

紹介

液體中の氣體の溶解* (其の二)**

A. E. Markham 及 K. A. Kobe

水 波 英 二
戸 川 治 之 譯

III. 溶解度関係式

A. 溶解度を表す方法

1. Bunsen 吸収係数, α
2. Ostwald の溶解係数, L .
3. Henry 律恒数
4. 溶解式の相互轉換

B. 壓力による溶解度の變化

C. 温度による溶解度の變化

D. 濃度による溶解度の變化

E. 一般的關係

1. イオン添加影響の加成性

2. 溶質の特種效果

3. 表面張力の影響

4. 粘度の影響

5. 同族化合物

6. 液體の壓縮率の影響

7. Raoult 律よりの關係

8. 液體の内壓の影響

9. 其 他

IV. 溶解データ

III. 溶解度關係式

多數の研究者が夫々の分野より考察し、従つて夫等の結果が表はされる方法は極めて多様である。あるものはよく使用されて居るが、殆んど使用されて居らないものでも用ひらるべきものがある。研究者達は與へられた液體中の氣體の溶解度を既知の性質或は二三の溶解データより豫定し得る様な液體と氣體との性質の相互關係を見出さうと試みた。

A. 溶解度を表す方法

1. Bunsen 吸収係数, α

此の係数は Bunsen (39) の提出せるもので、760 mm. 壓の下にて液體の單位體積により吸収される氣體の體積を 0° 及 760 mm. Hg. に直したものを吸収係数と呼ぶと定義されてゐる。この定義に於て述べられては無いが、壓は常に氣體の分壓であることは彼の計算より知られる。Bunsen は氣體體積を標準状態に直すために理想氣體律を用ひた。此の法則は正確でないから、他の方法(物理的或は化學的方法)によつて出された係数は、これと相違するものと考へられる。かくて Markham 及 Kobe (201) は 0°C. に於ける二酸化炭素の場合に於て兩方法の間に 0.7% の誤差が豫期されると述べてゐる。この誤差は理想氣體律に従はない氣體ほど増大する。

今迄の研究者の多くは氣體の分壓が 760 mm. になる様に注意して全壓を制御しなかつた。全壓が屢々 760 mm. に保たれ、溶媒の蒸氣壓が無視された。又研究者によつては、760 mm. の氣體分壓を用ひずに、Henry 法により實驗値をこの壓に補正した。

溶液の量が 1 g. である場合を除いて Bunsen 係数に依つて溶解度が計算される場合、それは Kuenen 係数と稱へられる。溶液に對しては、1 g. の溶媒を含む溶液に溶解した氣體の 760

* Chem. Rev. 28, 519—538 (1941).

** (其の一) 本誌, 17, 12頁 (1943).

mm. の分壓に於ける體積(立方寸)を標準状態に直したものを意味するやう Markham 及 Kobe (201) によつて擴充された。従つてそれは氣體モル度に比例し、S によつて表はされる。

若し溶解度が實驗溫度及 760 mm. 氣體分壓に於ける溶媒 100 cc. に對して溶解された氣體の瓦數として計算されるならば、Raoult 吸收係數となる。

2. Ostwald の溶解係數, L.

此の係數は Ostwald に依つて次の如く定義されたものである。即ち L 吸收された氣體の體積の吸收液の體積に對する比を示すもので、夫々 V_l 及 V_g とすれば溶解度は $L = V_l/V_g$ となる。^{*}

氣體(液相中の) 二氣體(氣相中の)

$$C_l \qquad C_g$$

なる反應に對し、Ostwald の溶解係數 (solubility-coefficient) は

$$L = \frac{C_l}{C_g} = \frac{V_l}{V_g} \quad (1)$$

となり、液相及氣相に於ける氣體濃度の比を示すものである。これは實際は平衡恒數であり、Ostwald 係數は理想としては氣體の“分壓”とは無關係なるものである。然し乍ら溫度及全壓は係數の値を定める爲には指示されなければならない。若し全壓が 760 mm. に保たれるならば、理想氣體律により 液體の單位體積に對して吸收された氣體の體積を理想氣體律により 0°C 及 760 mm. に直した値を屢々吸收係數 β として示される。

Bunsen 係數の所に指摘せし如く、初期の研究者は全壓と氣體分壓とを區別せず或は又溶媒の蒸氣壓を考へることもしなかつた。かくて多くの場合 α として報告されたものが實際は β なのである。同様に物理的方法及化學的方法によつて得られた結果は氣體が理想氣體律に背馳してゐるが爲に相違することになるのである。

3. Henry 律恒數

Henry (118) は彼の法則を L 溫度の同様な條件の下に於ては、水は常壓の下に於ける氣體と同體積の凝縮氣體を吸收するものである^{*} となしてゐる。液體と平衡にある氣體の理想状態に對するこの律の新しい表し方は次の如くである。

氣體(液相中の) 二氣體(氣相中の)

$$X_l \text{ 又は } C_l \qquad X_g, P_g \text{ 又は } C_g$$

$$X_g = K_x X_l \quad (2)$$

$$P_g = K_l X_l \quad (3)$$

氣體の稀薄溶液に對しては

$$P_g = K_2 C_l \quad (4)$$

$$C_g = K_3 C_l \quad (5)$$

かくて Ostwald 係數 L (第一式) は K_3 の逆數である。

Henry 律恒數 K_l は氣體溶解度を表はすには取扱ひにくいものであるが満足すべき方法で

* 譯者註: Henry の定律 L—の液體に溶解する氣體の量是一定の溫度に於ては其の壓力に比例す^{*}。氣體の體積は其の壓力に逆比例すれば、一の液體が吸收する氣壓の體積(其の状態に於ける)は氣體の壓力に關係しない。

あり, International Critical Tables (138 a) に採用されてゐる, K_1 の値が大となればなる程溶解度は低下することは注意すべきである。

