



始



435

I. 76a

435
I-76a

31061

詳解
無機化學

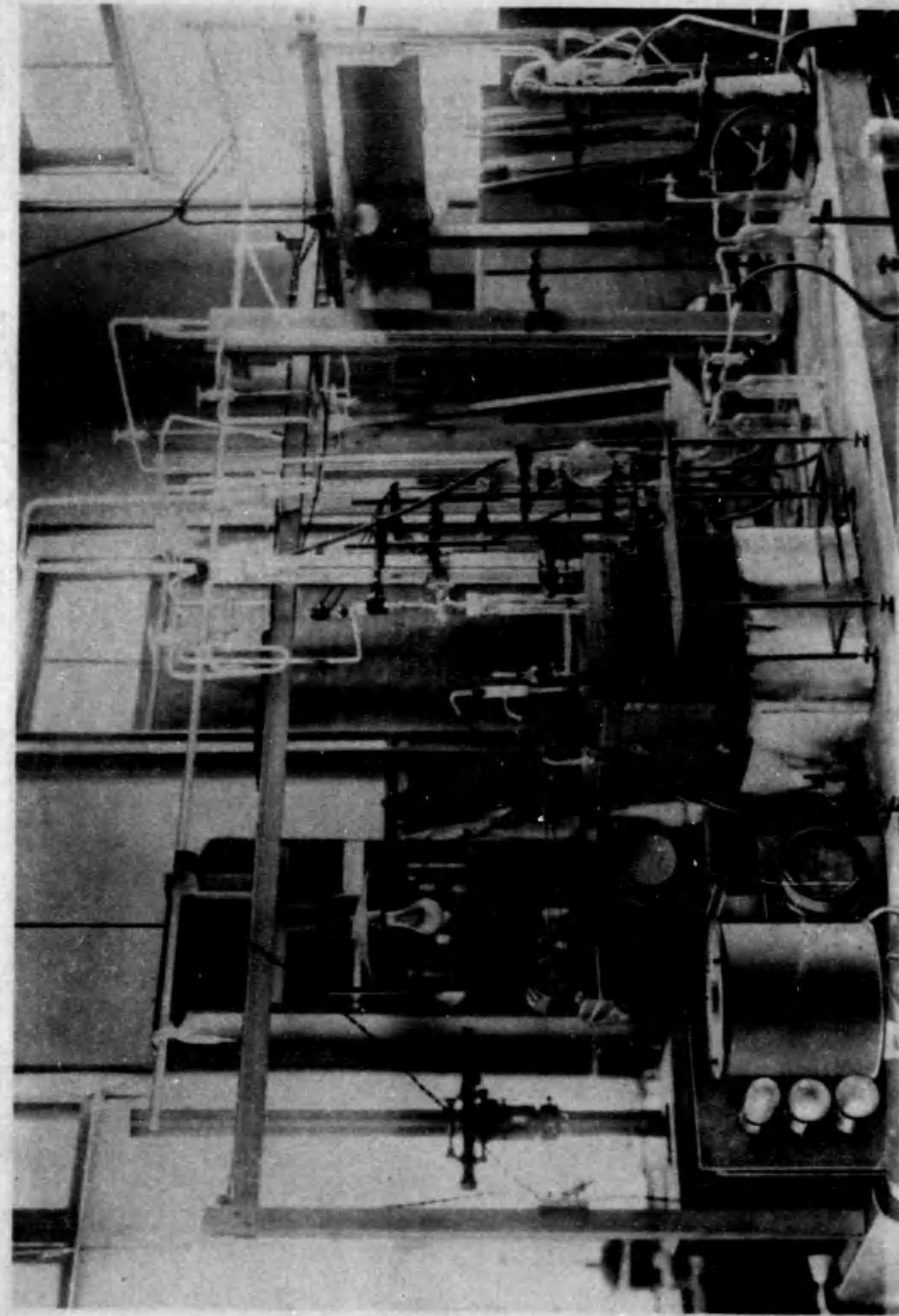
東北帝國大學教授
理學博士

石川總雄著

東京
內田老鶴圃



No one can deny that the path of the prospective natural philosopher is beset with difficulties, or that he will meet with numerous reverses. But difficulties have their use; they stimulate the desire to overcome them. Thus the study of exact sciences exercises a beneficial influence on the formation of character in those who apply themselves to it with untiring zeal. The difficulties which the student must conquer steel his patience, and develop his perseverance and his self-reliance, and when at last he has attained his end, he enjoys the peculiar satisfaction which indemnifies the genuine investigator for the most difficult labour and the greatest exertions. An advantage that can hardly be estimated at its true value is that such endeavours develop the sense of truth in a man. Has not the Swedish pastmaster in chemistry, Berzelius, declared: "Der erste und grösste Ruhm eines Forschers besteht in seiner Wahrhaftigkeit und Gewissenhaftigkeit; gegen diese gehalten, verschwinden alle wissenschaftlichen Verdienste." — Ernst Cohen.



東北帝國大學理學部化學無機化學研究室
(氣體吸着の研究装置)

8

47
347

序 言

本書は高等學校高等專門學校に於て無機化學(及び理論化學)を學修される人々への教科書乃至參考書として編纂したものである。従て又中等學校程度の化學を修得された諸君の自修書としても適當なるものと信ずる。

從來この程度の著書は本邦に於て既に數多く出版されてゐるが、或は取材が餘り廣きに亘り過ぎてゐるやうに思はれる所もあり、又反對に簡明を主としたものでは現象の内容の考察に於て缺くる所が少くないやうにも思はれる。本書はこれ等の點に就て注意して編纂したつもりであるが、尙幾多の缺點があることは逃れない。これ等に就ては今後漸次改訂を加へて行き度いと考へてゐる。

高等諸學校に於て化學を學修する場合に最も大切なことは化學の基礎的の事柄を十分よく理解し、各種の場合に對して應用し得る程度に自分のものとする事である。例へば物質の製法や化學反應式を單に簡條的に暗記したり、表面的に理解するだけでは化學學修の目的は達せられないし、根柢ある知識は修得されない。本書に於てはこれ等の點に就て特に意を用ひ、類似の事項はなるべく相互に關聯して講述し、彼此相對照せしめ、又反應の理解を深からしめるため元素の原子價の變化や酸化還元の現象等に就てはその内容の考察を行つた。

上述の如く本書は各種の事項に對する説明を豊富にする點

に力を用いたので稀元素及び不必要と思はれる化合物等の記述は殆ど總て省略して學修者の不必要な勞を省くこととした。それでも本書中に取扱はれてゐる材料は尙相當に多く、寧ろ多きに失すると思はれる。然しこれは一面現在に於る各大學入學試験問題との關係上止むを得ない所である。本書により教授される場合には適當に材料を取捨されんことを教授者へ希望する次第である。著者は大學入學試験問題は是非とも基礎的事項がよく理解されてゐるや否やを驗する如き種類のものであり度いと思ふ。現今かかる傾向に向ひつつあることは喜ばしいことであるが、尙然らざる問題も少なからぬやうである。本書は勿論受験準備書ではないが、受験者は各種の参考書等を不十分の時間を以て表面的に讀過するよりも本書を十分精讀されることを切望する。

本書に就て學修される人々は既に中等程度の化學の修得者であるから、本書の講述に際しては便宜上難解でない術語はその定義説明等を後廻しとして自由に用ゐた所が少くない。そのために起る不便はないと思ふが、萬一不明の場合には既修の化學書又は本書の索引によつて各項目を参照せられ度い。又本書には數値を示した多數の表を掲げたが、これ等は事柄の概念を一層明瞭にする助けを主としたもので、かかる數値の暗記を強ひるつもりではない。

本書中に掲げた計算問題及びその他の問題の大部分は大學入學試験問題であるが、その出題校名、年次等は故らに省略した。計算問題の演習は十分なる理解なくして數多くに亙るよりも

本書中のものに就て十分理解力を養成されることが望ましい。

本書の校正に就ては理學士樋口泉君を、又挿圖に就ては萩澤浩君を煩はした。茲に厚く感謝の意を表する。尙本書中の誤謬に就ては大小に拘らず讀者諸彦よりの御注意を賜らんことを御願する。

昭和十一年九月

著 者 識

目 次

第一章 緒論	1-7
1. 物質. 2. 化學變化と化學. 3. 元素. 4. 元素の分類. 5. 化合物と混合物.	
第二章 基本定律	8-10
1. 質量不變の定律. 2. 定比例の定律. 3. 倍数比例の定律 4. 氣體反應の定律.	
第三章 原子說及び分子說	11-17
1. 原子說. 2. 分子說, Avogadroの假說. 3. 原子量, 分子量. 4. 原子量の決定. 5. 當量(化學當量). 6. 原子價. 7. 電子說及び原子構造序說.	
第四章 酸素及び水素	18-28
I. 酸素	18-22
1. 製法. 2. 酸化, 燃燒.	
II. 水素	22-28
3. 製法. 4. 性質. 5. 水素の應用.	
* 第五章 氣體の通性	29-36
1. 氣體に關する諸定律. 2. 理想氣體と實在の氣體. 3. 蒸氣密度の測定による分子量の決定.	
* 第六章 氣體の分子運動說	37-40
1. 氣體分子運動說. 2. 實在氣體の狀態方程式, van der Waalsの式.	
* 第七章 水	41-47

- 1. 天然水と純水. 2. 水の合成及び分解. 3. 水の化学作用. 4. 水の状態図.

第八章 元素の週期律 48-57

- 1. 元素の分類, 週期律. 2. 週期律と元素の原子價及び電気化学的性質. 3. 週期律と元素の物理的性質. 4. Mitscherlich の同形の定律. 5. 週期律の應用.

第九章 化学式, 酸化及び還元, 化学方程式 58-74

- I. 化学式 58-60
 - 1. 化学式の種類とその決定法.
- II. 酸化及び還元 60-64
 - 2. 酸化及び還元. 3. 数種の元素の原子價表.
- III. 化学方程式 65-74
 - 4. 化学方程式の一般論. 5. 化学方程式の考察とその作製方針. 6. 化学方程式作製方針の例示.

第十章 オゾン及び過酸化水素 75-80

- I. オゾン 75-77
 - 1. 製法. 2. 性質.
- II. 過酸化水素 77-80
 - 3. 過酸化水素の生成. 4. 性質.

第十一章 稀薄溶液の理論 81-95

- 1. 稀薄溶液の濃さの表現方法. 2. 稀薄溶液の理論總説. 3. 溶液の滲透壓. 4. 滲透壓に関する理論. 5. 溶液の滲透壓とその蒸氣壓降下, Raoult の定律. 6. 溶液の蒸氣壓降下と沸點上昇. 7. 溶液の蒸氣壓降下と氷點降下.

第十二章 ハロゲン元素 96-108

- I. 總説 96-97
- II. 弗素 97-99
 - 1. 製法. 2. 性質.
- III. 鹽素 99-103
 - 3. 製法. 4. 性質.
- IV. 臭素及び沃素 104-108
 - 5. 製法. 6. 性質. 7. 分配律.

第十三章 ハロゲン化水素 109-114

- 弗化水素, 鹽化水素, 臭化水素, 沃化水素. 1. 製法. 2. 性質.

第十四章 均一系の反應速度, 化学平衡, 質量作用の定律, Le Chatelier の定律 115-123

- 1. 均一系の反應速度. 2. 化学平衡, 質量作用の定律. 3. 沃化水素の解離の數量的關係. 4. 不均一系の平衡と質量作用の定律. 5. 平衡に對する壓力及び温度の影響, Le Chatelier の定律.

第十五章 ハロゲン元素の酸化物及び酸素酸 124-133

- I. 總説 124-125
- II. 一酸化鹽素及び次亞鹽素酸 125-128
 - 1. 一酸化鹽素. 2. 次亞鹽素酸. 3. 次亞鹽素酸鹽.
- III. 鹽素酸 129-131
 - 4. 鹽素酸鹽の生成. 5. 鹽素酸.
- IV. 二酸化鹽素. V. 過鹽素酸 131-132
- VI. 臭素酸, 沃素酸 132
 - 6. 臭素酸鹽. 7. 沃素酸.

第十六章 電解質水溶液の理論 134-150

1. 電解質, 電解傳導. 2. 電離説 3. Faraday の定律.
4. 電離と電解質溶液の滲透壓, 蒸氣壓降下, 沸點上昇, 氷點降下. 5. 電氣傳導度による電離度の決定. 6. Ostwald の稀釋律. 7. 電離平衡に對する共通イオンの影響.
8. 酸及び鹽基. 9. 水の電離, 中和. 10. 加水分解.

第十七章 中和滴定, 水素指數, 指示薬 151-156

1. 中和滴定. 2. 指示薬, 水素指數.

第十八章 硫黃, 相律 157-167

I. 酸素族元素總説 157

II. 硫黃 158 - 161

1. 製法. 2. 硫黃の同素體. 3. 液體硫黃及び蒸氣.
4. 化學的性質.

III. 相律 162 - 167

5. 總説. 6. 相. 7. 成分. 8. 自由度. 9. 相律.
10. 水の多相平衡. 11. 硫黃の多相平衡.

第十九章 硫化水素, 溶解積の理論 168-177

I. 硫化水素 168 - 171

1. 製法の考察. 2. 性質.

II. 溶解積の理論 171 - 177

3. 溶解積の理論. 4. 溶解積の應用.

第二十章 硫黃の酸化物及び酸素酸 178-192

I. 總説 178

II. 二酸化硫黃, 亞硫酸 179 - 182

1. 二酸化硫黃の製法. 2. 性質.

III. 三酸化硫黃, 硫酸 182 - 187

3. 三酸化硫黃の製法. 4. 三酸化硫黃の性質. 5. 硫酸の製法. 6. 硫酸の性質.

IV. 過硫酸, カロー氏酸 188

7. 製法及び性質.

V. 次亞硫酸 189

8. 製法及び性質.

VI. チオ硫酸 189

9. 製法及び性質.

VII. 沃素定量法 190 - 192

第二十一章 熱化學 193-201

1. 總説. 2. 反應熱の分類. 3. 恒壓及び恒容の反應熱.
4. 總熱量不變の定律 (Hess の定律). 5. 化學親和力.

第二十二章 窒素, 空氣, 稀有氣體 202-210

I. 窒素族元素總説 202

II. 窒素 203 - 206

1. 産出及び製法. 2. 性質. 3. 活性窒素. 4. 自然界に於る窒素の循環.

III. 空氣及び稀有氣體 206 - 210

5. 史的考察. 6. 空氣の組成密度分析. 7. 空氣が混合物なる證據. 8. 液體空氣. 9. 稀有氣體.

第二十三章 窒素の水素化合物及び
ヒドロキシルアミン 211-216

I. アムモニア 211 - 215

1. 實驗室的製法. 2. 工業的製法. 3. 性質. 4. アムモニアの檢出及び定量.

II. ヒドロキシルアミン 215 - 216

5. 製法及び性質.

第二十四章 窒素の酸化物及び酸素酸 217-229

1. 總説.

I. 亞酸化窒素及び次亞硝酸	217 — 218
2. 製法及び性質.	
II. 酸化窒素	218 — 219
3. 實驗室的製法. 4. 工業的製法. 5. 性質.	
III. 三酸化窒素及び亞硝酸	220 — 222
6. 製法及び性質. 7. 亞硝酸の酸化及び還元作用.	
IV. 二酸化窒素, 四酸化窒素	222 — 225
8. 製法. 9. 性質.	
V. 硝酸	225 — 229
10. 製法. 11. 性質. 12. 王水. 13. 硝酸イオンの検出及び硝酸の應用.	

第二十五章 磷, 砷素, アンチモン及び

その化合物 230—245

I. 磷	230 — 232
1. 製法. 2. 同素體. 3. 性質.	
II. 砷素, アンチモン	233 — 234
4. 砷素. 5. アンチモン.	
III. 磷, 砷素, アンチモンの水素化合物及びハロゲン化合物	234 — 237
6. 磷化水素. 7. 砷化水素, アンチモン化水素. 8. 三鹽化物及び五鹽化物.	
IV. 磷, 砷素, アンチモンの酸化物及び酸素酸	238 — 245
9. 磷の低級酸素酸. 10. 五酸化磷及び磷酸. 11. 三酸化砷素, 亞砷酸, 砷酸. 12. アンチモンの酸化物及び酸.	
V. 砷素及びアンチモンの硫化物	245

§ 第二十六章 均一系に於る反應速度 246—254

1. 總説. 2. 一分子反應. 3. 二分子反應. 4. 多分子反應.
5. 反應速度と温度. 6. 反應速度と觸媒.

第二十七章 炭素, 珪素, 硼素及びその化合物 255—275

I. 總説	255
II. 炭素	255 — 258
1. 同素體. 2. 無定形炭素. 3. 高温に於て炭素より生ずる化合物.	
III. 一酸化炭素	258 — 261
4. 製法. 5. 化學的性質. 6. 氣體燃料.	
IV. 二酸化炭素, 炭酸	261 — 264
7. 産出及び製法. 8. 二酸化炭素の性質. 9. 炭酸.	
V. 燃燒, 焰	264 — 267
10. 發火點. 11. 焰. 12. 可燃物質と支燃物質. 13. 焰の構造.	
VI. シアン及びシアン化合物	267 — 269
14. シアンガス. 15. シアン化水素.	
VII. 珪素及びその化合物	269 — 273
16. 珪素. 17. 弗化珪素. 18. 二酸化珪素. 19. 珪酸を成分とする製品及びその應用.	
VIII. 硼素及びその化合物	273 — 275
20. 硼素. 21. 硼酸.	

§ 第二十八章 膠質化學 276—286

1. 品質と膠質. 2. 膠質状態とその種類.	
I. 疎水ゾル	278 — 281
3. Tyndall 現象. 4. Brown 運動. 5. 電氣泳動. 6. 凝結. 7. 疎水ゾルの二三の製法.	
II. 親水ゾル	281 — 282
8. 親水ゾルの性質. 9. 凝結及び鹽析. 10. 保護膠質.	

	頁
III. 吸着	282 — 286
11. 吸着. 12. 溶液の吸着平衡. 13. 氣體の吸着.	
第二十九章 金屬元素總論	287—296
I. 金屬元素の分類	287 — 288
1. 非金屬元素と金屬元素.	
II. 電離溶壓, 標準極電位差	289 — 295
2. 電離溶壓. 3. 標準極電位差.	
III. 金屬元素の製法概要	295 — 296
第三十章 アルカリ金屬及びその化合物	297—309
I. 總說	297
II. ナトリウム及びその化合物	297 — 305
1. ナトリウム. 2. 過酸化ナトリウム. 3. 水酸化ナトリウム.	
4. 鹽化ナトリウム. 5. 硫酸ナトリウム.	
6. 亜硫酸ナトリウム. 7. チオ硫酸ナトリウム. 8. 硝酸ナトリウム.	
9. 磷酸ナトリウム. 10. 炭酸ナトリウム.	
III. カリウム及びその化合物	305 — 306
11. カリウム. 12. 水酸化カリウム. 13. 沃化カリウム.	
14. 硝酸カリウム.	
IV. アムモニウム鹽	307 — 309
15. 鹽化アムモニウム. 16. 炭酸アムモニウム.	
17. 硝酸アムモニウム. 18. 硫化アムモニウム.	
第三十一章 アルカリ土類金屬及びその化合物	310—321
I. 總說	310 — 311
II. マグネシウム及びその化合物	311 — 314

欠

欠

目次	頁
過電壓	386—396
1. 電池の電動力. 2. 電動力の測定法. 3. 濃淡電池. 4. 可逆電池と不可逆電池. 5. 鉛蓄電池. 6. 可逆電池に よる化学反応の親和力の決定. 7. 分極, 分解電圧, 過電圧.	
第三十九章 第六族及び第七族の重金 屬及びその化合物	397—412
I. 總説	397 — 398
II. クロム及びその化合物	398 — 404
1. クロム. 第一クロム化合物. 第二クロム化合物:— 2. 酸化第二クロム. 3. 鹽化第二クロム. 4. 硫酸第 二クロム. 六價のクロム化合物:— 5. 三酸化クロム. 6. クロム酸. 重クロム酸及びその鹽.	
III. モリブデン, タングステン, ウラン及びその 化合物	404 — 405
7. モリブデン, タングステン及びその化合物. 8. ウラ ン及びその化合物	
IV. マンガン及びその化合物	405 — 412
9. マンガン. 第一マンガン化合物. 第二マンガン化合物. 六價及び七價のマンガン化合物.	
第四十章 第八族の重金属(鐵族)及び その化合物	413—424
I. 總説	413
II. 鐵及びその化合物	413 — 422
1. 産出及び冶金. 2. 銑鐵 鍛鐵及び鋼. 3. 鐵の性質. 第一鐵化合物:— 4. 酸化第一鐵. 5. 第一鐵鹽. 第二鐵 化合物:— 6. 氧化物. 7. 第二鐵鹽. 8. 鐵の錯化合物.	
III. コバルト, ニッケル及びその化合物	422 — 424

コバルト及びその化合物.....	422 — 424
ニッケル及びその化合物.....	424

第四十一章 第八族の重金属(白金族) 及びその化合物..... 425—427

1. 白金. 2. 他の白金族元素及びその化合物概説

§第四十二章 錯化合物論..... 428—432

1. 錯化合物. 2. Werner の配位説. 3. 幾何異性體.
4. 配位説の擴張.

§第四十三章 放射性元素..... 433—438

1. 放射能, 放射性元素の發見. 2. 放射線の種類.
3. 放射性元素の崩壊. 4. 變位律.

§第四十四章 原子の構造概説..... 439—448

1. 原子番號, moseley の法則. 2. 原子番號と原子の構造.
3. 原子價電子. 4. 原子の結合. 5. 同位元素.
6. 重水素及び重水.

附 録

物理的恆數表.....	449
エネルギー換算表.....	449
電離恆數表.....	450
標準極電位差表.....	451
溶解積表.....	451—452
規定溶液表.....	452—453
各章の本文記事に関する問題.....	454—470
化學方程式に関する問題.....	471—474
物質の化學式に関する問題.....	475—476
計算問題.....	477—484

化學理論の部目次

本書中化學理論に關する部分の學修に便利のためにこの目次を附した。尙全章に亘る計算問題も學修されることを望む。

第二章 基本定律.....	8
第三章 原子説及び分子説.....	11
第五章 氣體の通性.....	29
第六章 氣體の分子運動説.....	37
第八章 元素の週期律.....	48
第十一章 稀薄溶液の理論.....	81
第十四章 均一系の反應速度, 化學平衡, 質量作用の定 律, Le Chatelier の定律.....	115
第十六章 電解質水溶液の理論.....	134
第十七章 中和滴定, 水素指數, 指示藥.....	151
第十八章III 相律, 一成分系の多相平衡.....	162
第十九章II 溶解積の理論.....	171
第二十一章 熱化學.....	193
第二十六章 均一系に於る反應速度.....	246
第二十八章 膠質化學.....	276
第二十九章II 電離溶壓, 標準極電位差.....	289
第三十三章 光化學.....	328
第三十五章 二成分系の多相平衡.....	347
第三十八章 電池, 分解電壓, 分極, 過電壓.....	386
第四十二章 錯化合物論.....	428
第四十三章 放射性元素.....	433
第四十四章 原子の構造概説.....	439

無機化學
第一章
緒論

"The task of an investigator requires for its success the toughness of a soldier, the temper of a saint and the training of a scholar."—Humphry Davy.

1. 物質 我々が五官によつて宇宙間にある物を識別する場合には、これ等の物の示す性質を観察するのであるが、その性質の中で我々が任意に變じ得るものと然らざるものがある。例へば物の大きさ、外形、重さ等は任意に變じ得る偶然性であるが、比重、沸點、融點、結晶形等はその物に就て一定したもので、任意に變へることは出来ない固有性である。かやうな偶然性のみによつて物を考へる場合にはこれを物體 (Body, Körper(m)) といひ、又固有性のみによつて考へる場合にはこれを物質 (Substance, Matter; Stoff(m), Materie(f)) といふ。實例に就て述べると銅線、銅板、銅管は物體としてはその大きさ、形等の異なるものであるが、何れも等しく銅なる物質から出来てゐる。又眞鍮なる物質から金盞、火箸等の物體が出来る。鐵、亞鉛、硫黃、石油、アルコール等は皆物質の名稱である。

2. 化學變化と化學 物質が光、熱、電氣又は他の物質等の作用により、自然に又は人工的に種々の變化を行ふことは、日常我

々の目撃する所である。これ等の變化を大別すると、原物質が再び生じ難い場合と、容易に生じ得る場合とに大體區別することが出来る。前者は化學的現象で即ち**化學變化**(Chemical change, chemische Verwandlung(*f*))と稱せられ、後者は物理的現象即ち**物理變化**である。従て化學變化では該物質は消失して全く性質の異つた他の物質を生ずる場合が多い。勿論この區別は上の定義からも明かなやうに大體を述べたに過ぎないものである。硫黄、炭素等の燃焼は化學變化であるが、水と氷との間の凝固、融解の現象又は水と水蒸氣間の蒸發(又は沸騰)、液化の現象は物理的變化である。これ等の場合には容易に冷却又は加熱によつて、變化は何れの方向にも行ふことが出来るからである。

嚴密に論ずると水が蒸發して水蒸氣となる場合には液態の水の分子は $(H_2O)_n$ の如き重合分子より成り、水蒸氣は H_2O の單分子より成るから、蒸發により $(H_2O)_n \rightarrow nH_2O$ の如き解離が行はれるのである。これと高温で起る硫黄蒸氣の解離 $3S_8 \rightarrow 4S_6$, $S_8 \rightarrow 3S_2$ の如きもの間に差異は無いのである。硫黄の解離も温度の上下によつて容易に何れの方向にも行ひ得る。それにも拘らず蒸發は物理現象と考へられ、硫黄の解離の如きは化學變化として取扱はれるのが常である。

化學(Chemistry, Chemie(*f*))は物質に起る諸種の化學變化を攻究する學問である。現在研究の便宜上次の如く分科されてゐる。

純正化學	{	物理化學(理論化學)——	化學的現象を支配する法則又は數式的關係を論ずる學
		無機化學	——無機物質に就ての化學
		有機化學	——有機物質に就ての化學
		生物化學	——動植物體内の化學變化又は生活力と密接の關係ある物質の化學
		分析化學	——物質を分析してその成分組成等を決定する分析方法を攻究する學

其他化學の應用としては工業化學(製造化學)、醫化學、生理化學、藥化學、農藝化學等その範圍は極めて廣大である。

3. 元素 總ての物質を分類すると**元素**(Element, Element(*n*))と**化合物**(Compound, Verbindung(*f*))に大別される。元素は現在九十數個知られ、これは他の更に簡単な物質から作ることの出来ないものである。元素の精確な定義は 444 頁に述べる。これ等の元素の二種又はそれ以上が、種々の割合で化合して現在知れてゐる無機有機化合物數十萬を成してゐる。元素の遊離して存するものを**單體**(Simple substance, einfache Substanz(*f*))といふ。單體及び化合物の形で元素の地殼(海面下 16 km 迄)に存在する量を示すと次表の如くである。

第 1 表 地殼に於る元素の分布量 (重量百分率)

1 酸素	49.5 %	}	99.51 %	15 硫黄	0.06 %
2 珪素	25.7 "		16 バリウム	0.04 "	
3 アルミニウム	7.5 "		17 クロム	0.033 "	
4 鐵	4.7 "		18 窒素	0.030 "	
5 カルシウム	3.39 "		19 弗素	0.027 "	
6 ナトリウム	2.63 "		20 ジルコニウム	0.023 "	
7 カリウム	2.40 "		21 亜鉛	0.02 "	
8 マグネシウム	1.93 "		22 ニッケル	0.018 "	
9 水素	0.87 "		23 ストロチウム	0.017 "	
10 チタン	0.58 "		24 ヴァナヂン	0.016 "	
11 鹽素	0.19 "		25 銅	0.010 "	
12 燐	0.12 "		26 イットリウム	0.007 "	
13 マンガン	0.09 "		27 タングステン	0.005 "	
14 炭素	0.08 "		28 リチウム	0.004 "	

29	ルビヂウム	0.0033 %	} 0.04 %	58	ニオブ	$6, 10^{-5}$ %
30	ハフニウム	0.0025 „		59	アンチモン	$3, 10^{-5}$ „
31	セリウム	0.0022 „		60	ウラン	$2, 10^{-5}$ „
32	鉛	0.002 „		61	タンタル	$2, 10^{-5}$ „
33	トリウム	0.002 „		62	ガリウム	$2, 10^{-5}$ „
34	ネオヂム	0.0012 „		63	ユーロピウム	$1.4, 10^{-5}$ „
35	コバルト	0.0012 „		64	インヂウム	$1, 10^{-5}$ „
36	硼 素	0.001 „		65	タリウム	$1, 10^{-5}$ „
37	モリブデン	$7.5, 10^{-4}$ %		66	カドミウム	$1, 10^{-5}$ „
38	臭 素	$6, 10^{-4}$ „		67	イリニウム	$<1, 10^{-5}$ „
39	錫	$6, 10^{-4}$ „	68	沃 素	$7, 10^{-6}$ %	
40	スカンジウム	$6, 10^{-4}$ „	69	白 金	約 $5, 10^{-6}$ „	
41	ベリリウム	$5, 10^{-4}$ „	70	パラヂウム	約 $5, 10^{-6}$ „	
42	ランタン	$5, 10^{-4}$ „	71	オスミウム	約 $5, 10^{-6}$ „	
43	サマリウム	$5, 10^{-4}$ „	72	ルテニウム	約 $5, 10^{-6}$ „	
44	ガドリニウム	$5, 10^{-4}$ „	73	銀	$4, 10^{-6}$ „	
45	ディスプロシウム	$5, 10^{-4}$ „	74	蒼 鉛	$3, 10^{-6}$ „	
46	イッテルビウム	$5, 10^{-4}$ „	75	水 銀	$3, 10^{-6}$ „	
47	砒 素	$4.5, 10^{-4}$ „	76	イリヂウム	約 $1, 10^{-6}$ „	
48	エルビウム	$4, 10^{-4}$ „	77	ロヂウム	約 $1, 10^{-6}$ „	
49	プラセオヂム	$3.5, 10^{-4}$ „	78	テルル	約 $1, 10^{-6}$ „	
50	アルゴン	$3.5, 10^{-4}$ „	79	ヘリウム	$8, 10^{-7}$ %	
51	ルテシウム	$1, 10^{-4}$ „	80	ネオン	$5, 10^{-7}$ „	
52	ゲルマニウム	$1, 10^{-4}$ „	81	金	$1.5, 10^{-7}$ „	
53	セレン	$8, 10^{-5}$ %	82	マスリウム	約 $1, 10^{-7}$ „	
54	セシウム	$7, 10^{-5}$ „	83	レニウム	約 $1, 10^{-7}$ „	
55	テルビウム	$7, 10^{-5}$ „	84	クリプトン	$1.9, 10^{-8}$ %	
56	ホルミウム	$7, 10^{-5}$ „				
57	ツリウム	$7, 10^{-5}$ „				

85	キセノン	$2.9, 10^{-9}$ %	88	アクチニウム	$2.3, 10^{-14}$ %
86	ラヂウム	$7, 10^{-12}$ %	89	ポロニウム	$1.4, 10^{-15}$ %
87	プロトアクチニウム	$2.6, 10^{-12}$ „	90	ラドン	$4, 10^{-17}$ %

上表を見ると地殻重量の約半分は酸素である。又珪素はその1/4を占め、最も多く産する十二元素で既に全量の99.51%に達し、二十四個の元素で99.96%となる。又モリブデン以下の六十四元素の量は何れも極めて少量に過ぎないのは注意に値する。

4. 元素の分類 元素を分類すると**金属元素**と**非金属元素**となる。金属元素は熱電気の導性大で、金、銀、銅、鐵の如く普通金属として知れてゐるものである。非金属元素とは酸素、水素、窒素、硫黄、炭素等で、大體に於て金属元素と異り熱電気の導性少なく金属光澤もない。兩種類の元素は化學的性質に於ても大に異なる。即ちその主なる點としては**金属元素は鹽基性の酸化物を與へ、非金属元素は酸性の酸化物を生ずる**。勿論此區別は嚴密なものではなく兩者の中間に位する如き元素もある。尙金属元素を更にその比重4以下のものと以上のものとに區別して輕金属及び重金属に分つ。此區別も金属の化學的性質の差異を説明する上に都合がよい。此等の點に就ては更に287頁に於て述べることにする。

5. 化合物と混合物 次に化合物を分類すると**有機化合物**

金属 (Metal, Metall(n)), 非金属 (Metalloid, Metalloid(n))

と無機化合物とになる。此區別も現在では便宜上のものであるが、前者は炭素の化合物で(酸化炭素等の簡単なものを除き)主として炭素、水素、酸素、窒素よりなり、時に硫黄、磷等を含む。後者は其他の元素の化合物を指す。

無機化合物を化學上の構成見地から分類すると、主なる體系として次の如く分けられる。

主要無機化合物
の分類

- 酸及酸性化合物 (主として酸化物)
 - 例 $H_2O_2, HCl, HNO_3, H_2SO_4, H_2PtCl_6$ (錯酸) 等
 - NO_2, SO_2, P_2O_5, CO_2 等; (酸の誘導體, 水の作用で酸を生ずるもの) $PCl_5, POCl_3, SO_2Cl_2, COCl_2$ 等
- 鹽基及鹽基性化合物 (主として酸化物)
 - 例 $NaOH, Ca(OH)_2$ 等; MgO, CaO, Fe_2O_3, CuO 等;
 - (水の作用で鹽基を生ずるもの) $NH_3, PH_3, NH_2OH, Mg_3N_2$ 等
- 兩性化合物 例 H_2O, As_2O_3, Sb_2O_3 等.
- 鹽
 - 正鹽 例 $Na_2SO_4, CuSO_4$ 等.
 - 單鹽
 - 酸性鹽 $NaHSO_4, NaHCO_3$ 等.
 - 鹽基性鹽 $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ 等.
 - 複鹽.....例 $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ 等.
 - 錯鹽.....例 $K_4Fe(CN)_6, K_3Fe(CN)_6, [Cu(NH_3)_4]SO_4$ 等.
- 其他の非金屬元素相互間の化合物 例 CCl_4, CS_2 等.
- 金屬相互間の化合物 例 $AuSn, AgMg$ 等.

次に混合物 (Mixture, Gemenge(n)) に就て説明する必要がある。これは元素と化合物とに限らず、二種以上の物質が互に化學反應をすることなく、單に混合して存するものである。混合物の何れの部分を検しても常に均一な組成を有する場合と、然らざ

る場合とにより次の如く區別する。

- | | | |
|------------------|---|------------|
| 混合物 | 均一混合物
(均一相) ¹⁾ | 氣體混合物 例 空氣 |
| | | 溶液 例 砂糖溶液 |
| 不均一混合物
(不均一相) | 固溶體 例 眞鍮 | |
| | 普通の意味の混合物 例 花崗岩, 黑色火藥 (硫黄, 硝石, 炭), 水と油等 | |

化合物と混合物との區別は次章に述べる定比例の定律によつて明かにされる。

¹⁾ 相に就ては 162 頁参照.

第二章 基本定律

化學變化を支配する基本的定律は次の如くである。これ等は何等の假定に基くことなく、全く多くの實驗より歸納して得た所のもので、理論により演繹されたものではない。

1. 質量不變の定律 總ての化學變化に於て反應前の物質の質量の總和と反應後の質量の總和とは常に相等しい。これを質量不變の定律 (Law of conservation of mass, Gesetz der Erhaltung des Gewichtes(n)) といふ。例へば水素の燃焼に就て

水素の質量 + 酸素の質量 = 水の質量

この定律は 1774 年佛國の化學者 Lavoisier (ラヴォアジエ) によつて確立されたものである。1908 年 Landolt (ランドルト)(獨) は此定律が如何程の精確度を有するものなるかを檢せんとして、極めて精密な實驗を行ひ、反應による重量の増減の無視し得ることを確めた。

第 1 圖は同氏の用ゐた装置で反應させる二液を夫々の管に入れ、反應前にその重量を秤り、これを振盪して反應させて後再び秤量し、反應による重量の増減を檢した。その結果 10^{-6} 乃至 $10^{-7}\%$ の重量差を見出したに過ぎない。



第 1 圖

2. 定比例の定律 定比例の定律 (Law of constant proportions, Gesetz der konstanten Proportionen(n)) は 1799 年佛國の化學者 Proust

(ブルースト) により述べられた。即ち化合物は如何なる方法によつて作られてもその組成は常に一定である。例へば水を次の如き諸方法で製しても、その組成は重量比で常に酸素 8 と水素 1.0078 の割合である。(1) 酸素と水素の混合物を高温に熱して化合させる、(2) 酸素と水素の混合物に電氣火花を飛ばして化合させる、(3) 酸素中で水素を燃焼しその焰を冷却する、(4) 金屬酸化物(例、酸化銅)を高温で水素で還元する、(5) 蠟燭の如き有機物質を燃焼させる。

この定律は又化合物と混合物との區別を教ふるものである。化合物の組成は一定不變であるが、混合物では任意にその成分の割合を變じて、性質の次第に異つた種々のものを作ることが出来る。酸化窒素は酸素と窒素との化合物で、酸素と窒素の重量比は常に 16:14 である、然るに酸素と窒素とを適當に混ぜると空氣類似の混合物を無數に作り得る。結晶硫酸銅($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) は一定の化合物であるが、硫酸銅の水溶液は均一な混合物でその組成は連続的に變じ得る。

3. 倍數比例の定律 倍數比例の定律 (Law of multiple proportions, Gesetz der multiplen Proportionen(n)) は 1808 年英國の Dalton (ダルトン) により述べられ、1810 年スウェーデンの Berzelius (ベルツェリウス) により確められた。二つの元素が化合して二種以上の化合物を生ずる場合に、各化合物に於る、甲元素の同一量と化合する乙元素の各重量は相互に簡単な整數比をなす。

この定律の適例は窒素の酸化物に於て見られる。

窒素の酸化物	酸素の量(比較的)	4	8	12	16	20
		(4×1)	(4×2)	(4×3)	(4×4)	(4×5)
	窒素の量(比較的)	7	7	7	7	7

即ち窒素の7量と化合する酸素の量は相互に1:2:3:4:5の整数比をなしてゐる。

4. 氣體反應の定律 氣體反應の定律 (Law of gas reactions, Gesetz der Gasreaktionen(n)) は佛國の化學者 Gay-Lussac (ゲーリュサック) が種々の氣體が化合する體積比を研究せる結果より歸納せるものである。即ち氣體が反應する場合には相互の體積間に簡単な整数比をなし、又生成氣體の體積と反應氣體の體積との間にも簡単な整数比を示す。

例 1. 窒素 + 水素 = アムモニア

1體積 3體積 2體積

例 2. 水素 + 酸素 = 水蒸氣

2體積 1體積 2體積

第三章

原子説及び分子説

1. 原子説 古代ギリシアの哲學者等も物質を分割することは無制限には行はれ得ないで、遂にはある微粒子に到達するとの考を抱いてゐた。而してこれ等の不可分の粒子を原子 (Atom, Atom(n)) (ギリシア語で不分割の意) と稱した。科學としての化學の始りである Boyle (ボイル 1627—1691) の時代から物質の性質が詳しく探究せられて、總ての物質がこれ等の粒子から成るとの考を次第に確めるに至つた。然しかかる漠然とした原子説 (Atomic theory, Atomtheorie(f)) では餘り化學の進歩に役に立たぬ。1802年頃英國の Dalton によつて従來の原子説に新生命が吹き込まれ、茲に化學の進歩發達上必要缺くべからざるものとなつた。Dalton は原子を次の如く考へた。同一元素の原子は總て同一の性質殊に同じ重量を有し、異種の元素は異なる原子から成る。元素の化合はこれ等の原子が簡単な比をなして結合することで行はれるとした。Dalton はこの簡単な説によつて定比例の定律及び倍数比例の定律をよく説明し得た。即ちこれ等の定律は Dalton の原子説を假定すると容易に理解することが出来る。

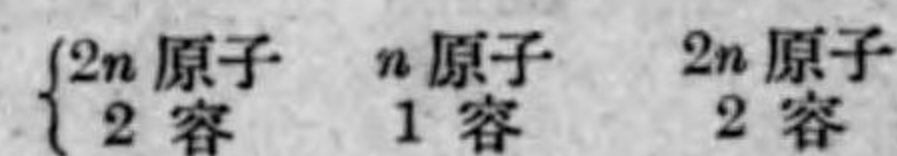
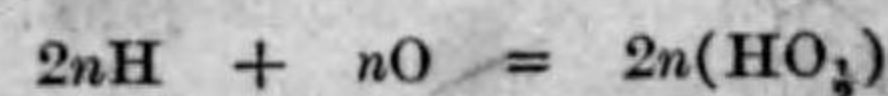
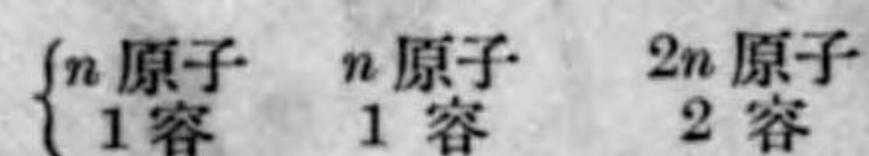
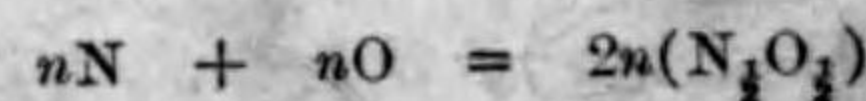
原子が化合して出來た化合物に於る原子群は今日の所謂分子 (Molecule, Molekül(n)) であるが、Dalton はこれを複合原子と稱してゐた。従て水の原子、硫酸の原子の如き語を使用した。

Dalton は原子を記號で示し、例へば酸素は○、水素は●故に水の原子を○○の如く簡単に示した。Berzelius は1819年にこれ等の記號を更に簡単にし、元素のラテン名の頭字をとり今日用ゐられてゐる元素の記號を案出したのである。

Dalton に始つた原子説は單に化學の進歩を助ける最良の考案の一であるばかりでなく、原子の實在することは今日では種種の實驗の結果が示す所で、全く疑ふ餘地のないことである。

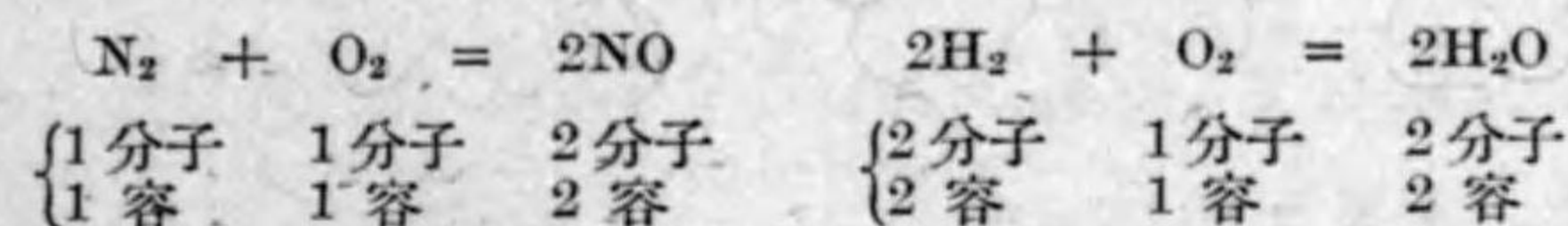
2. 分子説, Avogadro の假設 分子は次の如く定義される。分子とはその物質としての性質を失ふことなくして存する最小の粒子である。單體の分子は同種の原子の一個又は數個から成り、化合物の分子は數個の異種原子の結合から成るものである。これを**分子説** (Molecular theory, Molekulartheorie(f)) といふ。

化學の初期に於ては Gay-Lussac の氣體反應の定律に原子説を取入れて、簡単に氣體の同體積中には同數の原子が存在すると考へられた。然しこれでは次の如き不都合が生ずる。窒素の一容は酸素の一容と化合して酸化窒素の二容を生じ、又一容の酸素は二容の水素と化合して二容の水蒸氣を生ずるが、これ等の場合に常に同體積中に同數の原子(及複合原子)があると考へると次の如き結果となる。



即ち酸化窒素の一原子は窒素の 1/2 原子と酸素の 1/2 原子宛との化合で生じ、又水蒸氣の一原子は酸素の 1/2 原子を含む如き不合理を來たす。これ等の困難を完全に解決し、近世の化學に於る最重要な定律と見なされる假定は 1811 年イタリーの化學者 Avogadro (アヴォガドロ) によつて提出された。即ち

同温同壓に於て氣體の等體積中には同數の分子が存在す。上例に於て窒素、酸素、水素の分子は夫々二原子より成り、酸化窒素の一分子は窒素、酸素の各一原子宛より成り、水蒸氣の一分子は水素二原子と酸素一原子より成るとすると上述の不合理はなくなる。¹⁾ 即ち



この假定は他の事實とよく一致する。



第 2 圖

水素分子と酸素分子の化合による水蒸氣分子の生成模型

3. 原子量, 分子量 各元素の原子の質量を知ることは困難であるが、種々の原子の質量の比は容易に知ることが出来る。故に今一の元素の原子の質量に任意の値を假定すると、他の總

¹⁾ 單に同體積中に同數の分子があるやうにするには一般には次の如く考ふべきである。 $N_{2n} + O_{2n} = 2N_nO_n$, $2H_{2n} + O_{2n} = 2H_{2n}O_n$ 然しこれ等の場合に最简单に $n=1$ とすると他の事實とよく一致するから上記の假定は正しいのである。

ての元素の原子の比較的質量を決定することが出来る。これが我々の用ゐる**原子量**(Atomic weight, Atomgewicht(n))であつて、酸素の原子量を16とし、これに基いて他の元素の原子量を定める(決定法は次に記す)。

分子に就ても全く同様にその質量は比較的に定められるもので、酸素分子は二原子よりなるからその分子量は32で、これに基いて他の分子の質量を決定したものが所謂**分子量**(Molecular weight, Molekulargewicht(n))である。

Avogadroの定律によると同温同圧に於て氣體の等體積中には同数の分子があるから、酸素に對する或る氣體の比重を d とするとその分子量(M)は次式で與へられる。

$$M = d \times 32$$

故に實驗により氣體の密度を測定することによつてその分子量が決定される。常温に於て固體又は液體の物質に就ても、これ等を高温に熱した場合に分解を起すことなく蒸氣を生ずるものは、その蒸氣密度の測定により分子量を定め得る。然しこの場合には普通分子量の概略値を知り、その精密な値は原子量を決定してその整数倍をとつて定めるのである。蒸氣密度測定に就ては34頁に述べる。又蒸氣を生じ難い物質も他の方法(89—95頁)でその分子量の概略値を決定することが出来るものが多い。

分子量をグラム単位で示したものを**モル**(mol, mol(n))又は**グラム分子**(g分子)といふ。酸素の32gはその1モルである。

4. 原子量の決定 各元素はその化合物の一分子中に一原

子以下で存することはないから、元素の原子量はその元素の種々の化合物の一分子量中に含まれてゐる最小量である。例へば炭素の原子量は第2表の示す如くである。

第2表
炭素の原子量

化合物	分子量	1分子量中の炭素の量
メタン	16	12
エタン	30	12 × 2
エチレン	28	12 × 2
アルコール	46	12 × 2
エーテル	74	12 × 4
ベンゼン	78	12 × 6
一酸化炭素	28	12
二酸化炭素	44	12

第2表から明かな如く炭素の原子量は12である。

この方法では原子量の略値を知るに過ぎない。精密な原子量は上法によつて略値を知つた上で、次に述べる元素の當量が分析的に精密に決定されるから、その整数倍の中で上の略値に最も近い値をとつて定めるのである。

5. 當量(化學當量) 二つの元素が化合する場合の重量間の割合は化學分析的に最も精密に決定される。水素が最小重量を以て他の元素と化合するから、これを標準にとり水素の重量1(精密には1.0078)と化合する他の元素の重量を夫々の**當量**(Equivalent 又は Chemical equivalent; Äquivalent(n))といふ。例へば水素1量と酸素8量と化合して水を生ずるから酸素の當量は8であり、又鹽素は35.46量を以て化合して鹽化水素を生ずるから鹽素の當量は35.46である。實際には水素よりも酸素の方が多數の元素と化合するから間接に次の如く當量を決定される場合が多い。

酸素8量と化合する各元素の重量を夫々の當量といふ。こ

れを更に云ひ換へると水素の1量と直接又は間接に化合する各元素の重量をその當量といふことも出来る。

一の元素の當量は必らずしも唯一つではない。例へば銅は酸化第一銅に於ては酸素の8量と63.57量(=1原子量)を以て化合し、酸化第二銅に於ては31.78量(=1/2原子量)で化合してゐる。又鐵は鹽化第二鐵に於ては鹽素35.46量と18.61量(=1/3原子量)で化合し、鹽化第一鐵に於ては27.92量(=1/2原子量)で化合してゐる、即ち銅、鐵は二つの當量を以て二様の化合物を生ずる。其他の元素に於てもかかる例は極めて多い。

當量の基礎をなす水素1.0078量は水素の一原子量である。而して他の元素は常にその一原子が直接又は間接に水素原子の一個以上と化合するから、その原子量は當量の整数倍である。故に精密に決定された當量の整数倍を以て原子量を精確に知ることが出来るのである。

6. 原子價 上例の鹽素、酸素、銅、鐵の當量とそれ等の原子量との關係を見ると當量は原子量に等しい(鹽素の場合)か、又はその簡単な分數に相當する。原子量と當量との比をその元素の原子價(Valency; Valenz(f), Wertigkeit(f))と稱する。

$$\text{原子價} = \frac{\text{原子量}}{\text{當量}}$$

上の當量の定義から考へて元素の原子價を次の如く述べる事が出来る。水素の原子價を1價とし、ある元素の一原子が直接又は間接に水素の幾原子と化合するかをその元素の原子價といふ。即ち鹽素、ナトリウムは1價(HCl, NaCl)であり、

カルシウム、バリウムは2價(CaCl₂, BaCl₂)であり、アルミニウムは3價(AlCl₃)、炭素、珪素は4價(CH₄, SiH₄)である、又鐵はFeCl₂, FeCl₃の二様の化合物を生ずるから2價及び3價を示し、同様に銅はCuCl, CuCl₂に於て1價及び2價である。

7. 電子説及び原子構造序説 物質が原子なる微粒子から成る如く電氣の原子に相當する微粒子を電子(Electron, Elektron(n))と稱する。電子は負に帯電し電子1個の有する電氣量 $e = 4.77 \times 10^{-10}$ 靜電單位で、その質量は水素原子の1/1840に相當する。化學上從來物質の終極粒子と考へられた原子は次に述べる如き構造を有し、幾個かの電子を有してしかも全體として電氣的に中性となつてゐる。

原子は陽に帯電した核とその周圍を運行する幾個かの電子とから出来てゐる。核はプロトン(Proton, Proton(n))と稱する水素イオン(H⁺)の幾つかと電子の幾つかとから出来てゐるが、プロトンの數の方が多いので全體として陽に帯電してゐる。而してこの核の餘分の陽電荷を丁度中和するに足るだけの數の電子が核の周圍を廻轉してゐる。この核の餘分の陽電荷數又はこれに相當する周圍の電子數をその原子の原子番號(Atomic number, Ordnungszahl(f))と稱する。この原子番號が週期律に於る元素の排列順序を決定するもので、重要な意義のある數値である。

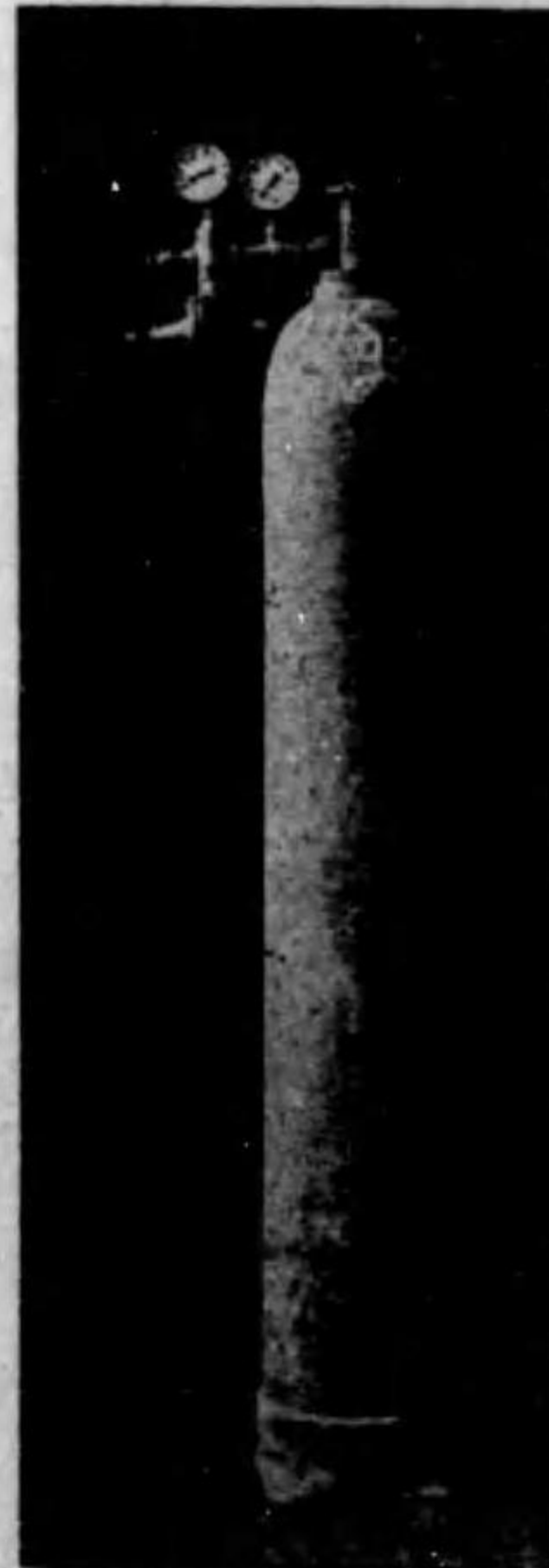
第四章 酸素及び水素

I. 酸素 (Oxygen, Sauerstoff(m)) O

原子番号 = 8, 原子量 = 16.000, 分子式 = O₂, 原子価 = -2.

酸素は呼吸、燃焼等我々の生活に最も密接な関係のある元素で、又酸化物、酸素酸鹽(酸素原子を含む酸の鹽)等として最も広く地球上に存する元素の一である(第1表).

