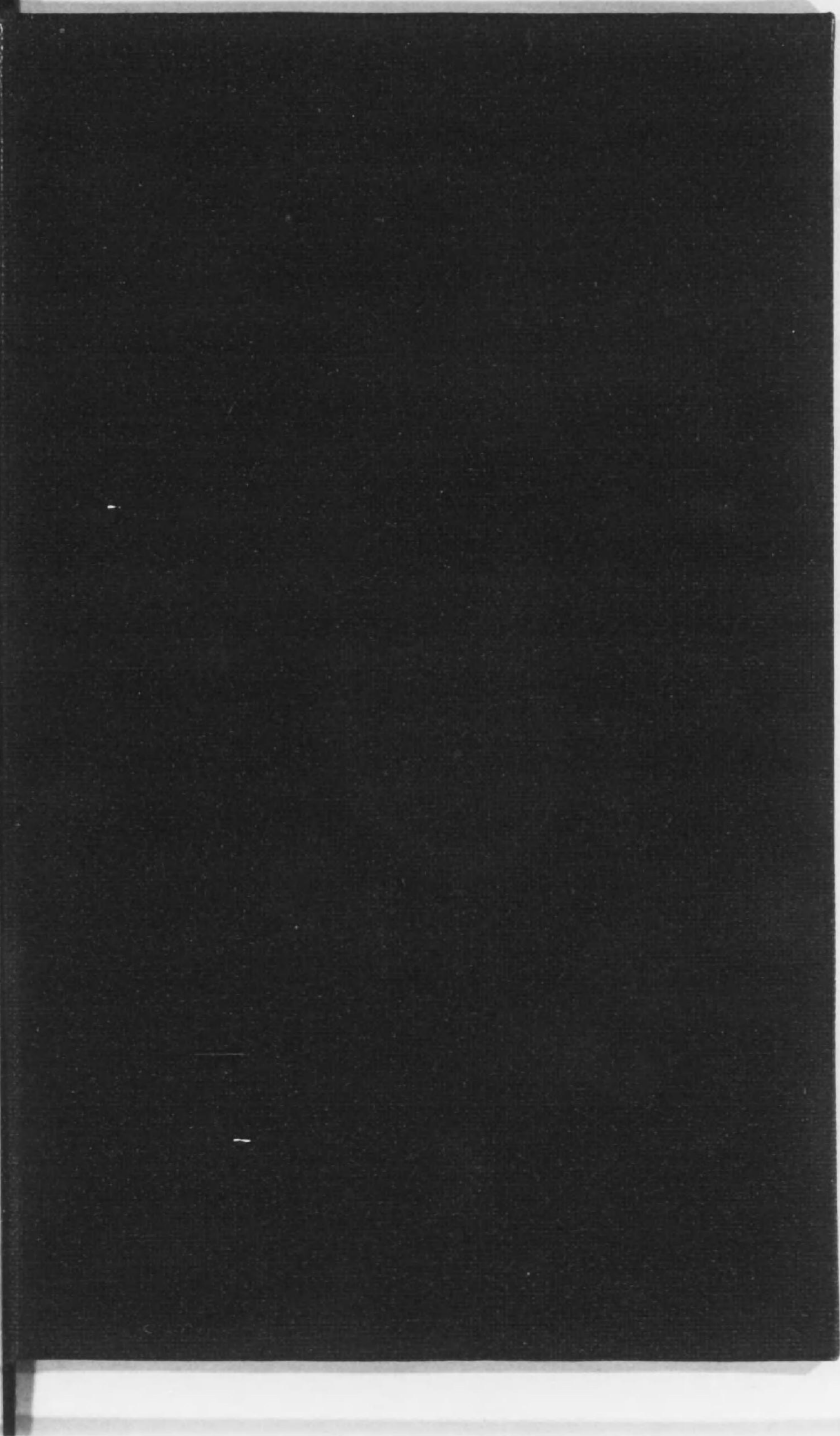




始



47
1881

2180-41

化 學 本 論



【增訂改版第十版】

東京帝國大學教授
理學博士
片山正夫著

東 京
內田老鶴圃刊行



贈本

贈本

贈本

贈本

贈本

贈本

贈本

恩 師

理學博士 LL. D.

櫻井 錠二 先生

に 捧 ぐ

47-188、

第十版序言

學界の進歩に連れて採録すべき事項も急速に増して來たので、稍もすれば書物が過大にならむとする。此の増補改版に於ては印刷の體裁を變じて一頁の内容を二割餘り増し頁數をなるべく増さぬ様にした。第十編以下は殆ど全く新に執筆し、電子放射能等に關する諸項は少しく簡單にして第一編に廻した。

量子論の發達と共に輻射化學は化學本論の樞要部となつた。此の部門は高等數學無しでは説明に困難な點も多いが、又一方には面倒な數式を用ひずとも、直ちに具象的に受入れ得べき興味ある事項も多いのである。本書は初版の序言にも述べたる如く、望遠鏡等の道具立無しに肉眼的觀察法を目的として居るので、輻射の平衡スペクトルの理論等も肉眼の達し得る限り之を説述するに力めた積りである。

ボーア氏の原子構造説は量子論の舞臺を非常に擴張し、其の説の燦爛たる成功は實に人目を眩するの有様であつた。然れども其の根底に横はる大なる自家撞着は如何にしても承服する事の出來ぬ性質のものであつた。幸にして數年前より新量子力學が擡頭して來て、此の難症を救ひ、人をして三斗の溜飲一時に下るの想あらしめた。新量子力學は元祿快舉の如く、ボーアの説は忠臣藏の如く、前者の背景があつてこそ後者は最大の興味を以て迎へる事が出来るのである。本書の程度に於ては實録も脚本も共に充分の説明は出來ぬので、唯双方共に僅に端緒を示すに止まるが、説述の主意は上の如きものである事を理解せられ度い。

化學量論等は第十一編として獨立のものにした。此の部門には分子の大き

等に就て若干の新事項を加へた、有極性化合物の電気能率等に就ては目下盛に新研究が行はれつつあるを以て、他日更に増補し度い考へである。

尙分子の自由度、完全解離の電解質、膠狀質の動面電位差其の他種々の事項に就て簡單なる記述を加へ、項數に於て前版よりも三十許り増加をした事になつた。

學語はなるべく新版化學語彙に準ずる様にした。其の結果として本書の前版とは異なる學語が諸所に出て居る。

此の改版に際しては千谷利三君が終始校正等に從事せられ、細密なる注意を以て種々改善に助力せられた事に對し、茲に深き感謝の意を表する。

昭和四年九月

東京に於て

著者識す

第一版序言

靜かなること林の如きギツプス先生が其の不朽の研究を公にし、疾きこと風の如きファントホッフ先生が三大論文を連發して天下を驚倒してより、早四十年にならんとする。此の間に於ける化學の進歩は、恰も甲冑刀槍の争より重砲機關銃の戦に遷りたる觀がある。而して今や放射能の研究、電子説、量子説等の發達は、飛行機の襲來の如く學者を悩ましつゝある。

斯くて生ひ立ちたる新しき化學は種々の名を以て呼ばれた。其は Theoretical Chemistry, Physical Chemistry 及び General Chemistry の三である。第一の名稱は理論化學と譯すべきであるが、其は實驗化學と對立せる意味を有し、實驗と遠ざかる如き感と興ふる點あるを以て、最も適當のものと思はれぬ。第二の名稱は適當の譯語を得難きに苦む。Mathematical Physics を數學物理と譯して不可なるが如く、甚接近せる二學科を連ねたる名稱は邦語として混雜を招き易い。第三の名稱は斯學の經營者として最有力なりしオストワルド先生の好んで用ひしところである。此の名稱は最妥當と思はれる。之に對する邦語として化學通論或は一般化學なる語もある。然も此等は何となく普通一般の化學の大略を述ぶるといふ感じを起す。是を以て本書は化學本論と名くる事にした。化學は之を本論と各論とに分ち、各論を無機有機に分つ事が最も正しき系統的分類であると思はれる。即ち化學本論に於ては一々の化合物の性質變化を主眼とせず、一般に互る根本的關係を説述するを以て目的とする。

化學本論の急速なる發達は、化學研究の内容をして殆ど一變せしめたと同時に、其の應用方面に於ても多大なる影響を及ぼした。今日冶金學或は化

學製造工業に従事する人は、化學本論の根底に於て確乎たる素養なき時は、到底日進月歩の學說技術の戰場に角逐することは出来ぬ。又醫學に志す人は日々化學本論の應用増進するを見て、此の部門の智識が絶對必要なる事を唱へぬものは無い。此等の人士に向つて有力なる武器として活用し得べき程度に新化學を説述せる書は、未だ邦語の著書中に之を發見するに苦む。是れ著者が自ら揣らす本書に着手したる第一の動機である。

著者が置しきを奉ぜる東北大學に於ては、先に適才教育の趣旨により高等學校卒業者以外の入學を允した。其の選抜に應ずる者を觀るに、化學の記述的部門に於ては充分なる智識を有し、分析的技術に於ても人後に落ちざるべしと思はるゝも、基本的部門に於て往々著しき缺陷ある事を認める。此の如きは講學の初め誤りたる方針によりて教育せられたのであつて、實に此等の青年が篤學にして向上の精神に富める丈け一層氣の毒の感じがする。此の如き一般好學の士の智識慾を満足する爲めに、よく營養分に富みたる兵糧を提供せんと志せしが、本書を生みし第二の動機である。

前述の如き多様の目的に適ひ、化學本論の全般に亘りて小冊子の内に之を取纏むるには、少なからぬ困難がある。先づ高等數學は成るべく之を取除かねばならぬ。戰場偵察に於ては望遠鏡の必要なる如く、自然科學にとりては高等數學は實に有力なる道具である。然も望遠鏡を見當違ひの方面に向け、又は其の焦點を合はすに貴重の時間を費す畏あらば、寧ろ肉眼を刮ひて丘陵林野の概景を大觀するを得策とする。本書の方針は此の肉眼偵察法である。化學本論の基礎に於て絶對必要なる高等數學は、僅に對數函數の積分位のものである。是れのみは氣體膨脹の仕事を計算する際に級數を用ひて其の意味を説明してある。又ネルンスト先生の熱定理、及び速度論に關する計算に於ては高等數學を除けば徒に冗長となるのみである。此の部分は第十九章及び第二十五章に纏めて述べ、高等數學を用ひてある。初學者は之を略しても可

い。之を略する爲めに他の部分が不可解となる事は殆ど無いと信ずる。

次の問題は熱力學である。熱力學の第二則は容易に其の真相を捕捉し難き曲者である。知名の學者と雖も往々其の應用に於て滑稽なる誤を爲す事がある。化學本論を説述するに當つて、往々熱力學を迴避し或は後廻しとしたる書もある。然も此の根底的原則に於て充分な理解を缺く時は、平衡論は其の正味を失ふことになつて仕舞ふ。而して熱力學の難解なるは其の數式的方面でなく、其の具象的意味をよく消化する事である。本書に於ては此の説明は必要なる限り繰返し、飽く迄理解せらるゝ様に力めた積である。熱力學を説述する形式は種々あるが、此の書に於てはヘルムホルツ先生の恒容遊離エネルギーとギツプス先生の恒壓遊離エネルギーとを比較併用して、其の意味を明にするに力めた。其の他エントロピー等の函數は單に其の意味を記載するに止めてある。熱力學に限らず一般精密科學を講究するに當つて、徒に新奇の函數を弄び數式の中に没頭し去るは、學者として採らざるところである。

エネルギーの主唱者なるオストワルド先生の學風が化學界を風靡してより、分子原子の考へは寧ろ無用の假説なりと考へられた時代もあつた。然も近時ブラウン運動の研究及び電子説の發達は、再び分子原子説の勢を回復して、其等の實在を疑はしめざるに至つた。而して量子説に至つては實に兩學派の混血兒と稱すべきものである。元來人が天然の現象を自我の内に統一せんとすれば、必ず或假說的對象を作りて進むは自然の傾向である。されば人間の作りたる科學としては、全く假説なきは寧ろ「玉の杯底なき心地」がする。之を以て本書に於て其の出發點を實驗的定律に置くは勿論なれど、其の解説に於ては自由に假説を採用してある。

處世の道としては不得要領を鼓吹するものもあれど、學問界に於ては之は最も禁物である。一の著書は既に幾多の學者が心血を注げる研究の要領を示せるものである。故に片言隻語の内に先賢努力の結果を輕々に説き去る事も

ある。又勿體なさと解説を充分にする爲に、時には一事を諸方面より考へて繰返す事もある。而して多くの書籍は本来既に要領を述べたるものなるに關らず、之を讀みて尙其の要領を得るに苦む事を訴ふる場合がある。是を以て本書には各章の終に其の要綱を附記して置いた。之は即ち要領の要領なるを以て、其のみを讀みて理解する事は困難である。本文を熟讀したる上に各要領を見るべきである。此の爲に多少頁數を増したれども、學習者の記憶を助け或は必要なる範式を搜索する事等の爲には多少の便益ありと信ずる。

本書中の學語はなるべく化學語彙に従つてある。然も往々之と異りたる語をも用ひてある。例へば輪回行 (Cyclic Process) は之を正當にリンエギヤウと讀む人は殆ど無い。故に略して單に輪行とした。又 Colloid は之を膠臘質とし、分つて臘狀質及膠狀質とした。其の理由は此の語が發音に於て原語と類似せる事と、其の二大部分の性質を多少直覺的に示し得る爲めである。エネルギー、ソル、エマナチオン等は獨語の發音に準じて記した。此の他更に一般的なる學語に於ても、往々譯語の一定せざる爲めに困難を感じる。例へば Constant は數學及び物理學方面の學者は定數或は常數といひ、化學者は之を恒數といふ。此等は適當に協定して各學科に通じて同一としたいものである。Law, Rule の如きも又同様である。本書に於ては前者は定律、後者は則律と記した。

一國の兵備が軍器の獨立によつて完全にせらるゝが如く、學問界に於ても其の國語を以て著せる獨立せる圖書が必要である。此の如き理想は容易に實現する事は出来ぬ。唯其の編纂の方法丈けにても、他の糟粕を嘗めざるものを作らんとするが著者の微志であつた。然も之が爲めに時を費す事多く、さなきだに遅緩なる著者の秃筆をして益其の進行を鈍らしめた。讀者にして若し書中注意すべき事項或は萬一の誤謬を發見せられなば、細大となく示教の勞を吝まざらん事を希ふ。

本書の編纂に於ては、松島勝、金谷正治の二氏が筆寫に就て多大の援助を與へられた。茲に之を擧げて其の勞を感謝する。

大正三年十一月

仙臺青葉城下にて

青島陷落之日

片山正夫識

第二版序言

本書が發刊以來比較的短日月にして既に改版の必要に迫られし事は、著者にとつては大に意外であつた。是れ實に我邦學界の有様が益健全に發達しつつあつて、化學の前途の大に有望なる事を示す一端とも思はれ、甚だ欣喜に堪へざるところである。唯近時交戰國の文献を充分にあさる事の不可能なると、改版の時期が豫想より早かつた爲に、思ふ様に増補の出来なかつた事を遺憾とする。即ち此版は第一版の中に存在せし粗漏誤謬を訂正し、消極的改善を施したるものである。是に就ては塚本又三郎君橋本重隆君其の他の諸君が有益なる注意を與へられた事を感謝する。

大正四年十二月

著者識す

第三版 序 言

第三版は第二版と頁数は同一である。書中數ヶ所は稍筆を加へて前よりも理解し易くなつたと信ずる。其の他尙ほ發見された誤謬は勿論訂正を施したのである。鄭貞文君其の他の諸君が種々注意を與へられた事を感謝する。

大正六年七月

著 者 識 す

第六版 序 言

本書が意外に多數の讀者を有した爲めに、第五版は増刷をしたにも關らず速かに絶本となつてしまつた。此の間或は忠告を或は質問を寄せられた方々に對しては、深く其の厚意を感謝し、又其の好學心を稱へるものである。先づ此の書物は大に書き擴げ説明を充分にしたものにすべしと勧められた方も尠くなかつたが、元來本書は完全なる網羅を所期したものではなくて、綜覽を目的としたものである故、矢張り千頁餘の一冊ものとして置き度い考で書直した。

内容に於て増加した主要の事項は、等性元素、原子番號、エツキス線に關するもの等である。此等に就ても其大要を理解し得るを目的として記述した。又熱力學の原則を説明するに當り、初め余りに抽象的であつたから、若干の例を挿入して説明を補つた。文献に關する脚註を入れよといふ註文も多かつたから、之を補つた。唯本書に記載せる事項は甚多岐に互るを以て、各方面皆完全を期する事が出來ずして、場所により多少の不公平が出來た様に

思ふ。之は他日を期して補ひたいものである。英語の字音順の索引は實際必要を感じる事が多いから、之を追加した。

此の第六版は九分通り出來た際に大震災に遭ひ、爲めに甚だ其の出版を遅延せしめたのは、大に遺憾とするところである。然れども書肆印刷所共に大混雜の際に最善の努力を以て此の出版に盡された事は著者として大に感謝するところである。

又玉蟲文一、水島三一郎の兩君は本書の校正、索引の作成等につき多大の助力をせられた。茲に深く其の勞を感謝する。

大正十三年三月

東京に於て

著 者 識 す

目次

第一編 基本物質論

第一章 緒論

§ 1. 物體.....	1	§ 6. 態種.....	8
§ 2. 相.....	2	§ 7. 性質の配合.....	11
§ 3. 單位.....	3	§ 8. 純相.....	12
§ 4. 測定の誤差.....	6	§ 9. 物質. 成分.....	13
§ 5. 函數.....	7	§ 10. 元素.....	14

第二章 基本的化學量

§ 11. 質量不變の定律.....	16	§ 18. 分子量.....	25
§ 12. 定比例の定律.....	17	§ 19. 氣體分子量の測定.....	27
§ 13. 倍數比例及相互比例の定律.....	18	§ 20. 原子量.....	31
§ 14. 化學分析法.....	19	§ 21. 假説と定律.....	33
§ 15. ファラデーの定律.....	21	§ 22. 化學符號及方程式.....	34
§ 16. 氣體反應の定律.....	23	§ 23. 當量及原子價.....	37
§ 17. 原子. 分子. 電子.....	24	§ 24. 化學種及化學反應.....	38
		第二章 要領.....	40

第三章 電子及放射能

§ 25. 陰極線.....	42	§ 29. 質量スペクトル.....	54
§ 26. 電子.....	46	§ 30. 氣體の傳導性.....	58
§ 27. アボガドロ恒數.....	48	§ 31. 放射能.....	60
§ 28. 陽性線.....	50	§ 32. アルファ線の性質.....	63

2	目	次		
§ 33.	放射變移	頁	§ 35.	放射性元素の系統
	66	
§ 34.	ラチウムの生成物	第三章	要領
	70	

第四章 週期系

§ 36.	元素の週期系	§ 41.	安定同位元素
	81		96
§ 37.	週期系の應用及補足	§ 42.	原子の組成
	86		99
§ 38.	週期系中の違例及缺點	§ 43.	原子の外圍
	87		103
§ 39.	原子番號	第四章	要領
	89		110
§ 40.	放射性同位元素			
	92			

第二編 エネルギー論

第五章 エネルギー熱及仕事

§ 44.	エネルギーの不滅	§ 49.	アトミスチックとエネルギー
	113		チク
§ 45.	熱の仕事當量	122
	114	§ 50.	強度因子と容量因子
§ 46.	熱力學の第一則	123
	116	§ 51.	可逆的變化
§ 47.	恒壓膨脹の仕事	124
	117	第五章	要領
§ 48.	恒溫膨脹の仕事	125
	120			

第六章 比熱及反應熱

§ 52.	溫度計及恒溫器	§ 58.	ギツプスの熱函數
	128		141
§ 53.	熱量計	§ 59.	熱化學式
	131		145
§ 54.	恒容比熱及恒壓比熱	§ 60.	ヘツスの定律
	134		146
§ 55.	氣體の比熱	§ 61.	溫度と吸熱量との關係
	136		148
§ 56.	固體の比熱	第六章	要領
	137		150
§ 57.	吸熱量と實熱量			
	141			

第七章 熱と仕事の變移

§ 62.	エネルギー相互の變移	§ 66.	恒壓遊離エネルギー
	152		160
§ 63.	熱力學の第二則	§ 67.	二溫度間の變化
	153		163
§ 64.	恒溫變化	§ 68.	溫度と能率
	155		166
§ 65.	恒容遊離エネルギー	第七章	要領
	156		167

第八章 理想氣體と熱力學

§ 69.	理想氣體	溫度	
	169		
§ 70.	恒容と恒溫の輪行	§ 74.	エントロピー
	169		179
§ 71.	恒容遊離エネルギーと	§ 75.	絶對溫度
	溫度	181
	172	§ 76.	氣體の精密なる分子量
§ 72.	恒壓と恒溫の輪行	185
	174	第八章	要領
§ 73.	恒壓遊離エネルギーと	187

第九章 分子運動説

§ 77.	氣體分子	§ 83.	分子の自由度
	189		203
§ 78.	分子の運動エネルギー	§ 84.	マックスウエルの速度
	191		分配律
§ 79.	壓の分子説	205
	192	§ 85.	分子運動と熱力學
§ 80.	二乗平均速度	209
	195	§ 86.	分子説と態種
§ 81.	分子流	212
	197	第九章	要領
§ 82.	氣體の分子熱	213

第三編 氣相論

第十章 氣體の混合

§ 87.	化學平衡	§ 89.	半透壁
	217		220
§ 88.	ダルトンの定律	§ 90.	氣體混合の仕事
	217		221

4	目	次
§ 91.	氣體の混合と分子説.....	225
§ 92.	氣體の恒壓混合.....	226
§ 93.	濃度及分子率.....	228
§ 94.	一成分を分離する仕事.....	230
	第十章 要領.....	233

第十一章 質量作用の定律

§ 95.	分子説と質量作用の 定律.....	235	§ 98.	沃素と水素の反応.....	241
§ 96.	熱力學と質量作用の 定律.....	238	§ 99.	過酸化窒素の解離.....	246
§ 97.	平衡恒數.....	240	§ 100.	化學親和力.....	250
			§ 101.	化學エネルギー.....	254
			第十一章 要領.....		257

第十二章 親和力と温度

§ 102.	恒容平衡式.....	259	§ 106.	酸化窒素の生成.....	269
§ 103.	恒壓平衡式.....	262	§ 107.	氣體平衡の文献.....	272
§ 104.	過酸化窒素の解離と 温度.....	264	§ 108.	ルシヤテリエの原則.....	274
§ 105.	二酸化窒素の解離.....	267	§ 109.	實熱量と親和力.....	279
			第十二章 要領.....		281

第十三章 氣體液體の關係

§ 110.	氣體實際の性質.....	283	§ 113.	臨界現象の説明.....	293
§ 111.	氣體の液化.....	285	§ 114.	相當状態.....	297
§ 112.	ファンデルワールス の式.....	288	§ 115.	一般狀性式.....	300
			第十三章 要領.....		301

第四編 液相論

第十四章 液體

§ 116.	液體の分子説.....	303	ロンの式.....	304	
§ 117.	クラウジウス-クラベ		§ 118.	蒸氣壓と温度.....	308

目	次	5			
§ 119.	液體の沸點.....	312	§ 122.	規壓容積.....	321
§ 120.	トラウトンの則律.....	317	§ 123.	規壓容積と相當状態.....	324
§ 121.	沸點の當換温度.....	319	第十四章 要領.....		328

第十五章 稀薄溶液

§ 124.	溶液及滲透壓.....	331	§ 130.	溶液の沸點測定法.....	349
§ 125.	滲透壓と氣體律.....	333	§ 131.	ヘンリーの定律.....	351
§ 126.	滲透壓の直接測定.....	336	§ 132.	稀薄溶液内の化學平 衡.....	355
§ 127.	溶媒の蒸氣壓.....	340	§ 133.	エステルの生成.....	358
§ 128.	蒸氣壓降下と分子量.....	343	第十五章 要領.....		362
§ 129.	沸點の上昇.....	346			

第十六章 電氣解離

§ 134.	溶質の異常分子量.....	364	§ 140.	イオンの傳導度及 速度.....	381
§ 135.	イオン.....	365	§ 141.	電氣解離度.....	384
§ 136.	イオンの輸率.....	367	§ 142.	電離と溶媒.....	387
§ 137.	輸率とイオンの組成.....	373	§ 143.	鹽類溶液の性質.....	389
§ 138.	傳導及傳導度.....	375	第十六章 要領.....		392
§ 139.	當量傳導度.....	379			

第十七章 電離の平衡

§ 144.	二元弱電解質.....	396	§ 150.	共通イオンの影響.....	416
§ 145.	水の電離及中和熱.....	399	§ 151.	加水解離.....	423
§ 146.	電離度と温度.....	403	§ 152.	複雑なる電離.....	429
§ 147.	強電解質の電離.....	406	§ 153.	中和の指示薬.....	431
§ 148.	電離と粘度.....	409	第十七章 要領.....		435
§ 149.	完全解離の電解質.....	413			

第五編 固相及多相論

第十八章 固相の平衡

§ 154. 固態.....	頁 439	§ 159. タンマン氏の説.....	頁 451
§ 155. 同形晶.....	440	§ 160. 多形.....	455
§ 156. 固體の蒸氣壓.....	443	§ 161. 液晶.....	458
§ 157. 稀薄溶液の水點.....	445	§ 162. 固溶體.....	459
§ 158. 融解點と壓.....	448	第十八章 要領.....	463

第十九章 純相及稀薄溶相の多相系

§ 163. 純相の濃度.....	465	§ 168. 分配率と分子量.....	479
§ 164. 分配率.....	468	§ 169. 鹽類溶解度の減少.....	483
§ 165. 不變氣相と固相.....	470	§ 170. 鹽類溶解度の増加.....	485
§ 166. 可變氣相と固相.....	474	§ 171. 多數固相の溶解度.....	490
§ 167. 溶媒溶解度と溶質分 子量.....	478	第十九章 要領.....	492

第二十章 化學親和力と反應熱

§ 172. 多相系の親和力.....	495	§ 178. 氣相平衡恒數の計 算.....	515
§ 173. 親和力と温度の一般 的關係.....	498	§ 179. 多相系の親和力と反 應熱.....	520
§ 174. ネルンスト氏の説.....	501	§ 180. 親和力計算の近似 式.....	523
§ 175. 凝相と蒸氣の親和 力.....	506	第二十章 要領.....	526
§ 176. 化學恒數.....	508		
§ 177. 氣相親和力と反應熱.....	511		

第六編 一般平衡論

第二十一章 相律

§ 181. 獨立成分.....	頁 531	§ 185. 一變系.....	頁 541
§ 182. 相律の證明.....	533	§ 186. 多變系.....	543
§ 183. 不變系.....	536	§ 187. 平衡の分類.....	544
§ 184. 轉移點の測定.....	538	第二十一章 要領.....	545

第二十二章 二成分系の平衡

§ 188. 一液相と不變固相.....	547	§ 195. 分溜.....	574
§ 189. 鹽類結晶と蒸氣壓.....	550	§ 196. 二個の液相.....	578
§ 190. 氷晶.....	553	§ 197. 相互溶解度と温度.....	580
§ 191. 含水結晶の融解點.....	555	§ 198. 固溶體を生ずる場 合.....	582
§ 192. 熱分析と共融點.....	559	第二十二章 要領.....	586
§ 193. 高融點.....	565		
§ 194. 一液相と可變氣相.....	569		

第二十三章 三成分系の平衡

§ 199. 一液相と不變固相.....	590	§ 203. 三角坐標.....	602
§ 200. 複鹽の生成.....	593	§ 204. 三角坐標と直角坐標.....	606
§ 201. シェーニツト.....	597	§ 205. 三液の相互溶解度.....	608
§ 202. $K_2SO_4, MgSO_4$ 及水.....	599	第二十三章 要領.....	612

第七編 速度論

第二十四章 均一系の反應速度

§ 206. 化學反應の速度.....	615	§ 208. 蔗糖の轉化.....	622
§ 207. 一次反應.....	618	§ 209. 接觸作用.....	624

8	目	次
§ 210.	多次反應.....	頁 628
§ 211.	反應次數の決定.....	633
§ 212.	溫度と反應速度.....	635
§ 213.	媒間と反應速度.....	頁 638
	第二十四章 要領.....	640

第二十五章 不均一系の反應速度

§ 214.	擴散の速度.....	643
§ 215.	固體溶解の速度.....	647
§ 216.	結晶生成の速度.....	651
§ 217.	氣體の燃焼.....	652
§ 218.	爆發.....	656
§ 219.	不均一系の接觸作用.....	658
§ 220.	固體觸媒の應用.....	659
	第二十五章 要領.....	662

第二十六章 反應速度の計算

§ 221.	二次反應.....	665
§ 222.	三次反應.....	663
§ 223.	可逆反應.....	671
§ 224.	連鎖反應.....	675
§ 225.	副反應.....	679
§ 226.	自觸反應.....	681
§ 227.	感應反應.....	686
	第二十六章 要領.....	687

第八編 界面化學

第二十七章 界面の平衡及運動

§ 228.	界面エネルギー.....	691
§ 229.	界面張力.....	693
§ 230.	分子界面エネルギー.....	697
§ 231.	滴粒の半径と蒸氣壓.....	702
§ 232.	吸着と界面張力.....	707
§ 233.	吸着の平衡.....	711
§ 234.	粘度.....	718
§ 235.	ストークスの定律.....	720
§ 236.	不均一系の粘度.....	723
	第二十七章 要領.....	723

第二十八章 分散系

§ 237.	分散系及其分類.....	727
§ 238.	限外顯微鏡.....	729
§ 239.	ブラウン運動.....	734
§ 240.	分散質の擴散と重力.....	736

目	次	9
§ 241.	アブガドロ定律の 擴張.....	頁 741
§ 242.	分散系の分離法.....	744
§ 243.	壁膜平衡.....	746
§ 244.	分散質の吸着.....	頁 750
§ 245.	界面電氣現象.....	752
§ 246.	動面電位差.....	754
	第二十八章 要領.....	758

第二十九章 膠狀液

§ 247.	膠狀質の分類.....	761
§ 248.	疎媒膠狀液の生成.....	763
§ 249.	疎媒膠狀質と電解質.....	766
§ 250.	膠狀質と他の膠狀質.....	770
§ 251.	親媒膠狀質及ゲル.....	773
§ 252.	膠狀液の毛管現象.....	778
§ 253.	膠狀觸媒及び酵素.....	779
	第二十九章 要領.....	782

第九編 電氣化學

第三十章 濃淡電池

§ 254.	電池及電極.....	785
§ 255.	仕事と動電力.....	791
§ 256.	電極濃淡電池.....	794
§ 257.	イオン濃淡電池.....	797
§ 258.	液相電位差.....	800
§ 259.	濃淡電池式の應用.....	804
	第三十章 要領.....	806

第三十一章 電 溶 壓

§ 260.	金屬の電溶壓.....	809
§ 261.	ダニエル型電池.....	811
§ 262.	瓦斯電池.....	815
§ 263.	酸化及還元.....	819
§ 264.	標準電位差.....	823
§ 265.	單極電位差.....	827
	第三十一章 要領.....	831

第三十二章 熱量と動電力

§ 266.	ギツプス-ヘルム ホルツの式.....	834
§ 267.	濃淡電池及轉移電池.....	838
§ 268.	平衡恒數と動電力.....	842

§ 269. 水素酸素電池	844	§ 271. 熱電池	849
§ 270. 燃料電池	847	第三十二章 要領	851

第三十三章 分極及電氣分解

§ 272. 分解電壓	855	變化	865
§ 273. 殘餘電流及復極作用	858	§ 277. 陽イオンの分離	868
§ 274. 氣態の過電壓	860	§ 278. 蓄電池	871
§ 275. 金屬の不動態	863	第三十三章 要領	876
§ 276. 電解中濃度及抵抗の			

第十編 輻射化學

第三十四章 輻射と量子

§ 279. 輻射	879	§ 283. 光電子及臨界電位	889
§ 280. 熱輻射の第一則	882	§ 284. プランクの式	894
§ 281. 熱輻射の第二則	884	§ 285. 固體及氣體の比熱	899
§ 282. ウキーンの定律	886	第三十四章 要領	904

第三十五章 原子の輻射

§ 286. スペクトル	908	線波長	934
§ 287. 光子と波動力學	912	§ 292. 小固體のエツキス線	
§ 288. ボーアの說	916	的研究	939
§ 289. 諸量子數	623	§ 293. エツキス線と原子	
§ 290. エツキス線	931	構造	942
§ 291. 結晶構造とエツキス		第三十五章 要領	949

第三十六章 光化學

§ 294. 光化學の概觀	954	§ 296. 化合物の色	961
§ 295. 輻射線の吸収	958	§ 297. 帶狀スペクトル	964

§ 298. 光化學的吸収	968	§ 301. 寫真用光化學反應	982
§ 299. 不可逆的光化學反應	973	§ 302. 化學的發光及螢光	985
§ 300. 可逆的光化學反應	977	第三十六章 要領	989

第十一編 化學性質論

第三十七章 化學構造

§ 303. 原子價	993	§ 307. 分子内の電氣變位	1011
§ 304. 分原子價と副原子價	997	§ 308. 立體異性體	1017
§ 305. 原子の陽性度	1002	第三十七章 要領	1021
§ 306. 原子の陰性度	1006		

第三十八章 化學量論

§ 309. 化學量論の意義	1024	§ 314. 沸點及融點	1044
§ 310. 化合熱	1026	§ 315. 自然旋光及磁氣旋光	1048
§ 311. 分子屈折	1030	§ 316. 傳導度及解離恒數	1052
§ 312. イオンの大小	1035	第三十八章 要領	1054
§ 313. 分子の形狀	1039	索引	1059

肖像目次

第一圖	Lavoisier, Dalton, Gaylussac, Avogadro.....	14 頁後
第二圖	J. J. Thomson, Rutherford, Curie	40 頁後
第三圖	Berzelius, Mendelejeff, Bohr	80 頁後
第四圖	Joule, Berthelot, Thomsen	126 頁後
第五圖	Helmholtz, Clausius, W. Thomson.....	168 頁後
第六圖	Gibbs, Vant'Hoff.....	216 頁後
第七圖	Hittorf, Kohlrausch, Arrhenius	362 頁後
第八圖	Van der Waals, Roozeboom, Le Chatelier.....	546 頁後
第九圖	Guldberg, Waage, Ostwald.....	614 頁後
第十圖	Graham, Faraday, Nernst	784 頁後
第十一圖	Planck, Einstein, Bragg	878 頁後
第十二圖	Kopp, Bunsen, Landolt, Werner.....	992 頁後

化學本論

第一編
第一章
緒論

論 質 物 本 基
緒 論

§ 1. 物體. 吾々が五感を以て知覺する事は總て之を現象と云ふ。或現象が空間に在りて時と位置とに關係なく一定せるときは、其處に一つの物體 (Body) が存在すると認める。又任意の數の物體を纏めて考ふるときは、其を一の物體系 (System of Bodies) といふ。例へば一つの白堊といふ物體を考へて見る。先づ其處に細長い場所に白いと云ふ現象が時間を経ても起つて居る。又それを他の場所に移しても同様の現象は起つて居る。それ故に白堊ありと認めるのである。そこで一の物體に現はれて居る現象及び此等現象の間の關係を其の物體の性と云ふ。即ち今白堊の例に於ては白い又は重いといふこと等は皆性である。而して性は二つの種類に分つことが出来る。第一は偶然性である。例へば白堊の有する形狀は任意に變ずることが出来る。之を細くとも長くとも自由に變化することを得る。同様に其の容積及び重さも變化し得る。即ち或白堊が或形、容積、重さを有するは偶然である。斯の如きを偶然性といふ。第二は特有性或は性質 (Properties) である。例へば白堊の重さと容積は任意に變ぜしむるを得れども、其の重さと容積との比即ち比重は、大なる白堊にても小なる白堊にても一定であつて、任意に變ずることは出来ぬ。即ち是れ一の特有性である。又白堊が白いことは直に特有性なりとは云はれぬ。何となれば白堊は暗室中で見ると黒い。赤い光線を受くと赤

く見へる。即ち白いと云ふことは、太陽の光線を受けて居ると云ふ偶然の状態に基づくのである。故に其の特有性は總ての光線を反射することである。然しながら吾々は普通白いと云ふ語を以て、總て眼に感ずる光線を反射することに理解するとすれば、白いと云ふことは勿論特有性である。

§ 2. 相 一つの物體の中で吾々の取る部分の位置によつて性質の異なる場合と一定なる場合とがある。例へば一つの花崗岩は其の中の位置によつて黑白の部分がある。然るに水の如きは其の中の何れの部分でも同じ性質を有する。前の場合の如きは之を不均一 (Heterogeneous) なりと云ひ、後の様な場合では均一 (Homogeneous) なりと云ふ。此の区分は甚だ明瞭なる様であるが深く観察すると簡單ではない。例へば此處に或容積の空氣があるとす。吾々は普通之を均一なりと認める。然し實際に於ては重力が作用して居るから、下部は上部よりも其の密度は大である。即ち決して嚴密に均一ではない。牛乳は一見均一に見ゆるなれども、之を顯微鏡で見ると脂肪の粒と溶液との區別が明である。故に均一不均一の差は吾々が必要とする程度に於て區別し得るのみである。例へば地球と天體との關係に於ては地球は均一なる球體或は點と認めて可い如く、普通小規模なる物理化學的實驗に於ては、重力の作用を受けて居る氣體は均一と見做してよい。

數個の均一體が其の特有性即ち性質に於て一致して居る場合には此等は同じ相 (Phase) なりといふ。例へば試験管の中の水とフラスコの中の水とは物體としては別である。然も其の性質は一致して居る故に、何れも同じ水といふ相なりといふ。

或相が他の相に變化することは屢ある。換言すれば或性質を有する物體が他の性質を有する物體に變化することが屢ある。例へば炭酸石灰を熱すれば、一種の氣態相なる炭酸瓦斯と、一種の固態相なる生石灰とに變化する。斯る場合には吾々は化學變化 (Chemical Change) が起つたと云ふ。換言すれば化

學的變化とは特有性即ち性質の變化を云ふ。

化學變化の考究には物理學の智識を必要なる前提とする。即ち物理學とは認識の基礎になる所謂範疇量と稱する時間空間と種々の偶然性例へば質量、溫度、電氣等の如き諸量とを取扱ふものであつて、此等の量の間を關係を定め如何なる場合に吾人の任意に變じ能はざる特有性が成立するかを考究する學科である。斯くして諸の特有性が與へられた上で、其等の組合せが如何に變ずるかといふ事が即ち化學變化であつて、之を考究する學科が化學である。

§ 3. 單位 一般に吾人の自然界に對する觀察は先づ所謂性的 (Qualitative) に初る。例へば重さについては、一物體が他の物體よりも、より重いか又はより軽いか云ふ様な觀察である。然れども更に進んでは之を量的 (Quantitative) に比較して、始めて精密なる判斷を下し得るのである。量的に比較することは或量に就いて單位 (Unit) を定めて、其の幾倍又は幾分の一なるかを測定 (Measure) することである。

現今の測定法に於ては、時、長さ、質量の三つが總ての基本となつて居るとは言ふ迄もない。此の三つの單位は、秒、厘、瓦である。次に最も普通なる種々の量の單位及び其の具體的意味を列記する。又此等の量の符號も一定して用ひることを約束して之をも列記する。

時 (t. Time) — 秒, $60^{\text{秒}} = 1^{\text{分}}$, $60^{\text{分}} = 1^{\text{時}}$ 。

長さ (l. Length) — センチメートル (厘. cm. Centimeter)。

$\frac{1}{10}$ cm = 1 ミリメートル (耗. mm. Millimeter)。

100 cm = 1 メートル (米. Meter)。

$\frac{1}{10000}$ cm = 1 ミクロン (μ)。

$\frac{1}{1000}$ μ = 1 ミリミクロン ($\mu\mu$)。

質量 (m. Mass) — グラム (瓦. gm. Gram)。

$\frac{1}{1000}$ gm = 1 ミリグラム (珎. mg. Milligram)。

1000 gm = 1 キログラム (珎. kg. Kilogram)。

面積 (s. Surface. Area) —

平方糎 (cm.² Square Centimeter)。

容積 (v. Volume) — 1 立方糎 (cc.)... 攝氏四度に於ける水 1 瓦の容積は 1.000027 cc. であるが通常 1 cc. とし可い。

1 リットル (立. lt. Litre) = 1000 cc... 即ち攝氏四度に於ける水 1 珎の容積として通常差支は無い。

力 (f. Force) — 1 ダイン (Dyne)... 1 瓦の質量に働きて毎秒毎秒 1 糎の加速度を生ぜしむる力。

1 瓦重... 緯度四十五度の水準面に於て 1 瓦の質量に働く地球の重力... 即ち 980.66 ダイン。

仕事 (A. Work) — 1 エルグ (Erg)... 1 ダインの力に對し 1 糎動く仕事。

1 ジャウル (Joule) = 10,000,000 エルグ。

密度 (D. Density) — 1 cc. の質量。... 攝氏四度の水に對する比重に等しと考へて通常差支無い。

壓 (p. Pressure) — 毎平方糎に作用する力。

1 バール (Bar)... 一平方糎に 1,000,000 ダインの壓。大正九年改正度量衡法によれば此の單位を一氣壓と稱し得。但し此の書中には従來用ひ來れる一氣壓を單位として採る場合が多い。其の値は次の通である。

1 氣壓 (At. Atmosphere) — 零度に於ける密度が 13.5951 なる水銀柱七十六糎の壓。(g = 980.66 の地にて) 上の價は 1 平方糎に就き 13.5951 × 76 即ち 1,033.2 瓦の重さの壓に等し。故に

1 At. = 13.5951 × 76 × 980.66 = 1,013,250 dyne cm² = 1.0133 Bar。

東京にては g = 979.801 なる故一氣壓は零度の水銀柱 760.67 糎に相當する。

溫度 (t. 攝氏溫度, T. 絶對溫度, Temperature) — 熱力學の理論よりの説

明は後に述べるが、實際上溫度は水素瓦斯の壓の變化により次の如く定めらる。水の結氷點に於て一氣壓を呈する水素が、水の一氣壓にての沸騰點に達するとき、同容積にて P 氣壓を呈せりとする。然る時は此の水素の壓が同容積にて $\frac{P-1}{100}$ 氣壓上る毎に溫度一度上るといふ。而して $\frac{P-1}{100}$ の値は實際 $\frac{1}{273.09}$ に等し。随つて水の結氷

點を零度と置けば、或溫度 t に於ける壓 P_t は $\frac{1}{273.09}t$ 氣壓丈け元の一氣壓より大となる。

$$P_t - 1 = \frac{1}{273.09}t$$

$$P_t = 1 + \frac{1}{273.09}t \quad P_t = \frac{1}{273.09}(273.09 + t)$$

此の如くして定めたる溫度を攝氏溫度 (t Celsins Temperature) といふ。而して攝氏溫度に 273.09 を加へたるを絶對溫度 (T Absolute Temperature) といふ。此の符號を用ふれば $P_t = \frac{1}{273.09}T$ 。

即ち絶對溫度は、攝氏零度にて一氣壓を呈する水素が同容積にて其の溫度にて呈する壓 P_t に 273.09 を乗じたる數を以て表はし得る。

熱量 (Q. Heat) —

カロリー (Calorie). 水一瓦を攝氏十四度半より十五度半に熱するに要する熱量。

大カロリーはカロリーの千倍である。

電量 (J. Electrical Charge) —

クーロム (Coulomb)...同量の電気真空中にて一極の距離に在るとき、互に 3×10^9 ダインの力を以て作用する電量。實驗上銀 1.118 銜を電解する電気の量。

電流 (I. Electrical Current) —

アムペア (Ampere)...毎秒 1 クーロムの速にて流るる電流の強さ。

動電力 (E. Electromotive Force) —

ヴォルト (Volt)...1 クーロムの電気に 10^7 ダインの力を及す均一電場内にて指力線に沿ふて距離一極の間の電位差。實驗上カドミウム電池の攝氏廿度に於ける動電力の $\frac{1}{1.0182}$ 。一ヴォルトの動電力に對し一クーロムの電気を動かすは、上記の説明により 10^7 ダインの力に對し一極動くに等しき事は明である。隨つて次の關係を得る。

1 ヴォルト, クーロムの仕事 = 10^7 エルグ = 1 ジヤウル。

抵抗 (W. Electrical Resistance) —

オーム (Ohm)...1 ヴォルトの動電力が働いて 1 アムペアの電流を通ずる様なる傳導體の抵抗。實驗上断面 1 平方耗, 長 1,063 米の水銀の攝氏零度に於ける抵抗として誤差一萬分五迄は差支無い。

§ 4. 測定の誤差 總て量的の測定には必ず誤差 (Error) が伴ふ。例へば 1 尺のものと他の 1 尺に近きものとを比較する時、普通肉眼にては 1 尺なるか 1.001 尺なるか稍區別し難い。即ち 1 尺に對して其の千分の一程は此の測定の誤差の中にある。其の他如何なる測定に於ても同様に誤差は必ず伴ふ。適當の器械を用ふれば其の誤差を少くすることを得るのである。要するに量的に測定比較することは、此の誤差の範圍内の差は無視して判斷して居るのである。先に均一不均一の區別は其の場合の必要に應

ずるに止まると云つたのは、即ち其の場合の測定の誤差の範圍内に止まると云ふことである。

一つの量を測定して其れより他の量を計算する場合の如きは、もとの量に誤差あれば計算したる量にも勿論誤差はある。例へば 1 尺の邊を有する正方形ありとし、其の邊を測りて其の面積を求むるとする。若し邊の長さが正に 1 尺ならば其の面積は 1 尺平方である。若し長さが 1.001 尺ならば其の面積は 1.002001 となる。而して邊の測定の誤差が $\frac{1}{1000}$ に近き時は、面積の測定の誤差は $\frac{2}{1000}$ に近きことを知る。従つて前記の如き場合に面積に向つて多數の數字を列記するは全く無用に屬し、單に 1.002 平方尺として充分である。既に此れ丈にても最後の桁は測定の誤差の中にありて不確實なる數である。故に其の後の桁は勿論無用である。之を代數的に説明すれば次の通りである。

$$(1+x)^2 = 1+2x+x^2.$$

此の代數式で x の値が甚だ小なる場合には x^2 は無視してよい。之を上記の數によりて計算すれば次の値を得る。

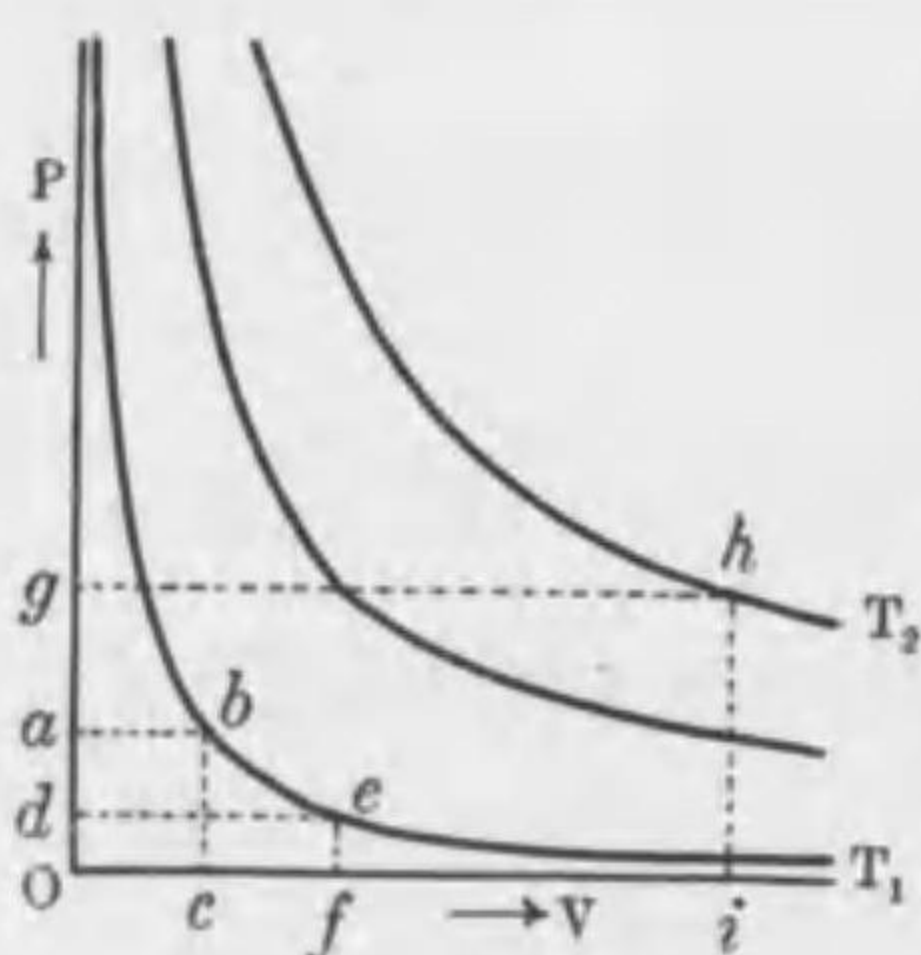
$$x=0.001, \quad 1+2x=1.002, \quad x^2=0.000001.$$

一般に實驗上の測定から出た數を取扱ふ場合には、小さな數と比較的大なる數との和又は差に於ては、小なる數は無視してよいのである。而して小なる數が愈小になりたる極限の場合にては、數學的にも無視してよいのである。

§ 5. 函數 甲の量が乙の量に附隨して變ずる場合には、甲數は乙數の函數 (Function) と云ひ、乙を變數 (Variable) と云ふ。又特別の場合として、變數が變るも之に關せず一定不變の値を持つて居る數は之を恆數 (Constant) と云ふ。又變數の性質ある量を故意に不變にし置く場合もある。例へば溫度を不變にし或は壓を不變にして或實驗をする。斯る場合には之は

夫々恒温或は恒壓にて行はれると云ふ。函数と變數の關係が量的に知られた場合には之を數式にて表はすことが出来る。又之を坐標 (Coordinate) を用ひて表はすことは甚だ便利である。今恒温に於て氣體の壓と容積との關係に就いて、之を直角坐標の圖として説明しやう。

第一圖



第一圖に於て縦軸の長さを以て壓を表はし、横軸の長さを以て容積を表はし、夫々矢の方向に目盛を爲す。而して恒温の氣體一定量の容積 v と壓 p との相乗積は一定である。圖に於ては $oabc$ の面積及び $odef$ の面積は、夫々 b, e の點に相當する氣體の pv の積である。即ち此等の面積は何れの點を取つても相等しくなる

のである。斯る點を連結すれば圖の如き曲線所謂直角双曲線を得る。此の曲線は恒温に於ける性質を表はすもの故、之を一の恒温線 (Isotherme) と云ふ。

一般に $xy\dots$ 等を變數にしたる或函数は $f(xy\dots)$ と記して表はす。氣體に就いて或温度に於ける容積を壓の函数と見做せば

$$v = f(p) = \frac{a}{p} \quad \text{但し } a \text{ は一の恒數}$$

總て或胡の偶然性例へば温度・壓・容積・質量等の關係は、其の或ものを獨立變數と見て其等の函数として表はし得る理である。然し其の關係が前例の如く數式的に表はし得る様に知れて居る場合は少ない。

§ 6. 態種. 總ての相には固態、液態、氣態の區別がある。之を態種 (State of Aggregation) といふ。氣態にては如何なる容積にも擴がり得る性

質を有し、液態にては之に反して一定の界面を作る性質を有し、固態にては一定の界面を作ると同時に一定の形を保つ性質を有して居る。此の區別は一見明瞭の様であるが、何邊より三態を區別するかは簡単な問題ではない。例へば氣態と液態に就ては所謂臨界現象なるものがあつて互に續いて居る。三態種の中固態液態に就いては壓、容積等の關係が一般的の數式で表し得る様に知れて居ない。唯氣態のものは次に示す如く略ぼ甚だ簡單なる關係を示して居る。

ボイルの定律。 一定の温度に於ては氣體の容積 v は壓 p に反比例す。

$$\text{即ち} \quad v \propto \frac{1}{p} \quad \text{恒温。}$$

R. Boyle 氏は (1662) 年に、E. Mariotte 氏は (1677) 年に夫々獨立に此の定律を發見したのである。

此の關係は第一圖によつて明かである。書き直せば

$$pv = a \quad \text{恒温。}$$

若し温度が變化すれば此の a の値も變化する。今攝氏零度にて恒數は a_0 であつて t 度にては a であると假定し、容積が一定のとき壓は p_0 より p に變化し、又壓が一定のとき容積は v_0 より v に變化したるものとする。其の時には次の關係になる。

$$vp_0 = a_0 \quad \cdot \quad vp = a \quad \cdot \quad \therefore p_0/p = a_0/a \quad \cdot \quad \text{恒容。}$$

$$pv_0 = a_0 \quad \cdot \quad pv = a \quad \cdot \quad \therefore v_0/v = a_0/a \quad \cdot \quad \text{恒壓。}$$

即ち恒容にて壓が温度によりて變化する割合も、恒壓にて容積が温度により變化する割合も同一である。

ゲーリ・サックの定律。 恒壓にて氣體の容積 v が温度により變ずる割合は何の氣體に就ても皆同一である。其の値は攝氏一度に就き、零度に於ける容積の約 $\frac{1}{273.09}$ である。

