

始



岩波講座
物理學及び化學

別項(化學 6.)

科外特別題目

編輯雜記

岩波書店

購求
5.9.19
帝國圖書館

科外特別題目

(II)

目 次

科外特別題目(II)

第一水銀イオンに就て……………大 幸 勇 吉 189

近年發見を傳へられたる諸元素に就て…井 上 敏 197

編輯雜記

編輯雜記——學界時事…………… 1

第一水銀イオンに就て

大 幸 勇 吉

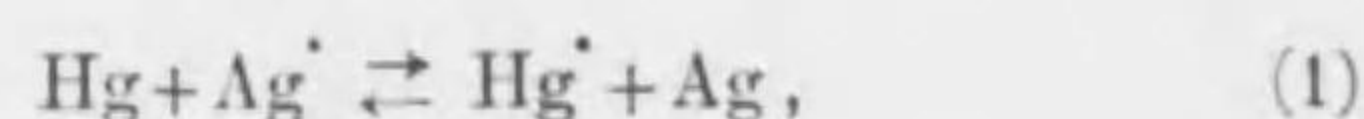
水銀の鹽類に二系統あつて第一水銀鹽及び第二水銀鹽として區別せられる、而して水銀元素は普通に第一水銀鹽に於ては1價で第二水銀鹽に於ては2價であると認められてゐる。水溶液に於ける水銀イオンの原子價に就ては、第二水銀イオンの原子價は2で Hg^{2+} で表はさるべきことは今も以前と變りはないが、第一水銀イオンは舊時は1價として Hg^+ で表はされてゐたのであつたが、オッグ (A. Ogg)⁽¹⁾、アベル (E. Abel)⁽²⁾、ランハート (G. A. Lanhard)⁽³⁾等の研究によつて Hg^+ で表はすべきものでなく、 Hg_2^{2+} で表はさるべきものであることが明かになつた、従つて第一水銀鹽例へば鹽化第一水銀、硝酸第一水銀などは夫々 HgCl 、 HgNO_3 でなく Hg_2Cl_2 、 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ で表はされる様になつたのである。此等の研究は稍舊いのであるが、第一水銀イオンを何故に2價にするのかといふ其の來歴が未だ一般に知れてゐない様であるから茲に其の結果に到着した主要の研究に就て少しく講述することにした。

(1) ZS. f. physik. Chem., 27 (1898), 285.

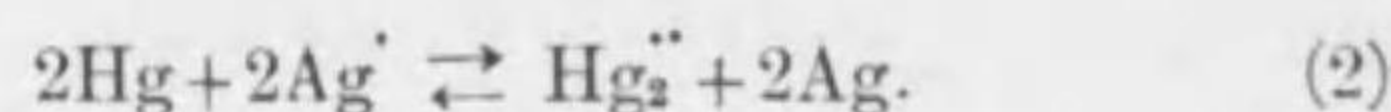
(2) ZS. f. anorg. Chem., 26 (1901), 376.

(3) J. Amer. Chem. Soc., 38 (1916), 2356.

硝酸銀の溶液中に水銀を加へて振盪すると銀の幾分は遊離してアマルガムを作り其の銀に相當する水銀は溶けて硝酸第一水銀と成る。此の變化は次の方程式で表はされる。第一水銀イオンを Hg^+ で表はすときは、



第一水銀イオンを Hg_2^{2+} で表はすときは、



アマルガムが稀薄なる間は水銀の活動量は恆數と看做し得、またアマルガムに於ける銀の活動量は銀の濃度に比例すると看做し得るが故に、 a 及び b を夫々水溶液に於ける銀イオン及び第一水銀イオンの濃度とし、 c をアマルガムに於ける銀の濃度とすると、質量作用の定律に據り次の關係がある、但し K 、 K' 及び K'' は恆數である。

方程式 (1) に従へば

$$K' = \frac{a}{bc},$$

また方程式 (2) に従へば

$$K'' = \frac{a^2}{b/2 \times c^2}, \quad \text{或は} \quad K = \frac{a}{c \sqrt{b}}.$$

オグの次の實驗結果は方程式 (1) 及び (2) の中何れが正しきかを判定せしめるものである。茲に a 及び b は 1 立中なるモル數で表はし、 c は水銀 1 c.c. 中なる銀の瓦量で表はしてある。三箇の濃度の單位は同一でなくとも K や K' の恆數であるや否やを見るには差支はない。

第 1 表

溫度: 18°C

番號	AgNO ₃ a	1/2 Hg ₂ (NO ₃) ₂ b	アマルガム 中の Ag c	$K = a/bc$	$K = a/c\sqrt{b}$
1	0.00391	0.1969	0.0062	3.20	1.42
2	0.00315	0.0995	0.0062	5.10	1.61
3	0.00191	0.0504	0.0067	5.65	1.27
4	0.00155	0.0261	0.0063	9.42	1.52
平均:					1.45

K の値は K' の値に比べてよくそろつてゐることは明かであるが、其の平均値よりも可なりに増減してゐるのは表で見ることが如く銀の量の微少のため實驗誤差が大きかつたがためであらう。

硝酸銀溶液の濃度を増すときは遂にアマルガムは銀に就て飽和して固態の銀アマルガムを析出する。此の場合に於ては

第 2 表

溫度: 18°C

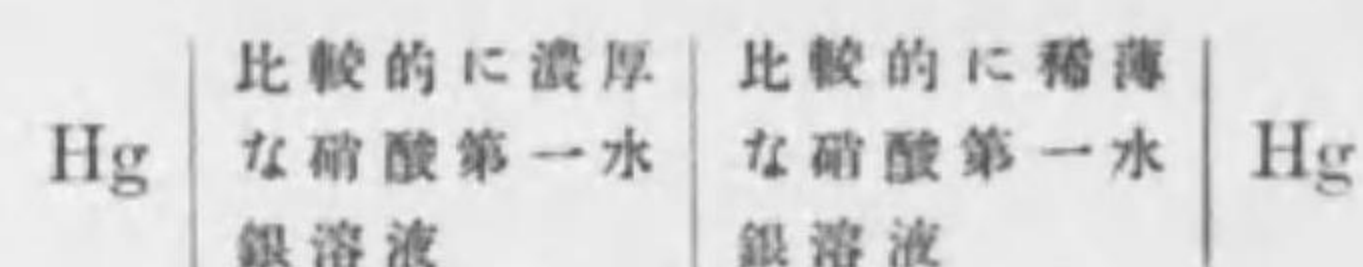
番號	AgNO ₃ a	1/2 Hg ₂ (NO ₃) ₂ b	アマルガム	$K' = a/b$	$K = a/\sqrt{b}$
1	0.001359	0.01733	(飽 和)	0.0783	0.0103
2	0.002072	0.03897		0.0533	0.0105
3	0.002297	0.07746		0.0296	0.00825
4	0.003236	0.1162		0.0278	0.00949
5	0.003696	0.1544		0.0239	0.00940
6	0.004316	0.1924		0.0224	0.00982
平均:					0.00963

