

の圧まで増圧する。さらにヴァルヴ 3 を閉じ、手動油圧機 (G) で所要油圧を圧力計に与え、圧力平衡指示器の右側の気相と左側の油相の圧力を適当に分銅を加減することにより圧力平衡指示器内の水銀をへだてて平衡させる。油恒温槽 (J) 内に設置した高圧ガスピペット中の気体は約 0.5~1 時間で温度平衡に達し圧力の変動が認められなくなる。なお、平衡時には常に平衡指示器の電極 e_2 を水銀面に接触した状態においた。平衡後その圧力と温度を測定し、ヴァルヴ (a_1) を徐々に閉じる。 a_1 を閉止後、ヴァルヴ (a_2) を徐々に開き、あらかじめ 1/100 mmHg まで真空にした既知容積のガラス製低圧系中へピペット中のガスを約 1 atm 附近まで膨脹させる。低圧系は容積約 1000 cm³ のガラス製シリンダー (E) 四個と水銀 マノメーター (M) ならびに安全弁 K を内径 2 mm の毛細管で連結し、25°C あるいは 30°C に保持した水恒温槽 (L) 中に設置したものである。気体の膨脹後その圧力をカセットメーター (N) により開放型水銀圧力計 (M) の水銀の高さを測定し、これと大気圧より求める。

以上の測定操作によつて、圧縮率 PV (Amagat 単位) は次式で与えられる。

$$PV = P_h (V_1 + v_1 + v_2) / P_l \left(\frac{V_1 + v_2 + V_2}{C_1} + \frac{V_2}{C_2} + \frac{V_3}{C_3} \right)$$

P_h : 絶対圧 [atm]

P_l : 膨脹ガスの圧力 [atm]

V_1 : 0°C, 1 atm におけるピペット (A) の容積 [cm³]

V_2 : ガラス製シリンダー (E) および水銀圧力計 (M) の左脚ガス相部の容積 [cm³]

V_3 : キャピラリー部および安全弁 (K) のガス相部の容積 [cm³]

v_1 : 圧力増加によるピペット (A) の容積増加 [cm³]

v_2 : 温度増加によるピペット (A) の容積増加 [cm³]

C_1, C_2, C_3 : V_1, V_2, V_3 中の膨脹ガスの圧縮率*³ [Amagat 単位]

3 装置の主要部

圧力の測定は自由ピストン圧力計によつたがこれの詳細は別報²⁸⁾に記載した。

高圧ガスピペット (A) は Bartlett ら¹⁰⁾, Hanney ら¹⁵⁾, Wiebe ら¹⁸⁾ 等のものと同様の構造である。30~200 atm 間の測定には容積約 21 cm³ (A_1), 100~1000 atm 間の測定には容積約 6 cm³ (A_2) のものを使用した。Fig. 2 に後者について図示した。それぞれ 18—8 不銹鋼製のシリンダー上部にヴァルヴ二個 (V_1 および V_2) を取り付けたものである。そのスピンドル先端およびスピンドル座には工具鋼を用い、その部分の変形からくる容積誤差を極力少くするよう留意した。

ガス増圧器 (C), 油圧機 (B, G) 等は Newitt¹⁹⁾ らによつた。Fig. 3 に前者のガス増圧器を図示した。高圧管路には外径 6 mm, 内径 2 mm の Cr-Mo 鋼製引抜管を使用した。

油恒温槽 (J) は電熱で加熱し $\pm 0.01^\circ$ まで調節した。調節方式は Beattie²⁰⁾, Cherney²¹⁾ らのものと同一原理である。調節回路図を Fig. 4 に示した。なお、0°C の場合は氷と水の混合物を使用し、十分 $\pm 0.01^\circ$ C 内に保持し得た。水恒温槽 (L) はトルエン—水銀調節器と電磁リレーの組み合わせによる通常の方式で 25°C または 30°C において $\pm 0.01^\circ$ 内に調節した。恒温槽 (J) の温度測定には白金抵抗温度計により 0.01° まで、恒温槽 (L) の温度測定には P.T.R. 水銀温度計を使

*³ 1 atm 付近におけるこれらの値は Int. Crit. Table による。

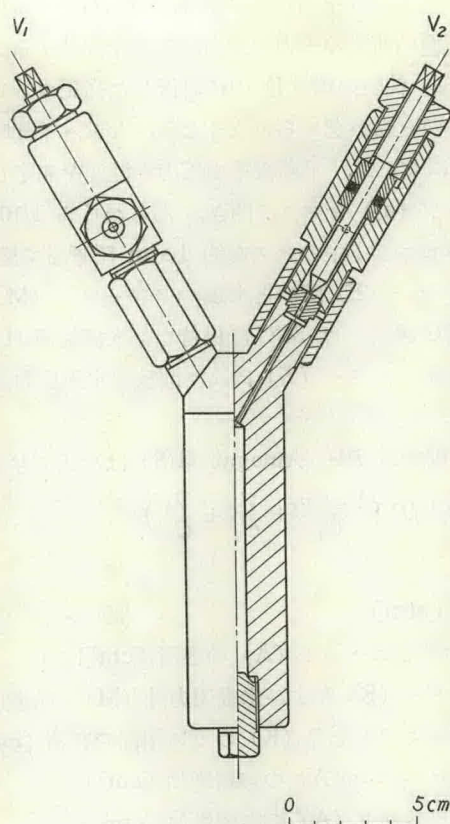


Fig. 2. High pressure gas pipet.

用して 0.02° まで読んだ。

4 装置定数の検定

圧力の測定に用いた自由ピストン型圧力計の検定は別報²⁸⁾に記載したとおりであり、その精度は 0.02% である。

ガラス製シリンダー (E) の容積はそれぞれ一定温度で水を満してその重量を測定して 0.01% 内の誤差で決定した。連結キャピラリー部 (Fig. 1 で a_2 よりコック 13 まで、ならびにコック 9, 10, 11, 12 上部の毛細管および安全弁 K と水銀圧力計 M の基準線 f と g の上部の毛細管) の容積は一定温度でシリンダー (E) の一つに窒素を充填し、真空にしたキャピラリー部にシリンダー中の窒素を膨脹させ前後の圧力差から計算して求めた。

なお、安全弁 (K)、水銀圧力計 (M) の基準線 f, g 以下の部分の容積は水銀を用いて f, g よりの距離の関数として求めた。

高圧ガスピペット (A) には圧縮率既知の高圧気体を充填し、圧縮率測定の場合とまったく同じ操作でその容積を 0.10% の誤差で決定した。検定気体には窒素ガス (純度 99.9%) を選び、 0°C , $200\sim 300\text{ atm}$ 附近で Michels らの data²²⁾ を使用して検定した。なお、ピペット容積の圧力変形による容積増加 v_1 は Love²³⁾ の誘導した次式