

此等三種の相中氣相は全く存せざるが故に平衡に對する壓の影響は極めて僅少に過ぎず。

此殘存せる一個の自由度を處置するには壓を一定するも可なり。例へば大氣壓を用ふるが如き是れなり。或は第四の相として蒸氣の相を生せしむるも可なり。然る時は自由度は悉く失はるゝに至る。即ち蒸氣相が上の三相と共存し得る温度及壓は唯一種あるのみ。

**全素多形體の溶解度** (Löslichkeit allotroper Formen). 種々異なる固形を有する同一の物質を與へられたる溶媒中に飽和せしむる時の關係は亦上と同様に推論し得べし。蓋し同素多形體が一の形より他の形に變化する現象は一の形種が他の形種に轉移する場合と原理に於ては異なるどころなく殊に融解及凝固の兩現象には非常に酷似するところあるが故にかゝる變化に就ては豫め其結果を推知し得るなり。即ち二種の同素多形體が平衡する轉移温度に於ては兩者の溶解度は相等しかるべく又此點に於て其溶解度曲線は一定の角をなして交るべし而して一方の形が不安定なる温度の範圍に於ては此形は此範圍に於て安定なる形よりも大なる溶解度を有すべきなり。<sup>\*</sup> 故に一般に比較的安定度の小なるものには大なる溶解度從屬し反對に安定度大なるものは小なる溶解度を有す。以上の關係は二成分より成る溶體に就て成立するものなり。成分の数が多くなる時は其關係多様なり。

次に吾人の觀測し得るあらゆる範圍に於て常に不安定なる如き形の溶解度に就て考ふるに上の推論に基きかゝる形は安定なる形に比較すればあらゆる範圍に於て大なる溶解度を有せざるべからず。故に同素

<sup>\*</sup>) 169 頁第拾八圖は此前提に一致す。u 點に於て新しく生ずる形はエントロピー増加の下に生成するを以て其溶解度曲線 ub は以前の形 ku に比して峻しき徑路を取らるなり。

多形體相互の變化の反應速度が非常に小なる爲め其安定度の大小を判定するに苦しむ場合には上の原理を利用して之を決定し得べし。

此關係に對して必要なる假定は種々の形より生せる溶體は濃度が等しき時には全く同一の性質を有すと云ふことなり。若し然らずして此等の溶體が互に異なる性質を有するものとせば溶解せる部分を介して一の形が他の形に轉移すと云ふ證明は茲に應用せらるゝこと能はず此等の物質は二種の任意に異なる物質の如き行爲を示すに至るべし。

然るにかゝる結論を下すに用ゐし推理法は如何なる溶媒に就ても同様に適用し得るが故に上に得たる一般の關係は溶媒及固體の本性に關係なく常に成立す。故に如何なる狀況に於ても之を適用し得べく從て上に假定せる場合即ち同素多形體の成立并に之れより生じたる溶體の一致に就ても此結論を應用し得るなり。

**高次の溶體** (Lösungen höherer Ordnung) 従來說き來りし推論并に諸定律は**二次**の溶體換言すれば**二種**の純粹なる物質に分離し若くは之れより生成し得べき溶體に關するものなり。此他に所謂高次の溶體存在し之れを分別する時は三種、四種若くは更に多種の成分を生ず反對にかゝるものを生せんと欲せば次數に應じて多數の純粹なる物質を用ゐざる可からず。かゝる溶體に在りては其行爲を支配する特殊の定律存し其次數の増すと共に益々複雑を加ふるものなりと雖一般の關係に於ては異なることなし。就中各種の溶體は原理に於て之れを其成分に分別し得べしと云ふが如きは如何なる場合に於ても成立する關係なり。何となれば溶體といふ概念は最初均一なりし物質より新相を生成して之を分別するといふが如き適當なる操作を實施する場合に起る種

々の相違に基きて發生せるものなればなり。

### 顯著點に關する總說 (Allgemeines über ausgezeichnete Punkte).

高次の溶體に於ても亦顯著溶體存在し相の變化に際して殘留物は其組成并に性質を變ずることなし。即ち此種の變化に於ては恰も純粹なる物質の如き行爲を示すなり。かゝる高次の場合に於ても二次の溶體と全く同様に溫度が全く一定なる場合(從て壓も亦一定す)に限り上に述べし如き特殊の性質を示すものにして溫度を變ずる時は此性質亦消失す。

二次の顯著溶體に於ては二種の場合を區別したり。即ち溶體が之れと同一組成を有する他の溶體に轉移する場合と混合物に轉移する場合と是れなり。第一の場合是一定の沸點を有する溶體に就て起り、第二の場合共融溶體に就て起る。159頁に述べし相互に飽和せる二種の液溶體の沸騰に際する變化は一定の溫度に於て起り且一定の組成を有する蒸氣を生ずるものにして亦第二の場合に編入し得べし。何となれば斯くの如き混合物が一定溫度に於て悉く蒸氣に變じ得るは混合物全體としての組成が一定せる蒸氣の組成と相等しき場合に限る。勿論液體混合物中の兩成分が任意の割合に在りとするも最初の間は猶一定の溫度に於て沸騰するを得べしと雖此の關係は兩種の液相が同時に存在する間だけ存續するのみ若し蒸溜を繼續して一の相が未だ全部消費せられざるに先だち他の相が悉く蒸發したりとせば此後は一定溫度に於て沸騰すること能はず。殘留せる溶體の溫度は沸騰するに従ひ漸次上昇し從て全部の變化は終始一貫して一定條件の下に於て起るを得ず。故に混合物が悉く一定條件の下に於て蒸氣に變じ得んがためには兩液體混

合物中の全組成が丁度蒸氣相の組成と同一となる如き割合に現存せざるべからず。

三次若くは高次の溶體に於ても其行爲は上と類す。即ち一の溶體が之れと同一の組成を有する他の溶體に轉移する(例へば液溶體が蒸發して氣溶體を生ずる)場合存在す。かゝるものに在りては新に生ずる相は消失すべき相と組成を同じうするが故に殘留溶體の組成は一定不變なるべく從て亦其沸點にも變化なし。故に此變化の起る溫度并に壓は一定なり。更に此沸點は隣接せる諸沸點中の極大若くは極小に相當すべく換言すればかゝる顯著溶體の組成を孰れの方に僅か變じたりとするも得らるゝ溶體の沸點は前者の沸點が極大なるか或は極小なるかに從ひて之れに比して常に低きか或は常に高し。若し然らずとせばかゝる顯著溶體を蒸溜する場合に得らるゝ殘留液の沸點は蒸溜液の沸點よりも高からざるべからず即ち斯くの如き顯著溶體と直接相接して之れよりも高き沸點及之れよりも低き沸點を有する溶體が存在することとなる。從て顯著溶體の組成は亦蒸溜によりて變化を起すべき理なり。是れ顯著溶體と云ふ假定に反す。

以上述べしところを概括する時はかゝる溶體には下の三種の特異性あり：一定の沸點、殘留體と蒸溜體との組成相等しきこと、之れに隣接する溶體に比して沸點が高き事、或は低き事。此等三種の特性は互に相關聯するものにして其任意の一より他の關係を誘導し得るなり。此等は悉く性質の顯著値 (ausgezeichnete Werte) と名け得べきものにして吾人は下の如き一般なる結論を下し得るなり：顯著なる諸性質 (先づ溶體に就て適用す、更に之を擴張してすべて連續的に變化し得べき物系

