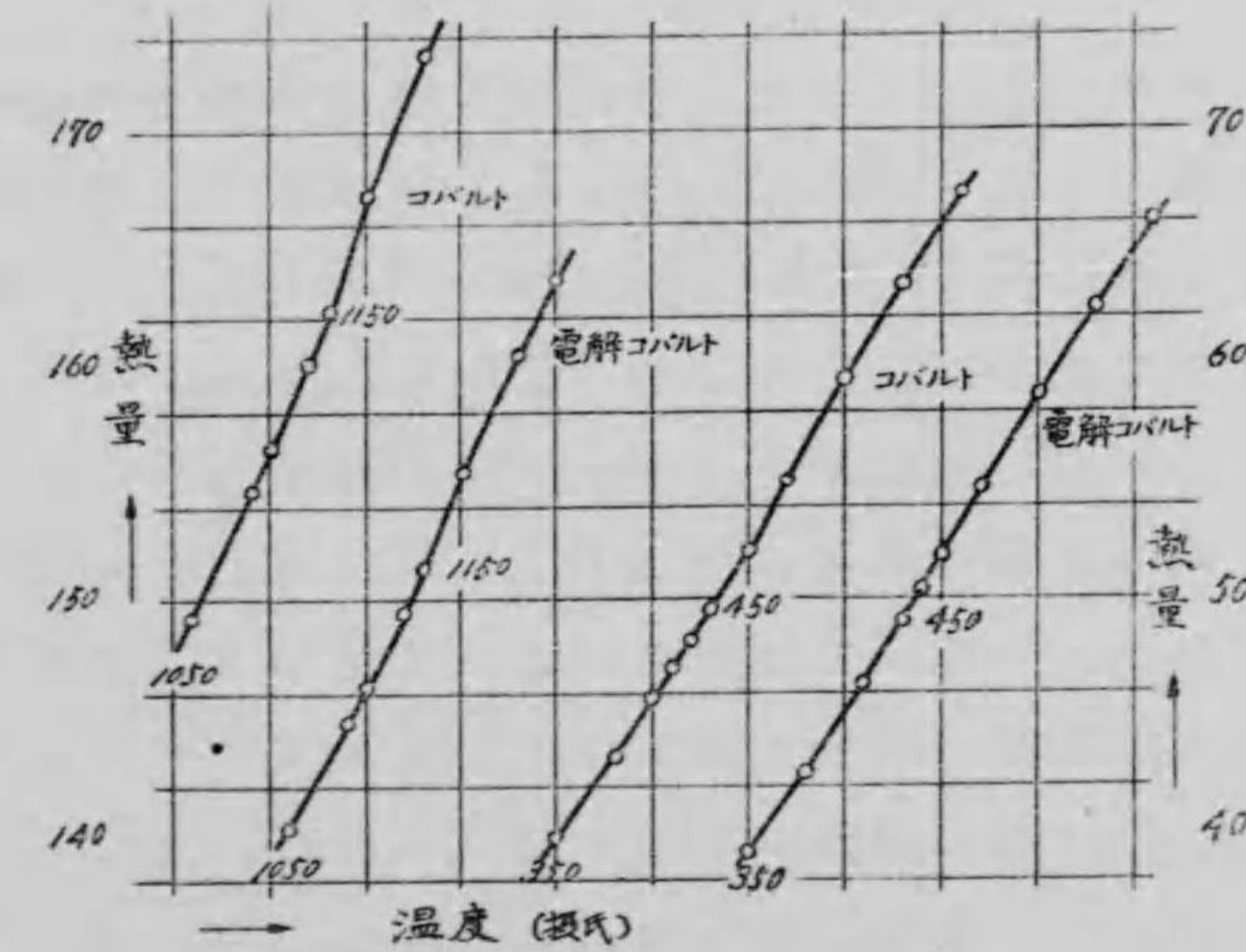
上記四種の試料の各温度に於ける含有熱量と温度との關係

を示せるものは第壹圖及び第貳圖にして平均比熱と各温度との關係を示せるものは第參圖及び第四圖なりとす。

第壹圖 ニッケル及びモンデニッケルの熱量對温度曲線

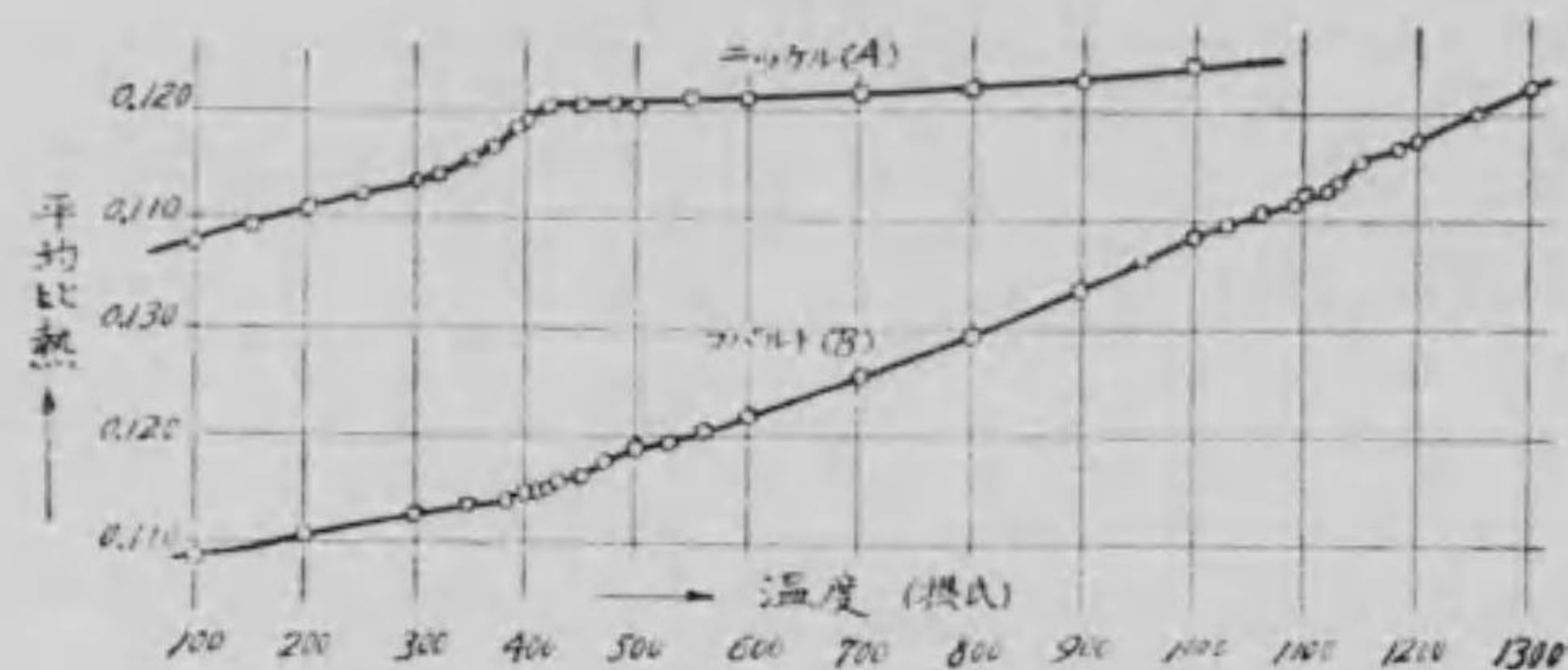


第貳圖 コバルト及び電解コバルトの熱量對温度曲線

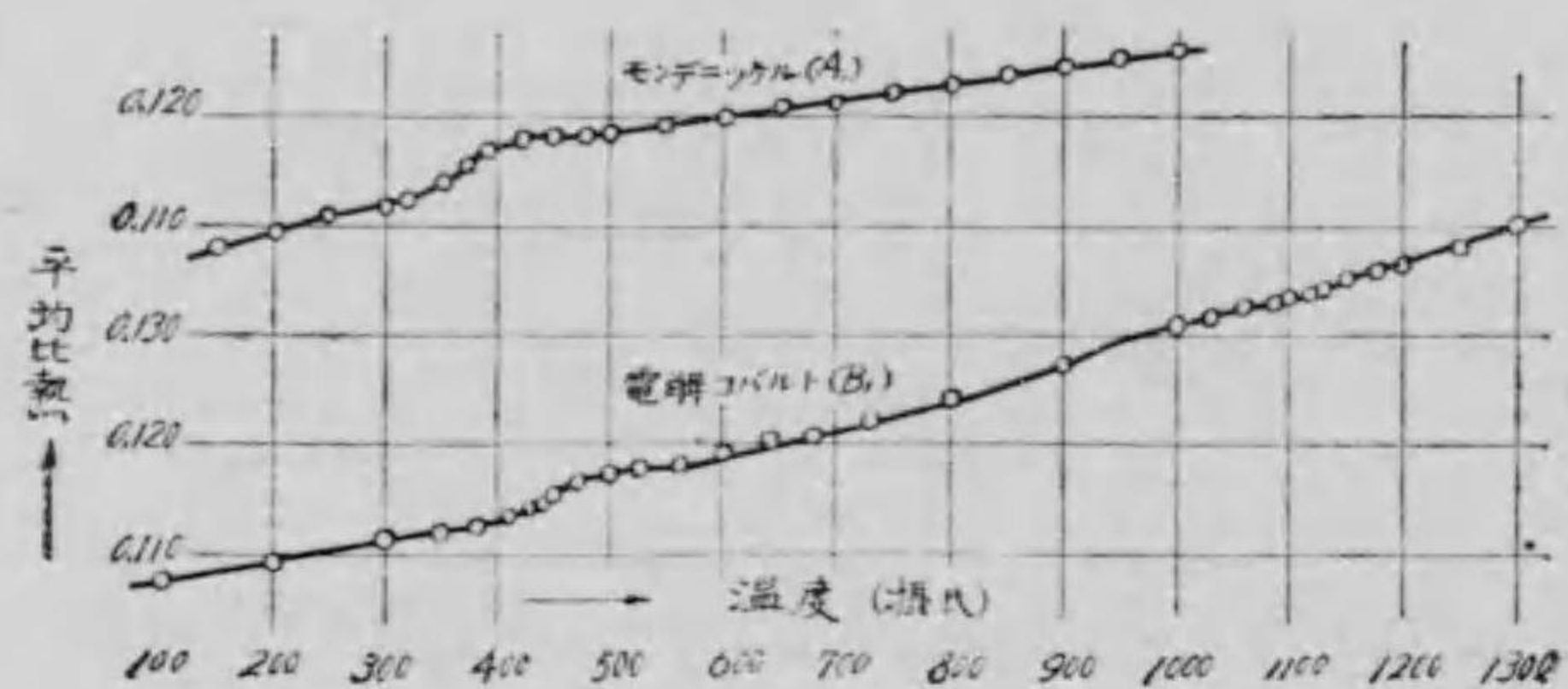




第 參 圖



第 四 圖



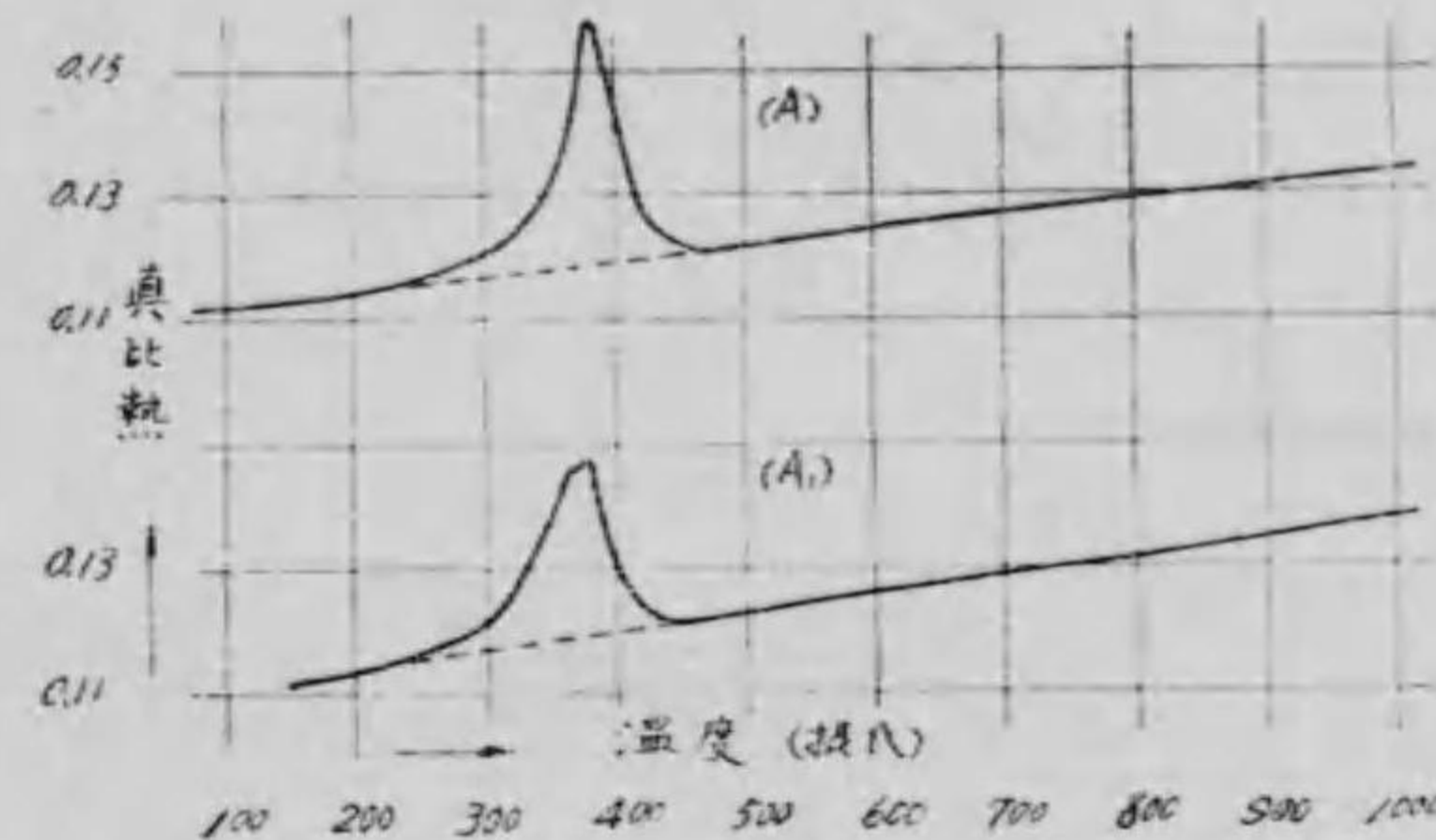
上記ニッケル及びコバルトの高温に於ける比熱測定は低温に於ける測定に比すれば甚だ少なし、常温より600°C内外の測定をなせるものはW. A. Tilden<sup>(2)</sup>及びPaul Schübel<sup>(3)</sup>等にして其結果を本実験と比較するに何れもその差小にして3%乃至4%なり、然るにPionchon<sup>(4)</sup>及びM. V. Pirani<sup>(5)</sup>の800°C乃至1000°Cまでの測定の結果は本実験の結果と50%乃至150%の差あり、これ後者の測定は今日より考ふるときは決して満足なるものに非ざるを示す、次に本実験の平均比熱の結果を考ふるにニッケルの磁氣的變化に伴ひ平均比熱は250°C附近より増加し始むるを知る可く、その急激なる増加は400°C附近に至りて止む。

コバルトは460°Cに於て相の變化を爲し其原子配列は六角密格子より面心立方格子に變化す、此の兩相は何れも強磁性にして夫々460°C及び1150°Cの臨界點を有し、その平均比熱對温度曲線はそれ等に相當する異常變化を示す。

