

$$[H^+] = \frac{0.00136}{0.1} \sqrt{\frac{0.0000185}{10}} = 0.0000185.$$

即ち中性鹽の存在は酸の電離を大いに減退せしめるものである。

(3) 前項の場合に若し酸と中性鹽とが同一の濃度に於て存在するならば溶液中の水素イオンの濃度はその酸の電離恆數に等しくその溶液の濃度に關係がない。前項に挙げた實例が即ちこの場合である。

(4)¹⁾ 二種の弱い一鹽基酸の當量混合溶液を強い一酸鹽基で正に半ば中和し、而して生ずる中性鹽の電離を完全と看做し得る場合に於てはその溶液に於ける水素イオンの濃度は溶液の濃度に關係なく、而して兩酸の電離恆數の積の平方根に等しい。

例へば醋酸と蟻酸との同濃度の混合溶液にその半分を中和するだけの水酸化ナトリウムを加へればその溶液に於ける水素イオンの濃度は

$$[H^+] = \sqrt{0.0000185 \times 0.000214} = 0.0000629.$$

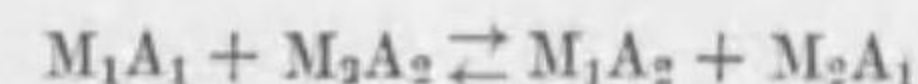
(5) 二種の弱い一鹽基酸をそれぞれその電離恆數に反比例する濃度に別々に溶解すればその兩溶液に於ける水素イオンの濃度は相等しい。かやうな溶液を等水溶液といふ。等水溶液は相混合するもその電離度は變らない。

¹⁾ これは三種の電解質を混ざる場合なれども他と同性質のものであるからこゝに述べる。

例へば醋酸と蟻酸との溶液の濃度の比が 2.14 : 0.185 即ち 11.6 : 1 なる兩溶液は等水溶液である。

種々の電解質の混合溶液 三種以上の電解質の混合溶液に於ける平衡に就て重要な關係を少しく述べる。これ等は質量作用の定律を適用して得られる所のものである。

(1) 複分解例へば



が平衡に於てあるときは次の關係がある：

$$\alpha_{11} [M_1A_1] \times \alpha_{22} [M_2A_2] = \alpha_{12} [M_1A_2] \times \alpha_{21} [M_2A_1].$$

茲に α_{11} , α_{22} などはそれに相當する電解質の電離度である。言葉でいへば方程式の一方に於ける電解質の電離した濃度の積は他方に於ける物のそれに等しい。

(2) 種々の一價二元電解質の混合溶液に於て K なる電離恆數を有する電解質の電離度は

$$\alpha = \frac{K}{J + K}.$$

茲に J は溶液中なる陰或は陽イオンの總濃度であつてその電解質の濃度には關係がない。弱電解質が強電解質と共存する場合にはその K は J に比して甚だ小さいからこれを無視し得て電離度は次の式で求められる：

$$\alpha = \frac{K}{J}.$$

例へば 0.1 規定の NaCl , 0.1 規定の $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ の混合溶液の中に醋酸が存在するとすれば、その醋酸より生ずるイオンの濃

度は上記中性鹽より生ずるイオンの濃度約 0.16 に比して全然無視すべきであるから、その醋酸の電離度はその濃度に関係なく

$$\alpha = \frac{0.0000185}{0.16} = 0.0001$$

ほどである。

(3) 二種の弱い一鹽基酸の同一濃度の混合溶液にその半分を正に中和するに足るだけの強い一酸鹽基を加へるときはその鹽基は酸の電離恆数の平方根に比例して分配せられる。

例へば蟻酸と醋酸との各 0.1 規定の混合溶液中に何れか一つの酸だけを正に中和する量の水酸化ナトリウムを加へるならば

$$\frac{\text{中和された蟻酸の量}}{\text{中和された醋酸の量}} = \sqrt{\frac{0.000214}{0.0000185}} = \frac{77}{23}$$

即ち蟻酸ナトリウムの濃度が 0.077, 醋酸ナトリウムの濃度が 0.023 である。

加水分解 水溶液に於ける電解質の平衡を説くに當り水は直接これに関係のないものとして來たが、水はその電離度は非常に微小なるもなほ電解質であるから水溶液に於ける弱い電解質の平衡には屢著しい影響を及ぼすのである。或中性鹽が水溶液に於て加水分解するのはその一例である。

MA なる中性鹽の加水分解は次の方程式で表される：



K 及び α に化學式を附記してそれぞれ電離恆数及び電離度を表さしめると、これも一つの複分解であるから

$$\alpha_{\text{MA}} [\text{MA}] \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}] = \alpha_{\text{MOH}} [\text{MOH}] \cdot \alpha_{\text{HA}} [\text{HA}]$$

$$\therefore \frac{[\text{MOH}] \cdot [\text{HA}]}{[\text{MA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{\alpha_{\text{MA}} \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{O}}}{\alpha_{\text{MOH}} \cdot \alpha_{\text{HA}}}$$

茲に α_{MA} は 1 に近く、 $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ は非常に微小なものであるから α_{HA} か或は α_{MOH} が甚だ小さくなければ、即ち酸或は鹽基か或は兩者が甚だ弱いものでなければこの方程式の右側の値は非常に小さいものである。この場合には加水分解は認められない。例へば鹽酸と水酸化ナトリウムとから生ずる鹽化ナトリウムは加水分解しない。

今鹽基は強いが酸が弱い場合を採れば

$$[\text{MOH}] = [\text{HA}], \alpha_{\text{MA}} = \alpha_{\text{MOH}} \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{O}} \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{J}, \alpha_{\text{HA}} = \frac{K_{\text{HA}}}{J}$$

これ等の關係から上の式は次の如くなる：

$$\frac{[\text{MOH}]^2}{[\text{MA}]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}]}{K_{\text{HA}}}$$

溶液中に於ける水の濃度は恆数と看做し得るからこの式の關係を文句で表せば

$$\frac{[\text{加水分解した鹽の濃度}]^2}{[\text{加水分解しない鹽の濃度}]} = \text{恆数}$$

加水分解することの少ない鹽の場合には加水分解しないで残つてゐる鹽の濃度を鹽の總濃度としてもあまり大きな誤を生じないから、上の關係を近似的に次の如く表し得る。

弱い酸と強い鹽基とからなる鹽の加水分解した部分の濃度は鹽の總濃度の平方根に比例する。 酸が強く鹽基が弱い場

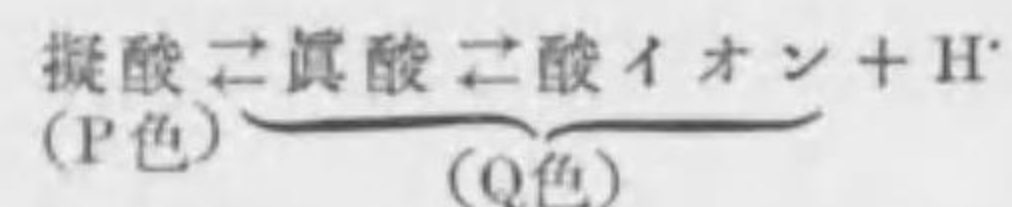
合も勿論これと同様である。

これによつて加水分解は溶液の稀薄なるに随つて増進することがわかる。加水分解は又温度が昇るに随つて増進するものである。酸も鹽基も共に弱いものなるときは加水分解の大なるべきことは前に得た式から明かであらう。而して理論上その加水分解度は溶液の濃度に關係がないのである。第57表はこれ等の例を示す。

第57表 加水分解

鹽	温度	當量稀釋度	加水分解
シアン化カリウム	10.3°	9.63	1.48%
"	41.8	"	1.98
醋酸ナトリウム	25	10	0.01
"	"	1	0.0024
炭酸ナトリウム	"	100	11.3
"	"	10	2
醋酸アニリン	"	400	44.6
"	"	25	44.2

指示薬の理論 酸及びアルカリの定量に普通に用ひる指示薬は二種の互變異性體として成立する所の有機酸であつて溶液中の水素イオンが或一定の濃度に達するとき瞬間に一つから他に變るものである。その互變異性體の一つは擬酸と稱すべきもので電離しないが他は眞の酸で、その分子及びイオンは擬酸と判然異なる色を有するものであらねばならぬ。又その酸は中和に與る酸よりも著しく弱い酸でなくてはならぬ。互變異性體の色をPとQとで區別すると



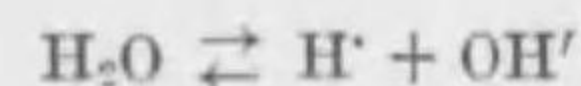
指示薬がそれよりも著しく強い酸に出會へばH⁺の濃度の増加のためその平衡は全然左方へ移つて溶液はP色を呈する。これに反してそれがアルカリに出會へばH⁺の濃度の減少のため平衡は全然右に移り溶液はQ色を呈する。指示薬の一半が擬酸の形になつてゐるときは溶液の色はPとQとの混合色であつてそれが指示薬の示す中性色である。指示薬に中性色を呈せしむべきH⁺の濃度は指示薬によつて變る。

第58表 指示薬が變色するときのH⁺の濃度

指示薬	酸性	變色するときのH ⁺ の濃度		アルカリ性
メチルオレンジ	赤	赤 (10 ⁻⁴)	黄 (10 ⁻⁵)	黄
メチルレッド	赤	石竹(10 ⁻⁵)	黄 (10 ⁻⁶)	黄
リトマス	赤	赤 薑(10 ⁻⁶)	薑 (10 ⁻⁷)	青
フェノール=フタレイン	無	無 (10 ⁻⁸)	赤 (10 ⁻⁹)	赤

なほこれ等の他に種々の指示薬があつてその色を變ずるときH⁺の濃度に大きな懸隔があるから種々の指示薬を用ひて溶液中のH⁺の濃度を推定することができる。

水のイオン積 水は次の如くに電離する:



而してその平衡關係は

$$K_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-].$$

水の電離しない部分の濃度は純水に於ては (稀薄水溶液に

於ても恒数と見てよいから $[H^+].[OH^-]$ なる兩イオン濃度の積は恒数である。従來得られた最も純粋な水の比傳導度から計算すると 18° に於て

$$[H^+] = [OH^-] = 0.78 \times 10^{-7}$$

であるから

$$[H^+].[OH^-] = 0.61 \times 10^{-14}$$

これを水のイオン積といひ普通に K_w で表す。即ち 25° に於て $K_w = 1.06 \times 10^{-14}$ である。

稀薄溶液に於ては溶液中の水素イオンと水酸イオンとの濃度の積は水のイオン積に等しいものとしてよい。

水のイオン積は種々の方法で測定せられたが上述の程度のものである。 20° から 25° の邊に於ては

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

$$[H^+] \times [OH^-] = 10^{-14}$$

を用ひて事實と大差はない。

溶解積 二元電解質 MA がその飽和溶液と平衡に於てあるときは次の関係がある：

$$K[MA] = [M^+].[A^-]$$

電離しない分子の濃度は飽和溶液に於ては恒数であるから兩種イオンの濃度の積も恒数であらねばならぬ。この恒数をその電解質の溶解積といふ。溶液中に於けるそれ等のイオンの濃度の積が溶解積以上となればその餘分のイオンは MA なる分子となつて沈澱するのである。

一例として鹽化銀の場合を採る。 25° に於けるその溶解積は 1.6×10^{-10} であるから、鹽化銀の純水に於ける飽和溶液中に於ける Ag^+ 及び Cl^- の濃度は各、その平方根の 1.26×10^{-5} である。今この溶液中へ濃度 0.1 の Cl^- を生ずるだけの鹽化ナトリウムを加へ、それがため鹽化銀より生ずる Ag^+ 及び Cl^- の濃度が各、 c となつたとすれば

$$(c + 0.1)c = 1.6 \times 10^{-10}$$

であるから (c は 0.1 に對して無視する)

$$c = \frac{1.6 \times 10^{-10}}{0.1} = 1.6 \times 10^{-9}$$

即ち溶液中に於ける Ag^+ の濃度は 1.26×10^{-5} から 1.6×10^{-9} まで減するのである。されば硝酸銀の溶液に鹽化物を加へて鹽化銀を沈澱せしめる際には鹽化物の濃度を大ならしめるほど鹽化銀の沈澱は完全に近い理である。併し鹽化銀の場合では溶解積が微小であるから銀に當量の鹽化物だけで既に普通の分析用には十分である。

溶解積の比較的になきな物を沈澱せしめる場合には沈澱劑の過量を加へなければその沈澱は十分でない。化學分析に於て沈澱を生ぜしめる際に試薬の過量を加へることは普通のことである。硫酸鉛の沈澱を水で洗はないで稀硫酸で洗ふが如きもこの理によるのである。

鹽化銀にアムモニア水を加へるとその溶解するのは Ag^+ がアムモニアと $Ag(NH_3)_2^+$ なる錯イオンを作るために溶液中の Ag^+ を減じ Ag^+ と Cl^- との濃度の積が溶解積以下になるか

らである。

溶解積に就ての上述の関係はイオンの濃度をその活動量に比例するものとして取扱つた結果であるから、この関係も多くの他の場合に於けるが如く実際の場合には多少の違反は免れないのである。

演習問題

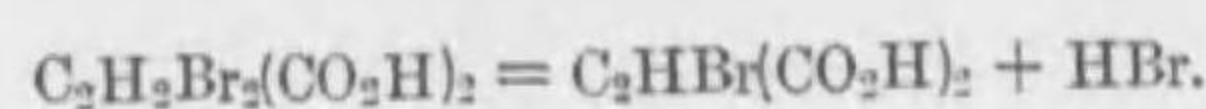
- (1) 25°に於て一クロル醋酸の電離恆数は 1.55×10^{-3} である。その水素イオンの濃度 0.01 なる溶液の濃度を求めよ。
- (2) 25°に於てブチル酸の稀釋度 64l. の比傳導度は 1.812×10^{-4} でその當量傳導度の極限は 380 である。この溶液に於ける (a) 電離度、(b) 水素イオンの濃度及び (c) この酸の電離恆数を計算せよ。
- (3) 25°に於て醋酸の電離恆数は 1.85×10^{-5} である。その 0.01 規定液の 1l. 中に鹽化水素の 0.01 モルを溶解するならば醋酸イオンの濃度は如何に變ずるか。鹽酸の電離を完全と假定せよ。
- (4) 25°に於て醋酸の 0.1 規定液の 1l. に醋酸ナトリウムの何程を加へたならば水素イオンの濃度を 1/100 に減じ得るか。但し醋酸ナトリウムの電離を完全と假定せよ。
- (5) 25°に於て水のイオン積を 10^{-14} とし、醋酸ナトリウム[の 0.01 規定液に於ける加水分解度を計算せよ。但し中性鹽の電離を完全なりと假定せよ。
- (6) 硫酸バリウムの 37.7° に於ける溶解度は 31283l. に於ける 1 モルである。その電離は完全なりとしてこの温度に於けるこの鹽の溶解積を求めよ。
- (7) 傳導度水の 18° に於ける比傳導度 0.70×10^{-6} なる物に於ける沃素酸銀の飽和溶液の比傳導度は 12.6×10^{-6} である。18° に於ける

AgIO_3 の溶解積を計算せよ。但しイオンの移動速度は Ag^+ 54.0; IO_3^- 34.0 である。

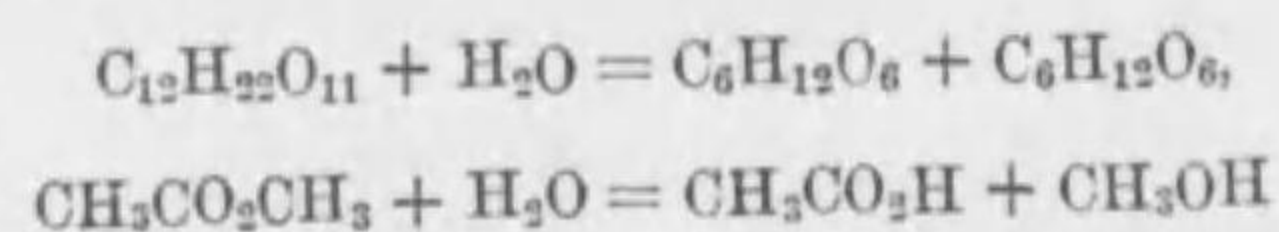
(8) AgCl の或温度に於ける溶解度は 1l. に 2mg. である。同温度に於て硝酸銀の沈澱を 2l. の水を以て洗滌するに當り AgCl の 0.05 mg. 以上を溶解せしめざらんとするには何程の AgNO_3 をその中に溶解し置くべきか。但し洗滌の間に平衡が得られるものと假定する。

第21章 化学変化の速度

一次反応 化学変化の速度は反応する物質の活動量の積に比例するものなることは質量作用の定律の教へる所である。物質の一分子が單獨に變化する變化を一次反応或は一分子反応といふ。二ブロム琥珀酸がブロムマレイン酸と臭化水素とに全く分解し終る反応はその一例である：



蔗糖の轉化, エステルの加水分解



の如き二分子間の反応でも、これが稀薄水溶液に於て生ずるときは溶質が全く變化し終るまでも、水の量従つてその活動量は始終不變と看做し得るから、その變化の速度の研究に於てはこれを一次反応と見ることが出来る。

一次反応に於て變化する物質の最初の濃度を a として t 時間後までにその x だけ變化して濃度が $a-x$ となつたとすればその瞬間に於けるその變化の速度 u は質量作用の定律によつて次の通りである：

$$u = k(a-x).$$

茲に k は速度恆數といはれる恆數である。これから高等數學によつて速度恆數を計算すると次の式が得られる：

$$k = \frac{1}{t} \log_e \frac{a}{a-x}.$$

これを一次反応式或は一分子反応式といふ。

蔗糖の轉化の變化にこの式を應用する。蔗糖及び轉化糖は共に旋光性を有し蔗糖は右旋性で轉化糖は左旋性であるから、轉化の進行するに随つて溶液は漸次にその右旋性を減じて遂に左旋性となる。轉化が完結すれば旋光性に變化がなくなる。故に旋光計を用ひ旋光度を測定して轉化の進行を測ることができる。

α_0 を最初の旋光度とし、 $-\alpha_0'$ を轉化完結後の旋光度とし、任意時間 t に於ける旋光度を α とすると、 $\alpha_0 + \alpha_0'$ を以て蔗糖の最初の量として

$$a = \alpha_0 + \alpha_0'$$

と置き、 t 時間後に於ける蔗糖の量として

$$a-x = \alpha_0' + \alpha$$

と置くことができる。一次反応に於ては濃度をそれに比例する如何なる量で表すとも k の値に影響なきことはその式から明かである。

蔗糖の轉化は酸の存在に於て生ずるものであるけれどもその轉化の間にその酸は變化することがないから、 k の値はそれによつて變るけれどもこの反應の一次的なることには影響はない。

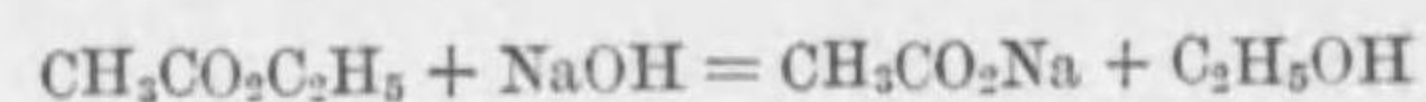
第59表は1規定の鹽酸の存在に於て25°に於て蔗糖轉化の速度を測定した結果を示す。

第59表 蔗糖の轉化

t (分)	α	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha_0' + \alpha}$	$0.4343k$
0	25.15	—	—
56	16.95	0.1221	0.002180
116	10.38	0.2527	0.002179
176	5.46	0.3844	0.002185
236	1.85	0.5157	0.002185
371	-3.28	0.8182	0.002208
∞	-8.38	—	—

この最後の行の値は自然對數の代りに常用對數を用ひて計算したもので、これを 0.4343 で除して一次反應式の k の値が得られるのである。

二次反應 水酸化ナトリウムによる醋酸エチルの鹼化



の如き二分子間の反應は二次反應或は二分子反應といふ。

エステル及びアルカリの最初の濃度を各 a とし t 時間後のその濃度を各 $a-x$ とすると、その瞬間に於ける速度は

$$u = k(a-x)^2 \quad \frac{dx}{dt} =$$

而して高等數學によつてこれより次の式が得られる：

$$k = \frac{1}{at} \cdot \frac{x}{a-x}$$

この反應の進行は時々溶液の少量を取出し残れるアルカリを滴定してわかる。第60表は一實驗の結果である。

第60表 醋酸エチルの鹼化 (温度, 20.5°-20.6°)

t (分)	x	$\frac{x}{a-x}$	$\frac{1}{at} \cdot \frac{x}{a-x}$
5	5.76	0.563	0.0070
15	9.87	1.601	0.0067
25	11.68	2.705	0.0069
35	12.59	3.69	0.0066
55	13.69	5.94	0.0067
120	14.90	13.55	0.0070

この表の計算に於ては溶液の或一定量を中和するに要した標準酸溶液の 16.00 c.c. を a と置いたのである、而して x は t 時間後に於て溶液の同一量を中和するときを要した酸溶液の量を 16.00 より減じたものである。

若し最初にアルカリとエステルとを當量の割合に用ひないで兩者の濃度がそれぞれ a 及び b であつたとすると t 時間後に於ける速度は

$$u = k(a-x)(b-x)$$

であつて、これから次の式ができる：

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \log_e \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

第61表 醋酸エチルの鹼化 (温度, 15.8°)

t (分)	$a-x$	$b-x$	k
0	0.02580	0.01206	—
3.74	0.02257	0.00884	3.47
6.28	0.02103	0.00687	3.48
10.43	0.01923	0.00549	3.43
13.59	0.01823	0.00449	3.44
∞	0.01374	0	—

第61表はその一実験の結果を表す。

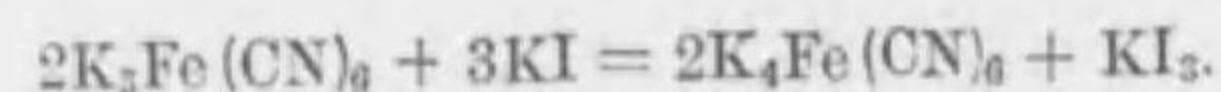
多次反応 三分子間の反応は**三次反応**或は**三分子反応**で鹽化第二鐵と鹽化第一錫との反応がその一例である：



