

パラ及びオルト水素

堀 場 信 吉

I 序 説

水素分子に二種の異性體の存在することは夙に新量子論の立場から豫言せられてゐたが、1929年 Bonhoeffer 及び Harteck¹⁾ によつて此の異性體が分離せられ同時に Eucken 及び Hiller²⁾ の其の比熱の研究から理論が實證せられた。此発見は今ではやや舊聞に屬するが本誌には未だ紹介してゐないから此處に其の後の重要な研究と共にその大畧を述べる。

古から最も簡單なる分子と考へられてゐた水素分子が普通は二種の異性體の混合物であつて然かも其の異性體の一つが殆んど純粹に分離せられたと云ふ驚くべき事實は決して偶然に発見せられたものでは無い。他の科學上幾多の重要な発見と同様に多數の學者の精密なる實驗と此れに對する鋭利なる理論的考察と相俟つて遂に Bonhoeffer や Eucken の成効を齎したものであり實に近時の物理學者の理論の深遠さと化學者の實驗の巧妙を語る一大発見と云はねばならぬ。

先づ最初に Mecke (1924)³⁾ 其の他の研究による水素の帶スペクトラムに就て相互に來る線の強さの變化から Heisenberg⁴⁾ 及び Hund (1927)⁵⁾ が水素分子に二種の異性體が存在し其の二種の分子の存在の割合による事を量子力學的に解説した。又一方 Eucken (1912)⁶⁾ 等の水素の低溫度の比熱の測定が在來の理論では如何しても説明が付かなかつた處を Dennison (1927)⁷⁾ がやはり新量子論の立場から二種の異性體の混在によるものとして巧妙に説明した。此れが基になつて1929年の Bonhoeffer¹⁾ 及び Eucken²⁾ の水素異性體の分離に及んだのである。

先づ量子力學の立場から見て水素分子に二種の異性體の存在する事の考へられ

(2) 堀場信吉 パラ及びオルト水素

る理由を簡単に述べる。

ヘリウム原子内の二個の電子の如き、又は水素分子の二個の水素原子の如き全く相等しき二個の粒子からなる體形に就て Schrödinger の微分方程式を考へる。此の方程式の解として與へられる特宜方程式は二つの系に分かたれる。其の一つの系は二つの粒子の坐標を入れ換へても函數の符號を變化しないもの即ち對稱系であり他の系は二つの粒子の坐標を入れかへる事によつて函數の符號を變化するもの即ち非對稱系である。

對稱系のヘリウム (パラヘリウム) に就て其の特宜方程式は近似的に

$$\psi^+(x_1y_1z_1x_2y_2z_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \psi_a(x_1y_1z_1)\psi_b(x_2y_2z_2) + \psi_a(x_2y_2z_2)\psi_b(x_1y_1z_1) \right\} \quad (1)$$

であつて ψ_a, ψ_b は水素の特宜函數 $x_1y_1z_1, x_2y_2z_2$ は各々二つの電子の坐標である。今上式の x_1 を x_2 に、 y_1 を y_2 に、 z_1 を z_2 に換へても函數の符號は變らない。然るに非對稱系のヘリウム (オルトヘリウム) に就ては

$$\psi^-(x_1y_1z_1x_2y_2z_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \psi_a(x_1y_1z_1)\psi_b(x_2y_2z_2) - \psi_a(x_2y_2z_2)\psi_b(x_1y_1z_1) \right\} \quad (2)$$

にて近似的に示され x_1 を x_2 に等の坐標の入れ換へにより函數の符號が變化する。此の對稱系、非對稱系に相當するヘリウム原子の存在がヘリウムのスペクトラムに表はれてゐる。

水素分子の場合にヘリウムの如く電子で無く $\bigcirc-\bigcirc$ の形の原子核の廻轉運動に就て考へねばならぬ。此の場合も此の廻轉運動に就て等しく Schrödinger の方程式を建てて其の解を求める時ヘリウムの場合と全く同様對稱と非對稱の二つの系の特宜函數を得るのである。即ち核の結合線の廻轉角 φ を坐標として對稱系 (パラ系) の特宜函數は

$$\psi^+ = \frac{\sin n\varphi}{\cos n\varphi} \quad (3)$$

と n は廻轉量子數で $n=0, 2, 4, \dots$ 然るに非對稱系 (オルト系) は

$$\psi^- = \frac{\sin n\varphi}{\cos n\varphi} \quad (4)$$

こゝに $n=1, 3, 5, 7 \dots$ 坐標の入れ換は φ を π だけ變化させる事であつて對稱系では明かに函數の符號を變化しないのに非稱對系では函數の符號を變化する。此の二つの系の相互の移動(パラ系 \leftrightarrow オルト系)は量子論から禁じられてゐるから水素分子に二つの異性系即ちパラ水素とオルト水素との存在を考へる事が出来る。〔此のパラ水素, オルト水素の名稱は Bonhoeffer による。パラヘリウム (Singulettspektrum を示すもの) オルトヘリウム (Triplettspektrum を示すもの) にありては電子の性質によるが水素の場合は核の性質によつてゐる。此の類似を混同しない様廻轉量子數の偶數なるものをアルチオ水素, 奇數なるものをベリソ水素と名づけたれば宜しかつたと Eucken は云つてゐる。〕

併て此を分子モデル的に考へて見る時ヘリウム原子では對稱系では電子の旋回 (Spin) が相互に非平行であり非對稱系では平行してゐると見る事が出来る。此の類似を水素の核の場合に擴張して核のスピンを考へ Pauli の法則を應用して、水素スペクトラムのパラ線のオルト線に對する強度の比 1 : 3 は即ちそれ等の異性體の統計的重量と見れば

	特宜函數	廻轉量子數	核 旋 回	統計的重量
パラ水素	對 稱	偶 數	非平行 $\uparrow\downarrow$	1
オルト水素	非 對 稱	奇 數	平行 $\uparrow\uparrow$	3

ヘリウムの場合二つの系の轉移の禁制は電子に磁性モメント即ちスピンを考へてある程度に破られるが水素の場合はヘリウムの場合よりもこの轉移は尙ほ極めて稀である。堀博士の詳細なるスペクトラムの研究の結果によれば、非對稱系白體内部の轉移は對稱系内の轉移より約三倍強く然かも此の二つの系相互間の轉移による線は認められない。此等の推論と實驗との結果この兩系に屬する水素分子は異性體として分離せらるべきものである。

