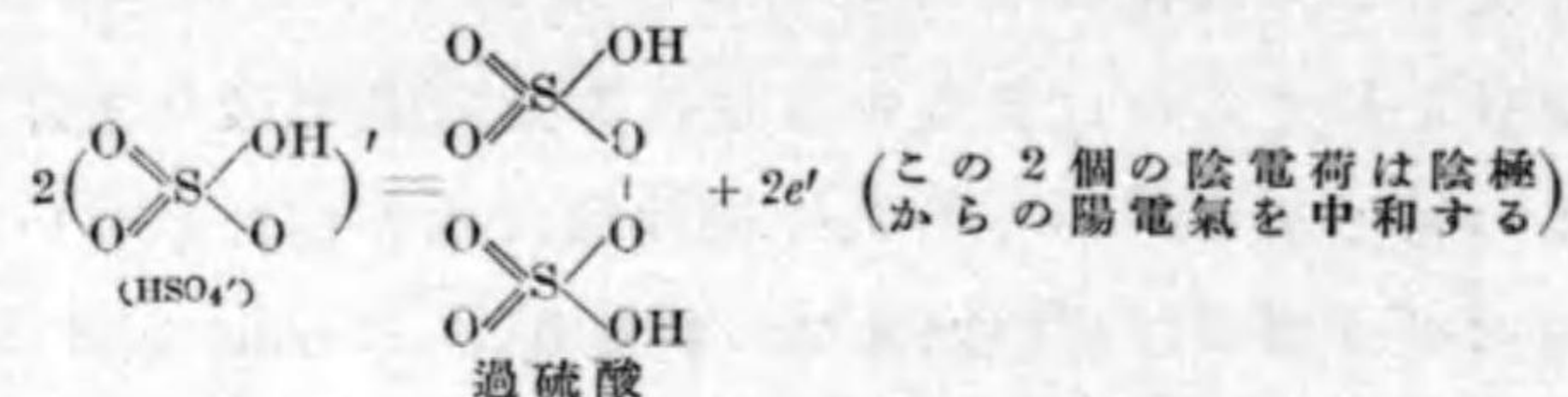


#### IV. 過硫酸 (Persulphuric acid, Überschwefelsäure(*f*)) $H_2S_2O_8$

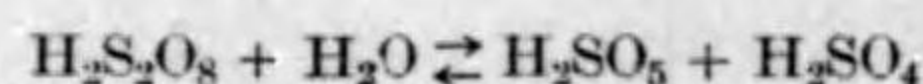
##### カロー氏酸 (Caro's acid, Carosche Säure(*f*)) $H_2SO_5$

7. 製法及び性質 強硫酸(約50%)を冷却しつつ白金極で電解すると、陰極では水素を生じ陽極では酸化が行はれて過硫酸を生成する。この陽極酸化反応は尙十分明かでないから簡単に次の如く示す(第43圖)。

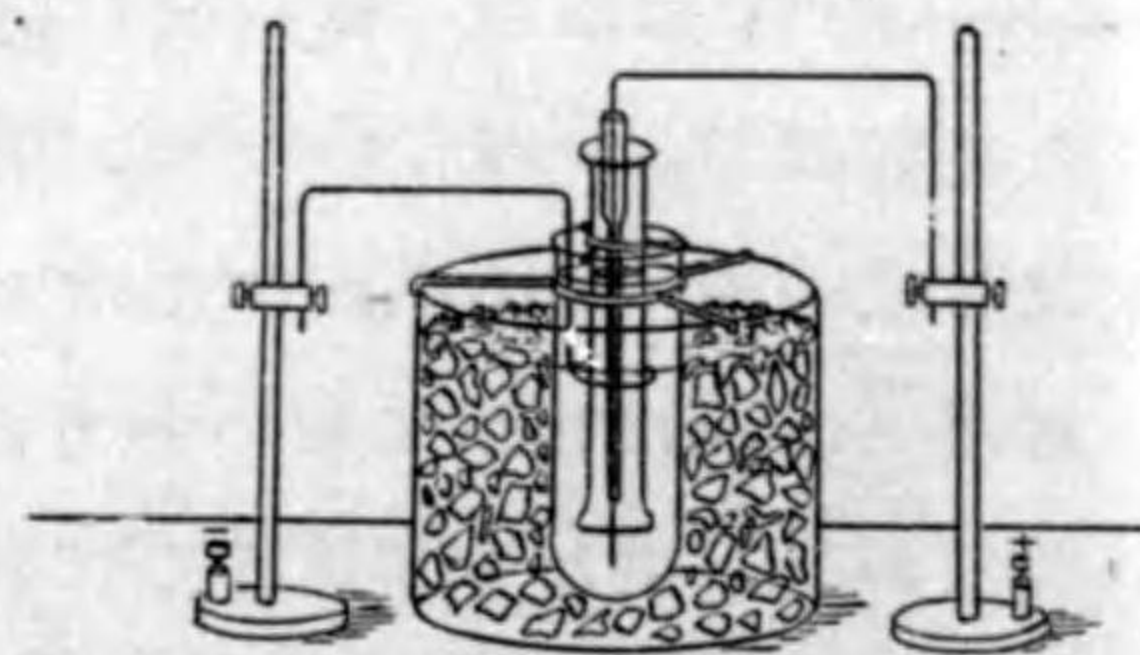
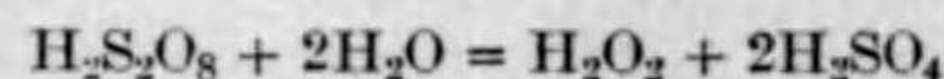


この際硫黄の原子價は不変である。硫酸の代りに酸性硫酸カリ(KHSO<sub>4</sub>)又はアムモニウム(NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>)の溶液を同様に電解すると過硫酸鹽(Persulphate, Persulfat(*n*)) K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>及び(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>の固体が得られる。これ等は酸化剤として用ゐられる。

過硫酸は—O—O—なる原子群を有し過酸化水素の誘導體である。その水溶液が加水分解するとカロー氏酸を生ずる。この酸も同様に酸化力がある。



過硫酸の溶液を熱して加水分解すると中間生成のカロー氏酸は更に加水分解して過酸化水素を生ずるから、これの製法として用ゐられる。

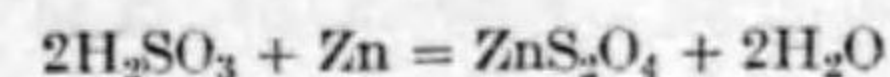


第43圖

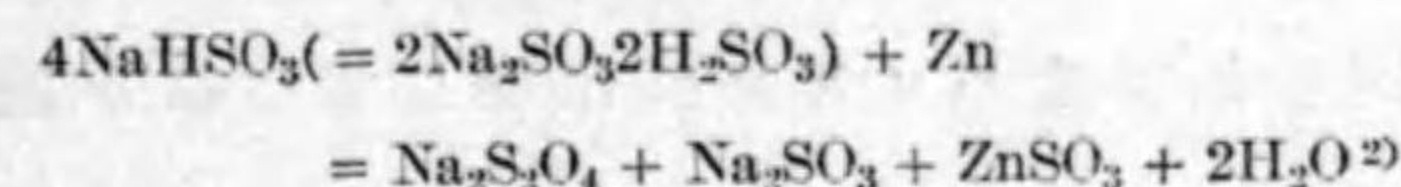
過硫酸鹽の電解製法

#### V. 次亜硫酸 (Hyposulphurous acid, unterschweflige Säure(*f*)) $H_2S_2O_4$ <sup>1)</sup>

8. 製法及び性質 次亜硫酸の無水物は S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であるから SO<sub>2</sub> に比べて酸化状態は低いと見てよい、従てこの酸は亜硫酸の還元で得られる。この酸は水溶液に於ても不安定である。亜硫酸水を亜鉛で還元すると亜鉛鹽を生ずる。



普通には酸性亜硫酸ソーダの溶液を亜鉛で還元してナトリウム鹽(Na-hyposulphite, Na-hyposulfit(*n*))を作る。



この溶液から Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の固体を得る。Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の溶液は空気により容易に酸化され、強力な還元剤で染色工業上用ゐられる、又氣體中の酸素を除去するにも用ゐる。

Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の溶液に強酸を加へると H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を遊離するが容易に分解する。

#### VI. チオ硫酸 (Thiosulphuric acid, Thioschwefelsäure(*f*)) $H_2S_2O_3$ <sup>2)</sup>

9. 製法及び性質 チオ硫酸も水溶液のみで存し不安定で容易に分解する。  $H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S$

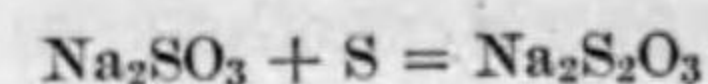
チオ硫酸鹽(Thiosulphate, Thiosulfat(*n*))を普通に製するには亜

<sup>1)</sup> この酸はヒドロ亜硫酸ともいふ、この酸の名稱は酸の命名法の規則と一致しない。

<sup>2)</sup> 2Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 中の 2H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> のみが前記の式により還元されて Zn<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+2H<sub>2</sub>O となり ZnS<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> に作用して難溶性の ZnSO<sub>3</sub> に變る。

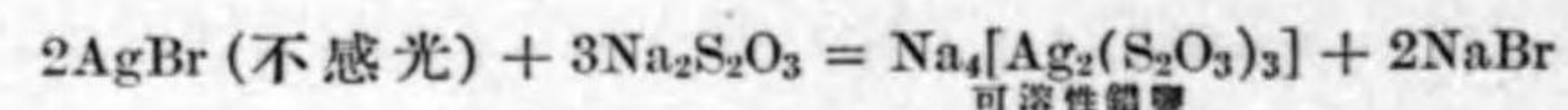
<sup>3)</sup> この酸を普通次亜硫酸と稱するが、チオ硫酸といふべきである。

硫酸ソーダの濃溶液に硫黄を加へて熱する。

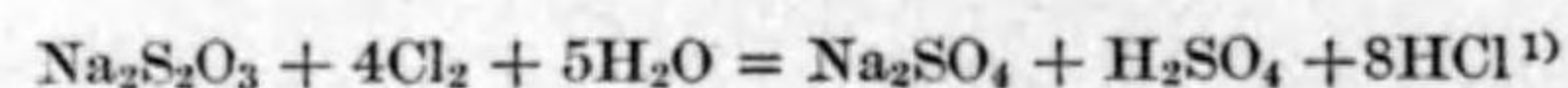


この反応は  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  が酸素で酸化せられて  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  となる反応と類似してゐる。かくして得た溶液から  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  の結晶が得られる。普通これを **ハイポ** (Hypo) と稱してゐる。

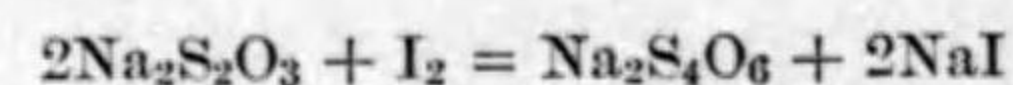
チオ硫酸鹽の主な反応は可溶性錯鹽を生じ易い性質と亞硫酸鹽と同様の還元作用に基く。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  の溶液はハロゲン化銀を溶解する故に寫眞術で定着劑として用ゐられる(343頁)。



還元作用の例としてはハロゲンに作用してこれを還元する。



故に鹽素漂白の際に残留せる鹽素を除去するに用ゐられる。沃素を還元する場合には四チオン酸ソーダを生ずる。



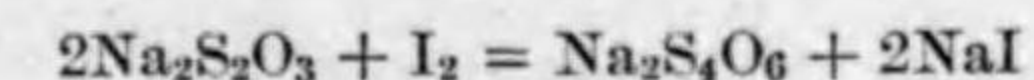
この反応は極めて定量的に行はれるから、次に述べる沃素定量法なる容量分析に廣く用ゐられる。

## VII. 沃素定量法

第十七章(151頁)に述べた中和滴定法と同様に濃度不明の沃素溶液をチオ硫酸ソーダで滴定して沃素の量を決定する法を **沃素定量法** (Iodometry, Jodometrie (f)) といふ。即ち沃素溶液の

<sup>1)</sup> この反応を理解するために  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  に於る S 原子の平均原子價を考へると +2 價である。故に  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{S}^{(+6)}(\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4)$  となるには 8 當量の酸化力を要する、即ち  $4\text{Cl}_2 \rightarrow 8\text{Cl}^{\text{I}}$  を必要とする。

一定體積をとりこれを既知濃度のチオ硫酸ソーダ溶液で滴定する。



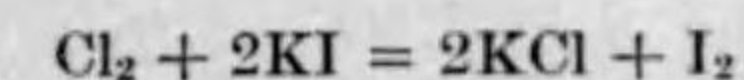
上記の反応により沃素は次第に消失し沃素溶液の色は薄くなる。丁度反應の完結點は沃素の黄色が無色に變ずる色の變化で容易に分る。然し普通には反應の可なり終りに近づいた所で沃素溶液中に少量の澱粉溶液を加へて滴定する。藍青色が反應の終結點で無色に變り一層色の變化が明瞭となる。かくして要したチオ硫酸ソーダ溶液の體積を讀めば上式に従て容易に沃素の量を知ることが出来る。

上式より 2 分子の  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  が沃素の 1 分子 ( $\text{I}_2$ ) に對應するから、沃素の 1g 原子に對する 1g 分子の  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  を 1 立中に溶解せる溶液は  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  の 1 規定液である。

**例題 1.** 沃素溶液の 50 cc. を滴定するに 0.2 N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液 125 cc. を要した。この溶液 1 立中に存する沃素の重量を求む。

上の反應式から見て 1 N の  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液 1 立は  $\text{I} = 126.9\text{g}$  に對應する。故に 0.2 N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  の 1 立は  $(126.9/5)\text{g}$  の沃素に相當する。従て 125 cc. は  $(126.9 \times 125)/(5 \times 1000) = 3.172\text{g}$  の沃素に對應する。この沃素が 50 cc. 中にあるから 1 立中には  $3.172 \times 20 = 63.44\text{g}$ 。

この方法を應用してある反應により沃素を生ずる物質の量を定量し得る。例へば鹽素水や漂白粉の量を決定することが出来る。鹽素水の一定體積をとりこれに過剰の沃化カリを加へると丁度鹽素に相當する沃素が遊離する。



故にこの沃素を既知濃度の  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  の溶液で滴定すると最初の鹽素の量を知ることが出来る。これは臭素その他一般に KI から沃素を出す酸化剤に就ても同様である。

**例題 2.** 漂白粉 11.382 g を水 1 立に浮遊させ、その 25 cc. をとり稀鹽酸及び沃化カリと處理した後、遊離した沃素をチオ硫酸ソーダの 0.1007 N 溶液で滴定した時 24.37 cc. を要した。この漂白粉中の有効鹽素の百分率を求む。

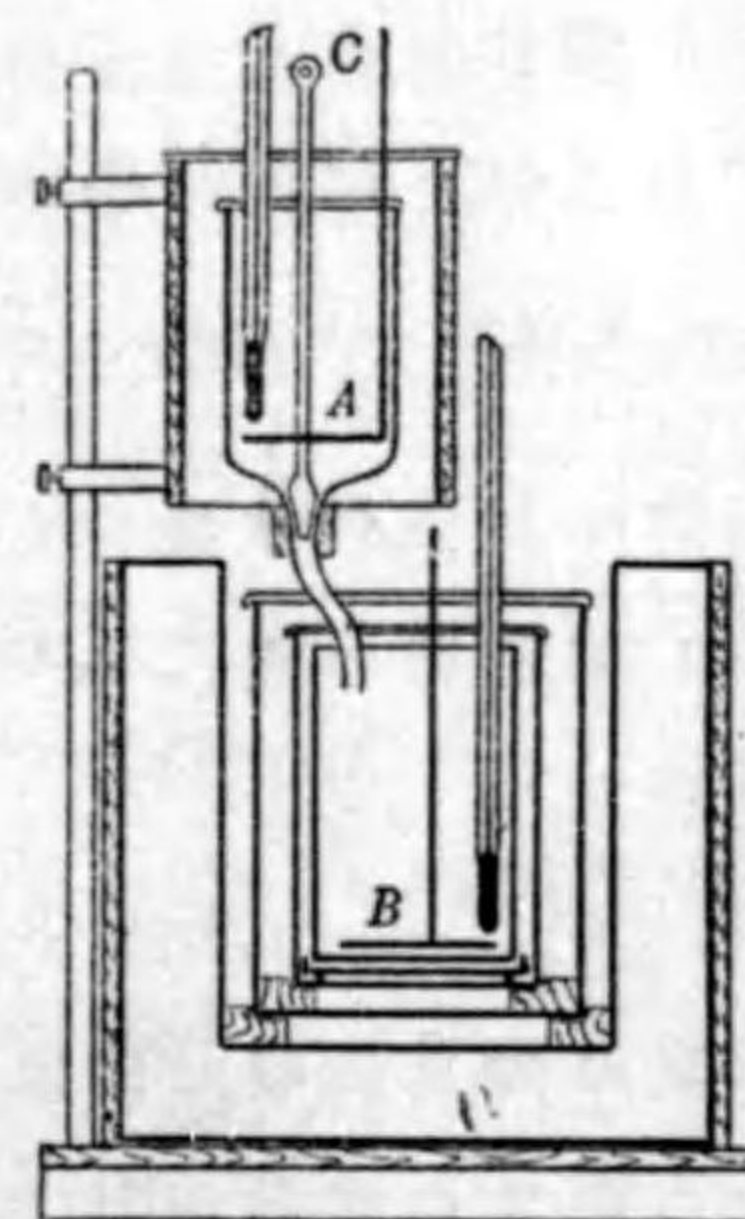
漂白粉と鹽酸との反應は  $\text{CaOCl}_2 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ 、この鹽素が有効鹽素である。これが KI に作用すると  $2\text{KI} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{I}_2$ 、即ち  $\text{Cl}_2$  1 モルより  $\text{I}_2$  1 モルを生ずる。従て 1 N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液 1000 cc. は 35.46 g (1 原子) の鹽素に相當する故に 0.1007 N 溶液 24.37 cc. に相當する有効鹽素の g 数は  $\frac{35.46 \times 24.37 \times 0.1007}{1000} = 0.087$  g、漂白粉溶液 1 立中の鹽素の量は  $0.087 \times 40 = 3.48$  g、故に有効鹽素の漂白粉中の百分率は  $3.48 \times 100 / 11.382 = 30.6\%$ 。

**例題 3.** 亞硫酸水 50 cc. に 0.1009 N の沃素溶液 50 cc. を加へ、過剰の沃素を 0.1022 N の  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液で滴定せるに 20.15 cc. を要した。この亞硫酸水 1 立中の  $\text{SO}_2$  の g 数を求む。又亞硫酸水の規定度如何。

0.1009 N の沃素 50 cc. は 1 N の沃素  $0.1009 \times 50 = 5.045$  cc. に相當する。又 0.1022 N の  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  20.15 cc. は 1 N の沃素溶液の  $0.1022 \times 20.15 = 2.06$  cc. に相當する。故に亞硫酸水と反應せる沃素の量は  $5.045 - 2.06 = 2.985$  cc. (1 N 沃素)  $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 。1 N 沃素 2000 cc. が  $\text{SO}_2$  の 64 g と反應する故に 2.985 cc. の沃素に對する  $\text{SO}_2$  の g 数は  $64 \times 2.985 / 2000 = 0.0955$  g。従て 1 立中の  $\text{SO}_2$  の量は  $0.0955 \times 20 = 1.91$  g。沃素との反應式から考へ 1 立中に  $\text{SO}_2 / 2 = 32$  g を含む亞硫酸水は 1 規定液である、従てこの溶液は  $1.91 / 32 = 0.06$  規定。

## 第二十一章 熱 化 學

1. 總説 化學變化は大なり小なり常にエネルギーの變化を伴ふ。この變化はある時には光となり又は電氣として現れることもあるが、最も多くの場合に熱エネルギーとして現れる。例へば炭素の燃焼や水素と酸素との化合の場合には多大の熱を發生する。かくの如く熱の發生を伴ふ反應を發熱反應 (Exothermic reaction, exothermische Reaktion(*f*)) といひ、これに反して熱を吸収する反應を吸熱反應 (Endothermic reaction, endothermische Reaktion(*f*)) といふ。一般に發熱反應は吸熱反應に比してその數は遙かに多い。熱化學 (Thermochemistry, Thermochemie(*f*)) は化學反應と熱量變化との關係を論ずる化學の一部門である。



第 44 圖

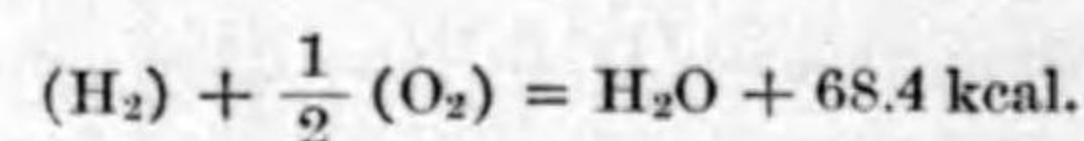
Thomsen の熱量計

C を引上げて A の液を B の液に混和し温度の上昇を測定して反應熱を決定する

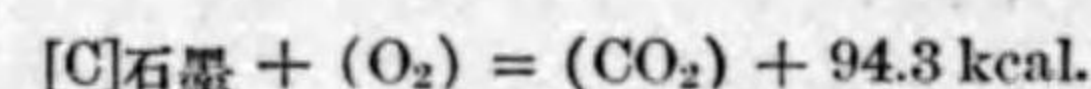
熱量を示す單位としては普通グラムカロリーを用ゐる cal. で示すが、熱量の大なる場合又は測定の不確實な場合にはキログラムカロリー (1000 cal) を以てし Cal. 又は kcal. で示す。反應に伴ふ熱量變化は反應を行ふ温度により勿論異なるが、普通常温 ( $20^\circ$  附近) で測

定されてゐる、故に温度の記載のない時には常温に於るものと見てよい。

化學反應を示すと同時に熱量の變化をも表はした方程式を熱化學方程式といふ。而して發生熱を正號で吸收熱を負號で示すが常である。又同じ物質でもそれが氣體として反應するか、液體乃至は固體として反應に入るかによつて反應の熱量は異なるから、熱化學方程式に於ては夫々の物質の状態をも明記する必要がある。本書に於てはかゝる場合には氣體物質を ( ) で固體物質を [ ] で示し、液體物質には括弧を附けないこととする。例へば熱化學方程式



の意味は氣體水素の1モルと氣體酸素の1/2モルとが常温で化合して液體の水1モルを生ずる際に68.4 kcal.の熱を發することを示す。又



炭素の如き固體で同素體のある場合には上式の如くその種類をも示さねば熱化學方程式としては完全でない。

**2. 反應熱の分類** 熱化學で取扱はれる反應熱 (Heat of reaction, Reaktionswärme(*f*)) の主なる場合を大別すると次の如くである。

(1) **生成熱** (Heat of formation, Bildungswärme(*f*)) 化合物の1g分子<sup>1)</sup>がその成分各元素から生成する場合の熱量である。大

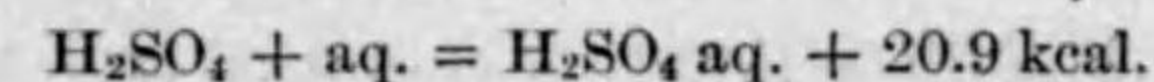
<sup>1)</sup> 分子量不明の場合には最簡單な實驗式に相當する量をとる。

多數の化合物の生成熱は正(發熱)である。かかる化合物を**發熱化合物** (Exothermic compound, exothermische Verbindung(*f*)) といひ、負(吸熱)のものを**吸熱化合物** (Endothermic Compound, endothermische Verbindung(*f*)) と名づける。前記の式により水の生成熱は68.4 kcal. であり又炭酸ガスの生成熱(石墨よりの)は94.3 kcal. である。

(2) **燃焼熱** (Heat of combustion, Verbrennungswärme(*f*)) 物質の1g原子又は1g分子が燃焼する際に發生する熱量をいふ。前記の68.4 kcal. は水の生成熱であると同時に水素の燃焼熱と見得るし、又94.3 kcal. は石墨の炭酸ガスへの燃焼熱である。

(3) **稀釋熱** (Heat of dilution, Verdünnungswärme(*f*)) ある濃度の溶液に溶媒を加へて稀釋する際に生ずる熱量である。これは稀釋される溶液の濃度及び加へる溶媒の量により勿論異なる。

(4) **溶解熱** (Heat of solution, Lösungswärme(*f*)) 溶質の1g分子が溶媒に溶解する際に發生する熱量である。この熱量は勿論生じた溶液の濃度によつて異なるから溶質及び溶媒の量を示さねばならぬ。非常に多量の溶媒中に溶質の1g分子が溶解して極めて稀薄な溶液を生ずる場合の溶解熱を普通單に溶解熱と稱してゐる。即ち稀釋熱が零なる如き薄い溶液を生ずる場合の溶解熱である。水溶液の場合にはかかる多量の水を示すに aq. (Aqua, 水の意)を以てする、例へば

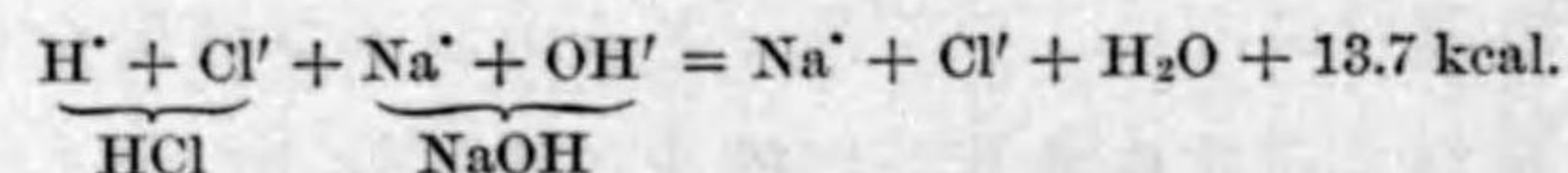


氣體、液體が水に溶解する時には溶解熱は多く正であるが、固體の場合には正、負の場合がある。硫酸や苛性アルカリの溶解

は發熱であるが、鹽化アムモニウム、硝酸アムモニウムの如きは吸熱である。一般に水化物を生じ得る鹽 ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  の如き)の無水物の溶解熱は正であるが、最高水化物の溶解熱は負である。これから考へると無水鹽の溶解の際には先づ水化作用が起り水化物を生じこの水化熱が大なる發熱なることが分る。

(5) **イオン化熱** (Heat of ionisation, Ionisationswärme( $f$ )) 1g分子の電解質が水溶液中でイオン化の際に伴ふ熱量である。これは勿論その濃度により異なる。

(6) **中和熱** (Heat of neutralisation, Neutralisationswärme( $f$ )) 酸とアルカリの 1g 當量が中和する場合の熱量をいふ。相當稀薄な溶液では強酸、強鹽基及び鹽は完全に電離してゐるから、これ等の中和熱は  $\text{H}'$  と  $\text{OH}'$  との化合熱に相當し酸鹽基の種類に無關係なるべきで實際に證明せられてゐる。即ち強酸、強鹽基の中和熱は常に約 13.7 kcal. である。



又は  $\text{H}' + \text{OH}' = \text{H}_2\text{O} + 13.7 \text{ kcal.}$

然し弱酸と弱鹽基に就ては中和熱はイオン化熱をも含むこととなり上の値とは異なる。

**3. 恒壓及び恒容の反應熱** 一の反應の熱量はその反應が大氣中に於る如き恒壓の下で行はれるか、又は一定の容器内即ち恒容で行はれるかによつて異なる。例へば  $20^\circ\text{C}$  で亜鉛の 1g 原子を大氣中(恒壓)で稀硫酸に溶解する場合には 37.7 kcal. の熱

を發生する。これは恒壓反應熱である。この際水素の 1 モルを發生するから外氣壓に對して  $pV$  だけの仕事をする、即ちこの仕事に相當するだけのエネルギーは熱として現れなかつたものである。この仕事の量を熱に換算すると  $pV = RT$  により  $1.986 \times (273 + 20) = 580 \text{ cal.}$  に相當する。もしこの反應を密閉容器(恒容)中に行つた場合には仕事をしないから  $37.7 + 0.58 = 38.28 \text{ kcal.}$  の熱を發生する。

かくの如く恒容反應熱 ( $Q_v$ ) は恒壓反應熱 ( $Q_p$ ) と恒壓反應により系が外壓に對してなす仕事(熱量に換算して)との和で示される。この仕事は反應による體積變化に基くものである。従て固體、液體のみの間の反應では體積變化は極めて僅かであるからこの仕事量は無視してよい。又氣體が反應に與かる場合にも氣體の分子數に變化の無い場合 ( $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ ;  $\text{CuO} + \text{CO} = \text{Cu} + \text{CO}_2$ ) には同じく  $Q_p = Q_v$  である。又氣體の分子數に變化を生ずる場合に於ても、この膨脹仕事に相當する熱量は上例からも明かなやうに全熱量の一小部分をなすに過ぎないから近似的にはこれを無視することもある。

生成系と原系に於る氣體のモル數の差を

$\Delta n = n_2$  (生成系)  $- n_1$  (原系) で示すと次の關係を生ずる。

$$Q_v = Q_p + \Delta n RT$$

前に掲げた  $(\text{H}_2) + 1/2 (\text{O}_2) = \text{H}_2\text{O} + 68.4 \text{ kcal.}$  は恒壓反應熱である。この時には  $\Delta n = -1/2$  で反應により體積を減少し外から仕事をなす場合である。従て恒容反應熱は

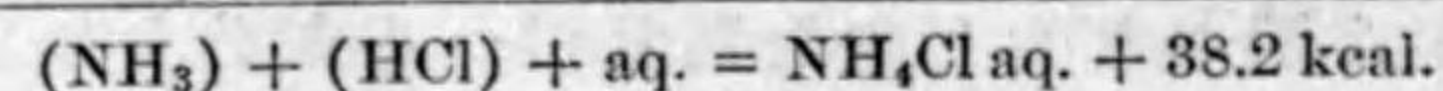
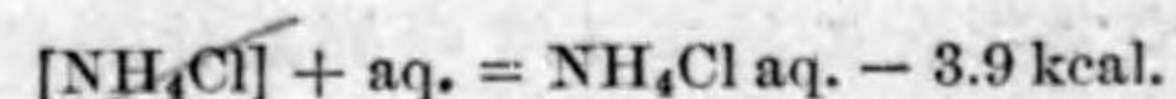
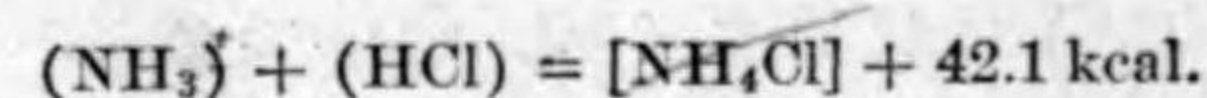
$$Q_v = 68.4 - 1.5 \times 1.986 \times 10^{-3} \times (273 + 20) = 68.4 - 0.87 = 67.53 \text{ kcal.}$$

普通化學變化の熱量は總て恒壓に就てのものである、恒容の場合には特にその旨が示される。

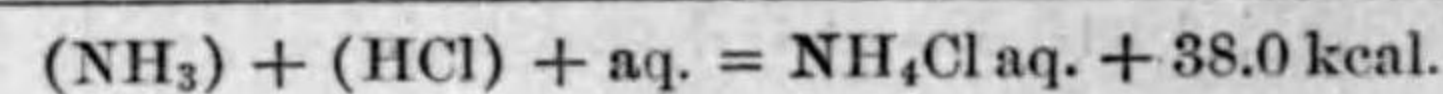
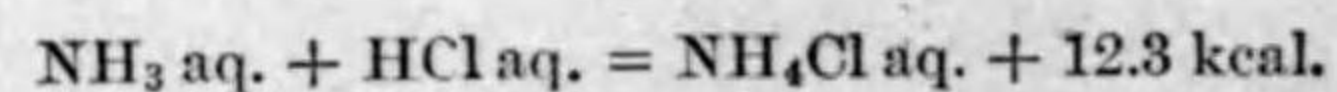
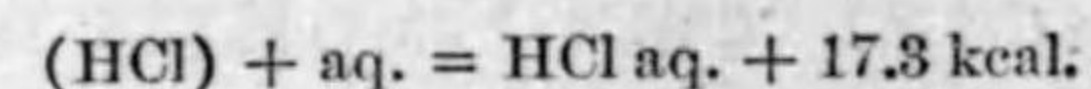
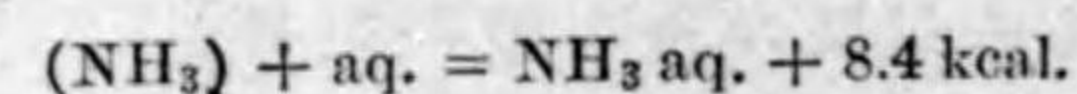
4. 總熱量不變の定律 (Hessの定律) 化學反應の熱量(恒壓、恒容ともに)は原系と生成系との状態が與へられると常に一定不變で、この反應を行ふ経路には無關係である。この定律はHess (ヘッス, 1840) が発見したものでその後確定されたエネルギー不滅の法則(熱力學第一法則)から見ると當然のことである。

次に一例として1g分子のアムモニアと1g分子の鹽化水素との兩氣體と多量の水とから鹽化アムモニウムの稀薄水溶液を生ずる場合に就てこの定律を證明しやう。この反應を次の二方法で行はせる。

#### 第1法



#### 第2法

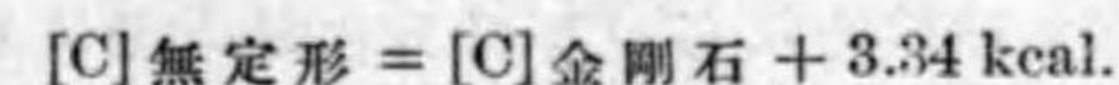


即ち二つの異なる方法で得た結果は實驗誤差の範囲内でよく一致してゐる。上に行つた如く熱化學方程式は各物質の量に就て又熱量に就て代數式と同様に加法減法を行つて差支へない。

Hessの定律を應用すると實際に測定不可能な反應の熱量を、測定し得る諸反應を組合せて計算することが出来る。かかる計算は熱化學に於て屢々行はれる所である。簡単な一例を示すと無定形炭素を金剛石に變化する際の熱量は實測することは出来ないが、無定形炭素及び金剛石の燃焼熱は實測し得るからこれを組合せて決定することが出来る。



二式の差をとつて



5. 化學親和力 化學反應は反應物質間に作用するある力により起るとは古くから考へられ、この力を化學親和力(又は單に親和力)(Chemical affinity, chemische Verwandtschaft(*f*))と稱せられた。この親和力を數量的に測らんとする企ては多くの人々によつて試みられた。化學反應の大多數は發熱反應であるから、Berthelot (ベルトロ)及びThomsen (トムゼン)は發熱量を以て親和力の尺度とせんとした。即ち自然に行はれる化學反應は發熱量最大の方向に起ることを提言した。然しこの説の誤りなることは容易に分る。温度の上昇により起る諸物質の解離は總て吸熱反應である。又熱を吸収して溶解する物質も頗る多い。次には反應速度を以て親和力の尺度とした人もあつた、即ち反應速度の大いのは親和力の大きなるためと考へた。この説も誤りである。反應速度は偶然に存する僅かの觸媒等によつて大に影響されるものである。酸素と水素が常溫に於て化合して水を生ずる親和力は大であるが、その速度が小さいために長年月放置しても少しも化合は起らない。然しこれに觸媒として白金綿の如きを入れると瞬時に化合して水を生ずる。

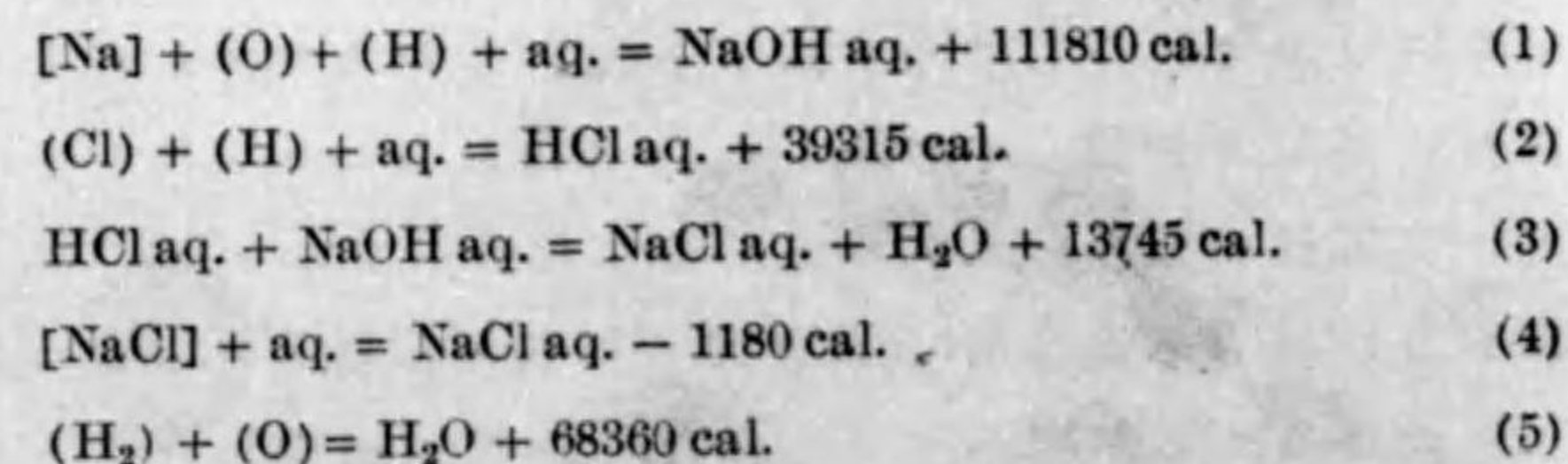
親和力は熱力學第二則(永久運動不可能の法則)により次の如く測らるべきものなることが明かにせられた。物質の一定量を考へるとそれは

一定状況(一定の温度, 圧)で一定の遊離エネルギーを有する. 反應原系の有する遊離エネルギーの總和が生成系のそれよりも大なる場合にはこの反應は行はれ得る, 即ち遊離エネルギーの減少を伴ふ反應のみが自然に起るもので遊離エネルギーの増加を伴ふ反應は自然には起り難い. 又原系と生成系とがその状況で平衡にあることは兩系の有する遊離エネルギー量の等しいことを意味する. 故に反應に伴ふ遊離エネルギーの減少を以て親和力の尺度とすべきである.

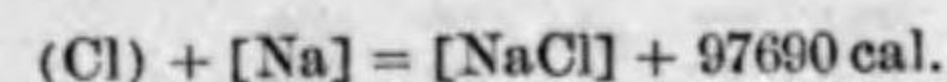
この遊離エネルギーの減少は次の如くして知り得るのである. ある反應に就てその原系と生成系の状況が一定してもこの反應の際に得られる仕事の量は決して一定でなく, その反應を行ふ方法の如何によつて異なるもので, ある方法では有用な仕事を得られるが他の方法では少しも得られない. その反應を理想的に行つた場合に最大量の有用仕事を得られる. 而してこの時には反應による遊離エネルギーの減少が全部この有用仕事として我々に役立つのである. この遊離エネルギーの減少即ち最大有用仕事量は平衡恆數の決定その他の實驗結果により決定することが出来るもので従て反應の親和力を精確に知ることが出来る. 可逆電池を用ゐる決定方法に就ては第三十八章に於て略述する.

$$\begin{aligned} \text{化學親和力} &= \text{反應に伴ふ遊離エネルギーの減少} \\ &= \text{反應より得られる最大有用仕事量} \end{aligned}$$

**例題 1.** ナトリウム, 酸素, 水素及び水より苛性ソーダ稀薄水溶液の生成熱は 111810 cal. 又鹽素, 水素及び水より稀鹽酸の生成熱は 39315 cal. 又稀鹽酸と稀苛性ソーダ溶液の中和熱は 13745 cal., 食鹽の溶解熱は -1180 cal. である. 今水の生成熱を 68360 cal. とするときは食鹽の生成熱を求む.

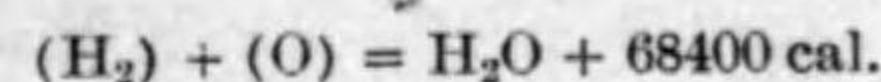
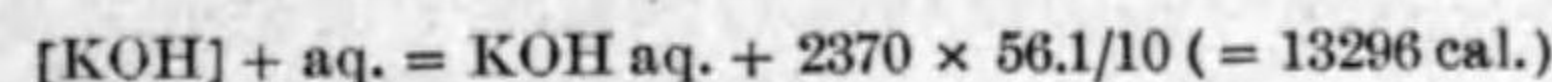
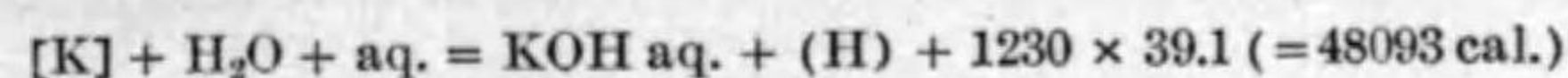


上式の (1) + (2) + (3) - (4) - (5) により



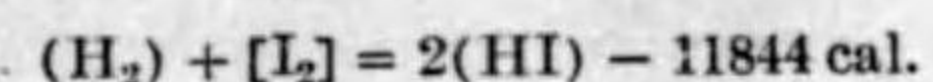
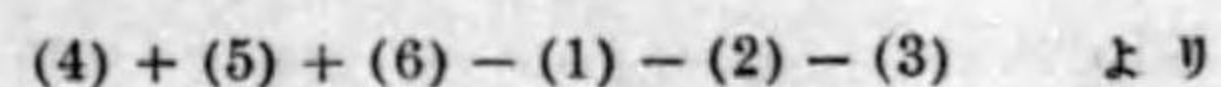
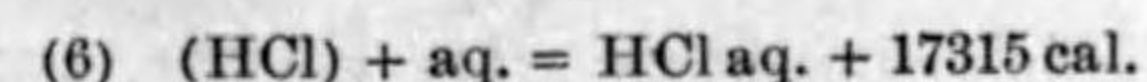
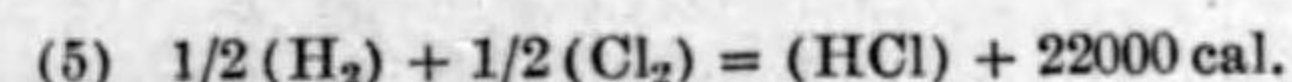
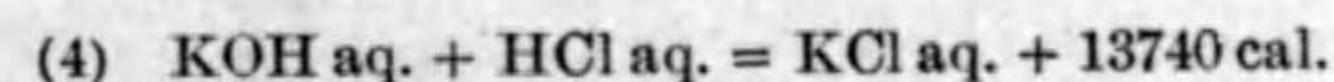
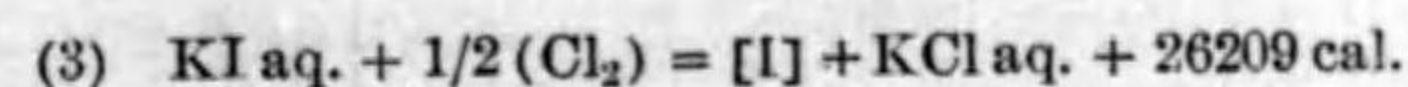
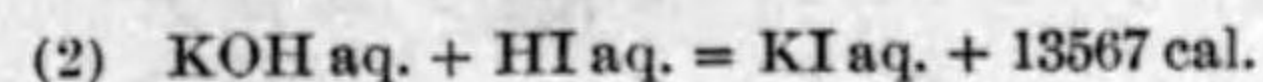
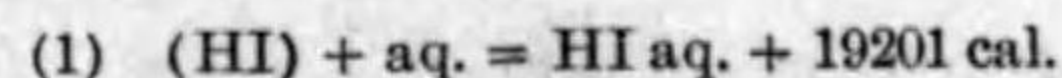
**例題 2.** 次の値を用ゐる各元素よりの苛性カリの生成熱を計算せよ.

(1) カリウム 1g を水と作用させ苛性カリの稀薄水溶液とした時の發熱量 1230 cal. (2) 苛性カリ 10g を水に溶解して稀薄水溶液とした場合の發熱量 2370 cal. (3) 水素と酸素とから水 1g 分子の生成熱 68400 cal. とす.



故に  $[\text{K}] + (\text{O}) + (\text{H}) = [\text{KOH}] + 103197 \text{ cal.}$

**例題 3.** 次の諸數値から  $(\text{H}_2) + [\text{I}_2] = 2(\text{HI})$  の反應熱を計算せよ.



## 第二十二章 窒素 空気 稀有氣體

### I. 窒素族元素總説

第五族り群の窒素, 燐, 砒素, アンチモン, 蒼鉛の五元素を窒素族元素といふ。これ等の元素の物理的性質, 原子價を示すと第32表の如くである。

第 32 表

| 元 素      | 原子<br>番號 | 原子量    | 原 子 價                                                 | 融 點    | 比 重      | 色      | 形態 |
|----------|----------|--------|-------------------------------------------------------|--------|----------|--------|----|
| 窒 素 N    | 7        | 14.008 | $\begin{cases} -3, +1, +2, \\ +3, +4, +5 \end{cases}$ | -210.° | 0.819(液) | 無 色    | 氣  |
| 燐 P      | 15       | 31.02  | $\begin{cases} -3, +1, +3, \\ +4, +5 \end{cases}$     | 44.4   | 1.8-2.2  | 白色, 赤色 | 固  |
| 砒 素 As   | 33       | 74.91  | -3, +3, +5                                            | 817    | 5.72     | 灰 色    | 固  |
| アンチモン Sb | 51       | 121.76 | -3, +3, +5                                            | 630    | 6.69     | 灰 白 色  | 固  |
| 蒼 鉛 Bi   | 83       | 209.00 | +3, (+5)                                              | 286    | 9.80     | 白 色    | 固  |

上表を通覧すると原子量の増加とともに比重は漸次増加してゐるが、融點では蒼鉛は特に低い値を示してゐる。又原子價に就ては +3, +5 價が總てに共通であるが、蒼鉛は主として +3 價を示す。この族の元素も酸素族元素と同様に原子量の増加とともに非金属元素から金属元素へ性質が次第に變化する。窒素, 燐は酸性酸化物のみを生ずるが、砒素に於ては酸化物は酸性の外稍鹽基性を呈し、アンチモン酸化物では鹽基性は一層大である。蒼鉛酸化物になると鹽基性が主となる。尤もその鹽

基性は餘り強くはない。外觀に於てもアンチモン, 蒼鉛は全く金属と見るべきである。故に砒素, アンチモンを半金属とも稱する。蒼鉛は金属として第三十七章に述べることとする。

窒素, 燐, 砒素, アンチモンの水素化合物 (RH<sub>3</sub>) の安定度は NH<sub>3</sub> が最も大で、元素の金属性の増加とともに安定度は減少する。又窒素, 燐, 砒素, アンチモンの作る酸は元素の原子量の増加とともに弱くなる。

燐, 砒素, アンチモンに就ては同素體を作る性質が著しいこと第六族の硫黄, セレン, テルルに類似する。

### II. 窒素 (Nitrogen, Stickstoff(m)) N

原子番號 = 7, 原子量 = 14.008, 分子式 = N<sub>2</sub>,  
原子價 = -3, +1, +2, +3, +4, +5.

1. 産出及び製法 窒素は空氣の約 4/5 容を占め(空氣組成表 207 頁), 化合状態に於ては硝酸ソーダとして多量に産し、又動物の蛋白質の一成分をなしてゐる。

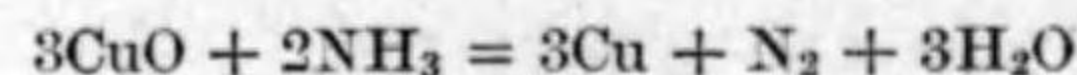
(1) 空氣より窒素を分離する法 この方法には物理的と化學的の二法がある。物理的方法は液體空氣の分溜による。液體窒素は液體酸素よりも沸點が低いから先に蒸發氣化する。この方法は現在多量の窒素を要する工業(アムモニア合成工業)に於て専ら用ゐられる。この窒素は約 1% アルゴンその他の稀有氣體を含有してゐる。化學的方法は酸素が窒素よりも遙かに活性があり他の物質と化合し易いことに基く。銅網を赤熱して空氣を通すと窒素が得られる。空氣中で白燐を燃焼



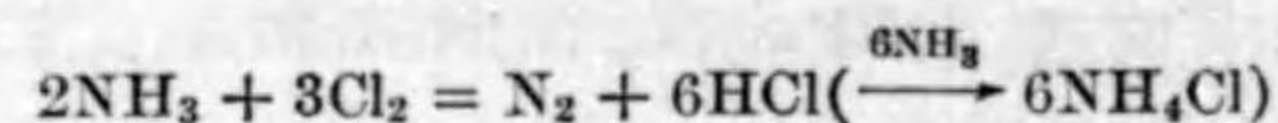
させても窒素が残るが、この場合には酸素が僅かになると燐の燃焼は止るから酸素の残存を逃れない。

(2) 化合物より得る法 化学的純粹の窒素はその化合物から得られる。この場合の方針としては (a) 負原子價の窒素化合物の酸化。 (b) 正原子價の窒素化合物の還元。 (c) 正負兩原子價の窒素原子を同數に有する化合物の分解が考へられる。

(a) の實例としてはアムモニアの酸化がある。アムモニアを熱した酸化銅の上に通すと窒素を得る。

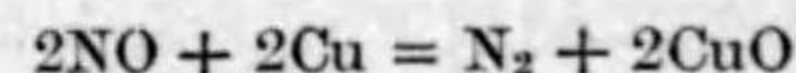


又濃アムモニア水を鹽素で酸化する。

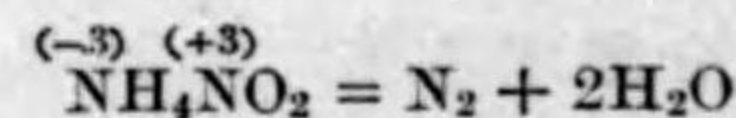


鹽素の代りに臭素でもよい、又漂白粉等も用ゐ得る。

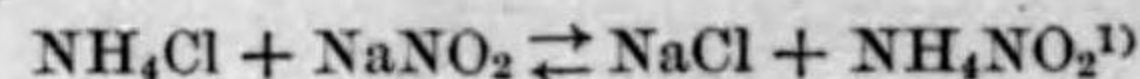
(b) の例としては窒素の氧化物 NO, NO<sub>2</sub> 等を熱した銅の上に通せば窒素を生ずる。



(c) の例としては亞硝酸アムモニウムを熱して分解する。



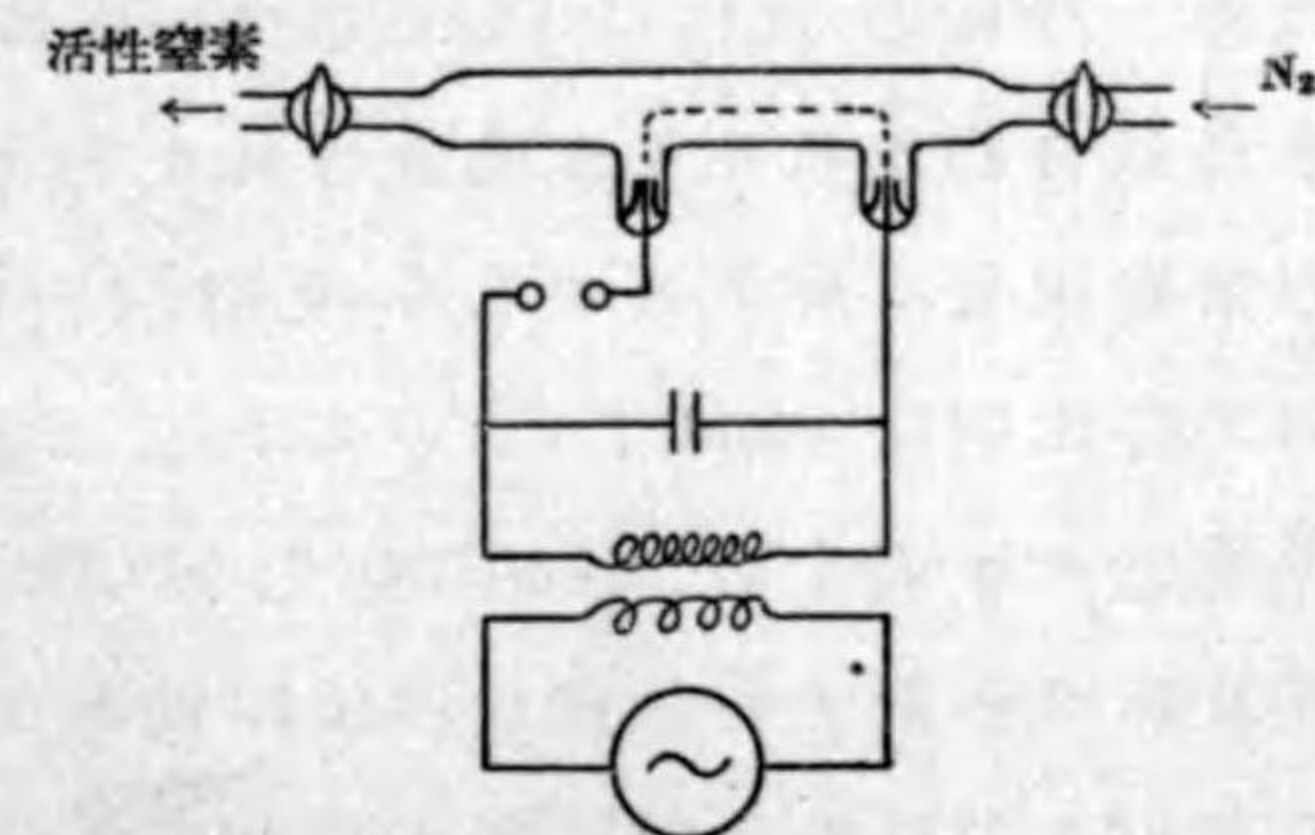
この反應は實驗室で純窒素を得るに最も適した方法で、普通硫酸アムモニウム又は鹽化アムモニウムと亞硝酸ソーダ(又はカリ)との濃溶液を混じて温めて行はせる。この際兩者の間に複分解が起り NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> を生じてこれが分解する。



<sup>1)</sup> この反應の如く二鹽が相互に作用して酸基と金屬とを互に交換して別の二鹽を生ずる反應を複分解 (Double decomposition, doppelte Zersetzung(f)) といふ。

2. 性質 窒素は常温に於ては不活性の元素であるが、高温に於ては相當多數の物質と化合する。この事は空中窒素から肥料として必要な窒素化合物を得る上に極めて有意義のことである。酸素、水素と化合して酸化窒素(219頁)及びアムモニア(212頁)を生ずる外リチウム、マグネシウム、カルシウム、硼素、アルミニウム、珪素(主として週期律表中 I-IV 族の上方に位する金屬及び金屬類似元素)と化合して窒化物 (Nitride Nitrid(n)) を生ずる (Li<sub>3</sub>N, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, BN, AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)。これ等の窒化物は水を以て加水分解すると何れもアムモニア及びその水酸化物を與へる。又炭化石灰 (CaC<sub>2</sub>) と化合してカルシウムチアナムド (Cyanamide, Cyanamid(n)) (石灰窒素) CaCN<sub>2</sub> を生ずる(213頁)。

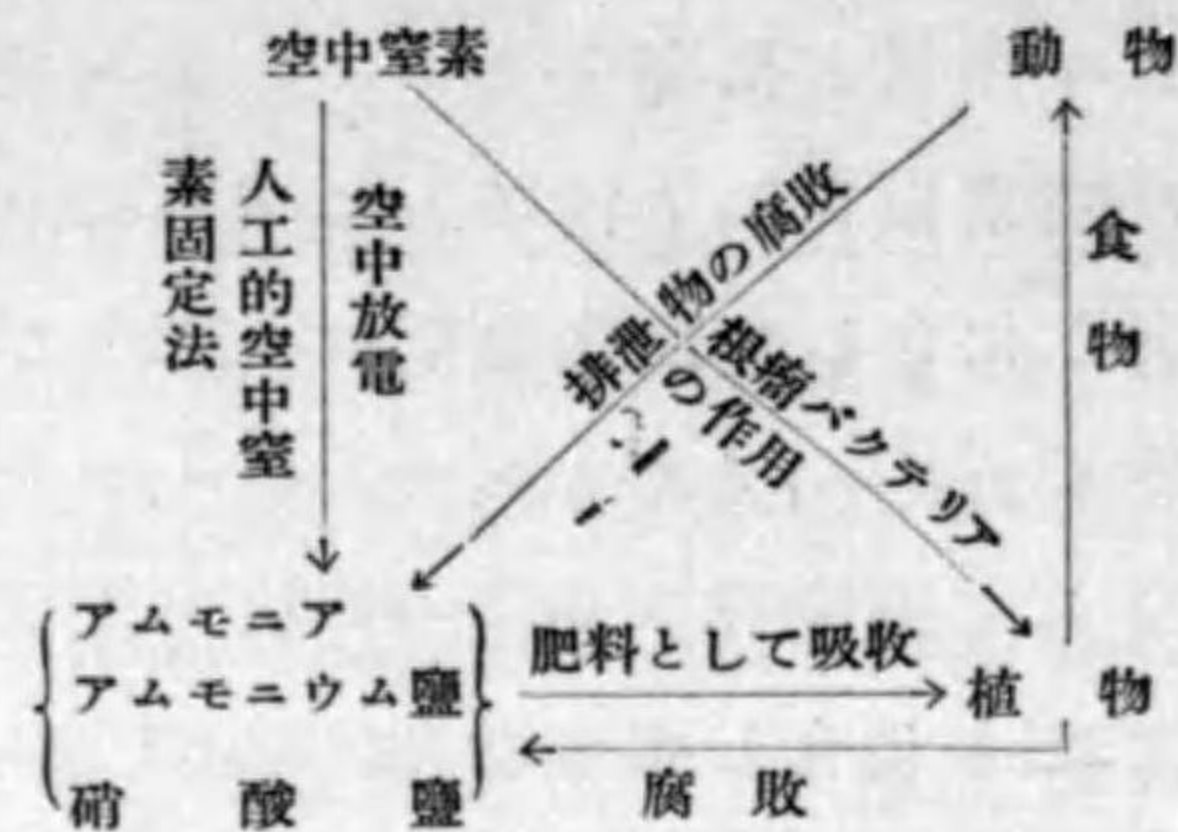
3. 活性窒素 低壓の窒素氣中で高電壓放電を行ふと(第45圖)黄色の光輝を發する化学的に活性状態の窒素が生ずる。これを活性窒素 (Active nitrogen, aktiver Stickstoff(m)) といふ。その存在し得る壽命は短かく容易に普通の窒素に變る。これは常温に於て普通の窒素で行はれ難い反應を呈する。例へば水銀その他の金屬に作用して窒化物を生じ、又アセチレン (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) に反應してシアン化水素 (HCN) 等を生ずる。



第45圖 高壓放電による活性窒素の生成

4. 自然界に於る窒素の循環 窒素元素は遊離状態及び無機、有機化合物の状態で絶えず動植物界を循環してゐること

次の圖に示す如くである。



### III. 空気及び稀有氣體

5. 史的考察 空気は18世紀末迄は一の元素と考へられてゐた。Priestley 及び Lavoisier 等の研究の結果空気は酸素及び窒素の混合物なることが確定された。この點に就ては Lavoisier の燃焼現象に對する正しい説明が大に貢獻する所があつた。同氏時代迄は Stahl (スताल)による燃素説 (Phlogiston theory, Phlogistontheorie(*f*)) が専ら勢力を有してゐた。即ち可燃性物質は總て燃素を有し、燃焼とは物質から燃素の放出される現象であると思へた。従て燃焼のために物質の重量は減少するものと思はれた。然るに Lavoisier の定量的研究の結果は Priestley による酸素の發見の結果と相待つて燃焼とは空気中の酸素との化合なることが明かになり、更に空気中に窒素の存在が認められ空氣の組成も可なり精確に決定された。

6. 空氣の組成密度分析 乾燥せる空氣の組成は次表の如くである (Ramsay, 1899)。

空氣1立(標準状態)の重さは1.293gである。空氣は略體積で窒素4+酸素1の割合より成るからその密度( $O_2 = 32$ として)の概略値は  $(4N_2 + O_2)/5 = (4 \times 28 + 32)/5 = 144/5 = 28.8$  である。

空氣は右表の外普通成分として多少の水蒸氣を含んでゐる。空氣の分析の方法を掲げる。一定體積の空氣を先づ鹽化カルシウム又は五

第33表 空氣の組成

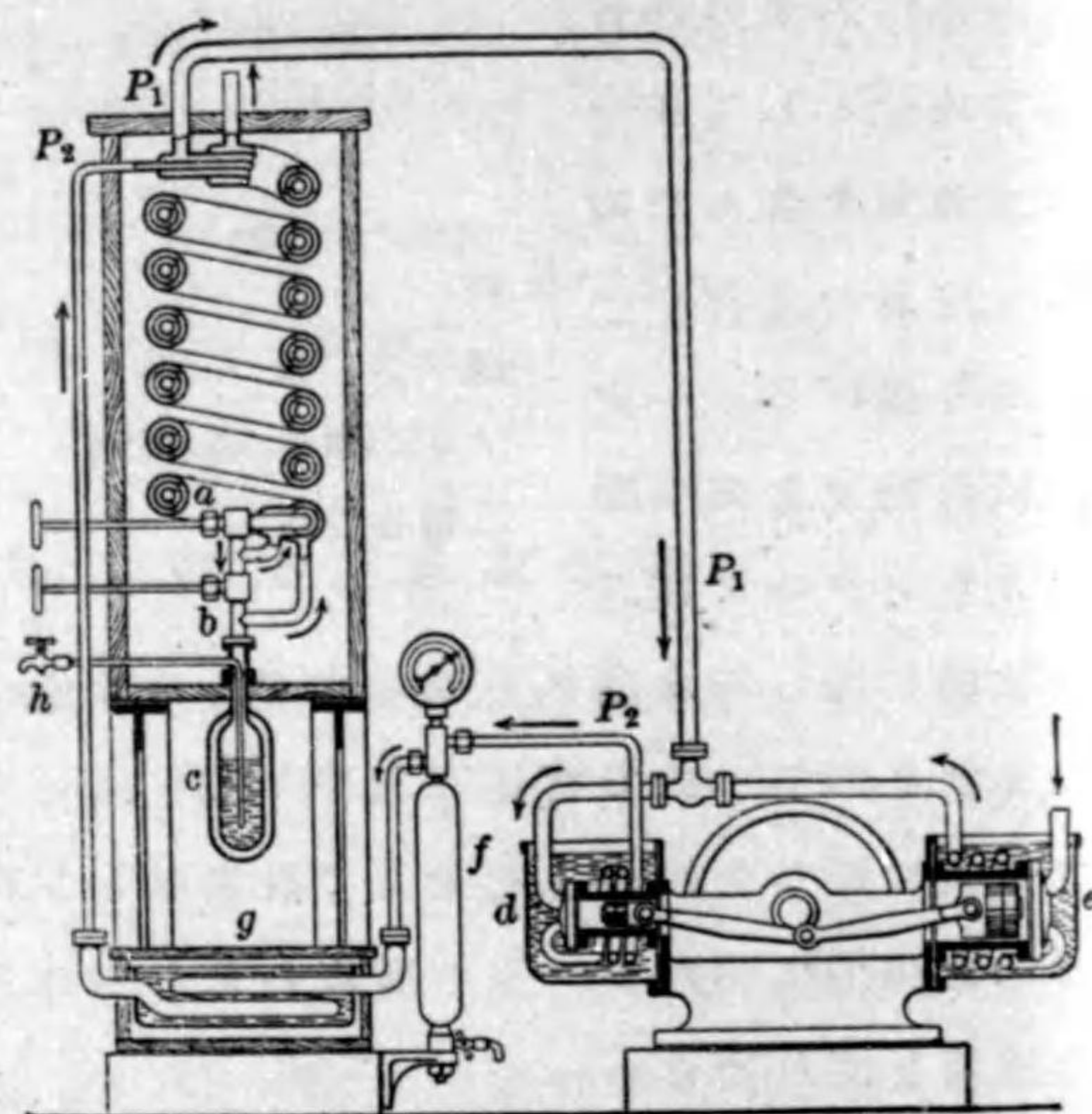
|             | 容積%   | 重量%   |
|-------------|-------|-------|
| 窒素          | 78.14 | 75.57 |
| 酸素          | 20.89 | 23.09 |
| アルゴン其他の稀有氣體 | 0.94  | 1.30  |
| 二酸化炭素       | 0.03  | 0.04  |

酸化磷を通して水蒸氣を吸収させ、その重量の増加から水蒸氣の重量を知る。次で曹達石灰(316頁)を通して炭酸ガスを吸収させ、次に熱した銅の上を通して酸素をとり、何れもその重量の増加を測つて炭酸ガス及び酸素の量を知る、最後に残つた窒素の體積を測ればよい。

7. 空氣が混合物なる證據 これは次の如き諸事實によつて與へられる。(1)空氣中に於る窒素と酸素との量の比は常に一定であるが、二元素の原子量の簡単な整数比をなしてゐない。(2)窒素と酸素とを人工的に空氣の割合に混じたものは全く自然の空氣と同一の性質を呈する。(3)空氣を水で處理すると酸素の方が窒素よりも溶解度が大であるから窒素に富んだ空氣が残り、又溶解した氣體を驅逐すると酸素に富んだ空氣が得られる。(4)液體空氣を分溜して窒素と酸素とに分けることが出来る。

8. 液體空氣 一般に臨界温度以下で壓縮した氣體を急に膨脹させると、分子間の引力に逆つて仕事をするからその温度を降下する。これを Joule-Thomson (ジュール・トムソン) 効果と稱する。この冷却

した氣體を更に壓縮して再び膨脹させると一層その温度は降下する。かかる操作を反復すると終には氣體は液化するに至る。空氣の液化はこの原理に基づいて行はれる (第 46 圖)。



第 46 圖

空氣液化裝置

液體空氣は稍青色を帯びた液體で、窒素の沸點は  $-196^{\circ}$ 、酸素のそれは  $-183^{\circ}$  で、これを蒸發させると窒素は先に蒸發して次第に酸素に富んだ液が残る。この分溜を完全に行ふために種々の裝置が工夫されてゐる。

9. 稀有氣體 (Rare gases, Edelgase (*n, pl.*)) Lord Rayleigh (レーレー卿, 1894) (英) は空氣より得た窒素は化學的に得た純窒素よりも約 0.5% 重量の大なることを發見した。次で Ramsay (英)

とともに空氣を熱した銅の上に通して酸素をとり、更に熱したマグネシウムを以て窒素を除いてアルゴンを發見した。その後 Ramsay (1894) は Cléveite なる礦物中に含まれる氣體を検してヘリウムを發見した。又同氏は液體空氣の分溜によりヘリウムの外ネオン、クリプトン、キセノンをも發見した。これ等の氣體を稀有氣體と稱し、その空氣中に存する量は第 34 表の如くである。

第 34 表 空氣中の稀有氣體の含量

|                    | 沸點               | 體積 %     | 重量 %    |
|--------------------|------------------|----------|---------|
| ヘリウム (Helium) He   | $-268.8^{\circ}$ | 0.0005   | 0.00007 |
| ネオン (Neon) Ne      | $-245.9$         | 0.0018   | 0.0012  |
| アルゴン (Argon) Ar    | $-185.8$         | 0.9325   | 1.2862  |
| クリプトン (Krypton) Kr | $-151.7$         | 0.0001   | 0.0003  |
| キセノン (Xenon) Xe    | $-106.9$         | 0.000009 | 0.00004 |

稀有氣體は又不働氣體 (Inert gases, Inertgase (*n, pl.*)) とも稱される如く極めて不活性で化合物を作らない。故に週期律表中零族を構成してゐる。これ等は夫々特有のスペクトル線を呈することにより檢出される。

ヘリウムは原子構造論上からも重要な意義を有する元素である。水素に次ぐ最も軽い氣體で不燃性であるから航空船の氣囊を充たすに用ゐられる。北米に於て最も多く天然ガス中に含まれて産する。本邦に於る産額は極めて僅かである。

ネオンはヘリウムとともにネオン管に廣く用ゐられ橙色を

呈する, 又水銀の蒸氣を加へると青色を呈する.

アルゴンはガス入電球に窒素とともに用ゐられる.

## 第二十三章

### 窒素の水素化合物及び

### ヒドロキシルアミン

これ等の化合物の名稱及び式は次の如くである.

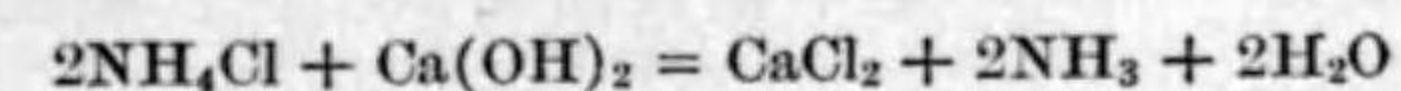
アムモニア  $\text{NH}_3$ , ヒドラチン  $\text{N}_2\text{H}_4$ , トリアゾ水素酸  $\text{N}_3\text{H}$ ,

ヒドロキシルアミン  $\text{NH}_2\text{OH}$ .

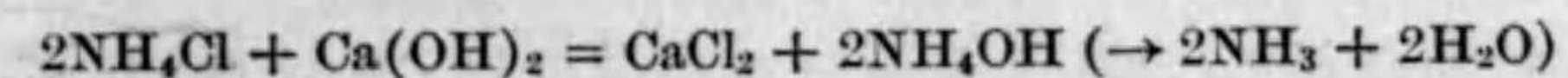
これ等の中の主なるものみに就て記載する.