鹽素酸カリウムが 395° に於て分解する反応は**四次反応**の一例で：



沃化カリウムとフェリシアン化カリウムとの反応は**五次反応**の一例である：



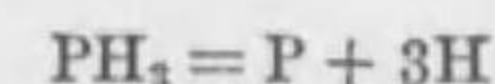
化學反應の方程式を看るときは三次以上の反応は甚だ多いが實際にその反應速度を測定して見ると一次或は二次反應なることを示すものが多いのである。これは化學方程式は普通には最初の物質と最後の物質との關係を示すものでその途中にあり得る變化を無視してゐるが實際に於てその變化は數段に生じ、而してその中の或一段の變化のみが測定に適する速度で生ずるも、その他はこれに比して甚だ速かに生ずるものであるならば測定する所の速度はその中間の一段の變化の速度に過ぎないことは明かである。實際にかやうな場合が少くないのであらう。

磷化水素の分解は



なる化學方程式で表されるが、その分解の速度を測定すると

一次反應であるのである。これは先づ

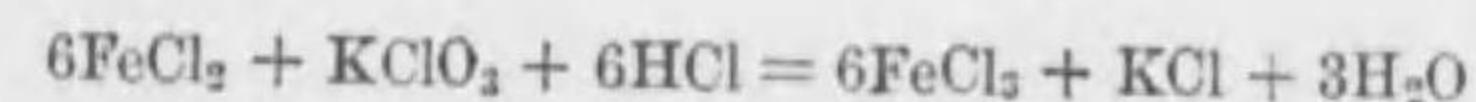


なる變化が測定に適する速度で生じ、然る後速かに



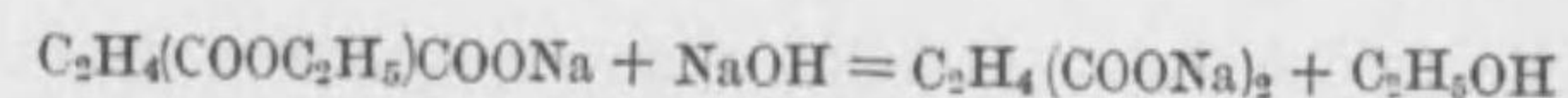
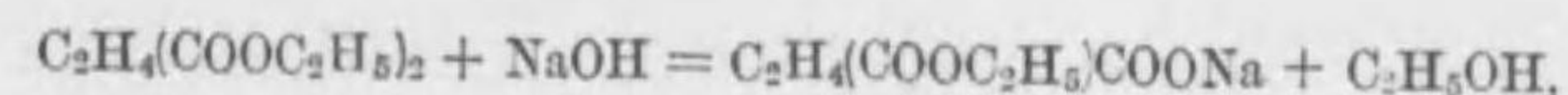
の變化が生ずるものとして説明ができぬこともない。

次の化學變化



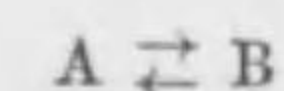
は方程式の上からは十三次反應であるが、實驗によれば三次反應たるに過ぎない。この場合の具體的の説明は困難である。

琥珀酸エチルの如き二鹽基酸のエステルは次の如く二段に生ずることは明かで



而して兩段共に測定し得べき速度で進行するからこの進行の速度の式を質量作用の定律に従つて求めると甚だ複雑な式を得るのであるが實驗の結果は理論とよく一致するのである。

可逆反應 可逆反應がその平衡に達するまで進行する所の速度は化學平衡の章に於て説いた所から明かであらう。例へば一次反應

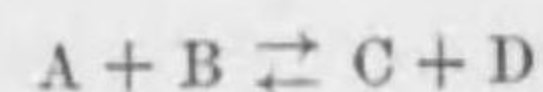


に於て最初の濃度をそれぞれ a 及び b とすれば或瞬間に於

ける速度は

$$u - u' = k(a - x) - k'(b + x)$$

で表さるべく、二次反応



に於て最初の濃度をそれぞれ a, b, c 及び d とすれば或瞬間に於ける速度は

$$u - u' = k(a - x)(b - x) - k'(c + x)(d + x)$$

で表される、而してこれ等の式の正當なることは實驗によつて證明せられた。

多相反應 溶液と固體との反應の場合に固體の表面積を一定に保つときはその活動量を恆數と看做すべく、又固體の表面積が反應の進行するに随つて變ずる場合に於てはその活動量は表面積に比例するものとして反應速度の式を作るべきものである。かやうにして作られた反應速度式は硝酸に於ける銅の溶解、稀鹽酸に於ける方解石の溶解等に就て證明せられた。

固體がその溶液に溶解する速度は固體の表面積を一定不變に保つときはその瞬間に於ける溶液の濃度とその飽和溶液の濃度との差に比例すると假定してよく事實を表し得る。飽和溶液の濃度を a とし或時刻から t 時間後に於ける濃度を x とすると、その瞬時に於ける溶解の速度は

$$u = k(a - x)$$

で

$$k = \frac{1}{t} \log_e \frac{a}{a - x}$$

の式ができる。第62表は安息酸の表面積を一定に保ち水に於けるその溶解の速度を測定した結果である。

第62表 安息酸の溶解速度 (25°)

t (分)	x	$a - x$	k
10	8.74	19.18	0.0376
30	18.49	9.43	0.0362
60	24.79	3.13	0.0370
∞	27.92	0	—

反應速度に媒間の影響 化學系の反應速度に媒間の性質が著しい影響を及ぼすものであるから、反應速度恆數を定める實驗に於ては反應進行中に媒間の性質に著しい變化の起らないやうにせねばならぬ。第63表は



なる二次反應の 100° に於ける速度恆數を種々の溶媒を用ひて測定した結果である。

第63表 反應速度に於ける媒間の影響

溶	媒	速度恆數	溶	媒	速度恆數
ヘ	キサ	0.000180	エ	チル=アルコール	0.0366
ヘ	ブ	0.000235	ア	リル=アルコール	0.0433
キ	シ	0.00287	メ	チル=アルコール	0.0516
ベ	ン	0.00584	ア	セトフェノン	0.1294
醋	酸	0.0223	ベン	ジル=アルコール	0.1330

反應速度に温度の影響 反應速度は温度の昇るに隨

つて常に著しく増加する。¹⁾ 例へば蔗糖の轉化は55°に於ては25°に於けるよりも約50倍の速度を有し、醋酸エチルの生成は200°に於ては8°に於けるよりも約22000倍の速度を有する。

多くの化学變化は室温の附近に於ては温度が10°昇れば反應速度を2~3倍に増加する、而してこの増加の割合は高温度に至れば減少し低温度に至れば増加する。例へば水素と酸素との化合の速度は638°~652°に於て温度が10°昇れば1.30倍し、482°~509°に於ては1.75倍する。又エチレンと臭素との化合は-100°~-80°に於て温度が10°昇ればその速度を6.2倍にする。

活性分子 一分子反應に於ては各分子が單獨に變化するものであるから、總べての分子が悉く一度に變化すべきやうに考へられるが、實際はその中の或分子のみが同時に變化してその全體が變化するに時間を要するのは何故であらうか。二分子反應に於ては二分子が相接觸して初めて反應を生じ得べきものであるから變化の進行は二分子の衝突の度数の多いほど大なるべきである。氣體反應に就ては分子運動説から單位時間に起る衝突の度数を計算し得るが、化学變化を生ずる一對の分子の数は衝突の度数よりも遙かに小さいのである。故にこの場合に於ても分子中に何等かの差別があることを認めねばならない。温度が昇れば分子の速度

¹⁾ 反應速度を増進する性質の物(觸媒)が温度の上昇のため分解する場合の如きは別である。

の増加すべきこと、従つて分子衝突の度数の増すべきことは明かであるが、温度上昇のための反應速度の増加は温度上昇のための衝突度数の増加よりも割合に甚だ大きいのである。

これ等の事實の説明には S. Arrhenius の提出した分子活性化の説が廣く行はれてゐる。この説にては化学系に於て現在に變化し得る分子即ち活性化した分子は只少數存在するのみで、それが消失すれば新たに補充されるものと假定するのである。この説によれば一分子反應に於て分子が悉く一時に變化しないことが説明せられ、又活性分子は温度の上昇と共に急に増加するものと考へれば反應速度が温度の上昇によつて急に増加することの説明もできる。

活性化した分子は他の分子よりも餘分のエネルギーを有するものなることは想像に難くはないが、さてその餘分のエネルギーは如何にして得られるかが問題である。或學者は分子の衝突は或分子に平均以上の速度を與へてその運動のエネルギーを増加すべく、而してその運動のエネルギーは何かして位置のエネルギーに變じてその分子を活性化するものであると考へてゐる。併しながら或他の學者は放射エネルギーの吸収がこれに重要な關係があるべきことを考へてゐる。これ以外にもなほ意見もあるが今日の所にては分子の活性化の説明はなほ十分でないのである。

演習問題

(1) 或一次反応に於て最初の濃度27.52なるものが60分時の後その濃度を15.84に減じたとすればその反応の速度恒数は如何.

(2) 次の数値から水溶液に於ける H_2O_2 の分解は一次反応なることを示せ.

時間(分)	0	10	20
n	22.8	13.8	8.25 c.c.

茲に n は H_2O_2 溶液の一定體積を分解するに要した過マンガン酸カリウム溶液の c.c. の數を表す.

(3) 蔗糖の0.3モルを含む溶液を0.1規定の鹽酸の存在に於て48°で轉化したとき,20分に於てその32%が加水分解した. (a)この速度恒數,(b)轉化が始まる最初の瞬間速度及び(c)60分後までに轉化した量を求めよ.

(4) 醋酸メチルの0.01モル及び水酸化ナトリウムの0.01モルを25°に於て水の1000g.に溶解する. この溶液に於て反應が初めて起る瞬間には毎分エステル11.8%が分解する速度であつた. エステルが半分分解するに何程の時間を要するか.

(5) 或一次反応に於て最初の濃度は5,午前十時に於ける濃度は3,午後四時に於ける濃度は1である. (a)速度恒數,(b)最初の速度,(c)反應が正に半分完了するに要する時間,(d)反應が始まつた時刻を計算せよ.

第22章 接觸作用

觸媒 蔗糖の轉化に於ける酸の如く或物質の存在によつて反應の速度が著しく變ずるが,その物質は反應後に最初と同一の組成で残つてゐるとき,即ち自らはその反應生成物中に加はらないで,而もその反應の速度に著しい影響を及ぼす場合にその物質を觸媒といひ,その作用を接觸作用¹⁾といふ.

接觸作用の特徴 接觸作用の最も著しい特徴に就て略述する.

觸媒は微量で大きな影響を及ぼすこと 接觸作用の多くの場合に於て觸媒の非常な微量が既に著しい影響を及ぼすのである. 例へば膠狀白金の0.0000001g.はその百萬倍以上

の過酸化水素を分解せしめることができる. 又亞硫酸ナトリウムの水溶液が空氣の酸素による酸化は11.に 10^{-12} モルの硫酸銅の存在によつて著しく増進せられる.

觸媒は平衡状態を變へないこと 觸媒はその微量で既に多量の變化を生ぜしめ得るものであるから,その作用する化



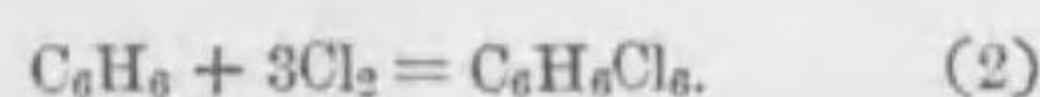
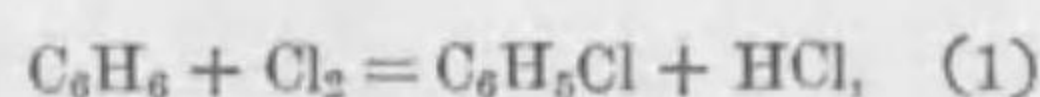
第67圖:— J. Berzelius
(1779—1848)

¹⁾ 初めて接觸作用を研究したスウェーデンの化學者.

學系にエネルギーを供給するものでないことは明かである。従つてその平衡状態を變じ得べきものではない。故に觸媒は正逆兩反應に同等の影響を及ぼすものである。

この理論は實驗的にも證明せられたが、その例外の如く見える場合がないでもない。併しそれは例外ではなくてその然るべき理由があるのである。一つの化學系に於て二種の反應が同時に生じ、而して異なる觸媒の二種の反應に於ける接觸作用が同様でない場合には觸媒によつて反應速度の割合が異なつて、最後の状態が同一であり得ないことは明かである。

例へば鹽素がベンゼンに作用するとき次の二種の反應を生ずる：



沃素を觸媒として用ひれば鹽素の7割許は(1)の反應をなし、残りの3割許が(2)の反應をなすが、鹽化第二鐵を觸媒として用ひれば殆ど全く(2)の反應のみを生ずる。

觸媒はそれなしに生じない變化を起すか Wilh.

Ostwaldは觸媒はそれなしに生じ得ない反應を生ぜしめるものではなく、只反應の速度を變ずるものであるとなした。酸水素曝鳴氣は室温に於ては幾年待つても少しも化合しないが、これに海綿狀白金を觸れしめると直ちに化合して水と成る。これは室温に於ても化合しつゝあるのであるが、その速

度が非常に小さいから、多年を経てもその生成が認められないのであると解釋するのである。

併しながらこれを實驗で證明することは甚だむづかしい。觸媒として作用する物を悉く皆除くことは甚だ困難である。硝子容器の壁が屢々觸媒として作用するのである。故に觸媒の存在に於て大きな速度を以て進行する反應は、觸媒のない場合には非常に小さな速度で進行するのであるとも斷言し得ない。摩擦が大きいため動き得ない車が油を差すとその摩擦を減じて動き出すやうに觸媒はその反應に對する抵抗を減ずる作用をなすものであるとも考へられる。

酸の接觸作用 酸は種々の化學變化に觸媒として作用する。酸の接觸作用は強い酸と弱い酸とで著しく異なつてゐる。第64表は25°に於て0.5規定の種々の酸を觸媒として蔗糖轉化の速度を比較したもので、鹽酸を用ひたときの速度を100としたものである。

第64表 蔗糖の轉化に於ける酸の接觸作用

酸	轉化速度	酸	轉化速度
鹽酸	100	二クロル醋酸	27.1
硝酸	100	一クロル醋酸	4.84
硫酸	53.6	蟻酸	1.53
三クロル醋酸	75.4	醋酸	0.40

酸の接觸作用は専らその水素イオンの作用であると考へられたのであつたが、強酸の接觸作用は酸の全濃度を増すと

きは水素イオンの濃度に比例するよりも速かに増すが故に電離しない酸の分子の接觸作用は水素イオンのよりは強いことを認めねばならない。併しながら弱酸に於ては酸の電離しない分子の接觸作用は無視し得るのである。 k_m を電離しない分子による速度恒数とし、 k_h を水素イオンによる速度恒数とすると、蔗糖の轉化に於て k_m/k_h の値は鹽酸では約 2 であるが醋酸では 0.0058 である。

酸の接觸作用に中性鹽の影響 酸の接觸作用は水素イオンによるのみでなくその電離しない分子にもよることを見た、而して強い酸の分子は弱い酸の分子よりもその作用が強いのである。故に醋酸の如き弱酸ではその中性鹽を加へると著しくその電離を減じ、その接觸作用は著しく減ぜられるが、鹽酸の如き強酸ではその中性鹽の添加は却つてその接觸作用を増進するのである。かくの如き作用を**中性鹽作用**といふ。中性鹽は酸の活動性を増し、蔗糖の如き有機物もその活動性を増すと考ふべき理由がないでもないが、中性鹽作用は未だよく説明し得ないのである。

自觸作用 反應する物質の一つか或は反應によつて生ずる物質の一つが觸媒として作用することがある。これ等を**自觸作用**といふ。

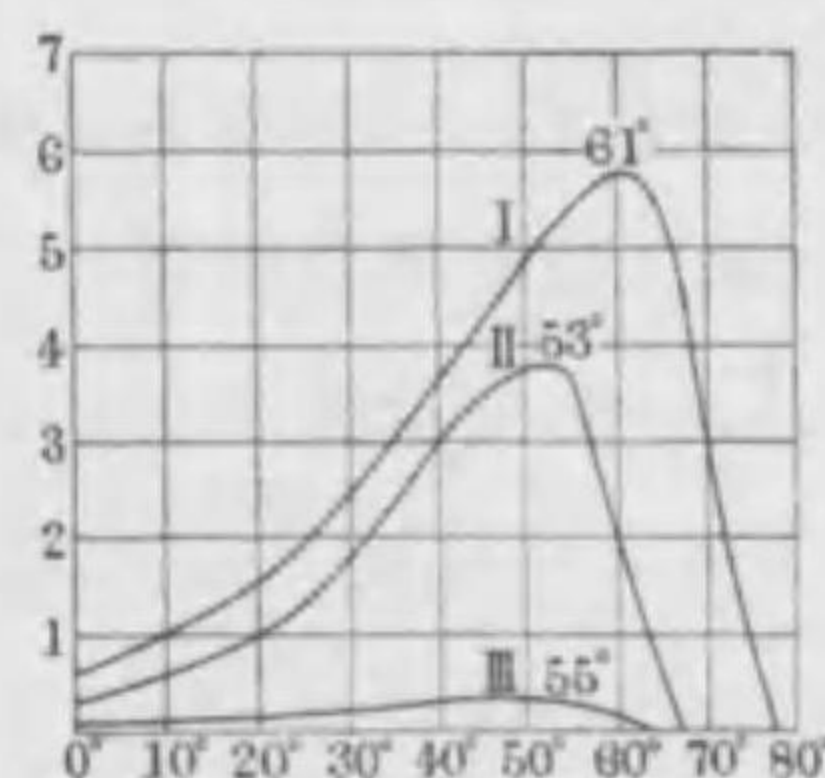
反應する物質の一つが觸媒として作用するときは反應が進行するに随つて觸媒の濃度を減するのである。酸とアルコールとからエステルを生ずる反應では、その酸は同時に觸

媒として作用すべきものである。

反應生成物の一つが觸媒として作用する例は少なくない。赤紫色の過マンガン酸カリウム溶液で醋酸を定量する際、最初に加へた前者の數滴は暫時その色を失はないが、暫くしてその色の消失するやそれから加へる所のその溶液は速かにその色を失ふのである。これは過マンガン酸カリウムの還元によつて生ずるマンガン鹽がこの反應に觸媒として作用するからである。銅をあまり濃厚でない純粹な硝酸中に入れると最初は殆ど反應がないが、漸次その反應が著しくなり遂には激烈となる。これは反應によつて生ずる亞硝酸が觸媒として作用するからである。

酵素の接觸作用 酵素は生物界にある蛋白質類似の物質でその種類は甚だ多く、種々の化學變化に觸媒として作用し、實業上にもその應用が廣い。

釀母によつて酒類を製造し、醋母によつて酢を製造する等はこれ等の酵母から生ずる酵素の作用によるのである。大



第68圖: 酵素の作用

麥の發芽するときに生ずるヂアスターゼといふ酵素は澱粉を糖類に變じ、唾液中のプチアリンといふ酵素も亦同様の作用をする。酵素は熱によつて破壊せられるからその作用は最初は温度が昇るに随つて増進するが或温度

に於てその最適の温度に達し、それより温度が昇るとその作用は急に減退する。第68圖は青藍の母體なるインヂカンに於ける或三種の酵素の作用に於ける温度の關係を表すもので縦軸は便宜の單位で反應速度を表してゐる。

負觸媒 反應速度が他の物質の微量のために著しく減少せられることがある。例へば黄磷が酸素によつて酸化する速度は石油、テレピン油等の蒸氣の微量によつて著しく減少せられ、亞硫酸ナトリウムが水溶液に於て空氣の酸素によつて酸化する速度はフェノール、グリセリン等の微量を加へることによつて大いに減少せられる。かやうに反應速度を減ぜしめる觸媒を負觸媒といふ。

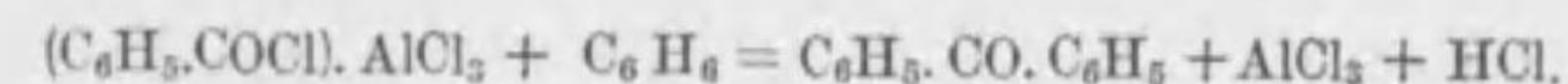
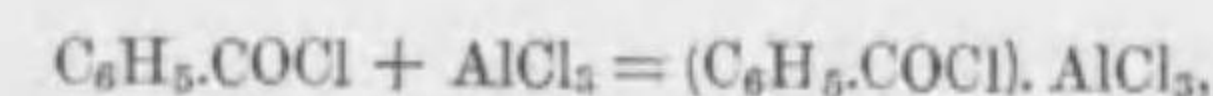
負觸媒の作用の種々の場合を見るにそれはその反應に對する觸媒を中毒せしめるもののやうである。この見解によつて負觸媒を反觸媒或は觸媒毒といふ。觸媒に毒作用を呈する物質の實例は少くない。例へば過酸化水素が膠質白金の接觸作用によつて分解する速度は硫化水素、シアン化水素、鹽化第二水銀、酸化炭素等人類に有毒な物質の微量によつて著しく減少せられる。白金の接觸作用によつて無水亞硫酸から無水硫酸を製造する工業に於て、無水亞硫酸中に亞砒酸の痕跡が存在すれば白金の接觸作用は大いに減衰するのである。

表面接觸作用 今述べた無水硫酸の白金觸媒による製造の如く固體の接觸作用によつて氣體或は溶液に於て生ず

る化學反應には工業上甚だ重要なものが少くない。細粉狀の白金を觸媒としてのアムモニアを硝酸への酸化鐵を觸媒としてのアムモニアの合成、細粉狀ニッケルを觸媒としての不飽和脂油の硬化等はその著名なものである。

接觸作用の機構 觸媒の作用の機構に就ては學者間に種々の意見があるが、化學反應で觸媒の影響を受けないものは殆どないといふ學者もあるほどであるから、その作用の機構が總べての場合に必ずしも同一ではないであらう。今二つの主要な説を述べる。

