

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 20

始



無機化學

(昭和十五年)

帝國女子醫學專門學校

402
361

特231
63



無機化學

(昭和十五年)

帝國女子醫學專門學校



無機化學 目次

緒論	1
第一章 化學及び其ノ沿革	1
第一節 自然科學ト其ノ分類	1
第二節 物質及び物体	1
第三節 化學ノ沿革	2
第二章 化學的変化	6
第一節 化學的変化ノ種類	6
第二節 化學的変化ヲ誘起セシムル方法	7
第三章 單体ト元素	7
第一節 單体	7
第二節 化合物	8
第三節 元素	8
第四章 化學量ノ定律トドルトンノ原子説	9
第一節 質量不変ノ定律	9
第二節 定比例ノ定律	10
第三節 倍数比例ノ定律	10
第四節 ドルトンノ原子説	10
第五節 ゲーリュサックノ氣體反応ノ定律	11
第六節 アヴォガドロノ分子説	12
第五章 元素記号	13
第六章 氣體ノ比重, 分子量, 原子量及ソノ測定法	14
第一節 氣體ノ比重	14
第二節 分子量及びソノ測定法	14
第三節 原子量	15

(2)

第四節	瓦介子量	16
第五節	原子量測定法	16
第六節	原子量表	17
第七節	元素ノ當量	20
第八節	元素ノ原子價	21
第七章	化學方程式	22
第八章	元素ノ分類	24
第一節	元素ノ分類	24
第二節	元素ノ週期律 (1)	25
第九章	無機化合物命名法	28
第一編	非金屬編	38
第一章	水素	38
第二章	空氣及酸素	46
第三章	稀有瓦斯族	51
第四章	氣體ノ性質	54
第五章	ハロゲン(造塩素)	58
第六章	ハロゲン化合物	68
第七章	酸素族元素	80
第八章	酸素族元素ノ化合物	86
第九章	溶液(不揮発性物質ノ分子量測定法)	100
第十章	化學平衡	104
第十一章	電解質溶液	107
第十二章	窒素族元素	114
第一節	窒素族元素	114
第二節	窒素族元素ノ化合物	124
第十三章	熱化學	150

(3)

第十四章	炭素族元素及硼素	156
第十五章	炭素族元素及硼素ノ化合物	165
第二編	金屬篇	181
第十六章	原子構造論	181
第十七章	金屬小史	189
金屬各論		194
第十八章	アルカリ金屬	194
第十九章	アルカリ金屬ノ化合物	200
第二十章	アルカリ土類金屬及ベリリウム族金屬(1)	
	アルカリ土類金屬及ソノ化合物	218
第二十一章	アルカリ土類金屬及ベリリウム族金屬(II)	
	一ベリリウム族金屬トソノ化合物	233
第二十二章	アルミニウム族元素及ビ其ノ化合物	255
第二十三章	稀土類	263
第二十四章	チタン族錫族金屬及ソノ化合物	265
第二十五章	ウナヂウム族金屬	282
第二十六章	クロム族金屬	284
第二十七章	マンガン族金屬	291
第二十八章	鉄族金屬	297
第二十九章	銅, 銀及金	306
第三十章	白金族金屬	319
第三十一章	放射性元素	322



無機化學

緒論

第一章 化學及び其ノ沿革

第一節 自然科學ト其ノ分類

宇宙ニ存在スル自然物ノ性狀及び變化ノ法則並ニ因果關係ヲ研究スル學ヲ自然科學ト云フ。而シテ自然物ニツイテ形狀、性質及び其ノ鑑別ヲ記述スル學ヲ記載的自然科學ト稱スルコトガアリ。所謂博物學ノ如キガ之デアリ。又自然物ノ變化ヲ自然現象ト云ヒ、ソノ法則及び因果ヲ研究スル學トシテ物理及び化學ガアル。

第二節 物質及び物体

凡ソ宇宙ニ存在シ、其ノ性質ガ之ヲ圍繞スル周辺ノ性質ト相同ジカラサルガ故ニソノ外形、即チ空間的限界ヲ明カニ認知シ得ルモノヲ物体ト云フ。

然ルニ今、物体ノ形ト大サトヲ度外視シ、之ト關係ナキ他ノ諸性質ヲ比較シテ其ノ異同ヲ論ズルトキハ之ヲ物質ト云ハズシテ物質ト稱スル。物体ノ一般的ノ外形、体積、重サ等ハ或ル偶然的ノ状態ヲ表ハスモノニシテ、是等ノモノハソノ物体ノ本質ヲ失フコトナクシテ任意ニ變更セラレルモノデアリ。然ルニソノ重サト体積トノ比、即チ密度ハ物体ノ形狀、大小ニハ關係セズシテ、一定ノ物質ニツイテハ常ニ其ノ値ガ一定シテ居ル。即チ密度ハ其ノ物質特有ノ性質デアリ。而シテ物質ノ特性トシテハ密度ノ外、色、融点、沸点、光線屈折度、電氣傳導度等ガアリ、之ハ物理的性質ト名付ケラルベキモノデアリガ物質ニハ更ニ化學的性質ト呼バレルモノガアル。物理的性質ト云フノハ物質ガ其ノ本質

ヲ成ズルコトナクシテ独立ニ存在スルトキ直接ニ観察シ得ラレレ性奥デアル。然ルニ化学的性質ト云フノハ一物質ガ他ノ物質ニ成ズルトキニ観察セラレレ性奥デアル。即チ物質ノ本質ヲ成セスシテ二次的條件ノ變化ヲ論ズル科学ハ物理学ニシテ物質ノ本質ノ變化ニツキ論ズル科学ハ化学デアル。

尤モ今日デハ物質ノ本質ニツキテ深ク攻究サレ、コノ両者ハ明確ニ區別シ難キ場合ヲ生ズルニ至ツタ。

尚吾人ハ経験上ニツキ物質ニ於テ、少数ノ物理的並ニ化学的性質ガ精確ニ相一致スルトキハ其ノ他ノ諸性質モ亦相一致スレモノトシテ同一物質トシテ扱フテ差支ヘナイ事ヲ知ル。

第三節 化学ノ沿革

§.1. 語源

我が國デ「化学」ハ始メ「^{セイニ}含密学」ト稱ヘタ。コレハ「*Chemia*」ノ譯語デアル。

Chemia トハアラビヤデハ金銀ヲ製スル技術ノ名稱デアルト云ヒ又化学ガ最初ニ創ツタエジプトノ土地ガ黒色デアツタタメニ名付ケヨレタモノデ、「暗黒」「秘密」ヲ意味シ、「エジプト人ノ学」「秘密ノ学」ト稱ハラレ、後ニハ「秘術」「魔術」ノ意味ヲ表示シタルモノノ様デアル。

§.2. 古代及ビ中世ノ化学(錬金術時代)

古代ニ於テハ物質界ノ差異ハソノ物質ニ依ルノデナクシテ單ニソノ性状上デノ差デアルトシ、根本的要素トシテハ四、五種ヲ數ヘルニ過ギナイモノトシタ。地、水、火、風ノ如キデアツテ、物質ノ相互ノ轉換ハ容易ノモノデアルト考ヘタ。コレガ錬金術ニ関係スル思想デアツテ錬金術ハ有史以前ヨリエジプトニ行ハレタモノノ如ク、後アラビヤニ入り、アラビヤ國有ノ冠詞(*Al*)ヲ冠シ「*Alchemie*」ト稱セラレタ。

貴金屬ハソノ性不完全デアリ、貴金屬ハ完全ナモノデアルカワ、コノ不完全ナ性質ヲ除クタメニハ「哲学者ノ石」ナル靈藥ヲ用ヒレバ可ナリトシタ。

斯クテ錬金術ノ目的ハ劣等金屬ヲ貴金屬ニ成ズルコトデアルトシタ。

アラビヤ派ノ化学者 *Geber* ハ金屬ヲ以テ硫黃ト水銀トノ混合物デアルトシ、水銀ノ量ヲ増スニ從ヒ貴金屬ニナルモノト考ヘタ。又彼ハ當時已ニ濾過、蒸溜、結晶及ビ昇華等ノ化学的操作ヲ行ツテキタト考ヘラレル。ソシテ紀元四世紀ヨリ十六世紀初期迄ヲ錬金術時代ト云フ。

§.3. 医化学時代

然レニ十五世紀ノ終リニ萬有ノ成分ト考ヘラレシ水銀ト硫黃トニ更ニ第三ノ成分「食塩」ガ追加セラレタ。又此ノ時ヨリ漸ク濕法ガ用ヒラレタト傳ハラレ又錬金術ノ代リニ医藥的ノ研究ガ起リ、ツイデパラセルサス(*Paracelsus*) 出ヅルニ及ビ「化学ハ藥学ノ懷ナリ」トシタ。而シテ彼モ亦水銀、硫黃、塩ノ三成分ヲ萬有ノ成分トナシ、有機体ノ健康ハソノ平衡ヲ得ルニ因ルトシタ(因ニ動物、植物ヲ同一因ニ包括シタノハ氏ノ創見デアレ) 彼ハ名醫ト云ハレ、從來毒物トシテ恐レラレタ硫酸銅、鉛糖、稀硫酸、アンチモン化合物等ヲ醫藥ニ用ヒタ、後世ニ於テ醫藥学ハ氏ノ賜ナリト稱セラレタ。既ニシテ錬金術モ漸ク空想ヲ離レ、採鋳冶金ノ体ヲナスニ至ツタ。

Van Helmont ハ從來考ヘヨレタ火及ビ土ハ萬有要素ニアラザルコトヲ主張シタケレド、尚水、風(空氣)ハ要素デアルト信ジタ。氏ハガスナル語ヲ用ヒ、又「化学最高ノ目的ハ溶解藥ノ発見ニアリ」ト云ツタ。

更ニ氏ハ疾病ニ對スル藥劑ヲ定メルニハ、体内ノ液汁ヲトリテソノ性質ヲ調査スベク、若シ其ノ液汁ガ酸性デアレバアルカリヲ、アルカリ性デアレバ酸ヲ加ヘレバ治病シ得ベシトナシ、又体内ニ起ル主反応ハ醗酵デアルトシタ。又 *glauber* ハ酸及ビ塩基ノ親和力、木材乾留ニヨル醋酸塩ノ製造、岩塩ト硫酸ヨリ塩酸ノ製造、硝石ヨリ硝酸ノ製造等ヲ行ヒヌ多數ノ醫藥ヲ発見シタト云フコトデアル。

§.4. フロデストン説時代

Glauber ノ時代ニガリ始メテ動物ト植物トノ區別ヲ明カニシ、前者ヲ無機化学、後者ヲ有機化学トシテ各々ソノ領域ヲ明カニシタ。

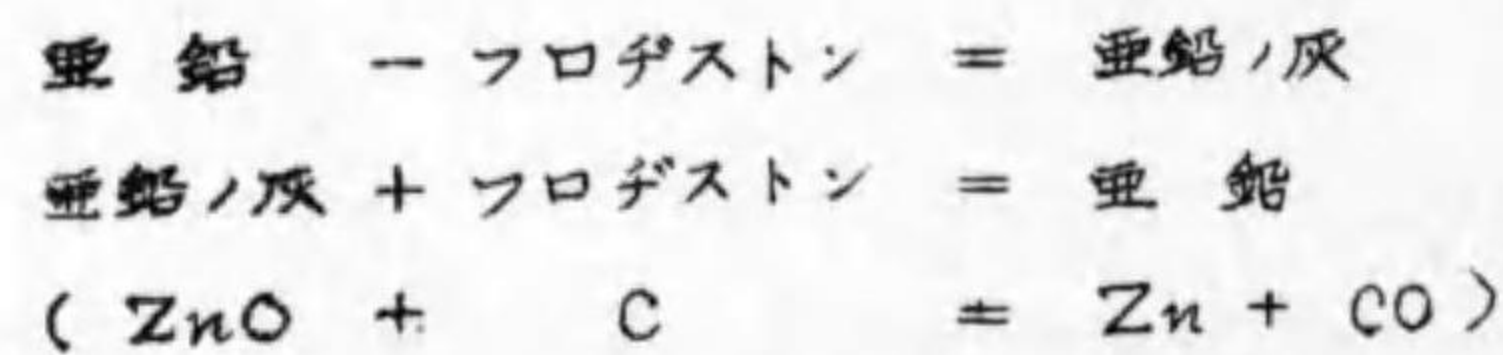
又 Robert Boyle (1627-1691) は全ク從來ノ臆説ヲ飛棄シ、硫黃、水銀、塩、土等ノ漠然タル代表物ヲ以テ萬有要素トナスコトヲ作ケ、個々ノ成分ノモノヲ以テ要素トナスベキデアルトシタ。茲ニ初メテ単体ナル考ヘガ説カレ化學ニ一新紀元ヲ劃シタモノト云フベキデアル。

氏ハ又氣體ノ体積ト圧カトノ間ニ存スル一犬法則ヲ発見シタ、次ニ燃燒ニ關シテハ從來餘リ注意シナカッタガ、J.J. Becher (1635-1681) ニ至リテ始メテ之ヲ問題トシタ。氏ハ可燃体ニハ二種ノ成分ガ含マレテキルモノト想像シタ。其ノ一ツハ燃燒ノ際消費シ、他ノ一ツハ残留スルモノデアルトシタ。然シテコノ燃燒ノ際進ゲ出ス第一ノ物質ニ對シテ彼ニツイデアラハレタ

Stahl (1660-1734) ハフロヂストン (Phlogiston) (焰素又ハ燃素) ト命名シタ。

フロヂストン説ニヨルト、可燃物体中ニハ凡テフロヂストンガ含マレテキテ燃燒ニ際シコレガ焰ノ形ヲトツテ逃ゲ出スモノデアリ、コレハ植物ニヨツテ空中カラ吸收サレルモノデアルトシタ。又醱酵ハフロヂストンノ緩慢ナ消費デアルト考ヘ空氣ノ供給ガ充分デアレバ、ソレダケ、フロヂストン消費ニ便デアルト考ヘタ。而シテ油、蠟、木炭、硫黃等ノ如ク容易ニ燃燒スルモノニハフロヂストンガ多量ニ含マレ、鉄ノ如キ金屬ニハ灰ノ含量ガ多クフロヂストンガ少ナイカラ燃燒シ難イモノデアルトシタ、又金屬ガ一度燃燒ニヨツテ、フロヂストンヲ失ヒ灰トナツテモ木炭等ノ如キフロヂストンヲ多量ニ含ムモノト一緋ニ加熱スルトキハ、此ノフロヂストンヲ取ツテ元ノ金屬ニ戻ルト云フデアル。

例ハバ、亜鉛ヲ赤熱スルト亜鉛ノ灰トナルガコノ灰ヲ木炭ト共ニ熱スレバ金屬ノ亜鉛ガ再現スル。



此ノ説明ハ一見巧妙デアアルガ、實ハフロヂストンヲ失ツタ筈ノ灰ガ元ノ亜

鉛ヨリモ重イコトガ知ラレタノデ、此ノフロヂストンハ重サヲ減少セシメルモノデアルト考ヘナクテハナラナクナリソコニ矛盾ヲ生ジタ。

茲ニ於テラボアジエー (Lavoisier) ノ定量的研究ニ依リテ燃燒ノ本義ガ解明セラレフロヂストン説ガ破レタト共ニ近世ノ化學ガ創始セラレタ。

§.5. 近世ノ化學

フロヂストン説時代ニハ化學現象ハ未ダ量ノ觀念ナシニ研究サレテ居タ。當時ハ己ニ鍊金術時代ノ旧套ヲ脱シ自己ノ新発見ヲ秘法視スル輩ナク互ニ公開シ、化學ノ雜誌モ發刊セラレルニ至ツタ。又ソーダ、カリ、マグネシア、アンモニア、沼氣等ノ化合物、白金、亜鉛、水素、酸素、窒素、塩素等ノ金屬並ニ非金屬元素ガ續々発見セラレタノデアアルガ、ソレニモ拘ハラズ之等ノ発見ハフロヂストンノ謬説ニヨリテ説明ヲ試ミラレタタメニ著シイ誤解ニ陥リ、折角ノ眞價モ没却セラレルニ至ツタモノガ少クナカッタ。

然ルニラボアジエーハ天秤ヲ化學實驗上必須ノ器具トシテ使用シタ結果、所謂土類ナルモノハ金屬ト酸素ノ化合シタモノデアアルコトヲ発見シタガ、コレハフロヂストン説デハフロヂストンノ逃ゲ去ツタモノトシタモノデアアル。同時ニ硝酸、硫酸、磷酸等ハ夫々窒素、硫黃、磷等ト酸素ガ化合シタモノデアアル事ガ確カメラレタノデアアル。

即チ、ラボアジエーノ燃燒説ニヨレバ、

- (1) 物質ハ唯空氣中ニ於テニ燃燒スル。
- (2) 燃燒ノ際増加スル重量ハ空氣ノ減量ニ等シ
- (3) 金屬ノ燃燒ノ際ニハ土類ヲ生ジ非金屬ノ燃燒スル際ニハ酸ヲ生ズ。

此ノ発見ニ關聯シテ、彼ハ又元素ノ觀念ヲ確立シタ。即チ金屬ヤ窒素、酸素、硫黃、磷等ノ物質ハ化學變化ノ行ハレル場合ニハ必ず重量ヲ増ス、從ツテ之等ハ諸物ノ元タル單一ナ物質デアルト考ヘナケレバナラナイ。

斯クテ元素ナル名ハ結局スベテノ物質ヲ化學的ニ分析シテ最早マ之以上簡單ニスルコトノ出来ナイ物質ニ對シテ與フベキデアルトシタ。

彼ノ定メタ約 30 種ノ元素ハ今日モ尚大部分通用シテキル。尤モ彼ハ還元シ

難キ酸化物即ケアルカリ、石灰、アルミナ、マグネシア、無水珪酸及ヒ熱、
光等ノエネルギーヲモ夫々元素トシタ。

斯クシテ近世ノ化学ハ出发点ヲ見出シタノデアアル。

第二章 化学的变化

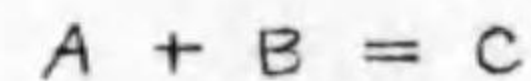
第一節 化学的变化ノ種類

化学的变化ヲ大別スレバ次ノ三種ニナル。

1. 化合
2. 分解
3. 置換

1. 化合

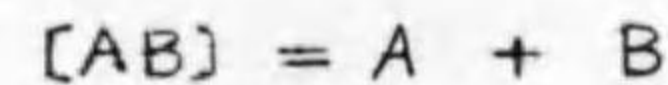
二種以上ノ相異ナレル物質化合シテ、其等各々ト全ク相異ナレル一ノ新物質ヲ生ズル化学变化ヲ化合トイフ。



例、水素 + 酸素 = 水

2. 分解

一ツノ物質が分レテ之ト全ク性質ヲ異ニセル二種若クハ二種以上ノ新物質ヲ生スルトキ之ヲ分解ト云フ。



此ノ分解ニヨツテ生セル物質ヲ原ノ物質ノ成分ト云フ。

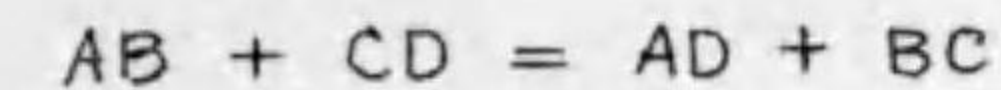
例、水 = 酸素 + 水素

3. 置換

一物質が二成分ニ分解シ、其成分ノ一ツヲ他ノ単体ニテ置キ換ハタル变化ヲ置換ト称ス。



斯クノ如ク置換トハ一ツノ単体ト一ツノ化合物トノ間ニ起ル作用ナルモ、二種ノ化合物間ニ生ジ、タメニ二重ノ置換ヲ嘗メルトキハ、特ニ之ヲ複分解ト云フ。



例、水酸化ナトリウム + 塩酸 = 食塩 + 水

要スルニ置換及ビ複分解ハ、共ニ分解及ビ化合ノ同時ニ行ハレタル作用ナリ。

第二節 化学的变化ヲ誘起セシムル方法

化学的变化ヲ誘起セシムヘキ原因(方法)ハ次ノ如シ

1. 光線

例、塩素 + 水素 = 塩化水素

2. 加熱

例、鉛 + 酸素 = 酸化鉛

3. 電気火花

例、酸素 + 水素 = 水

4. 加圧、摩擦

硫黄 + 水銀 = 黑色硫化水銀

(研磨)

5. 溶液

酒石酸 + 重曹 + 水 = 酒石酸ソーダ + 炭酸ガス + 水

第三章 単体ト元素

第一節 単体

一物質ヲトリ其ノ一定量ニ現今吾人ノ知悉セル如何ナル方法ヲ試ムルモ之ヨリ一層簡單ナル異種物質ニ分解シ能ハザルトキハ、ソノ物質ヲ純シテ単体ト

六フ、従ッテ単体ナルモノハ、如何ナル化学的変化ヲ遂グルニ際シテモ少シモ其ノ重量ヲ減少スルコトナク、却ッテ重量ヲ増スカ、又ハ少クトモ多クトモノ重量相等シ。

例ヘバ、水ヲ電解シテ得タル水素、酸素ハ最早ヤ之ヲ分析セント欲スルモ之ヲ異種物質ニ分解スルコト能ハズ、故ニ之等ハ単体ナリ、之ニ対シテ水ハ化合物ナリ。

第二節 化合物

化合物ハ二種以上ノ物質ガ互ニ一定ノ割合ヲ以テ化合スルニヨリ生ゼル新物質ナリ、故ニ一化合物ハ一定不変ノ組成ヲ有シ又全ク元ノ物質ノ性質ヲ有セズ之ニ及シテ混合物ハ、原料物質ノ任意ノ割合ノ量ヲ含ミ、其ノ性質ハ元ノ各物質ニ固有ナル性質ノ總合ヲ其併有ス。空氣ハ之ヲ成セル酸素及ビ窒素ノ量一定ナラズ、故ニ之ハ混合物ナリ。

第三節 元素

試ミニ黃燐及ビ赤燐ヲトリ、之ヲ分析スルニ現今吾人ノ知悉スル如何ナル方法ヲ用フルモ之ヲ更ニ簡單ナル異種物質ニ分解スルコトハ出来ナイ。故ニ之等ハ何レモ単体ナリ。

然ルニ之等両者ノ化学的性質ニツキ深ク觀察スルニ何レモ同一ノ元質ヨリ成ル、之ヲ元素ト稱ス。又、酸素 + 水素 = 水 ナル及赤ヲ考フルニ、水ハ酸素、水素ヨリナルニ拘ハラズ水ノ中ニハ之等兩氣體ハ其ノ儘水ノ中ニアルトハ云ヘヌ。併シ水素、酸素ノ単体ヲ作ル元質ガアリテ、コノ元質ガ化合物ノ中ニモ含まレルト考ヘルコトハ出来ル。コノ元質ヲ名付ケテ元素ト云ヒ単体ヨリ區別ス。即チ元素ナルモノハ単体及ビ化合物ニ通用ナル元質ノ總稱ナリト云フヲ得ベシ。

斯クテ単体ハ一種ノ独立シ得ベキ物質ナルヲ以テ吾人ハ直チニ其ノ性質、作用ヲ實驗シ得ベキモ、元素ハ唯觀念上ソノ存在ヲ考ヘ得ルノミナリ。而シテ上

記ノ黃燐ト赤燐ノ如ク同一ノ元素ヨリ成レル異種ノ単体ヲ總稱シテ同素体ト云フ。現今知ラレタル元素ノ數ハ90有餘ニシテ単体ノ數ハ之ヨリ多シ。

第四章 化学量ノ定律トドルトンノ原子説

ラヴォアジエーノ定量化学ハ漸ク当時ノ化学者間ニ傳播シ其ノ結果トシテ、19世紀ニ入りテ續々重要ナル発見ガ行ハレ近世化学ガコ、ニ門出ヲシタノデアルガ、就中重要ナル結果ガ英國ノドルトンニ依ッテ齎ラサレタ。

ドルトンハ、メタン、エチレン、炭酸ガス、一酸化炭素等ノ定量分析ヲ試ミタ結果、同種ノ成分カラ成ルニ種以上ノ化合物ガアル場合ニ、或ル一元素ノ一定重量、結合スル他元素ノ重量ノ間ニハ1, 2, 3等ノ簡單ナル整数比ガ見ラレト云フ事デアリ。之ヨリ彼ハ原子説ヲ演繹シ、之ヨリ倍数比例ノ定律、定比例ノ定律ガ演繹セラレル。

第一節 質量不変ノ定律

日常吾人ノ周圍ニ行ハル、幾多ノ化学的変化ニ就キテ觀察スルニ之等変化ニ參與スル物質ノ量ニ増減アルガ如ク見ユルハ吾人ノ常ニ目撃スル所ナリ。然レモ亦之ヲ詳察スレバ、其ノ現象ハ特ニ吾人ノ見得ベキ物体ノ目ニ見エザル物体ニ変化セジニアルノミ。

ラヴォアジエーガ定量的ニ実験シテ燃焼ノ本質ヲ明カニシタルトキ、同時ニ化学ノ根本定律デアリ所ノ質量不変ノ定律ヲ確立シタ。

「如何ナル化学的変化ニ於テモ、其変化ニ參與セル物質ノ總重量トソノ変化ニ由テ生成セル物質ノ總重量トハ全ク相等シ」

而シテ同一ノ場所ニ於テハ、重量ト質量トハ比例スルヲ以テ、上ノ定律ハ質量ニツキテ又次ノ如ク云ヒ換ハラル。

「如何ナル化学的変化ニ於テモ、ソノ変化ニ參與セル物質ノ總質量ト其ノ変化ニヨツテ生成セル物質ノ總質量トハ全ク相等シイ」

撰述スル化学方程式ノ「等号」ハ此ノ定律ヲ表ハスモノナリ。

第二節 定比例ノ定律

諸元素化合シテ一ツノ化合物ヲ生成スルマ各元素ハ常ニ一定ノ質量ヲ以テ化合シ、決シテ自由ニ増減シ得ベキ重量ヲ以テスルモノニ非ズ、換言スレバ、化合物ヲ構成セル各元素ノ質量ハ常ニ一定ノ比ヲナス。而シテ若シ之等元素中ノ或レ若ガ相反応スベキ割合ヨリ多量ニ存在スルトキハ其ノ過剰分ハ反応ニヨルコトナクシテ残留スルモノナリ。

第三節 倍数比例ノ定律

二種ノ物質相化合シテ数種ノ化合物ヲ生成スルトキハ此等化合物中ノ一ノ元素ガ他ノ元素ノ一定量ニ対シテ化合セル割合ハ常ニ互ニ、簡單ナル正ノ整数ヲナシ決シテ端数ノ存スルコトナシ。

之ヲ倍数比例ノ定律ト云ヒ、ドルトンニヨツテ発見セラレタリ(1802-1804) 即チ一酸化炭素ト二酸化炭素トノ二種ノ化合物ニ於テ炭素ニ対スル酸素ノ量ヲ比較シテ見ルニ炭素ノ量ヲ6トスレバ酸素ノ量ハ8及ビ16ナルコトヲ知リ、又メタン及ビエチレントニ於テ炭素ノ量ヲ6トスレバ水素ノ量ハ4及ビ12ナルコトヲ見出シタリ。

第四節 ドルトンノ原子説

前節ノ質量不変ノ定律、定比例ノ定律、倍数比例ノ定律ヲ説明スルタメニ、1803年ニ Dalton ハ原子假説ヲ提出シタ。各元素ハ一定ノ質量ヲ有スル微粒子即チ原子(atom)ヨリ成リ之等ノ原子ハ各々一定ノ質量ヲ有シ自然力ニテモ入カニ依テモ決シテ之以上ニ分割スルコトモ又新ラシク作ルコトモ出来ナイモノデアツテ、尚之等ノ成分元素ノ原子ノ一定数ガ結合スレバ化合物ヲ生ズルノデアル。

斯クテ化学的変化ハ單ニ物質ヲ構成スル原子ノ組合セ方ノ変化デアツテ、化

学的変化ノ場合ニ決ハレルコトモ新ラシク作ラレルコトモナイカラ原子ノ總数ハ常ニ一定不変デアル。然モ各原子ハ各々一定ノ質量ヲ有スルカラ、化学変化ニ依ル物質ノ原子ノ總数ガ一定不変ナラバ總質量モ一定不変ニナル。従ツテ質量不変ノ定律ハ当然成立スル。

次ニ水ハ常ニ水素2原子ト酸素1原子ノ化合セルモノナルガ如ク一定ノ質量ヲ持ツタ成分元素ノ原子ノ一定数ガ化合シテ化合物ヲ作ルノデアルカラ当然定比例ノ定律ノ要求スルガ如ク成分元素ノ質量ノ比ハ一定値ヲ示ス。

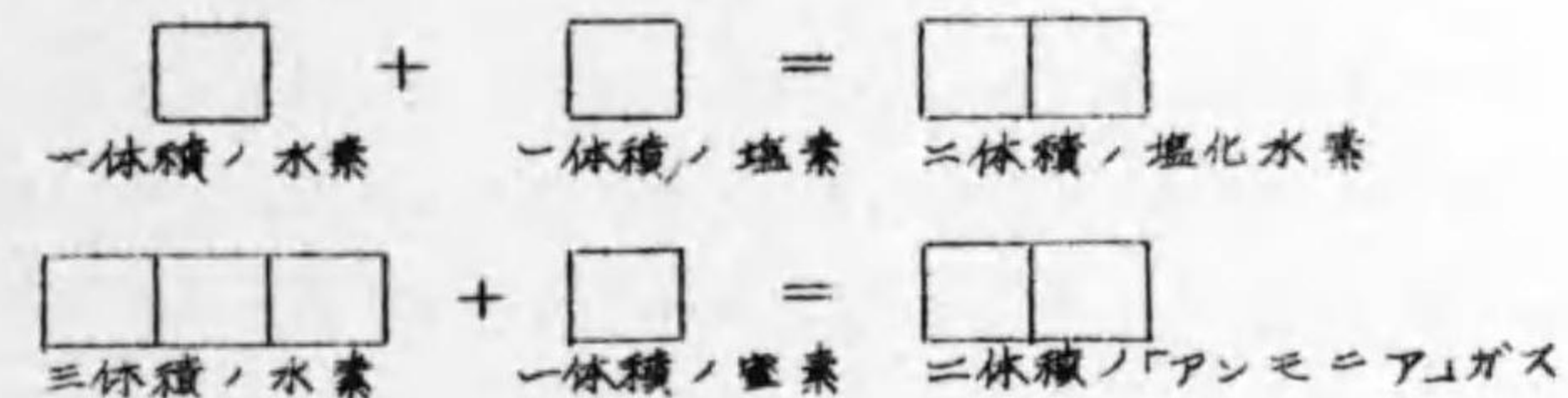
又或レ元素ノ一原子ト他元素ノ1,2,3個ノ原子ガ結合シテ化合物ヲ作ルノデアルカラ、後者ノ質量ハ当然倍数比例ノ定律ノ要求スルガ如ク1,2,3等ノ簡單ナ比ヲ示スベキデアル。

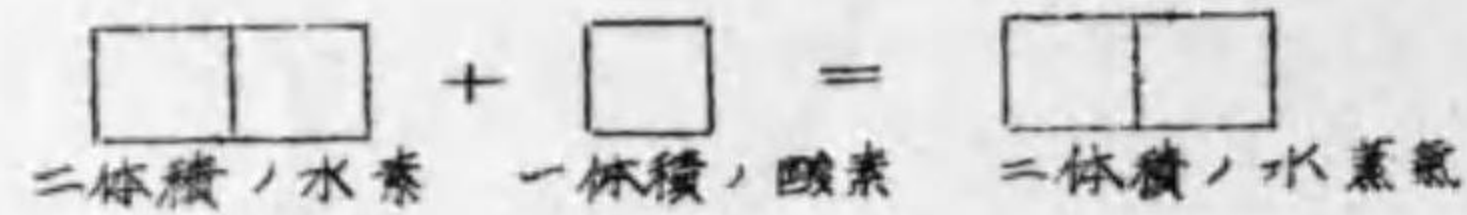
ドルトンノ原子説ハ、其ノ當時實驗的ニ証明セラレタ諸法則ト上記ノ如ク完全ニ一致シタノデアルガ、只ダ原子ノ定義ガ不完全ダツタノデ同モノクワツノ困難ニ遭遇シナクテハナラナカッタ。即チドルトンハ凡テノ物質ノ終極的粒子ヲ一義的ニ原子ト呼ンダノデアツテ、化合物ノ終極的粒子ヲモ元素ノ終局的粒子ト同様ニ原子ト呼ンダノデアル。ソコデ次ノゲーリュサックノ氣體ノ定律ニ於テ矛盾ニ墮着シタノデアル。(Dalton ハ分子ヲ考ヘナカッタ)

第五節 ゲーリュサックノ氣體反應ノ定律

Gay-Lussac ハ、氣體ハ常ニ簡單ナ容積比ニテ化合スル事實ヲ水素ト酸素トノ反應等ニツイテ實驗的ニ確メテ1809年ニ氣體反應ノ定律ヲ提出シタ。

「化合ニ参與スル氣體ノ体積ハ互ニ簡單ナル比ヲナスノミナラズ生成セル、氣體化合物ノ体積トモ亦常ニ簡單ナル比ヲ爲ス」





ゲーリュサック及ハ氣體化合ノ定律ニドルトンノ原子説ヲ応用シテ以テ之ヲ解説シ、氣體ノ同体積ハ同數ノ原子ヲ含ムモノナルコトヲ唱導セリ、若シ原子ノ數ガ異ナルトスレバ、上記ノ如ク1容ノ水素ト1容ノ酸素ガ化合スレトナクハ必ズ過不足ヲ生ズレ歎テアル。

「凡テノ氣體ハ同温同圧ナルトキ、同容積中ニ同數ノ原子ヲ含ム」

然ルニ此ノ説ニヨルト、水素1容ト酸素1容トデ塩化水素ハ2容出來ルカラ塩化水素ノ一原子(實ハ一分子)ハ、水素、酸素ノ各半原子ヲ要スルコトニナリ、原子不可分ノ大本ト抵触シテ尙ヲ未タス結果トナツタ。

之ハ勿論ドルトンガ原子ノミヲ假定シテ分子ヲ知ラザリシニ因ルモノニシテ後ニ Avogadro ニ依リ化合物又ハ元素ノ氣體元素ニ分子ヲ假定スルコトニヨツテ此ノ矛盾ハ除カレタ。

第六節 アヴォガドローノ分子説

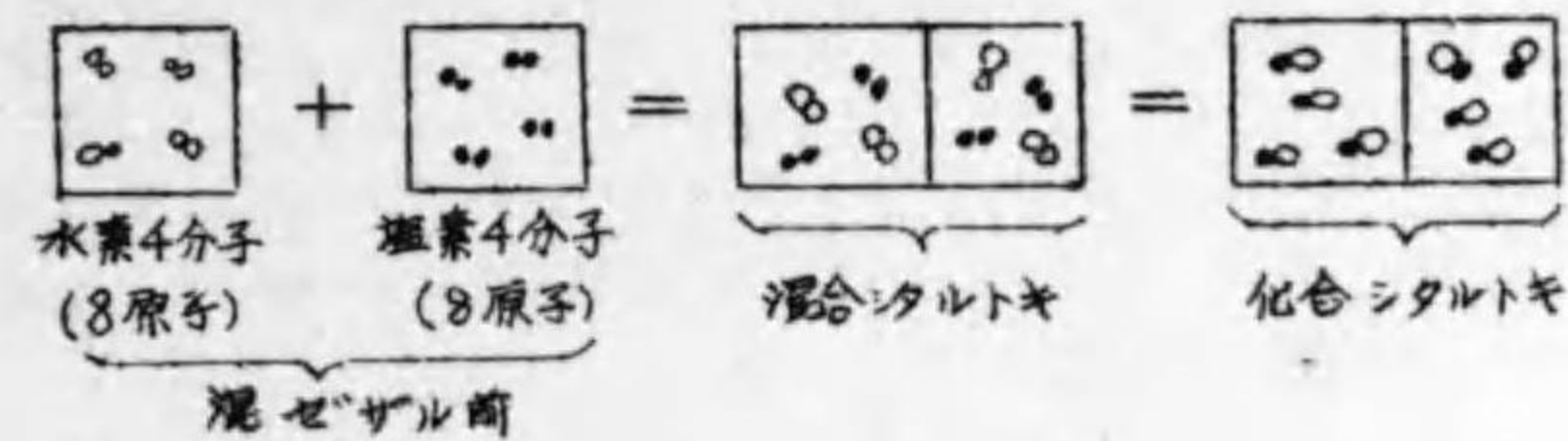
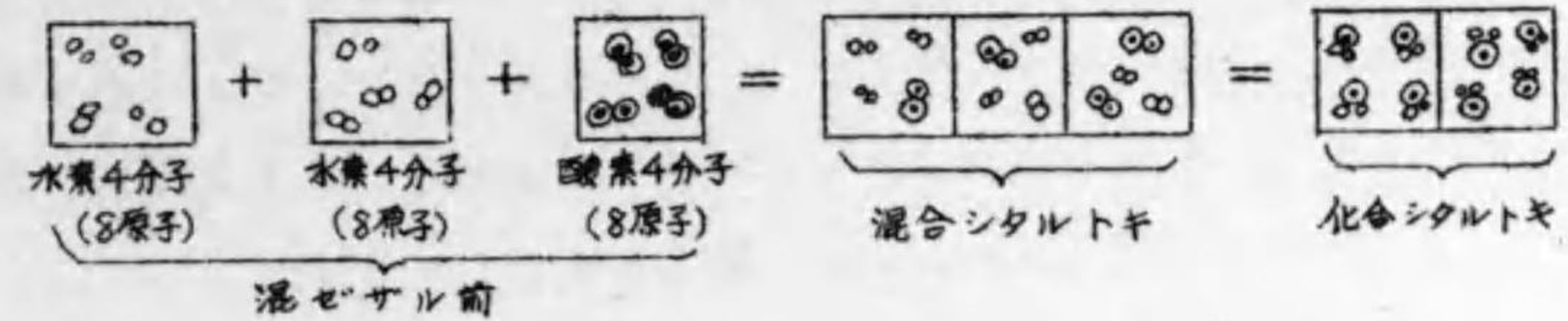
1811年ニ Avogadro ハ上述ノ矛盾ヲ分子ナレ考ヘテ導キ入レル事ニ依ツテ解決シタ、彼ハ一物質トシテ成立シ得ル最小ノ單位ヲ分子 (molekül, Molecule) ト名ヅケ、元素モ化合物モ分子ハ更ニ幾ツカノ原子ヨリ成ルトシタ。ソシテゲーリュサックノ説ヲ、

「氣體ハ同温、同圧ナル時、同容積中ニハ同數ノ分子ヲ含ム」

ト訂正シタ、之ヲ Avogadro ノ定律ト云ヒ、今日デハ此ノ定律ヲ用ヒテ後述ノ如ク氣體ノ分子量ヲ最も合理的ニ測定シテ居ル。

此ノ説ヲ分子原子説ト呼ブコトアリ、諸單位ノ一分子ハ概シテ二原子ヨリ成ルモノナレド (水素、酸素、塩素等ノ氣體) 又一原子ニシテ一分子ヲ兼テ (水銀等金屬) 或ハ數原子 (硫黄ハ8原子) 等アリテ一分子ヲ成スモノアリ、同種ノ原子ヨリ成ル分子ガ集合スレバ單體トナリ、異種ノ原子ヨリ成ル分子ガ集合スレバ化合物ヲ構成スル。

アヴォガドローノ定律ヲ水蒸氣及ビ塩化水素ノ場合ニツキ圖解スレバ次ノ如シ。



第五章 元素記號

化學ノ進歩ニツレテ記載報告等ノ便宜上各種物質ヲ記号ヲ以テ表ハス考ハ當然起キテ來ル、然シ物質ノ構成單位トシテ原子ヲ假定スル概ニナレバ元素ヲ記号ニテ表ハスト共ニ其ノ記号ノ個ニテ原子ノ1個ヲ表ハン、化合物ハ其ノ成分元素ノ原子數ニ相当スル数ノ元素記号ヲ並列シテ表ハセバ良イコトニナル。

鍊金術者ノ元素記号ハ象形文字デ、ドルトンノ提出シタ記号モ象形的ナ記号デアッタタメ不便デアッタ。(○酸素、●炭素、◎水素等)

其後1810年ニ Berzelius ニヨツテラテン語頭文字デ表ハス方法ガ案出セヨレタ。元素名ガ同一ノ頭文字ノ場合ハ主要元素又ハ非金屬元素ヲ一字ニテ、然ラザルモノ又ハ金屬元素ヲ二字ニテ表ハスノヲ慣例トシテキル。

S (Sulfur) Si (Silicium)
P (Phosphorus) Pb (Plumbum)

第六章 気体の比重、分子量、原子量及ソノ測定法

第一節 気体の比重

諸物質ノ等体積ノ重量ノ比ヲ比重ト称シ。比重ヲ定ムルニハ或ル一定ノ物質ヲ標準ニ選ブヲ要ス。気体ノ比重ヲ定ムルニハ同温・同圧ノ水素ヲ標準ニ選ブヲ普通トスル(空気が選ブコトアレド之ハ濃密ニズフトヨクナイ)

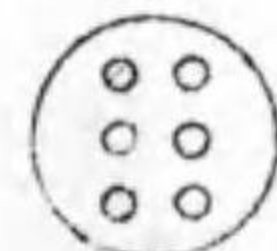
$$\text{気体ノ比重} = \frac{\text{或ル温度及ビ圧力ノ下ニ於ケル其気体ノ体積ノ重量}}{\text{ソレト同温・同圧ノ下ニ於ケル標準トスベキ気体ノ体積ノ重量}}$$

$$= \frac{\text{或ル温度及ビ圧力ノ下ニ於ケル其ノ気体単位体積ノ重量}}{\text{ソレト同温・同圧ノ下ニ於ケル標準トスベキ気体ノ単位体積ノ重量}}$$

化学ニ於テハ昔ハ水素ヲ標準気体トセルコトアルモ今ハ酸素ノ比重ヲ假リニ 32 ト定メ酸素ノ $\frac{1}{32}$ ノ比重ノ一気体ヲ假想シ、コノ假想的気体ヲ標準気体トナス、コノ標準気体ノ 1cc ノ重量ハ標準状況ノ下ニ於テ約 0.00004466 瓦トナル(水素ノ 1cc ノ重量ハ約 0.0000889 瓦)

第二節 分子量及ビソノ測定法

與ハラレタル気体ノ重量ヲ同一状況ノ下ニ於ケル同体積ノ標準気体(酸素ノ $\frac{1}{32}$ ノ比重ヲ有スト想像セラルハーツノ気体)ノ重量ニ比較シタル比重ヲ其ノ気体ノ分子量ト称ス。



水素 (a瓦)



酸素 (b瓦)



標準気体 ($\frac{b}{32}$ 瓦)

即チ、分子及ビ原子ノ絶対ノ重サハ正確ニハ測レナイが相対的ノ重サハ、Avogadroノ假説ニヨリ簡單ニ決定出来ル。

上図ノ場合同一容積中ニハ同数ノ分子ヲ含ムカライ分子ノ重サヲ今 M_1, M_2 トスレバ、 $a = 6M_1, b = 6M_2$ トナル。

$$\text{故ニ} \quad \frac{a}{b} = \frac{6M_1}{6M_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

從ツテ絶対的ノ重サ M_1, M_2 ハ不明デモ、例ヘバ酸素ノ分子ノ重サ (M_2) ノ幾何ニナルカト云フ即チ相対的ノ分子ノ重サ ($\frac{M_1}{M_2}$) ハ気体物質ニツイテハ ($\frac{a}{b}$) ヲ測定スルコトニヨリ簡單ニ決定シ得ラレル。此ノ酸素ヲ規準ニシテ相対的ノ重サニ 32 ヲ乘ジタ数ヲ以テ分子量トスル。

前例ニ於テ $\frac{a}{b} = d$ トスレバ、 $M_2 = 32$ デアルカヨ酸素ノ分子量 M_1 ハ

$$M_1 = 32 \times d$$

第三節 原子量

分子ハ常ニ一定数ノ原子ヲ含ムカラ、一分子中ニ含マレル原子ノ数ヲ知レバ酸素ノ分子量ヲ 32 トシタ値ト比較シテ原子ノ重量即チ原子量ヲ求めルコトが出来ル。

例. 水ノ分子量 18
分析ノ結果水素ノ含量 11.1%
水1分子量(18)中ニ含マレル水素ノ量 2
水1分子ハ水素2原子ヲ含ムカラ水素ノ原子量 1

元素記号ハ又同時ニソノ一原子量ヲ示ス。分子量ニ適合スル数字ヲ元素記号ニ添記シタモノヲ分子式ト云フ。之ニ対シテ分子量ニ関係ナク分析ノ結果カラ計算シ得ル最も簡單ナ式ヲ実験式ト云フ。

例. 過酸化水素ヲ分析ノ結果、水素 5.88%、酸素 94.11% ノ値ヲ得タリ、実験式ヲ求めヨ、又分子量 34 ナル時ハ分子式ハ如何。

解

$$\text{水素:} - \frac{5.88}{1} = 5.88 \quad \text{又ハ} 1$$

$$\text{酸素:} - \frac{94.11}{16} = 5.88 \quad \text{又ハ} 1$$

$$\text{故ニ実験式ハ、HO} \quad \text{從ツテ分子式ハ} (HO)_n = 32 \quad n = 2$$

分子式ハ H_2O_2 ナリ。

第四節 分子量

分子量、原子量ハ上述ノ如ク單ニ比ヲ示ス數値ナルカラ實際ニ取扱フタメニハ普通之ニ凡ツケテ用ヒ、コノ量ヲ凡ク分子量又ハ“モル”(Mol)及ビ凡ク原子量ト云フ。而シテ Avogadroノ假説ニヨリ 1 molノ氣體ノ容積ハ何レノ氣體ニ付テモ同ニナルベキデアツテ標準状態ニテハ 22.412 立方メートル(氣體 1 克分子量中ノ分子數 = 6.062×10^{23})

第五節 原子量測定法

當該元素ヲ含ム化合物ノ出來ルダケ多クニ付テ分析ニヨツテ 1 分子量中ニ含マレル其元素ノ量ヲ正確ニ測定シ、之等ノ値ノ内ノ最小量ヲ求メル。(化合物 1 分子量中ニ各元素ハ其ノ原子量ノ整数倍トシ含マレルカラ)

	分子量	水素ノ含量 (分析ノ結果)	1 分子量中ニ含マレル水素ノ量
塩化水素	36.5	2.7%	1
水	18.0	11.1%	2
硫化水素	34.0	5.9%	2
アンモニア	17.0	17.6%	3
メタン	16.0	25.0%	4

各分子中 水素ノ最小量 = 1

故ニ 水素ノ原子量 = 1

	分子量	1 分子量中ニ含マレル炭素ノ量
一酸化炭素	28	12
メタン	16	12
エチルアルコール	46	24
ベンツオール	78	72

各分子中 炭素ノ最小量 = 12

故ニ 炭素ノ原子量 = 12

第六節 原子量表

原子量表 1939

和名	独逸名	英名	元素記号	原子番号	原子量
アルミニウム	Aluminium	Aluminium	Al	13	26.97
アンチモン	Antimon	Antimony	Sb	51	121.76
アルゴン	Argon	Argon	Ar(A)	18	39.944
砒素	Arsen	Arsenic	As	33	74.91
バリウム	Barium	Barium	Ba	56	137.36
ベリリウム	Beryllium	Beryllium	Be	4	9.02
鉛	Blei	lead	Pb	82	207.21
硼素	Bor	boron	B	5	10.82
臭素	Brom	bromine	Br	35	79.916
カドミウム	Cadmium	Cadmium	Cd	48	112.41
セシウム	Caesium	Cesium	Cs	55	132.91
カルシウム	Calcium	Calcium	Ca	20	40.08
ルテチウム	Cassiopeium	lutecium	Cp(Lu)	71	175.0
セリウム	Cer	Cerium	Ce	58	140.13
塩素	Chlor	Chlorine	Cl	17	35.457
クロム	Chrom	Chromium	Cr	24	52.01
ジスプロシウム	Dysprosium	Dysprosium	Dy	66	162.46
鉄	Eisen	iron	Fe	26	55.84

エルビウム	<i>Erbium</i>	—	Er	68	167.2
ユーロピウム	<i>Europium</i>	—	Eu	63	152.0
弗素	<i>Fluor</i>	<i>fluorine</i>	F	9	19.000
ガドリニウム	<i>Gadolinium</i>	—	Gd	64	156.9
ガリウム	<i>Gallium</i>	—	Ga	31	69.72
ゲルマニウム	<i>Germanium</i>	—	Ge	32	72.60
金	<i>Gold</i>	—	Au	79	197.2
ハフニウム	<i>Hafnium</i>	—	Hf	72	178.6
ヘリウム	<i>Helium</i>	—	He	2	4.003
ホルミウム	<i>Holmium</i>	—	Ho	67	163.5
インジウム	<i>Indium</i>	—	In	49	114.76
イリジウム	<i>Iridium</i>	—	Ir	77	193.1
沃素	<i>Jod</i>	<i>iodine</i>	J(I)	53	126.92
カリウム	<i>Kalium</i>	<i>Potassium</i>	K	19	39.096
コバルト	<i>Kobalt</i>	<i>Cobalt</i>	Co	27	58.94
炭素	<i>Kohlenstoff</i>	<i>Carbon</i>	C	6	12.010
クリプトン	<i>Krypton</i>	—	Kr	36	83.7
銅	<i>Kupfer</i>	<i>Copper</i>	Cu	29	63.57
ランタン	<i>Lanthan</i>	<i>lanthanum</i>	La	57	138.92
リチウム	<i>Lithium</i>	—	Li	3	6.940
マグネシウム	<i>Magnesium</i>	—	Mg	12	24.32
マンガン	<i>Mangan</i>	<i>manganese</i>	Mn	25	54.93
モリブデン	<i>Molybdän</i>	<i>molybdenum</i>	Mo	42	95.95
ナトリウム	<i>Natrium</i>	<i>Sodium</i>	Na	11	22.997
ネオジム	<i>Neodym</i>	<i>Neodymium</i>	Nd	60	144.27
ニッケル	<i>Nickel</i>	—	Ni	28	58.69

ネオン	<i>Neon</i>	—	Ne	10	20.183
ニオブ	<i>Niob</i>	<i>Columbium</i>	Nb(Cb)	41	92.91
オスミウム	<i>Osmium</i>	—	Os	76	190.2
パラジウム	<i>Palladium</i>	—	Pd	46	106.7
燐	<i>Phosphor</i>	<i>Phosphorus</i>	P	15	30.98
白金	<i>Platin</i>	<i>Platinum</i>	Pt	78	195.23
プラセオジム	<i>Praseodym</i>	<i>Praseodymium</i>	Pr	59	140.92
プロトアクチウム	<i>Protaktinium</i>	—	Pa	91	231.
水銀	<i>Quecksilber</i>	<i>Mercury</i>	Hg	80	200.61
ラジウム	<i>Radium</i>	—	Ra	88	226.05
ラドン	<i>Radon</i>	—	Rn	86	222.
レニウム	<i>Rhenium</i>	—	Re	75	186.31
ロジウム	<i>Rhodium</i>	—	Rh	45	102.91
ルビジウム	<i>Rubidium</i>	—	Rb	37	85.48
ルテニウム	<i>Ruthenium</i>	—	Ru	44	101.7
サマリウム	<i>Samarium</i>	—	Sm	62	150.43
酸素	<i>Sauerstoff</i>	<i>Oxygen</i>	O	8	16.0000
スカンジウム	<i>Scandium</i>	—	Sc	21	45.10
硫黄	<i>Schwefel</i>	<i>Sulphur</i>	S	16	32.06
セレン	<i>Selen</i>	<i>Selenium</i>	Se	34	78.96
銀	<i>Silber</i>	<i>silver</i>	Ag	47	107.880
珪素	<i>Silicium</i>	<i>Silicon</i>	Si	14	28.06
窒素	<i>Stickstoff</i>	<i>Nitrogen</i>	N	7	14.008
ストロンチウム	<i>Strontium</i>	—	Sr	38	87.63
タンタル	<i>Tantal</i>	<i>tantalum</i>	Ta	73	180.88
テルル	<i>Tellur</i>	<i>tellurium</i>	Te	52	127.61
テルビウム	<i>Terbium</i>	—	Tb	65	159.2

タリウム	<i>Thallium</i>	——	Tl	81	204.39
トリウム	<i>Thorium</i>	——	Th	90	232.12
ツリウム	<i>Thulium</i>	——	Tu	69	169.4
チタニウム	<i>Titan</i>	<i>titanium</i>	Ti	22	47.90
ウラニウム	<i>Uran</i>	<i>Uranium</i>	u	92	238.07
バナゲウム	<i>Vanadium</i>	——	V(Va)	23	50.95
水素	<i>Wasserstoff</i>	<i>hydrogen</i>	H	1	1.0081
養鉛	<i>Wismut</i>	<i>bismuth</i>	Bi	83	209.00
タンゲステン	<i>Wolfram</i>	<i>tungsten</i>	W	74	183.92
クセノン	<i>Xenon</i>	——	X(Xe)	54	131.3
イットリビウム	<i>ytterbium</i>	——	Yb	70	173.04
イットリウム	<i>yttrium</i>	——	Y	39	88.92
亜鉛	<i>Zink</i>	<i>Zinc</i>	Zn	30	65.38
錫	<i>Zinn</i>	<i>tin</i>	Sn	50	118.70
ジルコニウム	<i>Zirkonium</i>	<i>Zirconium</i>	Zr	40	91.22

(註) 括弧内ノ元素名ハ英語固ニテ使用セラル、元素記号ナリ。

第七節 元素ノ當量 *Aquivalent, equivalent*

水素ノ一原子量ト化合スル他ノ元素ノ量ヲソノ元素ノ當量ト云フ。當量ヲ瓦ニテ表ハセルモノヲ瓦當量ト云フ。

化合物ノ當量モ元素ノ當量ト同ジク水素一原子量ニ相当スル量ナル。

例 2.325瓦ノ酸化銀ヲ還元シテ2.164gノAgヲ得タリ、銀ノ當量如何。

解 2.164gノAgト化合スル酸素ノ量
 $2.325 - 2.164 = 0.161g$
 \therefore 酸素8ト化合スル Agハ

$$2.164 \times \frac{8}{0.161} = 107.5$$

第七節 元素ノ原子價 *Valenz valency*

各元素ノ一原子ト化合スル水素原子ノ数ハソノ元素ノ化合能力ヲ表ハス。此ノ能力ヲ原子價ト云フ。

水素ノ一原子量ト化合スル元素ヲ一價ナリト云ヒ一價元素ノ二原子量ト化合スル元素ヲ二價ナリト云フ。実験上水素原子ノ一個ト他元素ニ原子ト化合スル場合ガ全然ナイカラ水素原子ヲ標準ニ取ル。水素原子ト化合シナイ元素モアルカラ、ソノ場合ハ塩素又ハ酸素ヲ用ヒル。酸素ハ酸素ニ一價ノ原子價ノミヲ示スカラ酸素ノ助ケヲ借リル場合モアル。

原子價ニ正負ノ別ガアル。多クノ元素ハ正負ノ両原子價ヲ有シ、殊ニ非金屬元素ハ全テ正負ノ原子價ヲ有ス。

原子量、當量、原子價ノ間ノ關係ハ

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

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

例) 8.5781gノ臭化錫ヲ2.3270gノ錫ヨリ得タリ。錫ヲ4價トシテ其ノ原子量ヲ求メヨ。(但シ臭素ノ當量:—79.9)

錫ト化合セル臭素ノ量

$$8.5781 - 2.327 = 6.2511$$

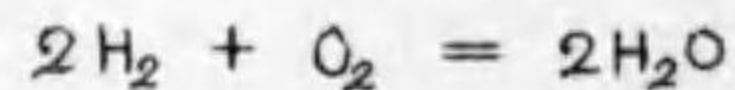
故ニ次ノ比例式ヨリ、臭素	錫
6.2511	2.3270
79.9	x
$x = 29.423$	錫ノ當量

故ニ原子量 $29.423 \times 4 = 117.692$

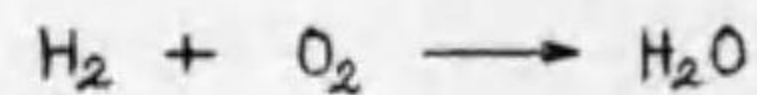
- 問. (1) 100g / 酸化鉛中酸素ハ 7.1724g 含マル. 鉛ノ當量如何.
 (2) 0.7528g / 銀ヲ硝酸ニ溶解シ塩酸ニテ処理スル時ハ 1g / 酸化銀ヲ生ズト云フ. 塩素ノ當量ヲ 35.45 トシテ銀ノ當量ヲ求メヨ.
 (3) 6.5g / Zn ヲ硫酸ト作用セシメテ生ズル水素ニヨリ幾瓦ノ酸化銅ヲ還元シ得ルカ. (答 7.9瓦)
 (4) 9.9170瓦ノ Zn ヲ 12.3138g / 酸化亜鉛ヲ得タリ. Zn ノ當量如何.
 (5) 次ノ分析結果カラ各例ノ實驗式ヲ求メヨ.
 a) K = 24.69% Mn = 34.81%
 O = 40.50%
 b) C = 40.00% H = 6.67%
 O = 53.33%
 c) K = 26.53% Cr = 35.37%
 O = 38.10%

第七章 化學方程式

§.1. 化學方程式ハ反應性質ト反應生成物質トヲ示スノミナラズ, 又兩者ノ量的關係ヲモ示スモノナル. 従ツテ,



ハ水素ト酸素ト反應シテ水ヲ生ズト云フコトヲ表スバカリデナク, 水素 4瓦ト酸素 32瓦ト反應シテ水 36瓦生ズト云フ重量間ノ關係ヲモ示シテキル. 單ニ反應物質ト反應生成物質トヲ表ハス目的ニハ矢印ヲ以テスル.



§.2. 化學方程式ガ表ハス事項

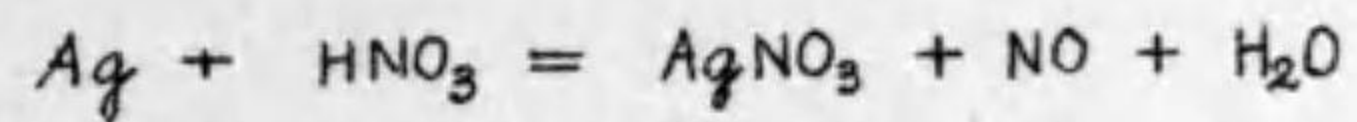
- (1) 化學方程式ハ反應ニ關與スル物質ノ種類ヲ表示ス.
 (2) 各物質ノ相互ノ質量關係ヲ表示ス.

- (3) 質量不変ノ定律ヲ表示ス.
 (4) 元素不滅ノ法則 (元素記号ニ増減ナキコト)ヲ表示ス.
 (5) 定比例ノ定律ヲ示ス.
 (6) 氣體物質ナルトキハソノ容積關係ヲ表示ス.

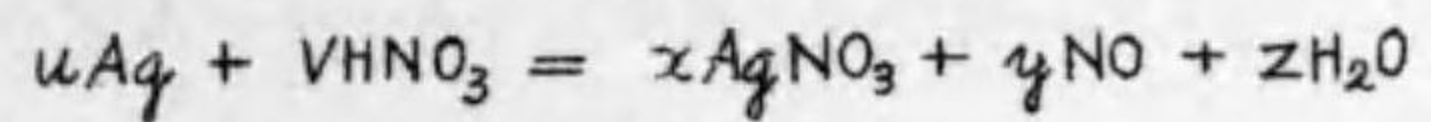
§.3. 化學方程式ノ係數ノ定メ方

1. 聯立方程式ニヨリ定メル方法

例. 適當ナル係數ヲ與ヘテ次ノ化學方程式ヲ完成セシメヨ.



解. 係數ヲ夫々 u, v, x, y, z トスレバ



両辺ニ於ケル各原子ノ數ハ相等シキ故, 次ノ聯立方程式ヲ得.

$$Ag: - \quad u = x \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$H: - \quad v = 2z \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$N: - \quad v = x + y \quad \dots \dots \dots (3)$$

$$O: - \quad 3v = 3x + y + z \quad \dots \dots \dots (4)$$

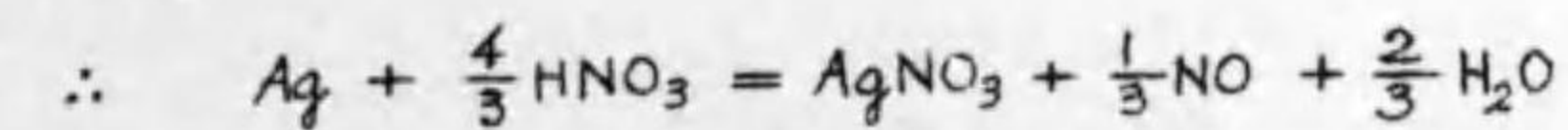
今假リニ

$$u = 1 \quad \dots \dots \dots (5)$$

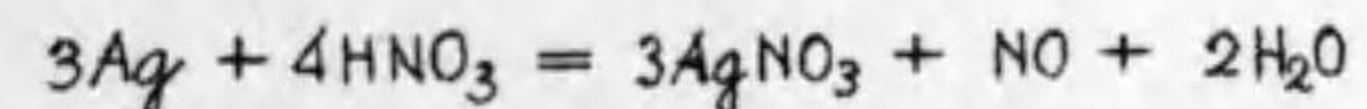
トシ, 此ノ五個ノ聯立方程式ヲ解ケバ

$$u = 1, \quad v = \frac{4}{3}, \quad x = 1, \quad y = \frac{1}{3}, \quad z = \frac{2}{3}$$

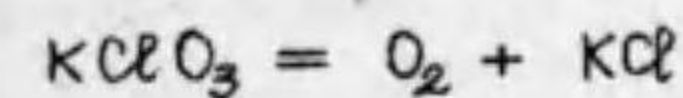
ヲ得.



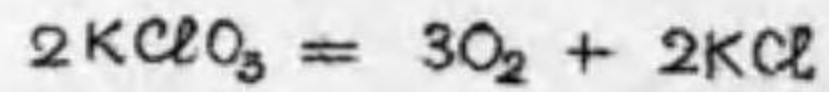
両辺ニ 3ヲ乘ジテ係數ヲ整数トナセバ



2. 暗算ニヨリ定メル方法



各元素ニツキ順次ニ係數ヲ定メテユク. 簡單ナモノハ此ノ方法デ出來ルモノナル.