#### I. アムモニア (Ammonia, Ammoniak(n)) $\text{NH}_3$

1. 実験室的製法 アムモニアは鹽化アムモニウムと消石灰とを混じて熱して得る.



この反應の基く所を考察すると  $\text{NH}_4\text{Cl}$  は弱鹽基の水酸化アムモニウム ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) の鹽酸鹽である. 今弱鹽基の  $\text{NH}_4\text{OH}$  と強鹽基の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  とがあり, これに不十分な鹽酸を作用させた~~とすると鹽酸は相手の鹽基の強弱により分配され, 主として~~  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を中和して  $\text{CaCl}_2$  を生ずべきである. 然らば既に存在する  $\text{NH}_4\text{Cl}$  に過剰の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を作用させた場合にも當然  $\text{HCl}$  は  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  に奪ひ去られる即ち



即ち弱鹽基の作る鹽に強鹽基を作用させると常に弱鹽基を大に遊離する反應が起る.  $\text{NH}_4\text{OH}$  は容易に分解して  $\text{NH}_3$  を生

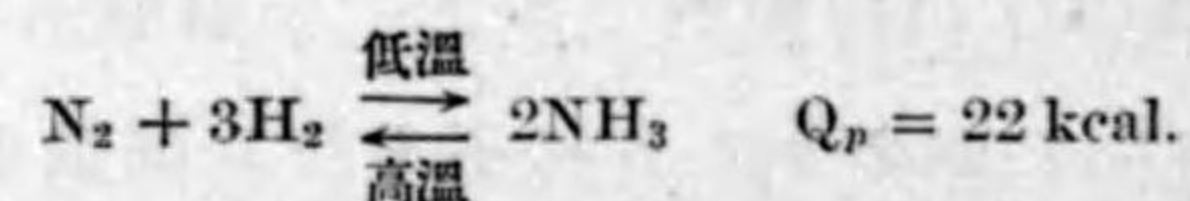
じこれは氣體として發生するから、上記の反應は一層容易に右方へ進行し得る。以上の如くであるから、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の代りに強アルカリの苛性アルカリを用ゐることも出来る。

尙單にアムモニア氣を要する場合には市販濃アムモニア水(25%又は35%)を熱して容易に得られる。

又亞硝酸鹽、硝酸鹽等の還元によるアムモニアの生成反應に就ては222, 228頁を参照せよ。

アムモニアは鹽基性の氣體であるからこれが乾燥には酸性乾燥劑(硫酸、五酸化磷)は用ゐられない、又鹽化カルシウムも $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{NH}_3$ の如き種々の化合物を生ずるから適當でない。これが乾燥には生石灰( $\text{CaO}$ )又はソーダ石灰( $\text{NaOH}$ と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との混合物316頁)を用ゐる。

**2. 工業的製法** (21) **空中窒素固定法**. (a) 窒素と水素よりの合成法. 現今アムモニアの大部分はこの方法で製せられる。窒素、水素、アムモニアの三氣體の間に次の平衡が成立する。



常溫に於ては反應は實際上完全に右方へ進行すべきであるが、其反應速度の小さいために窒素と水素との化合は起らない、又この場合には常溫で化合を促進する程有効な觸媒もない(酸素、水素の化合25頁参照)。故に觸媒が有効になる程度に溫度を高くする必要が起る。然るにかかる高溫ではこの反應が大なる發熱反應であるからアムモニアの生成量は一氣壓に於ては僅少に過ぎない(第35表参照)。然しこの反應は體積の減少を伴

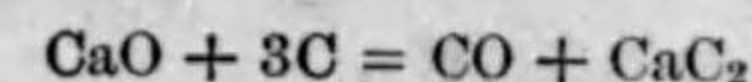
ふから高壓の下で行へばアムモニアの生成に有利である。この理論に基いてHaber(ハーバー)はアムモニア合成の研究を行ひ、その結果はBosch(ボーシュ)により工業化された、故にHaber-Bosch法と稱される。反應溫度は約 $500^\circ\text{C}$ 、壓は200氣壓、觸媒としては鐵を主體としてこれにアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )等を少量加へたものを用ゐる。

第35表  $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  に於るアムモニアの平衡量(重量%)と溫度、壓との關係

| 溫度<br>(C) | 壓 力 (氣 壓) |      |      |      |      |
|-----------|-----------|------|------|------|------|
|           | 1         | 100  | 200  | 600  | 1000 |
| 300       | 2.2       | 52.1 | 62.8 | 84.2 | 92.6 |
| 400       | 0.44      | 25.1 | 36.3 | 65.2 | 79.8 |
| 500       | 0.13      | 10.4 | 17.6 | 42.1 | 57.5 |
| 600       | 0.05      | 4.5  | 8.25 | 23.1 | 31.4 |

Claude(クロード)法の原理も同様であるが更に高壓として1000氣壓に達する、この時には生じたアムモニアは單に冷却するのみで液化する。この方法に用ゐる窒素は液體空氣の分溜により製し、水素は苛性ソーダの電解によるものか又は近來赤熱コークスと水蒸氣との作用により生ずる水素(261頁)を用ゐる。

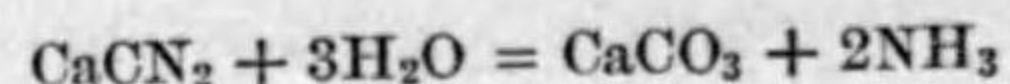
(b) チアナミッド法. 生石灰をコークスと混じて電氣爐で $2000^\circ$ に熱すると炭化石炭( $\text{CaC}_2$ )を生ずる。



CaC<sub>2</sub>に1000°で窒素を作用させるとカルシウムチアナミドを生ずる

$$\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{C} + \text{CaCN}_2 (\text{Ca}=\text{N}-\text{C}\equiv\text{N})$$

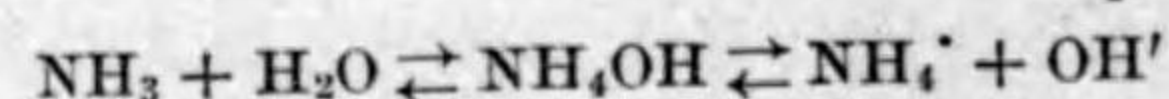
CaCN<sub>2</sub>を水蒸気で加水分解するとアムモニアを生ずる。



(2) 副産物としてのアムモニア。石炭乾溜による石炭ガス中には石炭中の窒素がNH<sub>3</sub>として存する。これを水洗してアムモニア水を得る。

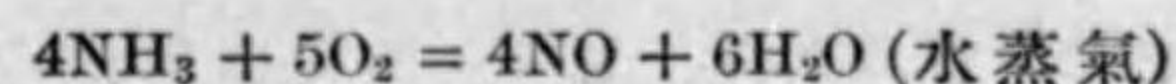
3. 性質 アムモニアは無色刺戟性のガスで亜硫酸ガス、窒素に次で液化し易い。液体アムモニアの蒸発熱は極めて大であるから製氷その他の冷凍工業に冷寒剤として用ゐられる。

⊙水に極めて溶解し易く1容の水は常温に於て1000容のアムモニアを溶解する。その溶液中には水酸化アムモニウム (Ammonium hydroxide, Ammonium hydroxyd(n)) NH<sub>4</sub>OHなる弱鹽基を生じ次の平衡が成立してゐる(電離恒數表附録450頁)。



従てアムモニアは強酸と化合してアムモニウム鹽 NH<sub>4</sub>Cl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>等を生ずる。これ等の鹽は強熱すると全部分解して揮發し去る特性がある。

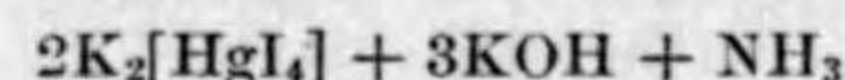
⊙アムモニアの還元作用 アムモニアは窒素の最還元状態の化合物であるから酸化され得る。従て還元作用を呈し得るが、安定なるためにこの還元力は高温に於てのみ現れる。主として窒素に酸化されるが酸化窒素(NO)にも酸化される。アムモニアが空气中で燃焼すると窒素を生ずるが白金を觸媒として用ゐると酸化窒素を生ずる(227頁)。



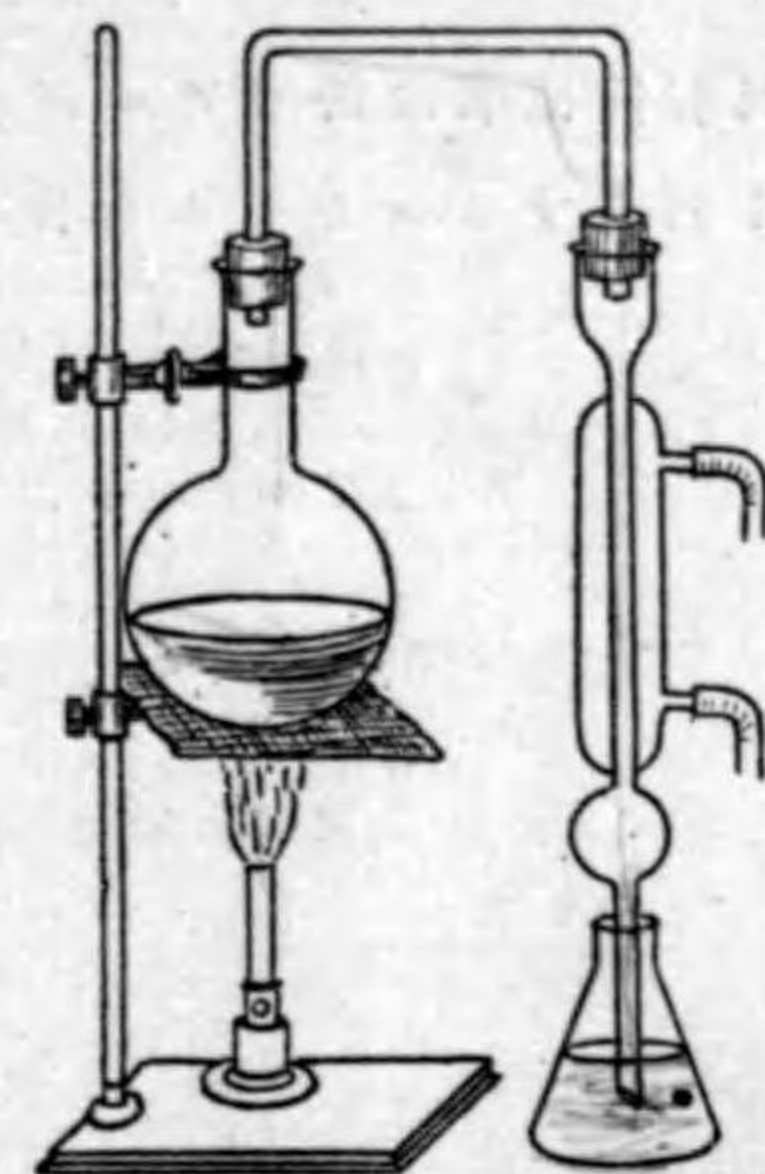
赤熱で諸金屬酸化物を還元すると窒素となる(204頁)。

4. アムモニアの検出及び定量 アムモニアはその臭氣により又鹽化水素により鹽化アムモニウムの白煙を生ずることにより検出される。溶液中にある微量のアムモニアを検出又は定量するにはネスラー試薬(Nessler reagent)による。これは沃

化第二水銀を沃化カリ溶液に溶解し更に苛性カリを加へた溶液で、その中にはKIとHgI<sub>2</sub>との錯鹽K<sub>2</sub>[HgI<sub>4</sub>]が溶解してゐる(372頁)。アムモニアはこの試薬により褐色の沈澱を生ずる。



アムモニウム鹽も苛性アルカリの存在によりNH<sub>3</sub>を生ずるから上と同様の反應を呈する。



硫酸の規定液

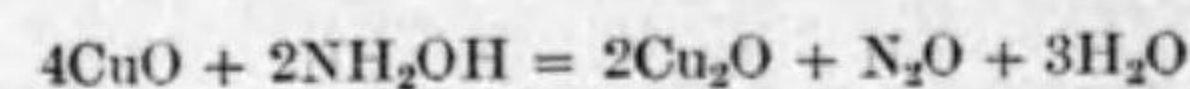
第47圖

アムモニウム鹽の定量には試料をアムモニウム鹽の定量分析苛性アルカリ溶液と熱して生ずるNH<sub>3</sub>を一定量の規定硫酸溶液中に吸収させ、残つた硫酸を苛性アルカリの規定液で滴定すればよい(第47圖)。

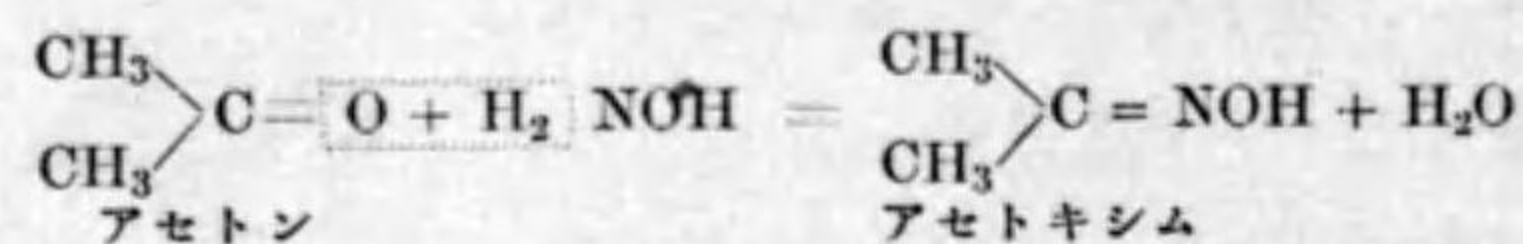
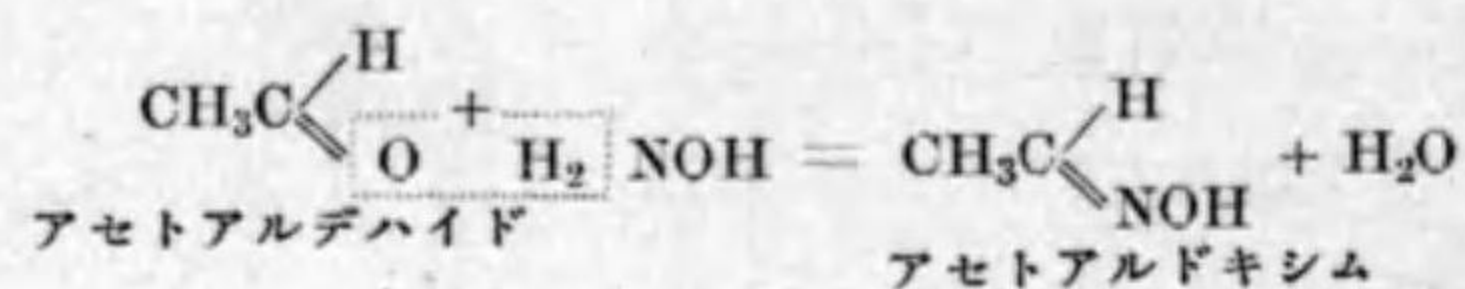
## II. ヒドロキシルアミン (Hydroxylamine, Hydroxylamin(n)) NH<sub>2</sub>OH

5. 製法及び性質 ヒドロキシルアミンは無色の液体で、硝酸、亞硝酸、

窒素の酸化物等の還元で得られる。普通には稀硫酸中に硝酸を加へこれを電解的に還元する。この際生ずる硫酸鹽  $(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ 、又は鹽酸鹽  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  等はともに固體でアルカリ溶液で強還元劑として用ゐられる。 $\text{NH}_2\text{OH}$  は  $\text{NH}_3$  と同様に弱鹽基であるからその鹽を強アルカリ性とするとは遊離する。又フェーリング溶液(硫酸銅のアルカリ溶液) (Fehling's solution, Fehlingsche Lösung(f)) を還元して赤色酸化第一銅を沈澱する。



又有機化學に於てアルデハイド及びケトンの  $>\text{C}=\text{O}$  基に作用してよく結晶するオキシムを作る性は屢々利用される。



## 第二十四章

### 窒素の酸化物及び酸素酸

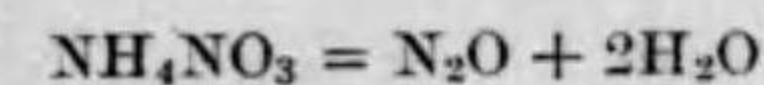
1. 總説 窒素は種々の正原子價を呈し酸化物及び酸素酸を生ずる、その主なるものは第36表に示す如くである。

第 36 表

| 窒素の原子價 | 酸化物                                                 | 酸素酸                                   |
|--------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------|
| +1     | 亜酸化窒素 $\text{N}_2\text{O}$                          | 次亜硝酸 $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ |
| +2     | 酸化窒素 $\text{NO}$                                    | —                                     |
| +3     | 三酸化窒素 $\text{N}_2\text{O}_3$                        | 亜硝酸 $\text{HNO}_2$                    |
| +4     | 二酸化窒素 $\text{NO}_2$<br>四酸化窒素 $\text{N}_2\text{O}_4$ | {(過酸化窒素ともいふ)}                         |
| +5     | 五酸化窒素 $\text{N}_2\text{O}_5$                        |                                       |

#### I. 亜酸化窒素 (Nitrous oxide, Stickoxydul(n)) $\text{N}_2\text{O}$ 及び次亜硝酸 (Hyponitrous acid, untersalpetrige Säure(f)) $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$

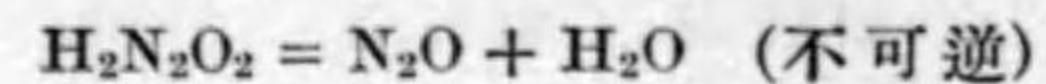
2. 製法及び性質 亜酸化窒素は各元素より直接の合成は不可能であり、他の窒素の酸化物と性質に於て異なる點が多い。亜酸化窒素は無色の氣體で普通硝酸アムモニウムの熱分解で得られる。



この分解は亜硝酸アムモニウムの分解による窒素の生成と類似してゐる(204頁).

亜酸化窒素は麻酔作用があり笑気 (Laughing gas, Lachgas(*n*)) の名がある. 高温で  $2\text{N}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{N}_2 + \text{O}_2$  (不可逆) の分解を起す故にこの氣中に於て物質は酸素中に於ると略同様に強く燃焼する.

この酸化物に相當する酸は次亜硝酸であるが,  $\text{N}_2\text{O}$  は水に溶解してもこの酸を生じない. 然し酸は分解して  $\text{N}_2\text{O}$  を生ずる.

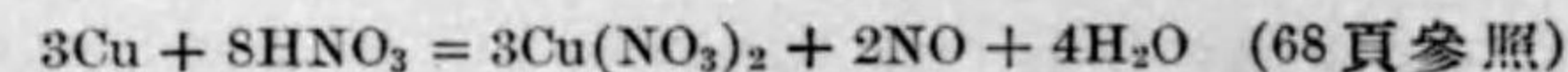


次亜硝酸は普通その鹽が作られ亜硝酸鹽をナトリウムアマルガムで還元して得られる.

## II. 酸化窒素 (Nitric oxide, Stickoxyd(*n*)) NO

3. 実験室的製法 これは硝酸の還元による. 還元剤として強力なものを用ゐると酸化窒素は更に還元されて  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$  等にも達するから注意すべきである. 金属を用ゐる場合には亜鉛鐵の如きは還元力が強過ぎる. 銅水銀銀の如き陰性金属が適する, 普通銅を用ゐる ( $\text{SO}_2$  の製法参照 179 頁).

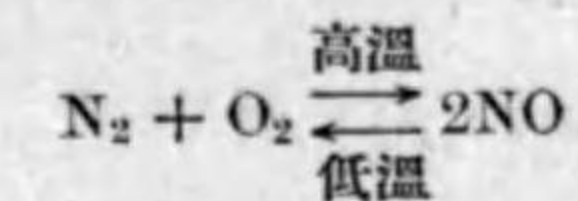
又硝酸が餘り濃厚な場合には生じた NO は更に酸化されて  $\text{NO}_2$  を生ずるから強硝酸(比重 1.2 位)程度のものが適する.



水銀銀と硝酸との反應も同様である (369, 341 頁).

4. 工業的製法 酸化窒素は元來低温に於る程不安定なる物質で酸素と窒素とに分解すべきであるが, その分解速度の極

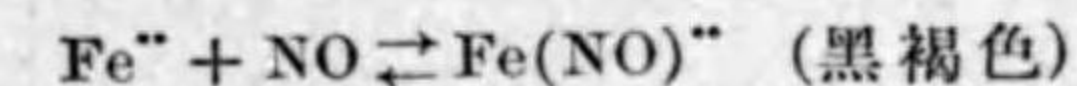
めて小さいために常温に於て長く存在する. 故に非常な高温では酸素, 窒素から少量生成する. 即ちこの三物質間に次の平衡が成立する.



適當な装置によつて電気弧光の所へ空気を吹き送つて NO を工業的に製する法があり, 空中窒素固定法の一として行はれたが現在は行はれてゐない.

5. 性質 酸化窒素は無色の氣體である. 點火した燐の如きはこの氣中で燃焼を繼續する. これは燃焼熱によつて NO の解離が行はれ酸素を生ずるからである.

この氣體の特性として他の氣體と區別し得る點は空氣(酸素)に出逢ふと赤褐色の氣體  $\text{NO}_2$  を生ずる性質である. 又第一鐵鹽の溶液に吸収されて黒褐色を呈する.



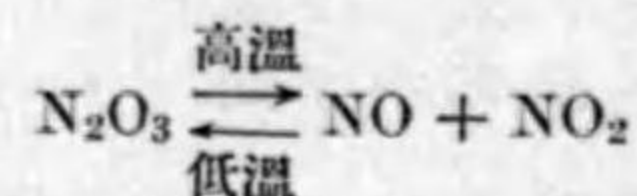
溶液を温めると化合物は再び分解して NO を發生するから, NO の精製に硫酸第一鐵溶液を用ゐることもある.

酸化窒素は水と化合しない, 故にこれに相當する酸はない.

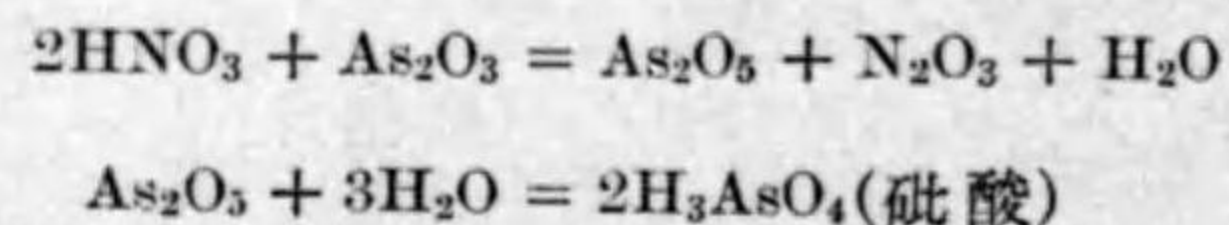


III. 三酸化窒素 (Nitrogen trioxide, Stickstofftrioxyd<sup>(n)</sup>)N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び 亞硝酸 (Nitrous acid, salpétrigeSäure<sup>(f)</sup>) HNO<sub>2</sub>

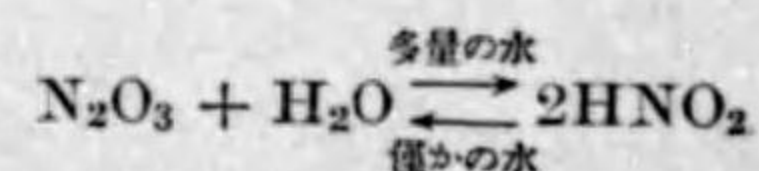
6. 製法及び性質 三酸化窒素<sup>1)</sup>は常温に於て赤褐色の氣體として得られるが、これは完全に解離して NO<sub>2</sub> (又は N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) と NO の一分子宛の混合物である。



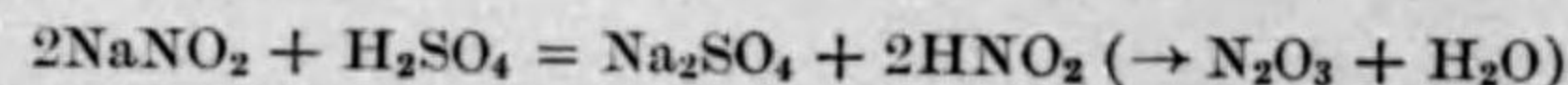
この混合氣體を強く冷却すると青色の液體として三酸化窒素が得られる。組成が N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に相當する氣體を得るには硝酸に無水亞砒酸 (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を加へて熱して還元する。2HNO<sub>3</sub> → N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の變化には 4 當量の還元を必要とする故に As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が行はれる。



亞硝酸とその無水物の N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との間には次の平衡が成立する。



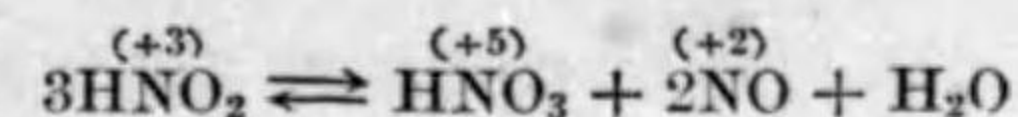
故に N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を多量の水に溶解すると亞硝酸の水溶液を生ずるが水が僅かの時亞硝酸は分解して N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を生ずる。亞硝酸は弱酸に屬する。故に亞硝酸アルカリに濃硫酸を加へると亞硝酸を遊離しこれは直ちに分解して N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を發生する。



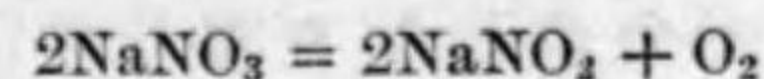
<sup>1)</sup> 無水亞硝酸 (Nitrous acid anhydride, salpétrige Säureanhydrid<sup>(n)</sup>).

故に亞硝酸は稀薄水溶液としてのみ存在するがそのアルカリ鹽は固體として得られる。

亞硝酸は稀薄水溶液に於ても徐々に分解する、即ち自働酸化還元により硝酸及び NO となる。この分解は可逆反應である。



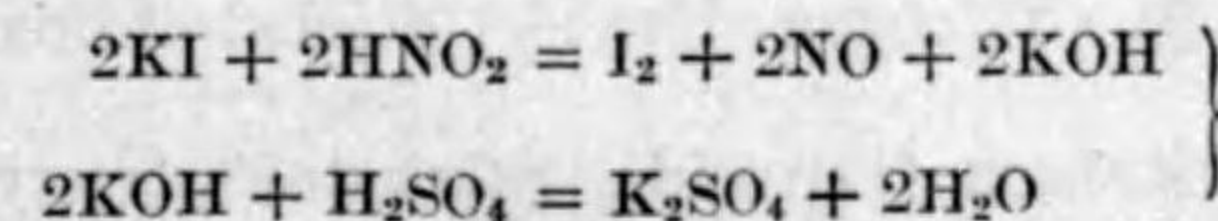
亞硝酸アルカリは硝酸アルカリを強熱すると生ずる。



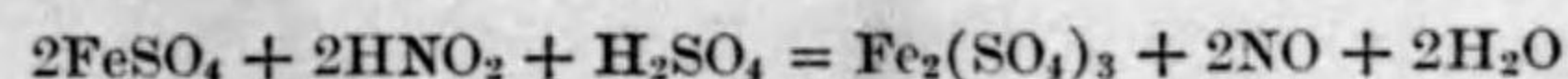
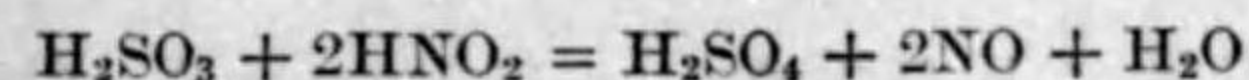
この際酸素と直ちに化合する物質を加へると反應は一層容易に行はれる。普通鉛を加へて行ふ。然るときは鉛は PbO となる。

7. 亞硝酸の酸化及び還元作用 亞硝酸は窒素の中間酸化状態の化合物であるから酸化及び還元的作用がある。

(1) 酸化作用 この場合に亞硝酸は還元されて主として NO となる場合が多い。HNO<sub>2</sub> → NO によつて 1 當量の酸化を行ひ得る。<sup>1)</sup> 沃化カリの酸性水溶液に作用して沃素を遊離する。



又亞硫酸水、第一鐵鹽を酸化して硫酸及び第二鐵鹽とし NO を發生する。



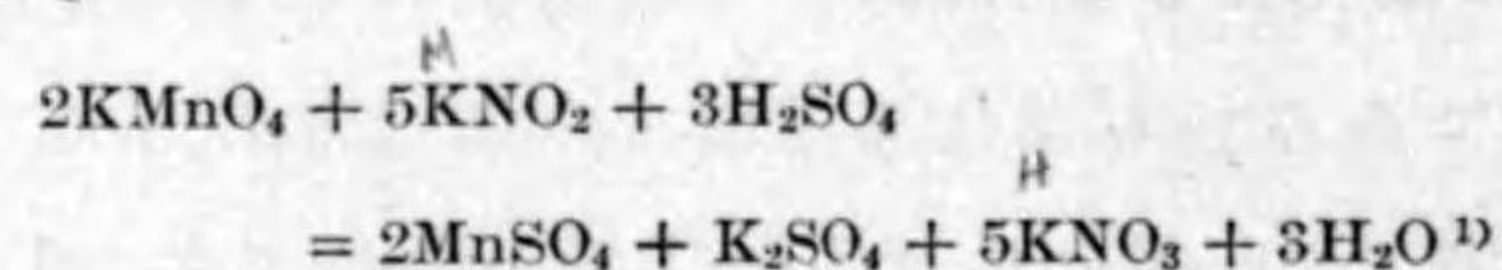
最後の反應に於る NO は過剰に存する FeSO<sub>4</sub> に作用して黒褐色を呈するから稀硫酸酸性硫酸第一鐵溶液は亞硝酸鹽 (Nitrite,

<sup>1)</sup> 2HNO<sub>2</sub> (= N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) = 2NO + O + H<sub>2</sub>O と考へ O 原子が酸化するとしても HNO<sub>2</sub> 1 分子が 1 當量の酸化を行ふことが分る。

Nitrit(n)の検出に用ゐられる。

上述の場合と異り亜硝酸及びその鹽の溶液を強く還元する場合、即ち上の如くして生じたNOを更に還元し得る還元剤を用ゐるとN<sub>2</sub>O、次亜硝酸鹽、ヒドロキシルアミン、NH<sub>3</sub>にも至る。一般にこれ等のものが同時に生成する。還元剤として錫と鹽酸又はナトリウムアマルガムを用ゐた場合はこの例である。

(2) 還元作用 亜硝酸は硝酸となる即ち2當量の還元作用を行ふ。過マンガン酸カリ(KMnO<sub>4</sub>)の硫酸酸性溶液は亜硝酸カリにより還元されて硫酸マンガンとなりMnO<sub>4</sub>'の紫色は脱色される。



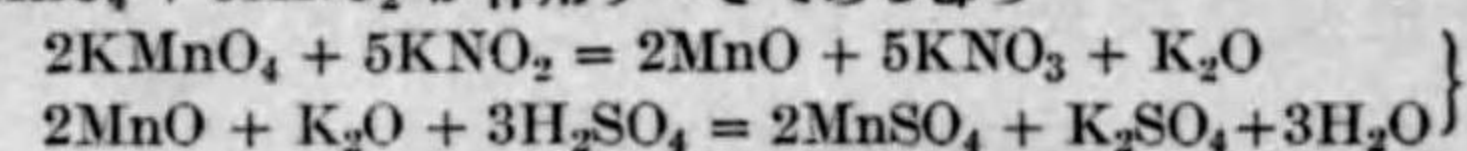
この反応は亜硝酸鹽の定量法として用ゐられる。

#### IV. 二酸化窒素 (Nitrogen dioxide, Stickstoffdioxyd(n)) NO<sub>2</sub>

#### 四酸化窒素 (Nitrogen tetroxide, Stickstofftetroxyd(n)) N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'<sup>1)</sup>

8. 製法 常温に於てはこれ等兩氣體の混合物が得られ、NO<sub>2</sub>の單分子とN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の會合分子とが2NO<sub>2</sub> ⇌ N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の平衡をなしてゐる。以下便宜上NO<sub>2</sub>として反應を示す。

<sup>(+7)</sup> <sup>(+2)</sup>  
1) KMnO<sub>4</sub> → Mn の還元は5當量、KNO<sub>2</sub> → KNO<sub>3</sub>の酸化は2當量故に2KMnO<sub>4</sub> + 5KNO<sub>2</sub>が作用すべきである即ち

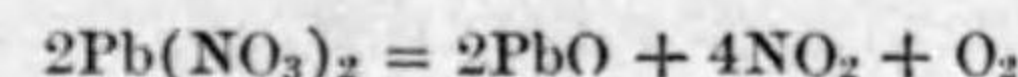


2) この兩氣體の混合物を過酸化窒素(酸化窒素よりも酸素原子に富むの意(Nitrogen peroxide)ともいふ。

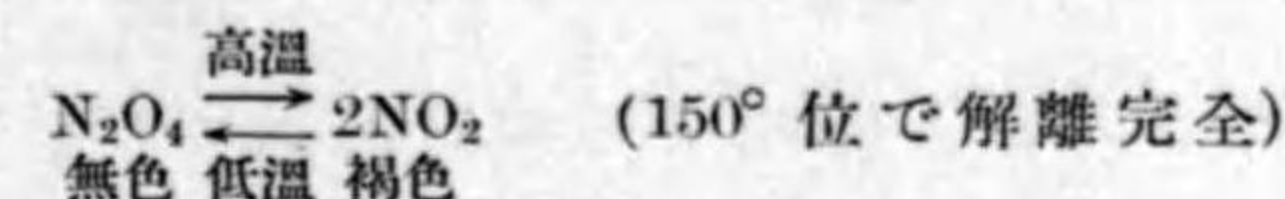
この混合氣體は酸化窒素2容と酸素1容との混合で生ずる



金屬硝酸鹽は一般に強熱により分解される。勿論重金屬で陽性の強くない鉛、銅、水銀、銀等の鹽に於て分解は容易である。硝酸鉛を熱すると次の分解が起る。



9. 性質 この混合氣體は刺戟臭があり有毒で、褐色を呈しこれは熱すると濃くなる。この色はNO<sub>2</sub>分子に基くもので、熱すると次の平衡は左より右へ移り解離が行はれるからである。N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は無色である。



今N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の1モルをとりその解離度をxとし平衡の時の體積をVとすると、兩氣體の濃度は(1-x)/V, 2x/Vである。故に平衡恆數K<sub>c</sub>は

$$\frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\frac{(1-x)}{V}} = \frac{4x^2}{V(1-x)} = K_c \quad (1)$$

上式から見て一定温度でVを大とするとxは大となる、即ち解離は増加する。これLe Chatelierの定律と一致する(122頁)。

今一定壓Pの下でNO<sub>2</sub>の比重をdとするとN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の比重は2dである。N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の1モルがxだけ解離せる混合氣體の比重をDとすると、この混合氣體のモル數は1-x+2x=1+xである。壓は一定に保たれるから1モルの體積が解離により(1+x)倍となる、従て比重と體積との關係は

$$2d : D = (1 + x) : 1$$

$$\text{故に } x = \frac{2d - D}{D}, \quad 1 - x = \frac{2(D - d)}{D}, \quad 1 + x = \frac{2d}{D} \quad (2)$$

混合気体中の  $\text{NO}_2$  及び  $\text{N}_2\text{O}_4$  の分圧を夫々  $p_{\text{NO}_2}$ ,  $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$  で示すと

$$P = p_{\text{NO}_2} + p_{\text{N}_2\text{O}_4}$$

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{2x}{1+x} P = \frac{2d - D}{d} P$$

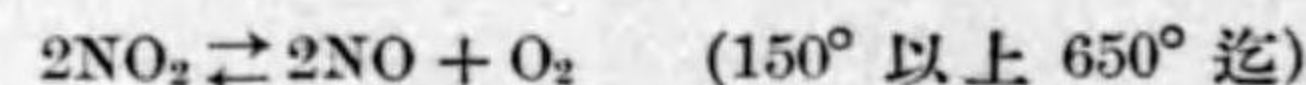
$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1-x}{1+x} P = \frac{D-d}{d} P \quad (3)$$

故に分圧で示した平衡定数  $K_p$  は

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(2d - D)^2}{(D - d)d} P \quad (4)$$

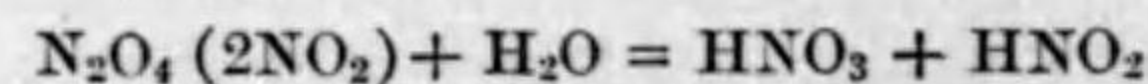
$d$  は既知であるから解離せる気体に就て  $D$  を測定すると, (2) 式により解離度が分り又体積又は圧が與へられてゐるから(1) 又は(4)式により平衡定数を決定することが出来る。

$\text{NO}_2$  を 1 気圧に於て  $150^\circ$  以上に熱すると次の解離平衡が生ずる。

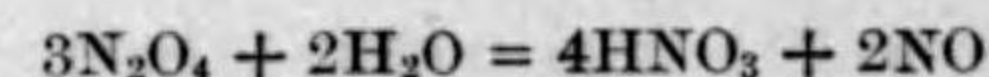


故に  $\text{N}_2\text{O}_4$  は  $150^\circ$  以下でのみ存し  $\text{NO}_2$  は  $650^\circ$  以下のみに存する。

$\text{NO}_2$  及び  $\text{N}_2\text{O}_4$  は水に溶解する場合に, 低温で多量の水の存在では硝酸及び亜硝酸を生ずる。



故にこれは兩酸の無水物である。然し水溶液に於て亜硝酸は次第に分解するから(221頁)硝酸と  $\text{NO}$  を生ずる。



又は  $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$

例題 1.  $90^\circ\text{C}$  に於て過酸化窒素の蒸気密度は水素の 24.8 倍である。この温度に於て  $\text{N}_2\text{O}_4$  と  $\text{NO}_2$  との体積比及び重量比を求む。

$\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2$  の 1 モル宛(等体積)の重量は 92, 46, 2 である, 故に過酸化窒素中の  $\text{N}_2\text{O}_4$  と  $\text{NO}_2$  との体積割合を  $x, y$  とすると

$$92x + 46y = 2 \times 24.8(x + y)$$

故に体積比は  $x : y = 9 : 106$

従て重量比は  $\text{N}_2\text{O}_4$  の重量 :  $\text{NO}_2$  の重量 = 9 : 53.

例題 2. 温度  $49.7^\circ$ , 壓力 498 mm に於て  $\text{N}_2\text{O}_4$  の比重は 3.181 で, これが解離して平衡にある混合気体の比重は 2.144 なる時解離度及び  $K_p$  を計算せよ。

前頁の(2)式により解離度  $x = (2d - D)/D$  で與へられる。茲に  $2d = 3.181$ ,  $D = 2.144$  故に  $x = (3.181 - 2.144)/2.144 = 0.483$ .

$$K_p = \frac{(2d - D)^2}{(D - d)d} P \quad ((4) \text{ 式}) \text{ により}$$

$$K_p = \frac{(1.037)^2 \times 498}{(2.144 - 1.5905) \times 1.5905 \times 760} = 0.800 \text{ (気圧単位)}$$

例題 3. ある温度, 壓力の下に於て過酸化窒素は 1.85 (空気 = 1) の比重を有する。その解離度を求む。但空気は体積で窒素 4 酸素 1 の割合から成るものと假定する。

空気の組成は  $4\text{N}_2 + \text{O}_2$  でその重量は  $4 \times 28 + 32 = 144 \text{ g}$  ( $\text{H}_2 = 2$ ) 空気 1 モルの重量は  $144/5 = 28.8 \text{ g}$  過酸化窒素の 1 モルの重量は  $28.8 \times 1.85 = 53.28 \text{ g}$ . 又  $\text{N}_2\text{O}_4$  は 92 g 故に(2)式  $x = (2d - D)/D$  により解離度  $x = \frac{92 - 53.28}{53.28} = 0.727$  即ち 72.7%.

## V. 硝酸 (Nitric acid, Salpetersäure f) $\text{HNO}_3$

10. 製法 (1) 硝酸鹽 (Nitrate, Nitrat(n)) から得る法 この方法は硝酸が強酸であるが揮發し易い性質を有することに基く。智利硝石 ( $\text{NaNO}_3$ ) を不揮發性の強硫酸と熱すると硝酸は

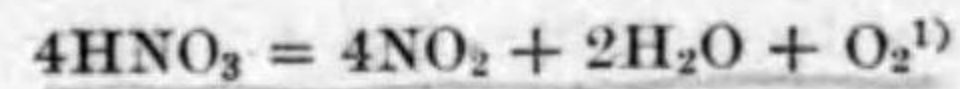
蒸気として溜出する(第48圖).



更に温度を高くすると  $\text{NaHSO}_4$  も尙酸として作用し次の反応を呈する.  $\text{NaNO}_3 + \text{NaHSO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$

この場合には高温のため硝酸は次の分解を起し,生じた  $\text{NO}_2$  は硝酸中に溶解して黄褐色を呈する,即ち發烟硝酸 (Fuming nitric acid, rauchende Salpetersäure(f))

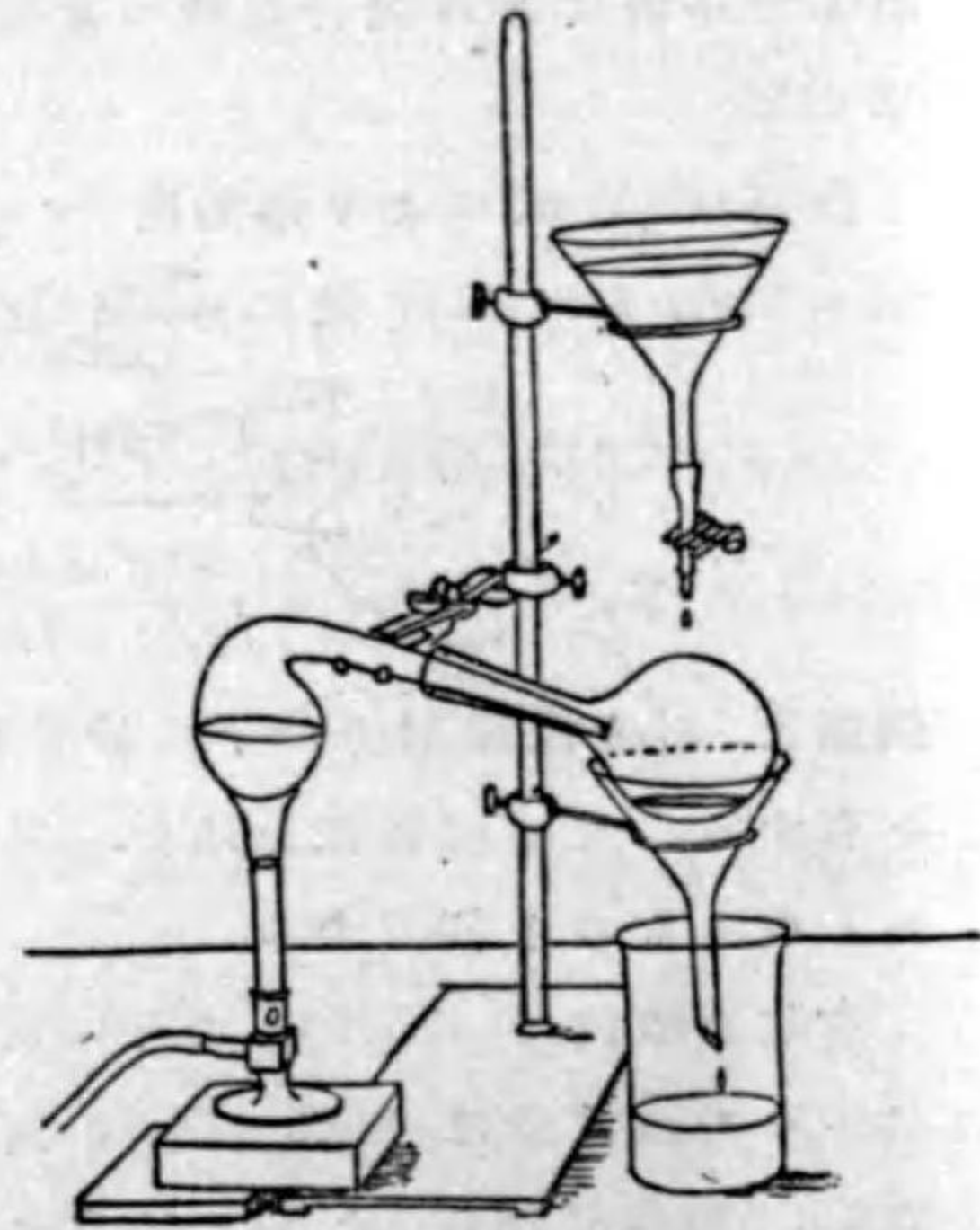
を生ずる.



(2) 低級酸化状態の窒素化合物の酸化 工業的方法としては空中窒素を利用するが最も適當である. 窒素を  $\text{NO}$  に迄酸化するとこれは容易に  $\text{NO}_2$  となり,水により硝酸を生ずる. 窒素を直接  $\text{NO}$  とする場合と一旦  $\text{NH}_3$  となしこれを酸化する場合とある.

(2) 電弧法 適當な装置で高電壓の電弧に空氣を吹きつけると  $3000^\circ$  以上の高温に於て  $\text{NO}$  が少量生成する. これを急冷して  $\text{NO}$  の分解速度の小さい温度範囲へ持ち來す. 冷所で  $\text{NO}$

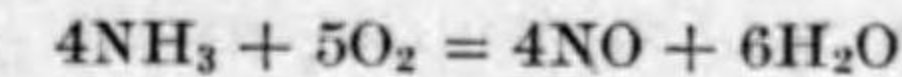
<sup>1)</sup> この分解反應は硝酸を  $2\text{HNO}_3 = \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  と考へ  $\text{N}_2\text{O}_5 = 2\text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2$  に分解すると見ればよい.



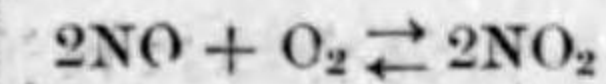
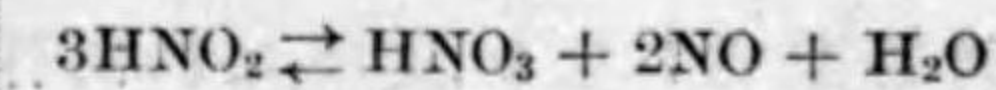
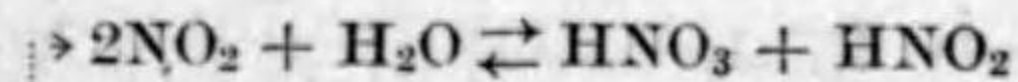
第 48 圖  
硝酸の製法

は更に酸素により  $\text{NO}_2$  となるから(222頁)これを水に溶解して硝酸が得られる(次項参照). この方法は工業的に現在には行はれてゐない.

(2) アムモニアの酸化 この方法は近年盛んに行はれてゐる. Ostwald により研究されたので同氏の名を冠して呼ぶ. アムモニアと空氣の混合物を豫め熱した白金網の觸媒上に通すと  $\text{NO}$  に酸化される. この際多量の熱を發するから反應が起ると加熱する必要がない.

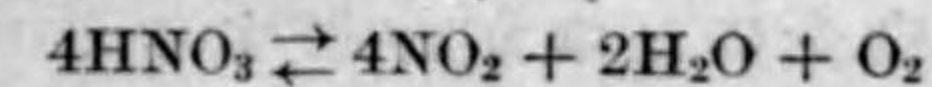


生じた  $\text{NO}$  は冷所で酸素により  $\text{NO}_2$  となり,これを水に吸収させると硝酸及び亞硝酸を生ずるが,亞硝酸は分解するから(221頁)結局硝酸を生ずる.

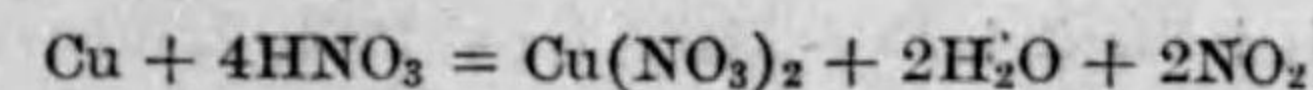


11. 性質 純粹の硝酸は無色の液體で常温に於ても蒸氣を出し,これは空氣中の水分と化合して濃硝酸の細滴を生ずるから發煙する. 68%の酸は最高の沸點( $120^\circ$ )を有しその比重は1.41である.

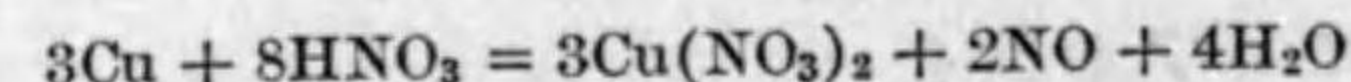
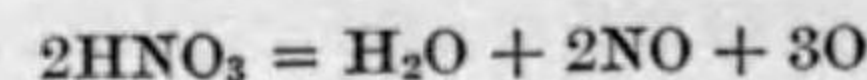
濃硝酸は熱及び光の作用により次の分解を起す.



濃硝酸の酸化作用もこの反應に基き1原子の酸素( $2\text{HNO}_3$ より)が發生機状態で酸化を行ふ. 例へば



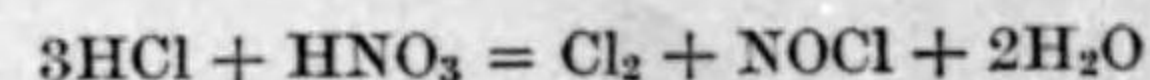
酸が稍稀薄の場合には酸化作用は次の分解によると見てよい。即 NO を発生し 2 分子が 6 當量の酸化を行ふ(68 頁参照)。



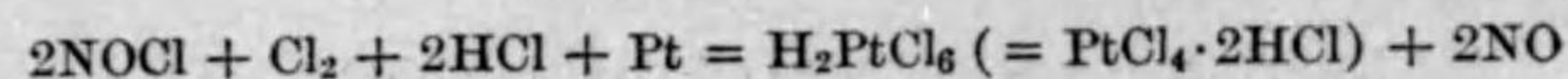
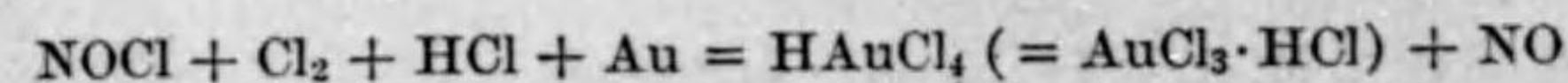
金属元素の硝酸による酸化に就ては上記の如く銅、水銀、銀の如き還元力の小なる金属では酸の濃度により  $\text{NO}_2$  又は  $\text{NO}$  を生じ金属の硝酸鹽が生成する。然るに還元力の大なる亜鉛、鐵、錫の如き金属に於ては  $\text{NO}_2$  は勿論  $\text{NO}$  も還元されるから、更に高級の還元生成物即ち  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3$  等が生成する。

硝酸は最強酸であり酸としての性質は稀薄溶液で著しい。硝酸鹽は硫酸鹽程熱に對して安定でない(223 頁)。これは硝酸が硫酸よりも熱に對して不安定な事實と一致する。

12. 王水 (Aqua regia, Königswasser(n)) 白金、金等の還元力の最も小い金属では硝酸を還元しない、故にこれに作用されない。然し濃硝酸 1 容と濃鹽酸 3 容との混合物には溶解する。この混合物を王水と稱する。王水に於ては二つの酸の間に次式の反應が起り、鹽素及び鹽化ニトロシル (NOCl) (Nitrosyl chloride, Nitrosylchlorid(n)) を生じてゐる。



NOCl は橙色の氣體で王水中に溶解してゐる。容易に  $\text{NO}$  と  $\text{Cl}_2$  とに分解する故に金、白金に王水が作用すると  $\text{Cl}_2$  及び NOCl が反應して最高鹽化物としてこれ等を溶解する(426 頁参照)。



13. 硝酸イオンの検出及び硝酸の應用 硝酸鹽に濃硫酸を加へると硝酸を遊離する、これに硫酸第一鐵溶液を靜かに注ぐと二液の接觸面で  $\text{HNO}_3 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{NO}$  の反應が起り  $(\text{FeNO})^{2+}$  の暗褐色を呈する。亞硝酸鹽の時には稀硫酸で十分である(221 頁)。

硝酸の應用 硝酸は酸化劑としての外有機化合物に  $-\text{NO}_2$  基 (= トロ基) を附與する作用(硝化作用)がある、故に爆發藥、セルロイド工業、染料製造等に用ゐられ硫酸に次ぐ重要な酸である。

## 第二十五章

### 磷, 砒素, アンチモン及びその化合物

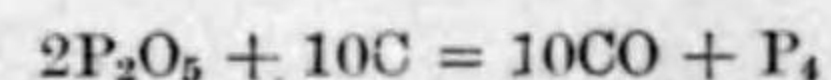
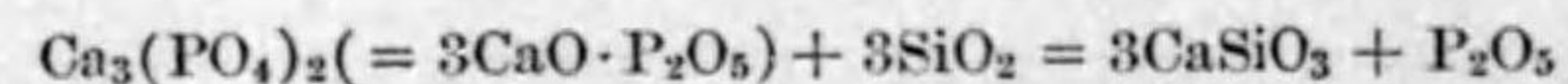
#### I. 磷 (Phosphorus, Phosphor(m)) P

原子番号 = 15, 原子量 = 31.02, 分子式 = P<sub>4</sub>

原子価 = -3, +1, +3, +5.

##### 1. 製法 磷鑛の最も普通のもののは磷灰石(磷酸三石灰)

Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>である。これより磷を得るにはこの化合物に於る+5價の磷原子を還元する必要がある。而もかかる鹽を直接還元することは困難であるから、先づ磷の酸化物を遊離させるのである。この二操作を同時に行ふために磷灰石に砂及びコークスを加へて電氣爐で強熱する。



第一の反應は熱に對して安定な酸性酸化物 SiO<sub>2</sub> を作用させ、磷灰石中の CaO を珪酸鹽として取去るのである。従て P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を生じ還元が行はれる。かくして磷の蒸氣は溜出し、これを水中に導くと白磷(黄磷)<sup>1)</sup>が得られる。

白磷を空氣を斷つて 250° に熱すると他の同素體の赤磷に變る。

<sup>1)</sup> 純粹の黄磷は無色透明で無色磷又は白磷といふべきである。帶黄色の普通のもののは他の變態を含む。

2. 同素體 磷の同素體としては白磷、赤磷<sup>1)</sup>の外に尙黒磷もある。赤磷は最安定形で黄磷は不安定形である。その性質を比較すると第37表の如くである。

第 37 表

|          | 白 磷                 | 赤 磷                 |
|----------|---------------------|---------------------|
| 安 定 度    | 不安定形                | 安定形                 |
| 外 觀      | 白色(普通帶黄色) 蠟狀        | 紫赤色粉末               |
| 比 重      | 1.83                | 2.20                |
| 融 點      | 44°                 | 590° (43 氣壓)        |
| 揮 發 性    | 常溫で蒸氣を生ず。ニラ臭を有す     | 揮發性なし。臭氣なし          |
| 溶 解 度    | CS <sub>2</sub> に可溶 | CS <sub>2</sub> に不溶 |
| 發 火 點    | 60°                 | 260°                |
| 酸 化, 發 光 | 常溫で空氣により酸化, 燐光を發す   | 酸化せず。燐光なし           |
| 化 學 作 用  | 強烈(主に還元作用)          | 大でない                |
| 生 理 作 用  | 猛 毒                 | 無 毒                 |

**隻變二形** (Monotropy, Monotropie(f)) 白磷は赤磷に對して常に不安定である。故に白磷は直接赤磷に變じ得るが赤磷は直接白磷に變ることはない。この二者の間には硫黄の兩形に於る如き轉移點は存在しない。かかる同素體間の關係を**隻變二形**といひ**互變二形** (159頁)と區別する。隻變二形の物質を一度液體又は蒸氣としてこれを急冷すると不安定形を生ずること

<sup>1)</sup> 本書に於ては赤磷を一定の同素體として取扱ふこととする。

が多い。燐の蒸氣を冷却すると白燐を生ずるはその一例である。

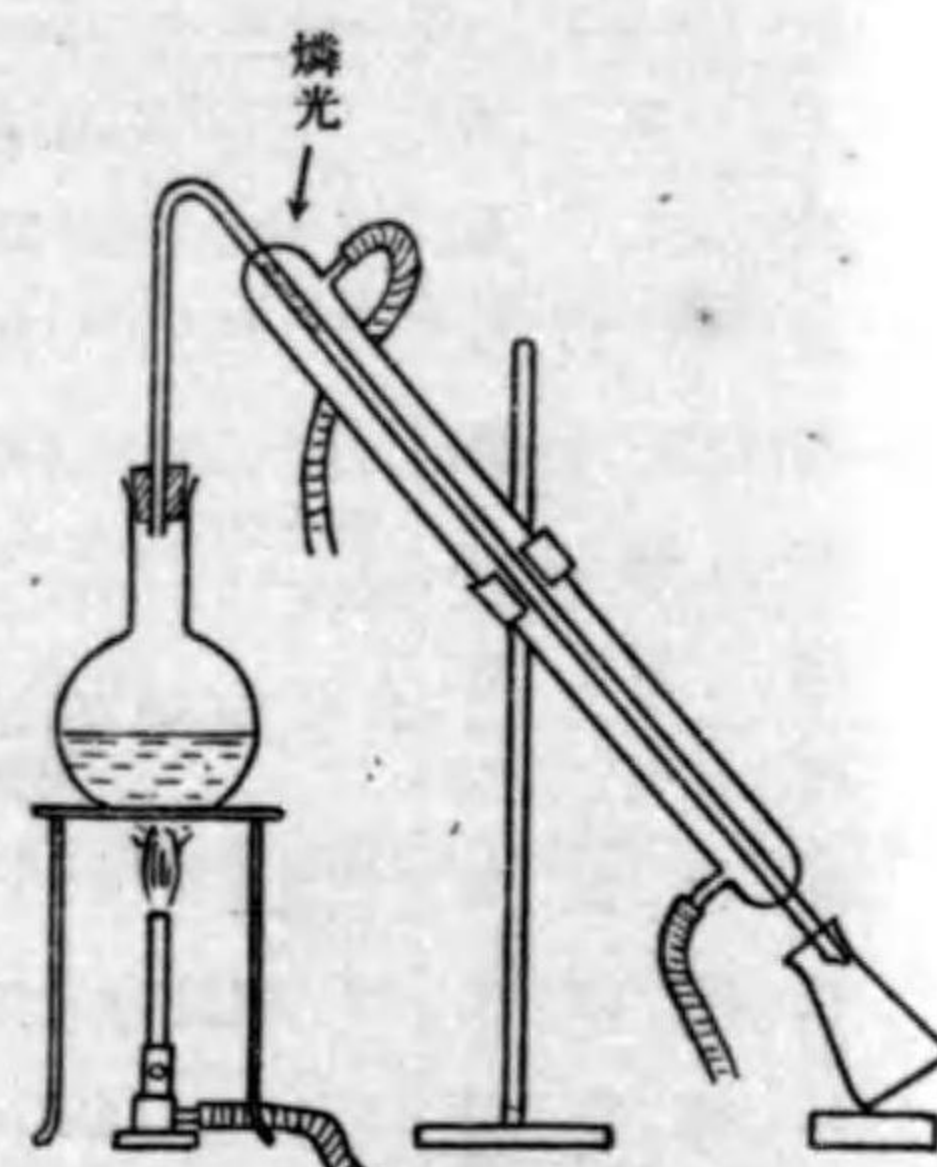
3. 性質 白燐は極めて酸素と化合し易い故に還元力が大である。重金属鹽の溶液から金属を還元析出させる。又濃硝酸と熱すると最高酸化状態の燐酸 ( $H_3PO_4$ ) となる。白燐、赤燐とともに空気中で燃焼するときには最高酸化物五酸化燐 ( $P_2O_5$ ) を生ずる。この點に於て硫黄、窒素、砒素、アンチモンとも異つてゐる (160, 219, 233頁)。

白燐の常温に於る緩慢な酸化に於ては階段的に  $P \rightarrow P_2O_3 \rightarrow P_2O_5$  の變化が行はれる。この際燐光を發し又オゾンを生ずる。

燐の蒸氣密度測定結果は高温に至る迄分子は  $P_4$  なることを示す。

検出法 白燐の微量を検出するには試験物を水とともに熱する。燐の蒸氣は水蒸氣とともに溜出する。これを冷却器で冷却すると燐の蒸氣は空氣に觸れて酸化發光する。實驗は勿論暗室で行ふ。これを Mitscherlich 氏の法といふ(第49圖)。

應用 赤燐は無毒のためマッチの製造に用ゐられる。白燐は燐青銅その他燐酸の製造に用ゐられる。



第49圖  
燐の検出法

## II. 砒素 (Arsenic, Arsen(*n*)) As

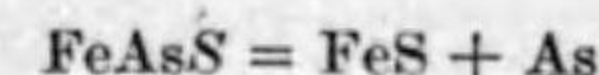
原子番號 = 33, 原子量 = 74.91, 分子式 =  $As_4$

原子價 = -3, +3, +5.

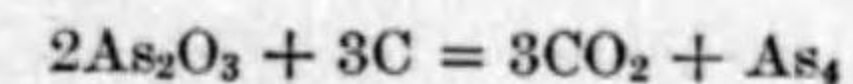
## アンチモン (Antimony, Antimon(*n*)) Sb

原子番號 = 51, 原子量 = 121.76, 原子價 = -3, +3, +5.

4. 砒素 砒素は砒鐵礦  $FeAsS$  を空氣と斷つて熱すると得られる。



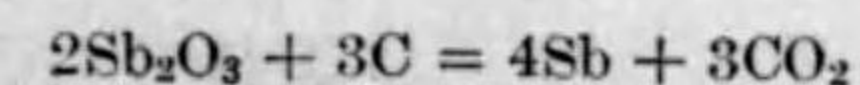
又砒素は酸素に対する親和力は燐の如く著しくない、故に無水亞砒酸 ( $As_2O_3$ ) を炭と熱すると容易に還元されて砒素を生ずる。



砒素には安定形の金属砒素と不安定形の黄色砒素との同素體があり隻變二形の關係を示す。

砒素の蒸氣は  $As_4$  より成り、砒素を空氣中で燃焼すると中間酸化物無水亞砒酸 ( $As_2O_3$ ) となる、この點はアンチモンと同じで燐と異なる。

5. アンチモン アンチモンは輝安礦 ( $Sb_2S_3$ ) として産する。これを焼いて酸化物とし炭と熱して還元すると得られる。



アンチモンは灰白色で外觀金属と同じ、これが最安定形でその他に二種の不安定形がある。

空氣中で熱すると白色粉末三酸化アンチモン  $Sb_2O_3$  となるこ

と砒素と同じ。

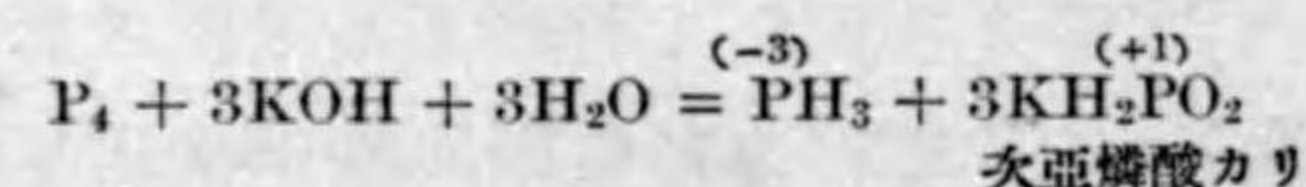
アンチモンは金属性が大きで、濃鹽酸に水素を發して溶解し、濃硝酸と熱すると  $\text{NO}_2$  を發して酸化物  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  又は  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  を生ずる。これ等は不溶性である。この反應は錫と同様である(375頁)。

**應用** アンチモンは錫、鉛、蒼鉛とともにその融點が低い(630°)。その凝固の際に稍膨脹する性質があるので活字金 (Pb 60%, Sb 30%, Sn 10%) その他の融點の低い合金を作るに用ゐられる。

### III. 燐, 砒素, アンチモンの水素化合物及び ハロゲン化合物

#### 6. 燐化水素 (Phosphine, Phosphorwasserstoff(m)) $\text{PH}_3$

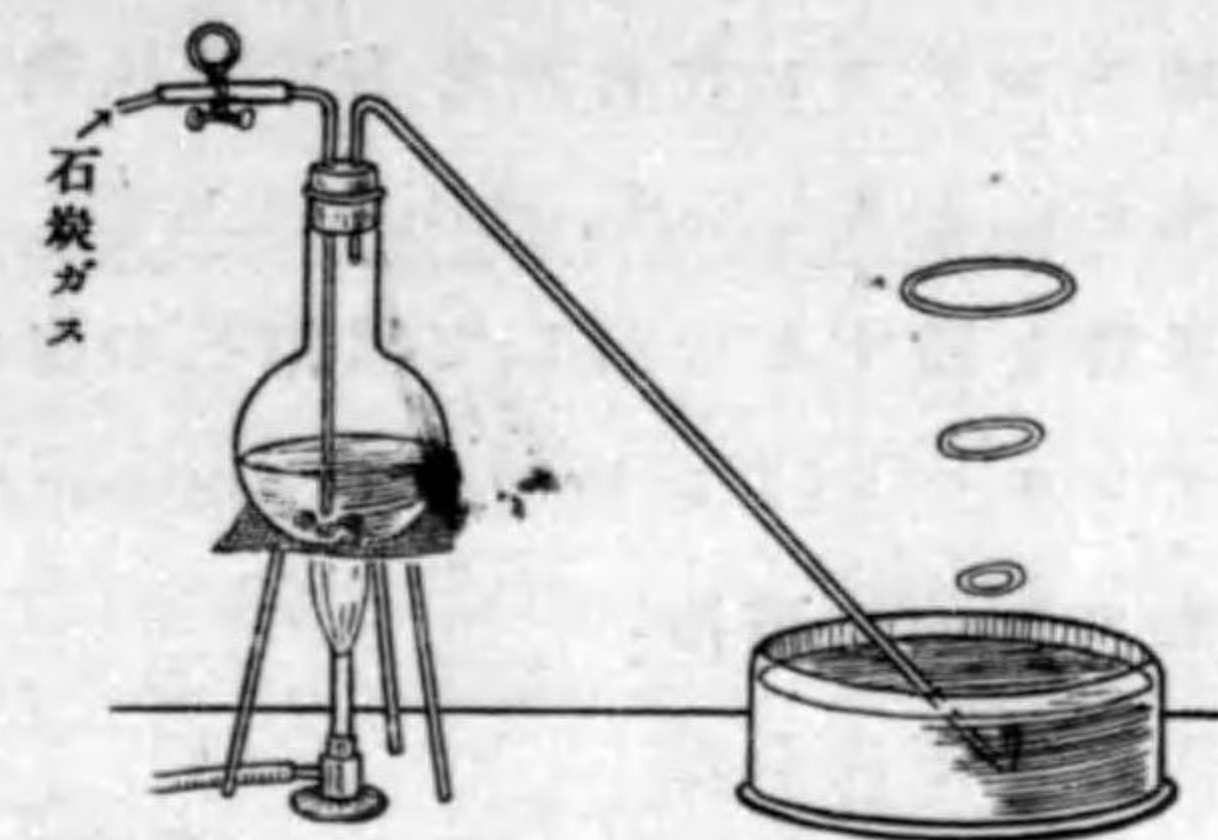
燐化水素は高温で不安定であるからアンモニアの如く元素からの合成は出来ない。白燐をアルカリ溶液で加水分解すると鹽素の場合(127頁)と同様に次式の如く燐は自働酸化還元を行ひ燐化水素を發生する(72頁参照)(第50圖)。



この反應は鹽素の時の如く容易でないから、白燐と苛性アルカリ溶液とを熱する。この際  $\text{PH}_3$  は同時に生ずる液體燐化水素 ( $\text{P}_2\text{H}_4$ ) の蒸氣を伴ふ。後者は空氣に觸れて自然に發火し、従て  $\text{PH}_3$  も燃焼する、故に反應器中を豫め石炭ガスで置換して置く必要がある。  $\text{P}_2\text{H}_4$  を除くにはアルコールで氣體を洗ふか又は冷却液化すればよい。

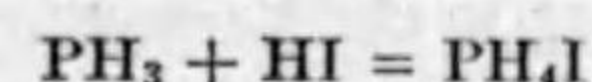
**性質** 燐化水素はアンモニアと異り熱により分解し易く又燃え易い、この際五酸化燐 ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) (最高酸化物) の白煙を生ずる。

(アンモニアでは  $\text{N}_2$  となる)。又水に不溶で鹽基性は極めて弱い。アンモニアよりも還元力は大である、故に重金属鹽の溶液から金属を還元遊離する。僅かの鹽基性によりアンモニア



第50圖  
燐化水素の製法

と同様ハロゲン化水素とアンモニウム鹽類似の**フォスフォニウム鹽** (Phosphonium salts, Phosphonium Salze (f, pl.)) を生ずる。これは容易に水で加水分解されて  $\text{PH}_3$  を發生する。



#### 7. 砒化水素 (Arsine, Arsenwasserstoff(m)) $\text{AsH}_3$

#### アンチモン化水素 (Stibine, Antimonwasserstoff(m)) $\text{SbH}_3$

砒化水素及びアンチモン化水素は夫々の化合物を發生機の水素(硫酸及び亞鉛)で還元すると生ずる。

兩化合物とも性質は燐化水素に類似する點が多いが一層不安定である、従て又還元力も強い。これ等の事實は砒素及びアンチモン化合物の檢出法に利用される。

砒化水素及びアンチモン化水素は空氣中で燃焼すると青白色の焰を生じ、燐化水素と異り無水亞砒酸 ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) 及び三酸化ア





## IV. 燐, 砒素, アンチモンの酸化物及び酸素酸

燐, 砒素, アンチモンの作る酸化物及び酸素酸の主なるものは第38表に示す如くである。

第 38 表

| 元素の<br>原子價 | 燐                                     |                                                      | 砒 素                                     |                                                       | アンチモン                                       |                                             |
|------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|
|            | 酸化物                                   | 酸素酸                                                  | 酸化物                                     | 酸素酸                                                   | 酸化物                                         | 酸素酸                                         |
| +1         | —                                     | 次亜燐酸<br>H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub>               | —                                       | —                                                     | —                                           | —                                           |
| +3         | 三酸化燐<br>P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 亜燐酸<br>H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>                | 三酸化砒素<br>As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 亜砒酸<br>H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>                | 三酸化アンチ<br>モン Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 亜アンチモン<br>酸 H <sub>3</sub> SbO <sub>3</sub> |
| +4         | 四酸化燐<br>P <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 次燐酸<br>H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub>                | —                                       | —                                                     | —                                           | —                                           |
| +5         | 五酸化燐<br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 正燐酸<br>H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                | 五酸化砒素<br>As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 砒 酸<br>H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>                | アンチモン<br>酸 H <sub>3</sub> SbO <sub>4</sub>  |                                             |
|            |                                       | ピロ燐酸<br>H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> |                                         | ピロ砒酸<br>H <sub>4</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub> |                                             | 五酸化アンチ<br>モン Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
|            |                                       | メタ燐酸<br>HPO <sub>3</sub>                             |                                         | メタ砒酸<br>HAsO <sub>3</sub>                             |                                             |                                             |

9. 燐の低級酸素酸 次亜燐酸 (Hypophosphorous acid, unterphosphorige Säure(f)) H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> は一塩基酸でその鹽(例 NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>, Ba(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)の生成は PH<sub>3</sub> 生成の場合に述べた(234頁)。

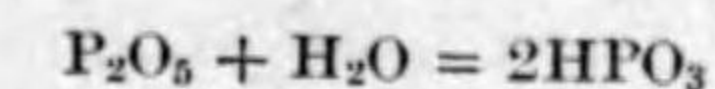
三酸化燐<sup>1)</sup> (Phosphorus trioxide, Phosphortrioxyd(n)) P<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は白燐が不完全に酸化する場合に生ずる。亜燐酸 (Phosphorous acid, Phosphorige Säure(f)) H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> は三塩化燐の加水分解で容易に得られる(前頁)。無色の結晶で燐酸とならんとする傾向が著しく還元力がある。

<sup>1)</sup> 無水亜燐酸 (Phosphorous acid anhydride, phosphorige Säureanhydrid(n)).

