

化学史に学ぶ”Chemistry”の魅力 II

元京都工芸繊維大学・産業技術総合研究所 飯塚泰雄

化学の魅力については『化学史』から学ぶことが多々あったことを前号に記した。『化学史』は私たちが日々通う研究室で何気なく目にするものや、当たり前と思っていることに新鮮な視点や刺激を与えてくれる。

2. 定性分析化学実験

自然界に比較的多量に存在する 23 種類の陽イオンについて系統的分離を行う化学分析の体系は古くより確立されており、リービヒが 1824 年ドイツのギーセンで世界に先駆けて学生のための化学実験室を開き、そこで学生に課したのがこの定性分析化学実験であり、以来全世界の化学基礎教育において伝統的に実験科目として課されてきたという[4]。私は、大学に奉職後、最初に定性及び定量分析化学実験の指導を命ぜられ、10年以上の長きにわたって担当する幸運に恵まれた。定性分析実験では、毎年、”Chemistry”の魅力を感じさせる新鮮なもの“に出会った。この号及び次号では、その中で化学史に関連したところを述べたい。

2.1 キュリー夫妻の Po, Ra の発見

マリ・キュリーとピエール・キュリー夫妻

がウランの原鉱石、ピッチブレンド(瀝青ウラン鉱)から Po, Ra を発見したことはよく知られており、既に多くの成書に記載されている [5-7]。発見の経緯は、定性分析化学実験で実施する手法と深く関連しており、且つ、実験化学者として学ぶところが極めて大きい。ここでは、その観点から夫妻の事績を辿ってみた。

2.1.1 放射線強度の測定方法

1897 年夫妻は、当時 30 歳のマリの博士論文のテーマとして、その前年 1896 年にフランスの物理学者アンリ・ベックレルが報告したウラン塩化物の放射する X 線(原義: 得体のしれぬ未知の光)に似た透過力を持つ光線を選んだ。

ベックレルは、ウラン塩化物から発せられる放射線に黒い厚紙で包んだ写真乾板が感光する現象から気づいた。当時、放射線の強さを測定するのに、その感光作用あるいは気体の電離作用を利用する写真乾板、検電器、あるいは電位計が用いられていた。写真乾板や検電器を用いる手法で放射線の強さを定量的に精密測定することは難しく、電位計を用いる方法は、放射線によって電離されたイオンの総和によって放射線の強

さを定量的に測ろうとするものであった。キュリー夫妻は、研究を始めるにあたって象限電位計にジャックとピエールのキュリー兄弟の発見したピエゾ電気計、電離箱を組み合わせることにより、放射線による極めて微弱な電離電流の精密測定を可能にする極めて優れた測定装置を作った[8]。図 2 は、その装置の配置図を示す。

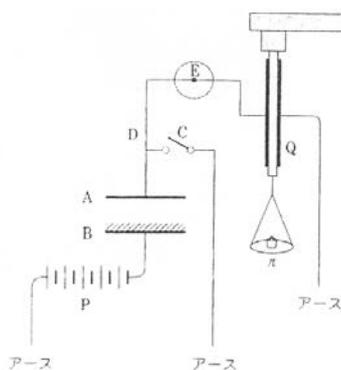


図 2 AB ; 平行板コンデンサー, 電位差 100V, E ; 象限電位計, Q ; ピエゾ電気水晶 [8]より

粉末状の放射性物質を平行板コンデンサー板 B の上に広げると、AB 間の空気は電離され、電位差により C を閉じれば、AB 間に電流が流れる。C を開ければ、A は充電され、象限電位計の針が振れ、振れの速さは電流の強さに比例するので、放射線強度の測定に用いることが出来る[9]。しかし、電離によって発生する電荷は極めて微小である。キュリー夫妻の測定方法は、極板 A に溜まる電荷を水晶 Q に生じる逆符号のピエゾ電気によって中和することにより、電位計の振れを零位に保つやり方である[10]。ジャックとピエールの研究により、水晶の光学軸にも電気軸にも垂直な結晶軸の方向に張力をかけると、例えば、長さ 10cm、幅

