

物理化學研究室
小 案 內



堀 場 研 究 室

序

聖戰今や第三年を迎へんとしてゐる。吾等の研究室出身者もその一割近くが劒を執り銃を手にして親しく興亞の大業に従事してゐる。この時に當つて吾人研究室にあるものは第一線勇士と同様の決心を以つて専心研究に従事し化學報國の實を擧げる他なにもものも無いのである。

研究は勿論立派なる成績を擧げる事が第一である。然し一面いかにして早く結果を出すべきかと云ふ事が亦極めて重要な問題である。研究室の先輩諸氏が茲に新しく吾人の研究室に來る人々の爲めに多年の經驗を基にしてこの一書を編纂せられた。あえて一般世に問ふ物理化學實驗書では無いが各項皆自らの體驗に依る尊い結晶である。而して後輩を誘導し様と云ふ美しい奉仕の精神から出來たものである。不肖吾が物理化學研究室の責任者となつて既に十數年、自ら何等なす處なかりしを常に耻てゐるが、幸に研究室に集る優秀なる若き學徒諸氏が、小にしては研究室の爲め、大にしては吾が國化學界の爲め、尊き時間を割いて幾多犠牲的の仕事をして下さつた事を何時も心から感謝してゐる。此の一書も亦その一つであつて、後輩を誘はうとする溫い心よりなる努力の一端である。

新しく吾が研究室に來られる元氣に溢るゝ化學者よ、緒言にあるが如く本書を充分に利用する事により諸君の研究の成果を一日も早く擧げらるゝ事を希望すると共に、本書の編纂によつても窺はれる吾人の研究室の精神を理解せられん事を切望する。

昭和十四年六月

堀 場 信 吉

緒 言

なつかしい學生服を着るのもこの一年、三回生となつて物理化學に來、先生から論文題目が與へられる。テーマは貰つたが、さてどうしていいのやら分らない。文獻を調べたり教室の先輩に尋ねたりしてやつと、どうやら方針も定まつて來る。裝置を組み立てなくてはならない。硝子細工だ。電氣爐だ。恒温槽だ。みんな自分でつくらねばならない。どんな材料を使ふか。かうなつて來ると、この書物が論文學生諸君の相談對手として登場する。云はばこの書物は物理化學的實驗に必要なテクニクスと常識を提供するのである。併しこの書物に書かれたことは、一つの型に過ぎない。その型を諸君の實驗に如何に生かすかは。諸君の頭であり腕なのである。

之等の常識的經驗も實につまらぬと後で思ふことが、最初はなかなか分らない。例へばこの教室で瓦斯反應をやり出した時活栓につけるグリーズが分らず、ビンツケ油を買つたといふ昔物語りがある位である。従つてこの書物の内容はこの研究室の何代かにわたる蓄積された經驗なのである。勿論この書物が諸君に必要なすべてを語る程完全ではない。

論文題目を前にして諸君は、その裝置を考へる。勿論既にその問題に對する方針が定まつてからである。その方針に従ふ裝置に必要な材料の蒐集。これを可及的速かにすることが、第一である。次に組立てにかゝり、それが完成するや、直ちに豫備實驗をやり、自分の裝置になれ改良すべきは改良する。この豫備實驗が早ければ早い程、實驗の見通しがつき、本實驗にはいる事が容易である。

この時この書物の必要な部分をその度毎に讀むこと、最初に通讀するよりも、そう云ふ風にこの書物を用ふる方がいゝやうである。何故なら、この書物は一人の手によつて書かれたものでなく、この教室の幾人かが分擔してその關係部分を書いたからである。

諸所に舉げられた文獻は更に諸君の知識を豊富にするに違ひない。それらの文獻は大抵研究員が自分の机上に置いて居る。

要するに實驗は、一定方針に従ふ周到な準備と計畫の下に行はれなければならない。一年を大體次の如く行へばよいやうに思はれる。即ち四月——五月まで、裝置組立完了。六月——七月迄豫備實驗と改良。九月——一月迄本實驗二月中にそれ迄の實驗結果の整理及び論文を書き上げる。三月初旬の發表會には、そうすれば素晴らしい結果を報告することが出来るであらう。

目 次

	頁
第一章 薬 品	1
§ 1 純度及び取扱ひ方	1
第二章 硝子及び石英	2
§ 2 物理的並びに化學的性質	2
§ 3 硝子細工	3
§ 4 硝子管, 活栓等	3
第三章 金属材料	3
§ 5 金属線及び金属板	3
§ 6 鍍 金	3
第四章 グリース, 接合剤及び接合	5
§ 7 グ リ ー ズ	5
§ 8 ワ ツ ク ス	6
§ 9 ハ ン ダ	7
§ 10 金属と硝子との接合	8
第五章 瓦斯の製法及び精製法	9
§ 11 H_2	9
§ 12 O_2	9
§ 13 N_2	9
§ 14 CO	9
§ 15 CO_2	10
§ 16 NH_3	11
§ 17 Cl_2	12
§ 18 CH_4	12
§ 19 C_2H_4	13
第六章 眞空及び高圧	13
§ 20 圧 力 計	13
§ 21 ボ ン プ	18
§ 22 高 度 眞 空	19
§ 23 高 圧	19

第 七 章 溫度測定並びに溫度の調節	21
§ 24 溫度測定法	21
§ 25 恒 溫 槽	21
A) 高溫恒溫槽	21
B) 中溫恒溫槽 附(簡單なるカロリメーター)	24
C) 低溫恒溫槽	28
§ 26 爐	30
第 八 章 X 線	32
§ 27 X 線に關する參考書	32
第 九 章 光 源	32
§ 28 水 銀 燈	32
第 十 章 電氣測定器具	35
§ 29 電池, メーター類, 抵抗	35
§ 30 ガルバノメーター	37
§ 31 高 周 波	38
第 十 一 章 パラ-オルト水素	39
§ 32 パラ水素の製法	39
§ 33 パラ-オルト水素の分析	41
第 十 二 章 膠 質 實 驗	45
§ 34 膠質に關する參考書	45
第 十 三 章 觸 媒 實 驗	47
§ 35 觸 媒 の 製 法	47
§ 36 觸媒作用の參考書	48
第 十 四 章 雜	49
§ 37 液體空氣で失敗した話	49
§ 38 其他の注意事項	50
附 表	51

エネルギー換算表, 蒸氣壓表, 主要材料の時價, 電線の番號と太さ

第一章 薬 品

§ 1 薬品の純度及び取扱いに就て

製造会社別に薬品の品位表示符號を列記すれば下の如し。但し大體その純度の高きものより低きに従つて逐次下位に配列す。

A) Kahlbaum 社

“Kahlbaum” 品名の次に記せるもの。最高純度。

“Kahlbaum” Zur Analyse “mit Garantieschein” 品位は“Kahlbaum” ものと同程度なるも分析用に供する便宜上特別の検査を施しその成績表を添附せる品。

zur Analyse 普通分析用に供する純良品。

reinst 最純と稱す。

rein 純と稱す。

其の他、ドイツ局方, gereinigt (精製), techn. (普通品或は工業用品)等あり。

B) Merck 社

G.R.=Guaranteed Reagents “Merck (通常譯して“保證附”と稱し分析用品)。

extra pure 最純と稱す。

pure 純と稱す。

其の他局法, purified (精製), com'l or techn. (普通品或は工業用品)等あり。

保證付 Merck 製品に對しては藥品中に存在する不純物の極大量を全製品に就き表示したパンフレット (1936) が Merck 社より發行されてゐる。又同パンフレットには一般試験法も記述されてゐるから必要に應じて參考とするに便である。

C) 國 産 品

國産品には多くの種類がある。例へば和多利, 片山, 武田, 小島, 半井, 等の製品がある。之等にも若干の品位あり。例へば和多利には, 1. G.R. 基本標準保證試藥, 2. 分析用試藥 3. 純精化學藥があり, 片山製には, 1) G. R. 保證書付, 2) E. P. 最純, 3) P 純, 4) 局方がある。

和多利の分析用及び片山の G.R. は E. Merck の *Prüfung der chem. Reagenzien auf Reinheit*, 4th Edition (1931) 及び *Standards and Tests for Reagent Chemicals*” by B. L. Murray, New York, (1927) に依つて試験されてゐる。

尚ほ、薬品の純度に就ては、石橋雅義著の容量分析實驗指針(カニヤ書店)；分析試藥殊に分析規準體の純粹度の項を参照せられ度い。

薬品の單位量は 500 gr, 450 gr, 250 gr, 100 gr, 50 gr, 25 gr, 10 gr, 1 gr 等で一定薬品については以上の内 2~3 種位であり、比較的安價で多量使用されるものは 500 gr 入等が多く、比較的高價で一般に需要の少ない有機薬品は 25 gr 入等となつてゐる。併し同一薬品で 500 gr 入と 25 gr 入とがあるものに就いて價格を比較すると、25 gr 入は割合にして通常 2 倍高價であるから、薬品を購入する際に必要ならば成可容量の大なるものを選ぶべきである。併し多量に必要な場合でも、開栓する事により空氣中の酸素、炭酸瓦斯、濕氣の爲に分解、風解、潮解、吸

濕等の變化を著しく行ふものは濫りに容量の大なるを求むべきでない。又如何に高級純度の藥品でも一度開栓されたものは尙多量殘存する共、他の實驗者は之を引續き使用する際にその純度に信を置かないから、購入する際に成丈必要最小量を求むべきである。已むを得ず殘存して尙充分使用し得るものは適當な栓をして充分パラフィンその他で密閉し、出來れば之に適當な心覺えをして置くと後日便利である。特に揮發性の酸類、有機溶媒、等は密栓しおかざれば、その藥品の自然減量のみならず實驗室内の金屬性器物を腐蝕し實驗室内の空氣を汚濁し藥品のレッテルを傷け或は火災の因をなす等實驗に不測の妨害を與へるからこの點も輕視すべきでない。尙ほ新らしく藥品を求め開栓する場合藥品の純度を減ぜざる様慎重にすべきである。屢々藥品のコルク栓を瓶内に突き入れる事がある。従つて何回も開栓使用する必要のある場合は新らしくパラフィン漬せるコルク栓又はゴム栓(ベンゼンその他で表面を清淨にせるもの)の稍大なるものを以て元の栓と換えおくが便利である。又パラフィンにて密閉せる瓶口より栓を抜く際はその直前に少しく之を濡めておくとパラフィンの粉末が瓶内に落ちる事がない。

第二章 硝子及び石英

硝子及び石英に關する委しい事は文獻 (1)～(4) を参照されたい。

§ 2 物理的並びに化學的性質

詳細は文獻(1), (2) に譲る事とし此處では吾々の教室で普通用ひられてゐる硝子類の性質を簡単に述べる。先づその組成は

Normal-Natronkalkglas (SiO_2 75.5, CaO 11.6, Na_2O 12.9)

Normal-Kalikalkglas (SiO_2 70.8, CaO 10.9, K_2O 18.3)

Normal-Kalibleiglas (SiO_2 53.4, PbO 32.7, K_2O 13.8)

Pyrexglas (SiO_2 80.75, B_2O_3 12.0, Al_2O_3 2.2, CaO 0.3, Na_2O 4.1, K_2O 0.1, Fe_2O_3 0.25)

Terex は略々 Pyrex と同様と思はれる。

次に硝子や水晶で作つた容器を高温度のもとで眞空に引く場合何度位まで容器が變形せず外壓に耐え得るかと云ふ事はその容器の形、壁の厚さにより一定して居ないが大體次の表に示されてゐる程度である。又硝子や水晶を通過し得る光の波長の限界もその厚さにより變るが大體下記の如きものである。

第 一 表

	通過光の限界波長 (Å)	一氣壓にて變形する温度	封入し得る金屬
並 ガ ラ ス	3050	400°C	Pt, Pt 代用線
Pyrex	3000	500°C	W
熔 融 水 晶	1200~1800	1200°C	現在適當なるもの無し

並ガラス, Pyrex (Terex), 水晶間の熔接はいづれの二者間にてても不可能なのは勿論である。故に普通磨合せを用ひる。二者の間に少しづつ膨脹係數の異つた硝子類を挿入して接合したものがある。之を用ふれば磨合せの部分無くする事が出来るからグリーズやワックスの如き好ま

しからざるものを用ひる必要がない。併し斯くの如き所謂 Zwischenstücke を用ひて接合したものは高價である。尙テレツクスやパイレツクスは溫度變化に對しては強いが化學的には必しも強くはない。

§ 3 硝子細工

文獻 (3), (4) 参照

§ 4 硝子管, 活栓等

文獻 (5) 参照

文 獻

- | | |
|---|---|
| <p>1) Espe W. u. Knoll, M., <i>Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik</i> (1936).</p> <p>2) Angerer E. v., <i>Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen</i> (1936),</p> <p>3) 杉江重藏, ガラス (共立社).</p> | <p>杉江重藏, ガラスの化學 (共立社).</p> <p>” ガラス細工 (共立社).</p> <p>4) 丸山 勉, 硝子細工法.</p> <p>5) 須賀太郎, 高真空工學 (電子工學講座, 共立社 (1937)).</p> |
|---|---|

第三章 金 屬 材 料

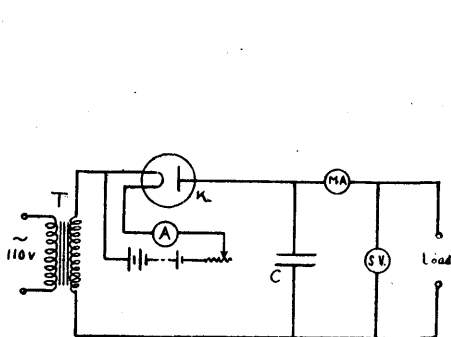
§ 5 金屬線及び金屬板

文獻 (1), (2) を見よ

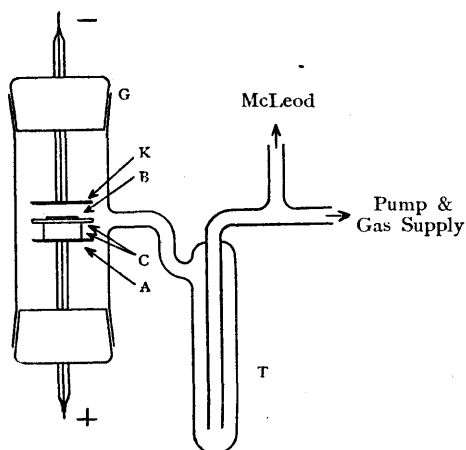
§ 6 鍍 金 法

A) 陰極壞散に依る電氣鍍金.

低壓氣體中に放電を行ひ陰極金屬を壞散して其金屬の薄膜を絶縁物上に造る方法である。第一圖は放電用高壓直流電源を得る配線の一例を示したもので、A.C. 110 volt を變壓器 T に



第一圖



第二圖

依つて高壓にし、之をケノトロン整流球 K に掛ける。K のフキラメントは、120 amp. hour

なる大容量の 2 V 蓄電池 9 個に依つて安定に加熱せられる。波形を平らにする爲に紙蓄電器 C を圖の如く挿入する。放電電流及び電壓は M.A. 及靜電電位計 S.V. に依つて讀み取る。放電管の一例として、第二圖の如きものがある。K は陰極で、A はアルミニウム陽極であつて此上に硝子の臺 C を置き、更に其上に絶縁物 B を載せて、其上面に金屬薄膜を造らしめる。用ひられる絶縁物としては硝子、石英、雲母、其他紙布等がある。K 及 A の導線部分は硝子管で完全に被覆して置いて此部分に放電が起らない様にしなければならぬ。B は特に清淨にする要がある。放電系内に有機物蒸氣及水銀等の存在を避ける爲に固態炭酸或は液態空氣でトラップ T を冷却し又摺合せ部分 G を脱氣した蜂蠟で seal する。氣體は普通は水素であるが、目的に依つて空氣で差支へない。アルゴンなら申分なし。但し觸媒を造るときなど例へば Pt では酸素中の方がよい時もある。氣壓は $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{100}$ mmHg 程度である。陰極壤散の特性を述べれば、鍍金速度は 500 Volt 以上では、電壓に比例して、又電流に凡そ比例し又陰極と絶縁物との距離に逆比例する。又此方法に依つて薄膜を造りやすい金屬は概して貴金屬類であつて Au, Pt, Cu, 等はしやすく、Ni もかなり出来やすいが、Fe, Cr, Al はしにくい。特に Al は殆んどしないといつてよい。文献 2), 3), 4), 5) 参照

B) 還元依る化學的鍍金法——銀鏡。

適當な還元剤に依つて、金屬鹽溶液を還元して、硝子等に金屬の鏡を造る方法である。此處には銀の場合のみを述べる。

溶 液 の 調 製

還 元 液		鍍 銀 液	
氷 砂 糖	100 gr	A { 苛 性 加 里	5 gr
水	100 gr		100 gr
濃 HNO ₃	5 cc	B { AgNO ₃	10 gr
C ₂ H ₅ OH	200 cc		100 gr

還元液は經驗に依れば、古き程よく、少く共一週間後にあらざれば使用し得ず。

鍍銀液を造るには B の $\frac{5}{6}$ に dark brown の沈澱が丁度溶解する迄アムモニアを滴々加へ、次に A を加へる。此時液は殆んど暗黒色と成るが、更に前同様沈澱が丁度溶解する迄アムモニアを加へ最後に B の残りの $\frac{1}{6}$ を加へる。螢光を帯びる暗黒色沈澱が生じるから、之を濾紙にて濾し取れば、light brown 或は straw yellow と成り之にて鍍銀液が得られる。

鍍銀操作は目的物を極めて清淨にし、鍍銀液に入れる（魔法瓶の時は之に鍍銀液を入れる）。而して鍍銀液 4 に對して 1 の割合の還元液を加へ、直ちによく振盪する。約三分間にして鍍銀は終了する。水洗後尙水中に一日位漬けて置く。冬季に於いては、鍍銀液還元液共 30~40°C 位に暖める方がよい。又鍍銀せる一部を取らうとして硝酸を用ひる時は、硝酸が蒸氣と成つて作用して全部を取る心配がある。強いてやる必要のある時は技巧を要する。

文 献

- 1) W. Espe und M. Knoll: *Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik* (1936).
- 2) E. Angerer: *Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen* (1936).
- 3) 須賀太郎, 高真空工學 (電子工學講座, 共立社, (1937)).
- 4) *Handbuch der experimental-Physik* XIII, III. Glimmentladung の項
- 5) *Handbuch der Physik*. XIV, p. 223.

第四章 グリーズ、接合剤及び接合

§ 7 グリーズ

現在手に入る最も蒸気圧の少ないグリーズは Apiezon L と云ふ事になつて居る。参考にグリーズの蒸気圧を表にすると下の通りである。

第 二 表

グリーズ	蒸 気 圧 (mm Hg)			
	20°	90°	150°	200°
Ramsay-Fett	10 ⁻⁴ ~10 ⁻⁵			
Apiezon-Fett M, 新	10 ⁻⁵			
Apiezon-Fett M, (90°C で2時間排気)	10 ⁻⁸ ~10 ⁻⁹	6·10 ⁻⁶	~10 ⁻³	
Apiezon-Fett L, 新	5·10 ⁻⁶			
Apiezon-Fett L, (90°C で長く排気)	~10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁷	2·10 ⁻⁶	~10 ⁻³
Apiezon-Fett N	測定不能			

この Apiezon L の作り方は不明であるが、Ramsay Fett に似たものを作つた事があるので一寸書いて見よう。

材料は Cheshbrough の醫藥用のワセリンとペイルクレープと云ふ生ゴムを使用する。混合の割合はワセリン 200 cc にゴム 15 gr で、これは六、七月の季候に適當な物が出来る。寒い時にはもう少しゴムを減らせばよろしい。上の二品を硝子の容器に入れて、沸騰水中で暖めると直ぐに軟くなる。之に相當しつかりした攪拌装置をとりつけて攪拌して行くと、次第にゴムが溶けるに従つて急に粘度が増して容器をしつかり押へておかぬと一緒について廻る程になる。4—5時間もすると又今度は極めて徐々に粘度が減少して来る。この攪拌は出来る丈氣永に毎日8時間として、3—5日位も続けると粘度も大體一定して来る。

この混合が充分終つたら、今度は之を大きな丸底フラスコに入れて、真空装置にとりつけ、130°~100°C 位の温度で排氣する。この排氣は長ければ長い程よいのであらうが1週間も続けたら相當よからうと思はれる。この時何が出て来るのかわからないが、氷と鹽の寒剤で凝結するものも少しあるし、新しい白い五酸化燐を眞赤にする様な種類のガスも出て来る。この P₂O₅ を何度もとりかへて赤く染める物が出なくなつた處を排氣の最小限度としてもよいかも知れない。

この時真空中でグリーズを攪拌出来れば一層能率はよくなる筈である。又温度も上げた方が早くガスが出るわけであるが、油槽など使つてうつかり 150°C を越す様な事があると出来上つたグリーズが只のワセリンの様にサラサラした粘り氣のないものになつて了つて、これではグリーズに使へない。ゴム質が破壊されて了ふ様に見受けられる。それよりは寧ろ沸騰水の温度で長時間排氣した方がよいだらう。

こうして出来たグリーズと雖も、上の表の様に、相當の蒸気圧は避けられないのであるすから、その微量の蒸氣が觀察し様とする現象を左右する程の影響を與へる様な場合には用ひられないわけである。實際スパツタリゲン法で鍍金を行ふ時など液體空氣のトラップを使つてもグ

グリーズの蒸氣が何か悪戯をやるらしいと云ふ事が文献に出て居る。(物理化學の進歩, 第8巻抄録33頁) これではグリーズを使ふ實驗はどれもこれも信用出来ないかと云へば必ずしもそうではない。問題として居る現象を左右する外の因子の影響の方がグリーズの影響に比して遙に大きいと推定される時にはこの悪戯者の存在も大目に見て貰ふ事が出来るわけである。勿論歓迎される可き輩ではないから、捕へられ次第つまみ出される可き代物である。これは一般に實驗に用ひられる試料に必ず混入する不純物に對しても同じ事が云はれるわけである。どんな時にもこの種の不逞人物の潜在して居る事は忘れてはならないが、その爲にのみ神経を尖らせて終に絶望の淵を彷徨して居ても始まらない。併し何とかして不純物は取除き度いものである。

Apiezon L は室温が 30°C を越して來ると軟かすぎて危険である。従つて 7—8 月には不適當である。

曾て油ポンプ用の油にパールクレープを溶かして見た事がある。出来上つた色は丁度 Apiezon グリーズの様な色をして居るが、 100°C の時と室温との粘度の差が小さいので室温で丁度よい程度のもをつくらうとすると猛烈に粘つこい物をつくらねばならず、とてもかき廻すわけにゆかない。又斯うして出来たものを括栓につけて見ると硝子にしっかりとつつかずに減壓すると共にするすとはみ出してしふ。凝集力の方が附着力より遙に大きい様である。又油の香も相當強く揮發性のものが可成多い様であつたのでこれは實用にならなかつた。併し、粘度が温度に依つて餘り變らぬ性質は望ましい處で、これ丈は何とか活かして使ひ度いものだと思ふ。

B) 耐鹽素グリーズ

鹽素を用ひる實驗に於て第一に遭遇する問題はグリーズであらう。普通に用ひられるグリーズはすべて鹽素を吸収して變質するから特に耐鹽素グリーズを作らねばならぬ。然し乍ら之が最もよいものであるとして公言し得るものは今の所ないのではないかと思はれる。

