

3. 10 その他の希ガス

3. 10. 1 空気からの希ガスの発見

ラムゼーは、アルゴンとヘリウムを発見した後、VIII族（後の零族、現在の18族）に属する他の未発見の元素があるという仮説をたて、「大気の諸気体」（1896年版）で多くの未発見元素を予言、これらをアルゴン族元素と呼んだ。

ラムゼーは、メンデレーエフの周期表の重要性を早くから認め高く評価、英国では最も早くから熱心に周期表を用いた化学の講義を行った化学者である。

ラムゼーは、周期表の各元素の原子量を調べ、ヘリウムとアルゴンの間にくる未知元素の原子量を20、気体の密度を10g/Lと予想し、同じ族の元素であるから、おそらく化合物はつくらず、鉱物の中から微量に発見されるか、あるいはアルゴンのように空気から発見されるかの、どちらかであると考えた。

この頃、ラムゼーは、助手のモーリス・トラバース（1872～1961年、イングランド）と研究を行うようになっており、二人は新元素の探索を始めた。

ラムゼーは、ヘリウムとアルゴンを蒸留によって分離することに失敗していたので、アルゴンをさらに分離してもその中には、もう新元素は含まれていないと考えていた。トラバースは、鉱物、鉱泉、隕石などに含まれる気体を調べることになった。鉱物から海水まで、世界中を片っ端から調べても見つからず、実験は絶望的になった。そして、最後の手段としてもう一度ヘリウムとアルゴンを詳細に調べようということになった。

しかし、レイリーが「空気中の窒素が重い」とした時の空気窒素と化学窒素の密度の違いはわずかに1000分の1である。非常に大雑把な計算をして、窒素の分子量28、アルゴンの原子量40から（78%の窒素+1%のアルゴン）の平均分子量は28.15である。空気中に1%近くも含まれているアルゴンでさえ、その分析や発見は簡単ではなかった。空気の中から新元素が発見されるとしても、その濃度は非常に低く、密度の測定から見つけることは技術的に不可能と思われた。

この時、重要な技術が提供された。酸素会社が開発した空気の液化装置である。

1895年、ウィリアム・ハンブソン（1854～1926年、イングランド）が、空気の液化装置の特許を取得した。高圧に圧縮（87～150atm）された空気は、水と二酸化炭素を除去された後、銅製のシェル&コイル熱交換器で冷却され、膨張ノズルの先端から放出され、1atmまで圧力が低下、J-T膨張で温度が低下し、この空気が

熱交換器に戻って原料空気を冷却するというシンプルなプロセスで液体空気が製造できるというものである。

ハンブソンの液化プロセスの特許は、1895年5月23日に申請され、約2週間後の6月5日に、カール・フォン・リンデ（1842～1934年、ドイツ）も同様の特許を申請した。このプロセスは、ハンブソンーリンデ・プロセスと呼ばれる。（「4.3.4 リンデの空気液化サイクル」参照）

ハンブソンの液化プロセスは、プリン・プロセスを用いて既に酸素の工業的生産を始めていたプリン兄弟の酸素会社、プリンオキシジェン（BOC）に採用されることになった。ハンブソンは、BOCのコンサルタントとなり、ラムゼーの依頼によって空気液化装置を用いて試料ガス（15リットルのアルゴン）を製造・提供することになった。当時は、まだ現在のような深冷空気分離装置が開発されていないため、まず液体空気を製造し、それを何度も蒸留してアルゴンを得ることが行われた。

この時、ラムゼーとトラバースは、アルゴンを作るために用意された液体空気を1.5リットル入手できたので、液体空気の調査から始めた。液体空気を気化させ、最後に残った数ccの液体を採取、この液体を気化させ、そこから酸素と窒素を除去、残った気体のスペクトルを解析したところ、アルゴンやヘリウム、既知の元素とは異なる線が発見された。この気体はアルゴンよりも重いことが分かった。これは、彼らが探していたヘリウムとアルゴンの間の元素ではなかったが、彼らがアルゴン族と呼んだグループの新元素であり「クリプトン」という名前がつけられた（1898年）。

数日後、今度は研究室にアルゴンが届けられ、これはガラスの容器に入れられ、外側から減圧下の液体空気で冷却され、液体アルゴンが作られた。

液化されたアルゴンの中で最後まで液化されなかった気体が集められ、スペクトルが調べられた。元素の中で最も液化しにくいと考えられていたヘリウムとその次の元素が含まれていると予想された試料（気体）は、放電管の中で真紅の光を放ち、新元素は「ネオン」と名付けられた。