2cm、厚さ 0.05cm の水晶板では 1kg の錘で 1cgs 絶対静電単位のピエゾ電気が発生し、その量は張力に比例することが明らかにされていた。分銅の重さを変えることにより、コンデンサーを通る電気と水晶が生じる電氣量が互いに中和するように調整でき、与えられた時間中に、コンデンサーを通った電氣量、即ち、電流の強さの絶対値を測定することが出来る。[8-10] この測定手法がその後のキュリー夫妻の実験を成功に導いた[5]。

2.1.2 ウラン原鉱石からの Po, Ra の発見

実験開始数週間後、マリは放射線強度が標本中に含まれているウラン含有量に比例し、光や温度など外的要因に影響を受けず、ウラン化合物の種類にも影響されない、即ち、化学結合状態に依存せず、ウラン元素そのものに原因があるとの結果を得た。

次に、この放射線がウラン元素のみの特性かどうか疑問を持ち、他の元素で同じ性質をもったものはないかを調べた。そのために当時知られていたすべての元素について、あるいは純粋な状態で、あるいは化合物の状態調べた。こうして、トリウム化合物もウラン化合物と類似の強さの放射線を出し、トリウム含有量が多いほど強い放射線を出すことを見出した [8]。即ち、彼女はこの現象はウラニウムのみの専有物ではないところから、それに特別な名称を与える必要から”放射能”と名付け、放射線を出す元素を”放射性元素”と名付けた。

更にこの時に調べたウランやトリウムを含む鉱物の中に、ウランやトリウムの含有量から予測されるよりもずっと強い放射線を出すものがあることに気が付いた。例えば、ウランの緑色の酸化物 U_3O_8 は 18×10^4

^{12}A の放射線強度であったのに対し、当時オーストリア領であったボヘミア、Joachimsthal 産の瀝青ウラン鉱、ピッチブレンドは約 4 倍の $67 \times 10^{-12}\text{A}$ の放射線の強度を示した[8]。既知の元素では、ウランとトリウム以外放射能を示すものはなかったので、彼女は、この鉱石にはウランやトリウムよりも遥かに強い放射線を出す未知の物質が含まれているに違いないと予想した。夫妻は、未知物質の量は最大限度 1% と予想した。その根拠は当時知られていた瀝青ウラン鉱の化学分析値によったと思われる。例えば、Canada 産の瀝青ウラン鉱について、 $\text{UO}_2 + \text{UO}_3$ 56.84%, ThO_2 nil, CeO_2 nil, Fe_2O_3 1.21%, CaO 1.39%, Al_2O_3 0.60%, MgO 0.43%, PbO 12.44%, $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 0.90%, P_2O_5 0.15%, S 0.35%, SiO_2 23.68%, H_2O 0.93% との分析値例があり、合計 98.92% となる[11]。

1898 年 4 月、夫妻はピッチブレンドの分析に着手した。キュリー夫人伝には、「彼らは一般的な化学分析の方法によって、ピッチブレンドを構成しているあらゆる化学体を分離し、次いで得られた生成物の各自の放射線強度を計量した」と記述されている[5]。一般的な化学分析の方法とは、後述のキュリー夫人によるピッチブレンドからの Ra 抽出の手順から、鉱石を細かく砕き、酸に溶解し、漉し分けた溶液について H_2S , NH_4OH , Na_2CO_3 を分族試薬として系統的に分族・分離を行う通常の定性分析実験で用いられる手法を指すと考えられる[12]。ピッチブレンドを溶解した溶液の分族と分離の操作を進めるにつれ、異常な放射能が鉱石中の若干の部分に次第に追い込まれていくのを知った。強い放射線を出す物質

は陽イオン第 2 族の Bi^{3+} と同じ化学的挙動を示すことが分かり、ビスマスとの混合物から硫化物にして真空加熱により灰色の滲みとして分別された。

こうして夫妻はウランの 400 倍の放射能を持つ一つの新しい元素の存在を予告し、1898 年 7 月、夫妻の連名論文として発表した。新元素は、当時、オーストリア、ロシア、プロシアの三国分割によって失われていたマリの祖国ポーランドの名をとって、ポロニウムと名づけられた。瀝青ウラン鉱中に含まれている放射能を発する物質はポロニウムだけではなかった。もう一つの新しい放射性物質は、陽イオン第 4 族アルカリ土類金属の大量の Ba とともに分離され、金属ウランの 900 倍の放射能を示し、1898 年 12 月に第二番目の放射性元素の存在を予告し、激しい放射線を出すという意味で「ラジウム」と名付け、報告した。