て居る。是れは素より實驗的事柄である。新しい化學上の発見とは、今迄知られてあつた類似の相と比較して、性質の組合せが異なりたる場合を見出すといふ事である。

§ 8. 純相. 一つの相が他の相に變ずる時に、其の變化が進むに従ひて原相の性質が變化する場合と然らざる場合とがある。相の一般の變化は複雑であるが次には特別の場合として一の相より他の一の相のみを生ずる場合の關係を觀察する。例へば恒溫にてアルコールの水溶液を蒸發すれば、蒸發の進むに従ひ溶液の密度其の他の性質が異なつて來る。事實に於て液中のアルコールの割合減少して水の割合は増す。之に反して水を蒸發する時は、如何程蒸發するも液の性質に變化がない。又鹽酸溶液の如きは濃厚な液を取りて蒸發すれば、液は鹽酸を失ひ水の割合を増加する。稀薄なる液を蒸發すれば、液は水を失ひ鹽酸の割合を増す。而して約 20% の鹽酸溶液は之を蒸發するも液の性質に變化を起さぬ。第一の例に於ては原相は變化の進むに隨ひ性質を變じ、第二第三の例に於ては相の變化は進むも原相の殘部の性質が變ぜぬ。此の中にも鹽酸の 20% 液の如きは、通常の壓の下に於ては不變の性質を有するなれども、減壓の下に蒸發せしむれば其の組成及び性質を變ずる。之に反して水の場合には如何に壓を變じて蒸發せしむるも性質の變化はない。此の如く或一相が他の一相に變ずる際、殘部が一定の性質を保つ事が壓或は溫度等を多少變ずるも成立するときは、此の相を純相 (Pure Phase) と云ふ。此の性質の無きものは總て之を溶相 (Solution) といふ。又溶相と不均一體とを總稱して混合物 (Mixture) と云ふ。一の相が純一なる事を證する爲めには、其の固相が液相に變ずる融解點、或は液相が氣相になる沸騰點の一定なる事を證するのが最も普通の方法である。但し 20% の鹽酸液の如き場合がある故、嚴密に云へば上記の方法を種々の壓にて行はねばならぬ。溶相は適當の方法によれば數種の純相に分ち得る。其の中最多量に生じ得る

ものを溶媒 (Solvent) といひ、他を溶質 (Solute) といふ。

先きに相の變化は總て化學的變化なりと述べた。而して相の變化と云ふは即ち均一體の性質の變化を意味する。其の中には純物質も溶相も總て含まるゝことは勿論である。例へば水の蒸發して水蒸氣になる場合には、水と水蒸氣とは異なりたる性質を有する異りたる相である。隨て之も化學的變化の中に含まれる。即ち此の語は少しく通俗の意味よりは廣くなつて居る。今例へば水が水蒸氣になり又は氷となり、炭素が石墨となり金剛石となり、又鹽化アモニウムがアモニアと鹽酸瓦斯となる等の變化を互に比較すれば、其の變化の有様に於て互に連絡せるものであつて何等根本的の差別を立つる必要は無いのである。又水の中には $(H_2O)_n$ なる複分子の存在することは殆んど疑なきことである故、水蒸氣の水になることは複分子の分解であつて普通の狭き意味にても化學的變化ともいふべきである。此の書に於ては化學的變化に向つて最も廣き意味を附するが穩當であると信ずる故前述の如く定義したのである。

§ 9. 物質・成分. 一つの純相が他の一つの純相にのみ變化し得る場合には、此の二つの相は同じ物質 (Substance) より成るといふ。例へば水なる純相が全然水蒸氣なる純相に變ずる場合の如きは、此の二つの相は水なる同一物質より成るといふ。同様に石墨と金剛石とは炭素なる物質より成ると云ふ。而して多數の物質より一つの物質が生ずる時は之を化合 (Combination) と云ひ反對に一つの物質より多數の物質が生ずる場合には分解 (Decomposition) と云ふ。今甲なる一物質が乙丙等の化合により生じ、又は生じ得べきことを間接に知る時には、甲は乙丙等の化合物 (Compound) と云ひ、乙丙等は甲の成分 (Component) と云ふ。例へば硫酸は三酸化硫黃と水との化合によりて生じ、又二酸化硫黃、硫素、水との化合によりても生ず。其の二酸化硫黃は硫黃と酸素との化合によりて生ずるものである。従つて硫酸の成分は次

の様に種々に考へ得る。硫酸自らも素より硫酸の成分である。

水と三酸化硫黄。

水と二酸化硫黄と酸素。

酸素と水素と硫黄。

又甲なる溶相が乙丙等の物質より生ずる場合にも乙丙等を甲の成分といふ。

§ 10. 元素 天然には無数の相がある。之を生成する物質にも亦無数の種類がある。然れども之を成分に分ちて考ふれば、其の成分の下級になる程其の数を減ずる。是れは勿論實驗上の事柄である。單に想像より云へば無数の物質には無数の簡單なる成分が有り得る。然るに事實は之に反して成分は簡單になる程共通のもの多くして其の数が限りあることを認める。而して今日の化學的方法を以て、更に簡單なる成分より合成する望なき成分を元素 (Element) といふ。元素の数は今日八十餘ある。

元素に對する此の説明は甚だ曖昧の様に見ゆれども、實際今日の學問界の有様にては斯く云ふ外はない。前世紀の末迄は吾人は成分を漸次に簡單なるものに分解し、更に分解し得べからざる迄に達したる成分を元素と認めたのである。然るに後章に説明するが如く、所謂放射性元素例へばラヂウムの如きもの發見せられて以來、元素の階級に屬するものの中或者は自然に分解することが明になつた。例へばラヂウムよりはヘリウム、ラドン等を生ずる。斯くの如き事實あるを以て元素は分解すべからずといふ事は出来ぬ。唯其の反對に簡單なる元素より複雑なる元素を合成することは今日の處少しも望ない。従つて現今の學界の事情に於ては、上の如き説明を下す外はない。

一つの元素のみより成る相を單體 (Simple Substance) と云ふ、同一元素より成る單體に同じ態種にて異りたる種類ある時は此等を夫々同素體 (Allotropic Form) と云ふ。例へば酸素とオゾン、石墨と金剛石の如きである。斯くの如き關係は必ずしも元素に限られぬことは勿論である。例へば過酸化



A. L. Lavoisier



J. Dalton



A. Avogadro



L. J. Gaylussac

ラヴァジエー (Antoine Laurent Lavoisier) 氏は 1743 年佛國巴里に生る。二十三歳の時初めて石膏の硬化に關する論文を出せり。其後金屬の燃焼に就て研究し、重量不變の定律を研究し、化學の基礎を開けり。同時に當時行はれたる燃素 (Phlogiston) 説を破り、燃焼は酸素との化合なる事を證せり。今日吾人の用ふる Oxygen, Hydrogen, Nitrogen 等の名稱は氏及其學友の定めたるものなり。氏は亦火藥及農業に就ても貢獻あり。佛國大革命當時氏は徵稅委員の一人なりし爲め政治上の關係を生じ、1794 年無慘にも斷頭臺上の露と消えたり。

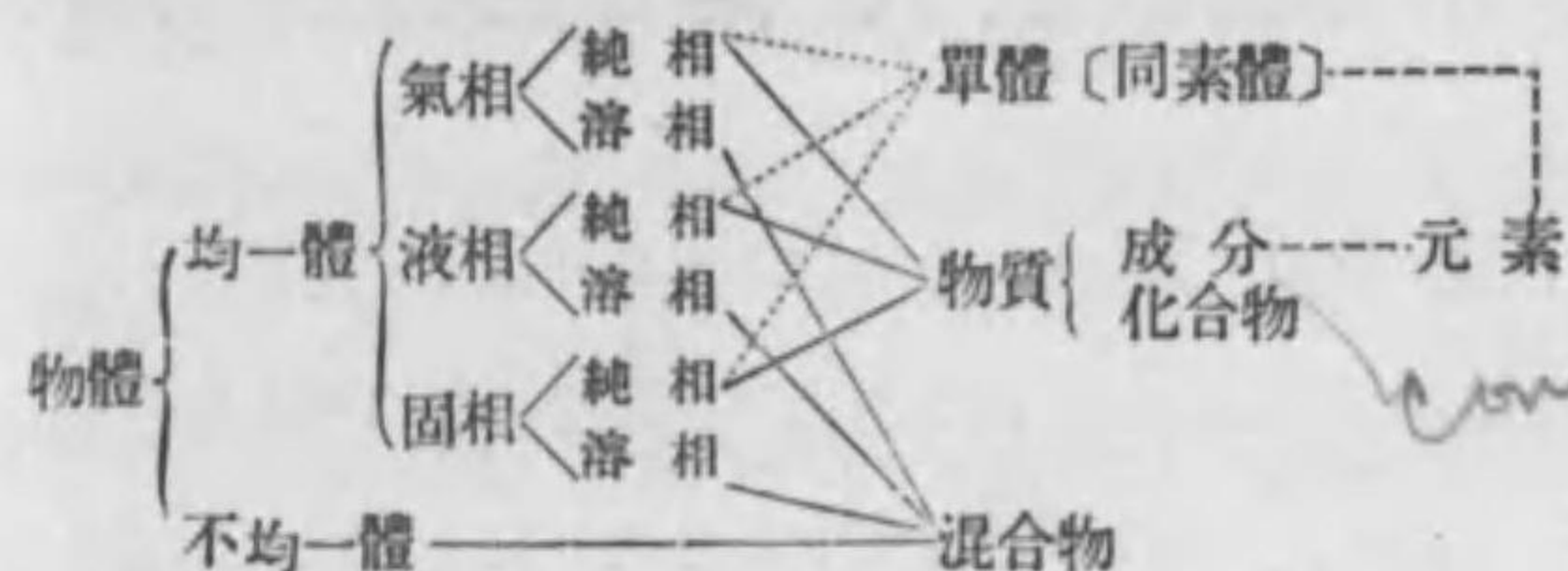
ダルトン (John Dalton) 氏は 1766 年英國 Eaglesfield に生る。初め氣象學に志し、次で氣體の研究に移れり。メタン、エチレン等の分析より倍數比例の定律を發見し、原子説を提出せり。氏は分子原子の區別を設けず、水素原子、酸素原子等と同じく炭酸瓦斯の原子水の原子等を考へたり。此は後世に至り正されたりと雖も、今日の原子説は根柢に於て氏によりて創立せられたるものなり。1884 年死去す。

ゲーリュサック (Joseph Louis Gay Lussac) 氏は 1778 年佛國 St. Leonard に生る。氏の壯時は恰も那翁一世の全盛時代にして、帝が學術を獎勵せる機運に遇ひ大に手腕を發揮せり。氏が氣體容積と温度の關係及氣體反應の容積關係を發見せるはよく人の知る所なり。其他容量分析等にも多大の貢獻あり。又造幣局其他の國家的事業にも有力なる效蹟ありたり。1850 年死去す。

アヴォガドロ (Amedeo Avogadro) 氏は 1776 年伊國 Torino 市に生る。初め法律を修めしも後には物理學を研究し生地大學の教授たり。1811 年氏は氣體は凡て同温同壓に於て同數の分子を含むとの説を提出せり。又全分子 (現今の分子) 及び元素分子 (現今の原子) の別を設けたり。氏の説は今日化學及物理の有力なる基礎をなせるが、其提出の當時は殆ど世に注意せられず數十年の後初て有力となれり。1850 年卒す。

窒素には NO_2 と N_2O_4 とがあり、炭酸石灰には方解石と霰石の二種類がある。即ち一般に一つの物質は同じ態種にて數種の形に於て存在し得るものである。唯其が元素なる場合には特別の名稱を附せられてあると云ふ丈けである。

此の章に述べた種々の學語の關係を纏めて次表に示す。



第二章

基本的化學量

§ 11. 質量不変の定律. (The Law of Conservation of Mass) 一つの物體系が如何なる化學的變化を受くるも、原物體の總質量と生成物體の總質量とは相等し。

此の定律は別に説明する程でもないが、之を初めて発見したのは十八世期の末佛國の大化學者 Lavoisier 氏であつた。氏は金屬の酸化を天秤を用ひて研究し(1774)年發表した錫の酸化に関する論文を初とし此の大定律を確立したのである。此の後初めて化學の研究が正確に進歩し得たのである。

此の定律は實驗上全く正確なものであるが、最近に至りて理論上の疑を生じ來たのである。元來質量 m 、力 f 、加速度 a の間には良く知れたるが如く次の關係がある。

$$f=ma.$$

故に或物體が知れたる力に依つて或知れたる加速度を生じたる場合には、其の質量は直ちに測り得る。而して電氣を帶び、物體が電力の爲めに動く場合には、理論上單に普通の質量のみに相當するよりも其の生ずる加速度が少くなる結果を得る。換言すれば電氣を帶びたるが爲めに、物體の質量が少し増すことになる其の差は非常に僅で普通の場合には無視して可いのである。然しながら其の速度が非常に大となり光の速度に近き程度となれば、電氣より生ずる質量も理論上大きくなるのである。又放射能等の研究により諸元素は其中に電氣を含んで居る事が明になつた。従つて或化學的變化に於て若干の電氣を失ふこと、或は電氣の速さの増すことによつて、全體の質量に變化を起し得ることは理論上有り得べき事柄である。近年 Landolt 氏は質量不変の

問題につき非常に精密なる實驗⁽¹⁾を行つた。其の結果として、十五種の實驗の中質量の變化する割合は何れも千萬分の若干以下にして、秤量の誤差の範圍内に止まるのみである。従つて重量不変の定律は、吾人の天秤を用ふる實驗の範圍内に於ては全く正確と認めて可い。然し質量が絶對不変といふ事は理論上不正確と見るべき理由は充分ある。

物質の不滅. (Indestructibility of Matter)

種々の物質を各種の成分に分解し所謂化學的變化を爲さしむれば一時其の性質を變ずるも、適當の方法を取れば再び原物質を回復し得るのである。即ち原物質を生ずる能力は、其の原質が種々の變化を受くるも、消滅せずして再び現はれ得るのである。換言すれば物質の性質なるものは、一時變化するも全く永久に消滅するものではない。一般に物質は其の重量は不変にして其の性質も亦不滅である。従つて物質不滅と云ふ事柄を認めるのである。

§ 12. 定比例の定律. (The Law of Constant Proportions)

或相の一定量の中に含まるゝ各成分の量及び其の比は一定なり。

此の定律も亦別に説明を要する迄もない。但し此の關係は決して純物質に限るのではない。例へば水なる純物質の中に含まるる成分即ち水素酸素の割合は一定であると同様に、一定の性質を有する稀硫酸と云ふ混合物の中に含まるる成分なる硫酸及び水の割合も亦一定である。

或相が如何なる成分を如何なる割合に含むかの關係を其の物質の組成 (Composition) と云ふ。即ち定比例の定律は次の如く言ふてもよい。

一定の相は一定の組成を有す。

此の定律は逆の意味に於ては正しくない。即ち一定の組成を有するものは必ずしも同じ相ではない。例へば方解石と霰石とは性質を異にせる異なりたる相であるが、其の組成に就ては何れも炭素、酸素、カルシウムの同じ割合か

(1) Sitzber. kg. Akad. Wiss. Berlin, (1893) 301, (1906) 266, (1908) 354.

ら成つて居る。其の外有機化合物の如きは此の如き例が甚だ多い。

成分の量の比が一定の相につき一定なる事は純相と溶相とに關せず通用する事であるが、尙純相と溶相との組成には互に著しき差異がある。即ち同成分より成る溶相は無數に成立し、其の中の各成分の比は連続的に變じ得るが、純相に於ては此の如き事は無い。此の點に就ては古く Proust 氏と Berthollet 氏の間に於て (1801) 年より (1806) 年迄數年に亘りて論争せられた。Berthollet 氏も中々卓見家であつて現今の物量作用の定律と同様の考を有して居つた。即ち化學變化は互に作用する物質の存存量により進行を異にするべきものと考へ、之を濫用して同成分より成る化合物の組成は場合により連続的に變じ得べしと主張した。Proust 氏は之に反對して種々の實驗と議論とを重ね、遂に同成分より成る化合物の組成は不連続的に變ずる事を確定した。此の關係を包括して定比律を述べれば次の如くなる。

一定の相は一定の組成を有し、其の組成は溶相に於ては連続的に變じ得べく、化合物に於ては然らず。

§ 13. 倍數比例及相互比例の定律.

倍數比例の定律. (The Law of Multiple Proportions)

純物質の化學反應に於て、甲物質の一定量と作用する乙物質の量を、夫々の場合に付き比較すれば、其等は互に有理比即ち整數と整數との比をなす。

例へば炭素と酸素とが作用して酸化炭素を生ずる場合は炭素 1 に付きて水素 $\frac{16}{12}$ である。而して炭酸瓦斯を生ずる場合には $\frac{32}{12}$ である。この量を互に比較すれば即ち 1 と 2 なる簡單なる有理比をなす。化合物の場合にも同様である。例へば食鹽が硫酸に作用して酸性硫酸曹達と鹽酸とを生ずる時は、食鹽の 1 に對して硫酸 $\frac{98}{58.5}$ である。而して硫酸曹達と鹽酸とを生ずる時には、食鹽の 1 に對して硫酸 $\frac{49}{58.5}$ である。此の二つの數も明に 1 と 2 との比をなして居る。

此の定律は純物質の與かる變化に就てのみ正當であつて、其の變化に與かるものが混合物である場合には勿論事實ではない。例へば硫酸と水とは如何なる割合にても混じて硫酸溶液を作り、兩者の比は連続的に變じて有理比にはならぬ。即ち倍比律は前項定比律の後半の補足といつてよい。

倍數比例の定律は Dalton 氏が原子説を提出 (1803) すると同時に斷言したものである。氏の實驗的證明は甚だ精密ではなかつたが、後に他の學者により補はれた。Wollaston 氏も殆んど同時に此の定律を獨立に發見した。

相互比例の定律. (The Law of Reciprocal Proportions)

純物質の化學變化に於て甲物質一定量と作用する乙物質の量と、甲物質の同量と作用する丙物質の量との比は、乙物質と丙物質との直接に作用する量の比に等しきか、或は之と有理比をなす。

例へば水素 1 と化合してアセチレンを生ずるに要する炭素の量は 12 である。水素 1 と化合して水を生ずるに要する酸素の量は 8 である。而して炭素と酸素とが直接に化合する割合即ち $\frac{16}{12}$, $\frac{32}{12}$ を前の量の比 $\frac{8}{12}$ と比較すれば 1:2:4 の比となる。此の關係は化合物間の變化に於ても同様である。

此の定律も亦純物質のみの化學的變化に限り成立つのである。倍數比例の定律、及び相互比例の定律は純物質の變化の特徴を示して居るもので、之により溶相の變化と區別する事が出来る。

相互比例の定律は J. B. Richter 氏が (1792) 年以後酸と鹽基との中和につき研究して定めたのである。定比律も亦不完全ながら氏が同時に發見したものといつてもよい。

§ 14. 化學分析法. 或物體の中に如何なる成分が含まるゝかを定むる方法を定性分析法 (Qualitative Analysis) といひ、此等成分が如何なる割合に含まるゝかを定むる方法を定量分析法 (Quantitative Analysis) といふ。定性分析に用ふる方法は或成分が特有の色を生じ或は沈澱を生ずる等の化學變化

を應用するのである。此の如き方法は皆夫々其の鋭敏度に或る制限がある。検出せんとする成分が非常に少くなれば生ずる色は淡くなりて認め難く、又沈澱すべき物質も溶解して残ることになる。隨て定性分析法も畢竟此等の検出法が如何なる濃度迄有効なるかといふ定量的問題を基として居る。

定量分析法は質量不變の定律及び定比例の定律を根據として居る。例へば酒精は炭素水素及び酸素を含んで居る。而して之を直接に此等の元素に分解して其の量を測る事は實際上出来ぬ。然も之を完全に燃焼して生ずる二酸化炭素及び水の量を測れば、定比例の定律により其の中の炭素及び水素の量を知る事が出来る。而して酸素は直接に測定は出来ぬが、間接に計算より知り得る。即ち質量不變の定律により燃焼に供したる酒精の全量より炭素及び水素の量を減じ去れば、其の残は酸素の量でなければならぬ。此の如くして分析したる結果を既に知られたる此等元素の化合比と比較し、倍數比例及び相互比例の定律に適合する時は、分析に供したる物質は純物質である。若し豫め其が純物質なる事を確めたならば、分析の結果は必ず此の如くしなければならぬ。而して少許の差は屢實驗上の誤差として允されて居る。

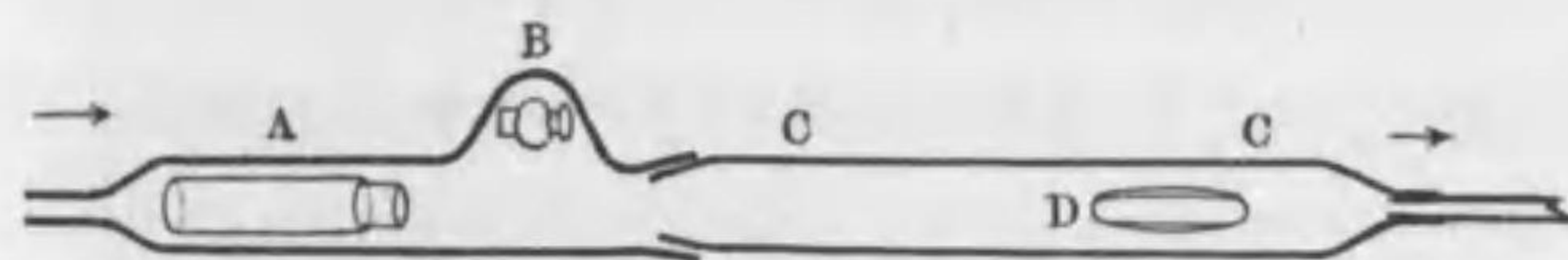
定量分析に於ける測定を凡て直接に天秤にて秤量する事により行ふ場合には、之を重量分析 (Gravimetric Analysis) といふ。又重量法により組成の知れたる液を作り、之と他の未知の液との間に化學變化を起さしめ、其の際の容積の比を測定して分析する方法を容量分析 (Volumetric Analysis) といふ。變化の終局に於て液を滴々に加へ行く故に滴定法 (Titration) ともいふ。此等の實驗は皆普通化學の初歩に於て習得するところである。

重量分析に於て最も誤を來し易きは濕氣の吸收である。特に吸濕性の物質は充分燥乾せしものも、之を秤量器に移す際に多少水分を吸收する。隨て精密なる分析を行ふ際には最注意を要する。第二圖は Richards⁽¹⁾ 氏が近年原子

(1) Z. anorg. Chem., 16 (1898), 178.

量の研究に用ひし装置であつて、上記の誤を防ぐに甚有効である。CC は硬硝子より成る乾燥管であつて、D は秤量せんとする物質を入れたる白金舟

第二圖



である。C と摩擦せになつて居る AB 管がある。其の A 部には秤量罐を置き、B なる囊状部には其の口栓が入つて居る。矢の力向には充分乾きたる空氣又は適當の氣體を通じて置く。今 D を熱して乾かしたる後、之を滑らして其の儘 A の中に入れ、管を廻轉して B の口栓を中心に出し、又之を滑らして A に箠め之を閉づるのである。斯くする時は少しも濕氣と觸れずして D 内の物質を秤量する事が出来る。 *Faraday's law*

§ 15. Faraday の定律。電流によりて一定の化學的變化の起る場合には、其の化學的變化によりて電極に現はるゝ純物質の量は、通したる電量に比例す。同量の電氣により同物體が異りたる量にて現はるる時は、其等は互に簡單なる有理比をなす。又同量の電氣によりて甲物質が現はるゝ量と乙物質が現はるゝ量との比は、甲と乙とが純物質の化學變化に與かる量の比に等しきか、或は之と有理比をなす。

例へば硝酸第一水銀に電流を通して水銀の遊離する場合には 1 クーロムに就き水銀 2.072 毫。硝酸第二水銀より水銀の遊離する場合には 1 クーロムに就き 1.036 毫であつて、互に 2:1 の比をなして居る。又アルカリ液に電流を通して酸素瓦斯を發生する場合には、1 クーロムに就き酸素 0.0829 毫である。而して此等の値、即ち 1 クーロムにより遊離せらるゝ物質の量を、此等物質の電氣化學當量 (Electrochemical Equivalent) といふ。次に水銀と酸

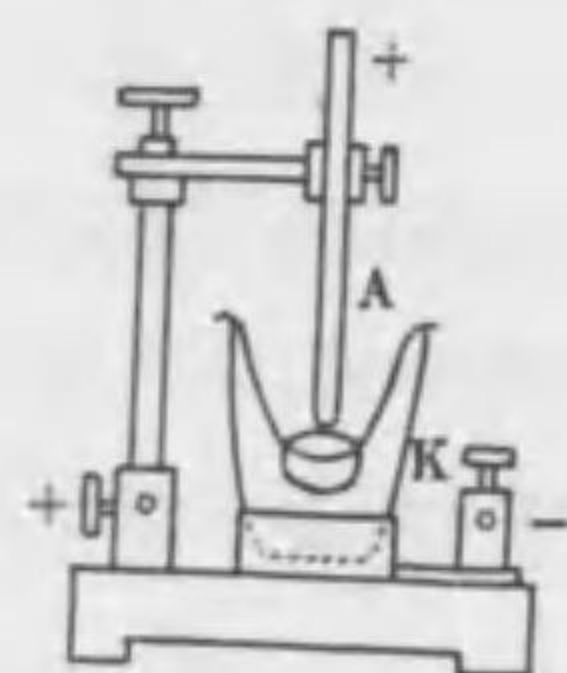
素が直接に化合して第二酸化水銀とを作る比を見るに、水銀 200 と酸素 16 の割合である。此の比を上を電気化学當量の比と比較すれば

$$\frac{0.0829}{2.072} = 0.04, \quad \frac{0.0829}{1.036} = 0.08, \quad \frac{16}{200} = 0.08.$$

即ち 1:2:2 なる簡單なる比である。

此の定律は (1833) 年に英國の有名なる化学者電気学者なる Faraday 氏によりて発見せられたのである。而して此の定律は上に説明せる如く電氣の量と之に作用する物質の量との關係が、定比例、倍数比例、相互比例の諸定律と全く同様なる關係を有する事を示して居る。若し電氣を以て一の元素の如きものと見做せば、此の定律は一般の化學的變化の定律の内に自ら含まるゝ事になる。而して近年の研究により電氣が一の物質と同様の性質を有する事は種々の論據を得て來た事である。故に此の Faraday の定律は一般化學量の定律の中に組入るゝ事が正當である。

第三圖



Faraday の定律は次の如く應用する事が出来る。即ち電気化学當量の知れたる物質が或電流により遊離せらるゝ量を測れば、直に通したる電量を知り得る。斯かる装置を電量計 (Coulometer, Voltmeter) といふ。第三圖は銀電量計の普通の型である。A は純銀より成る陽極であつて清潔なる布で包み又は圖の如く其の下にガラス皿を掛ける。之は電流の通ずる中に陽極より粉末が落下する事を避くる爲である。K は白金坩堝の陰極であつて同時に液の容器として用ひられる。之に新に作れる硝酸銀の 20% 液を入れ電流を通ずる。然る時は A 極は溶解し銀は陰極なる坩堝の中に小結晶をなして析出する。之をよく洗ひ乾かして秤量する。而して銀の電気化学當量は 0.001118 瓦である故、析出したる銀の量を之を以て除すればクーロムの數が出る。

銅の電量計も亦屢用ひられる。溶液は硫酸銅結晶 125 瓦、硝酸 50 瓦、アルコール 50 瓦を水 1 立に溶かせるものが適當である。兩極は二枚の純銅板を用ひて極めて簡単に出来る。又アルカリ液に電流を通して發生する水素及び酸素瓦斯の全容積を測りて電量を知る装置も大に便利な點がある。之を爆鳴瓦斯電量計といふ。二枚のニツケル極とゴム栓ガラス管とより簡単に組立る事が出来る。此の装置にては氣體の容積を適當の目盛により讀むのであるから秤量といふ手數が無い。隨て時々刻々に手早く行ふ事が出来る引續き多數の比較實驗を行ふ場合に於て最便利である。

§ 16. 氣體反應の定律 (The Law of Gas Reactions)

純物質の化學變化に數種の氣體が與かる時は、其等が同温同壓にて有する容積の比は簡單なる有理比なり。

例へば水素の二容積と酸素の一容積とが化合して、水蒸氣の二容積を生ずる如きである。氣體の一容積の中にある質量は即ち其の氣體の密度である。隨て密度の比は其等の氣體が化學的變化に與かる量の比に等しきか、或は之と簡單なる關係を有することは明である。此の定律は (1805) 年に於て Gay-Lussac と Humboldt の兩氏の共同によりて定められたのである。

此の章に記述したる諸定律の中質量に関するもの及び Faraday の定律は皆實驗の範圍内で全く正確なものであるが、氣體反應の定律は實驗の誤差以上の差異を事實に於て認めるのである。(即ち此の定律は事實を其の儘に現はしたるものではなく、實驗上の結果を最も簡単に解釋したる極限の定律である) 前章に於て述べた氣體の $pv = rT$ なる關係も亦此の種の定律であつて、實際の氣體に於ては完全に此の關係に適する性質を有するものは無いのである。而して此の二の事項は互に密接なる關係を有して居る。其の事は § 18 に於て説明する。此の種の定律は理想定律 (Ideal law) と稱し理論上に於ては其の數式的の取扱の簡單なるが爲めに、又實驗上に於ては大體を知らんが爲め

に甚だ有用なものであつて、正確に事實に當らぬが爲めに其の價値を減する事はない。一方には質量不變の定律の如く實質上正確であるが理論上疑はしいものもある。

§ 17. 原子、分子、電子。今迄に述べた定律は總て實驗上の事實を綜合して、廣く適用する範圍に於て述べたものである。即ち吾人の實驗的方法の正しき以上は、定律其のものも疑ふべき餘地のないものである。然るに吾人は單に事實を正確に綜合するのみでは満足せずして、更に進んで如何にして此等の定律が存在するかを説明せんと試みたいのである。是に於て所謂假説 (Hypothesis) なるものが起る。化學に關した主なる假説は次の通りである。

原子 (Atom). 總ての物體を小部分に分つことを進むれば、遂に原子なる階級に達する。此の原子は同一の元素に付いては何れも同じ性質大さ及び質量とを有して居ると認める。此の種の考は非常に古代からある。其の起りは希臘の Democritus であつて、十九世紀期の初め英國の Dalton 氏によりて始めて原子は一定の質量を有すると云ふ説となり、化學上最も有力なるものとなつたのである。此の説に依れば前の倍數比例、相互比例の定律は次の様に説明することが出来る。種々の原子が其の化合の有様を變ずる時は、或原子の整數丈けと他の原子の整數丈けが作用すべきである。故に其の變化に與かる比は種々の變化に就いて互に整數の比になるべきことは明である。即ち倍數比例の關係である。又甲原子が乙原子と作用する時も丙原子と作用する時も同様である。故に甲と乙、乙と丙、甲と丙と互に作用する割合は相互比例の定律に従ふべき事も亦明である。

分子 (Molecule). 或物質を漸々小部分に分ち行く時は、其の物質としての化學的性質を有して存在し得る最小の極限に達する。之を分子と云ふ。而して分子を更に分てば種々の原子となるのである。即ち分子は或化合物を代表し、原子は或元素を代表して居る。又化合物に就ても倍數比例、相互比例の

定律の成り立つべきことは、元素の場合と同様であつて多言を俟たずして明である。

Avogadro の説. 氣體は同温同壓にありては同容積中に同數の分子を含んで居る。是れは (1811) 年伊太利の Avogadro 氏によりて提出された説である。氣體以外にも稀薄溶液、微粒子等の場合には同様の關係が成立するを以て、此の説は今日物理及び化學に於て甚だ重要なものとなつて居る。氣體が容積の簡單なる比にて互に作用すると云ふ事を此の説により言ひ換ふれば、單に整數個の分子にて互に作用すると云ふことである。

電子 (Electron, Corpuscle). 電氣は原子の様な個々の小部分よりなつて居つて、其等と同じ大さと質量とを有して居る。而して普通の意味に於ては陰性の電氣である。之を電子と云ふ。此の説は英國の J. J. Thomson⁽¹⁾ 氏に依りて確立せられた。電子の質量は非常に小さくて水素原子の約 $\frac{1}{1800}$ に相當し、普通の場合には實驗上無視してもよい。ラヂウムの如き元素の分解する時には電子を發散するものである故、原子の中には電子が含まれて居ることは明かである。電氣學の普通の意味に於て中性と云ふは適量の電子を有して居ることで、陰性と云ふは電子の過剰を意味し、陽性とは電子の不足を意味して居るのである。恰も海面を標準として土地の高低の別をなすと同様である。

イオン (Ion). 電子が原子又は分子と作用するときは原子相互の場合と同様に倍數比例及び相互比例の定律が成立すべきである。是が即ち Faraday の定律である。而して電子と原子又は原子團との化合物を陰イオンといひ、原子又は原子團から電子の失はれたものを陽イオンといふ。溶液中にも氣體中にも各種のイオンの存在する事は後章に説明する。

§ 18. 分子量. (Molecular weight) 分子を實在するものと假定し其の

(1) Phil. Mag., V, 44 (1897), 298; V, 46 (1898), 528.

質量を求めんとするに、個々の分子の質量其のものは之を知るに容易でない。然し或分子を標準として、之と比較したる他の分子の質量を求むるは甚簡単である。Avogadro の説によれば氣體の同温同壓に於ける同容積中には同数の分子を含んで居る。故に同温同壓に於ける同容積の質量即ち密度を比較すれば、其等氣體の分子の質量を比較する事になる。而して何れの氣體を標準とするかは便宜上の問題である。

先に (§ 16) 氣體の諸定律は極限の定律である事を述べた。即ち實驗上總ての氣體の容積が、全く同様に温度と壓によりて變化を受くるものではない。故に同温同壓に於ける同容積と云ふ事は少し曖昧である。或温度或壓に於て正に同容積の二氣體も、他の温度他の壓に於ては、少しく容積を異にする理である。故に普通の條件の下に氣體の比重を求めては、直に正確なる分子の質量の比を知る事が出来ぬ。然るに第八章にて説明する如く、諸氣體は非常に稀薄なる状態にては、正しく $pv = RT$ なる定律に従ふのである。随つて普通の測定を基とし、之を適當に換算して非常に稀薄なる場合の諸値を求め、此等を比較すれば始て正確に分子の質量を比較し得る。而して種々の便宜上酸素瓦斯の分子量を 32 と置き、之を標準として定めたる數を夫々の氣體の分子量といふ。約言すれば Avogadro の説は分子量の定義を與ふるものと見做してよいのである。

Avogadro の説により氣體の密度より直接に正確なる分子量を定め得る計算法は比較的近年に見出されたのである。其の前より多數の氣體に就て實際分子量を定め來つた方法、及び何故酸素瓦斯を標準とするが便宜であるかは次に説明する。

氣體容積の諸定律は近似的なるに反して、質量に關する諸定律は何れも正確なものである。且つ或化學的變化に與かる物質の質量の比は最正確に測定を行ひ得る。而して此等の變化に與かる質量の比は各分子量の整数倍の比に

なる理である。然らば此の整数が如何なる値なるかを知る事が必要である。是に於て Avogadro の説を採用する。即ち此の説に従ひ實在氣體の比重より大約其の分子量を定める、而して或物質を標準に取り之と作用する他の物質の質量を正確に定むれば、其の簡單なる倍數の中必ず氣體比重より定めたる大約の分子量に最近きものがある理である。此の値を以て該物質の分子量とすれば正確である。

以上の關係により分子の質量の標準に取るものは、直接に他の物質と化學變化を起し易きもの、即ち化學變化に與かる質量の比を定め易きものを取るを以て便利とする。其れには酸素が最も適當である。故に酸素瓦斯を標準に取り其の分子量を若干と假定して、之に對して他の化合物の分子量を定むる手續となる。然るに化學進歩の歴史に於て水素は最も小なる分子量及び原子量を有するによりて、之を諸元素の基の如くに考へ原子量 1 分子量 2 とし酸素は原子量約 16 分子量約 32 としたる諸數字が長く知れわたつて居る。故に大體は之に依り且つ酸素を標準に取る爲め、酸素の分子量を正確に 32 と假定し、之を標準とすることを萬國委員によりて定めた譯である。

或物質が酸素 32 量と直接或は間接に作用する質量を定め、其の量の簡單なる有理倍數の中、其の物質が氣態として同温同壓に於ける酸素瓦斯 32 量と同容積の質量に最も近き數を求め、之を其の物質の分子量と云ふ。

即ち分子量とは酸素瓦斯の分子の質量を 32 とすれば、其の物質の分子の質量は幾何なるかを示して居る。分子其のものの質量ではない。

§ 19. 氣體分子量の測定 分子量は單に或比を表はす數である。然れども之を具體的に考ふる場合には、適當の單位を附して取扱ふが便宜である。而して瓦を附して唱ふる時は瓦分子 (Grammolecule) といひ、厘を附して唱ふる時は厘分子 (Milligram molecule) といふ。例へば酸素の 32 瓦は一瓦分子にて、0.032 瓦は一厘分子である。一瓦分子は又一モル (Mol) とも

いふ。

氣體の互分子に就ては状態式は甚簡單なるものになる。今或氣體一瓦が絶対温度 T 、壓 p に於て容積 v なりとすれば、 $p v = r T$ となる。而して其の分子量を M とすれば、一瓦分子の容積 V は次の如くなる。 $V = M \frac{r T}{p}$ 。而して凡の氣體は同じ T, p に於ては同じ V の値を有するを以て、前式中 $M r$ なる恒数は如何なる氣體に就ても同一である。其の値を R を以て表はせば次の式を得る。

$$pV = RT. \dots\dots\dots(I)$$

又一般に n 瓦分子の容積を V_n とすれば $pV_n = nRT$ となる。而して稀薄氣體につき計算すれば攝氏零度即ち $T = 273.09$ に於て p 一氣壓の時、一瓦分子は 22.412 立の容積を有して居る。故に立氣壓度を單位とすれば R の値は次の如くなる。

$$R = \frac{22.412 \times 1}{273.09} = 0.08207 \text{ 立氣壓度} \\ = 0.8316 \times 10^8 \text{ 極.ダイン.度} \dots\dots\dots(II)$$

R を氣體恒數 (Gas Constant) といふ。

今分子量 M なる氣體 w 瓦をとれば、其の互分子数は明に $\frac{w}{M}$ である。隨て次の關係を得る。

$$pV_w = \frac{w}{M} RT. \quad M = \frac{RTw}{pV_w}.$$

此の式中 R は上記の恒數である。故に質量 w 、絶対温度 T 、壓 p 、及び容積 V_w の四の量を知れば分子量 M を知る事が出来る。其の何れを最後に測るかに由て種々の分子量測定法が出来る。而して化學者の必要とする點は豫め分析により化合物の知れてある揮發性物質に就きなるべく手早く氣體分子量を定めた事である。Dumas 氏の方法に於ては T, p, V_w を一定にし w を測るのである。即ち手頃のガラス球の細口を有するものを探り、其の中に試料の液體を容れ、其を沸騰點以上一定の温度に熱し完全に空氣を驅逐し、其の

口を熔封して秤量する。球の容積は後に之に水を充して測る。此の方法は操作が少し手間取る缺點がある。

Gay-Lussac-Hofmann 氏の方法に於ては w, T, p は任意に變へずして V_w を測るのである。⁽¹⁾ 即ち水銀を充して倒立せる目盛管を一定の温度に熱し、其の中に一定量の試料を浮かし入れ、生ずる蒸氣の容積を測り、同時に水銀の高を見て壓を知るのである。此の方法は試料を浮かし入れる操作が容易くなく、又高温度を應用する事が出来ない缺點がある。

Victor Meyer 氏の方法も亦上記の法と類似して居るが、其の甚便利なる點は發生する蒸氣を空氣と置換する事である。第四圖は此の裝置を示す。B なる管を大なる圓筒 A の中に入れ、A の底部に適當の液體を入れ之を沸騰して一定の温度に熱する。其の後 E の口を閉ち、D 部に支へたる試料を下に落し蒸氣とする。此の蒸氣により追出されたる空氣は F なる目盛せる管に出て來る。此の際右の球を動かして其の中の水銀の高を加減し内外の壓を等しくし又 F 部の傍に寒暖計を附して温度を測り、同時に出で來たる空氣の容積を読むのである。又試料の質量は豫め秤量して置く。斯くして w, T, p, V_w 告知られ、隨つて分子量を知る事が出来る。此の方法に於て B にて發生する蒸氣は其儘 F 部に持來せば凝縮するのであるが、若し其の事なしとすれば F 部にて測りたる空氣と全く同一の容積を示すべきである。即ち空氣と置換する事により測定を常温にて行ひ得る様に工夫した點が面白いのである。又 B の柄部は蒸氣が自ら其の上に出て凝縮する事なき様充分長くなければならぬ。此の方法は手早く行ひ得、又中々高温度を利用し得る。其の場合には B は陶

(1) Ann. chim. phys., II, 33 (1826), 337.

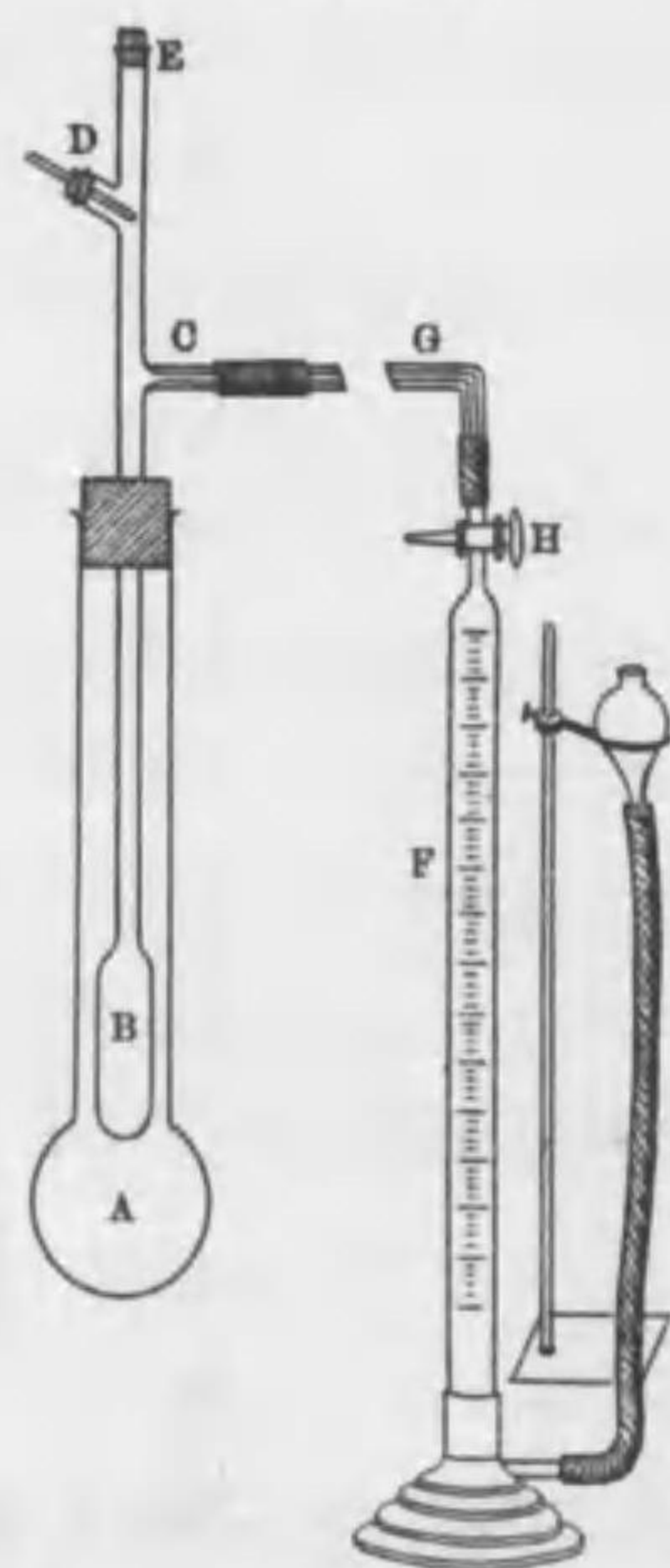
(2) Hofmann: Ber. deutsch. chem. Ges., 1 (1868), 198.

W. Haupt: Z. phys. Chem., 48 (1904), 713.

(3) V. Meyer: Ber. deutsch. chem. Ges., 11 (1878), 2253.

器イリチウム等⁽¹⁾にて作り特別の爐中にて熱する。B部は唯温度が一定して居る事が必要であつて其の温度が何度なるかは精密に知れずとも可い。唯此の

第四圖



方法の不都合なる場合は試料の蒸気が簡單なる分子に解離する性質ある時である。斯る場合には其の解離の割合は蒸氣と空氣とが混する程度により變ずる。故に F に現はるゝ空氣の量は一定に成り難い。氣體分子量を測定するに w, V_w, T を一定にして壓 p を測りて知る方法もある。此の方法も近時ガラス又は石英ガラスの螺旋或は薄膜が壓の差により動く性質を利用して、高温度に於ける測定に屢應用せられる。此の法は氣體が解離するも共に相當して一定の正しき値を與ふる故、主として解離の研究に用ひられる。第五圖は Bodenstein 氏と著者が用ひたる装置の要部を示す。Aは薄き石英ガラスよりなれる内空の螺旋であつて、其の断面はBの如く扁平である若し内部の壓が外壓より小なる時は此の螺旋は小さく巻き込む様に動き、反對の場合には巻きが大きくなる。随つて其の端に長針を附し又は回轉する鏡を附して其の動きを測り、壓の差を知る事が出来る。又外壓を此の螺旋の動かぬ様に加減して外壓の方を測る事も出来る。此の装置は水銀 0.1 耗位の壓差迄感じ得る

(1) W. Nernst: Z. Elektrochem., 9 (1903), 622.

v. Wartenberg: Z. anorg. Chem., 56 (1908), 320.

(2) Bodenstein u. Katayama: Z. phys. Chem., 69 (1909), 26.

Johnson: Z. phys. Chem., 61 (1908), 457. 舞場: ibid., 106 (1923), 295.

が、精巧なる石英薄膜⁽¹⁾を用ふれば 0.001 耗迄感ずるものを作り得る。

此の外 w, p, V_w を一定にし温度 T を測りて分子量を定むる事も出来る。此の方法も試みられたが、別に取分けて便利な點もない故略する。

上に述べたる範圍に於ては、分子量は氣體の化合物に就てのみ定め得るのである。而して液體固體に就ては、精確に之を定むる方法は知られて居ない。唯稀薄なる溶液に就ては、其の中に溶解せる物質の分子量は比較的簡單に求め得られる。

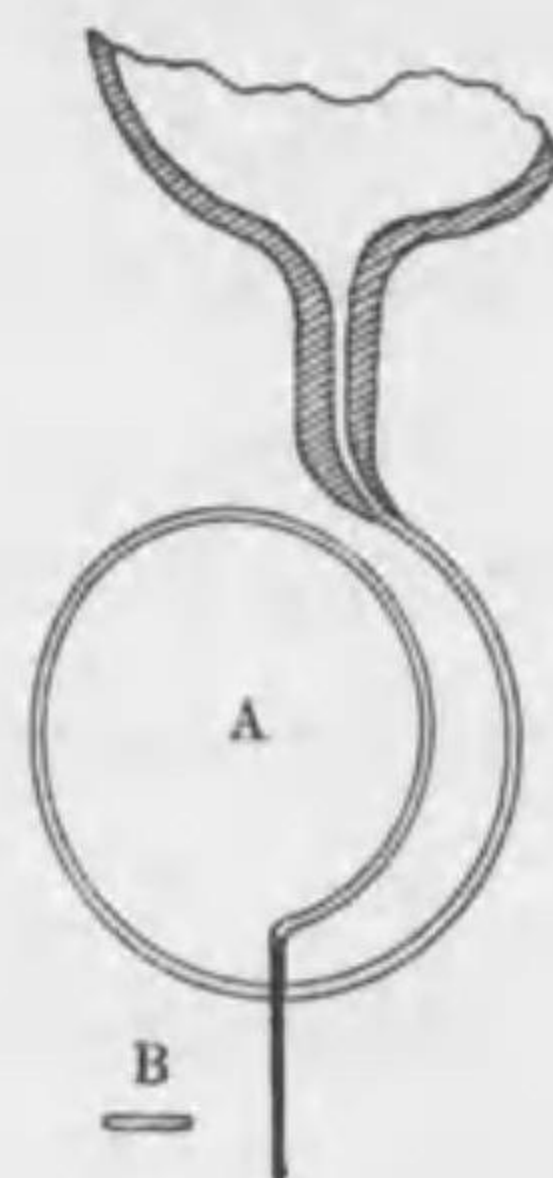
其の説明は後章に譲る。

§ 20. 原子量. (Atomic Weight) 分子量即ち分子の比較的質量が知れたる上は、其の中に含まるゝ原子の比較的質量、即ち酸素分子を 32 とし之に比較せる原子の質量をも知り度いのである。之を知るには、或分子の中に或原子が幾個含まれて居るかを知る必要がある。今或與へられたる元素を含む數種の氣體化合物を取りて、其等の一分子量中に含まるる該元素の量を見れば、此等は此の元素の原子の比較的質量の整数倍でなければならぬ。換言すれば原子の比較的質量は上記の量の公約數でなければならぬ。例へば窒素の氣體化合物に就ては次の如くなる。

名	分子量	含量	名	分子量	含量
窒素瓦斯	28	28	一酸化窒素	30	14
アムモニヤ	17	14	二酸化窒素	46	14
亞酸化窒素	44	28	メチルアミン	31	14

(1) Braune u. Ramstetter: Z. phys. Chem., 102 (1922), 480.

