

と殆ど疑を容れず尙ほ此の點に關しては後に講説する所あるべし

溶	度	0°	10°	20°	20°	40°	50°
解	酸	.0022	.0017	.0014	.0012	.0010	.0006
係	素	.0011	.0008	.0007	.0006	.0005	.0004
數	水	.0009	.0008	.0008	.0007	.0007	.0007
(モ)	無水炭酸	CO <sub>2</sub>	.0799	.0526	.0401	—	—
(モ)	硫化水素	SH <sub>2</sub>	.195	.160	.130	—	—

一四三 鹽類等の溶解度とは固體固相が溶液液相と共存せる場合に就きていふものにして固體が現存せざる時は溶液の濃度は溶解度に超過し得るなり之を過飽和の現象といふ稍高き温度三十度内外に於て造りたる硫酸ナトリウム(若くはチオ硫酸ナトリウム)の濃厚溶液を造り鹽の結晶を留めざる様注意し之を冷却すれば容易に過飽和溶液を得べし而して此の溶液に芒硝即ち含水硫酸ナトリウム(若くはチオ硫酸ナトリウム)の結晶一片を投入すれば忽ち多量の結晶を析出して溶液の温度に相當する飽和溶液と爲るなり(急劇に結晶を生ずるに當ては溶液の

温度は著しく昇騰するを常とす)過飽和は甚だ普通の現象なれども固體の種類に依り其の度甚しからざるものあり硝石等の溶液は少しく過飽和なる時は自然に結晶を析出す

溶質が液體若くは氣體なる場合にも亦過飽和の現象を呈するとあるべし

一四四 氣體は皆多少液體に吸収せられざるはなく液體は多少氣化せざるはな

し故に氣液二相の相接觸するに當ては液相を爲せる物質(成分)は極微量たりども氣相中に存在すべく氣相を爲せる物質(成分)は極微量たりども液相中に含有せらるゝと明なり二種の液體も亦極微量づゝにても互に溶解せざるべからず水と水銀の如きは互に溶解し難きもの、最好例なれども水蒸氣が極微量たりども水銀に溶解する已上は水は水銀に溶解するを明なり又水銀は常溫に於ても微量の蒸氣を發するものにして此の蒸氣が極微量にても水に溶解する已上は水銀は水に溶解せざるべからず唯水と水銀との相互の溶解度が非常に微小にして吾人が之を測定する能はざるのみ

固體も亦幾分が互に混和して溶體を造るものと思考せざるべからず然れども結

晶體に在ては同形體を除きては相互の溶解度一般に甚だ微小なるべし是れ物質が溶液若くは蒸氣より結晶として析出するに當て通常甚だ純粹なる所以なり

### 第一節 滲透壓力

一四五 液體及び氣體に於ける滲透の現象に關しては物理學本義に於て既に其の一端を説示しあるも此等の事柄に關して明瞭なる觀念を有するは現時の化學理論を會得するに必須なれば本節に於ては少しく滲透の現象に就きて解説する所あらんとす且つ本論に入るに先ち氣體と液體との關係に就きて一言せざるべからず

第七章第六節に示したるが如く氣體の溫度、壓力及び體積間の關係は左の式に由りて表出せらる

$$PV = RT$$

而して孰の氣體に論なく一瓦分子に就てはRは八千三百十四萬エルグ(即ち八四九四七五重糧)に均しく熱量の單位なる一カロリは四千二百四十四萬エルグ(即ち

四萬三千二百五十五重糧)に相當するが故に

$$R = 1.96 \text{ (カロリ)}$$

に當れり此の數は後に至り數々使用することあるべし且つ一瓦分子の體積Vは前節に於て定義を下したる稀釋度にして1/Vは濃度じなれば氣體の壓力は左の式にて表するを得べし

$$P = RTC$$

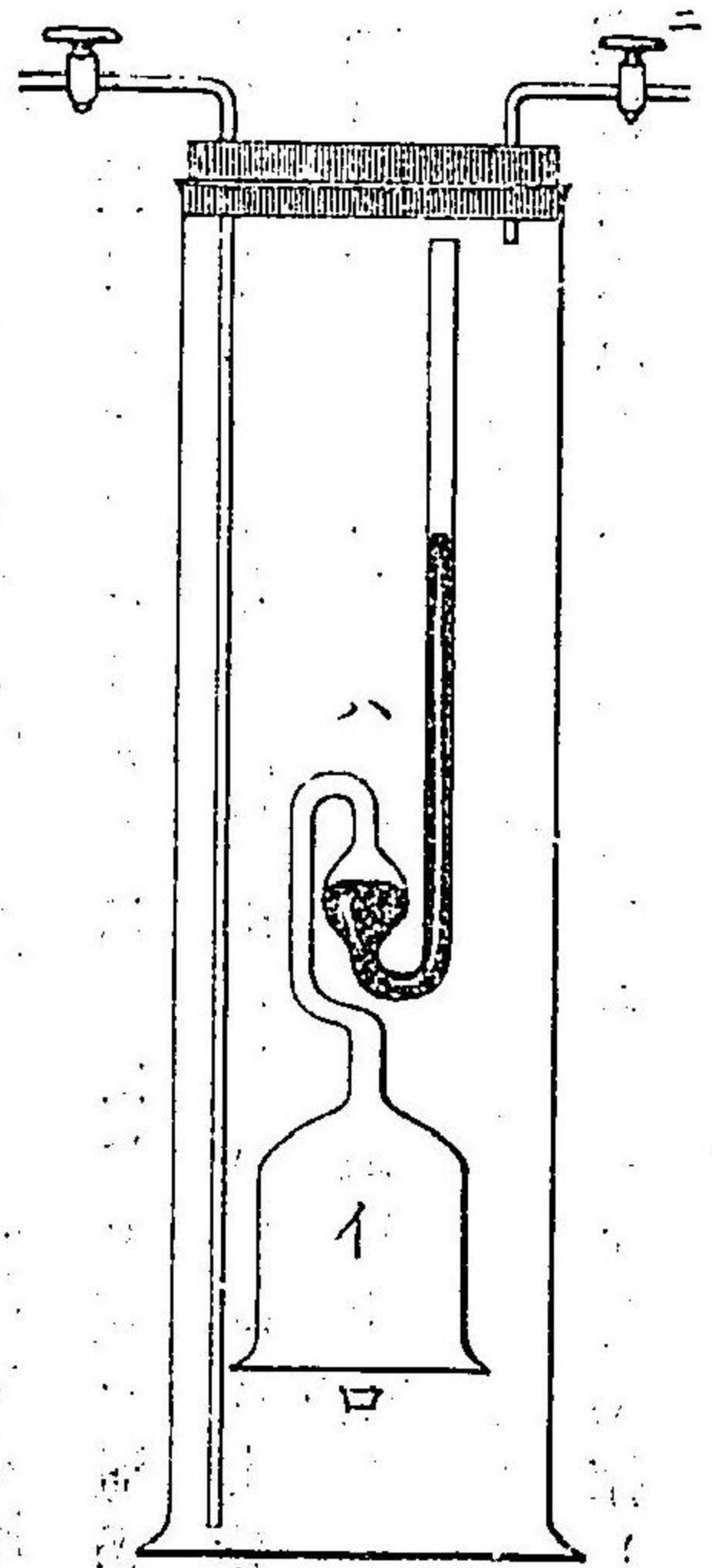
此等の式は氣體が稀薄なる場合に於てのみ充分精密に事實を代表するものにして強く氣體を壓縮したる場合には一般に濃度が甚だ大なるに當ては壓力は此の式に隨て計算したるより少しと雖も甚しく壓縮せらるゝに及んでは氣體は殆ど液體と同様の濃さと爲り其の被壓係數壓力の増加に伴ひ體積の縮小する率亦隨て大なるが故に或程度を逾ゆれば壓力は遂に右の式に由りて計算したるよりも遙に大なるに至るなり

液體は常に一定の體積を有し判然たる表面を呈せり唯此の一事を除きては強く壓縮したる氣體と液體との性質は殆ど全く一致するものなり且つ氣體が壓縮せ

らるゝに當て一定の體積と表面とを有する液體と爲るや否やは單に溫度の問題なり例へば三十一度已下に於ては無水炭酸を壓縮すれば液體に變ぜれども三十一度已上に在ては假令其の濃さが液狀の無水炭酸より大なるまで壓縮せらるゝも液體として游離表面を呈するをなし而も之を三十一度已下に冷却すれば其の儘にて液體となるなり蓋し液體の表面より發出する蒸氣は一定の溫度に於ては一定の濃度を有するものにして溫度愈々高ければ其の濃度愈々増加し或溫度に達すれば蒸氣は液體と同一の濃度を有すべく此の場合には二者全く同一にして區別すべからず三十一度に於ては無水炭酸の蒸氣は實際液體と同一の濃度を有するなり斯の如き溫度を臨界溫度と稱す臨界溫度已上に在ては氣體と液體との區別を爲し得ずと雖も非常に壓縮せられたる氣體は液體と認むるも支差なきを知るべし斯の如く一物質の氣狀と液狀とは孰の物質を問はず相連続したるものなり

一四六 第五十八圖に示すが如く漏斗管狀の硝子器イの口に丈夫なる膀胱膜を張り水を以て之を潤し器中には窒素を入れ管には少許の水銀を容れたるもの

第五十八圖



ありと假定せよ而して窒素の壓力を外氣の壓力と同一ならしむれば其の空氣中に在るに當ては壓力計(イ)に於ける水銀の高さは兩枝同一なるべし而るに此の裝置を圓筒内に入れアムモニヤを

送通して筒内の空氣を交代せしむれば壓力計の水銀は上昇してイ器内の壓力を増加せるを示すべし是れアムモニヤが善く水と溶解するが故に水を以て濕潤せる口膜の下面に於て吸收せられて爰にアムモニヤ水を造り而してアムモニヤ水が通常の場合にアムモニヤ氣を發出するが如く此の場合にも膜の上面よりアムモニヤ氣を發するを以てイ器内の壓力は窒素の壓力に加ふるにアムモニヤの壓力を以てすればなり窒素は水に於ける溶解度甚だ小なれば水を以て潤したる膀胱膜は殆ど窒素を通過せしむるをなかるべし斯の如く一種の物質を通過せしめ他

の物質を遮止する膜を半透性の膜といふ而してアムモニヤ氣の壓力一定なれば之に接せるアムモニヤ水は一定の濃度を有するものにして此の濃度を有するアムモニヤ水より發出するアムモニヤ氣は亦此の壓力を呈するが故に長時間を経たる后にはイ器内のアムモニヤの壓力はイ器外に於けるアムモニヤの壓力と同一ならざるべからず隨て口膜にして完全なる半透性を有し毫も窒素を漏洩せしめざる時は壓力計ハが標する壓力は窒素の壓力にして正しく一氣壓に均しかるべし(アムモニヤの壓力は壓力計の兩枝に於て同一なれば壓力計に影響せざると明なり)斯の如く混合氣中の一氣體のみが呈する壓力を其の分壓といふ

上記の装置に於てアムモニヤは自由に口膜を通過しイ器の内外に於て其の濃度及び壓力全く同一なるが故に如何に其の濃度を變ずるも窒素の呈する壓力には毫も變更を來すをなし而して窒素の濃度を變じたる場合にも全く

なる式に隨ふべきなり而るにアムモニヤを壓搾して筒内に輸入し次第に其の濃度を増加すればイ器の内外を論せずアムモニヤは遂に液體と爲るに至るべし此

$$P = RTG$$

の場合に在ても窒素の呈する壓力は毫も増減するをなく壓力計は依然として一氣壓を標すべきなり

斯の如くなれば液體アムモニヤに溶したる窒素の分壓は毫も其の單なる氣體として存する場合に異ならざるを知るべし液體アムモニヤに代ふるに水アルコール等の溶媒を以てするも窒素の分壓に差違を生ずべき理なし又獨り窒素のみならず酸素にても水素にても將た二硫化炭素エーテル樟腦等の蒸氣にても皆溶液中に於ては

$$P = RTG$$

なる式に隨て分壓を呈せざるべからず而るにエーテルの水溶液はエーテルの蒸氣を水に溶したるものに異なる所なく樟腦のアルコール溶液は其の蒸氣をアルコールに吸収せしめて造りたるものと全く同一なれば液體若くは固體を任意なる溶媒に溶して造りたる溶液に於ても溶質が呈する分壓は其の氣體として呈する壓力と同一ならざるべからず

右に述べたる溶質の分壓は通常溶液の滲透壓力と稱するものにして上文の結論

は更に明確に證明し得べしと雖も之を會得するには少しく熱力學の知識を要するが故に爰には之を省けり

一四七 混合氣の壓力は成分なる各氣體の壓力(分壓)の和に等し是即ちダルトンの定律なり氣體が充分稀薄なる場合には此の定律は善く事實に合するも混合氣が濃厚なるに及んでは其の壓力は各氣體の壓力の和より著しく少なるを常とす而して氣體を液體に溶解したる場合には氣體の壓力は殆ど没却せられ總壓力甚だ小なるをわり然れども前項に示したるが如く半透壁を具へて之を測れば溶質の壓力は氣體として遊離せる場合と毫も異なるをなきなり

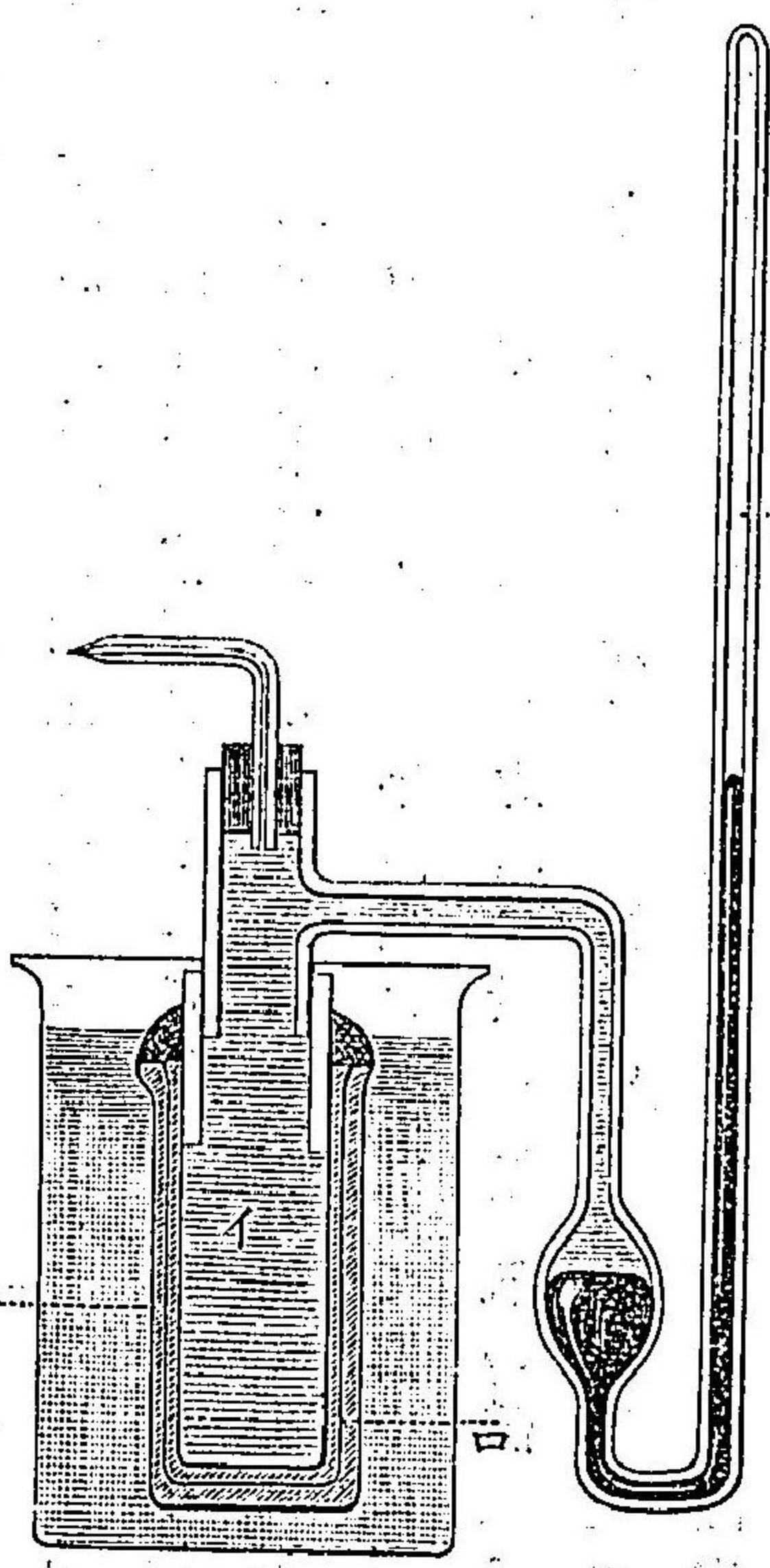
濃度一モルなる氣體は零度の時二二四氣體の壓力を呈せり故に溶質及び溶媒の如何に關らず濃度一モルなる溶液の滲透壓も亦二三四氣壓ならざるべからず例へば一立中に四六瓦のエチルアルコールを有する溶液は頗る稀薄なれども其の滲透壓力は斯の如く大なり然れども之を容れたる器には殆ど何等の壓力をも呈するをなし是れ溶質が壓力を呈する爲めには膨脹するを要するも溶液の體積は不變なるが故に溶質の分壓は顯れざるのみ第五十八圖に示せるが如く半透

壁を具へたる器に溶液を容れ之を純粹なる溶媒中に降す時は溶媒が半透壁を通過して器中に滲入し得ると同時に溶質は膨脹の機會を得るが故に其の壓力を顯露し來るなり

斯の如く溶質の壓力は溶液外に及ぼすと雖も溶液内に在りては充分に其の作用を呈し其の効力甚だ顯著なるものあり

一四八 獨逸國の植物學大家ベッファは初めて精確に滲透壓力を測定したる人なり氏が使用したる装置

圖九十五第



は大要第五十九圖に示すが如しイは小なる素燒の圓筒にして其の壁の内部にコロなるフェロシヤン化銅の薄膜を具ふるものなり此の膜は素燒の圓筒に黃血

鹽の溶液を盛り之を硫酸銅液に浸して造りたるものにして二液は壁内の中部に於て出逢ふが故に爰に沈澱を生じて薄き膜を形成するなり此の薄膜は水を通過せしむるも或種類の溶質に對しては殆ど完全なる半透性を呈せり而して素燒の壁は之に耐壓性を附與するなり圖に示すが如くイに溶液を滿し其の上口を閉ち之を水(溶媒)中に降せば水は半透膜を通過して器中に滲入し著しく溶液の壓力を増加す此の壓力はハなる壓力計に於ける空氣の體積に由りて測定せらる而して溶液の壓力が或強さに達すれば溶液の滲入止み温度の變化あるに非ざれば溶液は永く此の壓力を呈するなり或人は此の如くして測定したる壓力を以て水が溶液中に浸入せんとする力なりと説きたるも是れ一個の謬見にして溶質の壓力なると上文の解説に徴して明白なり溶媒が滲入するは此の壓力の爲めに溶液が膨脹するの結果にして滲入の爲めに壓力を生ずるに非ざるなり

第五十八圖の装置と第五十九圖の装置とを比較するに其の要點は全く相類し唯壓力計が溶媒と相通せると否との差あるのみ然れどもペプラーの装置に於ては溶媒の壓力甚だ僅少なるが故に之を度外に置くも殆ど誤謬を生ずるとなれ隨て氏

の方法に由りて測定したる壓力は溶質の分壓即ち滲透壓力なるを明なり

一四九 ペプラーの測定に據れば一立中十瓦の蔗糖(普通の砂糖)を含める水溶液の滲透壓力は〇七〇氣壓にして一立中四十瓦の蔗糖を有せる水溶液の滲透壓力は同温度に於て二七四氣壓なれば滲透壓力が溶液の濃さに比例するを看るべし

次に一立中に十瓦の蔗糖を含める液の滲透壓力が温度の上昇に伴ふて變化するを左の如し

温度	(1)	(2)	(3)
6°S	0.664	0.671	0.746
10°S	0.665	0.682	0.735
15°S	0.665	0.692	0.735
20°S	0.665	0.702	0.735
25°S	0.665	0.712	0.735
30°S	0.665	0.722	0.735
36°0	0.665	0.732	0.735

計算數)  $0.665 \times \frac{273+t}{273} = 0.692$

滲透壓力が絶対温度に比例するを看べし

右の例に徴して明なるが如く一立中十瓦の蔗糖を含める溶液は零度の時〇・六四九氣壓の滲透壓力を呈すべし而るに蔗糖の分子式は化學的研究に由りて  $C_{12}H_{22}O_{11}$  と推定せられ其の分子量は三四二なれば此の溶液の濃度は  $0.0292$  なるを以て一モル溶液の滲透壓力は  $0.664$  なるべし

にして氣體の場合に於ける二・四氣壓と殆ど一致するを見るべし而して其の間に存する小差違は滲透壓力の困難なる測定上己を得ざる誤差に出つるを明なり故に滲透壓力は

$$P = RTV$$

なる式に由りて表出せらるゝものにして且が氣體に於ると同一の價を有するを知るべく一四六項の推論は實驗上の證明を得たりといふべし

### 第三節 稀薄溶液の性質

一五〇 稀薄溶液の性質と滲透壓力との關係を説くに先ち少しく熱力學の第二原理に就きて解説する所なかるべからず熱力學の第一原理は單にエネルギーの不滅を表するものにして若干量の熱を發生せんと欲せば之に相當する仕事器械的のを爲すを要し若しくは電氣其の他のエネルギーを供給する必要あるをいふなり之に反して若干の仕事を爲す場合には之に相當する熱量の消失すると勿論なり斯くの如くなれば限りなく仕事を繼續せんと欲せば其の器關に間斷なく熱

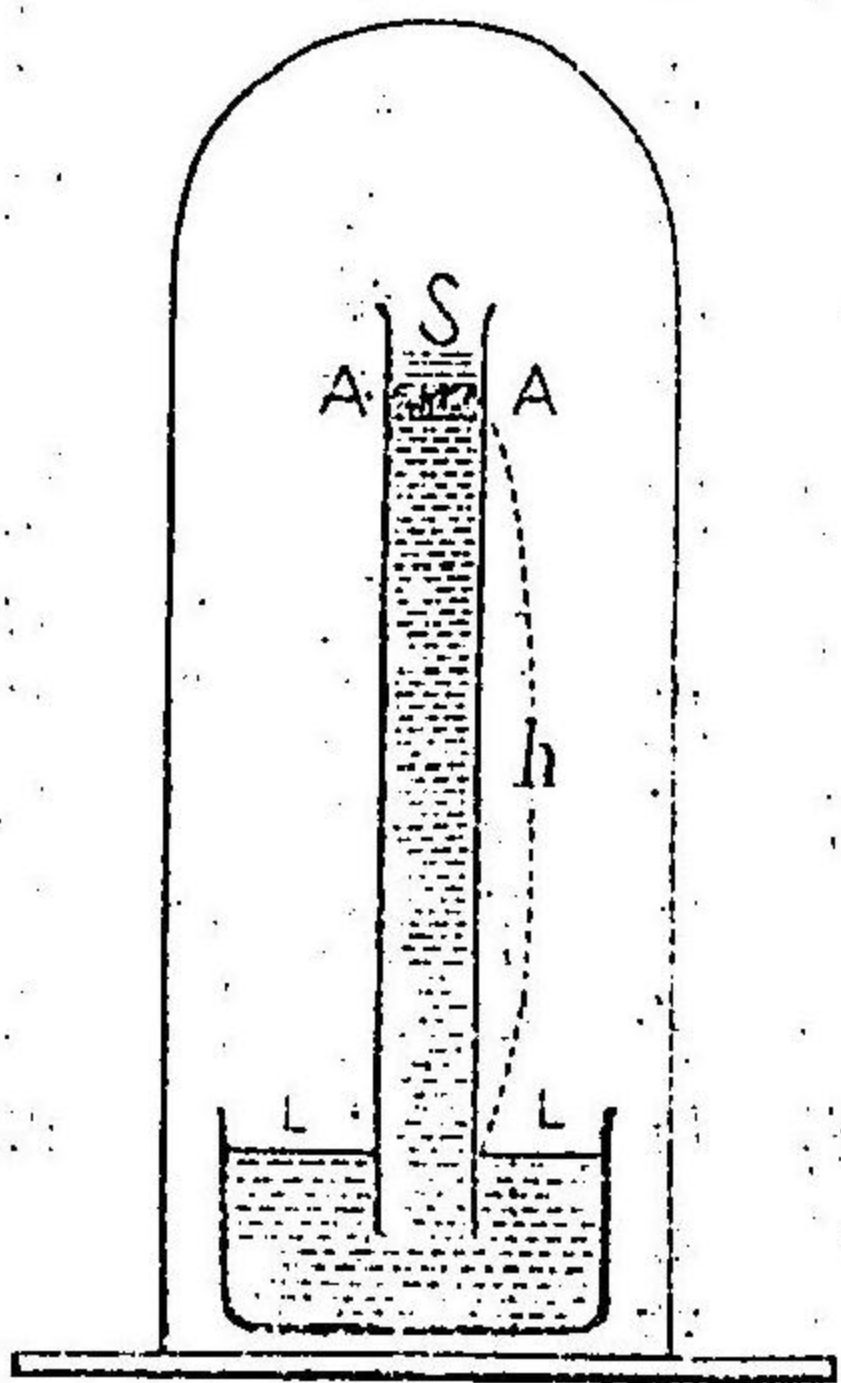
其の他のエネルギーを供給するを要すべし例へば蒸氣器關に於ては間斷なく石炭を燃焼して熱を與ふるに非されば其の働きを繼續する能はざるが如き是なり換言すれば如何なる器關にても外より熱其の他のエネルギーを得るをなくして無限に運動して仕事を爲す能はず之を不斷運動の不可能といふ

然れども熱としてはエネルギーは最も多量に吾人の周圍に存在し海水の如きも甚だ多量の熱を有すると論を俟たず今若し海水より其の熱の一部分を吸収して之を器械的の仕事に變じ船を進行せしむべき器關ありとせんか此の器關は船を進むる爲めに螺旋進行器若しくは船輪若しくは櫓等を以て水を掻かざるべからず即ち水と是等の進行具との摩擦に由りて熱を生ずべく又掻き動かされたる水も次第に他の水と摩擦し混和して其の運動を失ふべし而して其の運動のエネルギーは皆熱に變ずべし又器關の諸部分が相摩擦するに由りて發す熱及び船體と水との摩擦に由りて起る熱は遂に悉く海水に歸すべし而して此等摩擦熱の總和は器關か爲したる仕事の量に均しければ器關が海水より取りたる熱量は又悉く之を海水に還與すると勿論なり然れども此の器關に依りて船は海上を駛行し無限の運

動を爲し得べき理なり此の如き器關は熱を運動の媒介として變じ更に之を熱に變ずるものにして毫も熱力學の第一原理に抵觸するをなし斯の類を第二種の不斷運動といふ而して之を實際に徴するに斯の如き不斷運動は未だ嘗て發見せられたるをなし換言すれば一様に配賦せられたる熱は之を用ひて仕事を成すを得ず熱を變じて仕事と爲すには必ず温度の差あるを要するなり第二種の不斷運動の不可能を熱力學の第二原理といふ此の原理は更に廣義の解釋を降し得べしと雖も暫く之を物理學に譲り爰には單に下文に講讀するに必要な準備を爲すのみ

一五一 溶質が不揮發性なる時は溶液の蒸氣壓力は溶媒の蒸氣壓力より小なり此事實は左の如き假設的の裝置に就きて容易に領解するを得べし第六十圖に示すが如く長き管の上端に近くA Aなる半透隔壁を具へ其下に純粹なる溶媒を滿して之を溶媒L中に立て次に少許の溶液SをA Aの上に注ぎ硝子鐘を以て此の裝置を覆ひ其内より悉く空氣を除去すべし此裝置に於てはA Lの高さ即ちLは頗る大なるが故にA Aの下に眞空寧ろ溶媒の蒸氣を以て滿したる

第六十圖



空間を生じ溶媒は管を滿す能はざるべしと掛念する讀者あるべし然れども是れ其の二を知りて未だ其の二を知らざるものなり蓋し管内に於ける液の中に氣體の溶在せる場合若くは管壁に空氣等の附着せる場合には外壓の助を得るに非ざれば液は管中に留まる

ず然れども液が氣體を含むをなく且つ管壁が全く清淨なる場合には上部を閉ぢ下端を液中に開ける管に液を滿す時は其の長さ頗る大なるも管頭に眞空を生ずるとなかるべし現に晴雨計に水銀を滿すに充分之を沸騰して悉く空氣を除去したる場合には水銀柱の高さは七六〇耗已上なるも水銀は硝子壁を離れて降下するとなし又講者は長時間沸騰して空氣を除去したる水を以て水銀と硝子管との密着を助けたるに晴雨計管に於ける水銀柱の高さは六尺已上なるも長時間降下するとなかりき斯の如くなれば實驗上に於ては如何なる困難あるも假設的裝置として此の點に於て異論を挿むの要なかるべし



A A の直下に於て溶媒を下方に引く力は管内溶媒の下壓にしてD を溶媒の密度とすれば  $\rho D$  瓦重に均しかるべし而して溶液中なる溶質が膨脹せんとする力即ち滲透壓力が此の下壓より大なる時は溶媒はA A を通過して溶液中に吸収せらるべし且つ之が爲めに濃度を減ずるが故に遂に溶液の滲透壓力が管中に於ける溶媒の下壓と正しく相匹敵するに至りて止むべし之に反して溶液の滲透壓力が此の下壓より小なる場合にはS 中なる溶媒の一部分は隔壁を通過して降下すべく隨て溶液の濃度を増し遂に其の滲透壓力が此の下壓と正に相均しきに至りて己むべし故に此の如くA A 上の溶液と其の下なる溶媒とが平衡の状態に達したる場合には滲透壓力P の強さは

$$P = \rho D \text{ 瓦重}$$

斯の如く平衡の状態に達したる溶液の濃度をC とすれば即ち

$$P = RTC = D \rho \dots \dots \dots (甲)$$

次にS なる溶液の表面に於ける蒸氣の壓力P' は管外に於て之と同一高さどに在る蒸氣の壓力即ち圖中A の邊に於ける蒸氣の壓力に均しからざるべからず何と

なれば之に反する時は第二種の不斷運動成立し得べければなり即ちP' を以て之よりも大なりと假定せんかS の表面より溶媒を蒸發しL に至りて液化すべし此の際S は多少熱を失ふべきも周圍より熱を傳へて次第に元の温度に復すべく又L に於て同量の熱を發出すべきも周圍へ熱を傳へ去りて元の温度に復すべく之が爲めに溶液の濃度はC より大なるを致しA A を通して溶媒に對する平衡は破れ溶媒は隔壁を通過して溶液中に入り平衡の状態に復せんと務むべし而もS に於ける蒸發は間斷なく行はるべきが故にA A を通過して溶媒の上昇することも亦間斷なく行はるべし是れ管内に液流を生じたるものにして之を利用すれば種々なる仕事を爲し得べし是れ則ち一樣に配賦せる熱を用ひて仕事を爲すものにして明に熱力學の第二原理に背けり故に平衡の状態に在てはS に於ける蒸氣壓力はA の邊に於ける蒸氣壓力より大なる能はず若し反對に出てS に於ける蒸氣壓力がA に於ける蒸氣壓力より小なる場合には溶媒はL に於て蒸發しS に於て溜集し管内には斷えず溶媒の流下するあるべし斯の如くなればS に於ける蒸氣壓力はA に於ける蒸氣の力より小なる能はず既に小なる能はず又大なる能はずと

せば二者相均しきを勿論なり今Lに於ける蒸氣の壓力即ち其の溫度に於ける溶媒の蒸氣壓力をfとし蒸氣の密度をdとすればAに於ける蒸氣の壓力は  $\lambda = hd$  ならざるべからず隨て

$$P = f - hd \dots\dots\dots (2)$$

今甲乙兩方程式よりhを省けば

$$f - f' = \frac{P}{d} \dots\dots\dots (3)$$

而るにMを溶媒の分子量とすれば溶媒の蒸氣の濃度Cは

$$C = \frac{100M}{M}$$

ならざるべからず何となればdは一CC中に在る蒸氣の量なれば其の千倍は一立中に於ける蒸氣の質量ならざるべからず而して之を分子量にて除したる商は其の濃度なればなり且つ此の蒸氣を氣體の定律に隨ふものとすれば蒸氣は甚だ濃厚ならざる已上は少くとも近似的に氣體の定律に従ふものなり

$$f = RTC' = RT \frac{1000}{M} \dots\dots\dots (4)$$

故に丁方程式の兩側を以て丙方程式の兩側を除すれば

$$\frac{f-f'}{f} = \frac{M}{D} \frac{C}{1000} \dots\dots\dots (5)$$

此の方程式は溶媒の蒸氣壓力と溶液の蒸氣壓力との差(f')を溶媒の蒸氣壓力にて除したる商は溶液の濃度と溶媒の分子量とに比例し溶媒の密度に逆比例するを示すものなりCを蒸氣壓力の減少と稱するを得べし

$$N = \frac{1000D}{M} \dots\dots\dots (E) \quad n = C$$

故に

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{n}{N} \dots\dots\dots (F)$$

(E)の式は溶液の大部分が溶媒より成り溶質は甚だ少量なりとの假定に出づ故に(庚)の式は甚だ稀薄なる溶液にのみ適用し得るなり而して此の方程式は溶液に於ける蒸氣壓力の減少と溶媒の蒸氣壓力との比は溶質の分子数と溶媒の分子数との比なることを示せり且つ此の方程式は溫度の高低及び蒸氣壓力の大小(或範圍内に於て)に係はらず適合すべきこと論を俟たず佛蘭西人ラウルは數多の溶液の蒸氣壓力を精密に測定したるが(庚)なる方程式が能く事實に合するを明かにせり

例へば左の溶媒各一百瓦分子に種々なる溶質一瓦分子を溶して其の蒸氣壓力を測りたる結果左の如し

溶媒	水	クロロホルム	エーテル	メチルアルコール
$\frac{d}{f}$	.0102	.0109	.0096	.0103

若し全く(庚)式の如くならば  $\frac{d}{f}$  は正しく 0.01 なるべき筈なり  
 (戊)方程式に關して更に注意を要する點三あり第一は M が蒸氣の分子量にして溶媒の分子量は之より大なるも小なるも何等の影響を及ぼさざるを是なり隨て(庚)式に於ても N は溶媒の實際の分子數に非ずして蒸氣に於けると分子量同一なりと假定して推算したるものなり現に水アルコール等は蒸氣に於ては簡單なる分子式を有するも液體に於ては  $(H_2O)_n$   $(C_2H_5O)_m$  等の分子を爲せるを殆ど疑なきも蒸氣の分子量を用ふれば此等の式を適用し得るなり次に一言を要するは(乙)の方程式に於て d の價が高低に論なく一樣なりと假定したる事はなり若し h が甚だ大ならざる場合には此の假定は頗る事實に近きも h が大なる時は高山の巔に於ける大氣の壓力を推算すると同様の算法を用ひざるべからず最後に訂正を要