普通のグリーズ(脱水ラノリンと密蠟との混合物)に鹽素を通じて飽和させたものも用ひる事が出来るが、之は蒸氣壓が大であるから精密な實驗には用ひ兼ねる。

ステアリン 30 gr とパラフィン 20 gr の混合物を $150^{\circ}\sim 180^{\circ}\text{C}$ で 4 時間鹽素を通する。然る後之を真空に引く事一日にして得られるグリーズは、常温に於ては大なる蒸氣壓を示さないが約 40°C 位で軟くなるから非常に取扱ひ難い。然しステアリンとパラフィンとの割合を適當に調節すればよいかも知れぬ。又之は通じる鹽素の量が多くなれば軟くなる傾向がある。

又五酸化磷に適當に濕氣を與へてグリーズ状となし之を用ひるのも一法であらう。但し此の場合には外界の濕氣を防ぐために水銀で遮斷する必要がある。

要するに耐鹽素グリーズには決定的によいと云ふものは見當らない様である。

§ 8 ワ ツ ケ ス

Picein は價格の割合には蒸氣壓が小であり、且使用法が簡單であるから普通之を用ひる。Picein は融點が 80°C のものが普通で之を Picein 80 と呼ぶが其他は融點 105°C の Picein 105 がある。主なる Wax 類の蒸氣壓を示せば第三表の如し。

尙水晶又は硝子の窓を貼付ける場合に AgCl を用ひる事もある。文献1), 2), 3), 4) 参照

第 三 表

ワ ッ ク ス	蒸 氣 圧 (mmHg)
Khotinsky Wax weich	20.10^{-4}
Khotinsky Wax mittel	17.10^{-4}
Khotinsky Wax hart	12.10^{-4}
Siegellack	$8 \sim 10.10^{-4}$
Picein	$3 \sim 4.10^{-4}$
Apiezon Wachs Q (Sealing compound Q) }	$10^{-4}(20^{\circ}\text{C}), 2.10^{-4}(70^{\circ}\text{C})$
Apiezon Wachs W	$5.10^{-7}(\text{室温}), 10^{-3}(180^{\circ}\text{C})$

§ 9 鋸 接

普通使はれてゐるハンダは Pb 2, Sn 1 よりなり M.P. 240°C であるが、特に M.P. の低い Sn, Pb 等の接合にはこの外 Bi 又は Cd の入ったハンダ (M.P. 140°C) を使用する。又耐高温用及び接合部に強度を要する場合には銀合金、真鍮、又は金 ($600^{\circ}\sim 900^{\circ}\text{C}$) を代用す。

A) 低 温 鋸 接

改めて書く程のこともないが念の爲二三の注意を記して見やう。

1) コテ 接合金屬の熱容量に相當した大さのものを選ぶことは勿論である。又赤熱させてはならない。バーナーに入れて赤熱したまゝで放つて置いたりすると表面に皮殻が出来てハンダがうまくなじまない。この時は鑪で磨くこと、ハンダはコテに濡れた様についてこなければならぬ。接合金屬が小さい場合とか普通のコテが使ひ難い場所には鉛筆大の銅の棒の先を尖らし之に柄をつけたのを自製すれば非常に便利である。

2) 接合金屬の方は必ずサンドペーパーでよく磨き酸化物皮膜や脂氣のないやうにして置く。鋸接液としては重量比、水 60, ZnCl_2 30, NH_4Cl 15 の溶液が最も簡単にうまくゆくが、長年月の間には金屬をいためるから精密を要する電気測定には避けるがよい。普通商品となつてゐる良質のペーストを多すぎぬ様ぬりつけるがよい。鋸接後は必ず水又はアルコール等で拭つて置くを要する。又必要以上にベタベタとハンダを塗り付けるのは感心しない。

B) 高 温 鋸 接

普通のハンダでは接合が弱すぎる時や 180°C 以上の高温に耐える必要のある箇所に行ふ。最も普通なのは Cu-Ag-Zn の合金で銀鋸と呼ばれるもので M.P. は $700 \sim 800^{\circ}\text{C}$ である。更に高温を要するもの例へば熱電對等には純銀 (961°C) や 24 金 (1060°C) を利用する。

熔剤としては Borax を用ひ瓦斯バーナー中で行ふ。先づ一方の金屬に少量の Borax をつけるか、又は Borax を水と攪混ぜて粥狀にしたものを塗りつけて焼くと最初 Borax は水を出して膨れるが遂に透明な硝子狀となる。之に銀鋸の少片を熔かし更に第二の金屬を之に接合する。終れば冷却後の Borax 塊はペンチではさんでつぶして取り去る。

C) 特 殊 金 屬

Al は普通のハンダはきかない。特殊な合金を必要とする。小さいものならば熔接が最も簡単である。W 及び Mo も普通のハンダはだめである。真鍮と Borax で高温鋸接が出来る。Pt 及び Au はハンダと脆い合金を作るから出来るだけ低温度 (小さいコテを用ひる) で短時間に

行ふ。又極めて細い線で普通のハンダ付では温度が高過ぎ線を熔かす恐れのある時は Wood の合金 (M.P. 73°C) を使用する。(参考文献 Angerer, 28頁—32頁)

§ 10 硝子と金属との接合

茲に述べる接合とは磨合セコチンスキーセメント等による一時的の連結に非ずして熔接等永久的接合を意味する。

一般の實驗裝置に硝子と金属との接合を必要とする場合は少く、普通には電極を作る場合利用する位のものである。それには

- 1) *Handb. d. Exp. Physik*, Bd. I, 362頁
- 2) *Sammlung Vieweg, Heft 71 Technische Kunstgriffe* (1939) 43頁.
- 3) 電子工學講座(共立社) 高真空工學 B 118頁.

を参照されたい。

更に少し大きいもの、例へば硝子管と金属管の接合に就ては 1) の 364頁を参照されたい。

但し以上は何れも比較的低温、低圧で而も温度の變化の少い場合にのみ適用さるべき方法である。

高温、高圧で又温度の變化の大なる場合には白金焼付法に依らねばならない。さもなければ普通の接合法にては硝子・金属の接合部に龜裂を生じ易いからである。此の方法は鹽化白金を硝子管等に還元焼付するもので焼付温度に關しては

Iridium u. Platin-Flüssigkeit für Platinierung (*Z. physik. Chem.*, **51**, 65 (1905)).

Ostwald-Luther; *Messungen* (1931) 186頁.

を参照されたい。

但し此の場合に白金溶液調製の處方に注意せぬと溶液が二屬に別れて使用に耐えぬものが出る事がある。

焼付ける硝子はその温度係数が白金に近いものでなければならぬ。即ち Jena, Pyrex 硝子が最も良く、東京電氣のテレツクスを使用しても殆ど同様の結果を得る。

焼付、冷却は急激に行つては悪い。溶液を小さい硝子棒等にて硝子管等に塗り、ブンゼン燈の上で徐々に温める。アルコール等が蒸發して液が黒變してから次第に焰を強くし、白金黒が白く還元された後に是を赤熱する。硝子と白金が共融するかと思はれる位に至つて止む。此際急冷は避くべし。

白金焼付が終れば是に適當なる金属を電鍍すればよい。それには

村上透氏著 鍍金化學

を参照されたい。

更に是を所要の金属に半田付すれば良い譯であるが、電鍍の際に相當肉厚く鍍金して置かぬと半田付の際に鍍金面に傷をつける事がある。

文 献

- | | |
|--|---|
| <ol style="list-style-type: none"> 1) W. Espe und M. Knoll: <i>Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik</i> (1936). 2) E. Angerer: <i>Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen</i> (1936). | <ol style="list-style-type: none"> 3) 須賀太郎: 高真空工學 (電子工學講座, 共立社, 1937). 4) 星合正治: 真空工學, |
|--|---|

第五章 瓦斯の製法及び精製法

§ 11 H_2 Sm.P. = $-257.1^{\circ}C$ Sd.P. = $-252.75^{\circ}C$

A) 電 解 法

KOH の 15% 溶液 (少量の $Ba(OH)_2$ を添加す) を電解して作る. 電解の装置は Cl_2 の項に図示した如きものを用ひてもよい. 但し電極は Ni を用ひる. 又液が空氣と接觸するのを避ける工夫を要する (例へば文獻 (4) 53 頁, 第 25 圖). O_2 が混入するのを防ぐ爲に兩極間に多孔性硝子膜を挿入せるもの或は 第三電極を入れたもの (文獻 (1) 6 頁, 第 9 圖; 文獻 (3) 251 頁, 第 262 圖) もある.

斯くして作った水素を先づ殆ど飽和の KOH 溶液で洗ひ, 次に Pd-石綿 ($400 \sim 500^{\circ}C$) 或は Pt-石綿 ($800^{\circ}C$) を詰めた管中を通過せしめ O_2 を取去り, 最後に P_2O_5 , 或は固形炭酸, 又は液體空氣で乾燥する.

B) ボンベより

ボンベの水素は色々の不純物を含んで居るから精密な實驗に用ひるのは面白くない. その精製法は文獻 (3) 249 頁を見よ. 其他の製法は省略する.

§ 12 O_2 Sm.P. = $-218.6^{\circ}C$ Sd.P. = $-182.9^{\circ}C$

A) 電 解 法

水素と殆ど同様.

B) ボンベより

少量の CO_2 , H_2O , N_2 及 H_2 を含む. 精製法は H_2 と同様である.

§ 13 N_2 Sm.P. = $-210.0^{\circ}C$ Sd.P. = $-195.8^{\circ}C$

A) 大量を要する場合は空氣或はボンベ中の N_2 (約 2% の O_2 を含む) 中の O_2 を熱せる Fe 或は Cu ($650^{\circ}C$), 又は $Cu + Ammoniak$, ピロガロール等で除去して用ふればよい.

B) 非常に純粋な N_2 はアザイドの分解により得られる即ち下記の如きアザイドを先づ真空中で分解温度より少し低い温度で乾燥せしめ且同時に吸着せる空氣等を除去する. 然る後温度を徐々に上昇せしめ分解させる.

分解が始まつた後は少し温度を下げてやるとアザイドは徐々に且規則正しく最後まで分解する. 併し下手をすると爆發する恐れがあるから一時に多量のアイザドを用ふる事は危険である.

第 四 表

アザイド	分解温度 ($^{\circ}C$)
Na	280
K	360
Ca, Sr, Ba	約 110

§ 14 CO Sm.P. = $-205.1^{\circ}C$ Sd.P. = $-191.4^{\circ}C$

CO の發生精製には通常次の如くする. フラスコ中に濃硫酸 (S.G., 1.84) を入れ油浴で $120^{\circ}C$ に熱し之に上部の滴下漏斗より蟻酸 (95%) を滴下して徐々に CO を發生せしめる. 此の濃硫酸の代りに純磷酸を使用しても好結果を得るが此時には約 $140^{\circ}C$ 位に温度を上げないと CO の發生が極めて緩徐である. (硫酸の場合には H_2SO_4 が CO によつて還元せられ, SO_2 の如き

不純物を含むと云はれてゐる。) 精製には先づ KOH の 55% 溶液の洗滌瓶を三本通し、次には之に 3~4% のピロガロールを溶かしたものの三本、更に濃硫酸二本、を通し最後に五酸化磷で乾燥す。

最初水流ポンプで以上の装置内を真空とし然る後 CO を発生せしめ之を再び水流ポンプで減壓し再び CO を発生せしむ。初めの 10~12 回は此の方法を繰返して系内を洗ひ清浄にし最後に本實驗に用ひる CO を発生せしめる。斯くして得たる CO は分析(鹽化第一銅アムモニア溶液による吸収法)によつて 100% の純度のものである事が判つた。

§ 15 CO₂ Sm.P. = -56.7°C (5Atm.) Sub.P. = -78.5°C

- 1) CaCO₃ 又は MgCO₃ の熱分解
- 2) NaHCO₃ の H₂SO₄ による分解.
- 3) CaCO₃ の HCl による分解.
- 4) NaHCO₃ の熱分解.
- 5) 市販液狀炭酸

A) CaCO₃ 或は MgCO₃ の熱分解

一端を封ぜし燃焼管の如きものに、粒狀の鹽を密に充填し、他端を丁字管に結び、其一は水銀マノメーターに、他は 2 本の CaCl₂, 2 本の綿管 P₂O₅ に連絡す。最終端は丁字路とし、一方は捕集瓶に、他方は真空ポンプにつなぎ、第一に真空とし、次に徐々に加熱す。發生氣體は最初は發生器の洗滌に用ひ、其後は真空ポンプの路を閉じて捕集瓶に向はしむ。

伴生不純物: CaCO₃ の純度に従ふ。

B) NaHCO₃ の H₂SO₄ に依る分解.

煮沸せし水 10 立を CO₂ 氣流中に冷却し、之に 1 Kg の NaHCO₃ を溶解せしめ、其の水溶液の上に 20% H₂SO₄ を滴下する。20% H₂SO₄ の容器には Kipp 装置の CO₂ を CuSO₄, 輕石片; 醋酸クロム又は 15% 鹽酸々性三鹽化チタンを通じて豫め CO₂ を以て飽和せしめておき、然る後活栓を以て NaHCO₃ 水溶液上に滴下する。NaHCO₃ の分解して生ずる CO₂ は乾燥 NaHCO₃ を通りて 2 本の濃硫酸, 40 cm の Cu の燃焼管の暗赤灼熱に至り O₂ を除去し、遂に硫酸, P₂O₅ にて乾燥して捕集瓶に至る。本法にては發生系統の空氣置換が完全に行はるれば製品は純良なるを期し得る。

C) CaCO₃ の HCl による分解.

大理石を始め小塊片に碎き、之を稀 HCl にて數分洗滌して汚物の表面に附着せるものを除去し、次に之を Kipp 發生器へ納む。HCl (1:1) の CO₂ 飽和、空氣驅除には發生器の上孔より大理石小片を投ず。

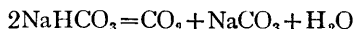
伴生不純物: 空氣, 水分, SH₂, HCl 等

精製法: NaHCO₃ 又 KHCO₃ 小塊を充填せる U 字管, CuSO₄ を輕石に浸漬乾燥せるものの U 字管, 赤熱せる Cu を有する燃焼管を通過す。尙空氣は初操作に於て充分に除去するや否やにて精製法に難易あり。液化法を要する場合は B.P. -99°C の部分を分別す。

D) NaHCO₃ の熱分解.

(A) の方法と全く同様に行ふ。加熱は管の端部より次第に開孔部へ向つて行ひ、NaHCO₃

の分解に伴ひて發生する H_2O を前方へ送り出す様にして、燃燒管の破裂を防ぐ。此の時燃燒管の破裂は良く注意して居ても往々にして起ることであるから、此の部分のみはパイレックス硝子の方が安全である。 NaHCO_3 の純品を以てし、真空操作空氣排除が完全に行はれれば、純粹の CO_2 を收穫する事が出来る。



上記反應は閉鎖系内であると可逆的に進行するのであるから加熱より室温にもどつた場合右→左の反應が起るから此の爲の注意が必要である。尙筆者の使用せる此の方法による發生及精製操作を御参考までに示せば下記の如くである。

一端を封ぜしフラスコ(パイレックス硝子製)に、粉狀の NaHCO_3 を密に充填し、他端を T 字管に結び、其一は水銀マンオメーターに、他は CaCl_2 及二個の濃硫酸洗滌瓶を通して乾燥し、更にパイレックス管内に詰められたる還元銅を約 300°C に熱した中を通し、後再び三個の純濃硫酸洗滌瓶を通し、最後に三個の P_2O_5 管を通すことにより充分乾燥されたる精製 CO_2 を得た。(物理化學の進歩 8, 89, (1934) 参照)。

E) 市販液狀炭酸より

ポンペより極めて細心に噴出孔を開き、噴出氣體を精製装置へ送入す。大體に於て 98—99% の CO_2 である。噴出孔と捕集個所との間の空氣は、 CO_2 を以て充分に置換されてある可きである。又時に空氣の混入を嫌はざる場合には噴出孔に麻袋の如きをかけて、孔を急に開きて炭酸雪をとることもある。炭酸雪は其儘適宜の器に入れて徐々に蒸發氣散せしむ。

伴生不純物：少許の空氣、 CO 、 H_2S 、 SO_2 等

精製法：2 本の醋酸クロム、 KHCO_3 塊の U 字管、濃硫酸、Cu 赤熱管を経る。流速毎時 10 立以下。

以上に於て大體實驗室に於ける二酸化炭素の製法を擧げた。多量に常用に製造するには CaCO_3 の HCl 又は H_2SO_4 による分解法が用ひられ、純粹に得るには (A) 及び (D) が採られる。

尙製法に關しては、文獻 2), 4)

一般性質に關しては、E. L. Quin and C. L. Jones, *Carbon Dioxide* (1936) を参照せられたい。

§ 16 NH_3 Sm.P. = -77.7°C Sd.P. = -33.4°C

極度に乾燥したものを必要とする以外は次の方法で製するのが最も便利である。乾燥劑としては曹達石灰、粒狀 KOH 、金屬 Na 等のアルカリ性のものを使用する。 P_2O_5 は豫め充分乾燥した NH_3 を極度に乾燥する時のみ用ふ。 CaCl_2 は化合物を作るため使用しない。

A) 濃水溶液より

約 2l のフラスコに市販の濃アムモニア溶液を入れ徐々に熱し、先づ大體の水分を取るため氷鹽の寒劑で冷却し次に曹達石灰、苛性加里の管を通じて第一のトラップに液體空氣で捕集する。次に N_2 及び O_2 を除くためこれを高眞空に引く。(液體空氣の溫度では NH_3 の蒸氣壓は無視出来る程小さい。) 次に液體空氣を CO_2 寒劑にかへるか、全然寒劑を除いて最初の 1/3 を蒸發させて捨て中間で溜出する 1/3 のみを液體空氣で冷した第二のトラップに凝縮し最後の 1/3 は捨てる。かゝる操作を二三回繰返へした後 Na を入れたトラップ (CO_2 寒劑) に液化し長時間放置す。 Na は液體アムモニアに溶けて濃青色を呈する。この時 H_2 を發生する故更に液體空氣で固化し高眞空に引く。

以上の操作で注意を要するのは豫備乾燥の充分でない瓦斯を Na 上に液化すると急激に H_2 が発生して危険である。又分溜用トラップの内管は液體に浸らぬ程度に短いものを使用する。多量の NH_3 を oil pump で引くと oil をいためるからこの時は水流ポンプを使用し、間に乾燥剤を入れて水蒸氣の逆流を防ぐ。又 P_2O_5 に NH_3 を多量に通ずると急激に發熱し容器を破損する恐れがある。(文献 1 参照)

B) ポンベより

製法により純度に差異があるが H_2 と N_2 から合成したものは殆ど純粹に近いといはれてゐる。ポンベが手に入る時はこの方法が最も便利である。精製、乾燥は大體 A) と同様にすればよい。液速を調節するためには苛性加里飽和溶液又は水銀を最初に潜らせればよからう。

§ 17 Cl_2 S.n.P. = $-101.5^\circ C$ Sd.P. = $-33.8^\circ C$

A) $KMnO_4$ に依る HCl の酸化



粉末狀 $KMnO_4$ 上に濃鹽酸 (比重 1.10) を滴下して Cl_2 を發生せしめる。多少の O_2 の混入するのを防ぎ得ないから、純粹のものが欲しい時は後に眞空蒸溜をする必要がある。

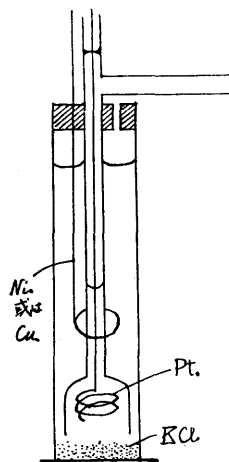
B) 電解に依る方法

KCl の飽和溶液を HCl で酸性にしたものを電解する (Bodenstein, *Z. Elektrochem.*, **22** 204 (1916)). 出て來た Cl_2 は暗黒中で H_2O と H_2SO_4 で洗ふ。

注意—陰極たる Ni 或は Cu の輪は圖の如く可成り上の方にあげて H_2 が Cl_2 へ混入するのを防ぐ必要がある。若し H_2 が混入すると單に瓦斯が不純になるのみならず Pt の下端が液と離れる時に爆發を起す危険がある。斯くして得た鹽素は更に數回眞空蒸溜して精製するがよい。

C) 少量の純粹な Cl_2 が必要な場合には $AuCl_3$ ¹⁾ 或は無水の $CuCl_2$ ²⁾ を眞空中で熱して酸素を含まないものを得る事が出来る。

- 1) Coehn u. Jung, *Z. physik. Chem.* **110**, 705 (1924); v. Warthenberg u. Henglein, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **55**, 1003 (1922).
- 2) Rollefson, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 770 (1929); Loeb, *Phys. Rev.* **35**, 184 (1930).



第三圖

§ 18 CH_4 Sm.P. = $-182.6^\circ C$ Sd.P. = $-161.4^\circ C$

(1) CH_3I の Cu-Zn カップルによる還元¹⁾ (2) CH_3MgI の水による分解²⁾ (3) CH_3COONa の熱分解³⁾ (4) CO と H_2 との接觸還元⁴⁾ (5) Al_4C_3 と H_2O との反應⁵⁾

いづれの方法によるも不純物(他の炭化水素, 水素, 其他) の混入が避けられないので, 精製には特に注意を要する。精製法は引用文獻に記してある。

文 献

- | | |
|--|--|
| 1) Gladstone & Tribe, <i>J. Chem. Soc.</i> , 45 , 154 (1884). | 5) Campbell & Parker, <i>J. Chem. Soc.</i> 103 , 1293 (1913). |
| 2) Tissier u. Grignard, <i>Compt. rend.</i> , 132 , 835 (1901). | Matignon, <i>Compt. rend.</i> 145 , 675 (1907). |
| 3) Schorlemmer, <i>Chem. News</i> , 29 , 7 (1874). | 窪川, 物理化學の進歩, 5 , 81 (1931). |
| 4) Sabatier-Reid, <i>Catalysis in Org. Chem.</i> , p. 144
N. Y. D. Van Nostrand Co. (1923). | |

§ 19 C_2H_4 Sm.P. = $-169^\circ C$ Sd.P. = $-103.7^\circ C$

通常次の二方法に依る。詳細は Klemenc, Moser, 四方等を見よ。

1) 脱水剤又は脱水觸媒によるエチルアルコールの脱水

2) 亜鉛による臭化エチレンの分解

2) の方法は極めて純粋なエチレンを與へるが、多量の氣體を得るには適しない、1) の方法も脱水剤として磷酸を用ふる時は純粋なものが得られる。但し此の場合反應の溫度に注意しないと目的が達せられない。即ち溫度が低いとエチレンの外に多量のエーテルを生じ、又溫度が高過ぎると反應系が炭化して黒褐色に着色する。ピロ磷酸を用ふる方法は斯かる副反應を防ぐに最も便利である。(L. Moser u. F. Lindinger, *Monatsh. Chem.* **44**, 141 (1923); 外山, 物理化學の進歩, **9**, (原) 119 (昭和10年)。

孰れの場合も氣體の精製には最後に液體空氣で凝縮分別することが必要である。此の操作に就いては特に Klemenc に詳しく記載されてゐる。

文 献

1) A. Klemenc, *Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen* (1938).

2) L. Moser, *Reindarstellung von Gasen* (1920).

3) W. Espe und M. Knoll, *Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik* (1936).