に就ても適用せしめ得) は可變數が一定値を取る時常に同時に現出するものなり。

更に一の相より同時に多數の相を生ずる場合に於ても全く同様なる推論を試み得べし 168 頁に述べし共融溶體の如きは此例なり。此場合に於ては二相の全組成は之れを生じた一相の組成と等しからざるべからず。即ちかゝる場合には顯著溶體の他に顯著混合物成立し一定せる状況の下に於て完全に他の一相に變化す。而して此顯著混合物は普通の混合物に於けるが如く任意の組成を有する能はず。之れより生ずべき新相と全く同一なる一定の組成を有せざるべからず。何となれば若し混合物に於ける成分の割合が之れと異なりとせば轉移に際し一成分が猶残留するに關せず他の成分が既に悉く消費せられ従て全部の變化が一定せる條件の下に於て完成すること不可能となるべければなり。

三次若くは更に高次の溶體に於ては從來述べし以外に更に新しき關係を生じ得るなり。即ち一の顯著混合物が他の顯著混合物に變化する如き場合是れなり。換言すれば  $m$  及  $n$  を以て整數を表はすとせば溫度及壓が一定なる下に於て  $m$  個の相は  $n$  個の他の相に轉移し得るなり。而して斯くの如き一定なる轉移の可能なるは新に生ずる諸相中に於ける全成分の割合が最初の混合物に於けると全く同一なる場合に限るなり。換言すれば全變化を通じて残留物の全組成は毫も變化を起さず。従て新相中に在る成分の割合は最初の混合物中に於けると全く同一なるを要す。然る時は亦此轉移を起す溫度若くは壓は一の相對的極大或は極小となるなり。

## 第 六 章

### 元素及化合物 (Elemente und Verbindungen)

**互變性** (Hylotropie). 前章の終りに述べし如き相の變換即ち新生する相の性質并に分量の割合が如何なる瞬時に於ても常に最初の物系の全組成と相等しき如き種類の變化を名けて**互變的變化** (hylotrope Umwandlung) と云ひ此場合に起る關係を**互變性** (Hylotropie) と稱す。從來考察せるすべての状態變化に於て此變化が可逆的なるための條件として最初用ひし物系の全組成が變化の終了せし後に於て生成せる物系のそれと全く同一なるべきことを必要とせり。然るに互變的變化の條件としては全變化を通じて如何なる瞬時に於ても變化によりて消失せる物系と新に生成せられたる物系とは成分の割合を全く同一にすべきことを必要とするなり。而して前章の終りに述べしが如くかゝる特殊の變化に於ては物系は顯著なる性狀を示し互變的變化は壓及溫度が最高若くは最低の値を有する時に限り可能なるを知るなり。

互變的變化の最簡單なるは純粹なる物質が其形種を變ずる場合なり。定義に據れば純粹なる物質とは如何なる形種の變化に際しても即ち如何なる新相を生成する場合に於ても壓及溫度の値が全く一定なる如きものを云ふ。之れに反して新相の生成が常に可變なる條件の下に於て起る如きものを溶體と稱す。尤も溶體を常に一定の溫度に於て蒸發せしめ得ざるには非ざれど之れがためには全變化を通じて絶えず壓を低下せざる可からず。同様に又一定なる壓の下に此變化を起し得べしと雖此場合には變化の進むに従ひ絶えず溫度を上昇せしめざる可からず。

然るに顯著溶體若くは顯著混合物に於ては變化が一定なる條件の下に於て起るを見たり。故に此等は亦純粹なる物質と同じく互變的なり。吾人は兩者間の區別に就て更に反覆説明せんと欲す。顯著溶體又は顯著混合物が互變性を有するは唯一種の温度及壓に於てするのみ。かゝるものをして他の温度(從て亦他の壓)に於て相の變換を起さしむる時は最早互變的の行爲を示す能はず普通の溶體又は混合物と同様に新相と殘留物との組成は異なるに至る。

即ち顯著溶體及顯著混合物が純粹なる物質と異なるところは前兩者に在りては其あらゆる状態中の唯々一種の點に於てのみ互變性を有するに止まれど後者に在りては或有限なる範圍内に於ては常に此性質を保有するに在り。此範圍は場合に應じて大なることも小なることもあり。時として此範圍は極て廣汎にして吾人の生じ得べきすべての状態の區域に跨る場合なきに非ず而して此の範圍の大小は純粹なる物質を相互に區別し得べき重要な事項なり。

果して然らば純粹なる物質が温度及壓の有限なる範圍内に於て互變的に行爲すと云ふは何をか意味する。是れ此範圍外に於ては物質の性質及組成が相の變換に際し連続的に變ずることを意味するに他ならず。然るに是れ溶體及混合物の特徴なり。故に一の純粹なる物質が互變性を保有する範圍を名けて其安定範圍 (das Beständigkeitsgebiet) と稱する時は純粹なる物質は其安定範圍の限界に於て溶體若くは混合物に變化することを知るなり。

此限界に於て純粹なる物質より生ずるものが溶體なるか或は混合物なるかは狀況によりて異なる。而して氣體は常に溶體を生ずるが故に

概して高温度に於ては溶體の生成を見るべく又安定範圍が中庸の温度若くは低温度に位する場合には混合物をも生じ得べし。

安定範圍を確證するには既に述べし混合物、溶體并に純粹なる物質間の區別を適用し得るなり。殊に高温度に於て與へられたる氣體が溶體なるか或は純粹なる物質なるかを判定する場合には多孔性壁を用ゐて分別する方法は大に有效なり。而して一の物系が或一種の方法によりて混合物若くは溶體としての行爲を示したりとすれば一般に亦かゝるものとしての特徴を有すべきことを斷定して可なり。從て判定の方法としては吾人の有する方法の中如何なるものを用ふるも可なり。

**狹義の化學的變化** (Chemische Vorgänge im engeren Sinne). 一の溶體は常に少くも二種の純粹なる物質に分離するを得べく又混合物に於ても同様に之れを分離する時は少くも二種の物質を生ず。故に一の物系中に存在し若くは之れより生じ得べき純粹なる物質は安定範圍の超越せらるゝ毎に常に其數を増加すべし。蓋し一個の純粹なる物質は斯くの如くして少くも二種の他の純粹なる物質に變じ得るなり。

此變化は從來論述せし變化と主要なる差異あり。何となれば形種の變化に際しては一の純粹なる物質は再び他の一の純粹なる物質に變じ同様に溶體の生成若くは分別に於ても之れに關係する純粹なる物質の數には變化なし然るに上の新變化に於ては純粹なる物質の數に變化を生ずるが故に此點に於て大なる差異を見るなり。

斯くの如く與へられたる純粹の物質より更に多數の他の純粹なる物質を生ずる變化を名けて**狹義の化學的變化**と稱す。

根本的に云へばかゝる變化に於て次に記す如き種々の場合を生じ得

べし。上に述べしが如く變化によりて純粹なる物質の數が増加する場合、或は其數が同一なる場合、或は其數が反りて減少する場合是れなり。第一種のもを名けて俗に分析的 (Analytische) 變化又は分解 (Trennungen) と云ひ第三種のもを合成的 (Synthetische) 變化又は化合 (Verbindungen) と稱す。第二種の變化に於て少くも二種の純粹なる物質が之れに關與する時は之れを複分解 (Umsetzungen) と名く。又唯一種の純粹なる物質が他の一種の純粹なる物質に變化する場合は廣義の形種變化 (多形性の變化をも含む) として既に述べたる所なり。