するは(甲)式にして精密ならんと欲せば

$$P = RTV = (D-d)h$$

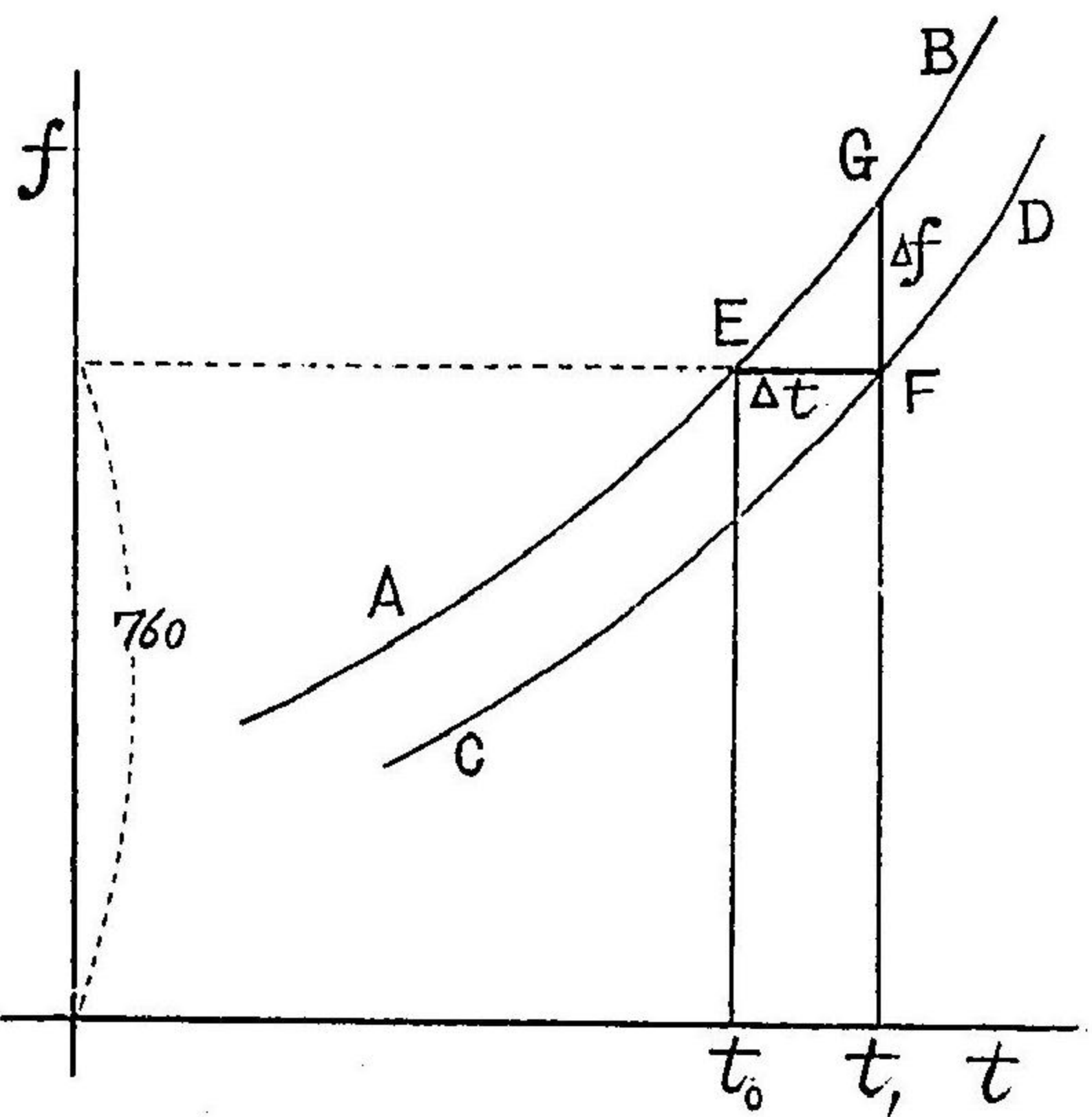
と書せざるべからず唯 D に比すれば d は甚だ小なるが故に之を省くも著しき誤謬に陥ることなきなり之を要するに(戊)及び(庚)を演出するには種々近似的の假定を爲したれば是等の方程式は唯近似的に事實に合すべきなり

一五二 液體の蒸氣壓力が大氣の壓力に均しき温度に達すれば其の液體は沸騰すべく此の温度を名つけて液體の沸點といふ而るに溶液の蒸氣壓力は同温度に於ける溶媒の蒸氣壓力より小なるが故に溶媒の沸點に於ては溶液の蒸氣壓力は大氣の壓力より小なるを論を俟たず隨て溶液の沸點は溶媒の沸點より高きと明なり此の兩温度の差を沸點の上昇といふ今觀念を明瞭ならしむる爲めに大氣の壓力は水銀柱七六〇耗に均しとして論ずへし然れども此の壓力に多少の差異あるも論旨は毫も變更するを要せざるなり

第六十一圖に於て横軸を温度とし縦軸を壓力とし AB を以て溶媒の蒸氣壓力の曲線とし詳言すれば第五十七圖の曲線が鹽の溶解度と温度との關係を示すが如

くAB線は溶媒の蒸氣壓力と溫度との關係を示せる即ち蒸氣壓力は溫度の上昇に比例するより更に大なる割合を以て増加す尙ほ試に縦横に罫を引ける紙を取

圖一十六第



Fに於てUD線と交叉す而してEより鉛直線を立つれば、に於て横軸と相切し

り物理學本義第二九八頁乃至三〇二頁に與へられたる數を用ひ水の蒸氣壓力の曲線を描くべしUDを溶液の蒸氣壓力の曲線とすればCDはABの下に在りて略之を并行すべきを前段(戊)若くは庚の方程式に徴して明瞭なるべし今溶媒の沸點 $t_0$ (横軸に於ける一點)より鉛直線を立つればEに於てAB線と相切す $t_0$ Eの長さは水銀柱七六〇耗を表するを勿論なり次にEより横軸に并行して一線を引けば

Gに於てAB線と相切す即ちは溶液の沸點にしてG $t_1$ は此の溫度に於ける溶媒の蒸氣壓力なり而してEGなる線は頗る短かくして灣曲甚だ小なれば之を以て直線と看做すを妨げざるなり溶媒の沸點より溫度一度昇降する爲めに蒸氣壓力増減するを $a$ 耗水銀柱にてなりとせば

$$\frac{GF}{EF} = \frac{\Delta f}{t_1 - t_0} = \frac{\Delta f}{\Delta t} = a \dots\dots\dots (1)$$

且つちなる溫度に於ては

$$f' = 760 \quad f = 760 + \Delta f$$

故に前段(戊)の方程式に依り

$$\frac{\Delta f}{760 + \Delta f} = \frac{a \Delta t}{760 + \Delta f} = \frac{MC}{1000D} \dots\dots\dots (1')$$

然れども稀薄なる溶液に於ては $\Delta f$ は七六〇耗に比すれば甚だ小なるが故に分母より之を省くも殆ど差聞なかるべし即ち

$$\frac{a \Delta t}{760} = \frac{MC}{1000D} \quad \therefore \Delta t = \left( \frac{760}{a} - \frac{M}{1000D} \right) C = KC \dots\dots\dots (11)$$

αとMは各溶媒に固有の數なればKが溶質の如何に關らざる常數なるを知るべし例へば水を溶媒としたる場合には

$$\alpha = 27. \text{ 耗 (水銀柱) } \quad M = 18 \quad D = .96$$

$$\therefore \Delta t = .520$$

換言すれば濃度一モルなる水溶液の沸點は純水の沸點より高さを五二度なり而して沸點の上昇が溶液の濃度に比例するを見るべし  
αは次項に示すが如き装置を用ひて直ちに之を測定し得べく又溶媒の蒸發熱及び沸點の絶對溫度Tより推定するを得べし

$$\alpha = \frac{MF}{RT^0}$$

αは溶媒一瓦の蒸發熱にしてRは氣體常數なり之をカロリにて表すれば一九六なるを前に説きたるが如し此の方程式の出處は爰に之を講説するを得ず而して之をIIの方程式に應用すれば

$$\Delta t = \frac{1.96T^0}{1000D} \quad C = KC \dots \dots \dots (11)$$

水を溶媒としたる場合には

$$T = 373$$

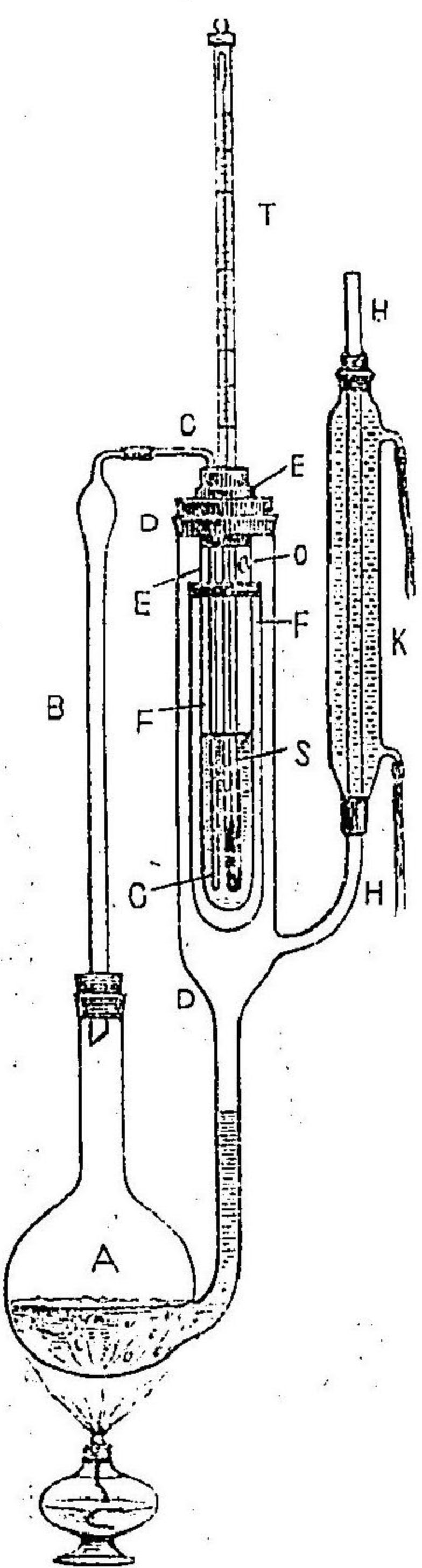
$$r = 537. \text{ カロリ}$$

$$\therefore K = \frac{1.96 \times 373^2}{1000 \times 96 \times 537} = .53$$

にして善く前數と一致するを見るべし

一五三 精密に沸點を測定するには第六十二圖に示すが如き装置を用ふ即ちE

圖二十六第



は測定を行ふべき器にして稍太き試験管を用ひ其の上部に側口Oを穿つ次にFはEより少しく太き管にしてE Fの間に空氣層を存し以て熱の傳導を遅緩ならしむSは溶媒若くは溶液にしてAに於て沸騰せる溶媒の蒸氣はBC管を通してSに入り爰に於て幾分か液化する爲めにSは沸點に達しSを通過したる蒸氣は

○孔より出で、D筒に充ち其の壁に觸れて液化したる溶媒及びHなる管に至りて液化したる溶媒は凡て流下してAに還るべしKは冷水を通したる冷却器なり沸騰せるSの温度はTなる寒暖計にて測定す此の寒暖計は少なくとも十分一度まで目盛りしあるを要す而して目盛の十分一即ち百分一度まで見積にて測定せざるべからず沸點の上昇を測るには先づ純粹なる溶媒の沸點を測定し次に精密に秤量したる溶質を加へて更に其の沸點を測るべし而して少しく沸騰を止め管に施しある目盛に徴して溶液の體積を知るを要す更に幾分の溶質を加へて濃度を増し沸點の測定を繰返すを得べし砂糖の水溶液に就きて行ひたる實驗の結果は左の如く能くII)の式に隨て計算したる所と一致するを見るべし

用ひたる糖	(g) 糖の量	(v) 溶液の體積	(c) 溶液の濃度	沸點の上昇實驗	計算
(1)	1.341 瓦	20.30 C.C.	.192 分子量	0°.100	0°.102
(2)	2.567 "	25.6 "	.293 "	0°.156	0°.154

砂糖の分子式及び分子量は一九三頁に掲げたり

一五四 沸點の上昇は屢々分子量mの推定に使用せらる何となれば沸點の上昇Δtより溶液の濃度Cを推知し得べく溶液の體積vと其の内に含める溶質の量gとを知れば以て溶質の分子量を推算し得べければなり但しvは立を以て表するを要す即ち

$$\frac{\Delta t}{K} = C = \frac{g}{m \cdot v}$$

$$\therefore m = \frac{K \cdot g}{v \cdot \Delta t} \dots \dots \dots (II)$$

例へば右に掲げたる(2)の實驗數より砂糖の分子量を計算すれば

$$m = \frac{.53 \times 2.567}{.0256 \times .156} = 341$$

にして正しく  $C_{12}H_{22}O_{11} = 342$  と合す

又溶液の體積を測定せずして溶媒の重量Gを秤定したる場合には

$$\frac{C}{1000D} = v$$

とするも稀薄溶液に於ては著しき誤差を招くことなかるべし故に

$$m = \frac{100DR}{\Delta t} \cdot \frac{g}{G}$$

然れどもII)の方程式に徴するに

$$K = \frac{760}{a} \cdot \frac{M}{1000D}$$

なるが故に

$$\frac{760}{a} M = K'$$

とすれば

$$m = \frac{K'}{\Delta t} \cdot \frac{g}{G} \dots \dots \dots (IV)$$

且つII)の式に據れば

$$K' = \frac{RT_p^2}{l}$$

$$\therefore m = \frac{1}{\Delta t} \cdot \frac{RT_p^2}{l} \cdot \frac{g}{G}$$

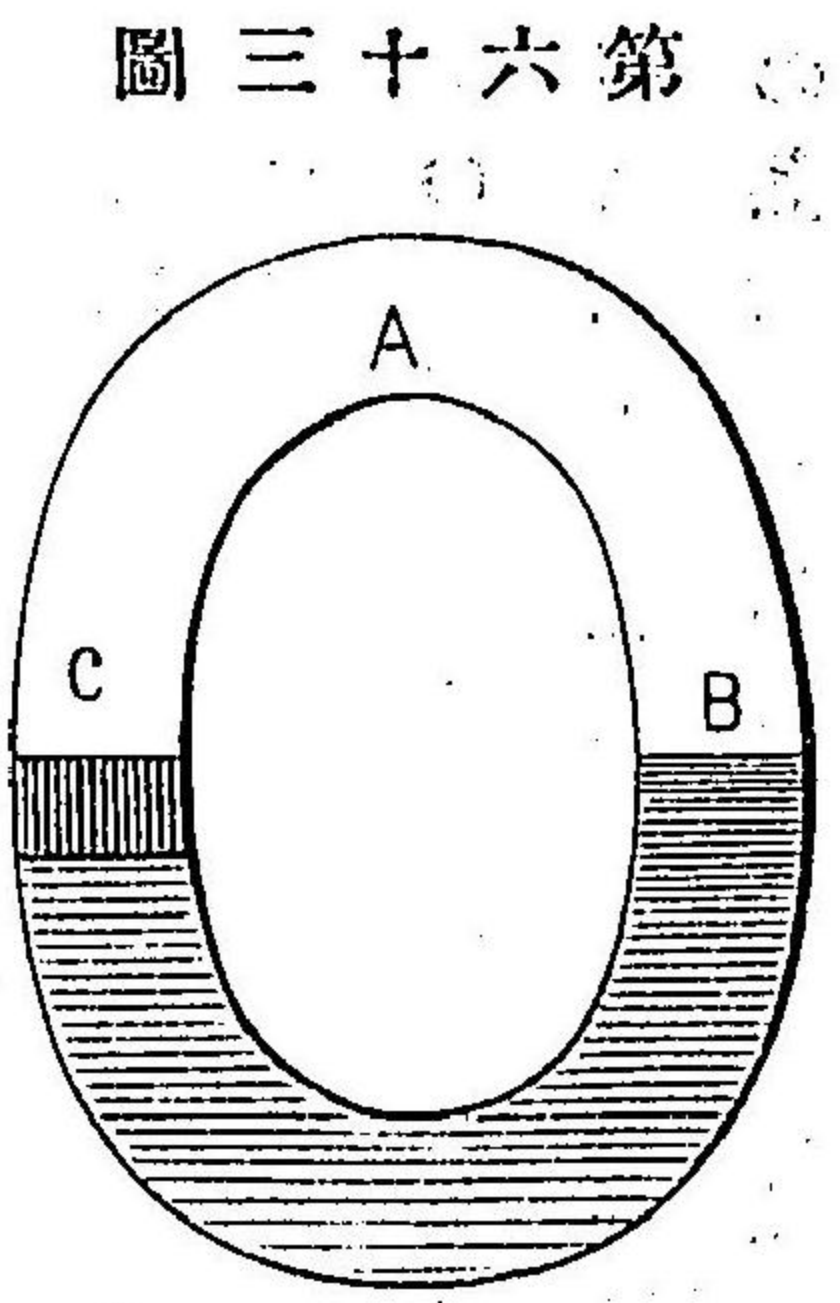
(IV)の式も亦屢分子量の推定に應用せらる

一五五 エチルアルコールと水との混合物に於けるが如く溶質も亦揮發し易き場合には溶液の蒸氣壓力は溶媒の蒸氣壓力より大なることあるべしと雖も溶液

の溶液の蒸氣壓力は溶媒の蒸氣と溶質の蒸氣との壓力の和にして溶媒の蒸氣のみに就きて論ずれば溶液上に於ては其の壓力決して純粹なる溶媒上に於ける壓力に及ばざるなり隨て溶液の沸點が溶媒の沸點より低き例少なからざるも前段の所論とは毫も撞着するをなきなり

一五六 溶液の凝固點は溶媒の凝固點より低きものにして其の差は溶液の濃度に比例せり此の關係を解明するに先ち固液氣三體の平衡に就きて一言せざるべからず

零度に於ては氷と水とは共存し得るなり而して此の溫度に於ける水の蒸氣壓力四六〇耗(水銀柱)なれば水の蒸氣壓力も亦之と同一ならざるべからず然らざれば第二種の不斷運動を惹起すべきなり第六十三圖に示すが如く密閉せる環狀の器に水蒸氣A、水B及び水Cを納れ之を零度に保持せりと假定せよBより發する蒸氣の壓力がCより發する蒸氣の壓力より大ならばBに於ては絶えず蒸發行はれCに於ては絶えず水蒸氣の凝集して氷を爲るを看るべきなり而るにBに於て水の蒸發するに當ては蒸發熱を吸收するのみなるもCに於て凝集するに際しては

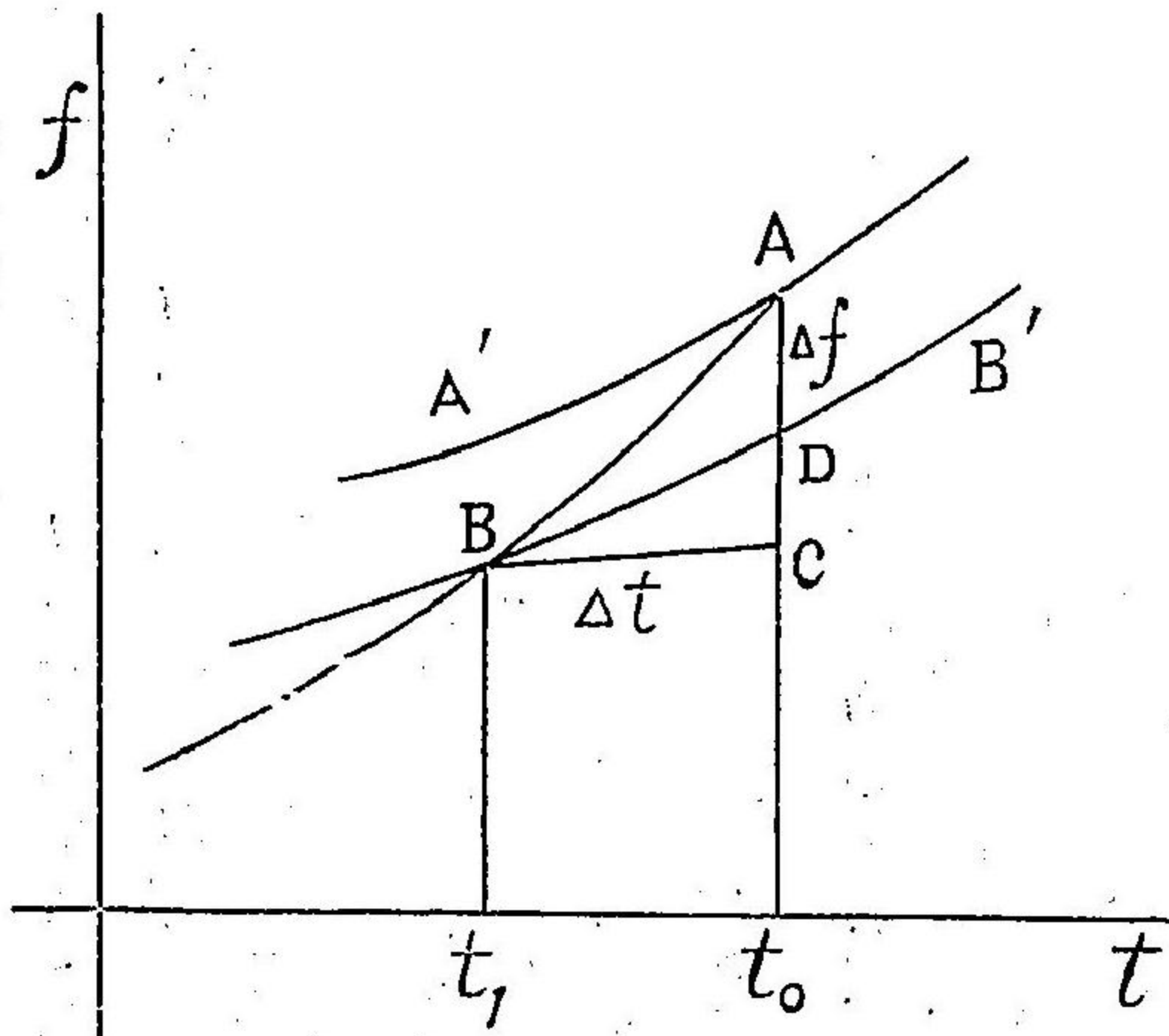


圖三十六第

蒸發熱の外に熔融熱を發出すべし故に密閉器中のチルギーの量を減せざらんと欲せばUの上部に於て氷の生ずると同時に同量の氷が其下部に於て熔融するを要す果して斯の如くならば水蒸氣は常にB A Uの方向に流れ水は常にC Bの方向に流れて不斷運動を生ずべきなり之に反しUに於ける蒸氣壓力がBに於ける蒸氣壓力より大なりと假定せば水及び水蒸氣は絶えず双對の方向に流れて又不斷運動を爲すべし故に水と氷とが平衡の状態を維持する温度則ち零度に於ては水と氷とは同一の蒸氣壓力を有せざるべからざるなり

種々なる物質の水溶液を冷却すれば水は通常純粹なる氷と爲りて折出す而して此の氷が溶液と平衡の状態に在る温度を名けて其の溶液の凝固點若しくは結氷點といふ結氷點に於ては氷の蒸氣壓力が溶液の蒸氣壓力と正に相均かるべきは前文の解説に據りて明白なるべし

圖四十六第



第一編 化學通論

へ五七 第六十四圖A A'は溶媒の蒸氣壓力の曲線にしてA Bは凝固せる(溶媒例)へば氷の如きの蒸氣壓力の曲線なり後者は常に前者よりも傾斜せり而して兩曲線の交叉點Aは純粹なる溶媒の液相と固相とが平衡の状態を維持する點にしてAより鉛直線を降せば其の横軸と相切するも點は即ち溶媒の凝固點にしてA<sub>1</sub>は凝固點に於ける蒸氣壓力なり次にB Bを溶液の蒸氣壓力曲線とすれば其の固體の蒸氣壓力曲線と相交するB點は即ち溶液の凝固點を示せると前段の解説に徴して明瞭なるべし即ちBは溶液の凝固點にしてB<sub>1</sub>は此の温度に於ける溶液の蒸氣壓力なり右の圖に於てA A'とB B'とが殆んど平行せるとは第一五二項に説きたるが如しB點より横軸に平行して一線を引きC點に於てAの線と相切すもより温度の一度昇降するが爲



めに溶媒の蒸気圧力が増減するを $\Delta t$ とし同一の温度の變化の爲めに溶媒の固相の蒸気圧力の増減を $\Delta t$ すれば

$$\frac{DC}{BC} = \frac{DC}{t_0 - t_1} = \frac{DC}{\Delta t} = a'$$

$$\frac{AC}{BC} = \frac{AD+DC}{t_0 - t_1} = \frac{a'+DC}{\Delta t} = a''$$

$$\therefore a'f + a'^2t = a''at$$

$$\Delta f = (a'' - a') \Delta t$$

而るに $\Delta t$ なる蒸気圧力を $f_0$ にて表すれば第一二五項(V)の方程式に隨ひ

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{MC}{1000D}$$

$$\frac{(a'' - a') \Delta t}{f_0} = \frac{MC}{1000D}$$

$$\Delta t = \frac{f_0 M}{(a'' - a') 1000D} \quad C = K_1 C \dots \dots \dots (V)$$

故に溶媒の凝固點と溶液の凝固點との差即ち溶液の凝固點降下も亦其の濃度に比例するを看るべし

水を溶媒としたる場合には

$$f_0 = 4.60 \text{ 純 } a' = .389 \text{ 純 } a'' = .344 \text{ 純}$$

$$M = 18 \quad D = 1.000$$

$$\therefore K = \frac{4.60 \times 18}{.045 \times 1000} = 184$$

尙ほ(V)は左に式に依りて更に精確に算出せらる

$$a'' - a' = \frac{2' M f_0}{RT_0^2}$$

右の式に依りて $T'$ は溶媒の溶融熱にして $T'$ は其の凝固點なり此の方程式の出處は今之を解説するに違あらざるも之を(V)の方程式に結合すれば

$$\Delta t = \frac{RT_0^2}{1000D \gamma} \quad C = K_1 C \dots \dots \dots (VI)$$

水を溶媒としやる場合には

$$T' = 273 \quad \gamma = 79 \text{ カロリ}$$

$$K_1 = \frac{196 \times 273^2}{1000 \times 79} = 1.85$$

故に濃度一モルなる水溶液の凝固點は零下一八五度なるを知るべし  
左に掲ぐるはヘルデルマンの實驗數にして理論が全く實際と符合するを看るべし

溶 媒は水、溶質はエチルアルコール

濃度	.0546 ㊦ル	.02414 ㊦ル	.09472 ㊦ル
Δt (實驗)	0°0102	0°0142	0°1783
Δt (計算)	0°0107	0°0147	0°1754

溶媒は水、溶質は蔗糖

濃度	.0566 ㊦ル	.03226 ㊦ル
Δt (實驗)	0°0298	0°0598
Δt (計算)	0°0290	0°0597

一五八 沸點の上昇に由りて溶質の分子量を推定し得るが如く凝固點の降下に依りても同一の目的を達し得べし且つ凝固點は甚だ精密に測定し易ければ分子量の測定には最も多く使用せらる第六十五圖は凝固點の測定に用ふるベツクマンの装置を示せりAは丈夫なる太き試験管にして側管Bを具へEはAより少しく太き管にしてA Eの間に空氣層を造り以て熱の傳導を遅緩ならしむDなる外

器には水、碎氷等を容れ其温度は溶媒の凝固點より少しく低からしむ丁は極めて精密なる寒暖計にしてC Dは攪拌器なり凝固點を測定するにはAに溶媒を入れ之を冷却して少して凝固點下に降して過融の状態を爲さしめBより凝固せる溶

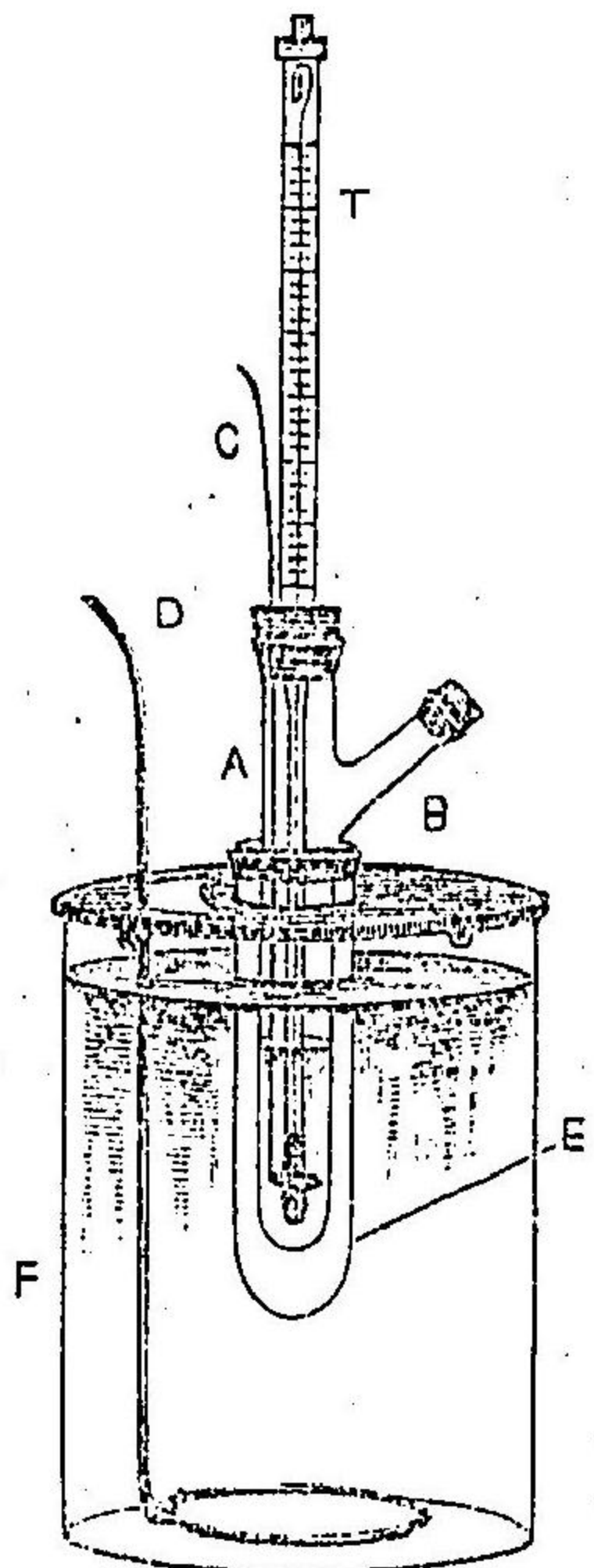


圖 五 十 六 第

溶質をBより投入し攪拌して悉く溶解したる後再び凝固點を測定す溶質は之を數回に分ちて加へ種々なる濃度の溶液の凝固點を測定するを得べし此の方法を用ふる場合には溶液の體積を測らずして溶媒の重量を秤定し置くを常とす而して第一五四項に於けると同一の記號を用ふれば

$$m = \frac{1000DK_1}{\Delta t} \frac{G}{G}$$

而して(VI)の方程式を参照すれば

$$m = \frac{R \cdot T^2}{\Delta T} \left( \frac{E}{G} = \frac{K_1'}{\Delta t} \frac{B}{G} \dots \dots \dots \right) \text{ (VII)}$$

なるを知るべし此の式は常に分子量の推定に用ひらる

例へば水を溶媒としたる場合には

$$K_1' = \frac{R \cdot T^2}{\Delta T} = \frac{1.96 \times 273^2}{79} = 1830.$$

而して三〇二瓦の水に〇五九〇瓦のアムモニヤを溶したる溶液の結氷點は零下二・二一度なれば(VII)の方程式に隨て計算すればアムモニヤの分子量は一六五にして略  $\text{NH}_4\text{OH}$  と一致するを見るべし

一五九 蔗糖、アルコール、エーテル等は言ふまでもなく中性なる無数の有機化合物の溶液の凝固點降下及び沸點上昇は悉く前數項に掲げたる方程式に據りて推算したる所と一致せり然るに強き酸類、アルカリ類及び鹽類の水溶液に在ては結氷點の降下及び沸點の上昇は著しく計算數より大なるものなり左表は種々なる

物質の一モル液の結氷點降下及び沸點の上昇を掲げ以て其の一斑を示せり

溶 質	結氷點降下	沸點上昇
メチル=アルコール	CH <sub>3</sub> OH	1.84
エチル=アルコール	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1.84
蔗 糖	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	1.85
蔗 酸	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H	1.90
アムモニヤ	NH <sub>3</sub>	1.99
硝 酸	NO <sub>3</sub> H	3.58
鹽 化 水 素	HCl	3.58
苛性ソーダ	HONa	3.62
食 鹽	ClNa	3.40
醋酸ナトリウム	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Na	3.20
硝酸ナトリウム	NO <sub>3</sub> Na	3.40

此等の數は甚ば精確なるものにあらざ然れども硝酸已下に列舉せる諸物質の一

分子が恰も二分子の如く作用するを見るべし此の奇異なる事實は後に至り充分の解明を得べし

### 第十一章 活動量の定律

一六〇 化學的變化は必しも急速なるものみにあらず金屬が錆を生ずるが如き有機物が朽腐するが如き頗る長時間を要するものあり又適度の速さを以て反應し其の進行の模様を觀察するに便利なるもの少からず

化學的變化の速度が前後均一にして時間 $t$ に反應物質の變化する量 $x$ 瓦分子なる時は $\frac{x}{t}$ は其の變化の速度なり然れども化學的變化の速度が長時間に亘りて均一なるは極めて稀に看る所にして通常時間の進むに隨ひ反應衰ふるもの多し故に或一瞬時に於ける速度を知らんと欲せば其の前後に於ける短時間 $\Delta t$ と此の時間中に變化せし量 $x$ 瓦分子にて表す $\frac{x}{\Delta t}$ との比を求むべし $\frac{x}{\Delta t}$ は此の短時間に於ける平均の速度にして $\Delta t$ 愈小なれば此の比は愈其瞬時に於ける速度に近かるべし數種の物質が同時に相反應するに當ては一種の物質の變化するに伴ひて他の

九十二

九十三

物質も變化するものなれば $\frac{x}{\Delta t}$ は單に一種の物質に就きて定むるを以て足れりとす又水溶液の如く殆ど體積に變化を牽起すをなき單相系に在りては $\frac{x}{\Delta t}$ を以て濃度の變化を表するを便とす反應速度の單位は時間の單位に由りて定まるものにして單位の時間に濃度の變化一モルなる場合には其の速度一なり

一六一 醋酸とエチルアルコールとを混合して之を放置すれば徐々に



なる反應を呈して醋酸エチルを生ず然れども常溫に在ては其の反應非常に遅々たるのみならず長日月を経るも終に完結するをなし其の理由は後文に詳説すべし高溫度を用ふれば反應の進行頗る急速なるを得べきも其の結果尙は不完全なるを免れず故に醋酸エチルを製するにはエチルアルコール濃硫酸の混合物をフラスコに入れて適度に熱し之に濃醋酸を滴加して蒸溜す而して斯の如くすれば盛に醋酸エチルと水とを溜出し硫酸はフラスコ内に留りて殆ど無限に其の作用を繼續す而して醋酸エチルは常溫に於ては多く水に溶解せざるが故に受器に於ては水と醋酸エチルとは二層を爲せり醋酸エチルは數回少量の水にて洗滌し

たる後鹽化カルシウム若くは無水磷酸を以て乾燥し再溜すれば全く純粹なるものを得べし右の製方に於てエチルアルコールに代ふるにメチルアルコールを以てすれば醋酸メチル  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$  を得べきなり是等は孰も水より輕き無色の液體にして揮發し易く佳快の臭を呈せり其の沸點は醋酸エチル七七度醋酸メチル五八度なり有機化學に於ては凡て此の類の化合物を稱してエステルといふ醋酸メチル若くはエチルは大約十五倍の水に溶解す而して其の水溶液を放置すると多時なれば左の反應を呈して醋酸とアルコールとを再生す



唯此の反應は頗る遲緩なるが故に一二晝夜間には著しく進行するをなし然れども其の水溶液に鹽酸硫酸等の酸類を加ふれば頗る速に行はるゝを看る右の如く水の加りたるが爲めに一物質が分解して二物質と爲るを加水分解と總稱す  
ヘ六ニ ライプチヒ大學に於ける化學の大家オストワルドは醋酸メチル一C.C.を濃度一モルなる鹽酸溶液一〇C.C.に加へ更に水を加へて一五C.C.と爲し此の混合溶液に於ける加水分解の速度を測れり此の實驗に於ては鹽酸の濃度は終始〇六六

七モルなり又加水分解の進むに伴ひ醋酸の量は次第に増加するも醋酸は鹽酸に比すれば甚だ弱き酸にして其の加水分解を促す作用は頗る微なれば之を度外に置くも殆んど誤謬を來すとなし隨て酸の作用は終始其の強さを同ふするものと假定し得べきなり

