

蒸気圧の測定

高木定夫*

1. はじめに

物質の状態を表すのに重要な物理量は温度、圧力、密度であろう。混合系ではさらに各成分の濃度（組成）の決定が不可欠である。これらの基本的な物理量の測定はかなり古くから行われてきたが、圧力の測定は、近年の技術革新に際しては、温度測定や温度制御における進歩に完全に遅れをとってしまったようであった。しかしながら、最近、圧力の精密測定や測定の自動化の分野で著しい発展が見られ、化学ポテンシャル測定の重要な手段の一つである蒸気圧測定も今日の熱量測定や熱分析のように気軽に行えるようになるのもそう遠くないように思われる。ところで、蒸気圧の測定法そのものは従来とそう変わっていない。

さて、現在のところ蒸気圧測定法に関しては、昭和16年に河出書房から出版された「化学実験学」の中で丹羽先生達が執筆しておられ¹⁾、外国ではWeissberger編の“Physical Methods of Organic Chemistry”^{2,3)}など⁴⁾に詳細な記載がある。日本化学会編の「実験化学講座」では、丹羽先生⁵⁾が純物質の蒸気圧測定を、鈴木氏⁶⁾が沸点測定を担当され、2成分溶液系に関しては筆者⁷⁾が執筆した。統編では高温における蒸気圧測定を谷口氏⁸⁾が執筆しておられる。最も新しいところでは、IUPACから出版されたExperimental Thermodynamics, Volume II⁹⁾があるし、溶液系の蒸気圧に関しては、現在ではHála, Pick, Fried, Vilimの諸氏¹⁰⁾による労作が利用できる。それゆえ、本稿においては、紙数に限りもあるので、主として最近の進歩の中から適当に選び出して紹介することにする。なお、蒸気圧測定法の分類は「実験化学講座」での分類を踏襲する。

2. 静止法

静止法は圧力計を備えた容器中に試料を密封し、内部を十分に排気して試料とその蒸気のみにし、その蒸気が示す圧力を測定する方法である。説明に最も都合のよい装置の1つはBaxendale, Enüstün, Stern¹¹⁾がベンゼ

ン+ジフェニル系(ジフェニルの蒸気圧は無視できた)に用いた装置であろう(図ならびに操作法は文献7を参照)。

静止法での基本構成は(1)平衡室(恒温浴中の試料セル)、(2)圧力計、(3)この中間に挿入される零点検出用差圧計と不活性気体導管、(4)試料のガス抜き装置である。精製試料のガス抜きは静止法では大変重要な操作であり、各研究者がそれぞれに工夫をこらしているが、それらの内でBattinoの研究室¹²⁾で用いられている方法では効率の良い攪拌により、非常に短い時間にかかなりの量の液体がガス抜きできる。例えば、図1に示した装置では、500 cm³の液体(水、ベンゼン(揮発性); オリーブ油(不揮発性))を回転ポンプと拡散ポンプで脱ガスし、液体窒素のトラップを通して室温で測定した残留空気の圧力が 6.7×10^{-4} Paになるのに要する時間は30分以内であった。Dunlopの研究室¹³⁾では脱ガスすべき液体を一たん凍らせて、固体にした上で、真空昇華法によって非常に有効なガス抜きを行った。この間、試料液体の逃げは5%程度であった。このように、真空昇華や真空蒸留の方法が有効で、種々の工夫がなされている。

Allen, Everett, Penney¹⁴⁾はやはりベンゼン+ジフェニル系の精密測定にあたって、零点検出差圧計として

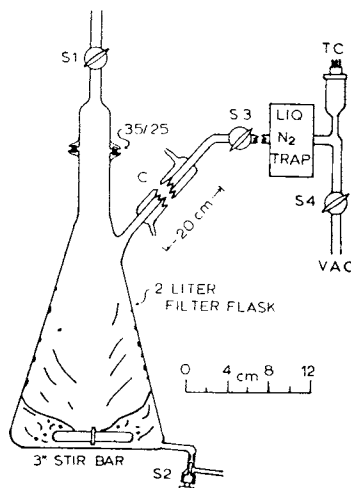


図1 2 dm³のろ過フラスコを用いた脱ガス装置¹²⁾
TC: 圧力計, C: 還流コンデンサー

* 近畿大学理工学部化学科: 東大阪市小若江3-4-1
Sadao Takagi: Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Kinki University.

ペローズ圧力計を用いたが、金属からの吸着ガスの脱ガスが困難なため、Everett, Swinton¹⁶⁾はガラスを主体としたものに改良した。同様な装置は Cruickshank, Cutler²⁴⁾によっても用いられており(図2)、ペローズの偏位は、金属のペローズと金属板Fの間の電気容量の変化として検出する。Aは蒸気圧セル、Bは水銀カットオフ、Gは測定用マンノメーターへの連結部、Jはすり合せジョイントと水銀シールである。金属を用いないで、すべてガラス製とした例²⁵⁾を図3に示す。1は蒸気圧セルとマグネチック・スターラーであり、2はガラス薄膜の変形を利用した零点検出差圧計である。顕微鏡を用いて、ガラス細線の先端の位置の変化で零点を検出する。図4はKortüm, Vogel¹⁶⁾がベンゼン+o, o'-ジトリル系の蒸気圧を測定した装置である。水銀柱の高さの調節にはマイクロメーターを利用し、検出には電気回路の開閉を利用している。コンデンサーの電気容量の変化を利用するYorke¹⁷⁾のガラス製スパイラル・ブルドン・ゲージ

は良く知られているが、図5にVilliermaux, Gibert²⁶⁾のコンデンサーを用いたガラス製フルドン・スプーン・ゲージを示す。図6はYorke¹⁷⁾の装置をこわれにくいように改良したBlend¹⁸⁾の石英製スパイラル・ゲージで、