銀の活動量は恒数と成るから前述の式に於て c は恒数と成る。第2表に此の場合のオグの實驗の一例を擧げる。

第1表及び第2表に擧げた實驗結果は共に第一水銀イオンは Hg^+ でなく Hg_2^{2+} で表はすべきものなることを證明するものである。

次に第一水銀イオンに就ての濃淡電池を作り其の電動力を測定して第一水銀イオンの原子價を定めた研究に就て述べる。

オグは次の種類の濃淡電池を組立てた：



氏は濃厚溶液は稀薄溶液よりも10倍の濃度のものとし、また硝酸第一水銀の加水分解を防ぐため兩溶液に1/10規定の硝酸を加へた。此の硝酸の添加はまた兩溶液間の電位差を無視し得るほどに小ならしめたのである。

此の種の濃淡電池の電動力は一般に次の式で表はされる：

$$E = \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{p_2}{p_1},$$

茲に p_1 及び p_2 は夫々稀薄及び濃厚溶液に於ける第一水銀イオンの滲透壓であるが、今の場合には何れも絶対には稀薄溶液であるから此等を其の濃度に比例するものとなし得る。 n_e は第一水銀イオンの原子價であつて此の問題に大切なものである。 R は氣體恒数で、電氣エネルギーの單位で $1.987 \times 4.189 = 8.323$ である。 T は絶対温度で、 18°C では291である。 F はファラデーで96500クーロンである。

今 $p_2/p_1=10$ であるから、 18°C に於ては

$$E = \frac{8.323 \times 291}{0.4343 \times 96500 n_e} \log 10, \\ = \frac{0.058}{n_e} \text{ ヴォルト.}$$

そこで若し第一水銀イオンが1價であるならば此の電池の電動力は0.058ヴォルトであるべきであるが若しそれが2價であるならば其の電動力は其の半分で0.029ヴォルトであるべきである。實驗結果は第3表に示す通りである。

第3表

温度：18°C

番 號	電 池	電 動 力
1	$\text{Hg} \left \begin{array}{c} \frac{1/5}{2} \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \\ 1/10 \text{HNO}_3 \end{array} \right \begin{array}{c} \frac{1/50}{2} \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \\ 1/10 \text{HNO}_3 \end{array} \left \text{Hg} \right.$	0.0266
2	$\text{Hg} \left \begin{array}{c} \frac{1/10}{2} \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \\ 1/10 \text{HNO}_3 \end{array} \right \begin{array}{c} \frac{1/100}{2} \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \\ 1/10 \text{HNO}_3 \end{array} \left \text{Hg} \right.$	0.0274
3	$\text{Hg} \left \begin{array}{c} \frac{1/100}{2} \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \\ 1/10 \text{HNO}_3 \end{array} \right \begin{array}{c} \frac{1/1000}{2} \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \\ 1/10 \text{HNO}_3 \end{array} \left \text{Hg} \right.$	0.0290
4	$\text{Hg} \left \begin{array}{c} \frac{1/1000}{2} \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \\ 1/10 \text{HNO}_3 \end{array} \right \begin{array}{c} \frac{1/10000}{2} \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \\ 1/10 \text{HNO}_3 \end{array} \left \text{Hg} \right.$	0.0304

オグは第三の電池に於て第一水銀鹽の電離が完全であつたから、此の場合には理論數と全く一致する結果を得たが、第一及び第二の場合に於ては電離が不完全のため p_2/p_1 は10より小なるべく従つて理論數よりも小さな結果を得たのであつて、また第四の電池に於ては Hg_2^{2+} が幾分 Hg^+ に分裂したがため理

論數よりも稍大きな値を得たのであらうと解釋したが、其の當否はともかくも此の實驗結果も亦第一水銀イオンは1價でなく2價であることを證明するものである。

ランハートは硝酸第一水銀は加水分解並に酸化のため此の様な目的に用ひるに不適當なものであるとして過鹽素酸第一水銀を用ひた。過鹽素酸水銀は加水分解する事が非常に微少なものでまた其の微量な加水分解生成物は水に可溶性のものである。氏は過鹽素酸第一水銀の溶液に過鹽素酸を加へ而して其の溶液に於ける過鹽素酸の濃度と同一濃度の過鹽素酸を用ひた水素電極と之れとを配合して出来る電池の電動力を測定した。過鹽素酸は第一水銀鹽よりも遙かに大なる濃度で用ひたから水銀鹽の電離度は濃度が1:2の比に於ける二種の溶液に於て全く同一であると看做しても大きな誤はない譯である。同一濃度の過鹽素酸を含み第一水銀鹽の濃度の比が1:2なる二箇の電池の電動力の差は即ち第一水銀イオンの濃度の比が1:2なる濃淡電池の電動力である。25°Cに於ける斯様な電池の電動力は次の通りである：

$$E = \frac{8.323 \times 298}{0.4343 \times 96500 n_e} \log 2$$

$$= \frac{0.0178}{n_e} \text{ ヴォルト,}$$

而して $n_e=2$ の場合には $E=0.089$ ヴォルトと成る。

第4表はランハートの實驗結果を示すものである。我々はこの表に於て實驗數と理論數とが完全に一致することを見る

第 4 表

温度: 25°C

番 號	HClO ₄	Hg ₂ (ClO ₄) ₂	水素電極と配合した電池の電動力	兩電池の電動力の差
1	0.0817	0.002750 0.001375	0.7777 0.7688	0.0089
2	0.0817	0.000550 0.000275	0.7569 0.7480	0.0089
3	0.0236	0.000550 0.000275	0.7920 0.7831	0.0089
4	0.0118	0.0001062 0.0000531	0.7890 0.7801	0.0089
5	0.0059	0.0001062 0.0000531	0.8059 0.7970	0.0089

のである、而してこれ第一水銀イオンの2價なることを證明するものである。過鹽素酸の0.006規定液に於ける0.00005モル規定の過鹽素酸第一水銀の如き非常に稀薄な溶液を以て理論數と實驗數との完全な一致を得るのは2價の第一水銀イオンは稀薄な溶液に於ても1價のイオンに分裂することがないと結論してもよいやうである。