Henry 律はデータを実験圧より 760 mm. の氣體分壓に計算するに多數の研究者により用ひられてゐるもので, 普通一般の狭い範囲の場合は何等の誤差は生じない。然しこの式はある與へられた又は理想稀釋液に對するものであり, 何等かの必要な補正をなすべきものであることは心に留めて置かねばならない。

4. 溶解式の相互轉換

(a) Bunsen 係數 α より

$$\beta = \alpha \frac{760 - P_s}{760} \quad (6)$$

β は 760 mm. 全壓に於て測定された溶解係數であるから α は Henry 律を用ひてその 760 mm. 分壓より減ぜられる。

$$L = \alpha \frac{T}{273} = \beta \frac{T}{273} \frac{760}{760 - P_s} \quad (7)$$

Ostwald 係數は吸収が行はれる温度に氣體體積を補正することによつて α より計算される。

$$S = \frac{\alpha}{\rho(1-u)} \quad (8)$$

若し溶解度が溶液中の溶媒の單位瓦に就き表示されるならば, 係數 $\rho(1-u)$ は溶液の單位立方種につき溶媒の互數を表はす。

$$K_1 = \frac{17.033 \times 10^6 \rho}{a M_s} + 760 \quad (9)$$

K_1 の單位は水銀柱の高さ(耗)として示された壓力單位である。唯非常に溶解の容易な氣體の場合にのみ常數項 760 mm. が式の第一項に計算された K_1 の値に影響するが, 通常それは無視される。

$$K_2 = \frac{17033}{\alpha} \quad (10)$$

K_2 の單位は (mm. Hg.) (litres of solvent)/mole of gas である(第4式を見よ)。

(b) Ostwald 係數 L より

$$\alpha = L \frac{273}{T} \quad (11)$$

$$\beta = L \frac{273}{T} \frac{760 - P_s}{760} \quad (12)$$

$$K_1 = 1/L \quad (13)$$

(c) Henry 律恒數 K_1 より

$$\alpha = \frac{17.033 \times 10^6 \rho}{(K_1 - 760) M_s} \quad (14)$$

分母の 760 mm. は K_1 と比較して小さいならば, 即ち溶解された氣體のモル數が溶液の全モル數に左程影響を與へないならば, 無視し得るものであらう。

5. 氣體溶解式に使用した記號

A=1モルの瓦斯の溶解になす仕事

 C_g =氣相中の瓦斯の濃度 (gram-moles/liter) C_l =液相中の瓦斯の濃度 (gram-moles/liter) C_s =液相中の鹽類の濃度 (gram-moles/liter) K_1 =Henry 恒數((3)式に依る) L =Ostwald 係數 M_g =瓦斯の分子量 M_s =溶媒の分子量 P_g =瓦斯の分壓 P_s =溶媒の分壓 P_t =全壓 R =瓦斯恒數 S =單位瓦斯溶解度 T_c =瓦斯の臨界溫度 (Kelvin 溫度にて) V_1 =液相中の瓦斯の體積 V_s =溶媒の體積 X_g =氣相中の瓦斯のモル分數 X_l =液相中の瓦斯のモル分數 m =鹽類のモル數 α =Bunsen 係數 β =溶解係數 γ =溶解瓦斯の活性度 μ =鹽類のイオン強度 ρ =溶液の密度

溶液の性質と純溶媒のそれとを區別する必要がある場合溶媒の性質は、下に 0 が附してある。

B. 壓力による溶解度の變化

氣體溶解度の壓力による變化を最初に示した人は Henry (118)である。不備な装置、不純な氣體を使用した實驗ではあるが、その結果を要約して、 CO_2 炭酸ガス、 H_2 水素ガス、 NO_2 亜硝酸ガス、酸素ガス及び窒素ガス等に関する最低五十回に亙る實驗の結果より、次の如き一般的法則が確立される。溫度の同様な條件の下に於て水はあらゆる場合に於て常壓下の氣體と等しい體積の凝縮氣體を吸収する⁷と述べた。Bunsen (39)は二酸化炭素—水系に自らの方法を用ひて Henry の結論を確かめた。Bunsen による Henry 律の確認後、他の研究者達も更にその確認のため他の系に對する實驗を行つた。彼の法則はそれに外れることのみが注意される程度に於て氣體—液體系の一般的性質として認容されてゐる。

溶解の容易でない氣體は適當の壓力にてその法則を満足することが見出されてゐる。 かくて Morgan 及 Richardson (218) は 25°C に於て酸素—水系は壓力範圍 175~760 mm. にて Henry 律を満足することを述べてゐる。Kireev 及 Romanchuk (151) はキシレン、鹽化エチレン、或は數種の石油分溜物中の水素及メタンが 50~760 mm. 壓の下にて -20°C ~ $+40^\circ\text{C}$ の溫度にて満足することを知つた。Briner 及 Perrotet (31) は水中のオゾン測定し同様な結果を得てゐる。氣相は 0.3~9% オゾンを含む空氣であつた。Boyle (29) は水或は數種の溶媒に對するラドンの溶解に於てこの律を確認した。この際濃度は必然的に極めて低く、空氣は存在してゐた。又、Filday 及 Shen (86) は 750~1400 mm. 壓に亙つて 25°C にて水中の水素がこの律を満足することを知つた。

二酸化炭素の如き中間溶解度の氣體に對しては更に多數のデータが必要である。Roscoe (258, 259) は鹽素—水系の場合に於ける Henry 律を検し不當と認めたが、彼は不活性氣體の附加によつて壓を變化させてゐる。Perman (238) は相對壓のみを示す抽出法により水中の數種の氣體に關して實驗し、硫化水素、二酸化炭素及鹽素がこの律を満足することを認めた。Findlay 及共同研究者 (81, 82, 83, 84, 85, 86, 87) は 25°C にて水中の二酸化炭素及酸化窒素、アルコール水溶液及數種の電解質中の二酸化炭素に於て Henry 律を検べた。壓力範圍は 250—1400 mm. でその結果はこの範圍に於ては正しく満足されることを示してゐる。Buch (35) は

