

## 気球用水素瓦斯の純度試験に就て

囑託 山口文之助

奈良 源吾

航空船、気球等に用ふる水素瓦斯は不純であると浮揚力が弱く、爆発の怖れ等も増して来るが、そればかりでなく球皮をぢきに害ねると云ふ心配がある。

水素瓦斯の大なる供給は勿論工業的生産に俟はなければならなくて、Iron Contact Process, Catalytic Process, Liquifaction Process, Electrolysis Process 等の方法があれど其の用ふる方法によつて製造される水素中の不純物の様子が異つて来る Iron Contact Process は純度の高い水素を與ふるのみでなく大量生産には甚で經濟的であるから歐米では現今航空船用水素にもこの法によつて得たものが使用される。之は大量生産の場合であるが又野外等に於て水素瓦斯を気球等に任意に供給し得る様な Portable plant も是非必要なものであつて我國の如き工業状態の所に於ては特に然りだと思ふ。斯る目的に用ふる方法に種々あつて

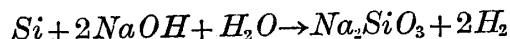
Silicol Process

Hydaogenite Process

Hydrolith Process

其他アルミニウムやアルミニウムと錫のアマルガム等を用ふる方法もある。之等が材料とある硅素鐵、 $CaH_2$ 、アルミニウム等の品質の良否は其より得らるゝ水素瓦斯の收量及純度に直接影響を持つてゐて、例へばこの中でも最もよく用ひられる Silicol process に於ては硅素と鐵との合金である硅素鐵 (Ferro-silicon) を用ふるのであつて効率の上から硅素は 85% 以上含まれて居るものが選ばれ殘餘の成分は鐵であるが尙不純物の存在を多少免れない。

この硅素鐵を苛性曹達に働かせ



にて示される様な反應にて水素を得るものにてこの場合硅素鐵中の鐵は多小接觸的促進作用を演ずるものと考へらるゝ。この方法にて甚だ純なる水素が得られるも實際に於て製造される硅素鐵は硅素と鐵の他に種々の不純物を含有するから、それから發生する水素中にも不純瓦斯の入り来るのを免れない。之は Silical process の場合ばかりでなく Hydrolith process に於ても又アルミニウムやアルミニウムのアマルガム等を用ふる方法に於ても同じであつて検査の結果によれば其の不純物の主なるものは、磷化水素、砒化水素及びアセチレン等である。即ち用ひた材料にカーバイド及磷や砒素等の化合物が存在する時は斯る不純物が瓦斯となつて出て来る。

一種の硅素鐵 I (海軍使用のもの) に就て分析せし結果を示せば次の如くである。

<i>Si</i>	84.74 %
<i>Fe</i>	3.93 %
<i>Al</i>	10.45
<i>Ca</i>	4.04
<i>P</i>	0.057
<i>As</i>	痕跡
<i>S</i>	0.005
<i>C</i>	—
<i>Mg</i>	痕跡

又陸軍にて使用せる獨逸製の硅素鐵 II に於ては *Si* は 87.62 % にて *P* は 0.038 % 含有されてゐるのを見た。

磷化水素や砒化水素等は甚だ微量あつても有毒にて且つ僅か 0.01 % あつても酸素が共存する時は氣球の球皮を害ね銅真鍮等の金具を侵す傾向のあることが知られてゐる。其れ故硅素鐵等の材料の精撰をよくしてかゝらなければならない。外國でも日本でも硅素鐵の規格が定められてゐる外國の一例を挙げれば

<i>Si</i>	85 % 以上
<i>Carbon (Free)</i>	1.5 % 以下
<i>Ca</i>	0.25 % 以下
$\left. \begin{array}{l} As \\ P \end{array} \right\}$	0.05 % 以下

