

於テハ銀石ノ或種ノモノデ金屬トシテ取扱ハレテキタモノモアツタ。

各種金屬冶金ガ盛ニ行ハレタノハ羅馬帝國時代デ、駐馬人ハイベリア半島、ライン沿岸等テ多數ノ銀石ヲ得テ冶金ヲ行ツタ。

當時既知ノ銀物ハ銀ニハ磁鉄銀、赤鉄銀等ガアリ、銅ニハ黄銅銀、孔雀石等ガアリ其他閃亜鉛銀、方鉛銀、錳石、辰砂、雌黃、雄黃、輝アンチモン銀等何レモソレソレノ金屬ヲ得ル原料トシテ用ヒラレタ。又金銀ノ介融モ相当ニ進歩シ硝酸ノ知ラレナイ時代ニモ食塩或ハ硫黄ト高熱シ銀ヲ塩化物或ハ硫化物ニ変化サセテ金ヲ純製スルコトヲ知ツテ居タ。ソシテ貨幣ヤ裝飾等ニモ盛ニ利用セラレタ。

§3. 金ト銀

金ト銀殊ニ金ハ恐ク最ニ古ク人類ニ用ヒラレタ金屬デアラフ。何故ト云フニ既ニ石器時代ノ遺物中ニ金ガ見出サレルカラデ、之ハ金ガ常ニ自然金トシテ産出シ、金屬トシテ柔軟ヲ熟ヲ加ハストモ自由ニ打テ延サレ、打合ハサレ、又細ク延サレテ糸トモナリ、薄クシテハ箔トモナリ、石ノ表面ニモ木ノ表面ニモ亦他金屬ノ表面ニモ貼リ付ケルコトガ出来ル、ソシテ其ノ光澤ハ美シク永久ニ不変デ、カナリ後世マデ之ヲ胃ス藥品ハ悉見セラレナカッタ等ノ爲メデアレ。從ツテ原始民族ハ寧ろ黄金ニ対シテ神秘感ヲサヘ抱クニ至ツタ。

埃及王朝ニ於テ殊ニ金ハ尊重セラレ、アラヌル裝飾ニ豊富ニ使用セラレテキタコトハ多クノ悉証物ニヨツテ證據立テラレル。之ハ北部阿非利加ニ於ケル含金母岩ガ多ク埃及北部カラ、

南ハ *Nubia* ニ及ンデキルタメ殊ニ此辺デ採集セラレタカラデアレ。從ツテ水銀法デ採金スルコトハ古代埃及 (B.C. 約3000年頃) ニ於テ既ニ行ハレテ居タノデアレ。

銀ハ遠カニ金ニ遅レテ知ラレ (B.C. 約1500年)、始メハ金ヨリモ貴ク又金ト同價値ニ置カレタコトモアル。之ハ銀ガ自然銀トシテ産出スルコトハ金ヨリモ稀デ且ツ北部埃及ニ産出シナイ理由ト、又銀ヲ銀石カラ抽出ス

ルニハ多少ノ冶金的知識ヲ要シタガ爲メデアレ、又金ト銀トノ合金ハ埃及デ *Asem* ト呼バレ種々ノ品位ノモノガ存在シタ。之ハ両者ガ自由ニ相混ジ兩者ノ割合ニヨツテ硬サ、色等ヲ異ニスル爲メ稍々後世ニハ此種ノ合金ガ人工的ニ製作セラレタ。

金ト銀トガ金屬ノ王座トシテ尊重セラレ賤金屬ヲ之ニ変ハマウトスル徒ヲナシカハ即チ鍊金術デ、之ガ埃及ニ興リ希臘羅馬ニ傳ハリ東洋ニモ波及シ、古代冶金技術ヲ始メ種々ノ藥品ノ悉見ガ其副産物トシテ生レ近世化学ノ濫觴トナツタコトハ茲ニ述ベルマデモナイコトデアレ。

§4. 近代ニ於ケル鐵及一般金屬工業ノ確立

14世紀ノ頃歐洲ニ於テ水カヲ用ヒテ鞴ノ送風ヲ行フ手段ガ始メラレタ。コノ爲メニ炉ノ温度ハ著シク高メラレテ鉄器ノ鑄造ニ格段ノ進歩ヲ見ルニ至ツタ、之ニ応ジ古來人力ニヨツテ送風セラレタ熔鉄炉 (*forge*) ハ大規模ナ鼓風炉ニ變ツタ。15~16世紀ニハ歐洲ノ銀山作業ハ大規模ナ工業ノ形態ヲ取り相次テ重要ナ改良ヤ發明ガ生レ、19世紀末ニ至ツテ現代鉄工業ノ基礎ガ確立シタノデアレ。今下ニ重大ナ發明改良ヲ年代的ニ列記スル。

1618 木炭ノ代リニ石炭ヲ熔鉄炉ニ使用ス。

1713 石炭ヲコークストシテ使用スルコト始マル。

1775 蒸氣機関ヲ鞴ノ送風ニ應用ス。

1856 *Bessemer* 製鋼法ノ發明

1864 *Siemens-Martin* 製鋼法ノ發明

電氣的方法ガ冶金術ニ導入セラレテカラ金屬ノ人類文化ニ飛躍的ノ影響ヲ及ボスニ至ツタコトハ云フ迄モナイ。

1807~1808年英國、*Davy* ガ多クノアルカリ及アルカリ土類金屬ヲ熔融法ノ電解法ニヨツテ遊離セシムルコトニ成功シタコトガ端緒トナツテ、

1888年ニハ米國ノ *Hall* ト佛國ノ *Hérault* トハ殆ンド同時ニアルミニウムノ電解工業ヲ確立シ、20世紀ニ入ツテカラハ從來冶金困難ト見ラレタ

多数ノ金属が遊離状態ニ得ラレルニ至リ合金ノ化学トソノ応用トハ急激ノ発展ヲ見ルニ至ツタ。就中人類文化ニ最大ノ貢献ヲ齎ラシタモノハ炭素鋼ニ特殊鋼ノ發達デアル。即チ1900年ニハ Taylor, White 両氏ニヨリ高速度鋼が發明セヨレ、機械工業ノ全般ニ絶大ノ影響ヲ及ボシ、最近ニ動興シタルミニウム及マグネシウムヲ中心トスル各種輕合金工業ト相俟ツテ兵器ヲ始メ陸海空ノ交通、建築等ヲ經テ近代文明ハ金属ノ文明デアルト云フコトヲハバカラヌ状態トナツタ。

金属各論

第十八章 アルカリ金属

§1. アルカリ金属

[概見]

炭酸アルカリ、殊ニ曹達ト加里トハ古代カラ知ラレテ居ル。(尤モKトNaトハ區別ハセヨレナカツタガ) *Alkali*、名称ハ14世紀頃アラビアノ鍊金家ゲーベル (*geber*)ニ初マリ、植物ノ灰ノ意味デアル。Potash (壺中ノ灰)ハ植物性アルカリト呼バレテ居タ。

是等ノ金属ハ1807ニ英ノ Davy が熔融塩ノ電解ト云フ当時ノ新法ニ依ツテ始メテ遊離セヨレタ。Rb, Csノ所謂希アルカリハ1860-61ニ Bunsen 等ニヨリソノ發明セルスペクトル分析ニ依テドイツノ地方ノ鹹湖ノ水カラ發見セヨレタ。Liハ地殻中カラ1817年ニ發見セヨレタ。

[通性]

第一族元素デアツテ原子價ハ正ノ一價デアル。

金属中最モ低い融点ヲ持チ(水銀ヲ除ク)比重モ極メテ小サイ。化学性

ハ極メテ激シク酸化セヨレ易ク、空气中ニハ保存出来ナイ。水トハ激シク反応シテ水酸化物ヲ作り、ソノアルカリ性ハ最も強ク、ソノ塩類ハ水ニ溶ケ易イ。

塩類ハブシゼン燈ノ焰ニ夫レ夫レ特徴アル色ヲ付シ檢出ニ利用出来ル。(焰色反応)

アルカリ金属ハ化学的ニ互ニ類似シテキルガLi丈ハ稍マ特殊ノ性質ヲ示シ幾分Mgニ類似ヲ示ス、例ハハ弗化物、炭酸塩、磷酸塩等が水ニ溶ケ難イ。又結晶水ノ量ハNaハK以下ト異リNa塩ハ結晶水ヲ有スルモノが多いガ、K, Rb, Csノ塩類ハ無水ヲ結晶スルモノが多い。

[存在]

海水ハ1ℓ中34~35gノ固形分ヲ含ミソノ内陽イオンノ大部分ハアルカリ金属殊ニNa, Kデアル。Rb, Csモ微量含マレルガ、ソノ量ハ極メテ微量ニ過ぎナイ。

鉱物トシテハ古代海洋ノ名残りデアル岩塩ノ大堆積が欧州中部及那與地等ニ存在スル。ソノ他鉱物ニモ含マレル。

[加里塩鉱床]

上記ノ如ク世界ノ各地(日本ニハ缺イ)ニ古代海洋名残りデアル大洋塩ノ大堆積が發見セラレテ居ル、ソノ最も有名ナノハドイツ中部地方ニ存スルモノデ、之ニハ種々ノ加里塩ヲ含有スル爲テ産業上價値が大デアル。Stassfurt スターズフルトガ中デモ有名デアル。(Van't Hoffガソノ生因ヲ研究シタ)之ハ多量ノアルカリ及ビアルカリ土類ノ積塩デアツテ古代海水ノ乾涸ノ結果デアル。(コノ積塩ノ種類ヲ調ベルコトニヨツテ生成当時ノ温度が推定出来ルノハ面白いコトデアル。)

最初ハ岩塩NaClヲ採取スルノガ目的デ他ハ蒸塩トシテ捨テラレタモノデアルガ、今ハ蒸塩ノ方が加里塩ヲ含有シ肥料トシテ多大ノ價値ガアルコトガ介ツタノデ加里採取が目的トナリ岩塩ハ殆ド採取サレナクナツタ。

[性質]

1. 参考

元素	記号	原子番号	原子量	同位元素 質量数 百分率	色	比重 (固体)	融点	沸点	焰色
リチウム	Li	3	6.940	{ 6 7.9 7 92.1	銀白色	0.534	179°	1336°(推定)	紅
ナトリウム	Na	11	22.997	23 100	"	0.97	978°	883° /689mm	黄
カリウム	K	19	39.096	{ 39 93.4 40 0.01 41 6.6	"	0.86	635°	365° /2.3mm	淡紅
ルビヂウム	Rb	37	85.48	{ 85 72.8 87 27.2	"	1.52	390°	365° /9mm	赤
セシウム	Cs	55	132.91	133 100	"	1.87	285°	365° /5.5mm	青

[化学的性質]

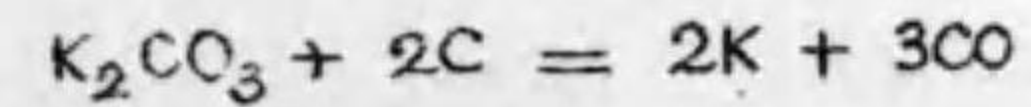
アルカリ金属ハ一般ニ極メテ酸化セラレ易イカラ皆石油中ニ貯ヘヨル。其ノ新ラシイ切ロハ銀白色デアアルガ、空气中デハ短時間ニテ鉛色トナル。之ヲ暗室デ切ルト微カニ燐光ヲ発スルガ酸化燐光デアアル、水ニ激シク働キ水素ヲ発シテ水酸化物トナル。

ハロゲンニ逢ハバ火ヲ発シテ直チニハロゲン化物トナルガ、其ノ激シサハ、F, Cl, Br, Jノ順ニ小サクナル。

酸性ノ蒸気(CO₂, SO₂, N₂O₃, N₂O₅等)ニハ常温ヲ作用シLiニ交ケハ窒素ト直接ニ結合スル。

[冶金]

アルカリ金属ハNaノ他ハ工業的応用ガ殆ンド無イ。Naハカストナー法ト呼バレル熔融NaOHノ電解法ニ依テ得ヨレル。Kマカストナー法デモ得ヨレルガ、蒸気圧ガ大キク霧状ニナリ易イタメ此ノ方法ハ困難ヲ伴フ。少量ノ金属Kヲ得ルタメニハ炭酸カリヲCデ還元スル方法ガ用ヒヨレル。



LiハLiClトLiBrノ混合物ヲ熔融シテ電解シRbトCsハ水酸化物ヲCaト混ジ真空デ熱シテ還元スル。

§2. アルカリ金属各論

1. リチウム Li, Lithium, lithium, Lithium

1817年ニ *Arfredson* ガ此ノ化合物ヲ発見シソ、後1855年ニ *Bunsen* ガ此ノ金属ヲ遊離シタ。天然ニハリチア礬母 *Lepidolite* (複雑ナルカリノアルミ珪酸塩) 等ノ鉱石ガアリ又少量ハ火山岩中ニモ含マレテキル。一番軽イ金属デアアル。

同族元素トハ幾分違ッタ性質ヲ示シ、次ノ諸点ハムシロ、マグネシウム族元素ニ類似スル。

- (1) 窒素ト直接化合シテ窒化物 Li₃Nヲ作ル。
- (2) LiCl ハ水ニトケ易ク潮解性デアツテ尚アルコールニ溶解スル。
- (3) Li₃PO₄ ガ水ニ難溶
- (4) Li₂CO₃ ガ水ニ難溶デアツテLiHCO₃ガ比較的溶ケ易イ。

化合物中ノ炭酸リチウム (*Lithium Carbonicum*) ハ尿酸ニ作用シテ可溶性ノ塩類ヲ作ルカラ医薬品トシテ用ヒラル。

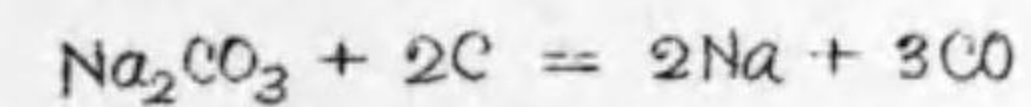
2. ナトリウム Na, Natrium, sodium, Natrum.

[所在]

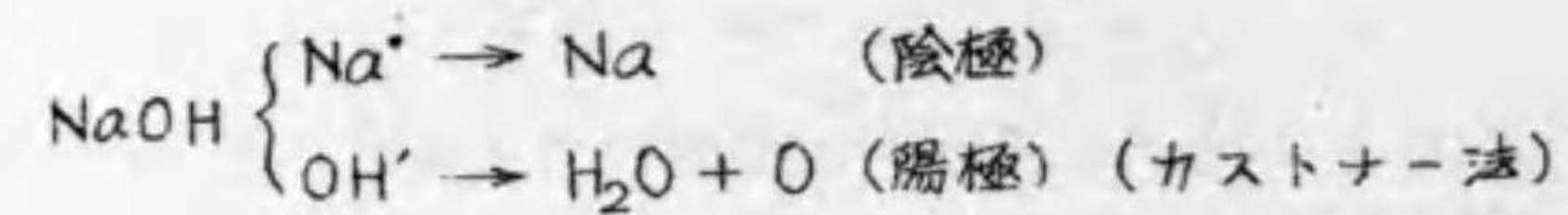
岩塩、氷晶石 (Na₃AlF₆)、天然ソーダ、智利硝石 (NaNO₃)、硼砂 (Na₂B₄O₇·10H₂O) 等、地殻中ノ含有量 2.2%

[製法]

昔ハ炭酸ソーダヲ木炭ニテ還元シテ作ツタ。



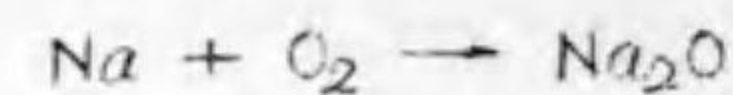
其ノ後苛性ソーダヲ熔融シ電解シタ (NaOHノ熔融点 322°)



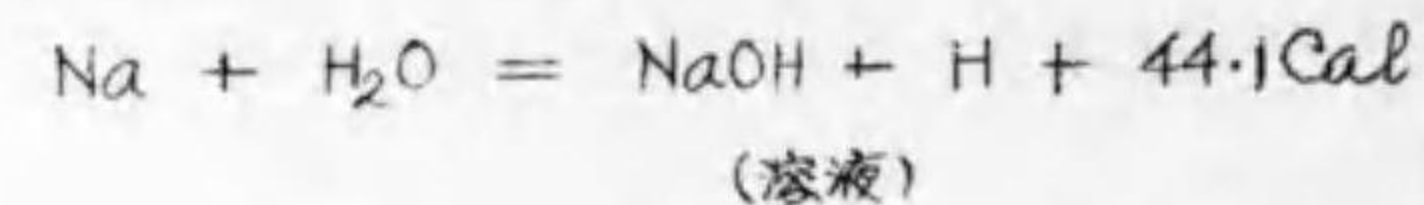
併し今日デハ技術上ノ困難ハアルガ食塩ヲ熔融シ(熔融点805°)直接電解スル方法ガ段々行ハレル様ニナッタ。

[性質]

銀白色ノ光沢ヲ持ツ軟イ金屬デアツテナイフテ容易ニ切断出来ル化学性激シク常温デ容易ニ酸化サレル(石油中ニ貯フ)



水トハ激シク反応シテ熱スルカラ、水ニNaヲ投ズレバ反応熱ノタメニNaハ熔融シテ水ノ表面ヲ浮遊スル。



ソノ際同時ニ水素ヲ発生スルカラ発火スル場合ガアル。

(紙ノ上ニNaヲ置イテ水ヲカケレバスグ発火スル)、塩素トモ激シク化合スル、但しLiニ反シテNトハ直接化合シナイ。

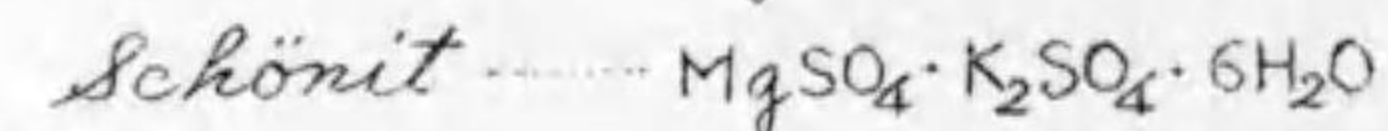
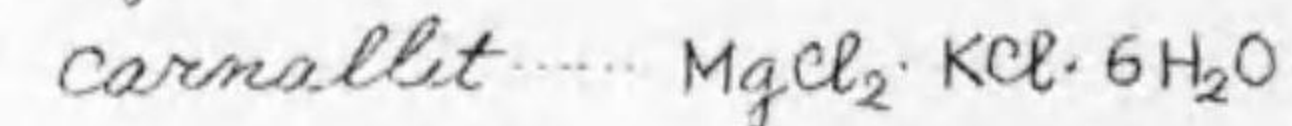
[識別]

焰色及赤ハ鋭敏スギテ白金線ニ指頭ガ触レタ火ケデモ明カニ呈色スル。

3. カリウム K, *Kalium*, *potassium*, *Kalium*

[所在]

1807 *Davy* ガ初メテ熔融セル KOHヲ電解シテ作ツタ。スターズフルトノ岩塩鑛ヲ原料鑛石トスル。

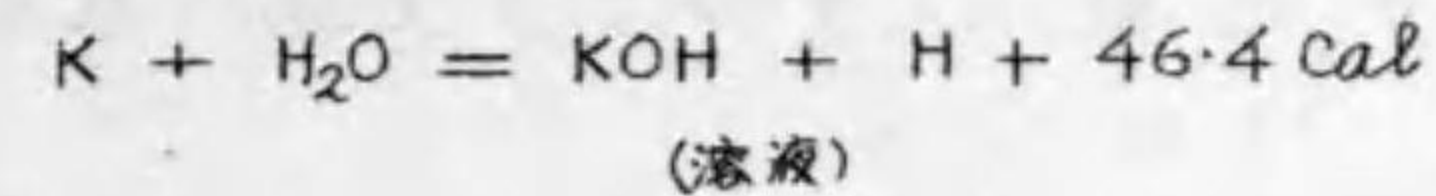


[製法] Naト同ジ

[性質]

Naヨリハ化学作用ガ幾分激シイガ、類似ノ性質ヲ示ス、水トノ反応

ハNaヨリ激シク発火ヲ伴フ。



$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等ヲ除キ一般ノ塩ニテハK-塩ノ方が原料少イタメNa-塩ヨリ高價デアル。

4. ルビヂウム, セシウム, Rb, Cs

Rubidium, *Caesium*

何レモ稀有元素デアツテ、カリウムニ伴ツテ極メテ微量デアルガ産出スル。

Rbハ *Bunsen* 及ビ *Kirchhoff* ガ1861年ドイツノ *Bürkheim* ノ鉱泉ヲスペクトル分析中発見シ、赤ノ部分ニ特ニ顕著ナススペクトルヲ表ハス元素デアルカラ *rubidus* (=暗赤色)ノ意デ *Rubidium* ト命名シタ。

Csハ *Bunsen* ガ1860ニスペクトル分析中発見シ青ノ部分ノスペクトルガ顕著デアルカラ *Caesius* (=Himmelblau)ノ意味デ命名シタ。全テノ元素ノ中デ最も陽性ノ強イ元素デアルカラコノ水酸化物 CsOH ハ最強ノ塩基デアレ。

5. アンモニウム基

アンモニアガ水ニトケテ生ズル水酸化アンモニウム NH_4OH 中ニハ、又、種々ノ酸ト中和シテ出来ルアンモニウム塩 NH_4X 中ニハ $[\text{NH}_4]$ ナル原子團ガ恰カ一價金屬ノ如クニ作用シテ居ル。

アンモニウム塩ハ一般ニアルカリ塩ニ類似スルノデ、化学上アンモニウム基ハアルカリ金屬ノ如キ取扱ヒヲ受ケル、殊ニKニ類似シテ居ル。(塩類ノ結晶形、溶解度等)併シ NH_4 基ハ遊離出来ナイ。

第十九章 アルカリ金属ノ化合物

§1. 水素化合物

アルカリ金属ハ陽性ノ最も強イ金属デアリカラ、其ノ水素化合物ハ着ク不安定デアル。

参考

分子式	状態 (常温)	比重	融点	化学的性質	製法
LiH	白色粉末	0.76	680°	熱=安定, 日光ニ変色, 水: $LiH + H_2O = LiOH + H_2$	熔融Liト水素
NaH	白色針状結晶	0.921	—	不安定, 熱ヲ分解, 水: $NaH + H_2O = NaOH + H_2$	370°ニテNaト純水素
KH	白色結晶	1.47	—	同上	同上
RbH	同上	2.0	—	不安定	熔融金属ト水素
CSH	同上	2.7	—	同上	同上

§2. 酸化物, 過酸化物及ヒ水酸化物

1. 参考

分子式	状態 (常温)	比重	融点	溶解度 (水100g中/g)	生成熱 (Kcal, mol ⁻¹)	製法
Li ₂ O	白色粗粒物質	1.80	>1700°	徐々に溶解	143.7	Liヲ酸素氣流中テ200°ニ熱ス
Li ₂ O ₂	白色固体	—	—	LiOHトH ₂ O ₂ トニ分解	152.65	LiOHノ濃溶液ニ12% H ₂ O ₂ ヲ加ヘアルコールニテLi ₂ O ₂ ・H ₂ O ₂ ・3H ₂ Oヲ沈澱セシメ之ヲ乾燥スル
LiOH	白色固体	1.83	445°	11.28/10°, 11.68/50°, 14.9/100°	Li+aq=LiOH (aq) + H ₂ +53.2	Li ₂ Oヲ水ニ溶カス
Na ₂ O	白色粉末	2.27	赤熱	極メテ易溶	89.96	Na ₂ O ₂ トNaヲ熱ス
Na ₂ O ₂	帯黄白色粉末	2.5	分解	NaOHトH ₂ O ₂ トニ分解	119.79	Naヲ濃熱ト炭酸トヲ除イタ空氣中若シクハ酸素中テ強熱

NaOH	白色固体	2.130	322°	42/0°, 109/20°, 313/80°	Na+O+H=NaOH+101.9; Na+aq=H ₂ +NaOH(aq)+44	Na, Na ₂ O ₂ 等ヲ水ニ溶カス, 尚工業的製法ハ本大参照
K ₂ O	同上	2.33	—	極メテ易溶 KOHトナル	92.08	Kヲ空氣中テ熱ス
KOH	同上	2.12	360°	49.9/35°, 52.8/20°, 58.5/40°, 64.6/105°	K+O+H=KOH+103.2; K+aq=KOH H ₂ +32.33	NaOHト同ジ

2. Rb, Csノ酸素化合物

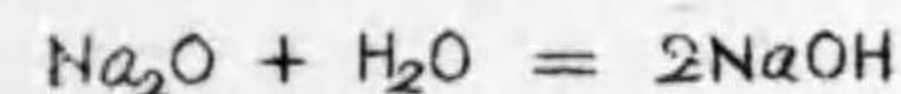
Rbヲ空氣中テ熱スルト褐色ノRb₂O₃ニナリ之ヲRbヲ還元スレバ黄色ノRb₂Oトナル。之ヲ水ニトカセバRbOHトナル。

Csモ同様デアルガCs₂Oハ橙赤色ヲ呈スル。RbOH, CsOHハ最熱ノ塩基

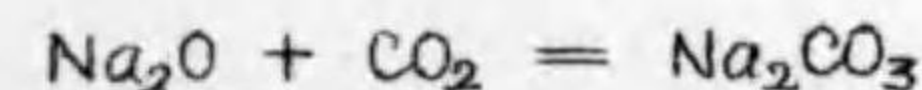
3. 酸化ナトリウム *Natrium oxyd* Na₂O

酸化カリウム *Kalium oxyd* K₂O

水ト働ケバ直チニ水酸化物ニ變ハル。

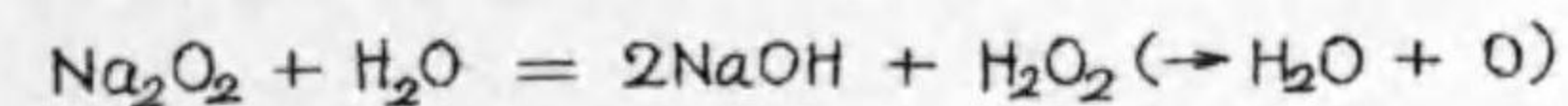


炭酸ガスヲ吸収スレバ炭酸塩ニ變ハル



4. 過酸化ソーダ *Natrium superoxyd* Na₂O₂

Naヲ乾燥セル空氣中テ高熱(400°)スレバ得ラレル淡黄色ノ粉末デアル水ト働イテ酸素ヲ発生スルカラ酸化剤、漂白剤トシテノ用途ガ多イ。



5. 苛性ソーダ、水酸化ナトリウム NaOH

Natrium hydroxyd, sodium hydroxide

皮膚ヲ腐蝕(ätzen)スルノテ *ätzatron, caustic soda*ノ名称ガ一般ニ用ヒラレテ居ル。

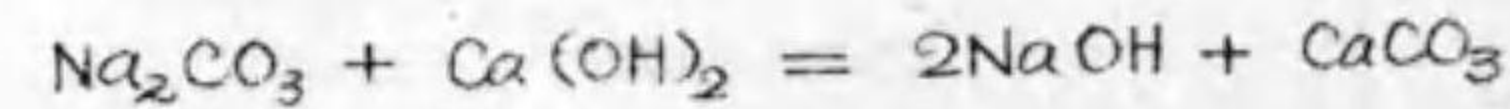
[製法]

NaOHハ化学工業上必用ノ物質デアリカラ大規模ニ製造セラレル。其ノ

方法トシテ化学的方法 即チ苛性化法ト、食塩水ノ電解法トガアル。

1) 苛性化法 (Causticisation)

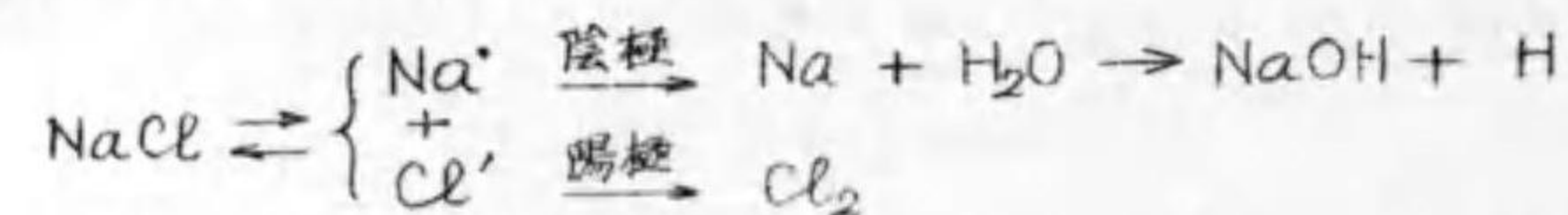
工業的大規模ニ製造セラレル炭酸ソーダト消石灰トノ向ノ複分解ニヨルモノデアアル。



水ニ難溶性ノ炭酸石灰ヲ除去シテ溶液ヲ蒸発乾涸シ、更ニ加熱熔融ヒシメテ充分水分ヲ除去イテ作ル。此方法ハ古クカラ行ハレ、安價デアアルノデ、今日尚用ヒラレテ居ル。

2) 電解法

食塩ノ水溶液ヲ電解シテ作ル。

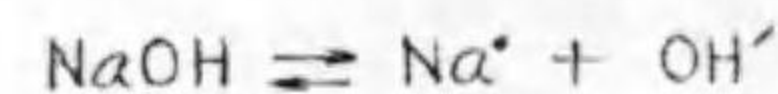


多孔性ノ隔壁ノアル電解槽ヲ行ヒ。Cl₂トNaOHノ接触ヲ防グ又無孔性隔壁ヲツケ底ニ水銀ヲ置ク方法モアル。何レニセヨ陰極室ノ電解液ヲ蒸発シテNaOHヲ析出セシメル。

[性質]

融点 322°ノ潮解性白色固体デ水ニ溶ケ易イ (溶解度 18°ニテ 51.7%)
又アルコールニモトケルカヲ、之ニテ精製スル (不純物, NaCl, Na₂CO₃
ハアルコールニトケヌ) CO₂ト働イテ炭酸塩ニナル。

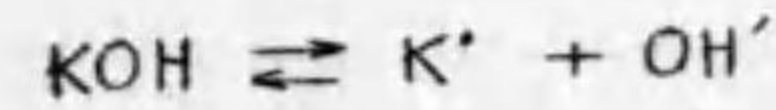
ソノ水溶液ハナトロソ鹼液 *Natronlauge*, *Soda lye* ト呼バレ強イ
塩基性ヲ表ハス。



6. 苛性カリ (水酸化カリウム) KOH

Kaliumhydroxyd, *Potassium hydroxide*

KClノ水溶液ヲ電解シテ作ル。水溶液ハカリ鹼液 *Kalilauge*,
Potash lye ト呼バレ強塩基デアアル。水及酒精ニ溶解スル潮解性ノ固
体デアアル。融点 360.4°



§3. ハロゲン化合物

1. 参考 (次頁)

2. 塩化ナトリウム (食塩) NaCl

Natriumchlorid, *Chlornatrium*
Kochsalz, *sodiumchloride*

[存在]

海水中約3%含マレル塩類ノ中約80%ハNaClデアアル (KCl 2%,
MgCl₂ 9%) 又ドイツ, 北米, 支那等デハ岩塩トシテ多量ニ産出ス
ル。

[製法]

1). 海水ヨリ食塩ヲ採取スルニハ、氣候上、降水ノ少ナク氣温ノ高イ地
方ガ好適デアアル。海岸ニ所謂塩田ヲ作り海水ヲ引入レ、日照ト風トデ
蒸発ヲ促シ或ル程度マデ濃厚トナツタモノヲ更ニ火力デ蒸発シCaSO₄
等ヲ去リ、主トシテ結晶スル食塩ヲトリ、之ヲ貯蔵シテ之ニ含マレル
潮解性ノMg塩ヲ自然ニ除去スル此ノ潮解液ヲ苦汁ト呼ビ、之ハ古来
豆腐ノ製造ニ用ヒラレダガ、現今ハK, Mg, 或ハBr等ノ資源トシテ
重要デアアル。本邦デハ瀬戸内海及台湾デ、又滿洲北支デ、此ノ方法ガ
用ヒラレル。又紅海沿岸地方デハ殆ンド火力蒸発ヲ用ヒズ莫ク天日曬
塩ガ蒸シニ行ハレ、工業塩トシテ我國モ輸入シテ居タ。

2). 岩塩ハ既知ノ如ク歐洲大陸、支那與地等デ産シ、屢々極メテ純粋ナ
モノガ見出サレルガ、一般ニハ再結晶純製ノ上食用ニ供セラレ。

[性質]

融点ハ800°デ、水ニヨク溶ケ、ソノ溶解度ハ温度ニヨリ変化ガ少イ
アルコールニハ微量トケル。

化合物	分子式	性状	比重	融点	溶解度(水100g中)	分子量 (K ₂ O, mol ⁻¹)	製法	性質
塩化物	LiCl	白色等軸晶系結晶	2.068	613°	63.7/0°, 80.7/20°, 126.9/96°, 145.1/160°	Li(固), Cl(氣) 97.04	Li ₂ CO ₃ + HCl 或ハ Li ₂ SO ₄ + BaCl ₂	安定, 他ノ塩化物ト 種類ヲ作ル.
	NaCl	白色等軸晶系 正六面体	2.164	800°	35.5/0°, 35.85/20°, 36.70/50°, 39.22/100°	Na(固), Cl(氣) 98.52	食塩ノ項参照	NaCl = 同ジ
	KCl	同上	1.988	770°	28.0/0°, 34.7/20°, 42.9/50°, 56.6/100°	K(固), Cl(氣) 104.05		蒸氣ハ NH ₃ + HCl トニ 解離
臭化物	NH ₄ Cl	白色等軸晶系結晶	1.536	封管中デ 52.0° (34° 昇華)	23.0/0°, 27.25/20°, 39.6/50°, 46.6/100°	N(氣), 4H(氣), Cl(氣) 75.79	NH ₃ + HCl	大体温化物=同ジ
	LiBr	同上	3.46	549°	70/6°, 45/59°, 41/82°, 37/103°	Li(固), Br(氣) 87.06	塩化物=同ジ	同 上
	NaBr	白色等軸晶系 正六面体	3.205	755°	43.7/0°, 51.0/40°, 52.9/80°, 56.5/140°	Na(固), Br(氣) 90.45	同 上	臭刺ト称シ 医薬 トナル
沃化物	KBr	同上	2.73	748°	53.9/0°, 65.9/20°, 81.1/50°, 104.9/100°	K(固), Br(氣) 97.5	同 上	塩化物=同ジ
	NH ₄ Br	-38° 以上 等軸晶系 〃 以下 正方晶系	2.548	昇華	60.6/0°, 91.1/40°, 12.6/80°, 145.6/100°	N(氣), 4H(氣), Br(液) 65.35	同 上	大体温化物=同ジ
	LiI	白色等軸晶系結晶	3.69	450°	66/0°, 56/40°, 23/80°, 17/120°	Li(固), I(氣) 71.3	同 上	大体温化物=同ジ
	NaI	白色等軸晶系 正六面体	3.667	663°	61.3/0°, 67.6/40°, 75.1/80°, 76.3/120°	Na(固), I(氣) 76.50	同 上	大体温化物=同ジ
	KI	同上	3.123	680°	127.6/0°, 114.3/20°, 167.4/50°, 206.3/100°	K(固), I(氣) 85.2	同 上	大体温化物=同ジ
	NH ₄ I	-17.6° 以上 面心正六面体 〃 以下 体心正六面体	2.563	昇華	154.2/0°, 172.3/30°, 228.8/80°, 273.6/120°	N(氣), 4H(氣), I(固) 49.31	NH ₃ + HI 或ハ (NH ₄) ₂ SO ₄ + KI	塩化物=同ジ

1). アルカリノ造塩素化物ハ一般ニ元素間ノ直接化合デモ得ラレ尙兼中ニ掲ゲタモノ外種々ノ製法ガアル.

溶解度表 (重量%ニテ表ハス)

温度	0°	10°	20°	30°	50°	70°	100°
NaCl	26.28	26.32	26.39	26.51	26.86	27.30	28.15
KCl	22.2	23.8	25.5	27.2	30.1	32.6	36.0

3. 塩化カリウム KCl *Kaliumchlorid, Chlorkalium*
Sylvin, Carnallit ヲ原料トスル.
4. 臭化ナトリウム, ブロムナトリウム NaBr *Natriumbromid*
Bromnatrium
吸濕性, 白色結晶性ノ粉末デアル.
5. 臭化カリウム, ブロムカリ KBr *Kaliumbromid, Bromkalium*
鎮静劑トシテ用ヒヨル.
6. 沃化ナトリウム, ヨードナトリウム NaJ *Natriumjodid,*
Jodnatrium
吸濕性, 結晶性粉末デアル.
7. 沃化カリウム, ヨードカリ KJ *Kaliumjodid, Jodkalium*
KOHノ濃厚溶液ハヨードヲ加ヘ反応セシム (Br₂ヲ加ヘレバ KBrヲ生ズ)
 $6KOH + 3J_2 = 5KJ + KJO_3 + 3H_2O$
反応後蒸気乾潤シ, 次ニ炭末ヲ加ヘ加熱シテ KJO₃ヲ還元シテ KJニ変
ヘ, 次ニ水ニ溶解シテカラ炭末ヲ除去シ溶液カラヨードカリヲ結晶サセル.
8. 塩化アンモニウム NH₄Cl *Ammoniumchlorid*
一般ニハ *Salmiak* トモ呼バレル白色ノ結晶デアル, 水溶液ハ加
水分解シテ微弱ナ酸性ヲ呈ス, 加熱スレバ昇華シテ同時ニ一部ハ熱解離ス
ル.
 $NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl$

§.4 ハロゲン酸塩

1. 参考

名称	分子式	状態	製法	性質	用途
次亜塩素酸ナトリウム (Sodium hypochlorite)	NaClO	溶液若くは水化物のミ存在即ち7H ₂ O, 5H ₂ O, 25H ₂ O及1H ₂ O, 4種	NaOH 溶液ニテ約27°ニテCl ₂ ヲ作用セシメ、或ハNaCl 溶液ヲ隔壁ナンテ電解スル	濃溶液或ハ水化物ハ加熱ニヨリ容易ニ分解。NaOClハ70°ニテ爆発	溶液ハジヤベル水 (Eau de Javel) ト称シ漂白剤トシ又殺菌剤トナル
塩素酸ナトリウム (Sodium chlorate)	NaClO ₃	白色等軸晶系結晶	NaOH, 熱濃溶液ニCl ₂ ヲ作用セシメ、或ハNaCl 溶液ヲ稍ヤ高温ニテ電解酸化	融点: 255° 比重: 2.498 溶解度: 122/0°, 81/40°, 49/100° 熱ニヨリ分解O ₂ ヲ発生スル	潮解性トシ、発火剤ニ不適当。複分解ニヨリKClO ₃ ヲ作ル
塩素酸カリウム (塩素) (Potassium chlorate)	KClO ₃	単斜晶系白色結晶	NaClO ₃ ニ同ジ	融点: 370° 比重: 2.34 溶解度: 3.3/0°, 7.1/20°, 56/100° 熱ニヨリ分解シO ₂ ヲ発生	発火剤, マンチ製造, 医薬等
過塩素酸カリウム (Potassium perchlorate)	KClO ₄	斜方晶系白色結晶	KClO ₃ ノ加熱: 4KClO ₃ = 3KClO ₄ + KCl KCl 溶液ノ電解酸化等	融点: 610° (分解) 比重: 2.52 溶解度: 0.71/0°, 1.96/25°, 18.7/100°	HClO ₄ ヲクイソノ抽出或ハ定量ニ用ヒル
沃素酸カリウム (Potassium iodate)	KIO ₃	等軸晶系白色結晶	KClO ₃ 溶液ヲI ₂ ト加熱或ハKOHヲI ₂ ト加熱	融点: 560° 比重: 3.89 溶解度: 4.73/0°, 8.13/20°, 32.2/100° HIO ₃ ト重沃素酸塩KHI ₂ O ₆ ヲ作ル	沃度測定ノ標準液ノ作製等
過塩素酸アモニウム (Ammonium perchlorate)	NH ₄ ClO ₄	斜方晶系白色結晶	NaClO ₄ ト硫酸トノ複分解或ハHClO ₄ ト(NH ₄) ₂ CO ₃ トノ作用	比重: 1.87 比較的安定: 130°ニテ分解ヲ始メ300°位ニテ急ニ分解	可燃性物質ト混ジ爆薬ヲ作ル

§.5 亜硝酸塩及硝酸塩

1. 参考

分子式	状態	比重	融点	溶解度(水100g中)	製法	性質	用途
NaNO ₂	斜方晶系白色結晶(普通ヤ1帯黄色)	2.168	277°	潮解性 41.9/0°, 44.9/19°, 57.9/81°, 62.6/103°	NaNO ₃ ヲ約同量ノ鉛ト共融, 水ヲ無渣, CO ₂ ヲ通ジPbCO ₃ ヲ沈澱, 濾液ヲ蒸發NaNO ₂ ヲ析出	320°ニテ熱分解 2NaNO ₂ → Na ₂ O + N ₂ O ₅	チアソ ² 反応等
NaNO ₃	菱形半面像白色結晶	2.260	315°	42.3/0°, 45.8/15.5°, 55.47/60°, 67.61/119°	智利硝石ノ頂参照		
KNO ₃	同價一像菱形半面像斜方晶系白色	2.11	336°		硝石ノ頂参照		
NH ₄ NO ₂	白色針状若くは帯黄色粒状結晶	—	分解	潮解性 水ニ溶ケル際着シク吸熱	PbNO ₂ ト硫酸同ノ複分解或ハNH ₃ ト接触酸化	不安定, ヤ高温ニテ分解スレバNH ₃ ト酸化窒素或ハ窒素ト水ヲ分解	—
NH ₄ NO ₃	正方晶系16°以下 斜方晶系-16°-32° 斜方晶系32°-84° 正方晶系84°-125° 等軸晶系125°-170°	1.725 (常風)	168° ± 0.5°	54.23/0°, 65.24/20°, 70.77/32°, 71.81/34.3°, 78.04/51.5°, 87.11/83.8°, 91.10/100°	同上	加熱摩擦打撃等ニテ爆発: 2NH ₄ NO ₃ = 2N ₂ + O ₂ + 4H ₂ O	トリニトロエソノ混ジ爆薬トシテ用ヒラレル

2. 硝酸ナトリウム, 智利硝石 NaNO₃

Natrium nitrat, Chilisalpetër, sodium nitrate

硝酸カリウム 硝石 KNO₃

Kalium nitrat, Kalisalpetër Potassium nitrate

何レモ工業上重要ナ塩類デアル。

南米ノ西海岸チリー, ボリビア, ペルーノ中間ノ砂漠地方ニ於テ19世紀ノ中葉ニ始メテNaNO₃ヲ主成分トスル塩類鉱脈ガ発見セラレタ。原鉱ハCaliche カリッシュト呼バレ。NaNO₃ 最高60%, 最低16%ヲ含ム。其ノ他 NaCl, Na₂SO₄, MgSO₄ 等ヲ含ム。

カリシユハ古代海洋ノ名残リノ NaCl ト含窒素有機物が硝化バクテリアノ作用デ生ジタ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ トノ同ノ複分解デ生ジタモノト考ヘラレル。

智利硝石ハ硝酸ノ原料、肥料等ニ供セラレタガ今日合成アンモニア、合成硝酸ノ工業ガ発達シタタメ往時程ノ盛況ハ見ヨレナクナッタ。尚副産物トシテヨードノ製造ガ行ハレテ居ル。

[性質]

NaNO_3 ハ 308° デ融解、 380° デ酸素ヲ放チ遂ニ NaNO_2 トナル。又 H_2 或ハ CO ト熱シテモ還元セラレテ NaNO_2 ニ変ズル。従ツテ酸化剤トシテ利用セラレル。

又 NaNO_3 ヲ H_2SO_4 ト蒸留シテ硝酸ヲ製スル。 KNO_3 ハ智利硝石ト塩化カリトノ複分解ニ依テ作り溶解度ノ差ヲ利用シテ分離スル。



KNO_3 ハ黒色火薬ノ成分トシテ重要ナ物質デアツタ、 NaNO_3 ハ潮解性ノタメ使ハレナイ。

火薬ノ組成：— KNO_3 75%、S 10%、炭末 15%



尚、硝石、チリ硝石ハ肥料トスル。

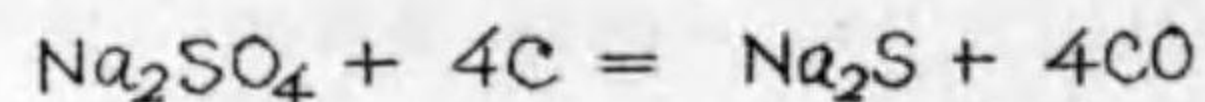
§6. 硫化物

アルカリ金属ニハ水硫化物 MHS 、硫化物 M_2S 及多硫化物 Me_2S_n ガ存在シ柯レモ水ニ可溶性デアル。多硫化物ヲ除イテハ無色デアルガ多硫化物中ルノ多イモノハ黄色ヲ有スル。

1. 硫化ソーダ $\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$

Natriumsulfid, Sodium sulphide

硫酸ソーダヲ約 900° ノ温度デ炭末ニテ還元シテ作ル。

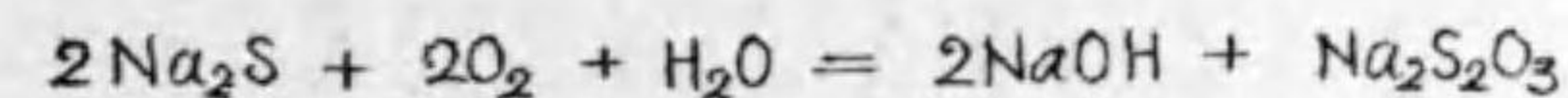


白色結晶性ノ固体デアル、水ニ易溶デアツテ、ソノ水溶液ハ加水分解シテ

強イアルカリ性ヲ示ス、染色皮革工業等ニ用ヒラレル。又分析用試薬トスル。



又空氣中デ徐々ニ酸化セラレテチオ硫酸ナトリウムニナル。



2. 硫化アンモニウム 硫化アンモン $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

重硫化アンモニウム $(\text{NH}_4)\text{HS}$

黄色硫化アンモン $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ ($x=1,2,3$)