中間化合物説 $A + B = AB$ の如き方程式で表す反應に C なる觸媒を加へると $A + C = AC$ なる中間化合物を生じ、然る後 $AC + B = AB + C$ なる反應を生ずる。この第二及び第三の反應は第一の反應よりも著しく速かに生じ、而して C は第三の反應によつて再び生ずるから、その微量で以てこの反應を増進せしめ得るのである。これが中間化合物説の概要である。フリーデル-クラフトの反應に於ける鹽化アルミニウムが作る中間化合物の如きは單離することができるのである。例へば



中間化合物は安定なものであつては觸媒として中間化合物の役目を十分に成し遂げられないであらうから、實際に中間化合物を生ずる場合でもこれを單離することは多くの場

合に困難なことであらう。

吸着説 これは前説と異なつて一定の化合物の生成を假定するのでなく原子或は分子のゆるく結び着いた所謂吸着化合物を作ると考へるのである。固体の表面層の原子はその内部に於ける原子よりは異なるべきである、即ち内部なる原子は周囲の原子によつて一様に引かれてゐるが、表面層の原子は内部に引かれるのみで外部に對しては殘餘の親和力の如きものがあつて、それがそれと接してゐる氣體或は液体の原子或は分子と結合し得るであらう。固体がその表面に氣體を吸着することは一般の性質でその吸着層の厚さは屢々只一分子の直徑ほどに過ぎないが、よく緊着して眞空に於てもこれを放出しないことは周知の事實である。吸着せられた分子は遊離の分子よりも活動性の大なることは想像し得るのである。例へばニッケルの表面に吸着せられた水素分子の一原子は金屬によつて堅く引着けられ、従つて他の原子は幾分かゆるめられることを考へるならば、金屬面に吸着せられた水素は遊離の水素よりも活動性に富むことを想像し得るであらう。或は又これよりも簡単に固体の表面に吸着した氣體は、比較的にな大きな濃度を有するがために反應が大いに増進せられることもあり得べきである。

第23章 電 動 力

電離溶壓 固体の物質を溶媒中に入れると漸次溶解してその滲透壓を増加し、それが或度に達すると平衡が成立して飽和溶液ができる。この時固体の溶解せんとする傾向と溶液の滲透壓とが相對して平衡状態にあるのである。イオンを生ずべき物質を水中に浸したときも、これと同様なことが生ずべきであると考へられる。この觀念は W. Nernst が金屬とそれから生ずるイオンを含む溶液との間に電位差の成立することを説明せんがために提出したものである。金屬のイオン化せんとする傾向に正に對抗する所のそのイオンの滲透壓をその金屬の電離溶壓といふ。



第70圖：— W. Nernst
(1864—)

普通の溶解の平衡と金屬及びそのイオン溶液間の平衡との間に甚だ大きな差異がある。普通の溶解の場合には滲透壓がその極限に達するまで溶解が行はれるが、イオン化的溶解の場合には金屬が水中に陽イオンを出せば、金屬は陰電氣を荷ひ、溶液は陽電氣を荷ふやうになる。相反する電氣の引

力のため陽イオンは陰電気を荷ふ金属から陽電気を荷ふ溶液中に彌散し得ずして金属と溶液との界面に於て所謂電気の對層を生ずる。この對層のため電位差は金属イオンを更に溶液中に出すことに反對する、而してこの電位差がその金属の電離溶壓と現在の滲透壓との差に對抗するのである。金属をそのイオンを含む溶液中に浸したときその金属イオンの滲透壓がその金属の電離溶壓よりも大なるときはそのイオンは金属面に析出して金属に陽電気を與へ、溶液は陰電荷をもつて前の場合とは反對の方向の電位差を生ずる。イオンは多量の電気を荷ふものであるから、この際水中に生じ或は水中から析出するイオンの量は普通の化学分析法で測定できるほどではない。

陰イオンを生ずる電極に於ける関係も全くこれと同様である。

電極の電位差 金属とそのイオンを含む溶液との間の電位差即ち電動力 ε は次の式で計算できる：

$$\varepsilon = \frac{RT}{n_e F} \log_e \frac{P}{p}$$

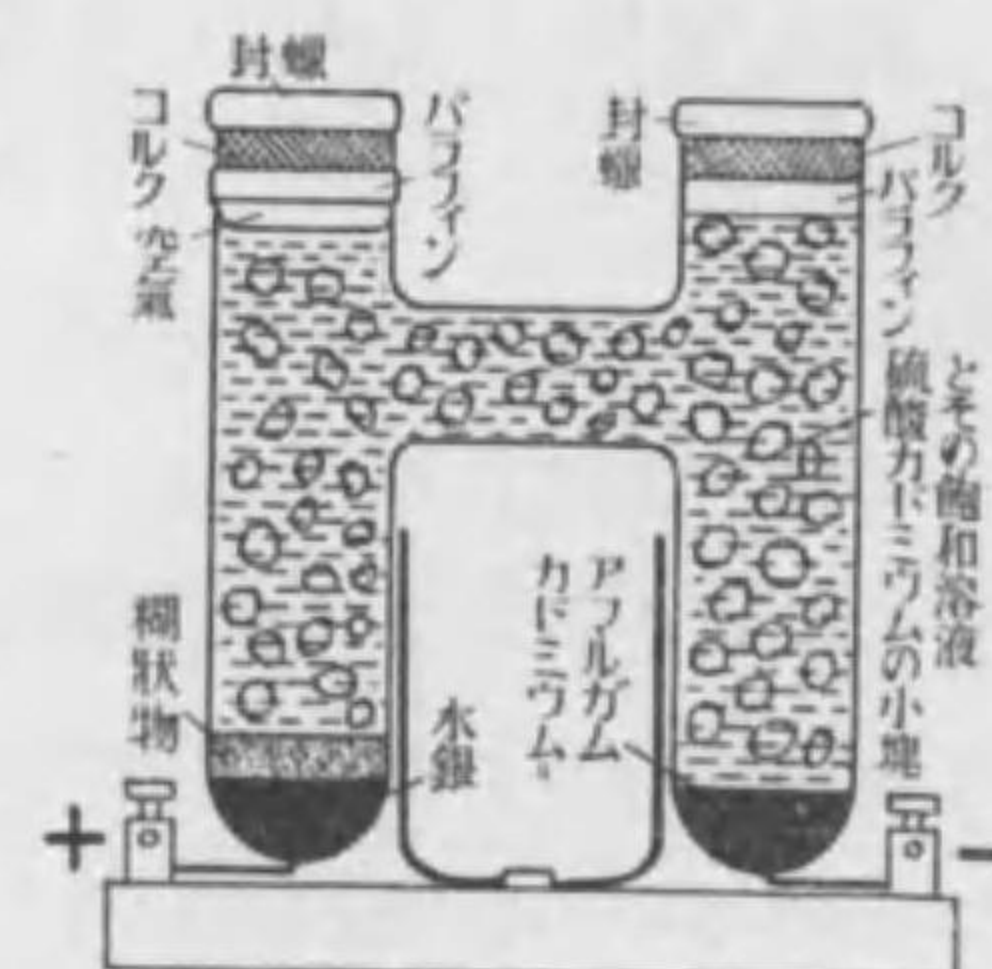
茲に R は氣體恆数、 T は絶對溫度、 n_e はイオンの原子價、 F はファラデー、 P は電離溶壓、 p はイオンの滲透壓である、而して $R = 1.987 \times 4.189$ ヴォルト・クーロン、 $F = 96500$ クーロンであるから、又自然對數を常用對數に直せば

$$\varepsilon = \frac{0.0001987T}{n_e} \log \frac{P}{p}$$

二種の金属をそれぞれの鹽の溶液中に浸し、而してそれ等の溶液を相接せしめた電池(例へばダニエル電池)の電動力は主として兩電極に於て上記の式に従つて成立する所の電位差によるものである。又兩種溶液が接する面に於て成立する所の電位差もこれに加はつてこの電池の電動力ができるのであることは勿論であるが、兩種溶液の接面に於ける電位差即ち彌散電位差は電極に於ける電位差に比べれば多くの場合に於て著しく小さいのである。

電動力の測定 電池の電動力を測定するには普通に Poggendorff (1842) の相殺法を用ひる。この方法は隨意に變更し得る既知の電動力で問題の電動力に對抗せしめてその電動力を知るのである。既知の電動力を與へる物として普通にカドミウム電池を用ひる。

この電池の電動力は 20° に於て 1.0183 でその溫度係数は甚だ小さく $0.00004(20-t)$ に過ぎない。



電動力測定法の要點を第71 第70圖:—カドミウム標準電池¹⁾圖によつて説明する。N は上記の標準電池、E は鉛蓄電池の如き長時間問題の電動力よりも大きな一定の電動力を供給

¹⁾ アマルガムは 12.5%、糊状物は硫酸第一水銀と水銀とを硫酸カドミウムの飽和溶液で練つた物。

する電池, Gは電流計或は電氣計, ABは尺度の上に張つた導線, Cは移動する接点である. Cの接点を移動してGを電流が通らないその位置を求めれば蓄電池の電動力Eと標準電池の電動力Nとの関係は

$$E = \frac{AB}{AC} N.$$

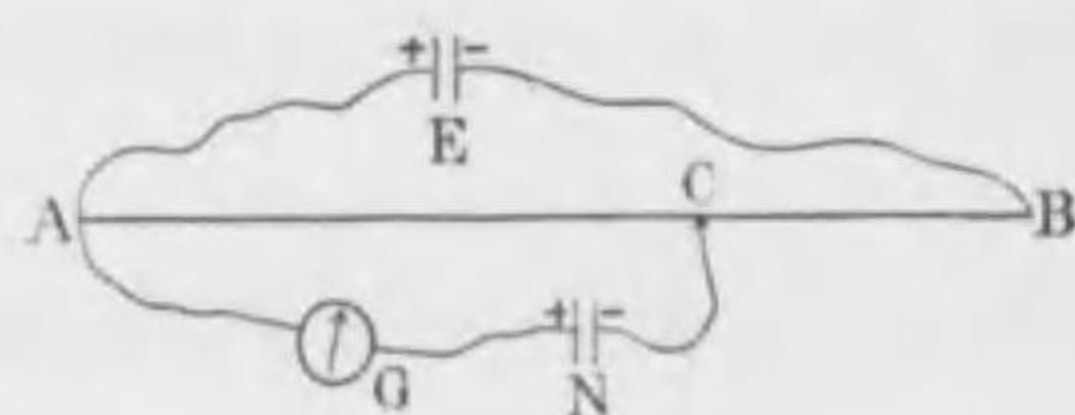
次に標準電池を取除きそ

こへ問題の電池を入れ,而

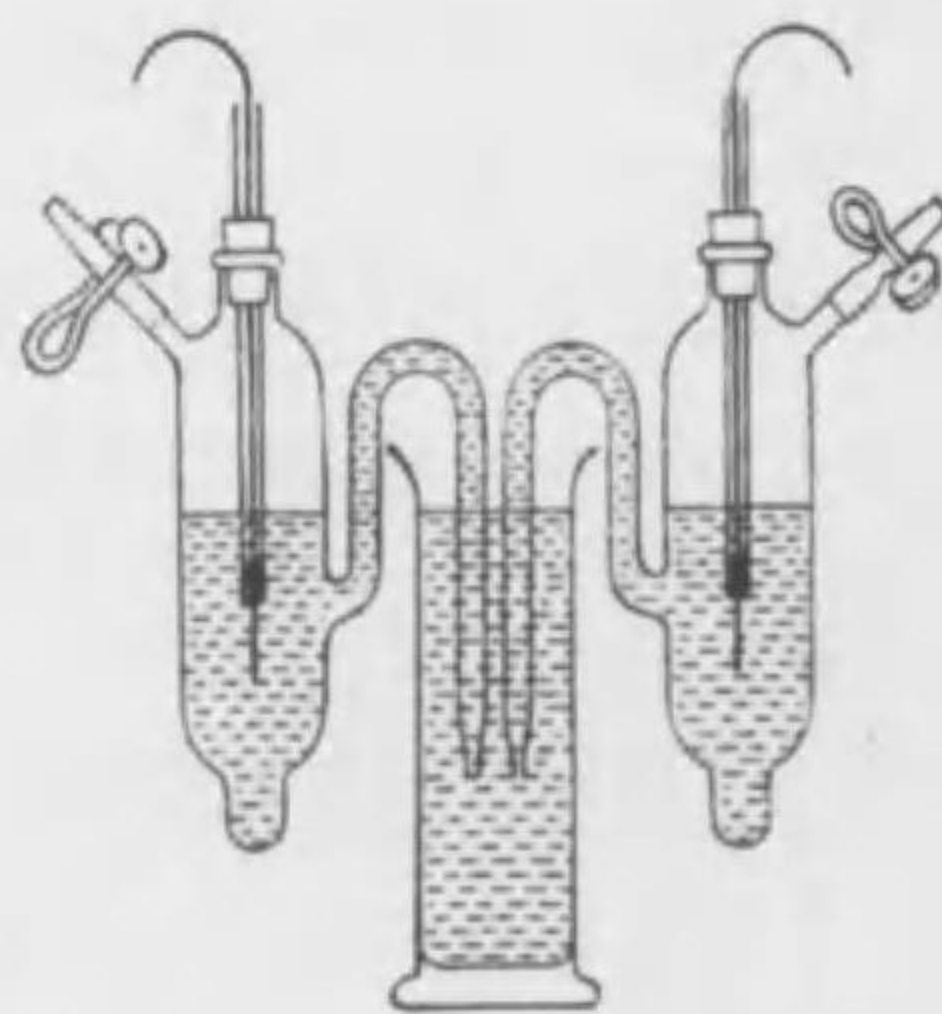
してAB線上の接点を移動し接点Cに於て電流がGを通らなくなつたとすれば問題の電動力xは

$$x = \frac{AC'}{AB} E.$$

濃淡電池 硝酸銀の溶液中に二個の銀電極を浸すも電極と溶液との間の電位差は兩電極に於て同一で,而して相消殺するからこの組合せによつて電動力は得られない. 併し電極の一つを比較的濃厚な溶液(Ag⁺の滲透壓p)の中に,他の一つを比較的稀薄な溶液(Ag⁺の滲透壓p')の中に浸し,而して兩溶液を硝酸カリウム溶液の如き溶液を通して間接に接觸せしめると(第72圖)兩電極に於ける電位差を異にするからその差だけ



第71圖:— 電動力の測定



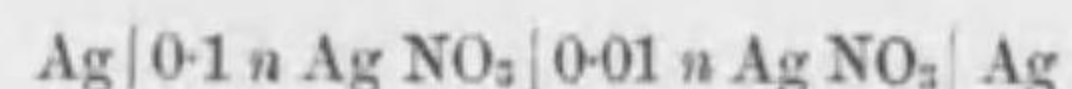
第72圖:— 濃淡電池

の電動力を與へる. この種の電池の電動力は溶液の濃度の差によつて生ずるものであるから濃淡電池といふ. 原子價 n_e の金属を以ての濃淡電池の電動力は次式で與へられる:

$$E = \frac{RT}{n_e F} \log_e \frac{P}{p'} - \frac{RT}{n_e F} \log_e \frac{P}{p} = \frac{RT}{n_e F} \log_e \frac{p}{p'}.$$

茲にPは金属の電離溶壓である. この式では彌散電位差は無視してある. 上の銀の例では $n_e=1$ である.

この種の電池に於ては兩溶液の濃度の差が電動力の根源であつて,それ等の濃度が同一になるまでこの系は平衡を得ない. 故に稀薄な方の溶液中へ電極から金属イオンを生じて電極は陰電荷を得,濃厚な方の溶液から電極に金属イオンを放電せしめて電極は陽電荷を得る. かやうにして陽電氣は電池外の導線を濃厚な方の溶液の電極から他の電極の方に流れる.



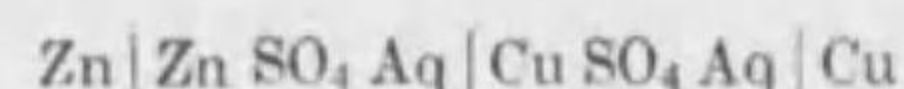
なる組合せの電池の電動力は18°に於て0.055 ヴォルトと發見された. これ等兩溶液に於ける硝酸銀の電離度は異なるから $p/p'=10$ でなく8.71である. この値を用ひて上の式で計算すると0.054 ヴォルトを得てよく一致するのである.

濃淡電池には電極たる物質の濃度を異ならしめて溶液は只一種なる物もある. この場合には上式のPの値が兩電極で異なるが $p=p'$ となるのである. 電極として異なる濃度のアマルガムを用ひ,或は氣體電極の氣體壓を異ならしめて

この種の電池ができる。

化学電池 濃淡電池に於ては兩電極は同一の物か或は只その濃度を異にするかであるが化学電池ではダニール電池の如くにその兩電極は異なる物質から成つてゐる。化学電池が與へる電気エネルギーは主としてその電池内に生ずる化学變化のため、その系から放出せられるエネルギーから來るものである。

ダニール電池は次の組合せを有する



茲に用ひた Aq は單にその水溶液なることを示すものである。この電池が作用するときには亜鉛極から Zn^{++} を生じ銅極に於て Cu^{++} が放電するのであつて電池内に生ずる化学變化は次の式で表される：



硫酸銅と亜鉛を直接に反應せしめるとこの反應で 50100 cal. の熱を放出するが、この電池が作用するときにはこの熱量が殆ど總べて電気エネルギーとして與へられるのである。

電池内に生ずる化学變化が與へる熱量とその變化を電気化学的に生ぜしめるときに與へる電気エネルギーとは一般に當量ではない、而してその間の關係を表す所の理論的の式があるが茲に説明し難い。

化学電池には種々の種類がある。電極の一つに於て陽イオンを生じ他に於て陰イオンを生ずるものがあり、又電極の

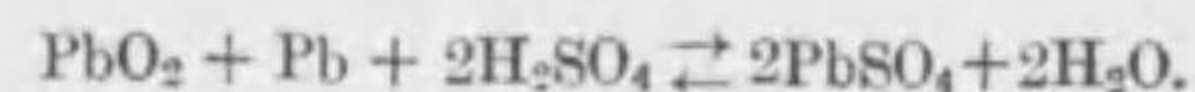
一つに於て陰イオンを生じ他に於て陰イオンを放電せしめるものもある。

蓄電池は電気エネルギーを化学エネルギーの形で貯へ置き必要に應じそれから電気エネルギーを採出す装置でその



第73圖：— 鉛蓄電池

最も廣く用ひられる物は鉛蓄電池である。鉛蓄電池は海綿狀の鉛と二酸化鉛とを兩電極とし普通には比重 1.20~1.25 の硫酸に浸したもので、その電池内に起る化学變化は次の如く可逆的に生ずる：



この電池が放電するときにはこの方程式の左から右への變化を生ずる、即ち陰極の Pb 及び陽極の PbO_2 が共に PbSO_4 に變ずる。これに逆に電流を通じて充電するときの反應はこの方程式の右から左への變化を生じ陽電流の入る方の極は PbO_2 に他の極は Pb に變じて舊態に復する。

この電池に十分に充電するときには 2.5 ヴォルト以上にも達するけれども、これを使用するときには暫時にして約 2 ヴォルトに降り久しきに互つてこの電動力を持続する。

標準電極 電池の電動力は二つの電極に於ける電位差を含むものであるから、その電極の一つに於ける電位差を知らんがためには電位差の既知の電極をそれと組合せてその新電池の電動力を測らねばならぬ。そのために普通に用ひ

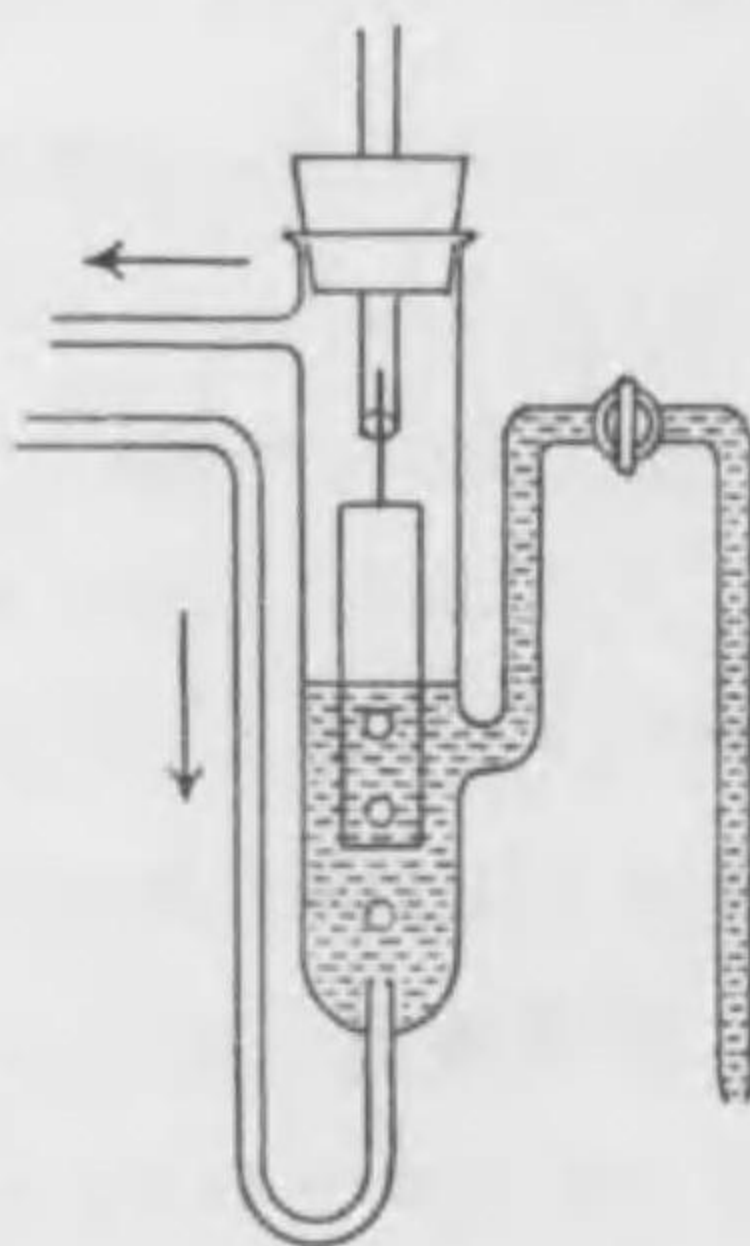
られる半電池即ち電極は規定甘汞電極及び水素電極である。

規定甘汞電極は純粹な水銀を甘汞と水銀とを鹽化カリウムの規定液で練つた泥狀物で蓋ひその上に甘汞で飽和した一規定の鹽化カリウム溶液を加へたもので第74圖はその一種の圖である。この電極は水銀に陽電荷があつてその電動力は 18° に於て 0.5600 ヴォルト、25° に於て 0.5648 ヴォルトと定められた。標準電極として用ひられる。