一気圧から二萬分の一気圧に互る二酸化炭素—水系に對する Henry 律の適用を検しその可能なるを確認した。Khanikoff 及 Luginin (149) も同様に二酸化炭素と水につき検し、彼等の温度 (15°C) には 4 気圧にては適用せざることを述べてゐる。實際 2 気圧以下にて 5% のずれが結果に表はれてゐる。Vukolov (328, 329) はクロロフォルム及二硫化炭素に對する二酸化炭素の溶解度にこの律を適用し、36~760 mm. 壓に於ける最大のずれが 4.5% なりと述べてゐる。Secenov (279) は二酸化炭素—鹽類溶液にて實驗し、低壓 (約 1/3 気圧) にはあらゆる鹽類溶液は Henry 律に従ふことを結論してゐるが、この結論を證明するためのデータは殆んど示されてゐない。Stern (296) は -78° 及 -59°C にて 50~760 mm. 壓に於て數種の有機溶媒に對する二酸化炭素の溶解度を測定し、Bunsen 係数を用ひて Henry 律が満足されないことを見出した。然し使用された温度に於て完全氣體律は適用されなかつた。然し結果が Ostwald 係数として表はされた場合は適用された。Lewis 及 Keyes (179) はシアン化水素の壓はその水溶液上にてそのモル數に比例することを見出した。Bancroft 及 Belden (10) は 22°C にて 1200 mm. の高い壓に於てアモニア中の硫化水素の實驗に依りこの律の適用し得ることを證した。

溶解の極めて容易な氣體は一般に高温度か或は非常に低濃度かを除いて Henry 律を満足しない。Sims (287) は二つの系に對し Henry 律を検したるに、孰れの場合も低温度に於ては不當で温度の上昇と共にずれが小となり、二酸化硫黄—水系は 50°C, アモニア—水系は 100°C になればこの律が満足される。Smith 及 Parkhurst (291) は二酸化硫黄の水、カルシウム及重亜硫酸カルシウム又はマグネシウム溶液に對する溶解度を測定し、5°~60°C の温度にて 800 mm. 迄の壓にては Henry 律の満足されることを見出した。アモニア—水系に對しては全く相反する結論がなされてゐる。Gaus (99) によれば水及鹽類溶液中のアモニアがアモニアに關し約 1 規定濃度 (14 mm. 壓) 迄 Henry 律を満足する。Abegg 及 Reisenfeld (1) も同様な結論を得た。Roscoe 及 Dittmar (260) はアモニア—水系及鹽化水素—水系に對しては Henry 法則の不當なることを認めた。Calingaert 及 Huggins (42) は 100°C にてアモニア—水系は低壓に於てさへこの律に違背すると述べてゐる。しかして彼等はこれは溶液中に於けるアモニアの電離によつて説明し得るゝものなりと結論した。(McDougall (190),) Klarmann (154) は然し乍ら同じ系に對し 0°C にて 0.5~1/128 規定濃度にてこの律の適用を確認した。Perman (238) は相對壓の測定に依つて水中のアモニア、鹽化水素、二酸化硫黄は常溫にてこの律を満足しないことを見出した。Doijer (66) は 60°C 及 8~60 mm. 壓にてアモニア—水系に對してこの律の適用の可能なるを見出した。

氣體が或程度溶液中の鹽と反應する場合 Henry 律の修正式が成立する。かくて Hufner (137) は酸化窒素が第一鐵鹽溶液に

$$a = a + b P_g \quad (15)$$

により溶解することを見出した。20°C にて 550~710 mm. 壓に互り Neuhausen 及 Patrick (225, 226) は溶解に對する吸收式

$$a = a \left(\frac{\sigma P_g}{P_u} \right)^{1/n} \quad (16)$$

を提示した。 σ は表面張力、 P_u は液化氣體の蒸氣壓を示す。本式はアモニア—水系に對する彼等自身のデータを満足し、水及アルコール中の鹽化水素、二酸化炭素、二酸化硫黄に對する他の研究者のデータを満足した。この式は臨界温度以上の氣體には適用されない。

Henry 律を高壓に擴張させた Frolich 及其共同研究者(94 a)の業績は工學的計算にとつて重要なものである。水素、窒素、酸素、メタン及他の炭化水素の水、アルコール、炭化水素及更に重い石油分溜物に對する溶解度を200氣壓迄研究し、氣體が溶媒と化合物を形成しない場合それは工學計算に許される誤差以内に於て廣い壓力範圍に亘つて Henry 律に従ふと結論した。此等氣體の溶解度は絶對壓に比例すると考へられ、その妥當性は溶質の理想氣體律に従ふ程度に依存する。然し乍ら理想氣體律よりの背馳に對し補正が行はれるならば比例關係は尙高壓に於ても成立する。實際的法則は蒸氣的性質の氣體の溶解度はその溫度に於ける飽和値の $1/2$ より $2/3$ に至る壓までは壓力に比例する事を示す。

C. 溫度による溶解度の變化

Bunsen (37, 38, 39, 40) は一つの實驗式を水及アルコールに對する多數の氣體の溶解に對して得たデータに適用した。その式は

$$\alpha = a + bt + ct^2 \quad (17)$$

にて、他の多數の研究者も同様な式を用ひた。Carius (44), Than (306), Timofeev (312) は同じ式を自らのデータに適用し、恒数は三つの溫度に於ける實驗値を式に代入して得た。大抵の場合溶解度は溫度の上昇と共に小となる。但し水中の水素の溶解度は一定であつた。Winkler (336) は更に t^3 の一項を加へた。Henrich (117) は最小二乗の方法により、Bunsen のデータを用ひて恒数を再計算した。Wiedman (333) によれば水中の異なる氣體に對する $a, b,$ 及 c の値が非常に異つてゐるに反し b/a 及 c/a は殆んど同一である事を示した。アルコールに就ても同様な事が見出された。Fox (93), Whipple 及 Whipple (332) は同じ型の式を蒸溜水及海水中的の大氣へ適用し、後者は海水中的の鹽素度を含めるために同様な項を附加した。此等の式は凡て實驗的のものであつて常にどちらかと云へば制限された溫度範圍に適用された。

