



Title	青酸合成の研究(第九報)：青酸の水に対する溶解度に就て
Author(s)	堀内, 壽郎; HORIUTI, Juro; 田部, 浩三 他
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 8, 24-36
Issue Date	1952-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22436
Type	departmental bulletin paper
File Information	8_P24-36.pdf



青酸合成の研究 (第九報)

青酸の水に対する溶解度に就て*

堀内 壽郎 田部 浩三

Synthesis of Prussic Acid. Part IX.

On the Solubility of Prussic Acid for Water

Juro HORIUTI and Kozo TANABE

Abstract

The solubility of prussic acid for water was determined over the temperature range from 0°C to 70°C by mathematically analysing the variation of hydrogen cyanide concentration in a series of bottles each containing initially pure water, hydrogen cyanide solution of known concentration and pure water, caused by passing a known amount of dry air thru the series.

The result is in terms of Ostwald's solubility 482 at 0°C, 330 at 10°C, 252 at 18°C, 238 at 20°C, 172 at 30°C, 125 at 40°C, 88 at 50°C, 69 at 60°C and 57 at 70°C. The heat of dissolution derived from above data is 5.1 ± 0.4 Kcal.

1. 緒 言

青酸合成の研究第二報¹⁾及び第三報²⁾に確めた様にトリア添加硫酸觸媒存在に於て一酸化炭素とアンモニアから青酸を合成する反應は實際的に次の化學方程式に従つて起る。



従つてこの方法を工業化して生成した青酸を苛性アルカリで固定しようとするれば等モルの炭酸ソーダを副生して苛性アルカリを浪費する。鐵鹽を以つて青酸を黃血鹽として固定する方法は既に工業的に行われているが、その操作が複雑なるのみならず固定した青酸の全部を回収することが出来ない。

従つてもつと簡単な操作により青酸を炭酸ガスから分離することが望ましい。青酸の水に対する Ostwald 溶解度^{*)}が甚だ大きく 18°C に於て 200 乃至 300 であるに對し炭酸ガスのは同じ狀況に於て殆ど 1 である。従つて反應ガスからアンモニアを除去した後、これを水で洗滌することにより實際的に青酸を炭酸ガスから分離採取することが出来る。

* 觸媒研究所報告 第58號

1) 木下, 矢野, 佐藤; 觸媒, 第五輯 (昭24) 60

2) 矢野, 金井; 觸媒, 第七輯 (昭26) 1

*) 溶解平衡に於ける液相中の青酸濃度と氣相中の濃度との比。

青酸合成の研究

然し反應ガス中の青酸濃度は常壓に於ける最適状況に於て高々6%位である。そうすれば18°Cに於て青酸を飽和するまで水に吸収させたとしても、得られた水溶液中の青酸濃度は0.7 mol/l.*) 以下である。これを苛性アルカリで中和して得られる青化アルカリの濃度は勿論これと同等以下であるから、苛性アルカリ溶液にしてから濃縮するとすれば、多量にある水を完全に蒸發しなければならぬ。それよりも中和する前に揮發し易い青酸を部分的に蒸發させて濃縮する方が熱經濟上有利である。然しこれを行う分溜装置を設計するためには各温度に於ける青酸の溶解度を測定しておく事が必要である。この理由により0°Cから70°Cまでの溶解度を測定した。

その測定操作は出来るだけ單純なものでなければならない。この程度の大きさの溶解度を測定する従來の方法は稍々複雑であつて、それだけ青酸の猛毒による危険の多いことが豫想されるからである。依つて多少計算に手間が掛つても實驗操作自體は出来るだけ單純になる様に純水、既知濃度の青酸溶液及び純水を夫々入れた三個の洗瓶を順に直結してこれに一定速度で既知量の空氣を通過させた上、第二、第三の洗瓶中の青酸濃度を測定し、その結果を解析して溶解度を決定する方法を取つた。

2. 青酸試料³⁾

約90°Cに熱した濃硫酸、水、硫酸第二鐵の混合液(重量比1:0.4:0.02)に青酸カリ溶液(水と工業用青酸カリの重量比1.2:1)を分液漏斗から徐々に滴下し、發生せる青酸ガスを一旦凝縮管を通して凝縮させ、50°Cに熱した硫酸及び鹽化カルシウム管を通した後、氷と鹽の寒劑で冷した瓶に導く。こうして得られた無水青酸を蒸溜水で稀めて用いた。

3. 實驗操作並びに結果

第一圖に示す様に容量各々200c.c.の洗瓶(S)に純水を、(I)に1%以下の既知濃度**の青酸溶液を、(II)に再び純水を何れも150c.c.宛入れ、(I)及び(II)の重量を測つた後、これ等を(S)、(I)、(II)の順に直結して恒溫槽に沈め、(II)の端から水流ポンプで一定速度で引いて、ソーダ石灰管並びに氣體流速計を通して入つて來た空氣が(S)、(I)、(II)を順次通過するようにした。

