

熊本大学学術リポジトリ

Kumamoto University Repository System

Title	液体の分子量 : 雑録
Author(s)	大幸, 勇吉
Citation	龍南會雜誌, 30 : 26 - 32
Issue date	1894-11-03
Type	Departmental Bulletin Paper
URL	http://hdl.handle.net/2298/4451
Right	

莫將あり。味方にも如斯將あらば、争か戦、利を失ふべき」と驚嘆せしは謂なきにあらざるあり。誠に用兵よ於て天下無雙ありしと、人皆許す所、吾人又絮説せず。

然れども、吾人が義經に多しとする所は、用兵の巧にあらすして、その心にあり。智謀の水の如きにあらずして、至誠の山の如きにあり。義經が義經たる所は、前者にあらすして、後者にあるあり。夫父々たらすと彌ども、子々たらざるべからず。兄々たらすと雖も、弟々たらざるべからず。義經赤心を以て弟の分を盡さんとし、頼朝逆意を以て兄の分を盡さず。頼朝誠よ惡むべく、義經誠に憐むべきあり。嗚呼義經誤て頼朝の弟とあり、至誠諒せられず、終に屍を衣川に曝す、其痛恨果して如何。然れども、道を行て、その道に斃るゝこれ古往今來、哲人君子が志さんと欲する所、而して義經之が爲に斃る。また何をか怨みん、また何をか怨みん。

雜 錄

液体の分子量

教授 大 幸 勇 吉

「凡て瓦斯体は同一の温度及同一の壓力に於て、同容積中に同類の分子を有するものなり」といふアボガドロ氏の法則に由り、瓦斯体の分子量は其比重を測定して容易に之を知り得へしと雖も、分子量に關する吾人の知識は只瓦斯体に止り、液体及固体の場合に於ては、其分子量の何たるを知る道なきなり。勿論稀薄なる溶液に於る物体の分子量は、其溶液の種々の物理學的性質より之を知り得べけれども、是れ稀容液中の物本は瓦斯状をかせるもりありと見做きて尋ねるもつて、分子量

に關する吾人の知識は瓦斯体のみに限ると謂ふも過言に非るべし。然るに昨年九月發兌の英國ロンドン化學會雜誌に、液体分子量に關するウイリヤム、ラムゼー及ジョン、シールツ氏の研究報告文あり。又本年二月發兌の同雜誌に、同事件に關するエミリー、アストン及ウイリヤム、ラムゼー氏の研究報告文あり。これ液体の分子量を其毛管引力に由て測定するものにて、學術上重要な研究ありと思考するを以て、其大要を左に記述せんと欲す。

今瓦斯体の比重に由らずして其分子量を測定せしむと假定せば、瓦斯体の容積と壓力との積の通常にて顯すもの、即其容積「エネルギー」の温度と共に變化する速度を測定して、瓦斯の分子量を測定することを得べし。温度昇騰するとも瓦斯体の分子分裂するおとかければ、ゲールサック氏の法則に従ひ、其容積は温度一度の昇騰毎に、一定の増加をなすべし。又容積を一定不變に保存すれば、其壓力は温度一度増加毎に、同く一定の増加をなすべし。是に由て容積及壓力の積、即容積「エネルギー」は、温度の昇騰に對し一定の増加をなすべきものあること明あり。而て瓦斯体は元零度にありしとせば、温度一度に對し元の容積「エネルギー」の二百七十三分の一を増加するものあり。

「グラム」を以て顯したる分子量の充し居る容積「リットル」を單位とす(を瓦斯体容積の單位とし、一氣壓を壓力の單位とし、温度は之を絶對零度より起算せば、容積「エネルギー」は絶對温度に比例するを以て、

$$pV = RT$$

而て其Rは容易に計算し得べく、其値は0.0819あり。

今一の瓦斯体の分子量を測定するに當り、其容積「エネルギー」は絶對温度に比例して變化し、之を右

の式に應用して、 $R=0.0819$ の關係を得は、 γ を顯すに用ひたる分子量は正當なるものであることを知るなり。然れども實驗上發見せる R の値、右の定數と異なる場合に於て、例へば $R=0.0819 \times 2=0.1638$ ありしとせば、先に分子量として採用したる量は、分子量の倍なりしことを知るべく、又 R の値 0.0819 及び 0.1638 との間にあるとせば、混合物に就て研究しつゝありしことを知るべく、又 R は温度の昇騰と共に變化せば、分子は温度の昇騰するに従ひ分裂し、其分子量の變ずることを知るべし。

