

新 版
無 機 化 学
上 卷

理 学 博 士
千 谷 利 三 著

産業図書

〈著者略歴〉

大正 14 年 東京帝国大学理学部化学科卒
昭和 8 年 大阪帝国大学教授
昭和 28 年 東京都立大学教授
昭和 34 年 東京都立アイソトープ総合研究所長
昭和 40 年 城西大学教授
大阪大学名誉教授、東京都立大学名誉教授
理学博士

新版 無機化学 (上巻)

昭和 34 年 4 月 5 日 初 版

昭和 54 年 10 月 9 日 第 21 刷

著 者
ち 谷 利 三
千

発 行 者
森 田 勝 久
東京都千代田区外神田 1 の 4 の 21

発 行 所
産 業 図 書 株 式 会 社
東京都千代田区外神田 1 の 4 の 21
郵便番号 101-91
電話 東京 (253) 7821 番 (代表)
振 替 口 座 東 京 2-27724 番

印 刷 所
新 日 本 印 刷 株 式 会 社
東京都新宿区市ケ谷本村町 27 番地

(昇栄社製本)

© Toshizo Chitani 1959 定価 2,500 円

改訂新版の序

本書が、その発行以来、各方面から広く愛読され、かつ利用されてきたことは、執筆者として、まことに喜びにたえないところである。けれども、無機化学もまた科学の一部門として、近年におけるその進歩発展は著しいものがあり、姑息な加筆や改訂をもってしたのは、とうてい応じきれないことを知った。それで、全巻にわたって、図版をも含めて、新たに書きなおし、かつ全般にわたって大改訂を行なったものが本書である。たとえば、上巻においてアクチナイド族元素に関する一章を新設し、ここにトリウム、プロタクチニウム、ウランおよび超ウラン元素などを一括して記述した如きがその一例である。それであるから、本書は、いわば旧版の更生版であるということができると思う。本書がこの更生によって、再び愛読者各位のお役に立ち得るならば、けだし筆者望外の喜びである。

なお記述は、でき得るだけ当用漢字と新かなずかいとによったが、場合によっては、それから逸脱した部分もないではない。たとえば、「攪拌」「傾瀉」「戸過」などがそれである。これらは化学実験では、きわめてしばしば出てくるとばなので、かな書きや、むずかしい「瀧」の字などを使うよりも便利であると思ったからである。あしからず諒とされたい。

昭和 34 年春

東京において 著 者 識

緒 言

本書は、拙著「無機物理化学」の姉妹編として、無機化学の記述的部分を取纏める目的で、昭和 19 年に筆を起したのであるが、其の途中で戦災に遭ひ、愛用のペンも、懐かしい書斎も、蔵書の大半も、皆失つて了った。併し乍ら幸ひにして、書きかけの原稿だけは助かったので、これを書き続けて出来上ったものが本書である。従つて筆者に取つては、最も思ひ出の多いものの一つになった。けれども又其の様な訳であるので、前半と後半とで、記述の繁疎の上に、若干の異ひがある様にも思はれ、誤謬や疎漏等も多いことと思ふのであるが、これ等は、読者諸賢の叱正に俟つて、逐々と改めて行き度いと思つて居る。

なほ本書の校正に當つて、住本嘉章君の献身的な助力に与つたことを、此処に記して、同君に対して深謝の意を表し度いと思ふ。

昭和 22 年 春

於 芦 屋 仮 寓 著 者 識

目 次

第1章 水 素1

第1節 水 素1

1. 名称および記号1
2. 歴 史1
3. 存 在2
4. 製 法2
 - A. 化学実験用水素2
 - (1) 亜鉛と希塩酸とから
つくる方法2
 - (2) 水の電解による方法4
 - (3) 市販のボンベ水素から
得る方法6
 - B. 工業用水素7
 - (1) 電解水素7
 - (2) 水性ガス水素8
 - (3) メタン分解水素9
 - (4) 野外用水素10
5. 物理的性質11
6. スペクトル13
7. 化学的性質18
8. 活性水素24
9. 三原子水素28
10. オルト水素とパラ水素29

