

気液平衡データブック

ローガン

フリドマン 著

カファロフ

平田光穂 訳

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ ИНСТИТУТ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ

В.Б.КОГАН, В.М.ФРИДМАН, В.В.КАФАРОВ

РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ ЖИДКОСТЬЮ И ПАРОМ

СПРАВОЧНОЕ ПОСОБИЕ

Книга первая

ЭКЗ/14



ИЗДАТЕЛЬСТВО « НАУКА »
МОСКВА · ЛЕНИНГРАД
1 9 6 6

序 文

気液平衡データは溶液を取り扱う科学技術の諸問題を解決する際に不可欠なものである。これらのデータは、特に蒸留や精留によって液体混合物を分離するための技術的なプロセスや装置の設計の計算に必要である。

最近の化学、石油化学、石炭化学、木材化学、油脂化学その他の工場ではこのようなプロセスの役割はきわめて大きい。そしてそれは石油や木材その他の天然資源を用いる化学の急激な発展と、その結果としての製品の品質に対する要求の増加に伴って、ますますその重要性を増している。

気液平衡関係についての理論および実験については非常に多くの研究がなされ、各種の雑誌に発表されている。われわれは多数の実測値を順序よくまとめて記載し、気液平衡関係の最もよく用いられ、かつ信頼できる測定法および平衡データの検討法と、処理の方法を示すことを目的としている。

このような目的のために、本書は2部からなっている。第I部では気液平衡の実測法と得られたデータの検討法について述べ、第II部には2成分系および多成分系の平衡データが示されている。

本書で実験データを系統的に並べるにあたって、それらの精度を検討するという問題が生じてくる。なぜなら発表された大部分の研究では実測値の検討はなされていないからである。いくつかの系に対してデータを検討した結果をみると、これらのデータはいろいろな精度をもっていることがわかる。これはきわめて当然のことで、研究者が異なれば測定法も異なるし、また用いた物質の純度もそれから組成を決定する精度も異なるからである。したがって、もし熱力学的な検討に耐えるデータだけを載せることにすると、実用上は非常に興味がある多数の系を除外せざるをえなくなる。しかし精留によって混合物を分離する際の諸問題を解決するためには、まず本書を用いることを考慮して、われ

われはそれらを除外するのはよくないと考えた。この際、われわれは、データが使われる目的に適した精度をもてばよいことと、必要ならば本書に記述されている方法で検討ができるということを基本に考えたわけである。

気液平衡の実測データの最も一般的で精度のよい検討法は、最近ますます普及してきた溶液の熱力学理論に基づいている。この際実際に使われているのは、厳密な一般平衡式ではなく、それからいくつかの仮定に基づいて導かれた個々の式である。これらに関連してこれらの式の基礎となっている仮定の要点を、読者が理解できるようにいくつかの重要な式についてはその誘導を示す必要がある。上述のような実用性と、溶液の熱力学的理論に含まれる数学的な厳密性とを同時に満たすことは大変むずかしいので、後者はある程度犠牲にせざるをえない。

一連の非常に重要な問題の検討、特に熱力学的関数およびそれらの間の関係を求めることは省略せざるをえなかった。なぜならば、これらの問題は普通の化学熱力学の教科書と重複するおそれがあるからである。

溶液の熱力学理論を検討するにあたっては、気液平衡の実測データの健全性の検討に用いられるように特に注意を払った。この際、平衡データの計算法の理論的基礎については、これらの方法がきわめて重要な実用的な価値があるので述べないわけにはいかない。

かくして本書の第 I 部では十分に広い範囲の諸問題が取り上げられており、これらの多くは現時点の文献ではまとまった形では説明されておらず、また検討も十分になされていない。

これらの問題についての詳細な研究は別の課題であり、本書の目的の範囲外のことと、われわれは本書では平衡データの決定と検討に対して必要な重要な原理と方法についての研究だけに限った。また記載もれの実験データについての読者からの指摘に対し、あらかじめ感謝の意を表しておきたい。