分析用試薬トシテ重要デアル。

§7 硫酸塩

1. 参考 (次頁ニアリ)

2. 硫酸ナトリウム、硫酸ソーダ、芒硝、 Na_2SO_4

Natriumsulfat, sodium sulphate

硫酸カリ K_2SO_4

Kalium sulfat, potassium sulphate

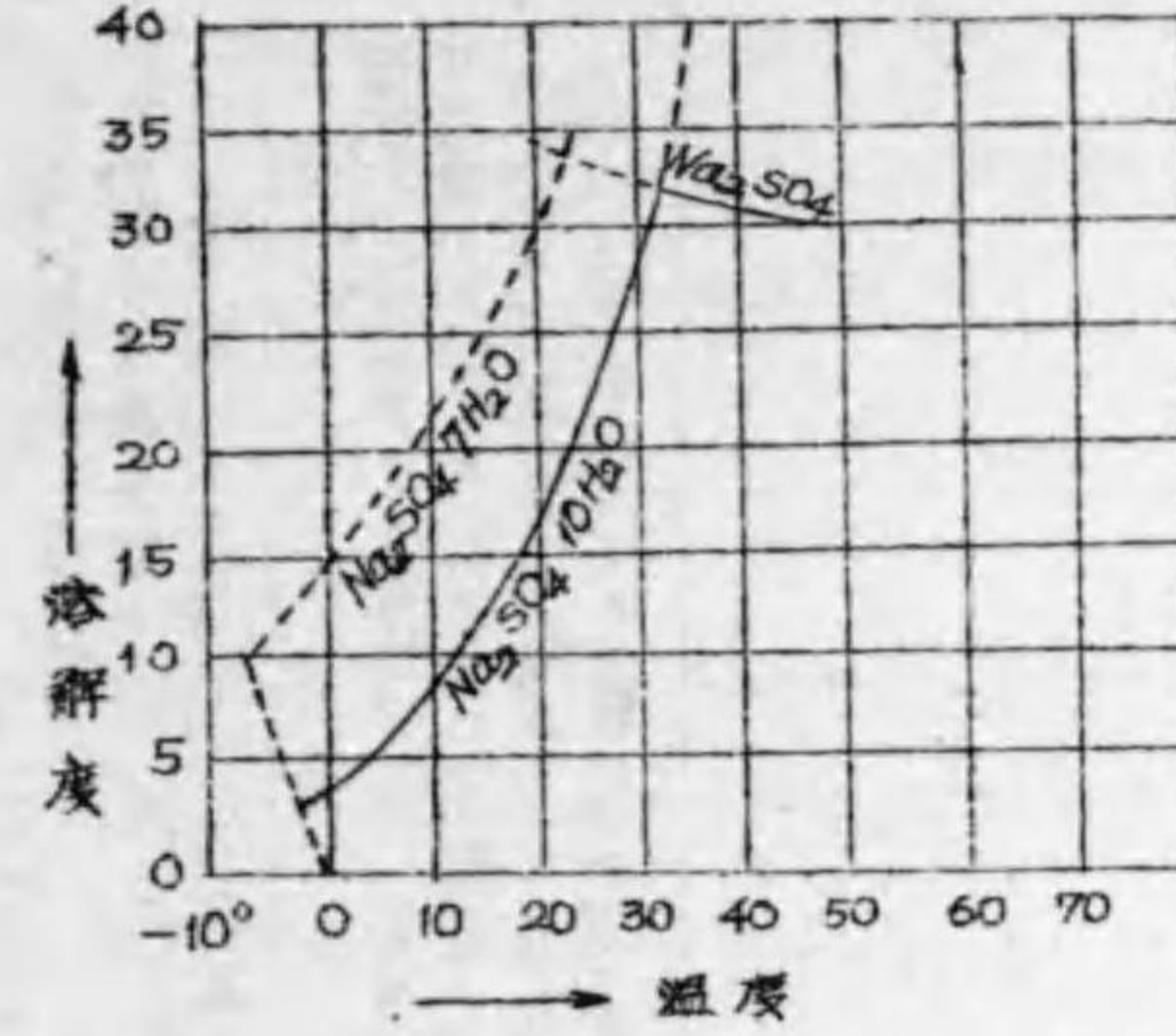
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ ハ17世紀ニ *Glauber* (独ノ医師) ニヨツテ医薬品トシテ使用セラレタノデ *Glaubersalz* 芒硝ノ名ガアル。

岩塩鉍中ニハ *Thénardit* (Na_2SO_4) トシテ、又他ノ種類ノ岩塩ノ $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ノニツク水化物ガアルガ、7水化物ハ不安定ナ形態デアツテ普通ニハ得ラレナイ。

10水化物ト無水物トノ変移点ハ 32.38° デアル。(無水物ハ温度ノ上昇ニヨツテ溶解度ヲ減少スルカラ、変移点ニテ最大ノ溶解度ヲ示ス) 従ツテ硫酸ソーダノ濃厚溶液ヲ 32.38° 以上ノ温度ニテ蒸発濃縮スレバ無水ノ硫酸ソーダガ結晶シホリ、 32.38° 以下ノ温度ニテ濃縮スレバ10水化物ガ析出スル。

名 称	分子式	状 態	比 重	融 点	製 法	性 質, 応 用
硫酸ナトリウム (芒 硝) (Sodium Sulphate)	Na ₂ SO ₄ 水化物 Na ₂ SO ₄ ·7H ₂ O 10H ₂ O	斜方晶系 ↓ 235° 六方晶系 7H ₂ O 斜方晶系 10H ₂ O 単斜晶系 プリズム	2.670	884.7°	NaCl + H ₂ SO ₄ = NaHSO ₄ + HCl (低温) NaHSO ₄ + NaCl = Na ₂ SO ₄ + HCl (高温)	無水物ハ空氣中ニテ容易ニ水ヲ取ル。 10H ₂ Oハ33°ニテ無水物ニ変ル。7H ₂ Oハ不安定
酸世硫酸ナトリウム (Sod. disulphate)	NaHSO ₄ 水化物 NaHSO ₄ ·H ₂ O	三斜晶系 プリズム 斜方晶系 プリズム	2.435	186°	上 記	融点以上ニテ 2NaHSO ₄ = Na ₂ S ₂ O ₇ + H ₂ O 溶液酸性
硫酸カリウム (Potass. sulphate)	K ₂ SO ₄	斜方晶系 ↓ 588° 六方晶系	2.660	1070°	2KCl = H ₂ SO ₄ ノ作用 或ハ天然産カリ極塩ヨリ純製	比較的水ニ溶ケ難ク 100gノ水ニ0°デ7g, 50° デ16.5g, 100°デ24gヲ溶カ ス。Al ₂ (SO ₄) ₃ ト明礬ヲ作ル。
酸世硫酸カリウム (Pot. bisulphate)	KHSO ₄	斜方晶系	2.322	2138°	K ₂ SO ₄ 及 H ₂ SO ₄ 間ノ 作用 或ハ KCl + H ₂ SO ₄ = KHSO ₄ + HCl	Na ₂ 塩ニ同シ 鉍物等ノ分解ニ融劑トシ テ用ヒラル。
硫酸アモモニウム (硫酸 硫 安) (Ammonium sulphate)	(NH ₄) ₂ SO ₄	同 上	1.773	融点 分解	2NH ₄ Cl = H ₂ SO ₄ ノ作用 工業的ニハH ₂ SO ₄ ニPA モニアヲ吸收セシメル。即 チカス工業ノ副産物トシテ トキ又近來ハ、パイパー法 ノNH ₃ ヲ用フ。	水ニ易溶 即チ100gノH ₂ O ニ0°デ41.5g, 50°デ 50.5g 肥料トシテ用ヒ ラル。

溶解度曲線



10水化物ハ空氣中デハ徐々ニ結晶水ヲ失ツテ風化スル。
K₂SO₄ハ岩鹽中ニ Schoenit MgSO₄·K₂SO₄ + 6H₂O トンテ産出スル。
鹹味ト苦味トヲ持ツタ無色堅硬ナ結晶デアル。
硫酸ソーダハガラス及ビ製紙工業ニ多量ニ使用セラレル。

§ 8. 炭酸塩及重炭酸塩

1. 参 考 (次頁)
2. 炭酸ソーダ Na₂CO₃ + 10H₂O

Sodium carbonate, Soda, sodium carbonate

[存在]

炭酸ソーダハ屢々天然ニ産出スル、之ヲ天然ソーダト稱シ、アフリカ其他
世界各所ニ産出スル。

無水物トシテハ火山噴出物ノ内ニ見出サレ1水化物トシテハ、ハンガリー、
アフリカ、アラビア、印度、カリフォルニア、メキシコ等ノ地表ニ析出シ
(Thermonatrite) 又10水化物トシテハ所謂ソーダ湖ノ水ヨリ冬期析出
スル。又 Na₂CO₃·NaHCO₃·2H₂O ハトロナ (Trona) ト呼ビヤハリ各
地ノソーダ湖カラ析出スルガ、アフリカハ有名デアル。

名称	分子式	状態	比重	融点	製法	性質
炭酸リチウム (Lithium carbonate)	Li_2CO_3	単斜晶系 プリズム	2.11	732°	Li塩ト可溶性炭酸 塩同ノ複分解	他ノ炭酸アルカリト異ナル強弱 度小、常温テ100g H_2O ハ 0.8gヲ溶解カス、濃液アルカリ 性、1500°以上テ Li_2O ト CO_2 トニ分解、強ニ紅色ニ染マ ル
炭酸ソーダ (Sod. carbonate)	Na_2CO_3 水化物 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ " $7\text{H}_2\text{O}$ " $10\text{H}_2\text{O}$	無色單斜晶系 無色柱状結晶 透明 單斜晶系板状	2.533 (無水物)	860° (無水物)		
重炭酸曹達 (Sod. carbonate)	NaHCO_3	單斜晶系 プリズム	2.16	100°以上テ Na_2CO_3 ト CO_2 トニ完全分解		
炭酸加里 (Potassium carbonate)	K_2CO_3	微細結晶 片状	2.428	895°	陸生植物ノ灰カラ 水ヲ抽出スル Na_2CO_3 ト同様に ルブチオン法等	極メテ水ニ易溶、即チ100g H_2O ハ105°C、111.6/25°、 121/50°、156/100°ヲ溶解カス 化学的ニハ Na_2CO_3 ト同様
重炭酸加里 (Pot. bicarbonate)	KHCO_3	單斜晶系 プリズム	2.153	160°以上テ K_2CO_3 ト CO_2 トニ完 全分解	KHCO_3 ノ飽和液 濃ニ固體ノ CaCO_3 ヲ加ハル KHSC_4 ト CaCO_3 ニ KHCO_3 ト CaSO_4	水ニ極メテ易溶、故ニソル ブチオン法ヲ製造ニ適セズ、 化学的ニハ NaHCO_3 ト同 様

天然ソーダノ成因ニツイテハ

1. Na 硫酸塩ノ CO_2 ニヨル風化作用
2. NaCl ト CaCO_3 又ハ MgCO_3 トノ尙ノ複分解
3. Na_2SO_4 ト CaCO_3 トノ複分解
4. 其他

ガアル。

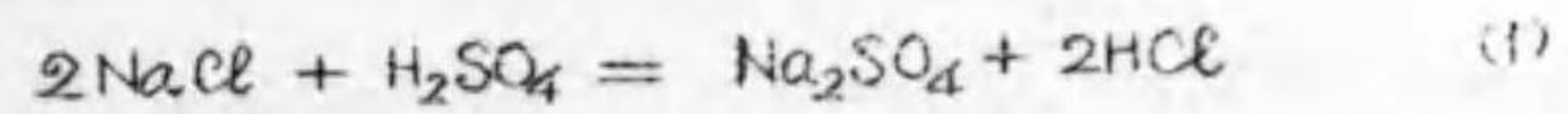
Na_2CO_3 ハ海草ノ灰ニ含マレ、 K_2CO_3 ハ陸上植物ノ灰ニ含マレテ居ル。
 K_2CO_3 ハ化学工業上ノ用途ハ少イガ Na_2CO_3 ハ最も重要ナ藥品ノ一ツデア
リテ大規模ニ次ノ如キ方法ヲ製造サレル。

【製法】

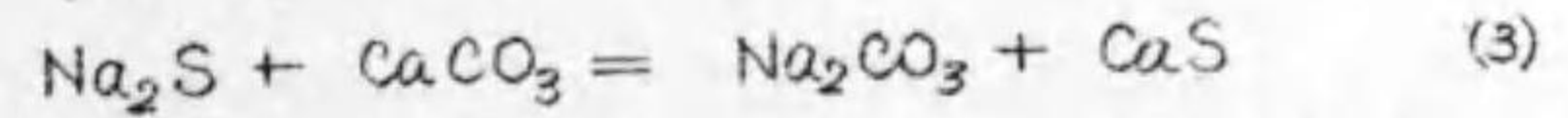
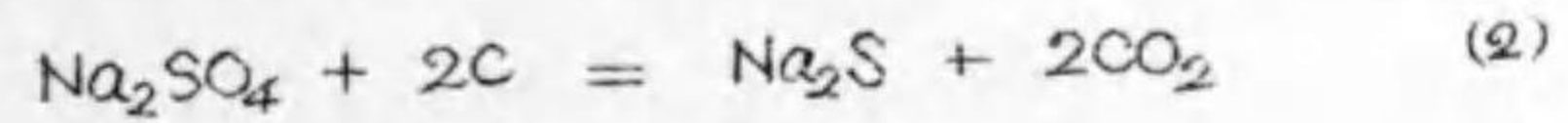
(1) ルブラン法 (Le Blanc 法) (1794)

フランス革命ノ際フランスハエジプトヨリソーダノ輸入ガ杜絶シタタメ
ソーダノ缺乏ニ因ツテ食塩ヨリ作ル方法ヲ懸賞募集シ、特選シタ方法デア
ルガ、不純ナ製品シカ得ラレナイ缺點ガアルノデ、今日デハ殆ド用ヒ
ラレナイ。

食塩ニ硫酸ヲ作用セシメテ先ヅ Na_2SO_4 (Salt cake) ヲ作ル、HCl
ハ硫酸トスル。



次ニ Na_2SO_4 ヲ大豆大ニ碎イタ石灰石及石炭ト混ジ大ナル廻転炉中デ
加熱スレバ次ノ反応ヲ起ス。



此反応混合物ハ工業上 black ash ト呼ブ黒色デ悪臭アル粉末デア
ル、之ヲ水デ抽出シテ蒸発スレバ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ガ大ナル結晶トシテ
析出スル。

(2) ソルヴェー法 (Solway 法) アンモニアソーダ法 (1838)

製品ハ純粋ナモノガ得ラレルガ、 NH_3 ヲ使フノデ、英國デ石炭乾溜工業

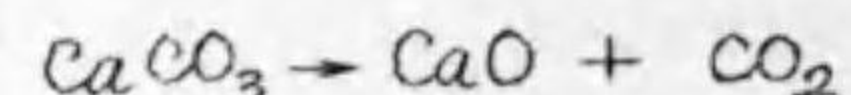
が發達スル迄ハ(1860)利用セラレナカッタ。

食塩ヲアンモニア水ニ飽和シテ巨大ナル塔ノ上部ヨリ落シ塔ノ下部カラ CO₂ヲ圧入シテ反応セシメル。

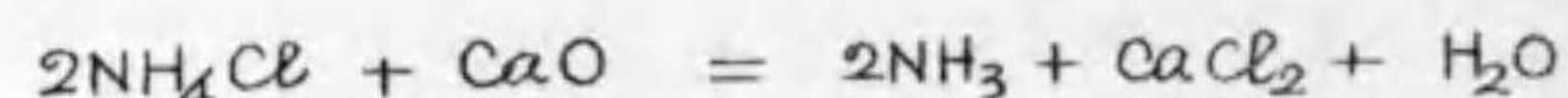
此反応ハ結局重碳酸アンモニウム NaCl トノ反応デ、コノニ存スル Na⁺, Cl⁻, NH₄⁺ 及ビ HCO₃⁻ ノ4種ノイオンニ於テ Na⁺ト HCO₃⁻ トノ溶解積ガ小サイタメ NaHCO₃ が析出シテクル。



之ニ用フル CO₂ ガスハ石灰石ヲ煖焼シテ發生セシメル。



又上記反応ニヨツテ生ジタ NH₄Cl ニコノ CaO ヲ作用セシメテ NH₃ヲ發生セシメテ之ヲ利用スル



茲ニ生ズル CaCl₂ 溶液ハ蒸發スル。

斯様ニシテ生ジタ NaHCO₃ ヲ 300° 以上デ煖焼スレバ CO₂ヲ失ツテ Na₂CO₃ニナル。之ヲソーダ灰ト稱シ 98.5-99.0%、Na₂CO₃ ト少量ノ NaCl ヲ含ム。ソーダ灰ハガラス工業ニ用ヒラル。

ソルヴェー法ハ析出スル NaHCO₃ が純粋ナコト、作業ガ比較的簡單デ且ツ工場ニ比較的大地域ヲ要シナイタメ近來多大ノ發達ヲ遂ゲタ。

(3) 電解法

食塩水ヲ電解シ、陰極槽ニ出ルル苛性ソーダ溶液ニ炭酸ガスを通ジテ作ル。



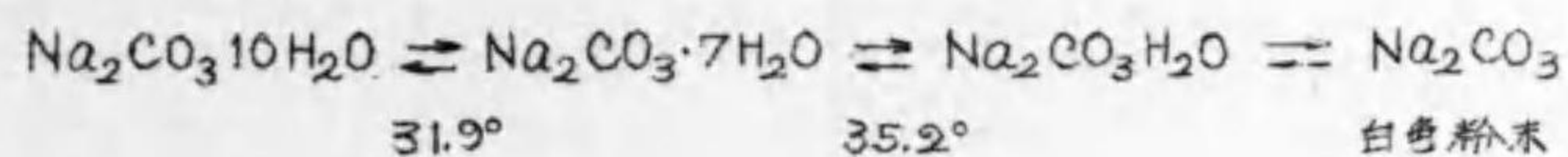
炭酸ガスハ前ト全シク石灰石ヨリ作り生石灰ハ Ca(OH)₂ ニシテ陽極槽カラ發生スル塩素ガスヲ反応サセテ漂白粉ノ如キ重要ナル副産物ヲ作ル。

[性質]

炭酸ソーダハ頗ル安定ナ物質デ、融点以上ニ熱シテモ CO₂ヲ放タナイ、普通ノ品ハ Na₂CO₃ + 10H₂O デアツテ無色ノ大キナ結晶デアル。(粗製品

ハ俗ニ洗濯ソーダ washing soda ト呼バレル)空氣中デハ瓦化シテ水分ヲ失ヒ水化物 Na₂CO₃ + H₂O ニナルノデ白色ノ粉末ニナル。一方既水炭酸ソーダハ逆ニ空中ヨリ水ヲトツテ水化物ニナル。

加熱スレバ 60°ニテ結晶水ニ溶解シ更ニ加熱スレバ結晶水ヲ失ツテ脱水炭酸ソーダニナリ 852°デ熔融スル。融点以上デ永ク熱スレバ多少 CO₂ヲ失ヒ酸化物ニナル傾向ガアル



炭酸ソーダノ溶解度表 (Na₂CO₃ノ重量%ニテ表ハス)

温度	0	10	20	31.9	35.2	40	50	70	80
溶解度	6.63	11.2	17.8	31.5	33.8	33.2	32.2	31.4	31.1
固相	Na ₂ CO ₃ + 10H ₂ O			Na ₂ CO ₃ + 7H ₂ O		Na ₂ CO ₃ + H ₂ O			

水ニヨクトケルガ、水溶液ハ加水分解ノタメアルカリ性ヲ呈スル。



3. 炭酸カリ K₂CO₃

Kalium carbonat, Pottasche Pottassium carbonate

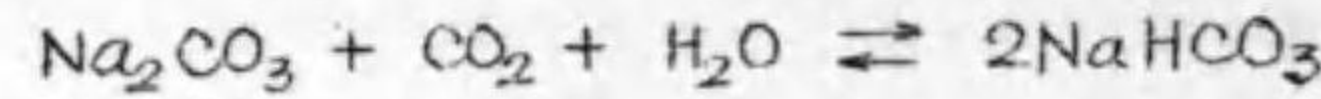
KHCO₃ハ溶解度が大キイカラ、ソルヴェー法ハ使ヘナイ。従ツテルブロン法ニヨルカ、又ハ KClノ溶液ヘ MgCO₃ヲ加ヘ大レニ炭酸ガスを通シテ作ル。約 890°ニテ熔融スル白色ノ結晶デアル。

(註) 植物中ノカリウムハ主トシテ、糖酸、酒石酸ノ如キ有機酸ノ塩トシテ含マレルカラ、陸上植物ノ灰ハ炭酸カリヲ含ム。従ツテ之カラトル方法モアル。

4. 重碳酸ソーダ 重曹 NaHCO₃

Natriumbicarbonat, sodiumbicarbonate

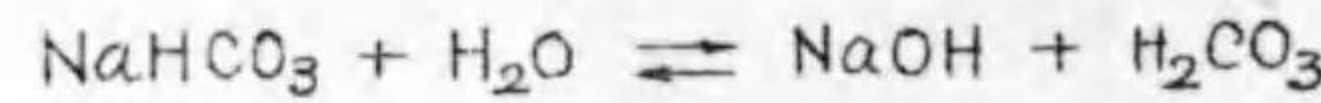
炭酸ソーダ製造ノ中間体トシテ得ラレル。又炭酸ソーダノ濃厚溶液ニ炭酸ガスを飽和スレバ中性塩ヨリハ溶解度ガ小サイカラ沈澱シテ来ル



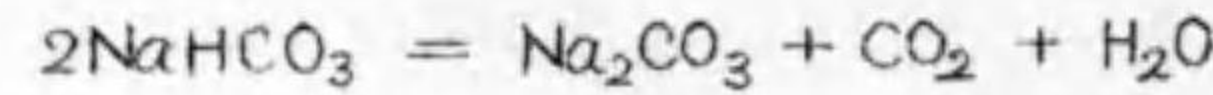
溶解度

Table with 7 columns: Temperature (0, 10, 20, 30, 40, 50, 60) and NaHCO3 solubility values (6.45, 7.58, 8.76, 9.96, 11.27, 12.67, 14.09).

水溶液ハ加水分解ヲ受ケテ弱イアルカリ性ヲ示ス。



水溶液ヲ60°以上ニ加熱スレバ、全部炭酸塩ニ変ル、固体ノマ、加熱シテモ同様ニ炭酸塩ニナル。



5. 重炭酸カリ Kalium bicarbonat KHCO3

NaHCO3 ト同様ノ方法デ作ル。

6. 炭酸アンモン及重炭酸アンモン

医薬品及ピパン製造ノ目的ニ使用セラレル市販ノ炭酸アンモンハ中性塩 (NH4)2CO3 デハナクテ、複雑ナ構造ノ白色結晶性ノ粉末デアツテ強イアンモンニア臭ヲ有シ主成分ハ NH4HCO3 トカルバミン酸アンモン CO(NH2)ONH4 トノ複塩デアル。

昔ハ動物ノ角、革屑等ヲ乾溜シテ作ツタカラ鹿角塩 Hirschhornsalz ト称シテ居タ。現在ハ塩化アンモン又ハ硫酸アンモント炭酸カルシウム及ビ木炭末トヲレトルトニ入レ、適度ニ熟灼シテ昇華サセラ作ル。

§9. 其他ノアルカリ塩

1. 磷酸ソーダ Natriumphosphat Na2HPO4 + 12H2O

磷酸ハ三塩基性酸デアルカラ三種ノ塩類ガ知らレテ居ルガ最も利用セラレ

ルノハ第一塩デアツテ、之ヲ単ニ磷酸ソーダト呼ブ、黄色ノ結晶デアツテ乾燥氣中デハ風化スル、ソノ水溶液ハ加水分解シテ微弱ナルアルカリ性ヲ呈スル。

2. ソノ他ノアルカリ塩

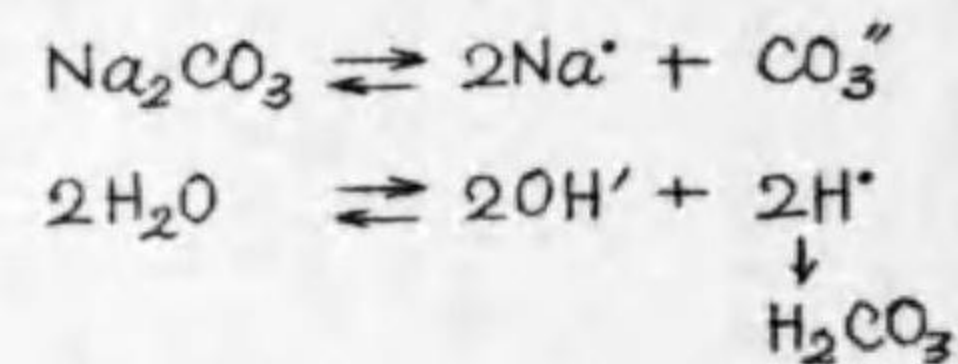
参考

Large reference table with 6 columns: Name, Molecular Formula, Appearance, Specific Gravity, Preparation Method, and Properties/Uses. Rows include Sodium Thiosulfate, Sodium Borate, Sodium Metasilicate, Potassium Cyanide, and Potassium Rhodanide.

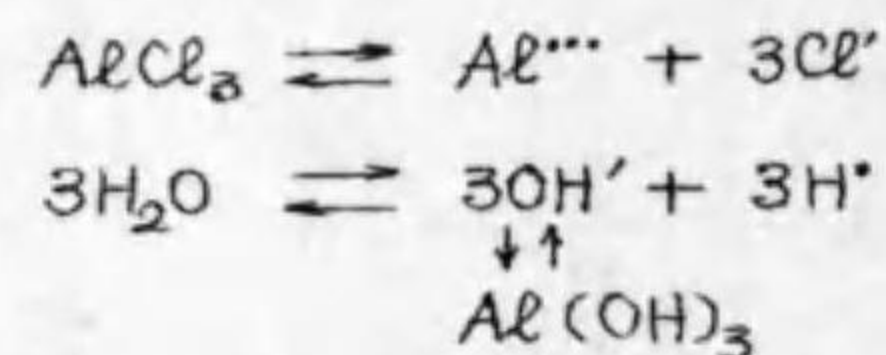
§.10. 塩ノ加水分解

食塩、硫酸カリ等ノ如ク、強酸ト強塩基カラ成ル中性塩ノ水溶液ハ中性デアリガ、炭酸ソーダノ如ク、塩ヲ構成セル酸ト塩基トニ強弱ノ差ガアル場合ハ、加水分解 *Hydrolyse hydrolysis* ヲシテ中性塩ガ必ズシモ中性ニナラナイ。コレハ電離度(電離恒数)ニ大小ノ差ガアルコトニ基因スル。

a) 強塩基ト弱酸カラ成ル塩ハ加水分解ノ結果アルカリ性ヲ示ス。



b) 強酸ト弱塩基カラ成ル塩ハ加水分解ノ結果酸性ヲ示ス。



c) 弱酸ト強塩基カラ成ル塩ハ加水分解シテ出来ル、酸ト塩基トガ同ニ強サノ場合ハ中性ヲ示シ、酸ガ強い場合ハ酸性、塩基ガ強い場合ハアルカリ性ヲ示ス。



第二十章 アルカリ土類金属及ベリリウム族金属(I)

アルカリ土類金属及ソノ化合物

§.1. 通説

週期律表中第二属ニ位置スル相互ノ化学的類似ノ殊ニ著シイアルカリ土類 Ca , Sr , Ba ト Be , Mg , Zn , Cd , Hg トヲコハニ記載スル。Ra ハ放射性元素ニ分類スル。

週期律表中第二属ノ金属元素ハ Hg ヲ除イテハ何レモ最密ニ二價トシテ作

用シ、大体ニ於テ化学作用ハ互ニ類似スルガ、ベリリウム族トアルカリ土類トノ著シイ相違ハ第一ニ前者ハ塩基性が遙カニ弱イコト、第二ニ両族ノ化合物ノ溶解度ニ差異ノアルコト、第三ニアルカリ土類ハ顯著ナル焰色反応ヲ示スモベリリウム族金属ガ此現象ヲ示サナイコト等デアル。

只 Be ハ独リ其族ノ Mg 以下ノモノト稍異ナル性質ヲ示シ、アルカリ溶液ニ溶ケ易イ点 Al ニ類似シテキル。又 Hg ハ酸化セラレ難ク化学的性質ハ貴金属ニ類スル。

§.2 アルカリ土類金属

1. アルカリ土族ト土族(Al族)トノ中間ノ第二属元素デアツテ、アルカリ土ト称セラル。常ニ二價元素トシテ作用シ互ニ極メテ類似ス。水酸化物ハ、アルカリ金属ニ次グ強塩基デアツテ、ソノ塩基性及溶解度ハ原子量ノ増スニ従ツテ増大ス。塩化物、硝酸塩ハ水ニ極メテ易溶デアリガ、炭酸塩、硫酸塩、磷酸塩、硫酸塩等ハ水ニ難溶デアル。

一般ノ化学作用ハ原子量ノ増加ト共ニ激シクナル。著シイ焰色及反応ヲ示ス

(註) (1) 昔ハ金属ノ酸化物ヲ土、*Erd, earth* ト呼ンデ居タ、依テ CaO , SrO , BaO , MgO モ土デアリガ、アルカリ性ヲ示スノデ、アルカリ土 *Erdalkali, alkaline earth* ト呼バレタ。

(2) Be , Mg ハ化学的ニハアルカリ土トノ類似性ガ明カデナイカラ從來カラ Zn , Cd ト同族ニシテベリリウム族ト云ツテ居ルガ、最近ハ Be , Mg ハアルカリ土類ハ入レル人デアル。

(3) 1808年 *Davy* ハ電解ニ依テ Ca , Sr , Ba , Mg ノ四金属ヲ始メテ遊離シタ。

2. 参考 (次頁)

3.

[製法, 冶金]

アルカリ土類金属ハ皆1808年 *Davy* ニ依テソノ熔融塩ノ電解ニヨリ得ラ

元素名	記号	原子番号	原子量	結晶系	比重	色	融点	沸点
カルシウム	Ca	20	40.08	正方晶系	1.54	銀白色	851°	1439°
ストロンチウム	Sr	38	87.63	〃	2.50	〃	771°	1366°
バリウム	Ba	56	137.36	〃	3.74	〃	704°	1537°

硬度	焰色	介 称
1.5	橙	硫酸塩トシテ沈澱
1.8	紅	〃
2.0	黄緑	硫酸塩トシテ沈澱

レタガ、勿論不純ナモノデアッタ。元素 Ca, Sr, Ba ハ何レモ金属トシテ工業的応用ノ乏シコト且ツソノ冶金ガ相当ニ困難ナコトノタメ比較的近年迄純粋ナモノガ得ラレテナカッタ。今日デハコノ3種ノ金属ハ、何レモ大同小異ノ方法ヲ製セラレ。

[性質]

アルカリ土類ノ3種ノ金属元素ハ三ツ組元素ノ典型的ノモノデソノ化学的性質ハ互ニ酷似シテ居レ
 原子價2價。ソノ酸化物、水酸化物ハ可成リ水ニトケ水溶液ハ相当強イ塩基性ヲ示シ、塩化物、臭化物、沃化物、硝酸塩等ハ極メテ水ニ溶ケ易ク、弗化物、硫酸塩、炭酸塩、碳酸塩等ハ殆ンド水ニ溶ケナイ。又金属トシテヨク O₂, N₂, H₂, C, CO₂, SO₂, C₂H₂, H₂O ト直接化合スル。

§3 アルカリ土金属各論

1. カルシウム Calcium, Calcium, Calcium

[概見、存在]

炭酸塩ナル大理石ヤ石灰石又ハ硫酸塩ノ石膏等ハ古代カラ知ラレ、炭酸塩ヲ焼イテ得ラレル生石灰ト共ニ建築材料トシテ利用セラレタガソノ金属

ハ漸ク1808年ニ至リ Davy ニヨツテ煉融塩ノ電解ヲ遊離セラレタ。主ナ鉍石ハ炭酸塩ヲ主トシ方解石、大理石、石灰石、霏石、白堊(CaCO₃) 其他石膏(CaSO₄·2H₂O) 螢石(CaF₂) 等デアツテ、尚珪酸塩等トシテ岩石ノ成分ヲナシ又 CaCl₂ トシテ海水及ビ鉍水中ニ含マレ、地殻ノ約3.5%ヲ占メル。

尚生物ニモ必須ノ成分ナル。又骨骸ハ主トシテ燐酸カルシウムヨリ成ル。

[製法、性質]

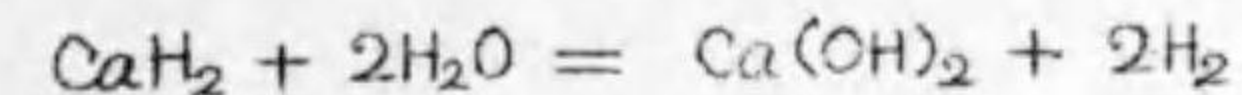
CaCl₂ 100量ト、CaF₂ 16.5量トノ混合物ヲ鉄製若クハ石墨ノ坩堝ヲ燃融シ、坩堝ヲ陽極トシ鉄棒ヲ陰極トシテ電解スル(CaCl₂ノ融点774° 上記ノ混合物融点660°)

銀白色ノ金属デアツテ乾燥セル水素気流中デ400~500°ニ加熱スレバ白色ノ水素化カルシウム CaH₂ ガ得ラレル。

空气中デ加熱スレバ、燃エテ CaO ト Ca₃N₂ トニナル。水ハ常温デハ徐々ニ高温デハ激シク反応スル。



(註) 水素化カルシウム Calciumhydrid ハ水ト働ケバ多量ノ水素ヲ発生スルカラ尙易水素発生剤トシテ使ハレル場合ガアレ。



2. ストロンチウム Sr

Strontium, strontium, Strontium

[存在、概見]

スコットランドノ Strontian ヨリ産スル一鉍石ガ重晶石ト類似シナガラ種々異ナル性質ヲ示スコトガホリ、之ガ一新元素ノ塩デアルト考ハラレ(1790年) ヤガテ1808年遊離サレタ。

天然ニ於ケル存在ハ Ca ヨリモ逸カニルナイ。主ナストロンチウム鉍ハ(SrCO₃) 天青石(SrSO₄)デアル。

[性質]

Caと同様ノ方法ヲ得ラレル。Caヨリモ軟イ銀白色ノ金屬デアツテ、
化学性ハCaニ類似シテキル。

3. バリウム Ba

Barium, barium, Barium

[存在]

重晶石 (*Baryte*, $BaSO_4$) ハ其ノ比重ノ大ナルコトカラ古クヨリ人ノ
注意ヲ惹イテ居タガ、1774年ニシェーレハ之ガCaト異ナル金屬ノ性
テアルコトヲ確メ、コノ金屬ヲバリウムト命名シタ。金屬ハマハリ
*Bary*ニヨリ1808年ニ遊離セラレタ。天然ニ於ケル存在ハSrト同
ジ程度デアル。

主ナ鉱石ハ、重晶石 $BaSO_4$ 、毒重石 $BaCO_3$ デアル。

[製法]

熔融塩ノ電解ハ困難デアルカラ、 $BaCl_2$ ノ飽和溶液ヲ水銀陰極ヲ用ヒ
テ電解シ、一度アマルガムヲ得、水銀ヲ蒸溜シテBaヲ残ス。

或ハ酸化物ヲAl又ハSiニテ還元スル。



[性質]

鉛ノ如キ軟カサヲ持ツタ銀白色ノ金屬デアツテ、同族中陽性が最も強イ
カラ空氣中デハ直チニ酸化セラレ、又水ヲ激シク分解スル。



Ba^{++} ハ生物ニハ有毒デアル。

§.4. アルカリ土類金屬ノ酸化物、過酸化物及ヒ水酸化物

1. 酸化物ヲ酸素中又ハ空氣中デ高熱スレバ過酸化物ヲ得ラレル。酸化物ハ
水ト働イテ水酸化物ニナリ、カナリ強イアルカリ性ヲ表ハス。

水酸化物ノ溶解度及ヒ塩基性ハ $Ba \rightarrow Sr \rightarrow Ca$ ノ順ニ弱クナル

溶解度表 (溶液100g中ノ酸化物ノ量)

	0°	20°	30°	50°	80°
$Ca(OH)_2$	0.131	0.118	0.109	0.092	0.066
$Sr(OH)_2 + 8H_2O$	0.35	0.69	1.00	2.13	6.57
$Ba(OH)_2 + 8H_2O$	1.48	3.36	4.75	10.5	(78°) 48.65

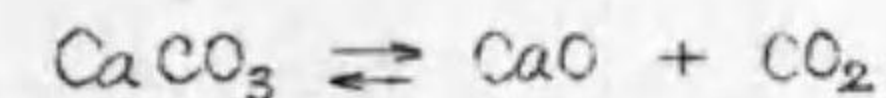
(註) 溶解度ハ100gノ溶液ニ含マレル溶質量ヲ酸化物ノ形テ計算シテキ
ル。

2. 参考 (次頁ニアリ)

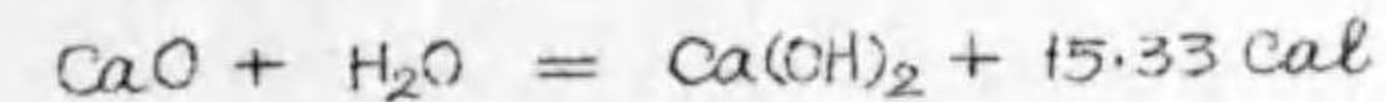
3. 酸化カルシウム 生石灰 CaO

Calcium oxyd, calcium oxide, Calcaria usta.

一般ニ生石灰 *Atzkalk, quick lime*ト呼バレル。炭酸塩(石灰石、
大理石等)ヲ熱灼シテ作ル。



水ヲ注ゲバ普ク急シテ激シク反応シテ消石灰 $Ca(OH)_2$ ニナル。コノ反応
ヲ消和 *Löschen, slaking*ト云フ。



[苛性石灰 *Natronkalk, soda lime*]

之ハNaOHト生石灰トノ混合物デアツテ炭酸ガスノ除去、吸収及ヒ各種ガ
スノ乾燥ニ用ヒル。

4. 水酸化カルシウム、消石灰 $Ca(OH)_2$

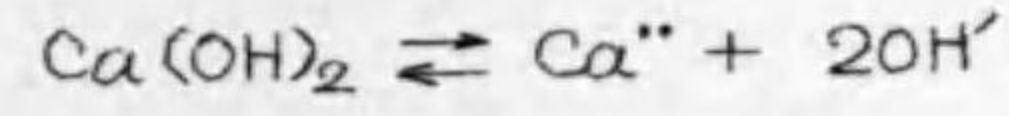
Calcium hydroxyd, calcium hydroxide

生石灰ニ少量ノ水ヲ作用セセテ作ル。

消和ニ依テ作ラレルカラ一般ニハ消石灰 *gelöschter Kalk, slaked
lime*ト呼バレル。

分子式	状態	比重	溶解度 (100g, H ₂ O中ノ量)	生成熱	性質	製法
CaO	無晶形白色粉末	3.3	—	152.1	融点 2572°, 熱ヲ發シテ水ト作用シCa(OH) ₂ トナル之ヲ消化(Slaking)ト云フ。熱ヲ 2CaO → 2CaO + O ₂ ; CaO ₂ · 2H ₂ O, CaO ₂ · 2H ₂ O 等ガ知ラレテ居ル。	Caトト直接結合 Ca(OH) ₂ , Ca(NO ₃) ₂ , CaCO ₃ , CaC ₂ O ₄ 等ガ灼熱
CaO ₂	同上		難溶	157.4		石灰水 = H ₂ O ₂ / 作用ヲ光ツCaO ₂ · 8H ₂ Oヲ生ジ之ヲ130°ニ照シテ脱水
Ca(OH) ₂	無晶形白色粉末或ハ六方晶系結晶	無晶 2.08 結晶 2.24	0.185/0°, 0.165/20°, 0.141/40°, 0.116/60°, 0.077/100°	Ca + O ₂ + H ₂ 236 CaO + H ₂ O 15.5	Ca(OH) ₂ · H ₂ O ガアル水溶液ハ中位ノ鹼基, モルタルセメントノ主要成分	CaOトH ₂ O(中和) CaO + H ₂ O = Ca(OH) ₂
SrO	無晶形白色粉末	3.9~4.6	—	142.2	CaOニ類似	Sr(OH) ₂ 或ハSrCO ₃ ヲ灼熱
SrO ₂	同上	1.95 (8H ₂ O)	難溶	152.1	CaO ₂ ニ類似	CaO ₂ ト同様, 但シ8H ₂ Oハ100°ニ脱水
Sr(OH) ₂	同上	3.625	8H ₂ Oトシテ 1.65/0°, 3.74/20°, 3.80/40°, 7.77/60°, 47.7/100°	Sr + O ₂ + H ₂ 227.5 SrO + H ₂ O 19.8	Sr(OH) ₂ · H ₂ O 及 Sr(OH) ₂ · 8H ₂ O ガアル。鹼基ト結合シテCaH ₂ O ₁₁ · 2SrOヲ生ジ之ガ難基, 層, 砂, 糖, 介殼ニ属シラレル。	Ca(OH) ₂ ト同様
BaO	無晶形白色粉末或ハ六方晶系結晶	無晶, 5.72 六方, 5.32	—	133.4	CaOニ類似, 空氣中ニ於テ酸素中ニ熱スレバBaO ₂ ニナリ易イ。	Ba(NO ₃) ₂ 或ハBaCO ₃ ヲ灼熱(低温度ニ於テハBaO ₂ ヲ生ズ)
BaO ₂	無晶形白色粉末	5.43	水ニテ分解	144.2	BaO ₂ · 8H ₂ O 及 BaO ₂ · H ₂ O ₂ ガアル。酸ヲH ₂ O ₂ ヲ生ズル。	2BaO + O ₂ $\xrightleftharpoons[800^\circ]{500^\circ}$ 2BaO ₂ (空氣中)

白色ノ粉末デアツテ多量ノ水ト混和シタモノハ、白濁ノ乳狀液ニナルカラスヲ石灰乳 *Kalkmilch* ト云フ。中位ノアルカリ性ヲ示スカラ消毒等ノ目的ニ使用スル。



水ニ溶ケ難イガ、水溶液ハ石灰水 *Kalkwasser*, *lime water* ト云フ。

生石灰ノ保存ニハ密栓シテ濕氣並ビニ炭酸ガスヲ避ケナクテハナラス。

5. ポートランドセメント及ビモルタル。

セメントニハ數種類アルガ普通我々がセメントト呼ンデキルモノハ、ポートランドセメントデアル。

之ハ石灰石ト粘土ト(大約4:1ノ割合)ノ混合物ヲ巨大ナ迴轉炉中デ約1400°ニ煨焼シ生ズル球狀ノ小塊(*clinker* ト呼ブ)ヲ粉碎シタモノガセメントデアル之ヲ砂礫ト混ジ水ト捏ネルトヨク硬化スル。

礫ヲ加ヘタモノヲ特ニコンクリート(*concrete*)ト云フ、主成分ハアルミン酸カルシウムト珪酸カルシウムト生石灰デアル。

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	CuSO ₄
22.0	7.3	3.3	0.1	64.0	1.4	1.9

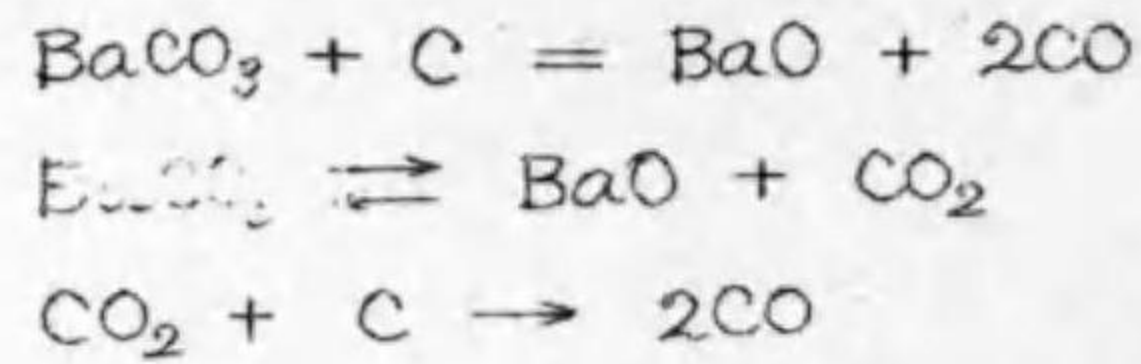
セメント硬化ノ現象ノ説明ハ未ダ決定的デナイガ、發熱現象ヲ伴ヒ、又多少容積ノ縮小ヲ見ルモノデアル。

尚、石灰石ノミヲ900°ニ煨焼シ生ズル生石灰ヲ消和シ消石灰トナシ、之ニ砂ヲ加ヘ、水ヲ混ジタルモノヲ *mortar* ト呼ビ空中ニ徐々ニ硬化スルノデ昔カラ建築材料トサレタ。