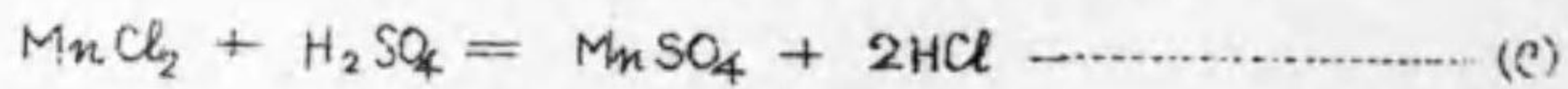
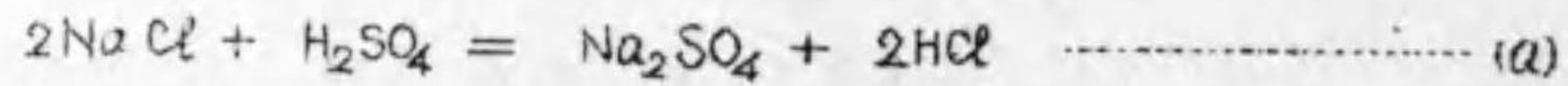
§4. 化学方程式ノ作り方

1. 方程式ヲ作ル順序

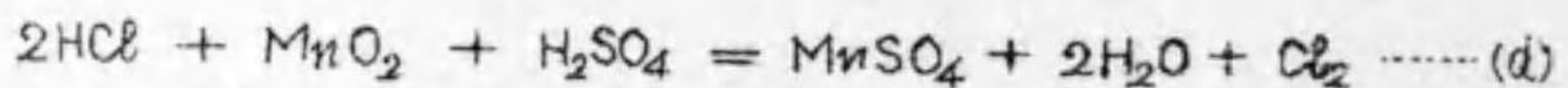
- (1) 先ヅ反応ノ事實ヲ明カニスル。
- (2) 其ノ反応ニ関係スル各物質ノ分子式ヲ記ス。
- (3) 係數ヲ記セザル假ノ方程式ヲ作ル。
- (4) 假ノ方程式ノ両辺ニ於ケル各原子ノ數ガ相等シクナル様ニ適當ノ係數ヲ定メル。

2. 同時又ハ連續シテ起ル反応ヲ纏メテ一ツノ化学方程式ヲ作ル方法。

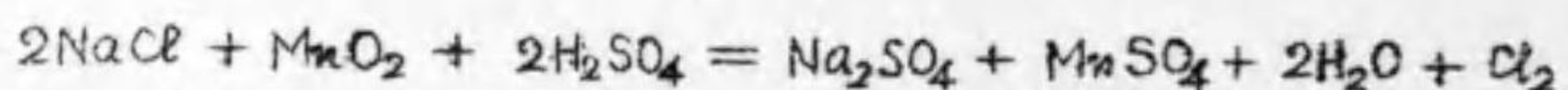
例. 食塩, 硫酸及ビ礬石ヨリ塩素ヲ作ルトキノ化学方程式ヲ作レ。



(b)+(c)



(a)+(d)



\dots\dots\dots (e)

(e) ハ求ムル方程式ナル。

第八章 元素ノ分類

第一節 元素ノ分類

金属元素ト非金属元素トニ大別スル。コレハ大体次ノ如キ諸点ヲ相違スル。

- a) 金属ハ比重大(例外、アルカリ金属)非金属ハ比重小。金属ハ固体ニシテ結晶多シ(水銀ヲ除ク)。非金属ハ一般ニ結晶性少ク、固体(J.C.P)

液体(Br)アレド氣體多シ。

- b) 金属ハ電氣及ビ熱ノ良導體、非金属ハ不良導體が多い。
 - c) 金属ハ金属性光澤ヲ有シ、展性延性ニ富ム場合が多いが、非金属元素ハ脆クテ光澤ヲ有セザル場合が多い。(但シ黒鉛ハ例外)
 - d) 金属ハ水素ト化合シ難イ。又化合シテモ不安定ヲ分解シ易イが、非金属元素ハ化合シ易イ。
 - e) 金属ノ酸化物ハ水ト働イテ一般ニ塩基ヲ生ジ(塩基性酸化物)非金属ノ酸化物ハ水ト働イテ酸ヲ興ヘル(酸性酸化物)從ツテ中間元素ハ酸及ビ塩基双方ノ性質ヲ有ス。(両性体………両性酸化物)
 - f) 金属ハ陽イオンニナリ、非金属元素ハ陰イオンヲ作ル。但シ両性体ハ陰陽両イオンヲ生ズ。
- 更ニ細イ分類ハ週期律表ヲ規準ニスル。

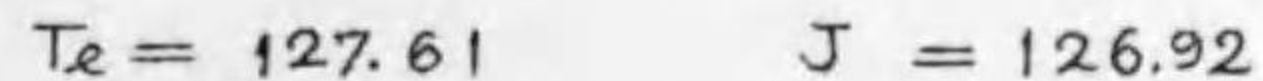
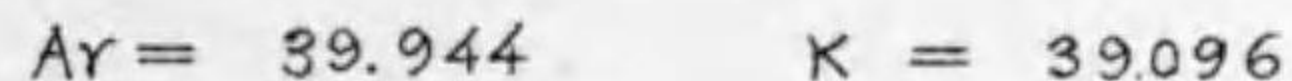
第二節 元素ノ週期律 (1)

1869年 Mendeleeff ハ元素ヲ原子量ノ順序ニ並ベテ見テ、ソノ化学的性質ガ週期的ニ類似セル事實ヲ発見シタ。之ヲ元素ノ週期律ト云ヒ、次表ニ掲ゲタモノハ Mendeleeff ノヲ改善シタモノナル。

表中同じ縦ノ行中ニアル元素ハ化学的ニ類似ノ性質ヲ有スルカラ此表ヲ規準ニシテ元素ヲ分類スル。又第一列第二列ハ八番目ニ同種元素ガ配置セラレルカラ短週期ト呼ビ、第三列以下ハ十八番目ニ同種元素ガ來ルカラ長週期ト云フ。

水素ハ表中孤立スルガ、原子價1價ニテ陽イオンヲ興ヘル点カラ第一族ノ上ニ置ク。大体非金属元素ハ表ノ右側、金属元素ハ左側、両性体ハ中間部ニ在ル。

表中原子量ノ順序ノ顛倒セル所ガアル。(説明ハ後述)



第九章 無機化合物命名法

§ 1. 酸化物 (oxide; Oxyd)

(a) 一種ノ酸化物ヲ生ズル場合ニハ日本語ニテハ元素ノ前ニ“酸化”ヲ附シ、英語ニテハ元素ノ後ニ“oxide”“oxyd”ヲ附ス。

Ag_2O 酸化銀 *silver oxide; Silberoxyd*

Al_2O_3 酸化アルミニウム *aluminium oxide; Aluminiumoxyd*

(b) 二種ノ酸化物ヲ生ズルトキハ原子價ノ低イ方ニ第一(ous; o) 高イ方ニ第二(ic; i)ヲ附ス。

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu}_2\text{O} \text{ 酸化第一銅 } \text{Cuprous oxide; Kuprooxyd.} \\ \text{CuO} \text{ 酸化第二銅 } \text{cupric oxide; Kuprioxyd.} \end{array} \right.$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{FeO} \text{ 酸化第一鐵 } \text{ferrous oxide; Ferrooxyd.} \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ 酸化第二鐵 } \text{ferric oxide; Ferrioxyd.} \end{array} \right.$

(c) 金屬固有ノ原子價以上ニ多クノ酸素原子ヲ有スル酸化物ニハ“過”“per”“über”ヲ附ス。

Na_2O_2 過酸化ナトリウム *sodium peroxide; Natriumperoxyd*

Ag_2O_2 過酸化銀 *silver peroxide; Silberperoxyd*

金屬ノ普通ノ原子價ヨリモ酸素原子ノ含量少キトキハ“亜”ヲ附シ *suboxide; Oxydul* 亜酸化物ト稱ス。

Pb_2O 亜酸化鉛 *lead suboxide; Bleioxydul*

(d) 數種ノ酸化物ヲ生ズル時ハ酸素原子ノ數ニ依リ“mono”“di”“tri”“tetra”“penta”“hexa”ヲ附ス。

CO 一酸化炭素 *carbon monoxide; Kohlenmonoxyd*

SO_2 二酸化硫黃 *sulphur dioxide; Schwefeldioxyd*

Sb_2O_3 三酸化アンチモン *antimony trioxide; Antimontrioxyd*

P_2O_5 五酸化燐 *phosphorus pentoxide; Phosphorpenoxyd*

Cl_2O_7 七酸化塩素 *Chlorine heptoxide; Chlorheptoxyd*

(e) 無水酸 *acid anhydride; Säureanhydrid*

非金屬ノ酸化物ハ水ニ作用シテ酸ヲ作ルガ故ニ無水酸トモ稱ス。

CO_2 無水炭酸 *Carbonic acid anhydride; Kohlensäureanhydrid*

SO_3 無水硫酸 *sulphuric acid anhydride; Schwefelsäureanhydrid*

SiO_2 無水珪酸 *silicic acid anhydride; Kieselsäureanhydrid*

§ 2. 二元素ヨリナル酸 (酸素ヲ含マザル酸) 及び其ノ塩

日本語ニテハ“一化水素酸”英語ニテハ“hydro-ic acid” 英語ニテハ“wasserstoffsäure”

HBr 臭化水素酸 *hydrobromic acid; Bromwasserstoffsäure.*

HF 弗化水素酸 *hydrofluoric acid; Fluorwasserstoffsäure*

H_2S 硫化水素酸 *hydrosulphuric acid; Schwefelwasserstoffsäure*

HCN シアン化水素酸 *hydrocyanic acid; Cyanwasserstoffsäure*

但シ HCl ハ普通塩酸 *hydrochloric acid; Salzsäure*

ソノ塩類ハ“一化”“—ide”“—id” 語尾カ *ide* ヲハ *id* デ終ルヲ特徴トス。

NaCl 塩化ナトリウム *sodium chloride; Natriumchlorid*

KBr 臭化加里 *potassium bromide; Kaliumbromid*

PbS 硫化鉛 *lead sulphide; Bleisulfid*

KCN シアン化加里 *potassium cyanide; Kaliumcyanid*

BaI_2 沃化バリウム *barium iodide; Bariumjodid*

§ 3. 三元素ヨリナル酸 (酸素酸) 及び其ノ塩

非金屬元素ノ酸素酸ハ通常數種存ス。ソノ中最も普通ナルモノヲ標準ト

シ、之ヨリ酸素ノ少ナキモノニ亞 (ous; ige)ヲ附シ、ソレヨリ酸素ノ含量少キモノニ次亞 (hypo-ous) (unter-ige)ヲ附ス。又酸素ノ含量多キモノニハ過 (per) (über)ヲ附ス。

- HClO 次亜塩素酸 hypochlorous acid; Unterchlorige Säure
- HClO₂ 亜塩素酸 chlorous acid; Chlorige Säure
- HClO₃ 塩素酸 chloric acid; Chlorsäure
- HClO₄ 過塩素酸 perchloric acid; Perchlorsäure
- H₂S₂O₄ 次亜硫酸 hyposulphurous acid; unterschwefelige-säure
- H₂SO₃ 亜硫酸 sulphurous acid; schwefelige Säure
- H₂SO₄ 硫酸 sulphuric acid; Schwefelsäure
- H₂S₂O₈ 過硫酸 persulphuric acid; Perschwefelsäure

Sノ場合ニハ此ノ外ニ H₂S₂O₇ (ピロ硫酸) H₂SxO₆ (チオン酸) 等アリ。之等ノ場合ニハ適宜命名ス。

- H₂N₂O₂ 次亜硝酸 hyponitrous acid; untersalpetrige Säure
- HNO₂ 亜硝酸 nitrous acid; salpetrige Säure
- HNO₃ 硝酸 nitric acid; Salpetersäure

- H₃PO₂ 次亜磷酸 hypophosphorous acid; unterphosphorige Säure
- H₃PO₃ 亜磷酸 phosphorous acid; phosphorige Säure
- H₃PO₄ 磷酸 phosphoric acid; Phosphorsäure
- H₄P₂O₃ 過磷酸 perphosphoric acid; Perphosphorsäure

コノ酸ノ塩類ノ命名法ハ日本語ニテハ簡單ニシテ酸ノ名称ニ金屬ノ名ヲ附ス。“塩素酸加里”ト云フカ如シ。英語ニテハ金屬ノ名ヲ先ニシテ、次ノ如ク。

hypo-ous acid → hypo-ite

- ous acid → — ite
- ic acid → — ate
- per — ic acid → per — ate
- unter — ige Säure → unter — it
- ige Säure → — it
- säure → — at
- per — säure → per — at

獨語ニテハ金屬ノ名ヲ先ニシテ大體英語ト同ジク命名ス。

- NaClO 次亜塩素酸ナトリウム Sodium hypochlorite; Natrium-unterchlorit
- Ba(ClO₃)₂ 塩素酸バリウム barium chlorate; Bariumchlorat
- CaSO₄ 硫酸カルシウム Calcium sulphate; Calciumsulfat.
- KNO₂ 亜硝酸加里 potassium nitrite; Kaliumnitrit
- AgNO₃ 硝酸銀 silver nitrate; Silbernitrat
- KIO₄ 過次素酸加里 potassium periodate; Kaliumperiodat
- Ca₃(PO₄)₂ 磷酸カルシウム calcium phosphate; Calciumphosphat
- Na₂HPO₄ 磷酸水素ナトリウム sodium monohydrogen phosphate; Natriummonowasserstoffphosphat
- NaHCO₃ 重炭酸ナトリウム sodium bicarbonate; Natriumbikarbonat

故ニ塩ノ名称ノ語尾ガ ate (at) ナラバ普通ノ酸素酸ノ塩。ite (it) ナラバ亞ノック酸素酸ノ塩。ide (id) ナラバ酸素ヲ含マザル酸ノ塩ナリ。

§. 4. Key to Nomenclature

Name of element, ions or radicals	Valence number	Symbol of element	Symbol of cation	Symbol of anion	Colour of ions
Aluminum	0	Al			
aluminum ion	3		Al ⁺⁺⁺		

Name of element, ions or radicals	Valence number	Symbol of element	Symbol of cation	Symbol of anion	Colour of ions
aluminate ion	3			AlO_2^-	
Ammonia	0	NH_3			
ammonium	1		NH_4^+		
Antimony	0	Sb			
antimonous	3		Sb^{+++}		
antimonic	5		Sb^{++++}		
antimoniate	5			SbO_3^-	
antimonite	3			SbO_2^-	
Arsenic	0	As			
arsenous	3		As^{+++}		
arsenic	5		As^{++++}		
arsenide	3			As^{---}	
arsenite	3			AsO_3^{---}	
arsenate	5			AsO_4^{---}	
Barium	0	Ba			
barium	2		Ba^{++}		
Bismuth	0	Bi			
bismuth	3		Bi^{+++}		
bismuthyl	3		BiO^+		
Boron	0	B			
boron	3		B^{+++}		
borate	3			BO_3^{---}	
tetraborate	3			$B_4O_7^{---}$	
Bromine	0	Br			
bromide	1			Br^-	

Name of element, ions or radicals	Valence number	Symbol of element	Symbol of cation	Symbol of anion	Colour of ions
bromite	3			BrO_2^-	
bromate	5			BrO_3^-	
Cadmium	0	Cd			
cadmium	2		Cd^{++}		
Calcium	0	Ca			
calcium	2		Ca^{++}		
Carbon	0	C			
carbide	4			C^{--}	
carbonate	4			CO_3^{--}	
bicarbonate	4			HCO_3^-	
Cerium	0	Ce			
cerous	3		Ce^{+++}		
ceric	4		Ce^{++++}		
Chlorine	0	Cl			
chloride	1			Cl^-	
hypochlorite	1			ClO^-	
chlorite	3			ClO_2^-	
chlorate	5			ClO_3^-	
perchlorate	7			ClO_4^-	
Chromium	0	Cr			
chromous	2		Cr^{++}		blue
chromic	3		Cr^{+++}		purple
chromite	3			CrO_2^-	green
chromate	6			CrO_4^-	yellow
bichromate	6			$Cr_2O_7^{--}$	orange

Name of element, ions or radicals	Valence number	Symbol of element	Symbol of cation	Symbol of anion	Colour of ions
Cobalt	0	Cu			
cobaltous	2		Co^{++}		red
cobaltic	3		Co^{+++}		(unstable)
Copper	0	Cu			
cuprous	1		Cu^+		colorless
cupric	2		Cu^{++}		blue
copper ammonium	2		$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$		deep blue
Fluorine	0	F			
fluoride	-1			F^-	
Gold	0	Au			
aurous	1		Au^+		yellow
auric	3		Au^{+++}		yellow
Hydrogen	0	H			
Hydrogen	1		H^+		
hydride	1			HX	
Iodine	0	I			
iodide	-1			I^-	
iodate	5			IO_3^-	
periodate	7			IO_4^-	
Iron	0	Fe			
ferrous	2		Fe^{++}		green
ferric	3		Fe^{+++}		yellow-brown
ferrate	6			FeO_4^{--}	red
Lead	0	Pb			
plumbous	2		Pb^{++}		

Name of element, ions or radicals	Valence number	Symbol of element	Symbol of cation	Symbol of anion	Colour of ions
plumbic	4		Pb^{++++}		
plumbate	4			PbO_3^{--}	
Lithium	0	Li			
lithium	1		Li^+		
Magnesium	0	Mg			
magnesium	2		Mg^{++}		
Manganese	0	Mn			
manganous	2		Mn^{++}		pink
manganic	3		Mn^{+++}		green
manganate	6			MnO_4^{--}	green
permanganate	7			MnO_4^-	purple
Mercury	0	Hg			
mercurous	1		Hg^+		
mercuric	2		Hg^{++}		
Nickel	0	Ni			
nickelous	2		Ni^{++}		green
nickelic	3		Ni^{+++}		(unstable)
Nitrogen	0	N			
nitride	-3			N^{---}	
nitrite	3			NO_2^-	
nitrate	5			NO_3^-	
Oxygen	0	O			
oxide	-2			O^{--}	
Phosphorus	0	P			
phosphide	-3			P^{---}	

Name of element, ions or radicals	Valence number	Symbol of element	Symbol of cation	Symbol of anion	Colour of ions
hypophosphite	1			PO_2^-	
phosphite	3			PO_3^{--}	
phosphate	5			PO_4^{---}	
metaphosphate	5			PO_3^-	
monophosphate	5			H_2PO_4^-	
pyrophosphate	5			$\text{P}_2\text{O}_7^{--}$	
Platinum	0	Pt			
platinous	2		Pt^{++}		yellow
platinic	4		Pt^{++++}		orange
Potassium	0	K			
potassium	1		K^+		
Silicon	0	Si			
Silicide	-4			Si^{IV}	
silicate	4			SiO_4^{--}	
metasilicate	4			SiO_3^{--}	
Silver	0	Ag			
silver	1		Ag^+		
Sodium	0	Na			
sodium	1		Na^+		
Strontium	0	Sr			
strontium	2		Sr^{++}		
Sulphur	0	S			
sulphide	-2			S^{--}	
hydrosulfide	-2			HS^-	
sulfite	4			SO_3^{--}	

Name of element, ions and radicals	Valence number	Symbol of element	Symbol of cation	Symbol of anion	Colour of ions
bisulfite	4			HSO_3^-	
sulfate	6			SO_4^{--}	
bisulfate	6			HSO_4^-	
thiosulfate	-2 and 6			$\text{S}_2\text{O}_3^{--}$	
Tin	0	Sn			
stannous	2		Sn^{++}		
stannite	2			SnO_2^{--}	
stannic	4		Sn^{++++}		
stannate	4			SnO_3^{--}	
Zinc	0	Zn			
zinc	2		Zn^{++}		
zincate	2			ZnO_2^{--}	
zinc ammonium	2		$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{++}$		
Uranium	0	U			
uranous	2		U^{++}		light green
uranyl	6		UO_2^{++}		yellow
uranate	6			UO_4^{--}	yellow
Common Organic Radicals					
acetates (CH_3COO^-)	1			Ac^-	
cyanides	1			CN^-	
cyanates	1			CNO^-	
ferrocyanides	4			$\text{Fe}(\text{CN})_6^{--}$	
ferricyanides	3			$\text{Fe}(\text{CN})_6^{---}$	
oxalates ($\text{COO})_2^{--}$	2			Ox^{--}	
rhodanates	1			CNS^-	

非金属

第一章 水素 H₂

Wasserstoff (獨) Hydrogen (英) Hydrogenium

1. 水素

[発見] 鉄、亜鉛=酸ヲ作用セシムルトガスを放出シ、之ガ可燃性ナルコトハ早くヨリ知ラレテ居タガ、往々他ノ可燃性ガスト誤認セラレテ居タ。然ルニ映入カウエンデイッシュ (*H. Cavendish 1731-1801*) ハ之ガ苛性アルカリ=亜鉛ヲ作用セシメテモ生ズルコトヲ知り、空氣ヨリハ遙カニ輕ク、他可燃性ノガスト全く異ナル性質ヲ有スルコトヲ知ツタ。更ニ1783年ラボアジエーハ赤熱セル鉄ノ上ニ水蒸氣ヲ通ズレバ此ノガスを生ズルコトヲ知り、又此ノガスを燃セバ水ノ出來ルコトヲ知り、水ヲ作ルモノノ意味カラ *Hydrogen* ト命名シタ。

[所在] *Vorkommen, Occurrence*

水素ハ遊離状態ニテハ下層空氣中ニモ極ク微量ハ含まレテ居ルガ、高層約200 Km 以上ハ稀ンド水素デアルト云フ。天然湧出ガス中ニハ10% (容量%) ヨリ90% モ含ムモノガアリ、火山噴氣中ニモ若干含まレル、併シ遊離状態デ存在スル量ハ極メテ少ク地殻ノ成分元素トシテハ約1% 弱 (重量%) デアルガ、化合物トシテハ多量ニ存在シ、水トシテハ、動、植、鉱物界ニズク存シ又炭素ト化合シテ動、植物ノ主要成分トナツテ居ル。

尚吾人ノ使用スル石炭ガス中ニハ約50-55% 含有サレル。

[製法及生成] *Darstellung und Ausbildung (Preparation and Formation)*

I) 水ヲ原料トスル法

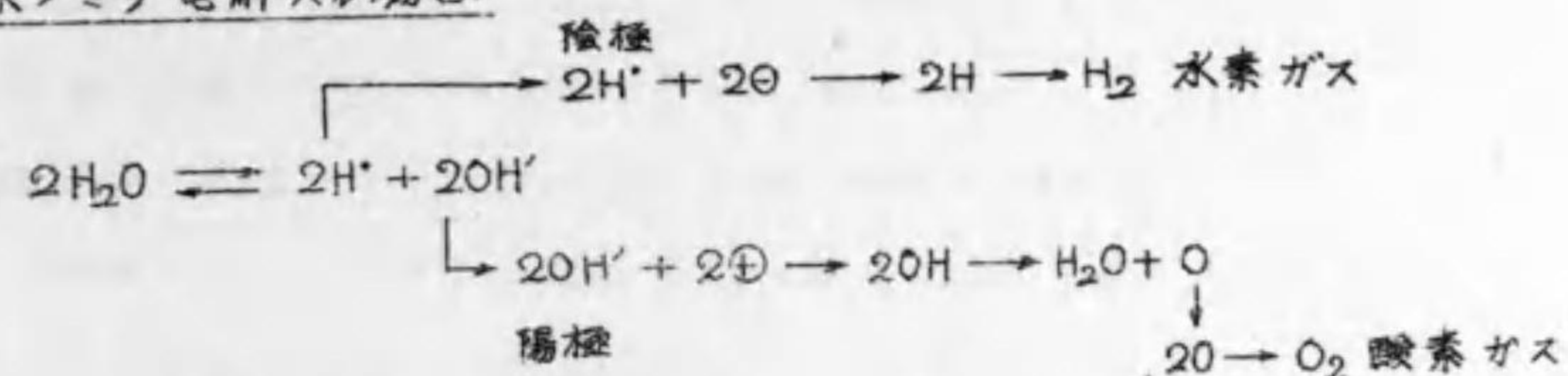
水ハ安定ナ(丈夫ナ)化合物デアツテ、之ヲ水素ト酸素ニ分ツニハ強力ナエネルギーヲ要スルコトハ明デアル。

a) 電解

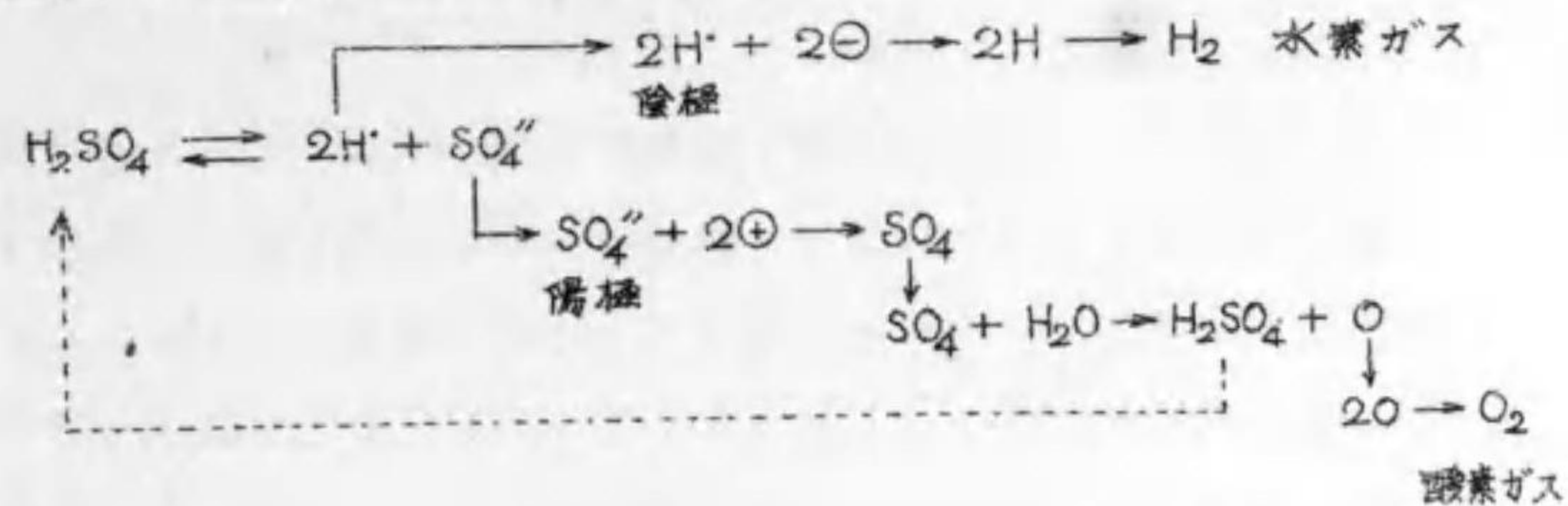
之ハ工業的ニ行ハレル方法デアル。

水ハ比較的ニ電氣ノ不良導體デアルカラ、少量ノ稀硫酸又ハ苛性カリノ如キ電解質ヲ加ヘテ電解スル。

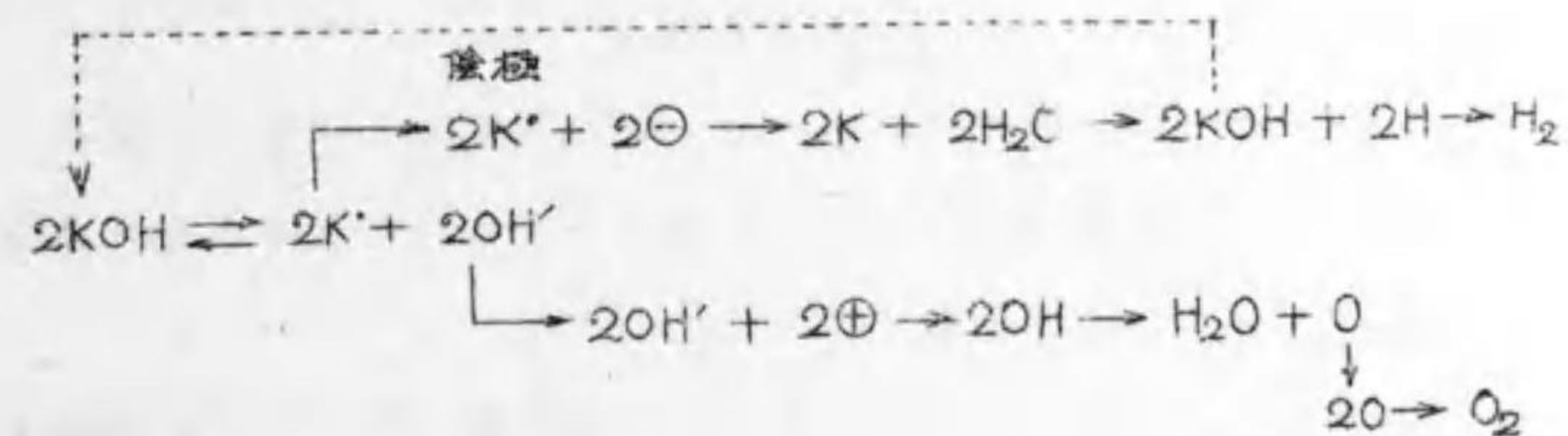
水ノミヲ電解スル場合



水ニ稀硫酸ヲ加ヘテ電解スル場合



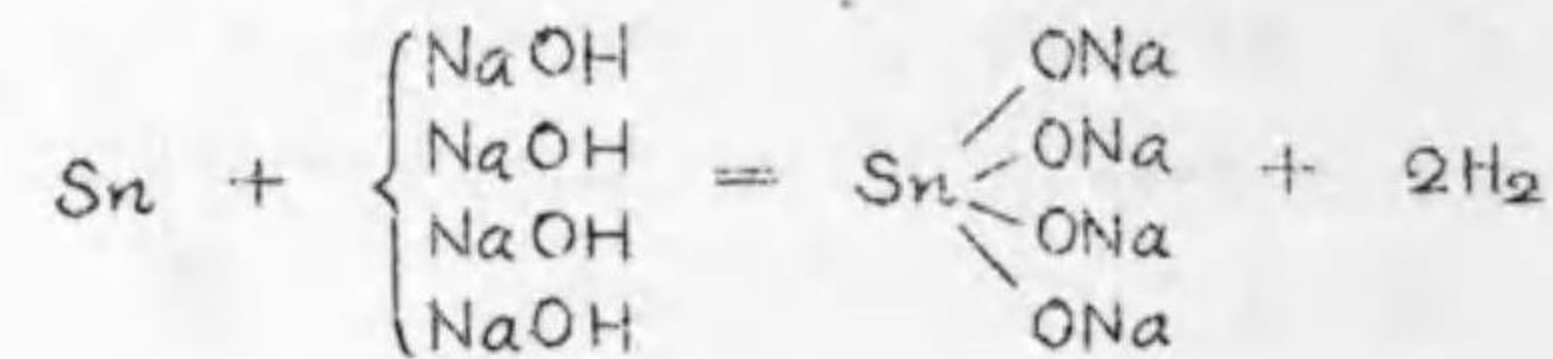
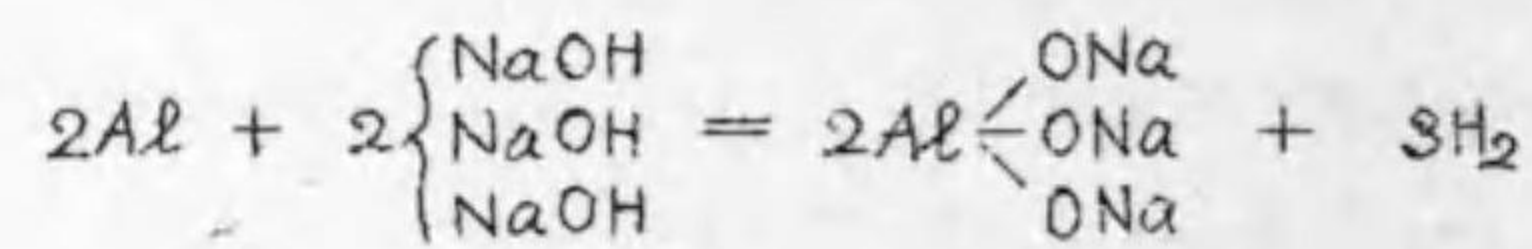
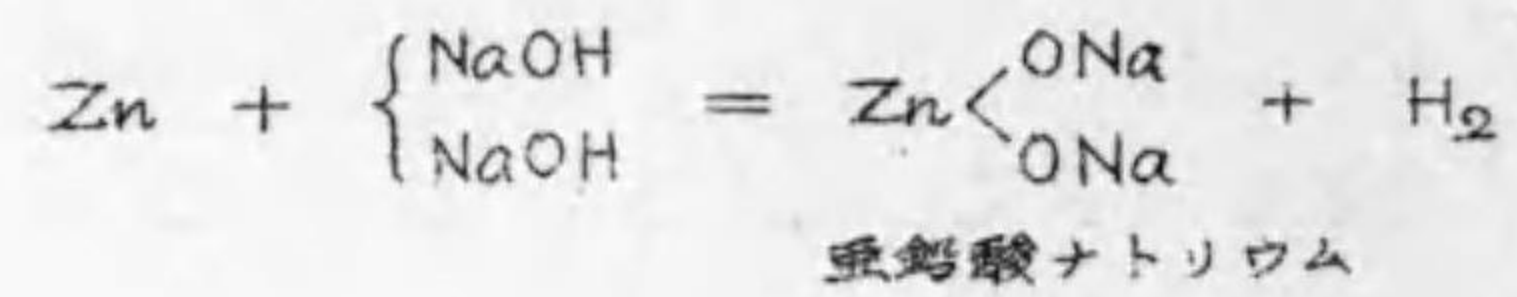
水ニ苛性カリヲ加ヘテ電解スル場合



b) 水ノ還元

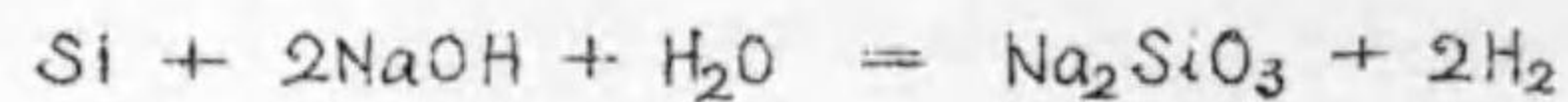
水ノ酸素ヲ奪ツテ水素ヲ遊離セシメル方法デアル、即チ酸素ニ対スル結合カガHヨリモ更ニ大ナルモノヲ作用セシムレバヨイ。コノモノハ水素ヨリモ電氣的ニ陽性ナモノデアル。

ハ酸ニ溶解シテ水素ヲ出シ其ノ酸ノ塩ヲ生ズルガ、一方塩基ニモ溶解シテ水素ヲ出シ、其金屬ノ塩ヲ生ズル。



上述ノAlトNaOHハ共ニ固体デ選擇ニ便デアレカラ軍用ニ用ヒラレタト云フコトデアル。

珪素又ハ之ト鉄トノ合金フエロシリコンモ苛性ソーダ濃溶液ニ入レ、バ反応熱ノタメ温度ガ昇リ漸次盛シニ水素ヲ発生スル(市販品アリ)



N) 炭化水素ヨリ水素ヲトル法

アセチレン、石油、タール等ヲ高熱スルカ(1000°C)又ハ電氣火花ヲ適用スレバ炭素(煤煙)ト水素トニ分解スル。



ソエッペリン用ノ水素ハカクシテ得ラレタト云フコトデアル。

[物理的性質] *Physikalische Eigenschaft, Physical property*

無色無臭ノ氣體デアツテ、ソノ主ナ物理恒數ハ次ノ如シ

第1表 水素ノ物理的性質

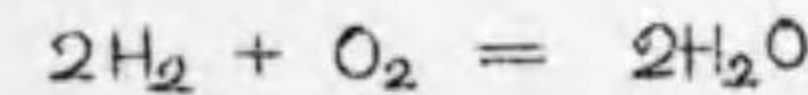
比重	1lノ重サ (標準状態)	臨界 温度	臨界圧	沸點 (常圧)	融點	水ノ溶解度 (100cc中)
0.0695 (空氣=1)						
0.07 (液, 沸點)	0.0899g	-239.9°	12.8 (氣圧)	-252.59°	-259.06° (53.82 mm)	0.18 cc
0.081 (固, -262°)						

凡テノ物質中最モ輕イ氣體デアレカラ、細孔ヲ通ジテノ拡散速度モ最モ大キイ。又種々ノ金屬ニ吸蔵サレル性質ガアル(Pd 1容積ハ水素約600倍ヲ吸蔵ス)之ハ強熱スルト再ビ水素ヲ放出スルガ、コノ水素ハ發生機ノ水素ノ如ク若性ニ富ム

[化学的性質]

原子價ハ正ノ一價デアル。

酸素トノ作用



水素ガスハ殆ンド無色ノ焰ヲアゲテ燃エ 水ヲ生ズ、ソノ際多量ノ熱ヲ発生スル、從ツテ特殊ノ装置ニテ酸素トノ混合氣體ニ点火スレバ(之ヲ酸水素焰ト云フ) 約2500°-2800°ノ高温度ガ得ラレルカラ、白金(融、1764°)ノ如キ金屬ヲモ熔融シ得ル。併シ酸素トノ混合氣體ヲ普通ニ点火スレバ爆発的ニ化合スル、特ニ水素2容ト酸素1容トノ割合ノトキハ最モ激シク化合スルカラ之ヲ爆鳴氣ト云フ

還元作用

水素ハ又酸素ヲ含ム種々ノ化合物カラ酸素ヲ奪ツテ水ヲ作ル作用ガアル。



一般ニ酸素ノ化合物カラ酸素ヲ奪フ作用ヲ還元(Reduktion, reduction)ト云フ。水素ハ還元劑トシテ重要ナモノデアル。

(尚水素が他物と化合添加スル場合モ還元ト云フ。而シテ有機化学ニテハ、コノコトヲ水素化 *Hydrierung, hydrogenation* ト呼ブ。又コノ逆ノ反応、即チ酸素ノ添加スル反応、水素ヲ奪フ反応ヲ酸化ト云フ尚後述スル所アルベシ)

発生機状態

ガス状ニ遊離セル水素ハ分子状デアツテ (H_2) 之ハ低温デハ化学的作用ガ不活シデアツテ酸素トモ常温デハ化合シナイ。(爆鳴氣モ常温デハ化合シナイ) 従ツテ還元作用モ激シクハナク $500^{\circ}C$ 以上ニナツテハジメテ激シク反応スル。

然ルニ化学反応モヨリ発生スル瞬間ノ水素ハ、発生機状態ノ水素ト呼ンデ、原子状態ノ水素デアルト考ハヨレル ($[H]$) 之ハ還元等ノ化学作用ヲ激シク行フ(発生機状態ハ水素ニ限ラズ他ノ元素ニモアル)

觸媒

然ルニ分子状ノ遊離ノ水素モ、白金黒ノ如キモノヲ用ヒレバ低温ニテモ化合セシメルコトガ出来る。アンモニア合成、硬化油、ホルマリン、メチルアルコール、石炭酸等工業的ニ重要ノ意味ガアルガ白金黒ノ如キモノヲ觸媒ト云フ(後述) 其ノ他ノ元素トノ反応

第 2 表

造	帶 素	$F_2 + H_2 = 2HF$ コノ反応ハ液状水素ノ温度デ始マル、即チ最も低温デ行ハレル反応ノ一例デアル。
塩	塩 素	$Cl_2 + H_2 = 2HCl$ コノ反応ハ青色(大約 4500 \AA)ヨリ短イ波長ノ光線ヲ吸収シテ爆発的ニ完結スルノデ塩素爆鳴氣ノ称ガアル。
素	臭素、沃素	上記2造塩素ヨリモ水素ト反応シ難イ、殊ニ沃素ハ $I_2 + H_2 \rightleftharpoons 2HI$ ノ逆反応ヲ起シ易イ。
窒素	窒 素	$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ ノ反応ハ高压高温ニ於テ触媒ノ存在ノ下ニ行ハレルガ收量ハ低イ

族	磷 素 マンガン	イツレモ直接ニハ化合シ難イガ発生機ノ水素トハヨク化合シテソレゾレ燐化水素 PH_3 , 砒化水素 AsH_3 , 及アンチモン化水素 SbH_3 ヲ生ズル。
酸素族	酸 素 硫 黄 セ レ ン テ ル ル	$2H_2 + O_2 = 2H_2O$ ノ反応ハ熱工エネルギーニヨツテ爆発的ニ行ハレルカラ2容ノ水素1容ノ酸素ノ混合物ヲ爆鳴氣ト呼ブ爆発温度ハ約 550° , Ptノ存在ノ下デハ低温デ行ハレル。 水熱シテ軽石ノ様ナ多孔物質ヲ触媒トシテ直接ニ結合シソレゾレ硫化水素 SH_2 , セレン化水素 SeH_2 , テルル化水素 TeH_2 ヲ興ヘル。
炭素族	炭 素 珪 素	電弧ノ高温デ $2C + H_2 = C_2H_2$ ノ如クアセチレンヲ生ズル、コレハ元素カラ有機化合物ガ合成セラレタ最初ノ実験トシテ有名デアル。 珪素ハ直接水素ト反応シナイ。

2. 重水素 (Deuterium)

[発見] 若シ水素ニ同位元素ガ存在スレバ、其質量ハ2倍3倍トナルノデ到底他ノ元素ノ同位元素間ニハ見ラレナイ大キナ質量ノ差ヲ生スル、従ツテ塩酸蒸溜等ニヨツテ分別出来る筈デアル、コノ分別ニ成功シタノガ水国ノ *H. C. Urey* デアル(1932年) コノ2倍ノ質量ヲ有スル水素ヲ重水素 (Deuterium)ト呼ビ、Dナル記号ヲ用ヒル、Dハ普通ノ水素ノ中ニ約 $\frac{1}{5000}$ 程含まレテ居ル事ガ分ツタ。

3. 重水 D_2O Heavy water, Deuterium oxide

普通ノ水モ約 $\frac{1}{5000}$ ノ重水ヲ含有スル。普通ノ水カラ重水ヲ分離スル最も普通ノ方法ハ水ノ電解デアル。之ハ H_2O ノ電解セラレル速度ガ D_2O ノ電解セラレル速度ヨリモ大キイ事ヲ利用シタモノデ、例ハバ水道ノ水ニ適量ノアルカリヲ加ヘ、ニッケル電極ヲ用ヒテ電解スレバ、陰極ニ発生スル水素ハ軽水素ニ富ミ残留スル水ハ重水素ニ富ム。コノ電解ニ當ツテハ勿論水ヲ新タニ加ヘテハイケナイ。ソシテ電解液ガ当初容積ノ $\frac{1}{10}$ 位マデ減少シタトキ重水ノ濃度ハ約2-8倍トナル。

重水(100%)ノ物理恒数

	融点	沸点	比重(4°C)	最高比重ヲ示ス温度
D ₂ O	3.8	101.42°	1.106	11.6°C
H ₂ O	0°	100°	1.000°	4°

重水ハソノ濃厚ナモノハ生物ニ有毒デ、之ニ浸シタ植物ノ種子ハ屢々発芽ヲ妨ゲラレ、オタマシマクシハ1時間以内デ死ニ至ル。又酵素ノ作用モ妨ケラル。又普通ノ水素化合物ヲ重水ニ溶解スルト交換反応ヲ起シテ、ソノ化合物ハ重水化合物トナル。適当ナ方法ニテ ND₃, C₆H₅D 等ヲ得ラレル。又一般塩類ノ溶解度ハ重水中デハ稍マ小トナル。重水ヲ Fe, Mg 等ヲ分解シ精製シテ重水素ヲ得ラレル。

第二章 空氣及酸素

1. 空氣ノ組成ト性質

比 重 :	0° C, 1氣圧ニ於テ1立ノ重量 1.293 瓦	
窒 素 :	78.03% (容積),	75.51% (重量)
酸 素 :	20.99% ("),	23.15% (")
不活性氣體元素 :	0.95% ("),	1.30% (")
無水炭酸 :	0.03% ("),	0.04% (")
水 蒸 氣 :	1.0 %以下("), 但シ此重ハ情況ニ依リ特ニ不定デアル。	

空氣ハ地球上如何ナル場所ニ於テ分析シテモソノ組成カ一定シテ居ルタメ嘗テハ之ガ化合物デハナイカト疑ハレタ時代モアツタ。併シ之ガヘツノ混合氣體ニ過ギナイコトハ下ノ諸点デ容易ニ證明スルコトが出来ル。

1. 酸素ト窒素トヲ常温ニテ混合スル場合、熱ノ出入、容積ノ変化等ヲ起サナイ。ソシテ適當ニ混合スレバ、空氣ト同ジ性質ノモノが出来ル。

2. 空氣ヲ常温ノ水ニ溶解スルト溶ケタモノハ空氣トハ異ツタ組成トナル (N 65.09% O 34.91%) 即チ著シク酸素ヲ増加スル。

2. 空氣ノ液化

如何ナル氣體モ之ヲ臨界温度以下ニ冷却スルト共ニ相当ノ圧ヲ加ヘルト液化スルモノデアアル。

	臨界温度	臨界圧	沸騰点(1氣圧下)
窒 素	-146°	35 氣圧	-195.5°
酸 素	-118°	50.8 氣圧	-182°

然ルニ實際ハ-140°ヨリモ稍マ高イ温度ニテ酸素ガ液化スルト共ニ窒素モ亦液化ヲハジメル。ソシテ液体空氣ノ沸点ハ中向ノ-190°ヲ示ス。

-190°ハ今日吾人が使用シ得ル最低ノ温度デアアル。

液体空氣ノ組成ハ元ノ氣體空氣ニ比シ酸素ノ量多ク、約54%(重量)ノ酸素ヲ含有スル。尚適當ニ蒸發セシムレバ、主トシテ窒素ガ氣化シ残留液ハ一層酸素ノ量ノ多イモノニナル。即チ空氣ヨリ窒素及酸素ヲ分離採取スルコトが出来ルデアアル。

3. 酸素 O₂ Sauerstoff, Oxygen, Oxygenium

[発見]

古ハ氣體ト云ヘバ空氣ト考ヘラレテ居タノデ、手ニシナガラソレガ今日ノ酸素デアアルコトハ氣ツカレナカッタ。

1664年ボイルハ燃焼ニ空氣ノ必要ナコト、空氣ヲ排除シタ所デハ燃焼シナイコトヲ認メタ。同ジ頃硫黃ガ燃融セル硝石中ニテ盛ニ燃エルコトカラ、空氣中ニハ硝石中ニ含マレテ居ルモノト同ジ物質ガアルデアラウト考ヘ、コノ燃焼ヲ支ヘル氣體ヲ硝氣ト名ツケラレ、ソノ後コノ硝氣ハ燃焼ヲ支ヘ、呼吸ヲ支ヘル事モ分リ、空氣ハコノ硝氣ト燃焼ヲ支ヘザル氣體トノ二種カラ成ルコトモ知ラレタ。

酸素ヲ始メテ取り出シタ人ハ、シエーレトプリーストレーデアアル。

Scheele ハ硝酸加里ヲ硫酸デ分解シ、生ズル氣體ヲ石灰水デ洗ッテ褐色ノ氣體ヲ除キ、無色ノ氣體ヲ得、之ガ燃焼ヲ受ヘルコトヲ知ツタ。

之レ今日ノ酸素デアレガ、彼ハ當時ノフロゲストン説カラ之ヲ火氣 (Fire air) ト呼ンダ。

Priestley ハ酸化水銀 (赤色) ヲ熱シテ矢張り今日ノ酸素ヲ得テ之ヲラボラジエーニ知ラセ、ラボラジエーハ之ヲ追試シテ遂ニ燃焼ノ本質ヲ解決シ、此ノガスニ酸素ナル名ヲ付ケタ、之ハ「酸ヲ作ルモノ」ノ意デアル。

[所在]

地球上最モ多量ニ存在スル元素デアツテ、全物質ノ50% ハ酸素デアリ
遊離状態デ大氣ノ約20% (容量) 23% (重量) ヲ占メ、動、植物ノ生活ニ缺
クベカラザルモノデアリ、化合物トシテハ、水ノ $\frac{8}{9}$ ハ酸素デアリ、又酸化物
其他ノ化合物トシテ、鉱物界、生物界ニ存在シテ居ル。

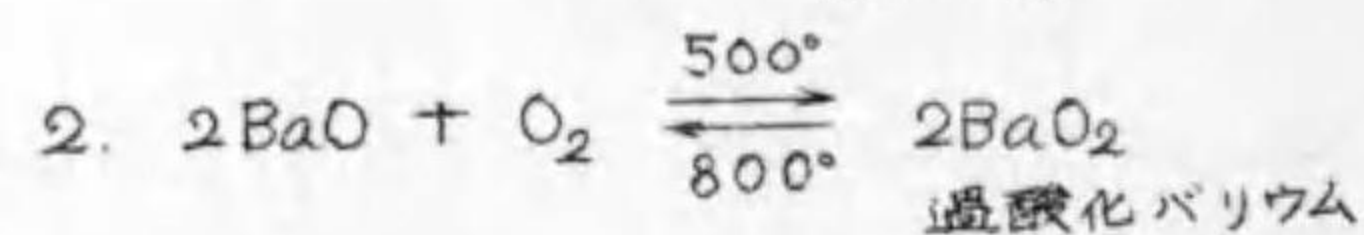
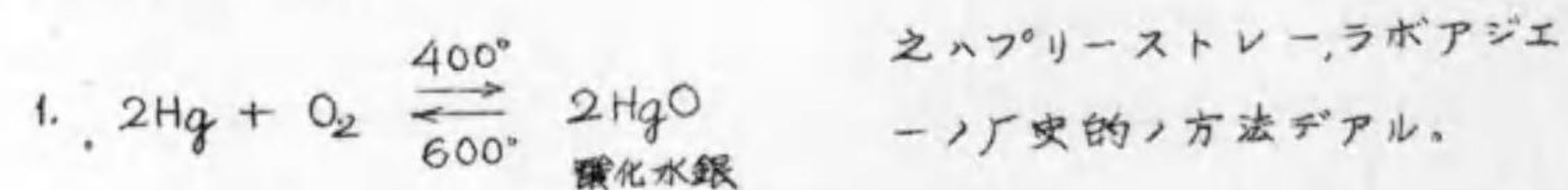
[製法]

I) 空氣中ノ酸素ヲ分離スル法

a) 液体空氣ノ分溜法

	酸素	窒素
沸点	-183°	-195.8°

b) 空氣ヨリ化学的ニ酸素ヲトル法 (但シ上記液体空氣ノ分溜法ガ出テカラ、
ハ工業的ノ意味ヲ失ツタ)

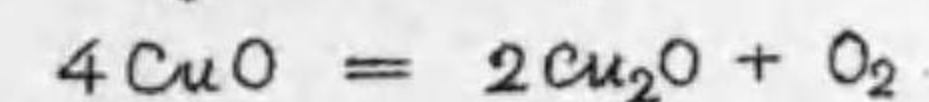
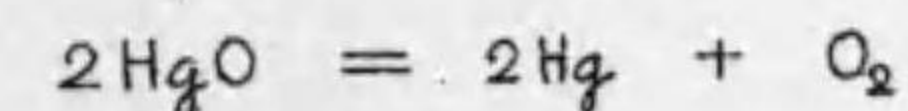
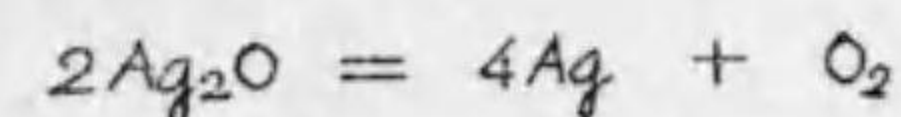


II) 水ヨリ酸素ヲ得ル法

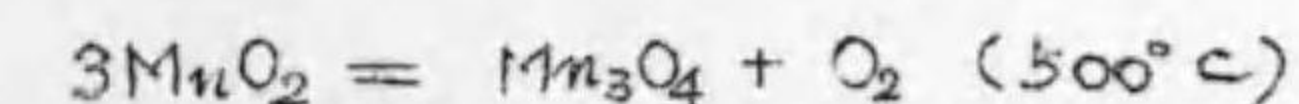
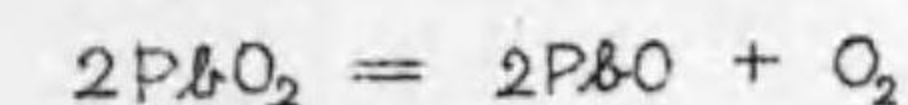
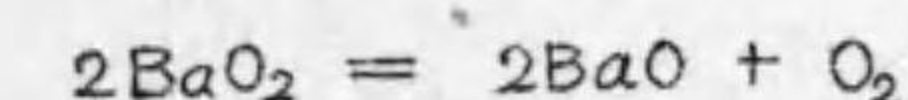
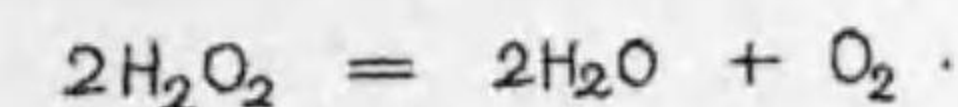
電解法 (水素ノ係参照) (工業法)

III) 酸化物ノ分解ニヨリ酸素ヲ得ル法

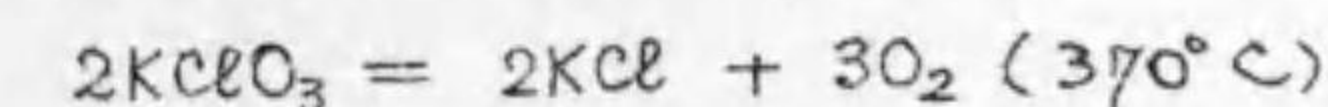
a) 貴金属酸化物ノ加熱



b) 高級酸化物ノ加熱

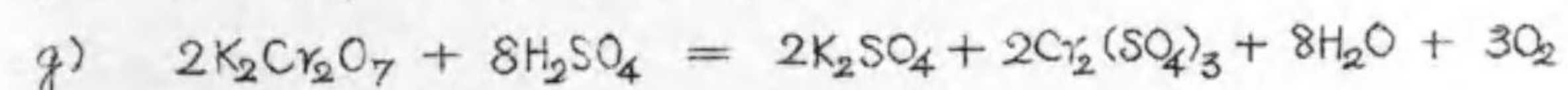
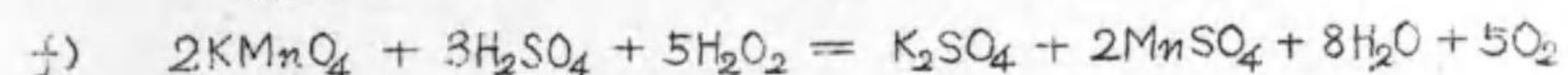


c) 高級酸素酸鹽ノ加熱、最モ普通ニ實驗室デ用ヒラレルノハ次ノ法デア ルカ、尚ソノ他ノ化合物 (KNO₃, K₂C₂O₇, KMnO₄ 等) ニテモ行ハル。



觸媒 本反応ニニ酸化マンガンを加フレバ更ニ低温ニテ (200°C) 円滑ニ分
解シテ酸素ヲ生ズル、コノ際 MnO₂ ハ変化シナイデ残ル。

カクノ如ク化学変化ニ直接參與シナイガ、ソノ存在ニヨッテ化学反応
ガ促進セラレテ円滑ニ行ハレル様ナ作用ノアル物質ヲ觸媒 (Kataly-
sator, Catalyser) ト呼ブ (水素ノ係参照)



[物理的性質]

a) 無色、無臭、無味ノ氣體デ空氣ヨリ稍ヤ重イ。

b) 水ニハトケ難ク、從ッテ酸素ヲ水上ニ捕集スルコトガ出来ル、併シ水
ニ示ス如ク極ク少量ハトケルノデ、水中ノ生物ハ之ヲ吸ッテ生キル。

(100ccノ水ニ15°Cニテ3.415cc溶解スル)

c) 酸素ハ熱時金属ニ吸藏サレル。(Ag, Au, Pt)

d) 液体酸素ハ稍々青味ヲ帯ビル、液体空氣ヲ常圧ニオクト揮発性ノ大キナ窒素ガ先ニ氣化スルカラ残りノ液ハ青味ヲ帯ビテクル。

2) 物理的恒数(酸素族ノ條参照)

[化学的性質]

a) 酸素ハハロゲン元素ニ次イデ陰性ノ元素ナルカラ、化学的ニ甚ダ活性ニ富ム、稀有瓦斯ヲ除クスベテノ元素ト化合スル、特ニ水素ニ対スル親和力ハ激シイ、但シ弗素、塩素、臭素、金、銀、白金トハ直接化合シナイ、尤モ遊離ノ分子狀ノ酸素ハ特ニ適當ナエネルギーヲ加ハナケレバ上記ノ活性ハ表ハレナイ。

b) 酸化作用 *Oxydation, Verbrennung* (燃焼)

凡テ酸素ヲ結合シテ酸素化合物ヲ生ズル反応ヲ酸化ト云フ。コノトキ光(焰)ヲ出シ、高熱ヲ發シ激シイ化合ヲスル場合ヲ燃焼ト呼ブ、更ニ激シイトキハ爆発的ニ進行スル。(水素トノ場合)

c) 自動酸化 *Autoxidation*

酸化ガ徐々ニ行ハレ、而カモ著シイ発熱ヲ伴ハナイ場合ニ之ヲ自動酸化ト呼ブ。

例ハバ、鉄ガ錆ヲ生ジ煤ガ燃エ、亜硫酸鹽ガ、硫酸鹽トナル場合ヤ、又生物ノ呼吸作用、代謝作用モ之ニ含マレル。

d) 広義ノ酸化

一般ニ1分子中ハ酸素ガ結合スル反応ガ酸化ナルガ、コノ起原的意義ハ更ニ拡張セラレ、

1. 1分子中ノ水素原子ガ減少又ハ除去セラレル反応
2. 正電荷増加(金屬)及負電荷減少(非金屬)ノ反応
3. 即チ帶ニ電子ノ減少スル反応

ヲ意味スル、ソシテ広義ノ還元ハ凡テコノ反対ナル。

酸化ヲ惹起セシムル試薬ヲ酸化劑ト稱シ、從ツテ酸素モ酸化劑ノ一ツデア

ル。

[用途]

1. 生物ノ生命維持ニ、酸化ノトキ生ズルエネルギーガ使用セラレル。
2. 燃焼熱ノソノ他ノ利用(酸水素焰、酸素アセチレン焰)
3. ボンベ *Bombe* (圧縮酸素、液体酸素)

[檢出、定量]

1. マッチノ余燼ニヨル試験
2. 定性浸食子酸
3. 銅粉ト蒸餾水ト混合セシム。

第三章 稀有瓦斯族

不活性瓦斯元素

(*Edelgas; Rare gas*)

[発見及所在]

1869年メンデレーエフガ週期律ヲ発見シタ當時既ニ電氣的中性ノ元素ノ一列ガ存在スベキコトヲ豫言シタ。即チ週期律表中、例ハバ最モ強イ電氣的陰性ナ元素ナル弗素カラー足飛ビニ最モ強イ電氣的陽性ナナトリウムニ移ルコトハ不合理ナルカラ、此ノ間ニ中間的要素ガ將來発見セラレベキデアルト述ベタ。

之ヨリ先 *Cavendish* (1785年) ハ空氣ニ過剩ノ酸素ヲ加ヘテ之レニ電氣ノ火花ヲ通ジ、生ジタ窒素ノ酸化物及ビ過剩ノ酸素ヲ他物ニ吸收セシメタガ、帶ニ若干ノ氣體ガ残ツタ、ソノ量ハ窒素ノ約 $\frac{1}{120}$ 位デアツタ。併シ此ノ結果ハ等向ニ附セラレテ居タ。ソノ後約1世紀ニテ *Rayleigh* 獨ガ種々ノ化学的方法デ得タ窒素ノ比重ガ(尿素ヲ次亞臭素酸ナトリウムデ酸化スル方法、酸化窒素ヲ赤熱鉄デ還元スル方法、亞硝酸アンモンヲ加熱スル方法等)空氣中ヨリ種々ノ方法デ酸素ヲ除イテ作ツタ窒素ノ比重ノ方が常ニ大デ

アルコトヲ知ツタ (赤熱鋼ノ上ヲ通シテ酸素ヲ除去スル方法、水酸化鉄ニ
酸素ヲ吸収サセル方法等) ソシテ窒素以外ノ重イ氣體ノ存在ヲ推定シタ。

窒素ノ重サ、空氣ヨリ……………	1.25718 凡
化学的方法ヨリ……………	1.25107 凡
	0.00611 凡

ソコデ假ハ、ラムゼート協カシテ空氣中ノ酸素ヲ除キ、残レル窒素ヲホ
熱マグネシウムノ上ヲ通過サセテ窒化マグネシウムトシテ窒素ヲ除キ遂ニ
Cavendish ノ得タ氣體ト全ク同ジ氣體ヲ得、ドナモノトモ化合スル性
質ヲ持タナイコトガ分ツタ。之ヲアルゴン (働カヌモノ) ト命名シタ。

ラムゼーハ引キツキ多量ノ液体空氣ヲ分溜シテ1900年迄ニネオン
(*Neon* 新ヲシキモノ)、クリプトン (*Krypton* カクレタモノ) クセノ
ン (*Xenon* 稀有ナモノ) ヲ発見シタ。

又一方1868年印度ニテ日蝕皆既ノ際、太陽ノ有色線回氣中ニスペクトル
ニヨリ発見サレ、ヘリウム (*Helium* 太陽) ト命名セラレタ元素ガアツ
テ、之ハ太陽ニノミ存在スルト考ヘラレテキタ。然ルニラムゼーハ

Cleveite ト云フウラン鉱石ガコノ元素ヲ含ンテ居リ高熱スルト遊離狀ニ
ガストシテ得ヨレルコトヲ知り、次デコノ元素ガ空氣中ニモ他ノ不活性ガ
スト共ニ共存スルコトヲ證シタ。

又放射能元素ノ崩壊ニヨリ放出スルα線ハヘリウムノ核デアル事ガ分ツ
タ。又米國ニハ、ヘリウムヲ稍マ多量ニ含ム天然ガスガ出ルノデ、水素ノ
代リニ飛行船ニ使用シテ居ル。

[物理的性質]

無色、無臭ノ氣體デ、液化、固化シ難イ。
各々特有ナスペクトルヲ有ス。
物理的恒数ハ次表ノ如シ。

名 称	ヘリウム	ネオン	アルゴン	クリプトン	クセノン
記 号	He	Ne	Ar	Kr	Xe
原子量	4.002	20.18	39.94	82.9	130.2
空氣1000容積中に 含まレル大畧ノ容積	0.004	0.015	9.37	0.00005	0.000006
沸 點	-267°	-233°	-186°	-152°	-109°
融 點	-272.1°	-253°	-188°	-169°	-140°
臨界溫度	-268°	-220°	-117°	-63°	+15°

[化学的性質]

化合カガ全然ナク、他元素トノ化合物ヲ作ラナイ。(原子價零) ソノ一分子
ハ金屬元素ノ蒸氣 (例、Hg) ト同ジク一原子ヨリ成ルカラ分子量ト原子量ハ等
シイ (原子量ハ水素ノ4倍デアルガ、ガスノ重サハ2倍ニナル)

[用 途]

ヘリウムハ水素ニ次イデ輕ク、且ツ燃焼シナイノデ米國等デハ飛行船ニ充
填スルガ、他國デハ量ガ少イノデ出来ナイ。

ネオン其他ヲ真空管ニ入レ放電セシメルト英シイ黄赤色ヲ發スル。而シテ
電カハ僅カデスムノデ広告燈ニ用ヒラレタ、又アルゴンハ窒素ト共ニ電球ニ
封入シ、ガス入電球ヲ作り、フィラメントノ氣化ヲ防止スル。

(註) スペクトル分析

氣體中ニテ、電氣ノ火花ヲ發バシ之ヨリ生ズルスペクトルヲ檢スレバ、各
氣體共ニ夫々特有ノ輝イタ色ノ線 (輝線スペクトル) ヲ表ハス故之等ノ微
量トモモ之ヲ檢出識別スルコトガ出来ル。

輝線スペクトルト云フノハ高熱氣體ヨリ發スル光ヲプリズムヲ通過サセテ
トキニ生ズル線狀ノ色線デアル、之ヲ連續スペクトルト呼ブ。

尚太陽ノ場合ハ連續狀ヲナスガ、其ノ各處ニ無數ノ黒線ガ現ハレル。之ハ
一般ニ光源トプリズムノ間ニ氣體又ハ溶液等ガ存スルトキ或部分ノ光ガ吸

收サレル為メニ起ルノデ、斯カル種類ノモノヲ吸収スペクトルト名付ケル。

第四章 氣體ノ性質

氣體ハ、溫度及圧力ニヨツテソノ体積ヲ变化スルガ、ソノ体積、溫度及圧力ノ間ニハ、氣體ノ種類如何ニ拘ハラズ、次ノ如キ簡單ナ關係ガアル。

1) ボイルノ定律 (圧力ト体積トノ關係)

恒溫ニテハ氣體ノ体積ハ圧力ニ反比例スル。

從ツテ、圧力ヲ倍加スレバ、体積ハ、半減スル

P (氣圧)	V (立)	PV
1	10	10
2	5	10
$\frac{1}{5}$	50	10

故ニ $p_1 v_1 = p_2 v_2$

又ハ $p v = k_1$

但シ k_1 ハ溫度ニヨツテソノ値ヲ異ニスル恒数デアル。

(Boyle トハ無關係ニ Mariotte が後年ニ、同ジ定律ヲ発見シタノデ、ボイルマリオットノ定律ト呼ブ事ガアル)

2) シャールノ定律 (体積ト溫度トノ關係)

氣體ノ体積ハ圧力ヲ一定ニ保テバ、摄氏一度ノ上昇又ハ下降毎ニ、 0°C ノ時ノ体積ノ $\frac{1}{273}$ ツン膨脹又ハ收縮スル。

溫度	体積
0°C	v_0
1°	$v_0 + \frac{1}{273} v_0$
2°	$v_0 + \frac{1}{273} v_0 + \frac{1}{273} v_0 = v_0 + \frac{2}{273} v_0$
3°	$v_0 + \frac{3}{273} v_0$
\vdots	\vdots

$$t^\circ \quad v_0 + \frac{t}{273} v_0$$

故ニ 0° ノトキノ体積 v_0 ハ

$$v = v_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$$

$$= v_0 \frac{273 + t}{273}$$

今溫度ヲ絶対溫度ヲ表ハセバ

$$273 = T_0 \quad 273 + t = T$$

從ツテ、 $v = v_0 \cdot \frac{T}{T_0}$

依ツテ、一定量ノ氣體ニツイテハ

$$\frac{v}{T} = \frac{v_0}{T_0} = k_2$$

故ニ上式ヨリ、

氣體ノ体積ハ恒圧ニ於テハ絶対溫度ニ正比例スル。

3) 氣體ノ状態方程式

今溫度 T_0 圧力 p_0 ニテ v_0 ノ体積ヲ占ムル一定量ノ氣體ヲ、溫度及ビ圧力ヲ共ニ変ヘテ p, T トナシタル場合ノ体積ヲ v トスレバ、 v ハ次ノ如ク表ハサル。

$$\left. \begin{array}{l} p_0 \quad v_0 \quad T_0 \\ p \quad v' \quad T_0 \\ p \quad v \quad T \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{----- (1) 恒溫変化} \\ \text{----- (2) 恒圧変化} \end{array}$$

第一段ノ変化ハ、恒溫状態ニ於ケル変化デアルカラ Boyle ノ法則ヨリ

$$p_0 \times v_0 = p \times v'$$

$$v' = \frac{p_0}{p} v_0$$

次ニ第二段ハ恒圧状態ニ於ケル変化デアルカラ Charles ノ法則ヨリ

$$v = v' \frac{T}{T_0}$$

$$= \frac{P_0 V_0}{P} \cdot \frac{T}{T_0}$$

$$\text{故} = pV = \frac{P_0 \times V_0}{T_0} \times T$$

然ルニ一定量ノ氣體ヲトシバ、0°C (T₀) / 氣圧 (P₀) 下ニ一定體積 (V₀) ヲ占
メルカラ $\frac{P_0 V_0}{T_0}$ ハ一定値ヲ示ス。

從ツテ、假ニ之ヲγナル恒數ニテ表ハストスレバ

$$pV = \gamma T$$

更ニ 1 mol ノ氣體ニツイテ特ニ γヲ Rニテ表ハセバ

$$PV = RT$$

コノ Rヲ特ニ氣體恒數ト呼ブ。

n mol ノトキハ、

$$PV = nRT$$

4) 標準状態

Avogadro ノ假説ニヨレバ、氣體 1 mol ノ占メル體積ハ何レノ氣體ニ
付テモ同一デアルベキデアツテ、標準状態 (0°C / 氣圧) ニ於テ大略 22.412
立ヲ占メル。

5) 氣體分子運動論

氣體ハ自由ニ膨脹シ又之ヲ一定ノ器ハ入レバ器壁ニ或ル圧カヲ及ボシ、ソノ
圧カハ溫度ノ上昇ト共ニ大ニナルト云フ事實カラ推論シテ氣體分子ハ活潑ナル
運動ヲナスモノデアツテ、氣體ノ示ス圧カハ之等ノ分子ノ器壁ハノ衝突ノ
總和デアルト考ヘラレル。斯カル理論ヲ氣體分子運動論ト云フ。

但シ此ノ際分子ハ完全彈性体デアツテ、尚分子間ニハ引力ガ働カナイモノト
假定シテアル。

6) ダルトンノ分圧定律

二種或ハ二種以上ノ氣體ヲ混ズルトキ、若シ是等氣體ガ化学変化ヲナサヌヲ
ラバ、互ニ拡散シテ、遂ニ均一性ノ混合氣體トナル。而シテ種々ノ氣體ヲ同
一器中ニ入レヨ於處ニ和セシムレバ 其混合氣體ノ圧カハ、其ノ器中
ニ於テ各氣體ガ夫々單獨ニ居ルトキニ有スル圧カノ和ニ等シ

イ。

コノ混合氣體ノ圧カヲ全圧ト云ヒ、ソノ成分ナル各氣體ノ圧カヲ分圧ト云
フ。故ニ混合氣體ノ全圧ハ、ソノ成分ナル各氣體ガ混合氣體ト同温同容ニテ
示ス圧カ (分圧) ノ和ニ等シイ。

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n$$

從ツテ若シ水蒸氣ガ或ルガス中ニ混在セル場合ハ (ガスヲ水上ニ捕集セル場
合) 實際ノ氣圧計ノ讀ミカラ、ソノ溫度ニ於ケル水蒸氣ノ蒸氣圧ヲ引カナケ
レバナラナイ。

問. 760 mm 18.5°C ニテ、水上ニ捕集セルガス 53.2 cc ノ標準状態ニ於
ケル實際ノ體積ヲ求ム、但シ 18.5°C ニ於ケル水蒸氣圧ハ 15.3 mm ナリ。

答 48.8 cc

7) 分子量測定法. (Victor-Meyer 法)

Avogadro ノ假説ニ從ヒ球形ノ氣體ノ一定體積ノ重サヲ測リ、コレヲ同温
同圧同體積ノ酸素ノ重サニテ除シソノ商ヲ 32 倍スル。

(固体又ハ液体ノ檢体ハ一定量ノ物質ヲ蒸發セシメ幾 C.C. ノ瓦斯ヲ生ズルカ
ヲ見ル)

物 質	g gram
氣體ノ容積	V c.c.
溫 度	t°
圧 力	P m.m.

