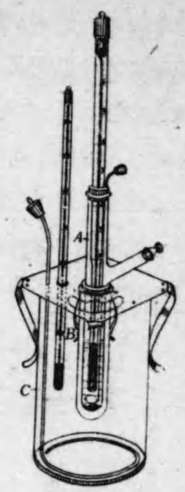
記述を省略する。

第33表　低壓に於けるベンゼンの沸點恒數

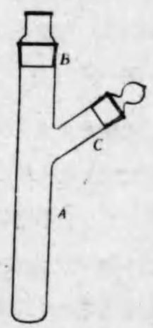
沸　點	壓　力	沸點恒數
100°	1371	2.86
90°	1039	2.83
80.2	760	2.57
79°	740	2.53
71°	575	2.36
58.2	369	2.19
52°	303	2.04
42°	200	1.98
30°	118	1.73
18°	71	1.62



第 143 圖

80. 溶液の凝固點降下の測定 —

凝固點降下測定に最も簡單で且最も廣く用いられている裝置は第143圖に示すようなものである。Aは側管のついた試驗管であつてその詳細圖は第144圖の如きものである。これにベツクマン寒暖計Dと攪拌器を挿入し試料はこの中に入れる。Aの外圍にはこれより少しく大きい試驗管Bを置きこれ全體をニツケル鍍金せる板に圖の如く支えて大きい硝子圓筒C中に裝置する。上記硝子圓筒中には尙通常の寒暖計と攪拌器を挿入する。



第 144 圖

凝固點の降下の測定は次の如くしてなされる。先づ溶媒の一定量をAにとりこれをBよりとり出して直接冷却劑の中につけて靜に攪拌しつゝ融點の約 0.5～1.0° 下まで過冷却する。そこでこれをB中に裝置しC中には冷却劑を入れて後Aの內壁を攪拌器で摩擦するか又は固體溶媒の一小片を投入するときA中の溶媒は凝固し始めそのときに發生する熱の

ために溶媒の溫度は上昇し寒暖計は一定の示度を示す。この溫度を以て純粹溶媒の凝固點とする。

次にAをBより取り出しそのまゝ溫めるとき溶媒は融解する。こゝでAの側管の口を開き一定量の溶質を投入しこれを溶媒中に溶解せしめて後前と同じ操作を繰りかえして溶液の凝固點を決定する。

かくて數回溶質を加えて漸次濃厚な溶液の凝固點を決定したならば先に沸點の上昇の際と同樣に取扱つて第134圖と類似の圖より g/T_0-T を決定する。こゝに g は 1000g の溶媒に溶解した溶質の瓦數であり T_0-T は凝固點の降下である。

今溶質の分子量 M を計算するには (8) 式と類似の式

$$T_0-T=F\frac{g}{M}$$

$$\therefore\ M=F\frac{g}{T_0-T}\cdots\cdots\cdots\cdots(9)$$

によつて計算することが出來る。こゝに F は**凝固點恒數**と言い一つの溶媒に於ては溶質の何ものたるとを問わず一定の値を有する。主なる溶媒の凝固點恒數を與えると第34表の如くである。

第143圖C中に入れるべき冷却劑は溶媒の凝固點より數度低く且大體一定の溫度を保つようなものがよい。從つて多くの場合氷晶混合物を用いる。

第35表に普通の鹽の氷晶混合物の溫度を與える。或はこれらの代りに第23圖に與えたような低溫恒溫槽を用いても良い。勿論凝固點の常溫以上であるような溶媒を用いるときは冷却劑といつても適當に溫められた湯，蒸氣等を用うべきである。

尙Cは簡單な硝子圓筒の代りにデユワ筒を用いれば尙便利である。

第34表　凝固點恒數

溶媒	分子式	凝固點	凝固點恒數
水	H_2O	0	1.85
硫酸	H_2SO_4	10.46	7.00
燐	P_4	44	39.0
沃素	I_2	114	21.0
鹽化水素	HCl	−112	4.98
臭化水素	HBr	−86	9.41
沃化水素	HI	−51	20.26
硫酸曹達	$Na_2SO_4H_2O$	32.4	3.26
鹽化カルシウム	$CaCl_26H_2O$	29.48	4.50
チオ硫酸曹達	$Na_2S_2O_35H_2O$	48.5	4.26
クロロフオルム	$CHCl_3$	−61	4.68
四鹽化炭素	CCl_4	−24	29.8
臭化エチレン	$C_2H_4Br_2$	8	11.8
ブロモフオルム	$CHBr_3$	8	14.4
蟻酸	$HCOOH$	8	2.77
醋酸	CH_3COOH	16.5	3.9
ベンゼン	C_6H_6	5.5	5.12
p-キシレン	$C_6H_4(CH_3)_2$	16	4.3
ヂフエニル	$(C_6H_5)_2$	70.2	8.0
ナフタレン	$C_{10}H_8$	80.1	6.9
アンスラセン	$C_{14}H_{10}$	213	11.6
ニトロベンゼン	$C_6H_5NO_2$	6.0	7.0
アゾベンゼン	$(C_6H_5)N_2$	69	8.3
アニリン	$C_6H_5NH_2$	−5.96	5.87
フエノール	C_6H_5OH	40	7.27
β-ナフトール	$C_{10}H_7OH$	121	11.25
アセトフエノン	$C_6H_5COCH_3$	19.5	5.65
ベンゾフエノン	$C_6H_5COC_6H_5$	48.1	9.8
樟腦	$C_{10}H_{16}O$	178	40

第35表　氷晶混合

鹽	溫度	鹽	溫度
H_2O	0°	$BaCl_2.2H_2O$	−7.8°
$CaCl_26H_2O$	−55°	$MgSO_4.7H_2O$	−3.9°
$K_2CO_3XH_2O$	−36.5°	KNO_3	−2.9°
$MgCl_212H_2O$	−33.6°	$Na_2CO_3.10H_2O$	−2.1°
$NaCl.H_2O$	−21.2°	$FeSO_4.7H_2O$	−1.82°
$(NH_4)_2SO_4$	−19.05°	$CuSO_4.5H_2O$	−1.6°
$NaNO_3$	−18.5°	K_2SO_4	−1.55°
NH_4NO_3	−17.35°	$K_2Cr_2O_7$	−1.0°
NH_4Cl	−15.8°	$KAl(SO_4)_2.H_2O$	−0.47°
KCl	−11.1°	$NH_4Al(SO^4)_212H_2O$	−0.24°
$Na_2S_2O_3.5H_2O$	−11°		

さて一般に凝固點の降下の方が沸點の上昇より精密に測定し得るものであるから分子量の測定は出來得べくんば前者を用うべきである。殊に有機物の如きは溫度を上昇せしむるとき屢々分解を起すことがあるから一般に低溫度の用いられる凝固點降下法を用いるのが良い。

ところが一方低溫度に於ては溶媒中えの溶解度が小さい故に屢々凝固點の降下が相當量に達するような濃度の溶液を得られないことがある。かくの如き場合に於ては沸點上昇の法を用いるか又は適當の溶媒を發見してこれを用いて凝固點の降下を測定すべきである。

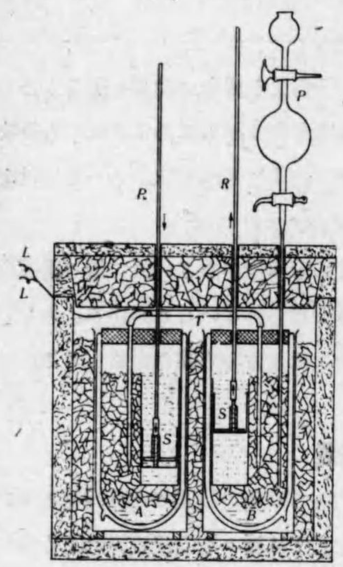
81. 特殊なる凝固降下の測定裝置

普通の分子量測定用には前節に述べたような測定裝置で充分精密の値を得ることが出來る。然るに電解質水溶液に於ては屢々その凝固點降下の値からこの溶液中に於ける見かけの分子量 M' を知り原子量と分子式から得られる眞の分子量 M と共に次式によつて解離度 α を計算することが行われる。

$$\frac{M'}{M}=1+(n-1)\alpha \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (10)$$

こゝにnは一分子の電解質より生ずるイオンの數である。かくの如き目的に凝固點降下を用いる場合には測定値は餘程精密のものでなくてはならない。殊に近代電解質溶液論を實驗的に證明せんとする際には非常に稀薄なる溶液の解離度を必要とするから降下度は非常に精密に測定されなくてはならない。かくの如き目的のために種々の考案が行われているがその中の一つであるL. H. Adams の實驗裝置に就て述べる。

この裝置に於ては前節に述べたように初め純粹溶媒の凝固點を測定し次に溶液の凝固點を測定するというような方法を用いずに溶媒と溶液とを相ならべて置きその凝固點の差を直接測定する。かくの如き示差法は精密なる凝固點の測定に於ては汎く用いられる方法である。



第　145　圖

第145圖に於て外函は熱的絶緣の良好な材料でつくられておりその中に氷を入れる。函の蓋も亦氷を入れたものを用いてあるからこの函全部は氷で滿され從つてその中は大體0°Cに保たれている。この中に銅製の圓筒2個を入れその中に夫々デユワ筒A及びBを裝置する。A及びB中には氷の破片約 400g と水 600g とを入れこの中に銀製のピストンのついた圓筒を置きピストンの上下動によつてA及びB中の水は圓筒中を下から

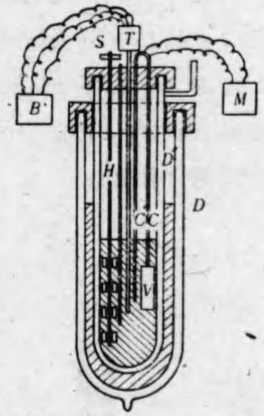
上にその外は上から下に循環するようにしてある。Tは約50對の銅コンスタンタン熱電對であつて兩デユワ筒中の溫度差を與える。

初めA及びB共に純粹の氷と水とを入れ同じ溫度にした上で熱電對Tの零點を定め次にPを用いてB中の水約 50g をとり出し同量の溶液を入れてBの溫度を降下せしめこのときの熱電對Tの示度により凝固點の降下を決定する。

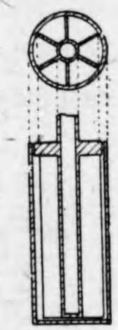
A及びB中に用いる氷は特に蒸溜水から作つた氷を用いるか又は食用氷をよく蒸溜水で洗つて用いる。

この裝置によつて約 0.14～0.001° の凝固點降下を精密に測定することが出來る。

第146圖に示したものは低溫度の凝固點降下測定に用いられた裝置である[1]。同圖aに於てDは大きいデユワ筒でありこの中にDなる二重硝子筒を置



第 146 圖 a

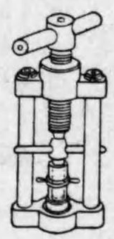

第146圖 b

1) 箕作, 青木仙之助, 東北帝大理科報告 1, 15, 63 (1926),

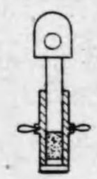
きその二重壁内の空間は硝子管によつて眞空ポンプに絡ぐVは溶液を入れる器で銀で作られその詳細は第146圖 b で示される。即ち銀の圓筒中に放射狀の銀の翼を有するものを挿入しその中央に熱電對の一方の端を入れる。熱電對の他端 C′ は D′ 中に入れた石油エーテル中につける。尙この石油エーテルの溫度は別に抵抗寒暖計Tで讀み溫度を一樣にするためには攪拌器Sを用いる。今D中に液體空氣を入れ D′ の二重壁中の眞空度を加減して適當の速度で D′ 中の石油エーテルを冷却するとき熱電對 CC′ は一定の起電力を與える。然るにV中の溶液が凝固し始めるときVの中の溫度の降下が遲れるために CC′ は大なる起電力を與える。これによつて溶液の凝固點を決定することが出來る。これを純粹溶媒及び種々の溶液について繰返するとき凝固點の降下を求めることが出來る。

82. 分子量測定用溶液の調製法

沸點の上昇又は凝固點の降下を測定するときに特別の場合を除いては先ず溶媒の一定量をとりこれが凝固點を測定し次にこれに溶質の一定量を入れて溶液を作りその溶液の凝固點を決定する。故に溶質は後から裝置の中にある溶媒中に入れるのであるから適當の方法を用いないと溶質の一部が器壁に附着する等のことが生じ溶液の濃度決定に不確さを殘す。

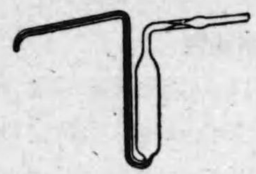


第147圖 a



第147圖 b

第147圖 c



第 148 圖

第 149 圖

普通用いられる方法は粉末溶質であつたらこれをタブレットになしそのタブレットの重量を秤つて後溶液中に落すのである。かくするときは溶質の一部が器壁に附着する等の不便を生じない。タブレットを作るには第147圖に示すような裝置を用いる。即ち同圖 b の如く鐵製圓筒に底を附しこの中に溶質粉末を入れて上より鐵製圓柱を以て蓋をなしこれを同圖 a の如く壓縮器にはさんで壓縮する。そこで壓縮器からとり出し同圖 c の如く圓筒の底を取り去り一段太き圓筒にはめて上より圓柱を押すときタブレットは下に落ちる。

次にもし溶質が液體である場合には第148圖の如きピペットを用いる。即ちこのピペットの中に溶質をとり秤量し次にこのピペットを一方の口から吹いて一部の溶質を溶媒中に移し，然る後に再び秤量して用いた量を知る。

又は第149圖の如き裝置を用いることも出來る。これは溶媒中に吊して底を押し上げるとき內部の溶質が流れ出るが如き裝置である。

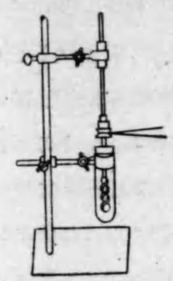
第11章　固體及び液體の液體中への溶解度測定

83. 固體の液體中への溶解度測定

最も普通の溶解度測定法は溶質である固體と溶媒である液體とを混じて一定溫度のもとに充分長時間攪拌し平衡狀態に達した處でその溶液の濃度を決定する方法である。こゝに注意すべきことは溶液は果して固體と平衡狀態にあるか，換言すれば溶液は飽和しているかどうかということを見定めることである。このためには先ず第一に溶液に接して溶質固體が存在しなければならない。次に固體が存在しても果して飽和しているかどうかは不明であるから平衡狀態に達したと思つた處で溶液の濃度を測定し次に若干時間過ぎた後再び濃度を測定し兩者が一致するに至つて初めて飽和したものとしてそのときの溶液の濃度を以て溶解度と定むべきである。

然し或場合には上記の如く溶液は一定の濃度となつても未だ眞の飽和に達していない場合がある。このためには多くの場合に固體の溶解度は溫度上昇と共に增加するものであるから溶解度を測定しようとする溫度より少しく高い溫度に固體と溶媒とを置いて固體を溶解せしめこれを測定溫度に置くとき溶液は過飽和の狀態となり固體は一部溶液より析出する。そして遂に飽和の狀態に達するがこのときの溶液の濃度が先に直接固體と溶媒とを測定溫度に置いたときに得た飽和溶液の濃度と等しいならばこれを以て眞の飽和溶液の濃度として溶解度とすることが出來る。

尙もう一つ注意すべきことは初めに用いた固體と平衡狀態に達した後の固體とがはたして同一であるかどうか，違うならば如何なる固體が溶液と平衡狀態にあるのであるかということを常に注意していなければならないことである。例えば水に $Na_2SO_4 . 10H_2O$ の溶解度を測定する場合の如き 32.38°C

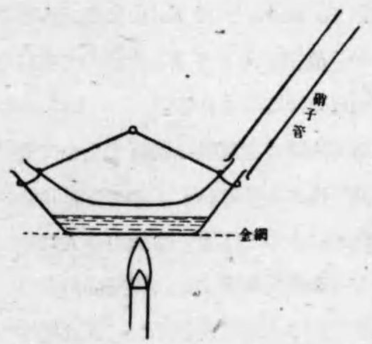


第 150 圖

第151圖

以下に於ては固體は上記の含水鹽であるが 32.38°C 以上に於ては固體として無水鹽 Na_2SO_4 が存在するからその溶解度も亦 Na_2SO_4 の水中えの溶解度であつて初め用いた固體が $Na_2SO_4 . 10H_2O$ であつても決して後者の溶解度を與えていない。

さて固體と液體とを混合攪拌して飽和溶液を作る最も簡單なる裝置は第150圖の如くであつて大形試驗管に攪拌器を附しこれを恒溫槽中につけて若干時間攪拌した後溶液の一定量をとり出しその濃度を決定するのである。尙第150圖の如き裝置から一定量の溶液をとるには第151圖に示したような裝置を用いる。卽ちピペットの先にゴム管で圖の如く綿の充塡した硝子管を附しこれを第150圖の試驗管中に挿入して吸うとき一定量の溶液をとることが出來る。

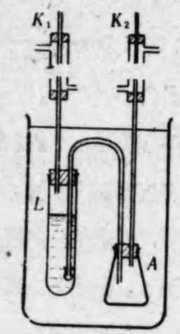


第 152 圖

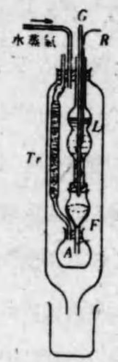
次に溶液の濃度を決定するにはもし溶質が熱によつて昇華又は分解などを起さないものである場合には第152圖に示すような舟形をした硝子管に溶液の一定量をとりこれを金網上に置いて下から漸次にバーナーで熱するとき液は蒸發して固體のみ殘る。これを秤量して初めとつた溶液の容積とから濃度を定めることが出來る。尙蒸發を容易にするために圖の如く硝子管を一方の口に煙突の如くつけて通風を良くすることは便利

な方法である。

さて溶解度測定の溫度が常溫より遙かに高い場合第151圖の如きピペットで吸い出すとき溶液の溫度は急に下つて溶液は過飽和となりピペット中に固體を析出して後の濃度決定を不可能ならしむることがある。かくの如き場合には溶解度測定の恒溫槽中に於て溶液の一定量を採り出さなければならない。これには第153圖の如き裝置を用いる。即ちL中に於て飽和せしめその中の一部をサイフオンの理によりA中へ移しこれをとり出して分析する。尙サイフオンのL中にある端は布等適當のものでふさいで固體がA中に入るのを防ぐ。又 K_1 及び K_2 はL又はA中の液が蒸發するのを防ぐ凝縮器でありL中の攪拌はA及び K_2 を通して空氣を吹き込むか K_1 より空氣を吸引して氣泡によつてなされる。

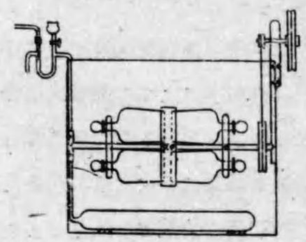


第 153 圖



第 154 圖

第154圖も亦類似の裝置でL中で飽和せしめたものをGを下げて下に落し濾紙Fによつて濾過し溶液のみAにとりその濃度を決定する。周圍は蒸氣でとりまいて一定溫度を保つ。Rは攪拌器である。尙固體と液體との接觸を良くするためにこれを瓶中にとり栓をしてゴム布等でこれを覆い第155圖の如く完全に恒溫槽中につけこれを廻轉して平衡狀態に達せしめる場合もある。

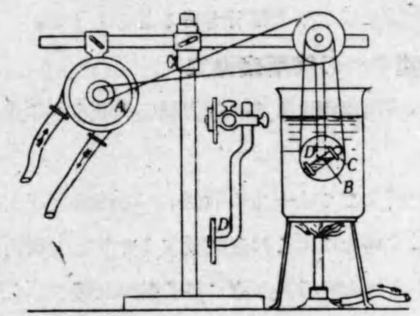

第 155 圖

又濃度決定は必ずしも第152圖の如くせずとも適當の化學分析又は物理化學的の方法で決定をしても差支えない。そのときどきに最も簡單で且正確なる方法を用うべきである。

84. 固體の液體中への溶解度測定 (續き)

前節に於て述べた方法は溫度壓力を一定にとつて平衡に達したときの組成を知る方法であつたが逆に組成を一定にとつて固相が將に消失せんとする溫度を測定しその組成を以てその溫度を溶解度と定める方法もある。勿論この場合壓力は一定と見たのである。一般に固體の溶解度は壓力に影響されることが極めて少い故に常に壓力は變化しないと見ることが出來る。

例えばこの方法の例として第156圖に示したような裝置が用いられる。即

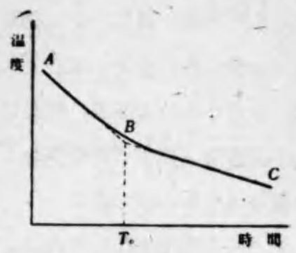


第 156 圖

ち一定量の溶質と溶媒とを小さい試驗管にとりこれを封じて廻轉裝置に裝置し大きいビーカー中で廻轉せしめる。そしてビーカーの溫度を緩かに上昇せしめて固體が將に消失する溫度を讀む。次にビーカーの溫度を逆に緩かに下降せしめて結晶が生長し始める溫度を讀む。試驗管中の組成を兩溫度の中間の溫度の溶解度とす。

尙固體の析出を比色計を用いてその不透明度から知ることなども行われる。

尙固體の析出を知る方法として熱分析を用いることが出來る。即ち溶液を漸次冷却するとき飽和狀態に達すると固體を析出し同時に熱を放出するから溫度降下は一時その速度を減ずる。故に冷却曲線はその傾斜を異にし第157圖に示すようにABとBCの如き二つの曲線を示す。ABとBCの延長の交る點の溫度を T_0 とするとき T_0 度の溶解度を用いた溶液の濃度と定める。もし冷却速度を適當に選ぶとき純粹物質の融點に於て冷却曲線が示すように水平の部分を得ることもある。



第　157　圖

85. 液體の液體中への溶解度測定

液體の液體中への溶解度測定も亦大體固體の液體中への溶解度測定と同樣に行われる。

但しこの場合に便利なことは一方の液體中への溶解度以上に他方の液體が存在して二液相をなす場合にはこれを振盪するとき乳濁液の如き混濁を容易に示すから一液相から二液相の異相系に移る點が液體中から固體が析出する場合よりも容易に知ることが出來ることである。

例えば水と石炭酸との種々の濃度の混合物を作りこれに第156圖の如く裝置して混濁の消失する溫度及び再び混濁を生ずる溫度を見るとき溫度と溶解度との關係を知ることが出來る。或は恒溫槽中に水をとりこれに少量ずゝ石炭酸を加えて初めて混濁の生ずる濃度を知ればこれを以て水中の石炭酸の溶解度とすることが出來る。

勿論上記の方法以外平衡狀態にある二液層を各別々に適當の方法を用いて

分析をしても溶解度は得られる。

第12章　氣體の液體中への溶解度測定

86. 氣體の溶解度

前章に於て固體の液體中への溶解度の測定法に就て述べたがその場合には溶解度は殆ど壓力に無關係と見ても良いために測定時に於ける壓力は度外視することが出來たが氣體の溶解度は溫度に關係すると共に著しく壓力に影響される故に溶解度測定の際にはそのときの溫度を注意すると同時に必ずそのときの壓力にも注意しなくてはならない。

即ち一定溫度に於て單位容積の液體に溶解する氣體の量は氣體の壓力に比例する。これを**ヘンリーの法則**と稱し多くの氣體液體間に於て成立する法則である。然し氣體が溶解した際に液體內に於て化學的の變化が起る際にはこの法則から偏位することは公知のことである。例えば鹽化水素が水に溶解した際の如きこの例であつてこの場合には水中に於て鹽化水素が解離して水素イオンと鹽素イオンとになるためである。尙溶液があまりに濃厚になるときはヘンリーの法則が成立しないことも知られている。

さて氣體の溶解度は種々の値で與えられるが最も普通には**オストワルド溶解度**又は**ブンゼン吸收係數**で與えられる。即ち前者は

$$s=\frac{v_g}{v_l} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

で與えられる。こゝに v_g は v_l なる容積の液體中に溶解した氣體のそのときの氣體の壓力及び溫度の容積である。故に v_l 中に溶解した氣體の質量を m としてこの氣體には理想氣體の法則を適用し得るものとすると

$$m=k'pv_g \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

こゝに p はこのときの氣體の壓力，k' は m, p, v_g 等の單位に關係する恒數で

ある。ところでヘンリーの法則によれば單位容積の液體に溶解する氣體の量は壓力に比例するから

$$\frac{m}{v_l}=kp \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (3)$$

こゝに k は比例恒數である。故に (2) と (3) の兩式から

$$\frac{v_g}{v_l}=\frac{m/k'p}{m/kp}=\frac{k'}{k}=\text{一定} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (4)$$

即ちヘンリーの法則が成立するならば溶解度 s は壓力の如何に關わらず一定溫度に於ては一定でなくてはならない。

次にブンゼン吸收係數 a は氣體が1氣壓のときに單位容積液體に吸收された氣體の容積を 0°, 1 氣壓に換算した値で與えられる。即ち

$$a=\frac{v_g}{v_l} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (5)$$

こゝに v_g は v_l なる液體中に溶解した氣體の 0°, 1 氣壓のときの容積である。故に同じ氣體の $t°$, 1 氣壓のときの容積を v_g' とするとき

$$v_g'=v_g(1+\alpha t) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (6)$$

(6) 式の値を (5) 式に入れるとき

$$a=\frac{v_g'}{(1+\alpha t)v_l} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (7)$$

然るに (4) 式により壓力の如何に關わらず v_g/v_l は一定であるから v_g' の代りに v_g とすることが出來る。即ち

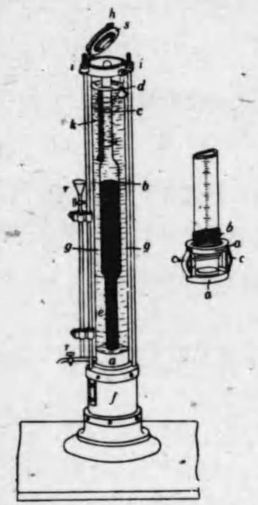
$$a=\frac{v_g}{(1+\alpha t)v_l}=\frac{s}{1+\alpha t} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (8)$$

即ち氣體の法則が成立するならば吸收係數に $1+\alpha t$ を乘ずるときに溶解度を與える。

次に氣體の溶解度は一般に溫度の上昇につれて減少する。この關係は多くの固體の溶解度が溫度の上昇と共に增加するのと著しく異つている。

87. 容量計による氣體の溶解度測定

こゝに述べようとする方法は液體と氣體とを接觸せしめて吸收された氣體の容積を容量計で知るか又は液體によつて飽和された氣體をポンプで吸出してその容積を同じく容量計で測定するかにより溶解度を測定する方法であつて古くから用いられ又適用の範圍の廣い方法である。

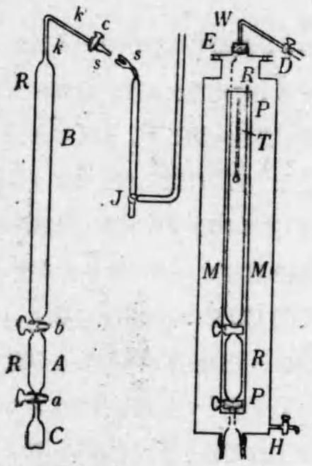


第 158 圖

第158圖はブラゼンによつて用いられた裝置である。同圖に於て e は硝子製の容量計で硝子面にその容積は目盛してありその下端は開きこゝには第158圖の側に附した圖のように裝置をして第158圖 f に取りつけるようにしてある。即ち硝子管 e に b なる鐵製の雄ネヂを附着せしめこれは a に附した雌ネヂに合う。a の下部にはゴム板を附し a を輕くネヂ込むとき a の內部と外部とは完全に漏りがなくなる。尙 a の內部は r で外部に連絡する。測定する際には e を裝置からはずして水銀皿上に倒立し水銀を以て滿す。次に下部より氣體を e 中に導入する。そのときの溫度と壓力と容積とより氣體の量を精密に測定して置く。次に一定量の液體を同じく水銀上 e 中に導入する。かくて e を裝置に取附け e の周圍 k 中には水を入れ p なる蓋を閉ぢ r も閉ぢて激しく振盪し氣體の液體中えの吸收が終るまで續ける。もし e 中の水銀が不足するときは r より水銀の適當量を入れる。かくて最後に溫度を k 中の寒暖計で讀み e 中の水銀面と外部の水銀面の高さと e 內の液體の高さとをカセトメーターで讀み外に大氣壓を氣壓計で讀んで e 內の壓力を知り e の目盛でその容積を知つて吸收された氣體の量

を知りそれより溶解度を計算する。

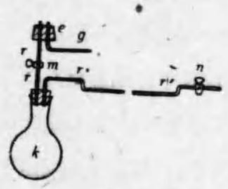
尙溶解度測定に用いる液體は總ての氣體を全く溶解していないものでなくてはならない。何となれば他の氣體が溶解していることは著しく氣體の溶解



第 160 圖

第 161 圖

第 159 圖



第 162 圖

度に影響するからである。ブンゼンが液體から氣體を除くに用いた方法は液體を大きいフラスコにとり長時間煮沸した後その一部を第159圖に示したように硝子瓶にとりその口にゴム管を附して尙半時間煮沸して後ゴム管をピンチコツクで閉ぢて後 b を封じ切つて使用前まで蓄え，使用する直前に b を切つて內部の液體を用いる。

上記ブンゼンの方法を改良したものとして次の如き裝置も用いられる。第160圖と第161圖とはその裝置の大略を示したものである。即ち第160圖に示したものがその主要部分であつて約 2cm の直徑の硝子管でその中間にあ

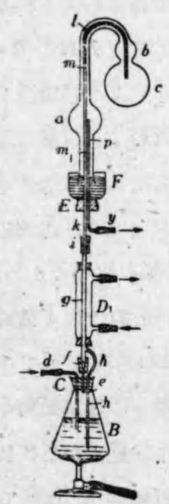
る b なる活栓で2部分A及びBに分たれAの他端は毛細管に絡がりこれは c なる活栓を經て s なる磨り合せ口に至りBの他端は a なる活栓を經てCなる廣口に達する。A及びBの容積は豫め測定されて既知である。尙この裝置全部は第161圖に示したように金屬製の圓管Mに硝子窓Pを附したもの〻中に裝置されるように出來てをり，M中に一定溫度の水を通すことによつてR中の溫度を一定に保つ。

測定するには先ずR全部に水銀を滿し s を氣體溜に絡いで a, b 及び c の活栓を開き水銀がCから流出するにつれてB中に氣體を滿す。水銀が全部出終つても尙暫らく氣體をR中に通じ然る後に活栓を閉じる。かくて氣體はそのときの大氣壓のもとにR中に滿される。次に第162圖に示したような裝置で豫め液體中の氣體を除いたものをとり e (第162圖) なる栓をC (第160圖) にはめ全裝置を倒立して g からA中の氣體を眞空ポンプで除きたる後 m を開いてK中の液體をAに滿し a を閉じて後第162圖の裝置をとり除く。第162圖の裝置はK中に液體を入れ r' を眞空ポンプに絡ぎつ〻熱して液體を沸騰せしめて溶解した氣體を除き後 n なる活栓を閉じて用意されたものである。さて上記の如く液體及び氣體を滿されたRは活栓 b を開き第161圖の如く裝置されMに一定溫度の水を通して溫度を一定に保ちつ〻振盪して液體中に氣體を吸收せしむる。さて吸收進行中時々 s に s' を絡ぎR中の氣體の壓力を測る。s'J は水銀を滿した壓力計で s' を s に絡ぐ前常にこの口もとまで水銀を滿して後絡ぎ，しかる後に c 及びJを開いて壓力計として用いる。かくてR中に空氣の入るのを防ぐのである。そして氣體は吸收された故にR中の壓力が最初の氣體の壓力より小さい。從つて水銀はR中に c を通して若干流入する。そして再び s と s' をはなして振盪し遂に何回も上記の如き操作を繰りかえしても，もはや壓力の減少がなくなるまで續ける。かくて初めて吸收は完了したのである。そして吸收係數 a は次式で與えられる。

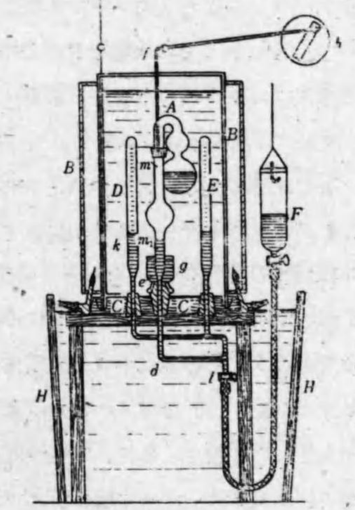
$$a=\frac{1}{v_t}\left(V\frac{B\frac{1+at}{1+a\tau}}{B+p-e}\frac{1}{1+at}-\frac{V-v}{1+at}\right)\cdots\cdots\cdots\cdots(9)$$

上式に於て B は大氣壓，v_t は液體の容積でAの容積に等しく，V は最初に用いた氣體の容積でBの容積に等しく τ はそのときの室溫である。t はMに滿した水の溫度卽ち吸收の起つたときの溫度で a はこの t° の吸收係數である。e は液體の t° に於ける蒸氣壓，v はR中に導入された水銀の容積でこれは實驗後Rからとり出し乾燥して後その重量を測つて知る。

上記と趣を異にした改良裝置は第163圖及び第164圖に示したようなものである。卽ち第163圖の裝置に於て abc は吸收管であつて約 2cm の直徑の硝子管に a, b 及び c なる球をふくらましたものでこの中 c は一番大きく



第 163 圖



第 164 圖

約 0.5l 程の容積を持つている。尙 a 球の上及び下に m 及び m_1 なる標示を作り m より上 c 及び b を含んだ容積と m_1 より上 a, b 及び c を含んだ容積とは豫め精密に測定して置く。F中にあるのは水銀であつてこの中に abc は倒立する。フラスコB中には氣體を吸收すべき液體をとりこれを下より煮沸して溶解した氣體をとり除く。Dは凝縮器でB中より沸騰した蒸氣はこゝで凝縮してもとに歸る。氣體は管 k を通り l を經て c 中に出で再び管 p を通つて外にのがれる。k 及び h は硝子管で l はゴム管である。Bを暫らく沸騰した後 d より吸收せしめんとする氣體を通して尙沸騰を續ける。かくて完全に液體中の他の氣體を追い出した處で y なる口を閉じるとき d より入る氣體の壓力によつてB中の液體は g, k, l を通つて c 中に入る。そして d の尖端が液面から出ると今度は氣體が g, k, l を通つて abc 中に入る。そして暫らく氣體を放流せしむると a,b,c 中は全部この氣體で置きかえられる。そこで管 k 及び p を下に引きその尖端をF中の水銀面下に引き入れて後 abc の下端の口を指先でおさえてとりはなし第164圖に示したように恒溫槽中に裝置する。abc の口は水銀下にゴム管で d 管に絡ぐ。HHは水銀管の溫度を一定に保つための水槽である。同圖中D及びEは空氣を封じた壓力計であつて水銀面にはC中にあると同一の液體が置いてあるために abc の水銀面とD及びEの水銀面との差から直ちに abc 中の氣體の分壓を知ることが出來る。勿論D及びE中の液體は純粹液體でありC中のそれは溶液である故にその蒸氣壓は異るであろうがその差は小さく無視することが出來る。さて abc 中の水銀面を m_1 に置き fh で abc をその直立軸の周りに廻轉振動せしめて良く平衡を保たしめた後 m_1 に於ける水銀面の精密な位置とD及びE中の水銀面との差とをカセトメーターで讀む。次いで水銀面を m に上げて同じことをくりかえす。もし始めに m 及び m_1 附近の容積を精密に決定して置くならば上記の操作によつて氣體及び液體の占める容積と壓力とは精密に知る

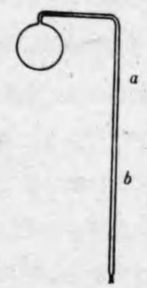
ことが出來る。又測定後に abc をはずして秤量することによつて液體の溶積 v_l も精密に知ることが出來る。從つて前記の氣體液體の全溶積から v_l を除くことによつて，氣體の占めた精密な溶積を知ることが出來る。この溶積を0°C, 1 氣壓に換算したものを水銀面を m_1 に置いたときのものを A_1 とし m に置いたときのものを A とする。又夫々のときの氣體の壓力を $p_1$mm 及び $p$mm とする。そうすると $p-p_1$ なる壓力が增加したために v_l なる液體中に A_1-A なる容積の氣體が吸收されたのであるから1氣壓の增加では

$$\frac{A_1-A}{p-p_1}\times 760$$

の氣體が吸收されなくてはならない。卽ち吸收係數 a は

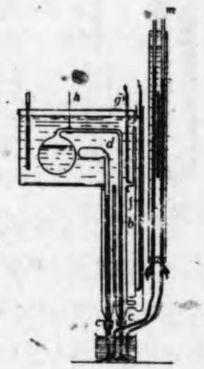
$$a=\frac{\dfrac{A_1-A}{p-p_1}\times 760}{v_l}=\frac{A_1-A}{p-p_1}\ \frac{760}{v_l}\cdots\cdots\cdots\cdots(10)$$

で與えられる。



第 165 圖

第 166 圖



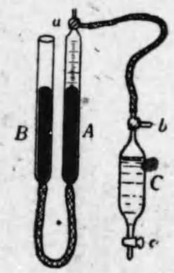
第 167 圖

尙異つた裝置としては第165圖乃至第167圖に與えるが如きものもある[1]。第165圖に與えたのは大きい硝子球に曲つた毛細管 b のついたもので a 以下

1) L. W. Winkler : Ber. **24**, 89 (1891).