第2節 水32

1. 存 在32
2. 物理的性質32

3. 水蒸気32
4. 水33
5. 氷36
6. 化学的性質37
7. 天然水38
8. 水の電離40

第3節 過酸化水素43

1. 生成と製法43
2. 物理的性質44
3. 化学的性質45
4. 検 出47
5. 過酸化水素分子の形と態種48

第4節 重 水 素49

1. 発見と濃縮49
2. 重水素の性質50
3. 重水の性質52
4. 重水素の化合物53
5. 重水素の用途55
6. 重水の製法61
 - (1) 回収電解法61
 - (2) 交換反応法62
 - (3) 水の蒸留法64
 - (4) 水素の液化蒸留65
 - (5) 二重温度交換法65
7. 超重水素67

第2章 第Ⅰ族 a 元素(アルカリ金属)69

第1節 総 説69

1. 名称および記号69
2. 歴 史70
3. 存 在71

4. 製 法72
5. 物理的性質75
6. 化学的性質77
 - (1) 水およびアルコールに

対する性質	80	3. 過酸化物	89
(2) 水素に対する性質	80	4. 水酸化物	92
(3) アンモニアに対する性質	81	(1) 苛性化による苛性ソーダ の製造	95
(4) 酸素に対する性質	81	(2) 電解による苛性ソーダ の製法	96
(5) 窒素、炭素およびケイ素に 対する性質	82	5. 塩 類	99
7. スペクトル	82	(1) ハロゲン化物	100
8. 結晶格子	83	(2) 硝酸塩および亜硝酸塩	112
9. 用 途	84	(3) 炭酸塩	116
10. 同位体	85	(4) 硫酸塩	125
第2節 化 合 物	87	(5) 難溶性アルカリ塩	127
1. 水素化物	87		
2. 酸化物	89		

第3章 第Ⅰ族b元素(銅族元素) 131

第1節 総 説	131	C. 第三銅化合物	156
1. 名称および記号	131	第3節 銀	157
2. 歴 史	131	1. 産 出	157
3. 物理的性質	132	2. 製 錬	158
4. 化学的性質	132	(1) 方鉛鉱よりの銀の抽出	158
5. 結晶格子	134	(2) 銅鉱よりの銀の抽出	159
第2節 銅	135	(3) 青化法	159
1. 産 出	135	3. 精 製	160
2. 製 錬	136	(1) 電気精錬法	160
(1) 焙 焼	136	(2) 化学精錬法	160
(2) 溶 融	136	4. 物理的性質	161
(3) 溶鋅より粗銅の抽出	137	5. 化学的性質	162
3. 精 製	138	6. 用 途	162
(1) 乾法による精銅	138	7. 化合物	163
(2) 湿法による精銅	138	第4節 金	176
4. 物理的性質	138	1. 産 出	176
5. 化学的性質	139	2. 製 錬	176
6. 生理的性質	142	3. 物理的性質	177
7. 合 金	142	4. 化学的性質	177
8. 用 途	143	5. 用 途	179
9. 銅の化合物	144	6. 化合物	180
A. 第一銅化合物	144	A. 第一金化合物	180
B. 第二銅化合物	147	B. 第二金化合物	182

第4章 第Ⅱ族a元素(アルカリ土金属).....186

第1節 総 説186

1. 名称および記号187
2. 歴 史188
3. 存 在188
4. 製 法190
5. 物理的性質193
6. 化学的性質194
 - (1) 水に対する性質195
 - (2) アルコールに対する性質 ..195
 - (3) 酸に対する性質195
 - (4) 酸素に対する性質196
 - (5) 窒素に対する性質196
 - (6) 水素に対する性質197
 - (7) アンモニアに対する性質 ..197

