UDC 615.412-011

87. 黒田耕司：水溶性、結晶性薬剤の湿潤性に関する研究(第6報^{*1})

Koji Kuroda : Studies on the Hygroscopicity of Water-Soluble, Crystalline Drugs. VI.

(Pharmacy, Kobe Medical College Hospital^{*2})

Critical relative humidity (CRH) of the mixture which form double salt, except $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4$ mixture, by the pre-equilibrium method, coincided almost with the saturation method when measured under a similar condition to that in the previous report. The X-ray diffraction analysis showed that, at the beginning of moistening, the thermodynamic equilibrium was not maintained between the components in the $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4$ mixture.

CRH of the mixture which form solid solution (mixed crystal) of KBr-KCl and $\text{NH}_4\text{Cl-KCl}$, by the pre-equilibrium method, coincided with that by the saturation method.

CRH of $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4$ and $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ mixtures by both method is not always coincided. The change of solid phase by moistening of 4 kinds of tautomeric double pair salt and CRH by pre-equilibrium method generally correspond with the report by Merz and the calculation equation of CRH in the tautomeric double pair salt was examined.

(Received March 30, 1961)

前報^{*1}で著者は成分間に反応がない混合物の未平衡法による臨界湿度(CRH)について検討したが、今回は成分間に反応がある混合物のいくつかについて検討を行なった。

未平衡法は前報でも報告したごとく、一定時間後の吸湿水分量が湿度とCRHの差に比例するとして吸湿速度が0となる時の湿度を求め、これをCRHとするのであるが、山本¹⁾は成分間に反応がある混合物の吸湿水分量は湿度と比例しない場合があると報告している。山本の報告はcomplexを生成する混合物の場合を主体にしているが、複塩を生成する混合物もこれとほぼ同じように考える必要があり、かかる混合物のCRHを未平衡法で求める場合は測定条件にかなり留意する必要があると思われる。そこで著者はいくつかの複塩を生成する混合物のCRHを未平衡法で測定し、第4報²⁾で報告した飽和液法による値と一致するか否かをみた。両値の一致しない場合はX線回折等によって吸湿の初期における成分間の変化を観察し、その原因を検討した。つぎに組成々分間に混晶または固溶体を生成する混合物および互変2対塩の1対塩混合物のいくつかについても未平衡法でCRHを測定した。このうち互変2対塩混合物の吸湿性についてはすでにMerz³⁾が混合物に少しの水を加えたときの固相の変化を顕微鏡的に観察し、飽和溶液上の蒸気圧(CRH)の測定値とから考察を行なっているが、Merzらの報告は肥料の実用上の吸湿性を対象としているため、互変2対塩そのもののCRHとしてはかなりかたよった解釈がされている。著者は複塩や固溶体の生成がない4種の互変2対塩のCRHと吸湿に伴う固相の変化をX線回折で観察し、これら4種の混合物についてCRHの算出式を検討した。以下これらについて報告する。

実験方法と結果

試料 すべて試薬特級品を用いたが、結晶水をもつものはあらかじめX線回折で標示の結晶水の分子数が正しいことを確めた。

複塩の調製 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CO(NH}_2)_2$: $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 mole と尿素 4 mole をなるべく少量の水に加温溶解し、放冷すれば結晶として析出する。定量値から1:4 mole比の複塩なることを確めた。 $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO(NH}_2)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCl} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 上記と同様に操作したが、結晶水の分子数は文献値⁴⁾をそのまま用いた。

CRHの測定 飽和液法による測定は第4報²⁾と同じく操作した。溶解度(平衡状態図)も第4報²⁾によ

*1 第5報：本誌，83，337 (1963)。

*2 Kusunoki-cho, Ikuta-ku, Kobe.