重量保存の定律を此場合に應用する時は次の規則を得：一の物質が分解して二種若くは二種以上の物質を生ずる場合には此等の新しき物質の重量の和は最初の物質のそれと等しからざるべからざるが故に新物質各個の重量は孰れも始めの物質の重量より小なり。而して一般に此等の新物質より最初の物質を再生し得るが故に普通前者を後者の成分と名く。故に一の物質の成分各個の重量は常に此物質の重量より小なり。若し化學變化によりて新に生じたる一の物質の重量が最初用ひし物質のそれよりも小なりとすれば假令此他に生成したる物質を認むる能はず又秤量し得ずとするも必ずや此際分解の起りしことを判定し得るなり。

**元素 (Elemente)**. 上の如くして生じたる成分を取り更に壓及溫度を種々變化して再び之れを溶體若くは混合物に變じ得べきか否やを吟味するときは場合によりてかゝる變化を再びすることもあるべく或は又全然變化せざることもあるべし。第一の場合に於ては得たる溶體若くは混合物を再び純粹なる成分に分別し次に各成分に就て更に混合物

又は溶體に分解し得るか否やを吟味し得。此操作を幾たびも反覆したりとせば遂には如何なる條件に於ても最早混合物若くは溶體に變ずることを得ざる如き純粹なる物質のみを得べし。換言すれば此等最後に得たる物質は最早之れ以上に分解して成分に分別すること能はざるなり。かゝるものを名けて**元素 (Elemente)** 若くは**單體 (einfache Stoffe)** と稱す (或は**不分解體 (unzerlegte Stoff)** と云ふ方單體と云ふ名稱よりも妥當なるべし)。

此等の變化の徑路を考ふるに毎回一種の物質より少くも二種の物質を生じ更に後者の各より夫々少くも二種の物質を生ずべきが故に元素の數は化合物の數に比して非常に大なるべきことを想像せしむ。然るに經驗は正に其反對を教示す。現時知られ居る化合物の數は 50000 種以上に上ると雖元素の數は僅に 80 種を超えず。

此結果は一見矛盾せるものの如きも其實は然らず。種々の化合物は分解によりて必ずしも常に異なる元素を生ずるものに非ずして非常に多數の化合物より同一の元素を生じ得らるゝなり。例へば大多數の化合物は同一の元素なる炭素を含むが如き是れなり。故に化合物より元素に至る道筋は比較的小數の點に集まれど反對に元素より出發して化合物に至る道筋は無數に異なる方向に走ることを知るなり。

以上述べしところにより元素には二種の特徴あるを知る。第一の特徴は互變的に非ざるすべての化學的變化によりて其重量が常に増加することなり。何となれば互變性に非ざる化學的變化を行ふ場合には生ずるものは常に化合物にして此化合物は始めの元素が他の元素と結合して始めて組織せらるべきものなればなり。故に此等の元素より新に

生じたる物質は必ずや元素自身に比して大なる重量を有すべく換言すれば其重量は關與せる元素の重量の和に等し。

第二の特徴は元素の安定範圍が吾人の生じ得べき温度及壓力のあらゆる區域に跨ることなり。茲に注意すべきは熱及容積エネルギー以外の他種のエネルギーを用ふる時に於ても與へられたる物質より一の新しき物質を生ずる場合あること是れなり。特に電氣のエネルギーは此意味に於て有力なり。故に安定範圍の概念を擴張してすべて他の種類のエネルギーを用ふる場合をも包含せしめざるべからず。

此場合に更に考察すべきことあり。一の元素が互變的變化を受け其結果二種の形が共存して一の混合物若くは溶體を生じ狭義の化學的變化を起すことなきに關せず一の溶體を生じ元素は其性状を失ふ場合はれなり。

故に安定範圍と云ふ概念は互變的變化を生ぜざる所謂狭義の化學的變化に限り適用すべきなり。故に元素とは吾人の生じ得べきエネルギー的影響の範圍に於ては決して他の非互變的の物質に變化し得ざる物質なりと定義し得るなり。茲にエネルギー的影響と稱するは他の物質を持久的に加ふることなくして生じ得べき各種の變化を意味するなり。

上に掲げし兩様の定義は重量保存の定律によりて之を聯絡し得べし。何となれば一の物質が非互變性の他の物質に變じ得ることせば此際生ずるものは必ずや少くも二個の成分より成る混合物若くは溶體ならざるべからず而してかゝるものは吾人の熟知するが如く常に其成分に分別し得らるべきものなり。故に其分別によりて新しき一種の互變性の物質を生じたりとすれば必ずや此他に少くも猶一種の第二の互變性物質

を生ぜざる可からず。而して重量保存の定律に基き此等兩物質重量の和は最初の物質の重量に等しかるべきを以て新生物質の各は夫々最初の物質に比して小なる重量を有せざるべからず。若し又斯くの如き變化が第二の定義によりて不可能なりとすれば最初の物質は唯々互變的變化を行ひ得るのみ従て其重量を變ずることなかるべし。若し又他の物質が加りて化學的變化を起したりとすれば重量は唯々増加するの一途あるのみ。

**化學的變化の可逆性** (Die Umkehrbarkeit der chemischen Vorgänge). 廣義に於ける一の與へられたる物系の化學的状態は從來其條件特に壓及温度の單值函數 (eindeutige Funktion) なりと考へ此等の條件を變ずれば物系にも亦變化を生ずべきことを假定したり。此假定は又各種の變化が可逆的なりと云ふ他の假定を包含す。換言すれば斯くの如くして生じたる變化は最初の状態を再生することによりて逆行せしめ得べきことを假定す。第一の假定に基き物系の状態は其條件特に壓及温度によりて確定せらるゝものなるが故に以前の状態を再生せんがためには唯々此等の可變數の値を最初と等しくすれば可なり。即ち之れによりて變化を逆行せしめ得るなり。

從來考察せる簡單なる場合に就ては此假定は成立す。純粹なる物質が一般に其種々の形種を孰れの方にも變化し得る如き其例なり。勿論かゝる變化を生ずるは場合によりて難易の別あり就中固態の同素多形體相互の變化の如きは屢々其速度非常に緩漫にして吾人の實驗範圍を超絶する場合すらあり。かゝる場合に於ても間接の手段を用ふる時は目的を達し得べく従て最簡單なる場合に於ては一般に可逆性の定

律は成立し得べきものゝ如し。

溶體の生成並に分別に就ても亦上の關係成立す。物質が本來溶體を生じ得べきものならば此等の成分を用ゐて溶體を生ずるは誠に易々たりと雖逆に之を其成分に分別することは至難にして而も迂廻的問題なり蓋し多くの分別法は無限の操作を必要とすればなり。然りと雖根本的には溶體を其成分に分別することは一般に可能なりと稱するを得るなり。溶體の次數が高きほど換言すれば成分の数が多きほど此問題の益々複雑となるは當然なり。