Bohr (24) は一定の氣體分壓に於て溶解された氣體の滲透壓は一定なることを提示し、 αT は一定であるとしたが、値をそれに代入した時に

$$\alpha(T - a) = k \quad (18)$$

なることを知つた。 a は恒数であつて、水中の5種の二原子氣體(水素、窒素、酸素、一酸化炭素、酸化窒素)に對してその分子量に比例する恒数である事が解つた。此等の關係は最初は全然實驗的であつたやうであるが、後の論文(25)に於ては最初の式に對し理論的根據を與へようと努めた。彼は平衡にある氣體の溶解速度を其の消散速度と平衡にあるとし、それぞれを測定した。消散速度に對する實驗關係を確立して得たるものが彼の求める式であつた。しかしながら彼の得たる結果は實驗的性質のものである。それ以後 Kofler (161) は同じ式が $0^\circ - 75^\circ\text{C}$ に亘り、水に對するラドンの溶解度に適合することを示した。

Kofler (162) は氣體の限界溫度と與へられた溶媒に於ける其の溶解度との間に關係の存することを述べ、多數の氣體に就いて水中の α に對する T/T_c の關係を畫きたるに圓滑な曲線を呈することを見出した。

Meyer (208) は式

$$S = b + e^{-\alpha\theta} \quad (19)$$

を種々なる溶媒に於ける多種多様の氣體の溶解度に適用した。 S は恒数の値を變へる事により Bunsen 係數、Ostwald 係數に置き換へ得る。併し本式は若しそれが溶媒の單位質量に溶

解された氣體の量に就いて云へば更によく適合する。 θ は與へられた溶媒に對して融點と沸點との間が 100° であると云ふやうな尺度の溫度の單位である。従つて水の場合に於てそれは攝氏の日盛である。Meyer は a が凡ての氣體及凡ての溶媒に對して殆んど等しい事を見出した。ラドン—水系に對し本式は非常によく實驗結果に合致する。

Jager (139) は動力學的考察からして次の式を導いた。

$$L = e^{-\frac{A}{RT}} \quad (20)$$

しかして實驗的に彼は

$$A = a(1 + bt(1 - ct)^2) \quad (21)$$

なることを見出した。水中の數種の氣體に對する文獻の値を用ひて恒數の値を計算しこの式が2~3%以内に満足されることを知つた。恒數 c は總ての氣體に對して殆んど一定であり、水の毛細管作用恒數の溫度係數に等しい。Szeparowicz (302) は 100°C に至るまで行つた水に對するラドンの溶解度のデータへ Meyer (208) の式のみならず Jager の式を適用して兩式が満足されることを知つた。Jager の式は又ベンゼンに對するラドンのデータをも満足した。

Clapeyron 式は氣體溶解度と溫度との關係式を導く基本式として使用される。若し液体中の氣體の溶解熱が一定であり、用ひられた範圍で溫度に無關係ならば、Clapeyron 式は

$$\ln \frac{L_1}{L_2} = -\frac{A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (22)$$

となる。この式に於て氣體溶解度 L の代りに又 K , α 或は S も用ひられる。圖にて $\log L$ と $1/T$ とは直線關係にある。この式は次の如き指數式にて表はさる。

$$L = ae^{-\frac{A}{RT}} \quad (23)$$

Tammann (304) 及 Lannung (172) はこの形を用ひ、Jager 式の(20)式と比較してゐる。Lannung は稀有氣體に自分のデータを用ひ、水を除く有機溶媒に就いて $\log L$ は $1/T$ と直線關係を示すことを見出した。 A と $\log a$ との間に近似的直線關係が成立する。 $0 \sim 40^\circ\text{C}$ にて鹽類水溶液中の二酸化炭素の溶解に對し Markham 及 Kobe (201) のデータを用ひて見るに、 25°C に於て水に對し最大3%のずれが存在し、鹽類溶液の場合は凡て更に小なるずれとなり3モル硝酸マグネシウム溶液に對し0.85%の如き程度であつた。

液体中の氣體溶解熱が溫度の函數であるならば反應等容式 (reaction isochor) が出来る。これは Valentiner (322) の用ひた式

$$\log L = \frac{a}{T} + b \log T + c \quad (24)$$

に縮められ、水中の不活性氣體の溶解データに適する。

一般法則としては水中の氣體の溶解度は溫度の上昇と共に減するといふことである。然し乍ら水素に對する Bunsen 係數は 60°C にて最小に達し其後 100°C まで變化がない、窒素に對しては 90°C 、ヘリウムに對しては 30°C にて最小、 100°C まで著しい増大が認められる。Bunsen 係數の代りに Ostwald 溶解係數を用ひるならば、曲線中の最低はより低溫度にて現はれ、他の氣體に就て L の値は溫度の上昇と共に増大する。ヘリウムに就いて最低値は 0°C 以下である。1000氣壓の高い壓力に於ては溶解等壓線の最低は全く明かとなる。これは Wiebe, Gaddy 及其共同研究者によつて研究された。分壓200氣壓以上に於ては二酸化炭素は水中に於て吸収係數の増大を示す。水以外の溶媒に於ては溫度の上昇に伴ふ溶解の増加は共通な現象であ

る。Lannung, Horiuchi 等は比較的溶解し難い氣體に於ては温度の上昇と共に溶解度の増大を示した。この影響は常壓に於ては僅少であるが、高氣壓に於ては大となる。これは 1000 氣壓に於て水素の液体アムモニア中の溶解度が 0°C より 100°C に至れば 7 倍に増加することによつて示される。