IV ニッケル及びコバルトの變態熱

第壹圖に示せる含有熱量と温度との關係よりして各温度に於ける眞の比熱を求むれば第五圖の如し。

第 五 圖



今上圖の實線と點線とにて包まれる部分の面積を求むれば變態熱を得べく、その結果は次の如し。

試片 A .....2.02

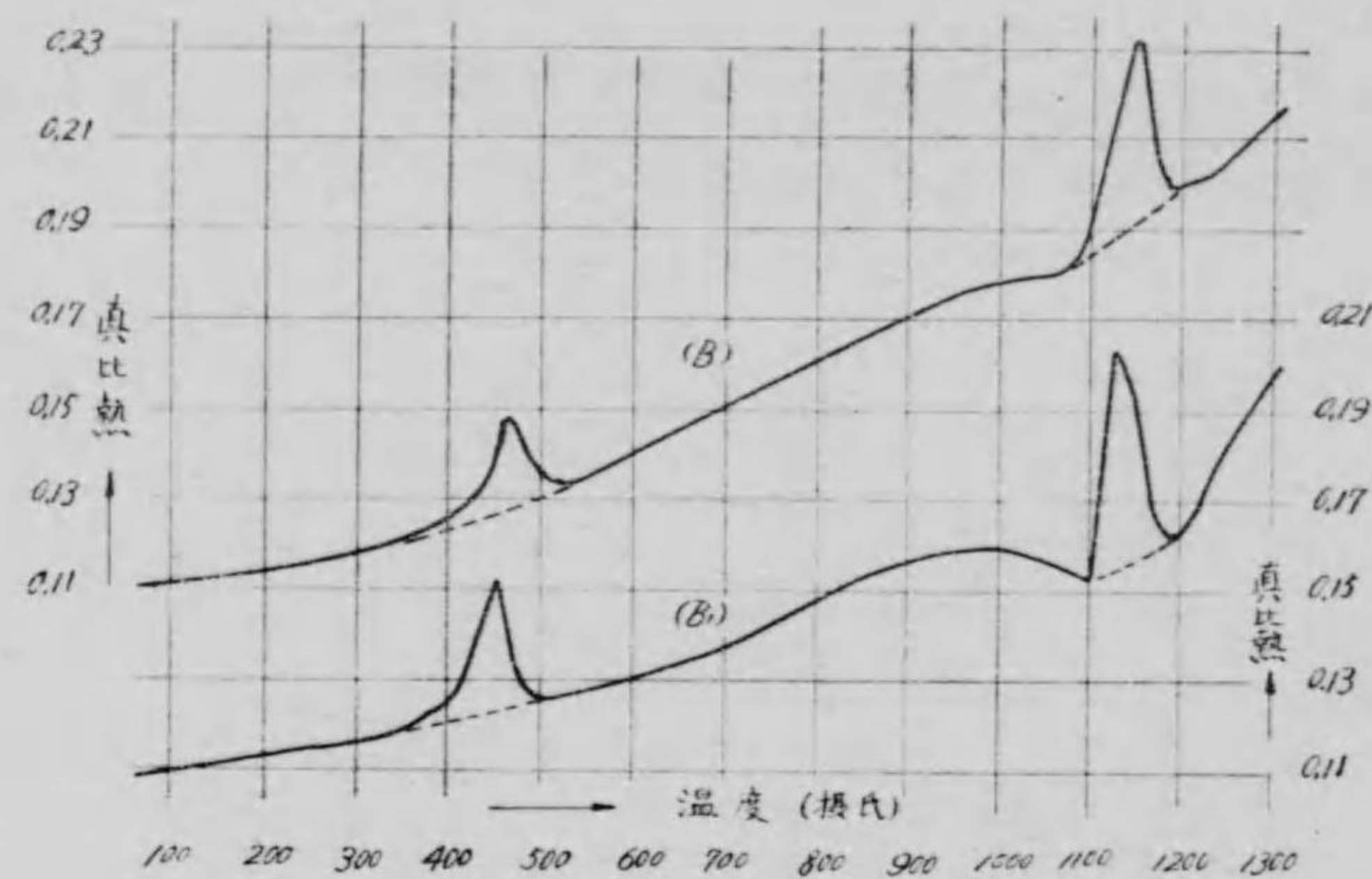
試片 A<sub>1</sub> .....1.99

此の二つの平均値は單位質量の磁氣變態の熱量にして2.01カロリーとなる、Werner<sup>(6)</sup>は此熱量として一グラムにつき0.013カロリーを得たるも其値は余りに小なり。

(2) Proc. Roy. Soc., 71 (1903), 220  
 (3) Zeits. Anorg. Chem., 87 (1914), 81.  
 (4) Ann. Chim. Phys., 6 (1887), 33 C. R., 102 (1886), 675, 1454, 103 (1886), 1122.  
 (5) Ber. Physik. Ges., (1912), 1037.

同様に熱量對溫度の曲線より、第六圖に示せるが如き真比熱對溫度の曲線を得、而して460°C及び1150°C附近の變態熱は第六圖の實線と點線とにて圍まれたる三角形の面積より知るを得べく測定の結果は次の如し。

第六圖



	460°C	1150°C
試片 B	1.01 カロリー	2.00 カロリー
試片 B <sub>1</sub>	1.08	2.00
其の平均	1.04 カロリー	2.00 カロリー

故にコバルトの460°Cの變態熱は1.04 カロリーにして1150°Cの磁氣變態の熱量は2.00 カロリーなり。

### 結 論

1. ニッケル及びコバルトの變態點前後に於ける含有熱量

(6) Zeits. Anorg. Chem., 83 (1913), 275: 321.

を熱量計法によりて測定せり。

2. ニッケル及びコバルトの含有熱量對溫度曲線よりして真比熱を計算せり。

3. ニッケルに於ける磁氣變態の熱量は試料の一瓦につき2.01 カロリーなり。

4. コバルトの六角密格子より面心立方格子への變態熱は一瓦につき1.04 カロリーにして磁氣變態の熱量は一瓦につき2.00 カロリーなり。

## 數種の金屬の融解熱並に高温に於ける比熱に就きて

### I 緒言

金屬の比熱に就きては古來より研究せられたるもの甚だ多く C. C. Trowbridge<sup>(1)</sup> W. A. Tildan<sup>(2)</sup> L. Schuche<sup>(3)</sup> E. Van Aubel<sup>(4)</sup> Von U. Behn<sup>(5)</sup> W. Gaede<sup>(6)</sup> H. Schimpff<sup>(7)</sup> W. Schmidt<sup>(8)</sup> E. Grüneisen<sup>(9)</sup> A. Magnus<sup>(10)</sup> E. H. Griffiths & E. Griffiths<sup>(11)</sup> Eucken<sup>(12)</sup> Harper<sup>(13)</sup> Dewar<sup>(14)</sup> 等殆んど枚舉に遑あられ共是等の研究は測定範圍は常温以下百數十度より最高百數十度附近迄のものにして此範圍を超ゆるもの稀なり而して測定せられたる試料は單に數種の金屬に止まれり、金屬の比熱に關して比較的高温迄測定せるものに N. Stücker<sup>(15)</sup> P. Schübel<sup>(16)</sup> 等あり、されどその範圍は數百度を超ゆることなかりき。

金屬の融解熱に關しては Grüner<sup>(17)</sup> Rüdberg<sup>(18)</sup> Person<sup>(19)</sup> Spring<sup>(20)</sup> Mazzotto<sup>(21)</sup> Violle<sup>(22)</sup> T. W. Richards<sup>(23)</sup> P. W. Robertson<sup>(24)</sup> C. Brisker<sup>(25)</sup> W. P. White<sup>(26)</sup> H. C. Greenwood<sup>(27)</sup> C. W. Waggoner<sup>(28)</sup> 等の測定せるものあれ共その種類は單に一二の金屬に止まりその方法も亦遺憾なき能はざるが如し、數多金屬の融解熱を測定せるは D. Wüst, A. Meüthen 及び R. Dürer<sup>(29)</sup> なれ共單に融解點の前後に於ける含有熱量を測定し是より融解熱を算出せるものにして高温度の廣き範圍に於ける熱量には及ばざりき。

金屬の比熱並に融解熱に關しては飯高一郎氏<sup>(30)</sup>の發表せるあり、融解點の比較的低き數種の金屬の融解熱並にその際に於ける比熱の變化を測定せられたるものなるが 1000°C 以上に於ける測定には及ばざりこを遺憾とす、著者は飯高氏と相似たる混

合法によりて融解熱を測定し且つそれ等が各温度に於て有する熱量を測定し是よりして眞比熱の融解の際に於ける變化並に温度と共に如何に變化するものなるかを算出せるものなり。

### II 實驗の裝置並に其の方法

實驗に使用せられたる裝置は普通の混合法の裝置にして筆者が先きに炭素鋼の比熱を測定せる際の裝置並に方法と全く同様なるが故に細目に亘りて述ぶる事を略す。カロリメーター中に滿せる液体は蒸留水を用ひ電氣爐をカロリメーターの上部に運び來りて試料を落下して後、舊位置に復する迄の時間は約三秒時以内なりき、試料の酸化を防ぐ爲めには、淨化せられたる水素を常に電氣爐内に充分に通せしめたるを以て實驗前後の重量の差は殆んどなかりき、毎回測定毎に試料を新たにし且つ、カロリメーター中の蒸留水はその都度新たに於て測定を行へり。

水當量は前の場合と全く同一なる裝置なるを以て 25.0 を採用する事とせり。

次式は試料の平均比熱を計算するに用ひたるものなり。

$$C = \frac{(w+W)(t_2-t_0)}{m(t_1-t_2)}$$

茲に C=試料の平均比熱  
w=熱量計の水當量  
W=熱量計の水の質量  
m=試料の質量  
t<sub>0</sub>=熱量計内の水の温度  
t<sub>1</sub>=試料の加熱温度  
t<sub>2</sub>=落下せる試料によりて上昇せる熱量計内の水の温度

### III 試料の準備

各試料約15グラム内外を採り充分洗滌したる後乾燥し是れを一定温度に保持せられたる電気爐内の白金の座上に運びその温度に約拾五分内外保ちたる後試料のみをカロリメーター中の水中に落下しその際カロリメーターに與へたる熱量を測定せり。融解熱の測定には融解點の前後に於ける含有熱量曲線の延長よりして求むることとせり。使用せられたる試料は主として獨逸メルク製にして完全分析を行ひたるに下の不純物を含有す。

試料	純度(%)	不純物(%)
錫	99.98	0.003Pb 0.008Cu
アルミニウム	99.116	0.291Cu 0.519Fe 0.074Si
カドミウム	99.959	0.001Cu 0.020Fe 0.020Al
亜鉛	99.918	0.030Fe 0.022Si
ニッケル	99.920	0.013Cu 0.060Fe 0.007Si
鉛	99.977	0.003Cu 0.02Fe
クロム	95.39	2.35Si 0.02Cu 1.24Fe 0.47Mn 0.49C 0.019S 0.019P
アンチモン	99.735	0.02Cu 0.04Pb 0.06Fe 0.145S
鐵	99.70 Fe	0.01C 0.006S 0.029P 0.012Si 0.110Cu 0.073Mn
銑鐵	93.20 Fe	4.22C 0.032S 0.12P 1.18Si 0.22Cu 0.73Mn

1,200°C 以下に於ける融解金属の比熱測定には普通の耐火管の底部に穴を作りサーモカップルの保護管を栓に兼用し熱量計上に持ち來たされたる際直に此の栓を去り融解金属をして水中に落下せしめたり。1,300°C 以上の高温はモリブデン線を以て抵抗線となし此の線が常に壓力を加へられたる水素瓦斯中に存する様に設計せられたる特殊の電気爐を使用せり。

而して鐵、ニッケル、コバルト、クロムの如き高温の融解點を有する金属の溶融状態に於ける比熱の測定には田所博士作製のアランダム管を使用せり、即ち管内に於ける融解金属を熱量計中に注入せり。此の際に試料は熱量計内の水に比して甚だ

少量なるを以て直に水中に沈下し別に爆發を伴ふ事無かりき、高温に於ては常に淨化せられたる水素瓦斯中に試料を保持せるが故に酸化を充分に防ぐ事を得たり。

### IV 測定の結果

#### (a) 観測せる事實

斯くして同一温度に於て三回乃至四回の實驗の結果の平均値をとれり。各實驗の結果の誤差は何れも1%以下なり。

只1,300°C 以上に於ける測定は平均誤差は1.5乃至2%の場合ありたるのみ、測定に際し、白金、白金ロヂウムの熱電對(Crは光學高温計によれり)によりて加熱及び冷却を行ひて試料の融解點を測定せるに次表の結果を得たり。

物質	融解點
コバルト	1489°C
鐵 (0.04%C)	1520°C
クロム	1600°C
ニッケル	1450°C
銑鐵 (4.22%C)	1169°C

コバルト及びニッケルは Day, Sosman<sup>(31)</sup> が得たる結果と全く同一の結果を得、又鐵に於ては Ruer 及び Klesper<sup>(32)</sup> が得たる値よりも多少低くクロムは純度に於て劣れるにもかかわらず1,600°C の融解點を得たるを見れば純クロムの融解點は確に1,600°C 以上なるべしと考へらるゝなり、其他1,100°C 以下に於ける金属の融解點は殆んど他の研究者によりて得られたる結果と相一致せるを見る。

各試料につきて測定せられたる熱量及び之れよりして得られたる平均比熱、真比熱は次の如し。

錫

溫度	含有熱量	平均比熱	眞比熱	溫度	含有熱量	平均比熱	眞比熱
50	2.791	0.05581		300	32.711	0.10901	
75			0.0620	350	35.308	0.10988	0.0520
100	5.780	0.05792	0.0640	400	37.750	0.09438	
150	9.265	0.06177	0.0681	450	40.351	0.08967	0.0520
175			0.0703	500	42.810	0.08561	
200	12.780	0.06390	0.0710	550	45.311	0.08238	0.0520
225			0.0520	600	47.982	0.07997	0.0520
250	30.057	0.12023					

鉛

溫度	含有熱量	平均比熱	眞比熱	溫度	含有熱量	平均比熱	眞比熱
50	1.230	0.02462		400	18.068	0.01517	
75			0.0268	450			0.0826
100	2.590	0.02591	0.0279	500	21.310	0.01206	
150	4.020	0.02680	0.0301	550			0.0826
200	5.600	0.02801	0.0320	600	24.504	0.01084	
250	7.190	0.02876	0.0342	650			0.0826
300	9.063	0.03021	0.0366	700	27.888	0.03984	
350	16.093	0.04598		750			0.0826
375			0.0826	800	31.104	0.03888	

カドミウム

溫度	含有熱量	平均比熱	眞比熱	溫度	含有熱量	平均比熱	眞比熱
50	2.761	0.05521		350	33.500	0.09570	0.0617
75			0.0551	400	36.700	0.09175	0.0617
100	5.590	0.05589	0.0558	500	43.080	0.08616	0.0617
150	8.432	0.05621	0.0575	600	49.460	0.08234	0.0617
200	11.340	0.05672	0.0591	650			0.0617
250	14.170	0.05732	0.0606	700	55.750	0.07964	
300	17.400	0.05800	0.0620				

亜鉛

溫度	含有熱量	平均比熱	眞比熱	溫度	含有熱量	平均比熱	眞比熱
50	4.700	0.0940		400	40.080	0.1002	
75			0.0940	450	69.660	0.1548	0.1242
100	9.460	0.0946		500	76.110	0.1522	0.1242
150	14.370	0.0958	0.0978	600	88.400	0.1473	0.1242
200	19.220	0.0961		700	101.070	0.1444	0.1242
250	24.730	0.0979	0.1023	800	112.810	0.1423	0.1242
300	29.430	0.0981		850	119.830	0.1409	
350	34.810	0.0995	0.1070				

アンチモン

溫度	含有熱量	平均比熱	眞比熱	溫度	含有熱量	平均比熱	眞比熱
100	4.850	0.04853		600	31.010	0.05168	
150			0.0505	650	74.800	0.11510	
200	9.840	0.04921	0.0520	675			0.0656
250			0.0520	700	78.110	0.11082	
300	14.840	0.04944		750			0.0656
350			0.0537	800	84.610	0.10562	
400	20.244	0.05061	0.0552	850			0.0656
450			0.0569	900	91.120	0.10124	
500	25.410	0.05083		950			0.0656
550				1000	97.710	0.09771	

銻鉛

溫度	含有熱量	平均比熱	眞比熱	溫度	含有熱量	平均比熱	眞比熱
50	1.380	0.02760		250	7.980	0.03192	0.0386
75			0.0296	300	23.700	0.07900	0.0373
100	2.860	0.02861		350	25.530	0.07294	
125			0.0320	400	27.420	0.06855	0.0373
150	4.460	0.02973	0.0332	500	31.160	0.06232	0.0373
175			0.0344	600	34.900	0.05817	0.0373
200	6.180	0.03090	0.0360				

アルミニウム

溫度	含有熱量	平均比熱	眞比熱	溫度	含有熱量	平均比熱	眞比熱
100	22.400	0.22401	0.220	640	150.840	0.23569	
200	45.300	0.22650	0.226	650	153.410	0.23601	
300	68.200	0.22750	0.233	670	237.540	0.35454	
400	91.500	0.22880	0.240	680	241.960	0.35582	
500	115.900	0.23210	0.247	700	243.100	0.34729	0.231
550	127.420	0.23168		750	255.630	0.34084	
600	140.240	0.23373	0.254	800	266.300	0.33299	0.231
610	142.850	0.23418		900	290.470	0.32274	0.231
620	145.920	0.23536		1000	313.450	0.31345	0.231
630	148.330	0.23545					

銀

溫度	含有熱量	平均比熱	眞比熱	溫度	含有熱量	平均比熱	眞比熱
100	5.75	0.05753	0.0580	800	51.85	0.06476	0.0717
200	11.68	0.05842	0.0610	900	59.12	0.06559	0.0741
300	17.95	0.05982	0.0616	1000	91.06	0.09106	0.0692
400	24.00	0.06003	0.0651	1100	97.90	0.08900	0.0692
500	30.97	0.06194	0.0660	1200	105.54	0.08795	0.0692
600	37.84	0.06306	0.0680	1300	111.81	0.08601	0.0692
700	44.78	0.06397	0.0701				

金

溫度	含有熱量	平均比熱	眞比熱	溫度	含有熱量	平均比熱	眞比熱
100	3.10	0.03103	0.0338	800	28.16	0.03520	0.0395
200	6.37	0.03184	0.0342	900	32.44	0.03604	0.0410
300	10.00	0.03333	0.0341	1000	36.37	0.03637	0.0427
400	13.21	0.03402	0.0346	100	55.90	0.05082	0.0349
500	16.90	0.03380	0.0360	200	59.53	0.04961	0.0349
600	20.48	0.03414	0.0368	1225			0.0319
700	21.51	0.03502	0.0382	250	61.13	0.04890	

