

新 版
無 機 化 学
上 卷

千 谷 利 三 著

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では、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」「汙過」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「瀉」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、懐かしい書齋も、蔵書の大半も、皆失って了った。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。従って筆者に取っては、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って、逐々と改めて行き度いと思つて居る。

なほ本書の校正に当って、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) 熔鉱より粗銅の抽出.....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243

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
3. 産 出	291
4. 製 法	292
5. 物理的性質	292
6. 化学的性質	293

7. アクチニウム	294
第2節 化 合 物	294
1. 酸化物	295
2. 水酸化物	295
3. ハロゲン化物	295

第7章 希 土 類 元 素

第1節 総 説	296
1. 名称および記号	297
2. 分 類	297
3. 歴 史	298
4. 産 出	300
5. 製 法	301
6. 物理的性質	303
7. 化学的性質	305

8. スペクトル	310
9. 用 途	310
第2節 化 合 物	310
1. 第1セル化合物	311
2. 第2セル化合物	311
3. 酸化物および水酸化物	311
4. 塩 類	312
5. 水素化物	313

第8章 アクチナイド族元素 (トリウム, プロタクチニウム, ウランおよび超ウラン元素)

第1節 総 説	314
1. 名称および記号	314
2. 物理的性質	315
3. 化学的性質	316
第2節 トリウム	316
1. 歴 史	316
2. 産 出	317
3. 製 法	317
4. 物理的性質	318
5. 化学的性質	318
6. 放射能	319
7. 用 途	319
8. 化合物	320
第3節 プロタクチニウム	324
第4節 ウ ラ ン	326
1. 歴 史	326
2. 産 出	327
3. 製 錬	327
4. 物理的性質	330

5. 化学的性質	330
6. 放射能	331
7. 用 途	332
8. 化合物	336
A. ウラン(IV)化合物	336
B. ウラン(VI)化合物	340
C. ウラン酸塩	343
D. ウラニル塩	344
第5節 超ウラン元素	348
1. ネプツニウム	349
2. プルトニウム	351
3. アメリシウム	352
4. キュウリウム	353
5. パークリウム	353
6. カリホルニウム	354
7. アインシュタインウム, フェル ミウムおよびメンデレビウム	355
第6節 放射性崩壊系列	356

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 イリジウム.....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1タリウム化合物あるい

はタリウム(Ⅰ)化合物.....408

B. 第2タリウム化合物あるい

はタリウム(Ⅲ)化合物.....409

索 引(和文・欧文).....411

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 ^{キャベンディッシュ}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の超重水素とも呼ば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%）についで、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が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。

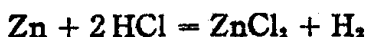
4. 製 法

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、綿またはグ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。

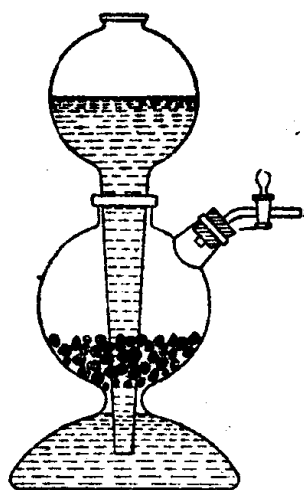


図 1.1 キップの装置

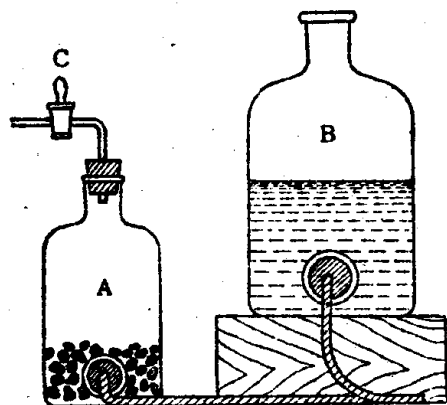


図 1.2 亜鉛と希塩酸とから水素を発生させる。

下方に口のあるガラスびん2個を取り、それ

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の方に押しあげられるから、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