之に反して前節に述べし狭義の化學的反應に於ては可逆性の成立は遂に不完全なり。複雑なる組織の物質より更に簡單なる物質を生じ遂に之を元素に變ずるには時として非常に迂遠なる手段を要すべきも根本的には常に解決し得べき問題なり。然れども反對に比較的簡單なる物質又は元素より複雑なる物質を再生することは多くの場合に於て現今未だ實施し得ざるところなり。換言すれば物質の分析 (Analyse) 特に元素の生成所謂元素分析 (Elementaranalyse) は常に可能なりと雖逆に合成 (Synthese) は常に必ずしも可能ならず吾人の知れる物質中唯々一方の方向にのみ變化せしめ得れど反對に元素より之を生じ得ざるもの數誠に尠なからざるなり。

然りと雖經驗の教示するところに基き合成に關して吾人は次の如き見解を下し得るなり：化學發達の跡を索ぬるに往時合成に就ては知る所極て僅少にして化學は物質を分解する術と做され居たり。化學に對して分析術 (Scheidkunst) と云ふ名稱が用ゐられ居りし如き事實は此立脚點を示すに足るなり。然るに科學の進歩に伴隨して漸次合成法の

發見を増し既に現今に於ては吾人の熟知する純粹なる物質の大多數は自然に産出し若くは天産の物體を一部分分解して生じたるものに非ず概して合成的の方法に據りて製出したるものにかゝる。唯々生活しつゝある動植物の體内に於て生成せらるゝ若干の物質のみは現今に於ても之れを合成する能はざるなり。然るに他方に於ては同一狀況の下に於て生成せらるゝ物質にして既に合成せられ兩者を比較するに悉く其性質の一致を示したるもの亦尠なからず加之現今未だ合成的に製出し得ざる物質と雖之れを既に製出し得たるものと比較して格段なる差別ありと云ふ理由は全く認め難し。故に未だ合成し得ざる物質と既に人工的に製出し得たる物質との限界は吾人の智識及熟練の差異に基くものなりと歸納的に結論するは科學的に至當なるものゝ如し。往時實行し得ざりし合成が科學的業績の進歩に由り其後に至りて遂行せられたる實例の頗る豊富なる點より推考すれば各種の與へられたる物質を合成的に製出すべき方法を發見すると否とは蓋し唯々時と勢力との問題に歸着すべきものの如きを覺ゆ。

**元素の保存** (Die Erhaltung der Elemente). 一の化合物と之れより生じ得べき元素 (かゝる元素を簡單に此化合物の元素と稱することあれども適切なる稱呼とは云ひ難し) との關係は一義的 (eindentig) なり。換言すれば與へられたる一定の物質より生じ得べき元素は亦一定なり勿論此物質を分解すべき方法には種々あるべしと雖方法の差異は分解の結果即ち元素分析の成績には毫も影響するところなし。

逆に元素が其化合物に對する關係は一義的に非ず種々の純粹なる物質又は溶體は元素分析の結果全く同一の元素より成ることを示せども

而も其性質を異にする場合屢々存在す。斯くの如き場合の實例は種々の形種并に同素多形體に就て既に學知せるところなり。相互に完全に變化し得べき物質即ち互變性の物質は元素分析によりて常に同一の結果を與ふること明かなり。蓋し分解の方法は其結果に對して何等の影響をも生ぜざるが故に與へられたる物質を直接に分析して得たる結果は先づ此物質をして互變的變化を完成せしめ然る後之を分析して得たる結果と全く同一ならざる可からず。

上の事實は又 一の元素は之を他の元素に變ずるを得ず と云ふ形式を以て表示し得べし。此關係を名けて**元素保存律** (das Gesetz von der Erhaltung der Elemente) と稱す。若し此定律が成立せざれば一の物質を或方法によりて直接に元素に分析し次に此等の元素を他の元素に變化し得べく從て同一の物質は元素分析の方法如何によりて結果を異にするに至るべし。反對に元素保存律を用ふる時は元素分析の結果が一義的なることを誘導し得るなり。何となれば同一の物質が元素分析の方法を異にするることによりて異なる結果を生ずとせば是れ一の方法によりて得らるべき元素を他の方法によりて得らるべき元素に變じ得ることを意味すればなり。\*

化學的變化が可逆的なる時は上に述べし一義性の定律は亦化合物合成の場合にも成立するなり。換言すれば一の複雑なる物質を元素より

\* [譯者註]. 最近に於ける放射性物質の研究の結果は元素保存律を根柢より覆へし得たる觀あり。例へば「ラヂウム」の自動的壞散によりて「ヘリウム」を生ずと云ふが如き或は鉛の原子量が其起原に由りて差異ありと云ふが如き是れなり。然れども斯くの如き關係は特殊の場合に限らるゝものなるが故に普通の化學的變化に於ては元素保存律の成立を假定して可なり。

合成すること可能なりとすれば實際之れを製出せんがためには此化合物より元素分析によりて得たるものと同一なる元素を悉く要するなり。此定理は亦元素保存律より必然の結果として誘導し得べし。何となれば假りに此化合物を分解して得たる元素と異なる元素を用ひて之れを合成し得べしとせば後者を用ひて先づ化合物を造り次に之れを分析して前者を得る時は結果に於ては後の元素が前の元素に變化せしこととなる。是れ元素保存律に抵觸するなり。

**合成的變化** (Synthetische Vorgänge). 溶解并に狹義の化學的變化と稱する現象を綜合して完全に理解せんと欲せば起り得べきすべての場合を系統的に論述總覽するの要あり。最簡單に此目的を達するの途は先づ溶體を生ずべきあらゆる場合を確定し次に A 及 B なる二種の純粹なる物質を混合する時一の新しき物質 AB を生じ此物質が更に或範圍内に於て A 并に B と夫々溶體を生ずることを假定するに在り。換言すれば溶解作用の起り得べきすべての場合を悉く一對宛組合せ且兩種の典型に屬する溶體を組合はすに際し更に新生の物質 AB を共通の成分として有する如き場合を網羅する時は化合物を生ずる場合に就てあらゆる典型をを得るなり。

吾人は更に此問題に制限を加へ兩種の物質 A 及 B を混合する場合の現象を一定の溫度并に一定の壓に於て觀測するものと假定す。此等の狀況に於ては色、エントロピー即ち熱の状態、容積、形種等の如き種々の性質の變化を觀測し得べしと雖吾人の考察せんとするは唯々形種の變化に限る。即ち A 及 B を種々の割合に混する時如何なる形種の變化を生ずべきかを考究せんと欲す。例へば粹純なる A より出發して先づ



0.9 分の A と 0.1 分の B とを混合し、次に 0.8 分の A と 0.2 分の B とを混合し、更に 0.7 分の A と 0.3 分の B とを混合すると云ふが如く漸次 B の割合を増して遂に純粹なる B に達するまで種々の割合に混合し、此等の混合物の各々に就て夫々起り得べき形種の變化を考究するなり。場合によりては此等の各階級の範圍を更に狹小となすこと必要なるべく殊に新しき形種の出現し若くは現存せる形種の消失する場合の割合を定むるに方りて然るを見るなり。根本的にはあらゆる割合に就て吟味するを要すれども是れ固より實行し得べき限りに非ず。且下に述ぶる連續律に據る時は必ずしも之を要せざるなり。

**連續律** (das Stetigkeitsgesetz). 從來の考察中に於ても既に屢々連續律を適用せしと雖未だ此定律に就ては明確なる説明を加ふるところなかりき。此定律の適用は吾人日常の經驗に於て常に遭遇するところにして従て其眞なることを默々裡に是認するに至れり。然りと雖是を正當に應用せんと欲せば其内容と適用の範圍とに就て精確に吟味する必要あり。