7. スペクトル198
8. 結晶格子199
9. 用 途200
10. ラジウム203

第2節 化 合 物204

1. 水素化物205
2. 酸化物207
3. 過酸化物212
4. 水酸化物215
5. 塩 類220
 - A. ハロゲン化物220
 - B. 硝酸塩227
 - C. 炭酸塩230
 - D. 硫酸塩235

第5章 第Ⅱ族b元素(亜鉛族元素)241

第1節 総 説241

1. 名称および記号241
2. 物理的性質241
3. 化学的性質242
4. 結晶格子242

4. 物理的性質257
5. 化学的性質257
6. 用 途258
7. 化合物259

第2節 亜 鉛344

1. 歴 史244
2. 産 出244
3. 製 錬244
4. 物理的性質246
5. 化学的性質246
6. 用 途247
7. 化合物247

第4節 水 銀264

1. 歴 史264
2. 産 出264
3. 製 錬264
4. 精 製265
5. 物理的性質268
6. 化学的性質270
7. アマルガム270
8. 用 途271
9. 化合物272
 - A. 第一水銀化合物272
 - B. 第二水銀化合物277
 - C. 水銀の窒素化合物286

第3節 カドミウム255

1. 歴 史255
2. 産 出256
3. 製 錬256

第6章 第Ⅲ族a元素(土類元素)289

第1節 総 説289

1. 名称および記号289

2. 歴 史	289	7. アクチニウム	294
3. 産 出	291	第2節 化 合 物	295
4. 製 法	292	1. 酸化物	295
5. 物理的性質	292	2. 水酸化物	295
6. 化学的性質	293	3. ハロゲン化物	295
第7章 希 土 類 元 素			
第1節 総 説	296	8. スペクトル	310
1. 名称および記号	297	9. 用 途	310
2. 分 類	297	第2節 化 合 物	310
3. 歴 史	298	1. 第一セル化合物	311
4. 産 出	300	2. 第二セル化合物	311
5. 製 法	301	3. 酸化物および水酸化物	311
6. 物理的性質	303	4. 塩 類	312
7. 化学的性質	305	5. 水素化合物	313
第8章 アクチナイド族元素			
第1節 総 説	314	5. 化学的性質	330
1. 名称および記号	314	6. 放射能	331
2. 物理的性質	315	7. 用 途	332
3. 化学的性質	316	8. 化 合 物	336
第2節 トリウム	316	A. ウラン(IV)化合物	336
1. 歴 史	316	B. ウラン(VI)化合物	340
2. 産 出	317	C. ウラン酸塩	343
3. 製 法	317	D. ウラニル塩	344
4. 物理的性質	318	第5節 超ウラン元素	348
5. 化学的性質	318	ネプツニウム	349
6. 放射能	319	プルトニウム	351
7. 用 途	319	アメリシウム	352
8. 化合物	320	キュウリウム	353
第3節 プロタクチニウム	324	バークリウム	353
第4節 ウ ラ ン	326	カリホルニウム	354
1. 歴 史	326	アインシュタインウムおよびフェ ルミウム	355
2. 産 出	327	メンデレビウム, ノーベリウムお よびローレンシウム	355
3. 製 錬	327	第6節 放射性崩壊系列	356
4. 物理的性質	330		

