HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	青酸合成の研究(第九報)：青酸の水に對する溶解度に就て
Author(s)	堀内, 壽郎; 田部, 浩三
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

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

青酸合成の研究 (第九報)

青酸の水に對する溶解度に就て*

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 throu 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從つて起る。

$$2CO + NH_3 = HCN + CO_2 + H_2$$

從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黄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，その操作が複雜なるのみならず固定した青酸の全部を回收することが出來ない。

從つてもつと簡單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。青酸の水に對する 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。從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來る。

* 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。

然し反應ガス中の青酸濃度は常壓に於ける最適狀況に於て高々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收させたとしても，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裝置を設計するためには各溫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。

その測定操作は出來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なる從來の方法は稍々複雜であつて，それ丈け青酸の猛毒による危險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來るだけ單純になる樣に純水，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

第一圖に示す樣に容量各々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，ソーダライム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 $\frac{1}{22.4\times291/273}\times0.06=2.5\times10^{-3}$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 $270\times2.5\times10^{-3}=0.68$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

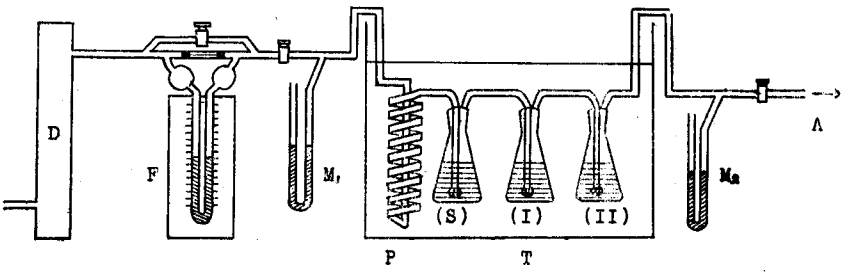
**) 18°Cの結果によれば，この邊の濃度では溶解度が濃度に殆んど無關係に恒定であつて解析に便利だからである。

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 速度 c.c/min.	空氣通過 時間 min.	空氣通過 全量 c.c.	青酸濃度 mol/l. (I) 通氣前 C'_{LO}	青酸濃度 mol/l. (I) 通氣後 C'_{L}	青酸濃度 mol/l. (II) 通氣後 C''_{L}	青酸溶液の量 (gm) (I) 通氣前	青酸溶液の量 (gm) (I) 通氣後	青酸溶液の量 (gm) (II) 通氣前	青酸溶液の量 (gm) (II) 通氣後	壓 mmHg 大氣壓 P_B	M_1	M_2	γ^I	γ^{II}	γ	$\bar{\gamma}$
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	
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	252±11
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	
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	238±12
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	

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	—	—	—	—



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に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，各溶液中の靑酸濃度を$\frac{1}{10}$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」との積を夫々示す。洗瓶(*II*)の通氣前の濃度は勿論零である。「靑酸溶液の量」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圍内で變わらない。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。

γ^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

$$\gamma^I = \frac{C_L{}^I}{C_G{}^I} \qquad (1.\,a)$$

を，γ^{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

$$\gamma^{II} = \frac{C_L{}^{II}}{C_G{}^{II}} \qquad (1.\,b)$$

を，γ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。$\bar{\gamma}$は各測定溫度に於けるγ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。

γ^I, γ^{II}及びγ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，γ_I及びγ_{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

無關係に恒定であるものとし，次の様に實驗結果を解析して γ^I 及び γ^{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，單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。一方單位時間に吸込まれる實驗溫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。

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

從つて 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。

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

(1. a)及び(2)より

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

或いは積分して次式を得る。

$$(C^I - C_W)(V_G{}^I + \gamma^I V_L{}^I)\log\frac{V_L{}^I C_{L0}{}^{I'} + V_G{}^I C_{G.0}{}^{I'}}{V_L{}^I C_L{}^I + V_G{}^I C_G{}^I} = v_0\,ct + V_L{}^I C_{L0}{}^I + V_G{}^I C_{G.0}{}^I - V_L{}^I C_L{}^I - V_G{}^I C_G{}^I \quad (3)$$

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 $C_L{}^{I'}$ なる溶液を作つているとしてよい。