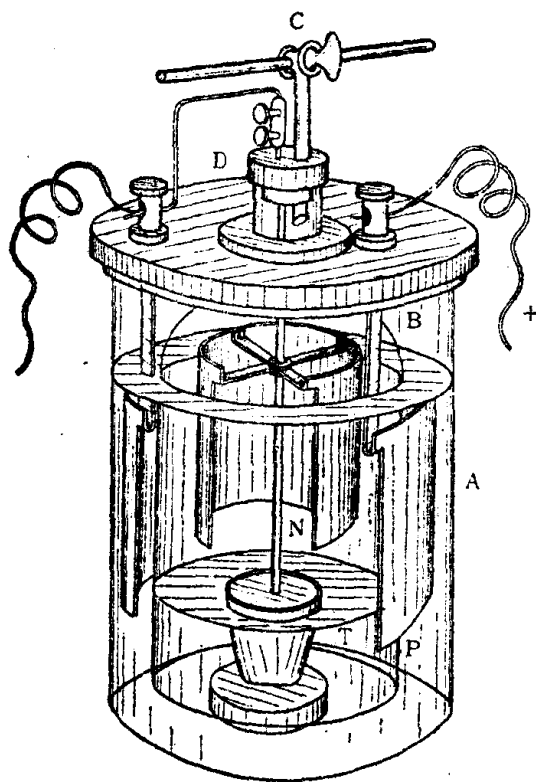


図 1-3 水の電解槽

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

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おいても便利である。

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、それにエポナイト（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、エポ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るつぼ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ると同時に、周囲の陽極Pからは酸素が発生し、それはエポナイトのふた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、その先端をる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、る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、先に述べたように、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、除き去ればよい。

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、たとえばタンガー整流器または水銀整流器などをとおして、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) 市販のボ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、いわゆるボンベ (Bomb, Bombe) 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。



図1-4 ボンベ

特に水の電解によって作られた水素、いわゆる電解水素は、純粋であって、若干の湿気と、微量の酸素を含むにすぎない。したがって、それをまず赤熱した白金海綿または還元銅の上にとおして、酸素を水の形に変え、それから、塩化カルシウムまたは固体炭酸によって水を除けば、十分に純粋な水素を得ることができる。

5%の白金を付けた白金海綿 12g を長さ 6 インチの管に詰めて、650°C に熱しておき、その中をとおしてポンベ水素を送れば、毎時 50l の流速で、不純物として含まれている酸素の 90% を除くことができる。*

なお、水素ガスはポンベの材料である鋼鉄の中の炭素を犯して、それを脆くする性質があるから、水素用のポンベは、その取扱いに注意すると同時に、またときどき検査しなければならない。水素を詰めたポンベは、その頸部または全体が赤く塗ってある。

B. 工業用水素

工業用の目的に、多量の水素を作るには、いろいろな方法が考案されているが、** 特に広く用いられているものには、水の電解によるもの、および石炭と水との反応を利用したもの、すなわち水性ガスを原料とするものなどがある。

(1) 電解水素 原理においては、実験室における水の電気分解による水素の製法となんら変りはないが、それを工業的に行う場合には、できるだけ純粋な水素を、できるだけ廉価に、すなわち、できるだけ僅かな電力によって、製作しようとするところに工夫がいる。あるいはこれを具体的にいえば、いかにして陰極から発生する水素の中へ、陽極から発生する酸素が、拡散によって混入することを防ぐか、また、いかにして電解槽の内部抵抗を小さくするかということである。

陽極から発生する酸素が陰極から発生する水素の中へ混入するのを防ぐためには、両極液の間を適当な隔壁、たとえば石綿のひもを編んで作った板で仕切る。また、電解槽の内部抵抗を少なくするためには、陰陽両極をできるだけ近づけ、電解液の濃度はできるだけ大きくし、そして、その温度はできるだけ高

* L. W. Owen : *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, 69 (1950), 272.

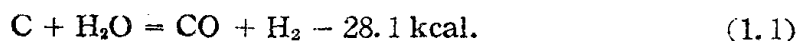
** 村田義夫 : 化学評論, 9 (1937), 261, 340. 横山武一 : 工化, 42 (1939), 426.
D. Brownlie : *Ind. Eng. Chem.*, 30 (1938), 1139.