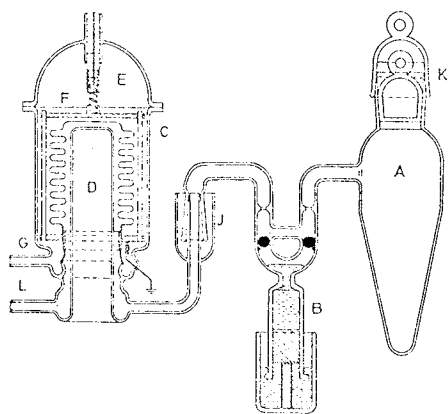


図2 Cruickshank, Cutlerの蒸気圧測定装置²⁴⁾

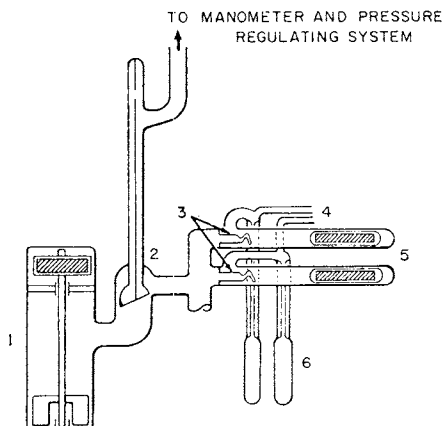


図3 Colwell, Halsey, Jr.の全ガラス製蒸気圧測定装置²⁵⁾

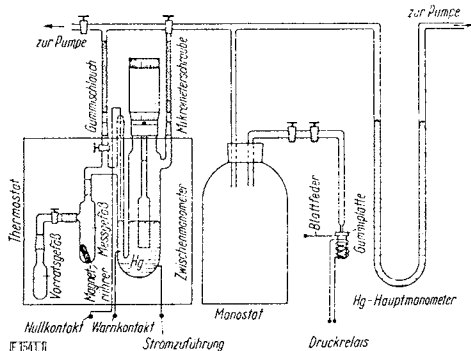


図4 Kortüm, Vogelの装置¹⁶⁾

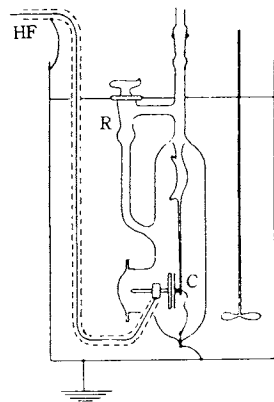


図5 Villiermaux, Gibertのマイクロマンノメーター²⁶⁾

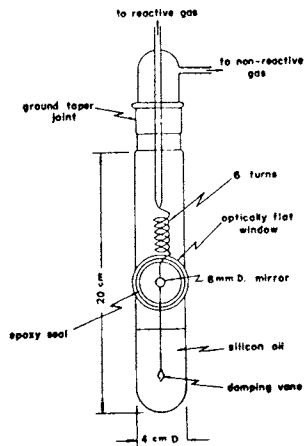


図6 Blendの石英製スパイラル差圧計¹⁸⁾

蒸気圧の測定

上部から懸垂しているスパイラルの先端を延長して振動のダンピング用に翼をつけ、これをシリコン油の中に浸している。また電気容量の変化による検出をやめ、光のてこを利用して。この結果、図のような直径約2 mmの毛細管の6巻のスパイラルの場合に133.3 Paの圧力差は鏡による毛髪の反射像の位置では3 mmの偏位を示した。Machin¹⁹⁾はガラス製スプーン・ゲージに差動トランスを用いて、低圧から533 Paまでは出力は圧に比例し、 $5.87 \times 10^2 \text{ Pa}/\mu\text{A}$ 、1333 Paまでは $8.66 \times 10^2 \text{ Pa}/\mu\text{A}$ に低下すること、誤差はレコーダーのフルスケールの $\pm 1\%$ で、良い方で $\pm 0.533 \text{ Pa}$ 、悪い方で $\pm 5.87 \text{ Pa}$ であると報告している。また、Sancier, Richeson²⁰⁾はSylphonベローズに差動トランスを取りつけ、入力信号が10 kHzのとき $\pm 0.667 \text{ Pa}$ の感度の良い圧力計を製作している。図7はJasper, Miller²¹⁾がモノフルオロ酢酸の蒸気圧測定に用いたもので、相互誘導の変化を検出してマンオメーターの水銀柱の高さの差を精度良く決定した。安盛、大野、宮崎²⁷⁾はガラス製ブルドン・ゲージにアルミニウムの薄い円板を付け、これを2つのコイル間においてインダクタンスの変化で圧の差を検出した。圧差と直線的に変化する領域は0から2.67 kPaで、検出限界は9.3 Pa、零点ドリフトの温度係数は1 Kあたりフルスケール(2.67 kPa)の0.2%であった。これらの方式では自動記録が可能である⁶⁸⁾。BeynonとCairns²²⁾は図9のような簡単なマイクロマンオメーターを考案した。図中1はポリエステルのシート上にアルミメッキしたもの、2は黄銅板で、1と2により感圧用のコンデンサーの極板を構成している。斜線をほどこした部分が黄銅で、5はO-リングである。ポリエステルは空気の透過率が小さ

いので薄くて、熱膨張係数も $2.7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ と小さいので、温度制御を行わなくても、市販のブリッジを用いて5.3 mPaから6.7 Paまでの低圧を $\pm 2\%$ の精度で測定することができる。

さて、以上のような感度の良い圧力計が零点検出装置としていろいろ利用されているが、直接蒸気圧の測定にも用いられる^{31, 32)}。例えば、図10は関²⁸⁾によって、テトラブ