第74圖：— 甘汞電極

標準水素電極は第75圖に示したやうに白金黒を着けた白金板の一部分を水素イオンの濃度 1 なる溶液中に浸し、その装置中へ 1 atm. の壓力の水素を通じ白金黒を水素で飽和せしめたもので、この電極から可逆的に氣態の水素を生じ或は溶液中へ水素イオンを出すこと、恰も金屬と金屬イオンとの關係の如きものである。故にこれを水素電極と稱する。標準水素電極に於ける電位差はこれを 0 と假定して他の電極の電位差を表すのである。



第75圖：— 水素電極

規定甘汞電極の電位差を 0.560 ヴォルトとすれば標準水素

電極の電位差は水素白金板に陽電荷があつてその電動力は 0.277 ヴォルトである。

水素イオン濃度の測定 水素イオン濃度は純學術上の問題のみならず應用學術に於ても重要な關係があるので、その微量の測定に就て種々の方法が案出された。

指示薬による方法は屢用ひられるが普通にはあまり精密ではない。濃淡電池の理によつて電動力の測定による方法の方が正確である。それには問題の溶液を用ひて水素電極を作りそれを標準電極と組合せて電池を作つてその電動力を測定するのである。

今標準水素電極を用ひた場合にはこの電池の電動力を E とすれば

$$E = \frac{RT}{F} \log_e \frac{p_0}{p}$$

茲に p_0 及び p はそれぞれ標準電極及び問題の溶液に於ける H^+ の滲透壓であるが、稀薄溶液に於ては滲透壓は濃度に比例すと看做し得るから

$$E = \frac{RT}{F} \log_e \frac{1}{[H^+]} = 0.000198T \log \frac{1}{[H^+]}$$

茲に $[H^+]$ は問題の溶液に於ける H^+ の濃度を表す。

溶液中の H^+ の濃さを表すに近來この $\log \frac{1}{[H^+]}$ 即ち $-\log [H^+]$ を用ひ p_H 或は pH をその記號とする。例へば $[H^+] = 10^{-6}$ ならばその pH は $\log 10^6 = 6$ 、 $[H^+] = 4 \times 10^{-8}$ ならば $4 \times 10^{-8} = 10^{0.602} \times 10^{-8} = 10^{-7.398}$ で、 $pH = 7.398$ 。 $[H^+]$ の小なるほど pH の値は大

きくなる。真の中性なるときは室温に於て約 $[H^+] = 10^{-7}$ で、 $pH = 7.0$ である。

キンヒドロソ電極は一種の水素電極と看做し得るもので近來水素イオンの微小濃度の測定に屢用ひられるものである。キノソとその還元生成物ヒドロキノソとの分子化合物 $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ は水に僅かに溶解するものでこれをキンヒドロソといふ。水素イオンの濃度を測定せんと欲する溶液中にキンヒドロソの過量を入れるとキノソとヒドロキノソとの一定比の濃度の溶液を生じ、それに白金線を浸すと一定電圧の水素の水素電極と看做し得るものができるので、水素を通ずることなしに水素電極と同様なものが得られるのである。これは pH が 7.0 より小さい即ち $[H^+]$ が $[OH^-]$ よりも大きい溶液にしか用ひられないものである。

この電極と標準電極とを組合せた電池の電動力を測定して問題の溶液の水素イオンの濃度を知るのである。キンヒドロソ電極の電動力は 18° に於て次の如く定められた：

$$\varepsilon = 0.704 + 0.058 \log [H^+].$$

緩衝溶液 第20章に於て弱い酸にその中性鹽を加へるとその水素イオンの濃度を著しく減ずるのを見た。この關係を利用して水素イオンの任意の濃度の溶液を作ることができる。此の場合に於て酸或は中性鹽の濃度に些少の變化あるも溶液の水素イオンの濃度にあまり著しい變化はない。酸或はアルカリの量に些少の變化あるも pH の値に著しい變

化を及ぼさない溶液を緩衝溶液といふ。緩衝溶液は一定の pH の溶液として水素イオンの濃度測定用に利用せられる。

緩衝溶液の例は硼酸と硼砂、枸橼酸と枸橼酸ナトリウム、 $Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4$ などで其他種々の物が用ひられる。

分解電壓 金、白金、炭素等の電極に於て化學變化を受けない物質を電極として電解質溶液を電解するときは兩電極間の電動力は暫時にして減少することを認める。これは電極に析出した物がその舊態に復せんとする傾向のため反對の方向の電動力を生ずるによるもので、これを分極を生じたといふ。

電解質溶液にはそれぞれ或一つの特有の電動力があつてそれ以下の電動力を兩電極間に作用せしめれば一時電流が通じて分極のため永續せず従つて電解が行はれない。或一定の電動力以上のものを用ひて初めて絶えず電流が通り継続的に電解が行はれるのである。この特有の電動力をその溶液の分解電壓といふ。

第65表は細く短い白金線を電極として電解によつて金屬を析出する溶液(多くは規定液)の分解電壓の例である。

第65表 金屬鹽溶液の分解電壓

鹽	分解電壓	鹽	分解電壓
ZnSO ₄	2.35	Pb(NO ₃) ₂	1.52
ZnBr ₂	1.80	AgNO ₃	0.70
NiSO ₄	2.09	CdSO ₄	2.03

水の分解電圧 多くの酸及び鹽基の水溶液を白金電極を用ひて電解するときは陰極に於て水素を陽極に於て酸素を發生する。かやうな溶液の分解電圧の例を第66表に示す。

第66表 酸及び鹽基(規定液)の分解電圧

酸	分解電圧	鹽	基	分解電圧
硫酸	1.67	水酸化ナトリウム		1.69
硝酸	1.67	水酸化カリウム		1.67
磷酸	1.70	アムモニア水		1.74
一クロル醋酸	1.72	1/4規定メチルアミン		1.75
マロン酸	1.69	1/8規定水酸化四メチルアムモニウム		1.74
過鹽素酸	1.65			

この表を見るに白金電極を用ひて水素と酸素とを遊離せしめるに必要な電動力は皆殆ど同一で約1.7ヴォルトである。これ等の溶液に於ける陰及び陽イオンは種々なるもその分解電圧の略同一なるはこれ等の溶液から先づ放電するイオンはこれ等の溶液に共通なイオンなるべきことを思はしめる。これ等の溶液に共通なイオンは水の電離によつて生ずるH'及びOH'であるから、これ等の酸及び鹽基溶液を電解するとき先づ放電するものはそれぞれ酸のH'及び水のOH'或は鹽基のOH'及び水のH'であるとなすことが至當であらう。

過電圧 陰極に於て水素イオンを放電せしめる溶液中へ陰極として種々の金屬を用ひると理論上から期待する水素イオンを放電すべき電動力に達しても多くの場合に於て

その放電が行はれない。水素イオンを放電せしめるにはそれよりも高い電動力を用ひねばならぬ。實際の分解電圧が理論的のそれに超過する差を、その電極の金屬に於ける過電圧といふ。第67表は硫酸の規定液を用ひ細く短い金屬線を電極として用ひたときの過電圧を示す。

第67表 水素の過電圧

陰極の金屬	過電圧	陰極の金屬	過電圧
白金(白金黒着き)	0.005	銅	0.23
金	0.02	カドミウム	0.48
白金(滑かな面)	0.09	鉛	0.64
銀	0.15	亜鉛	0.70
ニッケル	0.21	水銀	0.78

白金黒と滑かな白金との場合に見るやうに同一の金屬でも表面の平滑な物はその粗雑な物よりも大なる過電圧を示すことは一般である。

酸素の發生に就ても過電圧の現象がある。而して諸種の金屬中ニッケルに於て過電圧が最も小さいのである。

電解 金屬とそのイオンを含む溶液との間の電位差は次の式で表される:

$$\varepsilon = - \frac{RT}{n_e F} \log_e \frac{P}{p}$$

茲に負の記號を附けたのはこの値が正數なるとき電極は陽電氣を荷ひ、その負數なるとき陰電氣を荷ふやうになすがためである。即ち電極の電荷の種類をその記號で表すがためである。p>Pなるとき即ちイオンの滲透壓が電離溶壓よりも

大なるときは ϵ は正数で電極は陽電荷を得、 $P > p$ なるときは ϵ は負数となる、即ち電極は陰電荷を得るのである。

この電極に於てそのイオンを放電せしめんにはこの電位差に對抗して正にこれに打勝つべき電動力を用ひねばならぬ。これが即ち分解電圧である。電解に於ては陽イオンを放電せしめると同時に陰イオンも放電せしめねばならないから溶液の分解電圧は陰陽両イオンの分解電圧によつて定まるべきことは勿論である。

種々の陽イオンが混合してゐる場合にそれ等を放電せしめるに必要な電動力が著しく異なるときは、電極間に作用せしめる電動力を適當に制限してそれ等を電解的に分離することができる。これは分析術に於て利用されてゐる。第68表はイオンの濃度が1規定なるとき白金電極を以ての分解電圧を示すものである。

第68表 イオンの分解電圧(25°)

陽イオン		陰イオン	
K ⁺	+2.922	Cd ²⁺	+0.398
Ba ²⁺	+2.8	Co ²⁺	+0.29
Na ⁺	+2.713	Ni ²⁺	+0.22
Ca ²⁺	+2.5	Pb ²⁺	+0.122
Mg ²⁺	+1.55	H ⁺	±0
Mn ²⁺	+1.0	Cu ²⁺	-0.345
Zn ²⁺	+0.758	Hg ₂ ²⁺	-0.7986
Cr ³⁺	+0.5	Ag ⁺	-0.7995
Fe ³⁺	+0.45		
		I ⁻	-0.520
		Br ⁻	-0.993
		Cl ⁻	-1.353
		OH ⁻	-1.68
		SO ₄ ²⁻	-1.9
		F ⁻	-1.9
		CH ₃ COO ⁻	-2.5
		HSO ₄ ⁻	-2.6

この表は水素電極に於ける電位差を0として計算したもので、又OH⁻の値は[H⁺]が1規定なる場合のものである。或一つの陽イオンと或一つの陰イオンとをその1規定濃度の溶液から同時に放電せしめんにはその一つの分解電圧から他のそれを減すべきである。例へばZn²⁺とBr⁻とを同時に放電せしめんには $+0.758 - (-0.993) = 1.751$ ヴォルトの電動力を要する。

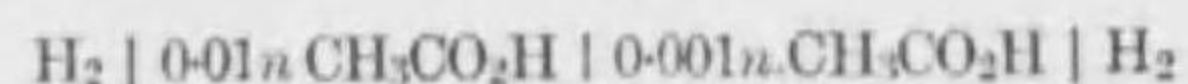
金属の溶解と析出 第68表即ち分解電圧の表に於て金属の分解電圧は左方上位から順次減少する、即ち上位の物は下位の物よりもイオン化傾向の大きな物である。故に一般には上位の金属片を下位の金属の鹽の溶液の中に加へると上位の金属は下位の金属を置換してこれを遊離せしめる。例へば鉄を銅鹽の溶液に加へれば鉄は溶けて銅を析出し、亜鉛片を鉛鹽の溶液に加へれば亜鉛は溶けて鉛を析出する。

水素よりも上位の金属は酸より水素を析出せしめ得るのである。水素よりも下位の金属はその鹽の溶液から水素によつて金属を析出すべきなれども普通の状態では必ずしもそのことは起らない。所謂鹽化白金溶液中に水素を通すると白金を析出するが硫酸銅の溶液からは水素で銅を析出しない。併しながら硫酸銅の溶液を90°に熱すれば100 atm.の水素で銅を析出せしめ得るのである。又パラジウムに吸着した水素も同様の作用を呈する。

演習問題

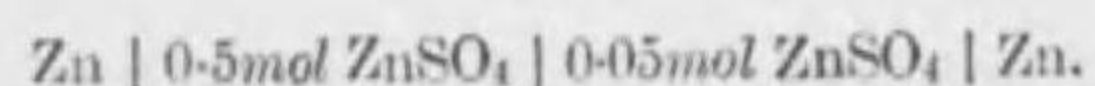
(特別に記述がない場合には兩溶液間の濃度差を無視せよ)

(1) 次の濃度電池:



の25°に於ける電動力を計算せよ、但し醋酸の電離係数は 1.85×10^{-5} である。

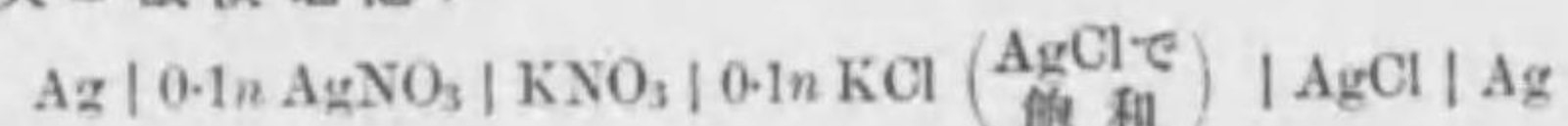
(2) 次の電池:



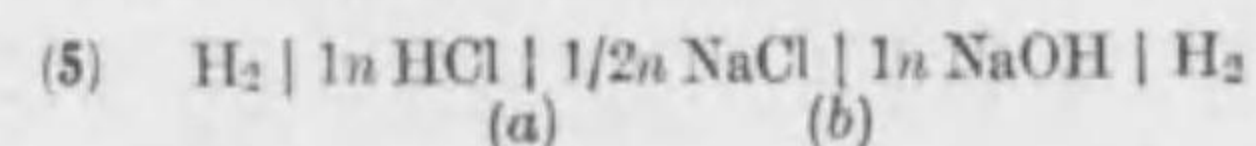
の電動力を25°に於て0.018ヴォルトと発見した。この稀薄な方の溶液に於ける電離度を35%と假定すれば濃厚な方の溶液に於ける電離度は如何。

(3) ダニエル電池に於て Cu^{2+} 及び Zn^{2+} の濃度が同一なるときは18°に於てその電動力は1.1ヴォルトである。 Cu^{2+} の濃度0.0005及び Zn^{2+} の濃度0.5なるときの電動力を求めよ。

(4) 次の濃度電池:



に於て25°に於て0.1n AgNO_3 に於ける電離度を0.82とし、0.1n KCl に於ける電離度を0.85とし、 AgCl の溶解積を 1.60×10^{-10} として25°に於けるこの電池の電動力を計算せよ。



なる電池の電動力は18°に於て0.74ヴォルトと発見された。この電池には(a)の接點に於て0.0392ヴォルト又(b)の接點に於て0.0262ヴォルトの濃度差があつて、而してこれ等は共にこの電池の電極による電動力に反對に作用してゐる。これ等の數値から酸溶液とアルカリ溶液とに於ける水素イオンの濃度の比を求めよ。

(6) n_e 價のイオンの濃度が1nなるときとその0.001nなるときとで分解電圧に何程の差があるか。

(7) 水素イオンの濃度0.000075nなる溶液のpHの値は如何、又pH=5.247なる溶液に於ける水素イオンの濃度は如何。

第24章 膠質

膠質と結晶質 Th. Graham (1861) は溶液に於ける溶質の濃散に就て研究し、その濃散の遲速によつて物質を二種に大別すべきことを発見した。

第69表 水溶液に於ける濃散の速さの比較

溶 質	濃散の速さ	溶 質	濃散の速さ
鹽 化 水 素	1	アルブミン(卵白)	0.002
硫酸マグネシウム	0.14	焦 糖	0.001
蔗 糖	0.14		

水溶液に於て比較的速かに濃散する物質は結晶として得易い物であるのでこれを結晶質といひ、濃散することの甚だ遅い物は膠澱粉などの如き所謂無定形の物でこれを膠質といふ。

Graham も或物質は膠質としても亦結晶質としても成立することを認めたのであつたが、その後膠質と結晶質とは全然



第76圖:— Th. Graham (1805—1869)

別種の物質のやうに一般に考へられるやうになつた。然るに近年に至つて金銀硫黄、鹽化ナトリウム、硫化砒素、沃化銀などの如き結晶質も膠質として得られ、又蛋白質、ゼラチンなど

の如き代表的の膠質も結晶として得られるやうになつたので、膠質と結晶質とは異なる種類の物質ではなくて單に物質の異なる状態であると看做さねばならないやうになつた。¹⁾

Graham は結晶質の溶液と普通の溶液とを區別するため膠質の溶液をゾル (Sol) と稱へた、膠狀液と譯する。水以外の液體を溶媒としても膠狀液が得られる。

膠狀液 膠狀液の滲透壓或はそれと關聯せる數値を求めると普通の溶液の場合よりもその溶質に非常に大きな分子量を發見するのである。例へば卵白のアルブミンは 17000, ペブシンは 12000 といふの類である。溶質の分子量がかやうに大きくても最も強力な顯微鏡を以てもその粒子を識別することはできない。

顯微鏡で識別し得る以上の大いさの粒子が浮遊さしてゐる液體で、その粒子の固體なるを懸濁液といひ、その液體なるを乳濁液といふ。膠狀液に於ける粒子は普通の顯微鏡を以て識別し得ないがそこに二種の異なる物の存在することは明かである。その一種は系の全體を通じて連続せるものでこれを分散媒といひ、他は個々に獨立して存在するものでこれを分散相といふ、而して分散媒と分散相とから成る系を分散系といふ。

金、三硫化砒素等の膠狀液とアルブミン、ゼラチン等の膠狀液とは著しくその性質を異にする。前者は電解質の微量に

¹⁾ 膠質の普遍的のことは P. P. von Weimarn の研究によつて明かとなつた。

よつて容易く沈澱し、その沈澱はその電解質を除いても再び溶解しない、この種の膠狀液では分散媒と分散相との間に親しみが少ないといふことからこれを疎媒膠狀液といふ。これに反して後者は電解質の多量によつて初めて沈澱せられ、而してその沈澱は純分散媒に再び溶解するからこれを親媒膠狀液といふ。分散媒が水である場合にはそれぞれ疎水膠狀液及び親水膠狀液といふ。これ等を又不可逆膠狀液及び可逆膠狀液と呼ぶこともある。多くの場合に於て疎媒膠狀液の分散相は固體で、親媒膠狀液のそれは液體であるのでこれ等をそれぞれ懸濁質及び乳濁質と稱へることもあるが疎媒膠狀液の特性を有する膠狀液を油、水銀などから作り得ることもあるからこれ等の名稱の穩當でない場合もある。

膠狀液の生成 膠狀液に於ける分散相の粒子の大いさは普通の溶液の溶質のそれよりは大きく懸濁液の粒子よりも小さいのであるから、普通の溶液の溶質の分散の度を減じ或は懸濁液の分散相の分散の度を増せば膠狀液が得られるべき理である。鹽の溶液から沈澱を生じ或は結晶を生ずる場合には又結晶を溶媒に溶解する場合には、その途中に膠狀液の状態を通過すべき理であるが、普通の場合にはその經過が急速で膠狀液の状態が認められない。

凝縮法 疎水膠狀液は電解質に對して甚だ不安定であるからその製造には強電解質の多量の存在を避けねばならぬ。

凝縮法は普通溶液の程度の分散相から膠狀液を作る方法である。その少しの例を挙げる。

鹽化金から金膠狀液を作るにはその1%溶液の1c.c.を200c.c.の水に加へ、これを沸騰せしめつゝそれにタンニン、フォルム・アルデヒドの如き還元劑を加へるのである。かくして美しい赤い金膠狀液ができる。

亞砒酸の水溶液に硫化水素を通ずれば三硫化砒素の黄色膠狀液ができる。

硫黄をエチル・アルコールに溶解しそれを多量の水と混ざると硫黄の膠狀液ができる。このやうに水に不溶解の物を水と混和する溶媒に溶解して多量の水の中に混ざする方法は一般に用ふべきものである。

金屬膠狀液を作る一般的方法は適當な溶媒を冷却しつつその中に浸した二本の金屬線間に電弧を作るのである。電弧で蒸發した金屬を周圍の液體で急に凝縮せしめて膠狀液が得られる。

分散法 凝縮法に於ては電解質を成るべく避けるやうに述べたが不溶解性の物質を少量の電解質によつて分散せしめて膠狀液を作る場合がある。少しくその例を挙げる。

鹽化カドミウムの水溶液から硫化アムモニウムで沈澱した硫化カドミウムを水でよく洗滌し、それを多量の水中に浮遊せしめ硫化水素を通ずると沈澱は溶けて硫化カドミウムの黄色膠狀液ができる。水酸化アルミニウムの沈澱は甚だ

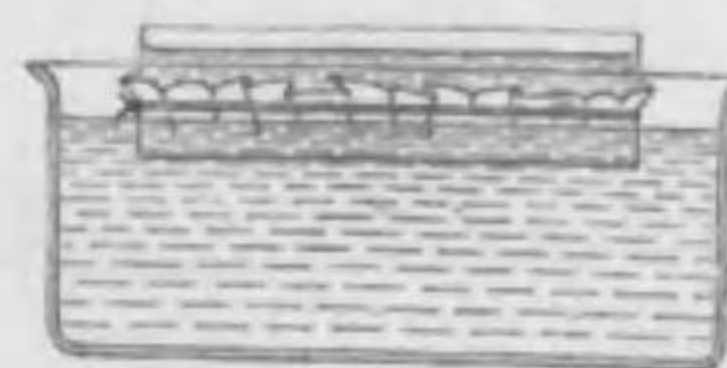
稀薄な鹽酸の作用で膠狀液となる。

パルミチン酸の如き高級脂肪酸は只その一部分をナトリウム鹽に變ずるだけの水酸化ナトリウムによつて膠狀液となる。ゼラチンは弱い鹽基並びに弱い酸の性質を有する物であるが酸或はアルカリの痕跡を含む水で膠狀液となる。

これ等の例に於けるが如く少量の物質を加へて不溶解性の物を膠狀液に變ずる作用を**解膠作用**或は**分散作用**といふ。

凝膠 膠狀液は或物質の添加、温度の變化等によつて絮狀或は凝膠狀の沈澱を生じ或は全體がゼリー狀に固まる。これ等の現象を**凝結**といひ生じた物を**ゲル**或は**凝膠**といふ。膠狀液の凝結に就てはなほ後に説く所がある。

透析 Graham はゼラチンのゼリーの中への溶液よりの滲散は膠質と結晶質とで著しく異なることを發見した。



第77圖:— 透 析

結晶質の滲散はゼリー狀の凝膠の中へも殆ど水の中への如くに行はれるが、膠質は凝膠の中へは殆ど全く滲散しない。この性質を利用して膠質と結晶質とを分離する方法

が案出せられた。膀胱、硫酸紙、コロチオン膜の如き凝膠の膜で溶液と溶媒とを分けて置いて時々その溶媒側の液を取換えると溶液中の結晶質は溶媒側に出で去り溶液側には膠質のみが残る。この方法を透析といふ。透析に用ふる装置に種々あるが第77圖はその最も簡單なものである。

分散相の大きさ 普通の顕微鏡では 0.1μ ($\mu = 0.001\text{ mm.}$) よりも小さい物は見られないが, Tyndall はそれよりも遙かに小さい粒子でもそれにあたる強い光をまきちらすことによつてその存在が認められることを発見した. この現象をチンダル効果といふ. 硝子板の箱の中に純水或は普通の溶液を入れ, これに強い光束を通すもその方向に直角な方向から見るときは光束が見えないが, その中に膠状液を少しく加へるとチンダル効果によつて光束の道筋が見える.