1. 製法 (1) 空気より得る法 空気は酸素と窒素其他の混合物であるから、これから酸素を得るには化學的方法に依る必要はない。又化學的方法を用ゐるとしても酸素の方が活性が大であるから窒素を除くことは困難である。普通には空気を液化して得た液體空気を沸點の差によつて酸素(沸點-183°)と窒素(沸點-195.7°)とに分別蒸溜即ち分溜する(空気の液化 208 頁)。各氣體とも 150-200 氣壓に壓縮し、鐵製ポンプ(第3圖)に入れて販賣される(工業的製法)。



第3圖
高壓氣體用鐵製ポンプ

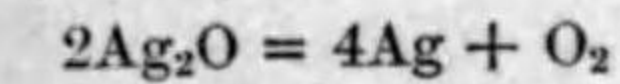
(2) 水の電解法 稀硫酸又は苛性ソーダ溶液¹⁾を白金極を用ゐて電解すると、陽

¹⁾ 水に電氣の導性を與へるためにこれ等の物質を溶解した溶液を用ゐる。

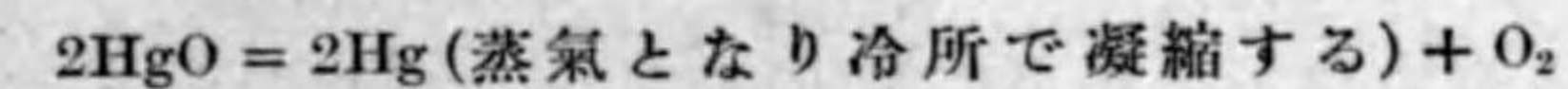
極に於て酸素を發生し、陰極に於て水素が得られる(同時に水素の製法 22 頁)。この場合に分解されるものは水のみであるから、酸の溶液を用ゐてもアルカリ溶液を用ゐても要する電氣エネルギーは同一である。

(3) 酸化物の熱分解 適當な酸化物を熱すると分解して酸素を發生する。「今金屬が酸素と化合する難易を困難なものから順序に並べると(電化列 294 頁参照)

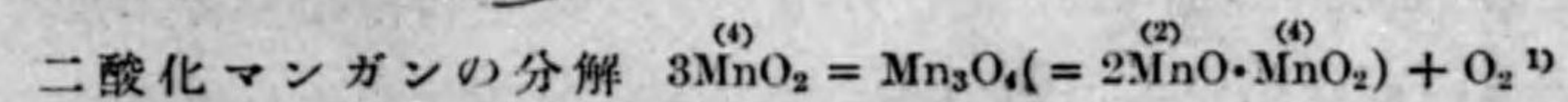
金, 銀, 水銀, 銅, 鐵, 亞鉛, アルミニウム, マグネシウム等。即ち此順序はこれ等の金屬酸化物の熱分解の容易さの順序を示すものである。酸化金は常溫でも分解するから得難く、酸化銀は熱すると容易に酸素を發生する。



酸化水銀になると更に強熱を要するが、この分解は Priestley (プリストレー) が始めて酸素を發見した時用ゐたので有名である。



銅、鐵、亞鉛等の酸化物では熱分解で酸素を得ることは極めて困難である。「金屬の中には高原子價を示し金屬原子が比較的多數の酸素原子と化合して所謂高級酸化物を生ずるものがある。かかるものはこれを熱すると酸素を發して低級酸化物に變るものが多い。高温を要するから製法としては適當ではない。その主なるものは



¹⁾ 化學記號の上部に記せる () 中の小數字は元素の原子價を示す。反應による元素の原子價の變化をよく理解することは極めて重要であるから本書に於ては屢々かやうに原子價を示すこととする。

二酸化鉛の分解 $2\overset{(4)}{\text{PbO}}_2 = 2\overset{(2)}{\text{PbO}} + \text{O}_2$

(c) 過酸化バリウムの分解 $2\overset{(2)}{\text{Ba}}\overset{\text{O}}{\text{O}} = 2\overset{(2)}{\text{BaO}} + \text{O}_2$ (この場合には原子価の変化なし)

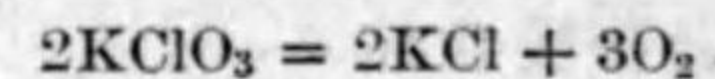
(4) 酸素酸塩の熱分解 酸素酸塩を熱すると分解して酸素を発生するものがある。例へば

硝酸カリの分解 $2\text{KNO}_3 = 2\text{KNO}_2$ (亜硝酸カリ) + O_2

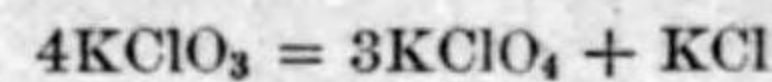
過マンガン酸カリの分解 $2\text{KMnO}_4 = \underset{\text{マンガン酸カリ}}{\text{K}_2\text{MnO}_4} + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$

KMnO_4 の分解は実験室に於て酸素を得るに最も適當の方法である。

著名の例は鹽素酸カリの熱分解である。



この分解は高温を要し同時に次の反応を起して過鹽素酸塩を生ずる。



普通この方法で酸素を得るには二酸化マンガンを加へて熱する、然るときは比較的低温で容易に酸素を発生する。この場合二酸化マンガンは變化せず、唯その存在が鹽素酸カリの分解を促進する作用をするのみである。かくの如く自らは變化せずその存在が他の物質の反応速度を變ずる如き物質を觸媒 (Catalyser, Katalysator(n)) といひ、觸媒の作用を接觸作用 (Catalytic action, Katalytische Wirkung(f)) といふ。又接觸作用を伴ふ反応を接觸反應 (Catalysis, Katalyse(f)) といふ。二酸化マンガンの如く反応を促進する觸媒を正觸媒 (Positive catalyser, Positiver Katalysator(m)) と稱し、逆に反応を妨げるものを負觸媒 (Negative

catalyser, negativer Katalysator) と名づける。正觸媒は化學工業上應用される所が多い。觸媒に就ては更に第二十六章に述べる。

(5) 其他の酸素生成反應 種々の反應に於て酸素を発生する場合は少くない。その中で酸素の製法として用ゐられるものもある。主なる例

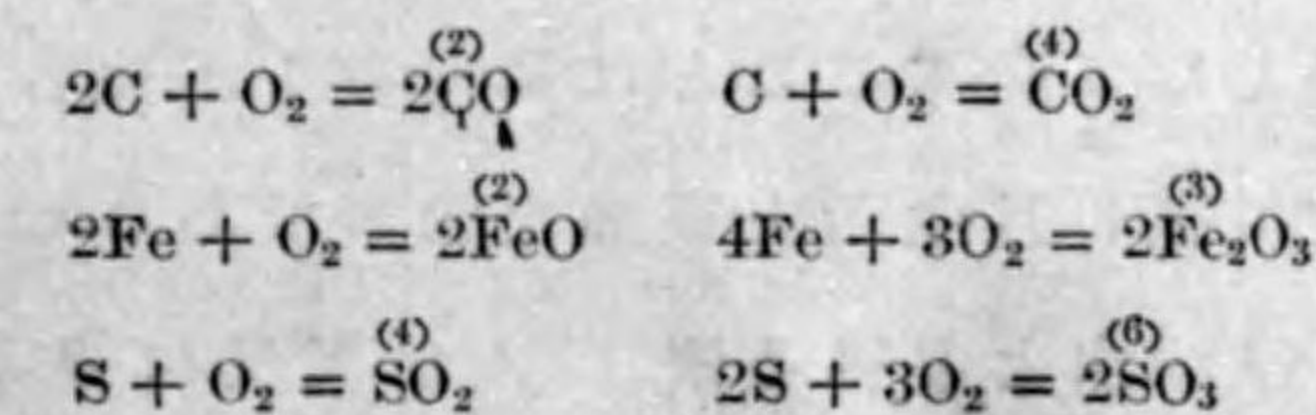
硫酸酸性に於る過酸化水素と過マンガン酸カリとの反應

(80頁)

重クロム酸カリと濃硫酸との反應(69頁)

過酸化ソーダと水との反應(299頁)

2. 酸化、燃焼 酸素が他の物質と化合することを酸化¹⁾ (Oxidation, Oxydation(f)) といひ、酸素の如き酸化を行ふ物質を酸化劑 (Oxidising agent, Oxydationsmittel(n)) といふ。元素が酸化した場合には酸化物 (Oxide, Oxyd(n)) を生ずる。種々の原子價を示す元素に就ては種々の程度の酸化物が出来る。



化學反應は一般に熱の發生又は吸収を伴ふが常である。もし反應が急激に非常な熱を發し、ために温度が上り光を發する場合にはこれを燃焼 (Combustion, Verbrennung(f)) といふ。燃焼の最も普通のもは酸素による物質の酸化である。然し燃焼には酸素は絶対に必要ではないことは注意すべきである(鹽素

¹⁾ 酸化の本來の意義。廣義の酸化は 60 頁参照。

と水素との化合(102頁). 燃焼が起るにはその物質の温度が發火點 (Ignition point, Entzündungspunkt(m)) 以上に達しなければならぬ. その温度が發火點以下に下れば燃焼は繼續されぬ(燃焼の項264頁参照). 一般に化學反應は温度の高い程熾んに行はれるものであるから, 純酸素中に於ては空氣中に於るよりも燃焼が熾烈であるのは當然である. 空氣中に於ては燃焼熱の一部分は燃焼に無關係な窒素を熱するに消費せられ, 温度は酸素中に於るよりも低い. 水素やアセチレンの燃焼は非常な高温を生ずるから, 酸素アセチレン吹管は金屬の銲接や鋼の切斷等に用ゐられる.

II. 水素¹⁾ (Hydrogen, Wasserstoff(m)) H

原子番号=1, 原子量=1.0078, 分子式=H₂, 原子價=+1.

水素は單體として産することは稀であるが, 化合物としては水として多量に存し, 且生活上重要な元素である.

3. 製法 (1) 水より得る法 水は天然に多量に存する. これは水が安定な物質で水に於る水素原子と酸素原子との結合が強固なることを示すものである. 故に水を分解して水素, 酸素を得るには非常なエネルギーを要することが分る. これは次の諸方法によつて行はれる.

(1a) **水の電解** これは實驗室及び工業的方法である(酸素

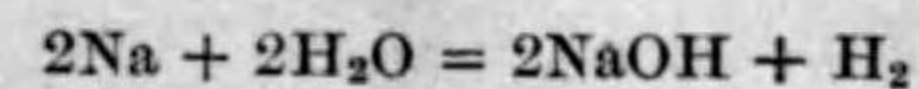
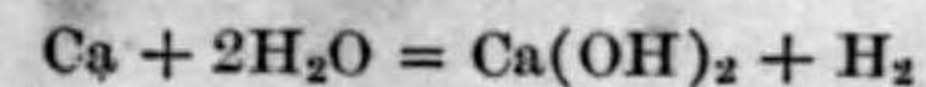
¹⁾ 重水素に就ては446頁に述べる.

の製法 18 頁参照). 實驗室に於て純水素を得るに都合がよい(第4圖).

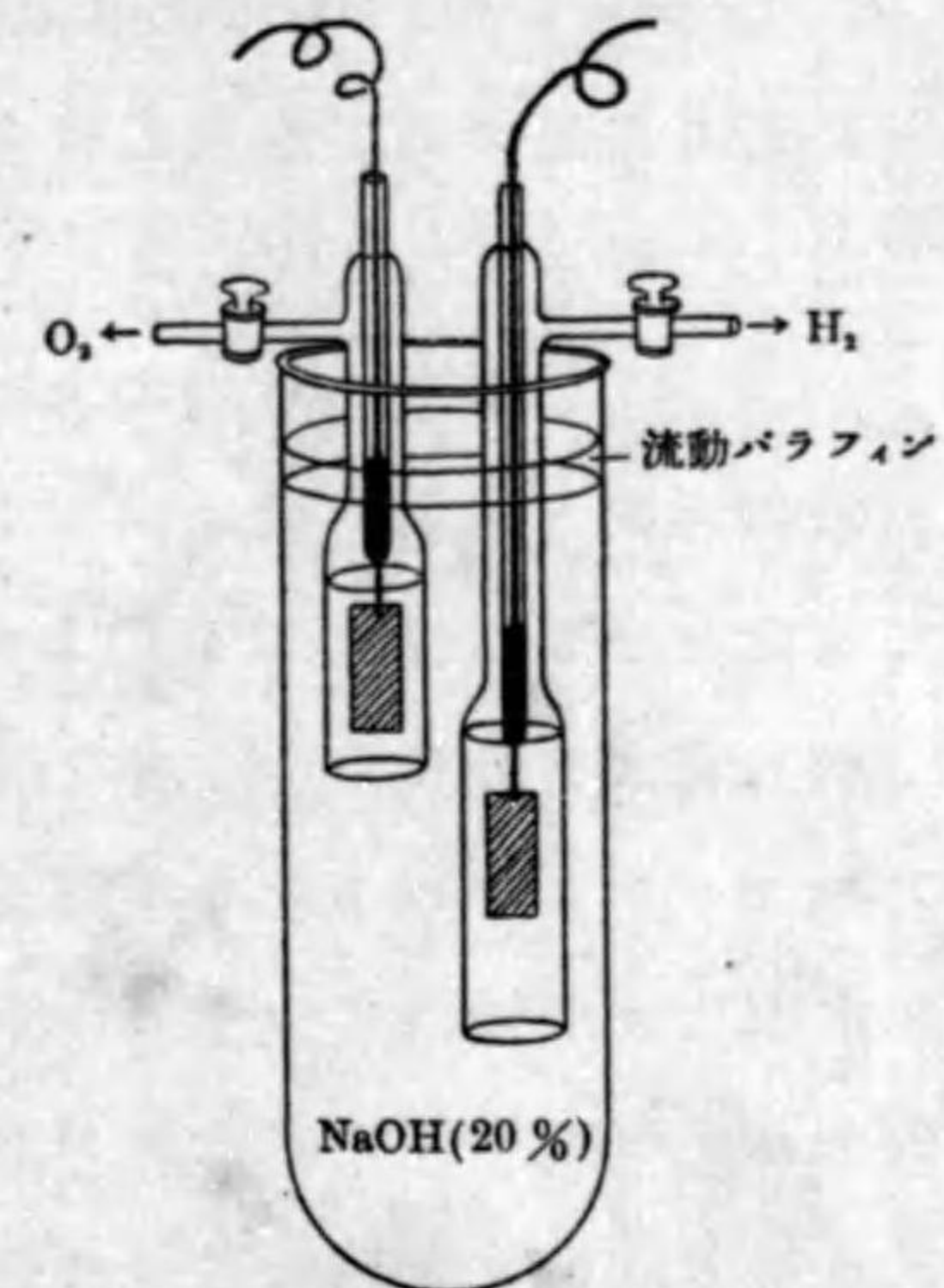
(1b) 酸素原子と化合せんとする力の強大な元素を水に作用させると, 水素は遊離してその元素の酸化物を生ずる理である. この理に基き種々の方法が成立する.

前に數種の金屬の酸素との化合の難易を比較したが(19頁)更に一層化合し易いものをその順序に挙げると
カリウム, ナトリウム,
バリウム, カルシウム.

これ等は何れも水と激しく反應して(殊に前二者に於て)水素を發生する.



この場合に生成する Ca(OH)₂, NaOH 等は何れも水に可溶であるから金屬の表面を蔽ふことなく反應は進行する. マグネシウム, アルミニウム等に於ても水を分解する力はあるが, その水酸化物 (Mg(OH)₂, Al(OH)₃) が水に不溶であるから金屬の表面は蔽はれて反應は行はれ難い. かかる場合には水蒸氣の形で作用させると反應して水素を生ずる.

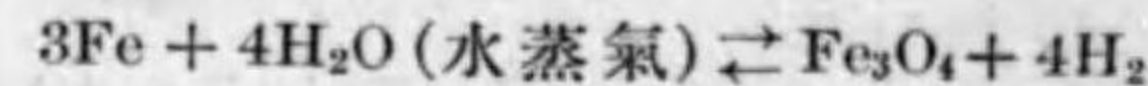


第4圖

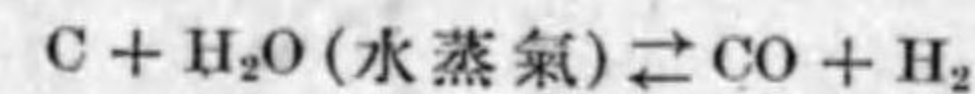
水の電解による水素の製法
(著者研究室の装置)



鉄では更に困難で水蒸気を赤熱に於て作用させる必要がある。この場合には反応は可逆反応である。

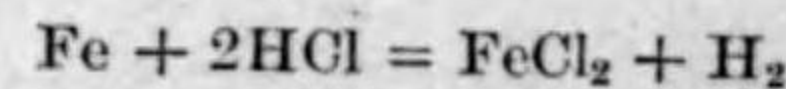
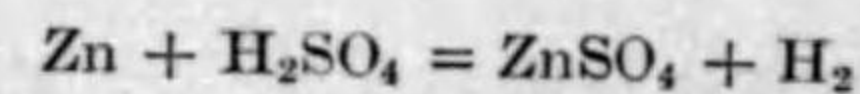


炭素も高温に於て酸素と化合し易いから、灼熱せる炭素に水蒸気を作用させると次の反応を生ずる。



一酸化炭素と水素の混合物を水ガスと稱する。COは液化させて水素と分離し得る(工業的方法)。

(2) 酸より得る法 前述の鉄、亜鉛、アルミニウム、マグネシウム等の不溶性水酸化物は稀酸により可溶性鹽を生ずるから、これ等の諸金属は稀鹽酸又は稀硫酸によつて水素を發生する。普通實驗室に於ては亜鉛と稀硫酸を用ゐてゐる(稀硝酸では不可 228 頁参照)。キップ (Kipp) の装置(第 5 圖)が普通使用される。



(3) アルカリ溶液を用ゐる法

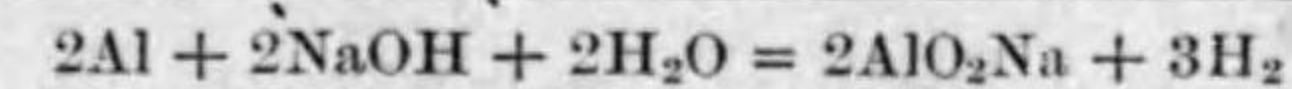
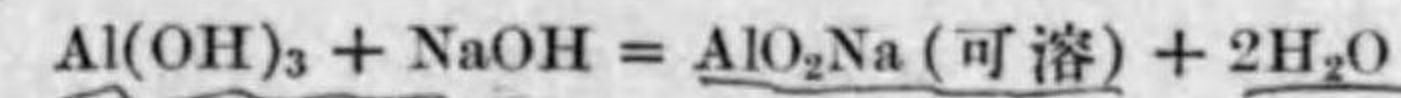
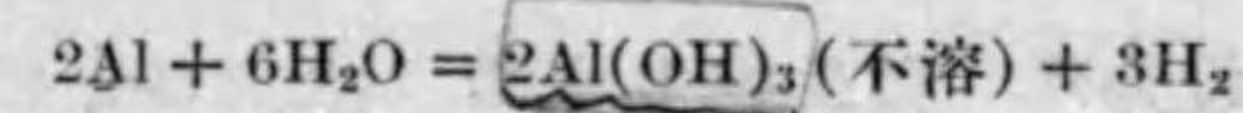
アルミニウムの水酸化物は酸の性があり、苛性アルカリに鹽を生じて溶解する(323 頁)。故にアルミニウムはアルカリ溶液によ



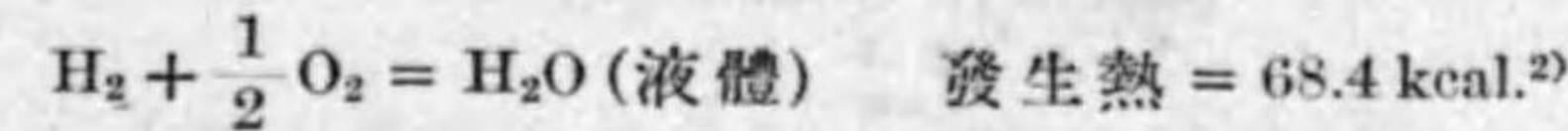
第 5 圖

キップのガス發生装置

り水素を發生する。¹⁾



4. 性質 (1) 水素の燃焼 水素は常温に於ては活性は著しく顯れないが、高温に於ては多くの元素と化合する。殊に酸素又は空氣中で燃焼する場合には非常に大い燃焼熱を發生する。



従て酸水素焰は非常なる高温を生ずる。酸水素吹管(第 6 圖)

を用ゐるとその最高温度は約 3000° 近くに達し、白金(融點 1770°) 石英等をも熔融し得る。水素



第 6 圖

酸水素吹管 S—酸素入口 W—水素入口

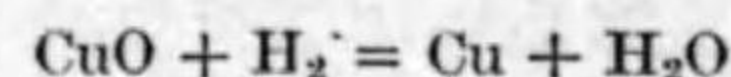
の發火點は約 600° であるが、常温に於ても酸素と化合せんとする傾向は大である。唯化合に大い抵抗があつて速かに行はれない。今酸水素混合物即ち爆鳴氣 (Detonating gas, Knallgas(n)) に白金石綿(426頁)を接すると瞬時に化合して水を生ずる。又水素を發する硝子管端に白金石綿を接して點火させることも可能である。白金石綿は正觸媒として作用する、即ち正觸媒は二物質間に反應の起るべき原動力が備つてゐても然も抵抗の大なるために速かに行はれない場合に、反應の抵抗を除去する作

¹⁾ Zn も同様の作用がある 366 頁参照。

²⁾ kcal. = キログラムカロリー(熱化學 193 頁参照)。

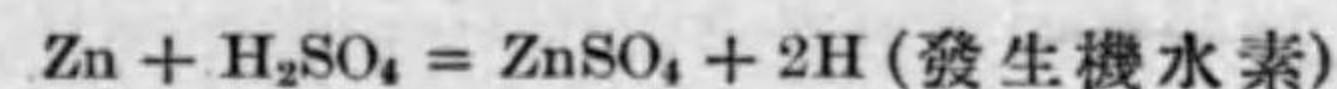
用をなす物質といふことが出来る。

(2) **水素の還元作用, 発生機の水素** 水素は高温に於て多くの金属酸化物に作用して金属を遊離せしめ自らは水となる。酸化物より酸素を除去する作用を還元¹⁾ (Reduction, Reduktion (f)) といひ、水素の如き還元を行ふ物質を還元剤 (Reducing agent, Reduktionsmittel(n)) といふ。



常温に於ては単體の水素の還元作用は餘り著しくない。然しこれは水素の還元力の弱いためではなく、還元反応の速度が小さいためである。炭素が常温の酸素中で容易に酸化されないのも全く同様で酸素の酸化力の弱いためではない。水素が常温で還元力のあることは白金黒の如き觸媒を用ゐると、単體水素で種々の還元を行ひ得ることから明かである。例へば銅、銀等の鹽の水溶液から夫々の金属を沈澱し得る(廣義の還元)。然しかかる分子状態の水素よりも化合物から遊離した瞬間に於る原子状態の水素の方が有するエネルギーが大であるから更に還元力は著しく現れる。この状態を一般に**発生機状態** (Nascent state, naszierender Zustand(m)) と稱する。亞鉛に稀硫酸が作用すると先づ原子状水素が生じ、これが相互に結合して水素分子として発生すると見てよい。即ち最初発生機の水素を生ずる。故に被還元物質が同時に存在するとこの水素は直ちに還元作用を行ひ得る。

¹⁾ 還元の本來の意義。廣義の還元は 60 頁参照。



例へば鹽素酸を鹽酸とし、稀硝酸をアムモニアに還元(廣義)することが出来る。



(3) **水素の擴散及び收着** 水素の如き軽い氣體は重い氣體よりも**擴散速度**が大である。これを示すには第7圖の如き一端に多孔性の板を有する硝子管に水素を充して水中に立てると、水素は外へ速かに擴散し水は管中を上昇する。Graham (グラハム)は種々の氣體の擴散速度は氣體の密度の平方根に逆比例することを發見した。これをGrahamの**氣體擴散の法則**といふ。擴散速度を v とし密度を d とすると

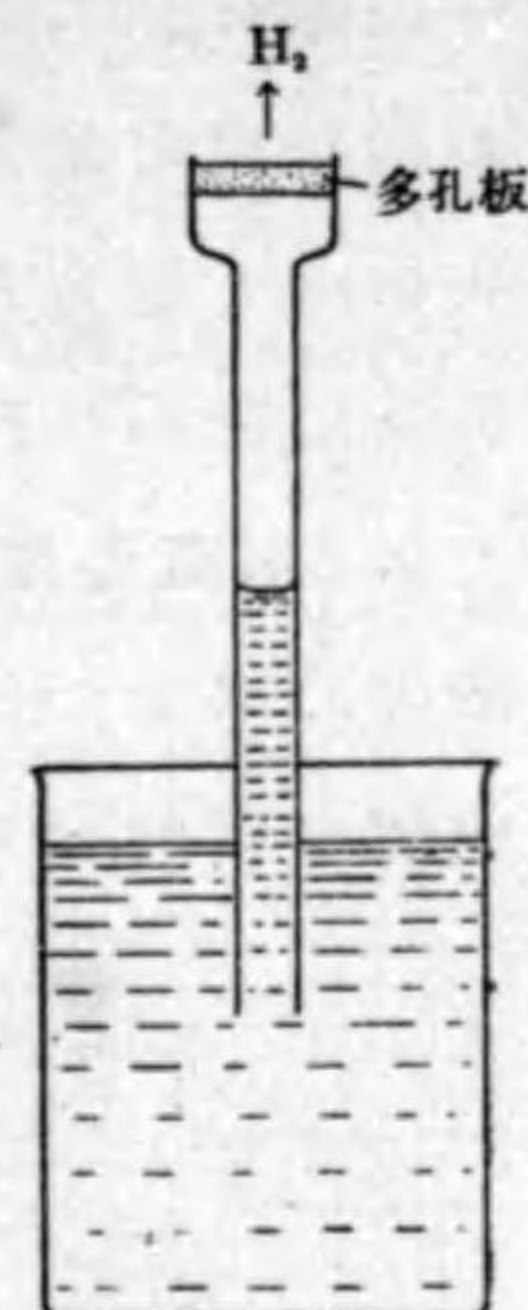
$$v = k\sqrt{\frac{1}{d}} \quad \text{又は} \quad v\sqrt{d} = k \quad (k \text{ は恒數})$$

實測の結果を示すと次表の如くである。

第3表

氣體	密度 (空氣=1)	1/√密度	擴散速度 (空氣=1)
H ₂	0.069	3.78	3.83
CH ₄	0.559	1.34	1.34
N ₂	0.971	1.015	1.014
O ₂	1.1056	0.951	0.950
CO ₂	1.529	0.809	0.812

水素は赤熱に於て白金、パラヂウム、鐵等を通過する性質がある。これは水素が金属の一方の側から金属中に吸収され、他方の側から逃れ去るこ



第7圖
水素の擴散

とによる。氣體が金屬に吸収されることを吸藏 (Occlusion, Okklusion(f)) と稱するが現今では收着 (Sorpton, Sorption(f)) と同一現象と見てよい (283頁参照)。陰極としてパラジウム板を用ゐる稀硫酸を電解すると水素は陰極板に收着せられて水素の發生は殆ど起らない。この收着された水素は真空中で熱すると完全に除かれ得る。

5. 水素の應用 水素の主なる應用はアムモニアの合成、魚油等に水素の添加による人造脂の製造、合成鹽酸の製造等で其他酸水素焰、氣球、飛行船の氣囊への填充等がある。

第五章

氣體の通性

1. 氣體に関する諸定律 氣體の體積 (V)、溫度 (t)、壓力 (p) の間には種々の規則的な關係が成立する。

Boyle (又は Charles (シャル)) の定律 一定溫度に於て氣體の體積はその壓力に逆比例する。

$$pV = k (\text{恒數}) \quad (\text{一定溫度}) \quad (1)$$

Gay-Lussac の定律 一定壓力の下で氣體の溫度を 1°C 上昇するときはその體積は 0°C の時の $1/273.1^\text{D}$ だけ膨脹する。 $t^\circ\text{C}$ に於る體積を V_t とし 0°C のそれを V_0 とすると

$$V_t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273.1} \right) \quad (\text{一定壓力}) \quad (2)$$

絶對溫度を T とすると $T = t + 273.1$ であるから上式は

$$V_T = V_0 \times \frac{T}{273.1} \quad (3)$$

$1/273.1$ を α としこれを氣體の膨脹係數と稱する。

0°C で壓力 p_0 に於て V_0 の體積を有する氣體を壓力を一定に保つて溫度を t とした時體積は V_t になつたとすると (2) により

$$V_t = V_0(1 + \alpha t) \quad (4)$$

次に $t^\circ\text{C}$ の恒溫で壓力を p_0 から p_t とし體積が V_t になつたとすると (1) により

^D 嚴密には $1/273.1$ であるが計算問題の場合には $1/273$ としてよい。

$$p_0 V'_t = p_t V_t \quad (5)$$

故に(4)と(5)を組合せて

$$\left. \begin{aligned} p_t V_t &= p_0 V_0 (1 + \alpha t) \\ p_T V_T &= p_0 V_0 \frac{T}{273.1} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

又は

氣體の狀性式 Avogadroの定律により同温、同壓力の下で氣體の等體積中には同數の分子が存在するから、 0°C 、760mmで氣體の1モル(同モル數)をとれば總ての氣體を通じて同一體積を示すこととなる。即ち(6)式に於て $p_0 = 1$ 氣壓、 $T = 273.1$ とすると V_0 は同じであつて其値は實驗の結果 22.412 立である。故に總ての氣體の1モルに就て $p_0 V_0 / 273.1$ は一の恒數となり、これを R^1 で示し**氣體恒數** (Gas constant, Gaskonstante(f)) といふ。故に氣體の1モルに就て(6)式は次の形をとる。

$$pV = RT \quad (7)$$

p は $T^\circ\text{K}^2$ の時の壓力、 V は同温に於る1モルの體積である。壓力を氣壓單位で示し體積をリットル單位で示すと R の値は

$$R = \frac{1 \times 22.412}{273.1} = 0.0821 \text{ 立氣壓/度}^3$$

1立氣壓とは1氣壓に對して氣體が1立だけ膨脹する仕事である。故に R は氣體の1モルが温度1度の上昇のためになす膨脹の仕事を意味する。

次に R を他の單位で示して見る。1氣壓は 0°C で水銀柱

¹⁾ 佛國物理學者 Regnault (ルニヨール)の名譽のためにその頭字を用ゐる。

²⁾ $T^\circ\text{K}$ の K は英國の物理學者 Lord Kelvin (ケルヴィン)の頭字で絕對温度單位を意味する。

³⁾ 計算問題の場合には $R = 0.082$ 立氣壓/度としてよい。

76 cm (緯度 45° の海面上で)である。水銀の密度は 13.596 であるから断面 1cm^2 、高さ 76 cm の水銀柱の重量は $13.596 \times 76 = 1033.3\text{g}$ である。これに重力の加速度 $g = 980.66$ を乗すると

$$1 \text{ 氣壓} = 1033.3 \times 980.66 = 1013.3 \times 10^3 \text{ ダイン/cm}^2$$

ダイン \times cm = エルグであるから

$$R = \frac{1013.3 \times 10^3 \times 22412}{273.1} = 8.315 \times 10^7 \text{ エルグ/度}$$

化學に於ては R をカロリー (cal)¹⁾ 單位で示すことが便利である場合が多い $1 \text{ cal} = 4.186 \times 10^7$ エルグであるから

$$R = \frac{8.315 \times 10^7}{4.186 \times 10^7} = 1.986 \text{ cal/度}$$

若し氣體の n モルに就て考へる場合には(7)式は當然次の如くなる。 V は勿論 n モルの體積を意味する

$$pV = nRT \quad (8)$$

(7)、(8)の如き式を氣體の狀性式又は狀態方程式 (Equation of state, Zustandsgleichung(f))と稱する。今分子量 M の氣體の $W\text{g}$ をとるとすると $n = W/M$ であるから(8)式は次の形をとる。

$$pV_w = \frac{W}{M} RT \quad (9)$$

V_w は $W\text{g}$ の氣體の體積である。(7)(8)(9)の如き式は應用が尤も廣いからよく記憶すべきである。

例題 1. 0° 、0.1 氣壓に於て 1g の酸素の體積は 7.005 立である。酸素を理想氣體(上記の式に従ふ氣體)と假定して氣體恒數を求めよ。

¹⁾ cal = 小カロリー。

前記(9)式より $R = \frac{MpV}{WT}$, 然るに $T = 273$, $W = 1$ g, $p = 0.1$ 氣壓
 $V = 7.005$ 立, $M = 32$ 故に R は立氣壓單位にて

$$R = \frac{7.005 \times 0.1 \times 32}{1 \times 273} = 0.0821 \text{ 立氣壓/度.}$$

例題2. 炭素 300 kg を燃焼させるにその 1/3 は二酸化炭素に, その 2/3 は一酸化炭素となつた. この燃焼に要した空氣の量は 27° , 1 氣壓で幾立方 m か.

題意により 100 kg の炭素の燃焼は $C + O_2 = CO_2$ により又 200 kg の炭素は $C + 1/2 O_2 = CO$ によつて行はれる. [炭素 1 g 原子 = 12 g の燃焼に要する酸素の量は標準状態で夫々 0.0224 立方 m 及 0.0112 立方 m である. 故に 300 kg の炭素に就て要する酸素の量は

$$\frac{0.0224 \times 100000}{12} = 186.6 \text{ 立方 m 及び } \frac{0.0112 \times 200000}{12} = 186.6 \text{ 立方 m.}$$

即ち合計 373.2 立方 m である. この量を 27° に於る空氣の値に換算すると空氣の體積は酸素の 5 倍であるから

$$373.2 \times \frac{273 + 27}{273} \times 5 = 2050.0 \text{ 立方 m.}$$

Dalton の分壓の定律 氣體は總て均一に混合し得る. 一定溫度で種々の氣體が相混じて生ずる混合氣體の全壓は各成分氣體が單獨で混合氣體と同體積を有する場合の壓力(分壓)の和に等しい. これを Dalton の分壓の定律 (Law of partial pressures, Teildrucksgesetz(n)) といふ.

混合氣體が溫度 T , 體積 V の時の壓を p とし, 各成分氣體が單獨に同溫で同體積の時に呈する壓を夫々 p_1, p_2, p_3, \dots とすると

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots \quad (\text{恒溫 恒體積}) \quad (10)$$

各成分氣體のモル數を夫々 n_1, n_2, n_3, \dots とすると(8)により

$$p_1 V = n_1 RT, \quad p_2 V = n_2 RT, \quad p_3 V = n_3 RT, \dots$$

故に $(p_1 + p_2 + p_3 + \dots)V = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots)RT$

從て $pV = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots)RT \quad (11)$

$n_1 + n_2 + n_3 + \dots = n$ (全モル數)と示すと(11)は $pV = nRT$ となる.

又考へ方を變じて各成分氣體が夫々單獨に全壓 p の下で V_1, V_2, V_3, \dots の體積を有するものとする

$$pV_1 = n_1 RT, \quad pV_2 = n_2 RT, \quad pV_3 = n_3 RT, \dots$$

故に $p(V_1 + V_2 + V_3 + \dots) = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots)RT \quad (12)$

(11) と (12) を組合せて

$$V_1 + V_2 + V_3 + \dots = V \quad (13)$$

故に Dalton の分壓の定律を次の如く述べる事が出来る.

同溫, 同壓力の下にある各氣體を混すると混合氣體の體積は成分氣體の體積の和に等しい.

各成分氣體を混じた場合にそれ等の間に化學變化を生じて分子數が變る時には勿論この定律は成立しない. 然し分子數の變化のない場合には外見上この定律は成立する. 例へば $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ の如き場合である.

例題3. 容量 300 cc のフラスコを眞空とし, 此れに 27° で壓力 400 mm の水素 50 cc, 250 mm の酸素 180 cc, 700 mm の窒素 85 cc を入れたとすると 100° で混合氣體の分壓及び全壓は幾何か.

混合氣體中の各成分氣體の分壓は 27° で

$$p_{H_2} = \frac{400 \times 50}{300} = \frac{200}{3} \text{ mm.} \quad p_{O_2} = \frac{250 \times 180}{300} = 150 \text{ mm.}$$

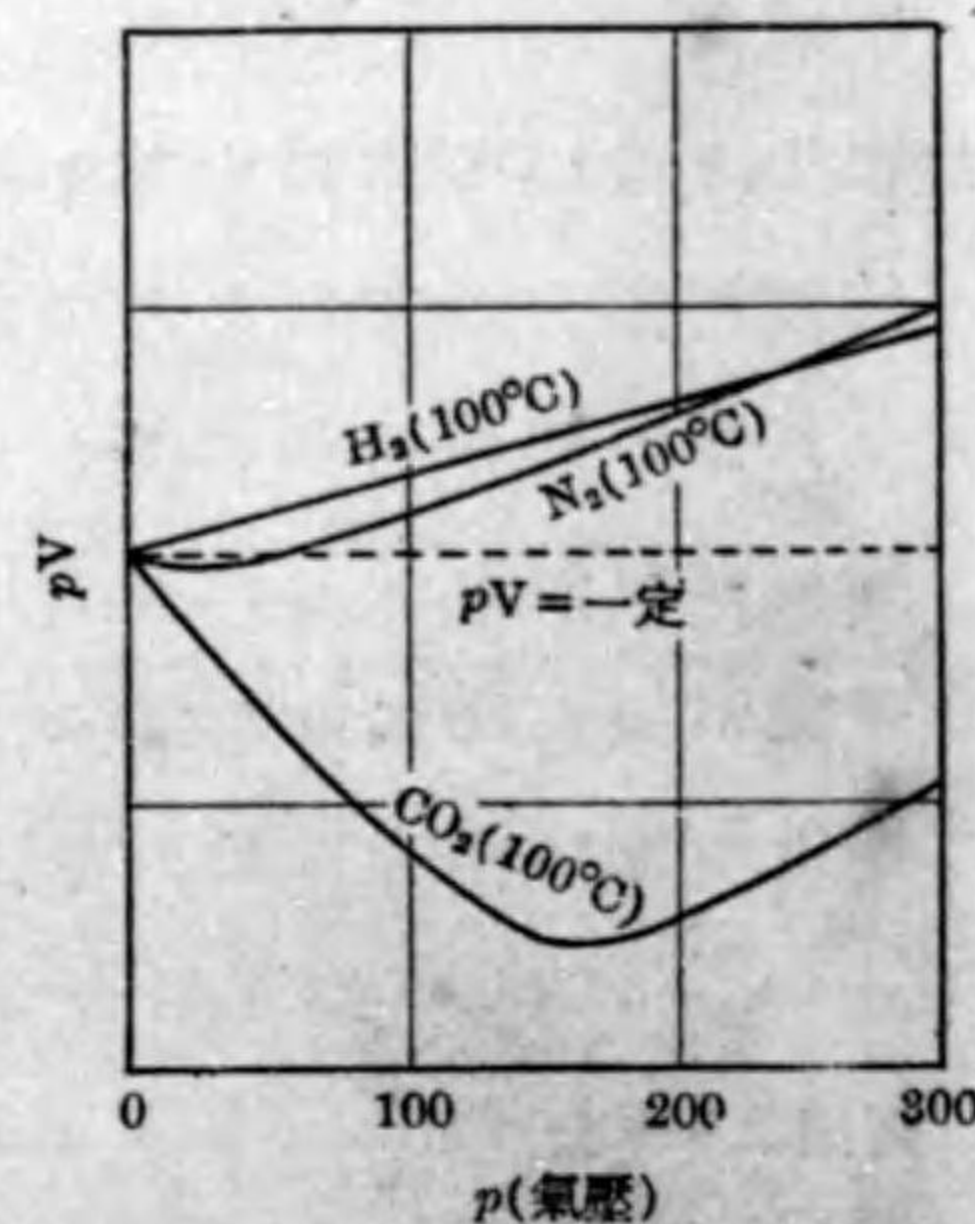
$$p_{N_2} = \frac{700 \times 85}{300} = \frac{595}{3} \text{ mm.} \quad \text{故にこれ等を } 100^\circ \text{ に改算すると}$$

$$p_{H_2} = \frac{200}{3} \times \frac{373}{273} = 82.9 \text{ mm.} \quad \text{同様にして } p_{O_2} = 186.5 \text{ mm.}$$

$$p_{N_2} = 246.6 \text{ mm} \quad \text{従て全壓} = 516 \text{ mm.}$$

2. 理想氣體と實在の氣體 前項で取扱つた諸定律は總て嚴密には實在の氣體に對しては適用出來ないものである。上の諸定律に完全に從ふ氣體を想像してこれを理想氣體 (Ideal gas, ideales Gas(n)) 又は完全氣體 (Perfect gas, vollkommenes Gas(n)) といふ。實在氣體が諸定律に從はぬ理由は39頁に於て述べる。

實在氣體はその種類により程度の差はあるが、何れも上の諸定律から偏違を示す。液化し難い水素酸素、窒素の如きは比較的理想的理想氣體に近いもので、炭酸ガス、亞硫酸ガスの如き比較的液化し易い氣體では偏違が大である。第8圖は100°に於る水素、窒素、炭酸ガスの Boyle の定律よりの偏違度を示したものである。一般に氣體は壓の低い程又溫度を高くする程理想氣體に近い性質を示すやうになる。數氣壓位の低壓の場合には普通の計算では實在氣體に就て上の理想氣體の諸定律を適用して差支へない。



第8圖
實在氣體の理想氣體よりの偏違

3. 蒸氣密度の測定による分子量の決定 氣體又は常溫では液體或は固體であつても高温で分解することなく蒸氣とな

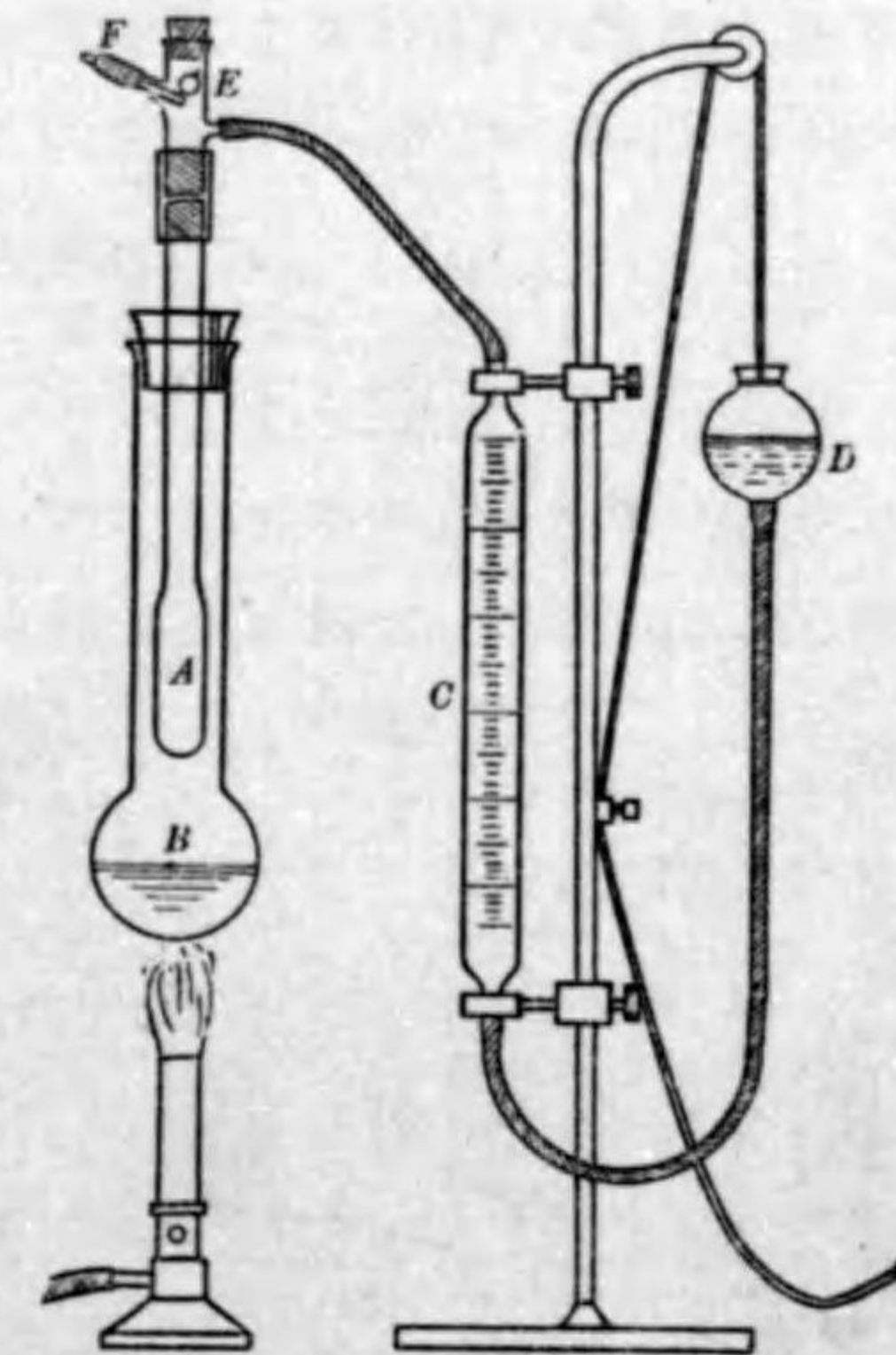
る物質の分子量は次の如くして決定される。氣體の狀性式(9)により

$$pV = \frac{W}{M}RT \quad \text{従て} \quad M = \frac{W}{pV}RT$$

即ち蒸氣に就て物質の量 W 及び p, V, T を知るとその分子量 M が決定される。この理に基いて次の如き方法がある。

Dumas (デュマ) の方法では細い枝管を有する適當の容積の硝子球に、一定溫度 T で分子量を知らんとする物質の蒸氣を充たし、大氣壓 (p 既知) で枝管を封じ切り、その重量を秤つて物質の重量 (W) を知る、球の容積 (V) は後で水を充たして決定する。かくして得た W, p, V, T の値から上式で M を計算する。

Victor Meyer (ヴィクトルマイヤー) の法。この方法は化學に於て普通に用ゐられ分子量の概値を知るに便利である。この方法の特長とする所は、若し一定重量の液體から生ずる蒸氣が常溫に於ても蒸氣の狀態で存し得ると假定すると、幾何の體積を占むべきかを測定し M を決定する點である。實際には常溫に於る蒸氣の體積を知る代りに同容の空氣の體積を測るのである。其裝置は第9圖に示す如くである。普通 A, B は硝子よりなり、 E は分子量を決定せんとする試料液體の一



第9圖

Victor Meyer 蒸氣密度測定裝置

定量 (W) を硝子小球に入れたもので F なる硝子棒で支へる。 B 中の適當な液體を熱して沸騰させ A の溫度が一定となつた時、目盛管 C 及び D の水面を水平にする。次に F を引いて E を A 中に落下させる、然るとき

は小球は破れて試料は蒸氣となり、これと同體積の空氣は目盛管Cの水上に驅出される(勿論温度の差による容積の縮小はある)。故にその體積をDを下げて讀む、この際C中の壓は大氣壓からその室温の水蒸氣壓(D中の水の)を減じたものである。この方法では温度Tとしては室温をとればよい。A中の温度の絕對値は知る必要がないので便利である。

第六章 氣體の分子運動説

1. 氣體分子運動説 氣體分子運動説(Kinetic theory of gas, kinetische Theorie des Gases(*f*))は理想氣體の諸性質を分子論的立場から説明する有力な説である。この説は次の根本假定に基いてゐる。

(1) 氣體分子の占める體積は氣體の全體積に比して無視し得る程小なること、(2) 氣體分子間の引力も無視し得る程小なること、(3) 氣體の分子は直線運動をなし、分子は完全な彈性體で相互の衝突後はその方向を變じて直線運動を続けること。これ等の假定に適合するものが前に述べた理想氣體に相當するわけである。

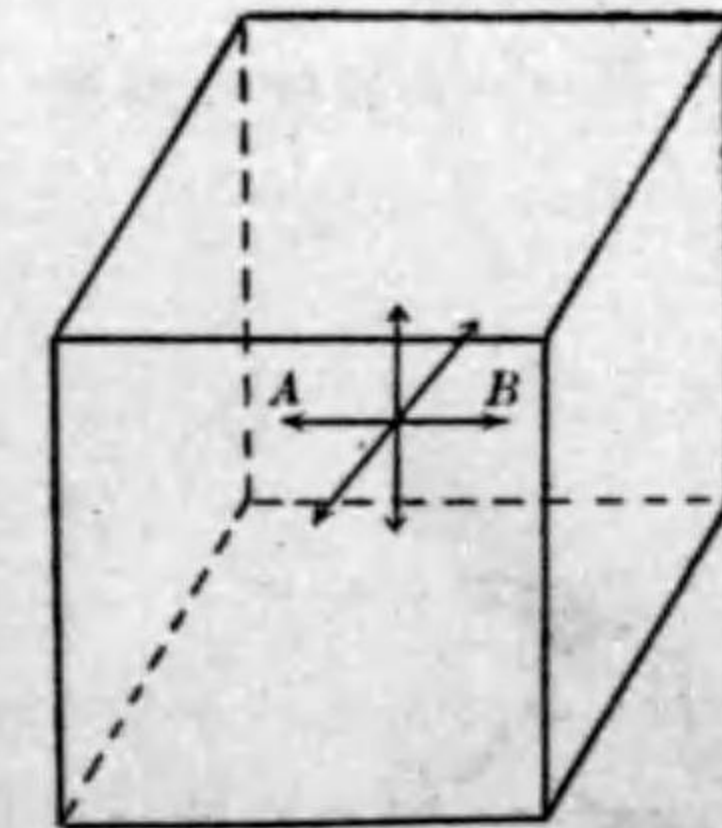
假定(2)によつて氣體分子間には相互に働く力は無視してよいから、位置のエネルギーは無いと見てよい。又氣體の温度は自然に變化することはないから、氣體全體としてのエネルギーは分子の衝突によつて變化を生ずることはない。故にその運動のエネルギーの總和は一定であるべきで、従つてその平均値も一定する。一分子の質量を m とし速度を v とすると、運動のエネルギーは $\frac{1}{2}mv^2$ で與へられる。この平均値が一定であるためには m は一定であるから v^2 の平均値が一定なることを要する。今 n 個の分子があり夫々 v_1, v_2, \dots の速度を有するとするとこれ等の自乗の平均値として

$$u = \frac{1}{n} \sqrt{v_1^2 + v_2^2 + \dots}$$

これを自乗平均速度(Mean square velocity)と

いふ。即ち氣體分子はこの u なる平均速度を以て直線運動をなすものと考へてよい。

氣體の壓力 第10圖の如き單位體積の立方體の器中に質量 m , 平均速



第10圖

度が u なる n 個の氣體分子があるとする、然るときは氣體の密度 ρ は

$$nm = \rho$$

今分子の運動の速度を圖の矢の如く三方向に分ちその一の AB の方向のみを考へる。この方向に直角な面に分子が衝突して作用する力即ち壓力はその衝突による分子の運動量の變化と衝突の度數とで測られる。衝突前の運動量は mu で、衝突後分子は完全な弾性體として面に垂直に跳ね返るから衝突後の運動量は $-mu$ である。故に衝突による運動量の變化は $2mu$ である。今單位時間に一面に衝突する度數を ν とするとその面に於る壓力は次式で示される

$$p = 2m\nu u$$

ν を計算するために全分子が立方體の一面に向つて垂直に運動すると假定するとその面に就て衝突度數は

$$\nu = nu$$

實際には面は6個あるから各面への衝突度數はこの 1/6 に相當する故に

$$\nu = \frac{nu}{6}$$

従て壓力は次式の如くなる

$$p = 2mu \frac{nu}{6} = \frac{1}{3} nmu^2 = \frac{1}{3} \rho u^2 \quad (1)$$

Boyle の定律の誘導 V を氣體の單位質量の體積即ち比容とすると上式に於て $p = 1/V$ であるから

$$pV = \frac{1}{3} u^2 \quad (2)$$

u^2 は一定溫度では一定であるから、この結果は單位質量の氣體に就て pV の積が一定溫度で一定なることを示してゐる。即ち Boyle の定律を示すものである。勿論氣體の 1 モルに就ても同様なることは明かである。

Avogadro の定律の誘導 同溫同壓に於る二種の氣體をとり單位體積中の分子數、分子の質量及び平均速度を夫々 n_1, m_1, u_1 及び n_2, m_2, u_2 とする。然るときは同じ壓力 p は (1) により

$$p = \frac{1}{3} n_1 m_1 u_1^2 = \frac{1}{3} n_2 m_2 u_2^2 \quad (3)$$

又二氣體は同溫にあるからその運動のエネルギーは同一である。即ち

$$\frac{1}{2} m_1 u_1^2 = \frac{1}{2} m_2 u_2^2 \quad (4)$$

故に (3) と (4) から次の結果を得る。

$$n_1 = n_2 \quad (5)$$

即ち同溫同壓に於る氣體の單位體積中には同數の分子が存在する、これ Avogadro の定律に外ならない。

氣體恒數及び絕對溫度の意義 氣體の 1 モルに就て $pV = RT$ 、分子質量を M とすると (2) により

$$pV = \frac{1}{3} Mu^2 = RT \quad (6)$$

故に

$$R = \frac{Mu^2}{3T}, \quad u = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (7)$$

氣體恒數 R の分子運動論的意義が上式で與へられる。又 (6), (7) により分子運動の平均速度と絕對溫度との關係が示される。

1 モル中の分子數 氣體 1 モル中の分子數を Avogadro の恒數 (Avogadro's number, Avogadro'sche Zahl(f)) 又は Loschmidt の恒數 (Loschmidt number, Loschmidtsche Zahl(f)) といひこれを N で示す。

$$M = mN \quad (8)$$

故に (7) から $R = \frac{mNu^2}{3T}$, $N = \frac{3RT}{mu^2}$ (9)

(9) 式により u の値から N を計算することが出来る。然しその精確な値は他の方法で得られ現在次の如くである。

$$N = 6 \times 10^{23}$$

2. 實在氣體の狀態方程式, van der Waals の式 實在の氣體は理想氣體の諸定律に嚴密には従はない、これは理想氣體と異り分子の體積を全體積に比して無視することが出来ないのと、分子間の相互引力も無視し得ないことに基いてゐる。故に實

在氣體の狀態式にはこれ等に關する補正の項を加ふべきである。實在氣體に對する狀態式は多數提出されてゐるが、その中で比較的簡單で應用の廣い式として van der Waals (ファンデルヴァールス)の式が最も有名である。

van der Waals の式を氣體の 1 モルに就て示すと

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (10)$$

茲に a/V^2 は氣體分子間の引力に關する補正項で、 b は分子の占める體積に關する補正項である。 a, b は各氣體に就て夫々一定の値を有する。炭酸ガスに就ては $a=3.6, 10^6, b=42.75$ 。で、何れも氣壓 cc 單位で示される。即ち炭酸ガスに對する狀態式は

$$\left(p + \frac{3.6, 10^6}{V^2}\right)(V - 42.75) = RT.$$

今この式により 40° に於て種々の壓に於る體積 (cc) を計算し實驗値と比較すると第 4 表の如くである。

上表より明かな如く完全氣體の式 $pV = RT$ よりも van der Waals の式の方が

遙かに實測値に近い値を示してゐる。然し尙實驗誤差以上の差があり完全な式とはいはれない。この場合には大體 50 氣壓以下の範圍で適用し得る。

第 4 表

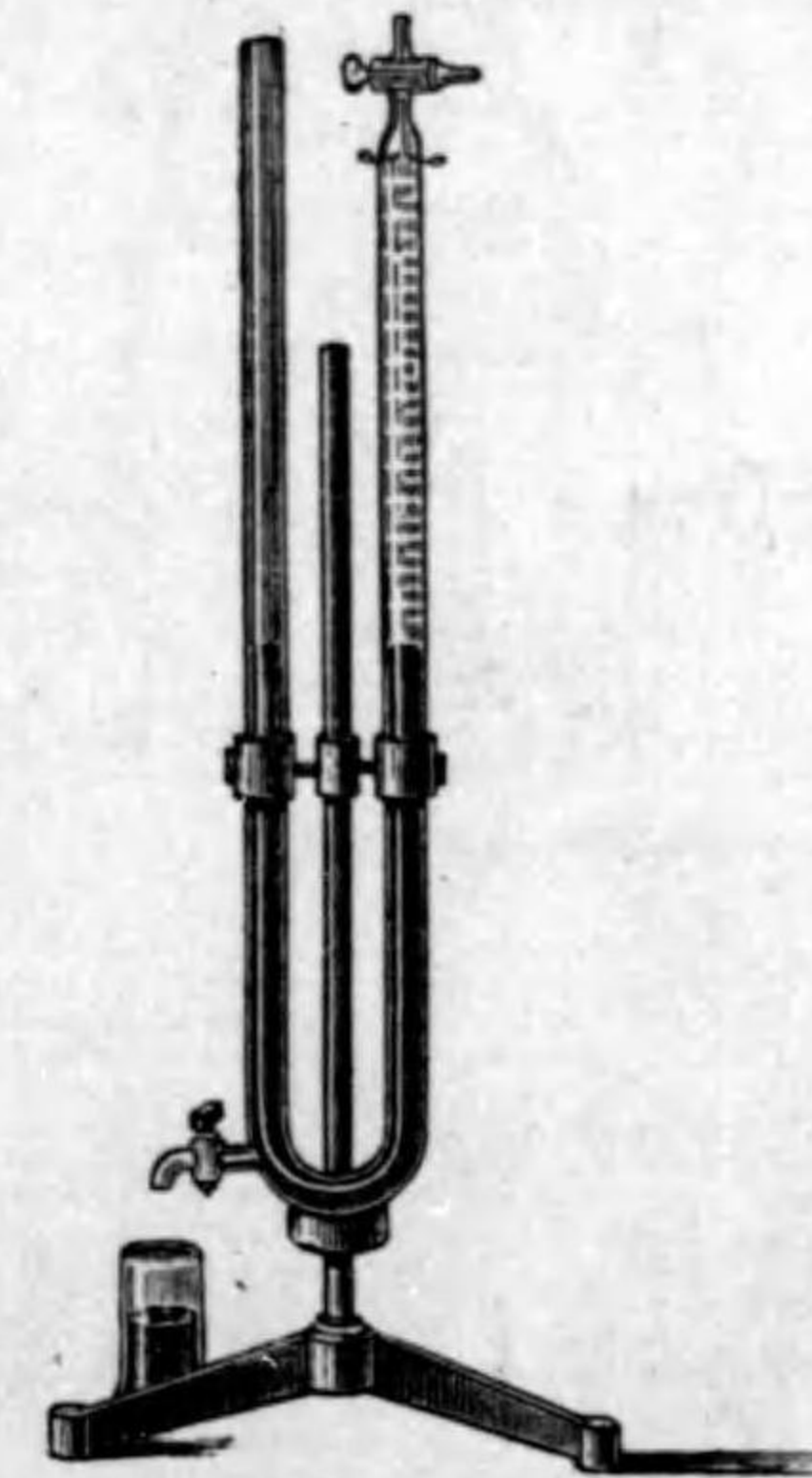
p (氣壓)	V (cc) (測定)	V (cc) (計算)	
		$pV = RT$	van der Waals 式
1	25574	25705	25597
10	2449	2571	2471
50	380	513	395
100	69.3	256.7	88.9
500	44.0	51.3	59.4
1000	40.0	25.7	54.2

第七章 水¹⁾

(Water, Wasser(n)) H₂O

1. 天然水と純水 天然水は炭酸ガス其他の氣體及び不揮發性無機、有機物質を含み化學的に純粹でない。これが精製には普通蒸溜法を用ゐる。普通の蒸溜水は單に不純水を鍍錫せる銅器で沸騰させ、水蒸氣を鍍錫管で冷却して水となし、最初及び最後の溜出部分を捨て、中間に出て來た部分を集めたものである。

更に純粹の水を得るには普通の蒸溜水に過マンガン酸カリを溶解し、これを沸騰せしめて有機物質を酸化させ、出て來た蒸氣を熱した水酸化バリウム溶液に通して炭酸ガスを除き (BaCO₃ として)、出た水蒸氣を前の如く錫管で冷却して中間部分を蝕され難い硝子器中に集める。



第 11 圖

水の合成實驗
電氣火花による 2 容の水素
と 1 容の酸素の完全化合

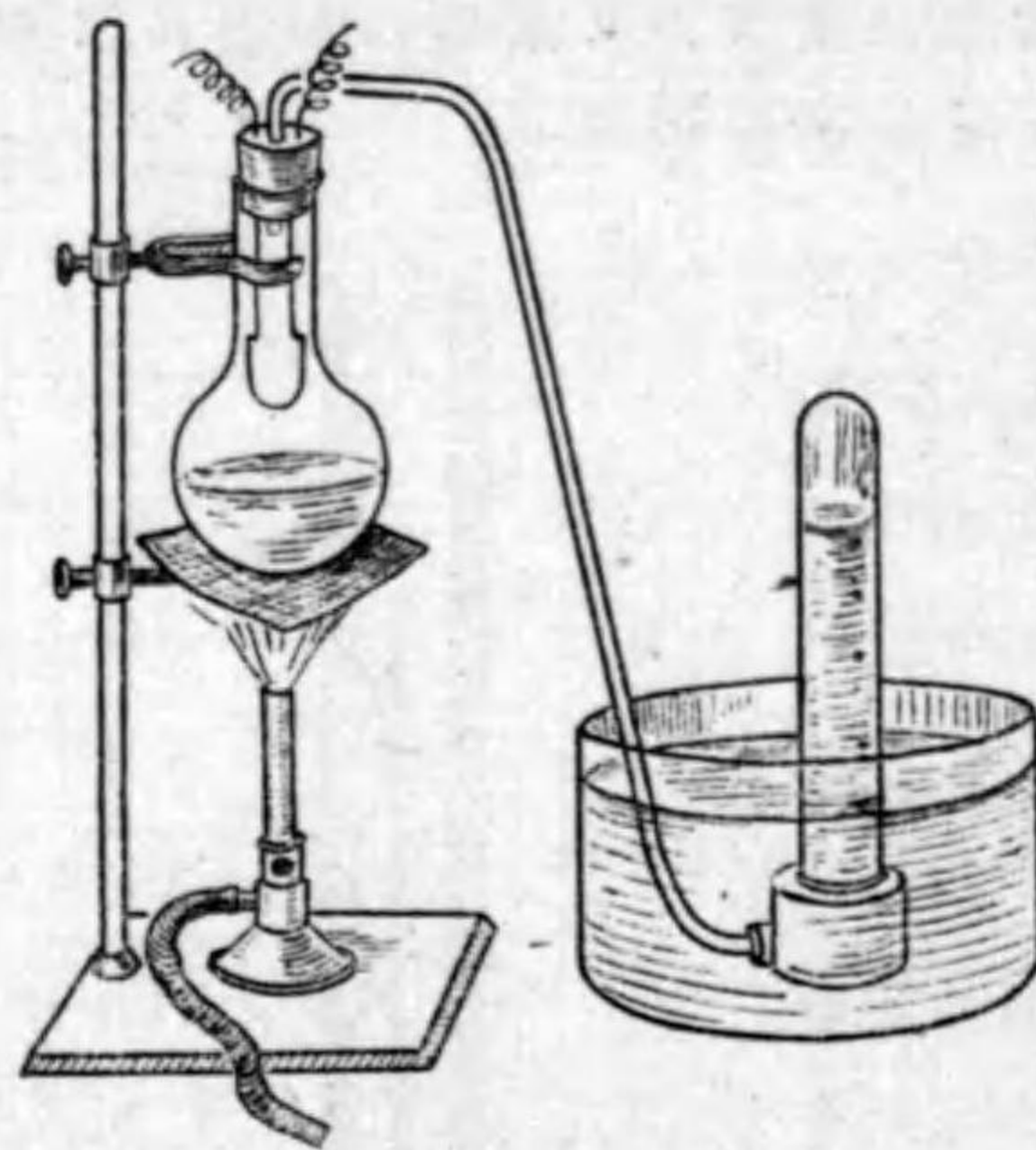
② 水の合成及び分解 水の組成はその合成及び分解で決定され

る。水素 2 體積と酸素 1 體積との混合物(爆鳴氣)中で電氣の火花を飛ばすと両者は完全に化合して水を生ずる (第 11 圖)。水

¹⁾ 重水に就ては 446 頁に述べる。

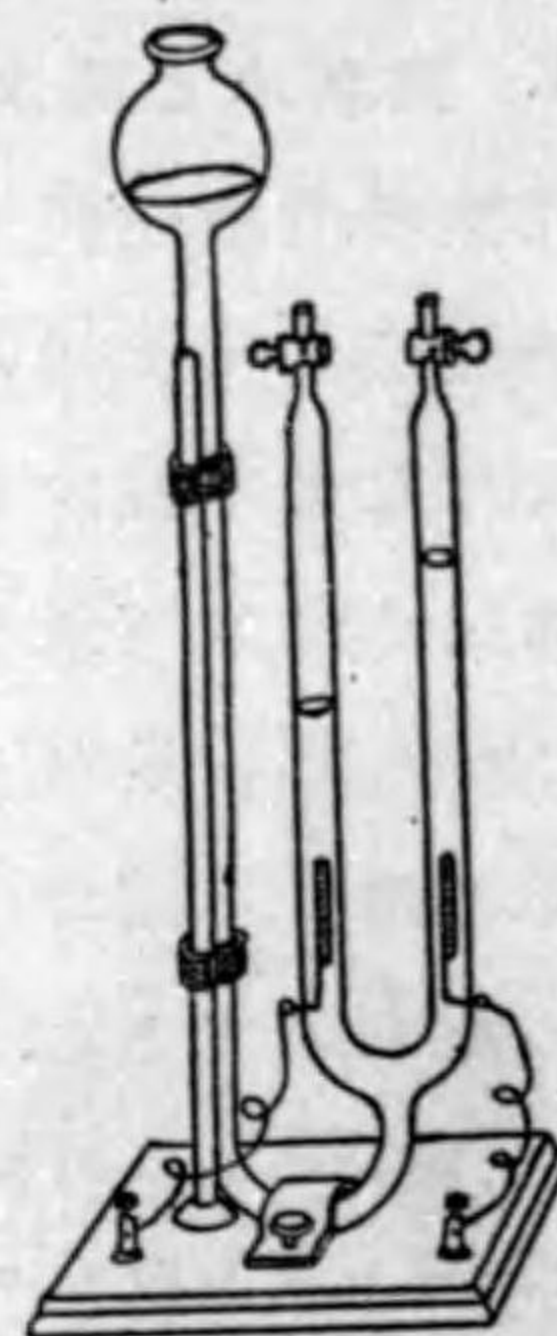
蒸氣を電熱白金線により熱すると分解して爆鳴氣を生ずる(第12圖). 又水の電解によつても1容の酸素と2容の水素を生ずる(第13圖)(酸素,水素製法18,22頁).