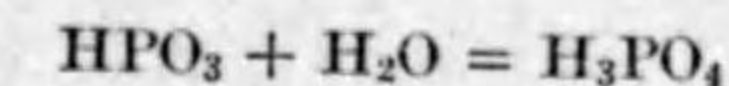
次燐酸 (Hypophosphoric acid, Unterphosphorsäure(f)) H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> は燐が湿つた空気中で酸化される場合に燐酸及び亜燐酸とともに生ずる酸である。

10. 五酸化燐(無水燐酸) (Phosphorus pentoxide, Phosphorpentoxyd(n)) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 及び燐酸 (Phosphoric acid, Phosphorsäure(f)) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

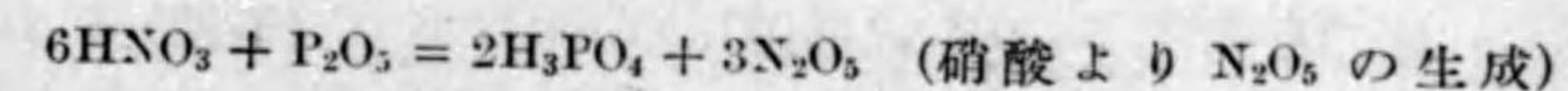
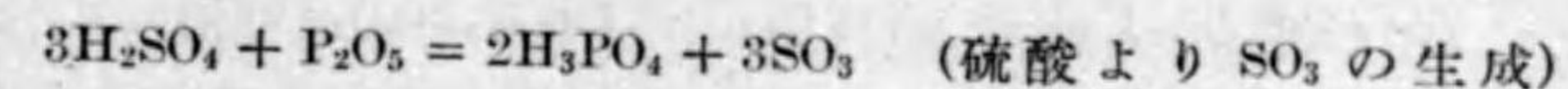
燐の酸化物及び酸は燐の +5 價の状態のもの最安定である。従て燐の燃焼により常に五酸化燐が生ずる。これは白色の粉末で非常に吸濕性が大である。冷水によりメタ燐酸 (Metaphosphoric acid, Metaphosphorsäure(f)) HPO<sub>3</sub> を生ずる。



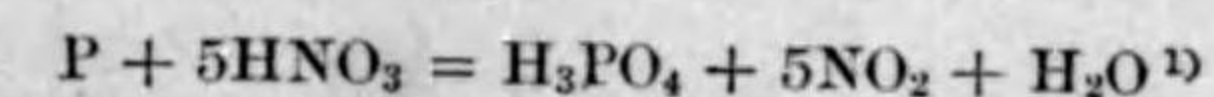
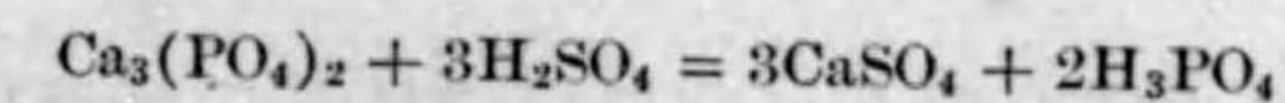
メタ燐酸の水溶液を熱すると徐々に正燐酸 (Orthophosphoric acid, Orthophosphorsäure(f)) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> に變る。



五酸化燐は最も有力な乾燥剤である故に物質の乾燥に廣く用ゐられ又脱水剤として用ゐられる。脱水作用の實例として



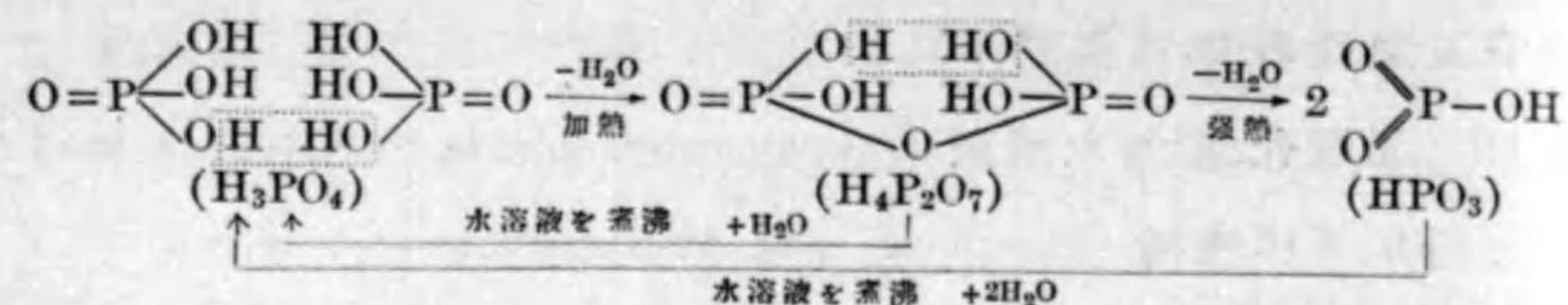
正燐酸 (オルト燐酸) は單に燐酸と稱せられ燐酸石灰を硫酸と熱して得られ、又純粹には赤燐を濃硝酸で酸化して作る。



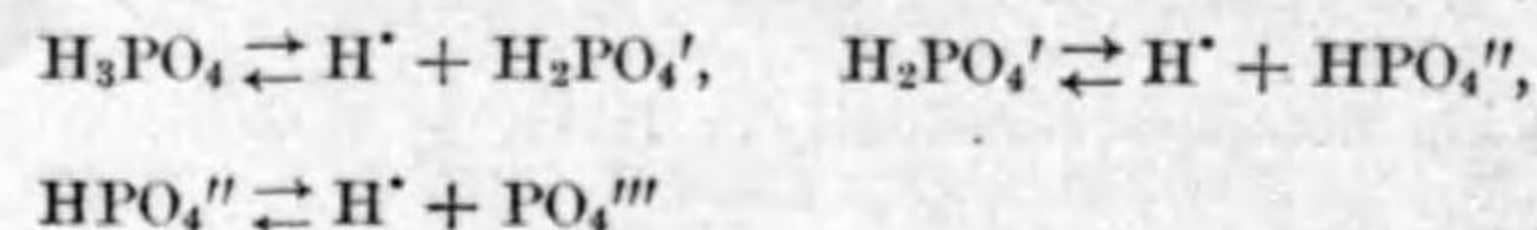
正燐酸は無色透明の結晶で、これを熱すると脱水してピロ燐

<sup>1)</sup> P → H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> は 5 當量の酸化を必要とする、故に 5HNO<sub>3</sub> → 5NO<sub>2</sub> の 5 當量の還元を伴ふ。

酸 (Pyrophosphoric acid, Pyrophosphorsäure(*f*))  $H_4P_2O_7$  となり更に高温でメタ磷酸となる。



磷酸及び磷酸鹽の電離と反應 正磷酸は三鹽基酸で水溶液に於て次の三段の電離を行ふ(電離恒數表附録450頁)。



第一段の電離は相當に行はれるが第二,第三段の電離は僅かに行はれるに過ぎない。即ち  $\text{H}_2\text{PO}_4'$ ,  $\text{HPO}_4''$  は極めて弱酸として作用する。故に磷酸の酸性は主として第一段の電離に基くものである。

磷酸には次の三種の鹽を生ずることは當然である。

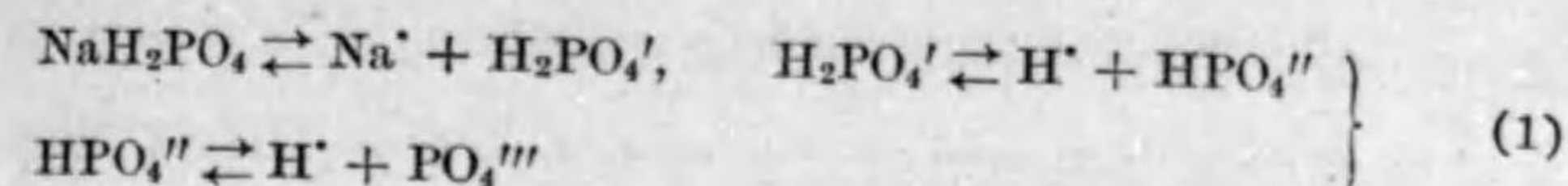
- 第一鹽<sup>1)</sup>  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (可溶),  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  (可溶)  
 第二鹽<sup>2)</sup>  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (可溶),  $\text{CaHPO}_4$  (不溶)  
(苛性薬に磷酸ソーダと稱せられる)  
 第三鹽<sup>3)</sup>  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (可溶),  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (不溶)

可溶性第一磷酸鹽は水溶液に於て弱酸性反應を呈する。これは鹽の電離が次式の如く三段に行はれ第二,第三段の電離で微量の  $\text{H}^+$  を生ずることから明かである。

<sup>1)</sup> Primary salts, primäre Salze(*n, pl*).

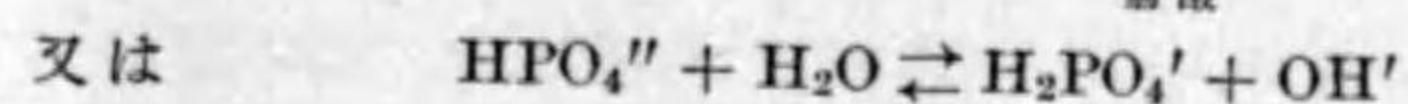
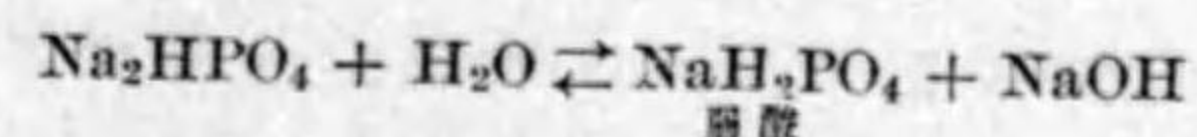
<sup>2)</sup> Secondary salts, sekundäre Salze(*n, pl*).

<sup>3)</sup> Tertiary salts, tertiäre Salze(*n, pl*).



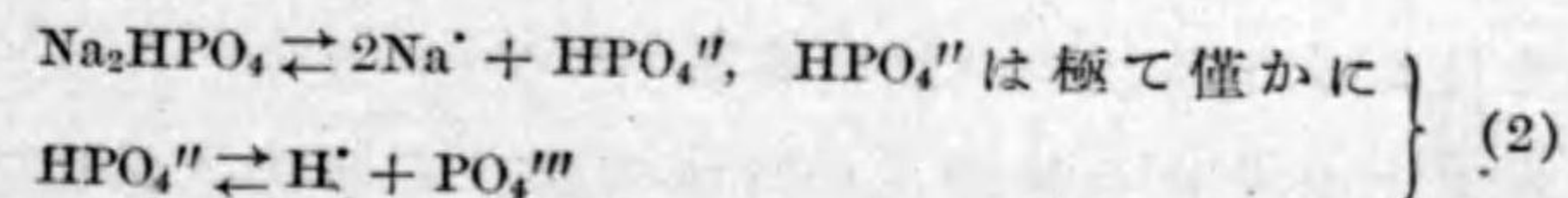
次に可溶性第二鹽は水溶液に於て弱アルカリ性反應を呈する。これは次の如く磷酸の第二,第三段の電離の微小なることにより説明される。

$\text{Na}_2\text{HPO}_4$  は  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  なる酸のナトリウム鹽と見てよい。而して  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  は磷酸の第二段の電離の小なることから考へて弱酸である。故にその鹽は次の加水分解によりアルカリ性反應を呈する。

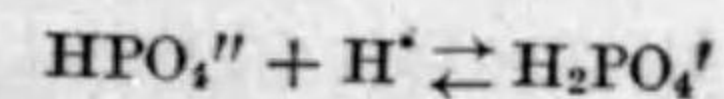


これと全く同一の説明であるが次の如く述べてもよい。

$\text{Na}_2\text{HPO}_4$  は次の如く電離を行ふ。

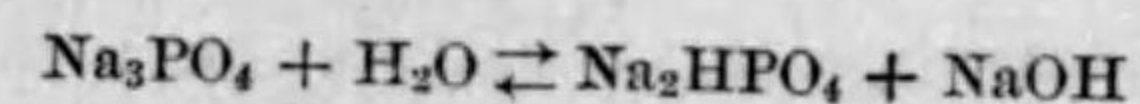


$\text{PO}_4'''$  及び  $\text{H}^+$  を生ずる電離を行ふが同時に他方に於ては更に大なる程度に次の反應が行はれて  $\text{H}^+$  が除去されてアルカリ性を呈する結果となる。



これ畢竟磷酸の第二段の電離の小なると鹽の溶液中に多くの  $\text{HPO}_4''$  を生ずることによる。

第三鹽溶液がアルカリ性であるのも全く同様の理で主として次の加水分解の式で示される。



又は  $PO_4''' + H_2O \rightleftharpoons HPO_4'' + OH'$

第一鹽及び第二鹽の溶液に於ても上記(1)及び(2)の電離の示す如く微量ながら  $PO_4'''$  を生じてゐるから、硝酸銀の溶液を加へると最不溶性の  $Ag_3PO_4$  の黄色沈澱を生ずる。

磷酸を中和する場合に苛性アルカリを下式

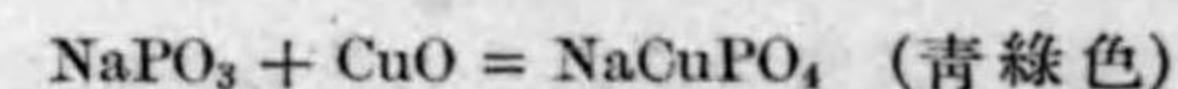
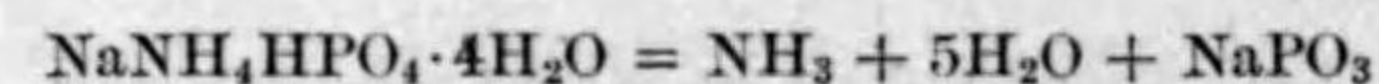


の割合に加へると尙溶液は微酸性(上記参照)であり、次式

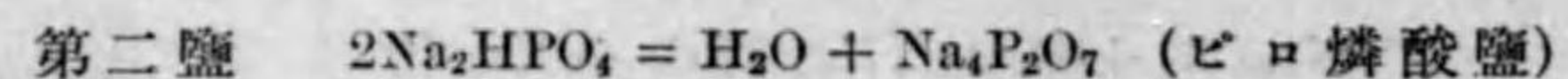
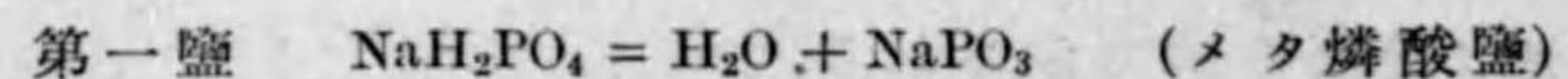


の割合に加へると既に微アルカリ性となる、故にこの中和點を判然と知り難い。磷酸をアルカリで滴定定量することの不精確は上記の加水分解に基く。

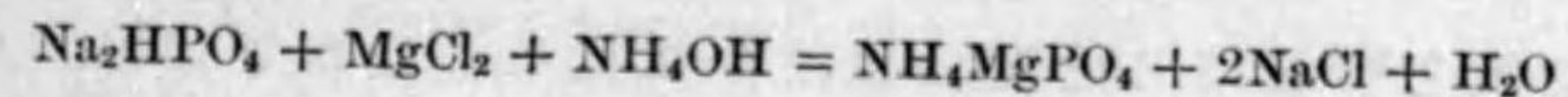
磷酸を中和する場合に鹽基として二種の異つたものを用ゐると、例へば磷酸ナトリウム・アムモニウム  $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$  の如き鹽が生ずる。この鹽は**磷鹽**(Microcosmic salt, Phosphorsalz(n))と稱し、これを白金線環につけて強熱するとメタ磷酸ソーダの硝子を生じ、これは重金屬酸化物と化合して各金屬に特有の色を有する磷酸鹽を生ずるから**磷鹽球反應**として定性分析上金屬の檢出に用ゐられる。



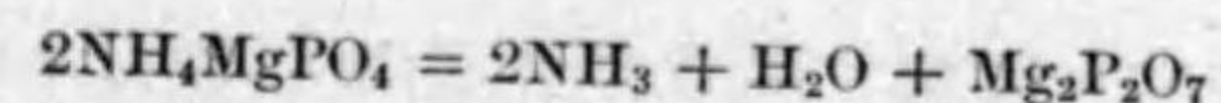
磷酸鹽の固體を熱した場合には磷酸の場合と同様に次の變化が起る。



**磷酸イオンの檢出** 1. マグネシア混液<sup>1)</sup>(鹽化マグネシウムと鹽化アムモニウムをアムモニア水に溶解せる溶液)を加へると磷酸マグネシウム・アムモニウムの白色沈澱を生ずる。



この沈澱を熱するとピロ磷酸マグネシウムを生じ、これを秤量してマグネシウム及び磷酸イオンの定量分析を行ひ得る。



2. モリブデン酸アムモニウム ( $3(NH_4)_2MoO_4 \cdot 4MoO_3$ ) の強硝酸酸性溶液を加へて熱すると黄色結晶性の磷モリブデン酸アムモニウム<sup>2)</sup> ( $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 6H_2O$ ) の沈澱を生ずる。

正磷酸、ピロ磷酸、メタ磷酸イオンの區別は次の反應による。

第 39 表

| 試 薬    | $PO_4'''$            | $P_2O_7''''$           | $PO_3'$            | 備 考   |
|--------|----------------------|------------------------|--------------------|-------|
| 硝 酸 銀  | $Ag_3PO_4$<br>(黄色沈澱) | $Ag_4P_2O_7$<br>(白色沈澱) | $AgPO_3$<br>(白色沈澱) | 磷酸鹽にて |
| 蛋白質の溶液 | 變化なし                 | 變化なし                   | 凝固する               | 磷酸にて  |

11. 三酸化砒素 (Arsenic trioxide, Arsenitrioxyd(n))  $As_2O_3$ , 亞砒酸 (Arsenious acid, arsenige Säure(f))  $H_3AsO_3$ , 砒酸 (Arsenic acid, Arsensäure(f))  $H_3AsO_4$ .

三酸化砒素は無水亞砒酸とも稱せられ又單に亞砒酸と俗稱する白色の粉末で極めて有毒である。砒素の燃焼により生じ

<sup>1)</sup> Magnesia mixture, Magnesiamixtur(f).

<sup>2)</sup> Ammonium phosphomolybdate Ammoniumphosphormolybdat(n).



## 第二十六章

### 均一系に於る反應速度<sup>1)</sup>

1. 總説 第14章に於て均一系に於る反應速度は反應物質の濃度の積に比例することを述べた。本章に於てはその簡単な場合に就て反應速度の數式的關係に就て論ずる。

化學反應の速度は單位時間中に於る反應物質の變化量又は濃度の變化を以て示される。今  $t_1$  時に於て反應物質の濃度を  $a$  ( $a$  モル/立) とし  $t_2$  時には  $a-x$  となつたとすると、 $t_2-t_1$  時間の間の平均の速度は  $x/(t_2-t_1)$  で示される。反應速度は時間とともに時々刻々變化するものである故に、ある瞬間に於る眞の反應速度は  $t_2-t_1$  の差を無限に小にとつた極限即ち

$\lim_{t_2-t_1 \rightarrow 0} x/(t_2-t_1)$  で與へられ微分學上の記號を用ゐると  $dx/dt$  で表はす。

2. 一分子反應(一次反應)<sup>2)</sup> (Monomolecular reaction, monomolekulare Reaktion( $f$ )) これは一物質の一分子が變化する場合である。例へば



の如き場合である。A の最初の濃度を  $a$  とし  $t$  時間の間に  $x$  だけ濃度が減少したとすると、 $t$  時間後の速度はその瞬間に於る A の濃度  $a-x$  に比例するから速度の式として

<sup>1)</sup> 第14章を参照せよ。又本章を理解するには微積分學の初歩知識を必要とする。故に本章はこれを學修した後に讀まれて差支へない。

<sup>2)</sup> Reaction of the first order, Reaktion erster Ordnung( $f$ ).

$$v = \frac{dx}{dt} = k(a-x), \quad (1)$$

$k$  は速度恒數である。これを積分すると

$$\int \frac{dx}{a-x} = k \int dt$$

$$-\ln(a-x) = kt + c$$

$c$  は積分恒數である。これを決定するために反應の最初即ち  $t=0$  の時には  $x=0$  なる關係を上式に入れて  $-\ln a = c$  を得る故に

$$\ln a - \ln(a-x) = kt \quad (2)$$

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt \quad \text{又は} \quad \frac{a}{a-x} = e^{kt} \quad (3)$$

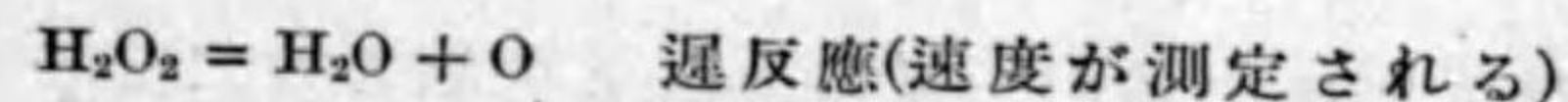
或は

$$\frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} = k \quad (4)$$

(3) の第二の式は次の如く變形して示され得る。

$$x = a(1 - e^{-kt}) \quad (5)$$

一分子反應の實例を示すと光による過酸化水素溶液の分解がそれである。即ち反應は次の如く示される。



實驗の結果は次表の如くである。

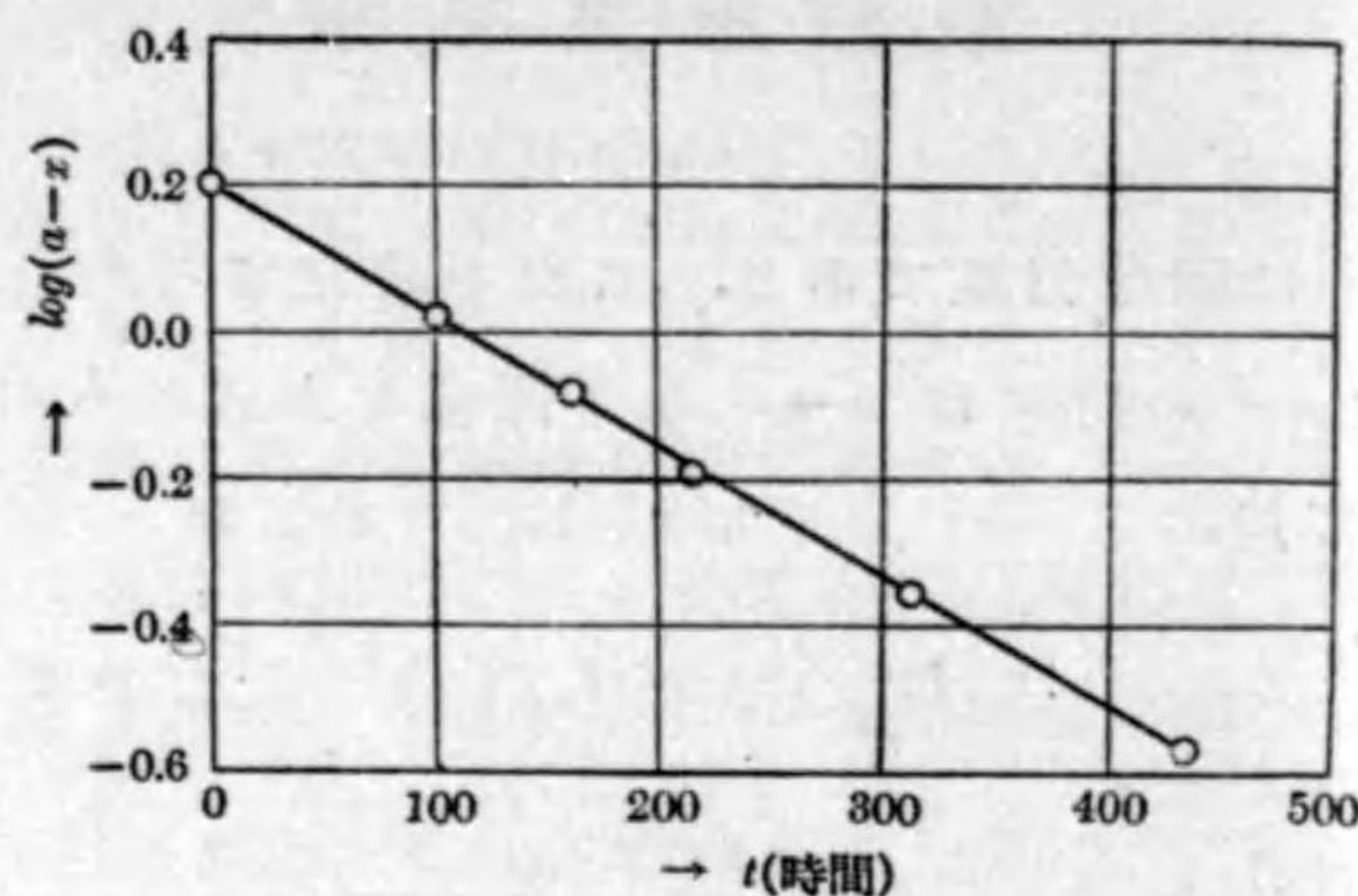
第 40 表

| 時間 ( $t$ ) (分)                          | 0    | 100  | 160  | 220  | 310  | 432  |
|-----------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| $\text{H}_2\text{O}_2$ の濃度(%) ( $a-x$ ) | 1.58 | 1.06 | 0.83 | 0.63 | 0.44 | 0.26 |
| $k \times 10^3$                         | 4.0  | 4.1  | 4.2  | 4.1  | 4.1  | 4.2  |

$k$  の値は (4) 式に  $a = 1.58$  及び各時間の  $a-x$  の値を入れて計

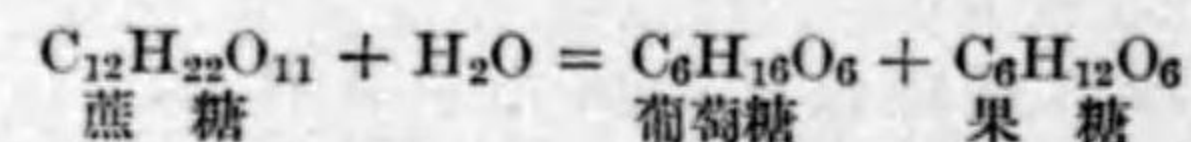
算したもので、実験誤差の範囲でよく一定値を示してゐる。即ちこの反応は一分子反応なること明かである。

(2) 式から明かな如く一分子反応に於ては  $\log(a-x)$  と  $t$  とは互に直線関係を示すべきである。第40表に於る数値を  $\log(a-x)$  と  $t$  とを兩軸として示すとこの関係が成立してゐる(第52圖)。



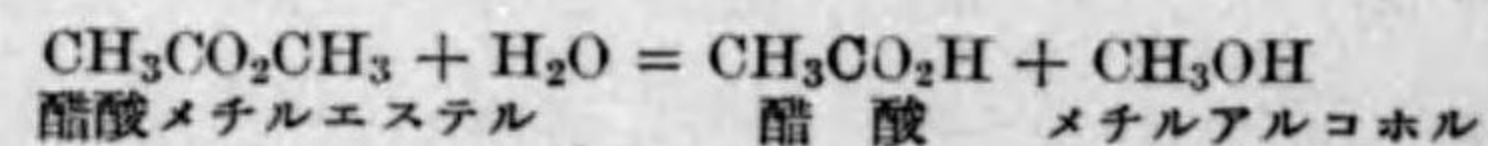
第52圖

尙有名な一分子反応としては蔗糖が稀薄な酸により加水分解されて葡萄糖と果糖へ轉化する反応がある。



この反応は上式から見ると水と蔗糖との二分子反応であるが、稀薄溶液では水の濃度は常に一定不變と見てよいから、反応速度は蔗糖の濃度により比例して一分子反応となる。

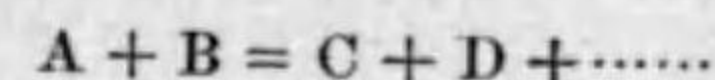
同様にエステルによる加水分解もエステルのみによつての一分子反応である。



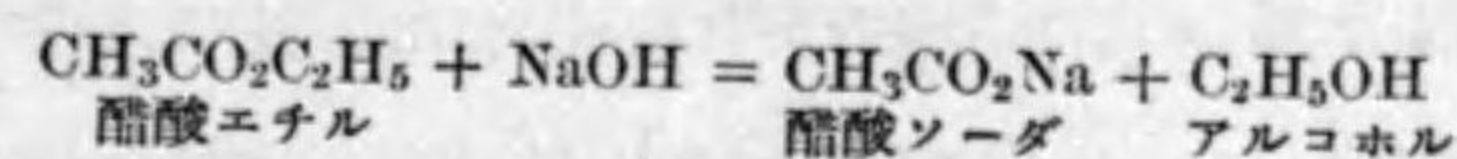
### 3. 二分子反応(二次反応)<sup>1)</sup> (Bimolecular reaction, bimolekulare

<sup>1)</sup> Reaction of the second order, Reaktion zweiter Ordnung(f).

Reaktion(f)) 化學反應は二分子が相互に作用して起る二次反應が最も多數である。



二分子反應の有名なものは醋酸エステルの苛性アルカリ溶液による分解である。



醋酸エチルの最初の濃度を  $a$  とし苛性ソーダのそれを  $b$  とし、 $t$  時間の間に夫々の濃度が  $x$  だけ減じたとすると  $t$  時間後の夫々の濃度は  $a-x$  及び  $b-x$  である、従てその反應速度は

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (6)$$

これを積分すると

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \int k dt$$

$$\frac{1}{(a-b)} \left[ \int \frac{dx}{b-x} - \int \frac{dx}{a-x} \right] = \int k dt$$

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x} = kt + c$$

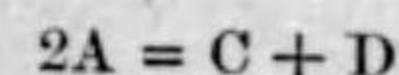
$t=0$  の時  $x=0$  であるから積分恒數

$$c = \frac{1}{a-b} \ln \frac{a}{b}$$

故に

$$k = \frac{1}{a-b} \frac{1}{t} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (7)$$

二分子反應には同一物質の二分子が反應する場合がある即ち



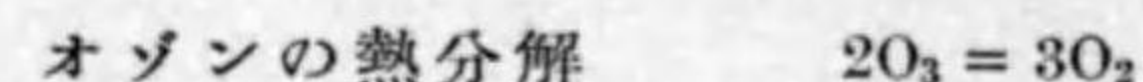
A の  $t$  時に於る濃度を  $(a-x)$  とすると速度は

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

これを積分し前と同様にして積分恒数を定めると

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} \quad (8)$$

(8) 式の適用される例としては



最後の二つは逆反応も起る。故に眞の分解速度は正逆兩反應速度の差で示される。HIの最初の濃度を  $a$  とし、 $t$  時間に  $x$  だけ變化したとすると、 $t$  時に於る HI の濃度は  $a-x$  で  $H_2$  及び  $I_2$  の濃度はともに  $x/2$  である。故に正反應の速度は

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{正}} = k(a-x)^2 \quad (\text{二次反應})$$

$$\text{逆反應速度は } \left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{逆}} = k' \left(\frac{x}{2}\right)^2 \quad (\text{二次反應})$$

故に HI の分解速度は

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{正}} - \left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{逆}} = k(a-x)^2 - k' \left(\frac{x}{2}\right)^2 \quad (9)$$

この状態で若し平衡が成立するとすると  $dx/dt = 0$  であるべき

$$\text{故} \quad k(a-x)^2 - k' \left(\frac{x}{2}\right)^2 = 0$$

$$\frac{\left(\frac{x}{2}\right)^2}{(a-x)^2} = \frac{k}{k'} = K \quad (\text{一定})$$

$K$  は平衡恒数で第14章118頁に得た結果に達する。即ち均一系

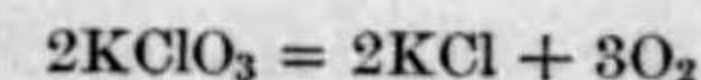
に於る反應の平衡恒数  $K$  は正反應速度恒数と逆反應速度恒数との比に等しい。

A, B間の二分子反應の場合を分子運動論的に考察すると A, Bの分子の反應する速度は A, B分子の衝突度數に比例すると見てよい。A分子の1個がB分子と衝突する度數はBの濃度に比例する。故にAの全分子がB分子と衝突する度數は  $[A][B]$  なる濃度の積に比例すべきである。故に A+B の反應速度は  $v = k[A][B]$  の如き式で示される。

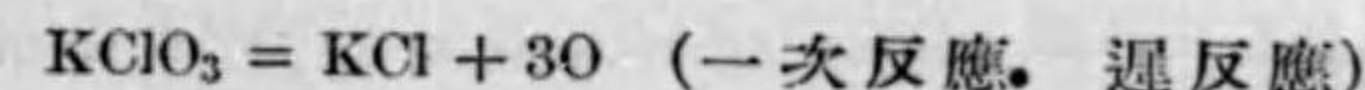
4. 多分子反應(多次反應) (Polymolecular reaction, Polymolekulare Reaktion( $f$ )) 上述の如く考へると三分子反應以上の場合には3個以上の分子が同時に衝突することが必要となる。かかる三重衝突の起る機會は非常に少ないことは明かで、實際上三分子以上の多次多應は二分子反應に比してその數は極めて少い。

普通の化學方程式で外見上多次反應に相當するものは多いが、これ等は唯單に反應物質と生成物質との量的關係を示すに止るもので、かかる反應は多くは段階的に行はれ、その中のある反應次數の少い階段の速度が實際に測定せられ、これが全反應速度を支配するものである。例へば前に述べた過酸化水素の分解反應も  $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$  で示される量的關係にあるが、反應次數は二分子でなく  $H_2O_2 = H_2O + O$  の一分子反應である。

熔融せる鹽素酸カリの分解は外見上二分子反應である。



然し實測の結果これは一分子反應なることが明かにされた即ち







5. 反應速度と温度 反應速度を示す式は上述せる如く速度恒数  $k$  を含んでゐる。この値は温度により大に異なる。従て一般に反應速度は温度の影響を受けること頗る大である。

普通の反應では温度が10度上る毎に速度は約2倍乃至3倍となるものが多い。反應速度恒数  $k$  と絶對温度  $T$  との關係は Arrhenius の式で示される即ち

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2}$$

茲に  $A$  はその反應に特有の恒数で、反應を起すために分子を活性化するに要するエネルギーに關係するものである。この式を不定積分すると

$$\ln k = -\frac{A}{T} + \text{const.}$$

即ち  $k$  と  $1/T$  とは直線關係を示す。又  $T_1$  の温度の速度恒数を  $k_1$  とし、 $T_2$  の温度のそれを  $k_2$  し  $A$  を温度に關係なく一定と見て上式を定積分すると

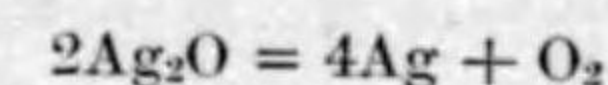
$$\int_{k_1}^{k_2} d \ln k = \int_{T_1}^{T_2} \frac{A}{T^2} dT, \quad \ln k_2 - \ln k_1 = A \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

即ち二つの温度に於る  $k_1, k_2$  を測定すると  $A$  を決定することが出来る。

6. 反應速度と觸媒 觸媒は自らは變化することなく、その存在により化學反應の速度を大に變化するもので、これに正負の兩觸媒のあることを述べた(20頁)。又正觸媒の例は既に多數述べた。負觸媒の例としては空氣により亞硫酸鹽水溶液が酸化して硫酸鹽となる場合にグリセリン、アルコール、石炭酸、鹽

化第一錫等の微量が存すると大に酸化速度が小となることは有名である。又接觸法による硫酸製造の際の正觸媒白金に對する砒素等の毒作用の如きも一種の負觸媒とも見ることが出来る。

觸媒は唯反應速度を變化するだけで、可逆反應の場合にはその平衡状態は觸媒により影響されない。ある種の反應に於ては反應生成物の一がその反應に接觸的に作用して反應を促進することがある。かかる反應を自觸反應 (Autocatalytic reaction, autokatalytische Reaktion( $f$ )) といふ。例へば銅が純粹の強硝酸(無色で分解してない)に溶解する場合に反應は始め中々起り難いが、少しく起ると反應で出來た二酸化窒素が觸媒作用をなし、反應は急激に起るやうになる。固體の酸化銀が分解して酸素を發生する場合にも生成する銀が自觸作用をなし反應を促進する。



固體が分解して氣體を發生する場合に生成固體が自觸作用を示す場合は他にも頗る多い。

例題1. 反應物質の濃度を  $C$  にて表すときその反應速度が  $dC/dt = -kC$  で表される反應あり、反應開始後100分經過せる時の反應物質の濃度が最初の濃度の  $1/10$  になつたといふ。速度恒数  $k$  の値を求む。

本章に用ゐた記號によると  $C = a - x$  に相當する。この反應は一分子反應である  $\frac{dx}{dt} = k(a - x)$ , 即ち  $-\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)$   $a-x$  に  $C$  を代入すると  $-\frac{dC}{dt} = kC$  又は  $\frac{dC}{dt} = -kC$  となる。これを積分すると  $\ln C = -kt + \text{const.}$  最初の濃度を  $C_0$  とすると  $\text{const} = \ln C_0$  となる故に  $\ln C_0 - \ln C = kt$ ,  $k = \frac{1}{t} 2.303 \log \frac{C_0}{C}$ . 題意により  $t = 100$  分の

時  $C_0/C = 10$  であるから  $k$  の値は

$$k = \frac{2.303}{100} \log 10 = 0.02303 \text{ (時間分単位)}$$

例題2. 一次及び二次の不可逆反応に就て物質の濃度の単位 g/立を g/100 cc にとるとき反応速度係数の値に如何なる影響を及ぼすか.

一次反応式は  $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$  で式中に濃度  $a$  及び  $a-x$  の比  $a/(a-x)$  のみが入つてゐる, 故に濃度を示す単位を變じてても比は變らないから一次反応の時には  $k_1$  には影響はない.

二次反応に就ては  $k_2 = \frac{1}{t} \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$  又は  $k_2 = \frac{1}{t} \frac{1}{a} \frac{x}{a-x}$  濃度単位の變更は  $b(a-x)/a(b-x)$  又は  $x/a-x$  の比には影響しないが,  $1/(a-b)$  及び  $1/a$  の項に影響する. g/立単位を g/100 cc とすると  $(a-b)$  及び  $a$  は夫々  $1/10$  になる故に  $1/a-b$  及び  $1/a$  は 10 倍となり従て  $k_2$  の値は g/立単位の時の 10 倍となる.

## 第二十七章

### 炭素, 珪素, 硼素及びその化合物

#### I. 總 説

炭素及び珪素は第四族に屬し硼素は第三族に屬してゐるので原子價の點では後者は前二者と異なるが, 一般化學的性質に於て硼素は同族のアルミニウムよりも寧ろ炭素, 珪素に類似する. これ等の元素は總て弱酸を生ずる性がある. これはこれ等の元素が第一第二族の強アルカリ性金屬と第五族以上の強酸性非金屬元素との中間の位置を占めることから當然である.

第 41 表

| 元 素            | 原子番號 | 原子量    | 原子價    | 融 點   | 比 重   | 色    |
|----------------|------|--------|--------|-------|-------|------|
| 炭 素 C<br>(金剛石) | 6    | 12.000 | +2, +4 | 3850° | 3~3.5 | 無色透明 |
| 珪 素 Si         | 14   | 28.06  | +4     | 1400  | 2.35  | 黒 色  |
| 硼 素 B          | 5    | 10.82  | +3     | 2500  | 1.73  | 褐黒色  |

#### II. 炭素 (Carbon, Kohlenstoff(m)) C

原子番號 = 6, 原子量 = 12.000, 原子價 = +2, +4.

1. 同素體 炭素の同素體は普通金剛石, 石墨及び無定形炭素の三種と考へられてゐるが, X線分析<sup>1)</sup>による研究の結果無

<sup>1)</sup> 物理書を参照せよ.

定形炭素は石墨と同一物で唯石墨の微細な結晶より成ることが明かにせられた。故に金剛石と石墨とが確かな同素體である。實際無定形炭素中の種々のものの中には石墨に極めて近い性質のものも存する。従て無定形炭素の性質は決して一定でない。

第 42 表 金剛石と石墨との比較

| 性 質         | 金 剛 石       | 石 墨            |
|-------------|-------------|----------------|
| 外 觀         | 無色透明, 八面體結晶 | 灰色不透明, 六面體板狀結晶 |
| 硬 度         | 最 大         | 軟 かい           |
| 電 氣, 熱      | 不 導 體       | 良 導 體          |
| 安 定 度(常溫常壓) | 不 安 定       | 安 定            |
| 比 重         | 大           | 小              |
| 化學試薬に對し     | 最 安 定       | 抵 抗 力 大        |

金剛石, 石墨ともに天産するが人工的に作り得る。金剛石は非常な高壓の下では石墨よりも安定である。Moissanの實驗によると炭素を高溫で鐵に溶解しその熔融物を急冷する。然るときは外部が固まり體積を膨脹してこの際内部に高壓を呈し炭素は金剛石として析出する。然しその量は微量に過ぎない。

石墨はコークスに砂( $\text{SiO}_2$ )を混じ電氣爐で強熱して製せられる, この際珪素の炭化物が出来これが分解して炭素は石墨となる。

**應用** 金剛石は屈折率が大いから裝飾用として又硬度が大いから品質の悪いものは穿岩機, ガラス切り等に用ゐられる。石墨は電氣の導性

があり又藥品に對して安定なるために電解用電極(食鹽溶液の電解等)として用ゐられる又減摩劑, 坩堝, 銹止め, 鉛筆の芯(粘土を混じて)として用ゐる。

**2. 無定形炭素** 無定形炭素としては骨炭, 獸炭, 無煙炭, 木炭, 煤等種々あるが, 何れも無機物質を不純分として含んでゐる。純粹な砂糖を空氣を斷つて焼いて作つた糖炭は最も純粹の無定形炭素である。

**無定形炭素の應用** 石炭, 無煙炭, コークス, 木炭等は燃料として又冶金上還元劑として用ゐられ, 煤は墨, 印刷インキ等に用ゐられる。木炭, 骨炭, 獸炭の如きは多孔質で吸着性(282頁)大なるため溶液中の色素の脱色, 氣體の吸着等に用ゐられる。吸着力の特に大なる炭を**活性炭**(Active carbon, aktive Kohle(*f*))と稱し, これは木炭を適當な熱處理又は藥品處理によつてその吸着力を増大したものである。活性炭は溶液中の色素又は氣體の吸着力が極めて大であるから脱色劑, 防毒マスク等に使用される。

**3. 高溫和於て炭素より生ずる化合物** 炭素は高溫和化學的活性が大である, 従て種々の物質と化合する。

(1) **二硫化炭素** (Carbon bisulphide, Schwefelkohlenstoff(*m*))  $\text{CS}_2$ .

硫黄と炭素(コークス)とを電氣爐で熱すると二硫化炭素が溜出する。これは無色の液體(沸點 $46^\circ$ )で水に溶解しない。引火し易く惡臭があり有毒である。硫黄, 白燐の良い溶媒である。人造絹絲の製造に多量に用ゐられ又殺蟲劑として効がある。

(2) **四氯化炭素** (Carbon tetrachloride, Tetrachlorkohlenstoff(*m*))

$\text{CCl}_4$ .

二硫化炭素に鹽素を作用させると鹽化硫黄とともに生ずる.

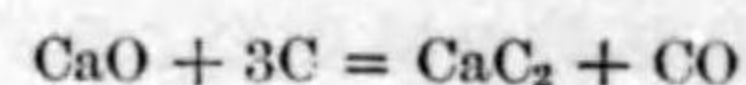
$CS_2 + 3Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2$  四鹽化炭素は無色の液體(沸點  $77^\circ$ )  
で水と混らない. 溶媒として用ゐられ, 又不燃性で揮發し易い  
故消火劑として用ゐる.

(3) 炭化珪素 (Carborundum, Karborund(n)) SiC. 砂とコーク  
スを電氣爐で熱すると生ずる黒色の結晶である.

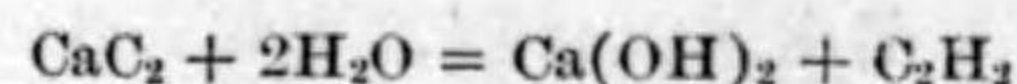


炭化珪素は金剛石に次で硬いから研磨劑として用ゐられる.

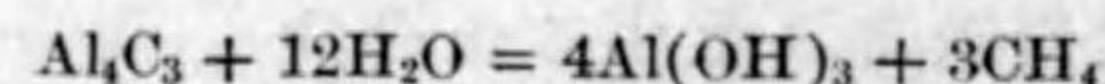
(4) 炭化石灰 (Calcium carbide, Calciumkarbid(n)) 生石灰をコ  
ークスとともに電氣爐で熱して製する.



市販品は灰色の固體で, これは水によりアセチレンガスを發生  
する.



CaOの代りにアルミナ  $Al_2O_3$  を用ゐると炭化アルミニウム  $Al_4C_3$   
を生ずる, これは水によりメタンガスを生ずる.



その他高温で炭化物を生ずる金屬は鐵 ( $Fe_3C$ ) マンガン ( $Mn_3C$ )  
等でありこれ等の炭化物は水と反應しない.

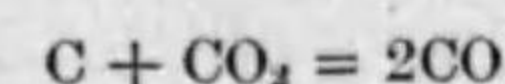
### III. 一酸化炭素 (Carbon monoxide,

#### Kohlenmonoxyd(n)) CO

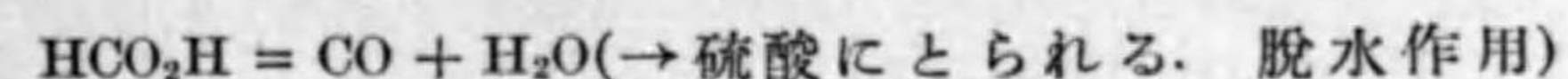
4. 製法 炭素及び炭素化合物の不完全燃焼の際に常に生  
ずる氣體で無色無臭有毒である.

工業的には灼熱した炭素の上に炭酸ガスを作用させて作ら

れる.



實驗室では蟻酸と濃硫酸とを熱して作る. 一酸化炭素は蟻  
酸の無水物に相當する.

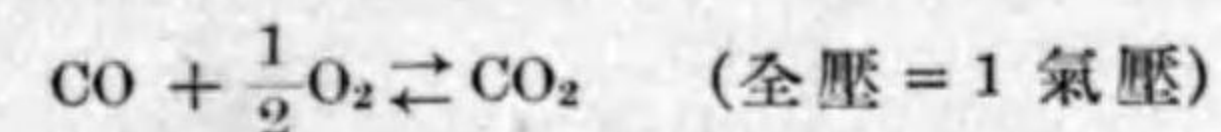


又修酸と濃硫酸とを熱しても生ずる.



此時混じた  $CO_2$  は苛性アルカリ溶液で吸収して除く. COはこ  
れと反應しない.

5. 化學的性質 (1) 酸素との化合 一酸化炭素は非常な  
高温に至る迄酸素と化合して二酸化炭素に變ぜんとする傾向  
が大である. 即ち二酸化炭素の解離は極僅かに過ぎない.



|                 |      |      |      |      |
|-----------------|------|------|------|------|
| 温度 (C)          | 1122 | 1550 | 2000 | 2600 |
| $CO_2$ の解離度 (%) | 0.01 | 0.4  | 2    | 50   |

低温に於ては  $CO + 1/2O_2$  の化合の速度は極めて小い. 然しCO  
と酸素とのある割合の混合物は點火すると爆發する.

この酸素と化合し易い性質に基き CO は高温で種々の金屬  
酸化物を還元して金屬を生ずる. 唯亞鉛以上の陽性金屬(電化  
列294頁参照)ではCOにより還元されない.

(2) カルボニル化合物の生成<sup>1)</sup> 一酸化炭素は數種の金屬  
と化合して金屬カルボニル化合物を生ずる. 殊にニッケル鐵  
等はその性が著しい. ニッケル・カルボニル  $Ni(CO)_4$  の生成は

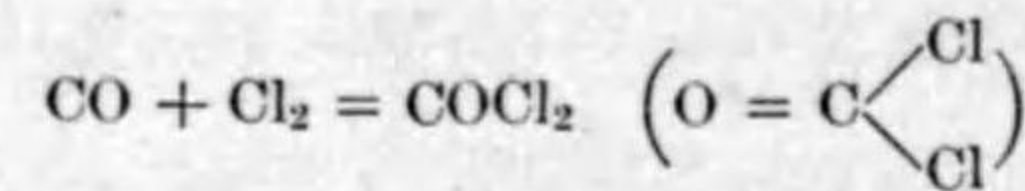
<sup>1)</sup> カルボニル化合物 (Carbonyl compound, Carbonylverbindung(f)).

ニッケル冶金上に應用される(424頁).

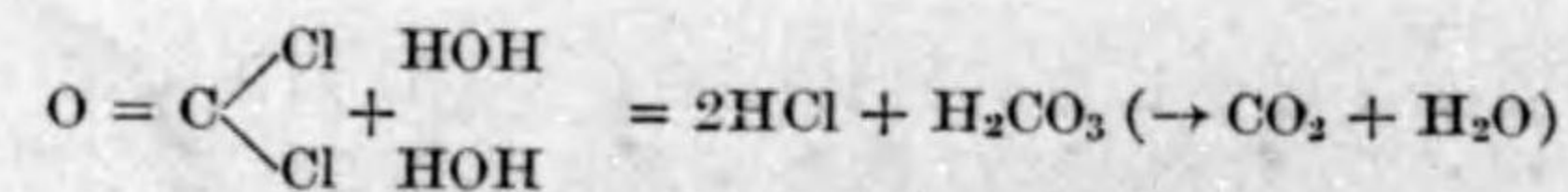
一酸化炭素は金属鐵と化合するのみでなく血液中の色素ヘモグロビン(Haemoglobin)中の鐵とも化合してカルボキシヘモグロビン(Carboxyhaemoglobin)を生じヘモグロビンの酸素吸力を失はせるので極めて有毒である.

一酸化炭素は鹽化第一銅のアムモニア溶液に吸収されて  $\text{CuClCO}_2\text{H}_2\text{O}$  なる化合物を生ずる. このことは混合ガス中のCOの定量に利用される.

一酸化炭素は日光又は活性炭(觸媒)の存在で鹽素と化合してホスゲン(Phosgene, Phosgen(n)) (光氣)  $\text{COCl}_2$  なる有毒氣體を生ずる.



これは毒ガスとして用ゐられる. この氣體は式より明かな如く炭酸  $\text{O} = \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$  の鹽化物であるから水で加水分解すると次の反應を起す.



(3)  $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$  の平衡 この平衡は次表の示す如く高温となる程右へ移動する.

|                     |     |     |     |     |     |      |      |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| 温度 (C)              | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 | 1200 |
| CO <sub>2</sub> の % | 95  | 77  | 42  | 7   | 2.2 | 0.6  | 0.06 |

故に低温に於てはCOは完全に  $\text{C} + \text{CO}_2$  に分解すべきであるが、速度の小さいために分解は實現されない. 450° で鐵又はニッケ

ルを觸媒としてCOの分解が行はれる.

上表から明かな如く炭素の燃焼に際し温度の比較的高くない (600° 以下) 場合には例へ炭素が過剰に存在しても主生成物はCO<sub>2</sub>であり、又非常に高温に於てはCOである.

(4)  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  (水蒸氣)  $\rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$  の平衡(水ガス平衡) 一酸化炭素と水蒸氣とは高温に於て反應して上の平衡が成立し二酸化炭素及び水素を生ずる. 温度の上る程平衡は右へ移る.

6. 氣體燃料 (1) 發生爐ガス(Producer gas, Generatorgas(n)) これは可燃成分としてCOを有し外に多量のN<sub>2</sub>を含むもので、灼熱せるコークスに空氣を吹き送つて得られるものである. ( $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$ ). (2) 水性ガス(Water gas, Wassergas(n)) 灼熱せるコークスに水蒸氣を作用させて作られる ( $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$ ). CO + H<sub>2</sub> の混合ガスを水性ガスと稱する. (3) 石炭ガス(Coal gas, Steinkohlengas(n)) 石炭の乾溜により生ずるガスで主要成分は水素及びメタン(CH<sub>4</sub>)でその他にCO, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>も含まれる.

#### IV. 二酸化炭素(無水炭酸) (Carbon dioxide,

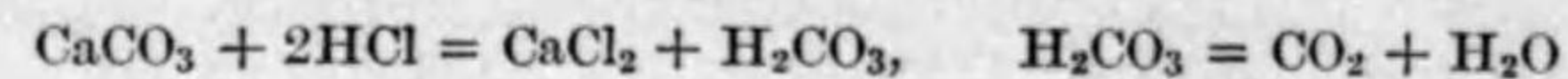
Kohlendioxyd(n)) CO<sub>2</sub>

炭酸 (Carbonic acid, Kohlensäure(f)) H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

7. 産出及び製法 二酸化炭素は空氣中に常に約0.03%(體積)存在し、火山の噴氣中にあり又天然ガスとしても湧出し鑛泉中に溶存する. 炭酸鹽として多量に産出するがそれ等の中で熱に安定で不溶性の炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等が最

も多いのは當然である。

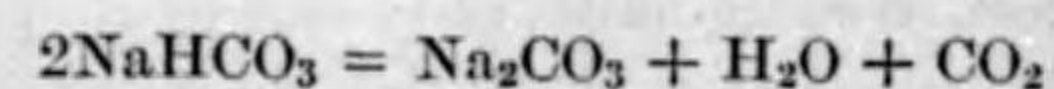
(1) 実験室的製法 炭酸が極めて弱酸であり且容易に  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  に分解し易い性質に基き、大理石に鹽酸を作用させて  $\text{CO}_2$  を得る。普通 Kipp の装置を用ゐる。



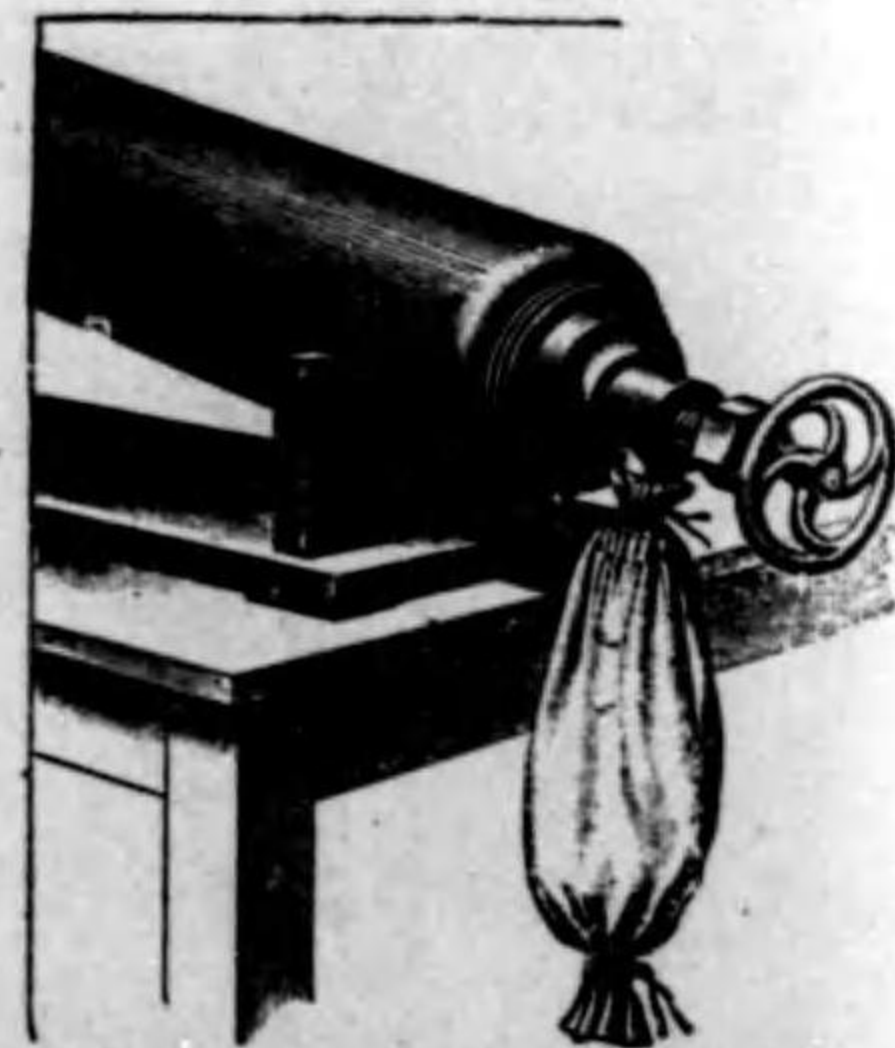
(2) 固体炭酸鹽の熱分解 固体炭酸鹽で熱に對して安定なものは強鹽基の炭酸鹽である即ち  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  等。アルカリ金屬の炭酸鹽は熱により分解することは極めて困難であるが、アルカリ土金屬(310頁)のものは強熱すると解離して  $\text{CO}_2$  を發生する。 $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  の分解は生石灰  $\text{CaO}$ , マグネシア  $\text{MgO}$  の製造及び  $\text{CO}_2$  を得る目的に工業上用ゐられる(分解の相律的説明350頁)。



酸性炭酸鹽 ( $\text{MHCO}_3$ ) はアルカリ金屬のもののみが固体として存し、これは熱により容易に  $\text{CO}_2$  を出して正鹽となる。この方法は實驗室にて  $\text{CO}_2$  を得るに用ゐることもある。



(3) 石炭, コークス, 木材等の燃焼による  $\text{CO}_2$  の發生は工業的の一方であるが窒素を多量に含んでゐる。

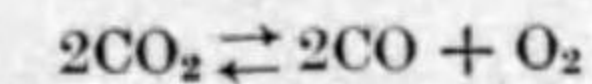


第 53 圖  
液体炭酸より固体炭酸を得る法(實驗室にて)

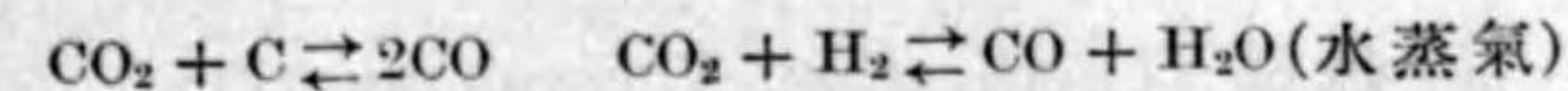
炭酸ガスの乾燥には鹽化カルシウム, 濃硫酸, 五酸化磷等何れも用ゐ得る。

8. 二酸化炭素の性質 無色の重い氣體で割合に液化し易く無色の液体を生ずる, これは鐵製ポンプに入れて販賣される。バルブを開いて液を噴出させると氣化熱のために一部分は凝固して雪狀の固体となる(第53圖)。これを固めたものが dry ice で冷凍用として用ゐる。

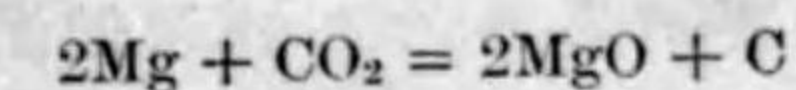
炭酸ガスは熱に對して極めて安定で容易に解離しない, 然し非常な高温では次の解離が起る(259頁参照)。



非常な高温に於る  $\text{CO}_2$  の酸化作用はこの解離の可能なことによる例へば

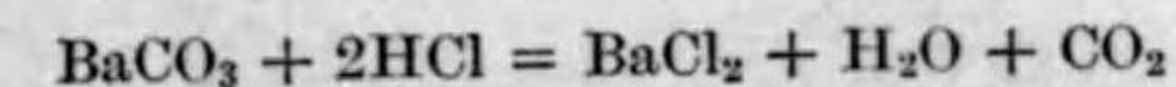
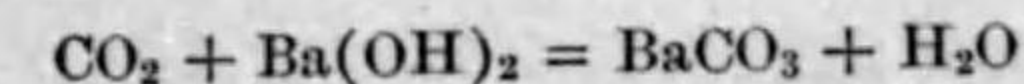


點火した金屬マグネシウムは  $\text{CO}_2$  氣中で燃焼する。この場合その高熱のために  $\text{CO}_2$  の解離を起し酸素により  $\text{MgO}$  を生じ、この化合熱のために  $\text{CO}$  も分解して  $\text{C}$  となる。

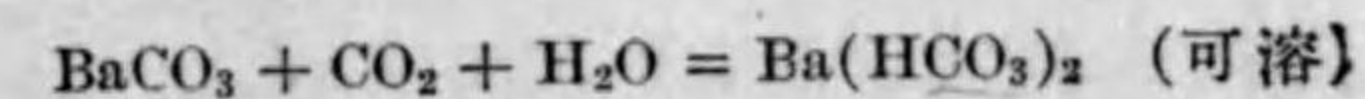


これは金屬マグネシウムの還元力の大なることに基く。

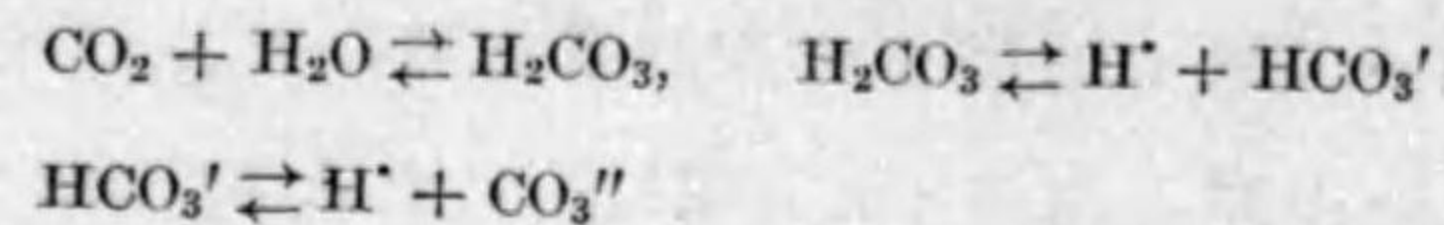
$\text{CO}_2$  の檢出  $\text{CO}_2$  は重土水 ( $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液) 又は石灰水 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液) を白濁させる。この白濁は酸に溶解する。



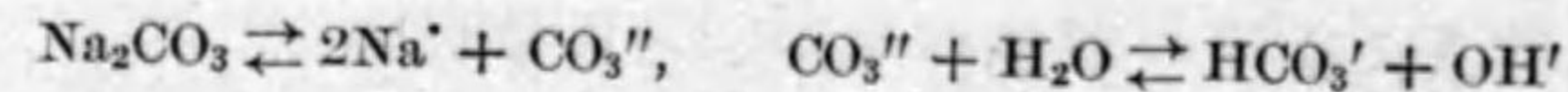
又長く  $\text{CO}_2$  を通しても白濁は溶解する。



9. 炭酸 二酸化炭素は常温常圧で可なり水に溶解する。溶解度と圧との間には Henry の法則(358頁)が成立する。溶液中には炭酸が存在する。炭酸は弱二鹽基酸で次の電離を行ふ(電離恒数表附録450頁)。



第二段の電離は殊に微小である。従て可溶性のアルカリ金属正鹽( $\text{M}_2\text{CO}_3$ )は加水分解によりアルカリ性反應を呈する。



酸性炭酸鹽は略中性である。

## V. 燃焼 (Combustion, Verbrennung(*f*))

### 焰 (Flame, Flamme(*f*))

10. 發火點 物質が燃焼を起すには各物質に就て特有なある温度以上に熱する必要がある。この最低温度を發火點と稱する。燃え易い物質とは發火點の低い物質である。空氣中に於る二三物質の發火點は次の如くである。

黄燐 60°, 硫黄 250°, 炭 350—550° (種類による)

燃焼が繼續されるには燃焼物質を常に發火點以上に維持することを要する。可燃物質の一端に燃焼が起ると燃焼熱のために更に隣接部が熱せられてその温度は發火點以上に上り、燃焼を繼續し漸次全部分に及ぶのである。

實驗 プンゼン燈からガスを噴出させ銅網を燈口の少し上に保つと、網上のみで點火燃焼を起し焰は網下に達しない。これは網により熱は奪はれてガスの温度が發火點に達しないからである(第54圖)。

Davy の工夫せる鑛山用安全燈(第55圖)はこの理を應用したものである。



第54圖  
燃焼と發火點との關係

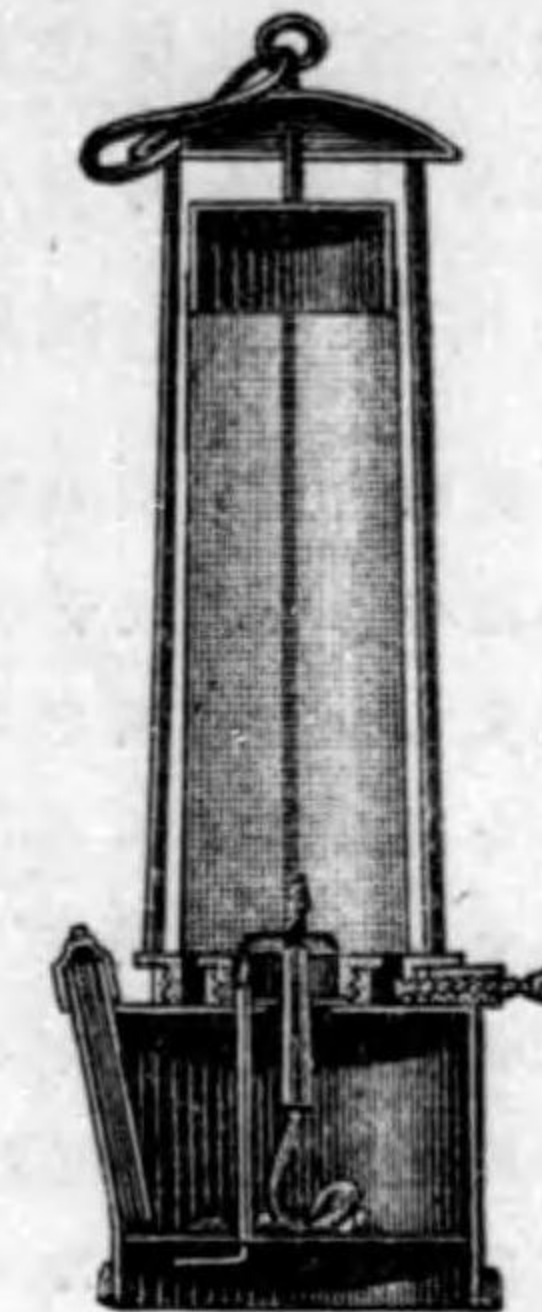
11. 焰 焰は氣體の燃焼する場合に生

ずる。アルコール、エーテル等の燃焼の際に焰を生ずるは、熱によりこれ等の物質の蒸氣を生じこれが燃焼するからである。

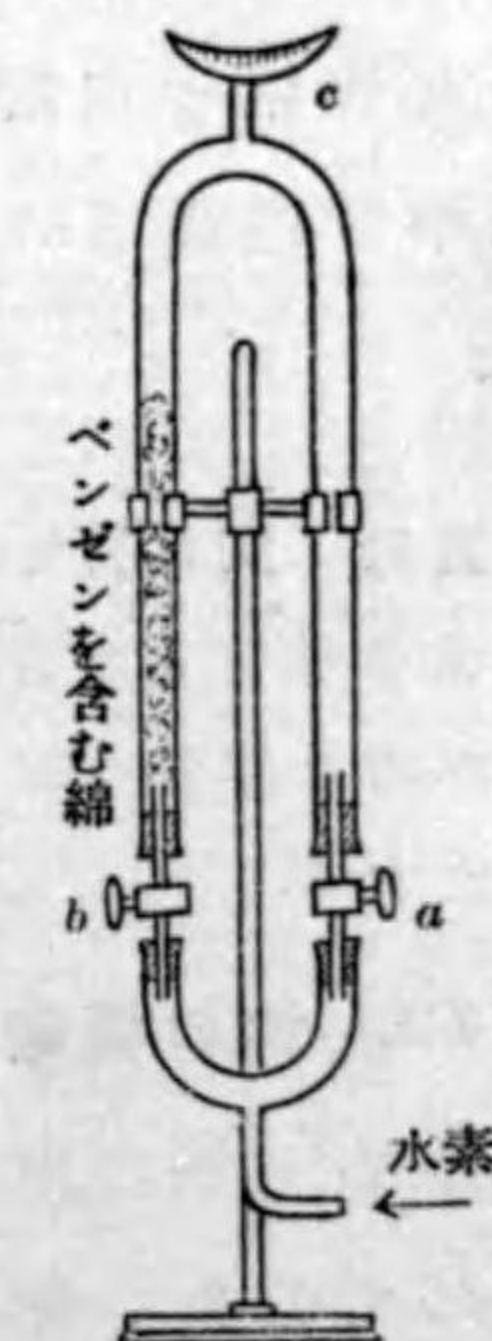
蠟燭の焰もステアリン酸、パラフィン等が熱で分解し可燃性炭化水素氣を生じこれの燃焼に基く。可燃ガスを生じない固体の燃焼には焰は伴はない。鐵が燃えて酸化鐵となり、炭が燃える場合の如きである。