H. Siedentopf 及び R. Zsigmondy (1903) の限外顕微鏡はチンダル



第78圖:— 限外顕微鏡

効果を観微鏡で見るやうに考案した装置である. 上面と側面の一つとの他は暗黒にしたセルの中に膠状液を入れ, 強い光線をスリットを通して狭い薄い光束としてその側面より照らさしめ, 上面を通して顕微鏡で見るのである. 膠質粒子はそのまきちらす光線によつて輝き暗夜に於ける星の如くに見える, しかもそれ等は絶

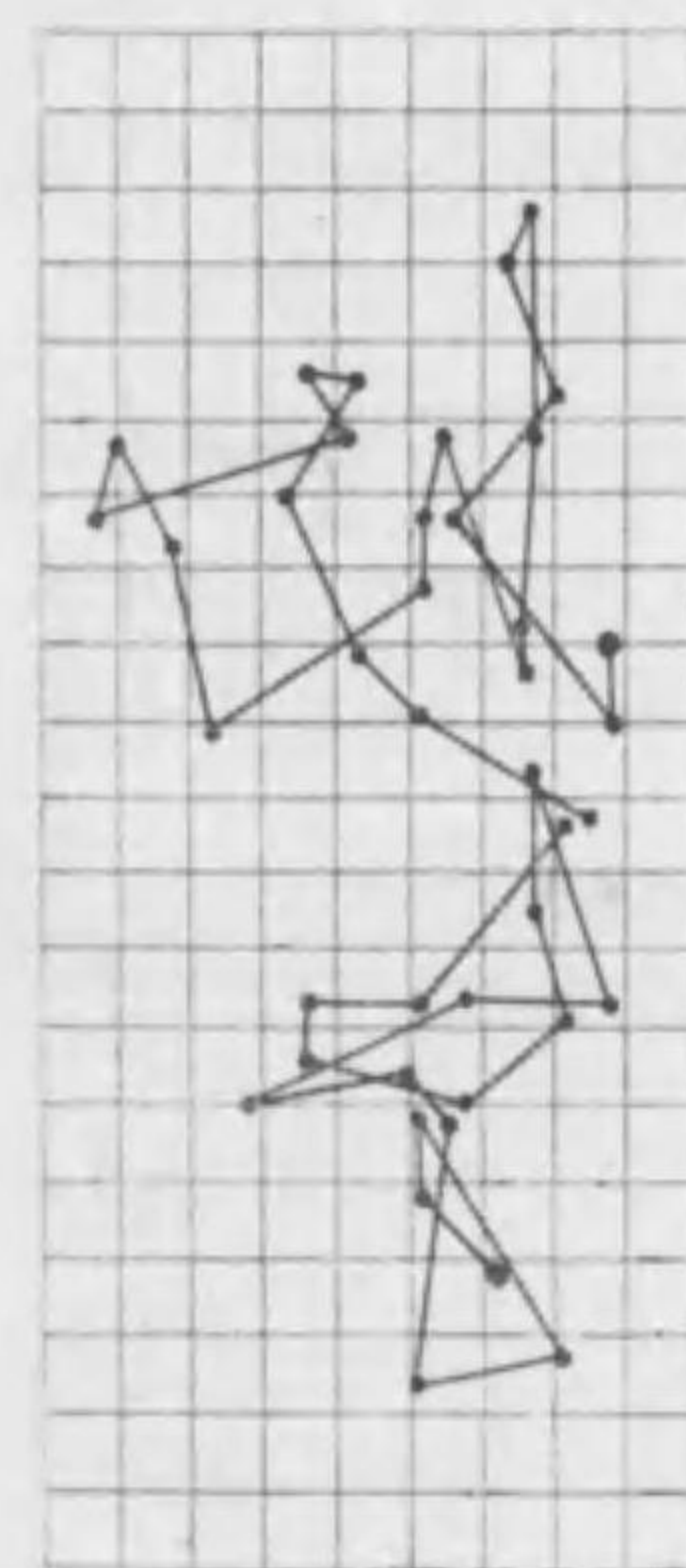
えず運動してゐる.

粒子の大きさや形状はこれでは分らないが X 線によつて

¹⁾ 普通には塵などの微粒子が混じてゐるため少しく光が見える.

膠状の金の粒子は結晶體なることが明かとなつた. 又粒子の大きさは一定體積中の粒子の數とその體積中なる膠質の總量とから推算することができる. 膠状液の分散相の粒子は大約 0.1μ から 1μ の間である, 但し μ は μ の $1/1000$ である.

ブラウン運動 膠状液を限外顕微鏡で見ると粒子は絶えず不規律に運動しつゝあることを見る. この現象は粒子の小さい懸濁液では普通の顕微鏡でも見られる, 而してこ



第79圖:— ブラウン運動¹⁾

この現象は植物學者の R. Brown が或植物の花粉に就て初めて発見したものでブラウン運動といはれてゐる. ブラウン運動は分散媒の粘度小さく又粒子が小さいほど活潑である. これは分散媒の分子が分散相に衝突してこれを突き飛ばすために生ずるものであつて, この現象が分子の實在に就ての證明を與へる. 又この現象に就ての研究からアヴ・ガドロの恆數が計算できる.

電氣泳動 二種の異なる相が相接する所には電位差を生ずる, 即ち一方の表面は陽電荷を得, 他の表面は陰電荷を得るものである.

¹⁾ この圖はマステック (樹脂の一種) の粒子の半径 0.53μ なるものが30秒毎の位置の變化を水平面に投射したもので, 圖の網目の16が 50μ に相當する.

この理によつて膠狀液の分散相は陰或は陽の電荷を有してゐる。金属水酸化物の膠狀液の分散相は皆陽電荷を有し、すべての金属、硫化金属等の膠狀液の分散相は陰電荷を有する。今かやうな膠狀液を電場に置くと陽電荷を有する分散相の膠狀液即ち陽性膠狀液の分散相は陰極の方に向つて移動し、陰性膠狀液の分散相は陽極の方に向つて移動する。この現象を電気泳動といふ。膠狀液の分散相の電荷の種類はその泳動の方向によつてわかる。

疎水膠狀液の凝結 電解質による疎水膠狀液の凝結はその分散相の電荷と密接の關係を有する。その凝結は主として反對の電荷のイオンによつて生ずるのである。第70表及び第71表の数字は凝結を生ぜしめるに必要な濃度であつて11.中なるミリモルの數で表してある。

第70表 三硫化砒素膠狀液の凝結

一價金属の鹽		二價金属の鹽		三價金属の鹽	
KCl	49.5	MgCl ₂	0.717	AlCl ₃	0.093
NaCl	51.0	MgSO ₄	0.810	Al(NO ₃) ₃	0.095
Na ₂ SO ₄ /2	65.6	BaCl ₂	0.635		
KNO ₃	50.0	ZnCl ₂	0.685		

第71表 水酸化第二鐵膠狀液の凝結

一價酸基の鹽		二價酸基の鹽	
NaCl	9.3	K ₂ SO ₄	0.20
KCl	9.0	MgSO ₄	0.22
KNO ₃	11.9	K ₂ Cr ₂ O ₇	0.19

陰性膠狀液には陽イオンの原子價が、又陽性膠狀液には陰イオンの原子價が増すに随つてその凝結作用が著しく増加することは明かである。

これと同理によつて、反對の電荷の疎水膠狀液を適當な割合に混ざると兩膠狀液は共に凝結する。

保護膠狀液 疎水膠狀液は電解質に對して不安定であるけれどもこれに或親水膠狀液の少量を加へてこれを電解質に對しても安定になし得る。例へば金膠狀液に鹽化ナトリウムを加へると分散相が併合して大きくなり赤から莖色に或は青色に變る。併しながら豫めゼラチン膠狀液を少し加へて置くとこの變化を防ぐことができる。かやうに疎水膠狀液を安定にする膠狀液を保護膠狀液といふ。親水膠狀液の保護能力はその種類によつて著しく異なつてゐる。

親水膠狀液に於ける電解質の作用 親水膠狀液に於ける電解質の作用は可なりに複雑であるから只その一端を説くに止める。

アルカリ金属及びマグネシウムの鹽類はその多量によつて沈澱を生ずるが、これは可逆であつて水を多量に加へれば再び溶解する。例へばアルブミン膠狀液に硫酸アムモニウムの飽和溶液のその體積以上も加へるとアルブミンは全く沈澱するが、水を加へてその濃度を薄めると再び溶解する。鹽類によるかくの如き析出を鹽析といふ。鹽析は化學工業に於て屢々利用せられる。

重金属鹽はアルブミン膠狀液にはその少量で既に沈澱を生じ、而してその沈澱は一般に不可逆であるが、しかし複雑な關係を示す。例へば卵白のアルブミンの膠狀液(1:10)は銅鹽溶液の0.001*n*より1*n*までのもので沈澱を生ずるが、1*n*以上の溶液では沈澱を生ぜず、併し6*n*ほどに濃厚になると又沈澱を生ずる。

吸着 二種の異なる相が相接する界面には界面張力が作用してそこに特殊の現象を生ずる。

溶液が他の相と接するときにはその界面に於ける溶液はその全體よりも異なる所の濃度を有する。理論上次の關係が発見された。

溶液の濃度を増すに随つて界面張力の増加する場合には界面に於ける濃度は内部の濃度よりも小さく、これに反して溶液の濃度を増すに随つて界面張力を減少する場合には界面に於ける濃度は内部の濃度よりも大きい。

界面に於ける濃度のこの變化を吸着といふ、而して界面の方の濃度が大きくなるのを**正吸着**といひ、その反對のを**負吸着**といふ。吸着の平衡は短時間に於て成立する。

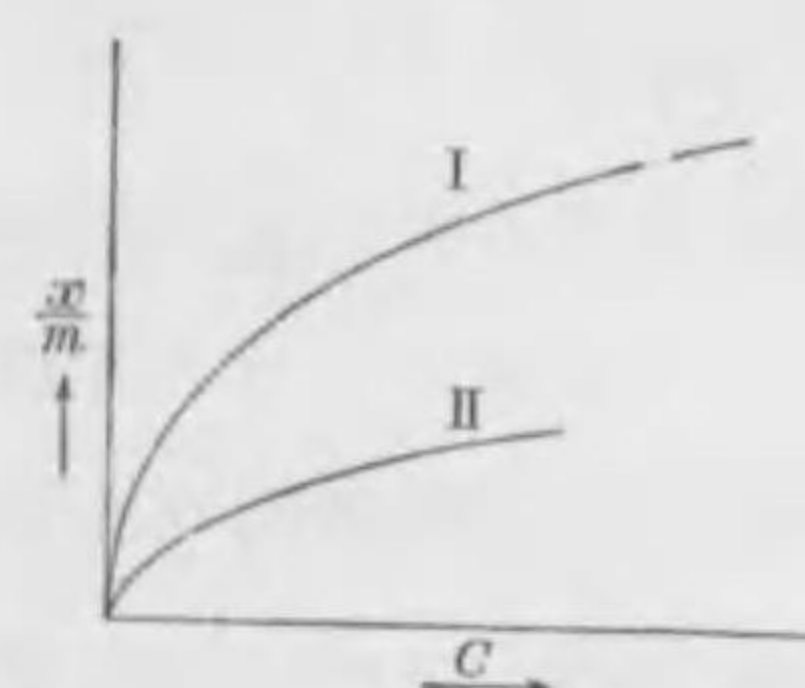
溶液と固体とが接觸して著しい吸着が生ぜんにはその界面を十分に大きくせねばならぬ。木炭、獸炭などの如き物質に於て強大な吸着を生ずるのは主としてその體積に比して表面積が非常に大きいからである。次の Freundlich の吸着式は理論上では缺點があるが普通の場合に於てはよく事實

を表すものである：

$$\frac{x}{m} = aC^b$$

茲に *C* は溶液の濃度、*x* は吸着體の mg. によつて吸着せられる溶質の量、*a* 及び *b* は溶媒溶質、吸着體などによる恆數である。

吸着式の *C* 及び *x/m* を坐標として圖表すると第80圖の如



第80圖：— 吸着曲線

き曲線ができる。I は醋酸の水溶液から、II は安息酸のベンゼン溶液から血炭による吸着の關係を示すものである。

$\frac{x}{m}$ の値は最初は *C* の増すに随つて急激に増すけれども、後に

はその増し方は緩漫となる。

膠狀液の分散相は非常に微小なもので、従つてその總表面積は非常に大きいから吸着が著しく行はれる、而してこれが膠狀液の性質に重大な關係をもつのである。疎水膠狀液が電解質によつて凝結するのは吸着の結果である、而してイオンの原子價と凝結作用との關係は吸着曲線の形狀から説明することができるのであるが茲では説明せぬ。

イオンの吸着が膠狀液の安定度に大きな影響を有するのである。多くの場合に於てイオンの微量の存在は膠狀液の安定上に必要であるか或はその安定度を大いに高める。

陰性膠状液は強く吸着せられる陰イオン(OH⁻, 有機酸の陰イオン等)によつてその安定度を増し、陽性膠状液は強く吸着せられる陽イオン(H⁺, 重金属イオン, 有機鹽基の陽イオン等)によつてその安定度を増すのである。勿論これ等のイオンに必ず伴ふ所の他のイオンの沈澱作用の強大でない場合に限ること、安定度を増す所の電解質でもその濃度が大きくなれば凝結を起すのである。

例へば三硫化砒素膠状液は硫化水素を含んでゐると安定であるが透析によつてこれを除くと凝結する、而してこれに硫化水素を通ずると再び膠状液となる。沸騰しつゝある水中に鹽化第二鐵を加へると水酸化第二鐵の膠状液ができるが透析によつてそれから鹽化水素を除き過ぎると膠状液が凝結する。

木炭、獸炭の如き粗鬆な固体が氣體を吸着する平衡は速かに成立する。壓力を増せば多く吸着し、壓力を減すれば吸着量を減する。その平衡は溶液よりの吸着と同様に次の式で表される：

$$\frac{x}{m} = ap^b,$$

茲には濃度 C の代りに壓力 p を用ひたのである。

吸着の機構 結晶に於て原子は原子間の引力によつて空間格子に於て一定の位置を保つてゐる。併しながら結晶の表面に於ける分子は内側の原子のみによつて引かれるか

ら外面の方へは若干の親和力が残つてゐると想像し得る。かやうな状態である表面に氣體分子が衝突するときはそれは外方に親和力を有する原子によつて引止められ即ち吸着せられるであらう。吸着せられる原子の種類によつて表面の原子の引力に強弱があることは勿論である。例へば白金の面には砒素は酸素よりも強く吸着せられるので砒素は白金の接觸酸化作用に毒物として作用する。

吸着體の表面に氣體分子の吸着せられる量は氣體の壓力及び吸着體の原子と氣體分子との親和力によるべく、而して壓力を増せば遂に一分子の厚さの層に達するであらう。吸着はこれで必ずしもその終末に達したのではない。溫度及び壓力がその氣體の液化に接近しつゝあるときは氣體分子間の引力の作用が始まつてなほその上に若干の層を生じ得るであらう。液化し易い氣體の大いに吸着せられるのはこれで説明ができる。

第25章 光 化 學

緒論 光化學は放射線が物質系に化學變化を起す現象並びに化學變化によつて放射線を出す現象に就て攻究する所の化學である。

茲に放射線といふのは或特殊の場合以外は可視光線及び紫外線のこと即ちスペクトルの波長2000乃至8000 Åの範圍のものである。但しÅはオングストロム (Ångstrom) 單位でÅ=10⁻⁸cm. である。

放射線のエネルギー即ち放射エネルギーは吾人に非常に重要なもので吾人の生活に於て又諸種の工業に於て利用する所のエネルギーの根源は我が太陽から來た所の放射エネルギーである。

光が物體に衝突すればその一部分は反射せられ他の一部分は吸収せられ而してその残りがそれを通過する。衝突した光線が如何なる割合でかやうに分れるかは光の波長及びその衝突する物體によつて種々である。

光の吸収 Grotthus (1818) 及び Draper (1839) は光化學的變化の基礎の定律を作つた。吸収された光線のみが化學變化を生じ得る。これをグロツスド・レーバーの光化學吸收律といふ。

均一な吸収體の同一の厚さの層はそれに入りこむ光の一定分數だけを吸収する。これをラムベルトの吸收律といふ。

換言すれば入りこむ光を I_0 とし、厚さ d の層を通つて出た光を I_d とすると、これ等の量の間次關係がある：

$$I_d = I_0 e^{-kd}$$

この k は用ひた波長の光に對するその物質の吸收係數である。

化學的に光を吸収しない溶媒に光を吸収する物質を溶解した溶液の場合には、その物質分子の濃度と吸収との關係を表すことが適當である。この種の溶液による光の吸収は層の厚さ d 、溶液の濃度 c によるものであるから

$$I_d = I_0 e^{-k'cd}$$

この k' を分子吸收係數といひ、この關係をベールの定律といふ。この定律には屢々例外がある。濃厚溶液に於ては稀薄溶液に於けるよりも割合に多く吸収するのである。

なほ Bunsen の吸光係數といふものがある、それは光を1/10に弱めるに必要な層の厚さを $1/\alpha$ としたときの α のことで、これを Lambert の式にあてはめると

$$1 = 10 e^{-\frac{k}{\alpha}}$$

となつて $\alpha = 0.4343k$ の關係のものである。



第81圖：— R. Bunsen
(1811—1899)

光量計 光量計は光が生ぜしめる化学変化の量を測定して光の量を測る装置である。水素と鹽素との化合物、化銀の變色の度など用ひられるが、光化学変化はそれぞれ特殊の光に殊に感ずるものであるから同一の光線でも異なる光量計が與へる結果は一般に相一致するものではない、従つて精密な科學的研究には注意を要する。

光化学変化 光化学反應に對して光の作用がなくとも起る所の反應を暗所反應といふ。暗所反應と同種類の反應が光化学反應にもある。光化学反應には發熱反應も吸熱反應もある。前者の有名な例は鹽素と水素との混合物で、これは暗所に於ては安定であるが光によつて烈しく化合する。後者の例は植物界に於て水と無水炭酸とから光によつて複雑な有機化合物を生ずる重要な反應である、而してこれによつてエネルギーが蓄積せられる。酸素のオゾン化、アムモニアの分解、アントラセンが二アントラセンへの重合などもその例である。

光化学反應はその系によつてそれぞれ或範圍内の波長の光によつて行はれる。例へば酸素は $1200-2000 \text{ \AA}$ の短波長の光でオゾン化し、アムモニアは $2030-2140 \text{ \AA}$ の短波長の光で分解するの類である。

増感光現象 一つの化学系の或波長の光で反應を起さないものにその光を吸収する或他の物質を加へてその光でその系に反應を起さしめ得ることがある。これを増感光現

象といふ。例へば寫眞板にスペクトルの或部分が作用しないときに乳劑を或染料に浸して光のその部分も寫眞板に作用するやうになし得る。全色乾板はこれを利用したものである。

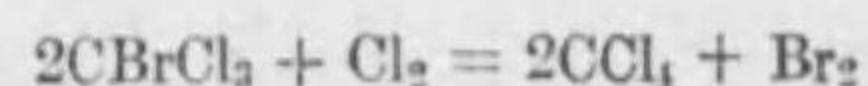
氣態系にも亦この種の現象がある。例へば水素及び酸素の混合物に鹽素を加へると鹽素が吸収する所の光によつて水素及び酸素の化合が著しく増進せられる。

光化学感應 或化学系を光に曝すときは最初はその進行が徐々であつて、而して或時間を経過した後に初めて光の強さに相當する量の變化を生ずるのである。この現象を光化学感應といふ。例へば水素と鹽素との混合物を日光に曝すとき最初數分間はその反應甚だ徐々なるも、その後光の強さと時間との相乗積に比例して反應する。

この現象には種々の原因があるやうであるが、夾雜物の存在もその一つであつて反應する物質を純粹にすれば感應時間を大いに減するのである。

光化学反應と質量作用の定律 光化学反應に質量作用の定律を適用せんとすると一般に種々の困難に遭遇する。溶液に光をあてるとその光の通る種々の層に於て光の強さが順次に減するから反應速度は層毎に異なるべきが如きもその一つである。

或場合に於ては光化学反應速度は濃度に關係がない。例へば四鹽化炭素中に於ける



なる反応に於て鹽素による吸収が一定なるときは CBrCl_3 の濃度を廣い範囲内に變じても反應速度に大きな變化はないのである、即ち零次の反應である。

氣態系に於て沃化水素の光化學分解は一次反應式に従つて進行し、而してその分解は完全である。然るにその暗所反應は二次反應であつて、而してその分解は途中で平衡に達する。この例の如く同一反應でも光化學反應の次數は暗所反應の次數よりも小さいことが多く稀に同一である。上述の沃化水素の例で見るが如く同一系の化學平衡の状態は光に曝されつゝあるときと暗所にあるときと異なることあるを知らねばならぬ。