4) 四方敬一, 氣體製法化學

第六章 眞空及び高壓

§ 20 圧 力 計

壓力計はその用途に應じて千差萬別で、その一々について經驗がないから述べられないが、その代表的なものとして第五表に擧げるものがある。

第五表は電子工學講座第一卷の“高眞空工學”によつたもので、各々に就いて該書を参考にされたい。その中私の經驗した二三の壓力計に就いて御參考までに申上げる。

A) マクレオド壓力計に就いて

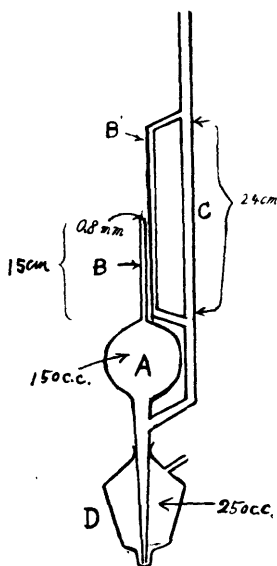
取扱ひが簡単で何等技術的困難がない爲に大變に調法な氣壓計である。ピラニゲージ, Ionization gauge 等の相對的な manometer は常にこれによつて補正する必要がある。この manometer の缺點は測定に要する時間が比較的に長くかゝる爲に速い變化に應じきれないこと、大きな dead space を生ずる點である。尙鹽素等の水銀を侵すガスには使用出来ない。大體の構造は第四圖に示す如くで更に複雑なものもあるが餘り用ひられて居ない。

これを作るには相當多量の水銀を要する。理論的には水銀の量の多い程正確度を増すが實際水銀が多いとこれを押し上げるのに時間を要して却つて取扱ひにくくなる。壓力測定の範圍によつて水銀の量を加減する必要があるが、普通 150 cc~200 cc に A の容積を定めるのが便利かと思はれる。

BB' の毛細管は豫め太さのよく揃つたもので曲つてをらぬものを二本自分でよく吟味して擇んで置く、低壓 10^{-3} ~ 10^{-5} を測定するには、その直徑は大體 0.8~1.0 mm 位のものが適當である。餘りに細いと低壓をよむには便利であるが水銀が途中で切れて毛管中に残る恐れがある。B の長さは長ければ測定の範圍を増し得るが 15cm 位が手頃である。 10^{-1} ~ 10^{-3} mm を

第 五 表

圧 力 計 の 種 類	構 造	測定可能圧力	測定可能範囲
(1) 機械的壓力計 ブルドン氣壓計 微差壓力計 (Differential Manometer)	眞鍮管の彈性 金屬薄膜の彈性	全 壓 力 壓 力 差	1氣壓 $\sim 3 \times 10^{-1}$ mm 1氣壓 $\sim 10^{-3}$ mm
(2) U 型壓力計 傾斜ゲージ (Tilting gauge)	水 銀	壓力差, 凝縮されない氣體の分壓	1氣壓 $\sim 10^{-3}$ mm
光學槓杆ゲージ (Optical lever gauge)	水 銀	"	"
U 型油壓力計	Butyl phthalate	"	"
(3) ボイルの法則による壓力計 マクレオド・ゲージ	氣體を壓縮する	凝縮されない氣體の分壓	數 mm $\sim 10^{-4}$ mm
(4) 分子衝突による眞空計 (Radiometer gauge) クヌードゼン眞空計	冷熱兩板の反撥力	全壓力(氣體の種類により讀みが變る)	10^{-3} mm $\sim 10^{-8}$ mm
シユレーダー・シヤー ウッド眞空計	"	"	"
リーゲル眞空計	白金纖維及び圓板の反撥力	"	"
(5) 分子粘性による眞空計 (Molecular gauge) ダツシユマン眞空計	回轉する圓板による 靜止せる圓板の變位	"	10^{-3} mm $\sim 10^{-7}$ mm
ハーバー減數型ゲージ	石英纖維の振動	"	10^{-2} mm $\sim 10^{-4}$ mm
クーリツヂ石英纖維ゲージ	二本吊石英纖維の振動	"	"
キング減數型ゲージ	石英框に張つた石英纖維の振動	"	10^{-2} mm $\sim 10^{-6}$ mm
(6) 熱傳導による眞空計 ピラニ・ヘール熱傳導眞空計	白金纖維の抵抗變化	"	10^{-1} mm $\sim 10^{-5}$ mm
G.E.C. ピラニ熱傳導眞空計	白金纖維に與へる電壓の變化	"	"
(7) 電氣傳導による眞空計 (Ionisation Manometer) バックレー電離眞空計	陽イオンをプレートに集める	"	10^{-3} mm $\sim 10^{-8}$ mm
ルコツフ電離眞空計	陽イオンをグリッドに集める	"	"
ハル電離眞空計	二次電子による負抵抗	"	10^{-5} mm $\sim 10^{-9}$ mm
(8) 金屬の膨脹による眞空計 (Bimetal gauge) クルンプ・ハース眞空計	溫度變化による二種金屬片の歪	"	1mm $\sim 10^{-5}$ mm



第 四 圖

測定するには B の長さを増すより B の毛管の太いのを擇んでその長さを 20 cm に止める方が取扱いに便である。B が餘り長いと測定の都度 B の上部まで水銀を押し上げるのに時間がかかるし、水銀も多量に要する。同様な理由で D と A を結ぶ頸部も長すぎぬ方がよい。C の太さは相當に太くないと真空にするのに時間がかかる。1.5 cm 直径が適當である。D の容積は A によつて定まるが A が 150 cc ならば D は 250 cc 位がよい。

これに用ふる水銀は相當綺麗でないと使用中に B の上に残滓が残るし水銀が切れて残る恐れがある。

毛管の太さの補正については鯨島博士の物理化學實驗法を参照されたい。マクレオドの補正はこれを倒立して毛細管 B を水銀にて栓をし、ピュレットより水を注いでその容積を測定する。

高真空 (10^{-3} ~ 10^{-5} mm) 測定用マクレオツドゲージの製作例：毛細管の直径 0.8 mm, 長さ 15 cm, 球部の容積 150 cc とすれば略々

$$\frac{0.4^2 \times 3.14}{150 \times 10^3} = 3.3 \times 10^{-6}$$

B の上端から 3 mm の處で測定すれば 1 mm の水銀差は 10^{-5} mmHg 氣壓に相當する。

B の上から 3 cm の處では 1 mm の Hg 差は 10^{-4} mmHg 氣壓に相當する。更に 6 cm では 5×10^{-3} mmHg に相當する。B の上から 6 cm の處で讀むと 5×10^{-1} mmHg 迄位が讀めるので相當に廣範圍が讀める。勿論毛管の補正が必要である。

B) ピラニ・ゲージ

これに就いても前記の書に詳しくかゝれてゐるが次の論文には相當理論的に記してある。

Zabel and Ellett, *Phys. Rev.*, **37**, 1102~1111 (1930),

The pirani gauge for the measurement of small change of pressure.

10^{-2} mm 以下の低壓に於いては Wheatstone bridge に組入れた galva の振れは大體壓力と直線關係にある故に galva の振れのみで測定する。 10^{-9} mm 位の感度のものも得られてゐる。

斯る高感度のピラニ・ゲージを用ふるには各部分に相當注意を拂ふを必要とする。弱電流の取扱いに一般に必要な如く接觸部分に特に留意することが大切である。抵抗の如きも摺動式のものとは出来るだけ避けることを要するし接觸部分は半田繼付け或は水銀 contact を使用する等の注意が必要である。尙ピラニ・ゲージの白金代用線封入部分の電氣的リークを恐れて特殊な工夫をしたものを使つてゐる向もある。

感度を高める工夫：心線に Ni 線を用ふことがよいとされてゐる。心線と外界の溫度の差を大にする程感度はよくなるので Ni 線の溫度を高めて外部を圍む恒溫槽の溫度を下げる必要がある。Ni 線はその特性上 250°C 以上は用ひられぬ。恒溫槽には液體酸素を使ふ方法もあるが、一般には氷が使用せられてゐる。心線に用ふる Ni 線を帶狀にして表面積を大にすると感度は高まる。

これに用ふる galvanometer は Zable の論文よりも明かなる如く低抵抗のものを用ふる方が都合がよい。これは心線の長短がピラニ感度に影響することが殆どないからである。外部臨界抵抗を裝置に合し易い利點がある。

尙心線に硝子の毛管を用ふる式のピラニ・ゲージもある。これに就いては次の論文がある。
 感度は $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ mmHg}$ である。

E. B. King, *Proc. Roy. Soc.*, **38**, 80 (1925).

G. K. Rollefson, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 804 (1929).

パラ・オルソ水素の項も参照せられたい。

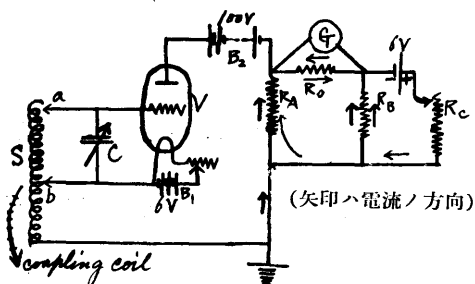
C) Spring Manometer

材料、性能等は物理化学の進歩第一巻第三輯を参照せられたい。この壓力計は定容を必要とする測定には非常に便利なものであるが、數種以上の急激な壓力變化に逢へば直に Feder がこわれるから取扱に注意を要する。敏感なものであれば $2/100 \text{ mm.}$ の壓力差に感ずるが普通 $1/10 \text{ mm}$ が明瞭に讀めたらよいとして用ひてゐる人が多い。充分敏感なものを作るには封する前に Feder を試験してみる。即ち 5~6本 Feder を作つて、この先に針をつけたものを一つづゝゴム管に連結して横に目盛せる板の前に立てゝ固定し、ゴム管を少し押へるか息を入れて見て、どれ程針端が動くかを比較してよく動くものを選ぶのである。大體、肉が薄く彎曲部が長くなって、背と腹がひつゝいた様な恰好のものが敏感である。針は勿論長い程よいわけである。この壓力計は針端を投影して擴大し零點からのズレを見るのが最も正確であるから殆ど凡ての人が投影する。零點からのズレと壓力差との關係を豫め calibrate して置けば、一々水銀壓力計の聯立 Cock を捻つて零點をあはせる必要がない。

尙ほ Feder の部の外筒は太い硝子管を使ふが針の部の外筒は細い方がよい。と云ふのは反應ガスは Feder の内部にも外部にも同時に入れる場合が多いから外筒部は細い方が反應ガスの使用量を減ずる。針端のところには窓をつけた方がよい。窓を摺合はすには金剛砂と鐵板又は硝子板を用ひて一時間位かゝる。平行に摺るを要する。摺り終つたらよく洗ひ乾かしてこの窓に顯微鏡の Slide glass の $1/3$ の大きさのものを Pizein で貼り付ける。Slide glass は特に美しくしておく必要がある。汚れてゐたり又硝子の質が悪いと投影がうまくゆかない。

D) 電氣容量示差壓力計

三極真空管發振回路を利用した極めて敏感な壓力計で、此の原理は小幡重一氏¹⁾の考案になるもので、これが化學反應に於ける壓力測定に用ひられたのは城野氏の爆發反應の研究²⁾に於



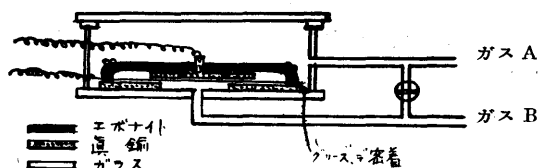
第五圖

いてが初めてである。

現今最も有効に壓力計として本器を用ひ得るのは短時間の壓力變化の測定で長時間の連續變化を測定するには尙研究を要するのである。

方法の原理は第五圖にて C が蓄電器で一方の板が固定され他が壓力の變化に依つて動く膜で蓄電器を構成し壓力計となつてゐる。

S-C の發振回路に周波數 60~70 萬の電氣振動が起つてゐる時、壓力變化のため少し C の容量が變はると周波數も變化し、これが甚だ擴大されて真空管の陽極電流の變化となつて現れる。此の電流の變化を讀むのは圖の如くポテンチオメーター法により主陽極電流をバランスしながら變化のみを電流計 G で讀む。又數段の増幅裝置によつてオツシログラフを働かせてもよい（この方法は小幡氏論文にあり）。 R_0 は

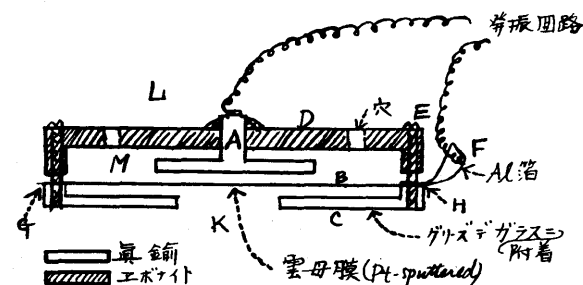


第 六 圖

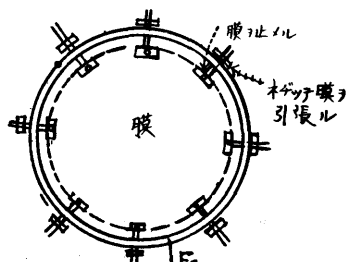
電流計の分流抵抗で、これにより壓力計の感度を變ずる。

1) 壓力計の製作

壓力計をなす蓄電器 C の製作法を述べる。第六圖がこれで蓄電器膜を保持する部分を擴大したものが第七圖である。



第 七 圖



第 八 圖

第七圖で A と B が蓄電器の兩板で A は固定され B が K と M の間に壓力差があつた時動く膜である。B には雲母板(厚さ0.05 mm), 洋白膜, デュラルミン膜, Al 膜等を用ひ得る。雲母は最もよく使はれるがこの時は A に對立する方に白金を Sputtering (鍍金の項参照) に依つて附け電導性を與へる。これを眞鍮環 C にベークライト, 蜜蠟, ビツエイン, アビエゾンワックス W 等で附着する。附着するには先づ膜を周圍より引張つて一樣に張力かける。それには第八圖の如き枠を作つておくことと便利である。かゝる状態の膜を C に附着するのである。エポナイト D には圖の如く穴を作り L と M の間にガスが流通する様にする。A と B の距離は E のネジをしめて D と C を合した時 0.1 mm の距離になる様にする。(この距離は壓力計の感度に關係する。) それにはエポナイト D を平面ガラス板上に置き, A の下に 0.1 mm の厚さの紙を敷いて A をエポナイトに固着するとよい。かくしたる物を第六圖の様にガラス器中に入れる。エポナイトが使用したくない場合には全部眞鍮製とし, A を支持する D の部分のみを硝子で作つたものを工夫すればよい。又 C の部分をガラスに平面摺合はせしなくてはならぬ。C の中央から眞鍮パイプを出し之に傾斜をつけてガラス容器に摺合せればよい。

2) 電 氣 装 置

眞空管 V は 201 A で纖維加熱の爲めには 100 A.H. の電池 6V(B₁), プレート B₂ 電池は 100 V, 1 A.H. を用ふ。殊に B₁ は容量の大なるものでないと動力の變化のため測定は不可能となる。振動線輪 S は直径 16 cm 及び 14 cm 位のファイバーの圓筒に 50 捲綫絹卷銅線を捲いて作り二つを適當にカッブルせしめる。電流計 G は感度の甚だ高きものは無意味で週期の小なるものがよい。目的にもよるがモール型マイクロ・ガルバノメーター (感度 9.5×10^{-8} amp. 週期 0.5 sec., 又は 1.9×10^{-7} amp. 0.25 sec.) が適當であらう (ガルバノメーターの項参照)。蓄電器の兩板間の距離 0.1 mm の時 10^{-6} amp. の感度の電流計を以てすれば 10^{-4} mmHg の壓に感ずる。本法に適した器械は市販品として存在する。本壓力計は勿論示差壓力計で相當の壓力範圍で壓力差に對してガルバの偏れは直線關係となる³⁾ が前以つて知られた壓力差を與

へて検度しておかねばならない。それには約 1 l のガラス器に適當の壓力で空氣又は反應ガスを入れ之を恒溫槽に浸し恒溫槽の溫度を任意に變じベックマン寒暖計で讀んで溫度差から壓力差を知り得るから之を第六圖 B に連結するとよい。

尙参考のため小幡氏の與へたる蓄電器の兩板の距離と電流計の偏れを記す。

第 五 表

蓄電器の初めの間隙	平均感度 (1 mm の偏れを生ずる變位)	擴 大 率
0.5 mm	0.0007mm	1300
0.3	0.0003	2700
0.08	0.00004	25000
0.06	0.00002	50000

(檢流計 リーズ・ノースラッパ懸垂型)

本器は 10^{-9} amp. の感度の電流計を以つてすれば蓄電器の兩板間の距離が 10^{-8} cm 即ち分子の大きさだけ變化しても知り得る計算になるが、電池の動電力の變化のため實際には不可能である。²⁾ 尙本壓力計が他の壓力計に比し優れたる點に就いては城野氏の論文中にある。

文 献

- 1) *Report of the Aeronautical Research Institute, Tokyo Imperial University, No. 11 (1925):*
電氣學會雜誌 (昭和3年) 38頁.
- 2) 物理化學の進歩 9 原1 (昭和10年).
- 3) 今岡, 眞空管及び其の應用, 69頁.

§ 21 眞空ポンプ

詳細は参考書に譲り、以下當教室で用ひられてゐるポンプの使用上の注意を述べる。

A) 水流ポンプ

- 1) 水道栓につなぐゴム管は布入りホースの如く丈夫なものでないと水壓の爲膨脹して裂ける。又ゴム管の上下の端は銅線を以つて固く縛つておかないと水壓のため抜け落ちる。
- 2) 作り方の如何によつて能力に著しい差があるから充分吟味を要する。良く出來たものは 10~15 mm Hg 位まで引く。

B) Cenco Hyvac 型油ポンプ

- 1) 中に入れる油は勿論眞空ポンプ用の油であつてネームプレートに記入した oil-level 迄入れる。油が汚れてゐると引きが悪くなるから一年に一度位は新しいのと取りかへるとよい。
- 2) 酸やアルカリの蒸氣或は有機物質の蒸氣等はポンプの金屬や油を侵し又油の性質を悪くするやうなものは引いてならない。必ず水流ポンプ又は之を補助ポンプとせる水晶製の水銀擴散ポンプを用ひる。止むを得ぬ物は水流ポンプを用ひ何回も空氣を引いたり入れたりして是等の有害蒸氣を充分除いてから油ポンプを用ふ。
- 3) 引きが悪い時は可動隔板の故障によることが多いからポンプを分解して修理する。

C) 水銀擴散ポンプ

- 1) バーナーで熱する前に必ず冷却水を通すことを忘れぬこと。往々にして湯が出たり水銀を蒸溜させたりする。又冷却管を通る水が室溫より著しく低溫の時には管の外部に水滴を生じ之が熱せられた硝子壁の方へ流れてポンプが壊れる憂があるから布片を巻くなり適當の方法で防ぐ。

2) バナーを消してから水銀が未だ冷えてゐない間に外氣を入れると水銀が酸化するから必ず真空にしたまゝ兩端の活栓を閉じて置くこと。

D) 油擴散ポンプ

文献 1), 51頁 参照

E) テブラポンプ

テブラポンプは排氣ポンプの一種であつて、之を排氣ポンプとして使用するには、その排氣速度がオイルポンプ等に比して小さいのであまり使用されない。併し此のポンプの特徴として排氣した氣體を全部集めることが出来るので、瓦斯分析をする場合、特に低壓で微量に存在する氣體を分析する場合には必要缺くべからざるものである。

色々便利な型が出来てゐるが、E. R. Weaver & M. Shepherd, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 1829 (1928) の装置は筆者が経験した範囲では一番推奨に値すると思ふ。此装置の特徴は (1) 自働的なること、(2) 活栓のグリースで水銀がよごれると云ふことがない、(3) 運轉中水銀面の動搖が少ない等である。

§ 22 高度真空

次の文献を参照されたい。

文 献

- | | |
|--|--|
| <ol style="list-style-type: none"> 1) 須賀太郎, 高真空工學 (電子工學講座, 共立社) 2) 星金正治, 真空工學. 3) L. Dunoyer, <i>La technique du vide</i> (1924). 4) S. Dushman, <i>Hochvakuumtechnik</i>. 5) W. Espe u. M. Knoll, <i>Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik</i> (1936). 6) E. v. Angerer, <i>Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen</i> (1936). | <ol style="list-style-type: none"> 7) W. Wien u. F. Harms, <i>Handbuch der Experimentalphysik</i> Band I (384~402); Band IV (413~461) Teil 3. 8) H. Geiger u. K. Scheel, <i>Handbuch der Physik</i> Band I (234~242). Band II (372~406). |
|--|--|

§ 23 高壓實驗に就いて

高壓實驗は一般には危険なものと考へられてゐるが、其の裝置の設計、組立に注意すれば左程危険なものでない。一般的に云へば實驗裝置の材料に對して材料強弱學の立場から所要の耐壓度並に耐熱度を十分考慮して置けば良い譯である。特に反應管に就いては實驗に使用する瓦斯と其の腐蝕性を考慮して相當の安全係数をとらねばならぬ事は云ふ迄もない。

以下各部分についての注意を極く簡単に述べる。詳細は下記の參考書を参照せられたい。

A) 壓力計

是は勿論高壓實驗に於いて最も肝要なるもので、其の正確度に就いては時々檢定器 (testing machine) に依つて是を檢定して置く必要がある。長時間に亘つて數回 load を懸けて見て正しく同一位置を指示せず、且つ元位置に復さない様なメーターは勿論使用に耐へぬものである。

壓力計は普通 5~10 割の安全率を見てはあるが、實驗中に過重の load を懸ける (Scale out) ことのない様、又メーターに接續せる部分の減壓 (gas の blow) を急激に行はぬ様特に注意しなければならない。是等は何れもメーターの破損、狂ひを來すが故に萬一左様な事が起つた場合には直にメーターの檢定修理をなすべきである。

不正確なメーターを使用することは其の實驗が無意味である計りでなく甚だ危険である。

B) 反應管及び導管

是等の壁の厚さに就いては材料によつて異なるが、例へば鋼材に就いて概括的に云へば、内徑と外徑の比が 2, 3, 4 に應じて夫々大體 < 300 , $300 \sim 700$, $700 \sim 1500$ 氣壓程度の耐壓度がある。但し鋼管等を焼入れて曲げる場合には強度度が減少するが故に其の點は考慮せねばならぬ。従つて 1000 氣壓内外又はそれ以上の様な場合にはパイプは曲げずに直結する方がよい。

C) 反應管及び導管の連結

1) 永久的連結 是は連結後取り外す必要のない個所に適用すべきもので、熔接、銀又は眞鍮鐵付及び普通の鐵付が一般に使用せられてゐる。但し鐵付の場合には連結部をネヂ込にして鐵付をする方がよい。尙ネヂを切る場合にはそれ丈その部の斷面積が小となり弱くなるから此の點を考慮して太くして置く必要がある。

2) 一時的連結 是は實驗中に時々取り外しを必要とする部分に適用すべきもので、此の場合には壓力、材料に依つて種々の方法があり簡單には述べる事は出來ぬが、要はパツキングを使用しないものと使用するものと二方法がある。前者は普通には接面が線接觸になつてゐるもので、精巧なる工作機械と相當熟練した職工とを必要とする。後者は從來一般に廣く行はれてゐるもので接面が面接觸で其の間にパツキングが入る譯である。其の形には色々あるがパツキングの接觸面の面積が小なる程パツキングは良く利く譯であるから此の點は設計に際して留意すべきである。溫度、壓力等によりフアイバー、鉛、アルミ、銅その他特殊合金等を使用する。大抵の場合 packing は毎回取り替へる必要がある。

尙是等の連結個所に使用するネヂ、ボルト等の寸法に就いては内壓より計算する時に充分の安全率を見て置く必要がある。さもなければ接觸面が緊密に締らない内にネヂ、ボルトが破損する憂がある。

3) バルブ 是は他の部分と異り實驗中最も多く使用されるもので、而も普通はパツキングの接觸面が其の度毎に動く譯だから最も傷み易く、従つて瓦斯が一番漏れ易い處である。故にバルブは使用に際して特に細心の注意を要する。比較的低压から非常な高压迄夫々種々の形のものがあるから壓力、溫度等に應じて適當なものを撰定使用すればよい。

序にポンペのバルブ(口金)に就いて——バルブを開けて瓦斯が漏れる場合には直ちにパツキング(普通のポンペにはフアイバーが使用してある)を取替へるべきである。それは瓦斯の不經濟に徒費される計りでなく、瓦斯の放出は相當危険であるからである。吾々が研究室で無造作に取扱つてゐる高压瓦斯ポンペに就いては法律で相當やかましくその取扱方を規定してある位だから其の點に留意すべきである。

素人はバルブを強く締める程良いと思つて力一杯に締付ける。甚しいのはスパナを懸けて迄締め付けてゐる事があるが、斯かる事は絶対に避けねばならぬ。バルブは軽く締めるべきで、それで瓦斯の漏れが止まらぬ場合はパツキングが接觸面が傷んでゐることが多いので斯かる場合に其の儘で幾ら締め付けても漏れは止るものではない。寧ろ其の爲にネヂやバルブの心棒を破損して却つて非常に危険である。

4) 高压用差壓指示針 是は堀場先生の御創案に依る金屬製の撥條壓力指示針で大阪の森計器製作所の特許となつてゐるものであるが原理は硝子 spring manometer のと殆ど同様である。但し反應管等の任意の個所に容易に取付けられる。勿論 dead space もなく反應管と共に恒溫槽の中へも入れ得る。差壓指示の感度は水銀柱 3 cm 程度迄明かにし得て、而も差壓 10~15

氣壓位迄は耐へ得る。故に nil-method に依る壓力測定のみならず、直ちに精密壓力計としても使用し得る。更に材料を撰擇し又は内部に適當な鍍金を施せば諸種の瓦斯にも溶液に就いても實驗し得る譯である。

参 考 書

- 1) Bone, Newitt and Townend, *Gaseous Combustion at high pressure*, Longmans (1929).
- 2) Tongue, *The design and construction of high pressure chemical plant*, Chapman & Hall (1934).
- 3) 内田俊一著, 高壓裝置の理論と實際.