第五圖



此等の物質の一分子量中に含まる窒素の量の公約数は 14 を最大とし、其の以下は 7, 3.5, 2 其の他如何程小にも考へ得る。而して原子の質量を最大く見積れば 14 になる。是即ち窒素原子の比較的質量の最大値である。同時に窒素瓦斯一分子中には少くも窒素の二原子を含む事が判る。

此處に比較的質量の最大値といふは、分子量を測ると同じ單位に比べたる意味である。即ち酸素瓦斯の分子量を 32 として、之に比較したる原子質量の最大値である。斯る値を一般に原子量と云ふ、即ち原子量は次の如くして定めらる。

或元素を含み分子量の知れたる化合物をなるべく多數に取り、各の一分子量中に含まる此の元素の量を定め、其等の最大公約数を以て、求むる元素の原子量とす。

此の如く原子量は一般に最大値たる性質を有して居る。氣體單體に就て觀察すれば、前例に於て窒素瓦斯の一分子量は二原子量より成る。酸素水素瓦斯等も同様である。又一方には水銀蒸氣の如きは一分子量は一原子量より成つて居る。即ち酸素水素等の一方子は少くとも二原子を有し、水銀蒸氣の一分子は少くとも一原子を有する事になる。然るに第九章に説明する通り、氣體の分子説より推論すれば、實際水銀蒸氣の一分子は一原子より成り、其より多數の原子を含み居らざる事を承認し得る。故に一般に今日用ひて居る最大原子量は實際原子の比較的質量を示すものと認めて可い。

氣體化合物其の他分子量の知れたる化合物甚少き元素に就ては、上記の如き方法にて原子量を定める事は出来ぬ。此の場合には原子量と他の性質の關係より推定して、適宜に定められて來たのである。此の點に於て重要なる種々の事項の中、週期律は第四章に説明し、又原子量と固體比熱との關係は第六章に説明する。

原子量も亦單に或比を表はしたる數に過ぎないのであるが、之に就て具體

的の計算を爲す場合には、分子量と同様に屢瓦又は臚の單位を附して取扱ふ。而して瓦を附したる時は之を瓦原子 (Gram Atom) といふ。例へば酸素の 16 瓦、炭素の 12 瓦は夫々各一瓦原子である。

§ 21. 假説と定律. 前項に於て分子量及び原子量を説明する爲に、自由に原子及び分子の假説を採用して説いた。然れども一般に科學的推論に於ては、假説と定律との區別は充分に注意する必要がある。何となれば定律は實驗上の事實を廣く言表したものである故、其の實驗的方法の誤り居らざる限りは何時迄も正確であつて疑を挿む餘地は無い。然るに假説なるものは吾人が直接に實驗し能はざる範圍に於て、便宜上或假定を設けて居るのである。故に或假定が實驗的定律をよく説明し、又進んで新しき實驗上の研究を起し新定律を發見する動機となりて正當且つ有用なる間は甚重んずべきものである。然しながら一度事實と撞着する場合には、其の假説は直ちに其の價値を失ひ或變化を受くべきものである。例へば光に對しては Newton 時代には光素が或物體より他の物體に飛び行くものと考へたが、後には一種の波なることが明になつた。原子の如きも始めは如何なる方法を取るも更に分解し得ざるものと考へられてあつたが、近年に至りては此の性質は除かなければならぬことになつた譯である。

分子及び原子の假説は其の唱へられた初めより、良く事實を説明し最も有用なる假説として續いて居る。而して近年の研究に依り分子の幾十倍位の大いさの微粒子は、限外顯微鏡なる裝置に依り直接に其の存在し運動し居ることを認め得る様になり、又此等の現象に關する實驗及び推論より今日に於ては分子の實在することは疑もない事と認められて居る。近世理論化學の大家 Ostwald 氏は假説を濫用することを甚だ忌み嫌つて、常に化學を純然たる實驗的定律の上に組み立てることに盡力したのである。然し同氏と雖も後には分子の實在することを承認した。

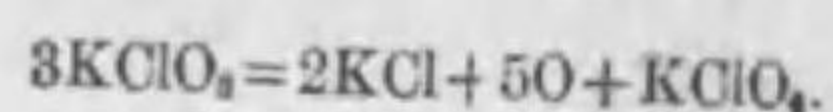
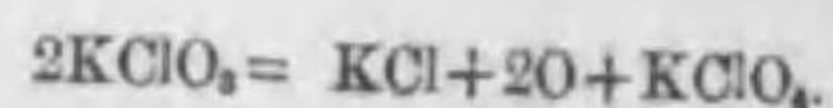
Ostwald 氏の如く全く假説を離れて分子量及び原子量の意味を説明する事も出来る。其は次の様に考を運べば可い。

總て純物質は化學的變化に與かる時倍數比例及び相互比例の定律により作用するを以て、各物質に就て或標準量を定むれば其の整數倍を以て種々の化學的變化に與かる量を表はすことが出来る。此の標準量は氣體の比重より定めるものとする。而して酸素を 32 として他は之に比較して定める。かくして得たる是即ち分子量を Ostwald 氏はモル量と名けて居る。或元素に就ても同じ目的の標準量を定め得る。此の場合には化合物の一モル量中の其の元素の含量の最大公約數を取る。氏は之を原子量と云はずして化合量と名付けて居る。此等の名稱はなるべく分子及び原子といふ假想より離れん爲に作ったのである。

§ 22. 化學符號及び方程式。現今原子量の最も正確なる數を定むる爲めに萬國原子量委員なるものがある。毎年新たなる測定を参考して表を作り發表することになつて居る。最近の原子量は表の通りである。此の外にも直接正確に原子量を測り得ざる元素は尙ほ若干ある。

各元素は表に表はれたるが如く一定の符號を用ひて其の名稱と原子量を表はし、又之を組み立てて種々の化合物を符式にて表はすことは説明する迄もない。而して或純物質の化學的變化は此等符式より成る方程式として表はすことが出来る。

一つの化學方程式に於ては一般に原物質即ち左側に表はすもの一定量に對して、生成物質即ち右側に表はす物質の量は定まつて居る。然も單に原物質と生成物質を與へらるるのみでは其の化學方程式は定るものではない。先づ例を擧げる。



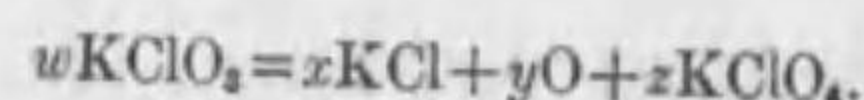
原子量表

47 Ag	銀	107.88	7 N	窒素	14.008
13 Al	アルミニウム	26.97	11 Na	ナトリウム	22.997
18 Ar	アルゴン	39.94	41 Nb	ニオブウム	93.1
33 As	砒素	74.96	60 Nd	ネオヂウム	144.3
79 Au	金	197.2	10 Ne	ネオン	20.183
5 B	硼素	10.82	28 Ni	ニッケル	58.69
56 Ba	バリウム	137.37	8 O	酸素	16.000
4 Be	ベリリウム	9.02	76 Os	オスミウム	190.8
83 Bi	蒼鉛	209.0	15 P	燐	31.027
35 Br	臭素	79.916	82 Pb	鉛	207.22
6 C	炭素	12.000	46 Pd	パラヂウム	106.7
20 Ca	カルシウム	40.0	59 Pr	プラセオヂウム	140.92
48 Cd	カドミウム	112.41	78 Pt	白金	195.23
58 Ce	セリウム	140.25	88 Rn	ラヂウム	225.95
17 Cl	鹽素	35.457	37 Rb	ルビヂウム	85.44
27 Co	コバルト	58.91	45 Rh	ロヂウム	102.91
24 Cr	クロム	52.01	86 Rn	ラドン	
55 Cs	セシウム	132.81	(エマナチオン)		222.
29 Cu	銅	63.57	44 Ru	ルテニウム	101.7
66 Dy	ヂスプロシウム	162.5	16 S	硫黄	32.064
68 Er	エルビウム	167.7	51 Sb	アンチモン	121.77
63 Eu	ユーロビウム	152.0	21 Sc	スカンジウム	45.10
9 F	弗素	19.00	34 Se	セレン	79.2
26 Fe	鐵	55.84	14 Si	珪素	28.06
31 Ga	ガリウム	69.72	62 Sm	サマリウム	150.43
64 Gd	ガドリニウム	157.3	50 Sn	錫	118.70
32 Ge	ゲルマニウム	72.60	38 Sr	ストロンチウム	87.63
1 H	水素	1.008	73 Ta	タンタル	181.5
2 He	ヘリウム	4.002	65 Tb	テルビウム	159.2
72 Hf	ハフニウム	178.6	52 Te	テルル	127.5
80 Hg	水銀	200.61	90 Th	トリウム	232.15
67 Ho	ホルミウム	163.4	22 Ti	チタン	47.90
53 I(J)	沃素	126.932	81 Tl	タリウム	204.39
49 In	インヂウム	114.8	69 Tm	ツリウム	169.4
77 Ir	イリヂウム	193.1	92 U	ウラン	238.17
19 K	カリウム	39.096	23 V	バナヂン	50.96
36 Kr	クリプトン	82.92	76 W	ワルフラム	184.0
57 La	ランタン	138.90	54 Xe	キセノン	130.2
3 Li	リチウム	6.940	39 Y	イトリウム	88.92
71 Lu	ルテシウム	175.0	70 Yb	イテルビウム	173.6
12 Mg	マグネシウム	24.32	30 Zn	亜鉛	65.38
25 Mn	マンガン	54.93	40 Zr	ジルコニウム	91.22
42 Mo	モリブデン	96.0			

Be ベリリウム = Gl ゲルシニウム
Nb ニオブウム = Ob コロムビウム

Ln ルテシウム = Cp カシオビウム
W ワルフラム = タングステン

此の二式は鹽素酸カリウムを熱すれば、分解して酸素を發し、後に鹽化カリウムと過鹽素酸カリウムを残すを表はして居る。然るに用ひたる鹽素酸カリウムの量と生じたる酸素の量との比は夫々異つて居る。即ちかかる場合には一定の物質より他の一定の數物質を生ずるに、如何なる割合にも變じ得るのである。此の關係は次の如く考ふれば明である。上記の方程式を一般に書き表はせば



w, x, y, z の係数は勿論整数である。今各元素に就いて各係數の關係を作れば次の如くなる。

$$\text{K} \dots\dots\dots w = x + z \dots\dots\dots \text{(i)},$$

$$\text{Cl} \dots\dots\dots w = x + z \dots\dots\dots \text{(ii)},$$

$$\text{O} \dots\dots\dots 3w = y + 4z \dots\dots\dots \text{(iii)}.$$

此の中 (i) と (ii) とは全く同じ方程式となる。即ち實際の方程式の數は二つである。然るに w, x, y, z の四數の中吾人の求むる量は鹽素酸カリウムの一定量に対する生成物の量即ち $\frac{x}{w}, \frac{y}{w}, \frac{z}{w}$ である。かく未知數は三つであるが、之に對して二つの方程式のみであるから、此の關係は不定である。換言すれば $\frac{x}{w}$ に或値を假定すれば、始めて $\frac{y}{w}, \frac{z}{w}$ の値が定まる。故に上記の物質の與かる方程式は無數に作ることが出来る。

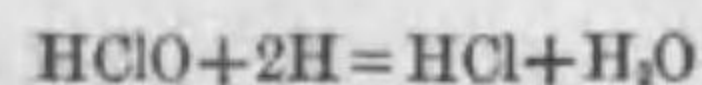
一般に或化學的方程式に於て之に與かる元素の數を N とし、化合物の數を m とし、 N 個の元素の中前例の K と Cl の如く兩側にて同じ組合せをなし獨立の關係を有せざるもの $1+n$ 個あるとき、 $m = (N-n)+1$ ならば其の方程式は定まる。若し m が之より大なる場合には方程式は全然不定である。

定比例の定律を最も大く推擴ぐれば次の様にも考へられる。與へられたる數物質より他の與へられたる數物質を生ずる場合には、此等の相互の割合は

一定である。即ち化學方程式の兩側の物質が與へらるれば其の比は一定であるといふ事になる。然るに上例により此の事は一般に成り立たない事が明である故に、定比例の定律を斯く廣く考ふる事は不正當である。

§ 23. 當量及び原子價. 化學當量 (Chemical Equivalent) 及び之に互を附したる瓦當量 (Gram Equivalent) は共に亦必要なる量である。或物質の一瓦當量とは水素の 1.008 瓦と化合し、或は水素の是丈けを失ひ、又は共に相當する瓦量をいふ。此の量は又物質と電氣との關係により表し得る。電氣の一クーロムとは銀の .001118 瓦を遊離するに必要な電量をいふのであつて、水素の一瓦原子 1.008 瓦は常に銀の一瓦原子 107.88 瓦と置換する。故に一瓦當量に相當するクーロムは次の如くなる。107.88 ÷ .001118 = 96494 クーロム此の數は普通 96500 として差支無い。即ち物質の一瓦當量とは電氣の 0.965×10^5 クーロムによりて遊離せらるる量と等しい。例へば酸素 8 瓦は水素 1.008 瓦と化合し、之は 96500 クーロムの電氣に依つて遊離せらるる量と同じ量である。即ち是れは酸素の當量である。又一方より見れば電氣の 96500 クーロムは電氣其の者の化學當量を代表する數と見做してよい。従つて之を 1 Faraday と言ひ、 F を以て表して居る。或元素の化學當量を F を以て割れば其の電氣化學當量を得るは説明する迄もない。

當量は其物質の變化の仕方により値を異にする場合が屢ある。例へば硫酸銅中よりは銅は 1 F に對して 31.79 瓦丈け分れ、第一鹽化銅の溶液よりは 63.57 瓦丈け分離する。即ち場合により當量を異にして居る。又次亞鹽素酸 (HClO) は酸としては、水素 1 を他元素によりて置き換へ得るのみであるから其の當量は 52.5 である。然るに酸化劑として作用する場合には次の如くなる。



即ち此の場合には水素 2 當量と作用する故、其の當量は $\frac{52.5}{2}$ である。

或化合物の成分の一部を分ちて考ふる場合には之を基 (Radical) といふ。例へば水 H_2O は水素基 H と水酸基 HO とより成り、又は水素基と酸素基とより成るといふ。元素は即ち基の最簡單なるものである。原子量分子量に準じて基には基量 (Radical Weight) がある。當量は基に就て考ふれば最明瞭である。次亜鹽素酸の例に於ては ClO 基は 51.5 なる當量を有し、 ClH 基は $\frac{36.5}{2}$ なる當量を有して居る。同様に第二銅基の當量は 63.57 であり、第一銅基の當量は $\frac{1}{2}$ 63.57 である。

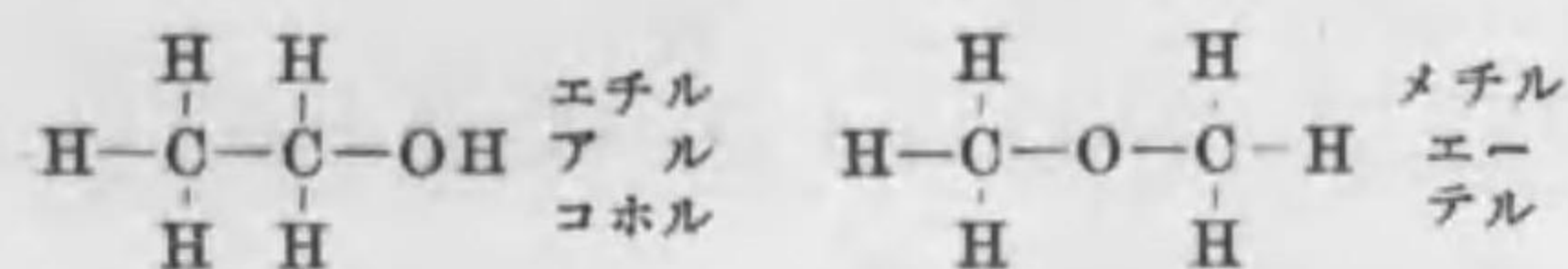
或基の基量を其の當量を以て除したる數を此の基の原子價 (Valency) といふ。基の化學記號に原子價の數だけ横線を附して之を表はす。例へば第一銅基、水酸基は一原子價を有し一價なりといひ、之を $-Cu$ 、 $-OH$ にて表はす。第二銅基、硫酸基は二原子價を有し二價なりといひ、之を $=Cu$ 、 $=SO_4$ にて表はす。

§ 24. 化學種及び化學反應。一の純物質は一般に定比例及び倍數比例の定律に従つて組成せられて居る。故に其の成分たる諸元素の符號を適當に組合はして其の組成を表し得るは勿論である。然れども其の表はし方には種々の場合がある。或化合物の符式が其の分子量に相當する様に記されたる時は、之を分子式 (Molecular Formula) といふ。之に反して唯分析より得たる組成を最簡單に表はす様に記されたる場合には、之を實驗式 (Empirical Formula) といふ。例へばアセチレンに就ては C_2H_2 は分子式であつて、 CH は實驗式である。分子式も實驗式も炭素と水素の割合は同一である。實驗式にて表はせばアセチレン C_2H_2 もベンゼン C_6H_6 も同じく CH となる。分子式は其の物質に就て分子量の明なる場合に、初めて記し得る事は勿論である。例へば水蒸氣の分子式は H_2O なる事は明であるが、液體の水の分子量は正確に知れない。若干の $(H_2O)_n$ なる複分子を含む事は略判つて居るが、普

通實驗式を用ひ H_2O と記して居る。例へば食鹽、硝酸銀の如き固態鹽類に就ては其の状態に於ける分子量は知れて居ない。此の場合にも簡単に $NaCl$ 、 $AgNO_3$ 等の實驗式を用ひて満足するの外無い。

或物質を化學符號を以て表はすとき、其の内の原子價の配置をも併せて書表はす事が必要である。例へば水は $H-O-H$ とする。此の如き符式は構造式 (Constitutional Formula) といふ。其の化合物が變化するとき如何なる基が生じ得べきかを悉く表はして居る。原子説より考ふれば、一分子内の諸原子の中、何れが直接に結合し何れが間接に結合せるかを示して居る。又構造式は諸原子の位置を立體的に考へて書表はす場合もある。此等の委しき點は卷末の章に譲る。

相異りたる化合構造式を以て表はすべき物質は、互に異りたる化學種 (Chemical Species) なりといふ。例へばエチルアルコールとメチルエーテルとは同じ C_2H_6O なる分子式を有して居るが、其の構造は次の如く異りたる式を以て表さねばならぬ。故に互に異りたる化學種である。



又立體的の構造が異なる場合も素より異りたる化學種である。二の化學種が上例の如く同じ分子式を有する場合には、一は他の異性體 (Isomer) なりといふ。又二の化學種が同じ實驗式を有し分子式は相異なる場合には、一は他の異量體 (Polymer) なりといふ。アセチレン C_2H_2 とベンゼン C_6H_6 の如きは其の例である。

數種の化學種より他の數種の化學種を生ずる變化を化學反應 (Chemical Reaction) といふ。之は普通狹義に於ける化學變化である。然も此の書に於ては化學變化とは一般に相の變化を意味し、化學反應は化學種の變化を意味

し、夫々別の意味を附したる故茲に注意して置く。或變化が化學變化なるか否かは一般に實驗的に定むる事が易い。即ち其變化に關係する相の性質が變るか否かを見ればよい。然るに或變化が化學反應なるか否かは屢明瞭に答る事が出来ぬ。例へば水蒸氣が水となる化學變化は化學反應を含むや否や、又之ありとすれば其の化學反應は如何なるものかと問はるれば少し返答に困る。少くとも後章に説明する通り若干の水素イオン及び水酸イオンを生ずる反應が起る。又一方には $(H_2O)_n$ なる複分子を生ずる反應も起る。然も之に又數種ありや又其の量は如何あるべきかは全然判らぬ。要するに廣義の化學變化なる概念は其の意味簡單明瞭であるが、狹義の化學變化即ち化學反應は甚複雑なる意義を有して居る。之を十分に説明せんとすれば普通の化學を一通り講ぜねばならぬ事になる。

第二章 要領 質量不變の定律は如何なる變化にも適用すべく、又最精密なる實驗的證明を得たる定律なり。然も其の理論上の基礎は動搖す。

定比例の定律は廣義に於て純物質のみに限らず一般の相に適用し得。倍數比例及び相互比例の定律は純物質の變化の特徴を示すものなり。此等の諸定律を基として化學分析は行はるゝなり。Faraday の定律は電氣と物質との關係を示し、同時に電氣の定量法を與ふ。

氣體反應の定律は化學變化に與かる物質の標準量を定むるに適當す。而して此は理想氣態に於てのみ完全に適用すべき定律なり。

前述の諸定律を説明する爲め分子、原子、及び電子の假説あり。又 Avogadro は同溫度同壓の氣體同容積中には同數の分子を含む事を説きたり。此の説によれば分子の比較的質量は容易に氣體比重より算出し得。其の標準としては便宜上酸素分子を 32 とす。斯くして定めたる分子の比較的質量を分子量といふ。

氣體の一瓦分子に就ては次の一般狀性式を得。



E. Rutherford



J. J. Thomson



M. Curie

$$pV = RT. \quad \S 19. (I)$$

$$E = 0.08207 \text{ 立. 氣壓. 度} \\ = 0.8316 \times 10^9 \text{ 極. ダイン. 度.} \quad \S 19. (II)$$

氣體密度より分子量を測定する諸法は此の式を基とす。

諸化合物の一瓦分子中の或元素の含量を擧げ其の最大公約數を取れば、其は該原子の比較的質量の最大値を示す。之を原子量といふ。

分子量及び原子量は全く假説を離れて考ふれば、單に或化合物又は元素が化學變化に與かる比較的質量の標準なりといふに過ぎず。然も現今の學界にては故らに分子等の假説を忌むの必要なし。

化學記號及び方程式は以上の諸關係を表示するものなり。或化學方程式に於て獨立に變ずる成分よりも反應物質の數二つ以上多き時は式は不定となる。

化學變化に與かる成分が水素及び電氣との置換關係より當量なる値を得。又随つて原子價、基、化學構造等の概念を生ず。而して一定の化學構造を有する物質を一つの化學種といひ、其の變化を化學反應といふ。

ゼー、ゼー、タムソン (Joseph John Thomson) 氏は 1857 年英國 Manchester 市に生る。1884 年來 Cambridge 大學に教授たり。1905 年 Royal Institution の教授たり。貴族に列し Sir を稱す。物理學より入りて化學現象を説明せんとするは氏の方針なり。氏は電子の存在を明にして物質に對する概念を一變せしめ、カナル線の研究によりては未知の新分子を見出し、又原子構造に就き巧緻なる説を提出せり。

ラザフォード (Ernest Rutherford) 氏は 1871 年濠洲新西蘭島の Nelson 市に生る。1898 年加奈太 Montreal 大學の教授となり、1907 年英國 Manchester 大學に移り後に Cambridge 大學教授たり。放射能の現象が學界の問題となるや先づ原子變説を提出して此部門の理論的基礎を確立し、多數の重要なる研究を公にせり。近年貴族に列し Sir を稱す。

キュリー夫人 (Marie Curie 原姓 Skłodowska) は 1867 年露領波蘭の Warschau 市に生る。初め Sèvres 女子大學の教授たり、1906 年其夫 P. Curie 氏が不慮の變災により死去するや、其講座を繼で巴里大學の教授となる。放射能研究の先驅をなし、強根なる努力によりポロニウム及ラヂウムを發見し名聲を天下に掲げたり。1903 年 Nobel 賞與の半賞を受け、1911 年再び全賞を受けたり。

第三章

電子及び放射能

§ 25. 陰極線. 成分及び組成を考へて化學的變化を論ずるには元素及び其の原子を基礎として出發して可いのであるが、更に一步を進めると元素が如何なるものより成るか、原子は如何なる構造を有するかといふ問題が起る。是に就ては陰極線を成す電子の性質及放射能の研究が最有力な材料を與へる。

電極を備へたる硝子管に空氣を充たし、漸次壓を減じつゝ放電せしむれば、甚だ興味ある現象を呈する。放電せしむるには普通感應コイル整流器或は大なる摩擦發電機等を用ふる。感應コイルは交流を生ずるのであるが、一次電流を切る時の動電力が之を聯結する時の動電力に比し甚大なるを以て、直流と大差なく陰極と陽極とを生ずる事となる。今空氣中にて7-8種の火花を生ずる感應コイルを採り、極間の距離を一米位にして實驗するものとすれば、普通の空氣唧筒にて減壓するも容易に放電し、初め赤色の線は管を滿たす。更に減壓すれば漸次抵抗を増し、赤色線は變じて虎斑狀となる。其の中陰極の前に生ずる狭き圓板狀の光輝を陰極光 (Cathode Glow) と言ふ。更に減壓すれば陰極光は陰極を離れて陽極に進み、其の後に生ぜる暗黒部は全體に擴がる。斯の如き状態に到れば硝子壁は綠色の螢光を發する。而して陰極より所謂陰極線 (Cathode Ray) を生ずる。

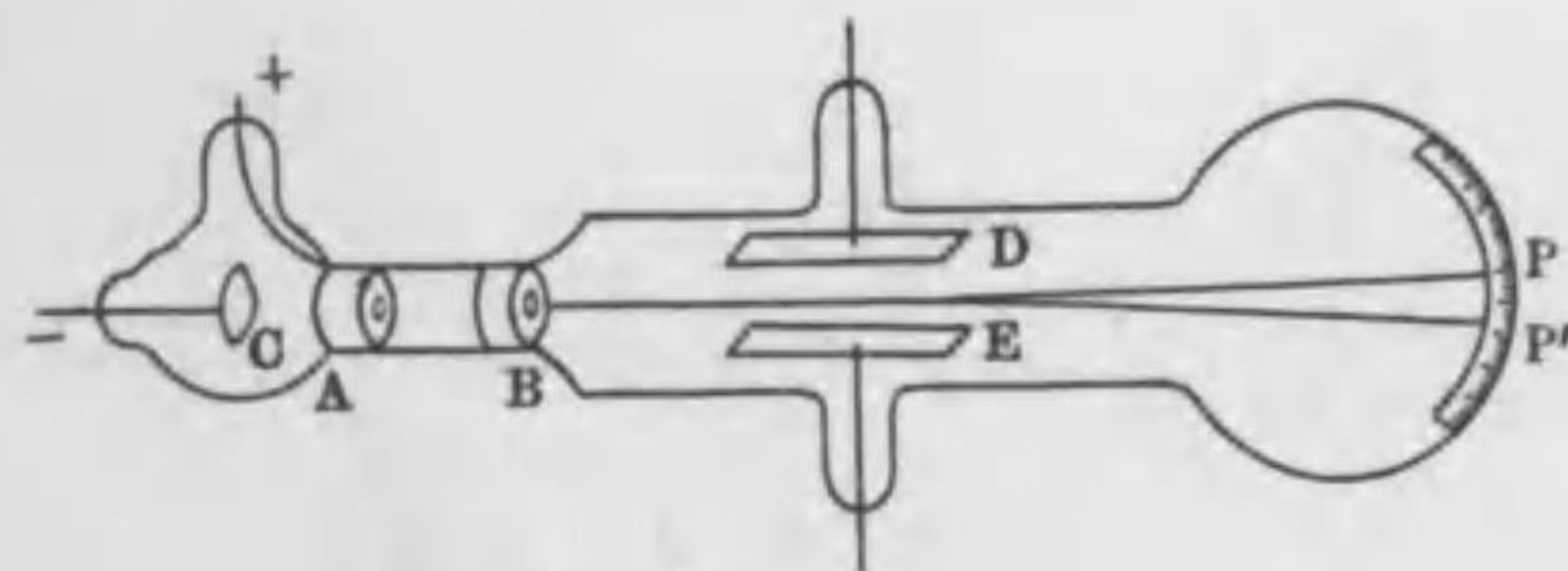
陰極線は其の奇異なる性質に依て其の存在を明かにせられた。即ち陰極を適當なる凹形 (拋物線面) にすれば或る點に焦點を生じ得べく、此の點に白金線を置けば赤熱せられる。之を以て見れば大なる速度を以て運動するものが、極面に直角に放出するものと見える。又た硝子及び或る種の礦物に螢光

を生ぜしめる。其の途中に金屬を置けば陰影を生ずる。又た強き磁石を持ち來せば其の陰影の位置を變じ、陰極線が磁場にて曲げらるゝ事を示す。又た管壁に小孔を穿ちて之をアルミニウムの薄板にて蓋ひたる装置にては、陰極線は之を通過して外へ出で、其の近傍の空氣に著しく傳導性を與ふる事を見る。

陰極線の射出集中する正面に金屬極を置けば其れより所謂X線を發する事は初めて Röntgen 氏 (1895) により見出された。其の特に著しき性質は物體を通過し易き事であつて、不透明なる物體を通して寫眞の種板に感ずる等の奇異なる性質を呈するを以て大に注意を惹起し種々の研究の刺戟となつた。後に至り此のものは極めて波長の短き光と認めて可い事が明となつた。後に輻射化學の編にて之に就て述べる。

陰極線の磁石により曲げらるゝ方向より考ふれば、此は陰電氣を有する事を知る。又た陰極の方面に箱狀の器を裝置し之を檢電器に聯結すれば、實際箱狀部に陰電氣の集まるを知り得る。陰極線が陰電氣を有するものなれば、其は又た強き電場に於ても曲げらる可きである。然るに眞空管内に電場を生ぜしめ、之を檢するには實驗上の困難がある。僅かの殘存空氣が陰極線に依り傳導性になる爲めに、充分高電壓に達し難き爲めである。J. J. Thomson 氏は甚だ高度なる眞空を製り、細密なる注意をなして初めて電場に於ける陰

第六圖



極線の曲りを測り得た。同時に之を磁場と組合せて陰極線の速度及び帯電を測つた。

第六圖は同氏の用ひし装置の大様を示す。今 C なる陰極より發する陰極線は、大地に聯結せられたる A、B 細隙を通じ、陰極 D 及び陽極 E の間に生ぜる電場の中を通りて、管の一端の目盛りせる部分に達する。此の點に於て生ずる螢光の位置は、DE が電場を作れる場合と否とにより變ずる。其の距離を讀みて陰極線の曲りを知り得る。

今光點の移動と、DE より P 點迄の距離を知れば、DE を通過せる爲めに幾何の曲りありしかを知るを得。此の値を d とする。次に DE の電場間を通過する時間を θ とし、電場に依り生ずる下方への加速度を a とすれば、陰極線の曲り方は恰も水平に抛げたる物體が重力により方向を變ずると同一になる。即ち次の關係を得る。

$$d = \frac{1}{2} a \theta^2$$

然るに陰極線を成して飛行しつつあるものの速度を v とし、電場の左より右への長さを l とすれば、此の間を通過するに要する時間 θ は明かに次の如くなる。

$$\theta = \frac{l}{v}$$

又た電場の強さを X とし、陰極線を組成する物の帯電を e 、質量を m とする。然る時は電場による加速度は力と質量との比なるを以て、次の如き形となる。

$$a = \frac{Xe}{m}$$

上三式より次の結果を得る。

$$d = \frac{1}{2} \cdot \frac{Xe}{m} \cdot \frac{l^2}{v^2}$$

$$\therefore \frac{e}{m} = \frac{2dv^2}{Xl^2} \dots\dots\dots(1)$$

此の式の右側中の量は速度 v の外は皆容易に直接に測り得る値である。而して v も亦次の如くして簡単に知れる。

今陰極線を曲げるに同じ長さの電場と磁場とを同時に用ひて、其の曲げ方を反對にし互に對償して少しも曲がらざりしものとする。其の磁場の強さを H とすれば、之に依り曲りを生ずる力は磁場と電流の強さの積 Hev に等しい。而して電場による力は Xe である。故に兩者が互に對償して等しき場合には次の關係がある。

$$v = \frac{X}{H}$$

即ち上記の條件を満足する様な電場と磁場とを用ひ夫々の値 X と H とを測れば、兩者の比よりして陰極線の速度を知り得る。斯くの如くして陰極線の速度を測るに實際光の速度の三分一乃至四分一に相當する値を得る。

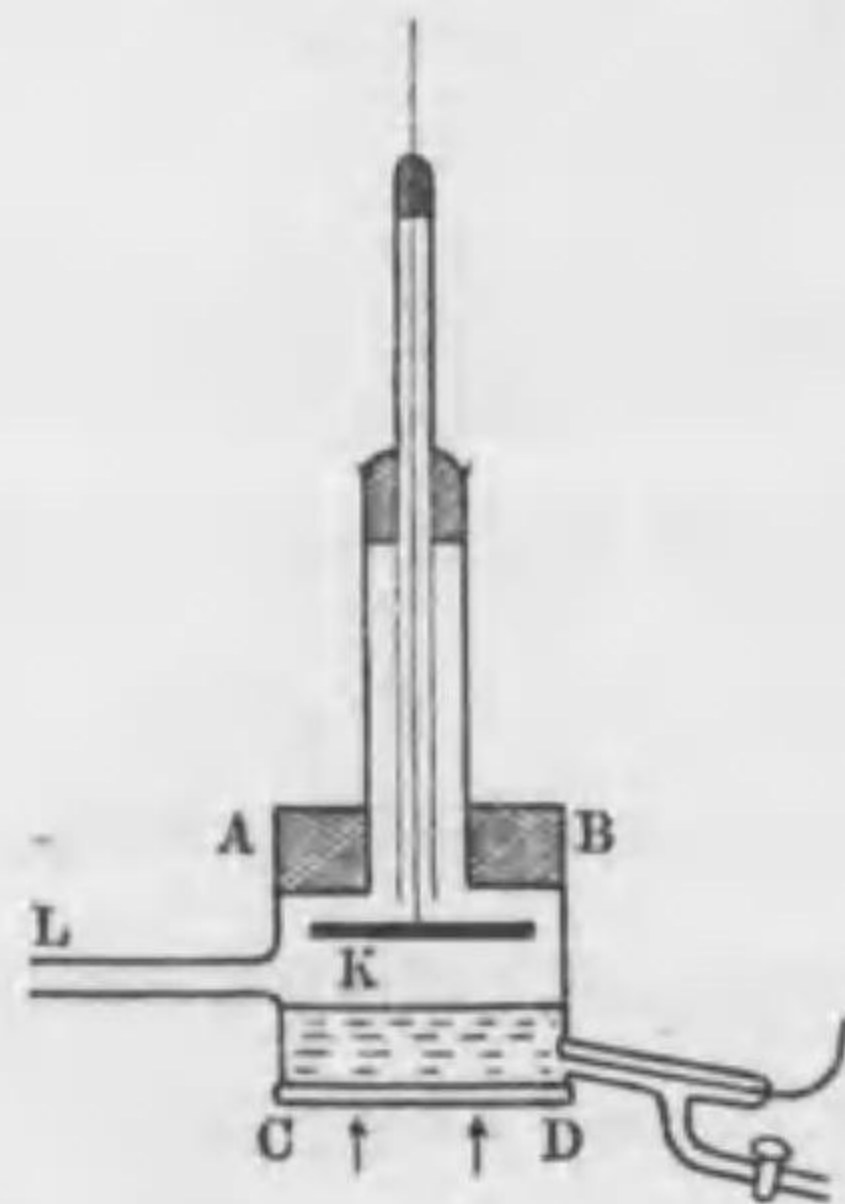
今知れたる速度の陰極線に付き、其の電場及び磁場に依る曲りを測定し、之を (1) 式に適用して計算すれば直ちに $\frac{e}{m}$ の値を得る。其の結果は約 1.7×10^7 [電磁單位] となる。水素イオンに就ては Faraday の定律により 1.0018 瓦に就き 96500 クーロムの電氣を有する事が知れる。1 クーロムは $\frac{1}{10}$ [電磁單位] なるを以て、水素イオンの $\frac{e}{m}$ の値は約 9650 [電磁單位] となる。即ち陰極線を組成するものと、水素イオンとの $\frac{e}{m}$ の比は約 1800 であつて、水素原子の約千八百分の一の質量を有するものが水素イオンと同量の電氣を帯びて居る事に相當する。

此ものは獨り陰極線の場合のみならず、放射能を有する物質よりも生じ、又た陰電氣を有する金屬面が紫外光線に當る時にも生ずる。又た高熱せられたる金屬、石灰等よりも生ずる。其の $\frac{e}{m}$ の値を測定すれば陰極線の場合と

同一の値を得る故、同じく此のものたる事を知る。

§ 26. 電子. 陰極線を組成するもの $\frac{e}{m}$ は上の如くして知らるゝが更に進んで e の値を知りて、以て各個の質量 m を計算する事も出来る。此

第七圖



は Wilson 氏が霧の生成に關して發見せる事項に基づき、初て J. J. Thomson 氏により行はれた。第七圖は莖外光線を用ひて斯る測定を行ふ装置の要部である。K は平滑なる亜鉛極を表はし、底部の CD なる石英板を通過して莖外線が之に當る。此の際 K より陰電氣が逃げ去りて放電する。其の量は圖に示せる兩極を電氣計に聯結して測定し得る。此の器内に水を入れ、L を急激に働く唧子に結び急に膨脹せしむれば、水蒸氣は斷熱的に冷却せられ過飽和となる。此に於て莖外光線を當れば器内に霧を生ずる。

一般に水蒸氣が過飽和の状態にある時、其の内に氣態イオンを生ずれば、其が核種となり水蒸氣を凝結せしめ霧の粒子を作る。此の際條件に依り陽イオンも陰イオンも核種となり得る。然も過飽和の度を小さくして適當の條件を撰べば陰イオンのみが核種として作用する。斯くして生じたる霧は重力により靜かに沈降する。其の速度は滴の半徑に反比例するものなるを以て速度より霧滴の大きさを知り得る。然して霧となし得可き水の總重は、唧子により膨脹したる容積より計算し得る。斯くして過飽和の水量と霧滴の大きさとを知れば、其の比は直ちに霧滴の数である。一方には K より漏れたる陰電氣の全量は容易に測定せらるゝを以て、霧滴數にて電氣の全量を除すれば氣態イオ

ン一個が各々有する電量を知り得る。

斯くの如くして得たるイオンの帶電 e の値は 10^{-20} (電磁單位) と出たが、其の後の實驗によれば大約次の如くなる

$$e = 1.59 \times 10^{-21} \text{ [電磁單位]}$$

$$\text{又 } \frac{e}{m} = 1.77 \times 10^7 \text{ [電磁單位]} \text{ であるから、兩數の比より}$$

して次の結果を得る。

$$m = 9 \times 10^{-28} \text{ 瓦}$$

陰極線を組成するものと莖外光線により亜鉛面より射出するものが同一なる事は既に述べた通りであつて、上の結果によれば此のものは各個一定の電量と質量とを有し電氣の原子と見做し得べき個體である。之を電子 (Electron, Corpuscle) といふ。

電子の有する質量に就ては少しく説明を要する。今一の帶電せる球體が或る力を受けて直線に進行するとすれば、其は一つの電流を爲し其の周圍に磁場を生ずる。此の進行の方向に増す磁場は後の方では消滅して行く。其の作用は物體の運動を防ぐる方向に働き、此の物體に一定の加速度を與へるには帶電せる場合の方が帶電せざる場合よりも多くの力を必要とする。而して質量は運動により有する加速度にて力を除したる値にて測る。故に帶電せる物體は帶電せざる物體よりも多くの質量を有する事になる。斯くの如く帶電するが爲めに生ずる質量を電磁質量 (Electro-magnetic Mass) と言ふ。此の質量は普通の大さの物質に於ては重力的質量に比し非常に小である。然れども非常に小なる場所に比較的多くの電量を詰込んだ場合には其の影響は著しくなる。

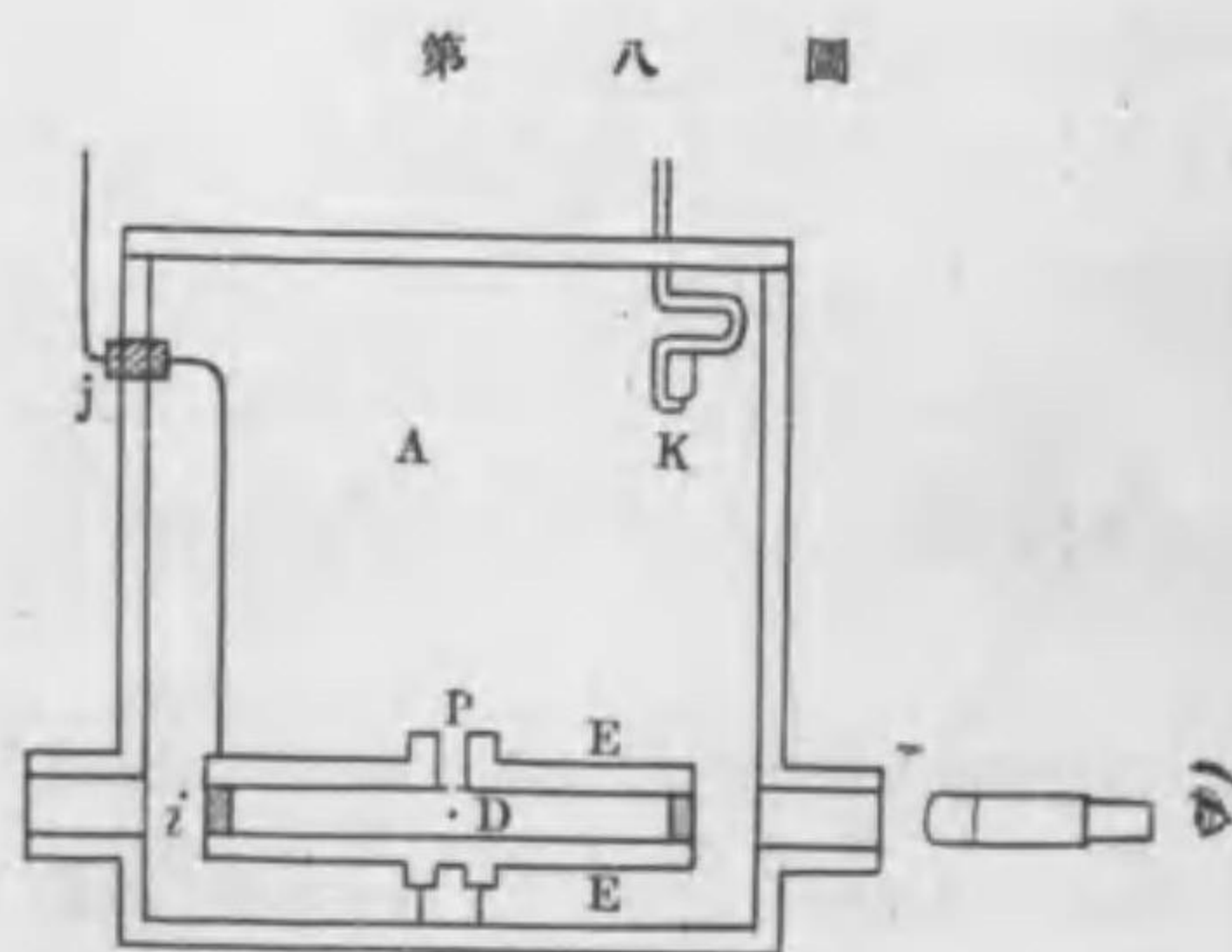
尙又た電磁質量は運動の速度に依り變じ得る。而して其速度が光の速度即 3×10^{10} 厘米に近づけば急激に増す可き事が理論により知られる。實際ラヂウムより發する電子中には非常に速度の大なるものがある。此等に就いて

Kaufmann 氏 (1902) 以後幾多の人が実験した。其の結果に依れば電子質量の變化は Lorentz 氏の電磁質量に就き計算せる結果と能く一致した。此等の実験によれば電子の質量は全く電磁的質量より成るものと認めねばならぬ。

電磁質量に関する上記の説明は不完全であつて、正確に其の變する關係を説明するには相對性原理に立入らねばならぬ。此の書に於ては相對性原理を用ひて精しく計算する事を必要とする場合は殆ど無い故此の原理に関する事は之を略する。

§ 27. アボガドロの恒數. 既に述べたる如く分子量及び原子量は酸素原子量を 16 として測りたる比較質量である。實際の分子又は原子の質量を知るには一瓦分子の中に幾個の分子あるかを知る必要がある。一瓦原子中の原子數も 96500 クーロム中の電子數も皆同じ値たるべき事勿論である。此の大切な數を Avogadro の恒數といふ。獨逸書には多く Loschmidt の恒數と記してある。其の値は氣體分子説、微細なる粒子の散亂系の研究其の他種々の方法で求め得、何れの法も一致した結果を與へる。其の中最も直接に精密な數の出るのは電子の帶電より算出する方法である。

Millikan 氏が (1911) 年より數年に互り測定した結果は電子の帶電につき



最精密なるものと認められて居る。外圍を恒溫の油槽にて圍みたる管 A の中に霧吹き K により揮發性の油の霧滴を生ぜしめ其の微細なる一滴が下部にある電場箱の中に入る様

にする。其の入口は E 板の中央にある小孔 P よりする。EE の上下二板は絶縁體により互に電氣的に絶縁せられ EE の間に數千ボルトの電壓を作用せしめ得る様にする。此の間に入りたる油滴 D は之を正面より照らして、側面より尺度を入れたる望遠鏡にて觀測し、時々刻々其の高さを記録する。此の油滴に帶電せしむるには霧吹きの摩擦による事もあり、又は外より X 線を用ひしむる事もある⁽¹⁾。

今帶電せる油滴が重力のみの作用により動くときは徐々に一定速度にて降下する。速度が一定となるのは空氣の抵抗ある爲めである。此の際 EE に電場 E だけを作用せしむるときは、油滴の運動の有様は急に變じて新なる一定速度を得る。微粒子の運動に就ては後章に示す如く其の受ける抵抗は速度と粒子の半徑とに比例する。此の抵抗と外力が對價して速度が一定となるのである。故に其時の外力は速度に比例する。重力 g のみ働く時の力は油滴の質量を m とすれば mg である。此時の速度を v_1 とすれば

$$v_1 = kmg, \quad k \text{ は恒數。}$$

次に重力と電場 E と作用するときは、電氣的の力は E に帶電量を乗じたものである。電子の帶電を e として其の數を N とすれば Ne が滴の帶電量である。故に此時の速度 v_2 は次の如くなる。

$$v_2 = k(mg - NeE).$$

但し EE の下の方を負號としたと假定する。

$$\therefore \frac{v_2}{v_1} = \frac{mg - NeE}{mg}.$$

即ち

$$Ne = \frac{v_1 - v_2}{v_1} \frac{mg}{E}.$$

油滴が重力の下に降下する速度を知れば、上記の抵抗の法則により適當の

(1) Phys. Rev., 32 (1911), 349; Millikan, the Electron 2 ed. (1924).

の進路に強力なる磁石の極 M, M 及び電場を作る極 E, E がある。此等に依り曲げられたる陽性線は、右端の面上に達する。此の所に寫眞装置を附し到達點に生ずる螢光の位置を撮影する。又た S, S は磁場の影響が放電部に到るを防ぐ爲めの軟鐵製の障壁である。上圖の如き配置に於ては電場はカナル線を上又は下に曲げむとする。其の曲りは陰極線の場合と同じく (I) 式より知れる。

$$d = \frac{eXl^2}{2mv^2}$$

而して電場の強さ X 及び長さ l は一定の装置に就ては恆數である。又た P 面に於て表はるゝ曲りを y とすれば、其は d 及電場より P 面迄の距離に關係す。此の距離も亦た恆數である。故に一定の装置に於ては次の如く表はし得る。

$$y = A \frac{e}{mv^2}$$

但し A は一つの恆數である。

次に磁場の影響は、圖に於ては紙面と直角の方向に曲げんとする。其の曲りも大體に於て電場に就ての如く計算し得る。但し磁場に依り生ずる力は、電量 e に比例せずして電流 ev に比例する。故に P 面に表はるゝ曲りを z とすれば、其は次の如く表はして可い。

$$z = B \frac{e}{mv}$$

但し B も亦一つの恆數である。

此の二式を組合せば次の結果を得る。

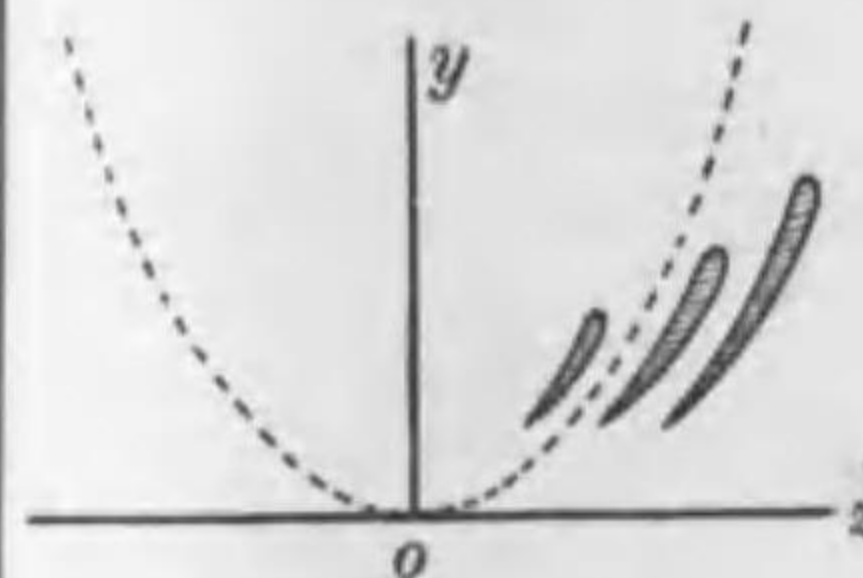
$$\left. \begin{aligned} z^2 &= \frac{B^2}{A} \frac{e}{m} y && \dots\dots\dots (II) \\ e &= \frac{B}{A} v y && \dots\dots\dots (III) \end{aligned} \right\}$$

(III) 式より速度 v は z と y との比を定めて測り得る。其の値は陰極線の

に比して遙かに小なるものである。例へば或る場合に於て 3.6×10^7 秒種となる。又た (II) 式によれば、 $\frac{e}{m}$ の一定なるものは z^2 と y とが比例する事が知れる。即ち P 面より見れば第十圖の如き拋物線となる。然して $\frac{e}{m}$ の大なる程外側の拋物線上に来る。實際寫眞に於て幾多の拋物線の弧を見出す。其の場合に z^2 と y との比より $\frac{e}{m}$ は知り得る。例へば水素を用ふる場合に最外側に $\frac{e}{m}$ が約 10^4 なる拋物線を見る。此は勿論水素イオンなる事明かである。其の他の物質に就き實驗するに甚だ注目すべき結果を得る。實にカナル線中には次の如き種々のものがある。表中 ' は陽電荷一個を ' は陰電荷一個を示す。

一價陽イオン	例 H', He'	陰イオン	例 H', O'
多價陽イオン	例 Hg', A'	陰性分子	例 O ₂ ', C ₂ '
陽性分子	例 H ₂ ', CO ₂ '		

第十圖



斯くの如く種々のイオンを生ずる事は、略ぼ次の如き變化に依るのであらう。放電部に於て電子は陰極線となり飛行して居る。之が或る分子に衝突し其の内の電子を取り去る事あらば、陽性の分子を生ずる。電子の衝突は多く之に止まる。然れども分子或は原子の帶電せるものが他の分子に衝突す

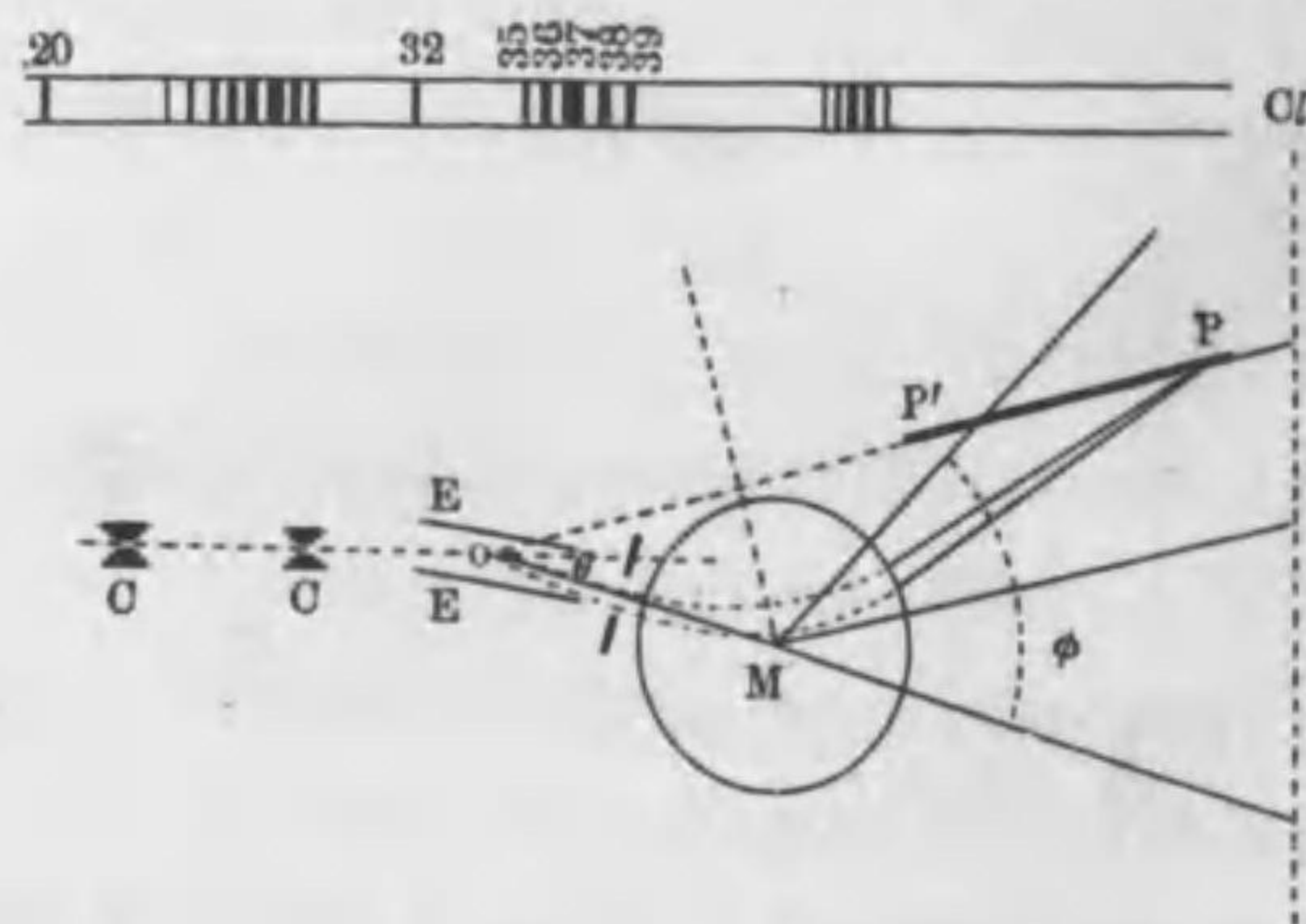
れば、其は質量大なる故分子を破壊して帶電せる原子を生じ易い。又た電氣的陰性なるもの即ち反對の方向の拋物線を示すものが陽性線に混するを見る。之は一見奇異であるが此等も初め陽電氣を有したる事は疑ひない。其等が放電部を去りて陰極の背後に至る時、陽電氣を失ひ更に電子と結合し、初めの惰性にて陽性のものと同方向に飛ぶものと考へねばならぬ。

以上の事實は普通化學者の考へとは甚だ異りたる結果である。即ち諸原子

分子は其の原子價の數及び陽性基陰性基なるかに關せず、場合により意想外の電荷を有し得る事を示す。此の種の多數の實驗を綜合すれば次の結果を得る。水素は陽イオンとなるも陰イオンとなるも一個以上の電荷を有する事は無い。即ち水素原子は一個以上の電子を失ふ事なく又受取る事も無い。ヘリウム、アルゴン等の稀氣元素は電子を受取りて陰イオンとなる事は無い。陽イオンの電荷數は8が最大限である。上例の水銀イオンがこれである。何れの原子でも遊離陰イオンは一價である。此の方法はスペクトル分析に比して更に鋭敏なる元素檢出法とも云ひ得る。且つ同時に $\frac{e}{m}$ の値を定め得る便宜がある。例へば空氣の一耗中に在るヘリウムをも確に檢出し得る。然れども此の寫眞に現れたる線の太さを以て、直に其のイオンの存在量に比例すると速断することは出来ぬ。寫眞法にては軽いイオンが最も現れ易いのである。

§ 29. 質量スペクトル。前述の方法により J. J. Thomson 氏はネオンの陽性イオンを檢せしとき、常に原子量 20 のものと共に原子量 22 のものに相當する拋物線の現はるるを見た。同氏は此の原子量 22 のものをメタネオンと命名した。Aston 氏は此の二種のネオンを氣體擴散速度の差により互

第十一圖



に分解せんと盡力したが、充分定量的に成功し得なかつた。

此の後 Aston⁽¹⁾ 氏は陽性線分析の方法を改良して、此の如き元素の發見に多大の貢獻をなした。次に其の概要を示す。

第十一圖に於て CC なる細隙は陰極の孔より出る陽性線の一定の小部分を採る目的に作られ、其の次に EE なる電場あり、次に M なる充分強き磁場があつて、紙面と直角に働く様になつて居る。而して陽性イオンが EE の爲めに下方に曲げらるるならば、M によりては上方に曲げらるる様に装置する。今 OC 線に對して OM 線と對稱の位置にある平面上に P'P なる寫眞板を置くときは、 e/m の同じ粒子に就ては其の速度 v の大小により途中の道は夫々異なれども、P'P 上に於ては殆ど皆互に相會するのである。其の理は次に簡單を主として近似的に説明する。

上圖に於て電場の作用は其の中心 O 點に集中し、磁場の作用も其中心 M 點に集中したものと考へる。而して前項に述べたる如く、陽性線の曲り方は一定の電場に於ては e/m と $1/v^2$ に比例し、一定の磁場に於ては e/m と $1/v$ に比例する。今 OM の長さを l とし、其の間に元の直線進路より外れる距離を d とすれば、其は電場の作用と其後に通る長さとの比例するを以て次の關係を得る。

$$d = a \frac{e}{mv^2} l.$$

但し a は此の電場に固有なる恒數である。同様にして MP の距離を s とし、其の間に磁場の作用により直線進路より外れる長さを d_m とすれば次の關係がある。

$$d_m = b \frac{e}{mv} s.$$

但し b は磁場に固有なる恒數である。今 v_1, v_2 なる相近き速度を有し、同じ

(1) Aston: Isotopes, (1923), 43.

e/m を有する二つのイオンが電場の作用を受けたる儘にて飛びとすれば、 $l+s$ の長さを動く間に相互に上下に離るる距離 δ は次の通りである。

$$\delta = a \frac{e}{m} (l+s) \left(\frac{1}{v_1^2} - \frac{1}{v_2^2} \right) = a \frac{e}{m} (l+s) \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right) \left(\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} \right).$$

此の値は v_1, v_2 が相近きときは次の如くなる。

$$\delta = a \frac{e}{m} (l+s) \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right) \frac{2}{v_1}.$$

若し磁場の作用により s を通る間に此の距離だけ二イオンが相近づくならば夫等は P 点にて相會する事となる。其の爲には次の条件が必要である。

$$b \frac{e}{m} s \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right) = a \frac{e}{m} (l+s) \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right) \frac{2}{v_1}.$$

$$\therefore bs = 2a(l+s) \frac{1}{v_1}.$$

今電場及び磁場の爲めに直線進路より外れる角度を夫々 θ 及び φ とする。圖に於ては此等の角は大きく記してあるが實際は共に小なる角であつて、夫々の正弦と相等しと見做し得る程度の大さのものとする。而して上に記せる d と d_m とは夫々 $l \sin \theta$ 及 $s \sin \varphi$ に等しきを以て、 e/m の一定なる場合には次の關係を得る。

$$\frac{l \sin \theta}{s \sin \varphi} = \frac{a}{bv} \cdot \frac{1}{s}.$$

$$\therefore \frac{a}{bv} = \frac{\sin \theta}{\sin \varphi} = \frac{\theta}{\varphi}.$$

今 v_1 なる速度のものを考へ、此の式を上にて得たる P 点にて略同速度のものと相會する条件と合すれば次の結果を得る。

$$s = 2(l+s) \frac{\theta}{\varphi}, \quad 1 + \frac{l}{s} = \frac{\varphi}{2\theta}.$$

$$\therefore \frac{l}{s} = \frac{\varphi - 2\theta}{2\theta} = \frac{\sin(\varphi - 2\theta)}{\sin 2\theta}.$$

圖に於て MOP 角を 2θ に等しく採り、又 M より OP に並行なる線を

引きて考ふれば、OPM 角は $\varphi - 2\theta$ である。故に $OM=l$ の長さとも $MP=s$ の長さとは上記の結果を満足する事を見る。即ち PP' 上の各點は同じ $\frac{e}{m}$ を有し速度の相異なる二イオンが殆ど互に相會する點である。

此の如き關係となるを以て、P'P の寫眞帯の上に表はるゝ線は夫々一定の e/m を有するイオンに相當する線である。第十一圖の上部に帯狀に示したるは鹽素瓦斯につき實驗したる結果である。其質量として 35, 36, 37, 38, 39 と記せるは此の氣體の陽性イオンの線であつて、尙其の左右に現れたるは比較の爲めに混入せる氣體のものである。例へば 32 は酸素、20 はネオン、其の他は炭素化合物のものである。此の結果を見れば鹽素原子には種々の質量のものがある如く見ゆるが、此等の中 36 は 35 の鹽素が水素と化合したる鹽化水素なるべく、38 も亦 37 の鹽素の水素化合物と認めらるる。少くとも鹽素には原子量 35 のものと 37 のものがある。39 の線は判明でない故此のもの存在は認められぬ。此の如き方法により得らるる寫眞は普通のスペクトルに似た有様であつて、夫々イオンの質量を示すを以て Aston 氏は之を質量スペクトル (Mass Spectrum) と名けた。嚴密にいへば質量と帶電量の比のスペクトルといふ事である。

眞空管の白金陽極を凹狀にし之に金屬の鹽類を容れて電氣的に加熱し得る様にし、此の上に陰極線を打當てるときは、不揮發性の物質と雖も陽イオンを生じ得る。Dempster⁽¹⁾ 氏は此の方針により生ずる陽イオンを磁場により半圓狀に横へ外らして實驗した。之によれば Aston の實驗と相俟つて互に一致補足する結果を得る。

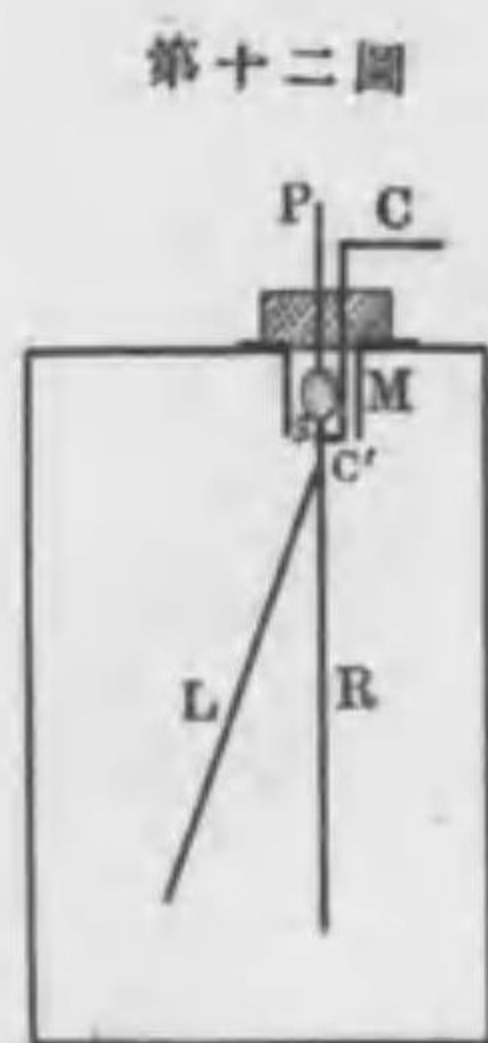
此等の實驗の結果を見れば普通一種の元素と稱せらるるものの中に種々質量を異にした原子が存在する事が明かである。かくして捕へ別けた各原子の

(1) Phys. Rev. 11 (1908), 316; 18 (1921), 415; 20 (1922), 631.