銅

溫度	含有熱量	平均比熱	眞比熱	溫度	含有熱量	平均比熱	眞比熱
100	9.30	0.0931	0.0970	1050	117.18	0.1116	
200	19.00	0.0950	0.0998	1100	173.80	0.1580	
300	29.25	0.0975	0.1034	1150	179.97	0.1565	
400	39.68	0.0992	0.1063	1200	186.24	0.1552	
500	50.50	0.1010	0.1124	1250	192.00	0.1535	0.1220
600	62.16	0.1036	0.1131	1300	198.41	0.1526	
700	73.85	0.1055	0.1170	1350			0.1220
800	85.52	0.1069	0.1213	1400	210.28	0.1502	
900	98.10	0.1090	0.1250	1450			0.1220
1000	110.50	0.1105	0.1310	1500	222.60	0.1484	
1025			0.1336				

銑 鐵 (4.22% C)

溫度	含有熱量	平均比熱	眞比熱	溫度	含有熱量	平均比熱	眞比熱
100	13.08	0.13080	0.131	1000	174.82	0.17482	0.202
200	26.81	0.13405	0.139	1050	185.21	0.17734	
300	41.45	0.13727	0.148	1100	195.30	0.17755	0.207
400	56.00	0.14003	0.159	1150	205.98	0.17911	
500	70.83	0.14546	0.172	1200	263.02	0.21918	0.215
600	88.92	0.14820	0.187	1250	273.50	0.21880	0.215
700	107.96	0.15390	0.207	1300	284.01	0.21847	
800	134.30	0.16489	0.194	1350	294.99	0.21847	0.215
900	154.10	0.17123	0.198				

コバルト

溫度	含有熱量	平均比熱	眞比熱	溫度	含有熱量	平均比熱	眞比熱
100	10.891	0.10891	0.110	1050			0.186
200	22.138	0.11069	0.114	1100	156.230	0.14203	0.199
300	33.726	0.11242	0.128	1150	167.350	0.14552	0.213
400	45.780	0.11445	0.128	1200	177.610	0.14801	0.203
450	52.191	0.11598	0.135	1250	187.830	0.15026	0.208
500	59.270	0.11853	0.135	1300	198.520	0.15271	0.213
600	72.810	0.12135	0.140	1350	210.870	0.15620	0.219
700	87.590	0.12513	0.150	1400	221.030	0.15788	0.225
800	103.840	0.12980	0.160	1520	244.710	0.20671	0.265
900	120.290	0.13365	0.170	1550	322.350	0.20790	0.265
1000	137.750	0.13775	0.181	1570	327.990	0.20830	0.265



ニッケル

溫度	含有熱量	平均比熱	眞比熱	溫度	含有熱量	平均比熱	眞比熱
100	10.800	0.10790	0.111	1100	137.621	0.12511	0.134
200	22.100	0.11073	0.116	1150	144.808	0.12592	
300	34.000	0.11344	0.122	1200	151.752	0.12646	0.136
390	45.763	0.11734	0.131	1250	158.775	0.12702	
500	60.135	0.12027	0.134	1300	166.244	0.12788	0.139
600	72.942	0.12157	0.124	1400	179.418	0.12887	0.142
700	85.260	0.12180	0.124	1500	207.375	0.17825	0.181
800	97.632	0.12204	0.126	1550	276.381	0.17831	0.181
900	110.184	0.12276	0.130	1630	290.873	0.17815	0.181
1000	124.330	0.12433	0.132				

鐵 (0.04% C)

溫度	含有熱量	平均比熱	眞比熱	溫度	含有熱量	平均比熱	眞比熱
100	11.02	0.1102	0.1130	900	151.40	0.1682	0.1700
200	22.66	0.1133	0.1210	990	166.80	0.1687	0.1730
300	35.15	0.1175	0.1320	1100	186.86	0.1699	0.1760
400	49.02	0.1226	0.1440	1200	203.37	0.1696	0.1800
500	64.00	0.1280	0.1590	1300	222.60	0.1698	0.1820
600	80.90	0.1347	0.1780	1400	241.81	0.1725	0.1860
700	100.52	0.1436	0.2150	1500	258.92	0.1727	0.1880
750	112.05	0.1494	0.2510	1570	342.30	0.2177	0.2220
800	126.24	0.1578	0.2730	1600	318.92	0.2178	0.2220
850	139.80	0.1645	0.2620	1630	355.61	0.2177	0.2220

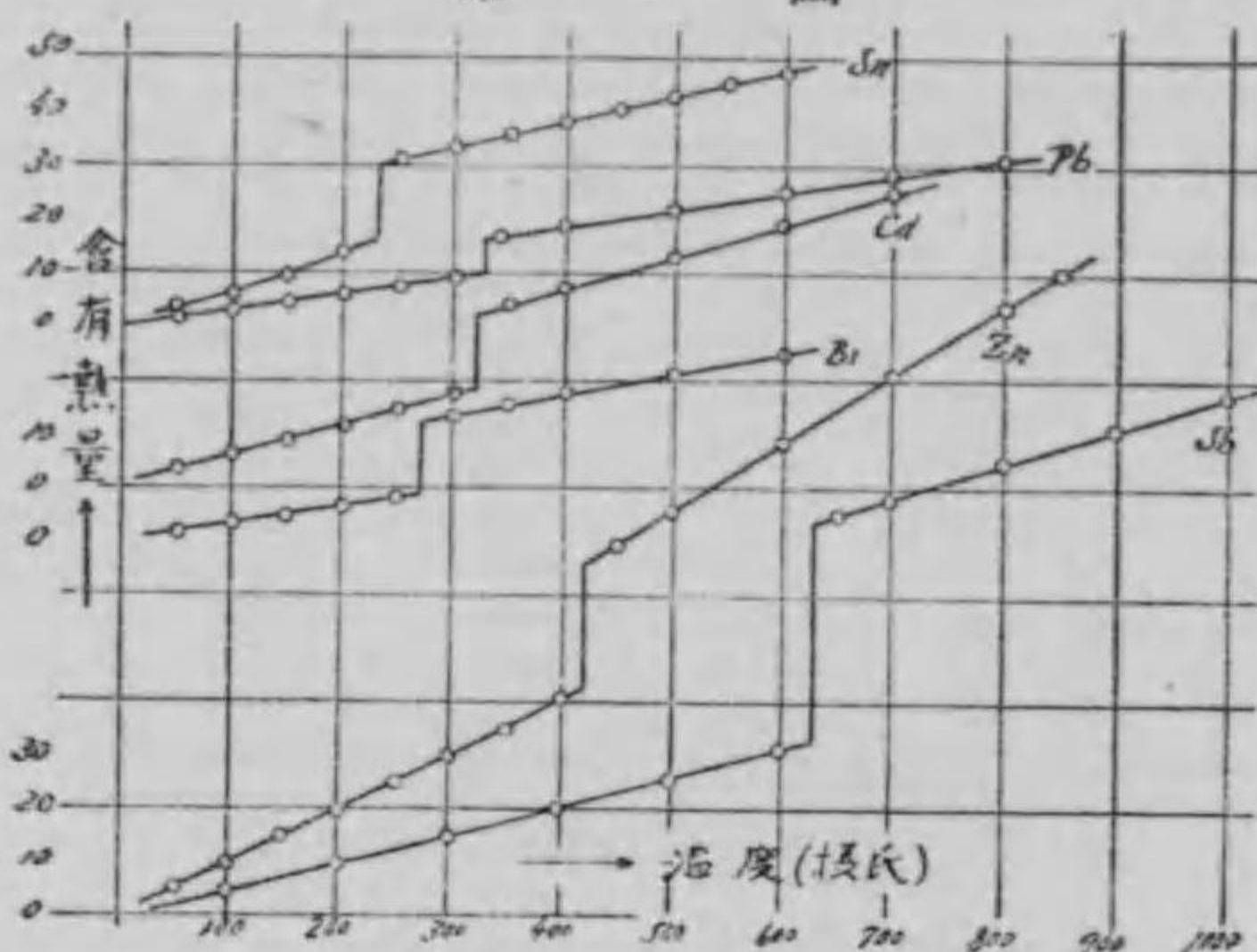
クロム

溫度	含有熱量	平均比熱	眞比熱	溫度	含有熱量	平均比熱	眞比熱
100	11.78	0.11783	0.118	1000	134.77	0.13477	0.167
200	23.83	0.11914	0.121	1100	151.99	0.13817	0.177
300	36.02	0.12005	0.123	1200	170.45	0.14204	0.188
400	48.44	0.12111	0.126	1300	189.20	0.14560	0.200
500	61.09	0.12238	0.131	1400	210.11	0.15008	0.212
600	74.78	0.12463	0.137	1500	231.82	0.15441	0.225
700	88.75	0.12679	0.144	1550	242.60	0.15661	0.232
800	103.27	0.12909	0.151	1620	325.10	0.20069	0.187
900	118.73	0.13192	0.158	1640	828.85	0.20052	0.187