者あり其隣接する部分に於ては何等の差異をも認識し難き時之を連續的なりと稱す。かく云へばさて此者の空間的又は時間的に遠く相隔離せる部分間に於ても何等の差異を存せすと云ふに非ず。例へば一點の雲もなき空の色は地平線と天心とに於ては異なり。然れども空の直接に相隣なる部分に就ては何處に於ても色の差異を認め難し。故にかゝる場合には空の色は蒼灰色の地平線より深藍色の天心に至るまで連續的に變ずと稱し得るなり。之れに反して相隣接する部分に於て差異ある時は此者は不連續的なりと云ふ。

連續律の云はんと欲するところは次の如し：一の者若くは一の變化に就て相互に關聯ある諸性質は同時に或は同一の場所に於て連續的なるか或は不連續的なり 即ち此定律に據れば不連續性が絶無なりとは云はず。唯々或一性質が一定點に於て不連續なる場合には此性質と關聯ある他の諸性質も亦悉く此點に於て不連續的なりと斷定するなり。例へば水が氷結する時は其機械的の諸性質が液體と固體との間に於て急劇なる不連續的の變化を起すのみならず容積、光線の屈折率、熱容量其他あらゆる比性は悉く兩者の間に飛躍的に變ずるを見るなり。反對に形種の變化を起さざる範圍に於て水を熱し若くは壓縮し或は任意の他の状態變化を起す場合に於ては其性質の變化は決して不連續的に非ず。

此定律を正當に應用せんと欲せば先づ上に用ひし概念の定義に附隨せる難解の點に就て明瞭なるを要す。第一に連續性及不連續性の確證は實驗的の方便に關するものなり。例へば青と黄とを混じて造れる綠色の色素は肉眼にて判斷すれば連續的に綠色を呈すべきも顯微鏡を以て精査する時は黄色の細粒と青色の細粒とが并列して存在することを認め得るなり。さればかゝる色素を用ひて引きし線は肉眼を以てすれば平滑に見ゆれど顯微鏡を用ふる時は粒狀不平坦なる性質を認め得るなり。之れと同様にすべて他の性質もミリメートルの十分の一程度以上の單位に就ては連續的に見ゆれども更に小なる範圍に就ては不連續的となるなり。故に上の定律を應用するに際しては斯くの如き連續性及不連續性間の限界に就て特に注意すること必要なり。

第二に難解なる點は「相互に關聯ある諸性質」といふ概念に附隨せる

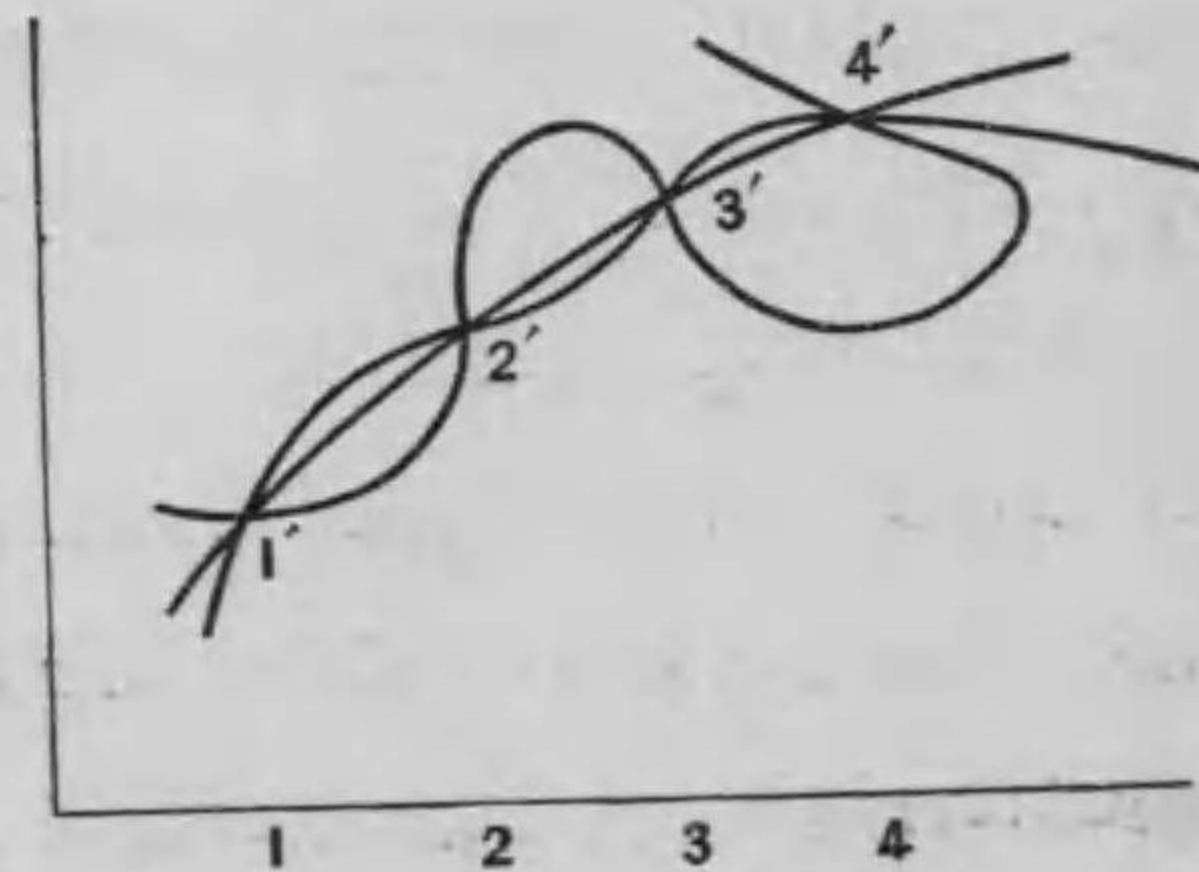
ものなり。例へば水と氷とは其状態が不連続的に異なるに關せず<sup>0°</sup>に於て同一の蒸氣壓を有する如きこと是れなり。然れども蒸氣壓と形種との關係を表はす方程式中に入り來るものは蒸氣壓そのものの大きに非ずして温度の變化に對する蒸氣壓の變化する割合なることを思はれ此困難を排除し得べし。蓋し此割合は他の性質が不連続的となる點に於ては亦不連続的となればなり。

以下論述する場合に就て連續律を應用するには次の方法に據らんとす：AとBとの分量の割合を漸次變化して諸階級を區別するに際し一の階級より次の階級に移るまでの間に何等の新相をも生ぜざる場合に於ては此階級内に於て可變性の諸性質は全く不連続的の變化を受くること無しと做す。斯くの如き假定を行ふ時は場合によりて此階級内の或點に於て一の新相を生ずるも後に至り他の一點に於て再び消失するため此兩點間を吟味せざる時は不連續性を看過するの虞れを生ずべし。然し各階級の範圍を狹小となすに従ひ斯くの如き虞れは漸次減少すべく従て實際上かゝる場合を防止し得るなり。

△ 連續律の最重要なる應用は補間法 (Interpolation) に在り。例へば連

續的に可變なる或性質の一連の値に就て夫々之れと關聯ある他の性質の相當値を定め得たりとすれば此等の中間に位する相當値は逐次連續的に生ずるものと假定して可なり。勿論これのみにては此等の値は單值的に確定