第9章 第Ⅲ族 b 元素(ホウ素族元素)360

第1節 総 説360

1. 名称および記号360
2. 物理的性質360
3. 化学的性質361
4. 結晶格子362
5. スペクトル362

第2節 ホ ウ 素363

1. 歴 史363
2. 産 出364
3. 製 法364
4. 物理的性質366
5. 化学的性質366
6. 用 途366
7. 化合物367

第3節 アルミニウム379

1. 歴 史379
2. 産 出380
3. 製 錬381
4. 物理的性質385
5. 化学的性質385
6. 用 途387
7. 化合物388

第4節 ガリウム401

1. 歴 史401
2. 産 出401
3. 製 法402
4. 物理的性質402

5. 化学的性質403

6. 化合物403

(1) ガリウム(Ⅱ)化合物403

(2) ガリウム(Ⅲ)化合物403

第5節 インジウム404

1. 歴 史404

2. 産 出404

3. 製 法404

4. 物理的性質405

5. 化学的性質405

6. 化合物405

A. インジウム(Ⅰ)および

インジウム(Ⅱ)化合物405

B. インジウム(Ⅲ)化合物406

第6節 タリウム406

1. 歴 史406

2. 産 出406

3. 製 法406

4. 物理的性質407

5. 化学的性質407

6. 用 途408

7. 化合物408

A. 第一タリウム化合物あるい

はタリウム(Ⅰ)化合物408

B. 第二タリウム化合物あるい

はタリウム(Ⅲ)化合物409

索 引 (和文) 1

(欧文)20

中 卷 目 次

第10章	第Ⅳ族a元素(チタン族元素).....	411
第11章	第Ⅳ族b元素(炭素族元素).....	442
第12章	第Ⅴ族a元素(バナジウム族元素).....	559
第13章	第Ⅴ族b元素(窒素族元素).....	591
第14章	第Ⅵ族a元素(クロム, モリブデン, タングステン)...	819
第15章	第Ⅵ族b元素(酸素族元素).....	898

下 卷 目 次

第16章	第Ⅶ族a元素(マンガン族元素)	1027
第17章	第Ⅶ族b元素(ハロゲン族元素)	1067
第18章	第Ⅷ族元素(鉄族および白金族元素)	1156
第19章	第0族元素	1319

総 索 引

第 1 章 水 素

第 1 節 水 素

原子番号 1

原 子 量 1.0080

同 位 体 1 (99.985%), 2 (0.015%)

原 子 価 1

1. 名称および記号

和名 水素

英名 Hydrogen

ドイツ名 Wasserstoff

ラテン名 Hydrogenium

記号 H

hydro とはギリシャ語で「水」、gennao とは「つくる」の意味であり、また Wasser はドイツ語で「水」、Stoff は「物質」を意味している。したがって、いずれの国語によっても、「水の素」すなわち水素である。また、H という記号は、ラテン名の頭字を取ったものである。

2. 歴 史

水素の発見者としては、Paracelsus (16世紀) Turquet de Mayerne (1650) および Robert Boyle (1672) なども伝えられているが、水素のいろいろな性質を、はじめて詳しく研究したのは、イギリスの ^{キャヴエンディッシュ} Cavendish (1766) であるから、通常は彼をもって発見者としている。また、この元素をはじめて水素すなわち水の素(フランス名 Hydrogène)と名づけたのは、フランスの ^{ラヴォアジエ} Lavoisier である。

水素は長らく質量数 1 の同位体ただ 1 種だけを持つ、純元素であると思われていたが、1931 年にアメリカの Urey は、Brickwedde, Murphy とともに、質量数 2 の同位体のあることを発見した。これがいわゆる重水素と呼ばれ

ているものであるが、それについては、後に第4節に詳しく述べる。

水素の同位体にはさらに質量数3の超重水素とも呼べるべきものがあるが、これは放射能を持っている。超重水素についても、後に第4節で述べる。

3. 存 在

水素はわれわれの知っている100余種の元素の中では、地球上における存在量の最も多い元素に属するものである。すなわち、地殻（水圏および気圏を含む）の中における水素の存在量は、重量百分率としては0.87%で、比較的少いようにみえるが、それは水素の原子量が小さいからであって、それを原子百分率に換算すれば、15.4%となり、酸素（55.1%）およびケイ素（16.3%）について、第3位にある。