焰の光輝はその中に存する不燃固体の灼熱による。固体を生じない水素の焰の如きは殆ど無色である。

實驗 第56圖に於てbの活栓を閉ぢaを開いて水素をcで點火すると光輝の無い焰を生ずるが、bも開くとベンゼンの蒸氣の燃焼により不燃炭素粒のために大に光輝を發する。



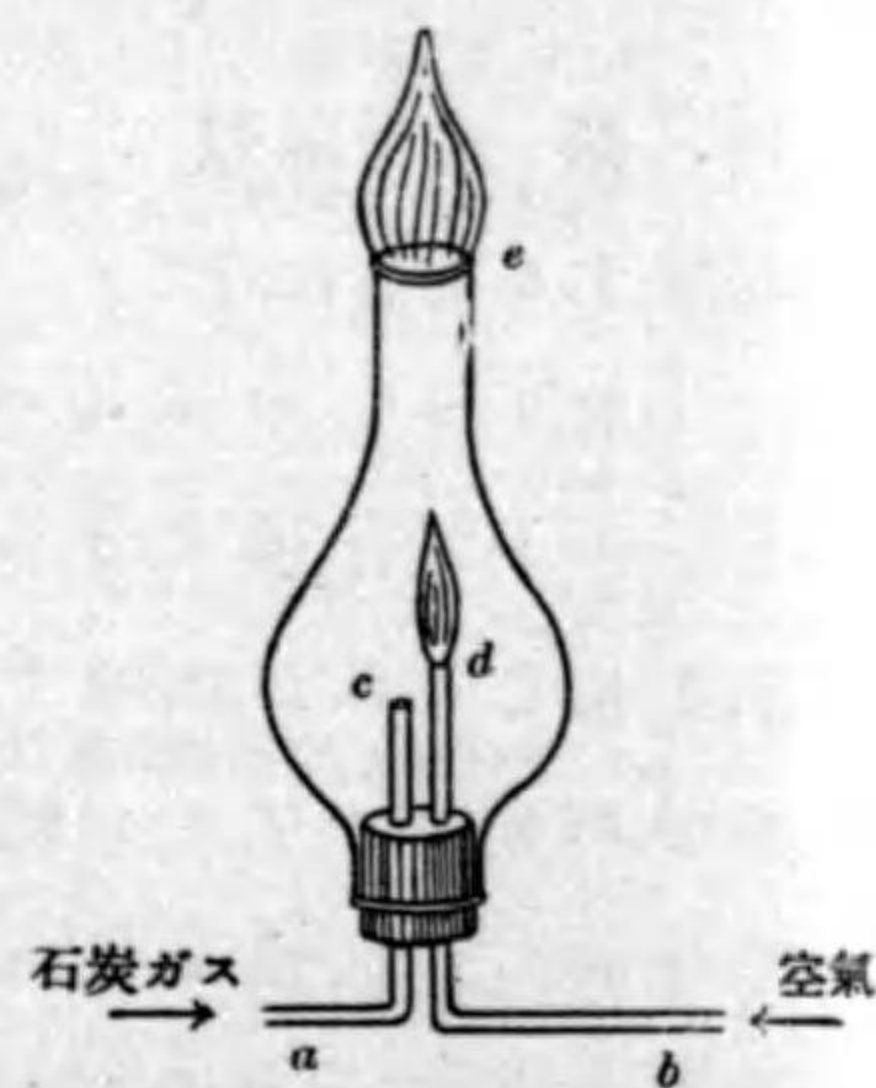
第55圖  
Davyの安全燈



第56圖

12. 可燃物質と支燃物質 燃焼が酸素中で起る場合に普通燃焼する物質を可燃物質とし酸素を支燃物質と考へる。然しこの區別は便宜上のものである。石炭ガスを空氣中で燃焼せしめ得ると同様に酸素を石炭ガス中で燃焼させることも出来る,所謂逆焰の現象がこれを示す。

實驗 第57圖の如くランプのホヤの下部にコルク栓をなし,大小二個の硝子管を挿入する。先づホヤを除きaから石炭ガスを通してこれに點火しcに小焰を生ぜしめる。次にホヤを置きbから空氣を送ると燃焼は繼續する。今石炭ガスの供給を次第に大にすると遂に焰はdに移る,即ち空氣が石炭ガス中で燃焼する。ホヤから出る石炭ガスはその口eで點火して更に焰を生ぜしめ得る。



第57圖  
逆燃焼装置

又鹽素を水素中で逆に水素を鹽素中で燃焼させることも可能である。

實驗 廣口壺を逆にしこれに水素を満たし下方の口で點火燃焼させ,鹽素の導管を水素焰を通して壺中に入れると鹽素は壺中で燃焼する。又水素を導管の端で點火してこれを鹽素壺中に入れると同様に燃焼を繼續する。

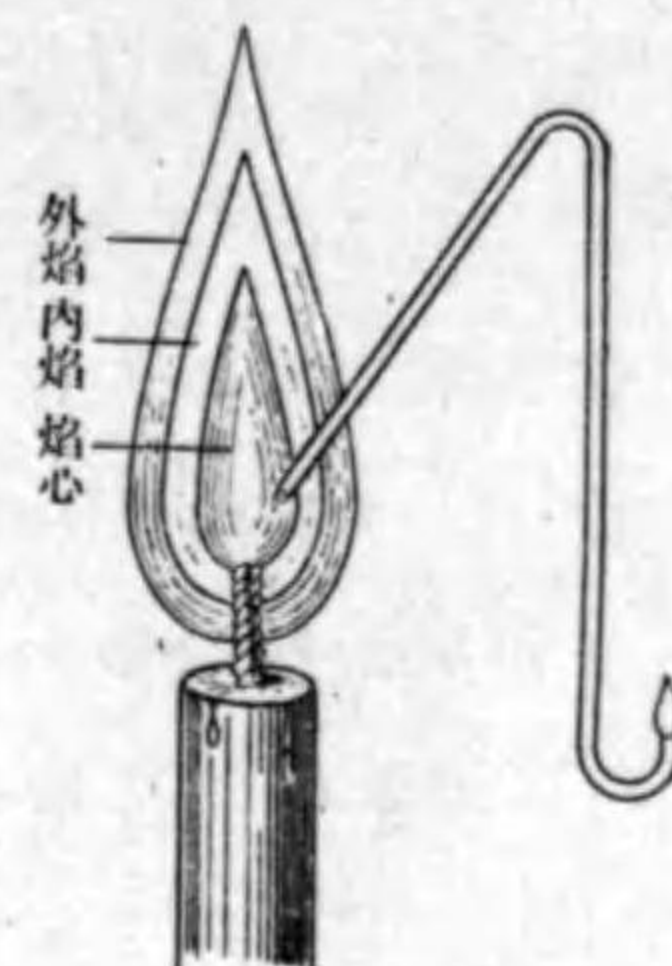
13. 焰の構造 焰は大體三部分から成る。

焰心 焰の中心部で主として可燃ガスのみあり燃焼は殆ど起つてゐない部分,温度は勿論發火點以下である。

内焰 焰心の直外側部で空氣の流入不十分のため燃焼の不

完全な部分で可燃ガスが存する。蠟燭の場合には炭素を遊離し光輝を發する部分である。従て内焰は還元作用を行ふ。

外焰 最外側部で空氣の供給十分のため燃焼は完全で,光はないが温度は最も高い。この部分は酸化作用をなす。



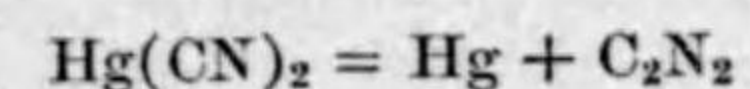
第58圖  
火焰の構造

實驗 焰心の温度の低いことは空氣を適當に調節したブensen燈焰の焰心にマッチの先を入れても燃えないことで分る。又第58圖の如く蠟燭の焰心部の可燃ガスを硝子管でとり出して燃焼させることが出来る。

## VI. シアン及びシアン化合物

14. シアンガス (Cyanogen, Dicyan(n))  $C_2N_2$  ( $N \equiv C - C \equiv N$ )

シアンガスは無色特有の臭氣ある有毒の氣體で,シアン化第二水銀を熱すると生ずる。



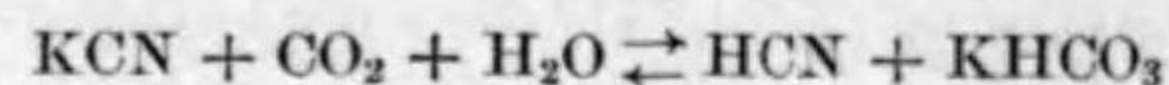
シアンガスは燃焼すると  $CO_2$  及び  $N_2$  を生ずる。

15. シアン化水素 (Hydrogen cyanide, Cyanwasserstoff(m)) HCN

( $H - C \equiv N$ ) これは無色特異臭の液體 (沸點  $26^\circ$ ) で極めて有毒である。水に溶解し水溶液は極微弱酸性を呈する。これをシ



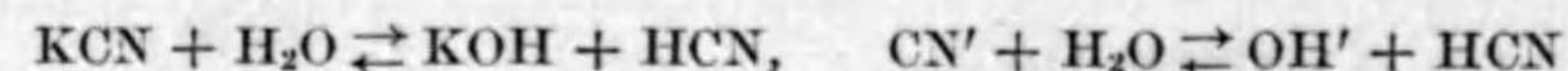
アン化水素酸又は青酸 (Hydrocyanic acid, Blausäure(*f*)) と稱する。かく酸性の弱いためにその鹽シアン化カリ (KCN) の如きは空氣中の CO<sub>2</sub> 及び濕氣等により分解されてシアン化水素の臭氣を發する。



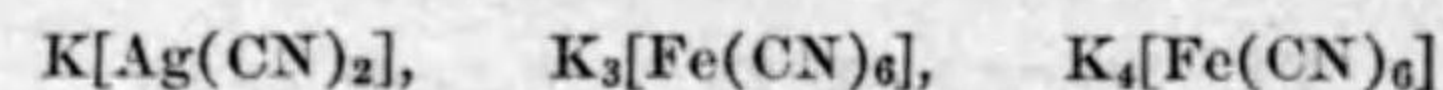
シアン化水素を得るにはシアン化カリを硫酸で分解すると發生する。



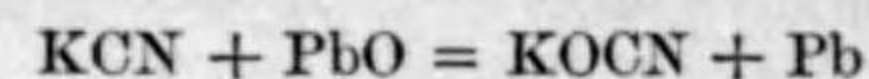
シアン化水素酸の鹽をシアン化物 (Cyanide, Cyanid(*n*)) といふ。その水溶液は強く加水分解して強アルカリ性である (147 頁参照)。



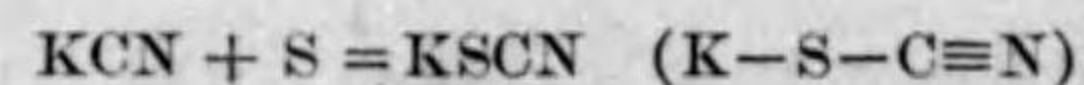
不溶性シアン化物はシアン化アルカリと錯鹽 (428 頁) を生じて水に溶解する。その最もよく知られてゐるものは銀及び鐵の錯鹽である (343, 420, 421 頁参照)。



シアン化アルカリを酸化鉛と熱するとシアン酸アルカリ (Cyanate, Cyanat(*n*)) (K-O-C≡N) を生成する。

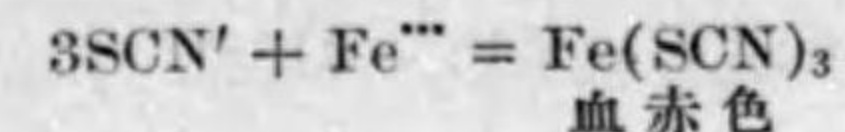


又シアン化アルカリを硫黄と熔融するとチオシアン酸アルカリ (Thiocyanate, Thiocyanat(*n*)) を生ずる。これはロダン化アルカリ (Rhodanid(*n*)) とも稱する。



KSCN の水溶液は SCN' を生じこれは Fe<sup>+++</sup> により血赤色を呈す

る。この反應は微量の Fe<sup>+++</sup> 又は SCN' の檢出に用ゐられる。

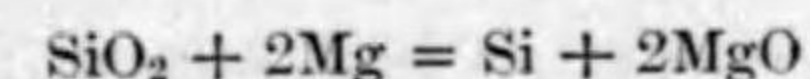


## VII. 珪素及びその化合物

### 16. 珪素 (Silicon, Silicium(*n*)) Si.

原子番號 = 14, 原子量 = 28.06, 原子價 = +4.

珪素は酸素に次で最も多量に産する元素で、二酸化珪素 (SiO<sub>2</sub>) 及び珪酸鹽として存在する。この事實は珪素が炭素と同様に酸素との親和力の極めて大なることを示すものである。故に酸化物を還元してこれを得るには強力な還元劑を必要とする。即ちマグネシウム又はアルミニウム (テルミット法 323 頁) の粉末と二酸化珪素とを熱して還元する。



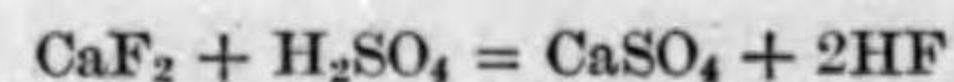
珪素の結晶は外觀金屬の如く灰色光澤がある。弗化水素酸に侵される、又強アルカリ溶液には水素を發して溶解することアルミニウムに同じ (24 頁)。



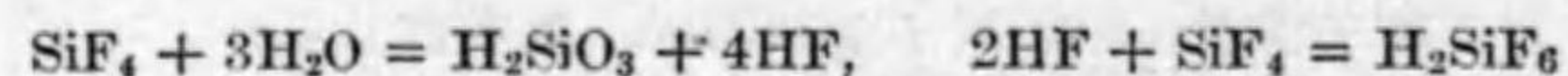
珪素は珪素鐵として耐酸鐵を作るに用ゐられる。

### 17. 弗化珪素 (Silicon fluoride, Siliciumfluorid(*n*)) SiF<sub>4</sub>.

弗化珪素は無色の氣體で弗化水素が二酸化珪素に作用した場合に生ずる。螢石 (CaF<sub>2</sub>) と砂とを濃硫酸とともに鉛器中で熱すると生ずる。



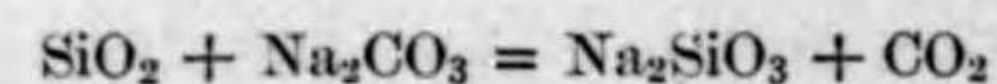
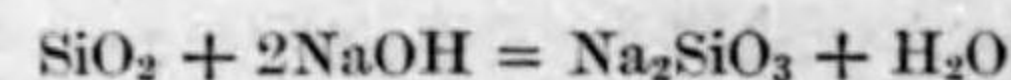
弗化珪素は水に作用すると上の第二式の反応が逆行する。然しこの場合には無水物  $\text{SiO}_2$  の代りに水化物即ち珪酸の膠状沈澱を生じ又 HF は餘分の  $\text{SiF}_4$  と化合して珪弗化水素酸 (Hydrofluosilicic acid, Kieselfluorwasserstoffsäure(*f*)) を溶液中に生ずる。



18. 二酸化珪素(シリカ, 無水珪酸) (Silicon dioxide, Silica; Sili-ciumdioxyd(*n*), Kieselerde(*f*))  $\text{SiO}_2$  及び珪酸 (Silicic acid, Kieselsäure (*f*)).

二酸化珪素は石英(良結晶のものは水晶), 瑪瑙, 砂等として天産する。融點が極めて高い。石英を熔融して冷却すると石英硝子を生ずる。これは膨脹率が小で温度の急變に破壊しないし, 又化學藥品(アルカリ以外の)にも抵抗が大であるから化學器具を作るに用ゐ, 又紫外線を通すから光學器具の製造に用ゐられる。

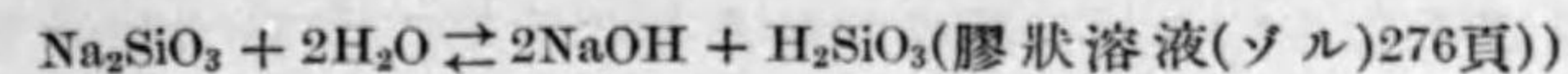
二酸化珪素は弗化水素酸及び苛性アルカリにより侵されるが他の酸には作用されない。苛性ソーダ又は炭酸ソーダと熔解すると珪酸ソーダ (Sodium silicate, Sodium silikat(*n*)) を生ずる。



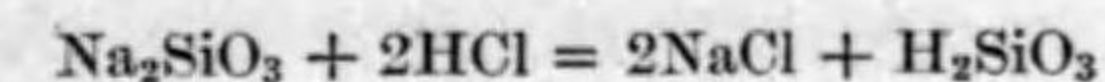
$\text{SiO}_2$  を可溶性とするにはこの熔融法を用ゐるが常である。

珪酸ソーダの濃厚粘稠の水溶液を普通水硝子 (Water glass, Wasserglas(*n*)) と稱する。珪酸は弱酸であるから珪酸アルカリ

の水溶液は加水分解の結果強アルカリ性反應を呈する。



珪酸アルカリの溶液に鹽酸を加へると珪酸の凝膠状沈澱(ゲル)を生ずる(次章参照)。



かかる沈澱で出來た珪酸は上記の如く  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  即ち一分子の  $\text{SiO}_2$  と一分子の  $\text{H}_2\text{O}$  とが化合せるものでなく, 水の量はその場合により不定で寧ろ  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  の如く示すべきものであるが, 最も簡單に一分子宛で結合せるものと考へて普通かくの如く示されてゐる。

珪酸中の珪素は +4 價であるから珪酸の式を  $\text{Si}(\text{OH})_4 (= \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  で示すこともある, これを正珪酸 (Orthosilicic acid) といひ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3 (= \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$  をメタ珪酸 (Metasilicic acid) といふ。

珪酸を強く熱すると水を失つて無水物  $\text{SiO}_2$  の白色粉末となる。

珪酸鹽は種々の礦物及び岩石として天産する。アルカリ珪酸鹽のみが水に可溶である。最も簡單な珪酸鹽は水硝子の如きメタ珪酸鹽 ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) であるが, その他に石綿  $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{SiO}_3)_4$ , 滑石  $\text{Mg}_3\text{H}_2(\text{SiO}_3)_4$  の如きメタ珪酸鹽もあり, 又橄欖石  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , 雲母  $\text{KH}_2\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3$  の如き正珪酸鹽もある。

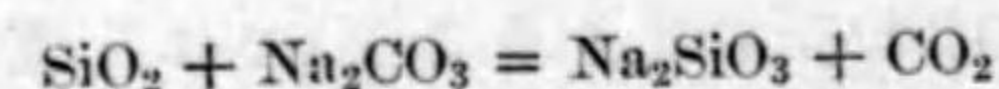
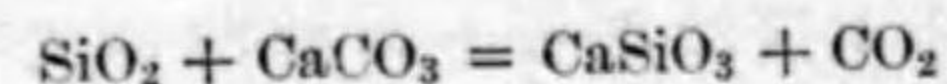
珪酸の檢出  $\text{SiO}_2$  又は珪酸及びその鹽の檢出には前記  $\text{SiF}_4$  の生成反應を應用する。即ち試料を螢石と濃硫酸とともに白金坩堝中で熱し, 生じた  $\text{SiF}_4$  に水で濡らした硝子棒を觸れさせると珪酸の膠状沈澱を生じて白濁する。

## 19. 珪酸鹽を成分とする製品及びその應用.

**水硝子** ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). これは木材布等に塗布して防火性を與へ、又洗濯石鹼にも混じ或は消火劑の製造にも用ゐる.

**硝子** 溶融した珪酸鹽及びシリカを冷却すると一定の凝固點を示さず飴狀となり遂に透明な固體となる、これが硝子である。即ち硝子は珪酸鹽とシリカとの固溶體で均一な組成を有する。その珪酸鹽の種類によつて種々の性質の硝子を生ずる。

**ソーダ硝子** 砂と石灰石 ( $\text{CaCO}_3$ ) と炭酸ソーダとを熔融して作る。



$\text{CaSiO}_3$  と  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  とが餘分の  $\text{SiO}_2$  と固溶體をなしたものであつて、この硝子の組成は略  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $6\text{SiO}_2 (= \text{Na}_2\text{SiO}_3, \text{CaSiO}_3, 4\text{SiO}_2)$  で示される。軟かい硝子で普通に廣く窓硝子、壺等の製造に用ゐられる。

**カリ硝子**  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の代りに  $\text{K}_2\text{CO}_3$  を用ゐて作る、その成分は  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{CaSiO}_3$  及び  $\text{SiO}_2$  より成る。これはソーダ硝子よりも硬くアルカリに侵され難く又高熱に耐へるから燃焼管、硬質ピッカー、試験管を作るに用ゐる。

**鉛硝子**(フリント硝子) (Flint glass, Flintglas(n))  $\text{CaCO}_3$  の代りに  $\text{PbO}$  を用ゐて作る。  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{PbSiO}_3$  及び  $\text{SiO}_2$  より成る硝子である。これは軟いが光線の屈折率が大で光學器具及び裝飾品の製造に用ゐる。

**硝子の着色** 硝子に着色するにはその製造の際に種々の金

屬酸化物、炭酸鹽等を加へ各金屬に特有の色のある珪酸鹽を生ぜしめる。數種の例を示すと

Co (青), Ni (暗紫色), Fe (黄緑), Cr (緑), Mn (紫) Se (赤),

Cu (赤), Au (赤),  $\text{SnO}_2$  又は磷酸カルシウム(乳白色).

**硝子の失透** 硝子は無定形の固溶體で過冷された液體と見得る。故にこれは不安定で安定な結晶に變ぜんとする傾向がある。常溫に於ては勿論安定化の速度は極めて小であるが、長年月を経ると結晶の核を生じて次第に結晶性となり不透明となることもある。又適當な高溫に保つと結晶の生成速度が大となり同じく不透明となり硝子細工が不可能となる。この現象を硝子の失透 (Devitrification, Entglasung(f)) と稱する。

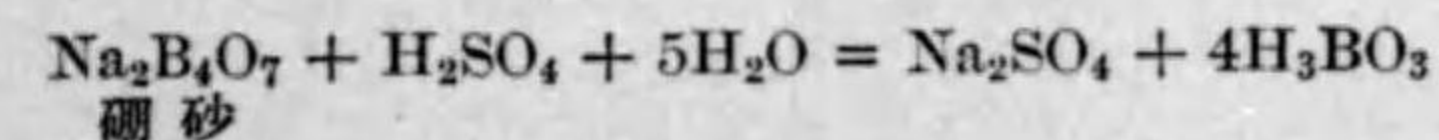
## VIII. 硼素及びその化合物

## 20. 硼素 (Boron, Bor(n)) B.

原子番號 = 5, 原子量 = 10.82, 原子價 = +3.

硼素は珪素と同様にして得られる。天然には硼酸及び硼砂として産する。

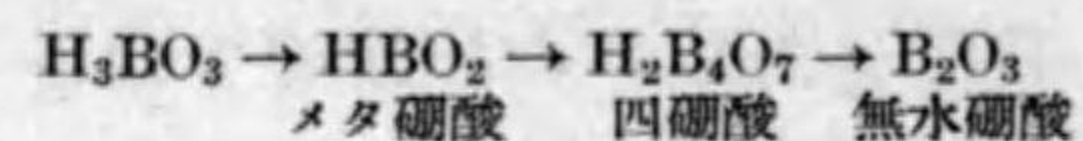
**21. 硼酸** (Boric acid, Borsäure(f))  $\text{H}_3\text{BO}_3$  硼酸は火山噴出蒸氣中に含まれることがある。この酸は極めて弱い酸である、従て硼酸鹽の溶液に強酸を加へると遊離する。これは冷水には僅かに溶解するのみで固體として析出する。



硼砂

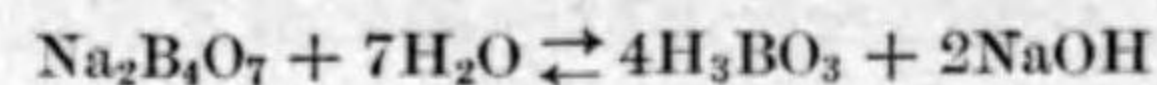
硼酸は無色鱗片状の結晶でその溶解度は温度の上昇とともに著しく増加する。

硼酸は鱗酸と類似し熱すると**メタ硼酸**, **四硼酸** (Tetraboric acid) を経て**無水硼酸**となる。

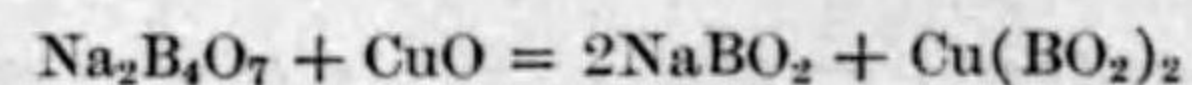


硼酸は殺菌作用があるため洗眼液, 含嗽液として用ゐる。

硼酸鹽としてはメタ硼酸鹽及び四硼酸鹽が最も得易く, その普通のもは**硼砂** (Borax, Borax(m))  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  である。硼砂は無色の結晶で, その水溶液は加水分解によりアルカリ性反應を呈する。



硼砂を熱すると先づ結晶水を失ひ, 次で熔融して透明の硝子 ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) を生ずる。これは定性分析では白金線環で行ひ生じた硝子を**硼砂球**といふ。これに金屬鹽をつけて再びブンゼン燈の酸化焰又は還元焰で熱すると, 各金屬に特有の色を有するメタ硼酸鹽を生ずるから金屬の檢出に利用される。これを**硼砂球反應**と稱する(次頁第43表参照)。



**硼酸及びその鹽の檢出**。硼酸溶液又は硼酸鹽の稀鹽酸溶液にクルクマ紙を浸して乾かすと赤褐色を呈し, これはアルカリ溶液で青黒色を呈する。又**硼酸**又はその鹽を濃硫酸及びアルコールと混じて點火すると**硼酸エステル**を生じてアルコールとともに緑色の焰を生じて燃焼する。

第 43 表 硼砂球反應

| 色      | 酸化焰                                     | 還元焰                          |
|--------|-----------------------------------------|------------------------------|
| 無色     | アルカリ及びアルカリ土金屬<br>Zn, Cd, Sn, Bi, Hg, Pb | アルカリ及びアルカリ土金屬<br>Mn, Cu (少量) |
| 灰色     |                                         | Ag, Pb, Bi, Ni, Cd, Sb       |
| 黄色乃至褐色 | Fe (少量熱時), Ag (熱時)<br>Ni (冷時) 褐色        |                              |
| 緑      | Cr (冷時), Cu (熱時)                        | Fe, Cr                       |
| 青      | Co, Cu (冷時)                             | Co                           |
| 紫赤     | Mn<br>Fe (熱時大量)                         | Cu (大量) 不透明                  |

## 第二十八章 膠質化學

1. 晶質と膠質 Graham は溶液中に於る溶質の擴散速度が溶質の種類により非常に異なることを見た。即ち普通無定形で得易い膠、澱粉、珪酸等は擴散速度が小さいが、これに反して結晶し易い食鹽、硫酸銅、砂糖等は速かに擴散する。又これ等の二種類の物質の溶液を夫々硫酸紙又は膀胱膜中に入れこれを純水中に置くと、第一種の物質は膜を通して水中に擴散し難いが、第二種の物質は次第に外部の水中に逸出する。この操作を透析 (Dialysis, Dialyse(*f*))と稱し、この方法により兩種物質を分離することが出来る(第 59 圖)。かくして第一種の物質を膠質 (Colloid, Kolloid(*n*))と名づけ、第二種の物質を晶質 (Crystalloid, Kristalloid(*n*))と稱した。然しその後の研究の結果晶質と膠質とは物質の本來の性質の差異によるものでなく物質が生成するときの狀況その方法等によつて膠質も結晶として得られ、又晶質も膠質となし得ることが明かにせられた。即ち晶質と膠質とは物質の性質ではなく液態、固態等と同様に物質の狀態の差異に過ぎないのである。



第 59 圖

2. 膠質狀態とその種類 一の相(例へば水)中に他の相(例へば固體)が微細狀態に分散して存在する系を分散系といふ。

分散されてゐる相(上の固體)を分散相 (Disperse phase, Dispersionsphase (*f*))といひ、分散相の存する媒體(上の水)を分散媒 (Dispersion medium, Dispersionsmittel(*n*))と名づける。

分散系に就ては種々の場合が生ずる。分散の度合ひが極度に大となると分散相の微粒子は分子又はイオンの大きさに達し、この場合には水に食鹽を溶解した如く眞の溶液を生じて全く均一相をなす。又微粒子の分散度が餘り大でない場合には粘土が水中に懸濁してゐる如く肉眼又は顯微鏡で明かに微粒子の存在を認め得る。膠質狀態は分散度がこれ等の中間に位するもので、分散相の微粒子の直徑は約  $0.1\mu - 1\mu\mu$  ( $1\mu = 10^{-3}\text{mm}$ )程度である。水素分子の直徑は  $0.1\mu\mu$  位であるから膠質の微粒子は多數の分子の集合體から成るものと考へられる。

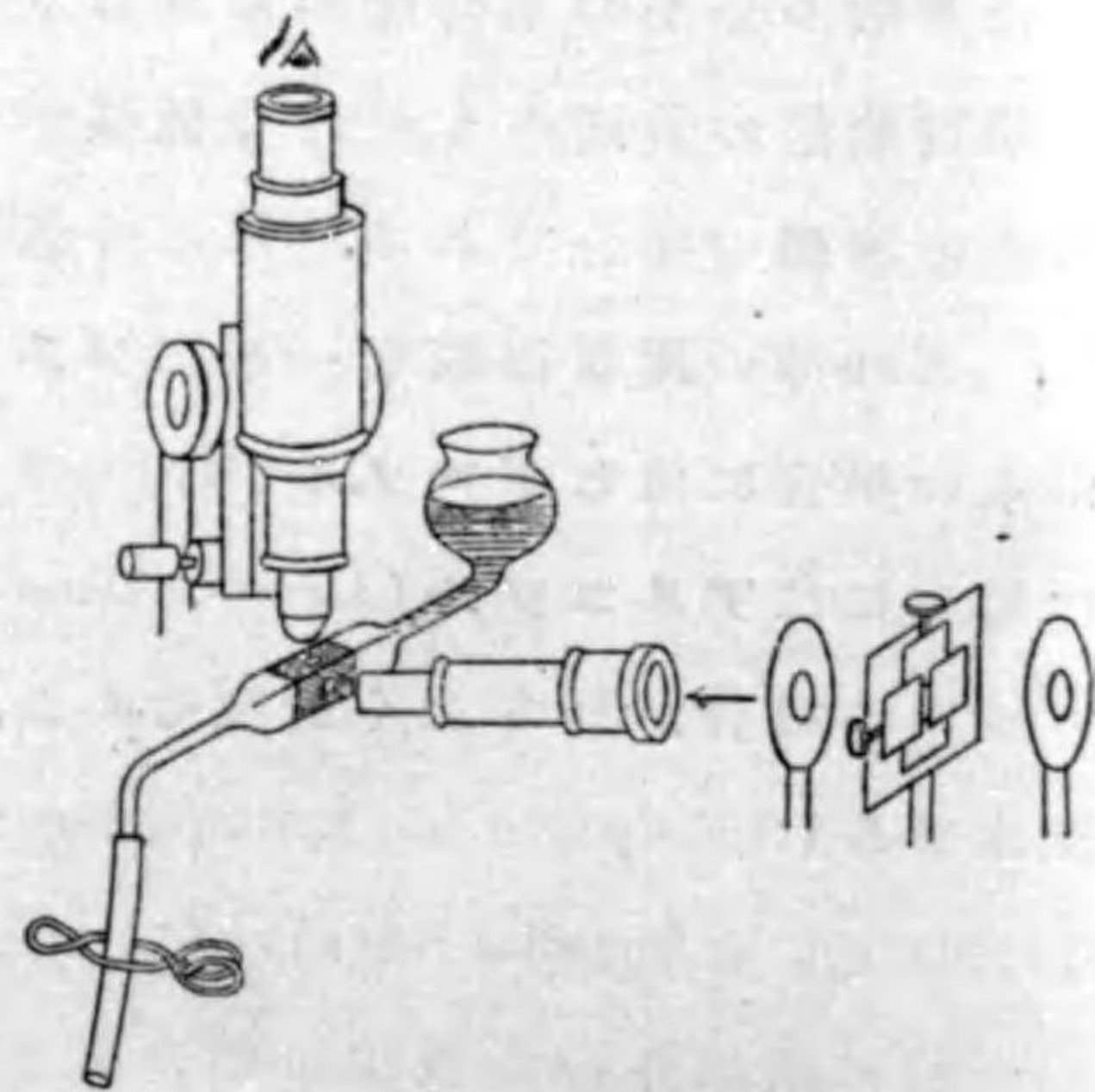
膠質狀態の普通のものゝ分散媒が液體で分散相が固體又は他種の液體の場合である。殊に分散相の固體の場合が最も多い。これ等の膠質溶液を一般にゾル (Sol, Sol(*n*))といひ、分散媒が水の場合にはヒドロゾル (Hydrosol, Hydrosol(*n*))、アルコールの場合にはアルコゾル (Alcosol, Alkosol(*n*))等と名づける。ヒドロゾルの場合が最もよく研究せられ、その性質により區別して疎水ゾル (Hydrophobe sol, hydrophobes Sol(*n*))及び親水ゾル (Hydrophile sol, hydrophiles Sol(*n*))の二つとする。

一般に水以外の分散媒の場合をも含めて分類するときは疎溶ゾル (Lyophobe sol, lyophobes Sol(*n*))、親溶ゾル (Lyophile sol, lyophiles Sol(*n*))と云ふべきであるが分散媒が水の場合が最も重要である。

## I. 疎水ゾル

疎水ゾルに属するものは金属、金属硫化物、水酸化物等の作るゾルで、これ等は電解質を加へると容易に分散媒から分離し大なる粒子となつて沈澱する、所謂凝結 (Coagulation, Koagulation (*f*)) の現象を呈し易い。この凝結したものをゲル (Gel, Gel(*n*)) と稱する。疎水ゾルに於ては一旦ゲルとなつたものは容易にゾルになり難い。かかる點から疎水ゾルを又不可逆膠質ともいふ。又疎水ゾルは固体の微粒子が分散相をなしてゐるからこれを懸濁質 (Suspensoid, Suspensoid(*n*)) ともいふことがある。疎水ゾルの主なる特性は次の如くである。

3. Tyndall 現象 分散相の粒子の大きさは前記の如くで普通の顕微鏡では粒子は認められないが、Tyndall (チンダル) 現象を應用した限外顕微鏡 (Ultramicroscope, Ultramikroskop(*n*)) で認められる (第60圖)。細隙から日光が室内に入射するとき、これと直角の方向から観察すると光線路中の塵埃の微粒子を認めること

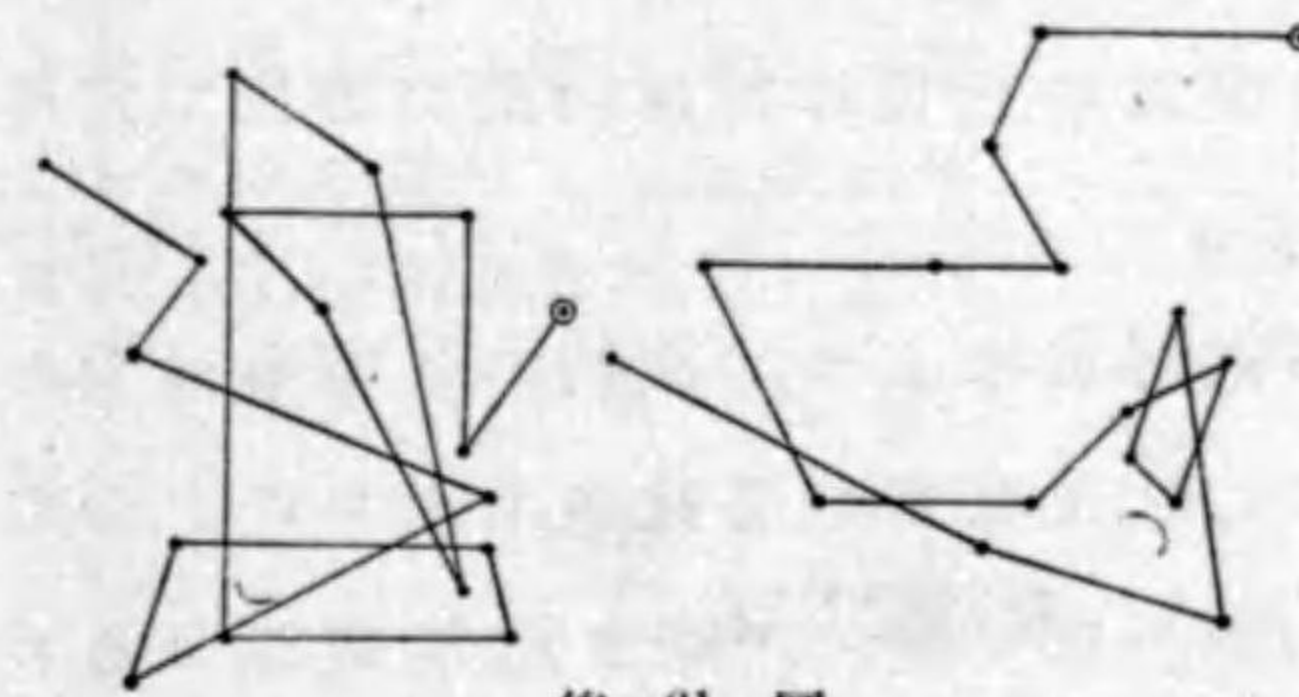


第60圖  
限外顕微鏡に依るゾルの研究

が出来ると、これは微粒子により光が分散されるからで、この現象を Tyndall 現象といふ。今顕微鏡下にゾルを入れた硝子器を置き、その前面と上面にの

み小窓を設け他の面を暗くし、前面の窓を通して強い光束を入射すると、ゾルの微粒子により Tyndall 現象を生ずる。故に分散された光を上部の窓を通し顕微鏡で観察すると各微粒子は暗夜に於る星の如く輝いて見える。かかる装置の顕微鏡を限外顕微鏡といひ Zsigmondy (チグモンディー) 及び Siedentop (ジードントップ) により工夫せられ改良された。

4. Brown 運動 植物學者の Brown は或種の植物の花粉が水中に浮泛して活潑な不規則運動をしてゐることを顕微鏡で

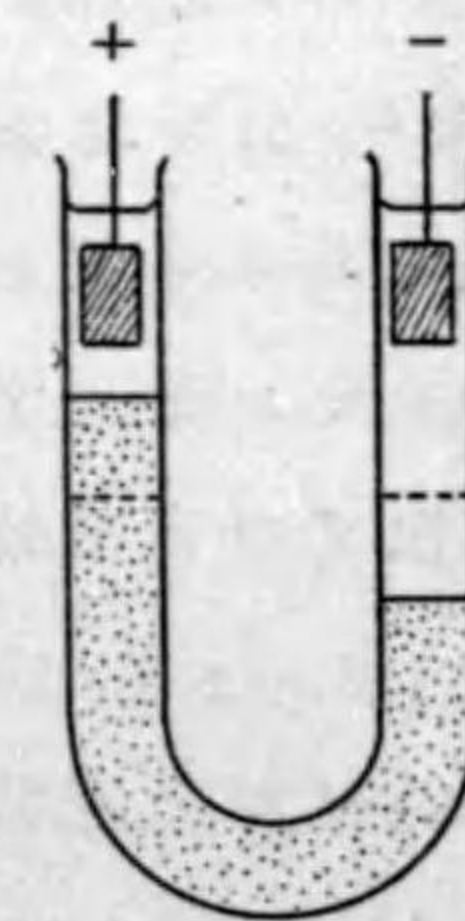


第61圖  
ブラウン運動

観察した、かかる微粒子の運動を Brown (ブラウン) 運動と稱する。疎水ゾル例へば金のゾルを前述の如く限外顕微鏡下で観察する

と、微粒子は絶えず Brown 運動をなしてゐることが見られる (第61圖) この運動は分散媒 (水) の分子が分散相の微粒子に衝突することに基因して起るもので、この現象は分子の實在に對して有力な證據を與へたものである。

5. 電氣泳動 (Cataphoresis, Kataphoresis(*f*)). 疎水ゾルの中に二つの白金電極を挿入しこれに電壓を加へると、分散相はその種類により陰

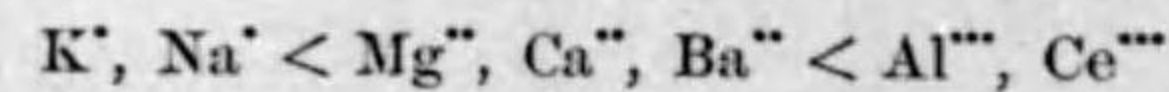


第62圖  
ゾルの電氣泳動

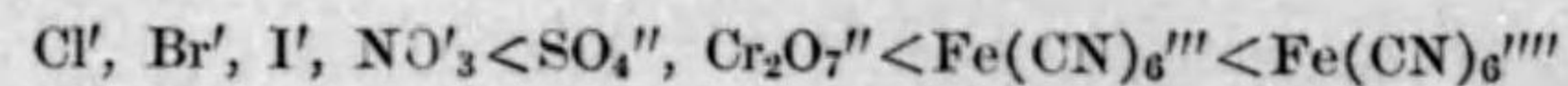
極又は陽極の方向に移動する。この現象を電氣泳動といふ(第62圖)。これは分散相の粒子が正又は負に帯電し、分散媒は反對に負又は正に帯電してゐるからである。この帯電は多くはゾル生成の際に分散相の粒子の表面に微量のイオンが吸着されてゐることに基くことが多い(283頁)。例へば硫化水素により作られた  $As_2S_3$  のゾルの粒子は  $S''$  を吸着して負に帯電し、水は  $H^+$  を有して正に帯電する、又水酸化第二鐵のゾルは  $Fe'''$  を吸着して正に帯電し水はアニオンの相當量を有して負に帯電する。一般に金屬硫化物は負に帯電し水酸化物及び金屬自らは正に帯電する。粒子の帯電の正負は電氣泳動の方向で定めることが出来る。

6. 凝結 疎水ゾルが電解質によつて凝結する現象は主としてゾルの粒子の電荷がこれと反對の符號のイオンによつて中和されることに基く。例へば  $As_2S_3$  の如き陰に帯電せるゾルは陽イオンにより、又  $Fe(OH)_3$  の如き陽に帯電せるゾルは陰イオンにより凝結する。故に種々の電解質の凝結力を同じ濃度(モル/立)で比較すると1價のイオン( $NaCl$  の如き)を生ずるものよりも2價( $BaCl_2$ ,  $MgSO_4$  の如き)乃至3價( $AlCl_3$ ,  $K_3Fe(CN)_6$ )のイオンを生ずるものの方が大である。

陰性ゾルを凝結するイオンの強さの順序

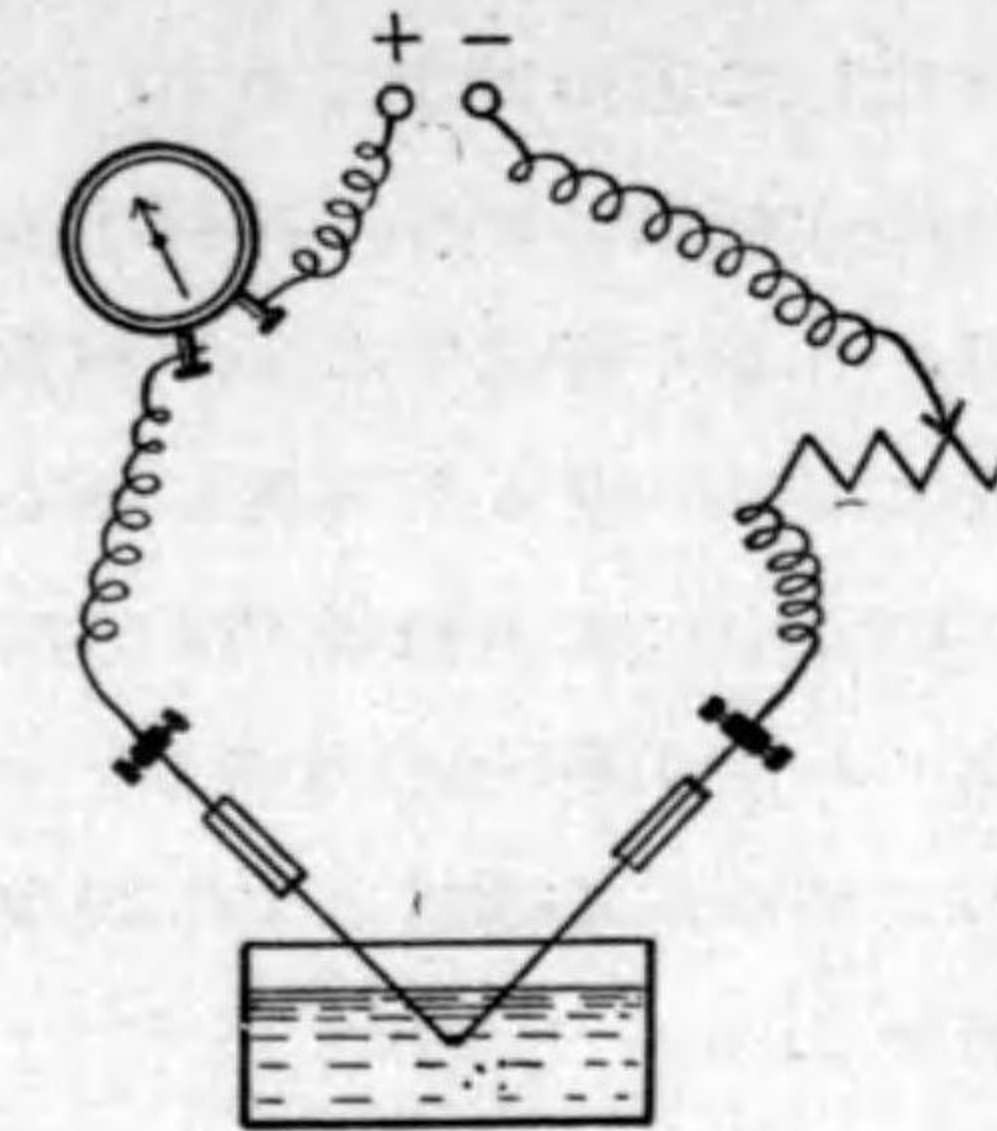


陽性ゾルを凝結するイオンの強さの順序



7. 疎水ゾルの二三の製法 (1) 金屬ゾル。金、白金等の疎水ゾル

を得るには Bredig(ブレディヒ)の電弧法が簡單である(第63圖)。純水中に入れた二本の金屬棒に電流を通じ棒の先端で電弧を作ると金屬のゾルが得られる。又貴金屬鹽の稀薄溶液に種々の還元剤を加へて適當に還元を行ふと金屬のゾルを得る。例へば鹽化金の稀薄溶液を水素、一酸化炭素、フォルマリン等で還元してゾルが得られる。(2) 亞砒酸の水溶液に硫化水素を通すと  $As_2S_3$  の黄色のゾルを生成する。(3) 加水分解法。沸騰水中に鹽化第二鐵の溶液を加へると加水分解により水酸化第二鐵( $Fe(OH)_3$ )の血赤色のゾルが生ずる、透析により精製する。



第63圖  
電弧法による金屬ゾルの生成

## II. 親水ゾル

8. 親水ゾルの性質 親水ゾルとは珪酸、ゼラチン、膠、澱粉等のゾルで粒子は分散媒の水の分子と結合し、そのため電解質によつて凝結し難いものである。又一旦ゲルを生じたものも再びゾルになり易いから可逆膠質とも稱せられる。又親水ゾルの場合には分散相は多くは液状をなしてゐるから、これを前項の懸濁質に對して乳濁質(Emulsoid, Emulsoid(n))と呼ぶこともある。

親水ゾルは疎水ゾルと異り Tyndall 現象をよく示さない、故に多くの場合に限外顯微鏡でその粒子を観察することは不可能である。又電氣的性質も著しくないから電氣泳動により粒子の電荷を明かに定めることも困難なことが多い。

9. 凝結及び鹽析 親水ゾルの電氣的性質の著しくないことから明かな如く、このゾルに対する電解質の影響は疎水ゾルに比して遙かに小である。多量の電解質を加へて始めて凝結が起るが水を加へて稀釋すると又再び溶解する。即ちゾルニゲルの如く可逆である。卵白の蛋白質アルブミンのゾルに硫酸アムモニウムを多量に加へるとアルブミンを沈澱するが、これは又水により溶解する。石鹼水に食鹽を加へると石鹼(脂肪酸アルカリ鹽)を析出する。かくの如く親水ゾルに電解質を加へてゲルが沈澱析出する現象を鹽析 (Salting out, Aussalzen(n)) と稱する。

10. 保護膠質 上述の如く疎水ゾルは電解質に対して不安定である。豫め適當な親水ゾルが存在すると大に安定度を増加する。これは疎水ゾルの粒子に親水ゾルの粒子が吸着されて前者を包圍し、恰も親水ゾルの如きものと變ずるからである。例へば金のゾルはNaClを加へると粒子が大となり赤色から青色に變じて來るが、ゼラチン、アラビアゴム等の親水ゾルを加へて置くと、かかる變化を防ぐことが出来る。一般に疎水ゾルを安定化する親水ゾルを保護膠質 (Protective colloid, Schutzkolloid (n)) といひ、この安定化の作用を保護作用と稱する。

### III. 吸 着

11. 吸着 (Adsorption, Adsorption (f)) 固體が溶液又は氣體の如き他の相と相接した場合に固體の表面に於る溶質又は氣體の濃度は溶液相又は氣相内の濃度と異なる。かくの如く二相

の接せる界面に於て物質の濃度の變化を生ずる現象を吸着といふ。而して界面に於て濃度が大となる場合を正吸着<sup>1)</sup>といひ、濃度の減少するときは負吸着といふ。<sup>2)</sup>

かくの如く吸着は界面現象であるから界面の非常に大なる場合にのみ著しい。有機色素を有する溶液に獸炭や活性炭の如き多くの毛管的孔を有する物質を入れると色素は炭に吸着されて溶液は脱色する。又アムモニア氣中に豫め熱して空氣を驅逐した木炭や活性炭を入れると非常に吸着される、かかる吸着をなす炭素の如き物質を吸着劑 (Adsorbent, Adsorptionsmittel(n)) といふ。

12. 溶液の吸着平衡 吸着は一定の溫度に於て平衡の状態に達する。固體が溶液中の溶質を吸着する場合吸着平衡に達した時の溶液中の溶質の濃度と吸着量との關係は Freundlich (フロインドリッヒ) の吸着恆溫式で示される。

$$x = \alpha C^{\frac{1}{n}} \quad (\text{恆溫}) \quad (1)$$

$x$  は吸着劑 1g に就て吸着された溶質の量で  $C$  は溶液中の溶質の濃度、 $\alpha$  及び  $1/n$  はともに恆數で  $1/n$  は常に 1 よりも小なる正數である。この式の適否を検するためその對數をとると

$$\log x = \log \alpha + \frac{1}{n} \log C \quad (2)$$

故に相對應する  $x$  と  $C$  の實驗値に就て  $\log x$  と  $\log C$  とを兩軸と

<sup>1)</sup> 單に吸着といふときは多く正吸着を意味する。

<sup>2)</sup> 吸着は表面現象であるが吸着された物質は固體の内部へ深く入り固體と固溶體を生ずる如き場合も多い。故にこれ等の現象を一括して吸着 (Sorption, Sorption(f)) と稱する。

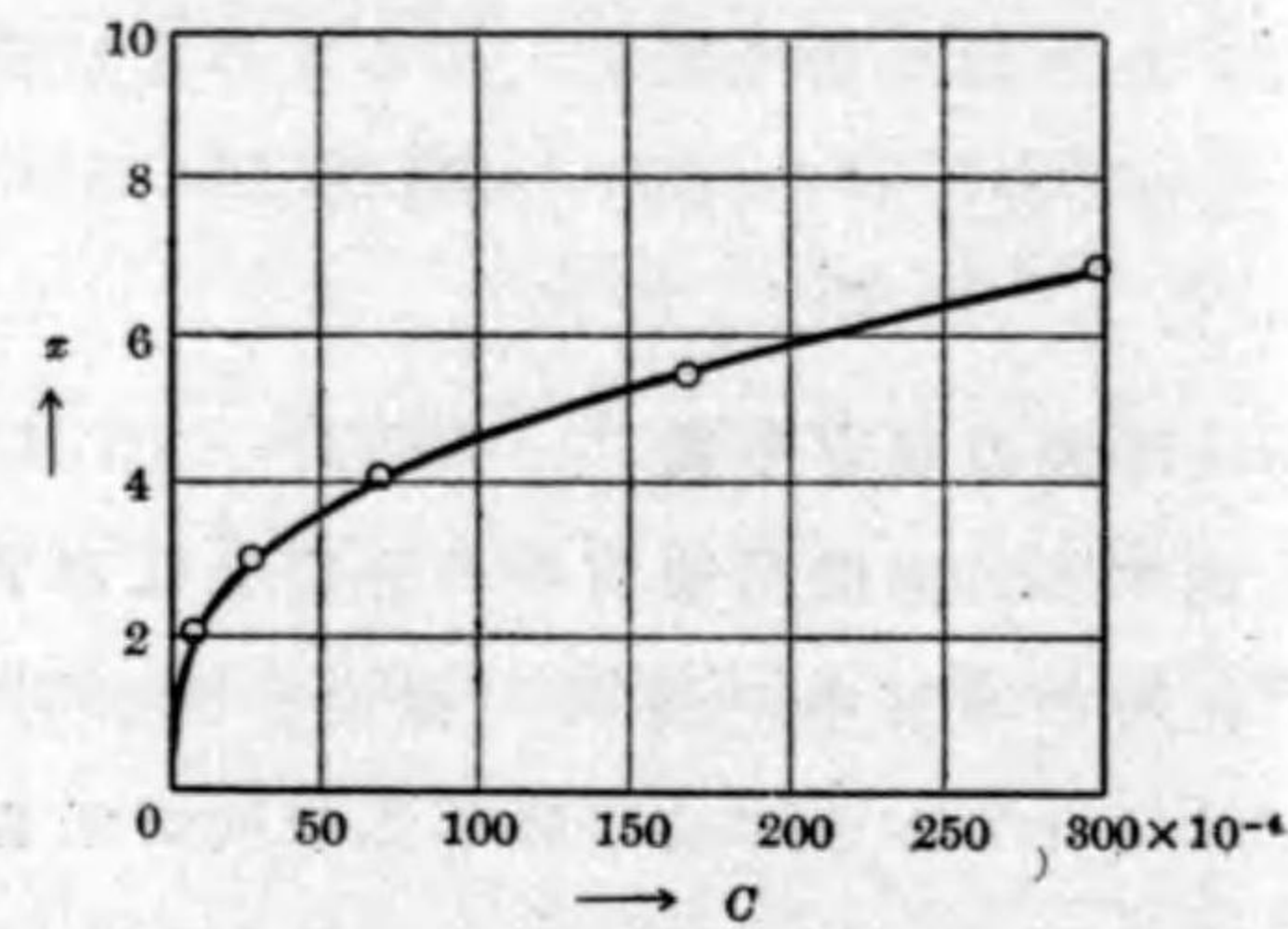


して示すと直線が得らるべきである。第44表は血炭による臭素水中の臭素の吸着の實驗結果に就いて上式の適用し得ることを示したもので、第64圖は  $x$  と  $C$  の關係を示し、第65圖は  $\log x$  と  $\log C$  との直線關係を表はしてゐる。

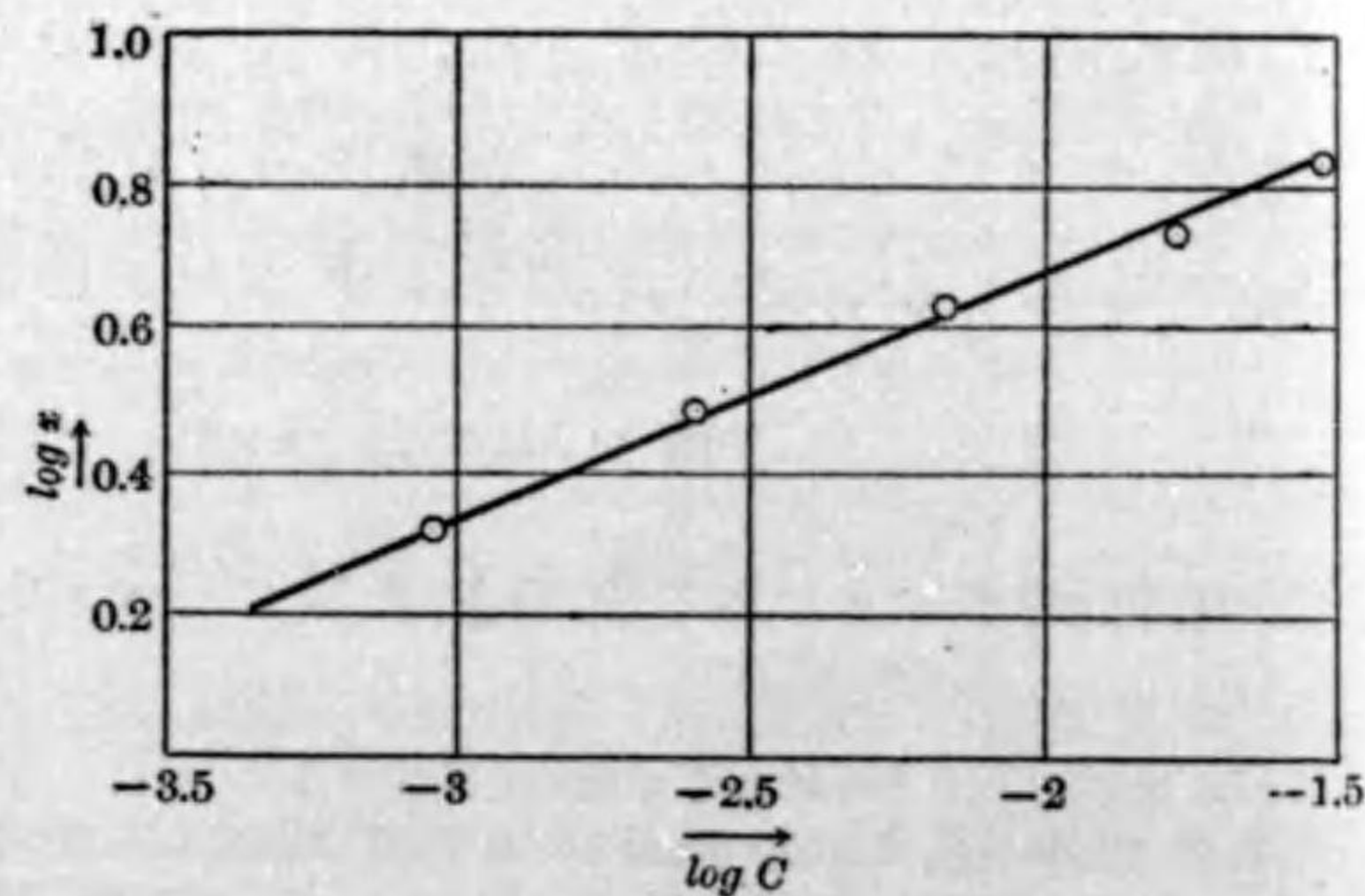
活性炭素の如きは極めて多孔性で無数の毛管を有し、その表面積が重量に比して著しく大となつてゐるから、溶質や氣體の吸着に大に利用される。

第44表 血炭による臭素水中の臭素の吸着  
温度 0°C  $\alpha=23.12$   $1/n=0.34$

| C       | x (實測) | x (計算(1)式) |
|---------|--------|------------|
| 0.00092 | 2.07   | 2.19       |
| 0.00259 | 3.10   | 3.01       |
| 0.00669 | 4.27   | 4.15       |
| 0.01708 | 5.44   | 5.73       |
| 0.02975 | 6.80   | 6.87       |



第64圖



第65圖

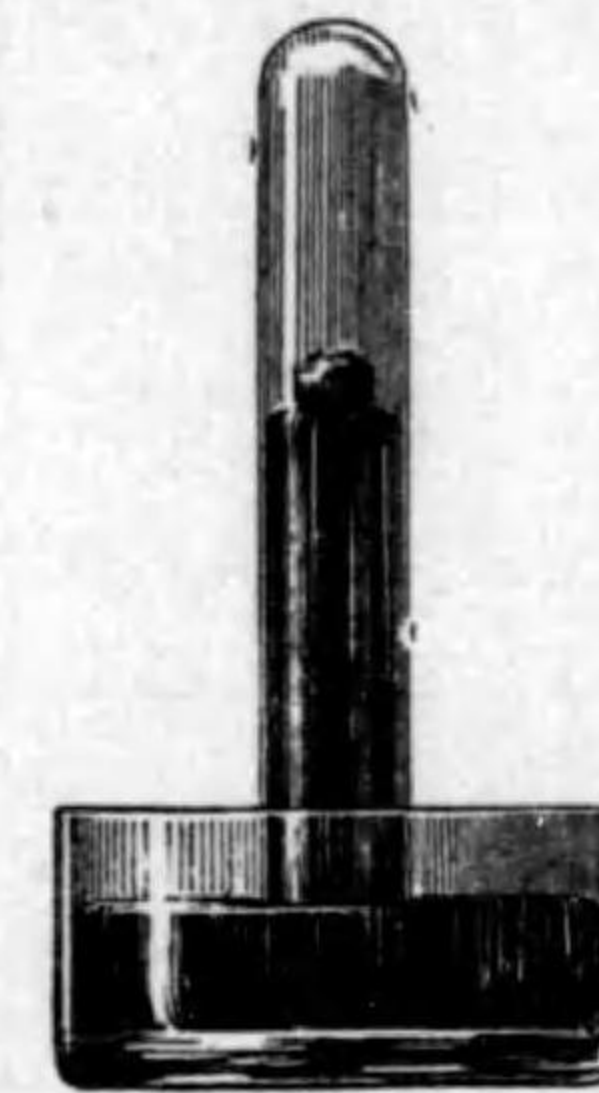
疎水ゾルの粒子は極めて微小なものであるから重量に比してその表面積は頗る大である。故に電解質のイオンを吸着する力も非常に大である。

13. 氣體の吸着 固體による氣體の吸着に就ては液化し易い氣體(沸點の高い)が吸着され易い。ベンゼン、アルコール、水蒸氣等は容易に炭素に吸着される。又アムモニア、亞硫酸ガス等も吸着され易い氣體であるが、酸素、水素等は吸着されることが少い(第66圖)。

氣體の吸着は温度が上れば減少する。一定温度に於て吸着量 ( $x$ ) と氣體の壓 ( $p$ ) との關係は Freundlich の式で示される即ち

$$x = \alpha p^{\frac{1}{n}} \quad (\text{恆温}) \quad (3)$$

$x$  は(1)式同様の意味を有し又  $\alpha, \frac{1}{n}$  は



第66圖

木炭によるアムモニア氣の吸着

ともに恆數で  $0 < \frac{1}{n} < 1$  である。この式の適否も全く前述せる如くに  $\log x$  と  $\log p$  の直線關係を検して知り得る。第45表はこの式の應用の一例である。

一般に氣體の吸着は速かに行はれる。戦時用ゐる毒ガスの如きは吸着され易い蒸氣又は氣體であるから、活性炭の層を通すと速かに吸着除去される。活性炭を毒ガス用マスクに用ゐるはこれによる。

第45表 椰子實殻炭による一酸化炭素の吸着  
 温度  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $\alpha = 0.559$ ,  $1/n = 0.7605$

| $p(\text{cm Hg})$ | $x$ (實測) | $x$ (計算(3)式) |
|-------------------|----------|--------------|
| 7.3               | 2.34     | 2.54         |
| 18.0              | 5.17     | 5.03         |
| 30.4              | 7.84     | 7.51         |
| 54.0              | 11.90    | 11.60        |
| 88.2              | 16.50    | 16.90        |

## 第二十九章

### 金屬元素總論

#### I. 金屬元素の分類

1. 非金屬元素と金屬元素 既に5頁に述べた如く非金屬元素はその酸化物が酸性酸化物であるが、金屬元素はその酸化物は鹽基性を有し、これは酸の作用によつて鹽を生ずる。この區別を各元素に通用すると甚だ困難を生ずる場合が少くない。例へば亞鉛、アルミニウムは相當強い陽性金屬であるに拘らず、その酸化物は鹽基性の外に弱い酸性を示す、又鉛、錫に於てもその酸化物は酸性をも示す。又アンチモンの如きは物理的性質からは金屬に屬するが、化學的には非金屬性の方が大である。クロム、マンガ、モリブデン、タングステン等の如く種々の原子價を以て化合物を作る場合には低原子價の酸化物は鹽基性であるが、高原子價の酸化物は酸性を示す。故に非金屬と金屬との區別は劃然としたものではない。本書に於ては化學的見地から見て金屬性の方が大と考へられるものを總て金屬として取扱ふことにする。即ち主なる金屬元素として次の如きものに就て述べる。

金屬元素を分けて輕金屬と重金屬とにすることは化學上意味がある。即ち輕金屬はイオン化傾向が頗る大であり、酸素、ハロゲン元素等に對する親和力も又頗る大い。重金屬中亞鉛、カドミウム、鐵、ニッケル、コバルト、クロム、マンガ、等は輕金屬に近

い性質のものである。

第46表 金属元素表

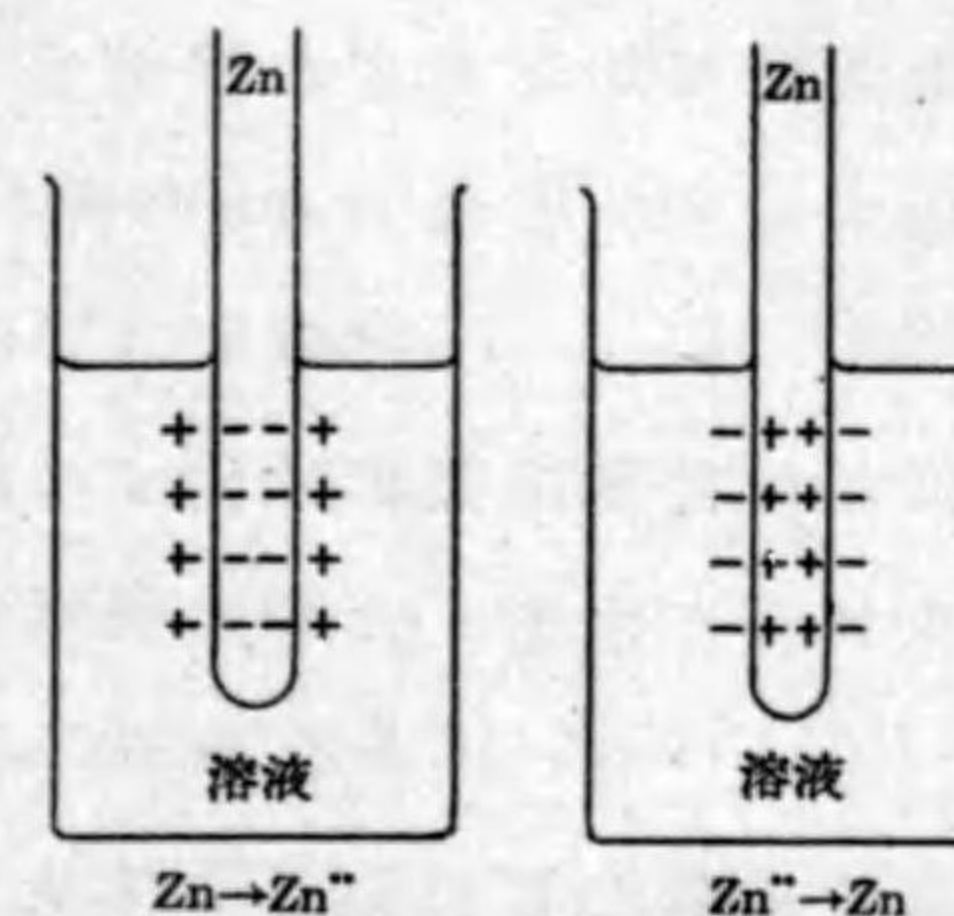
| 軽金属 (比重4以下)     |                                                                                             |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| アルカリ金属          | リチウム(Li), ナトリウム(Na), カリウム(K), ルビヂウム(Rb), セシウム(Cs).                                          |
| アルカリ土類金属        | ベリリウム(Be), マグネシウム(Mg), カルシウム(Ca), ストロントリウム(Sr), バリウム(Ba).                                   |
| 土類金属<br>稀土類金属   | アルミニウム(Al)等,<br>セリウム外14元素(週期律表中バリウムとハフニウムとの間に介在する)                                          |
| 重金属 (比重4以上)     |                                                                                             |
| 第一族重金属          | 銅(Cu), 銀(Ag), 金(Au).                                                                        |
| 第二族重金属          | 亜鉛(Zn), カドミウム(Cd), 水銀(Hg).                                                                  |
| 第四族重金属 及<br>蒼鉛  | 錫(Sn), 鉛(Pb), 蒼鉛(Bi).                                                                       |
| 第六第七族造酸性<br>重金属 | 第六族 クロム(Cr), モリブデン(Mo), タングステン(W),<br>ウラニウム(U); 第七族 マンガン(Mn).                               |
| 第八族重金属          | 鐵(Fe), コバルト(Co), ニッケル(Ni), 白金(Pt), ルテニウム(Ru), ロヂウム(Rh), パラヂウム(Pd), オスミウム(Os),<br>イリヂウム(Ir). |

金属及びその化合物の性質殊にその水溶液に関する反応を理解するには金属の電気化学的知識を根柢として論ずるが最も望ましい。故に金属及びその化合物に就て記載するに先ち金属のイオン化傾向に就て述べることにする。

## II. 電離溶壓, 標準極電位差

2. 電離溶壓 (Electrolytic solution tension, elektrolytischer Lösungsdruck ( $m$ ))

一般にある金属をその金属イオンを有する溶液と接せしめたとする。例へば亜鉛を硫酸亜鉛の溶液に浸したとすると、亜鉛は  $Zn^{++}$  を生ぜんとし逆に  $Zn^{++}$  は亜鉛に變ぜんとする。この反対に働く二つの力の相違により亜鉛と溶液との間にある電位差が生ずるのである。例へば亜鉛のイオン化の力が大であるとすると幾何かの  $Zn^{++}$  を生じ、亜鉛はために負に帯電し溶液は正となる。又  $Zn^{++}$  の放電力の方が大きい場合には溶液中の  $Zn^{++}$  は幾らか放電して金属亜鉛は正に帯電し溶液中に



第67圖

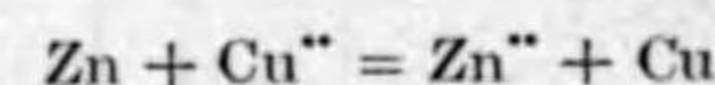
は  $SO_4^{--}$  が餘分に残るから負に帯電する。即ち金属と溶液との接觸面に正負の電気二重層を生じて電位差が現れるのである。而してこれ等の間の静電氣的引力がイオン化又は放電に反対に作用して平衡状態に達する。この静電氣的引力は非常に大であるから、生ずるイオン又は放電するイオンの量は極めて僅かに過ぎない(第67圖)。

Nernst (ネルンスト) はかかる各金属に特有のイオン化の力を電離溶壓と名づけた。換言すると金属の電離溶壓とは各金

屬がその有する電子(17頁)を放出せんとする力又は陽電氣に對する親和力と見ることが出来る。

電離溶壓は必らずしも金屬に限らない、非金屬の鹽素、水素に就ても考へられる。例へば  $\text{Cl}^-$  又は  $\text{H}^+$  を有する溶液に白金黒附白金板(426頁)を浸しこれの表面へ鹽素又は水素を通すと、これ等の氣體は一旦白金に吸着され夫々の氣體に特有の電離溶壓を示すから、溶液と白金板との間に前記同様に電位差が生ずる。

電離溶壓はイオン化傾向の大小を示すものである。故にこれの大い亜鉛を  $\text{Cu}^{2+}$  の溶液に入れると亜鉛は  $\text{Cu}^{2+}$  から陽電氣をとつて  $\text{Zn}^{2+}$  となり  $\text{Cu}$  を析出する反應が起る。



又亜鉛は電離溶壓が水素よりも大であるから、同様に亜鉛を酸に入れると水素イオンの放電が行はれて水素の發生を見る。



水素の電離溶壓は銅よりも大である、故に硫酸銅の溶液に白金黒附白金板を入れ水素を通すと銅は析出して水素は  $\text{H}^+$  となる變化が可能である。



これ等の反應から見て分る如く電離溶壓の大い金屬は還元力が大であり、これの小さい金屬イオンを還元する力がある。故に電離溶壓は金屬の還元力の尺度の一と考へてよい。實際には電離溶壓を用ゐるよりも更に都合のよい標準極電位差(次頁参照)を用ゐて金屬のイオン化傾向及び還元力等を比較する方が便利である。

Nernst は van't Hoff によるイオンの滲透壓の考へを應用してこれと電離溶壓との關係を次の如く示した。イオンの滲透壓(稀薄溶液では濃度に比例する)でイオンの放電力を示すものとしこれを  $p$  で示し、金屬の電離溶壓を  $P$  で示すと次の三つの場合が生ずる。

1.  $P = p$ . この時にはイオンの放電力と金屬のイオン化力が等しく、平衡状態にあり、金屬と溶液間の電位差は零である。
2.  $P > p$ . この場合には金屬、溶液間に電位差を生じて平衡に達する迄イオン化が行はれ、金屬は負に溶液は正に帯電する。
3.  $P < p$ . この場合には2の時と反對に金屬は正に溶液は負に帯電して一定の電位差を生じて平衡する。

3. 標準極電位差 (Normal electrode potential,<sup>1)</sup> Normalelektrodenpotential( $n$ )). 金屬のイオン化傾向を數量的に比較するのに都合がよい極電位差に就ての Nernst の理論を述べる。

前項に於る如く電離溶壓を  $P$  としイオンの滲透壓を  $p$  で示す。金屬の 1g イオンを可逆的に金屬として析出させる時に得る仕事  $A$  は熱力學的に次の式で與へられる

$$A = RT \ln \frac{p}{P} \quad (1)$$

茲に  $R$  は氣體恒數、 $\ln$  は自然對數である。又金屬と溶液間の電位差を  $E$  とすると 1g イオンが放電して金屬となる仕事は

$$A = nEF \quad (2)$$

茲に  $n$  は金屬イオンの原子價で  $F$  は Faraday である。この二

<sup>1)</sup> 又は Standard electrode potential.