約 85cm の長さがある。硝子球の大きさ及び毛細管の容積は豫め測定される。先ず液體を球中に約 4/5 導入しこれを熱してその約 1/5 は蒸發せしめる。そこで b の口に栓をなして秤量し硝子球中にとつた液體の量を知る。次に b の尖端を水銀面下に置いて栓を取り除き第166圖の如きビユレツトに一定量の氣體をとりこれを b の尖端にはめて氣體を硝子球中に導入する。その後第167圖に示したように恒溫槽中に入れ b の尖端を壓力計 m に絡ぎ氣體を吸收するだけ吸收させて後に b の水銀面の位置と b と m との水銀面の差とから吸收された氣體の量を知つて溶解度を決定する。尙液體の蒸氣壓の補正をするために恒溫槽中に d なる蒸氣壓計を同時に置く。

以上3方法何れも吸收管それ自身を容量計としているが次に述べるオストワルド法は吸收管と容量計とは別々になつてをり取扱に甚だ便利である。第168圖はその略圖である。即ちA及びBは容量計でありCは吸收管である。そしてAとCとは金屬製毛細管で絡ぐ。さてAを全部水銀で滿した後その上端の三方活栓 a の一端をガス溜に絡ぎガスをこゝより金屬毛細管を通して吸收管の三方活栓 b に至らしめ外にのがれしめて毛細管全部に氣體を滿す。次に a の三方活栓を廻してBを下げつゝAに氣體をとりこのときの溫度と氣壓と容積とを讀む。次にC全部に前に書いたような方法で氣體を溶していない液體の一定量を滿す。そこで a 及び b を廻してAとCとを絡ぎガスをAよりCに入れると共に液體の一部はCを通して外に流出せしめその容量を測定して置く。かくて活栓を閉じCを振盪してC中の氣體を液體に吸收せしめるとC中の氣體の壓力が減少するから再び活栓を開いてBより氣體をC中に入れ振盪し遂にもはや氣體を吸收しないようになつた處で殘つた氣體の溫度，壓力，容積を讀む。



第 168 圖

さて最初にA中にとつた氣體の分子數を n_g としこのときの大氣壓を B 絕對溫度を T 容積を V とすれば氣體法則が成立するならば

$$BV = n_g RT \quad \cdots\cdots (11)$$

次に氣體を吸收せしめた後にB中に殘つた氣體の分子數を n_g' としこのときの大氣壓を B'，絕對溫度を T'，容積を V' とすれば同じく

$$B'V' = n_g' RT' \quad \cdots\cdots (12)$$

又C中液體上の氣體の占める容積を V'' とし絕對溫度を T'' とし氣體の分子數を n_g'' 液體蒸氣の分子數を n_l とすればこゝの壓力は前と同じく B' であるから

$$B'V'' = (n_g'' + n_l) RT'' \quad \cdots\cdots (13)$$

然るに液體の T'' に於ける蒸氣壓を p とするとき

$$pV'' = n_l RT'' \quad \cdots\cdots (14)$$

(13)と(14)から

$$n_g'' = \frac{V''}{RT''}(B' - p) \quad \cdots\cdots (15)$$

(11)，(12)及び(15)の3式から液體中に溶解した氣體の分子數は

$$n_g - n_g' - n_g'' = \frac{BV}{RT} - \frac{B'V'}{RT'} - \frac{V''}{RT''}(B' - p)$$

故に液體の容積を v_l とするとき單位容積中に溶解した氣體の分子數 ξ_l は

$$\xi_l = \frac{\dfrac{BV}{RT} - \dfrac{B'V'}{RT'} - \dfrac{V''}{RT''}(B' - p)}{v_l} \quad \cdots\cdots (16)$$

これと平衡狀態にある氣體の單位容積中の分子數 ξ_g は

$$\xi_g = \frac{\dfrac{V''}{RT''}(B' - p)}{V''} \quad \cdots\cdots (17)$$

故に溶解度 s は

$$s=\frac{v_g}{v_l}=\frac{\xi_l}{\xi_g}=\frac{\dfrac{BV}{RT}-\dfrac{B'V'}{RT''}-\dfrac{V''}{RT'''}(B'-p)}{\dfrac{V''}{RT'''}(B'-p)}\cdot\frac{V''}{v_l}$$

$$=\left(\frac{V}{V''}\frac{T''}{T}\frac{B}{B'-p}-\frac{V'}{V''}\frac{T''}{T'}\frac{B'}{B'-p}-1\right)\frac{V''}{v_l}$$

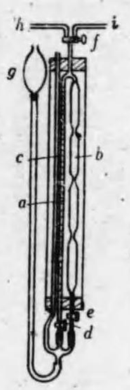
$$=\frac{1}{v_l}\left(V\frac{T''}{T}\frac{B}{B'-p}-V'\frac{T''}{T'}\frac{B'}{B'-p}-V''\right)\cdots\cdots\cdots(18)$$

もし B と B' とは等しく T と T' とが等しいときには(18)式は

$$s=\frac{1}{v_l}\left\{\frac{T''}{T}\frac{B}{B-p}(V-V')-V''\right\}\cdots\cdots\cdots\cdots(19)$$

となる。

尙ガスビユレツトABは氣體の量を多量に要するとき管が太くなり從つて容積の精密度の減する不便がある。この際には第169圖に與えたようなものを用いるのが便利である。同圖に於て b の1區劃は大體 a の全體の容積に等しい。使用法は圖上より明かであろうからこゝには記述を省略するがこれを用いるとき多量の氣體の容積を精密に知ることが出來る。[1]

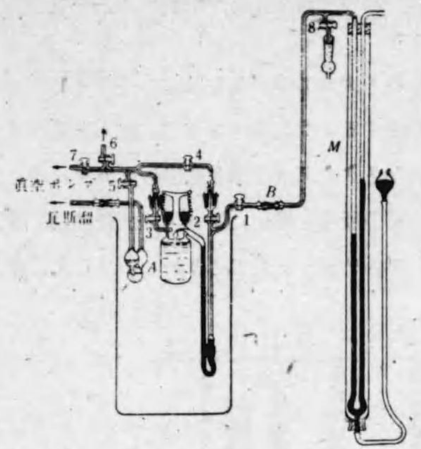


第 169 圖

第170圖

尙上記の裝置に於て硝子管と金屬管を絡ぐ處があつたがこれは次の如くして行える。即ち第170圖のように a なる金屬管と b なる硝子管とを磨り合せた上で b の外部に出た部分に鹽化白金の油に溶したものを塗りつけ緩かに熱すれば白金の薄膜が硝子の上に燒きつく。そこで a 及び b の上に厚く銅の鍍金をなし然る後にその上をハンダで更に厚く覆うとき氣密

1) Geffcken : Z. physik.Chem., 49, 257 (1904).



第 171 圖

に硝子と金屬を絡ぐことが出來る。

さて以上述べた種々の溶解度測定方法は何れも相當量の液體を要する不便があつたが次に述べる Drucker & Moles の方法[1]は少量の液體で足りる特徴を有する。即ち第171圖はその大略の圖である。同圖に於てAは吸收管であつてその容積は大約28ccでそれに磨り合せの口がありそれは第172圖に示したような構造を持つている。

Aの右についたU字管はガスの量を秤る容量計でありMは壓力を測る壓力計，6の活栓は液體を導入する口，7の活栓は眞空ポンプに絡ぐ口，5の活栓は氣體の導入管である。詳しい操作法はこゝには省略するがこの裝置を用いるとき液體及び氣體の量を少量としても尙相當精密に溶解度を測定することが出來る。

第 172 圖

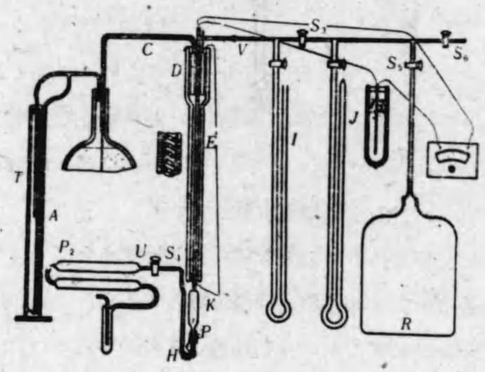
88. 分析法による氣體溶解度の決定

この方法は氣體と液體とを一定狀態で接觸せしめて平衡狀態に達した處で溶液の分析をなしそれから溶解度を決定する方法である。例えば硫化水素の水えの溶解度を決定するには硫化水素の一定壓力のもとで水に飽和せしめて硫化水素水を作りこれに $CuCl_2$ の溶液を加えて CuS の沈澱を作りこの

1) Drucker & Moles : Z. physik. Chem., 75, 405 (1910).

沈澱の量から初めの硫化水素水中の濃度を決定して溶解度とするが如くである。

又液體エタン中に於ける水素及びメタンの溶解度を決定したのもこの方法によつたのである[1]。その大略を記述すると次の如くである。第173圖中Kにエタンを凝縮せしめこれに S_1 よりメタン又は水素を泡出してエタン中にこれらの氣體を飽和せしめ然る後にKの溫度を緩かにあげ（Pは電熱線）溶液を蒸發し液體空氣を以て冷却されデユワ筒によつてとりかこまれた蒸溜塔E

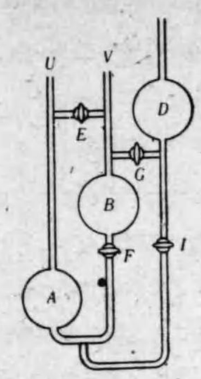


第　173　圖

によつてメタンとエタン又は水素とエタンを分溜しJの壓力計で壓力を讀みEに挿入した熱電對で蒸溜溫度を讀みつゝ溜出氣體をRに蓄えその量を知つて溶液の分析をする。

又K中の液體エタンに水素又はメタンを飽和せしむるには次の如き方法を用いた。即ち第174圖に示すが如き硝子製のものをUは第173圖のUに，Vは同じくVに連絡した。そしてB中にはaの處まで水銀を入れたる後に全部

1) 上原弘衛，日化，53, 931 (1932).



第　174　圖

を眞空にし，Aに1氣壓のメタンを導入した後Fの活栓を開くとき，B中の水銀はA中のメタンを押し出しKの液體エタン中を通り溶解しないものはBに歸る。かくてA中のメタンが全部水銀で置きかえられたときにFを閉じ，I及びEを開いてDより眞空にぬけばA中の水銀はDに移る。而して一方の水銀面をbに置きIを閉じGを開きてD中の水銀をBに移し，その水銀面をaまで來らしめてGを閉じ，そのときのメタンの壓力を讀んでもし1氣壓に不足するときは不足する丈けを補給して後再び前の操作を繰りかえす。かくして遂に操作の前後に於てメタンの量が變化せざるに及び，液體エタンはメタンによつて飽和せられたるものとしてその混合液體を分溜して分析しその溶解度を決定する。

第13章　溶液の電氣傳導度の測定

89. 電解質溶液の電氣傳導

電解質溶液の電氣傳導度を表わすためには其單位として通常次の如きものをとる。即ち 1cm 立方の溶液をとつてその一邊の方向に電流が通じたときに 1ohm の電氣抵抗を示すような傳導度を單位にとりこの單位で表わした溶液の電氣傳導度を稱して**比電氣傳導度**という。そしてこの比電氣傳導度に溶液の濃度を規定度で表わしたものゝ逆數即ち稀釋度の千倍を乘じたものを稱してその溶液の**當量電氣傳導度**という。

今或溶液の比電氣傳導度及び當量電氣傳導度を夫々χ及びλで表わしその溶液の稀釋度をV, 規定度をNで表わすとき

$$\lambda=1000\,V\chi=\frac{1000\chi}{N}\quad\cdots\cdots(1)$$

なる關係がある。

換言すれば當量電氣傳導度とは1當量の電解質を溶質として含むが如き溶液の全部を 1cm の距離を保つ平行電極の間に入れたときに示す電氣抵抗をオームで表わしたものゝ逆數である。

さて電解質濃液の電氣傳導は電解質の一部解離によつて生ずるイオンが電極間に動いて行われるものであり電解質の解離度は濃度が減少するとき增大し無限稀薄溶液に於て全部解離し，イオンの動く速さは濃度には無關係に一定であると假定すると

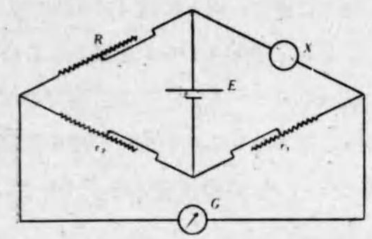
$$\alpha=\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\quad\cdots\cdots(2)$$

なる關係式が成立する。こゝにλ及びλ_∞は或濃度及び無限稀薄溶液に於ける溶液の當量電氣傳導度でありαはλなる當量電氣傳導度を有する濃度

の液中の解離度である。即ち (2) 式により當量電氣傳導度の測定値より解離度を決定することが出來る。

90. 抵抗測定裝置

電解質溶液の抵抗を測定するのは金屬の抵抗を測定する裝置と同じくフオイツトストン橋の原理によるものである。即ち金屬の抵抗を測定するには第175圖の如く X に測定せんとする抵抗を置き R, r_1 及び r_2 に變化し得る抵抗を置いてEには電源として電池を挿入しGにはガルバノメーターを置く。そこで r_1 と r_2 との比 r_1/r_2 を適當にした後Rを加減してGなるガルバノメーターの振れがないようにするとき



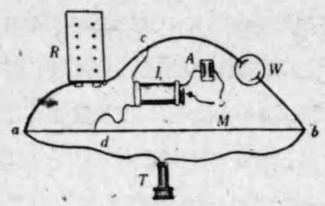
第　175　圖

$$x=\mathrm{R}\frac{r_1}{r_2}\quad\cdots\cdots(3)$$

で抵抗が與えられる。

ところがXに測定せんとする電解質を入れるときこの電解質に電流を導入する金屬即ち電極を電解質溶液中につけなくてはならない。そしてもしXに電流が流れるときにはこの電極表面に於て化學變化即ち電解現象が起りそのためにこゝに起電力が生じて所謂分極を起して測定せられた抵抗xは電解質溶液の眞の抵抗を與えない。そこでかくの如き障害を除くために電源として電池Eの代りに交流電源を用い從つてガルバノメーターの代りに電話の受話器を用い受話器に感ずる音が極小になるように抵抗を調整する。かくの如く裝置した抵抗測定器を稱して**コールラウシユ橋**という。尙 r_1 及び r_2 の代りに切斷面一樣の1本の導線を用いその中間の接觸點を移動して r_1/r_2 を變

化する。この場合には先にRを適當に選び後に r_1/r_2 を加減して受話器の音を極小にする。裝置の大略は第176圖の如くである。同圖に於て W は電解質溶液を入れた容器であり M は切斷面一樣の抵抗線で接觸點 d を M 上にすべらして r_1/r_2 を加減する。R は階段的に變化し得る抵抗 A は電池でこれによりて感應コイル I を動かしこれを交流電源とする。T は受話器でこれを耳にあてつゝこれを通して聽える音を極小にするように d を動かす。そうすると r_1/r_2 は抵抗線の長さ bd と ad との比に等しいから (3) 式に相當する式は



第　176　圖

$$x = R\frac{bd}{ad} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (4)$$

である。こゝに x は W 內の抵抗である。

M は通常1本の抵抗線を目盛の上に張つたもので目盛は抵抗線の一端を0に他端を100又は1000にしてその間を等分したものであつて d を加減して受話器の音が極小になつたときの d の讀み a から第36表によつて直ちに bd/ad の値を知ることが出來る。

又受話器內の音は裝置の種類により又 W の抵抗により或ときには消失することなく唯音の强さが極小になる場合もあるが又ときにはある間だけは d を動しても全く音が聽えなくなる場合もある。この場合には兩方向から d を動かして夫々その全く聽えなくなる點を求めその眞中を以て求めて d の位置とする。

尙 I が受話器に近いと導線を通ぜずに電波によつて直接受話器が音を發することがあるから I と T とは離して置くことを必要とする。出來れば別室に置く方が良い。

第36表　$\frac{a}{1000-a}$ の値（a は d の讀み）

a	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
00	0.0000	0.0010	0.0020	0.0030	0.0040	0.0050	0.0060	0.0071	0.0081	0.0091
01	.0101	.0111	.0122	.0132	.0142	.0152	.0163	.0173	.0183	.0194
02	.0204	.0215	.0225	.0235	.0246	.0256	.0267	.0278	.0288	.0299
03	.0309	.0320	.0331	.0341	.0352	.0363	.0373	.0384	.0395	.0406
04	.0417	.0428	.0438	.0449	.0460	.0471	.0482	.0493	.0504	.0151
05	.0526	.0537	.0549	.0560	.0571	.0582	.0593	.0605	.0616	.0627
06	.0638	.0650	.0661	.0672	.0684	.0695	.0707	.0718	.0730	.0741
07	.0753	.0764	.0776	.0788	.0799	.0811	.0823	.0834	.0846	.0858
08	.0890	.0881	.0893	.0905	.0917	.0929	.0941	.0953	.0965	.0977
09	.0989	.1001	.1013	.1025	.1038	.1050	.1062	.1074	.1087	.1099
10	.1111	.1124	.1136	.1148	.1161	.1173	.1186	.1198	.1211	.1223
11	.1236	.1249	.1261	.1274	.1287	.1299	.1312	.1325	.1338	.1351
12	.1364	.1377	.1390	.1403	.1416	.1429	.1442	.1455	.1468	.1481
13	.1494	.1508	.1521	.1534	.1547	.1561	.1574	.1588	.1601	.1614
14	.1628	.1641	.1655	.1669	.1682	.1696	.1710	.1723	.1737	.1751
15	.1765	.1779	.1792	.1806	.1820	.1834	.1848	.1862	.1877	.1891
16	.1905	.1919	.1933	.1947	.1962	.1976	.1990	.2005	.2019	.2034
17	.2048	.2063	.2077	.2092	.2107	.2121	.2136	.2151	.2166	.2180
18	.2195	.2210	.2225	.2240	.2225	.2270	.2285	.2300	.2315	.2331
19	.2346	.2361	.2376	.2392	.2407	.2422	.2438	.2453	.2469	.2484
20	.2500	.2516	.2531	.2547	.2563	.2579	.2595	.2610	.2626	.2642
21	.2658	.2694	.2690	.2707	.2723	.2739	.2755	.2771	.2788	.2804
22	.2821	.2837	.2854	.2870	.2887	.2903	.2920	.2937	.2953	.2970
23	.2987	.3004	.3021	.3038	.3055	.3072	.3089	.3106	.3123	.3141
24	.3158	.3175	.3193	.3210	.3228	.3245	.3263	.3280	.3298	.3316
25	.3333	.3351	.3369	.3387	.3405	.3423	.3441	.3459	.3477	.3495
26	.3514	.3532	.3550	.3569	.3587	.3605	.3624	.3643	.3661	.3680
27	.3699	.3717	.3736	.3755	.3774	.3793	.3812	.3831	.3850	.3870
28	.3889	.3908	.3928	.3947	.3967	.3986	.4006	.4025	.4045	.4065
29	.4085	.4104	.4124	.4144	.4164	.4184	.4205	.4225	.4245	.4265
30	.4286	.4306	.4327	.4347	.4368	.4389	.4409	.4430	.4451	.4472
31	.4493	.4514	.4535	.4556	.4597	.4599	.4620	.4651	.4663	.4684
32	.4706	.4728	.4749	.4771	.4793	.4815	.4837	.4859	.4881	.4903
33	.4925	.4948	.4970	.4993	.5015	.5038	.5060	.5083	.5106	.5129
34	.5152	.5175	.5198	.5221	.5244	.5267	.5291	.5314	.5337	.5361

a	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
35	.5385	.5408	.5432	.5456	.5480	.5504	.5528	.5552	.5576	.5601
36	.5385	.5650	.5674	.5699	.5723	.5748	.5773	.5798	.5823	.5848
37	.5625	.5898	.5924	.5949	.5974	.6000	.6026	.6031	.6077	.6103
38	.6121	.6155	.6181	.6208	.6234	.6260	.6287	.6313	.6340	.6367
39	.6393	.6420	.6447	.6475	.6502	.6529	.6556	.6584	.6611	.6639
40	.6667	.6695	.6722	.6750	.6779	.6807	.6835	.6863	.6892	.6921
41	.6949	.6978	.7007	.7036	.7065	.7094	.7123	.7153	.7182	.7212
42	.7241	.7271	.7301	.7331	.7361	.7391	.7422	.7452	.7483	.7513
43	.7544	.7575	.7606	.7637	.7668	.7699	.7731	.7762	.7794	.7825
44	.7857	.7889	.7921	.7953	.7986	.8018	.8051	.8083	.8116	.8149
45	.8182	.8215	.8248	.8282	.8315	.8349	.8382	.8416	.8450	.8484
46	.8519	.8553	.8587	.8622	.8657	.8692	.8727	.8762	.8797	.8832
47	.8868	.8904	.8939	.8975	.9011	.9048	.9084	.9121	.9157	.9194
48	.9231	.9268	.9305	.9342	.9380	.9418	.9455	.9493	.9531	.9570
49	.9608	.9646	.9685	.9724	.9763	.9802	.9841	.9881	.9920	.9960
50	1.000	1.0004	1.008	1.012	1.016	1.020	1.024	1.028	1.033	1.037
51	1.041	1.045	1.049	1.053	1.058	1.062	1.066	1.070	1.075	1.079
52	1.083	1.088	1.092	1.096	1.101	1.105	1.110	1.114	1.119	1.123
53	1.128	1.132	1.137	1.141	1.146	1.151	1.155	1.160	1.165	1.169
54	1.174	1.179	1.183	1.188	1.193	1.198	1.203	1.208	1.212	1.217
55	1.222	1.227	1.232	1.237	1.242	1.247	1.252	1.257	1.262	1.268
56	1.273	1.278	1.283	1.288	1.294	1.299	1.304	1.309	1.315	1.320
57	1.326	1.331	1.336	1.342	1.347	1.353	1.358	1.364	1.370	1.375
58	1.381	1.387	1.392	1.398	1.404	1.410	1.415	1.421	1.427	1.443
59	1.439	1.445	1.451	1.457	1.463	1.469	1.475	1.481	1.488	1.494
60	1.500	1.506	1.513	1.519	1.525	1.532	1.538	1.545	1.551	1.558
61	1.564	1.571	1.577	1.584	1.591	1.597	1.604	1.611	1.618	1.625
62	1.632	1.639	1.646	1.653	1.660	1.667	1.674	1.681	1.688	1.695
63	1.703	1.710	1.717	1.725	1.732	1.740	1.747	1.755	1.762	1.770
64	1.778	1.786	1.793	1.801	1.809	1.817	1.825	1.833	1.841	1.849
65	1.857	1.865	1.874	1.882	1.890	1.899	1.907	1.915	1.924	1.933
66	1.941	1.950	1.959	1.967	1.976	1.985	1.994	2.003	2.012	2.021
67	2.030	2.040	2.049	2.058	2.267	2.077	2.186	2.096	2.106	2.115
68	2.125	2.135	2.145	2.155	2.165	2.175	2.185	2.195	2.205	2.215
69	2.226	2.236	2.247	2.257	2.268	2.279	2.289	2.300	2.311	2.322

a	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
70	2.333	2.344	2.356	2.367	2.378	2.390	2.401	2.413	2.425	2.436
71	2.448	2.460	2.472	2.484	2.497	2.509	2.521	2.534	2.425	2.559
72	2.571	2.584	2.597	2.610	2.623	2.636	2.650	2.663	2.546	2.670
73	2.704	2.717	2.731	2.745	2.759	2.774	2.788	2.802	2.817	2.831
74	2.846	2.861	2.876	2.891	2.906	2.922	2.937	2.953	2.968	2.984
75	3.000	3.016	3.032	3.049	3.065	3.082	3.098	3.115	3.132	3.149
76	3.167	3.184	3.202	3.219	3.237	3.255	3.274	3.292	3.310	3.329
77	3.348	3.367	3.386	3.405	3.425	3.444	3.464	3.484	3.505	3.525
78	3.545	3.566	3.587	3.608	3.630	3.651	3.673	3.695	3.717	3.739
79	3.762	3.785	3.808	3.831	3.854	3.878	3.902	3.926	3.950	3.975
80	4.000	4.025	4.051	4.076	4.102	4.128	4.155	4.181	4.208	4.236
81	4.263	4.291	4.319	4.348	4.376	4.405	4.435	4.465	4.495	4.525
82	4.556	4.587	4.618	4.650	4.682	4.714	4.747	4.780	4.814	4.848
83	4.882	4.917	4.952	4.988	5.024	5.061	5.098	5.135	5.173	5.211
84	5.250	5.289	5.329	5.369	5.410	5.452	6.494	5.536	5.579	5.623
85	5.667	5.711	5.757	5.803	5.849	5.897	5.944	5.933	6.042	6.092
86	6.143	6.194	6.246	6.299	6.353	6.407	6.463	6.519	6.576	6.434
87	6.692	6.752	6.813	6.874	6.937	7.000	7.065	7.130	7.197	7.264
88	7.333	7.403	7.475	7.547	7.621	7.696	7.772	7.850	7.929	8.009
89	8.091	8.174	8.259	8.346	8.434	8.524	8.615	8.709	8.804	8.601
90	9.000	9.101	9.204	9.309	9.417	9.526	9.638	9.753	9.870	9.989
91	10.11	10.33	10.36	10.49	10.63	10.77	10.90	11.05	11.20	11.35
92	11.50	11.66	11.82	11.99	12.16	12.33	12.51	12.70	12.89	13.08
93	13.29	13.49	13.71	13.93	14.15	14.38	14.63	14.87	15.13	15.39
94	15.67	15.95	16.24	16.54	16.86	17.18	17.52	17.87	18.23	18.61
95	19.00	19.41	19.83	20.28	20.74	21.22	21.73	22.26	22.31	23.39
96	24.00	24.64	25.32	26.03	26.78	27.57	28.41	29.30	30.25	31.26
97	32.23	33.48	34.71	36.04	37.46	39.00	40.67	42.48	44.45	46.62
98	49.00	51.6	54.6	57.8	61.5	65.7	70.4	75.9	82.3	89.9
99	99.00	110	124	142	166	199	249	332	499	999

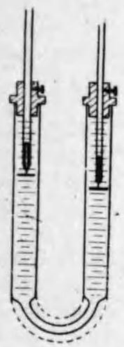
91. 溶液の容器

電解質溶液を入れてこの抵抗を測定する容器卽ち第176圖に於ける W は通常硬質硝子又はパイレックス硝子を以て作られそれに2本の電極が挿入さ

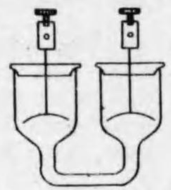
れている。

さて抵抗を精密に測定するためには受話器中の音が一點に於て明瞭に消えてdの位置を精密に測定し得ることが必要である。このためには溶液容器内の抵抗が相當の値を有すること（あまり大ではかえつていけないが相當まで大きい抵抗を有する方が良い）及び電極の表面積が大きいことが必要である。

前者のためには傳導度の良い溶液の傳導度測定の際には電極間の距離の大きいものを用い傳導度の悪い溶液の際には電極間の距離の近いものを用いる。例えば第177圖又は第178圖の如き形の容器は電極間の距離が割合に遠く且その間の溶液の切斷面が小さいから電極間の抵抗は大きく從つて傳導度の良い液に用うべき容器であり，第179圖又は第180圖の如きものは電極間の距離が近くてその抵抗が小さいから傳導度の悪い溶液の際に用うべきである。

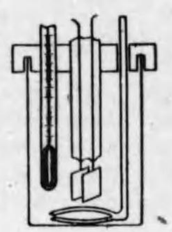


第177圖



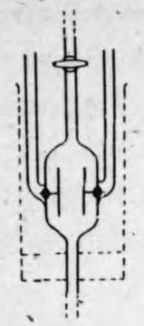
第178圖

第179圖



第180圖

この他にも目的によつて種々の型の容器が用いられる。例えば第181圖の如きはピペットの中に電極を挿入したものであつて溶液をピペットで吸い上げながら直ちにその傳導度を測定し得るが如くしたものである。又第182圖のものは容器内に於て溶媒を加えてその濃度を變化し得るために電極上に大きい餘地を殘したものである。



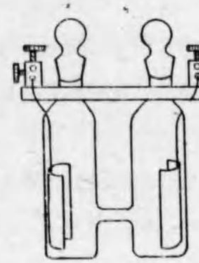
第181圖

第182圖

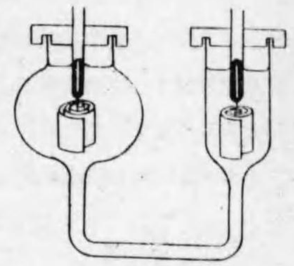
次に電極の表面積を大きくするためには第183圖又は第184圖の如く電極を圓筒形にすることもあるが又第185圖の如く數回卷いたようなものを用いることもある。然し多くはかくの如きことをしないで電極面上を同じ金屬の細粉で覆つて表面積を增加することが行われる。

一體に電極に用いる金屬は電解質には全く犯されずに永久不變であることが必要であるから殆ど例外なしに白金板が用いられる。そしてその表面積を大きくするためにはこの上に白金を電解して附着せしめその表面は黑色を呈するが如くする即ち白金の表面は細粉で覆われ著しく表面積を增加し受話器の音は鋭敏に消失しdを精密に決定し得られる。

第183圖



第184圖



第185圖

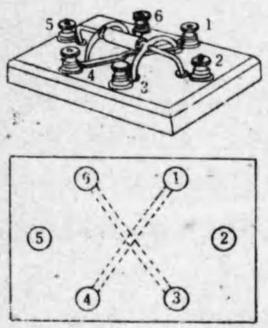
電極を白金黑を以て覆うに用いる電解液は次の如きものである。

鹽化白金酸	3g
醋酸鉛	0.02～0.03g
水	100g

この溶液を上記容器に入れ電極に 4volt の電池と抵抗とを絡ぎ抵抗を加減して電極から緩かに氣體が發生する程度の電流を用いて電解するとき一方の極は白金黑で覆われる。次に電流の方向を逆にするとき他方の極が覆われる。かくの如きことを數回繰りかえし新しい電極であるときは約15分間，古くて一度白金黑を附したものに再び白金黑を覆うときには2～3分間電解を續けるとき充分に白金黑の附着した電極が得られる。新しい電極の場合には電解前にクローム酸混液で洗うことが必要である。

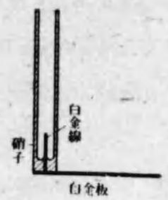
かくの如くして得られた電極は電解液を多量に吸着している故に稀硫酸と溫湯で良く洗う必要がある。然しそれでも同時に發生した鹽素の吸着されたものは容易に取り除くことは出來ない。故にこの電極を用いて稀硫酸を電解するとき發生する水素のために吸着された鹽素は鹽化水素となり容易に溶け出して鹽素を除くことが出來る。この際にも電流の方向を時々逆にすることは必要である。