此方法による之を瓦斯体の分子量を測定するに應ては、アヴォガドロ氏の法則に由り瓦斯比重より測定するの簡便あるに如かずと雖ども、之を液狀物体の分子量測定に應用すれば、勞力僅少にえて精密ある結果を得へし。

瓦斯体の容積「エチルギー」方程式と、液体の面「エネルギー」方程式との間に顯著ある類似あり。瓦斯体に就ては

$$pv=RT$$

液体に就ては

$$\gamma_s=K(T-d)$$

右の式に於て γ は面張力、 d は面、 K は R の如き定數、 T は「キハドキ」温度より下方より測りたる温度、 d は T より減ずべき數にして、これ温度の變化と同伴する面「エネルギー」の變化を示す線は、其起點を「キハドキ」温度に有せずして、其以下凡六度の所に有すればあり。而て數多の液体に就て研究したる結果は、分子分裂をなさざる液体の分子面「エチルギー」は、各其「キハドキ」温度以下二十五度許より常温度に至る長さ温度の間に於て、 γ に正比例することを証明せり。

瓦斯体の方程式 $p_0 = RT$ に於て、其瓦斯体の「グラム」を以て顯したる分子量の充し居る容積の「リットル」を以て顯したるものを容積の單位とす如く、種々の液体を比較するに當りては、同數の分子が列坐する面を取ること必要あり。これ液体の内部の任意の想像平面上に於る液体分子の列坐と、液体面に於る液体分子の列坐と同様なりと假定すれば、容易に計算することを得べし。今液体の分子容積は「グラム」を以て顯したる分子量が充す容積を一立方「センチメートル」を單位として顯したるものなりとせば、其分子容積の立方根は長一「センチメートル」の線に沿ふて列坐する分子の比較數を示すべく、此數の平方は液体の一平方「センチメートル」の面に列坐する分子の比較數を示す。故に M は分子量を「グラム」にて顯したるものを示し、 v は比容積即其物体一「グラム」の容積を示すとせば、 M/v は分子容積よりして、 $(M/v)^{1/3}$ は液体の分子面と稱すべく、之に面張力 γ を乗すれば分子面「エネルギー」 $\gamma(M/v)^{1/3}$ を得べし。而て凡て液体に就て一定あるべきものあり。

$$\gamma(M_0)^{1/3} = K(T-d)$$

の K は d によつて許なることは實驗上得られたる結果よりして、若し瓦斯体液化しても其分子量を變化せずと假定したる分子量正當ならざるときは、 K の値は分子結合の場合に於ては d より小なるべく、分子分裂の場合に於ては d より大なるべし。然れども瓦斯体液化して其分子爲に分裂するが如きは、未だ撃ちられたることなく、又此の如き場合あるべからざるものゝ如き。

温度と共に變化する分子面「エネルギー」の變化を定むるには、二つの異なる温度に於て毛管現象と比重とを測定することを要す。ラムゼー氏等は特別の器械装置を用ひ、種々の液体の毛管現象を測定

せり。毛管現象より左の式に由り、面張力を計算すべし。

$$\gamma = \frac{1}{2} r g (\rho - \rho')$$

故に實驗に用ひたる温度に於る比重を測定するを要す。然れども、 r に於る僅少の誤差は結果を影響すること極めて少き。又百三十度を超過せざる實驗に於ては、單に液体分子の複雑なるや否やを驗せんと欲する場合に於ては、蒸氣の比重を省略することも害なし。 r は毛管の半徑にして、 h は液体の昇る高かり。液体の分子量を其比重にて除すれば分子容積を得べきを以て、想像の分子量即瓦斯体のときの分子量を比重にて除したる商の立方根を二乗したるものを γ に乘すれば、其積は分子面「エネルギー」なり。今二つの異なる温度に於る分子面「エネルギー」の差を温度の差にて除すれば、一度毎の平均變化を知り得べく、而て是れ $\frac{\Delta \gamma}{\Delta T}$ あるときは想像したる分子量は正當のものなりしことを知るべく、若きこれ $\frac{\Delta \gamma}{\Delta T}$ より小なるときは分子に結合したることを知るべし。

左に一例を擧て計算の方法を明にすべし。
 硫化炭素の實驗に於て、

毛管の半徑

0.0129cm.