所が硅素鐵の中に存する磷、砒素及び遊離の炭素等の微量を精確に分折して出すと云ふことは相當面倒にて慣れない者には容易でない。従て種々の硅素鐵を用ひて行く場合このものがよく規格に合ふか否やを迅速に検するのは困難である。又實際硅素鐵中の例へば磷の量を定めても其の全部がすべて、磷化水素として發生して來るものとは云へない。前に述べた分折結果によると硅素鐵 I に於ては

$$Si = 84.74 \% \quad P = 0.057 \%$$

であつたがこの磷が全部磷化水素となつて *Si* によつて生ずる水素の中に来るものとして計算すれば水素中の磷化水素の含量は 0.03 % 餘とならなければならない。そしてその程度の磷化水素を含むものは最早不良のものとして使用し得ないものとしなくてはならない。所が實際後に述べる様な方法によつて正確に磷化水素を定量して見ると約其の數分の一の程度の瓦斯が存在するに過ぎない。兎に角目的とするものは水素瓦斯なのであるから發生した瓦斯を迅速に分折試験することが出来れば、面倒なる材料の分折を行つて規格と比較するといふこと等は省け得るわけである。其れ故水素中の少量

の磷化水素、砒化水素及アセチレン等の定量をやつてみた。

(1) 砒化水素は普通 Marsh の方法を用ひて行つたのでこの方法にて最後の痕跡迄砒化水素を定量出来、然も簡單である。其れ故このことについては説明を省くが、砒素鐵 I 及び II から得た水素瓦斯について試験した結果を示せば夫々 0.0006% 及び 0.0004% であつた。

(2) アセチレンは、比色法によつて測定するのが一番よい様である。(Weaver: J. Am. chem. Soc. 1916, 38, 352)

- 之は                    0.25 gm gelatine
- 500 c.c. alcohol
- 1.25 gm hydroxylamine hydrochloride

の混合溶液に適當のアンモニア液を混じたものが微量のアセチレンに遭つてもよく赤色に着色するを以て之を標準の色と比較して定量する法にて所作が簡單な上に然も水素中の二十五萬分の一のアセチレンをも定量が來ることを確め得た。

(3) 磷化水素は一番多く水素中に混入して來るものでこの定量が一番重要である。これについて色々研究して見た。其の方法に Natrium-hypochlorite を用ふのと燃焼による方法とが用いられる。前者は長時間を要する上に然も結果が不正確であつたから後者の方法についてのみこゝに記載する。即ち燃焼によるものは検査しやうとする水素瓦斯の一定量を燃やして同時に其の中に含まれる磷化水素を磷酸に變じて之を固定し之を定量しやうと云ふのである。斯る方法は Soger (Annal. chim.