標準状態ニ換算スル時ハ

$$V_0 = V \times \frac{(P-f)}{760} \times \frac{273}{273+t}$$

但シ fハ t° ニ於ケル水蒸氣圧

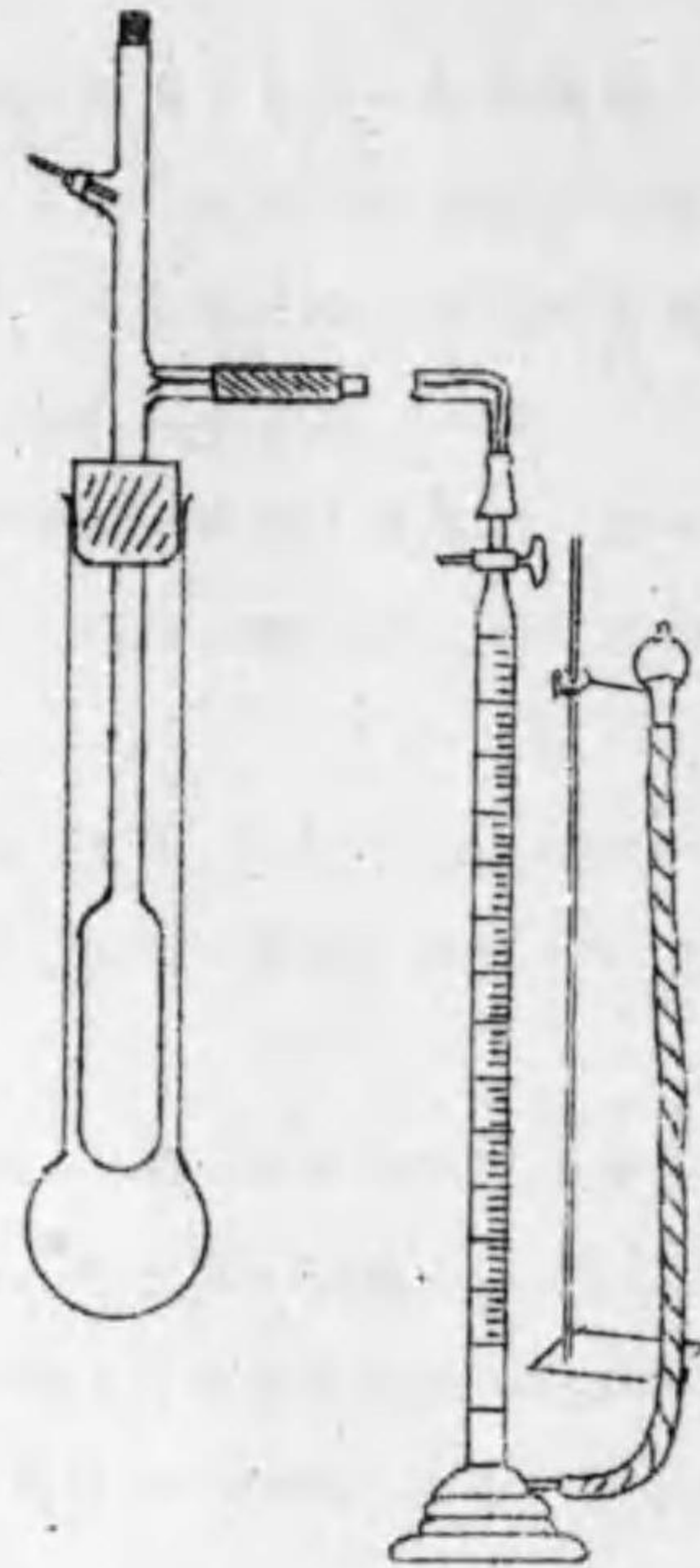
∴ 1 C.C. ノ重サハ $\frac{g}{V_0}$ 酸素 1 C.C. ノ重サハ 0.001429 gr.

求ムル分子量

$$M = \frac{g}{V_0} \times \frac{1}{0.001429} \times 32$$

8) 諸例題

- (1) 0.105g, Mg ヨリ 12°C, 760 m.m. ニテ 100 c.c. ノ水素瓦斯ヲ發生ス. Mg ノ當量如何.
- (2) 27g ノ酸化水銀ヲ加熱シ. 酸素ガス 195 c.c. ヲ 37°C, 620 m.m. ニテ得タリ. Hg ノ當量如何.
- (3) 35g ノ MnO₂ ニテ塩酸ヲ処理スレバ. 20°C, 770 m.m. ニテ幾 C.c. ノ塩素ヲ生ズルカ.
- (4) 1g ノ木炭ヲ燃焼シ標準状態ニテ 1.34 立ノ CO₂ ヲ得タリ. 木炭中ノ炭素ノ含量ヲ求メヨ.



第五章 ハロゲン (造塩素)

1. ハロゲン (造塩素)

[発見] コノ族ノ元素ハ弗素, 塩素, 臭素及沃素ノ4種デ. 尙未発見ノ85番元素モ之ニ屬スル. 之等ハ互ニ酷似シテ化学的性質ヲ相シ. 殊ニ塩素, 臭素, 沃素ハ所謂三ツ組元素トシテ知ラレ. 元素間ニ早クヨリ或ル系統が存在スルコトヲ暗示シテ居タ.

最も古ク発見サレタノハ塩素デ. スエーデンノ Scheele (1742-86) ガニ酸化マンガニ強塩酸ヲ作用セシメテ. コノガスヲ得タ.

1811年ニ佛國ノ硝石製造家クルトア (Courtois, 1777-1838) ニヨツテ沃素ガ発見セラレタ. 彼ハ海草ノ灰ヨリ加里ヲ抽出セントシテ銅製

ノ鍋ヲ用ヒ蒸氣シテ居タガ. 着シク鍋ノ裏ヲ買ス物質ノアルコトニ心付キ之ニ硫酸ヲ加ハテ熱シタ所. 紫色ノ蒸氣ヲ生ジ之ガ冷所デ暗色ノ結晶トナルコトヲ觀察シタ. 之ガ即チ沃素デアツタ.

臭素ノ発見ハ少シク遅レ 1826ニ佛ノ Balard ニヨリ遠ケラレタ. 彼ハ光學クルトアニヨリ海草カラ抽出セラレタ沃素ヲ得シガタメニ鹹湖ノ水ヲ蒸氣シテ残ツタ塩類ニ硫酸ヲ作用セシメタガ. 予期ニ反シテ臭氣ノ強イ赤色ノ蒸氣ノ發生ヲ見. 之ヲ凝縮セシメテ暗赤色ノ液ヲ得タ. 之ガ塩素. 沃素ト極メテ親近ナ新元素デアルコトガ知レテ. 此ノ無名ノ青草ハ一躍パリーノ學界ニ名聲ヲ擡ニシタ.

弗素ハソノ存在ガ推知セラレナガラ容易ニ遊離サレナカッタ元素デアル 1886ニ至リ漸ク佛ノモアッサン (Moissan, 1852-1907) ガ液狀弗化水素ニ弗化カリウムヲ溶解シタモノヲ電解シテ初メテソノ遊離ニ成功シタ.

[物理的性質]

元素名	記號	原子番號	原子量	同位元素	
				質量	存在量
弗素	F	9	19.00	19	100%
塩素	Cl	17	35.457	35 37	76 24
臭素	Br	35	79.916	79 81	50 50
沃素	I	53	126.92	127	100

	常温に於ける状態	比重			沸点	融点
		瓦斯状態	液 態	固 態		
F	瓦 斯	(空数=1) 1.32	$d^{-200^\circ} = 1.14$	—	-187°C	-223°C
Cl	黄緑色 瓦 斯	$d^0 = 2.449$ $11 = 3.214g$ (0°, 760mm)	$d^{-34.7^\circ} = 1.507$	—	-34.7°	-101.5°
Br	赤褐色 液 体	$d^{102^\circ} = 5.73$	$d^{20^\circ} = 3.12$	—	+58.8°	-7.3°
I	黒色 金属光澤 結 晶 斜方晶系	—	$d^{124^\circ} = 3.94$	$d^{20^\circ} = 4.94$	184°	113.9°

臨界温度	水=對スル溶解度(20°C)
-101°	—
141°	1ccノ水ニ溶ケル塩素ノ 容積 2.16c.c. (0°, 760 m.m)
302°	32g/l H ₂ O
512°	0.28g/l H ₂ O

[化学的性質]

週期律表中第VII族ニテ代表的ノ非金属元素ナル。物理的性状ハ氣體、液体、固体ト夫々異なるガ、化学性ハ何レモ活潑デ、次ノ如キ類似ノ性質ヲ有ス。

[化合性]

常温ニテハ二原子ヲ以テ一分子ヲ成シ(X₂) 原子價1價ニテHXノ形ノ強酸ヲ生ジ、又造塩素(Halogen)ノ名ノ如ク、金属ト直接化合シテ、例ハバ、1價ノ金属トハMXノ形ノ塩ヲ作ル。而シテ水素、金属ト化合ス

ル非金属トシテノ陰性ノ性質ハ酸素ガ最も強ク、原子量ノ増加ト共ニ減少シ酸素ニ至ツテハ最も弱イ。

之ニ反シテ、金属トシテノ陽性ノ性質、例ハバ、酸素トノ化合力ハ、酸素最も強ク酸素ハ最も弱イ、而シテ原子價ヲヨトリ得ルノハ塩素ト酸素トケデアル。之等陽性元素トシテノ化合物ハ吸熱化合物デ不安定ナルガ、陰性元素トシテノ化合物ハ何レモ発熱化合物デ安定ナル。

2. 各 論

1). 弗素 (Fluorine, F)

[所 在]

螢石 (Fluorite CaF₂) 氷晶石 (Cryolite AlF₃Na₃)

黃玉石 (Topaz)

[製 法]

白金又ハ銅ノU字管ヘ無水ノ液状弗化水素(沸点19°)ニKFヲ溶解シ、白金電極ニテ電解シテ弗素ガスヲ得タ。現在デハKHF₂ヲ用フ。

(註) HFハ硝子ヲ腐蝕スルカラ硝子器具ハ使ヘナイ。銅ハ弗素ニ犯サレルガ、表面ニ弗化銅ノ膜ヲ作ルカラ内部マデ腐蝕サレナズ。白金モ弗素ニ犯サレル、水ハ弗素ニヨリ直チニ分解サレルカラ水溶液デハ電解デキナイ。

[化学的性質]

弗素ハ他ノハロゲン元素トハ幾分異ツタ性質ヲ有ス、例ハバAgFガ水ニ可溶ナ点、CaF₂ノ不溶ナ点等ハ著シイ。

(週期律表中ノ第一週期ノ元素ハ凡テ弗素同様同族元素トハ異ツタ性質ヲ示スモノナル)

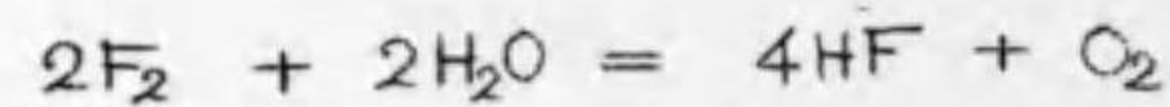
弗素ハ淡イ緑黄色ノ不快ナ刺戟性臭氣ヲ有スルガスナリ、稀有ガス、酸素、窒素、白金、金等ヲ除キ殆ンド凡テノ元素ト激シク作用スル。

非金属元素ノ弗化物ハ一般ニ揮発性デ、常温デハガス体ノモノが多い。

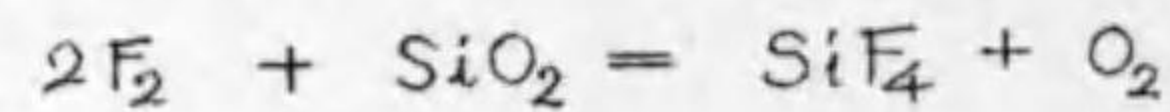
只ダ、他ノハロゲン元素ト異ナリ、ソノ水素化合物 HF ハ常温デ液体デアル、水素ニ対シテノ親和カハ特ニ激シクテ零下 250° ノ如キ低温度ニテモ (液体水素) 化合シテ弗化水素ヲ作ル。

従ツテ如何ナル酸化剤ヲ用ヒテモ HF ヲ酸化出来ナイカヲ塩素、臭素及ピ沃素ノ場合用ヒラレル製法ハ弗素ニハ適用出来ナイ。

水トハ激シク反応シテ之ヲ分解シ酸素ヲ遊離スルガ、コノ酸素ハ一部オゾン化セラレル。



尚ホ次ノ諸反応ハ皆激シク行ハレ塵々火ヲ発スル。



酸素トハ従来親和カガナイト考ハラレタガ、最近不安定ナガラ F₂O ガ得ラレタ。

2) 塩素 Cl₂ Chlor, Chlorine, Chlorum

[所在]

遊離状デハ存在シナイ、岩塩 (NaCl) 角銀鉱 (AgCl) *Carnallite* (KCl, MgCl₂ · 6H₂O) 海水中ノ食塩 (海水ノ 3-3.5% が固形分デ、ソノ 85% が NaCl) トシテアリ又火ムガスニモ少量 HCl が含まレル。

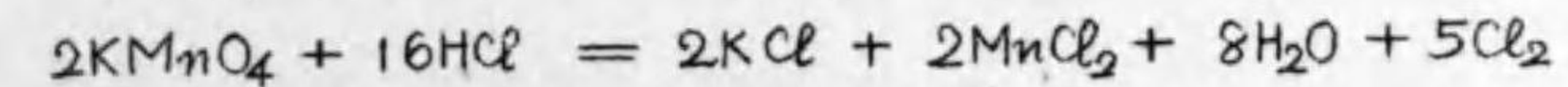
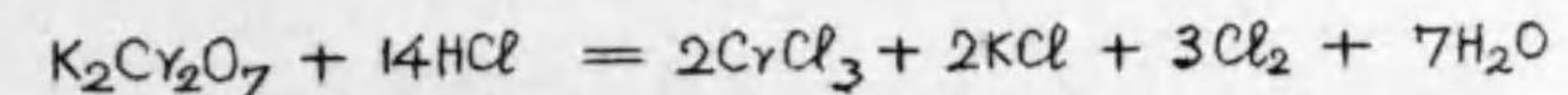
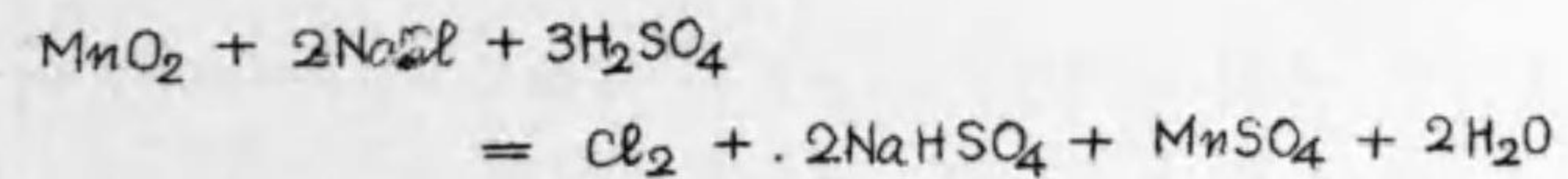
[製法]

Scheele ノ工業的ナ塩酸ヲ褐石デ酸化スル方法ガソノマ、用ヒラレル。又重クロム酸カリ、過マンガン酸カリ等ノ酸化剤ヲ用ヒテモヨイ。精製セル K₂Cr₂O₇ ヲ用フレバ純粋ナ塩素ガ得ラレル。

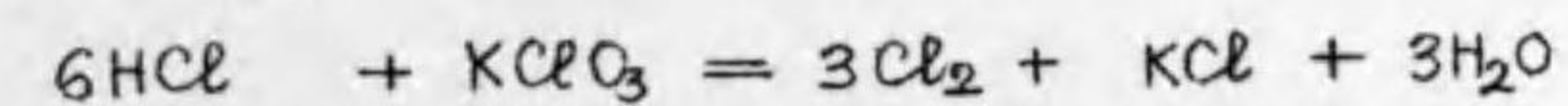
天然産ノ褐石ハ塵々炭酸塩ヲ含ムカヲ同時ニ炭酸ガスを発生スルノデ、予メ硝酸ト蒸シタ褐石ヲ水洗シテ用ヒル。



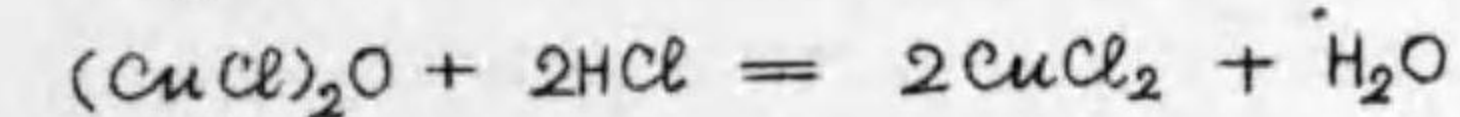
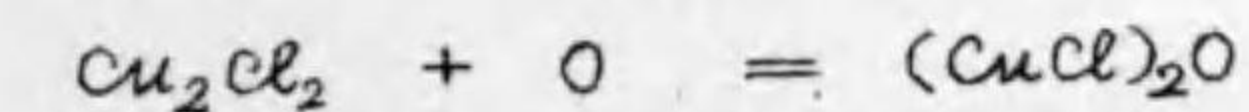
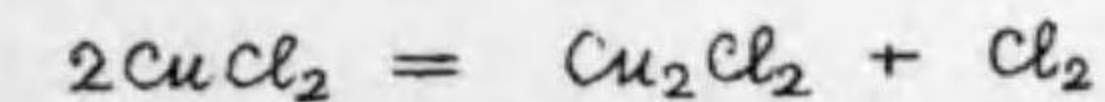
或ヒハ



ソノ他 $Ca \overset{Cl}{\text{O}} + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + Cl_2$ (簡便)

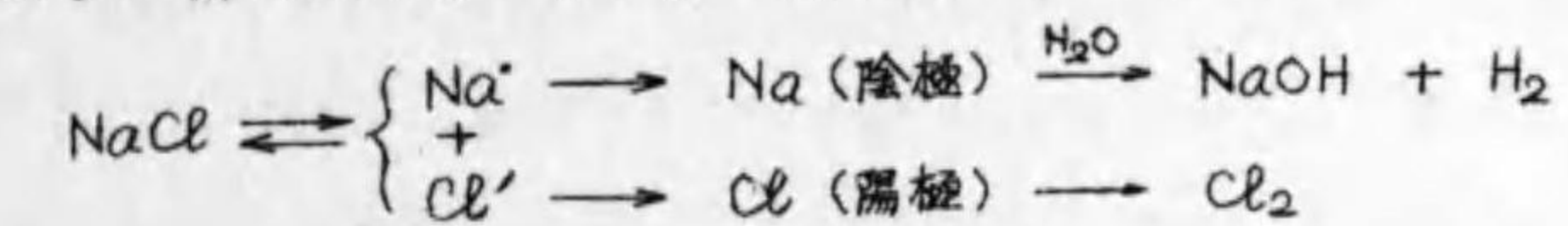


工業的ニハ従来 *Deacon* 法ニ依リ塩化銅ヲ触媒トシテ空气中ノ酸素ニヨツテ塩化水素ヲ酸化シテ作ツテ居ッタ。



現在工業的製法トシテハ寧ろ食塩水ノ電解ガ用ヒラレル。

(アルカリ工業ガ主デアルガ、ソノ副産物トシテトレル)



[性質]

緑黄色刺戟性ノ氣體デアル (*Chloros* ギリシマ語綠黄色) 容易ニ液化シ得ルカラ (約 8 氣圧加ヘレバ室温ニテ液化スル) 液体塩素ヲ工業的ニ製造シテ *Bombe* ニ入レ市販シテ居ル。

弗素ニ次デ化学的活性ノ大キイ元素デ、稀有ガス、酸素、窒素等ヲ除キ殆ドスベテノ元素ト直接化合シテ塩化物 (*chlorid, chloride*) ヲ作ル、正ノ原子價ヲ持ツ水素マ金属トハ特ニ激シク化合スル。

塩素ト水素トノ混合気体ハ常通所デハ殆ンド変化ヲ認めナイガ(弗素ナリ化合物スル)之ヲ加熱スルカ、青色ヨリ短波長ノ光線ノ吸収ニヨリ爆発的ニ化合シテ塩化水素ヲ生ジソ、際着シイ熱ヲ発生スル(塩素爆鳴氣)

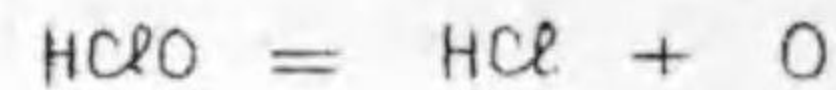
酸化作用

從テ水素化合物カラモ水素ヲ奪フ(酸化作用)作用ガアル。

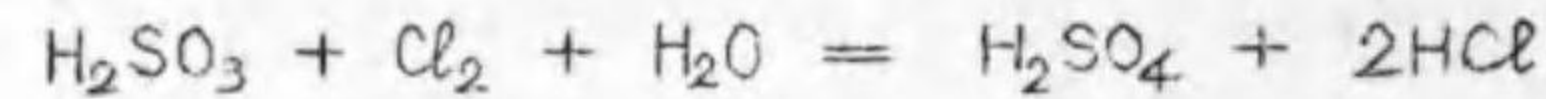


有機化合物ノ水素ヲモ Cl デ置換スル作用ガアル。

塩素ハ水ノ容ニ対シ約 3 容容解シテ塩素水ヲ作ルガ、塩素水中デハ塩素ノ一部ハ水ト働イテ次ノ如ク反応シテ居ル。



コノ分解ハ光ニヨツテ促進セラレルカラ塩素水ハ着色瓶ニ保存シナケレバナラナイ。又 HClO ノ分解ノ結果発生機ノ酸素ヲ生ズルカラ、酸化剤、殺菌消毒剤トシテ利用サレル。



其他 P, B, Si 等ハ塩素中デ燃エ、夫々 PCl_3 , BCl_3 , SiCl_4 ヲ生ジ、金属デハアルカリ金属ノ如キハ常通デ爆発的ニ酸素ト化合シ、其ノ他金属還元銅、ニッケル粉等モ容易ニ常通デ塩素ト化合スル。其他ノ非金属並ニ金属元素モ大抵多少熱ヲ加ハレバ容易ニ塩素ト化合シテ夫々塩化物トナル

〔用途〕

毒ガス、漂白粉ノ製造、塩化物(主ニ有機化合物ノ)ノ製造

3) 臭素、フロム、 Br_2 Brom, Bromine, Bromum.

〔所在〕

天然ニハ遊離ノ形デハ存在シナイ MgBr_2 トシテ海水中ニアレド、ソノ量ハ塩素ニ比スレバ遙カニ少ナイ(0.008%) 從テ主トシテ岩塩中ノ種々ノ臭化物ヲ臭素ノ原料トシテ居ル。

〔製法〕

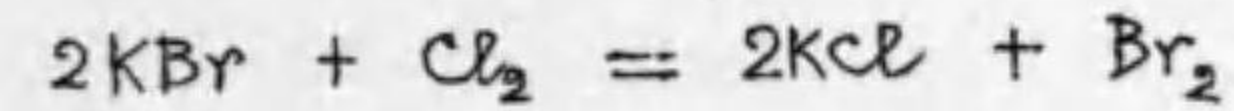
1. 海水中カラモ得ヨレル。

即チ海水カラ得ラレル食塩ノ潮解成分、所謂苦汁中ニ含マレル MgBr_2 ヲ原料トスルコトモ出来ルガ微量ノタメ困難デアル。

2. 普通ニハ *Stassfurt* (ドイツ) 附近ノ岩塩中ノ *Bromcarnallite*

KBr , $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ヲ主要原料トスル。

之ヲ磁製球ヲ有シタ塔上カラ雨下セシメ、塔ノ下部カラ塩素ガスト通シテ作ル。



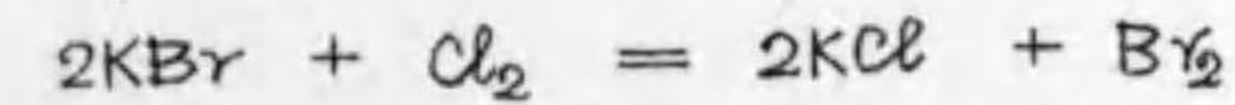
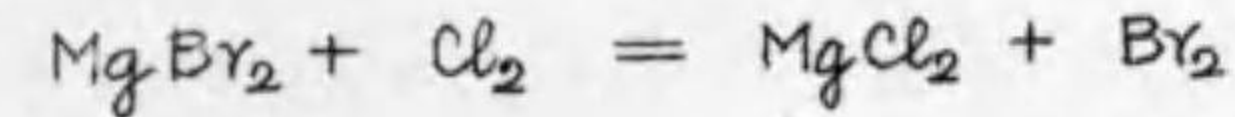
或ハ塩素ト同様ニ酸化マンガント硫酸デ分解スル。

〔性質〕

暗赤色刺戟性ノ臭氣ヲ有スル重イ液体 (S.p. 3.14) デアル

(*Bromos* 悪臭)

化学作用ハ殆ンド塩素ト同様ダガ、只ダソノ作用ハ塩素ヨリ弱イ。從ツテ製法ノ所デ記シタマウニ置換反応ヲ行ヒ得ルノデアル。

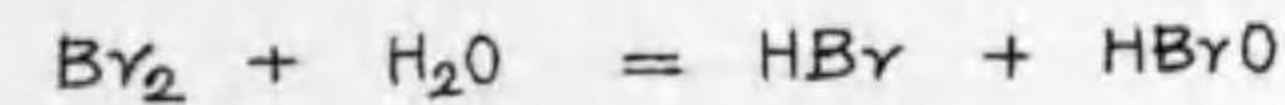


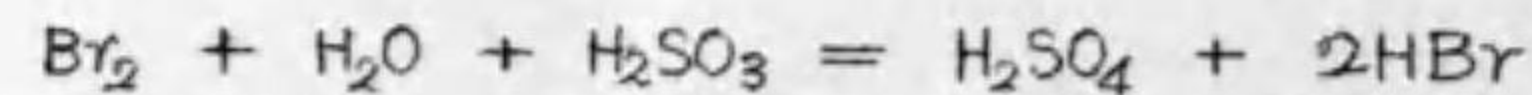
常通デ他ノ元素ト激シク作用スルト云フコトハ殆ンドナク、水素トモ爆発性ノ化合ヲ行ハズ、直射ニ合ツテモ尚徐々ニ化合スル親和力ガ弱イ。

臭化物ハ一般ニ弗化物、塩化物ニ比シテ不安定デアル。

臭素ハ水ヨリモ、クロホルム、四塩化炭素ノ液媒ニヨリ溶解シ、ソノ際濃液ハ褐色ヲ呈スル。

臭素水(20°Cニテ 3.46% 溶解)ハ塩素水ト同様次ノ分解ヲシテ発生機ノ酸素ニヨリ同様ニ酸化作用ヲ示スカラ酸化剤トシテ利用セヨレル。





又塩素同様直接水素ト化合シテ酸化作用ヲ行フ場合モアル。



4) 沃素 (Jod, Iodine, Jodium)

[所在]

稀ニ遊離状態ニ天然水中ニ含まレテ居ル。

海水ニハ少ク臭素ノ $\frac{1}{40}$ ニ過ギナイ、チソー硝石中ニ沃度酸ナトリウム (NaJO_3) トシテ含有セヨレ、之カラ工業的ニ沃素ヲ抽出スル。

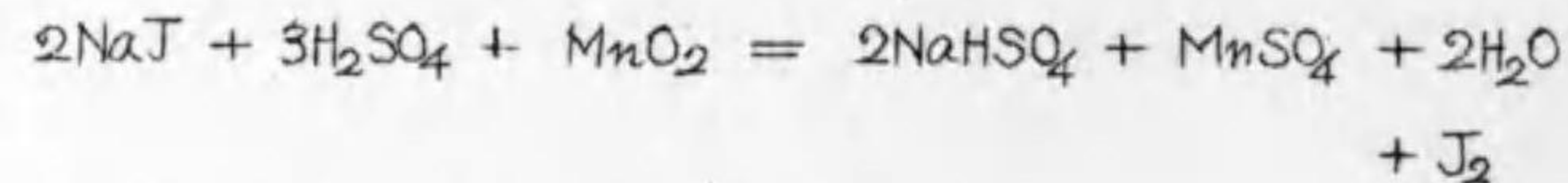
海藻中ニアリ、又人間ノ甲状腺ニ含まレル (人体ニ沃素ガ缺乏スルトキ一
種ノ病症ヲ呈スル)

[製法]

工業的製法ニ2種ガアル

a) 海藻ヨリ

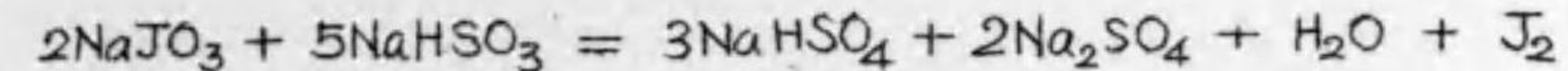
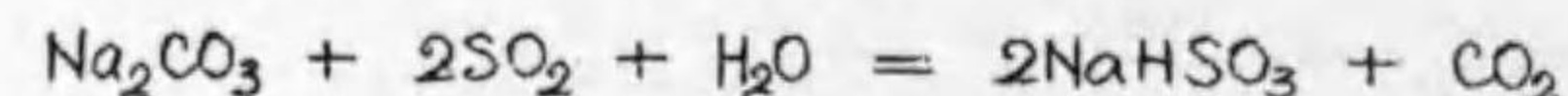
海藻 (昆布、若布等深海産ノモノガ含量が大デアリ) ヲ焼イタ灰ヲケルフト云フ。此ノ中ニハ水ニ可溶性ナ NaJ トシテ J ノ含量約 0.1-0.5% 含まレル。之ヲ水デ抽出シテ、コノ抽出液ヲ蒸気濃縮シテ比較的水ニ溶ケニクイ Na_2CO_3 , Na_2SO_4 等ヲ析出セシメ、ソノ母液ニ MnO_2 ト硫酸ヲ加ヘルカ (スコットランド法) 又ハ Cl_2 ヲ通スル (フランス法)



日本デハ北海道ヲ行ハレル。

b) 智利硝石ヨリ

チリ硝石ヲ取除イタ母液中ニハ NaJO_3 トシテ、ヨードハ約 0.1% 含まレルカラ、之ニ亜硫酸塩ヲ作用セシメ作ル。

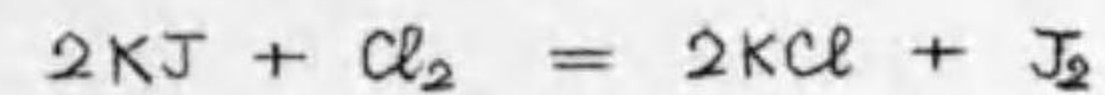


a) b) 何レノ場合ニモ沃素ハ極メテ水ニ溶解シ難イカラ濃縮トシテ得ラレ
之ヲ压榨別シテ昇華法デ純製スル。

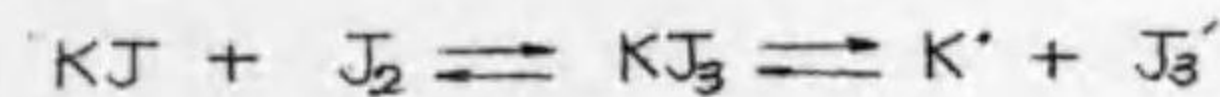
[性質]

暗紫色ノ結晶デ、常温デモ著シクソノ蒸氣ヲ発生スルカラ刺激性ノ臭氣ガ
アル (Jod スミレ色)

加熱スレバ昇華 *sublimation, sublimation* スル。例ヘバ沃素化合物
ハ塩素、臭素ニ比ハルト更ニソノ化学的活性ヲ減ズル。熱ニヨツテ解離
シ易ク又置換反応ヲ製法ニ利用出来ル。又酸化作用モ弱イ。



水ニハ難溶性デアルガ (前表参照) J^- ヲ含メダ水ニハヨクケテ赤褐色ノ
溶液ヲ與ヘル。之ハ可溶性ノ錯塩ニナルカラデアリ。



又塩素、臭素ト同ジク種々ノ有機溶媒ニヨク溶ケ、ソノ際著シク色ヲ異ニ
スル。

水、アルコール、エーテル、アセトン、氷醋酸………暗赤色

クロロホルム、二硫化炭素、四塩化炭素………紫色 (沃素蒸氣ト同ジ色)

前者ノ場合即チ沃素含有溶媒中デハ沃素ハ溶媒分子ト結合シテ居ルガ、後
者ノ場合ニハ沃素ハ分子状ヲナシテ居ルト考ハラル。コノ色ハ特異デア
カラヨードノ検出ニ利用スル。

又次ノ澱粉反応ヲ利用サレル。

沃素澱粉反応

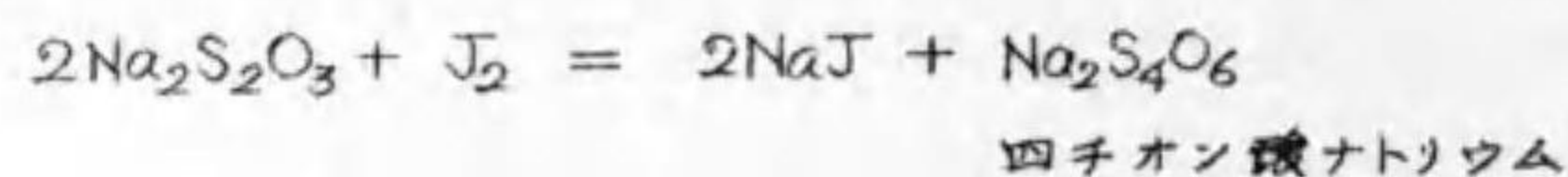
澱粉溶液 (葛湯) ノ稀薄ナモノニ沃素溶液 (J^- ノ存在ノ下ニ) ノ微量ヲ加
ヘルト極メテ鋭敏ニ藍色ヲ呈スル。之ハヨード検出法トシテ重要ナモノ
デアリ。

之ハ膠状ノ澱粉粒子上ニ於ケル沃素ノ吸着ト考ハラレル。

1. 此色ハ加熱スレバ消失シ冷却スレバ再現スルガ、之ハ吸着シタ沃素ガ加熱ニヨル溶解度ノ増加デ分子状ニ溶解スルタメデアル。
2. 呈色液ニアルコールヲ加ハルト藍色ハ失ハレ、微黄色トナリ、之ニ多量ノ水ヲ加ハルト又藍色トナル、之モ上ト同様ナ現象デ沃素ハ水ヨリモ、アルコールニヨリタケルカラデアル。
3. 藍色ヲ呈スルノハ必ずシモ澱粉ニ限ラナイテ他ノ膠状物質デモ同様ノ呈色反応ヲスル。

沃素測定

沃素ガチオ硫酸塩ニ逢ッテ定量的ニ次ノ反応ヲスル



之ヲ利用シテ沃素ノ量ヲ測定シテ知ルコトガ出来ル、又ソノ応用範囲ガ広い。

[用途]

医薬、有機蒸機ヨード化合物ノ製出、分析用等

第六章 ハロゲン化合物

§ 1. ハロゲン相互ノ化合物(参考)

	F	Cl	Br	I
F	F ₂	ClF, ClF ₃	BrF, BrF ₃ , BrF ₅	IF ₅ , IF ₇
Cl	ClF, ClF ₃	Cl ₂	—	ICl, ICl ₃
Br	BrF, BrF ₃ , BrF ₅	—	Br ₂	IBr
I	IF ₅ , IF ₇	ICl, ICl ₃	IBr	I ₂

性質 物質	状態	沸点	融点	製法
ICl	固 α 橙鮮紅 β 橙赤褐	— 約100°	272° 13.9°	I ₂ + Cl ₂ / 直接結合
ICl ₃	固 (熱ニヨリ解離)			ICl = 過剰 / Cl ₂ / 作用
IBr	固	116°	約40°	I ₂ + Br ₂ / 直接結合

§ 2. 沃素化合物、ハロゲン化沃素

- HF 弗化沃素
- HCl 塩化沃素
- HBr 臭化沃素
- HI 沃化沃素

主ナル性質次ノ如シ

名称	性質	分子式	常温ニ於ケル 状態	沸点	融点	比重
弗化沃素 <i>Hydrogen fluoride</i>		H ₂ F ₂ (32°) HF (90°)	無色蒸煙 性ノ液	+19.6°	-83°	0.9879 (水=1)
塩化沃素 <i>Hydrogen chloride</i>		HCl	無色蒸煙 性ノ瓦斯	-85.0°	-111.9°	1.268 (空氣=1)
臭化沃素 <i>Hydrogen bromide</i>		HBr	全 上	-67.1°	-88.0°	2.79 (空氣=1)
沃化沃素 <i>Hydrogen iodide</i>		HI	全 上	-35.8°	-50.7°	4.38 (空氣=1)

水ハノ溶解度 (水1容中)	生成熱 (1モル)	熱解離 (%)	
		300°	1000°
甚 大	64 kcal	—	—
450 容 (0°)	21.9 "	3.10 ⁻⁷	0.014
600 " (0°)	84 "	3.10 ⁻³	0.5
425 " (10°)	-6 "	19	33

1. 弗化水素 H_2F_2

〔製法〕

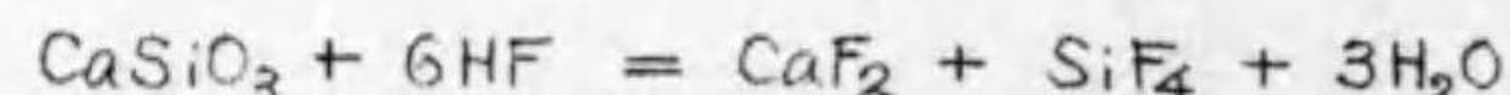
細粉シタ螢石ヲ濃硫酸ト共ニ白金器或ハ鉛器ヲ蒸スル。



〔性質〕

弗化水素ヲ水ニ溶解スレバ弗化水素酸ヲ生ズ。

弗化水素ハ硝子、海砂ヲ腐蝕スル特性ガアルカヲ保存スルニ鉛製又ハ、グタベルカ製ノ容器ヲ用ヒル。



此際生ズル弗化珪素ハ氣體ノタメ揮散スルカラ硝子が腐蝕セヨレルノデアアル。(コノ性質ヲ利用シテ硝子ニ文字、度量ヲ刻ム)

弗化水素ノガスハ有毒デアアル。

(註) 弗化水素ハ他ノハロゲン化水素ト異ツテ常温デハ2分子會合シテ、

H_2F_2 ノ分子式ヲ持ツテ居ル、コレハ40°ヲ越セバ徐々ニ1分子ニ解離シ初メ



70°以上ニナレバ完全ニ解離シテシマフ。之ハ常温デ液状ヲナスト

共ニ凝集力ノ強イ化合物デアアルコトヲ示スモノデアアル。

2. 塩化水素 HCl

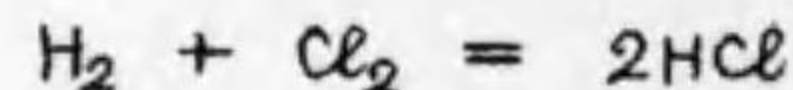
塩酸 *Salzsäure Hydrochloric acid*

〔製法〕

(1). 直接結合ニヨル方法

食塩水ノ電解ニヨツテ得ラレタ水素ト塩素トヲ光線ノ下デ直接結合サセル、コレハ純粹ナ塩酸製造法トシテ工業的ニ行ハレテ居ル。

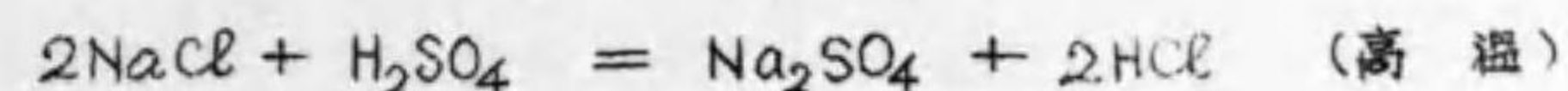
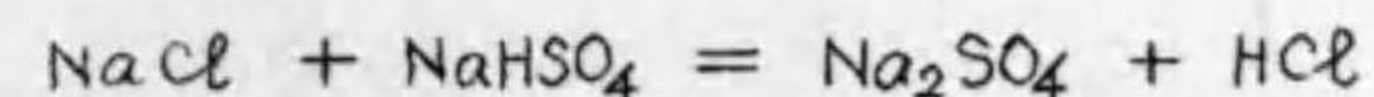
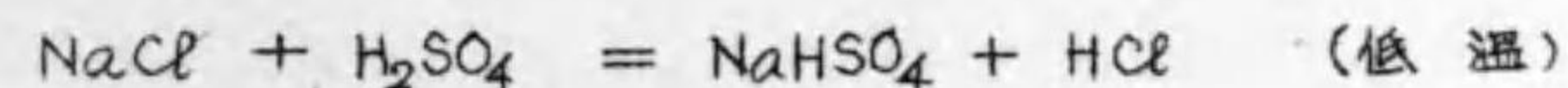
：— 合成塩酸



(2) 食塩ニ濃硫酸ヲ働カス方法

実験室内ニテ通常行ハレル方法デ、又嘗ツテハ工業的ニモ用ヒラレテ居タ方法デアアル。

：— 工業塩酸



約300°C

〔性質〕

強キ刺激臭ヲ放ツ、無色ノガスデアアルガ、濕氣ニヨツテ白ク蒸煙スル。水ニヨク溶解スルカラ、有機化学デハ屢々脱水劑トシテ用ヒラレル、水溶液ヲ塩酸ト云フ強酸ノ一ツニシテ、ソノ稀薄溶液ハ殆ンド全部イオンニ電離ス。(90%以上)



市方塩酸ハ 30% 比重 1.152

市方稀塩酸ハ 10% 比重 1.05

市販合成塩酸ハ 38% 約 比重 1.19 ナリ。

比重ヲ測リ比重表ト照合スレバ大略ノ含量ガ求メ得ラレル。

20%ノ塩酸ハ最高沸点 110°ヲ示ス。

又20%以上ノ濃度ノ塩酸ハ空氣中ニテ蒸煙スル。常温デハ約40%以上ノ濃厚ナ塩酸ハ得ラレナイ。

(18°Cニ於ケル溶解度ハ42.344%ナリ)

3. 臭化水素 HBr

Bromwasserstoff

ブロム水素酸

Bromwasserstoffsäure

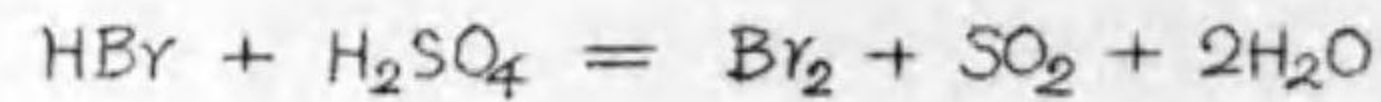
〔製法〕

(1) 直接水素ト化合セシメル方法ハ触媒ヲ用ヒレバ反応セシメ得ルが使用シナイ。

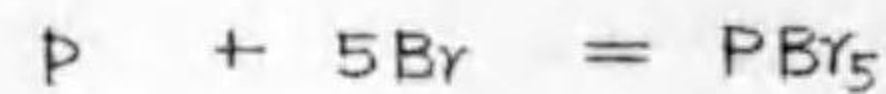
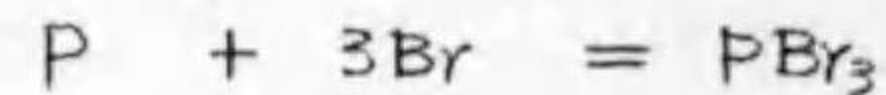
(2) HCl ト同様ノ方法ヲ臭化物ニ稀硫酸ヲ作用セシメテ作ル。



此ノ際濃硫酸ヲ使用スレバ、 H_2SO_4 ヲHBrガ還元スルカライケナイ。



(3) 丸底コルベン中ニ赤燐ト水トヲ入レ熱滴漏斗ヨリ臭素ヲ滴下スレバ、盛ンニ反応シテHBrヲ生ズル、コノ反応ハ一度 PBr_3 カ出来テ、之ガ加水分解ヲ受ケルモノト考ヘラレル。



此ノ反応ハ熱ヲ発生シ激シクナルカラ、冷却スル必要ガアル。

〔性質〕

水ニ易溶(82%)ノ無色ノ液体デアツテ、濕氣ニ会ハバ蒸煙スル。

HClト同様ノ化学性ヲ示スガ、HClヨリモ分解シ易ク分解ノ結果水素ヲ発生スルカラ還元作用ガアル。水溶液ハブロム水素酸(臭化水素酸 *Bromwasserstoffsäure*)ト呼ビ強イ酸性ヲ示ス。

4. 沃化水素 HJ.

Jodwasserstoff

ヨード水素酸

〔製法〕

水素ト直接化合セシメル方法ハ使用出来ナイ。

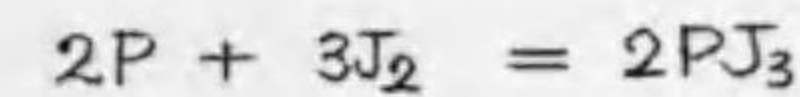
(1) 柿木狀沃素ヲ水ニ浮ベ、之ニ硫化水素ヲ通ジル



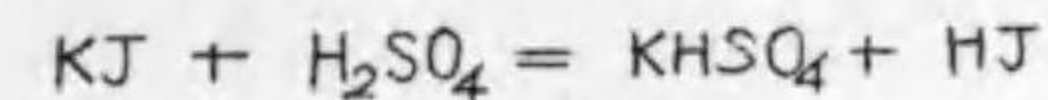
(註) 臭化水素モ同様ノ方法ニヨツテ作ラレル。



(2) 臭素ト同様燐ト *Jod* トノ作用ニヨツテモ作ラレルガ、方法トシテハ沃素ト水ヲコルベン中ニ入レ、之ハ少量ツツノ赤燐ヲ加ヘタカガヨイ。



(3) 沃化物ニ酸ヲ働カセバ、HJヲ作ルガ、



HJハ分解シ易イカラ製法トシテハ用ヒラレナイ。

〔性質〕

ハロゲン化水素ノ内最モ分解シ易イカラ良好ナル還元剤トシテ屢々用ヒラレル。水溶液ハヨード水素酸(沃化水素酸)ト云フ。

一般ニハロゲン化水素酸ハ弗化水素酸ノミヲ除イテ、何レモ強酸デアツテアルカリ、アルカリ土類、マグネシウム族、鉄族ノ金属ニ作用シテ水素ヲ吐出シテ之等ノ金属ノ造塩素塩ヲ生ズル。又低温デヨク水化物ヲ賦ヘル。

§.3. ハロゲンノ酸化物及ビリノ水化物(酸素酸)

原子價	弗素	塩素	ブロム	ヨード
+1	F_2O	Cl_2O HClO 次亜塩素酸	— HBrO 次亜臭素酸	— HJO 次亜沃素酸
+3	—	— HClO ₂ 亜塩素酸	—	—
+4	—	— ClO ₂ 二酸化塩素	—	— I ₂ O ₄ 四二酸化沃素

原子價	元素	塩素	ブロム	ヨード
+5		HClO ₃ 塩素酸	HBrO ₃ 臭素酸 ブロム酸	J ₂ O ₅ 五酸化ヨ素 HJO ₃ ヨ素酸 ヨード酸
+7		Cl ₂ O ₇ 七酸化塩素 HClO ₄ 過塩素酸	—	* H ₅ JO ₆ 過ヨ素酸

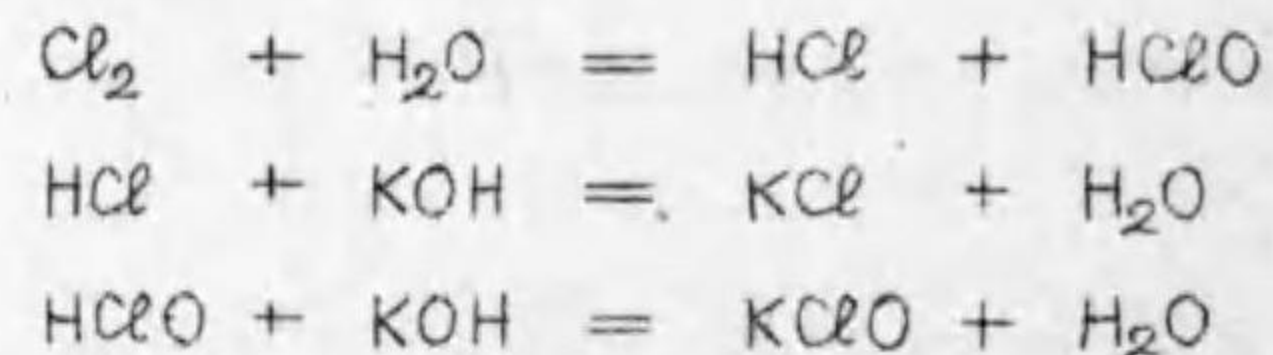
* O=J(OH)₅

何レモ不安定ニシテ分解シ易イ、又分解ノ結果酸素ヲ発生スルカラ強イ酸化作用ヲ示ス。酸トシテハ水溶液トシテノミ知ラレルモノガ多イ、之等ノ中ヨ素ノ酸化物及ビ酸ガ最も安定デアリ。又同一元素ニ付テハ原子價ノ増ス程安定ニナルカラ、酸化力ハ弱クナル、従ツテ次亜塩素酸ノ酸化力が最も強大デアリ。

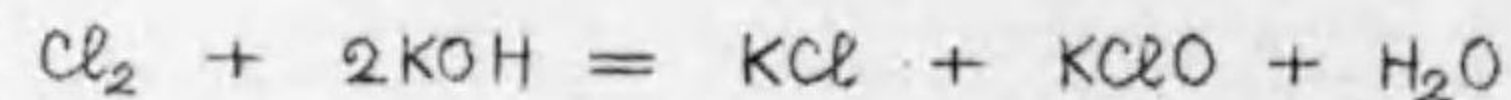
1. 次亜塩素酸 HClO 次亜塩素酸カリ KClO
Unterchlorige Säure hypochlorous acid
H-O-Cl

[製法]

- (1) Cl₂O + H₂O = 2HClO
- (2) 塩素水ニアルカリヲ加ヘレバ、



或ニ苛性カリノ溶液ニ塩素ヲ通ズレバ次ノ変化ヲ起シ次亜塩素酸カリガ出来ル。



[性質]

次亜塩素酸ハ炭酸ヨリモ弱酸ニシテ分解シ易ク水溶液トシテノミ存在スル。ソノ塩類、例ヘバ KClO モ分解シ易ク水溶液トシテノミ知ラレテハ

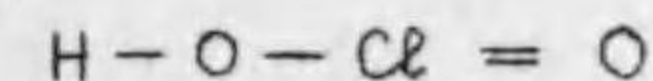
ル。分解スレバ次式ノ如ク



ノ如ク分解シ、更ニ塩素酸ガ分解シテ 發生機ノ酸素ヲ発生スルカラ次亜塩素酸及ビソノ塩類ハ(漂白粉)酸化剤トシテ利用セラルル。

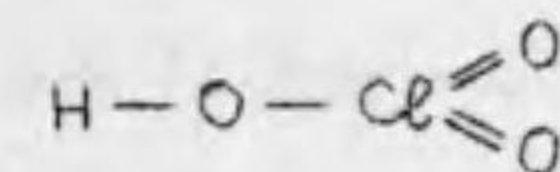
2. 亜塩素酸 HClO₂

Chlorige Säure chlorous acid



3. 塩素酸 HClO₃

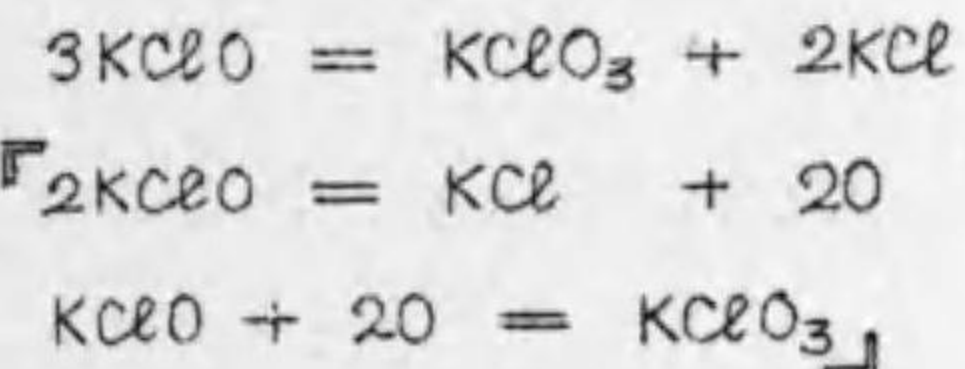
Chlorsäure Chloric acid



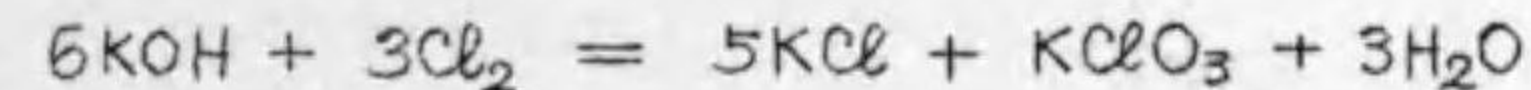
塩素酸カリ (塩劑)

[製法]

次亜塩素酸カリヲ加熱スレバ



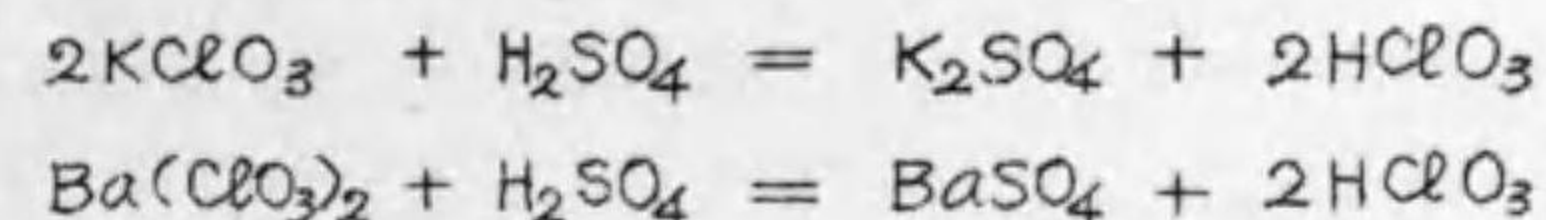
夫レ故、苛性カリノ熱濃溶液ニ塩素ガスト通ズレバ得ラレル。



工業的ニハ KClノ温溶液(70°)ヲ電解シ、KClO₃ガ水ニ比較的難溶性ナ点ヲ利用シテ分離スル。

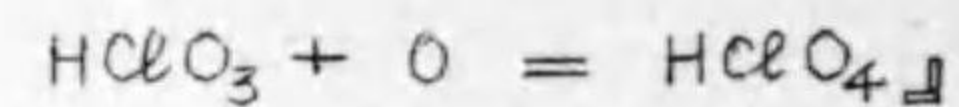
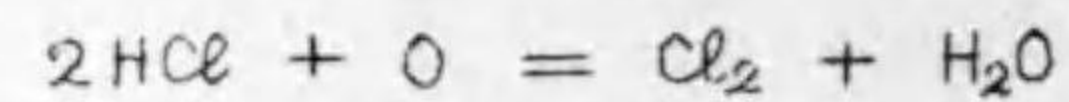
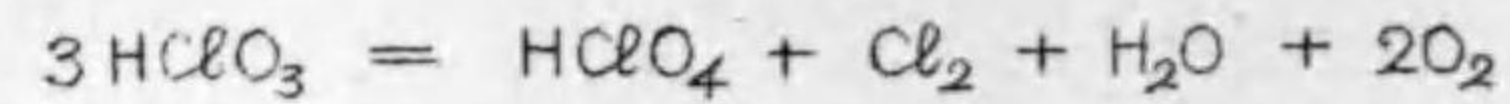
(NaClO₃ハ水ニ溶ケ易イカヲ作リニクイ)。

塩素酸ハ塩素酸塩ニ適當ナ酸ヲ働カセバ得ラレル。

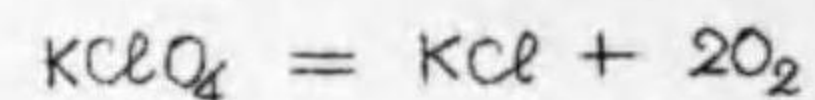
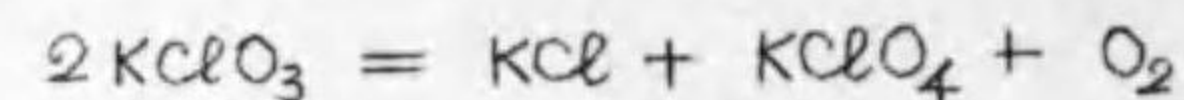


[性質]

塩素酸ハ不安定ニシテ分解シ易ク、水溶液トシテノミ知ラレル。
ソノ塩類ハ比較的安定ニシテ、空气中ニ放置シテモ変化シナイ。
何レモ加熱スレバ分解シ酸素ヲ発生スルカラ酸化剤トシテ利用セラレル。



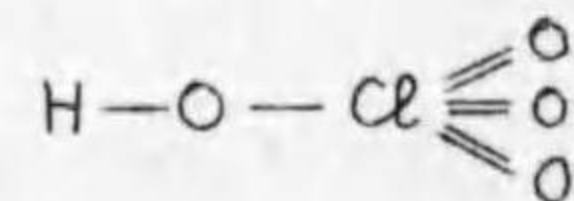
塩素酸カリハ約 370° = テ熔融シ、熔融点以上ニ加熱スレバ分解シテ
酸素ヲ出シ(酸素ノ製法)急激ニ加熱スレバ爆発スルコトガアル。



可燃性物質(硫黄、赤磷)ヲ少量加ヘレバ、比較的容易ニ分解スルカラ
其ノ点ヲ利用シテ“マツタ”ヲ作ル、又含嗽剤トシテ利用セラレル。

4. 過塩素酸 HClO_4

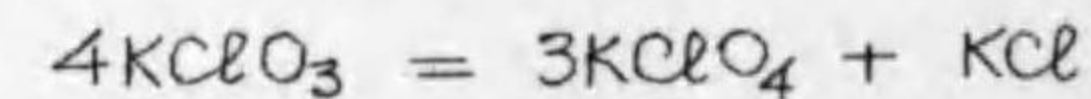
überchlorsäure perchloric acid



過塩素酸カリ KClO_4

[製法]

塩素酸カリヲ注意シテ加熱シ、



過塩素酸カリノ水ニ難溶性(15° ニテ 1.4 瓦)ノ点ヲ利用シテ分離スル
(NaClO_4 ハ水ニヨクトケル)過塩素酸ハゴノ塩ニ硫酸ヲ加ヘレバ作レ
ル。



コノ際濃硫酸ヲ加ヘ、真空中デ蒸溜スレバ無色ノ液体トシテ蒸溜シテクル。

[性質]

不安定ニシテ分解シ易イガ遊離ノ酸ガ作レルカラ塩素ノ酸水素化合物ノ
内デハ最も安定ナリ、水溶液ハカナリ安定デアルカラ市販サレテキル。
強イ酸化剤デアルガ、塩素酸ヨリモソノ作用ハ弱イ。

塩酸ニ匹敵スル強酸デアル。

5. ブロム酸(臭素酸) HBrO_3

ブロム酸カリ KBrO_3

Bromsäure bromic acid

6. ヨード酸(沃素酸) HJO_3

ヨード酸カリ KJO_3

Jodsäure iodic acid

何レモ酸化剤トシテ利用セラレル。

7. 参考:— ハロゲン酸化物及ヒソノ酸素酸表

第七章 酸素族元素

§1. 酸素族元素

[概見]

此ノ族ニ属スル元素ハ、酸素、硫黄、セレン、テル、テ此ノ中三者ハ三ツ組元素トシテ造極素ト共ニ代表的ノモノデアリ。

硫黄ハ有史以前ヨリ知ヨレ、ギリシヤテハ芥鹽ヲ淨メルノニ用ヒタト云フ酸素ノ発見ハ既述ノ如ク比較的新シク18世紀ノ終リデアリ。セレントテル、ハ何レモ18世紀ヨリ19世紀ノ初メニ発見サレタ。

セレンハベルツエリウスガスイーデンノ硫酸製造所ノ鉛室沈積物中カラ発見シタ(セレン月ノ意)

[性質]

第六族元素デアツテ、-2價、4價、6價ノ3種ノ化合物ヲ成ヘル、ソノテ其ノ最高ノ原子價ハ酸素ヤ弗素ノヤツナ頭電性元素ト結合スルトキニ示サレ、水素ヤ金属ト結合スルトキハ2價ニ限ラレテキル。酸素ガ有機化合物中デハ4價ノコトガアルガ、ソノ他ノ場合ニハ、2價ニ限ラレテキル。

原子量ノ増加ト共ニ非金属性ハ弱マルカラ、非金属性ノ一番強イ酸素ガ最も安定ナ水素トノ化合物ヲ作ル。

酸化物ノ其ハル酸(酸素酸)ハ硫黄ノソレガ最も酸性が強い、即チ第一週期ノ酸素ハ、ハロゲン族ノ弗素ト同様ニ同族ノ他元素トハ異ツタ性質ヲ有シテ居ル。

参考. 酸素族元素表

元素名	記号	原子番号	原子量	同位元素	
				質量	存在量(%)
酸素	O	8	16.0000	16	99.81
				17	0.03
				18	0.16

硫黄	S	16	32.06	{ 32 96 33 1 34 3
セレン	Se	34	78.96	{ 74 0.9 76 3.5 77 8.3 78 24.0 80 48.0 82 9.3
テルル	Te	52	127.61	{ 122 2.9 123 1.6 124 4.5 125 6.0 126 19.0 (127) ? 128 32.8 130 33.1

酸素					
常温ニ於テ無色無臭ノ気体	11ノ重ナ	沸点	融点	液態酸素ノ比重	固態酸素ノ比重
	1.4289g (0.760mm)	-182°	-219°	1.12 青色ノ液体	1.4256 (-253°)

臨界温度	臨界圧	溶解度(水)		溶解度(アルコール)
		水1容ニ於ケル酸素ノ容積 0.760mm	(水1容ニ於ケル酸素)	
-118.8°C	49.7気圧	0°C 0.0489 10° 0.0380 20° 0.0310	0°C 0.2337	

硫黄				
同素体(結晶)	結晶系	色	融点	性質其他
SI (α-S)	斜方晶系	黄色	114.5°	比重=2.06 常温ニテ最も安定 CS ₂ ニヨク溶ケル
SII (β-S)	単斜晶系(針状)	深褐色	119°	比重=1.96 SIトSIIトノ遷移点 35.4° CS ₂ ニ溶ケル
SIII	単斜晶系	淡黄白色 “真珠状硫黄”	107°	チオ硫酸ソーダ溶液トKHSO ₄ 溶液トノ間ノ核散ニヨリ出来ル