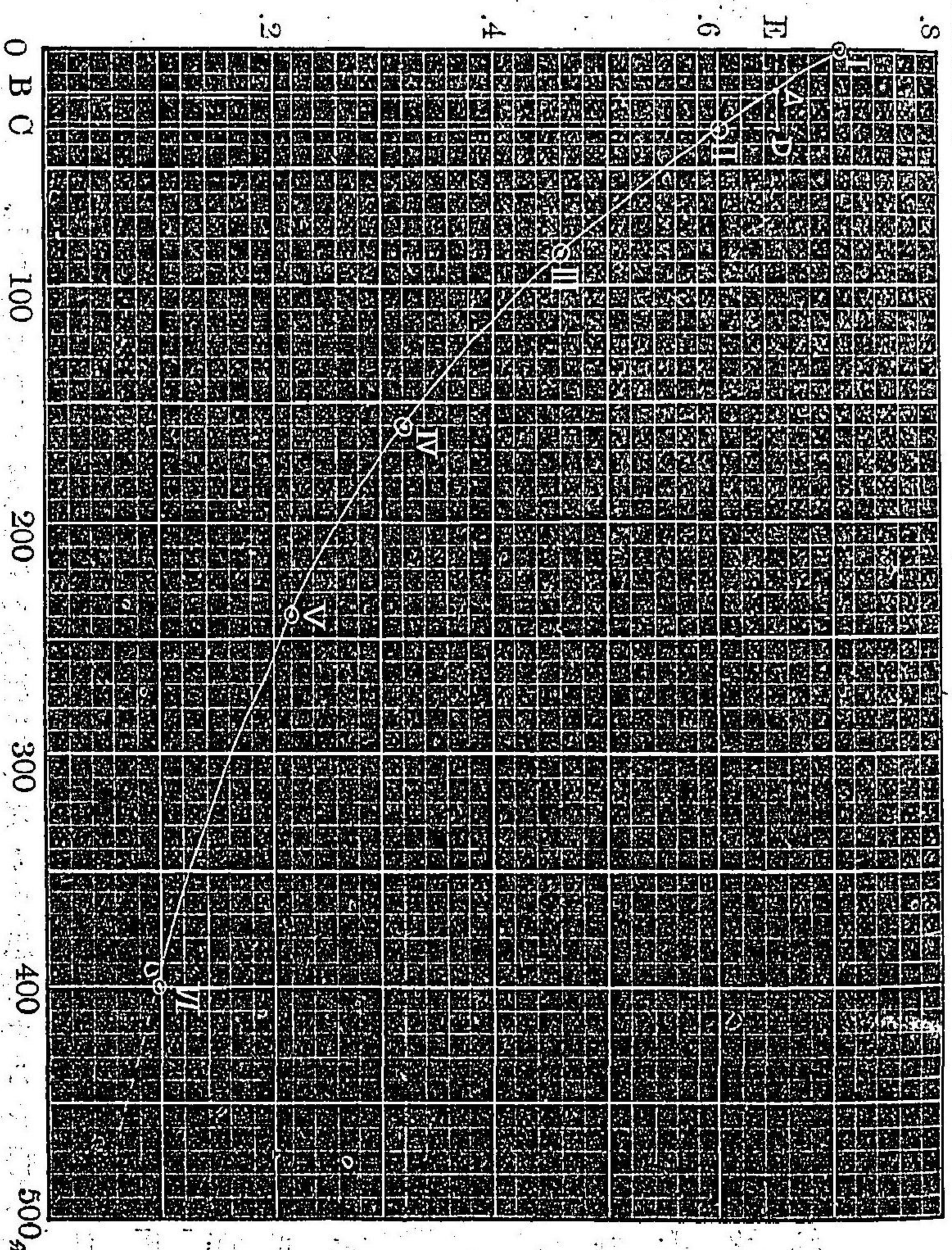
次に(I)の反應は(II)の反應の正反對なれば(II)の反應が幾分か進みて醋酸とメチルアルコールとを生ずるに至れば此の兩物質が再び反應して醋酸メチルを再生するは疑を容れざる所なるべし然れども此の實驗に於ては多量に水を用ふるが故に(I)の反應の行はるゝは極めて狭小なる範圍内に限り此の理由は化學的平衡を論ずるに至らば充分明瞭なるべし故に加水分解は完全に行はれ(I)の反應は全く行はれざるものと思考するも大差なかるべし

加水分解の進行は混合液中に含める游離酸の増加(醋酸の増加)を定量するに由りて容易に測定し得べしオストワルドの實驗の結果は左表に示すが如し

No.	時刻 (分)	時間 t	醋酸メチルの濃度 (モル)	平均濃度	時間濃度の減少 $x_t$	反応速度 $\frac{dx}{dt}$	速度定数 $k = \frac{1}{a} \ln \frac{a}{a-x}$
I	0	34	.766	0	.107	.0312	.0482
II	34	55	.599	.530	.139	.0243	.0477
III	89	70	.460	.398	.184	.0191	.0487
IV	159	80	.326	.272	.164	.0130	.0474
V	239	100	.222	.188	.123	.0072	.0487
VI	399		.099				
VII	8		0				

今横線を以て時刻を表し縦線を以て醋酸メチルの濃度を表し (I) (II) (III) 等の點を求め之を連接すれば第六十六圖に示すが如く規則正しき一個の曲線を得るなり而して (I) (II) 若くは (II) (III) の如く相隣れる二點間に於ける曲線の小部分は殆んど直線

第六十六圖



に異ならず隨て此の間に在ては反應の速度均一なりと思考するを得べし (I) (II) 間に就きて之を例すれば零時に於ける濃度 I O と三四分時に於ける濃度 II C を加へて折半したるものは殆ど一七分時に於ける濃度 A B に均し隨て I II B O なる面積は B D C O なる長方形の面積に均しかるべし故に A E は (I) (II) 間の平均濃度と看認むるを得べし而して (I) (II) の濃度の差を O C の時間にて除したるものは此の時間に於ける平均の速度にして殆んど B 時に於ける眞成の速度なるべし即ち

$$\frac{706 - 599}{34} = .00312$$

は一七分時に於ける速度なり之を一七分時に於ける濃度六五三にて除すれば〇〇四八二を得るなり (II) と (III) との中間なる六一五分時に於ける速度を求むれば〇〇二四九にして之を其の時刻に於ける濃度五三〇にて除すれば〇〇四七七を得其の他一二四分時一九九分時及び三一九分時に於ける反應速度を求め之を各其の濃度にて除すれば略均一なる商を得るを表に示すが如し之を約言すれば反應の速度は濃度に比例するものなり故に

$$\frac{dx}{dt} = kC$$

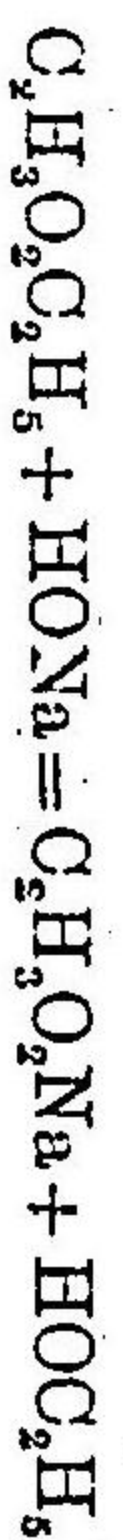
六十六  
六十七

なる式に於て K 一個の不變數にして之を反應速度の常數といふ而して濃度 C を一とすれば

$$\frac{dx}{dt} = k$$

なるが故に此の常數は反應物質の濃度が一なる場合に於ける反應の速度を表せりオストワルドの實驗に於ては鹽酸の濃度が六六七モル醋酸メチルの濃度が一モルなる時一分時間に醋酸メチルの加水分解すること〇〇四八モルなるを示せり(此の實驗の温度は二五度なり)

一六二 醋酸エチルの水溶液に苛性ソーダを加ふれば醋酸ナトリウムとエチルアルコールとを生ず



此の反應は前の加水分解に比すれば遙に急速に行はるゝものなれば之を觀察するには最も精密なるを要す和蘭陀の化學者ライヘルが一五八度に於て行ひたる

實驗の成績左の如し但し反應の進行はアルカリの減少に由りて容易に測定せらる

時刻 (秒)	時間 $\Delta t$	苛性ソーダの濃度 (モル)	平均濃度 $C_1$	醋酸エチルの濃度 (モル)	平均濃度 $C_2$	反應の速度 $\frac{\Delta x}{\Delta t}$	速度常數 $k$
0	224	.02580	.02418	.01206	.01044	.00001416	.0569
224	153	.02256	.02179	.00882	.00805	.00001006	.0579
377	252	.02102	.02013	.00728	.00639	.00000710	.0553
629	186	.01923	.01873	.00549	.00490	.00000543	.0579
815		.01822		.00448			
8		.1374		0			

右の反應に於ては苛性ソーダも醋酸エチルも共に反應の進みに隨て減少するも

六十八

のなり故に  $\Delta t$  間に於ける反應の平均速度は此の兩物質濃度の相乗積に比例せざるべからず之を算式に表すれば

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = k C_1 C_2$$

$$\therefore k = \frac{1}{C_1 C_2} \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

右の如く計算したる  $k$  の價が略均一なるは右の表に示したるが如し

へ六三 右の反應に於て醋酸エチルと苛性ソーダとの當量を用ひたる(即ち一分子宛の割合に用ひたる)場合には更に精確なる計算を爲すと容易なり米國人ワグナーが二〇五乃至二〇六度に於て行ひたる實驗の成績は左表に示すが如し

時 (秒)	濃度 (C)	$k = \frac{1}{C_0 - C} \frac{C_0 - C}{t}$
0	.02000	—
300	.01280	.094
900	.00766	.089



1500	.00450	.090
2100	.00426	.088
3300	.00289	.090
8	0	.090 (平均)

今零時に於ける(當初に於ける)醋酸エチル及び苛性ソーダの濃度を $C_0$ として一秒時に於ける濃度を $C_1$ とし二秒時に於ける濃度を $C_2$ とし一般に $n$ 秒時に於ける濃度を $C_n$ とし $t$ 時に於ける濃度を $C$ とすれば零時と一秒時との間に於ける濃度は $C_0$ より大なる能はず又 $C_1$ より小なる能はず隨て此の一秒間に於ける反應の速度 $C_0 - C_1$ (單位の時間に於ける濃度の變化なれば取りも直さず反應速度なるを明なり)を $C_0$ にて除したるものは速度常數 $k$ より小なるべく $C_1$ にて除したるものは之より大なるべし而して $C_0$ と $C_1$ との差が甚た小なるを思へば

$$\frac{C_0 - C_1}{C_0 C_1} = k \quad \therefore \frac{1}{C_1} - \frac{1}{C_0} = k \quad (I)$$

なる式は全く事實に合せずとするも甚だ事實に近きものならざるべからず而し

て $C_0$ と $C_1$ との差が小なる程事實に接近するは勿論なるべし次に第一秒時と第二秒時との間に於ては同様の理に依り

$$\frac{C_1 - C_2}{C_1 C_2} = k \quad \therefore \frac{1}{C_2} - \frac{1}{C_1} = k \quad (II)$$

第二秒時と第三秒時との間に於ては

$$\frac{C_2 - C_3}{C_2 C_3} = k \quad \therefore \frac{1}{C_3} - \frac{1}{C_2} = k \quad (III)$$

其の他之に準して知るべし故に零時より $t$ 時に亘りて右の式を合算すれば

$$\left(\frac{1}{C_1} - \frac{1}{C_0}\right) + \left(\frac{1}{C_2} - \frac{1}{C_1}\right) + \left(\frac{1}{C_3} - \frac{1}{C_2}\right) + \dots \dots \dots \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_{t-1}}\right) = kt$$

而して $\frac{1}{C_0}$ は(一)の記號を有するもの一項のみにして $\frac{1}{C}$ は(+)の記號を有するもの一項のみ其の他 $\frac{1}{C_1}$  $\frac{1}{C_2}$  $\dots \dots \dots \frac{1}{C_{t-1}}$ は皆(+)一項(一)一項ありて相消殺するが故に之を約すれば

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt \dots \dots \dots (IV)$$

即ち之より速度常數kを算出すれば

$$k = \frac{1}{t} \frac{(C_0 - C)}{C_0 C}$$

を得るなり而してワルダーの實驗數に就きてkを計算するに殆ど均一にして平均數〇九〇に對する差違僅に百分の二三に過ぎずして此の差違が實驗上の誤差に基づくを論を俟たず

今IVの方種式に就きて思考するにtの數は時間の單位に反比例するものなればkが時間の單位に比例すべきは勿論にして右の式は時間の單位が大なる場合にも(即ちkの價が大なる場合にも)適用し得べきを明かり且つ(I)(II)(III)等の方程式も亦之と形を同うするものなれば是等も亦近似的のものにわらずして全く精確なるを知るべし

一六四 斯の如くなれば唯一種の物質のみ其の量を變ずる反應の速度は

$$\frac{dx}{dt} = kC$$

二種の物質が其の量を變ずる反應の速度は

$$\frac{dx}{dt} = k(C_1 C_2)$$

而して是等より類推すれば三種の物質が反應して其の量を變ずる場合には

$$\frac{dx}{dt} = k(C_1 C_2 C_3)$$

なるを知るべし之を概括すれば  
 化學的變化の速度は各反應物質の濃度の相乘積に比例するなり  
 之を名つけて活動量の定律といひ化學の理論上最も重要な定律の一なり  
 又次の反應に於けるが如く



A物質の二分子とB物質の三分子とか相反應する場合には

$$\frac{dx}{dt} = kC_A C_A C_B C_B C_B = kC_A^2 C_B^3$$

と爲るべし右の如き方程式は實驗上直接に證明せられたるをなしと雖も理論上に於ては其の正きを毫も疑を容れず且つ化學的平衡の研究は其の精確なるを問

接に證明せり

一六五 燐が空氣中に於て酸化し若くは亞鉛が鹽酸に溶解するが如き固體の關與する反應の速度は一方に於ては空氣中酸素の濃度若くは鹽化水素の濃度の如き流動體の濃度に比例すると勿論なりと雖も又一方に於ては固體の面積に比例すると疑を容れず故に此の類の反應を成るべく急速に行はれしめんと欲せば固體を細分して其の面積の増加を圖るべし水素を製するに粒狀亞鉛を用ふるが如き其の好例なり又吾人が食物を咀嚼するも其の面積を大にし以て消化の化學的變化を急速ならしめんとするなり

一六六 反應の速度に對して温度の影響は頗る大なる者なり上文に説きたるライヘル<sup>74</sup>の實驗に於ては温度は一五八度にしてkの價は〇五七を得たり而るにワグネル<sup>75</sup>は二〇五度に於て同一の實驗を行ひkの價〇九〇を得たり即ち温度の差僅に四七度なるに反應速度常數は殆ど一六倍と爲れり且つ温度が數學級數的に増進するに當てkは殆ど幾何級數的に倍加するものなれば温度の上昇一〇度なる時は右の反應速度常數は殆ど二倍半増大するを知るべし之を數多の反應に徹

74  
75

するに温度の上昇一〇度毎に速度常數は孰も二倍以上三倍までも増加するものなり隨て温度の差五〇度なる時は反應の速さは三十倍以上二百四十倍までも増加する割合なり一般に化學的變化を急速ならしむるが爲めに加熱するは此の事實に合へり又酸若くはアルカリの試験紙に對する反應の如きは最も鋭敏にして捷快なるものなれども零下百八十度の寒さに至れば此等の反應も亦遏止するとピクテ<sup>76</sup>の實驗したるが如し然れども是れ蓋し反應が絶對的に休止したるに非ずして其の速度が極めて微小と爲れるか爲めに有限の時間に於て之を觀察するを能はざるなるべし

## 第十二章 化學的平衡

### 第一節 物理的平衡

一六七 化學的平衡を講説するに先ち一二の物理的平衡を解明して之が準備を爲すは説明上に利便多きを覺ゆ故に本節に於ては凝集狀態の變化に關する平衡に就きて少しく解示すべし

一定の温度 $t$ に於て液體が一定の蒸氣壓力 $f$ を有するとは諸子が既に物理學に於て學びたる所なり而して一定の壓力を有する蒸氣の濃度一定なるは勿論なれば此の濃度を有する蒸氣が液體と平衡を爲せるを知るべし若し壓力が $f$ より小なる時は液體は悉く蒸發し去るべく若し壓力が少しにても $f$ より大なる時は蒸氣は悉く液化すべし故に液體と氣體とは互に相變化し得べきものにして其の關係は左の式にて表するを得べし

蒸發 ⇌ 凝縮

而して密閉せる器に於ては蒸氣の壓力が $f$ より小なる場合には此價に達するまで蒸發を繼續すべく之に反して蒸氣の壓力が $f$ より大なる場合には此の價に達するまで蒸氣は液化すべし故に當初に於て蒸氣の壓力は如何の價を有するも遂に $f$ に達せざれば已まざるなり且つ既に此の價に達せば長時間を経るも温度だに一定不變ならば復變化するをなかるべし

右は氣液二相が共に存在する場合に就きていふものにして若し氣相の存せざる場合即ち器が液體に由りて全く滿されたる場合には其の壓力が $f$ より小なるも

自然に蒸氣を發するをなく又氣相のみにして液相なき時は其の壓力が稍 $f$ より大なるも自然に液化せざるをあり

一六八 安定なる平衡の状態に在る物體系の状況に變化を加ふれば其の系は成るべく此の變化の結果を減小する方向に變化するものにして若し之に反せば其の系は安定なる平衡の状態に在る能はず此の重要な原理をルイシャリエの原理といふ稍複雑なれども却て近易なる一例を舉ぐれば人體は安定なる平衡の状態に在るものにして若し外圍の温度を高むれば盛に發汗して蒸發を促し以て體温の上昇を防ぎ外圍の温度降下すれば成るべく蒸發を減少して以て體温の維持を圖るが如き是なり又平定なる平衡の状態に在る經濟社會に於ける物價の如きも善く此の原理に合するものなり

今此の原理を液體と其の蒸氣とより成れる系に適用すれば着々事實に合するを看る即ち壓を加ふれば蒸氣の一部分は液化し體積を減し以て壓の増加を防ぎ壓を減すれば液體の一部分蒸發して體積を増し以て壓の減少を償はんとす又熱を加ふれば液體の一部分蒸發して熱を吸収し以て成るべく温度の上昇を防ぎ熱を

減すれば蒸氣の一部分液化して潜熱を出し以て成るべく温度の降下を減小す若し之に反し熱を加ふるが爲めに蒸氣が液化するとあらば少しく熱を加へたるが爲めに系の温度は限なく上昇し蒸氣の盡くるに至らざれば已まざるべし是れ豈に安定なる平衡の状態ならんや

固体と其の蒸氣との關係は正しく液体と蒸氣との關係に似たり即ち一定の温度に於ては一定の蒸氣壓力を有し且つ固体が氣化するが爲めに一定の熱量を要するものなり

一六九 固体と液体との平衡も亦前者と相似たるものなり唯二者共に壓力の増減に由りて其の體積を變化すると極めて微なるものなれば其の平衡状態は壓力の影響を受くると甚だ小なり換言すれば融點(若くは凝固點)は壓力の増減に隨ひ昇降すると甚だ微なり即ち氷と水とは殆ど壓力の如何に關せず零度に於て互に平衡を爲すものなり而も其のルシヤテリエの原理に隨ふとは勿論にして熱を加へたる場合には氷の一部分熔融して温度の上昇を防ぎ熱を取り去る場合には水の一部分凝固して温度の降下を防くなり又之を壓縮すれば氷の一部分融けて水

と爲り以て體積を減し壓力の増加を成るべく減小せんとす融點若くは凝固點は液体と結晶體との平衡の温度にして結晶體の存在せざる場合には液体を凝固點已下に冷却するも自然に結晶するとなさを得べし是即ち過融の現象なり

無定形なる固体例へば飴の如きものは液体の非常に粘度を増したるものにして眞成の固体に非ざれば一定の融點を有するをなく温度上昇すれば次第に柔軟に變し遂に流動し易き液体と爲るなり故に無定形なる固体は液体と連絡せるものにして之と平衡を爲すべきものにわらず眞成なる固体と液体とは同一の温度に於て互に相變生し得るものなり

#### 固體と溶液

一七〇 固体と溶液との關係は恰も固体と蒸氣との關係に似たり即ち一定の温度に於ては固体は一種の溶媒に對しては一定の溶解度を有するものにして飽和溶液に於ては溶質は一定の滲透壓力 $P$ を呈せり此の壓力は蒸氣壓に比すべきものにして溶質の滲透壓力が $P$ より大なる時は溶質は固体上に附着して結晶し滲透壓力が $P$ に達せるに至て己むべく又滲透壓力が $P$ より小なる時は固体の一部

分溶解し其の價 $P$ に達するに至て已むべし而して $P$ なる滲透壓力を稱して其の固體の其の溶媒に於ける溶壓といふ故に固體は飽和溶液と平衡の状態に在るものにして固體の現存せざる場合には溶液は過飽和なるを得るなり

固體が溶解するに當て體積減少する場合には壓を加ふるが爲めに溶解度を増すべく之に反して溶解の爲めに體積膨脹する場合には壓力を増すが爲めに溶解度を減すべし又固體が溶解するに當て熱を吸収する時は温度の上昇するに隨て溶解度を増すべく溶解の爲めに熱を發するものは温度上昇するに隨て溶解度を減すべし是れ溶液にルーションヤテリエの原理を適用したるものなり

一種の液體が他の液體に溶解する場合も亦全く右に述べたる所と同一なり

一七一 互に混和せざる二種の溶媒に一種の溶質を溶し兩溶液をして相接せしむれば遂に平衡の状態に達し兩溶液に於ける溶質の濃度は一定の比を爲すべし例へば二硫化炭素に沃素を溶し之を水と共に振盪すれば沃素の一部分は水に移るべし而して二液分離したる後其の濃度を測定すれば用ひたる沃素の多少に關せず二硫化炭素に於ける沃素の濃度は水に於ける濃度の六〇〇倍なるべし右の

八十一

如く二液に於ける比を分配係數といふ且つ水に沃素を溶し之を二硫化炭素と共に振盪する時は沃素の大部分は二硫化炭素に移り其の比は全く前と同一なるに至て已むべし醋酸の如き物質を二液に分配したる場合にも同様の結果を得唯此の場合には水に於ける濃度が二硫化炭素に於ける濃度より大なるべきのみ氣體の液體に於ける溶解度が氣體の濃度に比例するとは第一四二項に説きたるが如し此の場合には氣體か空間と溶媒とに分配せらるゝものと思考するを得べし而して吸收係數は一種の分配係數に外ならざるなり

### 第二節 單相系に於ける化學的平衡

一七二 化學的變化が一方のみ行はるゝものにあらずして倒行し得べきもの多きに居るとは既に説きたる所なり而して稍簡單なる可逆反應は左の如き公式にて表し得べきもの少からず



今 $C_1, C_2, C_3, C_4$ を以て夫々に $AB, CD, AC, BD$ の當初の濃度とし $t$ 時間の後 $AB$ 及び $CD$ の濃度

各 x 丈減小したりとすれば AC 及び BD の濃度は各 x 丈増加したるを明なり而して此の時に於ける正反應の速度は

$$\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)_1 = k_1(C_1 - x)(C_2 - x)$$

にして逆反應の速度は

$$\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)_2 = k_2(C_3 + x)(C_4 + x)$$

なるべし  $k_1$  及び  $k_2$  は正反應及び逆反應の速度常數にして反應混合物が單相系を爲し其の體積は終始變化せざるものと假定す

正反應の速度は x の増加するに隨て減小し逆反應の速度は x の増加に伴ふて増加す故に x が或一定の價に達すれば正反應の速度は逆反應の速度と正しく相匹敵するに至るべし而して既に此の程度に達すれば之より如何に時間を経るも AB CD AC BD なる四物質の濃度は毫も變化するをなかるべし即ち反應混合物は平衡の狀態に達したるものといふべく且つ兩反應の速度相均しきを以て

$$\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)_1 = \left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)_2; k_1(C_1 - x)(C_2 - x) = k_2(C_3 + x)(C_4 + x)$$

$$\therefore \frac{(C_1 + x)(C_2 + x)}{(C_1 - x)(C_2 - x)} = \frac{k_1}{k_2} = K \dots \dots \dots (II)$$

平衡の狀態に達すれば AC の濃度と BD の濃度との相乗積を AB の濃度と CD の濃度との相乗積にて除したる商は一定不變の價を有せざるべからず(但し温度の一定せる場合に於て此の商は即ち兩反應速度常數の比にして (II) の方程式に於て K を以て表したるものなり之を平衡の常數といひ頗る重要な數なり

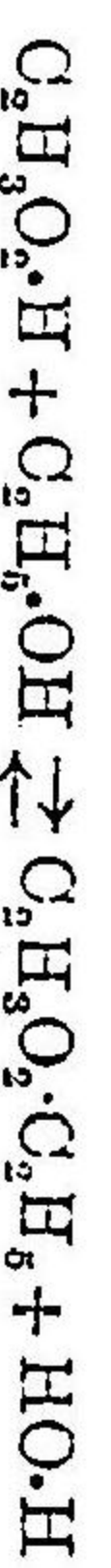
へ七三 醋酸とエチルアルコールとを混合して之を放置すれば次第に醋酸エチルと水とを生ず



此の反應は常溫に於ては反應甚だ遅緩なるも混合物を密閉管に入れ百度に熱すれば數時間にして殆ど終了す然れども此の反應は決して醋酸若くはエチルアルコールが全く盡くるまで進行するものにあらず何となれば成生物なる醋酸エチルと水とは復相反應して醋酸とエチルアルコールとを再生すればなり



即ち右は一種の可逆反應にして百度の温度に於て數間時後其の進行を止むるは平衡の狀態に達するを以てなり



此の可逆反應は正しく(1)の公式に合するものなれば其の平衡の狀態は(II)の方程式にて表出せらるべし此の反應は頗る詳細に研究せられたるものにして醋酸一モルとエチルアルコール一モルとの割合に混して用ひたる場合には温度の高下に論なく醋酸及びエチルアルコールの各三分二モルが變化して醋酸エチル及び水を爲るに至て己むなり反應混合物の體積Vは變化の進行するに當て殆ど増減するをなし故に平衡の狀態に於ける各物質の濃度は

$$\text{醋酸の濃度} = \frac{1-\frac{2}{3}}{V} \quad \text{エチルアルコールの濃度} = \frac{1-\frac{2}{3}}{V}$$

$$\text{醋酸エチルの濃度} = \frac{\frac{2}{3}}{V} \quad \text{水の濃度} = \frac{\frac{2}{3}}{V}$$

$$\therefore K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{(C_2+x)(C_1+x)}{(C_1-x)(C_1-x)} = \frac{\left(\frac{2}{3}\right)^2}{\left(\frac{1-\frac{2}{3}}{3}\right)^2} = 4$$

故に平衡の常數は四にして醋酸エチル成生の反應は其の分解の反應より四倍迅速ならざるべからず

エチルアルコールの一モルに對し醋酸mモルを用ひたる場合には平衡の狀態に於て醋酸エチル幾モルを生すべきかは容易に(II)の方程式より算出するを得べし即ちxを生じたる醋酸エチルのモル數とすれば

$$K = \frac{\left(\frac{x}{V}\right)^2}{\left(\frac{1-y}{V}\right)\left(\frac{m-y}{V}\right)} = \frac{y^2}{(1-y)(m-y)}$$

反應混合物の體積Vはmの價に隨て異なれども分母分子共に其の自乗を有して相消殺するが故に計算より删除せらる而してKの價四を用ふれば左の二次方程



式を得

$$3y^2 - 4(m+1)y + 4m = 0$$

$$y = \frac{2}{3} \sqrt{(m+1)^2 - m+1}$$

之を實驗の結果と比較するに善く一致するを見るなり

m	y (實驗數)	y (計算數)
.05	.05	.05
.50	.414	.423
1.00	.667	.667
2.00	.858	.845
3.00	.966	.945

尙ほ醋酸及びエチルアルコールに加ふるに水若くは醋酸エチルを以てしたる場合にも平衡状態に於ける諸物質の割合はKを四として計算したる所と殆ど一致せり

Aの反應は殆ど熱を發出し若くは吸収するとなし隨て其の逆反應Bも亦熱を發出し若くは吸収せざること勿論なり故にルシヤテリエの原理に徴するば此の化學的平衡は殆ど温度の影響を蒙らざるべき理にして實驗は此の推論の誤まらざるを明にせり又Aの反應の進むに隨ひ混合物は微に其の體積を増加す故に強壓を加ふれば平衡の状態に於ける醋酸エチル及び水の量は少しく減少すべき理なり但體積の變化甚だ微なるが故に壓力の影響も亦甚だ小なるべし

一七四 鹽化アムモニウムの小片を試験管に投じて其の上部に赤色試験紙を挿めは鹽化アムモニウムの氣化して昇華すると同時に試験紙の先づ青變し而して後復赤變するを見るべし蓋し鹽化アムモニウムを氣化すれば左の如く分解し



鹽化水素はアムモニヤに比すれば重さを殆ど二倍なるを以てアムモニヤは先づ擴散して管の上部に至り赤色試験紙を青變す而して管の下部に於ては鹽化水素の過量に存すると明なり暫時にして此鹽化水素も亦擴散して試験紙に達すれば再び之を赤變するなり鹽化アムモニウムを氣化したるものは水素より重さを殆

ど十三倍なり若し分解することなくして氣化せしめなば其の比重は正に此の數の二倍なるべし故に上記の如く分解するを愈明なり  
 斯の如く分解の果成物が復直に化合して原の物質を生じ得べき分解を稱して解離といひ分解の果成物を解離分といふ

一七五 二酸化窒素は甚しき低温度に於ては白色の固體にして零下一〇度に於て熔融して淡黄色の液體と爲り二六度に至れば沸騰して黄色の氣體と爲る而して温度の上昇するに隨ひ其の色次第に濃厚なる褐色に變ず此の氣體は又低温度強壓力の下に於ては氣體の定律に従はざるものにして其の膨脹係數は遙に普通の氣體より大なり且つ其の氣體比重より分子量を測定するに一氣壓の時一五〇度已上に於ては $\text{N}_2\text{O}$ なる式に相當するも二六度附近に於ては殆ど $\text{N}_2\text{O}$ なる式に合へり即ち二酸化窒素の二分子が會合して四二酸化窒素の一分子と爲れるなり會合とは解離の反對にして分解すれば復直に原物質を生じ得べき化合をいふなり而して二六度已上一五〇度已下の温度に在りては二酸化窒素は四二酸化窒素と混在するものと思はせざるべからず又褐色を呈するものは二酸化窒素にし

て四二酸化窒素は無色なりとすれば温度の上昇に伴ふ色の變化を容易に領解するを得べし

次に同一の温度に在りては壓力大なる時は $\text{N}_2\text{O}$ 多きに居り壓力减小すれば解離して $\text{NO}_2$ を増加するなり



左表はナタンソン兄弟が四九七度の時種々なる壓力の下に於て此混合氣體の比重(空氣を標準として)を測定したる成績を示せり

P(壓力)	D(氣體比重)	V(稀釋度)	解離度實驗數	解離度計算數
0	1.590(計算)	∞	—	1.000
26.30	1.656(實驗)	1437	.912	.921
23.75	1.788	382.1	.778	.785
182.33	1.894	185.4	.699	.672
261.37	1.943	116.5	.596	.604
497.75	2.144	64.8	.483	.481
∞	3.150(計算)	0	—	0

空氣の平均分子量二八・九三を用ふれば混合氣九二・五の體積稀釋度  $V$  は容易に  $D$  より計算するを得べし解離度  $a$  は四二酸化窒素の幾割が解離して二酸化窒素と爲れるかを示す數にして左の如く算出するを得べし

$$a = \frac{92}{28.93D} - 1$$

何となれば一モルの四二酸化窒素中  $a$  モルが解離して  $2a$  モルの二酸化窒素と爲るものなれば總モル數は  $1+a$  にして之に混合氣の平均分子數二八・九三  $D$  を乗したるものは四二酸化窒素の分子量九二に均しきを以てなり

$$28.93D(1+a) = 92$$

にして是より直に前の式を得るなり而して  $V$  なる體積中に存する四二酸化窒素は  $1-a$  モルにして其の濃度は  $\frac{1-a}{V}$  なり又同體積中に於ける二酸化窒素は  $2a$  モルにして其の濃度は  $\frac{2a}{V}$  なり今  $k_1$  を以て  $N_2O_4$  二分子が化合する速度常數とし  $k_2$  を以て  $N_2O_4$  が分解する速度常數とすれば右化學的平衡は左の方程式に由りて素出せらるべし

$$k_1 \left( \frac{2a}{V} \right)^2 = k_2 \frac{1-a}{V}$$

$$\frac{4a^2}{(1-a)V} = k_2 = K \dots \dots \dots (11)$$

$K$  なる平衡常數は此等の場合には解離常數と稱す而して上記の實驗數より之を算出すれば其の平均の價〇二九八を得而して (11) の式より  $a$  と  $K$  との關係を求めれば

$$a = \frac{1}{8} \left( \sqrt{K^2 V^2 + 16KV} - KV \right)$$

故に既に  $K$  を知れば逆に  $a$  を算出し得べし前表第五行に掲げたる解離度は實に右の如くして計算したるものにして其の善く實驗數と一致するは以て推論の正當なるを知るべし  
 四二酸化窒素一モルが分解して二モルの二酸化窒素に變するに當ては一萬三千カロリの熱を吸収す故に温度の上昇するが爲めに解離度の増加するは善くルシヤテリエの原理に合へり又解離の爲めに氣體の體積増加するが故に壓力を加ふれば解離度を減小するは同原理の指示する所なり

### 第三節 電離

二五二

一七六 第一五九項に説きたるが如く強き酸類アルカリ類及び鹽類の一分子は其の水溶液に於て他物質の二分子に近き作用を呈するものにして結氷點の降下沸點の上昇其の他滲透壓力に關する諸性質は皆同一の結果を呈せり而して斯の如き異常の性質は溶液が電氣を傳導する性と最も密接の關係を有せり  
善く電氣を傳導する物體は之を二類に大別するを得べし其の第一類は自から變化するをなくして電氣を導き得るものにして金屬の如き是なり其の第二類に屬するものは電氣を傳導すると同時に分解せらるゝものにして酸類アルカリ類鹽類の水溶液及び熔融する鹽類等之に屬せり而して概して之を言へば強酸強アルカリの溶液及び鹽類の溶液は傳導度大にして弱酸及び弱アルカリの溶液は其の傳導度小なり

溶液の電氣傳導度は其の異常なる滲透壓力と密接の關係を有する者にして溶質の一分子が殆ど二分子の如く作用する鹽酸苛性ソーダ若くは食鹽等の溶液は傳導度頗る大なり之に反して醋酸の如き弱酸及びアムモニヤの如き弱アルカリの

九十三

一分子は溶液に於て一分子より僅に已上の働きを爲すものなるが其の傳導度亦頗る小なり

一七七 電流を通ずるが爲めに物質の分解せらるゝ現象を稱して電解といふ電流を用ひて硫酸を加へたる水若くは鹽酸を分解したるが如き是なり電解に就きて詳細の説明を與ふるは之を後段に譲り爰には唯其の一斑を述べべし  
硫酸を加へたる水に電流を通ずれば陰極に於て水素を發し陽極に於て酸素を發するは既に説きたる所なり又鹽酸に電流を通ずれば陰極に於て水素を發し陽極に於て酸素を發す今二個の電解氣を接続し其の一には稀硫酸を入れ其の一には鹽酸を盛り之を同一の電池に連絡して電流を通ずれば前者に於て發する水素の體積は後者に於て發する水素の體積と正に相均しく前者に於て發する酸素の體積は後者に於て發する酸素の體積の半なるべし斯の如くなれば同量の電氣を通ずるが爲めに各物質の分解せらるゝ量は各其の當量に比例すると明なり之を名づけてファデーの定律といふ

一七八 鹽化水素の一分子は水溶液に於て殆ど二分子の如く作用する事實より

考ふれば此の物は水溶液に於ては蓋し鹽素と水素とに解離し實際二分子と成れるならん然れども其の解離分は通常の鹽素及び水素に非ざるを論を俟たず何となれば



なる分解に由りては毫も分子数を増加するをなく且つ鹽酸は毫も單體なる鹽素及び水素の溶液と其の性質を同うするをなければなり故に其の解離は左の方程式に示すが如くならざるへからず