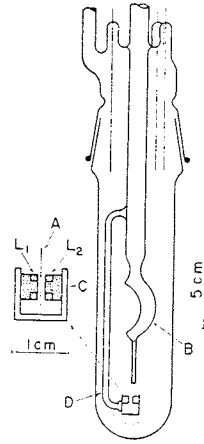


図8 Yasumori, Ohno, Miyazakiの高周波インダクタンス・マンオメーター²⁷⁾

- A アルミニウム円板; B ガラス製ブルドン・バルブ;
- C フェライト・コア; L₁およびL₂ 検出コイル

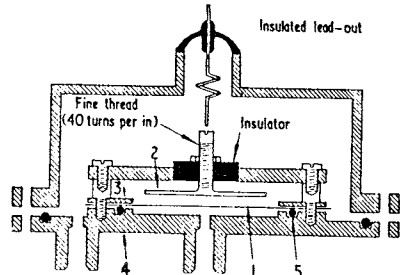


図9 Beynon, Cairnsのマイクロマンオメーターの断面図²²⁾

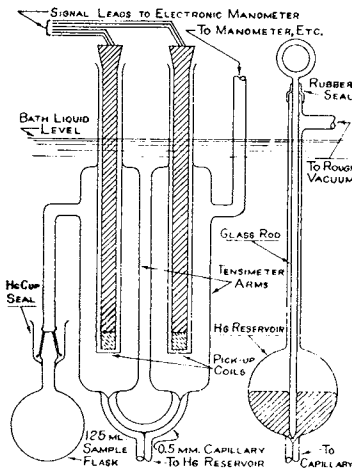


図7 Jasper, Millerの電子式マンオメーター²¹⁾

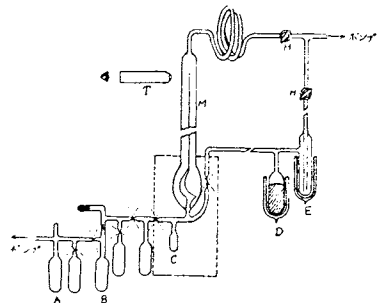


図10 仁田, 関の装置²⁸⁾

ロモヘンタエリスリールなどの分子性結晶の蒸気圧測定に用いられた装置で、感度は $\pm 0.7 \text{ Pa}$ であった。蒸気圧の比較的広い範囲に亘って、現在精度良く用いられているのは熔融石英製の多重スパイラル・ブルドン・ゲージであるが、これについては米国のTexas Instruments社からも市販されており、精密測定に用いられている^{23), 29), 30)}。図11に1例²³⁾を示す。図中Aは真空系への連結部で、Bはゲージ(図12参照)、Cはステンレス・スチールの毛細管(内径1.6 mm)、Dは恒温槽、Eはシールのブレーカー、Fは蒸気圧セル、Gは溶液攪拌用のマグネチック・スターラーの回転子、Hは気流で回転するマグネチック・スターラー、 K_1 と K_2 は金属製ペローズ・バルブ、Lは揮発性の高い方の成分を貯蔵したアンプルである。Bのスパイラル・ゲージの本体は図12³³⁾に示したようなもので、熔融石英の蛇管の先端に白金のミラーがついている。これを例えばVycorガラス製の円筒管内に封入したもので、蒸気の凝縮を防ぐため測定温度より 10°C くらい高温に保って使用されている。なお、同様にCも加熱されている。アンプル内での試料をセルに追加したと

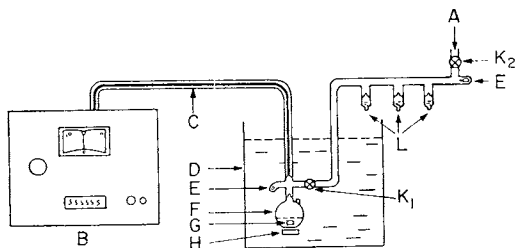


図11 Singh, Benson の蒸気圧測定装置²³⁾

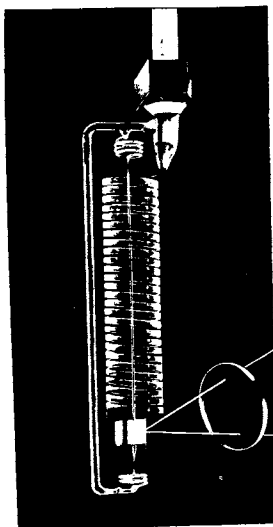


図12 Texas Instruments 社製の石英ブルドン管³³⁾

き、十分な攪拌を継続して、平衡に達するのに要する時間は約3時間である。

Bissell, Williamson³⁴⁾は差圧トランスジューサーとして“Pace” type P7D variable-reluctance differential pressure gaugeを用いた装置を報告している。全圧測定の精度は $\pm 25 \text{ Pa}$ 以内の誤差で、空気恒温槽は7.5 cmの発泡ポリスチロールをアルミニウム板でサンドイッチ状にはさんだ断熱材を用いて作られており、厚みが6mmで、7.5 cm \times 80 cmのガラス板の窓があげられている。恒温槽温度は比例制御方式により $\pm 0.002 \text{ K}$ である。現在では温度測定の精度も、蒸気圧測定の精度や確度もかなりあるので、なじみすぎてしまっている温度測定についての確度が誤差の原因になってきている面がある。そういう情勢を反映しているのか、最近再び第二次世界大戦以前の頃のように、用いた恒温槽の説明図をつけたり、詳しい実験操作を記述した論文が目につくようになってきた。

Osborn, Douslin³⁵⁾はアルカンジアミンの蒸気圧を、圧の低いところは傾斜ピストン法で、圧の高い領域は沸点法で測定した。傾斜ピストン法というのは蒸気の呈する圧力をそれをおさえるピストンの重力で打ち消すことにより測定する絶対測定法(dead-weight法と呼ばれる)で、DouslinとMcCulloughにより用いられた^{36), 37)}。図13に装置の概略図³⁸⁾を示す。右の部分は恒温槽($\pm 0.0005 \text{ K}$)に浸された試料容器で、ここから保温された導管で飽和蒸気または、零点検出器により、飽和蒸気圧と等しく制御された不活性ガスを傾斜ピストン・ゲージの右室に導き、左室は真空ポンプを用いて高真空に引き続ける。このゲージの真空側を水平から θ の角度だけ持ち上げると、ピストンの面に垂直な方向(A-A軸方向)のピストンの重力成分 ω がピストンの面積Aに加わり、蒸気をおすように働く。まさつの無い、自由に動き得るピストンが θ の変化にともなって移動し出す、あるいは移動を止めるときの θ の最小値が、蒸気圧とピストンにより加えられる圧 ω/A の丁度釣り合ったときの傾きであるから、蒸気圧 p は

