

熱 擴 散 と 同 位 元 素 の 分 離

佐 藤 一 雄

目 次

緒 言	a) 氣體混合物の分離
〔I〕 Ibbs 等の古典的研究	b) 液相に於ける分離
〔II〕 Clusius 及 Dickel の Trennrohr	〔V〕 Trennrohr による同位元素の分離
〔III〕 Trennrohr に對する定量的研究	a) 單原子氣體の同位元素の分離
a) 輸送量に對する諸因子の影響	b) Cl の同位元素の分離
b) 最終濃度に對する諸因子の影響	c) C の同位元素の分離
c) 連続分離法	d) 液相に於ける同位元素の分離
d) 階段分離法	〔VI〕 Trennrohr 法の應用
e) 分離成立時間	文 献
〔IV〕 Trennrohr による混合物の分離	

緒 言

二成分より成る氣相又は液相の混合物に於てその溫度が各處均等であるならばその内一成分の濃度も亦各處同一であるべきである。然るに今場所により溫度が異ると濃度も亦場所によつて變るといふ事實がある。この現象を熱擴散 (Thermal diffusion, Thermodiffusion) と云ひ、一般に重い分子は低溫部へ、軽い分子は高溫部へ移動する傾向がある。この現象については最初 Ludwig (1856) 及 Soret (1879) が何れも溶液に關して各獨立に報告してゐる。Ludwig-Soret 効果と呼ばれるのがそれである。次いで Enskog (1911)¹⁾ 及 Chapman (1916)²⁾ は各獨立に氣體分子運動論の計算中に理論的にこの現象の存在を豫言し、Chapman 等 (1917) は直ちにこれを実験的に確めることが出来た。その後この現象は Chapman の理論的指示の線に沿うて主として英國に於て實驗的研究が進められ、殊に Birmingham の Ibbs の研究室に於ては 1921 年以來最近 (1939) に至る迄多數の尊い業績が擧げられて來た。然しこの効果はその量に於て非常に僅少であつて從來主として氣體分子の力學的性質探究の補助手段として利用せられたに止まり、一般的には殆んど顧られる處はなかつたのである。

然るに一昨年 (1938) 獨逸 München に突如顯はれた方法はこの貧弱な熱擴散現象を一躍同位元素分離の最鋭武器として世の視聽の尖端に上せたのである。Clusius 及 Dickel (1938^{III}) は混合氣體の爆發に關する研究中遭遇せる不可解な事實に暗示を受けて熱擴散による混合物の有效な分離が可能であることを知り、これが細密なる定量的研究を遂げて竟に困難なる同位元素分離に劃期的な方法を提供し、こゝに熱擴散研究と同位元素分離との歴史に鮮やかな飛躍をもたらせたのである。この方法が最初發表されて以來今日迄約一年半の間に主として獨逸及米國に於て發表された理論的並に實驗的業績の數は古い方法の 20 年間の數を凌駕してゐる。今後はこれが工業的實用方面にまで考慮が廻されるものと考へられる。

本文は先づ古い方法に關する業績の概略を省み、然る後新しい方法に關する Clusius 及 Dickel の詳細なる定量的研究の一部と世界各地に於ける最近までの研究狀況とを紹介せんとするものである。

【I】 Ibbs 等の古典的研究³⁾

a. 二種類の氣體が初め一定温度に於て一様に混合されてゐる時、これに温度勾配を與へると熱拡散により重く大きい分子(質量 m_1 , 徑 σ_1)は低温部へ軽く小さい分子(質量 m_2 , 徑 σ_2)は高温部へ移動せんとする傾向を生ずる。この熱拡散(擴散係數 D_T)によつて生じた分子の移動は逆に普通の擴散(擴散係數 D_{12})によつて均一状態に引戻されんとし、結局兩作用の均衡を保つ點に於て定常状態となり、その時の濃度勾配は温度勾配の大きさによつて定まる。又一定の温度勾配に於ける熱分離は Chapman の理論²⁾により各成分氣體分子の質量及徑の比 m_1/m_2 , σ_1/σ_2 , 各成分の含量の比 λ_1/λ_2 ($\lambda_1 + \lambda_2 = 1$) 及び異種の分子間に働く力の場の性質に關係する。分子が剛彈性球 (rigid elastic sphere) なる時熱分離は最大で、斥力が距離の 5 乗に逆比例する Maxwell 分子にあつては零になる。 $D_T/D_{12} = k_T$ を熱分離係數と稱し、これを以て熱分離の大きさを定める。

Chapman によれば與へられた混合物に對して k_T は各成分の温度及濃度と次の關係にある。

$$k_T = -\frac{d\lambda_1}{d\ln T} = \frac{d\lambda_2}{d\ln T}$$

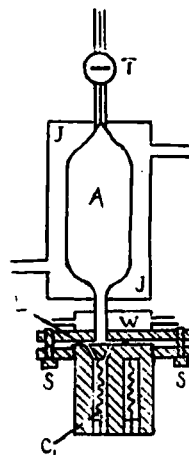
k_T の値は一方實驗的に上式から求められ、他方各成分氣體分子を剛彈性球とみなしてそれらの m_1/m_2 , σ_1/σ_2 及 λ_1/λ_2 等から Chapman-Hainsworth の式によつて理論的に求められる。この k_T の實驗値と理論値との比をとつて R_T とすれば、これは明かに分子間の力場と關係があり、分子の種類が一定ならばその組成に無關係な恒數である。 R_T を熱分離比 (thermal separation ratio) といふ。

$$R_T = \frac{k_T(\text{實驗})}{k_T(\text{剛彈性球})}$$

熱拡散の古い研究は總て以上の見地に立脚し専ら分子の性質を知る一つの手段として利用せられ、分離效果の實用性などは殆んど問題にならなかつた。僅かに Mulliken (1922)¹⁰⁾ が超遠心分離法と比較して同位元素分離の可能性を論じたことがあるに過ぎなかつた。

b. 古い研究に用ひられた熱拡散の装置は大部分、各々高温 T_1 及低温 T_2 に保たれた二つの氣體容器を細い管で連絡したものであつた。容器の一つが普通そのまゝ、分析用の槽になつて居り氣體の熱傳導率測定から混合物の組成を定めるのである。第1圖は Ibbs 等によつて用ひられた装置であつて⁹⁾、この種の代表的な一例である。高温部は内容 4cc の硝子製圓筒にして水蒸氣で加熱され、低温部は Shakespear の Katharometer をなし内容約 1cc、室温の流水で冷却されてゐる。對流による攪亂を防ぐ爲め高温部が必ず低温部の上にあるのが古い方法の特徴である。

Chapman の理論との比較が先づ Chapman 及 Dootson (1917)によつて $H_2 + CO_2$, $H_2 + SO_2$ の混合物について試みられ、豫期通り k_T は分子を剛彈性球とみなした時の約半分であつた。Ibbs (1921)⁹⁾ も $H_2 + CO_2$ について流動法を試み組成の變化に無關係に R_T が一定なることを確め、又 (1925) $He + A$, $H_2 + A$ について熱分離が大體 $\log(T_1/T_2)$ に比例することを示し、實驗的研究の方向を確立した。かくしてこの方法は分子力場の性質の研究に主として用ひられ、例へば H_2 よりも He の方が hard であることが A との混合物 (Ibbs, 1925) 及 CO_2 との混合物 (Elliott 及 Masson,



第1圖
Ibbs の熱擴散
測定裝置

1925)によつて確められた。又 H_2-CO , N_2O-CO_2 の如き Isoster の組をなす分子については熱分離効果にも差異が殆んど認められなかつた (Ibbs 及 Underwood, 1927)。特殊な場合として CO_2 は 145° に於て soft な分子から hard な分子へ轉移することが認められ、粘度の測定によつても再認された (Ibbs 及 Wakeman, 1932)。

以上は何れも常温と $300\sim 500^\circ$ との間の熱拡散であつたが、更に低温度に於ける分子の性質を見る爲め常温と -190° までの低温との間の熱分離が試みられた。 H_2 , N_2 , He, Ne 及 A の各2種の氣體間の混合物について得られた結果は、hard な分子とは液化点低く k_T が低温に於ても低下しないものであることを示した (Ibbs, Grew 及 Hirst, 1929-31)。最近稀有瓦斯の全部について更に系統的な研究が遂げられ第一表の如き秩序正しい結果が得られた (Ibbs, Atkins 及 Bastick, 1939)⁹⁾。Rn についてはその量が少いため特別の注意の下に、最も soft な粒子であることが確められた (Harrison, 1937)⁷⁾。又 H_2 と D_2 とはその質量の差によつて當然効果を異にすると期待されたのであるが、 N_2 との混合物について研究された結果は兩者その力場を等しくするといふことになつた (Grew 及 Atkins, 1936)。Blüh 等 (G. 及 O. Blüh 及 Puschner, 1934, 1937)¹⁾ は分析に干渉計を用ひて以

上の諸実験とよく一致した結果を得た。又 Emmett 及 Schultz (1932, 1933)⁴⁾ は化學平衡の測定に當つて熱拡散現象の起り得べきことを指摘し、静置法と流動法とによる平衡恒数の不一致を説明し得ると論じた。尙液體系にあつては電解質溶液について若干の実験が行はれ、濃度變化を電氣傳導度 (Chipman, 1926) 或は光の屈折率 (Tanner, 1927) を以て測つてあるが、効果が僅少な爲め有用な結果は得られてゐない。液體系に於ける理論的考察は主として熱力學的立場から van't Hoff (1887), Porter (1927) 及 Hartley (1931)⁶⁾ によつてなされてゐる。