水蒸氣は非常に安定であるから,非常な高温に熱した場合に



第12圖

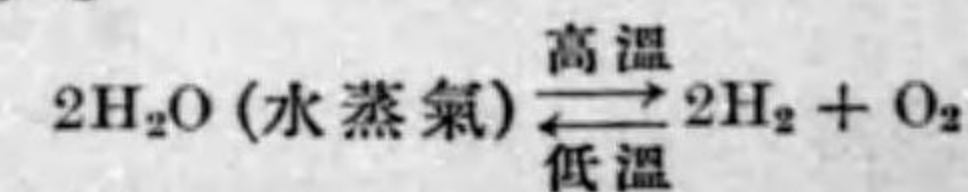
白金線の灼熱による水蒸氣の分解



第13圖

電解による水の組成の決定法

始めて僅かに酸素と水素とに分解するに過ぎない. この分解は可逆反應である.

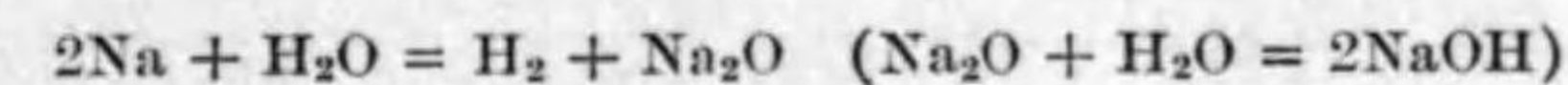


第5表 水蒸氣の解離

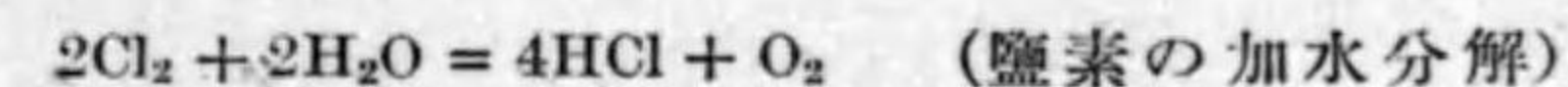
温度 (K)	1000	1500	2000	2500
水蒸氣の分解百分率	$3,10^{-5}$	$2,2,10^{-2}$	0.6	4.0

(3) 水の化学作用 水は人生に最も重要な物質の一であるとともに,化学上にもこれ程應用の廣い物質はない. 我々の取扱ふ化学變化の大部分には何れも水が關係してゐる. 水が種々の物質に対して示す溶解作用の著しいことがその主なる原因の一である.

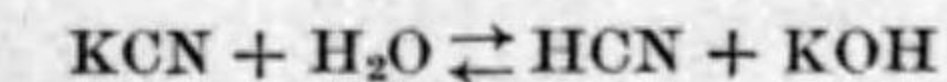
(1) 金属及び非金属による水の分解 この場合金属は常に水の酸素原子と化合する,例へば



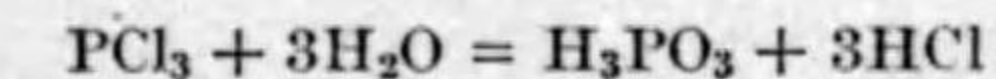
非金属元素は水素と化合し易い場合に起る,例へば



(2) 加水分解¹⁾ a. 金属鹽の加水分解



b. 非金属化合物の加水分解. この場合には酸のみを生ずる.



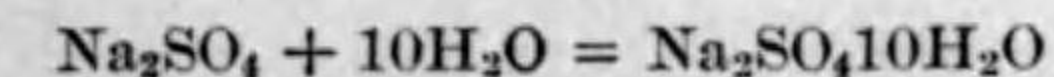
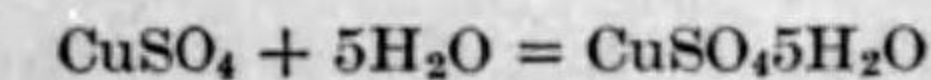
(3) 水の化合 a. 金属酸化物との化合,即ち鹽基の生成



b. 非金属酸化物との化合,即ち酸の生成



c. 結晶水としての化合,即ち水化物 (Hydrate, Hydrat(n)) の生成



水化物としての水は $\text{Ca}(\text{OH})_2$, H_2SO_4 の如き化合の場合と異り

¹⁾ 加水分解に就ては147頁に詳しく述べる.

脱水され易い結合状態にある(風化347頁参照).

(4) 水の觸媒作用 完全に乾燥した状態では諸物質間に化學變化は極めて行はれ難く、極微量の濕氣の存在で始めて變化の起る場合は頗る多い。普通の實驗では完全に乾かすことは不可能であるから、多くの實驗は痕跡の水の存在で行はれてゐる。鹽素と水素の化合物と水素の化合物、鹽化水素とアムモニアの化合による鹽化アムモニウムの生成及び鹽化アムモニウムの解離の如きは何れも水の痕跡を必要とする反應である。

(5) 水の檢出反應 僅かの濕氣を檢出する簡単な一方法は(3c)の反應を利用する。即ち無水の硫酸銅(白色)を作用させると微量の水分により青色の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を生ずる。

4. 水の狀態圖 一物質の氣態、液態、固態間の平衡狀態を理論的に論ずるには第十八章の相律を説く必要があるが、茲に實例として水-氷-水蒸氣間の平衡關係を述べ後述の相律の理解を容易ならしめる助けとする。

一般に純粹の液體物質(水、臭素の如き)又は純粹の固體物質(氷、沃素の如き)は一定溫度で氣化して一定の蒸氣壓を呈する、これを飽和蒸氣壓といふ。例へば水及び氷の飽和蒸氣壓と溫度との關係は第6表の如くである。

これ等の蒸氣壓は水又は氷を真空中に置いた場合のものであるが、蒸氣壓は空氣の如き化學作用のない氣體が存在しても、その氣體の壓が極めて大でない限りは殆ど真空の時と變りはない。故にこれ等の値は水及び氷の大氣中に於る蒸氣壓と同様である。

今第6表の關係を見易くするために縦軸に蒸氣壓の値を示し、横軸に溫度をとつて大體の模様を圖示すると第14圖の AB、

第6表

水の蒸氣壓		氷の蒸氣壓	
溫度(C)	蒸氣壓 (mm Hg)	溫度(C)	蒸氣壓 (mm Hg)
-10	2.13	0	4.58
0	4.58	-10	1.999
10	9.21	-20	0.806
20	17.54	-30	0.312
30	31.82	-40	0.121
40	55.32	-50	0.05
50	92.5		
60	149.4		
70	233.7		
80	365.1		
90	525.8		
100	760.0		

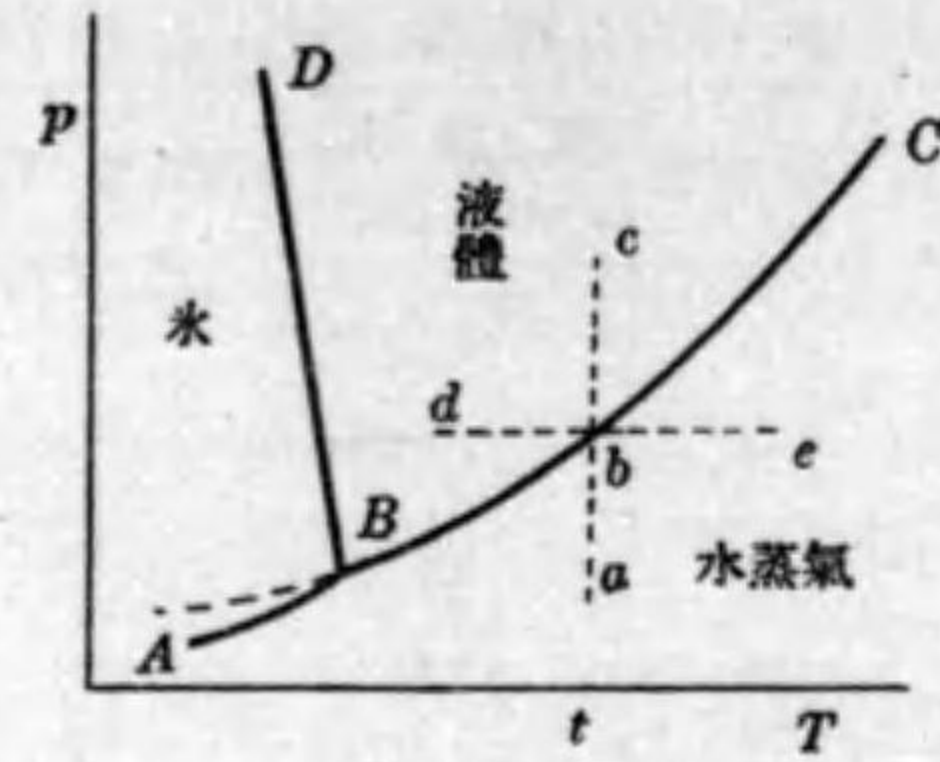
BCの曲線を得る。

ABは各溫度に於る氷の蒸氣壓曲線でBCは水のそれである。Bは氷の融解點又は水の凝固點で 0°C である。AB、BC線上の各點は夫々の溫度に於

て氷と水蒸氣又は水と水蒸氣の二つが共存して平衡せる水蒸氣壓を示す。溫度 t° でBC線上のbの示す水と水蒸氣の平衡系に、溫度を一定として壓を加へたとすると、過飽和蒸氣の存在しない場

合には水蒸氣は悉く水となる。然し少しでも水蒸氣の残つてゐる間は蒸氣壓はやはりb點の値を示す。水蒸氣が全部凝縮し終つた場合には水のみとなり、始めて壓は加はり所謂壓縮された水の狀態となる。bcの點線はこの關係を示す。故にBC曲線以上では水蒸氣は存在しない。BC曲線の上方の平面の領域は液體の水のみの存する範圍である。逆にb點の水-水蒸氣の平衡系に於て t° で壓を減じたたとすると水が蒸發する。水が少しでも残留する間は壓はb點の示す一定値を保つ。水

が全部蒸發し終つて水蒸氣のみとなると、壓は次第に減じ得る。この變化は ab 線で示される。故に BC 曲線以下の面は水蒸氣のみの存する溫度壓を示す。同様のことは b 點の示す壓 p を一定に保ち、溫度を上げた場合 (be) 又は下げた場合 (bd) にもいふことが出来る。即ち壓を一定とし熱を加へて溫度を上げやうとすると、水は蒸發して水蒸氣を生じ熱は蒸發熱として費され、少しでも水の存する間は溫度は t° に止る。水が全部蒸發後始めて



第 14 圖
水の狀態圖

水蒸氣の溫度は上る、その關係を be が示す。又 b の平衡系を冷却せんとすると水蒸氣は凝縮して水となり、この際凝縮熱を出して冷却に反對に作用し溫度は下り得ない。水蒸氣が全部凝縮し終つて始めて水のみが冷却される、これは bd で示される。即ち BC 曲線は液體の水と氣體の水蒸氣の各々が存在する領域の境界を示すもので、この曲線の示す溫度壓に於てのみ二つが共存して平衡する。

全く同様に AB 線に就ても論ずることが出来る。この場合にも AB 線は氷と水蒸氣との存在領域を劃するもので、 AB 線上の點の示す溫度壓に於てのみ二つが平衡して存在し得る。然らば水と氷の二つの間の關係は如何なるかといふと、これは BD 線上に沿うて平衡を保つ。 B 點は 4.58 mm の水蒸氣壓の下の氷の融點で、これは一氣壓の大氣中に於る融點と殆ど同じで 0°C

である。今 B 點で平衡にある氷、水、水蒸氣より成る系に次第に壓を加へると水蒸氣は無くなり、水と氷のみの平衡を生ずる。これを示したものが BD 線で、この線は僅かに p 軸の方へ傾いてゐる。

以上は固態、液態、氣態の水の平衡關係であるが、他の物質の三態間の關係に就ても略同様の平衡狀態圖が得られる。勿論 AB 、 BC 、 BD 等の曲線の傾斜具合は各物質に就て特有のものであるから上圖と異なるは當然である。

第八章 元素の週期律

1. 元素の分類, 週期律 元素の系統的分類の基礎を各元素に固有の量である原子量に置くことは當然と思はれる。原子量と元素の性質との間の規則正しい関係は断片的に種々の人々により論ぜられたが、十分組織的の分類法は L. Meyer (マイヤー)(獨)及び Mendelejeff (メンデレーフ)(露)により 1869 年殆ど同時に發表された。これが今日知られてゐる元素の週期律 (Periodic law, periodisches Gesetz(n)) である。殊に後者に負ふ所が大であるから普通 Mendelejeff の名を冠して呼んでゐる。

この週期律は元素をその原子量の大きさの順序に列べると、一定の週期を以て性質の類似した元素が現はれ、元素の性質は原子量の週期的函数であるといふのである。現在用ゐられてゐる週期律表 (Periodic table, periodische Tabelle(f)) を示すと第 7 表の如くである。

週期律表に於て總ての元素は長短合せて 7 個の週期に區分される。かくすると同じ族(縦行)に性質上少くとも或類似を示す元素が集められる。尙其上に性質の酷似せる元素を一纏めとするために各族に於て更に a, b の二群を設けた。然し第 2 第 3 週期に於る第 II 族の Be, Mg, 第 III 族の B, Al, 第 IV 族の C, Si 等は a, b 群の何れに屬させても大差が無いので、強ひて何れかへ屬させる必要はない。第 1, 第 2, 第 3 週期は短週期

第 7 表 元素の週期律表

族 週期	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		O			
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b		
1	1 H 1.0078																	2 He 4.002	10 Ne 20.183	18 Ar 39.944
2	3 Li 6.940		4 Be 9.02		5 B 10.82		6 C 12.000		7 N 14.008		8 O 16.000		9 F 19.00							
3	11 Na 22.997		12 Mg 24.32		13 Al 26.97		14 Si 28.06		15 P 31.02		16 S 32.06		17 Cl 35.457							
4	19 K 39.096		20 Ca 40.08		21 Sc 44.96		22 Ti 47.88		23 V 50.94		24 Cr 52.01		25 Mn 54.94		26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.71		36 Kr 83.7	
5	37 Rb 85.44		38 Sr 87.63		39 Y 88.92		40 Zr 91.22		41 Nb 92.91		42 Mo 96.0		43 Ma —		44 Ru 101.7	45 Rh 102.91	46 Pd 106.7		54 Xe 131.30	
6	55 Cs 132.91		56 Ba 137.36		57-71 —		72 Hf 178.6		73 Ta 180.88		74 W 184.0		75 Re 186.31		76 Os 191.5	77 Ir 193.1	78 Pt 195.23		86 Rn 222	
7	87 —		88 Ra 226.05		89 Ac —		90 Th 232.12		91 Pa —		92 U 238.14									
III 57-71	57 La 138.92	58 Ce 140.13	59 Pr 140.92	60 Nd 144.27	61 Pm —	62 Sm 150.43	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 159.2	66 Dy 162.46	67 Ho 163.5	68 Er 167.64	69 Tm 169.4	70 Yb 173.04	71 Lu 175.0					

稀土類元素

と稱せられ、第1週期は水素及びヘリウムの2元素のみから成り、第2、第3週期は各8個の元素より成る。第4-6週期は長週期と稱せられ、第4、第5は18元素、第6は32元素を含んでゐる。又第7週期には放射性元素(433頁)が含まれてゐる。各週期の元素の数は $2n^2$ ($n=1\sim 4$) で示される、即ち 2×1 , 2×2^2 , 2×2^2 , 2×3^2 , 2×3^2 , 2×4^2 。

上表に就て注意すべきことは元素の排列が二三の元素に就て原子量の大きさの順になつてゐないことである、即ち A と K, Co と Ni, Te と I である。これ等に於てかく順序を逆にしないと同性質の元素を同族に纏めることが出来ないからであつて、これは従來週期律の一缺點と見なされてゐた點である。然るに現今に於ては此順序の方が正しいことが明かにされた。元素の性質は大體原子量に就て週期的に變化してゐることは確かであるが、その性質は原子量よりも寧ろ原子番號(17頁)により支配されるもので、従てこの順序に元素を排列するが最も合理的である。上表はこの順序に元素が列べられてある。

2. 週期律と元素の原子價及び電氣化學的性質 週期律で最も明瞭に示されてゐるものは各元素の原子價の關係である。各族の番號數は各元素の酸素に對する最高原子價數を示してゐることは第8表に示す如くである。

第8表 酸素に對する最高原子價と酸化物

族 週期	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
2	Li ₂ O	BeO	B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₅	—	—	
3	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇	
4	K ₂ O (Cu ₂ O)	CaO ZnO	Sc ₂ O ₃ Ga ₂ O ₃	TiO ₂ GeO ₂	V ₂ O ₅ As ₂ O ₅	CrO ₃ (SeO ₃)	Mn ₂ O ₇	
5	Rb ₂ O Ag ₂ O	SrO CdO	Y ₂ O ₃ In ₂ O ₃	ZrO ₂ SnO ₂	Nb ₂ O ₅ Sb ₂ O ₅	MoO ₃ TeO ₃	I ₂ O ₇	(RuO ₄)
6	Cs ₂ O (Au ₂ O)	BaO HgO	La ₂ O ₃ Tl ₂ O ₃	HfO ₂ PbO ₂	Ta ₂ O ₅ Bi ₂ O ₅	WO ₃ UO ₃	Re ₂ O ₇	OsO ₄

Cu₂O及びAu₂Oは最高原子價に相當する酸化物ではないが、1價として他の同族元素と一致した酸化物である。又SeO₃は未知のものである。

又水素及びハロゲン元素との化合物に於ても次の如く規則正しく原子價が變化してゐる。

第9表 水素及びハロゲン元素に對する原子價

族 週期	I	II	III	IV	V	VI	VII
2	LiCl	BeCl ₂	BCl ₃	{ CCl ₄ CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF
3	NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	{ SiCl ₄ SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl
4	KCl	CaCl ₂	ScCl ₃	TiCl ₄	AsH ₃	H ₂ Se	HBr

大多數の無機化學反應を論ずる場合に元素の原子價を大體電氣化學的に考へ、化合物中の原子を正の部分と負の部分とに

分けて考へると理解し易い。即ち元素の原子價數はこの負電荷量又は正電荷量の個數を示すものと見るのである。従て化合物は正負の原子價を有する原子が丁度對當數だけ結合して生ずるものと考へる。この考では H_2 , Cl_2 の如き同一元素の結合の場合には説明が困難である。この點に就ては 443 頁に述べる。

正の原子價を主として示すものを**陽性元素** (Positive element, positives Element(n)), 負の原子價を示すものを**陰性元素** (Negative element, negatives Element(n)) といふ。金屬元素は明かに前者に屬するものであるが、非金屬元素は陰陽兩原子價を示し得る。陽性の最も大なるものは第 I 族 a 群のアルカリ金屬元素 (Na, K 等), 陰性の最たるものは第 VII 族 b 群のハロゲン元素 (F, Cl, Br, I) である。又酸素は常に陰性で負の 2 價を示し、水素は常に正の 1 價を示すのである。この事は化合物の原子價關係、ひいては化學反應式を論ずる場合に重要なことである。唯 NaH, CaH_2 の如き化合物の場合には水素は負の 1 價を示すが、これ等は特別の場合と考へてよい。

かくの如く考へると第 8 表の酸化物に於て各元素の原子價は其族の番號數と一致し正の原子價が左から右へ 1 から 7 迄増加してゐる、即ち週期律に於る族の番號數は元素の最高正原子價數を示すものである。この結果と第 9 表の水素及びハロゲン化物表とを比較して見ると、正負の原子價の變化は次表の如くなる。

第 10 表

族	I	II	III	IV	V	VI	VII
正規原子價	+1	+2	+3	-4	-3	-2	-1
逆原子價	-	-	-	+4	+5	+6	+7
正負原子價の絶對値の和				8	8	8	8

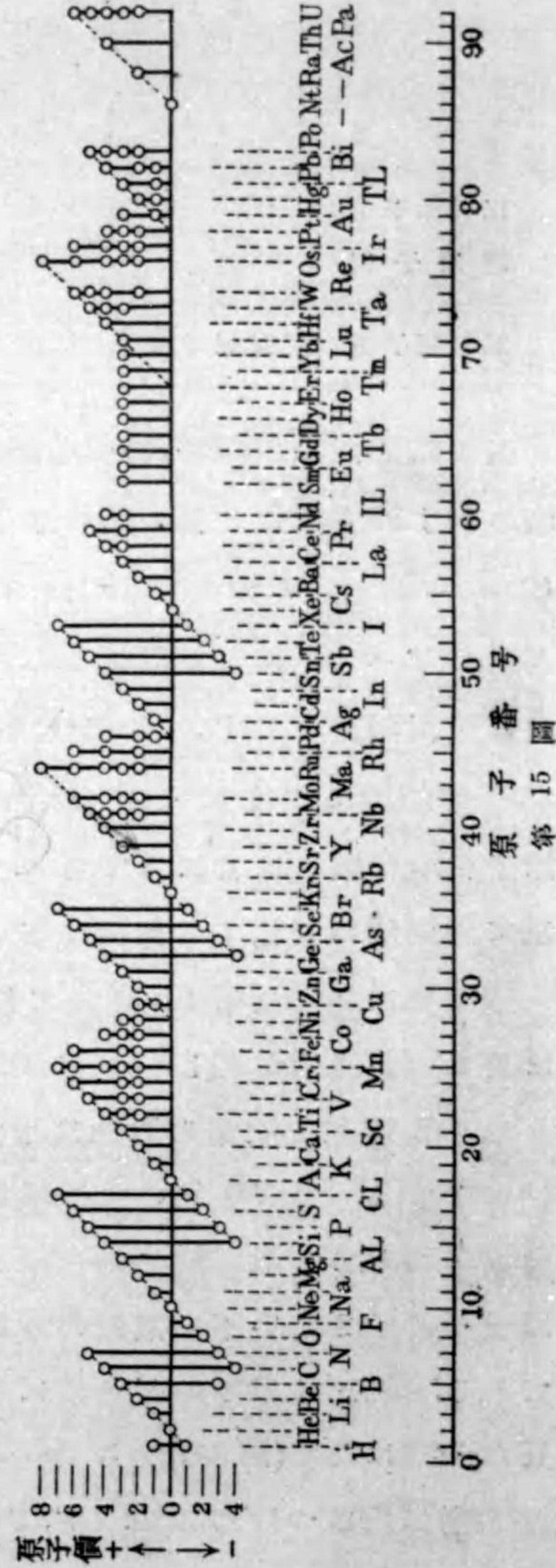
正規原子價 (Normal valency, normal Valenz(f)) とは各族の元素の示す最も主なる代表的の原子價であり、正規及び逆原子價 (Contra-valency, Kontravalenz(f)) の和は常に 8 である。これは Abegg (アベック) により見出された關係である。實例に就て正負原子價關係を示すと NaCl に於ては Na^+Cl^- , Al_2O_3 では $2Al^{+3} \cdot 3O^{-2}$, SO_2 では $S^{+4} \cdot 2O^{-2}$ 又 H_2O では $2H^{+1} \cdot O^{-2}$ の如くで正負原子價の代數和は常に零である。元素の原子價が原子番號に就て週期的に變化する模様は第 15 圖から明かである。

週期律に於ては第 I 族に於て最陽性元素があり、第 II 第 III 族に於ては尙陽性が著しいが、第 IV 族に於ては陰性の方が稍勝り、第 V 第 VI 族と次第に陰性は増加し第 VII 族に於ては最強陰性に達する。第 VII 族の次に零族元素を経て次週期の第 I 族元素に移る、即ち最強陰性から最強陽性に移る間に全く中性で原子價を示さない不働氣體の零族が存することは理窟に合つてゐる。又第 4 以下の長週期に於ては週期の半ばで元素の性質が最初に戻る(例 Mn から Cu へ)。この間を第 VIII 族の三つ組元素が結びつけてゐる。Fe, Co, Ni; Ru, Rh, Pd; Os, Ir, Pt の三

つ組元素は原子量が略相等しく、性質もよく類似してゐる。

週期律の右方 V, VI, VII 族には主として陰性元素が集つてゐるが、下方の原子量の大きくなる部分になると陽性をも有する金属元素が存在する、故に陰性の非金属元素は主として右上部に集つてゐる。従て中間に位する第 IV, V 族の下方にある元素は陰陽共に著しくない、これ等を両性元素 (Amphoteric element, amphoterer Element(n)) といふ。例を挙げると Sn, Pb, As, Sb の如きがこれである。

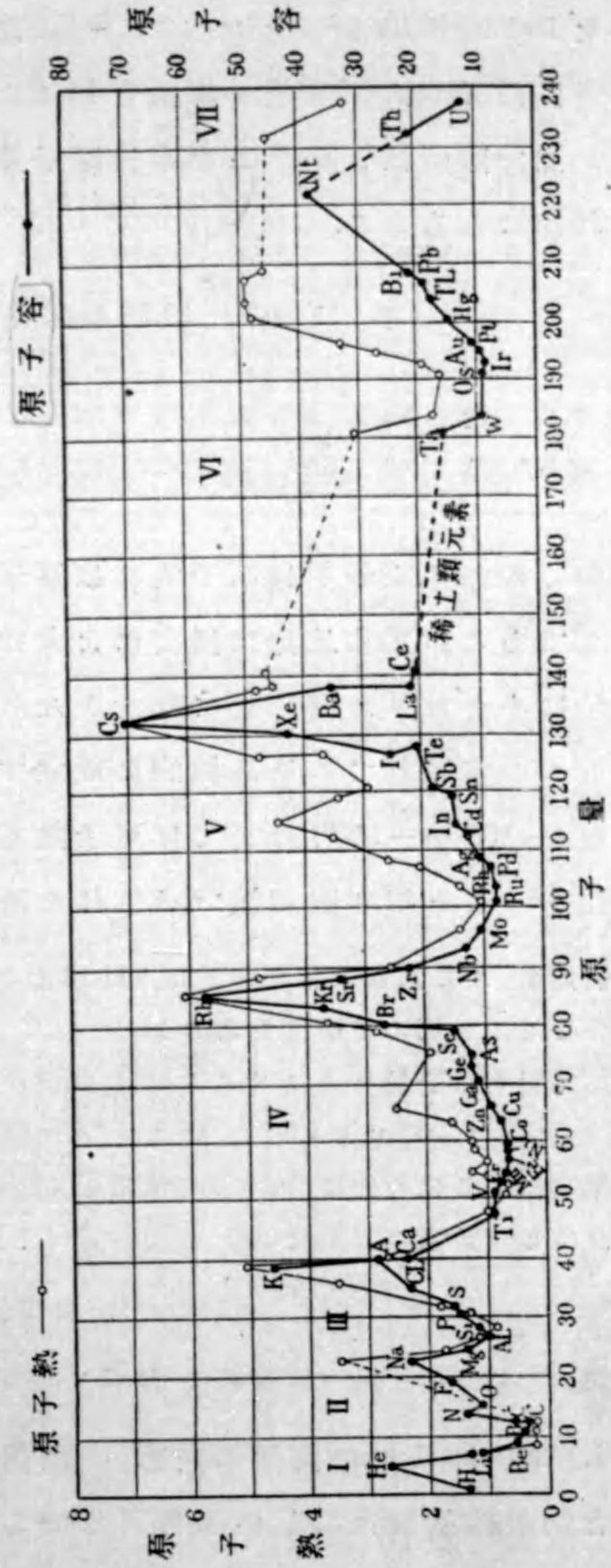
第 8 表の酸化物に於て酸性酸化物は IV, V, VI, VII 族の陰性元素の作る所であり、鹽基性酸化物は I, II, III 族の陽性元素の



作る所である、故に酸化物の酸性は右方へ移るに従て増加し、鹽基性は左方へ強い。

3. 週期律と元素の物理的性質 元素の物理的性質が原子量とともに週期的に変化することはよく知られてゐる。第 16 圖太線は有名な L. Meyer の示した原子容 (比容 × 原子量) と原子量との関係を示したものである。原子容は原子の比較的の體積を示すもので、この曲線の頂點はアルカリ金属で占められてゐる。K, Rb, Cs の如きは原子容の大なる元素である。

固体元素の常温附近に於る原子熱 (比熱 × 原子量) は略一定で平均約 6.4 なる値を有する。こ



れを **Dulong-Petit** (デュロン-プチー) の**定律**といふ。この定律により固体元素の原子量の概値を知ることが出来る、即ち6.4をその比熱で除せばよい。この事は原子量決定の一助として用ひられたこともある。 *比熱 × 6.4 = A*

第 11 表 数種の元素の原子熱

元 素	Na	Mg	Al	Fe	Ni	Cu	Zn	Ag	Au	Pt
原子熱	6.7	6.0	5.8	6.0	6.3	5.9	6.1	6.0	6.2	6.2

かくの如く原子熱は原子量又は原子番号により變化しないやうであるが、元來比熱は温度により非常に異り温度が下ると非常に小となり、高温に於ては大となるもので、上述の定律は常温近くの値に就てのみ近似的に成立するに過ぎない。非常に低温(-195°~-250°)に於ては原子熱も原子量に従ひ週期的に變化すること第16圖細線で示された通りである。

例題 1. 或る固体元素の比熱は 0.11 でその酸化物は 30.06% の酸素を含む、この元素の原子量を求めよ。

元素の原子量を A とすると A の概値は上述の定律により

$$0.11 \times A = 6.4 \quad \text{故に} \quad A = 58.2 \quad (\text{概値}).$$

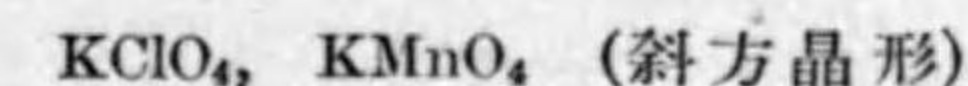
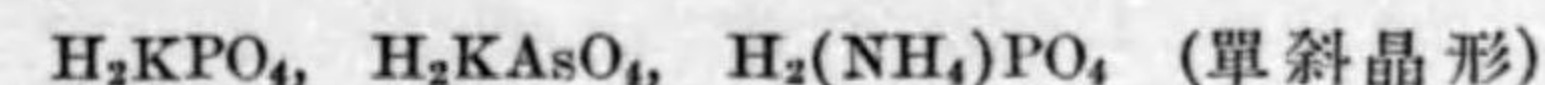
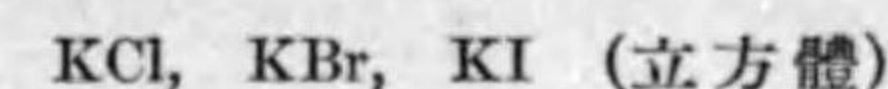
題意により化合物は 30.06 量の酸素と 69.94 量の或る元素とから成る。故にこの元素の當量は

$$\text{當量} = \frac{8 \times 69.94}{30.06} = 18.61, \quad \text{又} \quad \text{原子價} = \frac{58.2}{18.61} \div 3$$

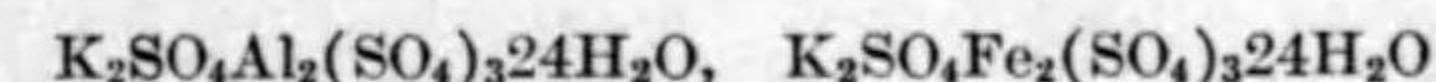
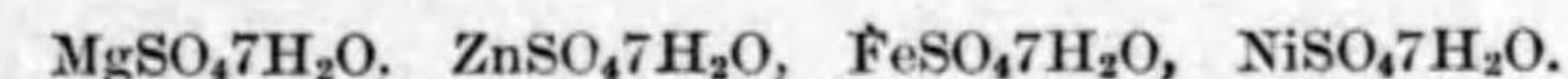
故に求める原子量の精確値は $18.61 \times 3 = 55.83$.

4. Mitscherlich の同形の定律 類似せる化学組成を有する化合物の結晶形は等しい即ち同形である。これを Mitscherlich

(ミッチェルリッヒ)の**同形の定律** (Law of isomorphism, Gesetz des Isomorphismus(n))といふ。週期律に於る同族元素の作る組成類似の化合物に於て屢々この定律が成立する。例へば



然し週期律上相離れた位置にある元素でも、等しい原子價を示して化合物の組成の類似する場合には同形を示すことも多い。例へば



この定律も原子量の決定に役立つ、例へば KClO_4 の式が分つてゐて過マンガン酸カリの (KMn_xO_4) 中にマンガンが幾原子あるか不明の場合に両者が同形であることから其式は KMnO_4 ($x=1$) でなければならない。故にこの化合物を分析すると Mn の原子量を知ることが出来る。

5. 週期律の應用 元素の化学的性質を理解する上に週期律の役立つことは上述せる所からも明かである。或元素の原子量、性質等はその周囲の元素の性質等から推定出来る。従て週期律は未発見元素の原子量や原子價等の決定に利用せられた。例へばベリリウム (Be) が 2 價なることもかくして決定せられた。又 Mendelejeff は週期律によりゲルマニウム (Ge) の性質等をその発見以前に豫言したが、後で発見されたこの元素の性質は驚く計り豫言と一致してゐた。

第九章 化學式 酸化及び還元 化學方程式

I. 化學式

1. 化學式の種類とその決定法 物質の組成を元素の化學記號を用ひて示した式を總稱して**化學式** (Chemical formula, chemische Formel(*f*)) といふ。これには**實驗式**, 分子式及び構造式の三種がある。

實驗式 (Empirical formula, empirische Formel(*f*)) は化合物の組成を示す最も簡単な式である。分子量未知の場合に用ひられる。この式は分析により化合物中の元素の百分率が決定されると、容易に次の例の示す如くして定めることが出来る。

例題 1. Ba, Cr, O の三元素より成る化合物の組成は分析の結果次の如くである Ba = 38.85%, Cr = 29.47%, O = 31.68%。この化合物の實驗式を求む。

今この重量百分率を各元素の原子量で除すると各原子の割合が分る。

$$\text{Ba} : \frac{38.85}{137.4} = 0.283, \quad \text{Cr} : \frac{29.47}{52} = 0.567, \quad \text{O} : \frac{31.68}{16} = 1.98.$$

この割合を最简单な比で示すために最小値 0.283 で各々を除する。

$$\text{Ba} : \frac{0.283}{0.283} = 1, \quad \text{Cr} : \frac{0.567}{0.283} = 2, \quad \text{O} : \frac{1.980}{0.283} = 7.$$

故にこの化合物の實驗式は BaCr₂O₇ である。

例題 2. 鹽化白金の組成は重量百分率で Pt = 57.92%, Cl = 42.08% である。鹽素の原子量を 35.46 とし、白金の比熱を 0.0323 とするとき鹽化白金の實驗式及び白金の原子量, 原子價を求む。

白金の原子量を A とすると Dulong-Petit の定律によりその概略値は $A = 6.4/0.0323 = 198$ 。例題 1 の如く百分率を各原子量で除しその商中の最小のもので各商を除すると。

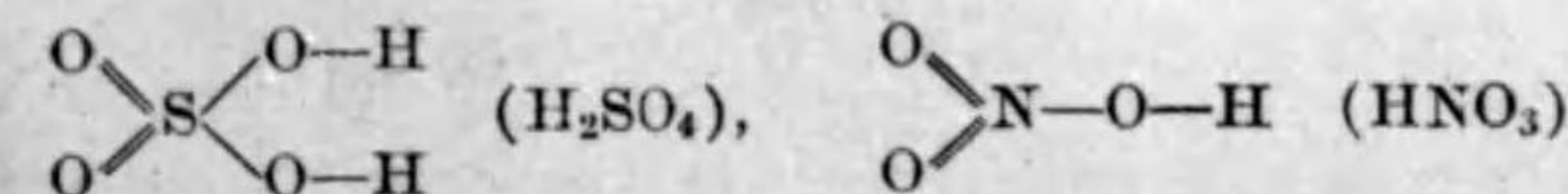
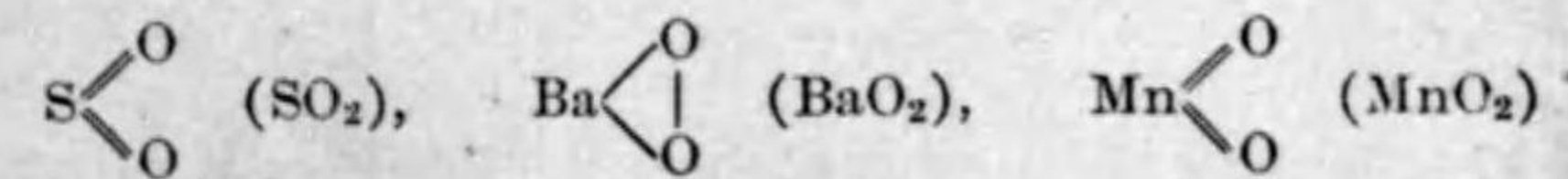
$$\begin{aligned} \text{Cl} : \frac{42.08}{35.46} &= 1.19 & \frac{1.19}{0.29} &= 4 \\ \text{Pt} : \frac{57.92}{198} &= 0.29 & \frac{0.29}{0.29} &= 1 \end{aligned}$$

故に實驗式は PtCl₄ で白金の原子價は 4 である、従て白金の精密原子量 (A) は上の分析結果から次の如く得られる。

$$\frac{A \times 100}{A + 4 \times 35.46} = 57.92 \quad A = 195.23 \text{ (原子量)}$$

分子式 (Molecular formula, molekulare Formel(*f*)) は 1 分子中の原子の割合を示す式で實驗式の整数倍に相當すべきものである。分子量の近似値を用ひ實驗式の幾倍がこれに最も近いかを定めてその倍数を決定する。例へば過酸化水素の實驗式は分析の結果 HO と決定される、故に分子式は (HO)_n ($n \geq 1$, 整数) の中その分子量 34 に最も近いものとして H₂O₂ ($n=2$) となる。

構造式 (Constitutional formula, Konstitutionsformel(*f*)) は化合物の一分子中に於る原子の結合状態を原子價に基いて明瞭に示した式である例へば



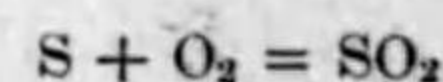
構造式は化合物の呈する反應等をよく精査した上で決定されるもので、無機化合物中複雑なものは構造式の解決されてゐないものも多い。

附記 氣體物質や蒸氣状態に於る物質の分子式はよく決定せられるが、液體殊に不溶性、不揮發性固體の分子式は分子量決定の困難のために不明のものも頗る多い。これ等の化合物の式は實驗式で分子式ではない。然るにこれ等を分子式の如く呼ばれることが屢々あるが、これ等は單に化學式と稱するが穩當である。又構造式的の表現法は必ずしも分子式のみに限らず實驗式にも用ゐられることがある。

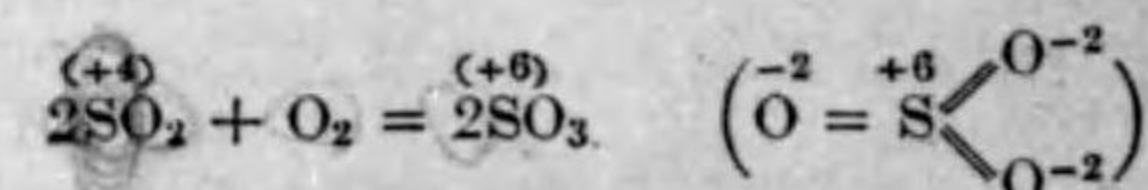
II. 酸化及び還元

2. 酸化及び還元 狭い意味の酸化還元は既に述べた(21, 26頁),茲にはこれ等の語の廣い意味を説明しやう。酸化還元は殆ど總ての化學變化に關係することであるから無機化學反應の理解の上に極めて重要である。これに就ては元素の原子價の考が根本をなすからこれを確かにして置く必要がある。

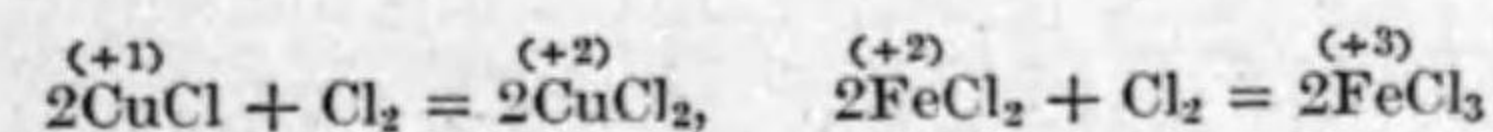
前に無機化合物中に於る元素は大體陰陽の二部分に分ち得ることを述べた(52頁)。今單體の硫黃を例にとると、これは未だ他元素と化合してゐないから原子價を零と見てよい。これが酸素中で燃えて二酸化硫黃を生ずるは狹義に解しても酸化である、即ち



SO₂に於ては酸素原子Oは常に負の2價と考へるから、硫黃原子Sは正の4價である(O=S=O), 即ち硫黃の酸化は硫黃原子の正原子價の増加を意味する。又SO₂が更に酸素と化合してSO₃となつたとすると



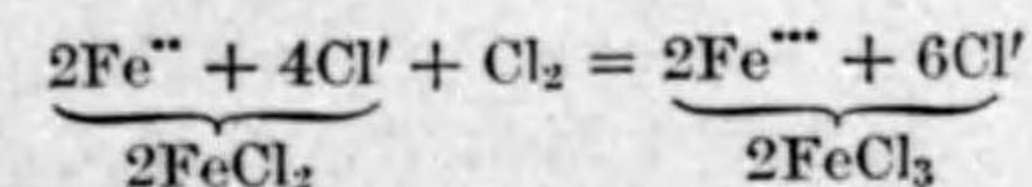
即ちS原子は+4價→+6價に正原子價が増加してゐる。かくの如く一般にある原子の正原子價の増加をその原子の酸化といふ。然し正原子價の増加は必ずしも酸素にのみよらない。故に酸素でなくても酸化を行ひ得ることが分る。例へばハロゲン元素の如き強陰性元素は總て同様に他物質を酸化し得る。鹽化第一銅、鹽化第一鐵に鹽素を作用させると何れも鹽化第二化合物となる。



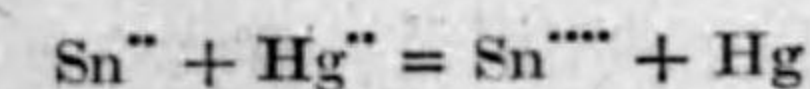
即ち鹽素によつてCu⁽⁺¹⁾, Fe⁽⁺²⁾が酸化されたのであるが、普通には第一化合物が第二化合物に酸化されたといふ。

かかる酸化の定義からも當然分るやうに水溶液の反應に於ては陽イオンの電荷の増加も勿論酸化である。例へばFe²⁺→Fe³⁺又Sn²⁺→Sn⁴⁺の變化は等しく酸化である。

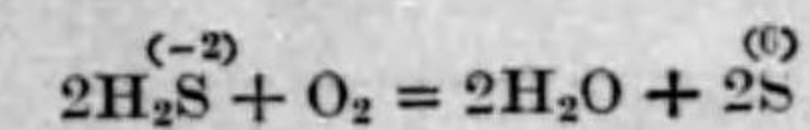
2FeCl₂ + Cl₂ = 2FeCl₃の反應が水溶液で起るとすると



2Fe²⁺が二つの陽電荷を得て2Fe³⁺となる、この二つの陽電荷はCl₂が與へる。そのために中性のCl₂は二つの陰電荷を得て陰イオンとなる。次の如き反應も同様である。

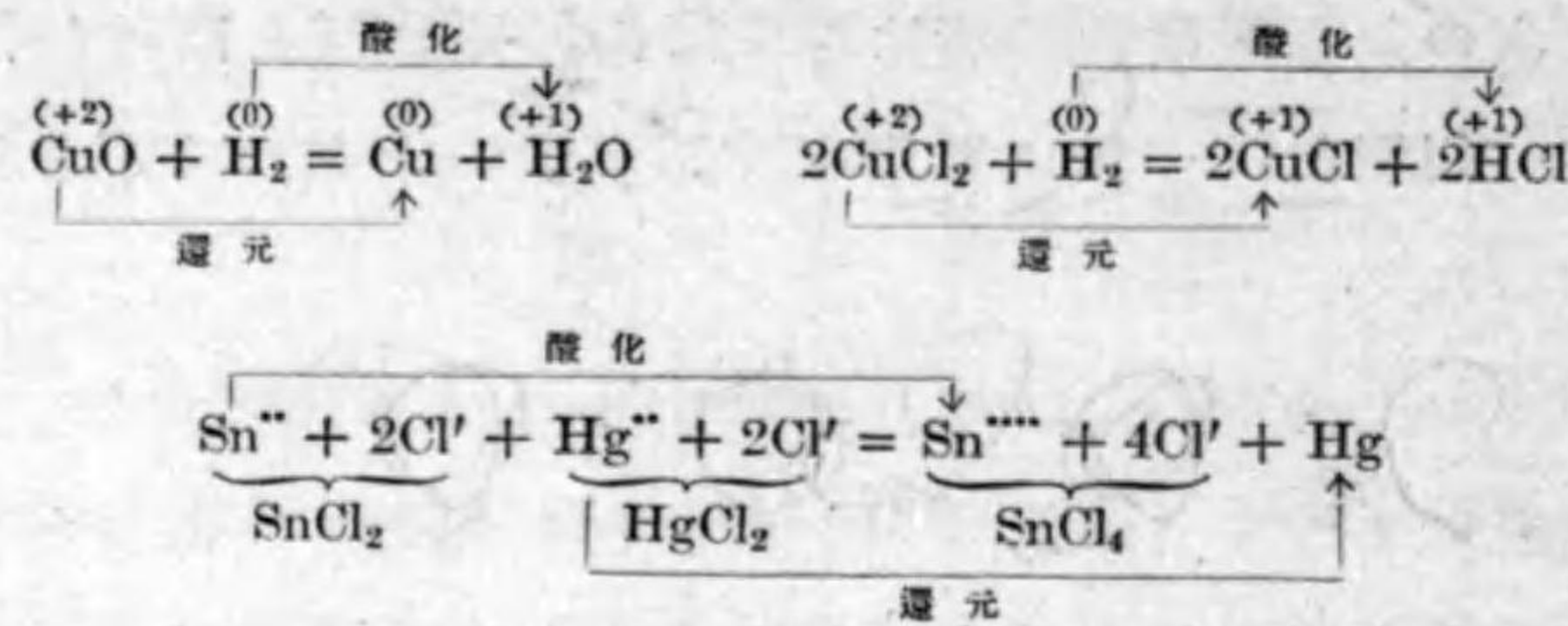


酸化には上述の如く原子の陽性原子價の増加のみでなく、陰性原子價の減少の場合もある。例へば硫化水素の燃焼をとると



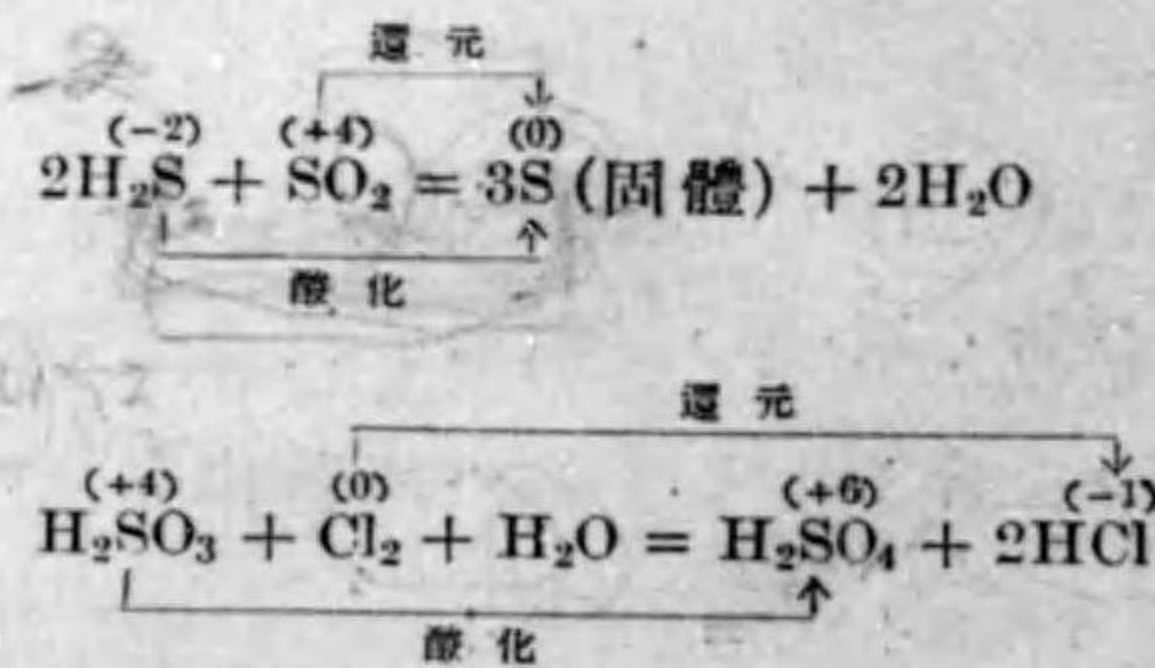
Sの原子價は-2→0に變化し之は同じく酸化である。

酸化の反対は還元である。故に廣義の還元を定義すると還元とはある原子の正原子價の減少又は負原子價の増加を意味する。従てイオン反應の場合には陽電荷の減少又は陰電荷の増加をいふ。次に二三の例を示す。



上例から明かな如く反應に於て酸化劑中のある元素の原子價の變化と還元劑中の元素の原子價の變化とは相等しい。酸化還元の定義より酸化劑とは他の物質に自己の陽電荷を與へ易いもの又は他より陰電荷を奪ひ易いものである。従て自らは陰電荷を餘分に有することとなり即ち還元されることとなる。還元劑とは他へ陰電荷を附與する性質又は他より陽電荷を奪ふ性質のあるもので従て自らは酸化される。

更に酸化還元の説明のため數例を掲げる。



H_2SO_3 に於て H は常に +1 價であるから S は +4 價又 H_2SO_4

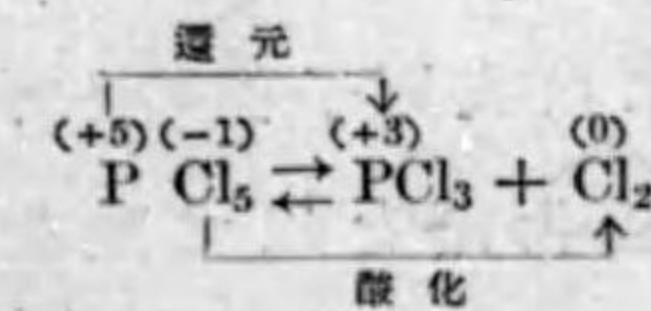
に於ては同様に +6 價なること明かである、これは $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2$ 及び $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$ の如く考へると容易に分る。

一の化學反應は全體として勿論電氣的に中性であるべき故、酸化還元は兩々相携へて起る。酸化還元の際の原子價の變化量は相等しく符號の反対なることは當然である。

化學反應の大部分は酸化還元反應であるが酸化還元に全然關係のない反應も相當にある。これを分類すると次の如き種類となる。

1. 酸と鹽基の反應 $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
 $\text{CuO} + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
2. 鹽の加水分解 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$
3. 酸と鹽の反應 $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$
4. 鹽の複分解(水溶液) $\text{NaCl} + \text{KNO}_3 \rightleftharpoons \text{NaNO}_3 + \text{KCl}$
5. 電解質の電離 $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}'$

電離と異り熱解離には注意を要する、 PCl_5 の解離の如きは酸化還元である。



3. 數種元素の原子價表 酸化還元反應は元素の原子價の變化によるから茲に反應上屢々現れる元素の主な原子價表を掲げる。一の元素が種々の反應の際特に屢々示し易い原子價をその元素の主要原子價とし、下表に於て太活字で示す。表には數種の原子價を示さない元素は略してある。

第 12 表 化學反應に關係多い元素の原子價表

元素名	原子價				
水素 H	+1	} 基本的原子價			
酸素 O	-2				
鹽素 Cl	-1	+1	+3	+5	+7
臭素 Br	-1	+5			
沃素 I	-1	+5			
硫黄 S	-2	+4			
窒素 N	-3	+2	+3	+4	+5
磷 P	-3	+1	+3	+5	
炭素 C	+2		+4		
水銀 Hg	+1		+2		
銅 Cu	+1		+2		
錫 Sn	+2		+4		
クロム Cr	+2		+3		+6
マンガン Mn	+2, +3 (酸化物としてのみ安定), +6 (アルカリ性のみ安定), +7 (酸性, 中性のみ安定)				
鐵 Fe	+2		+3		

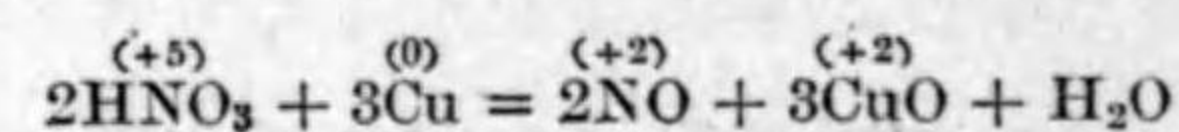
主要原子價の低い場合には高原子價の化合物は酸化作用を行ひ、これを得るには特に酸化劑を以て酸化する必要がある。又主要原子價の高い場合には低原子價の化合物は特に還元劑を用ゐて還元して始めて出来るが、容易に酸化される性質を示す即ち還元劑として作用し得る。

III. 化學方程式

4. 化學方程式の一般論 化學方程式 (Chemical equation, chemische Gleichung(*f*)) は質量不變の定律に基礎を置いて成立つものである、故に反應原系と生成系に於て各元素の原子數は等しかるべきことはいふ迄もない。化學方程式を作ることは化學學修者の困難厄介視する問題の一である。元來化學反應を方程式で示す目的は反應を言葉で述べる煩雜を避け、併せて反應物質の量的關係を明かに示すにある。然し方程式は與へられた物質間に起る不明の反應を教へるものではない。化學學修者が方程式の組立てに困難を感じる場合の一は、如何なる反應が起るか十分理解する事なく直に方程式を作らんとするにある。これ等の人々は物質の化學的性質の理解に尙缺く所があるからで、先づこの方面を更に學修する必要がある。第二には次の如き場合も非常に多い。普通化學反應はその中で主役を演ずる物質に就てのみ述べられる。例へば銅に硝酸を作用させると酸化窒素を生ずるといふ如きである。この場合に硝酸第二銅や水が同時に出来ることに就ては何も述べられてない。故に酸化窒素や硝酸第二銅の化學式を知つてゐてもこの反應の方程式を完成することは相當困難である。更に複雑な反應になると途方に暮れるやうなことも起り得る。又水溶液での反應の場合にも水が反應に與らない場合が多いが、時には與る場合もある。例へば磷と苛性ソーダ溶液を熱して磷化水素の生成する反應では水が反應に入つて來る、これ等も

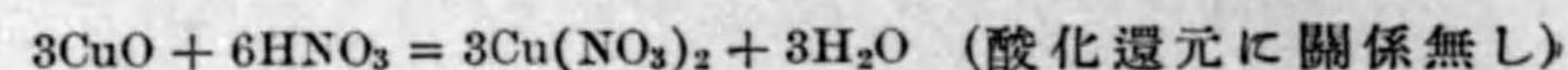
6. 化學方程式作製方針の例示¹⁾ (1) 銅と強硝酸による酸化窒素の發生反應 硝酸 (HNO₃) に於ては N は +5 價であり酸化窒素 (NO) に於ては +2 價である、故にこの反應は銅による硝酸の還元反應なることは明かである。従て銅は酸化されて原子價に變化を生ずることは想像に難くない。

$\overset{(+5)}{\text{HNO}_3} \rightarrow \overset{(+2)}{\text{NO}}$ の變化には 3 當量の還元を必要とする。今 Cu が酸化されるとき $\overset{(0)}{\text{Cu}} \rightarrow \overset{(+2)}{\text{Cu}}$ となる (Cu' とならずに) ことが理解出来る。すると $\overset{(0)}{\text{Cu}} \rightarrow \overset{(+2)}{\text{Cu}}$ に 2 當量の還元力を示す、故に還元酸化の當量數を合致させねばならぬから主要反應として $2\text{HNO}_3 + 3\text{Cu}$ が先づ反應するとせねばならぬ。従て反應式は

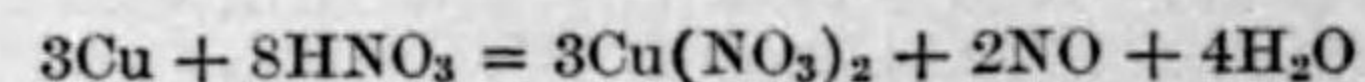


生成系を書く場合に先づ主要生成物の 2NO を第一に書きとる。然るときは +2 價の Cu を生ずるには勢ひ $3\text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ とする外ない(これは又 $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{CuO}$ としても同じである)。上式が出来上れば方程式は七分通り解決したものと見られる。

3CuO は HNO_3 の存在では當然硝酸鹽を作ることは明かであるから



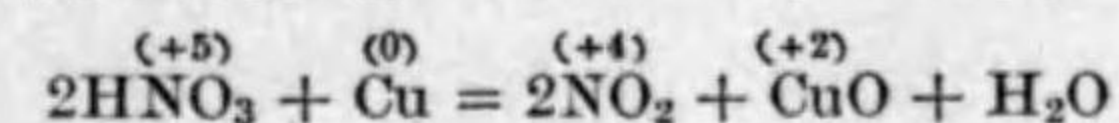
故に兩式を合せて全反應式として



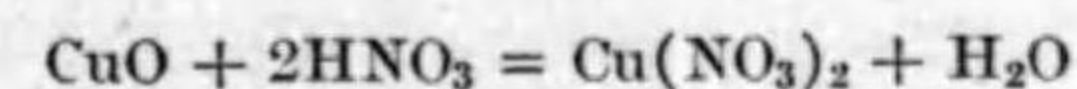
(2) 銅と濃硝酸が作用する場合の NO₂ の發生反應 此場合

¹⁾ 例としては故らに複雑な場合を掲げた。中には中等程度の化學に於て學修されたものもあるが、特に複雑な例で此所で十分に理解することが困難な場合には以下の各章を繰讀すると同時に學修されて差支へない。

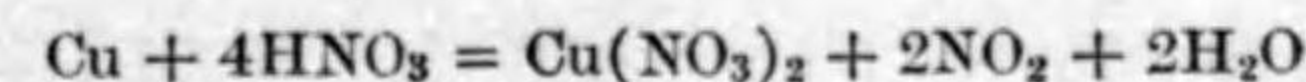
には $\overset{(+5)}{\text{HNO}_3} \rightarrow \overset{(+4)}{\text{NO}_2}$ の酸化力は 1 當量で $\overset{(0)}{\text{Cu}} \rightarrow \overset{(+2)}{\text{Cu}}$ の還元力は 2 當量である、故に當量數の變化の等しい條件から $2\text{HNO}_3 + \text{Cu}$ が作用する反應が主反應である。即ち次式の如くなる



この場合にも 2NO_2 を第一に書くと他は自然上の如くなる。次に前節同様に鹽生成反應が起る。



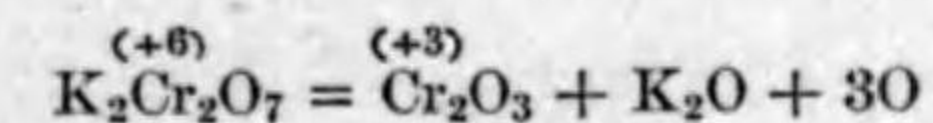
故に全反應として上の二式より



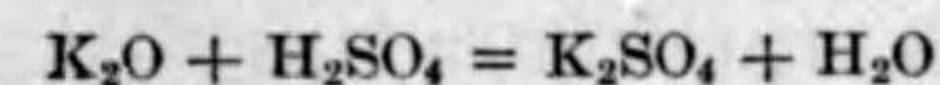
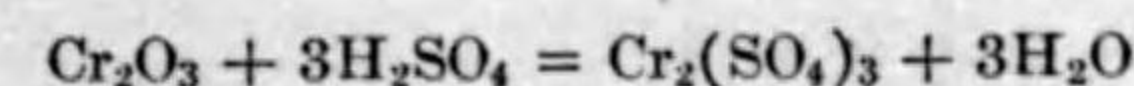
(3) 重クロム酸カリと濃硫酸とを熱して酸素を得る反應

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 中には多數の O 原子があるからこの鹽の分解で酸素を生じ同時に Cr の原子價が低くなることが考へられる。低原子價としては +3 價の Cr が安定なることは一般的事實である。

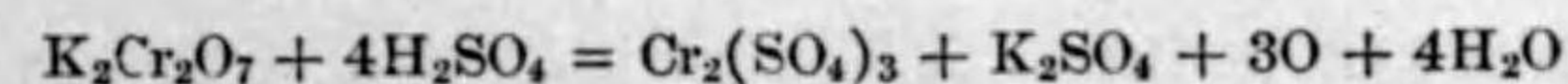
即ち $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 中の $\overset{(+6)}{\text{Cr}}$ が $\overset{(+3)}{\text{Cr}}$ に變る。故に主反應は



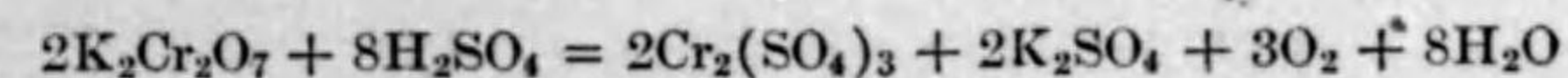
次に Cr_2O_3 及び K_2O は H_2SO_4 により鹽を生成する



故に全反應は



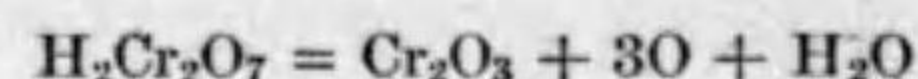
又はこれを 2 倍して



この反應は次の如く考へる方が都合がよい。 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ に H_2SO_4 が作用すると、次の反應により $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ なる酸を生ずる。



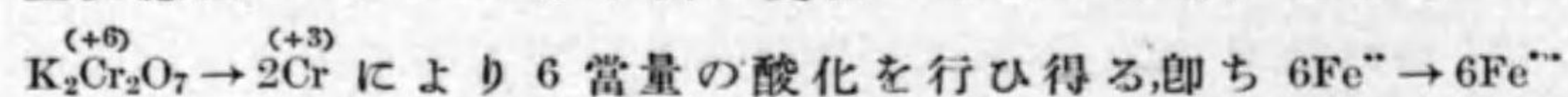
次に $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の分解を考へる(この酸は水溶液のみで安定).