1) 山本：薬剤学，18，245 (1958)。

2) 黒田：本誌，83，333 (1963)。

3) R. Merz, et al. : Ind. Eng. Chem., 25, 136 (1933)。

4) A. Seidell : "Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds," 187 (1941)。

た. 未平衡法による CRH の測定は前報^{*1} に準じたが, 試料の調製はすべて P_2O_5 で除湿した dry box 内で操作した. また試料の秤取量は通常 0.5 g. 程度としたが, 種類によっては (たとえば 50° の $KNO_3 + NaCl \rightleftharpoons NaNO_3 + KCl$ 系の 1 対塩混合物は 5 g.) 多少増減した. Fig. 1. 1~4 に複塩を生成する混合物の実験結果を示す

Fig. 1. 1. Urea- $CaCl_2$ Mixtures at 25°

Urea : $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (g.)

I	53.9	15.0
II	13.3	44.0
III	Double salt + Urea	
IV	Double salt + $CaCl_2 \cdot 2H_2O$	
	(2 = Urea, 3 = $CaCl_2$)

Fig. 1. 2. Urea- $Ca(NO_3)_2$ Mixtures at 25°

Urea : $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (g.)

I	11.2	60.5
II	59.2	18.2
III	Double salt + $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	
IV	Double salt + Urea	
	(2 = Urea, 3 = $Ca(NO_3)_2$)

Fig. 1. 3. Glucose- $NaCl$ Mixtures at 24°

Glucose : $NaCl$ (wt%)

I	16.0	84.0
II	29.0	71.0
III	54.0	46.0
IV	84.0	16.0
V	90.0	10.0
VI	95.0	5.0
VII	Double salt + $NaCl$	
VIII	Double salt + glucose	
	(2 = glucose, 3 = $NaCl$)	

W water absorbed (exposed for ① 24 hr. ② 48 hr.)

H relative humidity

③' CRH of solution saturated with 2 and double salt, measured by satd. soln. method

③'' CRH of solution saturated with 3 and double salt, measured by satd. soln. method

Fig. 1. 4. Na_2SO_4 -(NH_4) $_2SO_4$ Mixtures at 35°

Na_2SO_4 : (NH_4) $_2SO_4$ (wt%)

I	91.8	8.2
II	23.3	76.7
III	Double salt + Na_2SO_4	
IV	Double salt + (NH_4) $_2SO_4$	
	(2 = Na_2SO_4 , 3 = (NH_4) $_2SO_4$)	

Fig. 1. Critical Relative Humidity (CRH) measured by Unequilibrium Method

が、この場合は成分 2 と成分 3 の混合物が吸湿して平衡状態になったとき、2 と 3 のうちの過剰に存在したものが複塩と共存することになるので、この系の CRH を未平衡法で測定した。一方、あらかじめ調製した複塩を用いて複塩-2 および複塩-3 なる混合物を作り、2 と 3 の比が 2-3 混合物とほぼ等しくなるようにした混合物の CRH を未平衡法で測定した。図中 2-3 混合物は●で、複塩を用いたときは○で示している。

Fig. 1 の尿素- CaCl_2 混合物の I は平衡状態のとき複塩と尿素、II は複塩と $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の共存となる。I と複塩を用いた III の CRH はよく一致し、飽和液法による値ともよく一致する。II と IV は相対湿度が 70% 以上のときと 50% 以下のときとで 2 つの CRH が得られ、高い方の CRH が飽和液法と一致している。Fig. 1. 2 の尿素- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 混合物の I, III は試料に $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用いたため、混合中に結晶水が脱離して液化する。II, IV はかかることはない。この液化して泥状になった試料について CRH を求めると I と III はよく一致し、II と IV も一致し、またいずれも飽和液法とも一致した。Fig. 1. 3 のブドウ糖- NaCl 混合物の I~IV は平衡状態のとき congruently となり、V~VI は incongruently となるが、いずれの CRH も VII, VIII または飽和液法による値と一致している。つぎに Fig. 1. 4 の Na_2SO_4 -(NH_4) $_2\text{SO}_4$ 混合物の I と III、および II と IV は一致しがたく、I と II の CRH は吸湿の初期にはほぼ同じ値を示して飽和液法とも一致しない。