温度

19.4°

46.1°

毛管に昇りし高

4.20cm.

3.80cm.

比重

1.264

1.223

面張力の計算は左の如し、

十九度四に於て、

$$0.5 \times 981.1 \times 0.0129 \times 1.264 \times 4.20 = 33.58 \text{ マイン}$$

四十六度一に於て、

$$0.5 \times 981.1 \times 0.0129 \times 1.223 \times 3.80 = 29.41 \text{ マイン}$$

硫化炭素の瓦斯分子量は 76 を以て、今其液体のときの分子量を同一なりと假定せば、

十九度四に於て、

$$\gamma(M_w)^{\frac{2}{3}} = \{76 / 1.264\}^{\frac{2}{3}} \times 33.58 = 515.4 \text{ マルン}$$

四十六度一に於て、

$$\gamma(M_w)^{\frac{2}{3}} = \{76 / 1.223\}^{\frac{2}{3}} \times 29.41 = 461.4 \text{ マルン}$$

$$\frac{d\{\gamma(M_w)^{\frac{2}{3}}\}}{dt} = \frac{515.4 - 461.4}{46.1 - 19.4} = \frac{54.0}{26.7} = 2.022$$

而て斯の如き場合に於ては、2.022 を定数 K と大差なしと見做して不可なきを以て、硫化炭素は瓦斯状及液状に於て同一の分子量を有するものあり。

次に蟻酸の實驗に於て、液状のときの分子量も瓦斯状のときの分子量と同一なりと假定まで、定数 2.121 の代りに十六度八と四十六度四との間に於て 0.991 を得、四十六度四と七十九度八との間に於て 0.991 を得たり。これ液状の蟻酸分子は温度昇騰するに従ひ分裂することを明示するものあり。

數多の實驗結果に就て概言すれば、液状のときと瓦斯状のときとを問はず、同一の分子量を有する液体數多あり。硫化炭素「ベンゼール」、「エーテル」、「クロラル」、「醋酸」、「エチール」等の如き是なり。「アルコール」類有機酸類は二三の瓦斯分子結合して液体分子を成すものなり。水は通常の温度に於て其

分子式は H_2O_2 (H_2O) に近じ。臭素は液狀に於ても Br_2 の式を有するとも、溫度降下するに從ひ分子結合する傾向あり。硝酸は液狀に於ては HNO_3 を以て顯すべきよりも大なる分子量を有し、 $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4$ の分子と HNO_3 の分子と混合せるか如く、硫酸の液狀分子式は $(\text{H}_2\text{SO}_4)_n$ に近か如し。

水素は金屬元素ならん

宮川 漁男

水素は一千七百六十六年にカヴェンチニに發見せられ、ラヴチアツェに命名せられたる、無色無味無臭無毒の瓦斯にして、世界に知られたる總ての物体中にて、最も輕き元素なり。空氣に對せる比重は、レニヨ一の測定せし所に從へば、溫度零度壓七百六十「ミリメートル」の下にて、巴里の緯度にて、 0.06926 あり。而してレニヨ一とヂヨルリの得たる結果を平均するに、溫度零度、壓七百六十「ミリメートル」緯度四十五度にて、「リットル」の水素の重は 0.0895289 「グラム」あり。左れは普通瓦斯體と稱する者は、總て平常溫度及平常氣壓に於ける其物の狀態を示す詞たるに過ぎずして、其物に非常の高壓、低溫を加へなば、皆盡く液体に變じ、而して液体より更に固体に變ずることを得可きものありと斷言するも決して過言にあらざる可し。但或は固体に變じ得ざる瓦斯體あるとも、是研究の未だ至らざる所、方法の未だ及ばざる所にして、其瓦斯體が決して固体に變し得可からざる者にあらず。炭酸瓦斯の如きは容易く固体と爲すを得べし、而して前述の如き輕き水素にても遂に液体にまで變せられたり。オルチヌスキは零下二百十三度より於ける窒素を以て水素を圍み以て水素を液化せしめしに、管に周圍に無色の液滴を現はしたり。氏の研究に從へば、水素の「キハドキ」溫度は零下百九十八度以下ありと云ひ、サルローは零下百七十四度二ありと云ひ、ロブリヌスキーは零下二百四十度ありと