此の他に尙硝酸第一水銀溶液の水點降下、電解傳導度等の測定からも其の分子式はHgNO₃でなくHg₂(NO₃)₂なることを結論せしめるのである。

近年発見を傳へられたる諸元素に就て

井 上 敏

モーズレイ (Moseley) によつて発見された元素の原子番號とその示性 X 線の振動數の平方根との間の直線關係は吾々をして正確に水素とウランとの間に存在する元素の數を知らしめ、その當時には 1 番元素水素と 92 番元素ウランとの間に未だ 43, 61, 72, 75, 85 及び 87 の 6 元素が発見されて居ない事を明かにした。かくて X 線分析法の発見と進歩とは先にブンゼン (Bunsen) とキルヒホッフ (Kirchhoff) による分光分析によつて稀有元素の多數が発見されたと同様に、その極めて微量に存在するがために未だ知られなかつた元素の発見に多大の貢獻をした。1922 年 X 線分析によつて第四屬の 72 番元素ハフニウムがヘヴェシイ (Hevesy) によつて発見されて以來つづいて新発見を傳へらるゝ所の 43 番元素マスリウム、75 番元素レニウム及び 61 番元素イリニウムの発見は悉くこの方法に基いたものである。マスリウムとレニウムは週期率の表中マンガンの下に来る二元素で 1925 年はじめてノダック夫妻 (J. & W. Noddack) によつて発見され、稀土類元素中唯一の未知元素 61 番元素のイリニウムもその翌年即ち 1926 年ホプキンス (Hopkins)、アインテマ (Yntema) 及びハリス (Harris) がその発見を発表し遂に上記未

知の元素中4種の元素が発見を傳へらるるに至つた。その内ハフニウムとレニウムとは純元素も得られ且つその原子量も測定されてその名を原子量表に加へられて居る。85番元素と87番元素に就いても各方面よりその発見に努力されて居るけれども結果は常に否定的である。

72番元素ハフニウム (Hafnium, Hf)⁽¹⁾ 発見の徑路 モーゼレイのX線研究の結果バリウムとタンタルとの間に16箇の元素が存在することが明かとなつた。その當時この16の元素のうち61番元素と72番元素とを除く他の14の元素は全部発見されて居た。次に起る問題はこの72番元素が稀土類元素に屬するか、チタン、ジルコニウム及びトリウムと同様4價元素に屬するかといふことにあつて當時は一般に此元素が稀土類元素に屬するものと思惟されて居た。1907年ユルバン (Urbain) もアウアーフォンウェルスバッハ (Auer von Welsbach) も各獨立に、1878年マリニャック (Marignac) が発見したイテルビウムを分別結晶法により二つの元素に分割し、これらの元素に更にイテルビウム (70番) とルテシウム (71番) なる名稱を與へられたが、更に第三の元素の尙存在することを豫想して爾來、アウアーは200 疋のガトリン石を以て數年間の分別結晶法を行ひ最後の母液 0.5 瓦を検してルテシウム以外何等他の元素を認め得なかつた。然るにユルバンは同様の研究の結果1911年第三の元素を発見しセルチウム (Celtium) Ct と命名し21本の新スペクトル線とその常磁性 (Paramagnetism) がルテシウムの三分の

⁽¹⁾ Hevesy, *Das Element Hafnium* (1927), Springer.

一と四分の一との間に相當することを發表した。やがてモーゼレイの法則の発見となるや誰も化學者は Ct が 72 番元素であることを信じた。1914年モーゼレイも同様の豫想を以てユルバンの此試料に就てX線分析を行つたけれども72番に相當する線を一つも認め得なかつた。1922年ドーヴィリエ (Dauvillier) は更にユルバンの Ct の試料に就てX線スペクトルを検して二つの非常に弱い72番に相當するX線を発見し之がユルバンの弧光スペクトルから決定したセルチウムによるものであることを發表した。

1921年より1922年にかけてボアー (Bohr) は多年の原子構造の研究より原子構造と元素の化學的及び物理的性質との關係を論じた。その原子内に於ける核外電子の配置を示す表によれば原子番号72を有する元素は明かにその前に連なる稀土類元素と異なる性質を持つべきである。即ち稀土類元素なる57番から71番の元素の構造は原子番号の増加に伴つて來る核外電子が4軌道にのみ配置せられてそれより外部の軌道に屬する電子群の數は不變で従つて價電子の數も不變である。然し4軌道が71番元素で完成された後次の72番元素では新しく來る電子は4軌道より外部の軌道に屬する電子群に入り價電子として働き従つて72番元素は稀土類と著しく異なつた性質を有する4價元素でその性質はジルコニウム Zr に類似するものでなければならぬ。當時ボアーの研究所に居たハンガリーのヘヴェシイ (Hevesy) とオランダのコスター (Coster) とはこの見地から多數のジルコニウム礦石のX線分析を行ひ殆ど總ての

ジルコニウム鉱石中に72番元素を含有することを知り、ジルコニウム鉱石より抽出したZr化合物の分別結晶法によりその含量多き試料を得てコペンハーゲンのラテン名ハフニア (Hafnia) に因んでハフニウム (Hafnium) と命名し記號を Hf と定め、たのは1922年12月で、翌年1月之を“ネーチュア”(Nature)誌上に発表した。ユルバンは之に對して自分のセルチウムがハフニウムと同一元素であることを主張したけれどもヘヴェシイによつて得られた Hf の弧光スペクトルは先に發表されたユルバンの Ct の弧光スペクトルと全然一致しない。そこでハンゼン (Hansen) とウェルナー (Werner) とがアウアーの得た最純の71番元素の弧光スペクトルを研究して、ユルバンの Ct の線は71番元素の濃厚なる時にのみ認めらるることを知り、かくて Ct は濃度大なる71番元素でありユルバンが發見したルテシウムは不純なものであつたことまで明瞭となつた。一方磁性の點からもボーアの說に従へば4軌道が71番で完成されるため常磁性が減少すべきで、71番元素の純度が増せば常磁性の減少するは當然で之を以て新元素に起因せしむべき理由はないのである。尙ド・ヴィリエの Ct の試料より得た2本の X 線に就てもヘヴェシイの Hf の線と實驗の誤差の範圍以上の差のある事、しかもその線の強度が小で試料中千分の一の含量を示すのにその試料の磁性の激減より72番元素の存在を主張すとせば相當量の72番元素の存在せねばならぬといふ矛盾もある。かくて續く Hf に關する多數の研究の結果、純粹なる Hf も得られてその諸性質も明かとなりハフニウムがジルコニウムに類似す