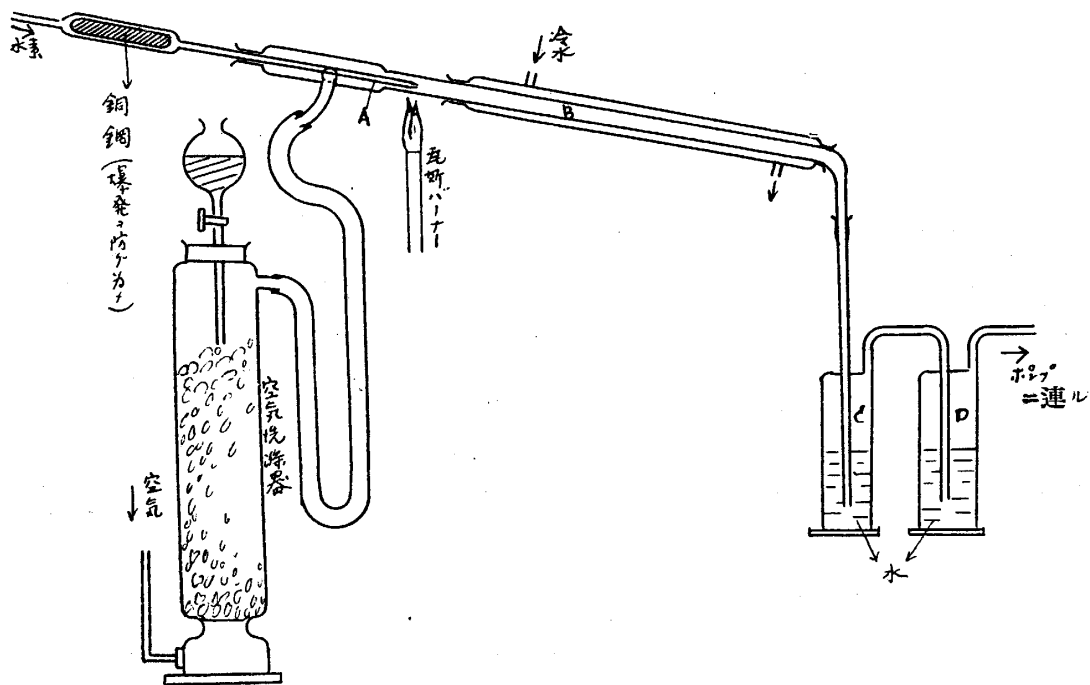


Fig. 1. 水素中の磷化水素定量装置

Anrlyt. (1918), 23, 221) が既に試みてゐる。

著者は上の如き装置を用ひた(第一圖参照)即ち水素を圖の如く白金の噴出口 A より赤熱せる石英管 B 内に噴出せしめ同時に過剰の純粹な空氣を送る。その時水素は直ちに燃焼して水を生じ磷は磷化水素となつてその水に溶ける。管内は常にポンプを用ひて左より右に適當に排氣するを以て管内に於て水に溶解しなかつた一部の磷酸は残りの石英の管に連絡せる二つの洗罎 C 及 D 内に捕捉される。一定容積の瓦斯の燃焼の終つた時管内の液及び洗罎内の液を洗ひ出して之を Ammonium molybdate 液を用ひて普通の方法によつて分析し磷酸の量を定める。この方法によつて甚だ少量の(十萬分の一)の磷化水素の定量が出来ることを確め得た。硅素鐵 I 及 II に就て定量した結果を示せば次の如くである。

#### 硅素鐵 I.

(用ひた瓦斯の量)	(磷化水素の量)	(%)
(立)	(瓦)	
6.850	$439 \times 10^{-6}$	0.0042
8.840	529 „	0.0039
8.264	619 „	0.0049
8.559	657 „	0.0050
		平均=0.0045

#### 硅素鐵 II.

(用ひた瓦斯の量)	(磷化水素の量)	(%)
(立)	(瓦)	
8.264	$330 \times 10^{-6}$	0.0026
17.610	715 „	0.0027
		平均=0.0027

使用した水素の容積さへ正確に測れば磷化水素の百分率は如何程も正確に出て来る。

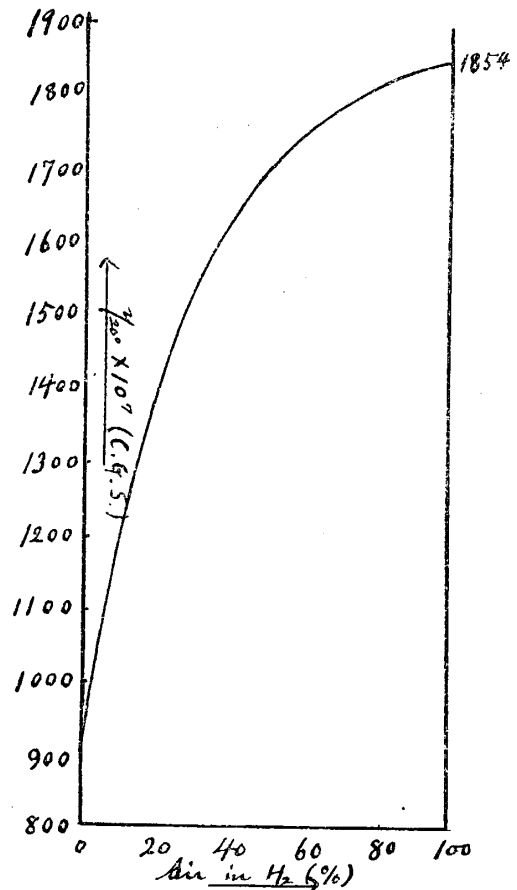
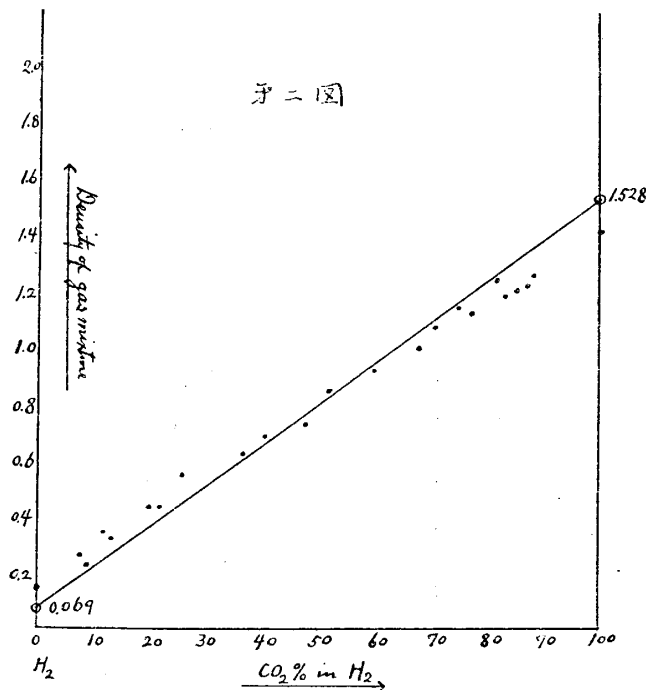
上の何れの硅素鐵を用いた場合に於ても磷化水素の百分率は 0.01 % 以下なれば、これらの水素瓦斯は優良なものであつて航空船等の填充用瓦斯として使用して差支へないものである。然し一般に硅素鐵には品質劣れるものも多くこれより製する水素の中の磷化水素の量も 0.01 % を越へる様なものが屢々ある故これを定量して検査することは怠ることが出来ない。硅素鐵の中の磷の百分率を分析して出すことより製した水素中の磷化水素を上記の様な方法にて検査した方が直接で然も容易である。