尙上記電流の方向を逆にするには第186圖の如きスウキツチを用いるのが便利である。即ち 1, 2, 3, 4, 5, 6 は何れもターミナルでこれらは夫々すぐ側にある水銀カツプに電氣的に絡がれている。そして1と4及び3と6とは又電氣的に絡がれる。今電源から來る2本の導線を2と5に絡ぎ1と6又は3と4とに電流を通すべき導線の兩端を絡ぎ太い線で出來た圖の如き橋を2と4の方に傾けるとき一方の方向に電流が流れこれを1と6の方に傾けるとき逆の方向に電流が流れる。橋の端は何れも水銀カツプ中につかるようにする。



第　186　圖

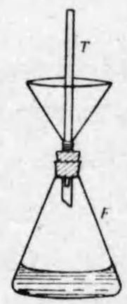
白金電極は多くの場合白金板の相當厚いものに太い白金線を熔融附着せしめこれを硝子管の尖端に封じこむ。そして白金線の部分で電極が動くことを防ぐために硝子管の尖端は白金板に及ぶのを普通とする。例えば第187圖の如くである。そして硝子管中には水銀を入れこの中に銅線の尖端を良く水銀でアマルガムになしたものを挿入して他え電氣的に絡ぐ。尙二つの電極の相互位置が變化しないために電極についた硝子管を第182圖の場合の如く蓋に密着せしめ尙しつかりするために同圖の如く二つの硝子管を硝子棒で熔融附着せしむることがある。



第　187　圖

白金黑を附した電極は溶質を吸着すること多く特に酸及びアルカリを吸着することが多い。殊に稀薄溶液の場合この吸着した物質が傳導度に著しく影響する。故にかくの如き場合には白金黑を附さない白金電極を用いるか又は測定する溶液内に長く電極を浸して後に用いる。使用しないとき常に電極は蒸溜水中に置くことは吸着物質を少くして甚だ好都合である。

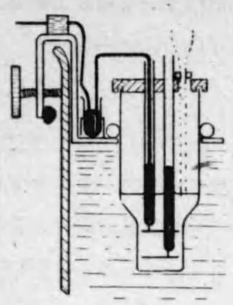
尙容器は測定前に第188圖の如き裝置のT上に倒にかけ下から熱してF中の水を沸騰せしめよく水蒸氣で洗うことが必要である。特に新しい容器に於て然りである。これは硝子から溶出するアルカリその他を洗い去るためである。



第 188 圖

又容器に溶液をとるときには常に一定量とることを必要とする。これは溶液の量によつて抵抗の變化するのを防ぐためである。

測定の際には溫度を一定に保つために溶液容器は恒溫槽につける。この際には容器を出し入れする便利のために第189圖の如く水銀カツプに容器から

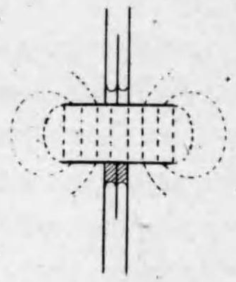


第　189　圖

の導線とコールラウシユ橋からの導線とを挿入して電氣的に連絡するのが普通である。

92. 容器恒數

さて (4) 式によつて容器内の抵抗が知られたときもしこれが丁度 1cm 立方の溶液の抵抗であつたならばこの逆數をとれば溶液の比電氣傳導度が得られるが一般にはそうではないから x にある恒數を掛けて丁度 1cm 立方の溶液の抵抗を求めこれが逆數をとつて比電氣傳導度を求めなくてはならない又假に電極は二枚の平行板でその面積は丁度 $1cm^2$ でありその距離は 1cm であつたとしても第190圖の如く電流の一部は廻り途をして通るから上記の電極間の抵抗の逆數をとつても比電氣傳導度は與えない。



第　190　圖

今ある電解質溶液の容器に知られた比電氣傳導度 χ_0 を有する溶液を入れて測定したときの抵抗を x_0 とするとき

$$K=\chi_0 x_0 \quad\cdots\cdots\cdots\cdots(5)$$

K を稱して**容器恒數**という。そしてこの恒數の値は一つの容器に就ては一定溫度に於て電解質溶液の種類及び濃度に無關係に一定であるから今任意の溶液のこの容器中の抵抗を x とするときその比電氣傳導度 χ は

$$\chi=\frac{K}{x} \quad\cdots\cdots\cdots\cdots(6)$$

で與えられる。

この容器恒數を決定するために比電氣傳導度の知られた溶液としては普通 KCl の水溶液を用いる。その比電氣傳導度は第37表の如くである。

第 37 表　KCl 水溶液の比電氣傳導度

溶液	I	1	N. KCl 溶液	(水 1000g(空中)に	KCl	76.6276g)
〃	II	0.1	N. 〃	(〃	〃	7.47996g)
〃	III	0.01	N. 〃	(〃	〃	0.746253g)

溫　度	溶　液 I	溶　液 II	溶　液 III
0°	0.065098	0.0071295	0.00077284
5°	0.073876	0.0082055	0.00089203
10°	0.082886	0.0093158	0.00101513
15°	0.092132	0.0104603	0.00114215
18°	0.097790	0.0111636	0.00122023
20°	0.101607	0.0116393	0.00127307
25°	0.111322	0.0128524	0.00140789
30°	0.121267	0.0140996	0.00154661

93. 抵　抗　線

抵抗比を決定すべき抵抗線 (第176圖 ab) は通常白金，イリヂウム，ニツケル又はマンガニン等の切斷面積一樣の針金でその長さは約 100cm でありこれを 1000 等分した目盛の上に張る。即ち第191圖に示すが如きものである。そして移動接觸點も亦白金その他酸化し難い金屬で出來ている。そして音の極小を求めるときにこの移動接觸點は出來るだけ上記針金の中央に來るようにRを加減することが必要である。これは同じ長さの接觸點の移動による x の値の變化が中央部に於て最も小さいからである。

第　191　圖

さてこの抵抗線は勿論その何處の部分をとつても同じ長さは同じ抵抗を持つていなくてはならない。もしそうでないならば豫めその偏位を補正して置

かなくてはならない。然し現今に於ては良い製造所より供給せらるゝ抵抗線は實驗誤差の範圍内に於て一樣のものであるから大體この補正は行う必要はないであらう。尙この補正法は專門書を參考されたい[1]。

尙上記のように1本の針金を眞直に張るのではあまり長いものを張ることは出來ない故に r_1/r_2 の比も亦あまり精密には得られない。故に1本の針金を圓筒の周りに約10周ぐらい卷いたものもある。この場合には圓筒の一周を1000等分しこれが10周あるとすると眞直に針金を張つた場合に比して目盛數が一けた增す故に r_1/r_2 の値も少くとも見懸けの上では一けた增す筈である。勿論音の極小があまり明瞭に出ないときは目盛を增してもはたして一けた多く r_1/r_2 の値を得るかどうかは疑問である。

尙このような圓筒形の抵抗線に於てはこの針金の兩端に針金の抵抗の丁度4.5倍の抵抗が入るようにしてある物が屢々見かけられる。もしこの抵抗を針金の兩端に入れるとき抵抗は丁度10倍となり丁度音の極小の點をその中央近くに來るようにして針金上の接觸點を動かしてこれを求むるとき

$$\frac{r_1}{r_2}=\frac{bd+4.5ab}{ad+4.5ab} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (6)$$

となり r_1/r_2 の値を見掛け上は尙精密に決定することが出來るようになる。

94. 抵　抗　箱

第176圖Rに用うべき抵抗は 10,000ohm (高抵抗の溶液の傳導度測定の場合には 100,000ohm) 以下階段的に變化し得る抵抗箱を用いる。然し交流電源を用いる故に抵抗線をコイル狀に卷いたものであつたらば自己感應のために測定を亂す故に自己感應のないような又電氣容量のないようなものでなくてはならない。最近には交流用のかくの如き抵抗箱は普通市販されている故に良い製造所よりのものであれば直ちに用いることが出來る。詳しい記述は

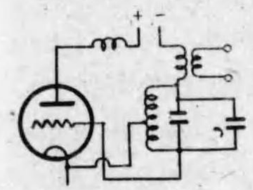
1) Kohlrausch : Lehrbuch der praktischen Physik. 第14版517頁

こゝに省略しても差支えないであらう。

尙溶液容器Wは一般に電氣容量を有する故にこれと同じだけの電氣容量を第176圖Rに並列に入れると音の極小が明瞭に聞える。

95. 交流電源

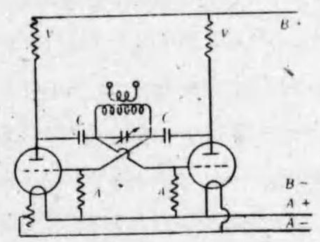
交流電源として最も古くから用いられるのは小さい感應コイルである。ところが感應コイルは振動白金部の火花によつて破損すること，發振が不安定であること，生ずる交流が對稱的でない故に溶液容器内に於て分極が起り易いことその他多くの缺點を有する。そこで最近に於てはラヂオ用眞空管を用いて交流を發振せしめてこれを用いることが多くなつて來た。



第　192　圖

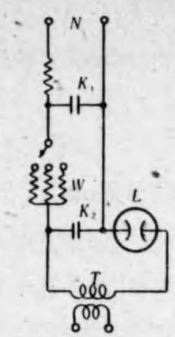
第192圖はその最も簡單なものであつて容量及びインダクタンスを變化することによつて種々の振動數の交流波を發生することが出來る。詳細は記述せずともラヂオの初步の知識を有する人々は圖のみで明かであろうから以下主に圖示に止めて置く。

第192圖の單球式發振器は普通の實驗には何等差支えないがその交流波が正確に單正弦波でない故に不對稱で精密實驗には用いられない。その場合は第193圖の定き2球式のものが用いられる。同圖に於てCは約 0.002μF の容量でありVは 0.02meg の抵抗である。



第　193　圖

第194圖に揭げたものは全く種類の異つたものでネオングローランプ（東京電氣製のものあり）を用いて居る。Nは直流電源，Wは高抵抗，Kは容量，

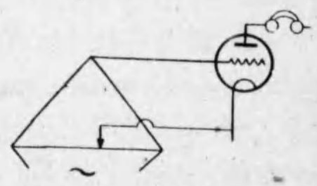


第 194 圖

Tはトランス，Lはグローランプである。Wには50,000～300,000ohm の抵抗を用い K_2 は 0.01～0.05μF，N には90ボルトを用いる。K_1 は任意である。かくて簡單に 500～5,000 サイクルの交流波が得られる。

96. 檢零法

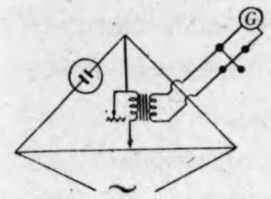
第176圖に示すようにコールラウシブリッヂが釣合つた點は受話器の音の極小を以て知るのであるから出來るだけ鋭敏に極小點を知ることが必要である。このためには發振器の種類，抵抗の構造，大小，ブリッヂ全體の容量の釣合等にもよるのであるが又受話器の良否にも關係する。ところで受話器は或一つの振動數の音に最も良く共鳴するように設計してあるからこの振動數の交流を用いたときにこの受話器は最も鋭敏に働き音の極小も精密に決定することが出來る筈である。即ち發振器の振動數と受話器とは互に相當したものを用うべきである。尙この他にも受話器はその中を流れる電流の大小によつてもその鋭敏度を異にするから出來るだけ小さい電流で音を出すような所謂可聽電流値の小さい受話器を用うべきは勿論である。


第 195 圖

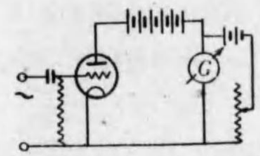
第195圖は受話器に三極眞空管を附屬して音の極小を明瞭に知ろうとする方式で圖の如く結線するときはブリッヂの抵抗の如何に關わらず一定の良好なる感度を與える。即ちブリッヂからの導線を格子と陰極に絡ぐのである。尙格子と陰極間グリットリークを入れることが望ましい。

尙如何に交流を用いても容器内に於ける分極を全く除くことは困難である。故にこゝを流れる電流は出來るだけ小さいものにする必要がある。然し

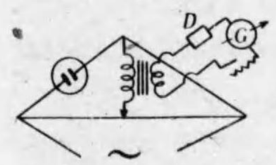
電流の値は受話器の感度に制限せらるゝ故に無限に小さくすることは出來ない。そこでブリッヂに通る電流を非常に小さくして置いてこれを增幅器によつて增幅して受話器に絡ぐことが行われる。增幅器は普通の方式のものが用いられる。



第 196 圖



第 197 圖



第 198 圖

以上の方法は何れも結局受話器の音を聽いて釣合點を求むる方法であつたが電導度滴定法に用う場合の如き釣合點を目で見るようにした方が便利である。かくの如き場合には第196圖[1]の如くテルモクロイツによつて直流に變えてガルバノメーターに送るか第197圖[2]の如く三極眞空管を用いて整流してガルバノメーターに導くか又は第198圖[3]の如く酸化銅整流器を用いて整流してガルバノメーターに導くか等の方法が用いられる。

97. 電氣傳導度用水

水は純粹になればなる程その電氣傳導度は小さくなる。そして現在知られてゐる最も純粹な水は 0.4×10^{-7} の比傳導度を有するものとされている。

電氣傳導度測定用には出來るだけ純粹の水を用いなくてはならない。殊に稀薄溶液で傳導度の小さい場合に於て然りである。普通實驗に用いる傳導度

1) Jander & Pfundt : Z. Elektrochem, 31, (1924).
2) Thiessen : 30, 473 (1924).
3) Hahn. Z. Elektrochem., 36, 989 (1930).

水は實驗室に於て次の如くして作る。即ち普通蒸溜水をとりこれに硫酸と過マンガン酸加里を加えて緩かに蒸溜してその中間部分をとり次にこれにバライタを加え再び蒸溜してその中間部分をとる。凝縮器には錫又は銀製のものを用い受器にはエナ硝子又はパイレツクス硝子製のもので良く水蒸氣によつて洗滌したものを用いる。又炭酸ガスの吸收を防ぐために受器の口は曹達灰管を附する。かくの如くして容易に 2　10^{-6} の比電氣傳導度の水が得られ通常實驗に用いることが出來る。

より以上の純粹な水は眞空中に於て石英容器又は白金容器を用いて幾回もの蒸溜をすることによつて得られる。然し普通實驗に於ては上記の水を用い測定結果からその水の傳導度に對する補正をするのが普通である。

もし水溶液が中性鹽である場合には豫め測定された水の比傳導度 χ_w を測定された比電氣傳導度 χ から引き去るとき $\chi-\chi_w$ で鹽が純粹の水に溶解しているときの比傳導度を與える。

然るに酸及びアルカリの場合にはこのように簡單には行われず不純物の種類によつて補正の値を異にしなくてはならない。故にこの場合には出來るだけ良い水を用いて水の補正を行わないのが普通である。

水の補正はどれ程のものであるかを例示するために種々の濃度の KCl 溶

第38表　水　の　補　正

KCl の濃度 mol/l	比傳導度 $\chi\times10^{-6}$	水の補正 %		
		1×10^{-6} の傳導度水	0.06×10^{-6} の傳導度水	0.04×10^{-6} の傳導度水
0.000001	0.129	886.0	31.0	24.0
0.00001	1.296	44.0	4.4	3.0
0.0001	12.90	7.7	0.46	0.31
0.001	127.3	0.78	0.047	0.031
0.01	1224.	0.082	0.0049	0.003
0.1	11200.	0.009	0.00054	0.00036

液に對する補正を%で表わしたものを第38表に與える。

即ち 0.0001 mol/l より稀薄な KCl 溶液の傳導度を 10^{-6} の比傳導度を有する水を用いて測定しても正確な値は得られないことは上表によつて明かであろう。

98. 特殊測定法

電解質溶液の電氣傳導度測定の際に生ずる主なる困難である分極の條件に就ては Kohlrausch 自身及び Wien によつて理論的に又實驗的に研究されその結果完全に分極を除去することは不可能とされた。溶液に直列にインダクタンス或は並列にコンデンサーを入れることを分極の除去方法として Kohlrausch は推賞した。ところが Wien の研究によるとあまり分極が強いときにはこれ等の方法を用いてもブリッヂの平衡を得ることが不可能であることを報告している。

さて Kohlrausch の測定方法の原理に於ては，比電氣傳導度 χ は

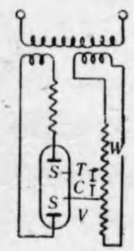
$$\chi=\frac{K}{x}$$

即ち測定された抵抗値 x と容器恒數 K によつて決まるのであるから K は同一の容器同一の溫度に於てはブリッヂに加えられた交流の電壓又は溶液の濃度の如何に關せず一定値でなければならぬ。假に溶液の抵抗値が如何程精密に正確に測定されてもこの容器恒數が變化すれば上の式から出した比傳導度は何等の意味をも有しないのである。それでこの容器恒數が事實濃度或は電壓によつて變化しないものであるかどうかという問題に就ては Kohlrausch 自身 Taylor 及び Acree, Schlesinger 及び Reed 等によつて研究實驗され，容器恒數は變化しない。從つて上の式がそのまゝ成立するということに一致していたのである。

ところが1923年に至つて Parker[1] は數箇の容器に就て傳導度を廣い範圍に

1) H. C. Parker: J. Am. Chem. Soc. 45, 1361 (1923).

亘つて測定した際に容器によつて比電氣傳導度が各溶度で皆異つている事實からして更に系統的に實驗を進めて容器恒數は高抵抗の溶液測定の場合に於ては最早これを恒數として取扱うことは出來ない事實を澤山の實驗から示した。その後 Parker, Randall 及び Scott 等によつても明かに容器恒數が變化する事實が確められた。これ等の研究によるとこの容器恒數の變化は 0.5% にも達している。このような大きい變化は精密實驗に於ける許容誤差の範圍外である。この Parker 效果は尙1930年に至り Shedlovsky[2] によつても確められた。この Parker 效果の原因の說明として Parker 自身は電極に於ける吸着によるものゝだろうと暗示したがShedlovsky は白金の白金黑附しないもの程 Parker 效果が大であるから必ずしも吸着のみによるとは考えられないと Parker の說に反對している。この原因はいづれにしてもこの根元は電極にあるのであるから，電解質溶液の電氣傳導度を測定する際に出來るならば電極を使用しないような方法を採りたい。然し實際上の問題として電極を全然使用しないということは出來ないから電極は使用するがこれを無負荷の狀態で使用せんとするのが Redlich の多重容器(多極容器)である。これに反して Shedlovsky は從來のホキートストンブリツヂ法の原理はそのまゝとして負荷される電極をブリツヂの兩腕に跨がらして他に別の電極をその中間に設け，これを從來の受話器の一端子に絡いだのである。



W=0.1～11.00ohm
k=40,000ohm

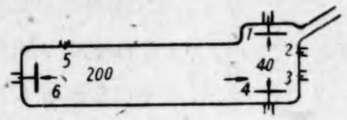
第 199 圖

Redlich の補償方法　さて Parker 效果は電極そのものに根元を發しているのであるから Redlich は無負荷電極の挿入によつてこれを除去せんとしたのである。第199圖に示すものがそれであつて，測定の原理は電壓降下

2) T. Shedlovsky : J. Am. Chem. Soc 52, 1806 (1930).

の比較ということに在る。h 及び w は共に調節し得る抵抗，Tは受話器或は增幅器回路を示す。

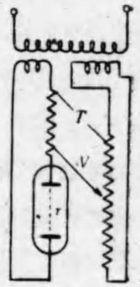
容器は第200圖に示したもので，1, 4, 6 は普通のセルの電極であつて 2; 3; 5は所謂無負荷電極であり第199圖の S, S に相當する。



第 200 圖

今測定操作を述べると第199圖の如く接續してWなる抵抗の調節及びCなる平衡用コンデンサーの調節によつて受話器の零點を求める。このときのWの値を W_r, S. S 間の抵抗を r, 容器の回路を流れる電流を I'; W の回路を流れる電流を I'' とするときは

$$\frac{r}{W_r}=\frac{I''}{I'}$$



第 201 圖

次に第201圖の如くTとVを（hの値を變へずに）接續してWを調節して受話器の零點のときのWの値を W_h とすれば

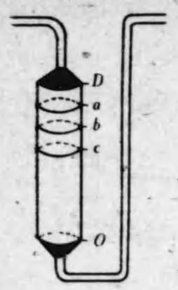
$$\frac{h}{W_h}=\frac{I''}{I'}$$

上の＝式の I' 及び I'' は等しい故に

$$\frac{r}{W_r}=\frac{h}{W_h}\cdot\quad 即ち\quad r=\frac{hW_r}{W_h}$$

なる式でS.S間の抵抗を求めることが出來る。上記の操作によつても明かなる如くS,Sなる電極は常に電流が零なる如く測定するを以て全く無負荷であり，實際容器恒數はこの方法では變化せず。正確度は 0.02% 以內であると著者は述べている。

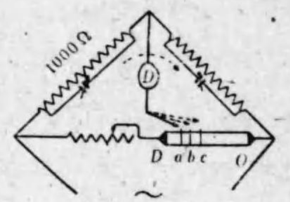
Shedlovsky の容器　Redich と同樣 Parker 效果は電極の負荷による



第 202 圖

ものであるという考えからこの容器を組立てたものであつてこれを圖示すると第202圖に於けるが如くである。

O, D は容器の兩端にあつて Shedlovsky はこれ等を傳導極 (Conducting elektrodes) と稱え，その途中にある a, b, c, の三つのループ狀の電極を彼は檢零電極 (Detector elektrodes) と稱している。O及びDは白金箔の凹んだ圓錐で出來るだけ等しい形狀に造られたもので，a, b 及び c は白金線のループで造られこれ等の電極は總て極く輕く白金黑附したものである。而して直接容器の內面に封じこまれた容器はエナガラス 16^{III} を使用している。彼はこの容器を第203圖の如く檢零電極を檢零回路の一端に接續し電極O及びDをブリッヂの互に反對な腕に介在することによつて Parker 效果が消却することを願つたのである。



第 203 圖

今檢零電極 a に接續し平衡の取れたときの抵抗箱の抵抗値を (a); b に接續したときのそれを (b) とするときは a と b 間の抵抗は

$$(b)-(a)$$

で表わされる。このようにして彼は ab 間或は ac 間 bc 間の容器恒數を決定して Parker 效果を調べた所が何等容器恒數の變化を認むることが出來ず誤差は 0.01% 以內である結果を得たことを報告している。

第14章　イオンの輸率の測定

99. 電解時に於ける濃度變化より輸率の決定

今二元一價電解質に於てカチオン及びアニオンの移動速度を夫々 u_+ 及び u_- とすれば輸率は夫々次式で與えられる。

$$\left.\begin{aligned} n_+ &= \frac{u_+}{u_+ + u_-} \\ n_- &= \frac{u_-}{u_+ + u_-} \end{aligned}\right\} \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

然るにこの電解質を含む溶液を電解したときにカチオン及びアニオンによつてはこばれる電氣量は夫々イオンの移動速度に比例するから (1) 式は書きかえて

$$\left.\begin{aligned} n_+ &= \frac{\text{カチオンによつてはこばれた電氣量}}{\text{通過した全電氣量}} \\ n_- &= \frac{\text{アニオンによつてはこばれた電氣量}}{\text{通過した全電氣量}} \end{aligned}\right\} \cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

と置くことが出來る。

然るに (2) 式の右邊の分子は夫々陽極附近及び陰極附近に於ける電解質の減少した當量にフアラデー $\mathfrak{F}$ を乘じたものに等しいから

$$\left.\begin{aligned} n_+ &= \frac{\text{陽極部に於て移動によつて減少した電解質の當量}}{\text{通過した全電氣量}} \times \mathfrak{F} \\ n_- &= \frac{\text{陰極部に於て移動によつて減少した電解質の當量}}{\text{通過した全電氣量}} \times \mathfrak{F} \end{aligned}\right\} \cdots\cdots (3)$$

である。

さて今上記の電解質溶液の電解廻路內に直列にクーロメーターを入れて置くとき (3) 式の分母である通過した全電氣量はクーロメーター中に析出した

元素の當量にフアラデーを乘じたものであるから (3) 式に於て ε は分子分母から消失して

$$\left.\begin{aligned} n_+ &= \frac{\text{陽極部に於て移動によつて減少した電解質の當量}}{\text{クーロメーター中に析出した元素の當量}} \\ u_- &= \frac{\text{陰極部に於て移動によつて減少した電解質の當量}}{\text{クーロメーター中に析出した元素の當量}} \end{aligned}\right\} \cdots\cdots\cdots\cdots (4)$$

となりカチオン及びアニオンの輸率は電解に際しての陽極及び陰極附近の濃度減少を分析法によつて知り同時にクーロメーターに析出する元素の量を測定すれば決定することが出來る。

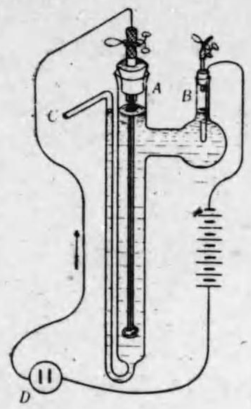
尙 (1) 式によつて明かであるように

$$n_+ + n_- = 1 \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (5)$$

であるからカチオン又はアニオンの一方の輸率を知れば他方は容易に知ることが出來る。

上記の原理によるイオン輸率の測定は始めてHittorfによつて行われたもられないが上記の計算に於ては電解進行中に於て電解溶液が機械的に混合せのであるということを前提としている。しかるに電解中には部分的の濃度の變化及び溫度の變化等は不可避で從つてそこに瀰散，對流等による混合が起る。又電氣密度及び電解質の種類によつては電極に氣體を發生しこのために電極附近に機械的の混合が起る。故に實際の測定に於てはこれらの機械的の混合を出來るだけ小さくするようにしなくてはならない。

又同じく上記の計算に於ては陽極と陰極との中央にある部分に於ては溶液の濃度は變化しないものとした。故に實驗の際に於てもこの中央部に於ては濃度は變化ないようにしなくてはならない。即ち實驗の際に中央部の溶液をとつてその濃度が果して最初と變化ないかどうかは常に調べなくてはならない。



第　204　圖

今下に例をとつて輸率測定を説明して見よう。

第204圖は硝酸銀に於けるイオン輸率の決定をなした裝置の略圖である。圖に於てA及びBは銀製の陽極及び陰極でありこの中前者の上部は硝子管でかこんでその尖端の螺線狀に卷いた部分のみで電氣は溶液に入るようにする。後者は銀板を圓筒狀にしたものである。そしてDは廻路に直列に入つたクーロメーターである。

さてこの裝置で若干時間電流を通じた後Cから陽極部に於ける溶液の約 1/3 を取り出し次に尙 1/3 を別にとり出しこれらを分析してその中の銀の量を定量する。前にとり出した 1/3 は陽極部の液であるから銀の量は最初に用いた溶液からは減少しているが後にとり出した 1/3 は中央部に屬するのであるから溶液の濃度は最初と同一でなくてはならない。もしこれが變化していたらば實驗は失敗であつて再度繰りかえさなくてはならない。

例えば實驗例をとつて見ると最初に用いた硝酸銀の溶液は 0.6819% のものであつてこれを電解した後に陽極部の溶液 27.67g をとつて見るとその中に 0.2326g の硝酸銀の存在することを知り次に中央部の溶液 19.48g をとるとき 0.1326g の硝酸銀を含むことを知つた。尙直列に入れた銅クーロメーターに於ては 0.0160g の銅が析出した。

さて陽極部溶液 27.67g は電解の最初に於て如何程の硝酸銀を含んでいたかというに

$$\frac{27.67 \times 0.6819}{100} = 0.1887\text{g}$$

である。

然るに電解後に於て 0.2326g を含んでいるのであるからその増加は

$$0.2326-0.1887=0.0439g$$

であつてこれを當量に換算すると ($AgNO_3=169.9$)

$$\frac{0.0439}{169,9}=0.000258 \text{ 當量}$$

さてクーロメーターに析出した銅は 0.0160g であるからその當量は

$$\frac{0.0160}{\frac{1}{2}\times 13.57}=0.000503 \text{ 當量}$$

從つてもし陽極部に於てイオンが移動によつて失われないならば 0.000503 當量の電解質を増加しなくてはならないのに實際は 0.000258 當量が増加していないのであるからイオンの移動によつて失われた電解質の量は

$$0.000503-0.000258=0.000245 \text{ 當量}$$

である。

故にカチオンの輸率 n_+ は (4) 式になり

$$n_+=\frac{0.000245}{0.000503}=0.488$$

從つて

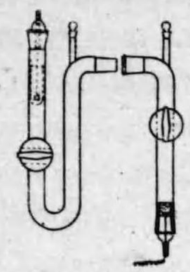
$$n_-=1-0.488=0.512$$

尙中央部に於ては 19.48g の溶液中に 0.1326g の硝酸銀があつたのであるからこれを%に換算すると

$$\frac{0.1326}{19.48}=0.6807\%$$

となり最初の濃度と殆ど變化ないから實驗はこの點に於ても間違いのないことが判る。

尙第204圖の如きものは陽極部の液をとり出す際に溶液の混合が起る虞れがあり又電極より氣體の發生する場合の如きに於ては殊に混合が起り易い。故に改良せられた形が種々考案されている。



第 205 圖

第205圖に示した Washburn[1] のものはその例である。この装置に於ては大きい活栓をとぢて陽極部及び陰極部に於ける液をとり出すに便利である。尙最近の發達に關しては Mc Innes[2] の論文を參照されたい。

以上二元一價電解質に就てのみ述べたが他の二元電解質に於ても同様に取扱うことが出來る。三元電解質以上のものに於ては少しく趣を異にするがこゝには記述を省略する。

100. クーロメーター

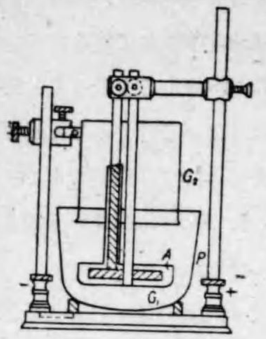
前節に述べた輸率の測定法に於ては通過した電氣量の値を知ることが必要である。このためには流れた電流の値と時間とを測定して知つても良いが精密な値を知ろうとすればどうしてもクーロメーターを用いなくてはならない。故にこゝにクーロメーターに就て少しく記述して見よう。

フアラデーの電氣分解の法則によれば電氣分解によつて極に析出する物質の量は通過した電氣量に比例し1フアラデー即ち 96496coulombs の電氣量に對し一當量であることが知られているから析出する物質の量を秤量するときその値から通過した電氣量を知ることが出來る。かくの如くして電氣量を測定する装置を**クーロメーター**という。

クーロメーターの中で最も普通のものは銀又は銅が電氣分解によつて陰極に析出するとき陰極の重量の増加よりその析出量を知り從つて通過した電氣量を知るものである。この中銀クーロメーターは最も正確な値を與えるもの

1) E.W. Washburn : Z. physik. Chem., **66**, 513 (1909).
2) McInnes & Dole : J. Am. Chem. Soc., **35**, 1357, (1931).

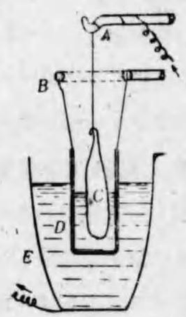
として電氣量及び電流の基準となされる。



第　206　圖

第206圖に掲げたのはこの種のクーロメーターの一例であつて陽極Aは白金に銀を電解して附着せしめたもので硝子皿 G_1 中にありこれは硝子棒で上から支持されている。G_2 は同じく硝子製圓筒で丁度 G_1 にかさなり電解前及び電解後に於て電解液を2部分に分つに用いられる。Pは白金皿で陰極に用いられこの白金皿の増量により析出した銀の量を知るのである。第207圖も亦銀クーロメーターの一種で圖中Cは電解銀の陽極でありDは磁製の圓筒でEは陰極に用いられる白金皿である。

これらのクーロメーターの使用法は次の通りである。即ち陰極として用いられる白金皿を良く洗い 150° で乾燥して後デシケーター中で冷却し秤量する。次にこれを圖の如く裝置しこの中は純粹の硝酸銀によつて調製した 10～20%の硝酸銀溶液を入れ電流を通す。電流は陽極の 1cm² に對して 1/5amp 陰極の 1cm² に對して 1/15amp を越えない程度のものであることを必要とする。電流を止めると同時に直ちに溶液をサイフオンによつて除き蒸溜水で洗いサイフオンで除きこれを KBr 溶液で試驗して Ag の反應がないまでに至らしめる。その後も尙數回蒸溜水で洗い 150° で乾燥して後秤量する。



第　207　圖

用いる硝酸銀は純粹のものでなくてはならない。殊に有機物及びコロイドを含むことは嚴禁せらるる[1]。そして電解液は極く少しく酸性であるのを良い

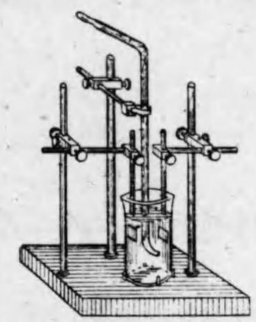
1) Rosa & Vinal : Bull. Bureau of Standard. 13, 479 (1916).