原子量は水素の外皆千分の二以内の誤差範囲に於て整数に近い。水素のみは約千分の八の差を見る。原子量が整数と著しく異なるもの例へば Mg, Cl, Zn, 等は皆数種の質量を異にする原子を混じたものである。但し原子量が整数に近いから単一の原子から成るとは限らぬ。例へば Br は原子量約 80 であるが實は 79 のものと 81 のものとの同数の混じたのである。各元素に就ての總括表は後に同位元素の項に擧げる。

§ 30. 氣體の傳導性. カナル線は諸種の氣體原子或は分子の電荷を有するものなる事を述べた。此等は即ち氣態イオンである。又た陰極線或は X 線は空氣の中に出づれば之に傳導性を附する。此の場合にも亦た氣態イオンを生ずるのである。而して眞空内に於ては氣態イオンは非常なる速度を以て進行し得るが、普通の空氣中に於ては衝突の度數多く所謂自由徑路短きを以て其の現象は大に異なる。

氣體中のイオンに依る電流の測定は放射能の研究等に於て最も重要な事項である。氣態イオンによりて生ずる電流は普通甚だ小である。故に之を測るには電氣容量小なる電氣計を用ひ、其が氣態イオンに依り漏電して電壓



の減ずる速度を測る。第十二圖に示されたるは斯かる目的に使用する金箔電氣計の一である。初め C 棒により之に電荷を與へ箔を開かしめ、次に氣態イオンを生ずると同時に開きは減ずるを以て、其の速度を目盛りにより讀む。普通空氣も多少氣態イオンを有する故、其等に基く自然の漏電は豫め測定し置き之と差引して計算を爲す。更に正確なる實驗を行ふには四分電氣計 (Quadrant Electrometer) 又は二分電氣計 (Binant Electrometer) を用ふる。斯る測定は非常に鋭敏である。其の一例を下に擧げる。今電氣容量が 1 靜電單位にて容積一立なる一つの眞鍮箱に就き、電壓

の自然減少を驗したるに、毎時即ち 3600 秒に就き約 6 ヶルト即ち $\frac{6}{300}$ 靜電單位であつた。此の漏電の電流を I とすれば、其は毎秒の電壓減少と電氣容量との積で表はし得る。

$$I = \frac{1}{3600} \times \frac{6}{300} \text{ 靜電單位} = 1.9 \times 10^{-15} \text{ アムペア.}$$

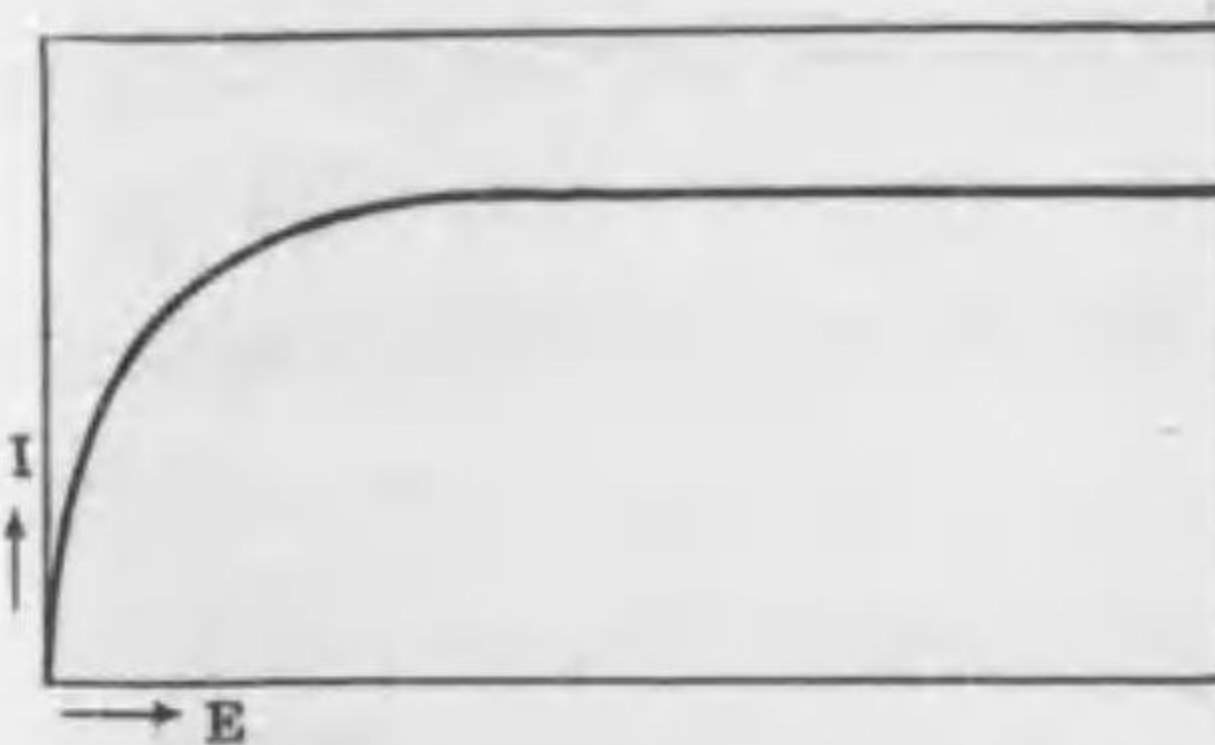
然るに電子の電量は 1.58×10^{-21} 電磁單位即ち 1.58×10^{-19} クーロムである。故に上記の箱内に於て毎秒漏洩せる電子の數 (n) は次の如くなる。

$$n = \frac{1.9 \times 10^{-15}}{1.58 \times 10^{-19}} = 1.2 \times 10^4.$$

此の箱は一立なるを以て、上記の量 n は毎秒耗中に十二個のイオンが動ける事を示す。以て如何に此の方法の鋭敏なるかを知るに足る。

氣態イオンにより生ずる電流と、働かしめたる電壓との關係は Ohm 氏の定律とは全く異つた關係を有する。即ち第十三圖に示すが如く電壓小なる

第十三圖



間は、之を増せば電流も亦増加す。然れども電壓大となれば電流は一定の値に達する。此の値を飽和電流 (Saturation Current) と言ふ。イオン化の測定に於ては常に此の飽和電流を用ふるを以て、電氣計は必ず充分高壓に帶電せしむる事を要する。普通數百ヰルトを用ふる。更に一層高壓となつて火花を生ずるに到りては事柄が複雑になる。

氣態イオンの電流を通ずる有様は溶液の電氣分解と趣を異にする。氣態イオンは不安定であつて、イオン化する原因を除去すれば又た舊に復して中性となる。其の變化の速度は測定し得可く、其は陽イオン及び陰イオンの濃度

に比例する事も知れて居る。但し氣態イオンに就ては陰陽兩イオンの濃度は必ずしも同一ではない。又た各イオン移動速度は其の擴散の速度に比例し、氣態の壓に依り變ずる。氣態イオンは單一なる原子或は分子の帶電せる事もあり、又た多數の分子が合して一電子に相當する電荷を有するものも普通である。

§ 31. 放射能. X線の発見當時、此の奇異なる輻射線は螢光と何等かの關係あるものゝ如く豫想された。M. H. Becquerel氏(1896)は此の見地よりして螢光或は磷光を發する物質に就き實驗し、ウラニウム化合物はX線に類せる輻射を爲す事を認めた。氏は初め此の性質は日光に當る爲に生ずるものと考へた。然るに全く暗所に於けるウラニウム化合物と雖も亦た不透明の物質を通じて寫眞乾板に感じ、或は近傍の空氣をイオン化し得る事を見出した。斯くの如く自發的に寫眞乾板に感じ又た近傍の空氣をイオン化し得る物質に對して放射性物質(Radioactive Substance)なる名稱を與へた。其の後トリウム化合物も亦た此の性ある事を見出した。殊に Curie 夫人はウラニウム化合物を研究し、金箔電氣計を用ひて簡易にイオンの強さを測り、遂に一層著大なる放射性を有する元素を發見した。其の成功は主として夫人の強根なる努力に基いた。當時(1898)發見せる放射性元素は二にして、一は蒼鉛に甚だ類似せるもので之を夫人の生國なる波蘭に因みてポロニウム⁽¹⁾と名づけた。又た他の一つはバリウムに類似せるものにして、之をラヂウム⁽²⁾と名づけた。然して後者に就て之を純粹にする事に成功し、其がバリウム屬の一元素なる事を確めた。ラヂウムはウラニウムに比すれば約二百萬倍強き放射能を有する事が知れた。ラヂウムは斯の如き不思議なる性質により甚だ著名となり、數年の内に化學の根柢を動搖せしむるが如き大發見が所々に起つた。

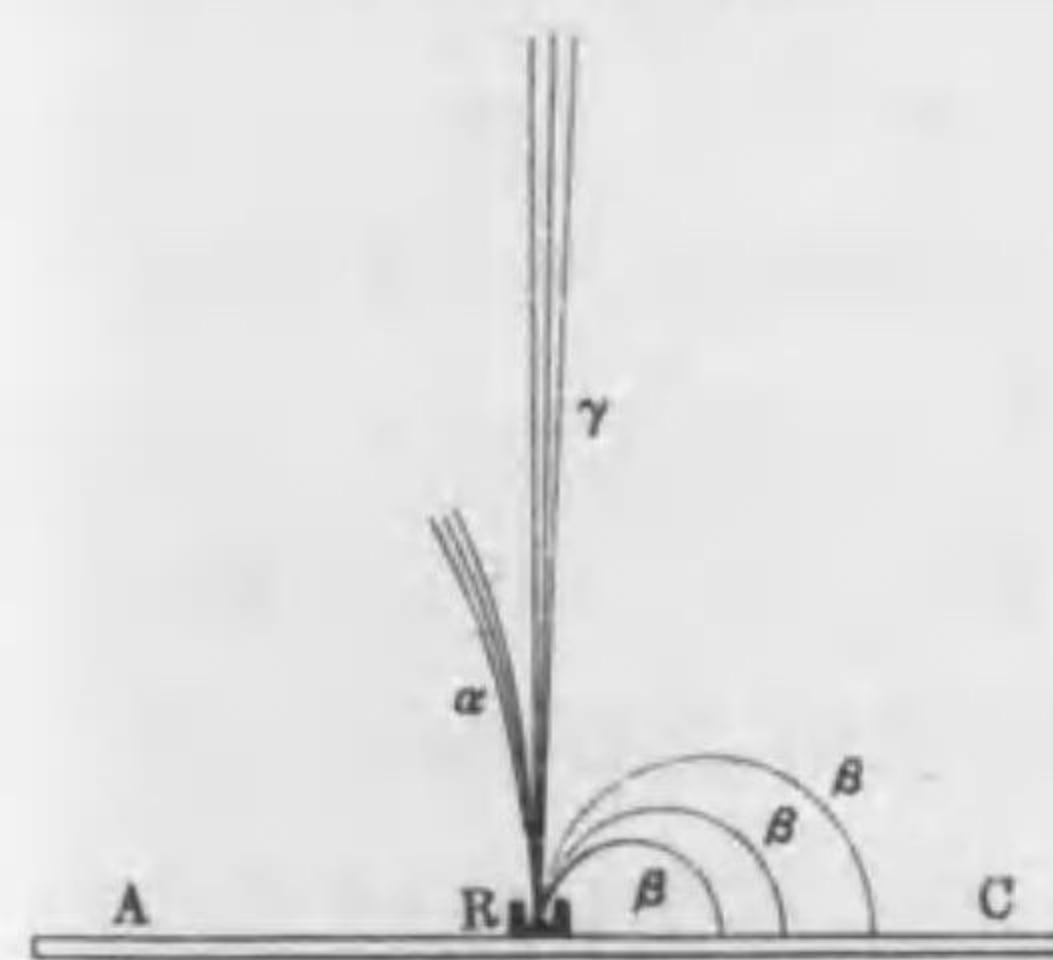
(1) Compt. rend. 125 (1898), 175.

(2) Compt. rend. 127 (1898), 1215.

Rutherford 氏(1900)は初め主としてトリウムに就て研究し、之より放射性の氣體を生ずる事を發見し、之を Emanation と名づけた。而してラヂウムも亦た同様の性ある事を知つた。次で氏はトリウムよりトリウムXを生じ、其れよりエマナチオンを生ずる事を確めた。是に於て Rutherford 氏は原子が崩壊して不安定なる新元素を生ずるにより放射能を生ずる事を唱へた。所謂元素壞變説(Disintegration Theory)⁽¹⁾であつて速に一般に承認せられた。又た Ramsay 及び Soddy 兩氏(1903)はラヂウムエマナチオンよりヘリウムの生ずる事を見出し、放射性元素より實際既知の元素を生ずる事の確證を與へた。

ラヂウムより發する放射の種類は主として三種である。此等を α 線、 β 線、 γ 線といふ、何れれも寫眞乾板に感じ、空氣をイオン化し、螢光を起し得る。

第十四圖



其の性質の差は、陰極線の研究に於ける如く電場及び磁場に於ける曲りを測りて知り得る。又た物體を透過する程度によりても知り得る。磁場に於ける曲りは第十四圖により示し得る。圖中小なる箱にラヂウムありとし、磁場が紙の表面より裏面の方へ働くとすれば、 α 線は圖の如く僅かに左へ曲る。即ち其は陽電氣を有するものなる事を知る。 β 線は強く右へ曲る。此は電氣的陰性のものが非常に大なる速度を以て動ける事を示す。 γ 線は磁場により曲げられず、其が電氣的中性なる事を示す。磁場と電場とを組合せて曲げ、夫れより各線の $\frac{e}{m}$ の値を測る時は α 線に就ては約 5×10^8 電

(1) Rutherford and Soddy: Phil. Mag., (6) 5 (1902) 57.

磁單位なる値を得る。即ち原子量 4 なる原子の二價陽イオンに相當する。而して夫はヘリウムが電荷を有するものなる事が確められた。其の放射せらるゝ速度は光の速度の $\frac{1}{10}$ 迄に達し得る。次に β 線の $\frac{e}{m}$ の値は 1.7×10^7 電磁單位以上であつて、其は陰極線と同じく陰電子の飛行せるものである。而して此の場合には陰極線に於て見るよりも遙かに大なる速度を有する部分もある。従つて既記の如く β 線に就て實驗すれば電磁質量が速度により變ずる事を確め得る。次に γ 線は電場及び磁場によりて曲げられず、従つて $\frac{e}{m}$ の値は知り得ぬ。但し γ 線は放射性物質が β 線を發する場合のみ生ずる。此等の性質より陰極線が X 線を發する如く、 β 線中の陰電子の衝突に基く、短波長の輻射なる事が明となつた。

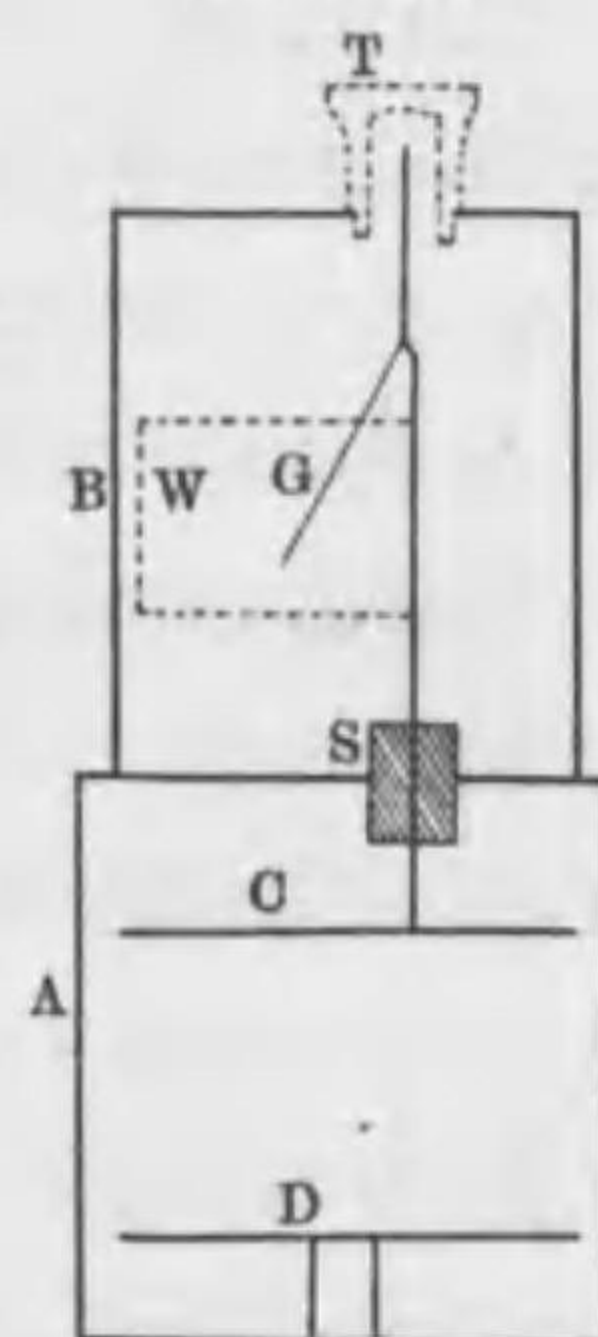
物體を透過する性質に就ても三種類の放射線は大に異なる。 α 線は最も透過性弱く、普通の紙片にても容易に之を障り得る。アルミニウム箔ならば、0.05 耗の厚さのものと雖も完全に其の透過を止める。 β 線は之に比すれば稍々透過し易く、厚さ 5 耗のアルミニウムを用ふれば、殆ど之を止め得る。 γ 線に至りては最も透過性著しく、小くとも 500 耗の厚さのアルミニウムを用ふるに非ざれば殆ど之を止め能はぬ。普通の X 線よりも透過力は更に大である。斯くの如くラヂウムに就ては三種の放射線の透過の度は著しく異り、其の比は略 1:100:10000 となる。従つて適當の障碍物を用ふれば、之を通過し得る線のみを選び出して實驗し得る。斯くの如くして電氣計を別々の放射線に對して實驗する様に裝置し得る。例へば前に第十二圖に示せる電氣計の底に 0.05 耗のアルミニウムを張れる孔を附し、其の下に放射性物體を置けば、 α 線は全く電氣計に入らぬ。又た電氣計全部を厚さ 2 耗の鉛を以て蓋へば γ 線のみ其の内に入れる事が出来る。

§ 32. α 線の性質. 三種の放射線中最も強く空氣をイオン化するものは

α 線である。其の強さを測るには普通電氣計内に直接に放射性物質を入れる。然る時は空氣のイオン化は殆ど全く α 線によると見做し得る位である。斯る測定に用ふる電氣計の一種を第十五圖に示す。此の下部は金屬製の箱にて、其の内にある D 板上に放射性物質を置き、其は箱と共に大地に聯絡する。C 板は S なる絶縁物を通じて、上部の金箔驗電器に聯る。今 T なる孔より棒に帶電せしむれば G 箔は開く、而して其の閉落は W なる窓より觀測する。

α 線はイオン化の力強けれども吸収せられ易く空氣中に於ても或る距離以上に達すればイオン化の力を失ひ、又た寫眞板にも感ぜぬ様になる。例へば小孔を有する鉛箱内にラヂウム化合物の薄層を入れ、之より發する α 線のイオン化の強さを種々の距離に於て測定すれば、第十六圖の如き結果を得る。今近距離より測定を初むればイオン化は甚だ強く、其の値は h 點に於て極大値に達する。夫より距離を増せば急に減ずる。即ち此の距離に於て最も能くイオンを生ずる種類の線ある事を知る。更に距離を遠くすれば、圖中の f, d, a 等の點に於て同様の變化を見る。斯くの如く放射性物質より生ずる α 線は夫々イオンを生ずるに最も適當なる距離を有する各種類に分ち得る。然して此等各種は夫々一定の境變に屬する事を確め得る。一般に α 線の達し得る距離を其の到域 (Range) と云ふ。其は氣體の性質、壓、溫度に依り異なる。普通は攝氏 15° に於て一氣壓の空氣中に於る到域を以て之を表はす。上記の四の到域に相當する線を發する物質、及び其の空氣中に於ける到域を下に掲げる。

第十五圖

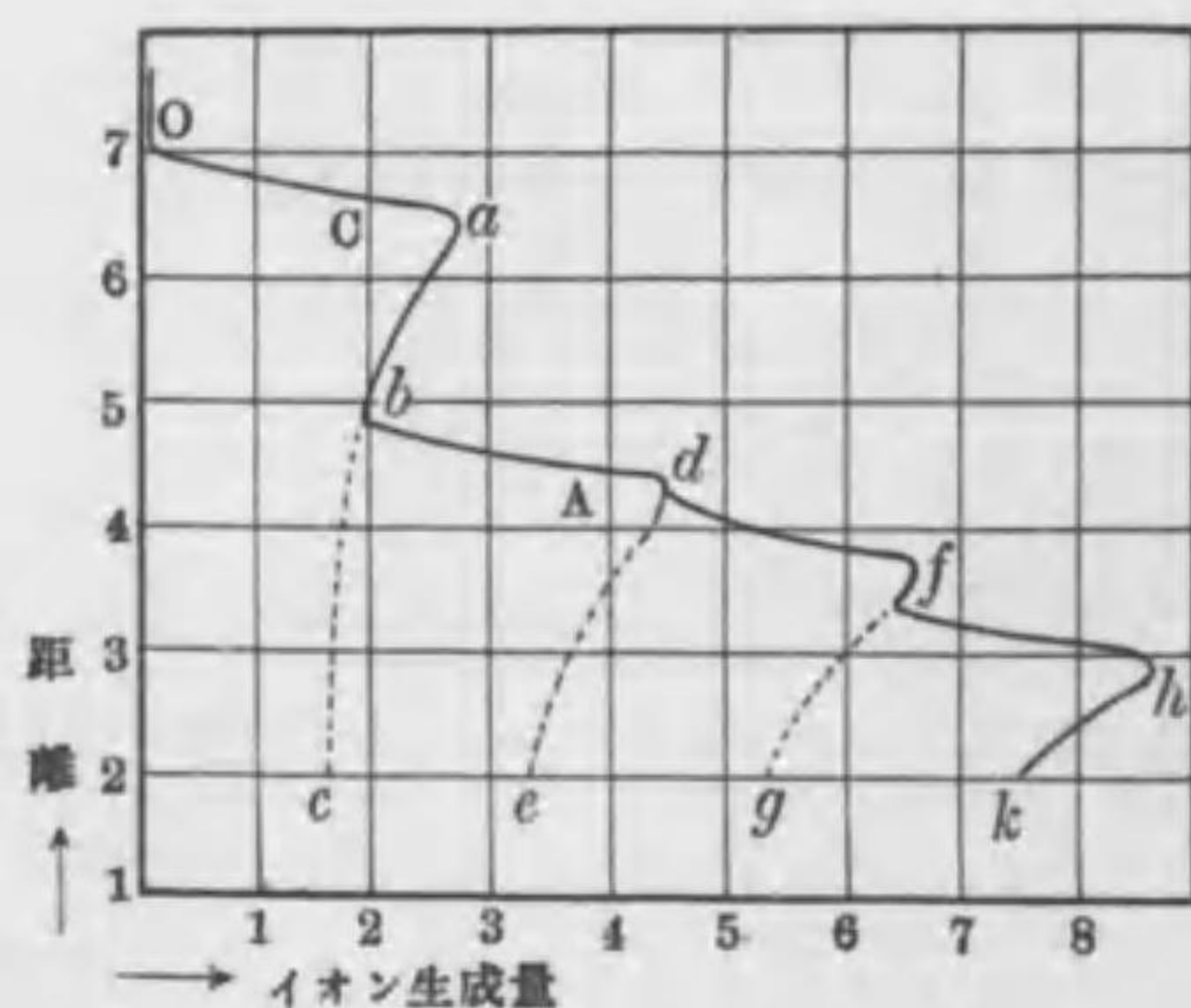


α 線を發する物質名	α 線の到域(㎝)
ラヂウム	3.30
ラヂウムエマナチオン	4.16
ラヂウム A	4.75
ラヂウム C	6.94

而し此の値は上圖の極大點の位置に適當の補正を加へて計算したるものである。 α 線が過飽和水蒸氣の中を通れば、其の通路に於て氣態イオンを生じ、其が過飽和水蒸氣の凝縮を起す。Wilson 氏⁽¹⁾(1911)は此の事實を應用し、水滴の生ずる道を寫眞に撮りて α 線の各粒子が飛行して急に止まる有様を具體的に認め得る方法を見出した。 β 線にも同じ方法を應用し得る。

α 線の到域は之を發する元素が速かに壞變するもの程長いのである。一の放射性元素の壞變が單位時間に現在量の何分の割合にて進行するかを示す數を放射恒數と言ひ、之を定める方法は次項に説明する。諸元素の放射恒數の

第十圖



對數と α 線の到域の對數とを直角坐標にとりて相互の關係を見ると、二三の遠例の外殆ど直線關係を示す事が判る。之は Geiger と Nutall⁽²⁾との兩氏が見出したので亦一の重要な事項である。放射性物質の壞變が非常に速くして

(1) Wilson: Proc. Roy. Soc., (A) 85 (1911), 285.

(2) Phil. Mag., 22 (1911), 619; 23 (1912), 439; 25 (1912), 647.

直接に其の速さを定める事の不可能なる場合に於ても α 線を發するものならば其の到域の値より上記の關係に基きて放射恒數を知る事が出来る。斯る關係から放射性元素の表には α 線の到域を附記する事が殆ど常例になつて居る。

硫化亜鉛の磷光性結晶は α 線に當れば著しく光る。之をレンズにて見れば小なる火花の如き現象を見る。之を閃光 (Scintillation) と言ふ。Crookes 卿 (1903) は之を發見し Spintariscope なる小装置を作つた。此の現象は α 粒子が各々一つづゝの閃光を發する。従つて此の閃光の數を數へ、或は寫眞に撮れば、之により或放射性物質の生ずる α 粒子の數を知り得る。此の數は猶ほ電氣的方法にて定め得る。此の方法にて測定すれば純ラヂウムの一瓦は、毎秒 3.4×10^{10} 個の α 粒子を發する。又ラヂウムが其の壞變生成物と共に放置せられたものに就ては、一瓦が毎秒 13.6×10^{10} 個の α 粒子を出す。

一の原子が壞變する時大なる速度を以て α 粒子を放射すれば、其の殘部は運動量の定律に従ひ、粒子と反對の方向に飛ぶ可きである。恰も大砲の發射に於て、彈丸が飛び去ると同時に砲身が退却すると同様である。次に數字上の一例を擧ぐる。ラヂウム A は原子量 218 と認められる。之より出づる α 粒子の速度は 1.82×10^9 ㎞/秒 である。而して α 粒子は帶電せるヘリウム原子なるを以て、後に殘れる部分即ちラヂウム B は原子量 214 となる。之が α 線と反對に動き出すべき速度は、 3.4×10^7 ㎞/秒 なる事容易に計算し得る。

斯くの如く放射線の射出と同時に殘部が飛出する事を放射跳退 (Radioactive Recoil) と言ふ。今或放射性固體の薄層が水平の位置にありと考へる。然る時は之より發する α 粒子は半ば上に、半ば下に向かつて射出せらる。此の下方に向つて射出せらるる α 線の爲めに跳退すべき原子は、上に向かつて飛出すべきである。然るに跳退する原子は普通の空氣中に於ては、0.1 ㎞以下距離にて止めらるゝを以て之を認め難い。然れども低壓にて實驗すれば猶ほ遠距離に達し得る。殊に近傍に陰電荷を有する板あれば之に向かつて集ま

る。此の現象は放射的壊變に依り生ぜる物質を分離する爲めに屢々應用せられる。且つ之が陰性の板に集まるを以て見れば、跳退原子は陽電荷を有する事を知る。而して其の電荷は α 粒子の半分即ち一電子に等しき陽電荷なる事が知られて居る。故に跳退すると同時に三電子が失はれ一陽荷を得ると認められる。

放射性元素の呈する化學反應も亦た主として α 線に歸する。例へばラヂウムを入れた硝子器は、初め紫色となり後には殆ど黒色となる。又た鑛物中に表はるゝ多色性ハロと稱する變色も α 線による。 α 線は又た水に作用せしむれば水素と酸素とを發する。此の際過剰の水素を生ずる。此は過酸化水素の生成する爲めであらう。 α 線は又た空氣中の酸素をオゾンとなし得る。

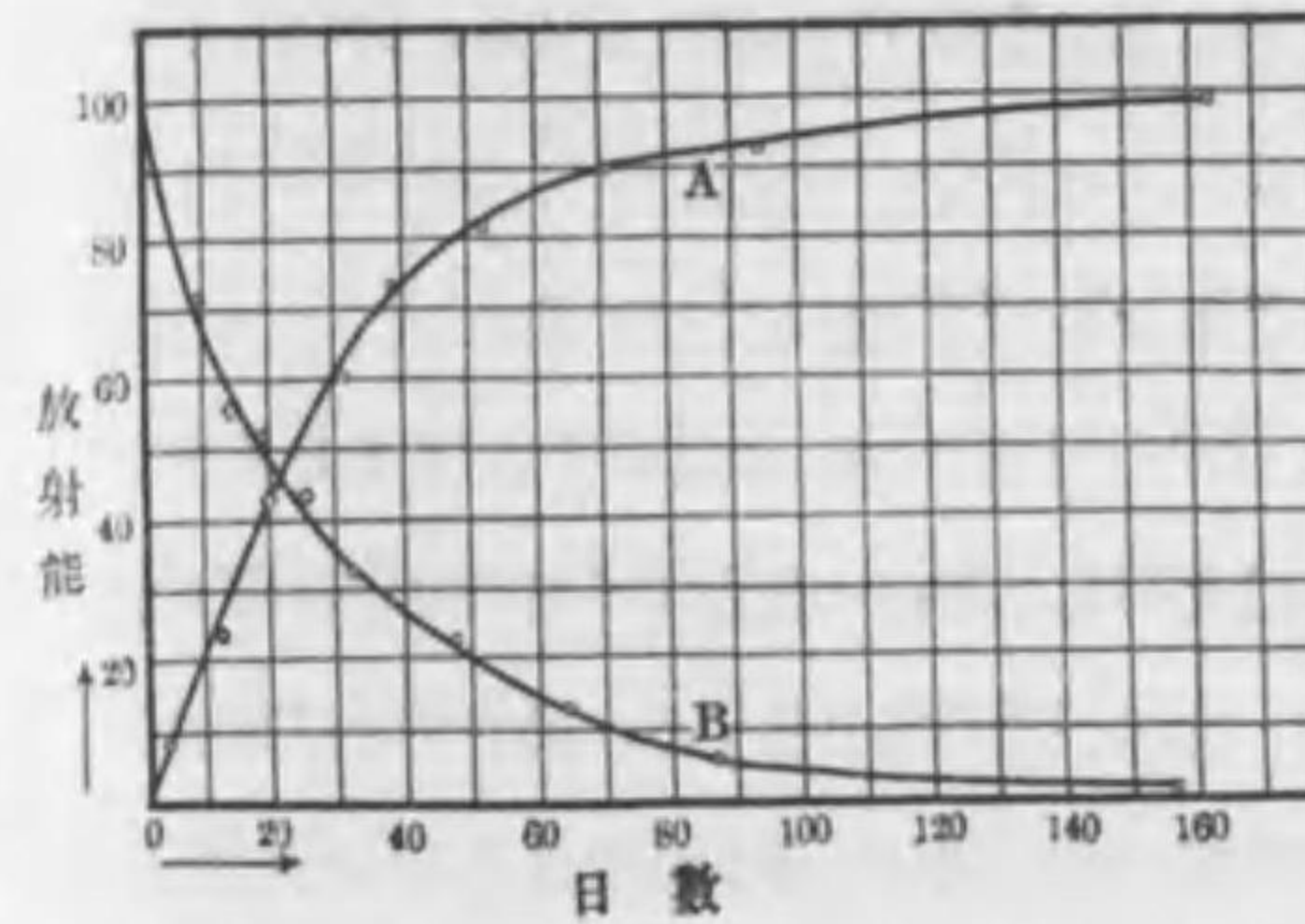
§ 33. 放射變移. 放射性物質が其の放射性能を呈すると同時に分解の變化を起す事は Rutherford 氏によりて確められた。之を放射變移 (Radioactive Transformation) と言ふ。其の最も簡單なる例はウラニウムの壊變である。

硝酸ウラニウムの稀薄溶液に少量の鹽化鐵を混じ、之を沸點迄熱して炭酸アムモニヤを含める強アムモニヤの過量を加へる。然る時は一度沈澱する酸化ウラニウムは炭酸アムモニヤに溶解し、水酸化鐵のみ残る。此水酸化鐵は放射性を呈する。原料たるウラニウム化合物は $\alpha\beta\gamma$ 線を共に發すれども、水酸化鐵と共に沈澱せるものは $\beta\gamma$ 兩種を發するのみである。又此を取去りたる後のウラニウムは $\beta\gamma$ 線を發する事甚少く、時を経るに隨ひ漸々之を回復する。之を以て觀れば普通のウラニウムは $\beta\gamma$ 線を發する他の物質に變ずる事明である。之をウラニウム X と名ける。

前法により分離したるウラニウム X の放射能は素より $\beta\gamma$ 線に就て測定するが正當である。此の目的に適當なる檢電器を用ひて實驗すれば、放射能と時間の關係は第十七圖の B 線附近の。印の如くなる。但し初めの放射能を 100 として表してある。此の線を見て明なる如く放射能は初め速に減じ漸々

減少が緩慢となる。一般に放射性物質の發する固有の放射線の強さは存在せ

第十七圖



る其の物質の量に比例する。故に此の場合に β 線の強さは、即ちウラニウム X の量を測る。而して原子の壊變説によれば放射能は各原子が夫れ自身にて分解して變移する現象である。

故に壊變の速度即ち其の放射能の減ずる速度は、單に存在する原子の數に比例すべきである。今最初の時刻に於ける放射性物質の量を N_0 とし、 θ 時間の後に殘存する量を N とする。 θ を小なる時間 t の集まつて出來たものと考へ、 t は甚小であつて其の間は壊變の速度一定のものとする。最初の t の終りには原物質は N_0 より $N_0(1-\lambda t)$ に減じ、第二の t の終りには $N_0(1-\lambda t)^2$ となり、順次同様に減ずる。但し λ は恒數である。 θ 時の後には次の關係となる。

$$N = N_0(1-\lambda t)^{\frac{\theta}{t}}, \quad \ln N = \ln N_0 + \frac{\theta}{t} \ln(1-\lambda t).$$

$\ln(1-\lambda t)$ は t 甚小にして隨つて λt の甚小なるときは級數の定理により $-\lambda t$ となる。

$$\therefore \ln \frac{N}{N_0} = -\frac{\theta}{t} \lambda t.$$

$$\ln \frac{N_0}{N} = \lambda \theta. \quad N = N_0 e^{-\lambda \theta} \dots \dots \dots (IV)$$

$$2.303 \log \frac{N_0}{N} = \lambda \theta.$$

但し \ln は自然對數 \log は常用對數を意味し、 e は自然對數の底である。而して第十七圖中上式に相當するのは、B 線であつてよく實測値の。印と一致し、上の計算の正しきを示す。此の恒數 λ を放射恒數 (Radioactive Constant) と

いふ。即ち放射變移の速度が單位時間に現存量の何分の割合にて進むかを示す恒數である。又一つの放射性物質が全量の半分に減するに要する時間を半減期 (Half Value Period) 或は單に半壽 (Period) と言ふ。此の値を τ とすれば明かに次の關係がある。

$$\frac{N_0}{N} = 2. \quad \therefore \tau = \frac{\ln 2}{\lambda} = 0.693 \frac{1}{\lambda}.$$

$\frac{1}{\lambda}$ は又平均壽命 (Mean Life) ともいふ。上記の λ 及び τ なる恒數は各放射性元素に夫々固有なる値を有し、其れと化合する基の如何に關せず、又は温度の高低にも關はらず、常に不變の値を呈する。換言すれば放射能は其と共存する他原子の性質、及び温度の變化に伴ふ分子運動の大小に關はらぬ。此の事實は放射能が原子内の變化であつて原子外の影響を受けぬ事を示して居る。

上の數式に於ては唯だ一種の放射變移のみ起るものと考へたが、實際に於ては甲は乙に變じ乙は更に丙に變じ、同時に諸種の變化が聯續して起る。斯くの如き聯變反應に就ては後に速度論に於て其の簡單なる場合を述べるが、今此處には數式的の計算を避け其の大體を説明する。甲より乙を生ずる變化は初め速く、甲が減する程遅くなる。乙より丙が生ずる變化は、初め乙の量少なき故遅い。故に中間生成物たる乙の量は變化の初期には増加し、時を経れば其の生ずる速度よりも丙に變ずる速度大となるを以て、却つて減少する。其の中間に於て乙の量は或る極大値に達す可きである。此は一般の場合であるが、其の特別の場合として甲の變ずる速度が甚ぞ遅くして其量を不變と見做し得る事もある。此の場合には甲より乙を生ずる速度は一定である。故に乙の量は反應の初期より漸次増加し、遂に乙の生ずる速度と減する速度とが相等しくなれば乙の量は一定となる。而して其の生ずる速度は甲の量が實際上不變なる限りは、更に減する事は無い。故に甲と乙の量の比は一定値を保つて居る。

斯る状態は放射變移に於て屢々見る所である。例へばウラニウムよりウラニウム X を生ずる變化の半減期は、約數百萬年以上である。故に短時間の間には就ては、ウラニウムの量は一定し其の壞變速度は不變として可い。而してウラニウム X が壞變する速度は、之に比すれば甚だ速かであつて、實驗によれば此ものの半減期は 24.6 日である。故に長く保存せるウラニウム中にあるウラニウム X の量は一定となる。斯くの如く放射性母體と其の生成物とが一定の比をなして存在せる有様を放射平衡 (Radioactive Equilibrium) と言ふ。此の平衡なる語は後に説明する可逆反應の化學平衡とは全く異りたる意味なる事を注意して置く。放射能に關する種々の測定に於ては屢々此の状態を應用する。

ウラニウムよりウラニウム X を取出したる殘部は、前に述べたる如く漸々其の β 線放射を回復する。是れ新にウラニウム X を生ずる爲めである。此の回復の速度を測定すれば第十七圖 A 線の如くなる。此の曲線は B 線と全く對稱補足する様になる。但し圖示せる値は放射能を此の値の百分率にて表してある。實際の電氣計にて讀む値は、檢する化合物の層の厚さにより異なる。之は其の内にて放射線の吸収が起る爲である。A 曲線の性質は容易に次の如くして算出し得る。今ウラニウム X の増加する速度を v とすれば、其は次の二部分より成る。一は母體より此ものの生ずる速度であつて、其の値は恒數 k として可い。他は之を減する壞變の速度である。此の値は現量 N に比例し、之を λN と置く。然る時は次式を得る。

$$v = k - \lambda N.$$

次に放射平衡にある量を N_0 とする。此時は v は零である。

$$k = \lambda N_0. \quad \therefore v = \lambda(N_0 - N).$$

此の $(N_0 - N)$ を一個の變數と考ふれば、 v は其の減する速さである。故に計算は前と同様であつて、次の結果となる。

$$\ln \frac{N_0}{N_0 - N} = \lambda \theta, \quad N = N_0(1 - e^{-\lambda \theta}), \quad \dots\dots\dots(V)$$

此の式を (IV) と比較すれば、其が第十七圖の B 線及 A 線の如く互に補足する關係あるを見る。又 (V) 式によれば N が N_0 に達するに時間 θ は無限大たるを要する。然かも實際上の問題としては半減期の數倍を経れば、放射平衡に達すと見做して可い。

§ 34. ラヂウムの生成物。所謂ラヂウムは普通鹽化物或は臭化物として精製せらるるも、之を保存すれば其の中に其の放射變移に依り諸種の物質を生ずる。其の内に放射性を有する氣體も吸藏せられて居る。ラヂウム化合物を真空中に置き、或は水に溶解して沸騰せしむれば、此の氣體を發出する。此は攝氏 -150° にて液化し得べく、化學的の性質は稀氣元素に屬する不活性の氣體である。其の分子量の大なる事は其が甚だ擴散し難き事より明かである。Ramsay 氏は此の微量を集め、甚だ鋭敏なる天秤を用ひて其の密度を測り、其の原子量の 222.6 なる事を定めた。此の値は即ち豫想の如くラヂウムの原子量より α 粒子即ヘリウムの原子量 4 を減じたるものである。此等の事實よりラヂウムが帶電せるヘリウムたる α 線を發し、同時に此の氣體を生ずる事明かである。斯くの如き放射性氣體は他にもあるが、上記のものは初めラヂウムエマナチオン (Radium Emanation) と名けられ、又た化學者は後に Ramsay 氏の提出せる名稱ニトンをも採用したが、其の後國際委員によりラドン (Radon) と命名せられた。エマナチオンは更に α 線を發して變移し、他の固態なる放射性元素に變ずる。従つてラヂウム化合物の側にありし他の固體は、或る時の後其の表面に放射性物質を附着する。之を感應放射能 (Induced Radioactivity) と言ふ。此の現象は初め甚だ説明に苦しみしも、エマナチオンの發見により明かに理解せられた。

(1) Ramsay and Gray; Proc. Roy. Soc. (A) 84 (1911), 536.

放射變移の進行する有様は總て化學速度論を基として解決し得る。而してエマナチオンの放射恒數は直接に其の變遷を測り、或は之を取去りたるラヂウムよりエマナチオンが回復せらるる速度を測りて計算し得る。斯くの如くして測定すれば次の如き値を得る。

ラヂウムエマナチオン放射恒數 $\lambda = 2.085 \times 10^{-6}$ (秒).

半減期 $\tau = 3.85$ 日.

エマナチオンに觸れたる物體が、其の表面に放射能を有する様になる場合に、如何なるものが附着するかは直接に認め能はぬ程微量である。然れども夫はエマナチオンの變遷に依りて生ずる放射性固體に歸する事はよく確められて居る。此の附着物の放射能は速かに減じ、一晝夜を経るれば原放射能に比して非常に弱くなる。此の放射變移を研究すれば、短時間にて起る三種の聯續變移が認められる。此等の變移の半變時間及び發する放射線の種類を下に擧げる。RaC の變化は複雑であるが此處には大略を示す。

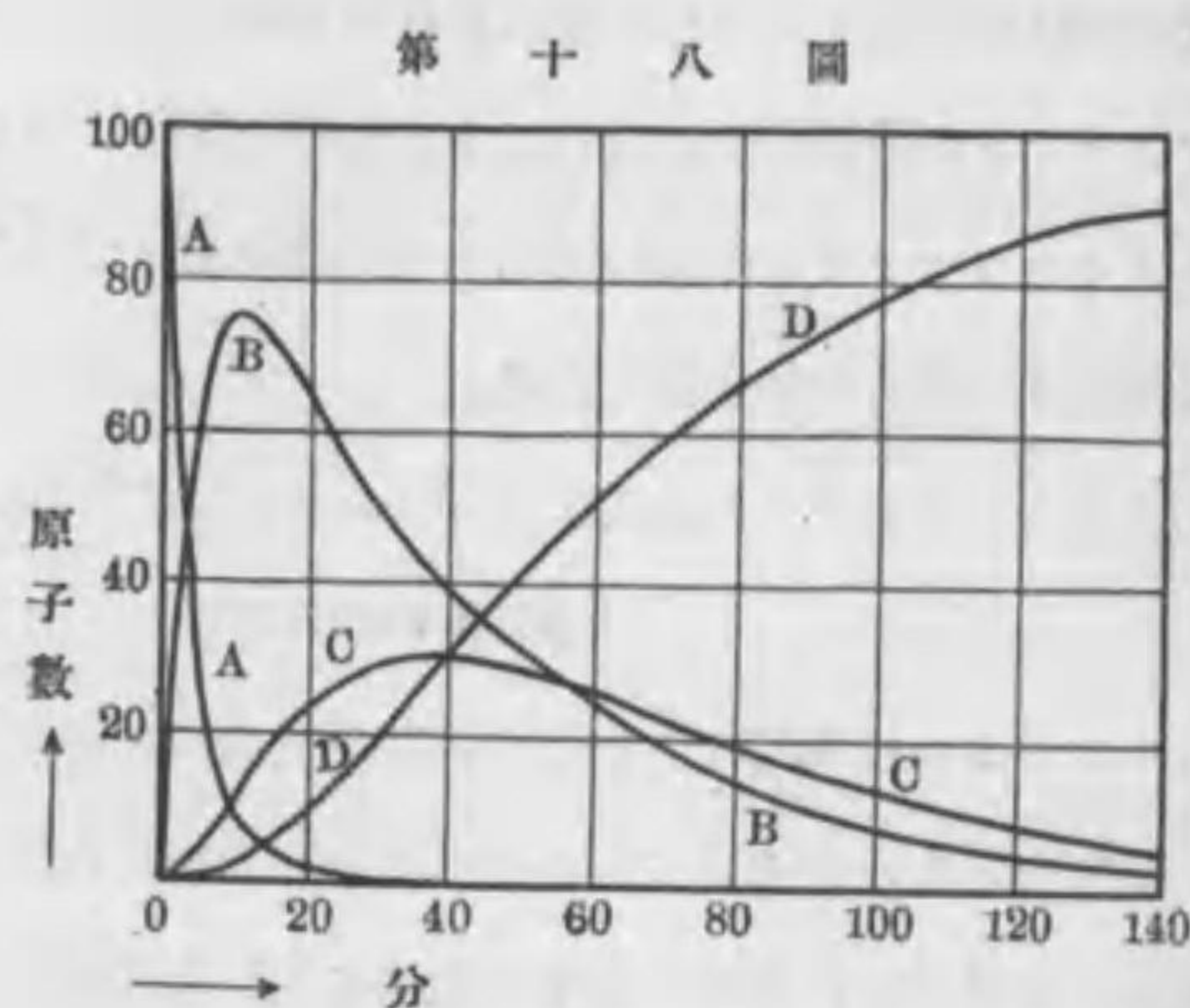
ラヂウム A \rightarrow ラヂウム B \rightarrow ラヂウム C \rightarrow ラヂウム D.