セレン					
同素体	性質				
無晶形セレン	赤褐色~灰色	比重=4.28~4.36	熔融Se、急冷ニヨリ出来ル	電気不導体	不安定
Se _α , Se _β	何レモ赤色 単斜晶系	比重=4.5 (約)	Se・CS ₂ 溶液 カラ結晶サセル	170°~180° ヲ熔融	不安定
金属状セレン	灰色金属光沢 立方晶系	比重=4.82	融点 220.2° 沸点 688°	光ヲ当テル 電氣傳導性ヲ增加ス	安定

テルル					
同素体	性質				
無晶形テルル	褐色粉末	比重=6.0	TeO ₂ ヲSO ₂ ヲ還元シテ得ル		不安定
結晶テルル	金属光沢 立方晶系	比重=6.02~6.24	融点 1390° 沸点 450~455°		安定

§.2. 酸素族元素各論

1. 酸素 (既述)

2. オゾン O₃. Ozon, Ozone

[発見、存在]

1840年 Schönbien 発見。紫外線ニ蓄ニ度不ノルナイ高層ノ空気中ニハ常ニ存在シ、又空中電氣作用ノ着シカツタトキ自働酸化ノ行ハレル附近ノ空気中ニモ存在スル。又発生源酸素ヲ作ル様ニ化学變化ノ際ハ必ず微量ヲオゾンガ出来ル。



[製法]

乾燥シタ酸素若クハ空気中ニ無声放電ヲ行ハシメルト得ラレル。

シーメンスノ装置

二重ガラス管ヲ稀硫酸(濃硫酸ヲ4~5倍ニ稀釈スル)ヲ入レタ円筒内ニ納メ、二重管ノ内管ニモ硫酸ヲ入レ内外両管ノ間ニ乾燥シタ酸素ヲ送リナガラ、内管及外筒ノ硫酸中ニ浸シタ銅電極ヲ適當ニ高压発電機ニ連ネテ無声

放電ヲ行ハシメルト酸素ノ一部ハオゾン化セラレテ出テ来ル。コノ方法デハ数%ノオゾンヲ生ズルニ過ギナイ。

[性質]

融点 -251.5°

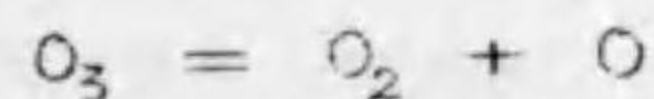
沸点 -119°

酸素ト同素体デアツテ



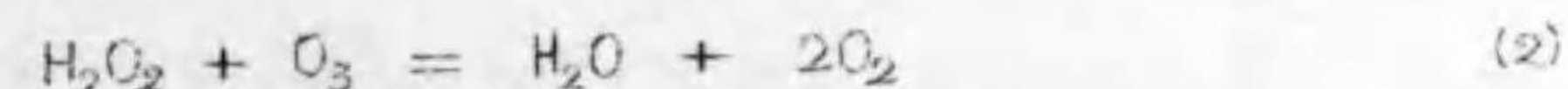
一種ノ極メテ鋭敏ナ臭氣ガアルノデ空气中三十万分之一ノ様ニ微量ノ場合デモ識別デキル。ソノ蒸氣密度ハ酸素ノ1.5倍ニ相当スルカラO₃ナル分子式ヲ表ハサレル。之ヲ液状空

氣ヲ冷却スルト深青色ノ液体トナル。化学的ニハ強イ酸化剤デ、分子状酸素ヲ酸化デキナイ物質モオゾンデハ容易ニ酸化セラレル。

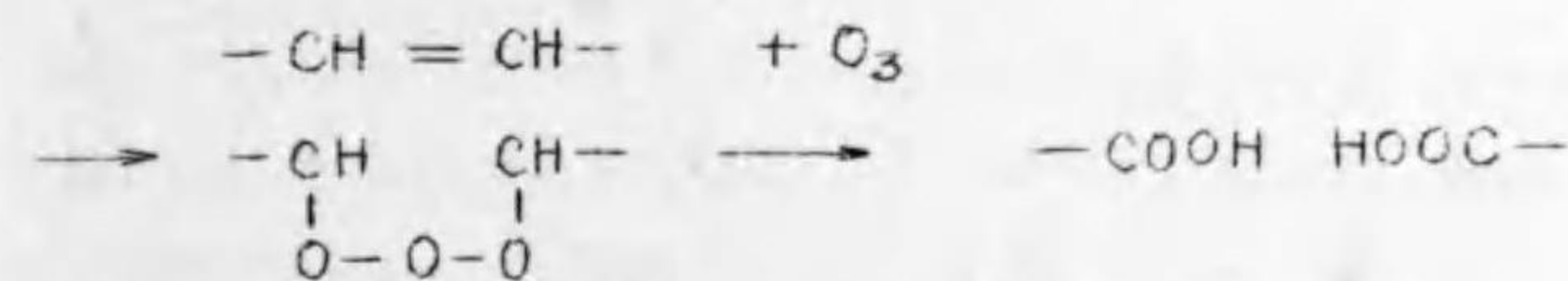


(1) KJノ溶液カラ沃素ヲ遊離セシメ、金属銀ヲ酸化銀トシ種々ノ色素ヲ分解脱色セシメル。

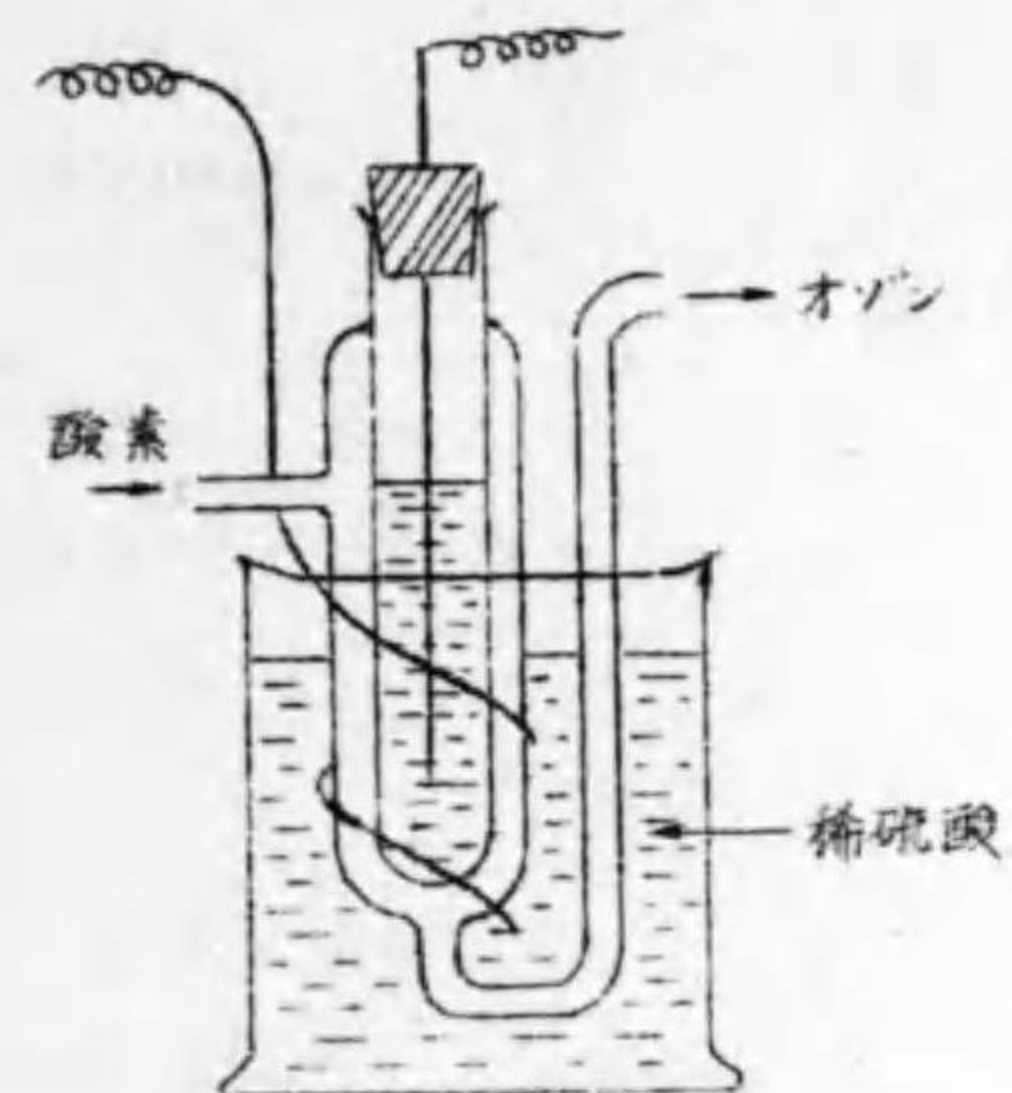
(2) 過氧化物或ハ高位ノ酸化物ニ逢ハバ分子状酸素ヲ遊離セシメテ前者ヲ還元スル。



(3) 又不飽和ノ有機化合物ニ附加シテ所謂オゾニドヲ生ジ、之ハ水ト煮沸スルコトニヨリ分解シテカルボン酸トナル。



コノ方法デ長イ不飽和鎖状化合物ノ二重結合ノ位置ヲ知ルコトガ出来ル。



〔應用〕

有機合成、水ノ消毒、漂白、酸化物製造等

3. 硫黄 S. Schwefel, Sulphur, Sulfur

〔存在〕

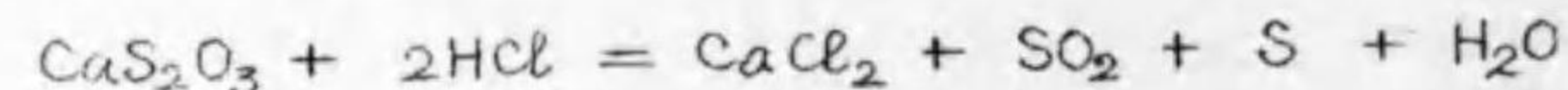
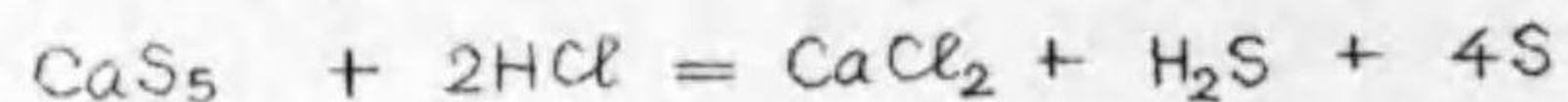
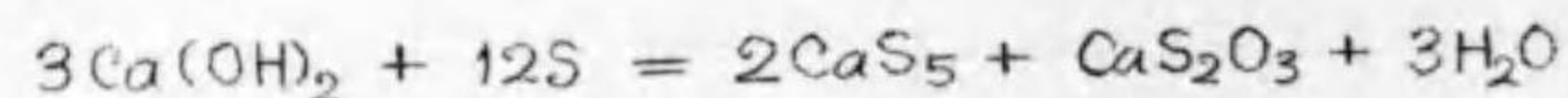
単体トシテ火山地方ニ存在シ。硫化物トシテ地殻中ニ種々ノ金屬 (Cu, Fe, Zn, Pb 等) ノ有用ナ鉱物ノ鉱床ヲ有シ。ソノ他硫酸塩トシテ地殻中或ハ海水中ニ存在スル。

〔製法〕

単体トシテ遊離狀ニ産出セル硫黄ハ土砂等ヲ夾雜スルカラ一度熔融シテ之ヲ分テ。之ヲ粗製硫黄ト云フ。次ニ粗製硫黄ヲ蒸溜法ニヨツテ精製シタモノヲ硫黄華 (又ハ昇華硫黄) ト云フ。

硫黄華ヲ稀アンモニア水ヲ洗滌シテ H_2SO_4 , As_2O_3 等ノ不純物ヲ取除イタ硫黄ヲ精製硫黄ト云フ。

精製硫黄ヲ $Ca(OH)_2$ ニ溶解シ。次ニ稀塩酸ヲ沈澱セシメタル硫黄ヲ沈降硫黄ト云フ。



〔物理的性質〕

数種ノ同素体がアルガ (表参照) 普通ノ温度ニ安定ナモノハ α -硫黄 (斜方晶系) デアル。水ニハ殆ンド溶ケナイデ CS_2 ニハヨク溶解スル。之ハ 95.4° 以上デハ β 硫黄 (單斜晶系) ニ変ズル。即チ、 α 硫黄ヲ磁性相筒中ニテ加熱熔融シ徐々ニ放冷シテ表面ニ薄皮ガ出来タトキソレヲ破ツテ内部ノ液ヲ沈出セシムレバ、内面ニ濃褐色斜晶ノコノ形態ガ出来テ居ルノガ判ル。之ハ長ク放置スレバ粉末狀ニナツテ α -硫黄ニ変化シテシマフ。

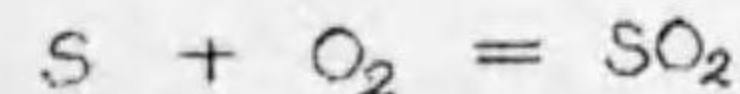
普通ノ硫黄ヲ急ニ加熱スレバ、 112.8° (α -S ノ熔融点) デ熔融スル。併シ徐々ニ加熱スレバ途中デ單斜晶系ニ変ルカラ 118.95° デ熔融スル。更ニ加熱スレバ、先ヅ黄褐色ノ流動性液体トナリ尙加熱ヲツマケレバ色ハ次第ニ暗褐色トナリ。同時ニ甚ダ粘稠トナリ一時全ク流動性ヲ失フ (180°) 之ヲ更ニ加熱ヲツマケルト色ハソノ終デ再ビ流動性ヲ回復シ遂ニ 444.5° デ沸騰シテ硫黄ノ蒸氣トナル。熔融点ヨリ余リ高クナイ温度ニアル極黄色ノ熔融硫黄ヲ急冷シタモノハ大部分 CS_2 ニ溶解スルガ 250° 以上ノ暗褐色ノ熔融硫黄ヲ水中ニ流シ込ンデ急冷セシメルトゴムノ如キ弾力アル塊トナル。

之ヲゴム狀硫黄ト呼ビ。ソノ大部分ハ CS_2 ニ溶解シナイ。即チ熔融硫黄ハ2態ノ混合物デアル事ガ判ル。硫黄ハ之ヲ溶媒ニトカフテ分子量ヲ測定スルト (氷点降下法、後述) S_8 ガ得ラレ。又沸点近クノ硫黄ノ蒸氣密度カヲ測定スルト次々 S_8 ヲ示シ、 1000° デ S_2 、 2000° デ S トナル。

含硫化合物ノ分解ニヨツテ屢々膠質狀ノ硫黄ガ得ラレルガ一般ニ不安定デアル。又無晶形硫黄モアル。

〔化学的性質〕

硫黄ハ青イ燐ヲアゲテ燃焼シ刺戟臭ノアル無水亜硫酸ニ変化スル。



ソノ他非金屬、金屬 (金、白金ヲ除ク) ト直接化合シテ、 Ag_2S , CuS , FeS 等ノ如キ硫化物 *Sulfid, sulphide* ヲ作ル。併シ弗素ヲ除イテソノ結合ハ大抵相当ノ高温度ニ加熱スルコトヲ要スル。

ソノ原子價ハ、弗化物及ビ酸化物ノ場合ニハ6價ヲ示シ、ソノ他多クノ場合ニハ4價及2價ヲ示ス。

4. セレン及テルル (Se, Selen, selenium, Te, Tellur, tellurium)

〔存在〕

天然硫黄、若クハ硫化鉱物中ニ含有セラレド、北海道産ノ硫黄ニハ殊ニセレンヲ含ムモノカ知ラレテ居ル。

又セレンハ貴鉄鉱、黄銅鉱等ニモ微量含マレテ居ル。

〔製法〕

工業的ニハ多ク鉛室法ノ硫酸製造ニ於ケル所謂鉛室沈積物、或ハ硫化鉄焙焼炉ノ煙道沈積物中カラ得ラレル。即チ之等ノ沈積物ヲ水ニテ処理シテ其ノ水溶性抽出物ヲ亜硫酸ニ還元スルト單体トシテ得ラレル。

〔セレンノ電氣的性質〕

セレンニハ結晶性ノ金屬狀(灰色)ト無定形(赤色)トノニツノ同素体がアルガ金屬狀セレンハ電導性ヲ有シ、暗黒ニ於テハ抵抗カ頗ル大キイガ、之ニ光線ヲ当ラレト急激ニ抵抗ヲ減シ良導體トナリ、光線ノ強度ト電氣導度トノ間ニハ一定ノ關係ガアルカラ、此ノ性質ヲ利用シテ光度計等ヲ作ル。

〔應用〕

窓ガラスノ製造ニ当リ鉄ノ存在ニヨル青色ヲ消スタメニ、ソノ少量ヲ加ハ或ハ稍ヤ多量ヲ加ヘテ赤色ガラスヲ作ル。又上記ノ光線ト電流トノ相関作用ノ利用、或ハ有機化学デ脱水素反応ニ用ヒラレル。

第八章 酸素族元素ノ化合物

§.1. 水素化合物

1. 参考. 水素化合物ノ表

名称	分子式	常溫ノ状態	比重(液)	融点	沸点	臨界溫度	臨界圧	溶解度(水中)	生成熱(kcal)
水	H ₂ O	液(無臭)	1.000(4°)	0°	100°	365°	200(數圧)	—	57.9(蒸氣)

ツマキ

過酸化水素	H ₂ O ₂	液(稍、刺戟臭)	1.46(0°)	-0.89	116°(推定値)	—	—	極易	46.8(液)
硫化水素	H ₂ S	瓦斯(惡臭)	0.96(沸点)	-83°	-60.2°	100°	89	4.37(0°)	19.6(瓦斯)
二硫化水素	H ₂ S ₂	液(〃)	—	—	—	—	—	不溶	—
三硫化水素	H ₂ S ₃	液(〃)	—	—	—	—	—	不溶	—
セレン化水素	H ₂ Se	瓦斯(〃)	2.12(沸点)	-68°	-41°	138°	91	3.77(4°)	-18.9(瓦斯)
テルル化水素	H ₂ Te	瓦斯(〃)	2.57(沸点)	-50°	0°	—	—	易溶	-34.9(瓦斯)

2. 水.

〔存在〕

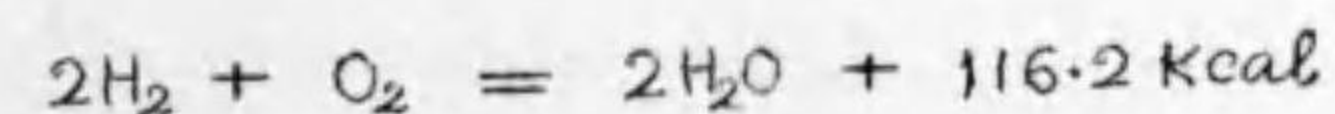
海水、陸地、高地ノ氷、鉱物中ノ結晶水、生物体中ノ常成分トシテ又大氣中ニハ水蒸氣トシテ存在スル。

〔生成〕

成分元素間ノ直接結合、含水素化合物ニ対スル酸素ノ作用、含酸素化合物ニ対スル水素ノ作用等ニヨツテ生ズル。

2容ノ水素ト1容ノ酸素トノ混合物ハ所謂爆鳴混合氣體デ之ヲ約550°ニ熱スルト爆発的ニ化合シテ水ヲ生ズル。

但シ此際、混合氣體ガ全ク乾燥シテ居ルト約1000°ニ至ルモ爆発ヲ起サナイ。



本反応ハ急熱反応デ水ハ極メテ安定ナ物質デ、約2000°ニ於テモソノ3%ガ解離スルニ過ギナイ。

〔性質〕

ヨク無機塩類ト結合シテ所謂結晶水トナリ、又之ニ溶解シタ物質ト作用シテ、所謂加水分解ナル反応ヲ起ス。例ヘバ





[蒸溜水]

銀又ハ錫ノ蒸溜器ヲ用フレバ理想的デアルガ、
通常ハ内面ヲ錫メッキセルモノヲ用フ。

[重水] (前述)

2. 過酸化水素 H₂O₂

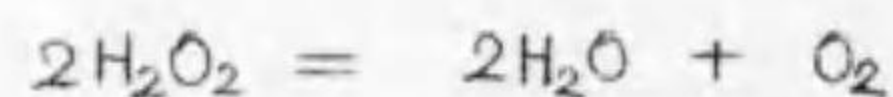
Wasserstoffsuperoxyd
hydrogen peroxide

[製法]

最も普通ニ過酸化金属ヲ酸デ分解シテ得ラレル。



BaSO₄ ヲ分別スレバ水溶液ガ得ラレル。尚ホ過酸化ソーダニ水ヲ作用セシメテ得ラレルガ、生ズルアルカリノタメニ過酸化水素ハ直ニ分解セラレル。工業的ニハ過酸化ソーダニ稀硫酸ヲ作用セシメル。



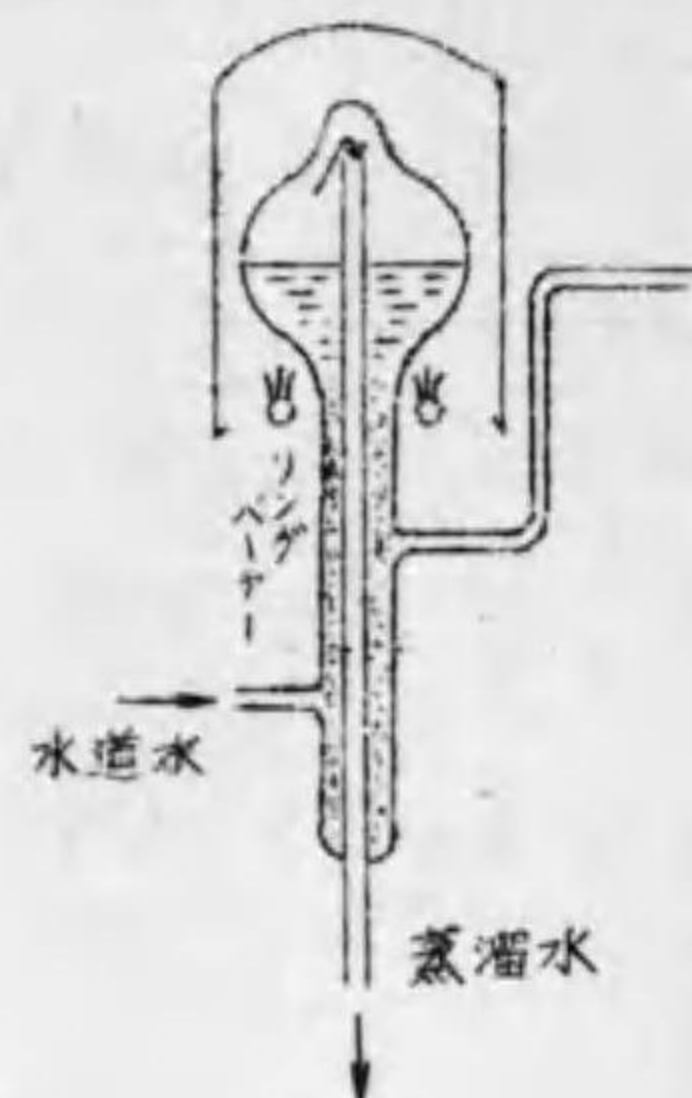
上記ノ工業的方法デハ稀薄ナ水溶液トシテノミ得ラレルガ、之ヲ濃縮スルニハ低圧ノ下ニナレバ低温デ蒸溜シ、約15-20% マデ濃厚ニシタモノヲエーテルデ振盪シ、コノエーテル溶液ヲ再ビ低圧ノ下ニ蒸溜シ、最後ニ冷却シテ分別結晶ヲ行ハシメル。

又工業的ニ硫酸アンモンヲ電解シテ生ズル過硫酸アンモンヲ分解シテ作ラレ、30%ノ製法ガ得ラレル。

[性質]

100%ノ過酸化水素ハ稍マ粘稠ナ硝酸ニ類スル臭氣ノアル液体デ極メテ分解シ易ク、急激ナ振盪、有機物トノ接触等デ爆発スル、ソレデ稀薄ナ水溶

装置



液(3%高方)ガ市販サレテキル。之ニハ安定剤トシテ微量ノ硫酸、磷酸等ヲ加ハル、又特殊ナ有機化合物(アセトアニリド、尿素)ニモ分解ヲ抑制スルカガアル。尚アルカリ性溶液並ニ重金属コロイド及ソノ塩ハ触媒トシテ働イテソノ分解ヲ促進スル。

前者ノ安定剤トナルモノヲ頭ノ触媒、後者ノ促進スル触媒ヲ正ノ触媒ト云フ。

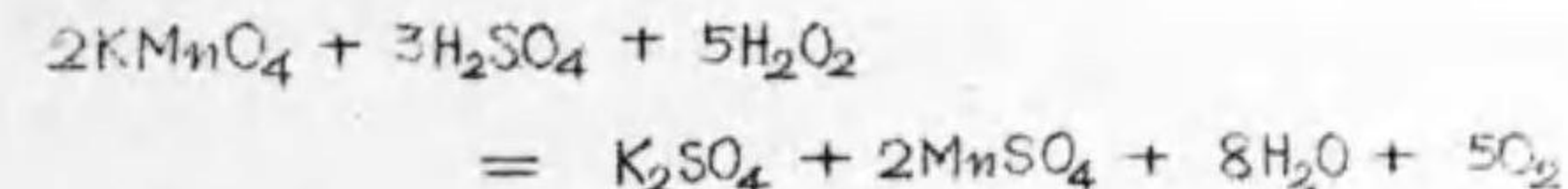
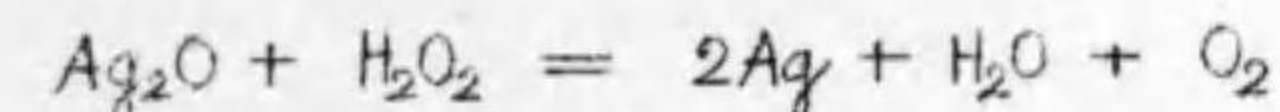
酸化作用

過酸化水素ノ水溶液ハ活性酸素ヲ放ッテ分解シ易イカラ、ソノ稀薄ナモノ(3%)ハ便利ナ酸化剤消毒剤トシテ用ヒラレル。



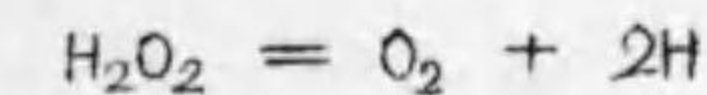
還元作用

過酸化水素ハ他ノ過氧化物或ハ酸素ヲ放チ易イ化合物ニ逢フト還元的ニ作用シテ分子状酸素ヲ遊離セシメル。

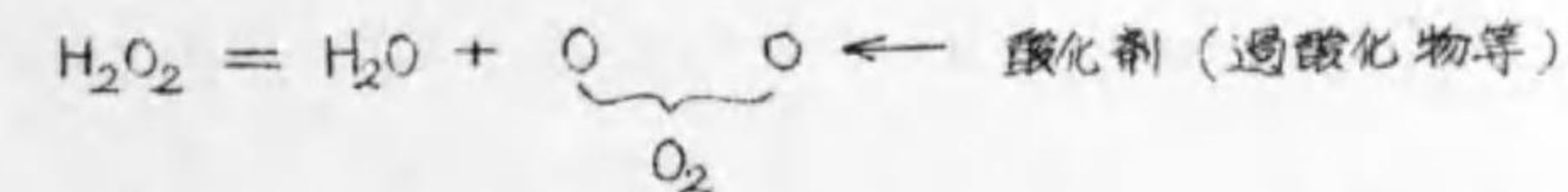


最後ノモノハ容量分析ニ利用セラレル

(註) コノ還元作用ハ H₂O₂ ガ次ノ如ク分解スルト考ヘラレルト云フ。



併シ本文ノ説明ハ次ノ如キ式ニヨル。



3. 硫化水素 H₂S *Schwefelwasserstoff, hydrogensulphide*

[存在]

天然ニハ火山ガズ温泉地方ノ天然ガス等ノ中ニ含有セラレ、又腐敗ノ行

ハレテ居ル場所ノ空氣中ニモ存在スル。

[製法]

人工的ニハ硫黄ト水素トノ直接結合ハ比較的困難ナルヲメ (軽石ノ如キ粗鬆物質ノ接触作用ヲ必要トスル)ニ行ハレナイ。

最も普通ニハ、金屬硫化物ト酸トノ間ノ作用ヲ作ル、但シ此ノ際揮発性ノ酸ハ生ジテ硫化水素ト混ジ易イカラ避ケナケレバナラナイ。

即チ實驗室デハ、キツプ装置ヲ用ヒ硫化鉄ニ稀硫酸ヲ注イデ之ヲ得ル。



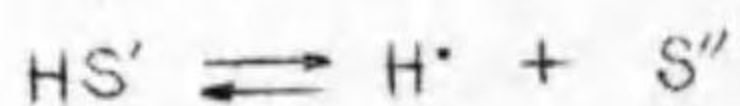
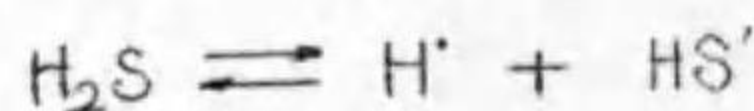
(最初仲々反応シナイカラ硫酸銅ノ小片ヲニ三入レテオクトヨイ)

工業用硫酸ノ如キ不純ノ酸ヲ薄メテ使ハバ発生シ易イ。



[性質]

無色有毒ノ氣體、惡臭ガアル。之ヲ多量ニ吸ハバ死ニ至ルト云フ。水ニヨク溶解シソノ水溶液ハ弱イ酸性ヲ示ス。



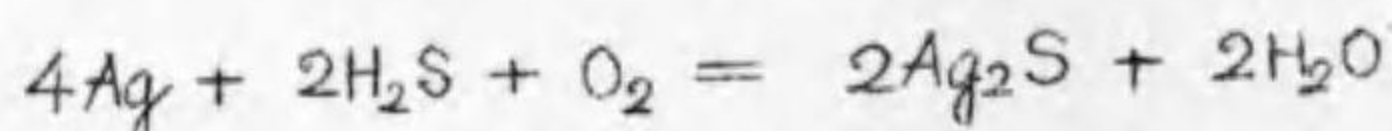
比較的分解シ易イタメ容易ニ酸化セラレルカラ硫化水素水ヲ空氣中ニ放置スレバ酸素ニ酸化セラレテ硫黄ヲ遊離スル



従ッテ還元作用ガアル。



硫化水素ハ空中ノ酸素ト共同作用ニヨリ諸種ノ金屬ト硫化物ヲ作ル



銀ノ表面ガ黒ニナルノハ硫化銀ガ出来ルカラデアル。

金屬塩溶液ニ H_2S ヲ通スレバ夫々特有ノ色ヲ持ツタ難溶性ノ硫化物ヲ沈澱スル、此ノ性質ハ分析ニテ利用セラレル。

4. 過硫化水素 H_2S_2 H_2S_3

過硫化物又ハ多硫化物

過酸化水素ニ相当スル化合物デアツテ、アルカリ金屬又ハアルカリ土金屬ノ水酸化物又ハ硫化物ノ溶液ニ硫黄ヲ加ヘテ加熱シテ溶解セシムレバ、ソレ等金屬ノ多硫化物ガ作レル、但シカクシテ得ラレル多硫化物ハ一定ノ組成ヲ持タナイ。

黄色硫化アンモンノ式ハ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ 等ノ混合物デアル。

之等多硫化物ノ溶液ニ酸ヲ加ヘレバ不安定ナ黄色ノ油狀液トシテ多硫化水素ガ得ラレル。

5. セレン化水素, テルル化水素

[製法]

セレン化水素ハセレン化金屬ニ酸ヲ作用セシメテ作ル、テルル化水素ト共ニ吸熱反応物質デアルカラ H_2S ニ比スルト遙カニ不安定ニ容易ニ酸化セラレテ、セレン或ハテルルヲ遊離スル。

ソレ等ノ水溶液ハ何レモ酸性ニ反応シテ、 H_2Se ハ H_2S ヨリマ、酸性強ク H_2Te ハ更ニ強イ。

何レモ金屬塩ノ水溶液カラ金屬ノセレン化物、テルル化物ヲ沈澱セシメル。

§.2. 酸素化合物

1. 参考 硫黄、セレン、テルルノ酸化合物表

	分子式	常態	比重	融点	沸点	臨界温度	臨界圧	溶解度 (水/水中)	生成熱 (Kcal)
三酸化硫黄	S_2O_3	結晶(緑)	—	分解	—	—	—	分解	—
二酸化硫黄 (亜硫酸瓦斯)	SO_2	瓦斯(無色)	1.46 (-10°液)	-72.7°	-10°	1573°	78.3	79.8(0°)	70.0 (瓦斯)
三酸化硫黄 (無水硫酸)	SO_3	α結晶(無色) β結晶(白)	1.9	{ 16.8° —	{ 44.8° 150°(昇華)	216°	83.8	易	103.5

ソツキ

	分子式	常温状態	比重	融点	沸点	臨界 温度	臨界 圧	溶解度 (水/空中)	生成熱 (Kcal)
過酸化硫黄	S ₂ O ₇	液(無色)	—	0°	—	—	—	易	-13.8
二酸化セレン	SeO ₂	結晶(〃)	3.95(15°)	350°(E)	315°(昇華)	—	—	易	57.3
二酸化テルル	TeO ₂	結晶(〃)	5.8(15°)	赤熱	昇華	—	—	1/150000	87
三酸化テルル	TeO ₃	結晶(橙黄)	5.07(15°)	暗赤熱	分解	—	—	不溶	—

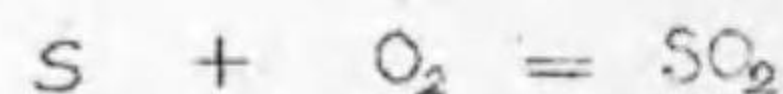
2. 亜硫酸ガス(無水亜硫酸) SO₂

Schwefeldioxyd (Schwefelsäureanhydrid)

[存在]

火山ガス中ニ含まレル。

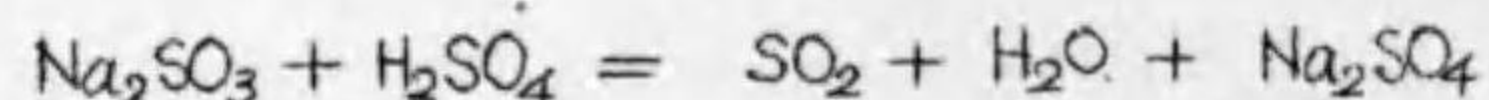
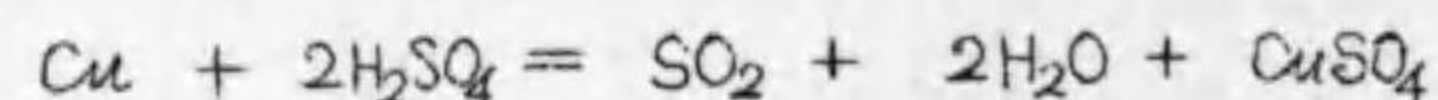
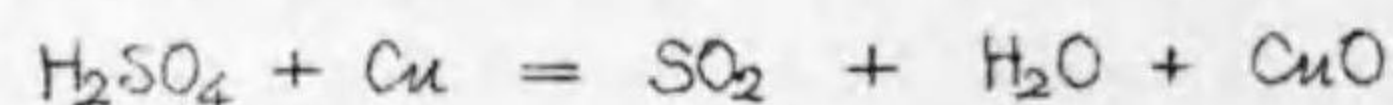
[製法]

1) 硫黄又ハ硫化鉄物ヲ空氣中ニ燃焼スレバ得ラレル。此ノ場合一旦水ニ飽和セシメ、コノ溶液ヲ加熱スレバ、可ナリ純粋ナSO₂ガ得ラレル。

工業的ニハ硫化物トシテ黄鉄鉱ヲ使フ。

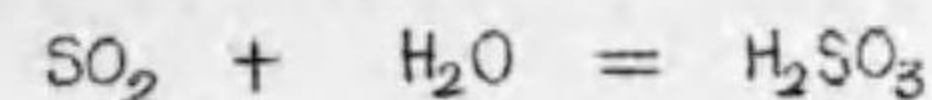


2) 実験室デハ濃硫酸ヲCu又ハCデ還元スルカ、又ハ亜硫酸塩ニ酸ヲ注加シテ分解スル。

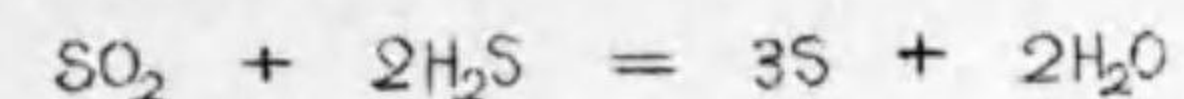
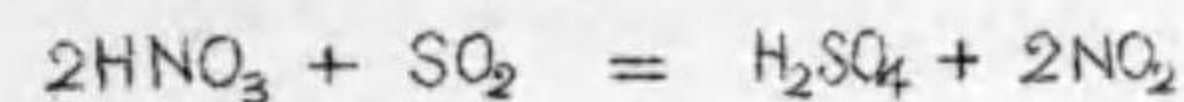
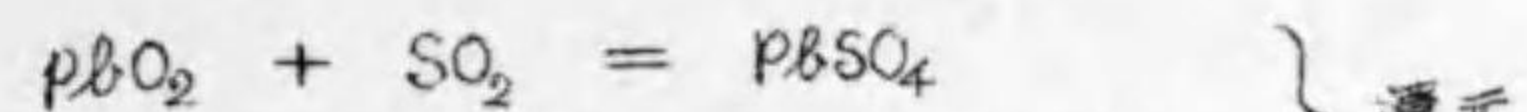
何レノ場合ニセヨ。蒸出セルガスヲU字管等ニ導キコノ部ヲ水ト盛テ冷セバ、SO₂ハ容易ニコノ液化するカラ。ソノ純製ハ容易デアル。

[性質]

刺激臭アル無色ノガスデ、極メテ安定デアル。加圧スレバ常温ニテモ液化スル。水ニヨク溶解シテ亜硫酸ヲ生ジ、カナリ強イ酸性ヲ示ス。(無水亜硫酸ノ名ハ之ニヨル)



一方硫黄トシテハ、中等ノ酸化程度ニアルカラ還元的ニモ、酸化的ニモ作用スル。例ヘバ、



還元

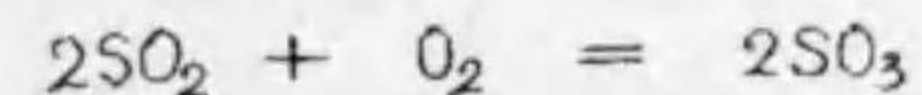
酸化

析シ一般ニハ還元剤トシテノカガ強イカラ、還元剤、漂白剤トシテノ用途が多い。

尚液状ニ酸化硫黄ハ中性ノ液体デ良好ト溶解トナリ得ル。

3. 無水硫酸(三酸化硫黄)

[製法]

SO₂ト酸素又ハ空氣トノ混合氣體ヲ触媒(Pt又 V₂O₅等)ノ存在ノ下ニ450°ニ熱スレバ得ラレル。之ハ工業的ニ所謂接触法(Contact method)ト稱シテ大規模ニ行ハレル。此ノ際触媒ノ壽命ヲ保タンメル爲ニ硫化鉄物ヲ焙焼シテ得ラレルSO₂ト空氣トノ混合物ヲ過洗滌シテ混在スル不純物、殊ニ砒素ヲ除クヲ必要トスル。

併シ実験室デ簡單ニ之ヲ製スルニハ濃硫酸ヲ五酸化磷ト共ニ蒸溜スル。



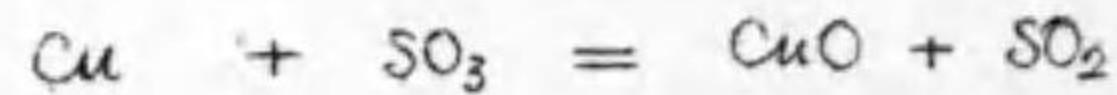
[性質]

常温デ液状ヲナスモノト(α-SO₃ト云フ。融点+16.8 沸点44.6 比重1.92) 糊状ノ美シイ結晶状ノモノ(β-SO₃ 比重1.97)トニツノ形態ガ

アル。前者ハSO₃、後者ハS₂O₆デアルト云ハレル。

SO₃ハ極メチ吸濕性デ、空气中デハ激シク巻煙スルガ全ク乾燥シタモノハ高蝕性ハヒドクナイ。

此ノ 毒ハ強イ酸化剤デアツテ多クノ金属ハSO₃ニ逢ツテ酸化物トアツテSO₂ヲ生ジ、ハロゲン化水素ノ如キハ、ハロゲンヲ遊離スル。



水ト激シク働イテ硫酸ヲ作ル。



(註) 同一物質デアリテラ比重、結晶形等ノ物理的性質ヲ異ニスル幾ソカノ形態ヲトル場合ガアル。之等ハ適當ナ方法ニヨレバ相互ニ完全ニ変リ得ルモノデアツテ、カ、此現象ヲ多形 Polymorphic polymorphism ト云フ。前述ノ硫酸モ之ニ属スル。

§3. 硫酸ノ含酸素酸

1. 参考 種類ニ富ンテ居ルガ参考ノタメニ次表ヲカ、ケル。

名称	分子式	構造式	常温ノ状態	生成熱 (Kcal)	解離度 (ν=振動数, γ=解離度)	生成法
ヒドロ亜硫酸 (次亜硫酸) Hydrosulphurous acid	H ₂ S ₂ O ₄	HO-S-O-S ^H ₂ O 或ハ HO-S-O-S ^{OH} ₂ O	水溶液トシテニミ存在	105.0 (溶)	ν G 8 42.2 32 55.5 128 70.5 } 25°	Znヲ亜硫酸溶液中ニ溶カシメ、酸性亜硫酸塩溶液ノ電解還元
亜硫酸 Sulphurous acid	H ₂ SO ₃	O=S ^{OH} ₂ 或ハ O=S ^H ₂ OH	水溶液トシテニミ存在	145.1 (溶)	2 10.4 10 20.0 40 28.8 } 25°	SO ₂ ヲ水ニ溶カス
硫酸 Sulphuric acid	H ₂ SO ₄	O=S ^{OH} ₂ 或ハ O=S ^{OH} ₂	液体 (融点=10.4°)	192.9 (液) 210.8 (溶)	2 51.9 10 57.0 20 64.3 100 78.3 200 83.8 500 89.3 } 25°	SO ₃ トH ₂ Oヲ同分子比ニ作用セシメル。

焦性硫酸 Pyrosulphuric acid	H ₂ S ₂ O ₇	O=S ^O ₂ -O-S ^O ₂	結晶 (融点=36°)	-	-	2SO ₃ +H ₂ O=H ₂ S ₂ O ₇ 燐煙硫酸ノ主成分
加酸素 (-過硫酸) Caro's acid (monopersulphuric acid)	H ₂ SO ₅	O=S ^{O-OH} ₂	溶液モハ有機誘導体トシテ存在	-	-	H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ = H ₂ SO ₅ +H ₂ O 或ハ SO ₃ +H ₂ O ₂ = H ₂ SO ₅
過硫酸 (二過硫酸) Persulphuric acid (super-sulphuric acid)	H ₂ S ₂ O ₈	O=S ^{O-O-O} ₂	結晶 融点=65°	316.4 (溶)	-	S ₂ O ₇ +H ₂ O= H ₂ S ₂ O ₈ 或ハ比重1.4以上ノ硫酸ノ電解酸化
チオ硫酸 Thio-sulphuric acid	H ₂ S ₂ O ₃	O=S ^{SH} ₂	塩類ノニミ存在	137.8 (溶)	-	苛性曹達溶液ト粉状硫黄トヲ煮ル。 6NaOH+4S= Na ₂ S ₂ O ₃ +2Na ₂ S +3H ₂ O
ニチオン酸 Dithionic acid	H ₂ S ₂ O ₆	O=S ^{-OH} ₂	溶液トシテニミ存在	211.1 (溶)	-	2O ₂ K ^{Na} _{ONa} +I ₂ =O ₂ S ^{ONa} ₂ -SO ₂ +2NaI (スプリング反応) 或ハ MnO ₂ +2SO ₂ =MnS ₂ O ₆
三チオン酸 Trithionic acid	H ₂ S ₃ O ₆	O=S ^{-OH} ₂	溶液トシテニミ存在	201.8 (溶)	-	2K ₂ S ₂ O ₃ +3SO ₂ = 2K ₂ S ₃ O ₆ +S
四チオン酸 Tetrathionic acid	H ₂ S ₄ O ₆	O=S ^{-OH} ₂	溶液トシテニミ存在	192.4 (溶)	-	2Na ₂ S ₂ O ₃ +I ₂ = Na ₂ S ₄ O ₆ +2NaI (スプリング反応)
五チオン酸 Pentathionic acid	H ₂ S ₅ O ₆	O=S ^{-OH} ₂	溶液トシテニミ存在	183.1 (溶)	-	Na ₂ S ₄ O ₆ +S=Na ₂ S ₅ O ₆ 或ハ 2BaS ₂ O ₃ +S ₂ O ₂ = BaS ₅ O ₆ +BaCl ₂ +S

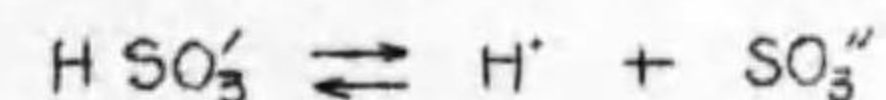
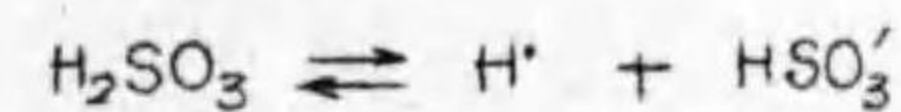
2. 亜硫酸 H₂SO₃ Schweflige Säure, Sulphurous acid

[製法]

亜硫酸ガスヲ水ニ溶解スレバ出来ル。

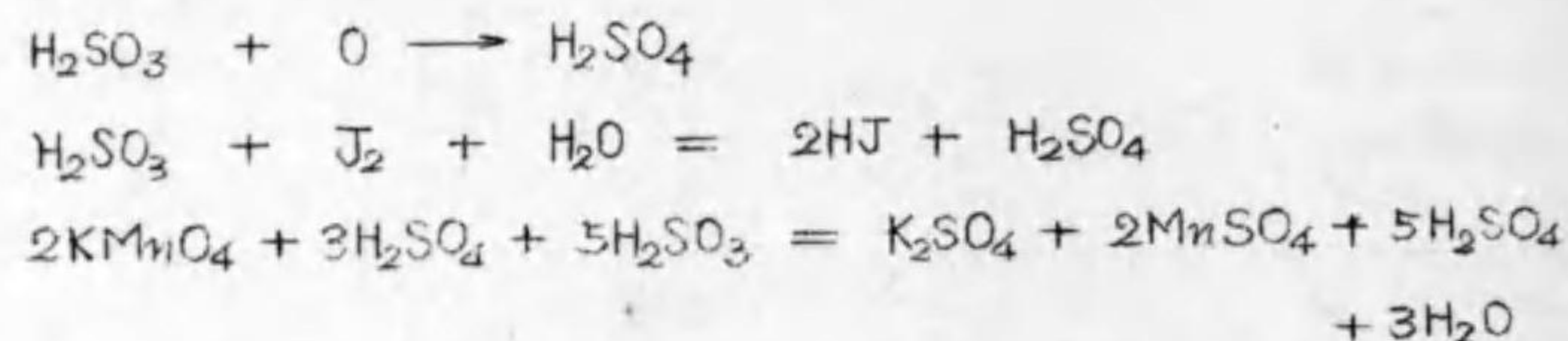
水溶液トシテニミ知ラレテキル中位ノ強サヲ有スルニ塩基性酸デアル。遊離セシメントスレバ水ト亜硫酸ガス分解スル。併シソノ極ハ遊離ノ状態

ヲ得ラレル (Na₂SO₃, NaHSO₃)

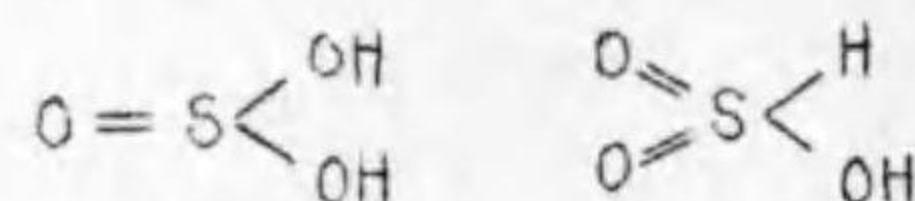


NaHSO₃、水溶液ハ弱酸性ヲ有ス (Na₂CO₃, NaHCO₃ ハ炭酸ガ弱酸ノタメアルカリ性ヲ呈スル) 但シ Na₂SO₃ ハ微アルカリ性ナル、アルカリ塩ハ中性塩、酸性塩共ニ水ニヨクトケ、2價金屬ニ於テハ酸性塩ハ水ニトケルガ、中性塩ハ溶ケ難ク、重金屬ノ塩類ハ何レモ水ニ殆ンド不溶ナル。

亜硫酸ノ水溶液ハ空气中デ比較的容易ニ酸化セラレルカラ、ソノ塩ト共ニ還元劑トシテ使用セラル。



重硫酸ノ分子ノ構造トシテハ、対称的ト比対称的ノ2種ガ考ヘラレ、



3. 硫酸 H₂SO₄ Schwefelsäure, Sulphuric acid

[製法]

古クハ硫酸第二鉄ノ乾溜ニヨリ得ラレタガ、ヤガテ鉛室法ガ行ハレ、現在デハ接触法ガ起リ鉛室法ト並ビ行ハレル。

1. 接触法

前述ノ SO₃ ヲ水ト作用セシメテ作ル、コノ際熱水硫酸ヲ直接水ニ通ズルト、水ト充分化合シナイデ揮散スルカラ一度濃硫酸ニ吸収サセ、後デ水デ適當ニウスメル。若シ水デ稀釈シナケレバ多量ニ SO₃ ヲ含有スル硫酸ガ出ル、之ハ SO₃ ノ蒸氣ヲ出シテ発煙スルカラ発煙硫酸 *Rauchende Schwefelsäure fuming sulphuric acid* ト称ス。

此ノ方法ニヨレバ製品ガ純粋デアリ又容易ニ濃硫酸ガ作レル。

2. 鉛室法

鉛デ作ッタ大キナ室内デ窒素ノ酸化物ノ接触作用ニヨツテ水蒸氣ノ存在

ノ下ニ SO₂ ヲ酸化シテ硫酸ヲ作ル方法デアル、古クカラ使用セラレテ居ル方法デアルガ、及テノ機構ハ複雑デアルカラ無機藥品製造業ヘユヅリコ、デハ省略スル、此ノ方法デ得ラレル硫酸ハ接触法ニヨルモノヨリ不純デアル、又コノ方法デハ、65-70%ノ硫酸ガ出ルソデ濃硫酸ニスルニハ之ヲ濃縮シナケレバナラヌ。

[性質]

比重 1.85 融点 +10.49 沸点 338° (但シ解離ス)

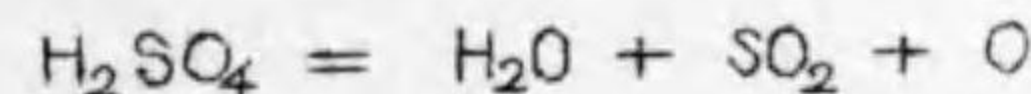
稍マ粘糊ナ液体デ無色無臭、重イ油状ノ液デアル、10°以上デハ大方晶系ノ結晶トナル、市販ノ濃硫酸ハ比重約 1.84 約 98%ノ純硫酸ヲ含ム、町方硫酸ハ 10%デアル。

硫酸ハ水ト激シク化合シテ H₂SO₄·H₂O, H₂SO₄·2H₂O 等ノ水化物ガ出ル、稀硫酸ヲ蒸溜スルト最初水ヲ出シ、98.3% H₂SO₄ ニナツテ溜介モ残液モゴノ濃度ニナル、此ノ時ノ温度ガ一氣圧デ 338°デアル、即チ蒸溜法ニテハ 100% H₂SO₄ ハ作レナイカラ之ヲ得ルニハ SO₃ ト H₂O ヲ1分子ツツノ割合デ化合セシメル外ハナイ。

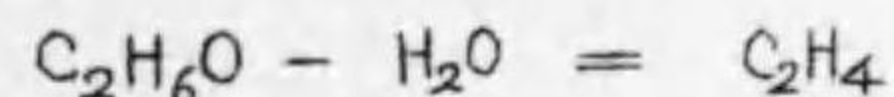
100% 近イ濃厚ナ硫酸ハ屢々種々ノ無機有機物ヲソノ炭酸解シ却ツテ大ナル腐蝕性ヲ示サナイガ水ガ少し加ハレバ多クノ有機物ハ酸化分解セラレル。

硫酸ハ酸ヲ悉シテ水ト化合スルカラ両者ノ混合ハ多量ノ水中ハ酸ヲ徐マニ加ヘルマウ氣ヲツケネバナラナイ。

硫酸ノ化学的性質ハ濃度ニヨツテ着シク異ナリ、稀薄ナモノハ極メテ安定酸性デアルガ、濃厚ナモノハ熱時分解シテ酸素ヲ出スカラ強イ酸化劑デアル。



即チ、水素、燐、硫黄、炭素、金屬 等デ還元セラレル (SO₂ ノ製法) 有機化合物ニ対シテハ或ハ脱水的ニ或ハ酸化ニ働ク。



又吸濕劑トシテ用ヒラル。

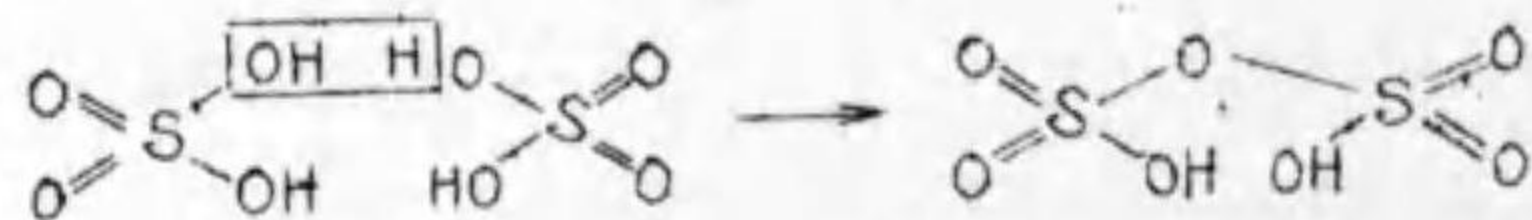
硫酸ノ比重表

d_4^{15}	H ₂ SO ₄ %	d_4^{15}	H ₂ SO ₄ %
1.050	7.37	1.650	72.96
1.100	14.35	1.750	81.56
1.150	20.91	1.830	92.10
1.250	33.43	1.840	95.60
1.350	44.82	1.8405	98.52 及 95.95
1.450	55.03	1.8415	97.35
1.550	64.26	1.839	100.00

4. 焦性硫酸 H₂S₂O₇ *Pyroschwefelsäure*
pyrosulphuric acid

融点 +35°

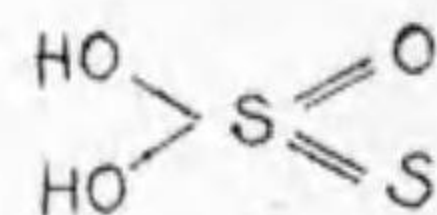
発煙硫酸中ノ主成分デアリ。2分子ノ硫酸カラ1分子ノ水ガ取レタ様ナ構造ヲ持ツテ居ル。



(註) 一般ニニ分子ノ酸カラ水一分子取レタ形ノ酸ニ対シテハ、焦性ト名ツケル。

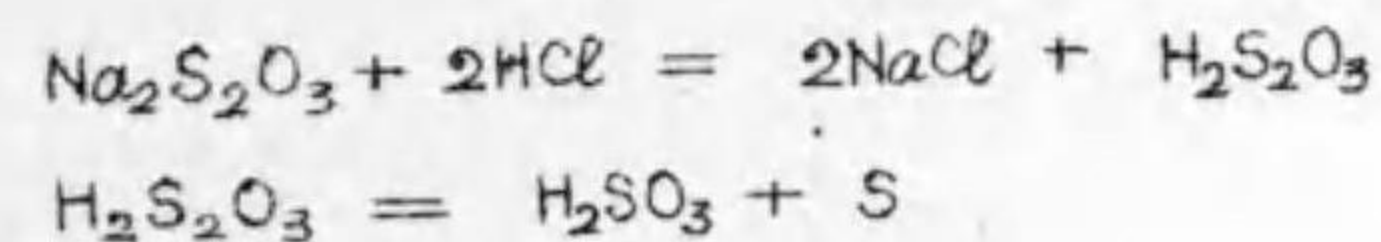
例、焦性磷酸、焦性硫酸

5. チオ硫酸 H₂S₂O₃ *Thioschwefelsäure*
thiosulphuric acid



硫酸ノ酸素一ツヲ硫黄ニテ置換セルガ如キ構造ノ酸デアリカラ *Thio* (硫黄ノ意) 硫酸ト呼バレル。

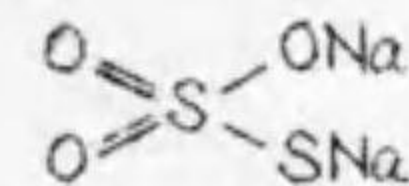
チオ硫酸塩ニ酸ヲ働カセバ、チオ硫酸ヲ遊離スルガ直チニ硫黄ト亜硫酸ニ分解スル。



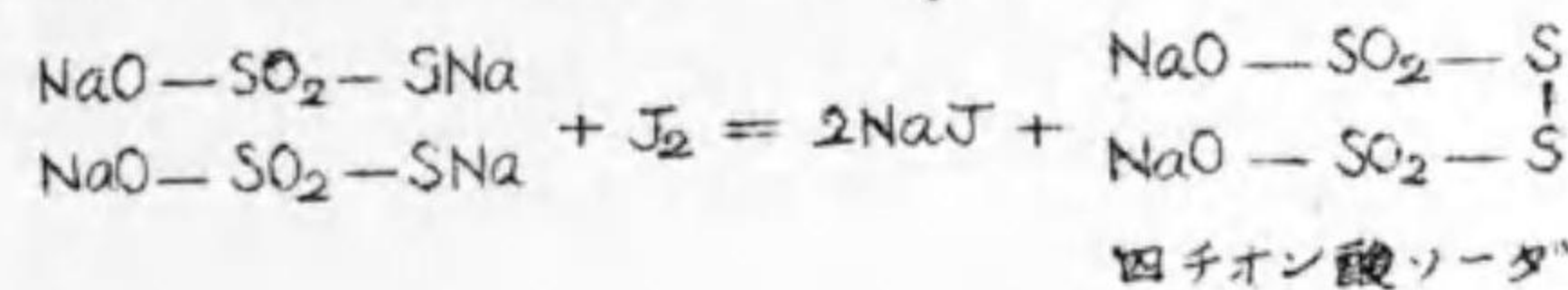
チオ硫酸ソーダ Na₂S₂O₃·5H₂O

ハロゲン化銀ヲ溶解スルカラハイポト紙ン、定着劑トシテ寫眞ニ利用スル。又定規液トシテ容量分析ニ使用スル。一般ニハ次亜硫酸ソーダナル誤レル名称が使ハレテ居ル。

(註) チオ硫酸ソーダノ構造ハソノ製法等色々ナ末ヨリ判断シテ

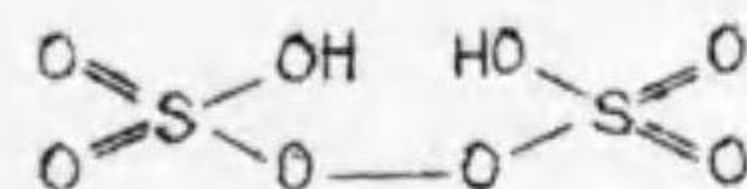


ト考ヘル人ガアル。從テ分析學上利用セヨレル原名ナヨードトノ反応式ヲ次ノ如ク説明スル。但シ色々ノ異論ガアル。從テ此處ニ記ヌ四チオン酸ソーダノ構造式ハ前述ノ Vogel ノ式トハ異ツテ居ル。

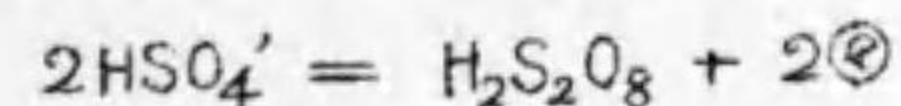


(Hofmann:—*Anorganischen Chemie* p. 173)

6. 過硫酸 H₂S₂O₈ *Überschwefelsäure*
persulphuric acid



適當ノ濃度ノ硫酸ヲ電解スレバ陽極ニ過硫酸ヲ生ズ。



從テ若シ酸性硫酸塩ヲ電解スレバ過硫酸塩ガ出来ル。

過硫酸塩ハ強力ナル酸化剤トシテ利用セラレル。

§.4. 硫酸ノハロゲン化物

名 称	分子式	構造式	普通ニ於ケル状態	比重	融点	沸点	製 法	性 質
一塩化硫黄 <i>Sulphur monochloride</i>	S_2Cl_2	$\begin{array}{c} S-Cl \\ \\ S-Cl \end{array}$	黄色油状液体	1.6802 (17°)	-80°	137.6°	乾燥 Cl_2 ヲ溶融硫黄ノ上ニ通ス	硫黄ヲ67% (中濃)モトカスノテゴムノ如ク硫黄用ヒシ水ニ含ハバ分解スル。 $2S_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2 + 3S + 4HCl$
四塩化硫黄 <i>Sulphur tetrachloride</i>	SCl_4	$\begin{array}{c} Cl \\ \\ Cl-S-Cl \\ \\ Cl \end{array}$	橙赤色液体	—	-30°	—	$S_2Cl_2 + Cl_2$ ノ計算量ヲ依テテ徐々ニ作用セシメル	極メテ不安定 $SCl_4 \rightarrow SCl_2 + Cl_2$ 水ニヨリ $SO_2 + HCl$ ニ分解
塩化チオニル <i>Thionyl chloride</i>	$SOCl_2$	$O=S \begin{array}{l} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{array}$	無色液体	1.6767 (4°)	—	78°	五塩化磷ト SO_2 ノ水テ分解 $SO_2 + PCl_5 = SOCl_2 + H_2O = SO_2 + 2HCl$ 有機化合物ヲ用ヒル	水ニヨリ $SO_2 + HCl$ ニ分解
塩化スルフリル <i>Sulfuryl chloride</i>	SO_2Cl_2	$O=S \begin{array}{l} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{array}$	無色液体	1.6674 (20°)	-54.1°	69.3°	$SO_2 + Cl_2$ トノ直接結合コノ際樟腦ヲ融媒トシテ用ヒル	全上液剤
クロルスルホン酸 <i>Chlorosulfonic acid</i>	$ClSO_3H$	$O=S \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown Cl \end{array}$	無色液体	1.753 (20°)	-80°	151.8°	$SO_3 + HCl$ ヲ作用セシメル	全上。煙氣ニスルコトアリ。

第九章 溶液 (不揮発性物質ノ分子重量測定法)

§.1 溶液

水ハ色々ノ物質ト共ニ均一ノ混合物ヲ作ル性質ガアル。此ノ現象ヲ物質ノ水ニ対スル溶解ト稱シ、此ノ生成物ヲ溶液ト呼ブ。水ニ限ラズ他ノ種々ノ液体、例ハバ酒精、エーテル等ノ如キモノモ能ク多クノ物質ヲ溶解シテ溶液ヲ作ルカヲ水ニ於ケル溶液ヲ特ニ水溶液ト云フ。ソシテ水、酒精、エーテル等ノ如ク溶液ヲ作ルタメニ用ヒラレル液体ヲ溶媒ト稱シ、コレニ溶解

スル物質ヲ溶質ト呼ブ。

凡テ均一ノ物体系ヲ相ト云フ。一ノ相ニハ單ニ一物質ヨリナルモノモアリ、又ニ種以上ノ物質ヨリナルモノモアル。此ノ後者ノ場合ハ即チ一般ニ液体ト稱セラレルモノデアツテ之レハ其ノ物理的状態ニ依リテ気体、液体、溶液(溶液)、固液体ノ區別ガアル。

液体ヲ形成スル各物質ノ分量ノ割合ヲ示スニハ濃度ヲ以テスル。今次ニ溶液ノ濃度ノ表ハシ方ノ主ナルモノヲ挙ゲル。

- (a) 溶液1立中ニ於ケル溶質ノ瓦分子数ニテ示ス (モル (Mol) 濃度)。
- (b) 溶液100瓦中ニ於ケル溶質ノ瓦数ニテ示ス (重量百分率%)。
- (c) 溶液100容積中ニ於ケル溶質ノ容積ニテ示ス (容積百分率%)。
- (d) 溶液1立中ニ於ケル溶質ノ瓦当量数ニテ示ス (當量濃度)。
- (e) 溶媒ノ一定量 (1立, 100c.c. 或ハ 100瓦) ニ対スル溶質ノ量 (モル又ハ瓦数) ニテ示ス。

溶液ノ生成ニハ容積ノ変化ガ伴フ。今一ニノ場合ヲ例示スレバ。
 水 1000cc + 食塩 250瓦 (= 116cc) → 溶液 1086cc. 容積ノ増加
- 30c.c.
 水 843.5cc + 塩化ナトリウム 214瓦 (= 142.5cc) → 溶液 1000cc. 14c.c.
 水 48c.c. + 酒精 52c.c. → 溶液 96.3c.c. - 3.7c.c.