る4價元素であることが確定されて、ユルバンのセルチウム並に72番元素發見の先取權主張は遂に何人にも認められないやうになつたのである。

存在 Hf は常に Zr と相伴つて産出し酸化物として Zr の $\frac{1}{2}$ % より少く産出した例はない。Thortveitit には殆ど同額含有されて居るがかかる場合は極めて稀である。一方 Hf が Zr より多く含有された礦物も無い。Malakon, Alvit 及び Cyrtalit も Hf の含量の大なるものである。今平均 Zr の Hf 含量を3%とするとクラーク (Clark) とワシントン (Washington) とに依れば地殼に Zr が0.028% 存在するから Hf は0.001% 存在し、Li, Cu, Ce, Co, B 及び Be と略同額存在し、ゴールドシュミット (Goldschmidt) によれば全地球中 Zr は0.003% 存在するから Hf は0.0001% 存在することになる。

分離精製 Hf と Zr との性質の類似は他の同族間との類似よりも遙かに大で従つてその分離は困難である。原料としてジルコンを用ふ。ヘヴェシイは之を弗化物と熔融し、弗化酸素水で抽出した液即ち複弗化物の分別結晶法によつて Hf を得た。然しこの法は多くの時を要するのと母液に Hf が濃縮される不便がある。多年の研究の結果ド・ボエール (De Boer)⁽¹⁾ は最近次の方法を發表した。マラコンの粉末を濃硫酸で抽出し之を稀釋して生ずる沈澱を濾過し去り、濃鹽酸を加へて可溶性磷酸鹽により磷酸鹽として Hf と Zr とを分離沈澱せしむる。之によつて他の金屬は全部除去される。この磷酸鹽に鹽酸と

(1) ZS. f. anorg. Chem., 187 (1933), 190-93.

酸性弗化アムモニウムを加へると兩元素は燐酸弗素錯鹽を生じて溶解する。此際この Hf の錯鹽は Zr の錯鹽よりも分解し易く、且 $\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_4$ が $\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_4$ より溶液度が少ないから前記溶液に硼砂を加へると分解して弗素は硼素と化合し兩元素は共に燐酸鹽となつて沈澱するが沈澱の Hf 含量は増加する。此方法を繰返して Hf の含量 60% までにして後所謂硫酸法によつて濃縮する。之は燐酸鹽を濃硫酸に溶解し稀釋すると再び燐酸鹽を沈澱し、その沈澱に Hf が濃縮されるから此分別沈澱法を第一の分別が確かに純 Hf となるまで繰返す。この燐酸鹽を弗化水素酸と苛性加里溶液とで水酸化物として鹽酸に溶解し、尙存する珪酸を普通分析法によつて除き鹽酸溶液表面に結晶の生ずる迄蒸發して冷却すると $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ が結晶する。之を空氣中にて熱すれば純酸化物 HfO_2 を生ずる。

性質及び分析 原子量はヘーニッヒシユミットにより臭化物を臭化銀として測定され 178.6 と決定された。純金屬は上記の酸化物を Ca と Na とにて還元し、得たる Hf を沃化物となし、その蒸氣を熱したタングステン線上で熱分解せしめて金屬を得。更に鹽素の作用で HfCl_4 となし Na 蒸氣で還元した Hf を沃化物とし、再び前同様にして金屬光澤を有し延性ある Hf の棒を得て物理的性質を測定した。それによれば比重 13.50、融點 2500 度(絶對溫度)で高溫度では異常電氣抵抗を有する⁽¹⁾。尙 Hf は K_2HfF_6 を Na 蒸氣で還元しても得られる。Hf は前述の如く Zr と性質著しく類似し常に同型の化合物を造り性質も同

(1) ZS. f. anorg. Chem., 187 (1930), 193-209.

様である。その僅かの相違が分別結晶分別昇華分別沈澱分別分解等による兩元素の分離に利用される。特殊の呈色反應や沈澱作用によつて Hf の存在は檢出されない。強酸中に於ける燐酸鹽の沈澱現象、 CS_2 にアセチルアセトナートを溶かした時赤色になること、砒酸加里やピクリン酸や α -ニトロソ、 β -ナフトールで沈澱することは Zr と變りない。“Rufigallus”酸によつて中性又は弱酸性溶液中で Zr より速かにてそしていくらか濃い赤葡萄酒になり、強酸性で Zr よりも幾分か早く消色する (De Boer)⁽¹⁾。定量分析は Zr との混合物中より定量する。最も多く用ひられる X 線分析の他既に原子量及び酸化物の比重が確定されて居るから、ハロゲン化物ならばハロゲン化銀とし複弗化アムモニウムはアムモニア含量を測る等の化學分析法又は酸化物としてその比重の測定により Hf を定量することが出来る。

43 番元素マスリウム (Masurium, Ma) と 75 番元素レニウム (Rhenium, Re) 發見の徑路 1925 年 6 月伯林のノダック夫妻は白金鑽及びコロンブ石を材料とし困難なる化學操作の後得たる試料に就き X 線分析を行ひ、43 番の $\text{K}_{\alpha 1}$, $\text{K}_{\alpha 2}$, $\text{K}_{\beta 1}$ と 75 番の $\text{L}_{\alpha 1}$, $\text{L}_{\alpha 2}$, $\text{L}_{\beta 1}$, $\text{L}_{\beta 2}$, $\text{L}_{\beta 3}$ とを發見し 75 番元素の無色揮發性の酸化物を得て東プロシアの或地方の名マスレンに因んで 43 番元素にマスリウム、ライン河に因んで 75 番元素にレニウムと命名した。ローリング (Loring) とドゥルース (Druce) と又ドレシエック (Dolejšek) とヘーロウスキイ (Heyrovsky) とは各マンガニウム中より

(1) Rec. Trav. Chim., 44 (1925), 1075.