鹽酸に電流を通ずれば水素は陰極より發出す故に水素が陽電氣を帶びて此の極に到着し其の陽電氣と極の陰電氣と相中和して全く電氣を失ひ爰に初めて通常の單體水素として發出するを明なり而して鹽素は陰電氣を帶び陽極に至りて之を失ひ通常の鹽素と爲るを論を俟たず然れども如何に兩極相遠隔するも之を溶液に浸せば直に電流を通ずるが故に水素原子が陽極より其の陽電氣を得て之を陰極に輸致したるに非ざると明白なり鹽素に在りても又然り故に水素原子は電

流を通ずるに先ちて既に陽電氣を帶びて游離し居らざるべからず鹽素に在りても亦然り而して陽電氣を帶びたる水素は陽極の爲めに排斥せられ陰極の爲めに牽引せらるゝを以て次第に陰極に向ひて進むべく同様の理に由りて鹽素原子は陽極に向ひて進むべきなり斯の如くなれば電解質即ち第二類の傳導體は實際電氣を通過せしむるに非ずして自己の有する電氣を以て兩極に於ける電氣を中和するものなり

陽電氣を帶びたる水素原子を水素イオンといひ陰電氣を帶びたる鹽素原子を鹽素イオンといふ之より類推すれば硝酸ナトリウムは硝酸イオン  $\text{NO}_3$  とナトリウムイオン  $\text{Na}$  とに解離し鹽化アムモニウムは鹽素イオン  $\text{Cl}$  とアムモニウムイオン  $\text{NH}_4$  とに解離すると疑を容れずイオンとは電氣を帶びたる原子若くは原子團の總稱にして其の陽電氣を帶ぶるを陽イオンといひ陰電氣を帶ぶるを陰イオンといふ又其の一原子なるを單イオンといひ原子團なるを複イオンといふイオンには又一價二價等の別あり  $\text{Cl}$ 、 $\text{NO}_3$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{NH}_4$  等の如きは水素イオン且ど帶ぶる所の電氣の量相同しく皆一價イオンなり鹽化カルシウム  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  の解離

するに當ては鹽素イオンの數はカルシウム $\parallel$ イオンの數に二倍すべし而も其の電氣の量相匹敵するが故にカルシウム $\parallel$ イオンは水素イオンに二倍せる陽電氣を有せざるべからず即ち二價の陽イオンにして之を表するには $0.5$ を以てす凡てイオンの價は其の原子價に均しきものなり

複イオンの電氣を帯ひざるものを根といふ硝酸根 $\text{NO}_3$ 、アムモニウム根 $\text{NH}_4$ の如き是なり複イオンの價は根の原子價に均し

一七九 食鹽の一モル溶液の結氷點は零下三四 $^{\circ}$ 度にして非解離質の一モル溶液に於ける降下一八六度の一八三倍に當れり故に右の溶液に於て食鹽は八割三分解離し一割七分のみ解離せずして存するを知るべし鹽酸、硝酸ナトリウム、鹽化アムモニウムの一モル溶液に於ける解離度も亦殆ど相同じ鹽化カルシウムの一モル溶液の結氷點は四九九度にして一八六度の二六八倍に當れり而るに鹽化カルシウムの一分子は解離して三イオンとなるか故に其の解離度は $0.84$ なるを知るべし醋酸の一モル溶液に於ける解離度は僅に $0.04$ に過ぎず即ち醋酸千分子中解離せるは僅に四分子のみ

解離度は最も精密に電氣傳導度に由りて推定せらる蓋し電氣の傳導は游離イオンに依りて行はるゝものなればイオンの數愈多ければ傳導度愈大なるを以てなり其の推定の方法は後に至り解説すべし

一八〇 溶液を稀薄にすれば其の解離度を増加するは實驗上種々なる方法に由りて確定せられたる事實にして四二酸化窒素の解離度が其の體積の増加に伴ふて増加すると同一理なり今醋酸等の如く一分子が分解して二個のイオンを生ずるものに就きて論ぜん此の場合に於ては陰陽イオンは共に同一の濃度 $c_1$ を有せり而して解離せざる溶質の濃度を $c_0$ とすれば兩種のイオンが化合せんとする速度は

$$k_1 c_1^2$$

$$k_2 c_0$$

にして解離せずして存する溶質が分解せんとする速度は

なり而して溶液に於ては兩イオンと解離せざる溶質とは平衡の状態に在るを以て右の兩速度は其の價相均しく

$$K_1 a_1^2 = k_2 c_s$$

$$\therefore \frac{C_1^2}{C_s} = \frac{k_2}{K_1} = K$$

而して a を解離度とし V を稀釋度とすれば溶質一モル中 a モルは解離し (1-a) モルは解離せずして存するが故に

$$C_1 = \frac{a}{V} \quad C_s = \frac{1-a}{V}$$

即ち

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

之より K 即ち電離常數を既知として a を算出すれば

$$a = \frac{1}{2} \left( \sqrt{K^2 V^2 + 4KV} - KV \right) \dots\dots\dots (1)$$

一四一度の時一八・二リトルの稀釋度を有する醋酸の解離度は〇・一七八にして (A) の方程式に由りて推算すれば

$$K = 0.000178$$

を得而して種々なる稀釋度に於て測定したる解離度は此の常數を用ひ (B) の方程式に依りて算出したる所と善く一致すると左表に示すが如し

V(稀釋度)	a(解離度 實驗數)	a(計算數)
.994	.00402	.0042
2.02	.00614	.0060
15.9	.01666	.0167
150.0	.147	.150
7480.	.307	.305
15000.	.408	.401
∞		1.000

解離度は右の如く稀釋度に隨て變化するものなれども電離常數 K は一定不變なるを以て諸物質を比較するに當り最も重要な常數の一なり  
 (A) 及び (B) の式は醋酸及び他の數百の酸類に適用して其の精確なるを證明したる

も食鹽の如き鹽類及び鹽酸苛性ソーダの如き強酸強アルカリには適合せざるなり但其の理由は未だ説明せられずと雖も是等の物質の解離度と稀釋度との關係を表出すべき實驗方程式は案出せられ頗る善く事實を代表するに似たり其の一はルドルフの提出に係るものにして

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

前に掲げたる式のVに代ふるにV<sup>2</sup>を以てしたるに過ぎずファンリトフの提出せる稀釋式は

$$\frac{a^3}{(1-a)^2} = K''V$$

なり是等の式は或稀釋度を有する溶液に於て解離度を測定し之よりK'若くはK''を定めたる場合に他の稀釋度に於ける解離度を推算するには頗る便利なれども其の理論上の價値は未だ判定し易からず

一八一 温度の變化が解離度の上に及ぼす影響は解離に際して熱を發出するか若くは吸収するかに由りて定まるものなるを前に説きたるが如し故に電離に際

六二八

して概ね少量の熱を發出する鹽類の解離度は温度の上昇に伴ふて少しく減退するを常とす之に反して水の如く電離の爲めに多量の熱を發出するものは温度の昇るに隨ひ著しく其の解離度を増加するものなり

體積の减小は常に電離に伴ふものなれば壓力を増加すれば解離度を増すべき理なれども此の關係は未だ多く實驗的に講究せられず

一八二 溶液中に於て急速の反應を呈するものは皆電解質なり換言すれば電離を爲し居らざる物質は溶液中に於て急速の反應を爲す能はず例へば苛性ソーダもエチルアルコールも同しく水酸化物なれども非電解質なるアルコールは其の化學作用極めて鈍きに反し良電解質なる苛性ソーダの作用は殊に旺盛なるが如き是なり又鹽化物に在ても鹽酸食鹽鹽化アムモニウムの如く電離を爲せるものは水溶液に於て硝酸銀に逢へば直に鹽化銀の沈澱を生ずれども鹽化メチル若くはクロ、フォルムの如く殆ど全く電離を爲さざるものは水溶液に於て硝酸銀に逢ふも直に反應するとなし斯の如く學術上に於ても工業上に於ても最も肝要なる反應は概ねイオンの作用に依るを看れば電離が如何に重大の事項なるかを知



るべし

第一六一項に解説したる醋酸メチルの加水分解は水素イオンの働きに依りて行はるゝものにして濃度六六七モルなる鹽酸を用ひたる場合には其の反應速度常數は〇〇四八なりき右の鹽酸の解離度は大約八二なれば水素イオンの濃度は五四モルなり而るに濃度〇六六七モルの鹽酸を用ひたる場合には解離度大約九〇にして水素イオンの濃度〇六二モルなれば反應速度常數をして水素イオンの濃度に比例するものならしめば其の價は〇〇五二なるべき筈なり而して實驗は此の推算の全く事實に合するを示せり故に醋酸メチル加水分解の速度は醋酸メチルの濃度と水素イオンの濃度とに比例するものにして左の如く表出するを適當とす

$$\frac{dC}{dt} = k' C_{\text{H}} C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5}$$

$C_{\text{H}}$  は水素イオンの濃度にして  $C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5}$  は醋酸メチルの濃度なり而して加水分解の進むに隨て醋酸を生ずるを以て水素イオンの濃度は次第に増加すべき筈なる

も醋酸は甚だ微弱なる酸にして既に多量に水素イオンの存在する溶液中に於ては殆ど解離するとなければ此の増加は之を度外に置く可なり即ち水素イオンの濃度は終始殆ど一定不變なるが故に

$$k' C_{\text{H}} = k$$

も亦不變ならざるべからず是れ第一六一項に説きたる反應速度常數にして其の水素イオンの濃度に比例するを知るべし鹽酸に代ふるに同濃度の硫酸其の他の酸を以てするに反應速度常數は毎に其の酸の解離度に比例するを見るなり故に此の加水分解は主として水素イオンの働きに係り酸の陰イオンは殆ど何等の作用をも呈せざるを明なり右の外酸類が種々なる反應に於て孰も同一の作用を呈する例極めて多く而も其の作用の強さは同濃度の酸に在ては解離度に比例するが故に其の作用は總て水素イオンに在るを知るべし今種々なる酸類の〇五モル溶液を作り之を嘗味するに鹽酸の如く解離度大なるものは酸味強く醋酸の如く解離度小なるものは酸味弱く其の味に隨て之を次第するに正しく解離度の大小に適應せるを見る是れ酸味が全く水素イオンの作用に係れるを以てなり斯の如

くなれば總て水溶液に於て水素イオンを生ずるものは之を稱して酸といふ而して其の強弱は第一八〇項に掲げたる解離常數Kの大小に隨て定むるを正常とす此の常數を測定する能はざる場合には同濃度に於ける解離度の大小に由りて之を定む

一八三 水素イオンが酸の特徴なるが如く水酸イオンHO<sup>-</sup>はアルカリの特徴にして苛性ソーダが強いアルカリなるは其の多く解離して水酸イオンを生ずるを以てなり苛性ソーダは一モル溶液に於て解離度七九にして二モル溶液に於ては九〇なり而して〇二モル液に於ては大約九割七分内外まで解離せるが故に第一六二項に説きたるライヘルの実験及びライダ<sup>1</sup>の実験に於ては苛性ソーダの濃度は即ち水酸イオンの濃度なりと思ふを得べし而して苛性ソーダと醋酸エチルとの反應に依りて生じたる醋酸ナトリウムは殆ど苛性ソーダと解離度を均うするものなれば是亦殆ど完全に解離せりと思ふを得べし故にナトリウムイオンの量は反應の進行に關せず終始殆ど一定不變にして此のイオンは反應に關かるをなきものなれば右の化學的變化は左の如く表出するを得べし但し醋酸

エチル及びエチルアルコールは殆ど電離するをなし



而してC<sub>E</sub>を以て醋酸エチルの濃度としC<sub>HO</sub>を以て水酸イオンの濃度とすれば此の反應の速度は左の如く表出するを得べし

$$\frac{dC}{dt} = k C_E C_{HO}$$

醋酸エチルとアムモニア水と相作用すればエチルアルコールと醋酸アムモニウムを生ずるが故に其の反應全く苛性ソーダを用ひたる場合と性質を同うするを明白なれども其の進行の甚だ遅緩なるはアムモニヤ水に於ける水酸イオンの濃度甚だ小なるに由れりアムモニア水の電離に就きては後に至り詳論すべしアルカリの強弱も亦同濃度溶液の解離度に隨て定むるを適當とす故に苛性ソーダは甚だ強いアルカリにしてアムモニア水は頗る弱きアルカリなり種々なる他のアルカリの強さは後に至り次第に説示すべし

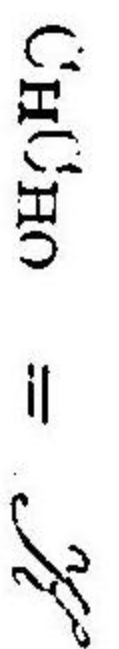
アルカリの水溶液は孰も灰汁の如き一種の悪き味を呈するものにして其の強弱

は一に水酸イオンの濃度に比例するなり

一八四 水は極めて微に水素イオンと水酸イオンとに解離し



なる平衡を爲すものにして水の活動量は不變なれば水素イオンの濃度と水酸イオンの濃度との間に左の如き關係あるを明なり



$K_w$  は一個の常數にして其の價は常溫に於て大約左の如し

$$K_w = 10^{-14}$$

故に純水に於ける水素イオン及び水酸イオンの濃度は千萬分の一モルに過ぎず而して此の平衡は酸の水溶液及びアルカリの水溶液に於ても成立するを勿論なれば前者に於ては水酸イオン更に非常の微量にして後者に於ては水素イオン更に絶無に近づくを明白なり

斯の如くなれば水素イオンと水酸イオンとは同一溶液に於ては殆ど兩立する能はず二者化合して水を生じ孰か一方過量に屬する部分のみ殘留せざるべからず

今反應前に於ける水素イオンの量モルにて表したるをAとし水酸イオンの量をBとし混合液の體積をVとせよ而して平衡の状態に達するが爲めに化合したる各イオンの量をxとすれば平衡の状態に於ては

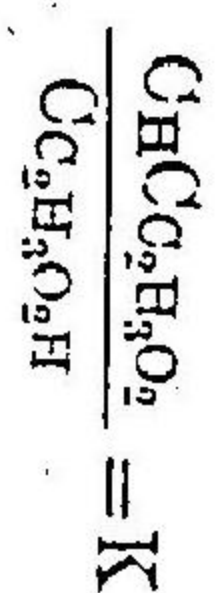


Vが非常に大ならざる已上は  $K_w V^2$  は極めて小ならざるべからず隨てA若くはBの一方若くは双方零に近からざるを得ず換言すれば水素イオン及び水酸イオンの一方若くは双方が殆ど盡くるまで反應は繼續すべきなり

斯の如くなれば酸とアルカリとの中和は水素イオンと水酸イオンとが化合して酸を造るの現象に外ならず而して鹽酸及び硝酸の如き強き酸と苛性ソーダの如き強きアルカリとは稍稀薄なる溶液に於ては殆ど完全に解離せるが故に之を混合して中和せしむるに當て發出する熱量即ち中和熱は孰の場合に於ても殆ど同一ならざるべからず此の推論は善く實驗上の事實に合するものにして硝酸一モルを以て苛性ソーダ一モルを中和したる場合にも鹽酸一モルを以て同量の苛性ソーダを中和したる場合にも均しく一萬三千七百カロリの熱を發出するなり而

して此の熱量は一モルの水素イオンが一モルの水酸イオンと化合するに當て發出するものなると疑を容れず醋酸の如き弱酸若くはアムモニヤの如き弱アルカリを用ひたる場合には中和熱は著しく右の量より多きを若くは少きをわりの差は其の酸若くはアルカリが解離するに當て熱を發し若くは吸収するに由りて起るものなり

醋酸の溶液に於ては水素イオンの量少く苛性ソーダの溶液に於ては其の量多し而るに苛性ソーダが直に醋酸に由りて中和せらるゝは醋酸の水素イオンが水酸イオンと化合して减小せらるゝに依て



なる平衡の擾さるゝが爲めに醋酸水素が更に解離して水素イオンを生じ其の生ずるに隨て化合するが爲に更に解離を繼續し醋酸若くは苛性ソーダが全く悉るに非ざれば止まざるなり此等の變化は孰も甚だ急速に行はるゝが故に醋酸の中和は殆ど瞬時にして完結すと雖も實際鹽酸の中和よりも長時間を要すべきは殆ど疑を容れざるなり

### 第三節 多相系に於ける化學的平衡

一八五 予輩は先づ非電解質に於ける多相系平衡を論じ更に進んで電解質を有する場合に論及すべし

乾燥せるアムモニヤを乾燥せる無水炭酸中に送れば白色の粉末を生ずるを看る此の物はカルバミン酸アムモニウムと稱し普通の炭酸アムモニウム中にも含有せらる其の生成の反應は次の如し



カルバミン酸アムモニウムは絶えずアムモニヤの臭を發し空氣中に放置すれば次第に消失す是れ其の無水炭酸とアムモニヤとに解離するに由れり故に右の反應は可逆なるものなり



今晴雨計管(水銀を満して倒立せる硝子管にして其の上部真空なるもの)中にカルバミン酸アムモニウムを送上すれば水銀柱の著しく低下せらるゝを看る即ちカルバミン酸アムモニウムより發出する氣體は常温に於ても著大なる壓力を有するを知るべし而して其の氣體は主として無水炭酸及びアムモニヤより成り解離せざるカルバミシ酸アムモニウムの蒸氣は微量に過ぎず固體なるカルバミン酸アムモニウムが發出する氣體の壓力は一定の温度に於ては一定不變の強さを有するものにして之を其温度に於ける解離壓といふ今ナウマン、イサム、ベル等の測定に據りカルバミン酸アムモニウムの解離壓と温度との關係を左に示す

温度	10°	20°	30°	40°	50°
解離壓	5	12	31	62	124
				248	410

右に掲げたる壓力は水銀柱一耗の重さを以て單位とせり而して六〇度より少しく已下に於て解離壓七六〇耗に達するが故に是より已上の温度に於ては特別に壓力を加ふるに非ざれば無水炭酸とアムモニヤを混合するもカルバミン酸アムモニウムを生ずるとなし

カルバミン酸アムモニウムの解離壓 $P$ はアムモニヤ、無水炭酸及び解離せざるカルバミン酸アムモニウムの蒸氣の壓力を合したるものなり即ち

$$P = P_{NH_3} + P_{CO_2} + P_{C_2O_4} + P_{CO_2 \cdot NH_3} \dots \dots \dots (甲)$$

然れども解離せざるカルバミン酸アムモニウムの蒸氣は甚だ少量にして其の壓力は極めて小なれば  $P_{NH_3}$  若しくは  $P_{CO_2}$  に比すれば之を度外に置くも差支なし唯解離せざるカルバミン酸アムモニウムの蒸氣が少量にても存在すべきは其の混合氣が固體なるカルバミン酸アムモニウムと平衡の状態に在るを以て明なり且つ固體と共存するが故に此の蒸氣の濃度が一定の温度に於て一定不變ならざるべからざるは猶ほ固體なる樟腦より發する蒸氣が一定の濃度を有するが如し而してアムモニヤと無水炭酸とは解離せざるカルバミン酸アムモニウムの蒸氣に對して左の單相平衡を爲せると疑を容れず



且つ  $CO_2 \cdot NH_3$  は不變なるが故に  $K$  を一個の常數とすれば

$$C_{NH_3} \cdot C_{CO_2} = K \dots \dots \dots (乙)$$

此の方程式は温度だに不変ならばアムモニヤ若くは無水炭酸の濃度を種々に變更したる場合にも適合せざるべからず而して各氣體の壓力と濃度とは左の關係を有するが故に

$$p_{NH_3} = RT'CNH_3 \quad p_{CO_2} = RT'CCO_2$$

(乙)なる方程式は左の如く書き改むるを得べし

$$p_{CO_2} p_{NH_3}^2 = (RT')^3 K' = K''$$

温度不變なる場合にはK'も亦不變なるを言を俟たず且つ無水炭酸若くはアムモニヤの豫め存在する氣中に於てカルバミン酸アムモニウムの解離したる場合にもカルバミン酸アムモニウムのみが眞空に於て解離したる場合にも右の方程式が均しく適合すべきを明なり故に

$$p_{CO_2} p_{NH_3}^2 = p_{CO_2} p_{NH_3}^2 = K'' \dots \dots \dots (F5)$$

而るにカルバミン酸アムモニウムが空眞に於て解離したる場合には其の解離壓Pはアムモニヤの壓力と無水炭酸の壓力との和に均しく(甲)の方程式より  $p_{CO_2} p_{NH_3}^2$  を除く)且つ

$$2p_{CO_2} = p_{NH_3}$$

故に

$$\frac{1}{3} P = p_{CO_2} \quad \frac{2}{3} P = p_{NH_3}$$

此の價を(丙)の方程式に入れば

$$\frac{1}{3} P \times \left( \frac{2}{3} P \right)^2 = \frac{4}{27} P^3 = p_{CO_2} p_{NH_3}^2$$

$$\therefore P = \sqrt[3]{\frac{27}{4} p_{CO_2} p_{NH_3}^2}$$

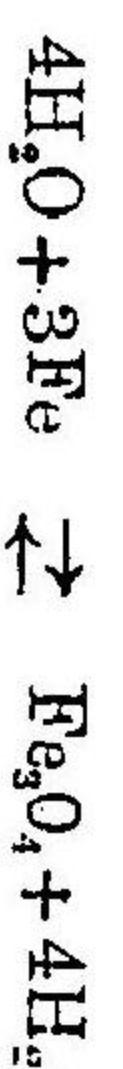
イサムベルの實驗に憑れば温度六四一度なる時カルバミン酸アムモニウムの解離壓は一三二耗なり而にアムモニヤの過量を用ひたる場合に其の壓力九二八耗なる時無水炭酸の壓力は二五三耗にして固體なるカルバミン酸アムモニウムと平衡を爲せり後の數を用ひて解離壓を計算すれば一一三五耗にして殆ど直接の測定と一致するなり尙ほ左にイサムベルの最も注意して行へる實驗の結果を示せる表を掲げて右の方程式が如何に事實に適合するかを知らしむ

$$\sqrt[3]{\frac{27}{4} p_{CO_2} p_{NH_3}^2}$$

温度	鐵水蒸氣				平均	P
	同	上	同	上		
12.9C.	6.1CC.	6.0CC.	11.4C.C.			
340.0	170.	165.	167	181	171	170
370.2	211.	205	208	216	210	211
390.1	234	229	229	237	232	234
410.8	272	268	266	275	270	269
420.5	289	284	286	292	288	288
430.9	315	312	314	318	315	314
46.9	375	372	376	378	375	376
500.1	453	452	454	455	454	458
520.6	524	522	524	526	524	526

一八六 右に説述したる實驗的研究は多相系平衡に活動量の定律を應用し得べ

を示せり而して固相を爲せる物質の活動量は一定の温度に在ては常に不變なり  
 と思考し得るなり即ち右の例に於ては  $CO_2$  及び  $H_2$  を不變と看做したり固體が氣化せ  
 ざる場合に於ても此の概括を適用し得るなり例へば水蒸氣が高温度に於て鐵に  
 作用して水素と磁性酸化鐵とを生じ水素が磁性酸化鐵に作用して水と鐵とを再  
 生する可逆反應第七五項を看よの平衡に在ては鐵及び磁性酸化鐵の活動量は不  
 變と看做すを得べし故に



なる反應の平衡方程式は

$$K^1_{H_2O} = K^1_{Fe}$$

$$\therefore \frac{CH_2O}{CH_2} = K^1$$

にして水蒸氣と水素との濃度(隨て壓力)は一定の温度に於ては一定の比を爲さ  
 るべからずデヴィエの實驗は此の推論が善く事實に合せるとを明證し得たり  
 其の他固氣二相の化學的平衡の研究せられたるもの頗る多く興味ある事柄亦少

からざれども一々講述するに違わらず其の極めて重要なるものは尙ほ諸子の知識進むを俟ちて解説する所あるべし

一八七 氣液二相より成れる化學系の平衡も亦頗る重要なるものあり左に其の最も簡易なるもの一二を解説せん

鹽化水素の水に於ける溶解度はヘンリーの定律に従はざるを前に説きたるが如し此の場合に於ては水中に溶在せる鹽化水素の大半は鹽素イオンと水素イオンとに解離せるが故に鹽化水素の儘に存在するものは僅に其の一部分に過ぎず若し氣相中に於ける鹽化水素の濃度と溶液中に於て解離せずして存在する鹽化水素の濃度とを比較せば其のヘンリーの定律に従て一定の比を爲せるは殆ど疑を容れざるなり且つ鹽酸液より發する鹽化水素氣の壓力を測るに固より鹽酸液の濃度に比例せず稀薄溶液に在ては鹽化水素氣の壓力甚だ小にして濃溶液に在ては比較的に大なり是れ稀薄溶液に於ては鹽化水素が殆ど完全に解離するを以て鹽化水素の濃度は甚だ微なるに由れり之に反して濃鹽酸に於ては解離せずして存在する鹽化水素の濃度尙ほ大なるが故に比較的に強き壓力を以て鹽化水素氣を放

出するなり

一八八 無水炭酸の水に於ける溶液度が略ヘンリーの定律に従へる(第一四二項を參觀せよ)事實は特に解明を要すべし何となれば其の水溶液は青色リトマスを葡萄酒の如き紫赤色に變じ酸味を帯ぶるのみならず能く鐵の如き金屬を溶解し總て弱酸の性質を具備すればなり而して酸性を呈するは水素イオンの存在する明徴なれば無水炭酸が電離を爲して水素イオンを生ずる前には水と結びて水素化合物を造らざるべからず即ち無水炭酸一分子は水一分子と化合して炭酸を生ずるなり



此の事實は後に至り更に充分の證明を得べし而して此の炭酸の電離に由りて水素イオンを生ずると言を俟たず其の反應方程式左の如し



唯炭酸溶液の酸性極めて微弱なるが故に其の解離度亦極めて微小なるは勿論なれば無水炭酸の溶解度を論ずるに當りては予置は暫く此の電離を度外に置くを



得べし然れども水中に於ける炭酸の多少は直に無水炭酸の溶解度に影響するやも知るべからざれば此の點に就きては充分に論究せざるべからず  
 無水炭酸の水溶液が氣相なる無水炭酸と平衡を爲すを以て之を看れば無水炭酸は水溶液中に於ても存在せざるべからず若されば無水炭酸は鹽化水素等にも勝りて多く水に溶解すべき理なればなり故に炭酸は水中に在ても左の解離を爲すを知るべし



而して其の平衡の方程式は

$$C_{\text{CO}_2}\text{C}_{\text{H}_2\text{O}} = K C_{\text{CO}_2\text{H}_2}$$

然るに水は甚だ多量に存在し無水炭酸を溶解したるが爲めに其の活動量を増減するとは殆ど之なきを以て  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  は不變量と認むるを得べし隨て

$$\frac{K}{C_{\text{H}_2\text{O}}} = K'$$

$K'$  も亦一定温度に在ては不變ならざるべからず故に

$$C_{\text{CO}_2} = K' C_{\text{CO}_2\text{H}_2}$$

水中に於ける炭酸の濃度は無水炭酸の濃度に比例するを知るべし今これを以て無水炭酸水溶液の總濃度とすれば

$$C = C_{\text{CO}_2} + C_{\text{CO}_2\text{H}_2} = \left(1 + \frac{1}{K'}\right) C_{\text{CO}_2}$$

而して  $C_{\text{CO}_2}$  を以て氣相に於ける無水炭酸の濃度とすればヘンリーの定律に依り

$$\frac{C_{\text{CO}_2}}{C'_{\text{CO}_2}} = A$$

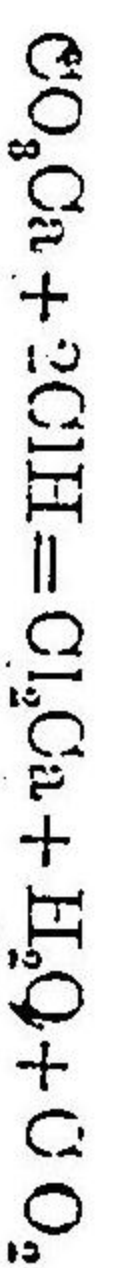
$A$  は吸収率にして一定の温度に於ては  $C'_{\text{CO}_2}$  及び  $C_{\text{CO}_2}$  の大小に關せず不變なるものなり故に

$$\frac{C}{C'_{\text{CO}_2}} = \frac{\left(1 + \frac{1}{K'}\right) C_{\text{CO}_2}}{C'_{\text{CO}_2}} = \frac{A(1 + K')}{K'} = \text{不變}$$

予輩は水溶液中に於ける無水炭酸のみの濃度を測定する能はずと雖も其の總濃度  $C$  は容易に測定し得べく且つ  $C$  は吸収せられたる無水炭酸の量に比例する

ものなれば右の方程式は無水炭酸の水に於ける溶解度が氣相に於ける無水炭酸の濃度隨て其の壓力に比例するものなるを示せり是れ無水炭酸の水に溶解するに當て稍複雑なる化學的變化あるに關らず善くヘンリーの定律に合ふ所以なり

一八九 炭酸カルシウム即ち大理石若くは石灰石に鹽酸を注加すれば鹽化カルシウムを生じ無水炭酸を發出す



此の反應は曩に無水炭酸を製取する爲めに使用したる所にして炭酸カルシウム若くは鹽化水素の盡くるまで進行す是れ此の反應が不可逆なるが爲めにあらず全く炭酸の微弱にして且つ分解し易きに由れり蓋し炭酸カルシウムは甚だ水に溶解し難しと雖も尙ほ幾分の溶解度を有すると疑を容れず故に固體なる炭酸カルシウムに接せる水は此の物質を以て飽和せらるべし而して水に溶けたる炭酸カルシウムは更に解離して炭酸イオン及びカルシウムイオンを生ずべし



此の平衡に於ては固相の存する限り  $\text{CaCO}_3$  は不變と看做し得るが故に



S は不變數ならざるべからず且つ前の化學方程式をイオン方程式に書き改むれば



カルシウムイオンと鹽素イオンとは反應の爲めに變化するをなしと雖も炭酸は電離の度極めて微なるものなれば炭酸イオンが鹽酸より來れる水素イオンと相逢ふや直に之と化合して炭酸を生ず而るに之が爲めに(1)の方程式に示したる平衡破るゝを以て炭酸カルシウムは更に解離せざるべからず之が爲めに其の濃度を減ずるを以て大理石(若くは石灰石)は更に溶解して  $\text{CaCO}_3$  の不變を維持すべし此等の變化繼續して已まざれば炭酸は次第に集積すべく而して炭酸は前に説きたるが如く無水炭酸と水とに解離し水が無水炭酸を以て飽和するに至れば遂に氣泡と爲りて逃出す故に水中に於ける炭酸の濃度は終に微小の限りを超過するをなきを以て



なる反応は水素イオン若くは炭酸イオンの殆ど盡くるまで繼續すべし隨て大理石の溶解も亦水素イオンの殆ど盡くるまで止まざるべし

凡て氣體を發出する反應は右の例に於けるが如く完全に遂行せらるゝを常とす又化學變化に際して固體の消失するは多くは自から溶解し其の溶解したる部分が更に變化するに由れるが如し

一九〇 鹽化アムモニウムの水溶液に苛性ソーダを加へて反應せしむる場合にも亦殆ど右と同様の現象を呈す通常此の反應を表するには左の化學方程式を以てす

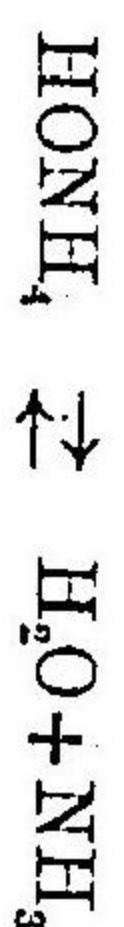


然れども鹽化アムモニウム苛性ソーダ及び食鹽鹽化ナトリウム(其の解離度頗る大なるものなれば之をイオン方程式にて表すれば但し方程式の兩側に於て變化なきイオンを省く)



アムモニヤ水がアルカリ性の反應を呈するに由りて明なるが如くアムモニヤの

水に溶解するや其の一部分は水と化合して水酸化アムモニウムを生じ而して水酸化アムモニウムの一部分は電離して水酸イオンとアムモニウムイオンとを生ず故に(乙)の反應は決して完全に行はるゝものに非ざるを知るべし即ち(甲)の反應も亦其自身に於て完全に遂行せらるべきにあらざ然れどもアムモニヤ水がアムモニヤ氣を放出する事實に徴して明なるが如く游離せるアムモニヤのアムモニヤ水中に存在すると疑を容れず即ち左の平衡を爲せるものなり



右の平衡は炭酸と無水炭酸及び水との平衡と全く同様にして水の活動量は稍稀薄なる溶液に在てはアムモニヤ及び水酸化アムモニウムの濃度如何に關らず略不變なれば其の平衡の方程式は左の如くなるべし



$$\therefore \text{CNH}_3 = \frac{K_1}{\text{C}_2\text{H}_5\text{O}} \text{CHONH}_4 = K_2 \text{CHONH}_4$$

故に水中に於けるアムモニヤの濃度は水酸化アムモニウムの濃度に比例すべし

而して水溶液中のアムモニヤはヘンリーの定律に隨ひ氣相中のアムモニヤと平衡を爲さんとするが故に鹽化アムモニウムに苛性ソーダを加へたる水溶液を大氣に暴露すれば常にアムモニヤ氣を放失すべきを以て久きを經れば溶液中のアムモニヤは全く消亡し是と同時に水酸化アムモニウムも全く盡くべきを以て終に食鹽のみを留むべし(苛性ソーダ若くは鹽化アムモニウムの過剰存在する時は其の過量に屬する部分のみ食鹽と共に殘留すべし)

温度上昇すれば水に於けるアムモニヤの溶解度は著しく減退するが故に右に述べたる變化は温度の愈上昇するに隨て愈速に進行すべし沸熱に於ては少時にして完結すべきなり此の反應も亦氣體の發出するが爲めに完全に遂行せらるゝものといふべし

一九一 食鹽の飽和水溶液に鹽化水素氣を吸收せしむれば次第に食鹽の結晶して沈澱するを看る而して溶液が殆ど鹽化水素を以て飽和せらるゝに及んでは鹽の大部分は沈澱せらる此の方法は全く純粹なる食鹽を要する場合に使用せらるゝとあり且つ食鹽の濃溶液に強鹽酸を加ふるも容易に食鹽の拆出を目撃し得

べし

右の現象は固液二相に於ける化學的平衡の一例にして前に説きたる物理的平衡と電離とに依りて説明するを得べし食鹽の飽和水溶液は固體なる食鹽と平衡の状態に在るものにして此の場合には電離を爲さずして溶液中に存在する鹽化ナトリウムの滲透壓力は食鹽結晶の溶解張力と匹敵せざるべからず而して一定の温度に於て後者は一定なるが故に前者の濃度  $C_{\text{ClNa}}$  も亦一定不變ならざるべからず且つ食鹽は鹽素イオンとナトリウムイオンとに解離するが故に其の液相に於ける平衡の方程式は左の如くなるべし



S は不變量なれば固體なる食鹽の存在する限りは鹽素イオンの濃度にナトリウムイオンの濃度を乗じたる積は一定不變ならざるべからず今食鹽の飽和溶液に鹽化水素を加ふれば此の物も亦解離して鹽素イオンの濃度を増加すべし而るに食鹽の溶液は甚しく過飽和なる能はざるものなれば  $C_{\text{ClNa}}$  が少しく S より大なるに至れば自然に食鹽の結晶を生ずべし而して一旦食鹽の固相を現出すれば

上記の平衡方程式を満足するに非ざれば止まず故に鹽素イオン甚だ濃厚なるに至ればナトリウムイオンの濃度は甚しく減少せざるを得ず隨て食鹽の解離せる部分は甚だ少量と爲るべく解離せざる鹽化ナトリウムの濃度は一定不變なるが故に食鹽の大部分は勢結晶と爲りて拆出せざるを得ざるなり  
獨り食鹽のみならず電解質の水溶液に其の解離に由りて生ずるイオンの一種を加ふれば溶解度を減少するは一般の事實なり鹽化アムモニウムの濃溶液に強鹽酸を加ふるも食鹽の場合と同一の現象を目撃すべし