ただし、このように地殻の中に存在している水素の大部分は、酸素と化合した水の形で水圏の主成分をなし、また岩石圏や気圏の中に含まれているもので、化合しない遊離の状態で存在している量はきわめて少い。すなわち、遊離の状態としては、たとえば火山から噴出するガスの中に少量含まれ、またセルローズやタンパク質などが腐敗する際にも少量発生することが知られている。したがって、遊離の水素は空気の中にもきわめて少量（体積率で一万分の若干）ながら含まれている。ただし、それは下層の空気の中のことであって、100km以上の上層の空気の中には、さらに多量の水素が含まれているといわれる。また、太陽その他の多くの恒星の中にも、多量の水素ガスが含まれていることが、それらのものからくる光のスペクトル分析によって確められている。

4. 製 法

水素は化学実験において、しばしば使われるだけでなく、また工業上（アンモニアの合成、石炭の液化、油の硬化など）にも、軍事上（気球）にも用途の多いものであるから、その製法にもいろいろな考案がある。

A. 化学実験用水素

(1) 亜鉛と希塩酸とから作る方法 粒状亜鉛または棒状亜鉛を図1.1に示したようなキップの装置 (*Kipp's Apparatus*, *Kippsche Apparat*) に入れ、それに希塩酸 (1:1)*を注いで発生させる。

* 濃塩酸1体積に水1体積を加えることを意味する。



この方法は実験室で最も広く使われているものである。また、この方法で希塩酸の代りに希硫酸(1:6~8)を使ってもよい。ただし、硫酸の濃度が大きすぎると、その還元によって亜硫酸ガス SO_2 や硫化水素 H_2S などが発生するおそれがあり、特に、鉛室硫酸であると、窒素の化合物を不純物として含んでいるので、酸化窒素 NO や過酸化窒素 NO_2 などが発生する。したがって、なるべく塩酸を使った方がよい。

次に、この反応に使う亜鉛が十分に純粋でないと、発生する水素の中にヒ化水素 AsH_3 やリン化水素 PH_3 などが含まれていることがある。このような場合には、発生する水素が不快な臭いを持っている。

それで、これらの不純物を除くには、酸性にした過マンガン酸カリウムまたは重クロム酸カリウムの水溶液をとおしてから、苛性カリの水溶液をとおし、最後に濃硫酸または塩化カルシウムを用いて乾かす。なお、塩化カルシウム管をとおさない場合には、綿またはガラスウールの層をとおして、液体の飛沫を除く必要がある。

これに対して、用いる亜鉛があまり純粋であると、酸を注いでも反応が起らないことがある。このような場合には、塩化白金酸または硫酸銅の水溶液を少量加えるとよい。すると白金または銅が、