われわれはまたレニングラード大学の溶液論講座の A. V. Storonkin 教授と A. G. Morachevskii および M. P. Susarev 講師から本書についての批判と貴重な御注意をいただいたことに対し深く感謝したい。

著 者 ら

訳 者 序 文

気液平衡関係が、蒸留をはじめとする分離操作の基礎的な知識としてなくてはならないものであることはよく知られており、昔から気液平衡の実測と、データの検討および推算の方法について、多数の研究が行なわれてきている。1956年にアメリカの J.C.Chu らによって出版された“Vapor-Liquid Equilibrium Data”は1954年までの気液平衡データを集録したもので、たいへん便利なものであり、また1958年に出版されたチェコの E.Hála らの“Vapour-Liquid Equilibrium”は、気液平衡関係の測定法とデータの検討法を詳細に論じたもので、巻末には1956年までのデータの文献の一覧表が載せられ、これまた貴重な著書である。

本書は、Kogan 教授らによって1957年にソ連で出版され、その後1961年にドイツ語に翻訳された、“Handbuch der Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte”を全面的に充実、加筆した力作である。著者らの序文にもあるように第I部は気液平衡関係の測定法とデータの検討法の解説にあてられ、第II部は2157系に及ぶ気液平衡データが集録され、名実ともにこの方面のハンドブックとしては最高のものである。特に著者らの研究をはじめとするソ連における研究が多数載せられていることも大きな特徴といえよう。

訳者の研究室では、旧版も新版もいずれもきわめて便利に使用させていただいていたわけであるが、ロシア語の本であるため、広く一般の人に知られ利用していただくには、言語上の難があると考えていたところ、講談社サイエンティフィック社より新版の翻訳出版の話がありよろこんで翻訳をお引き受けした次第である。しかしながら訳者にとってもロシア語は必要なときに論文を読む程度であり、日常の用に追われながら少しずつ訳したので、結局半年近くもかかってようやく訳し終えた次第である。原著にある誤植やデータや文献のあやま

りなどではできるかぎり訂正したし、また誤訳がないことを期しているが、訳のたどたどしいところも多く、読者諸賢の御叱正、御教示をお願いする次第である。

日本語版の出版にあたって、第I部第2章の翻訳を担当し、校正に際しても多くの有益な助言をいただいた東京都立大学工学部助手の石川矯博士、および化学物質名とその記号について詳細に検討して下さい、多くの訂正をしていただいた講談社サイエンティフィックの早瀬弥生氏に対して心から感謝する。

1974年4月

平田光穂

目 次

第 I 部

1.	気液平衡の実測法	1
1.1	測定法の原理	1
1.2	試料の精製	2
1.3	混合物組成の決定	2
1.4	単蒸留の方法	5
1.5	循環法	6
1.6	流通法	13
1.7	溶解度に限度のある成分を有する系の気液平衡の測定装置	16
1.8	高圧と低温における気液平衡の測定法	21
1.9	混合物の分析にガスクロマトグラフィーを用いることを前提 とした気液平衡測定法	25
2.	沸点と蒸気圧の測定と相関	30
2.1	沸点の測定	30
2.2	不均一系の沸点測定法	34
2.3	蒸気圧の測定	35
2.4	気体物質の蒸気圧の測定	36
2.5	沸点と蒸気圧の相関法	37
3.	気液平衡データの計算法と検討法の理論的基礎	40
3.1	溶液の熱力学的理論	40
3.2	実験値の熱力学的処理の際の気相の非理想性の計算	50

4.	2成分系気液平衡データの検討法と補正法	58
4.1	系統的でない偶発的誤差の補正	58
4.2	Duhem-Margules 式を利用する際の仮定	59
4.3	Duhem-Margules 式による2成分系平衡データの検討	61
4.4	Herington と Redlich-Kister の方法による気液平衡データの検討	66
5.	3成分および多成分系における気液平衡データの検討と補正の方法	73
6.	気液平衡の実測データの補間法	86
6.1	2成分系	86
6.2	3成分系および多成分系	91
	文 献	96