即ち

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

$$V_L{}^I C_L{}^I + V_G{}^I C_G{}^I = V_L{}^I C_L{}^{I'} \qquad (5. b)$$

(3)と(4)とにより γ^I は次の様に表わされる。

$$\gamma^I = \frac{v_0\,ct + V_L{}^I(C_{L0}{}^{I'} - C_L{}^{I'})}{\log C_{L0}{}^{I'}/C_L{}^{I'}\,(C^I - C_W)\,V_L{}^I} - \frac{V_G{}^I}{V_L{}^I} \qquad (5)$$

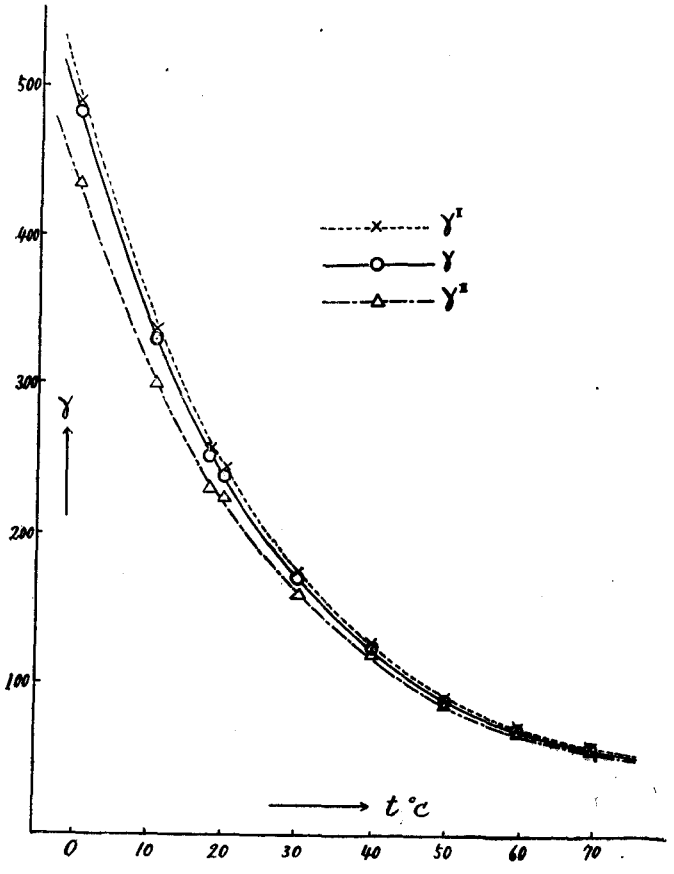
C, C^I は次の式に従つて計算された。

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

$(S)(I)(II)$ 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壓減少は $\frac{1}{3}(M_2 - M_1)$ である。從つて (I) の氣相では 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 γ^I を第1表に示す。

(5)式で與えられる γ^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靑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從つて溶液中の濃度とこれとの比と定義された γ^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) に於ける靑酸の收支について考える。

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

ら出て行く量を(*I*)に於けると同様に

$$\frac{C\,C_G^{II}v_0\,dt}{C^{II}-C_W-C_G^{II}}$$

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。

$$-\frac{C\;C_G^{II}\;v_0\;dt}{C^{II}-C_W-C_G^{II}}=d(V_L^I C_L^I+V_G^I C_G^I)+d(V_L^{II}C_L^{II}+V_G^{II}C_G^{II})\quad(6)$$

但し第1表の結果により V_L 及び V_G を恒定とした。ここに付加記號 *II* は C_G^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

$$C\,v_0\,t=x \qquad (7)$$

とおいて(5)を次の如く書き直す。

$$C_L^{I'}=C_{L0}^{I'}e^{-\alpha x+\beta(C_L^{I'}-C_{L0}^{I'})} \qquad (8)$$

(8)は陰函數 $C_L^{I'}(x)$ を與える。

ここに $\alpha=\dfrac{1}{\left(\gamma^I+\dfrac{V_G^I}{V_L^I}\right)(C^I-C_W)\,V_L^I}$ ， $\beta=V_L^I\,\alpha$