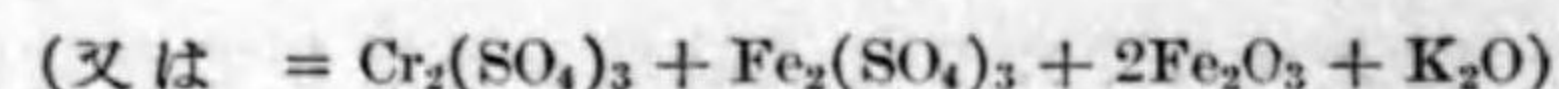
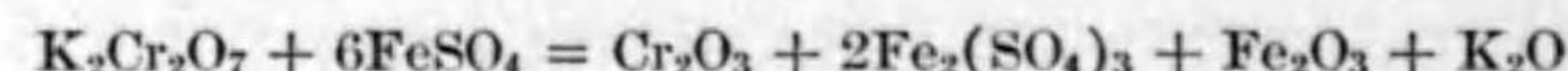
更に $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

(4) 硫酸溶液で重クロム酸カリによる硫酸第一鐵の酸化

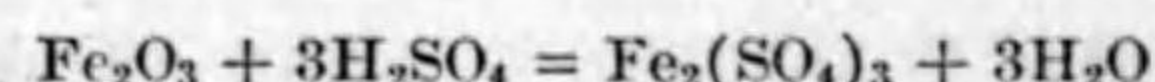
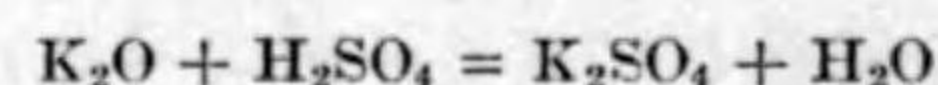
主反應は Cr と Fe の原子價の變化にあること明かである.



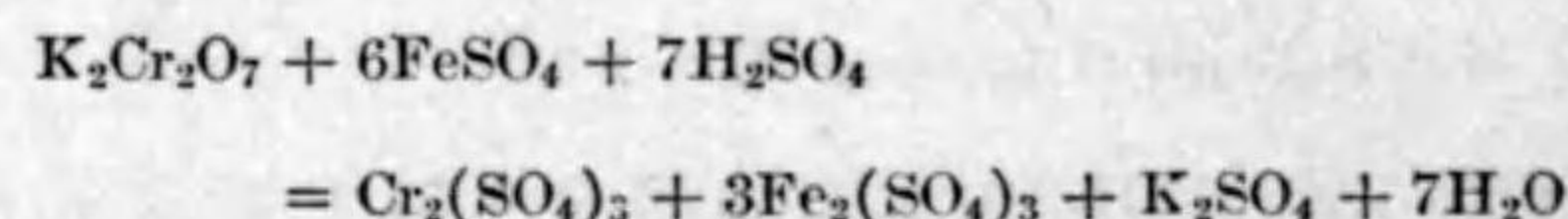
とすることが出来る故に主反應は



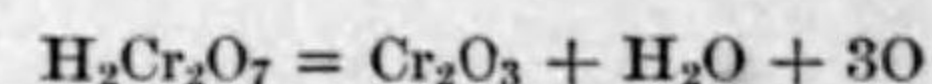
次に $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$



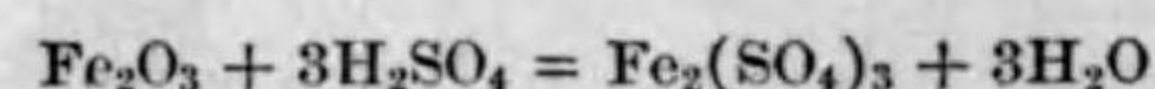
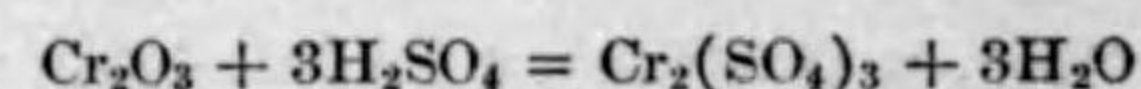
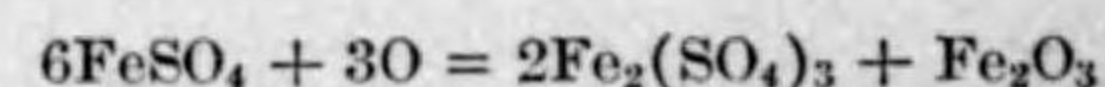
故に全反應は



又は (3) に於る如く次の如く考へてもよい.

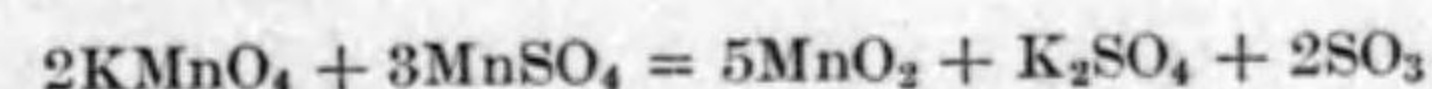


3O が 6 當量の酸化を行ふ故に



(5) 過マンガン酸カリと硫酸第一マンガンの兩水溶液の反

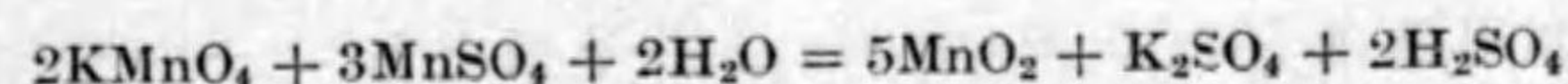
應. この場合には $\overset{(+7)}{\text{KMnO}_4}$ の +7 價の Mn と $\overset{(+2)}{\text{MnSO}_4}$ の +2 價の Mn とが互に作用して酸化還元を行ひ、兩方共中間の +4 價の Mn となる. 此際 Mn^{+++} イオンは不安定であるから MnO_2 又は $\text{Mn}(\text{OH})_4$ として沈澱すべきである. $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnO}_2$ に於て酸化力は 3 當量又 $\text{MnSO}_4 \rightarrow \text{MnO}_2$ に於る還元力は 2 當量であるから $2\text{KMnO}_4 + 3\text{MnSO}_4$ が先づ反應する.



次に當然下記の反應が起るべきことは明かである.

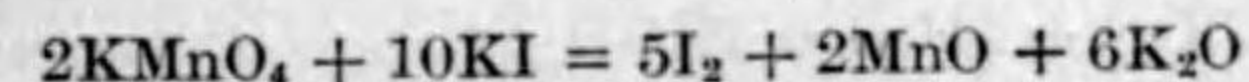


故に全反應として

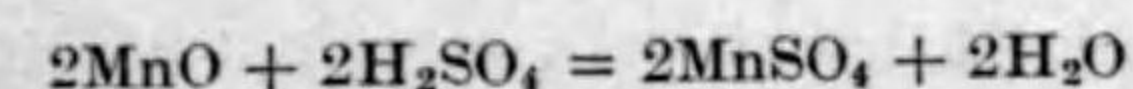


即ちこの場合には水が反應に與ることが分り、又硫酸を生ずることも明かとなる.

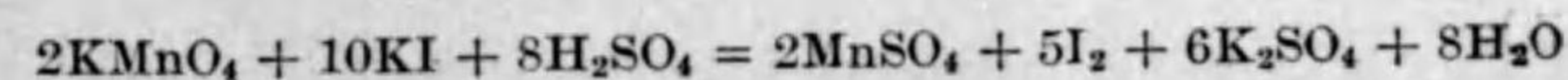
(6) 硫酸溶液に於て過マンガン酸カリによる沃化カリの酸化 酸性溶液で安定な Mn の低原子價は +2 價である、故に $\overset{(+7)}{\text{KMnO}_4} \rightarrow \overset{(+2)}{\text{Mn}}$ に於て 5 當量の酸化を行ひ得る. $2\overset{(-1)}{\text{KI}} \rightarrow \overset{(0)}{\text{I}_2}$ に於て 2 當量の酸化力を要する故に當量數を合致させると反應は



次に常の如く酸が作用する.



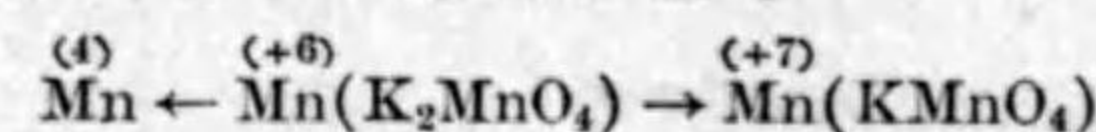
故に全反應として



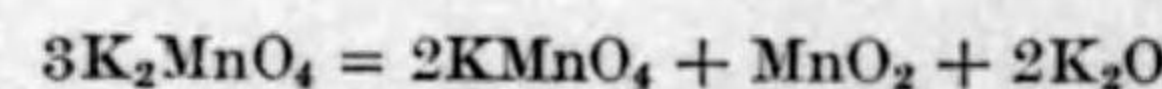
(7) マンガン酸カリが水溶液で過マンガン酸カリに變ずる

反應 $\overset{(+6)}{\text{K}_2\text{MnO}_4} \rightarrow \overset{(+7)}{\text{KMnO}_4}$ となるには必ず同時に +6 價よりも低級の Mn 化合物を生ずることが必要である、即ち K_2MnO_4 の自働酸化還元反應である。Mn の低原子價のものとしてはこの場合には酸は存在しないから Mn^{2+} の如きは考へられぬ、勢ひ $\overset{(+2)}{\text{MnO}}$, $\overset{(+3)}{\text{Mn}_2\text{O}_3}$, $\overset{(+4)}{\text{MnO}_2}$ (總て水酸化物と考へてもよい) の如きものが想像される。その何れが生ずるかは常識的に最も普通の MnO_2 を生ずると考へてよいが、更に合理的には次の方針により定める。

自働酸化還元の原理。 一般にある原子價の原子が自働酸化還元により更に高原子價と低原子價のものになる場合には、元の原子價のすぐ次の高低兩原子價をとるのが常である。この原理の應用例は可なり多い。Mn は原子價として +2, +3, +4, +6, +7 を示すからこの原理に基き

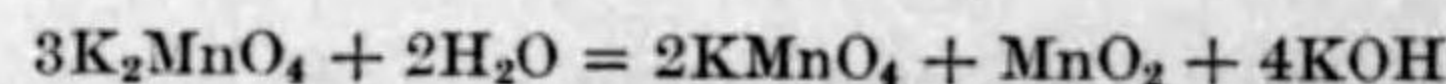


となるべきである。 $\overset{(+6)}{\text{K}_2\text{MnO}_4} \rightarrow \overset{(+4)}{\text{Mn}}$ で 2 當量の酸化を行ひ得るから $2\text{K}_2\text{MnO}_4 \rightarrow 2\text{KMnO}_4$ の酸化を行ふことが出来る。従て主反應式は



次に $2\text{K}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{KOH}$

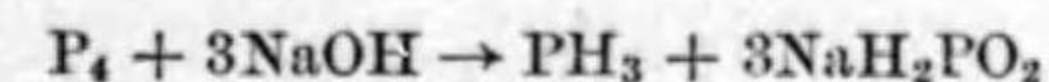
故に全反應式は



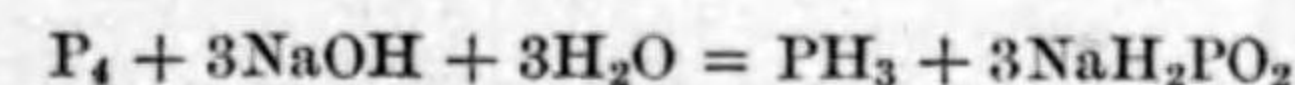
即ちこの變化は加水分解反應で、同時に反應によりアルカリを生ずることも分る (Na_2CO_3 や KCN の加水分解と大に趣きを異にする)。

(8) 燐と苛性ソーダ溶液を熱して燐化水素の生ずる反應。

$\text{P} \rightarrow \overset{(-3)}{\text{PH}_3}$ の還元反應の起るためには上例と同様に燐の酸化が同時に行はれることを必要とする。燐は -3, +1, +3, +5, の原子價を示すから、上述の原理によりこの場合には $\overset{(-3)}{\text{PH}_3} \leftarrow \overset{(+1)}{\text{P}} \rightarrow \overset{(+3)}{\text{P}}$ となるべきである。アルカリ性溶液で +1 價の燐化合物は次亜燐酸ソーダ NaH_2PO_2 (H_3PO_2 は一鹽基酸) のみである。 $\text{P} \rightarrow \overset{(-3)}{\text{PH}_3}$ で 3 當量の酸化を行ひ得るから $3\text{P} \rightarrow 3\text{NaH}_2\text{PO}_2$ とすることが出来る。故に次の反應が是非成立することが必要である。



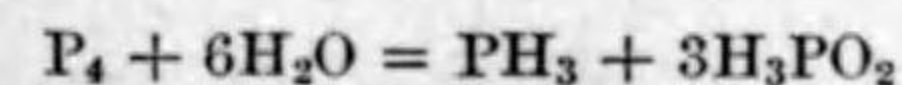
然るにこの反應では丁度 $3\text{H}_2\text{O}$ が反應系で不足するから、従て反應式は



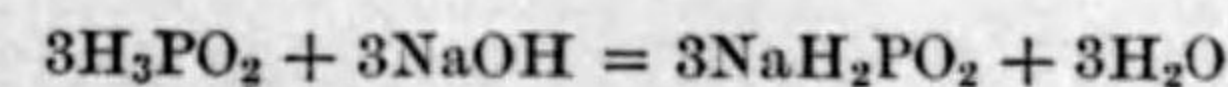
即ちこの反應には NaOH 以外に H_2O が與かることも分る。

この反應は又次の如く考へてもよい。

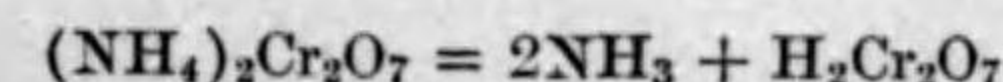
先づ燐と水とが作用して上の原子價變化の酸化還元を行ふ。



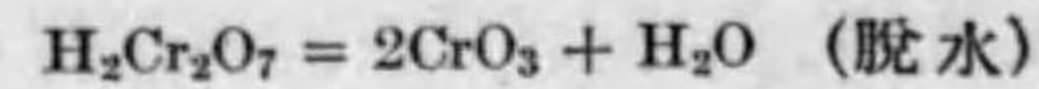
次に H_3PO_2 がアルカリで中和される。



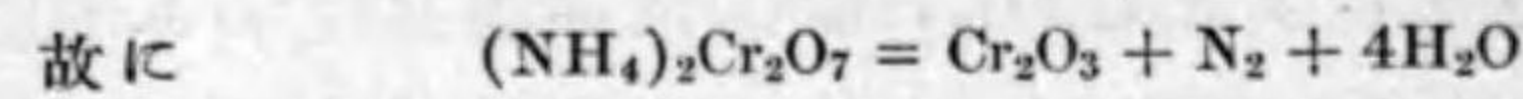
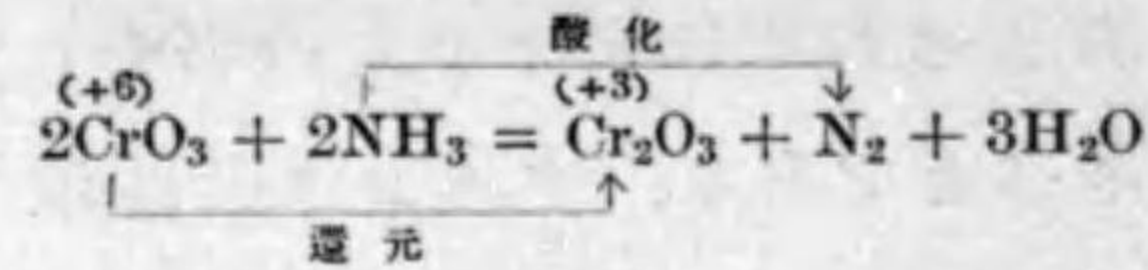
(9) 重クロム酸アンモニウムの熱分解反應 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ は NH_4Cl と同形式の鹽である。 NH_4Cl は熱により $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ に分解する如く、この場合にも同様の分解を考へてよい、即ち



$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ は水溶液に於てのみ存する酸なることを知つてみるとすると、これは直ちに先づ分解する。



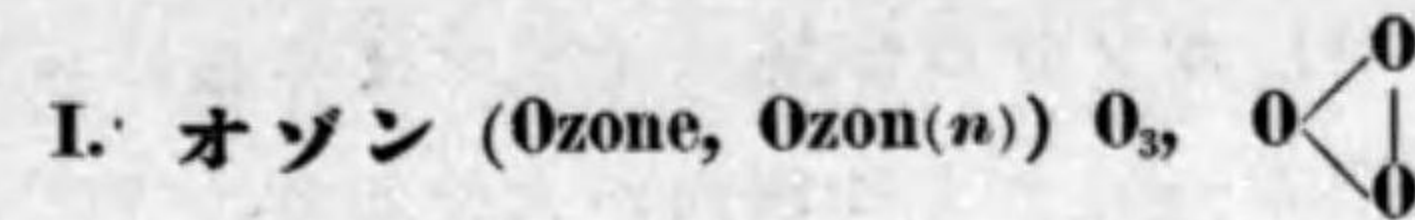
CrO_3 は強力な酸化剤であるから NH_3 を酸化する。



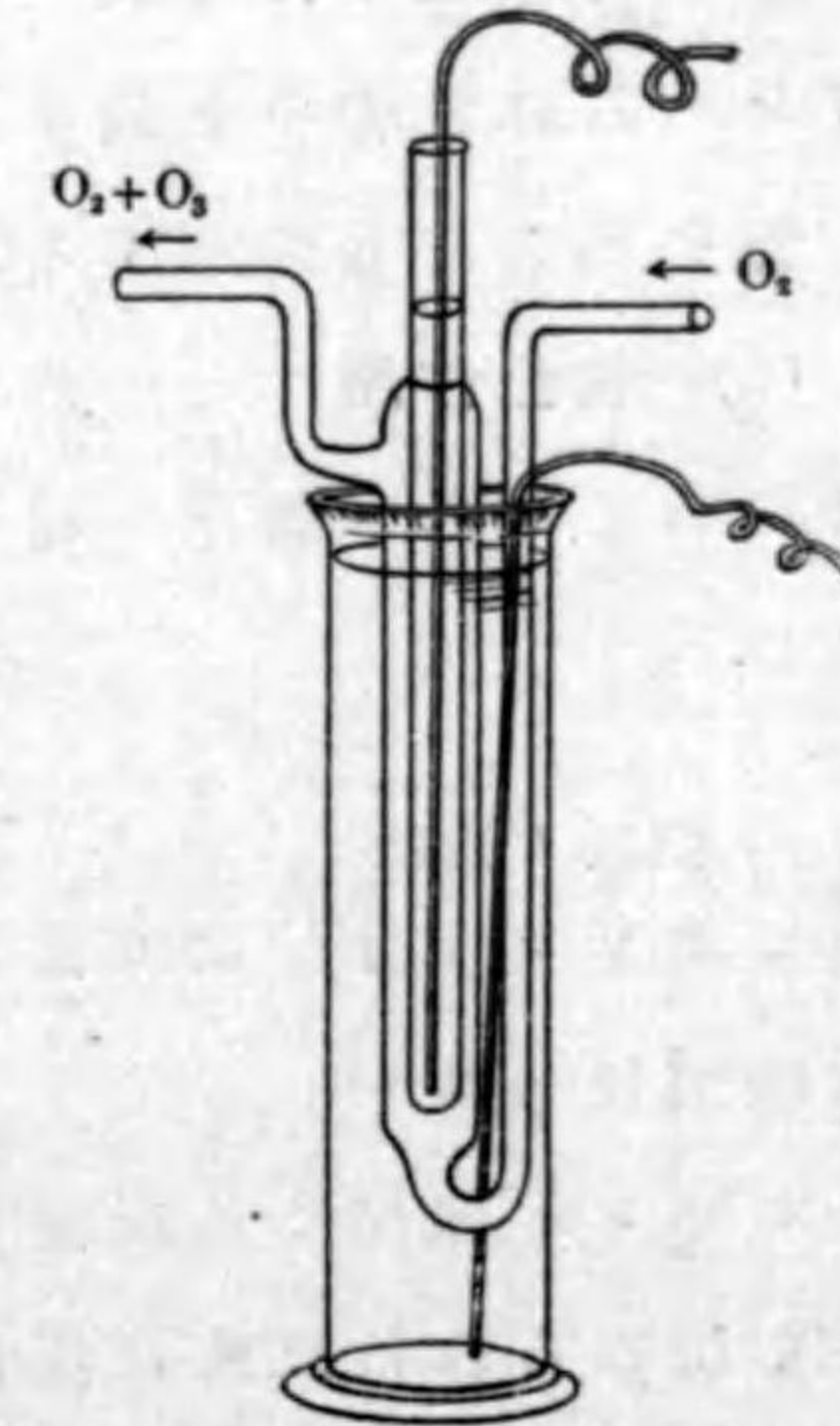
以上各種の例に就て如何に方程式を取扱ふべきかの方針を説明した。特に複雑な例のみを示したのはかかる複雑な反応でもこの方針により容易とはいひ難くとも、合理的にその方程式を完成し得ることを示さんがためである。この方針により主要原子の原子價の變化を考へ、酸化還元の當量を合致させた主要反應方程式を第一に作り、次に第二義的の反應式を作るやうにし、最後に全部を組合せて式を完成すればよい。この方法は迂遠の如くであるが、實は最も確實合理的の方法である。最後に注意すべきは上述の如く反應を分解して考へることは全反應方程式を合理的に導く手段であつて、反應が實際かくの如き徑路を経て行はれると解する必要はない點である。

第十章

オゾン及び過酸化水素

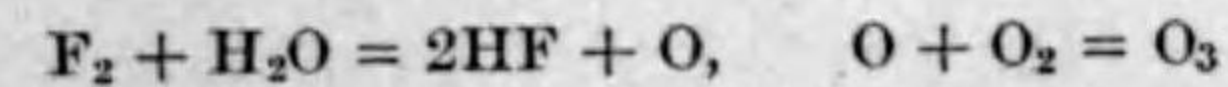


1. 製法 (1) 無聲放電による法 オゾンは活性酸素ともいふべきもので遊離酸素にエネルギーを與へて始めて生成する。乾いた酸素を第17圖の如き兩電極を挿入せる二重壁硝子装置の中を通し、兩極間に感應コイルを連結して高電壓を以て無聲放電を行はせると酸素の一部分はオゾン化する。體積で10%以上のオゾンを含むものを得ることが出来る。

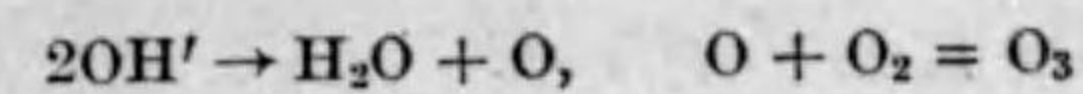


第17圖
無聲放電装置

(2) 酸素原子が反應により化合物から遊離する場合、即ち發生機の酸素を生ずる場合に一部分はオゾンとなる反應が起る。例へば水に弗素を作用させる場合の如きである。

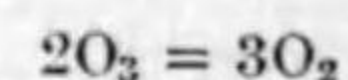


又稍濃厚な硫酸を表面積の小さい白金陽極を以て電解する場合に、陽極から發生する酸素はオゾンを含む。



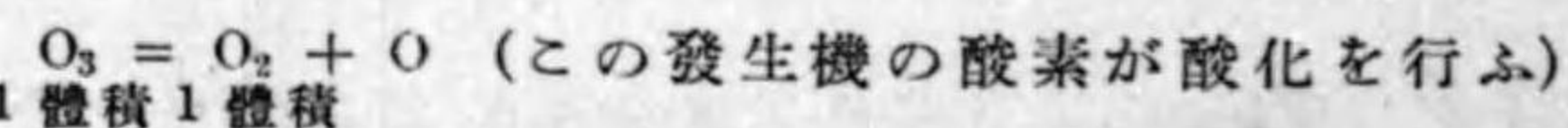
(3) 黄燐の空気中に於る酸化で生ずるが、これは寧ろこの酸化の際に伴ふ燐光の短波長の光エネルギーにより酸素がオゾンとなるものと考へられる。

2. 性質 (1) オゾンの分解 オゾンは容易にエネルギーを出して酸素とならんとする傾向が大である。



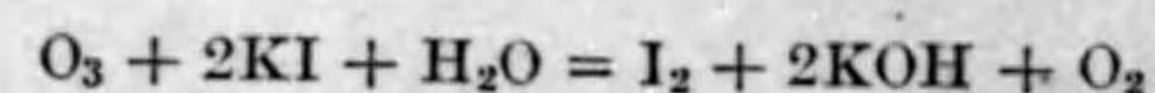
然し常温に於てはこの変化の速度は著しくない。觸媒の存在では容易に起り得る、例へばオゾンを含める酸素を二酸化マンガンを入れた管中を通すとオゾンは完全に分解する。又熱した管を通して分解する(反応速度と温度との関係252頁)。

(2) 酸化作用 この作用は上述のオゾンの分解し易い性質に基いてゐる。酸化の場合のオゾンの分解は次の如く考へられる。

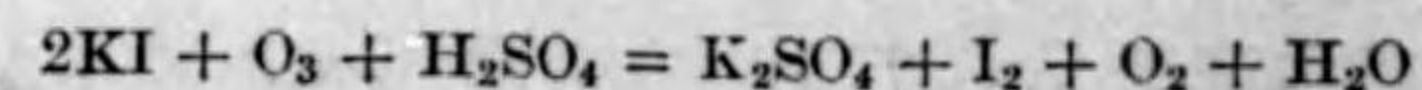


1 體積 1 體積
従てオゾン1分子は2當量の酸化を行ひ、又酸化の際氣體の體積は變化しない。

オゾンを検出する反應もこの酸化作用に基いてゐる。最もよく用ゐられる反應は沃化カリ溶液に作用して沃素を遊離する反應である。



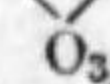
沃素は加へられた澱粉で青色を呈する。酸性溶液の場合には、



この反應は鋭敏であるが、他の酸化劑例へば過酸化水素、鹽素、過酸化窒素等も同様の反應を呈する。

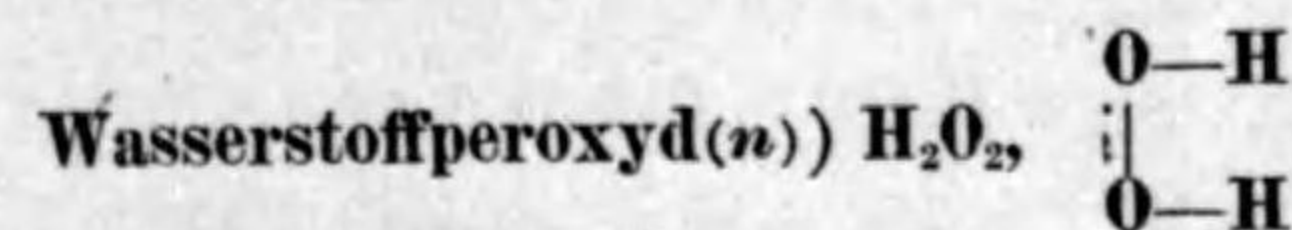
銀板にオゾンを吹きつけると過酸化銀の生成により暗青黒色を呈する、これは熱すると不安定で完全に分解する。

應用 オゾンの應用もその酸化作用による。上水道水の殺菌に用ゐられ、又有機化學に於て炭素間の二重結合の位置の決定に用ゐられる。オゾンが $>\text{C}=\text{C}<$ の如き結合を有する化合物に作用するとオゾナイド (Ozonide) $>\text{C}-\text{C}<$ を生ずる。

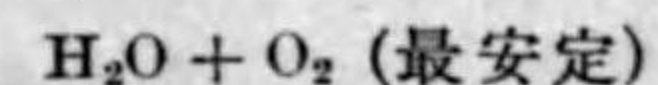
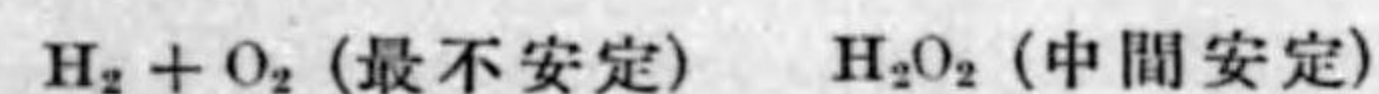


同素體 (Allotrope, Allotrop(n)) オゾンと單體酸素との如く同一元素より成り、その有するエネルギーの量を異にし、物理的及び化學的性質の異なる物質を同素體と稱する。¹⁾

II. 過酸化水素 (Hydrogen peroxide,



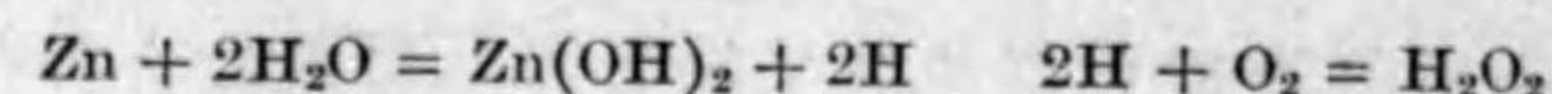
3. 過酸化水素の生成 (1) 水素及び酸素原子よりなる系の安定度を比較すると次の如くである。



故に水素を燃焼した場合に普通主として最安定の水蒸氣を生ずるが、然し過酸化水素も極少量は生成する。高温で過酸化水素は不安定であるから、急に冷却する必要がある。例へば水素の焰を氷に吹きつけると水中に微量の過酸化水素を生成する。

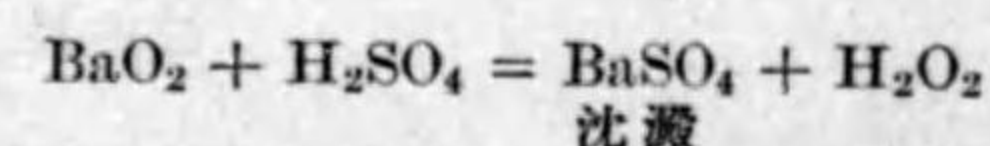
¹⁾ 同素體を生ずる現象を同素 (Allotropy, Allotropie(f)) と云ふ。

(2) 発生機の水素が酸素に作用する場合には常温に於て過酸化水素を生ずる。例へば亜鉛粉又は亜鉛アマルガムと酸素と水とを強く振盪すると過酸化水素の少量を生ずる。



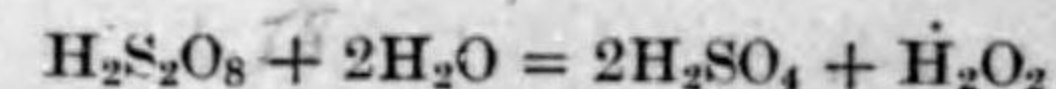
又適當の状況に於て稀硫酸を電解する場合に陰極表面に酸素を通すと過酸化水素が出来る。然しその量は多くはない。

(3) 過酸化水素は極めて弱い酸であるが鹽を生ずる、これは高温に於て作られる。例へば過酸化ソーダ (Na_2O_2)、過酸化バリウム (BaO_2) の如きがそれである。これ等の過氧化物 (Peroxide, Peroxyd(n)) は薄い酸で容易に分解して弱酸の過酸化水素を遊離する(強酸で弱酸の鹽が分解されることは一般的現象で屢々利用される)。この方法は工業的にも用ゐられる。

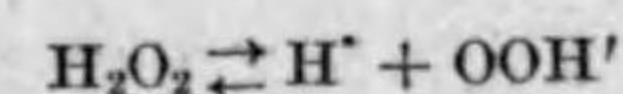


この稀薄水溶液を減壓蒸溜して濃厚な過酸化水素溶液が得られる。

(4) 現在用ゐられる工業的方法では強硫酸を電解すると陽極で酸化が起り過硫酸($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$)を生ずる(188頁)。この溶液を熱すると加水分解して過酸化水素を生ずるからこれを蒸溜する。

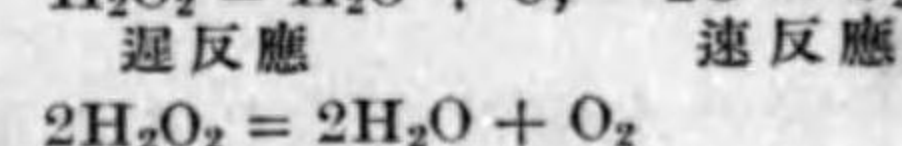
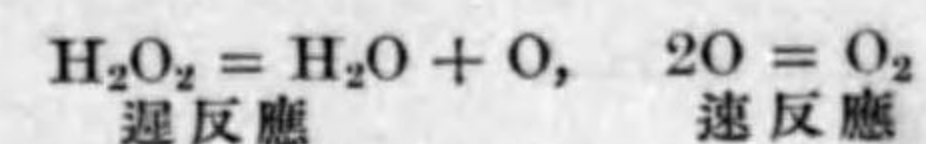


4. 性質 過酸化水素は普通3% (重量)の水溶液として販賣される。又濃厚なものは30%のものもある、これを Perhydrol と稱する。純粹のものは無色の液體である。過酸化水素は水溶液で極めて僅かに電離する。

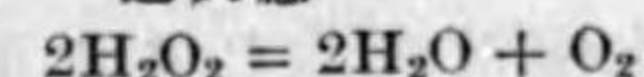


化學的性質としては次の諸點に注意すべきである。

(1) 分解 既述の如く過酸化水素は水酸素系に比して不安定系であるが、水溶液ではその分解速度は遅い。

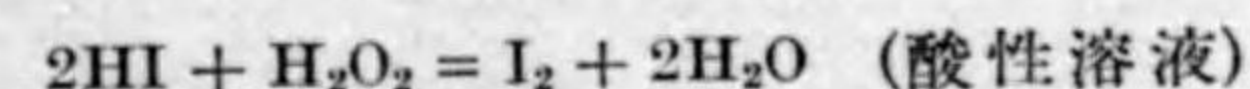
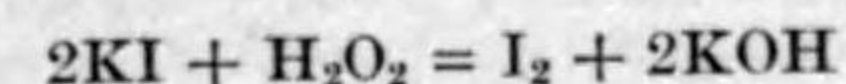


故に



この分解は觸媒の存在で大に促進される。例へば二酸化マンガ、白金の膠狀溶液(280頁)等で促進される。又水酸イオンもこの分解を速める、故にアルカリ性溶液は分解し易い。反對に水素イオンは分解速度を小とする(イオンの接觸作用)。

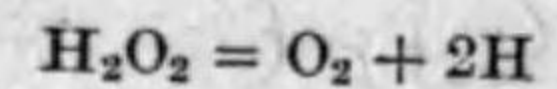
(2) 酸化作用 上の分解し易い性質に基き過酸化水素は他の物質に對してその発生機の酸素で酸化作用を行ふ。その酸化は1分子に就て2當量であることも明かである。オゾンと同様沃化カリ溶液から沃素を遊離する。



有機色素のリトマス、藍青等の溶液の脱色及び工業上諸物質の漂白殺菌等も皆過酸化水素の酸化作用による(亞硫酸の場合の如く還元による漂白もある)。

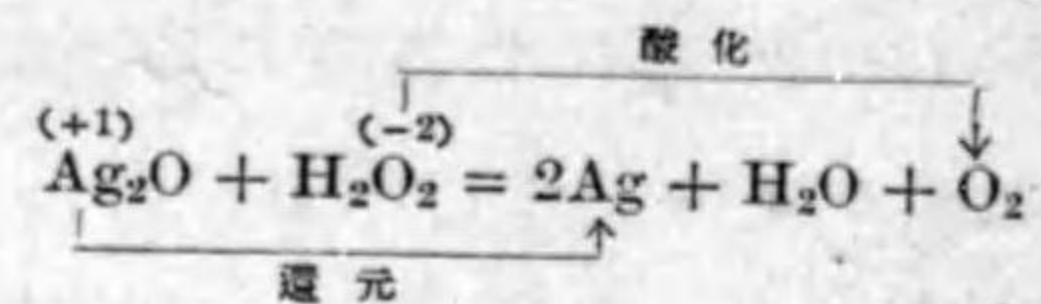
検出法 これも酸化作用に基く。重クロム酸カリの硫酸酸性溶液(これは重クロム酸 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を含む)は極稀薄な過酸化水素により深青色の過クロム酸を生ずる。この酸は不安定で酸素を發して分解するが、エーテルと振盪するとこれに溶けて暫時存在する。これは過酸化水素の鋭敏な検出反應である。

(3) 還元作用 過酸化水素は又反對に還元作用を行ふことがある。この作用は過酸化水素が

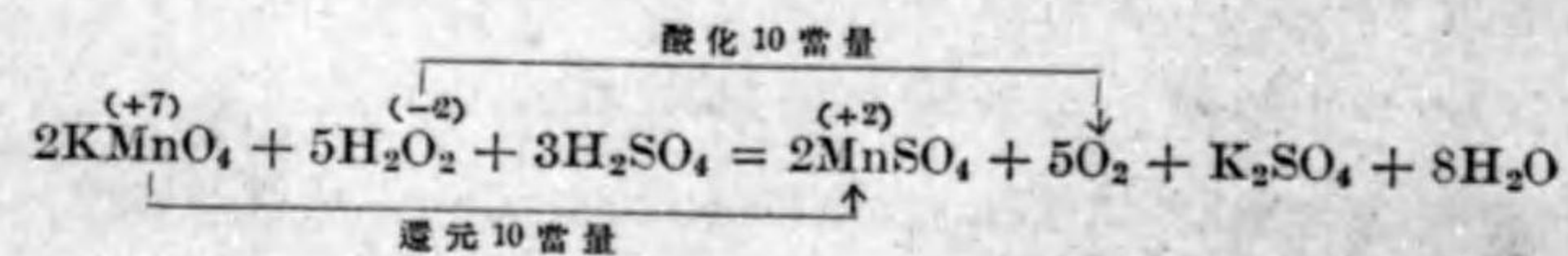


の如く分解して行ふと考へるとよい。従て常に酸素1分子を發生し、又2當量の還元を行ふ。

酸化銀を過酸化水素の水溶液に入れると激しく酸素を發して銀を沈澱する。



過酸化水素を過マンガン酸カリの硫酸酸性溶液(紫色)に作用させると、過マンガン酸カリは還元されて脱色し酸素を發生する(21頁)。



欠

弗素を除いた他の元素は又陽原子價を示し易く、最高 +7 價に達する中間に種々の價をとること第17表の如くである。

ハロゲン元素の主なる化學反應を理解する上に重要な性質はその酸化作用の強いことである。これは陰電荷をとつて陰イオンに變ぜんとする傾向の大きなことに基く。従て酸化力は弗素が特に大で、鹽素これに次ぎ、臭素は更に少しく弱く、沃素はこれ等より遙かに弱い。弗化水素は弱酸であるが他のハロゲン化水素は最強酸である。

第 17 表 ハロゲン元素の原子價

元 素	主要原子價	陽 原 子 價 (主なるもの)				
弗 素	-1					
鹽 素	-1	+1	+3	(+4)	+5	+7
臭 素	-1	+1			+5	
沃 素	-1	+1			+5	

このことに基く。従て酸化力は弗素が特に大で、鹽素これに次ぎ、臭素は更に少しく弱く、沃素はこれ等より遙かに弱い。弗化水素は弱酸であるが他のハロゲン化水素は最強酸である。

II. 弗素 (Fluorine, Fluor(n)) F

原子番號 = 9, 原子量 = 19.000, 分子式 = F₂, 原子價 = -1.

製法 弗素は最強陰性元素であるから他の元素との結合極めて強固である。故に化學的方法で弗素をその化合物の解により得ることは成功しない。又化合物の水溶液から電により遊離せんとしても水の水酸基イオンの方が遙かにし易い ($4OH' \rightarrow O_2 + 2H_2O$) から弗素は得られない。近年、発見者の Moissan (モアサン)(佛)による無水の液體弗化水、弗化カリを溶解して傳導性を與へたものを白金イリヂウムで低温で電解する方法が用ゐられた。

欠

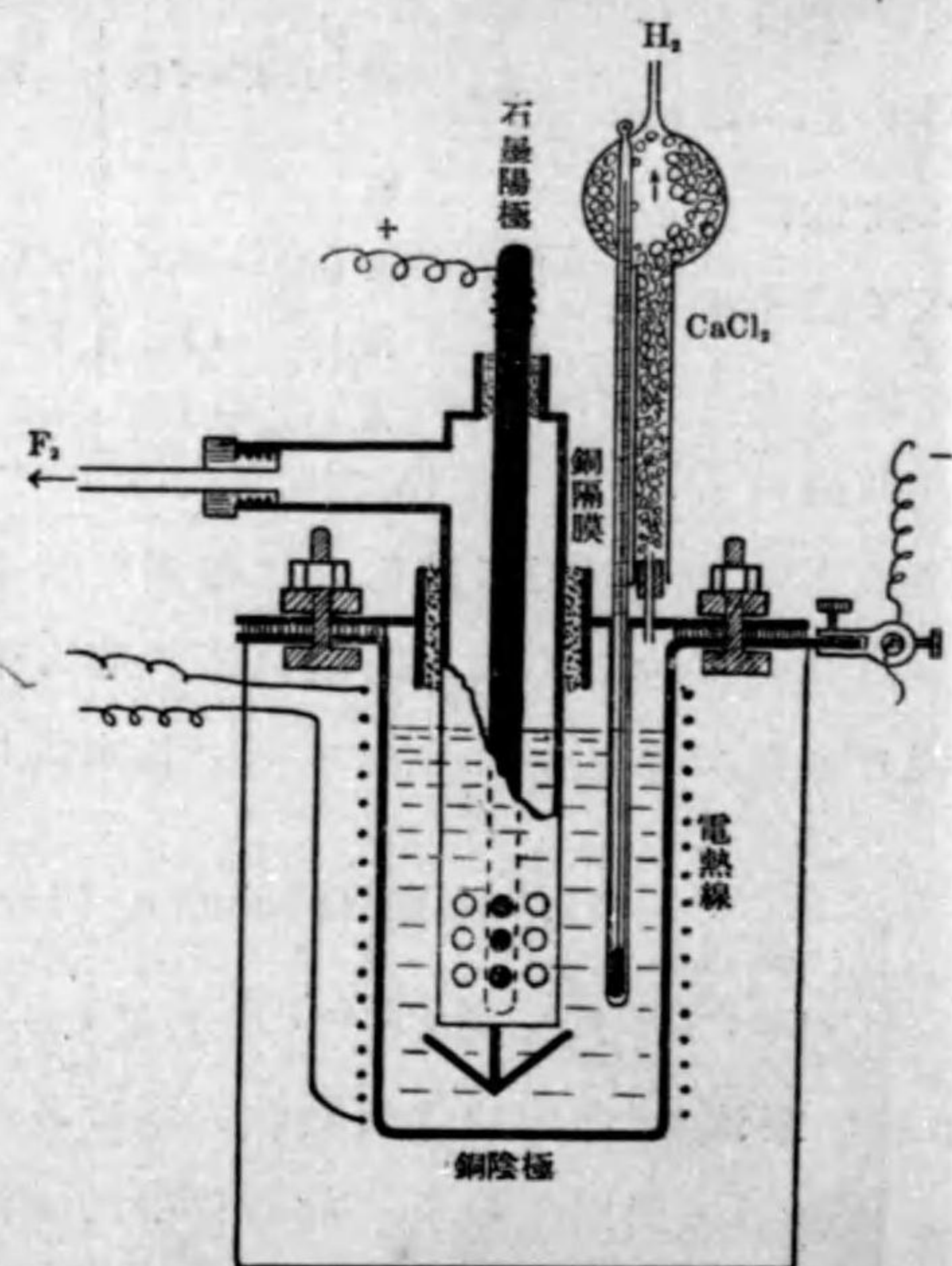
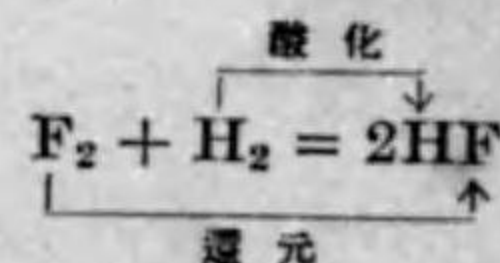


然し現在では熔融した酸性弗化カリ (KHF_2) を石墨陽極と銅陰極(銅電解槽)を以て電解して得られる。温度は約 250° である。この方法は世界大戦中米國に於て Argo, Mathers, Humiston 及び Anderson 四氏の発見せる方法である。(1919 年發表)。第 26 圖は Argo 法による電解装置で著者の研究室で用ゐてゐるものである。

$KHF_2 (= KF \cdot HF)$ を電解する場合に實際電解されるものは HF であるから反應は Moissan の場合と同様で KF は後に残る。

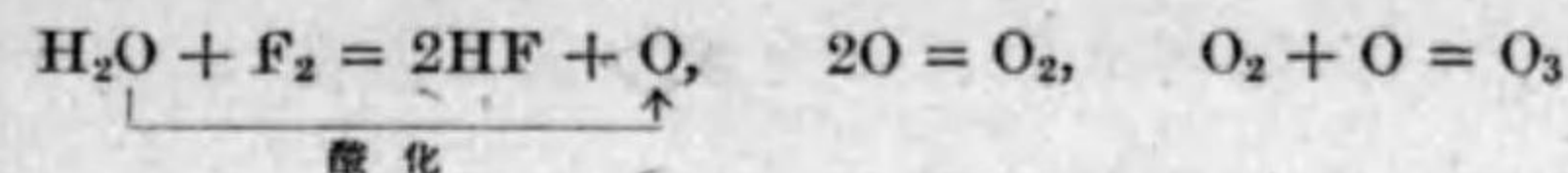
2. 性質 弗素の最も著しい性質はそ

の酸化作用である。例へば水素とは激しく反應する。

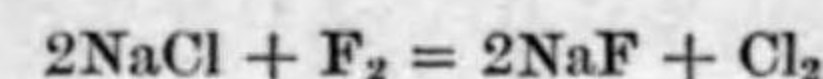


第 26 圖
Argo 法による弗素製造電解装置
(著者研究室用)

又弗素を水に通すと弗化水素を生じ酸素を遊離する、この際多量のオゾンを生ずる。



又鹽化物の溶液に作用すると鹽素を遊離する。



以上は何れも弗素の酸化作用である。弗素は多くの金属とも高温で化合し易い。白金銅、マグネシウムの如きは餘り高温でなければ作用されない。後二者は弗化物の薄層を生じて保護されるからである。弗素の電解槽としてマグネシウムは銅よりも適當であるといふ。

III. 鹽素 (Chlorine, Chlorine) Cl

原子番號 = 17, 原子量 = 35.457, 分子式 = Cl_2

原子價 = -1, +1, +3, (+4), +5, +7.