第一表 稀有瓦斯混合物に於ける熱分離

	He	Ne	A	Kr	Xe
He		0.80	0.65	0.63	0.59
Ne	11.4		0.54	0.51	0.43
A	9.0	7.9		0.19	0.17
Kr	8.7	7.6	5.7		0.08
Xe	8.3	7.0	5.6	5.3	

thermal separation ratio
 k_T

 S_{12}

repulsive force index

$$R_T = \frac{k_T(\text{實驗})}{k_T(\text{剛弾性球})}$$

$$R_T = \frac{13}{10} \left(\frac{S_{12}-5}{S_{12}-1} \right) \quad (\text{Chapman})$$

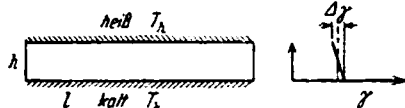
[II] Clusius 及 Dickel の Trennrohr¹²⁾³⁵⁾

a. 一昨年(1938¹¹⁾) Clusius 及 Dickel は熱拡散による氣體及同位元素分離の新しい方法を發表した。その詳細は追々開陳して行くが要するに垂直に立てた半径 r 長さ l なる硝子管の中央に電熱線を張り、管を外から流水で冷却し電熱線に電流を通じて加熱し、その中に氣體混合物を入れたものであつた。混合物の成分は最初熱拡散によつて熱線と硝子壁との方向に分離せられ、次いで對流によつて互に反對方向に動き、最後に底は重い成分に富み天井は軽い成分に富む様になる。初め豫備實驗として第二表の様な混合物の分離が1氣壓に於て行はれたが、その結果は從來如何なる方法にも見られない著しい効果を示した。殊に同位元素が別々に一方へ片寄つてその完全な分離の可能性を示したことは特に注目に値する事實である。分析は化學的方法又は密度測定法によつて行はれた。又各成分の濃縮速度は1日約20ccであつた。かくして從來餘り顧られなかつた熱拡散現象の分離作用が始めて實用性を帯びて來たのである。

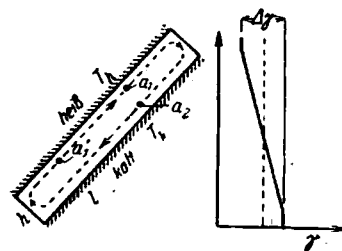
b. この新しい熱拡散分離法の原理を解説すれば次の通りである。第2圖の如く高さ h 長さ l なる断面矩形の管を水平に横たへ、その中に二成分の氣體混合物があるとす。溫度が各處

第二表 熱拡散の新しい方法による混合物の分離

最初の混合気体	管の直径 cm	管の長さ m	温度差 °C	分離気体の組成	
				下 端	上 端
1. 25% Br ₂ 75% He	1.5	0.65	約 300	100% Br ₂ (液体)	100% He
2. 40% CO ₂ 60% H ₂	1.0	1	約 600	100% CO ₂	最初の混合物と同じ
3. 空気 (20% O ₂ 80% N ₂)	0.84	1	約 600	42% O ₂ (A に富む)	"
"	0.84	2.9	約 600	85% O ₂ (A に富む)	"
4. Ne (原子量 20.18) (9.7% ²² Ne 0.3% ²¹ Ne 90.0% ²⁰ Ne)	0.84	2.6	約 600	原子量 20.68 (31.0% ²² Ne 0.6% ²¹ Ne 68.4% ²⁰ Ne)	"
5. HCl (分子量 36.47) (23% H ³⁷ Cl 77% H ³⁵ Cl)	0.84	2.9	約 600	分子量 36.80 (40% H ³⁷ Cl 60% H ³⁵ Cl)	"



第 2 図



第 3 図

一様ならば勿論或る特定成分の濃度 λ^* は高さ h に無関係であるが、今管の上側を T_h に熱し、同時に下側を T_k に冷却すれば、熱の流れは所謂熱拡散を起して軽い分子を上へ重い分子を下へ集め上下の間に濃度差 $\Delta\lambda$ を生ずる。これだけならば分離効果は少なく、同位元素分離に例をとれば温度勾配 $1000^\circ/\text{cm}$ につき1%以下である。熱拡散の古い方法はすべてこの形式であつた。然るに今同じ管を第3図の如く傾けたとする。すると熱の流れは熱拡散と同時に対流を起させ、熱拡散により分離せられた気体は互に反対方向に動いて分離効果は著しく増大させられるのである。即ち高温側の素容積 a_1 は軽い氣體に富み、反対に低温側の素容積 a_2 は重い氣體に富んでゐる。 a_2 は a_1 に比し重いから下へ下がれば a_1 はいはバサイフンの作用によつて上へ引上げられ一轉して低温側へ下りて来る。するとその中の比較的軽い部分は管を横切つて高温側へ擴散し、比較的重い部分のみ下へ運ばれる。かくしてこの作用が断えず繰返される間に軽い成分は常に高温側から上へ、重い成分は常に低温側から下へと運ばれ、遂に管の両端の濃度差は前の場合より遙かに大きい $\Delta\lambda$ といふ値になる。古い方法が温度勾配を縦にとつたのに対し、この新しい方法は温度勾配が横にある。古い方法が対流による攪亂を避けたのに対し新しい方法は対流を利用して分離をたすけたといふ相違がある。

上の説明から明かな如くこの分離作用は管の長さ、冷熱二壁間の距離及対流速度に關係する。管の長さは断面に比し長い程よい、対流速度は擴散速度と同じ程度なるを要する。これは

* 今後 λ は或特定一成分のみに關する濃度を表はす。圖中に現れる y と同じものと承知されたい。

管の傾きで加減出来る。次に冷熱二壁間の距離については次の擴散式によつてその大きさを概算することが出来る。

$$\overline{dx^2} = 2Dt,$$

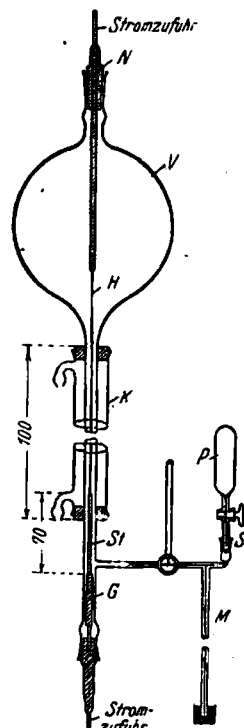
こゝに $\overline{dx^2}$ は粒子の平均自乗變位, D は擴散係數 (cm^2/sec), t は時間 (sec) である。今熱擴散が大體 0.1 sec の間に成立すべきものとし、氣體の擴散係數が一氣壓に於て大體 $0.7 \text{ cm}^2/\text{sec}$ なりとすれば上式から dx は大體 0.4 cm となる。一方次に述べる直立の管へ煙を入れて觀察した處では對流速度は大體 $20 \text{ cm}/\text{sec}$ であつたから、熱擴散成立の時間 0.1 sec の間に分離した部分は約 2 cm ずれることになり適當な大きさであると考へられる。

c. かくして最初に用ひられた装置は第4圖の如きもので、これを Trennrohr (分離管) と名づけた。外から流水で冷却した硝子管が“冷たい壁”, その中心に張られた電熱線が“熱い壁”である。硝子管の内徑は上の概算通り 0.8 cm 又は 1.0 cm, 管の長さは有效部分が 93 cm であつた。恰度 Liebig の冷却器の中心に電熱線を張つた様なものである。管の上端は内容約 1 l の硝子球に連り、こゝに最初氣體混合物を入れておく。管の下端は毛管活栓を通じてガスビュレットに連絡してゐる。電熱線は徑 0.3 mm のニクロム線 (必要に応じて白金線又はタングステン線をも用ひる) を用ひ、加熱時にもたるまない様に下端に錘を附し水銀溜の中に懸垂してある。

Groth (1939 IV)¹⁷⁾ はこの方法を從來の同位元素分離法と比べる爲め Hertz の方法との比較試験を行つた。Xe は種々の同位元素の混合物であるが、12段から成る Hertz の擴散ポンプの中へ 2.0 mm Hg の Xe を入れ 40 時間働かせて原子量が 0.5 變化する。同じ成績が Trennrohr の場合は 1 氣壓で得られる。管は内徑 12 mm, 長さ 2.5 m であつて、電熱線はタングステンを用ひて 1000° に加熱し、40 時間で原子量が同じく 0.5 變化した。溫度を 1650° に上げると管の長さは 1 m のもの 1 本で Hertz のポンプ 12 段組に對抗することがわかつた。

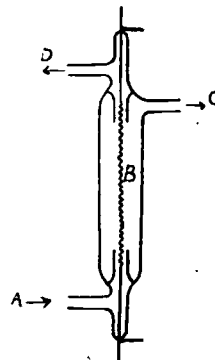
【III】 Trennrohr に對する定量的研究³⁵⁾

Clusius 及 Dickel は豫備實驗によつてこの方法の同位元素分離へ應用し得べき確信を抱くに至り、その性能に關し系統的な多くの考察と實驗とを行つた。その中から重要な點二三を摘



第4圖
Trennrohr

* Ibb's の用ひた最初の装置(右圖)³⁾ がこれに酷似してゐるのは甚だ注目すべきことである。たゞ重い成分も軽い成分も同じ方向に押流したため自然對流を見逃したのは返す返すも惜しいことであつた。



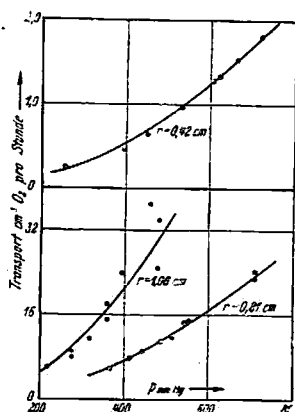
録することにする。実験に用いた装置は第4圖と同じものであつて、熱分離に於ける特定成分の輸送量到達し得べき最終濃度及分離成立の時間等に對する諸因子の影響を検し、實際運用上有效なる手段につき考察を進めたものである。

a) 輸送量に對する諸因子の影響 今空氣を例にとり、一定時間の後管の中の O_2 の濃度が $x\%$ に達したとする。管の容積を v cc, その中の壓力を p_x とすれば、單位時間に硝子球から管に入り込んだ O_2 の量即ち O_2 の輸送量は次式であらはされる。