2.1.3 Ra の原子量測定

しかし、夫妻の発表に学会は懐疑的であった。物理学者は新元素の放射線がどのような現象から生じるのかが不明な状態では賛同しづらく、化学者は新元素ならばその原子量が明らかでなければならないと考えていた。キュリー夫人はそれに挑む決意をした。そのためには純粋な新元素の塊を得なければならない。ピエールはマリの考察の正しさを確信し、やがて取り組んでいた結晶に関する研究を中断して彼女の仕事に加わった。しかしピッチブレンドは非常に高価で、それを入手する資金などなかった。熟考の末、ピッチブレンドからウランを抽出した後の廃棄物を利用する方法を思いつき、主生産地であるボヘミアのヨアヒムスタール鉱山へ伝を頼って問い合わせたとこ

ろ、無償で提供を受けられることになった[5-8]。

ウランは地殻中には UO_2 として普遍的に存在し、そのクラーク数、0.0004%は、Auの約1000倍、Agの約40倍に匹敵するのは、その重さからして少し驚きである[11]。ウランの重要性は1940年その核分裂現象が発見されて以来、飛躍的に高まったと認識されている所であるが、1900年頃のキュリー夫妻当時は、ガラスや陶磁器の透明釉の黄色着色剤としての需要が主要な用途であった[11]。以下に記すピッチブレードからのRa抽出手順は、マリ・キュリー夫人自身の説明によっている[13]。

ピッチブレードは高価な鉱物であったので、私達はそれを大量処理するとの考えを放棄した。ヨーロッパでは、この鉱物はボヘミアのJoachimsthalの鉱山で採掘されていた。粉碎された鉱物は、ソーダ灰(炭酸ナトリウム)とともに焙焼され、焙焼生成物(可溶性の錯炭酸塩 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{UO}_2(\text{CO}_3)$ であろう[14])は、次いで最初高温の熱水、続けて希硫酸によって抽出を受ける。ピッチブレードを価値あるものと為しているのは、ウラニウムを含む溶液のほうである。不溶性残渣は放置されていた。この残渣は放射能を示す物質を含んでいる。その活性は金属ウラニウムの4.5倍であった。残渣は主に、鉛、カルシウムの硫酸塩、シリカ、アルミナ、及び鉄の酸化物からなっていた。加えて、残渣には量の多少はあるにしてもほとんどすべての金属成分、銅、ビスマス、亜鉛、コバルト、マンガン、ニッケル、バナジウム、アンチモン、タリウム、希土類金属元素、ニオブ、タンタル、ヒ素、そしてバリウ

ムが含まれていた。Raはこの混合物中に硫酸塩の形で存在し、その硫酸塩の溶解度は全硫酸塩中、最小の値であった。

残渣を溶液にするために、まず残余の硫酸を出来得る限り完全に取り除く必要がある。このために残渣を最初、強苛性ソーダの沸騰溶液により処理した。鉛、アルミニウム、カルシウムと結合している硫酸はこの処理により、その大部分が硫酸ナトリウムの形で溶液に移り、これは水洗によって取り除くことが出来る。鉛、シリカ、及びアルミナの幾分かもこのアルカリ処理によって可溶性Na塩として除去された。水洗後の不溶性残渣(水酸化物)は塩酸によって処理する。残渣物はこの処理により完全に分解を受け、そのかなりの部分が溶解する。ポロニウムとアクチニウムはその塩化物の溶液から得ることが出来る。

即ち、ポロニウムは、硫化水素によって沈殿する。アクチニウムは、硫化物の沈殿を濾別し、次いで酸化処理を施した溶液をアンモニアアルカリ性にするにより、沈殿する(陽イオン第3族の)水和水酸化物中に含有されている。