(8)によつて $C_L^{I'}e^{\alpha x}$ をマクローリン展開して x の二乘項以下を無視すれば次式を得る。

$$C_L^{I'}e^{\alpha x}=C_{L0}^{I'}\left(1+\alpha x+\frac{\alpha x}{C_{L0}^{I'}\beta-1}\right) \qquad (9)$$

(1, a)と(4)により

$$V_G^I C_G^I\left(1+\frac{V_L^I}{V_G^I}\gamma^I\right)=V_G^I C_G^I+V_L^I C_L^I=V_L^I C_L^{I'}=V_L^I C_{L0}^{I'}e^{-\alpha x}\left(1+\alpha x+\frac{\alpha x}{C_{L0}^{I'}\beta-1}\right)\quad(9)'$$

これは $V_G^I C_G^I+V_L^I C_L^I$ 或いは $C_L^{I'}$ を x の陽函數として表わしている。

(9)は實際に計算してみて(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。

$$d(V_L^I C_L^I+V_G^I C_G^I)=V_L^I dC_L^{I'}=V_L^I\frac{dC_L^I}{dx}dx=V_L^I C_{L0}^{I'}\,o^{-\alpha x}\left(\frac{1-\alpha x}{C_{L0}^{I'}\beta-1}-\alpha x\right)dx$$

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。

$$\frac{C_L^{II}\,dx}{\gamma^{II}(C^{II}-C_W-C_G^{II})}$$

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。

$$(V_L^{II}+V_G^{II}/\gamma^{II})\,d\,C_L^{II}$$

從つて(6)は次の様に書かれる。

$$\frac{d\,C_L^{II}}{dx}+\frac{C_L^{II}}{H\gamma^{II}(C^{II}-C_W-C_G^{II})}+\frac{V_L^I C_{L0}^{I'}\,\alpha}{H}e^{-\alpha x}\left(\frac{1-\alpha x}{C_{L0}^{I'}\beta-1}-\alpha x\right)=0 \qquad (10)$$

ここに $H=V_L^{II}+V_G^{II}/\gamma^{II}$

(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

$$V_G^{II}C_G^{II}+V_L^{II}C_L^{II}=V_L^{II}C_L^{II'} \tag{11}$$

なることを假定してこれを解けば次式を得る。

$$C_L^{II'}=C_L^{II}(1+V_G^{II}/V_L^{II}\gamma^{II})=C_{L0}^{I'}\,\alpha\,e^{-\int_0^x \frac{dx}{H\gamma^{II}(C^{II}-C_W-C_G^{II})}}$$

$$\times\int_0^x e^{-\alpha x}\left(\alpha x+\frac{\alpha x-1}{C_{L0}^{I'}\beta-1}\right)e^{\int_0^x \frac{dx}{H\gamma^{II}(C^{II}-C_W-C_G^{II})}}\,dx \tag{12}$$