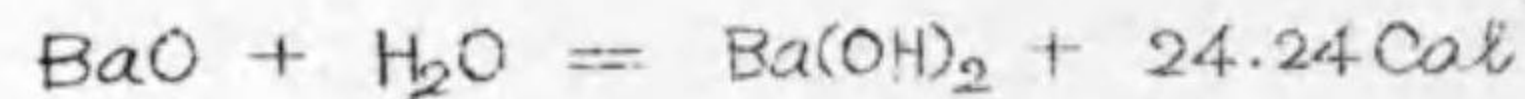
Ba(OH) ₂	8H ₂ Oトシテ 1.65/0°, 3.74/20°, 7.60/40°, 17.32/60°, 50.35/80°	Ba + O ₂ + H ₂ 219.1 BaO + H ₂ O 22.3	Ba(OH) ₂ · 16H ₂ O; 8H ₂ O; 3H ₂ O 及 H ₂ Oノ4種ノ水化物ガアル。水溶液ハ「バリタ水」(<i>Baryta water</i>)ト云ハレ酸ノ滴定ニ用ヒラレル。	Ca(OH) ₂ ト同様
---------------------	---	---	---	-------------------------

6. 酸化バリウム BaO *Bariumoxyd, Baryt*

BaハCaヨリモ金属性が強イカラ炭酸バリウムヨリ得ル法ハ1400°以上ニ加熱シナケレバナラナイ。然シ炭末ヲ加ヘテ加熱スレバ低温度ニテ円滑ニ作レル。



白色無定形ノ粉末デアツテ、水ト激シク反応シテ急激シテ水酸化バリウムニ変ズル

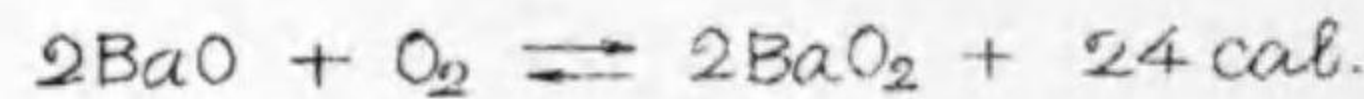


(註) 密閉シタ器中ニテ加熱シタ場合炭酸塩ノ分解ニヨツテ生ズル炭酸ガスノ圧力が760mmニナル温度ヲ示セバ次ノ如シ。コノ温度ノ高ク炭酸塩程分解シ難イノデアル。

	MgCO ₃	CaCO ₃	SrCO ₃	BaCO ₃
温度	230°	908°	1130°	1297°

7. 過酸化バリウム *Bariumperoxyd BaO₂*

BaO ヲ約2気圧ノ圧カヲ加ヘタ空氣中又ハ酸素中デ500~550°ニ加熱スレバ(700°以上) 及ツテ逆反応ヲ起シテ分解スル。



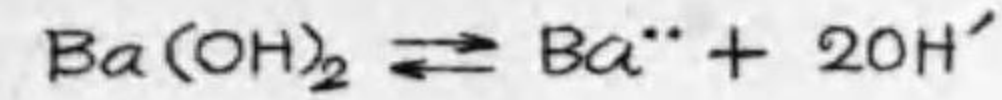
(註) 一般ニ過酸化化物ハ金属ガ陽性デアレバアル程作り易イ。アルカリ金属及Baハ加熱ノミニヨツテ作り得ルガCaハ作レナイ。

過酸化カルシウムハ石灰水ニ過酸化水素ヲ加ヘテCaO₂·8H₂Oトシテ沈澱サセテ作ル。

8. 水酸化バリウム Ba(OH)₂ + 8H₂O

Bariumhydroxyd, Barythydrat (獨)

水溶液ハ苛性アルカリニ近い強イ塩基性ヲ示ス、バリット水 *Baryt lösung, Baryta solution* ト称シテ分析化学等ニ利用スル。



§5. ハロゲン化物

1. 弗化物ハ不溶 (CaF₂ 天然ニハ螢石)

他ハ極メテ水ニ溶ケ易イ。

参考

	分子式	状態 (無水)	比重	水化物	溶解度 (100g H ₂ O 中ノg)	生成熱	性質	製法
塩化物	CaCl ₂	等軸晶系結晶	2.2	6H ₂ O 29.8°マテ	50.0/0°	190.3	融点802°, 極メテ吸水性。故ニ良好ナ乾燥劑, NH ₃ ヲ吸フテ [Ca(NH ₃) ₂]Cl ₂ トナル。水ト6H ₂ Oノ共融点-55° 故ニ起凍劑ニモナル。	CaO, Ca(OH) ₂ 或ハCaCO ₃ =HClノ作用
				4H ₂ O 43.8°マテ	74.5/20°			
				2H ₂ O 175.5°マテ H ₂ O 260°ヲ脱水	187/60° 159/100°			
物	SrCl ₂	同上	3.05	6H ₂ O 60°マテ	44.2/0°	197.7	融点872°, CaCl ₂ ト類似イ, NH ₃ ト [Sr(NH ₃) ₂]Cl ₂ ヲ作ル	同上
				2H ₂ O 100°ヲ脱水	53.9/20° 101.9/100°			
	BaCl ₂	同上	3.86	2H ₂ O 65°マテ	31.5/0°	196.9	融点965°, 水蒸氣ニヨリ加水分解 BaCl ₂ +H ₂ O =BaO+2HCl [Ba(NH ₃) ₂]Cl ₂ ヲ作ル	同上
				H ₂ O 100°ヲ脱水	36/20° 43.5/50° 59/100°			

§6 硝酸塩

参考

分子式	状態 (無水)	比重	水化物	溶解度	性質	製法
CaNO ₃	等軸晶系結晶	2.36	4H ₂ O (α) (單斜晶系) 融点42.7° " (β) (融点99.7°) 3H ₂ O (" 51.1°) 2H ₂ O (48.4°~51.3°)	50.3/0° 56.4/20° 78.2/55° 78.4/100°	融点561° 熱ニヨリ分解シテ N ₂ OトCaOトナル	鹽化物、硫酸塩、水酸化物等ヲ稀硝酸ニ溶カス
SrNO ₃	同上	2.986	4H ₂ O (單斜晶系) 32°以下ニ析出	30.1/0.5° 87.6/29.1° 93.9/61.3° 100.1/88.9°	融点570° Ca(NO ₃) ₂ ト類似イ、紅色ヲ呈スルハルカシ花火等ニ倍々等ニ用ヒラレ	同上

ツマキ

BaNO ₃	同上	3.244	4H ₂ O(単斜晶系) 0°以下ニ析出	5.04/0° 9.2/20° 20.3/60° 34.3/100°	融点 592° Ca(NO ₃) ₂ ト類似 火花ニ綠色ヲ共フ	同上
-------------------	----	-------	------------------------------------	---	--	----

§7. 硫酸塩

何レモ水ニ溶解シ難イノヲ矧石トシテ自然ニ産出スル。分析化学テハ

BaSO₄ノ難溶性ヲ利用シBa⁺⁺及ビSO₄⁻⁻ノ検出ヲ行フ。

分子式	状態	比重	水化物	溶解度	性質	製法
CaSO ₄	斜方晶系無色結晶	2.96	2H ₂ O 66°マデ 1/2H ₂ O(不安定)	0.19/0° 0.205/18° 0.214/41° 0.175/99°	焼石膏、頑鉄版	Ca塩ノ水溶液ニH ₂ SO ₄ 或ハSO ₄ 塩ヲ加フ。
SrSO ₄	同上	3.96	—	11.4mg/18°	融点 1580° 極メテ安定、融点ニテSO ₃ ヲ放ツ、天然ニ天青石トシテ産出	同上
BaSO ₄	同上	4.499	—	0.22mg/18°	天然ニ重晶石トシテ産出、極メテ安定、爲メ白色顔料トシテ用ヒラレル。	同上

1. 石膏及焼石膏 CaSO₄

Calciumsulfat (Plaster of Paris)

天然ニ産出スル単斜晶系結晶ノ石膏 (Gypsum) ハ 2水化物 CaSO₄・2H₂O デ、無水塩トシテハ硬石膏 (CaSO₄) ガアル。普通ノ石膏ヲ取ツテ之ヲ約 130° デ焼クト白色粗鬆ノ粉末ガ得ラレル。之ヲ焼石膏ト稱シテ水ト混和シ粥状ニシタモノハ短時間デ固化シ、其際多少ノ発熱ト容積増加トガアル。焼石膏ハ主トシテ半水化物 (CaSO₄・1/2H₂O) 又ハ 2CaSO₄+

H₂O) デアツテ、無水物モ少量アル。之ヲ水ト接触スルト漸次加水セシレテ何レモ CaSO₄・2H₂O ノ微細結晶トナリ比較的強固ト塊状ヲナシ、コノトキ容積ガ増加シテ之ト接触スル物体トヨク密着シテソノ極微ノ凹凸マデモ精確ニ再現セシメル、之ヲ石膏細工ト云フ。

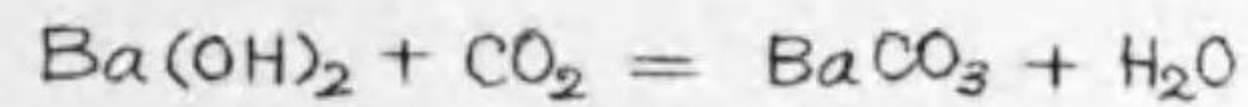
石膏ヲ 300° 以上ニ加熱シテ得ラレル無水物ハ水ヲ加ヘテモ固化シ難イガ 450° デ煅焼シタモノハ水ニヨツテ徐々ニ硬化スル別種ノ石膏トナル。

2. 硫酸バリウム Bariumsulfat BaSO₄

薬用ニレントゲン造影剤トシテ用フ。

§8. 炭酸塩及重炭酸塩

1. 何レモ水ニ難溶デアアルカラ水酸化物ヲ空氣中ニ放置スレバ CO₂ヲ吸収シテ炭酸塩ヲ沈澱スル。



コノ反応ハ CO₂ガスノ検出ニ利用スル。

炭酸塩ハ不溶デアアルガ、酸性炭酸塩 (重炭酸塩) ハ可溶性デアアル。

地下水ハ屢々コノ重炭酸カルシウムヲ含有シ岩石ノ隙ヨリ浸出スルトキ

CO₂ヲ失ツテ普通ノ CaCO₃ ニナル、洞窟内ノ鍾乳石、石筍等ハカクシテ生ズルデアアル。Sr、Baノ重炭酸塩モ同様デアアル。

分子式	状態	比重	水化物	性質	製法
CaCO ₃	六方晶系 (方解石) 斜方晶系 (霏石)	2.711 2.93	6H ₂ O 単斜晶系、0°デ CaCO ₃ ヲ沈澱セシメルト得ラレル、0°以上デ容積ニ6H ₂ Oヲ失フ。	常温下デハ方解石ノ方安定、-43°±5°以下ニテ霏石ニ安定、併シ変化速度小ナル爲メ霏石ハ方解石ト共存シ得、何レモ約 900°デ CO ₂ ヲ放ツテ CaOトナル。	Caイオント CO ₃ イオント相混ジテ沈澱セシムルカ CaOニCO ₂ ヲ吸収セシメル
SrCO ₃	斜方晶系無色結晶 (霏石ト同形)	3.70	—	熱分解ハ CaCO ₃ ヨリ困難、即チ約 1200°デ SrOトCO ₂ トニ完全解離	Srイオント CO ₃ イオントノ混合テ沈澱

BaCO ₃	同上	4.43	—	熱分解ハ更ニ困難トナリ1350°ニテ漸ク完全ニBaOトCO ₂ トニ分解	BaイオントCO ₃ イオンノ混合ヲ沈澱
1). 所謂沈降性炭酸カルシウムハ医薬、白色顔料トシテ古クカラ用ヒラレタ、白色顔料ノ胡粉ハ即チ之レテ尙貝殻ヲ焼イテモ作ラレル。					

溶解度表

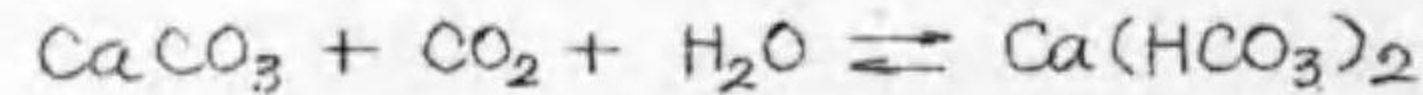
CaCO ₃ (18°)	SrCO ₃ (18°)	BaCO ₃ (25°)
0.0013	0.0011	0.0035

2. 炭酸カルシウム *calcium carbonat* CaCO₃

天然ニ氷洲石、方解石、霰石、大理石、石灰石、白堊等ノ形ヲ産出スル。炭酸カルシウムハ天然ニ最も多ク産スルCa鉱石デアツテ、結晶性ノモノニ種類アル。一ツハ方解石デアツテ六方晶系ヲ安定ナ形態デアル。氷洲石ハ純粋ナ方解石デアル他ハ斜方晶形ヲ霰石ガ之デアツテ不安定ナ形態デアツテ加熱スレバ六方晶形ニ変ハル。

石灰石ハ太古ニ海底ニ沈積セル炭酸カルシウムガ変ジタモノデアルカラ、多量ノ不純物ヲ含ムコノ石灰石ハ地熱ト高压ニヨツテ大理石ニ変ハル、從ツテ大理石ハ方解石ノ結晶ヲ主体トシテ居ル。

水ニ難溶デアルガ、炭酸水ニハ比較的ヨクトケル(常温ニテ飽和炭酸水ニ0.117g溶解スル)之ハ可溶性ノ重炭酸塩ヲ生ズルカラデアル。



Ca(HCO₃)₂ヲ溶解セル地下水ハ煮沸スレバCO₂ヲ失ツテCaCO₃ニ變ハリ沈澱スルカラ除去デキル、從ツテカ、ル地下水ヲ一時性硬水ト云フ。之ニ反シテCaSO₄、マグネシウム塩等ヲ含ム硬水ハ煮沸ニ依テ除去出来ナイカラ永久性硬水ト云フ。

医薬品トシテ使ハレル沈降炭酸石灰ハ大理石ト塩酸トカラ純粋ノ塩化カル

シウムヲ作リソノ溶液ニ炭酸アンモン又ハ炭酸ソーダ溶液ヲ加ヘ沈澱サセ



§.9. 硫化物

1. 参考

分子式	状態	比重	生成熱	性質	製法
CaS	等軸晶系無色結晶	2.8	Ca(固), S(固) 94.3 " , S(氣) 114.8	水ニ少シク溶ケ加水分解 2CaS + 2H ₂ O = Ca(SH) ₂ + Ca(OH) ₂	CaCO ₃ , CaSO ₄ 等ニ赤熱ニテSH ₂ ノ作用或ハCaSO ₄ ノC, S等ニヨル還元等
SrS	同上	3.7	Sr(固), S(固) 99.2 " , S(氣) 113.0	CaSト類似	同上
BaS	同上	4.25	Ba(固), S(固) 105.2	同上	同上

2. 燐光体

アルカリ土類ノ硫化物ニ種々ノ微量ノ金屬塩ヲ添加シテ灼熱融和シタモノハ燐光体ト稱セラレ之ヲ白光ニ曝シテ後暗所ニ持テ来セバ種々ノ燐光ヲ發スル、コノ各色ノ残光ノ持續時間ハ製法、物質等ニヨツテ一定シナイ。

(尚之ハ極微量ノ放射性物質ヲ加ヘレバ残光ヲ常時持續セシメ得ルヲ以テ夜光塗料トシテ時計ニヌル)

燐光ノ色 CaS-Mn 黄色, CaS-Ni 赤色

CaS-Cu 青色 BaS-Cu 橙色

§10. 磷酸塩

第一磷酸カルシウム *Primäres Calcium phosphat* $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

第二磷酸カルシウム *Sekundäres Calcium phosphat* CaHPO_4

第三磷酸カルシウム *Tertiäres Calcium phosphat* $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

天然ニ鉱物トシテ存在スル燐灰石ハ第三塩ガ主成分デアリ、天然ニハ尚不純ノ磷酸カルシウムヲ多量ニ産出スル、之ハ古代ノ爬虫類ノ遺骸又ハ海鳥ノ排泄物デアリ。

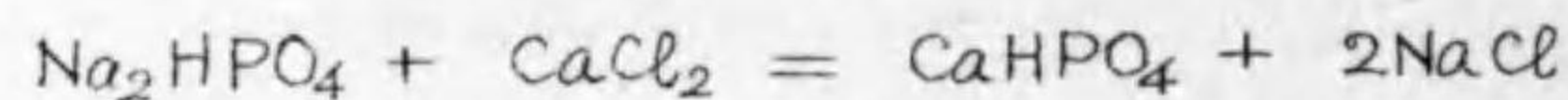
後者ヲブアノト云ヒ、何レモ肥料トシテ重要ナモノデアリ。又動物ノ滑膜歯牙ハ50~60% (灰ハ85%)ハ第三磷酸カルシウムデアリ。

人工的ニハアルカリノ第三磷酸塩ニ CaCl_2 等ヲ加ヘレバ沈澱トシテ得レ、之ヲ乾燥シテ焼ケバ融点 1670° ノ無晶形白色粉末トナル。

第三磷酸石灰 (天然産)ハ肥料トシテ用ヒラレルガ、之ハ不溶性デソノ効果ガオソイタメ、之ニ硫酸ヲ加ヘ可溶性ノ第一塩トナシ、之ト硫酸カルシウムトノ混合物ヲ過磷酸石灰ト称シ肥料ニスル、混合スルト反応熱ノタメ自ヲ乾燥シテ粉末トナルデアリ。



医薬品トシテ使ハレル沈澱磷酸石灰ハ第二塩 $\text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ デアツテ磷酸ソーダニ CaCl_2 溶液ヲ加ヘ沈澱サセル。



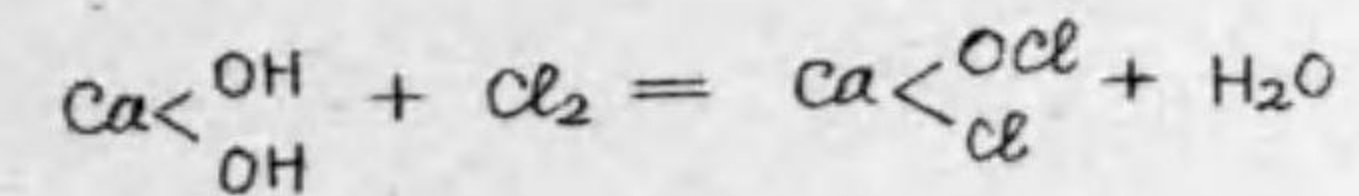
[次亜磷酸石灰 *Unterphosphoriges saures Calcium*
 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$

§11. 其ノ他ノ塩

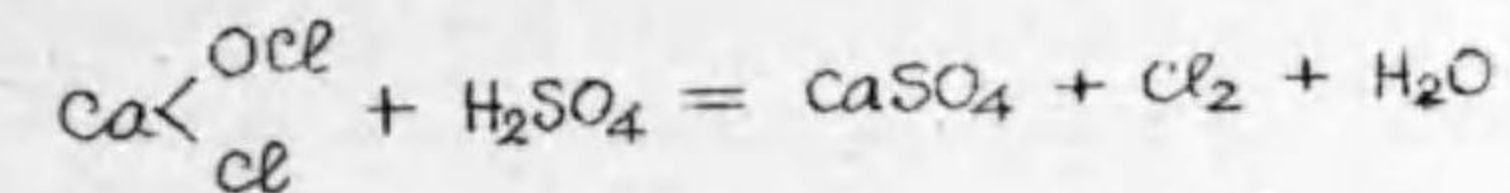
[漂白粉、晒粉、クロール石灰、クロールカルク]

Chlorkalk, bleaching powder

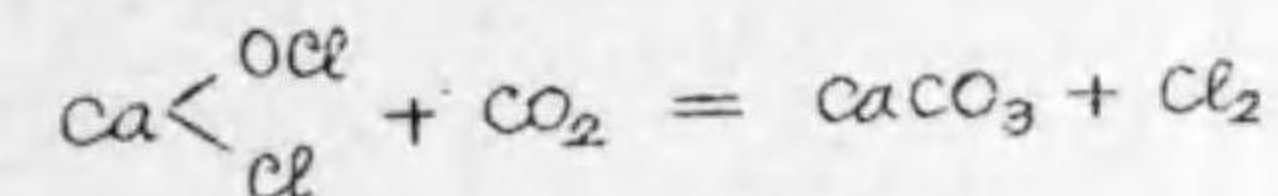
消石灰ニ塩素ガスヲ通ジテ作ル。



白色ノ粉末デアリ、水ニハ一部溶解シ、一部ハ不溶デアツテ、溶解セル部分ハ CaCl_2 ト $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ トノ混合物ノヤウナ性質ヲ示シ、不溶部分ハ、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ デアルカラ晒粉ニハ $\text{Ca} \begin{array}{l} \text{OCl} \\ \text{Cl} \end{array}$ ノ分子式ヲ其ヘル。酸ヲ作用サセレバ、塩素ヲ發生スルカラ漂白作用ヲ示ス。コノ塩素ヲ有効塩素ト称シ市販ノ苛性品ハ25%以上含ンデキル。



漂白粉ガ塩素臭ヲ有スルノハ炭酸ガスガ作用スルカラデアリ。



此ノ分解反応ハ Mn , Ni , Co 等ノ化合物ガ触媒トシテ働き促進サレルカラ之等ヲ含ム石灰カラ作ツタ晒粉ハ寢衾シテ居テモ、時日ヲ経レバ分解シテソノ効力ヲ減ズル。

第二十一章 アルカリ土類金属及ベリリウム族金属(II)

— ベリリウム族金属トソノ化合物

§1. ベリリウム族金属

1. 参考 (次頁ニアリ)

2. ベリリウム *Beryllium* Be

[参見]

1797年佛ノウオークロン (*Vauquelin*) ニヨツテ綠柱石 (*Beryl*) 及ビ碧玉 (*Emerald*) ノ内カラ分析ノ結果発見シタ、ソノ化学的性質ハ、アルミニウムニ似テキルガ明瞭ヲ作ラナイコトガ特異ノ性質トシテ注意ヲ惹イタ。

元素名	記号	原子番号	原子量	結晶格子	色	比重	硬度	融点	沸点	分析
ベリリウム	Be	4	9.02	六方晶系	灰白色	1.86	6~7	1278°	約 2970°	水酸化物トシテ沈澱、酸化物トシテ秤量、キナリザリンヲ用アル容量分析
マグネシウム	Mg	12	24.32	"	銀白色	1.74	2	650°	約 1100°	燐酸塩トシテ沈澱、Mg ₂ P ₂ O ₇ トシテ秤量
亜鉛	Zn	30	65.38	"	白色	7.12	2.5	419.5° (α点 175°、β点 300°) (変相点 α、β、γ、δ、ε、ζ、η、θ、ι、κ、λ、μ、ν、ξ、ο、π、ρ、σ、τ、υ、φ、χ、ψ、ω、α、β、γ、δ、ε、ζ、η、θ、ι、κ、λ、μ、ν、ξ、ο、π、ρ、σ、τ、υ、φ、χ、ψ、ω)	907°	ZnSトシテ沈澱、ZnOトシテ秤量
カドミウム	Cd	48	112.41	"	"	8.64	2	320.9° (α、β、γ、δ、ε、ζ、η、θ、ι、κ、λ、μ、ν、ξ、ο、π、ρ、σ、τ、υ、φ、χ、ψ、ω)	767°	CdSO ₄
水銀	Hg	80	200.61	"	銀白色	13.59 (0°)	-	-38.832°	356.9°	HgSトシテ沈澱

ソノ塩類が甘い味ノアルタメ、ウオークランハ *glucinium* (*glucus* ギリシヤ語甜味)ト命名シ *gl*ノ元素記号ヲ書クコトモアル。

[存在]

ベリリウムハ緑柱石 *Beryll* $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ 即チアルミニノ珪酸塩トシテウラル地方ニ産出スル。

又碧玉 *Emerald* ハ宝石デアル、組成ハ *Beryll* ト同ジイ、金緑玉 *Chrysoberyl* ハ *Alexandrit* トモ云ヒ $\text{Be}(\text{AlO}_2)_2$ ナル宝石デアル。

[冶金]

ベリリウムハ軽合金ノ成分トシテ重要サヲ増シツツアル。又之ニα線ヲ照射シテ中性子ヲ生ゼシメル等ノタメ近來用途が多クナツタ、古クハ其ノハロゲン化物ニ金屬アルカリヲ作用セシメテ得ゾレタガ、近時ハ專ラ熔融塩ノ電解ニ依テ、比較的安價ニ製造セラレル様ニナツタ。

[性質]

コノ族ノ金屬中 *Be* ハ両性的性質ヲ示ス点デ *Al* ニ類似シ、金屬 *Be* 及ソノ酸化物、水酸化物ハアルカリニ溶ケル。酸ニハ恐ケテ水素ヲ発生スル。



3. マグネシウム *Mg* *Magnesium, magnesium, Magnesium*

[発見]

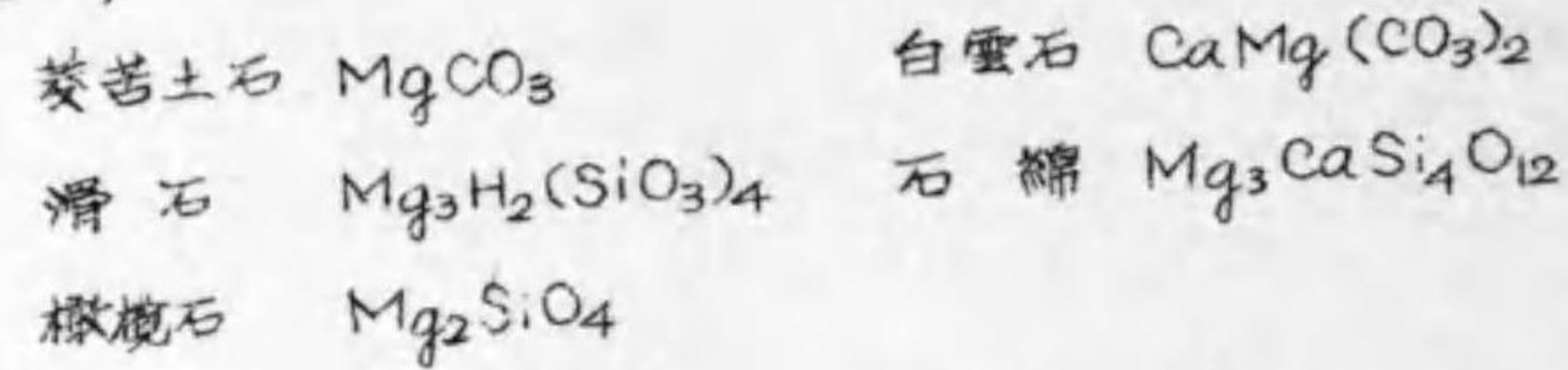
1695年ニ英國ノ醫師ガ、同國ノ *Epsom* ノ湖水ノ水ニ含有セラレル塩類ガ下劑トシテ効果アルコトヲ見出シ *Epsom salt* 又ハ *bitter salt* ト呼バレテエルク大陸ニモ知ラレルニ至ツタ。

又当時 *Magnesia alba* (*Magnesia* ハ小垂細虫ノ一都市)ト呼バレテ居タ白色ノ粉末ガ同様下劑トシテ知ラレテ居タガ、後ニ両者ガ同一金屬ノ化合物デアルコトガ知ラレルヤウニナツタ。

[存在]

マグネシウムハ古代大洋ノ乾燥シテ生シタ塩類トシテ $MgCl_2$, $MgSO_4$ 等可溶性塩モ岩塩鉱ニ出ル他、地殻ノ約 2.35% ヲ占メ珪酸塩トシテ岩石ノ成分ヲナシ、又炭酸塩モ出ル葉綠素ノ重要ナ成分デアリ。

主ナ鉱石ハ、



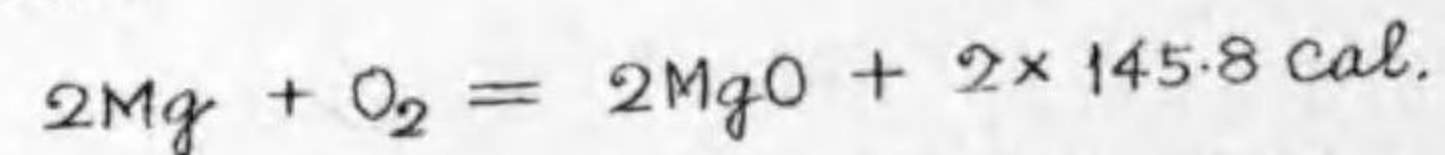
[冶金]

軽合金ノ主要ナ成分デアリ。

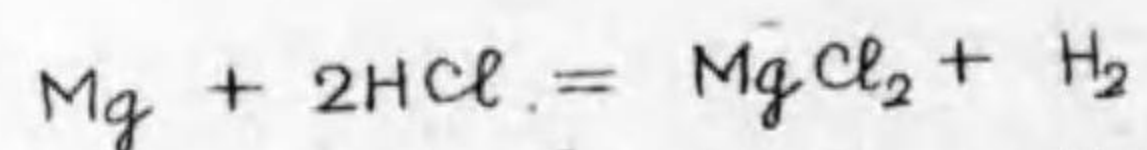
之ハ苦汁 ($MgCl_2$) 若クハ菱苦土鉱ヲ原料トシ、又岩塩鉱中ニアル、カルナリット $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ ヲ脱水シテ無水ノ $MgCl_2 \cdot KCl$ ヲ熔融シ之ヲ電解シテ製造スル、鉄製ノ電解槽中デ複塩化物ヲ熔融シ、電解槽ヲ陰極トシ、炭素棒ヲ陽極トシテ電解ヲ行フ。

[性質]

銀白色ノ金屬デアツテ濕ツタ空氣中デハ速カニ光沢ヲ失フ、約 800° ニ加熱スレバ盛ニ燃エテ白色光ヲ放ツ、之ハ酸化マグネシウムノ蒸スル光デアリガ、此ノ光線ハ紫外線ニ富ムカラ寫眞ニ利用スル (Mg 粉ト $KClO_3$ ノ混合物)



又 600° 以上デハ N ト直接化合シテ窒化物 (Mg_3N_2) ニナル水トハ蒸滯スレバ餘々ニ溶ケテ水素ヲ發生シ酸ニハ容易ニ溶ケテ盛ニ水素ヲ発生スル。



但シ、Be, Zn ト異ナリアルカリニハ溶解シナイ。

酸化セヨレ易ク、酸化物、水酸化物ハ殆ンド水ニ不溶テ其ノ塩基性ハ微

弱デアリ。

各種ノ塩類ハ水ニ可溶テヨク結晶スル、唯炭酸塩、磷酸塩ハ殆ンド不溶デアリ。

Mg ハ又ハロゲン化アルキル又ハハロゲン化アリルト作用シ、エーテルニ可溶ノ所謂グリニヤール試薬 $R \cdot MgX$ ヲ生ズ

4. 亜鉛 Zn Zink Zinc Zincum

[発見]

銅ト亜鉛ノ合金ナル真鍮ハ古代カラ知ラレテ居タガ、金屬亜鉛ハ17世紀頃始メテ東洋カラ西洋ヘ渡ツタ。

[存在]

硫化物トシテ鉱床ヲ形成ス、 ZnS 閃亜鉛鉱又菱亜鉛鉱 $ZnCO_3$ トシテ出ル。

[冶金]

主トシテ閃亜鉛鉱 (ZnS) ヲ原料トシ先ツ之ヲ煨焼シテ酸化亜鉛トシ之ヲ石炭或ハコークスト混ジ粘土製ノ狭長ナレトルトニ入レ、ソノ多数ヲ炉中ニ並置シテ高熱シテ還元スル。



金屬亜鉛ハ揮発性デアリカラ還元ガ殆ツタラレトルトノ頸部ニ連結シタ同ジク粘土製ノ受器中ニ凝縮スル、ソノ際若シ受器ノ温度ヲ亜鉛ノ熔解点以下ニ保テバ灰色ノ粉末狀ノ亜鉛 (5% 以上ノ酸化亜鉛ヲ含ム) ガ得ラレル。

之ハ亜鉛末 *Zinkstaub*, *Zincdust* ト称セヨレ還元劑トシテ利用セヨレル、通常ノ亜鉛ヲ得ルニハ、受器ノ温度ヲ融点以上ニ保ツ必要ガアル。

粗亜鉛ハ、鉛、Cd、砒素等ヲ含ムカラ再蒸溜ニ付スルカ又ハ一度硫酸ニトカシテカラ電解シテ精製スル。

尚実験室ニテ水素発生ノ目的ニ屢々使用セラレ、苔状亜鉛 *mossy zinc* ハ熔融セル亜鉛ヲ冷水中ニ注ギ入レテ作ル。

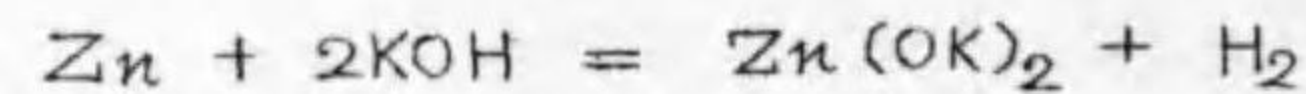
[性質]

青白色ノ結晶性金屬デアル。常温及ビ 205° 以上デハ脆イガ $100\sim 150^{\circ}$ デハ展性延性ヲ増シ加工シ易クナル。

酸化セラレ易ク、空氣中デ 600° 以上ニ高熱スレバ青白色ノ煙ヲ上ケテ燃エ、酸化物ニ變ハル。酸化物水酸化物ハ水ニハ殆ンド不溶デ、其ノ塩基性ハ微弱デアル。

水トハ灼熱スレバ漸クハタラク。乾燥シタ CO_2 ヲ含マナイ空氣中デハ安定デアルガ CO_2 ヲ含ム濕氣ヲ帯ビタ空中デハ犯サレテ塩基性炭酸亜鉛ガ出來ルガ、質ガ密ナタメニ内部迄銷ビナイデ済ム。

酸ニハ容易ニ作用シテ水素ヲ發生ス、又アルカリニモ溶ケテ (Mg トノ相違) 水素ヲ發生シ両性ヲ示ス。良好ノ還元劑デアル。



又直接ニハ窒素ト化合シテ (Mg トノ相違)

[用途]

亜鉛引鉄板 眞鍮、洋銀等ノ合金

5. カドミウム Cd *Cadmium, Cadmium*

[概見]

1817、ドイツノ *Strohmeyer* ハ白色顔料トシテ用ヒル亜鉛筆ガ煨燒スルト屢々黃褐色ヲ附スルコトニ注意ヲ惹カレタ、又亜鉛筆ヲ酸ニ溶カシテ H_2S ヲ通ジルト黃色ノ沈澱ヲ生ジタ、 ZnS ハ白デアルカラ、之ハ砒素ノ硫化物デアルト當時誤傳セラレ其ノタメ亜鉛筆ノ使用ガ一時減少シタ程デアツタガ、之ハ CdS (黃色) デアルコトガ分ツタ。

遂ニ之カラ一新金屬ヲ発見シ、亜鉛筆ガギリシヤ語デ *Cadmeia* ト呼バレル所カラ之ヲ *Cadmium* ト命名シタ。

[存在]

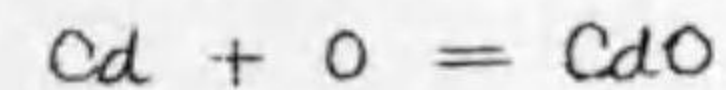
常ニ亜鉛鉱石ニ伴ハレ、独立ノ鉱石ハ稀デアル、即チ内亜鉛鉱中ニ CdS トシテ含まレテ居ル。

[冶金]

独立ニ冶金セラレルコトナク、之ガ亜鉛ヨリモ一層低沸点ノタメ亜鉛ノ冶金ニ際シ最初ニ蒸溜シテクル部分ニ濃縮サレテ居ル (約13%) 之ヲ更ニ分溜シテトル。

[性質]

白色ノ軟イ金屬デアツテ、金屬中水銀ニ次イテ揮散シ易イ、酸化セラレ易ク強熱スレバ褐色ノ煙ヲ上ケテ燃焼スル



Zn ニ類似シタ化学的性質ヲ示シ、ソノ酸化物、水酸化物ハ水ニ殆ンド不溶デ、ソノ塩基性ハ微弱デアル。酸ニハトケテ水素ヲ發生スルガ、 Zn ト異ナリアルカリノ過剰ニ溶解シナイ。塩類ハ大抵水ニ可溶デアレ。

6. 水銀 Hg *Quecksilber, mercury, Hydrargyrum*:
ラテン語ノ *hydro* ハ *Wasser*, *argyros* ハ *silber* (銀) ノ意デアル。

[概見]

水銀ノ硫化物ナル辰砂ハ古代カラ知ラレ、屢々紅色ノ顔料トシテ用ヒラレタガ、之カラ金屬水銀ノ得ラレルコトハ西曆紀元前300年頃始メテギリシヤニ於テ知ラレタ、ソシテ之ガ液体デアリ又ソノ金ヲトカス性質等ハ鍊金術家ニトツテ驚異ノ的デアツタ。

[存在]

辰砂 (HgS) ハ唯一ノ原料デアル、遊離狀ニ産スル場合モアルガ稀デアル。

[冶金]

辰砂ヲソノマ、又ハ生石灰或ハ磁性酸化鉄 Fe_3O_4 ト混シテ加熱スル

ト(400-600°)一度生ズベキ酸化物が、ソノ温度テハ更ニ分解スルヲ
 ×ニ直接ニ金属水銀ガ蒸溜シテクルカラ、之ヲ水冷法デ蒸溜セシメル。



[性質]

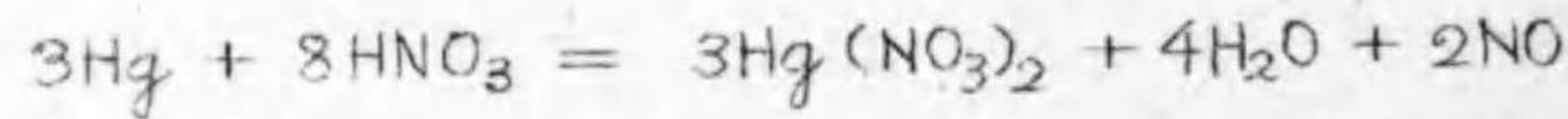
常温ニテ液状ヲナス唯一ノ金属メタル。常温デモ微量ノ水銀蒸気ヲ発生
 スル。

水銀ノ蒸気圧

温度	蒸気圧	温度	蒸気圧
0°	0.00021	200°	17.22
20°	0.00131	250°	74.10
100°	0.2793	300°	245.85
150°	2.811	360°	802.62

純粋ナ水銀ハ常温デハ空气中デ変化シナイガ Zn 又ハ Pb 等ヲ微量不
 純物トシテ含む場合ハ酸化セシレテ表面ガ灰色ニナル。

稀酸ニハ溶解シナイガ(他ノ同族ノモノト異ナリ、貴金属ノ性質ニ近イ)
 酸化性ノ硝酸及ビ熱濃硫酸ニハ溶ケル。



鉄、白金ヲ除クスベテノ金属ト合金ヲ作ル、之ヲアマルガム *Amalgam* ト呼ブ。

§2. ベリリウム族ノ酸化物及水酸化物

何レモ水ニ不溶デ塩基性ハ弱イ。

参考 (次頁参照)

1. 酸化マグネシウム MgO *Magnesiumoxyd*

炭酸塩ヲ加熱シテ作ル。 $\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$

名	分子式	性状	比重	生成熱 (kcal mol ⁻¹)	性質	製法
酸化ベリリウム	BeO	白色粉末	2.86	136	融点 2410° 沸点 2840° 水ニ不溶、酸及アルカリニ可溶	水酸化物或ハ水酸蒸気ヲ高熱
水酸化ベリリウム	Be(OH) ₂ ·nH ₂ O	白色凝膠状	—	2068	125°デ Be(OH) ₂ = 2H ₂ O + 108 mol H ₂ Oヲ放出シ、180°デ Be(OH) ₂ トナル、酸ニモアルカリニモ可溶	可溶性ノ塩ノ水溶液ニ NH ₄ OH 或ハ NaOHヲ加ヘル。
酸化マグネシウム (Magnesia)	MgO	白色粉末	3.7	143.9	融点 2500° 極メテ安定、アルカリニ不溶、酸ニ可溶	金属 Mgノ直接酸化或ハ水酸蒸気ヲ高熱、水酸化物等ノ煨焼
水酸化マグネシウム	Mg(OH) ₂	白色凝膠状	2.36	217.3	加熱脱水ニヨリ MgOトナル、酸ニ可溶	金属 Mg=水ノ作用或ハ Mgノ塩ノ水溶液ニアルカリヲ加ヘル。
酸化亜鉛	ZnO	白色粉末	5.42	83.4	融点 2000° (52 軟点) 1300° 辺ヨリ昇華ヲ初メ昇華点ハ 1800°、濃アルカリ及種酸ニ可溶	金属 Znノ直接酸化或ハ Znノ水酸化物、炭酸塩等ノ煨焼
水酸化亜鉛	Zn(OH) ₂	白色凝膠状	3.08	82.68	130°~140°デ脱水 ZnOトナル、両性の性質	Znノ塩水溶液ニアルカリヲ加ヘル。
酸化カドミウム	CdO	黄褐色乃至赤褐色粉末	8.11	65.19	1385°ニテ昇華、極メテ安定、酸ニ可溶	金属 Cdノ直接酸化或ハ水酸化物、炭酸塩、炭酸塩等ノ煨焼
水酸化カドミウム	Cd(OH) ₂	白色結晶形粉末	4.79	65.68	300°ニテ脱水、酸ニ可溶、アンモニアニ溶ケ [Cd(NH ₃) ₄] ²⁺ ヲ生成	Cdノ塩水溶液ニアルカリヲ加ヘル
酸化第一水銀	Hg ₂ O	黒色粉末	9.8	22.2	極メテ不安定、光線若クハ熱ニヨリ分解、 2Hg ₂ O + HgO + Hg	硝酸第一水銀溶液ニアルカリヲ加ヘル。
酸化第二水銀	HgO	冷時黄色、熱時赤色、晶性粉末	11.14	20.7	Hg + O ⇌ HgO 逆反応ハ 400°ニテ起ル、光線ニヨリ還元	Hgヲ空気中ニテ 300°ニ熱シ又ハ HgNO ₃ 或ハ Hg(NO ₃) ₂ ヲ加熱

一般ニハ、マグネシア (*Magnesia*) ト呼バレ白色細微ノ軽イ粉末デア
ツテ水ニハ殆ンド溶解シナイガ酸ニハ容易ニ溶解スル。



煅製マグネシア *Magnesia usta* ト称シ、制酸剤、緩下剤トシテ用ヒ
ラル。

又金属Mgヲ空中ニ燃焼スルト酸化物ヲ生ジ白光ヲ放ツガ、之ヲ白熱以上
ノ高温度ニ保ツトキハ次第ニ結晶構造ヲトリ、硬且ツ融点高キタメ
(2800°) 耐火材料トシテ極メテ重要デア。即チマグネシア粉末ヲ水ト
練リ時ニ多少ノ粘土ヲ加ヘテ造型シ乾燥セシメテ高熱ヲ以テ焼キ固メ坩堝
ヲ始メ種々ノ耐火物ヲ製造スル。

又MgO 又ハMg(OH)₂ = H₂O₂ ヲ作用セシメ、又ハMg塩 = Na₂O₂ヲ
加ハレバ、所謂過酸化マグネシウムガ得ラレ消毒剤トシテ用ヒラル。

2. 水酸化マグネシウム *magnesiumhydroxyd* Mg(OH)₂

水ニハ極ク微量溶解 (18°Cニテ100gノ水 = 0.00087g) シテ微弱ナ
アルカリ性ヲ示ス。従ツテ可溶性マグネシウム塩ニアルカリヲ作用セシム
レバ、沈澱トシテ得ラル。(Znト異リアルカリノ過剰ニ溶解シナイ)



又Mgニアンモニウム水ヲ加ヘテモMg(OH)₂ガ沈澱スルガアンモニウム塩
(NH₄Cl)ヲ加ヘテオケバ沈澱シナイ(共通イオンノ影響)ゴノ溶液ハマグ
ネシア混液 *Magnesiagemisch*デアツテ磷酸ノ検出試薬デア。ル。

(註) 磷酸又ハ磷酸塩溶液ニマグネシア混液ヲ加ヘレバ白色結晶性ノ磷酸
マグネシウムアンモン NH₄MgPO₄ + 6H₂Oガ沈澱スル。

3. 酸化亜鉛 *Zinkoxyd* ZnO

白色ノ粉末デアツテ加熱スレバ黄色トナリ、冷却スレバ再び白色トナル
又永ク高熱スレバ結晶状トナル。

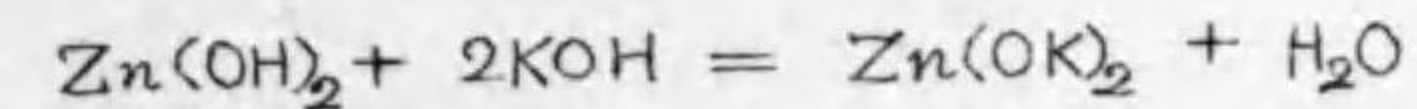
亜鉛華 *Zinkblumen*, *Zinc white* ト称シテ白色顔料トシテ、
ペンキ、白粉等ニ用ヒ又医薬品トシテノ用途ガズイ 水ニハ殆ンド溶解シ

ナイガ、稀酸及濃アルカリニハ溶解スル。



4. 水酸化亜鉛 *Zinkhydroxyd*, Zn(OH)₂

亜鉛塩ノ溶液ハ苛性アルカリヲ加ヘレバ白色凝膠状ノ沈澱トシテ得ラル
ガ、過剰ノアルカリヲ加フレバ、再び溶解スル、之ハ亜鉛酸ノ塩ヲ生ズル
カラデア。ル。



尚 Zn(OH)₂ハ酸ニモ溶解スルカラ両性 *amphoter, amphoteric*
ト化合物デア。ル。



5. 水銀化合物

水銀ノ化合物ニハ一價(第一水銀 *Mercurio-, mercurous-*)ト、二價
(第二水銀 *Mercuri-, mercuric-*)トノ二種ガアル。