第七章 溫度測定並に溫度調節

§ 24 溫度測定法

参 考 書

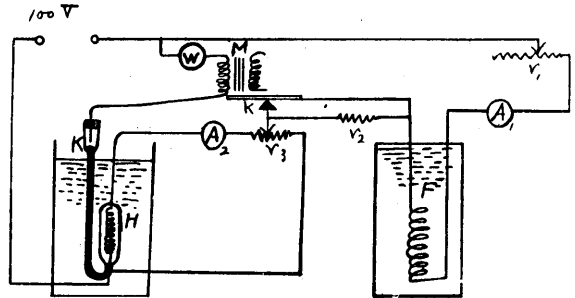
- 大石二郎, 溫度測定法(昭和12年). 山田光雄, 山本正一, 溫度と其測定法 (1927)

§ 25 恒 溫 槽

A) 高 溫 恒 溫 槽

此處では主として電氣爐の溫度調節に就て述べる。熱源としては他にガスがあるが電氣の方が調節に便利なのと、均一に加熱し得る利點があるので主として之に就て述べる。此中で或物はガスの場合にもリレーを變へると適用せられるわけである。

1) 電壓調節式 電氣爐の溫度調節方法として電壓の變動に應じてリレーを働かす方法では室温の變化、即ち爐の外部表面の放熱狀態の變化に對しては調節することは出来ぬが、裝置が簡單なのと、室温の變化の小さい場合には随分よい恒温が得られる。

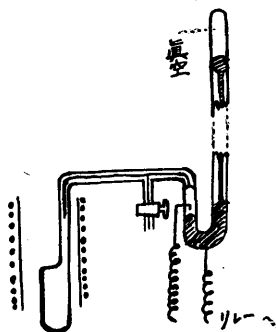


第 九 圖

その裝置の一つに第九圖の如きものがある。爐の電熱線 F を通る電流を二つに分け、その片方の電流が常に H を通つて此の中に入つたトルエンを加熱する様になつてゐる。此の H は水槽（之を恒温槽にして置くとよいが水道の水を通してよい）に浸つて居る（直接入れずに油の入つた槽に入れ之を水槽に浸す方がよい。） A_1 , A_2 は電流計, r_1 , r_2 , r_3 は抵抗 (r_2 のみは固定抵抗でよし), W はネオンランプでパイロット並びに抵抗用として用ふ。 M はソレノイドであるがラヂオ用のトランス（プライマリーが切れて居るものでよし）を利用する。 K は接觸片（ブリキ製）である。水銀の接觸部 K がスパークで汚れるのを防ぐ爲めには色々方法があるが W をシリーズに入れると充分目的が達せられる。調節法の原理は圖で判る如く電源の電壓が高くなると H を通る電流も從つて大となり、 K 部が接觸し、 W が點り K の接觸部が離れる。從つて F を通る電流は抵抗 r_2 を通ることになつて落ちるから爐の溫度は上らぬ。 r_3 を二つに分けたのは H に主電流の一部分を通す爲と r_1 を動かして主電流を大體調節すれば主電流を變へる事なく、 r_3 によつて溫度を細かく調節し得る爲とである。

2) 氣體の膨脹を利用せるもの

之は誰しも最初に考へる簡単な方法であるが、大きな場所を取る事と(小さければ感度悪い)氣壓の影響を受ける事によつて面白くない。然し氣壓の影響を避けるには第十圖の如く水銀の一端を閉管にして真空にすればよい。或は又此端を真空とせず氣體(空氣でよし)を入れて之を室溫或は氷の恒溫槽に入れてもよい。リレーは前記の如くネオンランプとトランスの古物を利用するとよい。爐内の容積を 300 cc としても尙水銀の毛管現象によつて $\pm 1.5^\circ$ 以上の恒溫は却々得られない。



第十圖

3) 電熱體の抵抗變化を利用せるもの

加熱用のニクロム線、白金線の溫度が變れば抵抗が變るから此抵抗を一定ならしむれば恒溫が得られる。即ち加熱線をホキートン橋のアームの一つとしてガルバーの動きに従つてリレーが働く様にすればよい (永井, 原, 工化 **31**, 754 (1928), White & Adams, *Phys. Rev.*, **14**, 44 (1919), Roberts, *Rev. Sci. Inst.* **11**,

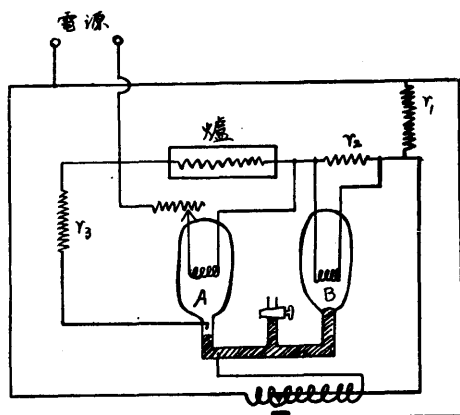
No. 2 (1925)). 此の方法は中々精密に行くし又装置の特殊な部分に針金を巻いて恒溫にする事が出来て便利であるが、装置が厄介である。

次に觸媒等に用ふる加熱白金線の溫度を一定ならしめるには上記の如き自働装置を用ふれば世話はないが、簡単に手動調節が出来る。夫は $R = \frac{V}{I}$ であるから R を一定ならしむる爲には $\frac{V}{I}$ を一定ならしむればよい。之にはボルトメーターの讀みを一定の大なる抵抗によつてドロップせしめて、實驗中常にアムメーターの讀みとボルトメーターの讀みとが同一になる様に主電流を調節すればよい。

窪川, 物理化學の進歩 **5**, 86 (1931)

Schwab u. Schmidt, *Z. Phys.Chem.*, [B] **3**, 340 (1929).

尙此部に入るものに第十一圖の如き装置がある。即ち電氣爐の溫度上れば抵抗が増すから分路の電流が増す。之を利用したものである (Hibleen, *Rev. Sci. Inst.*, **1** No. 5 (1930), **2**, No. 2 (1932), Proctor & Douglas, *J. Sic. Inst.*, **9**, 192 (1932). 分路 A 及び B は閉管中に封入されてゐるから兩者の加熱狀態の差によつてリレーが働く譯である。 r_2 は速に熱が奪はれるから、此装置は電壓の變化に對しても動作することは圖によつて明らかである。



第十一圖

4) 溫度測定器又は指示針を利用せるもの

此式のものはすべて溫度計自身を利用するのであるから他に溫度計を必要とせず且つ任意の溫度に持來することが出来る利點を有する。

a) 光電管を利用せるもの

之は熱電對使用の場合又は抵抗寒暖計使用の場合、ガルバー或は檢電器に對して光を反射又は照射し光電管によつてリレーを動かすものであるが、スケールアウトする惧れがあるし、構

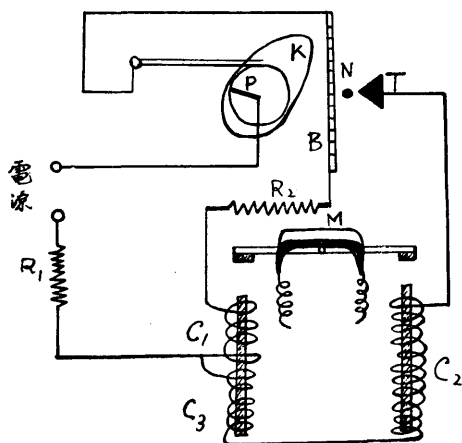
造上取扱ひが難しいと思はれるので詳細は略する。

b) 指針の接觸によるもの

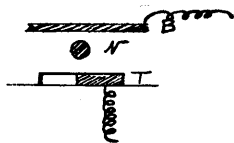
之はミリボルトメーターの指針の兩側に接觸片を置き、之に自然接觸することによつてリレーが働く様にしたものである。装置が簡単なので市販品が色々出来てゐるが、構造上温度のコンスタンシイが悪くなるのは止むを得ない。

c) チョツパー型のもの

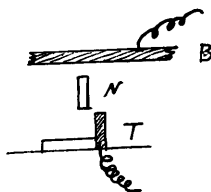
之はミリボルトメーターの指針の下に接觸板を置き、バーを以て周期的に指針を押へて指針の位置がずれるとリレーが働く様にしてある。第十二圖はその一例であつて、M は電氣爐の電流を切る水銀スイッチ、K はシンクロナスマーターによつて動くカムであつてバー B によつて指針 N を周期的に押へ、接觸板 T に接觸せしめる。C₁, C₂, C₃ は鉄心に巻いたコイルであつて C₁ と C₃ とは反對向きに巻いてあるから C₁ と C₃ として同時に電流が流れた時はスイッチを引かない。指針の所でスパークが飛ばぬ様にする爲カムが廻ると指針を押へてらか P



第十二圖



第十三圖



第十四圖

の處で電流が通り、次に P で電流が切れて後バーと指針とが離れる如き構造になつてゐる。此の時 N と T とが接觸すれば電流は C₂ 及び C₃ にも通るから結局 C₂ のみが働いてスイッチを切る譯である。B で押へても N と T とが接觸してゐない時には C₁ のみ通るからスイッチを元に戻して爐に電流が通る。K の廻轉は30秒に1回位がよい。此方法では接觸板 T の構造如何によつて感度が左右される譯であるが、之には色々な型がある。森口氏（日化，54, 862 (1933)）は第十三圖の如き接觸板を工夫した。即ち板の半部分が絶縁體となつて居り、此の境界を所要温度のスケールの處に置けばよい。之により $\pm \frac{1}{30}^{\circ}$ の恒温が得られたと云ふ。然し此方法では指針に電流が通るから往々針が接觸板に引付くことがある。そこで筆者は第十四圖の如く改良した。即ち指針には薄く絶縁塗料を塗つて不導體とし、T の右に付いた白金板と B とが接觸する如くした。N が白金板の右肩より右に行けば接觸し、其他の場合は絶縁されてゐる譯であるから、T の右端を所要温度のスケールの處に置けばよい。我々は此方法で $100^{\circ} \sim 600^{\circ}$ に於て 0.5°C 以内の恒温を得た。

5) 放射光を利用せるもの

加熱體より發する放射エネルギーは絶對温度の4乗に比例するし、 1500° に於ては可視光線

に就いて云へば、温度の15乗にも比例するから熱源から放射される光によつてリレーを働かす方法は却々鋭敏な方法と云へる。光電管を使用すること勿論である。Koller, *Ind. Eng. Chem.*, 23, 1379.

尙其他に就ては R. Griffiths, *Thermostats*, London C. Griffin & Co. (1934) を参照されたい。

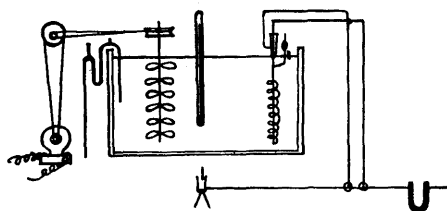
B) 中温恒温槽 (附. 簡單なるカロリメーター)

1) 中温恒温槽に就て

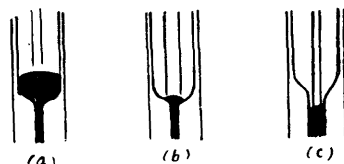
實驗室で用ひられる恒温槽にも種々のものがある。用途により空氣恒温槽又は水恒温槽を選ぶべきである。加熱に瓦斯を用ひる場合と電氣を用ひる場合とに分れる。以下では主としてカロリメーター用として適當と思はれる瓦斯加熱による水恒温槽に關して注意をすべき點を述べる。電氣加熱よりよい點は簡單なる事と調節が細かく従つて鋭敏である事である。詳細は参考書を見られたい。

瓦斯加熱水恒温槽は第十五圖の如く攪拌器、瓦斯自動調節裝置及び加熱裝置より成る。非常に鋭敏であつて Beckmann に感じない程度の恒温が得られる。

攪拌器：一金屬棒に金屬羽と滑車を附けたもので結構である金屬として鐵を用ひる時は必ず塗料を塗つて置かぬと暫時にして水アカを生じ氣持が悪い。



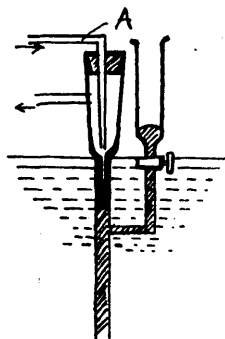
第十五圖



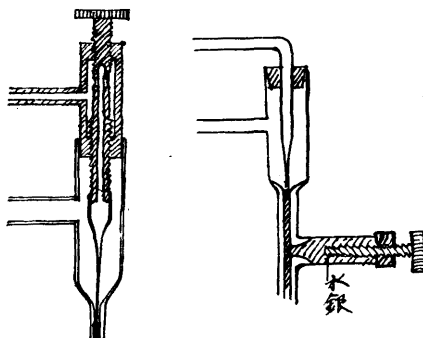
第十六圖

小モーターに依り出来るだけ軽く滑かに廻轉する様に据えつける。攪拌は相當重要で出来るだけ充分にしないと場所により温度を異にし恒温槽の意味がなくなる。それには攪拌器を大にする事と廻轉を少し速いと思ふ程廻す事である。

自動調節裝置：一Toluene の量はなるべく多く、しかも表面積が大であるようにする。瓦斯により水銀面の汚れを少くする爲に瓦斯を一度醋酸鉛の管を通すとよい。水銀面の汚れは大した



第十七圖



第十八圖

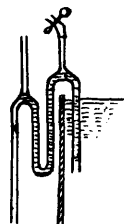
影響が無いからゴム布で覆ふ式より capillary 式の方が良いと思ふ。capillary の部分は第十六圖に於ける (c) が一番良いと思ふ。(a) は capillary の作用がない。(b) では水銀が切れ易い。

コック及び capillary 水銀面まで水中に浸す事、そうしないと室温により影響される。第十七圖に於けるコックを開き capillary 部の水銀面の高さを適當にして目的の溫度にする。細かな調節はガラス管 A の上下による方が便利である。(この際上述の (c) 型にする方が都合がよい。) かいの細かな調節法は第十八圖の様にすればよい。

瓦斯加熱裝置：—マイクロバーナーを用ひればよい。注意すべきは瓦斯は年中點火してゐるのであるから火災の起らない様。(この爲机をこがし火事になりかけた事があるといふ。注意!!)

寒暖計：—先生の部屋にある標準寒暖計により calibrate してをく必要がある。

其の他：—水面を一定にする爲斷へず少量の水を入れ他方より第十九圖の如きガラス管により出せばよい。50°C 以上にする時は流動パラフィンに水面に浮かべて蒸發を防ぐ。



第十九圖

2) 溶液反應速度熱解析法(所謂簡單なカロリメーター)

堀場先生御創案にして本研究室に獨特な反應速度の熱解析法は從來主として溶液反應に用ひられた滴定法等よりも著しく簡單で而も反應速度の略連續的測定が可能であり、特に反應初期の追求に有力なものであり、溶液反應の速度測定には優秀な新武器と云ふべきである。

熱解析法の原理は反應による反應系の溫度變化 $\left(\frac{dT}{dt}\right)$ に反應器(カロリメーター)に特有な冷却速度 $\left(-\frac{dT'}{dt}\right)$ を加へたものが、反應により發生する熱量 $\left(Q \cdot \frac{dx}{dt}\right)$ を反應系の熱容量 (W) で割つたものである。即ち

$$\frac{dT}{dt} - \frac{dT'}{dt} = \frac{Q \cdot \frac{dx}{dt}}{W}$$

而してその冷却速度 $\left(-\frac{dT'}{dt}\right)$ は實驗的に Newton law に従ひ、即ち反應系と外界との溫度差 (ΔT) に比例する。尚これ以外の原因例へば攪拌熱等に對する補正項 $\theta(\tau)$ を入れ

$$-\frac{dT'}{dt} = K \cdot \Delta T - \theta = K(\Delta T - \tau)$$

茲に冷却恒數 (K) 及び τ , W は豫め測定されてゐるから、反應速度 $\left(\frac{dx}{dt}\right)$ が求められる。又同時に反應熱 (Q) も得られる。

文 献

- | | |
|--|---|
| <p>1) 堀場信吉, 佐藤一雄; 簡單なる硝子製カロリメーターの性能に就いて, 物理化學の進歩, 6, (原) 6~46 (1932).</p> <p>2) 堀場信吉, 馬場日出男, 簡單なる硝子製カロリメーターによる化學反應の熱解析 (I), 物理化學の進歩, 6, (原) 47~61 (1932).</p> <p>3) 外山修, 人造絹糸の膨潤及び溶解の熱化學的研究, 物理化學の進歩, 6, (原) 177~193 (1932).</p> | <p>4) 神前武和; 熱解析による酵素作用の研究 (I), サツカラーゼの作用, 物理化學の進歩, 9, (原) 64~94 (1935).</p> <p>5) 水渡英二; 熱解析によるコロイド觸媒作用の研究 (I), 白金コロイドによる過酸化水素の分解, 物理化學の進歩, 10, (原) 252~270 (1936).</p> <p>其の他卒業論文</p> |
|--|---|

以下注意すべき點につき述べる。

恒温槽：—實驗中はベックマン寒暖計に感じない程度の恒温なる事を要す。即ち $\pm \frac{2}{1000}^{\circ}\text{C}$ 以下(中温恒温槽の項参照)

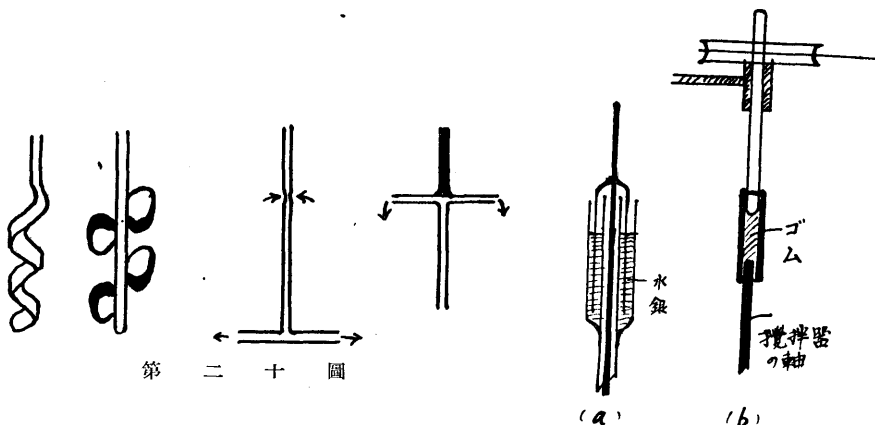
Dewar 瓶：—反應液の量が 100~150 cc (50~200 cc でもよい) が適當と思はれるから、そ

れに應じた大きさにすればよい。真空度は高い程よい。(後述の真空度と K の關係参照)

溫度計：—普通のバツクマン寒暖計(ループにより $\frac{1}{1000}^{\circ}\text{C}$ まで讀む)でよい。熱容量を小さくし且つ遅れを無くする意味で熱電對を用ひる方がよい。低抵抗 ($11.5\ \Omega$) の volt sensible ($1.17 \times 10^{-7}\text{volt}$) の理研ガルバノメーターを用ひ、Cu-Constantan (dia $\sim 1\text{mm}$) 一對にて測定して見たるに約 $\pm \frac{5}{1000}^{\circ}\text{C}$ まで測れた。

攪拌器：—出来るだけ水當量の小さく、攪拌の有効なる形のガラス製のもの(第二十圖)。水銀閉鎖をすること(第二十一圖 a)。

廻轉は確實(すべらない)にして、しかも取付けの容易な 第二十一圖 (b) の如き方法がよい。



第二十圖

(a) (b)
第二十一圖

廻轉數は均一系反應では毎分 100~300 廻轉でよい。且つ廻轉數により K, W 又は均一系の速度恒數は餘り影響されぬから強ひて調節器を用ひる必要はないと思ふ。不均一系反應では廻轉を早く、且つ一定にせねばならぬ。

電氣的加熱器：—Ni 又は Pt の線で太さ 0.2~0.3 mm 長さ 10~20 cm (抵抗 0.5 Ω 位) が適當である。その抵抗は Wheatstone 橋法により一定溫度にて正確に(少くとも三位まで)測定してをく必要がある。(W の値に大に影響する。)溫度による抵抗の變化は次の如くである。

Pt 線の抵抗の溫度係數 (0—100 $^{\circ}\text{C}$) : 3.84×10^{-3}

[Randolt table の平均値]

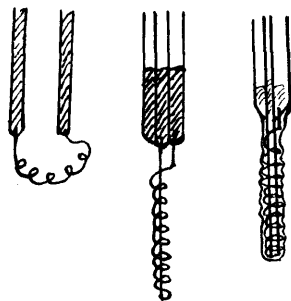
例へば	temp.	20	30	40	50	60 $^{\circ}\text{C}$
	R	0.474	0.493	0.512	0.531	0.550