#### 氣球用瓦斯に混入した空氣量の測定法

航空船、氣球等に用ふる瓦斯中には次第に外界の空氣が球皮を通して混入して来るものであるがこの透過して混入した空氣の量を檢する爲め普通 Schilling の純度計が簡單である爲め使用されてゐる。

之は混合瓦斯の effusion の time を計る方法によるものであるが實際使用して見ると其の結果が極めて不正確にて、其の一例として水素と炭酸瓦斯との混合瓦斯について試みたものを示せば第二圖の如く理論値との差可なりに大きく大切なる水素の全量 80% 以上の所に於て特にさうであつて誤差が數

第三圖 (b)

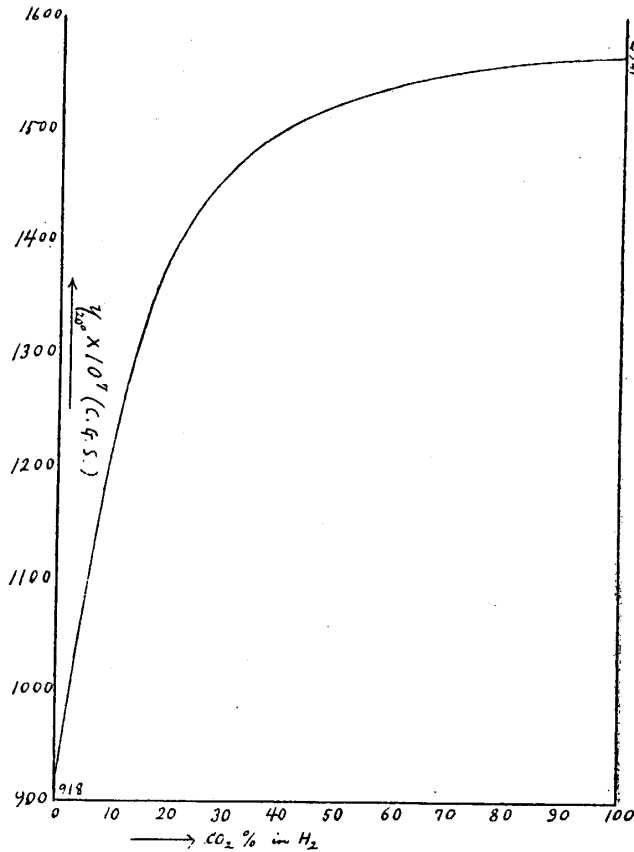


パーセントの程度に及ぶことは稀れではない。斯る誤差の起るのは瓦斯の噴出する小孔の状況等によるものであらうが兎に角斯る信用のないものを使用することは危険といはなければならない。それ故斯る effusion の方法によらず何かこれと同様簡単な方法にて水素の純度を見ることが出来ないかを考へて見た。勿論 Kathalometer や Gas Interferometer を用ふれば正確な測定も出来るが實驗の設備のない様な所でも容易に測定出来る様なものが欲しのである。