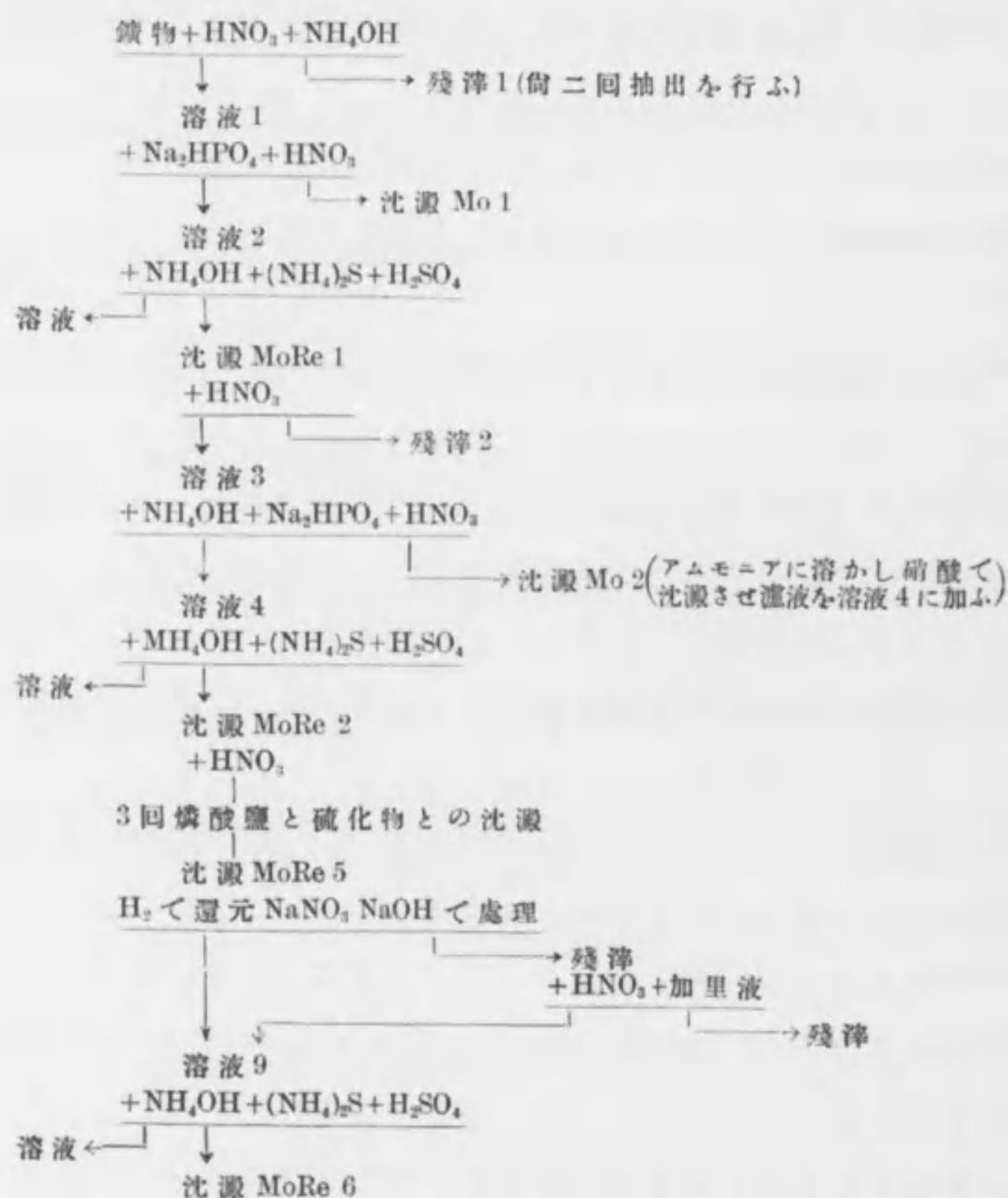
75番に相當する元素の發見を發表した。プラントル(Prantl)は多年ノルウェー産のコロンブ石より同元素を求めて成功しなかつたが、此等發見者の實驗を各繰返して再び否定的の結果を得、兩元素の發見を否定した。かくプラントルの否定、發見者間の論争の間にノダックは益々研究の度を進め今や1瓦以上の純レニウムを得てその物理的、化學的性質、其各原子價に相當する化合物を製してその性質を究め、その原子量も硫化物を水素で還元し、 $\text{ReS}_2:\text{Re}$ の比から188.7なる價を得て今年より原子量表に加へらるるに至つた。マスリウムに關しては最初そのK列X線の發見以來何等報告さるる所がないから未だ確定せるものとは言ひ難い。レニウムの發見は新元素の發見に如何に化學、物理學及び地質學の知識が相共に重要な役目をなして居るかを明瞭に證據立てた。彼等は週期率より豫想した物理的、化學的性質とその存在の凡そ 10^{-12} なる事に留意しつつ材料を白金礦に求め、濃縮の結果75番の發見に成功した。然し白金礦物が岩漿より結晶する際の溫度及びReの想像されたる性質よりして、Reは白金礦中よりも地殻の最後に結晶して來た部分に酸化物、硫化物として存在するを至當とし、ノルウェー産の多數の礦石を驗しコロンブス石、ガトリン石、アルピットを原料として120耗のReを得た。然し此等の礦石は非常に散在して産し、Re含量も少く又高價であるのでノルウェー産の輝水鉛礦を驗しその含量 $2-4 \times 10^{-6}$ のもの160疋を購入して原料となし終に1.042瓦の純レニウムを得た。

分離精製及び分析⁽¹⁾ 礦石中Reの含量は少く 10^{-7} 位である

から直接の化學分析及びX線分析は不可能で、ただ純レニウムの弧光スペクトルが知られてその二三線が 10^{-7} 位でも認められる事が解つた。注目すべきはその酸化物の揮發性で重金属の混合を酸素氣流中に熱すると酸化物の重き白霧を生じ H_2S にて黑色硫化物を造る。普通分析法にてはReはMoと共に硫化物中にある。之を $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ に溶解し濾過し濾液を酸性として硫化物を得、之を水素で還元し KOH と KNO_3 とで熔融し水で滲出するとReはMo, W, As, Ge, Ru, Os, Sb, V, Pbと共に溶液中に入り再び之を硫化物として沈澱せしむ。かくReの濃厚となつた混合物を酸素氣流中に熱すれば揮發性の酸化物が昇華される。此際Asと一部のMoが伴ふのみである。輝水鉛礦はモリブデンが非常に多いから重要な事はMoとReとの分離である。モリブデン溶液は硝酸酸性溶液中で殊に NH_4NO_3 の存在にて可溶性磷酸鹽を加へると磷モリブデン酸アムモニウムの黄色沈澱を生ずるのにReにはかかる反應がない。この反應によるMo試料よりReの分離はReとMoとが $1:10^5$ の割合の時でも可能である。この時Reの一部がMoと一緒に沈澱するからこの沈澱をアムモニア水に溶解し再び稀硝酸で沈澱させるとReは溶液中に残る。ノダックは輝水鉛礦よりReの濃縮にこの方法を用ひ、Reの含量が1.9%となつてから酸素氣流中に於ける酸化物の分別昇華法を行つて純レニウムを得た。此分別昇華法は Re_2O_7 が既に150度で Re_2O_7 が凡そ350度で昇華するのに MoO_3 が500度で漸く昇華するのを利用したも

(1) J. & W. Noddack, ZS. f. anorg. Chem., 183 (1929), 353-75.