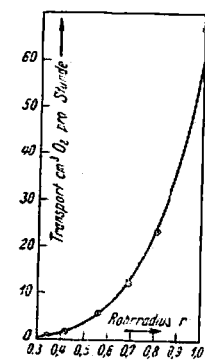
$$n = \frac{v(x-20.9)}{100 \cdot 760 \cdot z} p_x \text{ cc/時間} \quad (a. 1)$$

この輸送量の氣體の壓力、管の太さ及溫度差による影響は第5, 6及7圖に示される様であつた。溫度差一定の場合にはこれらの結果は次式で表はされる。

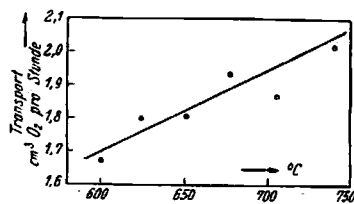
$$n = ar^4 p^2 \quad (a. 2)$$



第 5 圖
輸送量と壓力との關係
 $T = 690^\circ \pm 20^\circ C$



第 6 圖
輸送量と管徑との關係
 $p = 710 \text{ mm Hg}$
 $T = 690^\circ C$



第 7 圖
輸送量と溫度との關係

この事實は次の様に考へれば容易に説明される。特定成分の輸送量は全氣體の流速に比例する。Poiseuille の法則によれば半径 r の管中の流速 V' は次の様になる。

$$V' \sim r^4 F$$

こゝに F は流れを起す力であつて、こゝでは冷熱兩氣體の密度差であるから壓力に比例する。

$$V' \sim r^4 p$$

又單位容積に存在する粒子の數は壓力に比例する故結局上式を得る。

$$n \sim V' p \sim r^4 p^2$$

溫度の影響は簡單ではない。熱線の溫度は對流の速度と熱擴散による濃度差とに左右される。前者即ち V' は密度差、從つて狭い範圍では溫度差 ΔT に比例し、又濃度差は第1節の式から $\ln T_h/T_k$ (T_h, T_k は夫々高溫及低溫) に比例する。これは $T_h - T_k$ が小さい時 $(T_h - T_k)/T_k = \Delta T/T_k$ に等しいと置き得る。故に

$$\text{溫度差小なる時には } n \sim \Delta T^2/T_k \quad (a. 5)$$

溫度差大なる時は粘度等の變化も考へねばならず簡單ではない。

b) 最終濃度 (分離傾度) に對する諸因子の影響 混合氣體中一成分の最初の濃度を λ_a とし、或時間後管の一端に於けるその最終濃度を λ_e とすれば、 $(\lambda_e - \lambda_a)/l_w$ (l_w は管の有効長)

をその場合の分離傾度と稱する。有効長 93 cm の管について空気の分離を行ひ、分離傾度と管の太さ、壓力及溫度差との關係を見て次の結果を得た。

管の太さの影響は第 8 圖の如く太さの 4 乗に逆比例する。

$$\lambda_e - \lambda_a \sim r^4 \quad (b. 1)$$

これは次の様に説明される。今一つの断面に於て一つの分子が熱線から冷壁に達する時間は擴散式により次の如くである。

$$\Delta t = \frac{r^2}{2D} \quad (b. 2)$$

又管を流れる氣體の容積は r の 4 乗に、その線速度 c は r の 2 乗に比例する。

$$c = \frac{dl}{dt} = ar^2 \quad (b. 3)$$

二式を組合せると一つの分子が熱線から冷壁に達する迄に管に沿うて動く距離が導かれる。

$$dl = \frac{a}{2D} r^4 \quad (b. 4)$$

この距離の逆数が濃度減少の傾度に比例する。

$$\frac{\lambda_e - \lambda_a}{l_w} \approx \frac{d\lambda}{dl} \sim \frac{1}{dl} = \frac{2D}{ar^4} \sim r^{-4} \quad (b. 5)$$

實驗の示す如く管が細くなるとこの法則は當はまらなくなる。これは細い管では對流速度が小さくなつて、上式では無視した管に沿ふ擴散が濃度差の増大を妨げるからである。

壓力の影響は實驗の結果第 9 圖の如くなり、壓力の或範圍内では次式が成立する。

$$\lambda_e - \lambda_a \sim p^{-2} \quad (b. 6)$$

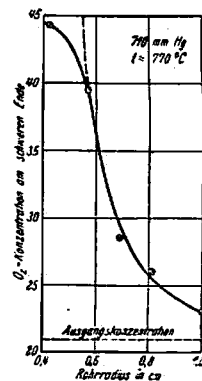
上と同様對流速度が大で管に沿ふ擴散のない場合を考えると、對流速度は p に比例し

$$\Delta l / \Delta t \sim p \quad (b. 7)$$

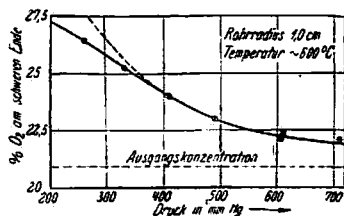
又管を横切る擴散の擴散係数は p に逆比例する。

$$\Delta t = \frac{r^2}{2D} \sim \frac{r^2}{2} p \quad (b. 8)$$

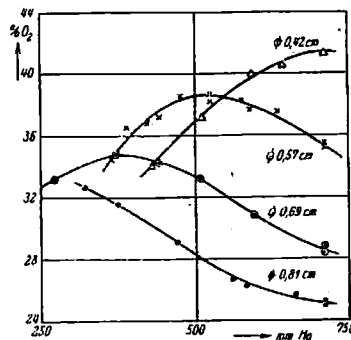
二式を組合はせて



第 8 圖
最終濃度と管
徑との關係



第 9 a 圖



第 9 b 圖

最終濃度と壓力との關係

$T = 690^\circ\text{C}$

$$dl \sim \frac{r^2}{2} p^2 \quad (\text{b. 9})$$

前と同様にして

$$\frac{\lambda_a - \lambda_b}{l_w} \approx \frac{d\lambda}{dl} \sim \frac{1}{dl} \sim p^{-2} \quad (\text{b. 10})$$

この式は管径大にして壓力大なる時、即ち對流速度の大なる時にのみ當はまり、壓力小なるに従ひ分離傾度はよいが、第9圖 (b) の如く、管が細く壓力が小さくなつて對流に比し管に沿ふ擴散が旺になると逆に分離傾度は下り、その間に極大點がある。この極大は管径大なる程壓力小なる方へ移動してゐる。

温度の影響はこゝでは輸送量の場合より更に複雑である。實驗結果は第10圖の如くであつた。

c) 連續分離法 Trennrohrの方法は又液体の精溜の様に連續的に行ふことも出來よう。第11圖によつてこの操作を定量的に考察してみる。管の中では冷熱二壁の間を單位時間に常に m なる量の氣體が循環してゐるとする。そこへ重い成分の濃度 λ_a なる混合氣體 q を注ぎ込み、上端から濃度 λ_l なる軽い氣體 y を、下端から濃度 λ_b なる重い氣體 x を取出しこの間に定常狀態が成立したとする。

$$q = x + y \quad (\text{c. 1})$$

新しい混合氣體は管中で λ_a と同じ組成を有する場所(例へば圖中冷壁に沿ふ濃度 λ_k の場所、 $\lambda_a = \lambda_k$) から注ぎ込むこととする。今その注入口から下の方だけを考へると次の關係がある。

$$\begin{array}{llll} \lambda_a \text{ なる濃度の氣體} & x+m & \text{が流入} & \\ \lambda_b \text{ " " " " " } & x & \text{流出} & \\ \lambda_h \text{ " " " " " } & m & \text{" "} & \end{array}$$

こゝに λ_h とは注入口の冷たい氣體(濃度 $\lambda_k = \lambda_a$) と平衡にある熱い壁の氣體の濃度である。それ故次の式が成立する。

$$(x+m)\lambda_a = x\lambda_b + m\lambda_h$$

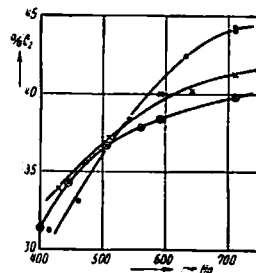
$$\therefore x = \frac{m(\lambda_a - \lambda_h)}{\lambda_b - \lambda_a} \quad (\text{c. 2})$$

又同様にして注入口の上半部では

$$\begin{array}{llll} \lambda_h \text{ なる濃度の氣體} & m & \text{が流入} & \\ \lambda_a \text{ " " " " " } & y & \text{" "} & \\ \lambda_l \text{ " " " " " } & y & \text{流出} & \\ \lambda_a \text{ " " " " " } & m & \text{" "} & \end{array}$$

$$\text{故に} \quad m\lambda_h + y\lambda_a = y\lambda_l + m\lambda_a$$

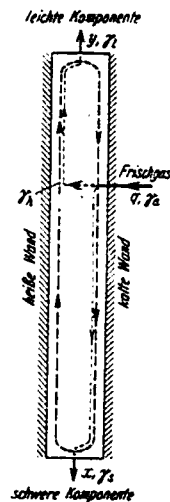
$$\therefore y = \frac{m(\lambda_a - \lambda_h)}{\lambda_a - \lambda_l} \quad (\text{c. 3})$$



第 10 圖
最終濃度の等温線

$$r = 0.42 \text{ cm}$$

• 745°C, × 620°C, ○ 680°C



第 11 圖
連續分離法

然るに前の a) を見れば, $m(\lambda_a - \lambda_b)$ は輸送量 n を表はすことがわかる.

$$n = m(\lambda_a - \lambda_b) \quad (c. 4)$$

それ故上の二式は, Trennrohr からの流出量は輸送量を流入, 流出両氣體の濃度差で割つたものに等しいといふことを表はしてゐる. これらの関係によつて必要な濃度の氣體を取出す方法が計算出来る.