此ノ故ニ上記(c)ノ表ハシ方ハ溶液ヲ作ル爲メニ取ツタ物質ノ容積カヲ直チニ算出スルコトハ出来ナイ。又溶液ノ比重モ同様簡單ニ算出スルコトハ出来ナイ。普通ニ多ク用ヒラル、種々ノ溶液ニ於テハ実験ノ結果カラ其ノ濃度ト比重トノ對照表ガ作ラレテアルカラ、今一ノ其ハラレタル溶液ニ就テ其ノ比重ヲ測定スレバ表ヲ探ツテ容易ニ其ノ濃度ヲ知ルコトガ出来ル。

一定量ノ溶媒ノ中ニ溶解シ得ハキ各種溶質ノ量ニハ、ソレゾレ制限ガアル。ソシテ溶質ノ極限量ヲ含ム溶液ヲ飽和溶液ト云ヒ、此ノ場合ノ濃度ヲ該溶質ノ溶解度ト云フ。溶解度ノ表ハシ方ハ上記濃度ノ表ハシ方(d)ニヨルヲ普通トスル。

固体物質ノ溶解度ハ多数ノ場合ニ於テ温度上昇ト共ニ大ナル。サレド石膏、消石灰等少数ノ物質ニ於テハ温度上昇ト共ニ溶解度ヲ減ズルコトガアル。固体物質ノ飽和ニ近イ濃溶液ヲ冷却スレバ溶解度ノ減少ト共ニ遂ニ溶質ノ結晶ヲ析出スル。然ルニ或ル場合ニ於テハ結晶ノ析出ヲ見ナイコトガアル。カヤツナ場合ニハ此ノ溶液ハ溶質ヲ其ノ溶解度以上ニ含有スルカラ之ヲ過飽和溶液ト称スル。

過飽和溶液ハ過冷ノ水ノ如ク不安定ノ状態ニアルモノ故此ノ中ニ溶質ノ結晶ガ微量ニテモ加ハラレルト直チニ余分ズケノ溶質ヲ一度ニ析出シテ遂ニ安定ナル飽和溶液ニ変スル。

§.2. 不揮発性物質ノ分子量

凡テノ物質ノ同量ノ分子量ヲ同一ノ溶媒100g中ニ溶カシテ得タ溶液ハ相等シイ氷点降下又ハ沸点上昇ヲ示ス。

又溶媒100gニ溶質1モル溶解セル溶液ノ即チ分子量氷点降下及ビ分子量沸点上昇ハ溶媒ノ種類ニヨツテ異なるガ、溶質ノ種類ニハ無関係ニアツテ如キ値デアル。

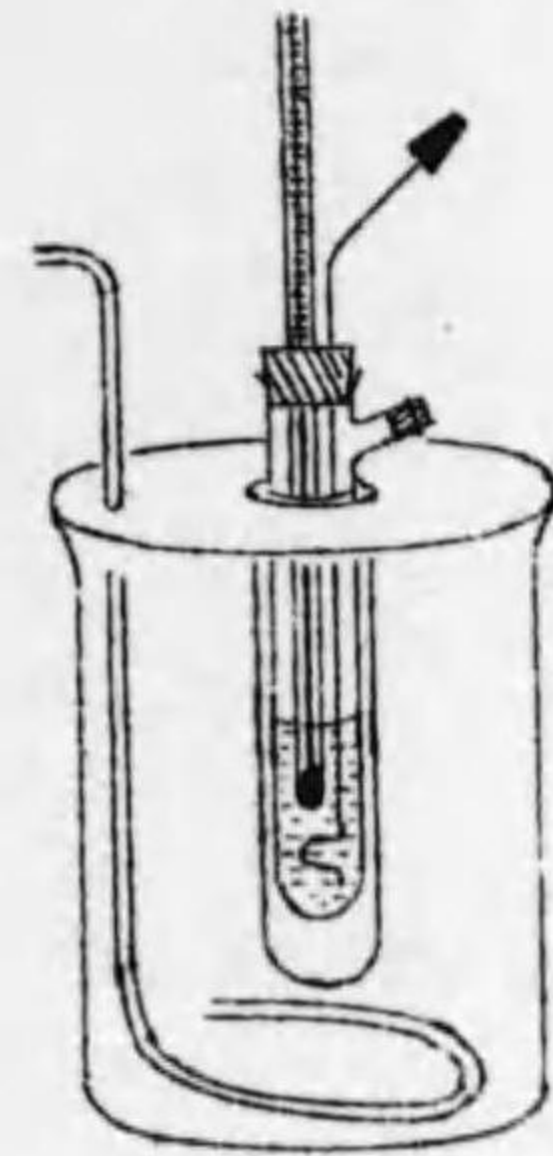
溶 媒	分子量	分子量
水	18.0	5.2
ベンツオール	78.0	26.1
アセトン	58.0	17.2
		分子量
水	18.0	18.6
ベンツオール	78.0	51.2

但シ本法ニヨル分子量ハ氷点降下法ハ割合正確ナ値ヲ(稀薄溶液ナラ)示スガ、沸点上昇法ハ沸点ガ外圧ニヨツテ影響セラレルカラ充分正確ナ値ハ得ラレナイ。何レニシテモ本法ニヨル分子量ハ実験式ノ幾倍ニナルカヲ決定スルニ用ヒ、ソノ俤デハ分子量トシテ採用出来ナイ。

(註) 分子量沸点上昇分子量氷点降下ヲ

溶媒100gトシテ表ハス場合ガアル。

其ノ時凡テ上記ノ値ハ1/10ニナル。



Beckmann
ノ寒暖計



例.

3.3%ノ過酸化水素水ノ氷点降下度ハ2.03°ナリ。

H₂O₂ノ分子量如何。

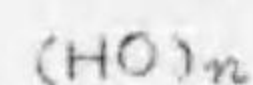
$$100 - 3.3 = 96.7 \text{ ----- 水ノ量}$$

故ニ 100gノ水トスレバ溶解セルH₂O₂ノ量ハ、次ノ比例式カラ

水	H ₂ O ₂
96.7	3.3
100	x
x = 3.41	
T ₀ - T = K $\frac{m}{M}$	

$$M = \frac{k \times m}{T_0 - T} = \frac{18.6 \times 3.41}{2.03} = 31.2$$

分析の結果過酸化水素ノ実験式ガ、HO デアルトスレバ、
分子式ハ



$n=2$ トスレバ、分子量 34 トナル。

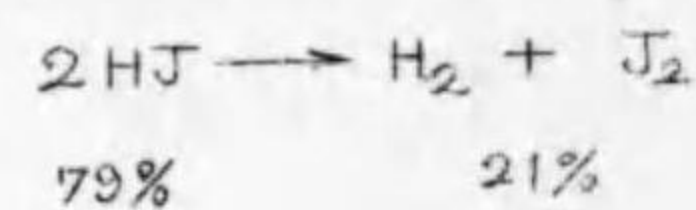
天故 H_2O_2 ガ正確ナ分子式デアル。

問。或ル物質 0.1003g ヲ 9.57g ノ Benzol = 溶解セルニ氷点 0.165°
降下セリ。分子量ヲ求メヨ。

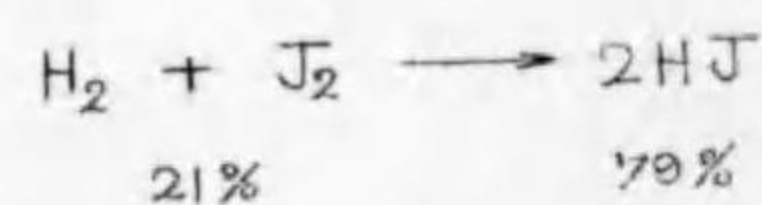
第十章 化學平衡

§ 1. 可逆反應及平衡

HJ ヲ 445° = 加熱スレバ 21% ガ J_2 ト H_2 トニ解離スル。



又逆ニ H_2 ト J_2 トヲ同分子量取ツテ、445° = 加熱スレバ、79% ハ化
合シテ HJ ニナル。



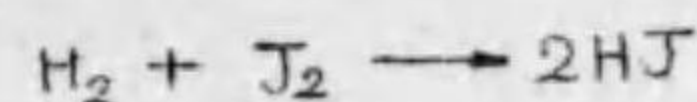
即チ HJ カラ出蒸ンテモ H_2 ト J_2 カラ出蒸ンテモ同ジ温度ニ保テバ、
最後ハ同一ノ状態ニナル。

一般ニ一ツノ系カラ出蒸シテモ反應生成物ヨリ成ル系カラ出蒸シテモ最
後ニ同一ノ状態ニナル反應ヲ、可逆反應 ト云ヒ、ソノ最後ノ状態ニ於テ
ソノ反應系ハ平衡ニアリト云フ。

可逆反應ハ一般ニ次式ノ如ク表ハス。



§ 2. 反應速度



H_2 ト J_2 トガ反應ンテ、HJ ニナルタメニハ、ドウシテモ H_2 分子ト J_2
分子トガ衝突シナケレバナラヌ。

ソノ衝突ノ回数ハ單位容積中ニ含まレル分子數ニ比例スルカラ、ソノ濃
度ニ比例スルト考ヘテ差支ヘナイ。従ツテ衝突シナガラ化合シナイ分子ガ
アルトシテモ化合スル分子數、即チ反應速度ハ衝突ノ回数即チ反應物質ノ
濃度ニ比例スベキデアル。



A ノ分子數 n_A

B ノ分子數 n_B

A 分子ノ個ト B 分子ノ衝突スル回数ヲ N_1 トスレバ

$$N_1 \propto n_B$$

然ルニ A 分子ハ n_A 個アルカラ全体ノ衝突回数 N ハ

$$N \propto n_A \times n_B$$

然ルニ A、B ノ濃度ハ各々ノ分子數ニ比例スルカラ

$$N \propto C_A \times C_B$$

但シ C ノ濃度ヲ表ハス。

故ニ反應度 V ハ

$$V = k \times C_A \times C_B$$

但シ k ハ比例恒數デアル。

§ 3. 質量作用ノ定律

1867 = *Guldberg* 及ビ *Waage* = ヨツテ提出セラレタ法則デアル。

今 $A + B \rightleftharpoons D + E$ ナル可逆反應ニテ正反應ノ反應速度ヲ V_1 ト
スレバ、

$$V_1 = k_1 \times C_A \times C_B$$

逆反応ノ速度ヲ V_2 トスレバ

$$V_2 = k_2 \times C_D \times C_E$$

然ルニ平衡状態デハ正反応ノ反応速度ト逆反応ノ速度トが等シイカラ

$$V_1 = V_2$$

$$\text{故ニ } k_1 \times C_A \times C_B = k_2 \times C_D \times C_E$$

$$\frac{C_D \times C_E}{C_A \times C_B} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

$$\frac{C_D \times C_E}{C_A \times C_B} = K \quad \text{----- (1)}$$

コノ K ヲ平衡恒数ト云フ。恒温デハ一定値デアル。

(1)式ノ示ス事象ガ質量作用ノ定律デアル。コレヲ言葉ニテ表ハセバ、

反應物類ノ濃度ノ積ト反應生成物類ノ濃度ノ積トノ比ハ常ニ一定ナリ。

(恒温ニテ)

§4. 反應生成物ノ添加及ビ除去



質量作用ノ定律ヲ適用スレバ

$$\frac{[\text{HCl}] \times [\text{HClO}]}{[\text{Cl}_2] \times [\text{H}_2\text{O}]} = K$$

但シ []ハ濃度ヲ表ハス。

今、 $\text{HClO} = \text{HCl} + \text{O}$ ニ分解スルトキハ、次亜塩素酸ノ濃度 $[\text{HClO}]$

ハ減少シ、平衡ガ破レテ、

$$\frac{[\text{HCl}] \times [\text{HClO}]}{[\text{Cl}_2] \times [\text{H}_2\text{O}]} < K$$

然ルニ質量作用ノ定律カ恒温デハ必ず上式ノ左辺ハ一定値 (K)ニ等シクナケレバナラヌノデアルカラ、次亜塩素酸ガ分解スレバ、正反応ヲ起シテ平衡ニ達スル迄塩素ガ分解スル。

逆ニ若シ反應生成物ヲ添加スレバ、逆反応ガ生起シ易クナル。

第十一章 電解質溶液

§1. 電離説

前述ノ如ク蒸氣正減少度、結氷点降下度等ハ同一モル数ヲ溶解セル溶液デハ濃度ノ種類ニ関係ナク等シイ値ヲ示ス可キデアル。然ルニ酸、アルカリ及ビ塩類ハ之レ等ノ數値ガ理論上要求セラレ、値ヨリモ常ニ大キイ。特ニ塩酸、苛性ソーダ、食塩等ハ二倍ニ近い値ニナル。

例ハバ、蔗糖 0.1モルヲ 1立ノ水ニ溶解セル溶液ハ -0.186° ニテ結氷スル。

然ルニ食塩 5.845瓦 (0.1モルニ当ル)ヲ同ジク 1立ニ溶解セル溶液ハ理論上蔗糖同様 -0.186° ナルベキニ實際ハ -0.347° ニテ結氷スル。

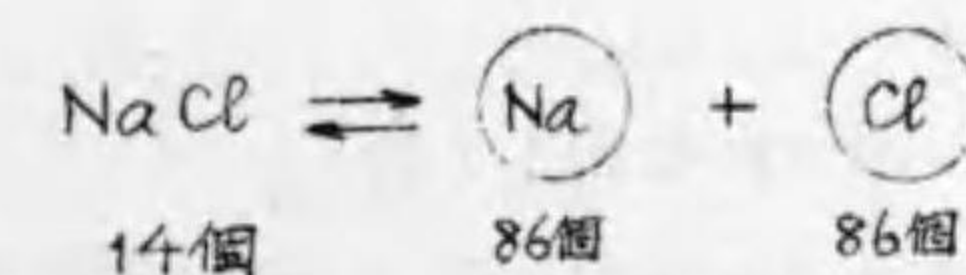
コノ値ハ次ノ如ク蔗糖溶液ノ約 1.86倍ノ大キサニナル。

$$\frac{0.347}{0.186} = 1.86$$

縦ツテ食塩 0.1モルヲ溶解セル溶液ハ蔗糖ヲ 0.186モル溶解セル溶液ト同ジ作用ヲスルコトガ判ル。

今食塩ノ約 86%ガ2個ノ分子ニ分レルト假定スレバ、分子数ハ 1.86倍ニナルカラ、理論上結氷点降下度等モ 1.86倍ニナル。

(註) 食塩 100個分子ヲ水ニ溶解シテ、ソノ内 86%解離スレバ、次ニ示スガ如ク全分子数ハ 186個ニナル。

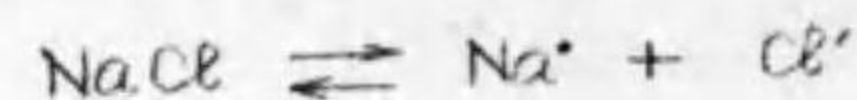


夫レ故コレ等結氷点降下度等ノ異常値ハ水溶液中ニテソノ一部ガニツ以上ノ成分ニ分レ、ソノ各々ガ一個ノ分子ト同ジ作用ヲスルモノト假定スレ

バ簡單ニ説明ガ出來ル。

次ニ食塩水ハ強酸臭モナク、又 Na 水ト激烈ニ反応スル元素デアレカラ、コレ 分割セラレタ成分ハ普通ノ分子トハ大ニ異ツク性質ヲ持ツタモノデナケレバナラヌ事ガ想像セラレシム。従ツテ之レ時、物質ノ水溶液ハヨク電氣ヲ導キ、又電解現象ヲ呈スルコトカラ推理シテ分割セラレタ成分ハ陰及ビ陽ノ電氣ヲ帯ビテ（コレヲイオン *ion* ト云フ）存在スルト仮定スレバ、コノ電荷ノタメニ“イオン”ハ普通ノ分子ト異ツク性質ヲ示シヌソノ溶液ハ電氣ヲヨク導クモノデアレト説明スルコトガ出來ル。

今、食塩ヲ例ニシテ、コノ物ハ水溶液中デハ次式ノ如ク正ノ電氣ヲ帯ビタ陽イオン *Kation cation* ナトリウムイオン Na^+ ト陰電氣ヲ帯ビタ陰イオン *Anion anion* 塩素イオン Cl^- トニ解離スル。



(註) 以上ノ理論ハ *S. Arrhenius* ニヨツテ 1887 年ニ提出セラレタ。

塩類デハ金屬根ハ陽イオン、酸根ハ、陰イオンニナル。

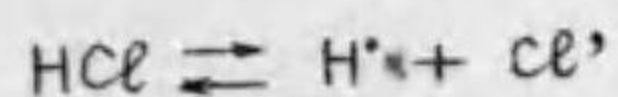
酸ハ水素ガ陽イオンニナリ、塩基ハ水酸基ガ陰イオンニナル。



イオンヲ表示スルニハ、ソノ原子又ハ原子團ノ右肩ニ、原子價ニ相当スル数ノ・又ハ+(陽イオン) 又ハ-(陰イオン)ヲ附ス。又之等イオンニ解離スル物質ヲ電解質 *Elektrolyt electrolyte*、蔗糖ノ如ク電離セザル物質ヲ非電解質ト云フ。

§2. 酸 *Säure acid*

酸トハ金屬ニテ置換シ得ル水素原子ヲ含ミ、ソノ水溶液ハ酸味ヲ有シ且青色リトマス試験紙ヲ赤変スル性質ヲ有スル化合物ヲ總稱スル。又之ヲ電離説カラ説明スレバ水溶液中ニテ水素イオンヲ生ズル物質デアレト定義シ得ル。



酸ノ強サハ水素イオンノ濃度ニヨツテ定マル。ヨク電離スル酸ハ水素イオンノ濃度ガ大デアレカラ強酸ト云ヒ、僅カニ電離スル酸ハ弱酸ト云フ。

強酸:— $\text{HCl}, \text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$

弱酸:— $\text{CH}_3\text{COOH}, \text{H}_2\text{CO}_3$

塩基度 *Basizität basicity*

酸ノ一分子中ニテ金屬原子ニヨツテ置換シ得ラレル水素原子ノ数(イオン化スベキ水素原子ナリ)ヲ云フ。

コノ数ニヨツテ各種ノ酸ヲ、一塩基酸、二塩基酸……ト分類スル。

一塩基酸:— $\text{HCl}, \text{HNO}_3, \text{CH}_3\text{COOH}$

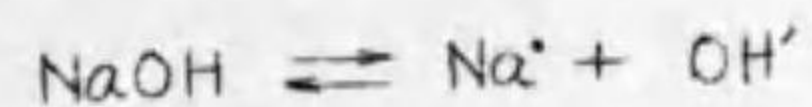
二塩基酸:— $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{S}$

三塩基酸:— $\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_3\text{AsO}_4$

§3. 塩基 *Base base*

アルカリ *Alkali alkali*

金屬ノ水酸化物デアツテ(無機塩基ハ)ソノ水溶液ハ赤色リトマス試験紙ヲ青変シアルカリ性ノ味ヲ有ス。電離説カラ定義スレバ、水溶液中ニテ水酸イオンヲ生ズル化合物デアレ。



従ツテ塩基ノ強サハ水酸イオンノ濃度ニヨツテ定マル。

強塩基:— NaOH, KOH

弱塩基:— $\text{NH}_4\text{OH}, \text{Fe}(\text{OH})_3$

酸度 *Acidität acidity*

塩基ノ一分子中ニテ含有セラレル水酸基ノ数ヲ酸度ト云フ。

一酸塩基:— NaOH, KOH

二酸塩基:— $\text{Ba}(\text{OH})_2, \text{Mg}(\text{OH})_2$

三酸塩基:— $\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Al}(\text{OH})_3$

§4. 塩 *Salz salt*

酸ト塩基トハ相互ニ作用シテ塩ト水トヲ生ズ。塩ハ酸ノ水素原子ヲ金属原子ニテ置換セルモノト見做シ得ルカラ、ニ塩基酸以上デハ水素ノ全部又ハ一部ヲ置換シタモノガ出来ル。

- 前者ヲ 正塩 *Normalsalz normal salt*
- 又ハ 中性塩 *Neutralsalz neutral salt*
- 後者ヲ 酸性塩 *saures Salz acid salt*

ト云フ。

又、塩ハ塩基ノ水酸基ヲ酸基(酸基トハ酸カラ水素原子ヲ除イタ原子又ハ原子団ヲ指ス)ニテ置換シタ物ト見做シ得ルカラ、ニ酸性塩基以上デハ正塩ト塩基性塩 *basische Salz basic salt* トガ出来ル。

酸性塩:— NaHSO_4

塩基性塩:— $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$

水溶液デハ後テ述ベル加水分解ノタメニ中性塩ガ必ズシモ中性ニナラナイ。殆ンド全テノ塩ハ強電解質デアアル。

§5. 電離度

(1) 電解質ノ全量ヲイトシ其中デ電離シテ居ルモノノ割合ヲ云フ。例ヘバ1 molノ塩化水素中 0.92 mol電離セル場合ニハ、コノ塩酸ノ電離度ハ0.92デアルト云フ。

(2) 電解質ノ全量ヲ100トシテ%ニテ示ス場合モアル。ソノ時ハ特ニ電離率ト云フ。但シ(1)ノ値ヲ100倍スレバ得ラレル数値デアアル。電離度ヲホメルニハ電氣伝導度ノ測定、氷点降下度ノ測定ニヨル方法等色々ナ方法ガアルガ略ス。

§6. 電解質ノ強弱

電離度ノ大小ニヨリテ電解質ヲ、強電解質、弱電解質ト呼シテ區別スル

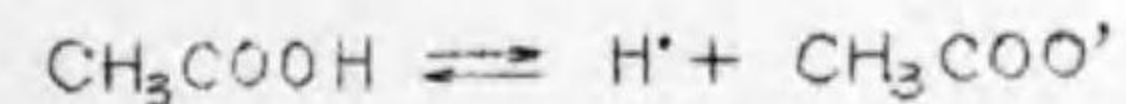
次ニ示ス数値ハ0.1n 溶液(0.1 瓦當量ヲ1立ニ溶解セル溶液ナリ)ノ電離率ヲ表ハス。

電離率%		電離率%	
硝酸	92	炭酸	0.17
塩酸	91	硫化水素水	0.07
臭化水素酸	90	硼酸	0.01
塩素酸 (1/2n-)	88	青酸	0.01
過塩素酸 (1/2n-)	80	苛性ソーダ	84
硫酸	58	苛性カリ	89
碲酸	50	水酸化バリウム	80
磷酸	26.8	アンモニア水	1.8
醋酸 (n-)	0.4	塩化カリ	86
醋酸 (1/10n-)	1.3	硫酸カリ	71

(*Chemiker Taschenbuch*ニヨル)

§7. 電離ノ平衡

スベテ電解質ヲ水ニ溶セバイオンニ解離スルガ(電氣解離、又ハ単ニ電離 *Elektrolytische Dissoziation electrolytic dissociation* ト云フ)ソノ電離スル割合、即チ電離度ハ温度及ビ濃度ニ左右セラレル。從ツテ恒温デハイオントイオン解離セザル分子トノ間ニ平衡ガ(電離平衡ト云フ)成立スルカラ、コノ平衡ニ質量作用ノ定律ヲ適用スルコトガ出来ル。今、醋酸ヲ例ニトレバ



$$\frac{[\text{H}^+] \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K$$

コノ場合平衡恒数 Kハ特ニ電離恒数ト呼バレル。

コレハ恒温デアレバ濃度ニ関係シナイ一定値デアアル(下表ヲ見ヨ)

醋酸實驗溫度 25°

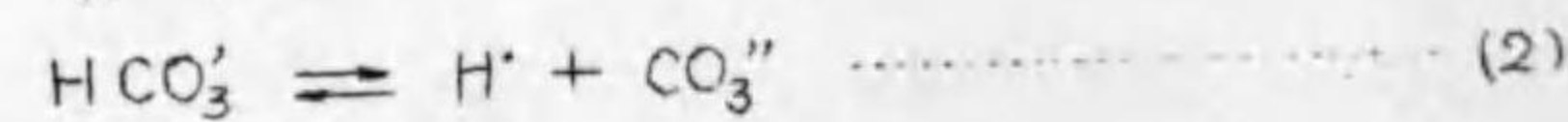
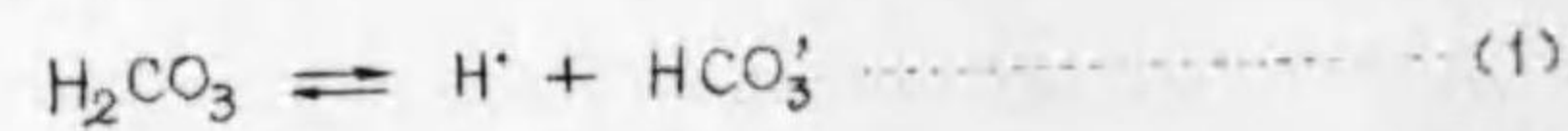
稀 釈 度	電 離 度 %	電離恒数 × 10 ⁵
8	1.19	1.80
16	1.67	1.79
32	2.38	1.82
64	3.33	1.79
128	4.68	1.79
256	6.56	1.80
512	9.14	1.80
1024	12.66	1.77
平均:-		1.80

(註) 稀釈度ハ示サレタ数字ノ容量(立ニテ表ハス)中ニ1モルノ醋酸ガ
溶解シテル意味ナリ。

コノ数值カラ電離恒数ハ恒温デハ濃度ニ関係ナク一定値 1.80 × 10⁻⁵
ヲ示スコトガ判ル。

コノKノ数值ノ大小ニヨツテ電解質ノ強弱ガ判ル。

ニ塩基性酸以上デハ、



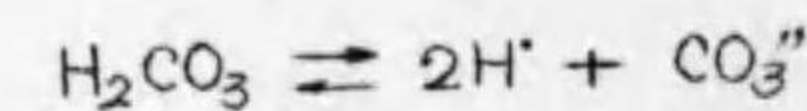
(1)ヨリ

$$\frac{[\text{H}'] \times [\text{HCO}_3']}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_1$$

(2)ヨリ

$$\frac{[\text{H}'] \times [\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']} = K_2$$

然シ



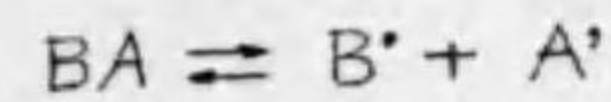
ト考ヘレバ

$$\frac{[\text{H}']^2 \times [\text{CO}_3'']}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K = K_1 \times K_2$$

一般ニ第二電離恒数ハ第一電離恒数ニ比較シテ非常ニ小サイ。第三電離
恒数ハ勿論更ニ小サイ。塩基ノ電離モ同様デアル。

但シ強電解質ハ厳密ニハ質量作用ノ定律ヲ適用出来ナイ。

§8. オストワルドノ稀釋律



今、稀釈度V、即チVエノ溶液中ニ1molノ電解質ヲ含ム場合トスル。

電離度ヲαトスレバ

$$[\text{B}'] = [\text{A}'] = \frac{\alpha}{V}$$

$$[\text{BA}] = \frac{1-\alpha}{V}$$

質量作用ノ定律ヨリ

$$\frac{[\text{B}'] [\text{A}']}{[\text{BA}]} = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)} = K$$

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

之ヲ Ostwaldノ稀釈律 *Verdünnungsgesetz dilution law*

ト云フ。

濃度(稀釈度)ノ影響

(1)式ヲ変形シテ

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = KV$$

今、Vヲ増加シテV'ニ変ジタル場合(即チ稀釈スル)電離度αハα'ニ

変ツタトスレバ

$$\frac{\alpha'^2}{(1-\alpha')} = KV'$$

然ルニ

$$V' > V$$

故ニ KV' > KV デアルカラ

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} < \frac{\alpha'^2}{1-\alpha'}$$

従って $a < a'$ デナケレバナラヌ。

即チ稀釈スレバスル程電離度が大キクナル。又逆ニ濃縮スレバ電離度ハ小サクナル(前節ノ実験例ヲ参照セヨ)。又次ノ如ク変形シ。

$$1 - a = \frac{a^2}{KV}$$

Vヲ無限大ニスレバ

$$1 - a = 0$$

故ニ $a = 1$ ニナル。

コレハ無限ニ稀釈スレバ、電離度ハ1。即チ全部イオンニ解離スルコトヲ表ハス。

第十二章 窒素族元素

第一節 窒素族元素

§1. 窒素族元素

[総説]

窒素, 燐, 砒素, アンチモンノ四元素ハ蒼鉛ヲ加ヘテ五元素アルガ、蒼鉛ハ金属ハ入レルノが至当デアリ。即チ原子量ガ増スニ従ツテ非金属性ヲ失フ。従ツテ水素化合物ハ NH_3 ガ一番安定デアツテ作り易ク、 AsH_3 , SbH_3 ノ順ニ介解シ易イ。特ニ蒼鉛ハ水素化合物ヲ作ラナイ。

之ニ反シテ塩化物ハ $BiCl_3$ が最も安定デアツテ、原子量ガ減ルニ従ツテ不安定ニナリ。窒素ノ塩化物 NCl_3 ハ爆発的ニ介解スル程不安定デアリ。

ソノ酸化物ヲミレバ、窒素及ビ燐ハ酸性酸化物ヲ、砒素及ビアンチモンハ両性酸化物、蒼鉛ハ塩基性酸化物ヲ作ル。

[参見]

先ヅ窒素ノ参見ハ空氣並ニ酸素ノノ史ト密接ノ関係ガアル。

即チ空氣ガ燃焼及ビ呼吸ヲ支持スルガスト之ニ無カナルガストノ混合物デアリノハ既ニ17世紀ノ中葉ニ分ツテ居タノデアリガ空氣ヨリ窒素ヲ精

マ純粋ニ抽出シタノハ英國ノロザフォード (*D. Rutherford* 1749-1819) デアル。彼ハ密闭器中デ燐ヲ燃焼セシメタ残存ガスカ、ソノ内デ全ク生物ノ生存ヲユルサズ、又燃焼ヲ支持セヌコトヲ確メ、續イテシエール、カウエン、デイシユ等モ類似ノ方法デ之ヲ得テソノ性質ヲ研究シタ。燐ハ1669ニ銀金属ニヨリ偶然ノコトカラ発見セラレタ。即チ、例ノ

「哲学者ノ石」ヲ求メルタメ尿ヲ蒸発乾燥シテ残留物ヲ空煎ヲ遊ケテ乾溜シタ所ガ塩ニ暗中ニ光ヲ放チ且ツ激烈ナ性質ヲ有スル一物質ヲ得タ。此ノ異常ナ物質ノ発見ハ歐洲各國ノ学者ノ注意ヲ惹イテ遂ニ英國ノボイル (1627-91) ノ知ル所トナツテ其ノ性質モ次第ニ明カニナツタ。1770ニ至リシエールハ之ヲ骨灰カラ大量ニ製造シ得ルコトヲ発見シ後世燐工業ノ基ヲ開イタ。

砒素ハソノ化合物、殊ニ硫化物トシテ古代カラ知ラレ。顔料(雄冠石ハ赤色、雄黄ハ黄色)トシテ使用セラレタガ、13世紀ノ頃ニハ元素自身モ単体トシテ得ラレルニ至ツタ。

アンチモンハ単体トシテ既ニ有史以前カラ知ラレ。之デ器物等ガ作ラレテ居タト云フ。

蒼鉛ニツイテハ金属ノ所デ述ベル。

§2. 窒素族各論

1. 参考 窒素族元素表

元素	記号	原子番号	原子量	同位元素	
				質量	存在量
窒素	N	7	14.008	14 15	99.86 0.14
燐	P	15	31.02	31	100
砒素	As	33	74.91	75	100
アンチモン	Sb	51	121.76	121 123	56 44

窒素

無色無臭ノガス	1.2505g/0,760mm	-195.5°/760mm	0.8042/-195.5°無色ノ液体	
	臨界温度	臨界压力	融点	固態ノ比重
	-146°	35 気圧	-210.12°	1.026/-253° 無色ノ結晶
水ニ對スル溶解度(20°C)				
0.0157cc/1ccノ水				

燐

同素体	色	臭	比重	融点	沸点
白(黄)燐	淡黄色	蒜臭	1.82	44°	290°
赤燐	赤褐色	無臭	1.88~2.2	600°~615°(加圧)	—

結晶	空氣中ニ放置	着火温度	溶解度	生理作用
正八面体	酸化セラレテ発火 暗所ニテ燐光ヲ発ス	60°	CS ₂ =易溶 水=殆不溶	有毒
菱面体	酸化セラレズ 燐光セズ	260°	CS ₂ =不溶	無毒

黄燐 → 赤燐	造燐素、硫黄	KOH 溶液
(1) 密閉器中テ250°ニ熱ス	常溫テ化合ス	熱スル時作用ス
(2) 紫外線ニヨリ徐々ニ変化ス	高温ニテ化合ス	作用セズ
(3) 液体アムモニアヲ作用サセル		

砒素

同素体	形	比重	融点	分子量	蒸気傳導度
金屬狀 灰色砒素	結晶 安定	5.73	633°ニテ昇華ス 817°(36気圧)= テ融	蒸気密度ノ測 定ニヨリ 800°...As ₄ >1700°...As ₂	比抵抗 K=2.8×10 ⁻⁴ (銀ノ約4%)
黄色砒素	冷却セルCS ₂ ニ砒 素ノ蒸氣ヲ通ジ、後 CS ₂ ヲ蒸発スレバ黄色、 不安定ナル粉末 トシテ得ラル。	1.9	815°(加圧)	CS ₂ 溶液ノ沸 点上昇ヨリAs ₄	—

アンチモン

同素体	色	硬度	結晶形	比重	融点	沸点	蒸気傳導度	分子量
普通ノ金屬ア ンチモン外ニ 黄色又爆発性 ノモノアリ	銀白色 金屬光沢	3 脆イ	六方晶系	6.67	630.5°	1325°/745 mm	比抵抗 K=2.5×10 ⁻⁴ (銀ノ3.7%)	青綠色ノ蒸氣 ノ密度測定ニ ヨリ 1572°...Sb ₃ 2070°...Sb

2. 窒素 *Stickstoff, Nitrogen, Nitrogenium*

フランス語デハ *Azote*, (生命ヲ支ヘナイ)ト呼バレ *Az*, 記号ヲ用ヒラレタ
ガ今ハ廃棄セラレタ。

ドイツ語ハ *erstickten* (窒息スル) ヨリ *Stickstoff* ト命名サレ。英
語デハ *nitre* (硝石) ヲ作ルモノノ意ヨリ *nitrogen* ト呼ビ *Caven-*
dish (英) ニヨツテ窒素ガ硝石ノ成分デアコトガ證明セラレタノニヨル

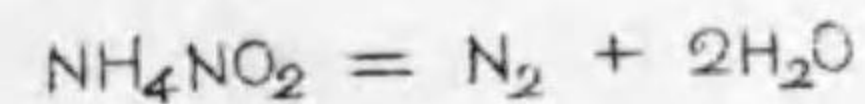
[所在]

酸素ト共ニ空氣ヲ構成シ地上ニ於テ約ソノ78% (容積) ヲ占メル。但シ高
度ヲ増セバ次第ニソノ量ヲ減ジ、約70 Kmノ高サニ至レバ殆ンド消滅スル
モノト考ヘラレテ居ル。其ノ他、地ガス、温泉ガス中ニモ単体トシテ存在
スル。化合物トシテハ硝酸塩トシテ、例ハバ智利硝石ノ如ク大鉱床ヲナス
事ガアル。

[製法]

1). 工業的ニハ空氣ヲ原料トスル。即チ液体空氣ノ分溜法ニヨル。又実験
室的ニハ空氣中ノ酸素ヲピロガロールアルカリ溶液又ハ加熱セル銅ニヨリ
酸素ヲ除ク。但シ此ノ法ニヨル窒素ニハ不活性ガスガ含マレテ居ルコト
ハ當然デアル。

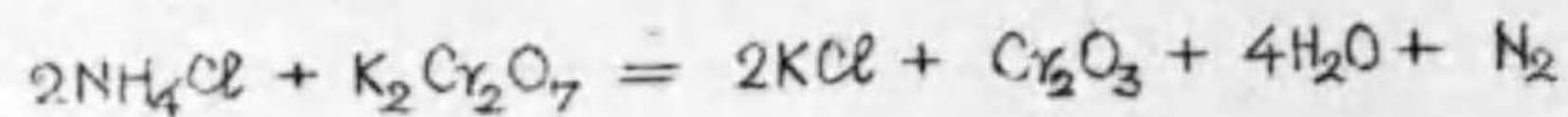
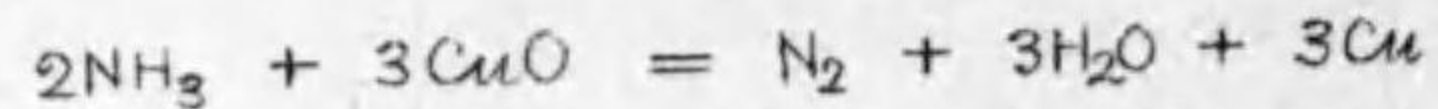
2). 化学的ニハ亜硝酸アンモニウムノ濃溶液ヲ70°ニ熱シテ得ラレル。



此ノ際、亜硝酸ソーダト塩化アンモニウム又ハ硫酸アンモニウムトノ混
合物ヲ用ヒテモヨイ。溶液中 NH_4NO_2 ヲ生ズルカラデアル。



又アンモニアガスを赤熱シタ酸化銅上ヲ通シテ酸化スルカアンモニウム塩ヲ重クロム酸カリト熱シテモ得ラレル。

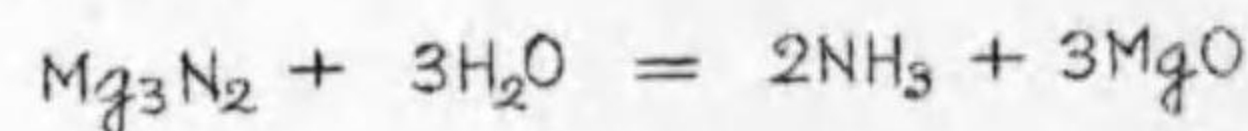


[性質]

水ニ対スル溶解度ハ酸素ヨリハ小サイ常温デハ窒素ハ分子状デ極メテ安定ナ化学性ノニブイガス元素デ、秘ンド凡テノ物質ト反応シナイカヲ酸化サレ易イ物質ヲコノ氣中ニ保存スルコトガ出来ル。水素ト直接化合セシメテアンモニアヲ作ル場合デモ、從ツテ高压ト高温ト触媒トヲ要シ。又酸素ト結合シテNOヲ生ズルニモ電弧ノ高温ヲ要スル。

窒素トハ直接ニ化合シナイガ間接的ニ得ラレルハロゲン化合物ハ極メテ不安定デ多クハ爆発性ヲ有スル。酸素化合物ニモ爆発性ノモノガアル。高温ニ於テハLi, Ca, Mg, Al等ト直接化合シテAlN, Ca₃N₂, Mg₃N₂等ノ窒化物Nitrid, nitrideヲ生ズル(赤熱以上)

之等窒化物ハ一般ニ水ニ對シテ不安定デ水ニヨリ分解セラルレバ、アンモニアガスを発生スル。



[活性窒素]

減圧下ノ窒素中デ放電ヲ行ハシメルト窒素ハ大ニ活性ヲ帯ビテ種々ノ反応ヲ行フヤウニナル。之ハ主トシテ原子状ノ窒素カラ成ルモノデ活性窒素ト呼バレル。アンモニア、窒化物等ヲ生ズル反応ガ容易ニ起ル。

[空中窒素ノ固定]

爆発薬、染料、肥料等ニ重要ナ硝酸及ビアンモニアヲ無盡蔵ノ空中ノ分子状ノ窒素ヲ捕ハテ合成セントスル方法ヲ空中窒素ノ固定法ト云フ。

(詳細ハ各項参照)

特殊ナバクテリアハ、コノ機能を有シ空中窒素ヲ固定シテ蛋白質ヲ作ツテ

居ル。(根瘤バクテリア) 緑肥ハ即チ之デアル。

3. 磷 P₄ (Phosphor, phosphorus, phosphorus)

[所在]

最初錬金術者 Brand が 1669ニ尿ノ蒸発残渣 (NH₄NaHPO₄·4H₂O)

ヲ空氣ヲ絶ツテ強熱シテ磷ヲ得タ Scheele 及ビ Jaha ハ骨灰 Ca₃(PO₄)₂カヲ多量ニ作ツタ。又チ骨脂、齒牙ハ磷酸モ灰 Ca₃(PO₄)₂ガ主成分デアル。又蛋白質、スクレイン、レシチン等ノ複維ナ有

機化合物ニモ含マレ、同族ノ窒素ト共ニ生物ニハ重要ナモノデアル。

鉱物トシテハ酸素トノ親和力ガ大デアルカラ常ニ磷酸塩トシテ存在スレ

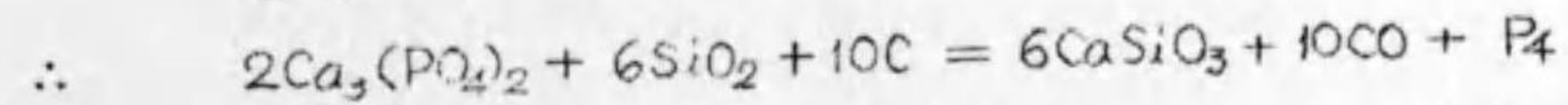
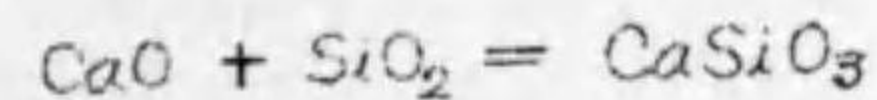
最も重要ナ鉱物ハ稀酸ニ不溶ノ Apatite 磷灰石デアル。(3Ca₃(PO₄)₂·CaCl₂ 及ビ 3Ca₃(PO₄)₂·CaF₂)トシテ、又ハ之ノ瓦化ニヨツテ生マル

稀酸ニ可溶ノ磷酸石灰 Phosphorit Ca₃(PO₄)₂トシテ産出スル。コノ生田ハ主トシテ地質時代ノ動物ノ骨骸ノ遺物デアル。

又海鳥ノ排泄物ノ堆積ガ鉱物化シテ悪々不純ナ磷酸石灰ヲ供給シヌラグアノ (Guano) ト云フ。之ハ過磷酸石灰ニ変ヘテ肥料ニ使スル。

[製法]

磷ハ大規模ニ工業的ニ製造セラレ実験室法 無イ。往時ハ其ノ原料トシテ主トシテ骨灰ガ用ヒラレタガ、現今ハ單ヲ磷灰石ヲ原料トスル。即チ破碎シタ鉍石ト珪石(砂)ト石灰トヲ電氣炉中ニ充填シ電弧ニテ 3000°ニ強熱スルト。次ノ反応デ磷ノ蒸氣ヲ得ルカラ之ヲ全然空氣ニ触レシメナイヤウニ水中ニ導イテ冷却機回センメル。



斯クシテ得ラレタ粗磷ハ一度熔融シテ附着物ト分ケル。之ハ淡黄色蠟狀ノ固体デアツテ黃磷又ハ白磷ト云フ。

(Weisser phosphor, yellow phosphorus)

黄燐ヲ空氣ヲ遮斷シタ(例ハバ CO₂ 中ニテ) 鉄ノ密閉器中デ長時間 250-300°ニ加熱スレバ、赤褐色ノ粉末ニ変ハル。之ヲ赤燐 (Roter Phosphor, red phosphorus) ト云フ。

コノ際少量ノヨード又ハセレンヲ加ヘルト媒トシテ働キ 140°デ既ニ赤燐ヲ生ズル。又黄燐ヲ紫外線デ照射シテモ、ソノ表面ガ赤燐化スル。

(註) 黄燐及ビ赤燐ハ同素体デアツテ多形 (SO₃ノ項参照) ノ一例デアルガ、コノ場合ハ硫黄ト異ツテ黄燐ハ直接赤燐ニ変ハルガ、赤燐ハ一旦燐ノ蒸氣ニ変ヘナケレバ黄燐ニナラナイ。カク一方的ニ変移スル場合ハ之ヲ *Monotropie* (單変ニ形、變変ニ形) ト云ヒ、硫黄ノ如クソノ変移ガ相互的デアル場合ヲ *Enantiotropie* (互変ニ形) ト云フ。

[性質]

蒸氣密度カラ P₄ ノ分子式ニ相当スル。

黄燐ト赤燐ハ同素体デアツテ、黄燐ハ赤燐ヨリ多量ノエネルギーヲ含有スルカラ化学作用ハ黄燐ノ方が激シイ、即チ黄燐ハ不安定デアルガ、赤燐ハ安定デアツテ、黄燐ハ赤燐ニ変化セントスル傾向ヲ持つて居ルガ、只ダソノ変化ノ速度ガ小サイカラ常溫デモ存在シ得ルノデアル。光ノ作用ニヨツテソノ変化ノ速度ガ速メラレルカラ暗所デ貯ヘルノデアル。

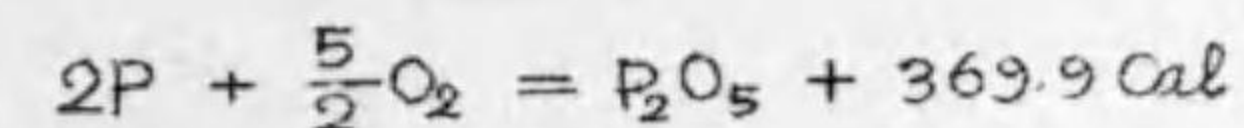
新シイ黄燐ハ白色デアアルガ永ク貯藏シタモノハ一部ガ赤燐ニ変化スルカラ黄色又ハ不透明赤色ヲ呈スル。

黄燐ヲ濕潤シタ空氣中ニ其ノ着火点 (60°) 以下デ放置スルト自働酸化ニヨツテ次第ニ酸化物トナルガ、此際暗所デ認めラレル微光即チ燐光ヲ放チ主トシテ三酸化燐ヨリ成ル白霧ヲ生ジ、附近ノ空氣ガイオン化セラレ又少量ノオゾンヲ生成スル。

此ノ発光現象ハ實ハ固体ノ燐ソレ自身ノ表面ニ起ルモノデハナク、ソノ表面ニ存在スル燐蒸氣ノ酸化ニ依ルモノデアルコトハ之ヲ熱視スルト微光ガ燐塊ノ表面デ動搖スルコトデ知ルコトガ出来る。

自働酸化ガ長ク續クト反応熱ニヨツテ温度ガ上昇シ着火点以上ニナルト自然発火スル、從ツテ黄燐ハ暗所ニテ水中ニ貯ヘ水ガ凍ツテ瓶ガワレル虞ノアルトキハ稀アルコールニ入レ、注意シテ貯ヘル。

黄燐ヲ空氣中デ燃焼セシムレバ、黄白色ノ焰ヲアゲテ少量ノ熱ヲ発生スル。



黄燐

黄燐ハ水ニハ溶解シナイガ、揮発油 (約4%)、脂肪油 (約2%)、アルコール (約3%)、ソノ他エーテル、ニ硫化炭素等ニ溶解スル。

黄燐ハ極メテ有毒デ 0.1g デ人ヲ致死セシメル、之ノ解毒劑トシテハ硫酸銅ノ稀溶液ヲ用ヒル、燐ヲ銅化合物トシテ不溶性ナラシメ、同時ニハカセルカラデアル。黄燐ノ檢出法ハ燐ヲ水蒸氣蒸留シテソノ際ノ燐光ヲ利用スル (ミッテルリヒ法、詳細ハ裁判化学ニユヅル)

黄燐ハ強イ還元劑デアルカラ、其少量ヲ重金屬鹽ノ水溶液ニ加ヘルト、金屬ハ屢々還元セラレテ膠狀液トナル。(塩化金溶液ハ黄燐ノエーテル溶液一滴ヲ加ヘ放置スルト美シイ赤色ノ金ノコロイド溶液ガ得ラレル。)

黄燐ニ及シテ赤燐ハ如何ナル溶劑ニモ溶ケズ又全ク無毒デアル、之ハ化学的ニ純粹ナモノカ、ドウカハ未ダ確定シナイガ、之ヲ 600°ニ熱スレバ著シイ蒸氣圧ヲ生ジ、蒸氣ハ黄燐トシテ凝縮スルカラ、カヤウナ高溫度デハ兩者全ク同一ノ化学的性質ヲ有スル。

[用途]

黄燐ハ酸素吸収劑トシテ、ガス分析ニ用ヒラレ又燒夷劑トシテ軍用ニ供セラレル事モアル。

併シ赤燐ノ方が安全デ便利ナノデ大部分ハ赤燐ニ変ジテ用ヒル。

赤燐ハ化学用ノ他、マッチ製造ニ用フ (マッチノ頭ハ KClO₃, MnO₂, KNO₃ ト赤燐ヲ膠デ固メタモノ、マッチ箱ノ摩擦面ハ赤燐、ガラス粉ヲ膠デ塗布シタモノデアレ)

4. 砒素 As_4 *Arsen, arsenic, arsenium*

[存在]

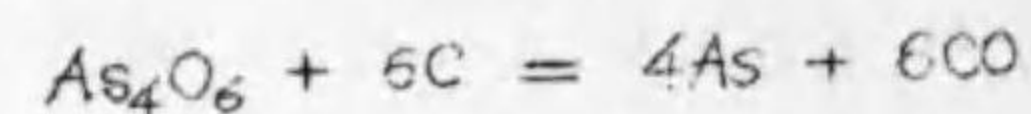
稀ニ自然砒トシテ天然ニ存在スルガ大部分ハ硫化物トシテ産出スル又金屬ノ硫化物トシテモ出ル。

雄黄(石黄) As_2S_3 , 砒砒鉄鉱(毒砂) $FeAsS$,

白砒 As_2O_3

[製法]

- 1) 上記ノ諸鉱石ヲ焼イテ亜砒酸トシテ昇華セシメ、更ニ之ヲ埃ホト共ニ高熱スレバ容易ニ還元セラレ砒素ハ昇華スル。



- 2) 砒砒鉄鉱ヲ加熱スル。



[化学的性質]

結晶状ト無定形ノニツノ同素体がアル。上記ノ方法ヲ得ラレル普通ノ砒素ハ黒灰色ノ脆金屬光澤ヲ持ツタ結晶状砒素デアツテ加熱スレバ萐椽ノ臭氣ヲ發シテ昇華スル。砒素ノ化学的性質ハ此ノモノノ示スモノデアアル。

無定形砒素(比重 2.0)ハ萐燐ニ相当スル形態デアツテ不安定デアアル。

前者ハ萐燐ト同ジクニ硫化炭素ニ溶解シナイガ、コノモノハ萐燐同様に溶解スル。

砒素ヲ空中テ加熱スレバ容易ニ燃エテ As_2O_3 ニナル水素トハ直接ニ結合シ難イガ萐生機ノ水素ニ合ハズ直チニ AsH_3 ニナル。Sト夫レ夫レノ割合ニ共融スレバ As_2S_2 (赤色) As_2S_3 (黄色)ノ硫化物トナル。金屬トモヨク結合シテソレゾレノ硫化物ヲ英ヘル。

結晶状砒素ハ金屬ニ近イ外觀ヲ持チ比重モ大キク(5.727)又熱ノ良導体デアレ、從ツテ As ハ両性体デアツテ、イオンニモ As^{+++} ト AsO_3^{---} ノ兩種アリ。(無水亜砒酸ノ項参照)

砒素及ソノ化合物ハ猛毒デアアル。微量檢出ニハ、マーシエ反応ヲ利用スル。(裁判化学) 即チ萐生機水素ヲ還元シテ AsH_3 トシ之ヲ空中テ熱シテ分解シテ As 即チ砒素鏡ヲ作ル。之ハ結晶状砒素デアアル。

[用途]

亜砒酸トシテ殺虫剤、医薬トシ又有機化合物トシテ医薬ニ供スル又毒ガスノ原料トナル。

5. アンチモン Sb_4 *Antimon, antimony, stibium*

[存在]

稀ニ自然アンチモンモ産出スルガ重要ナノハ輝安鉱 Sb_2S_3 デアレ。伊豫カラ世界的ニ有名ナ巨大ノ結晶ヲ産出スル。

[製法]

原料ハ砒ノ輝安鉱ニ限ラレテ居ル。

之ヲ鉄屑ト共ニ粘土製ノ壺中テ共融スレバ、硫黄ハ鉄ト結合シテアンチモンハ熔融状態テ遊離セラレ、之ヲ流シ出ス。



[性質]

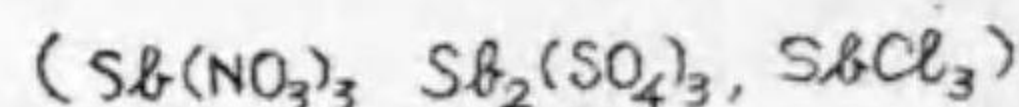
三種ノ同素体がアル。普通ノ形態ハ金屬アンチモント稱スルモノデアツテ銀白色ノ金屬様光澤ヲ持チ甚ダ脆ク 630° テ熔融スル。

乾燥空氣中テハ砒ノ變化シナイガ濕氣中テハ徐々ニ光澤ヲ失フ。常溫テハ安定デアアルガ、熔融点以上テハ燃エテ淡灰青色ノ燐ヲ發シテ硫化物トナル (Sb_2O_3)

ハロゲントハヨク化合シ、例ハバ塩素中ニアンチモンノ粉末ヲ加フレバ常溫テモ火花ヲ發シテ化合シ $SbCl_5$ トナル。

硫黄トハ共融スルコトニヨリ Sb_2S_3 , Sb_2S_5 ヲ英ヘル。

酸ノ稀薄溶液ニハ作用セラレ難イガ、濃硝酸ニハ酸化セラレテ酸化アンチモントナリ熱濃硫酸ニハ硫酸塩トナル。アンチモンモ両性デアリテ、 Sb^{+++} ト SbO_3^{---} ノ兩種ノイオンヲ生ジ、酸トシテハ不安定ナ塩ヲ英フ。



[用途]

合金材料トシテ重要ナル。即チ鉛、錫等ニ加ヘ之ヲ硬度ヲ増ス、
治字金ハ鉛トアンチモン(15-25%)ノ合金ナル。

第二節 窒素族元素、化合物

§1. 窒素族元素ノ水素化合物表(参考)

名称	分子式	常温ニ於ケル状態	融点	沸点	水ニ対スル溶解度	製法ト性質
アンモニア <i>Ammonia</i>	NH_3	刺戟臭無色瓦斯 比重=0.5963 (空氣=1)	-77.7°	-33.4°	水1容中 1300容	
ヒドラジン <i>Hydrazine</i>	$NH_2 \cdot NH_2$	発煙性無色液体 比重=1.011(15°)	1.4°	113.5°	易溶	アンモニアヲNaOClニ酸化 $NH_3 + NaOCl = NaOH + NH_2Cl$ $NH_2Cl + NH_3 + NaOH = H_2N \cdot NH_2 + NaCl + H_2O$ 、強碱性基 NH_2 2個ヲ含ムカラ酸ト共ニ2程ノ塩ヲ作ル。還元剤トシテ使用セラル。
ヒドロキシラミン <i>Hydroxylamine</i>	$NH_2 \cdot OH$	発煙性無色液体	33°	58°/22mm	易溶	硝酸塩ノ電解還元 $HO \cdot NO_2 + 6H^+ + 6e = HO \cdot NH_2 + 2H_2O$ 塩酸塩ハヨク結晶シ硫酸塩ハ難溶。還元性強シ
窒化水素酸 <i>Hydrazoic acid</i>	N_3H ($\begin{smallmatrix} N \\ \\ N > NH \end{smallmatrix}$)	発煙性無色液体	-80°	37°	易溶	水溶液ハ弱酸 $K=1.2 \times 10^{-5}$ 吸熱化合物ナルヲ以テ極メテ不安定 $3N_2 + H_2 = 2N_3H - 135 Kcal$
燐化水素(フォスフィン) <i>Hydrogen phosphide (phosphine)</i>	PH_3	悪臭無色瓦斯	-133°	-87.4°	水1容中 0.26容 (17°)	
液状燐化水素	B_2H_4	無色液体	-	57°/35mm	-	空氣中ニ自然発火。光線ニ至ルバ、 $B_2H_4 \rightarrow PH_3 + BH$ 固体燐化水素
固態燐化水素	$(BH)_6$	黄色粉末	-	-	不溶	比較的安定、 B_2H_4 中ニ融解 燐中ニ溶ケ後者ノ融点降下ヨリ P_2H_6 ノ分子量ヲ示ス。

砒化水素 (アルシン) <i>Hydrogen arsenide (Arsine)</i>	AsH_3	悪臭 有毒無色瓦斯 比重=2.695 (空氣=1)	-114°	-55°	水1容中 0.2容	砒素化合物ヲ砒生機水素ヲ還元或ハ全量砒化物ヲ酸ヲ分解 $As_2Zn_3 + 3H_2SO_4 = 2AsH_3 + 3ZnSO_4$ 吸熱化合物故溶液ニ分解 (-44.2Kcal)
アンチモン化水素 (スタビリン) <i>Hydrogen antimoniide (Stibine)</i>	SbH_3	同上 比重=2.26	-91.5°	-18°	水1容中 0.2容	製法ハ AsH_3 ニ同ジ 性質モ殆ド同様

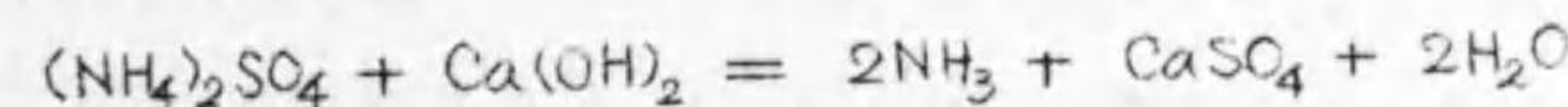
§2. アンモニア NH_3 *Ammoniak, Ammonia*

[存在]

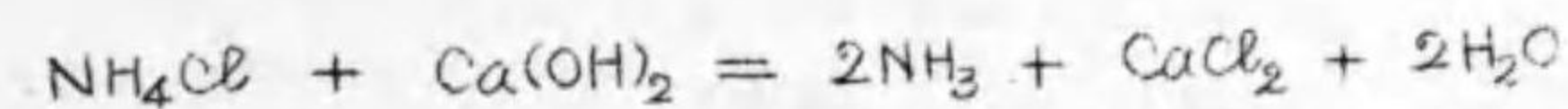
遊離ノアンモニアハ含窒素有機体ノ腐敗ノ起リテ居ル場所ノ空氣中或ハ水中ニ存在シ、又硝化バクテリアノ棲息スル土壤中ニハ硝酸アンモニウムスルハ亜硝酸アンモニウムトシテ存在スル。
又屢々火山爆發ノ際火口附近ノ岩石ニ燻化アンモニウムトシテ沈着スル事ガアル。

[製法]

1) 含窒素有機体ヲ乾溜スレバアンモニアヲ生ズル。從ツテ石炭乾溜ニ依ツテ石炭ガスを製造スル際ソノ洗滌水中ニ凝存スル(石炭中ノ窒素ハ石炭トナレル植物中ノ蛋白質ソノ他ノ中ニ含マレテ居ル窒素ガアル)スヲガス液ト稱シ、昔ハ之ガアンモニア工業的ニ製スルタメノ唯一ノ原料デアッタ。ガス液ニ少量ノ石灰ヲ加ヘテ加熱シ發生スルアンモニアガスを硫酸ニ吸収セシメ硫酸安門(硫酸)ヲ作り之ヲ生石灰又ハ消石灰ト共ニ加熱シ發生スルアンモニアガスを水ニ溶解セシメ「アンモニア水」トシテ市販スル。



又同様ナ反応トシテ燻化アンモンデモヨイ。之ハ實驗室的製法ニ用ヒラル。



尚アンモニアガスを乾燥スルニハ硫酸、五酸化燐ノ如キ酸性物質ハ勿論

用ヒラレナイガ、 CaCl_2 モ不適当ナル (アンモニアト化合シテ $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ ヲ生ズル)

故ニアンモニアノ乾燥ハ專ラヨク煖焼シタ生石灰ニヨツテ行ハレル。

2) 空中窒素固定法

ガス液ヨリ取ル法ニ次イデ、石灰窒素 (*Calcium cyanamide*) CaCN_2 或ヒハ窒化アルミニウム AlN ヲ水蒸氣ヲ分解スル法ガ發明セラレタ、即チ間接法デアレ。

然ルニ歐洲大業以テ所謂ハーバー法ガ急激ナ發展ヲ遂ゲ現今ハ大規模ノアンモニア工業ハ專ラコノ方法ニヨツテ行ハレル。

a) 間接法

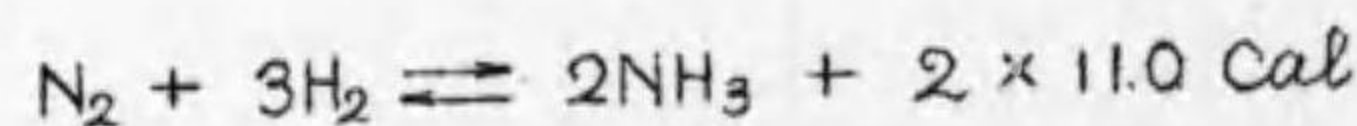
生石灰又ハ石灰石ヲコークスト電氣炉デ高熱 (約 2500°) シテ、カーバイトヲ作り、次ニ此ノカーバイドヲ約 1000° ノ高温度ニテ窒素ト反応サセテ石灰窒素 ($\text{Ca}=\text{N}-\text{C}=\text{N}$)ニ變ヘ之ニ過熱水蒸氣ヲ反応サセル。



(註) 石灰窒素 ($\text{CaCN}_2 + \text{C}$)ノ炭素ノ混シタルモノモソノ肥料トシテ使ハレル。

b) 直接法

元素窒素ト水素トハ直接ニ化合セシメ難ク触媒ト適當ノ高熱ヲ共ヘテ化合ヲ促進セシメ得ルガ、尙收量ハ少イ、併シ此ノ反応ハ下ノ如ク變化ノ機ニ於テ容積ガ半減スルカラ、之ニ高圧ヲカケレバ層層反応シ易クナル。



(4容) (2容)

ハーバー法ハ之ヲ工業化シタモノデ、原料トシテハ空氣中ノ窒素ト水

ノ電解ニヨリテ得ラレル水素或ハ水ガス中ノ水素ヲ利用シ、触媒トシテハ鉄粉又ハオスミウム等ヲ用ヒ、大約 460° , 200 氣圧デ反応セシメル *ausbeute* ハ3-7%デアレ。

フランスノクロード法デハ更ニ1000氣圧ノ高圧ヲ用ヒ触媒ノ存在ノ下ニ窒素ト水素トヲ直接結合セシメテ層良好ノ收量ヲ得タ。コノ方法モ大イニ行ハレテ居ル。

[性質]

劇毒性臭氣ヲ有スル無色ノガスデ、加圧スレバ容易ニ液化スル (6.3 氣圧ナラ $+10^\circ$, 8.8 氣圧ナラ $+20^\circ$ デ液化スル) 液体アンモニアガ酸化スル際ハ多量ノ熱ヲ吸收スルカラ冷蔵用ニ利用スル。

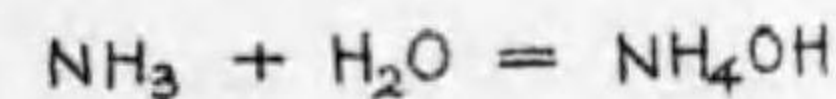
NH_3 ハ非常ニヨク水ニ溶解スル (溶解度 1kg ノ水ニ 0° デ, 900g , 20° デ 520g , 40° デ 340g) アンモニア水ハ濃厚ナ程比重ガ小サイ。

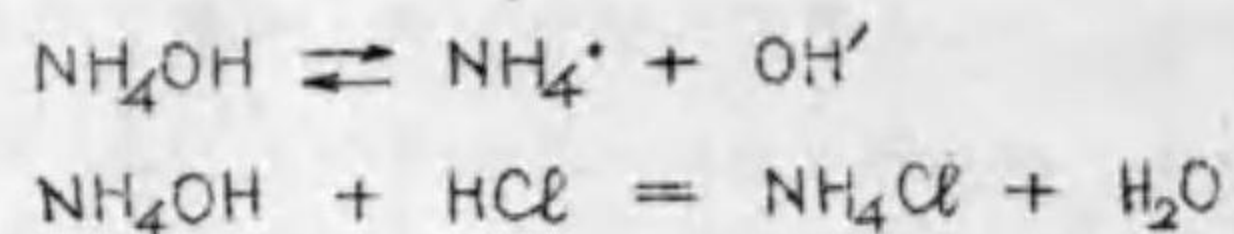
アンモニア水ノ比重 (15°Cニテ)

d_4^{15}	$\text{NH}_3\%$	d_4^{15}	$\text{NH}_3\%$
0.990	2.31	0.930	18.64
0.980	4.80	0.920	21.75
0.970	7.31	0.910	24.99
0.960	9.91	0.900	28.33
0.950	12.74	0.890	31.73
0.940	15.63	0.880	35.60

局方アンモニア水ハ約10%デアレ。

水溶液中デハ NH_3 ハ水ト働イテ水酸化アンモニウム NH_4OH *Ammonium-hydroxyd*ヲ生ジ、中位ノ強サノ塩基性ヲ示シ、酸ト化合シテ所謂アンモニウム鹽ヲ其フ。