つの仕事は熱力学第二則により當然相等しかるべきであるから

$$nEF = RT \ln \frac{p}{P} \quad \text{又は} \quad E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p}{P} \quad (3)$$

E をボルトで示すには R をボルト・クーロン単位で示さねばならぬ。R = 1.986 cal で 1 cal = 4.184 ボルト・クーロンであるから R = 4.184 × 1.986 = 8.309 ボルト・クーロンである。故に常用対数を用いて

$$E = \frac{8.309 \times T}{n \times 96500} 2.303 \log \frac{p}{P} = \frac{0.0002T}{n} \log \frac{p}{P} \quad (4)$$

電離溶圧 P は各金属に就て一定の値であり又滲透圧 p はイオン濃度に比例する。p = kC 故に(4)式は

$$E = \frac{0.0002T}{n} \log \frac{kC}{P} = \frac{0.0002T}{n} \log \frac{k}{P} + \frac{0.0002T}{n} \log C \quad (5)$$

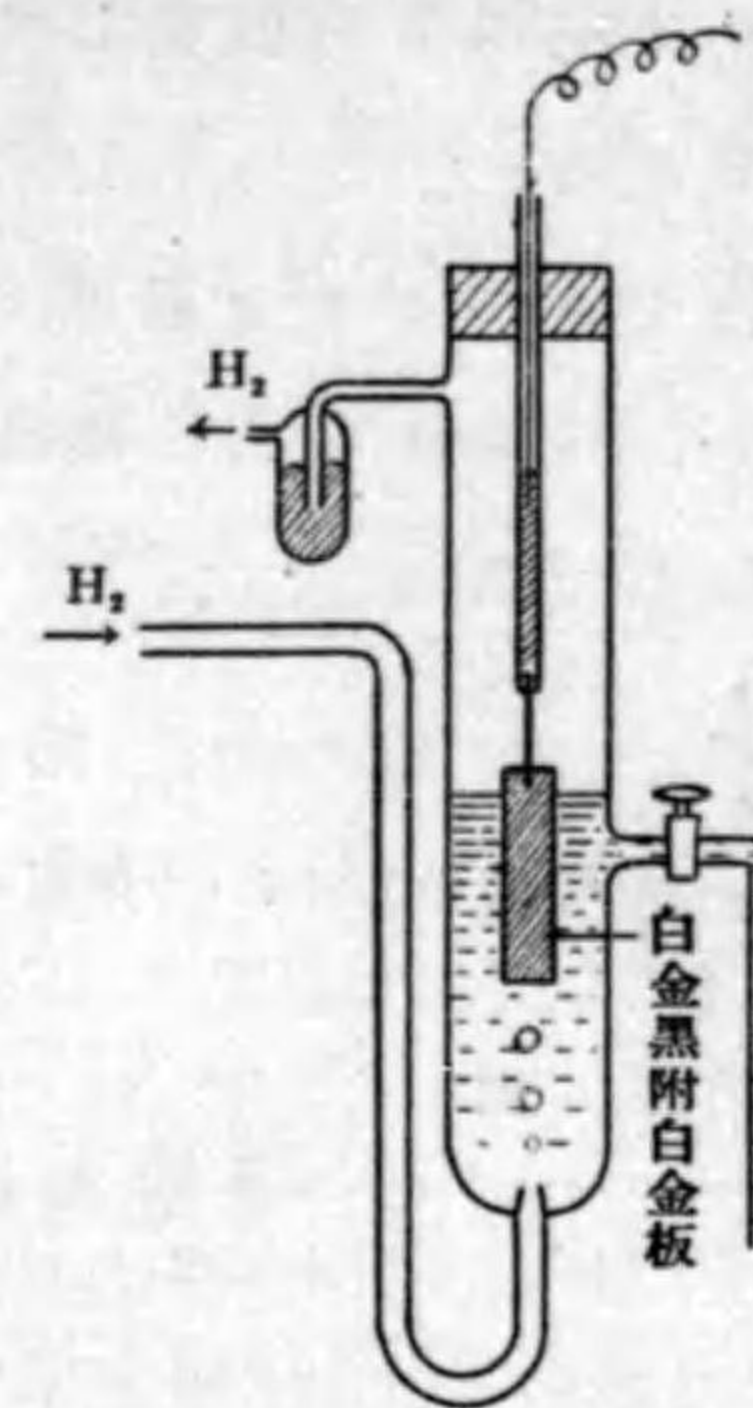
右側の第一項は金属及び温度を一定にすると一定値であるからこれを E° で示すと

$$E = E^\circ + \frac{0.0002T}{n} \log C \quad (6)$$

即ち E° はイオン濃度 C = 1 の溶液と金属極間の電位差であり、E はイオン濃度 C の時の電位差である。E を極電位差と稱し、E° を標準極電位差といふ。この E° の値を以て金属のイオン化傾向を比較するのが最も便利である。

(6) 式は極電位差とイオン濃度との関係を示す式であるが、この極電位差の値を各元素に就て決定することは困難である。

然し原子量決定の場合と同様に一の電極の極電位差を標準にとり、これに任意の値を假定すると他の電極の極電位差を正確に知ることが出来る。即ち各電極の極電位差の比較値が決定される。現在採用されてゐる極電位差の標準としては一気圧の水素電極(白金黒附白金の表面へ一気圧の水素を通じたもの)(第68圖)と濃度1なる水素イオンとの間の標準極電位差で、これを總ての温度に於て零と規約する即ち  $E^\circ_{(H_2 \leftrightarrow 2H^+)} = 0$ 。此規約に基いて他の極電位差が決定される。



第 68 圖  
水素電極

極電位差に就て電極と溶液との何れが高電位にあるかを示すため

に符號を用ゐる。電極が溶液よりも正である場合にはその電位差を正號で示し、溶液の方が正である場合には負號で示す。換言すると電極と溶液との組合せに於て陽イオンの放電に基いて電位差が生じてゐる場合には電極は正に帯電し溶液は負に帯電するから従て電位差は正號で示す。反対に電極から溶液へ陽イオンを生じたために電位差が起る場合には負號で示すのである。

例へば  $Zn|Zn^{2+}(C_{Zn^{2+}}=1)$  なる組合に對し  $E^\circ = -0.76$  ボルトの意味はこの組合せで  $Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$  を生ぜんとする傾向が 0.76 ボルトなることを示す。又  $Cu|Cu^{2+}(C_{Cu^{2+}}=1)$ ,  $E^\circ = 0.34$  ボルト

は  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu} + 2\text{H}^+$  なる方向に 0.34 ボルトが作用してゐることを示してゐる、勿論何れの値も絶対的のものではなく、 $E^\circ_{(\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+)} = 0$  と假定して定められた値であることに注意すべきである。

諸元素がイオン濃度 1 の溶液と接した時の標準極電位差を電極から溶液の方へ陽電気の移り易い順序に列べると第 47 表の如くである。

第 47 表 (電化例)

濃標準極電位差 (イオン濃度=1)  $E^\circ$  (ボルト) ( $E^\circ_{(\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+)} = 0$ , 温度  $25^\circ$ )

| 電 極                   | $E^\circ$ | 電 極                                            | $E^\circ$   | 電 極                             | $E^\circ$ |
|-----------------------|-----------|------------------------------------------------|-------------|---------------------------------|-----------|
| K   K <sup>+</sup>    | -2.92     | Cd   Cd <sup>2+</sup>                          | -0.40       | Au   Au <sup>+</sup>            | 1.50      |
| Ba   Ba <sup>2+</sup> | -2.90     | Co   Co <sup>2+</sup>                          | -0.28       |                                 |           |
| Ca   Ca <sup>2+</sup> | -2.85     | Ni   Ni <sup>2+</sup>                          | -0.25       | O <sub>2</sub>   OH'<br>(1 気壓)  | +0.41     |
| Na   Na <sup>+</sup>  | -2.71     | Sn   Sn <sup>2+</sup>                          | -0.14       | S   S <sup>2-</sup>             | -0.51     |
| Sr   Sr <sup>2+</sup> | -2.7      | Pb   Pb <sup>2+</sup>                          | -0.13       | I <sub>2</sub>   I'<br>(固)      | +0.54     |
| Mg   Mg <sup>2+</sup> | -1.55     | <b>H<sub>2</sub>   H<sup>+</sup></b><br>(1 気壓) | <b>±0.0</b> | Br <sub>2</sub>   Br'<br>(液)    | +1.07     |
| Mn   Mn <sup>2+</sup> | -1.0      | Cu   Cu <sup>2+</sup>                          | +0.34       | Cl <sub>2</sub>   Cl'<br>(1 気壓) | +1.36     |
| H <sub>2</sub>   OH'  | -0.82     | Cu   Cu <sup>+</sup>                           | +0.52       | F <sub>2</sub>   F'<br>(1 気壓)   | +2.85     |
| Zn   Zn <sup>2+</sup> | -0.76     | Hg   Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>             | +0.80       |                                 |           |
| Fe   Fe <sup>2+</sup> | -0.43     | Ag   Ag <sup>+</sup>                           | +0.80       |                                 |           |

この標準極電位差の順序を電化列 (Electrochemical series, elektrochemische Reihe (f)) といふ。金属では  $E^\circ$  が負の大なる値である程又非金属では正の大なる値である程何れもイオン化傾向は大であり還元力又は酸化力が大となる。但し  $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+$  間の

酸化還元力を零と假定することに基いて示されてゐる。この電化列は金属の化学を理解する上に重要であるから、少くも主なる元素に就ての順序位は記憶して置く必要がある。

上表の標準電位差を用ゐると任意のイオン濃度の場合の極電位差を (6) 式により計算出来る。例へば濃度 0.2 モル/立の  $\text{AgNO}_3$  の溶液と銀との極電位差はこの濃度に於る  $\text{AgNO}_3$  の電離度を 0.65 とすると、 $n=1$  であるから  $25^\circ$  に於ては

$$E = E^\circ + \frac{0.0002T}{n} \log C_{\text{Ag}^+} = 0.80 + 0.0002 \times 298 \log (0.2 \times 0.65) \\ = 0.80 - 0.053 = 0.747 \text{ ボルト.}$$

### III. 金属元素の製法概要

金属元素をその化合物から遊離することは廣義の還元反応である。冶金術は還元法の工業化である。この還元法は各金属により難易を異にするが、これを分類すると次の如くである。重要金属に就ては各項に於て製法を更に詳しく述べることにする。

(1) 熔融化合物の電解 この法は主として強陽性金属の場合に用ゐられ、化学的還元法や水溶液の電解を用ゐることの困難な場合に限る。

熔融水酸化物の電解 ナトリウム、カリウム等

熔融無水鹽化物の電解 カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マグネシウム。

弗化物と酸化物の混合熔融物の電解 アルミニウム。

- (2) 鹽の水溶液の電解 これは湿式冶金法で又金属の精製の場合にも用ゐられる。亜鉛,カドミウム,銅,銀,金.
- (3) 炭素による酸化物の還元 乾式冶金法として最も普通のものである。亜鉛,カドミウム,銅,錫,鉛,蒼鉛,モリブデン,コバルト,ニッケル,鐵.
- (4) アルミニウムによる酸化物の還元(テルミット法)  
珪素, 硼素, クロム, マンガン等
- (5) 硫化物の燃焼 水銀.  
燃焼で生ずる硫酸鹽,酸化物等と硫化物との反應によるもの鉛, 銅.
- (6) シアン化法及電解 銀, 金.

## 第三十章

### アルカリ金属及びその化合物

#### I. 總説

週期律表中第一族 a 群の金属をアルカリ金属 (Alkali metal, Alkalimetall(n)) と稱する。

第 48 表

| 元 素      | 原子番号 | 原子量     | 原子價 | 融 點  | 比 重   | 色   |
|----------|------|---------|-----|------|-------|-----|
| リチウム Li  | 3    | 6.940   | +1  | 180° | 0.534 | 銀白色 |
| ナトリウム Na | 11   | 22.997  | +1  | 97.7 | 0.97  | 同上  |
| カリウム K   | 19   | 39.096  | +1  | 63.5 | 0.86  | 同上  |
| ルビヂウム Rb | 37   | 85.440  | +1  | 39.0 | 1.52  | 同上  |
| セシウム Cs  | 55   | 132.910 | +1  | 28.5 | 1.87  | 同上  |

アルカリ金属は最も軽い金属(セシウムを除く)で空气中で酸化し易い,従て石油中に貯へる。種々の非金属元素とは最も激しく化合する,又イオン化傾向が頗る大で強還元剤として用ゐ得る。その水酸化物は水に溶解し易く最強アルカリ溶液を生ずる。又その鹽は殆ど總て水に溶解し易い。

#### II. ナトリウム及びその化合物

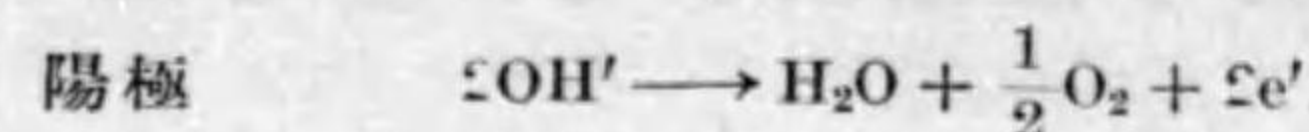
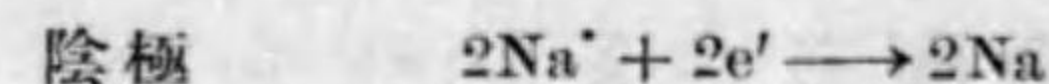
##### 1. ナトリウム (Sodium, Natrium(n)) Na.

原子番号 = 11, 原子量 = 22.997, 原子價 = +1.

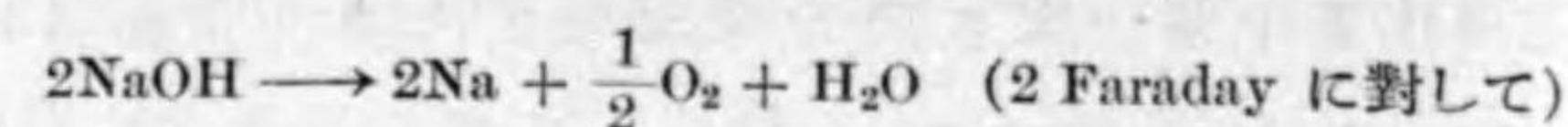
ナトリウムは NaCl として岩鹽又は海水中にあり,又 NaNO<sub>3</sub> と

して智利硝石又  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  として天然ソーダ等となつて産する。

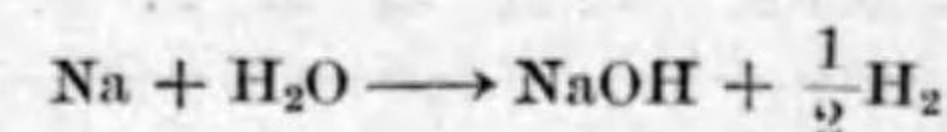
**製法** 熔融せる苛性ソーダを鉄極を用ゐて電解して製する。



故に反応は次の如く示され得る。

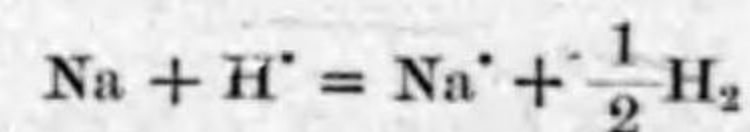


水の一部分は陰極に來り Na と作用して NaOH を生じ  $\text{H}_2$  を發する



熔融した金属ナトリウムは上に浮ぶから時々これを取り出す。

**性質** ナトリウムは電化列より明かな如くイオン化の力が頗る大であるから、水の  $\text{H}^+(\text{C}_\text{H} = 10^{-7})$  を放電して水素を發生する。

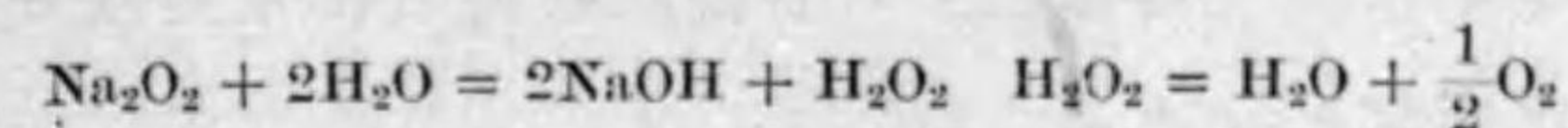


還元剤として廣く用ゐられる。その還元作用を弱めるために水銀に溶解しアマルガムとして用ゐることも多い。

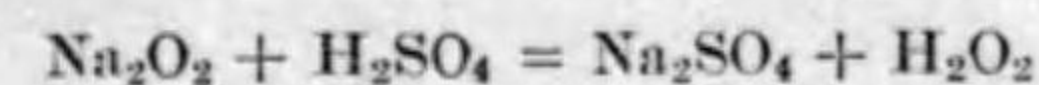
ナトリウム化合物はブンゼン焰中で熱すると揮發して黄色を呈する。一般にかかる呈色反應を**焰色反應** (Flame reaction, Flammenreaktion(*f*)) と稱する。この焰を分光器で見ると黄色輝線スペクトルを生ずる故その微量をも検出し得る。

**2. 過酸化ナトリウム** (過酸化ソーダ) (Sodium peroxide, Natriumperoxyd(*n*))  $\text{Na}_2\text{O}_2(\text{Na}-\text{O}-\text{O}-\text{Na})$  金属ナトリウムが空氣中で燃焼する場合には常に  $\text{Na}_2\text{O}_2$  を生じ  $\text{Na}_2\text{O}$  を生じない。過酸化

ソーダは帶黄白色の粉末で過酸化水素の鹽である。過酸化水素は極めて弱い酸であるから  $\text{Na}_2\text{O}_2$  は水で容易に加水分解して酸素を發生する(實驗室的酸素の製法)。



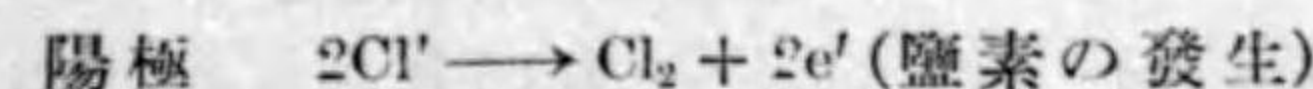
又稀硫酸を以て低温で加水分解すると  $\text{H}_2\text{O}_2$  の水溶液を得る。



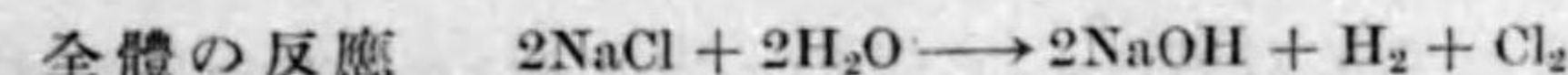
$\text{Na}_2\text{O}_2$  は強酸化剤である。  $\text{H}_2\text{O}_2$  の製造、漂白剤として用ゐられる。

**3. 水酸化ナトリウム** (苛性ソーダ) (Sodium hydroxide, Natriumhydroxyd(*n*); Caustic soda, Ätznatron(*n*)) NaOH. **製法** 苛性ソーダは炭酸ソーダとともに多量に化學工業上用ゐられる鹽基である。その工業的製法の主なるものは

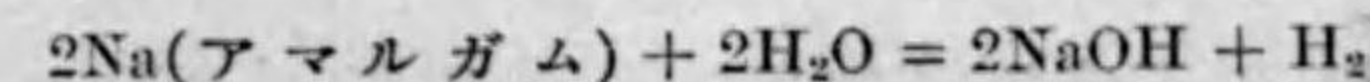
(1) 食鹽水溶液の電解 陰陽兩極液を隔壁で分けて電解する場合には



溶液中に  $\text{OH}'$  が残り NaOH の水溶液を生ずる。



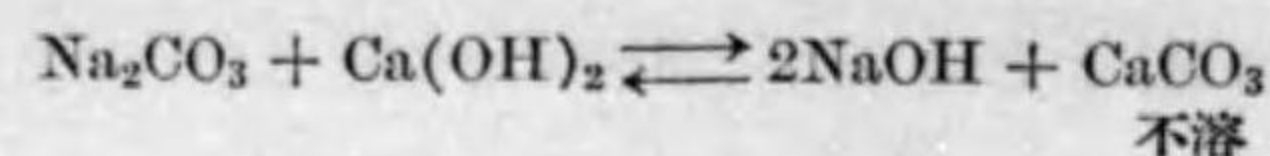
水銀を陰極として電解する場合には陽極で  $\text{Cl}_2$  を生じ陰極では  $\text{Na}^+ \longrightarrow \text{Na}$  (アマルガム)。この Na アマルガムを別室で水で分解して NaOH 水溶液を得、水銀は再び電解に用ゐる。



(2) 古くより行はれ現在も多少用ゐられてゐる法は炭酸ソーダの水溶液に石灰水を加へ、反應により生ずる不溶性の炭酸



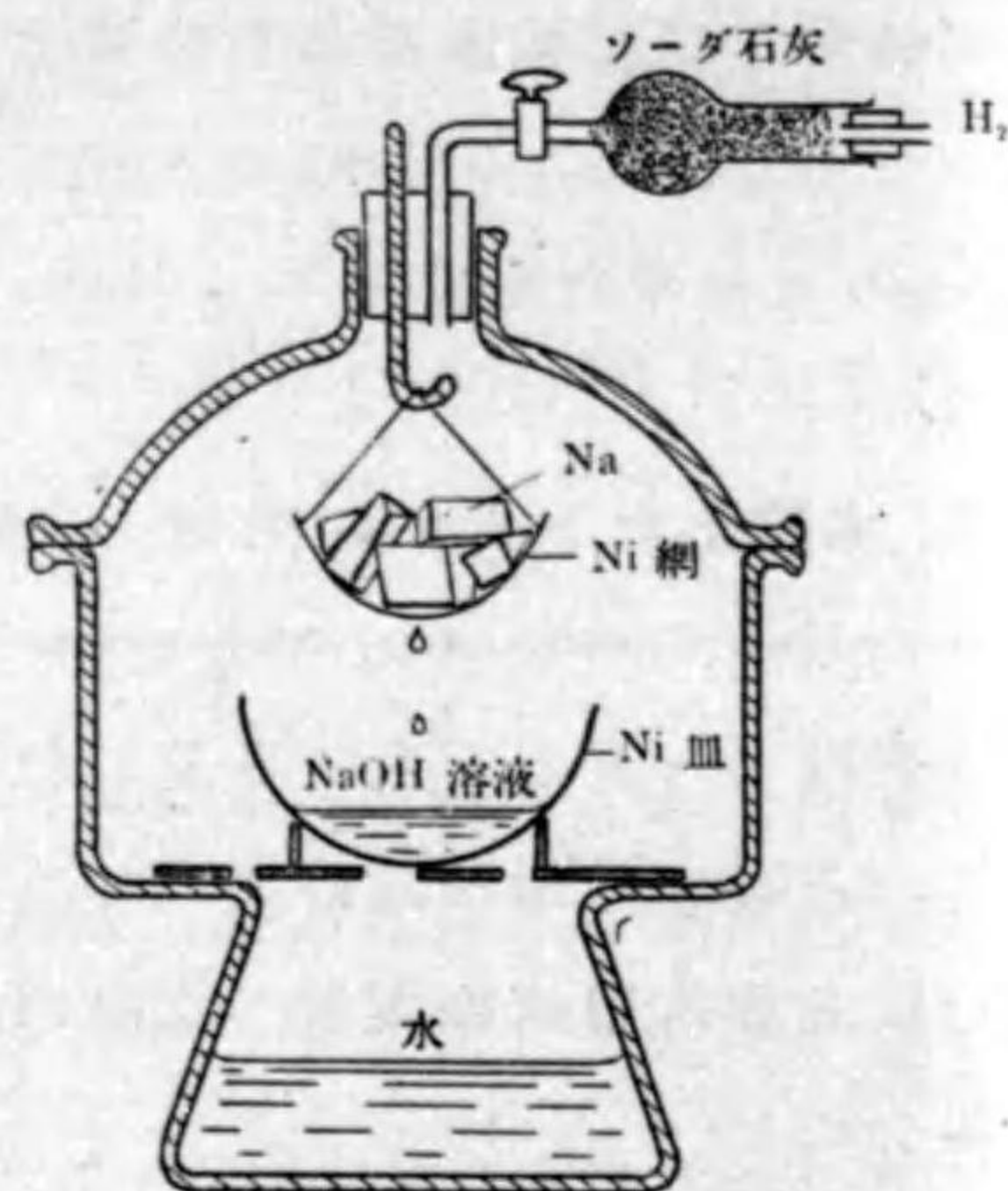
石灰を沈澱させるものである。



(3) 実験室に於て純苛性ソーダ溶液を得るには炭酸ガスを含まない水蒸気を徐々にナトリウムに作用させて作る(第69圖)。

**性質** 白色の固体で空气中から湿気及び炭酸ガスを吸収し易い。水に多量の熱を發して溶解し強アルカリ性溶液を生ずる、これをソーダ鹼液(Soda lye, Natronlauge (f))と稱する。

**應用** 石鹼製造、製紙、人絹工業、染料工業その他頗る廣い。



第 69 圖

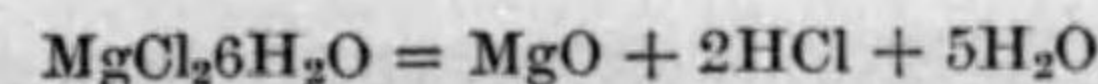
純苛性ソーダ溶液の實驗室的製法

4. 鹽化ナトリウム (Sodium chloride, Natriumchlorid(n)) NaCl

結晶としては岩鹽として産し又海水中の主成分をなす。海水の主なる組成は次の如くである。

| 海水の重量百分率         |      |                   |                   |                   |
|------------------|------|-------------------|-------------------|-------------------|
| H <sub>2</sub> O | NaCl | MgCl <sub>2</sub> | MgSO <sub>4</sub> | CaSO <sub>4</sub> |
| 96.4             | 2.8  | 0.37              | 0.23              | 0.14              |

純鹽化ナトリウムは吸湿性でないが普通の食鹽には MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O が含有せられ潮解性がある(348頁)。これを熱すると次の反應

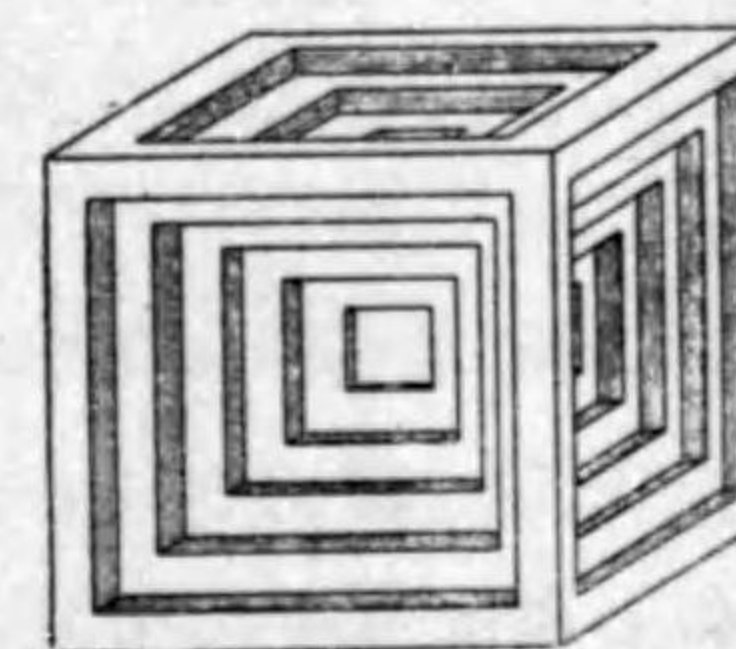


を生じ MgO に變じて潮解性はなくなる、これが燒鹽である。

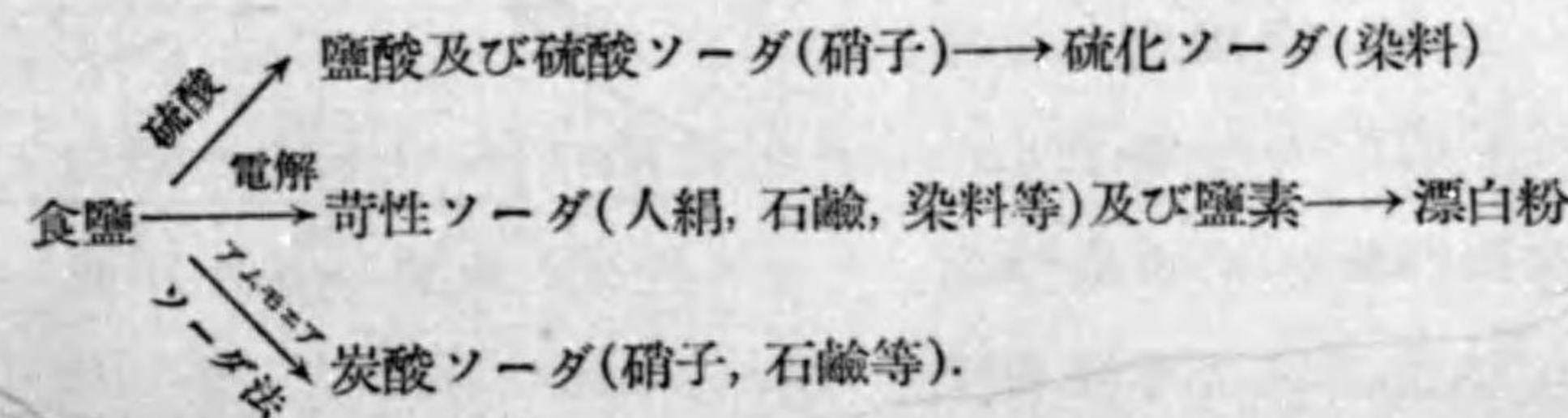
純鹽化ナトリウムを製するには不純鹽化ナトリウムの飽和溶液に鹽化水素氣を通して飽和させる。然るときは濃鹽酸には NaCl は溶解し難く、他の不純物は溶液中に残るから NaCl の純結晶が析出する。この精製法は NaCl の溶解積に對する共通イオン(Cl<sup>-</sup>)の影響の問題として説明し得る(171頁参照)。

鹽化ナトリウムは立方體の結晶(第70圖第71圖)で、その溶解度は温度によつて餘り變化がなく、温度の上昇とともに僅かに増加するのみである(352頁)。

**應用** 食鹽は食料としての外氷との混合物は -21°C の低温を生ずるから冷寒劑として用ゐられる(352頁)。食鹽を原料として製せられる工業品は非常に多い、その主なるものを擧げると



第 70 圖  
食鹽の結晶



5. 硫酸ナトリウム (硫酸ソーダ) (Sodium sulphate, Natrium-sulfat(n)) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 芒硝 (Glauber's salt, Glaubersalz(n)) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O. 硫酸ソーダは食鹽と硫酸とを熱して製せられる (鹽化水素製法 111 頁)。

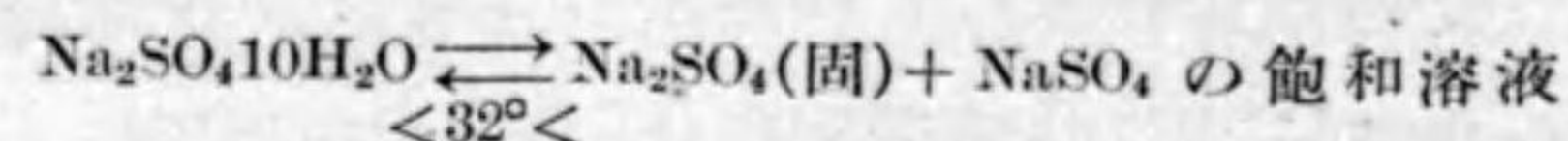


第 71 圖

マンガンイオン (Mn<sup>2+</sup>) の少量を含む溶液より析出する食鹽の透明結晶  
(山本健齋氏の研究)

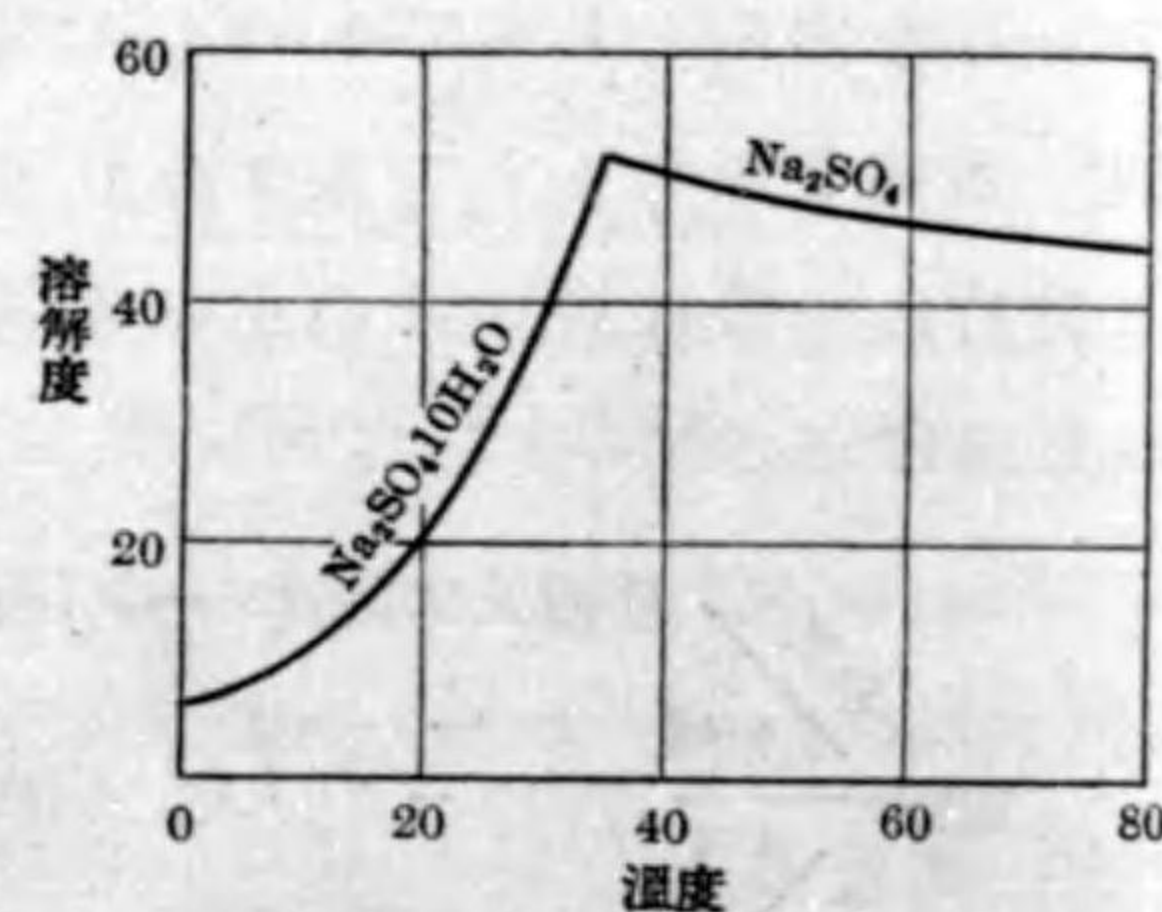


常温に於て水溶液からは芒硝  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  が結晶する。32°C 以上では無水物  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  が析出する。即ち  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  を 32°C 以上に熱すると無水物とその飽和溶液とに變化する



故に芒硝は 32°C 以下で安定である。芒硝とその無水物との溶解度と温度との関係は第 72 圖の如くである。芒硝の溶解度は温度とともに大に増加するが、無水物のそれは温度の上昇とともに少く減少す

る。これは芒硝の溶解熱が大い吸熱であるに反し無水物の溶解熱は僅かに發熱なることによる (Le Chatelier の定律参照)。32°C では芒硝と無水物との溶解度は當然相等しい。故に溶解度を温度を變へて測定して行くと物質の轉移點を知ることが出來



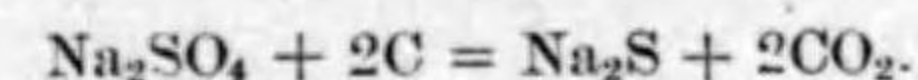
第 72 圖

る。これは轉移點決定の一方法である。

芒硝は多量の結晶水を有するから常温に於ても可なりの水蒸氣壓を呈する。これは空氣中に於る水蒸氣壓よりも大であるから芒硝は脱水して無水物となる。即ち風化の現象を呈する (347 頁参照)。

**應用** 芒硝は硝子の製造及び硫化染料の製造に要する硫化ソーダの製造等に用ゐる。

**硫化ナトリウム (Na<sub>2</sub>S)** は無水硫酸ソーダを石炭と強熱し還元して作る



6. 亜硫酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (181 頁参照)

7. チオ硫酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (190 頁参照)

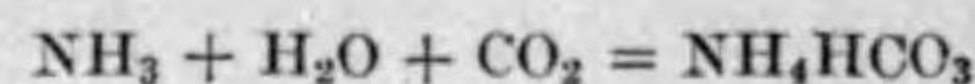
8. 硝酸ナトリウム (硝酸ソーダ) (Sodium nitrate, Natriumnitrat (n)).  $\text{NaNO}_3$ . 硝酸ソーダは南米智利より多量に天産する、故に智利硝石 (Chile saltpetre, Chilesalpeter (m)) と稱する。吸濕性大なるために火薬の製造には用ゐられない。硝酸の製造、肥料として用ゐられ又硝石 ( $\text{KNO}_3$ ) を作る (303 頁)。

9. 磷酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (240 頁参照)。

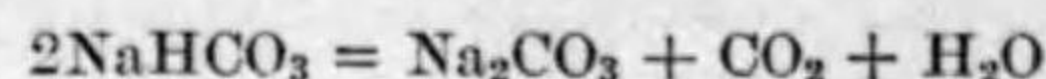
10. 炭酸ナトリウム (炭酸ソーダ) (Sodium carbonate, Natriumkarbonat (n)).  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . 炭酸ソーダは食鹽とともに重要なナトリウム鹽で、現在 Solvay (ソルヴェー) によるアムモニア・ソーダ法 (Solvay 法) で多量に製せられる。

(1) Solvay のアムモニア・ソーダ法 食鹽の濃溶液にアムモニアを飽和させ次で炭酸ガスを通すと溶解度の最も小さい重

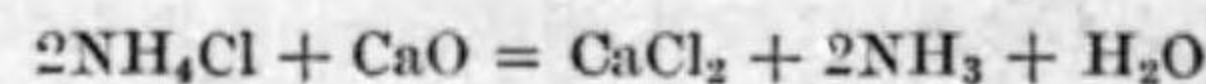
炭酸ソーダが析出する。その反応は



析出せる  $\text{NaHCO}_3$  の固体を加熱して炭酸ソーダを得る

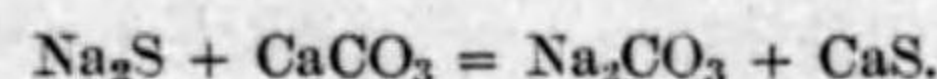
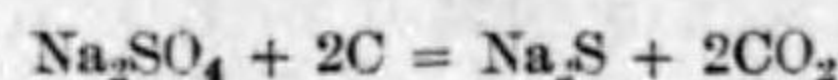
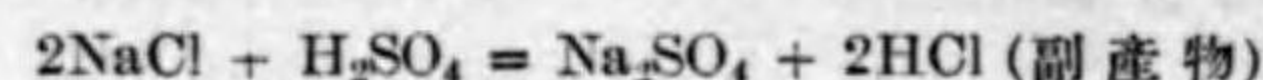


茲に要する  $\text{CO}_2$  は石灰石を焼いて作る  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ , 又生じた  $\text{CaO}$  は上で出来た  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液に作用させ  $\text{NH}_3$  を回収する



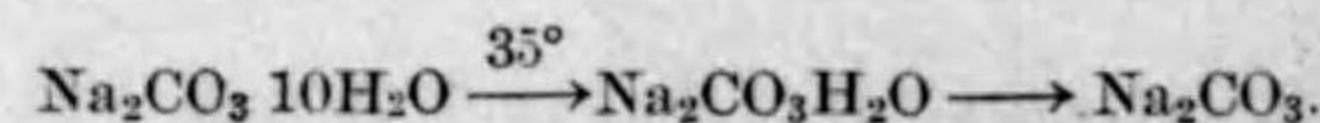
$\text{CaCl}_2$  のみは副産物となる。

(2) **Le Blanc 法** (ルブラン法) この方法はアムモニアソーダ法発見以前に主として行はれたもので現在は僅かに行はれるのみ。食鹽と硫酸とを熱して硫酸ソーダを製し、これを石炭及び石灰石と熱すると中間に硫化ソーダを生じて次の反応を起す。

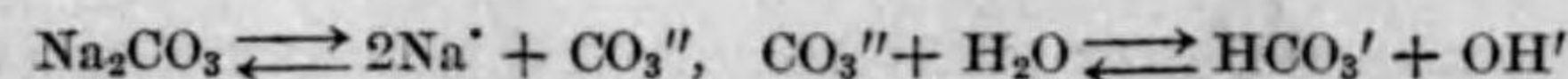


生じた炭酸ソーダは不純で  $\text{CaS}$  を含み黒灰といふ、これを一旦水溶液として結晶を得る。

**性質** 炭酸ソーダの無水物は白色の粉末をなし、水化物としては  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{NaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  が普通で他に  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  もある。これを熱すると



炭酸ソーダの水溶液は加水分解の結果アルカリ性反応を呈する。これ炭酸の第二段の電離の極めて小なるによる。



**例題 1.** 炭酸ソーダの 0.01 モル/立溶液は完全に電離せるものと假定し水酸イオンの濃度を計算せよ。但炭酸の第二段の電離恒数  $K_2 = 6 \times 10^{-11}$  とし水の電離恒数  $K_w = 1 \times 10^{-14}$  とす。

題意により  $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.01$   $\frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_2 = 6 \times 10^{-11}$ ,  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14}$  従て  $[\text{H}^+] = 10^{-14}/[\text{OH}^-]$  故に

$$\frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{10^{-14}}{6 \times 10^{-11}} \text{ 加水分解の反応式から } [\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-]$$

故に  $[\text{OH}^-]^2 = [\text{CO}_3^{2-}] \times 0.166 \times 10^{-3} = 0.01 \times 0.166 \times 10^{-3} = 0.166 \times 10^{-5}$

$$[\text{OH}^-] = 1.29 \times 10^{-3}$$

### III. カリウム及びその化合物

#### 11. カリウム (Potassium, Kalium(n)) K.

原子番号 = 19, 原子量 = 39.096, 原子価 = +1.

カリウムは珪酸鹽として存し、又植物の一成分をなしその灰は主として炭酸カリである。又海水中にも硫酸カリが微量に含まれ、獨乙の Stassfurt の岩鹽層中にはカリウムの諸複鹽が多量に産する。

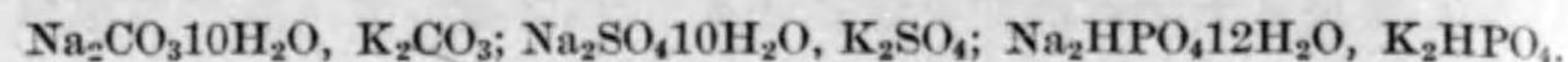
金属カリウムの製法はナトリウムと同様熔融せる苛性カリの電解による。

カリウムの性質も略ナトリウムと同様であるが、更に化學作用が強い。空中で燃えると  $\text{K}_2\text{O}_4$  (Na は  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) を生ずる。水と反応すると水素を發し、その反應熱の大なるために水素は自然に發火燃焼する。

カリウム化合物は堇色の焰色反應を呈する。

尙カリウム化合物は一般に相當するナトリウム化合物に比

べて無水物が割合に多く溶解度も比較して小である。例へば



12. 水酸化カリウム (苛性カリ) (Potassium hydroxide, Kaliumhydroxyd (n); Caustic potash, Ätzkali(n)) KOH. 苛性カリは鹽化カリ水溶液の電解で製せられること全く苛性ソーダの場合と同様である。その性質用途等總て同じ。

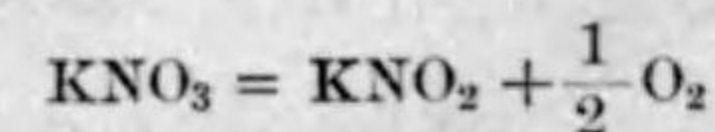
13. 沃化カリウム (Potassium iodide, Kaliumjodid(n)) KI (106頁参照)。

14. 硝酸カリウム (硝石) (Potassium nitrate, Kaliumnitrat (n); Saltpetre, Salpeter(m))  $\text{KNO}_3$ . 硝酸カリは硝酸ソーダと異り吸湿性が無い。硝酸ソーダと鹽化カリの水溶液の複分解で作る。



$\text{NaNO}_3$  と  $\text{KCl}$  の熱飽和溶液を混合すると高温で溶解度の最も小なる  $\text{NaCl}$  が多量に析出する。故に溶液を冷却すると  $\text{NaCl}$  の溶解度は餘り温度で異らないから析出僅かで、温度による溶解度の差の最も大で且常温に於る溶解度の最も小なる  $\text{KNO}_3$  が多量に析出する。これを再結晶すると純粹となる。

硝酸カリを熱すると亞硝酸カリを生ずる (221頁)



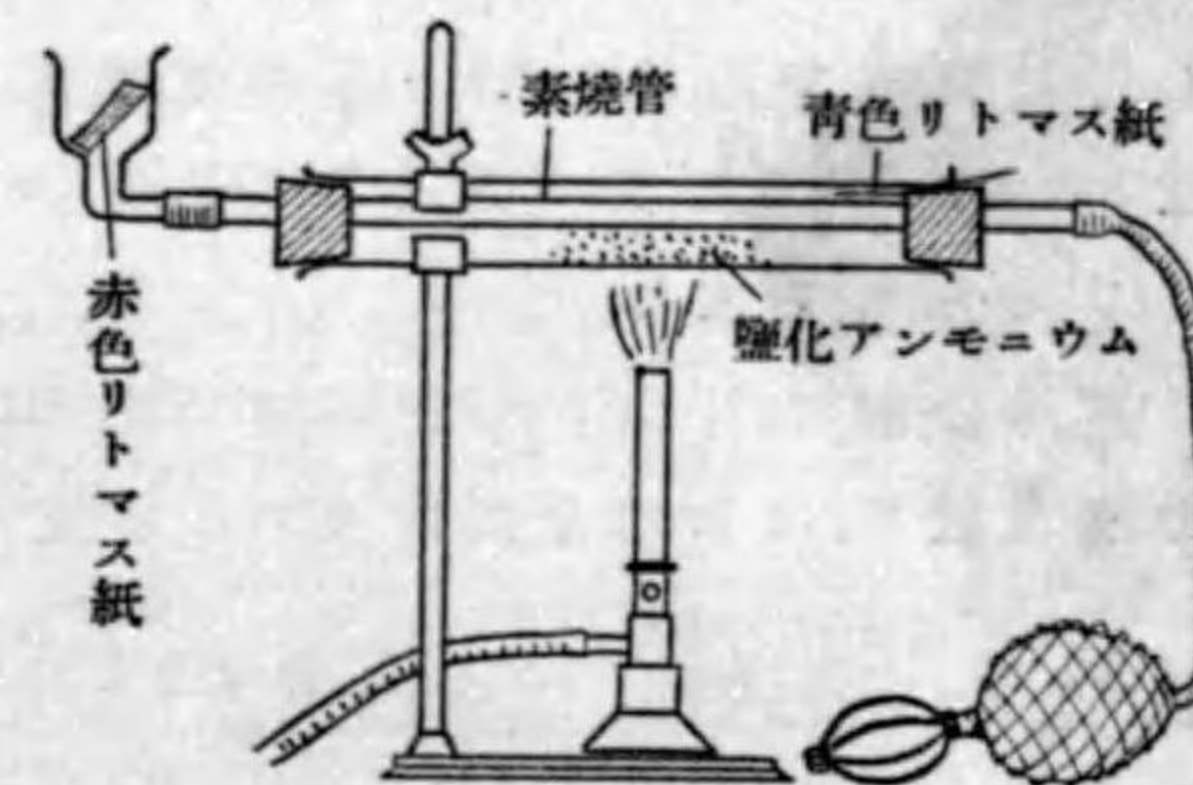
硝酸カリは黑色火薬の製造に用ゐる。

#### IV. アムモニウム鹽

アムモニアを水に溶解するとアルカリ性溶液を生じ  $\text{OH}'$  の反應を呈する。従てその溶液中には水酸化アムモニウム  $\text{NH}_4\text{OH}$  なる鹽基の存在を認め  $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4' + \text{OH}'$  なる電離を考へる。  $\text{NH}_4'$  をアムモニウムイオンと稱する。この考へは  $\text{NH}_4\text{X}$  ( $\text{X} = 1$  價アニオン) なる固體アムモニウム鹽の存在事實からも支持される。水酸化アムモニウムは弱鹽基であり、アムモニウム基 ( $\text{NH}_4$ ) はアルカリ金属と同様の化學的性質を示すが唯アマルガムとしてのみ存在するに過ぎない。

15. 鹽化アムモニウム (Ammonium chloride, Ammoniumchlorid (n))  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . 鹽化アムモニウムは白色の固體で熱すると氣化し、その蒸氣は次の解離を行ふ (163頁参照)。

$\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$   
 解離せる蒸氣は冷所に於て再び化合して鹽化アムモニウムの固體を生ずる即ち昇華の現象を呈する。

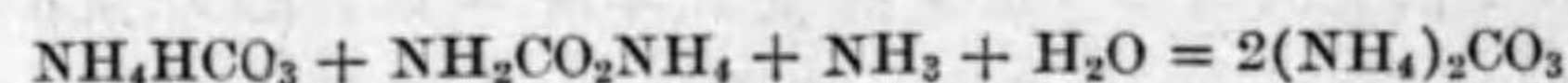


第 73 圖  
 $\text{NH}_4\text{Cl}$  の溶解

第73圖の如き装置によりこの解離を示し得る。  $\text{NH}_3$  の方が  $\text{HCl}$  よりも擴散は容易であるから (27頁) 素焼管中に速かに流入し赤色リトマス紙を青變し、残れる  $\text{HCl}$  は青色リトマス紙を赤變する。

$\text{NH}_3$  氣又は  $\text{HCl}$  氣中で鹽化アムモニウムを熱するときは勿論解離は妨げられる (120頁参照)。

16. 炭酸アムモニウム (Ammonium carbonate, Ammonium-karbonat(n)). 市販の固体は酸性(重)炭酸アムモニウム ( $\text{NH}_4$ -bicarbonate,  $\text{NH}_4$ -bikarbonat(n))  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  とカルバミン酸アムモニウム ( $\text{NH}_4$ -Carbamate, Carbaminsaures Ammoniak(n))  $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$  との混合物である。これをアムモニア水に溶解すると正炭酸アムモニウム  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  の溶液を得る。



17. 硝酸アムモニウム ( $\text{NH}_4$ -nitrate,  $\text{NH}_4$ -nitrat(n))  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (217頁).

18. 硫化アムモニウム ( $\text{NH}_4$ -sulphide,  $\text{NH}_4$ -sulfid(n))  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (171頁).

例題 2. 鹽化アムモニウムの加水分解度は僅かであり無視し得る程度である。  $\text{NH}_4\text{OH}$  の電離恒数  $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ , 水の電離恒数  $K_w = 1 \times 10^{-14}$  とするとき  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の 1モル/立の溶液の加水分解度及び  $\text{H}^+$  の濃度を求めよ。

加水分解は  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}(\text{H}^+ + \text{Cl}^-)$  一般に加水分解恒数  $K_h$  は加水分解度を  $x$  とし鹽の濃度を  $c$  とすると (150頁)

$$K_h = \frac{(cx)^2}{c(1-x)} = \frac{K_w}{K_b} \quad \text{この場合 } x \text{ を } 1 \text{ に對し無視すると}$$

$$x^2 = \frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} \quad \text{故に } x = 2.4 \times 10^{-5}, [\text{H}^+] = 2.4 \times 10^{-5} \text{ g イオン/立.}$$

例題 3. 上記  $\text{NH}_4\text{OH}$  の電離恒数を用ひ (1) 0.1 N 水酸化アムモニウム溶液の  $\text{OH}'$  の濃度を求めよ。 (2) この溶液 1 立中に 1 g の  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を溶解せる場合の  $\text{OH}'$  の濃度を計算せよ。但  $\text{NH}_4\text{Cl}$  は完全に電離せるものとす。

(1)  $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}'$  電離度を  $\alpha$  とすると  $K_b = \frac{0.1\alpha^2}{1-\alpha}$ ,  $\alpha$  を 1 に對し無視して  $1.8 \times 10^{-5} = 0.1\alpha^2$  故に  $\alpha = 1.33 \times 10^{-2}$ . 従て  $[\text{OH}'] = 1.33$

$\times 10^{-3}$  (2)  $\text{NH}_4\text{OH}$  は弱鹽基であり  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の存在に於てはその電離は尙更小なる故、溶液中の  $\text{NH}_4^+$  は  $\text{NH}_4\text{Cl}$  のみから生ずると見てよい。故に  $[\text{NH}_4^+] = 1/(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1/53.5 = 0.01869 \text{ g イオン/立.}$

又  $[\text{NH}_4\text{OH}] = 0.1$  と置いてよい。故に

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}']}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{0.01869[\text{OH}']}{0.1}, \quad \text{故に } [\text{OH}'] = 9.6 \times 10^{-5} \text{ g イオン/立.}$$

例題 3. 250°C に於て V なる容積の器に 0.5 g の重炭酸ソーダを入れた時これの分解により器内の壓は 10.2 cmHg 増加したといふ。器の容積を求めよ。

$2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (氣) に従ひ 168.02 g の  $\text{NaHCO}_3$  から 2モルの氣體を生ずる。故に 0.5 g の  $\text{NaHCO}_3$  からは  $0.5 \times 2/168.02 = 0.00595$  モルの氣體を發生する。壓の増加を  $\Delta p$  とすると  $\Delta p V = nRT$  により

$$V = \frac{nRT}{\Delta p} = \frac{0.00595 \times 0.082 \times (273 + 250)}{10.2/76} = 1.9 \text{ 立.}$$

例題 4. KI と KBr との混合物 0.5541 g あり。これを硫酸鹽に變へると硫酸鹽混合物 0.3396 g を得る。混合物中に於る KI 及び KBr の重量を求めよ。

混合物中の KI と KBr の重量を  $x, y$  とすると次の式が成立する。

$$x + y = 0.5541, \quad \frac{(\text{K}_2\text{SO}_4) \times x}{2(\text{KI})} + \frac{(\text{K}_2\text{SO}_4) \times y}{2(\text{KBr})} = 0.3396.$$

各化合物の分子量 ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) = 174.27, (KI) = 166.02, (KBr) = 119.03 を用ひ兩式から  $x$  及び  $y$  を求める。  $x = 0.3186 \text{ g. } y = 0.2355 \text{ g.}$

## 第三十一章

### アルカリ土類金属及びその化合物

#### I. 総説

週期律に於る第二族 a 群をなす下表の五金属がこれに属する。その中カルシウム、ストロンチウム、バリウムの三金属を特にアルカリ土金属 (Alkaline earth metal, Erdalkalimetall(n)) と稱し、マグネシウムもこの中に数へることもある。ベリリウムは稍その性質を異にする点があり、マグネシウムと共に亜鉛、ガドミウム、水銀と第二族 b 群として論ずることもある。ベリリウム、マグネシウムは軽金属であるから本書に於ては典型的アルカリ土金属とともにアルカリ土類金属として論ずる事とする。

第 49 表

| 元 素        | 原子番号 | 原子量    | 原子價 | 融 點   | 比 重  |
|------------|------|--------|-----|-------|------|
| ベリリウム Be   | 4    | 9.02   | +2  | 1280° | 1.84 |
| マグネシウム Mg  | 12   | 24.32  | +2  | 650   | 1.74 |
| カルシウム Ca   | 20   | 40.08  | +2  | 851   | 1.55 |
| ストロンチウム Sr | 38   | 87.63  | +2  | 797   | 2.60 |
| バリウム Ba    | 56   | 137.36 | +2  | 658   | 3.60 |

これ等の金属は白色乃至灰色で空気中で酸化するが、マグネシウムは酸化物の薄層で保護される。酸素に対する親和力が大であるから還元力が強い。ベリリウムを除いてはアルカリ

金属と略同様にイオン化傾向が大であり、Ca, Sr, Ba の水酸化物は水に可なり溶解して強アルカリ性溶液を生ずる。Be(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub> は水に不溶である。Be(OH)<sub>2</sub> には鹽基性の外酸性があり、Mg(OH)<sub>2</sub> の鹽基性も Ca(OH)<sub>2</sub> に比して稍劣る、即ちその鹽は幾分加水分解を行ふ。

これ等の金属は水の H<sup>+</sup> を放電するに足るイオン化力を有するが、実際に水を分解するものは Ca, Sr, Ba の三者のみでその作用もアルカリ金属に比して遙かに穏かである。Mg, Be が水を分解しないことはその水酸化物が水に不溶のために金属と水の反應を妨げるからである。

Be, Mg の硫酸鹽は水に可溶であるが Ca, Sr, Ba の硫酸鹽は水に溶解し難く、その溶解度は Ca より Ba に至るに従て減少する。炭酸鹽は總て水に不溶である。

#### II. マグネシウム及びその化合物

##### 1. マグネシウム (Magnesium, Magnesium(n)) Mg

原子番号 = 12, 原子量 = 24.32, 原子價 = +2.

産出 マグネシウムは廣く散布せる元素でその量も多い。主として炭酸鹽 (MgCO<sub>3</sub>; MgCO<sub>3</sub>CaCO<sub>3</sub>) 及び珪酸鹽として産する。尙硫酸鹽、鹽化物として海水中にあり、又 MgSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (Kieselit), MgSO<sub>4</sub>·KCl·3H<sub>2</sub>O (Kainit) KClMgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Carnallit), K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·MgSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (Schönit) 等として獨逸の Stassfurt 岩鹽層中に産する。植物の葉綠素中にはマグネシウム化合物がある。

製法 無水の MgCl<sub>2</sub> と KCl との混合熔融物を電解して製する、この際 K は析出しない。



無水の  $MgCl_2$  は金属マグネシウムの製造原料である。

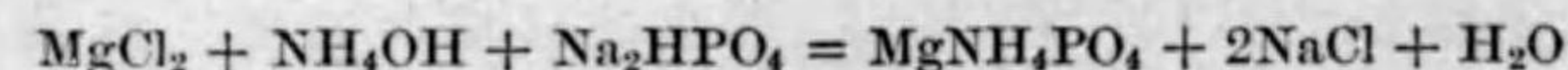
4. **硫酸マグネシウム** (Magnesium sulphate, Magnesiumsulfat(*n*))  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ . 海水及び鑛泉中に含有せられ**瀉利鹽** (Epsom salt, Bittersatz(*n*)) と稱して下劑として用ゐる。二價金属硫酸鹽  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  等と組成が類似し同形である(57頁)。

5. **炭酸マグネシウム** (Magnesium carbonate, Magnesiumkarbonat(*n*))  $MgCO_3$ . 天然に菱苦土鑛として産する。マグネシウム鹽の溶液に炭酸アルカリを加へると鹽基性炭酸マグネシウムが沈澱する。その組成は沈澱生成の状況により異なるが約  $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$  で示される。これを普通炭酸苦土と稱し醫藥その他に用ゐる。この鹽基性鹽を水に浮べ  $CO_2$  を通すと  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  が得られる。これは炭酸水に重炭酸鹽としてかなり溶解する

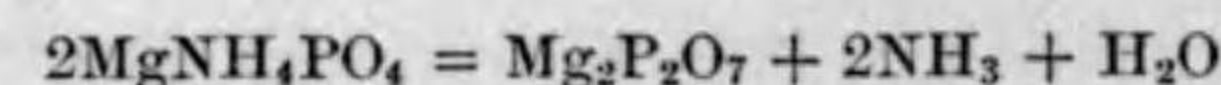


熱すると反應は逆行し  $MgCO_3$  を沈澱する ( $CaCO_3$  317頁参照)。

6. **磷酸マグネシウム・アムモニウム** ( $Mg-NH_4$  phosphate,  $Mg-NH_4$  phosphat(*n*))  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ . これは不溶性の沈澱で  $NH_4Cl$  及びアムモニアの存在でマグネシウム鹽と磷酸ソーダとの反應で生ずる。



これを熱するとピロ磷酸マグネシウムとなる、これの重量から溶液中の磷酸鹽又はマグネシウムの定量を行ふ。



### III. カルシウム及びその化合物

#### 7. カルシウム (Calcium, Calcium(*n*)) Ca.

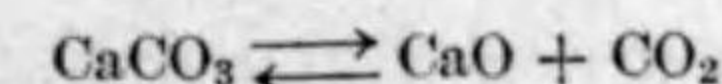
原子番號=20, 原子量=40.08, 原子價=+2.

**産出** カルシウムは炭酸鹽  $CaCO_3$  (方解石, 大理石, 石灰石等), 硫酸鹽  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  (石膏) 弗化物  $CaF_2$  (螢石), 磷酸鹽  $Ca_3(PO_4)_2$  (燐灰石) その他珪酸鹽として多量に産する元素である。

**製法** 熔融鹽化カルシウムの電解で製せられるが現今應用は僅かである。

**性質** 銀白色の軟かい金属で空氣中では酸化されて  $CaO$  となる。又高温で窒素或は水素と化合して  $Ca_3N_2$  及び  $CaH_2$  を生ずる。前者は水によりアムモニアを生じ、後者は水素を發生する。  
 $Ca_3N_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2NH_3$ ,  $CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2$   
 カルシウム化合物は焰色反應で黄赤色を呈する。

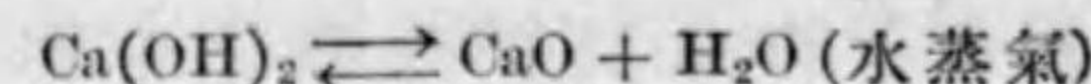
8. **酸化カルシウム** (Calcium oxide, Calciumoxyd(*n*))  $CaO$ . 酸化カルシウムは**生石灰** (Quick lime, gebrannter Kalk(*m*)) と稱し炭酸カルシウム(石灰石)を熱して作る(同時に  $CO_2$  の製法)(相律的研究 350頁)。



酸化カルシウムは發熱して容易に水と化合し**水酸化カルシウム**  $Ca(OH)_2$  となる、即ち**消石灰** (Slaked lime, gelöster Kalk(*m*)) を生ずる。この變化を**消和**といふ。又  $CO_2$  を吸収して  $CaCO_3$  となる、故に空氣中に放置するときは徐々にこれ等の化合物に變る。  
 $CaO$ ,  $Ca(OH)_2$  はともに白色の粉末で  $Ca(OH)_2$  は熱すると



CaCO<sub>3</sub> よりも容易に解離を行ひ CaO となる.