とされる。

普通實驗には銀の代りに銅が用いられる。この際の陽極は電解銅を用い溶液には

硫酸銅結晶	50g
硫酸 (比重1.84)	50g
酒　　精	50cc
蒸　溜　水	100cc

のものを用いる。そして電流は陰極の 1cm² に對して 0.02～0.002amp の間のものが用いられる。


第　208　圖

實驗室等に於てあまり精密を要しない場合の銅クーロメーターは第208圖の如きものが便利である。即ちビーカー中に電氣銅二板を電極とし炭酸ガスを吹き込むことによつて攪拌しつゝ電解する。これならば實驗室に普通ある器具で直ちに組み立てることが出來る。

1coulomb の電流が通過した際に析出する銀及び銅の量即ち電氣化學當量は夫々次の如くである。

銀	0.0011180
銅	0.0003294g

尙この他にガスクロメーター滴定クロメーター等あるがこゝには記述を省略する。

101. 液界面の移動による輸率の決定

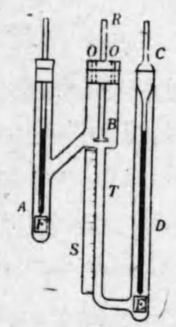
前々節に於て述べた輸率の測定法は電極近くに於けるイオンの濃度の變化

を分析によつて知つてそれから計算したのであつた。これを見方をかえて見れば單位時間に兩極間のある切斷面を單位時間に通過するイオンの數を測定したに外ならない。そこでもしこの切斷面を單位時間に通過するイオンの數を直接に知ることが出來たならばこれによつても輸率を知ることが出來る筈である。液界面の移動による輸率の測定法はかくの如き方法の一つである。

即ち測定せんとする溶液の兩側に他の溶液を置きこれに電壓を與えるとき中央の液と兩側の液との界面は移動する。この移動速度を實測すれば陰極の側の界面の移動速度はカチオンの移動速度 u_+ であり陽極側の界面の移動速度はアニオンの移動速度 u_+ であるからこれら界面に於けるイオンの濃度 ξ_+ 及び ξ_- を知るとき

$$\left.\begin{aligned} n_+ &= \frac{u_+\xi_+}{u_+\xi_+ + u_-\xi_-} \\ n_+ &= \frac{u_-\xi_-}{u_+\xi_+ + u_-\xi_-} \end{aligned}\right\} \cdots\cdots\cdots\cdots (6)$$

によつて輸率を知ることが出來る。(但し上式は二元電解質の場合)



第 209 圖

測定せんとする液の兩側には界面を實驗中明瞭に保つためにその一方にはアニオンは中央の液と同じものでカチオンはより遲き速度を有するものを又他方には同じカチオンでより遲き速度のアニオンを有するものを用いる。例えば KCl の輸率の測定をなす際にはその一方には LiCl を他方には CH_3COOK を用いた。

第209圖は裝置の一例である。この場合には KCl の輸率を K^+ の移動速度から計算したのであるから移動する界面は KCl と LiCl との界面で

ある。先ず第209圖に於てT及びDに KCl 溶液を入れその液面は丁度Tの上端に來るようにして後Rなる硝子棒の尖端を平にしてゴム板を密着せしめたものを押しさげTの口を閉じる。この際Bの下には氣泡が生じないように注意し又その上にしみ出た液はOなる穴から小さいピペットを挿しこんで吸い出す。次に LiCl 溶液をAより滿しBの上にも來らしめる。E及びFは白金網に銀鍍金をした電極でその中Eは尙この上に電解的に AgCl を附着せしめたものである。

さてかくの如く液を滿した後恒溫槽につけ電極を電源に絡ぎBを靜に擧げて LiCl と KCl との溶液の界面をつくるときこの界面はT中にさがつて行く。そして一定速度でその界面が動くようになつた處でその速度をSなる目盛と時計とで讀む。界面を明瞭に見るには恒溫槽(硝子製)の背後に白紙を張りその後に電燈をつけ白紙と恒溫槽との間に黑いカードを置きそれが丁度界面の少し下に來るようにすれば良い。尙界面移動の測定中通過する電流は手で調節して出來るだけ一定とする。その大きさは數ミリアムペアーの程度のものであつてこの電流の値はポテンチオメーターを以て直列に入れた基準

第 39 表

KCl 溶液 0.1N LiCl 溶液 0.065 電流 0.005893cm 電位差 4volt/cm

時　間 (秒)	目盛の讀み	速度 (cm/sec×10⁻³)
0.	0.50	——
1900	5.50	2.632
2016	5.80	2.629
2130	6.10	2.635
2243	6.40	2.630
2357	6.70	2.630
2472	7.00	2.629

平均速度　2.631×10^{-3}cm/秒

1volt の電位差に對する平均速度 0.6578×10^{-3}cm/秒

抵抗體の兩端の電位差を讀んで知る。

例えば實驗の一例を與えると第39表の如くである。

今通過した電流を i, 界面の移動速度を v, 移動した切斷面積をA濃度を ξ とするとき輸率 n_+ は

$$n_+ = \frac{v\xi A}{1000i}\mathfrak{F}$$

こゝに $\mathfrak{F}$ はフアラデーである。

第15章　電池の起電力の測定

102. 電池の起電力及びその測定原理

一般に化學的(或場合には物理的)變化を利用して電氣的エネルギーを得るが如き裝置を**電池**という。例えばダニエル電池

$$Cu \mid CuSO_4 \text{ 溶液} \mid ZnSO_4 \text{ 溶液} - Zn$$

の如きはそたであつて電池内に於ては

$$Zn + Cu^{++} = Zn^{++} + Cu$$

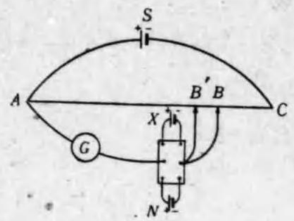
なる化學變化の際の化學的エネルギーを電氣的エネルギーに變じているのであつて，兩極を導線を以て絡ぐとき亞鉛は電極から硫酸亞鉛溶液内に溶解し同時に銅は硫酸銅溶液から銅極上に析出し電流は電池内に於て矢に示す方向に流れる。然しこの際に兩極間に於て示す電位差は決して一定ではなく兩極間に流れる電流の大きさによつて變化する。これに反しもし兩極間に電池の起電力と反對の方向の起電力を挿入し或は無限大の抵抗を入れて兩極間に流れる電流を無限小になしたときにはその變化は可逆的となり一定起電力を與えることになる。この電極間の起電力 E を稱してこの電池の**起電力**と言い同じ電池の起電力中最大の値を與える。

さて電池の起電力 E を測定するためにはその定義によつても明かであるように電池の電極間に電池の内抵抗に比較して非常に大きい抵抗を入れて兩極を絡ぎこれに流れる電流 I を電流計によつて讀めば

$$E = IR \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

によつて E を決定することが出來る。然しこの場合には電流計の指針を動かすに足るだけの電流が流れているのであるからこれだけの電流の流れによつて起る化學變化が電池内の狀態を變化するようなものであつた場合この方

法を用いて E を決定することは出來ない。かくの如き場合には所謂 **Poggendorf の相殺法**を用いる。即ち第210圖にあるような裝置によるのである。こゝにACは各部均一な抵抗を有する導線でありSは蓄電池又は大きな容量の乾電池である。故にAC間には均一の電位差が同じ長さに對して配されていることになる。そこで今Gなるガルバノメーターを經て起電力を測定しようと電池Xを側線AB間に挿入しBの位置を適當に動かしてガルバノメーターに振れがないようにしたときには



第　210　圖

$$\frac{E_X}{E_S}=\frac{AB}{AC} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(2)$$

なる關係が成立する。こゝに E_X 及び E_S は夫々X及びSの起電力でありAB及びACは夫々均一抵抗線AC上の長さである。この際にはXの中には全く電流が通らないのであるからXの眞の起電力を示してゐる筈である。次にXの代りにNなる一定の起電力を有する電池を挿入して前と同じことを繰りかえし B′ の位置をガルバノメーターの振れがないように定めるとき前と同じように

$$\frac{E_N}{E_S}=\frac{AB'}{AC} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(3)$$

こゝに E_N はNの起電力である。今 (2) と (3) の兩式から E_s を消去するとき

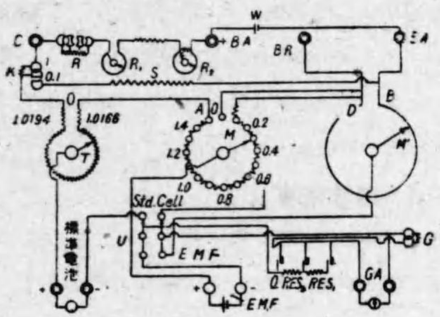
$$\frac{E_X}{E_N}=\frac{AB}{AB'} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(4)$$

即ち E_N が知られて居るならば (4) によつて E_s の値を知ることが出來る。

Nなる電池には**標準電池**を用いる。標準電池の起電力は何時製作しても常に同じ値を與えるようなもので且これを保存使用しても起電力に變化のないようなものでなくてはならない。

103. ポテンチオメーター

前節の如き原理を利用して測定に便利なようにした裝置が所謂ポテンチオメーターである。現今我が國に於て最も廣く用いられるポテンチオメーターは米國 Leeds & Northrup 會社製K型のもの又はこれと類似の國產品であるからポテンチオメーターの代表としてこの種のものゝ使用法をこゝに述べることにする。



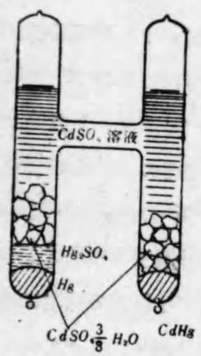
第　211　圖

第211圖中Mは各5ohmの抵抗コイルが15個環狀に配置されたもの M′ は抵抗線をベークライト圓筒上に11回卷きつけたものでその10回の卷きが丁度5ohmに相當する。そしてM及び M′ の任意の一部はMに附した廻轉接觸子又は M′ に覆れた蓋の內部にある接觸子の移動によつて廻路中に入れることが出來るように裝置してある。この中後者の位置は蓋の上に附した1回轉1000の目盛と側に附した廻轉數の標示器とによつて知られる。

さて上記の廻路には +BA, −BA に挿入した蓄電池よりの電流を R_1 及び R_2 を加減することによつて常に 0.02amp 流すようにする。これはUなるスウキツチを Std. Cell. と書いた方に入れて GA なる端に入れたガルバノメーターが振れないように R R_1 及び R_2 を調節すれば良い。尙標準電

池の起電力は個々に又溫度によつてその値を變化するから(後節參照)測定のときに用いた標準電池の値と同じように豫めTの指針の位置を廻轉して置いて上記の操作を行えば廻路には精密に 0.02amp が流れる。かくて EMF と書いた端に測定しようとする電池を入れUなるスウキツチを EMF と書いた方に倒しM及び M′ を加減して再びガルバノメーターの振れがないようにするときMの一つは丁度 0.1volt に相當し M′ の1廻轉が 0.01volt に相當するから廻路中に入つたこれらの部分から直ちに EMF の値を知ることが出來る。尙ガルバノメーターを廻路に入れるには RES_1, RES_2, 0 と順次に押して抵抗を除き完全にガルバノメーターの振れのない位置を見附る。又Kなるプラツグを 0.1 と書いた方にさし込むときはMの一つは 0.01volt に M′ の一廻轉は 0.001volt となつて測定のけたが一つずれる。

104. 標準電池



第　212　圖

標準電池として現今廣く用いられるものはウエストン標準電池である。その構成は第212圖の如くである。即ちパイレツクス硝子を以て作つたH形のものでその兩方の下端には各々白金線を封入して電極とする。そしてその一方にはカドミウムアマルガムを他方には純粹水銀をそれらの上に硫酸第一水銀を入れ，然る後に硫酸カドミウム水溶液を充す。即ち電池の構成を示せば次の通りである。

カドミウムアルガム｜硫酸カドミウム溶液｜Hg_2SO_4｜水銀

電池溶液として用いられる硫酸カドミウム溶液は飽和溶液を用いる場合と不飽和溶液を用いる場合との二種がある。前者の場合には電池の溫度が變化しても常に溶液が飽和されるように兩極に $CdSO_4 \cdot \frac{3}{8} H_2O$ の結晶を入れる。

かくして作られた電池は國際的に起電力の標準をなす基準標準電池(Normal standard cell) として用いられ1911年1月1日以來その各溫度に於ける起電力は次式で表わされることに協定された。

$$E_t = E_{20} - 0.000{,}0406(t-20) - 0.000{,}00095(t-20)^2 + 0.000{,}000{,}01(t-20)^3 \cdots\cdots (5)$$

上式に於て t は攝氏溫度であり E_t 及び E_{20} は夫々 t 度及び20度に於ける電池の起電力である。そして E_{20} としては 1.01830 を與える。然し製作の際の僅かの條件の差異によつてこの値は若干その前後に偏位するからこの値は多數作られた標準電池の平均値を見ることが出來る。從つて一つの標準電池に就ては 1.0183 よりは少しく異つた値を與えるのであつて，これは各國に於ける標準電池に比較して決定せられる。即ち E_{20} は各標準電池に就て各々決定されてをりこの値を (5) 式に入れて E_t は計算しなくてはならない。尙 (5) 式によつて計算された各種溫度に於ける $E_t - E_{20}$ の値は第40表の通りである。

第　40　表

基準標準電池の $E_t - E_{20}$ の値

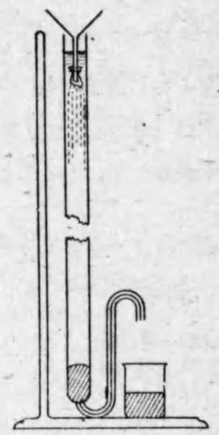
溫　度　C°	$E_t - E_{20}$
5	+0.000,362
10	+0.000,301
15	+0.000,179
20	0.000,000
25	−0.000,226
30	−0.000,491
35	−0.000,789
40	−0.001,112

次に不飽和溶液を含む標準電池は上記の基準標準電池に比してその不變度が劣るために日常の使用のみに用いられる。これはこの種の電池が起電力の溫度係數が非常に小さく普通の實驗に於てはこれを省略し得るためである。しかし精密にこれを調べるときこの種の電池の起電力の溫度係數は起電力の函數であつて例えば 1.01827volt (20°C) のものに於ては 0.000,002,8volt/度であり 1.0210volt (20°C) のものに於ては 0.000,001,3volt/度であるが如きである。

上記の如く飽和溶液を用いたものと不飽和溶液を用いたものとに於ては著しくその性質を異にする故に使用前にその何れなるやは確めなくてはならない。我が國に於て販賣せらるゝものは多く前者であるようである。そして起電力の檢定は遞信省電氣試驗所でなされている。

次に標準電池の製作法の大體を記載して見よう。先ず第一に硝子容器はパイレツクス硝子（止むを得ざれば硬硝子）を以て第213圖の如きものを作り下端に白金を封する。そして良く洗滌した後は蒸氣で洗つて（第91節參照）貯える。

第 213 圖



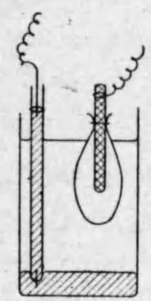
第 214 圖

用いる水銀は次のような方法で不純物を除去しなくてはならない。先ず不純の水銀を濾紙に針の尖で小さな穴を明けたもので濾過して固體混合物を除く。次にこれを稀硝酸で洗う。これは通常第214圖に示すような器具を用いてなされる。主要部分は直徑約 3～4cm 長さ約 100cm の硝子圓筒でその下端には圖のように硝子毛細管のU字管を附する。この上端は開きこれに漏斗を挿入しこの下端は布を以て覆う。今圓筒中に稀硝酸を入れ漏斗に水銀を入れる時漏斗の下端の布を通して水銀は稀硝酸中に小滴となつて落下し下方にたまるまでに水銀中の不純物主に卑金屬は硝酸のために浸されて溶解する。勿論水銀も亦硝酸のために若干溶解するのはまぬがれない。かくて下方に水銀がたまれば漸次毛細管を經て受器中に流出する。この水銀を次に第214圖と同じ装置で唯硝酸の代りに蒸溜水を入

ものゝ中に落下せしめて硝酸を良く洗い去る。この操作に於て硝酸はさほどとりかえなくても良いが蒸溜水は出來るだけ屢々とりかえることを要する。尙水洗するときには決して蒸溜水以外のものを用いてはいけない。これは水中の鹽素イオンが水銀に働いて鹽化水銀を生じ，これは揮發性を有するために後に蒸溜しても水銀と分つことが出來ないためである。

上記の如くして水洗した水銀は濾紙を用いて良く水分を除き乾燥した後眞空蒸溜を行えば殆ど純粹の水銀が得られるが標準電池に用いる場合の如きは特に兩度又は三度蒸溜することが必要である。

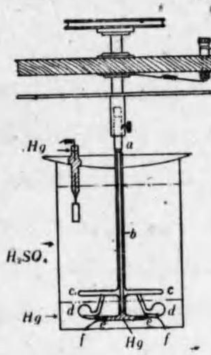
カドミウムアマルガムは 12.5% のものを用いる。ときに氣溫の低い地方に用いるときには10%のものを用いることもある。アマルガムの濃度は起電力には殆ど影響しない。アマルガムを作るには水浴上に水銀を熱しこれに所要のカドミウム金屬を入れて良く攪拌して生じた酸化物を表面から除けば良い。然し特に精密實驗の際には電解的にアマルガムを作る。即ち第215圖の如き裝置を用いる。即ちビーカー中に純粹の水銀を入れこれに硝子管の先に白金を封じたものを挿入し硝子管中には水銀を入れ，これに蓄電池の陰極を絡ぐ。次に硫酸カドミウムの水溶液を入れこの中に濾紙で良く包んだカドミウム金屬棒を挿入し，これを蓄電池の陽極に絡ぐ。そうすると電解が起つてカドミウムは水銀中に溶解する。しかもカドミウム金屬棒中の不純物は濾紙内にとまるから純粹のアマルガムが得られる。アマルガムの濃度は大體カドミウム金屬棒の重量の減少から知ることが出來る。尙かくの如くして相當濃度高きアマルガムを作りその濃度は分析によつて精密に知りこれに所要の水銀を混ずれば正確に 12.5% のアマルガムが得られる。



第 215 圖

純粹の硫酸カドミウムは再結晶法によつて得る。即ち相當多量の水に硫酸カドミウムを 70°C で溶解しこれを濾過して後鹽基性硫酸カドミウムを加え數滴の過酸化水素を加えて第一鐵イオンを酸化するために數時間熱する。これを再び濾過し硫酸を加えて少しく酸性にして後蒸發して溶液を濃縮する。そして除々に兩結晶を行わしめる。

硫酸水銀は電氣的にこれを作るのが最も適當である。即ちビーカー中に水銀をとりこの上に硫酸を入れ水銀を一方の極とし硫酸中の白金を他方の極としてこれに交流を通じつゝ攪拌するとき硫酸第一水銀の純粹のものが得られる。電流密度は 5～10amp/cm² を適當とする。ときに直流を用いても良いが交流の方が好結果が得られる。第216圖はこの裝置の大略である。



第　216　圖

かくて電池製造の原料がそろつた上で先ず硝子容器をとりこれに硝酸第一水銀を硝酸中に溶解したものを入れて電解して電極白金をアマルガムとなした後，殘液を捨て良く洗滌する。次に一方の極には水銀を他方にはカドミウムアマルガムを入れ水銀の上には硫酸第一水銀を水銀の少量とねつたものを加えそれらの上に兩方とも硫酸カドミウムの結晶を入れこれに硫酸カドミウム飽和溶液を加え然る後に兩方の上端の硝子のくびれた處を封じ切つて外氣との交通を止め暫らく放置して一定の起電力を與えるに至れば標準電池は出來たのである。かくの如きものを豫めその起電力の定つたものと比較して E_{20} を決定する。

標準電池を用いる際には次の諸項に注意することが必要である。

(1)　4°C 以下又は 40°C 以上の溫度にはしないこと

(2)　電池の溫度を急激に變化しないこと

(3)　電池の各部分は一樣の溫度を保つようにすること。(このために市販の標準電池の箱の內面は銅板で張られている。出來得べくんば恒溫槽中に置くを良しとする。)

(4)　0.0001amp 以上の電流は決して電池內に流さないこと。

(5)　1～2年ごとには起電力を檢定しなおすこと。

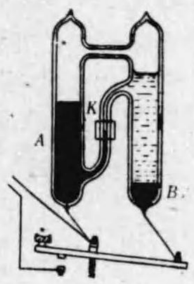
(6)　電池は倒又は横にせざること（運搬するために横倒ししても差支ないように磁製板等で電極物質を押えたものもあるが横倒し等は出來るだけさけた方が良い)。

105. 示零裝置

示零裝置として普通用いられるものはガルバノメーター，クオドラントエレクトロメーター，毛細管エレクトロメーター等である。一體にポテンチオメーターに用いる示零器はポテンチオメーターの精密度，又測定の必要精度及び測定せんとする起電力の座の種類等によつて適當したものが選ばれなくてはない。例えばポテンチオメーターが精巧なものであつても示零器が粗雜であつたら決して精密な測定はなしとげられない。これに反してポテンチオメーター自身の精密度又は測定に必要とする精密度以上の精巧な示零裝置を用いても徒らに測定が煩雜になるばかりで又何等の益はない。同じポテンチオメーターで同じ精密度の測定をする際でも例えば一方の電池は內抵抗が小さいし他方の電池は非常に高い內抵抗を持つていたとすると前者はガルバノメーターを用い得るに反し後者はクオドラントエレクトロメーターを用いなくてはならない。硝子電極を用いる場合の如き後者の例である。

今こゝにこれらに就て詳しく述べることはあまりに專門的となるから省略することにする。唯上記示零裝置の中でガルバノメーターとクオドラントエレクトロメーターは市販のものであるから，專門家と相談の上適當のものを

購入使用すれば良いが，毛細管エレクトロメーターは實驗室に於て簡單に製作し得るものであるからこゝに製作法を略記して置く。毛細管エレクトロメーターは水銀と稀硫酸との界面張力が兩者間の電位差によつて異ることを利用したもので，これを示零器として用いるときは廻路中に前記界面を入れたときにもしこの廻路に電流が流れていないならば界面の位置が動かないに反し，電流が流れているならば界面の電位差，從つて界面張力が變化し界面が動くことによつて示零器たるの役をなすものである。普通用いられるものは第217圖の如きものである。即ちA及びBに純粹の水銀を入れBにはこの上に硫酸を入れ毛細管Kにその界面をつくりこれをレンズで擴大してその動きを見る。尙この毛細管エレクトロメーターに用いる硫酸は比重 1.80 のもの 10cc に 5.8cc の水を加えたものである。又これが使用法に於て最も重要なことは常に兩極を短絡して界面を正常位置に保たしむることであつて第217圖に示す Key はこれを下におせば兩端極の短絡は切れてポテンチオメーターの廻路に入るようにしたものである。



第 217 圖

クオドラントエレクトロメーターの使用法に就ては後に硝子電極の項で記載する。

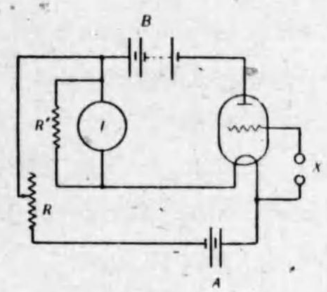
又示零器として極く簡單なものはラヂオ用受話器であつて，これを通常の示零器の位置に絡ぎ示零器の廻路に電流を入れるとき，もし電流が流れるときは受話器はパチツと音を發し，もしこの廻路に電流が流れないならばかくの如き音を發しない故に極めて簡單に示零器の役をする。

106. 眞空管を利用して起電力の變化の測定

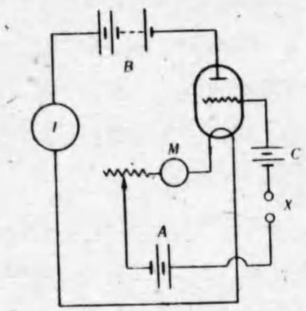
この方法は起電力の絶對値測定には不適當であるが，時々刻々變力する起

電力を追從するには甚だ適當した方法である。

即ち電池をグリツドとフイラメントの陰極間に入れプレート電流を測定することによつて電池の起電力を知るのであつてグリツド電壓とプレート電流との關係は豫め知られた起電力を用いて決定して置くのであるこの種のものでも最も簡單な結線法は第218圖である。即ちXに電池を，Iにはガルバノメーターを入れ，その偏位によつてプレート電流を讀むのであつて，偏位の度を適當に調節するために R′ なる抵抗でガルバノメーターを短絡する。尙この種の方法に於てはフイラメント電流が一定であることが必要なことは勿論である。故に第219圖の如くフイラメント廻路に抵抗と電流計Mを入れれば尙良好な結果を得られる。尙この圖に於てはC電池を入れてグリツドの電壓を負に置いている。勿論あまりグリツドを負にすることは好ましいことではない。



第 218 圖



第 219 圖

この種の結線法に就ては最近種々のものが發表せられているが，こゝには上記の如き原理そのものを直ちに用いた簡單なものを記載するにとゞめてその他の改良結線法に就ては專門書にゆづることにする。

107. 標準電極

電池に於ては必ず陽極と陰極とがあり少くともこれら兩極に接して夫々一つづつ起電力の函が存在する。そしてこれらの起電力は相互に相手方によつて影響されない。從つてこれら一つ一つの起電力即ち**半電池**の起電力を知ることは最も必要なことである。然しこの半電池の起電力は單獨に測定することは出來ないのであるから，吾々は**標準電極**を作りこれと測定せんとする半電池とを組み合せて一つの電池を作りその起電力を測定しこれより標準電池の起電力及びその他の電池内の起電力(例えば液體界面の起電力)を引き去つて半電池の起電力を知るのである。

そこで標準電極たるの必要條件としては適當の注意を以て作るときは常に一定の起電力を有し，且この起電力は時間の經過と共に變化しないようなものゝ中で製作法が割合に簡單なものでなくてはならない。

この種のものとして通常用いられるものは水素電極，甘汞電極，鹽化銀電極等である。尙相手方の電極によつて上記の如き電極が用いられない場合等は硫酸水銀電極，酸化銀電極等が標準電極として用いられる。

108. 甘汞電極

甘汞電極は電極に水銀を用いこの上に甘汞即ち鹽化第一水銀を置きこれに KCl の溶液を加えたものであつて KCl 溶液の濃度により飽和，規定，1/10 規定甘汞電極という。

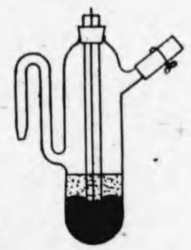
以上の如き甘汞電極に於ては液體水銀と KCl 溶液中にある少量の Hg_2^{++} との間に生ずる電氣的二重層によつて電位差が生ずるのであつて，この中後者は難溶なる甘汞の存在によつてその濃度が常に一定に保たれるために何時製作しても同じ狀態を保ち一定の電位差を與うるものである。尙 KCl 溶液を用いたのは Hg_2^{++} の濃度を水中のそれより一層小さくするためと電池の内部抵抗を減少するためである。そしてその起電力は次式で與えられる。

$$E = E_0 + \frac{2.303\,RT}{\mathfrak{F}} \log a \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (6)$$

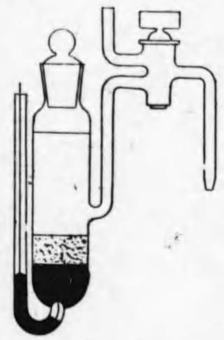
こゝに E_0 は溫度一定のとき一定の値で a は溶液中 Cl^- の活動率であり，$\mathfrak{F}$ はフアラデー，T は絶對溫度，R は一般氣體恒數である。即ち一定溫度に於ては甘汞電極の起電力は Cl^- の活動率或は KCl の濃度の函數である。

第41表及び第42表に甘汞電極と水素電極を組み合したときの起電力を與える。通常水素電極の起電力を零ととるのであるからこれらの値は甘汞電極の起電力と見ることが出來る。この中第41表は Bjerrum 測定値と Sörenesen & Koffoid の測定値から Clark & Lubs が作出したものであつて，第42表は Michaelis が作成した表である。水素電極は何れも規定水素電極で水素の分壓は何れも一氣壓のものであつたが，第41表にはこの他に水素の分壓と水蒸氣の分壓との和が1氣壓であるような規定水素電極に對するものも併せ掲載した。

甘汞電極の最も普通の形は第220圖の如くであつて水銀中には上から硝子管中に封じた白金線を挿入して電極とする。右側の逆U子管中には右側のゴム管を吹いて KCl を滿たして他の半電池と電氣的に連絡する。第221圖は第220圖のものを改良したものであつて白金線を電極容器の下部に封じたことと逆U字管に三方活栓を附し他の半電池と連絡したときにこの尖端で KCl 溶液中に他の溶液が混じたものはその都度 KCl 溶液の新しいも



第 220 圖



第 221 圖

第41表　1/10 規定甘汞電極の起電力

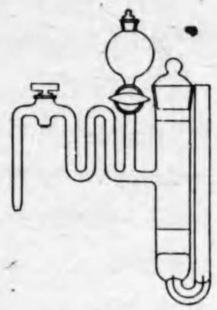
溫　度	規定水素電極に對し（水素分壓1氣壓）	規定水素電極に對し（水素分壓＋水蒸氣分壓1氣壓）	測　定　者
0	0.3367	0.3366	Bjerrum
18	0.3389	0.3377	Sörensen & Koffoid
20	0.3378	0.3375	
25	0.3371	0.3367	Bjerrum
30	0.3370	0.3364	
40	0.3859	0.3349	Sörensen & Koffoid
50	0.3344	0.3326	
60	0.3321	0.3290	
75	0.3315	0.3243	

第42表　1/10 規定及び飽和甘汞電極の起電力
（規定水素電極に對し）

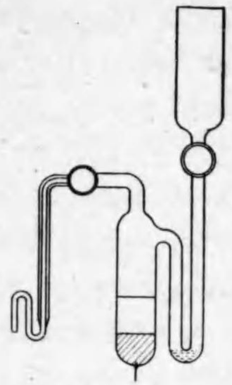
溫　度	1/10 規定甘汞電極	飽和甘汞電極
15	——	0.2525
16	——	0.2517
17	——	0.2509
18	0.3377	0.2503
19	——	0.2495
20	0.3375	0.2488
21	——	0.2482
22	——	0.2475
23	——	2.2468
24	——	0.2463
25	——	0 2458
30	0.3364	——
37	——	0.2355
38	0.3355	0.2350
40	0.3349	——
46	0.3226	——
50	0.3290	——

ので洗い流すに便利としたものである。第222圖は第221圖を尙改良したものである。

第223圖に於ては洗い流す KCl 溶液の貯藏器を第222圖とは電極に對し反對の側に置き然もこれら溶液が電池内に入る前にU字管を通過して電池と同じ溫度となり，且その底に甘汞を若干入れてあるために甘汞によつて常に飽和されるようにしたものである。尙第223圖以外のものに於ては新しく加える KCl 溶液は豫め甘汞によつて飽和せしめなくてはならない。



第 222 圖



第 223 圖

さてこれら電極に用いる水銀は出來るだけ純粹のものでなくてはならない。即ち第104節に於て述べたと同樣の方法で純粹にしたものを用いる。次に甘汞も亦出來るだけ純粹のものでなくてはならない。

純粹な甘汞は第104節に於て Hg_2SO_4 を作つたと類似の方法で作られる。即ちあの場合の硫酸の代りに規定鹽酸又は鹽化加里を用い交流の代りに直流を用いれば良い。かくの如くして作られた甘汞は水銀と混じている。然し甘汞電極に用いるためにはこのことは何等差支えない。

尙化學的に純粹な甘汞を作るには純粹の硝酸を蒸溜によつて尙純化し，これに水銀の過剩を加えて硝酸水銀の溶液を作ると共に他方蒸溜によつて得た純粹の鹽酸を稀釋したものを先の硝酸水銀の溶液中に攪拌しつゝ加えて鹽化第一水銀を沈澱せしめ，これを集めて後良く水洗する。

良き甘汞電極を作るためには上記の如く電氣的に得たものと化學的に得たものとを混じて用いるのが良いといわれている。そして何れも用いる前に良く KCl 溶液で洗うべきである。

次に用いる KCl は市販中の純粹のものを數回再結晶して純化すべきである。

上記の如き材料を用いて作られた甘汞電極の中飽和甘汞電極は實際用いるには最も便利な電極であるが，その起電力の値の再生度及び恒度は規定又は 1/10 規定甘汞電極に及ばない。故に常には飽和甘汞電極を用いこれを時々規定又は 1/10 規定甘汞電極に比較して補正すべきである。

尙飽和甘汞電極製作のときの參考に第43表に種々の溫度に於ける KCl の溶解度を與える。

第43表　KCl の溶解度

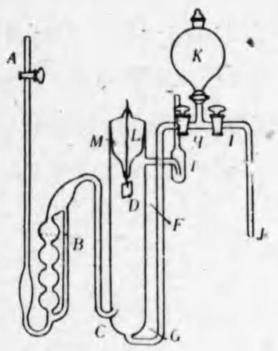
溫度	溶解度	
	100g の水にとける KCl の g 數	モーラル數
0	28.13	3.77
15	32.90	4.41
20	34.51	4.63
25	36.00	4.83
30	37.49	5.03
40	40.32	5.41
60	45.88	6.15
80	50.95	6.83
100	56.08	7.52

109. 水素電極

水素電極は水素イオンを含む溶液と水素瓦斯とを接觸せしめて置き兩方に接して白金，イリヂウム或は炭素の如く氣體にも溶液にも化學的に作用されないものを置いたものである。かくの如き裝置に於ては水素瓦斯と水素イオ

ンを含む溶液との間の電氣的二重層によつて一定の電位差を生ずるのであつて，白金等の如きはこの電壓を外部に導く電極として又この界面に於ける平衡を容易に成立せしめるために挿入されるものである。

水素電極の起電力は一方水素瓦斯の分壓によると共に他方溶液中に於ける水素イオンの活動率による。今水素イオンの活動率が1であり水素分壓が1氣壓であるが如き水素電極を規定水素電極と言い，この電極の各溫度に於ける起電力は零であると假定して他の半電池の起電力は計算する。例えば第41表又は第42表に與えた甘汞電極と水素電極とよりなる電池の起電力は先にも述べたように水素電極の起電力を零とする故に甘汞電極の起電力ということが出來るのである。



第　224　圖

さて水素電極の型は種々のものが考察されているが最も使用に便利だと思われるものは第224圖の如きものである。同圖に於て水素イオンを含む溶液をFの位置まで滿し，水素瓦斯はAより入りBで溶液の蒸氣で飽和せられCから氣泡となつて白金板Dの下から上昇しFを經て大氣中に逃れる。EにはFと同じ溶液を入れ空氣が容器中に流入するを防ぐ。Kにも同じ溶液を入れIJの部分の溶液に他物が混じたものを使用の都度洗い流す。Cより出ずる氣泡は1分間一つ或は二つぐらいの程度に調節する。この電極が一定の電壓を與えるまでには大約5～6時間を要する。電極全部は一定溫度に保つのは勿論である。

Dなる金屬板は白金又は金を用いこれに白金，イリヂウム或はパラヂウム黑を鍍金する。これは夫々の鹽化物等の3%溶液を鹽酸で酸性にしたものを

電解するときに得られる。

所謂水素イオン濃度測定の際に用いる水素イオン電極は種々特殊の形のものもあるがその記載はこゝには省略する。

110, その他の標準電極

鹽化銀電極　この電極は甘汞電極の水銀の代りに銀を，甘汞の代りに鹽化銀を用いたものであつて

$$Hg \mid HgCl.\ KCl\ (飽和) \mid KCl\ (飽和)\ AgCl \mid Ag$$

の如き電池は 25°C で 0.0453volt を與え KCl 溶液を 1/10 規定液としたものに於ては 25°C に於て 0.0466volt を與える。

こゝに用いる銀は硝酸銀溶液に白金をカソードとし銀をアノードとして高い電流密度で電解するとき，白金上に海綿狀に附着したものを採つて用いる。又ときに青化銀溶液も用いられる。或は白金線上に Ag_2O を附着しこれを 500°C に熱して銀となし，これを LiCl の溶液に挿入し電解して表面を AgCl となして電極として用いる。