第一水銀塩ハスベテ二價ノ [-Hg-Hg-] 複根ヨリ成リ水銀ト第二水銀塩
トニ分解シ易イ。



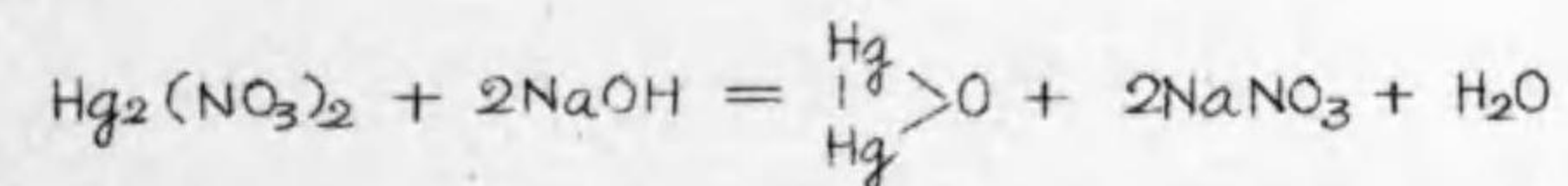
ソノ水溶液ハ二價ノ第一水銀イオン Hg₂²⁺ヲ含ム。

6. 酸化第一水銀 Hg₂O

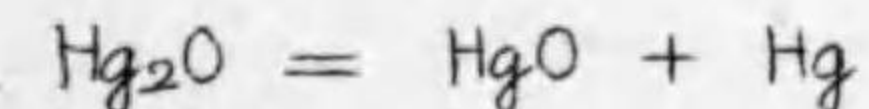
Mercuriooxyd, *Quecksilber oxydul*

Mercurous oxide

第一水銀塩ノ溶液ハ苛性アルカリヲ加ヘレバ黒色ノ沈澱トシテ得ラル。



不安定ナ化合物デアツテ、常温デハ徐々ニ、100°デハ速カニ次ノ如ク分解
スル。



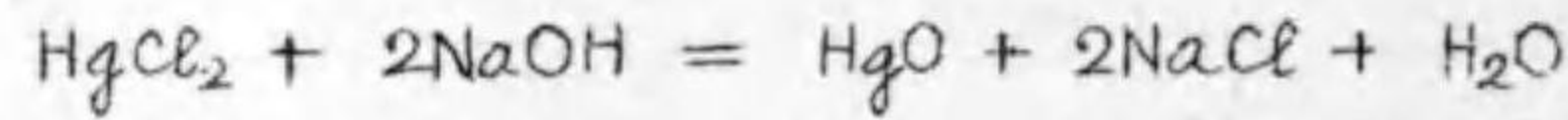
7. 酸化第二水銀 HgO

Mercuri oxyd, Quecksilberoxyd
Mercuric oxide

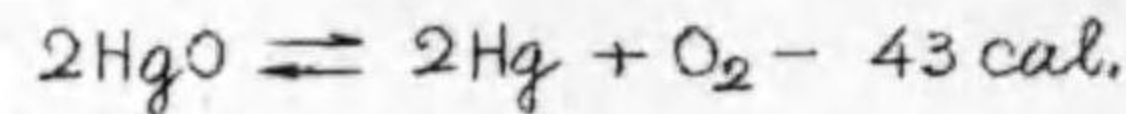
水銀ヲ空气中テ永ク 300-400°ニ加熱スレバ生ズル。或ハ硝酸第二水銀ト水銀トノ混合物ヲ加熱シテモ得ラレル類黄色ノ結晶性粉末デアツテ一般ニ赤降乗ト呼バレル。



然ルニ第二塩ノ溶液ニ苛性アルカリヲ加ヘルトキ沈澱シテ得ラレルモノハ黄色無定形ノ粉末デアツテ之ヲ一般ニ黄降乗ト呼び、赤降乗ト共ニ医薬品ニ用フ。



コノ二者ハ化学的ニハ全然同一物質デアツテ色ノ相違ハ粒ノ大イサニ因ルモノデアルカラ(黄降乗ノガ粒子ガ小サイ)黄降乗ヲ 400°近クニ加熱スルト赤色物質ニ変ハル。何レモ更ニ加熱スレバ水銀ト酸素トニ分解スル



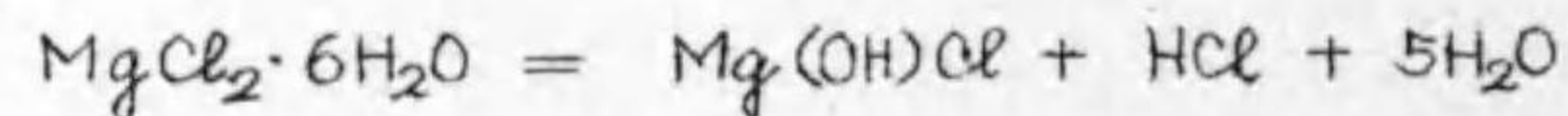
§2. ベリリウム族ノハロゲン化合物

1. 弗化物ヲ除イテハ一般ニ水ニ溶ケ易ク種々ノ水化合物が存在スル。

参考 (次頁参照)

2. 塩化マグネシウム Magnesiumchlorid $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

潮解性ノ結晶デアツテ、若汁(ニガリ)ノ主成分デアル。加熱スレバ塩基性塩ヲ生ズル



更ニ高熱スレバ、



ニ分解シテ酸化マグネシウムヲ生ズ、従ツテ更ニ加熱スレバ無水物ハ得ラレナイ。

分子式	状態	比重	水化合物	溶解度	生成熱 (Kcal/mole)	性質	製法
BeCl_2	無色針状結晶	1.901	$4\text{H}_2\text{O}$	水, NH_3 , アルコール等ニ易溶	112.6	空气中ニ放置スルト HCl ヲ吐出スルベシ	金属Be或ハ BeO ヲ HCl 瓦斯中或ハ Cl_2 中デアテ加熱ス
MgCl_2	六方晶系無色結晶	1.32	$12\text{H}_2\text{O}$, $-33.6^\circ \sim -16.8^\circ$ マデ $8\text{H}_2\text{O}$, -3.4° マデ $6\text{H}_2\text{O}$, $+116.67^\circ$ ♪ $4\text{H}_2\text{O}$, $+181.5^\circ$ ♪ $2\text{H}_2\text{O}$, $+186^\circ$ ♪	26/-33.6° 53/0°, 54.5/20° 73/100°	151	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ハ 140° マデ HCl ヲ放ツ。無水物ハ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ノ加熱ヲ生ズ	金属 Mg ト Cl_2 トノ直接結合 合: MgO ヲ塩酸ニ溶カス
ZnCl_2	同上	2.91	$4\text{H}_2\text{O}$, -30° マデ $3\text{H}_2\text{O}$, $+6.5^\circ$ ♪ $2.5\text{H}_2\text{O}$, 12.5° (融点) $1.5\text{H}_2\text{O}$, 26° マデ $1\text{H}_2\text{O}$, 28° ♪	潮解性 81.19/20° 85.01/100°	98.7	種々ノ有機溶媒ニ溶ケル。水溶液中テハ $\text{Zn}[\text{ZnCl}_4]$ ノ如キ複塩ヲ形成	金属 Zn ト Cl_2 ノ直接結合 Zn ヲ塩酸ニ溶カス
CdCl_2	同上	4.05	$4\text{H}_2\text{O}$ $3\text{H}_2\text{O}$ $2\text{H}_2\text{O}$ H_2O 120° マデ脱水	易溶 110.6/18°	93.8	アルカリ塩化物ト $\text{M}[\text{CdCl}_4]$, $\text{M}_2[\text{CdCl}_4]$, $\text{M}_3[\text{CdCl}_5]$ 等ノ複塩生成	金属 Cd 或ハ CdO ヲ Cl_2 中デアテ加熱
Hg_2Cl_2	白色粉末	7.16	—	不溶	31.3 (HgCl)トシテ	光線ニヨリテ HgCl_2 ト Hg ニ分解 HCl , NaCl 等ニ溶ケル	硝酸第一水銀溶液ニ NaCl ヲ加ヘ或ハ HgCl_2 ヲ水銀ト熱シ昇華セシメル。
HgCl_2	斜方晶系無色結晶	5.440	—	$3.5/0^\circ$, $5.4/20^\circ$ $9.3/40^\circ$, $38/100^\circ$ 100gノ溶液中	53.2	280° ニテ融解 302° ニテ昇華	$\text{Hg}(\text{SO}_4)$ ト NaCl トヲ混シテ加熱昇華セシメル。

岩塩中ニハ *Carnallite* $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ トシテ多量ニ産スル。

3. 塩化亜鉛 *Zinkchlorid* $ZnCl_2$

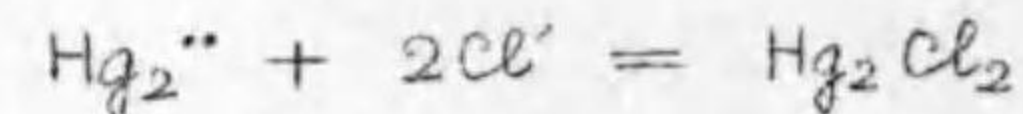
漸解性ノ白色結晶デアツテ、水及アルコールニモ溶解スル水溶液ハ加水分解スルカラ酸性ヲ呈ス 吸濕性デアルカラ脱水剤トシテ利用セラレル。

4. 塩化第一水銀 Hg_2Cl_2

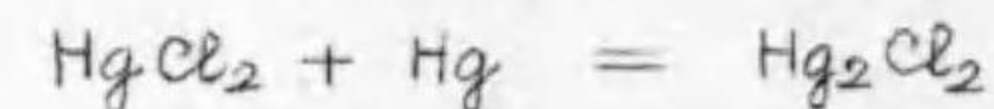
Quecksilber chlorür, Mercurchlorid
mercurous chloride

甘汞, *Kalomel, calomel*

第一水銀塩ノ溶液ヘ塩化物ヲ加フレバ、白色ノ沈澱トシテ得ラレル。

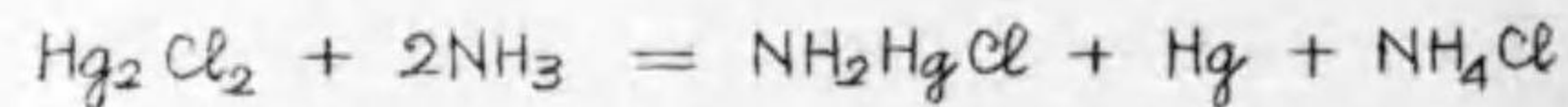


或ハ昇汞ニ水銀ヲ加ヘ加熱シ、昇華サセテ作ル。



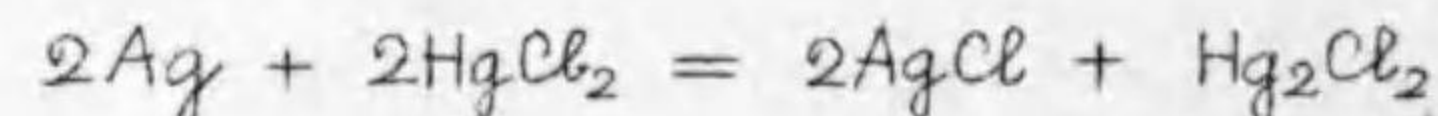
白色結晶性ノ粉末デアツテ、水ニハ殆ド溶解シナイカラ、コノ物ハ昇汞ト異ツテ無毒デアル (溶解度 $18^\circ = 2.1 \times 10^{-4}$)

加熱スレバ、熔融セズニ昇華スル。又アンモニア水ヲ加ヘレバ黒色物質ニ変ハル。



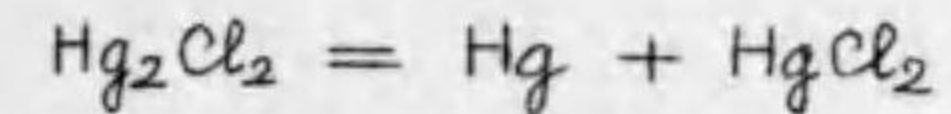
之ハ塩化水銀アミド (白色) ト金属水銀ノ細粒 (黒色) トノ混合物デアル *Calomel* ノ名称ハ即チギリシヤ語ノ "美シキ黒色" (*calon melas*) ニ由来スル。

此ノ反応ハ寫眞術ニテ露出不足或ハ現像不足ノ陰画ヲ増強スルノニ用ヒラレル。先ツ乾板ヲ昇汞溶液ニツケルト



ノ反応デ甘汞ヲ生ジ。之ヲ水洗シアンモニア溶液ニツケレバ、上記ノ反応デ黒変シ、陰画ノ黒サが増強セラレル。

甘汞ハ緩下剤トシテ医療ニ応用セラレル。光ニ依テ徐々ニ分解シテ猛毒ナ昇汞ト水銀トニナルカラ着色瓶ニ貯ハル。



5. 塩化第二水銀 $HgCl_2$

Quecksilberchlorid, Mercurichlorid
mercuric chloride

昇汞 *Sublimate*

[製法]

熱時水銀ト塩素トヲ直接化合セシメルカ或ハ食塩ト硫酸水銀ノ混合物ヲ加熱シテ昇華サセテ作ル。



[性質]

一般ニ昇汞ト呼バレル。融点 277° 沸点 307°

白色ノ結晶性塊片又ハ粉末デアル。

昇汞ノ溶解度 (%)

温度	0	21	40	60	99.5
溶解度	2.59	4.90	8.02	12.90	28.1

昇汞ノ水ニ対スル溶解度ハ小サク、ソノ電離度ハ多クノ金属塩ニ比シテ甚シク劣ル。

多少加水分解シテ酸性ヲ示スガ、食塩ヲ加フレバ中性ニナル。又昇汞ハ水ヨリモ食塩水ニヨク溶解スル、之ハ食塩トノ間ニ Na_2HgCl_4 ナル可溶性錯塩ヲ作ルカラデアル。KCl, HCl 等デモ同様デアル。

尚昇汞ハアルコール、エーテルニモ溶解スル。

昇汞ハ極毒デアツテ、ソノ致死量ハ 0.2~0.4g デアル。又微生物ニ対シテモ同様甚ダ有毒ナルタメ極メテ有効ノ殺菌剤トシテ重用セラレ。

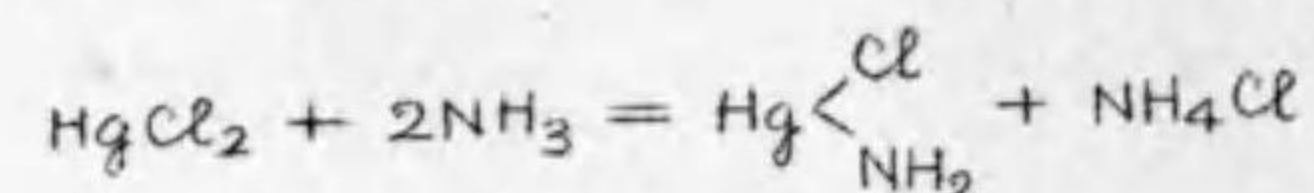
昇汞ニ食塩ヲ加フレバ毒性ガ減少スル、即チ錯塩ヲ生ジ毒性ノアル Hg^{2+} ガ減ルカラデアル。又蛋白質ト不溶解性ノ錯化合物ヲ作ルカラ明白、牛

乳等モ昇汞ニ解毒作用ガアル。

6. 塩化アミド第二水銀。白降汞 $\text{Hg} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{Cl} \end{matrix}$

mercuri chloramid

昇汞溶液ニアンモニア水ヲ加ヘレバ沈澱シテ得ラレル。



白色無定形ノ粉末デアツテ水ニハ殆ンド溶解シナイ。白降汞ト呼バレ。医薬品トシテ使ハレル。

7. 沃化第一水銀 Hg_2J_2

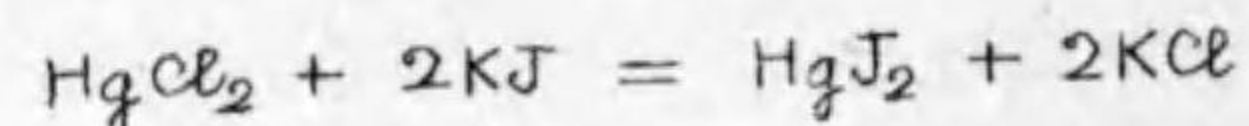
mercuriojodid Quecksilberjodür

黄色ヨード汞ト呼バレ。医薬品トシテ用ヒラレル。黄色ノ粉末デアツテ水ニハ殆ンド溶解シナイ。

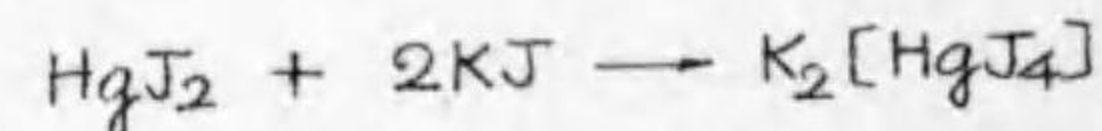
8. 沃化第二水銀 HgJ_2

mercurijodid Quecksilberjodid

猩紅色ノ粉末デアツテ赤色ヨード汞ト呼バレ。医薬品トシテ用ヒラレル。水ニハ殆ンド溶解シナイガ *Alkohol* ニハ微量(約2%)溶解スル。第二水銀塩ノ溶液ニ適量ノ *KJ* 溶液ヲ加ヘレバ沈澱トシテ得ラレル。



然ルニ過剰ノ *KJ* 溶液ヲ加ヘレバ沈澱ハ再ビ溶解シ微黄色ノ溶液ニナル。



コノ溶液ニアルカリヲ加ヘタモノガ、ネスラーノ試薬デアツテ、微量ノ NH_3 ト働イテ、 $\text{O} \begin{matrix} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{matrix} \text{NH}_2\text{J}$ ノ化合物ヲ作り、溶液ヲ赤褐色ニ色ツケルカ、又ハ赤褐色ノ沈澱ヲ生ズルカラ、微量ノ NH_3 ノ検出ニ利用サレル。

(註) HgJ_2 ニハ尚黄色ノ形態ガアル。コレハ 126° 以上デ安定ナ化合物デアルカラ、赤色ヨード汞ハ加熱スレバ昇華シテ黄色ノ結晶ニナリ冷却スレバ再ビ赤色ニ返ル。又前述ノ昇汞ニ *KJ* ヲ加ヘ沈澱セシムル場合最初沈澱スル HgJ_2 ハ黄色形態デアルガ、之ハ直々ニ赤色

形態ニ変ルノデアル。

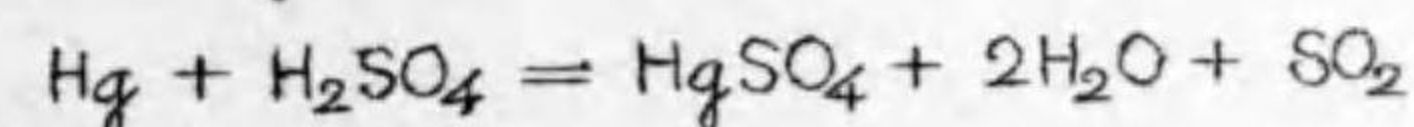
尚水銀化合物ニハ上記ノ例以外ニ數ニヨツテ色ヲ變ヘル化合物ガ沢山アル。ソノ内顯著ナ者ヲ次ニ示ス。



9. 其ノ他ノ塩類

硫酸第一水銀 Hg_2SO_4

硫酸第二水銀 HgSO_4



硝酸第一水銀 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

硝酸第二水銀 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

§3 ベリリウム族ノ硝酸塩

一般ニ水ニ溶ケ易ク熱ニヨツテ硝酸ヲ放ツテ酸化物ヲ残ス。

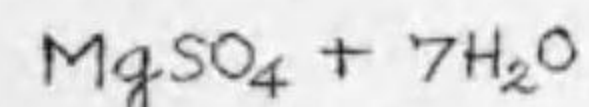
参考 (250頁参照)

§4 ベリリウム族ノ硫酸塩

塩化物ト並ニ重要ナ塩類デアル。一般ニ多數分子ノ結晶水ヲトル。用途ハ多イ。

参考 (251頁参照)

1. 硫酸マグネシウム、硫酸マグネシア(蜀方)



Magnesiumsulfat, Magnesiumsulphate

瀉利塩又ハ苦味塩 *Bittersalz* ト称シ下劑トシテ用ヒラル。

水ニ溶ケ易イ無色ノ結晶デ *Epsom* デト *V* カカラ *epsomsalt* ト呼バレル。

分子式	水化物	溶解度	生成熱	性質	製法
$Be(NO_3)_2$	$4H_2O$ $3H_2O$	潮解性	$BeO + 2N + 5O$ $+ aq = Be(NO_3)_2$ $+ 45.3$	容易 N_2O_5 を水で加水分解 $4H_2O$ は 60.5° を溶ける 60° 以下では溶解しない	$Be(OH)_2$ を HNO_3 で蒸発させ、 バコム状モノトナルを再蒸発 = 蒸発させ、 $4H_2O$ を析出し、 $BeSO_4$ と $Be(NO_3)_2$ を析出させ、 $3H_2O$ を生成
$Mg(NO_3)_2$	$9H_2O$ -17.0° マデ $6H_2O$ 融点 89.3° $2H_2O$ 127° マデ 約 130° マデ脱水	潮解性 $40.4/10^\circ$ $44.1/40^\circ$ $47.7/60^\circ$ $57.0/90^\circ$	$Mg + N_2 + 3O_2$ $+ 6H_2O$ $= Mg(NO_3)_2$ $+ 6H_2O$ $+ 200.52^\circ$	水化物は加熱により水が失われ、 N_2O_5 を放つ $6H_2O$ は単斜晶系 結晶比重 1.6863	$Mg(OH)_2$ 或、 $MgCO_3$ を HNO_3 で 溶かす
$Zn(NO_3)_2$	$9H_2O - 17^\circ$ マデ $6H_2O$ 約 35° マデ $3H_2O$ 加熱により 分解	易溶 $115/18^\circ$	$Zn + O_2 + N_2O_4$ $+ 6H_2O$ $= Zn(NO_3)_2$ $+ 6H_2O$ $+ 140.8$	普通 = 得られ $6H_2O$ は比重 2.07 融点 36.4° 硝酸アルカリ比錯塩 $K_2[Zn(NO_3)_4] \cdot H_2O$ を生ずる。	金属 $Zn, ZnO, ZnCO_3$ 等を硝酸 酸で溶かす
$Cd(NO_3)_2$	$9H_2O$ 0° マデ $4H_2O$ 約 60° マデ $2H_2O$	易溶 $127/18^\circ$	$Cd + N_2 + 3O_2$ $+ 4H_2O$ $= Cd(NO_3)_2$ $+ 4H_2O$ $+ 121.2$	普通 = 得られ $4H_2O$ は潮解性 針状結晶、比重 2.45、融点 59.3° 塩化物 = 水溶液は分解 難す。	金属 $Cd, CdCO_3$ 等を硝酸で溶 かす
$Hg_2(NO_3)_2$	$2H_2O$	易溶 加水分解	$Hg + N + 3O$ $+ H_2O$ $= Hg(NO_3)_2$ $+ 69.4$	$2H_2O$ は無色単斜晶系結晶、空气中 で水が失われ、潮解性、融点 10.5° 分解 = 黄色、揮発性、 $Hg_2(NO_3)_2 \cdot OH$ を析出	金属 Hg を硝酸で溶かす。 $6Hg + 8HNO_3 = 3Hg_2(NO_3)_2$ $+ 4H_2O + NO$ 或、 $Hg(NO_3)_2 = Hg$ を作用せしめる。
$Hg(NO_3)_2$	H_2O $\frac{1}{2}H_2O$	易溶 加水分解 アロトニニ モ溶ける	$Hg + N_2 + 3O_2$ $+ \frac{1}{2}H_2O =$ $Hg(NO_3)_2$ $+ \frac{1}{2}H_2O$ $+ 57.4$	白色粉末、比重 4.3、水物 879° = 水で溶解、同時に分解する。	金属 Hg を過剰に硝酸で溶かす $3Hg + 8HNO_3 = 2NO$ $+ 3Hg(NO_3)_2 + 4H_2O$

名称及 分子式	性状	比重	水化物	溶解度	生成熱	性質	製法
$BeSO_4$	単斜晶系 無色結晶	2.443	$4H_2O$ 113.6° マデ $2H_2O$ 融点 158° H_2O	$30/25^\circ$	$Be + S + 2O_2$ $= BeSO_4$ $+ 279.65$	800° 以上では分解 500° 以上では徐々 SO_3 を出 す。 NH_3 と錯塩を生成	$Be(OH)_2$ を H_2SO_4 で溶かし、濃縮 スレバ $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ が析出、 之を約 400° で乾燥スレバ、 $BeSO_4$ を生成
$MgSO_4$ 消利塩 <i>Bitter salt</i>	無色微晶 粉末	2.92	$12H_2O$ 1.8° マデ $7H_2O$ 48.1° " $6H_2O$ 67.5° " H_2O	$27/0^\circ$ $36/20^\circ$ $50/50^\circ$ $75/100^\circ$	$Mg + S + 2O_2$ $= MgSO_4$ $+ 302.3$	最も普通 $7H_2O$ は針状、 クハ方錐状 (斜方晶系) = 純粋な苦味がある。比重 1.679	$Mg, MgO, MgCO_3$ 等を H_2SO_4 で溶かし、濃縮スレバ H_2O を 析出させ、約 400° で乾燥スレバ 無水物トナル。
$ZnSO_4$ 消糖 <i>White vitriol</i>	斜方晶系 無色結晶	3.74	$7H_2O$ 39° マデ $6H_2O$ 70° " H_2O	$41/7/0^\circ$ $52/7/18^\circ$ $78/6/100^\circ$	$Zn + S + 2O_2$ $= ZnSO_4$ $+ 229.6$	$7H_2O$ は潮解性、同型、空気 中で分解、水溶液は医薬ト して用ひられる (点眼薬、利尿剤)	最も普通 $7H_2O$ を H_2SO_4 で 溶かし、濃縮スレバ H_2O を 析出させ、 250° 以上で脱水スル。
$CdSO_4$	同上	4.72	$8/8H_2O$ 約 34° マデ $7H_2O$ H_2O	$43/0^\circ$ $43.4/20^\circ$ $46.7/74^\circ$ $47.8/100^\circ$	$Cd + S + 2O_2$ $= CdSO_4$ $+ 222.5$	飽和溶液は常温で得 られ、 $8/8H_2O$ は単斜晶系 結晶、比重 2.939、 $20/70^\circ$ = 於ける飽和溶液は -16° = 冷却スレバ $7H_2O$ が析出	$Cd, CdO, CdCO_3$ 等を H_2SO_4 で溶かし、生ずる水 化物を加熱脱水スレバ 無水物トナル。
Hg_2SO_4	微晶状無 色粉末 (斜方晶系)	7.121	—	殆ど不溶	$2Hg + S + 2O_2$ $= Hg_2(SO_4)$ $+ 175.0$	水で分解せられ、緑色、粉末 $Hg_2O \cdot Hg_2SO_4 \cdot H_2O$ トナル 酸化鉄 = 用ひられる	Hg を H_2SO_4 で溶かし、 Hg_2SO_4 を Hg と H_2O と 混合せしめる
$HgSO_4$	同上 微晶状無 色粉末 (斜方晶系)	6.466	H_2O	分解	$Hg + S + 2O_2$ $= HgSO_4$ $+ 165.1$	加熱スレバ、黄色ヨリ赤トナリ 赤熱 = 至って分解、加水分解 = ヨリ $HgSO_4 \cdot 2HgO$ (黄) $3HgO \cdot 2SO_3 \cdot 2H_2O$ (赤) を 生ずる。 $C_2H_2 \rightarrow CH_3CHO$ ノ触媒 = 用ひられる。	Hg を濃 H_2SO_4 と加熱、蒸 発スレバ生ずる。

2 硫酸亜鉛 *Zinksulfat* $ZnSO_4 + 7H_2O$

無色ノ結晶デアツテ乾燥セル空气中デハ徐々ニ風化スル、ソノ水溶液ハ加水分解シテ酸性ヲ示ス。一般ニハ結晶 *white vitriol* ト呼バレ点眼薬等ニ用ヒラル。

(問) 1) 硫酸亜鉛ノ水溶液ハ苛性ソーダ溶液ヲ加ヘレバ初メ沈澱ヲ生ジ

次ニ過剰ノ試薬ヲ加ヘレバ再ビ溶解シテ無色透明ノ溶液ニナル。

2) 硫酸亜鉛ノ水溶液ハ硝酸バリウム溶液ニヨツテ稀酸類ニ溶解シナイ沈澱ヲ生ズ。

上記ノ化学変化ヲ化学方程式ニテ示セ。

§5. ベリリウム族ノ炭酸塩及重炭酸塩

此族ノ炭酸塩ハ一般ニ水ニ不溶デアアルガ、之ニ反シテ重炭酸塩ノ $M'(HCO_3)_2$ ハ可溶性デアアル。Mg, Zn 等ノ炭酸塩ハ重要ノ鉱物トシテ天然ニ産出スル。Be ノ炭酸塩ハ極メテ不安定デ塩基性塩、 $BeCO_3 \cdot nBe(OH)_2 \cdot mH_2O$ ノ形ヲトル。又 Hg ノ炭酸塩ハ Hg_2CO_3 (黄色粉末) $HgCO_3$ (白色沈澱) ノ形デ何レモ塩基性塩ヲ作り易イ。

又重炭酸塩ハ主トシテ低温度ノ溶液ニ於テノニ安定ニ存在スル物質デアツテ CO_2 ヲ放ツテ炭酸塩ニ変ジ易イ。

参考 (253頁)

1. 塩基性炭酸マグネシア $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 + 3H_2O$

炭酸マグネシア (苛方)

硫酸マグネシウム等可溶性ノマグネシウム塩溶液ニ炭酸アルカリヲ加ヘルト生ズル白色ノ沈澱デアアル。

之ヲ分別洗滌シテ乾燥シタモノハ種々ノ用途ガアル、即チ種々ノマグネシウム塩ノ原料トナリ、又白粉、歯磨、鉛ノ具、紙、弾性ゴム等ノ添加剤トナシ又下劑トシテモ用ヒラレル。マグネシアアルバ、ハ之デアツタ。

分子式	状態	比重	水化物	生成熱	性質	製法
$MgCO_3$	六方晶系 無色結晶 (普通=砂 状微晶 粉末)	2.958	$5H_2O$ $3H_2O$	266.6	加熱ニヨリ 600° デ CO_2 ヲ放ツ $MgCO_3 \rightarrow MgO$ $+ CO_2$ 又水ノ存在 ヲ加熱スレバ $MgCO_3 + H_2O$ $= Mg(OH)_2$ $+ CO_2$ 塩基性塩ヲ生シ湯 イ。	$MgSO_4 + Na_2CO_3$ ノ溶液ヲ封 管中デ 160° ニ熱スルカ $Mg(HCO_3)_2$ 溶液ヲ 155° ニ熱 シテ CO_2 ヲ放ツ。又 $MgCl_2$ ト Na_2CO_3 ノ溶液ヲ混合シテ 0° ニ放置スルト水化物が生成
$ZnCO_3$	六方晶系 無色微細 結晶	4.42	H_2O $\frac{1}{2}H_2O$	194.2	同上	$ZnSO_4$ 溶液ニ CO_2 ヲ飽和シ 夕重曹溶液ヲ $3^\circ - 4^\circ$ デ加ヘル 或ハ $ZnSO_4$ 溶液ト Na_2CO_3 溶液ノ混合ヲ封管中デ 150° ニ熱スル。
$CdCO_3$	同上	4.96	$\frac{1}{2}H_2O$	181.9	同上	Cd 塩ノ溶液ニ炭酸アルカリ ヲ加ヘルト $CdCO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ヲ 生ズル。之ヲ 120° デ脱水

§6. ベリリウム族ノ硫化物

一般ニ水ニ不溶性、但シ水硫化物 $M(HS)_2$ ハ水ニ溶ケル。

参考

分子式	状態	比重	生成熱	性質	製法
BeS	灰白結晶 性粉末 (等軸晶系)	2.36	—	空气中デ H_2S 臭ヲ悉シ熱スレ バ燃エテ SO_2 ト BeO トニナル 水ニ対シテハ安定デ熱スルモ 殆ンド変化シナイ。	Be ノ純金属粉ヲ硫黄末デ 激ヒ H_2 ヲ通ジツ、 $1000^\circ -$ 1300° ニ熱スル。或ハ $BeCl_2$ ヲ赤熱シテ H_2S ヲ通スル。此 ノ方法ニヨル製品ハ純度が 低イ。
MgS	黄灰色及 淡褐色結 晶性粉末 (等軸晶系)	2.85	73.6	水ヲ分解セヨレ $Mg(OH)_2$ ト $Mg(HS)_2$ トナル。水蒸氣ヲ作 用セシムルト MgO ト H_2S トヲ共 ハル。	Mg ト S ト 600° ニ於ケル直 接結合或ハ MgO ト C ト及 S トノ混合物ヲ赤熱シ或ハ $MgSO_4 = 900^\circ$ テ CS_2 ヲ作用 セシムル。
ZnS	α 等軸晶系 β 六方晶系 白色沈澱 無晶形	4.10 (α) 4.08 (β)	41.3	空气中デ赤熱スレバ ZnO ト $ZnSO_4$ ノ混合物トナリ空氣 流通ヲ充カニスレバ ZnO ノ ミヲ生ズル。酸ニハ容易ニ冒 サレ、 H_2S ヲ出ス。硫化アルカ リニハ溶ケナイ。	Zn ト S トノ直接結合或ハ Zn 塩水溶液ニ硫化アル カリヲ加ヘテ沈澱

ツツ*

CdS	六方晶系 黄色沈澱 ハ無晶形	4.82 (六方 晶系)	34.0	殆ト ZnS ト同様	Cd ト S ト直接結合式ハ Cd 塩水溶液ニ H ₂ S ヲ通ズル
HgS	六方晶系 (辰砂赤) 等軸晶系	8.176 7.60	10.9	赤色(六方晶系)辰砂ハ常 温ニテ安定, 386°ニテ黒色 (等軸晶系)ノモノニ変化尙 応用ハ朱ノ項参照	Hg 塩溶液ニ H ₂ S ヲ通ズル 黒色沈澱、尚朱ノ項参照

1. 硫化物ノ応用

コノ族ノ硫化物ノ内、工業的応用ノアルモノハ Zn, Cd 及 Hg デ何レモ顔
料トシテ用ヒラレル。

a) リトポン (Lithopone) 之ハ ZnS ト BaSO₄ トノ混合物デ白色ペン
キニ用ヒラレル。BaSO₄ = 64.4% ZnS = 31.0%

製法ハ重晶石 (BaSO₄) ヲ炭ト共ニ煨焼シテ水デ抽出シ (BaS)。コノ抽
出液ハ皓礬 (ZnSO₄) ヲ加ヘ、生ズル沈澱ヲヨク水洗シテ又煨焼スル。



白色顔料トシテハ安價デアアルガ直射日光ニ永ク曝露スルト灰色トナル缺
点ガアル。

b) カドミウム黄 (Cadmium yellow)

CdS ハ黄色カラ橙色ニ至ル種々ノ色調ノ顔料トシテ、顔ノ具、ペンキ或ハ
色ガラス (黄色) ノ原料トシテ重要デアアル時ニ鉛白ヲ添加スルコトモア
ルガ、之ハ黄色ニ光沢ヲ増スタメデアアルカ次第ニ暗色ヲ帯ビル缺点ガア
ル

c) 朱 (Vermilion)

古代ニ於テハ辰砂ノ粉末ガソノマ、赤色顔料トシテ用ヒラレタト思ハレ
ルガ、後ニハ人工的ニ製出セラレルヤウニナツタ。

i) 乾法

水銀ト硫黄末トヲ加熱シ生ズル黒色粉末ヲ (HgS) 他ノヤ、深キ器ニ
入レ蓋ヲシテ長時間暗赤熱ニ保テバ内容物ハ昇華シテ赤色微晶狀粉末

トシテ得ラル。

ii) 濕法

第二水銀塩ノ溶液ハ硫化水素ヲ通ズレバ黒色無晶形ノ沈澱トシテ得ラ
レ、コノモノハ殆ンド水ニ溶解シナイ。



之ヲ硫化アルカリニ加ヘルト、5HgS · K₂S 等ノ複塩ヲ生ジテ溶解ス
ルガ、之ハ45°ニテ分解シテ赤色ノ HgS ヲ沈澱スル、之ヲアルカリ酸デ
洗ツテ、水洗乾燥スル。

朱ノ応用及ソノ製法ハ古クヨリ支那デハ可成リ発達シテ居タ。

朱ノ色ハ極メテ安定デ長年月間ソノ鮮美ナ色調ヲ失ハナイ。殊ニ天然辰
砂ノ粉末ヲ顔料トシタモノハ数千年モ変化ヲシナイト云フ。現今ハ硫化
アンチモン (アンチモン朱ト呼ブ) デ代用シズハ HgS へ混和スル。

2. 燐光現象

此族ノ硫化物ハ一般ニ燐光現象ヲ示ス、尤モコノ現象ハ純粋物質ニハ現ハ
レナイデ、常ニ一定ノ夾雜物が微量ニ含まレルトキニ示サレルモノデア
ル。基体トシテ ZnS) 純粋ナモノヲトリ附添劑トシテ特ニ Cu (線) Mn (極) 等ヲ
加ヘ、又融劑トシテ NaCl, MgF₂, MgHPO₄ 等ヲ用ヒテ 1000° 以上ニ煨焼
スル。CdS ハ稍ヤ弱イガ CdS-ZnS 混合基体ハ良好デアアル。

第二十二章 アルミニウム族元素及ビソノ化合物

§ 1. 週期律表第三屬ニ位置スル、アルミニウム (Al), ガリウム (Ga), インヂウ
ム (In) 及 タリウム (Tl) ノ 4 金属デアツテ、土類金属 Erdmetalle ト呼バ
レル。Al 以外ハ稀有元素デ性質モ多少異ナリ、原子價モ 3 價以外ニ 1 價
及 2 價ガアル。Al ハ 3 價デアアル。

其ノ酸化物ハ 1 價ノタリウムヲ除イテハ (TlOH) 皆塩基性が弱ク、Al ハ
両性デアツテ、容易ニアルカリニモ溶解スル。Ga モ両性デアアル、塩類ハ

一般ニ加水分解ヲ受ケ易イガ之ハ此族ノ金屬性が著シク減退シタコトヲ示ス。

(註) Ga → In → Tl ノ順ニ1價ノ原子價ハ安定ニナル、Alニハ1價ハナシ、Gaモ作り難イ。逆ニ3價ハ、Tl → In → Ga → Alノ順ニ安定ニナル。

参考

元素名	符号	原子番号	原子量	結晶系	色	比重	融点	沸点	硬度
アルミニウム	Al	13	26.97	等軸晶系 (面心立方)	銀白色	2.69	660°	1800°	3
ガリウム	Ga	31	69.72	斜方晶系	同上	5.90	29.78°	約2070°	1.5
インジウム	In	49	114.76	正方晶系	同上	7.30	155°	>1000°	1.2
タリウム	Tl	81	204.39	{α六方晶系 β等軸晶系}	同上	11.85	30.25° (α→β) 約 232° / 1500°		1.2

§2. アルミニウム. *Aluminium, aluminium, Aluminium*
Al.