第 II 部

	表の使い方	99
	2成分系の気液平衡データ	101
	3成分系の気液平衡データ	890
	多成分系の気液平衡データ	1256
	文 献	1284
	化学物質名索引 和 名	1315
	英 名	1355

1 気液平衡の実測法

1.1 測定法の原理

気液平衡の実測は気液間に平衡を成立させ、ついで各相の試料を採取し、それらを分析することである。正確な結果を得るためには、これらの操作のそれぞれを実行する技術が重要であり、また使用される物質の純度が大きく影響する。平衡を実測するために使用される基本的な方法は次の3つに分けることができる。

- 1) 単蒸留法
- 2) 循環法
- 3) 流通法

単蒸留法は大量の液から蒸気試料を留出させ、その間液組成が変化しないようにする方法である。循環法は蒸留器から蒸気を留出させ、それを凝縮させてから蒸留器にもどすことを、蒸留器中の液と凝縮した蒸気相の組成とが互いに平衡関係になるまで続ける方法である。流通法は不活性ガスを溶液と接触させながら流して、それから発生する蒸気で飽和させて、平衡に達した蒸気を分析する方法である。

一見簡単そうに見えるけれども正確な平衡のデータを得ることはかなり困難であり、そのためには一連の特別な手法が必要である。

一般に気液平衡に関する実験は予測できない誤差を伴うものである。その誤差には2つの型がある。すなわち偶然のものと系統的組織的なものである。偶然の誤差は実験データのばらつきとなって現われる。組織的な誤差のほうはたいへん複雑である。したがって常にそれらを除くように努めるべきである。

1.2 試料の精製

研究に用いる試料中の不純物の存在は平衡状態に影響を与え、また混合物の分析を非常に複雑にする。したがって、はじめの試料はできるだけ入念な精製を行なうべきである。蒸留、晶析などの物理的な精製法も用いられるが、またたとえば脱水剤による水分の除去のような化学的な方法も用いられる。液試料の精製には一般に実験室の蒸留塔による精留が用いられる。精留に当たっては中間留分を取り出せばよいが、もし必要ならばそれを再び蒸留にかければよい。蒸留による留出物の純度を調べるには留出物の物性、特に沸点が用いられ、それは蒸留の進行中容易に制御できる。沸点を用いないときには一般に屈折率と比重が用いられる。もちろん他の物性、たとえば電気伝導度、粘度も用いることができる。純度を定めるのには、不純物の量の変化に伴って大きく変化し、また非常に精度よく制御できるような物性を選ぶべきである。物性の測定のほかにも可能ならば化学的または物理化学的な分析法も利用するように常に努めなければならない。中でも有機物質の純度の決定には気液クロマトグラフィーの方法が最近盛んに用いられるようになってきている。

不純物の許容量はその不純物の性質と、得られるデータの精度に対する要求による。したがって測定に用いる試料の純度を一般的に規定することはできない。不純物の許容濃度としては試料と不純物の化学的な性質に大きな差があればあるほど、それだけ許容濃度を小さくする必要がある。たとえば有機物質からなる系の平衡を調べようとする場合に % のさらに百分のいくつという程度の不純物としての水分が結果に大きな影響を与えることもある。逆にたとえば異性体とか近い同族列などのような化学的性質の近い不純物が数 % もはいついても、得られるデータの精度にはほとんど影響を与えないこともある。

1.3 混合物組成の決定

気液平衡の研究には混合物の組成を求めることが必要であり、普通は分析の問題となるが、そのためには成分の割合によって溶液の化学的または物理的性質が変化することを利用するのである。分析法の選択に当たっては次の2つの要求に合うものでなければならない。すなわち、適当な精度が保証されることと分析に要する混合物の量ができるだけ少ないということである。