くすればよい。しかしながら、陰陽両極を近づければ近づけるほど、両極に発生した水素と酸素とが混り合う機会が増大し、また、それを防ごうとして、隔壁を緻密にすれば、それに伴って電解槽の内部抵抗が増大する。これらの点が電解槽を設計するにあたって、工夫を要するところである。

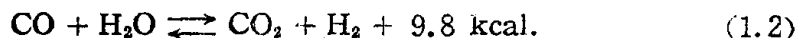
しかしながら、ともかく、この方法によってつくられた水素は、電解水素 (*Electrolytic Hydrogen*, *elektrolytischer Wasserstoff*) と呼ばれ、その純度の高いことにおいてすぐれているので、被毒しやすい触媒を用いる水素添加などに使うのに適している。もっとも、この方法によって廉価な水素を得るためには、先に述べた諸点に注意すべきはもちろん、また廉価な電力を得ることが必要であり、かつ水素とともに陽極に発生する酸素の適当な用途が見出されることが望ましいが、特に後者については、未だ十分な成功を見るには至っていない。

最近、特別な電解槽を使うことによって、150 ないし 200 気圧のような高圧の水素を発生させることが行われるようになってきた。^{*} この方法によれば、電解槽から発生してきた水素を、直接にポンペへ詰めることができる。

(2) 水性ガス水素 灼熱したコークスの上に、水蒸気を通じると、次のような反応が起って、水素と一酸化炭素との混合気体を生じる。



この混合気体を水性ガス (*Water Gas*, *Wassergas*) という。もっとも、このようにして生成した一酸化炭素の一部は、さらに水蒸気と反応して炭酸ガスを生じるから、



水性ガスの中には、水素と一酸化炭素のほかに、水蒸気 H_2O 、や炭酸ガス CO_2 が含まれ、さらに石炭の中からきた硫化水素 H_2S 、二硫化炭素 CS_2 および最初コークスを燃焼させるのに使った空気中の窒素 N_2 などが、少量含まれている。

そして、特に上に示した (1.2) 反応の平衡^{**}は、それが発熱反応であることに相当して、低温であるほど右側へ片寄っている。したがって、水素を得る

^{*} H. Niederreither: *Z. Ver. deut. Ing.*, 92 (1950), 995.

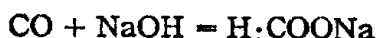
^{**} この平衡を水性ガス平衡という。

目的には、できるだけ低温(450°ないし500°)を用いた方が有利である*。次に参考のために、水性ガスの組成の一例を示す。

H_2 52%, CO 40%, CO_2 4%, N_2 4%,

H_2S 0.5%, CS_2 0.5%

この水性ガスの中から水素を取り出すには、いろいろな方法がある。たとえば、この混合ガスをまず加圧のもとに水で洗って、炭酸ガスその他の水に可溶性な気体の全部、および一酸化炭素の一部を、溶かし去り、残った一酸化炭素は、蒸発しつつある液体空気(-200°C)で冷して、凝縮して取り去る。そして、なお最後まで残っている一酸化炭素の痕跡は、加熱したソーダ石灰の上にとおして除き去る。



この方法によれば、きわめて純粋な水素ガスを得ることができるから、油の硬化などのような触媒を使う工業にも使うことができる。また、液化して除き取った一酸化炭素の方は、それをまた別の目的に利用することができる(一酸化炭素の項参照)。

また、もし水素だけが必要で、一酸化炭素の方を必要としないときには、生成した水性ガスに水蒸気を混ぜ、前ページの(1.2)反応を利用して、一酸化炭素を全部炭素ガスに変えてから、加圧のもとで水で洗って、除去してもよい。そして、この場合には(1.2)の水性ガス平衡の反応を促進する目的で、酸化鉄や酸化クロムなどの触媒が用いられる。そして、最後まで残留した一酸化炭素の痕跡は、アンモニアアルカリ性の塩化第一銅水溶液に吸収させて除き去る。

いずれにしても、この水性ガスから作られた水素は、電解水素に比べて一般に純度はやや劣るが、価格がはるかに安いことを特徴とする。特にフィッシャー法による石油合成(石炭の項参照)におけるように、水素と一酸化炭素との混合物を必要とする場合には、製造の条件を適当に加減したり、あるいは他から水素または一酸化炭素を補給することによって、水性ガスをそのまま反応に使うこともできる。

(3) メタン分解水素 適当な触媒の存在のもとに、メタンと水蒸気との混合

* また、これとは反対に、一酸化炭素を得る目的には、できるだけ高温(1000°以上)を用いた方が有利である。