Ca(OH)<sub>2</sub> は少しく水に溶解して強アルカリ性の石灰水 (Lime water, Kalkwasser(n)) を生ずる. 又 Ca(OH)<sub>2</sub> と水との混合乳濁せるものを石灰乳 (Milk of lime, Kalkmich(f)) と稱する. 石灰水は CO<sub>2</sub> を吸収すると白濁を生ずる (CO<sub>2</sub> の検出法 263 頁).

生石灰を苛性ソーダ溶液で消和し乾燥した, Ca(OH)<sub>2</sub> と NaOH との混合物をソーダ石灰 (Soda lime, Natronkalk(m)) と稱し, アムモニア氣の乾燥又は酸性ガスの吸収等に用ゐられる.

**應用** 生石灰は消石灰の製造に又實驗室ではアムモニア氣やアルコールの乾燥等に用ゐられ又消石灰は晒粉製造消毒等に用ゐられる.

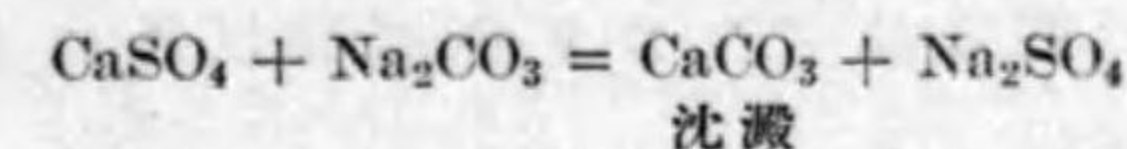
**9. 鹽化カルシウム** (Calcium chloride, Calciumchlorid(n)) CaCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O. 鹽化カルシウムは消石灰を鹽酸に溶解した溶液から得られるが, 普通 Solvay 法 (303 頁) その他の化學工業の副産物として生ずる. 白色結晶で水には極めて溶解し易い, これを熱すると結晶水中に溶解し次で次第に脱水して無水物 CaCl<sub>2</sub> となる. 無水物は吸濕性が大きいため氣體及び液體の乾燥劑として用ゐ, 又乾燥器に入れて固體の乾燥用とする.

**10. 硫酸カルシウム** (Calcium sulphate, Calciumsulfat(n)) CaSO<sub>4</sub>.

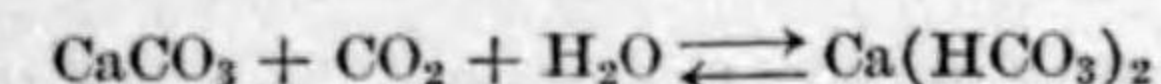
CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O は石膏 (Gypsum, Gyps(m)) として天産する. これを 130°C に熱すると半水化物 2CaSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O となる, これが焼石膏 (Plaster of Paris, gebrannter Gyps(m)) である. 200°C 以上に熱すると無水物 CaSO<sub>4</sub> となる. 焼石膏に少量の水を加へて泥状とし

たものは速かに再び元の二水鹽 CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O の結晶を生じて硬化し, この際少しく膨脹するから石膏塑像に用ゐられる. 無水物はかかる水和性がない, 故にこれを焼殺石膏 (Dead burnt gypsum, totgebrannter Gyps(m)) と云はれる.

硫酸カルシウムは僅かに水に溶解する, 故に Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液を加へると CaCO<sub>3</sub> を沈澱する反應が起る

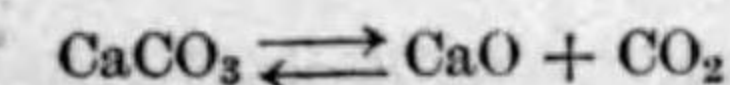


**11. 炭酸カルシウム** (Calcium carbonate, Calciumkarbonat(n)) CaCO<sub>3</sub>. 炭酸カルシウムは天然に方解石と霰石との二變態として産する. 水に溶解し難いから中性溶液で Ca<sup>++</sup> と CO<sub>3</sub><sup>==</sup> との作用で容易に沈澱する. 但弱稀酸(醋酸の如き)にも容易に溶解する, これは炭酸が極めて弱酸なる故である. 炭酸カルシウムは MgCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub> と同様に炭酸水中に重炭酸カルシウムとして溶解する.



Ca(HCO<sub>3</sub>) の溶液は熱により又空氣中で自然に CO<sub>2</sub> 及び水を失ひ CaCO<sub>3</sub> を沈澱する, 石灰洞, 鐘乳洞, 石筍等の生成はこれによる.

CaCO<sub>3</sub> を強熱すると次の解離を行ひ CaO を生ずる (315, 350 頁).

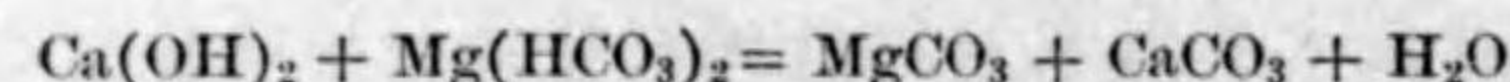
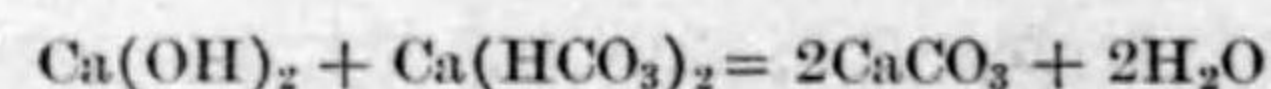


**12. セメント** (Cement, Zement(n)) セメントとは一般には空氣中で水分により硬化する性ある接合劑を稱する. 普通のものはポートルランド・セメントである. これは粘土(珪酸アルミニウム), 石灰石 (CaCO<sub>3</sub>) 及び砂 (SiO<sub>2</sub>) を粉碎し適當の割合に混

じ、廻轉爐中で石炭を加へ 1000°C 以上に焼いて作られる。その組成は略 CaO 60%, SiO<sub>2</sub> 25%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5-10% その他 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO 等を含む。この粉末を水と混じて空氣中に放置すると速かに硬化する。セメントに砂利を適當に加へたものが**コンクリート**である。

13. **軟水** (Soft water, weiches Wasser(*n*)) と **硬水** (Hard water, Hartwasser(*n*)). 天然水はアルカリ金属鹽以外に多少 Ca, Mg を硫酸鹽又は重炭酸鹽として含んでゐる。その含まれる量により水の**硬度** (Hardness Härte(*f*)) が定められる。普通 100cc の水中に 1mg の CaO (Ca 鹽又は Mg 鹽を CaO に換算して) を含むものを硬度 1 とする。大體硬度 10 以下の水は軟水に屬する。軟水は石鹼の使用に適するが硬水は泡を生じ難く不適當である。

硬水には一時硬水と永久硬水との二種がある。Ca, Mg が重炭酸鹽の形で含まれてゐる場合には、水を煮沸すると前記の如く CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub> として沈澱する。故に容易に軟水とすることが出来る。又石灰水で處理して除くことも出来る



かかる水は一時硬水でその硬度を**一時硬度** (Temporary hardness, temporäre Härte(*f*)) といふ。一時硬水は蒸氣機關用水としては不適當である。これ罐中で CaCO<sub>3</sub> を沈澱し所謂**鑛石** (Boiler stone, Kesselstein(*m*)) を生ずるから、熱の傳導を妨げ又罐を損ずる。鐵瓶の湯垢もこれによる。

CaSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub> が水中に含まれる場合には熱しても除かれな

い、これが永久硬水でその硬度を**永久硬度** (Permanent hardness, permanente Härte(*f*)) といふ。これを軟水とするには Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を加へて CaCO<sub>3</sub> を沈澱させる



この硬水の軟化に水を**パームチット** (Permutite, Permutit(*n*)) と稱する物質の層を通過させる法も行はれる。この物質は陶土、砂、炭酸ソーダの混合物を熔融して製した粒状のもので略 Na<sub>2</sub>OAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2SiO<sub>2</sub>6H<sub>2</sub>O なる組成を有する。これが硬水に接すると水中の Ca<sup>++</sup> 又は Mg<sup>++</sup> がこの物質中の 2Na と次式の如く置換作用を行ひ軟化の目的を達する



パームチットの使用に堪へない時にこれを濃食鹽水で處理すると上記反應は逆行して Ca は再び Na で置換されて用ゐる得る。

#### IV. ストロニウム、バリウム及びその化合物

**ストロニウム** (Strontium, Strontium(*n*)) Sr 原子番號 = 38, 原子量 = 87.63, 原子價 = +2. **バリウム** (Barium, Barium(*n*)) Ba 原子番號 = 56, 原子量 = 137.36, 原子價 = +2. この兩金属の性質は略カルシウムに類似し、製法も同様である (315頁). 焰色反應は Sr は鮮紅色. Ba は黄綠色を呈する。

**水酸化物** Sr(OH)<sub>2</sub> 及び Ba(OH)<sub>2</sub> は Ca(OH)<sub>2</sub> と同様に水に少しく溶解する強鹽基で、その溶解度は Ba(OH)<sub>2</sub> > Sr(OH)<sub>2</sub> > Ca(OH)<sub>2</sub> の順である。Ba(OH)<sub>2</sub> の水溶液を**重土水** (Baryta water, Barytwater(*n*)) と稱する。又硫酸鹽の溶解度は CaSO<sub>4</sub> > SrSO<sub>4</sub> > BaSO<sub>4</sub> の順で BaSO<sub>4</sub> は最も溶解し難い。三者ともすべて稀酸にも不溶である。BaSO<sub>4</sub> の沈澱生成は特に Ba<sup>++</sup> 及び SO<sub>4</sub><sup>==</sup> の檢

出に用ゐられる。炭酸鹽は三金属とも總て不溶である。

**過酸化バリウム** (Barium peroxide, Bariumperoxyd(n))  $BaO_2$ .

一般に過酸化物はアルカリ金属が生じ易いが、バリウムもこれと類似する。酸化バリウム(重土)  $BaO$  を空气中で熱すると  $BaO_2$  となる。これを稀硫酸で処理すると  $BaSO_4$  を沈澱し過酸化水素の水溶液を生ずる(78頁)。過酸化水素の水溶液に重土水を加へると  $BaO_2 \cdot SH_2O$  の結晶が得られる。

$BaO_2$  の構造は  $Ba \begin{array}{c} \diagup O \\ | \\ \diagdown O \end{array}$  で  $-O-O-$  なる過酸化物特有の基を有する。組成の點では  $MnO_2$ ,  $PbO_2$  と類似するが後二者は二酸化物で  $Mn \begin{array}{c} \diagup O \\ | \\ \diagdown O \end{array}$ ,  $Pb \begin{array}{c} \diagup O \\ | \\ \diagdown O \end{array}$  なる構造を有し酸により過酸化水素を生じない。

**例題 1.** 白雲石  $((Ca, Mg)CO_3)$  の 2.76 g を灼熱した時混合酸化物 1.44 g を得た。白雲石中に於る  $CaCO_3$  と  $MgCO_3$  との百分率を求む。

前章例題 4 (309 頁) と同様に解く即ち  $CaCO_3$  と  $MgCO_3$  の重量を  $x, y$  とすると

$$x + y = 2.76, \quad \frac{x \times (CaO)}{(CaCO_3)} + \frac{y \times (MgO)}{(MgCO_3)} = 1.44.$$

各分子量を用ゐて計算すると  $CaCO_3 = 1.46g$ ,  $MgCO_3 = 1.30g$ .

従て百分率は  $CaCO_3$  52.9%,  $MgCO_3$  47.1%.

**例題 2.** 炭酸バリウムの溶解度は 0.018 g/立(25°C) である。同温度で 0.01 モル/立の水酸化バリウム溶液に於る炭酸バリウムの溶解度(g/立)を計算せよ。

先づ  $BaCO_3$  の溶解積を求め。  $BaCO_3$  は完全に電離せるものと考へてよい。故に  $[Ba^{2+}] = [CO_3^{2-}] = 0.018/197$  ( $BaCO_3 = 197$ ) 従て溶解積  $[Ba^{2+}][CO_3^{2-}] = (0.018)^2/(197)^2$ 。  $Ba(OH)_2$  の電離も稀薄溶液であるから完全と

見ると、これより生ずる  $[Ba^{2+}] = 0.01$  この溶液に溶解する  $BaCO_3$  の濃度を  $x$  モル/立とすると  $[Ba^{2+}] = 0.01 + x$ ,  $[CO_3^{2-}] = x$  であるから

$$\left(\frac{0.018}{197}\right)^2 = (0.01 + x)x, \quad x^2 \text{ を } 0.01x \text{ に對し無視して } x = \frac{(0.018)^2}{(197)^2 \times 0.01}$$

故に求むる溶解度は  $x \times 197 = \frac{(0.018)^2}{197 \times 0.01} = 0.000164$  g/立.

## 第三十二章 アルミニウム及びその化合物

### 稀土類元素

#### 1. アルミニウム (Aluminium, Aluminium (n)) *Al*

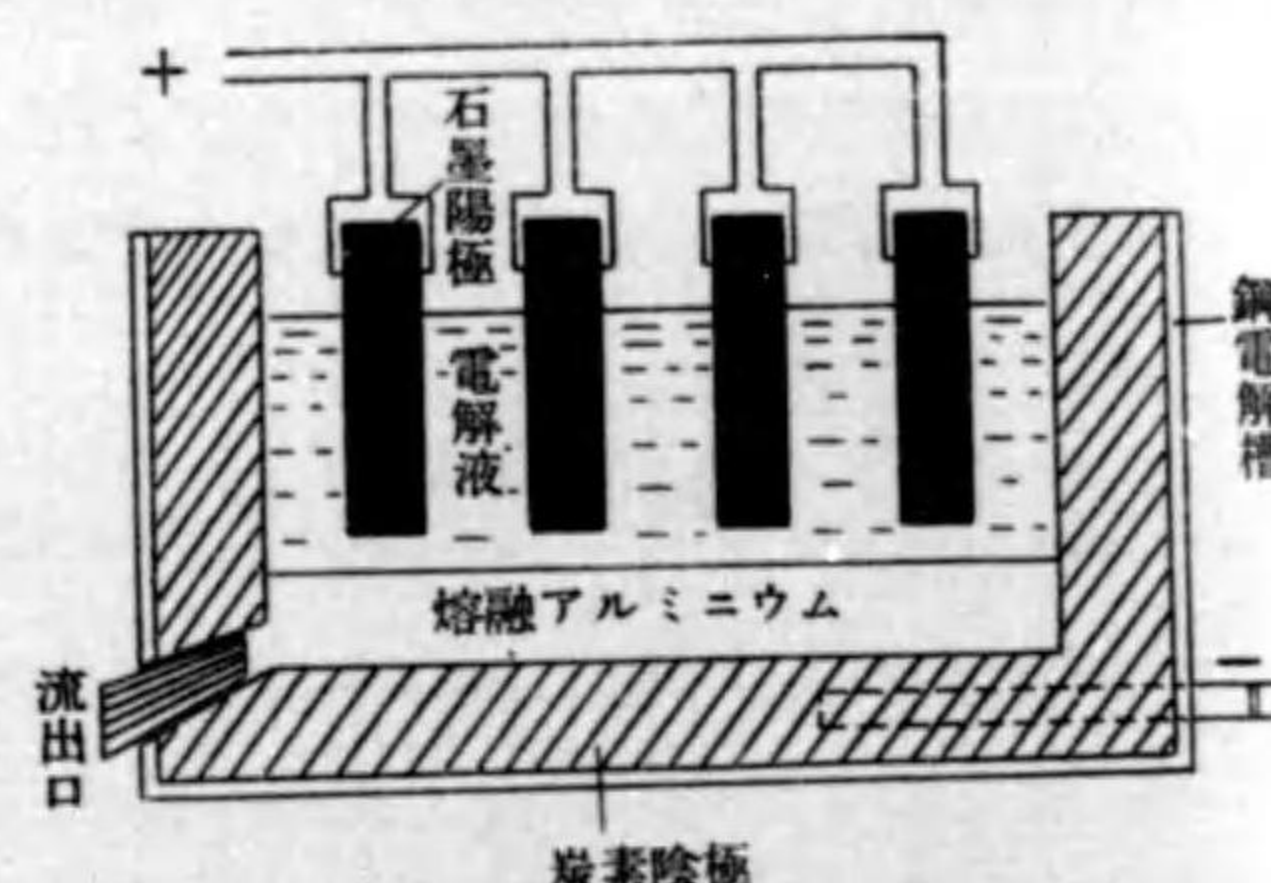
原子番号 = 13, 原子量 = 26.97, 原子価 = +3.

**産出** アルミニウムは酸化物, 弗化物  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$  (氷晶石), 硫酸鹽  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (明礬石) 等の外珪酸鹽として粘土, 陶土等の主成分をなし又長石, 雲母等の礦物として産出する.

**製法** 炭素張り鐵器を陰極とし, 炭素棒を陽極として熔融した氷晶石にアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を溶解したものを電解する. 電解は陰極で  $\text{Al}^{+++} \rightarrow \text{Al}$ , 陽極では  $2\text{O}^{--} \rightarrow \text{O}_2$ , 發生した酸素は陽極の炭素を燃焼して  $\text{CO}$  及び  $\text{CO}_2$  を生ずる. 電解されるものは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  であるから時々  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を補給する. 生じた  $\text{Al}$  は熔融状態にあり器側の孔から流出する. (第74圖)

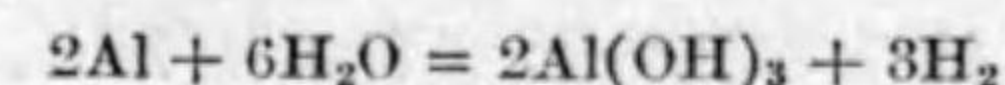
$\text{Al}_2\text{O}_3$  の原料としてはボーキサイト (Bauxite)  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  が用ゐられる. 豫め精製して不純物 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$  等) を除いて置く.

**性質** アルミニウムはマグネシウムに次ぐ軽い金屬で, 空氣

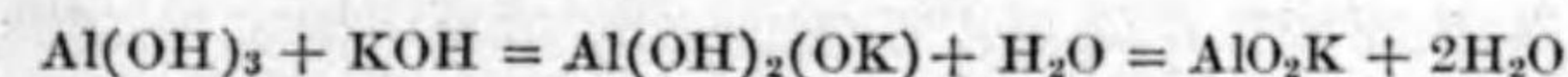


第 74 圖  
アルミニウムの電解製法

中では酸化物の薄膜で蔽はれ保護される. 稀鹽酸及び苛性アルカリ溶液には容易に水素を發して溶解する. 後者との反應は次の如く理解される. アルミニウムの電化列中の位置は稍不明であるが, 水素よりも遙かに上位にあること明かである. 従てアルカリ中の微量の  $\text{H}^+$  をも放電する力がある, 即ち



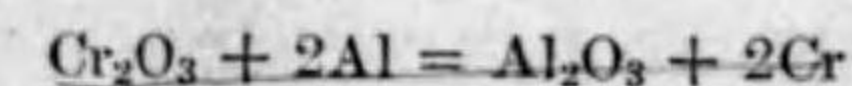
この反應は  $\text{Al}(\text{OH})_3$  の不溶解性のために純水の場合には殆ど起らないが, アルカリの水溶液に於ては  $\text{Al}(\text{OH})_3$  が弱酸として作用し可溶性アルミン酸鹽 (Aluminate, Aluminat(n)) を生ずるから反應はよく進行する.



故に全體として溶解の反應式は



アルミニウムを酸素中で強熱すると燃焼して酸化物  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を生じ多大の熱を發生する, 即ち酸素に対する親和力は頗る大である. 故に高温に於て強い還元作用がある, 例へばクロム, マンガン, 珪素の如き普通の還元法で得難い元素を得るに用ゐられる. これ等の酸化物をアルミニウム粉と混じて點火すると白熱して還元が行はれる. これを Goldschmidt (ゴールドシュミット) のテルミット法 (Thermite process, Thermitverfahren(n)) と稱する.



酸化鐵 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) とアルミニウム粉との混合物に點火すると, 還元により生じた鐵は高温のため熔融する, これを以て鐵の鋸接を行ひ得る. この混合物はテルミットと稱せられる.

アルミニウムを窒素中で高熱するとマグネシウムと同様に窒化アルミニウム  $AlN$  を生じ、これは水により  $NH_3$  を発生する。又炭素と熱すると炭化物  $Al_4C_3$  を生ずる (259頁)。

**應用** アルミニウムは軽金属中最も應用が廣い。種々の器物を作る外、テルミット法にて還元剤として用ひ、又他の金属との軽合金として航空機その他の製造材料となる。

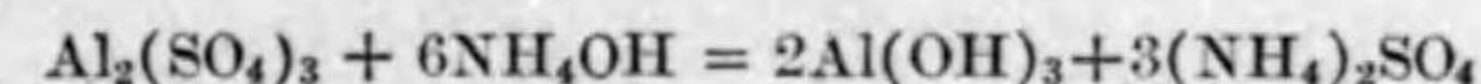
第 50 表 アルミニウム-マグネシウム軽合金(百分率)

| 合金名    | Al      | Mg    | Cu             | Mn  |
|--------|---------|-------|----------------|-----|
| マグネリウム | 70-90   | 30-10 |                |     |
| デュラルミン | 95      | 0.5   | 4              | 0.5 |
| エレクトロン | Mg > 80 | その他   | Al, Zn, Cu, Mn |     |

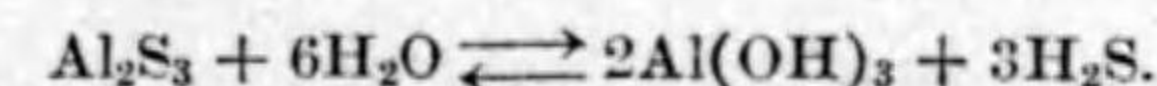
**2. 酸化アルミニウム**(アルミナ、礬土)(Aluminium oxide, Aluminiumoxyd(*n*); Alumina, Tonerde(*f*))  $Al_2O_3$ 。酸化アルミニウムは水酸化アルミニウムの脱水で得られる無定形白色の粉末であるが、天然には鋼玉として結晶をなす。これが少量の酸化クロム ( $Cr_2O_3$ ) を含むときは紅色を呈し紅玉と云ひ、又二酸化チタン ( $TiO_2$ ) を含む青色を呈するものを青玉といふ。又アルミニウム製造の原料なるボーキサイトは水化物 ( $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ) である。結晶アルミナは金剛石に次で硬度大で、その不純な粉末は金剛砂と稱し研磨剤として用ひられる。又無定形アルミナは耐火材料として用途がある。

アルミニウム鹽の水溶液にアムモニア水を加へるか又は水酸化アルカリを加へると、水酸化アルミニウム (Aluminium hy-

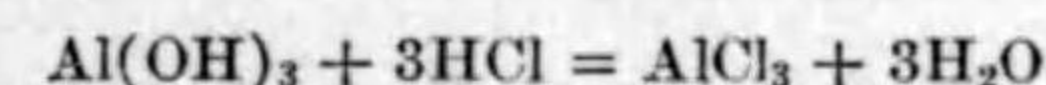
droxide, Aluminiumhydroxyd(*n*))  $Al(OH)_3$  の白色膠狀沈澱を生ずる。<sup>1)</sup>



この沈澱は過剰の苛性アルカリに溶解する(前項参照)、然し過剰のアムモニアには溶解しない。今假に苛性アルカリの時と同様にアルミン酸アムモニウム  $NH_4AlO_2$  の生成を考へても、これは弱鹽基と最弱酸の鹽であるから完全に加水分解して  $Al(OH)_3$  と  $NH_4OH$  となるべきである。同様の理によりアルミニウム鹽の溶液に硫化アムモニウム ( $NH_4)_2S$  を加へても硫化アルミニウム  $Al_2S_3$  は得られないで  $Al(OH)_3$  が沈澱する。これは  $Al_2S_3$  が弱酸と弱鹽基との鹽であるから容易に加水分解し、生じた  $Al(OH)_3$  が極めて不溶性であるによる。<sup>2)</sup>



水酸化アルミニウムは又稀酸に溶解する、即ち兩性物質である。



故にアルミニウム鹽に  $H_2S$  を通じてても何等沈澱は生成しないことが分る。

<sup>1)</sup> この沈澱はゲルであつてその含水量は沈澱生成の状況により不明で  $Al(OH)_3 (= \frac{1}{2}(Al_2O_3 \cdot 3H_2O))$  の式に相當するものでなく寧ろ  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$  ( $n > 3$ ) の如く示すべきであるが、普通  $Al(OH)_3$  と示してゐる。かかる例はゲル狀重金属水酸化物の場合に多い。

<sup>2)</sup> この説明と 175 頁に述べた所とは唯考へ方の差異に過ぎない。  $Al_2S_3$  の加水分解し易いことはこれが可溶性なることを必要とする。  $ZnS$  の如きは同じく弱鹽基と弱酸の鹽であるが不溶性で加水分解は行はない。

3. 鹽化アルミニウム(Aluminium Chloride, Aluminiumchlorid(*n*))  
 $\text{AlCl}_3$ . アルミニウムを熱して鹽素を作用させると生ずる( $\text{FeCl}_3$ ,  
 $\text{SnCl}_4$  等と同じ) 又アルミニウムが鹽酸に溶けた時に生ずる水  
 溶液からは  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  が得られる. 鹽化アルミニウム水溶液  
 は加水分解の結果酸性であり, この時生ずる  $\text{Al}(\text{OH})_3$  は膠質溶  
 液をなしてゐる. 無水鹽化アルミニウムは有機化合物の合成  
 に用ゐられる.

4. 硫酸アルミニウム(Aluminium sulphate, Aluminiumsulfat(*n*))  
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . 明礬(Alum, Alaun(*m*))  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ .

明礬は  $\text{K}_2\text{SO}_4$  と  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  とを一モル宛に含む溶液を蒸發す  
 ると無色八面體の結晶として析出する. この溶液は加水分解  
 の結果酸性を呈し又  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{+++}$  及び  $\text{SO}_4^{--}$  の反應を呈する. 即ち  
 溶液は各成分單鹽が單獨で呈する反應を示す. かくの如く二  
 種の鹽の化合で出來た鹽で, 溶液に於て各成分鹽單獨の溶液と  
 同様の反應を呈する鹽を複鹽(Double salt, Doppelsalz(*n*))と稱する.

普通單に明礬と稱するものは  $\text{K}_2\text{SO}_4$  と  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  との複鹽で  
 所謂カリ明礬を意味するが, 一般に明礬は  $\text{R}_2^I\text{SO}_4 \cdot \text{R}_2^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$   
 ( $\text{R}^I = 1$  價,  $\text{R}^{\text{III}} = 3$  價の金屬)なる組成を有し  $\text{R}^I$  は K 以外 Na,  $\text{NH}_4$   
 等があり,  $\text{R}^{\text{III}}$  は Al 以外  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$  等がある. 例へば鐵明礬は  
 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , クロム明礬は  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  又ナトリ  
 ウム明礬は  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ .

5. 珪酸アルミニウム(Aluminium silicate, Aluminiumsilicat(*n*))  
 アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) はシリカ( $\text{SiO}_2$ ) と種々の割合で化合して多種  
 の珪酸アルミニウムを生ずる. 又ナトリウム, カリウム, カルシ

ウム等の珪酸鹽と結合せるものも鑛物として天産する. 數種  
 の例を示すと

Silimanite  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ; 陶土<sup>1)</sup>  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (粘土の主成分)  
 長石  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 = \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ .

陶磁器は陶土, 長石, 石英の粉末混合物を焼いて素地を作り, これに釉藥  
 を施したものである. 釉藥は主として長石粉よりなり更に石灰石, 炭酸  
 マグネシウム, 石膏等を加へたものである. 又これに種々の色を附する  
 場合には色硝子の時と同様に金屬酸化物を加へる(273頁).

6. 稀土類元素(Rare earths, Seltene Erde(*f*)). アルミニウムと同じく  
 第三族に屬する3價を示す金屬で, 原子番號57から71に至る15個の元素  
 を稀土類元素と稱する(週期律表参照). これらの元素の化合物は相互に  
 相隨伴して産出し, 且化合物の性質が極めて類似してゐるので相互の分  
 離は中々困難である. 産出状態は何れも極めて稀薄で元素の多くはそ  
 のスペクトルにより檢出發見せられた.

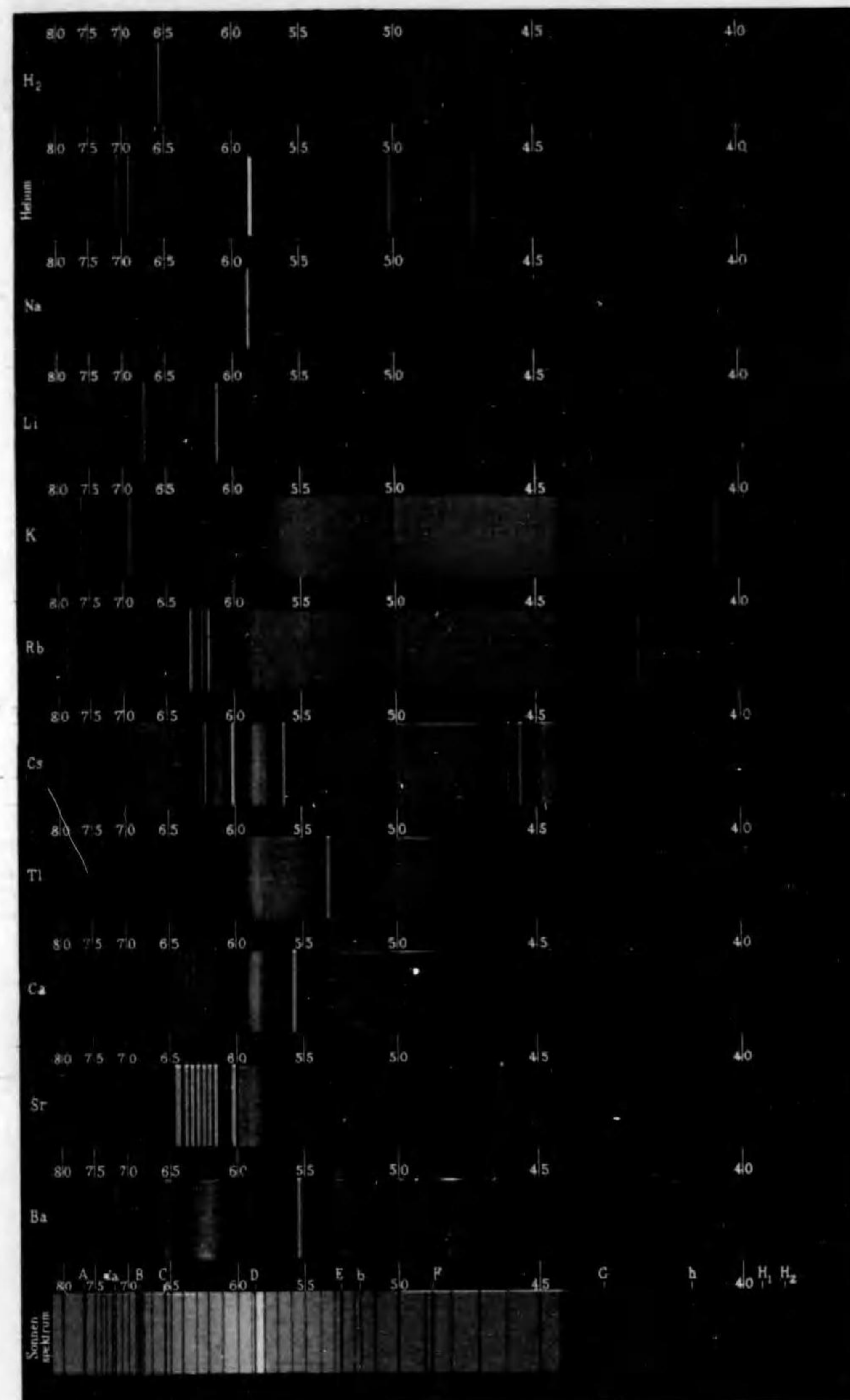
<sup>1)</sup> 陶土(Kaolin, Kaolin(*n*))

### 第三十三章 光 化 學

1. 輻射エネルギー 光化學 (Photochemistry, Photochemie(*f*)) は輻射エネルギーと化學變化との關係を研究する化學の一部門である。輻射 (Radiation, Strahlung(*f*)) とは物質の有無に關せず波動によつてエネルギーの傳播される現象をいふ。肉眼に感ずる光は輻射エネルギーの一小部分に過ぎない。輻射エネルギーをその波長によつて分けると略次の如くなる。普通波長の單位はオングストローム (Ångström) ( $\text{Å} = 10^{-8}\text{cm}$ ) で示される。

|               |              |                     |
|---------------|--------------|---------------------|
| 電波            | 未知部          | 赤外線部                |
| 30000m—0.006m | 0.006m—0.3mm | 0.3—0.0008mm(8000Å) |
| 可視部           | 紫外線部         | 極紫外線部               |
| 8000Å—3900Å   | 3900Å—1850Å  | 1850Å—136Å          |
| 未知部           | X線           | $\alpha$ 線          |
| 136Å—12Å      | 12Å—0.057Å   | 1Å—0.028Å           |

2. スペクトル (Spectrum, Spektrum(*m*)) 高温に熱せられた固体が發する光(輻射エネルギー)を分光器で調べると連続スペクトル (Continuous spec., kontinuiertes Spek.) を生ずる。又灼熱された金屬蒸氣や金屬極間の電弧又は電氣火花はその金屬に特有の線スペクトル (Line spec. Linienspek) を與へる。かくの如き線スペクトルを検することにより種々の元素の微量を検出することが出来、又未知元素の發見も可能で既に Bunsen (ブンゼン)



第 75 圖  
氣體及び金屬蒸氣の線スペクトル

以來屢々新元素の發見に用ゐられた。

連続スペクトルを生ずる光が物質を通過する場合には、ある波長の部分が吸収されて線状又は带状の**吸収スペクトル** (Absorption spec. Absorptionsspek) を示す。

**3. Lambert 及び Beer の法則** 光線が均一物質に入射するとき単位厚さの層を通過する毎に光の強さの一定分數が吸収される。これを **Lambert (ラムベル) の法則** といふ。

I を光の強さとし  $dx$  の厚さの層を通過するとき  $dI$  だけ吸収されるとすると法則により

$$-\frac{1}{I} \frac{dI}{dx} = k \quad \text{又は} \quad -\frac{dI}{dx} = kI$$

$k$  は一の恆數で吸収恆數と名づける。上式を積分すると

$$-\int \frac{dI}{I} = \int k dx \quad -\ln I = kx + c$$

$c$  は積分恆數である。光の最初の強さを  $I_0$  とすると、 $x=0$  の場合  $I = I_0$  であるから  $c = -\ln I_0$  故に

$$\ln I_0 - \ln I = kx, \quad I = I_0 e^{-kx}$$

吸収する物質が溶液の場合に若し溶媒が光線を吸収しない時には光線の吸収は溶質の濃度に比例する。故に  $C$  を以て濃度を示し、 $x$  を以て液層の厚さとする

$$-\frac{dI}{dx} = kCI.$$

故に上記と同様に積分して

$$\ln \frac{I_0}{I} = kCx \quad \text{又は} \quad \frac{I}{I_0} = e^{-kCx}$$



今同一物質を同じ溶媒に溶解し夫々の濃度を  $C_1, C_2$  とし、液層の厚さを  $x_1, x_2$  とし、同じ強さの光を通して兩者に於て同一の吸収が行はれたと假定すると

$$\ln \frac{I_0}{I} = kC_1x_1 = kC_2x_2$$

故に

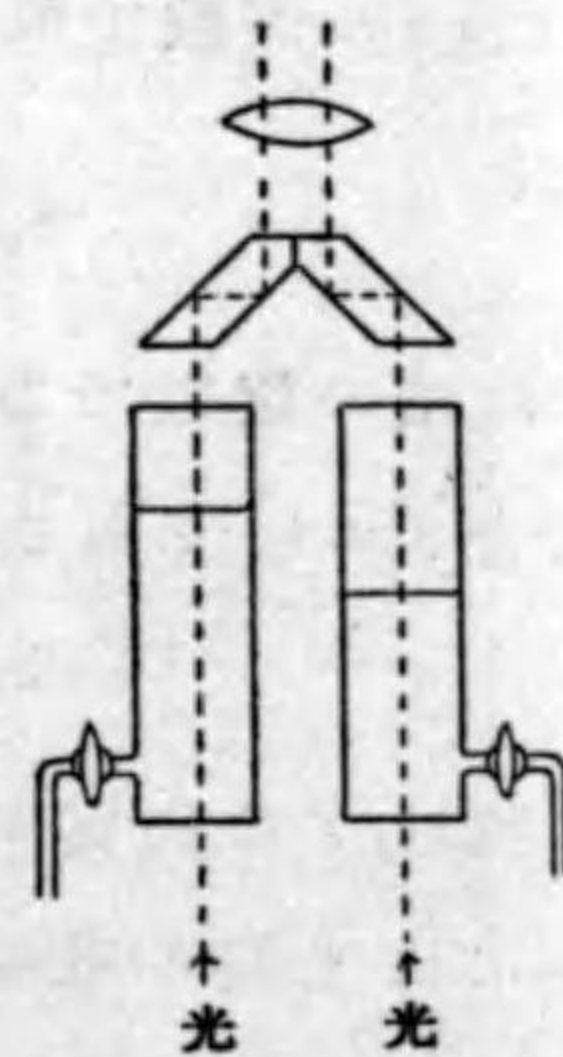
$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{x_2}{x_1}$$

即ち濃度と液層の厚さとは反比例する。これを **Beer (ベール) の法則** といふ。

**比色計** (Colorimeter, Kolorimeter(*n*)) はこの理に基き溶液に於るある物質の濃度を知る装置である (第76圖)。ある溶質の有色溶液に就て濃度既知の液層と濃度未知の溶液層との厚さを加減し、兩方に於て同一吸収點を觀測して液層の厚さの比から未知濃度を知るものである。

溶液の吸収スペクトルを検しその吸収帯の波長、形狀等から溶質分子の化學構造を吟味することは有機色素の研究等に於て屢々行はれる。

**4. 光化學反應** 輻射エネルギーを吸収して生ずる化學反應を光化學反應といふ。その例は極めて多いが二三の普通の例を示すと



第76圖  
比色計

氣體反應  $H_2 + Cl_2 = 2HCl$

$3O_2 = 2O_3$  又  $2O_3 = 3O_2$

$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$  (光化學平衡)

固體の分解  $AgCl \xrightleftharpoons[\text{暗}]{\text{明}} Ag + \frac{1}{2} Cl_2$

溶液中の反應  $Cl_2 + H_2O = 2HCl + \frac{1}{2} O_2$  (鹽素水の分解)

**5. 螢光** (Fluorescence, Fluorescenz(*f*)) 及び **磷光** (Phosphorescence, Phosphorescenz(*f*)) 温度の上昇によらない發光現象として螢光及び磷光がある。ある種の物質は自らが吸収する光を再び發散することが出来る。光の發散が吸収と同時に進行はれ、光源が無くなると同時に發散も止む場合と、光源が取り去られた後ある時間の間發光の持續する場合とがある。前者の場合を螢光と稱し後者の如きを磷光といふ。

螢光を發する物質は固體では螢石、ウラニル化合物(405頁)等、液體では石油、エオシン、フルオレシン等の有機色素、ウラニル化合物の水溶液等がある。磷光を發する磷光體としてはアルカリ土金屬及び亞鉛の硫化物が著しい、何れも純粹のものはこの性質が無く Cu, Mn, Pb, Bi 等の極微量の存在を必要とする。

## 第三十四章 第一族の重金属及びその化合物

### I. 總 説

第一族の重金属は銅、銀、金である。

第 51 表

| 元 素  | 原子番号 | 原子量    | 原子價    | 融 點   | 比 重   |
|------|------|--------|--------|-------|-------|
| 銅 Cu | 29   | 63.57  | +1, +2 | 1083° | 8.93  |
| 銀 Ag | 47   | 107.88 | +1     | 960.5 | 10.50 |
| 金 Au | 79   | 197.2  | +1, +3 | 1063  | 19.30 |

これ等の金属はアルカリ金属と同族であるが、その相互の類似は原子價として正1價を示すといふ點のみである。又これ等の金属鹽間の相互の類似も1價のもののみに限る。

これ等の金属はその電化列の位置よりも明かな如く水銀とともに最陰性金属である。従てこれ等の陽イオンは比較的還元され易く金属を析出し易い。

銅及び金は  $\text{Cu}^+$  及び  $\text{Au}^+$  よりも  $\text{Cu}^{2+}$  及び  $\text{Au}^{3+}$  の方が安定で生じ易い。1價の銅及び銀のハロゲン鹽は水に不溶である。

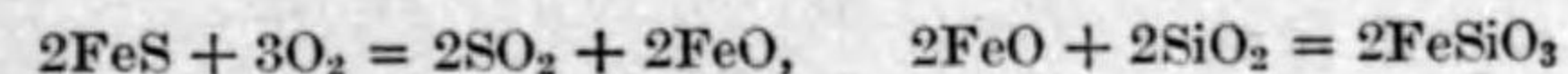
## II. 銅及びその化合物

### 1. 銅 (Copper, Kupfer(n)) Cu.

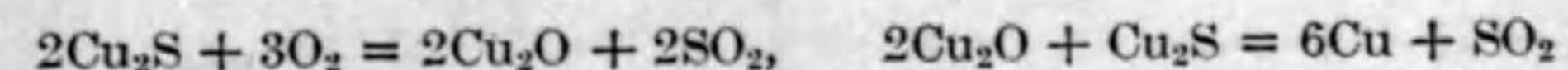
原子番号 = 29, 原子量 = 63.57, 原子價 = +1, +2.

**銅の冶金** 銅鑛の主なるものは黄銅鑛 ( $\text{CuFeS}_2$ ), 輝銅鑛 ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), 赤銅鑛 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), 孔雀石 ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ ) 等である。

酸化銅鑛は炭素と熱すると還元は容易であるが、普通には多量に産する黄銅鑛を主として用ゐる。普通の乾式冶金法に於ては銅鑛を熔鑛爐に入れて熔融する。硫黄の一部分は除かれ  $\text{Cu}_2\text{S}$  と  $\text{FeS}$  とからなる鑛(カワ)と珪酸鐵を主とする鑛滓(鍍, カラミ)とを生ずる。次に鑛は熔融のまま轉爐に移し空気を吹き込む。FeS は酸化され加へられた石英により珪酸鐵となる。



$\text{Cu}_2\text{S}$  は酸化せられ次の反應で銅を生ずる。



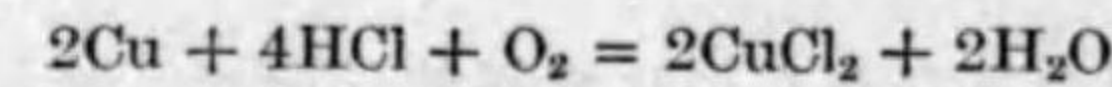
生じた銅は粗銅で、これを更に反射爐で空気を吹き込み酸化熔融を行ひ、他の金属不純物を酸化して除く。最後に酸化で出来る  $\text{Cu}_2\text{O}$  は木材を入れて還元氣體で還元して Cu とする。これが精銅である。

**純銅**を得るには精銅又は粗銅を陽極とし、硫酸銅溶液を電解液とし純銅を陰極として電解を行ひ、陰極上に純銅を析出させる。この際不溶性の陽極滓中には金、銀、白金等が含まれる。

**性質** 銅は熱及び電氣の良導體で延性及び展性が大である。乾燥せる空気中では酸化されないが濕氣及び炭酸ガスの存在

に於ては鹽基性炭酸銅の綠色層を生ずる。空氣中で熱すると黑色酸化第二銅 (CuO) を生ずる。

銅は稀鹽酸及び稀硫酸に作用されないが、酸素の存在では鹽酸に溶解する。



濃硫酸と熱した場合の反應(179頁),稀硝酸及び濃硝酸との反應(68, 227頁)。

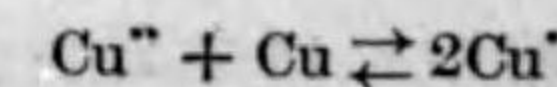
銅は他の金属とよく合金 (Alloy, Legierung(*f*)) を作る,その普通のものを示すと

第 52 表 銅 の 合 金

第52表の如くである。

銅はイオン化傾向の小さい金属でそのイオンは無色の第一銅イオン (Cuprous ion, Kupro-ion(*n*))  $\text{Cu}^+$  及び青

色の第二銅イオン (Cupric ion, Kupriion(*n*))  $\text{Cu}^{2+}$  を生ずる。  $\text{Cu}^+$  は容易に酸化されて  $\text{Cu}^{2+}$  となる性質があり,安定な銅イオンは  $\text{Cu}^{2+}$  である。銅がイオン化する場合には主として  $\text{Cu}^{2+}$  を生じ  $\text{Cu}^+$  は極僅かに過ぎない。即ち次の平衡は大に左側へ移つてゐる。



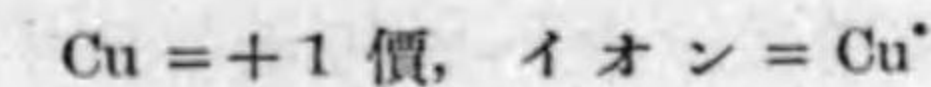
$\text{Cu}^{2+}$  を Cu で處理しても生ずる  $\text{Cu}^+$  は極僅かである。逆に溶液中に  $\text{Cu}^+$  を生ずるとこれは大部分  $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$  となる。こ

| 合金名   | 組 成     |         |        |
|-------|---------|---------|--------|
| 真 鍮   | Cu 70%  | Zn 30%  |        |
| 青 銅   | Cu 75 „ | Sn 25 „ |        |
| 洋 銀   | Cu 50 „ | Zn 25 „ | Ni 25% |
| 銅 貨   | Cu 95 „ | Sn 4 „  | Zn 1 „ |
| 白 銅 貨 | Cu 75 „ | Ni 25 „ |        |
| 銀 貨   | Cu 28 „ | Ag 72 „ |        |
| 金 貨   | Cu 10 „ | Au 90 „ |        |

の點で銅は錫,鐵,水銀等と異り金に似てゐる(各章参照)。

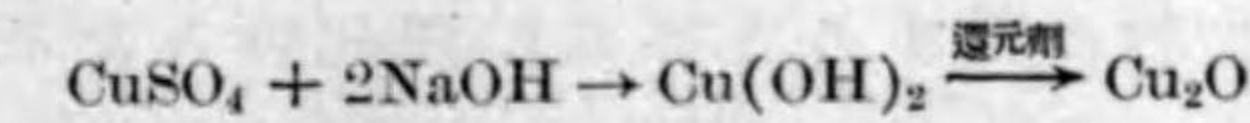
焰色反應。銅化合物は綠色の焰色反應を呈する。鹽化物は殊に揮發し易いから銅鹽に濃鹽酸を加へたものはこの反應をよく示す。

### 第一銅化合物 (Cuprous compounds, Cuproverbindungen(*f*))

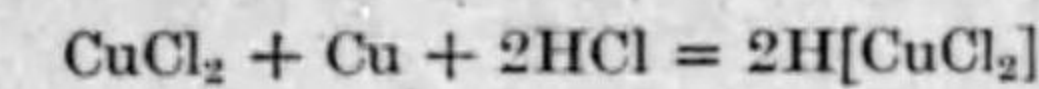


第一銅化合物として得られるものは不溶性化合物(ハロゲン化合物及び酸化物)及び可溶性のものは錯化合物のみである。單鹽で可溶性のものは得難い。これは單鹽から生ずる  $\text{Cu}^+$  が前記の理により  $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$  の如く分解するからである。

2. 酸化第一銅(亞酸化銅) (Cuprous oxide, Kupferoxydul(*n*))  $\text{Cu}_2\text{O}$   
酸化第一銅は第二銅鹽の溶液に苛性アルカリを加へ水酸化第二銅 ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) の沈澱せるものを葡萄糖又はヒドロキシルアミン等で還元して得られる赤黄色の粉末である。



3. 鹽化第一銅 (Cuprous chloride, Kuprochlorid(*n*))  $\text{CuCl}$ 。鹽化第一銅は白色不溶性で鹽化第二銅溶液を鹽酸の存在で銅と熱して還元して作る。



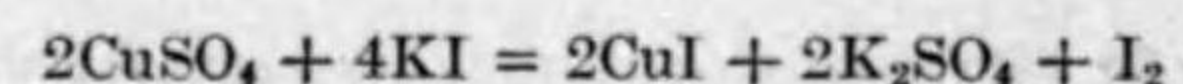
この錯化合物の溶液を水で稀釋すると分解して不溶性  $\text{CuCl}$  を沈澱する。



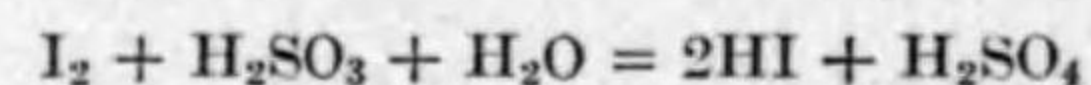
$\text{CuCl}$  は又アムモニア水にも錯化合物として溶解する。  $\text{CuCl}$  の濃鹽酸溶液又はアムモニア溶液は一酸化炭素を吸収するから

氣體分析に用ゐられる。2CuClCO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O の如き化合物を作る。

4. 沃化第一銅 (Cuprous iodide, Kuprojodid(n)) CuI. 硫酸第二銅溶液に沃化カリ溶液を加へると CuI の白色沈澱を生じ同時に沃素を遊離する。



この反應生成物に亞硫酸を加へて沃素を消すと CuI を純粹に得る。

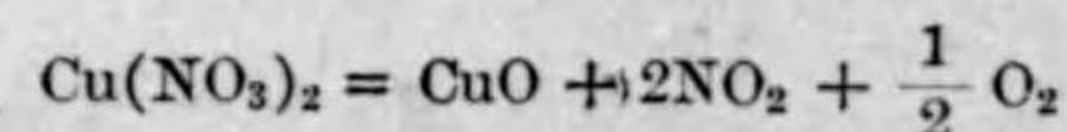


又上式で遊離した I<sub>2</sub> を Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の規定液で滴定すると銅の定量を行ひ得る。

第二銅化合物 (Cupric compounds, Kupriverbindungen(f))

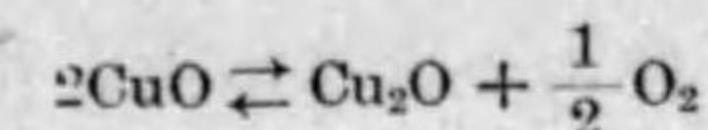


5. 酸化第二銅<sup>1)</sup> (Cupric oxide, Kuprioxyd(n)) CuO. 酸化銅は銅が高温で酸素で酸化されて生ずる黒色の粉末である。一般に重金属の水酸化物は熱すると容易に酸化物となる。これは殊に陰性重金属で行はれ易く、銅の場合には水の存在に於ても水酸化物の脱水が行はれる。即ち青色の水酸化銅の沈澱は水と熱しても黒色の酸化銅となる。更に陰性の銀に於ては常温に於ても水酸化物は不安定で、脱水して酸化銀を生ずるのみである。又重金属の炭酸鹽、硝酸鹽は比較的熱に對して分解し易く酸化物を生ずる (NO<sub>2</sub> の製法参照 223 頁)。金属の陰性の大きな程分解は容易である。



<sup>1)</sup> 普通單に酸化銅 (Copper oxide, Kupferoxyd(n)) といふ。

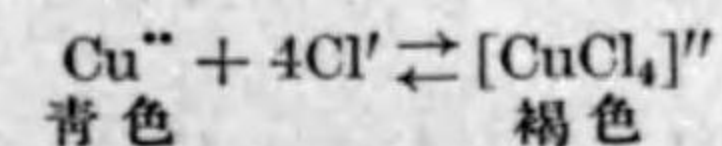
酸化第二銅は 1000°C 以上の高温で解離を行ふ。



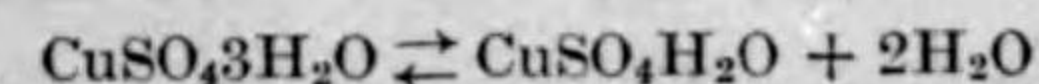
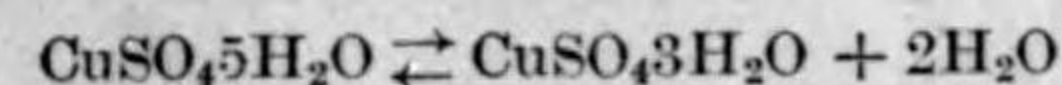
酸化銅は酸に溶解して夫々の第二銅鹽を生ずる。又高温で酸化劑として有機物質中の炭素、水素の定量分析に用ゐられる。即ち炭素を炭酸ガスとしてアルカリに吸収して重量を秤り、水素は水として鹽化カルシウムに吸収させて秤量する。

水酸化銅 (Cupric hydroxide, Kuprihydroxyd(n)) は第二銅鹽の溶液に苛性アルカリを加へると青色の沈澱として生ずる。これはゲルで CuOnH<sub>2</sub>O (n > 1) の如きものであるが普通 Cu(OH)<sub>2</sub> として示される。

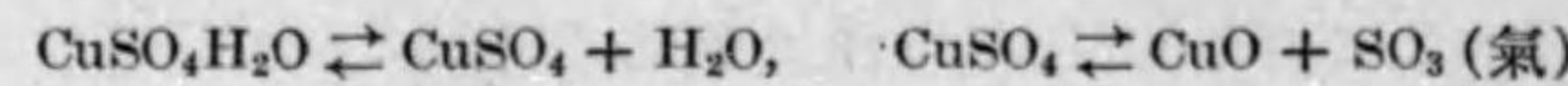
6. 鹽化第二銅 (Cupric chloride, Kuprichlorid(n)) CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. 酸化第二銅を鹽酸に溶解した溶液より綠色結晶 CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O が得られる。これの稀薄溶液は Cu<sup>++</sup> の青色を呈し濃溶液は綠色、濃鹽酸を加へると褐色を呈する。これは錯イオンの生成による。



7. 硫酸第二銅 (Cupric sulphate, Kuprisulfat(n)) CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O. これは普通硫酸銅と稱せられ又膽礬<sup>1)</sup>と云ふ。銅と濃硫酸とを熱した溶液から結晶を得る (SO<sub>2</sub> の製法 179 頁)。青色の結晶で第二銅鹽中最も普通のものである。これを熱すると温度の上昇に従て次の階段を経て解離が行はれる。



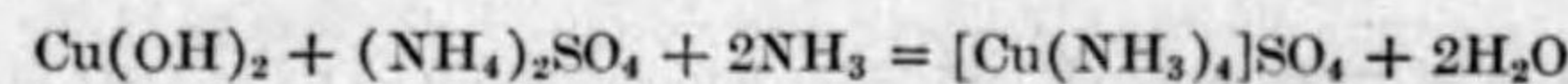
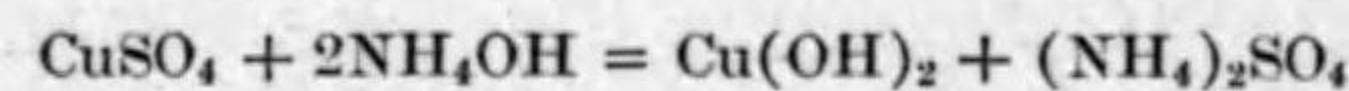
<sup>1)</sup> 膽礬 (Blue vitriol, Kupfervitriol(m)).



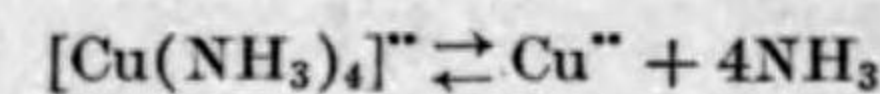
無水の  $\text{CuSO}_4$  は白色の粉末で容易に水と化合して青色の  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  となる故にアルコールその他の中の微量の水分の検出に用ゐる。上の解離の相律的研究は次章に詳述する。

硫酸銅溶液は銅精製の電解液又は鍍銅液として用ゐる。

8. 銅アムモニア錯鹽  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{X}_2$  ( $\text{X} = 1$  價の酸基)。硫酸銅溶液にアムモニア水を加へると始め青色の水酸化銅を沈澱するが、過剰に加へると沈澱は溶解して深青色の溶液を生ずる。これは可溶性銅アムモニア錯鹽の生成による。



この反応は微量の  $\text{Cu}^{++}$  の検出に利用される。この深青色の溶液に於ては銅は殆ど全部  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$  なる錯陽イオンとして存在する、故に普通の銅イオンの反応を呈しない。然し極微小の程度で錯イオンは解離して  $\text{Cu}^{++}$  を生じてゐる即ち



故にこの溶液に  $\text{H}_2\text{S}$  を通すと  $\text{CuS}$  の黒色沈澱を生ずる。これは  $\text{CuS}$  の溶解積が極めて小なるためである(173頁)。

9. 硫化銅 (Cupric sulphide, Kuprisulfid(*n*))  $\text{CuS}$ 。硫化第二銅は極めて溶解し難い故に銅鹽の強酸性溶液に於て  $\text{H}_2\text{S}$  より生ずる僅かの  $\text{S}^{--}$  によつてもその溶解積を超過して  $\text{CuS}$  を沈澱する。逆にいふと  $\text{CuS}$  は強酸(硝酸は酸化作用を行ふ故別である)にも不溶である。この點  $\text{FeS}$  と大に異なる(173頁)。

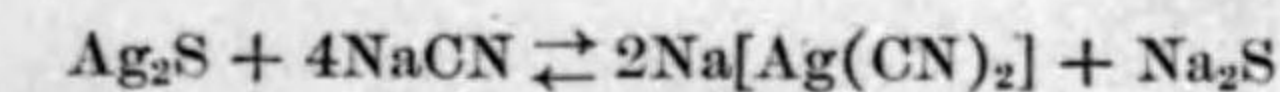
### III. 銀及びその化合物

#### 10. 銀 (Silver, Silber(*n*)) Ag.

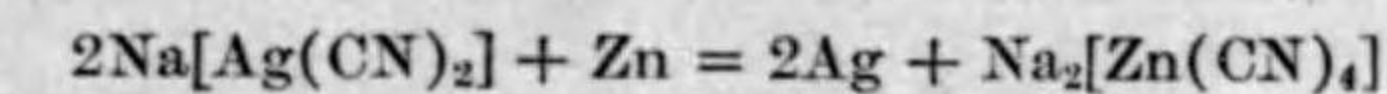
原子番號 = 47, 原子量 = 107.88, 原子價 = +1.

産出 銀は自然銀としても産出するが主として輝銀鍍  $\text{Ag}_2\text{S}$ 、硫銅銀鍍  $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Cu}_2\text{S}$  等としてあり又鉛鍍珠に方鉛鍍  $\text{PbS}$  中に硫化銀として含有される。

銀の冶金 (1) シアン化法(青化法) (Cyanide process, Cyanidverfahren(*n*)). 銀鍍から銀を得る主なる法は青化法である。銀鍍を稀薄なシアン化アルカリ溶液と處理すると硫化銀は銀シアン錯鹽として溶解する。



この際平衡を生じ反応がある程度に進行すると逆反応により停止する。故に空気を吹き込んで  $\text{Na}_2\text{S}$  を酸化させて反応を進行させる。かくして得た錯鹽溶液を電解を行つて銀を析出せしめるか(この電解反応はシアン化銀の項参照)又はイオン化傾向の大なる亜鉛を加へて銀を析出させる。



(2) 鉛より抽出する法 鉛鍍に含まれる銀は鉛冶金の際に粗製鉛中に入る。これから銀を分離するには次の二方法がある。

(2a) Pattinson 法(パチンソン法) 微量の銀を含める鉛を熔融する。この液は鉛を溶媒とする銀の稀薄溶液であるから、こ

れを冷却すると鉛が固体として析出する。故にこれを除くと残部は銀に富んだものとなる。この操作を反復し銀の含量が1%に達するに至らしめ、次で下に述べる灰吹法に處して銀を得る。

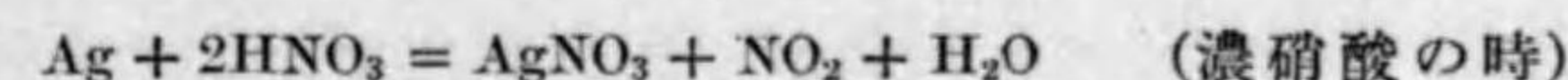
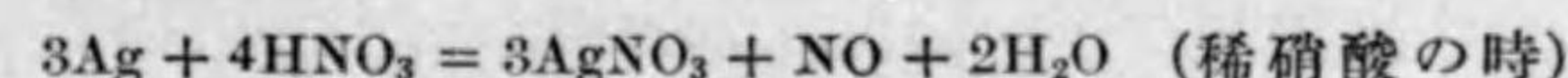
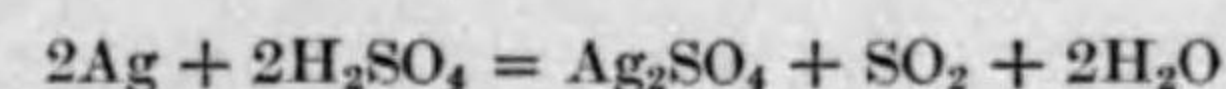
(2b) **Parkes法**(パークス法) この法は熔融鉛と熔融亜鉛に於る銀の分配の差を利用したものである。銀を含める鉛を亜鉛とともに熔融すると、上層液は鉛を僅かに溶解せる亜鉛層で下層液は亜鉛を僅かに溶かした鉛層である。而して銀は鉛よりも亜鉛に數百倍溶解し易いからその大部分は亜鉛層に移る。この部分を分ちとり、これを陽極として電解に處すると亜鉛は溶解し、銀及び少量の鉛は不溶のまま沈積する。故にこれを次の灰吹法にかけて銀を得る。

**灰吹法**(Cupellation, Treibprozess<sup>(m)</sup>) 上記(2a)又は(2b)で得た銀及び鉛の混合物を骨灰製の多孔性皿(灰皿, Cupel, Kupelle<sup>(f)</sup>)中に入れ反射爐中で空気を送つて熔融させると、鉛は酸化鉛となり一部分は吹き去られ一部分は灰皿に吸収されて除かれ銀を残す。

**性質** 銀は熱及び電氣の最良導體で空氣中では總ての温度で酸化されない。これ低温では酸化の速度極めて小であり、高温では酸化銀の分解壓が非常に大であるからである。唯熔融した銀は酸素を多量に吸収するが固化する際に逃逸する。

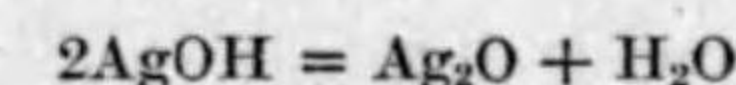
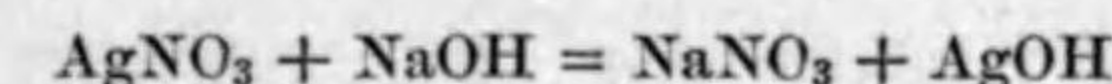
銀はアルカリには作用されないが硫黄硫化水素により容易に黑色の硫化銀(Ag<sub>2</sub>S)となる。鹽酸及び稀硫酸とは作用なく熱濃硫酸及び硝酸とは反應して溶解する。その反應は銅とこ

れ等の酸との場合に同じ。

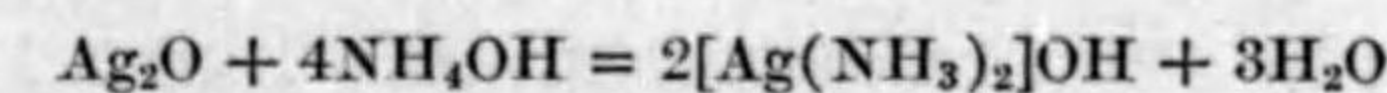


銀の合金に就ては334頁を見よ。

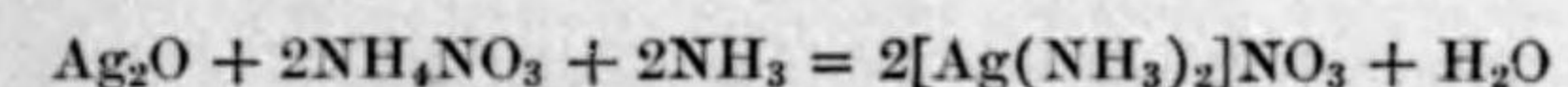
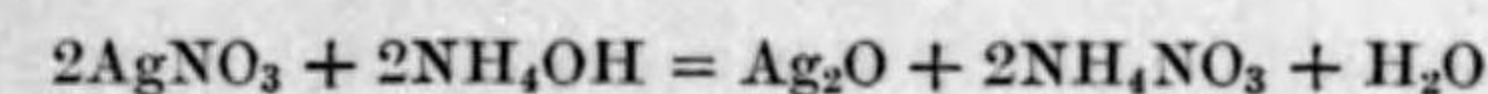
**11. 酸化銀**(Silver oxide, Silberoxyd<sup>(n)</sup>) Ag<sub>2</sub>O. 酸化銀は暗褐色の粉末で硝酸銀溶液に苛性アルカリ溶液を加へると沈澱する。これ水酸化銀が常温で固体として不安定なためである。



Ag<sub>2</sub>Oはアムモニア水に銀アムモニア錯化合物として溶解する。

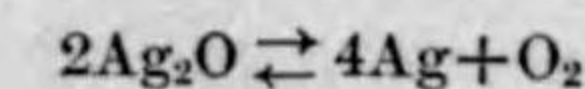


故に硝酸銀溶液にアムモニア水を加へると最初酸化銀を沈澱するがその過剰に溶解する。



この硝酸銀のアムモニア性溶液はアルデハイド、葡萄糖、ヒドロキシルアミン等の還元剤で還元されて銀鏡を生ずる。

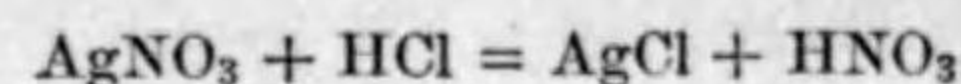
酸化銀を熱すると酸化水銀よりも容易に分解して酸素を發生する(19頁)。



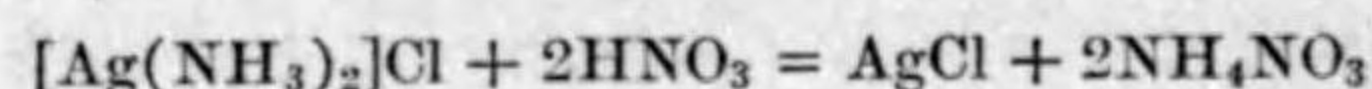
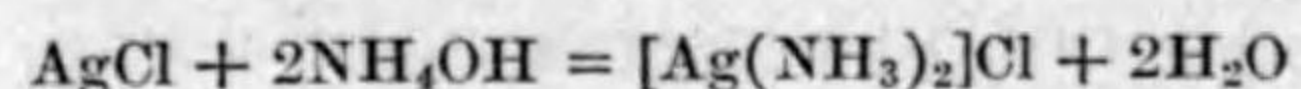
**12. ハロゲン化銀**<sup>1)</sup> AgX (X = F, Cl, Br, I). ハロゲン化銀中 AgF は水に可溶であるが AgCl, AgBr, AgI は水に溶解し難い。

<sup>1)</sup> ハロゲン化銀 (Silver halide, Silberhalogenid<sup>(n)</sup>).

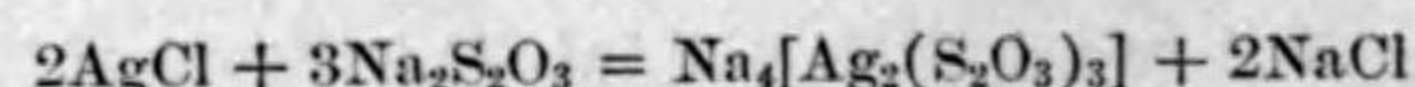
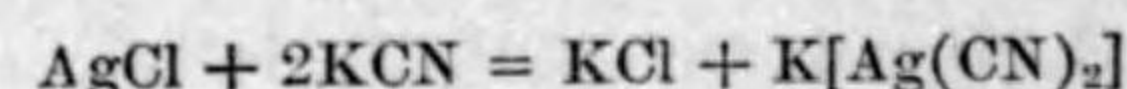
その溶解度は AgCl より AgI に至るに従て減少する (溶解度表 附録 451 頁). 又色も AgCl は白色, AgBr は黄白色 AgI は黄色と規則正しく變化する. 硝酸銀溶液に夫々のハロゲン化水素酸又はその鹽を加へると各ハロゲン化銀を沈澱する.



ハロゲン化銀は酸に溶解しない. 今 Cl', Br', I' を有する溶液に硝酸銀を少し宛加へたとすると、先づ最も溶解し難い AgI が沈澱し、これが終つた後 AgBr が沈澱し、最後に AgCl が沈澱する. ハロゲン化銀は又アムモニア水に對して溶解度を異にする、即ち AgCl は最も溶解し易く、AgBr は稍溶解し、AgI は溶解し難い. アムモニア溶液を硝酸で酸性にすると AgCl, AgBr が再び沈澱する.

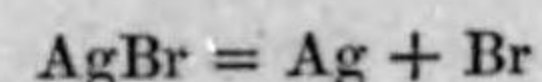


然し三者とも KCN 及び  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  の溶液には溶解する.