酸化水銀電極　この電極は次の如き構成を有する。

$$Hg \mid HgO\ KOH$$

そしてアルカリ溶液を取扱う場合に屢々用いられ，

$$H_2 \mid KOH\ HgO \mid Hg$$

れなる電池は KOH 溶液の濃度を變化しても一定の値を與える。

酸化アンチモン電極　この電極は水素イオン濃度測定の際に屢々用いられる。普通の市販アンチモンは相當量の酸化物を有する故に直ちに電極として用いられるが，尙念のためにアンチモンを硝酸につけこれを燒いたものを用いることもある。

その他マンガンの酸化物の電極，鉛の酸化物の電極等が用いられるがこゝには省略する。

111. 界面電位差

半電池二つを連絡して電池を構成するとき，兩半電池の電解質溶液が等しくない場合にはそこに必ず液體の界面が生じ起電力の座となる。もし兩電解質溶液は同一の溶質で唯その濃度を異にする場合，又は異る溶質でも同じ濃度でしかも共通のイオンを有する場合の如きはこの液體界面電位差を計算することも出來るが一般界面電位差はこれを計算することは出來ず又これを實驗的に定めることも困難である。そこで多くの場合には二つの半電池を直接に連絡せずに KCl 溶液の如きものを間に置いて連絡する。例えば第 220 圖の如き形の電極二つを連絡するときにはビーカー中に飽和 KCl 溶液を入れ，これにこれらの電極の逆U字管を挿入すれば二つの電極は大體に於て液體界面の電位差なしに連絡されたといつても良い。數値を示して見れば，

$$Hg.Hg_2Cl_2 \mid LiC溶液(1N) \mid KCl溶液(飽和) \mid LiCl溶液(0.1N) \mid Hg_2Cl_2.Hg$$

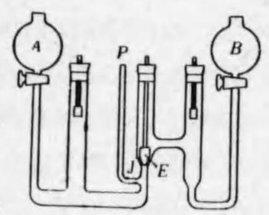
なる電池は一種の濃淡電池であつて，液體界面は KCl の飽和溶液で連絡されてをり，その起電力を實測すると 0.0515 volt である。然るに液體界面電位差はないものとしてこの電池の起電力を理論的に計算すると 0.0530 volt であつて上記の實測値と大體に於て一致する。即ち液體界面電位差は完全とはいえなくても大體にとれている。

尙液體界面に於て兩方の溶液が混合することをさけるために兩液間に動物質の膜を置くことなどが試みられるが，かくの如きことをすればこの界面の電位差は變化を來すものと考えられている。

又 KCl 溶液中に寒天を入れてかためたゲルを以て兩溶液を連絡することもある。このためには 3g の寒天を 100g の湯にとかしこれに 40g の KCl を加えて冷却，ゲルとなしたものが適當である。

上記の如くして液體界面電位差を消したものと直接に兩溶液を接せしめて液體界面電位差を有するものとの起電力を測定すればその差が液體界面電位

差である。故に測定が出來る筈であるが直接兩溶液の界面の接した電池は一定の起電力を與えないことが多い。かくの如きは界面に於て兩溶液が瀰散又はその他によつて混合して時間と共に變化するためであるから，常に新しい界面で接するようにすれば一定の起電力を與える筈である。即ち**流動界面**を用いる。第225圖はその一例である。初めEなるゴム栓を下方に押しさげ，又Pの口につけたピンチコックを閉じて後兩方の電極に溶液を滿し，尙A及びBに夫々の溶液を蓄える。次にE及びPを適當に開くときJの部分に兩溶液の界面は生じこれらは流れてPより出する故にJには常に新しい界面を生じてこの電池は一定の起電力を與える。



第　225　圖

112. 金屬と金屬イオンとの間の界面電位差の測定

金屬とそのイオンとの間の界面電位差 E は

$$E=E_0-\frac{2.303\,RT}{z\mathfrak{F}}\log a \quad\cdots\cdots(7)$$

で與えられもし活動率 a が濃度 ξ に等しいとと り得る場合には

$$E=E_0-\frac{3.303\,RT}{z\mathfrak{F}}\log \xi \quad\cdots\cdots(8)$$

で與えられる。こゝに E_0 は活動率又は濃度が1であるときの界面電位差で，一定の溫度に於ては一定の値を有し，z はイオンの原子價，$\mathfrak{F}$ はフアラデーである。

しかるに一般には上記の半電池は甘汞電極と共に一つの電池を形成せしめて，その電池の起電力 E_c を測定するのであるから，

$$E_c=E_{c0}-\frac{2.303\,RT}{z\mathfrak{F}}\log a \quad\cdots\cdots(9)$$

又は

$$E_c=E_{c0}-\frac{2.303\,RT}{z\mathfrak{F}}\log \xi \quad\cdots\cdots(10)$$

多くの場合二つの半電池の連絡點に於ける液體界面電位差は消失するように KCl 飽和溶液等で絡ぐから E_c は甘汞電極と測定せんとする電極との電位差の和である。そして甘汞電極の電位差は一定溫度に於ては一定であるから E_{c0} なる項中に含まれ，この液は E_c と甘汞電極の電位差を加えたものになる。

或は E_c の値より水素電極と甘汞電極とよりなる電池の起電力（第41表及び第42表）を減じて測定せんとする電極と水素電極とよりなる電池の起電力 E_h を計算する。これは次式で與えられる。

$$E_h=E_{h0}-\frac{2.303\,RT}{z\mathfrak{F}}\log a \quad\cdots\cdots(11)$$

又は

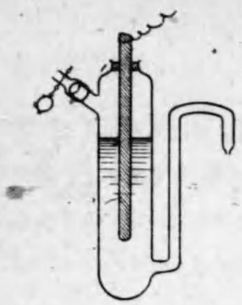
$$E_h=E_{h0}-\frac{2.303\,RT}{z\mathfrak{F}}\log \xi \quad\cdots\cdots(12)$$

こゝに E_{h0} をその金屬の規定電位差という。勿論初めから測定せんとする電極と水素電極とで電池を作つてその値から (11) 又は (12) 式よにつて E_{h0} を計算してもよいが，多くの場合取扱の便利より甘汞電極を用いる。

尙半電池二つを連絡する溶液はときに KCl 溶液を用い得ない場合がある。例えば一方の電極が銀と硝酸銀溶液との場合の如きである。この場合には KNO_3 溶液の如きを用いる。又甘汞電池の代りに他の標準電極を用いることもある。

さて金屬と金屬イオンとの電極は通常第226圖の如き形のものを用いる。即ち金屬棒をイオンを含む溶液中につけて一定溫度のもとに置きこれを甘汞

1) McInnes & Yeh : J. Am. Chem. Soc., 43, 2653 (921)



第 226 圖

電極と絡いで一定電位差を與えるに至つてこれを E_c とする。甘汞電極を絡ぐには KCl 溶液を小さいビーカー中に入れ，これに第226圖の電極の逆U字管の尖と甘汞電極の逆U字管の尖とを挿入する。

そこで種々の濃度の溶液を用いて E_c を測りその濃度自身又は精密を要するときは各濃度に於ける活動率 a の對數をとり，これを横軸に E_c を縦軸にとるとき直線が得られるから，これを延長して縦軸と交る點の E_c の値を求めればこれが E_{c0} である。

尙第226圖のように金屬棒を溶液につけただけでは一定の電位差を與えない場合がある。かくの如き場合には粉末の金屬又は金屬のアマルガム等を用いることがある。これらの記載はこゝに省略する。尙金屬と金屬イオンとの間の E_{h0} の値は專門書を見られたい。

113. 酸化還元電壓の測定

今酸化の程度の異つた2種以上のイオンを含む溶液にこれと反應しないような電極を挿入しこれを一方の極とし他方の極として標準電極をとつて絡ぐときこの電池は一定の起電力を與える。かくの如き電池を**酸化還元電池**と言いこの起電力を**酸化還元電壓**という。例えば第一及び第二鐵イオンを含む溶液に白金棒を挿入した電極と甘汞電極を絡いだ電池の起電力 E_c は次式で與えられる。

$$E_c = E_{c0} - \frac{2.303\,RT}{2\mathfrak{F}} \log \frac{\xi_{Fe^{++}}}{\xi_{Fe^{+++}}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (13)$$

尙水素電極を甘汞電極の代りに用いるとき，

$$E_h = E_{h0} - \frac{2.303\,RT}{2\mathfrak{F}} \log \frac{\xi_{Fe^{++}}}{\xi_{Fe^{+++}}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (14)$$

E_{h0} を稱して**規定酸化還元電壓**という。

實測方法としては第226圖と同樣の容器に二種イオンを含む溶液を入れMに白金を用いれば後は前節の場合と同樣である。

114. 水素イオン濃度の測定

今次のような電池を考える。

$$H_2 \mid H^+ \mid KCl\ Hg_2Cl_2 \mid Hg$$

そしてこの電池の起電力を E_1 とするとき

$$E_1 = E_0 - \frac{2.303\,RT}{\mathfrak{F}} \log \xi_1 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (15)$$

こゝに ξ_1 は H^+ の濃度である。

次に上と同樣で唯 H^+ の濃度のみを變じて ξ_2 としたものゝ起電力を E_2 とするとき

$$E_2 = E_0 - \frac{2.303\,RT}{\mathfrak{F}} \log \xi_2 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (16)$$

もし今

$$H_2 \mid H^+(\xi') \mid H^+(\xi') \mid H_2$$

なる電池に於て液體界面の電位差がないものとするときその起電力 E_2 は $E_1 - E_2$ でなくてはならない。即ち

$$E = E_1 - E_2 = \frac{2.303\,RT}{\mathfrak{F}} \log \frac{\xi_2}{\xi_2}$$

そこで $\xi_2 = 1$ である樣にとると $E_2 = E_0$ であり，

$$E + E_0 = \frac{2.303\,RT}{\mathfrak{F}} \log \frac{1}{\xi_2} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (17)$$

今

$$\log \frac{1}{\xi} = pH \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (18)$$

と置くときこの値を(17)式に入れて

$$pH=\frac{E+E_0}{\frac{2.303\,RT}{\mathfrak{F}}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (19)$$

(19)式に於て起電力を總て volt で與えるとき

$$\frac{2.303\,R}{\mathfrak{F}}=0.000,198,322 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (20)$$

であるからこれを(19)式に入れて

$$pH=\frac{E+E_0}{0.000,198,322T} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (21)$$

ところで上記の水素電極は水素の分壓が1氣壓と假定したのであるが，これが p 氣壓に變化したときの起電力の變化 E_p は

$$E_p=\frac{2.303\,RT}{2\mathfrak{F}}\log\frac{1}{p} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (22)$$

今 p 氣壓の水素の分壓を有する水素電極と甘汞電極とを絡いだ電池の起電力の實測値を E(obs) とすれば

$$E(\mathrm{obs})+E_p=E \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (23)$$

(23)式を(21)式に入れて

$$pH=\frac{E(\mathrm{obs})+E_p-E_0}{0.000,198,322T} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (24)$$

即ち結局(24)式によつて起電力の實測値から水素イオン濃度 pH を計算することが出來る。この中 E_0 は溫度及び甘汞電極の種類により第41表及び第42表によつて與えられる値を用うべきであり E_p は次に掲ぐる第44表によつて與えられ 0.000,198.322T の値は第45表で與えられる。

さて實際にある溶液の水素イオン濃度を測定しようとするときには第225圖又は類似の電極を用い，この中の溶液として測定せんとする溶液を用い甘汞電極とを連結して其の起電力を測定し，それより(24)式に從つて pH を決定する。

近來水素イオン濃度は生物學方面に於て屢々測定せらるゝためにこの方面に便利のような種々の新しい容器又は測定器が考案されている。これらに關しては生物々理化學實驗法の書にゆすることゝする。

第44表　E_p　の　値

溫　度	氣　壓	水の蒸氣壓	水素の分壓	$\log\frac{760}{p\,\mathrm{mm}}$	E_p
12°	780	10.5mm	769.5mm	−0.00537	−0.17mv
	760		749.5	+0.00604	+0.17
	740		729.5	+0.01779	+0.50
18°	780	15.5	764.5	−0.00256	−0.07
	760		744.5	+0.00895	+0.26
	740		725.5	+0.02078	+0.60
20°	780	17.5	762.5	−0.00143	−0.04
	760		742.5	+0.01012	+0.29
	740		722.5	+0.02198	+0.64
25°	780	23.8	756.2	+0.00218	+0.06
	760		736.2	+0.01382	+0.41
	740		716.2	+0.02578	+0.76
30°	780	31.8	748.2	+0.00680	+0.20
	760		728.2	+0.01856	+0.56
	740		708.2	+0.03066	+0.92
35°	780	42.2	737.8	+0 01288	+0.39
	760		917.8	+0.02481	+0.76
	740		697.8	+0.03708	+1.13
40°	780	55.3	724.8	+0.02060	+0.64
	760		704.8	+0.03275	+1.02
	740		684.7	+0.04525	+1.41

第44表 $A=0.000,189,322T$ の値

t°C	T	A	$\frac{1}{A}$	log A
0	273.1	0.054162	18.463	$\bar{2}.73369$
1	274.1	0.054360	18.396	$\bar{2}.73528$
2	275.1	0.054558	18.329	$\bar{2}.73686$
3	276.1	0.054757	18.263	$\bar{2}.73844$
4	277.1	0.054955	18.197	$\bar{2}.74001$
5	278.1	0.055153	18.131	$\bar{2}.74157$
6	279.1	0.055352	18.066	$\bar{2}.74313$
7	280.1	0.055550	18.002	$\bar{2}.74468$
8	281.1	0.055748	17.938	$\bar{2}.74623$
9	282.1	0.055947	17.874	$\bar{2}.74777$
10	283.1	0.056145	17.811	$\bar{2}.74931$
11	284.1	0.056343	17.748	$\bar{2}.75084$
12	285.1	0.056542	17.686	$\bar{2}.75237$
13	286.1	0.056740	17.624	$\bar{2}.75389$
14	287.1	0.056938	17.563	$\bar{2}.75541$
15	288.1	0.057137	17.502	$\bar{2}.75692$
16	289.1	0.057335	17.441	$\bar{2}.75842$
17	290.1	0.057533	17.381	$\bar{2}.75992$
18	291.1	0.057722	17.321	$\bar{2}.76141$
19	292.1	0.057930	17.262	$\bar{2}.76290$
20	293.1	0.058128	17.203	$\bar{2}.76439$
21	294.1	0.058327	17.145	$\bar{2}.76587$
22	295.1	0.058525	17.087	$\bar{2}.76741$
23	296.1	0.058723	17.029	$\bar{2}.76887$
24	297.1	0.058921	16.972	$\bar{2}.77027$

t°C	T	A	$\frac{1}{A}$	log A
25	298.1	0.059120	16.915	$\bar{2}.77173$
26	299.1	0.059318	16.858	$\bar{2}.77319$
27	300.1	0.059516	16.802	$\bar{2}.77464$
28	301.1	0.059715	16.746	$\bar{2}.77608$
29	302.1	0.059913	16.691	$\bar{2}.77752$
30	303.1	0.060111	16.636	$\bar{2}.77896$
31	304.1	0.060310	16.581	$\bar{2}.78039$
32	305.1	0.060508	16.527	$\bar{2}.78181$
33	306.1	0.060706	16.473	$\bar{2}.78324$
34	307.1	0.060905	16.419	$\bar{2}.78465$
35	308.1	0.061103	16.366	$\bar{2}.78606$
36	309.1	0.061301	16.313	$\bar{2}.78747$
37	310.1	0.061500	16.260	$\bar{2}.78887$
38	311.1	0.061698	16.208	$\bar{2}.79027$
39	312.1	0.061896	16.156	$\bar{2}.79167$
40	313.1	0.062095	16.104	$\bar{2}.79305$
45	318.1	0.063086	15.851	$\bar{2}.79994$
50	323.1	0.064078	15.606	$\bar{2}.80671$
55	328.1	0.065069	15.368	$\bar{2}.81338$
60	333.1	0.066061	15.137	$\bar{2}.81995$
65	338.1	0.067053	14.914	$\bar{2}.82642$
70	343.1	0.068044	14.696	$\bar{2}.83279$

115. 硝子電極

今次の如き電池を考えて見る。

甘汞電極 | 溶液I ‖ 溶液II | 甘汞電極

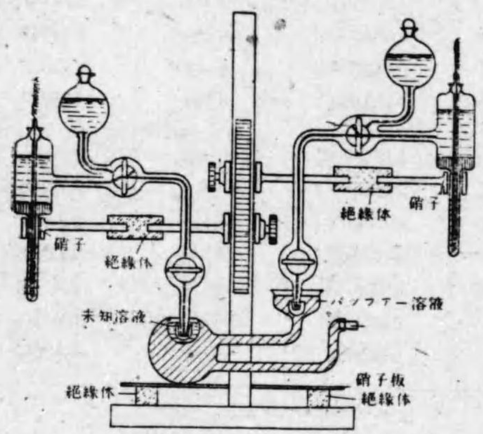
この電池に於て溶液I及びIIは水素イオンを含んだ溶液であつて，その間の

界面は水素イオンのみを透すような膜で出來ているとするとその電池の起電力 E は

$$E=\frac{2.303\,RT}{\mathfrak{F}}\log\frac{[H^+]_1}{[H^+]_2}\quad\cdots\cdots\cdots\cdots(25)$$

で與えられる。こゝに $[H^+]_1$ 及び $[H^+]_2$ は夫々溶液 I 及び II に於ける水素イオンの濃度である。

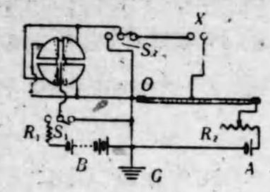
上記の如き條件を滿足する膜として硝子の薄い膜がある。勿論硝子の種類によつてかくの如き條件を滿足するものとしないものとがあり，又著者によつてその報告も區々であるが大體普通の曹達硝子の厚さ約 0.02～0.03mm 程度のものがこの用に供される。そしてこの薄膜は使用前に鹽酸で良く洗われ，次に2時間水蒸氣で洗い最後に24時間水につけなくてはならない。



第　227　圖

實際に用いる硝子電極の一例を第228圖に掲げる。この裝置に於ては一方に水素イオン濃度の知られた緩衝溶液を用い，他方の溶液の水素イオン濃度を決定している。

尙硝子電極を用いる利益は測定せられるべき溶液が他の溶液と混合ししない點にあるのであるが一方硝子の電氣傳導度が小さいために普通のガルバノメーターを用いたのではポテンチオメーターでその起電力を測定し得ない不利益がある。



第　228　圖

即ちこの場合にはクオドラントエレクトロメーターを用いなくてはならない。其の結線略圖は第228圖の如くである。圖中Xに測定せんとする電池を置き，R_1 は約 2megohm の抵抗でこの抵抗を通じてB電池よりクオドラントエレクトロメーターは電荷を負う。Aはポテンチオメーターの電池で抵抗 R_2 はポテンチオメーターの電壓を加減する抵抗である。Gは接地點を示す。

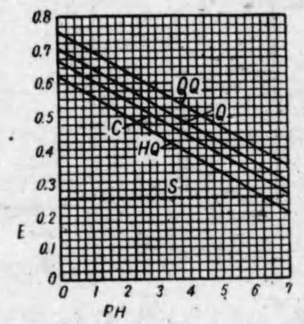
116. キンヒドロン電極

今水素イオン濃度を測定しようとする液にキンヒドロンを飽和せしめ，これを第220圖のような容器に入れ電極としては白金又は金の如きものを用い，これを甘汞電極又は水素電極と絡ぐときその起電力 E は

$$E=E_0+\frac{RT}{\mathfrak{F}}\ln[H^+]\quad\cdots\cdots\cdots\cdots(26)$$

で與えられる。故に豫め知られた水素イオン濃度の緩衝溶液を用い E_0 を決定して置けば E の値から $[H^+]$ を決定することが出來る。

上記はキンヒドロンのみが固相として析出しているのであるが，キノンも固相として生じたものをキノキンヒドロン電極と言い，ヒドロキノンが固相として析出したものをハイドロキンヒドロン電極と言い何れも(26)式と類似の式が得られて水素イオン濃度測定の用に供される。これらの起電力と pH との關係は第229圖で與えられる。同圖は水素電極を一方の極とした時のキン



第　229　圖

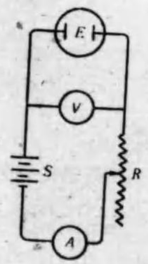
ヒドロン電極(Q), キノキンヒドロン電極(QQ), ハイドロキンヒドロン電極(HQ), クロルアニル電極(C)或は甘汞電極(S)との起電力と pH との關係を與えたものである。この中クロルアニル電極はテトラクロルキノンを用いた電極である。

キンヒドロンを作るには次の如くする。即ち 300cc の湯 (65°C) に 100g の鐵明礬を溶した液を 100cc の湯に 25g の市販ハイドロキノンを溶した液に注入し，キンヒドロンを濾過し冷水で洗い濾紙間に乾燥して暗處に蓄える。

117. 分解電壓の測定

分解電壓の測定法は二種類ある。その第一は分解電壓以上の高い電壓で若干時間電解を起し，急にこれを切つてそのときの逆電壓の値を高い抵抗のボルトメーターで測定し．これを以て分解電壓とする方法であるが多くは次に述べるような第二の方法をとる。

即ち第230圖の如くEに分解電壓を測定しようとする電解質溶液を入れた電池を置き，Vにボルトメーター，Aにアムメーター，Sに蓄電池，Rに可變抵抗を置き，これらを太い導線で絡いで後Rの抵抗を無限大より漸次に小さくして電流を增加しつゝV及びAを讀みとる。そしてその測定結果を電壓を横軸に電流を縱軸にとつて曲線にえがいて見ると大體第231圖の如きものが得られる。即ち最初は電壓が增加しても殆ど電流は增加しないに反して，或電壓値に達すると急激に電流値が增加して曲線は彎曲する。



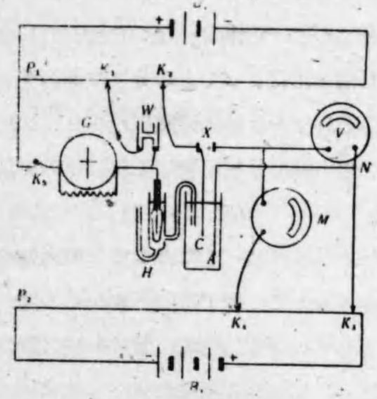
第 230 圖

第 231 圖

この彎曲する點の電壓を以て分解電壓とすることが出來る。勿論かくの如くして定めた分解電壓に於ては微少ながら電流が流れているのであるから，純粹の分解電壓にオーム抵抗による電壓が加わつている。若し電池の抵抗 r が知られているならば分解電壓のときに流れた電流 i をこれに乘すれば ir によつてオーム抵抗が知られるから上の實測値からこの値を引き去れば眞の分解電壓が得られる。然し一般には ir の値は分解電壓に比して小さいから無視し得られる。

118. 過電壓の測定

過電壓の測定法の中最も普通の例として水素の過電壓測定法の一例を次に述べて見よう。裝置の大略は第232圖の如くである。即ち可變電壓をポテンチオメーター P_2 上の K_3K_4 から採つて電流を $K_3NACXMVK_4$ に流す。そしてその電流値はミリアムメーターMで，電壓はボルトメーターVで測定する。Xは1分約2500廻轉するコムミユテーターで上の廻路を斷續すると同時にカソードCを精密なるポテンチオメーター P_1，鋭敏なるガルバノメーターG及び規定水素電極Hを含む回路に斷續する。電壓の基準としてはウエストン基準電池Wを用いる。そして P_1 によつて測定されたCとHとの間の電壓が測定しようとする水素過電壓である。



第 232 圖

第16章　化學反應速度の測定

119. 化學分析による方法

化學反應の速度を測る最も直接の方法は化學反應によつて起る反應系の組成の變化を時々刻々化學分析によつて知つて行く方法である。勿論反應系の全體の化學分析をしないでもその中の特殊のものに就て分析をなすとき速度を決定することが出來る。例えばエステルの加水分解の如き

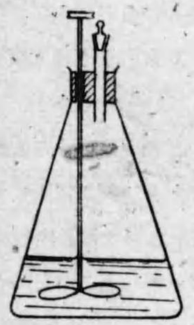
$$CH_3COOC_2H_5+H_2O=CH_3COOH+C_2H_5OH$$

に於て化學反應によつて醋酸を生ずるのであるから生じた醋酸の量を時々刻々定量することによつて反應速度を決定することが出來る。即ちエステルの一定量をとりこれを水に加えて恒溫槽につけ一定溫度になつた後これに一定量の酸(例えば鹽酸)を加えると酸の接觸作用によつて上の分解は進行する。今酸を加えた瞬間を反應開始時間としこれより後適當時間經過ごとに反應系より一定量をピペットで吸い出しこの中の酸の量を定量して遂にその變化を認めないときに至つて實驗を罷める。

然しこゝに注意しなくてはならないことはピペットによつて反應液の一定量を吸い出してこの中の酸の量を定量するまでに若干時間を要しこの間に反應は依然として進行するものとするとこゝに定量した酸の量は何時の酸の量であるかは甚だ不明であつてかくの如くしては反應速度の精密な測定は不可能である。故にこの場合に於てはピペットで吸い出した液は直ちに多量の冷水中に注入し濃度を稀薄にして反應速度を遲め然る後に酸の定量をしなくてはならない。かくするときこの酸の量はピペットで吸い出したときの酸の量であると見ることが出來る。かくの如く反應の速度を一應止めて置いて化學分析をすることは如何なる場合に於ても必要なことであるが唯反應速度が非

常に遲く化學分析に費す時間中の變化の如きは無視し得られるような程度のものであるときには特にかくの如き方法を講じなくても良い。

尙この反應に於ては最初に酸を加えている故に定量した酸の量から最初に加えた酸の量を減じたものが反應によつて生じた酸の量である。最初の酸の量は加える場合に一定量を採るからその量から計算することが出來る。



第 233 圖

裝置としては第233圖の如きものを恒溫槽につけ最初に適當量の水を入れ一定溫度になるを待つて醋酸エチルを加え再び定溫度になるを待つて酸を加えこのときを反應の開始時間としその後は初めは2分毎に少しく時を經た後は5分毎に最後は10分毎にBの口よりピペットで 10cc 宛とり出しこれを多量の水中に加えその酸の量をアルカリ規定液で滴定決定する。尙反應が平均に起るために攪拌器を用いる。

一般に化學分析によつて反應速度を決定する際には反應系の中で最も分析し易い物質をとつてその變化を定量すべきであつて上記の反應に於ては醋酸エチル酒精共に定量し難いに反して醋酸は甚だ定量し易い故にこれをとつてその變化を見たのである。

この化學分析による方法は理論的には如何なる反應系にも適用し得べきものではあるが唯分析が困難な場合が屢々あり又困難でなくとも煩雜の場合があるので用いられることが割合に少い。それと尙一つの缺點は先にいつた分析に時間を要するためにいくら反應を止めるような方法を講じてもそこに若干の不精密な處を殘すことである。殊に非常な速い反應の如きに於てはこの方法は全く用い得られないといつても過言ではない。

尙ときには反應系から一部分宛をとり出してそれを分析することが不可能の場合がある。例えば氣體と液體とが反應するが如き場合に於ては口を開い

て液體を取り出すときには氣體の一部が逃れるからかくの如き操作をなすことが出來ない。このような場合には先ず液體と氣體との各一定量を密閉管中にとりこれを例えば5分間一定溫度に置いて後開いてその全部をとつて分析する。次に前と同じ量の液體及び氣體を同樣にとつて10分間置いて後その全部を分析する。かくの如く同じ反應物質を何回かとり各放置する時間を異にしてその內容物を分析することによつて反應の速度を決定するのである。勿論この方法は反應系から時々一定量をとり出して分析する方法より遙に煩雜ではあるがときにはこのような方法を用いなくてはならない場合もある。

次に反應速度の測定の際に如何なる方法をとるにしても必ず遭遇する困難であるが反應の開始時をどの瞬間にとるかということである。例えば上に例にとつた醋酸エチルの加水分解の場合でもエステルに酸を加えた瞬間を反應の開始時間ととるのであるが二つの混合も實際には數秒を要し且この二つが完全に混合するには數十秒を要するであろう。そうするとその中のどの瞬間を反應の開始時間にとるかは頗る不明瞭である。勿論數十秒の差の如きは十數分間經過したときには無視さるべき誤差の範圍內であるかもしれないが最初の數分間に於てはこの誤差は到底無視することが出來ない。殊に反應が高次の反應である場合の如きは反應の初期の速度が反應の次數決定等に重要である故に開始時間の採り方は頗る重要な問題となる。かくの如き場合には出來るだけ反應物質の混合が瞬間的に起るように實驗を注意すると共にその測定値の計算の場合には計算式中に開始時間を含まず二つの時間の差を含むような式を用いて計算すべきである。尙事情の許す限り相當時間經過後の測定値を用いて計算すべきである。

先に既にエステルの分解の速度を實例にとつて均質系の反應速度測定を述べたが次に異相系の反應速度の測定例の一つを述べて見よう。この例は特殊の反應である故に他の實驗をなす際に參考となる處が多いと思つてこゝに採

錄するのである。即ち苛性曹達溶液滴による炭酸瓦斯の吸收速度[1]の測定である。

今若し一定壓力を有する炭酸ガス中に苛性曹達溶液滴が落下するとき後者の炭酸ガス吸收速度は溶液の濃度及び溫度が一定なるときは一定なりと考えることが出來る。即ち dt 時間に滴が吸收する炭酸ガスの量を dm とするとき

$$\frac{dm}{dt}=k \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

と置くことが出來よう。何となればこの場合反應面即ち滴の表面積は落下の途中先ず一定なりと見なされ又その時に於ける苛性曹達の濃度も落下に要するが如き單時間に於ては大體變化なきものと見得るからである。

第 234 圖

實驗裝置は第234圖の如く直徑約 5cm 長さ約 100cm の硝子管の下端には活栓Gを附し內部に蓄積せらるゝ液を取出し得るようにした。Bは內徑約 1cm の側管で圖の如くAに取附けこれよりA中の任意の高さまで石油エーテルを注入し得るようにした。A管の上端はゴム栓を以て蓋をなしこれには毛細管Cと炭酸ガス導入管E排出管Fとを取附けた。Cは毛細管の下端をその軸に垂直に研磨せるもので適當なる一定壓力のもとに苛性曹達溶液をこの毛細管を通じて導入するときその濃度が一定なる間は一定の大きさの滴を得るものである。Eは任意の高さに上下し得るものでその下端は實驗中常に石油エーテル面の直上にあるようにした尙Eより入りたる炭酸ガスはFなる出口を通じて外に出で外氣との間には洗瓶1個を置いて空氣の逆流を防いだ。

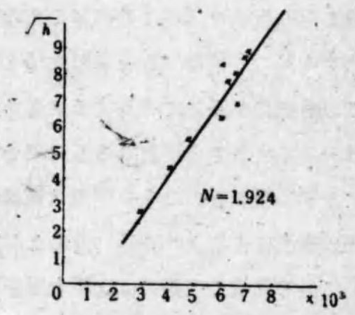
1). 森口信男, 箕作新六, 日化, 48, 619 (1927).

かくてEよりは約1氣壓の壓力を有する炭酸ガスを導入すると共にCよりは一定の大きさの滴を落下せしむるときこの滴が石油エーテル面に達するまで周圍より炭酸ガスを吸入するから石油エーテル面を上下するとき炭酸ガスの吸收量を異にする。今石油エーテル面を一定に保持し若干滴を落下せしめそれが石油エーテルの下層に蓄積せられたるとき活栓Gよりこれを取出しこの中の炭酸の量を定量すれば滴がこの石油エーテル面のときに吸收する炭酸ガスの量を計算し得られる。

第46表　苛性曹達溶液濃度 1.942N

h	θ	m	$\sqrt{h}$
7.7	27.8	3.06×10^{-3}	2.77
19.5	28.0	4.11 〃	4.42
30.9	26.9	4.82 〃	5.56
40.5	26.2	9.02 〃	6.35
48.4	20.1	6.66 〃	6.95
59.6	26.9	6.29 〃	7.73
65.5	26.8	6.62 〃	8.09
70.5	27.1	6.04 〃	8.41
76.4	30.2	6.92 〃	8.73
76.6	29.9	7.04 〃	8.91

かくの如くして得たる結果の一部は第46表の如くその第1行に掲げたhはCの下端と石油エーテル面との間の距離をcmで表わしたる數，第2行θは實驗溫度を攝氏にて示したもの第3行mは1ccの苛性曹達滴が吸收した炭酸ガスの量をgで表わしたるものである。



第　235　圖

今假りに滴の落下の際に作用する力

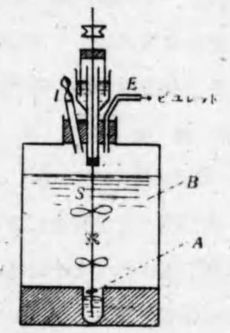
は重力のみで氣體の摩擦等は無視し得るものとすれば落下時間tと距離の2乘h^2とは比例する。從つてもし(1)式が成立するものとすれば$\sqrt{h}$とmとは直線的の關係を有しなくてはならない。然るに第46表の第4行に與えた$\sqrt{h}$を縱軸にmを横軸にとるとき第235圖が得られ大體に於て兩者が直線關係を有することを示すから(1)式は成立するものと認めてよいであろう。

120. 容積の變化による方法

反應物質と反應生成物質とがその密度を異にする場合には反應の進行につれて反應系の容積の變化が起る故に時々刻々の容積の變化を測定してこれより反應速度を決定することが出來る。

例えば最も普通の例は氣體が液體又は固體に吸收される反應逆に固體又は液體より氣體の發生する反應或は氣體と氣體と反應して氣體及びその他を生じしかも氣體分子數は變化する場合の如きである。次に二，三の例をとつて見よう。

第一例はアルカリアマルガムに酸が作用して水素が發生する反應の速度を發生する水素の容量から決定したものである。[1]



第　236　圖

實驗裝置はその大略を第236圖に示した。Bは4l或は6lの廣口瓶でこの中に直徑約3cmのガラス筒Aをパラフインにて固定しこの中に反應せしむべきアマルガムを入れ，B中には電氣傳導度用水を滿しSなる攪拌器を附して水及びアマルガムを攪拌する。尙この裝置全部を恒溫槽中に浸し全部が恒溫になるを待つて1より一定量の鹽酸を導入すればB中の水は攪拌されつゝあるから直ちに一樣の濃度の稀鹽酸を生じA中のアマルガムと反應して水素ガスを發生する。生じたる水素ガスはEより

1) 森口信男，箕作新六，日化，52, 425 (1931).