[発見]

明礬 (*Alum*) ハ古クヨリ知ラレ、ソノ収斂性ノ味ノ著シイコトガ知ラレテ居タガ、ソノ主成分ヲナス金屬ガ粘土中ニ珪酸ト結合シテ存スルモノデアル事ハ第18世紀ノ中國明カニナツタ、其ノ金屬ハ1827年始メテ *Wöhler* ニ依テ塩化物ヲNaニ還元シテ得ラレタ。

[存在]

酸素、珪素ニツイテ地球上多量ニ存スル元素デアツテ地殻ノ7.3%ヲ占メ珪酸塩トシテ岩石、土壤ノ主成分ヲナス、主ナル鉱石ハ

Corundum (鋼玉), *Saphire* (青玉), *Ruby* (紅玉) Al_2O_3

Topaz (黄玉) $[Al(F.OH)_2SiO_4]$, *Diaspore* $Al_2O_3 \cdot H_2O$

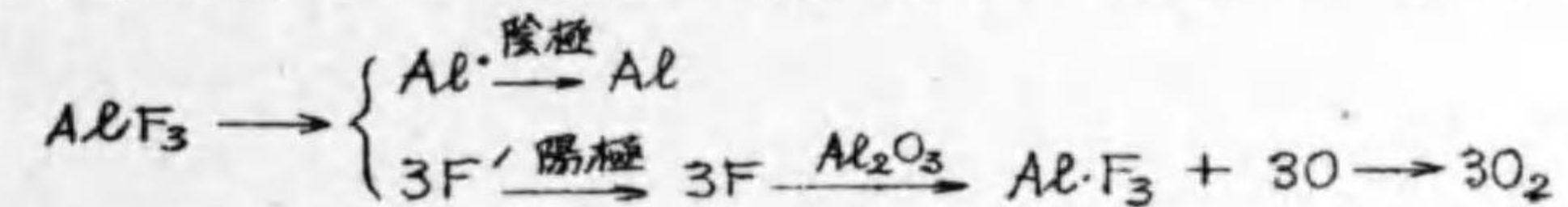
Bauxite (鉄礬石) $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, 陶土 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$

正長石 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, 氷晶石 $AlF_3 \cdot 3NaF$

[冶金]

現今鉄ニ次デ爾睡範圍ノ広イ金屬デアルカラ其名金ハ大工業トシテ各國競フテ之ヲ行ツテ居ル。其方法トシテハ熔融アルミナノ電解ヲ唯一ノモノトシ、アルミナ製造ニハ又殆ンドボーキサイトノミガ其ノ原料デアル然ルニ本邦ノ如キボーキサイトを産シナイ国デハ粘土、礬土頁岩、明礬石 (*Alunite* $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 8Al_2O_3 \cdot 6H_2O$) 等カラアルミナヲ得ル種々ノ方法ガ考究サレテ居ル (アルミナノ項参照)

此ノアルミナヨリアルミニウムヲ得ル電解法ハ前世紀ノ末頃、フランストアメリカト両方デ夫々獨立ニ同種ノ方法ガ發明サレタ。即チ其ノ方法ハ、ガス炭デ内張リヲシテ鉄製ノ電解槽ヲ陰極トシ上下運動可能ナ炭素棒ノ一列ヲ陽極トナシ、先ツ槽中ニ氷晶石 ($AlF_3 \cdot 3NaF$) ト螢石ノ少量トヲ入レ、両極間ニ点ジタ電弧ニヨツテ之ヲ熔融シ、之ニ純製シタアルミナヲ加ヘ、完全ニ共融シタモノヲ電解スルノデアル。



[性質]

空氣中デハ容易ニ酸化サレルガ、表面ニ酸化アルミニウムノ薄膜ガ出来ルカラ内部迄ハ錆ビナイ。

純水ニハ犯サレナイガ、 Na^+ (食塩水ノ如キ) Cu^{++} Fe^{+++} 等ノ存在デハ着シク犯サレル。昇水ハAlノ表面ニアマルガムヲ作ルカラAlガ活性化シテ酸化物ノ膜ガ出来ズ、タメニ水ニ容易ニ犯サレルヤウニナル。

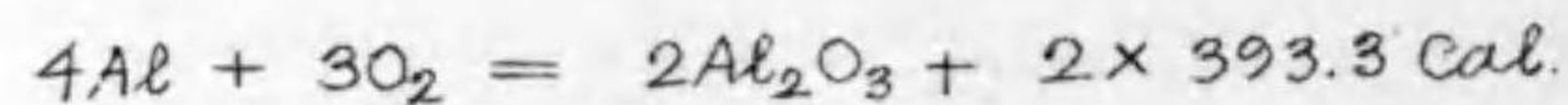


ソノ際水素ヲ発生スルカラ良好ナ還元劑トシテ用ヒラレル、塩酸ニハヨク溶ケルガ、稀硫酸特ニ稀硝酸ニハ余リ激シク犯サレナイ。

然シアルカリニハヨク溶ケテ水素ヲ発生シ、アルミ酸塩ニナル。

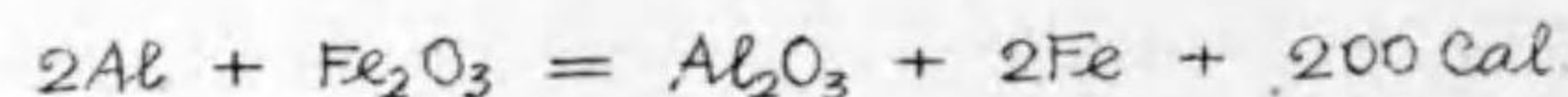


融点近く迄加熱スレバ白光ヲ放ツテ燃エテ Al_2O_3 ニナリ其際多量ノ熱ヲ発生スル。



此ノ性質ヲ利用シテ極メテ還元シ難イ酸化物、例ヘバ、クロム、マンガ
ン等ノ酸化物ヲ Al ノ粉末ト混ジテ点火シ金屬ヲ還元シテ得ル一種ノ必
金法ガアル、之ヲ *goldschmidt* 法ト云フ。

又鉄ノ溶接ニ用フ (*Thermit* 法)



[用途]

Duralmin Al (94%) Cu (3.5%) Mg (0.5%)
Mn (0.5%)

§.3. gallium Ga

[発見]

1875年フランスノ分光化学者ルコック、ド、ボアボードラン (*Lecoq de Boisbandran*) ガ閃亜鉛鋅中カラ発見シタ稀元素デア
ル。之ハ1871年ニ *Mendeleeff* ガ週期律表中ノ空所ヲ充タスベキ元素ト
シテ *Eka-Al* ト假称シテソノ性質ヲ予言シタモノト、凡テノ点ニ於テ
一致シタ。

ルコックハ之ニ佛國ノ古名 *gallia* カラトツテ *gallium* ト名付ケタ。

[冶金]

硫酸塩溶液ノ電解

[性質]

常溫ヨリ稍ヤ上デ熔融シ、沸點ハ 2300° デアルカラ非常ニ広イ範圍ニ涉
ツテ液体ニナツテ居ル珍ランイ金屬デアツテ、 Al ト共ニ乾燥空氣中デハ
ヨクソノ光沢ヲ保チ又酸ニモアルカリニモ溶ケル両性体デア
ル。

又其ノ硫酸塩ハ、硫酸アルカリト共ニ明礬 $M^I M^{III} (SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ヲ生ズル

§.4. Indium In

[発見]

1863年ドイツノ *Reich u. Richter* ニヨリ同國ノ閃亜鉛鋅中カラ発見
見サレ、ソノスペクトル線ガ、青藍色 (*Indigoblau*) ノタメ *Indium*
ト命名サレタ。

[性質]

空中デ表面ノ光沢ヲ失ヒ易イ。

§.5. Thallium Tl

[発見]

1861年イギリスノクルークス (*W. Crookes*) ガ鉛室沈泥中ニ発見シタ、ソノスペ
クトル線ノ色ヨリ *Thallium* (*Thallus* 新緑葉ノ意) ト名付ケタ。

[性質]

1價ノ Tl ハ其ノ化学的性質一部ハアルカリニ、一部ハ銀ニ類スル即チ其
ノ水酸化物ハ水ニヨク溶ケ、ソノ水溶液ハ極メテ強クアルカリ性ヲ呈スル
他、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩等ガ可溶ナルニモ係ラズ、ソノハロゲン化物
ハ不溶デア
ル。又1價ノ Tl ノ硫酸塩ハ硫酸アルミニウムト共ニ明礬ヲ生ズ
ルコトモアルカリ金屬同様デア
ル。

§.6. アルミニウムノ化合物

1. 酸化物及水酸化物

1). 酸化アルミニウム *Aluminium oxyd* Al_2O_3

一般ニアルミナ *Alumina* (英) 又ハ礬土 *Tonerde* ト呼バレル。

[存在]

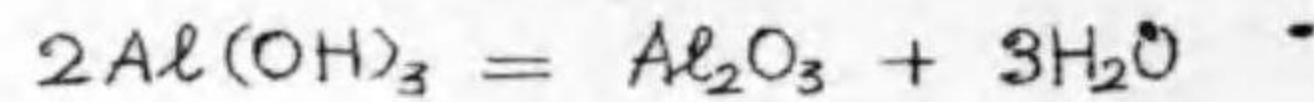
天然ニハ鋼玉、ルビー、サファイヤー等ノ形デ産スル。

之等ハ硬度9デアツテ、金剛石、カーボランダムニ次グ硬サヲ持ツテ居ル。ルビーハ0.2~0.3%、Cr₂O₃ヲ含ム鋼玉デ、サファイヤーハ0.1~0.2%ノ酸化チタン TiO₂ 及ビ微量ノ鉄ヲ含ム鋼玉デアル。

嘗テハ珍重セラレタ寶石デアツタガ、今日デハ電気炉ヲ用ヒテ無定形ノアルミナヲ熔融シテ天然品ト変ハラナイモノガ作レル様ニナツタ。

[生成]

無定形ノアルミナハ水酸化アルミニウムヲ高熱スレバ得ラレル。



又金属アルミニウムヲ酸素中デ高熱スレバ盛ニ燃エ Al₂O₃ ニナル。

(箔ニマツチノ火ヲツケテモ燃エナイガ酸素中ナラニ氣圧以下デモ燃エル。アルミ箔ト低圧ノ酸素ヲ入レタ電球ハ夜間撮影ニ用ヒラレル。又アルミニウムヲ適当ノ溶剤中デ陽極酸化ヲ行ハバ、ソノ表面ニ密ニ酸化被膜ヲ生ジ腐蝕ヲ防グコトガ出来ル)

[製法]

アルミナハアルミニウム冶金ノ原料トシテ重要デアラカラ色々ノ材料カラ大規模ニ製造セラレル。

1) ボーキサイト

ボーキサイトを煨焼シ粉碎シ44% NaOH デ加圧釜デ処理シアルミン酸ソーダトシテトリ、稀釈シテ加水分解セシメ、Al(OH)₃ トシテトルニヲ煨焼シテ Al₂O₃ ニスル。

2) 明礬石

日本デハ種々ナ方法ガ考究サレテ居ルガ畧ス(田中法、鈴木法)

[性質]

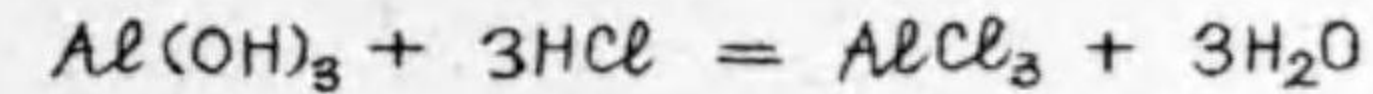
白色ノ粉末デアツテ、比重3.96、融点2050° 硬度9之ヲ電気炉デ高熱熔融スレバ、結晶性ノ天然ノ鋼玉ト等シイモノニ変ハル。

2) 水酸化アルミニウム Aluminium hydroxyl Al(OH)₃

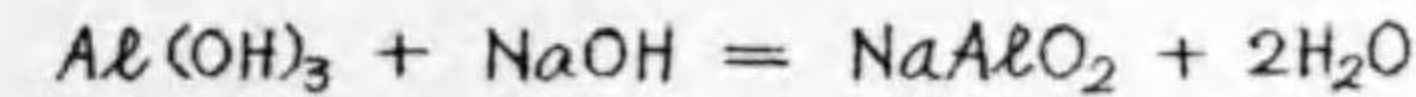
アルミニウム塩ノ溶液ニアンモニア水ヲ加ハレバ白色凝膠状ノ沈澱。

Al(OH)₃ + xH₂O トシテ得ラレ之ヲ高熱スレバ水ヲ失ツテ白色粉末状ノアルミナニ変ル。

水酸化アルミニウムハ両性氧化物デアツテ酸ト働イテ塩ヲ作り、



アルカリニモ溶ケテアルミニ酸塩トナル。



3) 陶土 (Kaolin) Al₂O₃ · 2SiO₂ · 2H₂O

之ハ xAl₂O₃ · ySiO₂ · zH₂O 粘土ノ中デ最も簡單ナ且ツ純粋ナモノデアルガ、上記ノ分子式ノ分析値ヲソノマ、ホスモノハ仲々稀デアル。

之ヲ細粉トシテ水ト捏ネ造型シテ1000°以上ニ煨焼スレバ、純白色ノ磁器ガ得ラレル。

不純ノ陶土ヲ使用スレバ、硬度ハ劣リ又含有スル鉄分ノタメニ黄色乃至褐色ヲ帯ビル陶器ガ得ラレル、尚之レハ多孔性デアラカラ細薬ヲカケル。

細薬ハ普通ニハ石英ト長石ノ粉末ヲ水デ粥状ニシテ之ニ素焼ノ陶器ヲ浸シ後再ビ高熱スレバ細薬ハ融解シテ滑沢ナガラス状トナリ、ソノ表面ヲ保護スルト同時ニ美観ヲ増ス

尚種々ノ金属酸化物ヲテレビン油等ニ混ジ素焼ノ上ニ文様ヲ描キ細薬ヲ施シテ焼ケバ種々ノ色彩模様ノアル陶器ヲ得ル。ソノ最も普通ノモノハ酸化コバルト(吳州土)ヲ用ヒタモノデ青色ヲ示ス、又上絵ト称シ融点ノ低い酸化鉛ニ顔料ヲ混ジ細薬ノ上ハ焼付ケルモノモアル。

粘土ガ1000°以上ノ高温デ煨焼スルト之ガ硬化スルノハ水ヲ失ツタ

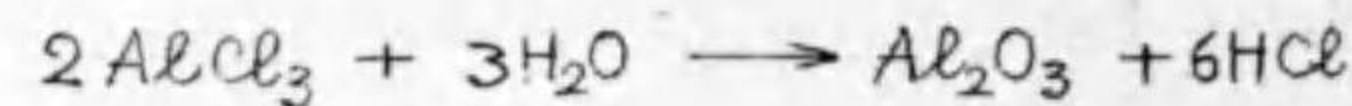
Al₂O₃ ト SiO₂ ノ間ニ反応ガ起リ Al₂O₃ · SiO₂ ソノ他ヲ生スルタメデアル。

2. 塩化アルミニウム AlCl₃ Aluminium chlorid

分子式	状態	比重	生成熱 kcal mol ⁻¹	水化物	溶解度	性質	製法
AlCl ₃	無色透明六方晶系結晶	2.465	166.8	9H ₂ O? 6H ₂ O	31.03/0° 31.63/40° 32.32/80°	潮解性。水溶液ハ加水分解。錯イオンヲ作り易イ	Alニ塩素ノ作用、昇華ニヨリ純製。

アルミニウムヲ塩酸ニ溶解セル溶液ヲ蒸気濃縮スレバ六水化物、 $AlCl_3 + 6H_2O$ が結晶シテクル。

此ノモノヲ加熱シテ無水ニセントスレバ分解シテ HCl ヲ発生シ、大部分ハ Al_2O_3 ニナル。



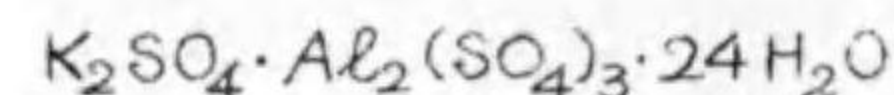
従ッテ、無水塩化アルミニウムハ Al ニ直接塩素ガスヲ働カセテ作ル、 200° 以下ヲ昇華スル。潮解性ノ物質デアツテ有機化学等デハ縮合剤トシテ利用セラレル。

3. 硫酸アルミニウム、 $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ *Aluminiumsulfat*

分子式	状態	比重	生成熱 kcal/mol	水化物	溶解度	性質	製法
$Al_2(SO_4)_3$	無水物ハ白色粉状 $18H_2O$ ハ白色針状結晶(比重=1.62)	2.713	770	$18H_2O$ 其他多数ノ水化物が存在	$31.3/0^\circ$ $36.1/20^\circ$ $59.1/60^\circ$ $83.1/100^\circ$	750° デ Al_2O_3 ト SO_2 ト SO_3 トニ分解 明礬ノ製造、水ノ純化、製革、製紙、媒染剤等ニ応用が極メテ多イ。	Al_2O_3 ヲ H_2SO_4 ニ溶カシ蒸気析出スル $18H_2O$ ヲ脱水スレバ無水塩トナル

白色結晶性ノ塊片デアル、水溶液ハ加水分解シテ酸性ヲ示ス、

4. 明礬 $KAl(SO_4)_2 + 12H_2O$



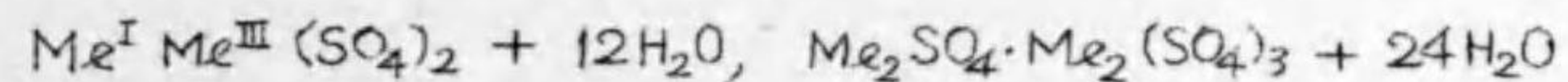
Kalialaun, Alaun, Alumen

硫酸アルミニウムハ、一般ニ硫酸アルカリ或ハ硫酸アンモニウムト共ニヨク結晶シ、明礬ト称スル複塩 $M_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ ヲ作ル。硫酸アルミニウム溶液ニ硫酸カリヲ加ヘ蒸気濃縮シテ結晶サセレバ加里明礬ヲ得ル。天然ニハ火山地方ニ加里明礬ヲ少量産スルガ、塩基性ノ明礬石 $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 + 4Al(OH)_3$ ハ多量ニ産出スル。

明礬ハ一般ニ正八面体ニ結晶シ、一種収斂性ノ味ガスル、加里明礬ハ比重 1.75 92.5° デ融解シソノ結晶水ニトケ、之ヲ更ニ熱スルト 112° デ膨脹シ 300° デ全部ノ結晶水ヲ失ヒ白色ノ塊ニナル、之ヲ焼明礬(枯礬)

gebrannter Alaun (Alumen ustum) ト云フ。

K, Al ニ限ラズ、他ノ一價及ビ三價ノ金属ノ硫酸塩ニヨツテモ類似ノ結晶性複塩ガ得ラレ、之等ヲ總称シテ明礬ト云フ。ソノ一般式ハ



デアツテ、一價金属トシテハ、 $Na, K, Rb, Cs, NH_4, Tl,$

三價金属トシテハ Al, Ga, Fe, Co, Cr 等ガアル。

例、アンモニウム明礬 $(NH_4)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$

クロム明礬 $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$

鉄明礬 $(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$

問 明礬ノ水溶液ハナトロン滴液ヲ加フレバ白色凝膠状ノ沈澱ヲ生ジ、次ニソノ過剰ヲ加ヘレバ溶解スル。此ノ溶液ニ更ニ過剰ノ塩化アンモンヲ加フレバ、再び白色沈澱ヲ生ズ。以上ノ反応ヲ化学方程式ニテ示セ。

第二十三章 稀土類

Seltene Erde, Rare earth

元素名	元素記号	原子番号	原子量
Scandium	Sc	21	45.10
Yttrium	Y	39	88.92
Lanthan	La	57	138.90
Cer (Cerium)	Ce	58	140.13
Praseodym	Pr	59	140.92
Neodym	Nd	60	144.27
Illinium	Il	61	—
Samarium	Sm	62	150.43
ウツク			

Europium	Eu	63	152.0
Gadolinium	Gd	64	157.3
Terbium	Tb	65	159.2
Dysprosium	Dy	66	162.46
Holmium	Ho	67	163.5
Erbium	Er	68	167.64
Thulium	Tm	69	169.4
Ytterbium	Yb	70	173.5
Cassiopeium	Cp	71	175.0

(註) Cassiopeium ハ又 Lutecium トモ呼バレ Lu ナル元素記号ヲ以テ表ハスコトアリ。

週期律表中第Ⅲ族ノ一區劃内ニ原子番号 57番ノ La カラ 71番ノ Luノ15元素ガ置カレテ居ルガ、コレ等ハ原子量ハ増加スルガ、原子價ハ常ニ3價トシテ作用シ同ジ様ナ化学的性質ヲ示スカラ(例ハ塩類ノ溶解度ハ殆ド差ガナイ)、分離スルノガ非常ニ困難デアレ、尚 21番ノ Sc、39番ノ Yモ原子量ハ小サイガ、原子價ガ3價デ同ジ様ナ化学的性質ヲ示シ、天然ニモ常ニ上記ノ元素ニ伴ツテ産出スルカラ、コレ等ノ元素ヲ總稱シテ稀土類ト云フ。

用途 ガスマントル (99.1% TiO_2 0.9% Ce_2O_3)
 飛火合金 Ce ト鉄トノ合金
 医薬 樟酸セリウムハ嘔氣ヲ止メル、安息香酸セリウム、タンニン酸セリウムハ整腸劑

Illinium Il ハ1926年 J.A. Harris u. L.F. Yntema u. B.S. Hopkins (米)ニヨツテ発見セラレタ。

第二十四章 チタン族錫族金属及ソノ化合物

§1. チタン族元素

週期律表中第4属デ、チタン(Ti)、錫(Sn)、鉛(Pb)ヲ含ム[ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)]トリウム(Th)モコノ族ハ入ルベキダガ、之ハ放射性元素ハ入レル。何レモ4價ヲ主原子價トシ、尚 2價、3價等ノ化合物ヲモ共ハ、最高原子價ノモノハ両性的性質ヲ示シ、低原子價ノモノハ不安定デアルガ、塩基性ヲ有スル。

参考

元素	記号	原子量	原子番号	結晶系	遷移温度	融点	沸点	色	比重	硬度	分析
チタン	Ti	47.90	22	六方晶系	—	1850°	—	鋼鉄様	4.5	可延	TiO_2
錫	Sn	118.70	50	正方晶系 斜方晶系	無定形 ↓ 13.2° ± 0.1° 正方晶系 ↑ 161° 斜方晶系	231.9°	2270°	白 灰色無定形 = 5.616 白色正方晶系 = 7.284	1.8		SnO_2
鉛	Pb	207.21	82	菱軸晶系	—	327.4°	約 1700°	青白	11.34	1.5	$PbSO_4$ 電解 分析

§2. チタン族元素及化合物

1. チタン

[発見]

1791年英人 Gregorニヨリ砂鉄中ヨリ又 1795年ドイツ人 Klaprothニヨリ或ル鉱石ヨリ同一化合物ヲ発見シ、後者ハ此ノ元素ヲチタント命名シタ。

[存在]

天然ニハ金紅石(TiO_2)チタン鉄鉱($FeTiO_3$)等ノ形デ、比較的少量

ニ産出シ稀元素デハナイ。砂鉄中ニハ常ニチタン鉄鉱ヲ含マレテ居ル。

[冶金]

チタンハ種々ノ他元素ト直接化合スル性質ガアルカラ、ソノ冶金ハ困難デ、比較的近年マデ純金属ノ諸性質ハ知ラレナカッタ。チタンハ鋼製容器内デ $TiCl_4 = Na$ ヲ作用サセテ採ル



[性質]

銀白色ノ金属デ、第4族元素デアラカラ、化学的ニハ珪素ニ非常ニ類似シタ点ガアル。特ニ4價ノチタンハ非金属性ヲ示シ SiO_2 ニ非常ニヨク似タ TiO_2 ヲ作ル。チタン鉄鉱ハ、メタチタン酸 H_2TiO_3 ノ鉄塩デアル。之ニ反シテ2價及ビ3價ノチタンハ金属性デアラカラ TiO , Ti_2O_3 ノ酸化物ハ塩基性酸化物デアツテ、 $TiCl_3$, $TiCl_2$, $Ti_2(SO_4)_3$ 等ノ塩類ヲ作ル。

2. 二酸化チタン *Titandioxyd* TiO_2

天然ニハ金紅石トシテ産スル、白色顔料又ハ陶器ニ黄色ノ色調ヲ與ヘル。釉薬トシテ(陶器性義歯)使ハレル。

顔料トシテハ被覆力ノ良好ナルト且ツ安定ナルコトノ爲メ高級ナペンキ原料、化粧用白粉ニ用ヒラル。極メテ安定デ赤熱ニ於テモ H_2 デ還元セラレズ HF ヲ除ク酸ニモ作用サレナイ。

3. 四塩化チタン *Titan tetrachlorid* $TiCl_4$

加水分解シ易イカラ煙幕ニ使用セラレル。

4. チルコニウム、チルコン *Zirkonium* Zr

1789年 *Klaproth* ガ、印度セイロン産ノ寶石チルコン(色ハ淡青、淡紅等アリテ後者ヲ *Alexandrite* ト云フ)ノ内カラ酸化物ハシテ抽出シタ。($ZrSiO_4$ デ硬ク7.5デアル)。

5. ハフニウム *Hafnium* Hf

D. Coster 及ビ *G. Hevesy* ガ1922ジルコン鉱物ノ中カラ発見シ

タ (*Hafnia* ニコペンハーゲン)。

化学的ニハ Zr ニ非常ニヨク似テ塩基性ハ稍ヤ強イガ、 Zr トノ分離ハ稀土類元素内ノ分離ト同様非常ニ困難デアル。

6. 遷移元素

Ti , Zr , Hf ハ遷移元素 (*transitional elements*) ニ屬シ、後ノ普通元素 Sn , Pb トハ區別スル。

遷移元素トハ、メンデレーフ週期律表中大週期中ニ存シ縦ノ類似ト共ニ横ニモ類似ヲ示シ、又ボーアノ核外電子表ニヨレバ最外電子殻ガ充塞シテ居ナイト共ニ内部ノ一電子殻モ不充塞デアル。

カ、ル金属元素ハ常ニ種々ノ原子價ヲ示シ、又ソノ酸化物ハ屢々両性的性質ヲ示ス、又一般ニ安定ナ錯塩ヲ作り易ク、又着色シタ塩類ヲ共ヘル性質ガアル。チタンノ低原子價ノモノハ一般ニ不安定デ空气中デ酸化セラレテ4價ニナラントスルカラ還元性ガアル。又2價3價ノチタン塩ハ着シク着色シテ居ル。

§3. 錫族元素

錫、鉛ヲ錫族元素ト称スル。

1. 錫 *Sn*, *Zinn*, *Tin*, *Stannum*

[発見]

金属小史参照

[存在]

唯一ノ重要ナ鉱石ハ錫石 *Zinnstein* SnO_2 デアル。

[冶金]

錫石ノ粉末ヲ炭末ト混ジ高熱ヲテ還元スル冶金ガ簡單デアラカラ古クカヲ利用セラレタ金属デアル。金属錫ハ融点ガ低イカラ容易ニ分離セラレル。



[錫ノ同素体]

錫ニハ結晶状ノモノ2種ト無晶形ノモノ1種トノ3種ノ同素体ガ知ラレテ居ル。

(1) 白色金属状錫

正方晶系融点232°。軟カク延性展性ニ富ミ、100°附近デ非常ニ軟カクナルカラ細工容易デ日用器具ヲ作ル。

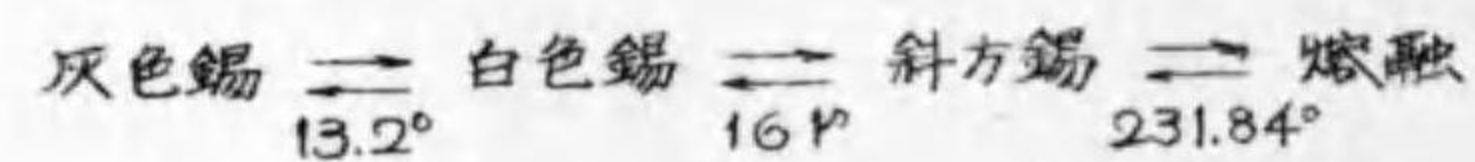
板、棒ヲ挽メルト一種ノ音ヲ発シ、鍊金術時代ニ金属ノ劣悪ナ性質ノ一ツト数ハシラレタ。

(2) 斜方晶系錫

普通ノ白色錫ヲ溶解シ之ヲ徐々ニ冷却スルト斜方晶系ニ屬スルニ変態トナル。遷移点16°デ之以下デハ白色錫ノ方が安定デアリ。

(3) 灰色錫

普通ノ白色錫ヲ-40~-50°ノ如キ低温ニ放置スルト屢々其ノ表面ニ小斑点ヲ生ジ、恰モ腫物ノ如ク之ガ他ニ傳染シ且ツ凸起ハ膨大シテ遂ニハ崩レ灰色ノ粉末ニ化シ去ル。之ヲ錫ノ博物館病ヌハ錫ペストト呼ンダ、之レ錫ノ無晶形変態デ、遷移点ハ13.2°デアリガ、幸ヒ常温附近デハ速度オソク、-48°デ最大ノ速度ニ達スル。



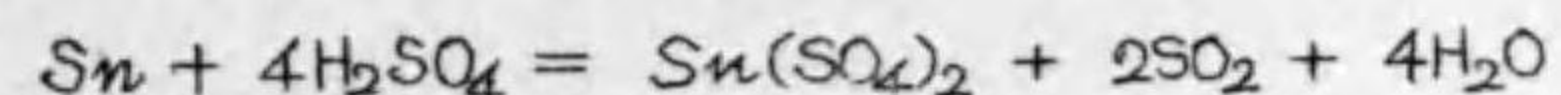
[性質]

空气中デハ酸化サレナイカラ光沢ヲ失ハナイ(ブリキトシテ用ヒル) 200°附近ノ温度デハ粉碎出来ル程脆クナル。灼熱スレバ燃エテSnO₂ニナル。

電気化学的ニソノ電位列ノ位置ガ水素ニ近イタメ酸性水溶液カラ水素ヲ遊離セシメテ自ライオン化スル傾向弱ク、稀塩酸、稀硫酸ニハ溶ケニクイガ、加熱スルカヌハ濃塩酸ニ溶カセバ水素ヲ発シテ溶解スル。

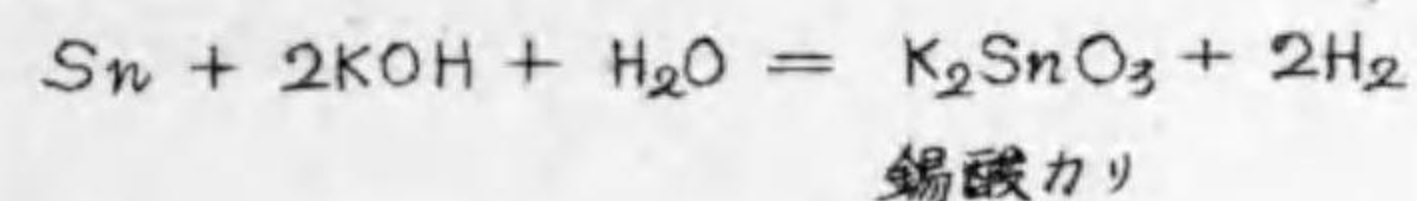


濃硫酸ニヨッテ第ニ塩ニ酸化サレルカラSO₂ヲ発シテ溶解スル。



稀硫酸ニハ徐々ニ溶解スルガ、濃硝酸ニハ酸化セラレテ不溶性ノメタ錫酸[(H₂SnO₃)_n]ニ変ハル。

アルカリト煮沸スレバ水素ヲ発シ錫酸アルカリヲ生ジテ溶解スル、從ツテSnハ両性体デアリ。



即チ錫4價ノモノハ両性的デアリ、錫ノ2價ノモノハ不安定デ容易ニ酸化セラレ4價ノ安定ニ化合物ニ変ズルカラ、2價ノモノハ酸性溶液デ還元剤トシテ利用セラレル。

[用途]

青銅、ハンダ(PbトSnトノ合金)

2. 鉛 Pb. Blei, Lead, Plumbum

[参見]

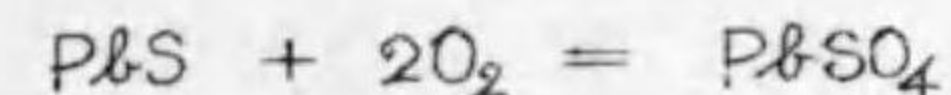
金属小史参照

[存在]

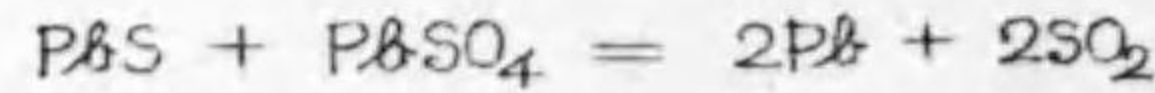
最も重要ニ鉛石ハ方鉛鉱PbS(*galena*)デアツテ、冶金法ガ簡單デアレカラ古代カラ利用サレタ。コノ他白鉛鉱PbCO₃紅鉛鉱PbCrO₄、硫酸鉛鉱PbSO₄等ガアル。

[冶金]

專ラ方鉛鉱PbSカラ冶金セラレル。即チ方鉛鉱ヲ空气中デ煅焼スレバ一部ハ酸化鉛ニ、一部ハ硫酸鉛ニナル。



之ニ更ニ過剰ノ鉛石ヲ加ヘテ再ビ煅焼スレバ還元セラレテ金属鉛ガ得ラレル。



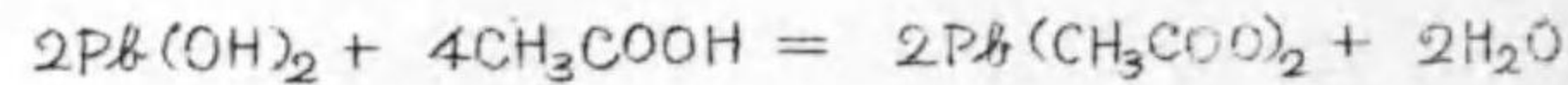
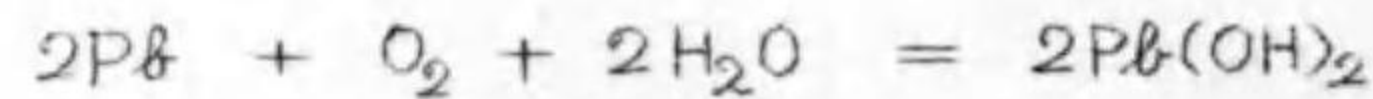
尚鉛ノ磁石ノ内ニハ金及ビ銀ガ少量含マレテ居ルカラ之ヲ抽出スル必要ガアル。

[性質]

重イ金属デアツテ空氣中デハ直ニ酸化セラレテ光沢ヲ失フカ表面ニ銹ノ空ナ酸化物ノ薄膜ガ出来ルカラ更ニ内部マデハ酸化サレナイデス。

鉛ハイオン化傾向ガ小サイカラ稀酸ニハ犯サレナイガ、酸化性ノ硝酸ニハ稀硝酸デモ溶解スル。稀硫酸、稀塩酸ニ溶解シナイノハ表面ニ難溶性ノ硫酸鉛、塩化鉛ノ膜ヲ生ズル事モ一部ノ原因デアル。

然ルニ醋酸ノ如キ弱酸ニ溶解スルノハ、空氣中ノ酸素ノ共同作用ニ依テ可溶性ノ醋酸鉛ヲ生ズルカラデアル。



鉛ハ2價ノ化合物ガ安定デ4價ノモノハ還元セラレ易イカラ後者ハ屢々酸化剤ニナル。

鉛イオンハ有毒デアルガ水道ニ使用サレルノハ水中ノ炭酸ト酸素トノ共同作用ニ依テ全然不溶性ノ塩基性炭酸鉛(2PbCO₃·Pb(OH)₂)ノ薄膜ヲ生ズルカラデアル。

§4 錫族元素ノ化合物。一 錫ノ化合物

1. 参考 錫ノ化合物

第一錫化合物 Sn⁺⁺; Stanno-, stannous

第二錫化合物 Sn⁺⁺⁺; Stanni-, stannic

錫ニハ2價ト4價トノ二種類ノ化合物ガアル。2價ノ化合物ハ不安定デ容易ニ酸化セラレテ4價ノ第二化合物ニ変ルカラ還元剤トシテ用ヒラル。

分子式	状態	比重	溶解度	生成熱 Kcal. mol ⁻¹	性質	製法
SnO	黒色粉末	6.6	不溶	67.7	常溫空氣中デ安定、加熱ニヨリ酸化物SnO ₂ トナル、H ₂ デ容易ニ還元、鹽ニ溶ケ第一錫鹽トナル	第一錫鹽溶液ニアルカリヲ加ヘテ沈澱カ黒色ニナル迄加熱
Sn(OH) ₂	水化物 白色粉末 110°真空 中デ黄褐色	—	同上	136.1	種々ノ水化物ガ知ラレテキル: 2SnO·H ₂ O, SnO·2H ₂ O 3SnO·2H ₂ O 等 空氣中デ酸化セラレSn(OH) ₄ ニナリ易イ。	同上、常溫デ沈澱セシメル。
SnCl ₂	斜方晶系 無色結晶	2.710	易溶	81.1	4H ₂ O, 2H ₂ O, H ₂ O 等ノ水化物ガアル、無水物ハ常溫空氣中デ安定、熱スレバ酸化セラレSnOCl ₂ トナル、無水物融点241°	金屬錫ヲ濃塩酸溶液ニ溶カシ蒸発スレバ、SnCl ₂ ·2H ₂ Oトシテ得ラル。金屬錫或ハSnSヲHCl蒸氣中デ高熱スレバ無水ノSnCl ₂ ガ得ラル。
SnS	灰色金屬 様鱗片狀 物質	5.27	不溶	22.7	封管中デ265°ニ熱スルト。 2SnS = Sn + SnS ₂ 苛性アルカリ溶液ト熱スレバ溶解、融点881°	錫渣ヲ硫酸木ト熱シH ₂ 氣流中デ昇華セシメル、或ハSnCl ₂ ノ微酸性溶液ニH ₂ Sヲ通ズレバ褐色ノ水化物トシテ沈澱

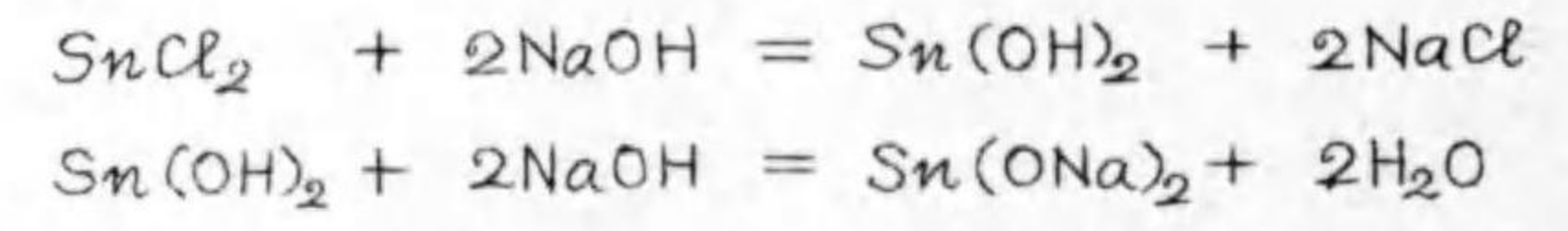
分子式	状態	比重	溶解度	生成熱 Kcal. mol ⁻¹	性質	製法
SnO ₂	白色粉末 或ハ正方 晶系結晶	6.99 ~7.04	—	138.1	約200°デ水蒸氣流中デ還元、種々ノ試薬ニ固サレナイガ熱濃塩酸ニ溶ケ、Cl ₂ 中デ熱スレバSnCl ₄ トナル、アルカリト共融スレバ錫酸塩トナツテ溶ケル。	金屬錫ヲ酸素中或ハ空氣中デ高熱スルカSn(OH) ₄ ヲ煏焼脱氷スル。
Sn(OH) ₄	白色無晶 形沈澱	—	—	268.9	錫酸及錫酸塩ノ項参照	
SnCl ₄	無色蒸煙 性液体	2.2671(0°)	—	127.4	沸点, 113.9°; 融点 -33° 8H ₂ O, 5H ₂ O, 4H ₂ O, 3H ₂ O 等ノ水化物ガ存在、何レモ結晶。多量ノ水ヲ加水分解 SnO ₂ ·nH ₂ O + HClトナル、 過剰ノHclト[SnCl ₆]H ₂ ヲ生成	金屬錫トCl ₂ ト直接結合 或ハSnトクロ、スルファン 酸トノ間ノ作用 Sn + 4ClSO ₃ H = SnCl ₄ + 4SO ₂ + 4H ₂ O
SnS ₂	黃金色鱗 片狀物質	4.425	—	—	擬金(Mosaic Gold)ト稱シ 染料ニ応用、高溫度デ暗赤ニ變色、冷セバ黃金色ニ戻ル。空氣中或ハ酸素中デ熱スレバ燃ニSnO ₂ トSO ₂ トナル。	

名称	風乾分子式	100°乾燥分子式	製法	性質
α-錫酸 (α-Stannic acid)	H ₂ SnO ₃ · H ₂ O	H ₂ SnO ₃	SnCl ₄ 或ハ SnBr ₄ ヲ KOH 或ハ K ₂ CO ₃ 等ノ溶液デ分解シ生ズル凝膠狀沈澱ヲヨク水洗	濕シタ青色試験紙ヲ赤變、酸ニモアルカリニモ溶ケ居ク、例ハバ K ₂ SnO ₃ · 3H ₂ Oヲ生ズル。之ハ K ₂ [Sn(OH) ₆]ノ形ト考ヘラレル。
β-錫酸 (β-Stannic acid meta " ")	H ₂ Sn ₅ O ₁₁ · 9H ₂ O	H ₂ Sn ₅ O ₁₁ · 4H ₂ O	α-酸ヲ水ト共ニ長ク過メルカ SnCl ₄ ヲ強硝酸ト共ニ煮沸シ HClヲ逐ヒ出ス、又 Snヲ強硝酸ト熱シテモヨイ	酸及アルカリニ溶ケ難イ。塩類ハ K ₂ Sn ₅ O ₁₁ · 4H ₂ Oノ形
パラ錫酸 (Para-stannic acid)	H ₂ Sn ₅ O ₁₁ · 7H ₂ O	H ₂ Sn ₅ O ₁₁ · 2H ₂ O	α-或ハ β-酸ヲ水ト煮沸スル。	β-酸ト同様塩類ハ K ₂ Sn ₅ O ₁₁ · 2H ₂ Oノ形

2. 酸化第一錫, Stannooxyd SnO

水酸化第一錫 Stanniohydroxyd Sn(OH)₂

第一錫塩溶液 (例ハバ SnCl₂)ニ少量ノ苛性アルカリヲ加ヘレバ、水酸化第一錫ヲ沈澱スルガ、過剰ノアルカリヲ加ヘレバ亞錫酸アルカリヲ生シテ再ビ溶解スル。



コノ亞錫酸アルカリ溶液ハ SnCl₂ヨリモ數等還元作用ガ強イ。

3. 二酸化錫、酸化第二錫 SnO₂

Stannioxyd, Zinndioxyd, stannic oxide

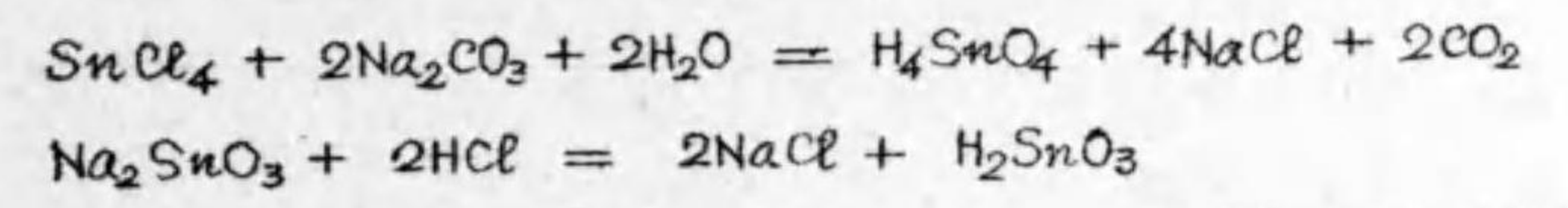
天然ニ鉍石トシテ産スル。

4. 錫酸、水酸化第二錫 Sn(OH)₄

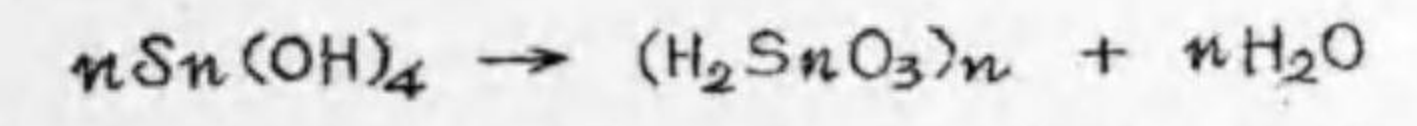
Zinnsäure, stannic acid

第二錫塩ノ溶液ニ Na₂CO₃ 又ハアンモニア水ヲ加ヘレバ白色凝膠狀ノ沈澱トシテ得ラレル。又第二錫塩ノアルカリ性溶液 (錫酸アルカリトシテ溶解シテ居ル)ニ稀硫酸ヲ加ヘテモ得ラレル。

簡單ニハ水一分子失ツタメタ錫酸 H₂SnO₃トシテ表ハス場合ガ多イ。



コノ錫酸ハ塩酸、硫酸ニヨリ溶ケルガ (アルカリニモ溶解スルカヲ両性化合物デアル) 暫ク放置スルカ又ハ加熱スレバ酸ニ溶ケ難クナル。之ハ水ヲ失ツテ重合スルカラデアッテ



前者ヲ α-錫酸, α-Zinnsäure 後者 (不溶性) ヲ β-錫酸, β-Zinnsäure 又ハメタ錫酸 metazinnsäureト云フ。

β-錫酸ハ又錫ヲ濃硝酸ニテ処理スレバ得ラレル無定形ノ粉末デアル。

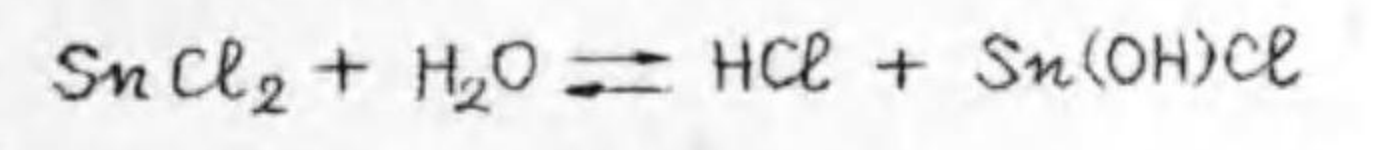
5. 塩化第一錫 Stannochlorid SnCl₂ + 2H₂O

Zinnchlorid, stannous chloride

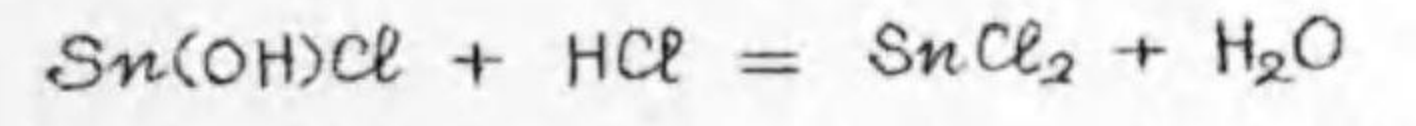
錫ヲ濃塩酸ニ溶解シテ作ル。



極少量ノ水ニハ透明ニ溶解スルガ、多量ノ水デ、稀酸スレバ加水分解ノ結果不溶性ノ塩基性塩ヲ生ジテ白濁スル。



コノ白沈ハ塩酸ヲ加ヘレバ再ビ溶解スル。



SnCl₂ハ容易ニ酸化セラレテ SnCl₄ニナルカヲ良好ナ還元劑デアル。

(後述)

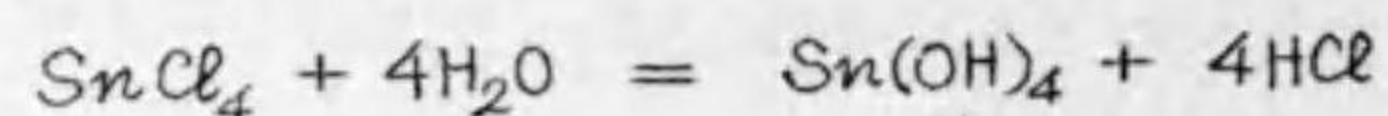
塩化第二錫 SnCl₄

Stannichlorid stannic chloride

融点 - 36.2° 沸点 113.9° 無色発煙性ノ液体デアル。湿氣ニヨツテ加

水分解サレテ塩化水素ヲ生ズルカヲ発煙スル。

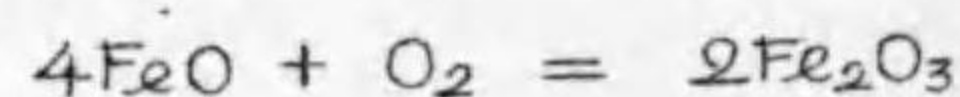
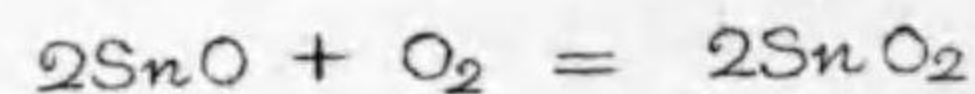
少量ノ水ヲ加ヘレバ種々ノ水化物ヲ生ジ (主成分ハ $\text{SnCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$) 半固
化スル。然シ多量ノ水ヲ加ヘレバ、加水分解シテ錫酸ヲ沈澱スル。



(註) ブリキ等ヨリ錫ヲ回收スルニハ塩素ガスヲ働カシテ SnCl_4 ニ変
ハ蒸溜シテ鉄ソノ他ト分離シ精製スル。

6. 廣義ノ酸化還元

酸化第一錫ヲ空氣中テ加熱スレバ酸化第二錫ニナル。同ジク酸化第一鉄
ハ第二鉄ニナル。



コノ変化ハ明ラカニ酸化反応デアツテ、ソノ際ノ金屬ノ原子價即チ正ノ
原子價ハ



ノ如ク増加シテ居ル。

従ツテ一般ニ、正ノ原子價ヲ増加スル反応ヲ酸化ト云フ。逆ニ減少スル
変化ヲ還元ト云フ。

斯ク定義スレバ次ノ如キ塩類ノ場合モ明カニ酸化デアアル。

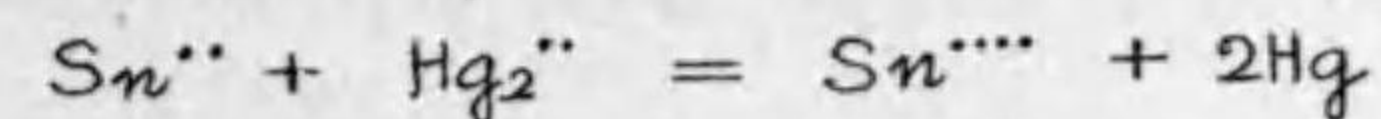
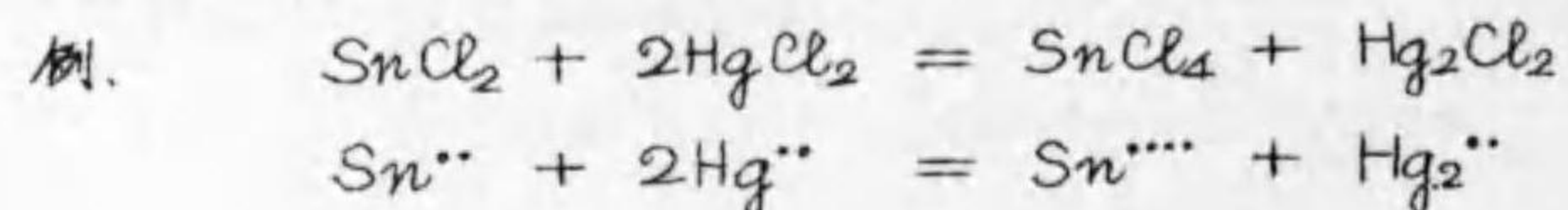


コノ酸化反応ヲイオン式ニテ表セバ



従ツテ更ニ次ノ如ク酸化反応ヲ定義スルコトが出来ル。

陽電荷ヲ増加スル反応ハ酸化デアアル、逆ニ減少スル反応ハ還元デアアル。



次ニ HJ ハ還元剤デアツテ酸化サレハバ、ヨードヲ遊離スル。



コノ反応ヲイオン式ニテ表ハセバ



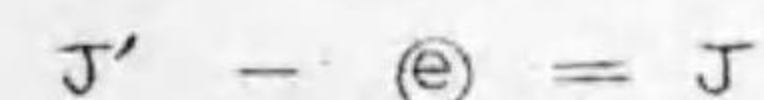
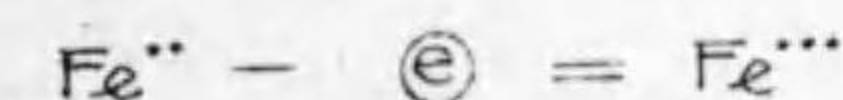
従ツテ、ヨードイオンガ酸化サレルト陰電荷ヲ失ツテ遊離ノヨードニナ
ルカラ更ニ次ノ如ク定義シ得ル。

陰電荷ヲ得ヌハ増加スル反応ハ還元デアツテ、之ヲ減少スル反応ハ酸化
デアアル。

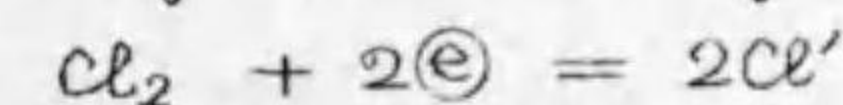
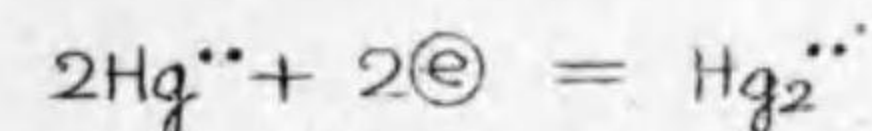
例、塩素ノ酸化剤



以上ノ反応ヲ電子ノ変化カラ總括スレバ (電子ヲ \ominus ニテ表ハス) 酸化ハ電
子ヲ失フ変化デアアル。



還元ハ電子ノ附加スル反応デアアル。

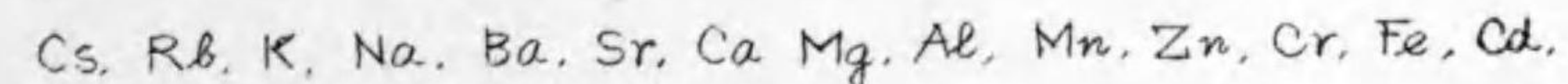


7. 電離容圧 (イオン化傾向)

Elektrolytische Lösungsspannung

種々ノ元素ヲ水ニ浸セバ水中ニ夫々ノイオンヲ送り出サウトスル力ガ働ク
コレヲ電離容圧 (イオン化傾向) ト云フ。コノ作用ハ各元素ニヨツテソノ
値ヲ異ニスル。

今金屬及水素ノ電離容圧ヲソノ大キサノ順ニ並べルト次ノ様ニナル。



Co, Ni, Sn, Pb, H, Bi, As, Cu, Hg, Ag, Pt, Au.