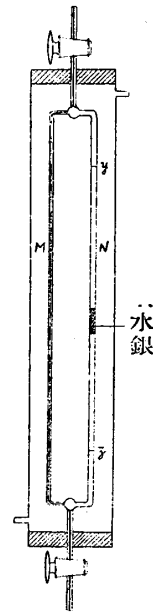
水素の粘度 (Viscosity) は酸素、窒素、炭酸瓦斯等の粘度と比較して甚だ小さい。さて水素の中にこれらの他の成分が混入した時に粘度が如何に變るか Rankine の用ひた方法にて一定温度にて粘度を観察した結果は第三圖の如くである。この粘度の測定の方法は簡単であつてその装置は第四圖の如く兩端に於て相連れる二つの管及内部に瓦斯を出入せしむるに用ふる二つの活栓よりなつてゐる。M は毛細管 (内徑 0.2 mm) にて、全長一米に近い。N なる管は其に比して其の内徑遙に大きく (2 mm 位) 水銀の小球が除々に上より下に降下するに都合よき程度のものである。

檢せんとする種々の瓦斯或は混合瓦斯を之に充たし一氣壓として活栓を閉じ、水銀の小球の  $y$  より  $z$  に入る時間を讀み粘度の値を計算する [Raukine: Proc. Roy. Soc. **83**, 268 (1909-1910); **84**, 181, (1911)]

第三圖 (a)



第四圖



即ち理論的計算によれば

$$(1) \quad \frac{\eta}{\eta_{\text{air}}} = \frac{t}{t_{\text{air}}} \left\{ 1 + 0.0004 \left( \frac{\lambda}{\lambda_{\text{air}}} - 1 \right) \right\}$$

但し  $\eta$  : 用ひた瓦斯の粘度

$t$  : 其の瓦斯を用ひた時に水銀球が降下に要した時間

$\eta_{\text{air}}$  : 空氣の粘度

$t_{\text{air}}$  : 空氣を用ひた時に水銀球の降下に要した時間

$\lambda$  : 用ひた瓦斯の平均自由路

$\lambda_{\text{air}}$  : 空氣 の ,,

上の式にて

$\frac{\lambda}{\lambda_{\text{air}}}$  の値は Kinetic theory に於ける簡単な假定から  $\frac{\lambda}{\lambda_{\text{air}}} = \frac{\eta_{\text{air}}}{\eta} \sqrt{\frac{\rho}{\rho_{\text{air}}}}$  にて與へられる。(ρ は瓦斯の密度を示す。) 尙近似的に

$$\frac{\eta_{\text{air}}}{\eta} = \frac{t_{\text{air}}}{t} \quad \text{と見做せるから}$$

$$\frac{\lambda}{\lambda_{\text{air}}} = \frac{t_{\text{air}}}{t} \sqrt{\frac{\rho}{\rho_{\text{air}}}}$$

それ故  $t$  と  $t_{\text{air}}$  を同じ状況の下にて同時に測定すれば  $\eta$  は求められる。

さて第三圖を見るに水素に空気なり炭酸瓦斯なりが混入してゐた場合水素が 80% 以上の含量をもつてゐる所に於ては他の瓦斯の混入した爲めによつて起つた粘度の變化が特に著しいのを見る。之は甚だ都合のよいことで水素中の他の不純物例へば空気の量が微量變化しても粘度は其が爲め著しく變化し従て其の變化を見て不純物の含量を鋭敏に決定することを得るからである。斯の如く理論の上からは大變都合よいのであるが之を實際に用ひるには其の測定法が複雑であつたり困難であつては役に立たない實際の場合には前に述べた様に一定の温度の下にて粘度を測ると云ふ様なことも面倒であつて普通の室温にて測つて目的が達せられれば便利である。即ち恒温装置の様なものも省いてしまつて簡単な装置で目的を達したい。

今瓦斯の粘度に對する温度の影響と云ふものを考へて見た。

温度の廣い範圍に亘つての Data が乏しいから餘り正確には云へないが、多くの人々の Data (Lan-dolt の Table) の値の平均から

$$\eta_t = \eta_0(1 + \alpha t)$$

に於ける温度係數  $\alpha$  は

空	氣	0.0029
水	素	0.0026
炭	酸	0.0035
瓦	斯	

温度  $t$  に於ける水素の粘度と空気の粘度との比は次の式にて與へらる。

$$\begin{aligned} \frac{\eta_t^{h_2}}{\eta_t^{\text{air}}} &= \frac{\eta_0^{h_2}}{\eta_0^{\text{air}}} [1 + (0.0026 - 0.0029)t] \\ &= \frac{\eta_0^{h_2}}{\eta_0^{\text{air}}} [1 - 0.0003t] \end{aligned}$$