一九二 工業上に於て多量に使用する苛性ソーダは食鹽より稍複雑なる方法に由りて製したるものにして多少不純なるを常とす而して夾雜物の重なるものは炭酸ナトリウム  $\text{CO}_2\text{Na}$ 、硫酸ナトリウム  $\text{SO}_4\text{Na}$  及び食鹽等のナトリウム鹽とす今成るべく少量の水を用ひて工業用の苛性ソーダを溶解すれば粘稠にして濁れる液を生ず爰に於て容器を密閉して大氣中より無水炭酸を吸収せざる爲めに之を靜處に放置すると多時なれば汚濁物は悉く器底に沈降し清明なる上澄液を生ず沈降物を擾さざる様注意して例へばソイフォンを用ひて清澄液を他器に移せば甚

だ純粹なる苛性ソーダを得べし是れ苛性ソーダ液の甚だ濃厚なるが爲めにナトリウムイオンの濃度甚だ大なるを以て



等の多相平衡を爲せるナトリウム鹽は殆ど皆結晶と爲りて拆出すべく又多くは始めより溶解する能はざるを以て是等は概ね除去せらるゝなり唯苛性ソーダと均しく溶解度と解離度と共に甚だ大なる鹽のみ此の方法に依りて除去する能はざるなり然れども此類の鹽は幸にして工業用の苛性ソーダ中に存すると多からず

固液二相の化學的平衡は甚だ重要なるもの多し是等は尙ほ無機化學及び有機化學を講ずるに當り時々解説する所あるべし

化學通論は本章を以て一先づ終結すべし何となれば化學一般に亘れる理論にして殊に重要なるもの甚だ多けれども未だ之を講説すべき時期に達せざれば

之を他日に譲り今回でに講じ來れる所は無機化學及び有機化學を正當に領解するに必須なる部分に止まり其の第一章乃至第九章に説きたる所は本邦に行はるゝ著譯書類に於ても不完全ながらも屢々説述せられたる所なれば諸子の中には本講義を讀むに先ちて既に之を熟知せられたるも多かるべし唯第十章已下に於て講説したる所は十餘年來の發見と創始とに係るもの多く海外に於てもオストワルド、ファンルトフ、チルンスト諸大家の著書を除きては之を詳説せる成書少く本邦に於ては東洋學藝雜誌に於て時々其の講説を看る外未だ此等の新學説を充分に紹介せる書籍あるを聞かず故に諸子が第十章已下を讀習するに當て耳新く隨て領解し難き所も少からざるべし講者は固より文字に拙きを以て極力平易明瞭ならんとを務めたりと雖も尙ほ多少晦澁の所ありたるを恐る然れども學説其の物は決して難奥なるものにわらず諸子若し熟讀數番せば必ず全然通曉すべきを疑はず而して無機化學を講ずるに至れば諸子は此等の學説が如何に善く事實に適合し從來難解の事柄も概ね明快に解説せらるゝを看るべし

## 第二編 無機化學

### 第一章 ハロゲン及び其の化合物

#### 第一節 ハロゲン

一九三 鹽素に類したる元素三種あり臭素、沃素及び弗素といふ是等は皆金屬元素と化合して食鹽に類したる化合物を造るが故に之を造鹽素若くはハロゲンと稱す其の符號及び原子量は左表に示すが如し

弗素	F	一九〇	鹽素	Cl	三五四六
臭素	Br	七九九六	沃素	I	一二六八六

是等は孰も一價の元素にしてナトリウム等と化合すれば  $\text{ClNa}$   $\text{BrNa}$   $\text{INa}$   $\text{FNa}$  の如き鹽を造る

一九四 單體なる弗素は明治十九年に至り佛國の化學者モアサン始めて之を製取したり其の方弗化水素  $\text{H}_2\text{F}_2$  (液體に弗化カリウム  $\text{K}_2\text{F}_2$  を溶解し之に電流を通ずるに在り水素は陰極に於て發出し弗素は陽極に於て發出す此の分解は白金器中

に於て之を行ひ且つ頗る低き温度を用ふるを要す

弗素は少しく綠色を帯びたる氣體にしてF<sub>2</sub>なる分子式を有し化學作用の猛烈なるは鹽素にも勝れり例へば鹽素と水素との混合物は強き光を受くるに非ざれば化合して爆發することなしと雖も弗素と水素とを混ざれば暗所に於ても爆發す又食鹽上に弗素を送れば弗化ナトリウムを生じて鹽素を游離す更にコルクアルコール油の如き有機物を弗素氣中に投ずれば劇しく反應して發火するに至る又水に逢へば弗化水素を生じて酸素を游離す砒素及びアンチモンが弗素中に於て自然に發火するは鹽素中に於けるに異ならず唯弗素が金屬に對する作用著しからざるは始めに生じたる弗化物の薄層が之を被覆するに由るならん

一九五 鹽酸と二酸化マンガンをを用ひて鹽素を製取する方法は曩に之を説きたり此の方法は工業上に於ても使用せらる唯フランスに代ふるに巨大なる石櫃を以てする相異なるのみ吾邦に於ては二酸化マンガンの産出饒多にして需用に超過するが故に此物を消費するを意と爲さずと雖も歐米に在ては其の需用多く供給却て少きを以て大に我と趣を異にするものあり隨て二酸化マンガンをを用ひ

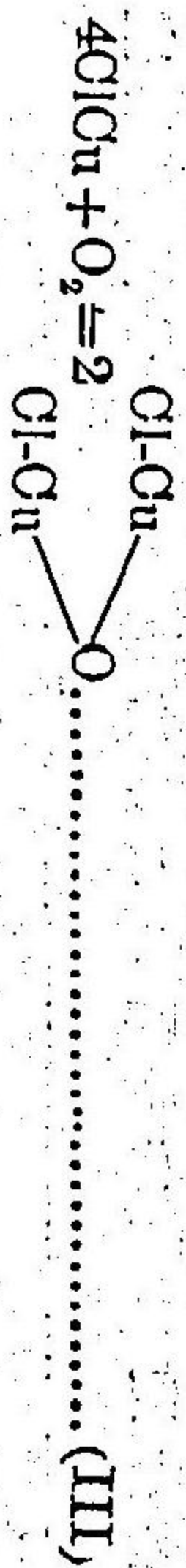
ずして鹽酸より鹽素を製造すべき方法を講究したるもの少からず而して其の最も博く用ひられたるはデイコンの方法にして鹽化水素と空氣との混合氣を四百度内外に熱せる銅鹽上に送致するに在り通常硫酸銅の溶液に浸したる煉瓦を乾燥して之を使用す硫酸銅は次第に鹽化銅に變ずるのみにして其の量は殆ど増減することなし然れども若し銅鹽を加ふることなく單に熱したる煉瓦のみを用ひば鹽化水素と酸素との反應は甚だ遲緩にして且つ不充分なるべし此の場合に於ける銅鹽の如く自から恒久の變化を受くるをなくして他物の化學變化を促進若くは阻碍するものを觸媒といひ其の働きを接觸作用といふデイコン方に於ける反應は其の結果



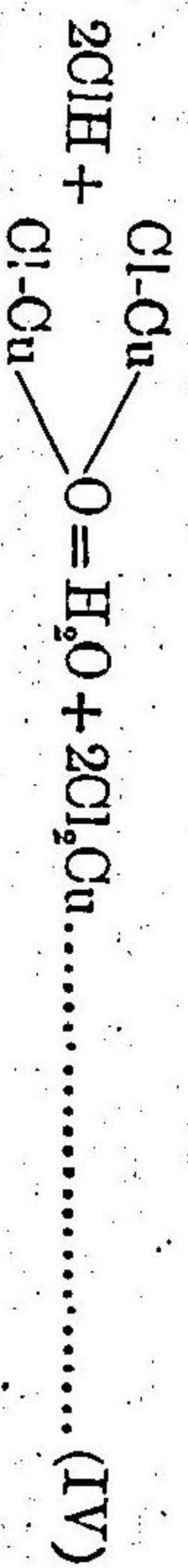
に過ぎずと雖も銅鹽の作用は未だ充分に解明せられず蓋し鹽化第二銅硫酸銅より化生したるが分解して鹽化第一銅と爲りて鹽素を游離し



更に鹽化第一銅が空氣中の酸素と化合して酸鹽化第二銅を造り



酸鹽化第二銅が更に鹽化水素と反應して鹽化第二銅を再生するならん



但し(I)の反應が可逆なるのみならず(此の事實は水蒸氣と鹽素との混合物を熱すれば鹽化水素と酸素とを生ずるを以て明白なり(II)及び(IV)の反應は明に可逆的なり而して(III)の反應は直に可逆ならずとするも



なる分解を爲し酸化第一銅が復鹽化水素と反應して鹽化第一銅を生ずべきと明白なれば



酸鹽化第二銅より鹽化第一銅を再生すべきを明なり隨て(II)(III)(IV)なる一連の反應

は全體に於て可逆なるを疑を容れず斯の如くなれば鹽素の成生が單に(I)の方程式に隨て行はるゝも或は(II)(III)(VI)なる三段の變化を経て行はるゝも可逆なるに至りては一なり故に右の方法にては鹽化水素をば悉く鹽素に變ずる能はざるを勿論にして殘留する鹽化水素は之を水に吸収せしめて再々使用するを要す此の方法に由りて造りたる鹽素は多量の窒素を混するが故に濃厚なる鹽素を要する場合には使用に適せずと雖も漂白粉及び鹽素酸鹽等の製造には廣く供用せらる鹽素は又食鹽の電解に由りて製造せらる食鹽の水溶液に電流を通ずれば陽極に於て鹽素を發出し陰極に於ては水素と苛性ソーダとを生ず

鹽素の主なる性質は曩に之を説けり常溫に於ては大約四氣壓の壓力を加ふれば黄色の流動し易き液體と爲る歐米に於ては之を鋼製の器に盛りて使用す常溫に於ては鹽素の金屬に對する作用左のみ劇からざるなり  
鹽素の水溶液に就きては後に論ずべし

一九六 臭素は臭化物として海水中に存し又鹽泉等に含有せらるゝとあり是等の水溶液を蒸發して鹽化物を結晶し去りたる母液に鹽素を通ずれば臭素を游離



するを以て之を蒸溜して精製す濃紅色の液體にして水より重きと殆ど三倍六一度  
 度に於て沸騰す常温に於ても頗る蒸氣壓力を有し其の蒸氣は赤色を呈せり氣體  
 比重より分子量を求むればBr<sub>2</sub>なる式に相當せり此の物は鹽素にも超えたる惡臭  
 を有するを以て臭素の名あり水は大約其の體積三十分一の臭素を溶解して赤色  
 の液と爲る臭素の化 作用は頗る鹽素に類し種々なる金屬等を侵し且つ漂白作  
 用を呈するも鹽素の如く劇からず臭化物に鹽素を通ずれば臭素を游離して鹽化  
 物を生ず

一九七 沃素は微量に海水中に存し或種類の海藻は之を吸収し蓄積する性あり  
 此等の海藻を燒き其の灰を水にて浸出して蒸發すれば食鹽、炭酸ナトリウム、鹽化  
 カリウム等の結晶は相踵て析出す而して其の母液には沃化ナトリウム、沃化マ  
 グネシウム等を殘留す是に適量なる二酸化マンガンを硫酸とを加へて熱すれば沃  
 素蒸氣を發出す



之を集溜すれば結晶狀の固體と爲る更に沃化カリウム少量を混じて昇華すれば

純粹なる沃素を得へし沃化カリウムを加ふるは鹽素若くは臭素を除去せんが爲  
 めなり沃素は又沃素酸鹽として不純なるチリ硝石(カリセ)中に含有せられ現今此  
 の原料より製取せらるゝ沃素の量は海藻灰よりするものより多し  
 沃素は黑色にして亞金屬光を有する板狀の結晶を爲し一一四度に於て熔融し一  
 八四度に於て沸騰す熔融點已下に於ても蒸氣壓力頗る大なるが故に容易に昇華  
 するを得べし其の蒸氣は美麗なる紫色を呈し稍臭素に類したる惡臭あるも彼が  
 如く甚からず此の蒸氣の比重より分子量を求むればI<sub>2</sub>なる式に合す然れども七  
 百度已上の高温度に至れば氣體比重著しく減小す是れ左の如き熱解離を爲せる  
 に由れり



沃素は水に溶解するを極めて微量に過ぎざるも沃化カリウム其他の沃化物の  
 水溶液には善く溶解す又其のアルコールに溶解したるは所謂沃度丁幾にして外  
 用藥として使用せらる此の溶液も前の溶液と同じく濃褐色を呈せり沃素が皮膚  
 を褐色に染むるは單に皮膚に吸收せられて溶體を生ずるに由れり而して時を經

るに隨て次第に褪色するは其の蒸發し去るを以てなり沃素は又クロ、フォルム、二硫化炭素等に溶解して紫色の液を生ず

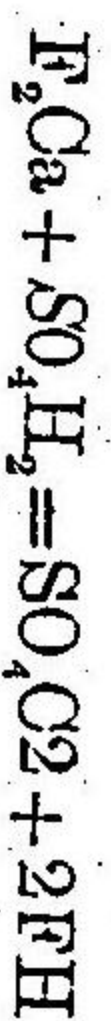
沃素の化學作用は稍臭素に劣れり然れども金屬等に逢へば尙ほ能く之と化合す鐵粉と沃素を混じ之に水を加ふれば鐵は沃化第一鐵 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ と爲りて溶解す又沃素を水銀と共に熱すれば劇しく化合して赤色なる沃化第二水銀 $\text{Hg}_2\text{O}_2$ を生ず

沃素は澱粉に逢へば濃藍色を呈するを以て最も稀薄なる溶液に於ても容易に檢出するを得べし此の目的には澱粉の水溶液を用ふるを好とす

一九八、四種のハロゲンの性質を比較するに其の次第恰も原子量の次第と一致するを看る即ち弗素は氣體にして其の色頗る淡く鹽素も亦氣體にして其色稍濃き綠黄色を呈し臭素は液體にして濃紅色を呈し沃素は固體にして其の色濃に過ぎて殆ど黑色を呈せり次に化學作用の強さも亦右の順序に従ひ原子量小なるもの程作用強さを示せり臭素の原子量は鹽素と沃素との中間に位し其の性質も亦二者の中間に在り又種々なる化合物の性質も略右の次第を爲せるを看る

## 第二節 ハロゲン化水素

一九九 弗化水素は螢石即ち弗化カルシウムの粉末に濃硫酸を注加し熱して製取す



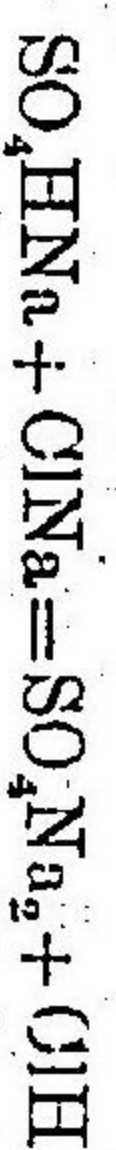
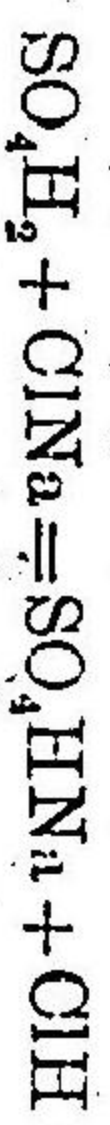
此の方法を行ふには白金製の器を用ふるを好とす否ざれば鉛製の器を使用せざるべからず此場合には少しく鉛を含める弗化水素を得べし

弗化水素は一九四度に於て沸騰する無色の液體なり其の蒸氣は刺戟性の臭を呈し頗る毒作用ある沸點に近き温度に於ては其の氣體比重格外に大にして $\text{FH}$ なる分子式を有するに非ずやと思はしむるも温度の上昇に伴ひ氣體比重著しく減小し九〇度已上に到れば殆ど一定して水素の一〇倍と爲る故に其分子式 $\text{FH}_2$ なるを知るべし弗化水素に於ける會合の現象は前に説きたる二酸化窒素の會合と其の趣を同らせり而して二酸化窒素の液化したるものが殆ど全く四二酸化窒素なる如く液體弗化水素も亦多分 $\text{FH}_2$ なる分子式を有するならん弗化水素は善く水と混和す而して其の水溶液は硝子磁器等を腐蝕するが故に硝子器等に彫刻するに

用ひらる其の方蠟を以て器の面を覆ひ弗化水素の作用を受けしめんと欲する部分のみ刀を用ひて蠟を去り之に弗化水素水を塗るなり又弗化水素の蒸氣も能く硝子を腐蝕す弗化水素水を蓄ふるには鉛若くはグッターペルシヤゴムに類したる物質製の器を用ふ

弗化水素は水溶液に於ける解離度甚だ小なるものにして酸としての作用は頗る弱く鹽化水素等に比すべきにあらず

二〇〇 鹽化水素の製方及び性質の一斑は既に之を説きたり工業上に於ては鹽化水素はソーダ製造の副産物にして其の發生の化學變化は前述のものに異ならず



鹽化水素を水に吸収せしめて鹽酸を造るには高さ方塔内にコーク(骸炭)を填充し上部より水を流下せしめ下部より鹽化水素若くは鹽化水素と空氣との混合物を送上す斯の如く水と氣體とを反對の方向に運動せしむる事は成るべく濃厚なる

七五

溶液を造ると同時に吸収を完全ならしむる益あるを以て工業上に於ては廣く應用せらるゝ方法なり而して其の基く所は前に説きたる物理的平衡に在り即ち塔の上部に於ては流下する水は殆ど純粹なるを以て混合氣中に殘存する鹽化水素非常に稀薄なるも尙ほ之を吸収して得るなり之に反して塔の下部に至れば鹽酸液は既に頗る濃厚なるが故に多量の鹽化水素を有する混合氣に逢ふて充分に飽和せらるべきなり工業的鹽酸が通常黄色を呈するはコーク等より不純物を浸出せるに由れり

鹽酸の比重(水を標準としたる)は其の濃さと甚だ簡單なる關係を有せり今を比重としPを百分濃度(鹽酸百分中に含有する鹽化水素の量とすれば

$$S-1=nP$$

aは温度不變なる場合には不變なる數にして一五度の時其の價正しく〇〇五なり隨て此の温度に於ける鹽酸の百分濃度と比重との關係は左表に示すが如し

P	0	5	10	15	20	25	30
S	1.000	1.025	1.050	1.075	1.100	1.125	1.150

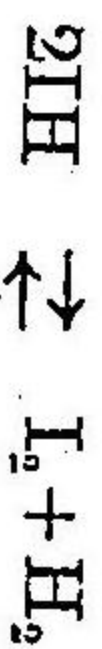
他の酸類及び鹽類に在ても稀薄なる溶液に於ては略右と同様の關係を有するが故に其の比重を測定すれば以て濃度を推知するを得べし但し、は物質毎に其の價を異にするものなり

鹽酸は最も強き酸の一にして鹽素の製造に供せらるゝ外工業上に於て用途多し  
二〇一 臭化水素は臭素の蒸氣と水素との混合物を化合せしめて造るを得べく又磷を水下に置き臭素を滴加して製するを得べし臭化物に濃硫酸を作用せしむれば臭化水素をを發出するも多少臭素を混するを免れず臭化水素は重き無色の氣體にしてHClなる分子式を有し甚だ水に溶け易く其の水溶液は鹽酸と同しく甚だ強き酸なり其の解離度は殆ど鹽酸に均し

二〇二 沃化水素は沃素と赤磷の混合物に水を滴加して造るを得べく又沃素の蒸氣と水素との混合氣を少しく熱したる白金粉上に送りて化合せしむるを得べし唯其の化合は決して完全ならざるが故に一旦水に吸収せしめ更に水溶液を熱して發出するを要す單に水溶液を送るには沃素の粉末を水中に投し之に硫化水素を通するを便とす



沃化水素は水素より重きと六四倍空氣より重きと四倍半なる無色の氣體にして甚だ水に溶け易く其の水溶液は鹽酸と解離度を齊うする強酸なり  
沃化水素氣を硝子管に滿し之を熱して四百度に至れば忽ち沃素を游離して紫色を呈するを看るべし即ち



なる分解を爲せるものにして此の變化の可逆なるは沃化水素の製方に徴して明瞭なり而して其の平衡狀態は

$$\frac{C_{I_2} C_{H_2}}{C_{IH}^2} = K \dots \dots \dots (1)$$

なる式に由りて表出するを得べしC<sub>I</sub>は沃素の濃度C<sub>H</sub>は水素の濃度C<sub>IH</sub>は沃化水素の濃度なり獨逸の化學者ボーデンスタインの最近の研究に據れば硫黃の沸點即ち四四四度に於ては沃化水素の二割二分は右の如く分解すなり  
此の分解の割合αは温度の上昇に伴ふて次第に増進するも壓力には關係するを

なし何となれば當初二モルの沃化水素を用ひたりとせば

$$O_1 = O_H = \frac{\alpha}{V} \quad O_{1H} = \frac{2(1-\alpha)}{V}$$

なるを以て

$$\frac{O_1 O_H}{O_{1H}} = \frac{\left(\frac{\alpha}{V}\right)^2}{4\left(\frac{1-\alpha}{V}\right)^2} = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha)^2} = K$$

Kが不變なる以上は $\alpha$ も亦稀釋度如何に關らず不變なるべければなり且つ右の數より平衡常數Kを計算すれば

$$K = \frac{.22^2}{4 \times .78^2} = .020$$

水素と沃素とを種々なる割合に使用し四四四度に於て化合せしめ生じたる沃化水素の量及び殘留せる沃素水素の量を測定するに其の關係正しく(1)なる平衡方程式の示す所に合へり

沃化水素の水溶液は空氣中より酸素を吸收し次第に酸化せられて沃素を游離し褐色を呈するを見る而して久を経れば沃素は美麗なる柱狀の結晶體として折出するに至る

〔弗化水素を除きてはハロゲン化水素は其の性質甚だ相肖たり唯沃化水素は頗る分解し易く臭化水素之に次ぎ鹽化水素の甚だ安定なるを異なりとするのみ

### 第三節 金屬元素のハロゲン化物

二〇三 金屬元素のハロゲン化物は種々なる方法に由りて製取するを得べし今其の重なるもの二三を左に掲ぐ

(甲)金屬元素とハロゲンの直接化合 ナトリウムを鹽素中に熱して鹽化ナトリウムを生じ鐵線を鹽燒中に燃焼して鹽化第二  $Cl_2Fe$  鐵を造り鐵紛と沃素と化合して沃化第一鐵  $I_2Fe$  を造るが如き是なり

(乙)ハロゲン化水素の水素を金屬にて置換して ナトリウム、アマルガムに鹽化水素を通ずれば食鹽を生し水素を游離するするが如き是なり又無水なる鹽化第

一 鐵を得んと欲せば熱したる鐵屑上に乾燥せる鹽化水素を通ず



ハロゲン化水素は又水溶液として金屬に作用せしむるを便とす鹽酸を亞鉛に注加すれば水素を發出して鹽化亞鉛を生ずるが如き是なり



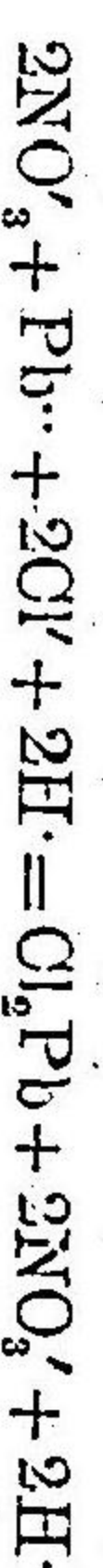
(丙)金屬元素の酸化物、水酸化物等にハロゲン化水素を作用せしめて、苛性ソーダと鹽酸との中和に由りて食鹽を生じたるが如き其の好例にして此の方法は最も容易に最も種々なるハロゲン化物を造るに適せり例へば酸化第二銅に鹽酸を注加すれば溶解して鹽化第二銅の溶液を生ずるが如き是なり



炭酸鹽も亦酸に侵され易きものにしてハロゲン化水素に逢へば直に無水炭酸を放出してハロゲン化物を生ず大理石即ち炭酸カルシウムに鹽酸を注加すれば鹽化カルシウムの液液を生ずるが如き是なり



(丁)沈澱に由りて 金屬元素のハロゲン化物が水に溶解難きものなる時は其の金屬元素のイオンを含める溶液にハロゲンイオンを含める溶液を加ふればハロゲン化物の沈澱を生ずべし例へば硝酸鉛の水溶液に鹽酸を加へて鹽化鉛を沈澱するが如き是なり



二〇四 金屬元素のハロゲン化物の大多數は固體にして概ね結晶狀を爲し且つ水を含みて結晶するもの少からず例へば鹽化カルシウム一分子が六分子の水と共に柱狀の結晶を爲すが如き是なり此の類の水を結晶水といふ而して含水鹽を表すには  $\text{Cl}_2\text{Ca} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の如き式を以てし之を呼ぶには六水鹽化カルシウム等の稱を以てするを得べし是等のハロゲン化合物は高温度に至れば熔融し又往々氣化するものあり小數なる金屬元素化合物を除きては概ね水に溶解易く且つ其の多數は電離を爲し解離度大なるものなり又此等の化合物の分子量は氣體比重若くは溶液の性質等より推定せられ多くは最も簡單なる分子式に合せり

二〇五 ハロゲンは皆一價元素なればハロゲン化合物の分子式に徴すれば容易

に金屬元素の原子價を定むるを得べし例へば鹽化亞鉛の分子式  $Cu_2Zn$  に徴して亞鉛の原子價二なるを知るが如き是なり又鹽化第一鐵  $Cu_2Fe$  に於ては鉄は二價にして鹽化第二鐵  $Cu_2Fe$  に於ては三價なり斯の如く同一元素にして二様の原子價を有するもの少からず而して之を區別する爲めに原子價少き場合に第一と稱し其の多き場合に第二と稱す左に最も重要な金屬元素の原子價を列擧す

ナトリウム  $Na$       カリウム  $K$       アムモニウム  $NH_4$       銀  $Ag$

第一銅  $Cu$       已上一價

カルシウム  $Ca$       バリウム  $Ba$       マグネシウム  $Mg$       亞鉛  $Zn$

第一鉄  $Fe$       第二銅  $Cu$       已上二價

第二鉄  $Fe$       アルミニウム  $Al$       已上三價

二〇六 或反應を起す爲めにハロゲン―イオンを要する場合には概ね左の物質を使用す

食鹽 此の物は鹽素イオン若くは鹽素を要する場合には常に原料として使用せらる

臭化カリウム  $KBr$  此の物は白色骰子形の結晶を爲し水に溶解易く臭素イオンを要する場合には常に原料として使用せらる

沃化カリウム  $K_2CO_3$  此の物も亦無色なる骰子形の結晶を爲し其の外観頗る臭化カリウムに似たるも頗る透明なるを常とす甚だ水に溶解易く沃素イオンの主要なる原料なり

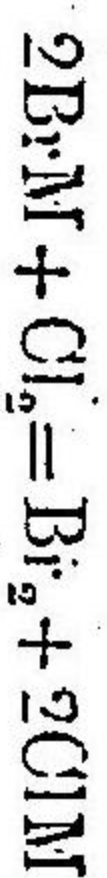
鹽化カリウム  $KCl$  も亦無色骰子形の結晶を爲す點に於て前二者に似たりと雖も鹽素の原料としては多く使用せられず

ハロゲン化合物は其の數百を以て算ふべきも化學者製造等が殊に此等の物質を以てハロゲン若くは其のイオンの原料と爲すは適度なる溶解度を有し最も純粹に製取し易きを以てなり臭化ナトリウム及び沃化ナトリウムは一般の性質に於てはカリウム鹽に似たりと雖も其の多く使用せられざるは水に於ける溶解度過大にして精製し難きに由れり他の場合に於てもカリウム鹽が多く陰イオンの原料として選用せらるゝは同様の理に因れり

二〇七 ハロゲン―イオンは皆無色なり故に其色に由りて檢出するを得ず然れ

ども弗素イオンを除きては銀イオン(通常硝酸銀液として使用する)に逢へば直にハロゲン化銀の沈澱を生ず、鹽化銀は白色、臭化銀は淡黄色、沃化銀は黄色にして孰も凝乳状を爲し、光線に逢へば紫黑色に變ず、常温に於て一立の水は鹽化銀一七モル、臭化銀四モル、沃化銀一モルを溶解するに過ぎず、即ち其の飽和溶液の濃度は鹽化銀〇〇〇一モル、臭化銀〇〇〇〇二モル、沃化銀は〇〇〇〇〇〇六モルに過ぎず、故に銀イオンを加ふれば極めて微量なるハロゲンイオンをも檢出し得べし、而して此等の沈澱にアムモニヤ水を注加すれば、鹽化銀は容易に溶解し、臭化銀は多量にして稍濃厚なるアムモニヤ水に溶解し、沃化銀は殆ど溶解するをなし、此等の反應は亦以て容易に三イオンを甄別するを得、但し其の理由はアムモニヤ錯鹽を論ずるに及んで詳悉すべし。

臭化物に鹽素水を加ふれば、臭素を游離す



而して此の液に二硫化炭素若しくはクロ、フォルムを加へて振盪すれば、臭素は概ね之れに移りて黄色乃至黄赤色を呈すべし、是れ二硫化炭素對水の分配係數頗る

大なるを以てなり、沃化物の水溶液に臭素若しくは鹽素を加ふれば、沃素を游離す、而して二硫化炭素若しくはクロ、フォルムを注ぎて振盪すれば、下層に於て美麗なる紫色液を生ずべし、游離したる沃素は又澱粉液を用ひて檢知するを得べし、斯の如く鹽素が臭化物の溶液より臭素を游離するは、畢竟左の反應を爲せるに過ぎず



即ち鹽素がイオン化すると同時に、臭素イオンの陰電氣を奪ひ之をして單體と爲らしめたるなり、臭素が沃素と置換するも亦全く同様の現象なり、而して斯の如く反應するは實にイオン化せんとする傾向、鹽素に在て最も強く、臭素之に次ぎ、沃素最も弱ければなり、沃化水素が容易に酸化せられて沃素を游離するも亦實に同一の理にして、沃素イオンが其の陰電氣を失ひて單體沃素に變せんとする傾向は、遙に臭素若しくは鹽素に於ける同一の傾向より大なるなり、弗素に至りては單體のイオン化せんとする傾向、鹽素よりも強きが故に、從來化學的方法に由りて之を游離せんと試みたる人多きも、概ね好結果を得ず、電解に依りて始めて目的を達し得



たるなりイオン化の傾向の強弱は化學變化を論ずるに當て最も重要なる事項にして之を測定する方法は電氣化學を論ずるに至り解説すべし  
 弗化物は銀鹽に逢ふも沈澱を生ずるとなし是れ弗化銀が頗る水に溶け易きを以てなり弗化物を檢出するには試料を乾燥し之に強硫酸を加へて熱し發出する氣體が硝子を腐蝕するや否やを試験す

#### 第四節 ハロゲンと酸素との化合物

二〇七 次亞鹽素酸鹽、苛性ソーダの冷溶液に鹽素を通ずれば悉く吸收せられて淡黄色の液を生ず此の際の反應左の如し



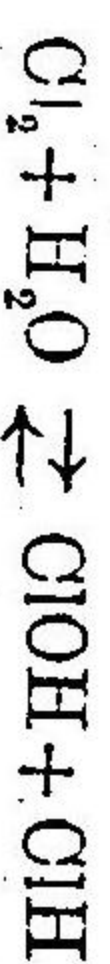
若し苛性ソーダに代ふる苛性カリを以てせば鹽化カリウムと次亞鹽素酸カリウムとを生ずべきと勿論なり此等の次亞鹽素酸鹽の水溶液に稀硝酸を加へて蒸溜すれば稀薄なる次亞鹽素酸溶液を得べし

次亞鹽素酸は分解し易きを以て未だ純粹なるものを製取し得ずと雖も其の分子

八十七

式が  $\text{ClOH}$  なるは鹽類の組成に徴して明白なり此の酸は解離度甚だ小なる弱酸なれども容易に酸素を發出して鹽化水素に變ずるが故に頗る強き酸化劑なり其の鹽類の水溶液も亦稍酸化作用あり

鹽素の水溶液は單純なる溶液にあらずして主として次亞鹽素酸と鹽酸との混合溶液なり即ち



にして上記の鹽素及び苛性ソーダ間の反應と同様なるを見るべし鹽素水中に次亞鹽素酸あるべきは其の反應に徴して夙に論說せられたる所なれども近時に至り分配係數に關する研究は愈此の事實を明にせり即ち種々なる濃度の鹽素水にクロ、フォルムを加へて之を振盪するにクロ、フォルム對水の分配係數は濃度の減小に隨ひ大に減小するを見る右に掲げたる反應は可逆なるが故に平衡の狀態に於ては左の關係を爲すべし



但し次亞鹽素酸は稀薄溶液に在ても解離度甚だ小なるが故に其の電離を爲せる

部分を省略し鹽化水素は殆ど完全に解離せりと看做したるなり且つ水の濃度は殆ど不變なれば之を省けり故に一モルの鹽素中 $\alpha$ だけ水と反應するものとすれば

$$K \frac{1-\alpha}{V} = \left( \frac{\alpha}{V} \right)^2$$
$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = KV^2$$

$\alpha$ は稀釋度の増加に伴ひ大に増加するが故に變化せざる鹽素の量が大に減少すべきと明なり隨て鹽素の分配係數は鹽素水の稀釋せらるゝと與に大に減少すべきと論を俟たす且つ右の方程式に據りて計算したる所は頗る善く實驗上の結果と一致せり又鹽酸を加ふれば右の反應は逆行して鹽素の量を増加すべき理にして實驗上の事實は此の推論に合へり換言すれば鹽素の鹽酸に於ける溶解度は水に於ける溶解度より小なるべきなり

次亞鹽素酸鹽に鹽酸を加ふれば鹽素を發出す  
二〇八 漂白粉 消石灰即ち水酸化カルシウムの粉末を石室の床に敷き鹽素を

通ずれば之を吸收して漂白粉を生ず始めて鹽素を通ずるに當ては吸收甚だ盛にして温度著しく上昇する虞あれば之を通ずるを頗る緩徐なるを要す否ざればデューコン方等に由りて生じたる稀薄鹽素を用ふるを好とす漂白粉は白色の粉末にして微綠色を帯び稀薄鹽素に類したる臭を發す之を溶解するには殆ど其の重量十倍の水を要す而して通常過量の消石灰を含めるを以て是等は溶解せずして殘留す漂白粉の水溶液はアルカリ反應を呈し少しく漂白作用を有せり之に稀硝酸を加へて蒸溜すれば稀薄なる次亞鹽素酸を得べく無水炭酸を通ずるも亦同一の結果を生ず且つ漂白粉を空氣中に放置するに當て鹽素に類したる臭を發するは無水炭酸の作用に由りて次亞鹽素酸を生ずるが爲めなるべし

漂白粉の水溶液を低温度に於て蒸發すれば次亞鹽素酸カルシウム( $\text{CaOCl}_2$ )が結晶として折出するを見るべく又鹽化カルシウムの結晶を得べし且つ其の水溶液は鹽素イオンの反應及び次亞鹽素酸イオンの反應鹽素イオンを除去したる後銀イオンを加ふれば淡黄色の沈澱  $\text{ClOAg}$  を生ずる等を呈す然れども鹽化カルシウム及び次亞鹽素酸カルシウムは共に極めて水に溶け易きものなるに反して漂白粉

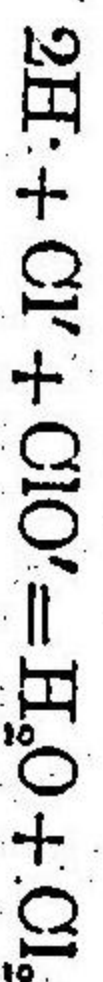
は潮解性なく且つ水に溶け易からざるを以て鹽化カルシウムと次亞鹽素酸カルシウムの混合物に非ざると明なり此の物質の構造式に就きては尙ほ多少の疑なきにわらずと雖も



を以て之を表せば上記の事實は概ね之を解説し得べし而して其の成生の反應は左の如くなるべし



此の物質を用ひて漂白を行ふ方法は左の如し漂白粉の稀溶液に漂白せんと欲する品物を投じ充分に浸漬したる後之を稀硫酸若くは稀鹽酸に投ずれば忽ち漂白作用を呈す從來此の作用を以て水素イオンが鹽素イオンと次亞鹽素酸イオンとに作用して游離する單體鹽素