$$p = \frac{g}{g_{std}} \cdot \frac{W \sin \theta}{A}$$

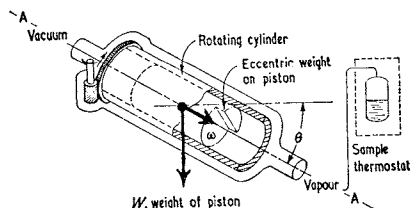


図13 傾斜ピストン・ゲージの概念図³⁷⁾

であたえられる。ここで、 θ はピストンがつり合ったときの傾斜角、 W はピストンの質量、 A はピストン末端の有効面積、 g および g_{std} は、それぞれ、測定場所における、および標準の自由落下の加速度の値である。ピストンとシリンダーとの間の摩擦をなくして、ピストンが自由に動き得るようにするための工夫は、ピストンの末端に偏心させた重りをつけ、ピストンをA-A軸の回りに定常的に回転させることにより行っている。これにより僅かの圧力変化にも感じるようになっていく。図14にピストン・ゲージの実際の断面図を示した。これからも判るように、ピストンAに接しているシリンダーBを定速回転させることにより、偏心したおもりを持ったピストンを回転させる。ピストンの回転速度は重りの位置により異なり、おもりが降下するときは加速され、おもりが持ち上げられるときは減速される。こうしてピストンはシリンダーとは異なる速度で回転を継続し、摩擦を無視できる程度まで減少させることができる。また傾斜角 θ の読取りはゴニオメーターの副尺により1秒の桁まで行ない、圧測定の精度は、圧が1.33 Paから5.33 kPaの間で0.1_s~1.6 Paである。この装置により、-2.5~20℃の水³⁶⁾；-31~20℃の水や水、0~198℃の1-ヘフタンチオール、10~20℃の1-デカンチオール、-57~114℃のヘキサフルオロベンゼン³⁷⁾；アルカンジアミン³⁸⁾などの蒸気圧が精度良く測定された。従来、Knudsenの気体流出法での測定上限(~1 mPa)から4 kPaまでの測定の谷間になっていた領域に強力な測定法がまた1つ加わったといえる。また、大気圧以上の高圧に対しては、従来同様dead-weight法がよく用いられている^{29), 43)}。

LewisとStaveley³⁹⁾は凝縮気体の混合熱測定と同時に溶液の蒸気圧をも測定できる熱量計を製作し、N₂+Ar系、Ar+エタン系の測定を行った。蒸気圧測定は混合熱測定終了後、試料導入管のニードルバルブを開けて溶液の蒸気相を石英スパイラル・ゲージに通じて測定した。

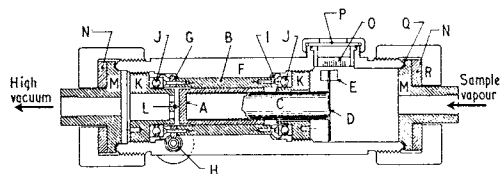


図14 傾斜ピストンゲージの断面図⁴⁷⁾

A ピストン B シリンダー、C 偏心してつけられたおもりの支持管、D 円板、E 偏心してつけられたおもり、F バレル、G ウォームギア、H ウォーム、I ベアリングハウジング、J トラストベアリング、K ベアリング保持環、L ピストン止め、M キャップ、N スリップリング、O スケール、P ポート、Q ガasket、R バレル・エンド

静止法による測定において、測定のたびに系を大気圧にもどし、濃度を決定したり、試料を入れ換えたりすることのロスを減じるための努力が、例えば、Krigbaum⁴⁰⁾やBenson⁴¹⁾らによって行われてきたが、Van Nessら⁴¹⁾は等温希釈型熱量計開発の経験を活かして、逐次希釈による蒸気圧測定装置を試作した。ちょうど、蒸気相の多い希釈型カロリメーターに石英スパイラル・ゲージを連結したようなものである。Murray, Martin⁴²⁾も約50 cm³のガラス製蒸気圧セルに20 mm径のカットオフ・マノメーター、約18 cm³の水銀ピストンビューレット、ステンレス・スチール製ペローズ・バルブを備えた逐次希釈型装置を製作し、試料の組成をモル分率で±0.0002よりも良い精度で、蒸気圧を±4 Pa以内の誤差で測定した。1つの温度について、全濃度範囲を5~6日で測定している。これらにより、蒸気圧測定の迅速化が期待されるようになってきた。

静止法による多成分系の測定においては、一般に全圧と液相組成が測定されるのみで、蒸気相分圧がわからないため、成分の活量はGibbs-Duhemの関係式を用いて求められる。もし、それぞれの成分の分圧が測定できれば、上記関係式を用いてデータ間の首尾一貫性が検らられる(熱力学的健全性テストといわれる)。蒸気相の組成ないしは分圧をも同時に測定する試みは放射性同位元素の利用⁴⁴⁾、質量分析計の利用⁴⁵⁾、分光分析法の利用⁴⁶⁾、磁気的方法⁴⁷⁾など多くの考案がなされている。Hansen, Miller⁴⁸⁾は揮発性液体からなる2成分溶液に対して、液相と平衡にある蒸気相から15秒毎に0.5秒の間隔でコックを開き、蒸気を少しずつ抜き取って蒸気の平衡試料を採取し、蒸気相の組成を決定する方式を考案した。水+エタノール、水+フロハノールについて気体流動法とほぼ同程度の精度で、約1/8の所要時間で測定を行った。しかしながら、この方式はバッチ式蒸留と同じで、比揮発度が異なるほど平衡組織からはずれる欠点を持っていた。井上、鈴木ら⁴⁹⁾は溶液相と平衡にある蒸気相の容積を大きくすることにより、平衡蒸気の試料を採取して組成を決定する蒸気循環型の装置を製作した(図15)。全装置は恒温槽、気液平衡装置、全圧測定装置、排気系、Ar精製装置からなり、気液平衡装置はすべてガラスまたはテフロン製で、液相は約200 cm³のフラスコI内に入れ、気相は2つの大きいフラスコA(全容量、約44 dm³)よりなっている。液相部分は±0.01℃の恒温槽に、蒸気相は蒸気の凝結を防ぐため液相部分より1℃高い温度で±0.5℃に保っている。これらの気相は3つのガラスファンで攪拌、循環する。気相、液相の平衡試料は液体窒素にて、それぞれ、トラップBおよびCに捕集して、屈折率を用いて決定した。井上ら⁵⁰⁾はこの装置を用い、ア