次に吾人は水素の廻轉比熱の方面より此の問題を探究しやふ。水素の恒容比熱に就ては周知の如く $300^\circ\text{K} - 600^\circ\text{K}$ は約5であつて三個の直線運動の自由度と二個

(4) (堀場信吉) パラ及びオルト水素

の廻轉運動の自由度との爲めとして古典力學から明かに説明せられるが Eucken⁵⁾の低温度に於ける測定によれば 300°K 附近から漸次比熱は下つて 50°K では約 3 になり廻轉運動の自由度は現はれず恰も一原子瓦斯の如くなる。此の廻轉比熱の温度による變化は勿論量子力學的に説明せらるべきものであるが在來の如何なる理論も實驗結果を定量的に示すものが無つた。然るに Dennison⁶⁾が始めて此の問題を明晰に解決した。Hund⁷⁾に従へば水素の廻轉比熱は

$$c_r = R x^2 \frac{d^2 \ln Q}{dx^2} \quad (5)$$

こゝに

$$Q = \beta \left[\underbrace{e^{-\left(\frac{1}{2}\right)^2 x} + 5e^{-\left(\frac{3}{2}\right)^2 x} + 9e^{-\left(\frac{5}{2}\right)^2 x} + \dots}_{\text{對稱系}} \right] + 3e \underbrace{\left[e^{-\left(\frac{3}{2}\right)^2 x} + 7e^{-\left(\frac{7}{2}\right)^2 x} + 11e^{-\left(\frac{9}{2}\right)^2 x} + \dots \right]}_{\text{非對稱系}} \quad (6)$$

$$x = \frac{h^2}{8\pi^2 J k T} \left(\equiv \frac{\theta_r}{T} \right)$$

J は分子の Trägheitsmoment.

β は對稱系の非對稱系に對する統計的の重量

今参考の爲め此の廻轉比熱の式を Eucken⁸⁾に従ひ簡単に誘導する法を記して置かふ。

新量子論による廻轉體のエネルギーは

$$E = \frac{n(n+1)h^2}{8\pi^2 J} = \frac{h^2}{8\pi^2 J} \left[\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1}{4} \right]$$

で示される。これは n なる量子数のもののエネルギーであるから其の平均値を取れば

$$\bar{E} = \frac{\sum E e^{-\frac{E}{kT}}}{\sum e^{-\frac{E}{kT}}} = \frac{h^2}{8\pi^2 J} \frac{\sum \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 e^{-\frac{(n+1/2)^2 h^2}{8\pi^2 J k T}}}{\sum e^{-\frac{(n+1/2)^2 h^2}{8\pi^2 J k T}}}$$

(堀場 信吉) パラ及びオルト水素 (5)

$x = \frac{h^2}{8\pi^2 J k T}$ と置いて尚 $\frac{dy}{y dx} = \frac{d \ln y}{dx}$ の関係を入れたならば

$$\bar{E} = -\frac{h^2}{8\pi^2 J} \frac{d \ln \sum e^{-(n+\frac{1}{2})^2 x}}{dx}$$

と書く事が出来る。従つて一モルに就てのエネルギーは $u_r = N\bar{E}$ で示される。依つて廻轉比熱 c_r は

$$c_r = \frac{du_r}{dT} = \frac{du_r}{dx} \cdot \frac{dx}{dT} = R x^2 \frac{d^2 \ln \sum e^{-(n+\frac{1}{2})^2 x}}{dx^2} \quad (8)$$

今吾人は空間の廻轉體で二自由度のものを取り扱つてゐるから $n = n_1 + n_2$ ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$) であつて $\sum e^{-(n+\frac{1}{2})^2 x}$ は實際 $\sum_{n_1} \sum_{n_2} e^{-(n_1+n_2+\frac{1}{2})^2 x}$ でなくてはならない。よつて此の統計は $(n+1)$ 倍される。即ち

$$\sum e^{-(n+\frac{1}{2})^2 x} = \sum_0^{\infty} (n+1) e^{-(n+\frac{1}{2})^2 x}$$

何んとならば例へば $n=2$ の場合 $\begin{cases} n_1=0 \\ n_2=2 \end{cases} \begin{cases} n_1=1 \\ n_2=1 \end{cases} \begin{cases} n_1=2 \\ n_2=0 \end{cases}$ の三つの場合があり常に一つの n に就て $n+1$ の場合があるからである。尚ほ又廻轉が正と負との兩方向ありとして n を 2 倍して結局 (8) 式の \sum は $\sum_0^{\infty} (2n+1) e^{-(n+\frac{1}{2})^2 x}$ と書き換へられる。故に廻轉比熱の式は

$$c_r = R x^2 \frac{d^2 \ln \sum_0^{\infty} (2n+1) e^{-(n+\frac{1}{2})^2 x}}{dx^2}$$

(5) 式を得たのである。此の \sum を偶数と奇数とに分けて(6)式の表し方となる。

Hund は(5)式を用ひて實測の比熱と一致せしめ様とすると $\beta = 2$, $J = 1.54 \times 10^{-44}$ gm. cm² とせなければならぬ事を見た。此れは今迄に述べた事柄や實驗の事實に合はない。非對稱系と對稱系との統計的重量の比 $\beta = \frac{1}{3}$ であるべきであり堀博士⁷⁾の帶スペクトラムの精密なる測定結果から $J = 4.67 \times 10^{-44}$ である。其處で Dennison は此の不合理を次の如く考へた。

(5) 式に於ては非對稱系と對稱系が互に結合するもの即ちオルト水素とパラ水

(6)

(堀場信吉) パラ及びオルト水素

素が容易に移り變り得るものとしてである。然し此の相互の轉移は前にも述べた如く極めて困難であつてオルトヘリウムとパラヘリウムの相互の轉移よりも尙困難である。然らば室温で、ある程度にオルト水素とパラ水素と混合されてゐる時此を低温にして比熱を測定する如き操作の中に於ては此の轉移は生じないと考へられる。然らば比熱の計算は

パラ水素に對して

$$c_p = R x^2 \frac{d^2 \ln Q}{dx^2} ; \quad Q = e^{-\left(\frac{1}{2}\right)^2 x} + 5e^{-\left(\frac{5}{2}\right)^2 x} + 9e^{-\left(\frac{9}{2}\right)^2 x} \quad (9)$$

オルト水素に對して

$$c_o = R x^2 \frac{d^2 \ln Q}{dx^2} ; \quad Q = 3e^{-\left(\frac{3}{2}\right)^2 x} + 7e^{-\left(\frac{7}{2}\right)^2 x} + 11e^{-\left(\frac{11}{2}\right)^2 x} \quad (10)$$