*) 常壓18°Cに於ける氣相中の青酸濃度は $\frac{1}{22.4 \times 291/273} \times 0.06 = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ である。溶解度が270ならば、その定義により液相中の青酸濃度は $270 \times 2.5 \times 10^{-3} = 0.68 \text{ mol/l}$

3) Alfons Klemenc; Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen. 149

K. H. Slotta; Ber. Deutsch. Chem. Ges. 67 (1934) 1030

Liebig's Annalen der Chemie; 357, (1907) 318

***) 18°Cの結果によれば、この邊の濃度では溶解度が濃度に殆んど無關係に恒定であつて解析に便利だからである。

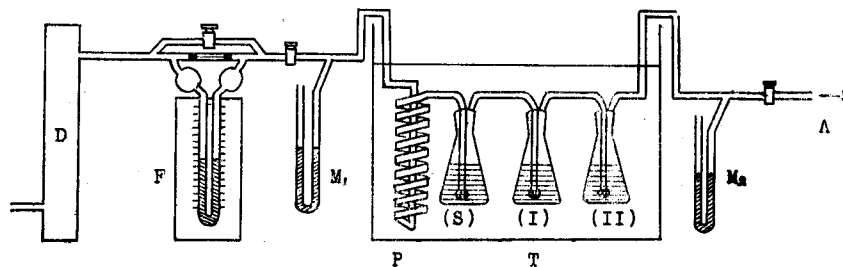
第 1 表
青酸溶解度の測定結果

實驗 番 號	實 驗 溫 度	空 氣 通 過			青 酸 濃 度 mol/l.			青酸溶液の量 (gm)				壓 mmHg			γ^I	γ^{II}	γ	$\bar{\gamma}$
		速 度 c.c/ min.	時 間 min.	全 量 c.c.	(I)		(II)	(I)		(II)		大 氣 壓 P_B	M_1	M_2				
					通氣前	通氣後	通氣後	通氣前	通氣後									
					C'_{L0}	C'_{L}	C''_{L}	通氣前	通氣後									
1	18.05 ±0.05	233.0	50.0	11650±88	0.1213 ±0.0003	0.0889 ±0.0003	0.0265 ±0.0003	246.9	246.7	237.4	237.7	755.5	68	74	258±4	233±8	251±10	252±11
2	"	163.0	50.0	8150±82	0.1213 ±0.0003	0.0971 ±0.0003	0.0213 ±0.0003	246.6	246.5	237.4	237.5	756.0	100	105	251±5	233±8	250±10	
3	"	68.0	51.0	3468±78	0.1178 ±0.0003	0.1071 ±0.0003	0.0099 ±0.0003	246.8	246.6	237.2	237.4	757.0	25	31	250±11	235±15	247±15	
4	"	163.0	70.0	11410±110	0.1199 ±0.0003	0.0891 ±0.0003	0.0255 ±0.0003	246.9	246.7	237.3	237.4	757.0	50	56	264±5	240±15	258±15	
5	"	167.0	76.0	12692±119	0.3460 ±0.0005	0.2460 ±0.0005	0.0800 ±0.0005	246.5	246.2	237.1	237.4	760.0	52	58	261±3	230±10	255±10	
6	"	167.0	54.0	9018±88	0.2330 ±0.0005	0.1820 ±0.0005	0.0435 ±0.0005	247.1	246.7	237.4	237.8	761.0	50	56	254±4	230±10	250±12	
7	20.1 ±0.05	163.0	50.0	8150±82	0.0244 ±0.0002	0.0193 ±0.0002	0.0045 ±0.0002	246.9	246.8	237.2	237.3	756.5	50	56	239±14	220±15	235±15	238±12
8	"	"	"	"	0.0847 ±0.0002	0.0672 ±0.0002	0.0151 ±0.0002	246.9	246.9	237.2	237.3	755.0	50	56	243±5	225±10	238±10	
9	"	"	"	"	0.3042 ±0.0005	0.2408 ±0.0005	0.0540 ±0.0005	246.6	246.4	237.2	237.4	755.0	48	54	246±4	228±10	240±10	