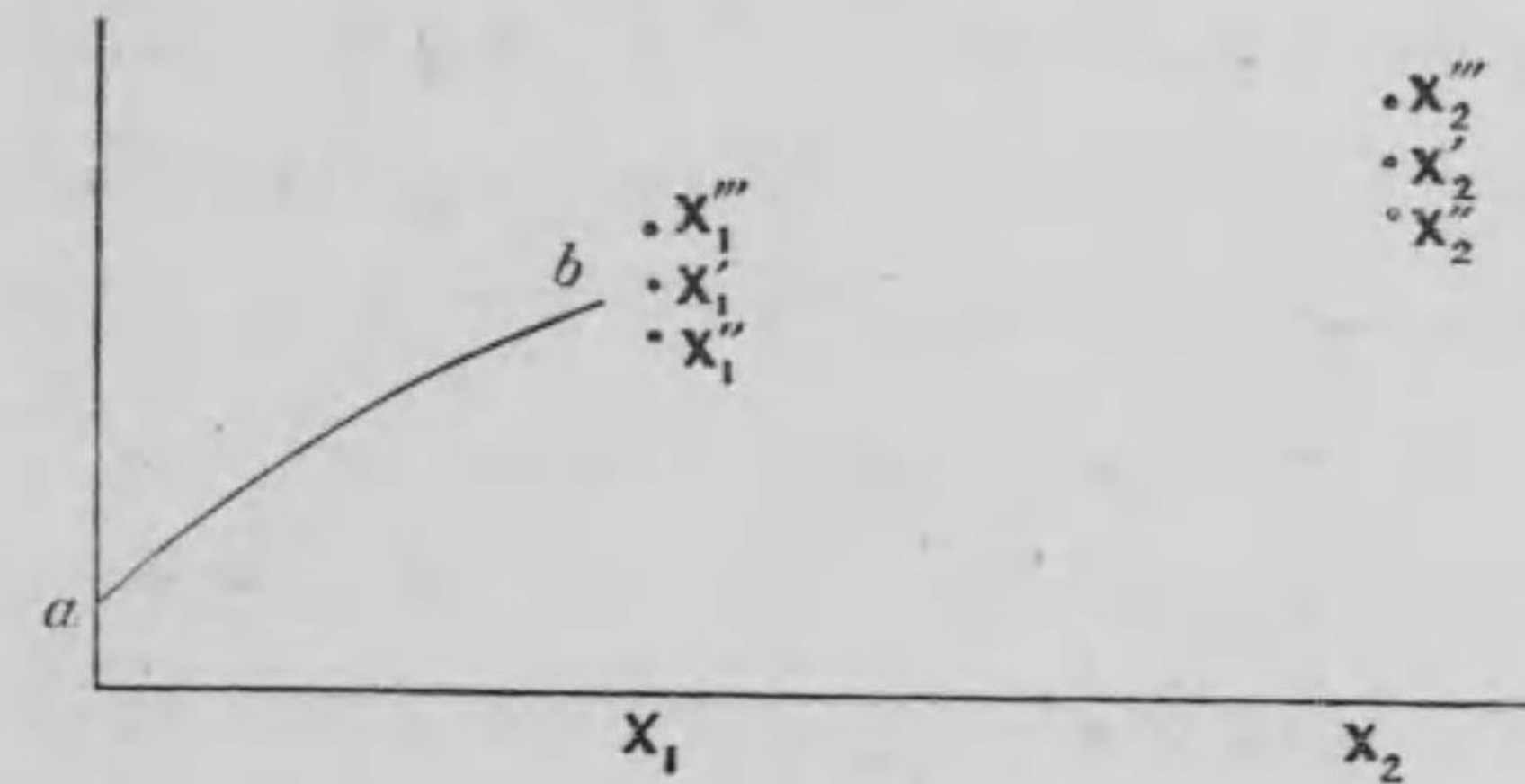
第二拾圖



せらるゝこと能はず。例へば兩種の性質値を水平直線と垂直線とを以て夫々表示するものとし第二拾圖に於て1, 1'; 2, 2'; 3, 3'等の諸點を以て夫々此等の相當値を表はすとすれば此等の諸點を連結すべき連續的の線は無限に多數存在すべし。第貳拾圖に於てはかゝる線中の三種を示す。此等無限に多數の曲線中最連續的なるもの換言すれば其曲率が最小なるものは唯々一種あるのみ。而して吾人の求めんとする關係を實際に表はすものは一般に斯くの如き最連續的の線なり。而して此假定が果して事實なるか否やは更に此等の諸點の中間に位する點に就て測定を行ふことに據りて之れを吟味し得るなり。

故に測定の実施し得らるゝ全範圍内に於ては斯くの如き方法により補間法を行ひ得べく且此際中間の諸點に就て測定を重ねるに従ひ益々

第二十一圖



精確度を増大し得べし。雖連續律を適用して測定せる範圍外に與へられたる關係を補外 (extrapolieren) せんとするは大に不精確なる虞れあり。唯々既に測定せる範圍に極めて近き點に於ては猶之れによりて確からしき結果を得べし。例へば第貳拾壹圖に於て既に測定し得たる範圍内の關係を abなる線を以て表示すとせば X1なる點に相當すべき

點が  $X_1'$  にして  $X_1''$  又は  $X_1'''$  に非ざるべしと認定するは猶正しかるべきも  $X_2$  なる點に相當する點が  $X_2'$ ,  $X_2''$ ,  $X_2'''$  の孰れなるべきかは此等の諸點が實測の範圍を去ること餘りに大なるため到底決し難かるべし。故に本書に於ては補外法 (Extrapolation) を用ゐて可なるべき正當の理由存する特殊の場合以外には一般に之れを採用せず。例へば絶對溫度(47頁参照)の解説に於てはかゝる補外法を採用したり。

**圖解** (Bildliche Darstellung). 以下論述すべき諸般の關係を一目瞭然たらしむるため次の如き圖解法を用ふ。

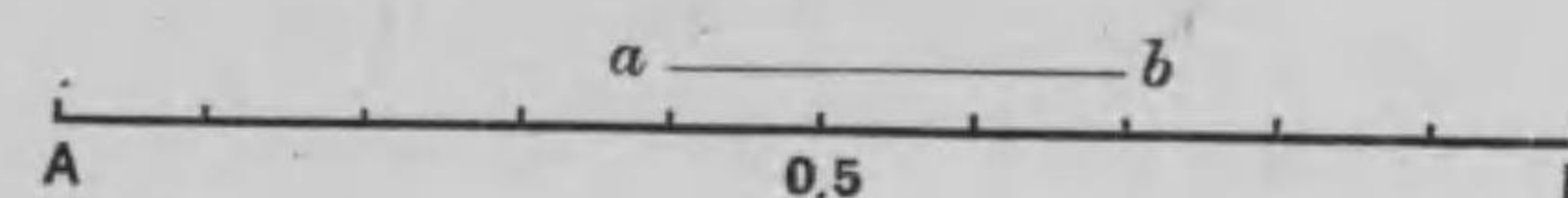
A 及 B なる二種の純粹なる物質より組織せらるゝ物系の總組成を表はすに水平直線を用ゐ A の割合は線の右端を基點として右より數へ左に進むに従ひ増加し反對に B の割合は左端を基點とし左より右に進むに従ひ増加するものと定む。即ち線の左端は純粹なる A を表はし右端は純粹なる B を示す。従て線の中點は A 及 B の同一割合より成る物系の組成を表示す。此割合は「重量の割合」と考へて可なりと雖圖の意味は他の任意の量の割合例へば容積若くは「化合量」等に就ても全く同様に適用し得らるゝなり。