分析の精度は平衡の実験データの精度に直接影響する。一般に技術的な計算に用いられ

るデータを得るに当たっては、混合物の分析の誤差としての許容値は5%くらいを超えることはない。正確なデータを得たいときには悪くとも1%くらいの誤差を保証された分析法を選ぶべきである。

分析に必要な試料の量は研究の方法によって決定される。試料の量が少なくてすめばそれだけ一般には気液平衡をより速く測定することができるし、また実験を行なうのに試料の消費が少なくてすむ。このことは多くの場合かなり重大な意味をもっている。

混合物の組成の決定は成分の数の増加に伴って複雑となってくる。2成分混合物の分析は最も簡単である。その組成は1つの変数の値によって特性づけられる。したがって任意の性質と組成との関係は平面上で1つの曲線* で表わされる。分析のためには物性として組成とともに変わり、またその物性の測定が分析の精度に対する要求を満足してくれるようなものを選ぶべきである。このような目的のためには、もし可能ならば屈折率の変化を利用すると試料はほんの数滴でよいので非常に簡単である。

3成分系の分析はかなり複雑である。3成分系の組成は任意の2つの成分の組成を与えれば決定され、系のある物性と組成の関係は図で表わすと曲面となる。このことから3成分混合物の組成を決定するためには溶液の2つの異なった物性を測定しなければならない**。このことのために実験の労力が急に大となり、また組成を決める際の誤差も増す。測定に用いられる物性の組み合わせはいろいろありうる。可能な組み合わせの中から、最も労力が少なく、しかも適当な精度で組成が求められるものを選ばねばならない。3成分混合物の組成を決めるには、たとえば混合物の屈折率と密度を測定することが多い。組成のわかっている混合物に対する物性の測定値をもとにして、3角図上に屈折率と密度の一定の曲線をひく。両方の曲線群は互いにはっきりと交わるようにする。このようにして得られた“分析用三角図”の一例としてベンゼン—シクロヘキサン—ニトロメタン系⁹を図1に示す。

混合物の組成はこのような分析用三角図上にそれぞれの物性の一定値に対する曲線の交点として決定される。混合物の組成の変化によって物性が大きく変化すればするほど、また曲線群が互いに直角に近い角度で交わるほど、測定の精度が同じならば組成決定の誤差は小さくなる。