獨
錄

10	30.20 ±0.05	166.5	57.5	9574± 93	0.1355 ±0.0005	0.0907 ±0.0005	0.0358 ±0.0005	246.9	246.8	237.2	237.3	760.0	52	60	169± 3	160± 5	168± 5	172± 7
11	30.05 ±0.05	72.0	50.0	3650± 76	0.0973 ±0.0003	0.0845 ±0.0003	0.0118 ±0.0003	246.8	246.5	237.4	237.8	757.5	29	35	178± 4	160± 8	175± 8	
12	40.2 ±0.1	166.5	58.5	9740± 94	0.1349 ±0.0005	0.0762 ±0.0005	0.0420 ±0.0005	246.8	246.5	237.2	237.5	760.2	52	59	126± 2	120± 4	125± 4	125± 4
13	50.0 ±0.1	162.5	61.0	9913± 97	0.1349 ±0.0005	0.0570 ±0.0005	0.0470 ±0.0005	247.0	247.0	237.5	237.6	762.0	52	60	90± 2	86± 2	89± 2	88± 3
14	"	73.0	50.0	3650± 76	0.0786 ±0.0003	0.0569 ±0.0003	0.0180 ±0.0003	246.8	246.5	237.2	237.5	758.5	40	46	88± 3	84± 3	87± 3	
15	60.0 ±0.5	161.0	60.0	9660± 96	0.1349 ±0.0005	0.0407 ±0.0005	0.0446 ±0.0005	246.9	246.7	237.4	237.9	762.0	52	58	70± 1	67± 2	69± 2	69± 2
16	70.0 ±1.0	73.0	50.0	3650± 76	0.0777 ±0.0003	0.0399 ±0.0003	0.0270 ±0.0003	246.8	246.5	237.2	237.5	758.0	45	56	58± 1	56± 2	57± 2	57± 2
17	0.0 ±0.1	163.5	60.0	9810± 96	0.1324 ±0.0005	0.1157 ±0.0005	0.0153 ±0.0005	246.8	246.8	237.3	237.4	759.0	50	56	491±22	440±30	485±33	482±33
18	"	163.5	60.0	9810± 96	0.1324 ±0.0005	0.1155 ±0.0005	0.0154 ±0.0005	246.9	246.8	237.3	237.4	759.0	50	56	485±22	430±30	478±33	
19	10.7 ±0.1	163.0	50.0	8150± 82	0.0967 ±0.0005	0.0821 ±0.0005	0.0131 ±0.0005	246.7	246.6	237.4	237.6	758.0	52	56	337±16	300±30	330±30	330±30
誤差		±1.5	±0.2	—	—	—	—	± 0.2	± 0.2	± 0.2	± 0.2	± 0.5	± 2.0	± 2.0	—	—	—	—

觸 媒



第 1 圖

一定時間後 (I) 及び (II) を恒溫槽から取り出し、溶質が殆んどすべて液相中にある様これをしばらく碎氷中に浸した後、取り出して (I) 及び (II) の重量を測つた上、各溶液を二回宛取り出して、各溶液中の青酸濃度を $\frac{1}{10}$ 乃至 $\frac{1}{20}$ 規定硝酸銀で滴定した。⁴⁾

その結果を第一表に示す。

第一表に於て「溫度」は恒溫槽の溫度を、空氣通過の「速度」は氣體流速計で測られた速度を、「全量」はその速度と空氣通過の「時間」との積を天々示す。洗瓶 (II) の通氣前の濃度は勿論零である。「青酸溶液の量」は通氣前後に天秤で測られた溶液の重量を示す。表に示す如く (I) 及び (II) の溶液量は實驗誤差範囲内で変わらない。また大氣壓 P_B は氣壓計で測られた値を、「 M_1 」及び「 M_2 」は夫々壓力計 M_1 及び M_2 の讀みを示す。

r^I はこの實驗結果を後に述べるやうに解析して算出された (I) 中の液相及び氣相中の濃度 C_L^I 及び C_G^I の比

$$r^I = \frac{C_L^I}{C_G^I} \quad (1. a)$$

を、 r^{II} は同様に算出された (II) 中の液相及び氣相中の濃度 C_L^{II} 及び C_G^{II} の比

$$r^{II} = \frac{C_L^{II}}{C_G^{II}} \quad (1. b)$$

を、 r は平衡に於ける氣相及び液相の濃度の比、即ち Ostwald 溶解度の眞値を示す。 \bar{r} は各測定溫度に於ける r の平均値を示す。

各行の下に付記された誤差限界は測定方法からきまる其の行の各量に共通なものを示す。共通でない場合には行中の各量に付記した。

r^I 、 r^{II} 及び r に付記された誤差限界は夫等の基礎測定値と次節の解析によつて得られる夫等の表式とから誤差論によつて算出されたものである。

4. 實驗結果の解析

第 1 表の實驗事實により各溶液の容積は通氣により變化しないとし、 r_I 及び r_{II} は濃度に

4) I. M. Kolthoff and E. B. Sandell; Text book of quantitative inorganic analysis 456, 545
I. M. Kolthoff; Die Massanalyse. 248