最後の反應式は AgBr に就て寫眞術上定着の化學變化を示すものである.

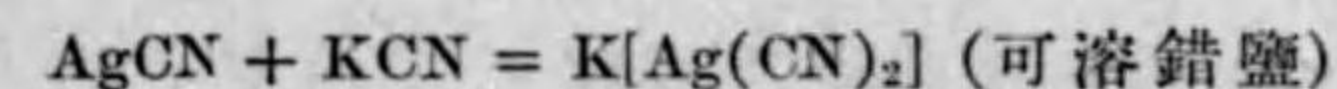
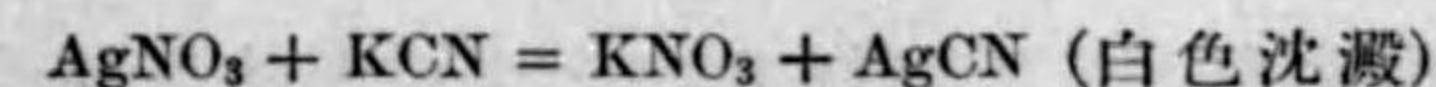
**13. ハロゲン化銀の感光作用, 寫眞術原理** ハロゲン化銀は日光殊に波長の短い紫外線に感じ易く膠狀金屬銀を遊離する. 普通の乾板はゼラチン中に臭化銀の膠狀粒子を分散させたものである. これを日光に曝射すると、その部分に於て分解が起り、銀の膠狀粒子が遊離し臭素はゼラチンと結合する.



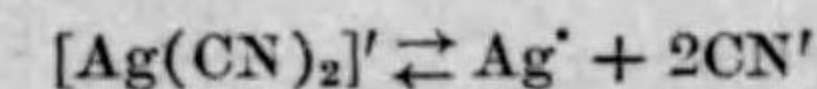
かくして潜像 (Latent image, latentes Bild(*n*)) を生じ肉眼では外見上變化を認め得ない. 次にこれを現像劑 (Developer, Entwickler (*m*)) を以て現像する、即ち適當な還元劑で還元すると日光で生じた膠狀銀粒子を核としてその周圍にのみ臭化銀の還元が起り、更に銀を遊離して黑色となる. 次に  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液で残つた AgBr を溶解し去り乾板をして不感光性とする. この操作を定着 (Fixation, Fixierung(*f*)) といふ. かくして得たものは陰畫 (Negative, Negativ(*n*)) で、光の當つた部分は黒く然らざる部分は透明で實物體と反對である. 次に陽畫 (Positive, Positiv(*n*)) を得るには AgCl を含む感光紙に陰畫を載せて感光させる. 陰畫の黑色部は光を通さぬからその下の AgCl は變化なく、透明部の下の部分は光に感じて銀を生じて黑色となる. 故に定着を行つて不變の AgCl を除けば陰畫と逆の陽畫が得られる.

**14. 硝酸銀** (Silver nitrate, Silbernitrat(*n*))  $\text{AgNO}_3$ . 銀を硝酸に溶解して得られる無色の結晶で可溶性銀鹽中最も普通のものである (341 頁).

**15. シアン化銀** (Silver cyanide, Silbercyanid(*n*))  $\text{AgCN}$ . 硝酸銀溶液にシアン化カリ溶液を加へると最初白色のシアン化銀を沈澱し、これは試薬の過剰に溶解する.



$[\text{Ag}(\text{CN})_2]'$  は僅かに電離して  $\text{Ag}'$  を生じてゐる.



この溶液を電解すると陰極に銀を遊離する. 故に  $\text{AgCN}$  の

KCN溶液は鍍銀液として用ゐられる。即ち純銀を陽極とし鍍銀すべき器物を陰極としてこの溶液を電解すると、陽極で銀は溶解し  $2\text{CN}' + \text{Ag} = [\text{Ag}(\text{CN})_2]' + e'$  陰極で銀を析出する。

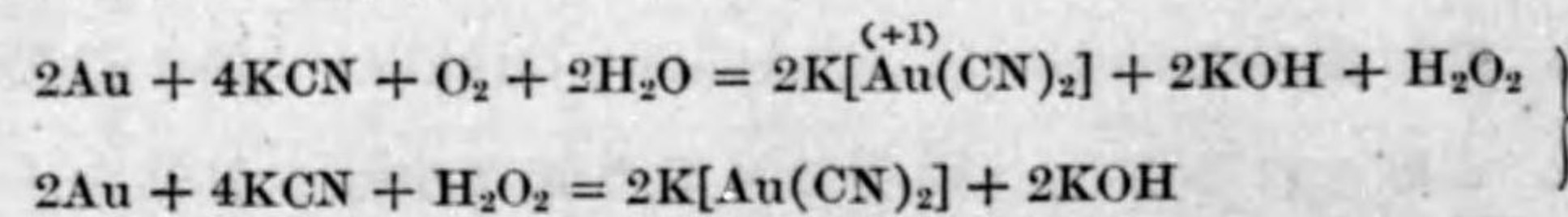
#### IV. 金及びその化合物

##### 16. 金 (Gold, Gold(*n*)) Au.

原子番号 = 79, 原子量 = 197.2, 原子価 = +1, +3.

**産出** 金は自然金として石英脈中に存するが、石英の風化により砂金としても産する。又黄銅鑛等の中に含まれ銅精錬の際の電解滓よりも得られる。

**金の冶金(青化法)** 鑛石の粉末をシアン化カリの稀薄水溶液で処理すると空気中の酸素の共同作用により金はシアン化金錯鹽として溶解する。



この錯鹽溶液から銀の場合と同様に電解により又は亜鉛を加へて金を析出させる。

**性質** 金は軟い金属で展性延性が最も大である。酸素により酸化されない。又酸、アルカリにも作用されないが鹽素及び王水により鹽化金として溶解する(王水の項参照228頁)。空気中ではシアン化カリの水溶液に溶解する(前記)。

金は最陰性の金属であるから容易にその鹽の溶液から還元される。又金化合物は熱すると容易に分解して金を生ずる。

金の合金(334頁)中の金含量は普通カラット (Carat, Karat(*n*))

なる單位で示す、即ち24カラットを純金とし金18/24を含むものを18カラット(十八金)といふ如くである。

金は合金として用ゐられ又鍍金には  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  の溶液を用ゐる。鍍金反應は鍍銀の場合に同じ(343頁)。

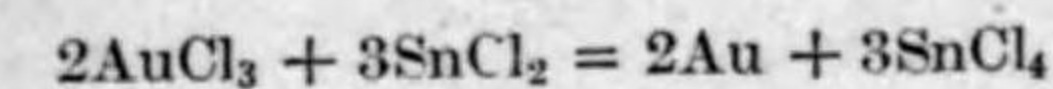
##### 17. 鹽化第二金(鹽化金) (Auric chloride, Goldchlorid(*n*)) $\text{AuCl}_3$ .

熱した金に鹽素を作用させると暗赤色の鹽化金を生ずる。又金を王水に溶解しその溶液よりは黄色の**金鹽化水素酸**(Chlorauric acid, Aurichlorwasserstoffsäure(*f*))  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  が得られる、普通これを鹽化金と稱してゐる。



これは一の錯酸で鹽を作る  $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ ,  $\text{NH}_4[\text{AuCl}_4]$  等。

鹽化金の溶液を還元すると容易に金を遊離する、例へば鹽化第一錫溶液を加へると



溶液が稀薄の時には金は紫色の膠質溶液(カシアス紫)を生ずる。この反應は微量の金の検出に用ゐられる。亞硫酸、過酸化水素等も同様に還元して金を遊離する。

**例題1.** KCl と NaCl との混合物 1g あり、これを溶液とし硝酸銀を加へて鹽素を全部 AgCl として沈澱させ 2.187g を得た。混合物に於る KCl と NaCl との重量を求む。

309 頁例題 4 と同様に解く。混合物中の KCl の重量を  $x$ , NaCl の重量を  $y$  とすると次の二式が成立しこれを解けばよい。

$$x + y = 1, \quad \frac{x \times (\text{AgCl})}{(\text{KCl})} + \frac{y \times (\text{AgCl})}{(\text{NaCl})} = 2.187, \quad \begin{aligned} x &= 0.50 \text{ g (KCl)} \\ y &= 0.50 \text{ g (NaCl)} \end{aligned}$$

**例題2.** 硝酸銀溶液を作りその 1cc が NaCl の 1mg に相當するやう



に1立の溶液を作るには幾gの硝酸銀を溶解すべきか又その溶液は幾規定液なるか。

AgNO<sub>3</sub> と NaCl との反応は  $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} = \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$ 。この式により1N AgNO<sub>3</sub> 溶液 1000 cc は NaCl の 58.46 g に相当する即ち 1 cc は 0.05846 g NaCl に相当する。故にこの溶液 1 cc が 1 mg NaCl に相当する溶液の規定度は  $0.001/0.05846 = 0.0171$  N。従て AgNO<sub>3</sub> の重量は  $169.89 \times 0.0171 = 2.905$  g

## 第三十五章 二成分系の多相平衡

1. 総説 二つ以上の相をなせる二成分系の平衡に就て相律( $F = C + 2 - P$ ) (162頁)を適用すると次の如き関係となる。成分の數  $C = 2$  であるから  $F = 4 - P$

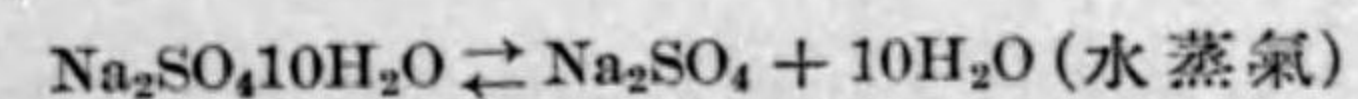
相の數  $P = 2$  の場合  $F = 2$  二變系

相の數  $P = 3$  の場合  $F = 1$  一變系

相の數  $P = 4$  の場合  $F = 0$  不變系

以下化學上主要と考へられる二成分系の多相平衡に就て相律的關係を述べることにする。

2. 固相と氣相間の平衡 (1) 水化物の解離、風化、潮解 實例に就て説明する。芒硝  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  を真空中に置くと 20°C で 13 mm 程の水蒸氣壓を呈する。これは次の解離による水蒸氣壓である。



この場合には二固相  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  及び氣相の三相が存するから、自由度は 1 で一定温度では一定の壓を示す。芒硝は空氣中に於ても勿論同様の解離壓を呈する。普通大氣中の水蒸氣壓は上記の解離壓よりも小であるから、芒硝は次第に脱水して無水物の粉末となるべきで、これは事實と一致する。この現象を風化<sup>1)</sup> (Efflorescence, Auswitterung(*f*)) と稱する。

<sup>1)</sup> 又風解ともいふ。

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  の常温に於る解離水蒸気圧も大気中の水蒸気圧よりも大である、故に  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  は徐々に風化して  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  となる。  

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 9\text{H}_2\text{O} \text{ (水蒸気)}$$

然し  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (水蒸気) の解離圧は小であるから  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  は却つて空気中から湿氣を吸収して  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  となり得る。然し  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  に迄なることはない。

$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の水蒸気圧は大気中の水蒸気圧よりも小である。故に  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  は風化することはないのみならず、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の飽和溶液の水蒸気圧 ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の飽和溶液  $\rightleftharpoons$   $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (固) + 水蒸気) も尙大気中の水蒸気圧よりも小である。故に  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  は大気中では湿氣を吸収して先づ飽和溶液を生じ、これは更に湿氣を吸収してその水蒸気圧が大気中の水蒸気圧と等しい不飽和溶液に迄達し得る。かかる現象を潮解 (Deliquescence, Zerflussung(*f*)) といふ。即ち潮解は鹽の飽和溶液の水蒸気圧が大気中の水蒸気圧よりも小なる場合にのみ起る現象である。

普通簡單のためにある水化物 (例へば芒硝) の水蒸気圧が何 mm といふが、これはその水化物が一段低級の水化物 (又は水化物の無い時は無水物) と平衡せる時の解離圧を意味するものである。一定の水蒸気圧を示すには二固相の存在を必要とする (一變系)。  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の水蒸気圧とは  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  系の水蒸気圧を意味し、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  の水蒸気圧とは  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  系の水蒸気圧を意味する。

硫酸銅には  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  なる水化物がある。これ等の二つ宛が平衡して一定温度で一定の水蒸気圧を

示す。  

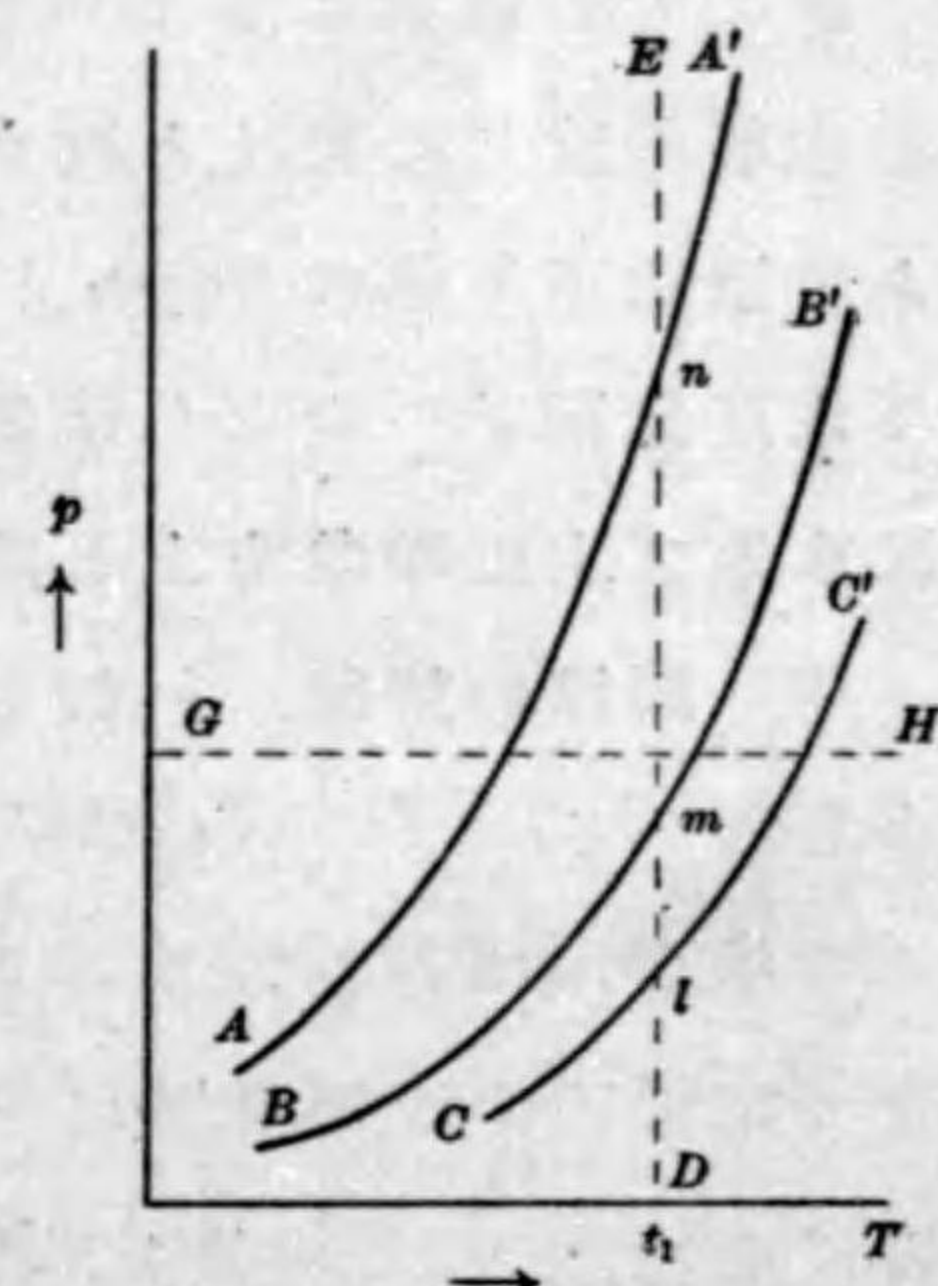
$$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \text{ (水蒸気)} \quad (a)$$

$$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \text{ (水蒸気)} \quad (b)$$

$$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \text{ (水蒸気)} \quad (c)$$

勿論同じ温度に於ては (a) の系の水蒸気圧が最大で (c) の系のそれが最小である。三者とも温度が上げれば水蒸気圧は大なること明かである (吸熱反應)。各系の水蒸気圧と温度との關係は第 77 圖に示す如くである。AA' は  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  系の水蒸気圧曲線、BB' は  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  系の、又 CC' は  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CuSO}_4$  系のそれである。故に  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  の存在し得る水蒸気圧及び温度の範圍は AA' 線の上部に限られ、 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の安定な範圍は AA' と BB' との中間部分又  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  は BB' と CC' との中間部分に限られる、CC' 以下の部分では  $\text{CuSO}_4$  が安定である (何れも二變系)。

今  $t_1$  の温度を一定に保ち  $\text{CuSO}_4$  の上の水蒸気圧を次第に増したとすると、變化は DE 直線に沿ふて起る。即ち水蒸気圧が *l* 點に達する迄は  $\text{CuSO}_4$  はそのまま水化は起らない。*l* 點に達して始めて  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  が生じ出す、然るときは  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4$  の二固相が共存するから自由度 1 で、その水蒸気圧は一定である。故に更に水蒸氣を加へてもこ



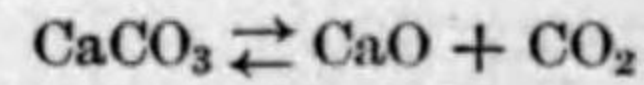
第 77 圖

硫酸銅水化物の蒸氣壓

れは専ら  $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の水化に消費される。l 點で全部の  $\text{CuSO}_4$  が  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  となり終ると水蒸氣壓は増加して  $lm$  の間に入る。ここでは  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  のみがある(二變系)。水蒸氣壓が上り  $m$  點に達すると  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  が出来始め再び  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の一變系となり壓は一定となる。全部が  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  となると水蒸氣壓は  $mn$  に沿ふて増加する。 $mn$  間では  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  のみが存する。 $n$  點に達して  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を生じ、又壓は一定となり  $n$  を越すと全部  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  となる。

逆に  $t_1$  の溫度に於て E 點に於る  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  の上の水蒸氣壓を次第に減じて行くと、脱水變化は前と逆に行はれ ED 線に沿ふて壓は下り終に  $\text{CuSO}_4$  となることは上と同様に説明し得る。又水蒸氣壓を一定とし溫度を GH 線に沿ふて變化した場合の脱水及び水化現象も上と同様に説明される。

(2) 固體の解離 一例として炭酸カルシウムの熱解離の場合を考へる。



この場合には相の数は 3 (2 固相 + 1 氣相) であるから自由度 1 で一定溫度では解離壓は一定である、即ち

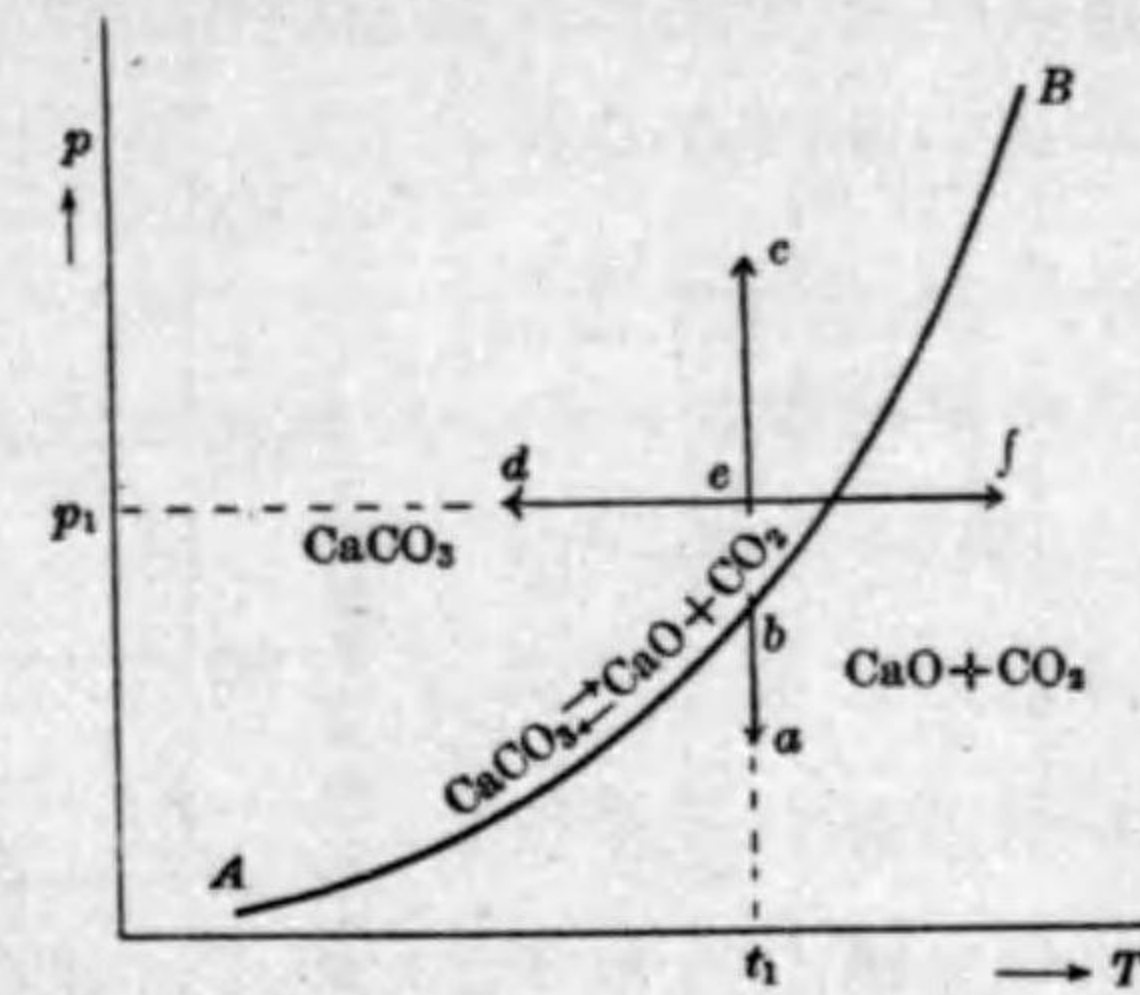
$$p_{\text{CO}_2} = K_p \text{ (解離恒數)}$$

溫度が異れば  $f_{\text{CO}_2}$  は變化し  $K_p$  も變化する。 $\text{CaCO}_3$  の解離壓と溫度との關係は次の如くである。

|          |     |     |     |     |     |
|----------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 溫度 (C)   | 624 | 756 | 800 | 883 | 891 |
| 解離壓 (mm) | 5   | 92  | 201 | 764 | 862 |

この數値を用ひ  $p, t$  状態圖を作ると第 78 圖の AB 曲線を得る。この圖により  $\text{CaCO}_3$  又は  $\text{CaO} + \text{CO}_2$  の安定に存し得る範

圍が分る。 $\text{CO}_2$  の壓が各溫度で AB 線以上の場合には  $\text{CaCO}_3$  のみ存し、又 AB 線以下の時は  $\text{CaO}$  は安定で  $\text{CO}_2$  と化合することはない。一定溫度  $t_1$  で  $\text{CaO}$  の上に次第に  $\text{CO}_2$  の壓を増加した場合、又は  $\text{CaCO}_3$  の上の  $\text{CO}_2$  の壓を次第に減じた場合の變化 ( $abc$  線に沿ふ變化) 及び壓を一定  $p_1$  とし  $def$  線に沿ふて溫度を上下した場合に起る現象の様子は前記硫酸銅の場合と同様に考察することが出来る。



第 78 圖

$\text{CaCO}_3$  熱解離壓

3. 固相と液相間の平衡 (1) 固體の溶解度 (Solubility, Löslichkeit (f))

一の固體がその飽和溶液と平衡にある場合には氣相の蒸氣相をも考へると、三相が存するから自由度は 1 である。故に溫度を一定とすると飽和溶液の組成は一定し、又その蒸氣壓も一定となる。單に不飽和溶液のみがある場合には自由度 2 であるから、溫度を一定とした上更に溶液の濃度を一定にして始めて蒸氣壓は一定する。固體の溶解度 (飽和溶液の濃度) が一定溫度で一定であるのは上の理による。

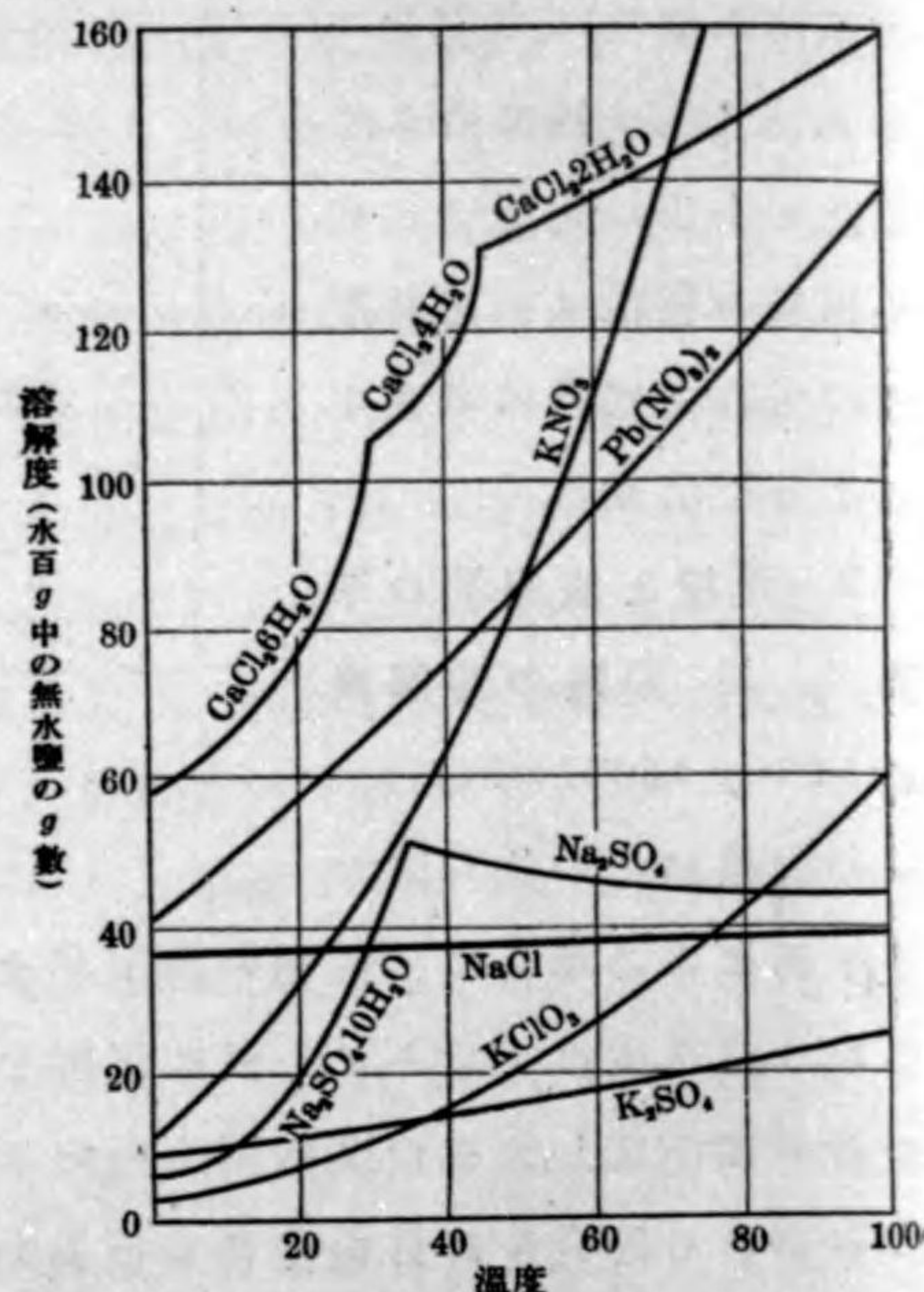
鹽類の溶解度は溫度の上るとともに増加するもの ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$  等) が多いが、又殆ど變らないもの ( $\text{NaCl}$ ) もあり、のみならず却つて少しく減少するもの ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) もある。又固體の變化

のために溶解度曲線に折目を示すもの ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) もある. 第79圖は數種の鹽の溶解度と温度との關係を示す.

(2) 氷晶點 (Cryohydric point, kryohydrastischer Punkt(m)), 含氷晶 (Cryohydrate, Kryohydrat(n)) 今鹽化ナトリウムの溶解度を

各温度に就て示すと第80圖のBCDなる曲線を得る. CDは固相NaClの溶解度を示し, BCは固相 $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の溶解度を示す. 固相の變る點Cで溶解度曲線は著しく向きが變る. 即ち溶解度曲線に折目を生ずることは固相の組成に變化があることを示すのである. C點に於る溶液はNaClでも又 $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ でも飽和してゐる. 即ちこの點

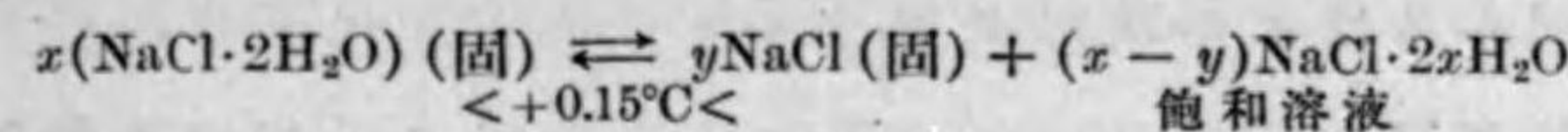
で兩溶解度は相等しい. この點ではNaCl,  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 溶液, 水蒸氣の四相が共存し  $F=0$  で不變系をなす. 故にこの四相の共存する温度, 壓, 溶液の組成は一定で變へることは出来ない. C點は $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ がNaClとその飽和溶液とに變る轉移點と見ること



第79圖

鹽類の溶解度曲線

が出来る. 實際の温度は  $+0.15^\circ\text{C}$  である.

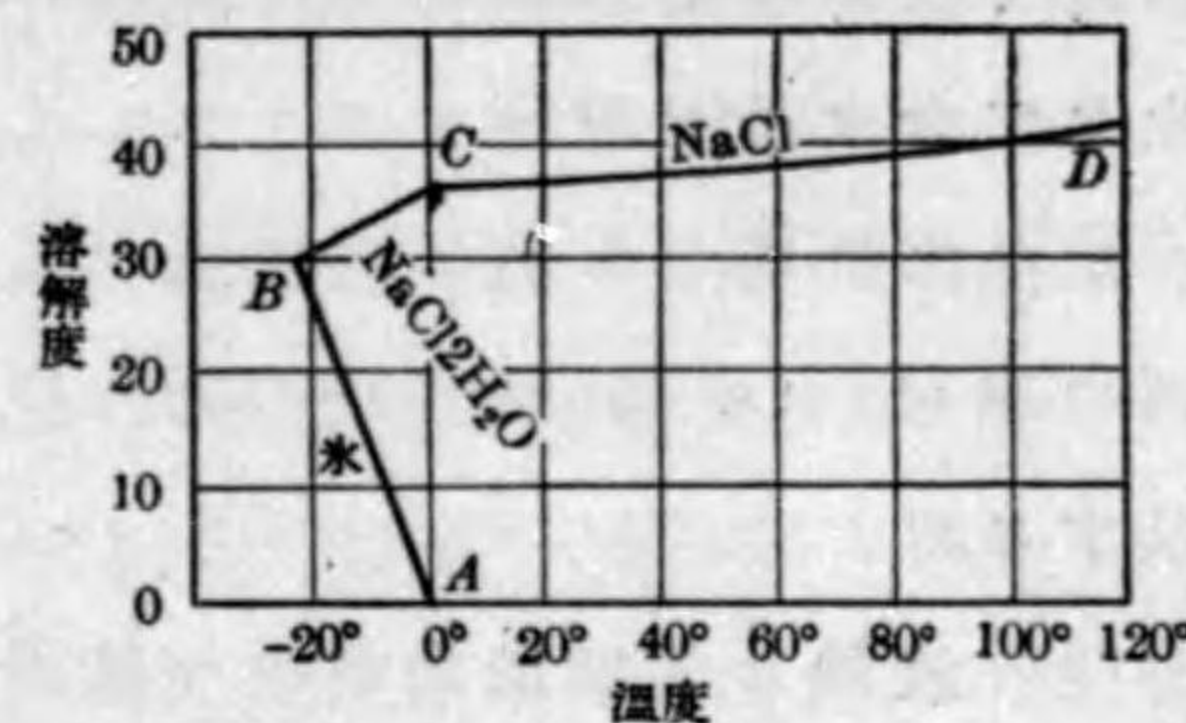


今  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の飽和溶液を次第に冷却したとすると  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の結晶を析出しつつ溶液の組成はCB線に沿うて下り, B點で飽和溶液の氷點に達する, 故に  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の結晶とともに氷が析出する. B點では  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 氷, 飽和溶液及び氣相の四相が共存することになるから

$F=0$  でこの系の温度も壓も一定である. 即ち不變

系をなす. 更にこの系を冷却せんとすると益々  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  及び氷を析出し, 温度は一定に保たれ遂に溶液は全部  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と氷の混合物に固化する. このB點の温度を氷晶點と稱し食鹽の場合には  $-21.2^\circ\text{C}$  である. 又この際の固相を含氷晶といふ. その組成は氷晶點に於る飽和溶液の組成と同一で水 100g とNaClとして28.9gの割合である.

氷晶點以下の温度では溶液は存在しない. 含氷晶を熱した場合には全部が飽和溶液となるまでは不變系でその温度は一定(氷晶點)に保たれる. 今常温で十分な食鹽と氷とを混すると, 氷は溶けて食鹽を溶解して飽和溶液を生ずる. この時融解熱及び溶解熱(吸熱)のために温度は下り遂に氷晶點に達する.



第80圖

食鹽水溶液の狀態圖

氷と食鹽の混合物を起寒劑 (Freezing mixture, Kältemischung(*f*)) として用ゐるはこの理による。

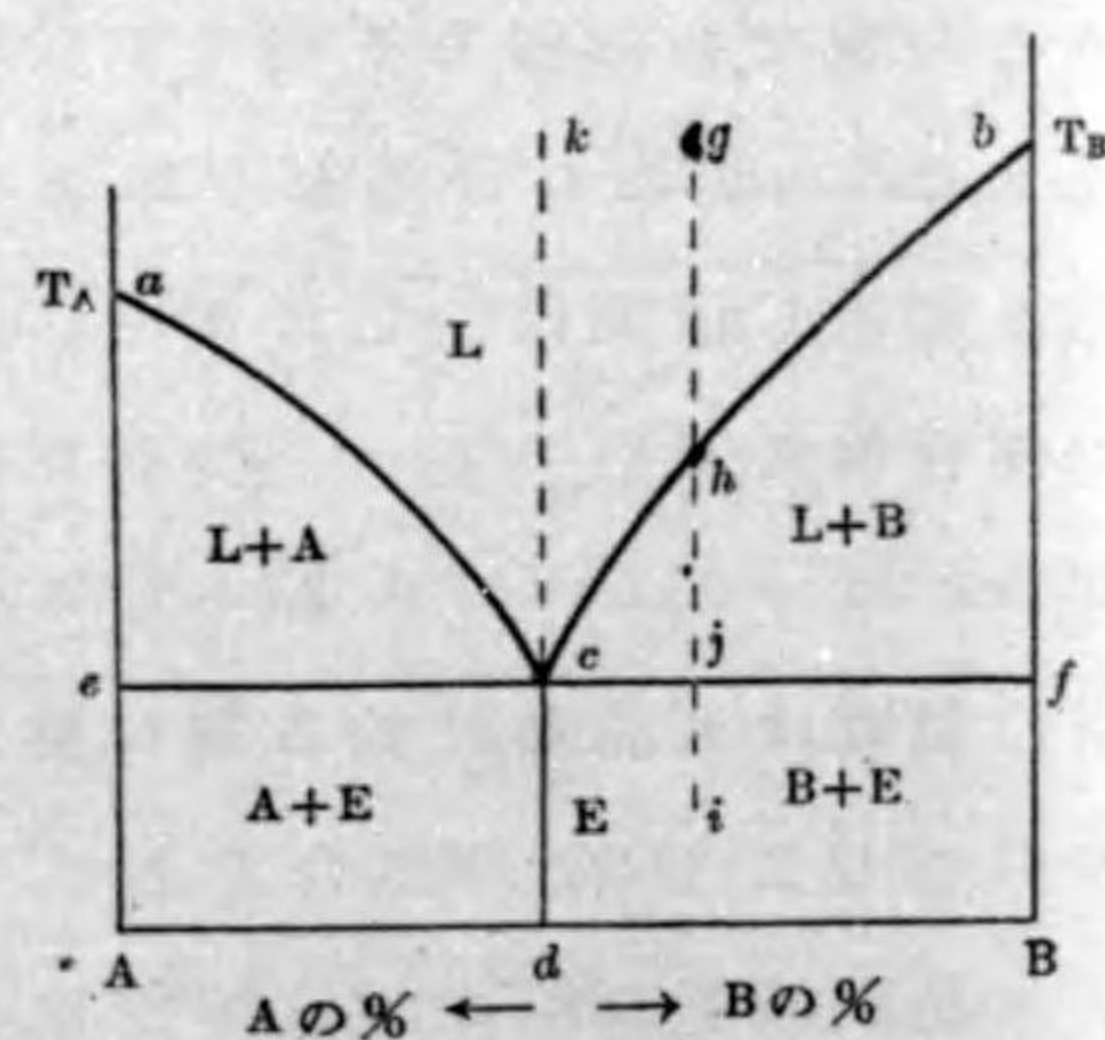
BCD 線以下の部分は  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  又は  $\text{NaCl}$  に就ての不飽和溶液の範圍である。A は純水の氷點で  $0^\circ\text{C}$  である。AB は食鹽の不飽和溶液の凝固點(氷の析出溫度)の降下曲線である。溶液が濃くなる程凝固點は下り遂に B 點で  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の飽和溶液を生じて含氷晶を析出する。

氷晶點及び含氷晶は次に述べる共融點及び共融混合物の一例に過ぎない。食鹽以外の總ての鹽の水溶液も同様の現象を呈する。

(3) 液體より二成分が各々純固相として析出する場合、共融點、共融混合物 第81圖はこの場合の關係を示す。縦軸に溫度

をとり横軸に A, B 二成分の原子百分率又はグラム百分率をとる。a は純粹 A の融點(又は凝固點)で  $T_A$  とし、b は純粹 B のそれで  $T_B$  とする。L は A, B の種々の割合よりなる均一液相を示す。一般に溶液の凝固點は純溶媒の凝固點よりも低く溶液の濃度が大となる程下る。ac

曲線は液體 A に溶解した B の割合の増加による A の凝固點の降下を示す曲線で、茲で析出する固相は純粹の A である。又 bc



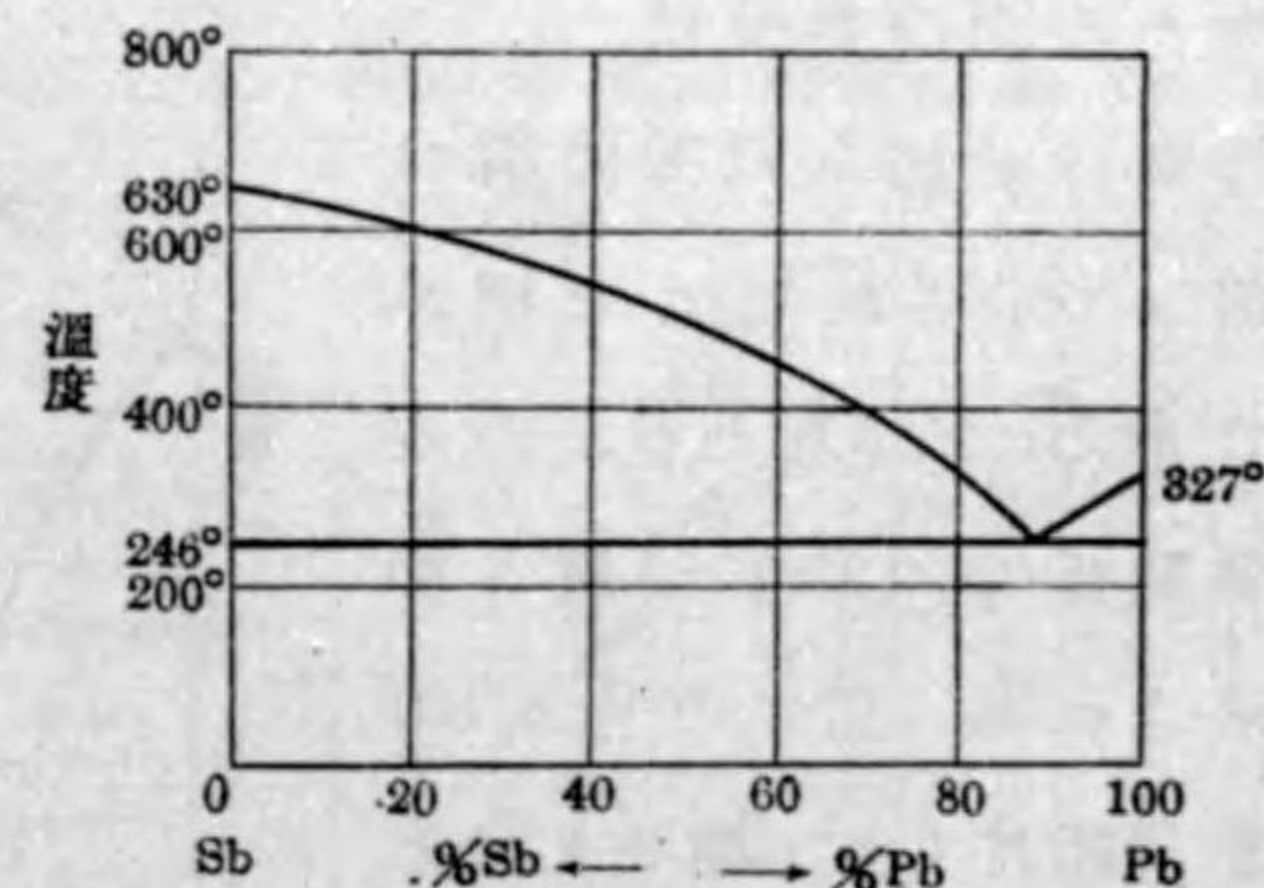
第 81 圖  
共融混合物の生成圖

曲線は同様に B に A で溶かした場合の溶液の凝固點の降下を示す、この線に沿うて析出するものは純粹の B である。兩曲線の交叉點 C に於ては A, B がともに析出することとなる。然るときは A, B の二固相、液相、氣相の四相があり、不變系をなすから液が全部 A, B の混合物として固まるまでは溫度は一定不變である。この溫度は液體の存し得る最低の溫度であり、又 A, B 固體混合物を熱した場合に始めて液を生じ出す溫度である。この溫度を共融點 (Eutectic point, eutektischer Punkt(*m*)) といひ、c 點に相當する d なる組成の A, B の混合物を共融混合物 (Eutectic mixture, eutektisches Gemisch(*n*)) と名づける。前節の氷晶點は  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と氷との共融點で含氷晶はその共融混合物である。

純固相を夫々 A, B で示し共融混合物を E で示すと各々の成立する範圍は第81圖の如くなる。今 g で示す溶液を冷却したとす

ると、h に於て B を析出し始める。然るときは溶液は A に富みその凝固點は hc に沿うて下り、その間益々 B を析出し、溶液の組成が c に達して溶液全部が A, B の共融混合物として固化し、前に析出した B と共存

する。全部の組成は勿論 g と變化なく j 點で示される。共融混合物と組成の一致する k なる溶液を冷却すると、c で全部が

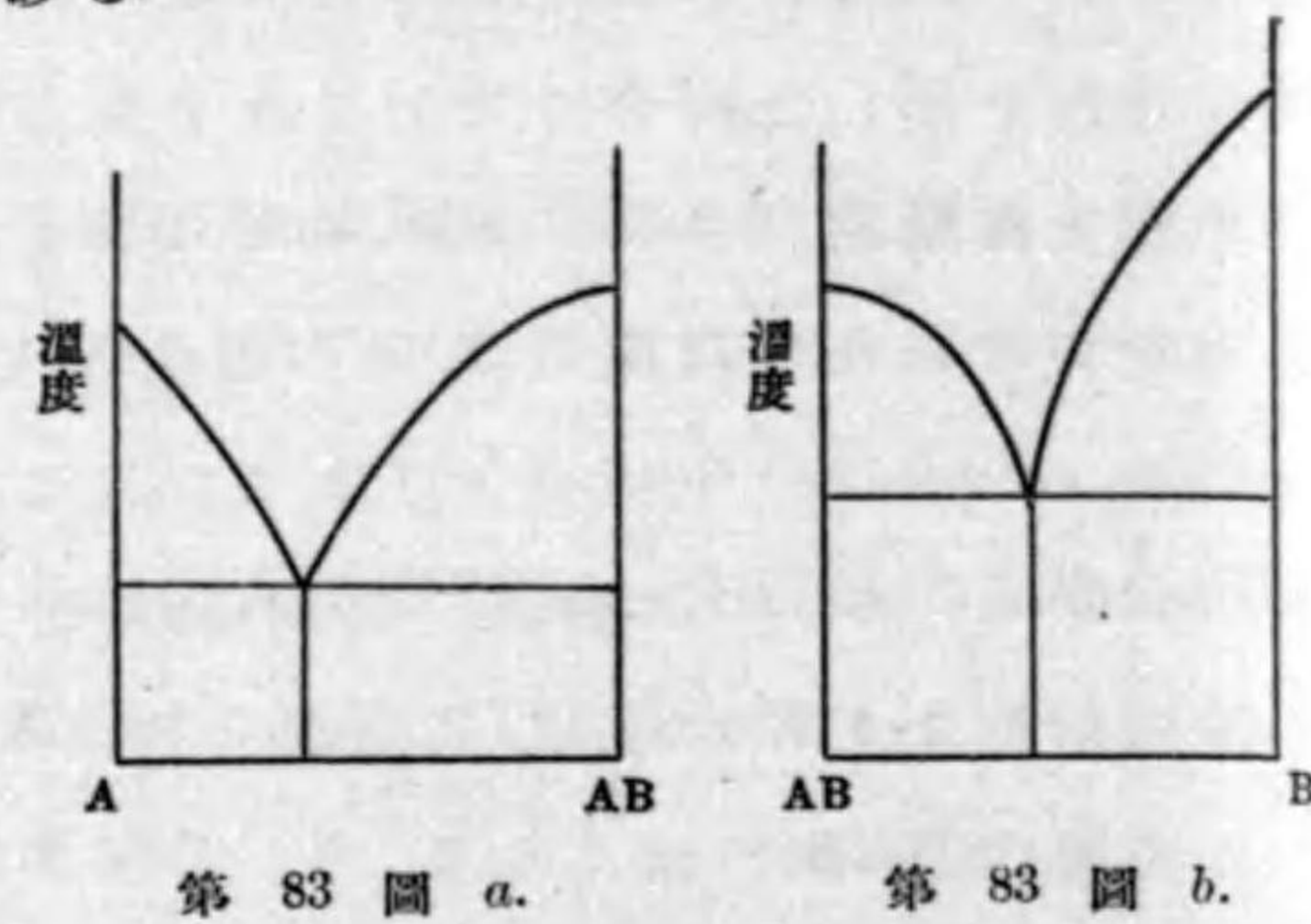


第 82 圖  
Pb-Sb 系の状態圖

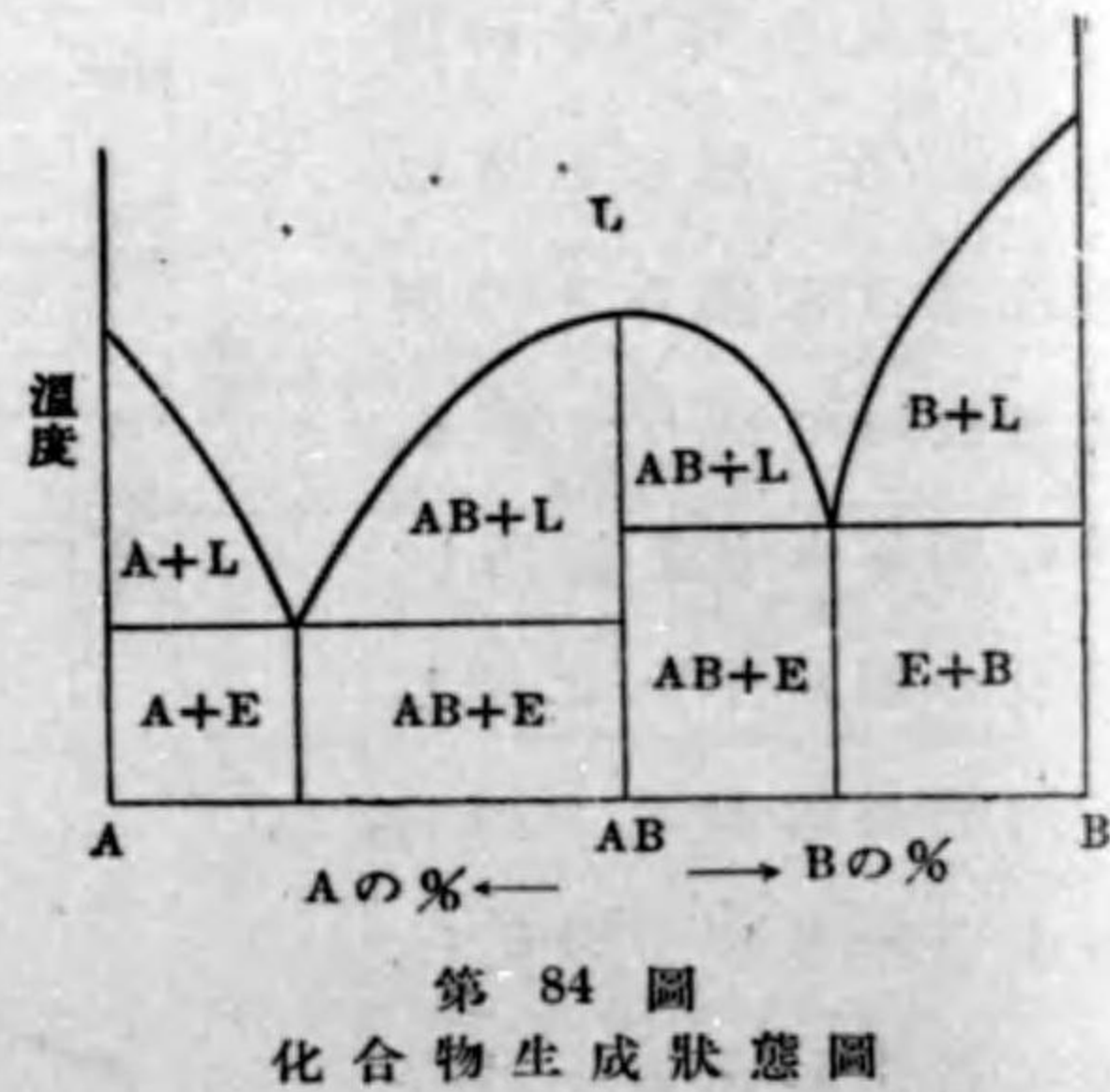
固まる。aceの範囲に於て液體とAの固相が共存し、befの範囲に於て液體とBの固相が共存する

共融現象は鹽類と氷の場合の外二つの金屬の場合に多く現れる。この共融混合物を共融合金といふ。共融混合物では二成分が緻密に混合してゐる。鉛とアンチモンの共融關係を示すと第82圖の如くである。

(4) 二成分間に  
固體化合物の生成  
前節のA, B二成分  
間にAB (一般には  
 $A_nB_m$ ) なる化合物  
を生ずる場合を考  
へる。AとAB化合  
物との間の共融狀  
態圖は前節と同様に第83



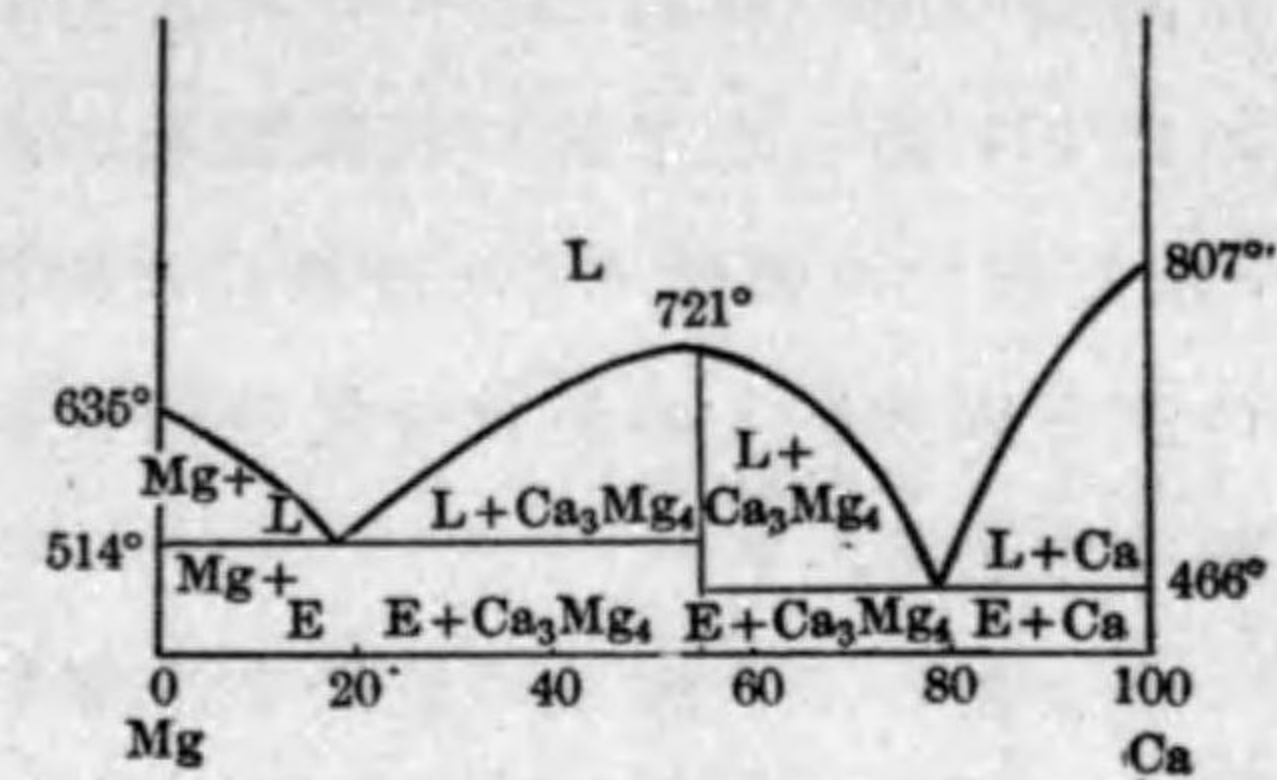
圖aで示されること明か  
である。又ABとBとの共  
融關係も同様第83圖bで  
示される。然るときはAB  
を共通にしてa圖とb圖を  
組合せるとA, B間に化合  
物ABの生成する状態圖



第84圖が得られる。故にこの場合は前節がよく理解出來て居れば容易に理解し得るものである。中央の曲線の頂點は化合

物ABの融解點である。この時の共融混合物は二つあり、一は化合物とA, 他は化合物とBとより成る。これに相當する實例は二つ金屬の場合に多い。第85圖はカルシウムとマグネシウムの合金の場合である。化合物は  $Ca_3Mg_4$  である。

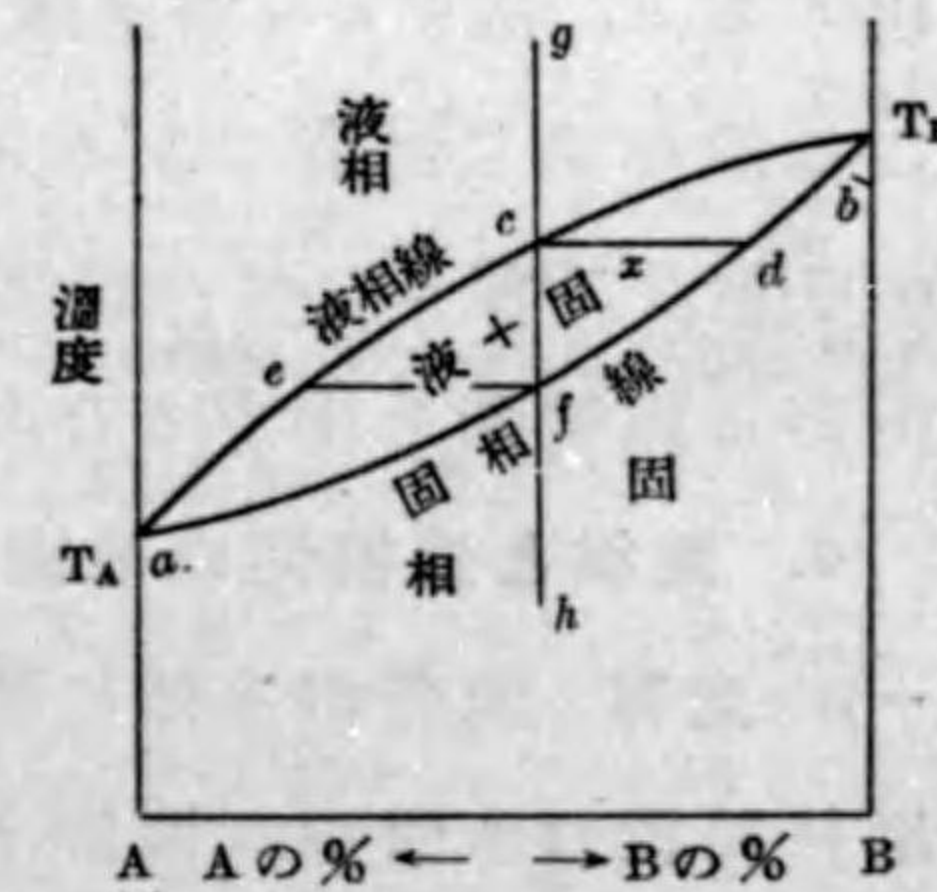
(5) 二成分が總ての割合で固溶體を生ずる場合 二つ又はそれ以上の固體が相互に溶解して均一組成の一固相



第85圖  
Ca—Mg系の状態圖

をなす場合にこれを固溶體(Solid solution, feste Lösung(f))といふ。固溶體にはその成分物質が無制限に溶解する場合と、ある割合の範囲で溶解する場合とがある。結晶の固溶體を混晶(Mixed crystal, Mischkristall(m))と稱する。同形の化合物(56頁)は混晶を生じ易い。固溶體には硝子の如き無定形のものもある。以下如何なる割合にも二成分が混合して固溶體を生ずる場合を論ずる。

無制限に固溶體を作る場合の溶液と固相との状態圖を示すと第86圖の如くである。圖に於て



第86圖  
固溶體の生成状態圖

液相線とは温度を上昇した場合に全部が液體となる最低温度

で、又液體を冷却した場合に固溶體を生じ始める最高温度である。固相線は温度上昇の際に液を生ずる最低温度で、又温度降下の際に液が全く無くなる最高温度である。液體と固溶體とは兩線の間範囲に於てのみ共存する。x 點で示す組成のものは x を通る水平線の液相線及び固相線との交點で示される c なる組成の液體と d なる組成の固溶體との混合物である。その液と固溶體との混合分量の割合は x 點の c 及び d からの距離で定まる。

今 g 點の示す組成の液體を冷却したとすると、c 點に達して d なる組成の固溶體を析出する。d は c よりも B を多く含むから、液は A に富んだものとなり凝固點は降下する。温度の降下とともに液の組成は ce 線に沿うて變化し、析出する固溶體の組成は df に沿うて變化する。温度が ef 線迄降下した時 f の組成は最初の g の組成と同一であるから、ここで全部が f なる固溶體となる。逆に h の固溶體を熱した場合には、f で融解し始め e なる液を生じ、温度の上るとともに固相は fd に沿うて變じ、液は ec に沿うて變る。cd の温度に達して全部が融解して液となる。かかる固溶體を生ずる合金の實例は金と銀との場合である。

4. 氣相と液相間の平衡 (1) 氣體の溶解 Henry (ヘンリー) の定律 氣體が液體に溶解する場合にはその溶解度は普通單位體積の液體中に溶解する氣體の體積を標準狀況に換算した値を以て示す。これを吸収係數 (Absorption coefficient, Absorptionskoeffizient (m)) といふ。氣體はその温度及び壓力を一定しなければその状態は一定しないから、氣體の液體への溶解度も温

度の外壓力をも一定して始めて定まるものである。相律より見ると  $P=2$  従て  $F=2$  で温度及び壓力の二つを一定にして始めて溶液の組成は定まる。

氣體の溶解度は温度の上るとともに減じ、又壓力の増加とともに増加する。氣體の溶解には窒素、酸素の如く單に溶解する場合とアムモニア、炭酸ガスの水に於る溶解の如く一部分溶媒と化學作用をなす場合とがある。

氣體が液體に溶解する場合に屢々 Henry の定律が成立する。即ち一定温度に於て一定體積の液體中に溶解する氣體の重量はその壓力に比例する。氣體の體積は同様にその壓力に比例するから、この定律は次の如く述べ得る。一定温度に於て一定體積の液體中に溶解する氣體の體積 (各壓力の下に於る) はその壓力に無關係である。

氣體の壓力を  $p$ 、溶解せる重量を  $W$ 、液體の體積を  $V$  とすると Henry の定律は次式で示される。

$$p = k \frac{W}{V}$$

$k$  は比例恒數で温度及び氣體、液體の種類に關し、壓には關係ないものである。稀薄溶液の場合には純液體の體積  $V$  と生じた溶液の體積  $V'$  とは等しいとして差支へないから

$$p = k \frac{W}{V'} = kC$$

$C$  は生じた溶液の濃度である。

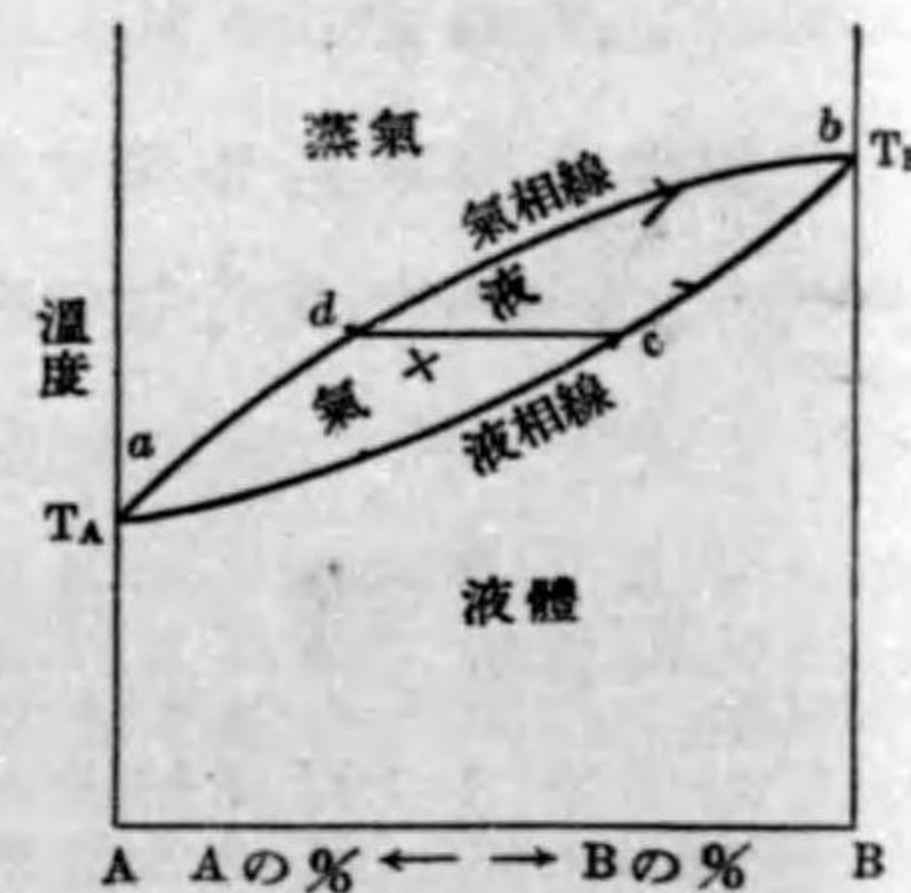
(2) 二液體相互の溶解度 アルコホルと水との場合の如く二液體が如何なる割合にも溶解する場合とエーテルと水との

如く相互の溶解度に制限のある場合とがある。水にエーテルを少し加へて振盪すると溶解して均一な液相をなすが、次第に加へて行くと遂に水はエーテルで飽和し二液相を生ずる。下層はエーテルで飽和した水の層であり、上層は水で飽和したエーテル層である。此場合に二成分が三相をなすから  $F=1$  で温度を一定すると相互の溶解度は當然定まる。水とベンゼン、水とクロロフォルム等も相互の溶解度に制限がある場合で二液相をなす。上層—水で飽和せるベンゼン、下層—ベンゼンで飽和せる水。上層—クロロフォルムで飽和せる水、下層—水で飽和せるクロロフォルム。

(3) 二液體より成る均一溶液の沸點 二つの液體が總ての割合で均一な溶液を生ずる場合に恒壓の下に於る沸點と組成との関係には次の三種の場合を生ずる。

(3a) 混合溶液の沸點が各成分液 (A, B) の沸點の中間に位し、溶液の組成とともに連続的に變化する場合。この場合の狀態圖は第 87 圖で示される。液相線及び氣相線は各温度で平衡にある液相と氣相の組成を示す。  $T_A, T_B$

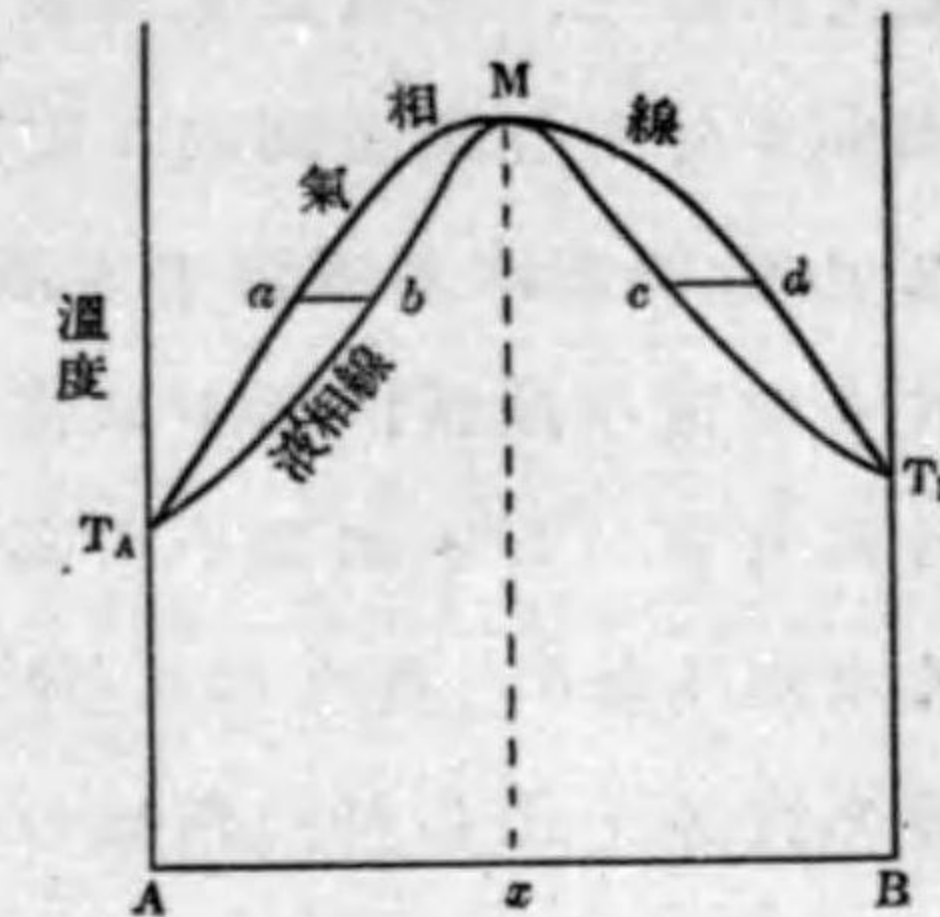
は A, B の沸點である。  $c$  なる組成の液體を蒸溜すると沸點の低い方の A に富んだ  $d$  なる組成の蒸氣が溜出し始める、故に液の組成は  $cb$  に沿うて變じ、溜出蒸氣の組成は  $db$  に沿うて變



第 87 圖  
均一混合液體の沸點(その一)

ために沸點は次第に上昇する。かくの如く溜出物は A に富み、残留液は B に富むやうになるから、これ等に就て別々に蒸溜をくり返すと遂に A 及び B が純粹に得られる。即ちこの場合には溶液の分溜が成功する。

(3b) 溶液の沸點に極大のある場合。この場合の狀態圖は第 88 圖の如くである。液相線と氣相線とは  $x$  なる組成の極大點 M で一致してゐる。従て  $x$  なる組成の溶液は恰も純粹の液體の如く一定の温度で組成を變へずに沸騰溜出する。M 點よりも A



第 88 圖  
均一混合液體の沸點  
最高沸點を生ずる場合

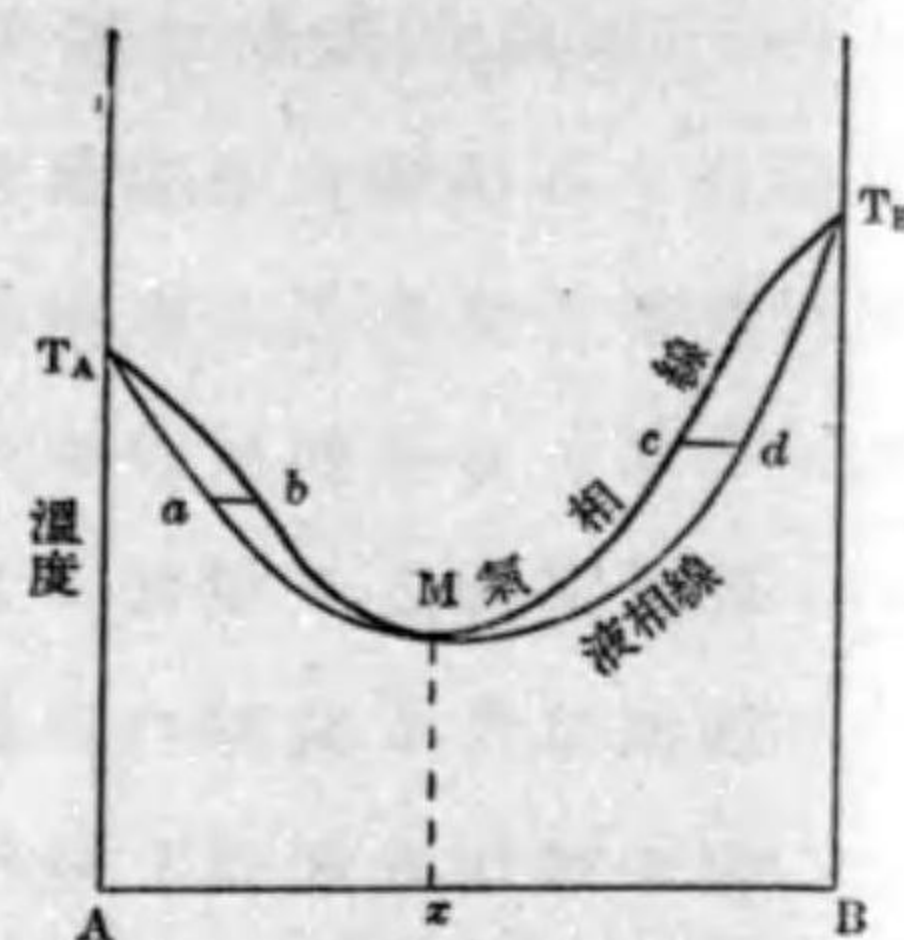
に富んだ  $b$  點の示す液を蒸溜すると、これと平衡にある A に富んだ蒸氣  $a$  を溜出し、残留液は B に富むやうになり、液體の組成は  $bM$  に沿うて又蒸氣の組成は  $aM$  に沿うて變る。最後に最高沸點 M に於て  $x$  なる組成の液がそのまま溜出する。又溜出せる最初の部分に就て更に蒸溜を反復して行くと前節に於ると同様に純粹の A を分離し得る。M 點よりも B に富んだ  $c$  の液を蒸溜する場合にも同様に B に富んだ蒸氣  $d$  を溜出し、沸點は次第に上つて最後に M の最高温度で溜出する。又溜出部分に就て蒸溜を反復すると純粹の B が得られる。即ちこの場合には蒸溜を反復して混合液を A と M 又は B と M に分離出来る。

20% の鹽酸、68% の硝酸は最高沸點の溶液で M に相當する



ものである。これより薄いもの又は濃いものを蒸溜すると、何れも最後にこの組成のものが溜出する(112, 227頁)。

(3c) 沸點に極小のある場合。この場合の状態圖は第89圖の如くである。aの如きAに富んだ液を蒸溜するとBに富める蒸氣bを生じ残溜液はAに富み、又dの如き液を蒸溜すと蒸氣cはAに富み残溜液はBに富むやうになる。各々に就いて蒸溜をくり返すとAとM又はBとMとに分ち得る。然しMの組成のものは液相と氣相の組成が等しく、一定の沸點で沸騰し更に分けることは出来ない。アセトン(沸點 $56.4^\circ$ )34%と二硫化炭素(沸點 $46^\circ$ )



第 89 圖  
均一混合液體の沸點  
最低沸點を生ずる場合

66%との混合物は最低沸點を示し $36.25^\circ\text{C}$ である。アルコールと水との混合液も純アルコールの極近くに最低沸點がある故にアルコール中の僅かの水は蒸溜のみによつては除くことは極めて困難である。

**例題 1.**  $18^\circ\text{C}$  に於て水 1 立は 1 氣壓の酸素 0.045g, 窒素 0.02g を溶解する。今同温度で 2 氣壓の空氣を以て飽和せる水 1 立を沸騰させ溶解せる氣體をとり出し、これを乾燥した時 1 氣壓、 $18^\circ\text{C}$  で幾立となるか、又その氣體の百分組成を求めよ。但空氣は體積で酸素 21% 窒素 79% よりなる。

2 氣壓の空氣中の  $\text{O}_2$  の分壓は  $2 \times 21/100 = 0.42$  氣壓、 $\text{N}_2$  の分壓は  $2 \times 79/100 = 1.58$  氣壓である。故に Henry の定律により溶解する  $\text{O}_2$  の

g 数は  $0.045 \times 0.42 = 0.0189$ g,  $\text{N}_2$  の g 数は  $0.02 \times 1.58 = 0.0316$ g である。溶解せるこれ等の氣體を完全に驅出した時  $18^\circ$ , 1 氣壓に於る夫々の體積は

$$\text{O}_2 \text{ の體積} = \frac{22.4 \times 0.0189}{32} \times \frac{273}{273} = 0.0141 \text{ 立}$$

$$\text{N}_2 \text{ の體積} = \frac{22.4 \times 0.0316}{28} \times \frac{273}{273} = 0.0270 \text{ 立}$$

合計氣體の體積 = 0.0411 立、從て氣體の百分率は  $\text{O}_2$  34.3%,  $\text{N}_2$  65.7%.