K, Na ハイオン化傾向が大キイカラ、水ト接触スレバ直チニ H₂ ガスヲ発生シテ夫々ノイオンヲ生ズ、然シ Mg 以下ハ常温デハナカナカ水ト作用シナイ。

金属ヲ夫レヨリモ電離液圧ノ小サイ他ノ金属ノ塩類ノ溶液ニ浸セバ、第一ノ金属ハ溶解シテイオン化傾向ノ小サイ金属ハ溶液カラ析出スル。例ハ鉛塩ノ溶液ニ亜鉛棒ヲ挿入スレバ、鉛ハ鉛樹トナツテ析出スル。

今亜鉛棒ヲ水中ニ浸セバ Zn²⁺ ガ水中ニ送り出サレルカラ、亜鉛ニハ陰電荷ヲ生ズ。然ルニコノ陰電荷ハ電離液圧ト反対ニ Zn²⁺ ヲ金属ニ引戻ス様ニ働クカラ、コノ引キ戻スカトイオン化セントスルカ即チ電離液圧トガ平衡スル迄ハ Zn ハイオンニナツテ溶解スル。

次ニ亜鉛ヲ鉛塩ノ溶液ニ入レタ場合ハ鉛ノ電離液圧ガ小サイカラ、Zn 面ニ生ジタ陰電荷ガ未ダ Zn ノ電離液圧ト平衡スル値ニナラナイ内ニ鉛ノ電離液圧ト釣合フ値ニ達シテ鉛イオンヲ亜鉛ニ引キ付ケ放電シテ金属鉛ニナル。従ツテ亜鉛棒ハ陰電荷ヲ失フカラ再び溶解スル。カクシテ此ノ変化ハ全部ノ鉛イオンガ析出スル迄ハ繰返サレルノデアル。

又水素ヨリイオン化傾向ノ大キイ金属ハ酸ニ容易ニ溶解シ、前例ニテ鉛ガ析出シタト同ジ様ニ水素瓦斯ヲ発生スル。

之レニ反シテイオン化傾向ノ小サイ金属ハ酸ニ溶解シ難イ。但シコレ等ノ金属、例ハ銅、水銀等ガ酸化性ノ酸即チ硝酸ニハ溶解スルガ、コレハ酸化セラレテ酸化物ヲ作ルカラデアル。

又金属ノイオン化ハ前節デ説明シタ様ニ酸化デアルカラ、イオン化傾向ノ大キイ金属程酸化サレ易イ。



§5 鉛ノ化合物

1. 参考 鉛ノ化合物

第一鉛化合物 *Plumbo-*, *plumbous-*

第二鉛化合物 *Plumbi-*, *plumbic-*

鉛ニハ2價ト4價ト、二種類ノ化合物ガアル、2價ノ化合物ノカガ安売デアツテ、通常ノ鉛塩ハ殆ド凡テ2價デアルカラ、一般ニハ第一第二ヲ區別シナイデ、普通2價ノモノヲ指スコトニシテアル。

例ハバ、塩化第一鉛ヲ單ニ塩化鉛ト云フ。

(278頁参照)

2. 亜酸化鉛 *Bleisuboxyd* Pb₂O

3. 酸化鉛、一酸化鉛 (局方) PbO

Bleioxyd, *lead monoxide*

一般ニハ密陀僧 *Bleiglätte*, *Litharge* (英) ト呼バレル。

鉛ヲ炉ノ中デ 300° 余リニ加熱スレバ得ラレ、880° ニテ熔融スル黄色又ハ黄赤色ノ重イ粉末デアツテ、製法ニ依テ種々ノ名称ガ其ハラレテ居ル。

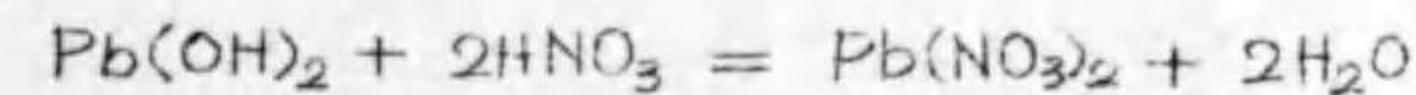
水ニハ極微量溶解スル (20° ニテ 0.017) 硝酸ニハ容易ニ溶解シ (Pb(NO₃)₂)。

アルカリニモ亜一鉛酸塩ヲ生ジテ溶解スル。

4. 水酸化鉛 *Bleihydroxyd* Pb(OH)₂

鉛塩ノ溶液ニアルカリヲ加ヘレバ、白色沈澱トシテ得ラレル。酸ニモ、

アルカリニモ溶解シテ塩類ヲ作ル両性化合物デアレカラ、アルカリノ過剰ヲ加ヘレバ亜一鉛酸塩 (2價ノ鉛ダカラ亜一) ヲ生ジテ再び溶解スル。



5. 二酸化鉛 PbO₂

Bleidioxyd, *Plumbioxyd*, *lead dioxide*

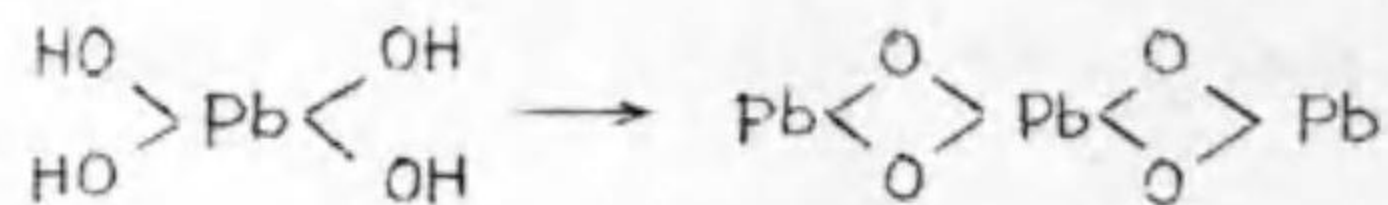
鉛酸 *Bleisäure*, *Plumbic acid*.

過酸化鉛 *Bleisuperoxyd* トモ呼バレル。

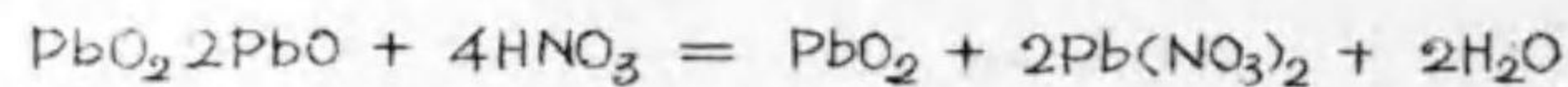
7. 鉛丹, 光明丹 Pb_3O_4

Mennige, Minium, red lead

酸化鉛ヲ空氣ノ氣流中ニテ 400° 近クニネク加熱スレバ得ラレル。
赤色ノ粉末デアツテ古クカラ赤色顔料トシテペイントニ用ヒラレテ居タ。
コノ物ハ實在シナイ正鉛酸 $Pb(OH)_4$ / 鉛塩 Pb_2PbO_4 デアル。



又 PbO ト PbO_2 トノ化合物 $PbO_2 \cdot 2PbO$ トモ考ヘラレルカラ、硝酸ニ溶解スレバ、予價ノ鉛 (PbO_2) ハ不溶ノマ、残ル。



8. 塩化鉛 *Bleichlorid* $PbCl_2$

鉛塩ノ溶液ニ塩酸又ハ塩化物ヲ加ヘレバ白色ノ結晶性沈澱トシテ得ラレル。冷水ニハ難溶デアアルガ熱湯ニハ可ナリ溶解スル。

9. 炭酸鉛 *Bleicarbonat* $PbCO_3$

白色ノ重イ粉末デアツテ天然ニハ白鉛鉱トシテ産出スル。水ニ難溶デアアルカラ鉛塩ノ溶液ニ炭酸ガスヲ通ズルカ又ハ重曹ノ如キ炭酸塩ヲ加ヘレバコノ物ヲ沈澱スル。

10. 鉛白 $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$

Bleiweiss white lead

塩基性炭酸鉛 *Basisches Bleicarbonat* デアツテ白色顔料トシテ用ヒラレル。

11. 醋酸鉛 *Bleiacetat* $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$

鉛塩トシテハ最も普通ナモノデアツテ酸化鉛ヲ醋酸ニ溶解シテ作ル。水ニヨク溶ケテ酸カニ甘味ヲ有スルカラ鉛糖 *Bleizucker sugar of lead* トモ呼バレル。

12. 鉛醋 *Bleiessig*

塩基性醋酸鉛 $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2Pb(OH)_2$ 又ハ $Pb(C_2H_3O_2)(OH)$ ノ溶液デ

アル。醋酸鉛ノ溶液ニ酸化鉛ヲ溶解サセテ作ル。

13. 硫酸鉛 *Bleisulfat* $PbSO_4$

鉛塩ノ溶液ニ稀硫酸ヲ加ヘレバ白色ノ沈澱トシテ得ラレル。水ニ難溶 (17° デ 0.004) デアルカラ Pb^{++} ノ検出及ビ定量ニ利用セラレ天然ニハ硫酸鉛鉱トシテ産出スル。

14. 硝酸鉛 *Bleinitrat* $Pb(NO_3)_2$

鉛又ハ酸化鉛ヲ硝酸ニ溶解スレバ得ラレル。白色ノ水ニ可溶性ノ結晶デアアル。

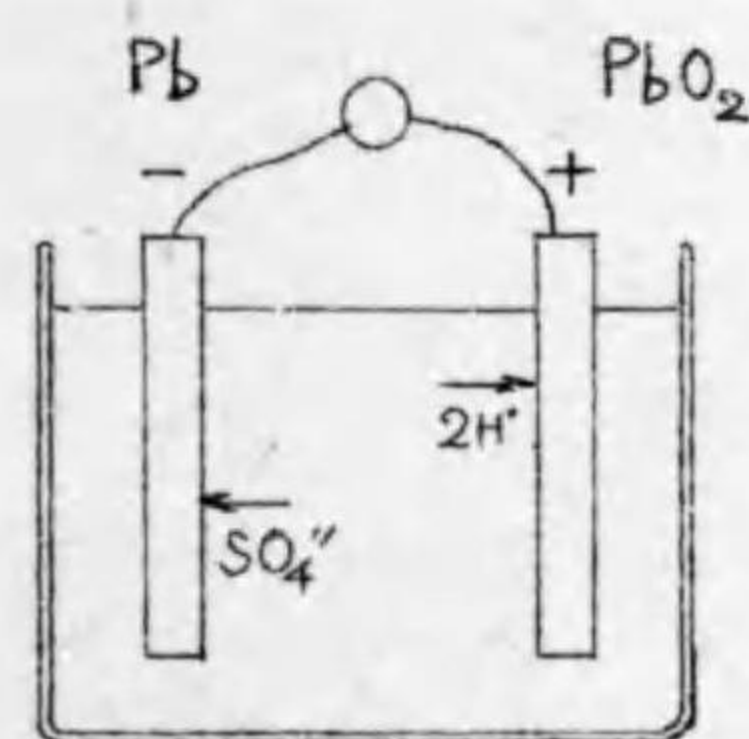
15. クロム酸鉛 *Bleichromat* $PbCrO_4$

鉛塩ノ溶液ニクロム酸塩。例ヘバ、 K_2CrO_4 ヲ加ヘレバ橙黄色ノ沈澱トシテ得ラレル。水ニ難溶性デアツテ顔料トシテ用ヒラレ、天然ニハ紅鉛鉱トシテ産出スル。

16. 蓄電池

蓄電池ハ電氣エネルギーヲ化学エネルギーニ変ヘテ蓄ヘ之ヲ必要ニ応ジテ電氣エネルギーニ変ヘテ電流ヲ得ル装置デアアル。

PbO ヲ硫酸デ練ツテ鉛板ノ格子ニツケ稀硫酸中ニ浸シテ作ル。之ヲ充電スレバ陽極ノ PbO ハ酸化セラレテ PbO_2 ニナリ、陰極ノ PbO ハ還元セラレテ Pb ニナル。



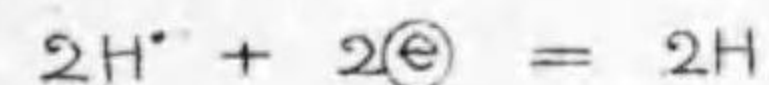
放電

次ニ両極ヲ結ンデ放電スレバ陰極ノ鉛ハ溶ケテ鉛イオンニナル。ソノ際電子2個ヲ陰極ニ残ス。

鉛イオンハ硫酸イオント働イテ硫酸鉛 (水ニ不溶解) ニナル。



次ニコノ陰極ノ電子ハ陽極ニテ水素イオンニ働ク。



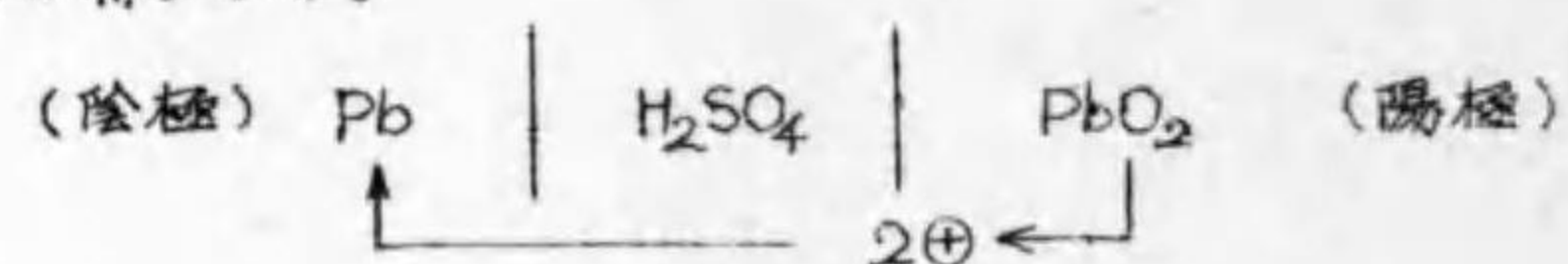
コノ水素ハ陽極ノ通電化鉛ヲ酸化鉛ニ還元スル。



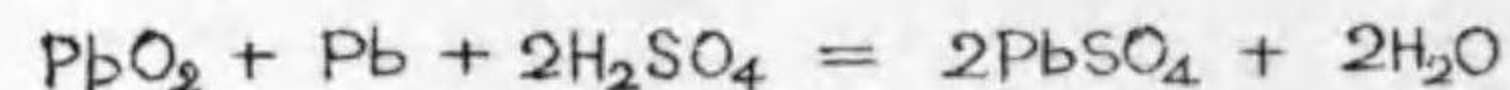
コノ酸化鉛ハ硫酸ト働イテ硫酸鉛ニ変ル



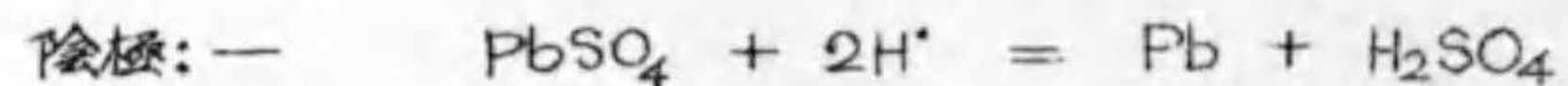
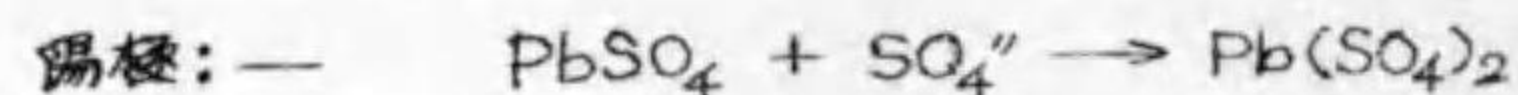
従ツテ PbO_2 ガ陽極ニナルカシテ電流ハ次ノ如ク流れ、ソノ際 2.2 volt ノ電動力ヲ得ラレル。



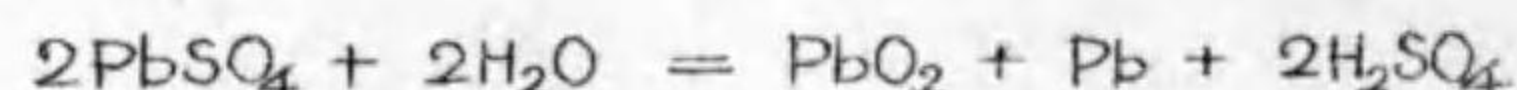
従ツテ放電ノ際ノ全化学変化ハ次ノ如クナル。



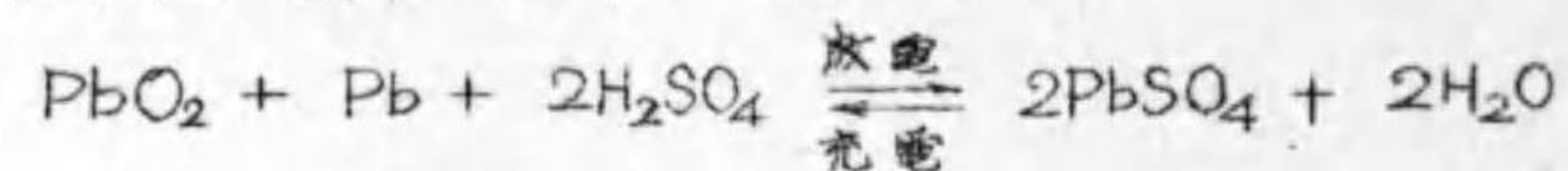
次ニ之ヲ充電スレバ再ビ元ノ状態ニ返ル。



此ノ場合ノ全化学変化ハ (1) 式ノ逆反応デアツテ



故ニ充電及ビ放電ハ簡單ニ次式ヲ以テ表ハセル。



第二十五章 ヲナヂウム族金属

	元素名	原子量	比重	融点	原子價
V	Vanadin	50.95	5.8	1800	2, 3, 4, 5
Nb	Niob	92.91	8.56	1950	3, 4, 5
Ta	Tantal	180.88	16.6	3030	5

§1. ヲナヂン V. Vanadin Vanadium

1801年 *Del Rio* ガ発見シテ *Erithronium* ト命名シタガ、彼ハ *Cr* ト同一物デハナイカト思ツテ発見ノ名誉ヲ放棄シタ。ソノ後 1830年 *Sefstrom* (スエーデン) ガ又新シクコノ元素ヲ発見シテ *Vanadin* ト命名シタ。

天然ニハ少量デアルガ、之ク分布サレテ居テ鉄鉱中ニモ常ニ少量含まレテキル。 *Vanadin* ヲ含む特殊鋼ノ製作ニ用ヒラレル。

§2. ニオブ Nb.

Niob ヌハ *niobium columbium* (英)

1801年 *Hatchett* ガ発見シテ *Columbium* ト命名シタガ (元素記号 *Cb*) コノ元素ノ実在ガ疑ハレ、ソノ後 1844年 *H. Rose* (独) ガ再ビコノ元素ヲ研究シテ *Niob* ト命名シタ。今日デハ後者ノ命名ガ一般ニ行ハレ、英國ニテモ *Niobium* ヲ採集スル標ニナツタ。何等用途ノナイ金属ガアル。天然ニハタンタルト常ニ相伴ツテ産出シ次ノ如キ鉱石ガアル。

コロンブ石 *Columbit* $[(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3]_2 (\text{Fe}, \text{Mn})$

タンタル石 *Tantalit* $[(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3]_2 (\text{Fe}, \text{Mn})$

§3. タンタル Ta.

Tantal, *Tantalum* (英)

1802年 *Eckeberg* ガ発見シタ。

化学的試験ニ対シテ非常ニ抵抗カノアル元素デアツテ、タングステンガ使用セラレル以前ハ電球ノフィラメントニ用ヒラレタ事モアル。

第二十六章 クロム族金属

	元素名	原子量	比重	融点	原子価
Cr	Chrom	52.01	7.1	1765	2, 3, 6
Mo	Molybdän	96.0	10.2	2500	2, 3, 4, 5, 6
W	Wolfram	184.0	19.1	3370±50	2, 3, 4, 5, 6

低次ノ酸化物ハ塩基性酸化物デアリガ、高次ノ酸化物ハ酸性酸化物デア
ツテ、特ニ6價ハ硫酸ト同座ノ酸及ビ塩ヲ作ル。

何レモ特殊鋼ノ製造ニ利用セラレル。

§1. クロム Cr

Chrom Chromium Chromium (5)

1797年紅鉛鉍 (PbCrO₄) カラ Vauquelin が発見シタ。

最も重要ナ鉍石ハ、クロム鉄鉍 (FeO Cr₂O₃) デアツテ、クロム化合物ハ
コレヲ原料ニスル。

[冶金]

Goldschmidt 法ニヨツテ Al 粉末ヲ用ヒテ Cr₂O₃ ヲ還元スレバ
得ラレル。

[性質]

銀白色ノ光澤ヲ持ツタ熔融シ難イ金属デアツテ、空气中デハ酸化サレナ
イ。塩酸、硫酸ニハ水素ヲ発生シテ溶解スルガ (CrCl₂ ニナル)、硝酸ニ
ハ殆ンド犯サレナイ。又一度濃硝酸中ニ浸シタモノハ酸ニ作用サレナクナ
ル。カ、ル変化ハ鉄及ビ Al ニモアツテ、之レヲ不働態 (passiven
Zustand) ト云フ。

[用途]

各種合金ノ成分トシテ用ヒラレル。

クロム鋼:— 錆ビナイ鋼 (Cr ヲ 12~14% 含ム) モソノ一種デアリガ、
コレヲ作ルニハ、クロム鉄鋼ヲ直接電熱炉ヲ用ヒ水炭ニテ還元シテ鉄トノ
合金 Ferrochrom ヲ作り之ヲ熔融セル鋼鉄ニ適宜ニ加ヘテ作ル。

電熱器ニ抵抗線トシテ用ヒル Nichrom ハ次ノ組成ヲ持ツ。

Ni 60% Cr 14% Fe 15%

§2. クロムノ化合物

2價3價及6價ノ三種類ノ化合物ガアル。

2價ノクロム (Cr²⁺) ハ完全ニ金属性デアリ。3價ノクロムハ金属性ノ方が
強イガ重クロム酸ヲ作ルカラ両性デアリ。6價ノクロムハ完全ニ非金属性
デアツテ CrO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻ ノ如キ陰イオンヲ作ル。

第一クロム化合物 Chromo—, Chromous—

2價ノクロム化合物 (CrCl₂) デアツテ、空气中デ容易ニ酸化セラレテ
第二化合物ニ変ルカラ重要ナ化合物ハナイ。

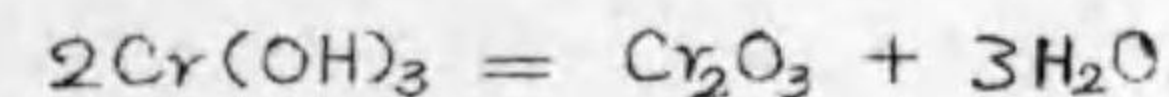
(註) CrCl₂ ハソノ水溶液 (青色ヲ呈ス) ヲ加熱スレバ水ヲ分解シ、水素
ヲ発生シテ酸素ヲ奪ツテ、三價ノクロム塩ニナル程還元力ノ強イ化
合物デアリ。

第二クロム化合物 Chromi—, Chromic—

3價ノクロム化合物デアリ。

1). 酸化クロム Chromioxyd Cr₂O₃

水酸化クロムヲ加熱脱水スレバ緑色無定形ノ粉末トシテ得ラレル。



コノ物ヲ強熱熔融スレバ、脂綠色ノ酸及ビアルカリニモ溶解シナイ結晶
性物質ニ変ハル。工業的ニハ重クロム酸塩ヲ硫酸ト共ニ加熱シテ作り、ク
ロム緑 Chromgrün, chrome green ト称シ顔料トシテ用ヒラル



2) 水酸化クロム *Chromhydroxyd* $\text{Cr}(\text{OH})_3$

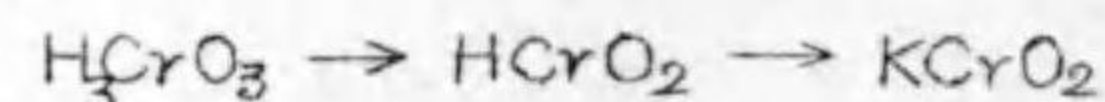
第二クロム塩ノ溶液ニ NH_4OH ヲ加ヘテ煮沸スレバ灰緑色凝膠状ノ沈澱トシテ得ラレル。



若シ苛性アルカリヲ加ヘタ場合ハ同様 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ヲ沈澱スルガ、更ニ過剰ノアルカリヲ加ヘレバ亜クロム酸塩ヲ生ジテ溶解スル。従ッテ水酸化クロムハ両性化合物デアリ。



(註) 亜クロム酸 H_3CrO_3 ハ通常水一分子取ツテ、メタ亜クロム酸 HCrO_2 ノ形ニナツテ塩類ヲ作ル。



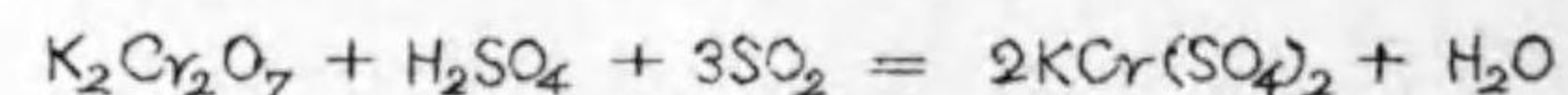
クロムノ原料鉱石デアルクロム鉄鉱ハ亜クロム酸鉄 $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ デアル。

3) 硫酸第二クロム *Chromisulfat* $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$

水酸化クロムヲ硫酸ニ溶解シ、濃縮後放置スレバ結晶トシテ得ラレル。紫色ノ結晶デアツテ水溶液ハ紫色ヲ示スガ、加熱スレバ綠色ニ變ハリ冷却スレバ、再び紫色ニ返ル。

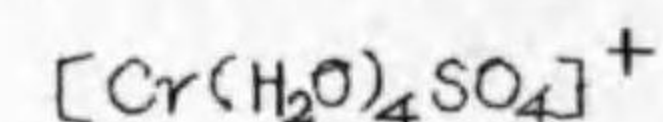
4) クロム明礬 *Chromalaun* $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$

硫酸第二クロムト硫酸カリトノ複塩デアツテ重クロム酸カリノ硫酸溶液ヲ SO_2 デ還元シテ作ル。紫色ノ結晶デアリ。



(註) 硫酸クロムノ溶液ノ色ノ変化ハ硫酸塩以外ノ他ノ塩類、例ハバ塩化クロム等ニテモ認めラレル。

綠色ノ硫酸クロム溶液ニ BaCl_2 溶液ヲ加ヘレバ硫酸根ノ $1/3$ シカ硫酸バリウムトシテ沈澱シナイ。ソノ事カラ綠色溶液中ニハ次ノ錯イオンヲ含ムモノト考ヘラレル。



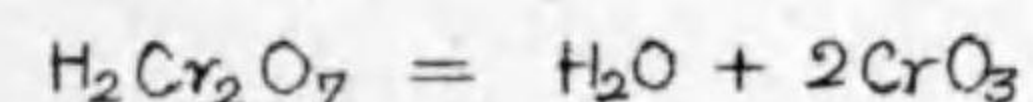
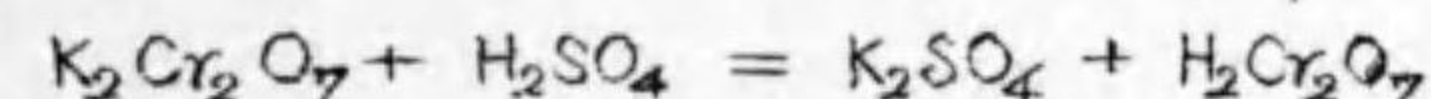
従ッテ綠色ノ硫酸クロムハ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4]_2\text{SO}_4$ ノ組成デアリ。然ルニ紫色溶液カラハ全部ノ硫酸基ガ硫酸バリウムトシテ沈澱スルカラ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+++}$ ノ錯イオンヲ含ミ紫色ノ硫酸クロムハ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$ ノ組成ヲ持ツモノト考ヘラレル。

同様 CrCl_3 ノ紫色ハ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+++}$ ノ錯イオンニヨルモノデアツテ紫色ノ塩化クロムハ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ノ組成ヲ持ツ。又コノ溶液ヲ煮沸スルカ、又ハ濃厚溶液ヲ放置スレバ綠色ニ變ルガ、コノ綠色ハ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ ノ錯イオンニヨルモノデアツテ綠色ノ塩化クロムハ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ノ組成デアリ。従ッテ此ノ溶液カラハ硝酸銀ニヨツテ $1/3$ ノ塩素イオンノミガ塩化銀トシテ沈澱スル。

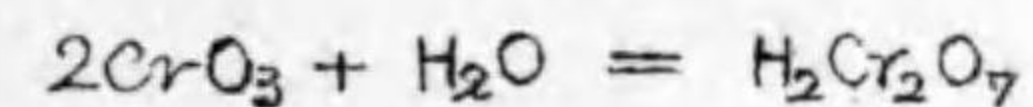
§3. 6價ノクロム化合物

1) 無水クロム酸 三酸化クロム CrO_3 *Chromsäureanhydrid Chromtrioxyd*

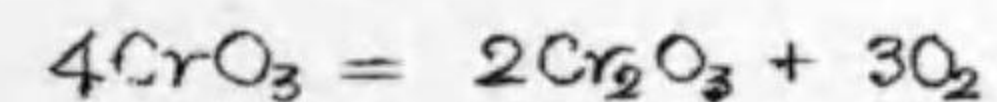
単ニクロム酸 *Chromsäure* トモ呼バレル。クロム酸塩又ハ重クロム酸塩ノ濃厚ノ溶液ニ濃硫酸ヲ加ヘレバ赤色針狀結晶トシテ沈澱シテ来ル。



水ニ易溶デアツテ、水溶液ハ強イ酸性ヲ示ス。



強カナル酸化剤デアリ。

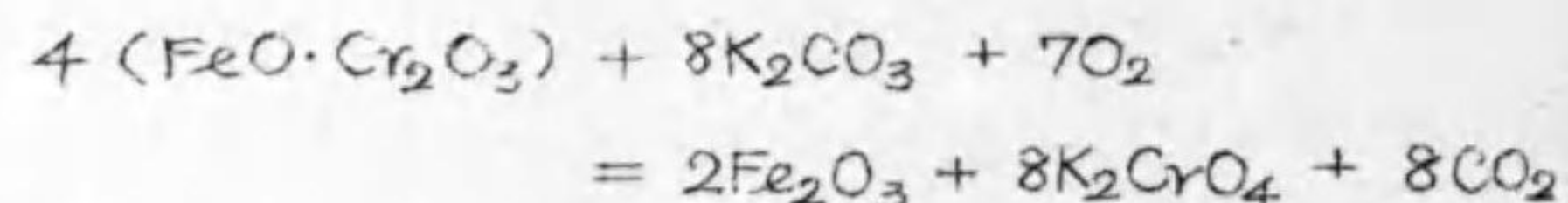
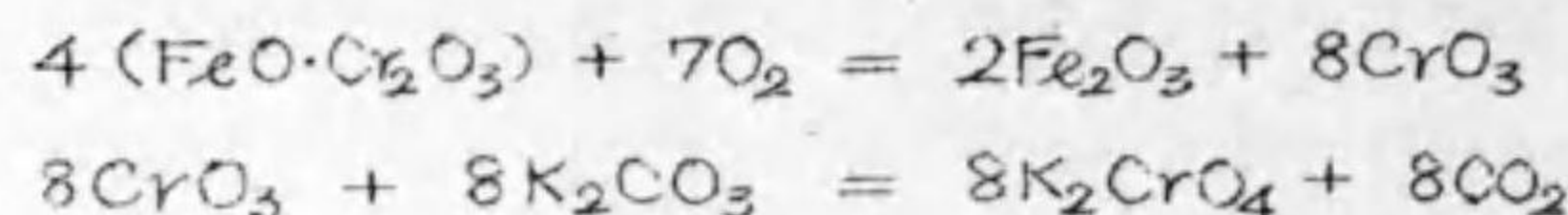
2) クロム酸カリ K_2CrO_4 *Kaliumchromat Chromsäures Kalium**Potassium Chromate*

Cr ハ S ト同族(第六族)ノ元素デアリカラ 6價ノ Cr ハ硫黄ト H_2SO_4 同型ノ化合物 H_2CrO_4 ヲ作り尚硫酸塩ト同ジク Pb 及ビ Ba 塩ハ何レモ

水=難溶性デアル。

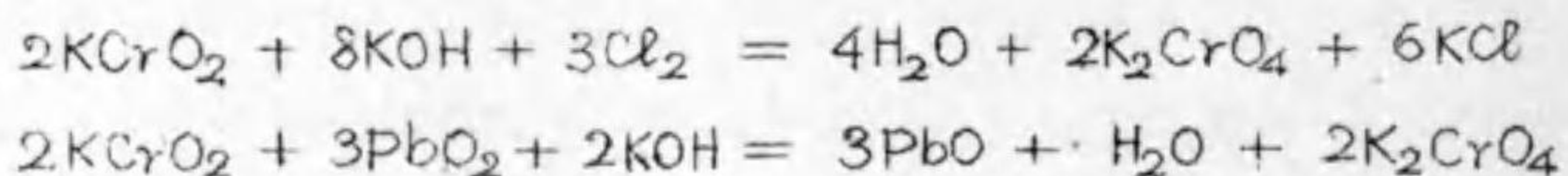
[製法]

クロム鉄鉍ヲ炭酸カリト混ジテ空氣ヲ通ジテ加熱後、水ニテ抽出シ
ソノ溶液ヲ蒸発濃縮スレバ黄色ノ結晶トシテ得ラレル。



若シ炭酸カリノ代リニ炭酸ソーダヲ用ヒレバ、クロム酸ソーダ
 $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ が得ラレル。分析用試薬トシテ利用セラレ又難溶
性ノ BaCrO_4 , PbCrO_4 ハ何レモ黄色顔料トシテ利用セラレル。

尚三價ノクロム塩ノアルカリ性溶液、即チ亜クロム酸塩ノ溶液ヲ種々
ノ酸化剤 (Cl_2 , Br_2 , PbO_2 , H_2O_2)ニテ酸化スレバクロム酸塩ガ出来ル。

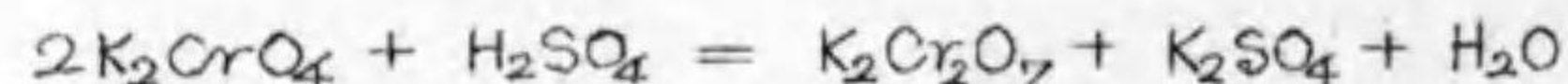


3) 重クロム酸カリ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Kaliumdichromat, Doppeltchromsaures Kalium,
Potassium dichromate

重クロム酸ハ焦性硫酸ニ相当スル化合物デアル。クロム酸カリノ溶液ヲ
冷却スレバ黄赤色ノ結晶トシテ得ラレル。(クロム酸ソーダカラハ、

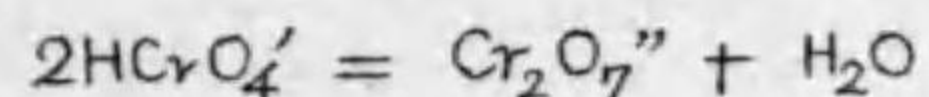
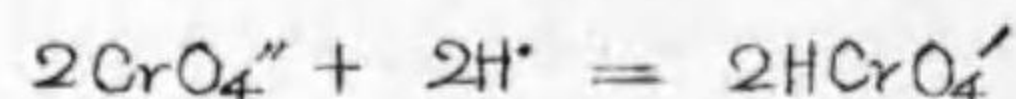
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ が得ラレル)



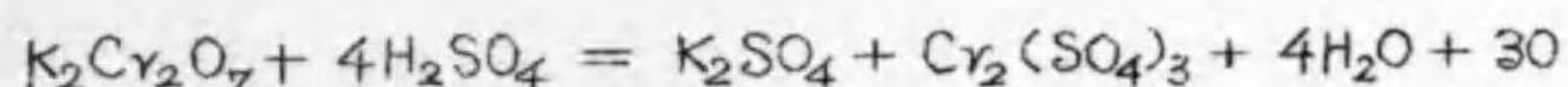
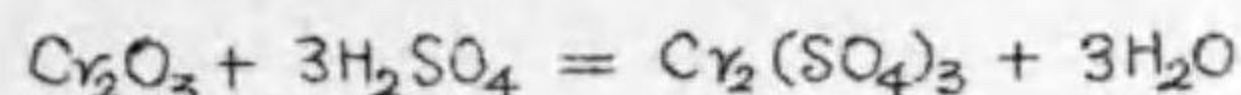
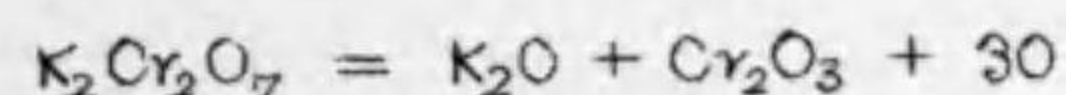
コノ変化ヲイオン式ヲ表ハセバ



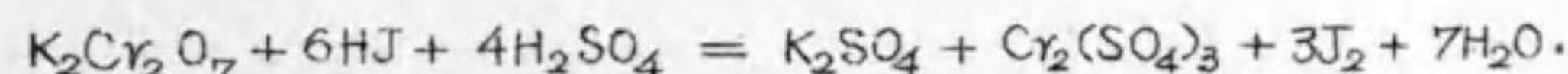
但シ實際ニハ次ノ如クニ幾ノ変化ヲスル。



重クロム酸カリハ酸性溶液デハ強力ノ酸化剤デアツテ、次式ノ如ク分解
シテ酸化作用ヲ示ス。



酸化例:— $6\text{HJ} + 3\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{J}_2$



重クロム酸カリノ濃厚溶液ニ濃硫酸ヲ加ヘレバ、前掲ノ如ク無水クロム
酸ヲ生ジ、コノ無水クロム酸ハ強力ノ酸化剤デアルカラ、コノ混合溶液ヲ
クロム酸混液 (*chromgemisch*) ト稱シテ用器ノ洗淨又ハ酸化剤ノ目
的ニ使用スル。

重クロム酸カリノ溶液ニアルカリヲ加ヘレバ、クロム酸カリニ変ルカラ
溶液ノ色が黄色ニナル。コレヲ酸性ニスレバ、再び重クロム酸イオンニ変
ル。



溶解度表

温度	0°	10°	20°	30°	50°	80°	100°
K_2CrO_4	36.4	37.9	38.6	39.5	40.8	44.5	46.5
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	4.43	7.5	11.1	15.4	25.9	41.1	50.5

4) 塩化クロミール *Chromylchlorid* CrO_2Cl_2

食塩又ハ塩化カリノ如キ可溶性塩化物ニ重クロム酸カリヲ混ジ濃硫酸ヲ

加ヘテ蒸溜スレバ、沸点 118° ノ赤色ノ液体トシテ得ラレル (コノ反応ハ塩化物ノ分析ニ利用セラレル)。塩化スルフリール SO_2Cl_2 ニ相当スル化合物デアル。

§.4 モリブデン Mo

Molybdän molybdenum

1778年ニ Scheele が無水モリブデン酸ヲ作り、1782年 *Aijelm* がコノ金属ヲ始メテ遊離シタ。主ナ鉱石ハ硫水鉛鉛 (MoS₂) デアツテ、尚水鉛鉛鉛 (PbMoO₄) トシテモ天然ニ産出スル。

硫水鉛鉛ハ鉛色ノ石墨 (墨鉛) ノ様ニ軟カイ鉱石デアツテ緻ニ跡ヲツケルカラ、16世紀頃ハ鉛筆ノ目的ニ使用サレタ事モアツタノデ、*Wasserblei* (水鉛) ト呼バレタ。元素名モギリシマ語ノ鉛カラ *Molybdän* ト命名サレテ居ル。

[性質]

銀白色ノ光澤ヲ持ツタ金属デアツテ、モリブデン鋼ノ如キ、特殊鋼ノ製作ニ利用セラレル。

1) 無水モリブデン酸 ≡ 酸化モリブデン MoO_3

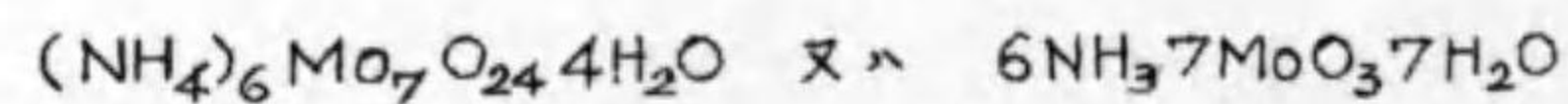
Molybdänsäureanhydrid

無水板状ノ結晶デアツテ水ニハ極ク僅ク溶解シ、ソノ溶液ハ酸性及赤ヲ示ス。アルカリ性ニアンモニア水ニハ容易ニ溶解シテモリブデン酸塩ヲ生ズ。

2) モリブデン酸アンモン $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4\text{H}_2\text{O}$

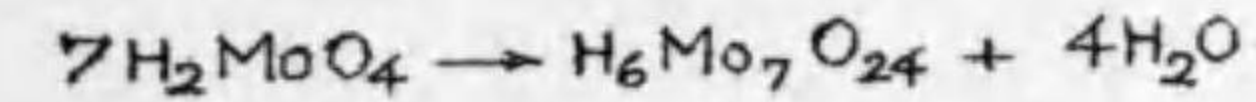
Ammoniummolybdat

磷酸及ピ硫酸ノ検出試薬トシテ重要ナモリブデン酸アンモンハ複雑ナ組成ヲ持ツ、



コノ主体ニナル酸ハ次式ノ如ク正常ノモリブデン酸 H_2MoO_4 ガ7分子

重合セル酸デアル。



モリブデン酸アンモンハ硝酸々性溶液ヲ PO_4^{3-} 又ハ AsO_4^{3-} ヲ含ム溶液ニ加ハレバ黄色結晶性ノ、磷モリブデン酸アンモン *Ammoniumphosphormolybdat* $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ 、砒酸カラハ砒モリブデン酸アンモン $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ノ濃液ガ得ラレルカラ磷酸及ピ硫酸ノ検出及ビ定量ニ利用セラレル。

(註) 強イアルカリ性溶液カラハ、モリブデン酸塩ハ、正常ノ酸 (H_2MoO_4) ニ相当スル簡單ナ組成ノモノガ得ラレルガ、中性又ハ酸性溶液デハ複雑ナ構造ヲ持ツタ化合物ニ変ル (Cr, Wモ同様ノ性質ヲ持ツ)

§ 5 ウォルフラム W.