現在の深冷空気分離の知見から、彼らが行った実験を考察すると、最初の実験は、液体空気を蒸発させ、酸素濃度が高くなった残留液体の中にクリプトンが濃縮されていたと思われる。

一方、ハンブソンが用意したアルゴンは、現在のような製法ではなく、不純物を多く含んでいたため、その中から窒素や酸素を化学反応で除去すると低沸成分であるヘリウムとネオンが残り、検出されたものと考えられる。

現在の深冷空気分離装置では、液体酸素中にクリプトンとキセノンが濃縮され、気体の窒素中にヘリウムとネオンが濃縮されているが、ラムゼーらの実験では、液体空気中に濃縮されたクリプトン、アルゴン中に濃縮されたネオンが発見されたということになる。

現在は、ネオンの物性が分かっているので、ネオンが深冷空気分離装置の液体空気の中に濃縮されないことが分かるが、当時は空気の中にヘリウムとアルゴン以外の希ガスが含まれているかどうかは分かっていない。ヘリウムとアルゴンの間の元素を探していたラムゼーとトラバースは、液体空気の中から偶然クリプトンを発見し、アルゴンの中から目的としていたネオンを発見した。

なお、ハンブソンの名前は、ハンブソン-リンデサイクルで知られるが、天然ガスの液化プラントなどの低温装置に用いられる「ハンブソン式熱交換器」がよく知られている。ハンブソンは熱プロセス、空気分離だけでなく、ラジウムの研究、心臓ペースメーカーの研究、X線装置の開発、独自の経済学など多彩な経歴を持つ。

ラムゼーらは、空気の中から短期間のうちに続けて二つの新元素、クリプトンとネオンを発見したが、それはスペクトルを観察して検出したということであって、まだ単離に成功したわけではなかった。それだけでは「新元素」発見とは呼べなかったため、実際に元素を単離、その物性や化合物などを調べて、明らかに新元素であることを確認して周期表に収めなければならなかった。

彼らは早速、新元素の分離に取り掛かったが、これらのガスは、ヘリウムやアルゴンと同じように化学的な活性が乏しいことが予想され、しかも空気に含まれる量が非常に少ないと思われたため、分離は困難を極めた。彼らの研究は、BOCの装置を就業後に借りることによって進められた。すぐには結果が得られなかったが、クリプトンの濃縮中にクリプトンよりもさらに重い元素を発見、アルゴン族の新元素は「キセノン」と名付けられた(1898年)。1年間装置を稼動することによってキセノンが約3cc得られた。空気に含まれるキセノンは、極めて微量であったが、最も重い成分であったため分離は比較的容易であった。

クリプトンは、軽いアルゴンと重いキセノンから分離しなければならないため、相対的に難しい操作となったが、彼らはこれも成功し、新元素クリプトンとキセノンが単離された。

クリプトンとキセノンの分離に比べるとネオンの分離はさらに困難を極めた。アルゴンを除去するために冷却を試みても、寒剤が液体空気では限界があり、試料を液化することができなくなったのである。トラバースは液体水素の製造に挑戦、60ccの液体水素の製造に成功して、アルゴンの試料ガスをさらに冷却した。ヘリウムの多くが気体として残り、アルゴンは揮発性の低い固体となり、ネオンは揮

発性の高い固体となった。固体のアルゴンが揮発しにくかったため、純粋なネオンの分離が可能となり、物性が調べられた。原子量は 19.98 とラムゼーの予言どおりとなった（1900 年）。1894 年に始まった IIIV 族元素（後に零族元素、現在は 18 族元素）の探求は、1900 年のネオンの分離によって、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンと全ての元素が単離され、物性が調べられ完結した。

3. 10. 2 ラドンの発見

自然界には、まだもうひとつ希ガスが残っていた。ラドンである。

ラジウムに触れた空気が放射性を持つということが、マリ・キュリー、ピエール・キュリーによって見出されていたが、これは空気がラジウムによって放射化されるということではなく、ラジウムが α 崩壊して別の元素、気体のラドンになっているということである。フリードリヒ・エルンスト・ドルン（1848～1916 年、ドイツ）は、これがラジウムとは異なる元素であることを発見し、既にアーネスト・ラザフォード（1871～1937 年、英領ニューージーランド）とフレデリック・ソディ（1877～1956 年、イングランド）がトリウムの中から発見していた放射性の気体と同一であることを示した。