Fig. 1. 5 の KBr - KCl 混合物は無制限に固溶体を生成し、⁵⁾ Fig. 1. 6 の NH_4Cl - KCl 混合物は混晶を作る。⁶⁾

Fig. 1. 5. KBr - KCl Mixtures at 25°

	$\text{KBr} : \text{KCl}$ (wt%)	
I	80.7	19.3
II	64.4	35.6
III	29.5	70.5

ⓑ CRH of solution saturated with KBr and KCl

Fig. 1. 6. NH_4Cl - KCl Mixtures at 25°

	$\text{NH}_4\text{Cl} : \text{KCl}$ (wt%)	
I	12.5	87.5
II	55.6	44.4
III	72.5	27.5
IV	91.4	8.6
V	65.0	35.0

ⓑ I CRH of solution contained 12.5 wt% NH_4Cl in solid phase, measured by satd. soln. method

ⓑ II~V CRH of solutions contained 21.38~93.90 wt% NH_4Cl in solid phase

Fig. 1. 7. NaCl - Na_2SO_4 Mixtures at 25°

	$\text{NaCl} : \text{Na}_2\text{SO}_4$ (wt%)	
I	55.0	45.0
II	48.0	52.0
III	20.0	80.0

ⓑ I CRH of solution saturated with NaCl and Na_2SO_4 measured by satd. soln. method

ⓑ II CRH of solution saturated with Na_2SO_4 and $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

ⓑ III CRH of solution saturated with $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and unsaturated with NaCl (contained 5.8 g. NaCl and 24.3 g. Na_2SO_4 per 100 g. water)

5) 大幸：“化学実験学,” 第一部第2巻, 物理化学 I (昭和17年).

6) 上田：京理紀, 4, 147 (1912).

Fig. 1. 8. NaCl-Na₂CO₃ Mixtures at 35° NaCl : Na₂CO₃ (wt%)

I	7.5	92.5
II	86.0	14.0
III	49.0	51.0
IV	76.0	24.0

- Ⓐ I CRH of solution saturated with Na₂CO₃·H₂O and Na₂CO₃·7H₂O measured by satd. soln. method
- Ⓐ II CRH of solution saturated with Na₂CO₃·H₂O and unsaturated with NaCl (contained 7.1 g. NaCl and 25.5 g. Na₂CO₃ per 100 g. satd. soln.)
- Ⓐ III CRH of solution saturated with Na₂CO₃·H₂O and NaCl
- Ⓐ IV CRH of solution saturated with NaCl and unsaturated with Na₂CO₃·H₂O (contained 2.0 g. NaCl and 31.0 g. Na₂CO₃ per 100 g. satd. soln.)

KBr-KCl 混合物の CRH はいずれも飽和液法と一致し、NH₄Cl-KCl 混合物は I を除いて飽和液法と一致している。

Fig. 1. 7 の NaCl-Na₂SO₄ 混合物の I は平衡状態のとき NaCl と Na₂SO₄, II は Na₂SO₄ と Na₂SO₄·10H₂O, III は Na₂SO₄·10H₂O がそれぞれ液底体として共存する。⁴⁾ I と II の CRH は飽和液法とほぼ一致するが III は一致しない。Fig. 1. 8 の NaCl-Na₂CO₃ 混合物も NaCl と Na₂CO₃ の混合比によっては結晶水の異なる Na₂CO₃ が液底体として共存するが、⁷⁾ いずれの混合物の CRH も飽和液法と一致しない。