に歸したりと雖も水溶液に於ては鹽素の大部分が鹽素イオン、水素イオン及び次亞鹽素酸に變ぜりとせば此の説明の不充分なると勿論にして漂白作用は之を次

亞鹽素酸に歸せざるを得ず蓋し次亞鹽素酸は容易に

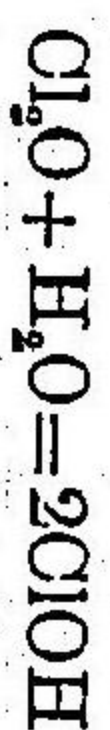


なる分解を爲し其の酸素が色素を酸化して漂白作用を呈するなるべし而して右の分解が多少水素イオンに由りて催進せらるゝやも知るべからず之に反して次亞鹽素酸イオンは容易に鹽素イオンと酸素とに分解し得ざるが爲めに次亞鹽素酸ナトリウム等の漂白力は大ならざるならん

二〇九 無水次亞鹽素酸 乾燥せる酸化第二水銀の粉末を硝子管に入れ之を冷却して乾燥せる鹽素を通過すれば黄色の氣體を發出す其分子式は  $\text{Cl}_2\text{O}$  なり



此の氣體を無水次亞鹽素酸といふ起寒劑を用ひて冷却すれば容易に黄褐色の液體に變ず無水次亞鹽素酸は頗る爆發し易き物質なり之を水に溶せば次亞鹽素酸を生ず

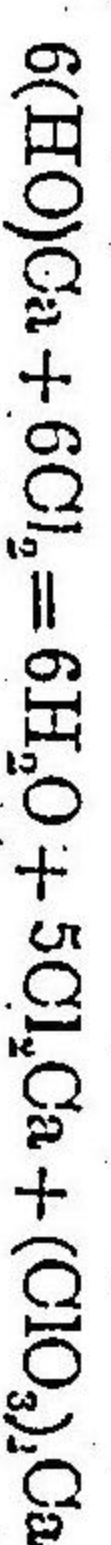


二一〇 鹽素酸鹽 鹽素酸鹽の最も重要なものは鹽素酸カリウム  $\text{ClOK}$  とす苛性

カリの稍濃厚なる溶液を熱し之に鹽素を通ずれば板狀の結晶と爲りて折出するを看る蓋し先づ次亞鹽素酸カリウムを生じ此の物が更に變化して鹽素酸カリウム及び鹽化カリウムと爲るなり



六分子の苛性カリと三分子の鹽素より一分子の鹽素酸カリウムを生ずる割合にして苛性カリの價は甚だ廉ならずれば右の方法は工業的に使用せらるゝをなし多量の鹽素酸カリウムを製造する方法は先づ鉛製の器に於て石灰乳(水に消石灰を投じ白濁せるもの)を熱し之に鹽素を通して鹽化カルシウムと鹽素酸カルシウムとの混合物を造り



之に比較的廉價なる鹽化カリウムを加へて結晶せしむるに在り此の混合溶液に於ては鹽素イオン、鹽素酸イオン、カルシウムイオン、カリウムイオン及び此等のイオンの化合より成れる鹽化カルシウム、鹽素酸カルシウム、鹽化カリウム、鹽素

酸カリウムの八物質(水の外に)存在すべき理なり右の内鹽化カルシウム及び鹽素酸カルシウムは其の溶解度甚だ大にして鹽化カリウムも亦頗る溶け易く鹽素酸カリウム最も溶解度小なるを以て先づ結晶して折出す而して其の折出すに隨ひカリウムイオンは減小するを以て鹽化カリウムは終に結晶する機會を失ふべし換言すればカリウム及び鹽素酸根の大部分は固相として分離すべきなり之を再結晶すれば殆ど純粹なる鹽素酸カリウムを得べし此等の事實は溶解度が製造上如何に重要な事柄なるかを明示せるものなり

鹽素酸カリウムは透明無色なる板狀の結晶を爲し常温に於ては殆ど二十倍の水に溶解す温度上昇すれば溶解度著しく増加す之を熱すれば熔融して酸素を發出す鹽素酸カリウムの粉末に白砂糖の粉末を混じ之に強硫酸を滴すれば盛に燃熱するを看るへし鹽素酸カリウムは酸素供給劑として燐寸に使用せられ又特殊の爆發藥等に混用す

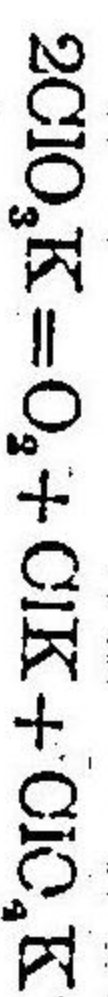
苛性ソーダの溶液に鹽素を通じて製する鹽素酸ナトリウムは染色術等に酸化劑として使用せらるゝをあり此の物は鹽素酸カリウムに比すれば遙に水に溶け易

右に説きたるが如く次亜鹽素酸鹽を熱すれば容易に鹽素酸鹽と鹽化物とに變ず是れ漂白粉の製造に際して温度の上昇を避くる所以なり然れども此の變化は常温に於ても徐々に行はるゝが故に漂白粉を貯藏して久きを経れば鹽化カルシウムと鹽素酸カルシウムとを生じて潮解し漂白の効力を失却するに至る鹽素酸銀(酸化銀の粉末を湯に懸け鹽素を通じて造る)の溶液に鹽酸を加ふれば鹽化銀を沈澱し鹽素酸の水溶液を生ず

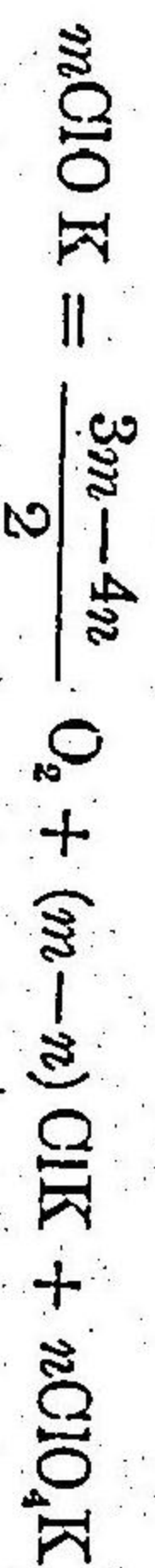


此の溶液を濃硫酸上に置きて蒸發せしむれば濃硫酸は善く水分を吸収するが故に低温度に於て水分を去るに用ふ而して空氣を抽出すれば水蒸氣の擴散速なるを以て蒸發迅速なり濃稠の液を得べしと雖も尙ほ多少水分を含めり濃厚なる鹽素酸は分解し易きを以て全く無水なるものを製する能はず且つ右の如くして得たる濃稠液を紙等の可燃物上に滴すれば火を發するをあり以て其の酸素を放出するの容易なるを知るべし然れども鹽素酸の稀薄水溶液は保存するを得べく頗

る強き酸にして酸化作用を呈すれども之を次亜鹽素酸に比すれば頗る弱し  
 二一 過鹽素酸鹽 鹽素酸カリウムを熔融して酸素を放出せしむるに當り火力過強ならざれば中途にして凝固し酸素の發出大に衰ふるとあり是れ左の變化に由りて過鹽素酸カリウム  $\text{ClO}_4\text{K}$  を生ずるに由れり



若くは一般に

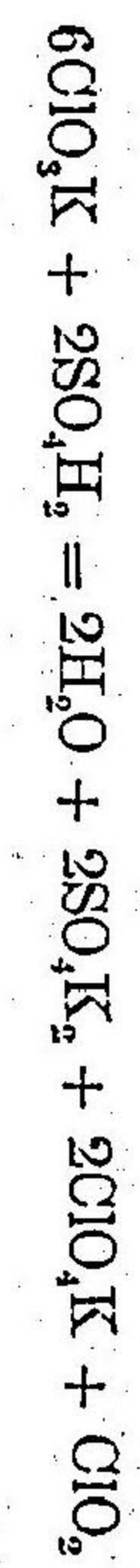


而して此の變化に由りて生じたる混合物を沸湯に溶解し冷却して結晶せしむれば過鹽素酸カリウムは頗る水に溶け難きを以て第一に折出す之を再結晶すれば容易に純粹なるものを得べし過鹽素酸カリウムは白色の結晶を爲し常温に於ては之を溶解するに五十五倍の水を要す強熱すれば酸素を發出して鹽化カリウムに變ず

過鹽素酸カリウムを濃硫酸と共に蒸溜すれば過鹽素酸  $\text{ClO}_4\text{H}$  を生ず此の物は無色の液體にして濕氣に逢へば發煙し水を加ふれば  $\text{ClO}_4\text{H}_2\text{O}$  なる結晶を爲す純濃

なる過鹽素酸は頗る酸化作用強く可燃物に逢へば爆發するに至る然れども其の稀薄水溶液は酸化作用遙に鹽素酸に劣れり

二一三 二酸化鹽素及び亞鹽素酸鹽 鹽素酸カリウムの粉末に濃硫酸を加へ温湯にて暖むれば黄色の氣體を發出す之を冷却して十度に至れば赤色の液體と爲る此の物は二酸化鹽素と稱し $\text{ClO}_2$ なる分子式を有せり此の氣體は甚だ爆發し易きを以て少量の外試製すべからず其の生成の反應は左の如くなるべし



二酸化鹽素を苛性カリに吸収せしむれば鹽素酸カリウムと亞鹽素酸カリウムとを生ず



二酸化鹽素を水に溶解するに當ては同様の反應に由り鹽素酸と亞鹽素酸  $\text{ClO}_2\text{H}$  とを生ずるなるべし

亞鹽素酸鹽は甚だ不安定にして容易に鹽化物と鹽素酸鹽とに變するが故に  $3\text{ClO}_2\text{K} = \text{ClK} + 2\text{ClO}_2\text{K}$

未だ充分に精査せられず

鹽素酸素及び水素より成れる酸は左の四種あり

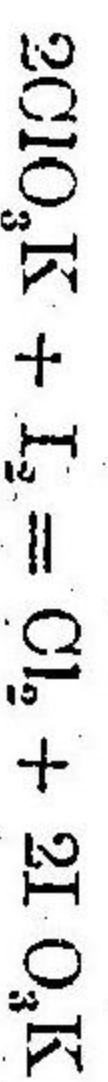
- 次亞鹽素酸  $\text{ClOH}$                       亞鹽素酸  $\text{ClO}_2\text{H}$
- 鹽素酸  $\text{ClO}_2\text{H}$                         過鹽素酸  $\text{ClO}_3\text{H}$

右の内最も重要なるを鹽素酸と稱し之より少量の酸素を含めるを亞鹽素酸といひ更に少量の酸素を含めるを次亞鹽素酸と名づく而して鹽素酸より多量の酸素を含めるを過鹽素酸と稱す他の酸類に於ても亦同様の命名法に隨ふを常とす

- 二一三 臭素及び沃素も亦鹽素と同様の酸類を生ず之を列舉すれば左の如し
- 次亞臭素酸  $\text{BOH}$                       臭素酸  $\text{BO}_2\text{H}$
- 次亞沃素酸  $\text{IOH}$                       沃素酸  $\text{IO}_2\text{H}$                       過沃素酸  $\text{IO}_3\text{H}$

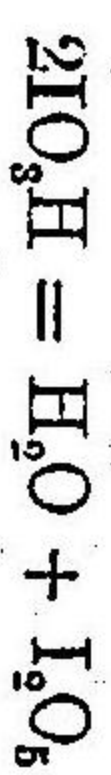
臭素及び沃素を低温度に於て苛性ソーダに溶解すれば次亞臭素酸ナトリウム及び次亞沃素酸ナトリウムを生ず此等の鹽も亦頗る不安定にして容易に臭素酸鹽及び沃素酸鹽に變ず

は鹽素酸カリウム(固體)に水を加へ之に沃素を投じ少許の硝酸若くは鹽酸を滴加して熱すれば盛に鹽素を發出して沃素酸カリウムを生ず

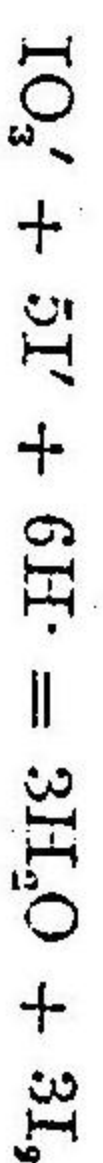


反應の結果は右の方程式に依りて表出し得べく單に沃素を以て鹽素酸鹽の鹽素を置換したる觀ありと雖も其の實頗る複雑なる幾段の變化を経て右の結果に到達するならん沃素酸カリウムは過鹽素酸カリウムと同様の溶解度を有するを以て結晶に由りて精製し易し白色の固體なり

沃素酸  $\text{IO}_3\text{H}$  は沃素を濃硝酸と共に煮て酸化すれば生ず白色板狀の結晶體にして水に溶け易く頗る強き酸なり之を熱して百七十度に至れば水を放出して無水沃素酸に變ず



無水沃素酸は白色結晶狀の固體にして強熱すれば酸素と沃素とに分解す沃素酸の溶液に沃化水素を加ふれば容易に沃素を游離す



沃素酸カリウムと沃化カリウムとの混合溶液に酸を加ふるも亦同一の反應に由りて沃素を生ず而して一分子量の沃素酸鹽を用ふれば正しく三分子の沃素を生ずるが故に此の反應は定量せられたる沃素を生ずる爲めに利用せらるゝとあり沃素酸カリウムの水溶液に苛性カリを加へ鹽素を通すれば過沃素酸カリウムを生ず



過沃素酸カリウムは過鹽素酸カリウムと同形の結晶を爲せり

過沃素酸鹽は右の如く簡單なるものゝみにはあらずして  $\text{IO} \frac{\text{M} + \text{m}}{2} \text{M}$  なる公式に隨ひ n 及び m の價種々なるものあり M は一價の金屬元素若くは水素然れども是等は爰に講述すべき限にあらず

二一四 ハロゲンは互に化合するものにして此の事實は臭素及び沃素の製造に際しては記憶すべき事柄なり何となれば製方宜を得ざるが爲めに鹽素を發するとあらば夫丈生産額を減少すべければなり

臭素に鹽素を通すれば大に其の色の濃度を減じて赤黄となり而して之を水に投

すれば黄色の溶液を生ず此の化合物は多分  $\text{O}_2\text{I}_2$  なる分子式を有するならん  
 沃素と鹽素との化合物には  $\text{O}_2\text{I}_2$  及び  $\text{O}_2\text{I}_2$  の二種あり前者は一鹽化沃素と稱し  
 沃素に鹽素を通し液化するに至て已む之を放置すれば凝固して二四度に於て溶  
 融すべき黑色の結晶體に變ず沸點は一〇一度なり後者は三鹽化沃素と稱し文火  
 を以て熱せる沃素に鹽素の過量を通ずれば橙黄色針狀の結晶として生ず融點二  
 五度水に逢へば左の如く分解す



而して一鹽化沃素は復容易に鹽素と化合するが故に沃素を水に投じ鹽素を通ず  
 れば悉く之を沃素酸に變し得るなり



弗化沃素には  $\text{I}_2$  なる分子式を有するものあり

沃化物の水溶液は善く沃素を溶解して濃褐色の液を生ず而して之を發蒸せしむ  
 れば  $\text{I}_2\text{H}$ ,  $\text{IK}$ ,  $\text{IK}$  等の結晶を生ずるなり沃化カリウムの水溶液に沃素を加ふれば  
 少しく其の滲透壓力を減ずる(結水點に依りて測定す)が故に沃素が沃素イオンと

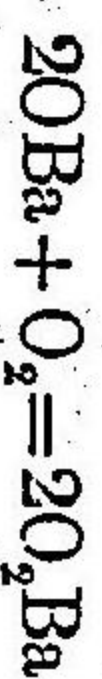
化合して  $\text{I}_2$  若くは  $\text{I}^-$  なるイオンを生ずるを疑を容れず而して三沃化カリウムの  
 解離度は少しく沃化カリウムの解離度より小なるが如し沃化水素に就きても全  
 く同一の關係あるを看るなり

## 第二章 酸素并に硫黄族元素及び其の化合物

### 第一節 酸素、硫黄、セレン、テル、

二一五 酸素、 燃燒呼吸等に要する酸素は吾人常に之を大氣より取る而るに地  
 球を圍包する大氣の重量は五千二百五十兆噸にして其の二割三分即ち一千二百  
 兆噸は酸素なれば殆ど無盡藏と思考するを得べく特殊の目的に使用する純濃酸  
 素も亦之を空氣より製取す其の方先づ或物質をして酸素と化合せしめ更に之を  
 分解して純粹なる酸素を放出せしむるに在り此の目的に供し得べき物質少から  
 ずと雖も實際工業上に使用せらるゝは酸化バリウム  $\text{O}_2\text{Ba}$  にして此の物を鐵製レ  
 トルトに入れ水分無水炭酸等を除去したる清淨の空氣を送入し七百度内外に熱  
 すれば酸素は容易に吸収せられ過酸化バリウムを生ず





爰に於て稍熱度を高め抽氣器を用ひてレトルト内の氣壓を減ずれば過酸化バリウムは分解して酸化バリウムを再生し酸素を發出す此の化學變化が温度と酸素の壓力とに隨ひて其の方向を異にするを看るべし蓋し過酸化バリウムは一定の温度に於ては一定の解離壓を有し此の解離壓は温度の上昇するに隨て増進するなり斯くの如く酸化バリウムは再生せらるゝが故に反覆使用し得べし  
酸素は寒沍と強壓力とに由りて液化せられ微青色を帯びたる流動し易き液體と爲る沸點は零下一八六度なり

二一六 オゾン 酸素中に於て無聲の放電を爲せば其の一部は變じてオゾンと稱する新氣體と爲る此の物は酸素の如き臭を呈せり電氣機 Electric machine を運轉するに當て往々鹽素類の臭を聞くは空氣中の酸素がオゾンに變ずるを以てなり又強き電流を用ひて稀酸を分解するに當て陽電極狹小なる時は酸素の幾分は變じてオゾンと爲る此の物は又燐其他種々なる物質が低温度に於て酸化するに當て生ずるとあり特に松脂等の酸化するに當ても同様の現象を呈するを以

て松杉等の林を過ぎ來れる空氣はオゾンを含めると稍多しといふオゾンは通常の空氣中にも其の微量を存せり

オゾンを純粹に製取せんと欲せば酸素とオゾンの混合物を液體空氣等の低温度に冷却して液化し注意して蒸發すべし酸素は先づ揮發し去りて純濃なるオゾンは濃褐色粘稠の液體として殘留す其の酸素を混ぜるものは濃青色を呈せりオゾンの氣體比重は殆ど正しく酸素の一倍半なるが故に其の分子量が四八にして分子式  $\text{O}_3$  なるを知るべし

オゾンは化學作用甚だ盛にして種々なる金屬を酸化し水銀の如きも之に觸るれば忽ち其の流動性を減じ硝子面に附着す、ゴム、コルク等の有機物も亦直に酸化せらるゝが故にオゾンを製取し若くは送通するに當ては装置は成るべく硝子を以て之を造りゴム等を以て接合せざるを要す、オゾンは又沃化カリウム(水)の存在する場合に作用して沃素を游離す



而して沃素は澱粉に逢へば直に濃青色を呈するが故に此の反應は最もオゾンの

存在を檢知するに適せり又右の方程式に於けるが如くオゾンの酸化作用を呈するに當ては一分子より酸素一原子を失ひ通常の酸素に變ずるなり

オゾンを三百度以上に熱すれば容易に分解して通常の酸素と爲り其の體積は一  
倍半に増加す

オゾンは漂白及び殺菌等の目的に使用せらるゝとあり

二一七 硫黄  $S$  硫黄は金屬元素の硫化物及び硫酸鹽として多量に自然界に存在し單體なる硫黄も亦火山地方に存在すると多く本邦の産出額亦頗る大なり自然に存在する硫黄は砂塵等を混じて甚だ不純なれば之を熔融して粗大なる夾雜物を除去す且つ適度の温度にて熔融せる硫黄を靜置すれば次第に塵埃を沈降し其上部は殆ど純清なるを得べし又蒸溜方に依りて精製するとあり即ち巨大なる鐵製のレトルトに於て硫黄を沸騰し其の蒸氣を煉瓦室に送りて溜集せしむ室内の空氣尙は冷なるに當ては硫黄の蒸氣急劇に冷却するを以て無數の微粒を生ず是れ即ち硫黄華なり硫黄華は斯の如くして生したるものなるが故に硫黄の酸化物等を含み全く純粹なるものにあらず溜集室の漸く熱せらるゝに及んで

は硫黄は液體として集まる之を抽き出して鑄型に入れたるものは普通の棒狀硫黄なり

硫黄には數多の變種あり自然に存在する硫黄の結晶は透明なる斜方錐を爲せり(鷹目硫黄の如き是なり)而して二硫化炭素の溶液より結晶せしむるも亦同一形を呈す此の硫黄は一一五度に於て熔融す

硫黄は用途頗る廣く火藥の調合硫酸の製造等に供せられ又藥劑として使用せらる

二一八 硫黄には種々の別あり其の天然に結晶として産するは皆斜方錐を爲せり二硫化炭素は多量に硫黄を溶解するものなるが其の温溶液を冷却し若くは之を蒸發すれば又同形の結晶を爲す其の他低温度に於て結晶せしむる場合には溶媒の如何に論なく概ね同一の晶形を呈せり普通の硫黄も之と同種なるも結晶形不分明なるのみ硫黄を熱して熔融せしむれば黄色透明にして稍流動し易き液を爲すも更に温度を高むれば次第に濃褐色に變じ且つ甚だ粘稠と爲る四百度に近けば再び稍流動性を復し遂に四百四十四度に至れば沸騰して濃褐色の蒸氣を發

す高温度に於て溶融したる硫黄を放冷すれば一斜系に屬する柱狀若くは針狀の結晶を爲し熔融點百二十度にして少しく褐色を帯び普通の硫黄とは全く別物なり普通の硫黄は常温に於て二〇七の密度を有するも一斜硫黄の密度は一九八に過ぎず

熔融せる硫黄を注意して清淨なる器を用ひ且つ塵埃の點入を防ぎて冷却すれば九十度に至るも尙ほ凝固するをなく最も善く過融の現象を呈せり今此の液體に普通の硫黄一小片を投ずれば其の結晶忽ち繁殖生長して數多なる斜方錐を生じ温度は昇りて一一五度と爲り時を經れば全液遂に普通の硫黄に變ず之に反して過融せる液狀硫黄に一斜硫黄の小片を投ずれば其の結晶忽ち殖繁し遂に暗褐色針狀の結晶群を生ずるを看るべし若しU字管に過融の硫黄を入れ其の一枝に晶方硫黄の晶片を投じ他の一枝に一斜硫黄の晶片を投ずれば二者同時に生長繁殖し終に管の或一點に於て兩種の結晶相接觸すべし若し其の温度九六度已下なる時は一斜硫黄は次第に類化せられて斜方硫黄に變ずべく九六度已上なる時は斜方硫黄は一斜硫黄に變ずべし是等の變化の進行は凝固せる硫黄の色が褐より黄

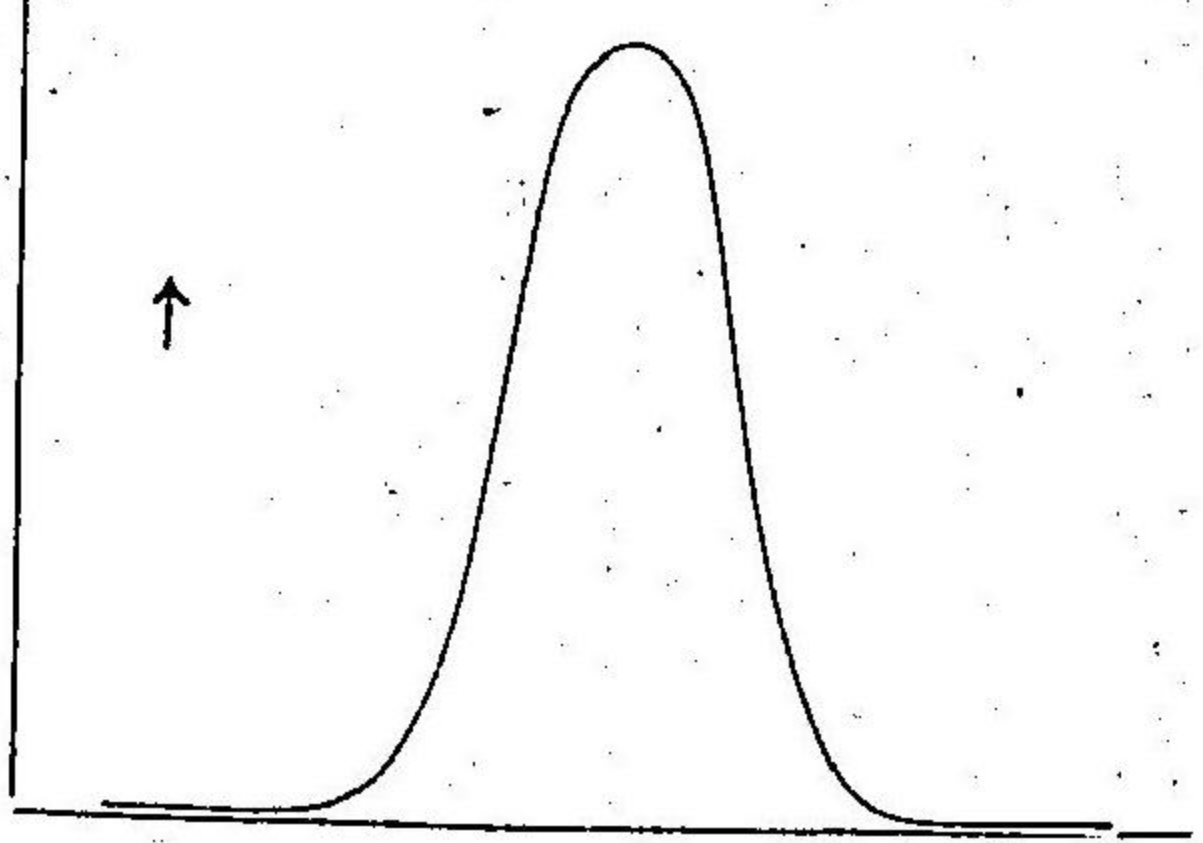
に若くは黄より褐に變ずるを以て容易に觀察するを得べし即ち九六度は兩種硫黄の遷移點にして此の温度に於てのみ二者共存するを得べし之より已上に在ては斜方硫黄は一斜硫黄に對して不安定にして之より已下に在て後者は前者に對して不安定なり其の關係恰も零度に於て水と氷とが共存し得るも之より已下に在ては水が氷に變じ之より已上に在ては氷が水に變ずるが如し而して熔融點も亦一種の遷移點たること勿論なり固形の硫黄には尙ほ種々結晶形を異にせるものあれども未だ充分に研究せられざれば茲に説述すべき限りにあらず

高温度を有する液狀硫黄を冷水に投ずれば黒褐色にしてゴムの如く柔軟なる彈性物質を生ず之れをゴム狀硫黄と稱するをあり此の物は一部分は硫化炭素に溶解するも一部分は溶解せざるが故に二種已上の物質の混合物なると明なり而して之を放置すれば數時若くは數日の後悉く普通の硫黄に變ず寒冷は此の變化を遅延せしめ温暖及び捏練は之を促進す蓋し過融の状態に在る物質の多くは同物質の結晶に接せざるも絶對に安定なるものにあらずして之を放置すれば早晚自然に結晶する傾向を有せり而して露人タンマンの研究に據れば結晶の發顯する速

さ温度とは第六七圖に示すが如き關係を有するものにして融點を距ると甚だ

三三二

圖七十六第



結晶發現の速さ

温度

融點

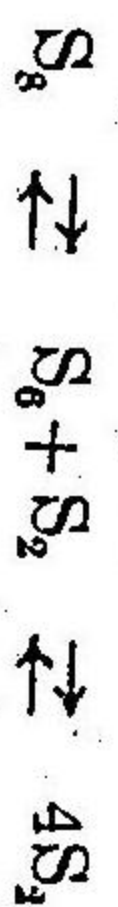
其の適例なり砂糖の熔融せるものは之を冷却すれば次第に流動性を失ひ遂に硝子の如き有平と爲り又有平の温度を上昇すれば次第に柔軟と爲り流動性を得遂に融けたる砂糖の故態に復す砂糖の融體と有平とは同一物質にして單に温度の高低に應じて其の堅さを殊にするに過ぎざるなり然れども有平を放置すると久ければ

七十六

遂に再び普通の砂糖に復歸するは諸子の熟知する所ならん是れ無定形の砂糖が徐々に結晶狀の砂糖を變するものにして其の變化の遲緩なるは温度が熔融點を距ると遠きを以て結晶發顯の速さ大に減小せるが爲めのみ高温度に在る硫黃の融體を急速に冷却するに當ても亦同一の現象を呈するものにして硫黃の結晶が發顯するに違わらずして温度の降りたるが爲めに無定形の半固體に變じたるのみ故に時日を経れば自然に結晶して普通の硫黃に變するなり此の變化に際して斜方已外の結晶體を生ずるとあるべきも是等は斜方硫黃に對しては不安定なるものなれば最後の果成物が普通の硫黃なるべきは視易き理なり

硫黃の分子量は屢々研究の題目と爲れり其の固體の分子量に就きては未だ定説あらず二硫化炭素其の他種々なる溶媒に溶したる場合に沸點の上昇に由りて之を測定すれば其の分子量は二六〇に近く殆ど $S_8$ なる分子式に合せり次に硫黃蒸氣の氣體比重は温度に隨て大に其の價を異にするものにして沸點に近き温度に於ては殆ど $S_8$ なる分子式に合するも温度上昇すれば次第に減少し千度已上に在ては $S_2$ なる式に合し是より已上の高温度に至るも復變化するとなし獨逸の物理

學者リーケは温度と氣體比重との關係より推究して硫黄の蒸氣は



の如き平衡系を爲せりと論じたるも未だ俄に信を措き難く $S_8$ なる氣狀硫黄の存在は尙ほ疑問に屬せり

二一九 硫黄に類したる元素二種ありセレン及びテル、といふ前者の符號及び原子量は $S_8 \parallel 79.07$ にして後者は $Te \parallel 128$ なり第一三七頁の原子量の表に於て $Te \parallel 125$ としたるは誤なれば爰に訂正す

セレンは屢々硫黄及び其の化合物に伴ふものにして本邦の硫黄中にも其の微量を含めるものあり單體なるセレンを製取する方法は種々なるも重要ならざれば之を省くセレンには種々の同種體あり四鹽化セレン  $Cl_4Se$  の鹽酸溶液に無水亞硫酸を通して沈澱せしむればセレンは赤色の粉末若くは黒色なる結晶狀粉末を爲す是等は二硫化炭素に溶解し其の溶液を蒸發すれば一斜硫黄と同形なる一斜系の結晶を生ず其の比重は四五なり之を熔融し二一〇度の温度を維持すれば次第に結晶し温度は昇りて二一七度と爲る是即ち第二種のセレンの融點なり其の

比重は四八にして二硫化炭素に溶解する能はずセレンは七〇〇度已下に於て沸騰し其の蒸氣は濃赤色を呈せり氣體比重は温度の上昇に隨て减小し一四〇〇度

に於ては幾ど $\frac{1}{2}$ なる分子式に合せり  
セレンは少しく電氣を導く性あり而して其の傳導度は光線に曝せば大に増加するも之を暗處に移せば次第に元の傳導度に復すセレンを電氣中に於て熱すれば惡臭を發して燃焼す

テル、も亦硫黄及び其の化合物に伴ふものにして赤色を帯びたる硫黄は常に其の微量を含めり單體なるテル、は其の性質頗る金屬に類し灰色の金屬光を呈し電氣を導く性あり比重六三にして脆し關赤熱に至れば熔融し更に高温度に於て沸騰す其の氣體比重は $Te_2$ なる分子式に合せり

## 第二節 酸化物及び水酸化物

二二〇 酸素は殆ど總ての元素を化合して種々なる酸化物を造るのみならず是等の化合物は又互に化合するもの少からざれば酸素化合物は其の數殊に多く諸

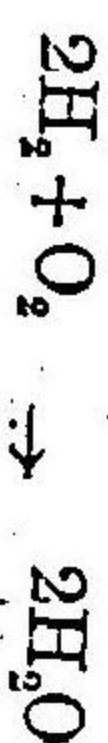
子の留意を要するもの亦多し  
 總ての酸化物中最も重要な水に就きては前篇に於て既に簡単に解説したりと雖も尙ほ説き洩したる所少からざれば茲に其の遺漏を補ふべし酸素と水素とは常温に於ては殆ど化合するとなしと雖も之を熱して四百度に至れば其の化合の速さは既に測定し得べきものと爲る而して六七百度に達すれば二氣の混合物は爆發して瞬時に化合す是れ即ち酸素に於ける水素の發火温度なり然れども此の温度に於て二氣體化合の速さが非常に大なるにはあらず唯化合に際して發する熱の爲めに混合氣の温度が格外の高度に達し之が爲めに大に化合の速度を加ふるを以て爆發するに至るのみ混合氣の燃焼が内徑一耗已下なる細管内に於て進行する能はざるは管壁が熱を奪ひ混合氣の温度をして六七百度已上に登らしめざるに由れり

千度已上に至れば水蒸氣は少しく水素と酸素とに解離す



而して酸水素の化合が多量の熱を發出するを思へば温度の上昇するに隨ひ其の

解離度を増加すべきとルシャテリエの原理に徴して明白なり隨て酸素及び水素の化合に依りて到達し得べき温度には超ゆべからざる限あるを知るべく此の温度は三千乃至四千度の間に在るべしと推定せられたり之に反して温度降下すれば水の解離度熱解離の減少せざるべからず千度に於ても此の解離度大ならざるが故に常温に於て其の解離は非常に精微なる方法を用ふるに非ざれば檢知すべからざる程小なるを疑を容れず實際水は之を放置するも酸素及び水素を生ずるとなし故に



なる平衡系に在ては常温に於て水素と酸素とは殆ど共存すべからざる理にして酸水素の混合氣をば殆ど無限に保存し得る事實は領解すべからざるに似たり然れども此の兩氣體の化合の速度が四百度に於ても頗る小なるを思へば常温に於ける化合の速度は更に甚だ微なるべきなり何となれば前に説きたるが如く化學變化の速度は温度が十度降下する毎に二分の一若くは三分の一に減ずるものなれば四百度に於て一分間に混合氣の百分一つ、化合するものと假定するも實際

の速度は決して斯の如く大ならず常温に於ける速度は其の百億分一已下ならざるべからず換言すれば混合氣の百分一が水に變ずる爲めに少くとも二千年を要すべき割合なれば吾人の經驗上酸水素の混合氣を殆ど無限に保存し得るは毫も恠むに足らざるなり即ち酸素と水素とは其の混合物に於て安定なる平衡の狀態に在るに非ずと雖も變化の極めて遅緩なるが爲めに吾人は之を知覺する能はざるなり是の如きは決して酸水二素に限れる事柄に非ずして殆ど普通の事實と思考すべきなり

水は最も重要な溶媒にして自然界に發現する化學的變化の大部分は水溶液中に行はる而して水が諸物質の電離を促す力(解離力)大なるとが是等の化學的變化を喚起するに與りて大に力あるは勿論なり蟻酸、醋酸、メチルアルコール、エチルアルコールの如き液體も亦頗る解離力大なれども水に及ぶものなし此等の溶媒に普通なる事實は液體に於て分子が會合せるとにして水に於ては殊に顯著なるが如し即ち水は