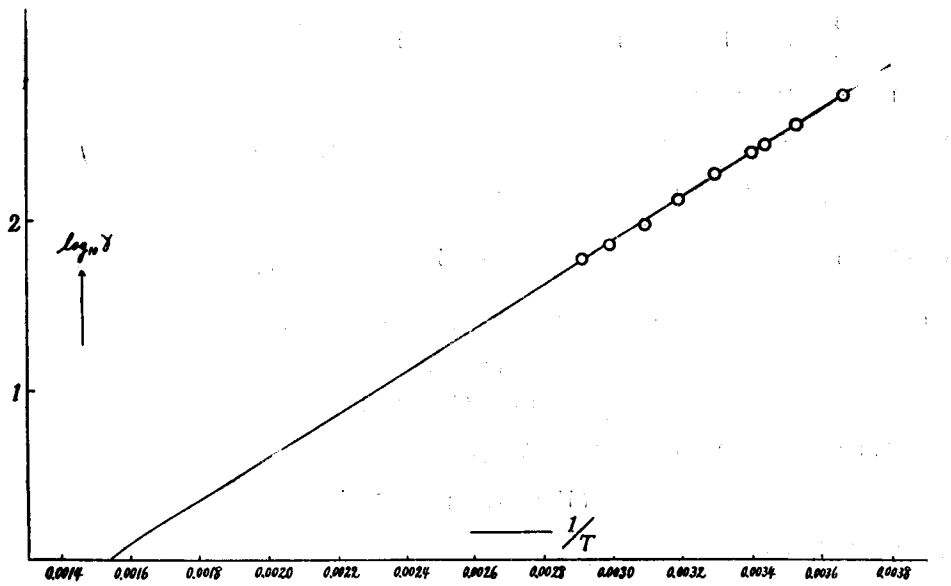
(12)の$C_G^{II}(x)$を先ず省略して同式を積分すれば次式を得る。

$$C_L^{II'}=C_L^{II}(1+V_G^{II}/V_L^{II}\gamma^{II})=\frac{C_{L0}^{I'}\alpha}{\delta}\,e^{-\frac{x}{H\gamma^{II}(C^{II}-C_W)}}$$

$$\times\left\{e^{\delta x}\left(\alpha x+\frac{\alpha x-1}{C_{L0}^{I'}\beta-1}\right)+\frac{1}{C_{L0}^{I'}\beta-1}+\frac{\alpha}{\delta}\left(1+\frac{1}{C_{L0}^{I'}\beta-1}\right)(1-e^{\delta x})\right\} \tag{13}$$

ここに$\delta=\dfrac{1}{H\gamma^{II}(C^{II}-C_W)}-\alpha$

(13)に實測の$C_L^{II'}$とxとを入れて投試法につてγ^{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γ^{II}及びC_G^{II}のx函數を求め，以下追つて同様にし，γ^{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。

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

上式で與えられる γ^{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，從つて溶液中の濃度と氣相中の濃度との比と定義された γ^{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 γ 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 γ^I 及び下限 γ^{II} は豫期される様に高溫では殆んど一致しているが低溫では明かに實驗誤差範圍外の差異を示している。γ^I と γ^{II} を平均して γ の最確値とすることは高溫では差支えないだろうが低溫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 γ 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。

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

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

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

$$\therefore \frac{C_L}{C_G}=\frac{\overleftarrow{k}}{\vec{k}}=\gamma \qquad \therefore \overleftarrow{k}=\vec{k}\gamma$$

從つて (14) は次の様に書ける。

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

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。

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

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

(I) に於ては $C_L{}^I>C_G{}^I\gamma$ 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。

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

(II) に於ては $C_L{}^{II}<C_G{}^{II}\gamma$ 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。

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

實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い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　$K = \dfrac{\gamma^I - \gamma}{\gamma^I} = \dfrac{C_G^{II}\gamma - C_L^{II}}{C_G^I\gamma - C_L^{II}}$　(18)

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

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

(19) を (6) に代入して次式を得る。

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

或いは

$$-\frac{C_L^{II}(1-K)}{\gamma\left(C^{II} - C_W - C_L^{II}\dfrac{1-K}{\gamma} - KC_G^I\right)}\,dx - \frac{KC_G^I}{\left(C^{II} - C_W - C_L^{II}\dfrac{1-K}{\gamma} - KC_G^I\right)}\,dx$$

$$= dC_L^{II}\left\{V_L^{II} + \frac{V_G^{II}}{\gamma}(1-K)\right\} + KV_G^{II}dC_G^I + V_L^I dC_L^{I'}$$

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

$$\left\{-V_L^I C^{I'}{}_{L0}\alpha e^{-\alpha x}\left(\frac{1-\alpha x}{C_{L0}^{I'}\beta - 1} - \alpha x\right) - \frac{KV_G^{II}C_{L0}^{I'}\alpha}{\gamma^I}e^{-\alpha x}\left(\frac{1-\alpha x}{C_{L0}^{I'}\beta} - \alpha x\right) - \frac{P_{(x)}}{C^{II} - C_W - C_L^{II}\dfrac{1-K}{\gamma} - P_{(x)}}\right\}dx$$

$$-\frac{C_L^{II}(1-K)}{\gamma\left(C^{II} - C_W - C_L^{II}\dfrac{1-K}{\gamma} - P_{(x)}\right)}\,dx = dC_L^{II}\left(V_L^{II} + \frac{V_G^{II}}{\gamma}(1-K)\right) \qquad (20)$$