3. 製法 鹽素は弗素に次ぐ活性の元素であるから天然に存在しない。鹽素を得る化合物としては最も多量に存する食鹽及びこれから容易に得られる鹽酸を用ゐるは當然である。これ等の化合物に於る -1 價の鹽素を酸化すればよい、然しそれには十分強力な酸化方法が必要である。

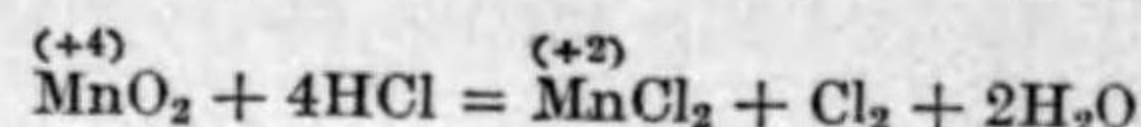
(1) 電解による酸化 食鹽水溶液を炭素陽極を以て電解すると陽極に於て鹽素を發生し、陰極では水素を發し苛性ソーダの水溶液を生ずる。故に電解は陰陽兩極を適當なる方法で分離して行はれる(苛性ソーダの工業的製法。鹽素は副産物)(299 頁)。

陽極 $2Cl^- \rightarrow Cl_2$

陰極 $2H^+ \rightarrow H_2$ ($2OH^- + 2Na^+$ が溶液中に残る)

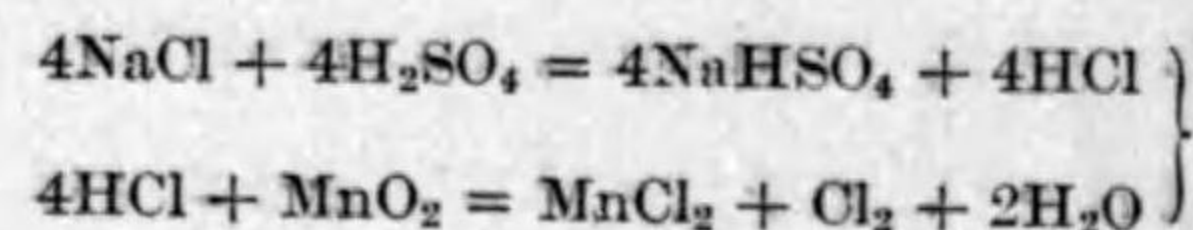
鹽酸の水溶液の電解も同様に鹽素、水素を發生する。

(2) 酸化剤による鹽酸の酸化 (2a) 二酸化マンガンのによる酸化。濃鹽酸を二酸化マンガンの熱すると鹽素を發生する(實驗室法)。

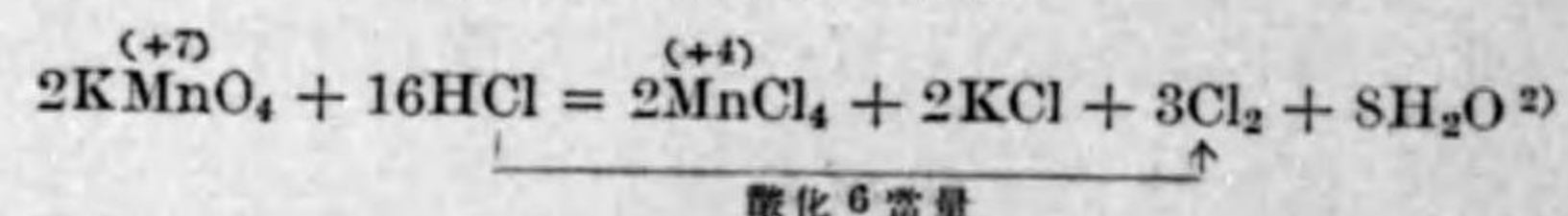


此際 MnO_2 は 2 當量の酸化を行ひ $2HCl \rightarrow Cl_2$ の酸化が起る。¹⁾ この反應は MnO_2 に限らない、他の酸化力ある金屬酸化物も同様の反應を行ひ得る(382, 423 頁参照)。

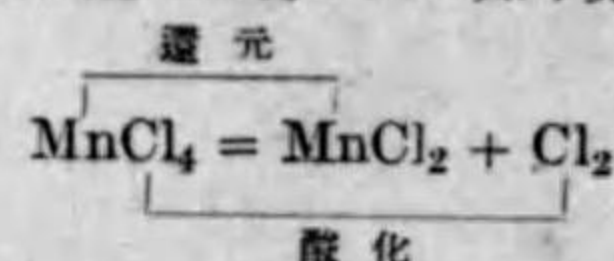
鹽酸は食鹽と強硫酸とから容易に生ずるから、この二者を二酸化マンガンの熱してもよい。



(2b) 前項では MnO_2 の +4 價のマンガンの酸化力を利用したが、更に高い +7 價の Mn 即ち過マンガン酸カリを用ゐると一層都合がよい。これの結晶の上に徐々に濃鹽酸を滴下すると鹽素を發生する(實驗室的、第 27 圖)。

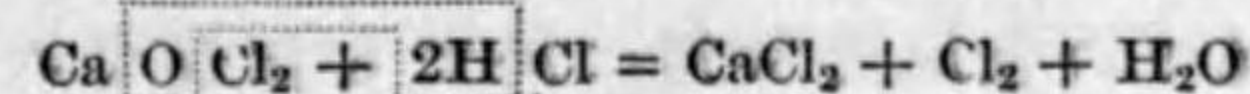


¹⁾ 此反應の機構 (Mechanism, Mechanismus(m)) に就ては低温で $MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O$ なる酸化還元に関係のない反應を生じ、熱すると $MnCl_4$ は不安定で分子内酸化還元を行ひ次の如く分解する。

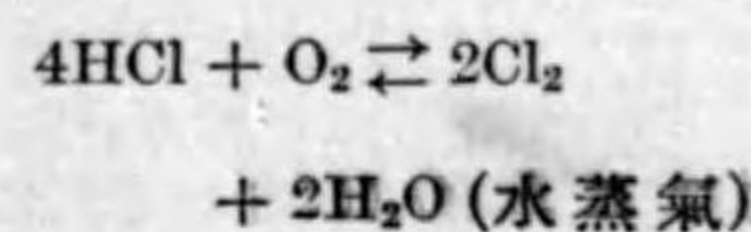


²⁾ 熱した場合には更に $MnCl_4$ も分解して Cl_2 を出す $2MnCl_4 = 2MnCl_2 + 2Cl_2$ 。

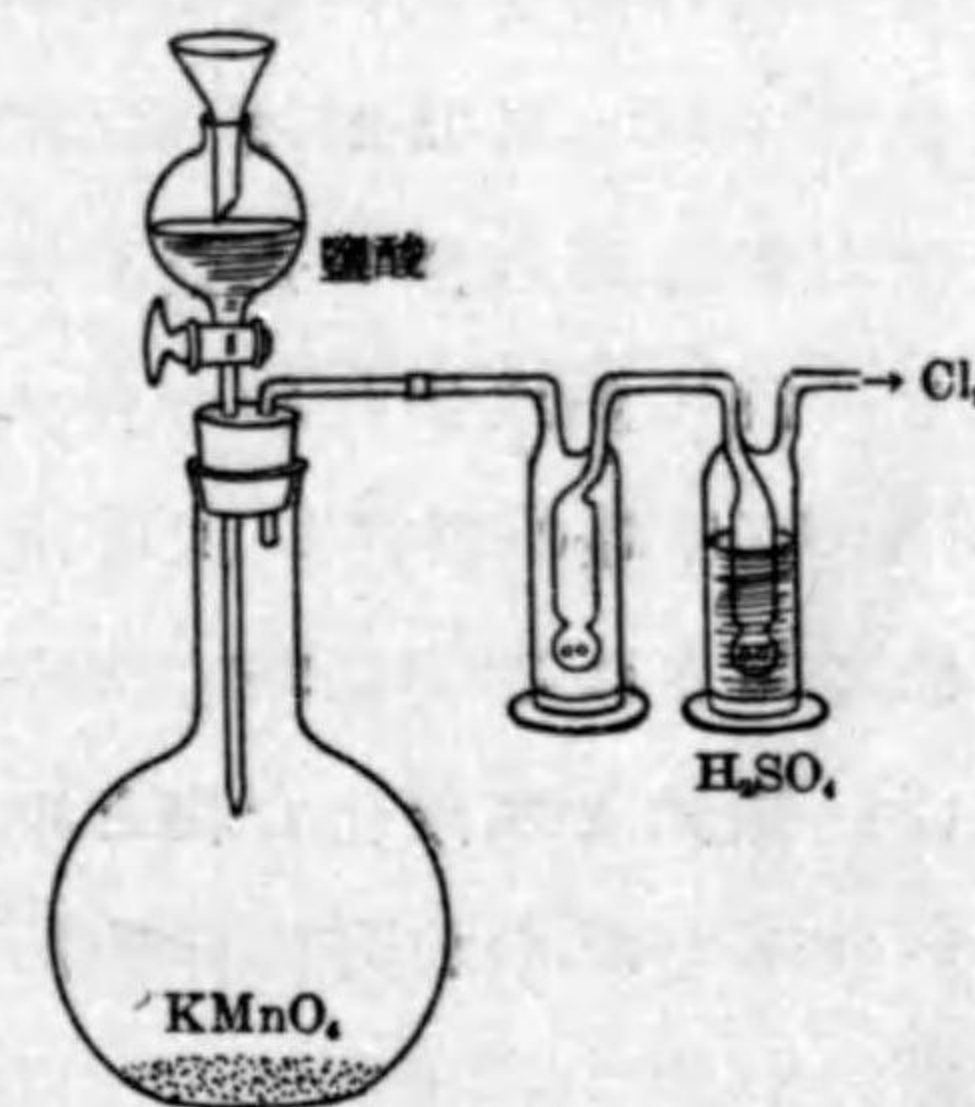
(2c) 漂白粉で鹽酸を酸化する反應。漂白粉は $CaOCl_2 \rightarrow CaCl_2 + O$ の如く作用し酸素 1 原子により 2 當量の酸化を行ひ得る。



(2d) Deacon 法(ディコン法) 現在用ゐられないが鹽化水素ガスを高温(約 500°)に於て空氣中の酸素で酸化する。これに鹽化第二銅($CuCl_2$)を觸媒として用ゐる。反應は可逆で平衡を生ずる。



鹽素ガスの乾燥には濃硫酸を用ゐるが適當である。

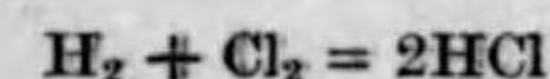


第 27 圖

4. 性質 鹽素の化學的性質

質は弗素と同様陰電荷をとつて鹽素イオンを生じ易いことに基く、即ち強力な酸化剤の一である。次に主なる酸化の反應を述べる。

(1) 鹽素と諸元素との化合 鹽素と水素との 1 容宛の混合物は鹽素爆鳴氣 (Chlorine detonating gas, Chlorknallgas(n)) と稱し、點火するか又は直射の日光により爆發化合して鹽化水素を生ずる。



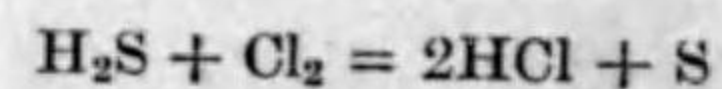
この化合には極微量の濕氣の存在を必要とし、完全に乾燥した

ものは化合が起り難い(濕氣燭媒の一例). 故に水素の焰を鹽素中に入れると燃焼を繼續し鹽化水素の白煙を發する(酸素を要しない燃焼の例).

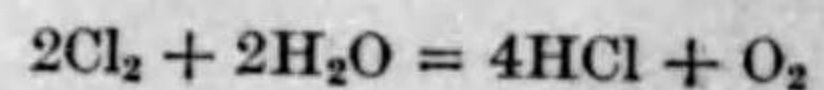
鹽素は殆ど總ての金屬と常溫に於ても化合するが生じた鹽化物を以て蔽はれ反應はよく進行しない. 然しアンチモンの粉末銅箔の如き表面積の大きい状態では光を發して燃焼化合し鹽化物(SbCl_3 又は SbCl_5 及び CuCl_2)を生ずる. 鹽化物は多く揮發性があるから熱した金屬に鹽素を通すと化合は完全に行はれる. 故に無水鹽化物の製法として用ゐられる(AlCl_3 , ZnCl_2 , SnCl_4 , FeCl_3 等の製法). 又非金屬元素硫黃、磷等の鹽化物もこの方法で作られる(161, 236頁参照).

(2) 鹽素と水素化合物との反應 鹽素は單體水素と化合し易いのみでなく、水素化合物から水素をとつて化合する、即ち酸化を行ふ.

(2a) 鹽素中で點火せる蠟燭は引つゞき燃焼し、煤煙を生じ鹽酸の白煙を發する. これ炭化水素の水素が鹽素と化合し炭素を遊離するによる. 硫化水素水に鹽素を通すと硫黃を遊離する.

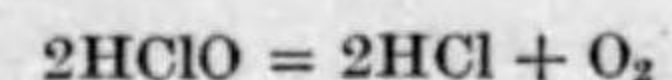
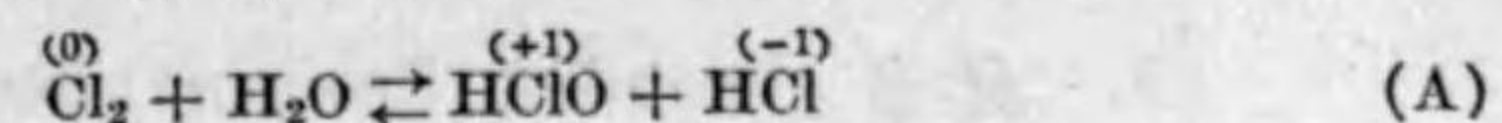


(2b) 鹽素と水との反應 鹽素は水に溶解して鹽素水 (Chlorine water, Chlorwasser(n))を生ずる. これを日光に曝露すると酸素を發して鹽酸を生ずるが、暗所では反應は極めて徐々に起る.



この反應は鹽素の加水分解により中間に次亞鹽素酸(HClO)を

生じこれが不安定で分解することによる.

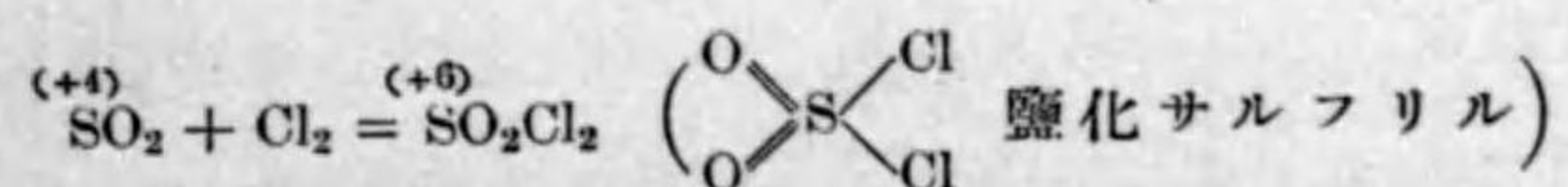


鹽素水の酸化作用はこの發生機の酸素が行ふ所で、鹽素の漂白作用には濕氣の存在を必要とするのもこれによる.

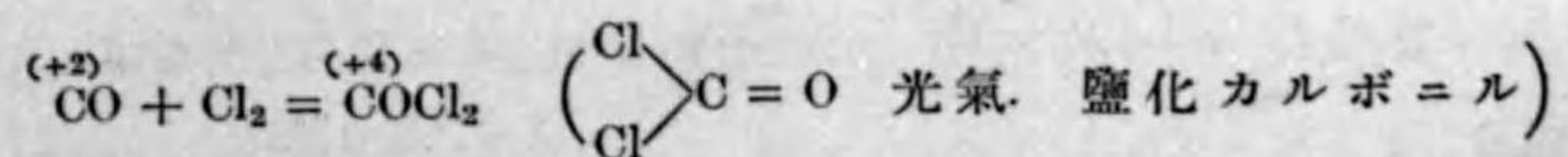
上の(A)の反應の如き元素の加水分解では既に72頁に隣に就て述べた如く元素の自働酸化還元が行はれる. かかる場合には既述の原理に従ふ原子價の變化を生ずる. 鹽素は-1, 0, +1, +3等の原子價をとるから $-1 \leftarrow 0 \rightarrow +1$ の如く原子價が變る+1價の鹽素化合物としては HClO のみであるから、從て加水分解の式は(A)式の形のものとなる. 尙この加水分解に就ては127頁に述べる.

(2c) 鹽素とアルカリ水溶液との反應は127頁参照.

(2d) 鹽素と他の化合物との附加反應 鹽素は他の化合物と化合して新化合物を生ずる場合が多い. これも鹽素による酸化である.



(この反應には觸媒として樟腦を用ゐる)



(この反應は日光の作用で起る)

IV. 臭素 (Bromine, Brom(n)) Br 及び 沃素 (Iodine Jod(n)) I, J (獨)

臭素 原子番號 = 35, 原子量 = 79.916, 分子式 = Br₂

原子價 = -1, +1, +5.

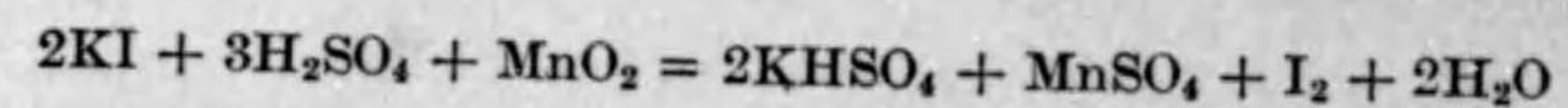
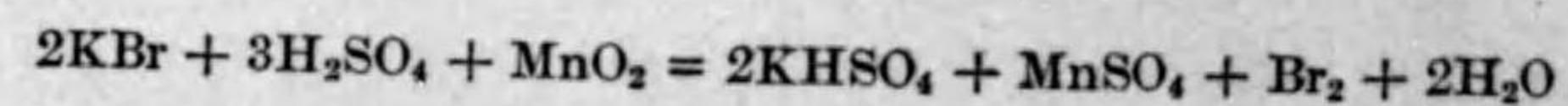
沃素 原子番號 = 53, 原子量 = 126.92, 分子式 = I₂

原子價 = -1, +1, +5.

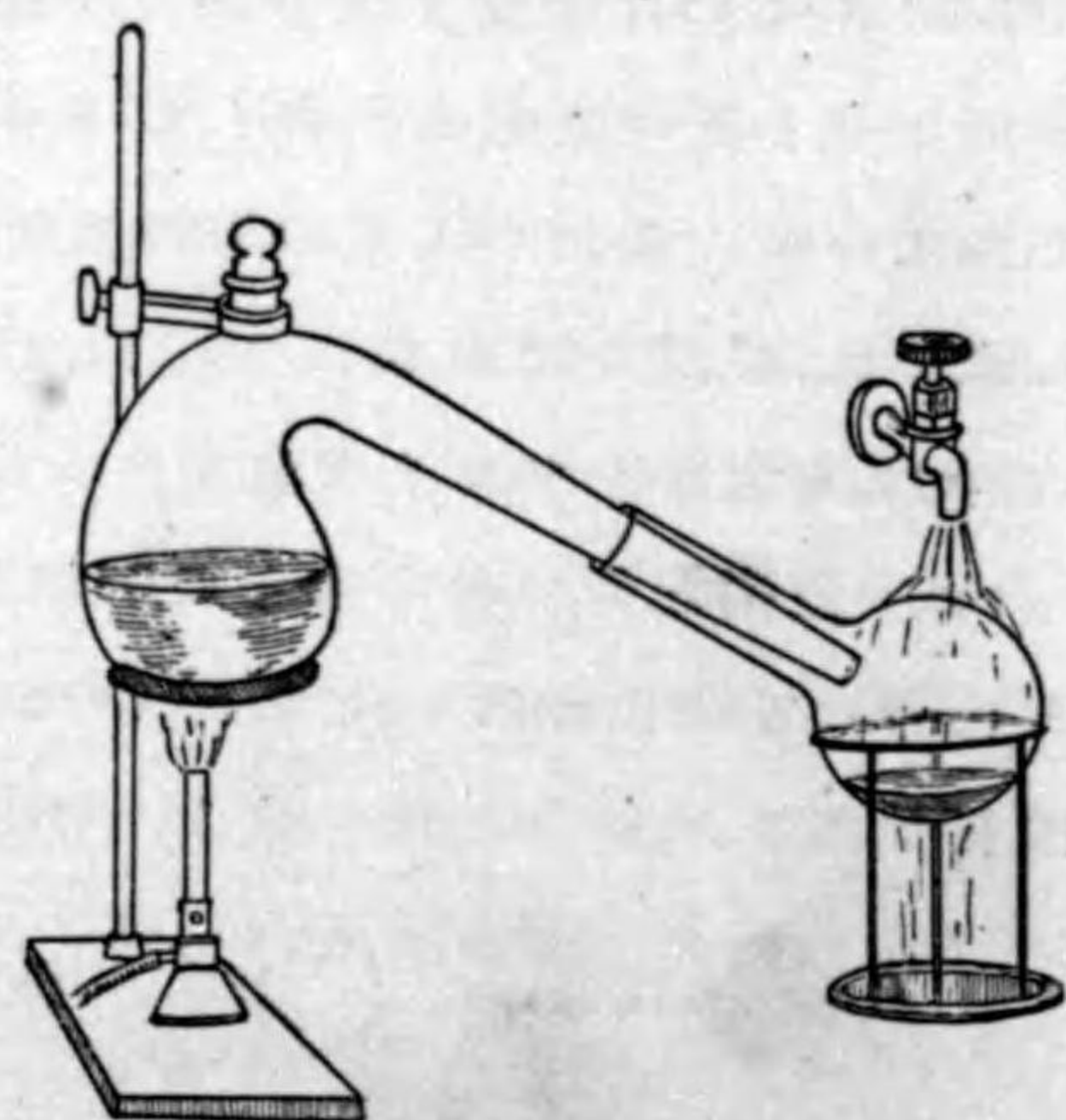
5. 製法 (1) 臭化物 (MBr) 沃化物 (MI) の酸化 臭素, 沃素

は鹽素よりも陰電荷の保持は弱い。故に臭化物, 沃化物を酸化して臭素, 沃素を生ずることは鹽素の場合より容易である。臭化物, 沃化物としては臭化水素, 沃化水素は容易に得難いから金屬鹽を用ゐる。

(1a) 臭化アルカリ又は沃化アルカリと強硫酸及び二酸化マンガンを熱する。



(1b) 鹽素が臭素, 沃素よりも酸化力(イオン化力)の大なるを



第 28 圖

KBr + MnO₂ + H₂SO₄ の反応による臭素の製法

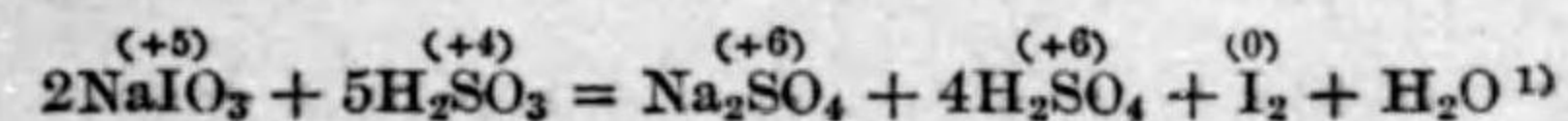
利用して, 臭化又は沃化アルカリ溶液に鹽素を通して酸化する。



此等の方法で沃素を工業的に得る場合には原料として海藻の灰を用ゐる。

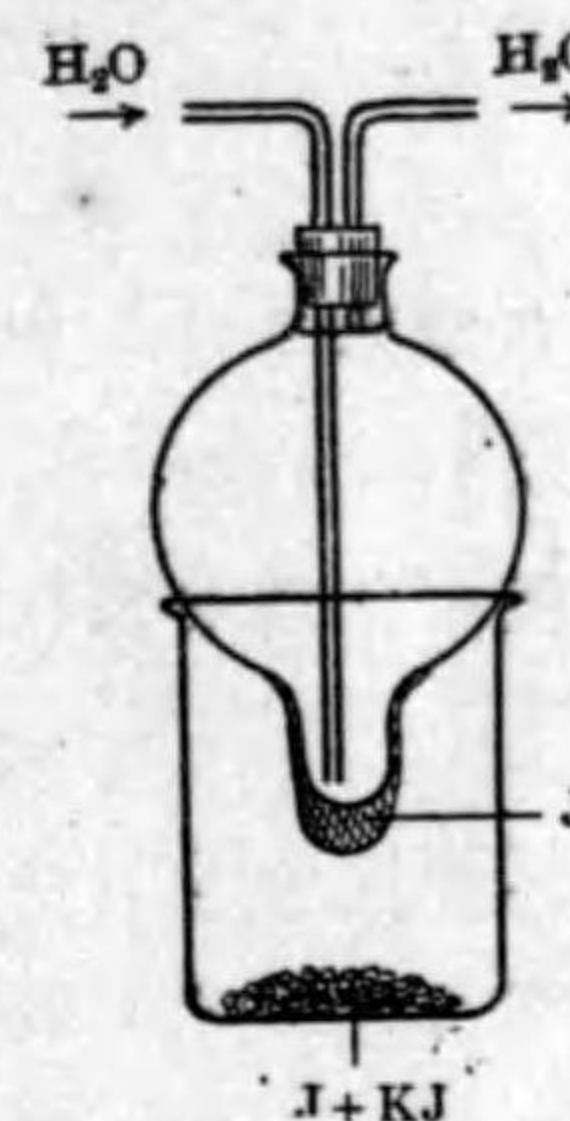
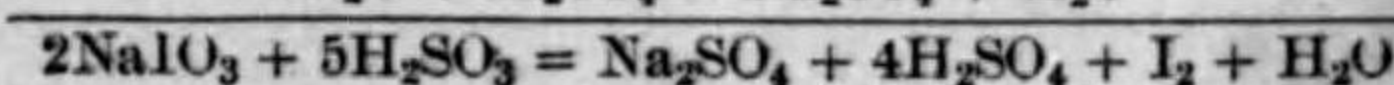
沃素の精製法 鹽素, 臭素等を少量夾雜する普通の沃素を精製する法も上記の反應に基く, 即ち不純沃素に沃化カリを混じて熱すると上式の反應により鹽素, 臭素は鹽を生じて相當する沃素を遊離し純沃素は昇華し來る (第 29 圖)。

(2) 陽原子價の沃素化合物(例 NaIO₃)を還元すると沃素が得られる。この方法は天產智利硝石から硝酸ナトリウムを結晶析出させた母液 (一般に結晶の析出した殘液を母液 (Mother liquid, Mutterlauge(f))) 中の沃素酸ナトリウムを亞硫酸ガスで還元して沃素を得るに用ゐられる。



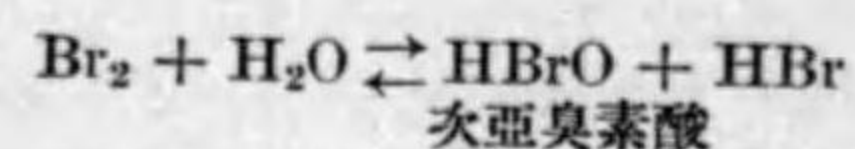
6. 性質 臭素の酸化力は鹽素のそれに稍劣るのみである, 故にその酸化反應は殆ど鹽素と同様であるが沃素の酸化力は大いに弱い。

1) この反應を考察すると 2NaIO₃ → I₂ で 10 當量の還元, 5H₂SO₃ → 5H₂SO₄ で 10 當量の酸化。故に 2NaIO₃ + 5H₂SO₃ = 5H₂SO₄ + I₂ + Na₂O

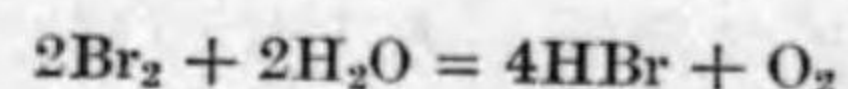


第 29 圖
沃素精製法

臭素, 沃素と水との反応 臭素は水に溶けて褐色の臭素水 (Bromine water, Bromwasser(n)) を生ずる。その溶液中では僅かに次の加水分解が行はれてゐる(鹽素の加水分解102頁参照)。

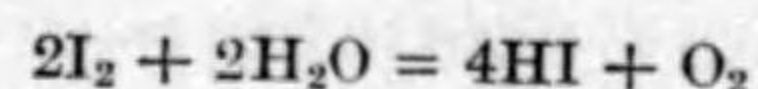


従て臭素水に於ては鹽素水と異り次の反応は僅かに起るのみである。

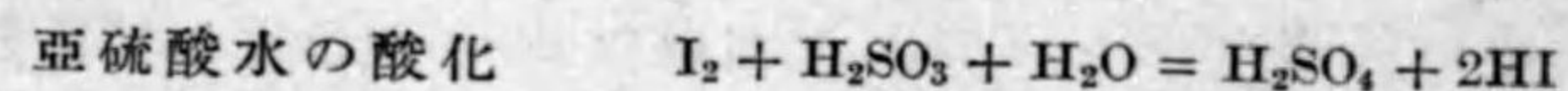


然し還元される物質が存在するところの發生機の酸素により酸化は行はれる。

沃素は殆ど水に溶解しない。故に



の反応は全く行はれない。逆に沃化水素溶液は酸素で酸化されて容易に沃素を遊離する。故に沃素の酸化力は弱いもので相當還元力ある物質が作用して始めて酸化剤の役割をなすに過ぎない。沃素の酸化作用の例を示すと



沃素溶液 沃素はアルコール, エーテルに溶けて褐色の溶液を生じ、又ベンゼン, クロロフォルム等に溶けて紫色の溶液を生ずる。沃化アルカリの水溶液にもよく溶解し褐色溶液を作る。この場合には次の平衡を生じ I_3' なるイオンを生ずるために溶解度が増加するのである。



この溶液中の遊離沃素が、ある反應で除かれると平衡は左方へ

移るから結局溶解せる全部の沃素が反應する。

臭素も純水よりも臭化アルカリの溶液に少しく多く溶解する、これも同様に Br'_3 イオンの生成に基く。

沃素と澱粉との反応 遊離沃素は澱粉糊に作用して藍色を呈する。これは非常に鋭敏であるから微量の沃素を検出するに用ゐられる。藍色の原因に就ては十分明かでないが澱粉粒子により沃素が吸着(282頁)されることに歸因する。この藍色は熱すると脱色し冷却すると又原色を復す。

7. 分配律 (Distribution law, Verteilungsgesetz(n)) 二つの互に混合しない液體にその何れにも溶解する溶質を溶解した場合に、二液體に於る溶質の濃度の比は一定温度で一定である。これを**分配律**といひ、この濃度の比を**分配係數** (Distribution coefficient, Verteilungskoeffizient(m)) と稱する。互に混和しない液體を A, B とし夫々に於る溶質の濃度を C_A, C_B とすると

$$\frac{C_A}{C_B} = K \quad (\text{分配係數, 一定})$$

但注意すべきことは二つの液體中に於る溶質は同じ分子状態にあることが必要である。一方の液體中で電離等が行はれる場合には上式と形の異つた分配係數が一定となる。

沃素の水と四鹽化炭素, クロロフォルム又は二硫化炭素との間の分配係數は右表の如くで、沃素は水以外の溶媒によく

第 18 表 沃素の分配

液 體	分配係數
四鹽化炭素:水	85
クロロフォルム:水	130
二硫化炭素:水	600

溶解することを示す。この際沃素は何れの溶媒に於ても常に I_2 の形で溶解してゐる。

例題 1. W_0 g の溶質が甲の溶媒に溶解しその溶液の體積を V_1 cc. とす。今これに甲とは混合しない乙溶媒の V_2 cc. を加へて振盪したとすると、溶質は甲乙二溶媒間に分配される(この操作を乙による溶質の抽出(Extraction)といふ)。甲溶液を別ち更に V_2 cc. の乙溶媒で處理しこの抽出操作を n 回反復したとき甲溶液中に残れる溶質の量は $W_0 \left(\frac{KV_1}{V_2 + KV_1} \right)^n$ で示される。但 K は甲乙兩溶媒に於る溶質の分配係數とす。

一回抽出後の甲溶液中に残る溶質の量を W_1 とすると、乙溶液に於る量は $W_0 - W_1$ である。故に甲乙兩溶液に於る溶質の濃度は夫々 W_1/V_1 , $(W_0 - W_1)/V_2$ で示される。従て分配律により

$$\frac{W_1/V_1}{(W_0 - W_1)/V_2} = K \quad \text{故に} \quad W_1 = W_0 \frac{KV_1}{V_2 + KV_1}$$

更に第二回の抽出後甲溶液中の溶質の量を W_2 とすると乙溶液中の量は $W_1 - W_2$ である。故に同様に分配律により

$$\frac{W_2/V_1}{(W_1 - W_2)/V_2} = K \quad \text{故に} \quad W_2 = W_1 \frac{KV_1}{V_2 + KV_1}$$

従て

$$W_2 = W_0 \left(\frac{KV_1}{V_2 + KV_1} \right)^2$$

同様に第三回の抽出後に甲溶液中に残る量 $W_3 = W_0 \left(\frac{KV_1}{V_2 + KV_1} \right)^3$ となる。かくして n 回抽出後には甲に残る量 W_n は

$$W_n = W_0 \left(\frac{KV_1}{V_2 + KV_1} \right)^n$$

第十三章

ハロゲン化水素

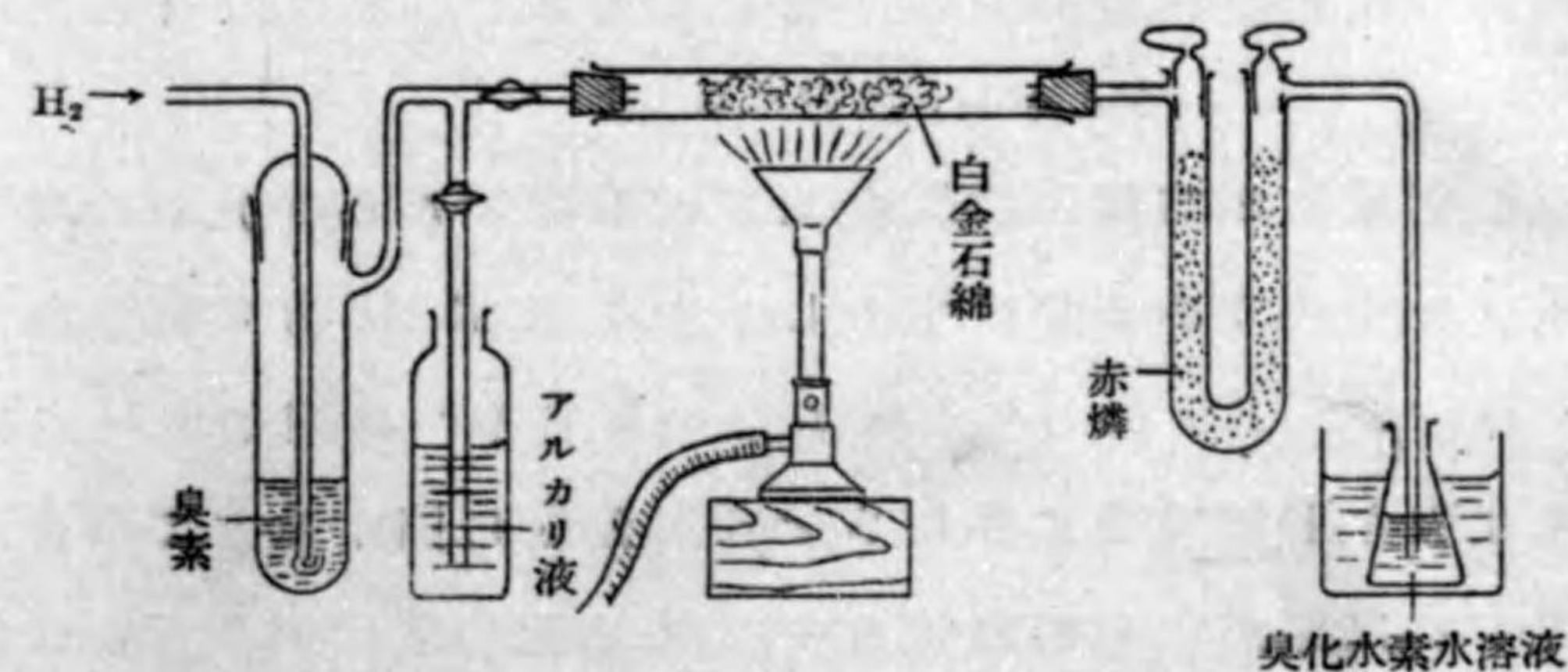
弗化水素 (Hydrogen fluoride, Fluorwasserstoff(m)) HF ¹⁾

鹽化水素 (Hydrogen chloride, Chlorwasserstoff(m)) HCl

臭化水素 (Hydrogen bromide, Bromwasserstoff(m)) HBr

沃化水素 (Hydrogen iodide, Jodwasserstoff(m)) HI

1. 製法 (1) 合成法 弗素と水素とは最も激しく化合する。鹽素と水素も容易に化合して鹽化水素を生ずる (101 頁)。



第 30 圖

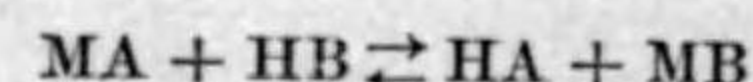
臭化水素の合成

これは工業的にも行はれてゐる(合成鹽酸の製法)。臭素と水素との化合は高温を要する、普通白金石綿を觸媒としこれを熱

¹⁾ 弗化水素の分子式は $(HF)_n$ で n の値は温度壓により種々變るが $n \geq 1$ である。かくの如く HF から $(HF)_n$ を生ずる如き變化を分子の會合 (Association, Assoziation(f)) といひ $(HF)_n$ を會合分子 (Associated molecule, assoziiertes Molekül(n)) といふ。

して臭素蒸気と水素をその上に通じて臭化水素が合成される。沃素と水素は低温では化合しない、高温では後述の如く沃化水素の解離が起るから化合は完全でない。故に臭化水素と同様に熱した白金石綿に大過剰の水素(解離を小にするため)と沃素蒸気とを通じて化合させる。この合成法は殊に臭化水素、沃化水素の純粹のものを得るに適する(第30圖)。

(2) 金属ハロゲン化物よりの製法 ハロゲン化水素は弗化水素を除いては何れも最強酸であるが、總て氣體であり、濃厚な水溶液に於ては揮發性が大である。一般にHAなる酸の鹽MAを他の酸HBと作用させるとHAを遊離しMBなる鹽を生じ、これ等の四物質間に一定の平衡を生ずる。

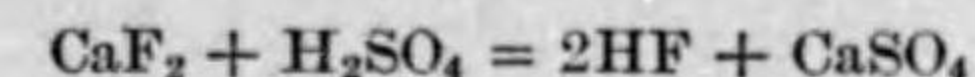


この平衡状態が右側の物質の生成に有利であるか、左側の物質の生成に有利であるかは主としてHA及びHBなる酸の強弱に關係する。HBがHAよりも強い程右方へ反應は進行する。即ち強酸を弱酸の鹽に作用させると強酸の鹽を生じて弱酸を遊離する反應が大に行はれる。又平衡状態はHA、HBの揮發性度にも支配される(鹽は一般に不揮發性である)。揮發性の酸は生ずるに従て反應系外へ逸出するから、反應は揮發性酸の生成の方向に進み得る。ハロゲン化水素は揮發性が大であるからこの理によつて次の如くして製せられる。

弗化水素は螢石(CaF₂)¹⁾に不揮發性の硫酸を加へて熱して得られる。この場合には硫酸の方が強酸であるから反應は容

¹⁾ 螢石に限らない、アルカリ弗化物でもよいが螢石が天産するから便利である。/

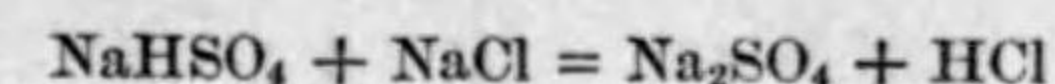
易に行はれる。弗化水素は硝子を蝕するから鉛器が用ゐられる。



鹽化水素は食鹽と強硫酸とを熱すると發生する。



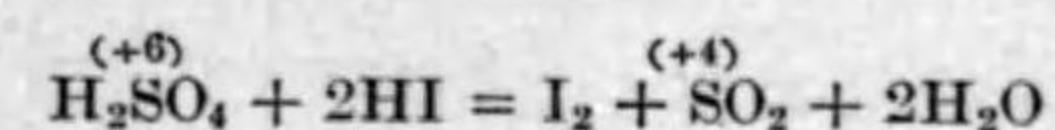
温度を十分高くすると次の反應も起る。



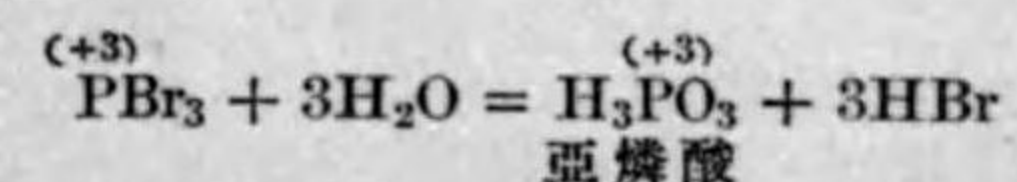
臭化水素、沃化水素に就ても上と同様に次の反應が起るが



HBr、の一部分は硫酸で酸化されて臭素を生じ、殊にHIは一層強く沃素を遊離する。故にこの方法はHBr及びHIの場合には用ゐられない。

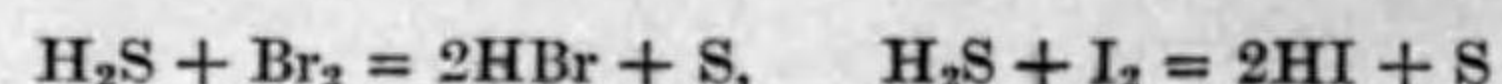


(3) 非金属元素のハロゲン化物の加水分解 一般に非金属元素、硫、黄、磷等のハロゲン化物は容易に加水分解される性質がある。三鹽化磷(PCl₃)、五鹽化磷(PCl₅)の如きものの加水分解は鹽の加水分解と異り、鹽基と酸を生じないで二つの酸を生ずる。これにより臭化水素及び沃化水素を製する、即ち臭化磷、沃化磷に水を滴下する。



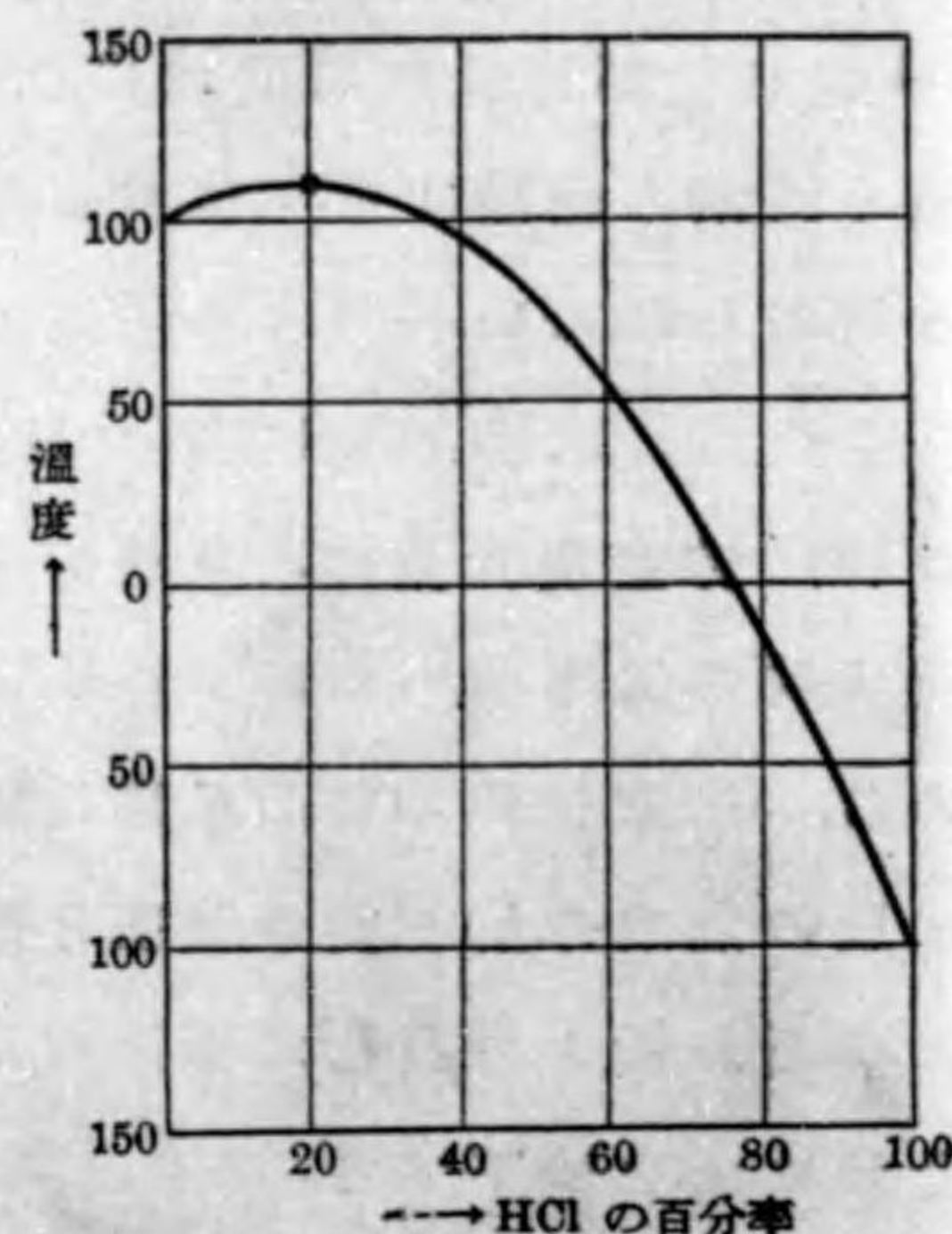
亞磷酸は不揮發性で且硫酸と異り酸化作用が無いから都合がよい。實際上の反應を行ふにはPBr₃、PI₃の如きを作る必要なく、赤磷と少量の水の混合物に臭素を滴下するとか、赤磷と沃素の混合物に水を滴下すればよい。

(4) ハロゲン化水素水溶液は容易にハロゲン化水素を水に溶解して製し得る。溶解度は非常に大である。然し直接次の如くハロゲンの酸化作用でも得られる。臭素又は沃素を水中に入れこれに硫化水素を通すと臭化水素、沃化水素の水溶液を生ずる。遊離した硫黄は濾過して除き得る。



2. 性質 (1) 可溶性及び揮発性 ハロゲン化水素は總て氣體で刺激性があり、水に極めて溶解し易い。温つた空气中で發煙する、これは氣體が水分と作用して濃厚な水溶液の多數の小滴を生ずるによる。鹽化水素の水溶液は最も普通に得られ、これを鹽酸 (Muriatic acid, Salzsäure(f)) といふ。市販の濃鹽酸は 38% (重量) のものである。濃鹽酸を蒸溜すると最初溶液の組成に相當するよりも鹽化水素を多く蒸溜し、残液は次第に薄いものとなり、同時に沸點は上昇する。残液の組成

が鹽化水素 20% のものに達すると、これは 110° で全部組成を變へないで溜出する。又 20% よりも稀薄な鹽酸を蒸溜すると先づ水を多く溜出し、残液は次第に鹽化水素に富んだものとなり、同時に沸點は上昇し遂に 110° で 20% の鹽酸が溜出する。



第 31 圖
鹽酸の濃度と沸點との關係

この關係を圖示すると第 31 圖の如くである。これと同様の事は他のハロゲン化水素酸にも存在する。(蒸溜の理論 360—362 頁参照)。この 20% の鹽酸は一定せる最高の沸點を有し、その組成は略 $\text{HCl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ に相當するが一定の化合物ではない。この組成は外壓を變へると變り最高沸點の温度も變るからである。

第 19 表 ハロゲン化水素酸の濃度と沸點

ハロゲン化水素酸	飽和溶液の濃度(重量) (1 氣壓, 15°C)	最高沸點(1 氣壓) に相當する濃度	最高沸點 (1 氣壓)
弗化水素酸	∞	37%	120°
鹽化水素酸(鹽酸)	43%	20 "	110°
臭化水素酸	50 "	48 "	126°
沃化水素酸	57 "	57 "	127°

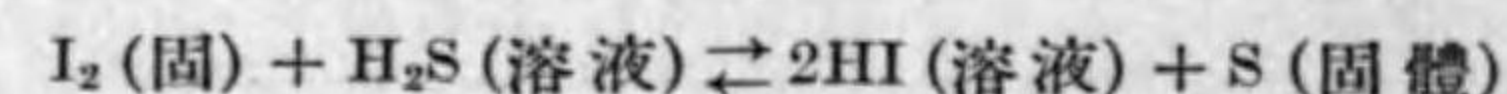
(2) 酸性 ハロゲン化水素は水に溶解して酸を生ずる、これを夫々弗化水素酸 (Hydrofluoric acid, Fluorwasserstoffsäure(f)), 鹽化水素酸 (Hydrochloric acid, Chlorwasserstoffsäure(f)), 臭化水素酸 (Hydrobromic acid, Bromwasserstoffsäure(f)), 沃化水素酸 (Hydriodic acid, Jodwasserstoffsäure(f)) といふ。弱酸の弗化水素酸を除けば何れも最強酸であるから、稀薄水溶液に於ては完全に電離してゐる。可溶性ハロゲン化物を生ずる金屬で陽性の大なるもの (Fe, Zn, Sn 等) は何れも水素を發してハロゲン化金屬となる。然し完全に乾燥せる液體鹽化水素の如きは金屬に作用せず酸の性質を呈しない。

(3) 沃化水素の還元作用 水素に對するハロゲン元素の化合力はハロゲンの原子量の増加と共に弱くなり、氣體沃化水素

に於ては水素と沃素とに解離せんとする傾向がある(次章解離参照),故に沃化水素は還元剤として作用し得る. 例へば高温で次の反応が起る.

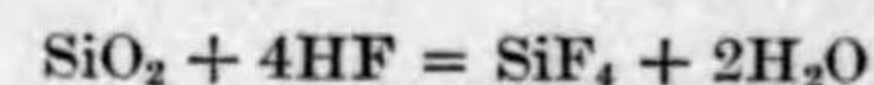


水溶液に於ては沃化水素の安定度は大に増加する,故に逆の反応が起り得る.



沃化水素の濃溶液は尙還元作用を呈する場合が多い(111頁).

(4) 弗化水素の特異性 ハロゲン化水素中弗化水素のみが弱酸である點は一特異性であるが,尙これは硝子を腐蝕する性がある. 硝子の二酸化珪素に作用して氣體の弗化珪素を生ずる.



故に弗化水素酸はパラフィン又はゴム等の器に保存する. 弗化水素の分子式は $(\text{HF})_n$ なることもその特異性の一である. これは水溶液で二鹽基酸の如く作用し酸性鹽 KHF_2 を生ずる. 弗化水素酸の作る鹽の溶解度に於ても他のハロゲン化水素酸のものと異なる所がある.

銀 鹽 AgF (水に可溶), AgCl , AgBr , AgI (總て難溶)

カルシウム鹽 CaF_2 (水に難溶), CaCl_2 , CaBr_2 , CaI_2 (水に易溶)

かくの如く週期律のある族の最初の元素が特に同族の他元素と異なる性質を呈することは一般的事實である.

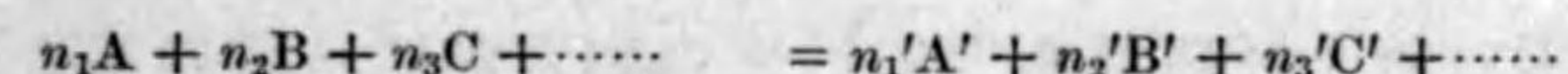
第十四章

均一系の反應速度 化學平衡 質量作用の定律 Le Chatelier の定律

1. 均一系の反應速度 先づ第一に混合氣體又は組成の均一な溶液の如き均一系で起る反應速度に就て述べる. 一般に反應速度は單位時間に變化する反應物質の量又は濃度の減少で測られる. 反應速度と反應物質の濃度との關係に就ては次の法則が成立する. 即ち

化學反應の速度は反應物質の濃度(モル/立)又は分壓の積に比例する.¹⁾

この關係を一般的に示すと次の如き形で示される. 今均一系に就て次の反應を考へる.



即ちAの n_1 モル, Bの n_2 モル……等が反應してA'の n_1' モル, B'の n_2' モル……等を生ずる. 然るときは反應速度 v は

$$v = k[\text{A}]^{n_1}[\text{B}]^{n_2}[\text{C}]^{n_3} \dots \quad (1)$$

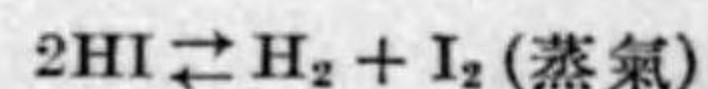
茲に $[\text{A}]$, $[\text{B}]$,……はA, B,……の濃度を示す. 又A, B,……を氣體とし,その分壓を夫々 p_A , p_B ,……とすると反應速度は次式で示してもよい.

¹⁾ 嚴密に論ずる場合にはこの關係は氣體の壓の餘り大でない場合又は溶液の濃度の薄い場合にのみ成立するものである.

$$v = k p_A^{n_1} p_B^{n_2} p_C^{n_3} \dots \quad (2)$$

上式に於る k は比例恒数で温度のみにより變するものであつて、これを**速度恒数** (Velocity constant, Geschwindigkeitskonstante(f)) と稱する。その數値は濃度又は分壓の單位のとり方で變つて來ることは當然である。

2. 化學平衡, 質量作用の定律 沃化水素の2モルを一定温度に熱すると、其一定量が沃素蒸氣と水素とに分解して一定の状態に達して分解は停止する。又逆に沃素及び水素の1モル宛の混合物を同温度に保つと、その一部分は化合して沃化水素を生じ、前と同一の状態に達して反應は停止する。かくの如く反應系と生成系の何れより出發するも同一の最後の状態に達し得る反應を**可逆反應** (Reversible reaction, umkehrbare Reaktion(f)) といひ、反應の停止せる最後の状態を**平衡** (Equilibrium, Gleichgewicht(n)) と稱する。可逆反應は次の如く示される。¹⁾



沃化水素の如く可逆反應で正反應の物質が唯一種の場合にこれを**解離** (Dissociation, Dissoziation(f)) と稱し、この場合の如く熱によるものを**熱解離** (Thermal dissociation, thermische Dissoziation(f)) と名づける。

$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ の解離の速度は式(1)により $v = k[\text{HI}]^2$ 。又 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ の化合の速度は $v' = k'[\text{H}_2][\text{I}_2]$ 、平衡状態に於ては正逆兩反應の速度は等しくなければならぬから、平衡の條件と

¹⁾ 一方へのみ進行する反應を**不可逆反應** (Irreversible reaction, nichtumkehrbare Reaktion(f)) といふ。

$$\text{して} \quad v = v' = k[\text{HI}]^2 = k'[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

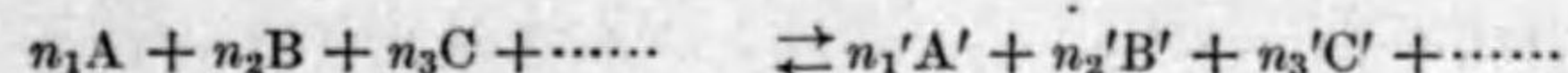
$$\text{従て} \quad \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{k}{k'} = K_c$$

又は各物質を分壓で示した場合には

$$\frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{I}_2}}{p_{\text{HI}}^2} = K_p$$

K_c 又は K_p を**解離恒数** (Dissociation constant, Dissoziationskonstante(f)) といひ、温度のみによる恒数である。

一般に均一系に於て次の如き可逆反應を考へる



この反應の平衡の濃度又は分壓を $[\text{A}], \dots, p_{\text{A}}, \dots$ の如く表すと

$$\frac{[\text{A}]^{n_1'} [\text{B}]^{n_2'} [\text{C}]^{n_3'} \dots}{[\text{A}]^{n_1} [\text{B}]^{n_2} [\text{C}]^{n_3} \dots} = K_c$$

$$\text{又は} \quad \frac{p_{\text{A}}^{n_1'} p_{\text{B}}^{n_2'} p_{\text{C}}^{n_3'} \dots}{p_{\text{A}}^{n_1} p_{\text{B}}^{n_2} p_{\text{C}}^{n_3} \dots} = K_p$$

(3)

K_c, K_p の如きを**平衡恒数** (Equilibrium constant, Gleichgewichtskonstante(f)) と稱する。解離恒数は平衡恒数の特別のものに過ぎない。

(3) 式の關係が**質量作用の定律** (Law of mass action, Massenwirkungsgesetz(n)) である。即ち化學平衡状態に於ては生成物質の濃度の積と反應物質の濃度の積との比は一定温度で一定である。

(3) 式に於る K_c と K_p との間には次の關係がある。 $pV = nRT$ を用ゐると $n/V = C$ (濃度) であるから $p = CRT$ 。故に

$$K_c \frac{(RT)^{n_1'} (RT)^{n_2'} \dots}{(RT)^{n_1} (RT)^{n_2} \dots} = K_p$$

即ち $K_p = K_c(RT)^{(n_1'+n_2'+\dots)-(n_1+n_2+\dots)}$

従て $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$ の如きモル数に變化のない可逆反應では $K_c = K_p$ である。

3. 沃化水素の解離の數量的關係 $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$ の解離に於て HI の a モルが最初 V 立中にあり、これの x モルが解離して平衡に達したとすると、生じた H_2 及び I_2 のモル数は夫々 $x/2$ であり、残れる HI は $(a-x)$ モルである。この解離によりモル数は變らないから V は不變である、従て夫々の濃度は

$\frac{a-x}{V} = [\text{HI}]$, $\frac{x}{2V} = [\text{H}_2]$, $\frac{x}{2V} = [\text{I}_2]$ である、故に (3) 式により

$$\frac{\left(\frac{x}{2V}\right)^2}{\left(\frac{a-x}{V}\right)^2} = \frac{x^2}{4(a-x)^2} = K$$

實驗によると 445°C に於て HI の解離度は 0.2198 である、即ち 1 モルの HI の内 0.2198 モルが解離する。故に a を 1 モルとすると

$$a-x = 1 - 0.2198 = 0.7802 \quad x/2 = 0.2198/2 = 0.1099$$

従て同温度に於る解離恒数は

$$K = \frac{(0.1099)^2}{(0.7802)^2} = 0.01984$$

次に同一温度での逆反應を考へて見る。 H_2 の a モルと I_2 の b モルとが化合して $2x$ モルの HI を生じて平衡に達したとすると、反應式から考へて残れる H_2 及び I_2 のモル数は夫々 $a-x$, $b-x$ である故に

$$\frac{(a-x)(b-x)}{(2x)^2} = K$$

これを x に就て解くと

$$x = \frac{a+b}{2(1-4K)} - \sqrt{\frac{(a+b)^2}{4(1-4K)^2} - \frac{ab}{1-4K}}$$

K は上に決定した 0.01984 であるから、用ゐた H_2 , I_2 のモル数 a , b が分れば生じた HI のモル数 $2x$ をこの式で計算することが出来る。その結果を實驗的に見出した HI のモル数と比較して、よく一致すれば質量作用の定律が實例に就て證明されたこととなる。實驗値との比較は第 20 表の示す如く十分満足である。

第 20 表 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$, $K = 0.01984$, 温度 445°

a (H_2)	b (I_2)	$2x$ (HI)	
		計算値	實測値
8.10	2.94	5.64	5.66
7.94	5.30	9.49	9.52
8.07	9.27	13.47	13.34
8.12	14.44	14.93	14.82
8.02	27.53	15.54	15.40
7.89	33.10	15.40	15.12

上表の a , b , $2x$ は $0^\circ, 760 \text{ mm}$ に於る各氣體の體積で示されてゐる。

例題 1. 0.2057 モルの水素と 0.0522 モルの沃素(蒸氣)を反應させた時生ずる沃化水素のモル数を求む。但その温度に於る平衡恒数 $K = 0.02$ とす。

平衡の時に生じた HI のモル数を $2x$ とすると、變化せる H_2 , I_2 のモル数は x であるから、残れるモル数は夫々 $0.2057 - x$, $0.0522 - x$ である

故に $\frac{(0.2057-x)(0.0522-x)}{(2x)^2} = 0.02$

従て $0.92x^2 - 0.2579x + 0.01074 = 0$

$$x = \frac{0.2579 \pm \sqrt{(0.2579)^2 - 4 \times 0.92 \times 0.01074}}{2 \times 0.92}$$

この場合は±の符號の負號を採用すべきである。正號をとつて計算すると、生じた HI の量は H_2 , I_2 の量よりも大となるから不合理である。計算の結果 $x = 0.0509$ 故に HI のモル数 $2x = 0.102$ モル。

例題 2. 445°C に於て 2 モルの HI と 0.4 モルの H_2 と 0.3 モルの I_2 とを混合すると反應は何れの方向に進行するか、445°に於る平衡恒数は 0.02 とす。

今假に HI の解離が起るものとし解離度を x とすると、2 モルの HI から x モル宛の H_2 と I_2 とを生じ残れる HI は $2(1-x)$ である。故に平衡の時の H_2 , I_2 のモル数は夫々 $(0.4+x)$ 及び $(0.3+x)$ である、従て次の平衡式が成立する。

$$\frac{(0.3+x)(0.4+x)}{2(1-x)} = 0.02$$

$$x^2 + 0.74x + 0.08 = 0 \quad x = \frac{-0.74 \pm \sqrt{(0.74)^2 - 4 \times 0.08}}{2}$$

故に x は負數となる即ち化合反應 $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ が行はれる。

解離に対する生成物の存在の影響 沃化水素の解離を水素又は沃素蒸氣の豫め存在する所で行はせると解離は減少する。これ解離を防ぐ一方法である(110頁参照)。この事は平衡式 $[H_2][I_2]/[HI]^2 = K$ から考へて當然である。水素又は沃素の存在は $[H_2]$ 又は $[I_2]$ を増加する結果となる、従て K が一定なるためには是非とも $[HI]$ は増加せねばならぬ、即ち解離は減少すべきである。又この場合には水素を加へても沃素を加へてもその影響は等しいことも上式から明かである。

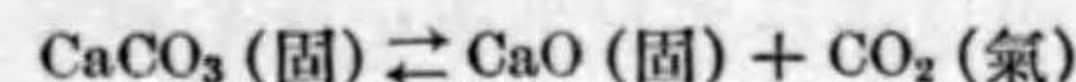
例題 3. 445°C に於て沃化水素の 1 モルは 21.98% 解離して平衡にある。今解離を 10% とするには幾モルの沃素を加へねばならぬか。先づこの温度の解離恒数を求める。解離度 $x = 0.2198$ 故に

$$\frac{x^2}{4(1-x)^2} = \frac{(0.2198)^2}{4(1-0.2198)^2} = K \quad K = 0.0198$$

次に加へる沃素を a モルとすると $x = 0.10$ であるから、沃素の量は $a + 0.10/2$, 水素は $0.10/2$ である。従て

$$\frac{\left(a + \frac{0.1}{2}\right)(0.10)^2}{(1-0.10)^2} = 0.0198 \quad \text{故に } a = 0.271 \text{ モル}$$

4. 不均一系の平衡と質量作用の定律 數種の物質が氣體、液體、固體として平衡を保つ不均一系の平衡に對しても上記の質量作用の定律が成立する。例へば固體の炭酸カルシウムが一定温度で解離して固體の酸化カルシウムと炭酸ガスを生じて平衡にある場合には

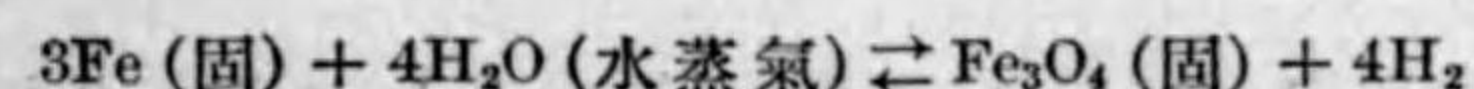


$$\frac{[CaO][CO_2]}{[CaCO_3]} = K_c' \quad (\text{一定})$$

然るに固體の濃度は一定であるからこれを恒數にまとめて

$$[CO_2] = K_c \quad \text{又は} \quad p_{CO_2} = K_p$$

即ち氣體 CO_2 の濃度又は壓力は一定で平衡恒數に等しい。この平衡壓を $CaCO_3$ の解離壓 (Dissociation pressure, Dissoziationsdruck(m)) と稱する。かくの如く不均一系の場合には氣體の濃度又は壓力のみを考ふればよい。更に鐵と水蒸氣との反應(24頁)の平衡は



$$\frac{p_{H_2}^4}{p_{H_2O}^4} = K_p' \quad \text{又は} \quad \frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} = K_p$$

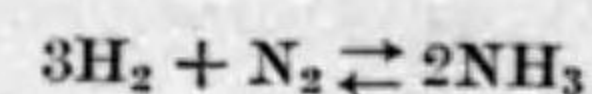
この平衡状態は水素及び水蒸氣の壓力又は濃度で定まり、鐵酸化鐵の量には無關係で、唯それ等の存在を必要とする。

5. 平衡に対する圧力及び温度の影響, Le Chatelier の定律¹⁾

平衡状態にある物質系に外からその平衡を支配する因子(温度及び圧力)を変じて平衡を移動させんとすると,平衡系はその効果を打消さんとする方向に移動する. これを Le Chatelier (ルシャトリエ)の定律といふ.