Fig. 2 はある一定温度における互変 2 対塩の平衡状態図であるが、室温付近で Fig. 2. 1 の平衡状態となる混合物はまれであると思われるので、Fig. 2. 2 と Fig. 2. 3 の平衡状態を示す互変 2 対塩各 2 例を選び、1 対塩混合物の CRH を未平衡法と飽和液法で求めた。Fig. 3 は 50° における KNO₃+NaCl $\rightleftharpoons$ NaNO₃+KCl 系の混合物の実験結果で、この系のこの温度における平衡状態⁸⁾は Fig. 2. 2 (A=KCl, B=KNO₃, C=NaNO₃, D=NaCl) に該当する。安定な 1 対塩 KNO₃-NaCl 混合物の CRH は混合比に無関係に P₂ の溶液の飽和液法による値 Ⓐ_{P₂} にはば一致し、安定でない 1 対塩 NaNO₃-KCl 混合物の KCl と NaNO₃ の混合比が当量に等しい I, および KCl が当量より多い II, III は Ⓐ_{P₂} に NaNO₃ が当量より多い IV, V は P₁ の溶液の飽和液法による値 Ⓐ_{P₁} に一致している。Fig. 4 は 20° における BaCl₂+2NaNO₃ $\rightleftharpoons$ Ba(NO₃)₂+2NaCl 系の 1 対塩混合物の場合で、Fig. 2. 2 (A=BaCl₂, B=Ba(NO₃)₂, C=NaNO₃, D=NaCl) に該当⁹⁾する。安定な 1 対塩 NaCl-Ba(NO₃)₂, 安定でない BaCl₂-NaNO₃ の CRH と混合比の関係は Fig. 3 の系のときと全く同じである。Fig. 5 は 25° における KNO₃+NaCl $\rightleftharpoons$ NaNO₃+KCl 系でこの温度では Fig. 2. 3 (A, B, C, D の成分は 50° と同じ) に該当⁸⁾するが、とくにこの場合は P₂ と h が重なる。安定な 1 対塩 KNO₃-NaCl 混合物の CRH は混合比に無関係に h (=P₂) の飽和液法による値 Ⓐ_h にはば一致し、安定でない KCl-NaNO₃ 混合物の I は Ⓐ_{P₁}

Fig. 2. 1.

Fig. 2. 2.

Fig. 2. 3.

7) 日本化学会編：“化学便覧”(昭和31年)。

8) W. Reinders: Z. anorg. allgem. Chem., **93**, 202 (1915)。

9) A. Findlay, J. Crickshank: J. Chem. Soc., **129**, 316 (1926)。

に、II, III は $\textcircled{B}_h$ に、IV, V は $\textcircled{B}_{P_1}$ にほぼ一致している。Fig. 6 は 25° における $\text{KClO}_4 + \text{NaNO}_3 \rightleftharpoons \text{NaClO}_4 + \text{KNO}_3$ 系で Fig. 2, 3 (A=KNO₃, B=KClO₄, C=NaClO₄, D=NaNO₃) に該当する場合⁴⁾である。安定な 1 対塩 $\text{KClO}_4\text{--NaNO}_3$ 混合物の CRH は混合比に無関係に $\textcircled{B}_h$ に一致し、安定でない $\text{KNO}_3\text{--NaClO}_4$ 混合物の I は $\textcircled{B}_h$ または $\textcircled{B}_{P_2}$ のいずれかとほぼ一致し、III, IV は $\textcircled{B}_{P_1}$ に、II は $\textcircled{B}_{P_2}$ にほぼ一致している。

つぎに Fig. 2 の P_1, P_2 または h の組成と等しくした混合物についても未平衡法で CRH を測定したところ、Fig. 3~6 に○で示しているごとく、飽和液法による $\textcircled{B}_{P_1}, \textcircled{B}_{P_2}, \textcircled{B}_h$ の値にそれぞれよく一致した。

H relative humidity W water absorbed exposed for 24 hr.