例. 管の中で20.9%の O_2 を含む空氣から1時間に5ccの O_2 が輸送されるとすれば, $n = m(\lambda_a - \lambda_b) = 5$. 故に下端から取出し得る氣體の量は1時間に

純粹 O_2 ならば

$$5/(\lambda_a - \lambda_b) = 5/(1 - 0.209) = 6.32\text{cc},$$

40% O_2 を含むものならば

$$5/(0.40 - 0.209) = 26.2\text{cc}.$$

である.

d) 階段分離法 上の流出量の式

$$x = \frac{m(\lambda_a - \lambda_b)}{\lambda_a - \lambda_b} \quad (d. 1)$$

に於て $\lambda_a - \lambda_b$ は熱擴散による分離率であつて Enskog や Chapman の理論により $\lambda_a(1 - \lambda_a)$ に比例する. 故に

$$x \sim \frac{m\lambda_a(1 - \lambda_a)}{\lambda_a - \lambda_b} \quad (d. 2)$$

純粹な成分を取出す場合には $\lambda_a = 1$ であるから,

$$x \sim m\lambda_a \quad (d. 2)$$

即ち流出量は循環量一定ならば初めの濃度 λ_a に比例するが, 僅かしか存在しない同位元素の濃縮の如き場合には λ_a は非常に小さく, この場合には m を大きくする工夫をする外ない. その爲めに装置を大きくする必要はなく, 適當に設計された管をいくつか組合はせればよい. この様にして始めて稀な同位元素の分離が可能になると思はれる.

先づこゝに温度差は何れの場合も一定と考へる. そして第12圖の如く一組の分離管を組立てたとする. 管1では m_1 なる量の氣體が循環し, 管2では m_2 が, 以下同様. 又初めの濃度 λ_a なる混合氣體が管1に入り, その下端から λ_{s1} となつて出てその x_1 量が管2に入る. 管2の下端から λ_{s2} となつてその x_2 量が管3に入る, 以下同様. かくして各管毎にその流出量は

$$x_1 \sim \frac{m_1\lambda_a(1 - \lambda_a)}{\lambda_{s1} - \lambda_a} \quad (d. 3)$$

$$x_2 \sim \frac{m_2\lambda_{s1}(1 - \lambda_{s1})}{\lambda_{s2} - \lambda_{s1}}$$

...

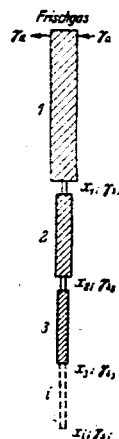
そして定常状態になれば管から管へ流れる特定成分の量は各所に於て等しかるべき筈である.

$$x_1\lambda_{s1} = x_2\lambda_{s2} \quad (d. 4)$$

これらの関係から m の比が求められる.

$$m_1 : m_2 = \lambda_{s1}(1 - \lambda_{s1})\lambda_{s2}(\lambda_{s1} - \lambda_{s2}) : \lambda_a(1 - \lambda_a)\lambda_{s1}(\lambda_{s2} - \lambda_{s1}) \quad (d. 4)$$

$$m_2 : m_3 = \lambda_{s2}(1 - \lambda_{s2})\lambda_{s3}(\lambda_{s2} - \lambda_{s3}) : \lambda_{s1}(1 - \lambda_{s1})\lambda_{s2}(\lambda_{s3} - \lambda_{s2})$$



第12圖
階段分離法

これに上來の定量的實驗の知識を適用して裝置の必要な大いさを計算する。次の例によりその道筋が判ることゝ思はれる。

例. 今通常の Ne (約10%²²Ne) から出發して重い Ne を分離しようと思ふ。豫備實驗により、半径0.7cm, 長さ5m の管1本で或る溫度差に於て ²²Ne の輸送量が3cc, 最終濃度が30%²²Ne であつた。今3本の管を用ひ、1本目の終に30%²²Ne, 2本目の終に60%²²Ne, 3本目の終に98%²²Ne になる様に裝置を設計しようと思ふ。

首先づ $m_1: m_2$ 及 $m_2: m_3$ を求めるにあたり, $\lambda_a=0.1$, $\lambda_{a1}=0.3$, $\lambda_{a2}=0.6$, $\lambda_{a3}=0.98$ を用ふれば,

$$m_1: m_2: m_3 = 6.22: 2.00: 1$$

を得る。異なる管の中を流れる氣體の量がこの條件を満たす爲めには、各管の半径はその流量の4乗根に比例しなければならぬ (Poiseuille の法則)。

$$r_1: r_2: r_3 = \sqrt[4]{6.22}: \sqrt[4]{2.00}: 1 = 1.58: 1.19: 1$$

又一方、一定の太さの管で順次上の如き濃度差を生ずるに必要な管の長さは次の比になる*。

$$l_1: l_2: l_3 = 2.74: 2.49: 7.11$$

然るに分離率は管の半径の4乗に逆比例するから (b. 5) 各 r_1 , r_2 , r_3 なる半径の管では結局必要な長さは次の様になる。

$$l_1(r_1): l_2(r_2): l_3(r_3) = 2.74: \frac{2.49}{3.11}: \frac{7.11}{6.22} = 2.74: 0.80: 1.14$$

1本目の管を豫備實驗と同じ半径0.7cm, 長さ5m のものとすれば、夫々の管の大きさは次の様になる。

$$l_1 = 5.00 \text{ m} \quad l_2 = 1.46 \text{ m} \quad l_3 = 2.08 \text{ m}$$

$$r_1 = 0.70 \text{ cm} \quad r_2 = 0.53 \text{ cm} \quad r_3 = 0.45 \text{ cm}$$

それらの全長は合計8.54m となるが、もしこれを全部半径0.7cm の管1本で行はうとすれば22.5m を要する。

$$5.00 \times \frac{2.74 + 2.49 + 7.11}{2.74} = 22.5$$

この様な各種の徑を持つ管を組合せる代りに、徑も長さも等しい單位管を適宜並列して用ひてもよい。

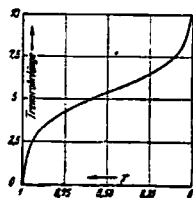
e) 分離成立時間 今迄は時間に無關係な定常状態についての話であつたが、この定常状態が、どの位の時間で達せられるかといふことは實用上には極めて大切な問題である。今最初 λ_a なる濃度から出發して取出口に於て所要の濃度 λ_e に達する迄の時間 t を分離成立時間とする。この時間 t と濃度變化 $\lambda_e - \lambda_a$ や裝置の大きさとの關係、又これを短縮する方法を考へてみる。

Trennrohr の上端は充分大きな瓦斯溜めに連絡してゐて斷えず新しい瓦斯が補給されるとすれば、上端は常に λ_a なる濃度を保有し濃度變化は重い成分について下端でだけ起り、時間と共に或る濃度勾配で漸次上に及んで來る。今實用上の問題を取扱ふ爲め對流が充分大きく逆擴散はないものと假定し、又分離係數 k_T も略一定と做し得る濃度範圍を取扱ふものとする。そ

* Enskog の理論⁶⁾ を基礎にして次の式が導かれる。

$$t = \frac{l}{K} \cdot \frac{\mu_1 + \mu_2}{\mu_1 - \mu_2} \ln \frac{T_k}{T_h} \ln \frac{\lambda_{a1}(1 - \lambda_{a2})}{\lambda_{a2}(1 - \lambda_{a1})}$$

又一定氣壓、一定溫度に於て t と λ との關係は簡單に實驗的にも求められ、その關係は右圖の如くなる。



の時管中の濃度勾配は k_T に比例し、理想段の長さ(分離係数の値に等しい濃度差を作る長さ) l_1 に逆比例する。

$$d\lambda = \frac{k_T}{l_1} dl \quad (e. 1)$$

これを両端の濃度差 $\lambda_n - \lambda_a$ なる長さ l の間に積分すれば、

$$l = \frac{l_1}{k_T} (\lambda_n - \lambda_a) \quad (e. 2)$$

この管の中へ時間 t の間に純粋な成分の $n \cdot tcc$ (n は輸送量) が入つてその爲め濃度が λ_a から平均濃度 $\bar{\lambda}$ に上昇したとする。濃度勾配が直線的であるから $\bar{\lambda} = (\lambda_n + \lambda_a)/2$ である。その流れ込んだ特定成分の量は次の如くなる。

$$nt = \frac{T_0}{T} \pi r^2 l (\bar{\lambda} - \lambda_a) \quad (e. 3)$$

$$\text{又は} \quad t = \frac{T_0}{T} \frac{\pi r^2 l}{2n} (\lambda_n - \lambda_a) \quad (e. 4)$$

又 (e. 2) を用ひ、 $n \sim r^2$ の関係 (a. 2) を考へに入れれば、

$$t \sim \frac{l^2}{r^2} \cdot \frac{k_T}{l_1} \quad (e. 5)$$

となり、分離成立時間と装置の大きさとの関係がわかる。或は (e. 2) と (e. 4) とから $\lambda_n - \lambda_a$ を消去する代りに l を消去すれば次式が得られる。

$$t \sim \frac{(\lambda_n - \lambda_a)^2}{r^2} \cdot \frac{l_1}{k_T} \quad (e. 6)$$

即ち分離成立時間は濃度変化の二乗に比例する。太さの異なる管について一定の濃度変化を生ずるに要する時間を比較すれば、

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{r_2^2 \cdot l_1}{r_1^2 \cdot l_2} \quad (e. 7)$$