ラジウムは、塩酸処理後の不溶性残渣中に難溶性硫酸塩として含まれる。この部分は、水洗後、強炭酸ナトリウムの沸騰溶液により処理する。最初の炭酸ナトリウム処理において分解をすり抜けたごく少量の硫酸塩があったとしても、この処理によりバリウム及びラジウムの硫酸塩は(Na_2CO_3 との複分解反応により)完全に炭酸塩に変化する。炭酸ナトリウム処理物は次に水洗を繰り返すことにより、硫酸根を(Na_2SO_4 として)取り除き、その後、(炭酸塩を)希塩酸に溶解する。この溶液は、ラジウム、及び

ポロニウムとアクチニウムを含む。この溶液をろ過し、硫酸で沈殿させる。このようにして、ラジウムとバリウムの原硫酸塩混合物を得る。

しかし、硫酸塩混合物中には少量のカルシウム、鉛、及び鉄、またそれら沈殿物に吸着して運ばれてきた少量のアクチニウムを含む。一方、溶液側は少量のアクチニウムとポロニウムを含み、これらは最初の塩酸溶液からと同じように回収できる。

このようにして、最初の1トンの残渣から10-20Kgの原硫酸塩混合物を得ることが出来るが、これらは金属ウランの30-60倍の放射線強度を示した。

次のステップは、原硫酸塩混合物の精製である。この目的のために、これらを炭酸ナトリウム溶液で沸騰し、次いで塩化物に転換する。塩酸溶液は硫化水素で処理し、少量のポロニウムを含む放射活性の強い硫化物沈殿を分離する。溶液はろ過後、塩素で酸化し、純アンモニアで沈殿させる。

濾別された水和酸化物、水酸化物は極めて強い放射線強度を示し、この活性はアクチニウムによる。濾液に炭酸ナトリウムを加えて、アルカリ土類金属の炭酸塩を沈殿させ、水洗後塩酸溶解し、塩化物に変える。塩化物溶液を次に蒸発乾固後、濃塩酸で洗浄する。カルシウム塩化物はほとんど完全に溶解する一方で、バリウム塩化物はラジウム塩化物とともに残留する。

このようにして、1000 kgの原残渣から8kgのバリウムとラジウムの塩化物を得ることが出来る。その放射線強度は金属ウランの60倍であり、この塩化物の混合物を、次の分別結晶操作に用いる。

キュリー夫人による説明は以上までであるが、化学便覧には塩化バリウムと塩化ラジウムの溶解度は100gの飽和溶液中夫々、26.3g及び19.7gと記載されており[15]、塩化ラジウムを単離するまで手作業により分別結晶を繰り返した大変さが想像される。このようにして1902年夫妻は純粋ラジウム塩0.1gの単離に成功し、新物質Raの原子量の最初の測定値として“225”という数字を得た。その後、1903年6月、マリは、論文「放射性物質に関する研究」でパリ大学から理学の博士号を受け、12月には夫ピエール・キュリー、アンリ・ベクレルとともにノーベル物理学賞を受賞した[5]。

1906年4月19日、夫、ピエールは不慮の交通事故により急死、夫人は1910年純粋な金属ラジウムの単離に成功、1911年、「ラジウムとポロニウムの発見」でノーベル化学賞を受賞。キュリー夫人は、その後も研究活動、学会活動に奔走したが、長年放射線が無防備にもろに浴びた結果として、晩年は病気がちで、白内障、耳鳴りに苦しめられ、再生不能性貧血（白血病）のため、1934年66歳で他界した[5,6]。

以上のキュリー夫妻の事績を振り返ってみて、改めて、1) 夫妻の研究結果に対する考察のシンプルさ、2) 夫妻の意志の強さを思わざるを得ない。しかし、夫妻を常に支え、正しい方向に導いていったのは、図2に示したピエールとジャックのキュリー兄弟の協力によって組み立てられた放射能強度の測定装置であったであろう。19世紀末の時点で $10^{-12}A$ という放射能による微弱な電離電流を高精度に再現性良く測定することを可能にしたからこそ、定性分析の手法に基づくウラン鉱石の系統的分離によって、