反應液と金屬との接觸を嫌ふ場合は薄きガラス壁で金屬を覆ふ。又は反應中は加熱器を引上げる。

反應液の混合：—二液の混合により反應を始める 場合には混合を出来るだけ速かにする事。

i) ガラス球破壊。

一方の液をガラス球中に詰め Dewar 瓶中の他の液に浸して置き ガラス球を硝子棒等で破る法である。混合時間は速いが硝子球の水當量を實驗的に知る必要がある。



第二十二圖

ii) 底開き法

混合は速いが装置が複雑になる。

iii) 引上げ法

反応液がゴム管中を流れ氣持が悪い。

iv) サイフォン式

装置が簡単である。混入時間は約5秒である。(流入管の先端が丁度液面に觸れる様にしてをけば先に水滴の残る心配がない。)

Dewar 瓶の蓋:—ゴム栓(又はコルク栓)を用ひる時は 恒溫槽の水の入らぬ 様特に注意が必要!! それには set した後蜜蠟を塗つておく。(融けた蜜蠟をスポイトでゴム栓と Dewar 瓶の間に流し次に小バーナーでやき付ける)。水銀閉鎖の方法は確實であるがやつかいである。勿論硝子を用ひスリ合せにするのが一番よい。特に有機液體を取扱ふ時にはゴム栓は侵されて困難である。

其の他: 反應開始に於ける反應液の溫度は必ず恒溫槽の溫度と同一にしておく事、少くとも $\frac{5}{1000}^{\circ}\text{C}$ 以内に、反應による溫度上昇は 0.5°C 以内に止めるがよい。そうしないと溫度による反應速度の變化を來す心配がある。

反應熱 (Q) を求める時は反應が終了したと思はれる時より 20~30min. 長くまで data を取る事。

冷却速度恒數 (K) 及び水當量 (W) に就いて

W 測定の際の電流を一定にするためニクロム線 20 cm 程の小抵抗を作り細かく加減すればよい。流す電流の強さは溫度上昇 1°C に 15 min 内外を要する(上述の加熱線では約 1 amp.) 程度が適當と思ふ。

τ の測定には恒溫槽との溫度差 $0.8\sim 1^{\circ}\text{C}$ よりなるべく少い處まで測定する事。簡単に K のみを知るには 30~40 min でよい。

Dewar 瓶の眞空度と K の値の關係の一例を示すと次の如くである。

1 atm.	0.0169	1~2 mmHg	0.0169
1/2	„	1×10^{-1}	0.0165
1/4	„	5×10^{-3}	0.0136
10 mmHg	„	1×10^{-4}	0.0107

上の表で判る如く眞空度はよくしないと意味がない。

溫度による K, W, τ の變化の一例を示すと

$t^{\circ}\text{C}$	τ	K	W
30	+0.020	0.0138	119.4
40	+ .010	150	120.1
50	+ .002	172	119.7
60	-0.005	180	119.4

即ち溫度が高くなると K は増大する。W は一定である。

C) 低溫恒溫槽. (クリヤシタツト)

恒溫槽は 1) 物理的定點を利用するもの, 2) 人工的に加熱又は冷却するものとの二種に大別する。

1) a) 0°C の場合, 氷と水とを絶えず攪拌する。

b) 0°C より少し低い場合, 氷を稀薄なるアルコール中に入れよく攪拌する。この場合は氷の融けるに従ひ徐々に温度が昇る。

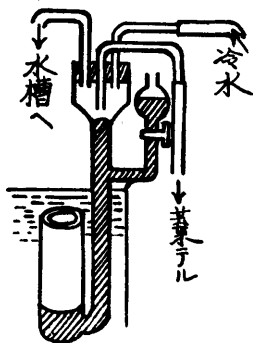
c) 寒 劑 數 例

エーテルと固形炭酸		-79°C
雪と $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(6 : 4)	-51°C
雪と食鹽	(2 : 1)	-21°C
硫酸曹達と鹽酸	(8 : 5)	-18°C
硝酸アムモニヤと水	(1 : 1)	-15°C

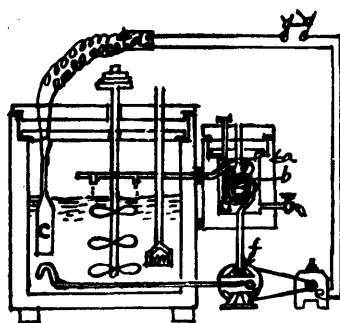
d) 液態の沸點を利用する場合, 器内の壓力を變へて, 種々の温度を得る。

鹽化メチル	-24°C
エチレン	-103°C
メタン	-164°C
酸素	-182.8°C
一酸化炭素	-190°C
窒素	-195.7°C
水素	-252.5°C
ヘリウム	-268.7°C
液態空氣	約 -190°C

2) a) 室温より少し低い恒溫槽. 最も簡單には第二十三圖の如く, 氷で冷却した冷水を用ひる。即ち温度が昇れば水銀が排水孔を塞ぎ冷水は水槽に入り, 降れば排水孔を通じて外部に棄てられる。此際排水管の水の出口が高さが水槽への流出管より下にあることが必要である。これと同様にして精密なる恒溫槽を第二十四圖〔森口, 日化, 53, 381 (1932)〕に示す。a に



第 二 十 三 圖

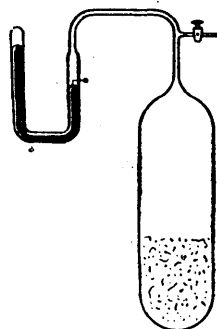


第 二 十 四 圖

寒劑にて冷却せる冷水を貯へる。c は恒溫槽の温度調節器で, d なる繼電器で動作させそれを e なるモーターに通じ, f なるポンプを動かし又は停止せしめて温度調節を行ふ。この装置で $8^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$ 迄の範囲ならば $\pm \frac{1}{1000}^{\circ}\text{C}$ 以下の精度を有す。此際寒劑は氷食鹽を用ひ, 液はアルコール水溶液を用ふ。

b) 更に低温の場合。冷却には液態空気を用ひ。槽内の液としては次の數種がある。

鹽	水	(- 40~+120°C)
パ ラ フ イ ン 油		(- 40~+ 75°C)
石 油 エ ー テ ル		(-130~+ 40°C)
ア セ ト ン		(- 94~+ 56°C)
エチルアルコール		(-114~+ 78°C)
ト リ ュ オ ル		(- 95~+110°C)
イ ソ ペ ン テ ー ン		(-160~+ 28°C)
プ ロ ペ ー ン		(-190~- 45°C)
プ ロ ビ レ ン		(-190~- 48°C)

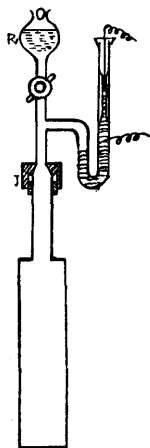


第 二 十 五 圖

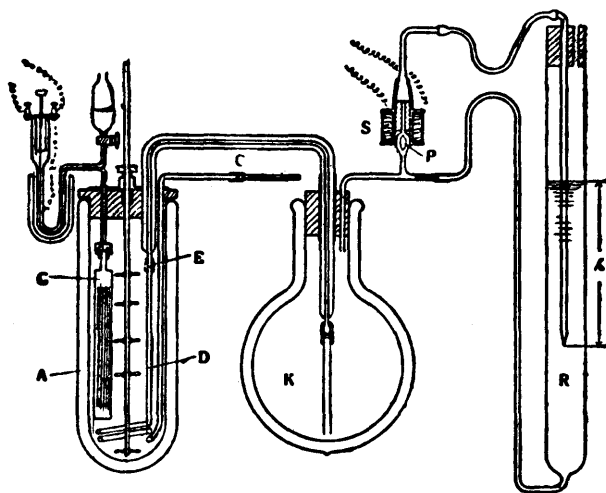
溫度調節器には、炭の低温に於ける瓦斯吸着（アルゴン）を應用し壓

力變化に依る水銀柱の昇降で電路を斷續するもの（第二十五圖参照）及び銅器内のペンタンの體膨張を利用して、電熱廻路を斷續、又は電磁的に液態空氣の供給を調節するもの等がある。（第二十六圖参照）

實例として最も優れたものは原、篠崎〔工化、29, 26 (1926)〕の恒温槽で（第二十七圖参照）



第二十六圖



第 二 十 七 圖

1.4立のペンタンを -100°C に保つに3立の液態空氣で30時間保持し得る。溫度範圍は $0^{\circ}\text{C} \sim -150^{\circ}\text{C}$ の間で精度は $0.02 \sim 0.03^{\circ}\text{C}$ である。猶ブテンを使用すれば、 -180°C 迄可能である。

文献 1, 2, 及び 羽澤住夫, 應用物理 5, 600 (1936). 6, 140 (1937). 参照.

3) 追 補

a) 寒暖計に就いて.

- | | |
|--------------|--------------------------|
| 1) 水 銀 寒 暖 計 | -30°C 迄 |
| 2) アルコール寒暖計 | -80°C 迄 |
| 3) トルエン寒暖計 | -120°C 迄 |

- | | |
|------------|-------------------|
| 4) ペンタン寒暖計 | -50°~-190°C |
| 5) 白金抵抗寒暖計 | -200°C 迄 |
| 6) 鉛抵抗寒暖計 | -200°C 以下の低温に用ひる。 |
| 7) 熱電對 | |
| 8) 蒸氣壓寒暖計 | |

b) 低温の標準點して用ひられる物質及び融點

四 鹽 化 炭 素	-22.9°C
水 銀	-38.87°
ク ロ 、 ベ ン ゼ ン	-45.2°
ク ロ 、 ホ ル ム	-63.5°
炭 酸 (沸點)	-78.5°
醋 酸 エ チ ル	-83.6°
ト ル エ ン	-95.1°
二 硫 化 炭 素	-111.6°
エ チ ル エ ー テ ル	-116.3°
メ チ ル シ ク ロ ヘ キ サ ン	-126.4°
イ ソ ペ ン タ ン	-159.6°
酸 素	-182.8°

参 考 書 (恒温槽)

- | | |
|--------------------------|---|
| 1) 箕作新六；物理化學實驗法（實驗化學講座）。 | 4) Ostwald-Luther: <i>Hand-und Hilfsbuch zur Aus-</i> |
| 2) 鮫島實三郎；物理化學實驗法。 | <i>führung physikochem. Messungen</i> (1931). |
| 3) 松野吉松；理論化學實驗法。 | 5) R. Griffiths: <i>Thermostats.</i> |

§ 26 爐

高温度を得るに最も簡単な方法はバーナーにて熱することでバーナーに充分空気を送入する時には焰の先端は 1500°C 位に上昇する。普通實驗室用としてはリングバーナーを用ふる事多く周圍にイソライト、アスベスト等の保温劑を以て包みたる中に瓦斯と空氣とを吹き込むならば、大なる容積の物體を熱する事が出来る。この型の爐は種々のものが發賣されてゐる。若しも空氣の代りに酸素ポンペよりの酸素を送るならば更に高温度になる。一般に鐵製圓筒の周圍に保温劑例へば石綿粉末とカオリン、マグネシアを捏ね合はしたものを塗りよく保温に耐ゆるものとし然る後鐵製圓筒内に高温に於ても安定な物質例へば、Cenco hyvac oil 等の油類を入れ之を爐として實驗用に使用する。又其の爐を恒温槽の役目をも持たせる爲に作ったものにナイターバスがある。ナイターバスは鋼鐵製圓筒の外圍を石綿板にて包み、其の上を石綿粉末とカオリン、マグネシアを捏ね合はしたもので塗り、尙保温を完全ならしめる爲にイソライト煉瓦で其の周圍を包圍する。而して鋼鐵製圓筒内には KNO_3 と NaNO_3 の等分子混合融液を入れ圓筒の下部をリングバーナーにて熱する。斯くして上述のオイルバスもナイターバスも共に 300°C 附近の温度を出すことが出来る。後者の場合は恒温的性質を持つたものが出来上るから高温 (250°C—600°C) の反應速度測定等には最も適したものの一つであらう。唯ナイターバスは冷却した場合に鐵製圓筒内の KNO_3 及 NaNO_3 は凝固するから其の内部の反應容器其他温度調節器等を破損する場合がある。故に少くとも實驗操作中は半年、一年と云へども繼續して瓦斯の火を消さぬようにしなければならない。若し瓦斯の火のとまるような時は豫め通知をし

でもらつて鐵製圓筒内の物で KNO_3 及 NaNO_3 以外の 凡てのものは除去して置くことが肝要である。若し斯る事が絶対出來ぬ實驗であれば豫め鐵製圓筒の外圍を石綿板にて包みたる上をニクロム線で巻き電氣的に加熱出來るようにして置く必要がある。次に上述のオイルバス並にナイターバスの最適溫度を下に記して瓦斯爐に就ての記載は終る。

オイルバス 室温～200°C ナイターバス 250°C～500°C

(ナイターバスに就ては 物理化學の進歩 第4巻 77頁 参照)

一定の溫度を長く保つとか又は正確に溫度を測り乍ら熱すると云ふ様な場合に對しては電氣爐を用ひるのが便利である。電氣爐には種々の型があるが一番簡單なのは金屬線の抵抗を利用したものである。今針金を流れる電流の強さを I アムペアとし、針金の抵抗を W オームとすると一秒時間にそこに發生する熱量 Q は次式による。即ち

$$Q = I^2 W \quad (\text{單位デジュール})$$

$$Q = 0.2388 I^2 W \quad (\text{單位カロリー})$$

そこで出來た熱を外へ逃さない様に保護する爲前述の如くアスベスト板等の保温劑にて金屬線の上を充分巻いて置く。保温に對する工作は前述のナイターバスの場合と同様である。唯加熱物體を入れる圓筒は電氣爐の場合は素焼筒或は外圍をアスベストにて蔽ひたる鐵製圓筒等を用ひる。

金屬線としてニクロム線を用ひた電氣爐では 800°C 位より高くしてはいけな。それはニクロム線が酸化して了ふからである。素焼筒に白金箔を巻きつけたものは普通ヘロイス (Heraeus) 電氣爐として賣つてゐる。これは横倒しになつたのも縦になつたものもある。横のは管を熱するとき等に便であるし、縦のは坩堝等を熱するのに便利である。この種の爐は 1400°C. 邊まで熱し得る。併し長く續けて熱する場合には 1200°C. 位より以下にしておく方が爐の爲に良い。1400°—1500°C. 以上の高溫を要するときには、炭素抵抗爐か又は電弧爐を用ふべきである。炭素抵抗爐の一種にクリプトル (Kryptol) 爐と云ふのがある。陶製の二重筒の中間に炭粒を充たし、その兩端を石墨環にて押へてある。この環を電板として電流を通すれば炭素粒は熱せられる。又ヘルベルゲル (Helberger) の爐と云ふのがある。これは石墨製の坩堝を電極間に挟みそれに強電流 (8—10ボルト, 700—800アンペア) を通すると、石墨坩堝は熱せられ容易に 2500°C. 邊の溫度に達し得る。この爐にはそれ専用の變壓器が附屬してゐる。更に電氣爐には電弧を用ひるのがある。之は石墨製の坩堝の中に熱すべき物質を入れ、これを石墨の臺の上に置き、上から直徑2—3mm位の炭素棒を入れ、この炭素棒と坩堝との間に電弧を生ぜしめるのである。電流は 30ボルト30アンペア前後を要する。又は横から二本の炭素を入れこの間に電弧を生ぜしめる爐もある。又誘導爐 (Induction furnace) と云つてコイルに強い交流を通じてコイル中に置いてある導體又は夫で作られた容器の中に感應電流を生じ、熱效果 (普通 2500°C 位迄) を起さしめる高溫電氣爐として便利な爐もある。次に上述の電氣爐をまとめてこの項を終る。

電 氣 爐	抵 抗 爐	ニクロム線抵抗爐	室温～800°C
		ヘロイス電氣爐	室温～1400°C
		炭素抵抗爐	500°—2500°C
	孤 光 爐		3500°C 迄適當
	誘 導 爐		2500°C 迄適當

瓦斯爐に比較して電氣爐の特徴は

- 1) 高温が極めて容易に且つ短時間に得られる事
- 2) 温度調節が容易である事
- 3) 燃焼廢ガスの加熱物への混入なき事
- 4) 熱效率が極めて良く 70% に及ぶ事

である。(電氣爐に就ては 武井武著, 電氣爐, 向井幹夫著, 電氣爐, 八木榮著, 電氣爐, 参照)

以上爐に就て述べたが室温から 800°C 邊迄の爐としてはニクロム線抵抗爐が最も一般に用ひられてゐる。當教室では又ナイターバスをも使用してゐる。

第八章 X 線

§ 27 X 線に関する参考書

X 線に依る物質内部の構造其他の研究は現今に於ては既に自然科学並に應用の各方面に互り最早缺く可からざるものとなつて、その進展は更に止まる處を知らない有様である。研究各部門に廣く行はれる専門的實驗方法、技術の發達の如きも又今日顧みて實に驚くの外ないものがある。随つてこれ等に關して各専門大家に依つて著された極めて完備した優秀懇切なる文獻書物は今日實に枚舉に暇がない。かゝる廣汎に互る、又諸學者の貴重な經驗を積むこと極めて深き専門の最近實驗技術に就ては寧ろ適宜それらの確實なる著書に就て廣く各々欲する處に従ひ之を熟讀することが先づ必須の事と考へられ、これに依て問題は概ね氷解するものゝ如く思はれる。故にこゝに其極く手近かな参考書を任意採り出して列舉することゝし參考に供するに止める。

参 考 書

Pole, *Die Physik der Röntgenstrahlen* (1912).
 Kaye, *X-rays* (1918).
 Cermak, *Die Röntgenstrahlen* (1923).
 Ewald, *Kristalle und Röntgenstrahlen* (1923).
 Bragg, *X-rays and Crystalstructure* (1923)
 W. H. Bragg & W. L. Bragg, *The crystalline state*
 Wauvillier, *La technique des rayons X* (1924).
 Siogbahn, *Spektroskopie der Röntgenstrahlen* (1924);
 neue Auflage (1931).
 Wyckoff, *The structure of crystals* (1924, 1931)
 Rosenthal, *Praktische Röntgenphysik und -technik*
 (1925).
 Becker und Ebert, *Metallröntgenröhren* (1925).
 Küstner, *Die Ionisationmessungen der Röntgenstrahlen* (1925).
 Compton, *X-rays and electrons* (1926).
 Compton-Allison, *X-rays in theory and experiment*
 (1935).

Mark, *Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik* (1926).
 Glocker, *Materialprüfung mit Röntgenstrahlen* (1927).
 Clark, *Applied X-rays* (1927).
 M. und L. de Broglie, *Physique des rayons X et Gamma* (1928).
 Schleede u. Schneider, *Röntgenspektroskopie und Kristallstrukturanalyse* (1928).
 Eggert u. Schiebold, *Ergebnisse der technischen Röntgenkunde* Bd. I. u. II (1931).
 吉田卯三郎, 田中憲三, 物質の結晶構造と X 線 (昭和十年).
 Halla-Mark, *Röntgenographische Untersuchungen von Kristallen* (1937).
Handbuch der Physik von Geiger u. Scheel, Band 17. 23, 24,
Handbuch der Experimentalphysik von Wien u. Harms. Band 7, 24.

第九章 光 源

§ 28 水 銀 燈

出来上つた水銀燈を見ると實に馬鹿らしい程簡単な物で、これが二百圓も三百圓もするなん

て“おかしくつて”と云ひ度ひ位である。必要な部分品としては石英管と水銀と電極金属の三種に過ぎないのである。

それでは何處が厄介なのかと云ふと申す迄もなく電極のとりつけ方であつて、これが、耐熱耐真空と云ふ二つの條件の満足を要求する事である。何しろ水銀弧光の内部は電流 10 A 程度で數千度、石英管壁でも 1000 度を超えると云ふ程であるから當然電極の部分も相當な高温となつて熱膨脹の爲破壊する恐れが充分ある。其處でこゝに色々の工夫がなされて居るわけである。二三の實例に就て述べて見よう。

A) ヘラウス真空水銀燈

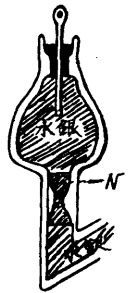
これは教室にも二臺計りあつたと思ふが 300 圓以上もかゝつた代物で一度夫々こわれたので最近修理したものである。この水銀燈の電極は徑 1 耗位のタングステン線で元は之を磨合せにして石英管に封じて外を Pizein の様な黒い物で詰めて居たものである。そして冷却の爲に金属の薄片を鎧の様に形々しくとりつけてある。併しこれでは少し長時間に亙つて使つたり。うつかりして 5 A 位も流すと直ぐピサインの處から空氣が這入つたりして駄目になる。最近の修理の跡を見ると、茲がすつかり改良されて、石英から段々と質をパイレックス硝子迄連続的に變へて行つて、パイレックスの部分で電極線を熔封して了つてあるので前の様な心配はなくなつた。それ故實驗室でつくる場合にもこの方法は適用出来るわけである。石英からパイレックス迄のつなぎ目は石英工業社にでも頼めばやつて呉れる。

この型の水銀燈は電極部の問題は上の方法で解決されたが、大電流を通して強力な光を得ようと云ふ事には向かない。又發光部分の構造は山下君にやつて貰ふにしても大部面倒な處がある上に、水銀極面が廣い爲か光がフラツクので絶えず光度が變る様に見える。も一つの缺點は、陰極を下に陽極を上にして、使ふが、この時水銀が下から上に蒸溜され上に一杯になるとボタボタと流れ落ちて、この拍子に光度が大きく變動したり時には消えたりする事がある。

結局ヘラウス型のものは實驗室用として作るのには手間の割に面白くないと思はれる。

B) 浅田式水銀燈 (電氣學會雜誌 51 卷, 513 號 昭和 6 年)

これは阪大の浅田博士の考案された電極封入法で極めて巧妙な方法と思はれる。要處を圖示すると第二十八圖の通りである。N の部分は鼓の形の石英管の空洞に石英より少し膨脹係數の大きいニッケル鋼が鑄込んであつて、膨脹收縮が起きても常に鼓部の傾斜面が密着して居ると云ふのが眼目である。これならば大電流に対しても耐真空耐熱の二條件が満足されるわけで既に實際化されて居る。勿論特許物だらうと思ふ。必要に應じて、極の水銀部に水冷法が用ひられて居る。實によい方法とは思ふが一寸吾々素人細工には難しい處がある様である。



第二十八圖

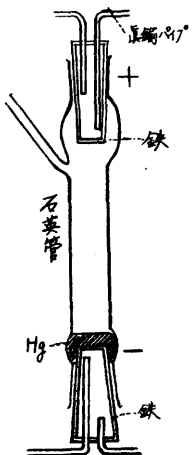
次にこれは何式と云ふか知らないが假に

C) 直立型水銀燈

と名付けるものに就て述べて見よう。

上述の水銀燈は商品になり得る丈優秀なものがあるが、これは純實驗室本位のものである。(第二十九圖)

石英管の両端に鐵の栓を磨合せにしてはめ込み、これを内部に水を通して冷却する様にする。磨合せはコチンスキーセメントの軟かいので出来る



第二十九圖

丈低温でつける。これは鉄の部分加熱すると冷める時すきが出来るからである。これでは長時間の真空に耐えられぬ恐れがあるので側管で随時排氣出来る様にする。極は下を陰極上を陽極にして置く。夫々水を注入する眞鍮パイプに半田付にすればよい。

水銀は陰極面を1糎も覆へば充分と思ふ。側管には少し水銀が凝結するが20糎以上もあれば空冷でも充分と思はれる。水冷にすればもつと安全である。

それから冷却水を送る眞鍮パイプはなるべく長くして、ゴム管を餘り近い所につながらない方がよい。これは紫外線の爲か、オゾンの爲か知らないが水銀燈に近い部分のゴム管はすぐポロポロになって知らぬ間に水が漏つて、肝心の冷却が停止し、その爲一寸の油断から極の部分が破壊する事があるからである。