ビユレツトに導き刻々その容積を讀みて反應速度を知る。

尙B中の稀鹽酸の濃度は最初B中の水の量を測定し，次に導入する鹽酸の濃度と量とを知るから計算によりて定むることが出來る。

又ビユレツト中の水素は水を用い上方置換によりて採取するからその容積は實際の讀み v より次式により補正して v_0 をとらなくてはならない。

$$v_0=\frac{\left(b-\frac{h}{13.6}-p\right)}{760(1+0.00367\,t)}v$$

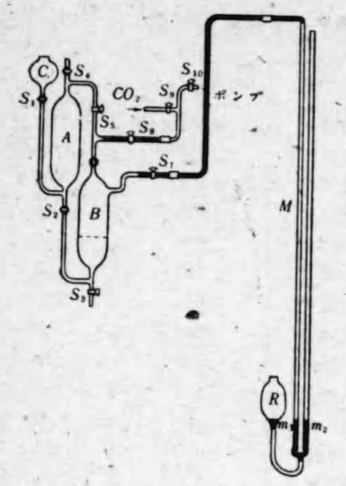
こゝに b は大氣壓，h は水柱の高さ，t は攝氏溫度，p は t° に於ける水の蒸氣壓である。

この種の反應に於ては攪拌器の種類及び廻轉數は著しく反應速度に影響する。今一つの攪拌器に就てその廻轉數と1分間の水素發生量との關係をとつて見ると次の如くであつて大體700廻轉以上に於ては一定の發生量となつている。勿論攪拌器の形狀によつても異るであらう。

廻轉數(每分)	0	200	400	600	700	800	900	1000
水素發生量(cc)	3.8	18.0	24.5	27.5	28.0	28.1	28.1	28.1

次の例は苛性曹達による炭酸ガスの吸收速度の測定[1]である。裝置の大要は第237圖に示すようである。先ず最初に活栓 S_1 及び S_4 のみを開きCより苛性曹達を注入しA中に適當量が入つた後上記の2活栓を閉じ S_5,S_6,S_7,S_8,及び S_{10} を開き眞空ポンプを働かす。かくするときは苛性曹達溶液中に溶解せる空氣その他の氣體は暫しで殆ど全部追ひ出される。然る後に S_2 を開くときはA中の溶液はBに移る。Bは豫めその內面を薄くパラフインを以て覆つた故に溶液はその內面をぬらすことがない。かくしてB中の溶液面が標を以て示さる一定の高さに至るを待つて S_2 を閉じ次に S_5 及び S_{10} を閉じ S_9

1) 箕作新六，坂元義男，日化，48，495 (1927)



第　237　圖

全部は約1氣壓の炭酸ガスを以て滿される。この瞬間にストツプウオツチを押し同時に S_6 を閉じこれより各分又は2分每にMなる壓力計の水銀面の差を記錄する。勿論瞬間に兩水銀面の高さを讀むことは不可能であるから水銀溜Rを一定の位置に保ち且水銀の量を一定にして m_1 面の位置のみを記錄した。然る後に m_2 の各高さに相當した m_2 の高さを別に求め m_1 の高さにこの補正を加えて水銀面の高さの差を得た。

第47表の第2行 h はその結果の一部では上記の如くして得たる水銀面の高さの差である。

さて壓力計の水銀面の差 h を大氣の壓力と其の溫度に於ける溶液の水蒸氣壓との差より減じたものはそのときの炭酸ガスの分壓 p である。この値は同表の第3行に示した。但し大氣の壓力は假に76cmとして溶液の水蒸氣壓は次の如くとつた。

濃度(規定數)	1	2	3	4	6	8
水蒸氣壓(cm)	1.70	1.64	1.57	1.49	1.30	1.10

この水蒸氣壓は0°C及び100°Cに於ける苛性曹達溶液の蒸氣壓降下の實測値より大體を推算したるものである。

別に測定せる處によれば第237圖及び壓力計を絡ぐ導管の全容積は159.3ccで壓力計の水銀面の差が0なるときの壓力計の最上端より m_1 までの距離は99.2cm又切斷面積は0.785cmである。よつてこれらの値と上記の h の値

第47表　苛性曹達溶液濃度 1N 溫度 (20.7C)

t(分)	h (cm)	p(cm.Hg)	V (cc)	m	Δm
0	2.9	71.4	234.9	1.677×10^{4}	
2	10.7	63.6	228.8	1.455	1.11×10^{3}
4	18.4	55.9	222.7	1.245	1.05
6	25.8	48.5	216.9	1.052	.96
8	33.0	41.3	211.2	.872	.90
10	40.1	34.2	205.7	.704	.84
12	47.0	27.3	200.1	.546	.79
14	53.8	20.5	194.9	.399	.73
16	60.4	13.9	189.8	.262	.69
18	66.3	8.0	185.1	.148	.62
20	70.7	3.6	181.7	.065	.41
22	73.1	1.2	179.8	.022	.22
24	73.8	0.5	179.2	.009	—
26	74.1	0.2	179.0	.004	—
28	74.2	0.1	178.9	.002	—

より各時間に於て氣體が占むる容積Vを計算すると同表の第4行に與えたVのようである。

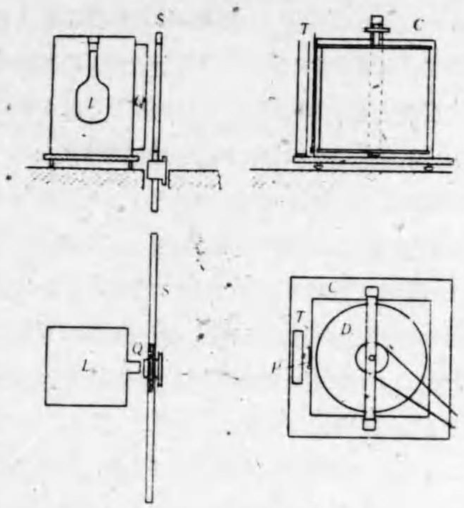
かくして得たる第4行の値に各その時間の炭酸ガスの分壓pを乘じたるものは各時間に於て吸收せられずに殘存する炭酸ガスの質量mである。この値を第4行に與える。

第6行の値Δmは各1分間に吸收せらるる炭酸ガスの量を第5行の値から計算したるものである。

同じく炭酸ガスの苛性曹達溶液に吸收せらるゝ速度の測定に於ても次に述べるものは[1]全く趣を異にしている。

裝置の大要は第238圖の如くである。

1) 眞作新六, 遠藤義臣, 日化, 46, 53 (1926).



第　238　圖

この裝置は光源と實驗液槽と記錄筒よりなる。光源としてLにて圖上に表わされた1000ワットの瓦斯入マツダ電球を箱中に裝置したるものを用い，これにQで示すように高さ約 20cm 巾約 2cm の細隙を附しその前にはSなる廻轉板を置いた。この廻轉板にはその半徑上に細き扇形の穴をうがちSが1廻轉する毎にLよりの光はこの細隙を通じて前方を照明するが如くした。

記錄筒としてはDなる金屬製の暗箱中に高さ約 20cm 半徑約 10cm のアルミニウム製の圓筒Dがその軸を廻轉軸として水平に廻轉するものゝ上に臭素紙を卷いたるものを用い，これを光源より水平に約 150cm の距離に置いた。而して光源より來る光が丁度上記の暗箱を照す位置にその暗箱上に高さ約 20cm 巾約 0.8cm の細隙を作り光はこれより入りて圓筒上の臭素紙に感光するが如くし尙この細隙は蓋を附して開閉を自由にした。

實驗液槽Tは2枚の平面硝子板 (25×10cm) を木製の枠にて間隔約 1.5cm を置いて平行にとめたるものを用い，この中に苛性曹達溶液を入れた。勿論苛性曹達は木製の部分を浸蝕するからこの部分は內面に無機塗料を塗つてこれを防いだ。この實驗液槽を暗箱の前に丁度細隙Pを蓋うが如く置き槽底にて丁度Pの前面には氣泡を出すべき吹き込み口を設けた。

この裝置全部は暗室中に置き圓筒Dは電動機により適當の速度を以て廻轉せしむる。次に實驗液槽中に炭酸ガス泡の適當の大きさのものを（本實驗に於ては半徑約 0.1cm）適當の間隔を置いて吹きこみ口より吹出せしむる。次にLに點火し廻轉板を約1分間500廻轉の速度で廻轉せしむる。かくして各部が一定の速度で運動するに至つて細隙Pの蓋を開きそれよりDが丁度1廻轉したる處で再びPの蓋を閉じる。

然る後にD上の臭素紙をとり出し現像するときはこの紙上には各照明せられたる瞬間の氣泡の位置が明かに印像せられ，一つの影像と次の影像との間の時間はSが1廻轉するに要する時間であるから各間隔に就て大體一定であると認むることが出來且廻轉數より大體の時間を計算することが出來る。

上記の如くして得た臭素紙の影像上に於て氣泡の中心にあたる點の紙の下端の一定水平線よりの距離を方眼紙上の縱にとり横に最下の氣泡影像よりの影像數をとるときこの方眼紙上には氣泡の位置と時間との關係を示す圖が得られる。今この圖上に横に一定間隔を置きてその左右の2點を直線で絡ぐときその直線は一定時間毎の氣泡の上昇速度を與える。

然るに氣泡の小なる間は上昇速度 c と氣泡の半短 r とは次の關係がある。

$$c=K(r-b)$$

こゝにK及び b は實驗的に決定せらるべき恒數である。よつて上記の如くして得た炭酸ガス泡の各瞬間の上昇速度からその時の半徑從つて容積が得られ，ひいてその吸收速度が知られる。

以上に述べた例は何れも氣體を含んだ反應であつたから容積の變化も亦大であつたが液相のみの反應に於ても一般にその値こそ小さいが容積の變化がある故に適當の裝置を用いるときその容積變化から應反速度を決定することが出來る。然し氣體を含む場合の如く精密なる實驗をなすことは不可能である。

121. 壓力の變化による方法

氣體を含む反應系に於てその反應前後に於て氣體分子數の變化があるときもしこの變化を恒容のもとに進めるときは壓力の變力が伴う。從つてこの壓力變化を測定して反應速度を決定することが出來る。例えば反應物質中の氣體の分子數を z とし反應生成物質中の氣體の分子數を z' とすれば

$$\frac{p}{p_0}=\frac{z'x}{z}$$

なる關係がある。こゝに p_0 は反應物質のみあるときの最初の全壓力であり p は反應が進んで x 部分だけが變化したときの全壓力である。故に上式を變化して

$$x=\frac{p}{p_0}\frac{z}{z'}$$

によつてが知られる。但し特に $z'=0$ であるような場合には

$$p=(1-x)p_0$$

$$x=\frac{p_0-p}{p_0}$$

で x の値が與えられる。

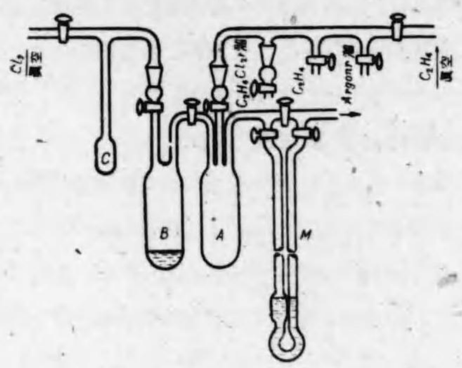
この種の實驗の例としてエチレンと鹽素から鹽化エチレンが生する反應

$$C_2H_4+Cl_2=C_2H_4Cl_2$$

の低溫度に於ける反應速度測定の場合を揭げて見よう。この反應に於ては低

溫度に於て $C_2H_4Cl_2$ の蒸氣は無視し得るから上記の符號を用いれば $z=2, z=0$ の場合である。

實驗裝置は第239圖の如くである。



第　239　圖

圖に於てAは反應容器でその容積は大約 80cc, 容器に連絡する導管等の中活栓以内にて容器の容積中に加算せらるべき部分卽ち後述する恒溫槽内の液體外にある（内徑 2mm 毛細管よりなる）部分の容積は約 4cc であるからこの部分のために生ずる壓力計の讀みの誤差は至つて小である。Bは液體鹽素溜で市販の鹽素ボンベよりの鹽素を數回の分溜によつて純化したる鹽素は先ず圖中Cに蓄えられ次いで反應溫度に於てB中に蒸溜しこゝに蓄える。又圖中 C_2H_4 と書いた活栓下には氣體エチレンの蓄藏器があり, $C_2H_4Cl_2$ と書いた活栓下には液體の鹽化エチレンの蓄藏器 Argon にはアルゴン蓄藏器がありこれらは何れも室溫に置かれる。反應容器A内の壓力は一方を減壓としたる壓力計Mにて讀まれ壓力計内の液體としては α-Bromonaphthaline を用いこの壓力計は水銀壓力計（内徑 14mm）を用いて豫め 0～80mmHg 附近

1) 絹卷丞, 日化, **54**, 142, (1933).

で ±0.1mm Hg の正確度に檢定せられた。尙 vac と書いた處は液體空氣によりて冷却せるトラツプを經て眞空ポンプに連絡せられ眞空ポンプとしてはロータリーポンプを鐵製水銀蒸溜式ポンプに連ねたるものを用いた。反應容器A及び鹽素溜Bは恒溫槽中に置いた。

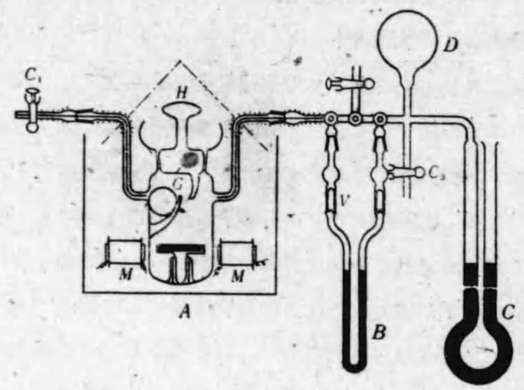
實驗の順序は次の如くである。先ず裝置全部を眞空にした後槽の溫度を下降せしめB中に豫め純化せられたる鹽素を蒸溜法を以て滿しその後反應容器Aと鹽化エチレン蓄藏器とを連絡するとき前者は反應溫度たる低溫度にあり後者は室溫にあるから鹽化エチレンの蒸氣は急速にA中に入り凝縮して反應容器の内壁は總て固體鹽化エチレンを以て覆われる。このとき鹽化エチレン溜を閉じ眞空ポンプを働かせてA中を再び眞空にした後エチレン蓄藏器を開き若干のエチレンをA中に入れ直ちにこの蓄藏器を閉じ又Aの口を閉じる。このときA内に入つたエチレンの量は壓力計Mの示す壓によりて知る。かくして暫時放置しA中の氣體が恒溫槽の溫度をとつた後AとBとの間の活栓を瞬時開くときB中の液體鹽素上の氣體鹽素はA中に入る。このときの壓力計の讀みによりA中に入つた鹽素の量を知り以後 1/10 分毎に壓力計の示す壓を讀んで反應速度を知つた。時間は 1/100 分まで正確なるストツプウオツチを用いた。又反應氣體中にアルゴンを混じ反應を遲緩せしむる必要ある場合は最初にアルゴンを次いでエチレン最後に鹽素を入れた。これにより壓力計に用いたる液體に直接鹽素の接觸する機會を小にした。活栓には高度眞空用グリースを用いた。勿論これは鹽素によつて侵さるゝ筈であるが鹽素の分壓の小さいためその程度が甚だしくなかつたからこれを用いた。尙1回の實驗毎にグリースは塗りかえた。

次に

$$2H_2S+2NO \rightarrow 2H_2O+N_2+2S$$

なる反應に於て低溫度に於ては $4\frac{1}{2}$ 分子の氣體より1分子の氣體の生ずる反應

であるからこれ又壓力の變化によつて反應の速度を決定することが出來る。[1] 裝置の大略は第240圖の如くである。



第　240　圖

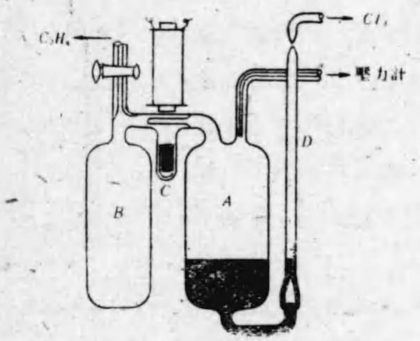
反應すべき瓦斯の混合は普通活栓を開いて行うがこの際には活栓兩側の氣體の壓の等しくなるに從つて反對の方向に流出の虞りれあるが，これを防ぐため一方の瓦斯を硝子小球に封じ反應管內にて破壞した。そして反應速度を壓の變化によりて測定した。

反應管(A)の內容 240cc この中に攪拌裝置を附す。Mなる電磁石を(A)に對して對稱に3個を備え順序に2個づゝ磁化せしめ，鐵片を硝子管內に封じたる攪拌器Sを廻轉せしむる。Gは內容 20cc の硝子球で酸化窒素を2～3氣壓に封じHにて破壞す（酸化窒素を硝子球Gに封ずるには先ず硝子球の容量を容壓計にて讀み，次いで眞空裝置に連結し 10^{-4}mm Hg にて空氣水分を除き酸化窒素を入れ液體空氣によりて冷却しつゝ封じ切る)。反應管內の壓は直接水銀壓力計Cで測る場合は水分を含む硫化水素のため表面の封きるゝ

1) 綱巻丞，富永齊，日化，52，215 (1931).

虞れがあるからBなる示差壓力計を用いこの水銀を實驗每に取かえた。Vは磨り合せ瓣で硝子球破壞による急激なる壓の變化に備え，Dなる容量によつてB面の零點の調節を容易ならしめた。恒溫槽より出た毛細管の部は雲母上にニクロム線を卷き槽の溫度より僅かに高く保つことによつて，この部分よりの反應を防ぎ得た。

測定法は反應管に酸化窒素を封じた硝子球を置き，磨り合せを連結しこのまゝで恒溫槽の溫度となるのを待ち，次いで全裝置を眞空ポンプに連結する。10^{-4}mm Hg で1時間の後，コツク c_1 を開き所要の硫化水素を滿し，これを閉じBの水銀面を望遠鏡で零點に至るまで c_3 で調節する。この壓をCなる壓力計で讀みGなる容積の補正を算入し硫化水素の分壓とする。次いでMを働かしつゝHを廻轉しGを破壞する。上の如く操作することによつて酸化窒素の分壓を知る。然る後B及びCを用いて時々刻々の壓の變化を讀む。

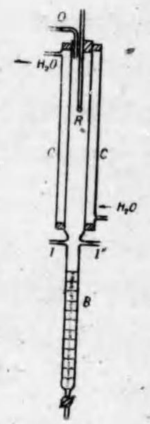


第　241　圖

尙反應氣體を混するに屢々第241圖に示したような裝置が用いられる。卽ちこの圖に於てはAには液體鹽素とそれの飽和蒸氣，Bにはエチレンが入れてありこれを混じてその兩者間の反應速度を壓力の變化によつて知ろうとするのであるが，この兩者の間は圖のように毛細管を封じこみその下Cに鐵片を硝子に封じたものを置き上には電磁石を置き兩氣體を混合しようと思うときは電磁石に電流を通ずると鐵片が飛び上つて毛細管を破り兩氣體を混するのである。

122. 定流法

今反應物質を別々の導入管によつて一つの反應容器中に導入しこゝで反應せしめて後生成物質と尙反應しない反應物質とは別の管から外へ放出する。もし反應物質の導入速度を一定にするならば，反應物質が反應容器內に存在して反應する時間は一定であるから一定量の反應生成物質が生じなくてはならない。そこで導入速度を變ずるか又は反應容器の大きさを變ずるならば反應時間が變ずる故に反應生成物質の量は又別の一定値をとる。かくて反應時間を種々に變化したときの反應生成物質の量を知つてこれらの實驗より反應速度を知ることが出來る。



第 242 圖

この種の實驗法を**定流法**と稱し工業的の實驗をする場合の如きは極めて便利な方法である。例えばエチレンと鹽素の反應[2]に於て第242圖のような裝置のI及びI'から鹽素とエチレンとを一定速度で導入しRに於て反應せしめOから放出する。Cは水を通してRの溫度が反應熱によつて上昇するのを防いだのである。こうすると反生成物質たる $C_2H_4Cl_2$ は生ずると共に液體となり下部Bにたまる。その容積をB上の目盛で讀んで $C_2H_4Cl_2$ の生成速度を知る。勿論最初は一定速度で生じないが若干時間經ると一定速度で生ずるに至るからこのときの速度を以てその導入速度に對する $C_2H_4Cl_2$ の生成速度とする。次に導入速度を種々に變じて同じことを繰りかえすとき反應速度の全過程を知ることが出來る。

これと同樣の反應は液體の量を測定せずに反應しないで殘る鹽素の量を分

1) 絹卷丞，箕作新六，日化，**52**，399 (1933).

2) 坂元義男，箕作新六，日化 **49**，471 (1928).

析によつて知つてその反應速度を知ることも出來る。[1]

今一定流速度で兩氣體を V なる容積の反應容器に流したとき定常狀態に達すると單位時間に x だけの反應生成物質が生じたとする。今流速度を一定にして V を種々に變じたときの x の値を實驗的に定めるとその結果から V x の關係が得られる。然るに $1/V$ と反應時間 t とは比例するから上記の結果から x と t との關係が得られる。この結果を反應速度式に比較するとき反應次數の決定その他が出來る。同樣のことは V を一定にして流速度を變化しても得られる。

123. 電氣傳導度測定による方法

水溶液內に化學變化が起り然もイオンの變化を伴うとき屢々その水溶液內の電氣傳導度の變化を測定してそれより反應速度の計算をなすことがある。

例えば例に醋酸メチルがアルカリ性溶液に於て鹼化せられて醋酸とメチルアルコールとになる變化の反應をとつて見る。この反應をイオン式を用いて書けば次の如くである。

$$CH_3COOCH_3+OH^-=CH_3COO^-+CH_3OH$$

今最初に存在したエステルの濃度を a とし OH^- の濃度を b とし t 時間までに生じた醋酸イオンの濃度を x とすると t 時間に於けるこの溶液の比電氣傳導度 κ は

$$\kappa=u_+b+u_-(b-x)+u'_-x$$

こゝに u_+, u_-, u_-' は夫々アルカリ金屬イオン，水酸イオン及び醋酸イオンの當量電氣傳導度である。今上式を書きかえて

$$x=\frac{b(u_++u_-)-\kappa}{(u_--u'_-)}$$

1) 深川庫造，三菱研究所報告.

然るに $u_+ + u_-$ は苛性アルカリの當量電氣傳導氣處であるから $b(u_+ + u_-)$ は溶液の反應始に於ける比電氣傳導度 κ_0 である。故に

$$x = \frac{\kappa_0 - \kappa}{u_- - u'_-}$$

勿論 u_+, u_-, 及び u'_- 等は精密にいえば濃度によつて變化する値であるが近似的には濃度に無關係に一定であるとし $u_- - u'_- = \Delta u$ とすると

$$\left.\begin{aligned} x &= \frac{\kappa_0 - \kappa}{\Delta u} \\ a &= \frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{\Delta u} \\ b &= \kappa_0 \end{aligned}\right\}$$

即ち電氣傳導度の測定のみから反應速度決定に必要な數値が總て得られる。即ち上の反應は二次反應であるから

$$k = \frac{2.303}{(a-b)t} \log \frac{(a-x)b}{(b-x)a}$$

なる式に上の x, a, 及び b の値を入れて反應速度恒數を決定することが出來る。

124. 光學的性質の變化を用いる方法

種々の光學的性質の變化を用いて反應速度の測定をする方法は反應物質を攪亂することなしに外からの觀察だけで行い得るから最も理想的の方法と言い得る。然し測定裝置に種々の光學的機械を要する故に煩雜且高價であるの缺點はある。次に例をとつて見よう。

第一に屢々實驗室に於て練習實驗に用いられる蔗糖の轉化の反應速度を旋光度の變化から測定する實驗に就て述べて見る。即ち蔗糖は偏光面を右に旋廻するに反し轉化糖は左に旋廻する故に旋光度の變化を測定するとき轉化度を知ることが出來る。

今純粹蔗糖の旋光度を α_0 とし完全に轉化した糖の旋光度を $-\beta_0$ とするとき完全轉化をしたときの旋光度の變化は $\alpha_0 + \beta_0$ である。ところで反應の途中にある混合糖の旋光度が α であるとすると尙轉化しないで殘存している蔗糖の量は $\alpha + \beta_0$ に比例する。

然るにこの反應は一次の反應である故に

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{x}$$

こゝには a 及び x は夫々最初及び t 時間後に於ける蔗糖の濃度である。これに上の旋光度の關係を入れ

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{\alpha_0 + \beta_0}{\alpha + \beta_0}$$

によつて反應速度恒數 k を決定することが出來る。

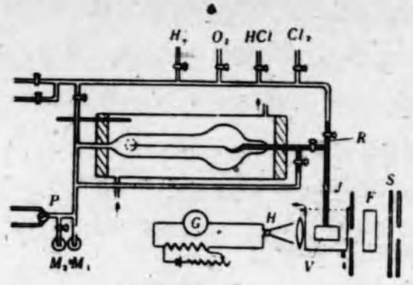
次に光線の吸收を用いて反應速度を測定した例を述べて見よう。これは

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

なる反應に於て Cl_2 のみが着色氣體である故にこれに適當の單光色光線を送るとその吸收率は Cl_2 の量に比例する。故に反應によつて減する鹽素の量はこの吸收率より知ることが出來從つて反應速度を決定することが出來る。[1]

即ち裝置の略圖は第243圖の如くである。Vは兩面に水晶平面板を張つた反應容器で吸收を測定するに用いる光はその右方から平行光線となつて來る。S及びFは濾光器である。Hは反應容器を通過した光線を受けるサーモパイルでそこより起る電流はGなるガルバノメーターで讀む。Jより上の系は壓力計，氣體導入管及び眞空ポンプに絡がる。用いた單光色の波長は $365\mu\mu$ のもので豫め種々の壓力の鹽素をVに入れてその壓力と $\log \frac{I_0}{I}$ との關係を求める。こゝにIはVを通過した光線の量であり I_0 は鹽素の壓力

1) G. W. Norrish : Proc. Roy. Soc. London; A. 140, 99 (1933).



第　243　圖

が零であるときのそれである。然る後にVに反應氣體を入れて時々刻々のガルバノメーターの振れからIを求めこれを前の補正表により鹽素の壓力pに換算して反應速度を知ることが出來る。

反應速度測定法には尙多種の方法があるがこゝには以上で止めることにする。

第17章　化學平衡の測定

125. 化學平衡

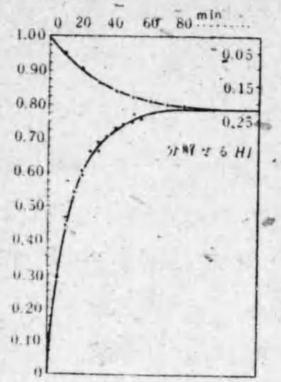
化學平衡というのは化學反應系が變化するだけ變化して，その外部狀態が不變ならば，もはや全く變化のないような狀態をいうのである。從つて化學反應速度の測定に際して普通長時間經過した後に於て反應系がもはや變化しなくなつた狀態を測定するが，その狀態が卽ちその系の平衡狀態である。

然しこゝに注意すべきことは測定に際しては實驗の精密度範圍內に於て全く變化なくても非常に遲い速度で變化をしていて未だ全く平衡狀態に達したのではないような場合もある。かくの如き場合眞に平衡狀態に達しているのであるか，或は外觀平衡狀態に達していても未だ眞の平衡狀態に達していないのであるか否かを決定するに最も普通に行われる方法は反應を逆の方向からも進ませて見て前と同じ狀態に達して反應が止るか否やを見，もし前と同じ狀態に達して止るならば眞の平衡であり，然らざれば眞の平衡ではないと定めることである。例えば

$$I_2+H_2=2HI$$

なる反應は 400°C 附近に於て大體20%前後の解離度を持つているがこの狀態には初め I_2 と H_2 とを採つて反應せしめて HI を作つても又は HI のみとつてこれを分解して一部 I_2 と H_2 とにしても同樣に達する。第244圖はその關係を示したもので橫軸には熱した時間を縱軸には HI の解離度を採つている。卽ち上の曲線は H_2 と I_2 とから出發して時間と共に變化する狀態を示し，下の曲線は HI のみから出發して一部 H_2 と I_2 とに分解して行く狀態を示したので何れも長時間の後に約22%の解離度を示して良く一致している。卽ち眞の平衡狀態に達しているのである。尙第244圖は 448°C に

於けるものである。



第　244　圖

又ときに平衡狀態に達するには非常な長時間を要する場合があつてそのまゝでは實驗的に平衡を決定することが出來ないことがある。かくの如き場合には屢々適當の接觸劑を用いて反應速度を速め速に平衡狀態に達せしむるような方法を採る。一般に接觸劑によつて反應速度は變化しても平衡狀態は變化しないものとされているから平衡決定に接觸劑を用いることは何等の差支えもないのである。

又時々平衡は反應系の一方に著しく偏つてゐる場合がある。例えば

$$2H_2+O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$$

なる反應の平衡はあまり高溫度でない場合著しく水の側に偏り普通の實驗的方法では水素及び酸素の量を決定することは出來ない。即ち平衡狀態を決定することが出來ない。かくの如き場合には間接法を用いて平衡を決定する。例えば上の場合には水素，酸素電池の起電力の値から計算する。一般に電池の起電力より平衡を決定することは屢々行われることである。

以下平衡決定の數種の實驗例を示して見よう。

126. 化學分析による決定法

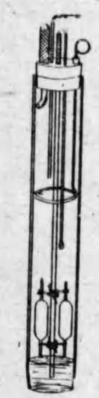
この方法の代表的のものとして Bodenstein[1] によつてなされた沃化水素の解離平衡に關する實驗法を少しく詳しく述べて見よう。

この實驗に於ては同じような大きさの多數硝子容器中に沃化水素又は水素と沃素とを同じ狀態で封入しこれを平衡を測ろうとする溫度に置いて若干時

1) Z. physik. Chem., **13**, 56 (1894) **22**, 1 (1899).

間毎にその1個宛をとり出しこれが內容を室溫に於て分析して前節に於て述べたように兩方から出發したものが同じ組成を有するに至つて平衡狀態に達したものとしてその組成を平衡組成と決定する。但しこれは水素と沃素とを互に當量にとつたときであつて何れか一方が他に對して多量にあるときにはその組成は決して沃化水素から出發したものと等しくなることはない。かくの如き場合にはその平衡恒數を求めその値が兩側から出發したものに就て等しくなつて初めて平衡に達したものとする。

然しかくの如き方法に於ては平衡を測定する溫度は沃化水素の場合 400°C 附近であり分析するのは室溫であるから平衡溫度から採り出して室溫に冷却するまでに急激に冷却してもその組成は若干移動して分析結果は眞の平衡組成を與えないとも考えられる。然し幸に沃化水素解離又は合成の反應速度は高溫に於てもかなりに遲いものであり，しかも常溫に於ては殆ど進行しないといつてもよい程である故に急激に冷却すれば高溫に於ける平衡組成は移動することなしに常溫にもつて來ることが出來る。然し他の反應に於てはこの點をよほど氣を付けて吟味しないとこの方法が用いられない場合が多數ある。



第 245 圖

さて Bodenstein の用いた硝子容器は第 245 圖に示したように 2cm の直徑で長さ 6cm 程の圓筒形でその兩端は毛細管がついてをりこの處で封じ切つたものである。後にこれを開くときもこの毛細管の部分を切ることによつて容易に內容物をとり出すことが出來る。この容器を圖のように沸騰した液體上に置いて恒溫を保たしめ平衡狀態に達せしめたのである。液體としては硫黃（沸點448°C）水銀（沸點350°C）及びヂフエニラミン（沸點310°C）を用いた。そして先にもいつたようにこの反應の速度は非常に遲い故に上記の高溫に約百時間も置いて初めて平

衡狀態に達せしめ得たのである。

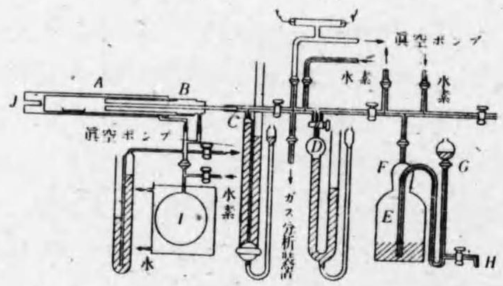
かくして容器内の氣體を分析するには容器を室内に取出し室溫となるのを待つてこれを苛性加里溶液中に於て一方の毛細管を開くと HI と I_2 とは全部苛性加里溶液中に吸收せられ殘るのは H_2 のみである。そこで容器を苛性曹達溶液中に倒立し内部と外部との溶液面を等しくした後口を閉じて溶液より採り出し外面を良く水流した後そのまゝ天秤上に置いて目方を秤る。次いで容器全部を水で滿し再び秤量する。そしてこのときの重量の增加から水素の占めていた容積を知ることが出來る。かくして知られた水素の容積と最初に容器に滿した氣體の量とから平衡狀態に於ける組成を知ることが出來る。

同じく化學分析によつて平衡組成を決定した實驗で最近のものゝ一例として渡瀨武男氏[1]の

$$CH_4+3Fe \rightleftharpoons Fe_3C+2H_2$$

なる反應に關するものを揭げる。

實驗裝置は第246圖に示したようである。反應管Aは透明石英製二重管で



第　246　圖

1) 日化, 54, 110 (1933).