ここに　$P_{(x)} = \dfrac{KC_{L0}^{I'}e^{-\alpha x}}{\gamma^I}\left(1 + \alpha x + \dfrac{\alpha x}{C_{L0}^{I'}\beta - 1}\right)$,

(20) は $C_L^{II}\dfrac{1-K}{\gamma}$ 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。

$$\frac{C_L^{II'}}{\left(1 + \dfrac{V_G^{II}}{\gamma^{II}V_L^{II}}\right)} = C_L^{II} = \frac{C_{L0}^{I'}\alpha}{H'}e^{-\int_0^x \frac{(1-K)\,dx}{H'\gamma\,(C^{II} - C_W - P_{(x)})}}$$

$$\times\int_0^x\left\{e^{-\alpha x}\left(\frac{\alpha x-1}{C_{L0}{}^{I'}\beta-1}+\alpha x\right)\left(V_L{}^{I}+\frac{KV_G{}^{II}}{\gamma^{I}}\right)-\frac{P_{(x)}}{C^{II}-C_W-P_{(x)}}\right\}e^{\int_0^x\frac{(1-K)dx}{H'\gamma(C^{II}-C_W-P_{(x)})}dx}\quad(21)$$

ここに　　$H'=V_L{}^{II}+V_G{}^{II}\dfrac{1-K}{\gamma}$

$C_L{}^{II'}$とこれに對應するxとに實測値を入れ(21)によつてこれ等に適合するγを投試法で求め，得られた値を(21)に入れれば$C_L{}^{II}$従つて$C_L{}^{II}\dfrac{1-K}{\gamma}$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

$$\frac{C_L{}^{II'}}{\left(1+\dfrac{V_G{}^{II}}{\gamma^{II}V_L{}^{II}}\right)}=C_L{}^{IL}=\frac{C_{L0}{}^{I'}\alpha}{H'}e^{-\int_0^x\frac{(1-K)dx}{H'\gamma(C^{II}-C_W-C_L{}^{II}\frac{1-K}{\gamma}-P_{(x)}}}$$

$$\times\int_0^x\left\{e^{-\alpha x}\left(\frac{\alpha x-1}{C_{L0}{}^{I'}\beta-1}+\alpha x\right)\left(V_L{}^{I}+\frac{KV_G{}^{II}}{\gamma^{I}}\right)-\frac{P_{(x)}}{C^{II}-C_W-C_L{}^{II}\frac{1-K}{\gamma}-P_{(x)}}\right\}$$

$$\times e^{\int_0^x\frac{(1-K)dx}{Hx'\gamma(C^{II}-C_W-C_L{}^{II}\frac{1-K}{\gamma}-P_{(x)})dx}}\qquad(22)$$

(22)により再びγを投試法で求め同様な計算を行い，次に得られるγの値が同じになるまでこれを繰返した。第1表に示したγ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γは第2圖に示す様に理論の要求する通り$\gamma^{I}>\gamma>\gamma^{II}$なる關係を滿足し，且つ$\gamma^{I}$に近い。

$log_{10}\gamma$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$\gamma=1$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內挿することが出來る。

$log_{10}\gamma$と$1/T$との直線關係から次式

$$Q_S=-RT^2\frac{\partial log\,\gamma}{\partial T}-RT^2\alpha+RT^{*)}$$

によつて定められた溶解熱は5.1 ± 0.4 *Kcal* である。但しαは溶媒の膨脹係數である。

18°Cに於けるγ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。

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

從つて$x\to0$に於ける溶解度γ_0は$\left(\dfrac{x}{p}\right)_{x=0}$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。

法により得られるが[**] この計算によつて得られた $\gamma_{18°C}=270$ と本實驗によつて得た $\gamma_{18°C}=252$ と略一致しるいる。

5. 概　　括

1　實驗操作の簡單な溶解度測定法を考案し，これによつて 0°C 乃至 70°C に於ける靑酸溶解度の上下限を求めた。

2　實驗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　各溫度に於ける Ostwald 溶解度の最確値は次の如くである。

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

4　測定溫度域で $log_{10}\gamma$ は $1/T$ の直線函數である。この直線關係から得られる靑酸の水に對する溶解熱は 5.1 ± 0.4 *Kcal* である。