比較的少量溶解する氣體に對する Ostwald 係數に關して、溶媒の限界温度に近づくにつれて液相に於ける氣體の濃度と氣相に於ける濃度とが等しい値に近づく、即ち L が 1 に近づく、かくてすべて氣體はある一定の温度にて溶解等壓線に最低を示すことになる。その温度はヘリウムの 0°C 以下より、他の氣體に對する更に高温に至る。Horiuchi は溶媒の限界温度 (T_k) を考慮に入れて、 T_k/T に對し $\log L$ を圖示すれば、多數の溶媒に於ける或特別な氣體に對する溶解曲線は共に接近することを見出した。しかし乍ら溶解等壓線の最低は氣體或は溶媒の特質ではなくして混合液の一つの現象であり、混合液の既知の性質からして豫想し得らるゝものであると結論出来る。

D. 濃度による溶解度の變化

氣體溶解度に對する他の溶質の附加による影響は屢々研究されてをり、これを示す數個の式が提示されてゐる。以下に述べる「溶質」なるものはその濃度が獨立變數である可溶性物質を意味する。

Raoult (254) はアムモニアが水及鹽類水溶液に溶解された場合氣體溶解度は溶質濃度と直線關係にあることを見出した。これは最も簡單な式である。Hufner (136) は有機化合物の水溶液中に於ける水素及窒素の實驗に於て同様な關係を見出し、更に化合物相互を比較して溶解度の低下はモル濃度に比例し其比例恒數は異なる溶質に對しても同じであることを知つた。然し他の化合物の場合に於てはその低下は溶液の單位體積中の溶質の重さに比例することを示した。彼の實驗結果は左程正確なものではないが上記の關係に可なりよく合致すると思はれる。Hudson (135) は鹽化加里水溶液に於ける二酸化硫黄の溶解は鹽濃度に對し直線關係を有するが、硫化曹達が溶質である場合は成立しないことを知つた。Kononov (105) によれば銅及銀鹽の水溶液中に溶解されたアムモニアの壓力は次式

$$P_g = P_{g_0} (C_g - aC_s) \quad (25)$$

を満足する。この式に於て C はアムモニア濃度、 a は銀に對しては 2、銅に對しては 4 である。他の鹽溶液に對して C_s が増加するにつれて $(P_0 - P_{g_0})/C_s$ が増加することが見出された。Abegg 及 Reisenfeld (1) は鹽類のアムモニア壓力に對する影響は鹽濃度と直線關係にあるが、溶解度は鹽濃度と直線關係でないことを見出した。その結果は Kononov のと一致しない。

Secenov (278, 279) は屢々用ひられる式を導いた。「同じ鹽の等量で違つた水溶液の等容に加へられるならば溶解度低下の%は兩者共同じてである。」といふ假説を述べてゐるが、この假説は實驗によつては殆んど證明されてゐない。しかしそれが許容されるならば彼の式は次の如くなる。

$$\alpha = \alpha_{\infty} - kC_s \quad (26)$$

文獻に於て屢々見出される他の式は Jahn 式 (140) として引用されてはゐるが、最初 Tordon (104) によつて報告されたやうに思へる。即ち

$$\alpha_0 - \alpha = kC_s^{2/3} \quad (27)$$

2/3乗は何等かの表面關係を斷らすものである。Gordon のデータはこの式を満足させなかつた。

熱力學的考察よりして Roth (262) は純水及不活性物質の稀釋液に於ける氣體の分子濃度は同温同分壓に於ては同様であるとの關係を導いた。尿素、尿酸及グリセロールの水溶液中に於ける酸化窒素は彼の理論を可なりよく満足した。しかし鹽化ナトリウム及磷酸の溶液は満足せず Jahn 式を満足した。グリセロール溶液は α の減少が殆んど溶質濃度に比例してゐるため Jahn 式を満足しなかつた。

Steiner (295) は鹽類溶液中の水素に彼のデータを用ひて Secenov 式を検したが、その不可なるを知つた。Rothmund (263) は Secenov 式より

$$\log \frac{\alpha_0}{\alpha} = \log \frac{L_0}{L} k C_s \quad (28)$$

を得、稀釋液にては

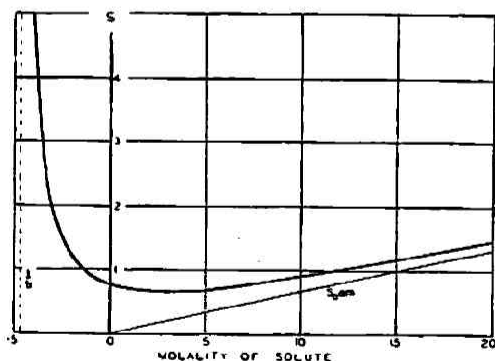
$$\frac{L_0}{L} k C_s \quad (29)$$

であることを知つた。

Tammann (304) は實驗的關係より Secenov 式に到達した。Åkerlöf (3) は鹽類水溶液中のヘリウム及アルゴンに對し、Secenov 式の k の價を見出したが證明するに足るだけのデータはない。Kiss, Lajtai, 及 Thury (152) は有機物質の水溶液中の二酸化炭素及硫化水素の研究より Secenov 及 Jahn 孰れの式も満足なるものでないことを見出した。Calvet (43) は溶媒中の分子の動きに對する實驗データより Secenov 式の正常なる所以を示さうと努めた。