この定律は極めて應用廣く,化學平衡のみでなく,物理的平衡にも適用出来る. 例へば水と氷とが 0°C, 1 氣壓で平衡にあるとする. 今この系に熱を加へて温度を上げんとすると熱を吸収する變化が行はれ温度の上昇を妨げる. 即ち氷が融解して水を生じ,氷のある間は依然その平衡状態を維持し温度は上らない. 又この系に壓を加へると壓を減ぜんとする變化が起る,即ち比容の大なる氷が水に變じて系の容積を小にし壓は一定に保たれる.

化學平衡の場合にも同様である. 例へばアムモニアの平衡



に於て温度を上げると熱を吸収する方向に平衡が移動する. 即ち NH_3 の解離が行はれる. 又この系に壓を加へると系の體積を縮小する方向に變化が起る,即ち $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ の化合が行はれる. 沃化水素の解離の場合も全く同様である. この解離は熱の吸収を伴ふから温度を上げると大となり,逆に温度を下げると $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ の發熱變化が起る. 第21表はこの事をよく示してゐる.

¹⁾ Le Chatelier-Brown の定律ともいふ.

又沃化水素の解離の如きモル數に變化のない場合には,上の定律により全壓力を變じても平衡状態は變化がない. この事は次の關係から明か

第 21 表

沃化水素の解離に対する温度の影響

温度 (C)	解離度 (x)	解離恒数 $K = \frac{x^2}{4(1-x)^2}$
280	0.178	0.0117
360	0.197	0.0150
460	0.225	0.0211
520	0.245	0.0263

である. P を全壓力とし p_{H_2} , p_{H_2} , p_{I_2} を各分壓とすると

$$P = p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{I}_2}$$

$$\frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{I}_2}}{p_{\text{H}_2}^2} = K_p$$

この平衡系の全壓

P を n 倍にしたとすると當然各分壓も n 倍される

$$nP = np_{\text{H}_2} + np_{\text{H}_2} + np_{\text{I}_2}$$

故に平衡關係は

$$\frac{(np_{\text{H}_2})(np_{\text{I}_2})}{(np_{\text{H}_2})^2} = \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{I}_2}}{p_{\text{H}_2}^2} = K_p$$

即ち平衡状態は全壓の變化に無關係なることが分る.

第十五章

ハロゲン元素の酸化物及び酸素酸

I. 總説

ハロゲン元素は主要原子價として-1價を示す傾向が大であるが、一方には既述の如く正原子價をも示す性質がある、そのために酸化物及び酸素酸 (Oxyacid, Oxysäure (Sauerstoffsäure)(f)) を生ずる。この性質は弗素に於ては著しくなく、鹽素に於ては酸化物及び酸は多數生ずるが餘り安定でない。原子量の最も大なる沃素のものは最も安定である。この場合中間の臭素は酸素化合物を特に生じ難い。

第22表 ハロゲン元素の酸化物及び酸素酸

元素	酸化物	酸素酸	酸の状態	ハロゲン元素の原子價
F	酸化弗素 F_2O	—		+1
Cl	一酸化鹽素 Cl_2O	次亜鹽素酸 $HClO$	水溶液として存在	+1
	二酸化鹽素 ClO_2	亜鹽素酸 $HClO_2$	同上	+3 (+4)
		鹽素酸 $HClO_3$	同上	+5
	七酸化鹽素 Cl_2O_7	過鹽素酸 $HClO_4$	液體	+7
Br	—	次亜臭素酸 $HBrO$	水溶液として存在	+1
	—	臭素酸 $HBrO_3$	同上	+5
I	—	次亜沃素酸 HIO	水溶液として存在	+1
	五酸化沃素 I_2O_5	沃素酸 HIO_3	固體	+5

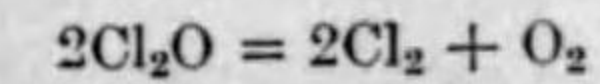
これ等の酸化物は勿論酸性酸化物で水と反應すると酸を生ずる。酸化物及び酸の主なるものは第22表の如くである。

酸素酸の命名法 次に酸素酸の命名法に就て述べる。これは一般に他の酸素酸の場合にも適用され得る。最も普通の酸を基礎にとりこれを元素名に酸の字をつけて呼ぶ。例へば鹽素酸、臭素酸、硫酸、硝酸、磷酸の如きである。この酸より酸素の一原子少ない酸は亜の字を附して呼ぶ、例へば亜鹽素酸、亜硫酸等。更に酸素一原子少ないものには次亜をつける、即ち次亜鹽素酸、次亜硝酸、次亜磷酸等。又基礎の酸よりも酸素の多いものには過の字を附ける、例へば過鹽素酸。然し場合によつては水素の少ないものを過酸といふこともある、例へばマンガン酸 (H_2MnO_4)、過マンガン酸 ($HMnO_4$)；硫酸 (H_2SO_4)、過硫酸 ($H_2S_2O_8$) の如きである。

以下第22表の化合物中重要なものみに就て記述する。

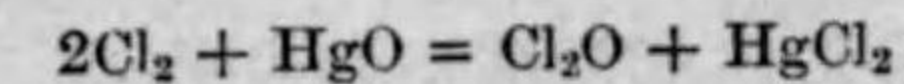
II. 一酸化鹽素 Cl_2O 及び次亜鹽素酸 $HClO$

1. 一酸化鹽素 (Chlorine monoxide, Chlormonoxyd(n)) これは黄褐色の氣體で爆發性がある、即ち次の如く分解せんとする傾向が大である。

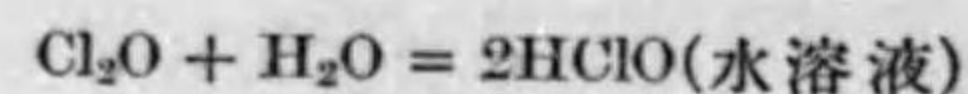


故にこの物質は強力な酸化作用を呈することも明かである。有機物質等に接すると激しく爆發する。

製法 乾燥せる酸化水銀に低温で鹽素を通すと生ずる。



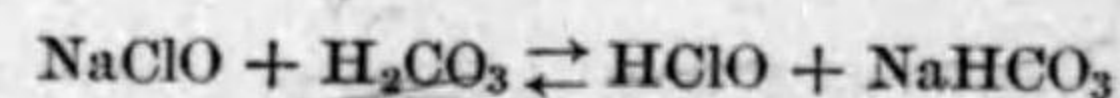
一酸化塩素は水によく溶解して次亜塩素酸の水溶液を生ずる。



故に塩素水を酸化水銀で処理すると上記の反応により次亜塩素酸溶液が出来る。かくの如く水と化合して酸を生ずる酸化物を酸の無水物又は無水酸 (Acid anhydride, Säureanhydrid(*n*)) と稱する。

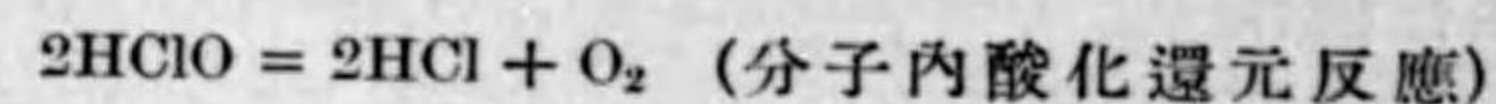
2. 次亜塩素酸 (Hypochlorous acid, unterchlorige Säure(*f*)) この酸は上記の方法により水溶液として得られる。其主なる性質を概括すると (1) 非常に弱い酸である, (2) 揮発性がある, (3) 水溶液でも不安定で分解し易い, (4) 従て酸化力が強い。次にこれ等の性質に基く反応を述べる。

次亜塩素酸鹽 (例 NaClO) の水溶液に弱酸性の炭酸ガスを通すと次の反応により次亜塩素酸を遊離する (H_2CO_3 の方が強い酸)。



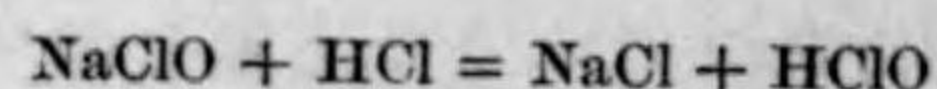
HClO は CO_2 とともに揮発して出て来る。この變化は上記 (1), (2) の性質を明かに示してゐる。

次亜塩素酸は次の分解を行ふ性質がある。



この酸素は發生機の状態では酸化作用を行ふ。故に次亜塩素酸一分子に就て2當量の酸化を行ひ得る。

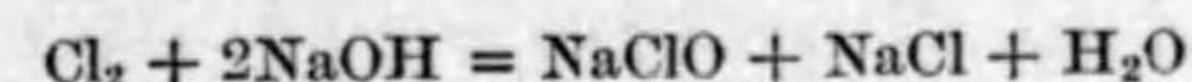
次亜塩素酸鹽の溶液に強酸の鹽酸を加へると完全に次亜塩素酸を遊離する。



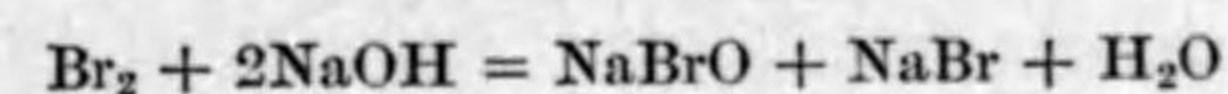
次に HClO で HCl を酸化する反応が起り得る。



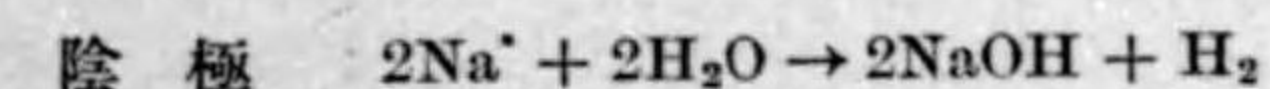
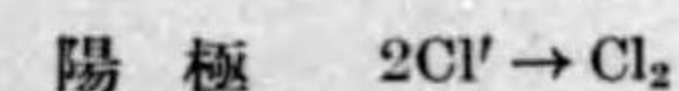
この反応は塩素水の加水分解(103頁)の逆反応である。鹽酸及び次亜塩素酸の稍濃厚な場合に起り得る。これ等の薄い場合には鹽素の加水分解が起る。これ質量作用の定律から見て當然である。故に鹽素水の加水分解を防ぐには濃鹽酸を加へるとよい。又逆に加水分解を行はせるにはこれ等の酸を中和すればよい即ちアルカリ溶液では鹽素の加水分解は完全に行はれる、これは次亜塩素酸鹽の化學的製法である。



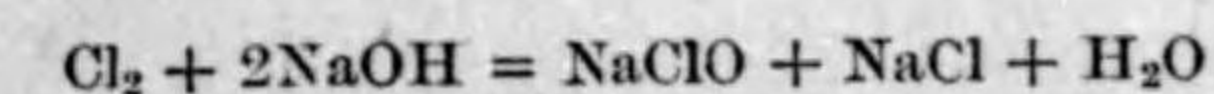
臭素に就ても同様の反応が行はれる。



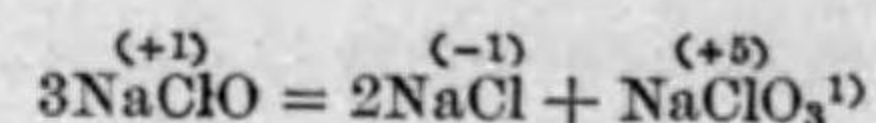
3. 次亜塩素酸鹽 (Hypochlorite, Hypochlorit(*n*)) アルカリ金屬の鹽は水溶液として普通に得られ、上記の方法以外食鹽水溶液を常温で電解し、陰極及び陽極の溶液をよく混和状態に保つて作られる。(鹽素の製法 99 頁、苛性ソーダの製法 299 頁と比較せよ)。



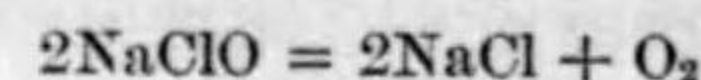
兩極液の混和により



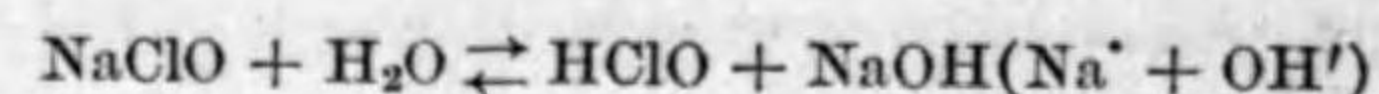
鹽素と苛性ソーダの反応又は食鹽の電解による次亜塩素酸鹽の生成の場合には、温度を低く保つ様注意せねばならぬ。温度が上ると次亜塩素酸鹽は次の分解を起して鹽素酸鹽を生ずるからである。



又次亜塩素酸鹽は其酸と同様に次の如く分解する傾向がある、故に強力な酸化剤で漂白に用ゐられる。

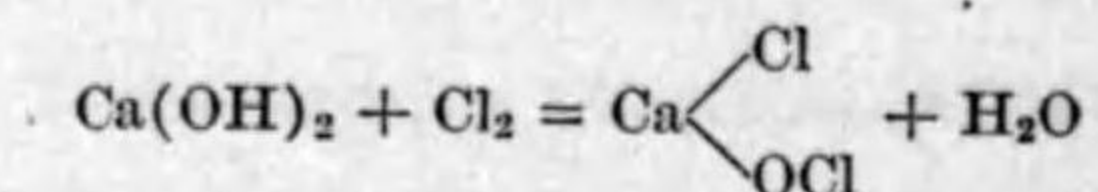


次亜塩素酸アルカリは弱酸の鹽であるから水溶液は加水分解してアルカリ性反應を呈する。

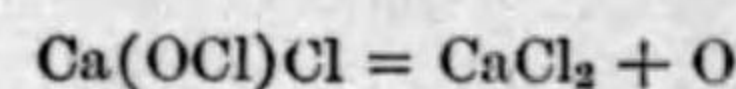


漂白粉(晒粉)(Bleaching powder, Bleichpulver(n)) CaOCl_2 $\left(\text{Ca} \begin{array}{l} \text{OCl} \\ \text{Cl} \end{array}\right)$

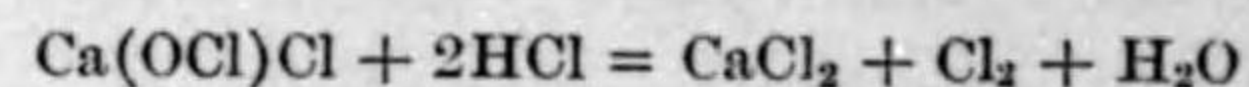
漂白粉は固体の次亜塩素酸鹽の普通のもので、上記の製法と同様消石灰 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) に鹽素を作用させて作る。



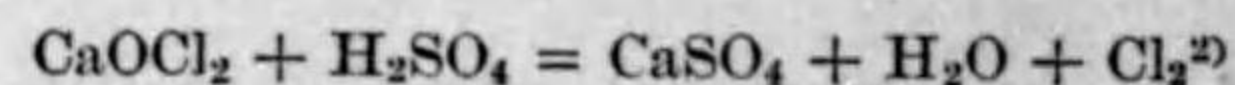
その組成は次亜塩素酸と鹽酸のカルシウム鹽に相當する。これは次の如く分解する傾向があり酸化剤で漂白に用ゐられる。



即ち酸化は一分子に就て2當量に相當する。例へば鹽酸を加へると鹽素を發生する(101頁)。



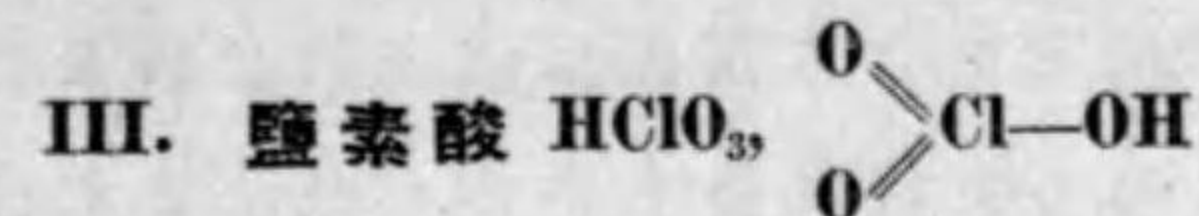
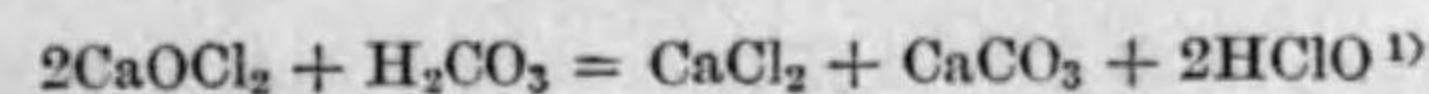
稀硫酸が作用した場合には



又炭酸が作用する場合には

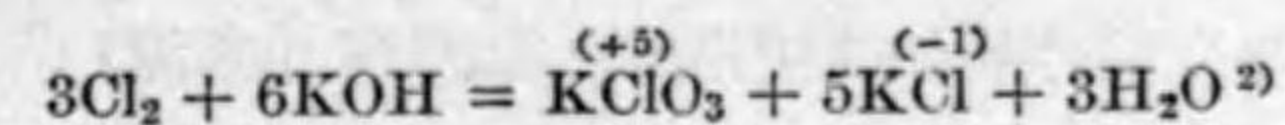
¹⁾ $2\text{NaClO} \rightarrow 2\text{NaCl}$ は4當量の還元、又 $\text{NaClO} \rightarrow \text{NaClO}_3$ は4當量の酸化、故に全反應は $3\text{NaClO} = 2\text{NaCl} + \text{NaClO}_3$ となる。

²⁾ $\text{CaOCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{HClO} + \text{HCl}$ 、 $\text{HClO} + \text{HCl} = \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

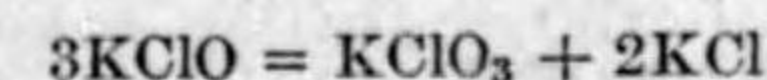
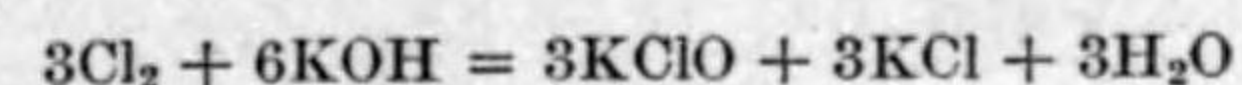


(Chloric acid, Chlorsäure(f))

4. 鹽素酸鹽 (Chlorate, Chlorat(n)) の生成 前項に於て次亜塩素酸鹽の水溶液は温度が高いと分解して鹽素酸鹽を生ずることを述べた。従て苛性アルカリの熱溶液に鹽素を作用させると鹽素酸アルカリが生ずる理である。

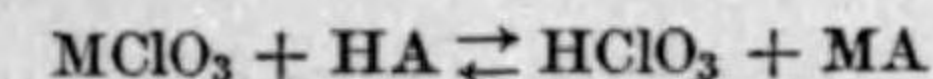


この反應は勿論次の二段に行はれると見るべきである。



同様の理により NaCl 又は KCl の熱溶液を電解し、陰陽兩極液を混合状態に保つと、生じた次亜塩素酸鹽(127頁)の分解により鹽素酸鹽を生成する。この電解法は鹽素酸カリウムの工業的製法として専ら用ゐられる。

5. 鹽素酸 鹽素酸鹽は總て水に可溶である。この水溶液に他の酸 (HA) を加へると鹽素酸が遊離すべきである。

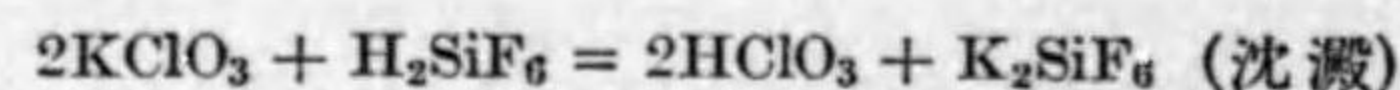
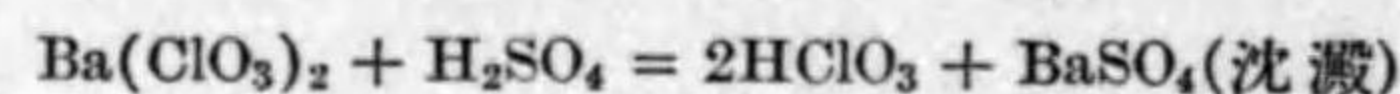


然るに HClO_3 は強酸であるから、この反應はよく行はれない、か

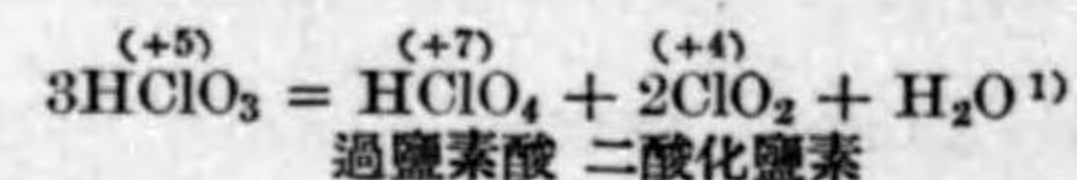
¹⁾ 2CaOCl_2 を $\text{CaCl}_2\text{Ca}(\text{OCl})_2$ の如く考へると $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ は H_2CO_3 により分解して CaCO_3 と 2HClO となり、 CaCl_2 は變化しない。

²⁾ 單にこの方程式を作る手順を述べると $\text{Cl} \rightarrow \text{KClO}_3$ は5當量の酸化、故に5當量の Cl の還元が起るべきである即ち $5\text{Cl} \rightarrow 5\text{KCl}$ 従て、 3Cl_2 と 6KOH とが反應することが分る。故に上記の式が成立する。

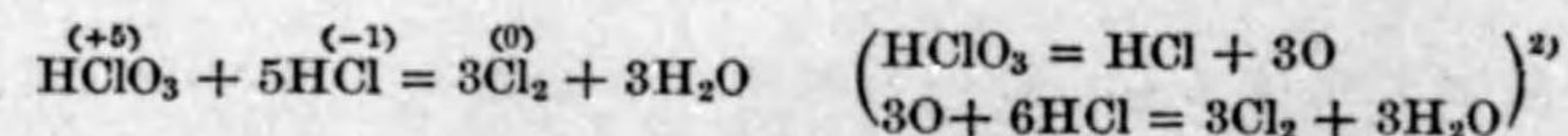
かる場合に HClO_3 を得るには反応生成物の MA を反応系外に除けば質量作用の理により反応はよく行はれる。又 HClO_3 の水溶液を純粋に得るに好都合である。此場合には MA をして不溶性の沈澱として除く法をとる。硫酸バリウムや珪弗化水素酸カリ (K_2SiF_6) は不溶性の鹽である。故に鹽素酸バリウムの溶液に硫酸を加へ又は鹽素酸カリの溶液に珪弗化水素酸を作用させる。



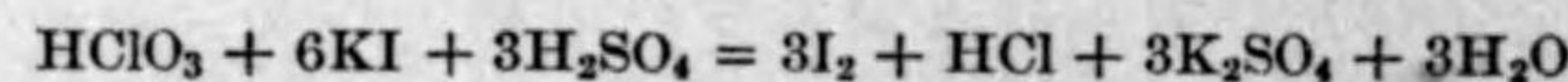
この溶液を蒸發して 40% の鹽素酸溶液が得られる、更に濃厚になると次の如く分解する。



鹽素酸の稀薄水溶液は安定に存し得るが酸化力が大である。例へば



沃化カリの硫酸酸性溶液の過剰が作用すると 6 當量の酸化を行ふ。

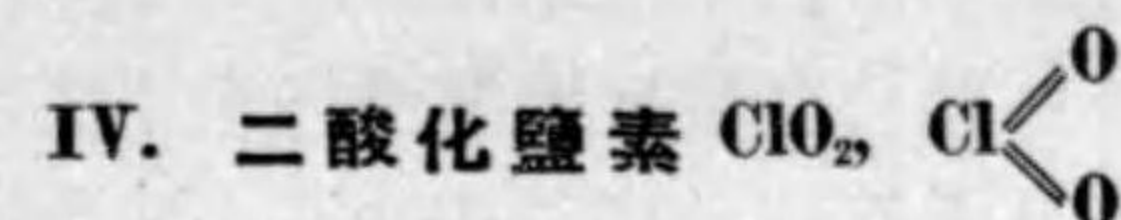


鹽素酸鹽 アルカリ鹽素酸鹽は固體として得られ安定であるから、その水溶液の酸化力は酸に比して遙かに弱い。高温に

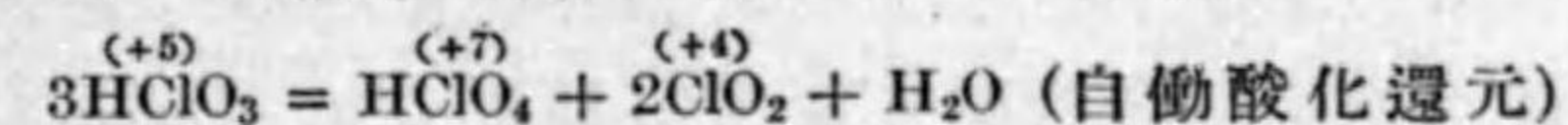
1) この場合にも自動酸化還元の原理により $\overset{(+4)}{\text{ClO}_2} \leftarrow \overset{(+5)}{\text{HClO}_3} \rightarrow \overset{(+7)}{\text{HClO}_4}$ の變化が起る。 $\text{HClO}_3 \rightarrow \text{HClO}_4$ で 2 當量の酸化従て $2\text{HClO}_3 \rightarrow 2\text{ClO}_2$ の 2 當量の還元が起るべきである故に反応は上記の式の如くなる。

2) この酸化は $\text{HClO}_3 \rightarrow \text{Cl}$ により 5 當量の酸化力を示し $5\text{HCl} \rightarrow 5\text{Cl}$ とすることが出来る。

於ては固體は熔融分解して酸素を生ずる $2\text{KClO}_3 \rightarrow 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$ 故に高温で酸化劑として用ゐられる。



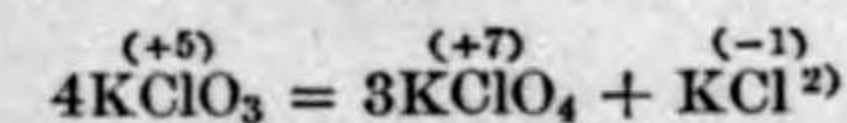
二酸化鹽素 (Chlorine dioxide, Chlordioxyd(n)) は黄色の氣體で、分解し易く ($2\text{ClO}_2 = 2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$) 酸化作用が大で危険な物質である。鹽素酸鹽の固體に濃硫酸を加へると HClO_3 を遊離しこれの分解により二酸化鹽素を發生するが危険である。



V. 過鹽素酸 (Perchloric acid, Überchlorsäure (f))



鹽素酸カリを 400°C 以上に熱すると過鹽素酸カリウム (Potassium perchlorate, Kalium perchlorat(n)) を生ずる (20 頁)。

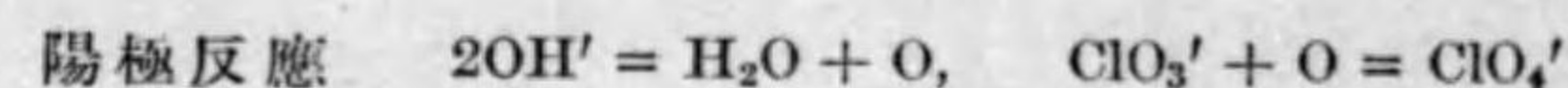


過鹽素酸カリは低温で溶解度が小さいから、この生成物を水と熱して溶解し冷却すると析出し鹽化カリは溶液中に残る。

1) 過鹽素酸の過の字は單に鹽素酸より酸素原子の多いことを意味するのみである。過酸化水素や過酸化バリウムの過とは意味が異なる。後二者に於ては H_2O 又は BaO よりも酸素原子の多いのみでなく、酸素原子の結合状態が異つてゐる即ち $-\text{O}-\text{O}-$ の如き結合をなしてゐる。

2) この分解は從來用ゐた自動酸化還元の原理に反くやうに見えるが變化の内容を検すると決して左様でなく十分説明し得る。しかし繁に亘る故に省略する。不審を抱く學者もあらんかとの婆心から一言注意して置く。

又過鹽素酸カリは鹽素酸カリの溶液を白金極を用ゐて電解酸化を行ふと陽極で生成する。



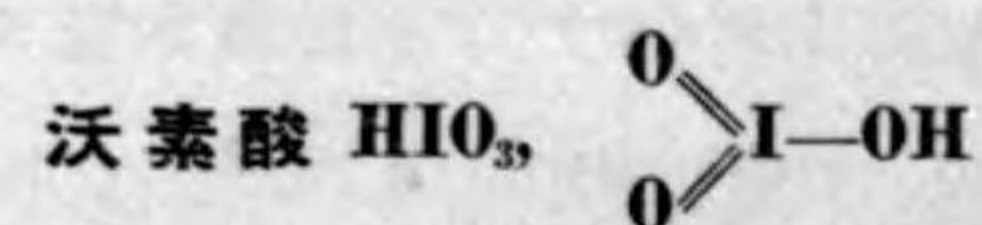
過鹽素酸は揮發性があるから過鹽素酸カリに濃硫酸を加へ減壓蒸溜すると溜出する。



過鹽素酸は無色の液體で分解し易いが水溶液は安定である。その酸化力の極めて小さいことはこの酸の一特色である。沃化カリ溶液から沃素を遊離しないし、藍青溶液を脱色することもない。これ等により鹽素酸と區別し得る。



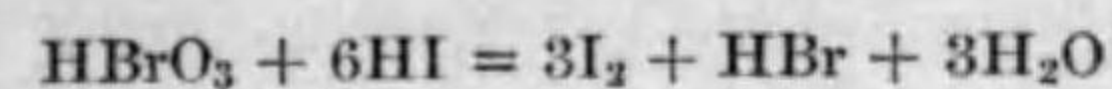
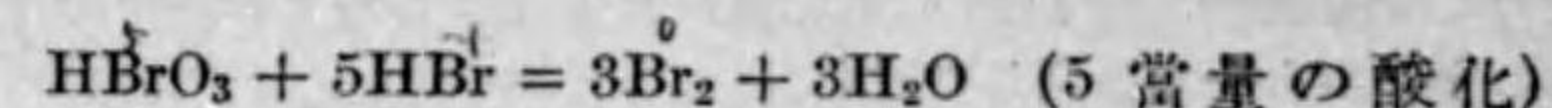
(Bromic acid, Bromsäure (*f*))



(Iodic acid, Jodsäure (*f*))

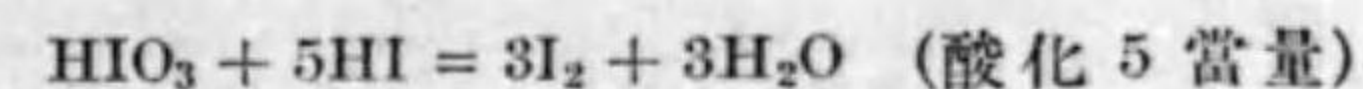
6. 臭素酸鹽 (Bromate, Bromat(*n*)) 鹽素酸鹽と同様臭化アルカリ溶液の高温に於る電解又は臭素と熱苛性アルカリ溶液との反應で生ずる(129頁参照)。

臭素酸アルカリ (MBrO_3) 溶液に硫酸を加へると臭素酸が生ずる。水溶液で酸化力が著しい。

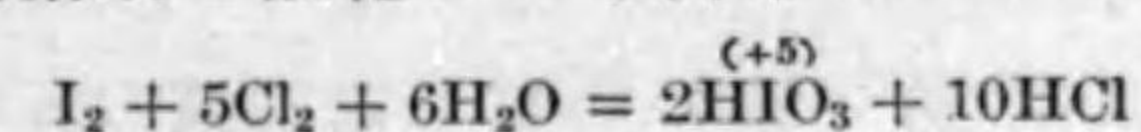


(HI の過量の存在, 6 當量の酸化)

7. 沃素酸 この酸は固體として得られ、沃度を硝酸と熱して酸化すると生ずる。この酸も酸化力は強い。水溶液で次の反應は容易に起る。



又沃素を鹽素水で酸化しても出来る。

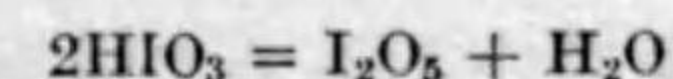


沃素酸鹽 (Iodate, Jodat(*n*)) も固體として容易に得られる。沃素を鹽素酸鹽の溶液と熱すると生ずる。



又沃素と熱苛性アルカリ溶液の作用、或は沃化カリ水溶液の電解で生ずること鹽素酸鹽の生成と同じ(129頁参照)。

沃素酸を 200° に熱すると脱水して五酸化沃素を生ずる。



第十六章 電解質水溶液の理論

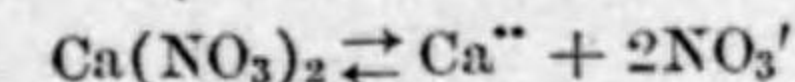
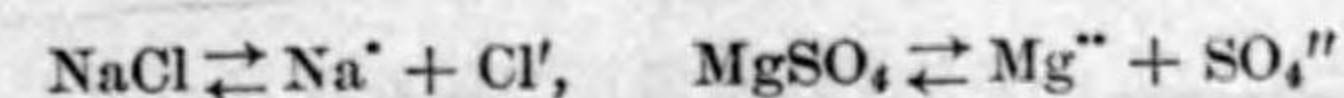
1. 電解質,電解傳導 ある種の物質はその水溶液中に二個の金属を挿入してこれを電源の兩極に繋ぐと,電氣を導き金属面に於て化學變化を生じ,所謂電解の現象を呈するが,他種の物質は電流を通じない. 第一種の物質を電解質 (Electrolyte, Elektrolyt(*m*)) といひ,第二種の物質を非電解質 (Non-electrolyte, Nicht-elektrolyt(*m*)) といふ. 酸,鹽基,鹽は皆電解質であり,蔗糖その他の多くの有機物質(有機酸等を除く)は非電解質に屬する.

電解質水溶液の電氣の傳導を電解傳導 (Electrolytic conduction, elektrolytische Leitung(*f*)) といひ,これは常に電解を伴ひ,金属線の電氣傳導の如き物質の變化を伴はない場合と區別される. 電解傳導に於て,陽電氣が溶液へ入る極を陽極 (Anode, Anode(*f*)) といひ,溶液から出る極を陰極 (Cathode, Kathode(*f*)) と稱する.

2. 電離説 Arrhenius (アルレニウス) (瑞典) は1887年電離説 (Theory of electrolytic dissociation, elektrolytische Dissoziationstheorie(*f*)) を提出し電解傳導に就て説明を與へ,近世理論化學の發達に著大の貢獻をなした. 電解質はその種類により程度の差はあるが,何れも水溶液に於て陰電氣を帯びた粒子即ち陰イオン (Anion, Anion(*n*)) と陽電氣を荷へる陽イオン (Cation, Kation(*n*)) とに分解してゐる. 電場に於て陰イオンは陽極へ,陽イオンは陰極へ夫々移動して溶液中を電流が通る. 陰イオンは陽極に電

氣を與へ又陽イオンは陰極へ電氣を與へ,夫々放電して兩極に於て中性物質として析出する. これが電解 (Electrolysis, Elektrolyse(*f*)) である.

かくの如く電解質が溶液中で陰陽兩イオンに分れることを電離といひ,これによつて電解傳導その他電解質溶液の性質を説明する説を電離説といふ. 陽イオンは化學記號の右肩に+又は \cdot を,又陰イオンは-又は \prime をつけて示す. 電解質は全體として電氣的に中性であるから陰陽兩イオンの電荷の代數的總和は零である. 又電解質の電離しない分子とイオンとは一定狀況で平衡を保つてゐると考へる. 鹽化ナトリウム,硫酸マグネシウム,硝酸カルシウムの電離を示すと



溶解せる電解質の1モルの幾分の一が電離せるかを示す數を電離度 (Degree of electrolytic dissociation, elektrolytischer Dissoziationsgrad(*m*)) といひ普通 α で示す. 電離度は電解質の種類により大に異なる. 電離度の大小によつて電解質を強電解質 (Strong electrolyte, starker Elektrolyt(*m*)) と弱電解質 (Weak electrolyte, schwacher Elektrolyt(*m*)) とに分つ. 強電解質に屬するものは強酸(鹽酸,硝酸等),強鹽基(苛性アルカリ)及び可溶性鹽類(鹽化ナトリウム等)があり,弱電解質には弱酸(醋酸,炭酸,硫化水素等),弱鹽基(アムモニア)が屬する.

3. Faraday の定律 Faraday (ファラデー) は電解に就て有名な次の二法則を發見した,これを Faraday の定律といふ.

1. 電解により電極で遊離する物質の量は通過した電氣量(電流の強さ×時間)に比例する。

2. 同一の電氣量によつて常に同グラム當量の物質が電極で遊離される。換言すると種々の物質の1グラム當量を遊離するには同一電氣量を必要とする。

電氣量の單位クーロンは1アムペアの電流が1秒間通る時の電氣量であつて、硝酸銀の水溶液から銀 1.118 mg を析出させる。故に銀の1當量 107.88 g を遊離するに要する電氣量は

$$107.88 \div 0.001118 = 96495 \text{ クーロン (略して 96500 クーロン)}$$

この電氣量は總ての物質の1g當量を電解遊離するに要する量でこれを1 Faraday と稱する。

例題1. 0.25アムペアの電流を1時間硫酸銅の溶液に通じた場合に析出する銅の重量如何。

通過した電氣量は $0.25 \times 60 \times 60 = 900$ クーロン、銅の當量は $63.57/2 = 31.78$ 故に求める銅の重量は

$$\frac{31.78 \times 900}{96500} = 0.2964 \text{ g}$$

例題2. 硫酸の溶液に10分間電流を通じた時 250 cc (20°, 740 mm) の爆鳴氣を得た。電流の強さ如何。

爆鳴氣の體積を標準状態に換算すると 226.8 cc. この2/3が水素である、故に水素の體積は $226.8 \times 2/3 = 151.2$ cc. 然るに96500クーロンの電氣で水素の1當量に相當する $22400/2 = 11200$ cc を電解遊離する。故に10分間に通過した電氣量は

$$\frac{96500 \times 151.2}{11200} = 1303 \text{ クーロン}$$

従て電流の強さは $1303/(10 \times 60) = 2.17$ アムペア。

4. 電離と電解質溶液の滲透壓蒸氣壓降下、沸點上昇、氷點降

下 第11章(81頁)に於て述べた稀薄溶液の滲透壓、蒸氣壓降下、沸點上昇、氷點降下等に関する van't Hoff の理論はその際注意した如く非電解質に就てのみ成立するもので、この理論に基いて非電解質の分子量が決定出來た。然るに電解質溶液に於てはこの理論はそのままでは事實と一致しないのである。この不一致の點は電離說によつて始めて解明された。

電解質の溶液は常に理論の要求する所よりも大なる滲透壓その他を示し、恰も溶液中に分子數の増加したかの如き現象を呈する。これは物質の電離に基くのである。電解質の1分子が電離して n 個のイオンを生ずる場合を考へその電離度を α とする。今溶解せる全分子數を1とすると不電離分子の數は $1-\alpha$ 、イオンの數は $n\alpha$ である故に分子及びイオンの總數は

$$1 - \alpha + n\alpha = 1 + \alpha(n-1)$$

$\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ の如き二元電解質¹⁾の場合には $n=2$ である。今イオンも溶液中で分子と同様に作用すると考へると、電離の結果分子數が増加したこととなり、當然その滲透壓等は電離しない場合よりも大となるべきである。即ち $1 + \alpha(n-1)$ 倍に現れることとなる。 $1 + \alpha(n-1) = i$ としこれを van't Hoff の因數と稱する。

今電解質が電離しないと假定した場合の溶液の滲透壓、蒸氣壓降下、氷點降下(又は沸點上昇)を夫々 $P, \Delta p, \Delta T$ とし、同溶液に就て實測の(電離してゐる場合の)それ等を $P', \Delta p', \Delta T'$ とすると

¹⁾ 二つのイオンを生ずる電解質をいふ。

$$P' = P(1 + \alpha(n-1)), \quad \Delta p' = \Delta p(1 + \alpha(n-1))$$

$$\Delta T' = \Delta T(1 + \alpha(n-1)) \quad (1)$$

従て

$$\alpha = \frac{P' - P}{(n-1)P}, \quad \alpha = \frac{\Delta p' - \Delta p}{(n-1)\Delta p}, \quad \alpha = \frac{\Delta T' - \Delta T}{(n-1)\Delta T} \quad (2)$$

$P, \Delta p, \Delta T$ は電解質の正規の分子量(電離を考へない)を用ゐる第11章の式を用ゐて計算出来るから $P', \Delta p', \Delta T'$ を測定することにより(2)式により電離度 α を決定し得る。又 α が既知の場合には $P', \Delta p', \Delta T'$ を算出することも出来る。

食鹽水溶液の氷點降下の測定から電離度を計算した結果は次表の如くである。

第 23 表 食鹽水溶液の電離

濃度 (モル/立)	氷點降下 (Δt)	電離度 (α)	$i = 1 + \alpha$
0.0467	-0.117°	1.00	2.00
0.117	-0.424	0.93	1.93
0.194	-0.687	0.87	1.87
0.324	-1.135	0.86	1.86
0.539	-1.894	0.85	1.85

上表から明かなやうに溶液の濃度が減少するに従て電離度は次第に増加し遂には完全に電離する ($\alpha = 1$)。

例題 3. 0°C に於て鹽酸の 0.01 規定溶液は電離度 0.972 である。溶液の滲透壓を計算せよ。

0.01 規定溶液は 1 立中に 0.01 モルの HCl を含む。滲透壓の計算式 $P = nRT/V$ に於て若し電離してなければ $n = 0.01$ であるが電離のた

めに $n = 0.01(1 + \alpha) = 0.01(1 + 0.972) = 0.01972$ となる。故に

$$P = 0.01972 \times 0.082 \times 273 = 0.441 \text{ 氣壓.}$$

例題 4. 1 立中 1.9 モルの鹽化カルシウム (CaCl_2) を含む溶液は 1 立中 4.05 モルの葡萄糖(非電解質)を含む溶液と同滲透壓を示す。鹽化カルシウムの電離度を求む。

葡萄糖溶液の滲透壓は $P = nRT/V = 4.05 \times RT$ 。 $\text{CaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{++} + 2\text{Cl}'$ の如く電離する故に $1 + \alpha(n-1) = 1 + \alpha(3-1) = 1 + 2\alpha$ 、従て分子及びイオンの總モル数は $1.9(1 + 2\alpha)$ で滲透壓は $P = 1.9(1 + 2\alpha)RT$ 、双方の滲透壓は等しいから

$$1.9(1 + 2\alpha)RT = 4.05RT \text{ 故に } \alpha = 0.566(56.6\%)$$

例題 5. 50 g の水中に 1 g の AgNO_3 を含める溶液の氷點は -0.348° である。この溶液に於る AgNO_3 の電離度を計算せよ。

この溶液は水 1000 g 中に AgNO_3 20 g を含む。水 1000 g 中に 1 モル (= 169.9 g) を含む溶液が電離しないものと假定するとその氷點降下(分子降下 95 頁 15 表)は 1.84° である。故にこの溶液が電離しない場合の氷點降下は $1.84 \times 20/169.9 = 0.217^\circ$ である。然るに電離により氷點降下は $(1 + \alpha)$ 倍となるから

$$0.217 \times (1 + \alpha) = 0.348, \text{ 電離度 } \alpha = 0.605(60.5\%)$$

例題 6. 0°C に於る純水の蒸氣壓は 4.620 mm であり、水 100 g 中に 8.49 g の NaNO_3 を溶解せる溶液の蒸氣壓は 4.483 mm である。 NaNO_3 の電離度を計算せよ。

87 頁式 (2) $(p_0 - p)/p_0 = n_2/n_1$ を用ゐる先づ電離しないと假定した場合の蒸氣壓降下 $(p_0 - p)$ を求める。溶液中の NaNO_3 及び水のモル数は $n_2 = 8.49/85.01 = 0.1(\text{NaNO}_3)$, $n_1 = 100/18.02 = 5.55(\text{H}_2\text{O})$, $p_0 = 4.62$ 故に $p_0 - p = 4.62 \times 0.1/5.55 = 0.0832 \text{ mm}$ 。然るに實際の蒸氣壓降下は $4.620 - 4.483 = 0.137 \text{ mm}$ 故に

$$0.0832 \times (1 + \alpha) = 0.137, \text{ 電離度 } \alpha = 0.647(64.7\%)$$

5. 電氣傳導度による電離度の決定 電解質溶液の電氣傳導度は抵抗の單位(オーム)の逆數で示す即ち逆オーム單位で示

す。傳導度は溶液の單位體積中のイオンの數及びイオンの動く速さで支配される。一般に溶液の傳導度を表すには**比傳導度** (Specific conductivity, spezifische Leitfähigkeit(f)) を用ゐる κ で示す。これは斷面 1cm^2 , 長さ 1cm 即ち 1 立方 cm の溶液の傳導度である。溶液を稀めると電離度は増加するが、單位體積中のイオンの數は減少するから一般に比傳導度は小となるが常である。今溶液の濃度(モル/立)を C とすると、 $1000/C$ は 1 モルを含む溶液の cc 數である、故に $\kappa \times 1000/C$ は 1cm の距離を隔てた電極(面積 $1000/C$ 平方 cm) 間に 1 モルの電解質を含む場合の傳導度で、これを**分子傳導度** (Molecular conductivity, molekulare Leitfähigkeit(f)) といひ λ で示す。又稀釋度 $V = 1/C$ であるから分子傳導度は次の如く示される。

$$\lambda = \kappa \times \frac{1000}{C} = \kappa \times V \times 1000$$

同様に溶液の濃度を規定度即ち當量/リットルで示してこれを A とすると、 $\kappa \times 1000/A$ は 1cm の距離の間に 1 當量を含む溶液の傳導度に相當する、これを**當量傳導度** (Equivalent conductivity, äquivalent Leitfähigkeit(f)) といひ Λ で示される。

$$\Lambda = \kappa \times \frac{1000}{A}$$

諸物質の傳導度は分子傳導度又は當量傳導度で比較されるが常である。殊に種々の原子價を異にする電解質 (NaCl , MgSO_4 等) の傳導度は當量傳導度で比較すべきである。分子傳導度及び當量傳導度は溶液の濃度の減少とともに大となり、非常な稀釋度に於ては電離は完全であるからこれ等の値は一定値に達

する。故に V なる稀釋度(立/モル又ハ立/當量)の時の分子又は當量傳導度を λ_v 及び Λ_v とし無限稀釋度の時のそれ等を λ_∞ 及び Λ_∞ とすると、 V の稀釋度に於る電離度は次で與へられる。

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \quad \text{又は} \quad \alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$$

故に傳導度を測定することにより電離度 α が決定される。

若し電離説が正しければ一の電解質に就てその溶液の氷點降下の測定から決定した α と電氣傳導度から得た α とは同じでなければならない。これは次表の例の示す如く實際に略證明せられた。

第 24 表 硝酸カリウムの電離度

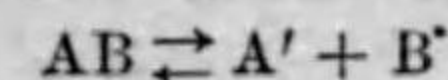
例題 7. 18°C に於て 0.5 モル/立の弗化カリ (KF) 溶液の比傳導度は 0.0413 逆オームである。 Λ_∞ を 111.35 として溶液中の F' の濃度を計算せよ。この溶液の濃度は 1 モル/2000 cc . である

濃度 (モル/立)	α (氷點降下法)	α (傳導度法)
0.005	0.927	0.921
0.01	0.899	0.903
0.02	0.878	0.878
0.05	0.834	0.839
0.10	0.776	0.804
0.20	0.704	0.762

故に Λ_v は $\Lambda_v = 0.0413 \times 2000 = 82.60$ 従て電離度 α は $\alpha = \Lambda_v/\Lambda_\infty = 82.6/111.35 = 0.742$ 故に F' の濃度は

$$[F'] = 0.5 \times 0.742 = 0.371 \text{ g イオン/立.}$$

6. Ostwald の稀釋律 (Dilution law, Verdünnungsgesetz(n)) 電離の平衡に對して質量作用の定律を適用した人は Ostwald (オストワルト, 1888 (獨)) である。二元電解質の電離は次式で示される



今 V なる稀釋度の時に電離度を α とすると AB, A', B' の濃度は夫々 $(1-\alpha)/V, \alpha/V, \alpha/V$ である従て質量作用の定律(117頁)により

$$\frac{\frac{\alpha}{V} \frac{\alpha}{V}}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)} = K \quad (3)$$

K は平衡恆數で電離恆數 (Electrolytic dissociation constant, elektrolytische Dissoziationskonstante(f)) と稱する。これは勿論溫度にのみよる恆數である。 α は前項に於て當量傳導度から $\alpha = \Lambda_v/\Lambda_\infty$ であるから

$$\frac{\Lambda_v^2}{(\Lambda_\infty - \Lambda_v)\Lambda_\infty V} = K$$

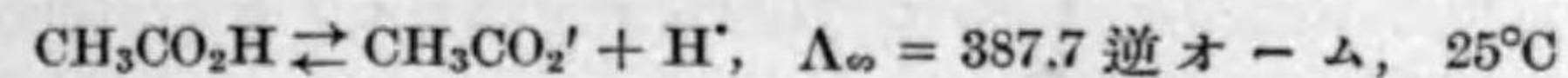
これ等の關係を Ostwald の稀釋律と稱する。(3)式より明かな如く稀釋度 V を大にすると電離度 α は大となることが分る。この稀釋律は第25表に示す如く醋酸の如き弱電解質(イオン化の小なる)にのみよく成立するが、強電解質の場合に適用すると電離恆數は濃度とともに變化して一定値を示さない。即ち強電解質の電離平衡には質量作用の定律はよく適合しないのである。第26表はこれを示してゐる。¹⁾

かくの如く質量作用の定律を強電解質の電離平衡に應用することは嚴密には許されないのであるが、後述する加水分解や又溶解積の問題等にこれを適用して相當の結果が得られるの

¹⁾ 近年 Debye 及び Hückel の強電解質の理論が出るに及んで略これ等の困難の點が明かに説明されるやうになつたが、尙種々の點に就て強電解質の理論には將來に待つべきものが少くない。

で、電解質溶液中の平衡に對してこの定律は重要な意義を有する。

第 25 表 醋酸(弱電解質)の電離



稀釋度 (V) (立/モル)	Λ_v	$\alpha = \Lambda_v/\Lambda_\infty$	$K = \alpha^2/(1-\alpha)V$
27.14	8.591	0.0222	0.00001851
54.23	12.09	0.0312	0.00001849
108.56	16.98	0.0438	0.00001849
217.1	23.81	0.0614	0.00001851
434.2	33.22	0.0857	0.00001849
868.4	46.13	0.1190	0.00001850
1737.0	63.60	0.1641	0.00001854

第 26 表 硝酸銀(強電解質)の電離. 25°C

稀釋度 V	電離度 α	$K = \alpha^2/(1-\alpha)V$
16	0.8283	0.250
32	0.8748	0.191
64	0.8993	0.125
128	0.9262	0.0908
254	0.9467	0.0657
512	0.9619	0.0474

7. 電離平衡に對する共通イオンの影響 ABなる電解質の a モルが體積 V の溶液中にありその電離度を α とする。今この溶液中に共通イオン B' を生ずる他の電解質 A_1B を溶解した

とし(溶液の体積は不変として)加へられた B' の量を b グラムイオンとする。然るとき AB の電離度は當然變化すべきで、これを α' とすると次の平衡が成立する。



$$\text{AB 單獨電離の時の濃度} \quad \frac{a(1-\alpha)}{V} \quad \frac{a\alpha}{V} \quad \frac{a\alpha}{V}$$

$$\text{A}_1\text{B を加へた時の濃度} \quad \frac{a(1-\alpha')}{V} \quad \frac{a\alpha'}{V} \quad \frac{a\alpha'+b}{V}$$

$$\frac{a^2\alpha^2}{a(1-\alpha)V} = \frac{a\alpha^2}{(1-\alpha)V} = K$$

$$\frac{a\alpha'(a\alpha'+b)}{a(1-\alpha')V} = \frac{\alpha'(a\alpha'+b)}{(1-\alpha')V} = K$$

K は勿論同一値を有する。従て

$$\frac{a\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{\alpha'(a\alpha'+b)}{1-\alpha'}$$

この式が成立するためには是非とも $\alpha' < \alpha$ でなければならぬ。即ち共通イオンの存在に於ては電解質の電離は單獨の場合よりも小となる。

例題 8. シアン化水素 (HCN) 溶液の稀釋度を 20(1 モル/20 立)とし電離恒数を 7.2×10^{-10} とするときその電離度を求む。

HCN \rightleftharpoons CN' + H' に (3) 式を適用し電離度を α とすると、各物質の濃度は夫々 [HCN] = $(1-\alpha)/20$, [CN'] = [H'] = $\alpha/20$ 故に

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)20} = 7.2 \times 10^{-10} \quad \text{従て} \quad \alpha = 1.2 \times 10^{-4}$$

例題 9. [H'] = 1×10^{-3} を與へる醋酸溶液の濃度は幾何か。醋酸の電離恒数は 1.8×10^{-5} とす。

醋酸の電離は $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2' + \text{H}'$, 醋酸の濃度を C とすると夫々の濃度は [CH₃CO₂H] = $C(1-\alpha)$, [CH₃CO₂'] = [H'] = $C\alpha = 1 \times 10^{-3}$

故に (3) 式により

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{C^2\alpha^2}{C(1-\alpha)} = \frac{(10^{-3})^2}{C-10^{-3}} \quad \text{従て} \quad C = 0.0567 \text{ モル/立.}$$

例題 10. 25°C に於て醋酸の電離恒数は 1.8×10^{-5} . 0.25 規定の醋酸溶液に於る水素イオンの濃度は幾規定か。

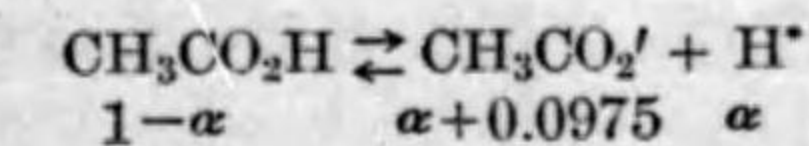
醋酸の 0.25 N (規定)とは 0.25 モル/立の濃度である。先づ電離度を求める。(3) 式により

$$\frac{(0.25\alpha)^2}{0.25(1-\alpha)} = 1.8 \times 10^{-5} \quad \text{これから} \quad \alpha \text{ を求めると}$$

$$\alpha = 0.00846, \quad \text{故に} \quad [\text{H}'] = 0.25 \times 0.00846 = 0.00212 \text{ 規定(g イオン/立)}$$

例題 11. 醋酸の電離恒数は 1.8×10^{-5} . 1 規定の醋酸 1 立へ 8g の醋酸ソーダ (CH₃CO₂Na) を加へたとすると溶液の水素イオンの濃度如何。但醋酸ソーダは完全に電離せるものとす。

共通イオン (CH₃CO₂') の存在に於る電離の問題である。醋酸ソーダの分子量は 82.04, 従て 8g の鹽は $8/82.04 = 0.0975$ モルである。この鹽は完全に電離せる故にこの鹽から生ずる CH₃CO₂' の濃度を C' とすると C' = 0.0975. この鹽の存在に於る酸の電離度を α とすると各物質の濃度は次の如くなる。



故に $1.8 \times 10^{-5} = \frac{\alpha(\alpha+0.0975)}{1-\alpha}$ α は小であるから 1 に對して無視して

$$1.8 \times 10^{-5} = \alpha^2 + 0.0975\alpha \quad \alpha = 0.000184$$

故に [H'] = 0.000184 g イオン/立.