となり、 l_1 がわかれば実験と比較することが出来る。

Clusius 等が空気について行つた実験の結果は第13圖の如くであつた。長さ93 cm, 半径0.34及0.42 cm の2本の Trennrohr を用ひ熱線の温度670° に於ける実験の結果、次の如き実験式を得た。

$$r = 0.34 \text{ cm の時 } t = 100 (\lambda_a - 0.209)^2$$

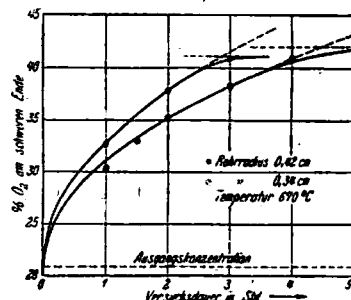
$$r = 0.42 \text{ cm の時 } t = 71 (\lambda_a - 0.209)^2$$

測定と理論との一致は非常によく、たゞ最後の方で少し一致しないのは理論に於て無限長の管を假定してゐるからである。又 (e. 2) の関係により $l_1/l_2 = 0.957$ と求められ、これを用ひて一定濃度変化に達する時間の比は (e. 7) 式から

$$\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{0.42}{0.34} \right)^2 \cdot 0.957 = 1.46$$

となるが、上の実験式から求められる値とよく一致する。

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{100}{71} = 1.41$$

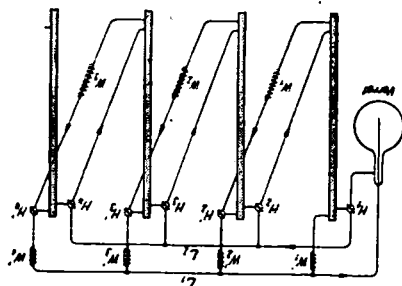


第 13 圖
時間による濃度変化

次に (c. 4) 式に立歸れば

$$t = \frac{T_0}{T} \frac{\pi r^2 l}{2n} (\lambda_s - \lambda_a)$$

これは管の容積を小さくすれば時間の短縮になることを示してゐる。それ故階段法の容積の小さいのは時間短縮に大に與つてゐる譯である。又上の理論をもつと精細に吟味すれば最初の濃度 λ_a が低い時、最後の濃度 λ_s が高い時には驚くべき時間のかかることがわかる。故に時間の短縮の爲めにはあらゆる手段を講ずる必要がある。第14圖に示す方法はこれらを考慮したもので、運轉の初期に同じ容積で輸送量を増加させ、濃度變化を少くして時間短縮を計つたものである。



第 14 圖
時間短縮法

これは Trennrohr の必要な長さを4本の等長の管に分け、各々三又活栓によつて次の様に切換へられる様になつてゐる。最初4本の管の上端を全部直接瓦斯溜と連絡してその間に新しい混合物が循環する様にする。W₁, W₂, 等によつてその同路の一部を加熱して循環を起させる。輸送量は1本の場合の4倍である。分離が成立すれば次に第1の底と第2の頭、第3の底と第4の頭を連絡し、その間に循環が起る様に活栓を切換へる。この時輸送量はまた2倍である。最後に管を全部行にすれば始めて輸送量は1になる。又圖の如く循環系の出入口の高さを變へると Trennrohr の温度差によつて自然に循環が起り加熱器 W₁, W₂ 等は不用になる。

[IV] Trennrohr による混合物の分離

a) 氣體混合物の分離

單なる混合氣體の分離は必ずしもこの方法によらずとも他の適當な方法で行ひ得るから、現在まで行はれた所は單にこの方法の動作を試験する程度に止まつてゐる。然し今後特殊な混合物につきもつと實用的方面からの研究が行はれることゝ思はれる。

Clusius 及 Dickel の研究 (1938 VII, 1939 XI)⁽¹²⁾⁽³⁷⁾

本法につき豫備實驗として試みられた實驗で裝置及内容の概略は既に述べた。(II 参照)

i) 炭酸瓦斯—水素 排氣した Trennrohr に 42.5% CO₂ + 57.5% H₂ の混合物を1氣壓まで入れ電熱線を直流で 500° に加熱した。1時間の後更に1時間を要してビュレットに 20 cc の氣體を取出して見たるに殆んど純粹な炭酸瓦斯であつた。暗室で電熱線を觀察してゐると分離の様子が或程度迄わかる。初め線の全體が暗いがやがて先づ下端がかすかに輝き始め、分離の進行と共に上に移動する。そのうち最下端は益々輝きを増して熱傳導の悪い炭酸瓦斯のたまつて來ることを示し、線の上端は熱傳導のよい水素の爲め最後まで暗い。

ii) 空氣の分離 乾燥した空氣を用ひ、電熱線を約 650° に加熱し 5 時間後約 1 時間半を費して 20 cc の氣體を取出したるに 39.5% の酸素を含んでゐた。次に内徑 0.84 cm, 有效長 260 cm の管を用ひ電熱線に電流 5.1 A を通じて 650° となし、約 8 時間後相ついで 30 cc づつ三つの試料を取出した。それは各々 53.5%, 40.0% 及 28.0% の酸素を含んでゐた。この結果は管の中の濃度分布を示してゐる。最後に最終状態を見る爲め數日間連續の實驗を行ひ第15圖の如き結果を得た。裝置が振動を受けると攪亂の爲め分離度の低下することを認めた。

iii) 臭素—ヘリウム この混合物の分離は眼で見ることが出来る。直徑1.5 cm, 長さ70 cm の管の中に徑0.4 mm の白金イリジウム線を張り、錘りの代りの白金のスプリングで引張つた。この中に75% He+25% Br₂ の混合物を入れ白金線には1.5 A の電流を通じて300° に加熱した。管の冷却は空冷で十分である。電流を通じて数秒後には管の上下の色に差別を生じ、1分後には下の方に液體臭素の環狀の霧が出来、やがてそれが滴となる。10分後には分離は完成して上端には最早臭素は検出出来ない。

Bramley 及 Brewer の研究 (1939 I, VII, I) ⁽¹⁵⁾⁽²⁵⁾⁽³⁶⁾

熱壁として電熱線を張る代りに、長さ1 m 徑2 cm の外管の中央に徑1 cm の内管を同心的に置き、その中に350° の油を通して加熱する方法を採つた。初め He+Br₂ の分離を試み Clusius 等と同様の成績を示し、次いで分子量の近い CH₄+NH₃ の50—50%混合物を試み、下端に NH₃ が15分間に25%多くなるのを見た。又分離度は管の長さに比例し、冷熱二壁間の距離に逆比例すること、分離速度は外管の太さ及冷熱の距離に夫々比例することを認めた。又内管と外管との間に1 cm おき又は2 cm おきに環狀盤を置き CH₄+NH₃ 混合物の分離を行つた處、盤のない時殆んど分離の認められなかつたのが、前者で分離係数1.18, 後者で1.35といふ成績を収めた。豫め NH₄Cl の一様な膜を管の表面に作つておき實驗後その變化の模様を見て盤の作用を論じてゐる。

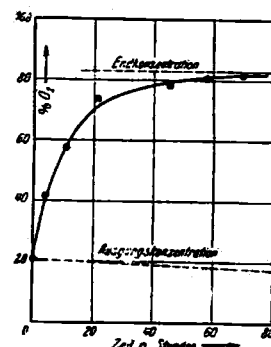
其他 Onsager 及 Watson (1939 IV) ⁽²⁹⁾ は銅製の同様な同心管について O₂+N₂, N₂O+CO₂ の混合物を用ひ、對流が渦流を起す限界について論じてゐる。目下米國に留學中の李泰圭氏 ⁽²⁹⁾ もこの種の仕事に従事して居られる様である。

b) 液相に於ける分離

Clusius 等により氣相に於ける分離法として Trennrohr が發表さるゝや、これが液相にも適用せらるべきことは誰しも考へつくところであるが、先づ Korsching 及 Wirtz (1939 II) ⁽³⁵⁾ によつて二種の液體混合物に對して行はれた。用ひた裝置は Clusius 等の氣體の場合と同様硝子管の中央に電熱線を張るか、或は加熱せる油を通した銅管を配したものであつた。その實驗條件及結果を次に表示する。

第三表 Trennrohr による液體混合物の分離

裝置番號	最 初 の 混 合 物 (等 容 積 比)	冷熱間隔 mm	管の長さ cm	溫度差 °C	時 間 hr	分 離 度 (重い成分の容積%)
1	n-ヘキサン+四鹽化炭素 C ₆ H ₁₄ +CCl ₄	0.35	60	約 45	9	下端 上端 70% 26%
1	”	0.35	60	” 45	約 24	89 18
2	”	0.95	85	” 40	20	54 50
3	”	0.4	100	” 40	20	73 36
4	”	0.25	100	” 40	20	94 15
3	ベンゼン+鹽化ベンゼン C ₆ H ₆ +C ₆ H ₅ Cl	0.4	100	約 55	17	上下兩端間の分離率 2%
4	”	0.25	100	” 55	17	9.5
1	”	0.35	60	” 60	約 35	9



第 15 圖
空 氣 の 分 離

Clusius 及 Dickel も亦當初から液相に於ける研究も行つてゐた (1939Ⅱ)¹⁹⁾ がその装置は氣相の場合と全然ちがつてゐた。それは幅20 mm 厚さ1 mm 長さ1.5 m の薄い金屬板製の箱であつて、上側を蒸氣又は熱湯で加熱し、下を水で冷却したものである。そして分離に都合のよい對流速度を與へる爲め適當な角度に傾斜させて用ひた。先づ食鹽水について試みた。0.1 n の食鹽水は 80° の溫度差に於て 4 時間にして 0.36 n となつて下端に濃縮された。各種の電解質を含む溶液では各イオンはその水化度に應じ夫々分離されるであらう。次にアセトンと水との混合物について行つた。溶液は初めアセトン42.2モル%であつたが、40° の溫度差に於て 6 時間後下端に集つたのはアセトン 6.2モル%のものであつた。水の分子量はアセトンのそれより小なるに拘らず下に來てゐることは、水が重合してゐるといふ考へと一致してゐて面白い。次に重水輕水の混合物について試み、始めて液體系に於ても同位元素の分離が可能なることを示した (Vd 参照)。