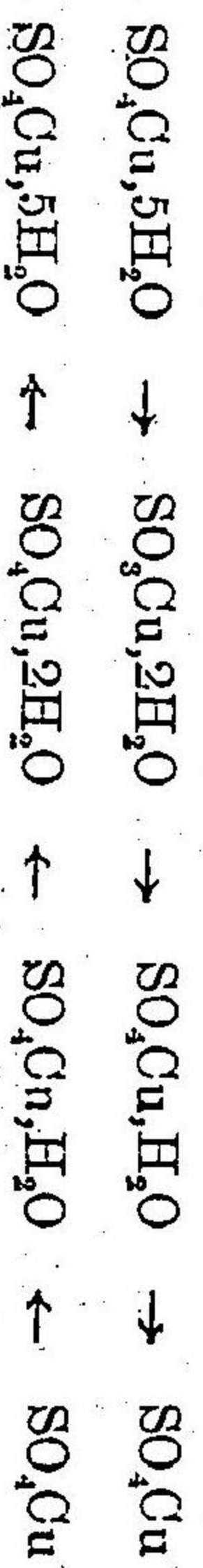


なる平衡系を爲せるものにして其の膨脹率の格外に小なると及び熱容量の格外に大なるとも亦皆此の會合の結果なるが如し何となれば會合の度は温度の上昇するに伴ふて减小するものなれば其の解離に際して熱を吸収すると勿論にして普通の方法に由りて測定したる水の熱容量は水の温度を上昇せしむるに要する熱と解離に要する熱との和なればなり又會合の爲めに水が其の體積を増加するものと假定すれば膨脹率の小なる所以を領解し得べし水の會合を推定する方法は後に至りて解説する機會あるべし

水が極めて微に $\text{H}^+$ と $\text{OH}^-$ とに解離せるとは既に説きたる所にして水の化學作用が比較的強盛なるは此の解離に基くと殆ど疑を容れず

水は種々なる物質と特異の化合を爲し其の結晶體の成生に與かるとあり之を結晶水といふ通常の炭酸ソーダが十分子の結晶水を含みて $\text{CO}_2\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ なる式を有し膽礬が五分子の結晶水を含みて $\text{SO}_4\text{Cu}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ なる式に合するが如きは是なり是等の含水物は孰も多少水蒸氣を放出するものにして一定の温度に於ては一定の蒸氣壓力(解離壓力)を有し温度上昇すれば其の蒸氣壓力著しく増加するものなり而

して常温に於て含水物の蒸氣壓力が空氣中に於ける水蒸氣の壓力より小なる時は水分を放出して其の結晶性を變じ概ね不透明白色の物質と爲る之を風化といふ十水炭酸ソーダの蒸氣壓力は常温に於ても頗る大なれば之を空氣中に放置すれば風化するを多し之に反して五水硫酸銅は蒸氣壓力小なれば空氣が非常に乾燥せる場合を除きては風化するを著しからず結晶水の放出は往々段階を爲して進むものにして五水硫酸銅は先づ二水硫酸銅に變じ二水硫酸銅は一水硫酸銅に變じ最後に單純なる硫酸銅と爲るなり



二二一 金屬元素の酸化物は多量に鑛物として存在するものあり酸化第二鉄  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は赤鐵鑛として二酸化マンガンは軟マンガン鑛として存するが如き是なり又是等の酸化物は容易に人工に由りて製するを得べし其の方大略左の如し  
 直接化合 金屬を空氣若くは酸素中に於て熱して製す例へばマグネシウム線を燃焼すれば白色灰狀のマグネシヤ  $\text{MgO}$  を生じ銅を熱灼すれば黑色なる酸化銅を生ず

るが如き是なり

分解 水酸化物炭酸鹽硫酸鹽等を強熱すれば分解して酸化物を殘留す例へば水酸化銅を熱すれば酸化銅を生じ



炭酸カルシウムを熱すれば酸化カルシウムを留め



硝酸鉛を熱すれば酸化鉛を生じ



硫酸第一鉄を熱すれば酸化第二鉄を得るが如き是なり



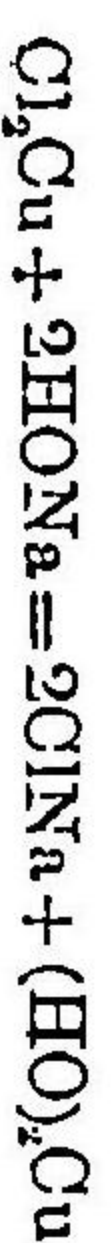
金屬元素の酸化物は孰も固體にして一二の外皆氣化し難く概ね水に溶け難く而して其の善く水に溶解するものは必ず先づ水と化合して水酸化物を造る酸化物が水と化合する遲速は大に其の度を異にせり酸化カルシウムの如きは水に逢へば容易に之と化合して水酸化カルシウムに變ずるも酸化マグネシウムの如きは



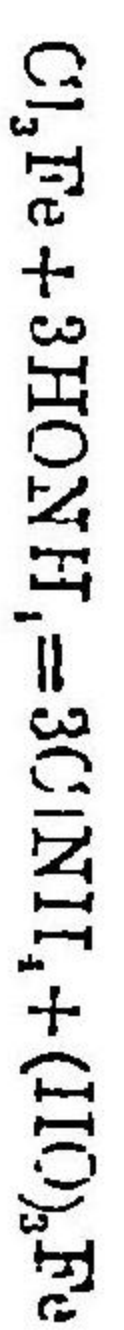
其の化合頗る徐々たり酸化銅の如きは甚だ遅緩なり酸化水銀に至りては之を水中に置くを頗る長時間に亘るも遂に水酸化物に變ずるとなかるべし  
 金屬の酸化物の多數は之を炭素若くは水素と共に熱すれば還元せられて金屬を生ず

二二二 金屬元素の水酸化物を製する方法は大略左の如し  
 金屬に對する水の作用 水中にナトリウムを投すれば水酸化ナトリウム即ち苛性ソーダを生ずるが如き其の好例なり如何なる金屬が能く水を分解して水酸化物を生ずるかは後に至り解説すべし

酸化物と水の化合 此の方法は既に前段に於て之を説けり  
 沈澱 金屬元素の鹽類の溶液に水酸イオンを加ふれば水酸化物を沈澱するを常とす是れ水酸化物の溶解度概ね甚だ小なるを以てなり例へば鹽化第二銅の水溶液に苛性ソーダを加ふれば水酸化第二銅を生じ鹽化第二鉄の溶液にアムモニヤ水を加ふれば水酸化第二鉄を沈澱するが如き是なり



八十六



八十七

水酸化物は容易に水と酸化物とに分解し酸化物は水と化合して水酸化物を生ずるが故に兩者は左の如き平衡系を爲すと往々之あり



而して水酸化物も亦含水鹽結晶水を含める鹽類と同じく一定の温度に於ては一定の蒸氣壓力を有し温度上昇すれば其の壓力も亦増加す若し水酸化物の存在する空間に於ける水蒸氣の壓力が此の蒸氣壓力より小なる時は水酸化物が水分を放出すべきを勿論にして水酸化マグネシウム等を熱するに當て酸化物に變ずるは蒸氣壓力の増加に原因すると明なり水酸化カルシウムに在りては赤熱に至らざれば水分を放出すべき程大なる蒸氣壓力を有するに至らず水酸化カリウム及び水酸化ナトリウムの如きに至りては其の蒸氣壓力甚だ小なるが爲めに殆ど分解せずして氣化するなり

水酸化第二銅及び水酸化第二鐵の如きは頗る複雑なる段階分解を爲し





右の如き式にて表出すべき種々なる化合物を造るなり而して  $(\text{HO})_2\text{Ca}$  若くは  $(\text{HO})_2\text{Fe}$  等の如き化合物を造るは却て頗る難しとす

金屬元素の水酸化物及び酸化物は酸を中和して鹽を造るものなれば之を總稱して鹽基といふ

二二三 水酸イオンは工業其の他の應用上極めて重要なるものにしてアルカリは皆其の原料として使用するを得べし然れども最も普通に使用せらるゝは左の四種に過ぎず

消石灰即ち水酸化カルシウム  $(\text{HO})_2\text{Ca}$  此の物は生石灰即ち酸化カルシウムに水を加へて造るものにして輕き白色の粉末を爲し最も廉價なるアルカリなり化學的工業に於ても屢々水酸イオンの原料として用使せらるゝ又た肥料及び消毒藥としての効用も主として水酸イオンに在るが如し常温に於て消石灰一量を溶解するには殆ど八百量の水を要す且つ温度上昇すれば溶解度減小す斯の如く溶解度小なるを以て通常消石灰末を水に混じ乳狀を爲せるものを使用す所謂石灰乳是な

苛性ソーダ 炭酸ソーダの溶液に石灰乳を加へて熱すれば左の反應を呈し



炭酸カルシウムを沈澱し其の上澄液は殆ど純粹なる苛性ソーダの水溶液なり然れども此の方法に由りては直に濃厚なる苛性ソーダ液を製するを得ず何となれば右の反應は可逆なるが故に苛性ソーダ濃厚なる時は著しく炭酸カルシウムに作用して炭酸ソーダを再生すればなり苛性ソーダ溶液を蒸發すれば遂に水分を失ひ白色の固體を留む高温度に熱して熔融し鑄型に注ぎて細き棒と爲したるものは諸子の常に看る所なり熱苛性ソーダは其の作用頗る劇烈にして硝子磁器を侵し金屬にても腐蝕せらるゝもの多ければ其の溶液を蒸發するには銀器を用ふるを最も善しとす銀鍋なき場合には鐵器を用ふるを妨げず

苛性ソーダは甚だ水に溶け易く之を空氣中に放置すれば水分を吸収して潮解し油様なる濃溶液を生ず皮膚を糜爛し木材布片等を侵蝕するが故に其の取扱には頗る注意を要す苛性ソーダは工業上最も多量に使用せらるゝアルカリなり

苛性カリ、即ち水酸化カリウム  $\text{HOK}$  炭酸カリウム  $\text{CO}_2\text{K}$  の水溶液に石灰乳をへて沸れば苛性カリを生ずると猶ほ苛性ソーダの製方に於けるが如し苛性カリは極めて水に溶け易き湖解性の白色固體にして其の化學的作用は甚だ苛性ソーダに類し更に強烈なるが如し然れども其の價は苛性ソーダより貴く且つ其の分子重量の苛性ソーダより大なるを以て(一量の苛性ソーダと同一の作用を呈するには一四量の苛性カリを要す)工業上に於ては苛性ソーダの如く多量に られず  $\text{NH}_4\text{ON}$  水、此の物は強きアルカリを要する場合に使用せられ又揮發性なるを以て便利なるを多し

左に是等アルカリの解離度を示す但し  $\text{NH}_4\text{ON}$  水に就きては解離度と言はんより算る  $\text{NH}_4\text{ON}$  の總量に對する水酸イオンの比と曰ふ方適當なるべし

アルカリの名	1	10	100 g
苛性カリ	.80	.93	.99
苛性ソーダ	.79	.90	.

消石灰

$\text{NH}_4\text{ON}$ 水	.004	.014	.044
--------------------------	------	------	------

二(四) 過酸化水素  $\text{O}_2\text{H}_2$  過酸化バリウム(酸素製方の條下に説きたるもの)の細末を稀鹽酸に投ずれば左の反應に由りて過酸化水素を生ず



此の水溶液は鹽化バリウムを含むのみならず普通の過酸化バリウム中に夾雜せる種々なる不純物(鐵アルミニウム等の化合物)をも含むが故に全く純粹なるものを得んとならば之に少量の水酸化バリウム溶液を加へて鐵等を沈澱したる后濾液に多量の水酸化バリウムを加ふべし過酸化バリウムは八分子の水を含み白色鱗片狀の結晶を爲して沈澱すべし此の沈澱を集め洗滌したる后之を適量の稀硫酸に投ずれば硫酸バリウムを沈澱し全く純粹なる過酸化水素溶液を生ずべし



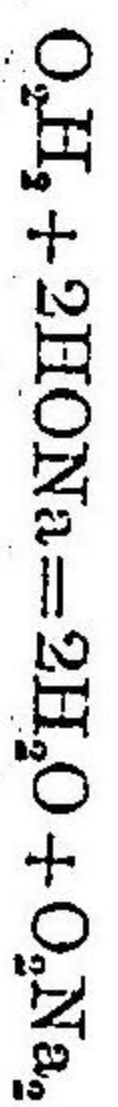
過酸化水素の水溶液を濃硫酸上に放置すれば次第に水分を失ひ濃稠なる無色の液を得べし濃厚なるものは頗る分解し易く自然に酸素を放出して水に變するが

故に水を加へざるも 第に稀釋せらるゝなり稀薄水溶液は稍安定なれども之れを熱すれば分解す故に過酸化水素を製するに當ては務めて温度の上昇を避くべし

過酸化水素の分子式は結氷點降下に依りて $O_3H_2$ と確定せられたり此の物は酸化作用頗る盛にして漂白殺菌の効力亦頗る大なれば是等の目的に供用する爲めに稍多量に製造せらる

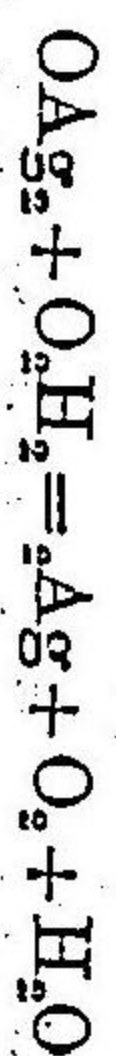
エーテル、レピン油等が水と空氣との存在する所に於て酸化せらるゝ場合には常に少量の過酸化水素を生ず又酸素を溶解せる水が日光を受くる時は此の物質の微量を生ず斯の如くなれば空氣も亦常に徹しく過酸化水素を含めり而して其の化學作用頗るオゾンに類するを以て二者混同せらるゝと多し夫の河原に於て布を漂白するが如きは蓋し過酸化水素の作用に依るならん

前に説きたるが如く過酸化水素を水酸化バリウム溶液に加ふれば過酸化バリウムの沈澱を生じ又過酸化水素の濃溶液に苛性ソーダを加ふれば過酸化ナトリウムを沈澱す

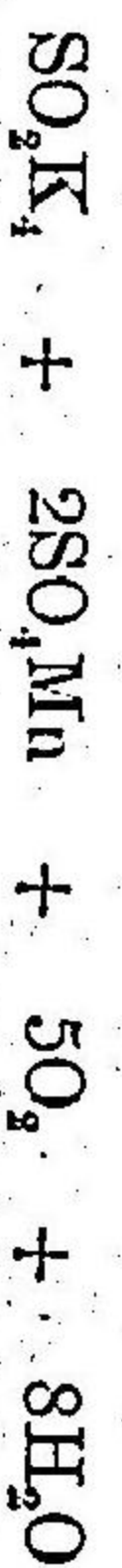
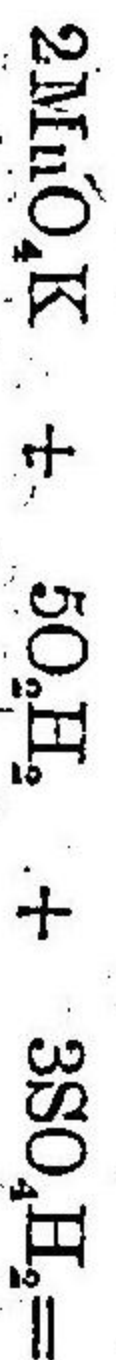


是等の反應は過酸化水素が $O_2$ なる陰イオンと水素イオンとに極めて微小にても分離するを示せり

過酸化水素は頗る強き酸化劑なれども又還元劑として作用するとあり酸化銀を過酸化水素溶液に投すれば酸素を發出し酸化銀は銀と爲り過酸化水素は水に變ず



又酸の過量に存在する液中に於て過マンガン酸鹽に逢へば之を還元して第一マンガニ鹽を生ず



此の反應は過酸化水素の量を測定する爲めに使用せらる

(二)五 ナトリウムを二百度に熱し空氣を通ずれば酸化して白色の粉末と爲る

是れ即ち過酸化ナトリウム  $\text{O}_2\text{Na}$  なり此の物は水に溶解し其の溶液を蒸發すれば八分子の水を含める結晶を生ず之を鹽化に投ずれば過酸化水素を生ず多量に過酸化水素を要する場合には常に此の方を用ふ無水なる過酸化ナトリウムは又強き酸化劑として賞用せらる

過酸化カリウムも同様の方法に依りて製するを得べく其の性質過酸化ナトリウムに似たり過酸化カルシウム、過酸化ストロンチウム等は皆其の水酸化物と過酸化水素との複分解に由りて造るを得べく八分子の水を含める結晶を生ず是等の過酸化物は酸に逢へば皆過酸化水素を生ず

過酸化物の構造式は未だ充分に闡明せられず然れども過酸化物に於ける陽根の原子價は尋常の酸化物に於けると同一なるを明なり即ち過酸化水素に於ける水素は一價にして過酸化バリウムに於けるバリウムは二價なるを其の複分解に徴して知るべし故に過酸化物に於ては酸素原子二個が結合して二價の陰根を爲せるを知るべしオゾンも亦種々なる點に於て過酸化物に類したるものにして蓋し過酸化酸素  $\text{O}_3$  なるべし

### 第三節 硫化物、水硫化物、并に其の類似體

二二六 硫化水素  $\text{SH}_2$  此の物は温泉中に含有せらるゝをあり又硫黄を含める有機物の腐敗するに當て生ずるとあり其の成生方の重なるものを左に列舉す  
水素氣流中に於て硫黄を熱すれば硫黄の蒸氣は水素に混じ之と化合して硫化水素を生ず然れども此の方に由りて造りたる氣體は多量の水素を混有す

脂肪樹脂蠟の如き有機物に を加へて熱すれば容易に硫化水素を發出し黒色なる物質を残留す蓋し硫黄は有機物の水素を奪ひて硫化水素を生ぜるものにして猶ほ酸素が有機物を酸化して水を生ずるが如し僻陬の地に於て藥品を得難き場合には此の方を用ふるを便とす且つ此の方に依りて造れる硫化水素は比較的に純粹なり

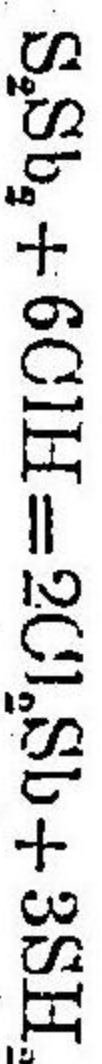
最も普通に使用する方法は硫化第一鐵  $\text{SF}_6$  に鹽酸少しく稀釋したる若くは稀硫酸を注加するに在り硫化水素は容易に且つ多量に發出す硫化第一鐵を造るには鐵屑を坩堝中に於て強熱し之に硫黄を投入するに在り硫黄と鐵との化合するに當

て多量の熱を發出するが故に生じたる硫化第一鐵は熔融せらる分拆術等を行ふに當りて持續せる硫化水素の氣流を要する場合にはキップの氣體發生裝置を使用す



硫化第一鐵は通常過量の鐵を含むを以て酸の作用に由り水素を發生す故に此の方法に由りて造りたる硫化水素は多少の水素を混有するを常とす然れども此の夾雜物は硫化水素の使用を妨害するをなし

濃鹽酸に硫化アンチモン(硫アンチモン)の粉末を投じて沸れば甚だ純粹なる硫化水素を發出す

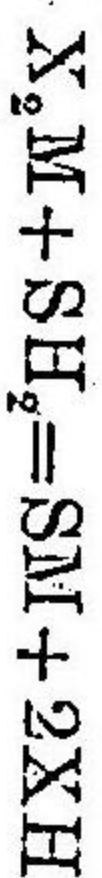


此の場合に於ける夾雜物は鹽化水素のみにして水を通過して洗滌すれば容易に之を除去するを得べし

酸化水素は腐敗したる鶏卵の如き惡臭ある無色の氣體にして之に點火すれば青色の炎を揚げて燃焼し水と無水亞硫酸とを生ず若し空氣の供給不充分なる時は

硫黄の一部分を遊離す硫化水素は常温に於て其の體積三分一の水に溶解す。硫化水素を強熱すれば硫黄と水素とに解離す而して硫化水素中に於て錫を熱すれば硫黄は錫と化合して硫化錫を生じ水素を殘留す而して其の體積は用ひたる硫化水素に均し且つ硫化水素は水素より重きを殆んど一七倍なれば其の分子式はSH<sub>2</sub>なると明なり

種々なる金屬元素の鹽類の水溶液に硫化水素を通すれば硫化物を沈澱す金屬元素が二價なる場合には其の反應次の如し



此の反應に依りて完全に沈澱を生じ若くは一充分沈澱を生じ若くは全く沈澱を生ぜざるは硫化物の水に於ける溶解度と酸の強さとに係れり而して水銀、鉛、銻、鉛、銅、カドミウム、砒素、アンチモン、錫、黄金、白金等の鹽類は強き酸性の溶液に於ても硫化水素に逢へば殆ど完全に硫化物として沈澱せらるゝが故に此等の金屬元素を他の金屬元素より甄別するを得べし且つ沈澱したる硫化物の色も各相異なるものあれば硫化水素は分析術に於ては頗る重要なる物質なり硫化水素水も亦同

様の目的に使用せらるゝをあり

二二七 金属元素の硫化物 是等は種々なる金属の重要な原質として自然に存するもの少からず辰砂(硫化第二水銀  $\text{SHg}$ ) 硫銀質(硫化銀  $\text{S}_{\text{Ag}_2}$ ) 方鉛質(硫化鉛  $\text{SPb}$ ) 硫アンチモン質  $\text{S}_3\text{Sb}_2$  黄銅質(硫化鐵及び銅黄鐵質二硫化鐵  $\text{S}_2\text{Fe}$ ) 等の如き其の例なり金属元素の硫化物を造るには左の如き方法を用ふ

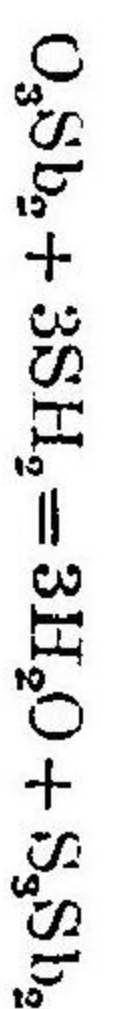
金属は直接に硫黄と化合せしめ得べきもの多し例へば硫黄を沸騰し其の蒸氣中に銅線を降せば光を發して化合し硫化第一銅  $\text{SCu}_2$  を生じ硫黄末と水銀とを乳鉢にて摺擦すれば黑色なる硫化第二水銀  $\text{SHg}$  を生ずるが如き是なり

金属元素の鹽類の水溶液に硫化水素を通じ沈澱せしめて硫化物を造るとは既に前段に説きたり

苛性ソーダの水溶液に適度に硫化水素を通ずれば硫化ナトリウムを生ず



又三二酸化アンチモン(即ち無水亞アンチモン酸)に硫化水素を通ずれば橙黄色なる硫化アンチモンを生ず



他の場合にも酸化物若くは水酸化物に硫化水素を作用せしめて硫化物を得る場合少からず

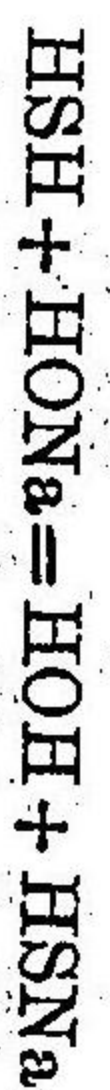
硫酸カルシウムに木炭末を混じり密閉せる坩堝に於て強熱すれば酸化炭素と硫化カルシウムとを生ず



軽金属元素の硫化物を製するには此の方法も亦屢々用ひらるゝことあり

重金属元素の硫化物は孰も水に溶け難く結晶せるものは概ね金属光を呈せり之に反して軽金属元素の硫化物は白色若くは淡黄色にして能く水に溶解するものあり而して其の溶け難きもの次第に水に反應して水硫化物と水酸化物とを生ず

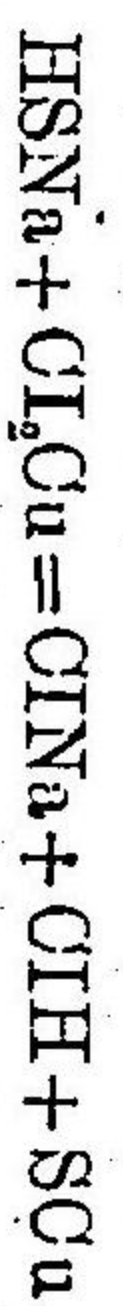
二二八 苛性ソーダの水溶液に過量の硫化水素を通ずれば水硫化ナトリウムを生ず



他のアルカリ液溶に於ても亦同様の結果を呈す

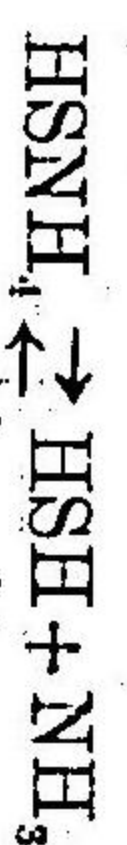


重金屬元素は殆ど水硫化物を生ずるをなし例へば鹽化銅液に水硫化ナトリウム液を加ふれば水硫化銅を生ぜずして硫化銅を沈澱するなり



水硫化物は孰も水に溶け易く其の水溶液は加水分解を爲すを以て概ねアルカリ性の反應を呈せり是れ硫化水素が甚だ弱き酸なるに因れり

氣狀のアムモニヤに氣狀の硫化水素を加ふれば常温に於ては二者直に化合して水硫化アムモニウムの結晶を生ず然れども此の物は常温に於ても解離壓稍大なるが故に之を空氣中に暴露すれば久からずして消失す



二二九 多硫化物 水硫化アムモニウムの水溶液はアムモニヤ水に硫化水素を

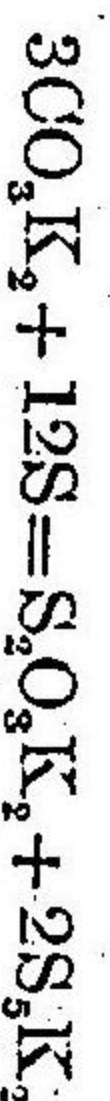
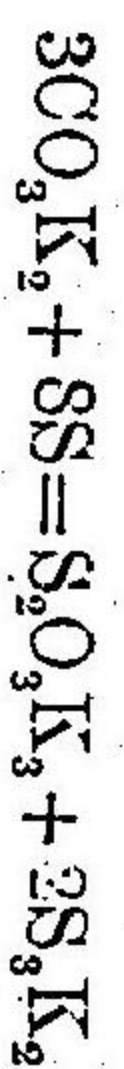
通じて製するを得べし通常試薬として使用する無色の硫化アムモニウム液是なり而るに此の液を貯蔵すれば次第に黄色に變ず是れ空氣中の酸素を攝取して二

二硫化アムモニウム(通稱二硫化アムモニウム)に變ずるに由れり



黄色硫化アムモニウム液も亦試薬として分析術等に使用せらる

炭酸カリウムを過量の硫黄と共に熔融すれば無水炭酸を放失して水に溶け易き黄色の物質を生ず此の物は俗に硫化カリウムと稱するも其の主成分は三二硫化カリウム  $\text{S}_2\text{K}_2$  にして五二硫化カリウム及びチオ硫酸カリウム等を夾雜せり



此の混合物は皮膚病等の特效薬として使用せらるゝをあり又石灰乳に硫黄末を加へて沸れば不純なる五硫化カルシウム  $\text{S}_5\text{Ca}$  の溶溶を生ず此の物も同様の目的に使用せらる

二硫化鐵の  $\text{FeS}_2$  は黄鐵鑛及び斜方黄鐵鑛として自然に産出す前者は黄色後者は淡黄色にして其の質硬く金屬光を呈し美麗なる鑛物なり比較的容易に燃焼して無水亞硫酸を放出し酸化第二鐵を殘留す殊に黄鐵鑛は産額多きを以て硫酸製造及



ひ製鐵の原料に供せらる

右に列記したるが如く金屬元素の原子價に相當するよりも多量の硫黃を含める硫化物を總稱して多硫化物といふ

二三〇 金屬元素のセレン及びテル、化物も亦頗る硫化物に似たり是等は金屬とセレン若くはテル、とを熔融して造るを得べし而してテル、化物は稍合金に類しテル、若くは金屬の過量と混和する性あり是等は概ね水に溶け難き物質なりセレン化鐵に稀酸を注加すればセレン化水素 $\text{H}_2\text{Se}$ を生ず無色の氣體にして恐るべき惡臭を有し水に溶け易く重金屬元素鹽の水溶液にセレン化水素を通ずれば水に溶け難きセレン化物を沈澱する等其の性質甚だ硫化水素に似たりテル、化水素 $\text{H}_2\text{Te}$ はテル、化亞鉛を稀硫酸に溶解して製するを得べき無色の氣體にして水に溶け易く惡臭を呈し重金屬元素のテル、化物を沈澱すテル、化水素は熱の爲めに分解され易く其の水溶液を放置すれば空氣中の酸素を吸収してテル、を沈澱す是等の事實は總てテル、及びセレンが如何に硫黃に相類するかを示すものなり

#### 第四節 亞硫酸、硫酸及び其の類似體

二三一 無水亞硫酸 $\text{SO}_2$  此の物は活火山より噴出する氣中に混在し又溫泉中に含有せらるゝとあり硫黃及び硫化物の燃焼するに當て生ず之を製取するには體積三分一許の水を加へたる強硫酸(水に硫酸を徐々に加ふべし)を銅屑と共に熱すべし斯の如くすれば無水亞硫酸は徐々に發出し火を去れば其の發出須臾にして止むべし之に反して濃硫酸を其の儘使用すれば氣體の發出稍急劇なるとあり此の氣體は無色にして噓を催すべき一種の惡臭を呈し空氣より重きを二倍餘なれば下方置換に依りて捕集するを便とす雪若くは粉碎せる水に食鹽を加へて攪拌すれば零下五度乃至二二度の寒を生ず故に此の混合物は頗る便利なる起寒劑なり今此の起寒劑を以て冷却したる器中に無水亞硫酸を通ずれば悉く集溜して流動し易き無色透明の液と爲るを看るべし而して稍堅牢なる硝子管中に之を密封せば長く液狀の儘保存するを得べし無水亞硫酸は最も液化し易き氣體の一例にして其の沸點は實に零下八度なり

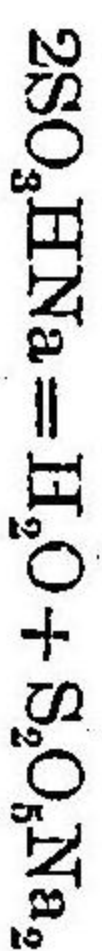
酸素中に於て硫黄を燃焼すれば用ひたる酸素と同體積の無水亞硫酸を生じ且つ其の氣體比重は酸素の二倍なるが故に分子式 $\text{SO}_2$ なるを明なり  
無水亞硫酸は頗る漂白作用を呈するを以て麥稈絹等の如く鹽素に依りて損害せらるべき物を漂白するに用ふ又頗る殺菌の効あり

○二三二 水は一五度の時其の體積四四倍の無水亞硫酸を吸收す而して其の溶解度は温度の上昇するに隨ひ次第に減少す此の溶液は強き酸性を呈するが故に水素イオンを有するを明にして無水亞硫酸が水と化合して一種の酸を生じたるを知るべし此の酸を種々の鹽基にて中和して造れる鹽類の分子式より推定すれば其の分子式は $\text{SO}_2\text{H}_2$ にして此の酸を亞硫酸と稱す其の水溶液に於ける解離は $\text{SO}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{H}^+ + \text{H}^+$ なる程度に止まり第二の水素原子をイオン化するとは非常に稀薄なる溶液にあらざるよりは殆ど絶無なるに似たり故に亞硫酸の水溶液に於ては $\text{SO}_2\text{SO}_2\text{H}_2\text{SO}_2\text{H}^+$ なる三種の物質あるを知るべし

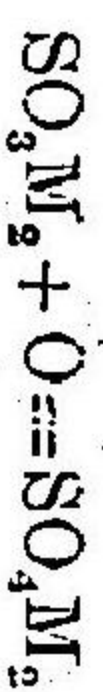
苛性ソーダの水溶液に無水亞硫酸を通じ前者の二分子に對し後者の一分子を吸收するに及んで之を蒸發すれば白色の固體を留む即ち亞硫酸ナトリウムにして

七二二

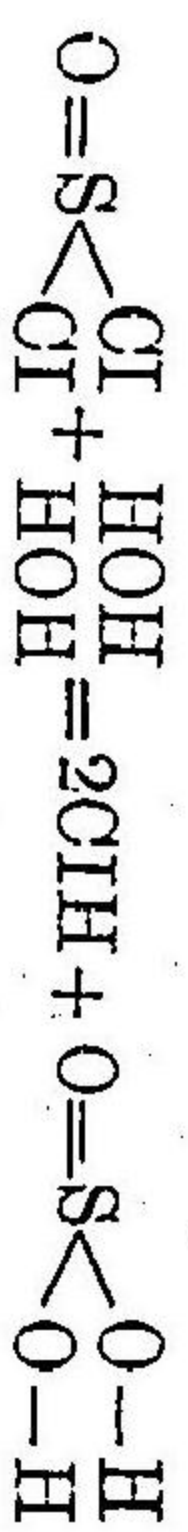
其の分子式は $\text{SO}_2\text{Na}_2$ なり其の濃溶液を放置すれば $\text{SO}_2\text{Na}_2\text{H}_2\text{O}$ なる結晶を析出す、亞硫酸ナトリウムの水溶液は少しくアルカリ性の反應を呈するが故に亞硫酸が稍弱き酸なるを推知すべし次に苛性ソーダ若くは炭酸ソーダの濃溶液に過量の無水亞硫酸を通ずれば淡綠黄色を呈するに至る之にアルコールを加ふれば亞硫酸水素ナトリウム $\text{SO}_2\text{HNa}$ を白色の粉末として沈澱す此の物は水溶液に於て酸性を呈するが故に又酸性亞硫酸ナトリウムと稱するをあり亞硫酸水素ナトリウムを穩に熱すれば左の如く水を放出して重亞硫酸ナトリウムを生ず



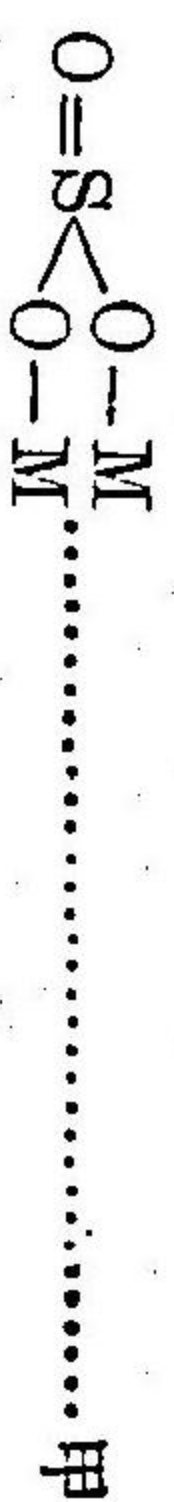
亞硫酸鹽はアルカリ金屬元素の鹽を除きては概ね水に溶け難し例へば亞硫酸ナトリウム溶液に鹽化カルシウムを加ふれば亞硫酸カルシウム $\text{SO}_2\text{Ca}$ を沈澱す然れども亞硫酸水素鹽は水に溶くるもの多し亞硫酸カルシウムを水に懸け之に過量の無水亞硫酸を通ずれば $(\text{SO}_2\text{H})_2\text{Ca}$ と爲りて溶解するが如き是なり  
亞硫酸鹽は屢還元劑として使用せらる是れ其の容易に酸素を奪ひて硫酸鹽を生ずるに依れり



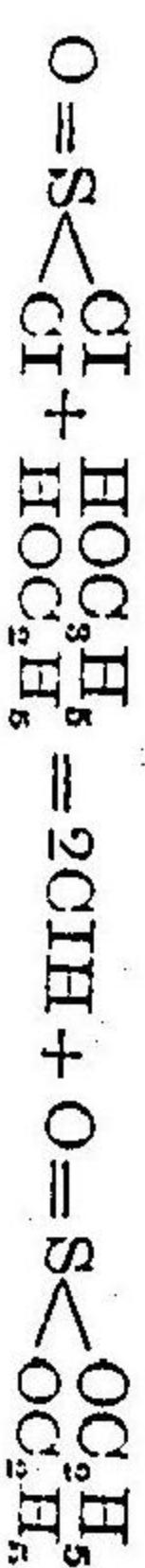
且つ亞硫酸鹽の水溶液は次第に空氣中の酸素を吸収して硫酸鹽に變ずるなり  
 二三三 亞硫酸鹽の構造式に就きては一時學者間に頗る議論ありたり即ち亞硫酸ナトリウムを鹽化燐と共に熱して生ずる鹽化チオニル  $SOCl_2$  を水に投ずれば鹽化水素と亞硫酸とを生ず此の反應は左の如く進行するものと思考するを得べし