イオン化傾向の違いによって亜鉛の表面に析出して、いわゆる局部電池ができる結果、亜鉛が活発に溶け始めるようになる。

この操作は普通はキップの装置を用いて行われるが、もしキップの装置が簡単に手に入らない場合には、図1・2に示すような装置を用いても便利である。

下方に口のあるガラスびん2個を取り、それ

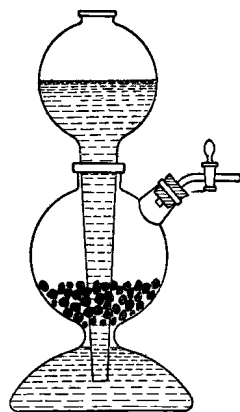


図1・1 キップの装置

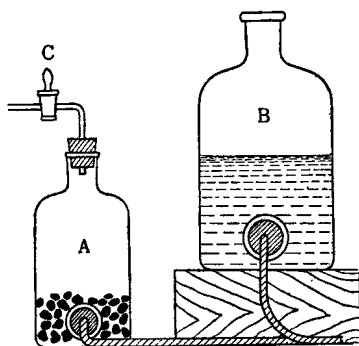


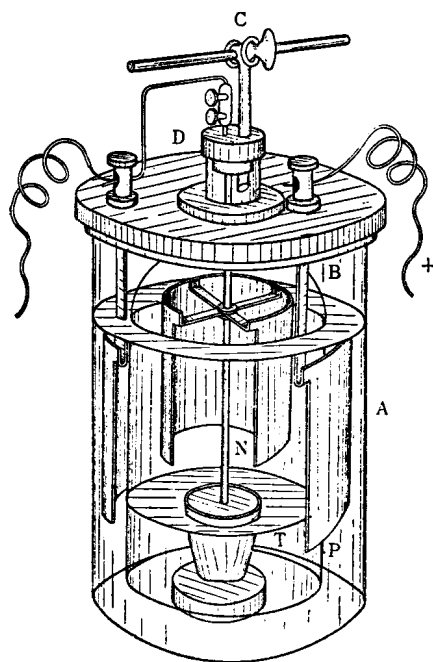
図1・2 亜鉛と希塩酸とから水素を発生させる。

らの下方の口を図 1・2 に見るようにゴム管でつなぎ合わせ、一方のびんAに亜鉛を入れてから、その上方の口を、ガラスコックCをそなえたゴムせんで固く閉じる。こうしておいてから、いま一方のびんBの上方の口から、希塩酸を注ぎ込めば、それは他方のびんAの中に流れ込んでいき、そこにある亜鉛と反応して、水素を発生する。したがって上方のガラスコックCを開いておけば、そこから水素の気流が得られる。

そして、もし水素の気流が要らなくなったならば、上方のガラスコックCを閉じる。すると下方のびんAの中に発生した水素の圧力によって、その中にある希塩酸は、ゴム管をとって上方のびんBの方に押し上げられるから、やがて亜鉛と希塩酸との接触が離れて、水素の発生がやむことになる。

また、このことからわかるように、下方のびんAの側口は、十分びんの底に近く着いていなければならない。それで、もしびんの構造がこうになっていないならば、この口にささっているガラス管の先端を少し下方へまげて、その口が、びんの底に接触するようにしておかなければならない。

(2) 水の電解による方法 純度の高い水素を作るには、水の電気分解による



とよい。そして、この際に水に電導性を与えるには、酸、アルカリおよび中性塩のいずれを用いてもよく、また電極としては、水素および酸素に犯されないものならば何でもよいが、アルカリ性とした方が、純度の高い水素が得られるから、通常は苛性ソーダの水溶液を用いる。また電極としては、水素および酸素の過電圧がいずれも低く、かつ化学的にも安定なニッケルが普通に用いられている。

また、この電解に用いる電解槽は、陰陽両極に発生する水素と酸素とを、別々に捕集し得るものならば、何でもよく、たとえば小規

図 1・3 水の電解槽

模の製作には、U字管なども用いられるが、図1・3に示すような装置を作っても便利である。

ガラス製の桶Aに電解液として30%の苛性ソーダ溶液を入れ、それにエボナイト（または適当な電気の絶縁性を持った物質）でつくられたふたDをする。そして、このふたの中央に開けた穴をとおして、ガラス筒Bを入れ、その頸部は、エボナイトのふたに気密にさしこむと同時に、下端は桶の底から少しく離しておく。電極はいずれも、できるだけ純粋なニッケル板を用いて作り、酸素の発生する陽極Pの方は、大きく円く巻いて、中央のガラス筒Bと外側の桶Aとの間につるしこみ、また水素の発生すべき陰極Nの方は、ニッケル板を細く巻いて、中央のガラス筒Bの上方の口にある気密のゴム栓をとおして、その中につるしこんである。そして、この陰極の下端は、図に見るように磁製のもつばまたはそれに似た形を持った小型の容器Tの中にさしこんでおく。なお、中央のガラス管の上方の口をふさいでいるゴム栓には、水素ガスを導出すべきガラス管をさし込み、この上端には三方コックCをつけておく。