として此の兩者の混合物の比熱は簡單なる混合の方則が當て嵌るとする時は

$$c_r = \frac{\rho c_p + c_o}{(1 + \rho)} \quad (11)$$

で示されるべきであるとした。今假りに $\rho = \frac{1}{3}$ と置いて Dennison の計算した結果は次の様である。

x	$\frac{c_p}{R}$	$\frac{c_o}{R}$	$\frac{\frac{1}{3}c_p + c_o}{\frac{4}{3}R}$	$T_{exp.}$	$xT_{exp.}$	$T_{calc.}$
1.2	0.193	0.0021	0.050	70	84.0	71.2
1.0	0.436	0.0103	0.117	85	85.0	85.5
0.8	0.875	0.0501	0.256	104	83.2	106.9
0.7	1.142	0.1038	0.363	118	82.6	122
0.6	1.374	0.206	0.498	140	84.0	142
0.5	1.464	0.381	0.652	176	88.0	171
0.4	1.341	0.635	0.811	223	89.2	214
0.35	1.224	0.767	0.981	251	87.9	244
0.3	1.111	0.886	0.942	286	85.8	285

上表の計算は先づ x に就て表に示した様の値を與へ (9), (10) 式によつて c_p/R , c_o/R を計算する。然る後 $\left(\frac{1}{3}c_p + c_o\right)/\frac{4}{3}R$ を計算する。次に Eucken 其の他在來の水素の廻轉比熱の實測せられた値を溫度の變化に對して圖示し第四列に得た

(堀場信吉) パラ及びオルト水素 (7)

c_p/R に相當する溫度を求める。此れが第五列の T_{exp} である。此の T_{exp} に x を乗じたものが一定の常數であるべきで第六列に示してある。其の平均値を 85.5 と置いて T_{calc} を得る。 T_{exp} , T_{calc} の一致は充分である。即ち (11) 式に於て $\rho = \frac{1}{3}$ と置いて水素の廻轉比熱が充分に表はされ得る事を示して居る。此の Dennison の計算は空温にて普通の水素は パラ水素, オルト水素が各々 25%, 75% 含まれてゐる混合物であつて此の二つの異性體は相互に容易く移り變らない, 即ち此の兩異性體分離の可能性を示してゐるものである。尙ほ $xT=85.5$ として J を計算すれば $4.64 \times 10^{-11} \text{ gm. cm}^2$ となり堀博士の測定と極めてよく一致する。

空温の水素を低温にしても尙ほパラ水素オルト水素が 1:3 の比で保てたれてゐると云ふ上述の事實は低温に於て不安定平衡にあるもので若し水素を原子に分離し然る後分子に結合せしめたならば安定の平衡状態になるだらふ。安定平衡に於けるパラ水素オルト水素の比は如何と云ふに此は吾人は既に兩異性體の統計的の重量を知つてゐるから(8)(9)式の Q の値から容易に計算が出来る。即ち

$$\frac{Q_p}{3Q_o} = \frac{e^{-\left(\frac{1}{2}\right)^2 x} + 5e^{-\left(\frac{5}{2}\right)^2 x} + 9e^{-\left(\frac{9}{2}\right)^2 x}}{3\left(3e^{-\left(\frac{3}{2}\right)^2 x} + 7e^{-\left(\frac{7}{2}\right)^2 x} + 11e^{-\left(\frac{11}{2}\right)^2 x}\right)} \quad (12)$$

で示される。

T(絶對)	パラ水素 %	オルト水素 %	$K = \frac{[H_2]_o}{[H_2]_p}$
21.2	99.7	0.3	0.003
28.3	97.8	2.2	0.024
42.5	85.8	14.2	0.17
60.0	65.2	34.8	0.53
85.0	48.0	52.0	1.08
170.0	25.3	74.7	2.95
300	25.1	74.9	2.99
1000	25+	75-	3-

(8) (堀 揚 信 吉) パラ及びオルト水素

2000	25+	75-	3-
∞	25	75	3

上表より明かなる如く室温以上では普通の水素は常にパラ水素 25% と含有してゐるが此を液體水素の溫度に冷却する時其の安定平衡はパラ水素 99.7% であつて此れは活性炭素の如きものに一度吸着して後脱着して得らるべきである。

II 純パラ水素の製法

前項に述べた理論から如何にしてパラ水素を得られるかは明かである。實際 Bonhoeffer が得た方法は次の様である。まづ約 50cc の石英器に吸着用の活性炭素を充たす。此の炭素を約 $\frac{1}{4}$ 時間真空に於て赤熱して吸着せる瓦斯を充分除き去る。然る後その炭素を充せる器を冷却して一氣壓の許で純水素を充たし後器を液體空氣の浴の中に浸す。而して一氣壓の許で水素を吸着せしめる。充分吸着が進めば次に此を液體水素の浴の中に浸し吸着を尙ほ進行させる。此の方法で $\frac{1}{4}$ 時間の間に約 8 立の水素を吸着せしめる事が出来る。斯くして後 10 分間放置して此の溫度でポンプにて脱着せしめて得たる水素は 99.7% のパラ水素である。此の液體水素の溫度で平衡は瞬間に到達するのでは無くある時間を要する。

分	パラ水素の%
5	88
10	98.3
15	99.3
20	99.7
120	99.7

即ち 20 分を経たならば充分に平衡に達して 99.7% のパラ水素を得る事が確實である。(パラ水素の量を如何にして定めるかは次項に述べる) Clusius 及び Hil^oer は活性炭素 85gr に 20° (絶對) で水素を吸着せしめる時は常壓の許に於ける 35 立の水素を吸着せしめ得たと云つてゐる。即ち水素が 1/1200 に壓縮されたわけである。(炭素の比重を 1.57 とし炭素の原子の占める空間を除いての

計算である)