ので、Re が Mo 中 1% の濃度の時有効であつて効率良くこの時第一回の昇華で 93.5% の Re を得た。ノダックがレニウムの濃縮に用ひた操作は次の如し。



かくして 1.9% の Re を含有する試料沈澱 MoRe 6 を得て之に上記分別昇華法を施した。ノダックが得た Re の試料は火花スペクトル, X 線スペクトル, 化學的試験の結果 2×10^{-4} より多

くの不純物を含まざることを確言することが出来るがその操作より考へて 1×10^{-4} より多くは無いと考へられる。火花スペクトルで僅かに Mo の最後の 1 線を認めただけであつた。

性質 Re は週期率中 Mn の下に位し Os と W との中間に来るからその性質を究めることは極めて必要である。その内殊に高級酸化物の研究が第一に試みられた⁽¹⁾。その酸化物の階梯に関しては兩隣元素 W と Os とに適應しその固有の化合物は 7 價である。徐々に通した酸素氣流中にて 150 度以上に Re を熱して生ずる黄色の Re_2O_7 は紫色の Mn_2O_7 に對應するも遙に安定で融點、沸點及び蒸氣密度の測定が可能である。赤熱して下級酸化物に分解する。之は週期率の表にて同屬の元素にては原子番號の大なる程高級酸化物の安定なる事實によく一致する。その水溶液は HMnO_4 と HClO_4 との如く強き一鹽基酸の過レニウム酸を含み MeReO_4 型の鹽を生じ銀鹽が難溶液で K, Rb, 及び Cs 鹽も比較的小さき溶解度を有し、アルカリ土金屬、土屬の鹽は可溶性である。鹽類は一般に安定である。無色陰イオン ReO_4^{2-} の特有の反應は未だ明かでない。急速なる酸素氣流中にて Re を 150 度以下に熱すると無色の過酸化物 Re_2O_8 を造り可成安定で新しき水溶液は酸性反應を呈し、チタン酸、ヴァナヂン酸に黄色を與へ、 KMnO_4 の色を消す等明かに過酸化物の性質を示す。Re は週期率の表中その周圍の總ての元素と同様 6 價の化合物 ReO_3 及びレニウム酸鹽 Me_2ReO_4 を造る、Re 及びその硫化物を注意して酸化して ReO_3 が得られ純粹な

(1) J. & W. Noddack, ZS. f. anorg. Chem., 181 (1929), 1-37.

るものは未だ得られないが酸性溶液は赤色である。Re, その酸化物及び過レニウム酸を過剰のアルカリと熔融してレニウム酸鹽を生ずる。アルカリ鹽は水に溶解銀とバリウム鹽は可成溶解難い。その水溶液液體及び融成物は共に純黄色である。6 價の Mn 鹽に類似しそれより遙かに不安定で洗滌したりすると ReO_2 と MeReO_4 とに分解する、恐らく次の反應が起るものと考へられる。



高級酸化物の緩和なる還元によつて ReO_3 と ReO_2 との中間の組成を持つ紫と青との酸化物を生ず。之等は Mo や W の青色酸化物に似て一部の Re は鹽基として他は酸として働いて生じた鹽類様の酸化物 $\text{Re}^{\text{IV}}(\text{ReO}_4)_2$ 及び $\text{Re}^{\text{III}}(\text{ReO}_4)_2$ であらうと想像されて居る。Re の總ての酸化物を強く還元して4價の ReO_2 が得られる。Ti, Zr, Hf, Th, V, Nb, Ta, Mo, Mn, Ru, Os の如き多數の元素は天然に4價の酸化物型として存在すると同様 Re も金紅石輝水鉛礦中に二硫化物として存在する。 ReO_2 の還元は Mn, Mo, W に於けるよりも容易に行はれ Os に於けるより難い。この關係でも Re は W と Os との中間にある。かく還元されて生じたる Re 金屬の結晶構造も Os に類似し Os と同様六方晶系で W の如き等軸晶系でない。格子恆數と原子量とから計算した比重は 21.4 である。一般に Re の性質は W よりも Os の方により多く類似の點が多いから若し Mn が鐵屬に加へらるるならば Re は白金屬に數へても差支ないであらう。

61 番元素イリニウム (Illinium, Il), 或はフロレンチウム (Florentium, Fl) ネオヂム (Nd) とサマリウム (Sm) との間に尙1 元素の存在するといふ事はその2元素の原子量の差が他の相接する稀土類元素間の原子量の差に比して相當大なることよりブラウナー (Brauner) 其他によつて豫言されて居た。果してモーズレイの研究は Nd (60) と Sm (62) との間に61番元素の存在することを確證した。然しこの法則の發見以前既にこの61番元素以外の稀土類元素が全部發見され居た程多數の研究と分離法の進歩があつたのにも拘らずなほ61番元素の發見されなかつたのはこの元素の存在する量の極めて小なることを裏書するものである。ハーキンス (Harkins) の法則によれば天然に於て奇數の原子番號を持つ元素の量は其の兩隣の偶數の原子番號を持つ元素の量よりも小である。兩隣元素 Nd と Sm とは各地殼に 0.0017%, 0.0006% 存在するから61番元素はこれよりも尙少量存在する筈である。その上稀土類元素相互の性質の著しき類似といふ事實も伴つて益々この元素の發見を困難ならしめて居るのである。然るに1919年來米國 Bureau of Standards とイリノイ大學の化學部と共同して稀土類元素の弧光スペクトル特に赤部及び赤内部に於ける研究が開始されキース (Kiess) は Nd と Sm との線各 1500 を測定し、その内各に共通なる線 130 を指摘し之が61番元素に基因するものとの意見を發表した。之に暗示を得てアインテマ (Yntema)⁽¹⁾ は Nd と Sm とを Mg の硝酸複鹽となし分別結晶法を行ひ中間分別の X

(1) Journ. Amer. Chem. Soc., 37 January (1924)