水酸化アンモニウム NH_4OH は水溶液トシテノミ存在スル。アンモニア水ヲ製スレバ、元ノ NH_3 ト水ニ分解シテ NH_4OH ハ取出セナイ。

[NH_4] ナル原子團ヲアンモニウム基トイフ。(又アンモニウム基) ガス状ノアンモニアハ酸素中ヲ燃エテ水ヲ生ジ窒素ヲ遊離スル

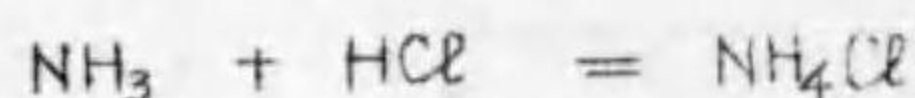


若シ白金ノ触媒ガアレバ硝酸ニ酸化セラレ、又塩素ヨツテモ酸化セラレテ窒素ヲ遊離スル。



[鑑別]

- (1) 特臭ニヨル
- (2) 濃塩酸ヲ濃シタガラス棒ヲ近ツケテ白煙 (NH_4Cl) ノ生成ヲ見ル。



- (3) ネッスラー試薬 (Nessler) 即チ $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{KJ}$ ノアルカリ性溶液ヲ加フ。微量ノアンモニアモ黄色カラ褐色ヲ呈シ鋭敏デアツテ、比色法ニテ定量スルコトが出来ル。

[液状アンモニア]

中性ノ物質デ、有機物無機物ノヨキ溶媒トナル。

[用途]

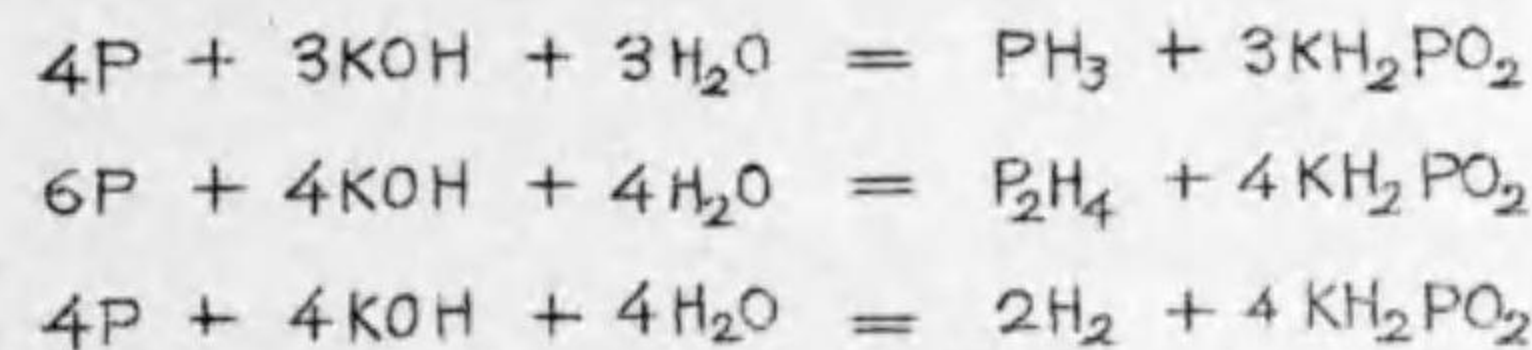
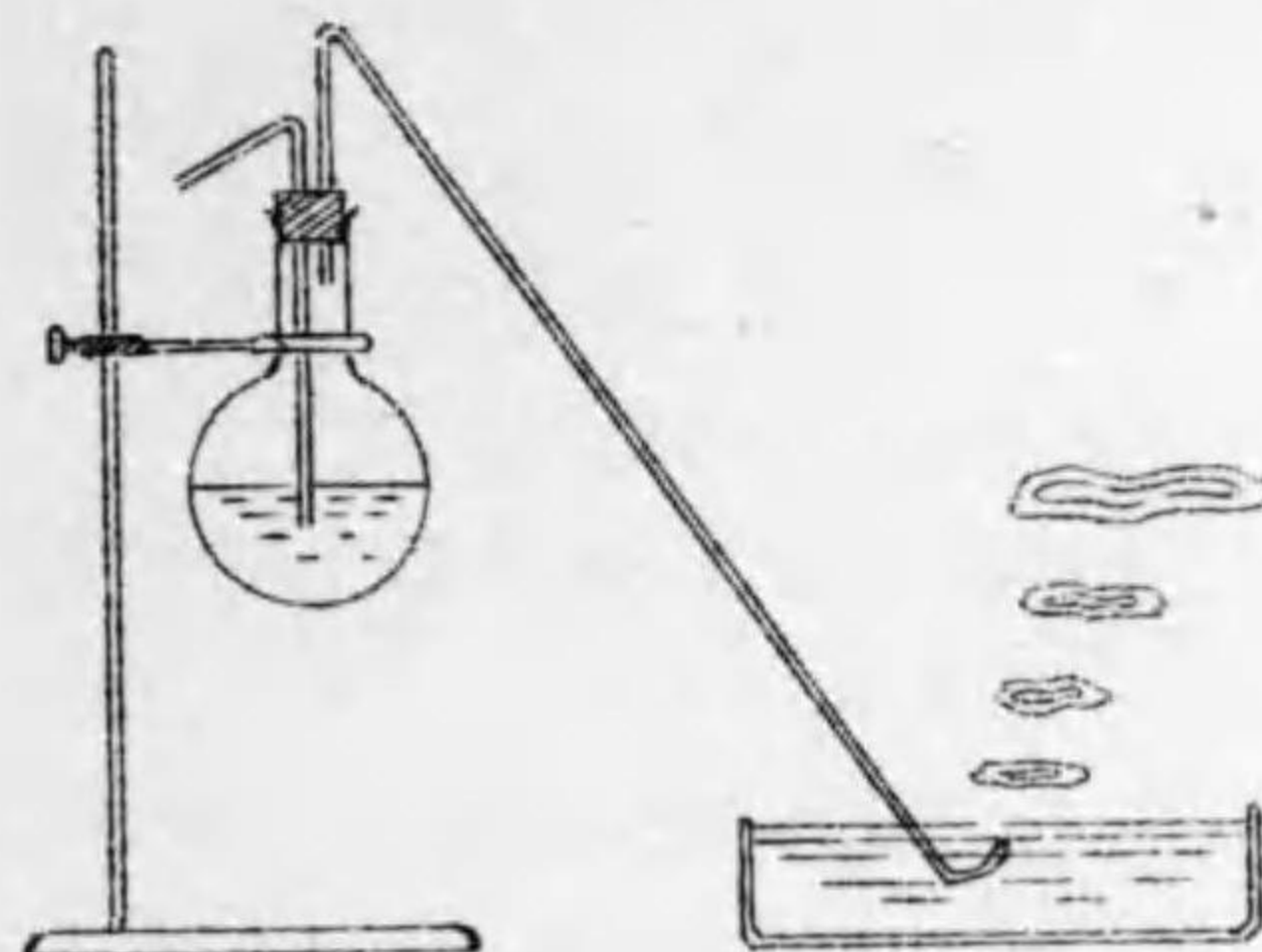
硫酸ト化合セシメテ、硫酸アンモニウム (硫酸) ヲ作り肥料トスル
又種々ノアンモニウム塩ノ原料トシ、ソノウチ硝酸アンモン、過塩素酸アンモン等ハ爆薬ノ成分トナル。又アンモニアノ蒸発潜熱 (327g cal/gr) ヲ利用シ冷凍用ニ用ヒル。

3. フォスフィン PH_3 Phosphin, phosphine

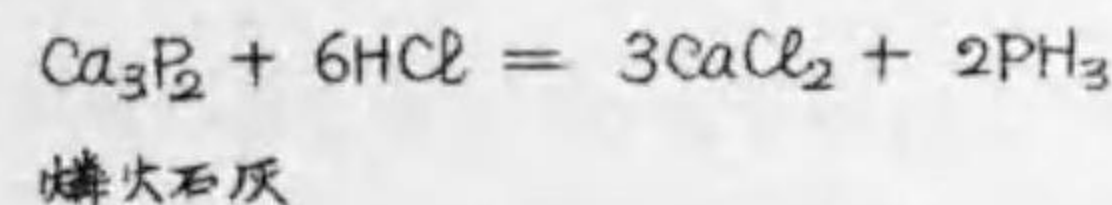
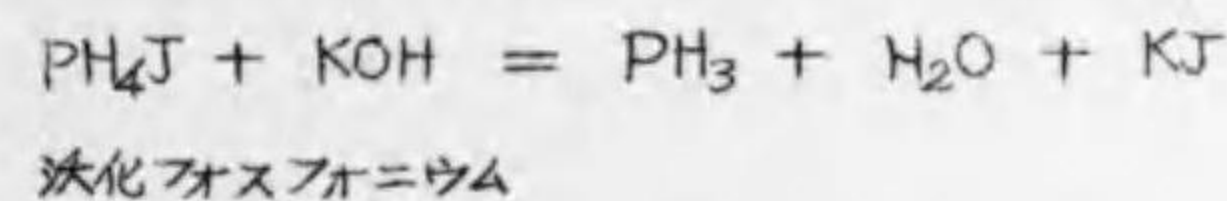
[製法]

- 1). 苛性アルカリノ溶液ヘ黄燐ノ小片ヲ加ヘ加熱スルト、ガス状燐化水素

ヲ生ジ、之ガ空気ニ触レルト自然発火シ、白煙ガ筒状輪形ヲナスコトハ良ク知ラレテ居ル。此ノ時空気ノ代リニ炭酸ガスタ置換シタ器内ヲ行ヘバ、ガス状ノ燐化水素ヲ得ルコトが出来ル。発火スルノハ副反応トシテ自然発火性ノ液状燐化水素ト水素トヲ生ジルカラデアル。



- 2). 他ノ方法デ PH_3 ヲ作ツタ場合ニハ自然発火ノ現象ハ起サナイ。

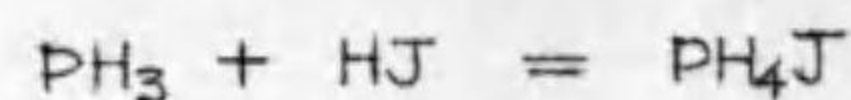


燐化物ノ分解ハ窒化物ガ水ト作用シテ NH_3 ヲ生成スル反応ト同型デアレ

[性質]

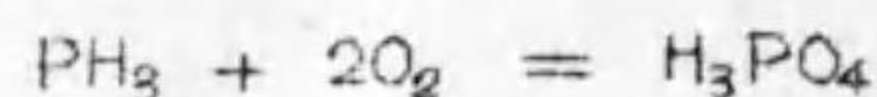
魚類ノ腐敗セル如キ悪臭ヲ持ツタ氣體デアル。
構造上アンモニアニ類似シテアルガ、ソノ性質ハ著シク異なる。先ヅ水ニハ難溶デ、液性モアルカリ性反応ヲ示サナイガ、化学的ニモ塩基トシ

テノ性質ハ遙カニアンモニアニ劣ルノデ、ハロゲン化水素酸トノ塩ハ、フ
オスファニウム化合物 PH_4J , PH_4Br , PH_4Cl ハ不安定ナル。



又タ PH_4J ノミハ稍マ安定ナル化合物 (無色ノ結晶, 昇華点 80°) ナル
ガ水ニアハバ分解スル。

フオスフィンハ強イ還元性ヲ有シ、空氣中ニ淡青色ノ煙ヲ惹キテ燃エ燐
酸ヲ生ヘル。



極メテ有毒デ 0.2% 空中ニアレバ人間ニ致命的ナル。

3) 砒化水素, アルジン AsH_3

Arsenwasserstoff (Arsin)

アンチモン化水素 スタイビン SbH_3

Antimonwasserstoff (Stibin)

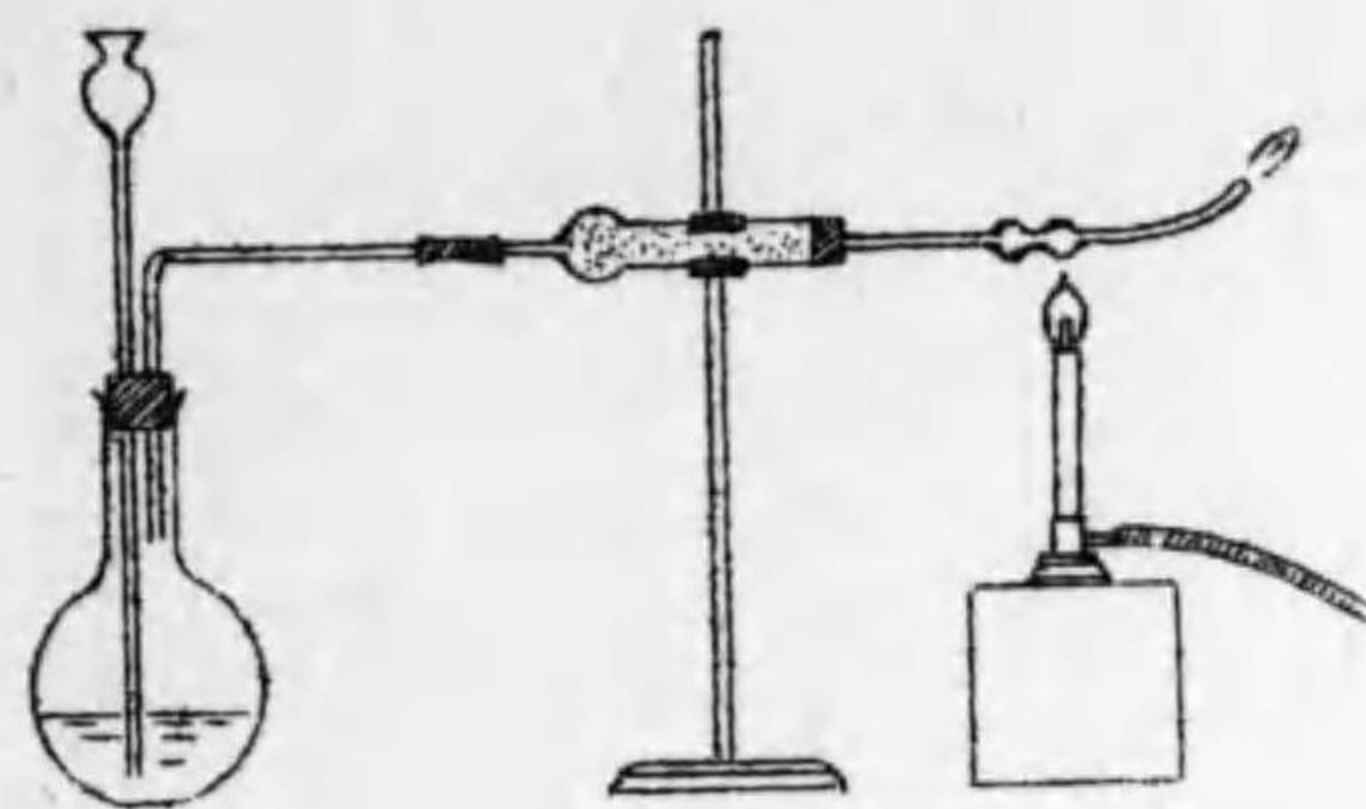
[製法]

化合物ヲ惹生機水素ヲ還元スレバ出ル。

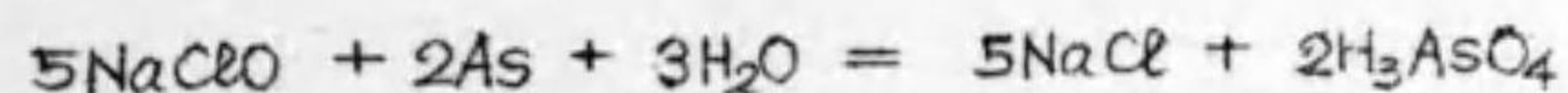
例ヘバ、亞砒酸ソーダデモ、塩化アンチモンデモイ、ガ、ソノ溶液ヘ Zn
ヲ加ヘ、稀硫酸ヲ加ヘレバ惹生スル水素ニヨツテ還元セヨレテ此ノ物質
ヲ生ズル。

[性質]

何レモ有毒ナル蒸気デアツテ、 PH_3 ヨリモ更ニ分解シ易イカラ、コノ蒸気
ヲ加熱シタガラス管中ヲ通セバ分解シテ砒素及ビアンチモンヲ遊離スル。
又点火スレバ燃エテ As_2O_3 及ビ Sb_2O_3 ナルガソノ際焰ヲ冷タイ磁皿
ニ觸レシメルト充分酸化セヨレナイデ、各元素ガ単体トシテ皿ノ表面ニ
遊離スルカラ 点ヲ生ヘル。之ヲ砒素鏡及ビアンチモン鏡ト云フ。
之ハ微量ノ砒素及ビアンチモンヲ検出スル方法デアツテ *Marsch* ノ
法ト云フ。



砒素鏡ハ次亜塩素酸ソーダ溶液ニ溶解シ、アンチモンハ溶解シナイカラ
區別出ル。



§3. 窒素ノ酸素化合物及ビ酸

1. 参考

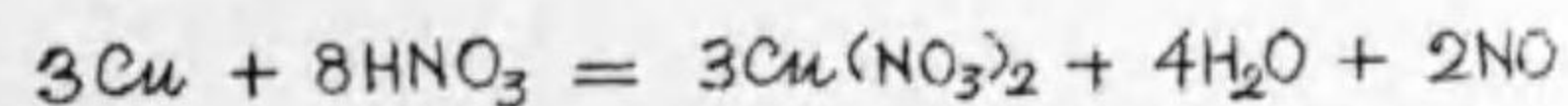
表 (次頁)

2. 酸化窒素 NO , *Stickoxyd nitric oxidi*

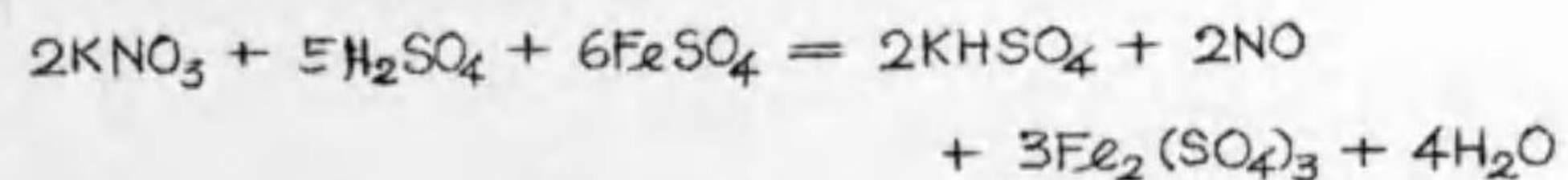
[製法]

重要ナル酸化物ノーツデアツテ硝酸ヲ還元シテ作ル、但ソノ場合ノ硝酸ノ
濃度及ビ還元剤ヲ適當ニ選ブ必要ガアル。

1) 銅片ニ稀硝酸 (比重 1.2) ヲ働カス。



2) 硝酸ヲ硫酸第一鉄ヲ還元スル、或ハ硝酸塩ト硫酸トノ作用ニヨツテ硝
酸ヲ作り、之ヲ硫酸第一鉄ヲ還元スル



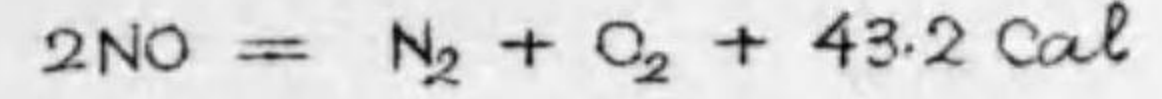
(註) 本反応ハ硝酸及ビ硝酸塩ノ検出ニ利用セラレル。

名称	分子式	構造式	常態	融点	沸点	水に於ける溶解度(1容中)	生成熱1モルにつき, Kcal	製法及性質
重酸化窒素 Nitrogen suboxide	N ₂ O	$\begin{matrix} & \text{O} \\ & \\ \text{N} & - & \text{N} \end{matrix}$	無色無臭 比重=1.5299 (空氣=1) 液)=1.2257	-102.4°	-89.5°	1.3052容 (0°) 0.5962容 (25°)	-17.7 (氣) -15 (液)	硝酸アンモニウム、重水素、NH ₄ NO ₃ ハ170°ニテN ₂ O+2H ₂ O, 900°ニテN ₂ +2O ₂ トニ分解、或ニ酸化作用ヲ有ス、有毒、健胃微量ヲ吸入セシメテ麻酔用ニ使シタ、水ニ溶ケルガ故ニ作ラナイ。
無水亜硝酸 (三酸化窒素) Nitrogen Trioxide	N ₂ O ₃	O=N-O-N=O	赤褐色瓦斯 (殆どNOト) (NO ₂ トニ解離)	-100°	-21°	水ニ溶ケテ重 硝酸トナル	-22.2 (氣)	NOトNO ₂ トノ混合、或ハ硝酸ノ還元、互消状態ニテNOトNO ₂ トノ混合トシテ、性質ヲ示シ、濃トナルハ暗褐色ヲ呈シ、初メチ一定ノ化合物トナル、固體ニ青褐色。
酸化窒素 Nitric oxide	NO	-N=O	無色無臭瓦斯 比重=1.0380 (空氣=1)	-163.6°	-142.5°	0.07581容 (0°) 0.03152容 (50°)	-21.6 (氣)	電氣ノ温度ニ於テN ₂ トO ₂ トノ直接結合、或ハ硝酸、亞硝酸ノ還元 3Cu+8HNO ₃ =3Cu(NO ₃) ₂ +4H ₂ O+2NO
通酸化窒素 (二酸化窒素) Nitrogen dioxide	NO ₂ ↓↑ (N ₂ O ₄)	$\begin{matrix} \text{O} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{O} \end{matrix}$	赤褐色瓦斯 無色液 比重=1.49	-11° -12°	26°	分解 水ニ溶ケテ重 硝酸トナル	-13.47 (氣) +13.6 (NO ₂ +NO ₂)	NOノ自動酸化、Pb(NO ₃) ₂ ノ熱分解 硝酸ノ還元等 Pb(NO ₃) ₂ → PbO+2NO ₂ +O
無水硝酸 (五酸化窒素) Nitrogen pentoxide	N ₂ O ₅	$\begin{matrix} \text{O} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{O} \end{matrix}$	無色斜方晶系 結晶	29°~30°	45°~50° (分解)	水ニ溶ケテ 硝酸トナル	-1.2 (氣) +3.6 (液) +11.9 (固)	100%硝酸、B ₂ O ₅ ニヨリ脱色水即チ所蓄ノ混合物ヲ冷却即チ成置シテ濃蒸留シ、濃出液ノ層トナルモノ、上層ヲ分ツテ冷却、結晶ニシメル。
次亜硝酸 Hypobitrous acid	(NOH) ₂	$\begin{matrix} \text{N}-\text{OH} \\ \\ \text{N}-\text{OH} \end{matrix}$	無色結晶	-	-	易溶 弱酸	-57.4	不安定、爆発性、水、アルコール、エーテル等ニ易溶、ニ温蒸餾トシテMHNO ₂ O ₂ M ₂ N ₂ O ₂ ノ2倍ノ量ヲ得ル。
亜硝酸 Nitrous acid	HNO ₂	O=N-OH	溶液ニ存在	-	-	-	+30.8 (液)	N ₂ O ₃ (液状)ヲ水ニ溶カス、蒸餾ハ硝酸、加熱ニハ還元ニヨリNOヲ得ラル。
硝酸 Nitric acid	HNO ₃	$\begin{matrix} \text{O} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{O} \end{matrix}$	淡黄色液体	-41.3°	分解	易溶	+49.1 (液)	-

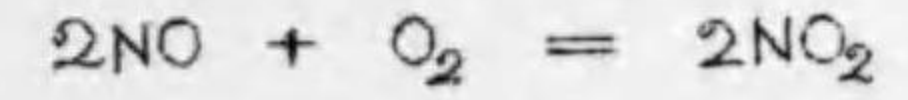
* 俗稱笑氣 (Laughing gas). 之ヲ吸入スルト顔面神経ニ差害ヲ起シ、笑フ如キ外觀ヲ呈スルガためニテアル。

[性質]

無色無臭ノガステアツテ水ニハ容易ニ溶解シナイ、硫酸第一鉄溶液ニヨリ溶解シテ暗褐色 (FeSO₄(NO)_n)ノ溶液トナリ、之ヲ加熱スレバ再びNOガヌラ発生スル、之ハ窒素ノ酸化物中デ最も分解シ難イ化合物デアレ。



然レニ酸素(空氣)トハ直チニ化合シテ通酸化窒素ニナルカラ赤褐色ニ變ル。



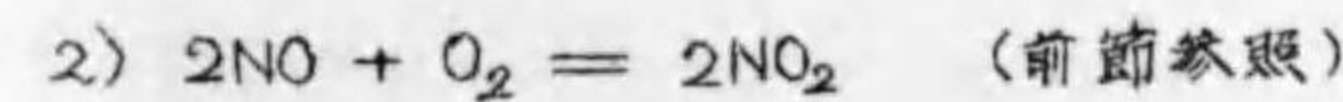
3. 過酸化窒素 (二酸化窒素) NO₂ 及び N₂O₄

Stickstoffdioxid, nitrogendioxide

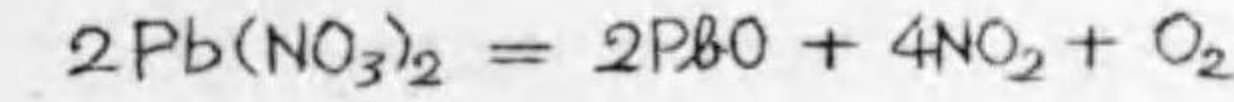
[製法]

1) 硝酸ヲ濃粉又ハ亜硝酸ヲ還元スルト容易ニ得ラレルガ、硝酸ノ濃度ハ適當デナクテハナラヌ、即チ濃硝酸ヲ必要トスル。

硝酸ノ比重	生成物質
1.20	NO
1.35	N ₂ O ₃
1.50	NO ₂



3) 硝酸塩ヲ固体ノマ、加熱スル。



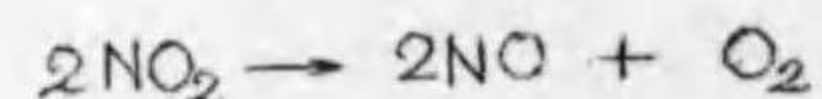
[性質]

赤褐色ノ刺激臭ヲ有スル氣體デアツテ高温度デハ暗褐色ニナリ低温度デハ黄色液体 (沸点21.2°)ニナル、更ニ冷却スレバ融点0.1~0.12°無色ノ結晶ニナル。

即チ種々ノ温度ニ於テ $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ 一定ノ平衡ガ成リ立チ N_2O_4 ハ無色デアレガ、 NO_2 ハ赤褐色ヲ呈スル(窒素ニ遊離原子價ガアルタメダト云ハレ)故ニ全ク無色トナルノハ -20° 以下ノ固態ノ場合デ、融点附近ノ熔融シタモノハ、既ニ淡黄色デ温度ガ昇ルニ従ヒ、橙黄色、橙色ヲ經テガステトナレバ暗赤褐色トナル。

沸点ニ於ケル蒸氣ノ比重ハ 2.65 (N_2O_4 ナラバ 3.18), 100° ニ於テ 1.68 , 150° デ 1.58 (NO_2 ナラバ 1.59), 故ニ沸点附近デハ既ニ N_2O_4 ハ可ナリニ解離シ、 150° デハ全ク NO_2 ニナル。

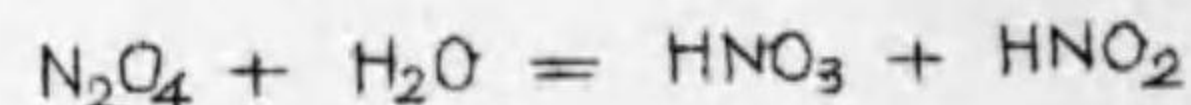
然ルニ NO_2 ハ更ニ 500° デ



ノ如ク解離スルカラ暗褐色デアッタモノハ又無色トナル。 620° デハ完全ニ NO ニ分解シテシマフ。

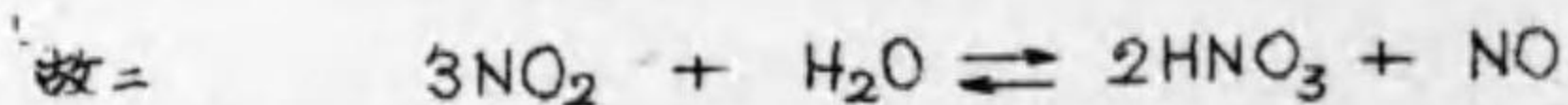
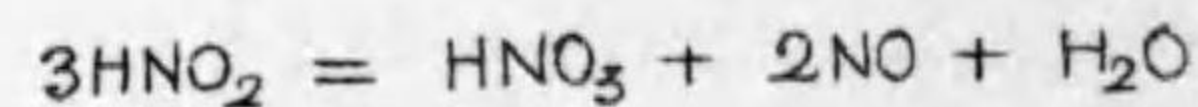
過酸化窒素ハ分解スル際酸素ヲ発生スルカラ酸化作用ガ強い。又コノガステ中デ燃焼ガ支持セラレ、金屬ヲ此ノガステ熱スレバ、何レモ酸化物トナル。又生理的ニモ極めて有毒デアレ。

N_2O_4 ヲ冷水ニ溶解セシメレバ1分子宛ノ硝酸ト亜硝酸トヲ生ズ



從テ過酸化窒素ハ硝酸ト亜硝酸トノ混合無水物 *gemischte Anhydrid* デアレト考ハラレテ居ル。ソシテ両酸ノ混合無水物 $\text{O}=\text{N}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ ノ構造モ其ハラレテ居ル。

過湯中ニ溶解スレバ、一度生ジタ亜硝酸ガ更ニ分解スルカラ硝酸ト酸化窒素ニナル。



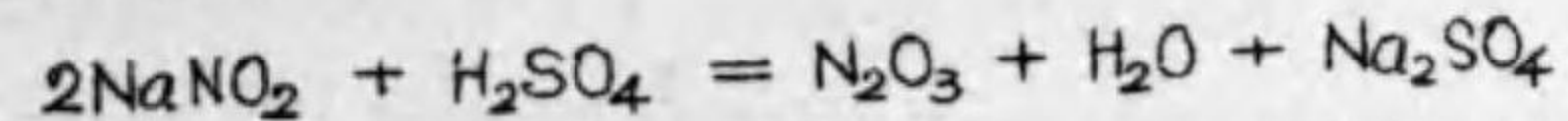
4. 三酸化窒素又ハ無水亜硝酸 N_2O_3

Stickstoff sesquioxyd, Nitrogen trioxide

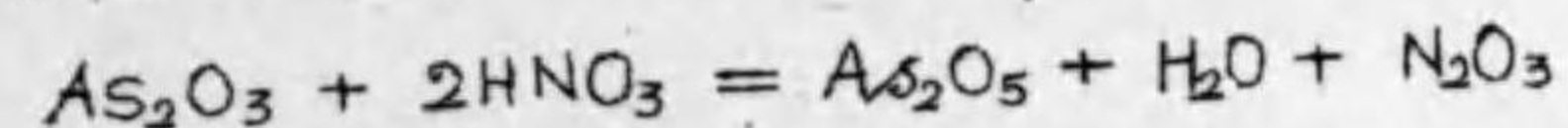
[製法]

亜硝酸ノ無水物 ($\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_2$) デアレカラ、次ノ如キ方法デ作ル。

(1) 亜硝酸ヲ脱水スル方法



(2) 硝酸(比重 1.35)ヲ適當ニ還元劑デ還元シテ亜硝酸ヲ作ル方法



然シ、コノモノハ常温デハ保存出来ナイデ、 NO_2 ト NO トノ混合物ニ分解シテ了フカラ発生スル氣體ヲ零下 20° ニ冷却シナケレバナラヌ。又單ニ NO_2 ト NO トノ混合氣體ヲ起寒劑デ -20° ニ冷却シテ深青色ノ液体トシテ得ラレレ。

[性質]

-20° 以下デハ青色ノ液体ニナル。

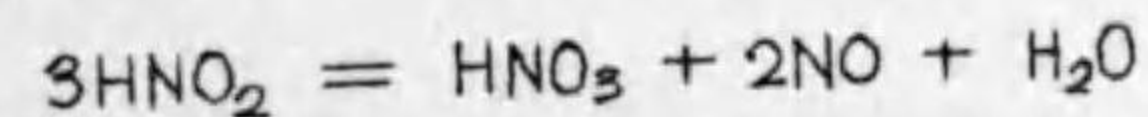
温度ヲ上ゲルト徐々ニ分解シ NO ノ氣體ヲ出シテ NO_2 ノ黄色液ヲ残留スル。水ニ溶解スレバ亜硝酸ヲ生ズ。

5. 亜硝酸 HNO_2

Salpetrige Säure nitrous acid

亜硝酸ソーダ NaNO_2

弱イ一塩基性酸ニシテ遊離ノ状態デハ存在シナイ。ソノ水溶液モ冷時稀薄ナ時ノミ安定ニシテ少シ温度ヲ上ゲルト分解スル。



然シソノ塩類ハ比較的安定デ酸ヲ加ヘテ HNO_2 ヲ遊離セシメテ色々ノ反応ニ利用スル。

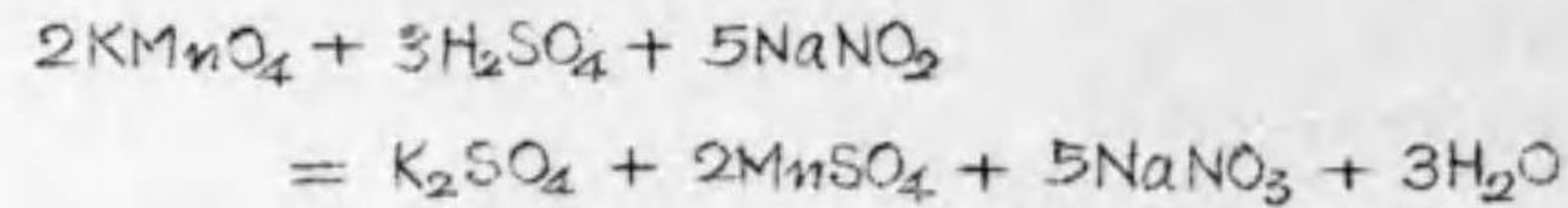


(註) 亜硝酸ソーダノ製法



[性質]

酸化剤ニ酸化セラレテ硝酸ニナル性質ガアルカラ還元作用ガアル。



ノ如ク分解シ易イカラ酸化作用モ示ス。



従ツテ、亜硝酸ハ両性化合物デアアル。

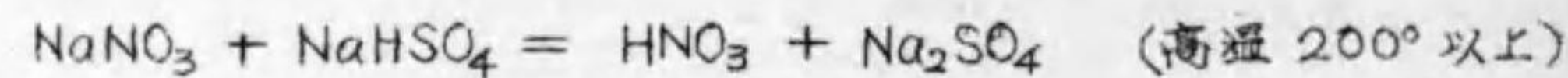
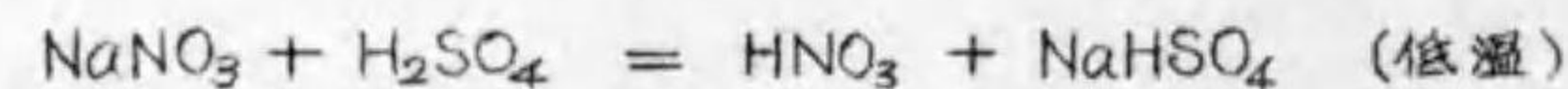
6. 硝酸 HNO_3 *Salpetersäure, nitric acid*
Acidum nitricum

[製法]

工業的ニ大規模ニ製造セラレル。

1. 智利硝石ノ分解

チリーニ於テ多量ニ産出セラレル所謂チリ硝石、即チ NaNO_3 ヲ濃硫酸ヲ加ヘ加熱蒸溜スル、ソノ反応ハ2段ニテ行ハレル。



併シ實際ニハ前者ノ反応ニ止メラル。

理由ハ、コノ NaHSO_4 ガ融点低ク反応器カラトリ出スノニ便利デアアルカフツ。又高温ノタメ硝酸ノ分解スルノヲ防グタメデアアル。

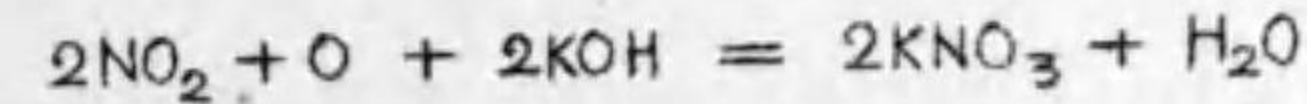
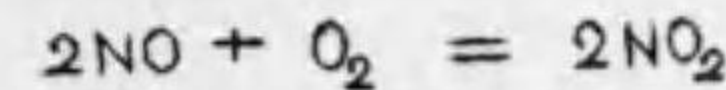
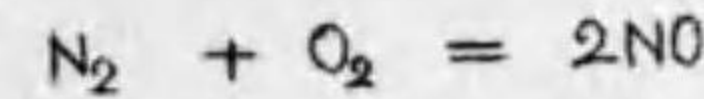
生ズル硝酸ハ冷却管ヲ經テ陶製ノ多量器(多数ヲ並置ス)中ニ捕集セラル。

2. 空中窒素固定法(熱化学参照)

a) 空気ノ燃焼

電弧ノ高温度デ窒素ト酸素トヲ直接化合セシメテ酸化窒素ヲ作り(收量約5%)更ニ過剰ノ酸素ヲ過酸化窒素ニ変ヘ之ヲ更ニアルカリニ吸

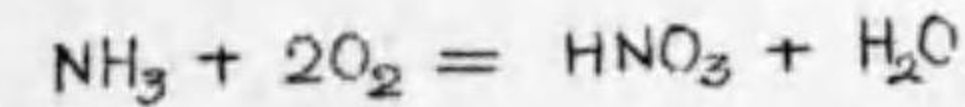
收セシメルト硝酸塩ニナル。



併シ此ノ方法ハ今日用ヒラレナイ。

b) アンモニアノ酸化 (オストワルド法)

合成アンモニアヲ空気ト混ジテ約 400° デ白金ノ上ヲ通ズルトヨイ收量デ硝酸ヲ得ラレル。



コノ時ノ触媒及ビ温度ニヨツテ種々ノ酸化物が得ラレル。

工業的ニハ酸化鉄、酸化亜鉛等ヲ触媒トシ 700° デ反応ヲ行ハンメレ。

酸素ガス中デ、触媒ヲ用ヒズニ点火燃焼セシムレバ窒素ガスニナルコトハ既述シタ。

[性質]

純硝酸ハ沸点 86° 融点 -41.3° 比重 1.53 水ト任意ノ割合ニ溶解スル。

68%ノ硝酸ガ最高ノ沸点 120.5° 度ヲ示ス。(比重 1.41/15°)。

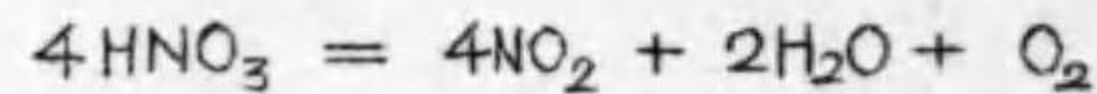
市販ノ濃硝酸ハコレニ近い組成(65% Ca)ヲ有ス。

局方硝酸ハ、25% ナリ。

硝酸ノ比重表

d_4^{15}	$\text{HNO}_3\%$	d_4^{15}	$\text{HNO}_3\%$
1.0554	9.85	1.4127	68.15
1.1065	18.16	1.4722	83.55
1.1609	26.52	1.5037	95.90
1.2169	34.81	1.5204	99.70
1.2737	43.47		

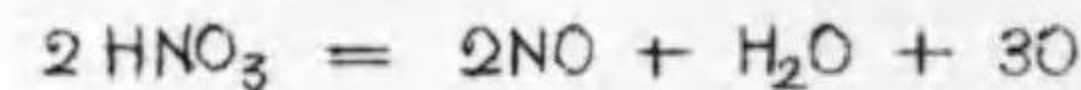
濃厚硝酸ハ分解シ易ク光ニヨツテ其ノ分解ガ促進セラルル。



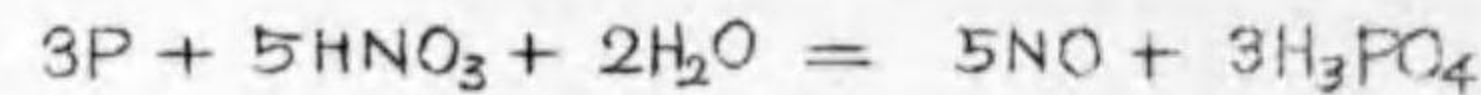
68% 以下ノ硝酸ハ赤煙シナイガ古クナルト分解シテ NO_2 ヲ溶解スルカ
ヲ着色シ赤煙スル。68% 以上ニナルト蒸氣ニ含ツテ赤煙スル。

[赤煙硝酸 (86%以上)]

若シ酸化サレ易イ物質ガアルト一層分解シ易イ。ソノ際ノ分解ハ



従ツテ強カナ酸化作用ヲ示スカラ酸化剤トシテ利用セラレル。

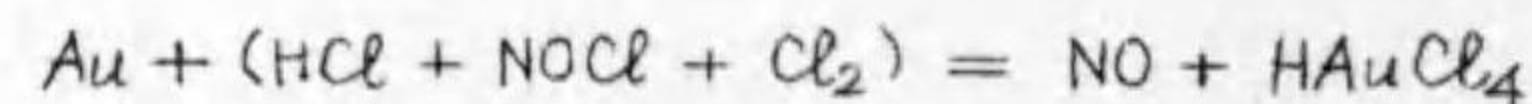
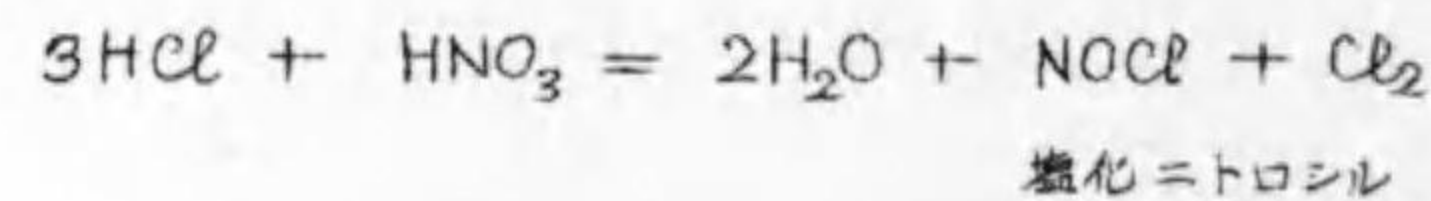


種々ノ金属ト作用シ硝酸塩ヲ作ツテ溶解スル。(金、白金ハ肥サレナイ)

ソノ際発生スル水素ニヨツテ硝酸ハ還元サレテ 低温度デ亜硝酸ヲ用ヒ
タ場合ハ NO_2 , NO 等ニ、高温度デ濃硝酸ヲ用ヒタ場合ハ、 NH_3 ニ還元
元セラルル。

[王水] *Königswasser, royal water, aqua regia*

濃硝酸1容ト濃塩酸3容トノ混合液ヲ王水ト云フ。王水ハ濃硝酸ニ溶
解シナイ金、白金等モ溶解スル。之ハ遊離塩素並ニ塩化ニトロシル
(亜硝酸ノ塩化物) ヲ生ズルタメデアル。



[赤煙硝酸] *Rauchende Salpetersäure
fuming nitric acid*

智利硝石ト硫酸カラ硝酸ヲ作ル際、高温度デ蒸溜シテ HNO_3 ノ一部ヲ
分解スルカ、又ハ濃粉ノ様ナ還元剤ヲ加ヘテ遊離化素ヲ多量ニ含ム
硝酸ヲ作レバ赤煙硝酸ガ出来ル、コレハ黄色乃至赤褐色ヲ呈シ常ニ
 NO_2 ノ蒸氣ヲ発生スルカラ赤煙硝酸ト云フ。ソノ作用ハ硝酸ヨリモ一

層激シイ。

§4. 磷ノ酸素化合物

1. 参考

名称	分子式	構造式	常温ニ於 ケル状態	融点	沸点	生成熱 (Kcal)	水ニ対 スル 溶解性	製法及性質
三酸化磷 <i>Phosphorus trioxide</i>	P_2O_3 或ハ P_4O_6		雪白結晶狀 物質 比重=2.135 (21°)	22.5°	173°	—	易溶 亜硝酸 トナル	磷ヲ不完全ナル酸素 供給ノ下ニ燃焼 210° 以上ニテ $4\text{P} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{P}_2\text{O}_3$ ノ如ク分解。空气中ニ テ徐々ニ酸化セラレ P_2O_5 トナル。コノ際赤煙 光ヲ發ス
四酸化磷 <i>Phosphorus tetraoxide</i>	P_2O_4		無色光澤 アル結晶 比重=2.537 (23°)	熔融セズ 昇華 (約180°)	—	—	潮解性	P_2O_3 ヲ真空中ニテ約 300°ニ加熱スルニ溶 ケテ磷酸ト亞磷酸 ヲ其ヘル $\text{P}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O} =$ $\text{P}(\text{OH})_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$
五酸化磷 <i>Phosphorus pentoxide</i>	P_2O_5 或ハ P_4O_{10}		雪白斜方 晶系 微細結晶	赤熱	360° (昇華)	369.9 (固)	潮解性	充分ナル空氣ノ流通ノ 下ニ磷ノ燃焼
次亜磷酸 <i>Hypophos- phorous acid</i>	H_3PO_2		無色板狀 結晶 比重=1.49	26.5°	分解	137.7 (液)	易溶	Pヲアルカリニ溶カセバ 塩類ガ得ラルル $4\text{P} + 9\text{KOH} + 3\text{H}_2\text{O}$ $= \text{PH}_3 + 3\text{KH}_2\text{PO}_2$ 本品ニ酸化セラルル故 カナリ強イ還元劑ニシ テ塩基性酸デアル 石灰渣ハ易ク分解
正亜磷酸 <i>Orthophos- phorous acid</i>	H_3PO_3 或ハ		無色結晶 比重=1.65	74°	分解	224.63 (液)	易溶	PCl_3 ヲ濃酸ヲ分解 $\text{PCl}_3 + 3\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 =$ $\text{P}(\text{OH})_3 + 3\text{CO}_2$ $+ 3\text{CO} + 3\text{HCl}$
異亜磷酸 <i>Metaphos- phorous acid</i>	HPO_2	$\text{O}=\text{P}-\text{OH}$	無色固体	—	—	—	易溶	全ク乾燥シタ PH_3 ト O_2 ノ化合 $\text{PH}_3 + \text{O}_2 = \text{HPO}_2$ $+ \text{H}_2$ 水ニ溶ツテ正亜磷酸 トナル
焦性亜磷酸 <i>Pyrophos- phorous acid</i>	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$		稀水溶 液ノ存在	—	—	—	—	NO_2 HPO_3 ヲ熱シテ 脱酸シ $\text{NO}_4\text{P}_2\text{O}_5$ トナ シ酸ヲ分解シ遊離 酸ハ不安定

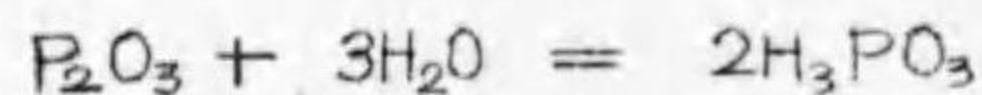
次磷酸 <i>Hypophosphoric acid</i>	H_2PO_3	$O=P\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$	無色結晶狀物質	55°	—	—	易溶	燐が水/存在/下=空 氣中/徐々=酸化シ 難溶ナNa塩トシテ 分ッ、結晶狀、 H_2PO_3 H_2O 、 $H_2PO_3 \cdot 2H_2O$ 存在
正磷酸 <i>Orthophosphoric acid</i>	H_3PO_4	$O=P\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix}$	無色斜方晶系結晶 比重=1.88	42.3°	—	300.1 (液)	易溶	
異磷酸 <i>Metaphosphoric acid</i>	HPO_3	$O=P-OH$ $O=P-OH$	無色硝子様 固 体	—	—	236.4 (液)	易溶	正磷酸ヲ水ク200°ニ 熱ス、水溶液ヲ濃メ レバ正磷酸トナル。
焦性磷酸 <i>Pyrophosphoric acid</i>	$H_4P_2O_7$	$\begin{matrix} O & O \\ & \\ P-O & -O-P \\ / & \backslash \\ OH & OH \end{matrix}$	無色硝子様 固 体	61°	—	533.4 (液)	易溶	正磷酸ヲ水ク100°ニ 熱ス、四塩基酸デアル ガ $M_4B_2O_7$ ト M_2H_2 BO_7 ノ2割ノ塩ノミヲ 得ル。

2. 三酸化燐及亜磷酸

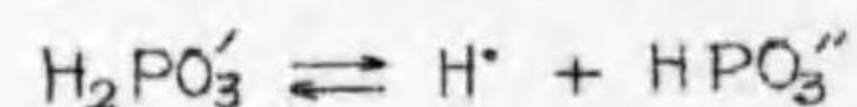
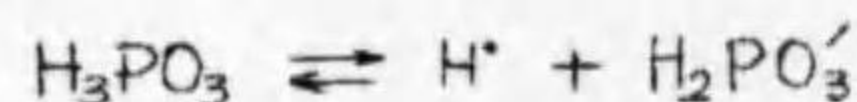
Phosphortrioxyd u. Phosphorigesäure

黄燐ヲ濕潤シタ空氣中ニ徐々ニ酸化スルト使々ノ酸化物ノ混合物ガ得ラル、之ヲ少シク濃メ徐々ニ空氣ヲ通シテ追ヒ出シ中途ニガラス管ノ層ヲオキ、寒劑ヲ冷却シタU字管ニ導ケバ P_2O_5 ハガラス管ノ層ニ止マリ P_2O_3 ハU字管中ニ凝縮スル蠟様ノ軟キ白色結晶ヲ有セラル。

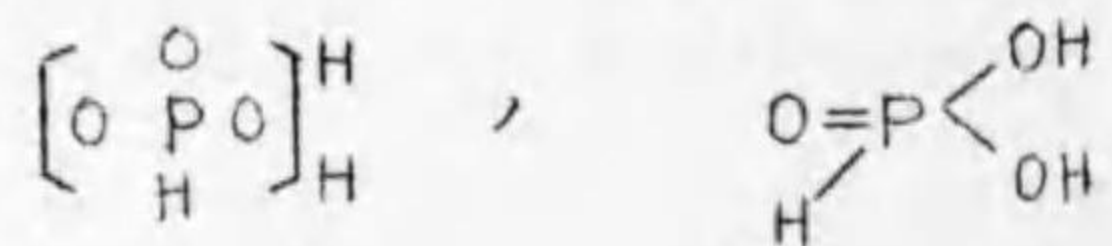
水ニトケルト正亜磷酸ニナル。



正亜磷酸ハ一ツノ二塩基性酸デ



ノ如ク2段ノ電離ヲ行フ之ヲ配位式及ビ構造式デカケバ



トナル。

然ルニ PCl_3 ノ加水分解ニヨツテモ亜磷酸ガ容易ニ得ラルルノデ $P\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix}$ ノ形モ存在スルト考ヘラレ、両者ハ周囲ノ情況ニ依リテ互ニ転換シ得ル。

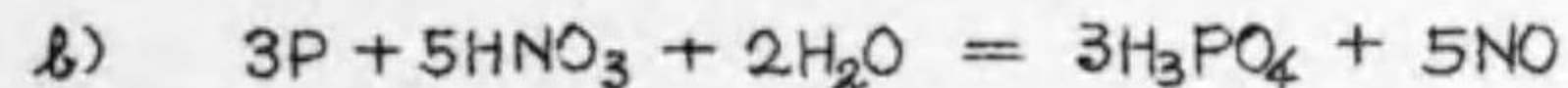
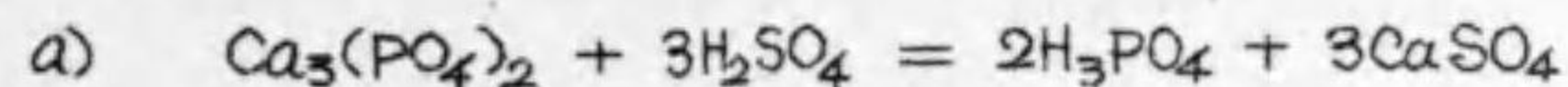
ノト考ヘルコトガ出来ル。

3. 五酸化燐ト磷酸

Phosphorpentoxyd und Phosphorsäure

[製法]

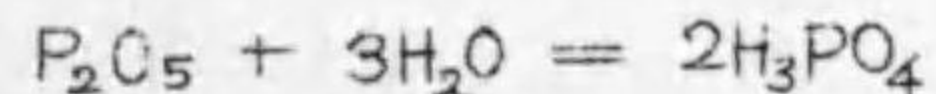
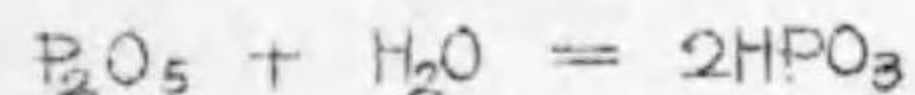
五酸化燐ハ黄燐ヲ充分ノ空氣ノ流通下ニ燃燒セシメレバ得ラル、但シ之ハ尚低位ノ酸化物ヲ含有スルカラ燃燒生成物ヲ更ニ酸素氣流中ニ昇華セシメレバ純粋トナル。燐酸ハ燐酸カルシウム(燐灰石、骨灰)ニ濃硫酸ヲ作用セシメテ工業的ニ製シ又燐ヲ濃硝酸ト蒸沸シテ作ル。



[性質]

雪白ノ微細結晶狀ノ物質デ360°ニ昇華スル。

五酸化燐ノ蒸氣密度ヲ測定スレバ P_4O_{10} ナル2分子重合体デアルコトヲ示ス。極メテ吸濕性デ水ヲ加ハレバ音ヲ悉シテ溶ケル、即チ脱水劑、吸濕劑トシテ最も強カデ分子中ノ水ヲモ脱取スル。水ニ溶解スルト、メタ磷酸ヲ生ジ、之ヲ蒸沸スルカ、又ハ過湯中ニ溶解セシメルト正磷酸トナル。



磷酸ハ融点41.75°ノ無色ノ結晶デ、水ニヨク溶解スル、蜀方磷酸ハ20%デアル。

磷酸ハ三塩基性酸デ第一段ノ電離ハ中位ノ強サノ酸デアアルガ、第二段及第三段ノ電離ハ至ツテ弱イ。



從テソノ塩ニモ三種類アリ、夫マ次ノ名称ガ共ハラレテ居ル。

MH_2PO_4	二水素磷酸塩 (Dihydrophosphate)	或ハ	第一磷酸塩 (Primary phosphate)
M_2HPO_4	一水素磷酸塩 (Monohydrophosphate)	或ハ	第二磷酸塩 (Secondary phosphate)
M_3PO_4	無水素磷酸塩 (Anhydrophosphate)	或ハ	第三磷酸塩 (Tertiary phosphate)

第一磷酸塩ノ水溶液ハ微酸性ヲ、第二磷酸塩ノソレハ微アルカリ性ヲ、第三磷酸塩ノソレハアルカリ性ヲ呈スル。

アルカリノ塩類ハ此三種ノ何レモガ水ニ可溶性、アルカリ土類ノ塩類ハ第一塩ノミ可溶性、重金屬塩ハ一般ニ難溶若クハ不溶性デアル。正磷酸、異磷酸及焦性磷酸ハ多少ソノ反応ヲ異ニスル、ソノ主ナル差異ハ次ノ如クデアル。

試薬	PO_4^{3-}	$P_2O_7^{4-}$	PO_3
$AgNO_3$	黄色沈澱 (Ag_3PO_4)	白色結晶状沈澱 ($Ag_4P_2O_7$)	白色凝膠状沈澱 ($AgPO_3$)
$Ba(NO_3)_2$	沈澱セス。アルカリ性トナセバ白色沈澱	同前	白色沈澱 ($Ba(PO_3)_2$)
アルブミン溶液	沈澱セス	沈澱セス	凝固沈澱

4. 焦性磷酸 $H_4P_2O_7$

Pyrophosphorsäure, Pyrophosphoric acid

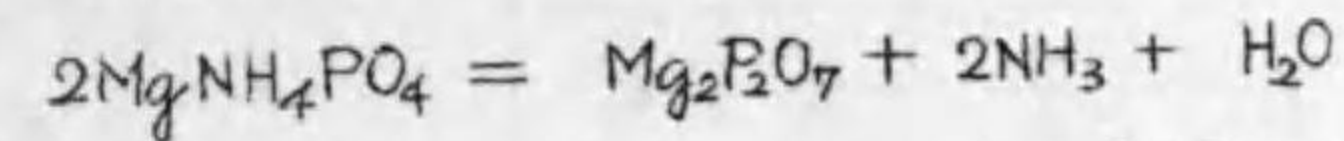
[製法]

磷酸ヲ213°ニテ約1時間加熱スレバ少量ノメタ磷酸ヲ副生スルガ大部分ハ焦性磷酸ニ変ハル

[性質]

之ハ無色ガラス様ノ物質デアツテ-10°ニ水ヲ保テバ結晶性ニ変ハル。水ニ容易ニ溶解シテソノ水溶液ハ徐々ニ又煮沸スレバ速カニ磷酸ニ變ハル、四塩基性酸デアル。

焦性磷酸塩ニ磷酸塩ヲ加熱スレバ出來ル。



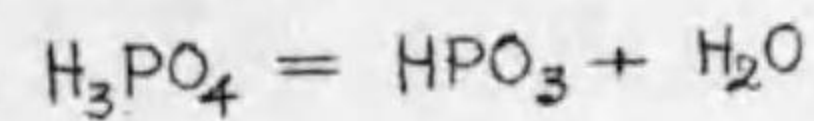
最後ノ式ハ磷酸及ビMgノ定量ニ用ヒラレ、重要ナル反応式ナリ。

5. 異性磷酸 HPO_3

Metaphosphorsäure, metaphosphoric acid

硝酸ニ相当スル組成ヲ持ツター塩基性酸デアツテ氷状磷酸 *glacige*

Phosphorsäure, Phosphoricum glaciale トモ呼バレルガラス様ノ潮解性物質デアル。磷酸又ハ焦性磷酸ヲ更ニ300°以上ニ熱灼スレバ生ズ。



6. 砒素及ビアンチモンノ酸素化合物

1. 参考 (次頁参照)

2. 無水亜砒酸, 三酸化砒素 As_4O_6 (As_2O_3)

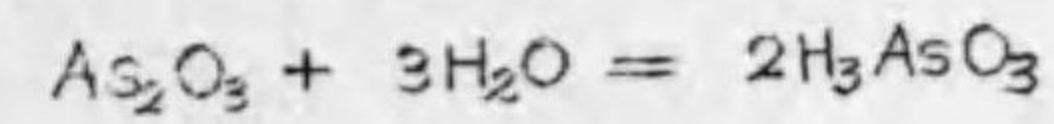
無水亜砒酸ハ天然ニ白砒トシテ少量存在スルガ、砒素又ハ砒素鉍石ヲ空氣中デ熱灼シテ作ル。

三酸化砒素ニハ3態ガアル。即チ等軸晶系ノモノ、單斜晶系ノモノ及ビ無晶系硝子様ノモノガ之デアル。

三酸化砒素ハ昇華シ易クソノ蒸氣密度ヲ測定スレバ1500°マデハ As_4O_6 ヲ與ヘルガ普通 As_2O_3 ノ式ガ用ヒラレ。一般ニコノモノヲ(藥局方ニテモ)亜砒酸ト云フ。極メテ有毒デアルガ、ソノ致死量ハ人ニヨツテ一定シナイ。

名	称	分子式	常温ニ於ケル状態	融点	沸点	生成熱 (Kcal)	水ニ溶解度 (水100g中)	製法及性質
三酸化砷素	Arsenic Trioxide	As ₂ O ₃ 或ハ As ₄ O ₆	等軸晶系透明結晶 (安定形) 比重 = 3.85 単斜晶系針狀結晶 比重 = 4.0 硝子狀 比重 = 3.70	313°(圧) 315°(圧)	465°	153.8 (等軸晶系)	8 t 1.2, 2° 等軸晶系 2.1, 25° 6.0, 75°	砷素或ハ砷化物ノ乾燥 亜砷酸ヲ硝酸或ハ硝酸ニ酸化シテ砷酸トナシ之ヲ硝子熱乾燥ニテ脱水結晶
五酸化砷素	Arsenic pentoxide	As ₂ O ₅	白色無晶形固体 比重 = 4.09	灼熱分解	—	219.4	630 (20°)	全量状アンチモンヲ酸素中ニ溶解スル以上ニ熱スルト Sb ₂ O ₃ ガ昇華スル。或ハ SbCl ₃ ヲ加水分解
三酸化アンチモン	Antimony trioxide	Sb ₂ O ₃	白色等軸晶系結晶 (安定形) 比重 = 5.19 斜方晶系結晶 比重 = 5.67	656°	—	163	0.001 (15°) (等軸晶系)	Sb, Sb ₂ O ₃ 或ハ Sb ₂ S ₃ ヲ空素中ニテ水ヲ加熱或ハ Sb ₂ O ₅ ヲ 400°ニ加熱
四酸化アンチモン	Antimony tetroxide	Sb ₂ O ₄	白色乃至淡黄色 無晶形固体 比重 = 6.69	—	—	208.9	難	全量状アンチモンヲ硝酸或ハ五水ト熱シテ酸ヲ造リ脱水乾燥スル。Sb ₂ O ₅ = Sb ₂ O ₄ + O ₂ 或ハ分解
五酸化アンチモン	Antimony pentoxide	Sb ₂ O ₅	淡黄色無晶形固体 比重 = 5.6	灼熱分解	—	229.6	不	砷素或ハ三酸化砷素ヲ硝酸ニテ水ヲ加熱或ハ三酸化砷素ヲ硝酸ニテ水ヲ加熱
亞砷酸	Arsenious acid	H ₃ AsO ₃	水溶液ニ存在	—	—	—	—	SbCl ₃ ノ加水分解或ハ吐酒石ヲ硝酸ニテ分解。前記性質ヲ有シ酸トシテ SbX ₃ 或ハ SbOX トナリ又アルカリニ添テアンチモン酸塩トナル。
砷酸	Arsenic acid	H ₃ AsO ₄	白色針狀結晶	100°ニテ 脱水	—	215.6	—	Sb ₂ O ₃ 或ハ Sb ₂ O ₅ 或ハ Sb ₂ O ₄ + O ₂ 或ハ分解
亞アンチモン酸	Antimonious acid	Sb(OH) ₃	白色無晶形粉末	加熱ニヨ リ容易ニ 脱水	—	83.7	難	Sb ₂ O ₃ 或ハ Sb ₂ O ₅ 或ハ Sb ₂ O ₄ + O ₂ 或ハ分解
アンチモン酸	Antimonic acid	H ₃ SbO ₄	白色固体	加熱ニヨ リ脱水	—	114.1	難	Sb ₂ O ₃ 或ハ Sb ₂ O ₅ 或ハ Sb ₂ O ₄ + O ₂ 或ハ分解

水ニハ極メテ溶解シ難イガ尚ソノ溶液ハ酸性反応ヲ呈スル。

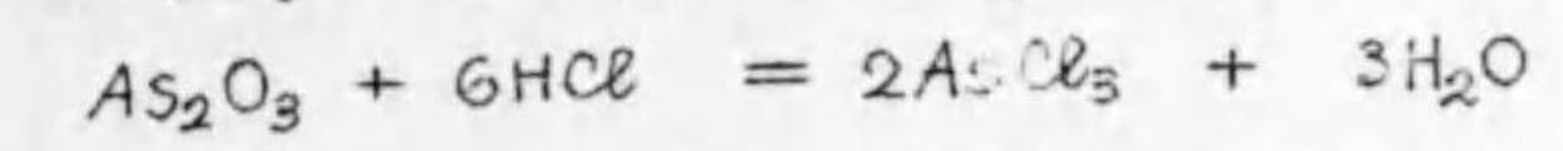


稀ソノ溶液中果シテ H₃AsO₃ ノ形カ。××亜砷酸 HAsO₂ ノ形テ存スルガ余リ明瞭デナイ。但シ濃トシテハ正亜砷酸ノ形ノモノガ存在スル。

1.5ノ水ニ溶解セル As₂O₃ ノ量ハ

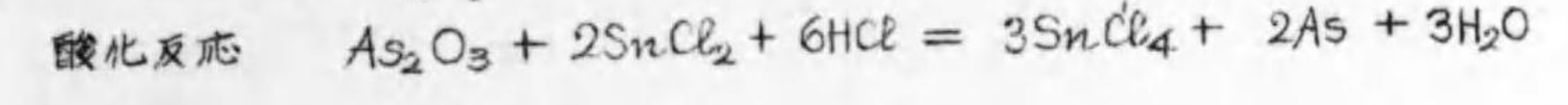
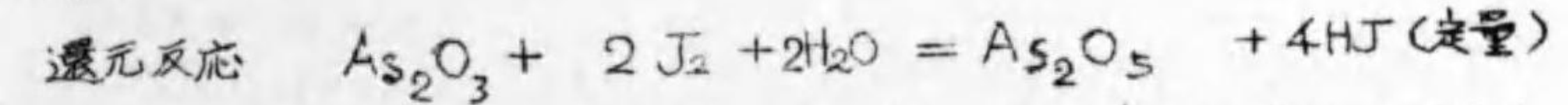
0°	15°	75°	98.55°
1.19g	1.63	5.32	7.55

亜砷酸ハ両性酸化物デアツテ。塩酸ニ溶解シ三塩化砷素ヲ作り又苛性アルカリニハ更ニヨク溶解シテ亜砷酸塩ヲ作ル。



As₂O₃ 及ビ正亜砷酸、亜ニソノ塩類ハ酸化剤ニヨツテ酸化セラレテ砷酸ニ変ル性質ガアルカラ還元作用ヲ有シ還元剤トシテ使用セヨレル。

但シ亜砷酸ヲ還元剤トシテ働カスニハ、アルカリ性溶液ニテ処理スル、酸性溶液デハ生成スル砷酸ガ逆ニ酸化剤トシテ働クカラ定量的ニ反応ンナイ。又幾イ強イ酸性デハ還元剤ニヨツテ遊離砷素トナツテ、反テ酸化剤トシテ働ク場合ガアル。



3 三酸化アンチモン Sb₂O₃ (Sb₂O₃) Antimony trioxide

亜アンチモン酸 H₃SbO₃ (Sb(OH)₃) Antimonigesaure

三酸化アンチモンハ白色又ハ淡黄色ノ粉末デアツテ両性酸化物デアル。水ニハ溶解ンナイ。酸性酒石酸カリノ温溶液ニハ溶解シテソノ溶液ヲ蒸發スレバ吐酒石 Brechweinstein C₄H₄O₆K(SbO) 1/2 H₂O ノ結晶ガ出来ル。

空气中で永く加熱スレバ四酸化アンチモン $Sb_2O_4 = 変ル。$



(註) 酸化亜鉛 Pb_2O_3 は塩基性酸化物デアツテ酸ニハ溶解シテ塩ヲ作ルガ、アルカリニハ溶解シナイ。

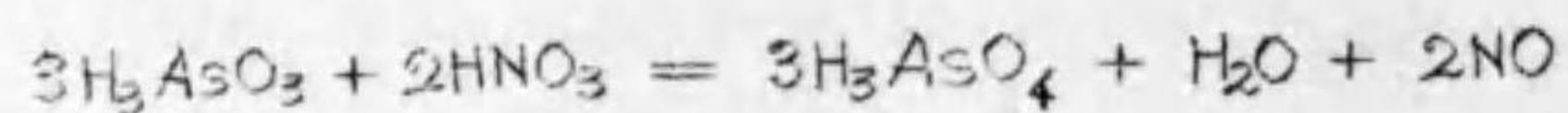
4. 五酸化砒素 (無水砒酸) As_2O_5

Arsen pentoxyd

砒酸 (正砒酸) H_3AsO_4

Arsensäure, arsenic acid

亜砒酸ヲ硝酸ヲ酸化シテ作ル。



5. 五酸化アンチモン Sb_2O_5

アンチモン酸 *Antimonsäure* H_3SbO_4

§6. 窒素族元素ノハロゲン化合物

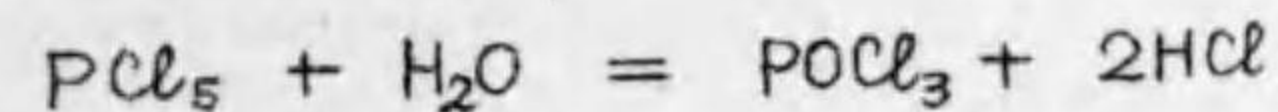
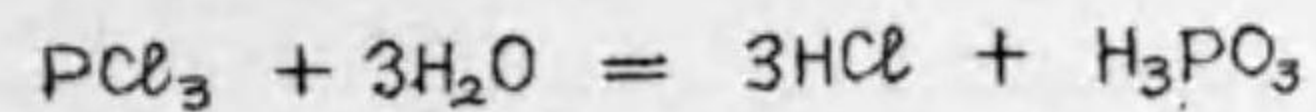
1. 燐ノハロゲン化合物

名称	分子式	常温ニ於ケル状態	融点	沸点	生成熱 Kcal	製法	性質
三塩化燐 <i>Phosphorus trichloride</i>	PCl_3	無色無煙性液体 1.5971(10°)	-91°	75.9°	75.3 (液)	黄燐ニ乾燥セル塩素ヲ作用セシメル。	水ニ分解 $PCl_3 + 3H_2O = P(OH)_3 + 3HCl$ 有機物ニ作用シ塩素置換ヲ行フ
五塩化燐 <i>Phosphorus pentachloride</i>	PCl_5	無色立方晶系結晶	163°(0°) 常圧加熱溶解	140° (昇華)	107.8 (固)	PCl_3 ニ乾燥劑ノ塩素ヲ作用	水ニ分解 $PCl_5 + H_2O = 2HCl + POCl_3$ $PCl_5 + 4H_2O = 5HCl + H_3PO_4$ 有機物ニ塩素置換
塩化オスファリル <i>Phosphoryl chloride</i>	$POCl_3$	無色無煙性液体 1.6887 (15°)	1.8	107.2°	145	PCl_3 及 PCl_5 ノ項ヲ見ヨ	水ニヨリ分解、又有有機物ノ塩素化等 PCl_3, PCl_5 ト同様

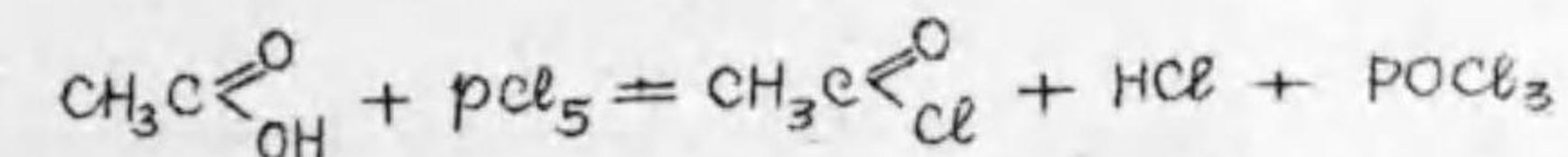
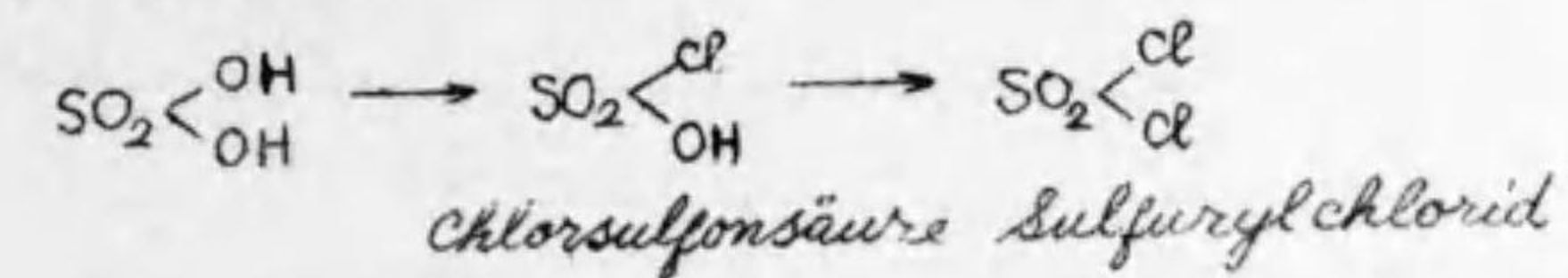
2. 三塩化燐, 五塩化燐, 酸素塩化燐

Phosphor trichlorid, Phosphor pentachlorid, Phosphoroxychlorid.