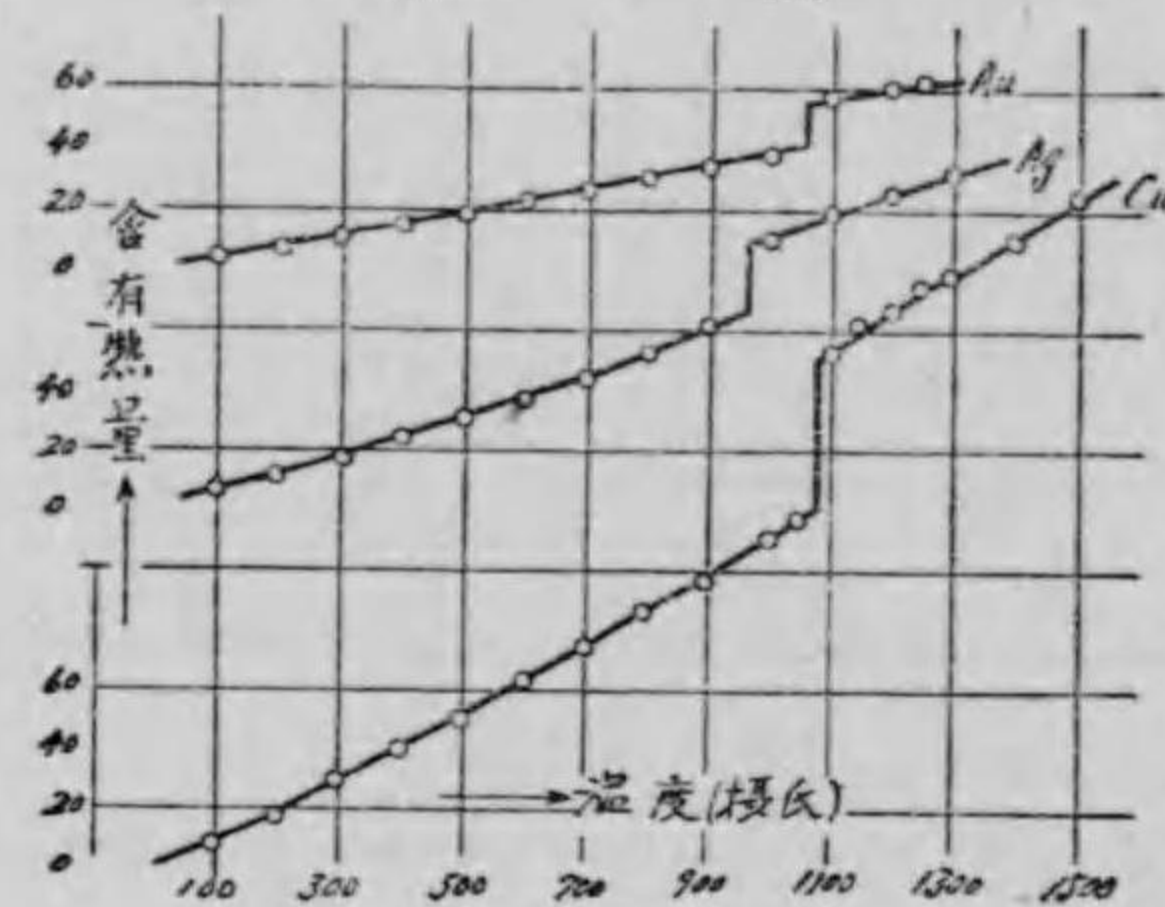
(b) 含有熱量と平均比熱

試料が熱量計に與へたる熱量とその溫度との關係を示せるものは第1~3圖なりとす。

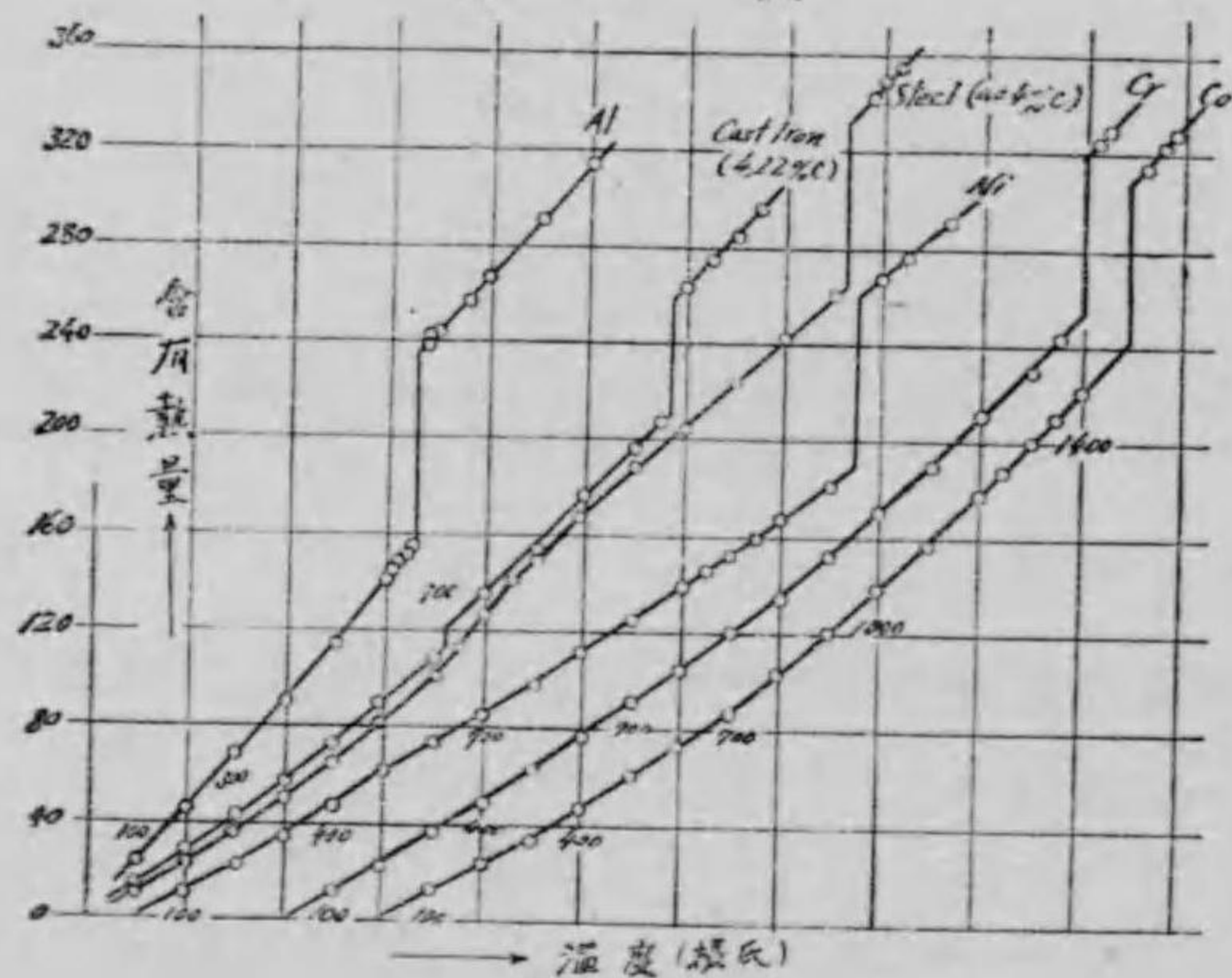
第 1 圖



第 2 圖

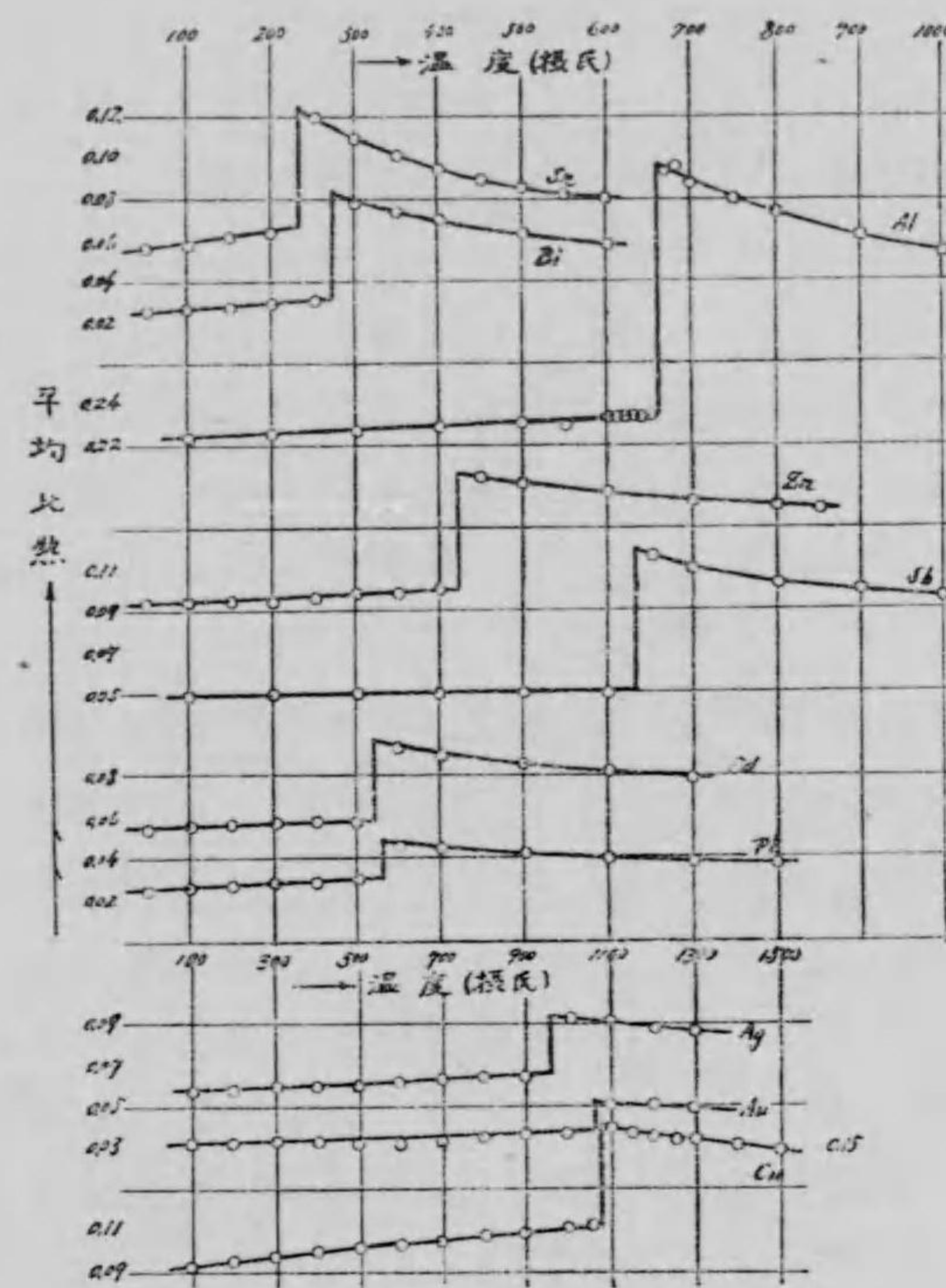


第 3 圖

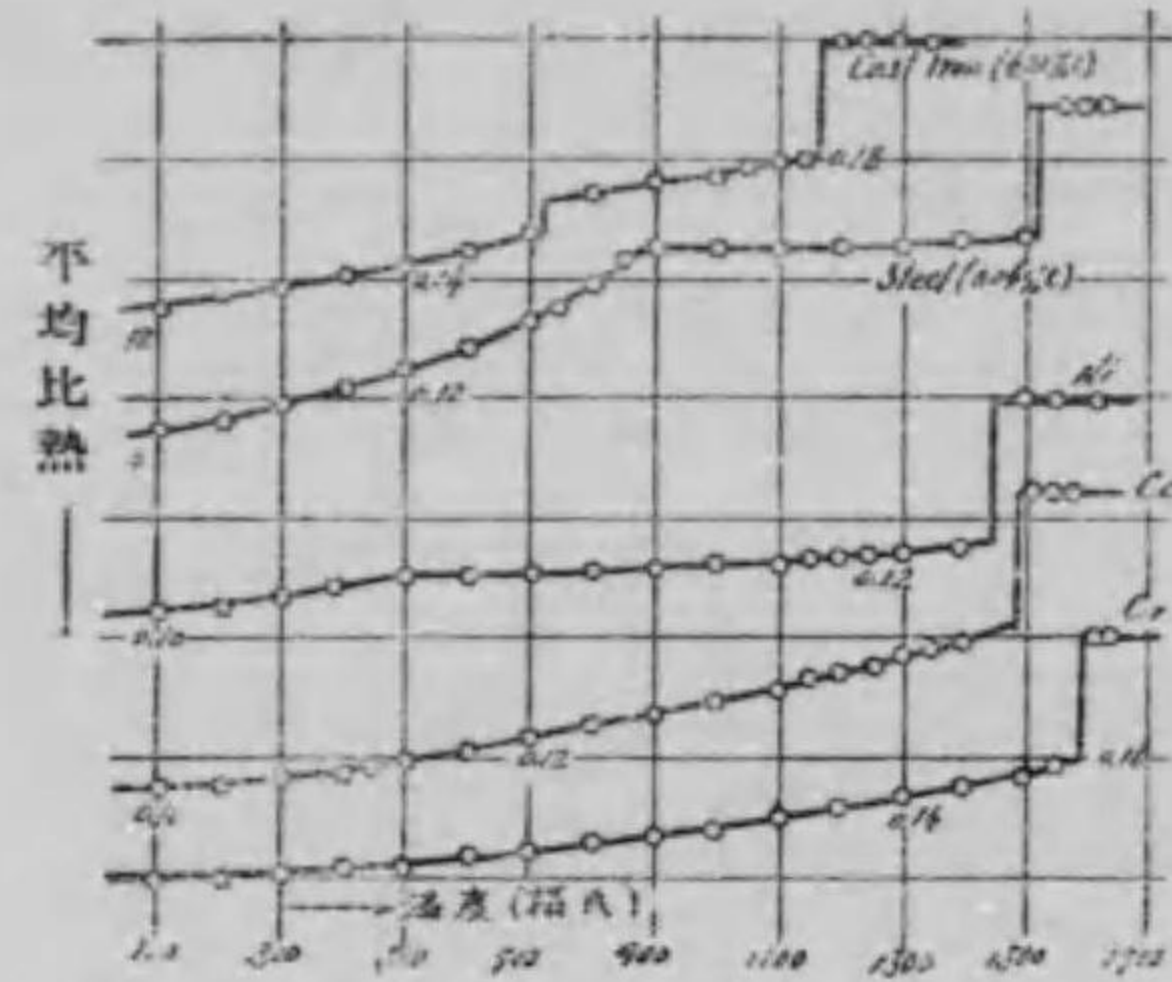


又試料の平均比熱はその含有する熱量と温度との關係より  
して知る事を得即ち第4~5圖にして眞比熱の關係を示せるも  
のは第8~10圖なりとす。

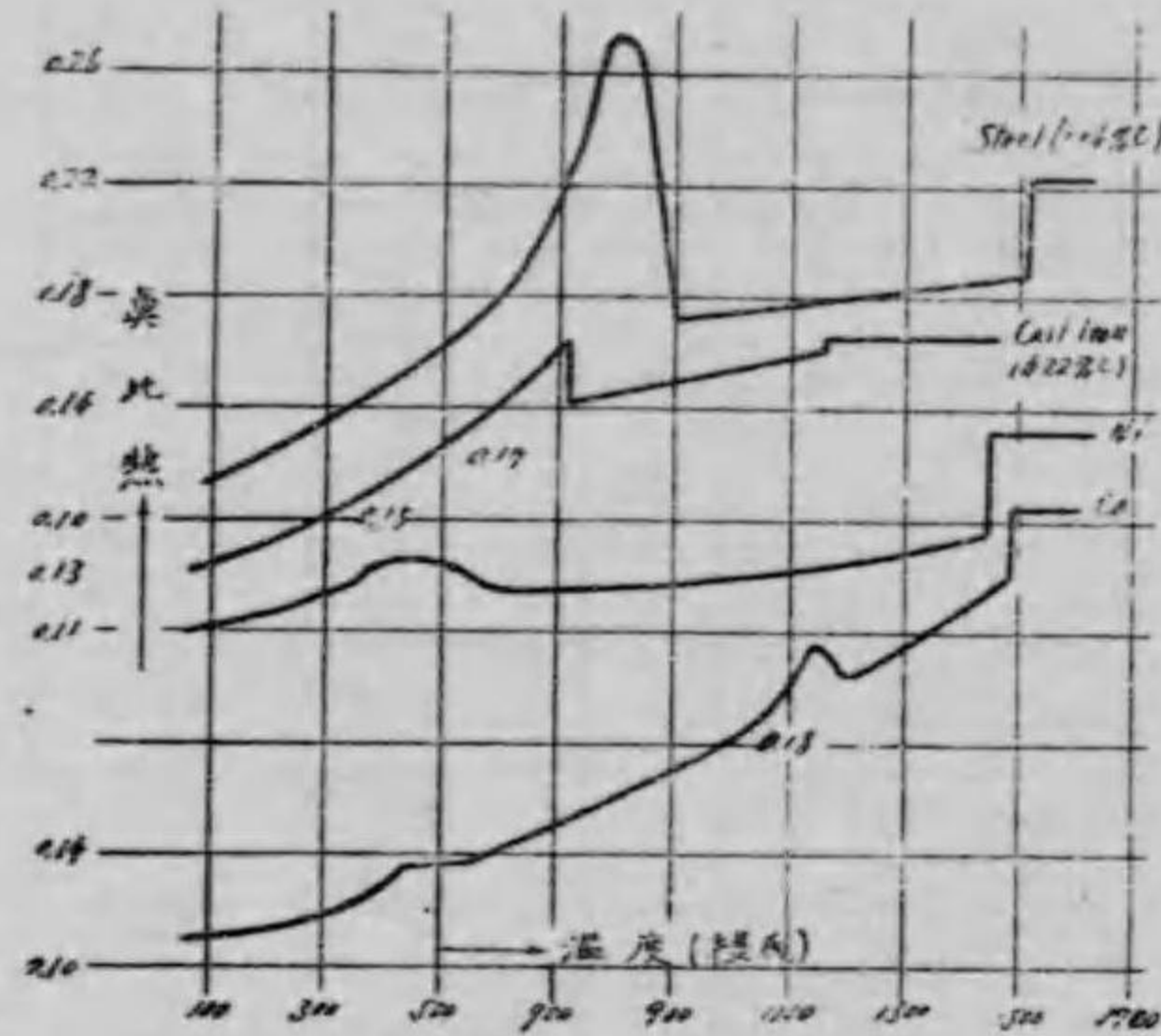
第 4 圖



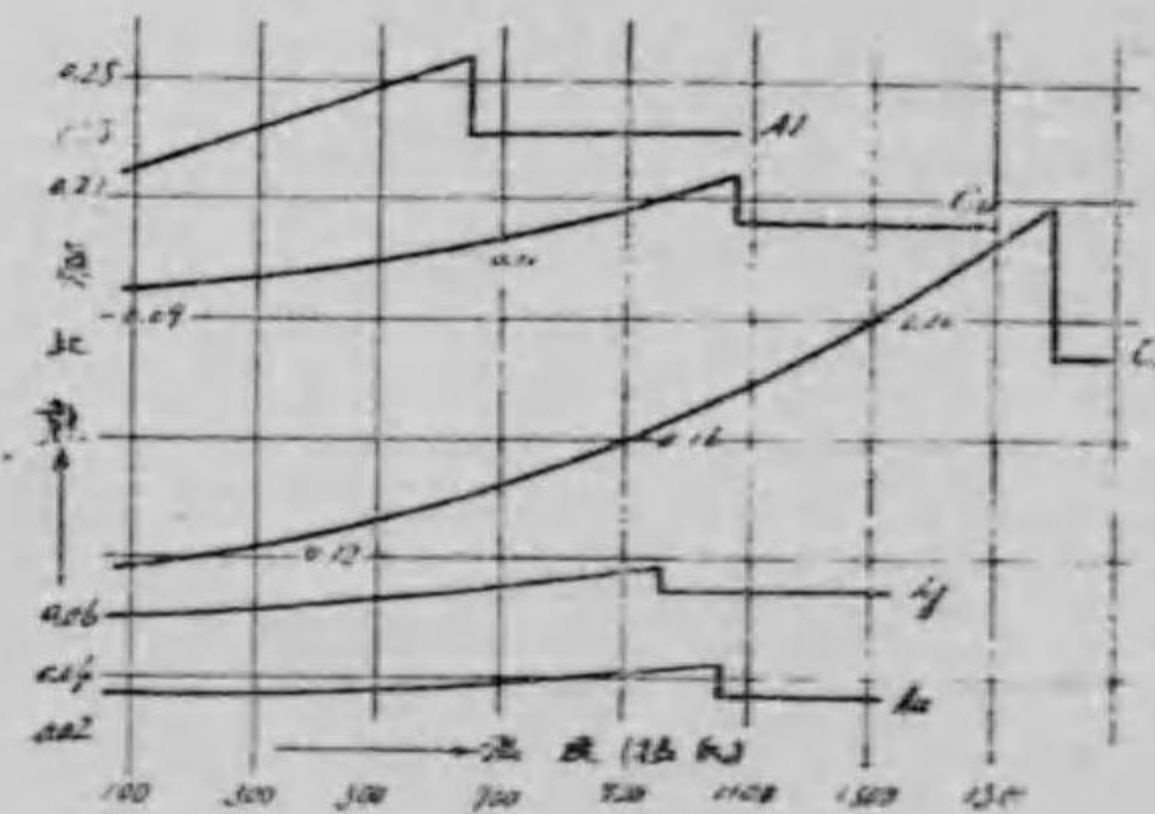
第 5 圖



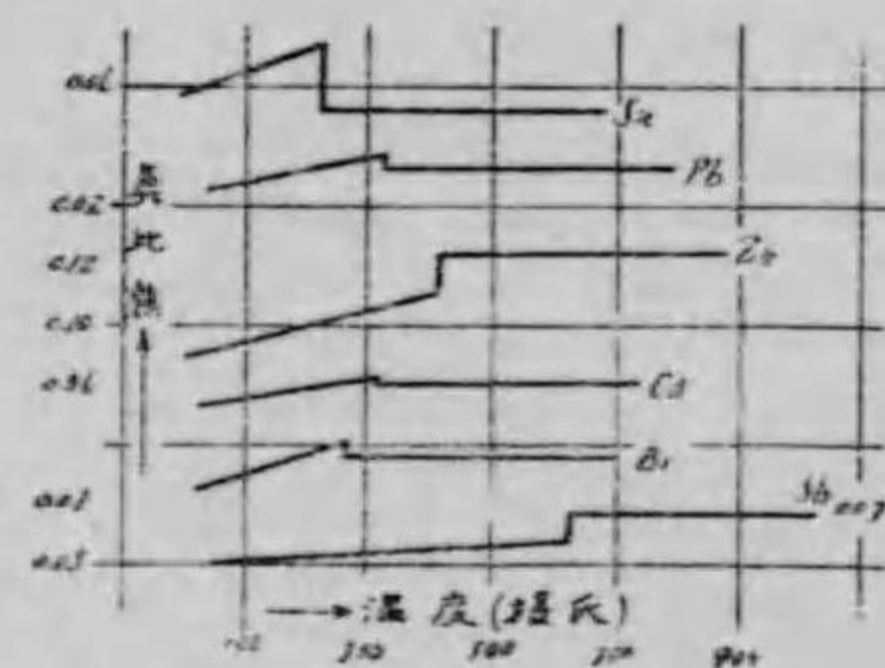
第 8 圖



第 9 圖



第 10 圖



是等の結果よりして次の事實を得。

1. 強磁性物質、鐵、ニッケル、コバルト、銑鐵にありては融解點以下の含有熱量曲線は徐々に進行する磁氣的變化並に同素的變態の爲めに多少複雑せる形を呈す。

2. 融解點以上に於ける含有熱量曲線は殆んど直線的なり。

3. 強磁性ならざる金屬にありては融解點以下に於ける平均比熱は温度の上昇と共にその増加徐々なれども直線的にして錫、蒼鉛、カドミウム、鉛、亞鉛、アンチモン、アルミニウム、金、銀、銅、及びクローム等は此の種に屬し融解點に於ては是等金屬の平均比熱は急激に増加し而して後漸次減少す。

4. 強磁性金屬の平均比熱は強磁性の範圍に於ては直線的よりも稍々急激に増加しその後融解點に至る迄は直線的に増加す融解點に於てはその増加急にしてその後に於ては殆んど一定なり。

5. 融解點以下に於ける強磁性ならざる金屬の眞比熱は直線的に或は稍々急激に増加す融解點に於ては凡ての金屬の眞比熱は亞鉛及びアンチモンを除きては急に減少し融解點以上に於ては一定の値を取る。

6. 強磁性の金屬及びその合金の眞比熱は強磁性の範圍にありては急激なる變化をなし比熱對温度曲線に於て極大を示す、コバルトは<sup>(33)</sup>460°C附近に變態點を有す此の變態點以下に於ては六角密格子にして是れ以上に於ては平面立方格子を示し兩者共強磁性なり此故にコバルトに於ては眞比熱曲線中に於て二箇所に極大を觀る、常磁性の範圍に於ては是等の金屬の比熱はその融解點に至る迄全く直線的なり而してこの眞比熱對温度曲線は示差温度曲線(熱分析)に於て一般に得らるゝ發生熱量對