$\textcircled{B}_{P_1}$ CRH of solution P_1 in Fig. 2 measured by satd. soln. method

$\textcircled{B}_{P_2}$ CRH of solution P_2 in Fig. 2 measured by satd. soln. method

Fig. 3. Critical Relative Humidity of One Pair-Salt Mixtures of the System of $\text{KNO}_3 + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{NaNO}_3 + \text{KCl}$ measured by Unequilibrium Method at 50°

Fig. 4. The System of $\text{BaCl}_2 + 2\text{NaNO}_3 \rightleftharpoons \text{Ba(NO}_3)_2 + 2\text{NaCl}$ at 20°

ⓑ_h CRH of solution *h* measured by satd. soln. method

Fig. 5. The System of $\text{KNO}_3 + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{NaNO}_3 + \text{KCl}$ at 25°

Fig. 6. The System of $\text{KClO}_4 + \text{NaNO}_3 \rightleftharpoons \text{NaClO}_4 + \text{KNO}_3$ at 25°

吸湿による固相の変化 未平衡法で測定が終わった試料のいくつかを選んで、吸引汙過または汙紙にはさんで水分を除き、さらに減圧乾燥した後、Isodebyeflex I 型を用いて固相の成分を分析した。使用した X 線は Cu K α 線, Ni フィルター, 走査速度 2°/min. (θ), 記録紙の走行速度 2 cm./min. Na_2SO_4 -(NH_4) $_2\text{SO}_4$ 混合物の場合は吸引汙過した後直ちに Et_2O + EtOH 混液, ついで Et_2O で洗浄, コロジオンでコーティングしたものを diffractometer にかけた。なおあらかじめこれらの操作が回折図に影響しないことを確めた。コーティングをせず, 測定に時間をかけると $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ と思われるピークがあらわれた。X 線回折図を Fig. 7~9 に示す。

Fig. 7 は Na_2SO_4 -(NH_4) $_2\text{SO}_4$ 混合物の X 線回折図で、I と II は 24 hr. の吸湿で Na_2SO_4 と (NH_4) $_2\text{SO}_4$ と複塩の共存となっている。これらをさらに吸湿せしめると I は 48 hr. で Na_2SO_4 と複塩の共存となるが、II はなお 3 成分の共存となっている。

Fig. 8 は KNO_3 + NaCl $\rightleftharpoons$ NaNO_3 + KCl 系の 1 対塩を 50° で吸湿せしめ、Fig. 9 は 25° で吸湿せしめたときである。Fig. 8 の KNO_3 - NaCl の等モル比混合物には KNO_3 と NaCl と KCl のピークを認める。 NaNO_3 - KCl 混合物の等モル比のものは KNO_3 と NaCl と KCl のピークを認め、 KCl を当量より多くしたときも同じである。 NaNO_3 を多くした混合物は NaCl と NaNO_3 のみのピークを認める。 Fig. 9 の KNO_3 - NaCl 混合物は KNO_3 と NaCl のピークを認め、 NaNO_3 - KCl の等モル比、および NaNO_3 を多くした混合物は KNO_3 と NaCl および NaNO_3 のピークを、 KCl が多い場合は KNO_3 と NaCl と KCl のピークを認める。

Fig. 7.

X-ray Diffraction Powder Patterns of the Solid Phase of Na_2SO_4 -(NH_4) $_2\text{SO}_4$ Mixtures exposed over 91% Relative Humidity at 35°

Na_2SO_4 : (NH_4) $_2\text{SO}_4$ (wt%)	
I	91.8 8.2
II	23.3 76.7

- ① exposed for 24 hr.
② exposed for 48 hr.

- Δ Na_2SO_4
○ (NH_4) $_2\text{SO}_4$
• double salt

Fig. 8.