青酸合成の研究

無関係に恒定であるものとし、次の様に実験結果を解析して r^I 及び r^{II} を求めた。

(A) 先ず (I) について次の様に推論する。

(I) から dt 時間内に運び去られる青酸の量は、単位時間に通過する氣體の容積を v 、氣相に於ける青酸の濃度を C_G^I とすれば $v C_G^I dt$ である。一方単位時間に吸込まれる實驗温度の乾燥空氣の容積を v_0 、その狀況に於ける濃度を C 、(I) の氣相中に於ける氣體の全濃度を C^I 、水蒸氣濃度を C_w とすれば、乾燥空氣の濃度と (I) の氣相中の濃度との比は $C : C^I - C_w - C_G^I$ であるから次の關係がある。

$$v = v_0 \frac{C}{C^I - C_w - C_G^I}$$

従つて dt 時間内に (I) から持ち去られる青酸のモル數は

$$\frac{v_0 C C_G^I dt}{C^I - C_w - C_G^I}$$

になる。

一方氣液兩相の容積を V_G^I 及び V_L^I 、液相中の青酸濃度を C_L^I とすれば、(I) の中にある青酸の全モル數は $V_L^I C_L^I + V_G^I C_G^I$ であるから青酸の減量は

$$-d(V_L^I C_L^I + V_G^I C_G^I)$$

と表わされる。

これ等を等置して次の微分方程式を得る。

$$-\frac{v_0 C C_G^I dt}{C^I - C_w - C_G^I} = d(V_L^I C_L^I + V_G^I C_G^I) \quad (2)$$

(1. a) 及び (2) より

$$-v_0 C dt = (C^I - C_w) (V_G^I + r^I V_L^I) \frac{d(V_L^I C_L^I + V_G^I C_G^I)}{V_L^I C_L^I + V_G^I C_G^I} - d(V_L^I C_L^I + V_G^I C_G^I)$$

或いは積分して次式を得る。

$$(C^I - C_w) (V_G^I + r^I V_L^I) \log \frac{V_L^I C_{L0}^I + V_G^I C_{G0}^I}{V_L^I C_L^I + V_G^I C_G^I} = v_0 ct + V_L^I C_{L0}^I + V_G^I C_{G0}^I - V_L^I C_L^I - V_G^I C_G^I \quad (3)$$

但し $C^I - C_w$ は實際的に恒定なるものとした。付加記號 0 は $t = 0$ に於ける値を示す。

(I) 及び (II) の内容を分析する場合にはこれ等を恒溫槽から取り出して 0°C に冷却してから行うから氣相中の青酸は實際的に液相に集つて C_L^I なる溶液を作つてゐるとしてよい。

即ち

$$V_L^I C_{L0}^I + V_G^I C_{G0}^I = V_L^I C_{L0}^{II} \quad (4. a)$$

$$V_L^I C_L^I + V_G^I C_G^I = V_L^I C_L^{II} \quad (4. b)$$

(3) と (4) とにより r^I は次の様に表わされる。

$$r^I = \frac{v_0 ct + V_L^I (C_{L0}^I - C_L^I)}{\log C_{L0}^I (C_L^I (C^I - C_w) V_L^I - V_L^I)} - \frac{V_G^I}{V_L^I} \quad (5)$$

觸 媒

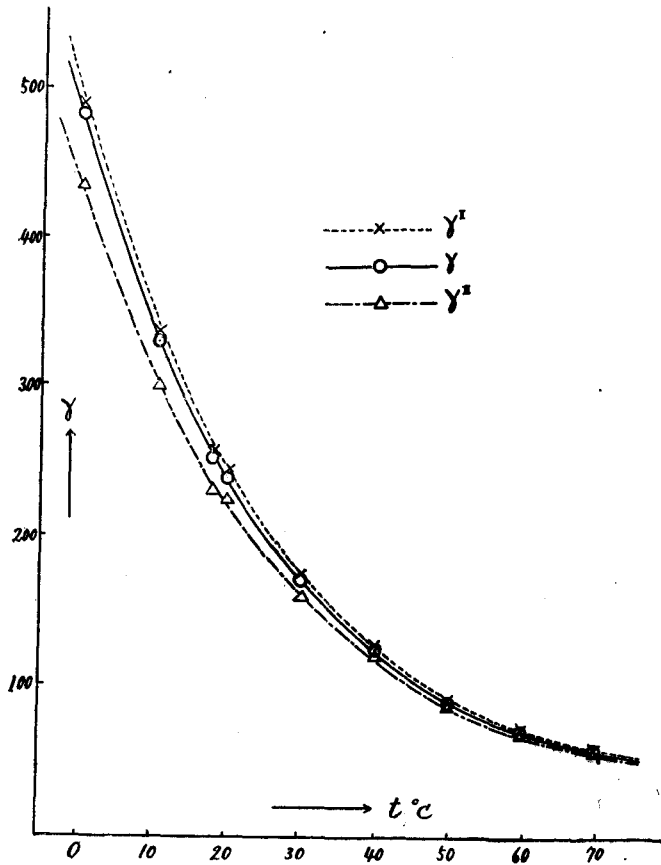
C, C^I は次の式に従つて計算された。

$$C = \frac{P_B - M_1}{RT}, \quad C^I = \frac{P_B - \{M_1 + \frac{2}{3}(M_2 - M_1)\}}{RT}$$

(S)(I)(II) の形及び溶液の量は同じであるから、一つの瓶の水柱によつて原因される圧減少は $\frac{2}{3}(M_2 - M_1)$ である。従つて (I) の気相では M_1 より $\frac{2}{3}(M_2 - M_1)$ 減少する。ここに R は氣體恒數、 T は絶對溫度である。