それ故、空気を用ひた時の水銀球の降下時間 ( $\eta_t^{\text{air}}$ ) と水素或は水素と空気との混合瓦斯を用ひた時の時間 ( $\eta_t^{h_2}$ ) を同じ温度にて計りさへすれば其の温度はたとへ一度の差があつてもその兩方の時間の比に及ぼす影響は一萬分の幾つといふ程度に過ぎない。普通の室温といへばその fluctuation は數度に止め得るを以つて温度の變化は我々の目的には一向差支へないものである。

水素に炭酸瓦斯及び空気を種々の割合に混じたる瓦斯に就て相當に温度の fluctuation 大きい室内にて恒温装置のよい簡単な装置にて計つて見た結果を示せば第一表及び第五圖の如くである。圖の上

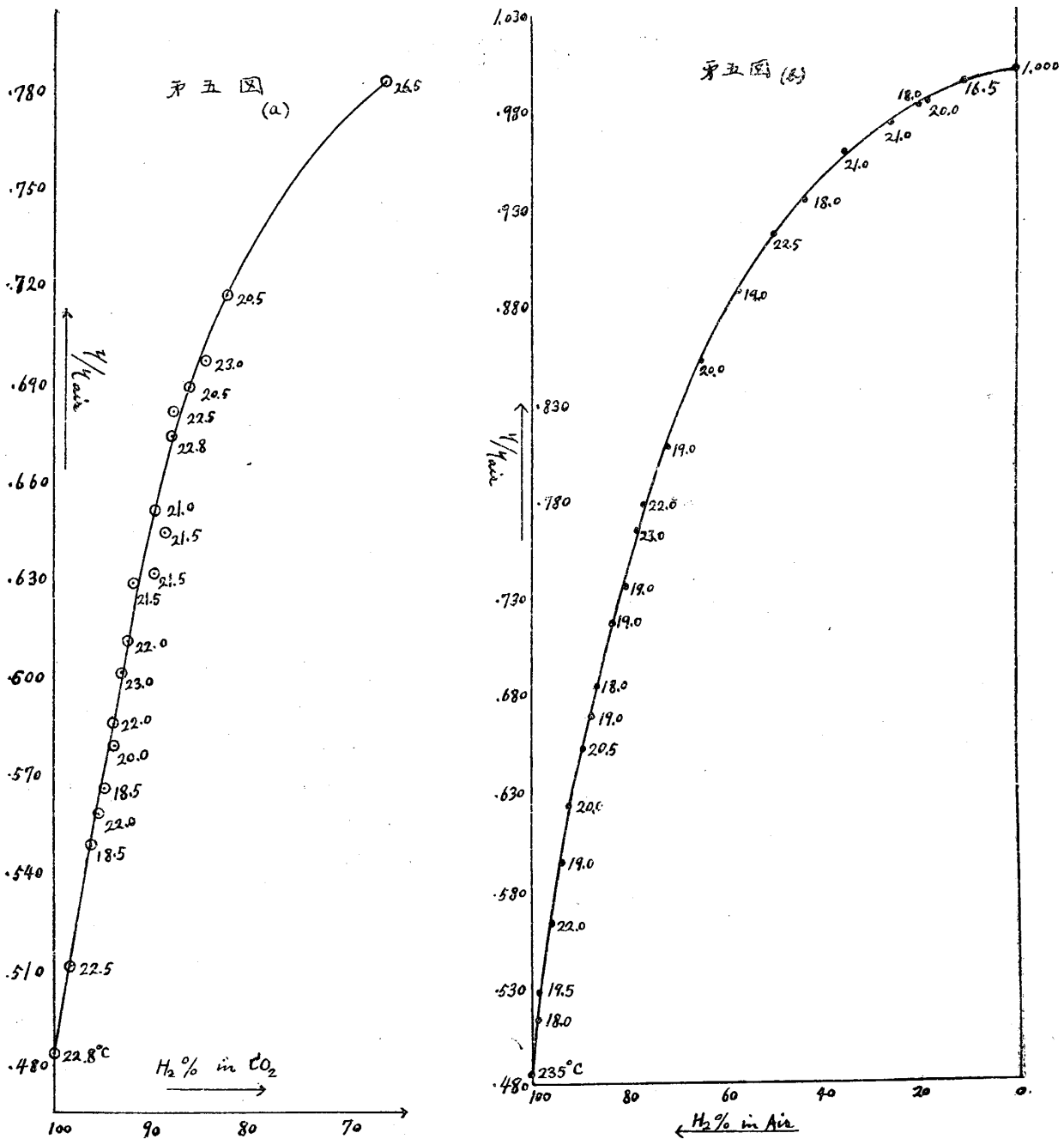
## 水素と空気の混合瓦斯に就てにの實驗

番號	H <sub>2</sub> %	溫度(攝)	t (秒)	t <sub>air</sub> (秒)	$\eta/\eta_{air}$
1	100.0	23.5°	24.15	49.90	0.4854
2	98.87	18.0	26.38	51.48	0.5139
3	98.21	19.5	30.16	57.23	0.5286
4	95.86	22.0	28.22	50.14	0.5639
5	93.70	19.0	31.38	54.87	0.5951
6	92.29	20.0	31.61	50.71	0.6251
7	89.63	20.5	32.38	49.59	0.6542
8	88.40	19.0	33.68	50.26	0.6715
9	87.00	18.0	35.47	51.81	0.6859
10	84.20	19.0	36.25	50.65	0.7171
11	81.60	19.0	38.94	52.92	0.7373
12	78.25	23.0	38.05	49.72	0.7666
13	77.55	22.0	38.51	49.56	0.7786
14	72.42	19.0	41.94	51.93	0.8092
15	65.13	20.0	42.80	50.25	0.8537
16	57.34	19.0	45.93	51.82	0.8871
17	49.62	22.5	45.19	49.37	0.9160
18	43.53	18.0	50.15	63.45	0.9331
19	35.04	21.0	48.45	50.58	0.9588
20	25.75	21.0	50.29	51.76	0.9721