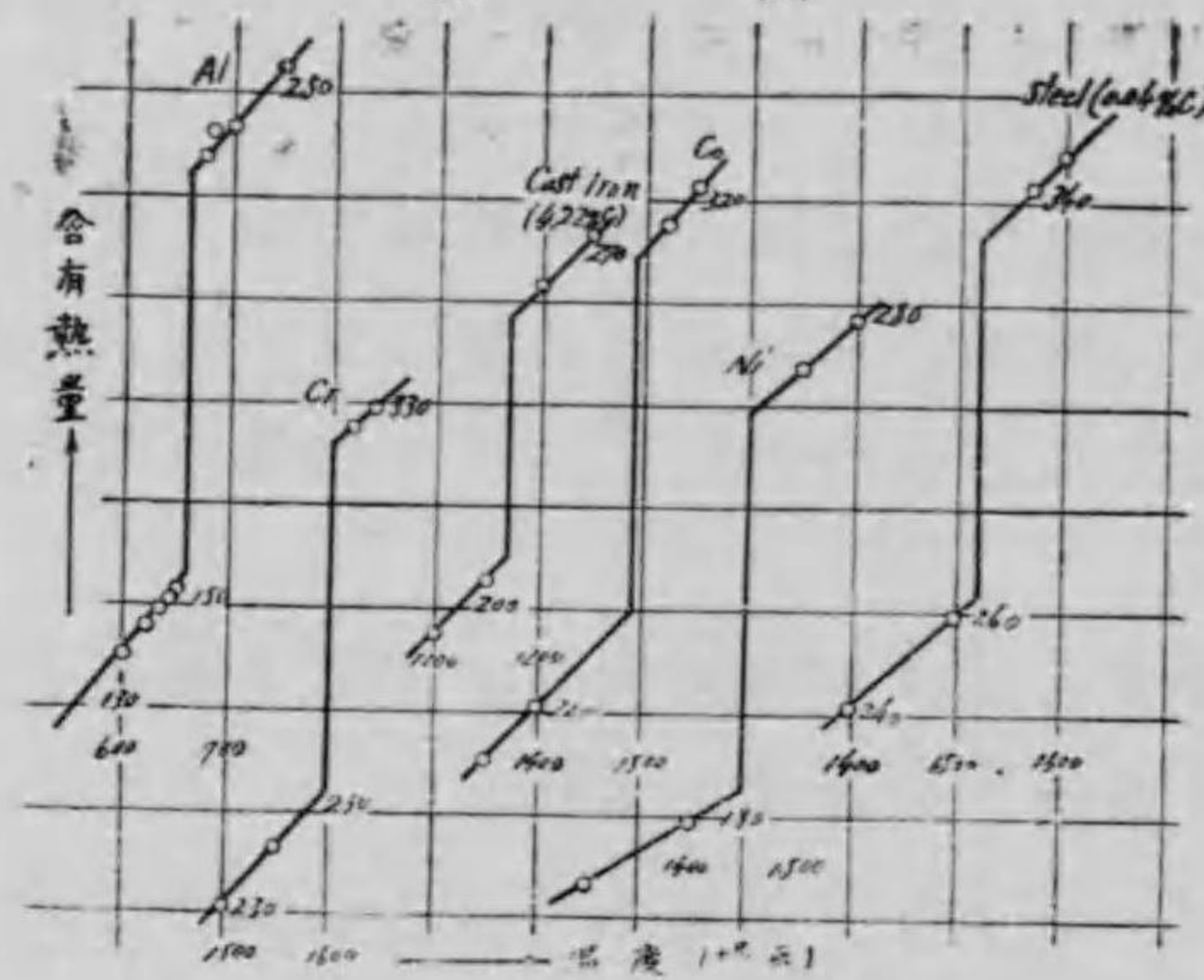
温度曲線)と全く同様なるべきは當然なり。

7. 茲に測定せる諸金屬の眞比熱は融解後に於ては温度によりて變化せず此の事實は本多教授の理論即ち溶融金屬の原子熱は温度に無關係にして且つ液体及び固体の原子熱の差は正或は負となること云へる事を確むるものなり。

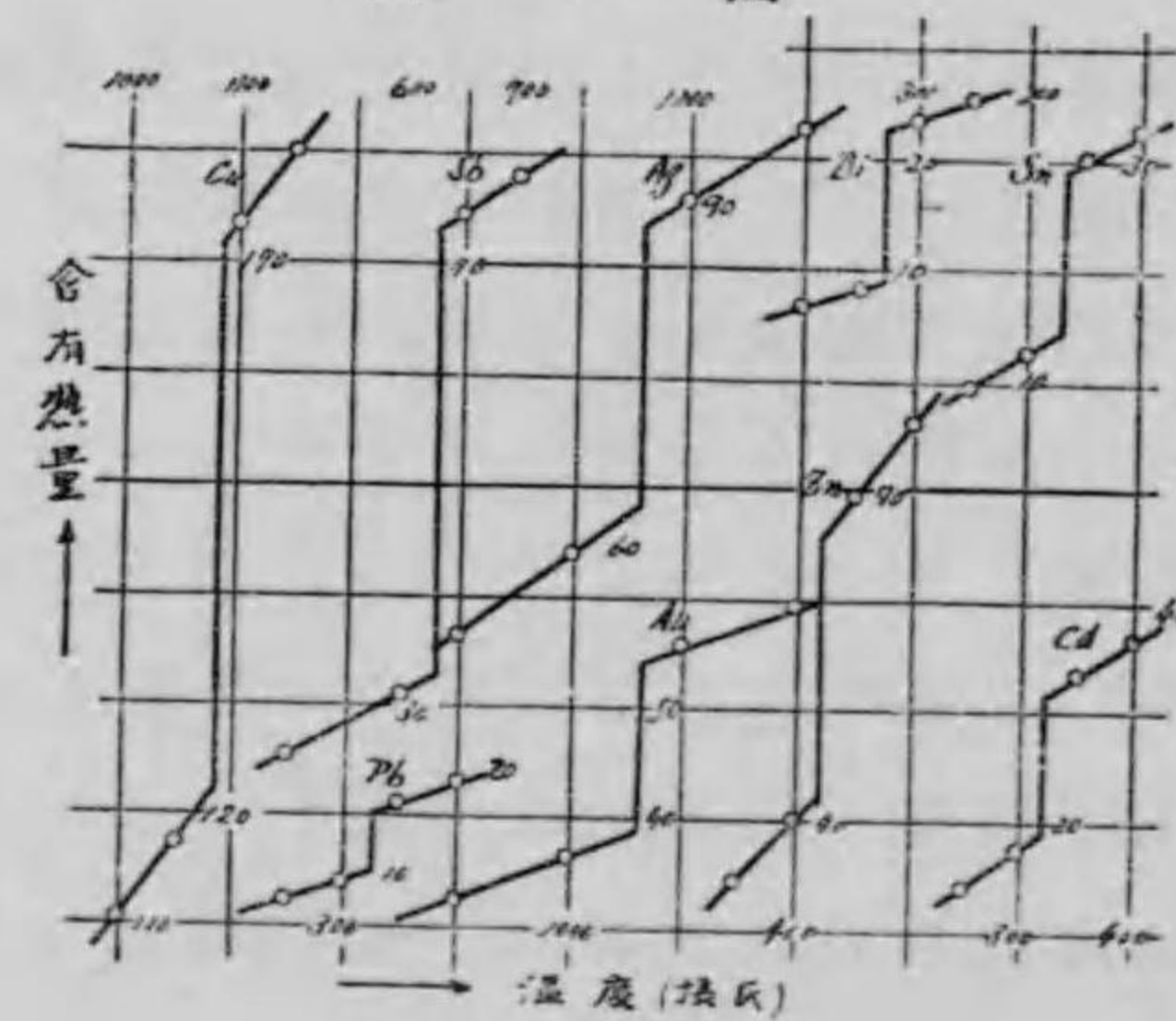
(c) 融解の潜熱

融解點の前後に於ける含有熱量の差よりして各金屬の融解熱を求むる事を得此の關係を明白ならしむるが爲めに第6~7圖に示せり。

第 6 圖



第 7 圖



此の結果と他の研究者の得られたる結果を比較すること次の如し。

融 解 の 潜 熱

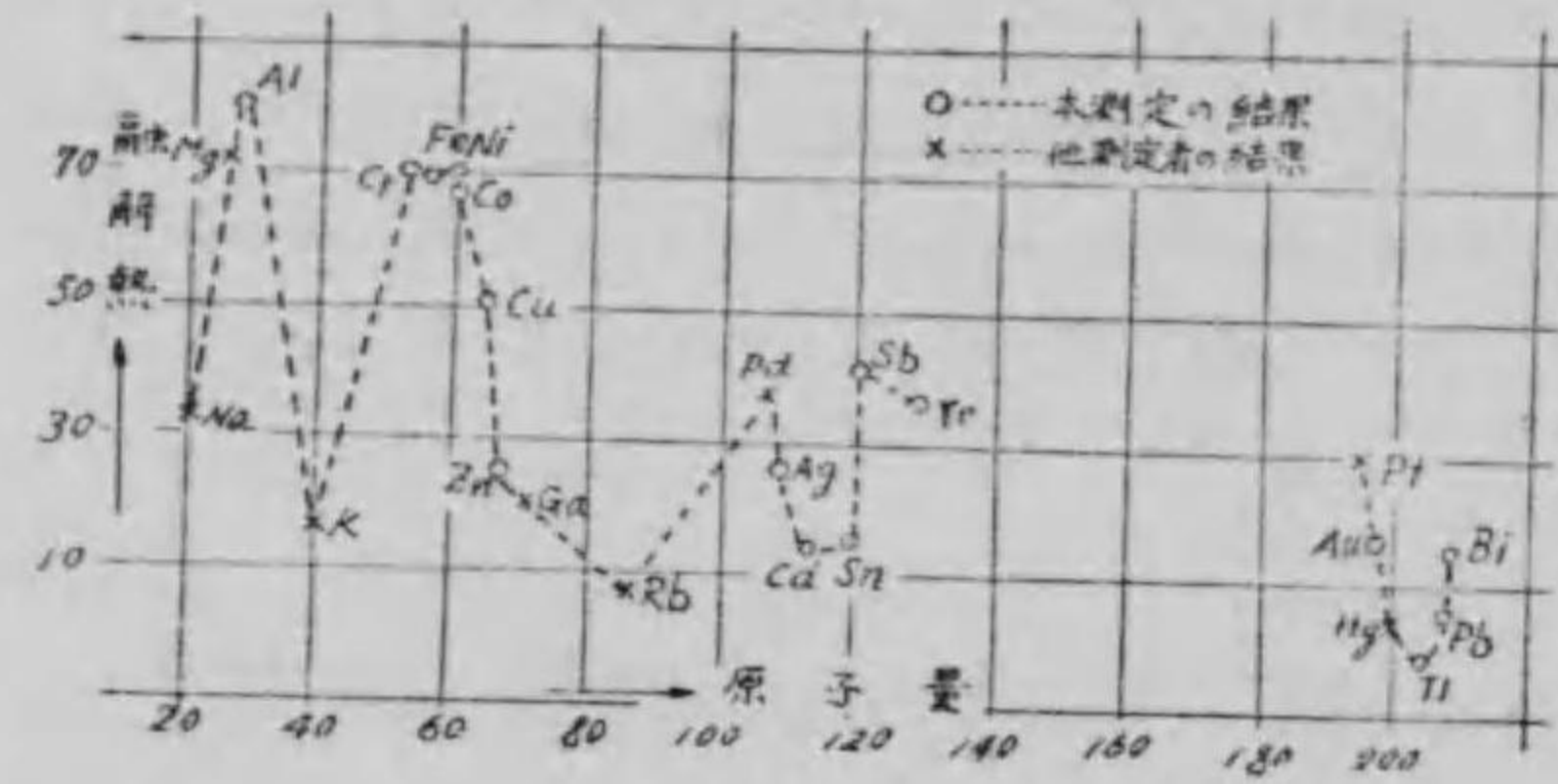
物 質	著 者	飯 高 氏	ロバートソン氏	キニュースト及 びモイテン氏	原 子 量
錫	14.20	13.3 <sub>8</sub>	14.05	13.79	118.70
普 鉛	14.10	12.2 <sub>4</sub>	12.64 (35)	10.23	208.00
カドミウム	12.90		13.70 (36)		112.40
鉛	5.50	5.5 <sub>3</sub>	6.15	5.47	207.20
亜 鉛	23.60	23.1	28.10 (35)	23.01	65.37
アンチモン	40.75			38.86	120.20
アルミニウム	79.64		77.00 (37)	93.96	27.10
銀	21.90		21.10 (36)	26.02	107.88
全 金	15.73		23.50 (38)		197.20
銅	49.95		43.30 (38)	40.97	63.57
ニッケル	70.40		73.00 (26)	56.08	58.68
鉄 鐵 4.22% C	47.00			59.00 (39)	
鐵 0.04% C	69.20			49.10	55.84
コバルト	67.00			58.20	58.97
クローム	70.05			32.00	52.00

此の表を通覽するに測定者によりて相當の差異あるを認めらる融解點の比較的高き金屬の融解熱測定にありては特に注意しその前後に於ける含有熱量の數回の實驗の平均誤差は2%以内なる事を得たり。F. Wirst<sup>(29)</sup>の値と比較するに比較的低温度の融解熱は殆んど相似たるも高温度に融解點を有する金屬、例へば、鐵、ニッケル、コバルト、クローム、等にありては可なりの相異あるを知る、數年前 W. P. White<sup>(26)</sup>がニッケルにつきて得たる値は本實驗の結果と殆んど相似たり。

今得られたる融解熱と今日迄他の測定者によりて得られたる融解熱を引用し來りてその物質の原子量とを比較するに原子量の増加するに従ひて融解熱は週期的に減少するを認む。

(第11圖参照)

第 11 圖



(1) Science, 8 (1898), 6-11.  
 (2) Chem. News, 73 (1898), 16-18. Roy. Soc. Proc. 66 (1900), 244-247.  
 Roy. Soc. Phil. Trans., 194 (1900), 233-255. 201 (1903), 37-43.  
 Roy. Soc. Proc., 71 (1903), 220-221.  
 (3) Wied. Ann., 66 (1898), 141-145. (4) Archives d. Sciences, 10 (1900), 144-148.  
 (5) Ann. d. Phys., 1 (1900), 257. (6) Phys. Zeitsch., 4 (1902), 105-106.  
 (7) Zeitsch. Phys. Chem., 71 (1910), 257-300.  
 (8) Metallurgie, 7 (1910), 164-168. (9) Ann. d. Physik, 33 (1910), 65-78.  
 (10) Ann. d. Physik, 31 (1910), 597-603.  
 (11) Roy. Soc. Phil. Trans., 213 (1913), 119-185; Roy. Soc. Proc., 88 (1913), 549-560.  
 (12) Phys. Zeitsch., 10 (1909), 586. (13) Sic. Paper Bur. Stds., 231 (1914).  
 (14) Proc. Roy. Soc., 39 (1913), 158.  
 (15) Akad. Wiss. Wien. Sitz. Ber., 114 20 (1905), 657-668.  
 (16) Zeitsch. Anorg. Chem., 87 (1914), 81-119.  
 (17) Ann. d. Mines, 7, (1) (1874), 224; Berg-u. Hüttenmann Ztg., (1874), 15;  
 Dingl. Journ., 211 (1874), 527.  
 (18) öf. Stockh., (1829), 157; Pogg. Ann., 19 (1830), 133-134.  
 (19) Ann. Chim. Phys., 24 (1848), 136-156, 274-276; Pogg. Ann., 76 (1849), 432,  
 596-597; 75 (1848), 462.  
 (20) Bull. de Bruscelles, 3, (11) (1886), 400-401.  
 (21) Mem. Ist. Lombarda, 16 (1891), 1.  
 (22) Phil. Mag., 5, (4) (1877), 320; Chem. Zbl., (1877), 675.  
 (23) Journ. Frankl. Inst., (1887); Zs. Ph. Ch., 42 (1903), 620.  
 (24) Chem. Soc. Journ., 81, 82 (1902), 1233, 1243; Proc. Chem. Soc., 18 (1903), 131.  
 (25) Metallurgie, 5 (1908), 183-184. (26) Chem. & Met. Eng., 25 (1921), 17-21.  
 (27) Engineering, 92 (1911), 419. (28) Zeitsch. f. d. Phy. u. Chem., 2 (1914), 109.  
 (29) V. D. I. Forschungsarbeiten, 204 (1918); Zeitsch. Instrumentenk., 39 (1919), 294-295.  
 (30) Tohoku Univ. Sci. Rep., 8 (1919), 99-114.  
 (31) Sill. Journ., (4), 29 (1910), 93, 161. (32) Ferrum, 2 (1914), 257; 13 (1916), 1.  
 (33) Masamoto, Kinzoku-ke-Kenkyū, 2 (1925), 877.  
 (34) Phil. Mag., 45 (1923), 189-192.  
 (35) Person; Ann. Chim. Phys., (3) 24 (1848), 136-156.  
 (36) Person; Ann. Chim. Phys., (3) 24 (1848), 274-276.  
 (37) G. Ezer Griffiths, (1914). (38) J. W. Richards; Jour. Frankl. Inst., (1887).  
 (39) Schmidt; Metall., 7 (1910), 164. (40) Landolt.