図1に示したのと同じような分析用三角図が任意の他の物性に対しても得られる。

* (訳注) 原文では直線となっているが曲線の意であらう。

** 文献¹¹には3成分系の組成を1つの物性だけを測って決定する方法について書いてあるが、気液平衡の研究にこのような方法を用いることはすすめられない。

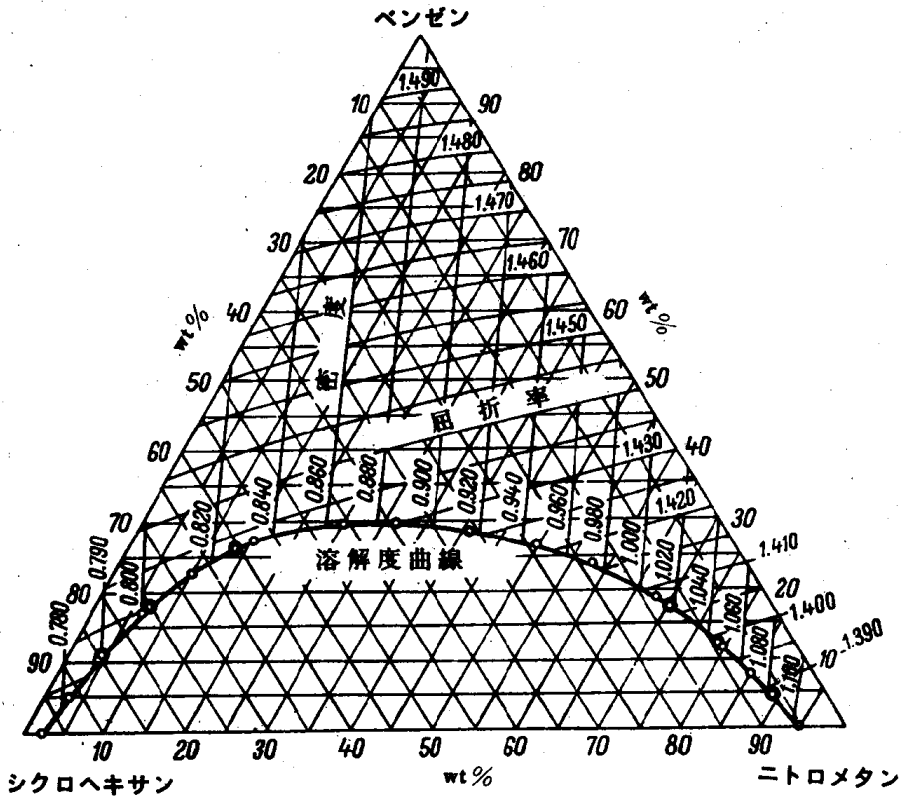


図1 ベンゼン-シクロヘキサン-ニトロメタン系の分析用三角図

ある場合には3成分系の組成の決定に対して、化学分析と物理的な分析とを組み合わせるほうがよいことがある。たとえばエチレンジアミン、シクロヘキサン、ベンゼンの混合物の組成の決定には次のような方法が用いられる。すなわち、まず少量の水で試料を洗った後で酸滴定によってエチレンジアミンの量を求め、炭化水素混合物のほうは屈折率でそれらの割合を決定するのである³⁾。すぐわかるように4成分またはそれ以上の成分を含む混合物の分析も上に述べたものと同様に行なうことができるが、さらに困難になる。したがって多成分系の気液平衡の実験的研究はきわめて少ない。このような場合には混合物の組成の決定にはガスクロマトグラフィーの方法を用いるのが普通である。この方法によれば、任意の数の揮発性物質からなる混合物を簡単に十分な精度をもって分析することができ、ますます広く用いられるようになってきている。この方法の基礎的な知識については成書⁴⁻⁷⁾をおすすめしたい。

1.4 単蒸留の方法

単蒸発（ときには単蒸留ともよばれる）の方法は気液平衡の実験法として最も古いものであろう。この方法の原理はきわめて簡単である。すなわち液混合物からその量に比較して少量の蒸気試料を留出させ凝縮させた後に分析を行なうのである。凝縮した蒸気の量は分析の方法によって決定されるのであるが、最初の液の量は、蒸気を留出させても液の組成がほとんど変化しない量が選ばれる。この方法を使って平衡を研究しようとするとき、必要なものは蒸留フラスコと留出する蒸気を液化するコンデンサーだけである。この方法は19世紀の終わりから20世紀の始めにかけての実験技術の発達にちょうど合っていたわけで、この期間には単蒸留の方法はかなり広く用いられた。

この方法を用いて平衡を研究するための実験装置の代表例を図2に示す。それはフラスコと連結されたコンデンサーとからなっている。混合物を仕込んだあとでコンデンサーを図のようにとりつけ、混合物を沸騰させて凝縮液がもどるようにする。このようにして平衡が成立したならば、コンデンサーをさかさまにして必要な蒸気量を流出させる。