線分析を行つたが61番元素を認め得なかつた。然し紫外部の小部分に於ける精密なる弧光分光分析の結果、この部分にもNdとSmとに共通なる五つの線を発見しその五線が純なるNdとSmよりも中間の分別に於て強度が大なる事に注目し益益61番元素発見の豫想を深くした。1924年ミュンヘンのブランドル⁽¹⁾が発表した61番元素の研究は比類のない精密さと慎重さを以てなされた。彼は十數年前より此元素の発見を志して材料としてモナズ石より得たる10坩の稀土類酸化物各2坩のNdとPrとの酸化物、Ndを分別した母液より得たる2坩のNd, Sm及びY屬の酸化物の混合及び10坩のY屬酸化物に更に50坩のニオブ石とサマルスキー石との混合より得たる1坩のY屬酸化物を附加へた。かくて普通の方法によつてCe屬とY屬とに分離し各を或は分別結晶法により或は分別沈澱法により各元素の分離を行ひ最も61番元素の多量に集まるべきNdとSmとの中間の分別に就きL列X線スペクトルを検したが61番元素の存在が認められなかつた。此實驗に依つて使用の材料より總ての既知稀土類元素が得られ或ものは數坩、最少量に存在するEu, Tbでさへも相當量得られて居るのに、61番元素は痕跡すら認め得ないので彼は61番元素は稀土類元素と全く異なる性質のものではないかと論じた程であつた。

終に1926年米國イリノイ大學よりホプキンス(Hopkins), ハリス(Harris)及びアインテマによつて61番元素の発見が發表

⁽¹⁾ ZS. f. anorg. Chem., 136 (1924), 283.

⁽²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc., June (1926), 1535.

された⁽²⁾。彼等は最初試みた硝酸マグネシウム複鹽による分別結晶法はその複鹽の溶解度がLa, Pr, Nd, Sm, Eu, Gdと漸次増加する故に61番元素はNdとSmとの間に結晶して出る。NdとSmとは比較的多産であるから微量の61番元素はNdとSmとに覆はれてX線分析によるも検出不可能であり、その吸収スペクトルも亦兩者に妨害されて認め難い。一方臭素酸鹽の溶解度は始め原子番號の増加と共に減少しEuで極小となり以後原子番號の増加と共に増加するからEu, Sm, Gd, 61, Tb, Ndの順序で溶解度が増加する、故に臭素酸鹽の分別結晶を行ふ時は可視部に吸収なきGdと唯一の吸収帯を有するTbとの中間に61番元素が来る。この事實を利用して彼等はモナズ石砂鑛よりの稀土からCe, Laを除き、硝酸マグネシウム複鹽による分別結晶法を行ひ溶け難き部分を臭素酸鹽として分別結晶を70回繰返した時従來Ndに屬した5816Åの吸収帯は次第に強度を増し遂に二つに分裂し一方Ndに固有なる吸収帯は漸次微弱となつた。尙分別結晶を繰返して6700Å, 5905Å, 5830Å, 5123Å及び4520Åの吸収帯が61番元素に屬するものなる事を認めた。更に確證を得んがため同一試料のX線分析を行ひL_{α1}とL_{β1}を得た。之等の事實とNdとSmとに共通なる弧光スペクトル線の存在することを基礎として61番元素を発見し得たと信じて大學名に因んでイリニウム(Illinium) IIと命名した。マイヤー(R. J. Meyer)⁽¹⁾はその數年前に得た試料即ちCe屬の臭素酸鹽の分別結晶法更にそれをMg, Biによる複硝

⁽¹⁾ Naturw., 14 (1926), 771.

酸鹽の分別結晶法に依つて61番元素を濃厚にしたるものをグロッカー(Glocker)の下に送りX線分析の結果、61番元素の $K_{\alpha 2}$, $K_{\alpha 1}$, K_{β} を発見した⁽¹⁾。尙水分及び炭酸瓦斯を除かんがため灼熱するとSmに比してその線の強度を減じたのでこの化合物はやや揮發性であらうと言はれて居る。ホブキンス等のイリニウム⁽²⁾の発見が發表されるとフィレンツェ大學のローラ(Rolla)とフェルナンデス(Fernandes)とは彼等が61番元素を既に1924年6月に発見して居た事を發表してその先取權を主張した⁽³⁾。彼等は1922年よりブラジル産モナズ石砂鑛より抽出したヂムの酸化物を原料としてTlとの複硫酸鹽の多數の分別結晶を行ひ得たる溶液の吸収スペクトルが異常を呈する事を認め、更にX線分析を行ひK列吸収スペクトルによつて61番元素の存在を明かにしたのが1924年で、之を地名に因んでフロレンチウム(Florentium)Flと命名し先取權を得るためこの記録を封じたる小箱に入れて“Reale Accademia dei Lincei”に送り更に多量の試量を用ひ、 NH_4 及びTlの複硝酸鹽の分別結晶を行ひ次にMgとの複硝酸鹽の分別結晶を行ふこと三千回の結果、前回と全く一致する結果を得て61番元素発見の證とした。

先に61番元素の発見に失敗したプラントルはイリニウムを否定した⁽⁴⁾。即ち 5700\AA と 5500\AA との間及び 5000\AA と 5350\AA との間にある吸収帯は溶液の濃度大なる時は強度小であつて

(1) Naturw., 14 (1926), 772.

(2) ZS. f. anorg. Chem., 157 (1926), 371.

(3) ZS. f. angew. Chem., 39 (1926), 897; *ibid.*, 39 (1926), 1333.

幅が廣く濃度小となる時は多數の強度大なる幅狭き吸収帯に分裂し、又吸収帯は共存する他の稀土類鹽の量によつてその位置及び強度を變ずるから、ホブキンスの擧げた吸収帯と同一のものをNdとSmとの鹽の混合物よりも得られる。又NdとSmとがかく多數の弧光スペクトル線を有する時130の共通線の存在するはあり得べきことであつて古來多くの化學者がかかる場合に新元素と誤認せる事が屢々ある。又ホブキンス等のX線分光寫眞器は分散度が小さくしかも空氣を含みたるまま用ひたのであるから稀土類元素のX線分析には總て不適當な條件にある。かくする時はホブキンス等がイリニウムの発見の根據とした前記三事實は何れも信頼すべからざるものとなる。かくプラントルの否定論の一方ローラとイリノイ大學のノーズ(W. A. Noyes)との間に61番元素発見の先取權に關する論争が繰返された。然し尠くとも相當多量に61番元素を含む試料が得られる迄は此発見は未だ確實であるとは言ひ難い。

87番元素発見の企 87番元素はセシウムと同族であるからセシウム化合物の分別を行ひ87番元素を濃厚ならしめたと思はるる試料につき原子量の測定、放射能測定、生理的效果、X線分析及び分光分析によつて87番元素の発見が試みられたが、その含有量一萬分の一以下ではセシウムの原子量の變化を見ること不可能である。放射能の測定についてはヘヴェシイ及びハーン(O. Hahn)⁽¹⁾の研究により $MsTh_1$, $MsTh_2$ の試料に

(1) Naturw., 14 (1926), 158.