放射線	α	β, γ	α, β, γ
半減期	3.0分	26.7分	19.5分

斯くの如き聯續變化に就て、或る時間に於ける各物質の量は數式に依り計算し得る。先づ取扱ふ所の固體がエマナチオンに曝されたる時間僅かに數秒間にて、直ちに之を取り出せるものとする。然る時は取り出したる時刻に於て附着せるものは殆ど RaA のみであつて、續いて生ずる物質は未だ無きものと見做し得る。斯る假定の下に於て計算したる結果を圖に示せば第十八圖の如くなる。先づ RaA は速かに減じ去る。同時に次の生成物なる RaB の量が増し、或る時刻に於て極大値に達する其の後は變遷の速度の方が勝ち圖の如く減ずる。

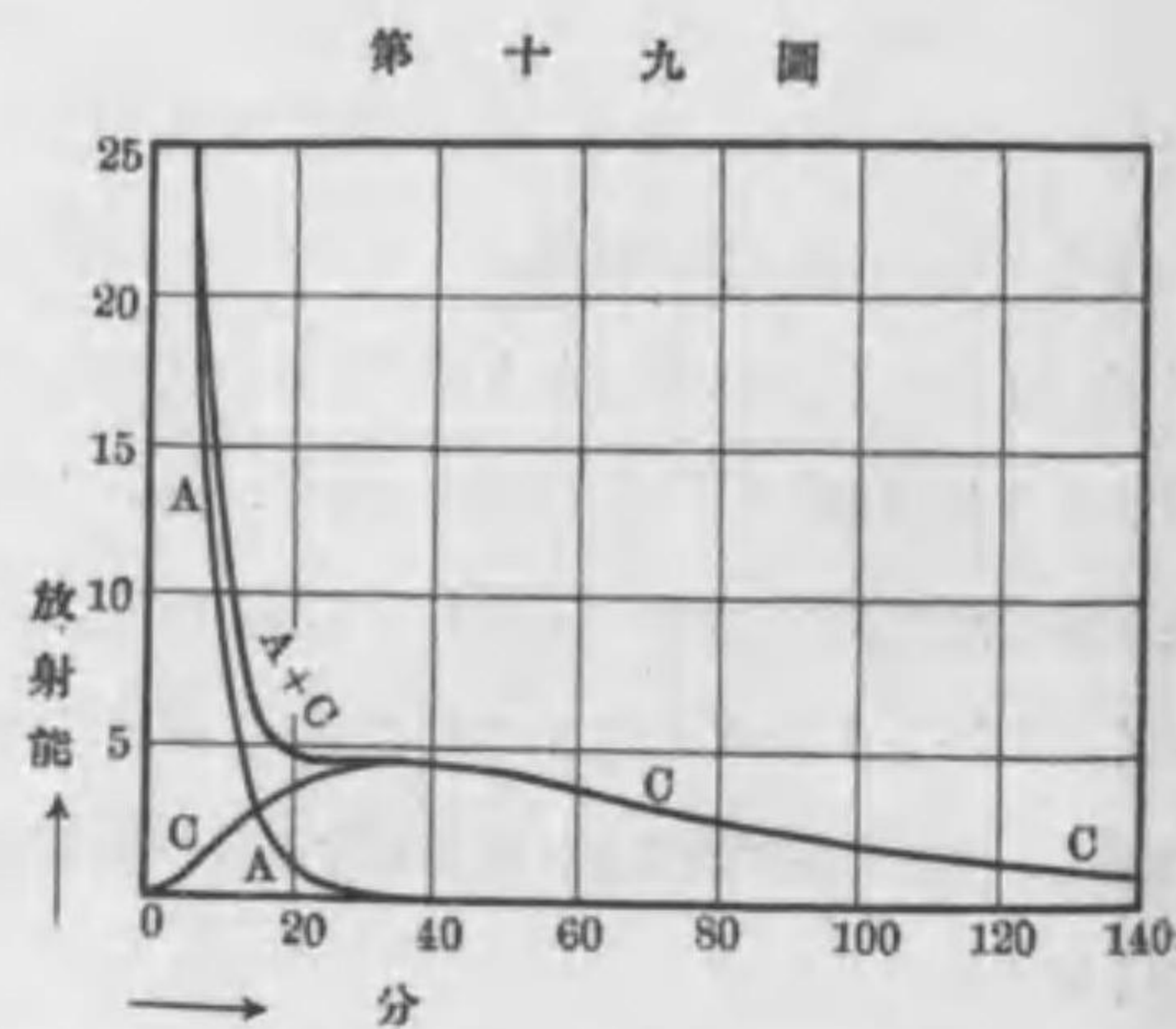
RaB が増すと同時に RaC も漸く生成せられ、其の量も亦た或る時刻に於

て極大値に達する。而して其の後は減ずる。RaD は圖の如く漸々増す。此の量も亦た最後には減ず可きなれども、其の壊變甚だ遅きを以て圖中に表はれて來ぬ。



放射能の測定に於ては、實際 α 線、或は β, γ 線の空気をイオン化する強さに就き實驗するのであつて、各元素の量を時々刻々直接に測定するのではない。例へば α 線電氣計を用ひたる場合には、此の線を發する壊變のみを知り得る。即ち此の場合には RaA 及び RaC の發する α 粒子の和を測る事となる。此の和を曲線にて畫けば第十九圖の A+C 線の如くなる。此の圖は二種の α 線が何れも同じ強さを以て空気をイオン化すると假定し、單に其の和を示して居る。實際に

於て α 線は夫々の壊變に就きイオン化の強さ異なるを以て適當の係数を附して補正する。同様の計算を β 線に就て行ひ Ra と RaC とより發する β 線の強さの和を知り得る。斯る方針により得たる曲線



を實測の結果と比較し、各種放射能の變化を解析するのである。

時としては元素の壊變に依り放射線を發せざる場合もある。然れども其の生成物は亦た放射線を發して壊變する。此の種の變化の放射能は單に生成物のみに歸する。而して生成物の壊變比較的遅き場合には、初の中放射能の増す速度は無放射壊變 (Rayless Transformation) の速度を示す事になる。最近の研究によれば此等は甚弱き β 線を出すものと想像せられる。

§ 35. 放射性元素の系統 放射性元素は現今約四十種知れて居る。此等は諸種の研究の結果より三大系統に分かたる。夫はウラニウム、アクチニウム及びトリウムを母體とせるものである。此等が壊變して生ずる放射性元素及び主要なる恒数を生成順序により下に列記する。而して縦線にて結びたるは傍系の生成物を生ずる事を表はす。名稱符號等皆國際委員の報告に依る。

Series of Uranium and Radium.

半減期	名稱	Z 符號	$A_{\text{原}}$ 原子量	$A_{\text{同}}$ 原子番号	$Z_{\text{同}}$ 同位元素	放射線	Reichweite 到域裡
4.67×10^9 年	Uranium I	UI	238	92	U	α	2.50
24.6 日	Uranium X ₁	UXI	234	90	Th	β	
1. 分	Uranium X ₂	UXII	234	91	Pa	$\beta(\gamma)$	
2×10^5 年	Uranium II	UII	234	92	U	α	2.90
6.9×10^4 年	Ionium	Io	230	90	Th	α	3.00
1690 年	Radium	Ra	226	88	Ra	$\alpha(\beta+\gamma)$	3.30
3.85 日	Radon	Rn	222	86	Rn	α	4.16
3.0 分	Radium A	RaA	218	84	Po	α	4.75
26.8 分	Radium B	RaB	214	82	Pb	$\beta(\gamma)$	
19.5 分	Radium C	RaC	214	83	Bi	99.97% β & γ	
10^{-6} 秒	Radium C'	RaC'	214	84	Po	α	6.94
16.5 年	Radium D	RaD	210	82	Pb	$(\beta \& \gamma)$	
5.0 日	Radium E	RaE	210	83	Bi	β	
136. 日	Radium F	RaF	210	84	Po	$\alpha(\gamma)$	3.77
	(Polonium)	(Po)					

.....		Radium Ω' (Lead)	Ra Ω' Pb ²⁰⁶	206	82	Pb
.....		Radium C	RaC	214	83	Bi	0.03% α
1.4	分	Radium C''	RaC''	210	81	Tl	β
.....		Radium Ω''	Ra Ω''	210	82	Pb

Series of Actinium.

半減期	名稱	符號	原子 番號	同位 元素	放射線	到域種	
.....	Uranium ?	92	U	α		
1.04	日	Uranium Y	UY	90	Th	β	
1.2×10^4	年	Protoactinium	Pa	91	Pa	α	3.31
20	年	Actinium	Ac	89	Ac	—	
19.5	日	Radioactinium	RdAc	90	Th	$\alpha(\beta)$	4.60
11.4	日	Actinium X	AcX	88	Ra	α	4.40
3.9	秒	Actinon	An	86	Rn	α	5.70
2.0×10^{-3}	秒	Actinium A	AcA	84	Po	α	6.50
36.1	分	Actinium B	AcB	82	Pb	$(\beta \& \gamma)$	
2.15	分	Actinium C	AcC	83	Bi	α	5.40
4.71	分	Actinium C''	AcC''	81	Tl	$\beta \& \gamma$	
.....		Actinium Ω''	Ac Ω''	82	Pb	

Series of Thorium.

半減期	名稱	符號	原子 量	同位 元素	放射線	到域種	
1.31×10^{10}	年	Thorium	Th	232	90 Th	α	2.72
6.7	年	Mesothorium I	MsThI	228	88 Ra	
6.2	時	Mesothorium II	MsThII	228	89 Ac	$\beta \& \gamma$	
2.02	年	Radiothorium	RdTh	228	90 Th	$\alpha(\beta)$	3.87
3.64	日	Thorium X	ThX	224	88 Ra	α	4.30
54	秒	Thoron	Tn	220	86 Rn	α	5.00
0.14	秒	Thorium A	ThA	216	84 Po	α	5.70
10.6	時	Thorium B	ThB	212	82 Pb	$\beta \& \gamma$	
60	分	Thorium C	ThC	212	83 Bi	65% β	
10^{-11}	秒	Thorium C'	ThC'	212	84 Po	α	8.60
.....		Thorium Ω' (Lead)	Th Ω' Pb ²⁰⁸	208	82 Pb	
.....		Thorium C	ThC	212	83 Bi	35% α	4.55

3.1	分	Thorium C''	ThC''	208	81 Tl	$\beta \& \gamma$
.....		Thorium Ω'' (Lead)	Th Ω'' Pb	208	82 Pb
.....		Potassium	K	39.1	19 K	β
.....		Rubidium	Rb	85.5	37 Rb	β

猶ほカリウム及びルビヂウムも放射性なる事 Campbell 氏 (1907) により確められた。其の放射能は甚だ弱く β 線のみを發する。

複雑なる放射變移の研究は、先づ其の放射能を測り速度論により之を解析し、又た α 線の到域を驗して其の區別を知り得る。 β, γ 線の特質も亦た種々に研究せられてある。之と同時に化學的の方法も、放射性元素を分離する事に關し有力なる補助を爲して居る。放射性元素は概ね甚だ微量にて取扱はるゝを以て、之を秤量し得る程集むる事は多く不可能である。然れども相互に分つ事は屢々容易である。今其主なる分離法を次に擧げる。

第一、放射性跳退によりて放射性生成物を分離し得る事は先に之を述べた。例へばラヂウムB、アクチニウムD、トリウムD等は此の方法によりて母體と分ち得る。

第二、揮發性の差も亦た時として應用し得る。エマナチオンを溶液より逐ひ出して集むるが如きは其の例である。固體が熱せらるる場合には、條件により揮發性を異にする。例へばラヂウムBは水素中にて熱すれば氧化し易い。是は金屬に還元するのであらう。又た酸素中に於ては氧化し難い。是れ酸化物を生ずるのであらう。

第三、骨炭、硫酸バリウム等に吸着せしめ分離する方法もある。例へば硝酸ウラニウムの稀薄溶液に骨炭を加へ煮沸すれば、ウラニウムXは之に吸着せられて分離する。

第四、化學的に類似せる物質を加へて之と共に沈澱せしむる。例へばラヂウム溶液に少量の鹽化鉛を加へ之に硫化水素を通すれば硫化鉛と共にラヂウ

ム D が沈澱する。實に此のものの化學的性質は鉛と同一なるを以て、初め之を放射性鉛と名づけた位である。

第五、電解の方法も亦た屢々應用せられる。此は放射性元素の陰極に析着するに適當なる電壓の異なるに基く。例へばラチウム B 及びラチウム C にては C の方が大に析着し易い故電解にて分ち得る。又た一規定硫酸亞鉛の溶液に混じて之に亞鉛を浸せば、ラチウム B が過量に分かれる。又一規定硝酸銀液に混じ銀を浸せば、電壓小なるを以つて C のみ析着する。

放射性元素の系統が上記の如く明かなる迄には種々の困難があつた。ウラニウムとラチウムとの關係の如きは其の最も著名のものである。ラチウムは其の發見の歴史により能く知れたる如く、常にウラニウムの化合物の中に含まれて居る。又た此の二元素の原子量が 238.5 及び 226.4 にして、其の差は 4 の倍數 12 に近き事を考ふるも、U は Ra の母體たる事を豫想し得る。然らば長年月を経たる後に於ては、ウラニウムは其の壞變生成物と放射平衡に達し、一定の比に於て混じ居る可きである。實際地質學上最も古しと認めらるゝウラニウム鑛石に就き分析するに、U と Ra との比は殆ど一定である。例へば Curie 夫人の實驗材料たりし奥國 Joachimsthal 産ウラン鑛 (Pitch Blende) は $Ra/U = 3.21 \times 10^{-7}$ である。其の他の古代の鑛石も皆之に近き値を示す。此の點より見るも Ra の母體が U なる事は殆疑ふ可からざる事である。然れども其の直接系統は Boltwood 氏 (1907) がイオニウムを發見せしにより確となつた。氏は初め Carnotite なるウラン鑛より得らるゝ放射性元素の中トリウムに類似し徐々にラチウムを生ずるものを見出した。此は初めアクチニウムなるべしと考へたが、更に研究を進めて之と異なる事を確め、之をイオニウムと命名した。此のものは甚だトリウムと類似し、現今此の二を分つ方法はない。唯だ放射性によりて其の差を知るのみである。斯の如く

(1) Am. J. Science, 24 (1907), 370.

原子量異りて性質の同じである元素の例は他にも多くある。

アクチニウムは 1899 年に Debierne 氏より發見せられ、強放射性の元素中先づ古くより知られたるものの一つである。此の元素は未だ純粹に得られずと雖も、放射の甚だ強き事は確である。化學的性質に於ては稀土金屬に屬し、殊にランタンに類似する。此の元素は又ウラン鑛より得らるゝものゝ一つにして、其の内に含まるゝ量はウランの量に對し殆ど一定である。故に之を母體とするものと豫想せられた。而して其の母元素はプロトアクチニウム Pa と名けられ 1918 年以後確められ、其がウラニウム Y より生ずる事も確である。唯ウラニウム Y がウラニウム I より生ずるか、ウラニウム II より生ずるか、又は他の徑路より生ずるかは原子量の測定其の他の研究が完成せねば知り得ぬ。トリウムは既に古くより知られたる元素であつて、瓦斯マントル製造等工業上に應用あるを以て、放射性元素の中最も得易きものである。Rutherford 氏の研究は初め主として之に就て試みられた。

放射性元素の三大系統を互に比較するに、其の間に著しき類似を認める。何れの場合に於ても中途に所謂エマナチオンなる放射性氣體を生ずる。此は稀氣元素に屬し何れも α 線を發して、固態の放射性元素となる。其の第一の生成物たる RaA, ThA, AcA は共に短命にして、何れも α 線を發して更に B 生成物となる。B は稍壽命長く、主として β 線を發して更に C 生成物となる。C は何れも數種の放射線を發し複雑なる壞變をなす。エマナチオンより系統を溯れば、其の直接母體なる Ra, ThX, AcX は何れも化學的性質及び壞變の有様に於て互に類似して居る。又た其の母體たるイオニウム、ラチオトリウム、ラチオアクチニウムは互に能く類似して居る。而して系の初めに於ては稍々類似を缺く。例へばウラニウム XII, メソトリウム II は何れも短命に

(1) Soddy & Cranston: Proc. Roy. Soc., A, 94 (1918), 384.

Hahn & Meitner: Phys. Zeitschr., 19 (1918), 208.

して β 線を發する。然れどもアクチニウムには測り得る程の放射が無い。又た系の終りに於ても RaE, RaF に相當するものは他の二屬にはない。

第三章 要録 放電が高度の眞空にて起る時は陰極線を發す。之は電氣的陰性にして、其が電場及磁場によりて生ずる曲を測り、帶電と質量の比を計算すれば約 1.7×10^7 電磁單位となる。莖外線が金屬陰極に當る時も同じものを發す。之が過飽和水蒸氣より霧を生ずる性質を應用すれば、個々の帶電を測り得。其値は 1.58×10^{-20} 電磁單位となる。之を以て 1F を除すればアボガドロの恒數 6.06×10^{23} を得。即ち此個體は電氣の原子と稱すべく、之を電子と名く。電子の質量は全く電磁的質量にして、其の運動速度が光速度に近き時は増す。

高度の減壓放電に於て陰極に穴を穿てば、其の背後に陽性線ある事を認む。此の性質も其が電場磁場にて曲げらるゝ度を測りて驗し得。其の結果として之は主として諸種の原子或は分子が陽電氣を有するものたる事を知る。而して此等陽イオンは非常に微量なりと雖も此の方法により檢出し得。陽性線を質量スペクトルの方法にて檢すれば同元素中に原子量を異にする原子數種存在し得る事を知る。

陰極線の當る物體よりは X 線を發す。之は電氣的中性にして、甚小なる波長を有する電磁波なり。

陰極線、カナル線、X 線は共に氣態に傳導性を附與す。是れ氣態イオンを生ずる爲なり。氣態イオンにより生ずる電流は普通甚小にして、之を測るには電氣計を適當とす。而して電氣計の漏電により氣體イオンの量を測るには飽和電流の強さを測るなり。

自發的に寫眞乾板に感じ、近傍の空氣をイオン化し得る物質を放射性物質といふ。之を檢するに主として $\alpha\beta\gamma$ と稱する三種の放射線を發す。 α 線はヘリウム原子が二個の陽電荷を有するものより成り、 β 線は高速度の電子よ

り成り、 γ 線は X 線と同様の性質を呈す。 α 線は紙片或は甚薄き金屬箔にて止め得べく、 β 線は 5 耗のアルミニウム又は 2 耗の鉛にて止め得。 γ 線に至りては普通の X 線よりも透過力尙大なり。

α 線は各種放射線の中最多の作用あり。強く空氣をイオン化し、或距離に達すれば其の力を失ふ。此の距離を α 線の到域といふ。其は各放射性物質に就き固有の値を呈す。 α 線は又其の生ずる閃光により檢し得。此性質を應用して其到域及 α 粒子の数を定め得。 α 線の到域の對數と放射恒數の對數とは直線關係を有す。又 α 線を發せし殘部の原子は所謂跳退原子をなす。之は一個の陽電荷を有する原子にして、容易に陰極板上に集合せしめ得。 α 線は又他物の化學變化を起し、或は變色を起さしむ。

放射能は原子の變遷に基く。之を放射變移といふ。其の一例は U より UX を生ずる場合なり。UX の母體も生成體も變化甚遅きを以て、之を取出して實驗すれば簡單なる關係を得。其の變遷の初の量を N_0 とし、時間 θ の後の量を N とし、 λ を以て或恒數を表せば次の關係を得。

$$N = N_0 e^{-\lambda \theta} \quad \S 33. (IV)$$

λ を放射恒數といふ。 $\frac{1}{\lambda}$ を平均壽命と云ひ、 $0.693 \frac{1}{\lambda}$ を半減期といふ。UX を除去したるものより其が回復する速度は、正に其變遷と相補足する徑路を採る。即 N_0 を回復後の恒量とし、 θ 時に於る量を N とすれば、次の關係を得。

$$N = N_0 (1 - e^{-\lambda \theta}) \quad \S 33. (V)$$

前記の關係は一般に單一なる放射變移に適用し得。而して母體と生成物との量の比が一定に保たるるは、母體の變遷が生成物の變遷に比し遅き場合なり。斯く一定の比をなせる有様を放射平衡といふ。

ラチウムは α 線を發してラドンなる氣體に變ず。之は遊離し、其の分子量をも定め得。此の放射性稀氣元素は更に α 線を發して短壽命の物質を生ず。

其は RaA, RaB, RaC なり。之より變じて又 RaD 以下となる。速なる變換が相次で起る場合も亦各其の徑路を計算し得。

現時知られたる約四十種の放射性元素は之を U, Th, Ac の三大系に分ち得。此等の關係を定むるには、放射能の測定の外、化學的分離法も亦重要なり。其は跳退法、氣化法、吸着法、沈澱法、電解法等なり。

ラヂウムはU系に屬し、其の母體たるイオニウムは比較的後に發見せられたり。アクチニウムはその傍系に屬するが如し。トリウムは全く別系をなし、最普通なる放射性元素たり。各系統の順序は互に類似せる點多し。



J. J. Berzelius



D. I. Mendelejeff



N. D. Bohr

第四章 週期系

§ 36. 素元の週期系. 種々の元素の原子量の間或著しき関係のあることは古くより學者に認められたことである。既に Doebereiner 氏は 1829 年に次の如き関係を見出した。即ち互に類似せる元素を三つ宛一組として考ふれば、此等原子の量の差は殆んど一定の値になつて居る。但し當時用ひた原子量は現今のとは異つて居た。次に現時の數を用ひて一二の例を擧げる。

Li	差	Na	差	K
7	16	23	16	39
Ca	差	Sr	差	Ba
40	48	88	49	137

又 Fe, Co, Ni の如く互に類似し、且つ其の原子量も甚だ近きものもある。其の後 Newlands 氏 (1864) は次の如き関係を發見した。即ち元素を原子量の順序に列らべて見ると、八つ目毎に前と甚だ類似せる元素が位することである。此等の関係を総合して出來たものが所謂元素の週期系 (Periodic System) であつて、1869 年に獨國の L. Meyer 氏と露國の D. Mendelejeff 氏が各獨立に發表したのである。其の中 Mendelejeff 氏の説が最も豊富で且明晰であつた故、多く氏の名に依つて傳へられて居る。而して其の後發見せられたる元素も少なくないが、其等を適當に挿入したる週期系の表を次頁に擧げる。括弧内の數字は原子番號である。

週期系の表により元素は屬 (Group) 及び列 (Series) に分たれる。同屬のものは表中同じ縦行の中に記され、同列のものは表中同じ横列中に記されてある。而して夫々番號を附して呼ぶ。例へば He, Ne, Ar 等の氣態元素は零

ベルツェリウス (Jöns Jakob Berzelius) 氏は 1779 年瑞典國 Linköping に生る。氏は精力絶倫なる實驗家にして、化學の有謂方面に活動し、其盛時に於ては當時學界の巨頭として、偉大なる勢力を有せり。氏の事業の最著名なるは原子量の決定にして、多數の精確なる分析を行ひ諸元素の化合量を測定せり。今日行はるる原子符號は氏の提出に係るもの多し。學説に於ては氏は電氣的陰性と陽性とを別を基とせる二元説を唱へたるが、其説は晩年大に攻撃せられたり。1835 年男爵となり、1848 年薨す。

メンデレーフ (Dmitri Ivanowitsch Mendelejeff) 氏は 1834 年西比利亞 Tobolsk に生る。同地中學校長の十四男なり。1866 年後露都大學の一般化學教授たり。氏の事業の最著名なるは週期律にして之を初めて發表せるは 1869 年なり。其内容は此書中に述ぶるが如く諸元素の性質を總括比較するに最重要なり。氏の實驗的研究は主として化學の物理的方面にして液體の膨脹率臨界溫度等に關するものなり。1907 年卒す。

ボーア (Niels Henrik David Bohr) 氏は 1885 年丁抹 Copenhagen に生る。同地大學を卒業後英國に遊學し其の間 1913 年を初として水素のスペクトルを説明する大膽なる學説を提出し學界を風靡せり。1916 年生地大學の教授となり、1921 年同理論物理主任教授たり。原子構造に關する氏の學説は益發展し元素の週期系に關する合理的説明を與へたり。1922 年 Nobel 賞を受く。

	O	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H 1.008								
2	He (2) 4.00	Li 6.94	Be (4) 9.1	B 10.82	C (6) 12.00	N 14.008	O (8) 16.00	F 19.0	
3	(10) Ne 20.2	Na 23.00	(12) Mg 24.32	Al 26.97	(14) Si 28.06	P 31.04	(16) S 32.61	Cl 35.46	
4	Ar (18) 39.94	K 39.10	Ca (20) 40.07	Sc 45.1	Ti (22) 47.90	V 50.96	Cr (24) 52.01	Mn 54.93	Fe 55.84
5		Cu 63.57	(30) Zn 65.37	Ga 69.72	(32) Ge 72.60	As 74.96	(34) Se 79.3	Br 79.92	Co 58.97
6	Kr (35) 82.9	Rb 85.44	Sr (38) 87.63	Y 88.92	Zr (40) 91.22	Nb 93.1	Mo (42) 96.0		Rh 101.7
7		Ag 107.88	(48) Cd 112.41	In 114.8	(50) Sn 118.7	Sb 121.8	(52) Te 127.5	I 126.93	Pd 106.7
8	Xe (54) 130.2	Cs 132.81	Ba (56) 137.37	La 138.9	Ce (58) 140.2	Pr 140.9	Nd (60) 144.3		
9		Sm (62) 150.4	Eu 152.0	Gd (64) 157.3	Tb 158.9	Dy (66) 162.5	Ho 163.5	Er (68) 167.7	
10		Tm 168.9	Yb (70) 173.6	Lu 175.0	Hf (72) 178.6	Ta 181.5	W (74) 184.0		Os 190.8
11		Au 197.2	(80) Hg 200.6	Tl 204.4	(82) Pb 207.22	Bi 209.0	(84) Po		Ir 193.1
12	Rn (86) 222.		Ra (88) 226.0	Ac	Th (90) 232.15	Pa	U (92) 238.17		Pt 195.2

属に属し、Li, Na, K 等は第一属に属し、以下之に準ずる。又 He より F 迄は第二列に属し Ne より Cl 迄は第三列に属し、以下之に準ずる。此の表より諸元素は又種々の週期に分たれる。第二列及び第三列は夫々一つの短週期 (Short Period) を作り、其の中の元素の数は八である。第四列と第五列及び第六列と第七列とは夫々の大週期 (Long Period) を作り、其の中の元素の数は十八である。第八列の末より第十列の初に亘りては所謂稀土元素と稱する互に類似せる多数の元素があつて、上と同じ大週期を繰返しては各適當の位置に配列する事が出来ぬ。第十列の末より後は其れより前の大週期と同様であると假定し、之に適合する元素を配列し得る。此等の中にてポロニウム Po, アクチニウム Ac, プロトアクチニウム Pa は其の原子量が直接に測定し難き故其の数は省いてある。Po, Ac, Pa は皆放射性元素である。

元素の種々の性質は週期系の表と密接な関係がある。先づ其の最も著しきものを挙げる。

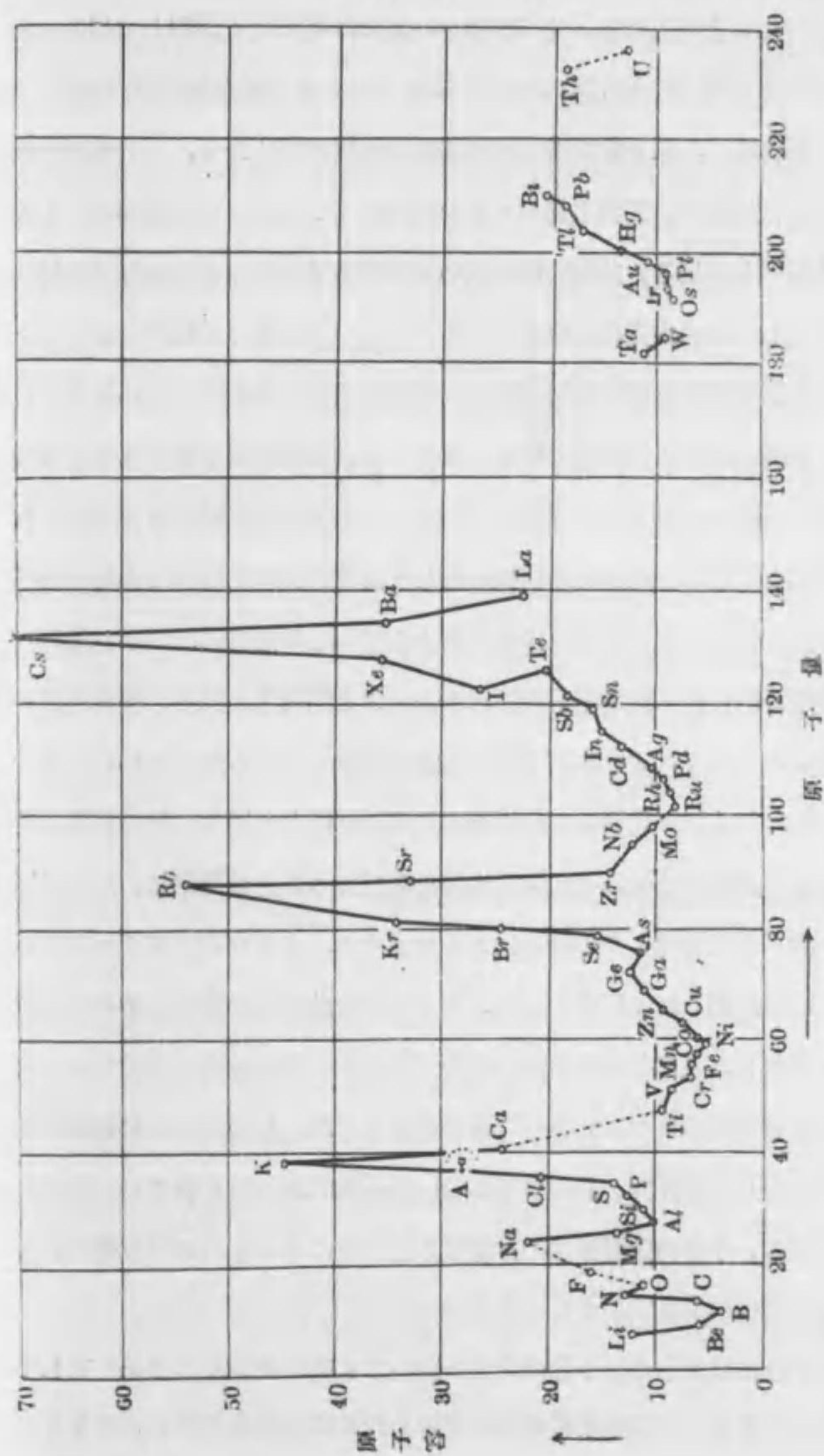
下に記せるは各元素の最高級酸化物の表である。之を見れば同属の諸元素は何れも同じ組成の最高級酸化物を作る。而して其組成より直に酸素に対する各元素の最高原子價を知る事が出来る。而して此の最高原子價の値は属の

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Li ₂ O	Be ₂ O ₂	B ₂ O ₃	C ₂ O ₄	N ₂ O ₅	—	—	—
Na ₂ O	Mg ₂ O ₂	Al ₂ O ₃	Si ₂ O ₄	P ₂ O ₅	S ₂ O ₆	Cl ₂ O ₇	—
K ₂ O	Ca ₂ O ₂	Sc ₂ O ₃	Ti ₂ O ₄	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₆	Mn ₂ O ₇	—
Cu ₂ O	Zn ₂ O ₂	Ga ₂ O ₃	Ge ₂ O ₄	As ₂ O ₅	Se ₂ O ₆	Br ₂ O ₇	—
Rb ₂ O	Sr ₂ O ₂	Y ₂ O ₃	Zr ₂ O ₄	Nb ₂ O ₅	Mo ₂ O ₆	—	Ru ₂ O ₈
Ag ₂ O	Cd ₂ O ₂	In ₂ O ₃	Sn ₂ O ₄	Sb ₂ O ₅	Te ₂ O ₆	I ₂ O ₇	—
Cs ₂ O	Ba ₂ O ₂	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₄	Ta ₂ O ₅	W ₂ O ₆	—	Os ₂ O ₈
Au ₂ O	Hg ₂ O ₂	Tl ₂ O ₃	Pb ₂ O ₄	Bi ₂ O ₅	U ₂ O ₆	—	—

番號の數と一致して居るのを認める。又 He Ne 等の零屬の元素は化合物を作ることが知れて居ない故、其の原子價は零であるとしてよい。さすれば此の場合にも上の關係が適合する。素より一の元素は種々の原子價を有し得る故、何れの場合にも斯かる簡單なる關係にはならない。然れども例へば水素に對する最高原子價は次の如き關係になる。水素に對し安定なる化合物を作り得るものは、第四第五第六第七屬中にあるもので所謂非金属元素である。今第二列の元素を例として最高水素化合物を擧ぐれば CH_4 , NH_3 , OH_2 , FH であつて、最高原子價は 4, 3, 2, 1 の順序に變じて居る。

次には各元素よりなる固態又は液態の單體に就いて其の原子容と原子量との關係を擧げる。原子容 (Atomic Volume) とは原子量を密度を以て除したる數である。即ち一瓦原子が占むる筈の數に等しい。而して成る可く固態に就いての値を取つてある。同素體のある場合には、其の中普通なる形のものゝの値を取つてある。第二十圖は原子量を横軸に、原子容を縦軸にとりて其の關係を示す。此の圖の中には多少の不規則な部分はあるが、大體に於て山と谷とを有する週期的の變化を示して居る。先づ山の頂きには第一屬のアルカリ金屬が位して居る。而して Li—Na 及び Na—K 間の二の谷は二つの小週期に相當して居る。又 K—Rb 及び Rb—Cs の谷は二つの大週期に相當して居る。此の曲線の谷底の部分には夫々の週期の中央にある元素が位して居る。而して何れも融解點の極めて高い元素である。又各の谷の左側には金屬的の元素が位し下に行く程其の最高原子價が増す。又谷の右側には非金属或は非金属的の元素が位し、上に上る程最高原子價を減じ、零屬の元素を越ゆれば、山の頂なるアルカリ金屬に至る。原子容の外單に密度を取りて考ふるも、又當量容即ち一瓦當量の占むる容積を取りて考ふるも之と類似せる關係を見る。此の外融解點及び壓縮率も略ぼ同様の關係になる。又膨脹係數、傳導度、磁性、其の他種々の物理的性質は原子量と週期的の關係を有して居る。

第二十圖



§ 37. 週期系の應用及び補足. 一の元素の性質は週期系中の位置に依つて知ることが出来る。先づ同屬中の元素は甚だよく類似して居る。例へばアルカリ金属 Li, Na, K, Rb, Cs 或はアルカリ土類金属 Mg, Ca, Sr, Ba の如き場合には、原子量の増す程鹽基的の性質が強くなり、其の水酸化物のアルカリ性は増す。又第七屬ハロゲン類 F, Cl, Br, I の元素の如きも非常によく類似して居る。此種の屬に就いては原子量の小なるもの程非金属的の性質が増し、其の水素化合物が安定になる。一の元素は又同列の隣位にある元素にも似て居る。例へば磷は其の同素體の生成、水素化合物の性質等に於ては、右隣の硫黄と餘程似て居る。然れども其の酸化物がガラスを作る性質に於て、左隣の硅素とよく類似して居る。次に斜めに相隣れる元素の性質も互に類似して居る。殊に其の類似の著しきは第二列と第三列である。例へば酸素は原子價等の關係に於ては硫黄とよく類似して居るが、其が化學的に甚だ活潑なる點に於ては右下隣の鹽素と甚だよく類似して居る。硼素の如きは同屬のアルミニウムよりも右下隣の硅素に類似して居る點が多い位である。

斯くの如く一の元素は其の周圍の元素に類似して居る。故に周圍の元素の性質より其の中心にある元素の性質を略ぼ知ることが出来る。Mendelejeff 氏が週期律を發見したる時にはスカンジウム、ガリウム、ゲルマニウムの三元素は未だ知られて居なかつた。而して氏は此等の元素は必ず存在すべきことを豫想し、且つ其の原子量、密度、及び其の他の性質を豫言したのである。然るに數年の後果して此等の元素が發見せられ、且つ其の性質が甚だよく豫言と一致して居つた。此の事實は Mendelejeff 氏を最も有名ならしめた一原因である。今日尙週期系中の空位はあるがその中のものは將來發見せらるべき或元素に相當して居るのである。

週期律は疑はしき原子量の決定に就いても甚だ重要な効果を有して居る。例へばベリリウムは週期律發表の當時に於ては氣態化合物の分子量を定むる

ことが出来なかつた。而して此の元素は甚だよくアルミニウムに類似して居る。故に多くの學者は之を三價の金属と見做し、其の原子量を 13.6 として居つた。然るに週期系の表に依れば此のものは第二屬の首位にあるべきを以て、其の原子量は 9.1 としなければならぬ。而して其の後鹽化ベリリウムの蒸氣密度を測定することが出来た。其の結果よりして此の鹽化物の分子量は BeCl_2 に相當する値即ち $13.6 + 106.5 = 120.1$ にあらずして、 BeCl_3 に相當する値即ち $9.1 + 71 = 80.1$ に等しきことが決定せられた。インヂウムも當時は其の當量が 38 なる事は確なれども原子量には疑があつたが、週期系中の關係より原子量 114 と定められた。

零屬の元素は 1894 年以降英國の Ramsay 氏に依つて發見せられたる稀氣元素である。此等は週期律發表の當時には全然豫想せられぬものであつた。然れども此等の位置は週期系中第七屬と第一屬の中間に挿入して少しも全體の秩序を亂さざるのみならず、却つて強き非金属元素と強き金属元素との中間を補足して週期系を完全にした趣がある。

§ 38. 週期系中の違列及び缺點. Mendelejeff 氏の週期系は大體に於て甚だ有用なるものであるが、其の儘では種々不完全な點もある。先づ類似の元素を同屬の中に配列する爲めには原子量の順序に背かねばならぬ所がある。其の最も著しきは $\text{Ar} = 39.9$, $\text{K} = 39.10$, 及び $\text{Te} = 127.5$, $\text{I} = 126.92$ である。此の二對は何れも原子量の大なる方が前の屬に配列されてある。而してテルリウムの如きは屢學者の問題となつたのであつて、其が二つの元素に別れ得べきか否かは度々研究せられた。此の外尙 $\text{Co} = 58.97$ $\text{Ni} = 58.68$ の間にも同様の逆位がある。

Mendelejeff 氏の表に依れば同じ行中に配列せらるべき元素は同屬であつて互によく類似して居るべきである。然るに原子量 139 なるランタナムより原子量 172 なるイテルビウムの間に来たる十數個の元素は、所謂稀土金属元

素と稱し、相互に稱だよく類似して居る。故に之を原子量の順序により表中に配列しては甚だ不適當になつて、夫々の行の上に位する元素と同屬類似の關係を示さない事になる。此等稀土金屬の關係は、恰も第八屬の元素例へば Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd 等が上下に類似するよりも同列の間に一層よく類似すると同様である。此の如く稀土金屬に對して適當の位置なきことは古き週期系の一缺點であつて、原子構造論が發達して初めて其の説明が出來たのである。同列類似の著しい諸元素は之を遷移元素 (Transition Elements) と稱し、原子の内層の電子数の如何により特殊の相互關係を生ずる事後に述べる通りである。

原子量の順序により元素を配列して見れば初の若干は原子量の差約 2 の割合で増して行く。然るに第二列よりは其の中に原子量の差約 3 毎に一對の原子量の甚だ近き元素ある事を屢認むる。

例を擧ぐれば下の通りである。

元素	F, Ne; Na, Mg; Al, Si; P, S.
原子量	19, 20; 23, 24.3; 27, 28; 31, 32.
元素	V, Cr; Mn, Fe; Co, Ni.
原子量	51, 52; 55, 56; 59, 59.
元素	Ru, Rh; Pd, Ag.
原子量	102; 103; 107; 108.

此等の原子量の甚だ近く約一だけ異なる元素は、多くの場合に其の性質に於て甚だ類似して居る。例へば Al, Si; V, Cr; Mn, Fe; Co, Ni 等の一對は特によく類似して居る。斯くの如き元素の一對を双子元素 (Twin Elements) と云ふ、上例の外 K=39, Ca=40; Sn=119, Sb=120 等此の種の例は多くある。

Mendelejeff 氏の週期表に於て同屬中に配列せる元素にて互に類似する點

の甚だ乏しいものもある。例へば Cu, Ag, Au は第一屬に配列してあるが此等の元素は一屬の主なるもの即ちアルカリ金屬と殆ど類似する點はない。唯何れも一價の化合物を生じ得ると云ふ丈けが類似して居る。又 Mn は第七屬に配列してあるが、此の元素も七屬の主なるもの即ちハロゲン元素とは殆ど何等の類似もない。唯 $KClO_4$ と同様に $KMnO_4$ の如き化合物を生じ、最大原子價が七であることのみが類似して居る丈けである。

§ 39. 原子番號. 週期系中の諸元素を觀察すれば、原子量の比較的小なるものは其の原子量が 2 の整数倍に近きもの多く、且つ此の整数は其の元素の順番の數に等しい事を認める。C 六番、N 七番、O 八番等は此の好例である。Rydberg⁽¹⁾ 氏は早く此等の關係に着目して、各元素の番號の倍數と、之より遙に小なる補正項とより原子量を組立つる事を試みた。然るに從來の週期系には不完全なる點あるを以て、元素の番號が全系を通じて幾何なるかは判然と斷言し難い。殊に稀土元素以上の原子量のものに就てそうである。随つて元素の數に就ては種々の推定がなされた。Werner⁽²⁾ 氏は原子量 4 より小なる元素六種ありとし、Ce と Ta との間にも十五種の元素ありと推定した。古き週期系によれば、此の間に十八種あるべきである。著者も亦之に關する計算を試みて原子量六以下のもの五種、Ce と Ta との間十三種とした。次で Rydberg⁽⁴⁾ 氏は下の如く推算した。

週期番號	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
	2	2	8	8	18	18	32	32
			2×2^2		2×3^2		2×4^2	

(1) Z. anorg. Chem., 14 (1897), 66.

(2) Neuere Anschauungen a. d. Gebiete d. anorg. Chem., 2 Au., (1909).

(3) Scie. Rep. Tohoku Univ., 1. (1912), 171.

(4) Jour. Chim. phys., 12 (1914), 585.

氏の計算によれば軽元素は He 及び電子をも含みて五種となり、Ce と Ta との間は十四種となる。水素、ヘリウム附近の原子量の元素幾種あるかに就ては種々の説があつた。スペクトルの研究よりして星雲の内にはネブリウム (Nebulium) と稱する元素があつて、其の原子量は Bourget, Fabry, Buisson⁽¹⁾ 三氏によれば約 3 と云はれた。又太陽のコロナの内にはコロニウム (Coronium) と稱する元素があつて、Mendelejeff 氏は其の原子量を 0.4 位といつた。現今此等の説は棄られ元素の順番は水素を一ヘリウムを二として以下順を追うて呼ぶ。かくして得らるゝ數を原子番號 (Atomic Number) といふ。

今日の學說によれば物質の内には電子即ち陰電氣の原子が含まるゝ事は疑無事である。例へば放射性元素の壊變に於ては陰電子は所謂 β 線として發するのであり、又普通の物質も莖外線に當てる事或は單に高温度に熱する事等によりて電子を發するのである。一の原子は電氣的中性のものである故、其の中に陰電子あれば之を對償する丈の陽電氣が存在せねばならぬ。然るに陽電氣なるものは必ず通常物質と認めて居る大なる質量と結附いて居るもので、陰電子と正負反對の軽い状態に得る事は出来ぬものである。陽電氣が質量と結附いて居るものは所謂陽イオンであつて其の中最小の質量と結附きたる場合は水素陽イオンである。之が陽電氣に相當する最小質量のものなる故之を陽電子と假定し、Proton と命名する。

上の如く假定すれば水素原子は陽電子と陰電子と化合せるものと認め得べきは自然である。ヘリウムは原子量 4 なるを以て四個の陽電子を有すべきである。然るにヘリウム陽イオンは二量子の陽電氣を有するもので、放射能の研究に於て所謂 α 粒子としてよく知れて居る。之より多くの陽電氣を帯べるヘリウムは無い。然らばヘリウムは四個陽電子と二個陰電子より成る核即ち

(1) Compt. Rend., 158 (1914), 1017.

所謂 α 粒子が二個の陰電子と化合せるものと考へて可い。斯くして順次各元素の原子は、其の原子量に相當する丈の陽電子と若干の陰電子とより成る核と、尙若干の離し得る陰電子とより成るものと認められる。核に於ては陽電氣の量が過剰なる故其は勿論電氣的陽性である。Van den Broek⁽¹⁾ 氏は原子中の離し得る電子の數即ち陽性核中の陽電子數より陰電子數を減じた數は原子番號に等しいと唱へ、此の説が今日一般に承認せられて居る。

原子番號に關する事項の決定には X 輻射線の研究が最重要なる基礎をなした。今此處には之を詳しく説明する事は出来ぬ故、唯其の結果の大意を述べる。X 輻射線は波長甚小なる電磁波であつて、波の長さは通常的光波の數千分の一位である。X 輻射線が或物質に當れば其の中の電子を振動せしめ、元と同種の X 輻射線を周圍に發する。之を散亂 X 輻射線と稱する。散亂 X 輻射線の諸方向に於ける強さを測れば、散亂を生ぜし物質中に幾何の固定せざる電子あるかを算出し得る。斯くして知り得る電子の數は其の元素の原子番號に等しくなる。是は Van den Broek 氏の説を確める事實の最有力なるものの一である。

陰極線を衝突せしむる金屬を種々取代へて實驗すれば適當の條件にては夫々の金屬に特有なる X 輻射線を發する。之を特有 X 輻射線といふ。其の性質は通常の可視線スペクトルの如く、夫々一定の列をなしたる波長のものであつて、且つ相互の關係は通常のスペクトルのよりも簡單である。Moseley⁽²⁾ 氏は特有 X 輻射線の波長及び振動數と之を發する元素の種類との關係につき巧妙なる實驗を行ひ、前者の振動數の平方根は原子番號と直接關係を有する事を見出した。斯くして Moseley 氏の法により決定せられたる原子番號は次の通りである。

(1) Phys. Zeitschr., 14 (1913) 82.

(2) Phil. Mag., VI, 26. (1913). 1024; 27 (1914). 703.

れ數個を一括して週期系の同位置に入れて可い事になつた。放射性元素は嬗變するときには α 線或は β 線を發する。前者はヘリウムの二價陽イオンであつて之を失へば、元の元素より原子量4を減じ週期系中二族前のものとなる。例へばラチウムより α 粒子を失ひてラドン即ちエマナチオンとなるは第二族アルカリ土金屬より零族稀氣元素になるのである。又 β 線は陰電子より成り、之を失へば元素の位置は週期系中一族後に移る。例へばラチウムDは化學的性質普通の鉛と同一にて週期系の第四族に屬する。之が β 線を發して生ずるラチウムEは蒼鉛と區別し能はざる第五族の元素である。之は外圍電子の取り去り得るもの一個を加へた爲に最大原子價が一つ増したのであるから、 β 線の電子一個核より去るも原子全部の總量は不變であつて、原子量は全く變らぬ。

上の如き關係は原子内の電氣量に就て考ふれば自から明かである。 α 粒子が原子核より除去せらるれば、核は陽電荷二個を失ふを以て、全部が中性となる爲には外圍の陰電子二個を減ぜねばならぬ。他に與へ得る電子二個減ずる事は原子價二を減ずる事に當る。反對に核が β 線を發して陰電子一個を失へば其支け陽性となり外圍電子一個増して原子價一つだけ多くなる。Soddy Fajans 兩氏の提出した規則によれば放射性諸元素の關係を簡明に統一する事が出来る。前頁の表は其の結果を示すものである。

第一列は週期系の族名と代表的元素名を記してある。〔 〕を附したるは既知の代表元素なき故、其の族の直上に位する元素を示したのである。又左向きの長き矢は α 線の放射を示し、之により族は二つ前に變じ原子量は4を減ずる事を示す。右向きの短き矢は β 線の放射を示し、之により族は一つ後に變じ、原子量は殆ど不變なる事を意味する。一の縦行中に含まれたる元素例へば UX, Io, Th, Rd-Th, UY, Rd-Ac 等は皆互に化學的に等性であつて週期系の同位置に入るべきものである。其の原子番號は最下の列に記してあ

る。

凡て原子間の化學變化に於て性質の差を有せずして、同じ原子番號を有し週期系中の同位置に来る元素を同位元素 (Isotopic Elements, Isotopes) といふ。多くの場合には相互に原子量を異にするものにて此等は異量同位元素 (Heterobaric Isotopes) といふ。RaC より生ずる鉛の同位元素中 Ω'' と RaD とは原子量相等しく、唯後者は原子内の變化更に進んで RaE を生ずる點のみ異なる。此の如きを同量同位元素 (Isobaric Isotopes) といふ。

放射系統の最後に表はるゝ元素の何たるかは、重要な問題であつた。例へばウラニウム—ラチウム系統に於ては、最後の放射性元素は RaF である。此は Curie 夫人が初めポロニウムと名づけたるものである。然れども其の嬗變して生ずる不放射性のものは不明であつた。RaF は Ra より四箇の α 粒子を失ひて生じ、又此のものは α 線を發するを以て、其の生成物は 206 なる原子量となる。此は普通鉛の原子量 207.1 と近い。且つ化學的等性元素の關係より推して此の系の終りは Ra Ω' なる鉛に止まる事明である。

同様にしてトリウムは原子量 232 であつて六回 α 線を發し同じく鉛と同位置の元素となる。其の原子量は 208 となるべきである。此等は普通の原子量 207 なる鉛と全く化學的に分つべからざるものである。

鉛の同位元素は最も學者の注意を惹き Curie 夫人 Richards⁽¹⁾ 氏 Hönigschmid⁽²⁾ 氏等各此の問題を研究し、種々の産地より得たる放射性鑛石中の鉛の原子量を定めた。原鑛中最もトリウムを含むこと少きものは諾威産の Bröggerite であつて、此の中に含まるゝ鉛の原子量は 206.06 と出て来る。即ちラチウム系の鉛の計算値と殆ど一致する。又トリウム系統のもの最純粹に

(1) Compt. Rend. 158 (1914). 1676.

(2) Richard & Lambert: Jour. Amer. Chem. Soc. 36 (1914), 13, 9.

Richardss & Wadsworth: 同上 38 (1916), 221, 1618, 2613.

(3) Hönigschmid & Horovitz: Monath. f. Chem., 36 (1915) 353.

近きは錫蘭産の Thorite であつて、此の中の鉛につきては Soddy 氏 Hoenigschmid 氏等が研究し、其の精密なる値は 207.77 と出た。之はトリウム系の鉛の計算値と殆ど一致する。此等兩系統の鉛は普通の鉛と全く同一の方法により定量し得べく、其の化學的性質に何等の差は認められぬにも係らず、原子量は各相異なる事が確實なる事實となつた。トリウムも亦ラヂウムの父元素に當るイオニウムと等性であつて、Hoenigschmid 氏は此等の互に混ぜるものにつき實驗せしに原子量はトリウムの 232.4 とイオニウムの 230.1 の中間に位する 231.51 なる値を得た。是亦同位元素の存在する實證の一である。同位元素のスペクトルが全く同一なるかは重要な問題である。トリウムとイオニウムのスペクトルは同じの様であるが、放射性鉛と通常のと鉛のスペクトルには僅かの差が認められる。X 放射線のスペクトルに於ては同位元素は相等しき原子番号を有する事が認められる。ラヂウム D も亦鉛の同位元素であるが、Hevesy と Penath 兩氏は此等の過酸化物が電極として同電位を示し、其の値を決定する變數の一たる液中の濃度は兩元素の各一のではなくて其の和である事を認めた。即ち電氣化學的方面より等性元素の存在を確めた譯である。又 Richards と Hall 兩氏は上記の兩元素が互に別ち得べきかを檢する爲、各硝酸化合物として千回以上も結晶法を繰返したが、原子量も放射能も全く變じなかつた。

§ 41. 安定同位元素。放射性元素に於ては同位元素と雖も原子内の境變の速度大に異なるを以て微量にても之を分離する事が可能となる。安定なる

(1) Jour. Chem. Soc., 105 (1914), 1402.

(2) Hoenigschmid & Horovitz; Monath. f. Chem., 37 (1916), 305, 335.

(3) Aronberg; Astrophys. J., 47 (1918), 96.

Martin; Proc. Roy. Soc., A, 91 (1915), 198.

Loomis; Astrophys. J., 52 (1920), 248.

(4) Phys. Zeitschr., 15. (1914), 532.

(5) Jour. Am. Chem Soc., 39 (1916), 532.