X-ray Diffraction Powder Patterns of the Solid Phase of One Pair-Salt Mixtures exposed for 24 hr. over 74% Relative Humidity at 50°

- A KCl
B KNO_3
C NaNO_3
D NaCl

Fig. 9.
Exposed for 24 hr. over 93%
Relative Humidity at 25°

考 察

未平衡法による CRH と吸湿による固相の変化 硫酸ナトリウム-硫酸アンモニウム混合物を除く他の複塩を生成する混合物の未平衡法による CRH は、前報⁴¹の条件で測定を行なうとき、あらかじめ調製した複塩を用いた場合および飽和液法による CRH のいずれともほぼ一致する。硫酸ナトリウム-硫酸アンモニウム混合物の I と II の CRH は吸湿の初期にはほぼ等しい値を示し、調製した複塩を用いた場合、飽和液法による値のいずれとも一致しがたい。これは X 線回折よりこの混合物は複塩の生成が遅いため吸湿の初期に成分間に熱力学的平衡の状態が成立しがたく、また I と II の 24 時間吸湿した固相の状態はほぼ等しい。このため I と II は最終平衡の場合の成分が異なるのに未平衡法ではほぼ同じ値を得、飽和液法による値と一致しがたいと考えられる。尿素-塩化カルシウム混合物の塩化カルシウムが過剰に存在する II と IV は 2 つの CRH をうるが、25° で塩化カルシウムは $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ として平衡を保つに対し試料に $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用いたため、臭化ナトリウム単体の場合の山本¹⁰⁾の考察に一致する。しかし塩化カルシウムが複塩と共存しない I と III は 1 つの CRH をえている。

臭化カリウム-塩化カリウム、塩化アンモニウム-塩化カリウム混合物の CRH は飽和液法と一致するが、塩化アンモニウム-塩化カリウムの I のみは ㊦I と一致せず、㊦II~V に一致している。塩化アンモニウム-塩化カリウム系は固相の組成が 21.38~93.90 (wt%) の塩化アンモニウムを含むとき溶液の組成は一定であることが知られており、⁶⁾ I は最終平衡のとき溶液の組成が一定となる範囲外にあるが、吸湿の初期の固体を包む水溶液の薄膜内の状態は、溶液の組成が一定であるときの状態となるため、未平衡法による CRH は ㊦I と一致せず、㊦II~V に一致するものと考えられる。

塩化ナトリウム-硫酸ナトリウム混合物の III、および塩化ナトリウム-炭酸ナトリウム混合物の両法による CRH は一致しがたいが、これは試料に硫酸ナトリウムと炭酸ナトリウムの無水物を用いたため、吸湿の中間で一応安定な水和物の形となり、吸湿の初期に平衡状態になりがたいことがその一因になっていると考えられる。塩化ナトリウム-硫酸ナトリウム混合物の I は両法がよく一致するが、これは吸湿の初期に塩化ナトリウムと硫酸ナトリウムが飽和した薄膜が生成されるためと思われる。なお II の両法もほぼ一致している。

つぎに硝酸カリウム-塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム-塩化カリウム混合物の吸湿による固相の変化、および 4 種の互変 2 対塩混合物の未平衡法による CRH は Merz ら³⁾の考察とほぼ一致しているが、著者はこれらを

10) 山本, 河合: 本誌, 78, 209 (1958).

さらに詳しく検討した。詳細は CRH 算出式の項でも述べるが、そのうち 50° の硝酸ナトリウム-塩化カリウム混合物の V は最終平衡の場合 Fig. 2. 2 の P_1 に一致する筈であるのに、X 線回折では塩化ナトリウムと硝酸ナトリウムのみを認め、吸湿によって P_1 より多少 y の方にずれた組成になっていると解される。しかし CRH は $\textcircled{B}_{P_1}$ と一致している。また 25° の硝酸カリウム-塩化ナトリウム混合物は平衡状態のときは混合比に無関係に h となり、この場合はとくに $P_2=h$ であるから固相に塩化カリウムを認める筈であるが、X 線回折ではこれを認めなかった。しかし CRH は $\textcircled{B}_h$ に一致した。つぎに 25° の硝酸ナトリウム-塩化カリウムの等モル比混合物も最終平衡では h になる筈であるが 24 時間の吸湿でなお硝酸ナトリウムを認め、CRH も $\textcircled{B}_h$ と一致しがたい。したがって吸湿の初期の水溶液の薄膜内で成分間に熱力学的平衡の状態が成立していないことが明らかと