あつて反應室の容積を少くするために密閉管Bを挿入する。AとBとは磨り合せになりドコテンスキー (De Khotinsky) セメントで止める。Cは壓力計，Dは内容約100ccの硝子球でその下部は壓力計である。Eはメタン瓦斯溜で 1*l* の廣口罐にFを磨り合せドコテンスキーセメント着けにした。Eの底部には水銀を入れG及びHより水銀を出入せしめてその量を加減し罐中の瓦斯の出入に便ならしめる。全裝置は總て硝子熔接により連結せられ石英部と硝子部との間は磨り合せてドコテンスキーセメントで密着せしめた。

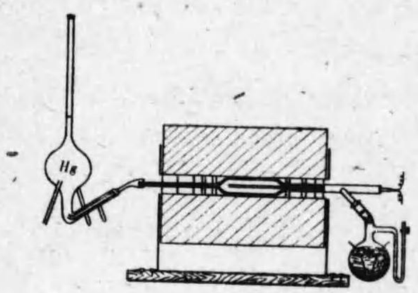
實驗を始めるには先ず反應管中に還元鐵或は還元鐵石綿を入れる。還元鐵石綿というのは鐵の表面積を大きくして反應を出來るだけ早く進め平衡狀態に達せしむるために石綿上に鐵を附着せしめたものであつてこれを作るには硝酸鐵水溶液中に純粹の石綿をつけこれを電氣爐中に徐々に熱して水分を去り最後に 500°C に燒いて過酸化窒素瓦斯の發生が止むまで熱し次に水素氣流中で 550°C で還元したものである。

次にポンプを働かして容器を眞空にし，しかる後に水素を入れて反應容器中に於て還元鐵を再度還元して酸化鐵の混入を防ぐ。還元完全となるとき再びポンプを長時間働かして還元により生じた水分を除き去る。次いでD内にメタン瓦斯を取り入れ上部の硝子球の容積が常に一定になるように水銀面を一定點に置いて球内のメタンの壓力及びそのときの室溫を測定して $\xi=\frac{P}{RT}$ によりそのときの濃度 ξ を知る。これは室溫の急激なる變化のないときを選び測定すれば約 0.1% の精密度で定め得られる。次に活栓 (1) を廻しD内に水銀を滿してメタンを全部反應管に送る。更に水素に對しても同樣の操作をなし反應管内に知られた量のメタンと水素を入れる。

さてこの反應は反應の前後に於て氣體分子の數に變化ある反應である故に容積を一定に保ちつゝその壓力の變化を讀めば反應の進行程度を知ることが出來る。そしてもはや壓力の變化がないときに至つて平衡狀態に達したもの

とすればそのときの壓力から平衡組成を知ることが出來る。ところが測定溫度は約 500°～700°C であつて反應管はこの溫度にあり壓力計は室溫にあるのでこの間に溫度傾斜があるためにその壓力を測つても精密に氣體の組成を決定することは出來ない。そこで著者は一定時間加熱後爐を除いて反應管を急激に冷却せしめ全裝置が室溫になるのを待つてその壓力を讀み從つてこの濃度を知つた。かくの如きことを繰りかえして平衡狀態になるのを待つたのである。然し反應管が高溫度から室溫に冷却するのに約20分を要するからその間に組成の移動が起らないとも限らない。故に著者は上の壓力測定から平衡狀態に達したと思われるものに就て反應管が高溫度にあるものから氣體の一部をとり出しこれを化學分析に附して平衡組成を決定した。かくの如き方法によつたものと壓力から計算したものとは良く結果が一致するからこの場合冷却中に組成の移動はなかつたものと斷することが出來る。即ちこの場合も沃化水素の場合と同じく化學反應速度が遲いためにかくの如き方法が用いられたのである。

水素及びメタンの分析は同じ著者の考案になる[1]酸化銅及び白金を用いて分別燃燒を行う方法を用いた。



第　247　圖

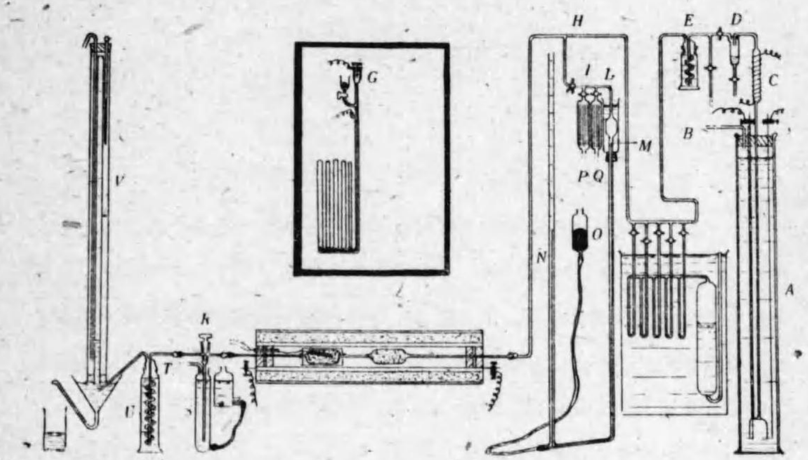
127. 流動法

この方法は反應速度の速い反應の平衡關係を測定するときのみ用いられる方法である。例として Nernst 及び Wartenberg[1] が

$$2H_2O \rightleftarrows 2H_2+O_2$$

1) 日化. 54, 193 (1933).
2) Z. physik. Chem., 56, 534 (1906).

なる反應の平衡を測定した實驗を採つて見る。裝置の大要は第247圖に示す。電氣爐は 0.2mm の厚さの白金管の兩端に銅の電極を附したものでありこれに 1.8volt, 300amp の電流を流し白金の抵抗を用いて溫度をあげるもので高溫度を容易に得られる。勿論周圍はアベストで保溫されてゐる。反應管



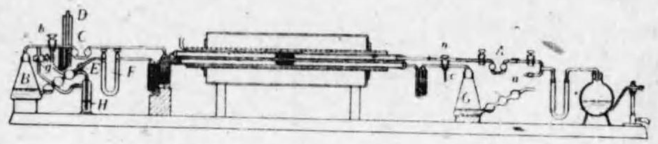
第　248　圖

は圖に示すようにピペット狀の磁製管で圖中右端の氣體流入口は 6mm の直徑を有し左端の氣體流出管は 0.5mm の直徑の毛細管である。これは反應管に於て平衡狀態に達した氣體がその組成を變化することなしに急激に毛細管を通じて室溫中に出でるためである。圖の右端にあるフラスコは水素及び酸素發生裝置で苛性曹達溶液中に白金極を挿入しこれに知られた量の爆鳴氣を發生せしめこれを反應容器に送るのである。そして反應容器中に於て一部化合して水蒸氣となつたものと共に毛細管を經て左端に示す水銀を有するフラスコ中に導入されこの上部にたまりその氣體量から水蒸氣となつた量を知るのである。

第248圖は Bodenstein & Pohl[1] によつて

$$2SO_3 \rightleftarrows 2SO_2+O_2$$

なる平衡の測定をなしたときに用いられた裝置である。Aは酸素發生裝置で苛性加里溶液を電氣分解して得るもの，これをCに於てパラヂウム石綿を熱



第　249　圖

した中に通して微量の水素を除きEには濃硫酸を入れて水分を除きこれを反應容器に送る。SO_2 は液體 SO_2 を蒸發せしめこれを適當の毛細管を通して調節しつゝ酸素と共に送る。O, M, N, Q 等は流入氣體の分析裝置である。これを白金石綿を有する反應容器に送り第一の容器で大約平衡狀態に達し第二の容器で完全に平衡に達して流出する。Nは沃度加里溶液を含みこゝで SO_2 と SO_3 とは吸收せられ O_2 はV中に集る。よつて平衡組成を決定することが出來る。

この反應に於ては白金が存在しなければ反應速度は殆ど零に近いから反應容器から送り出すとき組成の變化を心配する必要はない。一般に接觸劑を用いる反應の平衡を測定するときは上記の理由によつて屢々この種の方法が用いられる。

尙第249圖の裝置に於ては反應容器から吸收管に至る途中で SO_3 が凝縮することを防ぐためにこの部分の管は 50°C に熱せられている。

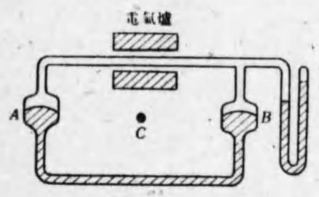
第249圖も同樣の流動法によつてアムモニアの平衡を測定した裝置である。[2]

1) Z. Elektrochem., 11, 378 (1905).
2) F. Haber & von Oordt : Z. anorg. Chem., 44, 341 (1905).

即ち NH_4NO_3 を熱することによつて生じた NH_3 は苛性加里によつて乾燥せられAなる計泡器(水銀入)を通過して電氣爐中に熱せられた磁製管中に入る。この中にはアスベスト上に還元鐵を附着せしめた接觸劑が置いてあるからこゝでアムモニアは平衡狀態まで分解する。かくて MH_3, N_2 及び H_2 の混合氣體はCなる計泡器を通過して濃硫酸を含んだ吸收管Bに達し NH_3 のみはこゝに吸收せられ殘つた N_2 と H_2 とは再び同じ電氣爐中の熱せられた接觸劑を含む第二の磁製管に入りこゝでその一部はアムモニアに變化し再び平衡狀態となつて磁製管を出る。即ち第一の磁製管では NH_3 の方より平衡狀態に達し第二の磁製管では H_2 と N_2 との側より平衡狀態に達しているが實驗の結果によると兩者同じ組成を與えるのであるからこの組成が眞の平衡組成であるということが出來る。

128. 循環法

前節に於て述べたものは反應にあづかる氣體を1回だけ反應場所に通す方法であつたが今こゝに述べようとする方法は氣體を循環して幾回でも反應場所に通す方法であつて平衡に到達する速度が遲いものであつても用いることが出來る特點がある。例えば第250圖の如き裝置を作りAB間には水銀を入れその上部は空氣を完全に除いてある壓力，例えば p 氣壓の水蒸氣が滿したとする。これをするには p 氣壓の蒸氣壓を有するような溫度の水の溜をこの裝置に絡いで置けば常にこの裝置內の水蒸氣壓は p 氣壓に保たれるわけである。そこで圖の如く裝置の一部を電氣爐で一定溫度に熱しこゝに鐵と酸化第一鐵の混合物を置いて電氣爐の溫度をとらせた上で裝置全部をCを中心として紙面上に幾分振子運動を起させるとA及びBの水銀面は交互に上下し水蒸



第　250　圖

氣は左右に動きその度に鐵及び酸化鐵の混合物に接觸するから

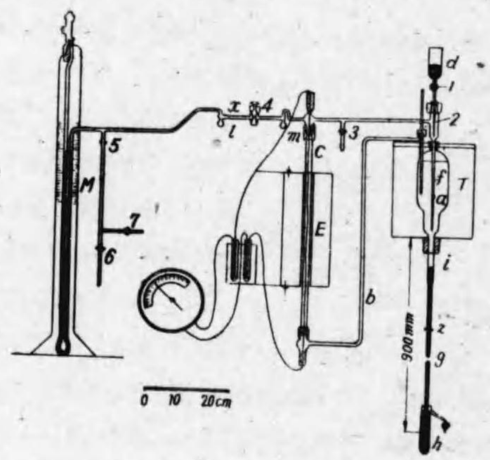
$$Fe+H_2O \rightleftarrows FeO+H_2$$

なる反應が起り水蒸氣の外に水素が生じて裝置内の壓力は p 氣壓より水素の壓力だけ增加しMなる壓力計は全壓の增加を示す。かくの如きことを續けるとき遂に上の反應は平衡に達しそのときのMの示す壓力 P から p を減じたものが水素の分壓 p' でなくてはならないから p' は $P-p$ によつて計算される。然るに質量作用の法則により K を平衡恒數とするとき一定溫度に於ては

$$\frac{p'}{p}=K$$

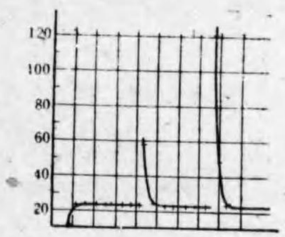
であるから上の反應の平衡關係を知ることが出來る。

第251圖は上記の原理によつてなされた實際の測定裝置の中新しいものゝ

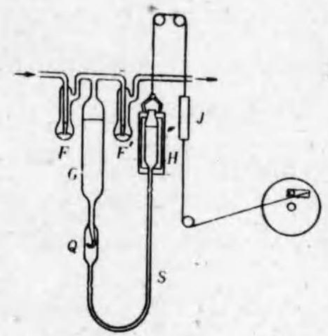


第　251　圖

一つで L. Wöhler[1] 及びその共著者によつて報告されたものである。同圖に於てEは電氣爐でありこの中に磁製管を通してその中に鐵片を上から白金線で吊る。右方のTは水を一定溫度に保つ恒溫槽で a 中には水を滿しその下方は水銀で封ずる。又 d なる漏斗中にも水銀を入れ2なる活栓をしめて置くならば1なる活栓を開くことによつて a 中の水へは水銀滴が落下しそのために水面をあげて水面上の水蒸氣は c より b へ循環して鐵片と反應する。左方Mは壓力計である。實驗は3なる活栓より先づ最初に全裝置を眞空となし5, 4, 3 等の活栓を閉じて水蒸氣の循環を行わしめ時々4を開いて全壓力の增加を讀み一定の値に達するに及んで止む。又7よりは時々水素を注入し水素の過剩の側からも實驗を進め同じ値に達するや否やを驗する。第252圖はその



第　252　圖



第　253　圖

結果の中 933°C のものを示したもので縱軸には全壓力，橫軸には時間をとる。圖中最も左のものは水蒸氣のみより始めたもので全壓力約 23mm で一定の値に達している。又中央のもの及び右方のものは水素の過剩から始めたもので全壓力の減少を示しかくて約 23mm で一定値をとる。即ちこの全壓力が平衡狀態に於ける全壓力を示しているのでこのとき用いた水蒸氣の壓力は

1) Wöhler & Präger Z. Elektrochem., **23**, 199 (1919).

10.87mm であり全壓力は 23.00mm であるから水素の壓力は 12.13mm であることがわかる。

第253圖も亦氣體循環の簡單なる裝置であつてGなる水銀溜を上下することによつて氣體は容易に矢の方向に循環することは圖によつて明かであらう。

129. 氣體密度の測定による方法

この方法は既に第128節に於て鐵メタンの平衡測定の際にも述べて置いたが反應によつて氣體分子數の變化するような反應に於ては一般に最も簡單な測定法の一つである。ところで氣體密度の變化を知る方法としては一定壓力のもとに於て容積の變化を知るか又は一定容積のもとに於て壓力の變化を知るかの二方法があるが實際に平衡關係を知るためには後者の方法が用いられる。壓力計としては種々のものが使用し得ることは勿論である。以下二，三の例に就て述べて見よう。

今一つの氣體が解離して他の氣體となり分子數に變化の起る場合を考えて見る。Gを最初に入れた解離しない氣體の質量としこの狀態に於ける氣體の分子量をMとするならばそこに存在する氣體の分子數nは

$$n=\frac{G}{M} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

で與えられる。そこで氣體を入れた容器の容積をv，實際に氣體をT度にしたときの壓力の實測値をpとするならば近似的には

$$pv=n'RT \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

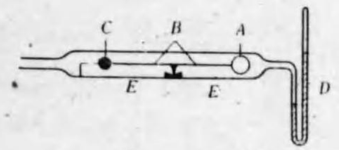
なる關係が成立しなくてはならない。こゝにn'は容器中に實際に存在する分子數である。さて氣體の1分子から解離して生ずる分子數をqとするならば氣體が完全に解離するときnqだけの分子數の氣體になる筈であるが實際にはn'だけの分子數を生じたのであるから解離度をαとするとき次式で與

えられることは容易に知られよう。

$$\alpha=\frac{n'-n}{n(q-1)} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (3)$$

即ち (1) 式によりnを，(2) 式によりn'を知りこれらを (3) 式に入れて解離度を知り從つて平衡關係を知ることが出來る。勿論 (2) 式は理想氣體の狀態式であつて實在氣體殊に凝縮し易いような氣體に於ては偏位が相當に大きい。この場合には適當なる實在氣體の狀態式を用いて p, v, T から n' を計算すればよい。然し氣體の解離などは高溫度の場合が多いので (2) 式を用いてもその偏位は實驗誤差の範圍内にあることが普通である。

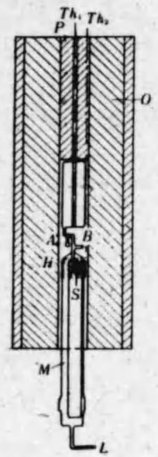
第一例は第254圖に示したような浮秤を用いたものである。即ちAは中空の硝子又は石英球の輕いものでこの重量に對比するようなCと共に天秤棒の兩端に附しこれを硝子又は石英管中に圖の如く裝置する。そこでT度に置いて管中に空氣を送りこの浮秤が丁度釣合うときの空氣の壓力pを附屬した水銀壓力計で讀む。次に他の氣體を送つてやはり同じ溫度で釣合うときの壓力を p' とすると p, T のときの空氣の密度と次の氣體の p', T のときの密度とは等しくなくてはならない。そこで實際に解離を起す氣體のGだけをこの管中に送つて p', T で浮秤が釣合つたとするならばそのときの氣體の密度 d' は p, T のときの空氣の密度に等しいのであるから知ることが出來る。從つて任意の容積v中に存在する氣體の質量 G は $G\ \ d'v$ によつて計算することが出來る。よつて氣體は解離しないものとしたときの分子數nも (1) 式によつて知られる。又 (2) 式によつて同じ容積v中にある實際の分子數n'も知ることが出來る。從つて (3) 式による解離度αを知ることが出來る。この方法によつて NH_4Cl の解離平衡を



第　254　圖

A. Smits[1] によつて測定せられた。

同じ平衡は Braune & Knoke[2] によつて撥條壓力計を用いて測定せられた。その裝置は第255圖の如くである。Oは電氣爐でQは石英容器でSはこれに附した石英撥條壓力計である。Aは固體 NH_4Cl の挿入口，Bは眞空ポンプにつないだ口である。Mはやはり石英で出來てをりこの中の空氣壓力を變化することによつて石英撥條壓力計の指針を零點にもつて來る。このときの壓力はLに附した水銀壓力計で讀む。豫めQ及び撥條壓力計中の容積が知られているから (1), (2) 及び (3) 式等によつて平衡關係を知ることが出來る。この種の方法は廣く平衡測定に利用出來て便利な方法である。上記に於ては常に氣體の解離の場合のみの例をとつたが解離以外の場合でも分子數に變化のある場合は同樣の測定が出來ることは明かであろう。



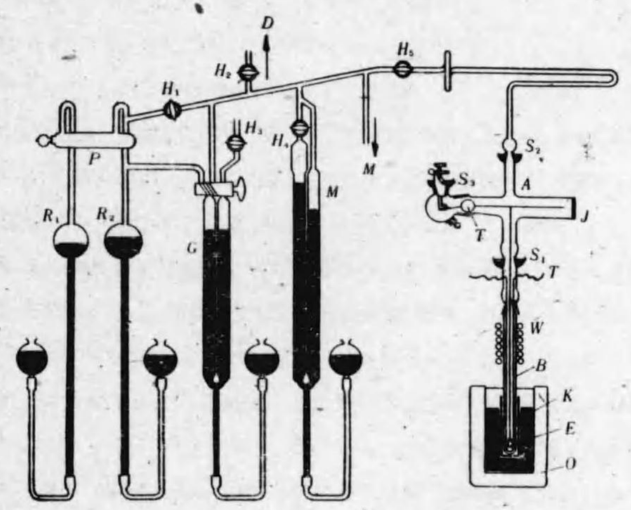
第 255 圖

130. 凝縮體重量變化の測定による方法

異相等の化學反應に於ては反應の前後に於て一般に凝縮體の質量を異にし丁度平衡狀態に達すればその質量は一定不變となる。故に質量不變の點を以て平衡狀態と決定することが出來る。かくの如き方法は屢々氣體と固體とを含む異相系に於て用いられ平衡狀態に到達したこと或は固體の組成はその質量より知り同時に氣體の化學分析又は密度の測定等によつてその組成を知つて平衡狀態を研究する。

1) Rec trav. chim., **46**, 445 (1927).
2) Z physik. chim., **135**, 49 (1928).

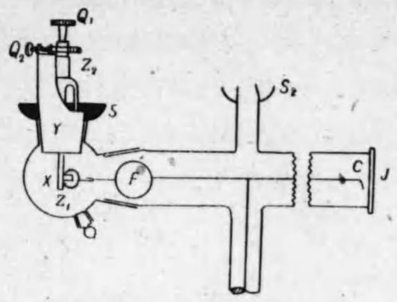
その一例として田丸節郎氏及びその共著者[1]によつてなされた炭酸カルシウム分解平衡の實驗を揭げて見る。裝置の主要部は容器中に氣密に封入された1本のゼンマイ秤である。この容器は必要に應じて任意に水銀ポンプ，CO_2 貯藏器，マクレオツド壓力計及び水銀壓力計と連絡することが出來る。第256圖は裝置全部第257圖はその一部を圖解的に示す。



第 256 圖

水晶製ゼンマイ秤F（太さ約 0.3～0.4mm 卷數 $3\frac{1}{2}$～$4\frac{1}{2}$ の一端は齒車 Z_1（第257圖）に固定され他端は平滑なガラス板Jの前に自由に動きその尖端には毛細指針Cを附してある。ゼンマイ秤の途中より細き白金線（太さ 0.04mm）により炭酸カルシウムの試料を容るべき白金製小皿が吊されている。小皿を容るゝ部分は透明石英管を用い電氣爐により高溫に熱することが

1) 田丸節郎，鹽見賢吾，安達正明，日化，**53**，329 (1932).



第　257　圖

出來る。小皿內の試料の重量の變化に應じて指針Cは上下に位置を變じこれを比較的焦點距離大なる接眼ミクロメーター附望遠鏡によつて 1/100mm まで精確に測定し得る仕掛になつている。望遠鏡の視野は僅々約 10mm であり接眼ミクロメーターの目盛も約 7mm に過ぎない。從つてゼンマイ秤の位置は全く固定した場合には重量變化の測定範圍は著しく限定される。よつてこの制限をとり除くためゼンマイ秤をネヂ Q_1, Q_2 齒車 Z_1, Z_2 を備うる金屬裝置に固定し裝置の外部よりネヂ頭 Q_1, Q_2 を動かし自由にゼンマイ秤の尖端を上下及び左右に動かし得べからしめ以て望遠鏡上の示零點Cの位置を任意に變更調節し得るようにされている。測定し得る極限まで達すればこの方法により示零點の位置を移動して直ちに測定を續行することが出來る。ゼンマイ秤は測定に先立ち精密に檢定されている。

實驗は次の如く行われる。先ず一定量の炭酸カルシウムを白金小皿に秤量して裝置に入れ少し溫度をあげ，眞空ポンプを用いて重量不變になるまで排氣する。この際揮發性不純物，例えば水分等の量は直ちに知られる。次に爐の溫度を漸次に上昇せしめその間絶えず氣體の壓力とゼンマイ秤の指針の位置とを觀察しマグネシウム，鐵等の炭酸鹽の如き低溫度に於て容易に分解する不純物の有無を確める。然る後溫度をあげて排氣を續け炭酸カルシウムの熱分解を完了せしめこのときに失われる無水炭酸の量及び殘存せる石灰の量を求める。更に溫度を一定に保ちつゝ精製せる無水炭酸を裝置內に少し宛順次に加えてその際認めらるゝ壓力及び重量の變化の狀態を觀察する。この

際無水炭酸の壓力が當該溫度に於ける炭酸カルシウムの解離壓よりも小なる間は石灰は無水炭酸を少しも吸收しないが，無水炭酸の導入により壓力が一定値以上に達すれば，固相の重量は增加し壓は一定値まで下り瓦斯の導入を續けても唯固相の重量が增すだけで壓力は結局一定であることが認められ更に無水炭酸の飽和されるに及んでその後は重量は不變となり加えた無水炭酸の量に應じて壓力は增加するようになることが認められる。かくの如くして炭酸カルシウムは會合の方向より測定されるのである。

逆に一定溫度に於て飽和せる炭酸カルシウム中より無水炭酸を少し宛順次に排出して最後に純石灰と平衡壓よりも低い壓の無水炭酸とが殘るまでに至らしむれば氣體の壓力及び固相の重量の變化過程は全く反對方向を辿り，解離は解離の方向から求められる。

然るに或場合には一定溫度に於て平衡に達するに極めて長時間を要し正しき平衡壓を測定するに多大の困難を伴ふ場合がある。これは高溫度に至るに從つて特に著しく認められ實驗材料が高溫度に於て半融狀態となることによるものと考えられる。かくの如き場合には次の如き方法をとる。

壓力，溫度，重量が殆んど定常狀態に達し壓力が尙少し宛上昇し行くとき，即ち尙解離し行く狀態にあるとき爐の溫度を10分間に1度或は尙緩漫に，成るべく一定の速さを保ちつゝ低下せしめ同時に時間と共に壓力，重量の變化する狀態を追跡する。この際殆ど同一時點に壓力は明瞭なる極大値を，重量は同樣に明瞭なる極少値を示しこのとき點の溫度に於て化學平衡狀態が得られたことを暗示する。若し溫度，壓力及び重量の變化の方向を反對ならしむれば同樣に殆ど同一時點に壓力の極少値と重量の極大値とを得る。この點に於ける溫度，壓力及び重量の値は反對の方向より到達した平衡狀態を示すものである。即ち正しき平衡狀態ということが出來る。

131. 半透膜を用いる方法

この方法は多くの場合適當な半透膜を發見することの困難により或限られた反應にのみ用いることが出來る。その一例として水蒸氣の解離の場合の測定法[1]を述べて見よう。即ち磁製管を電氣爐で高溫度に熱しこの中に1氣壓の水蒸氣を通過させる。そしてこの水蒸氣中に豫め眞空にしたイリヂウム管を置くとき水蒸氣の解離によつて生じた水素のみはこのイリヂウム壁を通して中に入り外の水素分壓に等しくなるまで浸透する。このときのイリヂウム内の水素の壓力 p_{H_2} を壓力計で直接にはかると化學方程式に從つて酸素の分壓は $1/2p_{H_2}$ であり水蒸氣の分壓は

$$1-\left(p_{H_2}+\frac{1}{2}p_{H_2}\right)=1-\frac{3}{2}p_{H_2}$$

であるから平衡狀態を知ることが出來る。

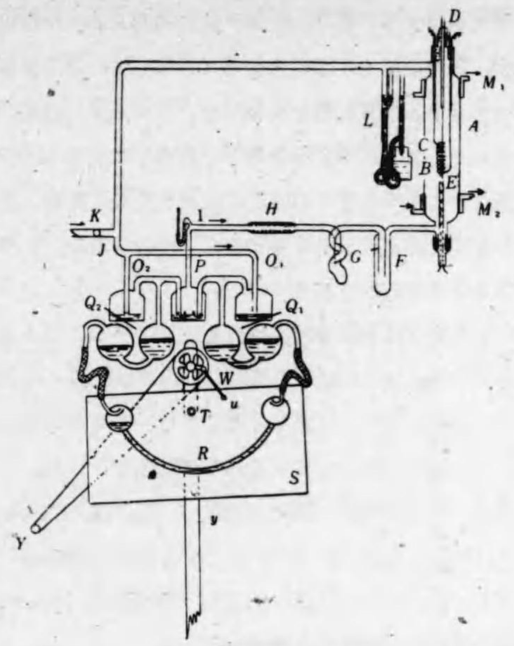
かくの如き方法はアムモニアの分解平衡の場合パラヂウム壁を半透膜として同じく實驗されている。

132. 光學的性質の利用による方法

反應の前後に於て光學的性質の變化がある場合これを利用して平衡を決定することがある。種々の光學的性質が利用されているがその最も簡單なものは反應關係物體の色の變化である。その例として青山新一氏及び岡好良氏[2]によつて實驗されたマンガン酸化物を水素で還元する場合の還元平衡に就てその實驗法を述べて見よう。この場合には酸化マンガンは灰綠色をなし金屬マンガンは金屬光澤を有する故肉眼によつて還元されたか酸化されたかを決定することが出來る。裝置の大略は第258圖に示す通りである。即ちモリブデン線を螺旋狀に卷いた可動爐を製しその中に純金屬マンガンを白金線で吊し

1) H. v. Wartenberg : Z. physik. Chem., **56**, 526 (1906).

2) 日化, **53**, 417 (1932).



第　258　圖

た。一定の水蒸氣壓を保つためには一定の低溫水槽内に水素瓦斯を通過せしめる。溫度を測定するためには下方から白金——白金ロヂウム熱電對の接點が特に金屬マンガンに接觸せんとする程度に爐中に挿入した。水素を循環するためには水銀溜の上下動によつてなした。

實驗するには先づ電解水素の乾燥したものをKから送つてLから外氣に逃がす。電動機Yに緩かな回轉を與えてRの送氣ポンプを上下に動かす。これにより Q_1, Q_2 の水銀遮斷瓣は交互に上下して Q_1, Q_2 から交互に水素ガスを吸つて絶えずPに送る。空氣が完全に驅逐されたことを確かめてからKとLとを閉じる。この結果水素はJからIを經て全裝置内を循環する。痕跡の

酸素を除くためにパラヂウム管Hを300°Cに加熱する。G槽は氷片で冷却しF槽は氷と鹽，固體水銀及び固體炭酸等で冷却して一定の低溫度を作り，それらの溫度に相當する水蒸氣壓を利用した。マンガンの還元，酸化を知るためにはDを少しく引き上げで試料を爐外で檢査した。

マンガンが酸化せらるゝときその表面は光澤を失つて灰綠色となり還元せられるとき再び元の金屬光澤を示す事實から變化の判定をした灰綠色は一酸化マンガンであることは明かである。

平衡溫度を知るためには上述の還元酸化を交互に行うのであるが酸化は低溫から高溫に，還元は高溫から低溫にと次第に溫度を變じて行つて兩者が等しい溫度で起るときこれを平衡溫度とした。

熱電對の M. V.	變　化
11.60	還　元
11.00	酸　化
11.32	還　元
11.17	酸　化
11.32	還　元
11.17	酸　化
11.32	還　元

例えば實驗の一例を採つて見ると左表の如くである。この表の結果から平衡溫度は11.25 *mv.* 即ち 1460°C と決定する。このときの水槽の溫度 −37°C に相當する水蒸氣壓 p は

$$\log p_{mm} = -\frac{2611.7}{T} + 1.75 \log T - 0.00210T + 6.5343$$

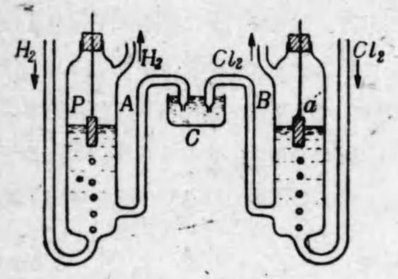
なる式から計算した。次に液相內に於ける化學平衡の場合の如き屈折率旋光度等が測定に屢々用いられる。例えばコデイン，ブルシン及び鹽酸の酒精溶液中に於ける平衡の如き溶液の旋光度を測定してその平衡組成を決定している。

133. 電池の起電力測定による方法

直接反應の平衡を測定することなしにその反應が起るような電池を構成しその起電力の測定から平衡狀態を推論することが出來ることは何れの理論化學の著書に於ても見られる處である。こゝにはその一般論は述べないが唯一

つの例として電池の起電力の測定より鹽化水素生成の平衡を決定したものを揭げて見よう。

先ず一定の濃度の鹽酸を用い水素電極と鹽素電極を作りその起電力を測定する。電池の略圖を揭げれば第259圖の如くである。即ちA及びB中に半ば鹽酸を滿しこれを同じく鹽酸を入れたCで絡いだ全部鹽酸で電氣的に連絡するようにする。又P及びQの如くこれら鹽酸中に半ば浸るように白金板を置きこの二つの電池を電極とする。そしてA及びBに水素及び鹽素を圖示したように通すときこれらの氣體は鹽酸中に泡出して後外氣に逃れる。今全裝置を恒溫槽中に入れて恒溫に保ち且氣體の通過を續けるときに遂に電池は定常狀態に達し兩極間の電位差を常法によりポテンチオメーターで測定すれば一定の値を與えるに至る。このときの電位差 E を種々の濃度の鹽酸に就て測定する。著者の實驗によれば上記の如き電池は濃鹽酸を用いた場合には鹽素極に於て白金が犯されて一定の E の値を與えない。イリヂウムを白金の代りに用いて初めて一定の値を與える。



第　259　圖

さてこの電池內の化學變化を考えて見ると1ファラデーの電氣量が流れたときには $1/2H_2$ と $1/2Cl_2$ とが消失して HCl が生じている。勿論この反應は鹽酸溶液內に於て起るであろうが，この鹽酸はA及びB中を通過する水素及び鹽素と平衡狀態にあり，又その鹽酸のその溫度に於ける鹽酸蒸氣壓に相當する鹽化水素と平衡狀態にあるのであるから，上記の水素及び鹽素より鹽化水素が生ずるときの熱力學的ポテンチアルの增加と，鹽酸溶液內に於て

鹽化水素が生ずるときの熱力學的ポテンチアルの增加とは等しくなくてはならない。然るに後者は

$$\Delta\zeta = -\mathfrak{F}E \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (4)$$

であるから前者も亦上式で與えられなくてはならない。こゝに $\Delta\zeta$ は熱力學的ポテンチアルの增加，$\mathfrak{F}$ はフアラデーである。

ところで各種濃度の鹽酸と平衡狀態にある鹽化水素の蒸氣壓は別に測定されているからこれから知ることが出來る。又電極に於て鹽酸と平衡狀態にある水素及び鹽素は口を大氣中に開いているから全壓力は1氣壓でなくてはならないが，この中にはその溫度の鹽酸の水蒸氣壓と鹽化水素の蒸氣壓とに相當する鹽化水素を含んでいるから，これらの壓力の和を1氣壓から減じたものが水素及び鹽素の壓力である。即ち水素，鹽素及び鹽化水素の各蒸氣壓を知ることが出來るから

$$\Delta\zeta = RT\ln\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}^{\frac{1}{2}}\,p_{Cl_2}^{\frac{1}{2}}} - RT\ln K \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (5)$$

で $\Delta\zeta$ を計算することが出來る。

即ち (4) 式と (5) 式とを組み合せて

$$RT\ln\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}^{\frac{1}{2}}\,p_{Cl_2}^{\frac{1}{2}}} + \mathfrak{F}E = RT\ln K \cdots\cdots\cdots\cdots (6)$$