かくして(5)によつて計算された r^I を第1表に示す。

(5)式で與えられる r^I は溶解度の上限を與える。何となれば洗瓶を通過する氣泡中の青酸濃度は必ずしも平衡に於ける濃度に達していない。そうすれば氣相中の濃度は平衡に於けるものよりも小さく従つて溶液中の濃度とこれとの比と定義された r^I は平衡に於けるものよりも大きくならねばならぬからである。



第 2 圖

(B) 次に (II) に於ける青酸の收支について考える。

dt 時間内に (I) から (II) に供給される青酸の量を $d(V_L^I C_L^I + V_G^I C_G^I)$, 同時間内に (II) か

ら出て行く量を (I) に於けると同様に

$$\frac{C C_{\sigma}^{II} v_0 dt}{C^{II} - C_w - C_{\sigma}^{II}}$$

と表わせば (I) についてと同様の推論により次の微分方程式を得る。

$$-\frac{C C_{\sigma}^{II} v_0 dt}{C^{II} - C_w - C_{\sigma}^{II}} = d(V_L^I C_L^I + V_{\sigma}^I C_{\sigma}^I) + d(V_L^{II} C_L^{II} + V_{\sigma}^{II} C_{\sigma}^{II}) \quad (6)$$

但し第1表の結果により V_L 及び V_{σ} を恒定とした。ここに付加記号 II は C_{σ}^I 等に對應する諸量を表わす。

この微分方程式を解くため

$$C v_0 t = x \quad (7)$$

とおいて (5) を次の如く書き直す。

$$C_L^{I'} = C_{L_0}^{I'} e^{-\alpha x + \beta(C_L^{I'} - C_{L_0}^{I'})} \quad (8)$$

(8) は陰函数 $C_L^{I'}(x)$ を與える。

$$\text{ここに } \alpha = \frac{1}{\left(r^I + \frac{V_{\sigma}^I}{V_L^I}\right)(C^I - C_w) V_L^I}, \quad \beta = V_L^I \alpha$$

(8) によつて $C_L^{I'} e^{\alpha x}$ をマクローリン展開して x の二乗項以下を無視すれば次式を得る。

$$C_L^{I'} e^{\alpha x} = C_{L_0}^{I'} \left(1 + \alpha x + \frac{\alpha x}{C_{L_0}^{I'} \beta - 1}\right) \quad (9)$$

(1, a) と (4) により

$$V_{\sigma}^I C_{\sigma}^I \left(1 + \frac{V_L^I}{V_{\sigma}^I} r^I\right) = V_{\sigma}^I C_{\sigma}^I + V_L^I C_L^I = V_L^I C_L^{I'} = V_L^I C_{L_0}^{I'} e^{-\alpha x} \left(1 + \alpha x + \frac{\alpha x}{C_{L_0}^{I'} \beta - 1}\right) \quad (9')$$

これは $V_{\sigma}^I C_{\sigma}^I + V_L^I C_L^I$ 或いは $C_L^{I'}$ を x の陽函数として表わしている。

(9) は實際に計算してみたて (8) によつて與えられた $C_L^{I'}$ の有効數字4桁まで一致している。

依つて (6) の右邊第1項を (9) によつて書き直せば次式を得る。

$$d(V_L^I C_L^I + V_{\sigma}^I C_{\sigma}^I) = V_L^I dC_L^{I'} = V_L^I \frac{dC_L^{I'}}{dx} dx = V_L^I C_{L_0}^{I'} e^{-\alpha x} \left(\frac{1-\alpha x}{C_{L_0}^{I'} \beta - 1} - \alpha x\right) dx$$

一方 (6) の左邊第1項は (1, b) 及び (7) によつて次の如く書かれる。

$$\frac{C_L^{II} dx}{r^{II}(C^{II} - C_w - C_{\sigma}^{II})}$$

同じく (1, b) により (6) の右邊第2項は次の様に書き替えられる。

$$(V_L^{II} + V_{\sigma}^{II} r^{II}) dC_L^{II}$$

従つて (6) は次の様に書かれる。

$$\frac{dC_L^{II}}{dx} + H r^{II} \frac{C_L^{II}}{(C^{II} - C_w - C_{\sigma}^{II})} + \frac{V_L^I C_{L_0}^{I'} a}{H} e^{-\alpha x} \left(\frac{1-\alpha x}{C_{L_0}^{I'} \beta - 1} - \alpha x\right) = 0 \quad (10)$$