廣範圍に互る濃度に於ける水中の二酸化炭素及亞酸化窒素に對する Markham 及 Kobe (201) のデータは此等の式の孰れをも満足しなかつた。彼等は次の如き式を提示した。

$$\frac{S}{S_0} = am + \frac{1}{1+bm} \quad (30)$$



第五圖 溶解等温圖 ((30) 式に依る)
硫酸水溶液中の二酸化炭素の溶解

此式は0.2%の實驗誤差以内にて彼等のデータに適合する。彼等は更に硫酸及過鹽素酸溶液のデータより溶解曲線の最低を通じてこの式の適用の可能なるを示した。しかし曲線の最高部分では一致しなかつた。この式は雙曲線を示し、 $m = -1/b$ に垂直漸近線を有し、他の漸近線は $S_0 a$ の傾斜 (第五圖) を有する。大抵の溶解曲線は本式の最小に達する前の傾斜が負である範圍内にある。

Braun (30) は水溶液中の窒素及水素の溶解度を決定した。尿素及プロピオン酸溶液に對

しては Roth 式が満足したが、10%尿素溶液に於て10%程の大きなずれがあつた。鹽化ナトリウム及鹽化バリウムに對して Jahn 式を用ふれば最大のずれは2%位であつた。Levi (77) はメタノール中の沃化加里及尿素溶液の實驗より、Jahn 式の成立及尿素溶液に對する Roth 式の成立を報告してゐる。Locke 及 Forssall (183) は銅アムモニア化合物溶液中のアムモ

ア量の定量に Jahn 式を用いた。Knopp (157) は鹽類水溶液中の水素及酸化窒素のデータより Jahn 及 Roth 式を検した。孰れも満足すべきものでなかつたが、Jahn (140) の導いた他の式を満足した、即ち

$$\log \frac{Cl}{Cl_0} = C_a(1-f)(a+fb) \quad (31)$$

f は傳導度より見出したものとしての解離度、Cl 及 Cl₀ は夫々溶液及純水中の氣體の分子濃度を表す、a が小であり、f が殆んど一定であるならば、上式は

$$\log \frac{Cl}{Cl_0} = C_a k \quad (32)$$

となる。本式は満足すべきものでなかつた。

Usher (320) は二酸化炭素及び非電解質水溶液の實驗をなした。彼の得たるデータの正確なることを強調し、このデータは關係式の正否を検査に供し、その結果理論値よりの違背が説明されない程大きいことから、Jahn 及 Roth 式の價值は小であると斷じた。

Philip (243) は溶液中の氣體溶解度を一致させる意圖よりして、次の二つの案を提出してゐる。即ち第一に總ての溶解度は溶液の體積によるより寧ろ 1000 g. の溶媒即ち水溶液なれば水を基準として表はさるべきである。第二に重量が基準とされる場合溶質の溶媒和に要する溶媒の減損は氣體溶解度の減少を説明するものであるといふのである。McArthur (190) は彼の酸素溶解度のデータを用ひて多數の鹽及蔗糖の水和度を見出した。彼が得た値は他の方法によるものとよく一致した。Manchot (198) は亞酸化窒素及アセチレンの溶解度より多くの鹽の水和度を計算し、兩氣體共に同様な結果なることを示した。Gaus (99) は鹽類の陽イオンの原子容と鹽類のアムモニア分壓に對する影響との間に明かなる關係の存することを見出した。Usher (320) は數個の例に於て、溶質を附加すると溶解度が増大することより、非電解質溶液に於ける溶解度の變化を説明するに當り、水和作用による假説を放棄した。Perman (239, 240, 241) はアムモニア水溶液へ尿素を加へても殆んど變化を認めなかつたが、マニトール及數種の鹽類は幾分變化を齎らすことを見出した。

Jones, Lapworth 及 Lingford (145) は水—アルコール溶液に對する鹽化水素の分壓の結果の説明に Duhem 式を用ひた。中間實驗式は積分が可能となり次の如き結果となる。

$$\log P_g = a \log y + by + cy^2 + k \quad (33)$$

本式に於て y はアルコールの 1 モルに對する鹽化水素のモル數である。實驗的に恒數は溶液中の水の組成の函數として示されてゐる。

Randall 及 Failey (253) は文獻より $\sqrt{\mu}$ に對して $(\log r)/\mu$ を圖示すると直線になることを見出した。大抵の場合此等の線は水平である。Markham 及 Kobe (201) はこの關係を鹽類水溶液中の二酸化炭素及亞酸化窒素の溶解により確認した。更に (30) 式の微分より低濃度に於て

$$\frac{\ln r}{m} = b - a \quad (34)$$

を得、これは Randall 及 Failey に一致することを示した。

E. 一般的關係

1. イオン影響の加成性

Steiner (295) は數種の強電解質の稀釋液に於て水素の溶解度の減少はイオン濃度に関し加成的關係にあることを見出した。Van Slyke 及 Sendroy (326) は鹽化アルカリ, 乳酸鹽及磷酸鹽の水溶液に於ける二酸化炭素及水素に就て Markham 及 Kobe (201) は 1 モラル迄の濃度に於てナトリウム及カリウムの鹽化物及硝酸鹽の水溶液に對する二酸化炭素の溶解に於て同様の結果を得た。

2. 溶質の特殊效果

Rothmund (263), Euler (78) 及 McLauchlan (205) は多數の鹽をその溶解度低下の百分率の順に羅列して見たるに總て同順位となつた。使用した氣體は夫々ヘールチオウレア, エチルアセテート及硫化水素であつた。Reisenfeld (256) は凡ての鹽の當量溶解度低下は同様であつて(アムモニアに就いて見た), 特別な化學作用のないことを見出した。化學作用のこの問題は繰返しとり上げられ, Secenov (289) は凡ての鹽は二酸化炭素の吸収に積極的な役割を果たすと述べた。他の研究者は溶質の氣體溶解に對する化學的と物理的との影響の差異を明にせんとした。Rothmund (263) はこの問題に関し $(L_0 - L)/L_0$ は温度と無關係なることを示し, この關係と Clapeyron 式とよりヘールチオウレアの水及鹽類溶液に於ける溶解熱は等しく, 化學反應の起らないことを示してゐると述べてゐる。Bell (15) は多數の溶媒に於ける硫化水素アムモニア, 及び鹽化水素の溶解度より, 溶解度は溶媒分子の特質に依存せるものなることを確信した。