次いで Korsching 及 Wirtz は今度は Clusius 等と同様な装置を用ひ各種の液體につき實驗を行つた (1939Ⅴ)¹⁹⁾²⁷⁾³¹⁾。用ひた装置は幅 30 mm 厚さ 8 mm 長さ 1 m の薄い箱を二枚、その間に厚さ 0.4 mm 位の間隙を残して背中合せとしたもので、高温側は用ふる液體の沸點に加熱した。ヘキサソと四鹽化炭素との混合物につき分離度の時間的變化を測定して大體時間の平方根に比例することを見た。又最終濃度に達する大凡の時間 θ は次式で算出されることを示した。

$$\theta = h^2 / \pi^2 D$$

こゝに h は管の高さ、 D は考へてゐる成分の擴散係數である。例へば 1 m の管を用ひ $D = 1 \text{ cm}^2/\text{day}$ の如き場合には $\theta = 1000$ 日となる。かかる長時間を要するものでもその大部分は比較的短い時日の間に達せられる

ことは平方根の關係から了解される。又二三の鹽類溶液に對し次表の如き結果を得てゐる。

第四表 Trennrohr による電解質の移動

鹽 類	濃 度 mol/l	管の長さ cm	冷熱間隔 mm	溫度差 °C	時間 hr	分 離 度 n 下端/n 上端
ZnCl ₂	0.1	90	0.25	65	60	1.5
ZnSO ₄	0.1	"	"	"	48	4.4
"	0.4	"	"	"	"	7.3
"	0.6	"	"	"	"	9.5
NaCl	0.5	"	"	"	"	1.8
Na ₂ SO ₄	0.6	"	"	"	"	7.3

Cl イオンより SO₄ イオンが遙かに大きい作用を受けるのは當然である。尙ずつと大きい分子の例として赤色染料 Sudan I (分子量約350) の四鹽化炭素溶

液、葉綠素(分子量約1000)の水溶液について試み何れも顯著な効果を認めた。この外に試みた重水輕水の分離、Zn の同位元素の分離については次章に於て述べる (Vd 参照)。

[V] Trennrohr による同位元素の分離

熱擴散による同位元素分離の可能性については Chapman が既に言及してゐるが實際的なやり方については何も言つてゐない。Mullikeu は普通の擴散にも劣るとさへ言つてゐる。Clusius 等も最初同位元素の分離までは考へ及ばなかつたのであるが、氣體混合物の分離に於ける豫想外の好成績に力を得て始めて Ne の同位元素の分離に熱擴散を利用してゐたのである。そして今日では多數の人々によつてこの問題が取上げられ、今や同位元素分離の最有力な武器として認められんとしつゝある。従來行はれて來た同位元素分離の諸法については H. S. Taylor の手頃な紹介 (1939Ⅷ)²⁰⁾ に譲りたい。

a) 単原子気体の同位元素の分離

Ne Clusius 及 Dickel によつて同位元素分離に最初に適用された研究である (1938 VII)¹²⁾. 用ひられた装置は径0.8 cm, 長さ260 cm の Trennrohr で電熱線は600°であつた. Ne は液體空氣で冷却した活性炭の層を通し精製してから管に入れた. 8日後10 cc の Ne を下端から取出し Schwebewaage でその密度を測つた. 初め20.17であつた原子量は20.68に増加してゐた. この變化は當時餘りに大きく一つの方法では不安なので Mattauch の許で質量スペクトルを撮つて貰つた. その結果は次の通りであつた.

	²⁰ Ne	²¹ Ne	²² Ne
普通の Ne	90.0	0.3	9.7 %
分離管からの Ne	68.4	0.6	31.0 %

この數値から計算した原子量は20.62となり密度法による20.68とよく一致した.

Xe 既に述べた如く, Groth (1939 IV)¹³⁾ が Trennrohr 法を從來の Hertz の方法と比較しつゝ行つた實驗である. Xe は質量數 124~136間の9個の同位元素の混合物で分離効果を見るには適しないが, 純粹なものが得られる點で採用した. 内径0.5 cm, 長さ2.5 m の Trennrohr に於て電熱線はタングステンをを用ひ1200°及1650°の高溫度に加熱した. 下端と上端との原子量の差を以て分離効果を示せば1650°の時160時間に於てこの差が1.57に達した.

Kr Groth 及 Harteck は最近 (1940 I)³⁰⁾ 上と同様な装置で Kr の分離を試みた. 内径0.5 cm, 長さ5.5m の管で加熱線はやはりタングステンをを用ひ1500°に加熱した. 620mmHg の壓力で實驗を行ひ, 上端に集つた氣體の原子量は8日目に1.51, 14日目に1.74だけ軽くなり, それ以後は軽い成分が減少した爲め大した變化はなかつた.

Hg Groth 及 Harteck は又 Clusius 等の Trennrohr を少しく變形して極めて巧妙な方法で Hg の同位元素の分離を行つた (1939 VII)²⁹⁾. 第16圖の如く内径0.70 cm, 長さ2.2 m の管の中央にタングステン線を張り, Hg は下端の溜めにある液狀のものを電熱で加熱して蒸氣にする. これを氣狀に保つ爲めタングステン線を1800°に加熱し管の外を綿で包んで管内が350°を下らぬ様にする. 上部は排氣に必要な活栓等の爲め加熱することが出来ないから普通ならば此處へ多量に Hg が凝縮するわけであるが, これを防ぐため管には適量の A を加へておく. これは分離作用を受けて上部にのみ集まり, その量が適當であれば Hg 蒸氣は徐々にその中を擴散して管壁に於て凝縮する. 凝縮した液狀 Hg は管壁を流れ下り壁に設けられた小孔から外へ出てそこにある溝を傳つて別の小管に集る様になつてゐる. かくして分離される量は1時間0.25 g であつた. 分離せられた Hg の原子量の變化を知るには, これを高真空ポンプで細管に吸上げ, 普通の Hg の場合とその高さを比較して定めた. 60時間後その差は最高0.4mm であつて, 原子量の變化0.05%に相當した.

b) Cl の同位元素の分離³⁰⁾

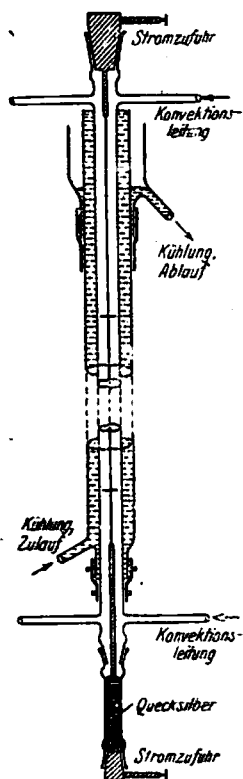
Clusius 及 Dickel は Trennrohr に関する詳細なる定量的研究の結果に従ひ, Cl の同位元素の分離に當つて最も合理的にその最高能力を發揮せしめることを試みた (1939 II). 實驗に用ひた物質は HCl であつた.



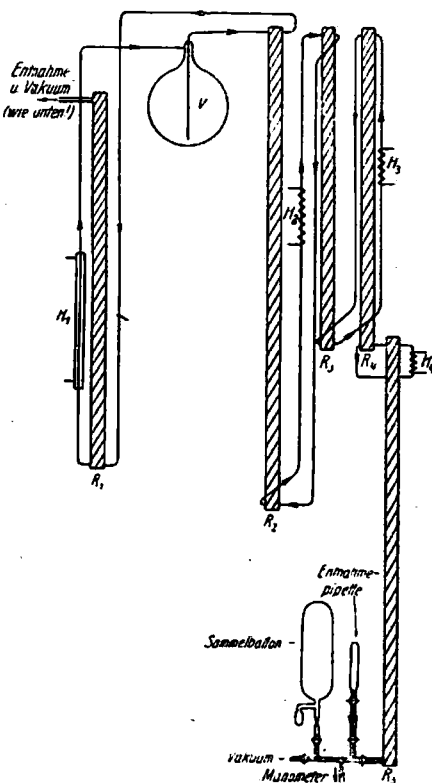
第 16 圖
金屬蒸氣用 Trennrohr

Cl は ^{35}Cl と ^{37}Cl との二つの同位元素を有し、原子量35.457なる普通の Cl は $^{35}\text{Cl}=75.7\%$, $^{37}\text{Cl}=24.3\%$ の混合物であると考へられてゐる。Cl を含む物質として HCl が特に都合のよいことは、Cl の同位元素を分けた場合 H^{35}Cl と H^{37}Cl との二種類に限られること、他の如何なる化合物よりも質量の比が大きいこと、解離熱が大きい (22kcal) から高温にさらすことが出来ること等である。装置は、定量的研究の示す處に従ひ Trennrohr を数本組合はせて用ひたのであるが、個々の Trennrohr はその構造に於て豫備實驗の時のものと大差はない。(第17圖) たい異なる處は管の中央に張つた白金線の所々に小さい孔をあけた白金の圓盤をつけたことである。これは一見對流を妨げて悪い様に考へられるが、實際は悪い影響は少しもなく却つて數本の管を重ね合せたと同じ効果を表はした。この事は獨立に Bramley 及 Brewer も認めた處であつた (IV a 参照)。