Ⅲ パラ水素, オルト水素の定量

與へられたる水素の中如何程のパラ水素を含有するか此を定量するには目下の處其の比熱による他方法が無い。實際 Eucken は比熱を測定して水素の組成を定めて居る事は後に解く如くであるが其の方法は定量法としては不適當である。何んとならば瓦斯の比熱の測定は極めて容易では無く且つ高壓の許で測定を行はねばならぬから僅かの試料に對して此を實行する事は出来ない。Bonhoeffer¹⁾ は瓦斯の比熱の相異が直接瓦斯の熱傳導率に相異を及ぼす事に注意して熱傳導率の測定からパラ水素オルト水素の定量に成効した。瓦斯の熱傳導率(λ)と比熱との關係は次の式で示される。

$$\lambda = k \eta c_v \quad (13)$$

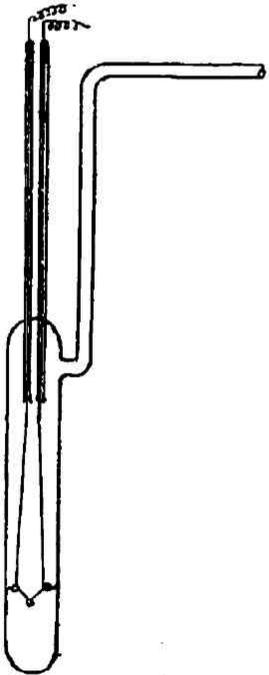
ここに η は粘度 k は瓦斯に特有の恒數(1の程度のもの) 其處でパラ水素と普通の水素との熱傳導率を比較すれば

$$\lambda_{\text{パラ}} = \frac{k_{\text{パラ}} \cdot \eta_{\text{パラ}} \cdot c_{v,\text{パラ}}}{k_{\text{普通}} \cdot \eta_{\text{普通}} \cdot c_{v,\text{普通}}} \lambda_{\text{普通}}$$

$\eta_{\text{パラ}} = \eta_{\text{普通}}$ と置いて

$$\lambda_{\text{パラ}} = \frac{k_{\text{パラ}}}{k_{\text{普通}}} \cdot \frac{c_{v,\text{パラ}}}{c_{v,\text{普通}}} \lambda_{\text{普通}}$$

熱傳導率の測定法はSchleiermacher¹⁰⁾の法に従ふ。先づ圖の如き硝子管を探る。管内に張つてある線は 0.01mm の Wollaston 線で液體水素の温度で其の抵抗は 32.21 Ω である。今此の管を液體水素の浴に浸し測定せんとする水素を 40 mm の壓力に充たす。而して約 12volt の一定電壓を測



(10) (堀場信吉) バラ及びオルト水素

定線にあたる。而して測定線の抵抗の變化を測るのである。普通の水素(バラ25%)の場合は抵抗は 111.85Ω になつた。此れは 203.9° (絶対)にあたる。

純バラ水素(99.7%)の場合は熱傳導率が大で温度の上昇が少ない。即ち抵抗は 106.25Ω で 191.6° (絶対)にあたる。

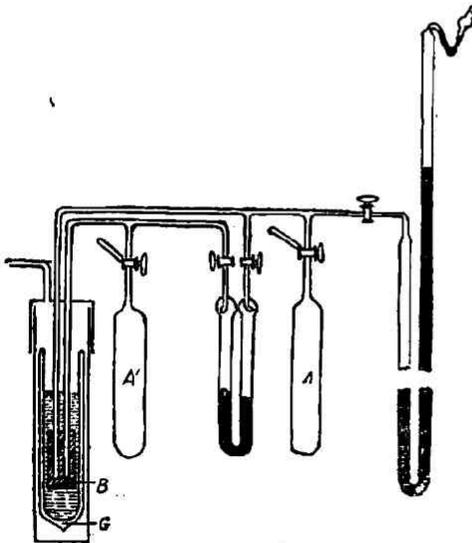
此の抵抗の變化が直接バラ水素、オルト水素の比に比例すると假定して大略誤りのない數値が得られる。例へば抵抗が 109.26Ω の時はオルト、バラの比は40.5:59.5 とする。

此の計算法の當否を見る爲めにバラ水素の理論的の比熱の値と Eucken の求めた普通の水素の熱傳導率とから計算して見ると大差のない値を得るのである。斯の如く傳熱導率の測定によるバラ、オルト水素の定量は極めて簡單である。

IV バラ水素の性質

次にバラ水素の物理化學的恒数の測定に就て述べる。第二圖の如き装置の A,

第 二 圖

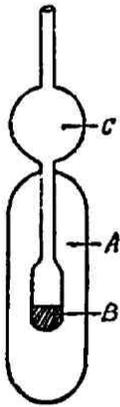


A' に各バラ水素及び普通の水素を填める。而して B で示した銅片を液體水素の中に浸す時水素は銅片にある小管の中に凝縮する。而して壓力の平衡に達したる時示差壓力計で計るとバラ水素の壓力は普通の水素より約 25mm 高い。D なる水銀壓力計で直接壓力を見ても同様の結果を與へる。

パラ水素の%	20.39° に於ける 圧力 (水銀 mm)
98.	786.3
92.5	785.5
98.5	786.5
80.5	781.0

此の結果から圧力の變化はパラ水素の含量により直線的に變るから 20.39° にて
 パラ水素 (100%) 787±1mm
 オルト水素 (100%) 751±1mm.

第三圖



パラ水素オルト水素三重點の測定のためには次の様の實驗が行はれた。第三圖に示す硝子器を採る。A は完全に真空にしてある。此の器を全部液體水素の中に浸し C に水素を充す時は液化して B に集る。B の液體水素をポンプにて引いて蒸發せしめる時水素は固化する。A によつてよく斷熱せられてゐるから固體液體の共存する三重點に相當する蒸氣壓を直接壓力計でよむ事が出来る。普通水素では 53.9±0.1mm パラ水素では 53.0±0.1mm であつた。此の三重點の溫度を知る爲めには尙ほ他に異つた溫度でパラ、オルト水素の壓力の差異を知つて延長法を用ふればよろしい。其處で再び第

二圖の装置を取りデュアールの瓶の水素を蒸發せしめて固化して 13.95° にてパラ水素の壓力が 2.9mm だけ普通の水素より大なる事即ち 56.8 mm の壓力を有する事を知つた。此の事實から純パラ水素の融點を 13.83° とする。融點も成分によつて直線的に變るとしてオルト水素に就ては

$$p_{13.95^\circ} = 52.9 \text{ mm} \quad p_{13.95^\circ} = 54.2 \text{ mm} \text{ (三重點)}$$

とする。以上は Bonhoeffer 及び Harteck の測定による。

(12) (堀場信吉) パラ及びオルト水素

V パラ, オルト水素混合物の廻轉比熱

第一項に詳説した如く Dennison の與へた水素比熱の式は普通の水素がパラ水の混合物素 25% オルト水素 75% としてよく實驗値と一致する事を見出した。Eucken は他の %の混合の水素が果して理論式と一致するか如何を實驗によつて確かめ様とした既に序説に述べた如くパラ水素, オルト水素の相互の轉移は極めて困難である。然し普通の水素が低温に於て然かも高壓のもとではオルトが漸次にパラに変化する可能性は考へられる(次項参照)とEuckenの水素比熱測定装置は鋼鐵製の圓筒の中に水素を約 150 氣壓に填めて比熱を測定するのであるが若し此の装置を永く液體空氣中に置く時は漸次パラ水素の量が増加して其の比熱の値が變るだらうと考へて實驗を行つた。