Wolfram Tungsten

1781年ニ Scheele が始メテ *Wolframsäure* ヲ作ツタ。主ナ鉱石ハウォルフラム 鉄鉛 (Fe, Mn)WO₄ 及ビ重石 *Scheelit* CaWO_4 デアル。

(註) *Tungsten* ナル名称ハ *heavy stone* ノ意ナリ。

灰白色ノ光澤ヲ持ツタ金属デアツテ融点ハ金属中最モ高イ。

ウォルフラム鋼ト呼バレル特殊鋼 (高速度鋼) ヲ作ルノニ用ヒラレ、尚種々ノ合金ノ成分トシテ又ハ電球ノ製作等ニ利用セラレル。

第二十七章 マンガン族金属

	元素名	原子量	比重	融点	原子價
Mn	Mangan	54.93	7.3	1250	2, 3, 4, 6, 7
Ma	Masurium	—	—	—	—
Re	Rhenium	186.31	21.2	3167±60	2, 3, 4, 6, 7

§1. マンガン Mn

Mangan, manganese Manganum (マ)

地殻ノ約0.08%ヲ占メル。Mn化合物ノ原料トシテ用ヒラレル。

鉱石ハ軟マンガン鉱 *Pyrolusit* (一般ニハ褐石 *Braunstein* ト云フ)。

MnO_2 デアツテ、尚次ノ如キ鉱石ガアル。

輝マンガン鉱 Mn_3O_4 褐マンガン鉱 Mn_2O_3

菱マンガン鉱 $MnCO_3$ 閃マンガン鉱 MnS

[冶金]

酸化物ヲ木炭又ハAlヲ以テ還元スレバ得ラレル。

[性質]

硬イガ脆イ灰白色ノ金属デアツテ、イオン化傾向が大キイカラ、稀酸ニモ容易ニ溶解シテ2價ノ第一マンガン塩ニナリ水素ヲ発生スル。

物理性、化学性何レモ非常ニ鉄ニ類似シテ居ルカラ *Mn* 及ビ *Fe* ノ恣見サレル迄ハ鉄族元素トシテ記載サレテ居タ。純金属ハ用途ガナイガ、世界全産額ノ約90%ハ *Mn* ヲ含ム鋼鉄ノ製作ニ用ヒラレ、又種々ノ重要ナ合金ガ作ラレル。例ハバ、抵抗箱ノコイルニ用ヒラレル *Manganin* ハ *Mn, Cu, Ni* ヲ含ム合金デアル。

§2 マンガンノ化合物

種々ノ原子價ヲ示すが、2價、4價及ビ7價ノ化合物ガ最も重要デアル。2價、3價ハ金属トシテノ性質ヲ示すが、3價(第二マンガン塩)ハ不安定デアツテ重要ナ化合物ガナイ。4價以上ハ非金属性ヲ示ス。

マンガン化合物

原子價	酸化物	水酸化物	性質	塩類	イオン色	イオン
2	MnO	$Mn(OH)_2$	塩基性	$MnCl_2$	ピンク	Mn^{2+}
3	Mn_2O_3	$Mn(OH)_3$	塩基性	$MnCl_3$	紫	Mn^{3+}

4	MnO_2	$Mn(OH)_4$ H_2MnO_3	両性	$MnCl_4$ $CaMnO_3$	緑	
6	MnO_3	H_2MnO_4	酸性	Na_2MnO_4	緑	MnO_4^{2-}
7	Mn_2O_7	$HMnO_4$	酸性	$NaMnO_4$	紫	MnO_4^-

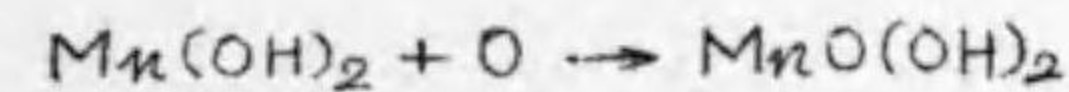
§3. 第一マンガン化合物

Manganverbindungen Manganous Compounds

1) 一酸化マンガン MnO

水酸化第一マンガン $Mn(OH)_2$

第一マンガン塩ノ溶液ニアルカリヲ加ヘレバ白色沈澱トシテ得ラレ。空气中デハ容易ニ酸化セラレテ褐色ノ二酸化マンガン水化物ニ変ル。



2) 硫酸マンガン *Manganosulfat* $MnSO_4 + 5H_2O$

§4 第二マンガン化合物

Manganverbindungen Manganic compounds

三價ノマンガン塩ハ何レモ不安定デアツテ作り難イ。

1) 三二酸化マンガン Mn_2O_3

褐マンガン鉱トシテ天然ニ産出スル。

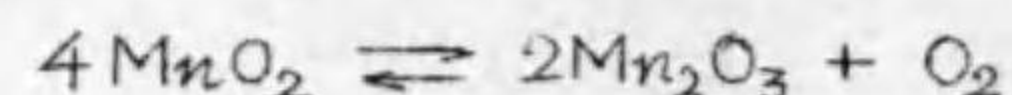
§5. 四價ノマンガン化合物

1) 二酸化マンガン *Mangandioxyd* MnO_2

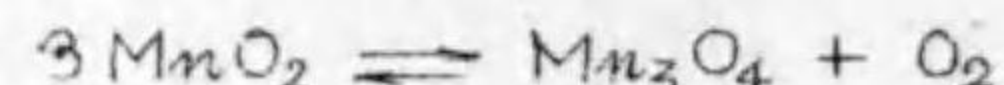
マンガン化合物中重要ナ物ノ一ツデアツテ、天然ニハ軟マンガン鉱(又ハ褐石ト云フ)トシテ産出スル。

水ニ不溶ノ褐色ノ結晶性物質デアル。市販ノ品ハ次シテ純粋ノ品デナク通常60%以上ノ純 MnO_2 ヲ含ム。

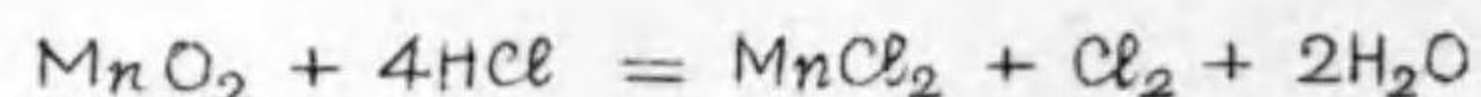
空气中で約 530° = 加熱スレバ三ニ酸化マンガンニ分解シ。



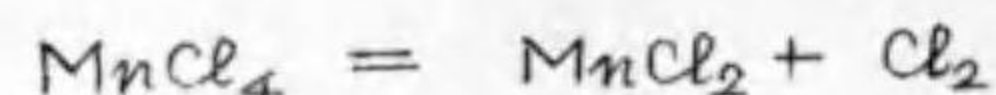
更ニ強熱スレバ、四ニ酸化マンガンニ分解スル。



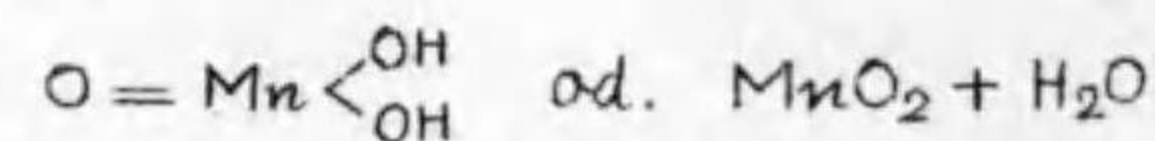
ソノ際、酸素ヲ発生スルカラ酸化剤トシテ利用セラレル。尙加熱シナクテモ酸性溶液デハ、4價ノマンガンハ不安定デアルカラ、分解シテ2價ノマンガン塩ニナリ酸化作用ヲ示ス、例ハ塩酸ハ酸化セヨレテ塩素ヲ発生スル。



(註) 冷時濃塩酸ヲ働カセバ、四塩化マンガンガ出来ル。



2) 二酸化マンガン水化物



Mangendioxydhydrat (Manganige Säure)

第一マンガン塩ノ溶液ヲアルカリ性ニテ H_2O_2 Br_2 等ニテ酸化スルカ又ハ KMnO_4 ヲ中性又ハアルカリ性溶液ニテ還元スレバ、褐色ノ沈澱トシテ得ラレル。



(註) 但シ簡單ニ以上ノ反応ノ際ニ MnO_2 ヲ生成スルモノトシテ反応式ヲ表ハス場合が多い。

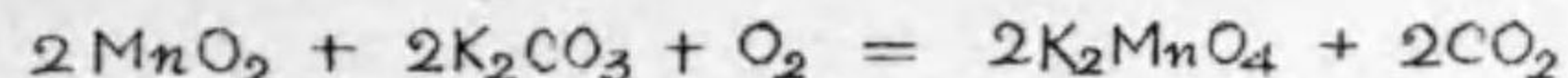
§ 6. 6價ノマンガン化合物

1) 三酸化マンガン MnO_3

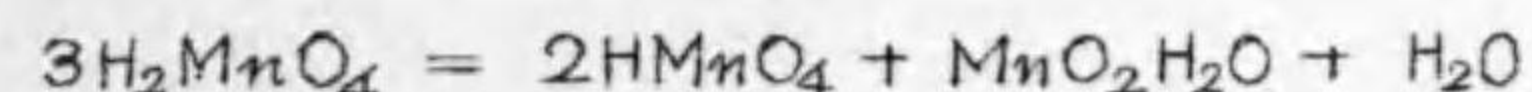
2) マンガン酸カリ *Kaliummanganat* K_2MnO_4

MnO_2 ヲ苛性アルカリ又ハ炭酸アルカリト共ニ熔融シ(酸化剤トシテ、 KClO_3 又ハ KNO_3 ヲ加ハルト宜シ)。次ニ融塊ヲ水ニテ抽出シソノ

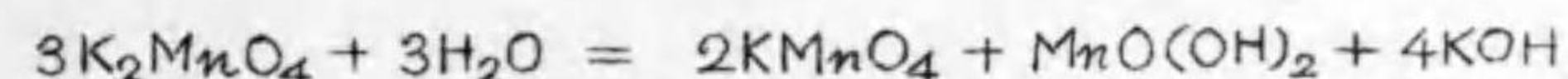
暗緑色ノ溶液ヲ空氣ヲ断ツテ蒸発濃縮スレバ、暗緑色ノ結晶トシテ得ラレル(若シ空氣ト接触サセレバ濃縮スルトキニ KMnO_4 = 変化シテ了フ)



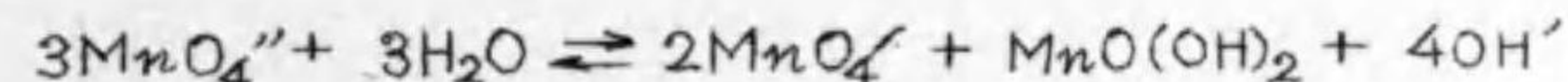
遊離ノマンガン酸ハ極メテ不安定デアルカラ、ソノ塩類ノ溶液ヲ酸性ニスレバ直チニ分解シテ了フ。



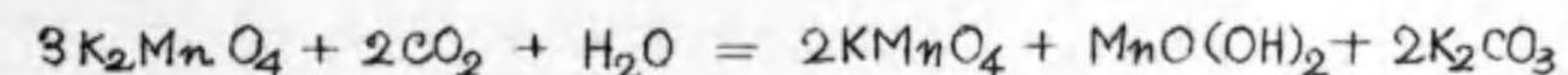
塩類モ不安定デアツテ、空氣中ニ放置スルカ又ハ煮沸スレバ分解シテ過マンガン酸カリニ変ル。



コノ反応ヲイオン式ヲ表ハセバ



從ツテ此ノ反応ハ水酸イオン OH^{-} ヲ生ズル反応デアルカラ生成スルアルカリヲ中和スルタメニ、酸性(例ハ CO_2 = 之)ニスレバ、コノ反応ハ完全ニ行ハレル。又6價ノ Mn ガ7價ノ Mn = 酸化サレル反応デアルカラ、 Cl_2 ノ如キ酸化剤ニテ処理シテモ宜シイ。



§ 7. 七價ノマンガン化合物

1) 七酸化マンガン *manganheptoxyd* Mn_2O_7

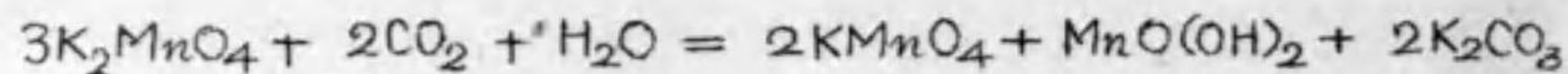
2) 過マンガン酸 *Übermangansäure* HMnO_4

水溶液トシテノミ知ラレル強イ一塩基酸デアル。

3) 過マンガン酸カリ KMnO_4

Kaliumpermanganat, potassium permanganate

前掲ノマンガン酸カリノ融塊ヲ水ニ溶解シ CO_2 又ハ塩素ガスト通ジテ生成スル赤色ノ過マンガン酸カリノ溶液ヲ蒸発濃縮スレバ得ラレル。

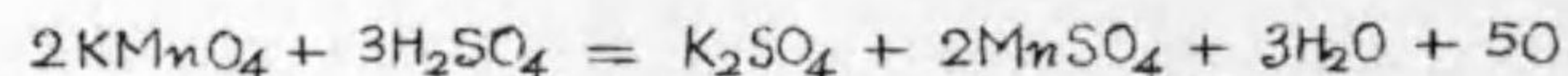
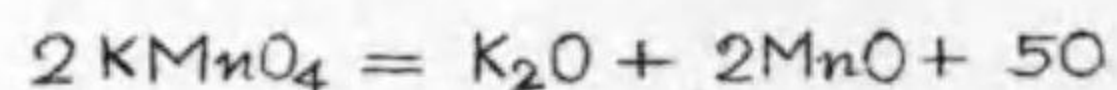


暗紫色ノ金屬様光沢ヲ得ツタ結晶デアツテ、水ニ対スル溶解度ハ余リ大キクナイ。

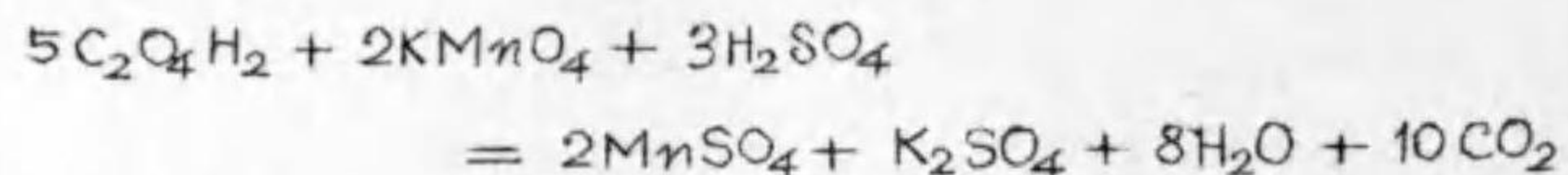
過マンガン酸カリノ溶解度

温度	0°	10°	15°	20°	25°	30°	40°	50°	65°
KMnO ₄	2.75	4.01	4.95	6.00	7.1	8.3	11.2	14.4	20.0

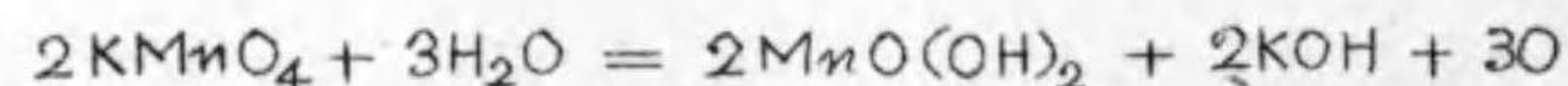
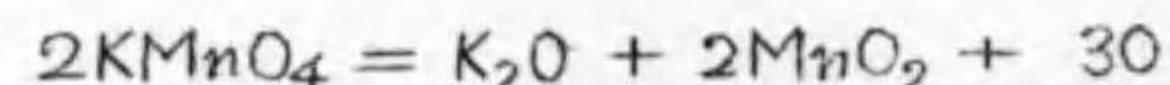
強烈ナ酸化剤デアツテ、酸性溶液ニテ作用スレバ



酸化剤：—



中性又ハアルカリ性溶液デハ



紫色ノ溶液ガ無色 (Mn²⁺ハ淡桃色デアルガ、稀薄溶液デハ殆ド無色)ニ変ルカラカメレオン (Chamäleonlösung)ト称シテ酸化剤トシテ用ヒラレテキル。

§8. Masurium Ma

Rhenium Re

1925年 Walter 及ビ Ida Noddack 夫妻(独)ガ、コロンブ石 Columbit [(Nb, Ta)O₃]₂ (Fe, Mn)カラX線スペクトルニヨツテ発見シタ。

Rhenium ハソノ後(1928)少量ヲ金屬ヲ作り種々ノ化合物ヲ作ラレテ、ソノ性質ガ大体明カニナツタガ Masurium ハ未ダ充分ノ研究ガ出来テキナイ。

第二十八章 鐵族金屬

元素名	元素記号	原子量	比重	融点	原子價
Eisen	Fe	55.84	7.86	1530	2, 3, 6
Kobalt	Co	58.94	8.8	1590	2, 3
Nickel	Ni	58.69	8.8	1455	2, 3

週期律表中第八族ヲ占ム、何レモ磁性ヲ有ス。同族ノ白金元素ト同様、錯塩ヲ作ル傾向ガ著シイ。原子價ハ2價及3價ヲ示ス。但シ鉄ハアルカリ性ニテ強イ酸化剤デ酸化スレバ6價ノ鉄酸塩 K₂FeO₄ ヲ作ル。

§1. 鐵 Fe Eisen iron Ferrum (三)

地殻ノ約5.01%占ムル。主ナル鉱石ハ、

- 赤鉄鉱 Fe₂O₃ 磁鉄鉱 Fe₃O₄
- 褐鉄鉱 Fe₂O₃·2Fe(OH)₃ 菱鉄鉱 FeCO₃
- 黄銅鉱 CuFeS₂ 黄鉄鉱 FeS₂

等デアル。

但シ黄銅鉱、黄鉄鉱ハ製鉄ノ原料ニハナラナイ。

鉄ノ種類：—

鉄 鐵 Roheisen, pig iron

鼓風爐カラ最初ニ得ラレル鉄デアツテ、不純物ヲ約10% (内炭素2.3

~5%. ソノ外 = P, As, S, Si, Mn 等ヲ含ム) 含ムカラ 熔融点ハ低イ (1050~1200) 比重ハ 7.03~7.13, 脆イガ 熔融スレバ 流動性ニ富ムカラ 鑄物ヲ作ルニ 適シテ 居テ 鑄鉄 *Gusseisen Cast Iron* トモ呼バレル。

鍛鐵, 鍛鐵 *Schmiedeeisen wrought iron*

比重 7.79~7.85, 熔融点 1450~1500

洗鉄ヲ 塩基性融劑ト共ニ 熔融シテ 攪拌スレバ, S, As, C 等ハ 揮発性酸化物ニ ナツテ 揮散シ, 燐, 珪素ハ 熔滓トシテ 取除カレテ 純粋ニ 近イ 鉄ガ 得ラレル。之ハ 0.5% 以下ノ 炭素ヲ 含ミ 展性延性ニ 富ムカラ 針金, 薄板等ヲ 作ルニ 適シテ 居ル。

鋼鐵 *Stahl, steel*

比重 7.70~7.90, 熔融点 1300~1400

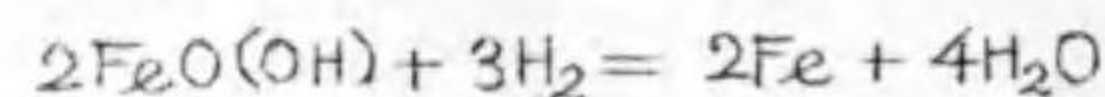
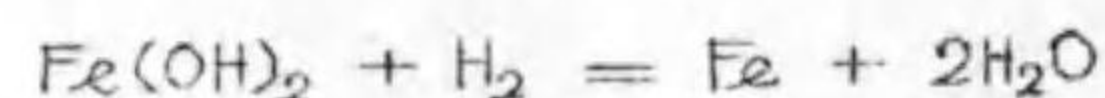
鉄又ハ 煉鉄ヲ 適當ニ 処理シテ 炭素ノ 含量ヲ, 0.6~1.5%ニ シタ物デアリ。

醫藥品トシテ 用ヒラレル 鐵:—

鐵粉 *Ferrum pulveratum*

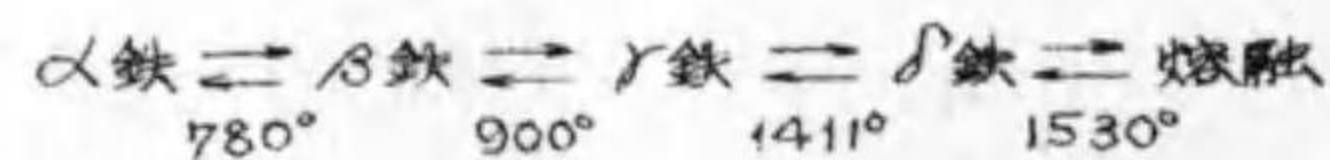
還元鐵 *Ferrum reductum*

還元鐵ハ 水酸化鐵ヲ 水素ニテ 還元シテ 作ル。



純鉄ノ 性質:—

銀白色ノ 金屬デアツテ 四ツノ 同素体ガアル。ソノ 変移点ハ



酸ニハ 容易ニ 溶解シテ 水素ヲ 発生シテ 第一鉄塩ニナル。



濕ツタ 空氣中デハ 表面ガ 犯サレテ 褐色ノ 水酸化鐵 (錆) ヲ 生ズ。

52. 鐵ノ 化合物

2價 (第一鉄化合物) ト 3價 (第二鉄化合物) トノ 化合物ガアル。

第一鉄化合物 *Ferro—, ferrous—*

ハ 空氣中デハ 不安定デアツテ 第二鉄化合物ニ 酸化サレ 易イ。第一鉄塩ノ 水化物ハ 淡綠、無水物ハ 白色又ハ 微黃色ヲ 呈ス。

第二鉄化合物 *Ferri—, ferric—*

第二鉄塩ノ 水化物ハ 赤褐色、無水物ハ 一般ニ 黃褐色デアリ。

1) 酸化第一鉄 FeO

Ferrosoxyd, Eisenoxydul, ferrous oxide

黑色ノ 粉末デアリ。

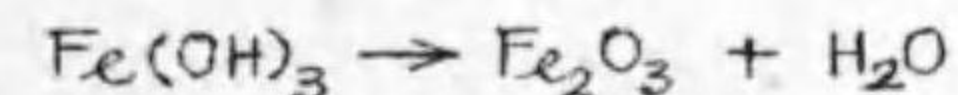
2) 水酸化第一鉄 *Ferrihydroxyd* Fe(OH)_2

第一鉄塩ノ 溶液ニ 空氣ヲ 通サセテ アルカリヲ 加ヘレバ 白色沈澱トシテ 得ラレル。空氣中デハ 容易ニ 酸化セヨレルカヨ 灰綠色ニ 變リ 次ニ 暗綠色ヲ 經テ 最後ニ 褐色ノ 水酸化第二鉄 Fe(OH)_3 ニナル。

3) 酸化第二鉄 Fe_2O_3

Ferrioxyd, Eisenoxyd, ferric oxide

天然ニハ 赤鉄鉱トシテ 産出スル。人工的ニハ 例ヘバ、水酸化鐵ヲ 強熱スレバ 得ラレル。赤色粉末デアツテ、ベニガラ或ハ 代糖ト称シ 顔料トシテ 用ヒラレル。



4) 水酸化第二鉄 *Ferrihydroxyd* Fe(OH)_3

第二鉄塩ノ 溶液ニ アルカリヲ 加ヘレバ、黃褐色凝膠狀ノ 沈澱トシテ 得ラレル。

5) 四三酸化鐵 又ハ 磁性酸化鐵 Fe_3O_4

Ferroferrioxyd Eisenoxyduloxyd

天然ニ 磁鉄鉱トシテ 産出スル。ソノ 組成ハ $(\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ ト考ヘラレル 化合物デアリ。

6) 塩化第一鉄 *Ferrochlorid* $\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

鉄ヲ塩酸ニ溶解シ、ソノ溶液ヲ濃縮スレバ、綠色ノ結晶トシテ得ラレル
($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 但レ熱水ノ FeCl_2 ハ白色デアル。

7) 塩化第二鉄 (過クロール鉄) $\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$

Ferrichlorid, Eisenchlorid, ferric chloride

鉄ヲ乾燥シタ塩素氣流中デ加熱スレバ、熱水ノモノガ得ラレル。潮解性
デアツテ水, *Alkohol, Ather* ニモ溶解スル。鉄ヲ塩酸ニ溶解シ、ソノ
溶液ヲ塩素ノ適當ナ酸化劑ニテ酸化後濃縮スレバ極黃色結晶性ノ塊トシ
テ水化物 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ガ得ラレル。

塩化第二鉄ノ水溶液ハ加水分解シテ強イ酸性ヲ示ス。

8) 硫酸第一鉄 $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$

Ferrosulfat, ferrous sulphate

鉄ヲ硫酸ニ溶解シ、ソノ溶液ヲ蒸發濃縮スレバ得ラレル。



一般ニハ綠礬 *Grünvitriol, green vitriol* ト呼バレル。淡綠色
ノ結晶デアツテ乾燥氣中デハ風化スル。300°ニ迄加熱スレバ結晶水ヲ失
ツテ白色ノ無水物ニナル。醫方品ノ乾燥硫酸鉄 ($\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) ハ白色
ノ粉末デアルガ、一水化物デアル。

酸化サレ易イカラ還元劑ニ用ヒラレル。

9) モール氏塩 *Mohrsches Salz* $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$

硫酸第一鉄ト硫酸アンモントノ複塩デアル。2價ノ鉄塩中最モ安定デア
ツテ空氣中ノ酸素ニヨツテ酸化サレ難イカラ、分析化学等ニテ利用セラレ
ル。

10) 硫酸第二鉄 *Ferrisulfat* $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

第一鉄塩ヲ酸化シテ作ル。



此ノ物ハ溶液ヨリ結晶セシムル事ガ困難デアルカラ通常ハ硫酸アンモント

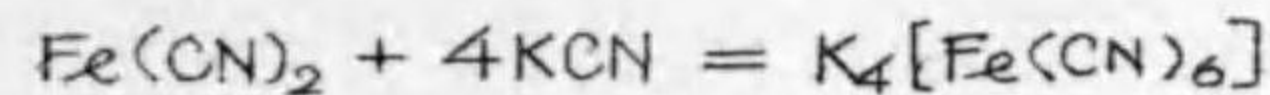
ノ明礬 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ ノ形ヲ結晶サセテ市販スル。

§ 3. 鐵チアン錯塩

1) 黃血塩, フェロチアン化カリウム $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{H}_2\text{O}$

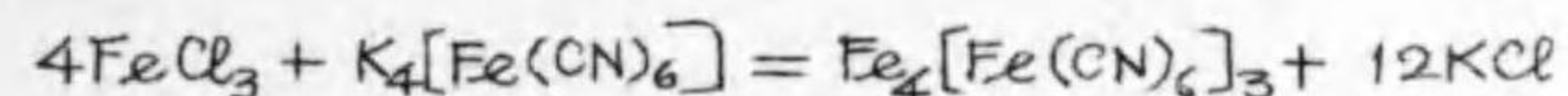
gelbes Blutlaugensalz, Ferrocyan kalium

黃色血濁塩トモ云フ。第一鉄塩ノ溶液ニ青酸カリヲ働カセバ得ラレル。



黃色ノ大キナ軟カイ結晶デアツテ昔ハ血液ノ如キ窒素ヲ含ム動物性物質
ヲ乾燥シテカラ鉄屑ト炭酸加里トヲ加ヘ加熱シ、次ニ溫湯ニテ抽出シテ作
ツタカラ黃色血濁塩ト呼バレタ。

コノ溶液ニ第一鉄塩ノ溶液ヲ加ヘレバフェロチアン化第一鉄 $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
ノ白色沈澱ヲ生ズ。然ルニ第二鉄塩溶液ヲ加ヘレバ、濃青色ノフェロチア
ン化第二鉄ガ沈澱スル



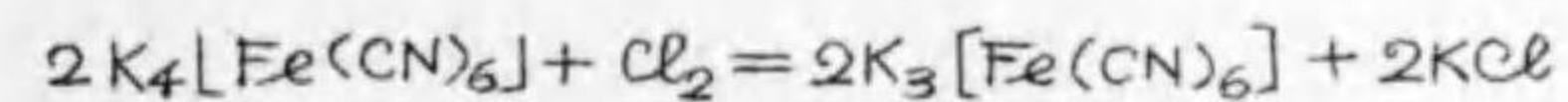
コノ沈澱ハ普通柏林青 *Berlinerblau, Prussian blue* ト稱シ
顔料トシテ用ヒラレ、又コノ反応ヲ第二鉄イオンノ檢出ニ利用スル。

黃血塩ハ二價ノ鉄ノ錯塩デアルカラ酸化セラレテ赤血塩ニ變リ易イ。従
ツテ酸性溶液デハ還元劑トシテ利用セラレル。

2) 赤血塩, フェリチアン化カリウム $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Rotes Blutlaugensalz, Ferricyan kalium

赤色血濁塩トモ呼バレル。黃血塩ヲ塩素デ酸化スレバ得ラレル。

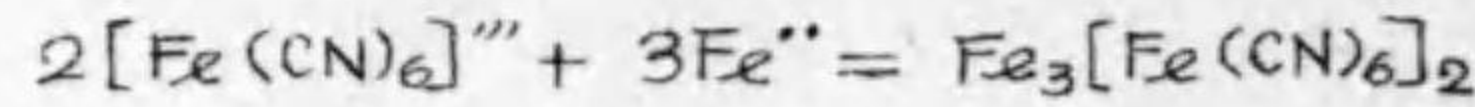


赤色ノ大キナ結晶デアツテ、アルカリ性デハ緩和ナ酸化劑トシテ用ヒラ
レル。



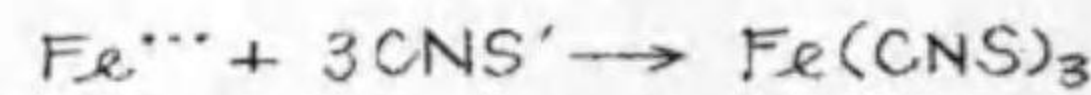
第二鉄塩溶液ニヨツテハ沈澱ヲ生ジナイ (褐色ノ溶液ニナル) 第一鉄塩

ニヨツテハ、暗青色ノターンブル青 *Turnbullsblau* ヲ沈澱スル。



コノ反応ハ2價ノ鉄ノ検出反応トシテ重要ナリ。

(註) 第二鉄塩ガロダソアンモン NH_4CNS ヌハロダソカリ $KCNS$ =ヨツテ、ロダソ第二鉄ヲ生ジ血赤色ヲ示ス反応ハ鉄ノ検出反応トシテ有名デアリ。

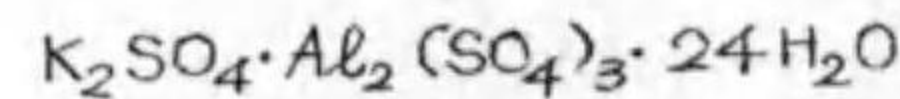


3) Nitroprussidnatrium $Na_2[Fe(CN)_5NO] + 2H_2O$

S^{2-} =ヨツテ紫色ヲ呈スルカラ S^{2-} ノ鋭敏+検出試薬トシテ用ヒヨレル。

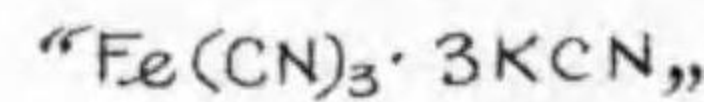
§4 錯塩 *Komplexsalz, Complex salt*

各成分元素ガソノ固有ノ原子價ヲ互ニ飽和シテ化合物ヲ作ツタ以上ハ、コレ等ノ分子間ニハ何等結合ノカガナイ様ニ思ハレルガ、結晶水、複塩、錯塩、介子化合物等ノ如ク分子ガ更ニ結合シテ複雑+高次ノ化合物ヲ作ル例ハ度々アル。



明礬ノ如キ複塩 *Doppelsalz, double salt* ハ固体ノ状態デハ、 K_2SO_4 及ビ $Al_2(SO_4)_3$ トハ全然別種ノ結晶形ヲ持ツタ化合物デアリガコレヲ水ニ溶カセバ單ニ K^+ , SO_4^{2-} , Al^{3+} =電離シテ特殊ナ物質ガ溶液中ニ存在スルトハ思ハレナイ。

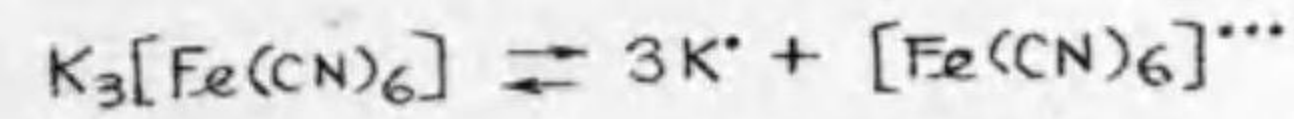
之ニ反シテ赤血塩ハ之ガ若シ明礬ノ如ク複塩ナラバ、次ノ如キ組成ニテ水溶液中デハ成分塩類ニ分離シテ、 Fe^{3+} 及ビ CN^- ヲ検出シ得ナケレバナラヌ筈デアリ。



然ルニソノ溶液ニ $KCNS$ ヲ加ヘテモ血赤色ヲ呈サナイ。従ツテ赤血塩ノ溶液中ニハ第二鉄イオンハ存在シナイト認メサルヲ得ナイ。

又 K^+ ハ検出シ得ルガ CN^- ハ検出シ得ナイ。之ハ赤血塩ガ次ノ如キ組

成ヲ持テ又イオン解離ヲスルカラデアツテ、鉄イオンハチアンイオンニ包マレテ全然別種ノ陰イオン $[Fe(CN)_6]^{3-}$ =成ツテ居ルカラ検出シ得ナイデアリ。



此ノ新シイ、イオンヲ錯イオン *Komplexion* ト云フ。

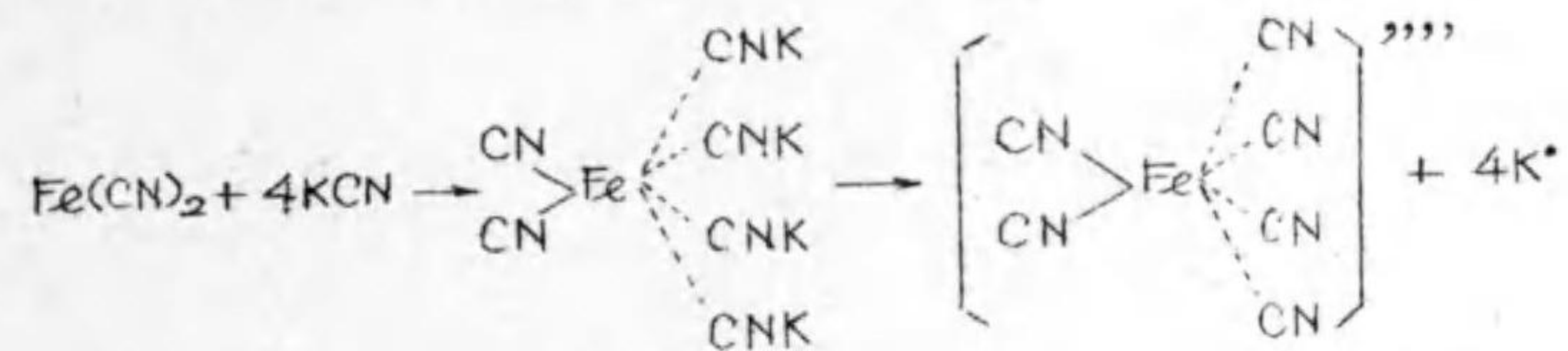
以上ノ如ク複塩ト錯塩トハ何レモ分子化合物 *molekularverbindung* (錯化合物ヌハ高次化合物トモ云フ) デアルガ、複塩ハ水溶液中デハ介解シ、錯塩ハ水溶液中デモ安定デアツテ特殊+複雑ナ構造ノイオン即チ錯イオンヲナスモノデアルトシテ區別セヨレル。

A. Werner / 配位説 *Koordinationsstheorie*

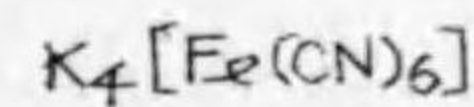
1907年 *Werner* ハ配位説ヲ提出シテ錯塩ノ構造ヲ明カニシタ。

彼ハ通常ノ化合物ヲ作ル際働ク原子價ヲ、主原子價 *Hauptvalenz* ト稱シ、コノ主原子價ヲ飽和シテ生ジタ化合物ガ更ニ化合スル際ハ化合物中ノ何レカノ元素ノ持ッ余剩親和力ガ働クカラデアルトシ、錯塩ヲ作ル場合ノ余剩親和力ヲ特ニ、副原子價 *Nebenvalenz* ト稱シタ。

従ツテ黄血塩ハ $Fe(CN)_2$ ノ鉄原子ノ余剩親和力ガ青酸カリノ CN^- 基ノ余剩親和カト働イテ生成スルノデアツテ、



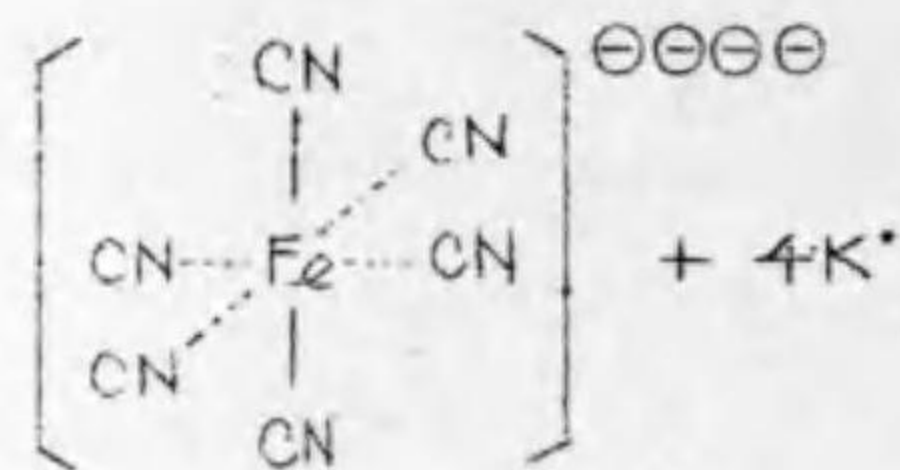
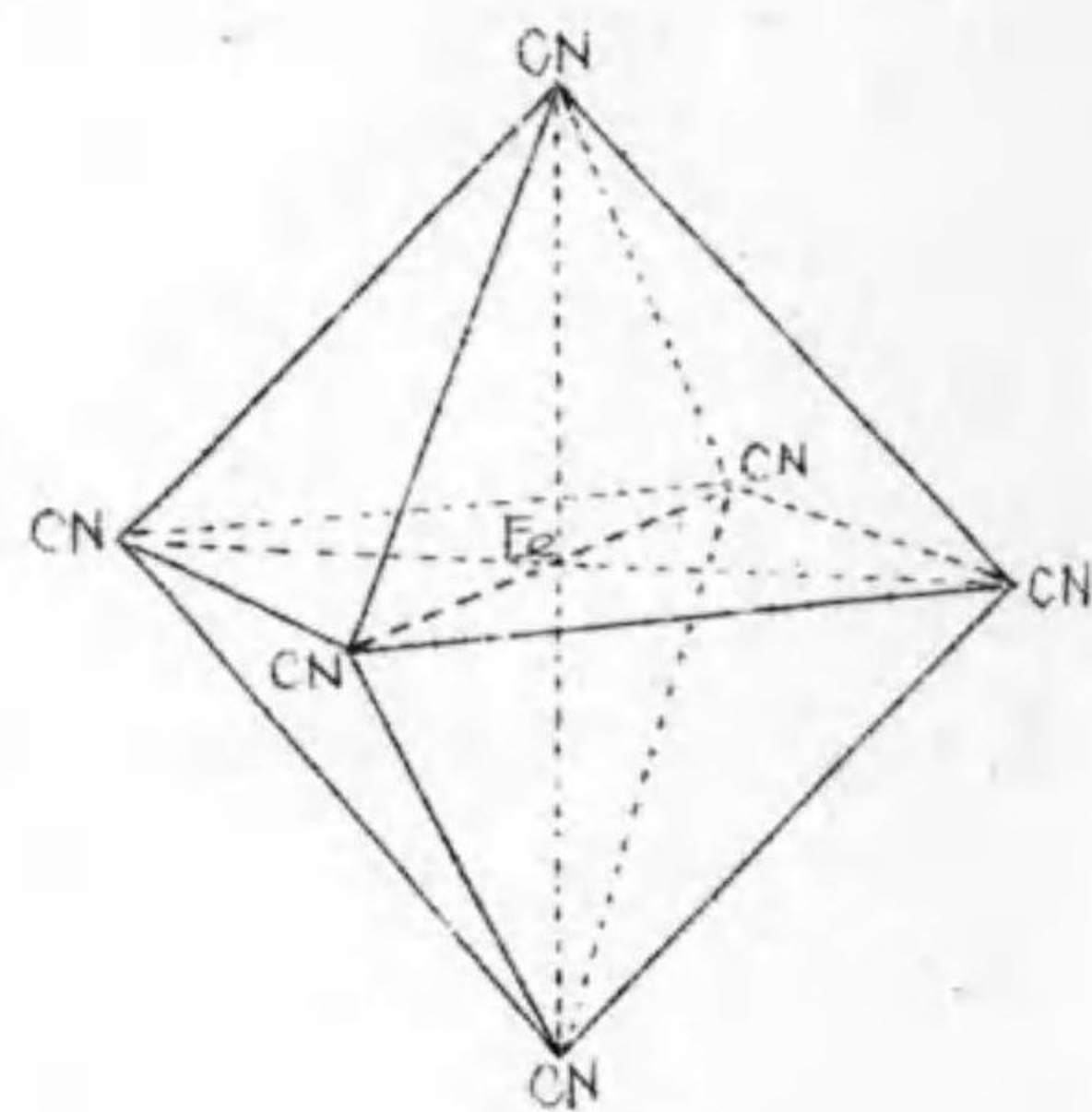
其ノ際6個ノ CN^- 基ノ内、2個ハ主原子價ニテ他ノ4個ハ副原子價ニテ結び付イテ鉄ヲ中心ニ安定ナ原子団(錯基ト云フ) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ヲ作ツテ居ル。又イオン化スル際モ夫レダケガ一団トナツテイオンニナル。従ツテ錯塩ヲ表ハスニハ、コノ錯基ヲ通常大括弧ニテ包ミ次ノ如ク示ス。



次ニ錯基ヲ作ル際金属原子ヲ中心ニ結び付クル (*Werner* ハコレヲ配

位サレト称セリ) CN基ノ如キ酸基又ハ分子ノ数即ケ配位数ハ稀ニ4個又ハ2個ノ場合モアルガ、通常ハ6個デアツテ夫等ハ金属原子ヲ中心ニ立体的ニ丁度正八面体ノ各頂点ニ位置スルガ如ク配位サレテ居ル。

(註) コノ錯塩ニ立体的ナ構造ヲ其ハルノハ錯塩ノ異性体ヲ説明スルタメデアル。然シ錯塩ノ立体異性体ニ関シテハ説明ヲ略ス。



但シ実線ハ主原子價、点線ハ副原子價ヲ表ハス。

§5. コバルト Co

Kobalt, cobalt, Colaltum (マ)

Co ハ Ni ト性質ガ類似シテキルカラ常ニ相伴ツテ天然ニ産出スル。

主ナ鉱石ハ輝コバルト鉱 CoAsS 及ビ砒コバルト鉱 $(\text{Co, Fe})\text{As}_2$ 等デア
ル。

[性質]

銀白色ノ金属デアツテ磁性ガアル。酸ニハ水素ヲ発生シテ溶解シテ2價
ノコバルト塩ニナル。

コバルトノ化合物

2價(第一化合物 *Kobalto-*)ト三價(第二化合物 *Kobalti-*)トノ化
合物ガアル。單純ナ塩ハ全テ第一塩デアツテ、第二塩ハ不安定デ得ラレナ

イ。然シ三價ノコバルトノ錯塩ハ 安定デアツテ多数ノ錯塩ガ作ラレテ居
ル。第一塩ノ水溶液及ビ結晶ハ紅色ヲ呈シ無水塩ハ青色ヲ呈ス。濃厚水溶
液ヲ加熱シテモ青色ヲ呈ス。

酸化物ハ CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4 , CoO_2 ノ四種類アル。

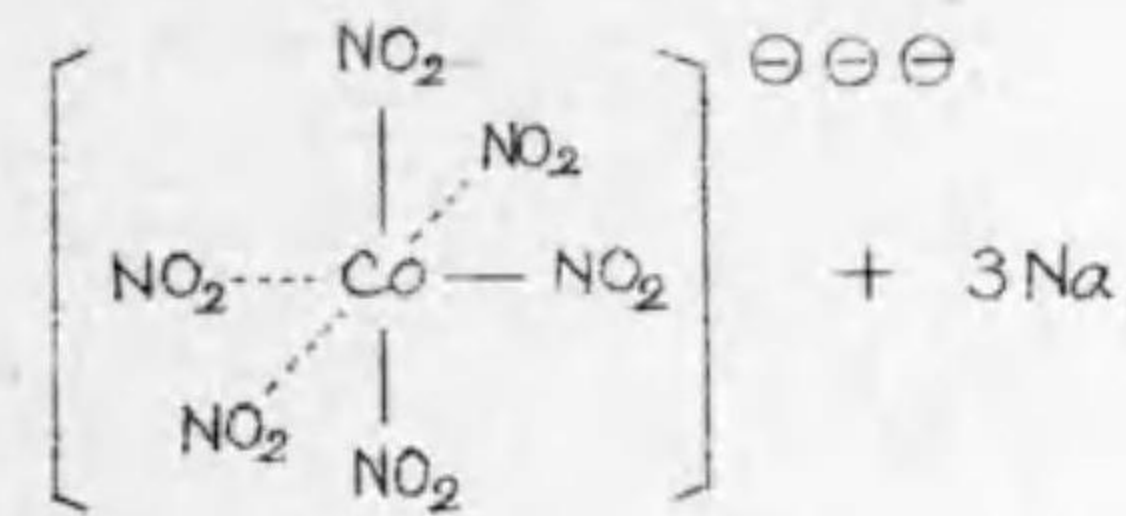
塩化コバルト *Kobaltochlorid* $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