**例題 2.** 容積 V の器中に炭酸カルシウム a モル、酸化カルシウム b モル、炭酸ガス c モルがあつて平衡状態にある。温度 T, 壓は p とする。今この器中に外から x モルの炭酸ガスを更に加へたときは如何なる變化が起つて平衡状態となるか。但温度は一定に保つ。

二成分系が三相をなしてゐるから一定温度で p は一定である。故に x モルの  $\text{CO}_2$  は CaO と化合して x モルの  $\text{CaCO}_3$  を生ずる。從て CaO の量は  $b - x$  モルとなる。若し  $x > b$  なる場合には全部の CaO は消失し、相は二つとなり二變系に變る故に  $\text{CO}_2$  のモル数は  $c + x - b$  で壓は  $p(c + x - b)/c$  となる。

## 第三十六章

### 第二族の重金属及びその化合物

#### I. 總 説

第二族の重金属は亜鉛、カドミウム及び水銀である。

第 53 表

| 元 素      | 原子番號 | 原子量    | 原子價      | 融 點    | 比 重   |
|----------|------|--------|----------|--------|-------|
| 亜 鉛 Zn   | 30   | 65.38  | + 2      | 419.4° | 7.14  |
| カドミウム Cd | 48   | 112.41 | + 2      | 321    | 8.64  |
| 水 銀 Hg   | 80   | 200.61 | + 1, + 2 | - 38.9 | 13.55 |

これ等の金属は共通に +2 價を示す、故にこの型の化合物に於て相互に類似するが、+1 價の水銀の化合物は銀化合物に似た点がある。金属の陽性は同族のアルカリ土金属よりも大に劣るが、尙亜鉛、カドミウムは相当イオン化傾向も大である。水銀は寧ろ陰性強く、水銀鹽殊に第一水銀鹽の加水分解し易いこともこれによる。

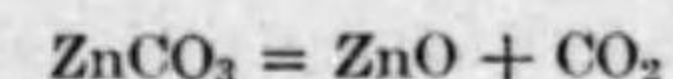
酸化物、水酸化物(水銀には無い)は總て水に不溶である。炭酸鹽の不溶性はアルカリ土金属と類するが、硫酸鹽( $R^II SO_4$ )はこれに反して水に可溶である。1 價水銀のハロゲン鹽( $HgX$ )は皆水に不溶で銀鹽と類似する。硫化物は總て水に不溶である。

#### II. 亜鉛、カドミウム及びその化合物

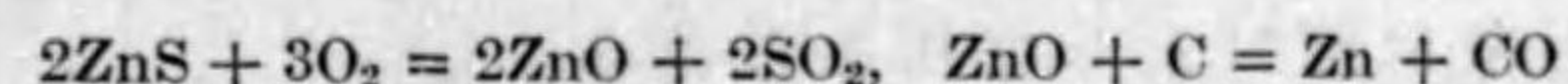
##### 1. 亜鉛 (Zinc, Zink(n)) Zn.

原子番號 = 30, 原子量 = 65.38, 原子價 = + 2

**製法** 亜鉛の主要礦は閃亜鉛礦  $ZnS$  及び菱亜鉛礦  $ZnCO_3$  である。菱亜鉛礦は熱すると容易に酸化亜鉛となる



普通には閃亜鉛礦を用ゐる。これは焙焼により硫黄を  $SO_2$  として除き(これは硫酸製造に用ゐる)生じた酸化亜鉛を炭と混じて熱して還元すると亜鉛蒸氣は蒸溜し來る。



この蒸氣が冷所で固体粉末に凝縮したものが**亜鉛末**(Zinc dust, Zinkstaub(n))で酸化亜鉛を含んでゐる。液体として凝縮したものは普通棒状に鑄る、これを**棒状亜鉛**といふ。亜鉛を熔融して水中に急冷すると**粒状亜鉛**が得られる。これは表面積が大であるから酸と共用して還元剤として用ゐられる。

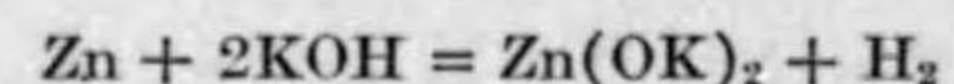
最近行はれる濕式法では  $ZnS$  の焙焼を適當に行ひ硫酸亜鉛とし、これを溶解して水溶液を作り電解法で亜鉛を得ることも出来る。

**性質** 亜鉛は帶青白色の金属で脆い、空氣中では酸化物の薄層で蔽はれて變化がない。故に鐵板、鐵線等を熔融亜鉛に浸して**亜鉛鍍鐵**(トタン)(Galvanised iron, galvanisiertes Eisen(n))を作る。

亜鉛はイオン化傾向が相當大で取扱ひに都合がよいから還元剤としてよく用ゐられる。普通稀硫酸又は稀鹽酸と共用す

る。この還元を普通発生機水素による還元と呼んでゐるが勿論酸と亜鉛の還元力に外ならない。

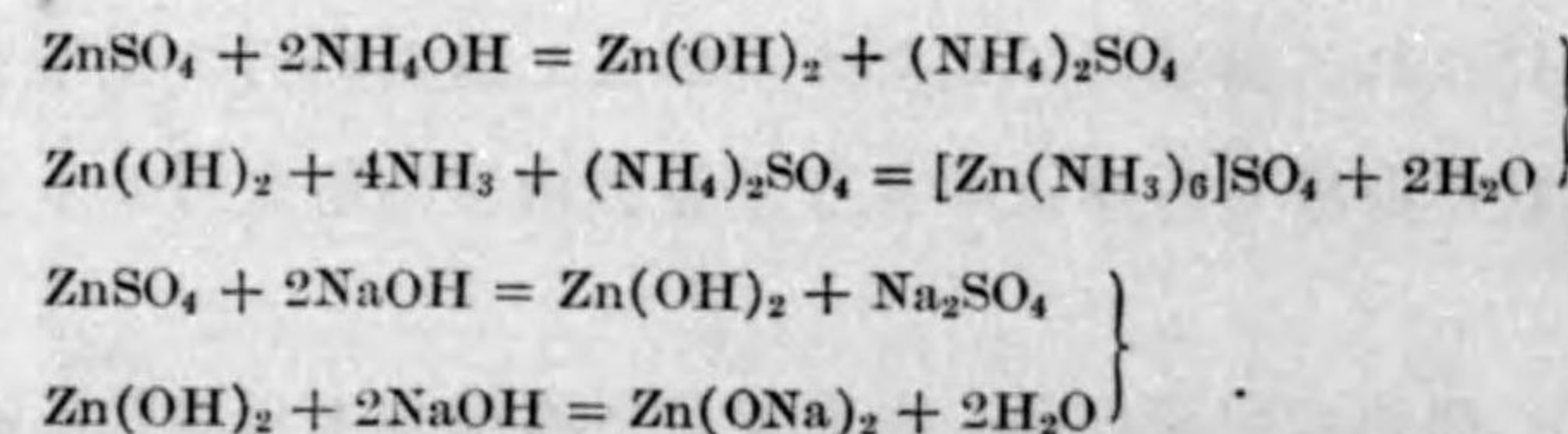
亜鉛はアルミニウムと類し熱苛性アルカリに溶解して水素を発生する。これ水酸化亜鉛が酸性を有することによる。



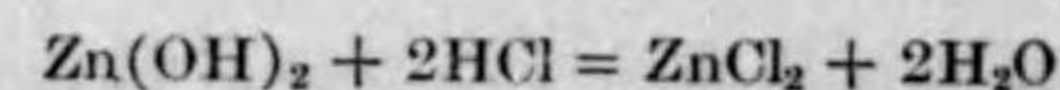
亜鉛と濃硫酸との反応(179頁), 亜鉛と硝酸との反応(228頁)。

2. 酸化亜鉛 (Zinc oxide, Zinkoxyd(*n*))  $\text{ZnO}$ . 酸化亜鉛は亜鉛華又は亜鉛白 (Zinc white, Zinkweiss(*n*)) と稱し亜鉛の燃焼又は炭酸亜鉛及び水酸化亜鉛の加熱分解により生ずる白色の粉末である。水に溶解しないが水酸化亜鉛となる。硫化水素により變色しない故に顔料として用ゐられる。

水酸化亜鉛 (Zinc hydroxyde, Zinkhydroxyd(*n*))  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  は亜鉛鹽の溶液にアムモニア水又は苛性アルカリを加へると白色沈澱として得られる。沈澱剤の過剰に可溶である。即ちアムモニアと可溶性錯鹽を生じ、苛性アルカリには弱酸として作用し可溶性亜鉛酸鹽 (Zincate, Zinkat(*n*)) を生ずるためである。

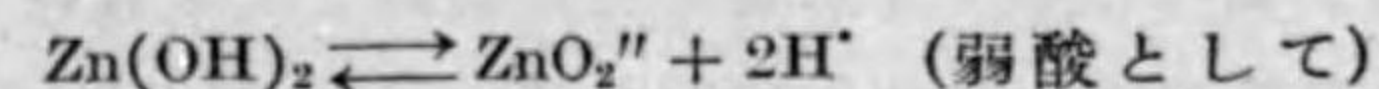
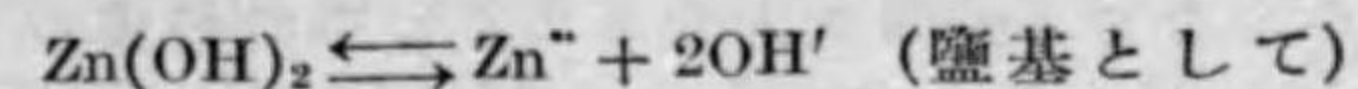


又  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  は稀酸にも可溶である。この際は鹽基として作用する。

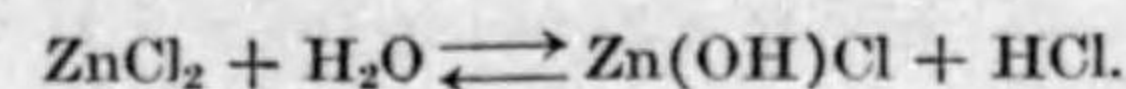


故に  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  は両性物質でこれが僅かに水に溶けた場合には

次の二様の電離を行つてゐる。



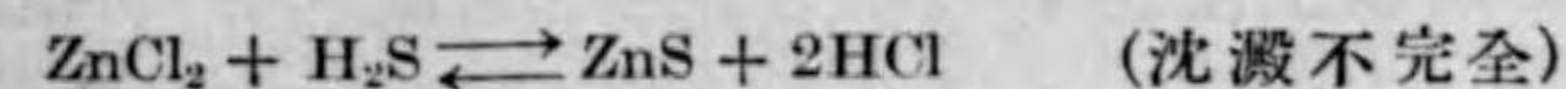
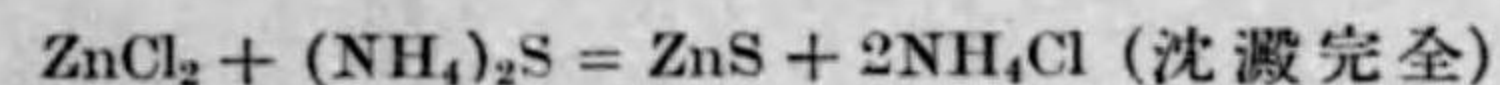
3. 鹽化亜鉛 (Zinc chloride, Zinkchlorid(*n*))  $\text{ZnCl}_2$ . 亜鉛を鹽素氣中で熱すると生ずる ( $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  等と同様), 又亜鉛を鹽酸に溶解する時その水溶液を得、これから水化物も得られる。 $\text{ZnCl}_2$  は  $\text{MgCl}_2$  と同様に  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  の鹽基性の弱いために、その水溶液を熱して蒸發すると一部分加水分解して酸鹽化物 (Oxychloride, oxychlorid(*n*)) を生ずる



$\text{ZnCl}_2$  は無色の結晶で水に溶解し易く吸濕性が大きい (  $\text{CaCl}_2$  に類似) 故に脱水剤として用ゐ、又その溶液は金屬酸化物を溶解する性ある故にハンダ付けの際に用ゐられる。

4. 硫酸亜鉛 (Zinc sulphate, Zinksulfat(*n*))  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . これは皓礬とも稱し、亜鉛を稀硫酸に溶解した溶液から無色の結晶として得られる。亜鉛の最も普通の鹽である。その稀薄水溶液(約0.3%)は目薬として用ゐる。

5. 硫化亜鉛 (Zinc sulphide, Zinksulfid(*n*))  $\text{ZnS}$ . 天然に閃亜鉛礦として産し、亜鉛鹽の水溶液に硫化アルカリを加へると白色沈澱として生ずる。稀酸に溶解するから中性鹽の溶液に硫化水素を通すと沈澱は不完全である。



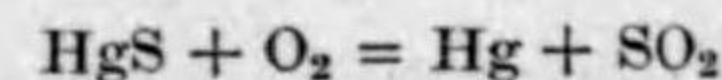
6. カドミウムCd及びその化合物 カドミウム (Cadmium, Kadmium (n)) は閃亜鉛礦中に含まれ揮発性大なるために亜鉛製錬の際に先に溜出する。白色の金属でそのイオン化傾向は亜鉛よりも弱い水酸化物に酸性はない。可溶性鹽としては鹽化カドミウム  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、硫酸カドミウム  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  等がある。これ等はカドミウムを夫々の稀薄に溶解して得られる。硫化カドミウム  $\text{CdS}$  は鮮黄色の沈澱としてカドミウム鹽の溶液から硫化水素で得られる。稀酸に不溶である ( $\text{ZnS}$  との相違)、顔料として用ゐられる。金属カドミウムは熔融し易い合金 (385 頁) を作る。

### III, 水銀及びその化合物

#### 7. 水銀 (Mercury, Quecksilber) Hg.

原子番號 = 80, 原子量 = 200.61 原子價 = +1, +2.

製法 水銀は少量遊離状態で産するが主として辰砂 (Cinnabar, Zinnober(n))  $\text{HgS}$  として生ずる。これを空气中で燃焼すると水銀蒸氣を溜出する。



水銀の精製 水銀の細流を硝酸酸性硝酸第一水銀の溶液を通す、然るときは水銀中のイオン化し易い金属がイオン化し、第一水銀イオン ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ) と交換し溶解除去される (第90圖)。



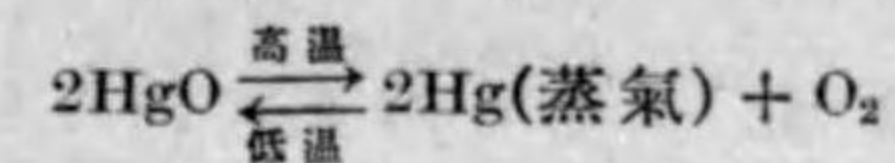
更に水銀を減壓蒸溜を行つて完全に純粋にする。

性質 水銀は常温で唯一の液体金属である。常温に於ても微小の蒸氣壓を呈するから有毒で取扱ひ上注意すべきである。常温では酸素による酸化速度は極めて小である

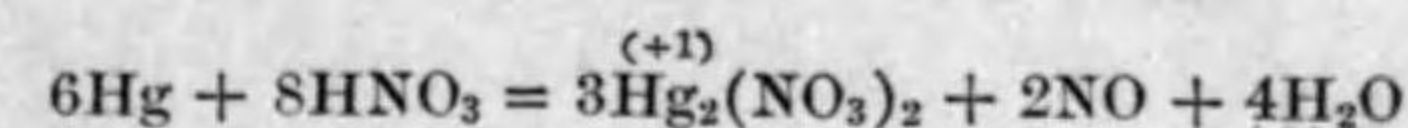


第90圖  
水銀精製装置

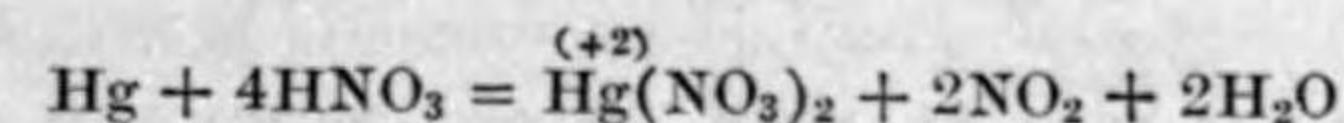
が温度が上れば赤色酸化水銀  $\text{HgO}$  となり、これは更に高温では酸素と水銀蒸氣とに解離する (酸素の製法19頁)。



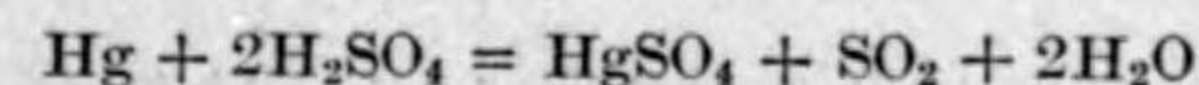
水銀は稀鹽酸稀硫酸には作用されない、稀硝酸では銅銀と同様還元作用を行ひ  $\text{NO}$  を發して硝酸第一水銀として溶解する (228 頁)。



濃硝酸の場合も銅銀と同様で  $\text{NO}_2$  を生じ第二水銀鹽として溶解する (227 頁)。

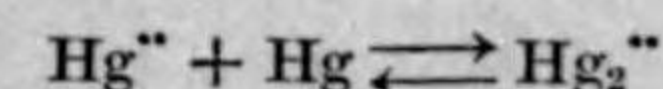


濃硫酸と熱した場合も銅銀と同様  $\text{SO}_2$  を發して第二水銀鹽として溶解する。



水銀は白金族金属を除く總ての金属と結合して液状又は固状の合金を作る。これをアマルガム (Amalgam, Amalgam(n)) と稱する。アマルガムを生じ易い金属はアルカリ及びアルカリ土金属, Zn, Cu, Ag, Au, Pb 等。

水銀は +1 價として第一化合物  $\text{R}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = 1$  價の酸基) 及び +2 價として第二化合物  $\text{RX}_2$  の二系の化合物を生ずる。従て第一水銀イオン (Mercurous ion, Mercurioion(n))  $\text{Hg}_2^{2+}$  及び第二水銀イオン (Mercuric ion, Mercuriion(n))  $\text{Hg}^{2+}$  を生ずる。  $\text{Hg}_2^{2+}$  は容易に  $\text{Hg}^{2+}$  に酸化される性質がある。  $\text{Hg}^{2+}$  を水銀で處理すると殆ど全部  $\text{Hg}_2^{2+}$  に還元される、即ち次の平衡は大に右方へ移つてゐる



水銀がイオン化する場合には主として  $\text{Hg}_2^{2+}$  を生ずることもこの平衡状態より明かである。

**検出法**  $\text{Hg}_2^{2+}$  又は  $\text{Hg}^+$  を含む溶液に銅片を入れると銅の方がイオン化力が大であるから水銀は銅上に析出し、アマルガムを作り磨くと銅は銀白色を呈する。又鹽化第一錫溶液を加へると水銀イオンは還元されて灰色水銀を沈澱する。反應に就ては372頁を見よ。

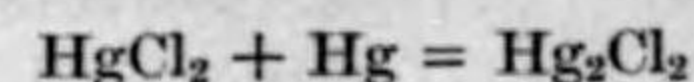
**第一水銀化合物** (Mercurous compounds, Mercurverbindungen(*f*))



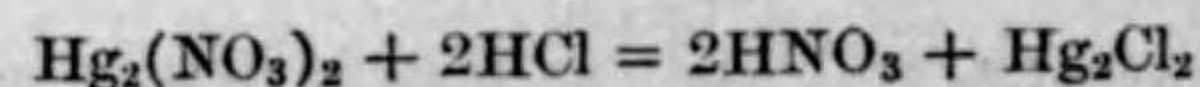
第一水銀化合物は  $\text{Hg}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = 1$  價の酸基) なる會合形を有するが普通簡單のために  $\text{HgX}$  と表しても差支へない。ハロゲン鹽の不溶なる點は相當する銀鹽に似てゐる。第一水銀化合物の可溶性のものは加水分解を起し易い特性があり、又容易に酸化されて第二水銀化合物となる。

**8. 鹽化第一水銀** (Mercurous chloride, Quecksilberchlorür (*n*))

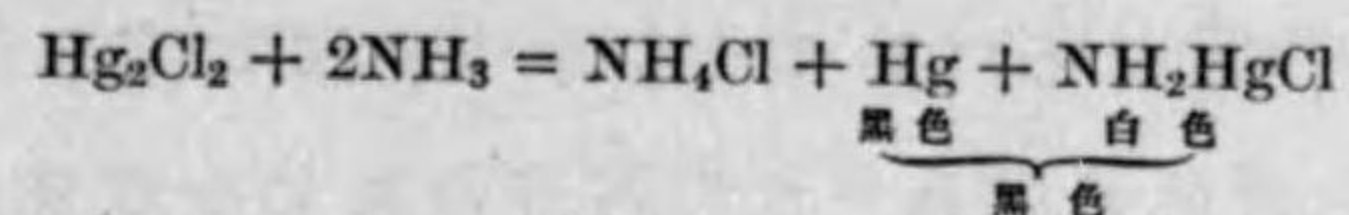
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . 鹽化第一水銀は普通**甘汞**(Calomel, Kalomel(*n*))と稱し鹽化第二水銀(昇汞)に水銀を加へて昇華して作る。



又不溶性であるから硝酸第一水銀の溶液に可溶性鹽化物を加へると白色沈澱として生ずる



$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  はアムモニアにより黒變する、これ黑色微細の水銀が遊離するからである。

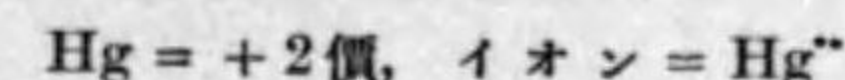


甘汞は醫藥として用ゐられる。

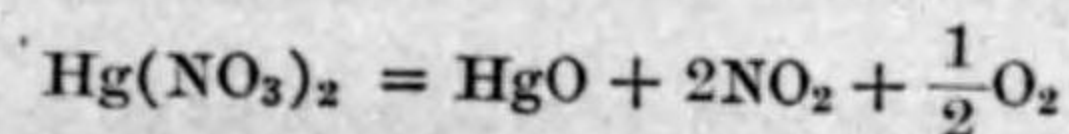
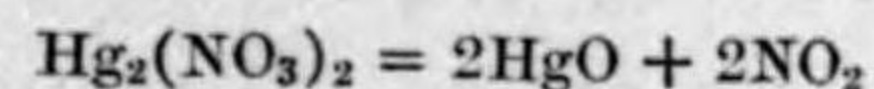
**9. 硝酸第一水銀** (Mercurous nitrate, Mercuronitrat(*n*))  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ .

過剰の水銀が稀硝酸に作用するとき生ずる(369頁)。加水分解し易いからその溶液は硝酸酸性として作られる。溶液は空氣中で酸化する恐れある故に水銀を加へて置く(369頁参照)。

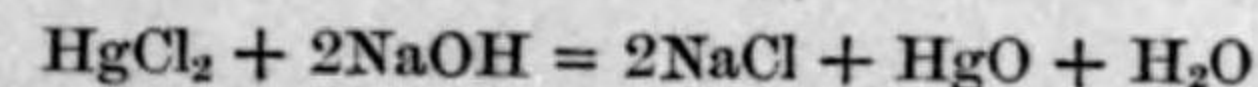
**第二水銀化合物** (Mercuric compounds, Mercurverbindungen(*f*))



**10. 酸化第二水銀** (Mercuric oxide, Quecksilberoxyd(*n*))  $\text{HgO}$ . 單に酸化水銀と稱する。酸素中で水銀を適度に熱すると生ずる赤色の粉末で、硝酸鹽の熱分解でも生ずる( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ の熱分解参照223, 228頁)。

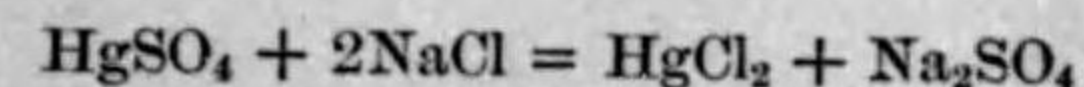


$\text{HgO}$  は水に不溶であるから  $\text{Hg}^{2+}$  を有する溶液に苛性アルカリを加へると黄色沈澱<sup>1)</sup>として得られる。この際水酸化水銀は不安定で分解脱水する。(CuO, Ag<sub>2</sub>Oの場合との比較336, 341頁)



**11. 鹽化第二水銀** (Mercuric chloride, Quecksilberchlorid(*n*))  $\text{HgCl}_2$ .

普通**昇汞** (Sublimate, Sublimat(*n*))と稱する。硫酸水銀に食鹽を加へ熱して複分解を行はせると昇華する。

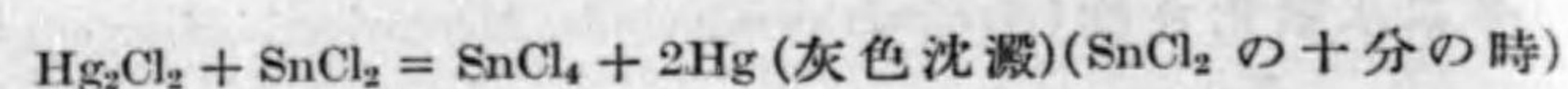
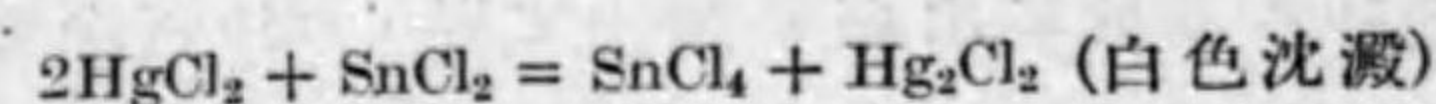


<sup>1)</sup> 沈澱で生ずる  $\text{HgO}$  が黄色であるのは單に粒子の微小なるためである。

HgCl<sub>2</sub> が揮発性のために反応は右方へ進行する。

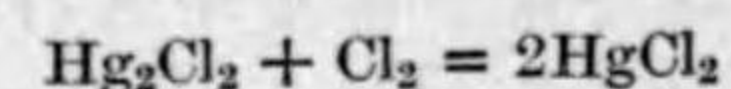
昇汞は白色針状の結晶で、水に可溶の第二水銀鹽中最も普通のものである。その水溶液は加水分解により酸性を呈する。

HgCl<sub>2</sub> の溶液に還元剤を加へると 2Hg<sup>++</sup> → Hg<sub>2</sub><sup>++</sup> → 2Hg の如き二段の還元が行はれる、例へば鹽化第一錫溶液を加へると(水銀検出反応)。



又 HgCl<sub>2</sub> 溶液を水銀で処理すると Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> となる。(Hg<sup>++</sup> + Hg ⇌ Hg<sub>2</sub><sup>++</sup> の平衡参照 369 頁)。

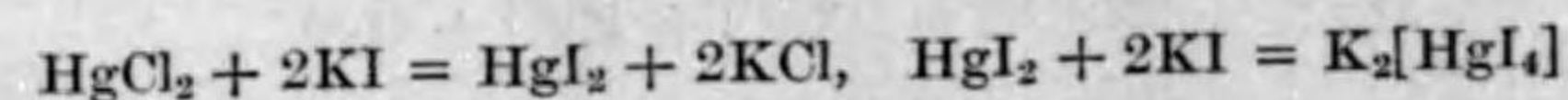
逆に Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> を酸化して HgCl<sub>2</sub> とするには鹽素水で酸化する



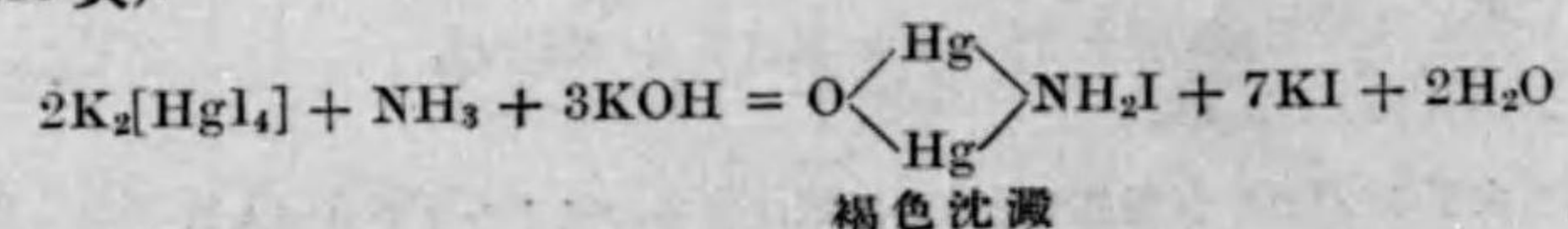
昇汞は猛毒で稀薄溶液(1/1000)は消毒液として用ゐられる。

### 12. 沃化第二水銀 (Mercuric iodide, Quecksilberjodid(n)) HgI<sub>2</sub>.

第二水銀鹽の溶液に沃化カリを加へると瞬時常温で不安定な黄色沃化第二水銀を沈澱するが直ちに安定な赤色形に變る。赤色形は 127°C 以上で黄色形となる。HgI<sub>2</sub> は過剰の沃化カリ溶液に可溶性錯鹽を生じて溶解する。



HgI<sub>2</sub> を沃化カリ溶液に溶解し苛性アルカリを加へた溶液を **ネスレル試薬** と稱する。少量のアムモニアの検出に用ゐられる(215 頁)。



### 13. 硫化第二水銀 (Mercuric sulphide, Quecksilbersulfid(n)) HgS.

辰砂として赤色安定形が天産する。水銀と硫黄とから又は第二水銀鹽の溶液に H<sub>2</sub>S を通じて得たものはともに黒色である。これは不安定形でこれを昇華させると赤色安定形を得る。これが朱 (Vermilion, Zinnober(n)) である。硫化水銀は酸に溶解しない故に酸性溶液からも H<sub>2</sub>S で沈澱する。王水に溶解して HgCl<sub>2</sub> となる。

## 第三十七章

### 第四族の重金属及びその化合物

#### I. 總 説

第四族の重金属は錫及び鉛である。蒼鉛は第五族の金属元素であるが、性質は原子價の點を除けば錫、鉛に類似してゐるから茲で述べることにする。

第 54 表

| 元 素   | 原子番號 | 原 子 量  | 原 子 價    | 融 點  | 比 重   |
|-------|------|--------|----------|------|-------|
| 錫 Sn  | 50   | 118.70 | +2, +4   | 232° | 7.28  |
| 鉛 Pb  | 82   | 207.22 | +2, (+4) | 327  | 11.34 |
| 蒼鉛 Bi | 83   | 209.00 | +3, (+5) | 286  | 9.80  |

これ等の金属は何れも融解點が特に低い重金属である。錫、鉛は週期律の中央の第四族に位するから +4 價としての酸化物 (RO<sub>2</sub>) は鹽基性が小で酸性の方が大きく兩性金属である。+2 價としては鹽基性は増加するが尙酸の性質をも示す。従て RX<sub>n</sub> (X = 1 價の酸基) の如き鹽は容易に加水分解される。RX<sub>2</sub> 系の鹽に就ては錫の鹽は加水分解し易く、鉛鹽は加水分解は僅かである。

蒼鉛は主として +3 價の化合物を生じその酸化物には酸の性質はないが、鹽基性は弱く鹽は加水分解し易い。+5 價の蒼鉛は酸性酸化物を生ずる。

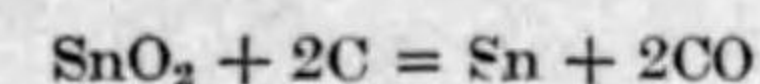
金属原子價が大となる程その酸化物の酸性が増加し鹽基性が減少することは一般的事實で、この族の元素に於てその傾向が現れてゐる。更に高原子價を示す第六族のクロム、第七族のマンガン等に於てこの事は最も著しく現れてゐる。

#### II. 錫及びその化合物

##### 1. 錫 (Tin, Zinn(n)) Sn.

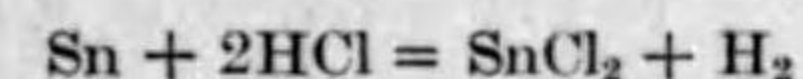
原子番號 = 50, 原子量 = 118.70, 原子價 = +2, +4.

錫の冶金 錫は天産の錫石 SnO<sub>2</sub> を炭で還元して作る。



錫鹽の溶液を電解すると更に純粹に得られる。

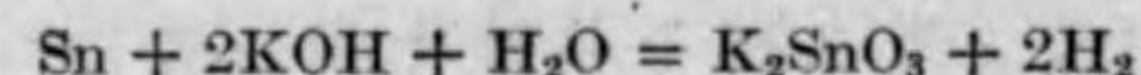
性質 銀白色の金属で展性延性に富む、故に箔、線等を作り得る。空氣中で燃焼すると二酸化錫 SnO<sub>2</sub> を生じ、鹽酸により水素を發して鹽化第一錫溶液を生ずる。



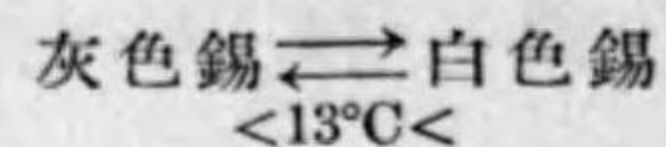
稀硫酸には作用され難いが水素を發し硫酸第一錫 SnSO<sub>4</sub> となる。濃硫酸と熱すると硫酸第二錫 Sn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> と SO<sub>2</sub> を生ずるから銅、銀と同様の反應を呈する。

稀硝酸により硝酸第一錫 Sn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> として溶解し種々の硝酸還元生成物 (NH<sub>3</sub> 迄も) を生ずる。濃硝酸により NO<sub>2</sub> を生じ不溶性のメタ錫酸 (H<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>) と稱せられる白色粉末を生成する。

苛性アルカリと煮沸すると錫酸鹽 (Stannate, Zinnsaures Salz(n)) として溶解し水素を發生する。



**同素體** 錫には普通の錫(白色錫といふ)の外に灰色錫なる同素體がある。白色錫は +13°C 以下では不安定で灰色錫が安定形である。

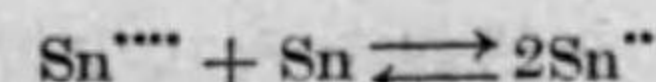


灰色錫は比重が小で白色錫がこれに變ると膨脹して粉末となる。尤も轉移點以下でもこの變化の速度は小であるから中々變り難い。-50° 附近で轉移速度は最大となる。灰色錫の核をつけると變化は速い。又逆に灰色錫を湯の中で温めると金屬光澤を生じて白色錫となる。歐洲に於て冬季嚴寒に長く曝された博物館の錫器や教會堂のオルガンパイプ(錫製)等が灰色錫を生じて損傷したことは有名である。この變化は錫の病氣又は錫ベストと呼ばれてゐる。

**錫の合金** 錫は自らとして用ゐられる外有用な合金を作る。

|         |                            |
|---------|----------------------------|
| 鐵 (ハンダ) | Sn : Pb = 2:1, 1:1 又は 1:2. |
| 青銅      | Sn と Cu 割合は種々である           |
| 砲金      | Cu 90% Sn 10%              |
| 鐘銅      | Cu 80-75% Sn 20-25%        |

錫は +2 價として第一化合物  $\text{RX}_2$  (X = 1 價酸基) 及び +4 價として第二化合物  $\text{RX}_4$  を作る。従て第一錫イオン(Stannous ion, Stannoion(n))  $\text{Sn}^{2+}$  及び第二錫イオン(Stannic ion, Stanniion(n))  $\text{Sn}^{4+}$  を生ずる。 $\text{Sn}^{2+}$  は容易に酸化されて  $\text{Sn}^{4+}$  となる傾向が大で還元作用がある。この酸化を防ぐには溶液に錫を入れて置くときは



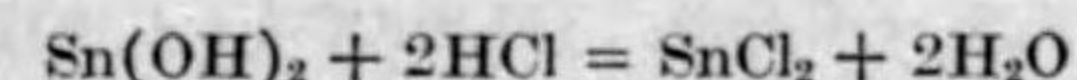
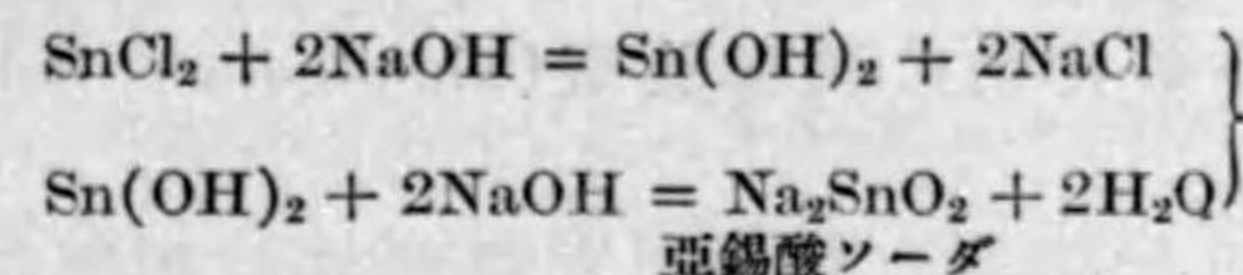
の平衡は完全に右方へ移る。金屬 Sn がイオン化する場合には専ら  $\text{Sn}^{2+}$  を生ずることも上の平衡から明かである。

### 第一錫化合物 (Stannous compounds, Stannoverbindungen(f))



第一錫化合物の特性は酸化され易いことと酸化物の鹽基性の弱いためにその鹽は容易に加水分解する點である。

**2. 水酸化第一錫** (Stannous hydroxide, Stannohydroxyd)  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  (又は  $\text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 鹽化第一錫の溶液に苛性アルカリを加へると最初水酸化第一錫の白色膠狀の沈澱を生ずるが、これは兩性化合物で過剰のアルカリに溶解する。又酸にも可溶である。

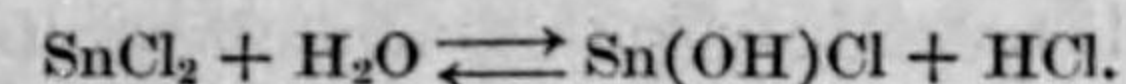


亞錫酸ソーダ (Na-Stannite, Na-Stannit(n)) のアルカリ溶液は還元作用が大である。

**3. 鹽化第一錫** (Stannous chloride, Zinnchlorür)  $\text{SnCl}_2$ . 鹽化第一錫は錫が鹽酸に溶解する際に生じ溶液から  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  が得られる

$$\text{Sn} + 2\text{HCl} = \text{SnCl}_2 + \text{H}_2$$

$\text{Sn}(\text{OH})_2$  の鹽基性は弱いから  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は水により容易に分解して鹽基性鹽化物を沈澱する、即ち次の反應は可逆である。



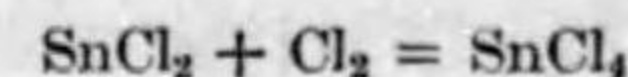
故に普通鹽化第一錫溶液は鹽酸酸性として作る。この溶液は強い還元力がある。空氣中では徐々に鹽化第二錫に酸化さ



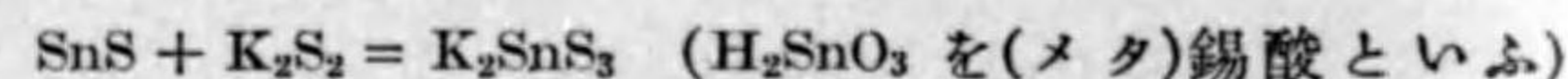
れる,これを防ぐために金属錫を入れて置く ( $\text{Sn} + \text{Sn}^{++++} \rightleftharpoons 2\text{Sn}^{++}$  の平衡参照).

$\text{SnCl}_2$  溶液の還元作用の著例は  $\text{HgCl}_2$  溶液の還元反応である.  $\text{SnCl}_2$  の少量により  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  を沈澱し多量を加へると  $\text{Hg}$  を生ずる. この反応は水銀イオンの外  $\text{Sn}^{++}$  の検出にも應用出来る(反應 372 頁).

$\text{SnCl}_2$  を酸化して  $\text{SnCl}_4$  とするには鹽素で酸化するが都合がよい ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$  の酸化と同じ 372, 419 頁).



4. 硫化第一錫 (Stannous sulphide, Stannosulfid(*n*))  $\text{SnS}$ . 鹽化第一錫溶液に  $\text{H}_2\text{S}$  を通じて得られる褐色沈澱で,酸に不溶であるがアルカリ多硫化物に硫錫酸鹽 (Thiostannate, Sulfostannat(*n*)) として溶解する.



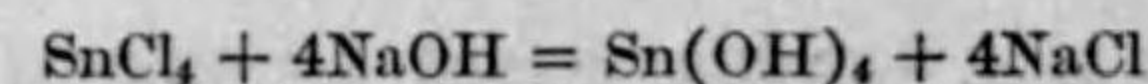
第二錫化合物 (Stannic Compounds, Stanniverbindungen(*f*))



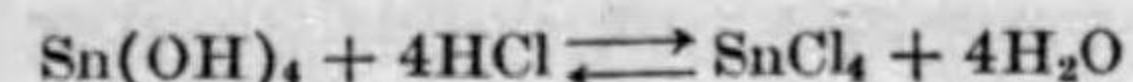
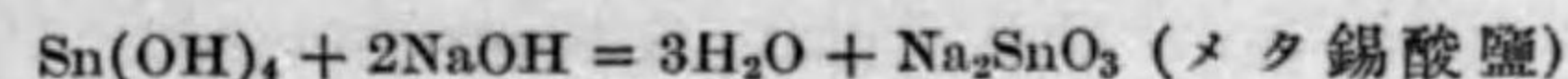
第二錫鹽  $\text{SnX}_4$  は特に加水分解し易い,これその酸化物  $\text{SnO}_2$  の鹽基性の小なるによる.

5. 酸化第二錫 (Stannic oxide, Zinndioxyd(*n*))  $\text{SnO}_2$ . 天然に錫石として存し,錫の燃焼で生ずる白色の粉末である. 兩性酸化物で酸性が大である.

水酸化第二錫 (Stannic hydroxide, Stannihydroxyd(*n*)) は鹽化第二錫溶液にアルカリを加へると白色膠狀沈澱として生ずる

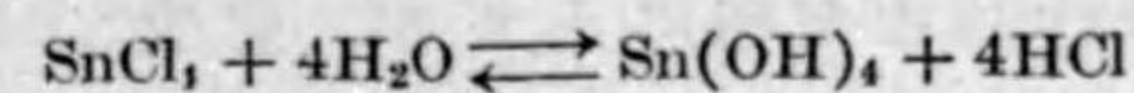


この沈澱はアルカリの過剰に酸として作用し,又酸には鹽基として作用し何れにも溶解する.



$\text{Sn(OH)}_4$  は正錫酸 (Orthostannic acid, Orthozinnsäure(*f*))  $\text{H}_2\text{SnO}_5$  (=  $\text{Sn(OH)}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ) をメタ錫酸 (Metastannic acid, Metazinnsäure(*f*)) と稱する.

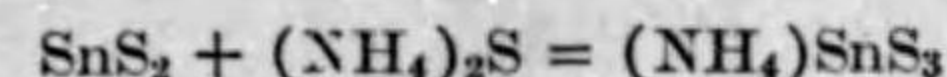
6. 鹽化第二錫 (Stannic Chloride, Zinnchlorid(*n*))  $\text{SnCl}_4$ . 熔融した錫に鹽素を作用させると生ずる無色の液體である.  $\text{SnCl}_4$  が液體なることはこれが  $\text{NaCl}$  の如き電解質で無いからである. 従て加水分解し易く,空氣中で發煙する等三鹽化磷に似てゐる.



従て  $\text{SnCl}_4$  の溶液は強鹽酸酸性溶液として得られる.

$\text{SnCl}_4$  から  $\text{SnCl}_2$  を得るにはその溶液を錫で處理すればよい ( $\text{Sn} + \text{Sn}^{++++}$  平衡参照).  $\text{SnCl}_4 + \text{Sn} = 2\text{SnCl}_2$

7. 硫化第二錫 (Stannic sulphide Stannisulfid(*n*))  $\text{SnS}_2$ . 鹽化第二錫の溶液(強酸性)に  $\text{H}_2\text{S}$  を通すと  $\text{SnS}$  の褐色と異り黄色沈澱として  $\text{SnS}_2$  を得る. これは硫化アルカリに可溶である.

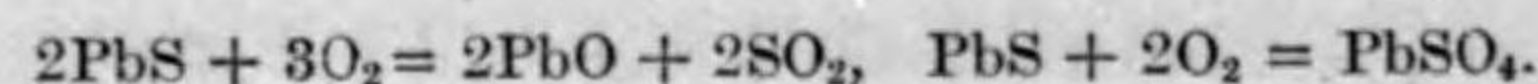


### III. 鉛及びその化合物

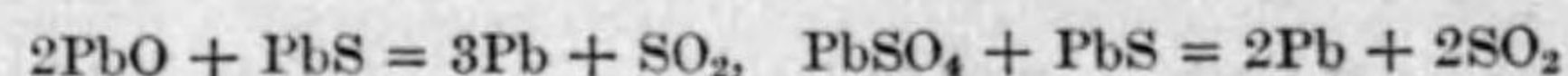
8. 鉛 (Lead, Blei(*n*))  $\text{Pb}$ .

原子番號 = 82, 原子量 = 207.22, 原子價 = +2, +4.

**鉛の冶金** 鉛は主として方鉛礦  $PbS$  として産する。これを焙焼して酸化物及び硫酸鹽とする



次で硫化物と酸化物及び硫酸鹽とを熱すると次の反應で鉛を生ずる。

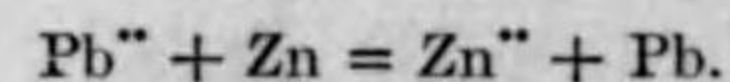


**性質** 軟かい金属で空気中では速かに酸化物の薄層で蔽はれる。比重が大で熔融し易い。

空気中で熱すると酸化鉛  $PbO$  を生ずる。硫黄及び硫化水素により銀と同様に硫化物を生じて黑色となる。粉末状のものは鹽酸、硫酸により難溶性の鹽化鉛  $PbCl_2$ 、硫酸鉛  $PbSO_4$  となるが塊状のものは作用は表面に止まる。硝酸には容易に溶解して硝酸鉛  $Pb(NO_3)_2$  を生ずること銅と同じ(227, 228頁)。

鉛は空氣の作用の下で水に作用されて水酸化鉛を生じ、これは溶解せる炭酸の作用により鹽基性炭酸鉛に變じて不溶となる。水道の鉛管は水中の炭酸鹽、硫酸鹽等により硫酸鉛、鹽基性炭酸鉛の不溶性膜を生じて鉛は水中に溶解しない。

鉛は電化列(294頁)より明かな如く水素よりも上位(陽性)にあるが水素に近い金属である。故に容易に亞鉛鐵等により  $Pb^{2+}$  は放電して鉛を析出する。



鉛は +2 價として第一化合物  $PbX_2$  ( $X = 1$  價の酸基) 及び +4 價として第二化合物  $PbX_4$  を生ずるが、第一化合物のみが安定である。第二化合物としては酸化物  $PbO_2$  のみが普通のもの

である。同様にイオンは  $Pb^{2+}$  が安定である。

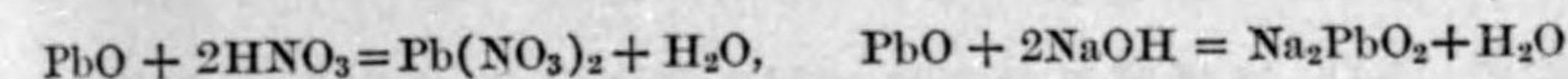
**9. 酸化物** 鉛の作る酸化物の主なるものの名稱及び化學式を示すと次の如くである。

一酸化鉛  $PbO$ 、四三酸化鉛  $Pb_3O_4$ 、二酸化鉛  $PbO_2$ 。

$PbO$  に於ては鹽基性大で酸性は小であるが、原子價の大なる  $PbO_2$  に於ては酸性が大で鹽基性は非常に小である。

**一酸化鉛(酸化鉛)** (Lead monoxide, Bleimonoxyd(n))  $PbO$ 。酸化鉛は鉛を空氣中で強熱した場合に生ずる帶赤黄色の粉末で密陀僧 (Litharge, Bleiglätte(f)) といふ。尙赤褐色の金密陀 (Massicot, Massicot(n)) と稱するものも得られる。

$PbO$  は兩性を有し硝酸及び苛性アルカリに可溶である。

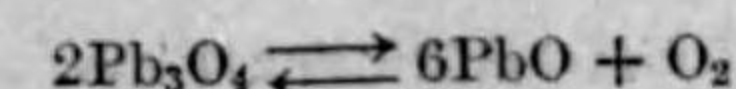


$Na_2PbO_2$  は水酸化鉛  $Pb(OH)_2$  が酸として作用して生ずる鹽で亞鉛酸鹽 (Plumbite, Plumbit(n)) といふ。

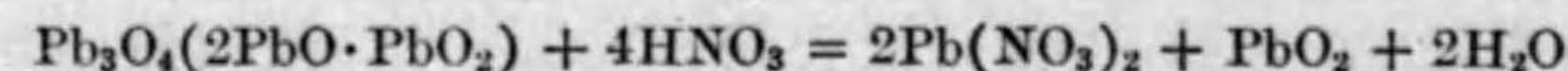
**水酸化鉛** (Lead hydroxide, Bleihydroxyd(n))  $Pb(OH)_2$  は硝酸鉛の溶液に苛性アルカリを加へると白色沈澱として生ずる。これは勿論  $PbO$  と同様兩性化合物で硝酸及び苛性アルカリの過剰に溶解する(反應上記参照)。 $Pb(OH)_2$  を熱すると容易に  $PbO$  となる。

**四三酸化鉛** (鉛丹又は光明丹) (Minium, Mennige(f))  $Pb_3O_4$ 。

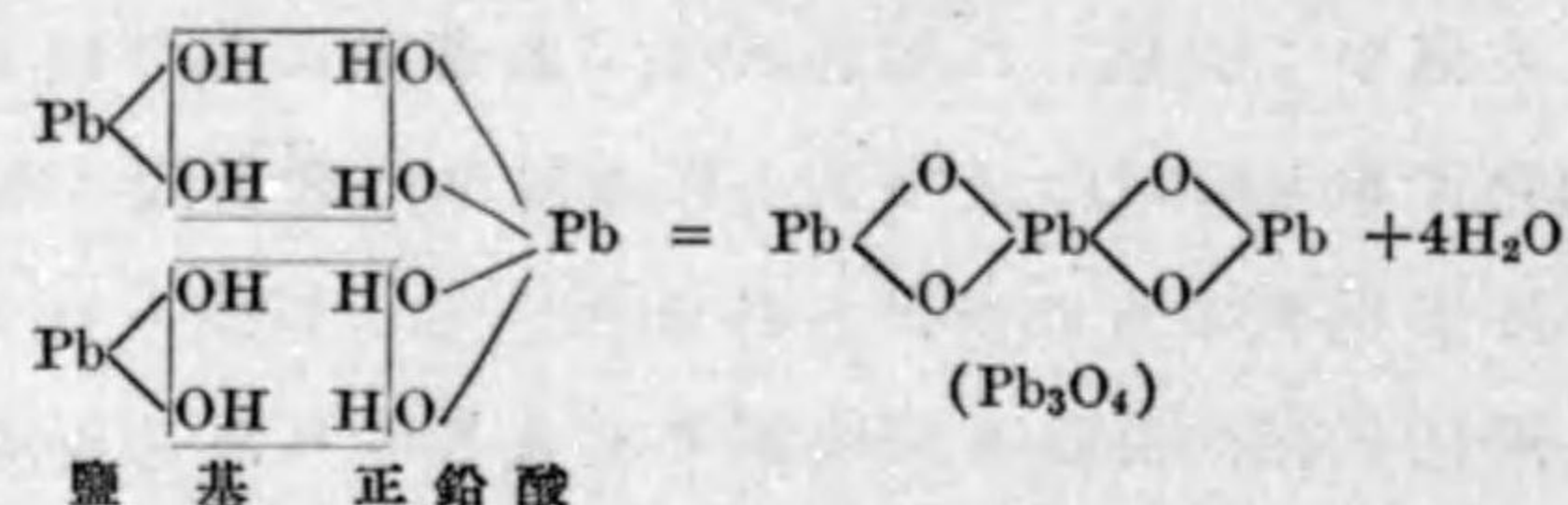
一酸化鉛を空氣中で  $300 \sim 400^\circ$  に長く熱すると赤色の粉末として生ずるものである。 $Pb_3O_4$  は更に高温に熱すると次の解離を行ふ。



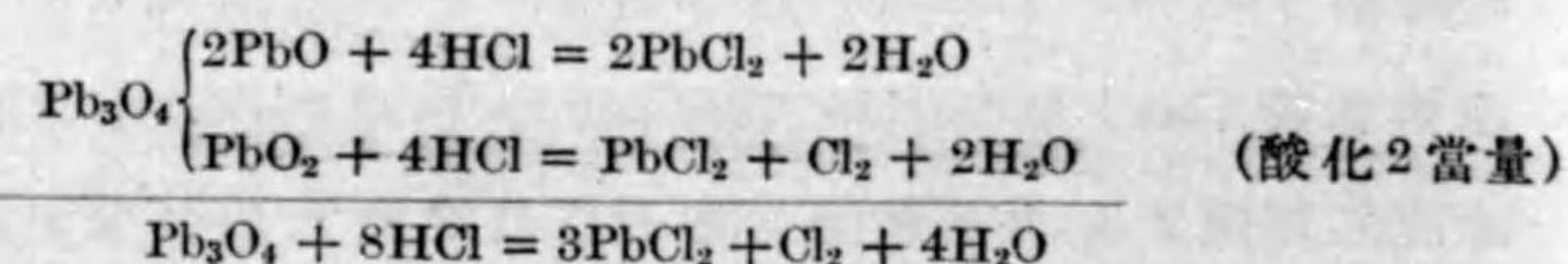
Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を硝酸で処理すると PbO に相当する硝酸鉛 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を生じ、二酸化鉛 PbO<sub>2</sub> を残す、故に Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は 2PbO·PbO<sub>2</sub> と見るべきである。



PbO<sub>2</sub> は Pb(OH)<sub>4</sub> (正鉛酸) の無水物である。故に Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は酸性酸化物 PbO<sub>2</sub> と塩基性酸化物 PbO との鹽の如く考へてよい。各々を水酸化物の形でこの中和反應を示すと

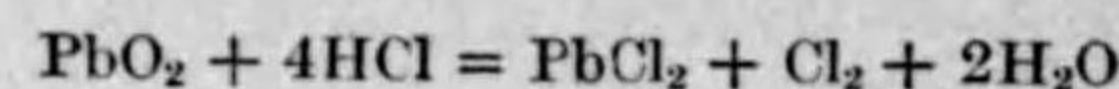


故に Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は反應に於ては 2PbO·PbO<sub>2</sub> として作用する、例へば鹽酸により鹽化鉛を生じ鹽素を發生する。



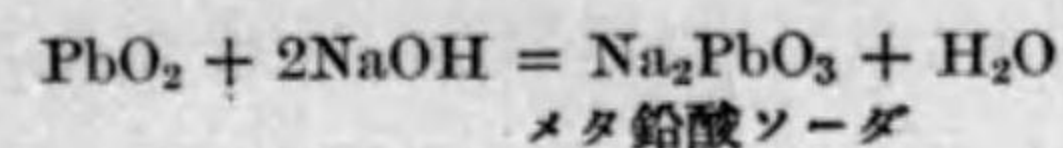
Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は赤色美麗なるため顔料として用ゐられる。

**二酸化鉛** (Lead dioxide, Bleidioxyd(n)) PbO<sub>2</sub><sup>1)</sup>。二酸化鉛は暗褐色の粉末で上述の如く鉛丹を稀硝酸で処理すると生ずる。熱すると酸素を發して PbO となる。故に低温に於ても酸化作用を行ふ。鹽酸と熱すると MnO<sub>2</sub> と同様に鹽素を發生する



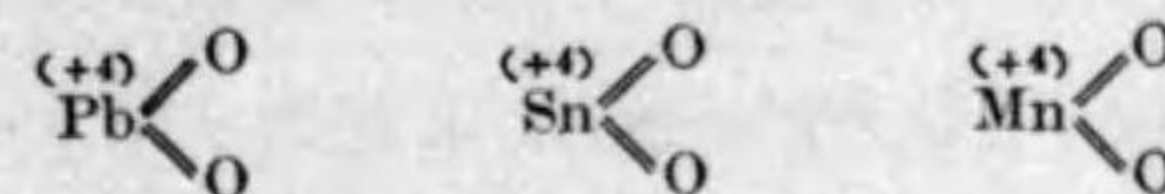
1) PbO<sub>2</sub> は過酸化鉛とも稱するが眞の過酸化物ではない。

PbO<sub>2</sub> は酸性酸化物であるからアルカリ溶液と熱すると鉛酸鹽 (Plumbate, Plumbat(n)) を生じて溶解する。



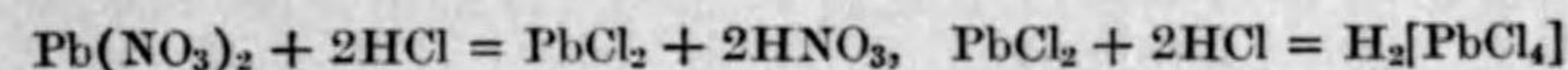
この反應は SnO<sub>2</sub> とアルカリとの反應に類似する (379頁)。

PbO<sub>2</sub> は SnO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> と同じく二酸化物でその構造式は類似する。

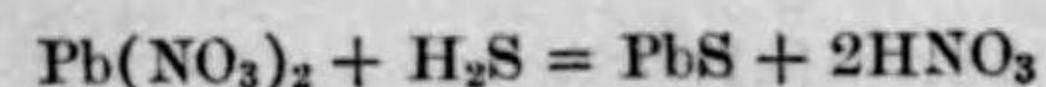


PbO<sub>2</sub> は酸化劑として又鉛蓄電池の陽極板に用ゐられる。

**10. 鹽化鉛** (Lead chloride, Bleichlorid(n)) PbCl<sub>2</sub>。鉛のハロゲン化物 PbX<sub>2</sub> (X = ハロゲン元素) は弗化物を除き銀のそれ等と類似してゐる。即ち難溶性で鹽化物から沃化物に至るに従てその溶解度は小となる、又色も白色から鮮黄色に至る。唯銀のハロゲン鹽よりも總て溶解度が大であり、又感光性はない。鉛鹽の溶液に鹽酸を加へると白色の鹽化鉛が沈澱する。濃鹽酸には錯酸 H<sub>2</sub>[PbCl<sub>4</sub>] として溶解する點は鹽化第一銅に似てゐる (335頁)。

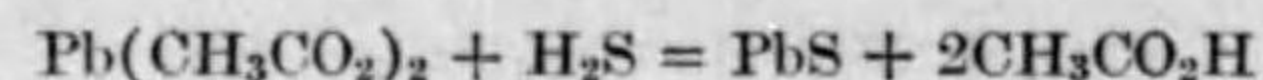


**11. 硫化鉛** (Lead sulphide, Bleisulfid(n)) PbS。天然に方鉛礦として産し鉛溶液に硫化水素を通すと黑色沈澱として生ずる、稀酸にも不溶である。



この反應は極めて鋭敏であるから痕跡の Pb<sup>++</sup> の檢出に用ゐ

られ又痕跡の  $H_2S$  及び  $S''$  の検出にも用ゐられる。後二者の場合には醋酸鉛の試験紙を用ゐるその黒變を検する



12. 硫酸鉛 (Lead sulphate, Bleisulfat(*n*))  $PbSO_4$ . 硫酸鉛は白色不溶性沈澱として  $Pb''$  と  $SO_4''$  とより酸性溶液からも生ずること  $BaSO_4$  に類似する。  $PbSO_4$  は  $PbCl_2$  よりも溶解し難い故に次の如き反応も起る



13. 硝酸鉛 (Lead nitrate, Bleinitrat)  $Pb(NO_3)_2$ . 鉛を硝酸に溶解して生じ、醋酸鉛 (Lead acetate, Bleiazetat(*n*))  $Pb(CH_3CO_2)_2 \cdot 3H_2O$  とともに可溶性鉛鹽の普通のものである。  $Pb(NO_3)_2$  を熱すると  $PbO$  を生じ  $NO_2$  を發生する(223頁).

鹽基性醋酸鉛  $Pb(CH_3CO_2)_2 \cdot Pb(OH)_2$  は鉛糖と稱し醫藥として用ゐられる。

14. 炭酸鉛 (Lead carbonate, Bleikarbonat(*n*))  $PbCO_3$ . 炭酸鉛は鹽基性醋酸鉛の溶液に  $CO_2$  を通すと白色沈澱として生ずる。鉛鹽の溶液に炭酸アルカリを加へると鹽基性炭酸鉛即ち鉛白 (White lead, Bleiweiss(*n*)) を沈澱する。その組成は略  $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$  で示される。これは白粉顔料として用ゐられるが有毒なると  $H_2S$  により黒變するから現在は餘り用ゐられない。

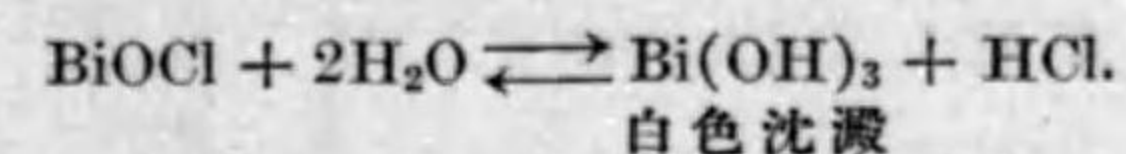
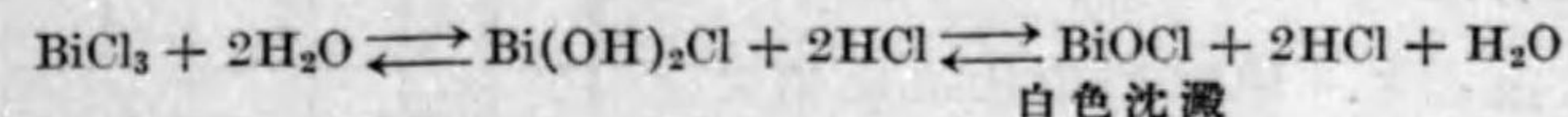
#### IV. 蒼鉛及びその化合物

蒼鉛 (Bismuth, Wismut(*n*)) Bi.

原子番號 = 83, 原子量 = 209.00, 原子價 = +3, +5.

蒼鉛は窒素族元素(202頁)中の最も鹽基性大なるもので酸性は非常に弱い。元素は銀白色で硫化物  $Bi_2S_3$  よりアンチモンを得ると同様にして製する(233頁).

蒼鉛の主なる化合物は總て3價に相當するものである。硝酸蒼鉛  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  次硝酸蒼鉛 (Bismuth Subnitrate, Wismutsubnitrat(*n*))  $Bi(NO_3)_3 \cdot 2Bi(OH)_3$  及び鹽化蒼鉛  $BiCl_3$  等は普通のものである。水酸化蒼鉛  $Bi(OH)_3$  の鹽基性は大でないから、これ等の鹽は加水分解し易く完全に分解するときは  $Bi(OH)_3$  の白色沈澱を生ずる。加水分解は段階的に行はれる。



鹽酸を加へると反應は逆行して溶解する。

$Bi'''$  の酸性溶液に  $H_2S$  を通すと黑色の硫化物  $Bi_2S_3$  を沈澱する。これは  $As_2S_3$ ,  $Sb_2S_3$  と異り  $(NH_4)_2S$  溶液に不溶である。

蒼鉛を含む合金 蒼鉛を含む熔融し易い種々の合金がある。

第 55 表

|                      | Bi | Pb | Sn | Cd | 融 點 |
|----------------------|----|----|----|----|-----|
| ウッド合金 (Wood's metal) | 4  | 2  | 1  | 1  | 70° |
| ローゼ合金 (Rose's metal) | 2  | 1  | 1  | —  | 94° |