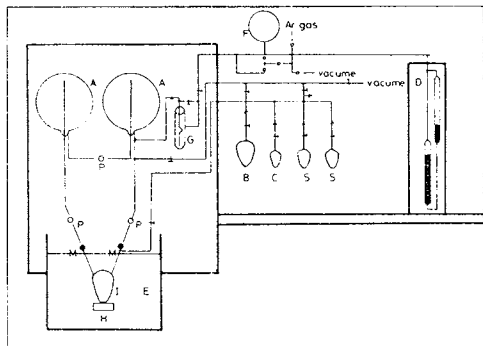


図15 井上らの蒸気循環型蒸気圧測定装置⁴⁹⁾

A 大容量フラスコ(容積22dm³), D 水銀マン
メーター, E 水恒温槽, F 圧力調節用アルゴン留,
G ブルドンゲージ, H 攪拌器, P ガラス製ポン
プ, M ガラスコック

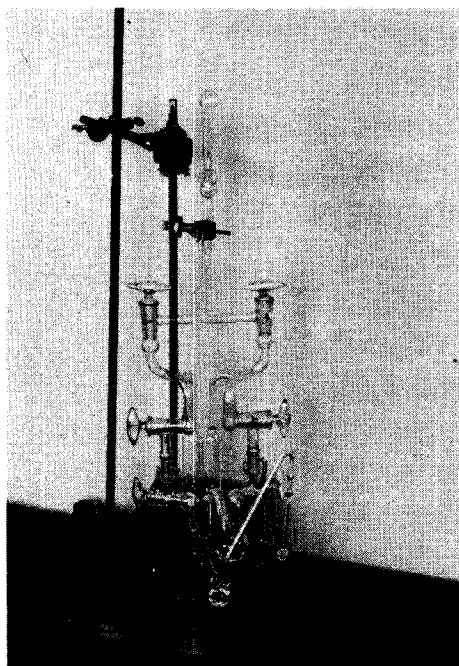


図16 高木, 伊藤, 木村の蒸気圧測定装置⁶¹⁾

セチルアセトン+有機溶媒系について, アセチルアセト
ンの互変異性体間平衡に達するまでの時間を考慮し,
約20時間の運転を行い, 得られた結果をWilson式⁶⁰⁾を
用いて解析し, 実際には分離できないケト型, エノ
ール型の化学種に対する活量や沸点などの推定など興味あ
る知見を与えた。Mollerupら⁶²⁾は高圧下での蒸気循
環型の装置により, 液化気体の2成分系について測定し
た。組成決定はTCDを用いたガスクロマトグラフの出力
信号をコンピューターに連結し, オンライン積分によ

り行った(モル分率で有効数字3桁)。Wichterle, Hála⁶³⁾
もガスクロマトグラフを直結したセミ・マイクロ法で迅速
測定を行った。

以上いろいろ複雑な装置を眺めてきたが, 原理的に必
要な注意を行えば, 従来からの簡単な装置はすべて利用
できることは当然である。例えば, Röck⁶⁴⁾は垂直な12
cmのガラス管2本の底を水平な内径2mmのガラス管
で連結したU字型マンメーター内に脱ガスした試料ア
ニリンを封入し, 太いガラス管部分の一方を蒸気圧既知の
温度に保ち, 他方を測定温度に保ち, 圧力差を読んだし,
管⁶⁴⁾はアンプルに水銀マンメーターがついた型の簡単
な器具で, 14~37℃の間のヘキサメチルジシランの蒸
気圧を良好な確度で測定した。図16に筆者の研究室で,
ブタンジオール+水系に使用中の装置を示しておく。試料
セルはそのまま精度計になっており, 飽和蒸気圧下また
は大気圧下での精度測定が可能で, それより濃度決定を
行い得る。

3. 沸点法

1成分系に用いる装置は一般にエブリオメーターと呼
ばれており, Cottrell⁶⁵⁾やWashburn⁶⁶⁾らによりvapor-
lift pumpの導入によって過熱が防止されて以来,
Swietoslawski一派の精力的開発によって, ほぼ完成
したといえる²⁾。また, 近年英国NPLのAmbrose⁶⁴⁾一
派により20cm³程度の試料に用い得るbubble-cap型
のエブリオメーターが開発され, アルコール類, エーテ
ル類, Hgなどについて正確なデータが生みだされてい
る。これに対し, 2成分系ないし多成分系には気液平衡
スチル(または平衡蒸留器)が用いられており, 液相と
平衡にある蒸気相について, 組成決定に必要なだけの多
量の蒸気相の平衡試料を凝縮液として採りだせる利点
がある。この方法における主要な誤差の原因は, 1)液相の
過熱, 2)器壁での分留, 3)蒸気相への液相の混入, 4)
還流してきた冷たい凝縮液と還流してきた液相およびボ
イラー内の液との混合の不完全さなどである。これらの
点に留意して多くのスチルが考案されたが, 今日用いら
れているものは大体, ボイラー, Cottrellのvapor-
lift pump, 平衡室, 鯨島⁶⁷⁾により用いられた蒸気相用
hold-up trapを備えたもので, 大気圧以下の領域に対
しては, 図17に示したBrown⁶⁸⁾のスチルによって, ほ
ぼ完成されたものとみて良いであろう。Brownのスチルは,
ボイラーAの外壁に巻いた外部ヒーターで液をほぼ沸点
まで加熱する。気泡の発生をうながすため, 内壁には
Pyrexガラス粉末を半溶融状態でつけてあり, さらに白
金線で作った内部ヒーターにより局部的に液を熱して定
常的に沸とうを持続させる。これらの気泡で液は激しく