次に、この水銀燈の點火法であるが、この場合にはヘラウス型の様に水銀部分で短絡する事が出来ないが、ラヂオレイヤールがあれば、單に陰極水銀面にそれを近付ける丈で極めて簡単に點火する。(申す迄もなくその前に兩極を電源に聯絡しておかねばならぬ)それがなければ、感應コイルの一極を地絡するか、陰極に直結して、他の一極を石英管越しに陰極面に近付けると點火する。これは陽極に對して行つてもこたへない。これは多分電子を發生させる爲だらうと思はれる。少し電子が發生すれば電場で加速されて、忽ちにして Hg のイオン化が起るのであらう。それ故點火法の一つとして陰極部を内部から電氣的に加熱する方法もあるわけである。又陰極面近く第三極を挿入して、小さな火花放電をやらせてもよいのであるが、上に申した方法が吾々には最も簡便だらうと思はれる。

今筆者が使用して居る實物の大きさを云へば、石英管の内徑約1.8糎 全長30糎の程度のもので發光部20糎位になつて居る。

この大きさは少々大きくしても小さくしても使用には大した差異はない。極の間隔が長くなれば始めの開始電壓を幾分高くする必要があると思はれる。上の物で大體 100 V の電源で 15A は充分使用出来る。この電流は直列につないだ抵抗で自由に増減出来る。

この水銀燈に用ひる石英管はすちなしの最上透明管(水銀燈用と云へば大抵わかる)でなければならぬ。透明物でも細い縦筋入りのものは(安いのは結構ですが)いつまでもいつまでも瓦斯が出て來て仲々排氣を中止する事が出来ない。今云つた上質のものなら一通り排氣しておけば括栓を閉ぢても相當長時間使用出来る。

D) ついでに淺田博士の水銀燈の光度に關する研究を御參考に附加へておく。今、

光度 G , 電流 I , 端子電壓 V

とするとその間に次の關係がある。

$$G = K I (V - a)^n$$

但し、 K , 及び a は實驗的に定まる常數、 n は光の波長によつて定まる常數である。この n は波長の大なる程大になるもので、大體 波長 3600~5700 の範圍では n 1~1.6 の程度のものである。

尙それ程強い光を要しない場合には長岡式常壓水銀燈が最も簡便であると思ふ。

上には直立型に就て申しましたが水平型のものも出来るだらうと思ひます。只一極に集つて行く水銀を元に歸へせさへすればよいわけである。この方が都合のよい場合もあるかも知れない。

第十章 電気測定及び測定器具

§ 29 電池，抵抗，メーター類，

A) 電池

1) 蓄電池

a) 電液の作り方

i) 比重 1.280 の 稀硫酸：2.9 容積の蒸留水に 1.0 容積の局方濃硫酸を徐々に注加す。

ii) 比重 1.260 の稀硫酸：3.4 容積蒸留水+1.0容積濃硫酸

b) 電液の注入

上述の如くして作つた電液を極板上3~5分の高さまで入れる。電液は極板，隔離板に幾分吸収される。極板が液面上に露出すると故障を起す基となるから，常に液中に浸つてゐる様に注意すること。

c) 初 充 電

注液後約 1 時間にして電池に記載してある電流で充電する。

d) 放 電

規定の容量以上絶対に過放電せしめないこと。過放電をすれば極板物質は脱落し容量は著しく減少し電池を傷める。即ち放電により電池一箇につき 1.8 volt まで電壓低下すれば直ちに充電するを要す。この時電壓を測るのは電流の流れてゐるとき，換言すれば電池使用中に行ふこと。

e) 充 電

充電する際に +, - を誤らない様注意すべきである。電池の + を電源の+に，- を-に連結する。なるべく電池に記載した値に近い電流で充電すること。電壓 2.7 volt になれば充電完了。又は兩極板から盛に氣泡を出すやうになつてから約 4 時間充電を續ける。全く使用しない時も 20 日に一度充電すること。過充電は避ける事。

f) 電液の補充

電液が減少した時は蒸留水を加へる。

2) 乾電池

放置しておいても半年程で悪くなり使用出来ぬようになるから實驗直前に成可く新しいのを買入れる事。

B) 抵 抗 器

1) 枠型可變抵抗器

電氣爐，變壓器の一次廻路，大容量の電池 (30 A. H. 以上) の充電等 3 amp. 以上の強電流に用ひる。

2) 摺動抵抗器

比較的低溫小容量の爐，容量 30 A.H. 以下の電池の充電，モーター (1/4 馬力以下) 等最も廣く使用される。2 amp. 以下はそのまゝ使用出来るが水冷式にすれば 4 amp. 近くまで耐へる。水冷せずに強電流を通すると必ず損傷する故注意を要す。

3) 精密測定用

電位差計，抵抗測定その他精密測定用に使用するもので弱電流に對してのみ用ふ。栓型，刷

子型の二種あり。抵抗線の材料は温度係数及び銅との接觸電位差の點で専らマンガンが賞用されてゐる。前述の強電流用のものは抵抗線がスパイラルに捲いてあるが、精密測定用のものは何れも無誘導型に捲かれてゐる。

a) 注 意

判り切つたことであるが、この種の抵抗には絶対に強電流を通じてはならぬ。充電に使用するなどもつての外である。大體各單位コイルに對する最大許容負荷が同じ様に設計されて居り、低抵抗 ($1\ \Omega$, $0.1\ \Omega$ 等) 程太い線で、高抵抗 ($1000\ \Omega$, $5000\ \Omega$) 程細線が捲いてある。横河製 P.O. ボックスでは單位コイルにつき約 2 ワットが最大許容負荷である。抵抗器のエポナイトは強い光線に曝すと電氣傳導性を帯びる様になる。又常に埃をとつて置くを要す。栓型のものでは差込み方が弱くても又強過ぎていけない。

この種の抵抗は可成高價でもあり又始終種々の目的に使ふから、目的によつてはそれに應じた簡單なものを自製するがよい。例へば單に電流の強さを細く變じたいが正確な絶対値を必要としない場合や、ガルバノメーターの分流器、外部臨界抵抗の一部の如き場合には手製のもので充分である。

b) 作 り 方

最も簡單にはエポナイトの棒や赤色ファイバー等の絶縁物に電流の太さに適した太さのマンガニ線を二本捲にし、これにパラフィン、ベークライト、絶縁ニス塗つて固定したゞけでよい。抵抗の太さが大體でよければマンガニの太さから計算される長さでよいが、もつと正確な値のものを要する時は最初之より稍長い目に切り一端を銅線にハンダ付(更によきは銀鍍付)にし、抵抗を P.O. ボックスで測定しながら次第に短くし希望する値に達した時他の一端をも銅線にハンダ付する。勿論後の場合ハンダ付するだけの長さを残して置かねばならない。これを絶縁物に捲いて仕上げた後で更に今一度抵抗を測定し正しい値を求める。通ずる電流がやゝ大きい時は之による温度上昇を伴ふ故金屬棒に捲くを要する。この時は眞鍮の棒又はパイプに絹布を二重に捲きつけて絶縁し、又熱の放散を容易ならしむる如き構造にする。

單一固定抵抗の時はこれでよいが 1 から 10 まで變へる時はダイアル型にしなければならぬ。簡單には細い硝子管に水銀を入れた槽を中心に一つ、圓形に九つ並べこの間を銅線で連結する。しかしこうすると一度抵抗を變ずるごとに回路が切れるから目的によつては不適當である。ダイアル型では玩具のやうなものがラヂオ用として賣つて居るが之は接觸も悪く始終故障を起すから絶対に避けるべきである。少し面倒でも半永久的なものを自製するがよい。實際の構造は精密測定用の製品をまねて作ればよい。案外低廉に出来る。ブラシには燐銅の帶を數枚重ねて作る。参考の爲二三の金屬線の抵抗を掲ぐ。

第 六 表

1 米 の 抵 抗 (Ω)

番 號 S. W. G.	直 徑 mm.	銅	マンガン	コンスタンタン
12	2.64	0.0032	0.077	0.086
16	1.63	0.0083	0.204	0.228
20	0.914	0.0260	0.645	0.722
24	0.559	0.070	1.73	1.93
26	0.376	0.155	3.82	—
28	0.274	0.293	7.18	—

§ 30 ガルバノメーター

物理化學の實驗で最もよく使はれる可動線輪型直流用ガルバノメーターについてのみ記述する。その他の特殊用途のものについては参考書を参照せられたい。

A) ガルバノメーターの特性

普通ガルバの性能として感度、振動週期、内部抵抗及び臨界抵抗等が附記せられてゐる。これらの特性は實際に使用する時に如何なるガルバを選ぶべきであるかを知るべき重要な條件である。

1) 感 度

ガルバの感度には二つの表はし方がある。電流感度はガルバの鏡とスケールとの距離が1米である時スケール上に1mmのフレを生ぜしむるが如き電流を以つて表はし、電圧感度は臨界制動にした時同じく1mmのフレを生ぜしむる如き電圧を言ふ。

絶縁抵抗、光電流等の如く高抵抗を通じて流れる微小電流の場合には電流感度の大きなもの可とし、之に反しブリツチ、電位差計、熱電流の測定の場合には電圧感度大なるを要す。換言せば同じ電流感度ならば抵抗の小なるガルバを使用すべきである。物理化學の實驗では殆ど全部電圧感度の高いものを使用する。一般用としては内部抵抗 $10 \sim 50 \Omega$ 、電流感度 $10^{-8} \sim 10^{-10}$ アンペアが手頃であらう。

2) 振 動 週 期

ガルバには感度の外にこの週期が附記されてゐる。これはガルバの兩極を free にした時の固有振動の週期である。この週期は小なるに越したことはないが、極めて急速な電流變化を記録する以外は少しした短週期のものを要求する必要がある。普通のものは大抵3~10秒位である。短週期のものは0.2秒位のものまでである。

3) 制 動

a) 制 御 力

ガルバの可動部分に働く制御力は懸垂線によつて與へられ回轉角 θ に比例し $c\theta$ なる制御モーメントを有する。

b) 制 動 力

之は可動部分の運動の角速度に關係するもので i) 空氣の摩擦は角速度に比例し、ii) 磁場内のコイルの運動によつて起電力を生じ、回路が閉じてゐる場合には電流を生じ、之と磁場との間の制動作用は角速度に比例し回路の抵抗に反比例する。即ち制動モーメントは $P \frac{d\theta}{dt}$ で表はされる。今コイルに或る變位を與へて放置した時の運動を考ふるに慣性能率を I とすればコイルの運動の方程式として次式を得る。

$$I \frac{d^2\theta}{dt^2} + P \frac{d\theta}{dt} + c\theta = 0$$

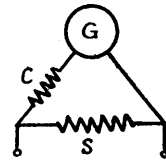
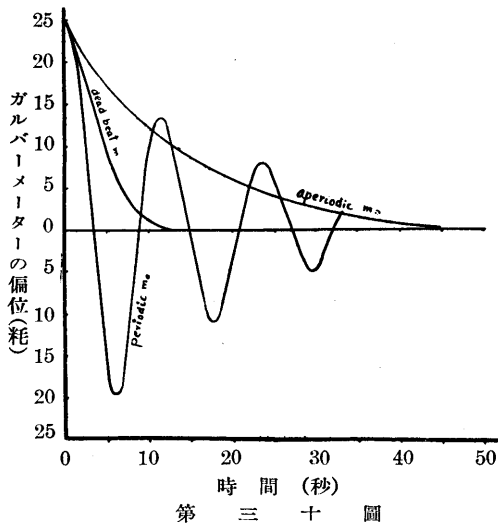
この方程式を適當に解いて次の三種の運動を得る。

イ) Periodic motion, これはガルバの兩極を free にした時、又は高抵抗で結んだ時に起る減衰振動である。

ロ) Creeping, これは兩極を低抵抗で閉じた時に起る。aperiodic であつて θ は時間と共に減少するがその運動は極めて徐々にして zero-point に戻るに長時間を要す。

ハ) Critical aperiodic motion, 兩極をそのガルバに適當した大きさの抵抗で結ぶ時はコイルの運動は以上の二つの中間即ち速指的な aperiodic motion で zero-point に戻る。この時

の回路の全抵抗を臨界抵抗といひ、これよりガルバの内抵抗を引いたものを外部臨界抵抗



第三十一圖

(external critical damping resistance) といひコイルの運動を速指的ならしむるに最も重要な条件である。これもガルバに附記せられてゐる。従つて實際使用する際には常に回路の外部抵抗が之に合ふ様にしなければならぬ。少々臨界抵抗より大きい目にするのが最もよい。以上を圖示すれば第三十圖の如くなる。

4) 分流器 (Shunt) :

ガルバの感度を低下したい時には之に並列に内部抵抗以下の低抵抗を shunt に入れる。この時も上述の関係を考慮する必要があるのは勿論である。(第三十一圖参照)

5) その他の注意事項

a) ガルバは水平に置きコイルが磁石に接觸したりせぬ様、左右に smooth に動く様にする。

b) 回路の抵抗

c) 必要以上に感度のよいガルバを使用せぬこと。又高感度のものならば出来るだけ感度を低くして使用することその代り電流の變化を起す一番元になる測定装置の感度を高める様にすることが必要である。之に反し徒らにガルバのみを鋭敏にして細かい測定をせんとすればあらゆる妨害作用が擴大されて來るに過ぎない。

d) 堅固な基礎の上に置くこと。震動する様であればこの上にコルク板、フェルト等を敷いて除震する。除震臺があればそれに越した事はない。又持運びの時は外のケースのみでぶらさげたりせぬこと。又臺の裏側に配線が露出したものがあるから持つ時に注意するべきである。

§ 31 高 周 波

参 考 書

無線實驗社，無線科學大系 (昭和3年)
共立社，無線工學講座
共立社，電子工學講座
千葉茂太郎，無線工學實驗法 (1935)
松村定雄，高谷道弘，無線工學測定法 (昭和12年)
アルス，無線工學大講座
A. Hund, High Frequency Measurements (1933)

A. Hund, Phenomena in High Frequency Systems (1936)
L. R. Koller, Physics of Electron Tubes (1934)
尙高周波による金屬の排氣に就いては
W. Espe und M. Knoll, Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik (1936).
を参照せられたい。

第十一章 パラ-オルソ水素

§ 32 パラ水素の製法

現今純粹に得られるのは $p\text{-H}_2$ のみで $o\text{-H}_2$ は 75% 以上純粹にすることは出来ない。

普通の H_2 は常溫で 25% の $p\text{-H}_2$ と 75% の $o\text{-H}_2$ とが平衡状態にある。室溫から約 -100°C まで室溫と同じ状態を保つが、更に低溫になると段々に平衡は $p\text{-H}_2$ の方に移動し、 -183°C で 45% $p\text{-H}_2$ となり、 -190°C では 49%， -253°C では 99.7% $p\text{-H}_2$ となつて殆ど純粹となる¹⁾ (第三十二圖)。

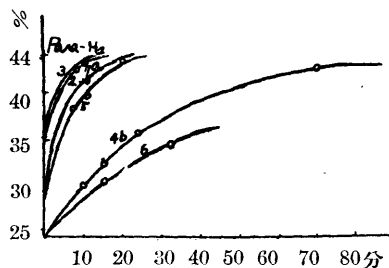
併し單に水素を上記の溫度に冷却したるのみにでは室溫の平衡を持続して $p\text{-H}_2$ を濃厚にし得ない。

(Bonhoeffer u. Harteck, *Z. physk. Chem.* [B] 4, 113 (1929)) (Wigner の計算では Halbwertszeit=300年)。

そこで觸媒を用ふ。實用的觸媒には活性炭及び Ni-Kieselgel (Taylor a. Sherman, *Trans. Farad. Soc.*, 249

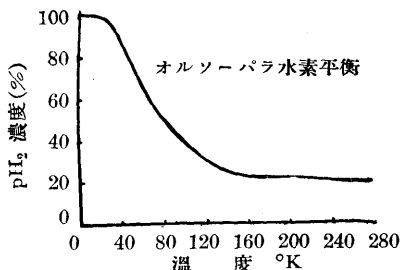
(1932)) がある。活性炭はガス吸収用粒狀 (米粒位) の

物が便利であるが種類が多く (origin を異にす、荒木：活性炭素 142頁 (昭和七年))、夫々 $p\text{-H}_2$ 轉移能を異にする。 $p\text{-H}_2$ 製造にはガス吸収の活性度高き物を必ずしも必要とせず、活性度低きものが却つて $p\text{-H}_2$ 轉移の觸媒能の高きものが多い、第三十三圖には各種木炭と其の $p\text{-H}_2$ 轉移能を示したが²⁾、骨炭が最も活性なれども、先づ市販の物で充分で使用前一度試験しておけばよい。

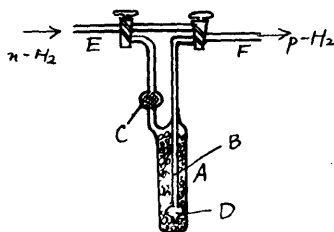


3; 骨炭 時間
2; 活性炭 II PTH (市販)
7a; 砂糖炭 (灰分0.02%) (特製)
5; 木炭 (Magnus)
4b; ココア炭 灰分<0.02%)
6; 砂糖炭 (Frumkin) (灰分0.02%)。

第三十三圖



第三十二圖



第三十四圖

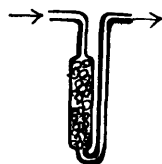
先づ電解水素は conc. H_2SO_4 と solid KOH を通じこれを $400^\circ\sim 800^\circ\text{C}$ に加熱した Pt-asbestos を通して注意深く O_2 を取り P_2O_5 (液體空氣トラップが尙良い) で乾燥し次に觸媒室に入れる。第三十四圖の A は觸媒室で約 100 cc 位が適當で活性炭を充たす。A はパイレツクス・ガラスで作るとよい。活性炭は其の儘では活性度が弱いから A を $450^\circ\sim 1000^\circ\text{C}$ (溫度高き時は A を石英で作る) に加熱して 50~100 時間高度眞空に引く。活性炭から完全にガスを脱着せしめることは出来ないが (C. G. Lawson, *Trans. Farad. Soc.*, 32, 473 (1936)), 一定の所で $p\text{-H}_2$ 轉移能はそれ以上高くなる所がある²⁾。脱着の最初は多量の水分が出て眞空ポンプの前の P_2O_5 を取りかへる必要がおこる。脱着中活性炭の微粉末が逸散せざる様に C

と D に glass wool をつめる。B 管中に微粉末を入れては駄目であるから、脱着は F を閉ぢ何時も E から行ふ。脱着が終ると其の儘冷却して氷で A を冷却しつゝ前起の精製した水素を吸収せしめる (Maxted a. Hassid, *Trans. Farad. Soc.*, 253 (1932))。次に氷を除却し目的によつて液體空氣或は液體水素で A を冷却するが A を上記寒剤中に出来るだけ深く埋めることである。後更に水素を吸収せしめる。1 氣壓近くになりたる後しばらく放置し再び A 内を 0.1 mm. 迄水素を脱着して又水素を吸着せしめ之を 2~3 回繰返して良く活性炭を水素で洗滌する (Ubbelohde, *Trans. Farad. Soc.*, 294 (1932))。後水素を再び 1 氣壓に吸着せしめて約 10~20 分放置すれば完全に活性炭の溫度に於ける平衡 $p\text{-H}_2$ となる。F から取り出す前 1 分間 B 管中平衡に達してない水素を F から除去したる後平衡 $p\text{-H}_2$ を取り出す。

亦 ECDBF を通し動的にも $p\text{-H}_2$ を製し得る。充分活性なる觸媒を用ふれば 300 cc/sec. の速度で A を通過せしめ $p\text{-H}_2$ を製し得る。

活性炭は脱着後一夜放置するとグリーズの蒸氣を吸収して活性度を減ずること (Barrer a. Rideal, *Proc. Roy. Soc.*, [A] 149, 231 (1935))。及び 20°C 以上の溫度で水素に (N_2 は更に強い毒作用あり)、酸素には -80°C 以上で接觸すると活性度を減ずる事に注意しなければならぬ (Emmett a. Harkness, *J. Am. Chem. Soc.*, 1624 (1935); Burstein a. Kashtanov, *Trans. Farad. Soc.*, 823 (1936))。電解水素は普通 0.5% 以下の不純物を有し、0.2% 以下の N_2 と他は O_2 である(水分をも含有する。)

上述の精製法では N_2 は除かれてないが A を通過する時除かれる。F から出た $p\text{-H}_2$ を約 200°C に加熱した Pt-asbestos を通し生成した $n\text{-H}_2$ は最も純粹となる。それで Clusius a. Hiller (*Z. phys. Chem.*, 4, 158 (1929)) は水素の精製のための活性炭のトラップを A の前に別に一つ用意した。觸媒室は時には第三十五圖の如き簡単なものも用ひられる。觸媒は液體水素で冷却すれば 99.7% の $p\text{-H}_2$ を得る。液體空氣ならば 42~48% の $p\text{-H}_2$ を得ることが出来るが液體空氣を盛に蒸發せしめると其溫度が低下し -215°C 位になるから 65% 位の $p\text{-H}_2$ を得ることが出来る。要するに寒剤の溫度を熱電對で測定すればその溫度で得られる平衡の $p\text{-H}_2$ 濃度は次の式 (*Proc. Roy. Soc.*, 115, 483 (1927); Dennison) で計算することが出来る。



第三十五圖

$$p\text{-H}_2 : o\text{-H}_2 = \frac{e^{-\left(\frac{1}{2}\right)^2 x} + 5e^{-\left(\frac{5}{2}\right)^2 x} + 9e^{-\left(\frac{9}{2}\right)^2 x} + \dots}{3 \left[3e^{-\left(\frac{3}{2}\right)^2 x} + 7e^{-\left(\frac{7}{2}\right)^2 x} + 11e^{-\left(\frac{11}{2}\right)^2 x} + \dots \right]}$$

$$x = \frac{h^2}{J \cdot 8\pi^2 k T}; J : \text{H}_2 \text{ の慣性能率 } (=4.67 \times 10^{-41} \text{ g} \cdot \text{cm}^2)$$

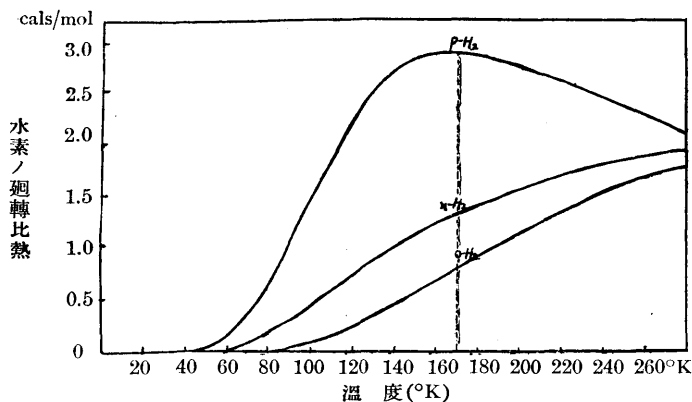
以上は $p\text{-H}_2$ の製造であるが、 $o\text{-D}_2$ も同様にして作り得る。 D_2 の時は平衡關係が異り、室温では $o\text{-D}_2$ が 67% で $p\text{-D}_2$ が 33% で、低温になるにつれ $o\text{-D}_2$ が濃厚となり液體水素では約 98% $o\text{-D}_2$ となる。これを製する觸媒は同じく活性炭を用ふ (A. a. L. Farkas, *Proc. Roy. Soc.*, [A] 144, 481 (1934))。