ソディは、ラザフォードとともに α 崩壊、 β 崩壊、同位体を発見、原子核の研究で大きな貢献をした化学者である。同位体（isotope）という概念はソディによって作られたものである。そのソディがラムゼーの研究室に加わってから、ラムゼーは放射性同位体（当の日本語は放射性同位元素）の研究に熱心に取り組むようになり、ラドンの壊変によってヘリウムが生成することを発見した。

ドルン、ラザフォード、ラムゼーがそれぞれ別の名前でのこの元素を呼び、新元素の名前はすぐには決まらなかった。3 人のうちいずれが考えた名称でもない「ラドン」という元素名が正式に決まったのは、かなり後のことである（1923 年）。

ラムゼーが「ニトン」と呼んでいた「ラドン」を集めることは、困難を極めた。ラムゼーは 1 年間かけてキセノンを 3cc 集めることに成功していたが、0.2 グラムのラジウムから得られるラドンは 0.12mm^3 しかない（ 1mm^3 は 10^9m^3 、 $1\mu\text{L}$ ）。ラムゼーが入手できたラジウムは、0.1 グラムにも満たなかったので、得られたラドンは 0.005mm^3 （5 ナノリットル）程度であったと思われる。

このような困難な条件下でもラムゼーは特殊な天秤を考案し精密な測定を行い、ラドンの密度、原子量を求め、融点、沸点、臨界点などの物性値を得た。この時、得られたラドンの原子量 222 は、ラザフォードが α 崩壊の理論から得た計算値とよく一致した。ラドンには安定同位体がなく、最も半減期の長いラドン 222 の半

減期は3.825日である。ラジウムから作られるラドンも長くはラドン元素のままとどまることはできない。このような環境で研究を行ったラムゼーの高度な実験技術には驚くしかない。

現在、周期表は、第8周期以降は全て未発見元素であるが、第7周期までは埋められており、第18族（希ガス）も第1周期のヘリウムから第6周期のラドンまで6種類の元素が天然に発見されている。ラムゼーは、このうち4つ、アルゴン、ネオン、クリプトン、キセノンの発見者であり、地球上ではじめてヘリウムを発見したということから、ヘリウムも実質的な発見者はラムゼーである。またラドンもトリウムやラジウムから発見されているが、これは放射線の研究から得られたものであり、希ガスであるラドンを分離して化学物質としての物性を調べたのもラムゼーである。

ウィリアム・ラムゼーは6つの希ガス元素の発見に全て関わっていることになるが、そこにはレイリー、トラバース、ハンブソン、ソディ、カイザーなど、多くの共同研究者や協力者がいた。ハンブソンは科学者ではないが、液体空気を製造し、ラムゼーに貴重な試料を提供して協力、空気分離とガスの科学（物質の科学）の重要な接点となっている。

周期表の第7周期に希ガスが存在する。これはオガネソン（oganeson）という名前がついた人工元素である。

オガネソンは、21世紀になって、ドブナ合同原子核研究所（ロシア）でカリホルニウム（原子番号98番）とカルシウムから元素合成された118番目の元素である（2002年）。ラムゼーが得たラドンの試料は 0.005mm^3 程であったが、最初に作られたオガネソンは、1原子あるいは2原子と、さらに桁外れに少ない。2006年にはローレンス・リバモア国立研究所（LLNL, 米国）も共同研究に加わり、3から4個の原子が作られたようである。

化学のIUPACと物理のIUPAPが合同で作業チームを作り、この新元素を正式に承認（2015年）、上記の2つの研究所が命名権を獲得、7番目の希ガスには、正式にオガネソンという名前がついた（2016年）。得られた原子の数が極端に少なく、発見されている同位体はひとつだけであり、 ^{294}Og の半減期は約0.89ミリ秒である。オガネソンは密度や沸点など、ほとんどの物性値が推定値とされているが、希ガスであり、発見されている元素の中では最も重い。

なお2016年に発表された新元素の名称は、113番ニホニウム（金属）、115番フレロビウム（金属）、117番テネシン（ハロゲン）と118番オガネソン（希ガス）である。