I 水素填充直後 の實驗 19, Feb, 1919			II 同じ填充の 25. Feb, 1919 の實驗			III 同じ填充の 3. Marz. の實驗		
T	Cv	Cr	T	Cv	Cr	T	Cv	Cr
94.12	3.343	0.363	99.78	3.525	0.545	89.72	3.412	0.432
100.42	3.458	0.478	105.62	3.600	0.620	95.98	3.486	0.506
106.64	3.518	0.538	111.42	3.685	0.702	108.17	3.694	0.714
112.52	3.602	0.622	117.30	3.776	0.796	113.96	3.796	0.816
118.63	3.658	0.678	135.01	4.021	1.041	119.83	3.940	0.960
130.62	3.876	0.896	141.14	4.049	1.069	125.69	3.989	1.009
142.89	3.910	0.930	146.99	4.171	1.191	131.54	4.091	1.111
148.98	4.042	1.062				137.25	4.200	1.220
						145.38	4.249	1.269

此の實驗の結果を見ると I は填充直後の測定であつてパラ水素 25% の比熱理論値に一致する。II の實驗はパラ水素 31.1% III の實驗は 36.4% の理論値に一致する。尙ほ 180 氣壓 70° (絶對) に水素を4日間 (白金石綿を接觸劑として) 保ちたるものに就て實驗せばパラ水素 43.1% のものの理論比熱と一致し又

100 気壓 82° (絶對) にて 7 日間 (接觸劑なし) 保つて 48.1% のものに相當する比熱の實測値を得た、Clusius 及び Hiller が Bonhoeffer と同様活性炭素の接觸でパラ水素を得て其の比熱を測定した。95% のパラ水素の理論値とよく一致を示してゐる事は次の表に示す如くである。

T	C_p	C_r (實驗)	C_r (計算)
83.68	3.877	0.897	0.750
89.50	4.017	1.037	0.995
95.31	4.183	1.203	1.192
100.98	4.423	1.443	1.405
106.62	4.655	1.675	1.652
112.42	4.816	1.836	1.856
117.97	5.098	2.118	2.053
123.49	5.266	2.286	2.208
129.50	5.322	2.342	2.366
135.33	5.437	2.457	2.491
141.53	5.550	2.570	2.608
147.79	5.694	2.714	2.683
154.43	5.609	2.629	2.743
161.18	5.772	2.792	2.785

パラ水素は 170° 附近にて C_r の極大點を有すべきであるが其の傾向を明に示してゐる。此等の結果を圖示すれば第四圖の如くである。Clusius 及び Hiller は約 94% のパラ水素の固體液體の比熱 C_p を測定した。

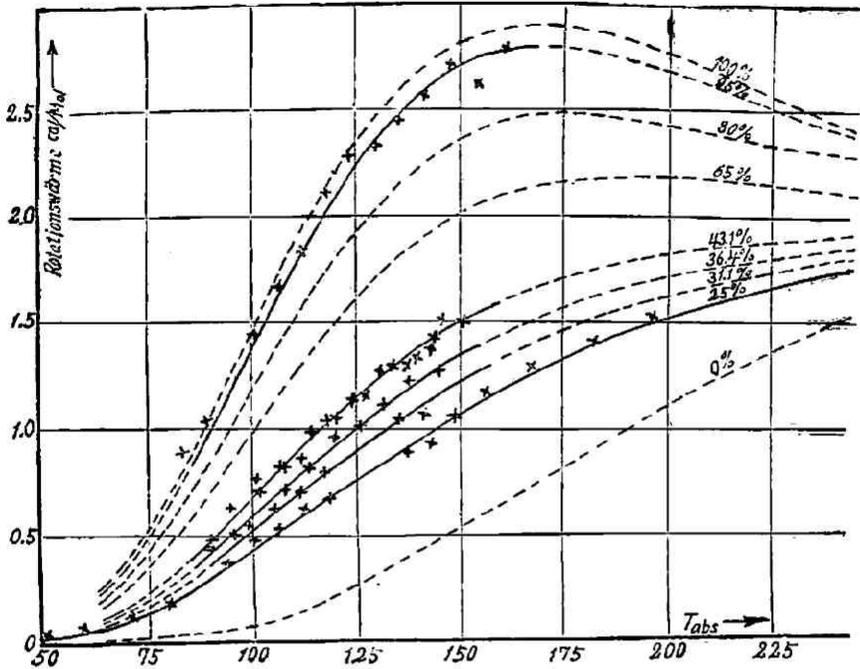
T	C_p	θ_D
11.09	0.71 ₈	93.5
11.28	0.78 ₄	92.2
11.60	0.84 ₁	92.0
12.40	1.03 ₁	90.0
12.46	1.01 ₄	91.6

融 點 13.88°

(14)

(堀場 信吉) パラ及びオルト水素

第 四 図



液 體	{	15.14	3.15 ₂
		15.40	3.58 ₃
		16.36	3.71 ₅
		16.58	3.72 ₃
		17.90	4.00 ₇
		18.02	3.92 ₃

なほ パラ水素 1 モルの融解熱は 28.03cal としてゐる。

VI パラ-オルト水素相互の轉移

既に度々述べた如くパラ, オルト水素相互の轉移は極めて困難である。スペクトラムからも其の轉移に相當する線は認められないし又量子論からそのプロバビリ

チーを見ても極めて僅かなものである。Bonhoffer の實驗によれば普通水素を液體空氣の溫度に數週保つてもパラ水素の増加を認め無い。又1:1のパラ、オルト水素のものを室溫に置いてその變化は徐々であるが此の際は器壁が接觸作用を行ふて變化する事が明かである。高溫にすると比較的はやくパラがオルトに變はる。此の際變化は均一互系系で行はれる。此は量子論から其のプロバビリチー極めて少とせられる輻射移轉でなく衝突による變化であつて此に就ては後に Farkas の¹¹⁾研究を述べる。

