

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)。

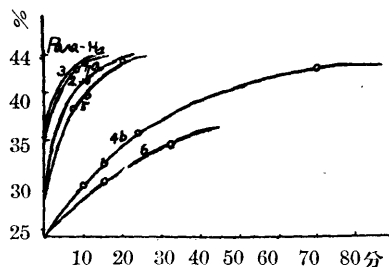
併し單に水素を上記の溫度に冷却したるのみにでは室溫の平衡を持続して $p\text{-H}_2$ を濃厚になし得ない。

(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

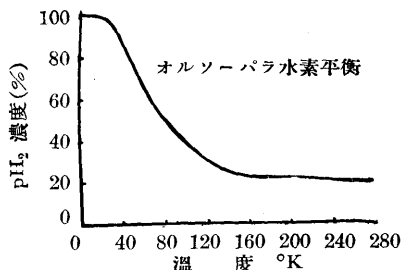
(1932)) がある。活性炭はガス吸収用粒狀 (米粒位) の

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。

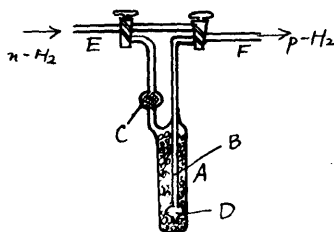


3; 骨炭 時間
2; 活性炭 II PTH (市販)
7a; 砂糖炭 (灰分0.02%) (特製)
5; 木炭 (Magnus)
4b; ココア炭 灰分<0.02%)
6; 砂糖炭 (Frumkin) (灰分0.02%)。

第三十三圖



第三十二圖



第三十四圖

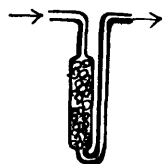
先づ電解水素は conc. H_2SO_4 と solid KOH を通じこれを $400^\circ\sim 800^\circ\text{C}$ に加熱した Pt-asbestos を通して注意深く O_2 を取り P_2O_5 (液體空氣トラップが尙良い) で乾燥し次に觸媒室に入れる。第三十四圖の A は觸媒室で約 100 cc 位が適當で活性炭を充たす。A はパイレツクス・ガラスで作るとよい。活性炭は其の儘では活性度が弱いから A を $450^\circ\sim 1000^\circ\text{C}$ (溫度高き時は A を石英で作る) に加熱して 50~100 時間高度眞空に引く。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

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

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

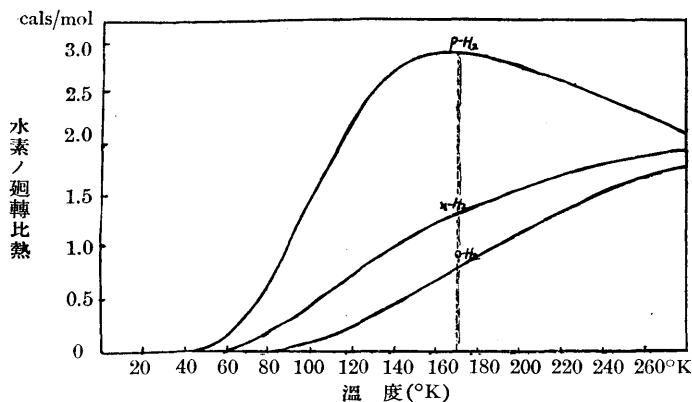
以上は $p\text{-H}_2$ の製造であるが、 $o\text{-D}_2$ も同様にして作り得る。 D_2 の時は平衡關係が異り、室温では $o\text{-D}_2$ が 67% で $p\text{-D}_2$ が 33% で、低温になるにつれ $o\text{-D}_2$ が濃厚となり液體水素では約 98% $o\text{-D}_2$ となる。これを製する觸媒は同じく活性炭を用ふ (A. a. L. Farkas, *Proc. Roy. Soc.*, [A] 144, 481 (1934))。