光化學反應と溫度 暗所反應の速度は溫度が 10° 昇れば多くの場合2~3倍に増すことを見たが、光化學反應に於ける溫度の影響はこれよりも著しく小さいのであつて、多くの場合に於て1.5倍より小さく、1.1倍に達しないものも少なくないのである。

化學發光 物體が高溫度に熱せられて光を發することは普通の現象であるが特に化學發光と稱するものは光を發すべき溫度よりも遙かに低い溫度に於て化學變化の際に發光する現象である。これは光化學反應の逆の現象である。黃磷が緩漫酸化の際に發光することは古來知られたその一例である。鹽酸に固態の苛性曹達を溶解するとき、アセチレ

ンと鹽素と化合するとき、有機物を苛性加里と共に熔融しそれに酸化劑を加へるときなどに發光する。化學發光の例は甚だ多いが、多くの場合その光は甚だ微弱で暗所に在つて眼を敏感にした後に於て初めて認め得るが如きものである。この發光は化學變化を増進せしむべき條件即ち溫度の上昇、濃度の増加、觸媒の添加などによつて強められる。

第26章 放射變移

放射能 ウラン及びトリウムの化合物に於て放射能の現象が発見せられてからラヂウム及びポロニウムの如き強烈なる放射能を有する元素が発見せられ元素の本性に就ての觀念は根本的の變化を受けた。原子は Dalton が考へたやうに不分解の物でなくして複雑な構造を有し、少くとも或場合に於ては自ら崩壊するものである。併しながら原子の觀念に於けるこの革命は日常の化學には殆ど全く影響はない。

放射性元素は普通の元素と異なつて絶えず放射線を射出し、暗所に於て寫眞板に作用し、燐光性の硫化亜鉛膜に近づくとき發光せしめ又その周圍の



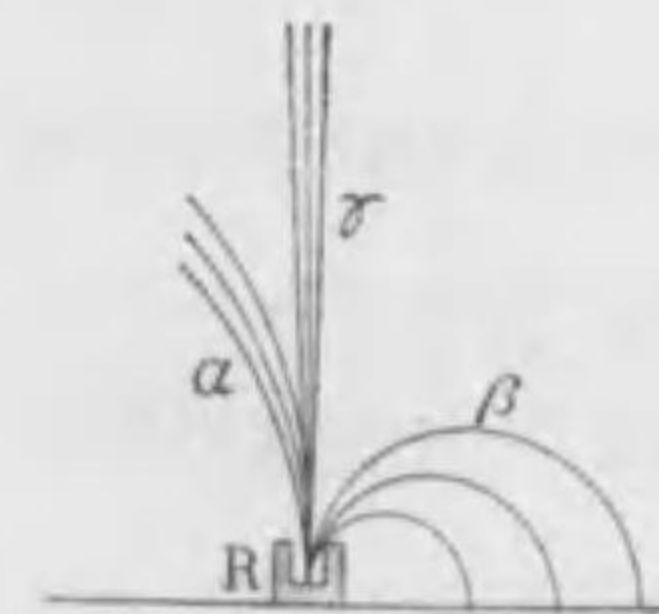
第82圖:— M. Curie
(1867—)

空氣をイオン化するの能力を有する。

放射の種類 放射性の元素が射出する放射線に三種あつて α 線、 β 線及び γ 線として區別せられる。これ等の放射の強さは放射性元素の種類及びその量によるのみであつてその化合の種類並びに周圍の狀況に關係しない。これ等三種の放射線の説明は M. Curie が與へた第83圖によるが便利

である。

R は鉛箱の底にあるラヂウムで、放射線は只上方に向つて射出し得るのみである。これ等の放射線に磁力が作用しつあつてその北極はこの紙面上に從つて南極は紙面下にあるとする。然るときは α 線は左方へ



第83圖:— 放射性元素の放射線

稍彎曲し、 β 線は烈しく右方に彎曲するが γ 線は少しも磁力の影響を受けない。これよりして α 線は陽電荷を有し、 β 線は陰電荷を有し、 γ 線は電荷をもたないことがわかるのである。

α 線は放射性元素の崩壊によつて生じ二個の電子を失つたヘリウム原子即ちヘリウムの原子核である。その射出の速度は非常に大きなものであつて崩壊する原子の種類で異なるが毎秒 1.5×10^9 cm.の程度即ち光の速度の $1/20$ の程度のものである。非常に微細な粒子がかやうに高大な速度を有するのであるから氣體中へは勿論アルミニウムの如き固體の中へも透徹する。 α 粒子がかくの如き速度で氣體中に透徹するときは路すがらその分子に衝突すべく、その際氣體分子の原子から電子を分離せしめこれをイオン化する。

α 粒子が氣體をイオン化するには或極限以上の大きな速度をもたねばならぬ。故に α 粒子が或物質の或一定の厚さを通じた後には氣體をイオン化するの能力を失ふのである。 α 粒子の最初の速度が大なるほどその能力を失ふまで

に通過する層の厚さは大きい。この層の厚さを測定して種の原子崩壊が同時に生ずるとき各種の原子を識別することができる。この目的には普通に 15° に於て 1 atm. の空気中で α 粒子のイオン化能力の正に消失する厚さを測る。これを α 粒子の到程といふ。

β 線は α 線の 10 倍程度の速度で放射せられる電子で、従つてその透徹力が強く、氣體をイオン化する能力を失ふまでには α 線よりもなほ遙かに進行する。一定の放射變移の際に射出する β 粒子の速度は一般に同一ではない。

γ 線は透徹力強く、螢光を起し、寫真板に作用し、又氣體をイオン化する現象を呈する。併しながらこれ等の現象は γ 線が普通の分子に遭遇するとき常に生ぜしめる所の β 線によるものであると考へられる。 γ 線は X 線と同一の本性的のもので電荷を有せず、エーテルの甚だ短い波長の波動に外ならない。

放射性原子の崩壊系列 ラヂウムはアルカリ土金属元素の一つでヘリウムの原子核の他になほ一種の氣體の微量を常に放出してゐる。この氣體の放射性はラヂウムよりも強く、ラヂウム・エマナチオンと稱せられたが、その後ラドンと命名された。その性質からこれはヘリウム、アルゴンなどと共に第 0 属の元素なることが明かで第 86 番の元素である。この元素は又 α 線を放射してラヂウム A といふ他の元素に變移する。

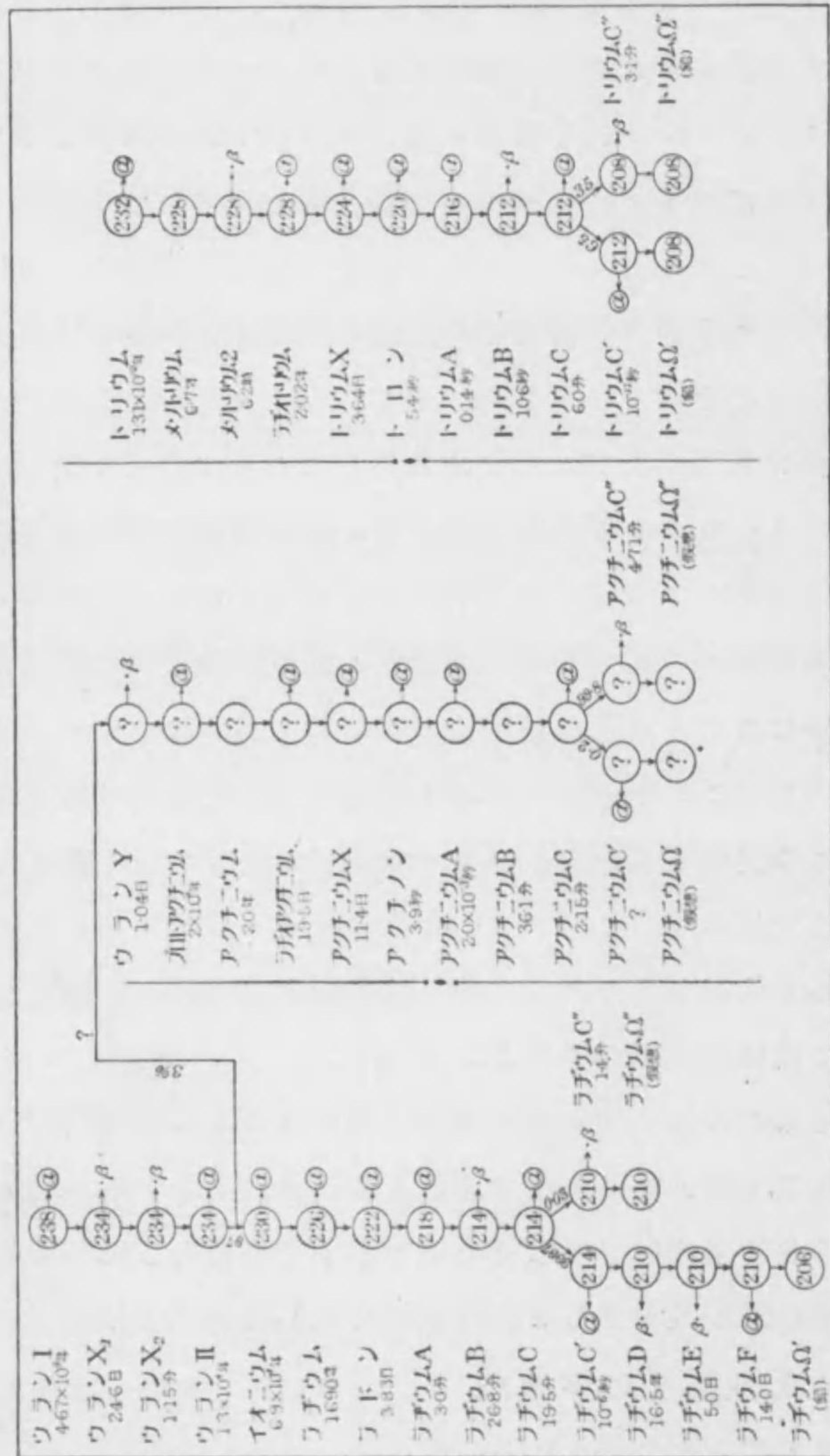
ラヂウム A は變移系列中以下の總べての物の如く室温に於て固體で、これも亦 α 線を放射してラヂウム B に變ずる。ラヂウム B は α 線を放射せず只 β 及び γ 線を放射してラヂウム C に變ずる。ラヂウム C は β 線を放射してラヂウム C' に變じ、これは直ちに激烈に α 線を放射してラヂウム D に變ずる。この際の α 線は從來測定せられたものの中で最大の速度を有するものである。ラヂウム D の變移は徐々で β 線を放射してラヂウム E と成る、而してこれ亦同様の變化によつてラヂウム F と成る。ラヂウム F は放射性元素研究の初期にラヂウムの如くピッチブレンド中に發見されたポロニウムと同一の物である。ラヂウム F が α 線を放射して生ずる物はこの崩壊系列の最後の物で放射性のないラヂウム G' である。これは普通の鉛と化學的には全く同一の物である。

この崩壊系列の途中でラヂウム C の崩壊の際にその大部分は上述の如くにラヂウム C' に變ずるが、その 0.03% ほどは α 線を放射してラヂウム C'' と成り、而してこれは β 線を放射して無放射性のラヂウム G'' と成る。

なほこの他にアクチニウム系及びトリウム系の崩壊系列がある。第 72 表によつてその大體がわかるであらう。この表中各元素は \circ で表しその中に原子量を記入した。又その變移の際に放射する α 線は \otimes で又 β 線は $\cdot\beta$ で示した。

放射性原子の半減期 放射變移の速度は一次反應式に従ふことが發見された、即ち

第72表 放射性原子の變移



$$\log \frac{a}{a-x} = 0.4343 k t.$$

茲に a は時間を計り始めるときの放射性原子の數である。放射性元素の變移の速度を表すに通常速度恆數を用ひずしてその半減期なるものを用ひる。半減期とは半分が變移するに要する時間である。即ち上の式に於て $x = a/2$ のときの t の値である。第72表の元素名の下に附記した時間は即ちこれである。

演習問題

(1) ラドンを充たした器が時間の経過に伴ひ適宜の單位で次の活性を示した:

t (時)	活性
0	100
20.8	85.7
187.6	24
355	6.9
522	1.5
787	0.19

(a) 速度恆數及び (b) ラドンの半減期を計算せよ。

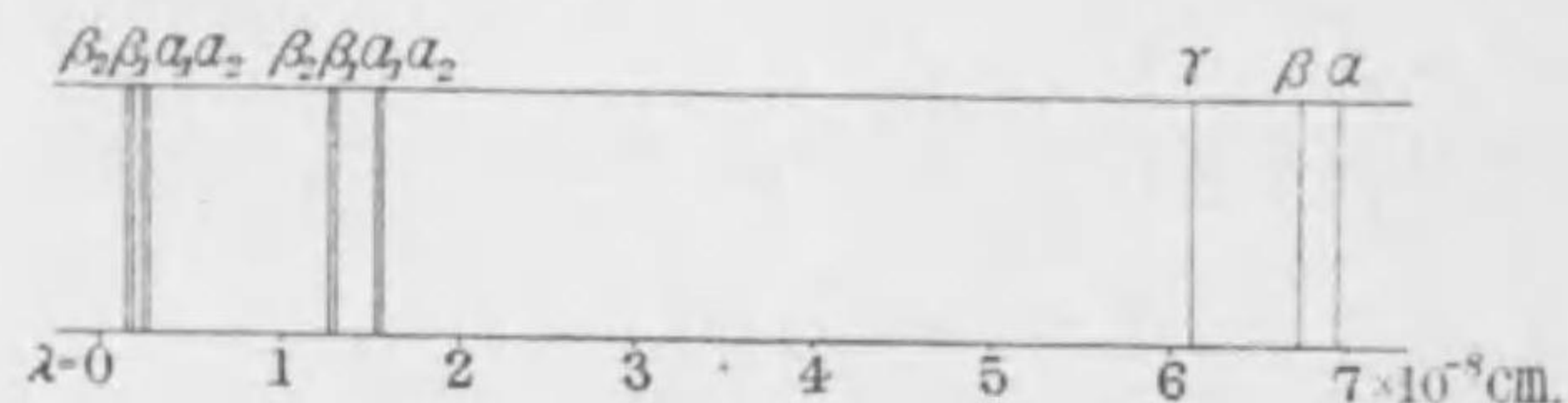
第27章 原子番号 同位元素 同重元素

原子番号 X線の波長は可視光線の波長の10'倍ほど短いので、普通の廻折格子ではそのスペクトルが得られないが結晶に於ける原子の規律ある排列の間隔がX線のスペクトルを作るに適當な格子の役目をなすことが発見されてX線のスペクトルが得られるやうになつた。X線スペクトルは比較的甚だ簡單なもので



第84圖:— H. Moseley (1887-1915)

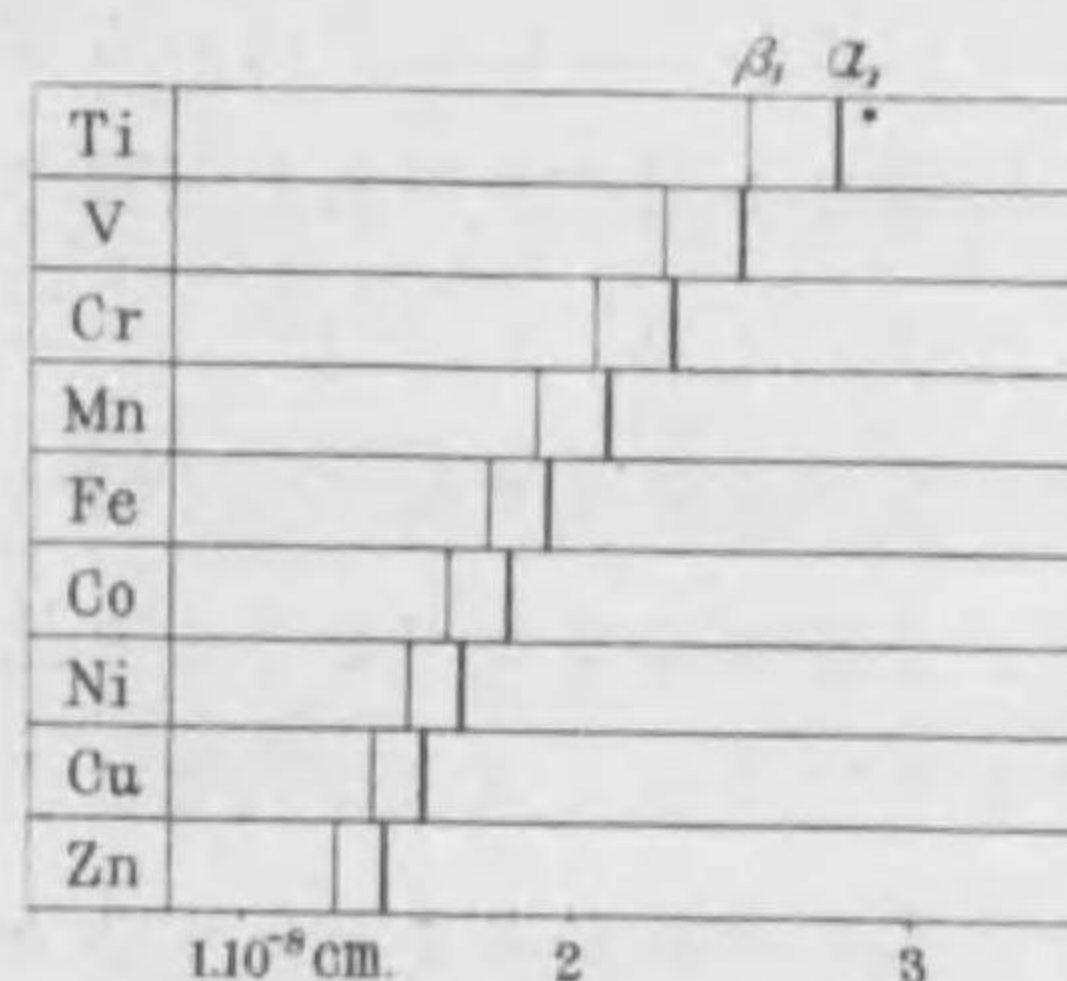
ある。H. Moseley (1913) はフ・ロ・シアン化カリウムの結晶を廻折格子として種々の元素のX線スペクトルを作つた。總べての元素は同様に排列せる線群を與へ、K列、L列及びM列として表される。第85圖はヲルフラムのスペクトルである。



第85圖:— ヲルフラムのX線スペクトル

第86圖はチタンから亞鉛に至る種々の元素を週期系の順

に取りその最強の線 α_1 及び β_1 を取つたK列の圖である。總べての元素のスペクトルが同様であるが線は順次左方に移



第86圖:— X線スペクトル(K列)

り、而して兩線間の距離が漸次減少する。H. Moseley はこれ等の結果は次の式で正確に表し得ることを発見した:

$$\frac{1}{\lambda} = A(Z-b)^2$$

茲に λ は波長、 A 及び b は一定型の線に就ての恆數、

Z は整數である。K列の α_1 線に就ては $A = 2.47 \times 10^{15}$, $b = 1$ である。故に λ を測定すれば Z が知られる。

元素の原子量順で22番目なるチタンに就て $Z = 22$ とすればこの Z の値は原子量順の元素に1づつ増して行くのである。X線スペクトルによつて定められる整數 Z は各元素に特殊なもので原子番号として知られるものである。原子番号は原子核の陽電氣單位の數、從つて核外の遊離電子の數に等しい。

放射性元素の原子量及び原子番号 放射性元素の原子量及び原子番号はその變移の際に放射する所の放射線の種類から知られる。

1. α 線を放射する變移によつて生ずる新原子は核の陽電荷の2單位を減ずるが故にその原子番号は2を減じ、その

原子量は4を減ずる。

2. 電子の質量は無視し得るが故にβ線を放射する變移に於ては原子量には變化がない。併しβ線は原子核から電子を失ふのであるから核の陽電荷は1單位を増加し新原子の番號は母體の番號よりも1だけ大きい。

同位元素 第4章に於て元素の週期系に就て説く際に週期系は原子量によらないで原子番號によるべきことを述べた。今ラヂウムの變移系の各元素に就て上述の規則に従つてそれ等の原子番號を定め元素の週期系中に排列すると第87圖が得られる。

この圖を見るにラヂウムB,ラヂウムD及びラヂウムD'は皆第82番の元素で鉛の番號と同一である。ラヂウムF即ちポロニウム,ラヂウムC'及びラヂウムAは共に第84番の元素である。而して又ラヂウムE及びラヂウムCは第83番の元素で蒼鉛と同一番號である。これ等の同一番號の元素はその原子量を異にするもその化學的性質は全く同一である。かやうな元素を同位元素といふ。

ウランの原子量の小数を無視してその原子量を238と置けばそれから8回α線を放射した最後の生成物たるラヂウムD'の原子量は $238 - (4 \times 8) = 206$ であるべく、又トリウムが6回α線を放射した最後の生成物たるトリウムD'の原子量は $232 - (4 \times 6) = 208$ であるべきである。而してこれも鉛の同位元素である。普通の鉛の原子量は207.2と測定された。され

属	III	IV	V	VI	VII	0	I	II	III	IV	V	VI
原子番號	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92
205		RaC'										
210	RaC	RaD	RaE	RaF								
215		RaB	RaC	RaC'								
220				RaA								
225					Rn							
230								Ra				
235										Io		
240											UX ₁	UX ₂
												UI

第87圖:— ラヂウム變移元素の週期系的排列

ばウランよりの鉛の原子量は普通の鉛の原子量よりも小さく、又トリウムよりの鉛の原子量はそれよりも大きいのである。ウラン鑛に於てウランと共に存する鉛はウランの崩壊によつて生じたものと考へられるが、その鉛の原子量は206.0及び206.1の如くに小なることが發見せられ、又トリウム鑛中なる鉛の原子量は207.77の如く大きく發見せられた。されば普通の鉛は種々の同位元素の溶體なることは疑ないのである。