接觸作用による轉移に就て見るに低溫に於ても既に述べた如く轉移には或る時間を要する。低溫に於て觸媒として炭素が最有力であつてPt, Pd の如き室溫で有力なる觸媒が却つて効果が少ない。此は何故であるか未だ解らない。室溫で1:1パラ、オルト水素に就てその平衡状態に移る速度を見るに Pt, Pd は有力である。炭素其の他の一般の觸媒は効果が少ない。

高壓に於ては先に Eucken の比熱測定に於て述べた如くに兩異性體の轉移が行はれる。此はある種の衝突に起因するものと思ふべきである。

次に高溫に於ける均一系にてパラの水素の轉移に就ての Farkas の¹¹⁾研究を述べる。彼は活性炭素を用ひ液體空氣にて冷却して得たる 48% パラ水素に就て研究をした。まづ高溫にて其の變化が均一系の反應である事を確める爲めに 700°—900°C の間に於て (1) 8.5cm³ の内容23cm² の表面(2) 5.25cm³ の内容 123cm² の表面 (3) 990cm³ の内容 600cm² の表面の容器で反應を行はしめたのにその速度の上に全く反應容器の差異を認め無かつた。故に此の反應は均一系に於て進行すると考へられる。次に 600°—750°C の間の反應速度式を見ると大體

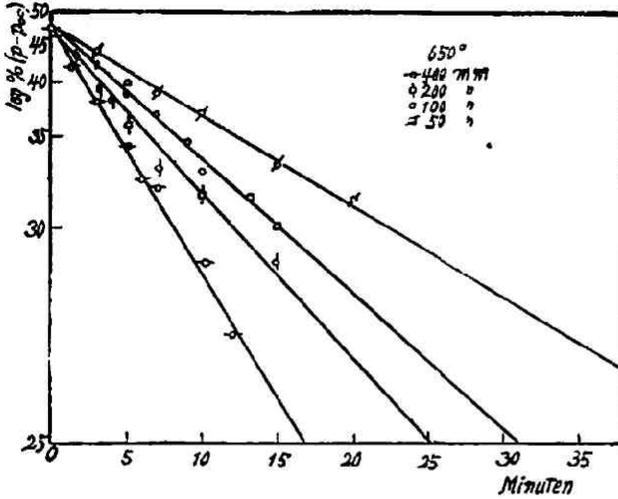
$$p_t - p_\infty = (p_0 - p_\infty) e^{-k_1 t}$$

の式で示さるる事を認めた。p₀ p_t 及び p_∞ は t=0、及び t=∞ に於けるパラ水素の濃度(%)を示す。k₁ は溫度並に壓力に關係する一つの恒數である。結果を圖示すれば第四圖の様である。今此の k₁ の壓力に對する關係を見るに各實驗

(10)

(堀場 信吉) パラ及びオルト水素

第 五 圖 (a)



ともパラ水素半分変化の時間は壓力の平方根に反比例してゐる。例を挙げれば 650°C にての實驗にて 400, 200, 100 及び 50 mm の壓力でパラ水素の半分変化の時間は 3.7; 5.3; 7.5 及び 10.8 分であるから、

$$\frac{1}{3.7} : \frac{1}{5.3} : \frac{1}{7.5} : \frac{1}{10.8}$$

$$\approx \sqrt{400} : \sqrt{200} : \sqrt{100} : \sqrt{50}$$

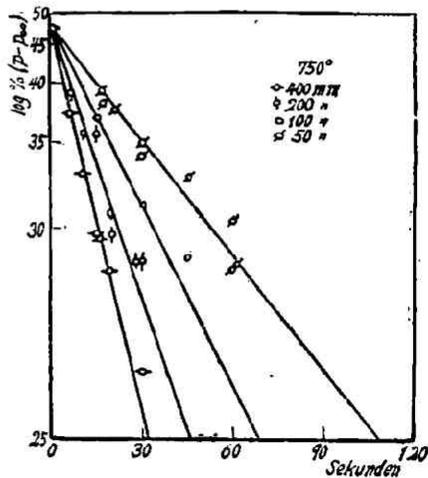
よつて (15) の反應式は

$$p - p_{\infty} = (p_0 - p_{\infty}) e^{-k_2 \sqrt{(\overline{H_2})} t} \quad (16)$$

と置くべきである。H₂ の濃度をモル / リットルで示し時間を秒を單位とせば k₂ の値は次の様である。

T(絶對)	k ₂ (平均)
873	0.00206
923	0.0094
973	0.0658
1023	0.0297

第 五 圖 (b)



(堀場 信吉) パラ及びオルト水素 (17)

Arrhenius の式に従へば

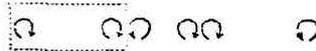
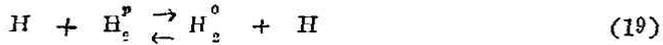
$$k_2 = 10^{12.01} e^{-\frac{58700}{RT}} \quad (17)$$

即ち此の反應の活性熱は 58700cal である。

併て此の反應の機構を如何に解してよいか (16) 式に $\sqrt{[H_2]}$ の頂が入り来る事は水素原子が此の反應に與る事を語るものである。一般に半分變化の時間の逆數 ($\frac{1}{\tau}$) と反應次數 (n) と壓力 (p) の關係は

$$\frac{1}{\tau_1} : \frac{1}{\tau_2} = p_1^{n-1} : p_2^{n-1} \quad (18)$$

現在の場合 $n-1$ は $\frac{1}{2}$ であるから $n = \frac{3}{2}$ 即ち水素原子三個の作用か又は水素分子と水素原子の作用である。依つて吾人は此の反應機構を



と解すべく、その核のスピン關係は(19)式の下に圖示した様であると見る時かかる變化は量子論からも禁制されて居らない。

上述の反應機構を考へる時は (17) に與へた式の $Q=58700$ は本反應の直接の活性化熱では無い。

即ち
$$k_2 = 10^{12.01} e^{-\frac{58700}{RT}} = k_3 k_4 \quad (20)$$

k_3 は衝突による生成率 k_4 は

$$k_4 \sqrt{[H_2]} = [H] \quad (21)$$

即ち水素の解離恒數である。即ち

$$k_3 = \text{prop. } e^{-\frac{Q_1}{RT}}$$

及び
$$k_4 \approx \text{prop. } e^{-\frac{Q_1}{RT}} \quad (22)$$

(18) (堀場 信吉) マラ及びオルト水素

Q_3 が吾人の求むる此の反応の活性化熱である。

Q_4 を水素の解離熱の半分 50500cal とせば $Q_3+Q_4=58700$ なる故に本反応の活性化熱 $Q_3=8200\text{cal}$ となる。