元 素	原子番号	原子量	量 數
H	1	1,008	1
He	2	4,00	4
Li	3	6,940	7; 6
Be-Gl	4	9,02	9
B	5	10,82	11; 10
C	6	12,000	12
N	7	14,008	14
O	8	16,000	16
F	9	19,00	19
Ne	10	20,2	20; 22
Na	11	22,997	23
Mg	12	24,32	24; 25; 26
Al	13	26,97	27
Si	14	28,06	28; 29; 30
P	15	31,027	31
S	16	32,064	32
Cl	17	35,457	35; 37
A	18	39,91	40; 36
K	19	39,096	39; 41
Ca	20	40,07	40; 44
Sc	21	45,10	45
Ti	22	48,1	48
V	23	50,96	51
Cr	24	52,01	52
Mn	25	54,93	55
Fe	26	55,84	56; 54
Co	27	58,94	59
Ni	28	58,69	58; 60
Cu	29	63,57	63; 65
Zn	30	65,38	64; 66; 68; 70
Ga	31	69,72	69; 71
Ge	32	72,60	74; 72; 70
As	33	74,96	75
Se	34	79,2	80; 78; 76; 82; 77; 74
Br	35	79,916	79; 81
Kr	36	82,9	84; 86; 82; 83; 80; 78
Rb	37	85,44	85; 87
Sr	38	87,63	88; 86
Y	39	88,9	89
Zr	40	91	90; 94; 92; (96)
Ag	47	107,880	107; 109
Cd	48	112,41	114; 112; 100; 113; 111; 116
In	49	114,8	115
Sn	50	118,70	120; 118; 116; 124; 119
Sb	51	121,77	117; 122; (121); 114; 115
Te	52	127,5	121; 123
I	53	126,932	128; 130; 126
Xe	54	130,2	127
Cs	55	132,81	129; 132; 131; 134; 136
Ba	56	137,37	128; 130; (126); (124)
La	57	138,90	133
Ce	58	140,25	138; (136)
Pr	59	140,92	139
Nd	60	144,27	140; 142
Hg	80	200,6	141
Pb	82	207,22	142; 144; 146; (145)
Bi	83	209,00	202; 200; 199; 198; 201; 204; 196
			208; 207; 206; (209) (203) (204)
			209

元素に於ては陽性線の研究により同位元素の存在初めて明瞭に確認せられた。

既に述べた如く J. J. Thomson 氏はネオンの陽イオンを検するとき常に原子量20なるものの外に22の原子量のもの存在する事を認めた。此が改良せられて Aston 氏の質量スペクトルの方法となり種々の元素の陽イオンにつき精細なる研究が行はれた。其の結果 O, N, C, F 諸元素は全く純一なるものと思はれ、Na, P, As, S につきても同位元素を発見し能はざるも、多くの元素は大抵若干の同位元素に別るゝ事を見た。左に同位元素の種類及原子量を表として示す。最後の行に量数 (Mass number) と記したのは各同位元素の原子量を整数と假定して表はした数であつて夫々原子核中のプロトンの数と認めて可い。

此等は皆質量スペクトルの方法で見出されたものである。其の原子量は既に述べたる如く水素の外は皆甚だ整数に近いものであるが、最も精確なる實驗⁽¹⁾によれば、決して量数に當る整数では無い。例へば量数 35 の Cl は原子量 34.983 であつて 37 のものは 36.980 である。

上記の如く放射性ならざる安定元素にも多数の同位元素あれど此等を互に分離する事は非常に困難である。凡て同位元素は化學變化に於ては同一の性質を有し、唯質量の差が影響を有する動的現象に於てのみ僅少の差を示すのみである。斯る現象中同位元素の分離法として若干の肯定的結果を與へたものは所謂直射蒸溜法である。Broensted と Hevesy⁽²⁾ は先づ水銀に就て之を試みた。水銀を高度の真空中にて攝氏四十度乃至六十度で蒸發せしめると、各原子は殆ど互に衝突すること無くして液面より直射する。其の速さは質量小なる原子程大となるべき理である。此の際液面に近き所に液態空氣にて冷したる面を置き直射原子を其の上に凝集せしむれば僅かに同位元素の分離を認

(1) Aston: Proc. Roy. Soc. London, 115 A (1927), 487.

(2) Phil. Mag., 43 (1922), 487.

め得る。水銀の普通の比重を 1 とすれば最軽き部分は比重・99974 となり、最重き部分は比重 1.00023 となつた。種々の部分につき原子量を測定すれば之は比重に比例する事を知る。即ち原子量と比重との比なる原子容は互に同一となる。鹽化水素及亞鉛の同位元素も亦同様の方法で僅かに分離し得る。

§ 42. 原子の組成. 原子は更に簡單なる要素より成立し、其を構成する單位は水素なりとの説は Prout 氏 (1815) により初めて唱へられた。之は多くの原子量が水素原子量の整数倍に近い事から着想せられたのであるが精密に事實に適合せぬ爲めに其の説は棄てられた。十九世紀末より放射能の研究が盛になつて以來、原子が更に簡單なるものより組成せらるる事は確實となつた。

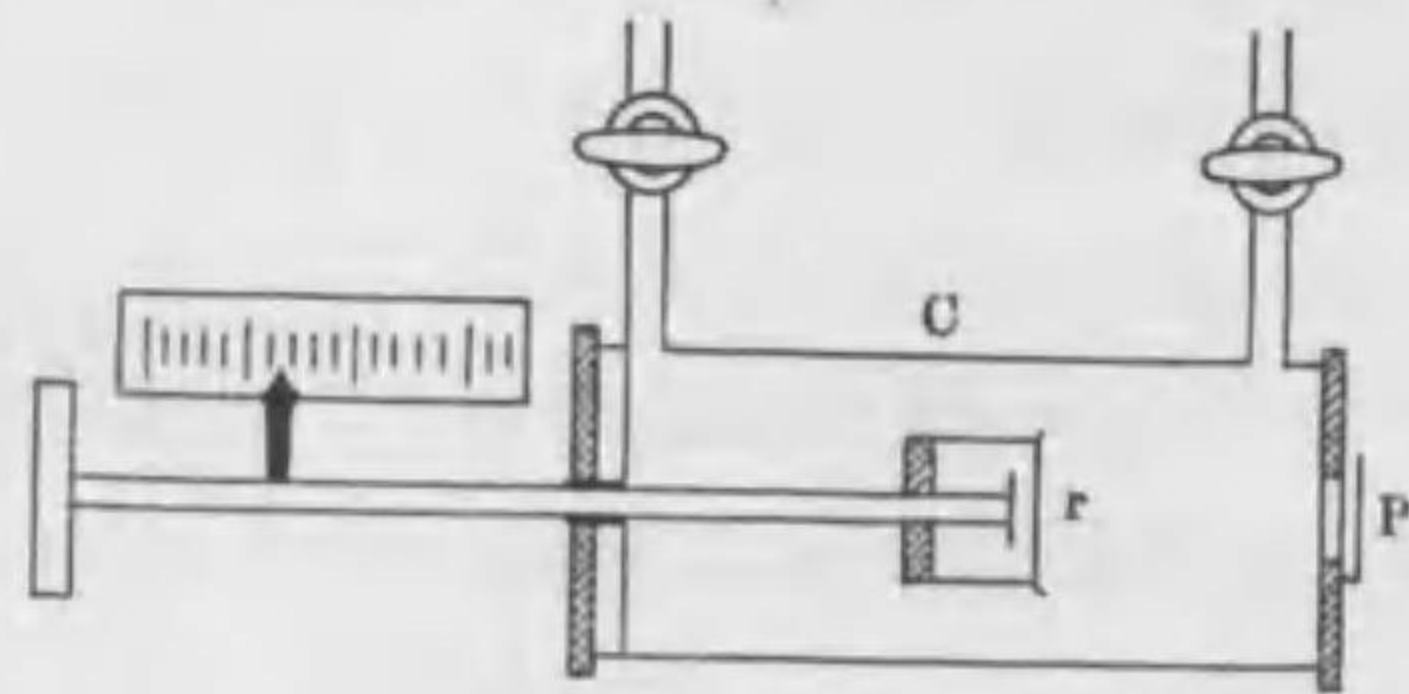
放射性原子内より發する α 粒子の原子量が 4 なる事は電磁的に其徑路を曲げる方法により、又ラヂウムとラドンとの原子量を實測比較する事により確證せられた。而して實際 α 粒子よりヘリウムを生ずる事は先づ Ramsay と Soddy 兩氏 (1903) により示され、次で Rutherford と Royds 兩氏⁽¹⁾により確證せられた。ラドンを極めて薄き硝子管に封じスペクトル管中に置けば、之より發する α 粒子は硝子壁を通過して外に出て、スペクトル管中には徐々にヘリウムのスペクトルの發出する事を認めた。ヘリウムが天然に存在する放射性礦物の中に吸藏せられて居るのも一の證據であつて、 α 粒子より生ぜるものとして計算すれば其の量により礦物の年代等を推算するに有力なる材料となる。

原子内より水素イオンが發し得る事は Rutherford と Chadwick 兩氏⁽²⁾により認められた。其の装置の大體を次の圖に示す。圓筒 C の中を種々の氣體にて充し得る様にし、其中央に強き放射性物質 r を置き、其の位置は精密に

(1) Phil. Mag., 17 (1909), 281.

(2) Phil. Mag., 42 (1921), 809; 44 (1922), 417.

第二十一圖



調節し得る様にする。
 p に燐光板を置き、其の左側に適宜の深さの雲母板を入れ得る様にする。放射線はα線のみを用ひ、β線は磁場を作用せしめて横へ外

れしめる。RaC より發する線を用ひ、丁度之を障る丈の雲母板を入れるときはpには閃光を認めぬ。其のときC内を水素瓦斯にすれば、pに閃光を發する。之を検すれば到域30極の強力な水素イオンなるを知る。酸素瓦斯を用ふれば何等の閃光なきも、窒素なれば著しく閃光を發する。窒素より出るものも亦水素イオンであつて到域40極にも達する。其の他B, F, Na, Al, P等の元素は同じく水素イオンを生じ、此等は皆4の整数倍にならぬ原子量のものである。

以上の事實は原子が強力なるα粒子に衝突して破壊し、一部水素イオンとなりたる事と思はれる。或はα粒子自ら衝突にて破壊したのかも知れぬが、或種の元素に限り水素イオンを生ずる事より見れば、筒内氣體の原子の方が破壊したと見る方が自然である。即ち原子の人工的破壊法の一であると云つて可い。斯くして水素イオンが原子を組成する一要素たる事が認められる。

電子が原子中にある事は既に繰返して述べた如く確實な事であるから、原子構成の要素として電子、水素イオン及びヘリウムイオンが候補者と考へられる。此の三者共に構成要素と考へるのも一説である。然れどもヘリウムは水素より構成し得るものと假定して終局の要素を水素イオンと電子とに歸するのが簡單であつて、最普通に行はれて居る考へである。之は新なる意味を持つて Prout の説を復活したものと見做し得る。

原子の内より人工的にヘリウムイオンを打出す事は出来ぬ。又水素イオンを打出すのも、僅に天然放射性の物質の助けを借りてのみ實現し得るのである。之に反して電子は容易に物質より遊離し得るものであるから、原子中には取去り得る電子の部分と、甚だ堅固にして破壊し難く多くの質量を有する部分とある事が認められる。後者は即ち原子核 (Atomic Nucleus) であつて陰電子と中和する丈の陽電荷を有して居る。原子核の中には陰陽兩種の電子存在し例へばヘリウムの核は四陽電子と二陰電子とより成るべき事は既に § 39. に述べた。

放射性壊變の原因は明ではないが、兎も角核中の陰陽電子の数が多くなる程安定といふ條件を満足する事は困難である故、原子量の大きな元素が放射性である事は大體了解せられる。或原因により不安定となりたる原子核よりヘリウム区分をなせる部分が飛出すのがα粒子である。原子中には既にヘリウムに相當する原子量4の区分が成立して居るらしい。又β線即ち陰電子の飛出すのも同じく原子核中よりするものと考へねばならぬ。然らざれば或場合には光速度に比し得べき速度を有し、非常なる勢力を有する事を了解し得ぬ。

次に原子核と周囲の電子との關係を考へねばならぬ。原子全體の直径は 10^{-8} 極の桁のものである事は種々の方面より明である。然るに電磁氣學によるに電磁質量 m は電氣の密集度により變ずるのであつて、半径 r の球が電荷 e を有するとすれば次の關係がある。

$$m = \frac{2}{3} \frac{e^2}{r}$$

之に e と m との知られたる値を入れて推算すれば電子の直径は 3.8×10^{-13} 極となり、水素イオン即ちプロトンの直径は 2.1×10^{-16} 極となる。然らば電子の直径は原子の約十萬分若干であつて、陽電子の直径は約一億分の若干となる。而して原子は恰も太陽系の如く大質量のものの中に座し、其の周囲

に小質量のものが自己に比較して甚大なる間隙を置いて存在する有様と考へられる。此の中心の核が最も小なるものであるのは如何にも奇妙である。此の如く原子を太陽系的に考ふることは長岡氏(1904)の唱へたところで、次で Rutherford 氏(1911)が種々の研究より之を補修し最も有力となつた。

原子をプロトン即ち水素イオンと陰電子とより組成せらるるものとする考は古い Prout の説を復興した様なものであるが、質量に關する點に於て大に立場を異にして居る。原子量を不変とすれば諸原子量が水素の整数倍とならぬ事は、上の考へと撞着するが、之を電磁質量として可變なものとして考へ、又同位元素の混在する事を考慮すれば此の困難を脱する事が出来る。

水素の原子量は 1.0076 であつて、陰電子の原子量は此の約千八百分一であつて 0.00055 として可い。故に水素より陰電子を去りたる残りよりプロトンは 1.007 に當る。ヘリウムの原子量は 4.002 であつて、之より陰電子二個を去りたる残りの粒は 4.001 に當る。而してプロトン四個と陰電子二個と加ふれば 4.029 となつて、前の値と約 0.8% の差がある。水素にもヘリウムにも同位元素を発見し能はぬから此の差は單純なる原子に就てのものである。元來電磁質量は條件により變じ得るものであつて、同種の電氣を非常に小なる場所に入れば質量を増すが、異種の電氣を非常に接近せしむれば、其系全體としての電磁質量を減ずるものである。其の距離が普通の電子の直径 10^{-13} 極以下になれば稍著しき減少を生じ千分の若干に達し得る事を推算し得る。此の如き影響を填接効果 (Packing Effect) と稱し、之を考ふればヘリウムが四個のプロトンを含むと見ても差支が無いのである。

元素の多くは互に質量を異にした同位元素の混じたものである故、實測の原子量は其等の平均を示すものであつて、互に整数の比にならぬのは當然である。例へば鹽素が 35.457 となるは量數 35 のと 37 のとが混じて居る爲めである。但し地球上何處より得る鹽素も同位元素が同様に混じて同じ原子量

を得るのは實に妙である。

同位元素の差は質量の差である故、此等は互に核の組成を異にして居るものである。例へばリチウムは原子量約 7 であつて外圍の電子は原子番號に相當して 3 である。故に其の核は (7プロトン+4電子)より成り、差引三個の陽荷を有して外圍の陰電子と共に中和して居る。同様に (6プロトン+3電子)より成る核であつても同じく外に三電子を保持し得る。之も亦リチウムの一種であつて、實際質量スペクトルにより檢すれば 7 と 6 との同位元素が出て来る。此の外にも同位元素の想像し得られるものは幾種も書下す事は出来るが、實際在るのは上の二種のみである。

週期系中に原子量の逆位があるのは、偶然質量の大なる同位元素を多量に混ぜるものが前位に在るといふ丈の事で不思議は無い。一般にいへば原子量といふ數は重要なものには相違無いが、元素の性質を定める根本量では無いのであつて、原子の陽核の質量組成は異るとも外圍の電子が同數であつて、同様に作用すれば同じ元素である。即ち原子量が其重味を失ふと同時に、外圍電子數に相當する原子番號が最化學的に基本的な意味を生じて来る。

質量を電磁的に考へると質量不変といふ事は成立たぬが、電子の數即ち電氣の量は夫々一定不変である。故に質量不変といふ代りに、電量不変といふ事が凡ての化學變化に就て成立する事になる。而して物質の不滅といふ事は何れの側から考へても同じであつて、原系に在つた物質は如何なる變化を受くるも、適當の方法によれば全部回復し得べきものである。

§ 43. 原子の外圍 元素の化學的性質は原子核の質量如何に關せず、其の外圍の電子の配列によつて定まるべきは既に述べた通りである。其の配置の有様を覗ふには實際或元素より他元素に變遷する放射性元素の成行を觀察するが可い。 α 粒子が一つ出れば核の陽荷が二つ減ずる故外圍電子も亦二つ取れて中和する。之は原子價を二つ減ずるのであるから、外圍電子一個が

陽性の一原子價に相當する。ラヂウムは二價であつて α 粒子を失ひてラドンとなれば原子價を司る電子は無い様に見へるが、此ラドンが又 α 粒子を失へば RaA 即ち六價の元素となり再び α 線を出せば RaB 即ち四價の鉛の同位元素となる。故にラドンには尙 $6+2$ 又は $4+2 \times 2$ 即ち八個の原子價電子が在つた事になる。此の元素が他と化合せぬのは、此八電子の一團は甚安定であつて容易に電子を失ふ事が無い爲であると考へねばならぬ。唯核より崩れるときは勿論其變化に相當して外圍電子は其數を變ぜねばならぬ。トロン、アクチノンもラドンと同位元素であつて凡て同性質なる故、同じく八電子の堅固なる團を有して居ると認められる。

放射性元素の變化より週期系に於て一族宛後へ移る事は電子價を司る外圍電子を一つ宛取り去る事である。而して稀氣元素は八電子團を有し特別堅固である。安定なる元素に就ては、實際順次に變移せしめる事は出来ぬが、上の法則を延長して行けば順次一個宛電子を失ひ遂に最簡單なる水素に達すべきである。逆に言へば原子番號は原子が順次外圍に電子を増して行く順番即ち取り去り得る電子數に相當する。而して稀氣元素中ヘリウムは二個電子を有するが、次のネオンは其上更に八個を徑て二電子團と八電子團とを備へ共に甚安定な配置を成して居る。斯くして順次幾層にも安定團が出来て複雑なる稀氣元素に至る譯である。

斯る電子の配置に關して先づ其基本を提説したのは Kossel⁽¹⁾ であつたが、同時に Lewis 氏も亦安定なる八電子を立方形の隅にある様に考へた説を出した。

Lewis⁽²⁾ 氏に續いて Langmuir⁽³⁾ 氏は同様の考へを擴張して原子構造に關す

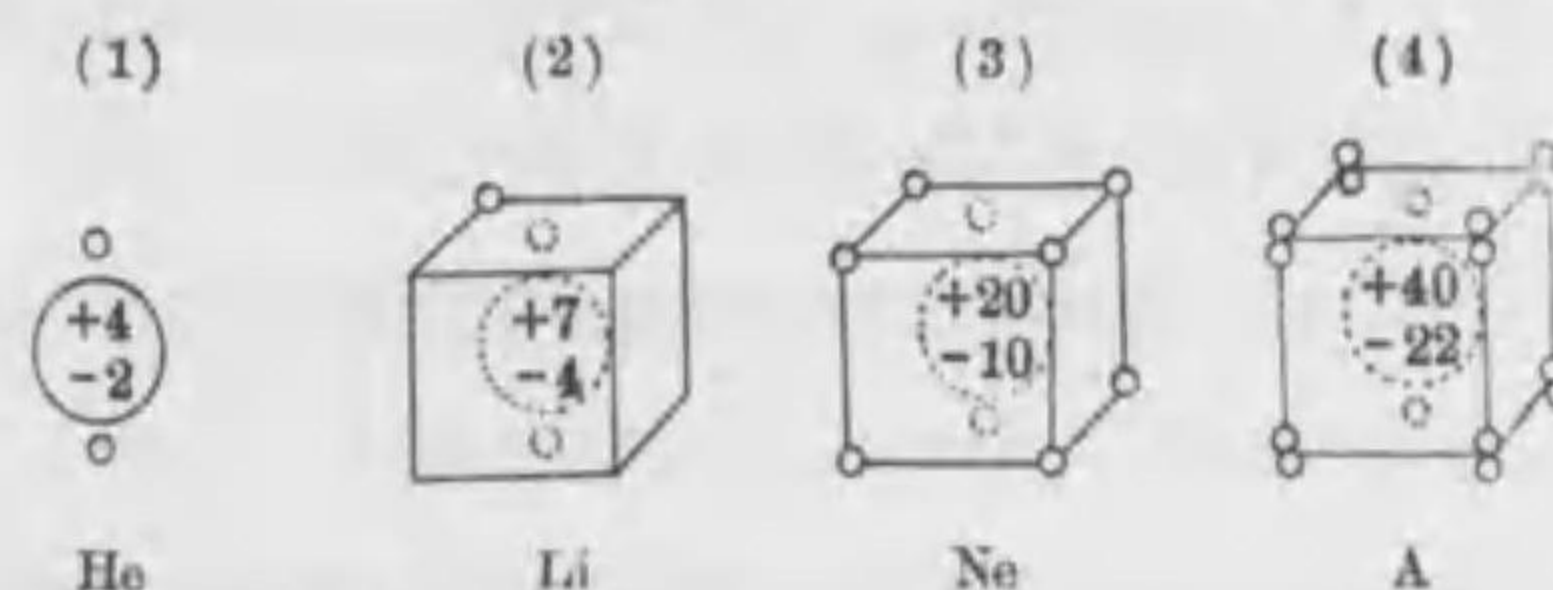
(1) Ann. Phys., 49 (1916), 229.

(2) J. Am. Chem. Soc., 38 (1916), 762.

(3) J. Am. Chem. Soc., 41 (1919), 868; 42 (1920), 274.

る説を出し一時學者の注意を惹起した。氏の説によれば原子の外圍にある諸電子は夫々一定の位置を中心として廻轉、振動、又は靜止しつゝある。随つて各電子に一定の位置を附して考へ得る。此等電子は殻層をなして配置せられ第一層は何れの元素に於ても二個の電子より成る。第二十二圖に一二の原子模型を示す。(1) はヘリウムであつて其の原子核は四個の陽電子と二個の

第二十二圖



電子より成り、其の周りに上下の位置に二個の陰電子が在る。之れ即ち第一層であつて、他の諸元素に就ても皆同様である。次に第二層に於ては電子は正方立體の八隅に相當する位置に坐し得るもので、此等の如き點を壺點(Cell)といふ。圖の(2)はリチウムの原子を示し、其の核は七陽電子と四陰電子とより成り、第一層にヘリウムと同じく二陰電子あり、第二層には唯一個の陰電子があり他の壺點は空いて居る。(3)はネオンであつて、第一層に二個第二層に八個の陰電子があつて八壺點皆占められて居る。リチウムより原子番號の順序に第二層の電子が一つ宛増して行くのである。ネオンの次ぎナトリウムよりは第二層の壺點が更に一つ宛の電子を容れるので、アルゴンに至れば各壺點に二個づゝ入つて居る。圖の(4)は之を示す。之より進めば第三層に電子が入る。第三層は十八の壺點を有し次に三十二壺點を有する第四層が形成せられる。此の説の儘では種々の困難がある故、後に補正せられた。

電子が外層に於て稀氣元素と同じになりたる状態を最も安全なる配列と假定する。He, Ne, A 等は皆之に屬し容易に他原子と結合せぬ。然るにリチウ

ムにては其一電子を失へば安定となり得べく、又鹽素はアルゴンの第二層より一つの電子を取り去りたる型なるを以て一電子を得れば安定となる。故に今リチウムより鹽素に一電子を與ふれば双方共安定となる。即ち前者は一價の陽基となり、後者は一價の陰基となつて互によく化合し得る理である。

Bury 氏は Langmuir 氏の説の困難な點を補ふ爲に少しく之を變じ、第二層八隅點に二個宛電子ありとせずして、一個宛滿つれば第三層が生じ其の滿員數は 18 なるも 8 個にて尙安定なる一團を作り得べしと考へた。其他尙種々の點を改め現今の説と同じ電子數の配置を唱へた。

N. Bohr 氏は 1913 年に原子内に於ける原子は軌道を運行するものとして考へ、水素とヘリウムのスペクトルに於て頗大膽なる解説を與へた。其後元素の週期系に就て周到なる考察を試み、殊に稀土類元素の關係等につき明瞭なる説明を與へた。本來の電磁氣説によれば電子が曲れる軌道を描きて或加速度を以て運行すれば必ず其の間電磁波即光波を發すべきものなるに、Bohr 氏の説によれば運行中には此事なく、唯飛躍的に他の軌道に移るときのみ發光するものとし、巧妙なる假定を設けて議論を進め、水素のスペクトルの如きは實に遺憾なき程度に説明を與へた。此説は其結果の顯著なる爲めに速に學界を風靡したが、其の根本には木に竹を繼いだ様な缺點があつた。近時 Schrödinger、Heisenberg 等によりて新量子力學なるものが唱へられ順序よく Bohr 氏の缺點を補ひ得る事になつた。畢竟電子が軌道を動くといふ考へ方は簡單化した見方とせねばならぬ。例へば普通のレンズの説明等に於ては光が線を成して進行するものとして屈折等を考へる。然るに實際は光は波動

(1) J. Amer. Chem. Soc., 43 (1921), 1602.

(2) Phil. Mag., 26 (1913), 1, 476, 857.

(3) The Theory of Spectra and Atomic Constitution, (1922, 1924)

(4) Ann. Phys., 79 (1926), 489.

(5) Z. f. Phys., 33 (1925), 879.

であつて極めて小なる間隙等に遇へば其事を考慮して計算せねばならぬ。斯る幾何光學と同様に比較的大きな部分を考へるときは從來の説で可いが、原子内の事になると電氣が位置を變ずるといふ事が非常に難解な數式的説明を要する事になるのである。吾人は斯る新説の出る毎に急に舊説の全部を放棄する必要は無い。Bohr 氏の説は本來如何にも無理があると感じられたものが、實は事實を近似的に簡單化して述べたものとして可い事になつたのであるから、却つて取捨の範圍が明になつた譯である。

Bohr 氏の説の根本は何であつても、原子内の電子の類別に就ては大體正しき結果を得た。前記の電子圈の順番は主量子數 (Primary Quantum Number) (n) と呼ばれ、其の中に又分類があつて、之は副量子數 (Secondary Quantum Number) (k) で示される。 k は常に n に等しきか又は之より小である。即ち $n=1$ の族は一類のみで、 $n=2$ のものは二類、 $n=3$ のものは三類に分たれる。之を更に小類に分つ事も出来るが、之には未だ議論の決せぬ點がある。Bohr 氏の説は事實を簡單にして模型的な解説を與へた丈の事であるとして、其の大意を考ふれば、電子は圓形又は楕圓形の軌道を運行し、 n と k との比は楕圓の長軸と短軸との比になつて居る。 n と k の等しいのは圓形軌道である。 $n=4, k=1$ のは短軸が長軸の四分之一に當る平たい楕圓になる。主量子數の大なる程軌道が押潰された形になり易いのである。

各電子圈に屬する電子の最大數は第一圈 2, 第二圈 8, 第三圈 18, 第四圈 32 等である事は Bury 及び Bohr 以後正しいものと承認せられて居る。之は既に Rydberg の示せる如く $2n^2$ (n は整數) にて表はし得る。此の中の各類即ち夫々の n と k とに屬する電子の數に就ては初め Bohr 氏は單に等分して $n=1$ のは 2 個、 $n=2$ のは 4 個宛二類、 $n=3$ のは 6 個宛三類としたが、之は後に Stoner 氏及び Main Smith 氏の説により正され、夫々 2; 2, 6; 2,

(1) Phil. Mag., 45 (1924), 719.

(2) Chemistry and atomic Structure, (1924).

元素	n_k	1_1	2_1 2_2	3_1 3_2 3_3	4_1 4_2 4_3 4_4	5_1 5_2 5_3	6_1 6_2 6_3	7_1 7_2
1	H	1						
2	He	2						
3	Li	2	1					
4	Be	2	2					
5	B	2	2	1				
6	C	2	2	2				
10	Ne	2	2	6				
11	Na	2	2	6	1			
12	Mg	2	2	6	2			
13	Al	2	2	6	2	1		
14	Si	2	2	6	2	2		
18	A	2	2	6	2	6		
19	K	2	2	6	2	6	1	
20	Ca	2	2	6	2	6	2	
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2
37	Rb	2	2	6	2	6	10	2
38	Sr	2	2	6	2	6	10	2
39	Y	2	2	6	2	6	10	2
40	Zr	2	2	6	2	6	10	2
47	Ag	2	2	6	2	6	10	2
48	Cd	2	2	6	2	6	10	2
49	In	2	2	6	2	6	10	2
50	Sn	2	2	6	2	6	10	2
54	X	2	2	6	2	6	10	2
55	Cs	2	2	6	2	6	10	2
56	Ba	2	2	6	2	6	10	2
57	La	2	2	6	2	6	10	2
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2
71	Lu	2	2	6	2	6	10	2
72	Hf	2	2	6	2	6	10	2
79	Au	2	2	6	2	6	10	2
80	Hg	2	2	6	2	6	10	2
81	Tl	2	2	6	2	6	10	2
82	Pb	2	2	6	2	6	10	2
86	Rn	2	2	6	2	6	10	2
88	Ra	2	2	6	2	6	10	2
92	U	2	2	6	2	6	10	2

6, 10 等とする事になつた。即ち k 類にあるべき最大数は $2(2k-1)$ にて表はし得る。之を $k=1$ より $k=n$ 迄加ふれば勿論 $2n^2$ になる。此の如くして現今承認せられて居る各原子の電子の配置数を表として示す。

此表により軽元素より順次に観察するに、先づ He にて第一圏は満員となり、次の Li に就ては離れ場き電子新圏に入りて陽イオンを生じ易い。Be より B に移れば急に陽イオンを生ずる金属性減じ非金属性となるは電子が新類に入る事に相當する。Mg より Al に移るときも類似の關係を認める。斯くして Ne, A 以下各稀氣元素は何れも表面に 2,6 電子圏を有し甚安定となる。A より K に移るとき新に入る電子は離れ易く Li Na のと同様のものである。其等は 2_1 又は 3_1 にて示される潰されたる楕圓軌道にある故、K のも 4_1 なる更に潰されたる軌道に入る。而して 3_3 にて示される圓形軌道に電子の入るは 21 番の Sc より初まる。之より Cu に至る道は電子は順次内圏の 3_3 に入ると認められ、所謂遷移元素 (Transition Element) の一群を成す。此等は電子圏の外部互に類似せるを以て、週期系の同列間の類似著しく、原子價何れも變じ易く、又其イオンは多く色を有し、又電子圏の對稱を缺くもの多きを以て磁性を有する場合が多い。第三圏満員となりたる後は 4_1 も亦二個にて満員となり、Ga より Kr 迄は 4_1 軌道に電子が入る。Rb にては又最も離心形の軌道 5_1 に電子入り Y より再び遷移元素の形成が行はれる。之より X を超へて La に至る迄は前と同様の事を繰返すが 58 番の Ce よりは少し趣を異にして来る。

Ce 以後十數種の元素は稀土類元素であつて何れも三價の金屬であつて、相互の類似甚著しく互に分離する事の最困難なものである。三個の離れ易い軌道にある電子は La にて具備せられてある故、Ce よりは未だ全く空席であつた 4_1 軌道に電子が入ると考ふればよく説明が出来る。數量的の論據としては電子の配置は通常スペクトル及 X 線スペクトルの方よりせねばならぬが、

單に化學的に考へてもよく諒解は出来る。4. は $2(2k-1)$ 即ち 14 個の電子にて満員となるべき故 72 番の元素は更に原子價電子を増し Zr に似た四價元素であるべき事になる。72 番元素を三價の稀土元素の中に捜して居つた間は不成功であつたが、上の方針により四價元素中で捜した爲め直に成功して Hevesy と Coster は之をハフニウムと名けた。

稀土元素を第二次の遷移元素と名け得るならば、La は又 Sc, Y と同様な第一次遷移元素の初りである。此の 5. 軌道の方の増加は Hf より初まり Au にて終り、其の後は又 Cd 以下と同様の事になる故、Ba は Ra に相當する二價元素となり 89 番アクチニウムよりは又第一次遷移元素が初まる。第二次の生成はスペクトルの關係から考へると稀土類の場合より後れて、最後の U は 74 番 W と同様な外圍の配列になる。

第四章 要領 諸元素の性質は其の原子量と週期的關係を有し之を統一して表したるは Mendelejeff 及 Lothar Meyer の週期系なり。原子容の如きは週期的關係の最著しき量の一なり。

週期系は或元素の原子量を正し又は未知元素の存在及び其等の性質を豫言し得たる等甚有力なる効果ありたり。然も其の細部に至りては元素の逆位等不完全の點ありて更に解決を要するものあり。

原子番號は水素を一として順次元素に附したる番號にして、原子中より動かし去り得べき電子の數に等しと認めらる。此の數は原子量よりも更に基本的にして、元素の化學的性質は此の數により定めらる。X 線の波長との關係に就ての Moseley の實驗により原子番號を決定すれば、最後のウラニウムは九十二番に當る。

原子量の如何に關せず化學的性質同一にして週期系中の同座に入るべき元素を同位元素といふ。其の實證は放射性元素につき先づ確認せられたり。 α 線發すれば陽性最大原子價二を減じ、 β 線發すれば其の一を増すと Soddy-

Fajans の法則により、放射性元素は悉く之を同位元素に分類して週期系中に收容し得。放射系統を異にする鉛が實際原子量を異にする事は同位元素の存在に關する最確實なる證明の一なり。

陽性線分析に關する Aston の質量スペクトルの方法は安定元素に就き多數の同位元素の存在する事を發見せり。放射性同位元素は原子内の變化たる放射能の差により互に分ち得べきも、安定元素の場合には原子の質量が影響を及す動的性質によりてのみ分ち得べし。直射蒸溜法は此の分離の目的に適するものの如し。

放射能の結果及び或元素は強力なる α 粒子との衝突により水素イオン即ちプロトンを發する事等より考ふれば、原子は其の中に電子、プロトン、及びヘリウム區分を含む。此等は動かし去り得べき電子と其他即ち陽性核とに大別し得。電磁質量の性質を考ふれば原子は甚小形なる太陽を中心とする太陽系の如く、間隙に富める一團を成す。中心の陽性核の組成を最简单に考ふれば、若干のプロトンと其より小數なる電子とより成り、全質量は填接効果により加成的ならずと認めらる。核中のプロトン數と電子數との差一定ならば其等の絶對値異るも、外圍電子は同數となるを以て、同位元素を生じ得。諸同位元素の混する割合により原子量は種々に變じ得べし。

放射性元素變位の法則により見るも明なる如く、原子番號は順次原子の外圍電子の一個宛増す事を示すものにして、稀氣元素に於ては外圍に八個の電子群ありて甚堅固なる配置を成す。各元素に關する外圍電子の配置に就いては化學者及び物理學者より種々の説提出せられたり。Bohr の説は電磁波を光線と考へたる幾何光學の如く、簡單化したる便宜法として最有用なり。外圍電子の分類に關しては氏の説を補正したるもの最も妥當と認めらる。主量子數 n なる圍には $2n^2$ 個迄の電子存在し得。各圍の中副量子數 k なる類には $2(2k-1)$ 個迄の電子を含み得。而して k は n に等しきか又は之より小なり、

原子價電子の存在する最外圍よりも n の小なる内圍に於て電子を増すときは、所謂遷移元素を生成す。稀土類元素の場合には $n=6$ に二電子ありて内圍 $n=5$ に電子を増し初め、更に $n=4$ の中に電子を増加する場合にして、其の間に性質の類似著しき事は此の配置によりよく諒解し得べし。

第二編

エネルギー論

第五章

エネルギー熱及び仕事

cyclic process

§ 44. エネルギーの不滅. 或力 f に對して或距離 l だけ物體を動かしたる場合には、 fl だけの仕事 (Work) をなしたりといふ。之を A にて表はす事とする。落下する物體、爆發する火藥等は皆仕事をなす事が出来る。然も其の仕事は一時的である。何時迄も仕事をする事は出来ぬ。仕事を連続的に爲す目的に作られたる装置は所謂機械である。連続的の働きをなす爲には、其の装置は或時間の後には再び元の有様に歸り、同じ方法を繰返す様に作られて居なければならぬ。例へば進退又は回轉等の運動は此の如き種類である。一般に或時間の後元の有様に回歸する過程を一の輪回行或は輪行 (Cyclic Process) といふ。即ち連続的に働く機械は諸種の輪行を組合はしたものである。而して或時代には何等の作用を外部より加へずして自然に何時迄も仕事を爲し得る機械を作らんと企てた事もあつた。然も斯る計畫は有らゆる經驗の後悉く失敗に歸したのである。所謂永久運動は不可能である事が明になつた。隨て機械即ち或輪行に於て仕事をなす爲には、何等か之に相當するものを外部より與へなければならぬ事が明である。而して多くの場合には熱を供給する。此様な事實を基とし漸次にエネルギー (Energy) なる考が生じて來た。エネルギーとは適當の方法により仕事に變じ得るものを云ふのである。熱、電力等は皆此種のものたる事は説明する迄もない。而して一の輪行に於

ては直接に爲したる仕事丈のエネルギーが外より與へられねばならぬ。故に外部より入りたるエネルギー、及び仕事として出たるエネルギーとを通算すれば零である。即ち或物體系が或有様より出立して又元の有様に回歸する輪行をなしたる場合には、其の方法の如何に關せずエネルギーは變化せざる事が明である。又或物體系が外に向つて仕事をなし外部より何等のエネルギーの供給を受けざる時は自系内より其丈を失ふべきである。火薬の爆發の如く一時的の仕事を行なす場合は之である。又或物體系が外に向つて仕事をなさず、又他の種類のエネルギーの出入なき場合には、其の物體系の中に如何なる變化あるも全體のエネルギーは一定である。故に他と交渉なき物體系、即ち宇宙間に於けるエネルギーの量は一定であつて寸毫も増減し得られないといふ事になる。之をエネルギー不滅 (Conservation of Energy) の原則といふ。此大原則は初め Mayer 氏 (1842) により唱へられ、Helmholtz 氏 (1847) Joule 氏 (1850) 等により理論及び實驗の兩方面より大成せられたのである。

§ 45. 熱の仕事當量 Joule 氏の實驗は最重要なものである。氏は或錘を落しせしむる仕事によりて一定量の水を攪拌し、其の際の摩擦に依りて如何に水の温度の上るかを實驗した。而して仕事は錘の重量と其が落下せる距離より知ることが出来、生じたる熱量は温度の上昇と水の量よりして知ることが出来る。而して此の實驗の結果として、熱量と仕事とは常に一定の比をなして居ることが明になつた。此の比に就ては其の後他の學者も精密なる實驗をなした。而して1カロリーは 4.186×10^7 エルグに相當するのである。之を熱の仕事當量 (Mechanical Equivalent of Heat) と云ふ。

熱の単位には種々ある。水1瓦を攝氏1度だけ熱するに要する熱量は、0度と1度との間15度と16度との間等温度により少しく異なる。其の差は千分の若干であつて攝氏33°5の邊が最も少ないのである。而して攝氏15度は最も普通の實驗に便宜の温度なる故に、此の點に於て水1瓦を1度だけ熱す

るに要する熱量を1カロリーと定めたのである。此の外水1瓦を攝氏0度より100度に熱するに要する熱量の百分の一を平均カロリーと云ふ。其の値は1.00017カロリーであつて、普通の實驗にはカロリーと同一と見てよい。

次に掲ぐるは Jaeger と Steinwehr⁽¹⁾ 兩氏 (1921) が測定した値である。

第一行に示せる温度にて水一瓦を一度熱するに必要な仕事を電氣本位のジャウルにて表したる値を第二行に示す。電氣本位のジャウルは 1.0005×10^7 エルグに相當する。各温度に於ける値を15°に於ける値にて除したる數を第三行に示し、比熱が一度につき増す量を第四行に示す。其の符號の變する温度は33°5である。

攝氏温度	比熱 (V. C.)	比熱 (カロリー)	温度係數
5°	4.1966	1.00295	-3.58×10^{-4}
10°	4.1897	1.00135	-2.96
15°	<u>4.1842</u>	1.0000	-2.34
20°	4.1800	.9990	-1.70
25°	4.1771	.9983	-1.07
30°	4.1755	.9979	-0.43
35°	4.1753	.99785	+0.20
40°	4.1764	.99815	+0.83
45°	4.1788	.9987	+1.47
50°	4.1825	.9996	+2.10

以上の結果に適合する様に定めたる實驗式は次の通りである。但し t は攝氏温度を示す。

$$\text{水の比熱} \dots C_w = 4.2047, -0.00176t + 0.00002644t^2 \text{ ジャウル. } \textit{Joule}$$

(1) Ann. d. Phys., IV, 64 (1920), 305.

多量の熱量を測るには千カロリーを単位として、之を大カロリーと云ふ。Ostwald 氏の著書には千ジャウル即ち 10^3 エルグを以て熱量を測る様に記してある。

エネルギーの変化は仕事を以て測る事も熱量を以て測る事も出来る。今エルグを単位として測らんとする場合に、熱の出入はカロリーにて表はしてあらば、之に 4.186×10^7 を乗じて換算すべきである。又カロリーにて測らんとする場合には、仕事の方は 4.186×10^7 にて除して換算すべきである。

§ 46. 熱力学の第一則. エネルギー不滅の原則を熱と仕事の場合に適用したものは即ち熱力学の第一則 (The First Law of Thermodynamics) である。而して各種のエネルギーの変化は皆仕事或は熱に歸して測り得べき故に、熱力学の第一則は即ちエネルギー不滅則を表はすものと見ても可い。今或系のエネルギーの増加を U とし、外に向つて爲したる仕事を A とし、外より吸収したる熱量を Q とし、皆同じ単位にて表はせば次の一般的關係を得る。これ熱力学の第一則の公式である。

$$U = Q - A. \dots\dots\dots (1)$$

或輪行即ち初め出發したる状態と全く同じ状態に歸る變化に於ては、既に前に説明したる通り $U=0$, $Q=A$ である。換言すれば同一状態にある相等しき物體系の間にはエネルギーの差は決して無い。其の状態に達する方法の如何に關せぬ。即ち或物體系に就て其の状態が與へらるれば其のエネルギーの量も定まるのである。或物體系が a なる有様に於て U なるエネルギーを有し、 b なる有様に於て U' なるエネルギーを有するとする。而して a より b に移るに二種の方法あり、一は Q_1 なる熱を吸収し A_1 なる仕事をなし、他の方法にては Q_2 なる熱を吸収し A_2 なる仕事をなしたりと假定する。然る時は明に次の如くなる。

$$U' - U = Q_1 - A_1 = Q_2 - A_2.$$

エネルギー不滅の原則は一見單にエネルギーとは如何なるものかの定義を與ふるに止る様に見ゆる。然も前述の説明により或變化の始めと終りが一定して居れば必ず

$$Q_1 - A_1 = Q_2 - A_2.$$

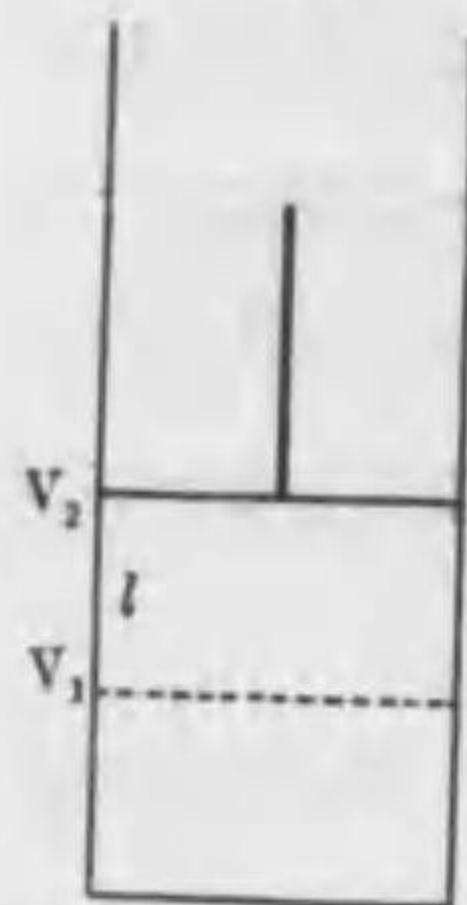
なる事を示して居る。即ち單に定義のみには止らぬ。同時に或變化の始と終が定るも、其の變化に於ける熱量の出入及び仕事の量は決して一定でない事を示して居る。唯兩者の代數的和即ちエネルギーの變化が一定して居るのみである。故に或物體系の二の有様の間熱量の差又は仕事の差といふ事は漫然無意味である。其の二の有様の間を如何に變化したるか其の方法を示さなければ不明である。

或物體系が一の状態より他の状態に移る時は、其の間のエネルギーの變化は熱の出入及び仕事の量より容易に測り得る。然も或状態にある物體系のエネルギーの量は如何との間には答ふる事は出来ぬ。即ちエネルギー不滅則よりは唯エネルギーの差を測り得るのみで、其の絶対値は知る事が出来ぬ。隨て或物體系の或状態に於けるエネルギーの量に就て言ふ場合には、一の標準状態を假定し其のエネルギーを零として、之より與へられたる状態に達するに幾何のエネルギーを與ふべきかを示せるものと考へて可い。而して單に熱或は仕事として表はるゝエネルギーの部分に就ては、始と終の状態が與へられ且つ其の變化の方法が知れてある場合に、其の種のエネルギーの差を測り得るのみである。

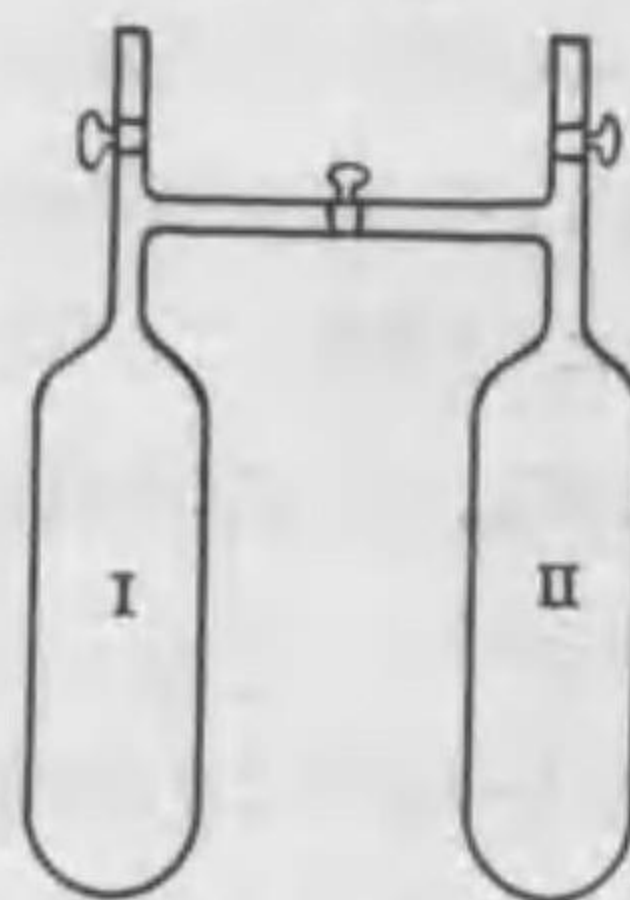
§ 47. 恒壓膨脹の仕事. 或力に對し或距離動く事によりて爲す仕事は即ち位置の變化に依る仕事である。然るに化學變化に於ては物體の位置は考の外に置く。故に此の種の仕事を取扱ふ場合は殆ど無い。一の物體が其の位置に在りて爲す仕事の最も普通なる場合は容積の變化である。今一の氣體を取りて之を膨脹せしむれば外部の壓に對して若干の仕事を爲す譯である。或

物體が一定の温度に於て膨脹する時は、膨脹するに従ひて其の壓も亦變化する故に、其の計算は少々複雑になる。然れども水が一定の温度に於て蒸發して水蒸氣になる場合の如きは、壓が一定で居る。故に其の際爲したる仕事は簡単に計算し得る。此の如き場合は所謂恒壓の膨脹である。

第二十三圖



第二十四圖



一般に壓が p であるとは單位の面積に働く力が p であると云ふことである。故に s なる面積の上には ps の力が働く譯である。今或物體が容積 V_1 より V_2 に膨脹し、其の斷面を s とし、膨脹の長さを l とせば、此の際爲したる仕事 A は次の如くなる。

$$A = ps \times l = p(V_2 - V_1).$$

即ち容積の増加を ΔV を以て表せば $p\Delta V$ は仕事である。膨脹の場合には ΔV が正號なれば、外に向つて仕事を爲す。收縮の場合には ΔV は負號にて、外より仕事をなされる事になる。

$$A = p\Delta V. \quad \dots\dots\dots (II)$$

此の式に於て p は外より作用する壓を示す。故に膨脹するものの壓を以て表はさんとする場合には、上の關係は外部の壓と内部の壓と平衡を保つて居る時に、始めて成立するものである。例へば第二十四圖に於て II 器の方に氣體を充し I 器の方を眞空にし其の間の栓を開くとせば、II の氣體は容積と

壓とを變じて膨脹する。然れども外壓に對しては少しも仕事をせぬ。其の他一般に外部の壓と其の氣體の壓が等しからざる場合には、膨脹により若干の仕事爲すとも、其の量は簡単に知り得ぬ。

容積の變化に依る仕事は之を測るに普通一氣壓に對して一立膨脹する仕事を單位とする。之を一立氣壓 (L.At.) といふ。§ 3 に依りて一氣壓は即ち 1,013,250 ダイソ平方極であり、一立は 1000 cc である。故に次の値を得る。

$$1 \text{ L. At.} = 1.01325 \times 10^9 \text{ エルグ} = 101.325 \text{ ジヤウル}$$

$$= 24.21 \text{ カロリー}$$

恒壓にて氣體の發生する時の仕事は最重要なる場合の一なるを以て、茲に其の計算を説明する。例へば炭酸カルシウム一瓦分子を攝氏 897° に熱すれば、一氣壓の炭酸瓦斯一瓦分子を發生する。而して炭酸カルシウムも、之より生ずる酸化カルシウムも共に固體であつて、其の容積は殆ど變化せぬ。唯炭酸瓦斯の發生せしむけ容積を増して仕事をなすのである。即ち容積の變化 ΔV は一瓦分子の氣體の容積 V に等しい。故に仕事は氣體一瓦分子の pV の積即ち RT に等しくなる。此の關係は如何なる氣體に就ても同様である。即ち恒壓恒溫にて氣體一瓦分子を發生する毎に RT の仕事を爲す。

恒數 R は氣體一瓦分子を發生する仕事が溫度一度上るに就き増す割合を示して居る。而して R は立氣壓、度を單位として表はせば § 19 によりて 0.08207 である。故に

$$R = 0.08207 \times 24.21 = 1.987 \text{ カロリー/度.}$$

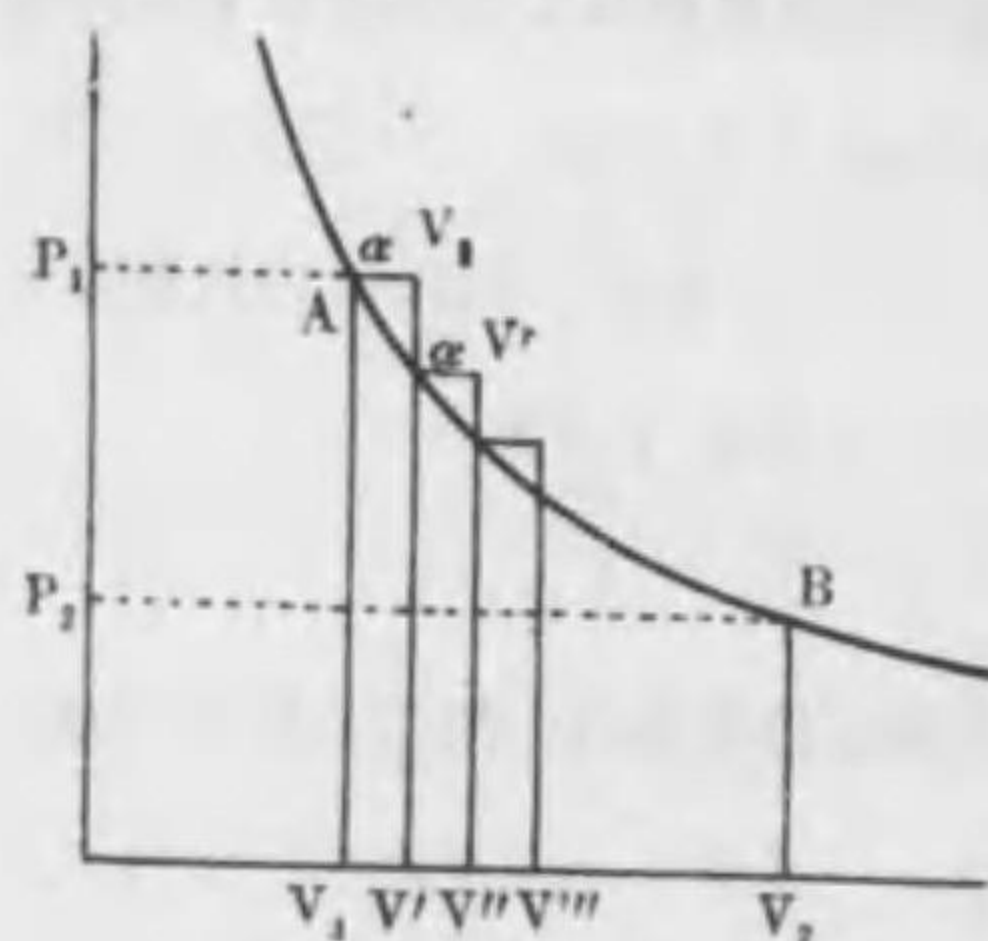
即ち氣體一瓦分子を發生する仕事は攝氏一度に就き約 2 カロリー宛増す事になる。上記の炭酸瓦斯の例に就て R を 2 とし計算すれば、仕事 A は次の如くなる。

$$A = RT = 2 \times (897 + 273) = 2340 \text{ カロリー.}$$

一般に n 瓦分子の氣體を生ずるときは nRT 丈の仕事をする事は言ふ迄もない。

§ 43. 恒温膨脹の仕事. 或物體が恒温にて膨脹するときは壓と容積と同時に變ずる。随つて一般にいへば甚複雑である。然れども膨脹する物體が

第二十五圖



氣體ならば計算は容易である。今 V と p を軸にとり、恒温にて此の兩者の關係を表せば、直角双曲線を得る事は既に説明した通である。第二十五圖に於て示せる曲線は一瓦分子に就ての値を表はすとす。今其の容積 V₁ より V₂ に膨脹するときは、氣體の状態は A 點より B 點に移り、壓は p₁ より p₂ に減ずる。随つて其の仕事は容積と壓と

同時に變化しつゝ爲さるるのである。而して其の仕事の全量は圖に於ては ABV₂V₁ なる面積に由て表はさるべきである。§ 33 に於て B 線に關する計算は此の場合と同様であるが、重ねて此所に説明する。

容積 V₁ より V₂ の間を、同じ比をなせる多數の部分に分つて考へる。即ち V' V'' V''' 等を此等の點とし、

$$\frac{V'}{V_1} = \frac{V''}{V'} = \frac{V'''}{V''} = 1 + \alpha.$$

即ち $V' - V_1 = \alpha V_1$, $V'' - V' = \alpha V'$, $V''' - V'' = \alpha V''$.