異常に高い放射線を発する未知元素の沈殿捕集による追い込みに成功したのであろう。夫妻の報告したラジウムの原子量の値、”225”は、夫人の説明から、単離した RaCl_2 の重量測定と沈殿滴定法による Cl^- イオンの定量によっているものと思われる。現在のテキストには、相対原子質量として、(226) と記載されている[16]。

現在、ベックレルが見出し、キュリー夫妻が測定した放射線は、ラザフォードらにより磁場を通す実験から、 α 線、 β 線、 γ 線からなり、それぞれ、 He^{2+} 、高速電子、 X 線と同じ非常に波長が短い電磁波であることが分かっており、放射性元素は放射能を放出することにより元素変換していくことが確立されている。

教科書に記載されている原子番号 92 の ^{238}U (半減期 $4.47 \times 10^9 \text{y}$) を出発物質とする放射壊変系列を見ると、 Ra が原子番号 88, 質量数 226, 半減期 $1.60 \times 10^3 \text{y}$ と出ており、 Po は原子番号 84, 質量数 218, 214, 210 の同位体、それぞれの半減期が 3.10m, 164 μs , 138d と出ている[16]。この稿を書いた後だからかもしれないが、これらの数字はキュリー夫人の過ごした一生のすさまじさを何よりも雄弁に端的に物語っているように感じる。

2.2 陽イオン系統的分離から見える自然界

表 1 は定性分析化学実験で取り扱う 23 種の陽イオンを第 1 族から第 5 族まで縦に配列し、各イオンについて横に自然界で産出される代表的鉱物名、大体の化学組成を示す[12, 14, 17, 18]。私は、Lewis の柔らかい酸、硬い酸、柔らかい塩基、硬い塩基 (HSAB) という観点から、23 種陽イオン

は第 1 族から第 5 族と分属が進む順に柔らかい酸、典型的には Ag^+ , Pb^{2+} から中間領域を経て硬い酸、典型的にはアルカリ金属イオンアルカリ土類金属イオンと並んでいると見ている[16]。一方、分属試薬としては、 Cl^- , H_2S (塩酸弱酸性条件), $\text{H}_2\text{S}(\text{NH}_4\text{OH}$ 塩基性条件), $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ の順に使われるが、HSAB の概念では、 H_2S は柔らかい塩基、 Cl^- , CO_3^{2-} は硬い塩基に分類されている。また、HSAB 則では、柔らかい酸は柔らかい塩基と反応して共有結合性の強い安定な化合物を作り、硬い酸は硬い塩基と反応してイオン結合性の強い安定な化合物を作るとされている[16]。

系統的分族分離操作において、最初に分属試薬として硬い塩基に属する Cl^- を使い、最も柔らかい酸に属する Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} を第 1 族の沈殿として分離させる。ポーリングは「一般化学」の中で塩化物、臭化物、ヨウ化物は Ag^+ , Hg_2^{2+} , 及び Pb^{2+} 以外はすべて可溶であるとしている[19]。アーランドは Lewis に先立つ研究の中で、種々の陽イオンとハロゲンイオンとの結合について考察し、その結合の強さが $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ の順に増大する陽イオン、例えば Li^+ , Na^+ , K^+ を A 型、逆に $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ の順になる陽イオン、例えば、 Au^{3+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} を B 型と分類し、金属ハロゲン結合は A 型ではイオン結合、B 型では共有結合が優勢であるとした[16]。 Ag^+ は、 AgCl , AgBr , AgI の順に溶解度が小さくなることから B 型に属し、 Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} はいずれも周期表の右下に位置する。第 1 族の分属で Cl^- を分属試薬とするのは 23 種陽イオンの中で最も柔らかい陽イオン 3 種のみを選択的に沈殿させる人智による高等テクニックであろう。事実、表 1 に見

るように自然界には AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 なる化学組成の鉱物は存在しない。

第2族は、柔らかい S^{2-} の濃度を塩酸酸性条件下、ごく低く抑えながら、第1族陽イオンに続く柔らかさを持つ陽イオンを分属させる。キュリー夫妻の研究で Po 硫化物は Bi^{3+} と同じところで沈殿する。Po は周期表では Bi の隣、VIB の O, S, Se, Te と続く下にあり、昇華性がある所から Bi との分別には真空加熱を使うことにより、灰色の滲みとして分離できたのであろう。