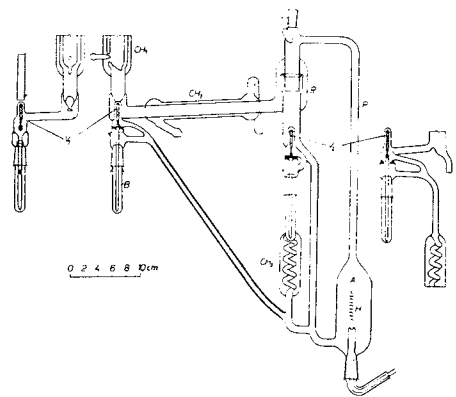


図 17 Brown のスチル¹⁴⁾

A ボイラー, H 内部ヒーター, P Cottrell ホンプ, R 平衡室内の飛沫分離器, CH₁ および CH₂ コンデンサー, CH₃ 冷却器, B₁ および B₂ ホールドアップ・トラップ, V₁ および V₂ 電磁バルブ

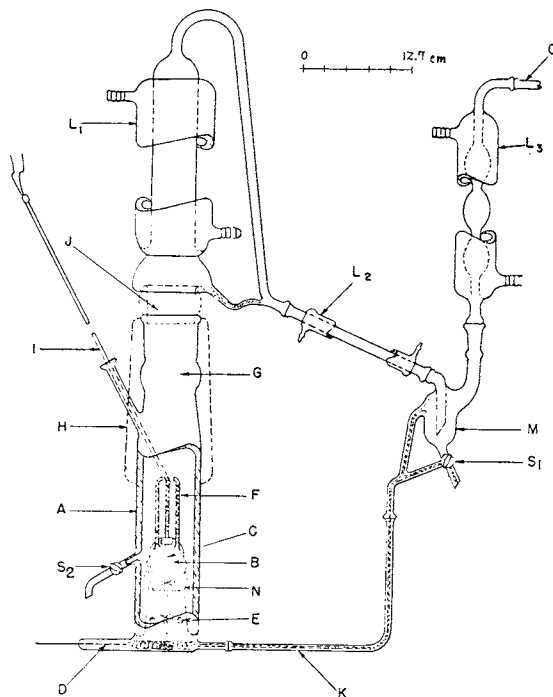


図 19 Harper, Moore のスチル⁶⁰⁾

っている。このスチルでは比揮発度が 14 の 2 成分系にまで使用できたが、ボイラーの容量が 150 cm³ 以下では安定に働かなかった*。筆者⁶⁵⁾は少量の試量にも用い得るように改良を重ねてきたが、図 18 に現在筆者の研究室で使用中的のものを示しておく**。ボイラー容量は約 23 cm³ で、全試料量は約 60 cm³ である⁶⁹⁾。Harper, Moore⁶⁰⁾ はすり合せジョイントにより、いくつかの部分に分割できる堅牢なスチルを考案した。洗浄や修理に便利で、筆者らは縮尺した装置を水溶液系に使用している。貴重な試料や注意深く精製した試料を用いて測定する場合、多量の試料を使用することができないので、小形化は現在の課題である。Smit, Ruyter はボイラー容量が 30 cm³ のスチルを考案した(図 20)。ホールドアップ・トラップはフラクションコレクター方式で、等圧気液平衡では 8 対の平衡試料を 1 回の運転で 2 時間以内に採取している。突沸などによる逆流に強いデザインである。Orr, Coates⁶⁶⁾ は大気圧以下でも、大気圧以上でも、均一系にも 2 相分離する系にも用いられる多目的の金属製のスチルを報告している。一方 Jost ら⁶⁷⁾ はガラス製のスチルを 20 dm³ のオートクレーブ中に組み込んだ高圧用の装置

* 全試料量は約 200 cm³ で、トラップ容量はそれぞれ 12 cm³。

** 比揮発度 13 の系にまで使用できる。

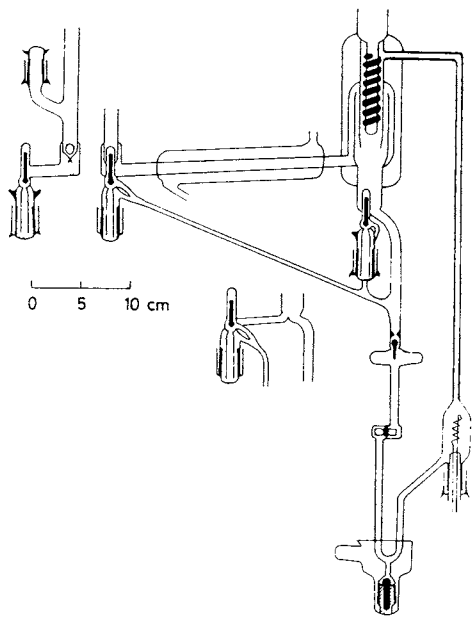


図 18 木村, 高木の少量試料用スチル³⁹⁾

攪拌され、液と蒸気が交互に Cottrell 管内を上昇して行く。この過程で液相と蒸気相は平衡に達し、平衡室で温度計をあたためながら、液は直下のホールドアップ・トラップへ、蒸気は R のすきまを通過して、コンデンサー CH₂ および CH₁ により全凝縮されてホールドアップ・トラップ B₁ に入り、ともにあふれ出た液は合してボイラーに帰る。これを繰り返して、平衡試料を取り出す方式で、運転を止めた後に平衡からずれた組成の液が平衡試料に混入しないよう球面すり合せの栓 V で分離するようにな