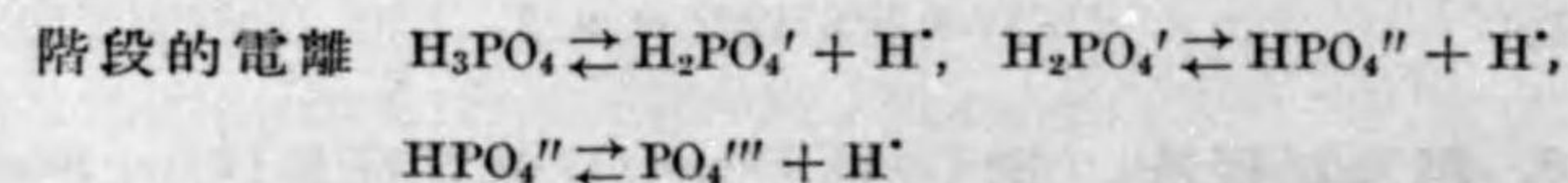
8. 酸及び鹽基 酸 (Acid, Säure(f)) 及び鹽基 (Base, Base(f))

の定義は電離説に従て與へるが最も適當である。酸とは水溶液に於て水素イオンを生ずる化合物で、その水素原子は金屬で置換し得る。鹽基とは水酸基 (—OH) (Hydroxyl group, Hydroxylgruppe(f)) を有する化合物で、水溶液に於て水酸イオン(OH')

生ずるものである。酸の定義として金属で置換し得る水素原子を含む化合物とのみでは、多くの場合に上の定義と一致するが不十分である。例へばアムモニアはナトリウムに作用して NH_2Na なる化合物を生ずるが、水溶液に於て H^+ は生じない。故に NH_3 は酸と見ることは出来ない。又アセチレン (C_2H_2) は炭化カルシウム CaC_2 を生ずるが、 H^+ を生じないから酸と見なし難い。鹽基の大部分は金属の水酸化物 (Hydroxide, Hydroxyd(n)) である。

酸はそのイオン化し得る水素原子の数により一鹽基酸 (Monobasic acid, einbasische Säure(f)), 二鹽基酸 (Dibasic acid, zweibasische Säure(f)) 等に區別せられ、二鹽基酸以上の電離は數階段に行はれる。又電離の大小により強酸 (Strong acid, starke Säure (f)) 及び弱酸 (Weak acid, schwache Säure (f)) に分つ。

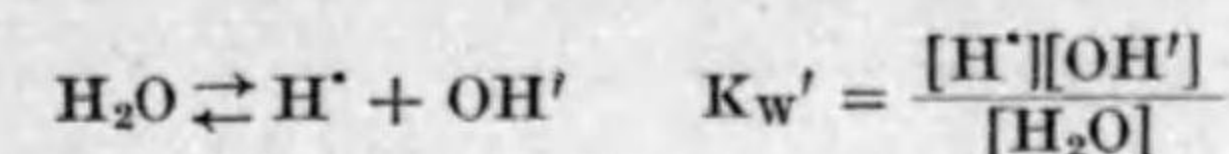
一鹽基酸	{	強酸	ハロゲン化水素酸 (HF を除く), 硝酸.
		弱酸	醋酸, 次亞鹽素酸, 亞硝酸.
二鹽基酸	{	強酸	硫酸.
		弱酸	炭酸, 硫化水素, 亞硫酸.
三鹽基酸		磷酸(強さ中位).	



かかる階段的電離に於ては第一段の電離が最も行はれ易く、後段に至る程電離は困難となる。磷酸の如き餘り強くない酸では第三段の電離は極めて僅かである。

9. 水の電離, 中和 化學反應の大部分は水溶液に關してゐ

るから、水の電離が諸反應上重大な役割をなす場合の多いことは論を待たぬ。純粹の水は電氣の傳導性極めて悪くその電離は非常に小である。

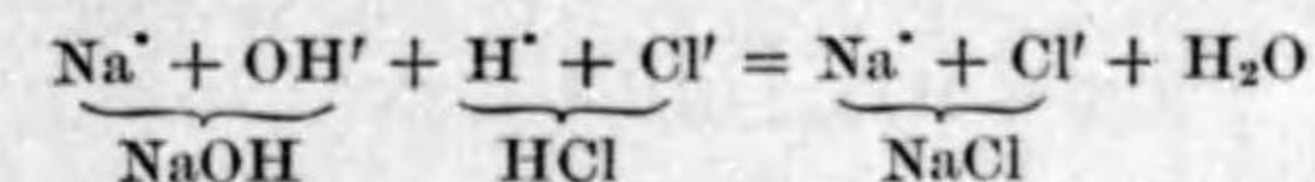


$[\text{H}_2\text{O}]$ は一定と見てよいから

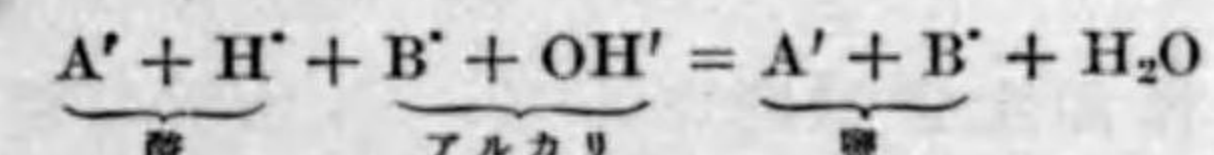
$$[\text{H}_2\text{O}]K_w' = [\text{H}^+][\text{OH}^+] = K_w = 10^{-14} \quad (25^\circ\text{C})$$

K_w を水の電離恒數といふ。純水に於ては $[\text{OH}^+] = [\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ g}$ イオン/立である。他の物質を溶解せる水溶液に於ても H^+ と OH^+ の共存し得る濃度の積は常に K_w に等しく一定である。例へば $[\text{H}^+] = 1$ なる酸の溶液中の $[\text{OH}^+] = 10^{-14}$ である。

中和 (Neutralisation, Neutralisation(f)) 鹽酸に苛性ソーダ溶液を當量の割合に加へると次の反應により食鹽と水とを生ずる。



一般に強酸と強アルカリ (Alkali, Alkali(m)) とを作用させると鹽 (Salt, Salz(n)) を生じて中和の現象を呈する。



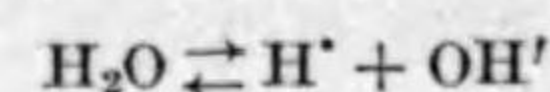
故に中和の反應は單に H^+ と OH^+ との化合により H_2O を生ずる反應である。 $\text{H}^+ + \text{OH}^+ = \text{H}_2\text{O}$

10. 加水分解 中和は水の電離が極めて小さいことに基いて起る反應であるが、加水分解 (Hydrolysis, Hydrolyse(f)) は逆に水が極僅かでも電離してゐることによつて行はれる反應である。シアン化カリの水溶液は強アルカリ性反應を呈する。

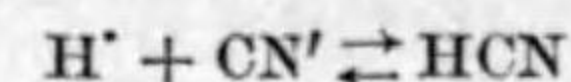
この鹽は極弱酸のシアン化水素 (HCN) と強アルカリの苛性カリとよりなる鹽であるが、鹽は一般に水溶液でよく電離してゐる

$$\text{KCN} \rightleftharpoons \text{K}' + \text{CN}'$$

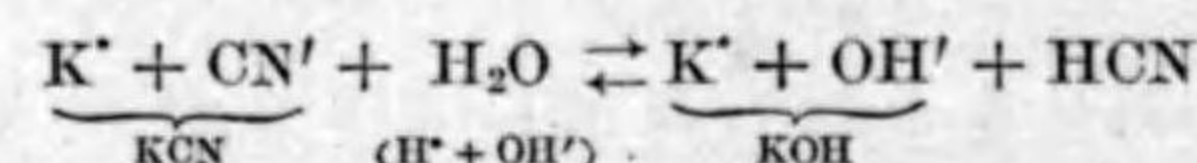
又水は極僅かに電離して



即ち溶液中には多量の CN' , K' の外極少量の H' , OH' がある。然るに KOH は強電解質なる故 K' と OH' とはそのまゝ共存し得るが、 HCN は極弱酸であるから H' と CN' は化合して HCN 分子となる



かくして H' の一部分は除かれ餘分の OH' を残して液はアルカリ性となる。この變化を式で示すと



又は

$$\text{CN}' + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}' + \text{HCN} \quad (4)$$

今 (4) 式の加水分解に稀釋律を適用すると次の如くなる。V 立中に 1 モルの KCN を含む溶液に於て完全電離を考へると $[\text{CN}'] = 1/V$ である。今その中 x (分数) が加水分解して平衡を保つとする即ち x は加水分解度である。各物質の濃度は

$$[\text{CN}'] = \frac{(1-x)}{V}, \quad [\text{OH}'] = \frac{x}{V}, \quad [\text{HCN}] = \frac{x}{V}$$

故に (4) 式の平衡恆數即ち加水分解恆數 (Hydrolysis constant, Hydrolysenkonstante (f)) を K_h で示すと

$$K_h = \frac{[\text{OH}'][\text{HCN}]}{[\text{CN}']} \quad \text{即ち} \quad K_h = \frac{\left(\frac{x}{V}\right)^2}{\frac{1-x}{V}} = \frac{x^2}{(1-x)V} \quad (5)$$

然るに $K_w = [\text{H}'][\text{OH}']$ 又は $[\text{H}'] = K_w/[\text{OH}'] = K_wV/x$, 又 HCN の電離恆數を K_a とすると

$$K_a = \frac{[\text{H}'][\text{CN}']}{[\text{HCN}]}$$

即ち
$$K_a = \frac{K_wV(1-x)}{x} \cdot \frac{V}{x} = K_w \frac{(1-x)V}{x^2}$$

故に
$$K_h = \frac{x^2}{(1-x)V} = \frac{K_w}{K_a} \quad (6)$$

即ち加水分解恆數 K_h は K_w/K_a で與へられ K_a を知るときは計算し得る。酸が弱くて K_a の小なる程 K_h は大となり加水分解度 x は増加することが分る。上式を x について解くと

$$x = \frac{-VK_w}{2K_a} \pm \sqrt{\frac{V^2}{4} \left(\frac{K_w}{K_a}\right)^2 + \frac{VK_w}{K_a}}$$

x は常に正數であるから上式の \pm は $+$ のみをとるべきである。 K_w/K_a が非常に小なる場合には上式は大體次の如く簡略にしてよい

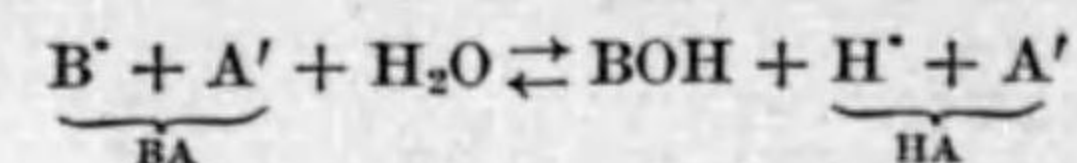
$$\text{加水分解度 } x = \sqrt{\frac{VK_w}{K_a}} \quad \text{又は} \quad x = \sqrt{K_hV} \quad (7)$$

即ち加水分解は溶液の稀釋度とともに増加する。

第 27 表 KCN の加水分解 $K_a = 1.3 \cdot 10^{-9}$

濃度 = 1/V (モル/立)	加水分解度 x	$K_h = \frac{x^2}{(1-x)V}$
0.947	0.0031	0.9×10^{-5}
0.235	0.0072	1.22×10^{-5}
0.095	0.0112	1.16×10^{-5}
0.024	0.0234	1.30×10^{-5}
		1.1×10^{-5} (平均)

弱鹽基と強酸とからなる二元鹽 (BA) も同様の理によつて加水分解を行ひ酸性反應を呈する. 強酸を HA, 弱鹽基を BOH とすると加水分解は



又は $B' + H_2O \rightleftharpoons BOH + H'$ (8)

BOH の電離恆数を $K_b = [B'][OH']/[BOH]$ とすると KCN の場合と全く同様にして (8) 式の加水分解恆数 K_h は次で與へられる.

$$K_h = \frac{x^2}{(1-x)V} = \frac{K_w}{K_b} \quad (9)$$

鹽化アムモニウム (NH_4Cl) の加水分解には上式を適用してよい



又は $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$

例題 12. 弱鹽基と強酸の鹽(二元鹽)が 0.001 モル/立の濃度に於て 91.6% 加水分解するときその加水分解恆数を求む.

式 (9) により

$$K_h = \frac{x^2}{(1-x)V} = \frac{(0.916)^2 \times 0.001}{0.084} = 1 \times 10^{-2}$$

例題 13. 0.2 モル/立の KCN 溶液中の OH' の濃度を略算せよ. 但 $K_h = 1.1 \cdot 10^{-5}$ とす.

式 (7) により加水分解度は $x = \sqrt{K_h V} = \sqrt{K_h / C}$ 故に $x = \sqrt{1.1 \times 10^{-5} / 0.2} = 7.4 \times 10^{-3}$ 故に

$$[OH'] = Cx = 0.2 \times 7.4 \times 10^{-3} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ g イオン/立.}$$

第十七章

中和滴定 水素指數 指示薬

1. 中和滴定 與へられた溶液中の酸又はアルカリの量は容量分析法 (Volumetric analysis, Massanalyse(*f*)) により最も簡単に定量される. 即ち與へられた溶液の一定體積をとり,これに濃度の精確に知れたアルカリ又は酸の溶液を次第に滴下して丁度中和する點迄加へ,この際滴下した溶液の體積を読むときは,中和の反應式に従て與へられた溶液中の酸又はアルカリの量を知ることが出来る. かくの如く濃度既知の試薬溶液を加へて求める物質の量を測定する操作を滴定 (Titration, Titrierung(*f*)) といふ. 滴定は容量分析に於て常に用ゐられる所で酸,アルカリの中和の場合のみではない.

溶液の一定體積をとるには普通ビベット (Pipette, Pipette(*f*)) を用ゐる (第 32 圖) 又滴下する試薬の體積を読むにはビュレット (Burette, Burette(*f*)) を用ゐる (第 33 圖).

酸とアルカリの中和點を正しく知るには次に述べる如き指示薬 (Indicator, Indikator(*m*)) を反應溶液中に加へて置く. 指示薬は酸性とアルカリ性とで著しく色を異にする性質の物質であるから,僅か一二滴の酸又はアルカリの過剰又は不足によつて色は急變する. 故に中和點を相當精確に知ることが出来る. リトマス (Litmus, Lackmus(*m*)) も



第 32 圖
ビベット

一種の指示薬であり, 普通酸性, アルカリ性の試験紙として用いられるが, 中和の容量分析に於ては他の指示薬が多く用いられる。

化学反応は當量の割合に行はれるから既知濃度の酸又はアルカリ溶液としては當量濃度即ち規定濃度(82頁)の溶液を用ゐるが普通である。

例題 1. 苛性ソーダ溶液 100 cc. を中和するに 0.1 N の鹽酸 76 cc. を要した。このアルカリ溶液は幾規定溶液なるか又 100 cc. 中に幾 g の NaOH が含まれるか。

中和の反応式は $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ 。

0.1 N HCl 溶液 100 cc. で 0.1 N NaOH 溶液 100 cc. を中和し得る。故に

NaOH 溶液の規定度 = $0.1 \times 76/100 = 0.076 \text{ N}$

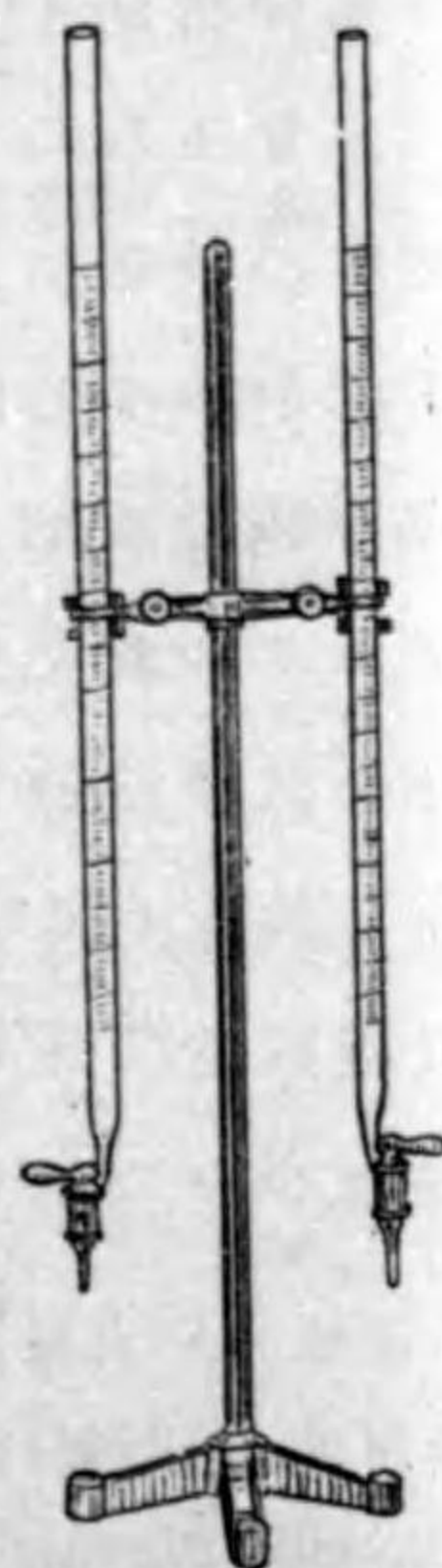
NaOH の 1 N 溶液は 1 立中に 40g (分子量) の NaOH を含む, 故に 0.076 N 溶液 100 cc. 中の NaOH の量は $40 \times 0.076 \times 100/1000 = 0.304 \text{ g}$ 。

例題 2. 標準状態に於る 224 cc. の鹽素ガスを悉く鹽酸となし, この鹽酸を用ゐて幾體積の 0.1 N NaOH 溶液を中和し得るか。

鹽酸生成反應は $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HCl}$ 即ち 22400 cc. の Cl_2 から 2 モルの HCl を生ずる。故に 224 cc. からは 0.02 モルの HCl を得る。1 モルの HCl は 1 N NaOH 溶液 1000 cc. を中和し得るから, 中和し得る 0.1 N NaOH の體積は $1000 \times 0.02/0.1 = 200 \text{ cc}$ 。

例題 3. 0.1 N 鹽酸溶液 50 cc. に 0.05 N 水酸化バリウム溶液 50 cc. を加へると鹽酸の濃度は幾何となるか又この溶液から鹽化バリウム幾 g が得られるか。

中和の反應は $2\text{HCl} + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ の濃度は



第 33 圖
ビュレット

HCl の濃度の 1/2 であるから HCl の半分が中和され, 且溶液の體積は 2 倍となるから HCl の濃度は元の濃度の 1/4 となる。即ち 0.025 N。又 1 N $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液 2000 cc. から BaCl_2 238 g (分子量) を生ずる故に用ゐた $\text{Ba}(\text{OH})_2$ からは $208 \times 0.05 \times 50/2000 = 0.26 \text{ g}$ の BaCl_2 を得る。

例題 4. 50 cc. の硫酸は 2.925 g の硫酸バリウムを與へ, 又この硫酸 30 cc. は 61.20 cc. の NaOH 溶液を中和する。NaOH 溶液の規定度を求む。

$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 = \text{BaSO}_4 + 2\text{HCl}$ 。即ち 1 N H_2SO_4 2000 cc. は 233.5 g (分子量) の BaSO_4 を與へる故に H_2SO_4 の規定度は

$$\frac{2.925 \times 2000}{233.5 \times 50} = 0.501 \text{ N}.$$

従て NaOH 溶液の規定度は $0.501 \times 30/61.20 = 0.246 \text{ N}$ 。

2. 指示薬, 水素指数 一般に定義すると指示薬とはある反應の終結點を色その他の性質の變化で明瞭に示す試薬である。中和反應に於る指示薬は中和點の直前後に於てその色を明かに變すべきである。中性溶液では $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ であるから, それより微量でも H^+ 又は OH^- が増加すると變色すべきであるが, 実際にはかかる鋭敏な指示薬は無い。多くは H^+ 又は OH^- のある過剰の範圍に於て漸次酸性中性アルカリ性と稍不明瞭に色の變化を生ずるが常である。然し我々の滴定分析の精確度に対してはこれで十分用をなすのである。

水素イオンの濃度を示すに近來水素指数 (Hydrogen exponent, Wasserstoffexponent(m)) なる數値を用ゐることが多い。これは水素イオンの濃度の逆數の常用對數 (10 を底數とする) であつて普通 pH 又は P_{H} で示される, 即ち

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}^+]} = -\log [\text{H}^+]$$

従て水素指数で酸性, 中性, アルカリ性の範囲を示すと次の如くである.

酸性の範囲 $[H^+] > 10^{-7}$, $[OH^-] < 10^{-7}$ 水素指数 $pH < 7$
 中性の範囲 $[H^+] = 10^{-7}$, $[OH^-] = 10^{-7}$ „ $pH = 7$
 アルカリ性の範囲 $[H^+] < 10^{-7}$, $[OH^-] > 10^{-7}$ „ $pH > 7$

数種の指示薬に就てその変色する pH の範囲を掲げると第 28 表の如くである.

第 28 表

普通用いられるメシ オレンジの如 きは可なり酸 性の範囲で始 めて変色する. 故にこの指示	指示薬	変色 pH 範囲	変色 酸性 \rightarrow アルカリ性
	Methyl orange	3.1—4.4	赤 \rightarrow 橘黄
	Congo red	3.0—5.2	青紫 \rightarrow 赤
	Methyl red	4.2—6.3	赤 \rightarrow 黄
	Neutral red	6.8—8.0	赤 \rightarrow 黄
	Litmus	5.0—8.0	赤 \rightarrow 青
	Phenolphthalein	8.2—10.0	無色 \rightarrow 赤紫

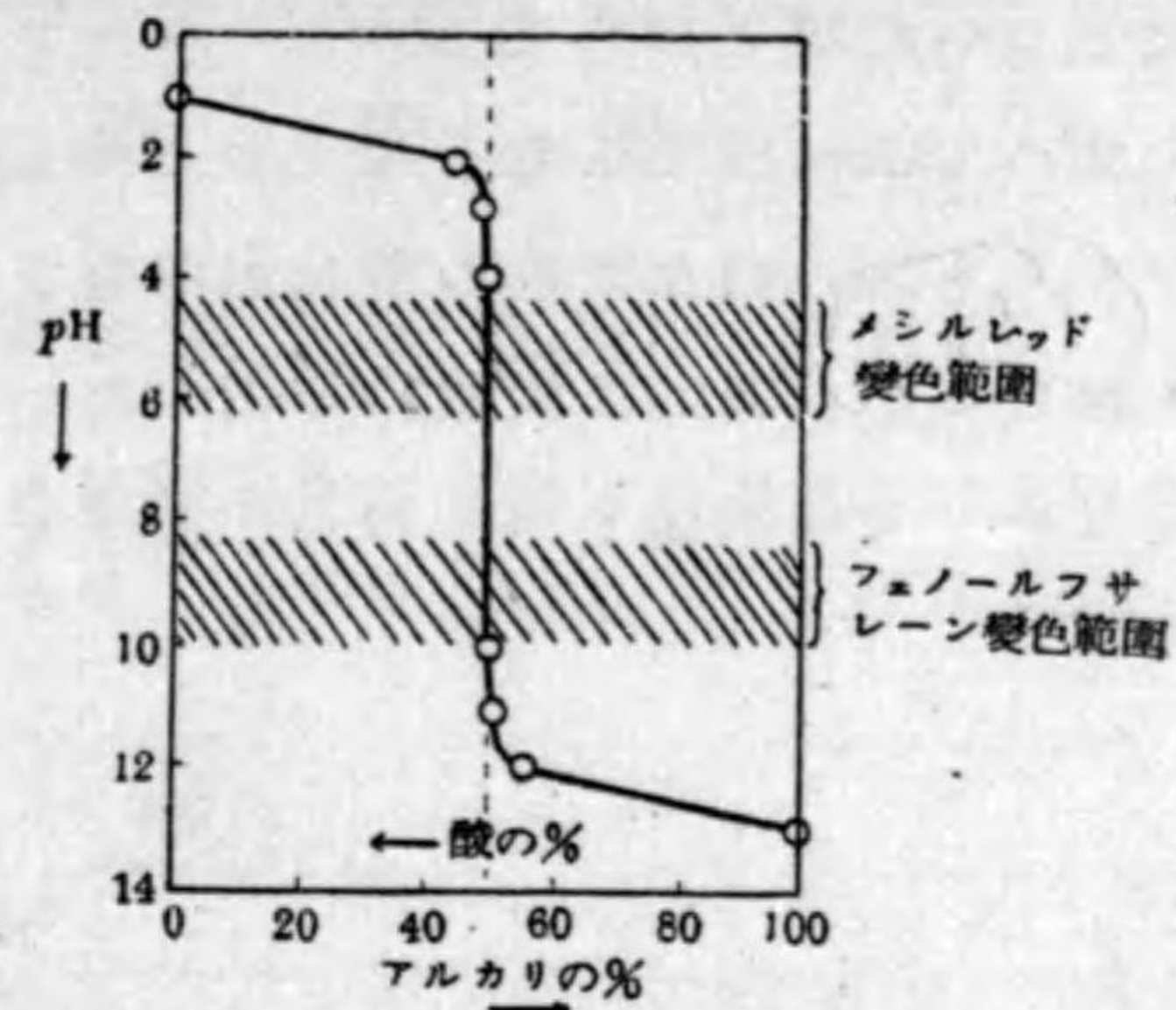
薬には弱い酸は酸として感じないから, 弱酸の中和にはこれは用ゐられない. 例へば炭酸, 醋酸の如きには用をなさぬ. これに反してフェノールフサレーンの如きはアルカリ性の範囲に入つて始めて変色するから, 極弱いアルカリの中和には不適當である, 例へばアムモニアの中和の如き場合である. 然し酸にはよく感じるから炭酸の如きも此指示薬には酸として作用する.

強酸に強アルカリを加へて中和する際の溶液の pH の變化を溶液中の酸及びアルカリの百分率に就て示すと第 34 圖の曲

線を得る. この時の pH の變化と指示薬の変色範囲との關係は圖から明かである. 酸, アルカリ 50% 宛即ち中和點で pH

が急激に變化しメシルレッド及びフェノールフサレーンの何れを用ゐても目的を達し得ることが分る.

第 35 圖曲線 I は弱酸の醋酸を強アルカリの苛性ソーダで, 又曲線 II は弱アルカリのアムモニアを強酸の

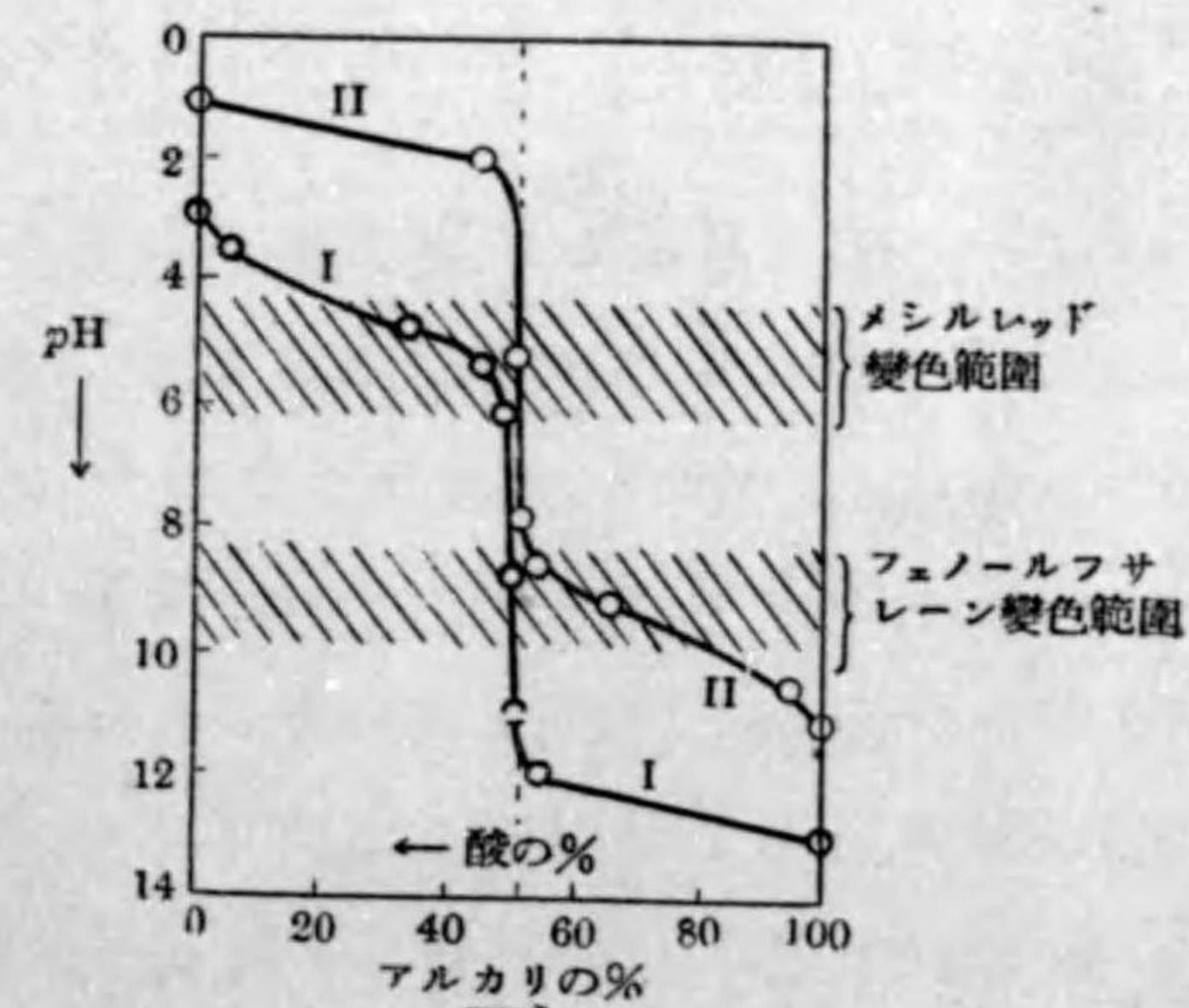


第 34 圖

鹽酸で中和する場合の pH の變化と溶液の組成との關係, 並びに指示薬の変色範囲との關係を示してゐる.

曲線 I, II に就て 50% 中和點に於る

pH の急激の變化と各指示薬の変色範囲との關係を見ると, 醋酸をアルカリで中和する場合 (曲線 I) にフェノールフサレーンは正しい値を與へ得るが, メシルレッド



第 35 圖

はアルカリの不足量で既に變色し始めるから結果はよくない。又アムモニアを酸で中和する場合(曲線 II)にはメシルレッドは正しい結果を與へるが、フェノールフサレーンは酸の不足量を加へて既に酸性反應を示すから不結果に終る。フェノールフサレーンの如きは色の變化が明瞭であるが、空氣中の炭酸にも感じるから滴定は炭酸の作用のないやうにして行はねばならない。普通炭酸を除くために溶液を沸騰近くに熱しつゝ、滴定する。

第十八章

硫 黄 相 律

I. 酸素族元素總説

酸素, 硫黄, セレン, テルルは週期律第六族b群の元素で, その物理的性質は第29表の示す如く原子量の増加とともに規則正しく變化してゐる。

第 29 表

元 素	原子番號	原子量	原 子 價	融 點	比 重	色	形態
酸 素 O	8	16.000	-2	-218.5°	1.12(液體)	無色	氣
硫 黄 S	16	32.06	-2, +4, +6	119.5	2.07	黄色	固
セレン Se	34	78.96	-2, +4, +6	220	4.80	灰色	固
テルル Te	52	127.61	-2, +4, +6	452	6.24	白色	固

これ等の元素の一特色は同素體を生ずる性質の著しい點である。その性質は原子量の増加とともに次第に金屬に近づく。セレン (Selenium, Selen(*n*)), テルル (Tellurium, Tellur(*n*)) の結晶のものは金屬に類似する。硫黄, セレン, テルルは原子價の關係も相等しく水素化合物は RH_2 で示され, 水を除いては總て氣體であり, その安定度は原子量の増加とともに減少する。又酸化物及び酸としては RO_2 , RO_3 (SeO_3 は未知), H_2RO_3 , H_2RO_4 を作る, これ等の酸の強さは原子量の増加とともに減少する。

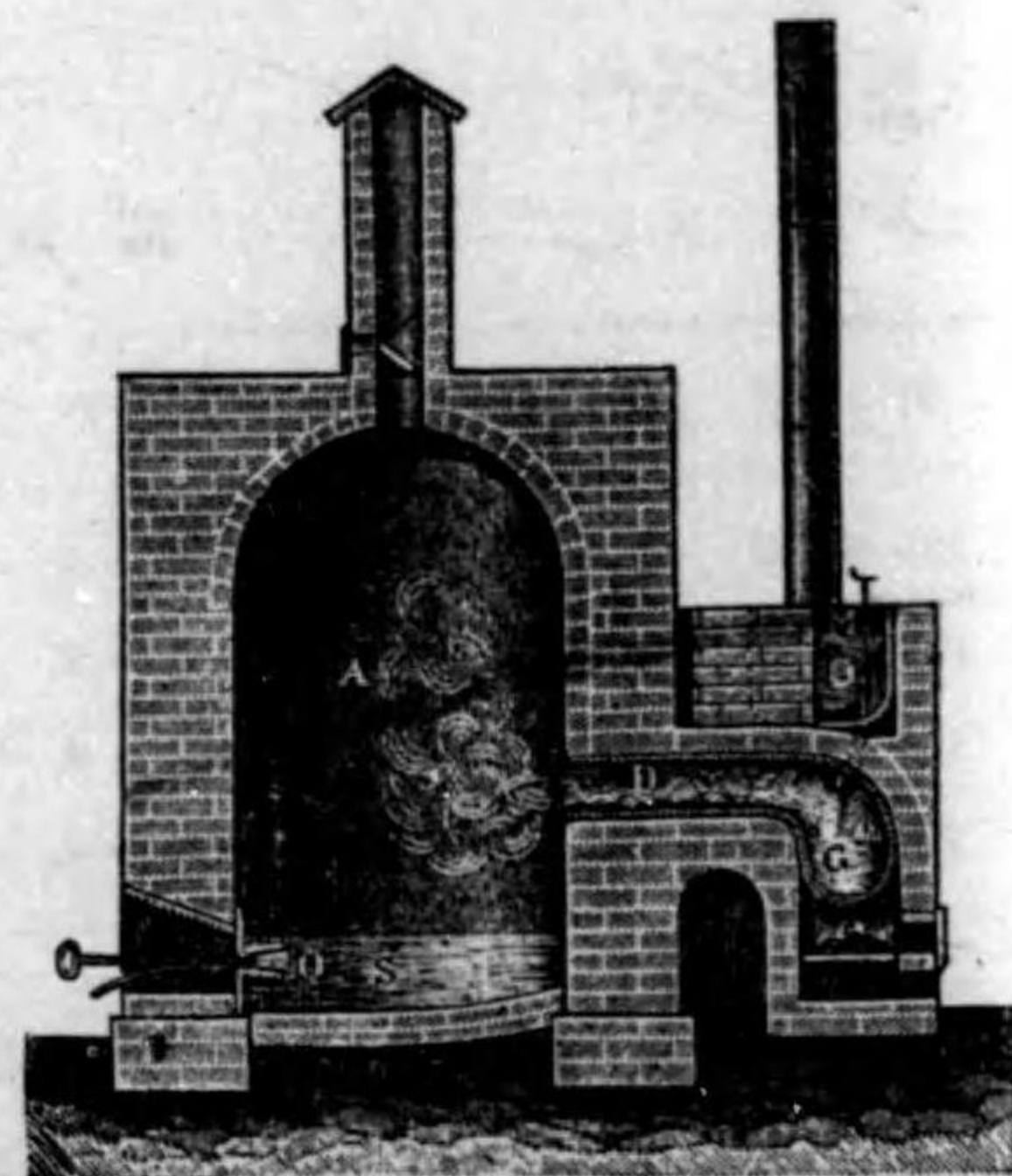
II. 硫黄 (Sulphur, Schwefel(m)) S

原子番号 = 16, 原子量 = 32.06, 分子式 = S₈

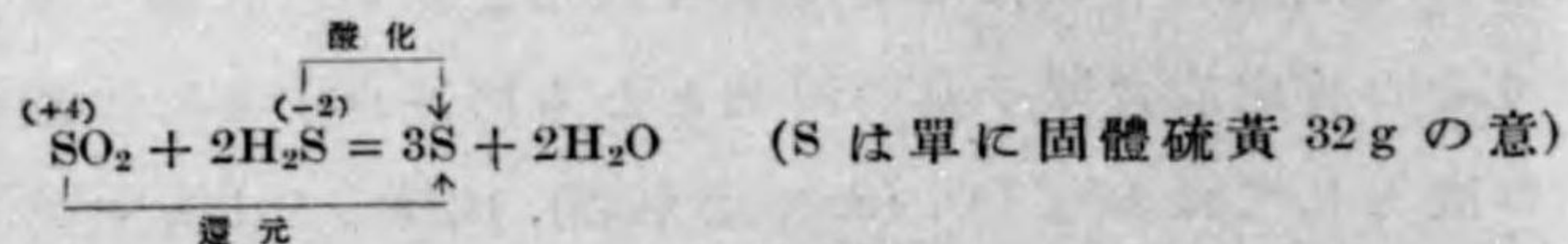
原子價 = -2, +4, +6.

1. 製法 硫黄は遊離状態で産するからこれを空気を断つて熔融蒸溜する(第36圖). その蒸氣が急に冷却されると粉末の硫黄華 (Flowers of sulphur, Schwefelblumen(f, pl.)) を生じ, 又凝縮して液體となつたものを棒狀に鑄たものは棒狀硫黄 (Roll of sulphur, Schwefelstange(f)) である.

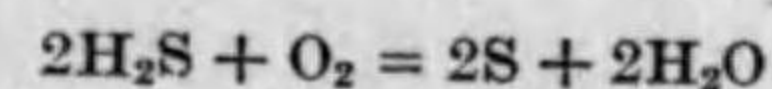
化合物より硫黄の生成する場合としては正原子價の硫黄原子を有する化合物を適度に還元し, 又は負原子價の硫黄原子を含む化合物を適度に酸化する二つの場合がある. この二方法を組合せた反應は硫化水素と亞硫酸ガスとの反應である.



第 36 圖 硫黄の工業的蒸溜法

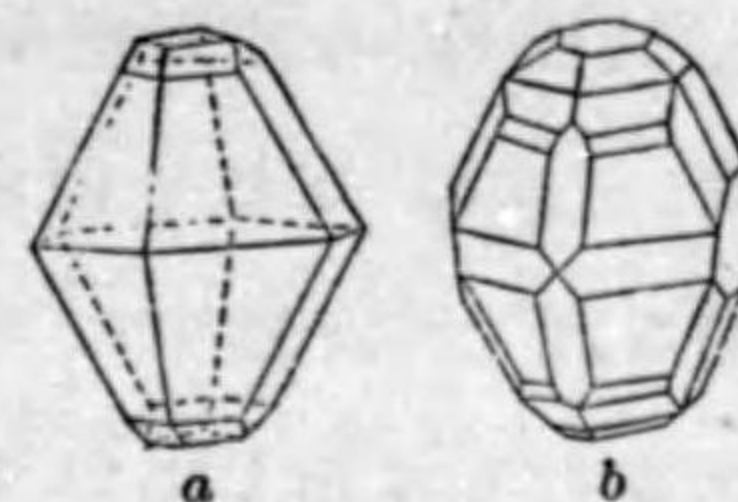


酸化法に就ては硫化水素の不完全燃焼がある.



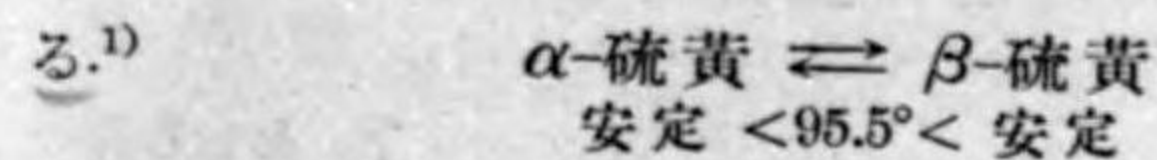
2. 硫黄の同素體 硫黄は黄色の結晶としてよく知られた二つの同素體を作る. その一は斜方晶形硫黄 (Rhombic sulphur, rhombischer Schwefel(m)) (α形),

他は單斜晶形硫黄 (Monoclinic sulphur, monokliner Schwefel(m)) (β形) である. 前者は 95.5°C 以下で安定であり, 後者はそれ以上硫黄の融點迄の間で安定である. 95.5° に於ては双方の安定度

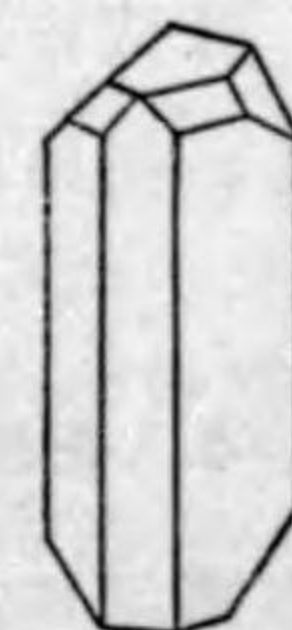


第 37 圖 A. 斜方晶形硫黄

は相等しくて兩形は共存し得る. かかる溫度を二變態間の轉移溫度 (Transition temperature, Umwandlungstemperatur(f)) と稱する. 95.5° は一氣壓下に於ける硫黄の轉移溫度であ



硫黄の如く一般に物質の二變態が一定の溫度, 壓力を境としてその安定度を異にする現象を互變二形 (Enantiotropy, Enantiotropie(f)) と稱する. 轉移溫度は固體, 液體間の融解點に類似する, 融解點が外壓によつて異なる如く變態の轉移溫度も壓によつて變化する. 結晶硫黄のこれ等の關係を示す状態圖に就ては次節相律の項に於て述べる.



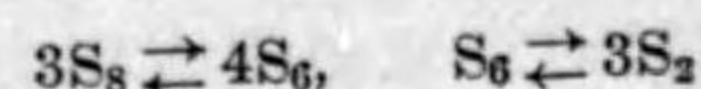
第 37 圖 B. 單斜晶形硫黄

3. 液體硫黄及び蒸氣 硫黄を熱すると 119°C で融解して最初黄色流動性の液體を生ずるが, 更に溫度を高めると次第に

1) 轉移溫度, 轉移壓を總稱して轉移點 (Transition point, Umwandlungspunkt(m)) といふ.

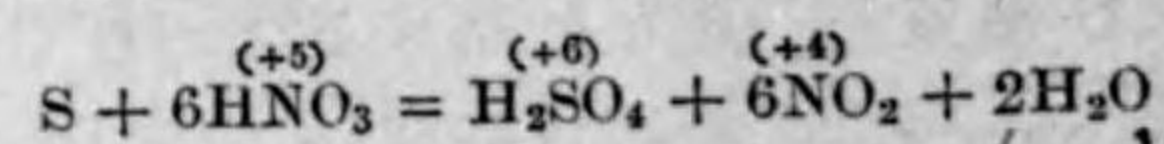
褐色となり, 200°C 附近で粘度は最大に達し半ば固化する. それより再び流動性となり 445°C で沸騰して黄色の蒸気を生ずる. かかる液體硫黄の性質の變化は液體中には S_λ (熔融した S_α 又は S_β) の外に粘度の大なる S_μ なる變態が生成し, 一定温度で $S_\lambda \rightleftharpoons S_\mu$ なる平衡が成立するものとして説明される. 液體中に S_μ の存することは硫黄を沸點近くに熱し, これを急に冷水中に投じて冷却すると弾性ある褐色のゴム狀弾性硫黄を生ずる(第38圖), これは S_μ と S_λ との混合物で二酸化炭素で處理すると S_λ はこれに溶解し, 不溶性無定形の S_μ が固體として残る.

硫黄の蒸気は S_8 より成るが温度の上昇とともに次の解離を行ふ.

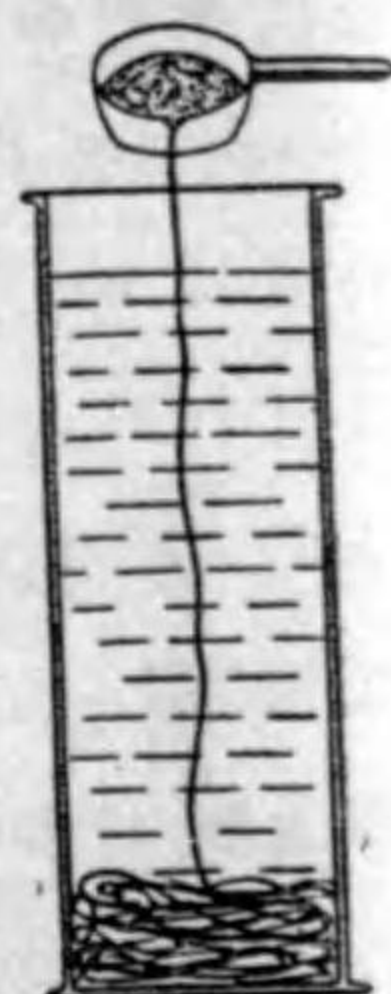


4. 化學的性質 硫黄は常温に於ては不活性の元素であるが高温に於ては種々の物質と反應する.

(1) 硫黄の酸化 硫黄を酸素中で熱すると主として二酸化硫黄 (SO_2) を生じ少量の三酸化硫黄 (SO_3) を伴ふ. 即ち +4 價及び +6 價迄酸化される. 故に強酸化剤の濃硝酸と熱すると勿論 +6 價に酸化せられ水の存在で硫酸を生ずる.

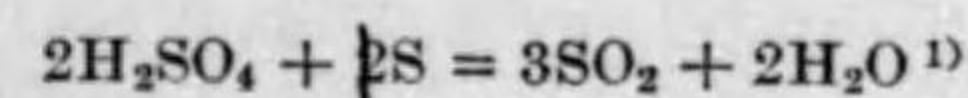


濃硫酸を酸化剤として用ゐ, これと熱すると酸化せられて SO_2 となる.

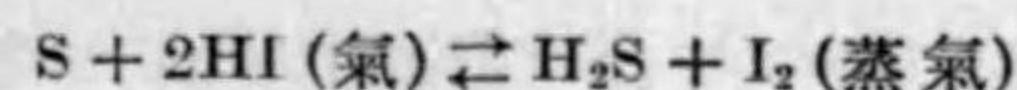


第38圖

S_μ を含む弾性硫黄の製法



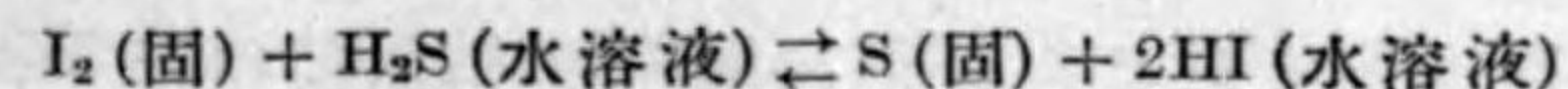
(2) 硫黄の還元 硫黄は又還元されて硫化水素 (H_2S) となる性質を示す. 水素氣中で熱すると H_2S を生ずる. 又氣體硫化水素と熱しても次の反應が大に行はれる.



この反應は HI の方が H_2S よりも熱に對して解離し易いことに基いてゐる. 即ち次の二階段から成立すると見てよい.



然し水溶液に於ては HI は電離して存し大に安定度が増加するから, 上の反應は却つて左から右へ大に行はれ硫化水素水は沃素で酸化されて硫黄を遊離する(114頁参照).



(3) 硫黄は高温で多くの非金属及び金属元素と化合する. 金属と化合する場合は硫黄の還元で金属硫化物 (Sulphide, Sulfid (n)) を生ずる (FeS , CuS , Ag_2S 等). 硫黄を熔融しこれに鹽素を通すと化合して一鹽化硫黄 (Sulphur monochloride, Schwefelmonochlorid(n)) S_2Cl_2 を生ずる. これは黄褐色の液體で硫黄をよく溶解するからゴムの加硫 (Vulcanisation, Vulkanisierung(f)) の際に用ゐられる.

1) この反應に於て H_2O を SO_2 と化合せしめて H_2SO_3 とすべきでない. 高温で濃硫酸の存在に於て H_2SO_3 は $SO_2 + H_2O$ に分解すべきである.

2) S_2Cl_2 の構造式 $S \begin{matrix} \text{Cl} \\ (-2) \\ \text{Cl} \end{matrix} \begin{matrix} \text{Cl} \\ (+4) \\ \text{Cl} \end{matrix}$

III. 相律 一成分系の多相平衡

5. 総説 第七章に述べた水-氷-水蒸気の平衡又は硫黄の固体、液体、気体間の平衡の如き一種又はそれ以上の物質が気体、液体、固体として平衡を保つ場合の関係は一般に相律 (Phase rule, Phasenregel (f)) と稱する法則で支配される。相律はある物質系が平衡に存するときその成分の数、相の数、及び自由度の数の間に存する熱力学的関係を述べたものである。先づ成分、相、自由度なる語の概念を定義せねばならぬ。

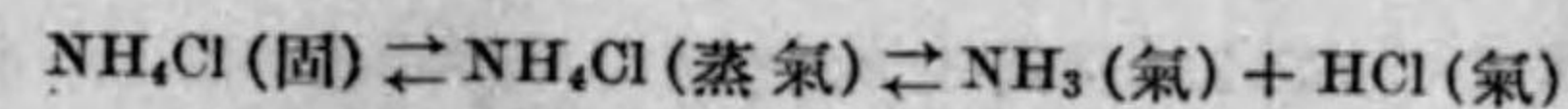
6. 相 空間に於て他の部分と界面で限られた性質の同一な部分を相 (Phase, Phase (f)) といふ。例へば水-氷-水蒸気が平衡してゐるとすると、この系は固相、液相、気相の三相から成るといふ如く、固相、液相、気相は各々一相をなす。食鹽の結晶と砂糖の結晶とが混合して存すると固相は二つである。この場合各固相の性質が異なるから夫々異つた相として数ふべきである。然し食鹽のみをとりその結晶を推いて多數のものとしても、總て食鹽としての同一の性質を示すから一つの固相と見るのである。即ち同一物質の相の数はその分量や大きさ等には全く関係の無いことが分る。相混じ難い水とベンゼンの如き二液が蒸気と平衡にある場合は二液相と気相の三相がある。二つ以上の相から成る物質系を多相系と稱する。 中略

7. 成分 相律でいふ成分 (Component, Komponent (n)) の数とは平衡系の各相の組成を表はすに十分な物質の最小数の意である。成分の数の定め方は稍難解であるから次の數例を以

て説明する。前述の水が固体、液体、気体として平衡にある場合の如く同一物質が數相に存する場合には勿論 H_2O を成分とする外ない。即ちこの系は一成分系でかかる平衡を一成分系の多相平衡といふ。又固体の $NaCl$ がその飽和水溶液及び水蒸気と平衡にある系では相の数は 3 で各相の組成を示すには $NaCl$ と H_2O とを取らねばならぬ。気相の組成は H_2O で又は $H_2O + 0NaCl$ で示され、液相は $xH_2O + yNaCl$ で、固相は $NaCl$ (又は $NaCl + 0H_2O$) で示される。かかる系は二成分系でその平衡は二成分系の多相平衡と呼ぶ。

次に更に複雑な場合として $CaCO_3$ の解離平衡 $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$ を考へる。この系は二固相と一気相の三相から成り、物質としては $CaCO_3$, CaO , CO_2 の三つがある。然し各相の組成を示すにはこの三つを悉く成分として取る必要はない、その中二つを成分とすると各相の組成を次の如く示し得る。三つの中何れの二つをとるかは任意で相律では重大でない、その数が肝要である。例へば CaO と CO_2 を成分としてとると気相及び固相の組成は前記同様にして容易に示し得ること明かである。 $CaCO_3$ の固相は $CaO + CO_2$ として示して差支へないのである。又 $CaCO_3$ と CO_2 を成分としてとると CaO の固相は $CaCO_3 - CO_2$ で示し得る。同様に $CaCO_3$ と CaO とをとると CO_2 の気相は $CaCO_3 - CaO$ で示される。かくして二成分系であることが分る。

固体鹽化アムモニウムの解離平衡



の場合を考えるとこれは二成分系のやうに思はれるが、實は一成分系である。成分としては NH_4Cl をとるべきである。氣相中には NH_3 や HCl が存するがその割合は一分子宛で丁度 NH_4Cl と一致してゐる、故に NH_4Cl で表はし得るのである。然し NH_3 又は HCl が豫め存在する所でこの解離が行はれたとすると最早や NH_4Cl のみでは氣相の組成を表はすことは出来ないから、是非とも NH_4Cl , NH_3 又は NH_4Cl , HCl 又は HCl , NH_3 の何れかを取らねばならぬ、即ちかかる場合には二成分系となる。

8. 自由度 氣體の状態にはその温度、壓力、體積が關係するが、この三つを任意に定めることは出来ぬ、三量の間には $pV = nRT$ なる關係があるから p, V, T の中二量を任意に選定すると、他の一量は自然に一定する。かかる場合に氣體は二つの**自由度** (Degree of freedom, Freiheitsgrad(m)) を有するといふ。即ち自由度とは物質系の状態を一定するために我々が任意に選び得る因子の數である。水-水蒸氣の平衡に於ては温度を定めると蒸氣壓は一定するから自由度は1である。自由度が1なる系を一變系と稱する。故に氣體のみの系は二變系である。

9. 相律 ある平衡系の相の數を P で、成分の數を C で、自由度の數を F で示すと相律は次式で示される。

$$F = C + 2 - P$$

この關係は Gibbs (ギブス、米) により熱力學的に誘導せられた。この相律は最も一般の見地から物質平衡系を論ずるもので、化學上極めて重要な法則でありその應用は頗る廣い。本書に於

ては一成分系及び二成分系の多相平衡の中主要な各種の場合を論ずることとする。本章に於ては水及び硫黄に就て一成分系の多相平衡を述べ二成分系の場合は後章に譲る。

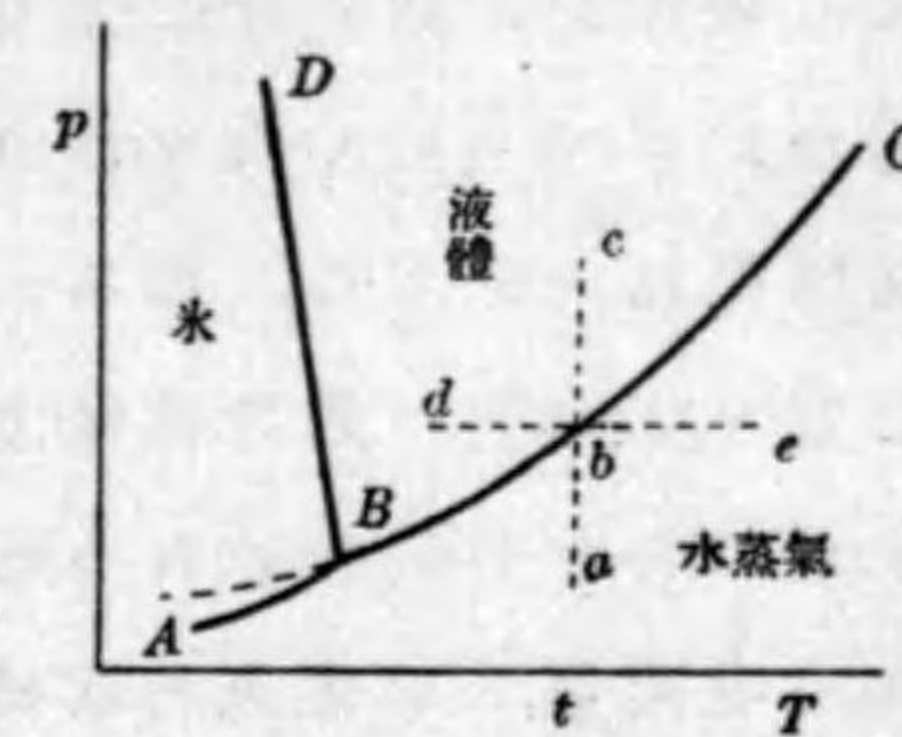
10. 水の多相平衡 水の多相平衡に就ては既に第七章に詳しく述べた。ここにはこの平衡に對する相律の適用に就て述べる。第39圖は既掲の第14圖と同様のものである。この系は一成分系で $C=1$ であるから相律により自由度は

$$F = 3 - P$$

水、氷、水蒸氣が夫々一相として存する場合には $P=1$ で $F=2$ と

なる。即ちかかる系は二變系で種々の温度及び壓力で存在し得る(勿論ある範囲内)。二變系の存在は圖上面を以て示されるのである。次に水-水蒸氣、水-氷、氷-水蒸氣系に於ては $P=2$ であるから $F=1$ で一變系をなす。故にかかる系に對しては温度又は壓力の何れか一つを種々變じ得るのみで他の一つは必然的に定まるべきである。即ち圖に於て BC, BD, AB の如き曲線でこの系が示される。又水-氷-水蒸氣の三相が共存する場合には $P=3$ で、從て $F=0$ である。かかる系を不變系と稱し、唯一つの温度、壓力の下に於てのみ存在する。即ち圖上 B 點を以て示される。一成分が三相で存する不變系の B 點の如きを**三重點** (Triple point, Tripelpunkt(m)) といふ。