最も好結果を得た管の組合せは第18圖の如く5本の管を縦に連ねたものであつた。V は内容18l の瓦斯溜であつてそれから上へ R_1 は ^{35}Cl の濃縮にそれから下へ R_2-R_5 は ^{37}Cl の



第 17 圖
Trennrohr 系の單位



第 18 圖
Cl 同位元素分離の Trennrohr 系

濃縮に役立つものである。管の太さは R_2 のみ12.8 mm、他はすべて8.4 mm であり、長さは R_1 が7 m、 R_2 が9 m、 R_3 及 R_4 が6 m、 R_5 が8 m であつて、9 m 以上は冷却水の水圧が高くなり取扱不便の爲め用ひなかつた。連接する2本の管の間は瓦斯が自動的に循環する様に一部を加熱した輪道で連絡されてゐる。温度は R_2 が740° 他はすべて690° であつた。V から下の管には豫備實驗で得た H^{37}Cl に富む瓦斯を初めから入れておいたので、17日目から毎日8 cc

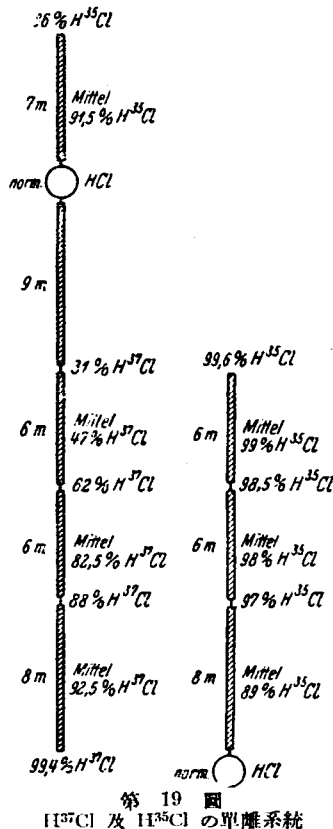
づい、純粋な H^{37}Cl を取出すことが出来た。化学的方法に従つて原子量を測定した結果^{*}、36.956 となり純粋なもの、36.968 に對し 99.4% ^{37}Cl に相當した。

次に軽い方を純粋に得る爲めに別に瓦斯溜から上へ 8 m の管1本、6 m の管2本を連ねた。瓦斯溜には通常の HCl を入れたが、管には時間短縮上豫備實驗で得た比較的軽い HCl を入れておいた。4日後には殆んど純粋な H^{35}Cl が得られた。14日目から毎日 28 cc づい、後には 16 cc づいの軽い HCl を取出し、化学的に原子量を測定した結果 34.979 を與へ、これは 99.6% ^{35}Cl に相當した。

以上の結果をまとめると次の様になり、又管毎に到達した濃度を調べると第19圖の様になつてゐた。

		軽い側	重い側
原子量	理論値	^{35}Cl 34.971	^{37}Cl 36.968
原子量	實驗値	^{35}Cl 34.979	^{37}Cl 36.956
差		0.008	0.012
純粋度		99.6% ^{35}Cl	99.4% ^{37}Cl
收量(標準状態の HCl として)		480 cc	635 cc

又この結果を従来の Cl の同位元素分離の成績と對照すれば、この方法が如何に劃期的なものであるかがわかる。



第五表 Cl 同位元素の分離

年次	研究者	方法	到達せる原子量 通常の $\text{Cl}=35.457$	原子量の變化 $^{37}\text{Cl}=+1.511, ^{35}\text{Cl}=-0.486$
1921	J. N. Brønsted 及 G. v. Hevesy	鹽類水溶液の分子蒸發	35.469 35.445	+0.012 -0.012
1915—26	W. D. Harkins 其他	HCl の多孔質壁體の擴散	35.512 35.418	+0.055 -0.039
1922	E. D. Ludlam	HCl の自由擴散	效果なし	—
1922	R. Merton 及 H. Hartley	Cl_2 と H_2 との光化學反應	效果なし	—
1929	H. G. Grimm	CCl_4 の精溜	效果なし	—
1932	W. Kuhn 及 H. Martin	COCl_2 の紫外線吸收及分解	35.429	-0.028
1935	D. F. Stedman	CCl_4 の蒸溜	?	0.048
1936	I. W. Beames 及 F. B. Hayes	CCl_4 の遠心分離	效果少	—
1938—39	C. Urey 其他	HCl 瓦斯と水溶液との向流中の平衡	效果少	—
1938—39	K. Clusius 及 G. Dickel	HCl の熱擴散	36.956 34.979	+1.499 -0.478

最後にこの方法に於ける消費熱量の計算を掲げる。今1モルの HCl が常溫で可逆的に二成分に分離するに要する熱量は次の如くなる。

* Ag (真空中)	AgCl (真空中)	AgCl/Ag	原子量
0.48005g	0.64450g	1.342568	36.956

$$\begin{aligned}
 \Delta F &= RT \left(n_{H^{35}Cl} \ln \frac{1}{P_{H^{35}Cl}} + n_{H^{37}Cl} \ln \frac{1}{P_{H^{37}Cl}} \right) \\
 &= 298 \cdot 4.573 \left(0.757 \log \frac{1}{0.757} + 0.243 \log \frac{1}{0.243} \right) \\
 &= 330 \text{ cal.}
 \end{aligned}$$

一方 Trennrohr の実際の運転には 2.5 KW を要した。24 時間に $H^{35}Cl$ の 8 cc, $H^{37}Cl$ の 25 cc を得たから合計約 1.4×10^{-3} モルの分離を行つたわけである。故に 1 モル當りの消費熱量は次の如くなる。

$$A_w = \frac{24 \cdot 3600 \cdot 2.5 \cdot 10^3}{4.18 \cdot 1.4 \cdot 10^{-3}} = 3.7 \cdot 10^{10} \text{ cal}$$

これは石炭約 5 冠の燃焼熱に相當する。その効率に従つて

$$\eta = \frac{3.3 \cdot 10^2}{3.7 \cdot 10^{10}} = 9 \cdot 10^{-9}$$

となり非常に小さいが、かの電気分解による重水素の分離の効率が $2 \cdot 10^{-8}$ と計算され、同じ程度であるのは注目すべきことである。

c) C の同位元素の分離

Chapman によれば二成分混合物の熱拡散による分離は兩者の濃度の積に等しいといふ。C の場合は $^{12}C : ^{13}C = 0.99 : 0.01$ であつて Cl の場合に比し遙かに不利な状態にある。C の試料として今日迄用ひられたのはすべて CH_4 であつた。

H. S. Taylor 及 Joris (1939 VII)²⁹⁾ は同心管又は電熱線を用ひる 2 種類の Trennrohr にて CH_4 について研究し次の結果を得た。第六表 CH_4 に於ける C 同位元素の分離 (H. S. Taylor 及 Joris)

装置の型	管の長さ m	冷熱間隔 mm	温度差 °C	時間 hr	分離度 $\left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right)_{\text{下}} / \left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right)_{\text{上}}$
同心管法	1.5	7.5	450	1	1.21
„ (3本)	9	7.5~10	„	5	2
Bramley 及 Brewer (1939 VII) ²⁹⁾ 電熱線法	12	10	電流 6A	48	3
„	„	„	„ 9 „	„	20

この最後の場合は管の下端に於て初め $1.1\% ^{13}C$ のものが 2.1% に達したことになる。

Bramley 及 Brewer (1939 VII)²⁹⁾ は $^{13}CH_4$ と同じ質量になる $^{14}NH_3$

を加へ $CH_4 : NH_3 = 50 : 50$ とすことによつて分離能率が高まることを認めた。内管の径 1 cm, 壁間距離数 mm の同心管を用ひ、上記の混合氣體 250 mmHg について行つた結果、分離率は長さ 1 m の管に對し 1.3, 3 m の管に對し 2.0, 分離速度は管の長さに無關係であつた。

T. I. Taylor 及 Glocker (1939 R)³⁰⁾ は長さ 40 ft の金屬製同心管を用ひ CH_4 について次の結果を得てゐる。第七表 CH_4 に於ける C 同位元素の分離 (T. I. Taylor 及 Glocker)

初濃度 % $^{13}CH_4$	管の長さ ft	冷熱間隔 mm	温度差 °C	時間 day	壓力 mmHg	分離度 % $^{13}CH_4$
1.2~1.9	40	9	216	最高分離まで	180	2.2
			310	2.5	170	2.4
			244	2	700	2.0

リボンを巻いて電流にて約 330° に加熱した。管の下端から 2, 4, 6 及 8 日の間隔をおいて試料 3 cc/hr づゝを取出し分析したるに 4 日目の $^{13}C/^{12}C = 2.02\%$ が最高であつた。

Nier (1940 I)³⁰⁾ は長さ 40 ft の同心鋼管 (平均直徑約 1'', 冷熱間隔 0.3'') を用ひ、溫度差約 270° に於て壓力の影響を検し理論と比較した。壓力 40.0 cmHg に於て 71 時間後 $^{13}C/^{12}C$ 値の上下に於ける比は 6 倍に達した。

d) 液相に於ける同位元素の分離

H_2O-D_2O の分離 Clusius 及 Dickel (1939 ■)¹⁹⁾ 並に Korsching 及 Wirtz (1939 V)¹⁹⁾ は何れも液相に於ける同位元素の分離を始めて水について試みた。用いた装置は夫々液體混合物の分離に用いたのと

第八表 Trennrohr による重水輕水の分離

同じもので (IV b 参照) その結果を示せば第八表の如くである。兩者共効果が意外に少いとを指摘してゐる。

研究者	初濃度 % D_2O	管の長さ cm	冷熱間隔 mm	温度差 °C	時間 hr	分離度 下端 上端
C. 及 D.	—	150	1.0	80	8	64.5% D_2O 62.9% D_2O
K. 及 W.	約 30	90	0.25	50	48	34.2 29.8
		10	„	65	„	31.6 28.9