Drucker 及 Moles (71) は溶液の數種の性質をグリセロール水溶液の組成に對して圖示した。その性質とは溶解熱, 膨張係數, 表面張力, 比熱, 及窒素と水素との溶解度である。此等の性質は完全溶液の場合に得らるゝものと考へられる直線よりずれを生じた。性質のずれの最大は溶解度の場合を除き同じ組成に起つた。このずれが異つた點に於て起るといふ事實からして, Drucker 及 Moles は溶解度が物理的性質より寧ろ溶媒の化學的性質に依るものであると結論した。

Skirrow (289) は數種の有機溶媒の混合物に於ける一酸化炭素の溶解度を求めた。數個の例に於ては溶解度は溶媒濃度に関し加成的關係にあつたが, 常にさうであるとは云へない。或る溶液は殆んど同じ濃度に於て表面張力-組成曲線に於ては最小値を, 溶解曲線にては最大値を示した。Christoff (49) は數種の溶液に於て二酸化炭素の溶解度に於て同じ結果を得た。

3. 表面張力の影響

Christoff (50) は極めて低い表面張力を有するエーテルに於ける數種の氣體の溶解度を測定し, 兩者に何等かの關係が存在することを示した。氣體は他の溶媒よりエーテルに一層溶解し易きものなることが判明した。Uhlig (318) は表面張力の力に抗して氣體分子を氣相より液相に移す場合に於けるエネルギー變化を考察し, 次式

$$\ln L = \frac{-4\pi r^2 \sigma + E}{KT} \quad (35)$$

を導いた。r は氣體の分子半径, E は反撥エネルギー (interaction energy), σ は溶液の表面張

力, K は Boltzmann 恒数である. E 及 r を溶解データより求め, 他の方法により見出されたものと同量なることを照合した. Eley (75) はその第一報に於て穴が出来た後気体分子が其處へはいると云ふ穴の生成機構を提示した. 最大密度の温度に於ては穴の生成のエネルギー及エントロピーは零であるが温度の上昇と共に増大する.

Sisskind 及 Kasarnovskii (288) は数種の同属列を含む種々なる有機溶媒に対するアルゴンの溶解度を測定した. その気体の溶解度, 溶液の分子容, 表面張力, 双極子能率及び溶媒の分極性が表示されてゐるのであるが, 溶解度, 表面張力, 及び分子容は實質的に同順列を示した.

4. 粘度の影響

Winkler (339, 342) は溶解度と粘度との関係を示す式を提示した. 或ひは本式は Than によるものとされてゐる. 本式は温度による粘度変化が變数である以上, 溶解度と温度との関係を考へることが出来る.

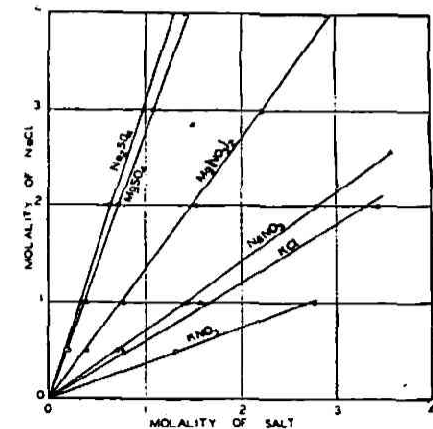
$$\frac{a_1 - a_2}{a_1} = \frac{Z_1 - Z_2}{Z_1} \frac{\sqrt{M_R}}{k} \quad (36)$$

Z は粘度で脚数(1, 2)は二つの温度に於ける値を示す. 水中の五種の二原子氣體に對して, k は水の分子量の三倍54の立方根に殆んど等しいことが判明した. Thorpe 及 Rodgers (309) は Winkler の結論は次の如くに變更されねばならぬと述べてゐる. 即ち同一氣體に對して, 溶解の減少は(%減少ではない) 相對する粘度減少に比例するものである. 尚ほ如何なる氣體に對しても, 比例項はより大なる分子量に對しては大であるが, 單純な關係は存しない.⁷

Winkler は温度による溶媒の體積の増加と共に係数は増加すべきであるが, 粘度の減少は係数減少の傾向を生ずべきであると述べた. その結果は温度-溶解度直線に於て最小値であるべきである. かくる最小値は數個の例に於て認められた. 又同様に他の場合に於て, 溶解度の正の温度係数が認められる.

5. 同族化合物

Just (147) は多數の有機溶媒を數種の氣體の各々を溶解する能力の順に排列し, その順序は使用せる總ての氣體に對して殆んど同じであることを見出した. かく排列された時に, 共通な反應基を有する各列の化合物は其の分子量の順と合致する. 然かも分子量の増加につれて溶解度は減少する. 彼は一つの液體に對する二種の氣體の溶解比は總ての液體に就いて同じであることを見出した. Horiuchi (130, 131, 132, 133) は, これが只低沸點を有する氣體に對してのみ適應されることを見出した. McDaniel (204) は三種の炭化水素氣體の溶解度は彼の實驗した溶液に於て同順序に増加することを見出した. Sandler (266) は同族體に於て二酸化炭素の溶解度は分子量の増加と共に減少することを見出した. Korosy (167) は一つの溶媒中に於ける異つた氣體は



第六圖 氣體溶解度を等しくする Dühring 線 (NaCl 溶液を基準とする)

$$L = a + b T_c \quad (37)$$

に相當せる式に殆んど適合することを見出した。式中 a 及 b は溶媒の恒数であつて、 b は總ての溶媒に對して殆んど同じである。Markham 及 Kobe (201) は種々なる鹽類水溶液中に於ける二酸化炭素及一酸化窒素の溶解度を Dühring 線を以て表した。ある特定の鹽類の濃度と其の濃度に於ける氣體溶解度と等しい溶解度を示す他の鹽類の濃度とを圖示すればすべての鹽類に就いて直線となることを見出した。(第六圖) ずれは實驗誤差よりも大であつたが、5, 6% を超える程ではなかつた。