今一方 (15) 式に (21) 式を入れ

$$p_t - p_x = (p_0 - p_x) e^{-k_3[\text{H}]t} \quad (15a)$$

の反応速度式が得られるが 此れは又 (19) 式より速度式を立て

$$-\frac{d(p[\text{H}_2])}{dt} = k_3 p \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{H}] - k_3(1-p) [\text{H}_2][\text{H}] \quad (23)$$

平衡の場合は $\frac{p}{1-p} = \frac{1}{3}$ 即ち $3k_3 = k_3$ の関係を入れて、

尚ほ $t=0$ の際 $p=p_0$ とせば

$$\left(p - \frac{1}{4}\right) = \left(p_0 - \frac{1}{4}\right) e^{-4k_3[\text{H}]t} \quad (15b)$$

を得此れは (15a) 式と一致する。故に $k_3=4k_3$ であつて此の式から k_3 を計算するには $[\text{H}]$ の濃度を知らねばならぬ。 $[\text{H}]$ は熱力学第三法則から計算して k_3 の値を求めると

T (絶対)	k_3
873	1.22×10^9
923	1.04×10^9
973	1.72×10^9
1023	1.90×10^9

此の値から Q_3 なる活性化熱を計算すれば 4200cal となる。

尙此の他水素分子と水素原子の衝突数からも Q_3 は求められる。其の結果は約 $Q_3=11000\text{cal}$ となる。此の如く、反応の温度係数から求めたる $Q_3=4200\text{cal}$ と衝突数から求めた $Q_3=11000\text{cal}$ は可なり偏差を示す様であるが此の反応の温度上昇による速度の増進は主として水素原子の濃度の増加によるもの故にかくの如き程度の誤差は無理も無い。

Ⅶ バラ, オルト水素の平衡

在來吾人が單一なる元素として取り扱つた水素がバラ, オルトの兩異性體の混合物であり兩者の熱力學的平衡は低温度の際には急に達せられ無い事上述の如くとする時普通液體水素の沸點と云ふが如きも液體空氣の沸點が一定したもので無い如へに一定して居らない筈である。唯最初の沸點最後の沸點と云ふものが定まつてゐるのみである。融點に就ても又同様の事が述べられる。¹²⁾ Smits は此のバラ, オルト水素の平衡を彼れのアロトロビーの理論の一つの實證として此の問題を相則から考へて見た。

先づ吾人は此の兩異性體の熱力學的平衡から吟味をし様と思ふ。兩異性體の平衡は



バラの状態を $\alpha_0, \alpha_2, \alpha_4, \dots$ オルトの状態を $\beta_1, \beta_3, \beta_5, \dots$ と示し α_0, β_1 を各々バラ, オルトの廻轉基本状態とする。

今基本状態のみの平衡を考へる時は



此の場合 B は温度に無關係であるから平衡の一般式

$$\ln K_{\text{基本}} = -\frac{Q}{RT} + C \quad (26)$$

に於て $(\ln K_{\text{基本}})_{T \rightarrow \infty} = C$ となり Boltzmann の式

$$\frac{N_{\beta_1}}{N_{\alpha_0}} = \frac{p_{\beta_1}}{p_{\alpha_0}} e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (27)$$

から $C = \ln \frac{p_{\beta_1}}{p_{\alpha_0}}$ となる。こゝに $\frac{p_{\beta_1}}{p_{\alpha_0}}$ は兩異性體の基本状態の統計的重量の比

である。⁷⁾ 堀博士の測定から ¹³⁾ Butler の與へたる處によると $Q (= -B) (= 829 \text{ Cal})$ 此の場合の統計的重量の比 9:1 から $C = 2.196$

(20) (堀場信吉) バラ及びオルト水素

即ち $(K_{T本})_{T-\infty} = 9$

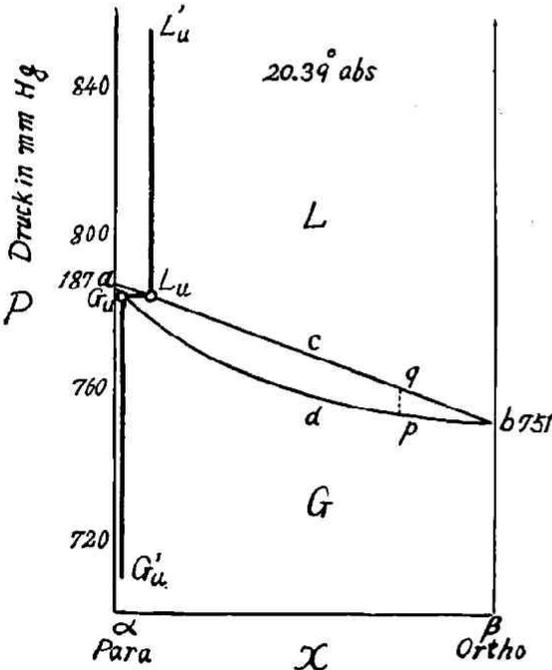
此の結果から各温度に於ける $K_{T本}$ は容易に計算出来る。

$\alpha_2, \alpha_1, \dots, \beta_2, \beta_1 \dots$ の状態はその存在の比が温度にて變るから (24) 式の $Q(=-A)$ に複雑なる温度の函数になる。但し $\frac{\sum p_{\beta}}{\sum p_{\alpha}} = 3$ であるから

$(K_{2本})_{T-\infty} = 3$

此の熱力學的バラ, オルト水素の平衡値は既に序説に於て述べた。此故に水素の素は相對的に考へて見る時此はバラ, オルト水素の二成分系であつてその熱力學的平衡の状態にあるものは外觀は恰も一成分系の如く見へても實は内平衡状態のものであり普通の水素の低温度於ては内平衡の状態にも達して居らぬ系として見