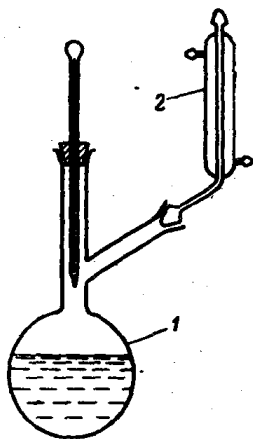


図2 単蒸留法で平衡を研究するための装置
1: 蒸留フラスコ, 2: コンデンサー

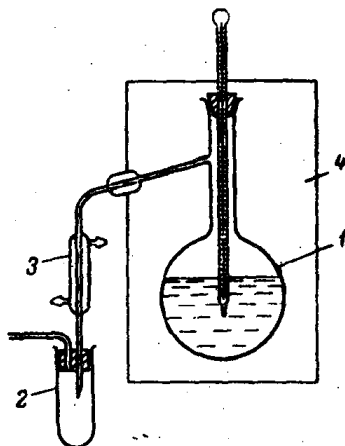


図3 恒温さうのある単蒸留法で平衡を測定する様式
1: 蒸留フラスコ, 2: 凝縮液受器
3: コンデンサー, 4: 恒温さう

このような測定法の特徴はその簡単さにあるが、この簡単さはみかけだけのものである。正確な結果を得るためには、フラスコ壁での分縮の可能性を除去することが必要であり、これがあると系統的な誤差を引き起こすことになる。このような誤差を避けるためにはフ

ラスコ壁から外気への熱損失を防ぐ必要がある。Rosanoff ら³⁾はこのために、装置全体を恒温そうに入れた。このような配置の様式を図3に示す。

原料の混合物を入れる傾斜枝管付きの蒸留フラスコは恒温そうに完全にはいっており、その温度は混合物の沸点より低くなっている。フラスコ内の液の温度が恒温そうの液の温度と等しくなったならば、凝縮液受器につないで真空ポンプでゆっくりと真空に引いてゆく。そして系の圧力が溶液上の蒸気圧に等しくなると溶液は蒸発しはじめる。蒸気はコンデンサーで凝縮して受け器に流れこむ。

単蒸留法のおもな欠点は、蒸気分縮を防ぐために必要な工夫が複雑であり、またかなり費用がかかることと、正確に平衡温度と圧を測ることがむずかしいことである。

上述の理由のために、単蒸留法は他の方法の出現とともに、普通の状態では液状の物質からなる系の平衡の研究にはほとんど、全くといってよいほど使われなくなったが、ごく少量の試料を必要とする分析法が最近発達したので、単蒸留法も適当に装置を变形して、特に2液相を形成するような系などに広く使用されるようになってきている。この方法はまた液化ガスを含む系の平衡の測定にとっても基礎的なものである。

1.5 循環法

循環法は普通の条件下で液状の成分からなる系の気液平衡関係の実測に最も広く用いられている。多種多様の構造をもった循環法用の装置が大気圧下および減圧や高圧における気液平衡の研究に広く用いられている。循環法の特徴は平衡相の試料の量を任意に選ぶことができることである。循環法用の装置の原理を図4に示す。

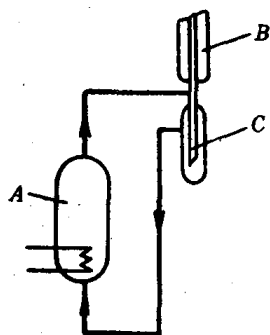


図4 循環法用の装置の原理
A: 蒸留器, B: コンデンサー,
C: 凝縮蒸気受器

原料となる混合物は蒸留フラスコに仕込まれる。加熱装置によって加熱されて混合物は沸騰する。蒸気はコンデンサーで液となって受け器にたまる。そこであふれた凝縮液はフラスコにもどる。このような“循環”は平衡が確立するまで続けられるのであって、それは蒸留フラスコから出る蒸気の組成が受け器からフラスコへもどる凝縮液に等しくなることである。また分析のために液相の試料はフラスコから、気相の試料は受け器から採取されるが、正確な結果を得るために

は、コンデンサーにはいる蒸気の組成が沸騰溶液から発生する蒸気の組成と相違しないことが必要である。このような相違は2つの原因によって起こりうる。すなわち蒸気のフラスコ壁での分縮と沸騰液からの飛沫同伴である。

上に述べたような正しくない結果の原因をなくす方法の違いによって、多数の循環法による装置の構造が提案されている。この型の装置およびその文献についての詳細な展望は成書⁹⁾に詳しい。