なる様に分つ。又 V', V'', V''' 等の點に相當する壓を夫々 p', p'', p''' 等とすれば

$$p_1(V' - V_1) + p'(V'' - V') + p''(V''' - V'') + \dots$$

は圖に示す階段狀の面積を表はす。而して一般に $pV = RT$ なるを以て、此の階段面積は次の如くなる。

$$RT \left[\frac{V' - V_1}{V_1} + \frac{V'' - V'}{V''} + \frac{V''' - V''}{V'''} + \dots \right]$$

$$= RT(\alpha + \alpha + \alpha + \dots).$$

此の α を非常に小にする程階段の幅は狭くなり實際の曲線に一致して來る。而して α が小なる場合には次の關係がある。級數の定理により e を基としたる對數を ln にて表はし、10 を基としたる對數を log にて表はせば次の關係がある。

$$\ln(1 + \alpha) = \alpha - \frac{\alpha^2}{2} + \frac{\alpha^3}{3} - \dots$$

$$\log(1 + \alpha) = \frac{1}{2.303} \left(\alpha - \frac{\alpha^2}{2} + \frac{\alpha^3}{3} - \dots \right).$$

而して α の甚小なるときは、 α の高級數を無視し得る故に、次の如くなる。

$$\ln(1 + \alpha) = \alpha.$$

隨て上記の場合に於ては

$$\ln \frac{V'}{V_1} = \ln \frac{V''}{V'} = \ln \frac{V'''}{V''} = \ln(1 + \alpha) = \alpha.$$

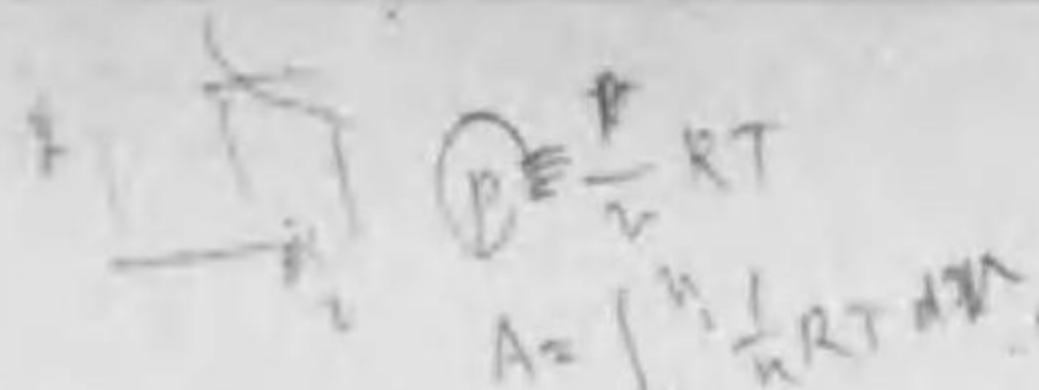
となる。故に求むる面積は次の値となる。

$$RT(\alpha + \alpha + \alpha + \dots) = RT \left[\ln \frac{V'}{V_1} + \ln \frac{V''}{V'} + \ln \frac{V'''}{V''} + \dots \right].$$

而して $\ln \frac{V'}{V_1} = -\ln V_1 + \ln V'$, $\ln \frac{V''}{V'} = -\ln V' + \ln V''$,

なるを以て全體を合計すれば最初の負號の項と最後の正號の項のみ残る。即ち全仕事は $RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ となる。

反對に V₂ の方より同様の割り方を試むれば階段狀の面積は曲線の下部に在る事となれども、 α を小にする程曲線に近寄り極限に於ては前述の結果と全く同一である。此の計算は α の或値に就き近似的の計算をしたのではない。 α は如何程にても小にし得るを以て、上記の結果は數學的に正確なものである。



上述の如く氣體一分子が或絕對溫度 T に於て容積 V_1 より V_2 に變ずるときは、其の際爲す仕事 A は次の値となる。

$$A = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \dots\dots\dots (III)$$

而して $V_2 > V_1$ のときは A は正號にて外へ仕事を爲し、 $V_2 < V_1$ のときは A は負號になり外より仕事を爲されるのである。又便宜上 10 を基としたる對數にて計算すれば次の如くなる。

$$A = 2.303 RT \log \frac{V_2}{V_1}$$

又氣體が恒溫にて V_1 より V_2 に容積を變じ、同時に壓が p_1 より p_2 となりたれば、狀性式により次の關係を得る。

$$p_1 V_1 = p_2 V_2, \quad \frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

故に仕事は又次の如く表はしても可い、

$$A = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \dots\dots\dots (IV)$$

而して $p_2 < p_1$ なるとき、即ち壓が減少するときは仕事をなし、反對に $p_2 > p_1$ なるとき、即ち壓の増加するときは仕事の外よりなされるのである。

一般に氣體に非ずとも壓 p と容積 V の關係が數式的に知れて居れば、前述に類似したる方法により仕事を計算する事が出来る。然れども p, V の關係の明でない場合、即ち狀性式の知れて居ない場合には此の事は出来ぬ。

§ 49. アトミステクとエネルギー エネルギー不滅の原則は分子原子の假説とも重要なる關係を有して居る。分子説に依れば總ての物體の分子は常に運動して居る。而して其の速度が増せば分子の運動エネルギーが増す。此時吾人は溫度が高まると感ずるのである。即ち熱は分子の運動のエネルギーであると見做す。而して力學の定律に依りて或る運動のエネルギーの變化は、之に對償する丈けの他の運動のエネルギー又は位置のエネルギーの變化

を伴ふ。此の如く考ふれば熱が仕事に變じ得るは當然である。又其等の變化あるも全體として或物體系のエネルギーは一定なるべきである。之は即ちエネルギー不滅の原則である。

一方にはエネルギーを基として總ての現象を説明する様に考ふることも出来る。吾等が總ての現象を五感に依つて認むる手續を觀察すると、皆エネルギーの變化に依ることを知る。例へば物を見るのは、其の物體より來たる光のエネルギーが眼の網膜に働く作用である。固體を手にて觸れて知るのは、皮膚の容積の變化によるエネルギーに基くのである。熱く感ずるのは熱のエネルギーの變化に依る。斯く觀察し來れば吾等の認識の根本はエネルギーであるといつても可い。

斯くの如くエネルギーを基として自然科學を組み立つる方法をエネルギーチク (Energetics) と云ひ Ostwald 氏及び Helm 氏等の唱へた所である。此説によれば分子原子等の假説は重きを置かれぬ。之に反して分子原子を假定し力學を基礎としてエネルギー等を説明し、之により自然科學の系統を組み立てんとする企をアトミステク (Atomistics) 又はメカニステク (Mechanistics) と云ふ。Boltzmann 氏其の他多數の物理學者の説く所である。此の二種の見地は何れも相當の理由のあることなれば、一方に偏せぬが可い。假説も實驗に撞着せざる範圍内にて自由に採用して進むことを穩當と信ずる。

§ 50. 強度因子と容量因子 エネルギーには幾多の種類がある。此等は皆適當なる方法を取れば二つの因子に分ち得る。例へば $A = fl$ なる形に於て仕事は長さ l と力 f の二つの因子に分たれてある。同様に pV の形にては仕事は壓 p と容積 V の二因子の積である。又電氣に於ては EJ なる動電力に對して J クーロムの電氣を運ぶ仕事は、 EJ なる二因子の積として表はされる。以上の例を見れば此等因子の中 f, p, E は何れも或強さを表はし、相隣れる二點間に其の差無き時は其の種のエネルギーは平衡を保ちて何れの方にも

動かぬのである。例へば反対せる同じ力が働く時は $f=0$ である。反対せる同じ圧の働く時は $p=0$ である。電位差のなき場合は $E=0$ である。何れの場合に於てもエネルギーは平衡の状態にある。此の種の因子は之を強度因子 (Intensity Factor) と云ふ。

次に l, V, J の因子を観察すれば何れも或容量を表はし、此の量が変化せざれば實際に於て其の種のエネルギーは動かぬのである。例へば如何なる力が働くも、實際或距離動かざれば何等の仕事もしない。同様に如何なる圧如何なる動電力が作用するも、實際若干の容積の變化若しくは電量の移動が無ければ仕事は出来ぬ。此の種の因子を容量因子 (Capacity Factor) と云ふ。或種のエネルギーを名づけるには、其の容量因子を以て呼ぶが最も明瞭である。即ち距離に依つて爲す仕事は長さのエネルギー、容積の變化による仕事は容積のエネルギー、電量に依る仕事は電氣のエネルギーと云ふべきである。

§ 51. 可逆的變化。或物體系の變化に就いてのエネルギー或は仕事を其の系の強度因子及び容量因子に分つ事は、其の變化が所謂可逆的 (Reversible) である時に初めて正當である。既に容積の仕事の例に於て $A=p\Delta V$ なる關係は外壓と内壓と平衡せる時に限ることを述べた。而して壓が平衡にある場合には膨脹せしむるも逆に收縮せしむるも同じ状態を經過して變化する譯である。此の如きは變化の可逆的なる一例である。

可逆的變化に就ては尙ほ充分に説明する必要がある。今或物體系が A の有様から B の有様に變じ更に B より A に變じたるものとし、此の際全體の結果として少しも外部に影響を残さずして元の有様に歸り得る時には、其の變化は可逆的なりと言ふ。此の如き變化には二種類ある。第一は前に述べたる氣體の膨脹の如く、其の變化の總ての時期に於て内力と外力とは常に平衡して居る場合である。此の際には膨脹する時と收縮する時と、夫々相當する各時期を比較すれば互に同一なる有様である。此の如く總て平衡の状態より組

み立てられたる變化は一般に可逆的である。第二は例へば眞空に於て一振子が振動して居る如き場合である。振り始めの位置より一振動を終りて元の位置に歸りたる變化を考ふれば、其の往路と復路とに於て速度の方向は反対である。従つて全く同じ状態を経て歸りたるものではない。又此の變化は平衡状態の連続ではない。然しながら全體の結果として外界に何等の影響も残さずして、元の有様に復歸したものである。此の場合も亦可逆的變化である。一般に摩擦なき剛體或は壓縮すべからざる流動體の運動より成る變化は第二種の可逆的變化である。第一種の場合例へば氣體の膨脹が平衡を保ちて進行すると考ふる以上は、其の變化の速度は非常に小なるものと見做すべきである。既に著しき速度を以て膨脹し又は收縮する以上は、外壓と内壓とは平衡を保ちて居らぬ事は明である。

實際の場合に於ては摩擦なき運動はなく、又完全に平衡の状態に於て容積の變化を起すこともない。従つて可逆的變化は實際に於ては認むることの出来ないものである。換言すれば天然に起る變化は皆不可逆的 (Irreversible) である。唯吾人は理論上此等の變化の不可逆の程度を漸々減じたる場合を考へ、其の極限の理想的の變化を可逆的として取扱ふのである。

前述の説明により或種類のエネルギーの兩因子を定むるには、或可逆的變化を求むる事が必要である。今熱に就て考ふれば其の強度因子が温度なる事は明であるが、其の容量因子は認め難い。之を求むるには一定の温度に於て熱の變化が起り、其の變化が可逆的なる時に、熱量 Q と温度 T とを定め其の比より知るべきである。此の量は第七章に説明するエントロピー (Entropy) なるものである。又化學的エネルギーに就ては、其の容量因子が瓦分子又は瓦當量なる事は容易に知れる。何となれば或物質の分子數或は當量數の變化ありてこそ、初めて化學變化が起りてエネルギーの差を生ずるのである。然れども此場合には強度因子の何者なるかは簡単に説明出来ぬ。兎も角上に説

明せる理により、化學變化を可逆的に行はしむる方法を求めねば、兩因子の性質は充分に判らぬ。化學親和力の項に至りて此等の點を説明する。

第五章 要領 輪行により自然に永久運動を起す事は不可能なりとの事實に基づき、エネルギー不滅の概念を得。即ちエネルギーとは凡て仕事になし得べきものにして、其の量は與へられたる系に就ては一定なり。

或系のエネルギーの増加を U とし、吸収せる熱量を Q とし、外に向つて爲したる仕事を A とすれば次の關係を得。

$$U = Q - A. \quad \S 46. (I)$$

但し熱を十五度カロリーにて測れる時は之に 4.186×10^7 を乗じてエルグに換算すべし。上式は熱力學第一則を一般的に表示す。此の原則は單にエネルギーの定義を與ふるのみならず、 U は其の變化の始點及び終點によりてのみ定り、變化の方法如何に關せざる事を示す。 Q 及び A に就ては素より然らず。

恒壓 p にて容積 V_1 より V_2 に變ずる時爲す仕事は次の如し。

$$A = p(V_2 - V_1). \quad \S 47. (II)$$

立. 氣壓を單位とする時は次の關係あり。

$$1 \text{ 立. 氣壓} = 1.0133 \times 10^9 \text{ エルグ} = 24.21 \text{ カロリー.}$$

又氣體恒數 R の値は次の如し。

$$R = 0.08207 \text{ 立氣壓/度} = 1.987 \text{ カロリー/度.}$$

理想氣體一瓦分子が恒溫にて p_1, V_1 より p_2, V_2 に變化する時爲す仕事は次の如し。

$$A = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad \S 48. (III) (IV)$$

諸種のエネルギーは強度因子及び容量因子に分ち得。前者ははエネルギーが何の方向に移るべきかを示し、後者は實際の移動を司るものなり。或系に就て此の兩因子の積として其の種のエネルギーを表はす事は可逆的變化に就てのみ正當なり。



J. P. Joule



M. P. E. Berthelot



J. Thomsen

可逆的變化とは甲状態より乙状態に移り又乙状態より甲状態に復するに、少しも外界に影響を残さずして行ひ得べき變化なり。運動學以外の場合には、可逆的變化は平衡状態の連続と見做して可なり。而して實際に起る變化は皆不可逆的にして、其の極限の場合として可逆的變化を認むるなり。

ジャウル (James Prescott Joule) 氏は 1818 年英國 Manchester 市に生る。富豪の子にして、幼時化學を Dalton 氏に學び、後物理學に移れり。主として私有の實驗室にて研究したり。其不朽の事業は熱の仕事當量を決定したる事なり。又其氣體膨脹と熱の關係を研究したるは後に絶対温度の基礎を作れるものなり。1889 年死去す。

ベルテロー (Marcelin Pierre Eugène Berthelot) 氏は 1827 年佛國巴里に生る。五十餘年大學教授として無數の研究を遂げ、又一時文部大臣及外務大臣たり。氏は初め主として有機化合物の合成に力めしも、後熱化學に移り其説は一時偉大なる勢力を有せり。1907 年死去す。

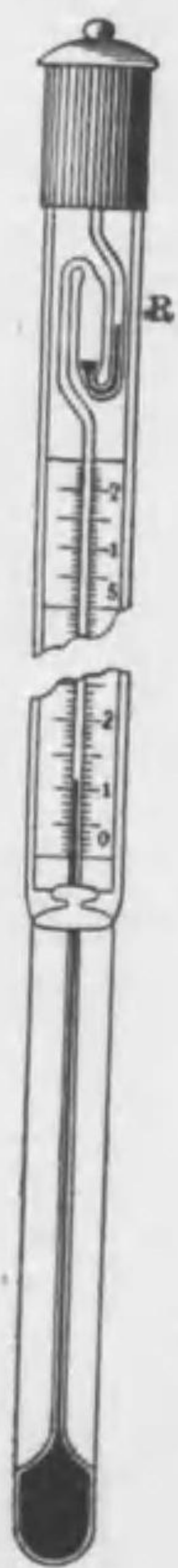
トムゼン (Hans Peter Jörgen Julius Thomsen) 氏は 1826 年丁抹國 Copenhagen 市に生る。生地の大學生教授たり。氏は力を熱化學的測定に注ぎ、Berthelot 氏と相並びて此部門の大家なり。1909 年死去す。

第六章

比熱及び反應熱

§ 52. 溫度計及び恒溫器. 熱量及び溫度に關する測定は化學變化の研究に最重要なるもの一である。溫度は元來氣體の性質を基として定めらるるを以て、其の測定は氣體を用ふる装置即ち氣體寒暖計を標準としなければならぬ。然も普通の化學的測定には水銀を用ひたる寒暖計にて充分である。而して水銀寒暖計の精密に作られたるものを氣體寒暖計と比較し、適宜の補正表を附したるものを販賣して居る。

第二十六圖

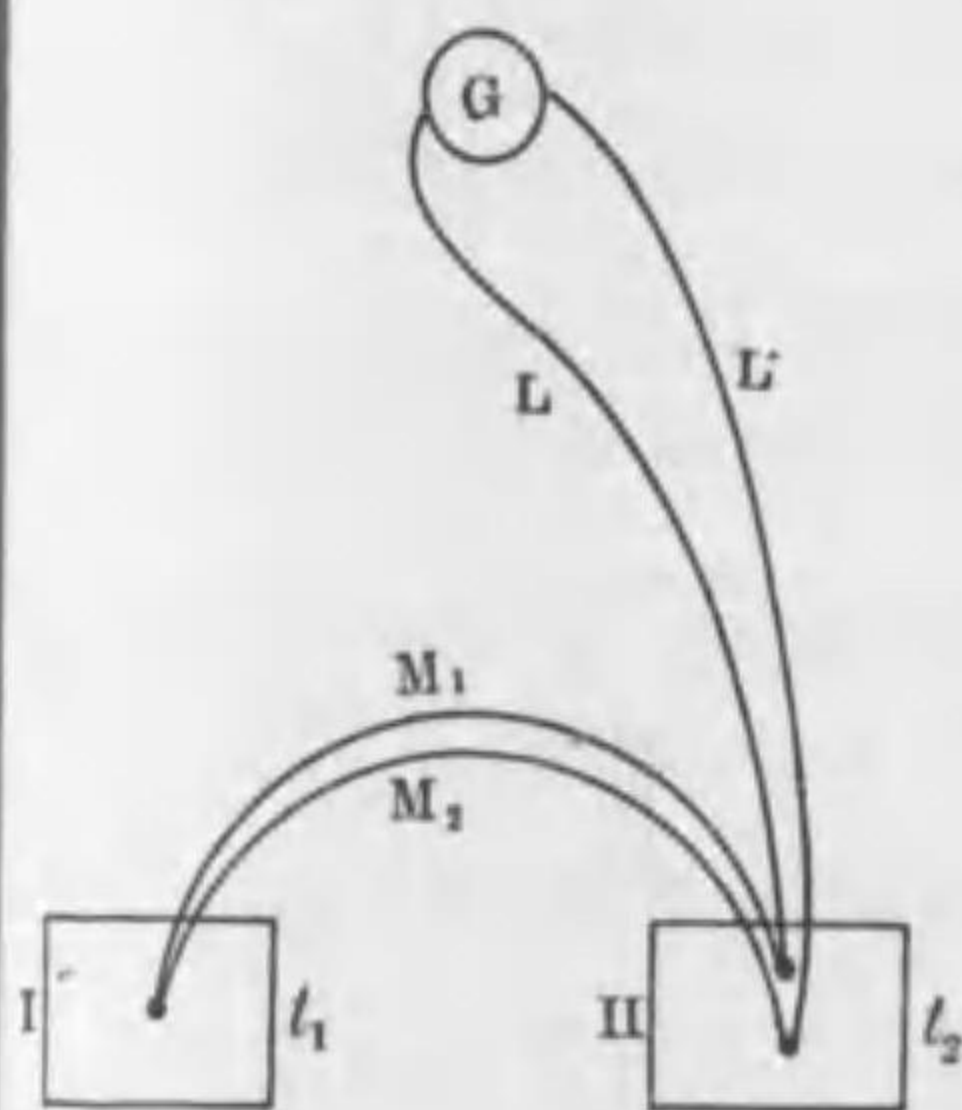


水銀寒暖計の感度は水銀の大部分を充せる球部と其の膨脹を示す管部の太さに依る。而して球部を甚大にすれば溫度が均一になるに時間が長くかゝる。隨て極めて感じの良い寒暖計も、球部の容積は一耗位である。又管部を細くする程一度の長が大きくなり、隨て寒暖計は長くなる。或場合には溫度の差を精密に知るを要し、其の絕對値は必しも精密に知るを要せざる場合もある。Beckmann 氏の寒暖計は斯る目的に屢用ひられるもので、第二十六圖は其の要部を示す。此の寒暖計を求むる溫度より少し上に熱すれば、水銀は下部より上昇して頭部の溜りの上方に出て来る。此の時少しく衝撃を與ふれば餘分の水銀は切れて溜の下に落つる。斯くして求むる溫度にて水銀頭が目盛の適當なる部分に在る様にする。此の寒暖計は五度の間を読み得るのみであるが、一度の千分の二位の

差を知る事が出来る。水銀柱の運動を容易にする爲め、軽く打ちつゝ目盛をよむが可い。

水銀寒暖計は普通の形にては攝氏 350° 以上に用ふる事は出来ぬ。然も其の上部に窒素瓦斯を充して蒸溜を防ぎ、強き硼珪ガラスにて作れば 550° 迄用ふる事が出来る。又低溫度を測るにはペンタン (C₅H₁₂) を水銀の代りに用ふる。ペンタン寒暖計は攝氏零下 200° 迄用ふる事が出来る。

第二十七圖



電氣的方法により溫度を測る事は近年甚だ進歩した。其の普通なる法は、二種の金屬の接合點を異りたる溫度に保てば一定の動電力を生ずる事に基いて居る。第二十七圖は此方法の大意を示す。t₁ が測らんとする溫度であつて、此の中に M₁ 及 M₂ なる兩金屬線を融著したるものを挿入し、其の兩端を知れたる溫度 t₂ の方に導き之より太き導線にて G なる電壓計に連絡する。t₂ は普通氷を用ひて攝氏零度として置く。又兩金屬は高溫度を測る場合には多く白金と一割のロヂウムを混ぜる白金とを用ふる。之は Le Chatelier 氏高溫度計といふ。攝氏 1600° 位迄用ひられる。又電壓計には直接に溫度が目盛してあるものがある。

白金線の抵抗を測りて溫度を知る方法もある。此の目的には細き白金線を寒暖計形の管内に巻き付け、之を求むる場所に挿入し、導線を用ひて抵抗を測定する装置に連結し其の抵抗を測る。之より豫め知れたる實驗的計算式により溫度を算出する。

極めて高き溫度に於ては白金等は融解する故、上記の如き方法は採れぬ。斯る場合には其の高溫度の物質より發する光の強さ及び種類より計算する。

其の理論は稍複雑であつて方法も種々ある。例へば Wanner 氏の方法にては放散する光の中一定の種類のものを探り、其の光の強さと標準とせる電燈の光の同種類の部分とを比較するのである。

習慣上温度を測定する装置の中、水銀寒暖計位の範囲にて用ふるものは寒暖計 (Thermometer) といひ、更に高温度に用ひらるゝは高温計 (Pyrometer) といふ。別に意味のある區別ではない。例へば Le Chatelier の装置は、千度以上の高温度にも又零下百度以下にも用ひ得る。種々の温度計の正しきか否かをを見る爲、よく知れたる温度を得る事が屢々必要である。次に其の數個を擧げる。

固体炭酸の沸點 (エーテルの存在にて) $-78^{\circ}.3$

水の融解點 0°

芒硝の轉移點 $32^{\circ}.38$

水の沸點 (一氣壓にて) $100^{\circ}.0$

ナフタリンの沸點 (同上) $218^{\circ}.0$

硫黄の沸點 (同上) $444^{\circ}.5$

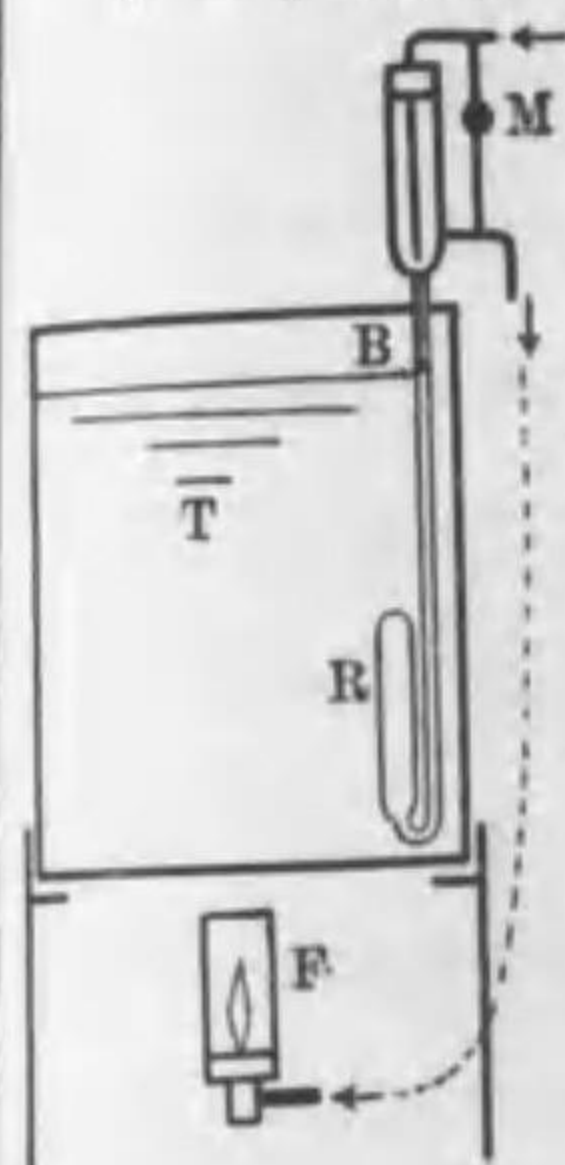
アンチモンの融解點 $630^{\circ}.7$

金の融解點 1064°

化學變化の研究に於て温度を一定に保たしむる事は亦甚必要な事項である。上記の諸温度の如く明瞭に一定せるものは之に應用する事が出来る。例へば或變化を攝氏 100° にて行はんとする時は、其の容器を沸騰せる水蒸氣中に入れて恒温にする。斯る方法は温度一定せる事に於ては甚満足なれども、任意に其の温度を變ずる事は出来ぬ。其の必要ある場合には適當なる恒温器 (Thermostat) を用ふる。第二十八圖は Ostwald 式の恒温器の大意を示す。T なる容器は金屬又はガラスにて作り、之に水又はパラフキン油を充たす。之を熱するには F なる瓦斯燈を用ひ、之に通ずる瓦斯は矢の如く通過して供給

せらる。R、B はガラスにて作れる自働調製装置である。R の部に膨脹係數の大なる液體、例へばトルオール等を充たし、其の曲管部は水銀を充たす。温度上る時は R 部の液は膨脹し、水銀は上昇して B 部の瓦斯通路を狭くし、F の

第二十八圖



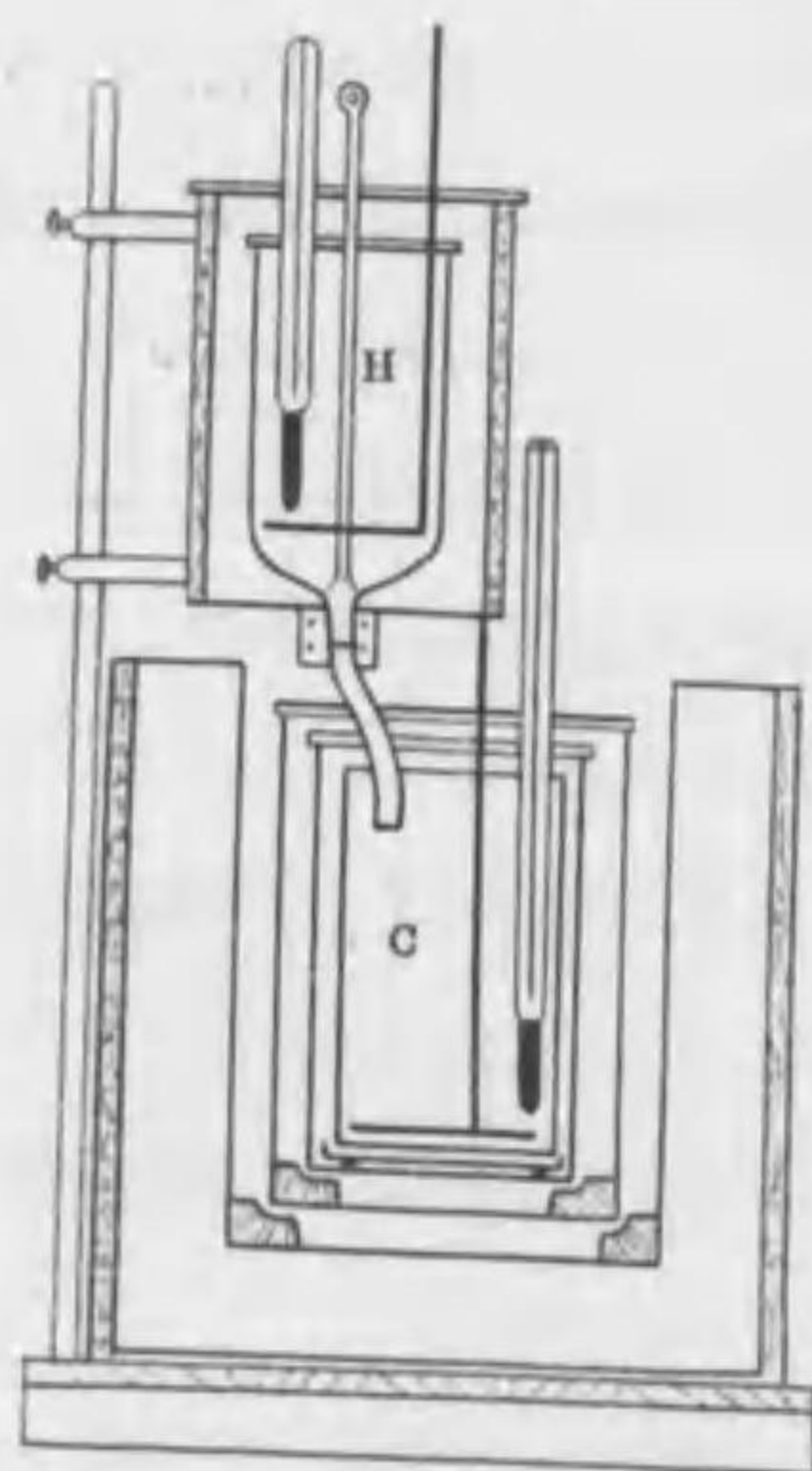
火焰を小にする。又温度上る時は、水銀下降して火焰は大となる。M は B の通路全く閉ぢられたる時火焰の消滅するを防ぐ爲に、甚細き横路を附け置く管である。斯の如くして T 器中に良好なる寒暖計と攪拌器を備へ、且つ調製装置中の水銀の量を、求むる温度に相等しく加減すれば、任意の點に於て一定せる温度を得る事が出来る。勿論瓦斯燈を用ふれば室温より以下の温度は得られない。又水を用ふれば其の蒸發の著しき温度以上には上れない。

高温度にて任意に温度を變ぜしむるには、近時電流を用ひて加熱する方法が最普通に行はるゝ。陶器の圓管を探り之に白金線又はニクロム線を螺旋狀に巻き付け、熱の放散を防ぐ爲め適當の器中に入れ、之に電流を通すれば攝氏 1400° 位迄の温度を適宜に得る事が出来る。加熱せんとする物は陶器内に容るゝのである。又斯る抵抗電氣爐を自働的に調製する装置もある。

§ 53. 熱量計。或變化に於ける熱の發生又は吸収は、其の變化に伴ふエネルギーの差と密接なる關係あるを以て、其の測定は最必要な事である。此の目的に用うる装置を熱量計 (Calorimeter) といふ。之に關する實驗法は佛國の M. Berthelot 氏丁抹の J. Thomsen 氏等により良く研究せられた。熱量の單位は水を標準としてある故に、熱量測定の方針は畢竟與へられたる變化により水幾瓦が幾度熱せらるゝかを知る事にある。而して取扱ふ物質が氣態なる時は種々特別の装置を要するが、茲には唯最普通なる一二の装置を説明する。第二十九圖は Thomsen 氏の用ひし熱量計を示す。此の装置は二種

の液體の與かる變化。例へば酸と鹽基の中和の如き場合の熱量を測る爲であ

第二十九圖



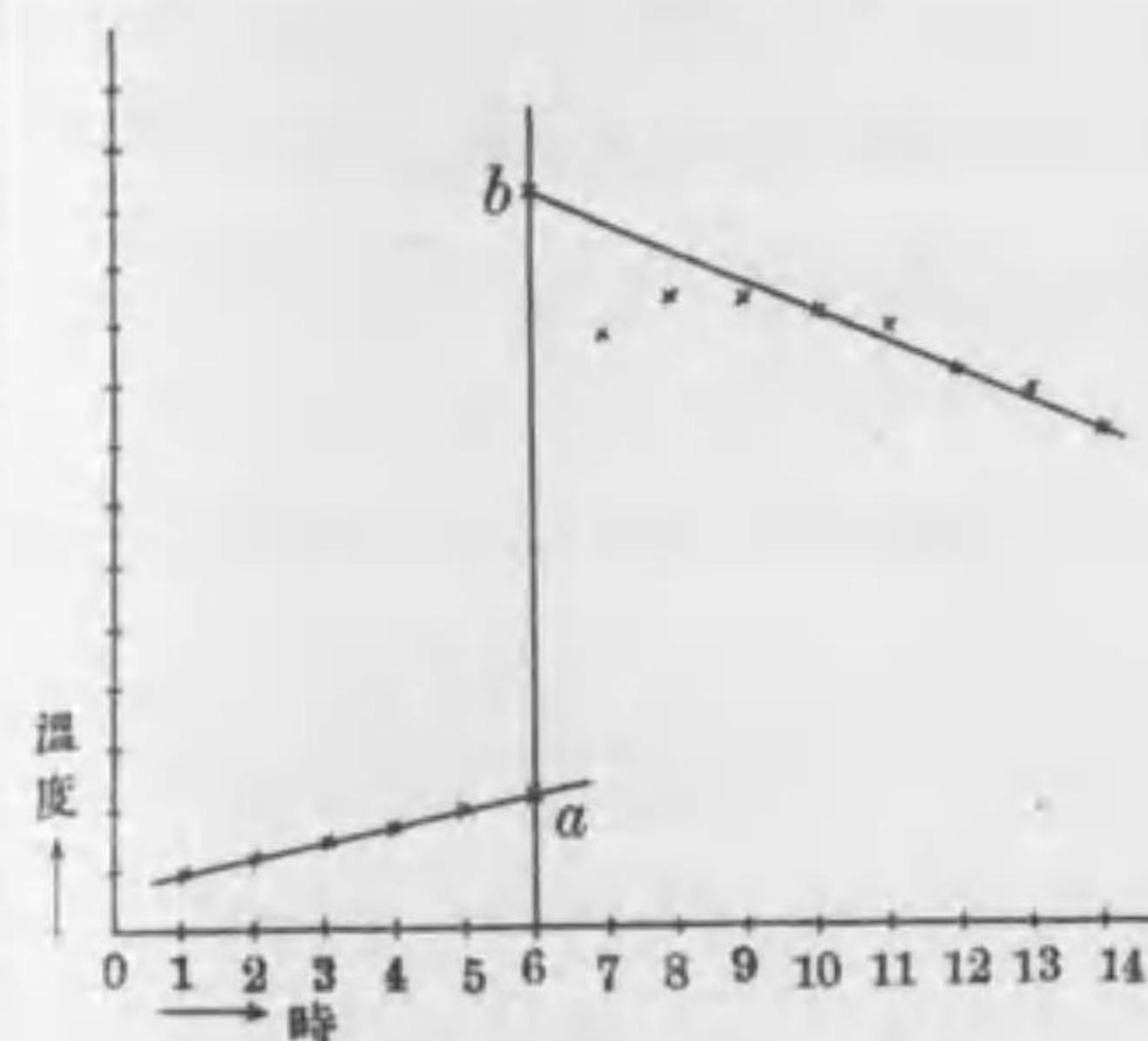
る。Cは銀、白金、其他適當の材料にて作れる一立許の容器である。其の外圍を三重の磨きたる金屬の器にて包み熱の放散を防ぐ。最外部の空所には水を充して置く。又一器が次の外器に接する部分はコルク等の熱の絶縁物にて支ふる。上部のHも亦同様の稍小なる容器である。CもHも Beckmann 氏の寒暖計と攪拌器を備へ、温度を均一にし之を精密に讀む様になつて居る。今Cの半部に甲液を入れ、Hに乙液を入れ、適當の時にHの下部の栓を抜きC中に流入せしむれば、

反應を起し熱を發する爲温度が上る。其の上昇と兩液の量とより大體熱量を知る事が出来る。

然も精密に熱量を計算するには種々の補正を要する。先づ直接に熱せらるゝものは、C中の液の外C器、寒暖計、攪拌器等である。隨て此等の總量が比熱の關係に於て水幾瓦に相當するかを、計算又は實驗により定めねばならぬ。次に發生せる熱量は幾分外部へ放散する。吾人は完全なる熱の絶縁體を知らざる故、此の誤差は免るゝ事が出来ぬ。隨て實驗の前も後も温度は少しづゝ變化する。第三十圖は横軸に時間を盛り縦軸に温度を盛り、實際に温度が變ずる有様を示す。初め熱量計の温度が室温より低かりしならば實驗前には温度は徐々に上り、aの點にて液を加へ温度は急に昇る。其が或最大値に達すれば又徐々に下る。此の結果より正しき温度の上昇を知るには種々の計算法

を要するが略簡單なる場合には次の如くする。即ち反應の初期に於ては實驗

第三十圖



前の如く温度上ると見做し、反應の末期には實驗後の如く温度下るものと見做し、二線を圖中の直線の如く延長し、反應が若し一瞬間に終了すれば何程の上昇を起すかを定むる。又次に物體の比熱は温度により異なるものなるを以て、熱量計中の物

質の各温度に於ける比熱を知らざれば、熱量を精密に計算し得ぬ譯である。然も實際に於ては常温に於ける平均比熱を用ひ、之に温度の差と總質量を乘じて計算する。

熱量測定之最困難とする所は熱の放散より起る誤差である。Richards⁽¹⁾氏は熱量計の外圍に酸液を入れ實驗中之に鹽基を加へ、熱量計の内外の温度を全く同一に保ちて熱の放散を防ぐ工夫をした。又廣部氏は恒温器の中に入れて⁽²⁾たる熱量計中にて反應を起さしめ、之に一定の温度の水銀を滴下して其中の温度を外圍の恒温器の温度と全く同一に保たしめ、以て熱の放散を防いだ。熱量は滴下した水銀の温度と其の量より知るのである。斯る方法は少量の熱を測るに甚適當して居る。

少量の物質を取扱ふには Bunsen 氏の氷熱量計も亦屢用ひらる。之は試験管狀の容器の外圍を氷にて充たし、内部の發熱により氷が融解して水を生ず

(1) Z. Phys. Chem., 52 (1905), 551; 59 (1907), 532; 61 (1908), 187.

(2) 東京化學會誌, 32 (1911), 551.

る爲に膨脹する容積を測り、夫より熱量を計算するのである。勿論此の装置は攝氏 0° でなければ用ひられぬ。

或化學反應により氣體を發生する時、之を常壓の下にて逃逸せしむれば外壓に對して仕事をなす。然も實驗中氣體を逸去せしめず、恒容の器中に保つ

時は少しも仕事を爲さぬ。隨てエネルギーの計算が

簡単になる。Berthelot の鋼筒熱量計 (Bomb Calori-

meter) は斯る目的に作られたのであつて、有機物

の燃焼等を測るに屢用ひられる。第三十一圖は其の

断面を示す。下部は鋼鐵製の丈夫なる器にて内面は

白金又は珪瑯を蔽ひ酸化を防ぐ。之に螺旋にて固定

し得る蓋部があり、其に數個の孔が穿たれてある。

K_1 の管の嵌れる孔は強壓の酸素を送入する爲であり、

K_2 の孔は空氣又は燃焼生成物を逃れしむる目的で

ある。中央の D は蓋と絶縁せられたる導線である。

之と K_2 管の間に細き鐵線があり、實驗中電流を通

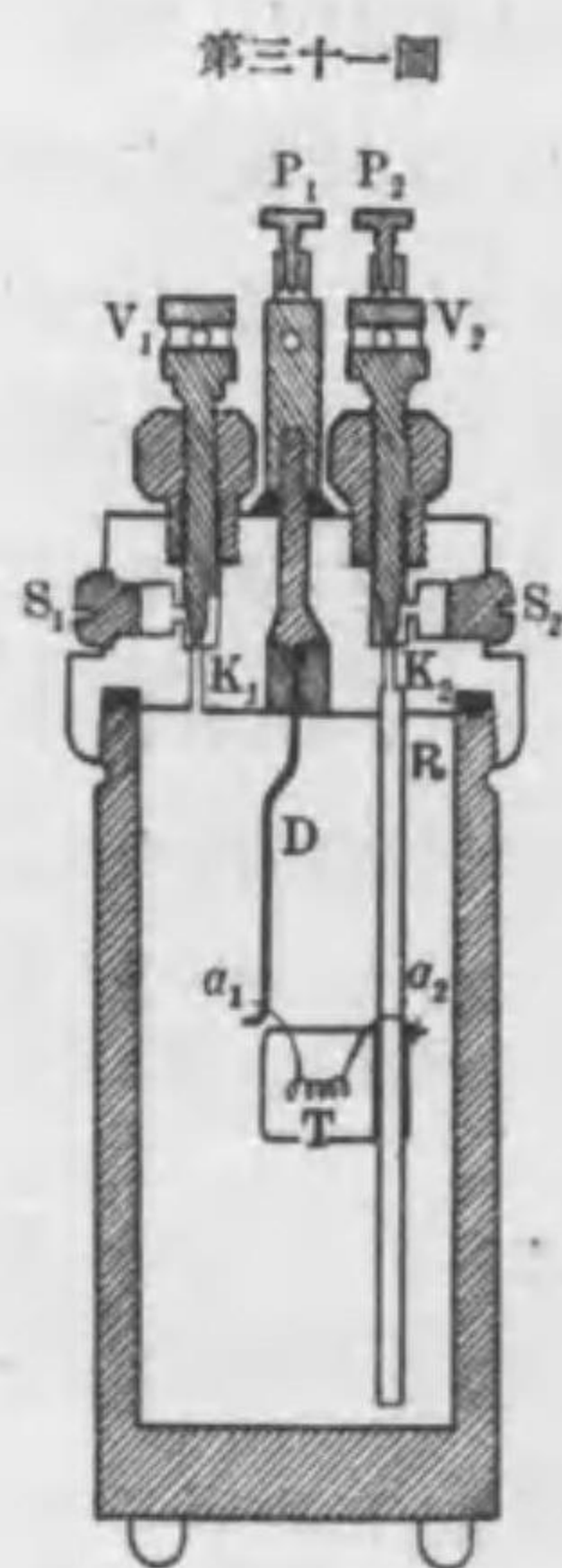
じて加熱し反應を起さしむる。燃焼せんとする物質

は鐵線の下部の小なる容器に入れる。此の装置中に

酸素を廿五氣壓位に充たし密閉し、全部を水熱量計

に入れ、鐵線に電流を通じ燃焼を起さしめ、外部の水の温度の上昇より熱量を測るのである。燃焼中は内部は甚高壓を呈する故、各部の接合は充分確かであつて且つ丈夫でなければならぬ。

§ 54. 恒容比熱及び恒壓比熱 或物質が温度の上る爲に熱を吸收する量は其の變化の條件により異なる。今或量の與へられたる物質が容積を變ぜずして温度 T_1 より T_2 に昇り、其の際吸收する熱量が Q であるとする。然る時



第三十一圖

は其物質を温度一度熱するに $\frac{Q}{T_2 - T_1}$ の熱量を要することになる。今單位の質量に就いて考ふる場合には、此の量を其の物質の恒容比熱 (Specific Heat at Constant Volume) と云ひ、 c_v を以て表はす。一瓦分子に就いて考ふる場合には恒容分子熱 (Molecular Heat at Constant Volume) と云ひ、 C_v を以て表はす。分子量 M なりとすれば、 $C_v = c_v M$ なること勿論である。又此の場合には仕事を爲さぬ故、此等の熱量は夫々容積不變の場合に此の物質の一瓦或は一瓦分子のエネルギーが、温度により如何に變ずるかの割合を示して居ることは言ふ迄もない。

比熱は又一定の壓殊に一氣壓のもとに測定する場合が多い。或物質の單位の質量を一定の壓に於て温度一度上するに要する熱量を恒壓比熱 (Specific Heat at Constant Pressure) と稱し、 c_p を以て表はす。一瓦分子に就いて考ふる時は恒壓分子熱 (Molecular Heat at Constant Pressure) といひ、 C_p を以て表はす。

物質の量を一瓦又は一瓦分子と限らずして或與へられたる量を一度熱するに要する熱量を熱容量 (Heat Capacity) といふ。

恒壓に於ける熱の出入はエネルギーの變化に等しくはない。一般に恒壓にて温度が一度上れば若干の容積の増加がある。之を $(V_{t+1} - V_t)$ とすれば $p(V_{t+1} - V_t)$ 丈の仕事をなす。今或物質一瓦が恒壓にて温度一度上るに就いて、其のエネルギーの變化を $u_{p,1}$ とす。熱量の變化は云ふ迄もなく c_p である。次には一瓦の容積即ち比容が温度一度の上昇により膨脹する値を $v_{p,1}$ にて表はす。然らば熱力學の第一則により次の關係を得る。

$$u_{p,1} = c_p - p v_{p,1}$$

此の容積の變化は氣體の場合には中々大なるものである。固體液體の場合には容積の變化は甚だ小さい量であつて、常壓ならば $p v_{p,1}$ は c_p に比して甚だ小である。

恒容比熱と恒壓比熱との一般的關係は次の通である。恒容比熱に於ては容積が常に一定の値を保ち温度のみ變化する。故に此の時エネルギーの變化を $u_{v,1}$ とすれば、 $u_{v,1} = c_v$ である。然るに恒壓の場合には容積は $v_{p,1}$ だけ膨脹する。故に其のエネルギーの變化は決して $u_{v,1}$ に等しくはない。前に之を $u_{p,1}$ にて表はし次の關係を得た。 $u_{p,1} = c_p - p v_{p,1}$.

故に $u_{p,1} - u_{v,1} = c_p - c_v - p v_{p,1}$.