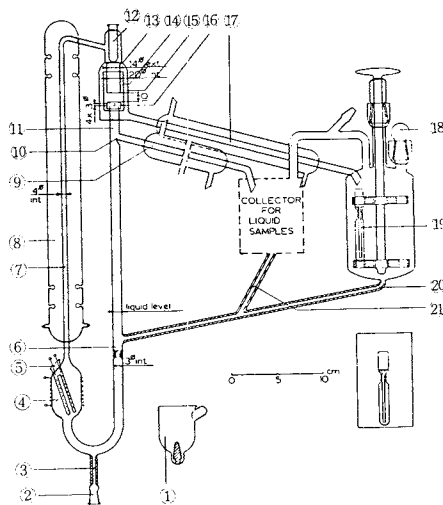


図 20 Smit, Ruyter の気液平衡スチル⁶³⁾

を考案している。

4. その他の方法

液体の気体流動法⁶⁹⁾による測定は Smithら⁷⁰⁾の装置により一応完成されたとみて良い。Clarkら⁷¹⁾はジアマンタンなどの昇華熱を求める目的で FID を利用したガスクロマトグラフにより気体流動法測定を行った。等圧法⁷²⁾は時間がかかるが、非常に薄い溶液や濃厚溶液について正確なデータが得られるので良く用いられている。その他、気体の分子運動論に基づく方法⁷³⁾やその他いろいろあるが、すでに紙数も尽きたのですべて省略する。

文 献

- 1) 柴田善一, 丹羽貴知蔵, 『化学実験学(大幸勇吉・真島利行・柴田雄次監修)』, 河出書房, 1941年, 第1部第2巻, p.219.
- 2) W. Swietoslawski, J.R. Anderson, in "Physical Methods of Organic Chemistry" Ed. by A. Weissberger, Interscience, New York, 3rd edn., 1959, Vol. 1, Part 1, ch. VIII, p. 357.
- 3) G.W. Thomson, *ibid.* ch. IX, p. 401.
- 4) R. Cooper, D.R. Stranks, in "Technique of Inorganic Chemistry" Ed. by H.B. Jonassen and A. Weissberger, Interscience, New York, 1966, Vol. VI, p. 1.
- 5) 丹羽貴知蔵, 日本化学会編, 『実験化学講座』丸善, 1958年, 第5巻, p. 343.
- 6) 鈴木啓介, *ibid.* p. 328.
- 7) 藤代亮一, 高木定夫, *ibid.* p. 376.
- 8) 谷口雅男, 同上続編, 1966年, 第1巻, p. 429.
- 9) B. Le Neindre, B. Vodar, "Experimental Thermodynamics, Vol. II" Butterworths, London, 1975.
- 10) E. Håla, J. Pick, V. Fried, O. Vilim, "Vapour-Liquid Equilibrium (trans. G. Standart)" Pergamon, Oxford, 2nd edn., 1968.

- 11) J.H. Baxendale, B.V. Enüstün, J. Stern, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, A 243, 169 (1951).
- 12) R. Battino, M. Banzhof, M. Bogan, E. Wilhelm, *Anal. Chem.* 43, 806 (1971).
- 13) T.N. Bell, E.L. Cussler, K.R. Harris, C.N. Pepela, P.J. Dunlop, *J. Phys. Chem.* 72, 4693 (1968); K.R. Harris, P.J. Dunlop, *J. Chem. Thermodyn.* 2, 805 (1970).
- 14) G. Allen, D.H. Everett, F.M. Penney, *Proc. Roy. Soc. A*, 212, 149 (1952).
- 15) D.H. Everett, F.L. Swinton, *Trans. Faraday Soc.* 59, 2476 (1963).
- 16) G. Kortüm, W. Vogel, *Z. Elektrochem.* 62, 40 (1958).
- 17) S.G. Yorke, *J. Sci. Instrum.* 22, 196 (1945).
- 18) H. Blend, *Rev. Sci. Instrum.* 38, 1527 (1967).
- 19) W.D. Machin, *Can. J. Chem.* 45, 1904 (1967).
- 20) K.M. Sancier, W. Richeson, *Rev. Sci. Instrum.* 27, 134 (1956).
- 21) J.J. Jasper, G.B. Miller, *J. Phys. Chem.* 59, 441 (1955).
- 22) J.D.E. Beynon, R.B. Cairns, *J. Sci. Instrum.* 41, 111 (1964).
- 23) J. Singh, G.C. Benson, *Can. J. Chem.* 46, 1249 (1968).
- 24) A.J.B. Cruickshank, A.J.B. Cutler, *J. Chem. Eng. Data* 12, 326 (1967).
- 25) J.H. Colwell, G.D. Halsey, Jr., *J. Phys. Chem.* 66, 2179 (1962).
- 26) J. Villermaux, R. Gibert, *Bull. Soc. chim. Fr.* 1961, 543.
- 27) I. Yasumori, S. Ohno, E. Miyazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 40, 769 (1967).
- 28) 仁田 勇, 関 集三, 日化, 69, 87 (1948).
- 29) E.C.W. Clark, D.N. Glew, *Can. J. Chem.* 48, 764 (1970).
- 30) C. Treiner, *J. Chim. Phys.* 70, 1183 (1973), C. Treiner, P. Tzias, *J. Solution Chem.* 4, 471 (1975).
- 31) L. Fowler, W.N. Trump, C.E. Vogler, *J. Chem. Eng. Data* 13, 209 (1968).
- 32) K.R. Harris, P.J. Dunlop, *J. Chem. Thermodyn.* 2, 805 (1970).
- 33) Texas Instruments 社カタログ
- 34) T.G. Bissell, A.G. Williamson, *J. Chem. Thermodyn.* 7, 131 (1975).
- 35) J.F. Messerly, H.L. Finke, A.G. Osborn, D.R. Douslin, *J. Chem. Thermodyn.* 7, 1029 (1975).
- 36) D.R. Douslin, J.P. McCullough, *U.S. Bur. Mines Rep. of Invest.* 6149 (1963).
- 37) D.R. Douslin, A. Osborn, *J. Sci. Instrum.* 42, 369 (1965).
- 38) D.R. Douslin, *J. Chem. Thermodyn.* 3, 187 (1971).
- 39) K.L. Lewis, A.K. Staveley, *J. Chem. Thermodyn.* 7, 855 (1975).
- 40) W.R. Krigbaum, D.O. Geymer, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 1859 (1959).
- 41) R.E. Gibbs, H.C. Van Ness, *Ind. Eng. Chem., Fundam.* 11, 410 (1972).
- 42) R.S. Murray, M.L. Martin, *J. Chem. Thermodyn.* 7, 839 (1975).