さて、この装置を用いて水素ガスを発生させるには、まず中央のコックCを水流ポンプ（またはそれに類した適当な装置）につないで、ガラス筒Bの中の溶液を吸い上げ、その液面がコックCのところまできて、中央のガラス筒の中の空気が完全に駆逐されたところでコックCを閉じる。このようにしてから、装置の陰陽両極をそれぞれ直流の電源につなげば、陰極Nからは水素が発生して、中央のガラス筒の上部にたまと同時に、周囲の陽極Pからは酸素が発生し、それはエボナイトのふたDとガラス桶Aとの間の間隙をとおって、大気中に逃れ去る。そして、このようにして、中央のガラス筒Bの中の液面が、その周囲のガラス桶の液面よりも低くなったところで、上方のコックCを適当に開けば、このガラス筒Bの内外の液面の差による圧力によって、中央のガラス筒Dの中に発生した水素は、上方のコックCをとおして流出し、水素の気流を得ることができる。

ただし、この方法によって一定の水素気流を永続的に得るためには、電解による発生速度の方を、コックCをとおして流れ去る速度よりも、やや大きくしておかねばならぬことは明らかである。けれども、このような条件のもとで電解を続けていると、水素の発生速度の方がその流出速度よりも勝つ結果、中央のガラス筒Bの中の液面はしだいに押し下げられる。そして、終にこの液面が陰極Nの下端よりも下になれば、電流は切れるから、流出速度の方が、発生速度よりも上廻ることとなって、液面は再び上るべく、このようにして、自動的に調節されながら、水の電解が続行されるのである。

もっともこの場合に、中央の陰極Nの下端を切り離しにしておくと、中央の液面が押

し下げられて、陰極の下端を離れる瞬間に、陰極の下端と液面との間に、電気火花の飛ぶことがある。そしてもしこの際に、陰陽両極に発生した水素と酸素とが混り合って、爆鳴気ができていると、電気火花の発生に誘発されて爆発の起こるおそれがある。先にしるしたように、陰極の下端を引き延して、その先端をつぼの中に入れてあるのは、この危険を防止するためである。すなわち、このようにしておく、液面がさがって、つぼの外壁が液面の上にあられるようになると、電極と溶液との間の電気抵抗がしだいに増加し、終にるつぼの外側に付いた液膜が切れるにおよんで、電流は完全に切れるから、電流の急激な遮断によって、電気火花が飛ぶおそれがない。

また、このことからわかるように、外側にある陽極Pの方は、十分下までさげて、その下のへりが、中央のるつぼの上端よりも、下の方にあるようにしておかなければならない。なお、この装置の上方にあるコックCを、三方コックにしてあるのは、最初に発生してきた水素は、ガラス壁に付着したり、または液の中に溶け込んだりしていた微量の空気を含むから、それを取り捨て、純粋な水素が発生してくるようになってから、それを目的とする実験装置に導くためである。



このようにアルカリ性の水溶液の電解によってつくられた水素は、きわめて純粋であって、僅かに陽極から拡散によって混入してきた微量の酸素を含むにすぎない。そして、この酸素を除くには、精製すべき水素の気流を、赤熱された白金海綿または還元銅の上に導いて、酸素を水素と接触的に化合させて水とし、それを塩化カルシウムに吸わせるか、または固体炭酸で凍らせて、除去すればよい。

また、この水の電解に使う直流は、小規模の場合ならば鉛蓄電池から取ってもよいが、やや大規模の場合には、100 ボルトの交流を、適当な整流器、たとえばタンダー整流器または水銀整流器などをおして、直流に変えてから使うと便利である。100 ボルトで3ないし10 アンペアの電流を通じれば、毎分約20ないし60ccの水素の気流を得ることができる。

(3) 市販のポンベ水素から得る方法 水素はまた後述のように、工業的に大規模に作られ、いわゆるポンベ (Bomb, Bombe)

図1.4 ポンベに詰めて、販売されているから、それから取っても便利である。