而して純粹なる A と純粹なる B との割合を種々變ずることによりて成立すべき諸相の形種を區別せんがため太き實線にて固相を、細き實線にて液相を表はし點線を以て氣相を示すべし。

又溫度及壓を常に一定と假定するが故に此の假定によりて既に二個の自由度を處置したる理なり。相律に據れば吾人の假定せる二成分の場合には相と自由度との和は四個なるが故に成立すべき相の數は一個なるか或は二個なり。故に壓及溫度を適當に撰擇して與へられたる物

質が三相若くは四相として共存すべき條件を成立せしめざる限りは相の數が三個若くは四個となること能はざるなり。故に特殊の物質を考

第二十二圖



察せざる一般的の吟味に於てはかゝる場合を除外して可なり。蓋しかゝる場合は物系に對する壓及溫度の變化の影響を吟味する時に於て始めて其特徴を發揮するなり。

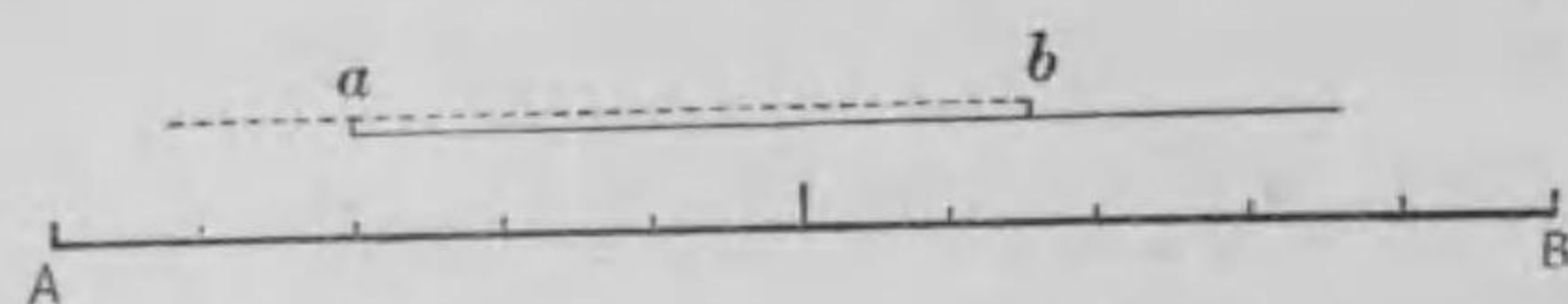
相の數が唯一個なる場合には尙ほ一の自由度を存す。故に圖中一條の線は種々組成を變じ得べき一相を表はすものにして此線の兩端の範圍内に於て此の相の組成は任意に變じ得るなり。例へば第貳拾貳圖に於て  $ab$  なる線は  $0.6A$  及  $0.4B$  と  $0.3A$  及  $0.7B$  との間に於て任意に其組成を變じ得べき一の液相を表はす。

二個の相が共存する場合には自由度なし。即ち各相は其組成を變ずる餘地なく一定の組成を示す。かゝる場合を表はすに二條の直線を用ふ。かゝる一對の直線は或有限の範圍内に跨るを普通とす是れ兩相相互の割合が此範圍内に於て變じ得ることを示すものにして換言すれば各相の組成は夫々一定すれども兩相全體としての組成は此範圍内に於て變ずることを表はすなり。

例へば第貳拾參圖に於て複線  $ab$  は一の液相と一の氣相とが平衡する範圍を示すものにして其左方は A に富める氣相を表はす。  $a$  點に於ては始めて液相の出現を見るも最初其量は無限に小なるが故に  $a$  點に於ける氣相の組成は猶此點の位置によりて表示し得るなり而して第二相

の出現によりて第一相の組成は變化の餘地を失ひ全く一定するに至るが故に  $a$  より  $b$  に至るまでは氣相の組成は常に  $a$  點の位置を以て表はさる次に  $b$  點に於て氣相は消失し液相のみとなる。故に  $b$  の位置は液

第二十三圖



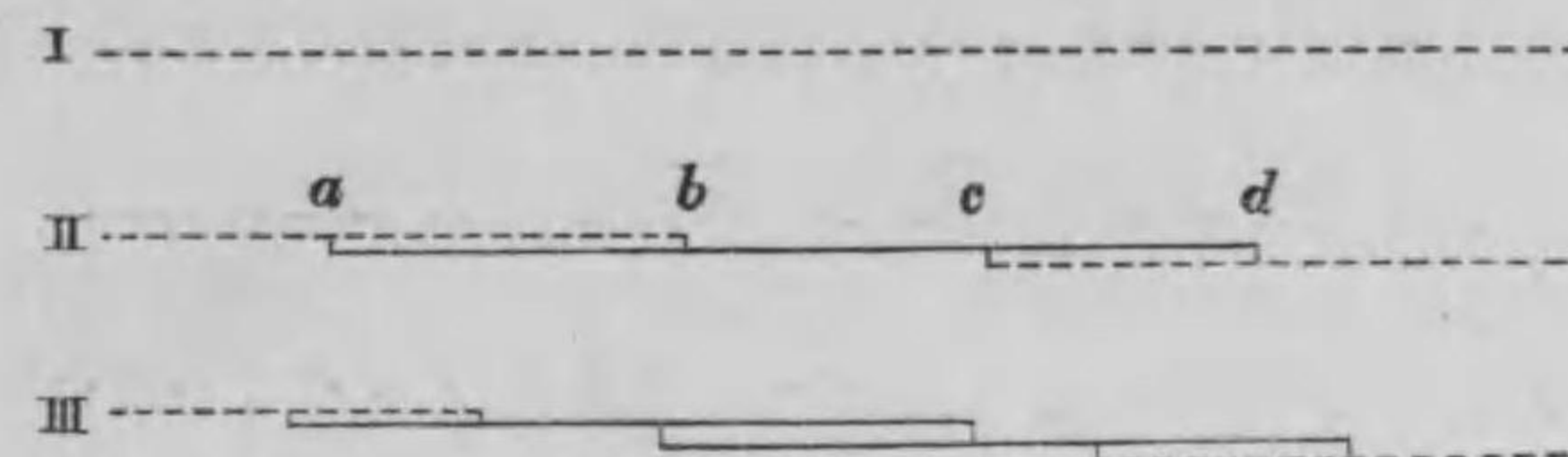
相の組成を表はすなり。而して液相の組成も亦複線の範圍内に於ては常に一定せざる可からざるが故に  $a$  點に於て氣相と共に出現せる液相の組成は  $b$  點の位置によりて表はさるゝなり。

圖に於ては異なる形種を示すに異なる線を用ひ其重合して不明瞭となることを避くる爲め此等の線を上下に小なる間隔を設けて表示せり。従て孰れの線が上位に在りとするも上下の關係によりて意味に變化を起すことなし例へば第貳拾參圖に於て點線を細き實線の下位に置くも何等意味の差異を生ずることなし。