ここに $H = V_L^{II} + V_{\sigma}^{II} r^{II}$

(10) の第 2 項分母の C_G^{II} を x の函數とすれば同式は第 1 階線型微分方程式になる。(I) の場合と同様に

$$V_G^{II} C_G^{II} + V_L^{II} C_L^{II} = V_L^{II} C_L^{II'} \quad (11)$$

なることを假定してこれを解けば次式を得る。

$$C_L^{II'} = C_L^{II} (1 + V_G^{II} / V_L^{II} r^{II}) = C_{L0}^{II'} a e^{-\int_0^x \frac{dx}{H r^{II} (C^{II} - C_w - C_G^{II})}}$$

$$\times \int_0^x e^{-ax} (ax + \frac{ax-1}{C_{L0}^{II'} \beta - 1}) e^{\int_0^x \frac{dx}{H r^{II} (C^{II} - C_w - C_G^{II})}} dx \quad (12)$$

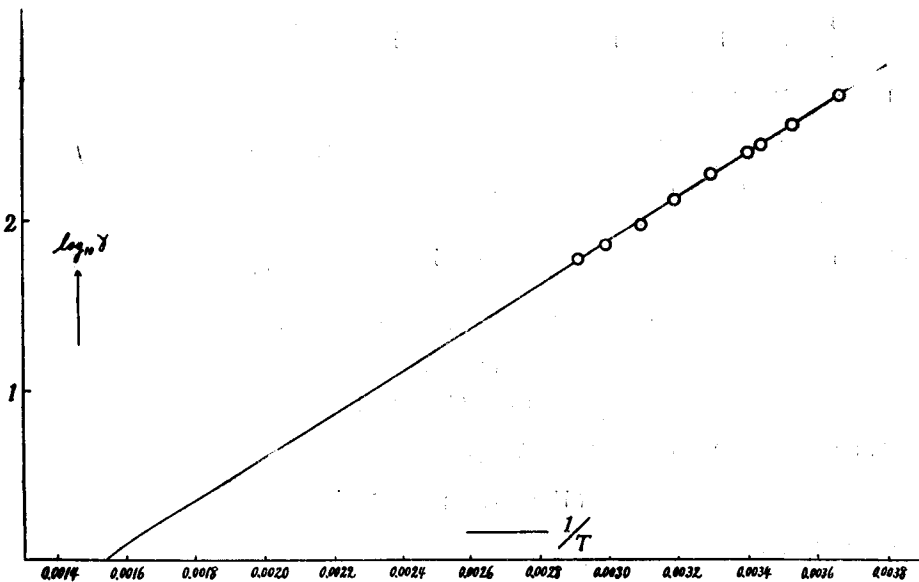
(12) の $C_G^{II}(x)$ を先ず省略して同式を積分すれば次式を得る。

$$C_L^{II'} = C_L^{II} (1 + V_G^{II} / V_L^{II} r^{II}) = \frac{C_{L0}^{II'} a}{\delta} e^{-\frac{x}{H r^{II} (C^{II} - C_w)}}$$

$$\times \left\{ e^{\delta x} (ax + \frac{ax-1}{C_{L0}^{II'} \beta - 1}) + \frac{1}{C_{L0}^{II'} \beta - 1} + \frac{a}{\delta} \left(1 + \frac{1}{C_{L0}^{II'} \beta - 1} \right) (1 - e^{\delta x}) \right\} \quad (13)$$

ここに $\delta = \frac{1}{H r^{II} (C^{II} - C_w)} - a$

(13) に實測の $C_L^{II'}$ と x とを入れて投試法につて r^{II} を求めれば (1, b) と (13) とにより C_G^{II} が x の函數として表わされる。これを (12) に入れて再び r^{II} 及び C_G^{II} の x 函數を求め、以下追つて同様にし、 r^{II} がそれ以上變らなくなるまで漸近計算を續けた。



第 3 圖

但し C^{II} には C^I の場合と同様にして導かれる次式によつて計算された値を入れた。

青酸合成の研究

$$C^{II} = \frac{P_B - M_2}{RT}$$

上式で與えられる r^{II} は溶解度の下限を與える。何となれば (II) 瓶中の液相の濃度は必ずしも平衡に於ける濃度に達していない。そうすれば液相中の濃度は平衡に於けるものより小さく、従つて溶液中の濃度と氣相中の濃度との比と定義された r^{II} は平衡に於けるものよりも小さくならねばならぬからである。

(C) 最後に溶解度の最確値 r を次の様に決定した。

以上の様にして定められた溶解度の上限 r^I 及び下限 r^{II} は豫期される様に高温では殆んど一致しているが低温では明かに實驗誤差範囲外の差異を示している。 r^I と r^{II} を平均して r の最確値とすることは高温では差支えないだろうが低温では十分な根據がない。依つて次の様に實驗結果を速度論的に解析して r を求めることにした。

先ず氣相液相間の溶質の交換は氣泡が洗瓶の硝子管の下端を離れてから液面に出るまでに行われるものとし溶質が液相から氣相へ一方的に入つて行く速度及びその逆操作の速度がそれぞれ液及び氣相の濃度に比例するものとして次の様に置く。

$$\frac{dC_G}{dt} = \vec{k} C_L - \overleftarrow{k} C_G \quad (14)$$

但し \vec{k} 及び \overleftarrow{k} は比例恒數である。

平衡状態に於ては $0 = \vec{k} C_L - \overleftarrow{k} C_G$

$$\therefore \frac{C_L}{C_G} = \frac{\overleftarrow{k}}{\vec{k}} = r \quad \therefore \overleftarrow{k} = \vec{k} r$$