### 數種の金屬の融解熱並に變態熱量に就きて

海野三朗

#### I 緒言

筆者は前に混合法に依りて諸金屬の融解熱を測定し、次で各段温度の間隔を可及的小にして同方法に依りて、ニッケル及びコバルトの高温に於ける含有熱量を測定し、是より兩金屬の變態熱量を求めたりしも變態熱量の小なるタリウム及び炭素鋼に於ける A. 變態の如きにありては甚だ正確を期し難きを思ひ、本多教授の指導を仰ぎて示差法により變態熱量並に融解熱を測定して筆者が前に得たる炭素鋼の場合と比較せんと企てしものなり、即ち炭素含有量 4.31% にして前に融解の潜熱を測定せると相似たる試料を採れり、從て前に得られたる融解熱と對照し、高温に於ける 4.31% 炭素の鑄鐵の比熱の値を確むる事を得べし、尙此外タリウム及び滿俺の融解熱をも求めたるを以て前に求めたる金屬の融解熱と共に諸金屬の融解熱とその原子量との間の關係を知るに便なる可し、示差法に依りて試料の一瓦が含有する熱量及び極めて接近せる兩温度に於て含有する熱量の差を求め、これよりして平均比熱並に眞比熱をも合せて算出せるものなり。

#### II 實驗裝置並にその方法

筆者が前に行へる混合法に本多教授の指導を仰ぎ、多少の改良を加へたるものなるを以て簡單なる解説にとゞむる事とせり、熱量計としては全く同様のもの二個を同一槽内に納め、又電

氣爐に於ても同様のもの二個を熱量計に對して相反せる方向にあらじめ熱量計との間は石綿板にて熱の副射を防がしむ、熱量計並に電氣爐の大きさは前に行へる混合法の場合と全く同様なり。

兩電氣爐内に保持せられたる試料の溫度は互に 10°C 乃至 20°C の溫度の一定の差を保たしむ、而して一定の溫度に到達して後その溫度に保持せらるゝ事約 15 分にして同時に各熱量計の眞上に軌道に依りて各電氣爐が持ち來たさるゝや否や自動的に試料が熱量計内に落下せしめらる、熱量計の蓋の開き、密閉せられたる電氣爐の蓋の開きと試料が落下せしめらるゝ時間とは殆んど同時にして試料が落下後直に熱量計の蓋及び電氣爐の蓋は同時に自動的に密閉せらるゝ如く装置せり、兩熱量計内の攪拌器は同一モーターによりて同一速度にて回轉せしめらる、電氣爐が原位置を出發して後原位置に復する迄の時間は約二秒時以内なる事を得たり。

試料の酸化を防ぐ爲めには前の場合の如く清淨せられたる水素を充分に電氣爐内に通せしめたるを以て實驗前後に於ける試料の重量の差より生ずる誤差は殆んど計算に入り來らざりき。

水當量の測定には純銀、純銅に依りて熱量計に與ふ可き熱量を種々に變化しその都度熱量計内の蒸溜水の溫度を全く同一にし熱量と溫度の上昇との關係を求めたるに熱量計に與へたる熱量が 3500 カロリーに至るも熱量と溫度との關係はよく一直線上に來るを知れり、是によりて見れば本測定の範圍内に於ては水當量は熱量計に與ふる熱量とは殆んど無關係なるを知るを得べし、斯くして求めたる水當量の値は 16.60 カロリー、又寒

暖計その他よりして 16.41 を得たるを以てその平均として 16.50 カロリーを採用する事とせり、兩熱量計の水當量の差は殆んど同一にして觀測に入り來らざりき、熱量計内の蒸溜水は各々 500 瓦にして測定毎に新にし且つ室内の溫度と蒸溜水の始めの溫度との差は可及的小にして室内の溫度をして 0.5°C 以内上温にあらしむ、是正確なる結果を得んには最も必要なる事項なればなり、試料が熱量計に落下せる後溫度の上昇と時間との關係よりして副射なく上昇す可き溫度の讀みを探れるは前の場合と同様なり、實驗前にありて兩熱量計内の水の溫度を全く同一になす事は特に注意す可き事なりとす。

次式は試料の含有熱量及び兩溫度に於て試料が含有する熱量の差を計算するに用ひたるものなり、

$$C_1 m_1 (T_1 - t_3) = (W + w) (t_3 - t_0)$$

$$C_2 m_2 (T_2 - t_4) = (W + w) (t_4 - t_0)$$

$$C_1 M_1 (T_1 - t_3) - C_2 M_2 (T_2 - t_4) = (W + w) (t_3 - t_4)$$

茲に

$C_1$  = 試料の高温に於ける平均比熱

$C_2$  = 試料の低温に於ける平均比熱

$W$  = 熱量計内の水の質量

$w$  = 熱量計の水當量

$m_1$  = 高温に保持せられたる試料の質量

$m_2$  = 低温に保持せられたる試料の質量

$t_0$  = 熱量計内の始めの水の溫度

$t_3$  = 高温に保持せられたる試料によりて上昇せる熱量計内の水の溫度

$t_4$  = 低温に保持せられたる試料によりて上昇せる熱量計内の水の温度

$T_1, T_2$  = 加熱せられたる試料の温度

温度の上昇を精確に測定せんとし熱電錐の兩端を始め兩熱量計内に挿入して測定せるも困難多く却て不結果に終りたるを以て一度の千分の一度目盛のベックマン氏寒暖計を兩者に挿入して測定せる結果毎回の測定平均誤差は何れも 0.25 % 以下にして多くは 0.10 - 0.15 % なる事を得たり。

### III 試料の準備並にその分析表

實驗に供せられたるは、炭素鋼、銑鐵、滿俺及びタリウムなり、タリウムはカールバウムの製品にして、滿俺は杉林金屬精鍊所製なり、又炭素鋼及び銑鐵は本所製品なり、炭素鋼及び銑鐵は棒狀にして約 15 瓦内外のもの各々數拾個を作り、滿俺は約 7 乃至 8 瓦の塊にして、タリウムは直徑約 5 耗の棒にしてその重量は 6 乃至 7 瓦前後のものなり、タリウムは酸化し易く多くは表面に酸化物を生せるを以て實測前に當りて表面を磨き清淨にし金屬光澤を發せしめたるものを使用せり、實驗前後に於ては重量に於ては更に相違を認め難きも實驗後に於て表面多少曇れるを認めたりき。

各試料の分析次表の如し。

試料	不純物	炭素(%)	硅素(%)	滿俺(%)	燐(%)	硫黄(%)	銅(%)	鐵(%)
炭素鋼	鋼	0.570	0.117	0.090	0.029	0.011	.....	.....
炭素鋼	鋼	0.940	0.190	0.060	0.044	0.012	.....	.....
炭素鋼	鋼	1.160	0.350	0.080	0.037	0.012	.....	.....
銑鐵	鐵	4.310	1.110	0.530	0.120	0.022	0.21	.....
滿俺	俺	0.220	0.167	98.020	.....	.....	0.037	1.335

タリウム(99.47%) カルツウム(0.32%) マグネシウム(0.13%) アルミニウム(0.688%) 鐵(0.038%)

### IV 測定の結果

#### (1) 觀測の事實

4.31 % 炭素の銑鐵に於ては融解點、タリウム及び滿俺にありてはその變態點及び融解點を清淨せる水素を充分に流じて加熱及び冷却を行ひ下の結果を得たり。

	變態點(°C)	融解點(°C)
滿 俺	835°, 1044°	1221°
タリウム	232°	303°
銑 鐵		1169°

滿俺の變態點及び融解點は石原寅次郎教授の結果に比するに 840° に於けるものは 5° 低く 1085° に於けるものは 41° 低く融解點は約 11° の高温を示すを知る、滿俺の融解點は既に數多の研究<sup>(2)</sup>者によりて報せられたるもその結果は互に 20° 乃至 30° の差異あり、是れ純なるものを得難く従つて之に入り來る不純物によりて著しく影響せらるるものの如し。

タリウムに於てはその變態點は研究者<sup>(3)</sup>によりて數度の差異あるを認めれ共淺原<sup>(4)</sup>氏の得られたるものと全く相一致し本實驗によりて得られたる融解點は 303° にして他測定者<sup>(5)</sup>の値と殆んど相一致す。

- (1) Kinzoku-no-Kenkyu 3 (1926), 17.
- (2) Heraeus, ZS. Elch. 8 (1902), 185, 328.  
Zemczuz, Efremow, ZS. anorg. Ch. 57 (1908), 243.  
Sahnen, ZS. anorg. Ch. 57 (1908), 1. 1.  
Hindrichs, ZS. anorg. Ch. 59 (1908), 414.  
Ruff, Gersten, Ber. Chem. Ges. 46 (1913), 400.
- (3) Lewkonja, ZS. anorg. Ch. 52 (1907), 452.  
Petrenko, ZS. anorg. Ch. 50 (1906), 133.  
Werner, ZS. anorg. Ch. 83 (1913), 275.
- (4) Sci. paper of the Inst. of Phy. & Chem. Res. 2 (1925), 125, 253.
- (5) Vegesack, ZS. anorg. Chem. 52 (1907), 30.  
Kurnakow, Puschin, ZS. anorg. Chem. 30 (1902), 91; 52 (1907), 430.  
Petrenko, ZS. anorg. Ch. 50 (1906), 133.
- (6) Sci. Rep. 9 (1920), 401.

銑鐵の融解點は石原寅次郎教授の得られたる値に殆んど相似たる結果を得。

(2) 含有熱量並に比熱

前述せる方法によりて同一溫度に於て二回乃至三回の測定を行ひて含有熱量の平均値を求めたり、毎回の平均誤差は 0.13% 前後なりき、從つて是等よりして各溫度に於ける平均比熱及び眞比熱を計算して列記する事とせり、その結果は次の如し。

銑 鐵 (4.31% C)

溫度	全熱量	平均比熱	眞比熱	溫度	全熱量	平均比熱	眞比熱
1000	176.030	0.1760	0.2025	1180	260.612	0.2209	0.2155
1050	186.112	0.1773	0.2051	1190	262.874	0.2209	0.2155
1100	196.702	0.1788	0.2075	1200	264.985	0.2208	0.2155
1120	200.761	0.1793	0.2086	1210	267.077	0.2207	0.2155
1130	203.010	0.1797	0.2090	1230	271.286	0.2206	0.2155
1140	205.222	0.1800	0.2096	1250	275.472	0.2204	0.2155
1150	207.332	0.1803	0.2100	1270	280.005	0.2205	0.2155
1160	209.441	0.1806	0.2107				

炭 素 鋼 (0.57% C)

溫度	全熱量	平均比熱	眞比熱	溫度	全熱量	平均比熱	眞比熱
130	14.502	0.1116	0.1120	210	21.501	0.1167	0.1641
140	15.622	0.1116	0.1133	212.5	.....	.....	0.1670
150	16.762	0.1118	0.1158	220	26.203	0.1191	0.1179
160	17.941	0.1121	0.1180	230	27.435	0.1193	0.1183
170	19.151	0.1127	0.1210	240	28.691	0.1196	0.1191
180	20.370	0.1132	0.1241	260	31.202	0.1200	0.1208
190	21.659	0.1140	0.1292	280	33.757	0.1206	0.1238
200	22.948	0.1147	0.1432	300	36.302	0.1210	0.1270

炭 素 鋼 (0.94% C)

溫度	全熱量	平均比熱	眞比熱	溫度	全熱量	平均比熱	眞比熱
130	14.989	0.1153	0.1121	210	25.304	0.1205	0.1712
140	16.110	0.1151	0.1135	212.5	.....	.....	0.1720
150	17.245	0.1150	0.1160	220	27.000	0.1227	0.1161
160	18.405	0.1150	0.1188	230	28.161	0.1224	0.1168
170	19.593	0.1153	0.1228	240	29.329	0.1222	0.1180
180	20.821	0.1157	0.1270	260	31.689	0.1219	0.1207
190	22.091	0.1163	0.1382	280	34.103	0.1218	0.1243
200	23.473	0.1174	0.1561	300	36.589	0.1220	0.1280

炭 素 鋼 (1.16% C)

溫度	全熱量	平均比熱	眞比熱	溫度	全熱量	平均比熱	眞比熱
130	15.075	0.1160	0.1122	210	25.427	0.1211	0.1822
140	16.197	0.1157	0.1147	212.5	.....	.....	0.1840
150	17.344	0.1156	0.1170	220	27.130	0.1233	0.1159
160	18.514	0.1157	0.1201	230	28.289	0.1230	0.1171
170	19.715	0.1160	0.1243	240	29.460	0.1228	0.1190
180	20.958	0.1164	0.1332	260	31.840	0.1225	0.1231
190	22.290	0.1173	0.1474	280	34.302	0.1225	0.1277
200	23.764	0.1188	0.1663	300	36.856	0.1229	0.1320

タ リ ウ ム

溫度	全熱量	平均比熱	眞比熱	溫度	全熱量	平均比熱	眞比熱
100	3.167	0.0317	0.0321	260	9.320	0.0358	0.0389
150	4.826	0.0322	0.0338	280	10.202	0.0364	0.0433
170	5.493	0.0323	0.0345	290	10.647	0.0367	0.0459
190	6.189	0.0326	0.0354	300	11.091	0.0370	0.0479
200	6.516	0.0327	0.0359	310	15.092	0.0487	0.0341
210	6.873	0.0327	0.0364	330	15.789	0.0479	0.0341
220	7.297	0.0332	0.0371	350	16.465	0.0470	0.0341
230	7.648	0.0333	0.0380	400	18.232	0.0456	0.0341
235	8.412	0.0354	0.0333	450	19.895	0.0442	0.0341
240	8.590	0.0358	0.0343	500	21.590	0.0432	0.0341
250	8.938	0.0358	0.0365				

滿 俺

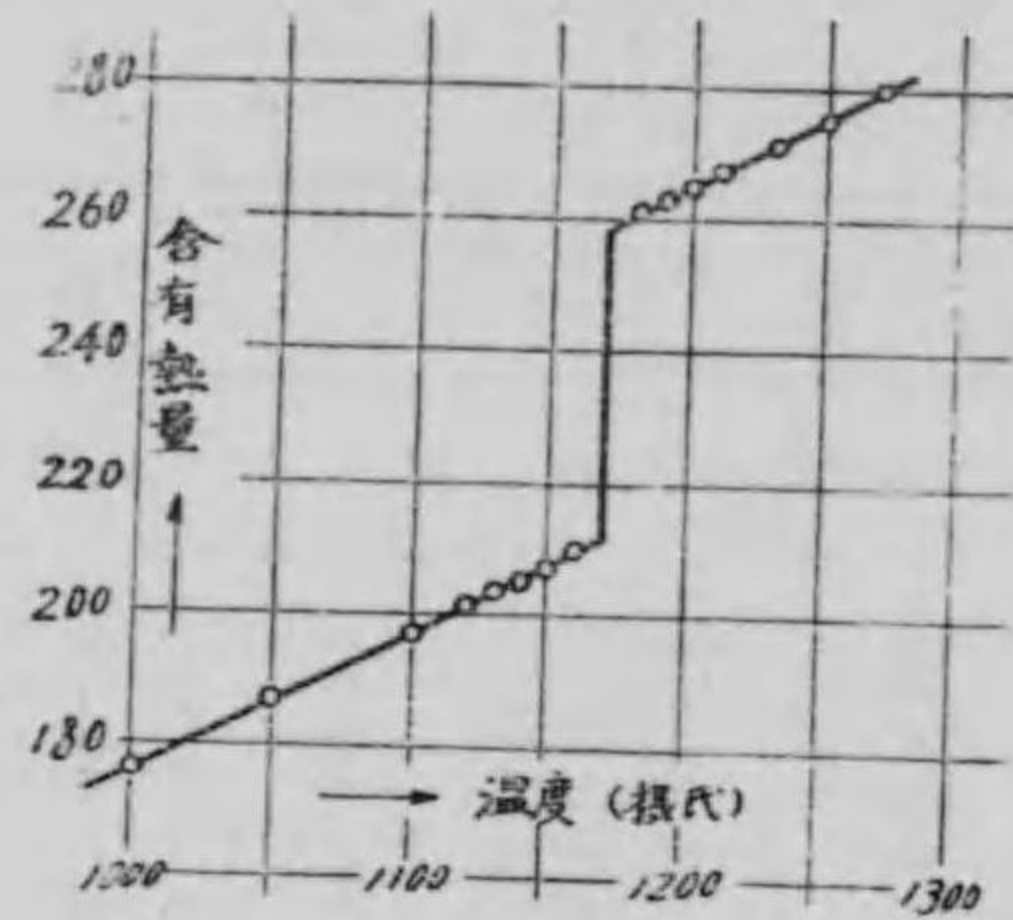
溫度	全熱量	平均比熱	眞比熱	溫度	全熱量	平均比熱	眞比熱
100	11.075	0.1168	0.121	820	132.036	0.1610	0.216
140	16.038	0.1146	0.127	830	134.100	0.1616	.....
160	18.556	0.1160	0.129	840	138.088	0.1644	0.118
180	21.105	0.1173	0.132	850	138.999	0.1635	0.138
200	23.712	0.1186	0.134	860	140.102	0.1629	0.160
220	26.296	0.1195	0.137	880	143.915	0.1635	0.196
240	28.980	0.1208	0.140	900	148.068	0.1645	0.223
260	31.829	0.1224	0.142	950	158.252	0.1666	0.181
280	34.818	0.1244	0.145	1000	166.280	0.1663	0.128
300	37.383	0.1246	0.147	1030	170.103	0.1671	0.095
350	44.705	0.1277	0.154	1040	171.150	0.1646	0.084
400	52.297	0.1307	0.161	1050	177.310	0.1689	0.204
450	61.001	0.1356	0.167	1060	179.426	0.1693	0.204
500	69.700	0.1394	0.174	1090	185.507	0.1702	0.202
550	78.712	0.1431	0.180	1120	191.531	0.1710	0.198
600	87.696	0.1462	0.187	1150	197.604	0.1718	0.190
650	97.510	0.1500	0.193	1200	206.652	0.1722	0.170
700	107.114	0.1530	0.200	1250	219.975	0.2240	0.183
730	113.347	0.1553	0.204	1300	289.003	0.2223	0.206
760	119.745	0.1576	0.208	1350	299.943	0.2222	0.206
790	125.792	0.1592	0.212	1400	310.898	0.2221	0.205