第3族分族操作では、 NH_4OH 塩基性条件下、 H_2S を吹き込む。これにより中間領域の酸(鉄族陽イオンと Zn^{2+})と硬い酸に分類されるアルミニウム族陽イオンが沈殿する。

第4族として残る硬い酸のアルカリ土類金属イオンの分族では、強い結合をつくる硬い塩基の CO_3^{2-} が使われるが、イオン結合性も増すために沈殿生成には苦労することは誰しも経験したところであらう[12]。

第5族イオンは分属試薬がなく、第4族沈殿との濾過分離が分族操作となる。

表1を見れば、以上の陽イオンの系統的分離の操作が第1族陽イオン分属操作を除けば、概ね自然界の各陽イオンの分布とよく対応していることに気が付く。第1族から第3族までの柔らかい酸に分類される各陽イオンは自然界では柔らかい塩基の S^{2-} との硫化物として存在し、硬さが次第に増すに従い、硫化物に加え、炭酸塩あるいは水酸化物も存在するようになる。第4族の硬いアルカリ土類金属は自然界では硬い塩基との炭酸塩または硫酸塩として存在する。第5族陽イオン Na^+ , K^+ は地殻中に Ca^{2+} , Mg

$^{2+}$ とともに最も多量に存在するイオンであるが、大部分はカリウム長石、ソーダ長石の中に取り込まれ、硬い酸の O^{2-} に囲まれて存在している。 Na^+ は岩塩としても産出するが、それは海水経由であり、そのもとは雨水に溶け込んだ岩石成分である。そこで海水と河川水を見てみる[20,21]。

表2は河川水と海水に含まれる化学成分の比較を示す。河川水では Ca^{2+} が第1成分、 Na^+ , Mg^{2+} が第2、第3成分となっている。しかし、海水では第1成分が Na^+ であり、 Mg^{2+} , Ca^{2+} が第2、第3成分となっており、含有量ランクに逆転が起きている。河川水では第2成分の Na^+ が海水では、第1成分となっているのは Cl^- とともにそれらを沈殿させる化学成分がないために蓄積される一方であり、分族操作における陽イオン第5族としての挙動が反映されている。

河川水の第1成分である Ca^{2+} が海水では第3成分となって、 Mg^{2+} と逆転しているのは太古の昔から生き物であるサンゴの働きにより海水中に溶け込んだ CO_2 が選択的に CaCO_3 として変換固定化されるからであり、陽イオン第4族を CO_3^{2-} イオンによって分属する操作と対比されよう。最近、大気中の CO_2 濃度上昇による地球温暖化により海水温の上昇と酸性化が進んでいると報道されている。両者ともにサンゴの生育環境に悪影響を及ぼし、死滅するサンゴが増えているという。サンゴの死滅は、 CaCO_3 生成による CO_2 固定化の停止を意味し、空気中 CO_2 濃度の加速度的上昇につながると危惧しているのは私だけではなからう。(次号に続く)

表1 23種の陽イオンを含む代表的鉱物[12, 14, 17, 18]