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よい。

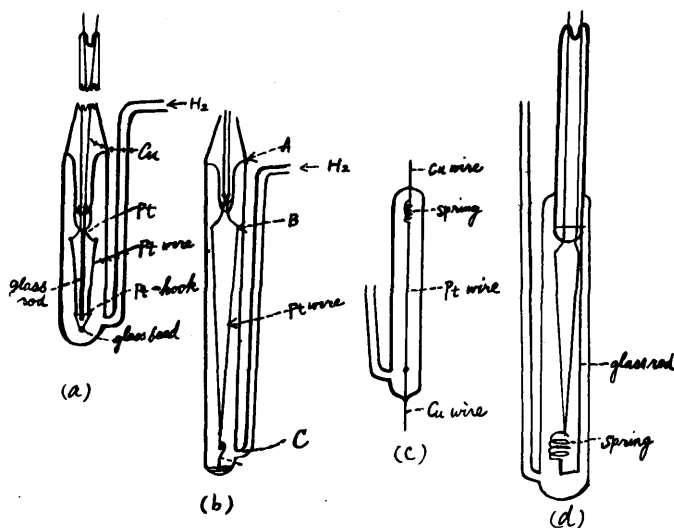
以下實驗方法に就いて述べよう。

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)

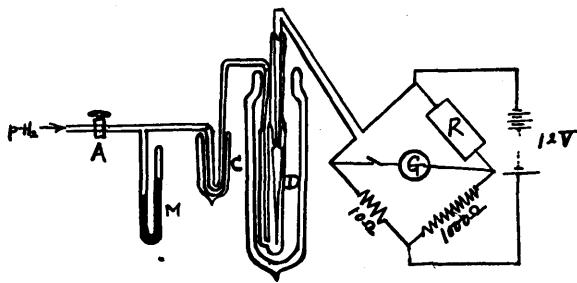


第三十七圖

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。)

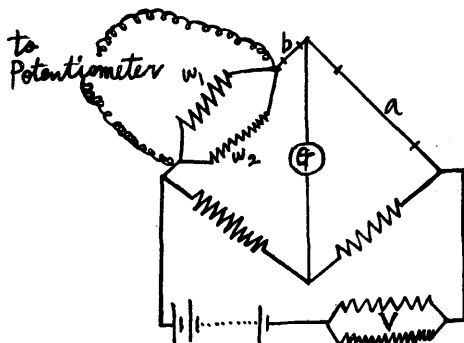


第三十八圖

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

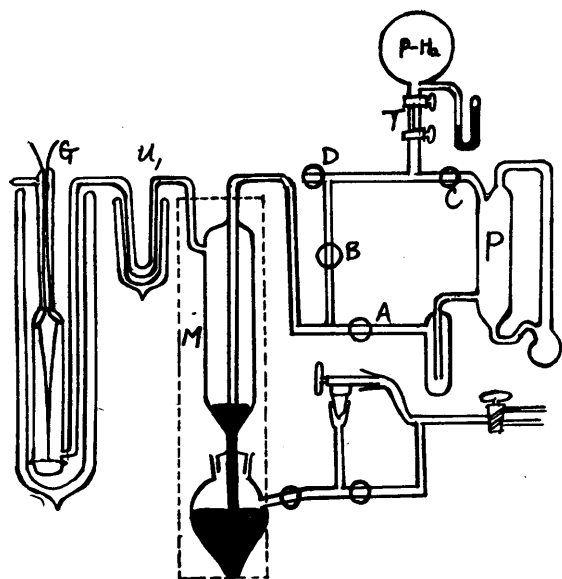
第三十八圖で D が Conductivity cell, A から被檢水素を D に 目的の壓に入れる。其の壓は M の水銀壓力計で讀む (Capillary depression の注意 A.W. Porter, *Trans. Farad. Soc.*, 29, 702 (1933)); Cawood a. Patterson, *ibid.*, 514 (1933)). $\frac{1}{10}$ mm.迄精密に調節出来る様に A の活栓は Wohl 式 (緒方, 近藤, 化學實驗操作法 137頁 (昭和7年)) にする。 $\frac{1}{10}$ mmHg 迄精密に讀めば p-H₂ 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, u₁, 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