就きその半減期が10分乃至10年のものならば 10^{-7} 以上の87番元素が存在しないことに決定した。ローリングの軟マンガン鑛のX線分析によつて前記75番の他に87番に當る1本の線を発見し尙85, 93番元素の線をも認めたといふ報告があるが未だ明瞭でない。デニス (Dennis) とワイコッフ (Wykhoff)⁽¹⁾ は3.5 疋の Pollucit より種々の鹽の分別結晶によりこの元素を濃厚にし弧光スペクトルを検したが結果は否定的であつた。ベインブリッジ (Bainbridge)⁽²⁾ は陽極線分析が之に對する最も適當なる方法であると考えデンプスターの質量スペクトログラフの考案に似たるものを用ひ、フルフラム線を1300度に熱しこれに衝突する原子をイオン化せしむる方法で Pollucit とリチア雲母から抽出し濃厚にしたものについて研究したが前者については 3.5×10^{-7} 後者に於ては 7.3×10^{-6} 以上は87番元素の存在しない事が解つた。アリソン (F. Allison) は曾て液體のファラデイ効果を研究した際同効果が磁場を與へた時より遅れて起り且つ液により可成りの差異ある事を発見した。同實驗は二つの相似の管中に異なる液を入れ光源に使用した火花と同時に生ずる電流を利用して兩管に等しい電場を生ぜしめ、兩管と直交ニコルを通過する光を見る際一方の管を他よりある點まで引離して初めて明るさの最小を見出した。之即ち引離した距離を光速度で除した時間だけファラデイ効果が後れたと見る事が出来る。引續き種々の液體に就てその値を調べ

(1) Journ. Amer. Chem. Soc., 42 (1920), 985.

(2) Phys. Rev., 34 (1929), 752.

た結果化合物もそれに固有の點で最小の明るさを生ずる事を見た。しかも稀釋して 10^{-10} になつても尙其性質が存続するから此方法を以てすれば元素としてでなく化合物としての鋭敏な分析を行ひ得る。而も最小の明るさの點が數多ある時それは化合物の金屬元素の既知のイソトープの數と一致し、最少の明るさの生ずる點は無機化合物の金屬元素の化學當量に或逆の函數で表はされる。同氏の最近の發表⁽¹⁾ に依ればゼネラル・エレクトリック會社の提供にかかるボルシットとリチア雲母に就て此方法を應用し87番元素を濃厚にせると思はるるセシウムの種々の化合物を驗した結果、丁度87番の原子量に相當する點に最小の明るさを認め、尙イソトープのある事まで明かになつたといふのであるが、その詳細な報告は未だ發表されて居ない。

(1) Phys. Rev., 55 (1933), 285.

編輯雜記

△本講座化學の部は第八回配本を以つて終結する豫定でありますから最早餘すところは僅かに二回に過ぎません。然し項目に於ては十二を残して居りますので今後の各回とも内容は充實したのになります。豫め限られてあつた總頁數に比して項目の數が相當多くあつた爲に全體として豫定を超過することは止むを得ぬことでありました。之は寧ろ讀者にとつて利益であつたと致しましても、本文超過の爲に特別題目が幾分控へ目になりましたことは相すまぬことに存じます。又執筆の諸氏に對しましては頁數制限の都合から屢々無理なお願を致しました。この點は此際特に御諒恕を乞ひたいと存じます。今回は異常に豫定頁を超過いたしました。その爲に特別題目は一部を割愛して次回に延期することになりました。最後の二回に於ては特に最善を盡し無事豫定を遂行して讀者の期待に添ひたいと希望いたして居ります。尙總索引、常數表、歴史年表等に就ても目下考究を続けつつあります。

△學界時事 本講座編輯者の一人として有力な指導を致されてゐる柴田雄次博士は今初秋ベルギー國に於て開催さるべき萬國純正及び應用化學本年度總會に出席の爲6月下旬東京發シベリヤ經由にて渡歐されました。御歸朝は晩秋の頃と聞いて居ります。

(B)

△第十四回配本執筆諸家について 新たに執筆された方を御紹介致します。“金相學”の近重眞澄博士は京都帝大理學部教授、“蛋白質”の佐々木隆興博士は杏雲堂病院長、共同執筆の上田英之助氏は同博士の下に研究を進めてなられ最近理學博士の學位を授與せられました。“動植物色素”の柴田桂太博士は東京帝大理學部教授、同じく服部壽夫氏は同博士の下に研究を進めて居られる新進の學者であります。“染料”の牧説夫博士は東京帝大工學部

教授で、別に“爆發物及び毒瓦斯”を執筆して頂く事になつて居ります。“ヴィタミン”の鈴木梅太郎博士は東京帝大農學部教授で、宮内省御用掛を仰せ付けられて居られこの方面で最も著名な方です。特別題目の大幸勇吉博士は京都帝大名譽教授、又井上敏博士は學習院教授であります。

△第十五回、第十六回配本内容について 第十五回配本は“物理學9”で田丸卓郎氏の“彈性振動及び音響理論”，松山基範氏の“地殼及び地球内部の物理學”，石原純氏の“電磁氣學”，其他特別題目の内容で7月下旬刊行の豫定、第十六回は“化學7”で佐々木申二氏の“化學反應速度論”，玉蟲文一氏、宮澤清三郎氏の“膠質化學”，青山新一氏の“白金屬元素”，岡田家武氏の“地球化學”，久保田勉之助氏の“有機化合物に於ける接觸反應”，外山修之氏の“脂油類”，其他特別題目の内容で8月下旬刊行の豫定です。(W)

昭和五年七月五日印刷
昭和五年七月十日發行
岩波講座
物理學及び化學
第十四回配本7
(化學第六回)

編輯者 岩波茂雄
東京市神田區一橋通町
印刷者 島連太郎
東京市神田區美土代町
印刷所 三秀舎
東京市神田區美土代町

發行所
岩波書店
東京市神田區一橋通町

終