によつて平衡恒數 K を決定することが出來る。こゝに R は一般氣體恒數である。

電池の起電力より平衡恒數を決定するこの種の方法は平衡が一方に片寄つていて，化學分析などではその組成を決定することが出來ないような場合に用いて便利である。現に上述の鹽化水素生成の反應の如き，常溫に於ては全く解離していないといつても良い程であるから，化學分析などの方法によつ

て常溫の化學平衡を決定することは不可能である。

134. 熱的測定値より決定する方法

この方法は反應熱及び反應物質の比熱の値を用いて熱力學の第三法則に基礎を置いて平衡恒數を計算するのであるから實驗法を記述する本書の範圍外である。唯反應熱の測定及び比熱の測定法が實驗法の書中に記述せらるべきであるがこれは別處に記したからこゝには單にかくの如き平衡決定法もあるということを記するに止めて置く。

第18章　電解質水溶液内の平衡

135. 電離恒數測定法

溶液内に於ける平衡中最も普通のもので且重要なのはイオン間の平衡である。この種の平衡の特徴ともいうべきは，平衡に到達するに時間を要せず，殆ど瞬間的に平衡に到達することである。從つてこの種の平衡の測定は既述のものゝように果して平衡狀態に到達しているか否かを顧慮する必要はなく，何時測定を行つてもそれが平衡狀態の測定であるということが出來る。このことは一方この種の平衡測定を簡易にするが，他方測定のために條件を少しくかえても直ちに平衡が移動するために，この方面からはむしろ平衡の測定を困難ならしめているということも出來る。

さて，イオン間の平衡で最も簡單なのは，一種類の電解質の溶液内に於けるイオンの平衡である。然し所謂强電解質に於ては，簡單なる質量作用の法則は成立せず，弱電解質に於てのみこれが成立し，オストワルドの稀釋律が成立することは既知のことであろう。こゝには後者に於ける電離恒數の決定法を述べる。

即ち電解質の電離度を α とするならば，オストワルドの稀釋律は

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}=K \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

である。こゝに，K は一種の電解質に於ては一定溫度に於て恒數であり，V は電解質の稀釋度換言すれば溶液規定度の逆數である。

普通 (1) 式に於ける K，即ち**電離恒數**を求めるには種々の濃度に於ける溶液の當量電氣傳導度 λ を求め，これと無限稀釋溶液に於ける當量電氣傳導度 λ_∞ とから

$$\alpha=\frac{\lambda}{\lambda_\infty} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

によつて α を求めこの値を (1) 式に入れて K を計算する (第13章參照)。

さて普通には適當の濃度の電解質溶液 (規定度 1, 0.5, 0.25 等) を作りこれを第 182 圖に示したような容器にピペットによつて一定量入れて常法によりその傳導度を測定する。次いで最初に入れた溶液の半分だけをピペットによつて吸い出しその代りに同容積の傳導度用水を加える。即ち溶液の濃度を半分にする。そして再び常法によりその傳導度を測定する。かくの如きことを繰りかえして傳導度を正確に測定し得る濃度まで (普通 1/1000 乃至 1/2000 規定度) 傳導度を測定し，これよりこれらの濃度に於ける比電氣傳導度及び當量電氣傳導度を決定し次に (2) 式により α を決定しこれを (1) 式に入れて K を定める。弱電解質に於ては良く K は一定値を與える。

この際容器は勿論恒溫槽中に入れて常に溶液は一定の溫度に保たしめなくてはならない。又これを稀釋した後も良く溶液が恒溫槽の溫度をとるのを待つて傳導度の測定を行わなくてはならない。尙稀釋の際加うべき傳導度用水も他の容器に入れて同じ恒溫槽中につけて置くことは望ましいことである。

上記のような稀釋法を用いて測定することは實驗が簡易な特徴があるが他方缺點もある。即ち電極は白金黑を附してあるので電解質を吸着し易く上記の如き稀釋法をとつた後になつて溶液の濃度が稀釋されたためにこの吸着した部分が一部溶け出し眞に二倍の稀釋度の溶液より濃い溶液が得られる。これがたびかさなるにつれて誤差は相當の値に達する。故に精確な實驗を行おうとするならば別に種々の濃度の溶液を作つてこれをそのたび毎に容器に入れてその傳導度を測定すべきである。

尙 (1) 式により K を計算する場合常に $\alpha^2/1-\alpha$ の値を必要とする。故に第48表に種々の α の値に對する $\alpha^2/1-\alpha$ の値を表示して計算に便する。

第48表 $\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$ の 値

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.010	1010	1030	1051	1072	1093	1114	1136	1157	1179	1201
011	1223	1246	1268	1291	1315	1337	1361	1385	1408	1433
012	1457	1482	1507	1532	1557	1582	1608	1633	1659	1686
013	1712	1739	1765	1792	1820	1847	1875	1903	1931	1959
014	1987	2016	2045	2074	2104	2133	2163	2193	2223	2253
015	2284	2314	2345	2376	2408	2440	2473	2505	2537	2569
016	2602	2635	2668	2706	2734	2768	2802	2836	2871	2905
017	2940	2975	3010	3046	3081	3118	3154	3190	3226	3262
018	3299	3336	3373	3411	3449	3487	3525	3563	3602	3641
019	3680	3719	3758	3798	3838	3878	3918	3958	3999	4040
0.020	4082	4123	4164	4206	4248	4290	4333	4376	4418	4461
021	4505	4548	4591	4635	4680	4724	4759	4813	4858	4903
022	4949	4994	5041	5087	5133	5179	5226	5273	5320	5367
023	5415	5462	5510	5558	5607	5655	5704	5753	5802	5852
024	5902	5952	6002	6052	6103	6154	6204	6256	6307	6358
025	6410	6462	6514	6567	6619	6672	6725	6778	6832	6886
026	6940	6995	7049	7104	7159	7213	7269	7324	7380	7436
027	7492	7548	7606	7662	7719	7777	7834	7892	7949	8007
028	8066	8124	8183	8242	8301	8360	8420	8478	8538	8599
029	8661	8721	8782	8844	8905	8966	9028	9090	9152	9215
0.030	9278	9341	9404	9467	9531	9595	9659	9723	9788	9852
031	9917	9982	1005	1011	1017	1025	1031	1038	1044	1051
032	1057	1063	1070	1077	1084	1091	1098	1104	1111	1118
033	1125	1132	1138	1146	1153	1160	1167	1174	1181	1188
034	1196	1204	1212	1219	1226	1233	1241	1248	1255	1263
035	1270	1277	1285	1292	1300	1307	1314	1322	1330	1337
036	1345	1352	1360	1368	1375	1383	1391	1398	1406	1414
037	1422	1430	1438	1446	1454	1462	1470	1478	1486	1494
038	1502	1510	1518	1526	1534	1543	1551	1559	1567	1575
039	1583	1592	1600	1608	1616	1625	1633	1642	1650	1658
0.040	1667	1675	1684	1692	1710	1710	1718	1727	1736	1777
041	1753	1762	1770	1779	1788	1797	1805	1814	1823	1832
042	1841	1850	1859	1868	1877	1886	1895	1904	1913	1922
043	1932	1941	1950	1959	1968	1978	1987	1996	2005	2015
044	2024	2034	2043	2053	2062	2071	2081	2090	2100	2110

x	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
045	2119	2129	2139	2149	2159	2168	2178	2188	2198	2208
046	2217	2227	2237	2247	2257	2267	2277	2287	2297	2307
047	2317	2327	2337	2347	2357	2368	2379	2389	2399	2409
048	2420	2430	2440	2450	2461	2471	2482	2492	2503	2513
049	2524	2534	2545	2555	2566	2577	2587	2599	2610	2620
0.050	2631	2642	2653	2663	2674	2685	2696	2707	2718	2729
051	2741	2752	2763	2774	2785	2796	2807	2818	2829	2840
052	2852	2863	2874	2885	2897	2908	2919	2931	2942	2953
053	2965	2977	2989	3000	3012	3023	3035	3047	3058	3070
054	3081	3093	3105	3116	3128	3140	3152	3164	3176	3187
055	3199	3211	3223	3235	3248	3260	3272	3284	3296	3308
056	3321	3333	3345	3357	3370	3383	3395	3407	3419	3432
057	3444	3457	3469	3481	3494	3507	3520	3532	3545	3558
058	3570	3583	3595	3608	3621	3634	3647	3660	3673	3686
059	3699	3711	3724	3737	3751	3764	3777	3790	3803	3816
0.060	3830	3843	3856	3870	3883	3896	3910	3923	3936	3950
061	3963	3977	3990	4004	4017	4030	4044	4057	4071	4084
062	4098	4111	4125	4139	4153	4166	4180	4194	4208	4222
063	4236	4250	4264	4278	4292	4306	4320	4334	4348	4362
064	4376	4391	4405	4419	4434	4448	4462	4477	4491	4505
065	4519	4534	4548	4563	4577	4592	4606	4621	4635	4650
066	4664	4679	4694	4708	4723	4738	4752	4767	4782	4796
067	4811	4826	4841	4856	4871	4886	4901	4916	4931	4946
068	4961	4976	4992	5007	5023	5038	5054	5069	5085	5100
069	5115	5130	5146	5161	5177	5192	5208	5223	5239	5254
070	5269	5284	5300	5316	5331	5347	5362	5378	5394	5410
071	5426	5442	5458	5474	5490	5506	5522	5538	5554	5570
072	5586	5602	5619	5636	5652	5668	5685	5701	5717	5733
073	5749	5766	5782	5799	5815	5832	5848	5865	5881	5898
074	5914	5931	5947	5964	5981	5997	6014	6031	6047	6064
075	6081	6098	6115	6132	6149	6166	6183	6200	6217	6234
076	6251	6268	6286	6303	6320	6338	6355	6372	6390	6407
077	6424	6442	6459	6477	6494	6512	6529	6547	6564	6582
078	6599	6617	6634	6652	6670	6687	6705	6723	6740	6758
079	6776	6794	6812	6829	6847	6865	6883	6901	6919	6937
080	6955	6973	6992	7010	7029	7047	7066	7084	7103	7121
081	7139	7158	7176	7197	7215	7234	7252	7270	7288	7307
082	7325	7344	7362	7381	7400	7418	7437	7456	7474	7495
083	7513	7532	7551	7570	7589	7608	7627	7646	7665	7684
084	7703	7722	7741	7761	7780	7799	7819	7838	7857	7876

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
085	7896	7916	7935	7955	7975	7994	8014	8033	8053	8072
086	8092	8112	8131	8151	8171	8190	8210	8230	8250	8270
087	8290	8310	8330	8350	8370	8391	8411	8431	8451	8471
088	8491	8511	8532	8552	8572	8593	8613	8633	8654	8674
089	8695	8715	8736	8757	8777	8798	8819	8839	8860	8881
0.090	8901	8922	8942	8963	8984	9005	9026	9047	9068	9089
091	9110	9131	9152	9173	9195	9216	9237	9258	9280	9301
092	9322	9343	9365	9386	9408	9429	9451	9472	9494	9515
093	9536	9557	9579	9601	9622	9644	9666	9687	9709	9731
094	9753	9775	9796	9818	9840	9862	9884	9906	9928	9950
095	9972	9994	1002	1004	1006	1008	1011	1013	1015	1017
096	1020	1022	1024	1027	1029	1031	1033	1036	1038	1040
097	1042	1044	1047	1049	1051	1054	1056	1058	1060	1063
098	1065	1067	1069	1072	1074	1076	1079	1081	1083	1086
099	1088	1090	1092	1095	1097	1099	1101	1104	1106	1109
10	1111	1135	1159	1183	1207	1232	1257	1282	1308	1333
11	1360	1386	1413	1440	1467	1494	1522	1550	1579	1607
12	1636	1666	1695	1725	1755	1786	1817	1848	1879	1911
13	1943	1975	2007	2040	2073	2107	2141	2175	2209	2244
14	2279	2314	2350	2386	2422	2459	2496	2533	2571	2609
15	2647	2686	2725	2764	2803	2843	2883	2924	2965	3006
16	3048	3090	3132	3174	3217	3261	3304	3348	3392	3437
17	3482	3527	3573	3619	3665	3712	3759	3807	3855	3903
18	3951	4000	4049	4099	4149	4199	5250	4301	4353	4403
19	4457	4509	4562	4616	4670	4724	4778	4833	4888	4944
20	5000	5056	5113	5171	5228	5286	5345	5403	5463	5522
21	5582	5643	5704	5765	5826	5889	5951	6014	6077	6141
22	6205	6270	6335	6400	6466	6532	6599	6666	6734	6802
23	6870	6939	7008	7078	7148	7219	7290	7362	7434	7506
24	7579	7652	7726	7800	7875	7950	8026	8102	8179	8256
25	8333	8411	8490	8569	8648	8728	8809	8890	8971	9053
26	9135	9218	9301	9385	9470	9554	9640	9726	9812	9899
27	9986	1007	1016	1025	1038	1043	1052	1061	1070	1080
28	1089	1099	1108	1117	1127	1136	1146	1155	1165	1175
29	1185	1194	1204	1214	1224	1234	1245	1255	1265	1275
0.30	1286	1296	1307	1317	1328	1339	1349	1360	1371	1382
31	1393	1404	1415	1426	1437	1449	1460	1471	1483	1494
32	1506	1518	1529	1541	1553	1565	1577	1589	1601	1613
33	1625	1638	1650	1663	1675	1688	1700	1713	1726	1739
34	1752	1765	1778	1791	1804	1817	1861	1844	1857	1871

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
35	1885	1898	1912	1926	1940	1954	1968	1982	1996	2011
36	2025	2040	2054	2068	2083	2098	2113	2128	2143	2158
37	2173	2188	2203	2219	2234	2250	2266	2281	2297	2313
38	2329	2345	2361	2378	2394	2410	2427	2443	2460	2477
39	2493	2510	2527	2545	2562	2579	2596	2614	2631	2649
40	2667	2685	2702	2720	2739	2757	2775	2793	2812	2830
41	2849	2868	2887	2906	2925	2944	2963	2983	3002	3022
42	3041	3061	3081	3101	3121	3141	3162	3182	3203	3223
43	3244	3265	3286	3302	3328	3349	3371	3392	3414	3435
44	3457	3479	3501	3523	3546	3568	3591	3613	3636	3659
45	3682	3705	3728	3752	3775	3799	3822	3846	3870	3894
46	3919	3943	3967	3992	4017	4042	4067	4092	4117	1442
47	4168	4194	4219	4245	4271	4298	4324	4351	4377	4404
48	4431	4458	4485	4512	4540	4568	4595	4613	4651	4680
49	4708	4736	4765	4794	4823	4852	4881	4911	4940	4970
50	5000	5030	5060	5091	5121	5152	5183	5214	5245	5277
51	5308	5340	5372	5404	5436	5469	5501	5534	5567	5600
52	5633	5667	5701	5734	5768	5803	5837	5871	5906	5941
53	5977	6012	6048	6083	6119	6155	6192	6228	6265	6302
54	6339	6377	6414	6452	6490	6528	6566	6605	6644	6683
55	6722	6762	6801	6841	6882	6922	6963	7003	7044	7086
56	7127	7169	7211	7253	7296	7339	7382	7425	7468	7512
57	7556	7600	7645	7689	7734	7779	7825	7871	7917	7963
58	8010	8056	8103	8151	8199	8246	8295	8343	8392	8441
59	8490	8540	8540	8690	8691	8741	8792	8844	8896	8948
0.60	9000	9053	9106	9159	9213	9267	9321	9375	9430	9485
61	9541	9597	9653	9710	9767	9824	9882	9940	9998	1006
62	1012	1018	1024	1030	1036	1042	1048	1054	1060	1066
63	1073	1079	1085	1092	1098	1105	1111	1118	1124	1131
64	1138	1145	1151	1158	1165	1172	1179	1186	1193	1200
65	1207	1214	1222	1229	1236	1244	1251	1258	1266	1274
66	1281	1289	1297	1304	1312	1320	1328	1336	1344	1352
67	1360	1369	1377	1385	1393	1402	1410	1419	1428	1436
68	1445	1454	1463	1473	1482	1491	1499	1508	1517	1526
69	1536	1545	1555	1564	1574	1583	1593	1603	1613	1623
0.70	1633	1643	1654	1664	1674	1685	1695	1706	1717	1727
71	1738	1749	1760	1771	1783	1794	1805	1817	1828	1840
72	1851	1863	1875	1887	1899	1911	1924	1936	1949	1961
73	1974	1987	1999	2012	2025	2039	2052	2865	2079	2092
74	2106	2120	2134	2148	2162	2177	2191	2206	2220	2235

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
75	2250	2265	2280	2296	2311	2327	2342	2358	2374	2390
76	2407	2423	2440	2456	2473	2490	2508	2525	2542	2560
77	2578	2596	2614	2632	2651	2669	2688	2707	2727	2746
78	2766	2785	2805	2825	2846	2866	2887	2908	2929	2950
79	2872	2994	3016	3038	3060	3083	3106	3129	3153	3176
80	3200	3224	3249	3273	3298	3323	3348	3374	3400	3427
81	3453	3480	3507	3535	3562	3590	3619	3648	3677	3706
82	3736	3766	3796	3827	3858	3889	3921	3953	3986	4019
83	4052	4086	4120	4155	4190	4225	4262	4298	4335	4372
84	4410	4448	4487	2526	4566	4606	4648	4689	4731	4773
85	4816	4860	4905	4950	4995	5042	5088	5136	5184	5233
86	5283	5333	5384	5436	5489	5543	5597	5652	5708	5765
87	5822	5881	5941	6001	6063	6125	6189	6253	6319	6386
88	6453	6522	6593	6664	6737	6811	6886	6963	7041	7120
89	7201	7283	7367	7453	7540	7629	7719	7812	7906	8002
90	8100	8200	8302	8406	8513	8621	8732	8846	8962	9080
91	9201	9324	9452	9581	9714	9850	9989	1013	1028	1043
92	1058	1074	1090	1107	1123	1141	1158	1177	1196	1215
93	1236	1256	1277	1299	1321	1345	1369	1393	1419	1445
94	1473	1501	1530	1560	1592	1624	1658	1692	1728	1768
95	1805	1846	1888	1933	1979	2027	2077	2130	2185	2244
96	2304	2368	2436	2506	2582	2660	2744	2833	2928	3029
97	3136	3251	3374	3507	3649	3803	3970	4150	4347	4564
98	4802	5005	5358	5684	6052	6468	6945	7493	8134	8892
99	9801	1091	1230	1409	1647	1980	2480	3313	4980	9980

第48表に於てはその位取りは無視して數字のみ列べたがその位取りは第49表によつて明かであろう。

第 49 表

α	$\alpha^2/1-\alpha$
0.0100	0.0001010
0.0312	0.001005
0.0952	0.01002
0.271	0.1007
0.691	1.006
0.917	10.13
0.991	109.1

136. 加水分解度の測定

傳導度測定による方法　強鹽基MOHと弱酸HAとより成立する鹽MAの水溶液に於てはその電氣傳導度は加水分解によつて生じた強鹽基MOHと加水分解を受けない鹽MAとの電氣傳導度の和と考えることが出來る。何となれば加水分解によつて生じ

たAHなる弱酸の電氣傳導度は前の二者に比して無視し得る程小さいからである。

そこでMAなる鹽の全濃度を c とし加水分解度を x とするとき強鹽基MOHの比電氣傳導度 κ' は

$$\kappa' = \lambda'_{MOH}\frac{xc}{1000}$$

こゝに λ'_{MOH} は鹽基の濃度 c に於ける當量電氣傳導度である。同様に鹽MAの比電氣傳導度を κ'' とするとき

$$\kappa'' = \lambda''_{MA}\frac{(1-x)c}{1000}$$

こゝに λ'' はMAの濃度 c に於ける當量電氣傳導度である。上の2式を加えるとき

$$\kappa = \kappa' + \kappa'' = \frac{c}{1000}[\lambda'_{MOH}x + \lambda''_{MA}(1-x)] \cdots\cdots (3)$$

即ち κ は加水分解を起している溶液の比電氣傳導度である。今この溶液の當量電氣傳導度を λ とすれば

$$\lambda = \kappa\frac{1000}{c} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (4)$$

(3) 式と (4) 式とより

$$\lambda = \lambda'_{MOH}x + \lambda''_{MA}(1-x)$$

$$\therefore\ x = \frac{\lambda - \lambda''_{MA}}{\lambda'_{MOH} - \lambda''_{MA}} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (5)$$

即ち (5) 式により加水分解度 x は加水分解を受くべき鹽類HAが加水分解を受けないときの當量電氣傳導度 λ''_{MA} 加水分解を受けた溶液の當量電氣傳導度 λ 及び強電解質MOHの當量電氣傳導度 λ'_{MOH} (何れも濃度 c のときの) を知ることによつて計算せられる。これらの中，後の二つ即ち λ 及び λ'_{MOH} は直接に測定することが出來るが最初のもの λ''_{MA} は簡單に測定することは

不可能である。そこでこれを測定するにはMAなる鹽類の溶液にHAの加水分解によつて生する弱酸AHを多量に加えて加水分解をおさへ大體の値を得ることが出來る。

以上の如き方法は弱酸と弱酸基とより成立する鹽類の加水分解を測定する際にも應用することが出來るが，(5) 式は勿論その形を變える。こゝにはその記述は省略する。

尙この電氣傳導度による方法は λ と λ''_{MA} との差が大きいときに於てのみ加水分解度の精密なる測定に應用することが出來る。これは加水分解のあまり大きくなく又あまり小さくないときに於てのことで，加水分解によつて生ずる弱酸又は弱鹽基が 10^{-9} 乃至 10^{-12} 程度の電離恒數を持つているときである。

水素イオン又は水酸イオン濃度の測定による方法　加水分解平衡に於てはそこに生じた水素イオン又は水酸イオンの濃度を測定すればその平衡が決定されることは明かである。これらの測定には種々の方法が用いられるが次にその例を揭げて見よう。

第一例は水素イオン又は水酸イオンによつて接觸的に反應速度を增減し且その關係が相互に比例するような化學反應を用いてイオン濃度を決定する方法である。例えば醋酸エチルエステルの分解速度は水素イオン濃度に比例するから，もしある知られた水素イオン濃度に於ける分解速度恒數を k_0 とし次に加水分解度を知ろうとする溶液内に於ける速度恒數を k とするとき加水分解度 x は

$$x=\frac{k}{k_0}$$

で與えられる。

勿論速度恒數はそこに存在する中性鹽にも若干影響せらるるからかくの如

くして決定された加水分解度の値は1～2％の誤差は存在する。從つてこの方法を用いて決定し得る加水分解度は10～90％のものであまり小さいものにも大きいものにも適當しない。即ち弱酸又は弱鹽基の電離恒數 10^{-10}～10^{-14} のものに適當である。

第二例は電池の起電力によつて水素イオン濃度を決定するものであつて電池としては次のものが用いられる。

水素電極 MA 溶液 (c) | MCl 溶液 (c) | HCl 溶液 (c) 水素電極（第15章參照）。

分配恒數測定による方法　加水分解によつて生じた酸及び鹽基の中一方のみ例えば鹽基のみを溶解して酸を溶解しないやうな溶媒で，然も水と相互に溶解しないものがあるとき水とこの溶媒との間に鹽基を分配せしめて加水分解の平衡を決定することが出來る。

今加水分解を起している水溶液内の鹽類の全濃度を c_1 とし溶液を溶媒と振盪した後の溶媒内の鹽基の濃度を c_2，水溶液内の鹽基の濃度を c_3 とし，d をこの鹽基の水と溶媒間の分配恒數とし，V_2 を以て水 $1l$ に對して用いた溶媒の l 數とするとき

$$c_3=\frac{c_2}{d} \cdots\cdots\cdots\cdots (6)$$

又溶媒との振盪前に水溶液内の鹽類の濃度は c_1 で溶媒との振盪によつて溶媒中へ移行した鹽基の量は c_2V_2 であるから鹽類中のこれだけは消失したわけである。故に殘りの鹽類は

$$c_2-c_2V_2 \cdots\cdots\cdots\cdots (7)$$

尙水溶液内に於て鹽類中 c_3 だけは鹽基に變化して殘つているのであるからこれだけを (7) 式の値から差引いたものが結局水溶液中に殘る鹽類の量である。即ち

$$c_1-c_2V_2-c_3$$

これに (6) 式の値を代入すると

$$c_1-c_2V_2-\frac{c_2}{d} \cdots\cdots\cdots\cdots (8)$$

が水溶液中に殘る加水分解を受けない鹽類の濃度である。或は加水分解によつて生じた遊離酸の濃度は

$$c_1-\left(c_1-c_2V_2-\frac{c_2}{d}\right)=c_2V_2+\frac{c_2}{d} \cdots\cdots\cdots\cdots (9)$$

(6), (7) 及び (8) の値から加水分解恒數 K を求めると

$$K=\frac{\left(c_2V_2+\frac{c_2}{d}\right)\left(\frac{c_2}{d}\right)}{c_1-c_2V_2-\frac{c_2}{d}} \cdots\cdots\cdots\cdots (10)$$

即ち最初に用いた鹽の濃度 c_1 と水溶液 $1\,l$ に對する溶媒の容積 V_2 と，この溶媒中の鹽基の濃度 c_2 と，水と溶媒間の鹽基の分配恒數 d を知つて (10) 式により加水分解恒數，從つて加水分解度も知ることが出來る。

即ち實驗順序としては鹽類の知られた濃度の溶液を作り，これが一定量と溶媒の一定量とを振盪して後溶媒中に於ける鹽基の量を定量する。又一方鹽基を水に溶解し，これを用い溶媒と振盪して分配恒數を決定する。そうすると (10) 式により加水分解恒數を決定することが出來る。

溶液中に於ける全分子數の測定による方法　溶液内に於て加水分解が起るときはこれが起らないときよりも分子の數を增加するから滲透壓を增しこれを沸點の上昇，凝固點の降下等適當の方法で決定するときこの値から加水分解度を知ることが出來る。例えば

$$MA+H_2O \rightleftarrows MOH+HA$$

なる加水分解が起るとしてこの中 MOH は強鹽基，HA は弱酸とし α_1, 及び α_2 を以て鹽及び鹽基の濃度 c に於ける電離度とする。そこで加水分解度

を x とするならば MA は $(1-x)c$ だけ，MOH は xc だけ，HA は xc だけ存在し弱酸の電離を無視するならば單位溶液中に於ける全分子數Cは

$$C=(1-x)c(1+\alpha_1)+xc(1+\alpha_2)+xc \cdots\cdots\cdots\cdots (11)$$

である。

從つて沸點の上昇，凝固點の降下等でCの値を知るならば（第10章參照）(11)式によつて x の値を知ることが出來る。尙一般に α_1 及び α_2 は共に一價二元强電解度の電離度であるから大體に於て等しくその値を α で表わすものとすると (11)は簡單になつて

$$C=(1-\alpha)c+xc \cdots\cdots\cdots\cdots (12)$$

となり x を知ることが出來る。

この方法は40%以上の加水分解をなすものに適當した方法である。

完

索　引

ア

アボガドローの法則……96
アレオメーター……83
壓力の單位……108
壓力　小さい——……114
壓力計
　液體——……109
　封管——……111
　傾斜——……114
　微——……115
　フイゲン——……116
　マクレオッド——……117
壓力水準器……116
壓力秤……119

イ

硫黄の遷移點……142
硫黄の沸點……6

ウ

ウエストファール秤……85

エ

液體寒暖計……15
液體の比熱……48
液體壓力計……109
鹽化加里の溶解度……258
鹽化銀電極……260

オ

オストワルド粘度計……157
オストワルド溶解度……198
溫　度……1
溫度の基點……2

カ

寒暖計
　水銀——……11
　水素——……12
　ペツクマン——……14
　特殊水銀——……14
　最高最低——……15
　液體——……15
　抵抗——……16
　氣體——……25
甘汞電極……254
甘汞電極の起電力……256
界面電位差……261
　金屬と金屬イオン間の——……262
　二液體間の——……261
攪拌器
　熱量計に用いられる——……69
過鹽素酸鉛……87
過電壓……273
化學反應速度……274
化學平衡……295
加水鹽の遷移點……11
加熱曲線……142
加水分解度……324

キ

キンヒドロン電極……271
氣體寒暖計……25
氣體の比熱……46
氣體の密度……87
氣壓計……111
氣體高壓計……120
金屬の融點……8, 21
金屬熱量計……65
起電力……243, 252, 314
稀釋熱……75
吸着熱……75
凝固點降下……184, 187
凝固點恒數……186

ク

クーロメーター……237
空氣の密度……89

ケ

檢零法……226
傾斜壓力計……114

コ

コールラウシュ橋……213
氷熱量計……69
固體の比熱……48
高壓力……118
混合熱……75
恒溫槽……27
　室溫以下の——……37
　低溫度——……38
　高溫度——……42
恒溫槽の溫度變化……28
恒溫熱量計……67
交流電源……225

サ

最高最低寒暖計……15
酸素の密度……99
酸化アンチモン電極……260
酸化水銀電極……260
酸化還元電壓……264

シ

シエドロブスキー法……231
四臭化エタン……87
滲透壓……163
磁氣分析……146
示差熱量計……71
循環法……303
自働溫度調節裝置……31
自働壓力調節裝置……133
硝子電極……269
蒸氣壓……123
　水の——……105
　水銀の——……103, 131
　小さい——……130
　金屬の——……136
蒸氣壓降下……168
蒸發熱量計……70
蒸發熱……72

ス

水素の密度……99
水素電極……258
水素寒暖計……12
水素イオン濃度……265
水銀の蒸氣壓……103, 131

水銀寒暖計の補正……13
水銀寒暖計……11
　特率 ——……14
水銀の比重……151
水銀の純化……248

セ

遷移熱……74
遷移點……138, 145
　加水鹽の ——……11
　硫黄の ——……142

タ

斷熱熱量計……66

チ

窒素の密度……100

テ

定流熱量計……71
定流法……290
滴下法……153
低温度の沸點……9
低温度恒温槽……38
抵抗寒暖計……16
抵抗線……223
抵抗箱……224
電氣傳導……212
電氣傳導度用水……227
電離恒數……318

ト

鍍銀法……40
等温法……137
逃避熱量
　熱量計の ——……51

ナ

ナフタリンの沸點……7
鉛の抵抗……18

ニ

ニコルソン秤……85

ネ

熱電對……20
　白金—白金ロヂユウム ——……21
熱膨脹計……144
熱量測定……44
熱量計……45
　簡單なる ——……57
　ボンブ ——……62
　金屬 ——……65
　斷熱 ——……66
　恒温 ——……67
　氷 ——……69
　蒸發 ——……70
　示差 ——……71
　定流 ——……71
熱量計の水當量……49
燃燒熱……65, 76
粘　度……157
　水の ——……158

ハ

ハイドロメーター……83
白金温度……17
白金の抵抗……47

白金黑……219
白金—白金ロヂユーム熱電對……21
反應速度……279
撥條壓力計……128

ヒ

ビクトルマイヤー法……104
ビクノメーター……78
ビラニ壓力計……122
氷　點……3
氷晶混合物……187
火花除去法……36
微壓力計……115
表面張力……148
比　重……78
　水の ——……81
　固體の ——……85
　粉末固體の ——……86
　水銀の ——……151
比容積
　水銀の ——……151
比　熱
　氣體の ——……46
　液體及び固體の ——……48
　溶液の ——……59
標準電池……245
標準電極……254

フ

フイゲン壓力計……116
フラスコ法……92
ブンゼン吸收係數……198
沸　點……4
沸點法……132
沸點上昇……171, 180
沸點恒數……179
浮力法……95
封管壓力計……111
輻射光温度計……24
分解電壓……272

ヘ

ベツクマン寒暖計……14
ベンゾフエノンの沸點……7

ホ

ボーメ比重……84
ポツゲンドルフの相殺法……244
ポテンチオメーター……245
ホワイトポテンチオメーター……20
ボンブ熱量計……62
泡出法……156

マ

マクレオツド壓力計……117

ミ

水當量
　熱量計の ——……49
水の沸點……4
水の比重……81
水の蒸氣化……105
水の粘度……158
密　度……78
　氣體の ——……88
　空氣の ——……89
　酸素の ——……99
　水素の ——……99

13247

窒素の …… 100
蒸氣 …… 102

モ

モールス秤 …… 85
毛細管エレクトロメーター …… 252

ユ

融　點 …… 138, 145
金屬の …… 8, 21
低溫度の …… 9
融解熱 …… 74
輸　率 …… 233

ヨ

溶解度 …… 192, 269
溶液の比熱 …… 59
溶解熱 …… 75
容量計法 …… 94
容器恒數 …… 222

リ

流出法 …… 100
流下法 …… 157
流動法 …… 134, 300

レ

レードリッヒ補償法 …… 230
冷接合點の補正 …… 23
冷却曲線 …… 140

NSPA 日本科學協會
本協會員ハ貼紙捺印等ニヨル
定價ノ改變ヲ致シマセン

物理化學測定法

定價250圓

昭和23年5月5日　初版印刷
昭和23年5月20日　初版發行

著　者　箕作新六
發行者　南條初五郎　東京都千代田區神田駿河台3ノ9
印刷者　北川武之輔　東京都中央銀座西6ノ2
印刷所　細川活版所　東京都中央區銀座西6ノ2

發行所　東京都千代田區神田駿河台3ノ9　電話 神田 (25) 1518 2624　共立出版株式會社

近代化學全書　全10卷

編集委員

東京大學教授　理學博士　木村健二郎
東京大學教授　理學博士　水島三一郎
東京大學教授　理學博士　漆原義之

物理化學　擔當　水島三一郎

第1卷　物理化學 1……總論及構造化學　定價200円〒20円
第2卷　物理化學 2……化學熱力學及統計力學　6月下旬刊行
第3卷　物理化學 3……分子集合論
第4卷　物理化學 4……特論

無機化學　擔當　木村健二郎

第5卷　無機化學 1……上卷
第6卷　無機化學 2……下卷
第7卷　無機化學 3……特論

有機化學　擔當　漆原義之

第8卷　有機化學 1……總論・各論　7月下旬刊行
第9卷　有機化學 2……各論
第10卷　有機化學 3……各論・特論

內容見本進呈（郵券封入乞）

共立出版株式會社

432.7-Mi64ウ
1200500742909
432.7
Mi64

終