果して然らば亞硫酸は二個の水酸基を有するものと断定せざるを得ず隨て亞硫酸鹽の構造式は一般に左の如くなるべし



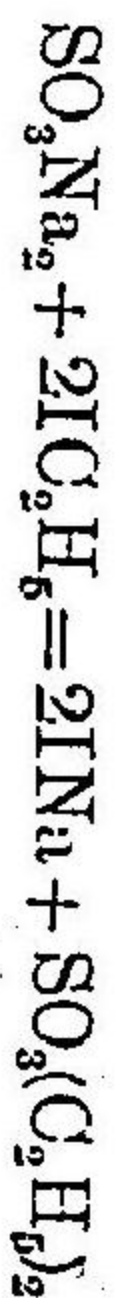
而して鹽化チオニルをエチルアルコールに投ずれば鹽化水素と亞硫酸エチルとを生ず



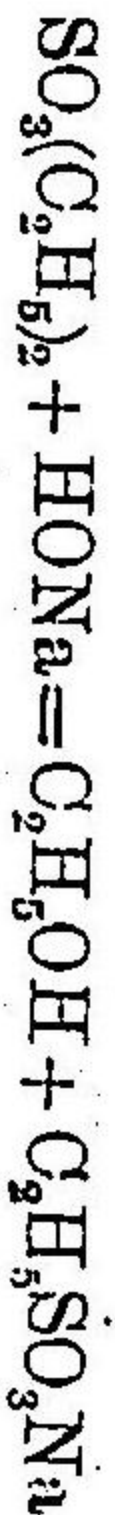
亞硫酸エチルは揮發し易き無色の液體にして苛性ソーダ溶液と共に煮れば亞硫酸ナトリウムとエチルアルコールとを生ず



此の反應に徴すれば亞硫酸ナトリウムの構造式は甲式に合するものなるを毫も疑を容れざるに似たり而るに亞硫酸ナトリウム(若くは亞硫酸カリウム)と沃化エチルとを密閉管中に熱すれば亞硫酸エチルを生ぜずしてエチルスルホン酸エチルを生ず

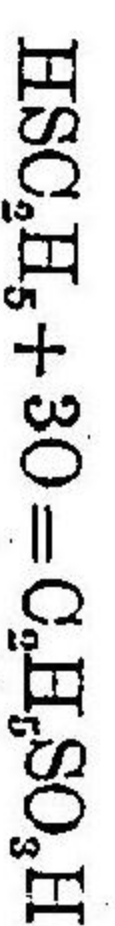


エチルスルホン酸エチルは無色の液體なれども其の沸點は遙に亞硫酸エチルより高し且つ之を苛性ソーダ溶液と共に煮れば亞硫酸ナトリウムを生ぜずしてエチルスルホン酸ナトリウムを生じ



苛性ソーダの過量を用ふるも遂に第二のエチル根を  $SO_2$  團より分離せしむる能はず且つエチルスルホン酸は水酸化エチル(水酸化カリウム)と沃化エチルとの

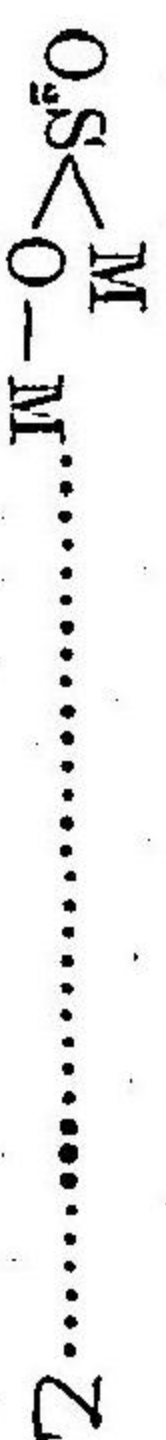
反應に依りて造るを酸化して造るを得べし



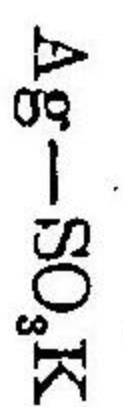
故にエチル・スルホン酸は左の如き構造式を有すると明なり



隨て沃化エチルと反應してエチル・スルホン酸エチルを生ずる亞硫酸鹽の構造式は左の如くなるべし

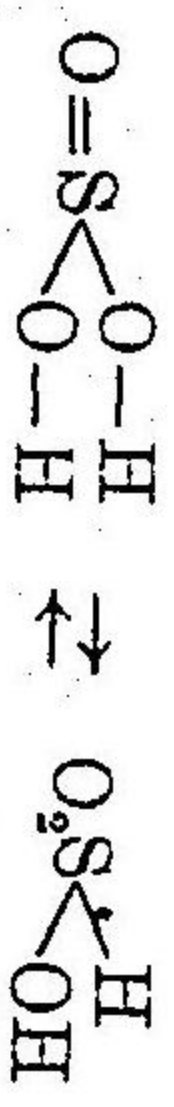


且つ水銀及び銀は硫黄と化合すれば甚だ安定なるものなるが此等の重金屬元素とアルカリ金屬元素とを同時に含める亞硫酸鹽も亦安定なるもの少しとせず例へば



等の如し此等の化合物の性質も乙式に據れば容易に傾解するを得べし

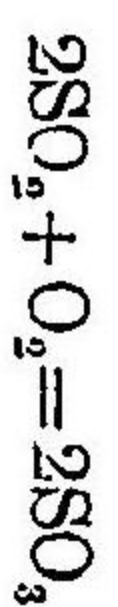
蓋し重金屬元素を有する亞硫酸鹽の構造式は乙式の如くなると殆ど疑を容れずと雖も其の他に在りては孰れども決定し難し而して亞硫酸水素に至りては甲式に合するものと乙式に合するものと混在せるならん且つ此の二者は互に相變生するものなるべし



即ち一瞬時に於て硫黄と結合せる水素が次の瞬時に至りては酸素と結合するものと思考せらる而して斯の如き相互の變化あるものと假定すれば上文に列擧したる亞硫酸鹽の反應は互に相容れざるものにあらざるを知るべし斯の如き物質を稱して互變異質體 (Tautomer 若くは Desmotopie) といふ無機化合物には其の例多からざれども有機化合物に在ては其の類例續々發見せられ之が研究も次第に歩を進めつゝあるなり

○二三四 無水硫酸 $\text{SO}_3$  無水亞硫酸と酸素とは水なき場合には直接に化合するとなし然れども此の混合物を熱したる白金粉上に送れば盛に發煙して無色油狀の

液體を生ず之を無水亜硫酸若くは三酸化硫黄といふ



此の物は容易に揮發し其の蒸氣を高温度に熱すれば無水亜硫酸と酸素とに分解す好んで水を吸収す其の少量の水と化合したるものは白色絹糸狀の結晶を爲せり無水硫酸を水中に投ずれば叱々の聲を發し之と化合して硫酸を生ず

無水硫酸は酸化鉛等の如き金屬元素の酸化物と直接に化合して硫酸鹽を生ず



二三五 硫酸 $SO_3H_2$  游離したる硫酸は 火山地方の噴泉若くは水流中に含有せらるゝとわり其の鹽類は頗る廣く且つ多量に地球上に存在せり殊に石膏即ち硫酸カルシウムの如きは其の產出額頗る大なりとす又種々なる硫酸鹽は海水中に含有せらる

硫酸は前記の如く無水硫酸と水との化合に由りて造るを得べしと雖も此の方法は殆ど工業上に使用せらるゝとなく多量に製出せらる硫酸の成生反應は無水亜硫酸、酸素及び水を化合せしむるものにして其の要領實に左の如し



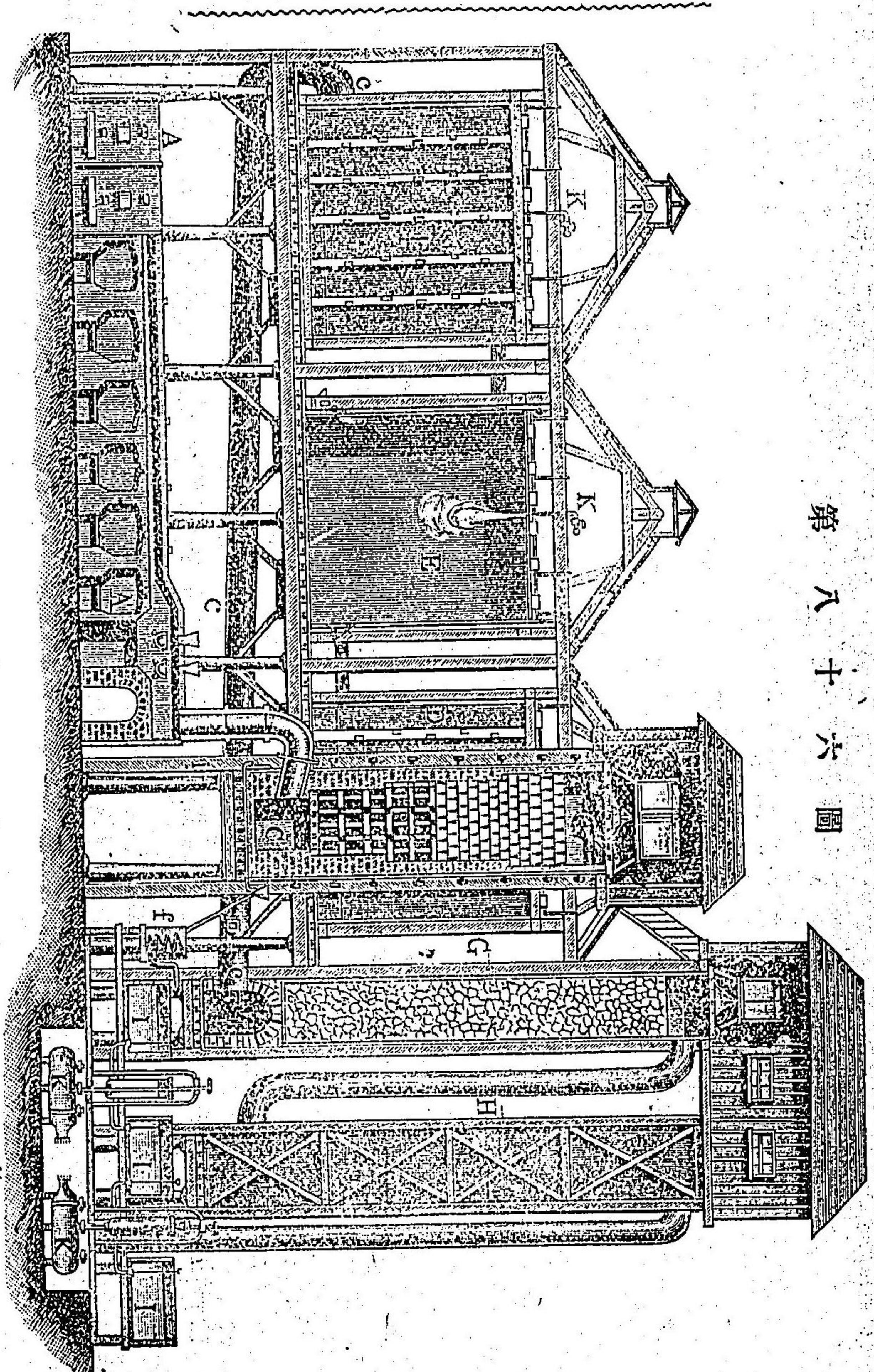
唯此の反應を進行せしむるには媒介物を要するが爲めに其の製方少しく複雑に渉るなり實際製造上に使用せらるゝ媒介物は窒素の酸化物にして其の作用を充分ならしむるには頗る廣き場所を要するを以て巨大なる鉛室中に於て之を行ふを常とす

硫酸の製造は左の如き數種の手續に分つを得べし

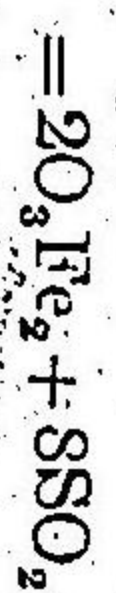
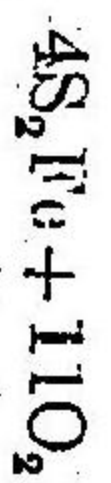
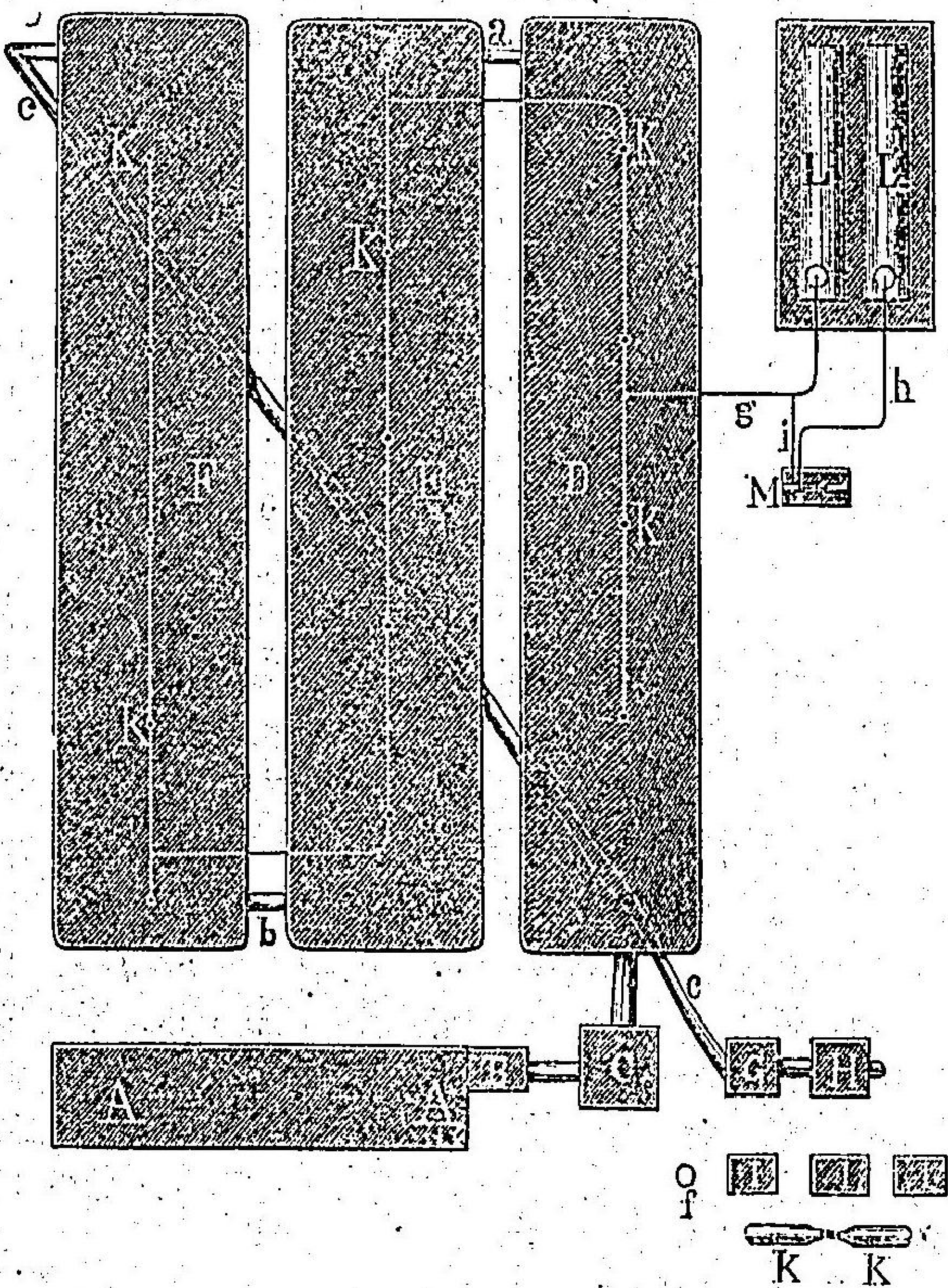
- (一) 無水亜硫酸の發生
- (二) 硫酸の成生
- (三) 窒素の酸化物の回收
- (四) 硫酸を濃厚にするを

而して間斷 く右の手續を行ふ爲めに使用する装置は大約第六八・圖及び第六九圖に示すが如し前者は堅圖にして後者は平面圖なり

無水亜硫酸を發出するにはA Aなる燃燒爐を使用す而して其の原料には硫黄若くは黄鐵鏽を使用す後者を用ひたる場合の反應は左の如し

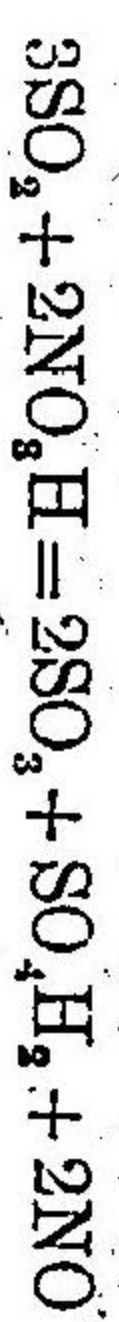


第九十二圖



燃燒に必要な酸素は  
 空氣中より之を取るが  
 故に生じたる無水亞硫  
 酸は多量の窒素を以て  
 稀釋せらるゝのみなら  
 ず次の反應を行ふに必  
 要なる酸素を混有せざ  
 るべからず

發生の裝置あり濃硫酸を硝酸ナトリウム(チリ硝石)に作用せしめて徐々に硝酸を  
 發出せしむ此の硝酸は直に無水亞硫酸の爲めに還元せられて酸化窒素と爲る



酸化窒素、酸素、無水亜硫酸及び窒素の混合氣は進んでグラブー塔 (Tower's tower) C に入る此の方塔は稍厚き鉛板を以て之を造り鉛板は自から支ふる能はざるを以て木板を以て之を圍む而して塔内には數多の磁製板を交錯し以て氣流に廣き接觸面を呈す又磁製板に代ふるに燧石を以てし之を以て塔内を填ぐとあり塔の上部には二個の鉛製槽ありて其の一方には稍稀薄なる硫酸(鉛室硫酸)を入れ一方には窒素の酸化物を含有せる濃硫酸を入れ間斷なく此の兩液を流下せしむ燃焼爐より來れる混合氣はグラブー塔に入るに當ては三百度乃至四百度の溫度を有するも流下せる稀硫酸に逢ふて其の熱を失ひ此の塔を謝出するに及んでは溫度降りて五十度乃至六十度と爲る而して廣き磁製板面を流下せる稀硫酸は此の熱氣に逢ふて大に其の水分を蒸發す故に此の塔の下部より流出する硫酸は頗る濃厚と爲るなり又窒素の酸化物を含有する濃硫酸は稀硫酸と混合するのみならず其の溫度上昇するが爲めに窒素の酸化物を放出す隨て此の塔を通過するに當て混合氣は其の溫度降下するのみならず大に水蒸氣及び窒素の酸化物を得之に依り

て頗る硫酸成生の歩を進むるなり

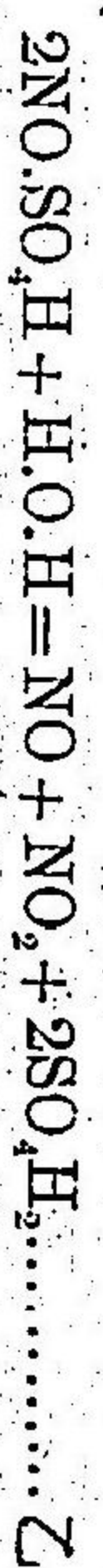
グラブー塔を出でたる混合氣は更に進んで第一鉛室Dに入る鉛室は稍薄き鉛板を以て圍みたる巨室にして外部には木の框ありて之を支ふる而してとなる鐵管に由り其の上部より水蒸氣を送入す此の室内には濃霧充滿し硫酸成生の反應は主として此の霧に依りて行はるゝなり蓋し無水亜硫酸、酸化窒素、酸素及び水蒸氣の相逢ふや化合してニトロシル硫酸と爲る



酸化窒素は游離酸素に逢へば直に之と化合して二酸化窒素及び四二酸化窒素と爲るものなれば右の反應は寧ろ左の如く書する方妥當なるべし



ニトロシル硫酸は白色の結晶を爲すものにして操作宜を得ざる場合には鉛室の内壁上に析出するとなり俗に之を鉛室晶と呼ぶ此の物は濃硫酸には變化せずして(少くとも窒素の酸化物を放出せずして)溶解するも水若くは稀硫酸に逢へば左の如く分解して硫酸を生ず

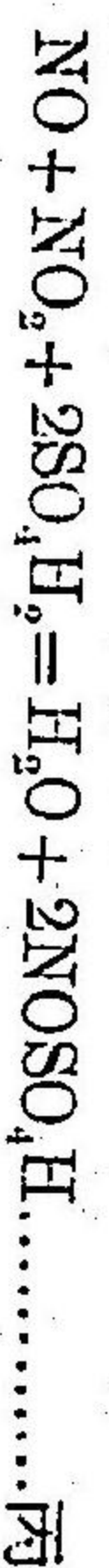


蓋し鉛室内に於ては甲の反應に由りて生じたるニトロシル硫酸の無數なる小片が水蒸氣を吸収して反應を呈し爰に無數なる稀硫酸の微粒を生じ濃霧の觀を呈するなり而して乙の反應に由りて放出せられたる酸化窒素及び二酸化窒素は再び無水亞硫酸素及び水蒸氣と化合してニトロシル硫酸を造り此の物は既に生じたる稀硫酸の微粒中に吸収せられ復乙の反應を呈し窒素の酸化物を游離すべし斯の如く反覆して止まざるを以て硫酸の微粒は次第に濃厚と爲ると同時に其の重量増加するを以て空中に浮游する能はず次第に降りて鉛室に溜れる稀硫酸中に没すべし而して硫酸粒中に含有せしニトロシル硫酸は稀硫酸中の水に依りて分解せられ窒素の硫化物は殆ど全く鉛室内の氛圍氣中に還るなり第一鉛室に於ては右に述べたる化學變化頗る盛に行はれ多量の熱を發するが爲めに室内の温度は殆ど七十度已下に降るとなし

硫酸成生の反應は大部分第一鉛室に於て行はると雖も尙ほ未だ完結に至らざるを以て更に混合氣をして徐々に第二室E及び第三室Fを通過せしむ第二室に於ては尙ほ稍濃き霧あるも第三室に至りては其の量大に減じ二酸化窒素の赤褐色

は分明に認めらるゝなり第三室に於て反應殆ど全く結了し此の室を出づる無水亞硫酸の量は僅少に過ぎず

第三鉛室を出でたる混合氣は主として窒素、酸化窒素及び二酸化窒素より成れり而して窒素の酸化物を回収する爲めに混合氣をしてゲーリョーサク塔G及びHを通過せしむ此の塔は鉛板にて造り木材を以て其の外を圍みたるものにして内部は堅きコーク(骸炭)を填充す而して其の上部に濃硫酸を盛りたる鉛槽ありて絶えず之を注下す混合氣は塔の下部より入りコークの廣き表面に流布せる濃硫酸に逢ひて酸化窒素及び二酸化窒素を奪收せらる此の反應も亦ニトロシル硫酸を生じて過剰の濃硫酸に溶解するに依れり



丙反應は明に乙反應を逆行したるものなりゲーリョーサク塔を謝出せる氣體は高き煙突I(第六九圖)に依りて抽出せらる燃燒爐よりゲーリョーサク塔に至る全装置の氣流は實に此の煙突の支配する所なり

右の記述に洩れたるI、E、Fは濃硫酸の集溜器にしてLは蒸氣罐Mは蒸氣器械



なり硫酸を高塔上に致すには之を $YK$ なる鐵器に導き蒸氣器械を用ひて壓搾したる空氣に依りて之を推し擧ぐるなり第六八・圖 $f$ は冷却器にしてグラブ $1$ 塔より流出せる熱硫酸を $I$ 器に移すに先ちて冷却せしむ

全装置中効用最も多きはグラブ $1$ 塔にして鉛室に於て集溜せる稀硫酸及びゲーリー $1$ 塔に於てニトロシル硫酸を吸収したる濃硫酸は共に此の塔を降下し前者は之に由りて水分を放失し後者は酸化窒素及び二酸化窒素を游離す而して此の塔より出でたる濃硫酸の一部分は再びゲーリー $1$ 塔に用ひられ其の他は直に工業上に使用せられ若くは更に濃厚と爲したる後用に供せらるゝなり又グラブ $1$ 塔内に於ては温度高く隨て化學變化の速度大なるを以て無水亞硫酸の硫酸に變ぜらるゝ量少しとせず現にグラブ $1$ 塔を巨大にして其の作用を増加し鉛室は僅に一個を使用する製造所あり

右に述べたるが如く窒素の酸化物は甲乙兩反應の幾度となく反覆せらるゝが爲めにグラブ $1$ 塔及び鉛室内に於て繰返し其の媒介作用を呈せるのみならず其の回收も亦た稍全きを以て正常の注意を怠らざる製造所に在りては百三十回已上

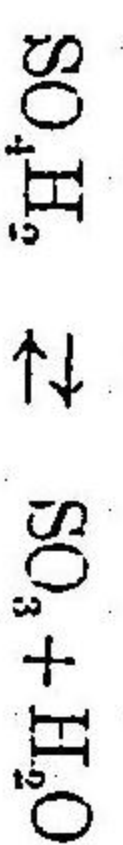
も媒介作用を反覆したる後始めて失却すといふ換言すれば燃燒爐に於て生じたる無水亞硫酸百三十分子に對し硝酸を供給するに僅に一分子にして足るなり理論上より看れば一定量の酸化窒素を用ひて無限量の無水亞硫酸を硫酸に變じ得べき筈なるも右の如き工業的成績は頗る此の理想に近きものと謂ふを妨げざるなり

硫酸製造の装置は製出量に對して額外に巨大にして比較的場所及び固定資本を要すると多き等の非難を免れず隨て改良を施すべき餘地少からざるべしと雖も操作の連續して數年間々斷なく行はるゝ點に於て媒介物の殆ど完全に回收せらるゝ點に於て廢熱游離 $エナルギ$ の利用殆ど遺憾なき點に於て最も理想に近き製造方と稱するを得べし是れ此の製造方を解説するに當て稍詳細に亘りたる所以にして讀者が之に依りて化學的製造方の興味の一斑を解せんを希望するなり單に硫酸が化學的工業に於て必須の要品たるが爲めのみならず又其の製造が既に本邦所々に行はるゝが爲めにもあらざるなり

鉛室内に集溜する硫酸は比重一・五左右にして殆ど四割の水を含めり其のグラブ

一塔より流出するものは比重一・七強にして含水量二割に過ぎず之より濃厚なるものを造るには先づ鉛鍋上に於て水の一部を放失せしめ終に白金若くは磁製の蒸發器に移して水分の驅出を繼續し含水量七八分なるに至て止む市賣の濃硫酸は比重一・八三にして無色油狀の液を爲し百ポンド(十二貫目)の價三圓内外のみ

純粹なる硫酸を製するには蒸溜方に依る然れども全く水分を含まざる硫酸は無水硫酸を放失して保存し難きものなれば製出するをなし普通の純硫酸は尙ほ少量の水を含めり全く純粹なる硫酸は一〇・四度に於て凝固し白色の結晶と爲る硫酸を熱して三三〇・度に至れば沸騰す然れども是れ水蒸氣と無水硫酸とに解離する



ものにして眞成の沸點にはあらず且つ其の蒸氣の氣體比重を測定するに $\text{SO}_3\text{H}_2$ なる分子式に相當すべき數の半にして氣相に於ては其の解離殆ど完全なるを知るべし硫酸は水と任意なる割合を以て混合し頗る多量の熱を發出す多量の濃硫酸

に急に水を加ふれば甚しく沸騰するをあり又此の混和に際して體積著しく減少す左表は一八・度に於ける含水硫酸の密度を示せり

%	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
密度	1.8338	1.8155	1.7974	1.6108	1.4981	1.3954	1.3035	1.2193	1.1402	1.0666	.9987

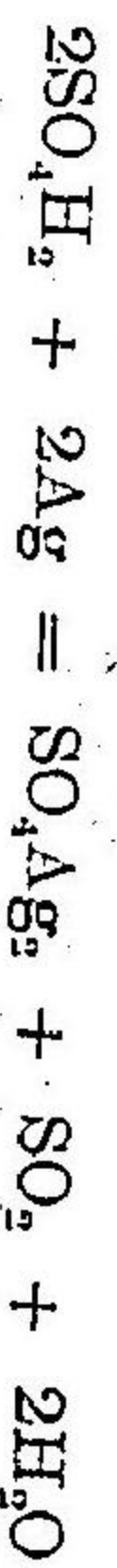
含水量一割已下なる硫酸より發する水蒸氣の最大壓力は極めて微小なるのみならず硫酸は任意量の水と混合し得るものなれば濃厚なる硫酸が空氣中の水分を吸収すべきを明なり又氣體のみならず硫酸と混和せざる液體の乾燥にも使用し得べきを勿論なり

硫酸の化學作用は其の濃度と温度とに隨て大に趣きを異にせり例へば稀硫酸は能く鐵、亞鉛等を溶解して水素を發出し硫酸鹽を造るも

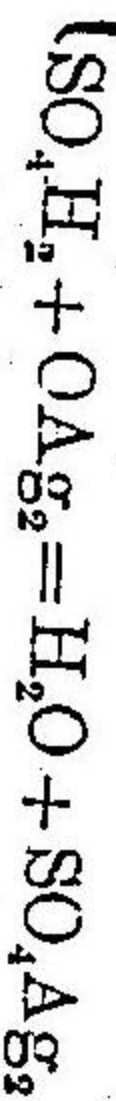
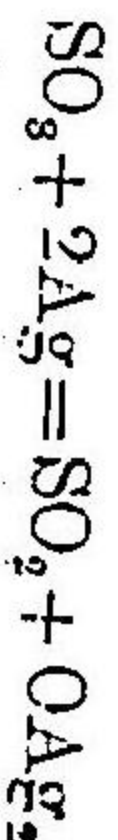


濃硫酸には此の作用なし是れ蓋し濃硫酸の電離度甚だ小なるに由れり現に濃硫酸は電解傳導度甚だ小なり故に濃硫酸を貯藏し若くは運搬するに鐵器を用ふるをあり之に反して稀硫酸は銀に作用するをなく又空氣なき所に於て銅を溶解す

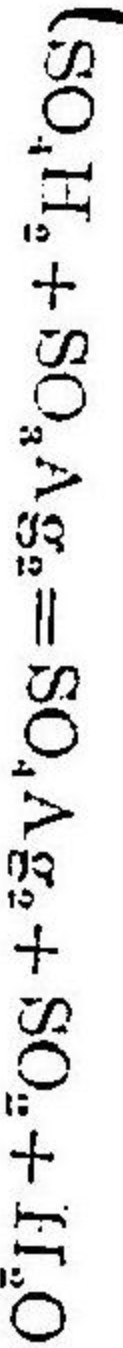
るを能はず而るに熱濃硫酸は能く無水亞硫酸及び水を放出して此等の金屬を硫酸鹽に變ず



前にも説きたるが如く濃硫酸は水と無水硫酸とに解離し易きものにして高温度に至れば解離度殊に大なれば多分左の如き一連の變化に由りて硫酸鹽を生ずるならん

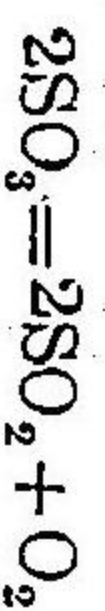


又某化學者の意見に據れば無水硫酸が先づ金屬と化合して亞硫酸鹽を生じ此の亞硫酸鹽と硫酸との反應に依りて硫酸鹽を生ずるなりと即ち



未だ孰の見解を正とすべきかを知らず

無水硫酸は高温度に於ては容易に左の如く



分解するを以て濃硫酸は高温度に於ては強き酸化作用を呈し或場合には最も廉價なる酸化劑として使用するを得べし例へば木炭を濃硫酸と共に熱すれば無水炭酸と無水亞硫酸とを生ずるなり斯の如くなれば種々なる有機物を濃硫酸と共に熱すれば概ね完全に酸化せらる而して酸化に先ち有機物中の水素と酸素とをとりて水を生ずるとあり稀硫酸の有機物に於ける作用は他の強酸の稀溶液に異なるをなしと雖も硫酸は常温に於ては殆ど全く揮發せざるを以て永く其の作用を持続するが故に木綿等に稀硫酸を滴して之を放置すれば遂に全く朽腐するに至る是れ其の取扱に注意を要する所以なり

人或は硫酸を以て最も強き酸なりと誤解するものあり是れ硝酸鹽酸の如き強酸を造るに硫酸を用ふるを看て生じたる謬見にして此の事實は單に硫酸の比較的揮發性なるに由れり決して其の強きが爲めにあらず例へば硝石に濃硫酸を加

へて熱すれば硝酸を溜出し硫酸カリウムを残留す是れ硝酸の沸點低きが爲めに  
先づ蒸發し出つる結果のみ稀薄なる硫酸の電離度は遙に稀硝酸に及ばざるなり  
二三六 無水亞硫酸に同容の鹽素を混じ之を日光に曝せば次第に化合して無色  
の液體鹽化スルフリルを生ず



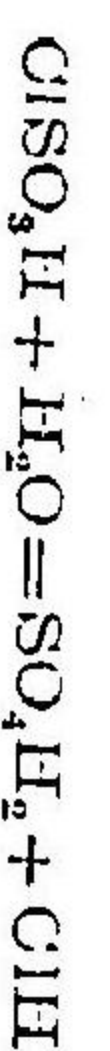
無水亞硫酸をアセトン、氷醋酸若くは樟腦に吸收せしめ之に鹽素を通ずれば最も  
容易に此の物を造るを得べし鹽化スルフリルは七〇度に於て沸騰し二〇度の時  
一六五九の密度を有せり之を水に投ずれば沈降し次第に之と化合して硫酸と鹽  
酸との混合物を生ず



又無水硫酸は直に鹽化水素と化合してクロ、||スルフォン酸を生ず



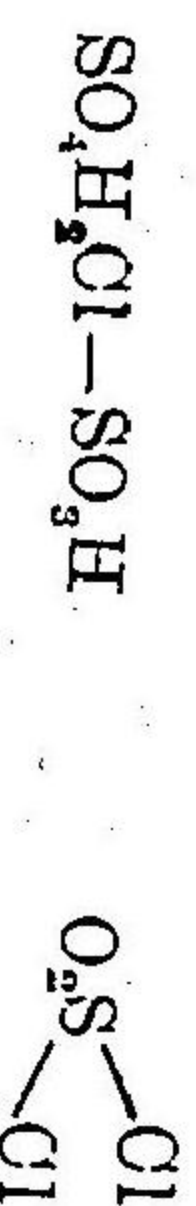
此の物も亦無色の液體にして沸點一五三度、一八度の時一七七六の密度を有せり  
之を水に投ずれば劇しく反應して硫酸及び鹽酸を生ず



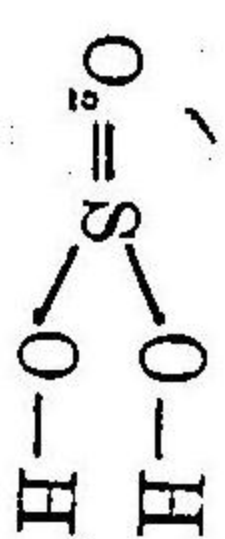
クロ、||スルフォン酸は一鹽基酸にして之を食鹽と共に熱すれば鹽化水素を發出  
しクロ、||スルフォン酸ナトリウムを生ず



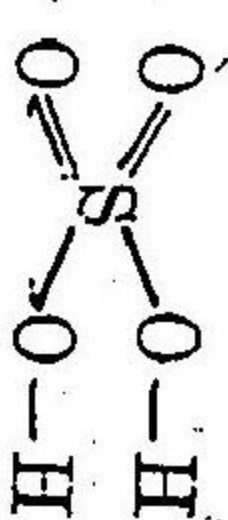
硫酸クロ、||スルフォン酸及び鹽化スルフリルの三物質を比較すれば



鹽化スルフリルの鹽素一個を水酸基にて置換すればクロ、||スルフォン酸を生じ  
鹽素二個を水酸基にて置換すれば硫酸を生ずるを明なり故に硫酸は二個の水酸  
基を有するものにして其の構造式は



若くは



なるべし

二三七 濃硫酸は任意量の無水硫酸と混合す其の果成物は常温に於ても無水硫