Table I. Critical Relative Humidity of One Pair-Salt Mixtures

One pair-salt mixture		Mixing ratio (mole)	Temp.	f_{1a}	f_{1b}	f_{1c}	f_{1d}	Coefficient
KNO ₃	NaCl	1 : 1, 1 : 2	50	0.99	0.98	0.83	0.84	0.84
		2 : 1						0.84
KCl	NaNO ₃	1 : 1, 2 : 1, 4 : 1	50	0.99	0.98	0.83	0.84	0.84
		1 : 2, 1 : 4						0.83
NaCl	Ba(NO ₃) ₂	1 : 1, 1 : 2, 2 : 1	20	0.94	0.84	0.89	1.00	0.84
BaCl ₂	NaNO ₃	1 : 2, 1 : 1, 2 : 1	20	0.94	0.84	0.89	1.00	0.84
		1 : 3, 1 : 5						0.84
KNO ₃	NaCl	1 : 1, 1 : 2, 2 : 1	25	0.92	0.97	0.90	0.83	0.83
KCl	NaNO ₃	1 : 1	25	0.92	0.97	0.90	0.83	0.83
		2 : 1						0.83
		4 : 1						0.83
		1 : 2, 1 : 4						0.83
KClO ₄	NaNO ₃	1 : 1, 1 : 4	25	0.66	1.00	0.97	0.90	0.97
		4 : 1						0.97
KNO ₃	NaClO ₄	1 : 1	25	0.66	1.00	0.97	0.90	0.97
		4 : 1						0.97
		1 : 2, 1 : 4						0.66

One pair-salt mixture		Mixing ratio (mole)	x_{1P_1}	x_{1P_2}	x_{1h}	CRH		Calcd. by eq. (1), (2) or (3)
						Found by		
						Uneq. meth.	Sat. sol. meth.	
KNO ₃	NaCl	1 : 1, 1 : 2		0.76		0.64	0.65	0.64
		2 : 1		0.76		0.65	0.65	0.64
KCl	NaNO ₃	1 : 1, 2 : 1, 4 : 1		0.76		0.65	0.65	0.64
		1 : 2, 1 : 4	0.71			0.53	0.53	0.59
NaCl	Ba(NO ₃) ₂	1 : 1, 1 : 2, 2 : 1		0.89		0.75	0.75	0.75
BaCl ₂	NaNO ₃	1 : 2, 1 : 1, 2 : 1		0.89		0.75	0.75	0.75
		1 : 3, 1 : 5	0.84			0.69	0.69	0.71
KNO ₃	NaCl	1 : 1, 1 : 2, 2 : 1			0.83	0.71	0.71	0.69
KCl	NaNO ₃	1 : 1			0.83	0.65	0.71	0.69
		2 : 1			0.83	0.69	0.71	0.69
		4 : 1			0.83	0.70	0.71	0.69
		1 : 2, 1 : 4	0.83			0.65	0.65	0.69
KClO ₄	NaNO ₃	1 : 1, 1 : 4			0.83	0.75	0.75	0.81
		4 : 1			0.83	0.74	0.75	0.81
KNO ₃	NaClO ₄	1 : 1			0.83	0.72	0.75	0.81
		4 : 1		0.77		0.70	0.70	0.75
		1 : 2, 1 : 4	0.72			0.42	0.43	0.48

なった 過塩素酸ナトリウム-硝酸カリウム混合物の III と IV は 2 つの CRH をえているが、25° で過塩素酸ナトリウムは $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ として平衡を保つが試料に無水物を用いたためである。塩化バリウム-硝酸ナトリウム混合物においても塩化バリウムは $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ として平衡するが、試料に $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用いたため 2 つ CRH をえていない。また過塩素酸ナトリウム-硝酸カリウム混合物の I の CRH は $\textcircled{P}_2$ と $\textcircled{h}$ の中間の値を示すが、理論上では $\textcircled{h}$ に一致する筈であり、これに一致したものと解された。