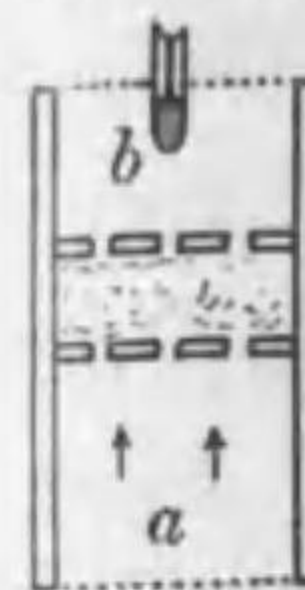
此の式の左側は一瓦の膨脹するによるエネルギーの變化である。分子説にて考ふれば分子間の距離を増すこと等に要するエネルギーである。上式中にある諸量を理論的に算出するは稍複雑であるが、實際問題としては固体の c_p は c_v よりも 2-5% 大である。

§ 55. 氣體の比熱 氣體の場合には恒温に於ては容積の變化により生ずるエネルギーの變化は實際上殆ど無いのである。之に就ては Joule, Thomson 兩氏の有名なる實驗がある。Joule 氏の實驗の主意は次の通である。

第二十四圖 (§ 47) に示したる如き器を用ひ、其中 (I) 部に或氣體を充たし (II) 部を真空にし、全體を恒温の水の中に入れ、鋭敏なる寒暖計によりて其の温度を測る。次に活栓を開きて氣體を膨脹せしめ、其の後に又温度を測る。然るに少しも温度の變化がないのである。此の膨脹に於ては既に説明したるが如く仕事は少しも爲して居ない。故にエネルギーの變化あれば、必ず熱を發し又は吸収する譯である。然るに温度の變化は實際無い。故に此の際エネルギーは變らなかつた事が明である。

上の實驗に於て外部にある水等が可なり多量であるから、少しの熱の出入は甚だ寒暖計に感じ難い。故に Joule, Thomson 兩氏は第三十二圖の如き方法を試みた。即ち熱の不導體を以て圓筒を造り、其の途中に抵抗多き固定せる隔壁を設け、 a 部の氣體に一定の壓を加へ b 部に押し出し、其の際の温度の變化を測つたのである。此の場合には氣體は a に於て仕事を爲され、 b に

第三十二圖



於ては仕事を爲して居る。故に計算は中々難くなる。然しながら事實として兩方の仕事は殆ど互に相對償し又温度の變化は甚だ僅である。水素瓦斯ヘリウム等は斯の如くして膨脹することによりて甚だ僅かに温度上り、他の氣體は一般に少しく温度が下る。要するに其の温度の差は甚だ僅少であるから、一般に氣體に於ては其のエネルギーは容積の變化のみに依

つては變らざるものと認めてよい。従つて氣體の比熱は容積の影響を受けぬ。此の事實により氣體の兩種の比熱は次の關係が生ずる。

$$u_{p,1} - u_{v,1} = c_p - c_v - p v_{p,1} .$$

此の一般式を氣體に適用するに、其の容積の變化は假令へ大なるも其の變化のみによりてはエネルギーは變らない。随つて

$$u_{p,1} = u_{v,1} .$$

故に一般式は次の如く變ずる。

$$c_p = c_v + p v_{p,1}$$

又氣體の一瓦分子に就ては $p v = RT$ にて、 R はカロリーにて表はせば 1.987 である。今壓 p を一定にし温度 T より $T+1$ になり、容積が V_T より V_{T+1} になりたりとすれば次式を得る。

$$p V_T = RT .$$

$$p V_{T+1} = R(T+1) .$$

故に

$$p(V_{T+1} - V_T) = R .$$

此の $V_{T+1} - V_T$ は温度一度上るに就いて一瓦分子の容積の變化即ち $v_{p,1}$ である。故に氣體の一瓦分子に就いては次の如くなる。

$$C_p = C_v + 1.987 \text{ カロリー} \dots\dots\dots(1)$$

一瓦に就ては

$$c_p = c_v + \frac{R}{M} . \quad \text{但し } M \text{ は分子量を表はす。}$$

§ 56. 固体の比熱 固体の比熱を恒容にて測る事は甚困難である。普

通皆恒壓にて之を測る。其の間の關係は亦甚だ重要なものである。普通の溫度にて固體單體の比熱を測り、之を一瓦原子に就いて比較すれば殆ど一定の値を有して居る。一瓦原子に就いて比較するとは、即ち單體の比熱に其の元素の原子量を乘じたる値を比較するものである。此の量を原子熱 (Atomic Heat) と云ふ。今固體元素の中原子量の大きなもの、中なるもの、小なるもの二三に就きて例を取れば次の如くなる。

名稱	比熱	原子量	原子熱
Li	0.9408	6.94	6.53
Ag	0.0559	107.88	6.03
U	0.0277	238.5	6.61

此の例を見ても原子量には非常の差あるにも係らず、原子熱即ち一瓦原子を一度温むるに要する熱量は大差ないことを知る。其の値は多數の元素に就き平均を取れば 6.4 となる。此の關係は Dulong-Petit の則律といひ、(1819) 年に兩氏により見出された。

此の關係は或元素の原子量を定むる爲めに有力なる補助を爲し來つたのである。或元素が氣體化合物を作り難い場合には原子量は定め難い。其の場合には化合物を測り、其の倍數の中其の單體の比熱を以て 6.4 を除したる數に最近き數を取れば、正當の原子量を得る譯である。例へば(1886)年に発見せられたるゲルマニウムの原子量の如きは此の關係により確められたのである。

或元素は原子熱 6.4 より甚だ異なりたる値を呈するものがある。例へば炭素は 2-2.8 硼素は 2.6 ベリリウムは 3.71 等である。此の異例は後に説明する如く低温にては何れの單體にもある。

Neumann-Kopp の則律。固體比熱の關係は單體のみならず化合物に於ても亦甚だ簡單である。其の關係は(1831)年 Neumann 氏に依て発見せられ、(1864)に Kopp 氏が之を大成した。化合物に就ては一瓦分子を一度熱するに

要する熱量即ち分子熱を考へる。而して此の量は固體化合物に就ては、其を組成する元素の原子熱の和として表はし得る。而して原子熱は多數の元素に就て前述の如く 6.4 なれども、下記の諸元素に就ては特別の値を與へなければならぬ。

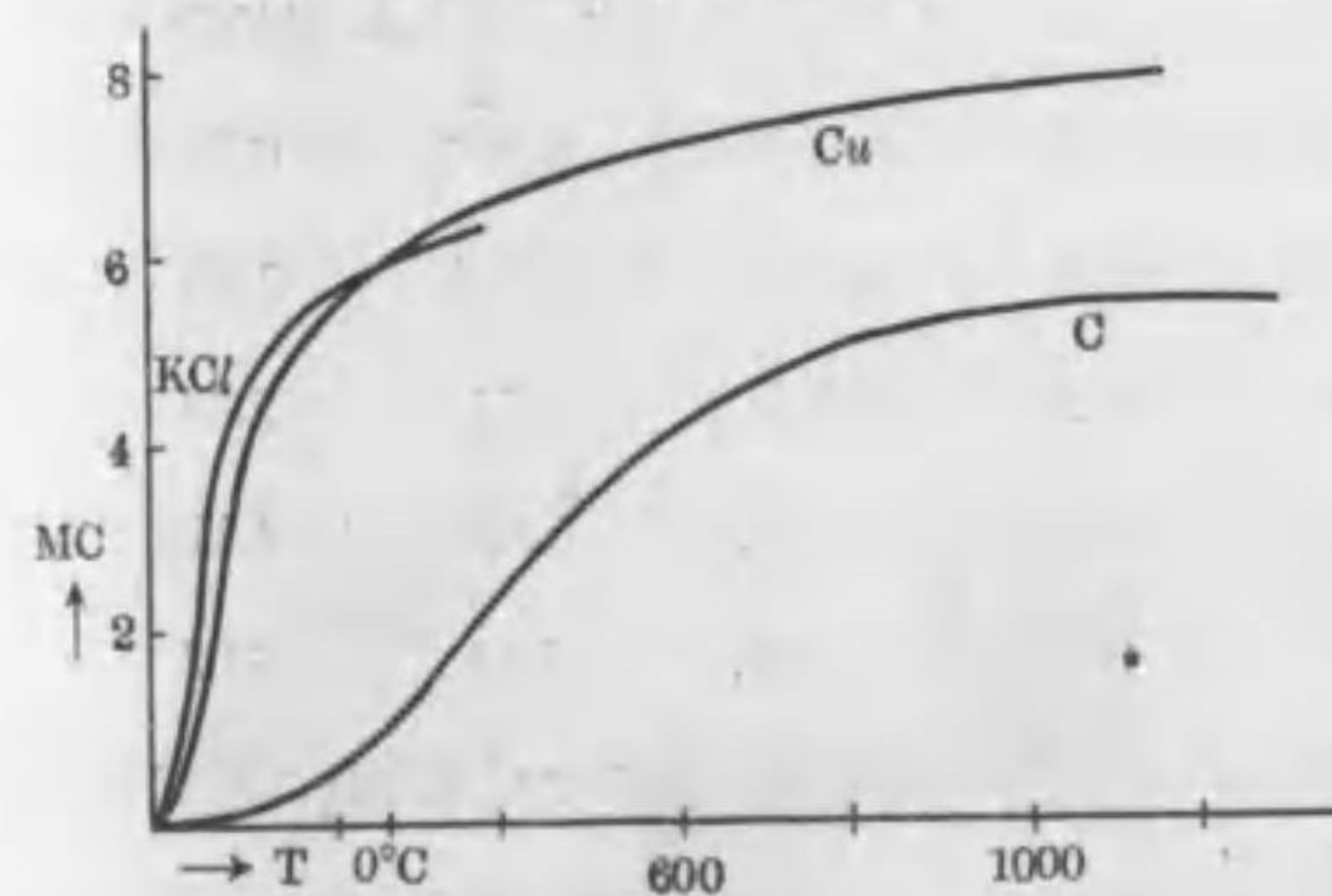
C	H	B	Be	Si	O	P	S	Ge
1.8	2.3	2.7	3.7	3.8	4.0	5.4	5.4	5.5

例へば炭酸石灰は組成 CaCO_3 にて、此等元素の原子熱は $\text{Ca}=6.4$; $\text{C}=1.8$; $3\text{O}=3 \times 4.0=12$ である。之を加ふれば 20.2 となる。一方には實驗上炭酸石灰の比熱は 0.203 である。而して分子量は $40+12+3 \times 16=100$ である。従つて分子熱は 20.3 となる。即ち原子熱より計算したるものとよく一致する。

此の則律を換言すれば、固體元素より或固體化合物を生ずる場合には、原物質なる諸元素の總原子熱と生成物質なる化合物の分子熱とは相等しいことになる。素より總ての元素は實際固態として普通の溫度に於て認むることは

出來ぬものもある。此等には假想的に固態としての比熱を附する事が出来る。例へば鹽素に就て此の則律に依つて計算する場合には、原子熱は 6.4 としてよいのである。即ち若し鹽

第三十三圖



素が固態として常溫に於て存在するならば其れ丈の比熱を有して居るべきである。

此處に數種の固體化合物のみより他の數種の固體化合物を生ずる場合あり

とすれば、原物質に於ても生成物質に於ても分子熱は皆組成諸元素の原子熱の和となる譯である。即ち全系の熱容量は此の化學反應によりて變化を起さぬ事になる。

Neumann-Kopp の則律も Dulong-Petit の則律も共に近似的のものである。採る處の溫度により種々異りたる結果を生ずる。固体の比熱は後に Einstein, Nernst, Lindemann, Debye 諸氏により理論及び實驗の兩面より研究せられ、著しき結果が得られた。即ち一般に溫度が下れば比熱は甚だ少くなる。此處にては上記諸氏の學説は之を省略し、唯實測の數例を擧げる。

金剛石			銅		
溫度 (攝氏)	比熱	原子熱	溫度 (攝氏)	比熱	原子熱
-243	0.00	0.0	-249.5	0.00346	0.22
-231	0.00	0.0	-185.	0.05316	3.38
-185	0.0025	0.03	0.	0.0939	5.98
-53	0.06	0.72	900.	0.1259	8.00
10.7	0.1128	1.35	鹽化カリウム (4KCl)		
85.5	0.1765	2.12	-250.2	0.156	0.58
206.1	0.2735	3.28	-239.3	0.335	1.25
606.7	0.4408	5.29	-221.2	0.75	2.80
985.0	0.4589	5.51	203.	1.10	4.11
			17.	1.62	6.02

第三十三圖は溫度を横軸に取り原子熱を縦軸に取りて此等の量の關係を示す。之を見れば一般に溫度の極めて低き時には固体の比熱は零である。銅の如きは常溫に達する迄に急劇に原子熱を増し、略ぼ6に近き値にて徐々に増加する。然れども900°にては其値は殆ど8に近くなる。所謂 Dulong-Petit の則律に従ふ元素は何れも略ぼ斯の如き原子熱の變化を呈し、従つて常溫にては

約6.4前後の値を有して居るのである。然るに金剛石の如きは攝氏零下200度では既に其の比熱は測られない程小さく、且つ比熱が溫度に依り上る割合が甚だ緩かである。されば常溫にて原子熱を計算すれば銅等に比較して甚だ小なる値になるは自然の結果である。

之を以て見れば Dulong-Petit の兩氏が原子熱として6.4なる値を附したのは偶然なる値と云はねばならぬ。例へば此等の固体の融解點を標準として計算すれば、原子熱の値は略ぼ0と云ふ値になる。唯嚴密に Dulong-Petit の則律及 Neumann-Kopp の則律の成立するは絕對零度のみである。而して此點にては凡ての固体の比熱は零である。

§ 57. 吸熱量と實熱量。化學的變化の起る場合にエネルギーの變化する量は、其の際の熱量の變化と膨脹の仕事から計算するを得る。而して普通一氣壓の恒壓にて實驗する場合が多い。今恒壓 p にて變化起り、容積 v_p 丈け増し、熱量 Q_p 丈を吸収せりとすれば、エネルギーの増加量 U_p は吸熱量と爲せし仕事との差、即ち $U_p = Q_p - p v_p$ にて表し得る。例へば氷が一氣壓にて融解する際吸収する熱量は一瓦に就き 80.3 カロリーである。而して水の比容は 1.00013 兪であつて、氷の比容は 1.091 兪である。随つて此の融解に於て一瓦に就き 0.091 兪丈け一氣壓の下にて收縮するのである。此の仕事は

$$p v_p = 1 \times 0.091 \text{ 兪} \cdot \text{氣壓} = 0.000091 \text{ 立氣壓} \\ = 0.000091 \times 24.21 \text{ カロリー}.$$

即ちカロリー單位にては此の仕事は、.0022 であるから 80.3 カロリーに對しては測定の誤差以内の値である。随つて無視して可い。融解熱を一瓦分子に就いて考ふる時は之を分子融解熱と云ふ。水の場合には即ち $80.3 \times 18.016 = 1447$ カロリーである。

100 度にて水が一氣壓の下に蒸發する場合に吸収する熱量は一瓦につき 586.5 カロリーである。一瓦分子については之を分子蒸發熱と云ひ、其の値

は $536.5 \times 18.016 = 9666$ カロリーである。此の際水一瓦分子の容積を v 、水蒸気一瓦分子の容積を V とすれば、爲したる仕事は $p(V-v)$ である。而して

$$v = 0.018 \text{ 立, } V = 29.84 \text{ 立, } 100^\circ\text{C.}$$

$$p(V-v) = 1 \times (29.84 - 0.018) \text{ 立, 氣壓} = 721.3 \text{ カロリー.}$$

此の仕事の値は蒸發熱 9666 に比して無視する譯にはゆかぬ。即ち此の際にはエネルギーの變化は次の如く計算する。

$$U_p = Q_p - p v_p = 9666 - 721 = 8945 \text{ カロリー.}$$

即ち 18 瓦の水蒸気は同量の水よりも 100 度一氣壓に於て 8945 カロリー丈け多くのエネルギーを有して居る。

以上の計算は略して次の如くしてもよい。 $p(V-v)$ に於て水の容積 v は水蒸気の容積 V に比して甚だ小である。之を無視すれば仕事は pV となる。而して $pV = RT$ なる關係ありとすれば、 R は 1.987 カロリーにて T は $273 + 100$ なる故、仕事は $1.987 \times (273 + 100) = 741$ となる。此の値は精密なる値 721.3 に比し 20 カロリー許の差がある。此の差は一は水の容積を無視したことより、一は $pV = RT$ の關係が精密に水蒸気に適合して居ない爲めに起つたのである。然れどもエネルギーの差の總量は約 9000 カロリーの量であるから、其の中 20 カロリーは $\frac{2}{1000}$ 許りである。此の程度の誤差は、多くの場合には顧慮せずして簡単に計算するが便利である。

尙ほ例として亞鉛が硫酸に溶解する場合を述べる。亞鉛一瓦分子即ち 65.4 瓦を 20 度にて稀硫酸に溶解すれば、硫酸亞鉛を生じ水素 2 瓦即ち一瓦分子を發生し、同時に 34200 カロリーの熱を發する。此の際水素瓦斯を發する爲め外壓に向つて仕事をして居る。今少量の水素が液中に溶解して残るを無視すれば、此の仕事は氣體一瓦分子の pV に相當することは明である。即ち $pV = RT = 2 \times (273 + 20) = 586$ カロリーとなる。此の際亞鉛は溶解により熱を發するのである故、エネルギーは、此の化學變化により減るのである。

而して仕事を爲したる丈のエネルギーは其の上に尙ほ減じて居る譯である。 $U_p = Q_p - p v_p$ の式に於いては、前に約束したるが如く Q_p は吸收せる熱量を表はして居る。而して此の場合には熱を發するのである故負號である。

$$U_p = -34200 - 586 = -34786 \text{ カロリー.}$$

即ち原系である亞鉛と稀硫酸よりなる系よりも、水素と硫酸亞鉛溶液よりなる系は 34786 カロリー丈け少きエネルギーを有して居るのである。

或變化が起る時に熱を發する場合には之を發熱變化 (Exothermic Change) と云ふ、反對に熱を吸收する場合には之を吸熱變化 (Endothermic Change) と云ふ。一つの變化が一方から見て發熱變化ならば、反對に考ふれば吸熱變化たることは勿論である。例へば水素と酸素とが化合して水を生ずるは發熱變化であるが、反對に水が分解して水素と酸素とになるのは吸熱變化である。又水の融解は吸熱變化にて、水の凝固は發熱變化である。

熱量の變化は一般にエネルギーの變化に等しくはない。但し其變化に於て爲す仕事を考へ、其の符號を正しく取り、代數的に熱量と合算すれば、始めてエネルギーの變化を表はすのである。斯くの如くして計算したる熱量を實熱量 (Heat Toning) と云ふ。水の蒸發に於ける 8945 カロリー、亞鉛の溶解に於ける 34786 カロリーは即ち此の實熱量である。換言すれば實熱量は即ちエネルギーの變化を表はして居る。而して容積の變化なき場合に於ては實熱量は發熱量又は吸熱量に等しきこと勿論である。又多くの變化に於ては發熱量又は吸熱量は容積の變化に依る仕事に比すれば甚だ大なるものである。従つて此の兩者の代數的の和より計算したる實熱量は、符號に於て大抵熱量の變化と一致して居る。故に發熱變化に於ては大抵エネルギーは減じ、吸熱變化に於ては大抵エネルギーは増すのであると考へてもよい。是れは素より一般に正しいのでない。例へば氣體の恒温膨脹にてはエネルギーの變化はなく仕事と吸熱量とが互に對稱して居る。

§ 53. Gibbs の熱函数. 前項に於て説明せる如く、或變化に於ける恒容吸熱量は其の變化に於けるエネルギーの増加を表すが、恒壓吸熱量はエネルギーの増加と膨脹の仕事との和を表はす。随つて恒壓吸熱量を代表するに適當なる函数はエネルギーとは別のものである。今原系のエネルギー、壓容積を夫々 U_1, p_1, V_1 にて表し、生成系のを夫々 U_2, p_2, V_2 にて表すとし、次の量につき考へて見る。

$$U_1 + p_1 V_1 = X_1, \quad U_2 + p_2 V_2 = X_2.$$

而して此の量の増加を X にて表すとすれば次の如くなる。

$$X = X_2 - X_1 = (U_2 - U_1) + (p_2 V_2 - p_1 V_1).$$

若し變化が恒壓にて起りしならば $p_2 = p_1 = p$ と記し得べきを以て、上式右側の後半は恒壓膨脹の仕事 $p(V_2 - V_1)$ となる。又其の前半はエネルギーの増加を表すを以て、此の場合の X は恒壓吸熱量 Q_p に等しくなる。

$U + pV$ なる函数は Gibbs 氏の研究した諸量の一であつて、之を氏の熱函数 (Heat Function of Gibbs) といふ。此の書中には之を X にて表す事と約束する。前述の説明により次の關係を得る。

$$U = Q_v, \quad \text{恒容の場合.}$$

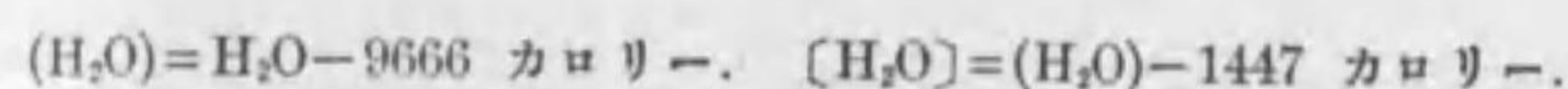
$$X = Q_p, \quad \text{恒壓の場合.}$$

エネルギーの變化 U が恒容の場合に限り Q_v にて表し得る如く、 X なる量も恒壓の場合に限り Q_p にて表し得るのである。壓の變ずる場合には $(p_2 V_2 - p_1 V_1)$ は決して仕事にはならぬ。又容積も壓も變化なき場合には U, X, Q_v, Q_p は皆相等しくなる事は勿論である。

エネルギーの變化 U は其の原系と生成系との状態を與へらるれば定るのであつて、途中の方法如何に關せぬ量である。壓 p 、容積 V も亦原系と生成系の状態により定る事は自ら明かである。故に $U + pV$ 即ち X なる量

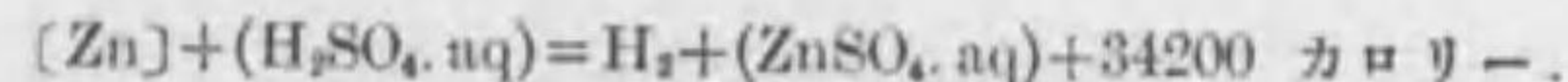
も亦原系と生成系との状態のみによりて定り變化の方法如何に關せざる量なる事を知る。

§ 59. 熱化學式. 化學的變化の意味と同時に熱量の變化を表はす爲に所謂熱化學式を用ひる。先づ注意すべきは其の變化に與かる物質が如何なる状態なるかを明に示さなければならぬ。此の書に於ては固態は〔 〕にて、液體は()にて表はし、氣體には括弧を附せざるものとする。下に例を擧げる。

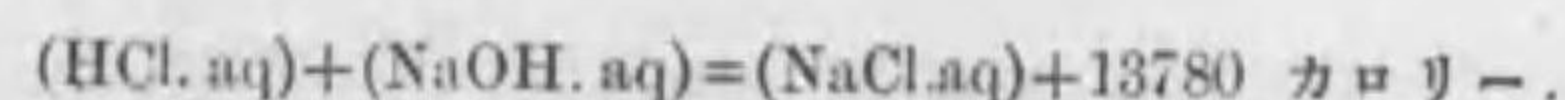


前式は液態の水一瓦分子が水蒸氣になる時 9666 カロリーを吸収すること、即ち -9666 カロリーを發することを示して居る。同様に後式は固態の水一瓦分子が液態の水となる時 1447 カロリーを吸収することを示して居る。

前に例を擧げた亞鉛の溶解は次の如く表はしてよい。



此の aq は aqua の略字にて多量の水、即ち稀薄溶液といふ意味を示して居る。其の外別に説明する迄もない。



此の式は稀薄なる鹽酸と水酸化ナトリウムの稀薄溶液と中和し、食鹽の稀薄溶液を生ずる時 13780 カロリーを發することを示す。勿論夫々一瓦分子に就いて考へて居る。斯くの如き溶液に於て嚴密に考ふれば、其の發熱量は存在する水の量により異なる譯である。何となれば一般に或溶液に水を加へて稀薄にする時には、若干の熱を發し又は吸収すべきである。然れども實際に於て此の熱量所謂稀釋熱は可なり稀薄なる溶液にては無視してよい。而して (\dots, aq) と表はされたる場合には、其の溶液は稀釋熱無き程度の稀薄なる溶液と考へてよい。

熱化學式は物質の符號と熱量とを一の式中に列記したもので、一見不合理

の感がある。然れども次の如く解釋すれば其の意味は明瞭となる。例へば氷の融解熱は直にエネルギーの變化を表すものとし、氷と水とのエネルギーを夫々 $U_{(H_2O)}$ 、 $U_{(H_2O)}$ にて記せば次の如くなる。

$$U_{(H_2O)} = U_{(H_2O)} - 1447 \text{ カロリー}$$

此の U を夫々略して、物質の符號のみを以て夫々のエネルギーを表すと約束して書き直せば普通の熱化學式となるのである。

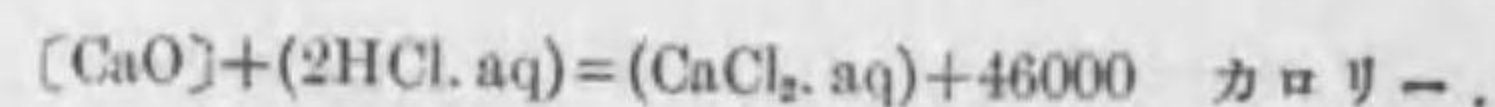
同様にして恒壓の變化に於ては熱化學式中の物質の符號は夫々の X 函數の値を示すものと解して可い。

例へば $(H_2O) = H_2O - 9666$ カロリー なる式は前と同様に

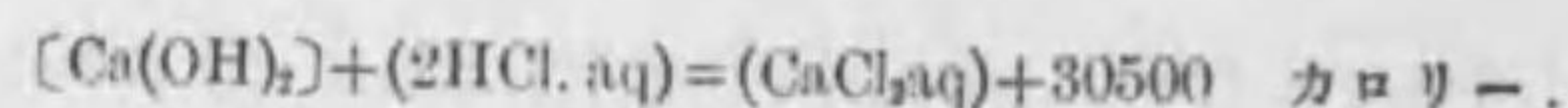
$$X_{(H_2O)} = X_{H_2O} - 9666 \text{ カロリー}$$

といふ事を示して居るのである。

§ 60. Hess の定律. (1840) 年 Hess 氏は次の定律を發見した。或系が化學變化を起して他の系に變る時の實熱量は、其の變化の方法如何に關らず相等しいと云ふことである。例へば生石灰と稀鹽酸が中和して鹽化カルシウム溶液を作る變化は、直接に起さしむれば次の通りである。



此の變化は次の如く二段に分つことも出来る。



即ち先づ生石灰を消石灰にし、次に此の消石灰を以て稀鹽酸を中和するのである。此の二變化の發熱量の和は $1500 + 30500 = 46000$ となり、直接に變化の起りたる場合と等しくなる。

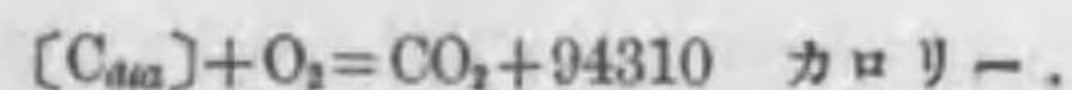
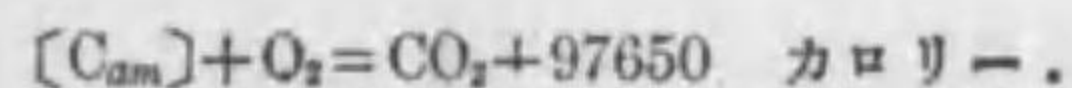
此の定律はエネルギー不滅の原則より直ちに出て来る。即ち上例の如く容積の變化なき反應に於ては外部に向つて仕事を爲さざるを以て、發熱量は直ちに原系と生成系のエネルギーの差を表して居る。故に其の量は途中の方法

の如何に關せぬ事勿論である。但し此の定律はエネルギーの考の明ならざる前に既に發見せられて居つたことは甚だ面白い。

或化學變化の熱量の測定が恒壓例へば一氣壓の下に數段に行はれたとする。此の場合には熱量 Q はギツブスの熱函數 X の差を示して居る。而して或系より或他の系に移るに於て X の變化の代數的和は、其の途中の方法の如何に關らず同一の値に到着すべきことは § 58 により明かである。故に熱量の代數的和 $\sum Q$ も亦方法の如何に關らず一定でなければならぬ。即ち恒壓の下に測定せられたる熱量は、矢張り Hess の定律に従ふものである。

約言すれば Hess の定律は熱化學式は普通の代數式の如く加減して可いといふ事を示して居る。

Hess の定律は反應熱の實驗的測定に向つて甚だ重要な應用がある。總て實驗的に或化學的變化に就いて熱量を測定する爲には、其の變化は速に且つ完全に進行し、又副反應を生ぜざることを必要とする。故に常溫常壓に於て殆ど進行せざる變化に就いては直接に其の熱量を測ることは出来ぬ。例へば無定形炭素 $[C_{am}]$ と金剛石 $[C_{an}]$ とは普通の方法にては互に變化せしむることは出来ぬ。斯る場合にも Hess の定律を應用すれば間接に熱量を測定することが出来る。即ち此場合には双方とも之を酸素の中にて燃焼せしむれば次の如くなる。



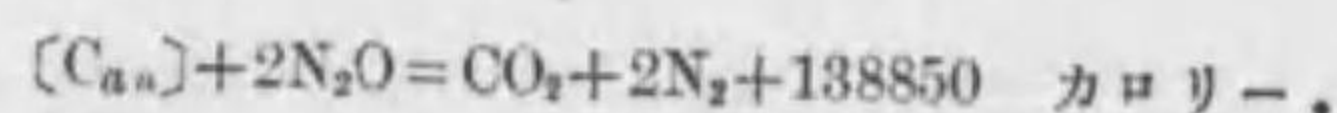
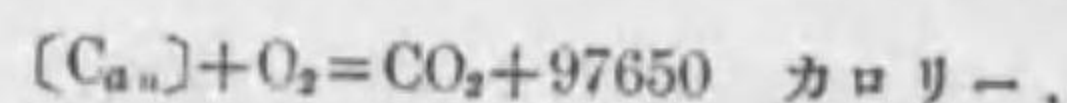
而して無定形の炭素より金剛石に移るには、先づ前者を燃焼して炭酸瓦斯となし、次に炭酸瓦斯を分解して酸素と金剛石とするものと考へ得る。而して始めの變化には 97650 カロリーを發し、次の變化には 94310 カロリーを吸收する。故に其の差 3340 カロリーは無定形炭素が金剛石に變化する際發する熱量である。之は二式を普通の代數式の如く取扱ひ上より下式を減くと同

じである。

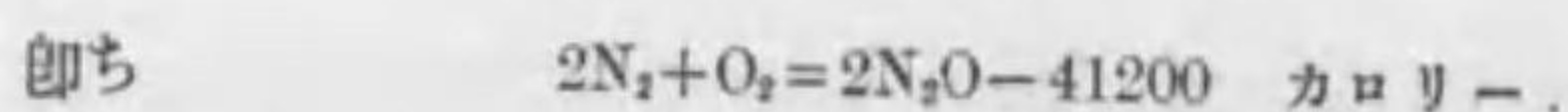
$$[C_{am}] - [C_{ana}] = 3340 \text{ カロリー.}$$

即ち $[C_{am}] = [C_{ana}] + 3340 \text{ カロリー.}$

尙ほ一例を挙げれば、亞酸化窒素 N_2O が窒素及び酸素より生ずる熱量は直接には測定し得ぬ。然るに炭素は酸素によりても亞酸化窒素によりても燃焼せしむる事が出来る。其の時の熱量は次の通りである。



此の二式の差より次の關係を得る。



此の變化に於ては窒素二瓦分子酸素一瓦分子より亞酸化窒素二瓦分子を生ずる。即ち一瓦分子の氣體が減ずる。此の容積の變化に相當する仕事は $2T$ カロリーなるを以て、實熱量を得るには相當の計算をなして補正すべきである。

§ 61. 温度と吸熱量との關係. 或化學變化の發熱量を測定する場合に其の測定中温度は如何に變化するも、始めと終りの温度さへ一定であれば、熱量は一定たるべきは勿論である。然れども變化が或温度に於て起りたる時と他の温度にて起りたる時とは、一般に熱量は異なるべきである。今 $A+B=C+D$ なる變化が t 度に於て起りたる時には Q カロリーを吸収し、 $(t+1)$ 度にて起りたる時には Q_1 カロリーを吸収するものとする。

此の二熱量の關係は次の如くなる。先づ A 及び B 各一瓦分子を t より $(t+1)$ 度に熱する。之に要する熱量は各々の分子熱 C_A, C_B である。次に $(t+1)$ 度にて變化を起さしめ、 Q_1 カロリーを吸収する。斯くして生じたる E と F とを一度だけ冷却する。此の際發する熱量は各々の分子熱 C_E, C_F である。此の全體の熱の出入は t 度に於て A, B より E, F を生ずる場合に等しきこと

明かである。

$$C_A + C_B + Q_1 - C_E - C_F = Q.$$

若し此の變化が t 及び t' 度に於て起り、其の間比熱は一定なるものと假定すれば、 A, B, E, F を熱し又は冷却するに要する熱量は夫々 $(t'-t)C_A,$

$(t'-t)C_B, (t'-t)C_E, (t'-t)C_F$ である。従つて t' 度に於ける吸熱量を Q' と

すれば次の關係を得る。

$$(t'-t)C_A + (t'-t)C_B + Q' - (t'-t)C_E - (t'-t)C_F = Q.$$

書き直せば次の如くなる。

$$Q' - (t'-t)(C_E + C_F - C_A - C_B) = Q.$$

$$\frac{Q' - Q}{t' - t} = \Sigma C.$$

此の式に於て Q' 及び Q は吸熱量を正號に取り、 ΣC は原系の分子熱を負號に生成系の分子熱を正號に取り加へたのである。此の關係は Kirchhoff 氏が (1858) 年に發表したもので、氏の定理といふ。

嚴密に考ふれば或物質の比熱は温度により異なるものである。随つて上式に於て C は一定ではなくして、其の中に温度を含む項を有する事になる。然れども實驗上比熱及び分子熱は或温度の間の平均値を測り知るのみであるから、 $(t'-t)$ が余り大ならざる限りは C は一定と見做してよい。

上記の説明に於て Q 及び C は一般的に吸熱量及び分子熱と考へた。若し此の實驗が恒壓の下に行はれしならば、 Q は恒壓の吸熱量 Q_p となる。又 C は之に相當して恒壓分子熱 C_p を取らねばならぬ。又 Q が恒容吸熱量 Q_v を表すものならば、 C は恒容分子熱 C_v を取らねばならぬ。

$$Q'_p + (t'-t)\Sigma C_p = Q_p \quad \text{恒壓} \dots\dots (II)$$

$$Q'_v + (t'-t)\Sigma C_v = Q_v \quad \text{恒容} \dots\dots (III)$$

若し此の變化に與かる物質が皆 Neumann-Kopp の定律に従ふならば、原

系と生成系の總分子熱は同一である。即ち其の差なる $\sum C_p$ は零である。此の場合には次の關係を得る。

$$Q'_p = Q_p.$$

此の如き變化の發熱量は溫度に依つて變じない。此の假定は後に屢用ひる。 $t'-t$ が大ならざる範圍に於ては、 $\sum C_p$ が嚴密に零でなくとも之による補正を無視し發熱量を一定と見做す事が多い。

第六章 要領 溫度を測定するは理想氣體を標準とす。然れども普通は水銀を充せる寒暖計を用ふ。僅少の差を精密に測るには Beckmann 形を適當とす。低溫度にはペンタン寒暖計を用ふ。此の他熱電流を利用する Le Chatelier 溫度計は高溫にも低溫にも用ひ得べし。又電氣抵抗溫度計もあり。最高溫度を測るには光學的溫度計を用ふ。

溫度を一定に保つには沸點氷點を利用すべく、又任意の溫度を保つべき種々の恒溫器あり。Ostwald 型最普通なり。高溫度は電流を用ひて得るを便とす。

熱量計を用ふるには外部と熱の交換を絶つ事及之に對する補正最必要なり。熱量計の内外の溫度を同一にし之を防ぐは良法なり。仕事に對する補正を免るゝには恒容にて變化を起さしむ。此目的には Berthelot 型鋼筒熱量計あり。

比熱及び分子熱には恒容と恒壓の別あり。恒容の場合には直にエネルギーが溫度により變ずる割合を示し、恒壓の場合には然らず。

理想氣體のエネルギーは恒溫にては容積又は壓に關せず。故に兩種の分子熱の間には次の關係を生ず。

$$C_p = C_v + R. \quad \S 55. (1)$$

固體の原子熱及分子熱に就ては略次の關係あり。

Dulong-Petit の則律。固體單體の原子熱は略 6.4 なり。

Neumann-Kopp の則律。固體化合物の分子熱は之を組成する元素の原子

熱の和として表はし得。

以上の關係は常溫にて近似的に成立す。一般に比熱は溫度により變じ、低溫にては甚減じ遂に零となる。而して溫度により比熱の變ずる有様同様な元素は常溫にて同一の原子熱を呈す。

化學變化の發熱量よりエネルギーの變化即ち實熱量を知るには、仕事に相當する補正を要す。氷の融解の如き場合には容積の變化甚少なる故此の補正を略し得。然れども氣體の分子數が變ずる變化に於ては、其の仕事は無視する能はず。此の補正は通常一瓦分子に就き 2T カロリーとして可なり。

恒容變化に於ては吸熱量 Q_v はエネルギーの増加 U を示すと同様に、恒壓變化に於ける吸熱量 Q_p は X 即ち $U + pV$ なる量の増加を示すものなり。

反應系中の各物質の符號を以て夫々の U 又は X を表すものとして熱化學式を作る。其の中の諸量は夫々代數的意味に注意を要す。又原系及び生成系の態種を明示するを要す。普通 () () を以て夫々固體液體を表はす。

實熱量が原系及び生成系により定め途中の方法如何に關せざる事は Hess の發見したる定律にして、熱力學第一則の明示するところなり。恒壓吸熱量に就ても亦同じ關係あり。此の定律は發熱量の間接測定法を與ふ。

吸熱量は一般に溫度により變じ、その割合は各物質の分子熱に支配せらる

$$Q'_p - Q_p = -(t' - t) \sum C_p. \quad \S 61. (II)$$

$$Q'_v - Q_v = -(t' - t) \sum C_v. \quad \S 61. (III)$$

但し \sum 印は原系の熱容量を正號に生成系のを負號にとる。若し Neumann-Kopp の則律成立すれば上式の兩側は零となる。

第七章

熱と仕事の變移

§ 62. エネルギー相互の變移. エネルギー不滅の原則によれば、或種のエネルギーと他種のエネルギーとは一定の割合を以て互に變じ得べく、其の總量は如何なる變化あるも常に一定である。而して或種のエネルギーが他種のエネルギーに變移する事は、實際如何なる方向及び如何なる程度に於て起り得べきかは、此の原則により示されて居らぬ。例へば或氣體を膨脹せしむれば、若干の熱を吸収して之に相當するだけの仕事をする。此の際には吸収されたるだけの熱量は全部仕事になる。然も此の方法により有限の装置を以て無制限に熱を仕事にする事は出来ぬ。何となれば氣體は膨脹する程壓を減じ、装置を有限に保てば終に仕事を爲し能はざる様になる。次に例として摩擦なき理想的の電動機に電流を通じて仕事を爲さしむる場合を考へる。此の際には如何程にても費したる電力に相當するだけの仕事を爲し得る。即ち一つの電動機にて全く無制限に如何程多量の電氣のエネルギーをも仕事にする事が出来る。斯くの如く種々のエネルギーが相互に變移することは、制限ある事も制限なき事もある。

或一種のエネルギーが或他の一種のエネルギーのみに變じ協道の變化を起さざる時は、此の變移は完全であると云ふ。又エネルギーの變移が有限の装置により如何程多量にても行はれ得る場合には、此の變移は無制限であると云ふ。氣體の膨脹では、熱が仕事に變移すること完全であるが、無制限ではない。理想的の電動機が働く場合には、電氣のエネルギーが仕事に變移することは完全で且つ無制限である。吾人が今より考へんとするは、エネルギー各種の間に完全且つ無制限なる變移が行はれ得べきか否かの問題である。

或變移が完全である爲めには、其の變移が外界に何等の結果を生ぜざる方法でなければならぬ。又無制限に此の變移が進行する爲めには、其の方法は輪行(Cyclic Process)より成らなければならぬ。即ち其の装置は或時間の後には全く元の有様に回歸し、又同じ事を繰り返すものでなければならぬ。然らざれば一定の装置にて制限なく如何程多量なる變移をも起すことは出来ぬ。既に述べたる理想的の電動機の如きは即ち此の例である。

§ 63. 熱力學の第二則. 前項に述べたる理想的の電動機に於ては、之に電流を通ずれば相當する仕事を爲し、又逆に外より仕事を爲して電動機を廻轉すれば相當する電流を得る。即ち電氣のエネルギーと仕事とは、何れの方向にも完全且つ無制限に變移せしむることが出来る。然るに熱と仕事との場合には、何れの方向にも完全無制限に變移せしむることは出来ぬ。先づ仕事を熱に變ずる方は、完全且つ無制限に行ふことが出来る。例へば或機械を運轉し、其の仕事を摩擦に依りて熱を發する様に費すことは容易である。然れども反對に或温度の或物體系より絶えず熱を吸収して全部之を仕事に變ずることは出来ぬ。若し此のことが出来得べくんば次の様な結果を生ずる、例へば太平洋の中に此の如き機械を据ゑ付ければ、海水より熱を吸収して之に相當する仕事を爲し得る。而して大洋の中に含まれたる熱量は實際上無限に大なるを以て、此の如き装置は殆ど無限の仕事を行ふことが出来る。之は所謂永久運動と見做してもよい。此の種の永久運動はエネルギー不滅の原則に反しては居らぬ。仕事を爲すだけのエネルギーは熱として外から與へて居る。斯くして永久運動は二種類に區別し得る。§ 44 に述べしが如く、外部より何ものをも與へずして爲す永久運動を第一種の永久運動と云ふ。又此處に述ぶるが如く、或温度の物體系より無制限に熱を吸収して爲す運動を第二種の永久運動と云ふ。而して第二種の永久運動も亦實驗上出来得べからざる事である。是れエネルギーの變移に關する大原則であつて、又熱力學の第二則(The

Second Law of Thermodynamics) とも云ふ。熱力学の第二則は始め(1824)年に佛國の S. Carnot 氏が其の端を開き、後 Clausius 氏 (1850) 等によりて大成せられた。其の根本となる事實は種々に述べられて居る。例へば Clausius 氏は曰く、

「熱は其れ自身のみにて、より冷き物體からより暖き物體に移る事は出来ぬ。」

又近時理論物理学の大家 Planck 氏は曰く、

「摩擦により仕事が熱に変ずる事柄は如何にするも之を完全に逆行せしむることは出来ぬ。」

此等は皆同じ事を云ふて居るのである。例へば摩擦により熱を生ずることが逆行せしめ得べくば、直に或温度の物體系より熱を取りて限りなく仕事を爲すことが出来る。又此の装置を或冷き物體に作用せしめて其より熱を吸収し、其の仕事を摩擦により熱となし暖き方の物體に與ふれば、單に熱が冷き物體より暖き物體に移りたることになる。而して用ひたる装置は何等の變化をも受けざるを以て、之を無制限に繰返す事が出来る。此の如く何れの述べ方も同じであつて、何れか一つを基とすれば他は之から出て来る。

此の根本的事柄に於ては、常に完全無制限の變移と云ふことが含まれて居ることを記憶して居なければならぬ。例へば § 62 の始めに述べたるが如く、氣體の膨脹によりては或制限迄は熱を取りて完全に仕事にする事が出来る。但し無制限に繰返す事は出来ぬ。又製氷機械の如きは、周圍よりも冷き部分より熱を吸収して、益之を冷却して居る。但し此の場合には外より仕事を爲して居る。熱夫自身のみにて冷き部分より温き部分に移る事は、決して完全無制限には出来ぬ。

以上諸大家の述べ方は皆消極的であるが、之に積極的の方向も加へ且つ完全無制限といふ意味を補つて述べれば次の通である。

一定温度の物體系に就いて有限の装置を以て行はるる熱と仕事との完全なる變移は、實際唯仕事を熱となす方向にのみ無制限に行ひ得べくして、決して熱を無制限に仕事に変ずること能はず。

熱力学の第二則は一見甚だ漠然たるもので、之を正確に理解する事は屢初學者の難しとする處である。然も此の原則は第一則と同様に實驗より得たる結果を最廣く概括したものである。唯其の總括する實質が餘り廣大なる爲に、却て之を理解活用するに困難である。而して近時化學理論の發達は主として此の第二則の應用にあるを以て、最良く注意して其の根本を捕へて置かねばならぬ。

§ 64. 恒溫變化。或變化が一の與へられたる温度にてのみ起る時は之を恒溫變化 (Isothermal Change) といふ。恒溫變化より成立する輪行は、熱を吸収して仕事をなす事は明に出来ぬ。若し出来得べくば、其の輪行を繰返せば第二種の永久運動になる。故に夫は不可能である。尙若し此の輪行が可逆的變化 (§ 51) のみより成立する場合には、順に働くも逆に働くも同様である。故に可逆的輪行は恒溫に於ては仕事を爲すことも爲されることもない譯である。實際に起る變化は皆不可逆的であつて此等より成立する恒溫輪行は必ず外より仕事をなされるものである。理想の場合として可逆的輪行を考ふれば仕事は前述の如く零となるのである。

恒溫に於て或物體系が (甲) の有様より (乙) の有様に達するに、數種の可逆的方法があるとする。一を順に他を逆に組合はす時は甲より乙に至り又



甲に歸る可逆的輪行となる。此の際爲したる仕事は零たるべきこと明である。故に甲より乙に至る可逆的方法の爲す仕事は、其の手續の如何に關らず同一の値を有する。

又 (1) なる方法は可逆的で A_1 なる仕事を爲し、(2) なる方法は不可逆的のものにて A_2 なる仕事を爲すとすれば、(1) を逆に (2) を順に組合はすれば不可逆的輸行となる。其の仕事は負號でなければならぬ。

$$-A_1 + A_2 < 0. \quad \therefore A_1 > A_2.$$

又 (1) なる方法は可逆的で A_1 なる仕事を爲され、(2) なる方法は不可逆であつて A_2 なる仕事を爲されるものとすれば (1) を逆に (2) を順に組合はすれば次の結果になる。

$$A_1 - A_2 < 0. \quad \therefore A_1 < A_2.$$

而して仕事を爲す意味に考ふれば次の如くなる。

$$-A_1 > -A_2.$$

此等の結果は次の如く纏めて言ふ事が出来る。甲より乙に達する方法の中可逆的方法が代数的に最も多量の仕事をする。而して其の量は總ての可逆的方法に就いて同一である。換言すれば恒温に於ける或變化の始めと終りの有様が與へらるれば其の變化により得らるべき仕事 A の代数的最大量は一定不變である。而して又始點と終點とを與ふればエネルギーの差 U も一定である。且つ $U = Q - A$ なるを以て、 Q の代数的最大量も亦一定である。即ち次の如き結果となる。恒温に於ける可逆的變化の始めと終りとが與へらるれば其の間のエネルギーの差も、仕事の量も、熱量も、皆一定である。此の仕事の量は始點より終點に移るにより外へ爲され得べき代数的最大量である。即ち仕事として用ひ得べきエネルギーの最大量である。

§ 65. 恒容遊離エネルギー。或物體系が温度及び容積を變化せずして自然に甲の有様より乙の有様に變じたりとする。此の如く自然に起る變化は實際不可逆的變化である。又此の物體系が外に向つて仕事を爲し又は爲さるゝ事は、唯容積の變化のみに依るとする。然る時は恒容なるを以て、爲したる仕事 A_2 は零である。次に甲より乙に移る事を同温に於て可逆的に行はし

むるとする。其の際には途中に於て容積は勿論變じ得べくして、或仕事 A_1 を爲す。而して一般に可逆的に爲す仕事は最大なるを以て、其の仕事を不可逆的變化の仕事と比較すれば前項により次の結果を得る。

$$A_1 > A_2, \quad A_2 = 0. \quad \therefore A_1 > 0.$$

斯く A_1 は正號なるを以て實際外に向つて仕事を爲す事になる。換言すれば、恒温恒容にて自然に起る變化は、若し可逆的に行へば途中恒容ならずして仕事を爲す方向に進む事を示す。即ち此の自然變化は仕事を爲さざれども、恒温にて可逆的に始點より終點に移れば更に A_1 丈のエネルギーを仕事として遊離利用する事が出来る。此の部分のエネルギーを恒容遊離エネルギー (Free Energy at Constant Volume) 又は Helmholtz の遊離エネルギーといふ。其の符號は Y を以て表はす事とする。而して此の Y は可逆的に爲したる仕事 A に相當するだけ減ずる。

$$-Y = A, \quad Y = -A \dots\dots\dots(I)$$

此の語を用ひて前記の結果を言表せば次の如くなる。

恒温恒容に於て自然に起る變化は必ず恒容遊離エネルギーの^{減少}様に進む。

故に Y は恒温恒容變化の方向を支配する遊離エネルギーと言ふべきであるが、餘り長い故少し略して命名した。又恒温恒容にて可逆的變化が起る時は、其の爲す仕事は明に零に等しく、 Y も亦零である。但し可逆的變化は既に述べたる如く理想の場合であつて、實際に起る變化は皆 Y の減少する様に進む。

此の定理は後に屢應用するのであるが、此處には其の簡單なる一例として氣體の自由膨脹の場合を擧げる。§ 51 第二十三圖に示せる如く閉器の一部に在る氣體が全部に擴る變化は、恒温にて自然に起るのであつて、全系を考ふれば恒容變化である。此の恒温恒容の自然變化は素より仕事をなさぬ。然

るに之を可逆的に行はしむるには第二十二圖の如くして初の容積 V_1 より終りの容積 V_2 迄外圧と平衡を保ちつゝ恒溫膨脹をなさしめねばならぬ。其の場合には既に計算せる如く一瓦分子につき $RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ の仕事を外へ爲す。而して $V_2 > V_1$ なるを以て此の仕事は正號であつて、此だけ恒容遊離エネルギー Y が減るのである。即ち自然に起る恒溫恒容變化は Y の減る方向に進んで居る。

上に述べたるは恒溫恒容の變化のみであるが、此の考を擴げて一般に或有様より同溫度の他の有様に移る際可逆的方法により爲し得る仕事を以て恒容遊離エネルギーの減少を測るものとする。即ち (I) 式を一般恒溫可逆的變化に就て Y の定義とする。但し Y が變化の方向を支配するは恒溫恒容の時に限る。其の他の恒溫變化にては必ずしも Y が減少する様に變化が起るとは限らぬ。唯次の關係は常に成立する。恒溫に於ける或不可逆的變化が a なる仕事をなし、之を可逆的に行へば A なる仕事をなすとすれば、 A は代數的に a より大きい。而して A は Y の減少に等しい。故に次の如くなる。

$$-Y > a.$$

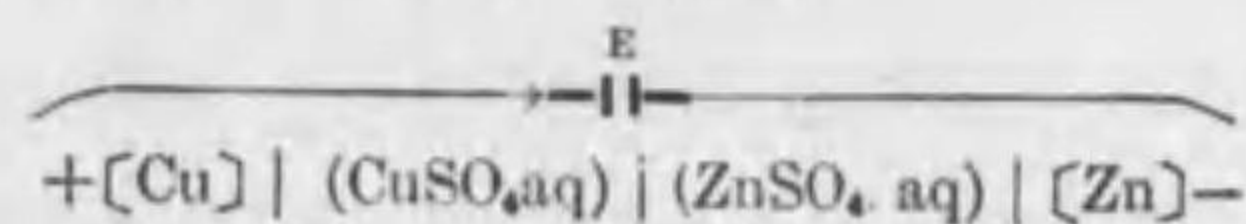
即ち恒溫に於て自然に起る變化に就ては、恒容遊離エネルギーの減少は爲したる仕事より大である。

外界に仕事を爲し又は外より仕事を爲さるゝ事は單に容積の變化のみに限らぬ場合もある。例へば電池は恒容に於て外に向つて電氣の仕事をなす事が出来る。斯る場合には其の種の仕事も亦爲しも爲されもせぬ場合に於て、初めて Y は減少するのである。故に最一般的に言直せば次の如くなる。

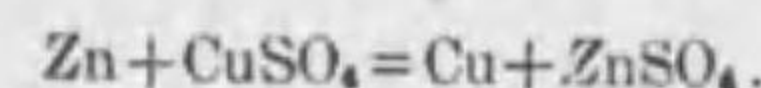
外界に仕事を爲し又は外より仕事を爲さるゝ事無き物體系は、恒溫にては常に Y の減少する様に變化する。又恒溫にて外界に或仕事を爲したる場合には、其の量は常に Y の減少量より代數的に小である。

容積の變化以外の可逆的工作を爲し得る場合の例としてダニエル電池を舉

げる。此の電池は銅、硫酸銅溶液、硫酸亜鉛溶液、亜鉛の順序に接続して組立てたるものであつて、次の如く表し得る。



銅と亜鉛とを連結すれば電流は銅より亜鉛の方向に流れ、電池内にて亜鉛は溶解し銅は析離する。其の化學變化は全系を通じて考ふれば次の通である。



此の變化は電池でなくとも自然に起り得るもので、其の場合には恒溫恒容の自然變化と見做し得べく、少しも仕事をなし得ぬ。然るに電池として組立つれば電流を通ずる方向により此の變化を順にも逆にも進行せしめ得べく、其の性質は可逆的となる。斯く可逆的電池として上記の反應を起さしむれば、一瓦分子即ち二瓦當量につき 2×96500 クーロムの電量を、外より對償せる動電力 E に對抗して運ぶ事が出来る。即ち $2 \times 96500 E$ ジヤウルの仕事を外へ爲し得る。此だけ此の化學變化により恒容遊離エネルギー Y が減じたのである。

Y 函数は初めて Helmholtz 氏により提出せられたのである。氏は單に之を遊離エネルギーと稱した。然も後項に説明する恒溫恒壓の遊離エネルギーと混同し易きを以て、其の區別を明瞭にする爲特に恒容遊離エネルギー又はヘ氏の遊離エネルギーと稱する方が適當である。又之に對して恒溫可逆的變化の際吸收する熱量を不遊離エネルギー (Bound Energy) と云ふ。即ち仕事に爲し得べからざる部分である。之も恒容不遊離エネルギーといふ方が適當であらう。此の如くエネルギーは恒容遊離エネルギー及び不遊離エネルギーの二種に分ち得る。而して各量は恒溫に於ける可逆的變化の爲す仕事及び熱量にて測ることが出来る。且つエネルギーは單に其の差を知るのみであると同様に、遊離エネルギー、不遊離エネルギーも唯與へられたる二つの状態の

間の差のみを測り得る。即ち或任意の状態を標準に取り、其の全エネルギー遊離エネルギー及び不遊離エネルギーを零と置き、他の有様に就ては此の標準状態に比して考へる。又茲に述べた範囲に於ては、遊離エネルギー及び不遊離エネルギーの差は同温度の二状態間に就いて知る方法を與へたのみである。

此の二種のエネルギーの和は全エネルギーに等しきは勿論である。其は代数的の意味であつて、各々の符號は正ともなり負ともなり得る。例へば氣體の恒温膨脹に於ては、 Q なる熱量を吸収し其れに相當する丈けの仕事 A をなす。而して全體のエネルギーの變化は無いのである。

$$U=Q-A, \quad Q=A, \quad U=0.$$

而して恒容遊離エネルギーの減少は A に等しき故、其の増加は $-A$ である。故に次の關係となる。

$$Q+Y=0.$$

即ち此の場合には遊離エネルギーと不遊離エネルギーの變化は、絶対値に於ては等しきも符號は反對である。而して合計は零となる。次に例へばダニエル電池が恒温にて可逆的に働く場合を考ふれば、容積の變化なく又熱の出入も殆ど無く、唯若干の電氣の仕事をするのである。即ち其の仕事丈け遊離エネルギーは減するが、熱の出入なき故不遊離エネルギーは殆ど變化せぬ。随つて此の場合には全エネルギーの變化は Y の變化と殆ど相等しいのである。

§ 66. 恒壓遊離エネルギー。或物體系が恒温且つ恒壓(p)にて一の不可逆的變化を起し、其の際容積が V_1 より V_2 になつたとする。此の場合に内部の變化は如何に不可逆的であつても、恒壓で變化する限りは爲したる仕事は $p(V_2-V_1)$ である。今此の變化の始點より終點に至るに他の可逆的方法を以てしたとする。此の可逆的方法の爲す仕事を A とし、或標準點に比したる始點の恒容遊離エネルギーを Y_1 とし、終點の恒容遊離エネルギーを Y_2

とする。然る時は前項の定義により次式を得る。

$$Y_2-Y_1=-A.$$

而して可逆的變化は最大の仕事をするを以て尙次の關係を得る。

$$A > p(V_2-V_1). \quad \therefore Y_1-Y_2 > p(V_2-V_1).$$

書直せば $(Y_2+pV_2)-(Y_1+pV_1) < 0.$

即ち恒温恒壓の不可逆變化に於ては $Y+pV$ なる量は減少するのみである。唯其の變化が可逆なる場合には上の不等式は方程式となり、随つて此の量に少しも變化が起らぬ事になる。

或系の恒容遊離エネルギーに其の壓と容積の相乗積を加へたる量を Z を以て表はすとする。 A なる仕事を爲す恒温可逆變化の始點と終點の此の量を夫々 Z_1, Z_2 とすれば次の如くなる。

$$Z_1-Z_2=A-(p_2V_2-p_1V_1) \dots\dots\dots(\text{II})$$

而して恒壓の場合には $p_2=p_1=p$ となり、 $p(V_2-V_1)$ は實際起る不可逆變化の仕事。又 A は理想的可逆變化の仕事を表す。故に Z_1-Z_2 は恒温恒壓の或變化が若し可逆的に行はるれば、實際爲せしより如何程餘計の仕事を爲し得べきかを測る量である。即ち恒温恒壓に於て更に遊離して仕事を爲し得るエネルギーの量を示す。此の意味に於て Z を恒壓遊離エネルギー(Free Energy at Constant Pressure)といふ。委しく云へば恒温恒壓に於て變化の方向を支配する遊離エネルギーといふ事である。

Z に關する定理も之より後屢應用する。 Y をよく理解すれば、 Z も自ら了解される譯であるが、此處には平衡系の場合を一例として擧げる。こゝに一瓦分子の水が恒温にて其の蒸氣壓 p の下に蒸發したとする。之は恒温恒壓の變化であつて、且つ其の性質は可逆的である。液體の容積を V_l 、氣體のを V_g とすれば、此の際 $p(V_g-V_l)$ の仕事を外へなす。此丈け恒容遊離エネルギーは減する。然るに Z の減少は之より pV_g-pV_l を減じたものである故。