- 43) J. Mollerup, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 71, 2351 (1975).
- 44) 例えば, 文献 7 の p. 391.
- 45) " , " p. 392.
- 46) " , " p. 393.
- 47) " , A. Len, *Z. Physik* 49, (1928); L.C. Lewis, *ibid.* 69, 786 (1931); J. A. Poulis, C. H. Massen, P.v.d. Leeden, *Trans. Faraday Soc.* 58, 52 (1962).
- 48) R. S. Hansen, F. A. Miller, *J. Phys. Chem.* 58, 193 (1954); 文献 7 の図 4・97 (P.384) 参照。
- 49) M. Inoue, K. Azumi, N. Suzuki, *Ind. Eng. Chem., Fundam.* 14, 312 (1975).
- 50) 井上幹夫, 鈴木信男, 第 10 回熱測定討論会講演要旨集, p. 41 (1974)
- 51) G. M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 127 (1964); R. V. Orye, J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem., Fundam.* 57, 18 (1965).
- 52) Aa. Fredenslund, J. Mollerup, L. J. Christiansen, *Cryogenics* 13, 405 (1973); Aa. Fredenslund, J. Mollerup, *J. Chem. Soc., Faraday I* 70, 1653 (1974); J. Mollerup, *ibid.* 71, 2351 (1975).
- 53) H. Röck, *Z. phys. Chem.* 4, 242 (1955).
- 54) H. Suga, S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 32, 1088 (1959).
- 55) F. G. Cottrell, *J. Am. Chem. Soc.* 41, 721 (1919).
- 56) E. W. Washburn, J. W. Read, *J. Am. Chem. Soc.* 41, 729 (1919).
- 57) J. Sameshima, *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1483 (1918).
- 58) I. Brown, *Australian J. Sci. Res.* 5A, 530 (1952).
- 59) 木村隆良, 高木定夫, 第 10 回熱測定討論会講演要旨集, p. 39 (1974).
- 60) B. G. Harper, J. C. Moore, *Ind. Eng. Chem.* 49, 411 (1957).
- 61) 高木定夫, 伊藤辰男, 木村隆良, 未発表
- 62) I. Wichterle, E. Hála, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 2, 155 (1963).
- 63) W. M. Smit, J. H. Ruyter, *Rec. Trav. Chim.* 79, 1244 (1960).
- 64) D. Ambrose, *J. Phys.*, E, 1, 41 (1968); D. Ambrose, C.H.S. Sprake, R. Townsend, *J. Chem. Thermodyn.* 4, 247 (1972); D. Ambrose, H. S. Sprake, *ibid.* 4, 603 (1972).
- 65) 藤代亮一, 高木定夫, 日化第 15 年会講演要旨集, 19222 (1962).
- 66) V. Orr, J. Coates, *Ind. Eng. Chem.* 52, 27 (1960).
- 67) W. Jost, H. Röck, W. Schröder, L. Sieg, H. Gg. Wagner, *Z. Phys. Chem., N.F.* 10, 133 (1957).
- 68) W. K. Busfield, R. M. Lee, *Makromol. Chem.* 169, 199 (1973).
- 69) 文献 7, p. 385 参照
- 70) H. A. Smith, R. L. Combs, J. M. Googin, *J. Phys. Chem.* 58, 997 (1954).
- 71) T. Clark, T. Knox, H. Mackle, M. A. McKervey, J. J. Rooney, *J. Chem. Soc., Faraday I*, 71, 2107 (1975).
- 72) 文献 7 参照; R. A. Robinson, R. H. Stokes, K. N. Marsh, *J. Chem. Thermodyn.* 2, 745 (1970); H. Uedaira, H. Uedaira, *J. Phys. Chem.* 74, 1931 (1970); G. R. B. Elliott, J. F. Lemons, *ibid.* 64, 137 (1960).
- 73) 例えば, 仁田 勇, 関 集三, 桃谷政順, 佐藤健太郎, 日化 71, 378 (1950); A. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 32, 1242 (1959); A. Neuhaus, W. Retting, *Z. Elektrochem.* 62, 33 (1958); H. S. Green, F. Jones, *Trans. Faraday Soc.* 63, 1612 (1967); A. E. Wilson, J. H. Kim, A. Cosgarea, *Rev. Sci. Instrum.* 36, 1428 (1965).

TRC 刊行物案内

- § "Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds", API Research Project 44, Supp. Vol. A-72, April, 1975, 88pp.
- § "Selected Values of Properties of Chemical Compounds", TRC Data Project, Supp. Vol. A-36, June, 1975, 80pp.
- § International DATA Series. "Selected Data on Mixtures", Ser. A. Thermodynamic Properties of Non-reacting Binary Systems of Organic Substances, Vol. 1975. No. 1

Texas A&M University の Thermodynamic Research Center では, 物理化学, 熱力学, 分光学に関する正確なデータの蒐集, 編纂活動を長く行っており, これを API Research Project 44 および TRC Data Project の 2 つのシリーズとして出版物の刊行を続けている。最近, これらのシリーズのバックナンバーが 30% 割引で売出されている。価格表, 購入法など詳細については TRC の事務所に問合わせられたい。

TRC Data Distribution Office
F.E. Box 130
Texas A&M University
College Station, Texas 77843, U.S.A.