21	19.53	18.0	62.85	64.05	0.9813
22	18.27	20.0	49.26	50.14	0.9823
23	10.67	16.5	62.93	63.30	0.9937

## 水素と炭酸瓦斯に就ての實驗

番號	H <sub>2</sub> %	溫度	t (秒)	t <sub>air</sub>	$\eta/\eta_{air}$
1	100.0	22.8°	26.98	55.99	0.4833
2	98.25	22.5	26.61	52.35	0.5103
3	97.21	20.0	27.59	52.54	0.5266
4	96.15	18.5	28.82	52.80	0.5480
5	95.05	22.0	29.27	52.59	0.5588
6	94.82	18.5	30.04	53.15	0.5675
7	93.94	20.0	30.78	53.36	0.5788
8	93.94	22.0	30.86	52.86	0.5867
9	93.11	22.0	32.50	54.27	0.6019
10	92.59	22.0	32.09	52.80	0.6108
11	91.99	21.5	33.26	53.18	0.6285
12	89.69	21.5	36.20	57.49	0.6328
13	89.65	21.0	31.48	48.63	0.6506
14	88.68	21.5	31.25	53.51	0.6433
15	88.01	22.8	32.16	48.08	0.6729
16	87.81	22.5	32.85	48.66	0.6791
17	86.19	20.5	43.02	48.22	0.6889
18	84.56	23.0	33.40	48.20	0.6971
19	82.29	20.5	28.07	39.43	0.7162
20	66.54	26.5	43.30	54.12	0.7828





に書き込んだ数字は室温を示す。勿論こゝでは瓦斯の粘度の絶対値を示さず空氣の値ひに比較し値を縦軸にとつてゐる。水素の含量 80% 以上の所では測定せる點がよく一つの曲線の上に来てゐるのを見る。これでこの方法が充分水素の純度を測る目的に叶ふことが判る。

以上は試みに過ぎないから 實用的裝置の上には 未だ改良の餘地があらうと思ふが 斯る方法によつて 簡単に然も Schilling の純度計より正確な水素の純度の測定が出来る。(終)

(大正十四年十月 航空研究所化學部にて)