表 3-10-1 21 世紀になって命名された新元素

原子番号	和名 化学式	元素の分類	正式命名	名前の由来
				発見者
110	ダームスタチウム Ds	遷移金属	2003 年	「ダラムシュタット」から GSI
111	レントゲニウム Rg	遷移金属	2004 年	「ヴィルヘルム・レントゲン」 X 線発見 100 周年 GSI
112	コペルニシウム Cn	卑金属	2010 年	「コペルニクス」から GSI
113	ニホニウム Nh	卑金属	2016 年	「日本」から 理化学研究所
114	フレロビウム Fl	卑金属	2002 年	ドゥブナ研究所設立者「ゲオルギー・フリョロフ」 ドゥブナ研究所
115	モスコビウム Mc	卑金属	2016 年	「モスクワ州」から ドゥブナ研究所と米ローレンス・リバモア国立研究所の共同
116	リバモリウム Lv	卑金属	2012 年	「米国ローレンス・リバモア国立研究所」から。 ドゥブナ研究所
117	テネシン Ts	ハロゲン	2016 年	「米国テネシー州」から ドゥブナ研究所
118	オガネソン Og	希ガス	2016 年	ドゥブナ研究所研究員「ユーレイ・オガネシアン」 ドゥブナ研究所

- GSI：ドイツのダラムシュタットにある原子核物理学、素粒子、生物物理学、核化学に関する研究施設。重イオン研究所と呼ばれる
- ドゥブナ研究所：ロシアのモスクワ州にあるドゥブナ合同原子核研究所
- 追試や様々な検討が行われてから正式に（IUPAC により）新元素が決定されるため、合成・発見からおよそ 10 年ほどかかることが多い。20 世紀に発見されていたものもある。
- 現在、正式名称がつけられている元素の中では希ガスであるオガネソンが最も原子番号が大きく、重い。

3. 10. 3 空気からの希ガスの製造

空気からの希ガスの発見とその単離は、ラムゼーによって実験室の中で行われた。アルゴン以外の希ガスは、存在量が少ないため工業用に大量に生産・利用することができないが、わずかな量が、深冷分離によって製造されている。

表に空気中主要3成分と空気中の希ガスを標準沸点の低い方から順に並べる。蒸留塔では、この標準沸点の順に塔頂の方にヘリウムとネオンが濃縮され、塔底の方にクリプトンとキセノンが濃縮される。

希ガスの分子間力は、他のガスの分子間力とは主な機構が異なるため、純物質の標準沸点から混合ガス中の挙動を予測してもあまりあてにはならないが、これらのガスが含まれる混合ガスの気液平衡は、およそその標準沸点の順に揮発性が高く（表の上の方が揮発性が高い）、混合液体に平衡な気相中に濃縮しやすい。

深冷空気分離装置の低圧塔の中では、ヘリウムとネオンは塔頂の窒素ガス中に濃縮され、クリプトンとキセノンは塔底の液体酸素中に濃縮されている。

クリプトンとキセノンは、非常に存在比が小さく、塔底の「液体酸素だめ」の中に微量に溶け込んだ状態で含まれている。一般的な深冷空気分離装置では、塔底の酸素ガスが製品として取り出され、塔底の液体酸素は、リボイラーによって上昇ガスが作られるため、液体酸素中には次第にクリプトンとキセノンが濃縮されてくる。日本の法令では、液体酸素中に空気中の炭化水素が濃縮されることを防ぐために一定量の液体酸素を放出することが定められている（保安液酸抜き）が、原料空気の中に含まれていたクリプトンとキセノンの出口は、この液体酸素ということになる。あるいは、液体酸素をポンプで圧縮して、ガス化して高圧酸素ガスとして供給する装置や、液体酸素をそのまま製品として取り出す装置では、製品である酸素ガスや液体酸素の中にクリプトンやキセノンが含まれている。

クリプトンとキセノンを回収するためには、液体酸素を一旦取り出し、これを専用の蒸留塔で分離、酸素とクリプトン／キセノンを分離する。塔底部の液体酸素

表 3-10-2 空気中の希ガスの組成

	空気中の濃度	標準沸点 K
ヘリウム	5.24 ppm	4.22
ネオン	18.18 ppm	27.07
窒素	78.084 %	77.36
アルゴン	0.934 %	87.30
酸素	20.948 %	90.20
クリプトン	1.14 ppm	119.93
キセノン	87 ppb	161.40