互変 2 対塩混合物の CRH の算出式 $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$ なる可逆反応の平衡が成立する互変 2 対塩の 4 種の根の量は任意の 3 種の量によって定まり、また著者の実験した 4 種の互変 2 対塩は吸湿過程と CRH の関係がほぼ明らかになったので、著者は第 4 報²⁾ で求めた 3 成分系 (水を加えて 4 成分系) の場合の考え方がこれらの混合物にも拡張できるものと考えた。これによれば Fig. 2 の A, B, C, D の各単独飽和溶液中の水の活動度係数を $f_{1a}, f_{1b}, f_{1c}, f_{1d}$ とし, w, z の溶液中のそれを f_{1w}, f_{1z} とすれば, f_{1w} は f_{1a} と f_{1b} の小さい方にほぼ等しく, f_{1z} は f_{1a} と f_{1d} の小さい方にほぼ等しいと考えられる。さらに P_1, P_2, h の溶液中の水の活動度係数を $f_{1P_1}, f_{1P_2}, f_{1h}$ とし, 同じ溶液上の相対湿度を H_{P_1}, H_{P_2}, H_h であらわせば, Fig. 2. 2 の安定な 1 対塩 B-D 混合物において, f_{1P_2} は f_{1w} と f_{1z} のうちの小さい方にほぼ等しいと考えられるから, 結局 f_{1P_2} は f_{1a} と f_{1b} と f_{1d} のうちの最小なるものにほぼ等しいことになる。したがってこれを k であらわせば

$$H_{P_2} = k \cdot x_{1P_2} \quad (1)$$

H_{P_2} ...relative humidity (CRH) of solution P_2
 x_{1P_2} ...mole fraction of water of solution P_2
 k ...coefficient

なる式が成立すると仮定される。不安定な 1 対塩 A-C 混合物の当量モル比, および A が当量より多い場合は (1) 式が成立し, C が多いときは f_{1b}, f_{1c}, f_{1d} のうちの最小のものを k' であらわすとき,

$$H_{P_1} = k' \cdot x_{1P_1} \quad (2)$$

H_{P_1} ...relative humidity (CRH) of solution P_1
 x_{1P_1} ...mole fraction of water of solution P_1
 k' ...coefficient

が成立すると仮定される。

Fig. 2. 3 の B-D 混合物は f_{1b} と f_{1d} の最小のものを k'' であらわせば

$$H_h = k'' \cdot x_{1h} \quad (3)$$

H_h ...relative humidity (CRH) of solution h
 x_{1h} ...mole fraction of water of solution h
 k'' ...coefficient

が成立すると仮定される。A-C 混合物は A と C が当量モル比のときは (3) 式, A が多いときは (1) 式, C が多いときは (2) 式が成立すると仮定される。

(1), (2), (3) 式で計算した CRH と実測値を Table I に示すが, 両値は一般にほぼ一致している。また 25° における塩化カリウム-硝酸ナトリウム, 硝酸カリウム-過塩素酸ナトリウム混合物の未平衡法による CRH が h の飽和液法による値と一致するものとすれば, これらの値は (3) 式による計算値にさらによく一致することとなる。したがって著者の仮定は 4 種の互変 2 対塩混合物には近似的に成立するとみなして差支えない。

終わりに臨み, 終始御懇切なる御指導を賜りました京都大学 中垣正幸教授, 種々御便宜を賜りました神戸医大 米谷忠逸薬劑部長に深甚の謝意を表します。また終始実験に協力されました米沢昭三薬劑員, X 線回折を担当されました兵庫県工業奨励館 橋詰源蔵氏に厚くお礼申し上げます。

神戸医科大学付属病院薬劑部