第 六 圖



なければならぬ。

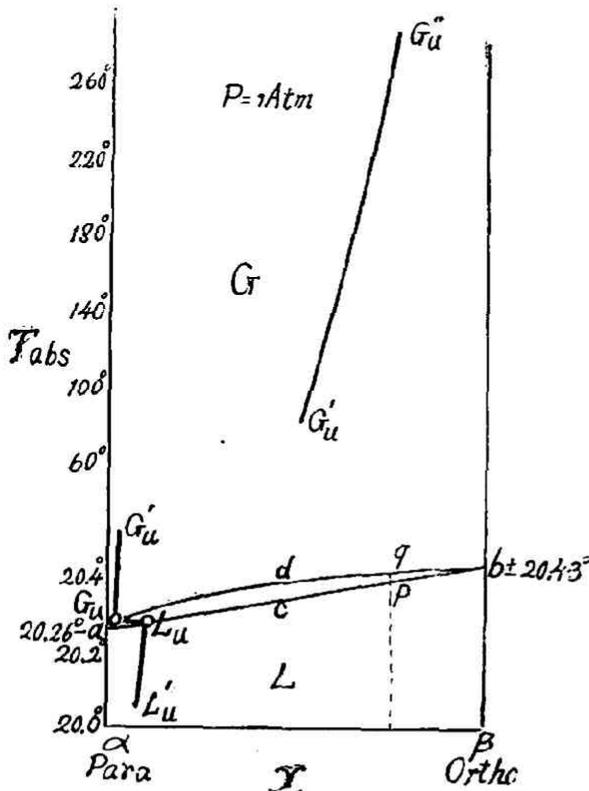
實際 Smits は一般に單一なるもの一成分系と考へられてゐるものも多くは二つ以上の成分からなつてゐて其がある種の平衡を保つてゐると云ふ考へからかれのアロトロピーの理論を建てた。而して水素も恐らくは二つ以上の擬成分から成つてゐるだらふから其の事の證明の爲め水素の低温の蒸氣壓や融點の詳細なる研究を Onnes 教授と共にいはんと云ふ事を既に1923

に企てゐた。(此の事は筆者が直接 Smits 教授より聞いた) 然し其の企は實行出来なかつたが Bonhoeffer により測定された數値によつて説明を與へてゐる。

第六圖は x (パラ-オルトの組成) と P (蒸氣壓) との關係を 20.39° (絶對) に於ける等溫圖にて示す。

a 及び b は各々純パラ及びオルト水素の氣壓を示す。Bonhoeffer により蒸氣壓は液相の成分に直線的に變化すとして abc は液相の氣壓曲線とする。 L_v, G_v は各々

第七圖



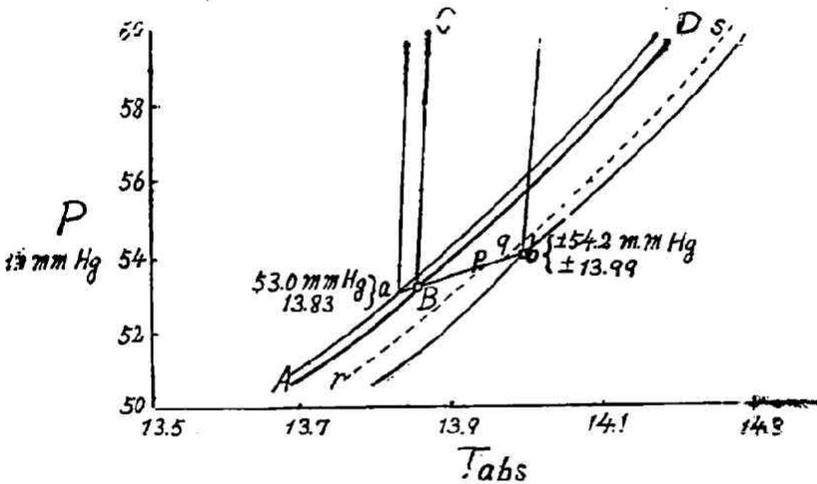
々内平衡を保てるものの液相及び氣相の組成を示す。 G_v, G'_v はその系の氣相の壓による變化、 L_v, L'_v は液相の壓による變化で共に壓による組成の變化は無いとして「軸」に平行に引いた。 併せて室温にて平衡を保てる系即ちパラ 25% オルト 75% のものをそのまま冷却して 20.39° に至れる時液相氣相共存しても其の蒸氣壓は一定しない理由である。 無限少の液相を

有する時其の氣壓は p 無限少の氣相を有する時その氣壓は q である。

(23) (堀場 信吉) パラ及びオルト水素

次に一気圧の許に於ける $x-T$ 平衡圖第七圖の如くである。 a, b は純パラ及びオルト水素の沸點 T_c, T_c' , G, G', G'' は前圖と同様に内平衡系の組成で此は一定の沸點を有してゐる。然し 25% パラの普通水素は最初の沸點は $p (= 20.39^\circ)$ 最後の沸點は q となり一定して居らぬ筈である。

第 八 圖



次に三重點を示すべき $P-T$ 曲線を求める時第八圖の如く a, b 各々純パラオルト水素の三重點、 B は内平衡にあるものの三重點で内平衡にあるものは純一成分子系と同一の形を取る。但し 25% パラ水素の普通水素は $P-T$ 曲線は p, q にて示され三重點は壓力が一定しない。 $p-q$ の如く變るべきである。

此を要するに新量子論からの水素分子にパラ、オルトの兩異性の存在の豫言は確實に證明されたわけである。水素以外の分子例へば C_2, N_2, F_2, Cl_2, J_2 等に就ても同様の考が用ひらるべきであるが此の際 Trägheitsmoment J が大の時は非常の低温ではじめて分離が可能であつて實行が出来がたい。只分別熱溜によつて其分離の可能性がある。其の他化合物 水、アムモニア、メタン、鹽化メチル、アセチレ

ン等同様の意味の異性體が存在すべきである。

文 献

1. K. F. Bonhoeffer und P. Harteck; Zeit. phys. Chem., [B] 4, 123 (1929)
2. A. Eucken und K. Hiller; Ibid., 4, 142 (1929)
2. R. Mecke; Physik. Ztit., 25, 597. (1924) Zeit Physik, 31, 709 (1925)
3. W. Heisenberg; Zeit Physik, 41, 239 (1927)
4. F. Hund; Ibid, 42, 93 (1929)
5. A. Eucken; Sitzber. Preuss. Akad. Wiss, 1912, S. 141.
6. P. M. Dennison, Proc. Royal Soc. London 115, 433 (1927)
7. 堀武雄 : Zeit. Physik, 44, 334 (1927)
8. A. Eucken; Lehrbuch d. chem. Physik, S. 866 (1930)
9. K. Clusius und K. Hiller; Zeit physik Chem., [B] 4, 158 (1929)
10. A. Schleiermacher; Wied. Ann. Phys., 34, 623 (1888)
11. A. Farkas; Zeit physik. Chem., [B] 10, 419 (1930); Zeit. Elektrochem., 36, 782 (1930)
12. A. Smits; Konink. Akad. Wetten Amsterdam, 32, 603, 951, 1118. (1929)
13. H. Butler; Zeit. Physik, 50, 585 (1928)