硝酸コバルト *Kobaltonitrat* $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

硫酸コバルト *Kobaltosulfat* $\text{CoSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$

亜硝酸コバルテイナトリウム $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

Natrium-Kobaltnitrit



コノ 錯塩ハ水ニ可溶性デアル。然シカリウム塩 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ハ水ニ
難溶性デアルカラ、コバルト塩ノ溶液ニ亜硝酸カリヲ加ヘ醋酸ニテ酸性ニ
スレバ黄色ノ結晶性粉末トシテ沈澱スル。

§6. ニッケル Ni *Nickel nickel Niccolum* (マ)

常ニ Co ヲ伴ツテ産出スル。主ナ鉱石ハ砒ニッケル鉱 NiAs , 輝ニッケ
ル鉱 NiAsS , ガルニエル鉱 $(\text{Ni, Mg})\text{SiO}_3 + X\text{H}_2\text{O}$ 等デア
ル。

冶金:—

Ni ハ一酸化炭素ト作用シテ揮発性ノニッケルカルボニル *Nickel-*
tetracarbonyl $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (沸点 43°)ヲ作り、コレハ加熱スレバ再ビ分解シ
テ Ni ガ得ラレルカラ、コノ反応ヲ利用シテ CO ト分離精製シテ純粋ナ Ni ヲ

作ル。

性質：—

空气中で酸化サレナイガ、光輝ヲ保ツカラニッケルメッキ又ハ各種合金ノ製作ニ利用サレル。酸ニ溶解スレバ水素ヲ発生シ二價ノニッケル塩ヲ生ズ。

ニッケル化合物

二價ト三價トノ化合物ガアルガ、三價ハ酸化物トシテ知ラレルノミデアツテ塩類ハ凡テ二價デアル。錯塩モ Co ト異ツテスベテ二價ノ化合物デアル。

ニッケル塩ノ水溶液及ビ結晶ハ綠色、無水物ハ黄色ヲ呈ス。

硝酸ニッケル *Nickelnitrat* $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

硫酸ニッケル *Nickelsulfat* $\text{NiSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$

塩化ニッケル *Nickelchlorür* $\text{NiCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

第二十九章 銅、銀及金

§.1. 金銀等ノ金屬ヲ俗ニ貴金屬ト云フコトガアル。

一般ニ空气中で酸化セラレ難ク、従ツテニクソノ色沢ヲ失ハズ又種々ノ藥品ニ犯サレ難イ金屬ヲ總称スル。白金族、水銀等ハ之ニ入ルガ、族ノ上テ別ノ所ニ記載スルコトニスル。

銅ハ自然系統上金銀ニ接近シ、ソノ化学的性質ノ内ニハ貴金屬ニ類スルモノモアルガ、比較的酸化セラレ易ク又種々ノ藥品ニ犯サレ易イ、併シ電気化学的ニツノイオン化傾向ガ水素ヨリモ小サク、酸素或ハ他ノ酸化劑ノ共同作用ナクシテハ稀酸ニ作用セラレ又点算ヲ屢々上記諸金屬ト一緒ニ分類セラレル。

§.2. 銅、銀、金

[参見] 金屬小史参照

[存在] 銅ヲ除イテハ金銀トモ地殻中ノ平均存在量ハ稀小デアアル。何レモ單体若ハ化合物トシテ産出シ其重要ナ鉱物ハ銅ト銀トニ於テハ硫化物が主デ金ハ單体以外ニハテルハ化物ガアルガ稀ニ出ナイ。又金、銀ハ種々ノ硫化鉱中ニ殆ド常ニ含有セララル。

1). 銅ノ鉱石

黄銅鉱 CuFeS_2 , 硫銅鉱 Cu_2S , 赤銅鉱 Cu_2O , 黑銅鉱 CuO , 孔雀石 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 此ノ中黄銅鉱ガ産額特ニ大キイ。

2). 銀

天然ニ自然銀トシテ遊離シテ産スル事アリ。主ナル銀ノ鉱石次ノ如シ。

硫銀鉱 Ag_2S , 角銀鉱 AgCl , 硫銅銀鉱 $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Cu}_2\text{S}$

濃紅銀鉱 Ag_3SbS_3 , 淡紅銀鉱 Ag_3AsS_3

此ノ中鉱石トシテ産額ノ最も多イモノハ硫銀鉱デアアル。尚、銀ハ Cu, Pb, Ni 等ノ精鍊ノ副産物トシテ多量ニ産出セララル。

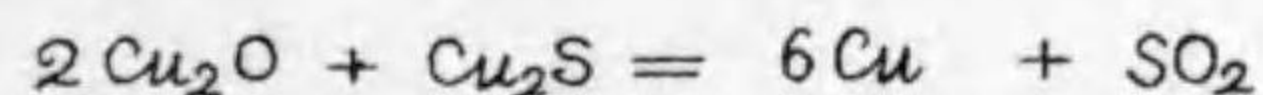
3). 金

天然ニハ主トシテ遊離ノ状態デ石英岩又ハ河砂ノ中ニ(砂金)存在スル。海水中ニモコロイド状ニナツテ1噸ノ水ニ0.02mg位含まレテキル。

[冶金]

1). 銅

酸化物ハ炭素ト熱シテ之ヲ還元シテ銅ヲ製シ炭酸塩ハ焼イテ酸化物ニシ同様之ヲ還元スル、併シ大部分ハ黄銅鉱ヲ原料トスル。黄銅鉱ヨリ銅ヲ得ル操作反応ハ複雑デアアルガ、黄銅鉱ヲ焼イテ生ズル酸化銅ト硫化銅トノ反応ニ依テ銅ヲ得ル。



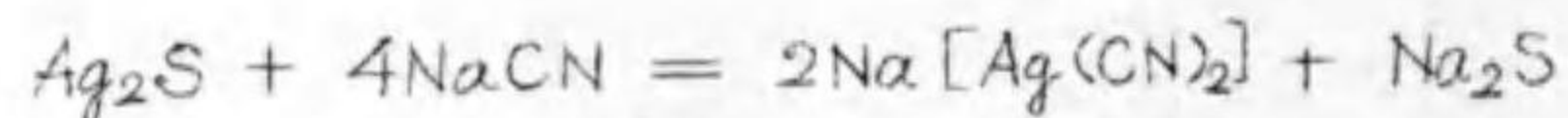
カクシテ得ラレタモノハ粗銅デアルカラ之ヲ精鍊スル。

銅ノ精製：—

粗銅ヲ陽極ニシ純粋ナ銅ヲ陰極ニシテ硫酸銅ノ硫酸性溶液ヲ電解スレバ、陽極ノ不純ナ銅ハ溶解シテ陰極ニハ純粋ナ銅ガ析出スル。ソノ際銅中ニ含まレテ居ル微量ノ金及ビ銀ハ電解槽中ニ沈澱スルカラソレヲ集メ灰吹法ニヨリテ金及銀ヲ取ル。

2) 銀

- i) 混汞法 Ag_2S ヲ $AgCl$ ニ加ヘ水銀デ銀ヲ抽出スル方法
- ii) 青化法 銀塩ガ青酸アルカリト働イテ可溶性ノ錯塩ヲ作ル性質ヲ利用スル方法デアツテ、 $NaCN$ 又ハ KCN ノ溶液ニ銀塩ヲ粉碎シテ加ヘテ Ag ヲ溶解サセル。

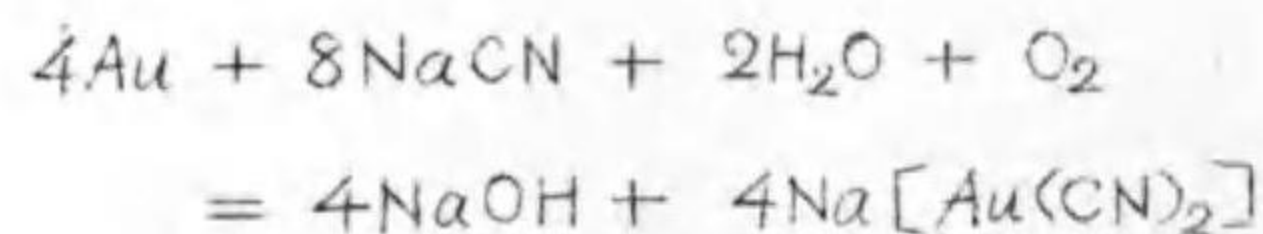


ソノ溶液ニ Zn 又ハ Al ヲ加ヘ或ハ電解シテ銀ヲ取り出ス。

本法ハ貧銀カラ銀ヲ抽出スルニ適ス

3) 金

方鉛鉱ヨリトリタル鉛ニハ金銀ヲ含ムカラ灰吹法ヲ取ル。又青化法又ハ混汞法ニヨル。



海水ヨリトルニハ木炭層ヲ濾過シトル法ソノ他化学的ノ方法アレド之ハ略ス。

[性質]

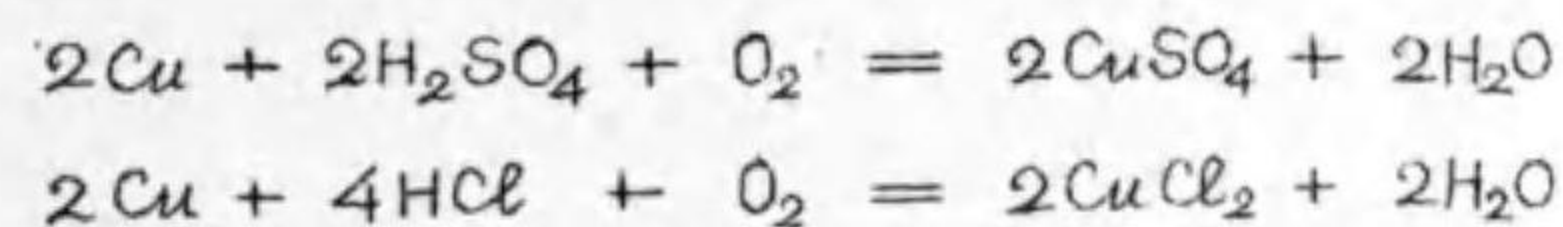
- 1). 参考 次頁表参照

	記号	原子番号	原子量	同位元素 質量数 百分率	色 反射 透過	融点	沸点	比重	硬度	分析法
銅	Cu	29	63.57	63 68 65 32	肉紅 青緑	1083° 遷移点 695°~717°	約 2330°	8.95	3	Cu, CuO, Cu ₂ S トシテ秤量
銀	Ag	47	107.880	107 52.5 109 47.5	白 青~黄	960.5°	約 2150°	10.5	25 ~27	Ag, AgCl, Ag ₂ S トシテ秤量 容量分析
金	Au	79	197.2	197 100	黄 緑	1663°	約 2700°	19.21	25	Au トシテ秤量

2) 銅

性質 銀ニ次イデ熱及ビ電気ノ良導體デアル。湿ツタ CO_2 ヲ含ム空気中デハ犯サレテ塩基性炭酸銅(緑青) $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ ヲ生ズ。

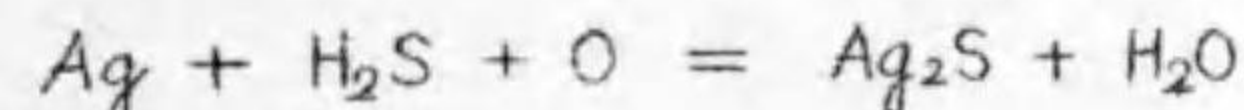
空気中ニテ加熱スレバ黑色ノ酸化銅 CuO ニ変ル。イオン化傾向ガ小サイカラ空気ヲ断テバ稀塩酸、稀硫酸、醋酸等ニハ犯サレナイ。然シ空気中ノ酸素ガ働ケバ徐々ニ溶解スル(但シ水素ハ發生シナイ)。



之ニ及シ酸化力ノアル酸、例ハバ硝酸ニハ容易ニ溶解シ(硝酸ノ項参照) 熱濃硫酸ニモ溶解スル(SO_2 ノ項参照)

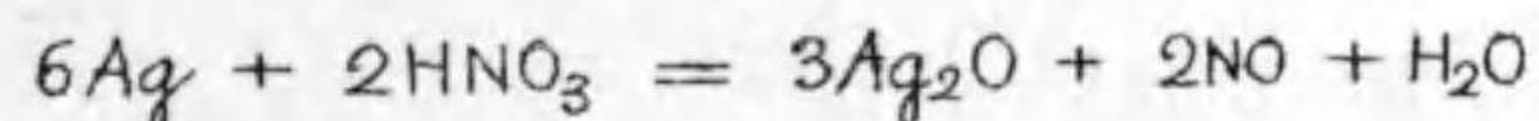
3) 銀

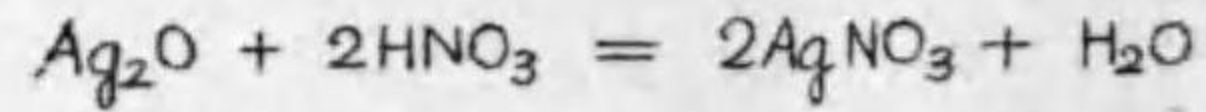
性質 全テノ金屬中最良ノ熱及ビ電気ノ導體デアル。空気中デハ加熱シテモ酸化サレナイガ、 H_2S ニヨツテハ犯サレテ表面ガ黑色ノ硫化物デ覆ハレル。



塩素ニヨツテモ犯サレル ($\rightarrow AgCl$)

イオン化傾向ガ水素ヨリ小サイカラ硝酸、熱濃硫酸ノ如キ酸化力アル酸以外ニハ溶解シナイ。





苛性アルカリニハ全然犯サレナイカラ、アルカリ燐融ノ柑燭ニ使ハレル。コロイド銀(局方)

4) 金

性質 展性延性ハ全金屬中最大デアル。(金箔トシテ厚サ 0.00014mm)

金線トシテ 1gノ金ヲ 166本ニ迄引延ス事カ出来ル。

酸素ニハ高温度デモ作用サレナイ。酸類ニモ溶解シナイガ、王水ニハ溶解スル、塩素ニハ 150°以上ニナレバ働カサレテ AuCl₃ヲ作ル。

アルカリ(例ハバ KOH)ト加熱スレバ犯サレテ可溶性ノ金酸カリ

KAuO₂ヲ作ル。

§.3. 銅ノ化合物

1). 銅ノ化合物

銅ハ化合物トシテ1價及2價ノ兩種ガアル、ソシテ1價ノモノハ2價ニ酸化サレ居イ。1價ノ銅化合物ハ屢々銀化合物ト同型ト一般ニ無色デアルガ、2價ノモノハ青色乃至緑色ヲ呈シ、一般ニ結晶水ヲ含ンデ水ニ溶ケ易イ。銅イオンハ生物ニ有毒デアルガ、其極微量ハ又必ず生物中ニ含まレ殊ニ動物ノ生活ニハ必要デアル。

(1). 第一銅化合物 (Cuproverbindungen)

(2). 第二銅化合物 (Cupriverbindungen)

参考

分子式	状態	溶解度	性質	製法
Cu ₂ O	赤色等軸晶系結晶	不溶	d = 約6 HCl或ハ酸素ノ存在ニテ NH ₃ ニ溶ケル	金屬銅ヲ比較的低温ニテ酸化、或ハ第一銅塩ヲ NH ₂ OHニテ還元
CuCl	白色正四面体	1.5/15°加熱ニヨリ加水分解	d = 3.53 融点 = 425° HCl, NH ₃ 等ニ溶ケ錯塩ヲ生ズ	CuCl ₂ ノ蒸解離或ハ CuCl ₂ ノ塩酸溶液ニ Cuヲ加ヘテ加熱
Cu ₂ S	黒色等軸晶系結晶	不溶	d = 5.58 融点 = 1091°	CuトSトヲ高熱或ハ CuSトSヲ水素中ニ加熱

加 名	分子式	状態	比重	溶解度	性 質	製 法
酸化第一銅	Cu ₂ O	黒色二斜晶系結晶	6.3~6.4	不	1000°以上ニテ Cu ₂ OトOトニ分解、250°ニテ H ₂ ニテ還元	金屬銅ヲ空气中或ハ酸素中ニテ加熱
水酸化第二銅	Cu(OH) ₂	青色絮状沈殿	—	同上	水ニ於テ CuOニ於テ易イ。濃アルカリニ於テ紫色	可溶性ノ第二銅塩溶液ニアルカリヲ加ふ
塩化第二銅	CuCl ₂	2H ₂ Oヲ持ッ青色針状結晶、無水物暗褐色	2.47	69.2/0°, 74.5/25° 尚アルコール、アセトン、リジン等にも溶ける。	無水物は 498°ニテ熔融、HCl, NH ₃ 等と複雑錯塩ヲ生成	Cu(OH) ₂ 或ハ CuCO ₃ ヲ塩酸ニ溶カス
硫酸第二銅	CuSO ₄	5H ₂ Oヲ持ッ青色三斜晶系結晶、無水物白色粉末状	2.282	14.9/0°, 22.3/20° 39.0/60°, 73.5/100°	100°ニテ 4H ₂ Oヲ失ヒ 260°ニテ 無水トナル。NH ₃ ト錯塩ヲ作り易イ	第242頁硫酸銅ノ項参照
硝酸第二銅	Cu(NO ₃) ₂	3H ₂ Oヲ持ッ青色柱状結晶、無水物は帶青白色粉末状	2.05	易溶 61.5/40°, 67.5/80°	低溫ニテ 6水化物、24.5°ニテ 3水化物 114.5°ニテ 融解、強き酸化劑	CuOヲ硝酸ニ溶解
硫化第二銅	CuS	黒色沈殿、結晶状のものハ六方晶系	4.68	不	空熱中ニテ酸化セウ孔易イ。硝酸には溶ケ、硫酸には溶ケない。	可溶性銅塩溶液ニ H ₂ Sヲ通す。

2) 酸化第一銅 Cu_2O *Cuproxyd, Kupferoxydul, Cuprous oxide*

銅錯塩ノアルカリ性溶液 (例ハバフェーリング溶液) = 葡萄糖ノ如キ還元剤ヲ加ヘレバ赤色ノ沈澱トシテ得ラレル。

3) 酸化銅, 酸化第二銅 CuO *Cuprioxyd, Kupferoxyd, Cupric oxide*

銅又ハ水酸化銅, 炭酸銅, 硝酸銅等ヲ空氣中デ強熱スレバ得ラレル黑色物質デアツテ, 酸化サレ易キ物質ニ (例ハバ CH_3OH) 會ヘバ容易ニ酸素ヲ失フカヲ ($\text{CuO} \rightarrow \text{Cu} + \text{O}$) 元素分析ノ蒸酸化剤トシテ用ヒラレル。

4) 水酸化銅 *Cuprihydroxyd* $\text{Cu}(\text{OH})_2$

第二銅塩ノ溶液ニ冷時アルカリヲ加ヘレバ, 青色ノ沈澱トシテ得ラレル。熱時沈澱セシメルカ、又ハ一旦沈澱シタモノヲ煮沸スレバ水ヲ失ツテ酸化物ニ変ルカラ思案スル。



然ルニ溶液中ニ酒石酸ノ如キ有機オキシ化合物が共存スレバ之レト可溶性ノ錯化合物ヲ作ルカラ沈澱シナイ。之レハ *Fehling* - 溶液デアツテ此ノ溶液ニ糖類ノ如キ還元性物質ヲ加ヘレバ二價ノ銅ガ水酸化第一銅 CuOH = 還元セヨレ更ニ水ヲ失ツテ赤色ノ酸化第一銅 Cu_2O ヲ沈澱スル。
(糖類ノ檢出)

苛性アルカリノ代リニ NH_4OH ヲ加ヘタ場合ハ, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ハ NH_3 ト作用シテ可溶性ノアンモニア錯塩, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ ヲ作ルカラ濃青色ノ溶液ニナル。コノ溶液ハ纖維素ヲ溶解スル作用ガアル。

(註) *Fehlingsche Lösung*:—

第一液 硫酸銅 34.639gヲ水ニ溶解シ, 500ccニ稀釈スル。

第二液 苛性ソーダ 60gト酒石酸カリソーダ 173gヲ水ニ溶解シ500ccニ稀釈スル。必要ニ応ジテ第一液ト第二液ノ同容ヲ混ジテカラ使用スル。

5) 塩化第一銅 $CuCl$

Cuprochlorid, Kupferchlorür,
Cuprous chloride

白色ノ結晶デアレガ、空氣中デハ徐々ニ酸化セラレテ2價ノ銅塩ニ變ルカラ綠色ヲ呈スル様ニナル。水ニ難溶デアレ ($AgCl$ 参照) 然シアンモニア水及ビ塩酸ニハ錯化合物ヲ作ルカラ溶解スル。コノ塩酸溶液ハ ($H(CuCl_2)$ ノ化合物ニナル) 一酸化炭素及ビ酸素ヲヨク吸収スルカラ瓦斯分析ニ利用スル。

(註) 酸素ヲ吸収セル場合ハ Cu_2OCl_2 ヲ生ズ

又 CO ヲ吸収セル場合ハ $CuClCO_2H_2O$ ノ化合物ニナル。

6) 硫酸銅 $CuSO_4 + 5H_2O$

Cuprisulfat cupric sulphate

青色ノ結晶デアツテ騰發 *Blauer Vitriol* ト呼バレル。水溶液ハ加水分解シテ酸性ヲ示ス。工業的ニハ銅屑ヲ反応塔ニツメ上部ヨリ熱強硫酸ヲ流シ下部ヨリハ空氣ヲ吹き込ミ製セラレ或ハ硫化銅鉱ヲ燒イテ硫酸銅トシ之ヲ水デ抽出シテ結晶セシメル。コノ結晶ヲ 100° ニ加熱スレバ4分子ノ結晶水ヲ失フテ水化物 $CuSO_4 + H_2O$ ニナリ、 258° デ完全ニ結晶水ヲ失フテ白色粉末状ノ無水物ニナル。無水物ハ吸溼性デアツテ水ヲ吸ヘバ再び青色ニナルカラ種々ノ液体中ニ (例ハバアルコール) 含まレル少量ノ水ヲ檢出スルノニ利用セラレル。

硫酸銅ノ溶液ニ NH_4OH ノ少量ヲ加ヘレバ、青色ノ塩基性硫酸銅ヲ沈澱スル、然シ多量ノ NH_4OH ニヨツテハ、アンモニア錯塩ニ變ルカラ濃青色ノ溶液ニナル。



若シコノ溶液ニアルコールヲ加ヘレバ濃青色ノ $[Cu(NH_3)_4]SO_4 + H_2O$ ガ沈澱トシテ得ラレル。 $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ ヲ、シュワイツェル液ト云ヒ入造絹糸ニ利用ス。

種々ノ綠色顔料即チ塩基性炭酸銅 $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (孔雀石ト同一成分緑青)、 $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (藍色、藍銅鉱ト同ジ)、 $Cu_3(AsO_3)_2$ (シエーレ綠或ハ瑞典綠)、 $Cu_3(AsO_3)_2 \cdot Cu(CH_3CO_2)_2$ (シユワインフルト綠或ハ巴里綠) 等ノ製造ノ原料トナリ、木材ニ浸漬セシメテソノ引火腐朽ヲ防ギ、石灰乳ト混ジ所謂ボルドー液トシテ植物ノ害虫駆除ニ用ヒラレ、又吐劑等トシテ医薬ニ用ヒラレ、更ニ銅ノ電鍍ノ溶劑トシテ重要デアレ。

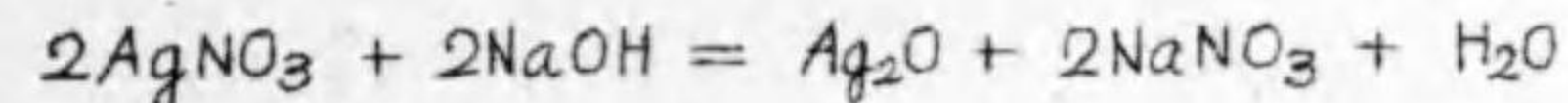
7) 硝酸銅 *Cuprinitrat* $Cu(NO_3)_2 + 6H_2O$

§4. 銀ノ化合物

1) 参考 次頁表参照

2) 酸化銀 Ag_2O *Silberoxyd silver oxide*

水酸化銀 $AgOH$ ハ直チニ水ヲ失フテ酸化銀ニ變ルカラ銀塩ノ溶液ニ苛性アルカリヲ加ヘレバ暗褐色ノ沈澱トシテ得ラレル。

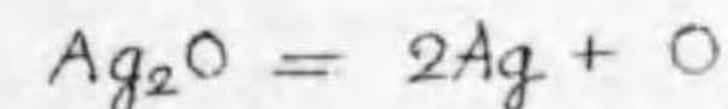


酸化銀ハ極ク微量水ニ溶解シ ($25^\circ C = 1L$ ノ水ニ $0.0255g$ 溶解)

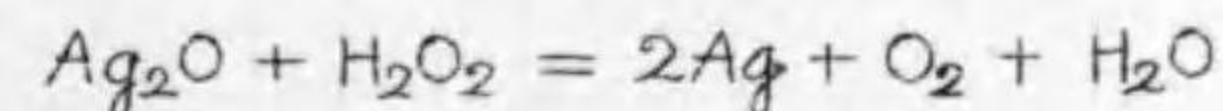
ソノ溶液ハリトマス試験紙ヲ青変スル、コレハ酸化銀ガ水ト働イテ水酸化銀ヲ作りコノ水酸化銀ガ強イ塩基デアレカラデアレ。

(註) 有機化学書ニテ、ハロゲン化合物ヲアルコールニ變ヘル反応ノ部ヲ参照セラレヨ。

又酸化銀ハ己ニ 160° 附近ニテ次ノ如ク分解シ初メ 250° デハ激シク分解シテ酸素ヲ發生スル。



又還元剤ニヨツテ直チニ還元セラレテ銀ヲ遊離スル、從ツテ強イ酸化劑トシテ用ヒラレル。例ハバ過酸化水素ト非常ニ激シク反応シテ分解スル。



(註) 苛性アルカリノ代リニ NH_4OH ヲ加ヘタ場合ハ、アンモニア錯塩ニナツテ沈澱シナイ。

名称	分子式	性状	比重	融点	溶解度	性質	製法
酸化銀	Ag ₂ O	暗褐色沈殿	7.52	分解	0.57×10^{-4} mol/l (18°)	水に極く不溶、稀な硝酸に可溶。加水後、 $Ag + OH = Ag(OH) = Ag_2O + H_2O$	
弗化銀	AgF	白色斜方晶系結晶	5.35	435°	易溶	1水化物及2水化物がアル、HF + AgF・3HFヲ生ズル	
塩化銀	AgCl	白色凝乳状沈殿、或ハ斜方晶系結晶	5.56	455°	1.4×10^{-5} mol/l (25°)	可溶性銀塩溶液ニHCl或ハ塩化物ヲ加フ	
臭化銀	AgBr	同上、淡黄色	6.47	419°	0.725×10^{-6} mol/l (25°)	同上、但シHBr或ハ臭化物ヲ用フ。	
沃化銀	AgI	同上、黄色	5.67	552°	1.00×10^{-8} mol/l (25°)	同上、但シHI或ハ沃化物ヲ用フ。	
硝酸銀	AgNO ₃	無色斜方晶系結晶	4.35	209°	易溶	金属銀ヲ硝酸ニ溶カス	
青化銀	AgCN	白色沈殿結晶、針状	4.08	約325°	1.6×10^{-6} mol/l (18°)	可溶性銀塩溶液ニCN ⁻ ヲ加ヘル	
硫青化銀	AgSCN	白色凝乳状沈殿	3.746	分解	0.8×10^{-6} mol/l (18°)	同上、但シSCN ⁻ ヲ加ヘル	
硫化銀	Ag ₂ S	黑色沈殿	7.3	約840°	1.8×10^{-17} mol/l (10°)	可溶性銀塩溶液ニ硫化水素ヲ通シ或ハ金属ニ置キ、H ₂ Sヲ作用セシメル。	
硫酸銀	Ag ₂ SO ₄	無色斜方晶系結晶	5.45	660°	難溶 0.8 / 25°	金属銀ヲ濃硫酸ニ溶カス力ニ乏シ、或ハ硝酸銀ト硫酸ナトリウムトノ複分解。	

3) 過酸化銀 *Silbersuperoxyd* Ag₂O₂

AgヲOzonニテ酸化スレバ得ラレル黑色物質デアル。

ハロゲン化物

銀塩ノ溶液ニ夫々ハロゲン化物ノ溶液ヲ加ヘレバ沈澱スル。何レモ非常ニ難溶性デアル(但シAgFハ可溶)

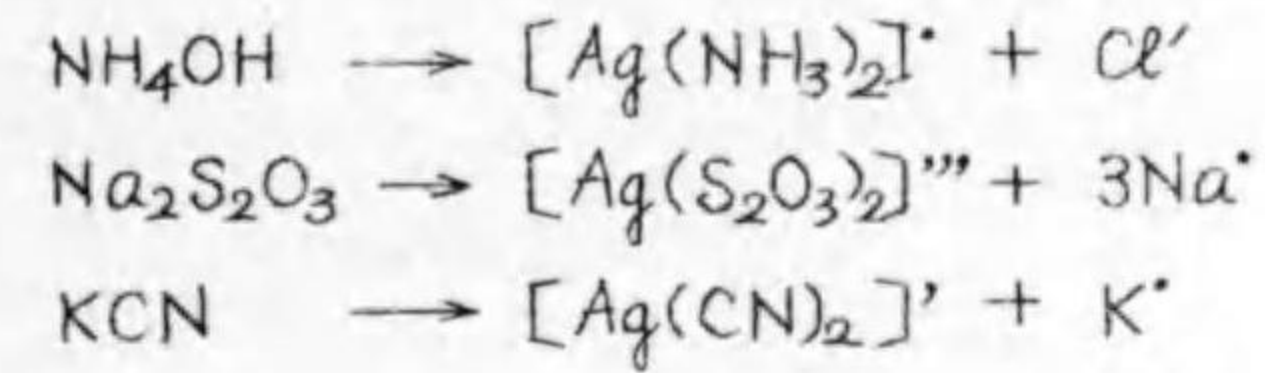
ハロゲン化銀ノ沈澱ハソレソレ色ヲ異ニスルト共ニアンモニアニ對スル溶解度ヲモ異ニスル。即チ塩化銀ハ容易ニアンモニア水ニ溶ケ、臭化銀ハ稍々溶ケ難ク、沃化銀ハ殆ド不溶デアル。又何レモ光線ニヨツテ分解セラレル。塩化銀ハ白色光線ニヨツテ黒変スル。

臭化銀ハ光線ニヨツテ褐色スルコトハ著シクナイガ塩化銀ヨリモ遙カニ光線ニ對シテ鋭敏デアルカラ寫真乾板ノ製造ニ利用セラレ。塩化銀ハ主トシテ印畫紙製造ニ用ヒラレル。

寫真乾板ハセラチン中ニ臭化銀ノ乳濁液ヲ生セシメタ所謂乳劑ヲ硝子板若クハセルロイド(或ハアセチルセルロース)フィルム上ニ流シテ乾燥セシメ感光膜ヲ作ラタモデアル。之ヲ瞬間光線ニ照レシメルト所謂潜像(Latent image)ヲ生ジ還元劑ニ對シテ極メテ敏感トナルカラ之ヲ適當ナ有機若クハ無機ノ還元劑即チ現像液ニ浸漬スルト、受ケタ光線ノ發弱ニヨツテ濃淡ノ金属銀粒子ヲ基膜中ニ沈着セシメル。不感光ノ臭化銀ハチオ硫酸ナトリウム溶液デ洗ヒ去ル。コノ操作ヲ定着ト云フ。

4) 塩化銀 *Silberchlorid* AgCl

白色物質デアツテ光ニヨツテ分解シテ漸次紫色ヲ經テ黒クナル。水ニハ殆ソド溶解シナイガ、次ノ物質ノ溶液ニハ夫々可溶性ノ錯塩ヲ作ツテ溶解スル。



5) 臭化銀 Silberbromid AgBr

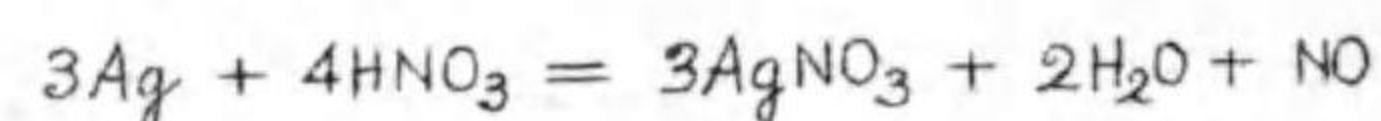
淡黄色ノ物質ヲアツテ光ニ対シテハ AgCl ヨリモ鋭敏ナルカヲ寫眞ノ乾板ニ利用セラル。AgCl 同様 NH₄OH, Na₂S₂O₃, KCN 等ノ溶液ニ溶解スル。

6) 沃化銀 Silberjodid AgJ

黄色物質ヲアツテ感光性ハ AgCl ヨリモトサイ。NH₄OHニハ溶解シナイガ、KCN, Na₂S₂O₃ 等ノ溶液ニハ溶解スル。

7) 硝酸銀 AgNO₃ Silbernitrat silver nitrate

銀ヲ硝酸ニ溶解シテ作ル。



無色板状ノ結晶ヲアツテ水ニ易溶 (20°ニテ 68.3) 酒精ニモ溶解スル。水溶液ハ加水分解シナイカラ中性ナル。加熱スレバ 208.5°ニテ熔融スル。

有機物ニヨツテ容易ニ還元セラレ分解スルカラ溶液ヲ紙布又ハ皮膚等ニ蒸セバ還元セラレテ細粉状ノ Ag が遊離シテ暗褐色ノ斑点ヲ残ス。(保存ノ際塵埃ヲ注意シナケレバナラヌ。)

8) 銀錯塩

銀ノ塩類ハ錯塩ヲ作り易イ、即チ塩化物、臭化物等ハアムモニアト共ニ可溶性且ツ結晶性ノ [Ag(NH₃)]X, [Ag(NH₃)₂]X 等ノ如キ錯塩ヲ、マタ青化物、硫青化物 [Ag(CN)₂]K, [Ag(SCN)₂]K, [Ag(SCN)₄]K₃ 等ノ錯塩ヲ其ヘル。[Ag(CN)₂]K ハ銀ノ電鍍ニ用ヒラレ又青化法ニヨリ銀ヲ此形ニテ鉱石カラ抽出スル。近時ハエチレンチオカルバミド SC $\begin{matrix} \text{CH}\cdot\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}\cdot\text{NH}_2 \end{matrix}$ ト硝酸銀ノ錯塩 [Ag(SC₃N₂H₆)₄]NO₃ ガ有毒ナ青酸錯塩ノ代リニ銀鍍液トシテ用ヒラレル。又チオ硫酸銀トチオ硫酸ナトリウムトノ間ニハ、Na₃[Ag(S₂O₃)₂]\cdot 2H₂O, Na₅[Ag₃(S₂O₃)₄]\cdot 2H₂O, Na[Ag(S₂O₃)]\cdot H₂O, Na[Ag₃(S₂O₃)₂]\cdot H₂O 等ノ可溶性ノ錯塩ガ知ラレ、是等ハ寫眞術ノ所謂定着操作ト密接ノ關係ガアル。

§5. 金ノ化合物

1) 金ノ化合物ニハ一價 (第一金化合物 Auro-, Aurous-) ト三價 (第二金化合物 Auri-, Auric-) ノ二種アルガ一價化合物ハ不安定ナル。

名称	分子式	状態	溶解度	性質	製法
酸化第一金	Au ₂ O	深紫色粉末	不溶	不安定 200°以上ニテ酸素ヲ失フ	K[AuBr ₂]ハアルカリヲ或ハK[AuBr ₂]ハアルカリト還元劑ト加ヘテ得ラレタニ濃ク乾燥スル。
塩化第一金	AuCl	淡黄色粉末	水ニヨリ分解 3AuCl = AuCl ₃ + 2Au	強熱スレバ AuトCl ₂ トニ分解。蒸化アルカリト共ニ[AuCl ₂]ヲ生成	塩化第一金ヲ185°ニ熱スル。 AuCl ₃ = AuCl + Cl ₂
青化第一金	AuCN	黄色六方晶系微細晶	不溶	青化アルカリト共ニ錯イオン[Au(CN) ₂]ヲ生成	Na[Au(CN) ₂]ニ塩酸ヲ加ヘ温メル。 Na[Au(CN) ₂] + HCl = AuCN + NaCl + HCN
塩化第二金	AuCl ₃	褐色結晶状物質	水, アルコール, エーテル等ニヨリ濃ク水溶液ハ[AuCl ₃ O]H ₂ トナリ酸性ヲ呈ス	288°ヨリ解離ヲ初メ赤熱ニテ完全ニCl ₂ ヲ放ツ	金粉或ハ金箔ノ上ニ180°ニテ乾燥Cl ₂ ヲ通ス
塩化第二金水素酸 (Auric hydrochloric Acid)	HAuCl ₄ 4H ₂ O	淡黄色針状物質	潮解性 アルコール, エーテル等ニモ可溶	2AuCl ₃ + K ₂ O + H ₂ O AuCl ₄ Na ₂ \cdot 2H ₂ O AuCl ₄ Li \cdot 4H ₂ O AuCl ₄ Rb. (AuCl ₄) ₂ Ca \cdot 6H ₂ O	AuCl ₃ ニ塩酸ヲ加ヘルカAuヲ王水ニ溶カシ王水ノ過剩ヲ蒸発シテ得ル

2) 塩化第一金 Aurochlorid AuCl

黄白色ノ粉末ヲアツテ、冷水ニハ殆ンド溶解シナイ。(AgCl, Hg₂Cl₂, CuCl, ヲ参照)。

3) 塩化第二金 AuCl₃ Aurichlorid auric chloride

180°ニテ金ニ塩素瓦斯ヲ作用サセレバ黄褐色ノ結晶性物質トシテ得ラレル。水ニ易溶、アルコール、エーテルニモ溶解スル。

4) 塩化金水素酸 H[AuCl₄] + 4H₂O Goldchloridchlorwasserstoffsaure, Chlorogoldsäure, Chloroauric acid

普通ハ單ニ塩化金ト呼バレル。

金ヲ王水ニ溶解シテ濃縮スレバ黄色針狀結晶トシテ得ラレル。潮解性ニ

シテ水ノミナラズ、アルコール、*Aether* 等ニモ溶解スル。

塩化金ハアルカロイドニ対スル良好ナル沈澱劑デアル。

第三十章 白金族金属

元素名	元素記号	原子量	比重	融点	原子価
Ruthenium	Ru	101.7	12.26	1950	2, 3, 4, 6, 7, 8
Rhodium	Rh	102.91	12.4	1966	2, 3, 4
Palladium	Pd	106.7	11.9	1554.5	2, 4
Osmium	Os	191.5	22.48	2500	2, 3, 4, 6, 8
Iridium	Ir	193.1	22.5	2454 ± 3	3, 4
Platin	Pt	195.23	21.4	1773.5 ± 1	2, 4

週期律表中第八族ニ屬ス

天然ニハコレ等ノ金属ガ合金ニナツテ相伴ツテ産出スル。全テ化学的試薬ニ(Osハ例外)犯サレ難イ。又錯塩ヲ作り易イ。

§.1. 白金 Pt *Platin* *Platinum* *Platinum* (ラ)

灰白色ノ金属デアツテ空氣中デハ変化シナイ。酸ニモ犯サレナイ。王水ニハ加熱スレバ溶解スル。苛性アルカリ、青酸アルカリニハ高温度デハ犯サレルカラ取扱上注意シナケレバナラズ。又 Pb, P, S, Sb, As 等ト夫々融点ノ低い合金ヲ作ルカラ、コレ等ノ化合物ト高熱シテハイケナイ。

又炭素粒ハ高温度デハ白金ニ一度吸収サレ直々ニ放出サレル変化ヲ繰返スカラ。還元焰ニ白金ヲ當テレバ表面ガ粗糲ニナリ脆クナツテ白金ガ消耗サ

レルカラ注意シナケレバナラズ。

白金ハ水素、酸素等ヲ多量ニ吸蔵スルカラ酸化反応、還元反応等ノ触媒トシテ最良ノ物質デアル。触媒ノ目的ニハ次ノ如キ各種ノ方法ニ依ツテ作ラレル細粉狀ノ白金ヲ使フ。

白金海绵 *Platinschwamm*, *Platinum sponge*

塩化白金アンモニウム $(NH_4)_2PtCl_6$ ヲ加熱シテ作ル。

白金黒 *Platinschwarg*, *Platinmohr*, *platinum black*

塩化白金酸塩 Na_2PtCl_6 ノ水溶液ヲフォルマリン等デ還元シテ作ル。

極メテ微細ナ黒色粉末狀ノ白金デアリ。

白金石棉 *Platinasbest*, *platinised asbestos*.

石棉ヲ塩化白金ノ溶液ニ浸シテ微灼熱シテ作ル。

白金ノ化合物

2價(第一白金化合物)ト4價(第二白金化合物)トノ化合物デアル。

1) 塩化第一白金 $PtCl_2$

2) 塩化第二白金 $PtCl_4$

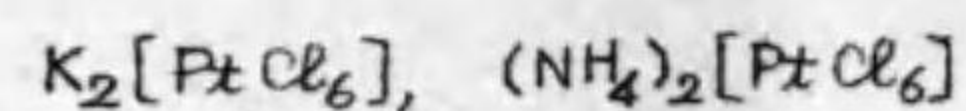
塩化白金水素酸ヲ塩素ノ蒸流中ニテ $350 \sim 370^\circ$ ニ加熱スレバ得ラレル褐色物質デアル。

3) 塩化白金水素酸 $H_2PtCl_6 + 6H_2O$

Chlorplatinsäure, *Platinchloridchlorwasserstoff*,
chloroplatinic acid

一般ニハ塩化白金ト呼バレ白金化合物中最モ重要ナル化合物デアツテ市販サレテ居ル。

白金ヲ王水ニ溶解シテカラ塩酸ヲ加ヘテ數回蒸発乾燥シテ HNO_3 ヲ驅逐スレバ得ラレル赤褐色潮解性ノ結晶デアル。水、アルコール、エーテルニ容易ニ溶解スル。コノ酸ノ塩類中K及ビ NH_4 ノ塩類ハ水ニ難溶性デアルカラ、夫等ヲ含む溶液ニ塩化白金ヲ加ヘレバ夫々沈澱スル。



コノ反応ハKノ定量ニ利用セラレル。

§2. パラジウム Pd *Palladium*

白金中デハ一番安價デアツテ銀白色ノ光輝アル金属デアル。同族中デハ一番酸ニ犯サレ易イ。硝酸ニハ温メレバ溶解シ(→ $Pd(NO_3)_2$)王水ニハ容易ニ溶解スル。(→ H_2PdCl_6)

最も著シイ特性ハ水素ヲ多量ニ吸蔵スル事デアツテ(一旦 100° ニ加熱後冷却セルPdハ600容ノ水素ヲ吸蔵スル)吸蔵サレタ水素ハ著シク活性ヲ帯ビルカラ細粉状ノPdハ還元反応ノ良好ナ媒トシテ用ヒラレル。

§3 オスミウム Os *Osmium*

亜鉛ニ類似ノ金属光泽ヲ有シスペテノ化合物中デ最も重イ金属デアル。固イカラ硝子ニ跡ヲツケル。

白金中デハ最も酸化サレ易イ。原子價8價ノ化合物トシテ $OsCl_8$, OsF_8 等ノ化合物ヲ作ル。

四酸化オスミウム *Osmiumtetroxyd* OsO_4

一般ニハオスミウム酸ト呼バレ塩素様ノ悪臭ヲ持ツタ揮発シ易イ有毒ノ物質デアル。元素名ノオスミウムハギリシヤ語ニテ臭ノ意味デアル。

§4 Iridium Ir

白色ノ固イガ脆イ金属デアツテ、10~20%ノIrヲ含ム、白金ノ合金ハ純粋ノ白金ヨリモ固クテ化学薬品ニ対スル抵抗力が強イ。

§5 Ruthenium Ru

灰色ノ固イガ脆イ金属デアツテ王水ニ容易ニ溶解スル。

6價及ビ7價ノRu, ハ6價及ビ7價ノMnト同様ノ化学性ヲ示シ、同型ノ化合物 Na_2RuO_4 , $NaRuO_4$ ヲ作ル。

§6 Rhodium Rh

光輝アル銀白色ノ展性延性ノ大ナル金属デアル。酸ニハ絶対ニ犯サレナイ、王水ニモ溶解シナイ。

但シ熔融セル $KHSO_4$ ニハ容易ニ犯サレテ水ニ可溶性ノ硫酸複塩ヲ作ル。

第三十一章 放射性元素

Radiouktive Elemente

昭和十五年七月三十日印刷
昭和十五年五月十八日發行 (非賣品)

不許
複製

東京市大森區大森四丁目
帝國女子商業學校
著者 野々村 進
東京市本郷區裏砂町三六一
發行所 大洋社 野村始次

發行所
東京市本郷區裏砂町三六一
大
洋
社

終