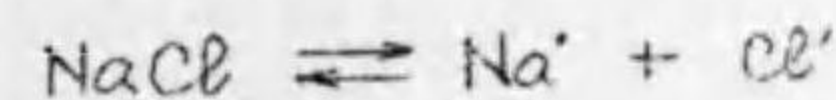
[性質]



三塩化燐, 五塩化燐, 酸素塩化燐ハ凡テ水酸基ヲ持ツタ化合物ニ作用シテ水酸基ヲ塩素ヲ置換スル作用ガアルカヨ合成化学及ビ水酸基ノ抽出及ビ定量ニ用ヒラル。



(註) 非金属元素ノハロゲン化合物ハ激シク加水分解ヲスル。之ハ陰性ノ強イハロゲン元素ガ陽性ノ水素ト結合シ、ハロゲンヨリ陰性ノ弱イ燐ハ陰性ノ水酸基ト結び付クノデアリ。之ニ及ビシテ金属元素ノ塩化物ハ加水分解シナイデソノマ、 Li イオンクニナル。



夫レ故非金属元素ノハロゲン化合物モ非金属性が弱クナレバ加水分解反応ガ弱クナル也デアリ ($AsCl_3, SbCl_3$) 又逆ニ金属ノハロゲン化合物デアツテモ金属性が弱クナレバ加水分解シ易クナルノデアリ ($BiCl_3$)

3. 砒素、アンチモンノハロゲン化合物

名称	分子式	常温ニ於ケル 状態	融点	沸点	生成熱 (kcal)	製法	性質
三塩化砒素 <i>Arsenic trichloride</i>	AsCl ₃	無色蒸煙性 油状液体 比重=2.16	-16°	130.2°	24.7	As ₂ O ₃ + KCl + 混合物ヲ濃 硫酸ト熱スル	水ニヨリテ分解、又ヨ ク種々ノ金属ノ塩 素化合物ヲ溶解シ模 造ヲ作ル。
三塩化 アンチモン <i>Antimony trichloride</i>	SbCl ₃	蒸煙性斜方 晶系 比重=3.06	72.5°	219°	91.6°	Sb ₂ S ₃ (S ₂ As ₂ O ₇)、粉末ヲ 濃硫酸ニ溶 カシテ溶液 カラ結晶セシ メル。	水ヲ分解セラルSbO Cl(水蒸)トナル。又 アンチモンバスターノ名 アル。融体ハアルカリ 塩ヲ溶カシヨク模造 ヲ作ル。
五塩化 アンチモン <i>Antimony pentachloride</i>	SbCl ₅	黄色液体 比重=2.34	9.5°	140° (分解)	-	SbCl ₃ = Cl ₂ 作用	水ニヨリテ分解、種々 ノ塩ヲ溶カシ模造 ヲ作ル。

4. 三塩化砒素 AsCl₃ *Arsenrichlorid*

砒素ト塩素トノ直接結合、或ハ As₂O₃ ヲ濃硫酸ニ溶解シテ作ル、



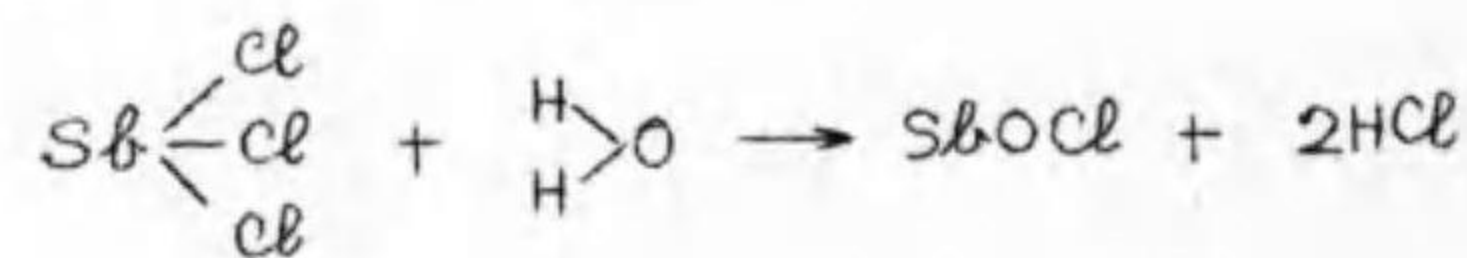
液体デアツテ水ニ溶解スレバ、加水分解ヲ受ケテ亜砒酸ニナル、



5. 三塩化アンチモン SbCl₃

Antimon trichlorid (Antimon bitter)

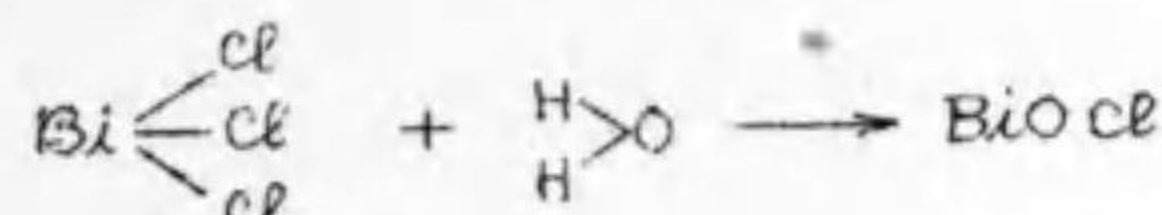
アンチモント塩素トノ直接結合ニヨリテ作ル、潮解性ノ結晶デ少量ノ水ニ
ハ溶解スルガ、多量ノ水ニヨリテ加水分解シテ塩化アンチモンニル *Anti-*
monychlorid、白色沈澱ヲ生ズ



(註) SbO ナル一價ノ原子團ヲ *Antimonyl* 基ト云フ。

6. 三塩化錫 BiCl₃ *Wismut trichlorid*

融点229° 沸点447°ノ白色結晶ヲ、水ニ溶解スレバ、加水分解ヲ受
ケテ、塩化ビスムチルノ沈澱ヲ生ズ。



7. 五塩化砒素 AsCl₅ 五塩化アンチモン SbCl₅ (五塩化錫 BiCl₅)
未知

8.7. 窒素族元素ノ硫化物

名称	分子式	常温ニ於ケル 状態	融点	沸点	製法	性質
三硫化砒素 <i>Arsenic tri- sulphide</i>	As ₂ S ₃	黄色斜方晶系 結晶 比重=3.43 (沈澱は無晶形) 比重=2.76	310°	707°	As ₂ S ₃ ノ共融、 或ハ3價ノAs塩ノ 酸性溶液ヨリ H ₂ Sニテ沈澱	天然ニ雄黄 (<i>Orpi-</i> <i>ment</i>) トシテ産出、 酸液トナリ易イ
五硫化砒素 <i>Arsenic penta- sulphide</i>	As ₂ S ₅	黄色固体	500° As ₂ S ₃ + 2S	-	同上但シH ₂ Sニヨリ 沈澱法ハ同時ニ 起ルモノナラズ As ₂ S ₃ ヲ混スル。	酸液ヲ其ハ易イ。硫 化アルカリニ溶ケテ スルフォア砒酸ニナリ 易イ。
三硫化 アンチモン <i>Antimony tri- sulphide</i>	Sb ₂ S ₃	暗灰色斜方 晶系結晶 比重=4.63 沈澱、橙色 比重=4.12	550°	-	2Sbト9Sト共 融、或ハ3價ノSb塩 ノ酸性溶液ニ H ₂ Sヲ通ス。	天然ニ輝安鉱 (<i>Stib-</i> <i>nite</i>) トシテ産出スハ 安定形、沈澱ハ不安定 形200~250°ヲ暗 灰色ノ安定形ニ變ル、 硫化アルカリニ溶ケ スルフォアンチモン酸 トナル。
五硫化 アンチモン <i>Antimony penta- sulphide</i>	Sb ₂ S ₅	橙黄色晶形 粉末 比重=4.12	-	-	2Sbト5Sト共 融、或ハ沈澱法	金硫黄 (<i>Gold Sul-</i> <i>phuric</i>) ト名ヲ200° Sb ₂ S ₃ ト2Sトニ分解 硫化アルカリニ溶ケス ルフォアンチモン酸トナル。

第十三章 熱化學

Thermochemie thermochemistry

§1. 熱化學方程式

化學反應ハ必ず熱ノ發生又ハ吸收ヲ伴フ。

化學反應ト熱エネルギートノ關係ヲ研究スル化學ヲ熱化學ト云フ。

化學反應中熱ノ發生ヲ伴フ反應ヲ發熱反應 *Exothermische Reaktion*
exothermic reaction 吸收ヲ伴フ反應ヲ吸熱反應 *Endothermische*
Reaktion endothermic reaction ト云フ。

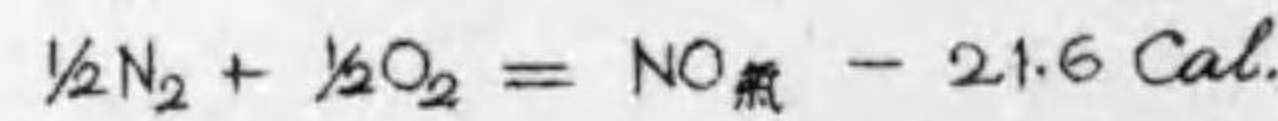
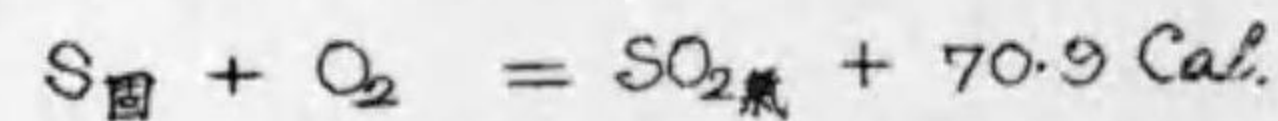
我々が普通ニ經驗スル化學反應ノ大部分ハ發熱反應デアツテ、吸熱反應ノ
例ハ少ナイ。

可逆反應ハ正反應ガ發熱反應ナル場合ハ逆反應ハ當然吸熱反應デアル。

熱エネルギーノ單位、カロリーハ小サスギルカラ、普通ノ千倍デアルキ
ロカロリーヲ用ヒ *Cal.* 表ハス。

§2. 熱化學方程式

普通ノ化學方程式ハ反應ニ與ル物質及ビ生成物ノ組成並ニ質量上ノ關係ヲ
示スガ、熱エネルギーノ變化ハ何等表ハシテ居ナイ。熱化學デハ、熱エネ
ルギーノ變化ヲ明カニスルタメニ化學式ハ物質ノ質量ノミナラズ、エネル
ギーヲ代表スルモノトシテ次ノ如ク表ハス。

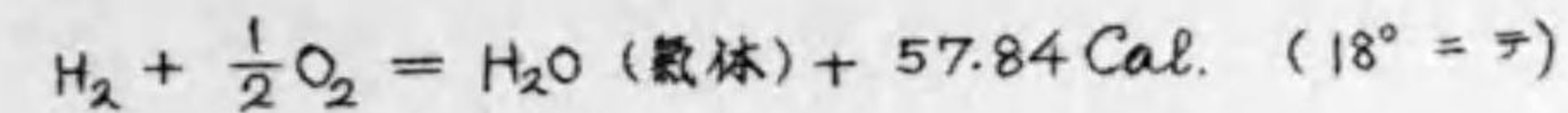
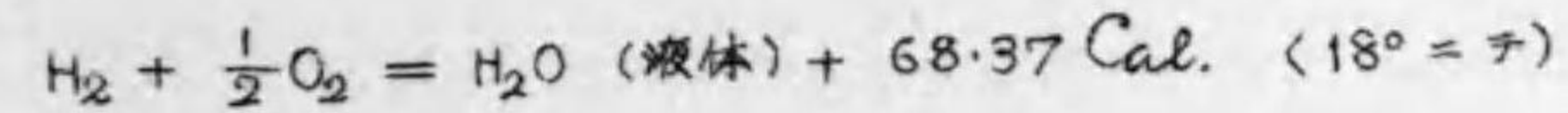


即チ硫黃 32g ト 酸素 32g ト反應シテ亞硫酸瓦斯 64g ヲ生ズル際
70.9 Cal. ノ熱量ヲ發生スル。換言スレバ、硫黃 32g ト 酸素 32g ノ有スル
エネルギーハ亞硫酸ガス 64g ノ有スルエネルギーヨリモ 70.9 Cal. ダケ
多イコトヲ示シテ居ル。

カ、ル方程式ヲ熱化學方程式ト云フ。

物質ノ有スルエネルギーハソノ状態ニヨツテ著シイ差ガアル。

例ハ、



故ニ熱化學デハ物質ノ状態ヲ明カニ記サナケレバナラヌ。

普通氣體ハソノマ、..... H_2O 水蒸氣

液体ハ (H_2O) 水

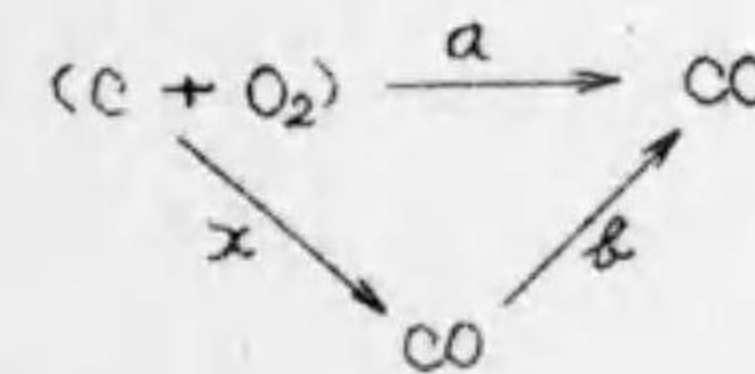
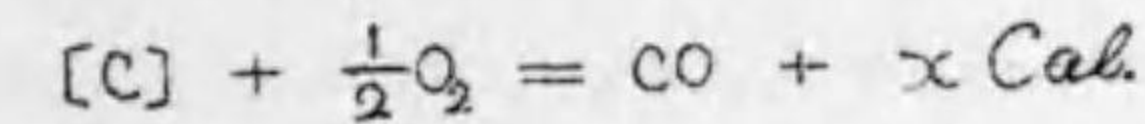
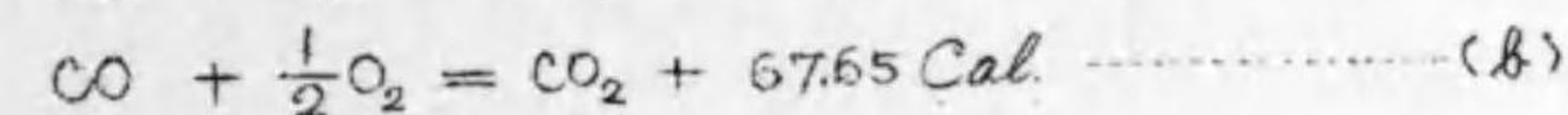
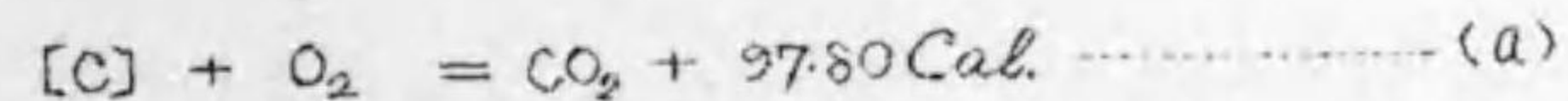
固体ハ $[H_2O]$ 氷

§3. ヘッス (Hess) ノ法則

一化學反應ノ際發生又ハ吸收スル總熱量ハ單ニ反應ノ最初ト最後ノ状態
ニ關係シテ途中ノ經過如何ハ關係シナイ。従ツテ之レハエネルギー不滅ノ
法則ヲ熱化學ニ適用シタ法則デアル。

此ノ法則ヲ應用スレバ直接測定出来ナイ反應熱ガ求メラレル。

例、



$$x + b = a$$

$$\therefore x = a - b = 97.80 - 67.65 = 30.15 \text{ Cal.}$$

§4. 平衡ノ移動

1). ルシマテリー (Le Chaterie) ノ法則

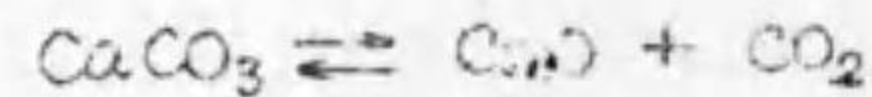
物理的又ハ化学的ニ平衡セル系ニ対シテソノ平衡因子(温度, 圧力, 濃度等)ヲ変ヘヨウトスレバ, ソノ系ハ外部カラ受ケル影響ヲ成ルベク小サクセントスル方向ニ変化スルモノデアアル。

2). 温度ト平衡

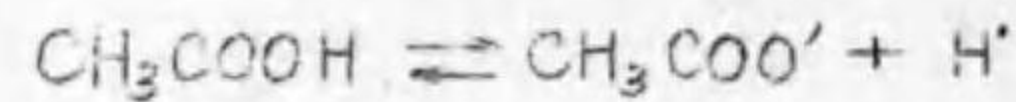
化学平衡ハ温度ノ影響ヲ受ケルカラ前述ノ質量作用ノ定律デハ 恒温ト規定シタ。温度ヲ上げレバ加熱セヨレタ影響ヲ成ルベク小サクセントシテ吸熱反応ヲ起シ, 温度ヲ下ケレバソノ影響ヲ蒸ゲルタメニ発熱反応ヲ起ス。

3). 反応生成物ノ添加及除去

質量作用及ビ電離平衡ノ章デ説明シタガ, ルシマテリーノ法則ヲ用ヒテモ説明出来ル。



平衡系カラ CO_2 ヲ迅速セシメルト CO_2 ヲ發生スル向きニ反応ハ進む。



醋酸濃度ヲ加ヘテ $\text{CH}_3\text{COO}'$ ヲ増加スレバ, ソレヲ減少スル方向即チ不離ノ醋酸ニナル方向ニ進む。

4). 圧力ト平衡

加圧スレバ反應ハ容積ヲ縮小スル方向ニ進ミ, 減圧ニスレバ容積ヲ増大スル方向ニ進む。

即チ外部カラ加圧セヨレル影響ヲ成ルベク小サクスルニハ反應系全体ノ容積ヲ縮小スレバ良イカラデアアル。

§5. 反應熱ノ種類

1). 溶解熱及稀釋熱

固体物質ノ溶解及ビソノ溶液ヲ更ニ稀釈スル際濃度圧ガ仕事ヲスルカラ一般ニ吸熱シテ多少温度ガ下ル。若シ温度ノ昇ル様ナ場合ナラヨ必ズ水和作

用ノ如キ化学変化ヲ起シタモノト考ヘテ差支ヘナイ。

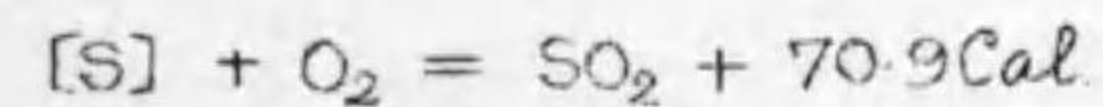
之ニ反シテ氣體又ハ液体ガ液体ニ溶解スル場合ニハ一般ニ発熱スル。

溶 質	水ノモル数	溶解熱 Cal.
HCl	300	+17.31
NH ₄ Cl	200	- 3.84
NH ₄ NO ₃	200	- 6.2
KCl	200	- 4.4
KClO ₃	400	-10.04
NaCl	100	- 1.18
Na ₂ CO ₃	400	+ 5.64
Na ₂ CO ₃ + H ₂ O	400	+ 2.25
Na ₂ CO ₃ + 10H ₂ O	400	-16.16
Na ₂ HPO ₄	400	+ 5.64
Na ₂ HPO ₄ + 12H ₂ O	400	-22.83
MgSO ₄	400	+13.30
MgSO ₄ + 7H ₂ O	400	- 3.80

(註) 濃度 1モルヲ第二列目ニ示サレル (水ノモル数) 數値ノモル数ノ水ニ溶解セル場合ノ溶解熱ナリ。

2). 生成熱

生成熱トハ物質 1瓦分子ガソノ成ル元素カラ生成スル際發生又ハ吸収スル熱量デアアル。



ルシマテリーノ法則カラ判断スレバ,

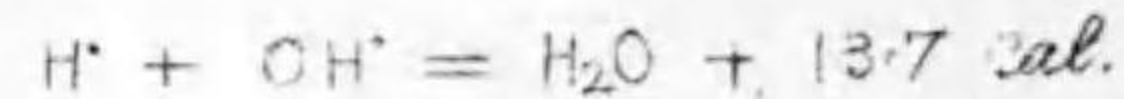
高温度デハ吸熱反應ガ行ハレルノデアアルカラ發熱反應ニ依テ生成スル物質ハ (發熱化合物ト云フ) 高温度ニスレバ分解シ始メルガ常温デハ安定デ

アル。之ニ及シテ吸熱化合物ハ常温デハ不安定デアソテ分解シ易イ。

3) 電離熱

4) 中和熱

中和熱トハ酸及ビアルカリノイ瓦當量ガ中和スレ時發熱スレ熱量ヲ云フ。強酸ト強アルカリトノ稀薄溶液ニ於ケル中和熱ハ、酸、アルカリノ種類ニ關係ナク、大体 13.7 Cal. ニナル。コレハ稀薄溶液デハ強酸、強アルカリ共ニ大部ハイオンニ電離シテ居ルカラ、中和反應ハ主トシテ、 H^+ ト OH^- トノ反應ニナルカヨデアレ。



然レニ弱酸及ヒ弱アルカリノ中和熱ハソノ値ガ一定シナイ。

	中和熱 Cal.
KOH + HCl	13.75
KOH + HNO ₃	13.72
NaOH + HCl	13.74
NaOH + HBr	13.75
NH ₄ OH + HCl	12.72
NH ₄ OH + HCN	1.300

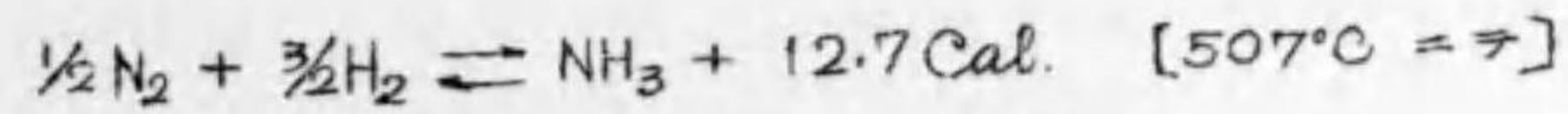
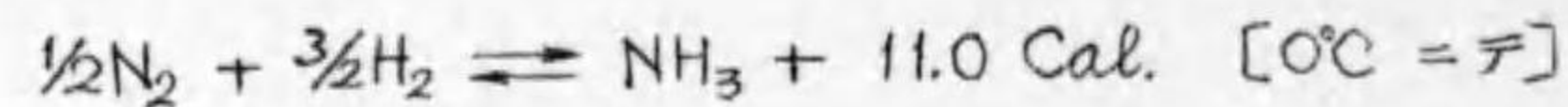
(註) 約 0.3Nノ濃度ニテ反應セシム。

實驗溫度ハ 18°ナリ。

§.6. 各種例

1) 空中窒素固定

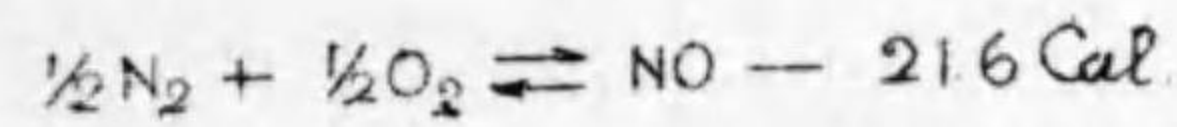
(a) アンモニア合成



圧力ハ約 200 氣圧、溫度ハ約 500°Cニテ反應セシメル。

溫度	圧力 (氣圧)	生成スル NH ₃ %
536°	200	13
536°	1000	41
607°	1000	30

(b) 硝酸ノ製法



溫度 (絕對溫度)	NO (%)
1811	0.37
2033	0.64
2195	0.97
2675	2.23
3200	約 5%

平衡ニ達スル迄ニ要スル時間	
1500°	$\frac{5}{4}$ 日
2100	5 秒
2500	$\frac{1}{1000}$ 秒
2900	$\frac{3.5}{100000}$ 秒

電弧ノ溫度ヲ 4200°トスレバ、約 10% NOガ出来ルガ、夫ガ 2100°ニ下ルト 實ニ分解シテ 0.8%ニナル。從ツテ瞬間的ニ 1500°以下ニ下レル必要ガアル。

2) $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons SO_3 + 23.4 \text{ Cal}$

430°デ逆反應即チ分解シ始メ 900~1000°デ完全ニ分解シテ了フカラ、約 430°デ反應セシメル。

又本反應ハ 3 容 → 2 容、即チ容積ノ減少スル反應デアルカラ成ル可ク圧力ヲ加ヘル。

3) 各種化合物ノ生成熱

ハロゲン	成分	化合物	生成熱 cal.
ハ ロ ゲ ン	H + F	HF (氣)	+ 38.5
	H + Cl	HCl (氣)	+ 22.0
	H + Br 液	HBr (氣)	+ 8.4
	H + J 固	HJ (氣)	- 6.0

酸素族	成分	化合物	生成熱 cal.
酸 素 族	H + O (18°)	H ₂ O (液)	+ 68.38
	H + S (斜)	H ₂ S (氣)	+ 5
	H + Se (金)	H ₂ Se (氣)	- 20.5
	H + Te (結晶)	H ₂ Te (氣)	- 35

窒素族	成分	化合物	生成熱 cal.
窒 素 族	3H + N	NH ₃ (氣)	+ 11.0
	3H + P (黄)	PH ₃ (氣)	- 5.8
	3H + As (結晶)	AsH ₃	- 44.2
	3H + Sb (固)	SbH ₃	- 34

第十四章 炭素族元素及硼素

§1. 炭素族元素及硼素

[発見]

炭素ハ有史以前ヨリ知ラレ珪素ハソノ酸化物ナル珪砂、水晶等ガ天然ニ産出シ透明美麗デ且ツ凡テノ試薬ニ抵抗性ノ強イタメ古代カラ人ノ注意ヲ惹イテ居タ。又珪砂ノ如キハ風クヨク硝子製造ノ材料トシテモ使用セ

ラレテ居タガ、コノ元素ヲ始メテ遊離シタノハ 1822年 Berzelius デアル。彼ハ珪素ノ弗化物ヲアルカリ金属デ還元シタ。ゲルマニウハ 先ニメンデレエーフガ週期律表ノ空所ヲ占ムベキ元素トシテソノ性質ヲ予言シテ エカ理素ト名付ケテオイタモノデアル。ゲルマンノドイツ民族ノ名デアル。硼素ハ実ハ3價元素デ、アルミニウム族金属ト同族ナル唯一ノ非金属デアル。之ハ種々ノ点ニ於テ珪素ニ類似スレノデゴ、ニ一括シタ。Boraxノ名ハ鍊金術ノ本ニモ出テキルガ、現在ノ硼砂ト同一物デアルカドワカハ明カデナイ。1702年硼砂ニ硫酸ヲ作用セシメテ始メテ硼酸ガ得ラレタ。次ニ1808年ニゲーリユサック及ビテナールハ硼酸ヲカリウムデ還元シテ始メテ硼素ヲ遊離シタ。

§2. 参考

元素名	記号	原子番号	原子量	同位元素		融点
				質量	存在量	
硼素	B	5	10.82	{ 10 20 11 80	約 2200°	
炭素	C	6	12.00	{ 12 98.92 13 1.08	約 4000°	
珪素	Si	14	28.06	{ 28 89.6 29 6.2 30 4.2	約 1420°	
ゲルマニウム	Ge	32	72.60	{ 70 21.2 72 27.3 73 7.9 74 37.1 76 6.5	958° ± 5°	

	色, 結晶形	硬度	比重	電導/傳導性
B	無晶形, 黒褐色 結晶状ノハ存在明カナラズ	熔融シ固化セルモノハ 非常ニ硬イ	2.34 (無晶形)	不良導體
C	{ 石墨: 六方晶系, 層状構造 ダイヤモンド: 等軸晶系 無晶形成素:	{ — 10 —	{ 1.8~2.4 3.5 —	{ 良 不良導體 —
Si	無晶形: 褐色 結晶: 等軸晶系 金剛石型結晶格子 黒色, 金属光澤	7	2.35 (無晶形) 2.39 (結晶)	良
Ge	灰白色等軸晶系結晶 金剛石型格子	6.5	5.4	—

§3. 各論

1. 炭素 C. Kohlenstoff, Carbon, Carboneum

[存在] Lavoisier が 1788 年ニ始メテ炭素ガ元素デアアルコトヲ認メ

炭酸ガスハ酸素トノ化合物デアアルコトヲ證明シタ。彼ハ又ダイヤモンドハ純粋ノ炭素デアツテ燃焼スレバ炭酸ガスニナルヲモ證明シタ。

天然ニ純粋ノ單体トシテハ金剛石 (Diamond) 石墨 (Graphite) 等トシテ産出シ、又地質時代ノ植物ノ炭化セル不純炭素 石炭トシテ巨量ニ地殻中ニ埋藏セラレレ。

化合物トシテハ炭酸塩類物トシテ、石灰石ヲ始メ各種ノ炭酸石灰、炭酸マグネシウムトシテアリ、又炭酸ガストシテ空中ニ 10000 容中 3~4 容ノ量ニテ存在シ又鉱泉中ニモ必ラズ若干量ガ含有セラレレ

[同素体]

炭素ハ結晶状ノ金剛石、石墨、無晶形ノ木炭、煤等トシテ存在スルガ、是等ノ同素体ノ性状ハ物理的ニモ、化学的ニモ互ニ可ナリ大ナル相違ヲ示シ、ソノ唯一ノ共通ナル性質ハ、ソノ 12g ヲ酸素中ニ燃焼シテ 44g ノ CO₂ ヲ生ズル点ノミデアルトサハ言ハレテ居ル。

2. ダイヤモンド 金剛石 *Diamond, diamond*

[存在]

ソノ最初ノ発見ハ恐ラク印度デアルト考ヘラレテ居ルガ、18世紀ニ至リブラジルノ各所ガ発見セラレ、19世紀後半ニ南アフリカガ発見サレ、現在最モ有名ナ産地トナツタ。

ダイヤモンドハ地球ノ可成リ深部ニ於テ、大ナル圧力 (20000~30000 気圧) ノ下ニ生ジタモノト考ヘラレ火山爆發ノタメ地球深部ヨリ表ハレ来レル岩石中ニ発見セラレ、之ニ伴フ鉱物ハ蛇紋岩、橄欖岩、ゲルコン、スピネル等デアル。

[人工ダイヤモンド]

佛國ノモアッサンハ始メテ 1893 年ニ人工的ニ得ルコトニ成功シタ。即チ電気炉ニテ熔融鉄ノ内ニ砂糖ヨリ得タ純無晶形炭素ヲ飽和シ、之ヲ重チニ水中ニ投ジテ冷却セシメ、鉄ノ外殻ガ固化シ、溶解セル炭素ガ内部ニ高圧下ニテ析出スル、之ヲ先ヅ塩酸ガ鉄ヲ溶解シ去リ、残渣物ヲ HF, NaOH ガ順次處理シテ Si 等ヲ除去シテ、次ニ重液ニ比較的比重ノ大キイ部分ヲ無晶形炭素又ハ石墨トシテ顯微鏡ニテ檢セルニ微細ナダイヤモンドノ存在スルコトヲ知ツタ。

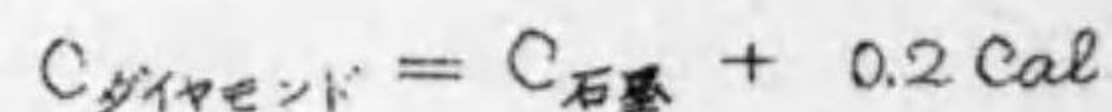
人工ダイヤモンドハ黒色ノモノ多ク又透明ナモノモソノ形小サク到底裝飾用ニハナラナイ。

[性質]

ダイヤモンドハ比重 3.514 等軸晶系ニ結晶シ、ソノ主ナ形ハ正八面体デアアル、凡テノ物質中硬度最モ高ク (10) 多クハ無色透明デアアルガ、時ニハ黄、淡青、黒等アリ又不透明ノモアル、屈折率頗ル高ク、寶石トシテ適當ノ型ニ截ツタモノハ光線ヲ盛ニ屈折反射シテ七彩ヲ発シ頗ル美觀デアアル。

ダイヤモンドハ凡テノ試薬ニ對シテ頗ル安定デ、酸素中デモ之ヲ約 800°ニ熱シナイト燃エナイ。

又之ヲ空氣ヲ断ツテ長ク1000°以上ニ熱スルト次第ニ表面カラ石墨化スル。次式ニ示ス如クダイヤモンドハエネルギーノ含量が多い。



3. 石墨 Graphit, Graphite.

[存在]

世界各所ニ鉱床トシテ尠見セラル。セイロン, マダガスカル, カリフォルニア, インペリア, 朝鮮等ニ産スル。

[性質]

石墨ハ一般ニ黒鉛ト呼バレル。比重 2.22, 灰色金屬光沢ヲ有シ、ダイヤモンドニ及シテ頗ル軟ク硬度僅カニ一デアルノデ、鉛筆減摩剤トシテ用ヒラレル。

石墨モ種々ノ試薬ニ對シテ可成リノ抵抗性ヲ示スガ、強イ酸化剤、例ヘバクロム酸ト硫酸ノ混合物又ハ塩素酸カリト硝酸ノ混合物ト熱スルト所謂石墨酸ナル結晶状ノ有機酸ヲ成ヘル。

石墨ハ若干ノ電氣傳導性及ビ熱傳導性ヲ有シ耐火性ニ富ムカラ電極、ルツホ等ニ用ヒラレル。石墨トダイヤモンドノ燃焼熱ヲ比較スルト

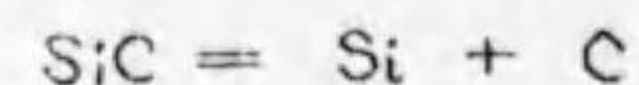
石 墨 1g 7.856 Kcal

ダイヤモンド 1g 7.873 Kcal

デ、ダイヤモンドノ方が多いノデ高温度ニ於テハ、石墨ガ安定形デアル。

[人工石墨]

一般ニ熔融セル金屬ニ溶解セル炭素ガ析出スル場合ハ、石墨ノ結晶トシテ析出スル(鑄鉄ノ際尠見セラレルガ、之ハ利用出来ヌ) 本國デハ、ナイヤガヲ瀑布ノ水カ電氣ヲ利用シ電弧ノ高温度ニテ、コークスト石墨砂カラ大規模ニ石墨ヲ作ツテ居ル。此ノ反応ハ先ヅ、カーボランダムガ出来之ガ高熱デ分解シテ石墨ニ成ヘルノデアル。



コノ際炭素ハ揮発シ、再ビコークスト働イテカーボランダムニナル變化ヲ繰返ス。

4. 無晶形炭素

之ニハ種類が多い。皆結晶形ヲ有セヌ。黑色不透明デ粗鬆ノ質ヲ示シ、燃ニ易ク又試薬ニ犯サレ易イ。

a) 石炭

古代ノ植物ガ地下ニ埋没セラレ地下ノ熱作用ニ依テ分解炭化シタモノモアルカラ決シテ純粋ナ炭素デハナイ。最モ炭素ニ富ム無煙炭 (Anthracite) デモ C 93%, H 3%, N 1%, O 3% ノ組成デアル。

其ノ他ノ褐炭、褐炭ノ如キハ更ニ炭化ノ程度ガ低イ。

b) 木炭 Hol, kohle, wood charcoal

種々ノ木材ヲ成ル可ク空氣ヲ遮断シテ蒸乾キシテ得ラレル。種メテ多孔質デアルカラ色素、瓦斯等ヲヨク吸着スル。近時之ヲ更ニ熱処理ト適當ナ製法ヲ施シテ細粒ニ破碎シタモノヲ活性炭 (active charcoal) ト稱シ防毒マスク等々各種ノ改善的用途ニ供スル。

材料トシテ砂糖ヲ用ヒター種ノ木炭ハ砂糖炭ト稱シ最モ純粋ニ近イ。無晶形炭素ト考ヘラレル。藥用炭ハ藥局法規定ノ活性炭素デアル。

c) コークス又ハ焦炭 Koks

石炭純潔残渣デアル。灰色ノ光沢ヲ有シ、多孔性デアル。燃料ニスル。

d) ガス炭 gaskohle, gas carbon

石炭ガス会社ノ石炭乾溜レトルトノ内壁ニ附着スレモノデアツテ、乾溜ノ際発生スル炭化水素ガスガ、レトルトノ高熱サレタ壁ニ堆積シテ介質シテ生成スル炭素デアル。永ク高熱ヲ受ケルタメ其ノ質ハ密度ハ石墨ニ類似シ、硬度ハ非常ニ硬クテ異ルガ若干ノ電氣傳導性ヲ示スカラ、之ヲ粉碎シピッチヌハタールト混ジ型ヲツクリ高熱シテカラ電極等ニ利用スル。

e) 煤 Russ, lampblack, carbon black

石油、植物油等ヲ空気ノ供給ノ不充分ナ所デ不完全燃焼ヲサセテ作ル。極メテ微細ナ炭素粒ノ集合シタモノデ一定ノ形態ヲナサナイ、無晶形炭素トシテハ純粋ニ近ク黒色顔料、印刷用黒色インキノ原料トシテ用ヒル、支那日本ノ墨ハ煤ヲ膠ヲ固メタモノデアアル、又ゴムニ強度ト抵抗カヲ其ヘルタメニ混ジル(自動車ノタイヤ)

f) 獸炭又ハ骨炭 *Tierkohle, animal charcoal, bone black*

動物ノ骨、肉等ヲ空気ヲ絶テ焼イテ作ル。

骨炭ハ多孔質デアツテ多量ノ磷酸石灰等ヲ含ミ、ソノ間ニ炭素(約10%含マレル)ガ分散セラレテ居ルノデ吸着作用強ク古クカラ砂糖ノ脱色等ニ用ヒラレタ。

尚上記無晶形炭素ノ発火点ハ大約次ノ如クデアアル。

	木炭	煤	砂糖炭	ガス炭
比重	1.45-1.6	1.72-1.78	1.8	1.9-2.0
発火点	300°	370°	450°	高温度

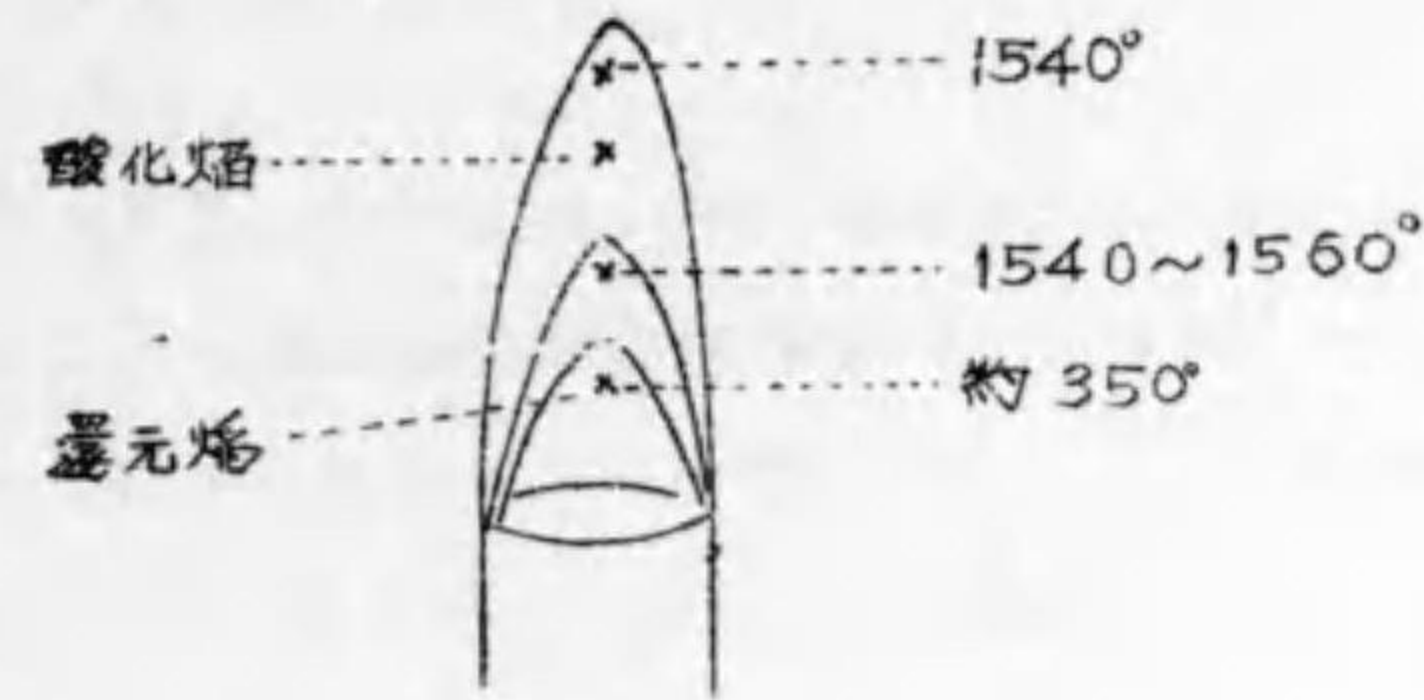
[化学的性質]

上記ノ如ク結晶状炭素ハ極メテ安定デアアルカラ炭素ノ化学的性質ハ木炭ノ示スモノヲ以テアゲル。

炭素ハ電弧ノ高温度デ水素ト直接化合シテアセチレン C_2H_2 ヲ生ジ、酸素中デ燃エテ炭酸ガストナル。ハロゲンノ中 F_2 ノミハ直接炭素ト結合シテ CF_4 ヲ其ヘルガ、塩素、臭素、沃素ハ、何レモ炭素トハ直接ニ化合シナイ。炭素ハ硫黄トハ 1000° 以上デ、直接ニ結合シテ CS_2 ヲ生ジ又窒素トモ電弧ノ高温度デ C_2N_2 ヲ生ズル、又或ル種ノ金属トモ直接結合シテ金属炭化物ヲ其ヘル、Li, Ca 等ガ之デアアル。

[焰ノ構造]

ブンゼン燈 *Bunsenbrenner*



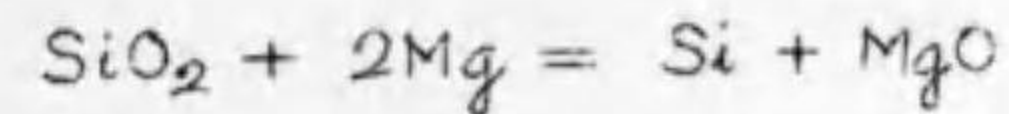
2. 珪素

[存在]

岩石ノ主成分デアツテ酸素ニツイテ地球上ニ多量ニアル元素デアアル(27.72%) 天然ニハ常ニ酸素ト結合シテ珪酸ノ形トナリ其ノ複雑ナ金属塩ガ岩石鉱物デアアル。又生物界ニモ存シテ禾本科ニハ SiO_2 ヲ含有スル。

[製法]

往時行ハレタ SiF_4 又ハ $SiCl_4$ ヲアルカリ金属デ還元スル方法ハ余リ純粋ノ Si ヲ其ヘナイ。近時ハ熱水珪酸ヲ計算量ノマグネシウムト高熱シテ之ヲ還元スル。

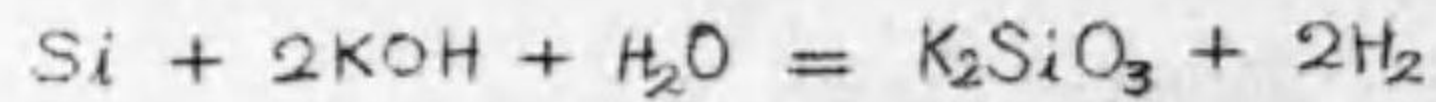


カマウニシテ得ラレルモノハ無晶形ノ Si デアルガ、之ヲ一度熔融シタ Ag, Zn, Al 等ニ溶解セシメ冷却スルト之カラ結晶状ノ Si ガ析出スル。

[性質]

無晶形ト結晶状珪素ノニツノ同素体ガアル、珪素ハ常ニ4價トシテ化合物ヲ生ズル、一般ニ炭素ト類似ノ化合物ヲ生ジ、水素化合物ハソノ數ハ炭素ノ如ク多クハ知ラレナイガ SiH_4 (シリコメタン) Si_2H_6 (シリコエタン) 等ノ如ク低位ノ炭化水素類似ノ組成ノ化合物ガアル、ハロゲン化合物モ同様デアアル。酸素中デ高熱スレバ盛ニ燃エテ SiO_2 トナリ、電氣炉ノ高温度デ C ト直接結合シテ SiC (カーボランダム) ヲ其ヘル。

アルカリ溶液に逢ハバ容易ニ水素ヲ放ツテ珪酸塩ヲ生ジテ溶解スル。



[用途]

単体ノ珪素ハ水素発生用ニ、或ハ鋼-和フテソノ硬度ヲ高メルタメニ用ヒ、 SiO_2 ハガラス製造或ハ熔融珪酸器具ノ原料ニ用ヒラレル。又 SiC ハ其ノ硬度ガダイヤモンドニ匹敵スルノ研磨用ニ供セラル。

3. ゲルマニウム

[存在]

稀有元素ニ屬スル。ドイツノ銀鉱、*Argyrodit* ($4\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{GeS}_2$)中6-7% (重量) 含マレル。

[製法]

上記鉱石ヲ粉末トシ Na_2CO_3 及 KNO_3 ト共ニ熔融シ、水デ抽出スレバゲルマン酸塩トシテ得ラレル。之ヲ硫酸々性トスレバ GeO_2 ハ沈澱スル

[性質]

Ge ハ2價、4價ノ化合物ガアルガ、イオンニハナラナイ、ソノ酸化物 GeO_2 ハ酸性デアレ。水素化合物モ GeH_4 , Ge_2H_6 等ガ知ラレテ居ル。

4. 硼素. B. Bor, Boron, Boron.

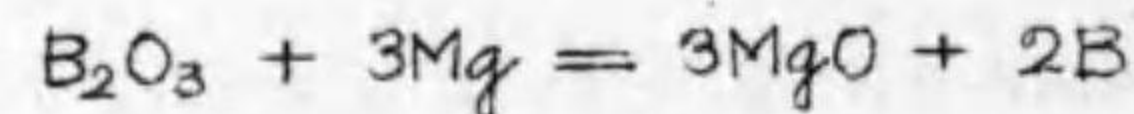
[存在]

地球上広ク存在スル元素デアルガ、ソノ量ハ多クナイ。皆酸素化合物トシテ鉱物トナリ、或ハ火山地方ニ於テ遊離ノ硼酸トシテ水蒸氣ニ混シテ噴出スル、ソノ例トシテ、イタリアハ有名デアル。

鉱物トシテハ、硼砂 (*Borax*) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ガ有名デアル。

[製法]

硼酸ヲ熔融シテ脱水シ、 B_2O_3 (三酸化硼素) トシテ之ヲ Mg ト熱シテ還元スル。



之ハ褐色粉末状ノBデアアルカラ之ヲ Al ニ溶解シテ結晶センメル。

[性質]

3價元素デアアルガ、化学的ニハ珪素ト類似スル。 BH_3 / H_2H_6 等ノ水素化合物ヲ間接ニ作ルコトガ出来ル。酸素トハ激シク化合シテ B_2O_3 トナリ、其ノ他ハフロン、窒素、硫黄等トモ高温度ニテ直接化合スル、Bハ濃硝酸、王水等ト熱スレバ硼酸ヲ生ジアルカリト共融スレバ硼酸塩トナル。

[用途]

硼酸、硼砂等ハ消毒剤トシテ用ユル。又硼酸ハガラスニ入レテ光学ガラス製造ニ用ヒラレル。

第十五章 炭素族元素及硼素ノ化合物

§.1. 水素化合物

炭素ノ水素化合物ハ炭化水素デ有機化合物ナリ、珪素、硼素モ炭化水素類似ノ化合物ヲ生ズ。

参考

名称	分子式	比重	沸点	融点	製法	性質
モノシラン <i>Monosilane</i>	SiH_4	0.68 (液) -185°	-112°	-185°	金属珪化物例 ハバ Mg_2Si 等 ニテ分解シテ 分留シテ各化合物 ヲ分ケル。 但シ此際空気ノ 接觸ヲ避ケル。	皆不安定デ空 ニ能レト自然 燃焼シ又爆発ヲ 起ス。
ジシラン <i>Disilane</i>	Si_2H_6	0.686 (液) -25°	-15°	-132.5°		
トリシラン <i>Trisilane</i>	Si_3H_8	0.725 0°	53°	-117°		
テトラシラン <i>Tetrasilane</i>	Si_4H_{10}	0.79 0°	約 85°	-93.5°		
ジボラン <i>Diborane</i>	B_2H_6	0.447 (液) -112°	-92.5°	-165.5°	金属硼化物 Mg_3B_2 等 珪化水素ト同様ノ 法ヲ作ル。	同上
テトラボラン <i>Tetraborane</i>	B_4H_{10}	0.59 (液) -70°	18°	-120°		

§2 炭素化合物

参考

名	称	分子式	常温ニ於ケル状態	融 点	沸 点	生成熱 K/Cal	製 法	性 質
二酸化炭素	Carbon dioxide	CO ₂	無色有臭瓦斯	-107°	7°	—	マロン酸 CH ₂ (CO ₂ H) ₂ ヲ五酸化磷ニ肥水スル	水ニヨリマロン酸、植酸 ニヨリ植酸マロン CH ₂ (COO) ₂ トナル、アム モニアニヨリマロンアミ ドCH ₂ (CONH ₂) ₂ トナリ 類スレバ各種化合物ヲ 生ズ
一酸化炭素	Carbon monoxide	CO	無色瓦斯 比重 = 0.967 (空氣 = 1)	-207°	-190°	26.12	煤質ニ熱分解 HCCOH = CO + H ₂ O 或ハ赤熱シテ炭素ニCO ₂ ヲ作用 炭素ヲ空氣中ニ燃焼セシメ、 メルカニ或ハ煤質ニ熱分解 ノ作用	
二酸化炭素 (炭酸瓦斯)	Carbon dioxide	CO ₂	無色瓦斯 比重 = 1.523 (空氣 = 1)	-56.7° (5気圧)	-78.5° (昇華)	94.27		
炭酸	Carbonic acid	CO ₂ H ₂	稀薄な液体	—	—	—	炭酸瓦斯ヲ水ニ飽和スル	
無水硅酸	Silicic acid anhydride (Silica)	SiO ₂	結晶形 結晶六方晶系	1550°	—	191.0 (Si 結晶) 195.0 (Si 無晶)	Siヲ炭素中ニ燃焼セシメ、 或ハ炭酸中ニ熱分解 スル	
硼酸	Boric acid	B ₂ O ₃	融点無定形 結晶 六方晶系 比重 = 1.795	577°	—	282	硼酸中ニ炭素ヲ燃焼 セシメ、或ハ炭酸中ニ熱分解 スル	炭酸中ニ炭素ヲ燃焼 セシメ、或ハ炭酸中ニ熱分解 スル
硼酸	Boric acid	B(OH) ₃	大方晶系 結晶 六方晶系 比重 = 1.46	184°	—	B ₂ O ₃ + 3H ₂ O = 2B(OH) ₃ + 16.8	硼酸中ニ炭素ヲ燃焼 セシメ、或ハ炭酸中ニ熱分解 スル	

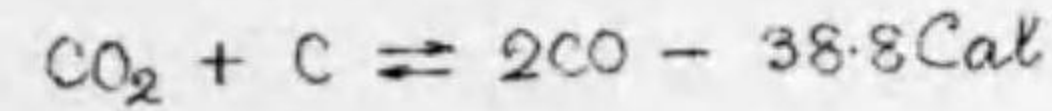
1. 一酸化炭素 CO Kohlen oxyd, Carbon monoxide

[存在]

火山瓦斯中及び煙々炭坑ガス中ニ檢出セラレリ。又炭素ノ不充全ニ配化セラレル所ニ存スル。

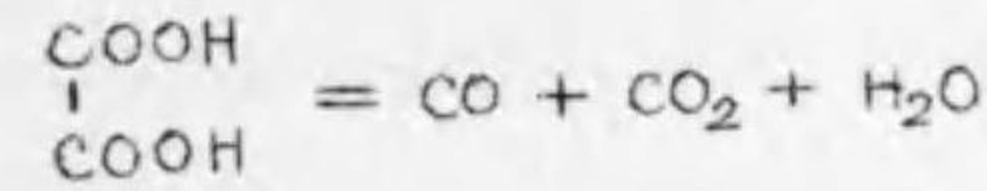
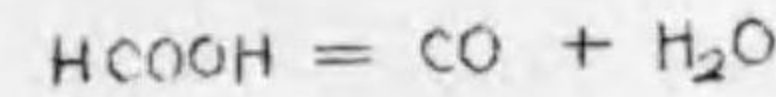
[製法]

- 1) 炭素又ハ炭素化合物が、酸素ノ供給不充全ノ場合燃焼スレバ生ズ。
- 2) 炭酸ガスガ赤熱セル炭素ニフテ還元セラル、場合ニ生ズ

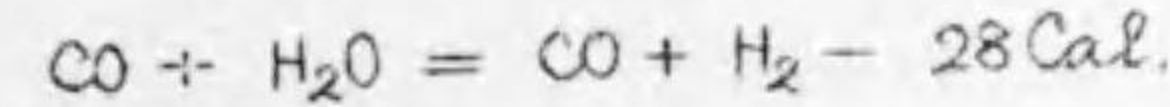


從マテ一酸化炭素ハ高温度ニテ生成シ易イ。

- 3) 実験室ニハ、炭酸又ハ煤質ニ濃硫酸ヲ加ヘテ加熱脱水スル。



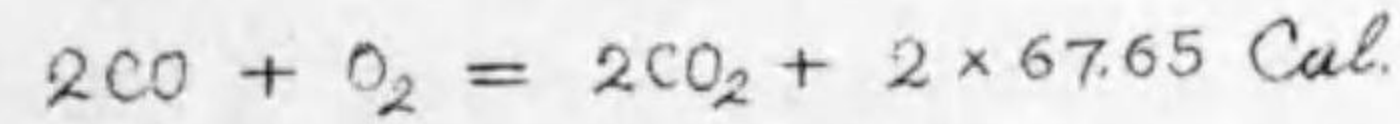
- 4) 工業的ニハ、約50%宛ノ割合デ、水素ト共ニ水ガス(water gas)中ニアリ、之ハ白熱シタコークスニ水蒸氣ヲ作用セセルノデアリ。



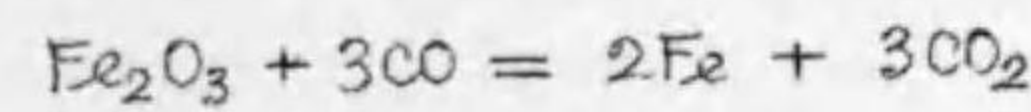
水ガスハ、ガス燃料或ハ水素ノ原料トシテ製造セラレリ。之モ吸熱反応デアリカラ高温度ニ於テ行ハレリ。

[性質]

沸点 - 190°, 無色無臭ノ氣體デアリ。分子量 28 デアリ。分子中ニ炭素ノ原子ニシテ成ル分子デアリカラ窒素(N₂=28)ト凡テノ物理的性質ガヨク似テ居ル。化学的ニハCO 中ニハ燃焼ヲ支持シナイガ、空氣中ニハ淡青色ノ焰ヲ上デテ燃焼シニ酸化炭素トナル。此際焰ノ温度ハ約1500°ニ達スル。



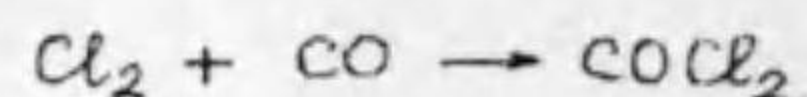
即チCOハ常ニ還元的ニ作用シ冶金ノ際ニ利用セラレリ。



又貴金屬鹽ノ溶液カラ貴金屬ヲコロイド狀ニ遊離セシメル。又ガス燃料

トシテモ利用セラレル。

水及ビアルカリニハ吸収サレナイガ、塩化第一銅ノ濃塩酸溶液ニハ吸収セラレル。又逆離子傾カ有スルタメ附加化合物ヲ作り易イ。



又、コノタメ動物ガ、之ヲ吸入スレバ酸素ノ運搬物質タルヘモグロビンガCOト強固ニ結合シ所謂一酸化炭素ヘモグロビンヲ作り、ヘモグロビンノ機能ヲ失ハシメルカラCOハ猛毒デアル、即チ空気中ニ0.03%~0.05%アツテモ既ニ中毒ヲ起ス

2. 二酸化炭素 CO_2 (無水炭酸、二酸化炭素)

Kohlensäuregas, Kohlendioxyd

Carbonic acid-gas

[存在]

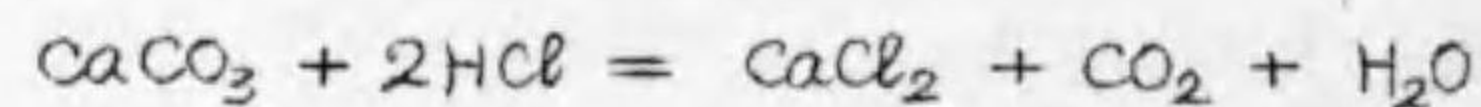
空気中ノ常成分(3-4/10000容積)デアルガ、ソノ原因ハ不明デアル、或ハ火山ガスカラ来ルト云ハレ、或ハ地表カラ生物ノタメ常ニ CO_2 ガ放出セラレルタメトモ云ハレル。

尙有機物ノ醗酵ノ起ル所、燃焼ノ盛ナ所ニハ比較的多量ニ存在スル。

[製法]

1) 木炭及ビ有機化合物(炭素化合物)ガ酸素ノ供給ノ充分ナ場合燃焼スレバ生ズル。

2) 実験室的製法トシテハキッアノ装置ヲ用ヒテ大理石ニ稀塩酸(稀硫酸ヲ用フベカラズ)ヲ働シテ作ル。



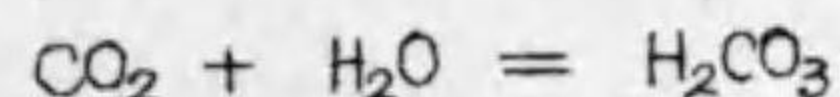
3) 工業的製法トシテハ CaCO_3 , MgCO_3 等ヲ熱分解シテ製スル。