ここでは構造が簡単で、実用的にすぐれた特徴をもっているいくつかの基本的な装置だけに限ることとする。

A. Othmer の装置

Othmer¹⁰⁾ の装置は 1928 年に提案されたが、循環型の装置の中では事実上最も能率のよい装置で広く用いられている。Othmer が最初に発表した装置はその後多くの研究者によって利用されたが、Othmer 自身が後に改良型を発表している¹¹⁻¹³⁾。最もよく用いられている Othmer の装置の1つの型を図5に示す。

蒸留フラスコ (1) の上部に溶接された仕切り (2) があり、そこから装置の中心に管 (3) が配置されている。この管の中に温度計が差し込まれ、コルクで固定される。フラスコ内に試料液を仕込み、電熱的にフラスコの内部または外部から加熱して沸騰させる。発生した蒸気は管 (3) の中を温度計を包むように上昇し、管 (4) を通ってコンデンサー (5) にはいる。凝縮液は管 (6) の中を流れ落ちて受け器 (7) にたまる。管 (6) の中と外の圧力を等しくするために (8) の部分に径 2~3 mm の穴があいている。管から流れ

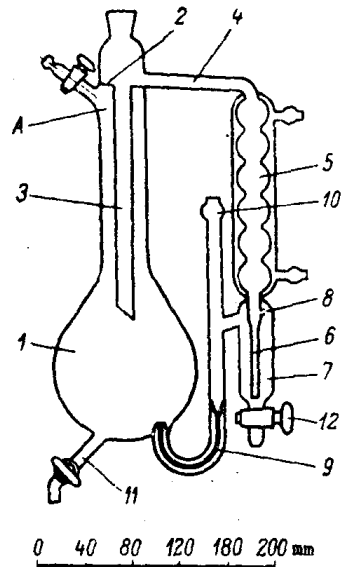


図5 Othmer の装置 (本文中に説明)

出た凝縮液は受け器の中にだんだんたまっていて受け器の側面についている管にあふれ出て、液封を兼ねた細管 (9) を通ってフラスコにもどる。(10) の口は系の圧を制御する際に用いられる。平衡到達後に液と蒸気の試料はコック (11) と (12) を通じて採取される。Othmer の装置の原型は図5のようであり、Othmer は測定上の困難を避けるためには、寸法や、部分部分の配置のしかたなどは変えないほうがよいといっているが、多くの研究者は

図5に示されたものとかかなり異なった寸法の装置を用いている。たとえばフラスコ内の液の容積は 100~500 ml で受け器の中の凝縮液は 3~35 ml となっている。

蒸留フラスコへの加熱は小さなガスバーナーや、フラスコの外部または内部への電熱器によってなされる。図6にはいろいろな種類のうちの一例として内部加熱の方法を示した。電熱線はコルクによってフラスコの口にはめこまれている。図7には突出した沸騰部分のあるものを示す。循環用管 (A) にはアスベストを1枚巻いてその上に電熱線が巻きつけてある。突き出し沸騰型ではフラスコ内の液のかくはんが保証される。

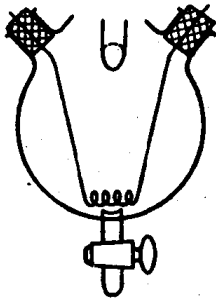


図 6 内部電熱加熱方式の1つの型

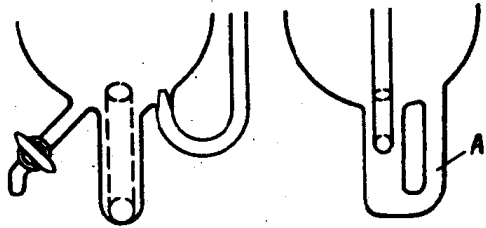


図 7 突出した電熱加熱の型式

Othmer の装置の原型では沸騰して発生した蒸気はフラスコ上部の中央の管の中を上昇するようになっているが、実験を始める前には装置の中には不活性ガス（たとえば空気）が充填しているために、フラスコ内の液が沸騰しはじめたら図5のせん (A) をあけて不活性ガスを追い出してフラスコの壁と中の管との間に蒸気を充填させる。これによって中の管内での分縮による蒸気組成の変化を防ぐことができる。装置の頭部での分縮による誤差を防ぐために、仕切り (2) は管 (4) のほうへ傾斜するようにしてある。管 (4) もまたコンデンサーに向かって少し傾斜している。このような工夫によって装置の頭部における凝縮液はコンデンサーへと流れ落ちることになる。