は一定量の（安全上問題がない程度の）炭化水素を濃縮しているため、それ以上蒸留するとさらに炭化水素濃度の高い液体酸素ができてしまうため、クリプトン／キセノン濃縮用の蒸留塔に供給される液体酸素は、炭化水素濃度が低い位置から採取される。深冷空気分離装置の物質収支から、原料 100 に対して生産される酸素は 21 であるから、液体酸素中にはクリプトンとキセノンが最大 5 倍ほどまで濃縮されるが、原料空気中の組成は、クリプトン 1.14ppm、キセノン 87ppb と非常に少ないため、ひとつの蒸留塔で濃縮しても生産量はわずかである。そこで、ひとつの深冷空気分離装置では、濃縮を粗クリプトン、粗キセノンまでとし、これを何装置かで行って、集め、最終的にひとつの装置で純粋なクリプトンやキセノンを生産する方が効率がよい。空気中にわずかにしか存在しないということは、それだけ大量の空気や液体酸素を処理しなければならないということであり、クリプトンとキセノンは、製造に非常に大きなエネルギーを消費する高価なガスということになる。

一方、低沸成分であるヘリウムは、空気から採取することは経済的に全く成立しないため、空気からヘリウムを回収する装置は存在しない。天然ガス中のヘリウム濃度と空気中のヘリウム濃度があまりにも違いすぎるためである。

ネオンは、アルゴンを除く希ガスの中では存在量が最も多いが、ほとんどの深冷空気分離装置でネオンの回収は行われていない。窒素の中からネオンを回収するためには、新たに分離装置が必要となるが、それを行うためには、ネオンの新たなアプリケーションによる大きな需要が必要である。

3. 10. 4 キセノン

空気中に大量に存在するアルゴンと一部の天然ガス中に高濃度に含まれるヘリウムは、カリウムのEC崩壊とウランのα崩壊によって生成されている。

その他の希ガスは、存在量が少なく、生産量が少なく高価であることから、工業的な利用が少なく、学術的な研究材料となることが多い。

希ガスの起源の調査研究は、宇宙、特にわれわれの太陽系や地球の成り立ちにとって重要な知見を与えることがあり、様々な研究が行われている。太陽風、隕石、地球、月、その他の惑星などの宇宙物質中に含まれる希ガスと希ガスの同位体の測定が行われている。

1960年代以降、隕石中の希ガスの分析が進み、形成時間の推定のためにヨウ素-キセノン年代測定が行われるようになった。形成時間とは、最後（最新）の元素合成（超新星爆発）からわれわれの太陽系が形成されるまでの時間であり、元素の合成から太陽系の形成までの機構を研究するものである。

特にキセノン同位体の分析は重要な情報を与えることが分かり、ゼノロジー（Xenology、キセノン科学）と呼ばれる学問分野が生まれて、ガス宇宙科学の中心となった。

太陽風や隕石の中の希ガスが調べられ、太陽系内には、ヘリウムが多くネオンがアルゴンの10倍以上ある「太陽型」のもの、ネオンとアルゴンの量がほぼ等しい「惑星型」の2タイプの希ガスがあることが分かった。

地上で採取される隕石の多くが、惑星型希ガスを持つ鉱物を含んでいる。

図は、太陽と太陽系内の惑星の希ガスの割合（宇宙に対する相対的値）を示して

表 3-10-3-キセノンの物性

原子番号	54
原子量	131.293
密度[kg/m ³] (0°C, 101.3kPa)	5.894
沸点[K] (101.3kPa)	165.03
融点[K] (101.3kPa)	161.4
主な化合物	XeF ₆ , XeO ₃ , XeOF ₄

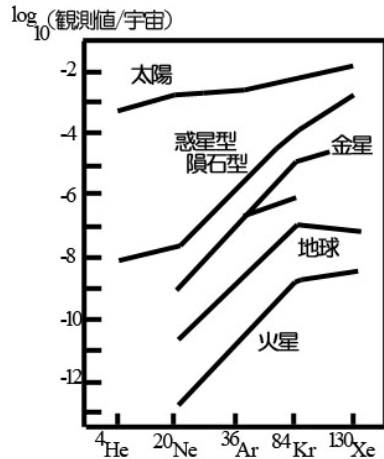


図 3-10-1-太陽系の希ガス

参考：地球年代学いろいろ-希ガス太陽系科学（山形大学理学部地球環境学科 希ガス・放射年代学研究室）

いる。惑星探査機によって金星、火星の大気中の希ガスの量が調べられ、アルゴン (^{36}Ar) に対する希ガスの比が求められている。

ここで地球の大気中に 9300ppm も存在する、 ^{40}Ar は普通のアルゴン、すなわち太陽系のオリジナルのアルゴンではないため、希ガスの割合を示す図には含まれない。惑星研究の場合、標準となるアルゴンは、 ^{36}Ar であって ^{40}Ar ではない。