従つて (14) は次の様に書ける。

$$\frac{dC_G}{dt} = \vec{k} (C_L - C_G r)$$

一つの氣泡が液面に到達するまでの間では C_L は實際的に恒定なるものとして上式を積分すれば次式を得る。

$$C_L > C_G r \text{ なるとき } -\log (C_L - C_G r) = r \vec{k}_1 t + \text{恒數} \quad (15. a)$$

$$C_L < C_G r \text{ なるとき } -\log (C_G r - C_L r) = r \vec{k}_2 t + \text{恒數} \quad (15. b)$$

(I) に於ては $C_L^I > C_G^I r$ 且つ $t=0$ のとき $C_G^I = 0$ なる條件によつて (15. a) の積分恒數を求めれば次式を得る。

$$-\log \frac{C_L^I - C_G^I r}{C_L^I} = r \vec{k}_1 t \quad (16)$$

(II) に於ては $C_L^{II} < C_G^{II} r$ 且つ $t=0$ のとき $C_G^{II} = C_G^I$ なる條件によつて次式を得る。

$$\log \frac{C_G^{II} r - C_L^{II}}{C_G^I r - C_L^{II}} = -r \vec{k}_2 t \quad (17)$$

実際には通過氣體は液面上部の氣相に達しても溶液と溶質の交換を行つてゐる筈であるが速度と濃度の比例關係並びに溶質氣體が洗瓶中にある時間中 C_L があまり變らないとする假定が許される限り $\vec{k}t$ の値が幾分變つて來るだけである。(I) 及び (II) は全く同じ構造であることにより、この變り方が (I) と (II) のについて同じとして (16) の $\vec{k}t$ を (17) のと等置すれば次の關係を得る。

$$\frac{C_L^I - C_G^I \gamma}{C_L^I} = \frac{C_G^{II} \gamma - C_L^{II}}{C_G^I \gamma - C_L^{II}}$$

或いは $K = \frac{\gamma^I - \gamma}{\gamma^I} = \frac{C_G^{II} \gamma - C_L^{II}}{C_G^I \gamma - C_L^{II}}$ (18)

(18) より $C_G^{II} = \frac{(1-K)C_L^{II} + K\gamma C_G^I}{\gamma}$ (19. a)

$$dC_G^{II} = \frac{(1-K)dC_L^{II} + K\gamma dC_G^I}{\gamma}$$
 (19. b)

(19) を (6) に代入して次式を得る。

$$\frac{(1-K)C_L^{II} + KC_G^I \gamma}{\gamma} \frac{dx}{C^{II} - C_w - \frac{C_L^{II}(1-K) + KC_G^I \gamma}{\gamma}} = V_L^{II} dC_L^{II} + \frac{V_G^{II}}{\gamma} \{ (1-K)dC_L^{II} + K\gamma dC_G^I \} + V_L^I dC_L^I$$

或いは

$$\begin{aligned} & - \frac{C_L^{II}(1-K)}{\gamma(C^{II} - C_w - C_L^{II} \frac{1-K}{\gamma} - KC_G^I)} dx - \frac{KC_G^I}{(C^{II} - C_w - C_L^{II} \frac{1-K}{\gamma} - KC_G^I)} dx \\ & = dC_L^{II} \left\{ V_L^{II} + \frac{V_G^{II}}{\gamma}(1-K) \right\} + KV_G^{II} dC_G^I + V_L^I dC_L^I \end{aligned}$$

一方 (9) より $V_L^I dC_L^I$, C_G^I , dC_L^I を x の函數に書き換えて次式を得る。

$$\begin{aligned} & \left\{ -V_L^I C_{L_0}^{I'} a e^{-\alpha x} \left(\frac{1-\alpha x}{C_{L_0}^{I'} \beta - 1} - \alpha x \right) - \frac{KV_G^{II} C_{L_0}^{I'} \alpha}{\gamma^I} e^{-\alpha x} \left(\frac{1-\alpha x}{C_{L_0}^{I'} \beta - \alpha x} \right) - \frac{P(x)}{C^{II} - C_w - C_L^{II} \frac{1-K}{\gamma} - P(x)} \right\} dx \\ & - \frac{C_L^{II}(1-K)}{\gamma(C^{II} - C_w - C_L^{II} \frac{1-K}{\gamma} - P(x))} dx = dC_L^{II} \left(V_L^{II} + \frac{V_G^{II}}{\gamma}(1-K) \right) \quad (20) \end{aligned}$$

ここに $P(x) = \frac{KC_{L_0}^{I'} e^{-\alpha x}}{\gamma^I} \left(1 + \alpha x + \frac{\alpha x}{C_{L_0}^{I'} \beta - 1} \right)$,