同位元素は放射性元素及びその崩壊生成物中に限らない

で、放射性のない数多の元素中にも発見せられた。高度の真空の放電管内に於ては陰極より電子が高大なる速度を以て放射せられる、而してこれを陰極線といふ。これと同時に陽電荷を有する微粒子が陰極に向つて流動しつゝあるが故に陰極の金属板に数多の細孔を穿つときは陰極の後部に光束の流れるのが見える。これは陽線と稱せられる物で陽電荷を有し電場及び磁場に於て彎曲せられる。陽線は原子が高速度の陰極線との衝突によつて若干の電子を失つた物で電場及び磁場に於けるその彎曲



第88圖:— F. W. Aston
(1877—)

は寫眞板に記録せしめその測定からその速度並びに質量と電荷との比が知られる。この理によつて適當な装置を用ひれば陽線の微粒子の質量を知り得るのである。従來單純な元素と信ぜられたものもこの方法によつて種々の同位元素の溶體であることが明かになつた。

同重元素 放射性元素が β 線を放射して次の元素に變移するときは原子核に於ける陽電荷の一單位を増して原子番號はその母體原子よりも一つ下る。例へばラヂウム D は

¹⁾ 放射性のない元素の同位元素に就て深く研究したイギリスの化学者

第 73 表 同 位 元 素

元 素	原 子 量	同位元素數	同 位 元 素 の 原 子 量
リチウム	6.94	2	7,6
硼 素	10.82	2	11,10
ネオン	20.18	2	20,22
マグネシウム	24.32	3	24,25,26
珪 素	28.06	3	28,29,30
硫 黄	32.06	3	32,34,33
鹽 素	35.457	2	35,37
アルゴン	39.94	2	40,36
カリウム	39.104	2	39,41
カルシウム	40.07	2	40,44
鐵	55.84	2	56,54
ニッケル	58.69	2	58,60
銅	63.57	2	63,65
亜鉛	65.38	4	64,66,68,70
ガリウム	69.72	2	69,71
ゲルマニウム	72.60	3	74,72,70
セレン	79.2	6	80,78,76,82,77,74
臭 素	79.916	2	79,81
クリプトン	82.9	6	84,86,82,83,80,78
ルビヂウム	85.45	2	85,87
ストロンチウム	87.63	2	88,86
ジルコニウム	91.22	3	90,94,92
銀	167.88	2	107,109
ガドミウム	112.41	6	114,112,110,113,111,116
錫	118.70	7	120,118,116,124,119,117,122
アンチモン	121.76	2	121,123
テ ル ル	127.5	3	128,130,126
キセノン	130.2	7	129,132,131,134,136,128,130
セ ル ル	140.13	2	140,142
ネオヂム	144.27	3	142,144,146
水 銀	200.61	6	202,200,199,198,201,204

第82番であるがラヂウムEは第83番、ラヂウムFは第84番である。これ等の元素はその原子番号に相當する化學的性質を有し全然異なる所の元素であるけれどもそれ等の原子量は同一である。原子核から電子を放射して核の陽電荷を増した新原子は周圍から電子を取つて遊離電子の数を1個増して中性の原子と成る。かくして同一の原子量を有する異なる元素ができる。かやうな元素を同重元素といふ。

同重元素の存在は放射性元素に限らない。第73表に於て見るが如く、アルゴンとカルシウムとに原子量40の物があり、セレンとクリプトンとには共に原子量78,80及び82の物がある。

第28章 原子の構造

質量数 原子は若干のプロトンと若干の電子とから成る核とその周圍にある若干の遊離電子とから成るものなることは屢述べた。核の質量はそのプロトンの質量であつて原子の質量はその核の質量と見られることも亦既に説いた所である。

酸素の原子量を16.000とすると整数でない原子量の元素は整数原子量の同位元素の溶體であると信すべきことは想像に難くないであらう。只水素の原子のみは例外である。水素の原子核は只1個のプロトンから成り、その次のヘリウムの原子核は4個のプロトンと2個の電子とから成つてゐる。ヘリウム核に於ける4個のプロトンと2個の電子とは非常に密接の集團をなせることは放射性元素の變移の際に屢々、ヘリウム核即ち α 粒子をそのまま放出することから明かである。相對性原理によればエネルギーが質量を作るものであるから、4個のプロトン即ち4個の水素の原子核と2個の電子とからヘリウムの原子核ができるとき多量のエネルギーを消失するが故にヘリウムの原子核は $1.008 \times 4 = 4.032$ ならずして4.00なることを説明し得らるべきが、これに就て茲に委しく説くべきではない。

總べての原子(水素を除く)の原子量はその核中のプロトンの數で定まる、而して F. W. Aston はその數に Mass number(質量

数なる名を與へた。氏は同位元素を區別するため、その化学記號の右肩にその質量数を附記することにした。例へば鹽素の原子量は 35.457 であるが、その同位元素の質量数は 35 及び 37 であつてこれ等を Cl^{35} 及び Cl^{37} で區別する。

原子核 原子核に原子の質量が集中するがその體積は甚だ微小で、重い原子でもその核の直徑は 4×10^{-12} cm. の程度であつて、原子全體の直徑の約 1/5000 に過ぎない。この核の中にはその原子の質量数だけのプロトン即ち水素原子核及び質量数と原子番號との差だけの電子がある。

原子番號 17 の鹽素を例に取る。鹽素には Cl^{35} 及び Cl^{37} の二種の同位元素がある。 Cl^{35} の

原子核には 35 個のプロトンと $(35 - 17 =) 18$ 個の電子があつて 17 單位の陽電氣をもつてゐる。又 Cl^{37} の原子核には 37 個のプロトンと $(37 - 17 =) 20$ 個の電子があるがこれも亦 17 單位の陽電氣をもつてゐる。

原子核内に於けるプロトン及び電子の集團の様式に就ては假説がないでもないがなほ不明である。

1) 放射性元素、原子の構造等に就て深く研究したイギリスの學者



第89圖:— E. Rutherford¹⁾
(1871—)

原子の外郭 原子核を取圍む所の遊離電子から成る原子の外郭に就てもなほ未だ完全な説明がない。G. N. Lewis, I. Langmuir 等の原子の化学的性質を主とするものと N. Bohr, Sommerfeld 等物理學者の光スペクトル, X 線スペクトル等を説明することを主とするものとの二種に大別する。前者に於ては外郭の電子は對稱的に排列するやうに或固定の位置の周圍に振動するものとし、後者に於てはこれ等は核の周圍の軌道に於て廻轉しつゝあるものと假定する。本書に於ては只その一端を述べるに止める。

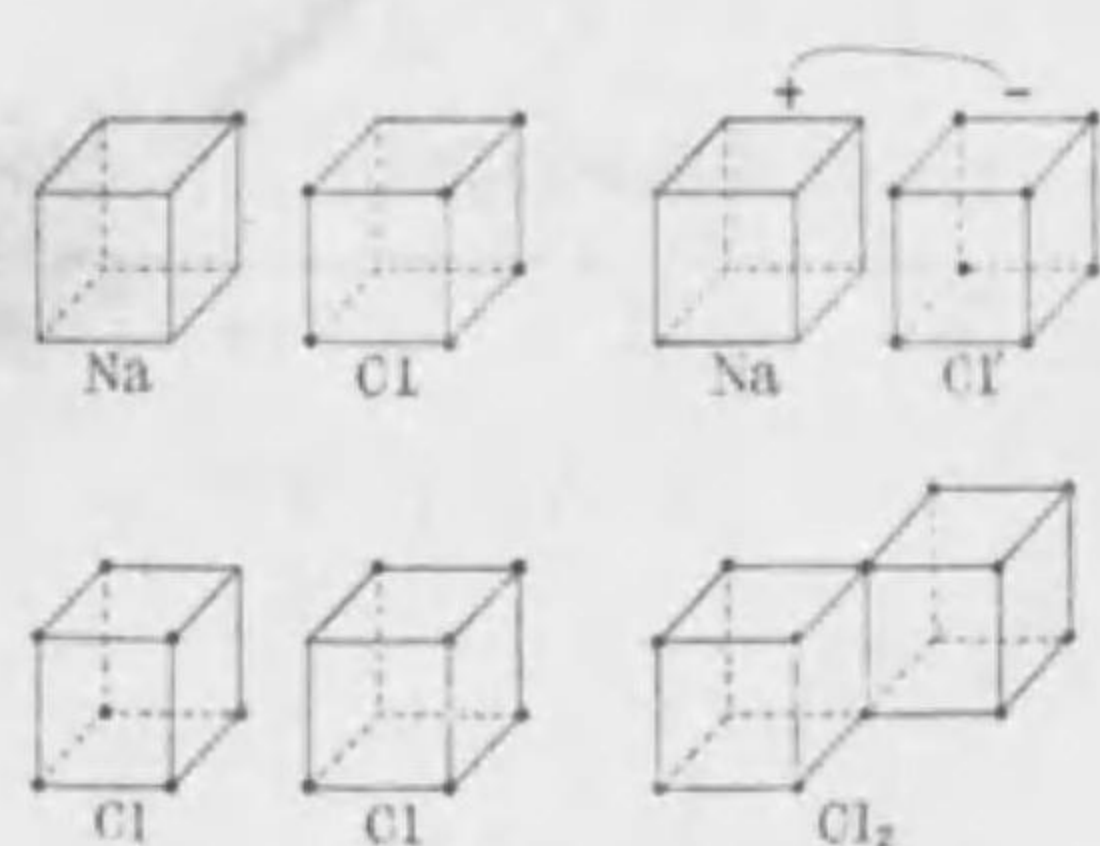
元素の週期系、元素の原子價など化学的性質を説明することを主眼とする説にては電子は核の周圍に輪狀に或は層狀になつて存在し、而してその最も外なる輪或は層に於ける電子の數がその原子の原子價等その化学的の性質に重大な關係を有するものであるとする。今ネオンからカリウムに至る 10 個の原子を例に採つて簡単に説明する。

第74表 NeよりKに至る原子の變遷

	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	A	K
週期系上の屬	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	0	I
原子番號	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
最外層に於ける電子數	8	1	2	3	4	5	6	7	8	1
陽性原子價	0	1	2	3	4	5	6	7	0	1
陰性原子價	0	—	—	—	4	3	2	1	0	—

最外層は極限として電子 8 個を有し得るのである。所謂稀有氣體の原子の外層は 8 個の電子を有して最も安定な原

子である。ナトリウム原子の外層は只1個の電子を有し、而してこれがその電子を他の物に與へると1個の陽電荷が現れて一價の陽性原子と成る。マグネシウム原子の外層は2個の電子を有し、アルミニウム原子の外層は3個の電子を有し、何れもその電子を失へばそれぞれ二價及び三價の陽性原子と成る。珪素の外層は4個の電子を有し、これを失へば四價の陽性原子と成る、而して SiCl_4 の生成はその一例である。珪素は又他より4個の電子をその外層中に取れば8個の電子から成る外層を作つて安定なる四價の陰性原子となる、而して SiH_4 の生成はその一例である。これと同様に磷は PCl_5 及び PH_3 なる化合物を作り、硫黄は SO_2 及び SH_2 なる化合物を作り、鹽素は Cl_2O_7 及び ClH なる化合物を作る。その次のアルゴンに至れば外層は8個の電子から成る安定なる原子である、而してその外側に更に電子1個から成る外層ができればそれはナトリウム



第90圖:— 八隅説による原子及び分子の模型

置を占めるものと假定してその化學的性質を説明するもの

ばそれはナトリウムと同屬のカリウムの原子である。

G. N. Lewisの所謂八隅説(Octet theory)と稱するものは原子の最外層の電子は立方體の八隅のやうな位

であるが、これに就て種々の場合を茲に説くことはできないから只一例によつてその如何やうのものであるかを示すことにする。

ナトリウム原子の外層には1個の電子があり、鹽素原子の外層には7個の電子がある。これ等の原子が化合して鹽化ナトリウムを作るときにはナトリウムの外層の電子は鹽素の外層に移る。ナトリウム($Z=11$)は今はネオン($Z=10$)と同様に外郭に10個の電子を有し外層に8個の電子を有する。

又鹽素($Z=17$)は今はアルゴン($Z=18$)と同様に外郭に18個の電子を有しこれ亦外層に8個

の電子を有する。併しながらこれ等はそれぞれその核を異にする、例へば鹽素の核は17個の電子を有するもアルゴンはその18個を有する。故に鹽化ナトリウムに於てナトリウム原子は1單位の陽電氣を有し鹽素原子は1單位の陰電氣を有する、而してこれ等は其の反對の電氣の引力によつて化合物の分子を成すのである。この型式の化合物を極性化合物といふ。

これに反して鹽素の分子はその二原子が2個の電子を外



第91圖:— N. Bohr (1885—)

層に共通にして八隅を完成するのである。この型式の化合物を非極性化合物といふ。

Bohr, Sommerfeld 等の原子構造説は量子論に基くもので量子論から始めて原子構造を簡単に分り易く説くことは困難であるから本書はこれを省略するが、この説によつて光スペクトル, X線スペクトル等がよく説明せられ原子模型を作るに大いに役立つものである。

演習問題答

第 2 章

- (1) 190 c.c. (2) 窒素 100.015 c.c.; 無水炭酸 100.558 c.c.

第 3 章

- (1) 32.23 l. (2) 78. (3) 28.8 g. (4) 82.08.
 (5) 5464 l.-atm.; 13260 cal. (6) $C_2H_4O_2$. (7) 200.4.
 (8) 酸素 0.09%; 亜酸化窒素 0.71%

第 5 章

- (1) 482.0 m. (2) 22.39.

第 6 章

- (1) 0.1582. (2) -191° . (3) 419.3° .

第 7 章

- (2) $95.8^\circ C$.

第 8 章

- (1) 0.74 (実験, 20° で 0.79). (2) 18.4 mm. (3) トルレーソンの恒数.
 24.9. (4) 85 cal. (実験 80). (5) 29.97 cm. (6) 24.67. (7) 33.58,
 29.41; 2.075.

第 9 章

- (1) 114.8. (2) 0.182 (実験 0.178). (3) 69.72.

第 10 章

- (1) 水素, 酸素 1.12 atm.; 窒素 0.747 atm. (2) 10.10 (実験 10.01).
 (3) (a) 1.3998; (b) 1.3993. (4) アミルアルコール 48.8% (実験 48.9).

第 11 章

- (1) 51.2 mm. (2) 270 mm. (3) 62.4. (4) 0.0816. (5) 0.103.

第 12 章

- (1) 23.14 mm. (2) 86.6. (3) 129.2. (4) 16.77; 128.3 cal.
 (5) 3.9. (6) 311, 313, 平均 312.

第 13 章

- (1) 8949 クーロン; 2.486 アムペア. (2) 0.356 g., 40 c.c. (3) 0.59.
 (4) (a) 0.00640, (b) 25.5, (c) 51.0. (5) 0.938. (6) $n_a = 0.588$,
 $n_k = 0.412$. (7) $n_a = 0.72$, $n_k = 0.28$.

第 14 章

- (1) 103200 cal. (2) 321960 cal. (3) (a) 21750 cal. (b) 21170 cal.
 (4) 1970 K. (5) (a) 6980 cal., (b) 24080 cal. (c) 17100 cal.

第 16 章

- (1) 3.44 g. (2) 酸素 53.2%, 水素 46.8% (3) 二臭化エチレン
 80.5%

第 17 章

- (1) 50.7°. (2) 8°, 20°; パラトリュイジン 24 モル%, 69 モル%; 等
 分子比の化合物を生じその融点 30°.

第 19 章

- (1) (a) 0.001323, (b) 0.0000292. (2) H_2 , 0.076; I_2 , 0.006; HI , 0.148.
 (3) 0.40, (4) 202.2 mm. (5) 各: 157.2 mm. (6) 0.0985
 (7) (a) 0.76 g. (b) 0.142 g.

第 20 章

- (1) 0.0545. (2) (a) 0.0305, (b) 4.765×10^{-4} , (c) 1.5×10^{-5} . (3) 4.3×10^{-4} .
 $\rightarrow 1.85 \times 10^{-5}$, (4) 0.136 モル. (5) 0.0233% (6) 1.02×10^{-9} .
 (7) 1.83×10^{-8} . (8) 0.379

第 21 章

- (1) 0.00921. (3) (a) 0.01929, (b) 毎分 0.0058 モル, (c) 68.55%
 (4) 8.47分. (5) (a) 0.00305, (b) 毎分 0.1526, (c) 3時 7.2 分間, (d)
 午前 7 時 12.5分.

第 23 章

- (1) 0.023 ヴォルト. (2) 0.143. (3) 1.014 ヴォルト. (4) 0.45
 ヴォルト (實驗 0.45 ヴォルト). (5) $10^{14}:1$. (6) $\frac{0.000198 \times 3T}{n_e}$
 (7) 4.125; 5.66×10^{-6} .

第 26 章

- (1) 0.00742, 0.00761, 0.00753, 0.00804, 0.00796, 平均 0.00755; 半減期 91.8 時.

索引

ア

- アインシュタイン, Einstein, 1
アヴォガドロ, Avogadro, 8
アヴォガドロ数, Avogadro's number, Avogadrosche Zahl, 29
アヴォガドロの理論, Avogadro's theory, Avogadrosche Theorie, 7, 27
アストン, Aston, 252
アンペア, Ampere, Ampere, 89
アルファ線, α -Rays, α -Strahlen, 242
アレニウス, Arrhenius, 78, 90, 96, 197

イ

- イオン, Ion, Ion, 89
イオン化(氣體), Ionization, Ionisierung, 242
イオン積(水), Ionic product, Ionenprodukt, 183
イオン独立移動の定律, Law of independent migration of ions, Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen, 188
移動速度(イオン), Migration velocity, Wanderungsgeschwindigkeit, 100
一次反応, Reaction of the first order, Reaktion der ersten Ordnung, 188
一分子反応, Monomolecular reaction, monomolekulare Reaktion, 188
一變系, Univariant system, univariantps System, 119
陰イオン, Anion, Anion, 91
陰極, Cathode, Kathode, 88
陰極線, Cathode rays, Kathodenstrahlen, 252

ウ

- ヴォルト, Volt, Volt, 101
ヴォルタメートル, Voltmeter, Voltmeter, 89
ヴェーマルン, Weimarn, 224

エ

- エネルギー平均速度, Energetic mean value of velocity (root mean square velocity), energetische Mittelwert der Geschwindigkeit, 25
 X-線スペクトル, X-ray spectra, X-Strahlenspektren, 248
 液相曲線, Liquidus curve, Liquidus-Kurve, 143
 液體, Liquid, Flüssigkeit, 44,
 液底體, Residue, Bodenkörper, 137
 鹽析, Salting out, Aussalzen, 231

オ

- オーム, Ohm, Ohm, 92
 オストワルド, Ostwald, 171, 200
 オストワルド=カロリー, Ostwald calorie, Ostwaldsche Kalorie, 105
 オングストローム単位, Ångstrom unit, Ångstrom'sche Einheit, 326

カ

- カドミウム電池, Cadmium cell, Cadmiumkette, 209
 カロリー, Calorie, Kalorie, 105
 ガンマ線, γ -rays, γ -Strahlen, 242
 加水分解, Hydrolysis, Hydrolyse, 180
 加成性, Additive property, additive Eigenschaft, 44
 可逆膠狀液, Reversible sol, reversibles Sol, 225
 可逆反應, Reversible reaction, umkehrbare Reaktion, 194
 化學電池, Chemical cell, chemische Kette, 212
 化學發光, Chemiluminescence, Chemilumineszenz, 240
 化學平衡, Chemical equilibrium, Chemisches Gleichgewicht, 115, 153
 化學平衡(液相), 161
 化學平衡(温度の影響), 197
 化學平衡(氣相), 157
 化合物, Compound, Verbindung, 2
 過電壓, Overvoltage, Überspannung, 218
 過飽和溶液, Supersaturated solution, übersättigte Lösung, 129, 138
 過冷, Supercooling, Unterkühlung, 59
 解膠作用, Peptisation, Peptisation, 227

- 解離分子, Dissociated molecule, disosizierte Molekel, 85
 會合分子, Associated molecule, assoziierte Molekel, 84
 活性分子, Active molecule, aktive Molekel, 90, 196
 活動係數, Activity coefficient, Aktivitätskoeffizient, 154
 活動量, Active mass, wirksame Masse, 154
 甘汞電極, Calomel electrode, Kalomelektrode, 214
 寒劑, Freezing mixture, Kältemischung, 137
 完全氣體, Perfect gas, vollkommenes Gas, 9
 含水晶, Cryohydrate, Kryohydrat, 138
 緩衝溶液, Buffer solution, Pufferlösung, 216

キ

- キンヒドロン電極, Quinhydrone electrode, Chinhydrone-Elektrode, 216
 キュリー, Curie, 242
 ギブズ, Gibbs, 115
 キログラム=カロリー, Kilogram calorie, kilogrammkalorie, 105
 氣壓, Atmosphere, Atmosphäre, 7
 氣液兩態の連續, Continuity of gaseous and liquid states, Continuität der gasförmigen und flüssigen Zustände, 36
 氣體, Gas, Gas, 5
 氣體壓, Gaseous pressure, Gasdruck, 24, 65
 氣體恒數, Gas constant, Gaskonstante, 8, 15
 氣體定律, Gas laws, Gasgesetze, 5, 26
 氣體分子運動說, Kinetic theory of gases, kinetische Theorie der Gase, 24
 氣溶體, Gaseous solution, gasförmige Lösung, 65, 214
 規定甘汞電極, Normal calomel electrode, Normal-Kalomelektrode, 214
 稀釋熱, Heat of dilution, Verdünnungswärme, 108
 稀釋律, Dilution law, Verdünnungsgesetz, 171
 稀薄溶液, Dilute solution, Verdünnte Lösung, 69, 75
 吸光係數, Extinction coefficient, Extinktionskoeffizient, 337
 吸收係數, Absorption coefficient, Absorptionskoeffizient, 128
 吸着, Adsorption, Adsorption, 206
 吸着化合物, Adsorption compound, Adsorptionsverbindung, 206
 吸着說(接觸作用), Adsorption theory, Adsorptionstheorie, 206