(3) 變態熱量並に融解熱量

本實驗によりて得られたる熱量對温度の關係を求むるに第壹貳參四圖を得、從て變態點及び融解點の前後に於ける含有熱

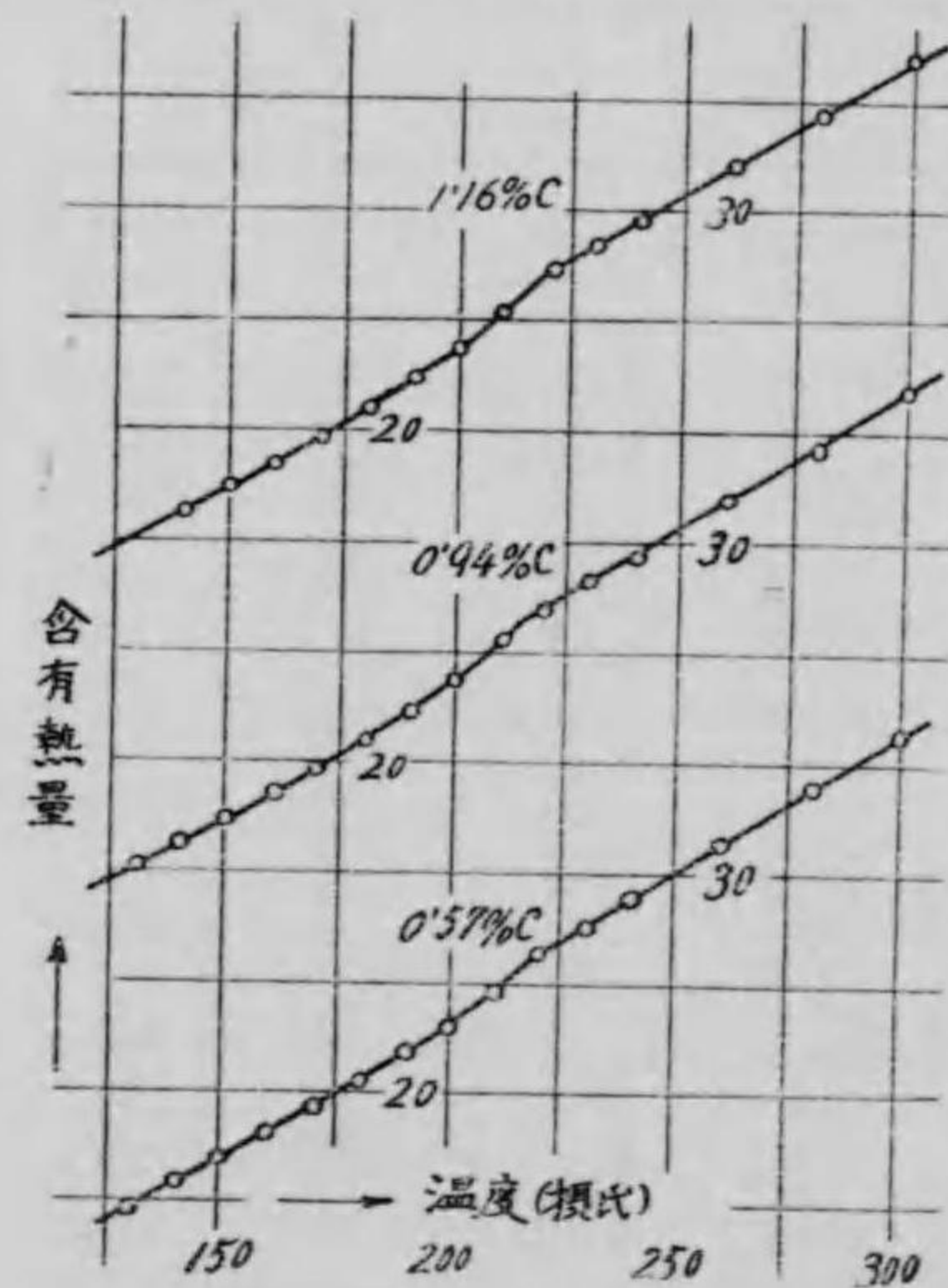
第壹圖

銑鐵(4.22% C)の溶融點前後に於ける含有熱量

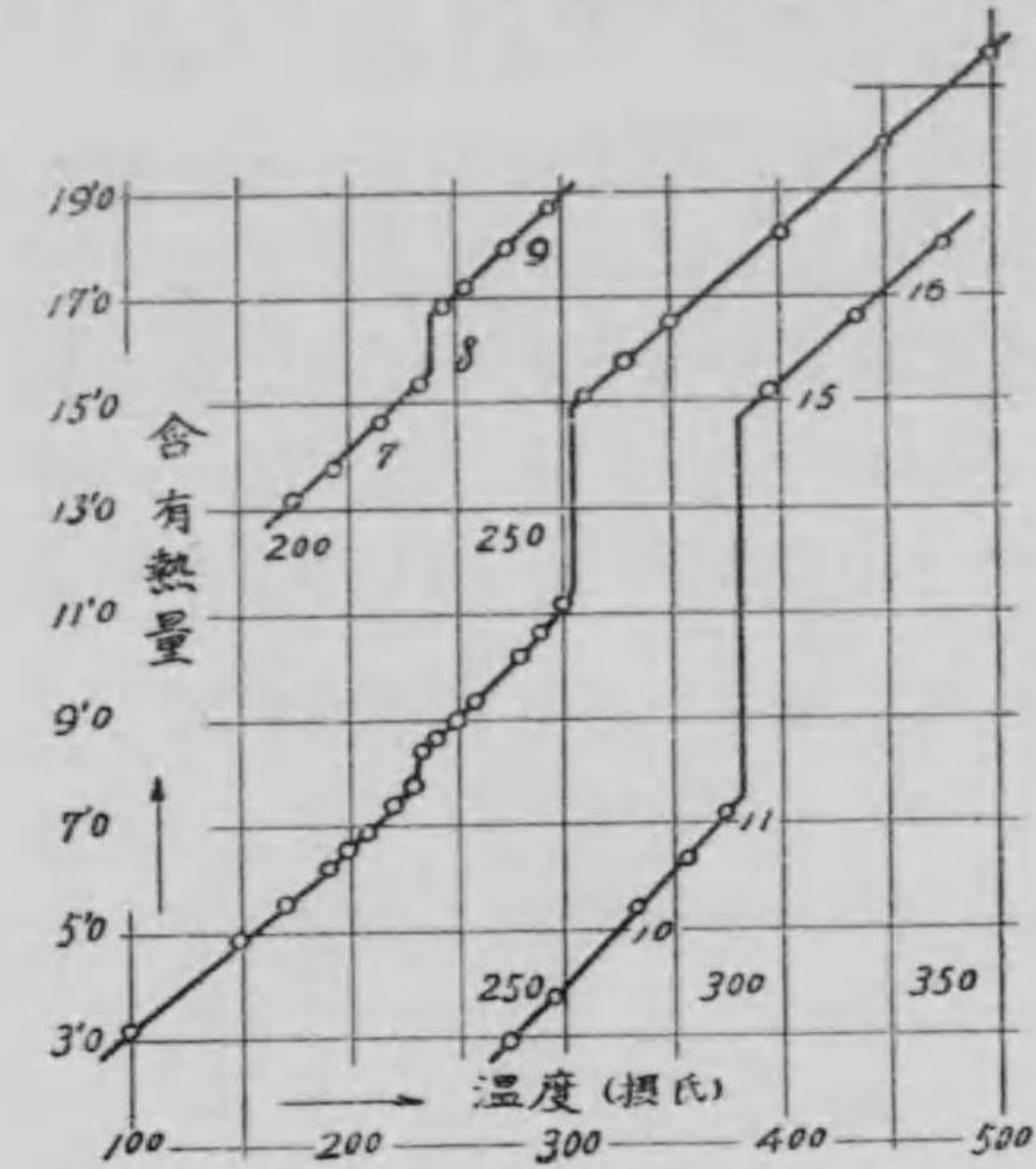


第貳圖

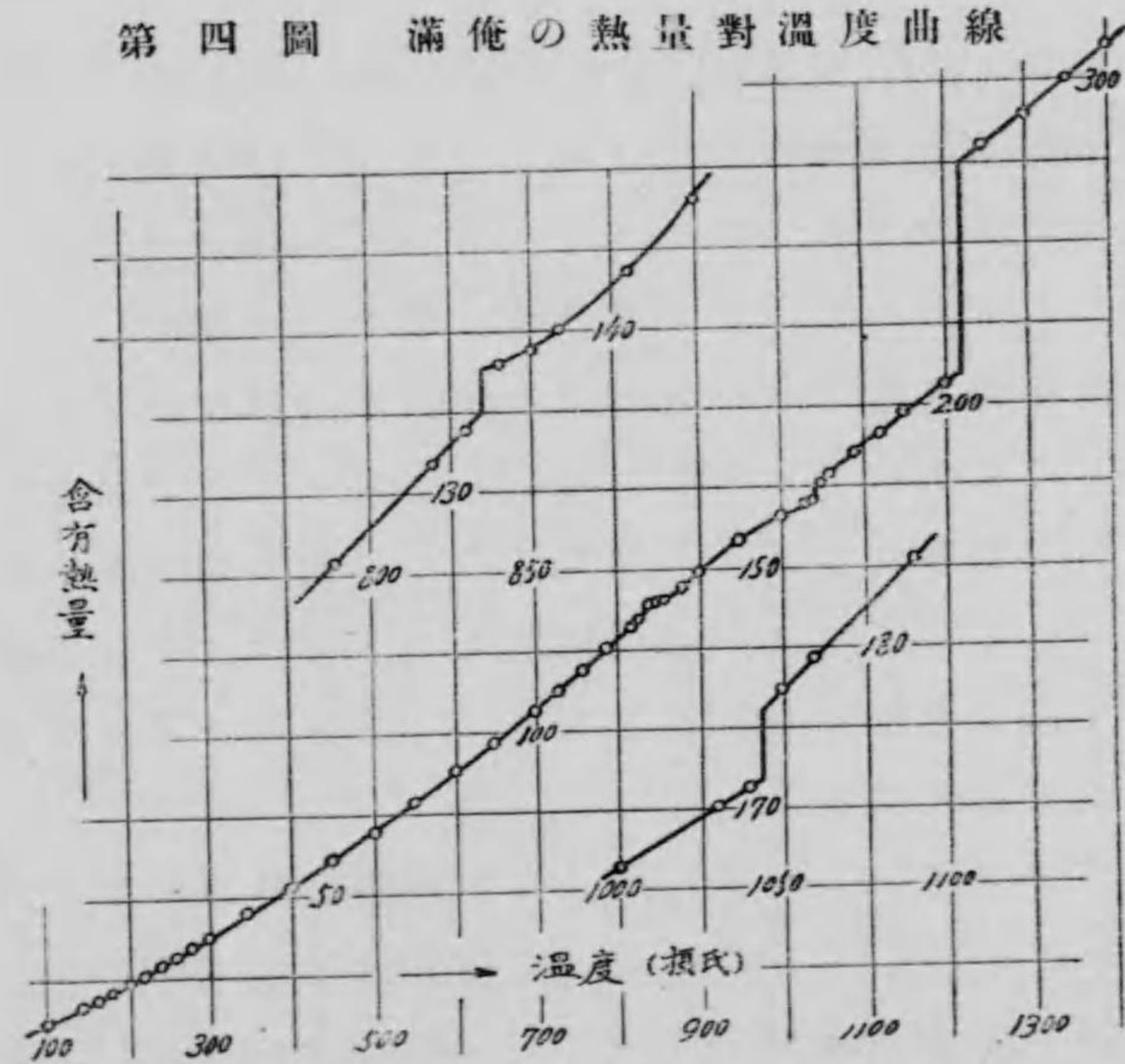
炭素鋼のA.變態點附近に於ける熱量對温度曲線



第參圖 タリウムの変態點前後に於ける含有熱量



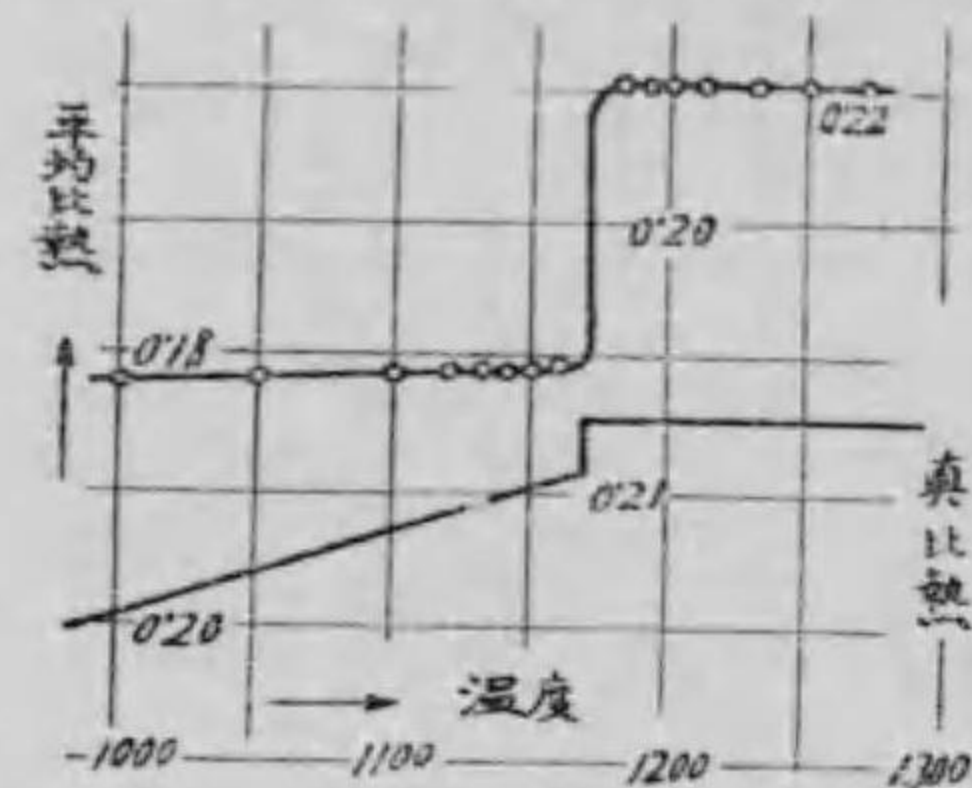
第四圖 滿俺の熱量對温度曲線



量の差は即ち夫れ夫れ變態熱量及び融解の熱量なり、炭素鋼の A 變態にありてはその變化は第貳圖に示す如く徐行的變化なるを以て實測の結果より第九圖の如く眞比熱を求め點線と實線とにて囲まれたる部分の面積を求むる事によりてその變態熱量を求むる事を得、從て下の如く述ぶる事を得べし。

第五圖

銑鐵(4.22% C)の融解點附近に於ける眞比熱並に平均比熱



1° 銑鐵(4.31% 炭素)の單位質量の融解熱量として 46.63 カロリーを得(第壹圖參照)筆者が前に混合法によりて 4.22% の銑鐵につきて得たる値は 47 カロリーにして Schmidt<sup>(7)</sup>が 4.35% C につきて得たる 59 カロリーとは相當の相違あるを認む。

2° 炭素含有量 0.57%, 0.94%, 1.16% の炭素鋼に於ては A 變態の熱量として夫れ夫れ 0.865, 1.380, 1.630, カロリーを得、即ち此熱量は含有炭素量に比例して増加するものたる事を知る。從て單位質量のセメントイトが A 變態即ちセメントイトの磁氣的變態の熱量は是等の平均値よりして 9.724 カロリーなる事を知る(第貳圖並に第九圖參照)。

3. タリウムの 232°C に於ける變態熱量は單位質量につき 0.60 カロリーにして 303° に於ける融解熱量は 3.67 カロリーなる事を知る。(第參圖參照)從て P. W. Robertson<sup>(8)</sup>が得たる 7.2 カロリ