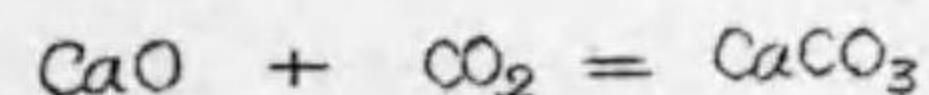
[性質]

炭酸ガスハ分子量44、3原子分子デアルカラ N_2O (=44)ト物理性質

ハ似テキル。沸点 -78.5° 、無色無臭ノ氣體デ、空気ヨリ重イ。此ガスハ比較的液化シ易ク、古クフアラデーニヨツテ液化サレタ、 0° デ約35氣圧ノ下デ液化スル CO_2 ハ苛性アルカリニ容易ニ吸収セラレテ炭酸アルカリトナリ、水ニ飽和スレバ炭酸トナル、炭酸ハ弱酸デアル。



即チ酸性炭化物デアル。

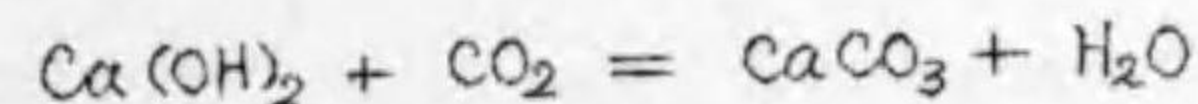
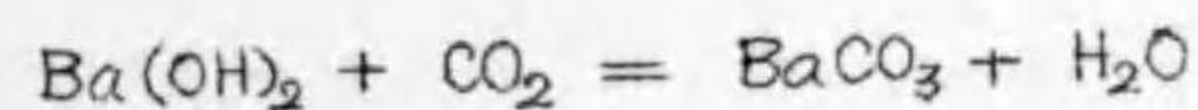


尙液状炭酸ノ一部ヲ急ニ氣化サセルト、氣化熱ヲ吸収スレカラ、残部ハ固化シテ雪状トナル、コノ固形炭酸ヲドライアイスト稱シ冷却用ニ供スル、(-78.5°)又之ヲエーテル、アセチレン、クロロホルム等ニ溶解スレバ -110° ニ達スルノデ液体空氣ニ次グ低温度ヲ與ヘル製寒剤トシテ利用サレル。

[用途]

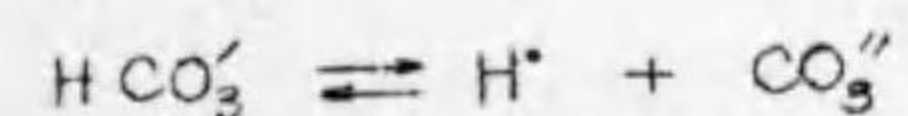
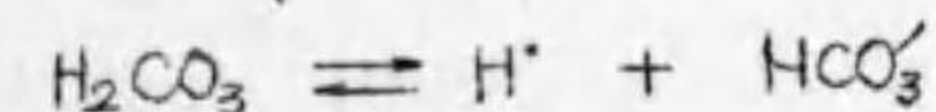
炭酸ガスヲ水ニ過飽和セシメ味、香料ヲ加ヘテ清涼飲料水トナシ又冷凍用ニ用フ。

[識別]



3. 炭酸 H_2CO_3 *Kohlensäure, Carbonic acid*

水溶液トシテノミ知ラレル微弱ナニ塩基性酸デアル、(リトマス紙ヲ僅カニ赤染スル)。加熱スレバ、炭酸ガスト水トニ分解スル。



但シ、ソノ塩類ハ安定デアル。

4. 無水珪酸 (石英、二酸化珪素) SiO_2

Kieselsäure anhydrid, Siliciumdioxyd

silicon dioxide

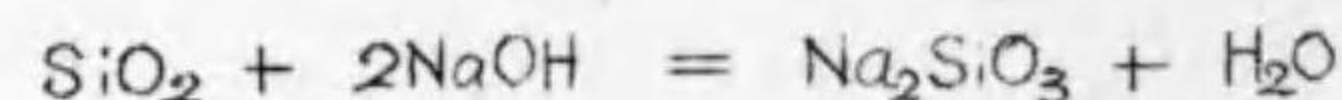
[存在]

天然ニ無水物並ニ水化物ノ形ヲ産出スル、無水ノモノノ中最もヨク結晶形ヲ示スモノハ水晶デ、結晶形ヲ示サズモノニ燧石、珪砂等ガアル。

尚水化物トシテ無晶状ノモノニ瑪瑙、蛋白石ガアル。

[性質]

結晶性ノモノト無晶形ノモノトアル。水晶ハ比重 2.65 硬度 7 デ含有物ノタメ色ノツイタモノガアル。熔融シ難イ(一定シナイガ 1700°位) 物質デアツテ、水ニハ全然溶解シナイ、強酸ニモ弗化水素酸ヲ除ク他ハ殆ト安定デアレ。併シ苛性カリニハ徐々ニ犯サレ、炭酸アルカリ又ハ苛性アルカリニ共ニ溶解スレバ、酸性酸化物ナル故、可溶性ノ珪酸アルカリニ変ル。



[石英ガラス]

無水珪酸ヲ酸水素焰又ハ電氣炉デ高熱熔融セシメテカラ冷却スレバ、無色透明ナガラス様物質トナル。之ヲ石英ガラスト云フ。膨脹係数が小サクテ温度ノ急変ニ耐ヘルカラ、ルツボ試験管等ノ実験器具ヲ作り、又ガラスニ比シテ紫外線ヲ吸収スル量ガ少イカラ特殊ナ光学機械ヲ作ルノニ用ヒラレル。

5. 珪酸 $\text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$

Kieselsäure, Silicic acid

珪酸アルカリノ水溶液ニ酸ヲ加ヘレバ白色ゲル状ノ所謂珪酸ノ沈澱ガ出ル。之ハ $(\text{SiO}_2)_n (\text{H}_2\text{O})_m$ ナル式ヲ表ハサレル。コノモノヲ空氣中デ乾燥シテカラ更ニ加熱スレバ、順次水ヲ失フテ約 500° デ全ク脱水スルガ。

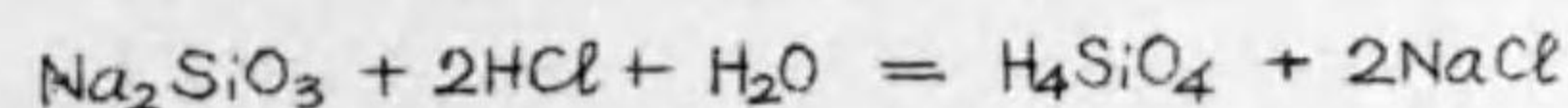
SiO_2 ト H_2O トノ間ニ一定ノ割合ヲナス化合物ハ存在シナイ。

之ニ及シテ塩類ニハ H_2SiO_3 (メタ珪酸) H_4SiO_4 (正珪酸) 珪酸ハ水ニ

ハ不溶デアルガ屢々膠質液ヲ作ル。

○ 正珪酸 H_4SiO_4 ($\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$)

Orthokieselsäure, orthosilicic acid

○ 眞正珪酸 H_2SiO_3 ($\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$)

metakieselsäure, metasilicic acid



6. 珪酸塩

アルカリ金屬ノ珪酸塩ハ水ニ可溶性デアルガ、大レ以外ノ珪酸塩ハ凡テ不溶性デアル。

珪酸塩ハ岩石、土壤ノ主成分デアツテ之等ノ中ニハ

正珪酸塩 雲母 $\text{KH}_2\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3$

メタ珪酸塩 滑石 $\text{H}_2\text{Mg}_3(\text{SiO}_3)_4$

石棉 $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{SiO}_3)_4$

ノ他ニ尚複雑ナ多珪酸ノ塩類モ多イ。

例：—

正長石 KAlSi_3O_8 白陶土 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

[水ガラス]

珪酸ソーダ Na_2SiO_3 ノ濃厚ナ溶液デアレ。

[ガラス]

普通ノガラスハ珪砂 (SiO_2) ト石灰石 (CaCO_3) 及ビ炭酸ソーダトヲ混ジテ熔融シテ作ル。 Na_2SiO_3 ト CaSiO_3 トノ熔合セルモノト考ヘラレテ居ル。

加重ガラスト云フノハ炭酸ソーダノ代リニ炭酸カリヲ用ヒタモノデアツテ、珪酸カリト珪酸カルシウムトカラ出来テキル。前者ヨリモ融点が高イカラ俗ニ硬質ガラスト呼バレテキル。

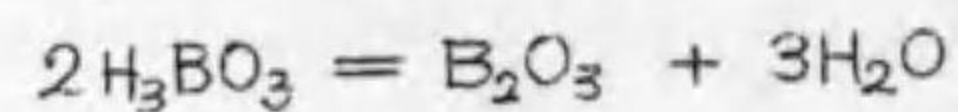
ガラスノ組成

	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	PbO	B ₂ O ₃	As ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
ソーダ硝子	75	15	8					2
光学用硝子	71	5	10	13			0.8	0.2
パイレックス (硬質ガラス)	80.6	3.8	0.4	0.6		11.3		2
加里硝子	80	0.6	7	12				0.4
鉛硝子	55			11	33			

7. 無水硼酸 (酸化硼素) B₂O₃

Borsäureanhydrid

硼酸ヲ空中又ハ酸素中デ加熱スレバ得ラレル。



潮解性デアツテ水ト働イテ硼酸ニ変ハル。

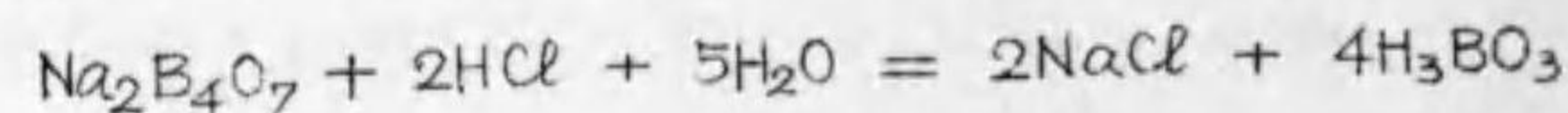
8. 硼酸 H₃BO₃ *Borsäure, Boric acid*

[存在]

イタリアトスカニー地方デハ火山性噴出蒸氣中ニ含有セラレルカラ之ヲ凝縮シテ作ル。

[製法]

一般ニハ硼砂 (Na₂B₄O₇ · 10H₂O) ノ水溶液ニ酸ヲ作用サセル。但シ薬用ニハ硫酸ハ不適當デアツテ硝酸又ハ塩酸ヲ用ヒル。



[性質]

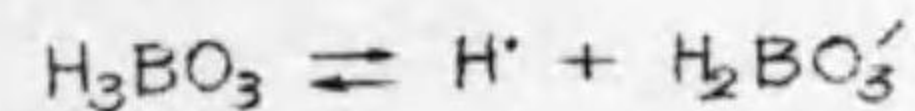
正硼酸 B(OH)₃ ハ鱗片状眞珠光沢ノアル結晶デ、指間デ摩擦スレハ極メテ滑カナ感ヲ與ヘル。冷水ニハ僅カニ溶解スル。

硼酸ノ溶解度 (%)

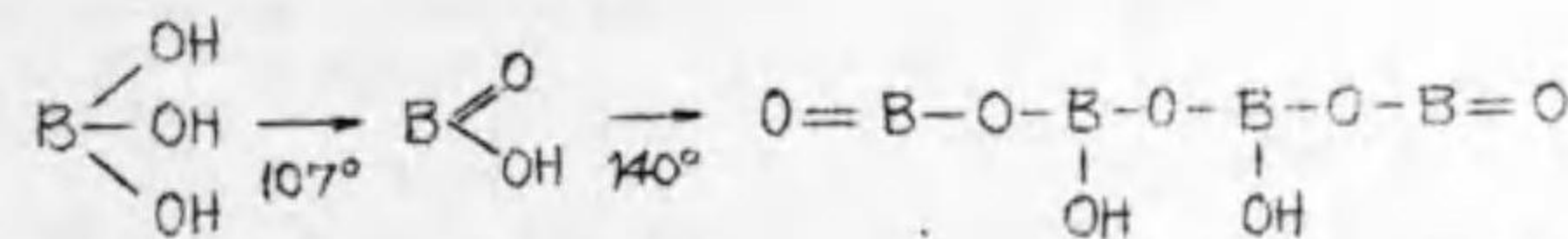
12.2°	21°	99.5°
3.69	4.90	28.1

アルコールニハヨク溶解シ、ソノ溶液ニ炭火スレバ、外縁ガ綠色ヲ帯ビ夕陽ヲアゲテ燃エルカラ、之ヲ硼酸及ビ硼酸塩ノ検出ニ利用スル。水溶液ハ弱酸性ヲ示ス。

硼酸ハ介子式カラ云ハバ三塩基性酸デアアルガ、極ク微弱デアアルカラ、イオン解離ハ第一段デ止マル。



加熱スレバ 107° デ水ヲ失ツテ異性(ヌハメタ) 硼酸 *Metaborsäure* ニナリ更ニ 140° デ水ヲ失ツテ四硼酸 *Tetraborsäure* ニ変リ亦熱スレバ全然脱水シテ B₂O₃ ニ変ハル。



H₃BO₃ = 相当スル塩類ハ不安定デアツテ、硼酸ヲ NaOH デ中和スレバ、

Na₃BO₃ ニナリナリテ、四硼酸ノ塩類即チ硼砂ニナル。

硼酸ハ他ノ無機酸、例ハハ燐酸、珪酸ト錯化合物ヲ作り易イ、強イ殺菌性ガアルカラ、ソノ稀薄溶液ハ消毒剤トシテ用ヒラレル。

9. 硼砂 Na₂B₄O₇ + 10H₂O

Borax, Borax

[存在]

天然ニ産出スルカラ之ヲ精製シテ用ヒル。

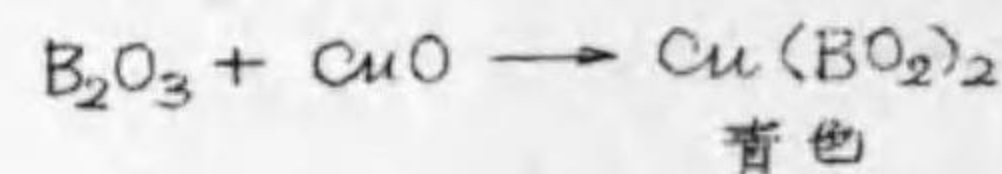
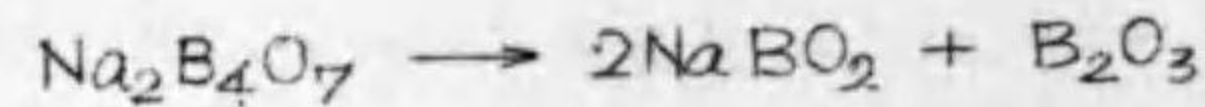
[性質]

白色坚硬ナ結晶、或ハ結晶性塊片デアツテ冷水ニハ少量、温湯ニハカナ

リヨク溶解スレ (10°ニテ1.6% 100°ニテ34.3%) ソノ溶液ハ加水分解ノ結果弱アルカリ性ヲ示ス。熱スレバ膨脹シテ結晶水ヲ失ヒ更ニ加熱スレバ無色ガラス様ノ物質ニナル。

[硼砂球反応]

白金線ノ端ヲ曲ゲテ輪ヲ作り之ニ硼砂ヲノセテ加熱シ、上記ガラス様物質ヲ作ツテカラ、之ニ金屬酸化物又ハソノ塩ヲツケテ熔融スレバ金屬ノ種類ニヨツテ各々特有ノ色ヲ呈スルカラ之ヲ硼砂球反応ト稱シ分析化学ニテ利用スル。



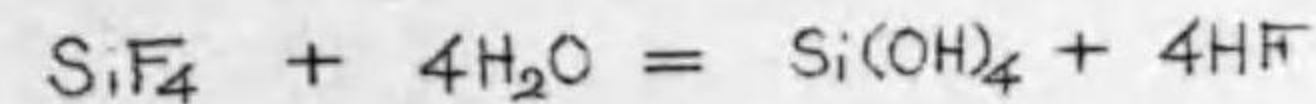
§.3. ハロゲン化合物

1. ハロゲン化物表

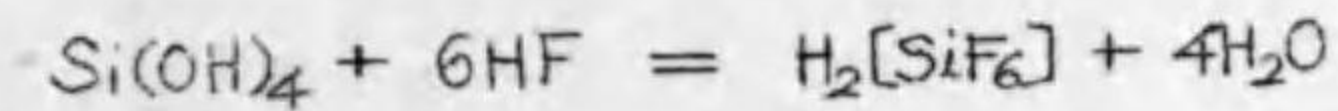
名称	分子式	常温ニ於ケル状態	融点	沸点	生成熱 Kcal	製法	性質
四塩化炭素 Carbon Tetra-chloride	CCl_4	無色芳香性液体 比重 = 1.593	-22.95°	76.75°	25.4	$\text{CS}_2 + \text{Cl}_2$ ノ作用 $\text{CS}_2 + 3\text{Cl}_2 = \text{CCl}_4 + \text{S}_2\text{Cl}_2$ 尚 FeSヲ触媒トシ $\text{CS}_2 + 2\text{S}_2\text{Cl}_2 = \text{CCl}_4 + \text{S}$	安定ナ物質、水ニ難溶、但シ Fe, Al 等ノ存在ノ下ニ、 $\text{CCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{HCl}$ ヨク有機物ヲ溶カス故ニ油脂等ノ溶劑トシテ用ヒラル。
フォスゲン Phosgene	COCl_2	比重 = 1.435 (液) (0°)	無色刺戟臭瓦斯	-126°	8.2°	$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2 + 25.2$ $\text{CO} + \text{Cl}_2$ ヲ希硫酸ノ存在ノ下ニ作用セシメル、或ハ CCl_4 ヲ SO_3 ト作用セシメル。 $\text{CCl}_4 + 2\text{SO}_3 = \text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2 + \text{COCl}_2$	加水分解ニヨリ CO_2 ト HCl トナル、極メテ有毒、空気 1m^3 中ニ 400mg ヲ含有スレバ生命ニ危険
四弗化硅素 Silicon Tetra-fluoride	SiF_4	無色瓦斯	-30° (加压)	-95° (昇華)	350	Si ト F トノ直接結合、或ハ SiO_2 ト HF トノ間ノ作用	水ニヨリ分解 $\text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HF} + \text{SiO}_2$
四塩化硅素 Silicon Tetra-chloride	SiCl_4	無色液体	-68°	57°	151	Si ト Cl トノ直接結合、或ハ SiO_2 ニ炭素ヲ加ヘ高熱シテ Cl_2 ヲ通ズル	$\text{SiCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = 4\text{HCl} + \text{Si}(\text{OH})_4$ 煙霧トシテ TiCl_4 ト共ニ用ヒラル

2. 弗化硅素

弗化硅素ハ生成熱ノ甚大ナ点カラ見テモナル通り極メテ安定ナ物質デアリ、硅酸或ハ硅酸塩ヲ弗化水素酸ニ処理スルトキ必ラズ生ズル。硝子が HFニテ犯サレルノハ即ケ之ヲ生ズルカラデアリ。氣體デアツテ水ニヨツテ分解シテ硅酸ヲ生ズル。



ソノ際次ノ如ク反応シテ硅弗化水素酸ヲ副生スル



3. 硅弗化水素酸 H_2SiF_6

Silicium fluorwasserstoffsäure, fluosilic acid

$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ ハ蒸氣状態ニテハ解離シテ SiF_4 ト HF トニ分レ易イガ水溶液トシテハ安定ナ強酸 (硫酸ニ匹敵スル) デアル、之ノ濃水溶液ヲ冷却スルト、 $\text{H}_2[\text{SiF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ガ結晶状ニ析出スル。

此ノ酸ノ塩類ハヨク結晶シ強イ殺菌力ヲ有シ $\text{BaSiF}_6, \text{K}_2\text{SiF}_6$ ハ水ニ難溶ナリ。

§.4 炭素ノ窒素化合物

1. 窒素化合物表 (参考) (次頁)

2. チアン瓦斯 C_2N_2

Dicyan 又ハ *Cyan, Cyanogen gas*

無色ナ有毒ガスデアリ。此ノ蒸氣ハ 800° マデハ C_2N_2 ノ分子状態ヲ保ツガ 400° ニキク保ツト重合シテ固体トナル、之ヲパラチアント云フ $(\text{CN})_n$ トシテ表ハス。

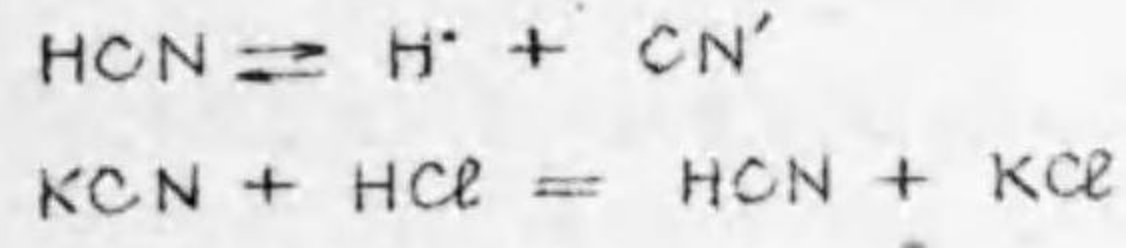
3. チアン化水素 青酸 HCN

Cyanwasserstoff, Blausäure, prussic acid

チアン化水素ハ沸点 26.5° ノ無色ノ液体デアツテ猛毒デアリ。

名 称	構造式	沸 点	融 点	沸 点	生成熱 kcal	製 法	性 質	備 考
シアン (ギシアン) Cyanogen	$C \equiv N$ $C \equiv N$	無色瓦斯 比重=1.804 (空氣=1)	-34.4°	-20.7°	-71.5	黄化第二水素ヲ蒸スル $Hg(CN)_2 = Hg + (CN)_2$ 或ハ弱酸銅(黄化)加ニ強 メル $Cu_2SO_4 + 2KCN =$ $2Cu(CN)_2 + K_2SO_4$ $+ (CN)_2$	一種ノ芳香アリ、極メテ有 毒空氣中ニテ淡紅色ノ烟 ヲアゲテ燃エル。	
シアン化水素 Hydrogen Cyanide	$H-N \equiv C$ 或ハ $H-C \equiv N$	無色液体 比重=0.697	-15°	26.5°	—	黄化加ニニ稀硫酸ヲ加ヘ蒸 溜 $KCN + H_2SO_4 =$ $HCN + KHSO_4$ 此ノ蒸溜ヲ能率ナシニ源化セ ンメル		
シアン酸 Cyanic acid	$HO-C \equiv N$ 或ハ $O=C \equiv NH$	揮発性液体 比重=1.156 (-20°)	—	—	37	黄化物ヲ酸化スルカ或ハ尿 素ヲ蒸溜スル $CO(NH_2)_2 = HOCN$ $+ NH_3$		
雷 酸 Fulminic acid	$C \equiv N-OH$	造霧酸ノ存在 ハ疑ハ 無クハ存在	—	—	—	アルコールニ硝酸ト水銀ト ヲ加ヘテ温メテ水銀蒸 即チ雷素ヲ沈澱	塩類ハ一水ニ不安定、雷 素ハ打撃ニヨリ爆発、故ニ 起爆剤トナル。	
硫シアン (ロダン)	$S-C \equiv N$ $S-C \equiv N$	淡黄色結晶 (低温度ニ於 テノミ存在)	-2° -3°	—	—	B_6CO_3 ニ熱解シ之ニ $AgSCN$ ヲ加ヘル $2AgSCN + B_2 =$ $2AgBr + (SCN)_2$	低温ニ於テノミ不安定、液体 ハ既ニ分解、マ、温メレバ 爆発的ニ分解スル、アルコ ール、エーテル等ニ溶解	
硫シアン酸 Sulfo-cyanic acid	$HS-C \equiv N$ 或ハ $HN=C=S$	無色刺戟臭 油状液体	5°	—	—	硫黄化第二水銀ニ水銀ニ 通ジツテ蒸メル $Hg(SCN)_2 + H_2S =$ $HgS + 2HSCN$		

致死量ハ 0.06—0.1g, 水, アルコール, エーテルニヨク溶解スル。
 ソノ水溶液ハシアン化水素酸、即チ青酸デアル。スハ極メテ弱酸デ炭酸ヨ
 リニ弱イカラ、ソノアルカリ塩ハ加水分解ヲ受ケテ強クアルカリ性ヲ呈ス
 ル又ソノ塩ニ稀酸ヲ働カセバ青酸ガ遊離スル。
 青酸塩ハ錯塩ヲ作リヤスイ $[Fe(CN)_6]K_4$, $[Fe(CN)_6]K_3$ 等ハ極メテ安定
 ナ塩デアル。シアン化水素ノ構造ハ $H-N \equiv C$ 及 $H-C \equiv N$ ノ2様ニ考ヘラレ
 ル。有機誘導体トシテハ、 $R-C \equiv N$ ナルニトリルト、 $R-N \equiv C$ ナルイソ
 ニトリルト両者存スルガ、無機塩トシテハ、ソノ毒性ノ強イコトカヨク
 遊離價ノアル、イソ型ノ方が妥當ト考ヘラレル。



[青酸カリ、青酸ソーダ、KCN, NaCN]

HCN が微弱ナ酸デアルカラ、ス等ノ塩モ 多量 猛毒デアル。
 KCN ノ致死量 0.15g

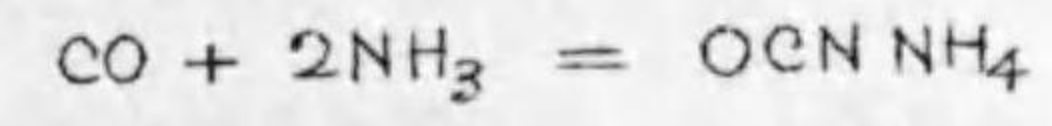
[-CN基]

シアン基 $-C \equiv N$ ハハロゲンニ類似シタ化学作用ヲ持ツク原子價一價
 ノ基デ、一價ノ陰イオンニナル。

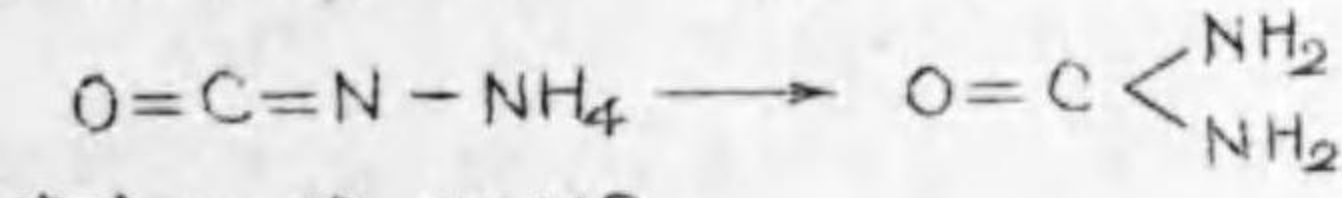
(註) 基ハ又根トモ云フ (Radical, radical)

4. シアン酸 $H-O-C \equiv N$ *Cyansäure, cyanic acid*

シアン酸ハ極メテ不安定ナ化合物デ、ソノ水溶液ハ弱酸デアル。
 シアン酸ノアンモニウム塩ハ $CO + NH_3$ トノ作用デデキル。



之ハ尿素ニ変ズルノデ有名デアル。(Wöhler)



5. ロダン酸、硫シアン酸 HCNS

Rhodanwasserstoffsäure, thiocyanic acid

青酸カリヲ硫黄ト共ニ熔融スレバ、カリウム塩ガ得ラレル。



ロダン酸ノ水溶液ハかなり強イ酸デ、ソノ塩類ハ安定デアル。第二鉄塩ハ赤色ヲ呈シ、此ノ反応ハ鋭敏デアル。

§5. 其ノ他ノ主ナ炭素化合物

1. 二硫化炭素 (硫化炭素) CS_2

Kohlendisulfid, Schwefelkohlenstoff
Carbondisulphide

[製法]

殆ンド白熱シタコークスニ硫黄蒸氣ヲ通ジテ直接化合セシメ工業的ニ大規模ニ作ル。

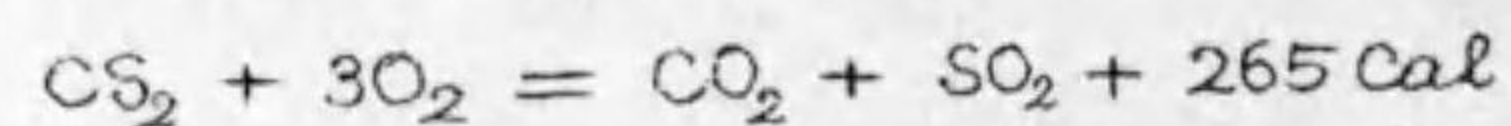


[性質]

純粋ノモノハ無色芳香性ノ液体デ、比重=1.262 (20°), 融点-112°, 沸点46.2°, 光線ノ屈折率が大キク、甚ダ揮発シ易イ、引火点ガ低イカラ取扱上特別ニ注意シナクテハナラナイ。

不純ノモノハ稍ヤ黄色ヲ帯ビ、一種ノ悪臭ガアル、着色スルノハ光線ニヨツテSヲ遊離シ之ヲ溶解スルガタメデアツテ又悪臭ノアルノハ有機硫黄化合物ガ夾雜スルタメデアル。

空气中テ容易ニ燃エ炭酸ガスト亜硫酸ガストヲ生ズル



水ニハ溶解シナイガ、水蒸氣ニヨリテハ加水分解ヲ受ケテ



CO_2 ト KOH カラ K_2CS_3 ガ出来ルト同ジク、 CS_2 モ硫化カリノ濃溶液ト作用シテ K_2CS_3 トナル、コノ塩ニ酸ヲ加ヘテ硫炭酸 (*Thio carbonic acid*) H_2CS_3 ヲ遊離セシメルコトモ出来ル。

アルカリデ処理シタ纖維ヲ CS_2 ニ作用セシメルト所謂纖維素キサントゲン

酸ソーダトナリ、之ヲ苛性ソーダニトカセバ、ヴァイスコースガ得ラレ、人絹製造ニ用ヒラル。

又硫黄、燐、ゴム、樹脂、油脂等ノ特殊ノ物質ヲ溶解スルノテ溶劑トシテ用ヒラレ又殺虫劑トシテ屢々利用セラレル。

2. 炭化物 *Carbid, Carbide*

炭素ハ高温度ニ於テ種々ノ金属ト化合シテ炭化物ヲ作ル。アルカリ、アルカリ土、土類元素ノ炭化物ハ CaC_2 , Al_4C_3 等ノ如ク水ト容易ニ反応シテ水酸化物トナリ、夫々炭化水素ヲ生ズル。

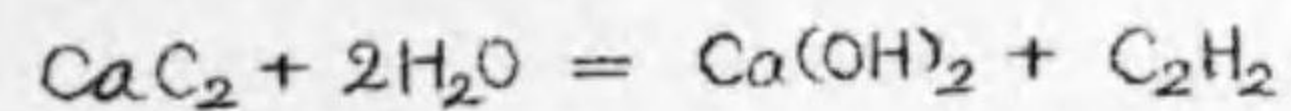
然ルニ重金屬、例ヘバ Fe_3C 等ノ如キモノヤ非金屬元素ノ珪素等ノ炭化物ハ水及ビ稀酸ニ犯サレナイ。

3. 炭化石灰, カーバイド, *Calciumcarbid, calcium carbide*

一般ニハカーバイドトシテ知らレル化合物デアツテ、コークスト生石灰トヲ電氣炉ニテ高熱シテ作ル。



CaC_2 ノ純粋ノモノハ無色透明ナ正方晶系結晶デアルガ (比重=2.22) 工業的製品ハ一般ニ原料中ノ鉄等ノ不純物ノタメ灰色ノ不透明塊状ヲナス如何ナル溶媒ニモ溶ケズ又 H_2 ニテ還元セラレナイガ、酸素中デハ赤熱デ燃エテ CaO トナル。水ト働ケバアセチレンヲ生ズ



Acetylen

コノアセチレンカラ近時、醋酸、人造ゴム等ヲ合成スル。又石灰窒素ノ原料トスル。

4. 炭化珪素, カーボランダム SiC

Siliciumcarbid, Carborundum, Silicon carbide

一般ニハカーボランダムト呼バレル。珪砂トコークストヲ電氣炉内デ 2000° ニ高熱シテ作ル。



[性質]

純粋ナモ、ハ無色六方晶系ノ結晶デ。比重 3.20 甚ク硬ク殆ンドダイヤモンドニ匹敵スル。併シ工業的製法ハ一般ニ光沢アル黒色ノ板状結晶ヲナス。之ヲ粉碎シテ研磨劑トシテ紙ヤスリ、等ニ使フ。

SiCハ極メテ安定ナ物質ヲ殆ンド凡テノ試薬ニ犯サレズ只苛性アルカリト共融スレバ



ノ如ク珪酸塩ト炭酸塩トニ分レレ。

5. 炭化硼素 B_2C Boron carbide

無水硼酸ヲコークスト共ニ高熱スル、黒色ノ光沢アル結晶デ。比重 2.52 硬度 10, 化学的ニモ極メテ安定ナル。

第二編 金属篇

第十六章 原子構造論

§1. 原子番号 *Atomzahl, atomic number*

Rutherford 及び Bohr 氏ノ説ニヨルト、原子ハ陽電荷ヲ帯ビタ核ト、ソノ周囲ヲ回轉スル電子カラ成ツテ居テ、原子核 (*Atomkern*) ノ持ツ陽電荷ハ核外ノ電子 (*Elektron electron*) ノ陰電荷ニ等シイ。コノ原子核ノ陽電荷数ハ水素ハ一個、ヘリウムハ二個、リチウムハ三個等ヲト週期律表ノボス元素ノ順序ニ従ッテ一箇づツ増シテ最後ノウラニウムノ 92 個ヲ終ル。

即ケ原子核ノ電荷数ハ原子量ノ大キサノ順序ニツケテ番号ト一致スル。コノ数ヲ原子番号ト云フ。

(註) コノ事実ハ Moseley (英)ニヨツテ 1915 年ニ確定セラレタ。

週期律表ニテ原子量ノ順序ガ逆ニナル。Ar ト K, Na ト Co 等モ核ノ電荷数即ケ原子番号ハ週期律表ノ順序ト一致シテ予盾シナイ。

電子ノ質量ハ水素ノ $1/1850$ デアルカラ、原子ノ殆ド全部ノ質量ハ原子核ニヨルモノト考ヘラレレ。

原子核ハ陽電荷ヲ持ツタ陽子 *Proton* (水素ノ原子核ニ相当スル) ト電荷ハ持タナイガ、陽子ト同ジ質量ノ中性子及び陽電子等カラ成立シテ居ル。

(註) 原子ノ直径ハ約 10^{-8}cm 原子核ノ直径 10^{-12}cm

§2. 原子物理学, 核物理学

中性子 *neutron*

1932 年ニ英國ノ Chadwick ニヨツテ発見セラレタ。最近ハ之ヲ 1

個ノ元素ノ如ク取扱ヒルナル記号ヲ以テ表ハシ、陽電荷ノ持タナイカラ、原子番号〇ノ元素トシテ取扱ツテ居ル。

陽電子 Position

1932年、米國ノ Anderson が宇宙線ノ研究中発見シタ。陽電氣ヲ持ツタ電子デアル。

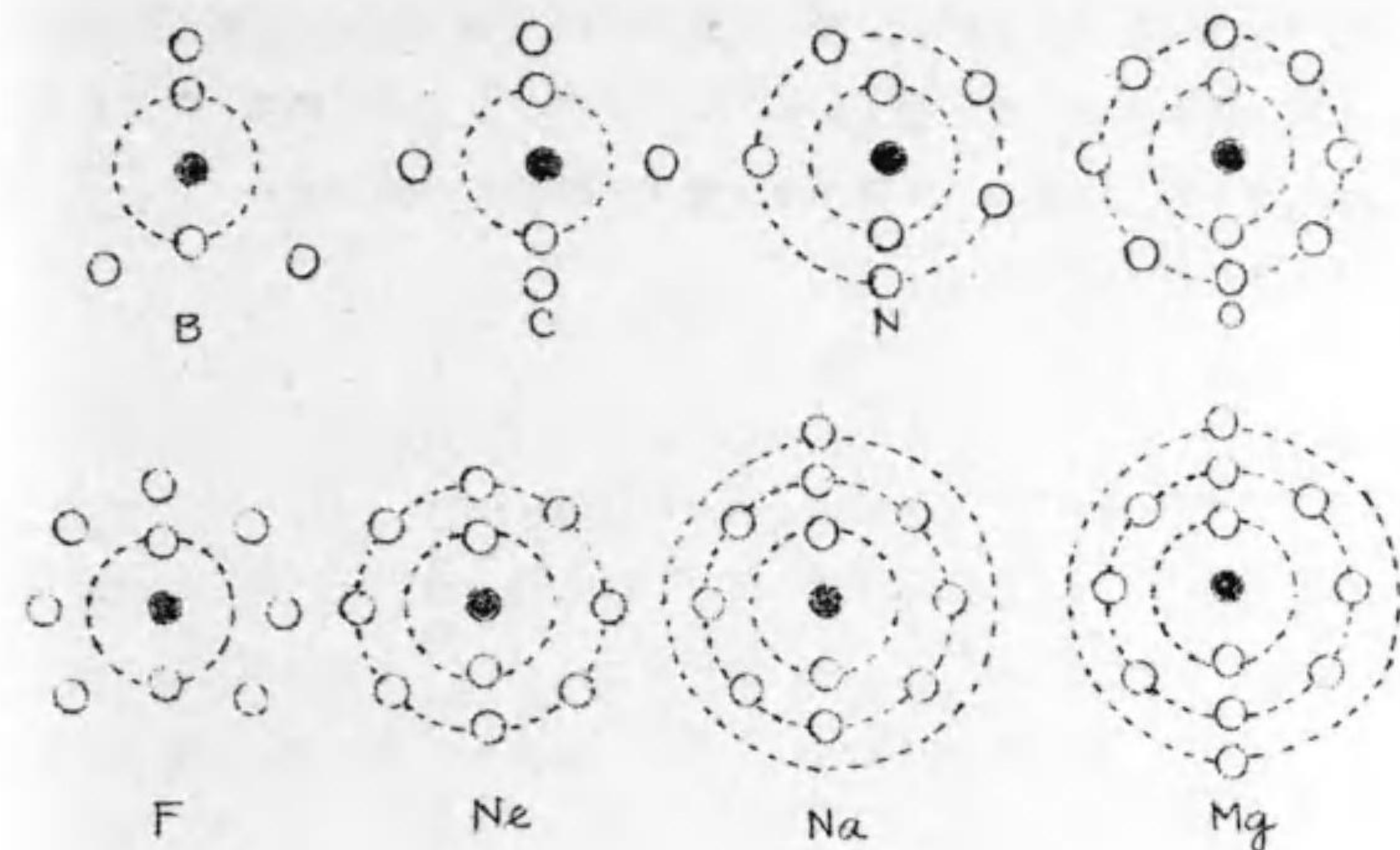
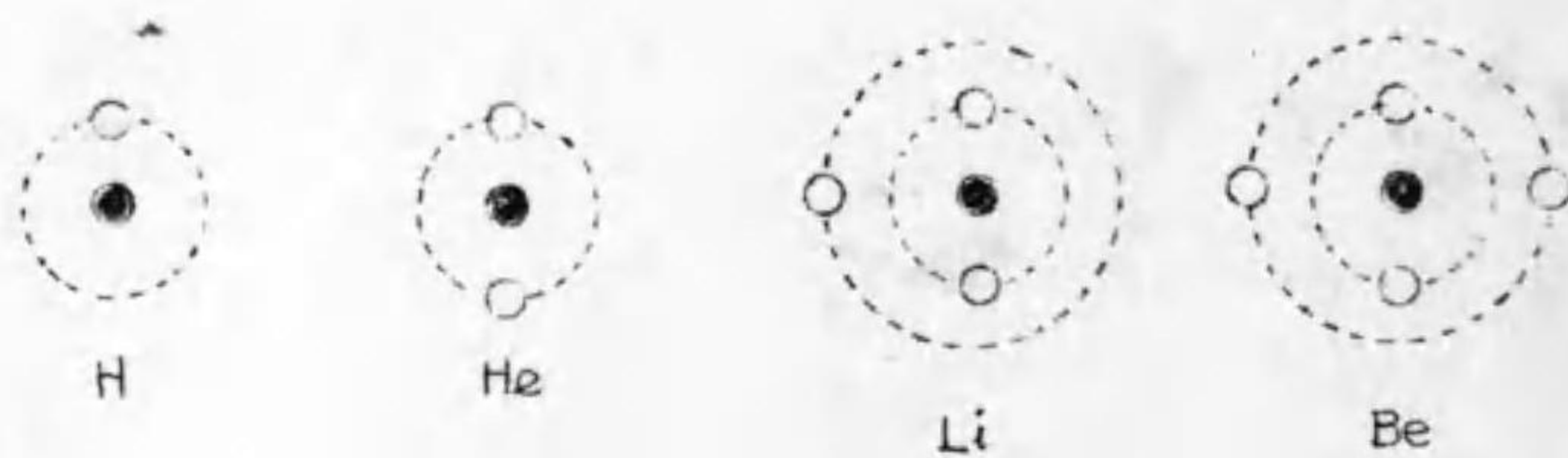
§3. 核化學

種々ノ元素ニα-粒子 (Heノ原子核)、陽子、Neutron (重水素ノ原子核) 中性子等ヲ衝突サセテ原子核ヲ変ヘ、他ノ元素ニ変ヘルナリ、又ハ新ヲシイ元素ヲ作ラウトスル研究デアツテ、コノ數年來非常ニ多クノ研究ガ発表サレテ居テ、今日デハ輕元素ハ殆ド全テ他ノ元素ニ變ヘ得ル様ナ状態ニナツテ居ル。

原子核ノ變化ニヨツテ得ル元素ノ内ニハ放射性ヲ持ツタ元素モアル (人工放射能元素)

§4. 核外電子、價電子

Bohr ハ零炭元素ハ最外端ニ8個ノ核外電子ヲ持ツテ居テ零族元素ノ化學的ニ不活性ナ性質カラ類檢スレバ、コノ8個ノ電子ノ配列ガ、最も安定ナモノデアルカラ、他ノ元素ハ何レモ、コノ安定ナ状態ニ移ラウトスル傾向ガアルト説明シテ居ル。

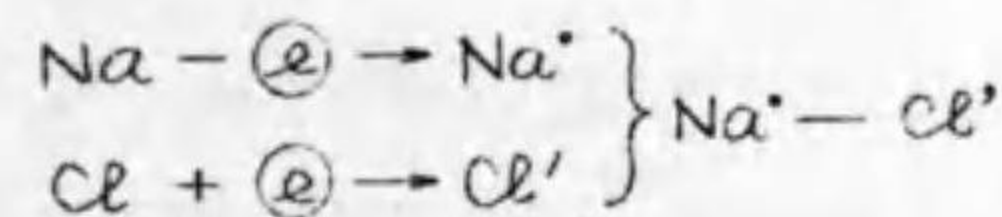


例ヘバ、Na ハ11個ノ核外電子ヲ持ツテ居テ (原子番号ガ11デアルカラ) ソノ配列ノ最外端ニハ一個ノ電子ガアル。コノ一個ノ電子ヲ放出スレバ、Ne ト (10箇ノ核外電子ヲ持ツ) 同ジ配列ニナルカラ、Na ハ容易ニ一個ノ電子ヲ失ツテ Na⁺イオンニナル。

同様 Mg (12個アル) ハ2箇ノ電子ヲ失ツテ Ne ト同ジ列ニナルカラ Mg²⁺イオンニナル。又塩素 (原子番号17) ハ最外軌道ニ7個ノ電子ヲ持ツテ居ルカラ電子1箇取ツテ Ar (原子番号18) ト同様ノ配列ニナラウ スル。コノ電子1箇得タ状態ガ Cl⁻イオンデアル。

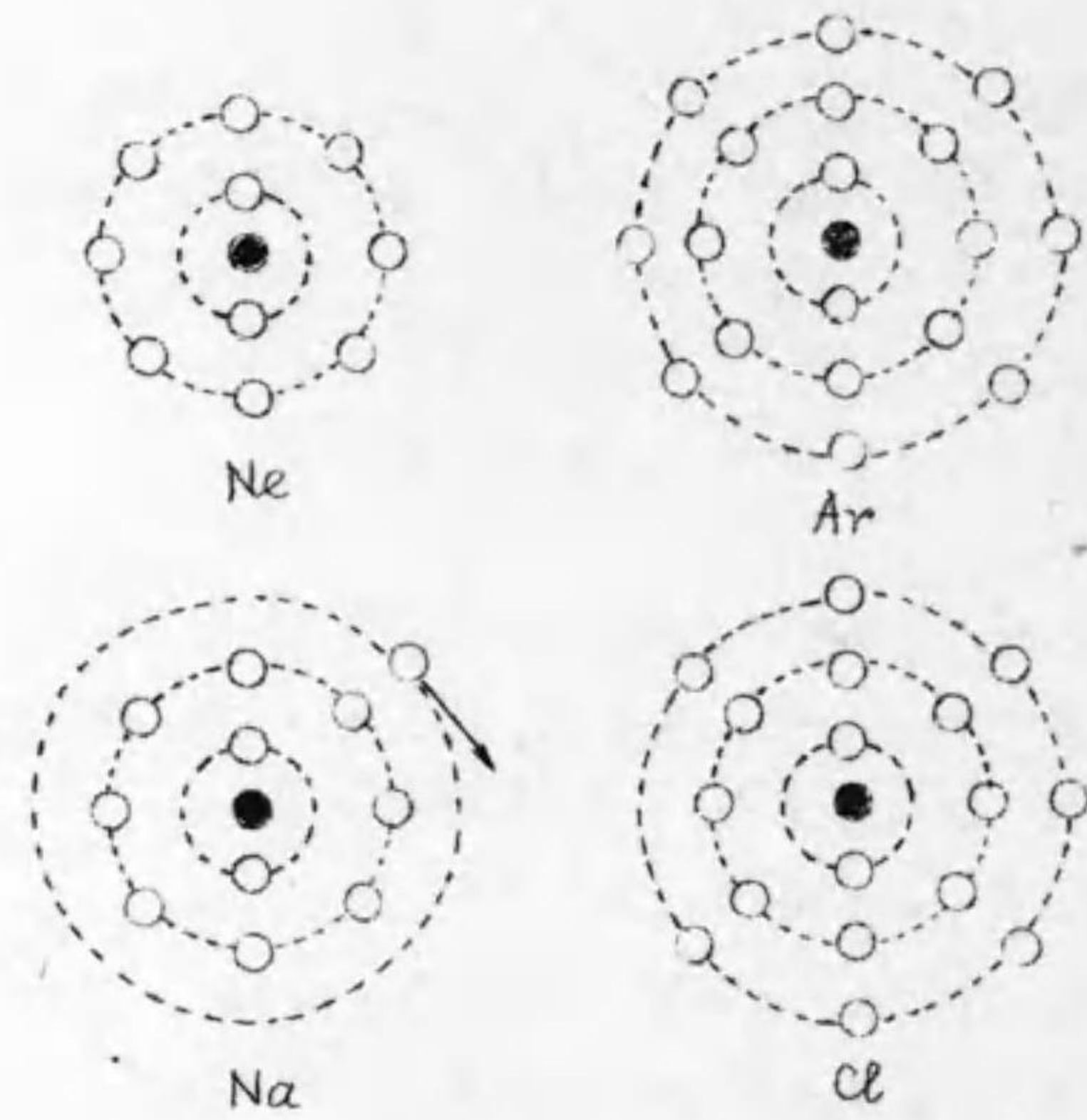
原子價

原子價ハ原子ガ安定ナ電子配列ヲナス爲ニ取リ又ハ失フ電子ノ數デアリ、コノ電子ヲ價電子 Valenzelektron ト云フ。又化合現象ハ價電子ヲ放ラウトスルモノト得ヨウトスルモノト同ニ起キルデアル。



ナトリウムノ如ク電子ヲ失ツテ顯ハレル原子價ヲ正ノ原子價ト云ヒ、

電子ヲ失ハウトスル傾向ノ強イ元素ヲ陽性元素ト云フ。又塩素ノ様ニ電子ヲ取ル場合ハ負ノ原子價ト云ヒ、電子ヲ得ヨウトスル傾向ノ強イ元素ハ陰性元素ト云フ。塩素ハ又最外端ノ電子7個ヲ失フ場合モアツテ、ソノ際ハ正ノ原子價ニナル。

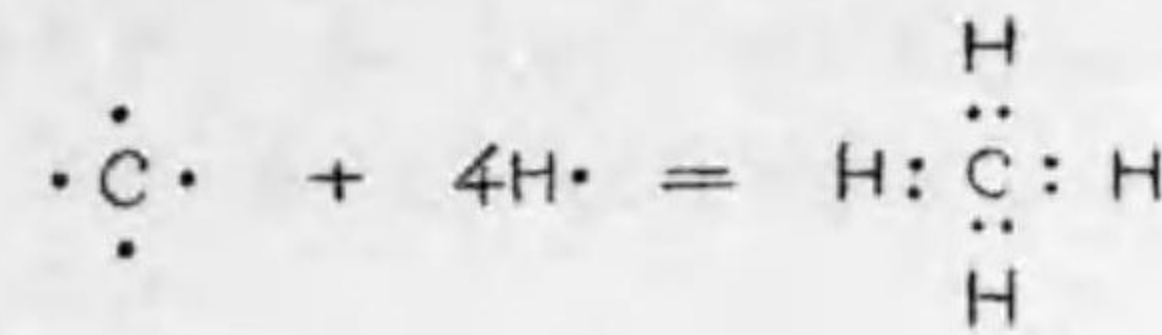


但シ上記ノ食塩ノ如キ化合物ハ原子ガ安定ナ型式ニナルタメ電子ヲ得又ハ失ツテイオンニナリ、ソノイオンガ電氣的引カニヨツテ結合シテ居ルノデアルカラ水ノ如キ溶媒ニヨツテ電氣的引カガ弱メラレ、バ再ビイオンニ解離スル。

従ツテカ、ル化合物ニ表ハレル原子價ハ電氣原子價 *electrovalence* ト呼ンデ居ル。

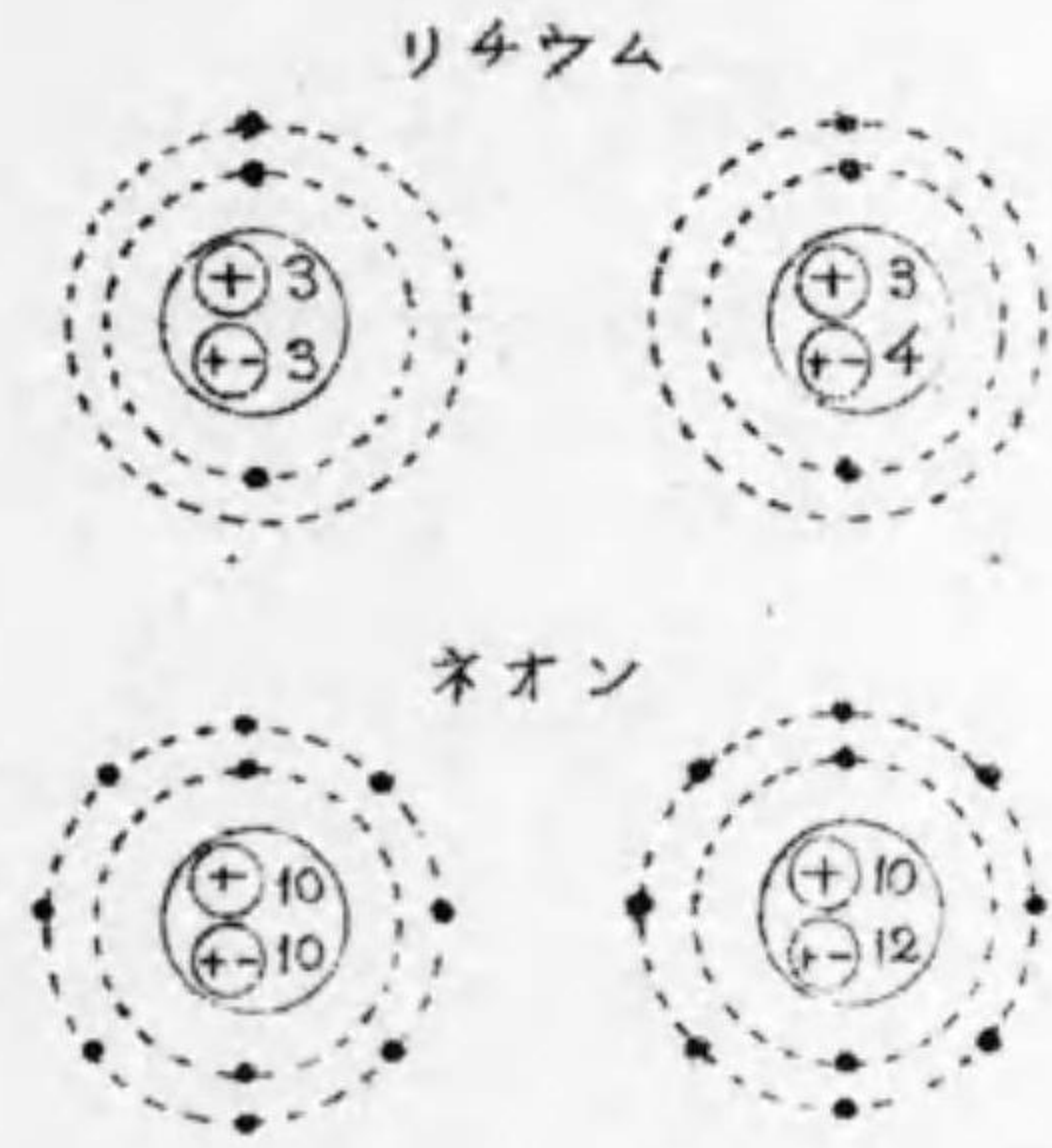
之ニ及シイオンニ解離シナイ CCl_4, CH_4, H_2, N_2 ノ如キ所謂非電解質ノ化合現象ヲ *Lewis* ハ成分原子ガ相互ニ電子ヲ共有シテ稀有ガス型ノ配置ヲ取ルタメニ化合スルトシテ説明シコノ際ノ原子價ヲ、共有原子價

Covalence ト呼ンデ前者ト區別シタ。コノ共有原子價ノ説明ハ略ス。



§5. 同位元素 *Isotop Isotope*

陽電荷数ハ等シクテ (電子番号ガ等シイ) 原子核中ノ陽子及ビ中性子ノ總数ノ違フ場合ハ (原子量ガ違フ) 陽電荷数ガ等シイカラ、化学的性質ト関係ノアル核外電子ノ数及ビ配列ガ等シクナル。従ツテ此ノ原子量ノ違フニツノ元素ハ原子量ニ起因スル比重等ノ物理的性質ハ同一デナイガ、化学的性質ハ全然同一デアツテ、通常ノ化学的方法ニヨツテハ分離出来ナイ。カ、ル元素ヲ同位元素トイフ。



但シ ⊕ ハ陽子 ⊖ ハ中性子ヲ表ハス

同位元素ハ古クカラ放射性元素ニ付テ多クノ例ガ認めラレテ居タガ、通常ノ元素ニ付テソノ存在ト原子量ヲ測定スル方法ヲ明カニシタノハ、英人 *Aston* (1920年) デアル。

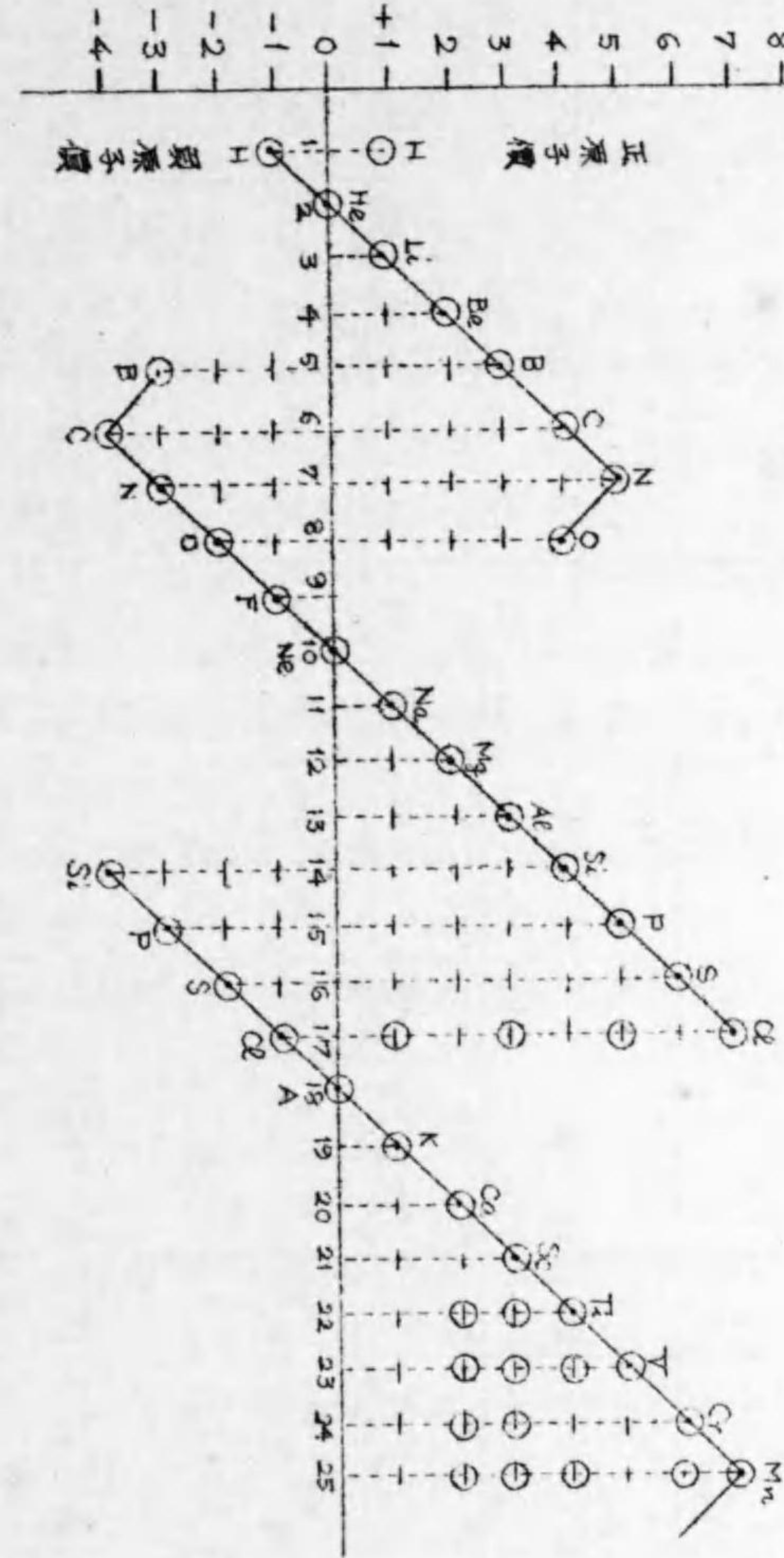
同位元素ヲ介離スルコトハ水素以外ニ就テハ未ダ成功シナイ。
 殆ンド大部分ノ元素ハ同位元素ヲ持ツテ居ル。従ツテ原子量ハ同位元素
 ノ原子量ノ平均値デアルカラ、週期律表中ニテ原子量ノ順序ノ逆ニナツテ
 居ル所ガアツテモ差支ヘナイ。

例。

元素名	原子番号	質量	含量%	平均原子量
水素	1	1	99.98	1.00805
		2	0.02	
		3	$< 10^{-7}$	
カルシウム	20	40	96.7	40.08
		42	0.8	
		43	0.2	
		44	2.3	

(註) 原子量3ノ水素ハ *Tritium* ト呼バレル。

§6. 原子價ノ週期性及長週期型週期律表



ノ如キが産出シ、而モ是等ハ外觀甚ダ美シクシテ人目ヲ引キ易ク又甚ダ還元セラレ易イ、從ツテ若シカハル鉱石が偶然ノ機會カラ新ト接觸ニアツテ還元ガ行ハレタトスレバ之ヲ觀察シテ古代人ニヨリ原始的銅冶金術が生レタト考ヘルノハアナガチ不當デモナカラウ。之ニ續ク長年代ヲ經テ次第ニ其術ハ改善ヲ加ハラレ遂ニ古代支那殊ニ周代ニ於ケル如キ燦然タル青銅器製作技術ノ黄金時代ニ到達シタモノデアラウ。

2) 青銅時代

銅ハ柔軟ナ金屬デアレ、爲メニ之ヲ利器トシテ用フル場合ニハ必ズシモ石器ニ勝ルトハ云ハレナイ。恐ラク偶然ノ經驗カラ之ニ錫ヲ配合スルト著シク硬度ヲ増スノミナラズ種々ノ良好ナ性質ガ賦與セラレレルコトガ知ラレテユハニ青銅製法ノ發達ヲ促シタモノデアラウ。

次ニ世界ノ何レノ地点デ先ヅ青銅ノ發見ガ行ハレタカトノ疑問ニ關シテハ是亦甚ダ解答ノ困難ナ問題デアレガ、兎ニ青銅ヲ錫ノ鉱石ガ同時ニ比較的容易ニ得ラル、地域デアッタコトハ疑ヒナイ事デアレ。埃及ノ發掘物中ニ青銅ヲ見出シ其年代ガ約B.C. 3700年頃ト考ヘラレルガ、青銅ノ發見者ハ却ツテ埃及人デハナク亞細亞カラ招來セラレタモノデアルト云ハレルガ古代文明國中支那ガ唯一ノ錫産國ナルコトヲ思ヘバ東方發原説ハ確カラシク思ハレル。

古代冶金術ハ上記銅、鉄、錫等ノ外尙還元ニヨツテ得ラレ易イニ、三ノ金屬、例ハハ鉛、アンチモン、水銀等ガ副産物的ニ夙クモ得ラレテキル。即ケ鉛ハ支那ニ於テハ銅器製作ニ當リ故意ニ使用セラレタト見ル可キ点ガアル。又 Berthelot ハ B.C. 2800年頃ノ Chaldeaノ遺跡カラノ出土品中ノ壺ガ殆ド純粹ノアンチモンデアルコトヲ分析的ニ確カメタ。唯水銀ノ發見ハ遙カニ後レ B.C. 300年頃ト考ヘラレテ居ル。

次ニ考フベキハ、以上ノ如キ金屬ガ文化ノ發達ニ如何ニ影響ヲ及ボシタカノ問題デアレ。佛國ノ考古學者 de Morgan ノ云フ如クニヨレバ銅器時代ハ人類文化ニ革命的ノ變遷ヲ加ヘタトハ云ヒ難ク、ソノ産出ノ稀少ニ

シテ貴重ナル爲メ之ガ石器ヲ全ク驅逐スルニハ至ラズ、寧ロ銅ノ使用ハ過渡時代トモ稱スベク、青銅時代ニ入ツテ初メテ文化上著シイ變革ヲ促シタト見ルベキデアルトシタ。コノ硬ク而モ製作ノ容易ナ青銅ヲ得テ古代文明國人ハ初メテ武力ノ優越ト農耕、狩獵、工藝等ノ上ニ異常ノ發展ヲ示シタ、ソシテ此ノ如キ金屬文化ヲ夙ク享受シタ國々ハバビロン、埃及並ニ支那等デアッタノデアレ。

3) 鐵時代

次ニ再ビ鐵冶金ノ起源ニ就テ考シナケレバナラナイ。既ニハ先人ノ見解ヲ記シタガ其他ニモ鐵使用ノ起源ノ相当ニ古イコトヲ證據立テル事實ハ尠クナイノデアレ。

古ク埃及王朝ノピラミッド築造ニ當ツテアノ硬イ花崗岩ヲ細ニスルニ鐵ナシニハ到底行ハレ得ヌコトモ考ヘラレ、現ニピラミッド中ニ鐵片遺品ノ發見サヘアツタトノ事デアレ。唯原始時代ニ於テ鐵ノ冶金ノ極メテ難事ナルコトヲ思ヘバ當時之ハ頗ル貴重品デアツテ、一般ニ普及シタ金屬デナカッタ事ハ確實デアルカラ、鐵時代ナルモノヲ古代ニ考ヘル必要ハナイコト、思ハレル。支那ニ於テハソノ古史文獻(書經、詩經等ノ如キ)ニモ屢々鉄字ヲ散見スルガ故ニ恐ラク周代ヨリ其使用が見ラレタデアラウトノ説モアル。降ツテ春秋戰國ノ時代ニハ鐵利器ノ使用ガ屢々記録セラレテ居ルガ之ヲ用フルモノノ斷然有利ナル形容或ハ鐵冶ヲ行ツテ巨富ヲ得タ等ノ記載ヲ見レバ當時ニ於テ鐵ガ如何ニ貴重視セラレタカモ視ヒ知ラレル。

古代民族間ニ金屬ガ奪奪セラレタ原因ハ云フ迄モナク、之ガ石トハ比較ニナラヌ強靱性ヲ有シ、單ニ硬イバカリデナク延性及展性ニ富ミ、鍛ヘルニヨロシク、鑄ルニヨロシク、細工ノ自在ニシテ又光沢ノ美シイ等ノ点ニアツタ、然シ外觀大カラハ葛鉛、アンチモン、砒素等モ屢々金屬ト混同セラレ易ク又水銀ガ却ツテ金屬トハ考ヘラレナカッタ時代モアル。斯様ナ時代ハカナリ長ク續イテ莫ニ金屬ナルモノノ定義ヲ分類ノ合理的トナツタノハ、19世紀ノ中葉後週期律發見以後ト云ツテヨイデアラウ。中世紀以前ニ