Zn の同位元素の分離 Korsching 及 Wirtz (1939 V)¹⁹⁾ は先に述べた、 $ZnSO_4$ 溶液の濃縮に當つてその同位元素によつて沈降の様相が異なる筈であると考へた。Zn の同位元素の分析法として分光學的に $ZnII$ の線 λ 7479 を用いた。分析の一例を示せば次の様であつた。

第九表 Trennrohr による Zn 同位元素の分離

	普通の Zn	管の上端	管の下端
^{64}Zn ^{66}Zn	2.93	3.2	2.7
^{64}Zn ^{68}Zn	1.89	1.95	1.7
^{66}Zn ^{68}Zn	1.56	1.65	1.56

[VI] Trennrohr 法の應用

この方法は氣體混合物の分離ならば萬能的にあらゆる混合物の場合に適用出来ると考へられる。次に Clusius 及 Dickel の意見を主として本法の應用及將來について考へてみる。工業的の目的にはエネルギーの消費が高すぎ些か不向であるかも知れぬが、實驗室的な特殊な場合には充分役に立つことは勿論である。

1. 共沸混合物の分離

精溜操作で最早分離出来ない共沸混合液體をその蒸氣の状態で容易に分けることが出来る。

2. 氣體の精製

氣體試料の精製に利用出来る。例へば Xe の如きは他の軽い氣體から、反對に He の如きは他の重い氣體から速かに精製出来る。又分析の目的に特異な質量を持つた微量の化合物を蒐めるといふことも出来る。

3. 結合化合物の檢出

例へば HCl の分離に於て微量の H_2O が一部の HCl と結合物を作り他のものと異なる行動をとることが認められた。又 HCl 發生に用ひる硫酸から入込む微量の NO が認められたが、若しこれが HCl との結合物であるならば H_2O の場合と同様重い端に蒐めて取去ることが出来るわけである。

4. 霧の除去

煙や霧の粒子は空氣の分子に比し質量が著しく異なるから本法の作用を顯著に受けるわけである。塵埃の微量をも厭ふ仕事に應用出来るであらう。

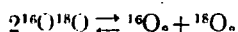
5. Isoster 及 Isomer 混合物の分離

Trennrohr 法は分子力が似て質量の異なる分子に適用されるに止らず、又質量は等しいが分子力の異なる分子にも適用される筈である。 N_2-CO 、 N_2O-CO_2 の如き isoster の組に對し熱擴散の古い方法では殆んど差異を認め得なかつたが、Trennrohr によればそれが判るかも知れぬ。 D_2-He についても古い方法と比較するのは興味あることであらう。又 n-ブタンー

iso-ブタン、エチルアルコール—メチルエーテルの如き isomer もこの部類に属する。或は理論有機化学の方面に案外な用途が見出されるかも知れない。これらの場合その兩成分は質量が等しいから何れが重い側へ何れが軽い側へ行くかは簡単に判断出来ない。然し所謂硬い分子、従つて低い沸点を持つ成分が軽い側へ集まるであらうことが豫想される。

6. 同位元素の分離

この方法の最も廣い應用は同位元素分離の分野にあることは既述によつて明かであると思はれる。この方面に於て始めて色々な利點が擧げ得られる。從來の諸方法に比し装置の簡單なること、連續運轉に安全なこと、磨損のないことなどであるが、又純粹な同位元素が今日廉價ではないといふ點も都合がよい。然し次の様な疑ひが起り得る。即ち電熱線の赤熱の爲めに分解を起すことはないかと (例へば HBr の場合の如く)。實際は適當な條件を選ぶことによつてこの心配は避けられる温度は勿論分解しない程度に下げてもよく、或は線の代りに同心の管を加熱する方法をとつてもよい。逆に又高温である方が平衡を有利に導く場合がある。例へば O の二つの同位元素は次の平衡に於て高温の場合右へずれて分離が容易になる。



今後しばらくこの方面の研究が踵を接して現れることと思はれる。

7. 液相混合物の分離

この方法は氣體の場合に限らず液相の場合にも適用され事實液體混合物及び液相に於ける同位元素の分離が可能である。例へば Sn の同位元素の分離は液體 SnCl₄ について行ひ得るであらう。同様にして、從來殆んどその方法のなかつた金屬の同位元素の分離が始めて可能になるわけである。又同位元素に準ずる稀土類の分離濃縮に貢獻することも出来るであらう。膠質の精製、分離にも應用の途があらうと考へられる。

8. Trennrohr の變型

既に紹介したものゝ内にも二三變つた形のものはあるが、その作動原理には何等の變化もない。たゞこゝに一つ、Clusius 等の發案になると考へられる異色の方法がある。それは Hg の同位元素分離に應用された Groth の装置である (Va 参照)。原理的に異るのは互に反對方向に動く冷熱二層が別な相をなしてゐるといふことである。蒸氣の状態で上昇して液體の状態で下降するのである。この場合には兩相の相互速度は同一相の場合と異り、殆んど温度勾配に無關係であるといふ特徴がある。今後は更に形の上に於ても複雑化した、然しながら能率のよい新しい變形が続々現れるものと思はれる。

尙 Trennrohr 法の本質に關する理論的研究は氣體系液體系共に數種提出されてゐるが (文献参照)。この方面の紹介は又別の機會に譲りたいと思ふ。

(1940 ■ 東京工業大學物理化学教室)

文 献

a) 古い方法に關するもの (主なるもの及最近のもののみを掲ぐ、詳しくは*参照)

- 1) Blüh, G. & O. & Puschner, *Phil. Mag.*, 24, 1103 (1937).
- 2) Chapman, *Proc. Roy. Soc., A* 93, 1 (1916); *Phil. Mag.*, 7, 1 (1929).
- 3) Chapman & Hainsworth, *Phil. Mag.*, 48, 593 (1924).
- 4) Emmett & Schultz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 3780 (1932); 55, 1376, 1390 (1933).
- 5) Enskog, *Phys. Z.*, 12, 538 (1911); *A. Phys.*, 38, 742 (1912).

- 6) Hartley, *Trans. Farad. Soc.*, 27, 1, 10 (1931).
 7) Hirst & Harrison, *Proc. Roy. Soc., A* 169, 573 (1939).
 8) Ibbs, *Proc. Roy. Soc. A* 99, 385 (1921); *Physica* 4, 1133 (1937)*
 9) Ibbs, Atkins & Bastich, *Proc., Roy. Soc. A* 172, 142 (1939).
 10) Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1033 (1922).
 11) Nier, *Phys. Rev.*, 56, 1009 (1939).

b) Trennrohr に關するもの (L は液相に關するもの)

				實驗	理論
12)	Clusius u. Dickel	<i>Naturw.</i> , 26, 546 (1938)	VI	○	
13)	Korsching u. Wirtz	<i>Naturw.</i> , 27, 110 (1939)	I	L	
14)	Clusius u. Dickel	<i>Naturw.</i> , 27, 148 (1939)	II	L	
15)	Brewer & Bramley	<i>Phys. Rev.</i> , 55, 590 (1939)		○	
		<i>Science</i> , 90, 165 (1939)			
16)	Waldmann	<i>Naturw.</i> , 27, 230 (1939)	IV		○
17)	Groth	<i>Naturw.</i> , 27, 261 (1939)		○	
18)	Van der Griten	<i>Naturw.</i> , 27, 317 (1939)	V		○
19)	Korsching u. Wirtz	<i>Naturw.</i> , 27, 367 (1939)		L	
20)	Wirtz	<i>Naturw.</i> , 27, 369 (1939)			L
21)	Furry, Jones & Onsager	<i>Phys. Rev.</i> , 55, 1083 (1939)	VI		○
22)	Gillespie	<i>J. Chem. Phys.</i> , 7, 438 (1939)			○
23)	Taylor, H. S.	<i>Nature</i> , 144, 8 (1939)	VII	○	
24)	Gillespie	<i>J. Chem. Phys.</i> , 7, 530 (1939)			○
25)	Bramley & Brewer	<i>J. Chem. Phys.</i> , 7, 553 (1939)		○	
26)	Clusius u. Dickel	<i>Naturw.</i> , 27, 487 (1939)		○	
27)	Korsching u. Wirtz	<i>Z. angew. Chem.</i> , 52, 499 (1939)		L	
28)	Groth u. Hardeck	<i>Naturw.</i> , 27, 584 (1939)	VIII	○	
29)	Onsager u. Watson	<i>Phys. Rev.</i> , 56, 474 (1939)	IX	○	
30)	Taylor T. I. & Glocker	<i>J. Chem. Phys.</i> , 7, 851 (1939)		○	
31)	Korsching u. Wirtz	<i>Z. Elektrochem.</i> , 45, 662 (1939)		L	
32)	Waldmann	<i>Z. Phys.</i> , 114, 53 (1939)			○
33)	Debye	<i>A. Phys.</i> , 36, 284 (1939)			L
34)	Wirtz	<i>A. Phys.</i> , 36, 295 (1939)			L
35)	Watson	<i>Phys. Rev.</i> , 56, 703 (1939)	X	○	
36)	Bramley & Brewer	<i>J. Chem. Phys.</i> , 7, 972 (1939)		○	
37)	Clusius u. Dickel	<i>Z. phys. Chem., B</i> 44, 397 (1939)	XI	○	
38)	Clusius u. Dickel	<i>Z. phys. Chem., B</i> 44, 451 (1939)		○	
39)	Groth u. Hardeck	<i>Naturw.</i> , 28, 47 (1940)	I	○	
40)	Nier	<i>Phys. Rev.</i> , 57, 30 (1940)		○	
41)	Bardeen	<i>Phys. Rev.</i> , 57, 35 (1940)			○