- 均一系, Homogeneous system, homogenes System, 115
 金属(溶解及び析出), Metal, Metall, 221
 逆オーム, Reciprocal ohm, reziprokes Ohm, 92
 共存溶液, Conjugate solutions, konjugierte Lösungen, 130
 共融混合物, Eutectic mixture, eutektische Mischung, 141
 共融點, Eutectic point, eutektischer Punkt, 141
 極性化合物, Polar compound, polare Verbindung, 259
 極大原子量, Maximum atomic weight, maximales Atomgewicht, 17
 極大仕事の定律, Law of maximum work, Gesetz der maximalen Arbeit, 113
 凝結, Coagulation, Koagulation, 227
 凝膠, Gel, Gel, 227
 凝縮系, Condensed system, kondensiertes System, 117, 135
 凝縮法, Condensation method, Kondensationsmethode, 225

ク

- クラウジウス, Clausius, 90
 グラッドストーン, Gladstone, 54
 グレーアム, Graham, 28
 グルドベルグ, Guldberg, 154
 グロットゥス, Grothus, 236
 クーロン, Coulomb, Coulomb, 89
 クーロメートル, Coulombmeter, Coulombmeter, 89
 空間格子, Space-lattice, Raumgitter, 59
 屈折率, Index of refraction, Brechungsexponent, 53
 瓦分子, Gram molecule, Grammolekel, 8

ケ

- ゲーリュサック, Gay-Lussac, 6, 13
 ゲーリュサックの定律, Gay-Lussac's law, Gesetz von Gay-Lussac, 6, 10, 72
 ケルヴィン温度, Temperature in Kelvin scale, 7
 ゲル, Gel, Gel, 227
 結晶質, Crystalline substance, kristallinische Stoff, 58
 結晶質, Crystalloid, Kristalloid, 223
 懸濁液, Suspension, Suspension, 224

- 懸濁質, Suspensoids Suspensoid, 225
 元素, Element, Element, 2
 元素の週期系, Periodic system of the elements, periodisches System der Elemente, 19
 元素の崩壊, Disintegration of elements, Zerfall der Elemente, 244
 原子, Atom, Atom, 3
 原子の構造, Structure of atoms, Atombau, 3, 225
 原子核, Atom nucleus, Atomkern, 3, 255
 原子熱, Atomic heat, Atomwärme, 62
 原子番號, Atomic number, Atomnummer (Ordnungszahl), 4, 248
 原子番號(放射性元素), 249
 原子容, Atomic volume, Atomvolum, 22, 45
 原子量, Atomic weight, Atomgewicht, 16
 原子量(放射性元素), 249
 限外顕微鏡, Ultramicroscope, Ultramikroskop, 228

コ

- ゴッシュ, Ghosh, 92
 コップ, Kopp, 44
 コールラウシュ, Kohlrausch, 100, 173
 コールラウシュの定律, Kohlrausch's law, Gesetz von Kohlrausch, 100
 光化学, Photochemistry, Photochemie, 236
 光化学反応, Photochemical reaction, photochemische Reaktion, 239
 光化学吸収, Photochemical absorption, photochemische Absorption, 236
 光化学變化, Photochemical change, photochemische Verwandlung, 238
 光線屈折(液體), Refraction of light, Refraktion des Lichts, 53
 光線屈折(溶液), 66
 光量計, Actinometer, Aktinometer, 238
 固相曲線, Solidus curve, Solidus-Kurve, 143
 固體, Solid, fester Körper, 58
 固溶液, Solid solution, feste Lösung, 3, 67, 142, 151
 恒壓比熱, Specific heat at constant pressure, spezifische Wärme bei konstantem Druck, 31
 恒總熱量の定律, Law of constant heat summation, Gesetz der konstanten

- Wärmesummen, 106
 恒容比熱, Specific heat at constant volume, spezifische Wärme bei konstantem Volum, 31
 酵素, Enzyme, Enzym, 203
 膠質, Colloid, Kolloid, 223
 膠狀液, Sol, Sol, 224
 構造型, Constitutive property, konstitutive Eigenschaft, 44
 互變二形, Enantiotropy, Enantiotropie, 121
 混晶, Mixed crystal, Mischkristall, 3, 67

サ

- 最後溶解熱, Last heat of solution, letzte Lösungswärme, 108
 最初溶解熱, First heat of solution, erste Lösungswärme, 108
 三形, Trimorphism, Trimorphismus, 120
 三成分系(凝縮系), System of three components, Dreistoffsystem, 145
 酸(の接觸作用), Acid, Säure, 201
 酸(の電離), 174

シ

- シードントップ, Siedentopf, 228
 シールド, Shields, 52
 シャールの定律, Charles' law, Gesetz von Charles, 6
 ジュール, Joule, Joule, 105
 指示薬, Indicator, Indikator, 182
 自觸作用, Autocatalysis, Autokatalyse, 202
 自由徑路, free path, freier Weg, 29
 自由度, Degree of freedom, Freiheitsgrad, 118
 磁場旋光, Magnetic rotation of the plane of polarisation, magnetische Drehung der Polarisationssebene, 56
 質量作用の定律, Law of mass action, Massenwirkungsgesetz, 153
 質量作用の定律(光化學), 239
 質量作用の定律(多相系), 162
 質量數, Mass number, Massenzahl, 256
 質量不變, Constancy of masses, Erhaltung der Masse, 1

- 滲透壓, Osmotic pressure, osmotischer Druck, 69, 75
 滲透壓と温度, 72
 滲透壓と濃度, 71
 親水膠狀液, Hydrophilic sol, hydrophiles Sol, 225
 親水膠狀液(電解質の作用), 231
 親媒膠狀液, Lyophilic sol, lyophiles Sol, 225
 親和力, Affinity, Affinität, 112
 觸媒, Catalyser, Katalysator, 199
 觸媒毒, Catalyst-poison, Katalysatorgift, 204
 状態方程式, Equation of State, Zustandsgleichung, 37
 蒸氣壓, Vapour pressure, Dampfdruck, 46
 蒸氣壓(二液體), 129, 130
 蒸氣壓と滲透壓, 78
 蒸氣壓の降下, Lowering of vapour pressure, Dampfdruckerniedrigung, 75
 蒸氣壓の比較降下, Relative lowering of vapour pressure, relative Dampfdruckerniedrigung, 75
 蒸氣壓の分子降下, Molecular lowering of vapour pressure, molekulare Dampfdruckerniedrigung, 76
 蒸發熱, Heat of vapourisation, Verdampfungswärme, 47

ス

- 水化鹽(水蒸氣壓), Hydrated salt, hydratisiertes Salz, 124
 水素イオン(濃度), Hydrogen ion, Wasserstoffion, 215

セ

- 正三角形標軸, Equilateral triangular coordinates, Gleichseitigesdreieck-Coordinaten, 145
 生成熱, Heat of formation, Bildungswärme, 109
 成分, Component, Komponent, 117
 隻變二形, Monotropy, Monotropie, 122
 接觸作用, Catalysis, Katalyse, 199
 接觸作用(酵素の), 203
 接觸作用(酸の), 201
 絕對温度, Absolute temperature, absolute Temperatur, 7

旋光(液體), Rotation of the plane of polarisation, Drehung der Polarisations-ebene, 55

旋光(溶液), 67

ソ

ゾムメルフェルト, Sommerfeld, 257

ゾル, Sol, Sol, 224

相, Phase, Phase, 115

相對性原理, Principle of relativity, Prinzip der Relativität, 1

相當狀態, Corresponding state, übereinstimmender Zustand, 42

相律, Phase rule, Phasenregel, 115, 117

相律(二成分), 123

疎水膠狀液, Hydrophobic sol, hydrophobes sol, 225

疎媒膠狀液, lyophobic sol, lyophobes Sol, 225

増感光現象, Optical sensitisation, optische Sensibilisation, 238

速度恒數, Velocity constant, Geschwindigkeitskonstante, 188

相律(二成分凝縮系), 135

タ

ダニエル電池, Daniell element, Daniellelement, 212

多形, Polymorphism, Polymorphismus, 120

多次反應, Reactions of higher orders, Reaktionen der höheren Ordnungen, 192

多相系, Heterogeneous system, heterogenes System, 115

多相反應(速度), Heterogeneous reaction, heterogene Reaktion, 194

體積(液體混合), Volume, Volum, 66

體積の定律, Law of volumes, Gesetz der Volumen, 11

對層, Double layer, Doppelschicht, 208

大カロリー, Large calorie, grosse Kalorie, 105

單相系, Homogeneous system, homogenes System, 115

單體, Simple substance, einfacher Stoff, 2

斷熱變化, Adiabatic change, adiabatische Verwandlung, 33

チ

チンダル, Tyndall, 228

チンダル効果, Tyndall effect, Tyndall Effect, 228

チグモンディー, Zsigmondy, 228

中和熱, Heat of neutralisation, Neutralisationswärme, 110

中間化合物, Intermediate compound, Zwischenverbindung, 205

中間溶解熱, Intermediate heat of solution, Intermediäre Lösungswärme, 108

中性鹽作用, Neutral salt action, Neutralsalzwirkung, 202

蓄電池, Accumulator, Akkumulator, 213

潮解, Deliquescence, Zerfliessung, 127

テ

デバイ, Debye, 92, 173

デール, Dale, 54

定比例の定律, Law of definite proportions, Gesetz von den konstanten Proportionen, 2

抵抗容量, Resistance capacity, Widerstandskapazität, 94

轉移溫度, Transition temperature, umwandlungs temperatur, 120

轉移溫度(複鹽), 150,

轉移元素, Transition element, Umwandlungselement, 20

傳導度, Conductivity (or conductance), Leitfähigkeit, 92

傳導度(水), 102

電解, Electrolysis, Elektrolyse, 88

電解質, Electrolyte, Elektrolyt, 88

電解質(疎水膠狀液に於ける作用), 230

電解傳導, Electrolytic conductivity, elektrolytische Leitfähigkeit, 88

電解傳導(水以外の溶媒の), 103

電氣泳動, Cataphoresis, Kataphorese, 229

電子, Electron, Elektron, 3

電極, Electrode, Elektrode, 88

電極の電位差, Electrode potential, Elektrodenpotential, 208

電動力, Electromotive force, Elektromotorische Kraft, 101

電離(混合電解質), Electrolytic dissociation, Elektrolytische Dissoziation, 177, 179

電離(鹽基), 176

電離(酸), 174

- 電離(中性鹽), 173
 電離説, 89
 電離説(完全), 92
 電離度, Degree of electrolytic dissociation, elektrolytische Dissoziationsgrad, 96
 電離度と温度, 176
 電離溶壓, Electrolytic solutional tension, elektrolytische Lösungsspannung, 207

ト

- ドレーパー, Draper, 236
 デュロン, Dulong, 62
 トールトンの法則, Trouton's rule, Troutonsche Regel, 48
 トムゼン, Thomsen, 106
 トウラウベ, Traube, 69
 フルトン, Dalton, 65
 デュマー, Dumas, 13
 透析, Dialysis, Dialyse, 227
 等温線, Isothermal, Isotherm, 39
 等方性の物質, Isotropic substance, isotropischer Stoff, 58
 等水溶液, Isohydric solution, isohydrische Lösung, 178
 当量導度, Equivalent conductivity, äquivalente Leitfähigkeit, 95
 到程, Range, Reichweite, 244
 同値元素, Isotope, Isotop, 250
 同形の定律, Law of isomorphism, Gesetz von Isomorphismus, 63
 同重元素, Isobare, Isobare, 252
 同素體, Allotropic modification, Allotrop, 2
 導體(第一種), Conductor (of the first class), Leiter (d. ersten Klasse), 88
 導體(第二種) Conductor (of the second class), Leiter (d. zweiten Klasse), 88

ナ

- 鉛蓄電池, Lead accumulator, Bleiakкумуляtor, 213

ニ

- 二形, Dimorphism, Dimorphismus, 120

- 二次反應, Reaction of the second order, Reaktion der zweiten Ordnung, 190
 二成分系, System of two components, Zweistoffsystem, 123
 二分子反應, Bimolecular reaction, bimolekulare Reaktion, 190
 二變系, Bivariant system, bivalentes System, 119
 乳濁液, Emulsion, Emulsion, 224
 乳濁質, Emulsoid, Emulsoid, 225

ネ

- ネルンスト, Nernst, 49, 207
 熱化學, Thermochemistry, Thermochemie, 105
 熱中性の定律, Law of thermoneutrality, Gesetz der thermoneutralität, 110
 熱離, Thermal dissociation, thermische Dissoziation, 123
 粘度, Viscosity, Viskosität (innere Reibung), 49
 粘度率, Viscosity coefficient, Viskositätskoeffizient, 50
 燃燒熱, Heat of combustion, Verbrennungswärme, 111

ノ

- 濃淡電池, Concentration cell, Konzentrationskette, 210

ハ

- ハートレー, Hartley, 71
 パーキン, Perkin, 56
 パットインソン, Pattinson, 141
 バークレー, Berkeley, 71
 倍数比例の定律, Law of multiple proportions, Gesetz der multiplen Proportionen, 3
 八隅説, Octet theory, 258
 反應速度, Reaction velocity, Reaktionsgeschwindigkeit, 188
 反應速度(温度の影響), 195
 反應速度(媒間の影響), 195
 反應熱, Heat of reaction, Reaktionswärme, 109
 反應熱(電解質水溶液), 109
 反觸媒, Anticatalyser, Antikatalysator, 204
 半透性, Semipermeable, halbdurchlässig, 69

半減期, Half-value period, Halbwertsperiode,

ヒ

ビータ線, β -Rays, β -Strahlen, 242
 ヒットルフ, Hittorf, 97
 ヒュッケル, Hückel, 92, 173
 ヒルデブランド, Hildebrand, 49
 比屈折, Specific refraction, spezifische Brechung, 54
 比旋光, Specific rotation, spezifische Drehung, 55
 比傳導度, Specific conductivity, spezifische Leitfähigkeit, 93
 比熱, Specific heat, spezifische Wärme, 31, 61, 66
 比容, Specific volume, spezifisches Volum, 44
 非極性化合物, Non-polar compound, non-polare Verbindung, 260
 滲散電位差, Diffusion potential, Diffusionspotential, 209
 滲散の定律, Law of diffusion, Diffusionsgesetz, 28
 氷結(二液體), Solidification, Erstarrung, 139
 氷點の降下, Depression of freezing point, Gefrierpunktserniedrigung, 82
 氷點の分子降下, Molecular depression of freezing point, molekulare Gefrierpunktserniedrigung, 83
 氷點法, Cryoscopic method, kryoskopische Methode, 83
 表面接觸作用, Surface catalysis, Oberflächenkatalyse, 204
 表面張力, Surface tension, Oberflächenspannung, 50
 標準壓力, Normal pressure, Normaldruck, 7
 標準溫度, Normal temperature, Normaltemperatur, 7
 標準水素電極, Normal hydrogen electrode, Normal-Wasserstoffelektrode, 214
 標準電極, Normal electrode, Normalelektrode, 213
 標準電池, Normal cell, Normalkette, 209

フ

ファン・デル・ワールス, van der Waals, 38
 ファントホッフ, van't Hoff, 71, 78, 80, 83
 ファントホッフの係數, van't Hoff's coefficient, van't Hoff'sche Koeffizient, 91, 96
 ファントホッフの定律, van't Hoff's law, Gesetz von van't Hoff, 73
 ファラデー, Faraday, 56, 88, 89

ファラデー, Faraday, Faraday, 89
 ファラデーの定律, Faraday's laws, Gesetze von Faraday, 88
 フェッファー, Pfeffer, 70
 プチー, Petit, 62
 ブンゼン, Bunsen, 237
 ブラウン, Braun, 156
 ブラウン, Brown, 229
 ブラウン運動, Brownian movement, Brown'sche Bewegung, 229
 フレーザー, Frazer, 73
 フロイドリッヒ, Freundlich, 232
 プロトン, Proton, Proton, 3
 不可逆膠狀液, Irreversible Sol, irreversibles Sol, 225
 不飽和蒸氣, Unsaturated vapour, ungesättigte Dampf, 46
 不變系, Invariant system, invariantes System, 118
 不均一系, Heterogeneous system, heterogenes System, 115
 負觸媒, Negative catalyser, negativer Katalysator, 204
 風解, Efflorescence, Auswitterung, 127
 複鹽, Double salt, Doppelsalz, 148
 沸點, Boiling point, Siedepunkt, 46
 沸點(二液體溶液), 131
 沸點の上昇, Elevation of boiling point, Siedepunktserhöhung, 79
 沸點の分子上昇, Molecular elevation of boiling point, molekulare Siedepunktserhöhung, 80
 沸點法, Ebulioscopic method, ebulioskopische Methode, 81
 物質, Substance, Stoff., 1
 分壓, Partial pressure, Partialdruck, 65
 分解電壓, Decomposition voltage, Zersetzungsspannung, 217
 分散系, Disperse system, disperses System, 224
 分散作用, Dispergation, Dispergation, 227
 分散相, Dispersed phase, disperse Phase, 224
 分散相の大きさ, 228
 分散媒, Dispersion medium, Dispersionsmittel, 224
 分散法, Dispersion method, Dispersionsmethode, 226
 分子, Molecule, Molekel (molekül), 3

- 分子屈折, Molecular refraction, molekulare Refraktion, 54
 分子蒸發熱, Molecular heat of vapourisation, molekulare Verdampfungswärme, 47
 分子傳導度, Molecular conductivity, molekulare Leitfähigkeit, 96
 分子熱, Molecular heat, Molekularwärme, 31
 分子の大きさ, 30
 分子の自由徑路, 29
 分子の速度, 28
 分子表面エネルギー, Molecular surface energy, molekulare Oberflächenenergie, 52
 分子容, Molecular volume, Molekularvolum, 44
 分子量, Molecular weight, Molekulargewicht, 8
 分子量(氣體), 13
 分子量(溶質), 84, 91
 分配係數, Partition coefficient, Teilungskoeffizient, 165

へ

- ベータ線, (ビータ線を見よ)
 ベックマン, Beckmann, 80, 81
 ヘッス, Hess, 106, 110
 ヘンリーの定律, Henry's law, Gesetz von Henry, 128
 ベールの定律, Beer's law, Gesetz von Beer, 237
 ベルチェリウス, Berzelius, 199
 ベルテロー, Berthelot, 106, 113
 平衡恒數, Equilibrium constant, Gleichgewichtskonstante, 155
 偏光線, polarised light, polarisiertes Licht, 55
 偏光面, Plane of polarisation, Polarisationssebene, 55

ホ

- ボイルの定律, Boyle's law, Gesetz von Boyle, 5, 71
 ボール, Bohr, 259
 ポグENDORFF, Pogendorff, 209
 ホフマン, Hoffmann, 13
 保護膠質, Protecting colloid, Schutzkolloid, 231

- 放射エネルギー, Radiant energy, strahlende Energie, 236
 放射能, Radio-activity, Radioaktivität, 242
 飽和蒸氣, Saturated vapour, gesättigter Dampf, 46
 崩壊系列, Disintegration series, Zerfallsreihe, 244
 膨脹係數, Coefficient of expansion, Ausdehnungskoeffizient, 6

マ

- マイヤー, Meyer, L., 19
 マイヤー, Meyer, M., 13
 マリオットの定律, Mariotte's law, Gesetz von Mariotte, 5

ミ

- ミッテェルリッヒ, Mitscherlich, 63
 水(相律), Water, Wasser, 115
 水以外の溶媒に於ける電解傳導, 115

ム

- 無定形質, Amorphous substance, amorpher Stoff, 58
 無方性の物質, Isotropic substance, isotroper Stoff, 58

メ

- メンデレエフ, Mendelejeff, 19

モ

- モー, Mho, Mho, 93
 モーズレー, Moseley, 248
 モル, Mol (or Mole), Mol, 8, 14

ヤ

- 約壓力, Reduced pressure, reduzierter Druck, 41
 約溫度, Reduced temperature, reduzierte Temperatur, 41
 約體積, Reduced volume, reduziertes Volum, 41

ユ

有方性の物質, Anisotropic substance, anisotroper Stoff, 58
 融点, Melting point, Schmelzpunkt, 59
 輸率, Transport number, Überführungszahl, 97

ヨ

溶液, Solution, Lösung, 65
 溶解(液體に氣體), Dissolution, Auflösung, 127
 溶解(液體に固體), 137, 194
 溶解(液體相互), 135
 溶解(三液體相互), 145
 溶解(水に共通イオン鹽), 147
 溶解積, Solubility product, Löslichkeitsprodukt, 184
 溶解度(温度及び壓力の影響), Solubility, Löslichkeit, 139
 溶解熱, Heat of solution, Lösungswärme, 108
 溶體, Solution, Lösung, 3, 65
 溶體(氣態), 65
 熔融熱, Heat of fusion, Schmelzwärme, 59
 陽イオン, Cation, Kation, 91
 陽極, Anode, Anode, 88
 陽線, Positive rays, positive Strahlen, 252

ラ

ラウル, Raoult, 75, 82
 ラザフォード, Rutherford, 256
 ラムゼー, Ramsay, 52
 ラングミュア, Langmuir, 257
 ランベルトの吸収律, Lambert's law of absorption, Absorptionsgesetz von Lambert, 237

リ

リットル-氣壓, Liter-atmosphere, Literatmosphäre, 15
 リューイス, Lewis, 257
 理想氣體, Ideal gas, ideales Gas, 9
 流動性, Fluidity, Fluidität, 49

臨界壓, Critical pressure, kritischer Druck, 35
 臨界温度, Critical temperature, kritische Temperatur, 35
 臨界恆數, Critical constant, kritische Konstante, 35
 臨界密度, Critical density, kritische Dichte, 36
 臨界體積, Critical volume, kritisches Volum, 36
 臨界完溶温度, Critical solution temperature, kritische Entmischungstemperatur, 136

ル

ルシャテリエーの定理, Le Chatelier's principle, Prinzip von Le Chatelier 156
 ルドック, Leduc, 65
 ルベル, Le Bel, 55

ロ

ロシュミット數, Loschmidt's number, Loschmidtsche Zahl, 29
 ロッツ, Lotz, 73
 ローレンツ, Lolentz, 54
 ローレンツ, Lolenz, 54

物理化學綱要

昭和6年5月25日印刷
昭和6年5月28日發行

著作權所有



定價金貳圓貳拾錢

著者	發行者	代表者	印刷所	發行所
大幸勇吉	合資社 富山房 東京市神田區通神保町九	坂本嘉治馬	東京印刷株式會社	合資社 富山房 東京市神田區通神保町九 電話九段一九二一—一九二五番

東京·神田·合資會社富山房發行

46-358



1200501260173

46
358

終