上述の如くして製した $p\text{-H}_2$ は甚だ安定で重クローム硫酸で洗滌して良く脱ガスしたガラス器中では 2~3 週間、時には 1 ケ月も何等變化せず保持し得る。硝子細工中誤つて金屬粉を入れたり、媒煙の炭素粒、脂肪等で汚點をつけると速かに轉移して $n\text{-H}_2$ となる。又 O_2 の微量の混

入を最も好まない従つて $p\text{-H}_2$ を通す硝子管や硝子器は良く脱ガスして前以つて精製水素で内壁を洗滌しておかねばならない。しかし水銀ポンプを急に通過せしめれば $p\text{-H}_2$ 濃度は變化しない。ゴム管グリース活栓を通して安定である。併し水分の存在はパラ轉移を起す。³⁾

§ 33 パラ・オルソ水素混合物の分析

パラ・オルソ水素混合物の分析には $p\text{-H}_2$ と $o\text{-H}_2$ とが特定温度で相當の比熱の差があり其



第三十六圖

の結果として熱傳導度に差のある事を利用する。この差を測定してその濃度比を決定する。(第三十六圖参照)

瓦斯の熱傳導度の測定には cooling thermometer method (*Pogg. Ann.* **156**, 177 (1875)), hot thin wire method,* plate method (Hercus a. Sutherland, *Proc. Roy. Soc. [A]* **145**, 599 (1934)) の外に最近は hot thick wire method (Kannuluik a. Martin, *Proc. Roy. Soc., [A]* **496** (1934)) が新しく考へられた、皆長短所のある方法であるが、パラ水素の分析には hot thin wire method を用ふ。測定時に於ける被檢水素の壓によつて操作が異なり 40~20 mmHg, 0.5 mmHg, 及び 0.05 mmHg の三種がある。高壓の方は一氣壓位まで不正確ながら分析することが出来る。三種の中 40~20 mm のものが装置の組立が容易であるから他の事情が許せば此の方法に依るが良い。

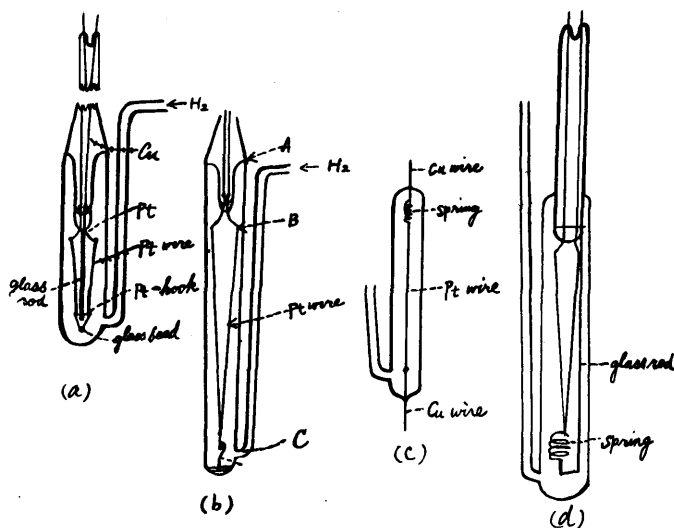
以下實驗方法に就いて述べよう。

先づ40~20 mmHg の分析法を説かう。

A) 熱電導度容器

第三十七圖 (a), (b), (c), (d) 等が考案されてゐる。cell は白金線を加熱したる時熱の convection を無くする爲め出来るだけ細く(直径1cm 前後), 且つ肉の薄い硝子を用ふ。硝子の代りに眞鍮管を用ふるとより良い結果が得られる (Trenner, *J. Chem. Phys.*, **5**, 382 (1937)). 且つ何時も立て、使ひ横にしてはならない。加熱線は pirani-type の gauge ((Ellett a. Zabel, *Phys. Rev.*, **37**, 1102 (1931); H.G. Tanner, *J. Phys. Chem.* **34**, 1113 (1930); Pirani, *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.*, (1906)) に Ni, Pt, W 又は glass capillary に Hg を入れたものを用ふるが、パラ

*) 極めて多數の研究あり。Stähler, *Handbuch der Arbeitsmethoden III*, 596, (1918), Traüz u. Zündel, *Ann. d. Physik*, **345**~75 (1933), Weber, *ibid.*, **82**, 479 (1927); Gregory a. Archer, *Proc. Roy. Soc. [A]* **145**, 599 (1926)

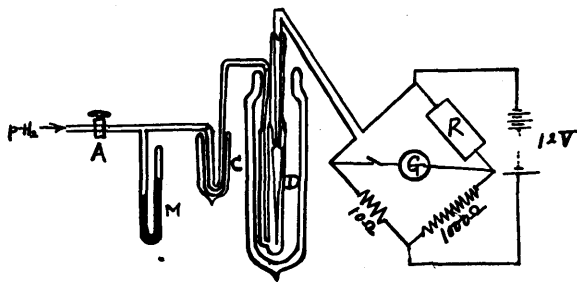


第三十七圖

水素の分析には Pt が一番良い。Ni や W になるとパラ水素が轉移をなす恐れがある。加熱白金線は 直徑 $\frac{1}{100}$ mm \sim $\frac{2.5}{100}$ mm 位のものを用ふ。長さ 20 cm 位を第三十七圖の様に固定し且つ Spring によつて張力をかけておかないといけない。第三十七圖 (b) の A 部を摺合せにしておくと白金線が切れた時に張りかへ得る便があるがグリーズの蒸気の爲低壓測定の際は摺合せにすることが出来ない。被検ガスの導入口 C は下方につけて cell にガスが入る前に冷却して bath の温度を取つてゐる様にしなければならぬ。A から上の方少くとも 20 cm は硝子管中に入れ保護しないと cell を液體空氣で冷却した時に濕氣が導線に附着して抵抗値を變化する。(共立社：實驗化學講座，低溫實驗法，41頁 (昭和9年))

B) 電氣裝置

分析は白金線を一定の電流で加熱しつゝ p-H₂ 濃度の變化による白金線の温度従つて抵抗の變化を測定する方法白金線の抵抗を常に一定にするに要する電壓の變化を測定する方法と二種ある。前者の場合は普通の Wheatstone bridge を抵抗測定に set すればよい。(第三十八圖。)

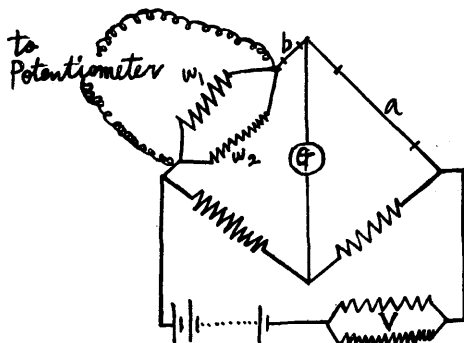


第三十八圖

此の場合 (range = 0.5 ~ 1 Ω) 甚だ抵抗の小なる變化を測定するのであるから導線と導線との連結、各抵抗箱の抵抗値が精密に出來てゐるかを確めて使用しないと重大なる誤差を生ずる。抵抗は白金線により異なるが $\frac{1}{1000}$ Ω 迄測定し得る必要がある。そうすれば p-H₂ の濃度で 0.1% 迄解ることになる。加熱用の電源電池は容量の大なる (150 A.H.) 蓄電池を用ふ必要がある。

第二の方法は Eucken* の始めたるものであるが其後多くの人々が之を用ひてゐる。第三十九圖には簡単にこの原理を示す

圖に於いて a が分析用白金線で b は同一白金線で a より短いのみで同一 cell に入れる (b は不必要のことが多い)。先づ加熱電源を入れ測定温度で圖の回路が Wheatstone の關係となり G に電流を通ぜざる様に各抵抗を調節する。然る後 p-H₂ の濃度が變化すれば a の抵抗が變化し抵抗の平衡が破れるから V を變化して元の平衡にする。此の時の標準抵抗 (ω_1, ω_2) の兩端の電壓の變化を読み p-H₂ の濃度を決定する。之も甚だ精密なポテンシオメーターを必要とする。尙最近此の方法を改良した裝置が發表されてゐる (Trenner, *J. Chem. Phys.*, 5, 382, 751 (1937)).



第三十九圖

C) 測定法

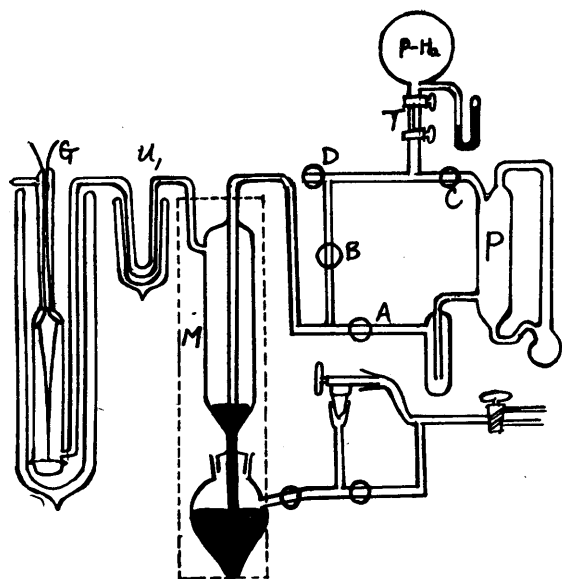
第三十八圖で D が Conductivity cell, A から被檢水素を D に 目的の壓に入れる。其の壓は M の水銀壓力計で讀む (Capillary depression の注意 A.W. Porter, *Trans. Farad. Soc.*, 29, 702 (1933)); Cawood a. Patterson, *ibid.*, 514 (1933)). $\frac{1}{10}$ mm.迄精密に調節出来る様に A の活栓は Wohl 式 (緒方, 近藤, 化學實驗操作法 137頁 (昭和7年)) にする。 $\frac{1}{10}$ mmHg 迄精密に讀めば p-H₂ の % は 0.1% 迄正確となる。かくて白金線を約 -100°C (cell 自身白金抵抗寒暖計となつてゐるを抵抗値から直ぐ判る。D は液體空氣中に深く 埋めること) に加熱する。こゝでの p-H₂ 濃度が變化すると一定電壓を加へてゐるに拘らず p-H₂ の方が熱電導度が良いから白金線の溫度が變りこれが抵抗の變化となる。これを精密抵抗で讀む。p-H₂ の濃度 (%) と抵抗値の間には直線關係がある³⁾。cell は使用前良く眞空に引き且つ水素で洗滌しておかねばならぬ。白金線は誤つて焼き過ぎると抵抗が變化する。上述に従つて直線關係の檢度表が得られるが、一測定毎に n-H₂ で抵抗値の變化を補正しておく必要がある。

0.05 mmHg 壓に於ける測定 :-

此の方法は重水素の濃度決定 (A.a.L. Farkas, *Proc. Roy. Soc.*, [A], 144, 467 (1934); P. Harteck, *Z. Elek. Chem.*, 44, 3 (1938)) にも用ひられ重要な方法である。其の組立が少々困難のため二三の研究論文も出てゐる (K. Wirtz, *Z. physk. Chem.*, [B], 32, 334 1936); Eley a. Tück, *Trans. Farad. Soc.*, 32, 1425 (1936)). 又重水素の決定には此の方法の實驗的困難のため其の使用の可能性を疑つてゐる人もある (Newell, Purcell, Gregor a. Ellingham, *Nature*, 137, 69 (1936); A. Farkas a. L. Rikeal, *ibid.*, 315.).

此處ではこの方法の原理は原報 (A. Farkas, *Z. Physk. Chem.*, [B], 22, 344 (1933); A. Farkas a. H. Rowley, *ibid.*, 335). に譲り、簡單なる實驗操作法と裝置組立上重要な注意を述べるに止める。

第四十圖は此の裝置である G は conductivity cell, u_1 はグリーズや Hg- 蒸氣除去の液體空氣管, M, は 壓力調節裝置, P は水銀ポンプである。T は 大きさのわかつた毛細管で, T 中の被檢ガスを B から直接 cell に流すか, ガス量小なる時は P に依つて cell へ pump して入れる。目的の壓 0.05 mmHg より少し低い壓にしておいて M の水銀を上げて精密に壓を調節する。



第四十圖

から bath の温度や、 180°K 、 250°K (-23°C) 等は抵抗から直ぐ知り得る。

加熱白金線の太さは 0.01 mm 、長さは $5\sim 17\text{ cm}$ 。位を用ふ。特別の Wollastone-draht を用ふ。これでも抵抗値が変化しやすいので Farkas 及び Sachsse は石英を被せた白金線 (Taylor process wire Baker & Co., Newark, N. J., U.S.A.) を用ひて甚だよい結果を得たと云つてゐる。cell は 使用前熱湯中に入れ且つ白金線を $400\sim 500^\circ\text{C}$ に加熱しながら数時間真空に引く、使用中この cell が短時間温まると 検度が完全に變化するから cell は 2 立位の Dewar 瓶中に深く埋める。かゝる低壓では accommodation effect が大きいが accommodation coeff. は白金線の表面状態にも關係するから O_2 の微量グリースの蒸気等は全く避けねばならぬ。cell の bath を取りかへれば勿論検度は異なる。又白金線に水素が吸着し抵抗を變ずる adsorption effect があり、且つ T_3 が室温近くにも加熱するから p-H_2 が轉移を起す恐れがあるから白金線を適當に處理しなければならない。處理法は Eley a. Tuck の論文にあり (*Trans. Farad. Soc.*, **32**, 1425 (1936))。其の他 $40\sim 20\text{ mm}$ に於ける分析の時の注意を必要とする。

壓力調節の M (Töpler pump) は Farkas の原報では微細調節用活栓を使用してゐるが此の M の方が二三有利な所がある (ibid.)。併し M は 150 c.c. 位の容積をもつから分析のため、より多くのガスを要する不利がある。測定中外気温により M の壓力が變化してはならないから點線で示したる如くアスベスト板で保護する。一抵抗測定中 1% 壓力を一定に保てば 1% の精密度で p-H_2 濃度を決定し得る。Farkas の方法ならば一測定に最低 $2\sim 3\text{ mm}^3$ (N.T.P.) のガスを要するが上述の Töpler pump を含む Ebey 及び Tuck の方法では 0.05 c.c. (N.T.P.) を必要とする。

尙重水素の分析について改良された方法が發表された。參考迄に文獻を記す。(N.R. Trenner, *J. Chem. Phys.*, **5**, 382, 751 (1937)); R. Burstein, *Acta Phys. Chim. U.R.S.S.*, **7**, 815 (1937))
パラ・オルソ轉移に關する文獻

- 1) 堀場, 物理化學の進歩, **5**, 紹 7
- 2) Rummel, *Z. phys. Chem.*, **167**, 221 (1933)
- 3) A. Farkas, *Light and heavy hydrogen*, 31 (1935)

先づ液體空氣で G を冷却し此の cell に n-H_2 を 0.05 mm に入れる。此の壓は McLeod gauge で讀む。白金線に電流 i_1 を通した時線は温度 T_1 になつたとし、 i_2 の時 T_2 になつたとす。次に n-H_2 を被檢 p-H_2 で入れかへ加熱電流が i_1 の際再び温度が T_1 になる様に cell 内の壓を M で精密に調節する。然る後電流を i_2 にしたる時は温度は最早 T_2 でなく、被檢 p-H_2 中の p-H_2 含量により夫々異なる温度 T_3 を取る。 p-H_2 が多い程 T_3 は高温となるが、 (T_3-T_2) が p-H_2 濃度に比例する。 T_1, T_2, T_3 は白金線の抵抗を測定して知ることは前法と同様にして $T_1=180^\circ\text{K}$, $T_2=250^\circ\text{K}$ を選ぶ。cell 自身が白金抵抗寒暖計をなしてゐるから

第十二章 膠 質 實 驗

§ 34 膠質に関する参考書

コロイドに関する書物は、丸善の型録を見ると随分澤山ある様であるが、現在堀場研究室で直ぐ見る事の出来る種類のものに就て簡単に紹介する。

1) Svedberg: *Colloid Chemistry* (1928) 300頁

コロイド化学に於ける最も基本的事項に就て理論的並に實驗的に極めて要領よく簡潔にまとめられて居る。内容の主要題目は次の三項目に大別される。

a) コロイドの製法

b) 分子運動論的に見たコロイド粒子

c) ミセル(吸着層を含めて考へた粒子)としてのコロイドの性質

2) Freundlich: *Kapillarchemie* I. (1930) 566頁.; II. (1932) 955頁.

これは界面化学として系統付けられたコロイド化学の全般に互る大著で、教科書的なものの中で最大のものである。

3) Alexander 編: *Colloid Chemistry*

I) Theory and Methods (1926) 974頁

II) Biology and Medicine (1928) 1029頁

III) Papers on Technological Applications (1931) 655頁

IV) 同 上 (1932) 734頁

これは各方面の問題に關する研究の原著者自身の總括的報告を綴つて一編としたものであつて、コロイド化学各論とも云ふ可きものである。この第一巻には吾々の研究室で行はれた萩原さんや内野さんの研究も掲載されて居る。

4) Buzagh: *Colloid Systems* (1935) 296頁

Kolloidik (1936) 299頁

コロイド分散系を出来る丈一般的な立場から統一して眺め様とする所謂總論的な著述で、Wo. Ostwald の思想を踏襲するものである。この方面の最も新しい處が窺はれる様である。

5) Weiser: *Inorganic Colloid Chemistry*

I) The Colloidal Elements (1933) 389頁

II) The Hydrous Oxides and Hydroxides (1935) 429頁

III) The Colloidal Salts (1938) 473頁

これは Buzagh のとは全然異なり、始めから各論的で、金、銀、銅……其他各種無機物のコロイドの各々に就て詳しく記述したもので現象論的な書き振りであるから、直接實驗しようとするものには随分参考になる事もある。コロイド方面では一般論も勿論重要であるが、各種コロイドの特殊性が著しく目立つものであるから、この様な純各論的記述も必要な事と思はれる。

6) Kuhn 編: *Kolloid Chemisches Taschenbuch* (1935) 362頁

比較的小型の書物であるが、最近コロイド化学の總決算の様なもので、全般に互つて、主要題目を十六章に整然と分類し、各項目に就て夫々その方面の大家が、要約的に實驗法及び結論を記載したものである。従てコロイド化学の最近に於ける全貌を手つとり早く掴み度い人にとつては最も好都合のものと思はれる。何分小型の書物の事であるから、理論や實驗の詳細な點

は原報に依らねばならない。

7) Kuhn: *Wörterbuch der Kolloid chemie* (1932) 176頁

小冊子であるが、コロイド化学によく出て来る言葉が簡潔に説明されて居る一寸便利な辞書である。

8) 鮫島：膠質學 上 (昭9) 328頁 下 (昭12) 730頁

界面化学に關して我國で出版された書物の中で最も廣く、新しい教科書と思はれる。記述が極めて平明且つ親切で誠によい手引書と思はれる。殊に我國に於ける研究が澤山引用され堀場研究室のメンバーの名が各所に見えるのも誠に心強く感じる處である。

9) Duclaux 平田氏譯：コロイド (1928) 222頁

これは上に舉げた種類の書物とは随分毛色の變つた著述で、始めから定義などをやかましく云はないで見易い現象を次から次へと展開させて、自然に所謂コロイド性を露出させて行く、様な一寸座談風な和かな書き振りである。全編數式らしい數式も殆ど現れいなくて、結論的な數字を通して、推論を進める頗る暗示的なものであるが、要するにミセルとしてのコロイド粒子と云ふ處に焦點が合せてある様である。

因に譯者平田氏は曾て堀場研究室で“膠質の滲透壓に及ぼすの光影響”に就て研究され、その後著者 Duclaux 先生に親しく師事された方である。

10) Pauli: *Elektrochemie der Kolloide* (1929) 647頁 (*Handbuch d. Kolloidwiss. XII*)

電解質としてのコロイドに關する最も代表的な著作と云はれて居る。

次にコロイド化学の基礎としての表面化学に關する代表的なものを二つ舉げて置く。

11) Rideal: *An Introduction to Surface Chemistry* (1930) 450頁

12) Adam: *Physics & Chemistry of Surfaces* (1938) 402頁

次に稍特殊なもので手許にあるものを少し付け加へておく。

13) Goël: *Das Kolloide Gold in Biologie u. Medizin* (1925) 106頁

これは“*Kolloidforschung in Einzeldarstellungen*”叢書の第II巻に當るもので、(第I巻には Zigmondy の“*Das Kolloide Gold*”がある。)コロイド金の色が、その條件に依て敏感に變化する事を利用して、種々の蛋白質、澱粉、血液、脊髓液等生物體內物質の研究を行つた結果をまとめたものである。

14) Gessner: *Die Schlümm-analyse* (1931) 235頁

これも前述の叢書の第X巻に當るもので、コロイド粒子の沈降現象を利用して粒子の大きさに依る分離。所謂“沈降分析法”に關する理論と實驗法をまとめたものである。

15) W. Hückel: *Katalyse mit kolloiden Metallen* (1927) 83頁 (同上叢書 第6巻)

16) H. Hückel: *Adsorption u. Kapillarkondensation* (1928) 308頁 (同上, 第7巻)

17) W. Ostwald: *Handbuch d. Kolloidwiss. I) Licht u. Farbe in kolloiden* (1924) 556頁

18) Samec: (*Handbuch d. Kolloid wiss II.*) *Kolloidchemie der Stärke* (1927) 472頁

19) Pauli: (*Handbuch d. Kolloidwiss VI.*) *Kolloidchemie der Eiweißkörper* (1933) 353頁

20) Wo. Ostwald: *Kolloidwissenschaft, Elektrotechnik u. heterogene katalyse, Koll. Beih.*

32. (1—103) (1931)

これは單行書ではないが、Ostwald のコロイド觀をまとめたもので、“Dispersity”に主眼點をおく見方である。Buzagh の書の基體をなす論文と思はれるので付加へておく。

21) Liesegang: *Kolloidchemische Technologie* (1932) 1085頁

22) Perrin (水島, 玉虫, 植村氏譯): 原子 (1912)

比較的早く發展し, 而も不可視の爲に直接的證明を缺いて居た(氣體)分子運動論からの論理的歸結が, 可視的條件の下にコロイド粒子の運動の直接觀測に依て見事に證明された事は, 分子運動論の理論的正しさのみならず, 分子の實在の最も直接的證明として極めて意義の深いものであつた. Perrin の Brown 運動に関する實驗的研究が如何なる理論的根據を以て企圖され如何なる方法を以て行はれ, 如何なる結果を科學の基礎に對して與へたかと云ふ事は, 科學的精神を學ばんとする吾々初學の者にとつて誠によい教材である計りでなく, 又科學的認識論上の好題目を實例を以て吾々に投げかけるものと思はれる.

原子論もコロイド化學もその後益々飛躍的發展を續けて居るが, この書物を貫く科學精神は依然活々として吾々に迫る. 加ふるに文章の流麗平易な事も一層この書に對する親しみを持たせる.

23) T. Svedberg: *Herstellung Kolloider Lösungen* (1909), *Formation of Colloid*.

少し古いが實驗に関する良書である.

24) Bartell: *Laboratory Manual of Colloid and Surface Chemistry* (1936) 187頁

これは Michigan 大學で用ひられて居る學生練習實驗用の指導書で, 相當丁寧に記述されて居る上に, 必要な文獻も舉げてあるから便利である.