表 3-10-4-キセノンの主な同位体

核種※	半減期	天然存在比	
^{110}Xe	0.31 秒		
...			$^{111}\text{Xe} \sim ^{122}\text{Xe}$ 省略
^{123}Xe	2.1 時間		
^{124}Xe	安定	952ppm	
^{125}Xe	16.9 時間	—	
^{126}Xe	安定	890ppm	
^{127}Xe	36.3 日	—	
^{128}Xe	安定	1.9%	
^{129}Xe	安定	26.4%	$^{129}\text{I} \rightarrow ^{129}\text{Xe}$ (β^- 崩壊)、半減期 1570 万年※
^{130}Xe	安定	4.1%	
^{131}Xe	安定	21.2%	$^{131}\text{I} \rightarrow ^{131}\text{Xe}$ (β^- 崩壊)、半減期 8.0 日※※
^{132}Xe	安定	26.9%	
^{133}Xe	安定	26.9%	
^{132}Xe	安定	26.9%	
^{133}Xe	5.2 日	—	$^{133}\text{Xe} \rightarrow ^{133}\text{Cs}$ (β^- 崩壊)
^{134}Xe	安定	10.4%	$^{134}\text{Cs} \rightarrow ^{134}\text{Ba} \rightarrow ^{134}\text{Xe}$
^{135}Xe	9.1 時間	—	ウランの核分裂
^{136}Xe	安定	8.9%	
^{137}Xe	3.8 分	—	
^{138}Xe	14.1 分	—	
^{139}Xe (39.7 秒) \sim ^{147}Xe (0.13 秒)			

※キセノンの原子番号は 54、2 倍の原子量は 108 であるが、最も軽い同位体は 110 であり、全て中性子過剰核ということになる。

※※現在のヨウ素の同位体の天然存在比は、 ^{127}I が 100% であるため、天然のヨウ素から生成されるキセノンはない。

基本となるのは、隕石から得られる「惑星型」の希ガス比であるが、図に示されるように、地球と火星ではアルゴンに比べてキセノンの量が少ないという特徴がある。キセノンがまだ地殻中にあるのか、どこかに失われたのか、あるいは惑星の形成過程に伴うこの空間の特徴であったのか、キセノンがなぜ少ないのかという理由

を探る研究が行われている。

また、地球のキセノンは、軽い同位体が少なく重い同位体に偏っているという「重キセノン過剰異常」が指摘されており、これを研究することがゼノロジーの発端になったと言われる。

現在、知られているキセノンの同位体は50種類、安定同位体は9種類ある。 ^{124}Xe 、 ^{126}Xe 、 ^{128}Xe の天然存在比が少なく、 ^{129}Xe 、 ^{130}Xe 、 ^{131}Xe の天然存在比が多い。

^{129}Xe は ^{129}I が崩壊して生成されたと考えられるが、ヨウ素の同位体天然存在比は安定な ^{127}I がほぼ100%である。 ^{129}I は半減期が1570万年と比較的短く、既に地球上からは消滅しているため、現在は ^{129}Xe が生成されていない。

その他の重いキセノン同位体の起源については諸説がある。当初は、ウランやプルトニウムの自発核分裂によるものと考えられたが、これはキセノンの異常を説明できなかった。現在では、超新星爆発における元素合成(r過程)によるものと考えられており、キセノンの合成反応が星の進化、元素合成の研究に利用されている。

現在の地球にあるキセノンは、ヨウ素が崩壊してできたもの(^{129}Xe)、何らかの理由で生成された太陽系創世記からある重い同位体、あるいは、現在は消滅してしまった超重元素が崩壊してできた同位体、これら3つの起源のものが混じってできているのではないかと考えられている。

キセノンは、空気中にわずか87ppbしか存在しない極めて希少なガスであり、今後増える見込みはない。