各族陽イオン		鉱物名（大体の化学組成）		鉱物名（大体の化学組成）		
第1族	Ag ⁺	輝銀鉱	Ag ₂ S			
	Pb ²⁺	方鉛鉱	PbS	白鉛鉱	PbCO ₃	
	Hg ₂ ²⁺	辰砂	HgS			
第2族	銅族	Pb ²⁺	方鉛鉱	PbS	白鉛鉱	PbCO ₃
		Bi ³⁺	輝ビスマス鉱	Bi ₂ S ₃		
		Cu ²⁺	黄銅鉱	CuFeS ₂		
		Cd ²⁺	硫化カドミウム	CdS	炭酸カドミウム	CdCO ₃
	錫族	Hg ²⁺	辰砂	HgS		
		Sn ²⁺	スズ石	SnO ₂		
		As ³⁺ , As ⁵⁺	硫ヒ鉄鉱	FeAsS		
		Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺	輝安鉱	Sb ₂ S ₃		
第3族	アルミニウム族	Al ³⁺	ボーキサイト	AlO(OH)		
		Cr ³⁺	クロム鉄鉱	FeO · Cr ₂ O ₃		
		Zn ²⁺	閃亜鉛鉱	ZnS	菱亜鉛鉱	ZnCO ₃
	鉄族	Fe ³⁺	磁鉄鉱	Fe ₃ O ₄	菱鉄鉱	FeCO ₃
			赤鉄鉱	Fe ₂ O ₃		
		Mn ²⁺	軟マンガン鉱	MnO ₂		
		Co ²⁺	ヒコバルト鉱	CoAs ₂	輝コバルト鉱	CoAsS
		Ni ²⁺	ヒニッケル鉱	NiAs	針ニッケル鉱	NiS
第4族	Ba ²⁺	毒重石	BaCO ₃	重晶石	BaSO ₄	
	Sr ²⁺	ストロンチウム鉱	SrCO ₃	天青石	SrSO ₄	
	Ca ²⁺	石灰石	CaCO ₃	硬石膏	CaSO ₄	
	Mg ²⁺	菱苦土鉱	MgCO ₃	キーゼライト	MgSO ₄ · H ₂ O	
第5族	Na ⁺	海水	NaCl	ソーダ長石	NaAlSi ₃ O ₈	
	K ⁺	海水	KCl	カリ長石	KAlSi ₃ O ₈	

表2 河川と海水に含まれる化学成分

化学成分	河川 mg/L	海水 g/L
Na ⁺	5.2	11
K ⁺	0.9	0.41
Ca ²⁺	12.9	0.42
Mg ²⁺	1.3	1.3
Cl ⁻	4.4	20
SO ₄ ²⁻	6.6	2.79

[20, 21]

引用文献

- [4] 黒田六郎 ぶんせき 1(1986) 64-70.
- [5] エーブ・キュリー著 川口・河盛・杉・本田共訳 キュリー夫人伝 白水社 1988年6月25日 p. 162-187
- [6] 岡崎達也 近代化学技術史ノート 徳島化学工学懇話会 化学同人 平成2年3月第2版 p. 274-283
- [7] マリ・キュリー Wikipedia
<https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%9E%E3%83%AA%E3%83%BB%E3%82%A4%E3%83%A5%E3%83%AA%E3%83%B4> (2017年11月24日閲覧)
- [8] 西尾茂子、高田誠二、計量史研究 35-1 [41] (2013) 19-25.
- [9] 絶対電位計と象限電位計の測定原理 Wikipedia
<http://fnorio.com/0092electrometer1/electrometer1.html> (2017年11月24日閲覧)
- [10] 圧電効果 Wikipedia
<https://ja.wikipedia.org/wiki/%E5%9C%A7%E9%9B%BB%E5%8A%B9%E6%9E%9C> (2017年11月24日閲覧)
- [11] 吉木文平 鉱物工学 技報堂 昭和

41年1月31日 p. 331-345.

- [12] 阿藤質 分析化学 培風館 昭和41年10月30日 p. 71-132.
- [13] Hon R. J. Strutt (1904), “The Becquerel rays and the properties of radium”
<https://archive.org/details/becquerelrayssan00strugoog/p.208-210>
- [14] 千谷利三 新版 無機化学 (上巻) 産業図書 昭和61年1月30日 p. 328
- [15] 日本化学会編 改訂4版 化学便覧 基礎編 II 丸善 平成11年11月30日 p. 161-171
- [16] 木田茂夫 無機化学 (改訂版) 裳華房 2003年3月10日.
- [17] 千谷利三 新版 無機化学 (中巻) 産業図書 昭和61年1月30日
- [18] 千谷利三 新版 無機化学 (下巻) 産業図書 昭和63年1月30日
- [19] ポーリング 関、千原、桐山訳 一般化学 下 原書第3版 岩波書店 1974年9月28日 p. 456.
- [20] 日本化学会編 改訂4版 化学便覧 基礎編 I 丸善 平成11年11月30日 I-51.
- [21] 国立天文台編 理科年表 平成29年第90冊 丸善出版 平成28年11月30日 page 607.

(E-mail : iizuka-fujino@nifty.com)