6. 液体の壓縮率の影響

Ritzel (257) は氣體の溶解度を液体の壓縮率に關係づけて次の式を導いた。

$$L = \frac{P_r B}{\delta} \quad (38)$$

δ は膨張係数、 B は液体の壓縮率である。一つの液体中に於ける二つの氣體に對する膨張係数の比は液体とは無關係であるとの Ångström の結論を容認すると、Just の見出したやうに、同一液体中の二個の氣體の溶解度の比は、あらゆる液体に對して殆んど同様であるといふことになる。Kofler (162) は多數の鹽類をその水中に於けるフェニルチオウレアの溶解度を減少する能力の順に羅列してその壓縮率減少能力と殆んど同じ比であることを見出した。彼は硫酸水溶液の各種の性質即ち粘度、收縮率、混合の際の體積收縮、傳導度、及窒素及水素の溶解度を濃度に對して圖示したが、溶解度と壓縮率との曲線は類似してゐる。Horiuchi (134) は氣體の液体中の比體積 (partial molal volume) 及溶解度と液体の壓縮率との關係を見出したが、この關係は四鹽化炭素中の水素に對しては満足すべきものであつたが、比較の行はれた他の系に對しては不満足なものであつた。

7. Raoult 律よりの關係

Dolezalek (68) は Raoult 律に基く溶解度關係式を導いた。彼の式

$$L = \frac{X_1}{1 - X_1} \cdot \frac{1000\rho}{C_R M_R} \quad (39)$$

より數個の有機液体中の溶解度を計算したるに、5~20% 以内にて Just のデータに符合した。溶解度の小なる氣體の場合この關係は容易に Just の結論即ち同液体中の二個の氣體の溶解度の比は液体とは無關係なりとなる。窒素と一酸化炭素との場合に於て Dolezalek はこの點に關し Just の論を立證した。この一組のみが比較により Just の見出したるものを満足したのであるが、此等の氣體は等電的である。Stern (297) は Dolezalek 説を實證するために Just のデータを用ひ、Dolezalek が暗示してゐる如く若し不一致を液体の會合により説明するならば、不合理と思はれる程度の會合が見出されるものなることを指摘した。Schulze (272) は有機液体中ラドンの溶解度の文獻の値を用ひて、Dolezalek の理論を検討した。彼の見出し得た溶解曲線は實驗曲線と同様な一般的な形をなしてはゐるが、その値に於ては遙に異つてゐる。

8. 液体の内壓の影響

Euler (78) は溶質による瓦斯溶解度の減少は溶液中の内壓の増大によるものであると唱へ、内壓増加の測定基準として溶解に伴ふ當量收縮を用ひた。彼の使用せる鹽類の場合、エチル

アセテートの溶解度の低下は當量收縮と同じであつた。

Geffcken (100) は氣體溶解度と氣體及液體の内壓との間に於ける關係を述べてゐる。Hildebrand (121) は Raoult 律により數個の氣體の理論溶解度を計算し、文獻に表はれた多數の溶媒に對する値と比較した。Raoult 律から導かれる理論値よりの偏差の程度は極性の高い場合を除き氣體液體の内壓に於ける相違に多少とも關係する。Taylor 及 Hildebrand (305) は同様の考への下に數種の溶媒中に於ける鹽素に彼等自身の實驗データを用ひた。Kunerth (171) はこの理論の價值を疑問視したが、Hildebrand 自身提示した限界内にては、データはその理論によく合致する。Hildebrand (122, 123) は彼の理論とその限界を次の如く述べてゐる。『Raoult 律は引力及斥力の内部力が混合液の組成と無關係な混合液體に適合する。この條件が成立する時氣體の溶解度は近似的にその飽和壓より、又固體の溶解度はその融解點及融解熱より計算し得る。上記の條件は唯 (a) 純粹液相に於ける成分が等しい内壓を有する場合、(b) 相違せる分子が相關的に對稱的であるか、無極のものであるかの場合、(c) 化合物を形成する傾向がない場合、にのみ存在する。内壓か又は極性の相違のみが、Raoult 律よりの正なるずれに略比例し、溶解度を減ぜしめた……』

Hamai (109, 110) は數種の有機ハロゲン化合物中の鹽化水素の溶解度のデータがその内壓或は極性と關係せずしてその全結合エネルギーと同じ順序に變化することを見出した。

9. 其 他

Homfray (128) は液體結晶及有方性狀態にある p-アゾキシフェネートル中の二酸化炭素の溶解度を見出して、溶媒の狀態が可なり溶解度に影響することを示した。

Sackur (265) は氣體溶解のデータを用ひて液相に於ける氣體の滲透壓を求めて、その結果は數%以内にて實驗値と一致することを見出した。

Bell (14) は氣體の溶解に對して同一溶媒に於ける異なる溶質の溶解のエネルギーとエントロピーとの間に直線關係が存することを見出した。

IV. 溶解データ

本節に於ては、各々の氣體に對するあらゆる利用し得べきデータを引照することとする。使用された溶媒、溫度及壓力範圍及原報記載の文獻等を併記する。用ひられた方法を規準としてデータの蓋然的信頼度、完全さ、相互の一致聯關等を示すに努めた。一般として研究者の比較はなしてない。"Value" と示した欄には 4 より 1 までの番號が記されてあるが、4 の値は相當信用すべきものなることを示す。その値は他の實驗者によつて與へられたものと比較して、ある場合に不一致を示す事はある。以下數字の小なるにつれて、その正確度も減ずる譯で 1 は定性的を出ない程度のものである。