一に比するに相當の差異あるを知る。

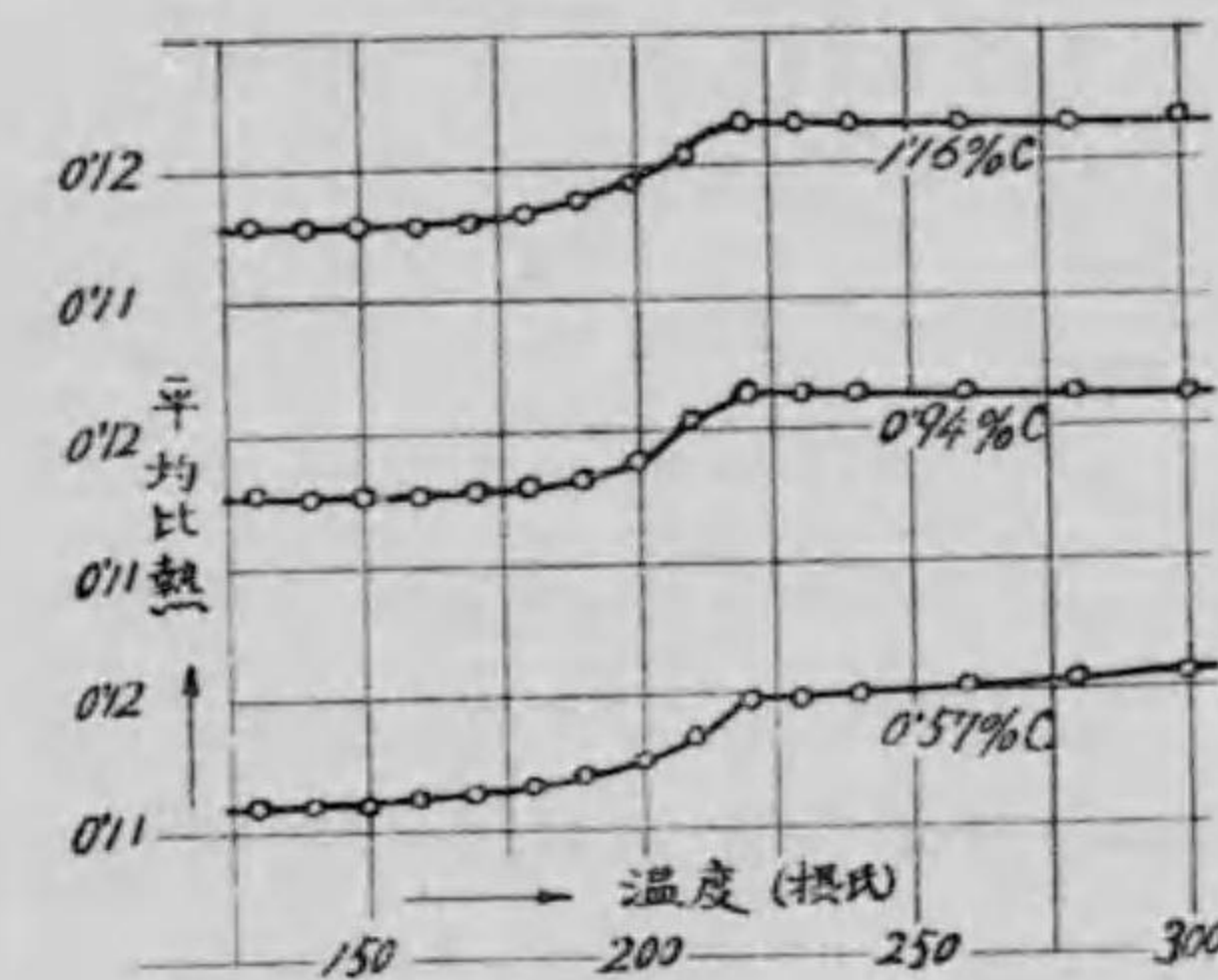
4. 滿俺の 835° 及び 1044° に於ける變態熱量は單位質量につき夫れ夫れ 2.88, 4.53 カロリーにして 1221° に於ける融解の潜熱はその單位質量につき 64.80 カロリーなる事を知る。(第四圖參照) F. Wüst, Meuthen 及び R. Durrer<sup>(9)</sup>が得たる値 36.7 カロリーに比するに甚しき相違あるを知る。

(4) 平均比熱及び眞比熱

熱量計に與へたる熱量よりしてその平均比熱を求め又含有熱量對溫度の關係よりしてその眞比熱を求めたるものは第五、六、七、八、九圖なりとす、從て是等の結果より次の如く述ぶる事を得。

第六圖

炭素鋼の A 變態點前後に於ける平均比熱



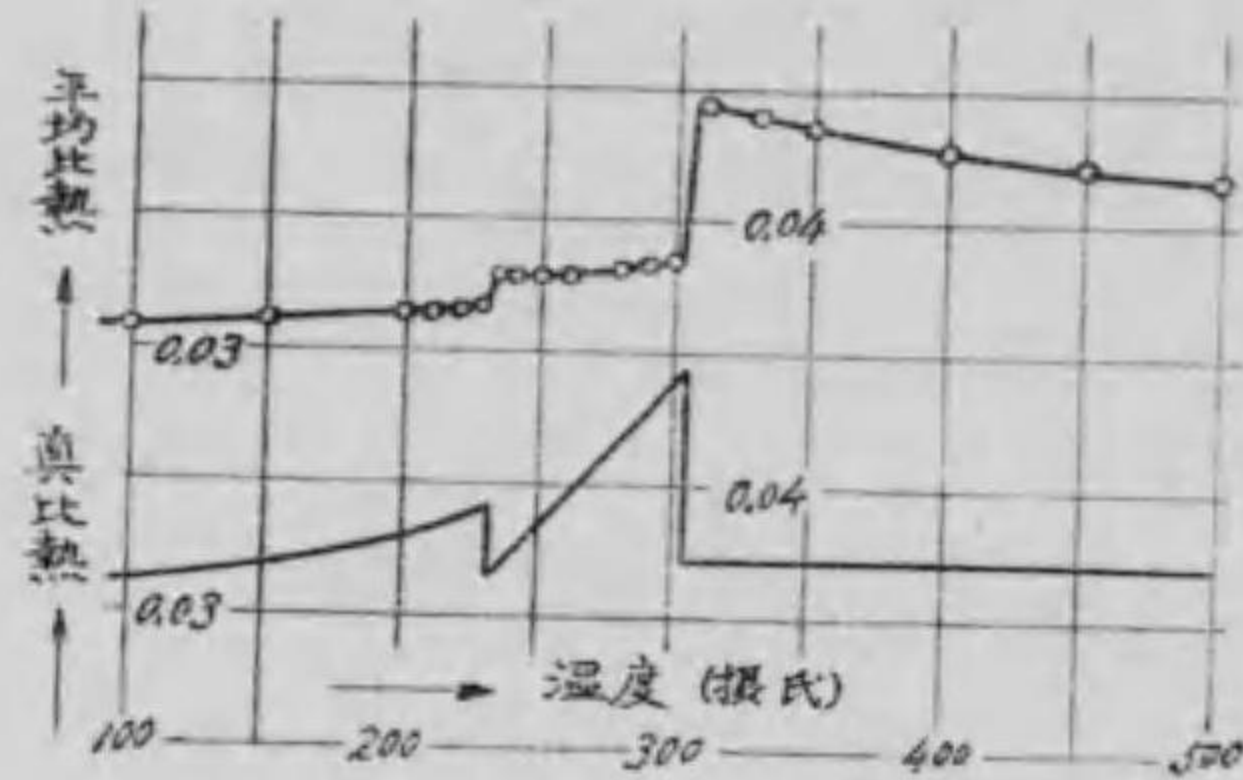
(7) Metall. 7 (1910), 164.

(8) Proc. Chem. Soc. 18 (1903), 131.

(9) Forsch. - Arb. Ver. D. Ing. Nr. 204 (1918).

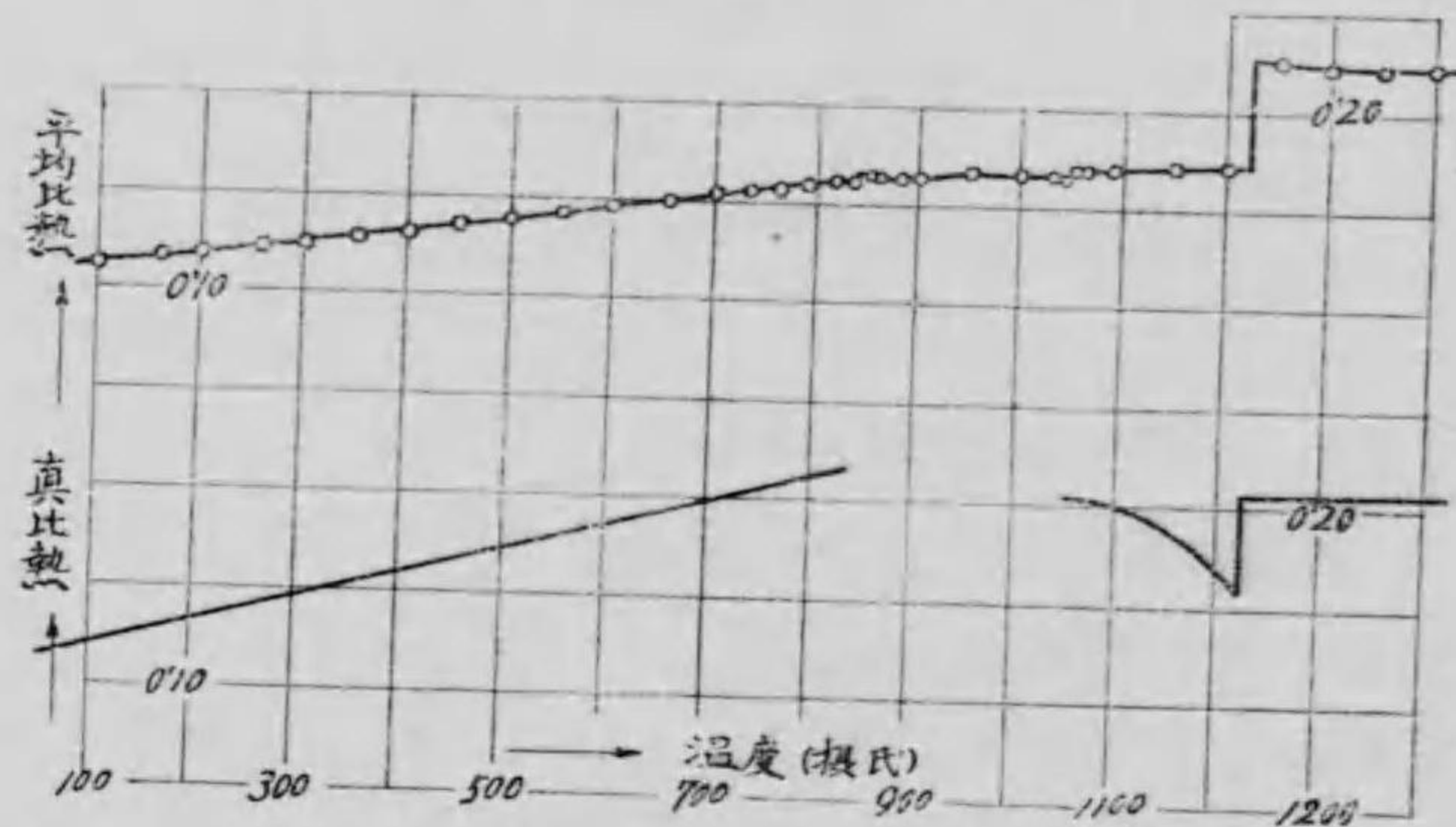
第七圖

タリウムの真比熱並に平均比熱



第八圖

滿俺の比熱對溫度曲線

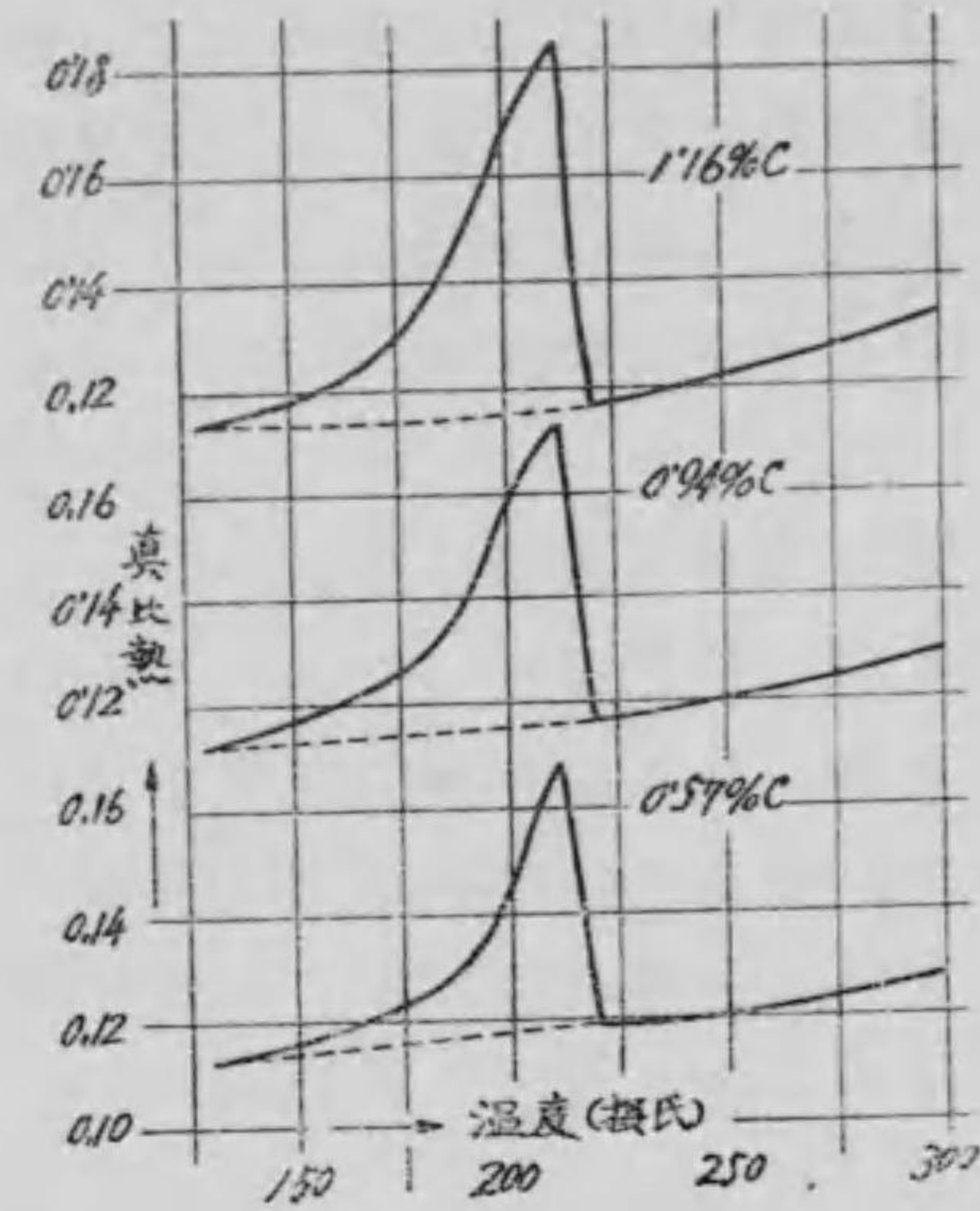


1° 銑鐵(4.31% C)の平均比熱はその融解點に於て著しく増加し融解後に於ては殆んど一定に近き値をとり、その真比熱は融解點迄は直線的に増加し融解點に於ては真比熱は急激に増加し融解後に於ては殆んど一定なり (第五圖參照)。

2° 炭素含有量 0.57% 0.94%、1.16% の炭素鋼に於てはその平均比熱は 140° 附近より徐々に増加して進み 215° 附近より曲線

第九圖

炭素鋼の A。變態點前後に於ける真比熱



の形を變じ以後は傾斜少なき直線的の増加を示す、その真比熱は第九圖に示す如く 130°C 附近より徐々に増加し 212° 附近に於て極大を示し 220° に至りてその減少は定狀に復するの觀あり、而してその極大値は炭素含有量の増加に従て大なり、是等平均比熱並に真比熱曲線は炭素鋼のセメントタイトの變態の際に於ける熱分析曲線と相似せるを知る、筆者が前に炭素鋼の比熱を測定せるも測定溫度の間隔大なりと爲め此變態熱量を測定するに至らざりき。

3° タリウムの平均比熱は變態點及び融解點に於てその値を増加す、真比熱は變態點に於て減少し融解點に至る迄再び急激に増加し融解點に於て再び減少して後一定の値をさる (第七圖參照)。



4° 滿俺の平均比熱は 100° より 835° に至る迄は殆んど直線的に増加し 835° 及び 1044° に於て多少急激に増加を示し 1221° の融解點に於ては融解熱量大なる爲め相當の増加を示す、又眞比熱は 835° 迄は直線的に増加し此點に於て急に減少して後再び増加して 900° 附近より減少し 1044° に至りて増加し融解點に於て増加し融解後は一定の値をとる (第八圖参照)。

此稿を終るに當り實驗装置その他につき一々御指導を辱ふしたる本多教授に對し深厚の謝意を表するものなり、又本實驗に供せられたる試料の分析は技師田澤理學士によれるものにして茲に同君に對し謝意を表す、尙本測定を遂行するに當り専心實驗に従事せる助手中畑、岡田、福田、青柳、瀬戸、塚田、長藤、三寛田、長田の諸氏に對しその勞を謝すものなり。

(10) K. Honda and T. Murakami, Sci. Rep. 6, 1. (1917), 23.

(11) K. Honda & H. Takagi, Sci. Rep., vol 2 (1913), 204.

K. Honda, Sci. Rep., 5 (1916), 135.

(12) K. Honda & H. Takagi, Sci. Rep., Sci. Pap., IV, 3 (1915), 161.

145  
131

終