実測に当たっての大きな困難の1つは、これは Othmer の装置に限ったことではなく、すべてのガラス装置にあてはまることであるが、フラスコ内の溶液の沸騰が不均衡となって、液の部分的過熱によって突沸を起こすことである。このことの原因としては、ガラスのなめらかな面に蒸気生成の核がないことがあげられる。沸騰の不均衡は液の表面張力が大きければ大きいほど大となる。通常最も大きな困難は種々の物質の水溶液の沸騰に際して起こる。十分な数の蒸気生成核をもたせるために、フラスコ内に多孔質陶器の小片や片方の端を封じた 1~3 cm の長さの毛細管を入れたり、フラスコの底の内面にすりつぶしたガラスをくっつけたりする。この処置は非常に重要ではあるが、これによって常に沸騰

が正しく行なわれるとはかぎらない。突沸が起こるとフラスコ内の圧が急に高まり、そのためにフラスコ内の液は管(9)を通して凝縮液受器の中へ流れ込む。突沸が起こると装置の大きさによって圧力が脈動し、適当な注意をしないと正常な測定は不可能となる。

Othmer の装置の尺度としては次のことが定められている。

- 1) 管(9)のフラスコにはいる部分は3mmまで。
- 2) 凝縮液受器の液面は30~50mmだけ高い。

毛細管(9)は流れの抵抗となって、液がフラスコから凝縮液受器へと逆流しにくいようにしている。また受器とフラスコとの液面の差もこの目的のためである。この液面の差を突沸によって管(9)の中の液が高くなる分よりも高くしておけば液の逆流は不可能となる。液の逆流を防ぐために Othmer の装置の構造にかかっている尺度はときには十分ではないので、その後、管(9)の下の部分には流れの抵抗を増すために直径2mmの毛細管をつけるようになった。

Othmer の装置で誤差を除くためのすべての提案にもかかわらず、やはりいろいろな誤差が生ずる。蒸気空間を大きくすると飛沫同伴のための誤差を除くが、同時にフラスコから出ていく蒸気分縮の原因をつくる。蒸気が冷たい外壁にふれて凝縮するためにその組成は変化し、温度は下がる。この結果、管(3)の内と外の間温度差が生ずる。その結果、管(3)の内を通る蒸気は分縮する。このことを避けるために、蒸留フラスコの蒸気空間を保温することが始まり、また外界への熱損失を補償するために電熱が用いられる。この結果蒸気の過熱を防ぐために加熱の強度を制御する必要が起り、測定の操作は複雑となる。これによる困難は装置が大きくなればなるほど大きくなる。したがって最近ではあまり大きくない装置が用いられる傾向がある。このことはまた採取試料の量が少なくとも混合物の組成を決定することができる技術の進歩をもたらした。

蒸留フラスコに断熱状態をつくるのがむずかしいこと、実験に際して試料を余計に使わなければならないこと、また平衡の達成のために長い時間(1~3時間)を要することが Othmer の装置とその多くの変形の欠点といえる。しかしながら、この型の装置は大気圧または減圧下の気液平衡の測定に広く用いられている。

B. Bushmakin の装置

Bushmakin によってつくられた循環型装置では Othmer 型と同じく、沸騰液から蒸気を取り出す空間を蒸気自身で保温する。これらの装置の間の差は Bushmakin の装置では Othmer の装置と違って、流れている蒸気流によって保温することである。ガラス製の装