アセトニトリル・ α ・ピコリン系の気液平衡*

小 川 茂**・岸 田 宏 次***・久 山 尚****

アセトニトリルと α -ピコリンの、大気圧における気液平衡関係について研究した結果を報告する。

研究に使用した試料のアセトニトリル、 α -ピコリンはいずれも実験室用充填式精溜塔を用いて精溜をくりかえし Table I に示すような物性値のものを用いた。

表中の n_D^{20} の値は後述のように、アツベ計によって求めた。測定に用いた気液平衡測定装置はいわゆる工大化工式改良オスマー型⁶⁾ によった。その沸点測定値については、気圧 1 mmHg につきアセトニトリルには 0.039°C、 α -ピコリンには 0.047°C と、また中間の組成にはモル加成値を用いて補正を行った。

Table II, Fig. 1 に示すように、組成対 30°C における D 線に対する屈折率の関係を Na ランプを用いて、アツベ計によって求め所要の組成をきめた。

この研究で得られた測定値は、Table III に示すようであり、系の沸点組成図は Fig. 2 に、気液平衡値は Fig.

3 に、また平滑化した値は Table IV に示してある。

これらの測定値から、既知の蒸気圧値 (アセトニトリル²⁾、 α -ピコリン³⁾) を用いて、van Laar⁷⁾ 式の定数として、 $A=0.205$, $B=0.270$ を得た。

附記 本研究に用いた α -ピコリンの入手については、東京工業大学 松本基太郎氏の御好意によったもので、ここにあって記して感謝の意をあらわさせていただきます。

Nomenclature

A, B : van Laar's constants.

$$\log r_1 = \frac{A}{(1 + Ax_1/Bx_2)^2}, \quad \log r_2 = \frac{B}{(1 + Bx_2/Ax_1)^2}$$

n_D : refractive index.

x : liquid composition of CH_3CN in mixtures.

y : vapor composition of CH_3CN in mixtures.

r : activity coefficient.

Table I

	Literature	Observed Values
CH_3CN	n_D^{20} 1.3441 ⁶⁾	1.3439
	b. p. (760 mmHg) 81.6 ⁴⁾	81.2
	(°C) 80.06 ¹⁾	
α -Picoline	n_D^{20} 1.5009 ⁶⁾	1.5010
	b. p. (760 mmHg) 129.41 ³⁾	129.1
	(°C)	

Table II Refractive Indices of CH_3CN - α -Picoline System at 30°C

x : CH_3CN		n_D^{30}
mol %	wt %	
0.00	0.00	1.4950
10.11	4.72	1.4876
21.67	10.87	1.4766
25.38	13.04	1.4730
30.18	16.01	1.4673
42.98	24.94	1.4516
49.90	30.51	1.4427
49.99	30.59	1.4422
60.40	40.21	1.4262
70.25	51.00	1.4127
73.79	55.38	1.4025
75.01	56.96	1.4004
80.10	63.96	1.3892
90.22	80.22	1.3656
100	100	1.3396

* 昭和 32 年 12 月 7 日受理

** 東京工業大学 *** 昭和油化(株)

**** 日本軽金属(株)

Fig. 1

Fig. 2

Table III Liquid-Vapor Equilibrium Data for the System : $\text{CH}_3\text{CN}-\alpha$ -Picoline at the boiling point [Observed Value].

Run No.	x		y		T	
	mol %	wt %	mol %	wt %	b.p.(corr)[°C]	Pressure[mmHg]
14	5.0	2.3	24.0	11.9	122.1	759.1
10	9.0	4.2	36.0	20.1	117.3	760.3
1	17.3	8.3	52.6	32.9	109.3	759.4
11	28.6	15.0	65.0	45.0	104.7	75.85
6	36.6	20.3	75.0	56.9	97.2	758.5
2	40.7	25.5	77.3	60.0	96.1	755.9
3	52.7	32.9	83.0	68.3	92.6	759.0
9	71.5	52.5	90.0	79.9	87.4	757.8
4	73.8	55.4	91.0	81.7	87.3	763.1
12	86.3	73.5	95.3	89.9	83.9	756.9
5	87.5	75.5	95.4	90.1	84.2	759.2
7	95.3	89.9	98.2	96.0	82.1	759.5
13	96.6	92.6	98.7	97.1	81.7	759.3
8	98.0	95.8	99.3	98.4	82.0	758.8
15	98.6	96.7	99.4	98.7	81.7	756.2

Fig. 3

Table IV Liquid-Vapor Equilibrium Data for the System : $\text{CH}_3\text{CN}-\alpha$ -Picolin at the Normal Boiling Point [Smoothed Data].

b. p. [°C]	x		y	
	mol %	wt %	mol %	wt %
129.4	0.0	0.0	0.0	0.0
121.9	5.0	2.3	24.2	12.3
116.2	10.0	4.7	39.0	22.0
111.2	15.0	7.2	50.1	30.7
107.2	20.0	9.9	57.8	37.6
103.8	25.0	12.8	63.8	43.7
100.8	30.0	15.9	68.7	49.2
98.4	35.0	19.2	72.8	54.1
96.3	40.0	22.7	76.3	58.7
94.6	45.0	26.5	79.4	63.0
93.1	50.0	30.6	82.0	66.8
92.6	55.0	35.0	84.5	70.6
90.2	60.0	39.8	86.5	73.9
89.0	65.0	45.0	88.3	76.9
87.9	70.0	50.7	90.0	79.9
86.8	75.0	56.9	91.7	83.0
85.7	80.0	63.8	93.2	85.8
84.6	85.0	71.4	94.7	88.7
83.5	90.0	79.9	96.4	92.2
82.5	95.0	89.3	98.0	95.6
81.6	100.0	100.0	100.0	100.0

Literature Cited

- 1) Dreisbach, & Shrader : *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2879-80 (1949)
- 2) Heim : *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **42**, 467 (1933)
- 3) Herington & Hartin : *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 154-62 (1953)

- 4) Perry's : *Chem. Engr's Handbook*, McGraw-Hill, 3rd, ed. (1950)
- 5) Shiba : "Butsuri Josū-hyō." (芝龜吉 : 物理常数表)
- 6) Uchida, Ogawa & Yamaguchi : *Japan. Sci. Rev.*, **1**, 41-9 (1950)
- 7) van Laar : *Z. Physik. Chem.*, **72**, 723 (1910)

Vapor-Liquid Equilibria of $\text{CH}_3\text{CN}-\alpha$ -Picoline Mixtures under 760 mmHg.

S. Ogawa,* H. Kishida** & H. Kuyama***

Vapor-liquid equilibria of $\text{CH}_3\text{CN}-\alpha$ -picoline mixtures were studied, using materials purified by batch distillation. Their boiling points under 760 mmHg and the refractive indices obtained are tabulated in Table I. An Othmer type apparatus with some modifications⁹⁾ was employed for getting equilibrium boiling data, which are tabulated in Tables III and IV. Figs. 2 and 3 are graphic representations of Table III. The determination of the mixture compositions was made by means of refractive indices at 30°C, for which Fig. 1, a graphic representation of Table II, was employed.

* Tokyo Institute of Technology ** Shōwa-yuka Co. Ltd. *** Nippon Light Metal Co. Ltd.