11. 硫黄の多相平衡 硫黄の多相平衡は第40圖に示す如



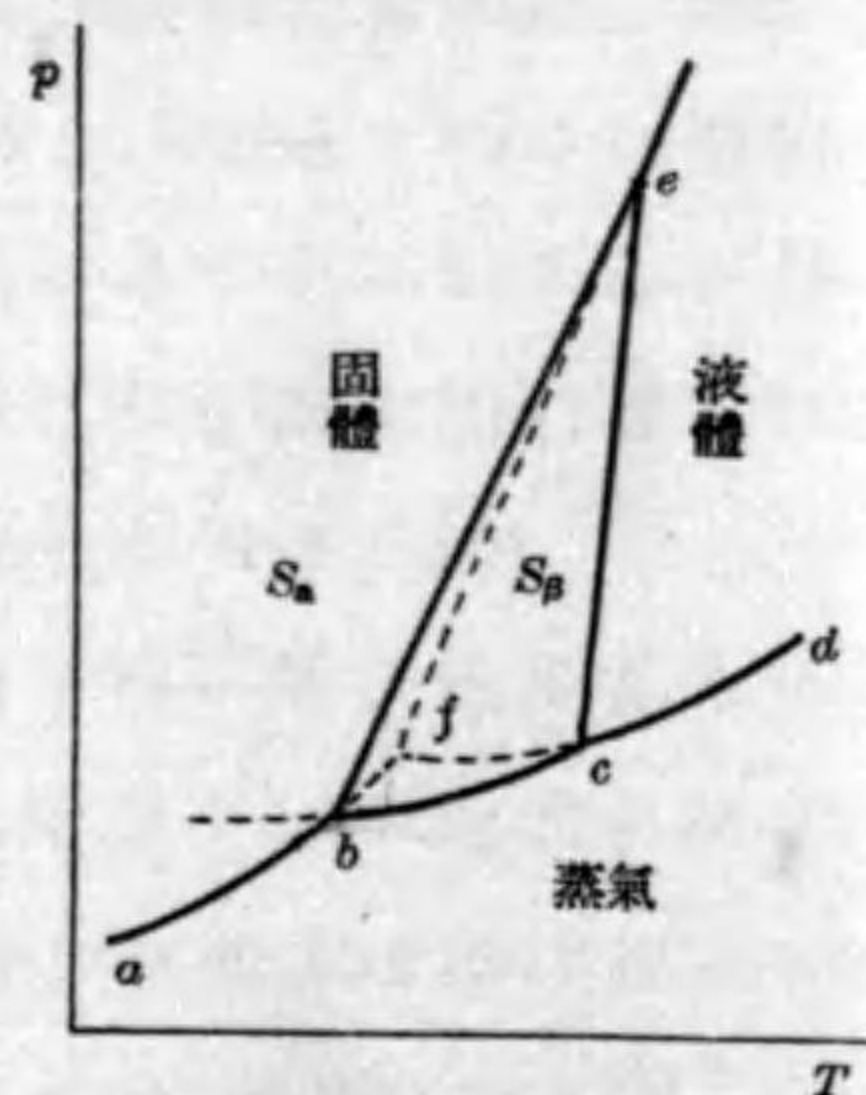
第 39 圖

くである。硫黄が氣、液、固の一相のみとしてある場合には $F=2$ で二變系をなし圖に示せる如く面で存在範圍が表はされる。即ち $abcd$ 線以下の部分は硫黄蒸氣のみ、又 ecd 線の右上の面は液體硫黄のみの成立範圍を示す。固體硫黄に就ては S_a は abe 線の左上の部分、 S_β は bce の三角形内の面に於て存在する。

次に硫黄が二相をなして存する場合には $F=1$ となり、各溫度に就て壓は一定する。即ち一變系をなす、故にこの系は曲線上の溫度、壓で存在する。 ab は S_a と蒸氣、 bc は S_β と蒸氣、 cd は蒸氣と液體とが夫々共存する溫度、壓を示す。 b 點は 95.5° で硫黄蒸氣中に於る S_a と S_β との轉移點であるが、固體の變化に對する壓の影響は極めて

小であるから、大氣中に於る轉移點と同じである。然し非常に壓を大とすると轉移溫度は變化する、この場合には水の融點の時と反對に壓を増加すると轉移溫度は上昇する。 S_β の方が S_a よりも比容が大であるから Le Chatelier の定律により壓を加へるとその溫度では $S_\beta \rightarrow S_a$ の變化が起る、即ち $S_a \rightarrow S_\beta$ とするには溫度を更に上げる必要がある。

S_a 、 S_β 及び蒸氣の共存する場合には $F=0$ で不變系をなし b 點がこれに相當する。同様に c 點は S_β 、液體及び蒸氣の共存する點で不變系をなし、 S_β の融點で 119° である。液體の硫黄の



第 40 圖

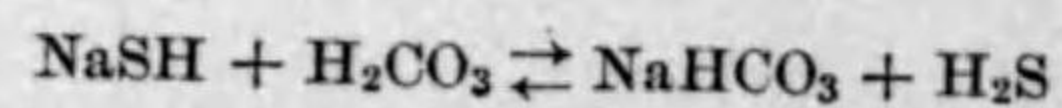
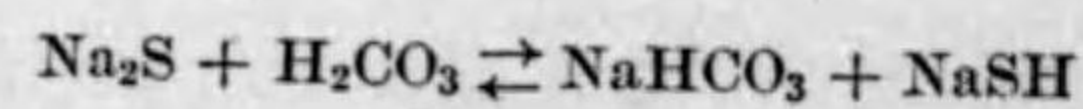
比容は S_β の比容よりも大であるから、Le Chatelier の定律により融點と壓との關係を示す線 ce は右方へ少しく傾いてゐる即ち融點は壓とともに上昇するのである。非常に高壓の下に於る e 點も S_a 、 S_β 及び液體の三相の共存する點で不變系をなし、その溫度及び壓力は一定である。 b 、 c 、 e は總て三重點である。

第十九章

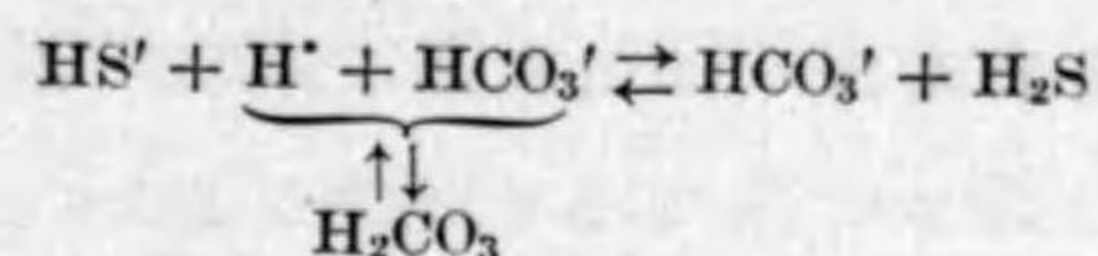
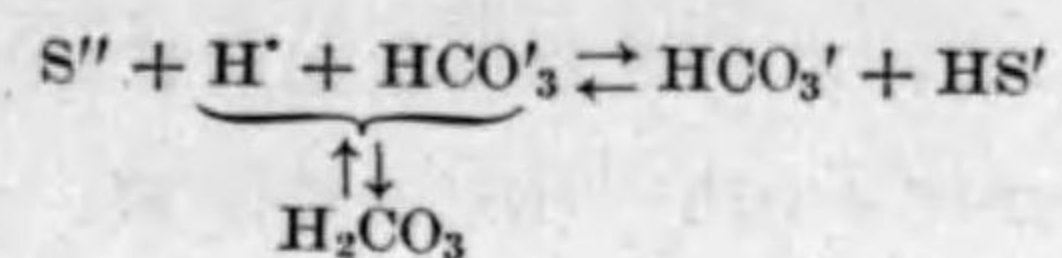
硫化水素 溶解積の理論

I. 硫化水素 (Hydrogen sulphide, Schwefelwasserstoff (m)) H_2S

1. 製法の考察 硫化水素は腐卵臭ある有毒な氣體で天然には硫黄泉中に少量に含有される。天然に硫化銅 (CuS), 硫化鐵 (FeS), 硫化亜鉛 (ZnS) 等の多數の重金属硫化物の存することは人のよく知る所である。これ等は硫化水素の作る鹽であることから、硫化水素は一の酸なることを理解し得る。これ等の天産硫化物が自然界に熱水、空氣等の作用を受けるに拘らず安定に存在し得ることはこれ等が非常に水に溶解し難いことに原因してゐる。然るに硫化ナトリウム (Na_2S) や硫化カルシウム (CaS) の如き鹽は天産しない、これは水に溶解し易いからである。今これ等の水溶液を嗅ぐと少しく硫化水素の臭を發し且溶液はアルカリ性を呈する。即ちこれ等の鹽は加水分解 (147頁)によつて硫化水素を溶液中に遊離してゐる、故に硫化水素は弱酸なることが分る。更に硫化ソーダの溶液に炭酸ガスを通すと一層硫化水素の臭氣は強くなる、これは硫化水素が炭酸よりも弱酸なるために硫化物から一層多く遊離されるからである。これを式で示すと



又はイオン式では

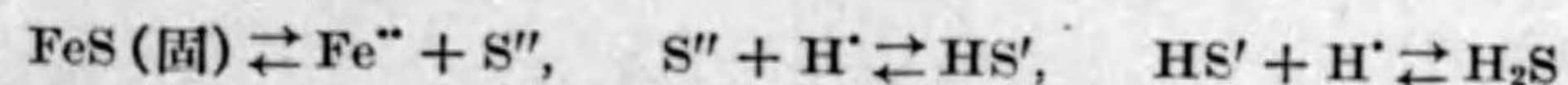


上式から明かな様に溶液中に H' を多量に加へると H_2S の生成は大となる。故に炭酸の代りに強酸の鹽酸、硫酸等を加へると大に硫化水素を生ずる。又溶液中の S'' の濃度の大きなることも勿論 H_2S を生じ易い。

普通の製法 普通硫化水素を得るには硫化ソーダよりも人工的に(鐵と硫黄とを熱して)容易に得られる硫化鐵を用ゐる。これは前述の如く不溶性であるから、これが溶解で生ずる S'' は極僅かである。従てこれに稀鹽酸又は稀硫酸の如き強酸を作用させると硫化水素を發生する。この際硝酸は硫化水素を酸化するから用ゐるわけに行かない。



イオン式により變化を示すと



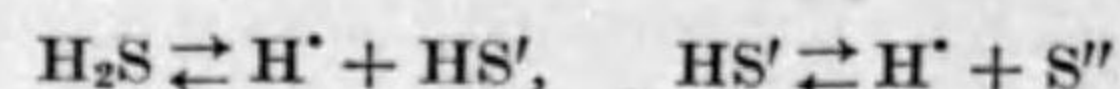
即ち反應は H' によつて左より右へ進行する。

硫化水素は又硫黄を熱して水素を作用させて合成することも出来るが、化合の速度が小であるから不適當である。

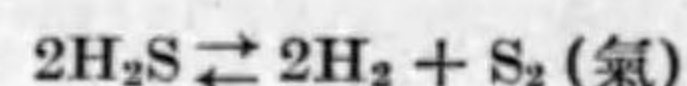
硫化水素ガスの乾燥には鹽化カルシウムを用ゐる。

2. 性質 (1) 酸の性質 硫化水素は水に可なり溶解する、その水溶液を硫化水素水と稱する。溶液に於ては弱二鹽基酸

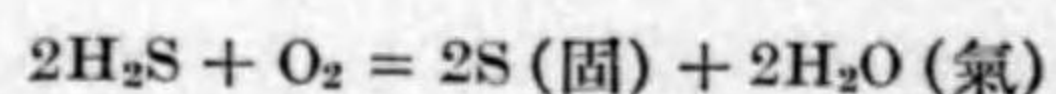
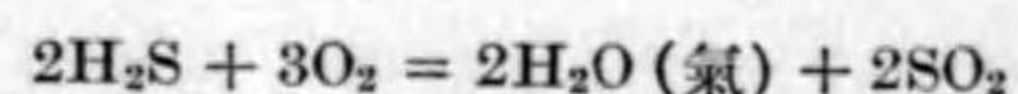
として僅かに次の二段の電離を行ふ。その酸性は主として第一段の電離による H' に基く(電離恒数表附録450頁)。



(2) 熱に対する安定度 硫化水素は同族元素の酸素の作る水蒸氣に比べると遙かに熱により解離し易い。

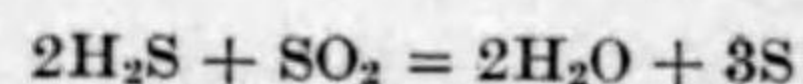


(3) 還元作用 上の解離し易い性質と關聯して硫化水素は酸化され易い、即ち還元作用をなす。酸素中で燃えて解離し難い水蒸氣を生じ、自らは酸素の十分の時は亞硫酸ガスに、不十分の時は硫黄に酸化される。

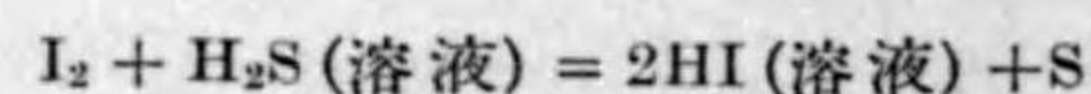


同様に硫化水素水も空氣により徐々に酸化されて硫黄を遊離する。

次の反應も硫化水素の還元作用に基く(158頁)。



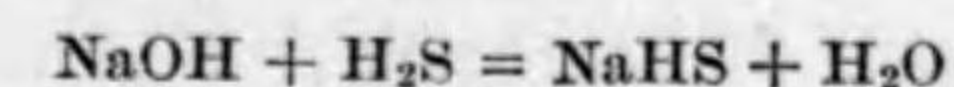
水の存在に於る沃素と硫化水素との反應も同様に解釋してよい(161頁)。



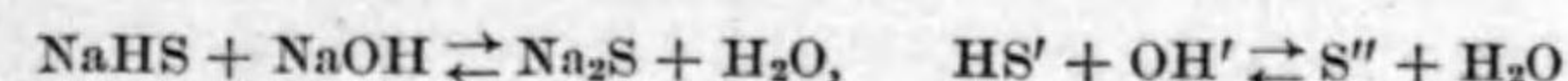
沃素により上記の如く酸化されるから更に酸化力の強い臭素、鹽素を作用させると一層容易に硫黄となることは當然である。

(4) 金屬硫化物の生成 硫化水素は上述の如く極めて弱い二鹽基酸で酸性鹽 MHS ($M=1$ 價の金屬)及び正鹽 M_2S を生ずる。苛性ソーダ又は苛性カリの溶液に十分硫化水素を通すと

酸性鹽の水硫化アルカリ (Alkali hydrogen sulphide, Alkali hydro-sulfid(n)) の溶液を生じ、その結晶も得られる ($NaHS \cdot 2H_2O$, $KHS \cdot 1/2 H_2O$)。

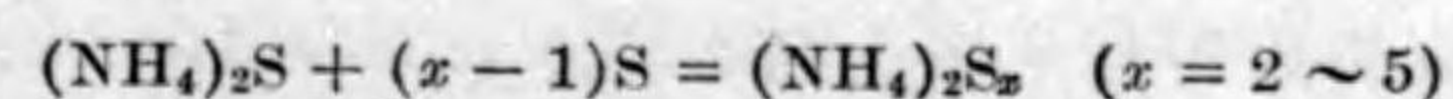


この溶液に前に用ゐたと同量の苛性アルカリ溶液を加へると正硫化物の溶液を得る。但この溶液は加水分解してアルカリ性の反應を呈する。



硫化水素をアムモニウム水に通すと同様にして水硫化アムモニウム NH_4HS 及び硫化アムモニウム $(NH_4)_2S$ の溶液が得られる。これ等は分析上 S'' を生ずる試薬として用ゐられる。

Na_2S , $(NH_4)_2S$ 等の溶液は更に硫黄を溶解して種々の多硫化物 (Polysulphide, Polysulfid(n)) M_2S_x を含む黄色溶液を生ずる。この溶液も分析上用ゐられる。

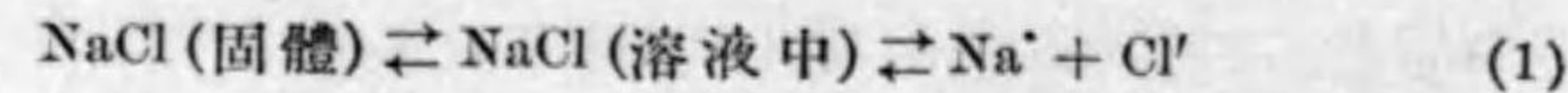


重金屬の硫化物(正鹽)は水に不溶である、故に適當な水素イオンの濃度で重金屬鹽の溶液に硫化水素を通すと金屬硫化物を沈澱する。この現象は次の溶解積の理論で説明される。

II. 溶解積の理論

3. 溶解積の理論 電解質の飽和溶液に就てその陰陽イオンの濃度の積をその物質の溶解積 (Solubility product, Löslichkeitsprodukt(n)) といふ。例へば一定温度で食鹽の固相と平衡にあ

る飽和水溶液を考へる. 不電離分子 NaCl の濃度を [NaCl] とし Na⁺ 及び Cl⁻ の濃度を夫々 [Na⁺], [Cl⁻] とすると次の平衡が當然成立する.



夫々の平衡恒数を K_1, K_2 とし質量作用の定律を適用出来るものとする(精確ではないが)

$$K_1[\text{NaCl}]_{\text{固體}} = [\text{NaCl}], \quad K_2[\text{NaCl}] = [\text{Na}^+][\text{Cl}^-]$$

固相の濃度 [NaCl]_{固體} は一定であるから従て不電離分子の濃度 [NaCl] も一定となる. 故に又 [Na⁺][Cl⁻] の積も一定でなければならぬ. この積が NaCl の溶解積である. 普通溶解積を L で示し各イオンの濃度は g イオン/立の單位で表はす.

$$L = [\text{Na}^+][\text{Cl}^-] \quad (2)$$

純粹の NaCl の飽和溶液では [Na⁺] = [Cl⁻] であるから

$$L = [\text{Na}^+]^2 = [\text{Cl}^-]^2$$

今この飽和溶液に鹽化水素を通じたとすると HCl の電離により新らしく Cl⁻ を生ずる, 故に共通イオンの影響(143頁)により(1)の平衡は左方へ移動して不電離分子の濃度を増加する. 然るにこの溶液は飽和溶液であるから, 固體の食鹽を析出せざるを得ない. 即ち溶液中のイオンの濃度の積がその物質の溶解積を超過する場合には固體を析出する. これに反してイオンの濃度の積が溶解積に達しない場合には, その溶液は不飽和溶液で固體は更に溶解し得る. 物質の溶解積は温度により異なるものである.

4. 溶解積の應用 以上の溶解積の理論は難溶性鹽類の沈

澱生成の場合に特によく應用される. 主なる不溶性硫化物の溶解度及び溶解積は第30表に示す如くである. 尙其他の物質の溶解積表は附録451頁に掲げる.

第 30 表 硫化物の溶解積表 (25°C)

硫化物	溶解度 (モル/立)	溶解積 L
FeS	1×10^{-9}	$[\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-18}$
ZnS	1×10^{-12}	$[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-24}$
CdS	1×10^{-15}	$[\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-30}$
CuS	9.2×10^{-23}	$[\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 8.5 \times 10^{-45}$
HgS	2×10^{-27}	$[\text{Hg}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 4 \times 10^{-54}$
Ag ₂ S	5.8×10^{-18}	$[\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}] = 6 \times 10^{-52}$

上表に於て Ag₂S の如き形のものではその溶解積は $L = [\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}]$ である. 又上表の物質の溶解度は何れも極めて小であるから, 電解質は全部電離せるものと見てよい. 故に MS 形の硫化物に於ては全濃度と各イオンの濃度とは相等しい, 即ち溶解積は溶解度の自乗に相當する. 溶解度を m とすると $L = m^2$. Ag₂S の場合には全濃度は S²⁻ の濃度に等しく, Ag⁺ の濃度は S²⁻ の濃度の 2 倍であるから溶解度の 2 倍に相當する, 即ちこの場合には $L = [2m]^2[m] = 4m^3$ となる.

次に硫化物の沈澱反應の場合を論じやう. 上表に示したやうに Cd, Cu, Hg, Ag 等の硫化物は何れも溶解積が極めて小である. 今 CuSO₄ 溶液に H₂S を通じた場合を考へる. H₂S の電離平衡は次の如くである.

$$\text{第一段の電離} \quad K_1 = \frac{[H^+][HS']}{[H_2S]} = 5.7 \times 10^{-8}$$

$$\text{第二段の電離} \quad K_2 = \frac{[H^+][S'']}{[HS']} = 1.2 \times 10^{-15}$$

故に兩式から $[S'']$ は

$$[S''] = \frac{[H_2S]}{[H^+]^2} K_1 K_2 = \frac{[H_2S]}{[H^+]^2} \times 6.8 \times 10^{-23}$$

溶液中の Cu^{++} の濃度を $[Cu^{++}]$ で示すと溶液中の $[Cu^{++}][S'']$ の積は

$$[Cu^{++}][S''] = \frac{[H_2S]}{[H^+]^2} [Cu^{++}] \times 6.8 \times 10^{-23}$$

この積が CuS の溶解積 $L_{CuS} = 8.5 \times 10^{-45}$ よりも大ならば CuS は溶液から沈澱すべきである。今丁度 CuS に就て飽和せる場合を考えると次の関係が成立すべきである。

$$L_{CuS} = 8.5 \times 10^{-45} = \frac{[H_2S]}{[H^+]^2} [Cu^{++}] \times 6.8 \times 10^{-23}$$

従てこの溶液中の $[Cu^{++}]$ の濃度は

$$[Cu^{++}] = \frac{[H^+]^2}{[H_2S]} \times 1.25 \times 10^{-22} \quad (CuS \text{ の飽和溶液}) \quad (3)$$

この溶液中の $[H^+]$ を大にし $[H_2S]$ を小にすればする程溶液中に残る $[Cu^{++}]$ は大となる傾向を示すが、 CuS の如き溶解積の極小なる物質では沈澱は完全に行はれる。例へば溶液を強酸性とし $[H^+] = 10$ と假定し、 $[H_2S] = 10^{-10}$ の微量に保つたとしても、(3)式から残る $[Cu^{++}] = 1.25 \times 10^{-10}$ の僅かに過ぎない。即ち CuS の如きは強酸性溶液からも H_2S によつて完全に沈澱することが分る。

然るに FeS の場合を考えると同様にして FeS で飽和せる場合の溶液中の $[Fe^{++}]$, $[H^+]$, $[S'']$ の関係は次式で與へられる。

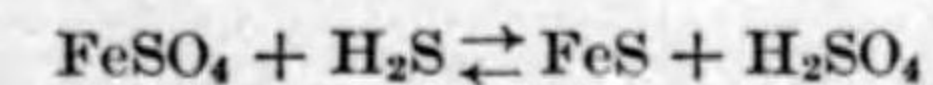
$$L_{FeS} = 10^{-18} = \frac{[H_2S]}{[H^+]^2} [Fe^{++}] \times 6.8 \times 10^{-23}$$

$$\text{従て} \quad [Fe^{++}] = \frac{[H^+]^2}{[H_2S]} \times 1.5 \times 10^4 \quad (FeS \text{ の飽和溶液}) \quad (4)$$

即ち Fe^{++} をよく沈澱させるには $[H^+]$ を極めて小にし $[H_2S]$ を大にせねばならぬ。1気壓の H_2S の溶解度は約 0.1 モル/立である、 H_2S の電離は極僅かであるから $[H_2S] = 0.1$ と見てよい、然るときは

$$[Fe^{++}] = [H^+]^2 \times 1.5 \times 10^5 \quad (5)$$

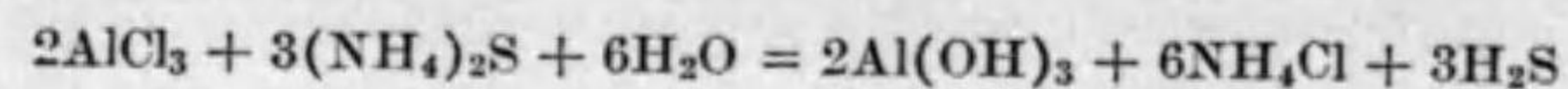
今酸性溶液を考へ $[H^+] = 10^{-3}$ の小量に保つても残る $[Fe^{++}] = 0.15$ であるから、 FeS は微酸性溶液からは沈澱は極めて不完全である。 $FeSO_4$ 溶液に H_2S を通すと



反應により強酸の硫酸を生ずるから上の理により FeS の沈澱は極めて不完全である。これを逆にいふと FeS は稀薄酸によつても溶解して H_2S を發生し得ることが分る。

化學分析上 FeS , NiS , CoS , ZnS , MnS 等の溶解積の比較的到大い硫化物を完全に沈澱させるには H_2S の代りに硫化アムモニウム溶液を用ゐる。この場合 $(NH_4)_2S$ は加水分解をなしてアルカリ性である、 $((NH_4)_2S + H_2O \rightleftharpoons NH_4HS + NH_4OH)$ 従て $[H^+] < 10^{-7}$ であるから沈澱は完全に行はれる。この場合溶液がアルカリ性で OH' の存するに拘らず $Fe(OH)_2$ や $Ni(OH)_2$ 等が沈澱しないで FeS , NiS 等が沈澱するのは、これ等の硫化物の溶解積が水酸化物の溶解積に比して極めて小なるためである。従て Al_2S_3 の如き溶解し易い硫化物の場合にはアルミニウム鹽の溶液に $(NH_4)_2S$ を加へると Al_2S_3 は沈澱しないで溶解積の小

い $\text{Al}(\text{OH})_3$ が沈澱する(325頁参照).



例題 1. 25°C の水 1 立は 0.0024g の BaSO_4 を溶解する. 0.001 規定の硫酸 1 立は幾 g の BaSO_4 を溶解するか.

溶解度をモル/立に換算すると $0.0024/233 = 1.03 \times 10^{-5}$ 従て溶解積は電離を完全と考へて $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (1.03 \times 10^{-5})^2 = 1.06 \times 10^{-10}$, 0.001N の硫酸から生ずる SO_4^{2-} の濃度 $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.001/2 = 0.0005$. この硫酸中に溶解した BaSO_4 から生ずる SO_4^{2-} の量は極小であるから無視してよい, 故に溶液中の $[\text{Ba}^{2+}]$ は次式で示される

$[0.0005][\text{Ba}^{2+}] = 1.06 \times 10^{-10}$, $[\text{Ba}^{2+}] = 2.12 \times 10^{-7}$ これが BaSO_4 の硫酸中の溶解度(モル/立)を示す故に求むる g 数は

$$233 \times (2.12 \times 10^{-7}) = 4.94 \times 10^{-5}\text{g}.$$

例題 2. Ag_2CO_3 の溶解度は 25°C に於て 1×10^{-4} モル/立である, 電離を完全と考へてその溶解積を計算せよ.

題意により $[\text{CO}_3^{2-}] = 1 \times 10^{-4}$, $[\text{Ag}^+] = 2 \times 10^{-4}$. Ag_2CO_3 の溶解積は $[\text{Ag}^+][\text{CO}_3^{2-}] = (2 \times 10^{-4})^2(1 \times 10^{-4}) = 4 \times 10^{-12}$.

例題 3. 上の溶解積の値を用ゐ 0.1 モル/立の Na_2CO_3 の溶液中に於る Ag_2CO_3 の溶解度(モル/立)を計算せよ 但兩鹽とも完全に電離せるものと假定する.

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$, $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.1$, 溶解した Ag_2CO_3 から生ずる CO_3^{2-} は極小であるから無視してよい故に溶液中の Ag^+ の濃度は $[\text{CO}_3^{2-}][\text{Ag}^+]^2 = [0.1][\text{Ag}^+]^2 = 4 \times 10^{-12}$ より $[\text{Ag}^+] = 6.32 \times 10^{-6}$ 従て Ag_2CO_3 の溶解度は $[\text{Ag}^+]/2 = 6.32 \times 10^{-6}/2 = 3.16 \times 10^{-6}$ モル/立.

例題 4. 25°C に於て AgCl の溶解度は 1.5×10^{-5} モル/立で, AgBr の溶解度は 7×10^{-7} モル/立である. 兩鹽とも完全に電離せるものとして AgCl 及び AgBr で飽和せる溶液中の Ag^+ , Cl^- , Br^- の濃度を計算せよ.

鹽化銀の溶解積 $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (1.5)^2 \times 10^{-10} = 2.25 \times 10^{-10}$

臭化銀の溶解積 $[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 49 \times 10^{-14}$

アニオンの濃度の和とカチオンの濃度の和は等しかるべきにより

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{Br}^-]$$

以上の三式を解いて $[\text{Ag}^+]$, $[\text{Cl}^-]$, $[\text{Br}^-]$ を求める即ち

$$[\text{Ag}^+] = 15.033 \times 10^{-6}, \quad [\text{Cl}^-] = 15 \times 10^{-6}, \quad [\text{Br}^-] = 3.27 \times 10^{-8}$$

第二十章

硫黄の酸化物及び酸素酸 沃素定量法

I. 總 説

硫黄は種々の正原子價を呈する關係上酸化の階段の種々なる酸化物及び酸を生じ得る。その主なるものを表示すると第31表の如くである。

第 31 表 硫黄の酸化物及び酸素酸

酸化物	構造式	酸素酸	構造式	硫黄の原子價
二酸化硫黄 SO ₂ (無水亞硫酸)		亞硫酸 H ₂ SO ₃		+4
三酸化硫黄 SO ₃ (無水硫酸)		硫酸 H ₂ SO ₄		+6
		Caro 氏酸 H ₂ SO ₅ (過硫酸)		+6
		過硫酸 ¹⁾ H ₂ S ₂ O ₈		+6
		次亞硫酸 H ₂ S ₂ O ₄		+6
		チオ硫酸 H ₂ S ₂ O ₃		+6 -2
		二チオン酸 H ₂ S ₂ O ₆		
		多チオン酸 H ₂ S _x O ₆ (x = 3 - 6)		

¹⁾ 單に過硫酸といへば H₂S₂O₈ を意味する。

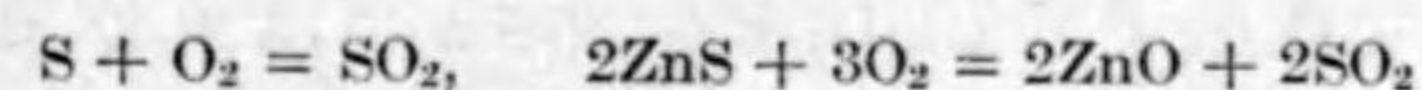
II. 二酸化硫黄(無水亞硫酸)

(Sulphur dioxide, Schwefeldioxyd(n)) SO₂

亞硫酸 (Sulphurous acid, schweflige Säure(f)) H₂SO

1. 二酸化硫黄の製法 二酸化硫黄は硫黄の中間酸化状態の酸化物である。故にこれを得るには硫黄の低級酸化状態の化合物又は単體硫黄を適度に酸化するか、又は高級酸化状態の化合物の還元による。

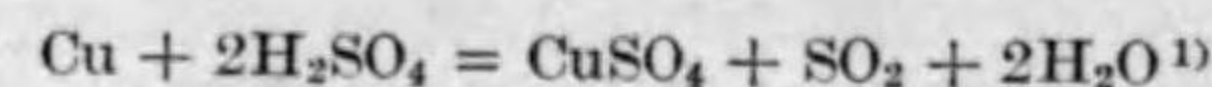
(1) 低級酸化状態の硫黄の酸化 硫黄及び天産硫化物を空气中で燃焼する。これは工業的に用ゐられる方法である。



(2) +6 價の硫黄の化合物の還元 +6 價の硫黄の化合物としては硫酸及び硫酸鹽が普通のものである。SO₂ の製法には硫酸の方が還元が容易であるからこれを用ゐる。この場合には硫酸が酸化剤として作用するのであるから勿論濃硫酸を用ゐる(186頁)。還元剤としては種々のものが考へられ得るが、強く還元すると SO₂ よりも更に低級酸化状態の單體硫黄又は H₂S に達し得るから、その點に注意して適當なるものを選ぶべきである。

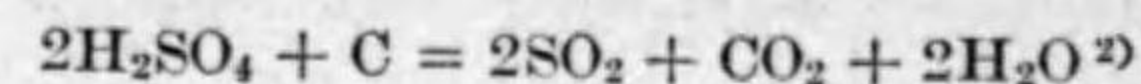
(2a) 金屬を還元剤として用ゐる場合には銅、水銀、銀の如き比較的還元力の弱いものが適當である。鐵、亞鉛の如きものを用ゐると更に還元が進む恐れがある。普通實驗室では銅を用

これを濃硫酸と熱する。その反応は



硫酸と水銀、銀との反応式は369, 341頁に記す。

(2b) 炭素を還元剤として硫酸と熱する。

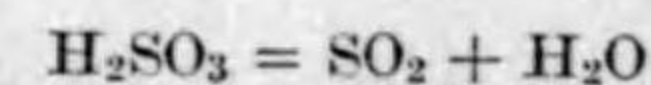
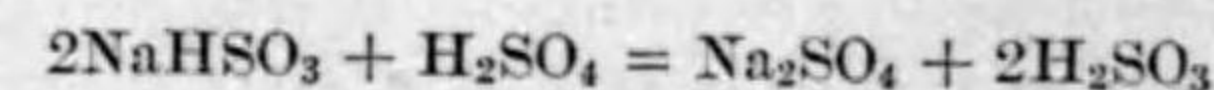


この場合には1/3容のCO₂との混合物を得る。適当に冷却してSO₂を液化してCO₂から分離することが出来る。又この反応で炭素は更にSO₂を還元してSとなす如き恐れはないかとの疑問を生ずるが、この反応の温度ではかかる還元は起り難い。よし起るとしても次項の反応でSはH₂SO₄に作用してSO₂となり得る。然し赤熱ではSO₂をC上に通すとSを生ずる反応は實際に起る(2SO₂ + 2C = 2CO₂ + S₂(蒸気))。

(2c) 硫黄を酸化するとSO₂を生ずるから、これを還元剤として硫酸と熱する法もある。



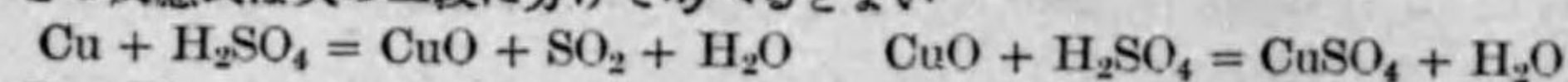
(3) 以上の外に次の如き方法によりSO₂を得る。亜硫酸は強酸でない上に容易に分解し易い(次項)から、亜硫酸鹽殊に酸性亜硫酸鹽の濃溶液に強酸の硫酸を滴下する。



以上の方法で得た亜硫酸ガスを乾燥するには鹽化カルシウム又は濃硫酸を用ゐる。又食鹽と氷で冷却液化して精製する。

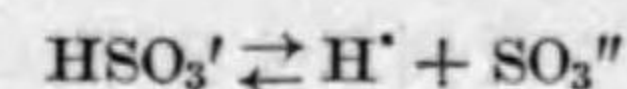
2. 性質 (1) 酸としての性質 二酸化硫黄は水に容易に

¹⁾ この反応式は次の二段に分けて考へるとよい

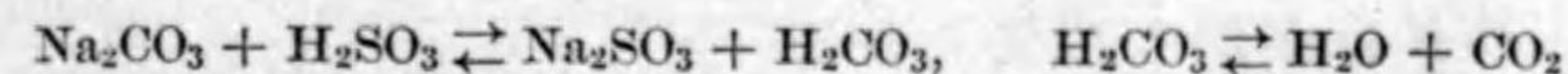


²⁾ C → CO₂ により4當量の還元を行ひ得るから2H₂SO₄ → 2SO₂が行はれる。

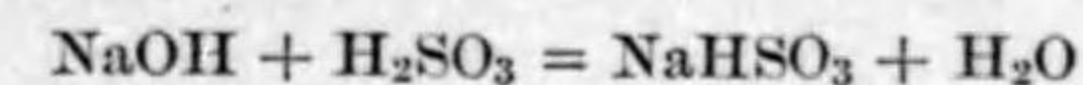
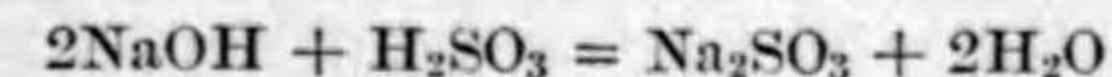
溶解しその溶液は酸性反応を呈し亜硫酸を生ずる。亜硫酸は中位の強さの酸である、故に二鹽基酸であるがその水素イオンは主として第一段の電離による(電離恒數表附録450頁)。



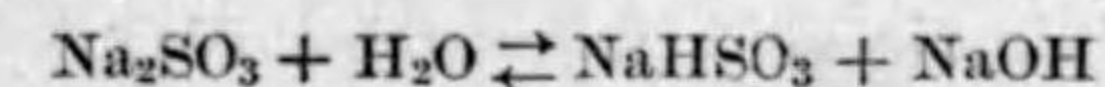
従てSO₃''又はHSO₃'を多量に有する正亜硫酸鹽又は酸性亜硫酸鹽の溶液に強酸を加へると上の平衡は右から左へ移りSO₂を發生する(製法(3))。又反對に炭酸の如き弱酸の鹽の水溶液にSO₂を通すと炭酸を遊離し、更に分解してCO₂を發生し亜硫酸鹽が生ずる。



亜硫酸鹽(Sulphite, Sulfit(n))としては正鹽及び酸性鹽を生ずる。



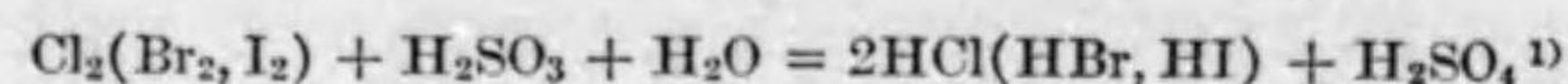
正鹽Na₂SO₃の溶液は水溶液で加水分解して弱アルカリ性反應を呈する(H₂SO₃の第二段の電離の小なるため)。



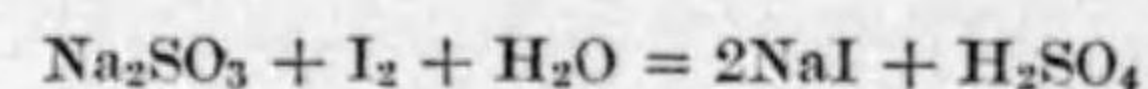
又は $\text{SO}_3'' + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3' + \text{OH}'$

(2) 還元及び酸化作用 二酸化硫黄及び亜硫酸の呈する諸反應はその還元及び酸化作用に基く。これ等の化合物に於る+4價の硫黄は還元されて單體硫黄となるよりも+6價の状態の硫酸(又は硫酸鹽)となり易いから還元作用を呈する場合が遙かに多い、故に二酸化硫黄及び亜硫酸は普通還元剤として知られてゐる。數種の實例を示す。

ハロゲンの作用により亜硫酸は硫酸となる。

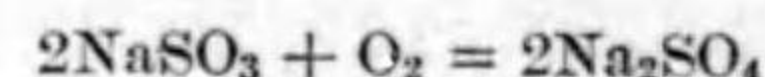


亜硫酸鹽溶液にても同様の酸化が行はれる。沃素の場合には

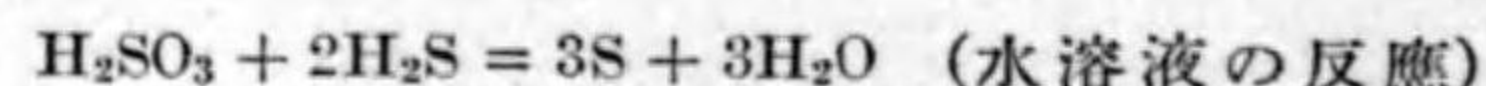
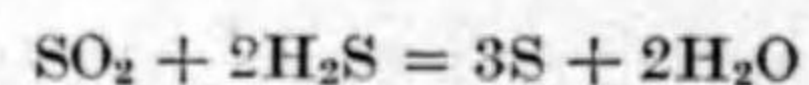


これ等の反応に基く沃素滴定法(192頁例題3参照)により亜硫酸又は亜硫酸鹽の定量が行はれる。

亜硫酸鹽溶液は又酸素で徐々に酸化される,この場合に微量の銅,コバルト鹽が正觸媒として著しく作用する。



亜硫酸及び二酸化硫黄が酸化を行ふ場合を例示すると硫化水素との反応が最も適當である。



III. 三酸化硫黄(無水硫酸)

(Sulphur trioxide, Schwefeltrioxyd(n)) SO_3

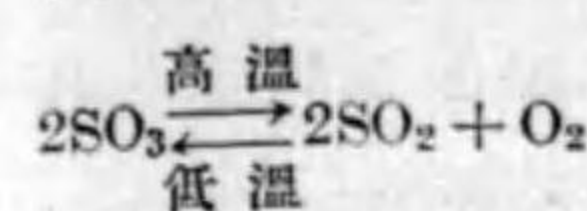
硫酸 (Sulphuric acid, Schwefelsäure(f)) H_2SO_4

3. 三酸化硫黄の製法 前述の如く二酸化硫黄は酸化して三酸化硫黄となり易い,即ち酸素と化合して SO_3 を生ずる傾向は大である。然るに低温に於てはこの化合の速度は極めて小である,これは酸素と水素とが化合して水を生ずる傾向の大なるに拘らず,ある程度の高温に於ても中々化合の起らぬと同一

¹⁾ $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^{\cdot}$ で 2 當量の酸化を行ひ得る即ち $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_3 = 2\text{HCl} + \text{SO}_3$ 。次に $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ 。

現象である。故に SO_2 と O_2 との化合は温度を適當に上げ且觸媒として白金を使用して行はれる。餘り高温にすると却つて SO_3 は解離する

(第41圖)。



工業上接觸法

(Contact process,

Kontaktverfahren

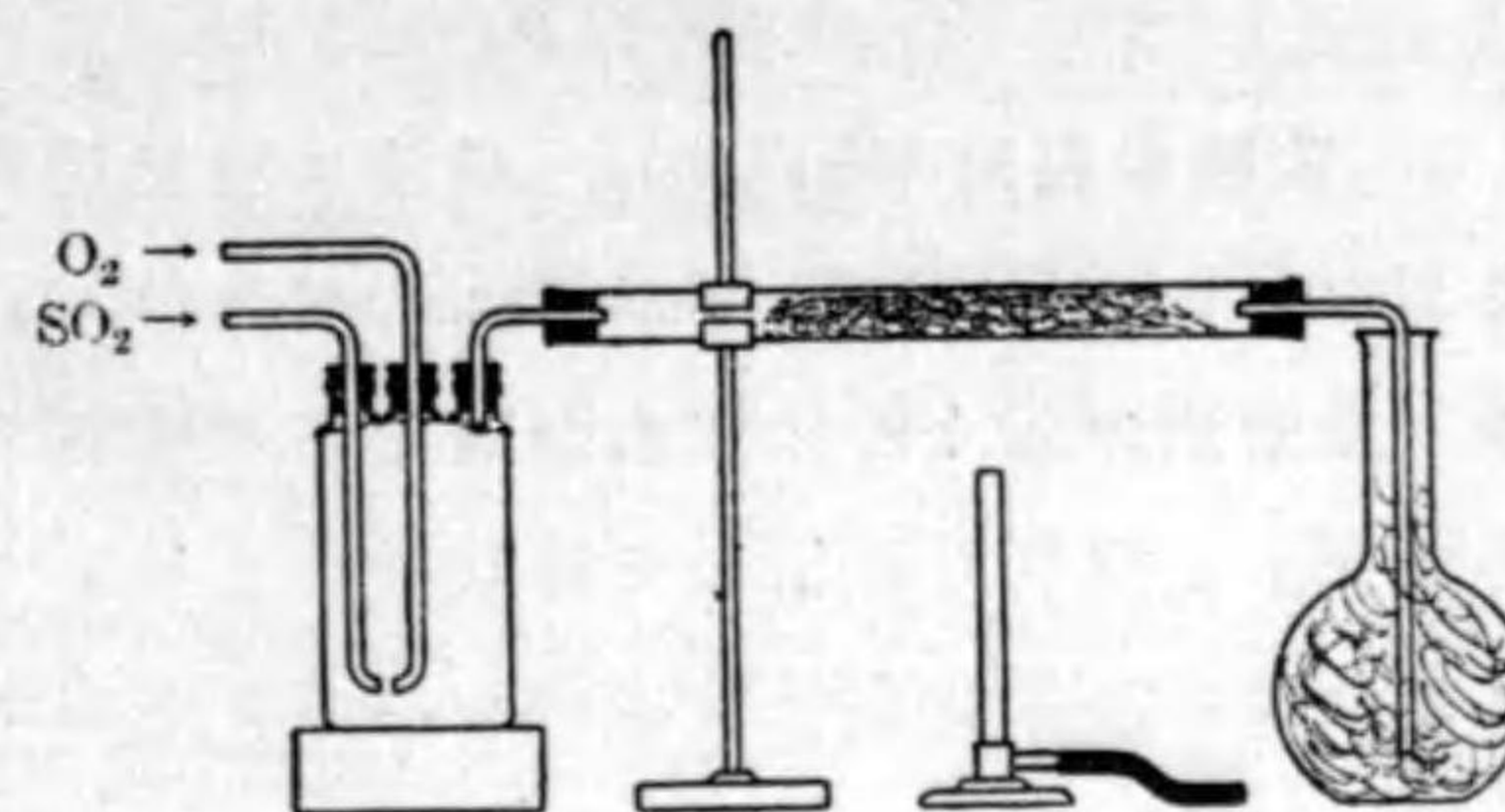
(n)) として知ら

れてゐる方法で

は 450°C に熱した白金石綿上に SO_2 と空氣の混合物を通じて化合させるのである。生じた SO_3 を濃硫酸に吸収させると發煙硫酸 (Fuming sulphuric acid, rauchende Schwefelsäure(f)) を生ずる。故に接觸法は硫酸製造法として大に用ゐられる。

4. 三酸化硫黄の性質 三酸化硫黄は絹絲狀光澤ある針狀結晶をなし,揮發し易く熱を發して水に溶解して硫酸を生ずる ($\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$)。故に又無水硫酸 (Sulphuric acid anhydride, Schwefelsäureanhydrid(n)) と稱する。かく水と化合し易いから SO_3 の蒸氣は空氣中で濕氣をとり濃硫酸の微小滴を生じて發煙する。又有機物質 (C, H, O の化合物) から酸素,水素原子を水として奪ひ炭素を残して炭化作用を行ひ,同時に自らは還元されて亜硫酸ガスとなる。

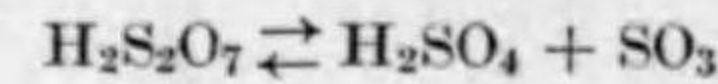
發煙硫酸の主成分はピロ硫酸 (Pyrosulphuric acid, Pyroschwefel-



第41圖

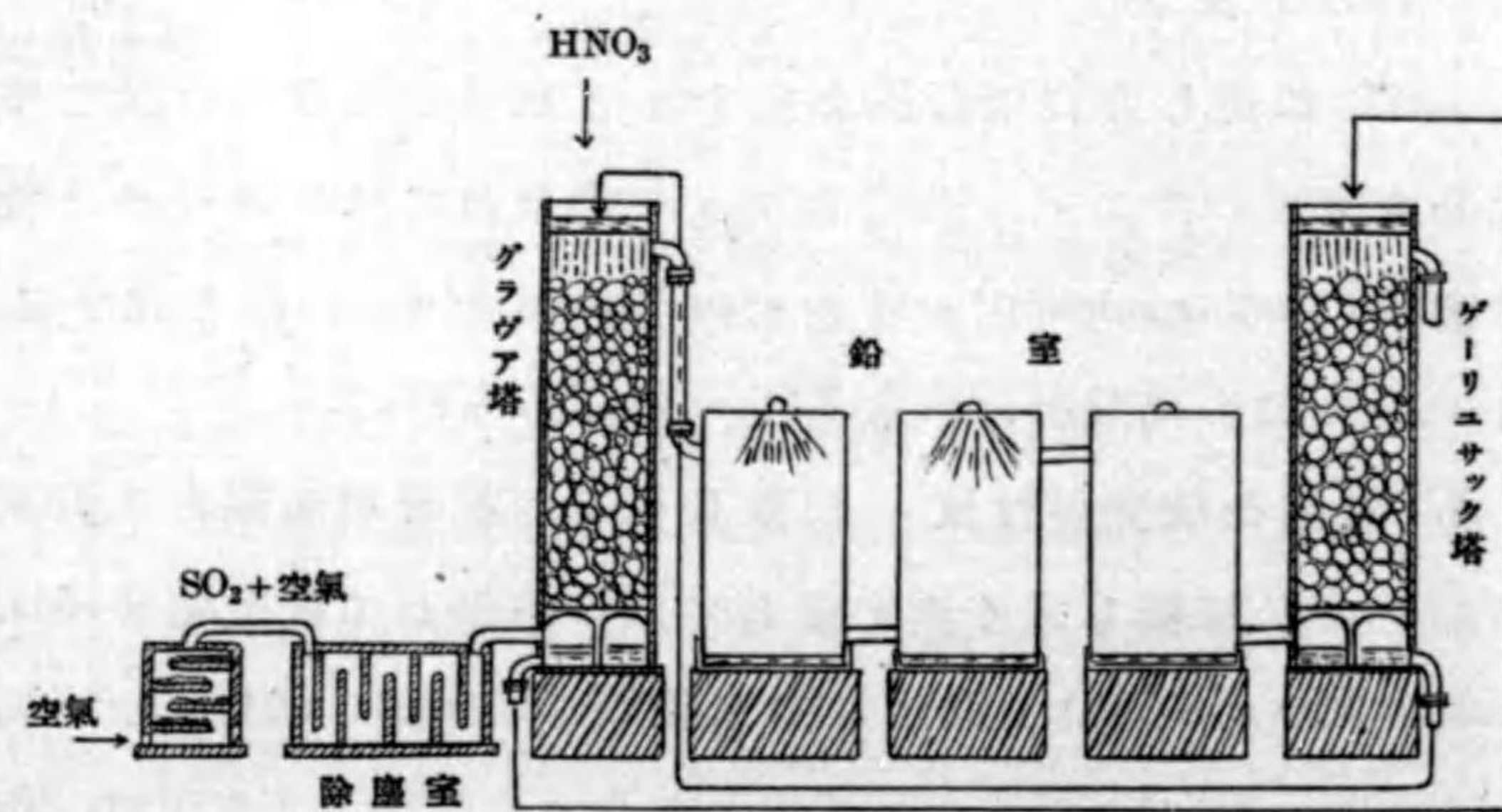
接觸法による SO_3 の製法實驗

säure(*f*)) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ で冷却すると結晶として析出する。これを熱すると解離して SO_3 を發する。



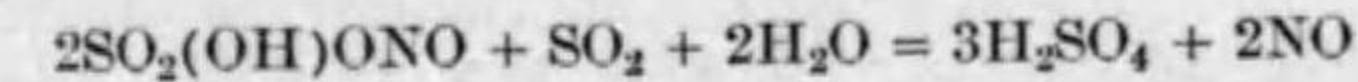
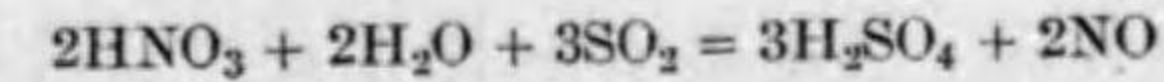
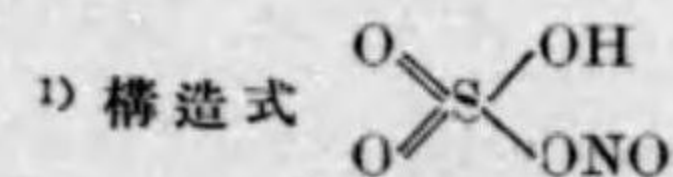
5. 硫酸の製法 (鉛室法) 硫酸は前記接觸法による外鉛室法 (Lead chamber process, Bleikammerverfahren(*n*)) により製せられる。鉛室法の基く所は窒素の酸化物を觸媒として水の存在に於て SO_2 を空気で酸化して硫酸を生ぜしめるにある。この變化を鉛張の塔及び室で行はせるのでこの名がある。

その操業及び反應の概略は次の如くである。第42圖の焙燒爐で硫化鐵を燒いて SO_2 を作り、これを空気とともにグラウファ塔 (Glover tower,

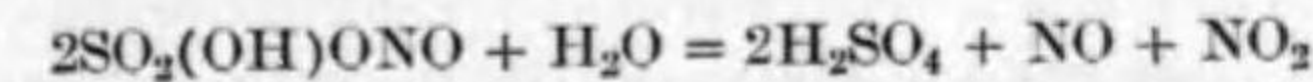
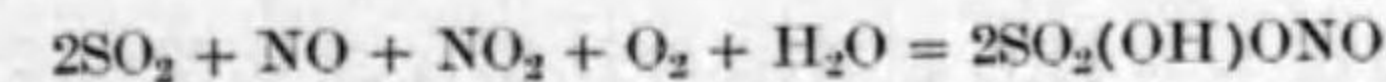


第 42 圖

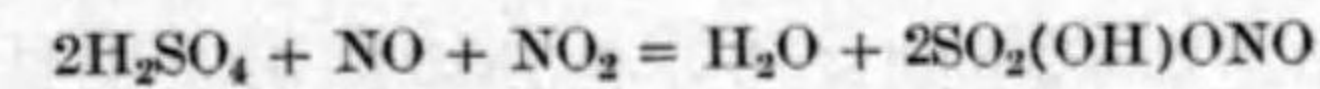
Glover-Turm(*m*)) の下へ送り、上より硝酸及びゲーリュッサック塔 (Gay-Lussac tower) で出來たニトロシル硫酸 (Nitrosylsulphuric acid, Nitrosylschwefelsäure (*f*)) ($\text{SO}_2(\text{OH})\text{ONO}$)¹⁾ を含んだ硫酸を落下させると次の反應が起る。



かくして生じた硫酸はグラウファ硫酸 (約 80%) と稱し稍濃厚な酸が得られる。次に SO_2 , 空気, NO , 等の氣體混合物は數個の鉛室に入る。鉛室には水を吹き込みここで次の反應により鉛室硫酸 (Chamber acid, Kammer-säure(*f*)) (約 70%) を生ずる。



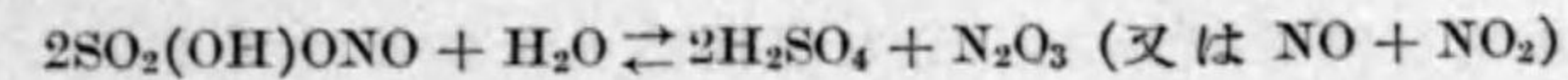
生じた NO , NO_2 は再び上記の反應をくり返す。次に鉛室を出た氣體は主として窒素であるが尙少量の有用な NO_2 が含まれてゐる。これを吸收するためにグラウファ酸をゲーリュッサック塔の上より注加する、ここで次の反應が起る。



かくして得たニトロシル硫酸を含んだ硫酸を前記の如くグラウファ塔に送つて落下させる。

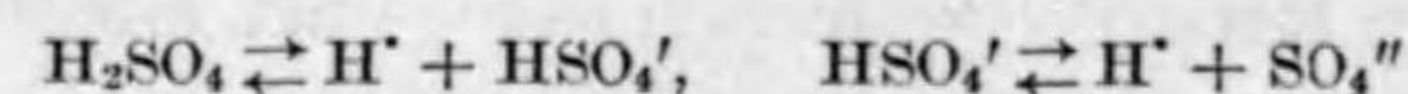
鉛室硫酸は精製した後蒸發濃縮して濃硫酸 (Concentrated sulphuric acid, konzentrierte Schwefelsäure(*f*)) (98%) とする。

ニトロシル硫酸は白色の結晶で鉛室で結晶析出することがあるから鉛室結晶 (Chamber crystal, Kammerkristall(*m*)) ともいふ、硫酸と N_2O_3 とから生じ又容易に加水分解してこれ等を生ずる。

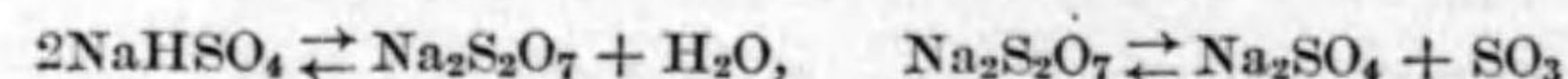


6. 硫酸の性質 硫酸は無色粘稠の重い液體で普通の濃硫酸は約 98% のものである。93.3% の酸が最高の沸點 (338°) を有する(361頁)。硫酸の呈する反應は濃硫酸の場合と稀硫酸 (Dilute sulphuric acid, verdünnte Schwefelsäure(*f*)) の場合とで大に異なる。

(1) 酸としての作用 これは稀硫酸に於てよく現れる。酸としては強酸に属し次の二段の電離を行ふ。

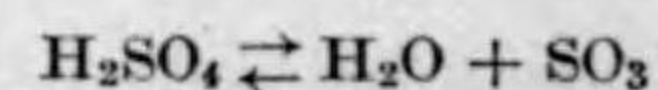


稀薄溶液では第一段の電離は略完全である。二鹽基酸であるから正鹽及び酸性鹽を生ずる。但酸性鹽はアルカリ金属のもののみが固體として得られる、この現象は亞硫酸鹽、炭酸鹽に就ても同様である。酸性鹽 KHSO_4 , NaHSO_4 の如きものを熱すると**ピロ(焦性)硫酸鹽**となり更に高温で SO_3 を發して正鹽となる。



故に NaHSO_4 は高温では SO_3 と同様に強酸化作用がある。クロム鐵礦 (FeOCr_2O_3) の如き酸にも不溶性の礦石を酸性硫酸鹽と熔融すると $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 及び $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ として水に可溶となる。

(2) 酸化作用 濃硫酸は酸化作用がある。この作用は不電離分子 H_2SO_4 による(硝酸の酸化作用も HNO_3 分子による)。これに反して稀硫酸から生ずる SO_4'' や HSO_4' の如きイオンは酸化力はない。この事は Na_2SO_4 や NaHSO_4 の溶液が何等酸化作用のないことから明かである。これ等の鹽の溶液では SO_4'' や HSO_4' があるのみである。 SO_4'' の状態の硫黄は極めて安定で還元は頗る困難である。元來濃硫酸も常温に於て安定な物質であるから、その酸化作用は常温では現れ難く主として高温で起る。高温に於ては硫酸は次の解離を起して SO_3 を生ずる性質があるからである。



高温で硫酸が酸化を行ふ場合には硫酸は還元されて SO_2 と

なるが常である。それ以下への還元は極めて困難である。濃硫酸より SO_2 の製法は硫酸の酸化作用の實例である(179頁)。

(3) 不揮發性 硫酸は揮發し難い。この性質と硫酸の強酸なる性質とを應用して遙かに揮發性の鹽化水素、硝酸等の製法が成立する(110, 225頁)。

(4) 脱水作用 硫酸は水と混ずると激しく發熱する。これは水と化合して水化物¹⁾を生じこれが溶解するためである。故に稀硫酸を製するには多量の水中に少量宛濃硫酸を攪拌しつつ加ふべきである。かくの如く濃硫酸は水と結合し易いから吸濕性が大で種々の氣體、固體等の**乾燥劑**(Desiccating agent, Trocknungsmittel(*n*))として用ゐられる。又化合物から化合状態の水や酸素、水素原子を水として奪ふ所謂**脱水作用**(Dehydration, Entwässerung(*f*))がある。例へば芒硝 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) を濃硫酸を入れた乾燥器 (Desiccator, Exsiccator(*m*)) 中に置くと無水物 (Na_2SO_4) となる又砂糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) に作用すると炭化を起す。

應用 硫酸は化學工業の各方面に用ゐられる用途の最も廣い酸である。主なる用途としては硝酸、鹽酸、硫酸アムモニア、過磷酸肥料、染料、火藥等の製造を擧げ得る。

¹⁾ 低温で $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の如き固體水化物が得られる。