(20) は $C_L^{II} \frac{1-K}{\gamma}$ を省略すれば線型第 1 階微分方程式である。(11) を假定して (20) を解けば次式を得る。

$$\frac{C_L^{II'}}{\left(1 + \frac{V_G^{II}}{\gamma V_L^{II}} \right)} = C_L^{II} = \frac{C_{L_0}^{I'} a}{H'} e^{-\int_0^x \frac{(1-K) dx}{H' \gamma (C^{II} - C_w - P(x))}}$$

$$\times \int_0^x \left\{ e^{-ax} \left(\frac{ax-1}{C_{L'}\beta-1} + ax \right) \left(V_L + \frac{KV_G}{r} \right) - \frac{P(x)}{C_{II}-C_W-P(x)} \right\} e^{\int_0^x \frac{(1-K)dx}{H'r(C_{II}-C_W-P(x))}} dx \quad (21)$$

ここに $H' = V_L + V_G \frac{1-K}{r}$

$C_{L'}$ とこれに対応する x とに實測値を入れ(21)によつてこれ等に適合する r を投試法で求め、得られた値を(21)に入れれば $C_{L'}$ 従つて $C_{L'} \frac{1-K}{r}$ が x の函數として表わされる。これを更に(20)に入れて再び(20)を解けば

$$\begin{aligned} \frac{C_{L''}}{\left(1 + \frac{V_G}{r} \frac{1-K}{V_L}\right)} = C_{L''} &= \frac{C_{L'} a}{H'} e^{-\int_0^x \frac{(1-K)dx}{H'r(C_{II}-C_W-C_{L'} \frac{1-K}{r} - P(x))}} \\ &\times \int_0^x \left\{ e^{-ax} \left(\frac{ax-1}{C_{L'}\beta-1} + ax \right) \left(V_L + \frac{KV_G}{r} \right) - \frac{P(x)}{C_{II}-C_W-C_{L'} \frac{1-K}{r} - P(x)} \right\} \\ &\times e^{\int_0^x \frac{(1-K)dx}{H_x'r(C_{II}-C_W-C_{L'} \frac{1-K}{r} - P(x))}} dx \quad (22) \end{aligned}$$

(22)により再び r を投試法で求め同様な計算を行い、次に得られる r の値が同じになるまでこれを繰返した。第1表に示した r はこうして得られたものである。

以上の如くして定められた r は第2圖に示す様に理論の要求する通り $r' > r > r''$ なる關係を満足し、且つ r' に近い。

$\log_{10} r$ を $1/T$ に對して取れば 0°C と 70°C の測定範圍で全く直線關係を得る。而も溶媒の臨界點に於ては $r = 1$ にならなければならないから、この點と實測點とを曲線で結ぶことにより第3圖の様に實測溫度以上の溶解度を内挿することが出来る。

$\log_{10} r$ と $1/T$ との直線關係から次式

$$Q_s = -RT^2 \frac{\partial \log r}{\partial T} - RT^2 a + RT^*$$

によつて定められた溶解熱は $5.1 \pm 0.4 \text{ Kcal}$ である。但し a は溶媒の膨脹係數である。

18°C に於ける r はG. Bredig, M. Shiradoの 18°C に於ける青酸の蒸氣壓測定値より外挿

*) Q_s は恒溫恒壓の下に溶質を氣相から液相に移すとき發生した熱量を、移した溶質 1gm. mol に割付けたもの、即ち恒壓の溶解熱を示す。

**) [36頁註] Ostwald 溶液度は次の如く表わされる。

$$r = \frac{C_L}{C_G} = \frac{x/V_L}{p/RT} = \frac{RT}{V_L} \frac{x}{p}$$

従つて $x \rightarrow 0$ に於ける溶解度 r_0 は $\left(\frac{x}{p}\right)_{x=0}$ の値から算出される。

この溶解度の値はBredig及びShiradoの測定値(Landolt: Börnstein Erg. II. b. 1340)による x/p の値を $x=0$ に外挿して得られたものである。

觸 媒

法により得られるが**この計算によつて得られた $r_{18^{\circ}\text{C}}=270$ と本実験によつて得た $r_{18^{\circ}\text{C}}=252$ と略一致している。

5. 概 括

- 1 実験操作の簡単な溶解度測定法を考案し、これによつて 0°C 乃至 70°C に於ける青酸溶解度の上下限を求めた。
- 2 実験結果を速度論的に解析して Ostwald 溶解度の最確値を求めた。
- 3 各温度に於ける Ostwald 溶解度の最確値は次の如くである。

$t^{\circ}\text{C}$	0	10.7	18.1	20.2	30.2	40.2	50.0	60.0	70.0
\bar{r}	482	330	252	238	172	125	88	69	57

- 4 測定温度域で $\log_{10} r$ は $1/T$ の直線函数である。この直線関係から得られる青酸の水に対する溶解熱は $5.1 \pm 0.4 \text{ Kcal}$ である。