第十三章 觸 媒 實 驗

§ 35 觸 媒 の 製 法

實驗室に於て觸媒反應を研究する場合觸媒としては纖維の金屬, 板狀の金屬, 粉末狀の金屬を用ふる等種々の場合がある. 纖維及板狀の場合には研究者の欲する金屬の適當の大きさのものをを用ふれば足りるのであるが, 粉末狀のものは適當の製法に依らないと其の活性が一定せず, 又活性を大ならしむ事が出来ない. 茲に一例として Ni 觸媒の製法を述べよう.

1) Ni 觸媒(粉末狀)

普通 NiO を還元して作るのであるが, 之は硝酸=ツケルを 300°C に於て熱し完全に脱硝して製する (Nitron 10% 醋酸溶液で試験し NO_3^- の反應を呈しないまで脱硝を續ける). 而して之を直接反應管に入れ恒温槽を $280^{\circ}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 附近に保つて精製水素(電解水素を熱せる白金アスベスト上を通したものを)を約一晝夜通して還元す. 然し斯様にして得たる Ni は多量の水素を吸着してゐるが故に, 此の溫度に於て Cenco hyvac pump と Langmuir の水銀擴散ポンプに依つて一晝夜以上眞空に引いて充分に水素を脱着して實驗に用ひる.

2) 擔持觸媒の製法

一般に粉末狀觸媒は之を擔體(例, 珪酸ゲル, 活性炭, 酸性白土, 珪藻土等)に擔持せしめる場合にはその活性度や耐久力を増加するものである. 今一例として珪酸ゲルを擔體とせる Ni 觸媒に就いて述べて見よう.

例, 珪酸ゲルを擔體とせる Ni 觸媒の製法

a) 珪 酸 ゲ ル

比重 1.08 の珪酸ソーダ溶液を $1\text{N}\cdot\text{HCl}$ 中に滴下して攪拌すると或量に達して凝固する.

之を數日間透析して後適當に水分を切つて灌腸器様の硝子管からトコロテン式に押出して棒状となし空中にて自然乾燥後更に 300°C 附近で數時間眞空乾燥する。後適當の長さの棒状にして用ひる。

b) 擔持 Ni 觸媒

上記珪酸ゲルを硝酸ニツケル溶液中に投じ充分溶液を吸収せしめて後取出し、300°C 位で乾燥脱硝し酸化ニツケルとなす。之を入れたる反應管を裝置に設置せる後更に充分眞空となし 300°C 附近で精製水素を通じて約一晝夜還元する。後充分水素を脱着せしめて實驗に使用する。

§ 36 觸媒作用の參考書

A) 理論的若しくは一般的な書物

堀場, 觸媒作用の理論 (觸媒化學講座) (昭13).

Schwab, *Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik* (1931).

Taylor and Spence, 同上の英譯追補 (1937).

Griffith, *The Mechanism of Contact Catalysis* (1936).

Hinshelwood, *Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems* (1933).

Rideal and Taylor, *Catalysis in Theory and Practice* (1926).

Sauter, *Heterogene Katalyse* (1930).

Nyrop, *The Catalytic Action of Surfaces* (1937).

B) 種々の觸媒或は反應等を調べるに都合よき書

Rideal and Taylor, 前出.

Sabatier, *La Catalyse en Chimie Organique*. (久保田, 柏木譯) (昭4).

Maxted, *Catalysis and its Industrial Applications* (1933).

Hilditsch and Hall, *Catalytic Process in Applied Chemistry* (1937).

Krczil, *Adsorptionsstoffe in der Kontaktkatalyse* (1938).

久保田, 有機化學に於ける接觸反應 (岩波講座: 物理と化學).

日本學術振興會編, 我國に於ける觸媒作用の研究 (昭11).

C) 特殊な方面の書

Frankenburger, *Katalytische Umsetzungen in homogenen und enzymatischen System* (1937).

Ipatieff, *Catalytic Reaction at High Pressures and Temperatures* (1936).

Hückel, *Katalyse mit kolloiden Metallen* (1927).

Krögel, *Grenzflächen-Katalyse* (1933) (吸着觸媒反應による粉末金屬の電氣的, 磁氣的, 並に機械的性質の變化の研究).

Mittasch, *Ueber Katalyse u. Katalysatoren in Chemie und Biologie* (1936).

D) 吸着に關する參考書

1) Gregg, *The Adsorption of Gases by Solids* (Methuen, 1934). 餘り詳細な記載は無いがポケット用小參考書として便利である.

2) McBain, *The Sorption of Gases by Solids* (Routledge, 1932). 比較的詳細に實驗的事實を網羅してある.

3) Faraday Society Discussion, *The Adsorption of Gases by Solids* (Gurney & Jackson, 1932) 吸着に關する代表的論文が記載されてある. 従つて之を一讀すれば實驗並に理論の兩方面に於て得る處が多い.

4) Hückel, *Adsorption und Kapillarkondensation* (Leipzig, (1928). 熱力學的見地より吸着を観た書で内容は主として吸着力を電氣的な意味と結びつけて論を進めてゐる。

5) Smithells, *Gases and Metals* (Chapman & Hall, 1937). 内容は吸着, 擴散, 溶解の三部分よりなり瓦斯-固體間の相互作用を比較的簡明に纏めてある。

6) de Boer, *Electron Emission & Adsorption Phenomena* (Cambridge, 1935). (獨譯, Johann Ambrasius Barth, 1937). 理論的記載に豊富な絶好の参考書である。固體の理論を加味して吸着を観てゐる點が特徴である。

7) Dohse u. Mark, *Die Adsorption von Gasen u. Dämpfen an festen Körpern* (Akad. Verlag., 1933). 熱力學的並に分子動力學的に吸着を観察した本で理論的記載に富める好い参考書である。

8) 以下に記載する本は觸媒反應に主眼點を置いたものであるが吸着に関する事項も相當あるので列挙する。

Rideal, *An Introduction to Surface Chemistry* (Cambridge, 1930).

◎Adam, *The Physics & Chemistry of Surfaces* (Oxford, 1938).

Krögel, *Grenzflächen-Katalyse* (Hirzel, 1933).

Sauter, *Heterogene Katalyse* (Theodor Steinkopf, 1930).

◎Griffith, *The Mechanism of Contact Catalysis* (Oxford, 1936).

Nyrop, *The Catalytic Action of Surfaces* (Williams & Norgate, 1937).

◎Schwab, *Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik* (Springer, 1931).

◎Taylor & Spence, 同上の英譯本 (van Nostrand, 1937).

Hinshelwood, *Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems* (Oxford, 1933).

Frankenburger, *Katalytische Umsetzungen in homogenen und enzymatischen System* (Leipzig, 1937).

Hückel, *Katalyse mit kolloiden Metallen* (Leipzig, 1927).

Rideal & Taylor, *Catalysis in Theory and Practice* (London, 1926).

◎Maxted, *Catalysis and its Industrial Applications* (Churchill, 1933).

Ipattiff, *Catalytic Reaction at High Pressures and Temperatures* (MacMillan, 1936).

Hilditch & Hall, *Catalytic Process in Applied Chemistry* (Chapman & Hall, 1937).

Mittasch, *Ueber Katalyse u. Katalysatoren in Chemie u. Biologie* (Springer, 1936).

第十四章 雜

§ 37 液體空氣で失敗した話

これは今思つてもゾツとする話であるが、もう五六年も前の事である。内徑8—9糎計りのデューワー瓶を山下君につくらせたが、こんなに大きくなると山下先生にも少々無理だつたと見えて上縁にまだ大火傷の跡の様に引きつれた凹凸が大部残つて居た。當然こんな所は熱變化に對して最も弱い所であるから始めは充分注意深く扱つて居たが、液體空氣を一杯入れても案外どうもならないので、すつかり油斷してしまつた。フエーダーマノメーターをこのデューワー瓶に入れ之に波々と九分目位迄液體空氣を注いで行つたがまだ少し中のフエーダーの部分が見える

のでも少し入れてやれと思つて更に液體空氣を追加して行つた。もう二分位で一杯と云ふ時分、突然バアーツと云つた鈍い音がしたと思つたら萬事は休して居つた。實驗臺の上には一面に二寸角位の銀メツキをした硝子が飛散して居た。勿論フューダーはあへなき最期をとげるし、パイレックスの太い毛管部も三ヶ所計り千切れて居た。硝子の破片が大部遠い處迄飛んで居た處を見ると相當な勢で飛出したものと見える。而も一瞬間前にはどの位這入つたかと中をのぞいて居たのであるから恐ろしい話である。

これは勿論例の弱點からはねて、急に液體空氣が外氣にふれて氣化した丈の事であるが量が多かつたのであんなに強く破裂したのであらう。兎に角、相の悪いデューワ瓶は曲者です。

§ 38 其他の注意事項

A) 負傷し易き操作

注意して實驗すれば先づ負傷する事はない。併し慣れない間、或は慣れてもつひうつかりして負傷する事がある。負傷した場合は取り敢へずオキシフルで消毒する。出血が激しい時は止血綿で血を止めておいて醫師の治療を受ける。負傷し易い主な操作は次の如きものである。

1) ゴム栓に孔をあけて之に硝子管や寒暖計を挿込む時は必ず水をつけてやる事。そして餘り無理に押込んでではない。もし管が折れると勢餘つて折れた硝子管の先で手を突き大負傷をする。故に或る程度押込んで管の先が一寸程ゴム栓から出たならばそれ以後はこの端を持つて引出す方がよい。

2) 瓦斯溜中の H_2 や CH_4 に空氣が混入した時は之に火焰や熱した硝子管を觸れてはならぬ。瓦斯溜中の H_2 等は活栓を開いたまゝ長時間空氣中に放置して置いても、なかなか完全に逃げ去る事なく、之に火を近付けると往々にして爆發する。相當激しく爆發するから注意しなければならぬ。この爆發により瓦斯溜は影も形も無くなりその破片は附近の裝置を破壊するのみならず一部分は顔面や手に突入する。眼鏡はこの際眼を保護してくれる（眼鏡が割れたり取付いたりしたが眼は助かつた例が多い）。顔面等に突入した硝子片は針等と異り其後深部へ移行する事無くむしろ次第に外へ出て来るようである。尙爆發の際に鼓膜が破れなくても30分か1時間後に聴覺を失ふ事があるが之は其後次第に恢復するようである。扱て以上の如き危険があるからもし爆發の恐れがある時は必ず一度排氣するか或は水を入れて瓦斯を追出してから硝子作業をする。

3) 液體空氣で失敗した話にある様にデューワ瓶の上縁は歪がかゝつて居て弱い處であるから之に液體空氣を觸れしめて急激な溫度變化を與へると瓶を破壊する。故にデューワ瓶に液體空氣を一杯入れる事は禁物である。殊にデューワ瓶を持運ぶ場合には波立つて、液體空氣が縁に觸れる事があるから、可成りの餘裕を與へて置く必要がある。尙液體空氣を放出す時サイフオンの下端（勿論ゴム管）でデューワ瓶を突破つた人があるが、こんな事は再び無いように注意しなければならぬ。又液體空氣に直接有機物を入れると危険であると云ふ。

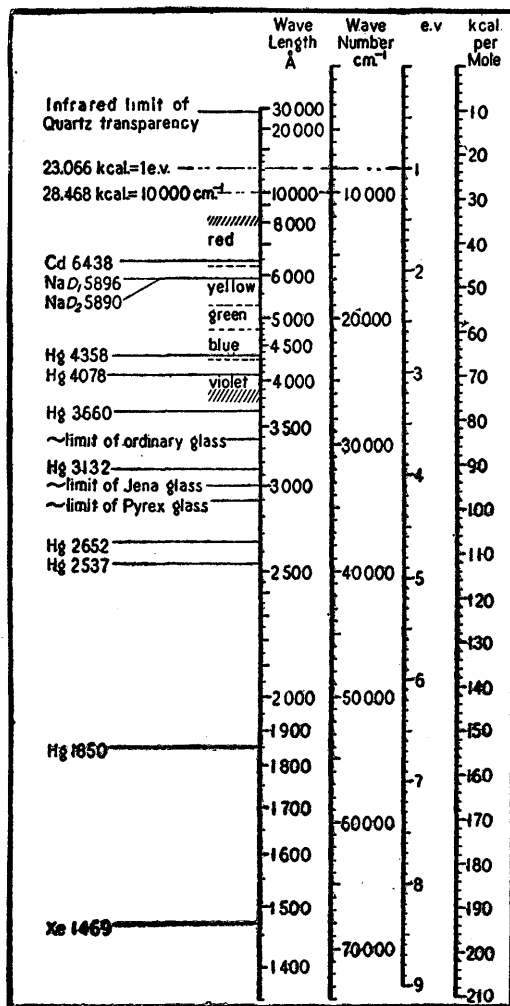
4) ドリルで孔をあける時には被穿孔物はしつかりと支へねばならぬ。指先で支へたりすると場合によつては被穿孔物が廻轉してその爲に指先を傷ける事がある。

B) 其 他

1) 固形炭酸のボンベの口は炭酸を出した直後は氷がついて完全にしまつてゐない事が多いから、約十分間後に必ず再びしめ直す事を要する。併しこの際必要以上に強くしめると次にあける時に口をもいためる。

2) 瓦斯を晝夜使用する時は火の用心は勿論しなければならぬが、其他瓦斯係からの停止の通知に注意しないと一旦停止の後瓦斯が供給されて部屋中瓦斯が充滿する事がある。

エネルギー換算表



	原子単位	erg	e-Volt	cm ⁻¹	Grad abs.	kcal/Mol
1 原子単位 =	1	4,308 · 10 ⁻¹¹	27,08	2,195 · 10 ⁵	3,144 · 10 ⁵	624,3
1 erg =	2,321 · 10 ¹⁰	1	6,285 · 10 ¹¹	5,095 · 10 ¹⁵	7,294 · 10 ¹⁵	1,449 · 10 ¹³
1 e-Volt =	0,03693	1,591 · 10 ⁻¹²	1	8106	1,161 · 10 ⁴	23,05
1 cm ⁻¹ =	4,556 · 10 ⁻⁶	1,963 · 10 ⁻¹⁶	1,234 · 10 ⁻⁴	1	1,4318	2,844 · 10 ⁻³
1 Grad abs. =	3,181 · 10 ⁻⁶	1,371 · 10 ⁻¹⁶	8,616 · 10 ⁻⁵	0,6984	1	1,986 · 10 ⁻³
1 kcal/Mol =	1,602 · 10 ⁻³	6,901 · 10 ⁻¹⁴	0,04338	351,6	503,4	1

蒸 氣 壓 表

H ₂ O		Hg		Cl ₂		CO ₂	
溫度 (C)	蒸 氣 壓	溫度 (C)	蒸 氣 壓	溫度 (C)	蒸 氣 壓	溫 度 (C)	蒸氣壓
	mm		mm		mm		氣壓
-90°	0.00007	-78°	3×10^{-9}	-80°	62.5	-100° (固體)	0.137
-80	0.0004	-39	1.24×10^{-6}	-60	210	- 80 (")	0.885
-70	0.002	- 5	1.07×10^{-4}	-40	560	- 56.6 (")	5.11
-60	0.008	0	1.85×10^{-4}	-33.6	760	- 40 (")	9.92
-50	0.030	5	3.04×10^{-4}		氣壓	- 20 (三重點)	19.41
-40	0.097	10	4.9×10^{-4}	-20	1.84	0	34.40
-30	0.286	15	7.7×10^{-4}	0	3.66	10	44.47
-20	0.776	20	0.00120			20	56.58
-10	1.95	25	0.00184			31.0(臨界點)	72.55
- 5	3.01	30	0.00278				
0	4.58	35	0.00414				
10	9.21	40	0.00608				
20	17.54	50	0.01267				
30	31.82	100	0.2729				
50	92.5	200	17.287				
	氣壓	300	246.80				
100	1.000		氣 壓				
150	4.698	356.7	1				
200	15.34	500	8				
300	84.78	800	102				

NH ₃		C ₂ H ₅ OH	
溫度 (C)	蒸 氣 壓	溫度 (C)	蒸 氣 壓
	mm		mm
-80°	35.2	0°	12.73
-77.6	44.1	5	17.7
-70.4	74.9	10	24.08
-64.4	116.0	15	32.6
-60.8	157.6	20	44.0
-54.4	239.5	25	59.0
-46.2	403.5	30	78.1
-39.8	568.2	40	133.4
-33.0	761	50	219.8
		60	350.2
		70	541
		80	812
		100	1692

Br ₂		C ₂ H ₂	
溫度 (C)	蒸 氣 壓	溫度 (C)	蒸 氣 壓
	mm		氣壓
-16.6°	20	-90°(固體)	0.69
-12.0	30	-85(")	1.00
- 5.0	50	-81	1.25
8.2	100	-70	2.22
16.9	150	-50	5.3
23.4	200	-23.8	13.2
40.5	400	0	26.05
51.9	600	20.2	42.8
58.7	760	36.5	61.6

乾燥劑上の水の蒸氣壓 (mm)	
KOH (熔 融)	2×10^{-3}
NaOH (")	2×10^{-1}
CaO	2×10^{-1}
CaCl ₂	3.3×10^{-1}
H ₂ SO ₄ conc.	2×10^{-3}
CuSO ₄ -CuSO ₄ · H ₂ O	1.3×10^{-2}
P ₂ O ₅	$< 2 \times 10^{-5}$
冷却 (-50°C)	3×10^{-2}
" (-90°C)	7×10^{-5}

主 要 材 料 の 時 價 (昭和十四年六月)

A) 薬 品

(數量を記せざる薬品は500瓦, 特記せざるものは國産品)

品 名	品 質	價格(圓)	品 名	品 質	價格(圓)
KOH	精 製 棒 狀	1.00	曹 達 石 灰		.75
”	純, アルコール精製	1.50	炭 酸 曹 達	純	.35
”	分 析 用	2.70	”	分 析 用	1.25
”	メ ル ク, 最 純	6.50	”	メ ル ク	3.00
NaOH	精 製 棒 狀	.47	無 水 炭 酸 曹 達	寫 眞 用	.38
”	純, アルエール精製	1.10	重 曹 局	方	.25
”	分 析 用	1.65	”	純	.45
”	メ ル ク, 分 析 用	5.50	”	最 純	.95
H ₂ SO ₄	比 重 1.84	.35	”	分 析 用	1.10
”	” 最純	.80	”	メ ル ク	1.70
”	メ ル ク	3.20	重 ク ロ ム 酸 加 里		.78
發 煙 硫 酸	50%	1.20	”	分 析 用	2.80
HCl	局 方	.28	ア ル コ ー ル 局 方, 約 80 %		.90
”	分 析 用	.95	無 水 ア ル コ ー ル 局 方		1.45
”	メ ル ク	3.70	”	メ ル ク	6.50
HNO ₃	純	.38	エ ー テ ル		.75
”	分 析 用	1.25	”	メ ル ク	4.80
”	メ ル ク	4.00	メ チ ル ・ ア ル コ ー ル	純	.60
NaCl	局 方	.28	”	最 純	1.40
”	分 析 用	1.45	”	メ ル ク	3.00
”	メ ル ク, 最 純	2.60	ア セ ト ン		.80
”	メ ル ク, 分 析 用	5.50	”	純	1.10
KCl		.70	”	分 析 用	4.10
”	最 純	1.35	”	メ ル ク	4.30
”	分 析 用	1.65	ベ ン ゼ ン		.45
”	メ ル ク	4.30	”	純	.90
硝 酸 銀		25.00	”	分 析 用	2.60
”	メ ル ク	58.00	”	メ ル ク	3.40
硝 酸 ニ ッ ケ ル	純	3.50	蟻 酸	80%	1.30
”	メ ル ク	5.20	”	85 %, メ ル ク	4.00
硝 酸 第 一 鐵		4.50	醋 酸	96%	.60
硝 酸 第 二 鐵		1.50	”	最 純	2.00
”	最 純	2.60	”	分 析 用	2.30
”	メ ル ク	5.50	ピ ロ ガ ロ ー ル		10.50
P ₂ O ₅		1.30	石 綿		.75
”	メ ル ク	7.80	”	良 品	3.30
CaCl ₂	乾 燥 用	.28	白 金 石 綿	20 % 1 瓦	2.20
”	純, 粒 狀	.60	バ ラ フ ィ ン		.50
”	最 純, 粒 狀	1.80	蜜 蠟		4.00
CaO		.30	脫 水 ラ ノ リ ン		1.40

B) その他の実験用品

品名	単位	価格(圓)	品名	単位	価格(圓)
ピツエイン	1本(約70瓦)	2.50	並硝子(三分管)	1 疋	.80
ラムゼー・グリーズ	10 瓦	2.80	テレックス()	1 本	.35
アビエゾン・コンパウンドQ	1瓶(700瓦)	34.00	”(毛細管)	”	3.00
”・ワツクスW	1本(約17瓦)	2.20	石英管(3分)	”	30.00
”・グリーズL	30 瓦	44.00	寒暖計(360°)	1 本	1.30
”・グリーズM	120 瓦	39.00	”(500°)	”	10.00
”・グリーズN	30 瓦	45.00	”(550°)	”	20.00
(以上外國品)			硬質ピーカー	1立入, 1個	.45
アビエゾン・コンパウンドQ	國產 200瓦	5.00	エレンマイヤー	”	.27
眞空ボンブ油	18 立	18.00			
			金	1 匁	14.00
液體酸素	1 立	5.00	白金	”	27.00
ドライアイス	1 疋	.50	銀	”	.27
ボンベ入水素	1000立ニツキ	2.00	銅	1 疋	4.00
”酸素	”	1.00	鐵	”	.25
”窒素	”	7.00	鉛	”	1.90
”炭酸瓦斯	10 疋	9.00	アルミニウム	”	4.40
			ニツケル	”	14.00
ゴム栓(6號)	1 打	.40	眞鍮	”	3.60
瓦斯ゴム管	50 米	6.90	ニクローム線	1 封度	20.00
コルク栓	徑16耗 100箇	1.00	水銀	100 瓦	.80

電線の番號と太さ

No.	B.S.	S.W.G.	B.W.G.	No.	B.S.	S.W.G.	B.W.G.	No.	B.S.	S.W.G.	B.W.G.
	mm	mm	mm		mm	mm	mm		mm	mm	mm
1	7.34	7.62	7.62	15	1.45	1.83	1.83	29	0.287	0.345	0.330
2	6.55	7.01	7.21	16	1.295	1.626	1.651	30	0.254	0.315	0.305
3	5.82	6.40	6.58	17	1.143	1.422	1.473	31	0.226	0.295	0.254
4	5.18	5.89	6.05	18	1.016	1.219	1.245	32	0.201	0.274	0.229
5	4.62	5.39	5.59	19	0.914	1.016	1.067	33	0.180	0.254	0.203
6	4.12	4.88	5.16	20	0.813	0.914	0.889	34	0.160	0.234	0.178
7	3.66	4.47	4.57	21	0.724	0.813	0.813	35	0.142	0.213	0.127
8	3.25	4.06	4.19	22	0.643	0.711	0.711	36	0.127	0.193	0.102
9	2.90	3.66	3.76	23	0.574	0.610	0.635	37	0.112	0.173	—
10	2.59	3.25	3.40	24	0.511	0.559	0.559	38	0.102	0.152	—
11	2.31	2.95	3.05	25	0.455	0.508	0.508	39	0.089	0.132	—
12	2.06	2.64	2.77	26	0.404	0.457	0.457	40	0.079	0.122	—
13	1.83	2.34	2.41	27	0.361	0.417	0.406				
14	1.63	2.03	2.11	28	0.320	0.376	0.356				