**同一の形種を有する相より成る溶體** (Lösungen aus Phasen gleicher Formart). 吾人は先づ 103 頁より 175 頁に亘りて記述せる簡單なる溶解の變化を新しき圖式を用ひて表示すべし。第一に同一の形種を有する二成分が溶體を造る場合に就て考察すべし。以下氣相を  $g$ , 液相を  $l$ , 固相を  $s$  なる略語を用ひて表示す。

第貳拾四圖の I, II 及 III は二種の氣體の行爲を示すものなり。第一に兩種の氣體があらゆる割合に於て氣溶體を造る場合は I に示せる如く一條の連續せる點線を以て表はさる。第二に實驗當時の溫度が兩成分の沸點以上に在れど一連の溶體の沸點以下に在る場合を考ふ。II に

示せる如く A なる氣體に B を加へ行く時最初の間は氣溶體を生じ其組成は可變なり然れども一の定點に達するときは液相の出現を見る。かかる液相の沸點は實驗當時の溫度に相當するなり。此定點に於ける氣

第二十四圖  $gg$  相圖

相の組成は  $a$ , 液相の組成は  $b$  によりて表はさる。而して  $a$  より  $b$  に進むに従ひ氣相の割合は漸次減少して液相の割合を増し遂に  $b$  點に達する時は氣相は全く消失す次に  $b$  及  $c$  の間に於ては唯々一個の液相成立するのみ其組成は此範圍に於て變じ得べく但其沸點はすべて實驗の溫度以下に位す。而して  $c$  點に達する時は此點の組成を有する液相の沸點が再び實驗當時の溫度に達し氣相を生成す此蒸氣の組成は  $d$  點によりて表はさる  $c$  より  $d$  に進むに従ひ液相は漸次消費せられて氣相を増し  $d$  點に達する時は前者は全く消失す  $d$  より右方は従て一個の氣相のみ成立し其組成は可變なりかくして遂に純粹なる B に達す。

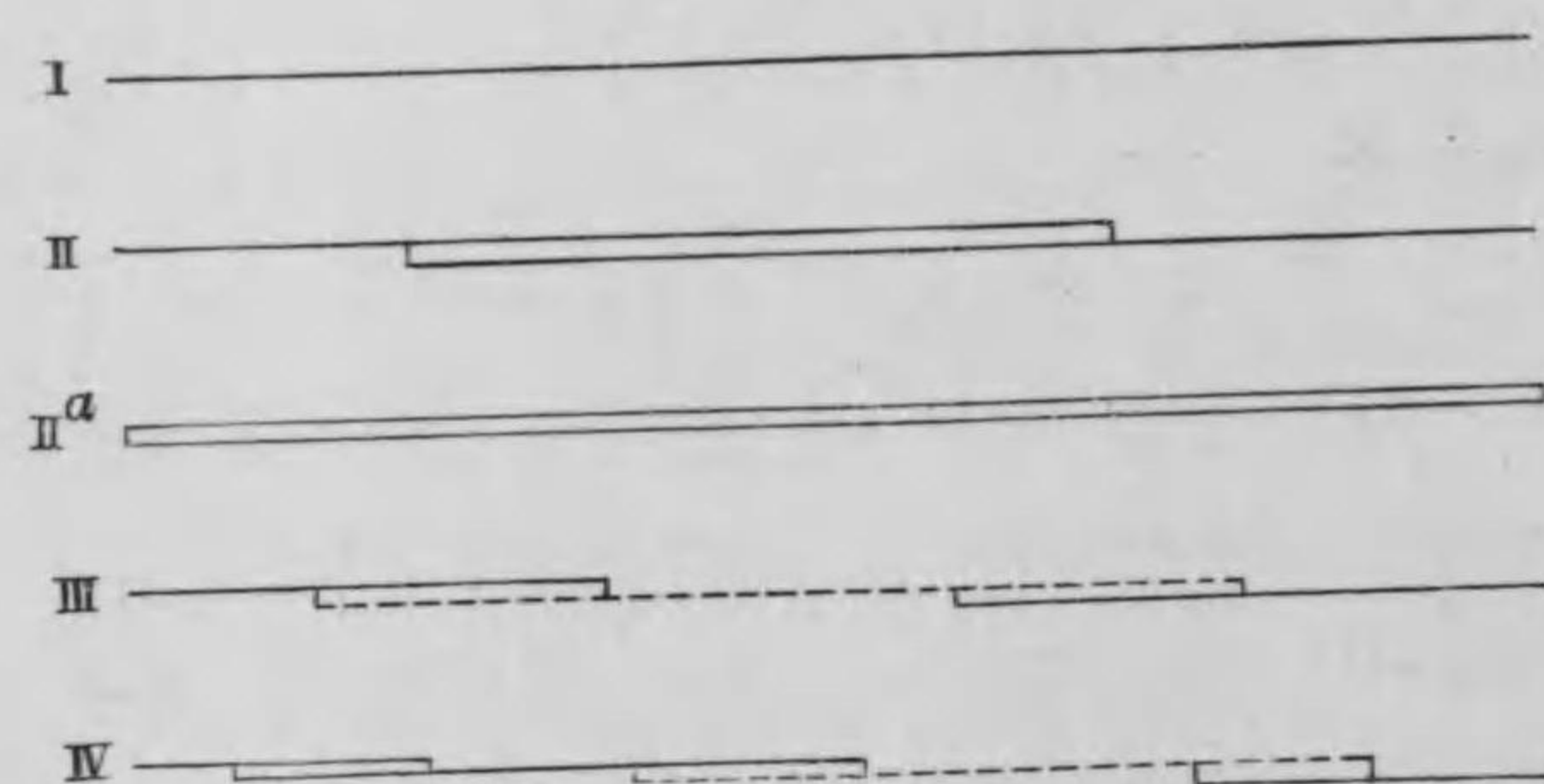
第三の場合 III は更に複雑なり。是れ第二の場合に於ける中央の部分に於て液相の範圍が不連続的となり液溶體が二種の液相に分離せる場合を示すものなり。斯くの如き場合の生ずる條件には屢々遭遇するものに非ざれども完全を期するため茲に附記せり。

以上三種の典型を以て起り得べきあらゆる場合を網羅したり。但し二成分溶體の沸點曲線が變曲點 (Wendepunkt) を有する場合は除外せ

り、斯くの如き場合は從來確實に観測せられたることなきも實際起り得べからざるものなるか或は又起る可からずと倣して可なるべきものなるか茲に断定するを得ざるなり。本書に於ては以下かゝる場合の起ることなしと假定して説明を進め行くべし。若し他日實驗によりて此假定の不當なることを證し得るごせば果して如何なる結果を生ずべきか此點に就て考究するは蓋し將來の科學上の問題なるべし。

兩成分が共に液體なる場合に於ては第貳拾五圖に示すが如く四種の場合可能なり。第一に二種の液體があらゆる割合に溶解し得る場合は I の如く一條の線を以て示し得べし。第二に液體の溶解度に制限ある場合は II に示せる如く相圖は兩端に於て單線をなし組成の可變なるを示すと雖も中央の部分は複線となり二種の液相が平衡することを示

第二十五圖 ff 相圖



す此範圍内に於て各相の組成は夫々一定し唯々兩相の相對量が變じ得るのみなり。更に此の極限の場合として兩種の液體が相互に測定し得らるゝ程度に溶解することなき場合を考へ得べし然るときは複線は兩端まで擴がり IIa を以て表はさる。原理より云へば是れ II の特殊なる

場合にして一般的なる II の中に包含せらるゝものなり。

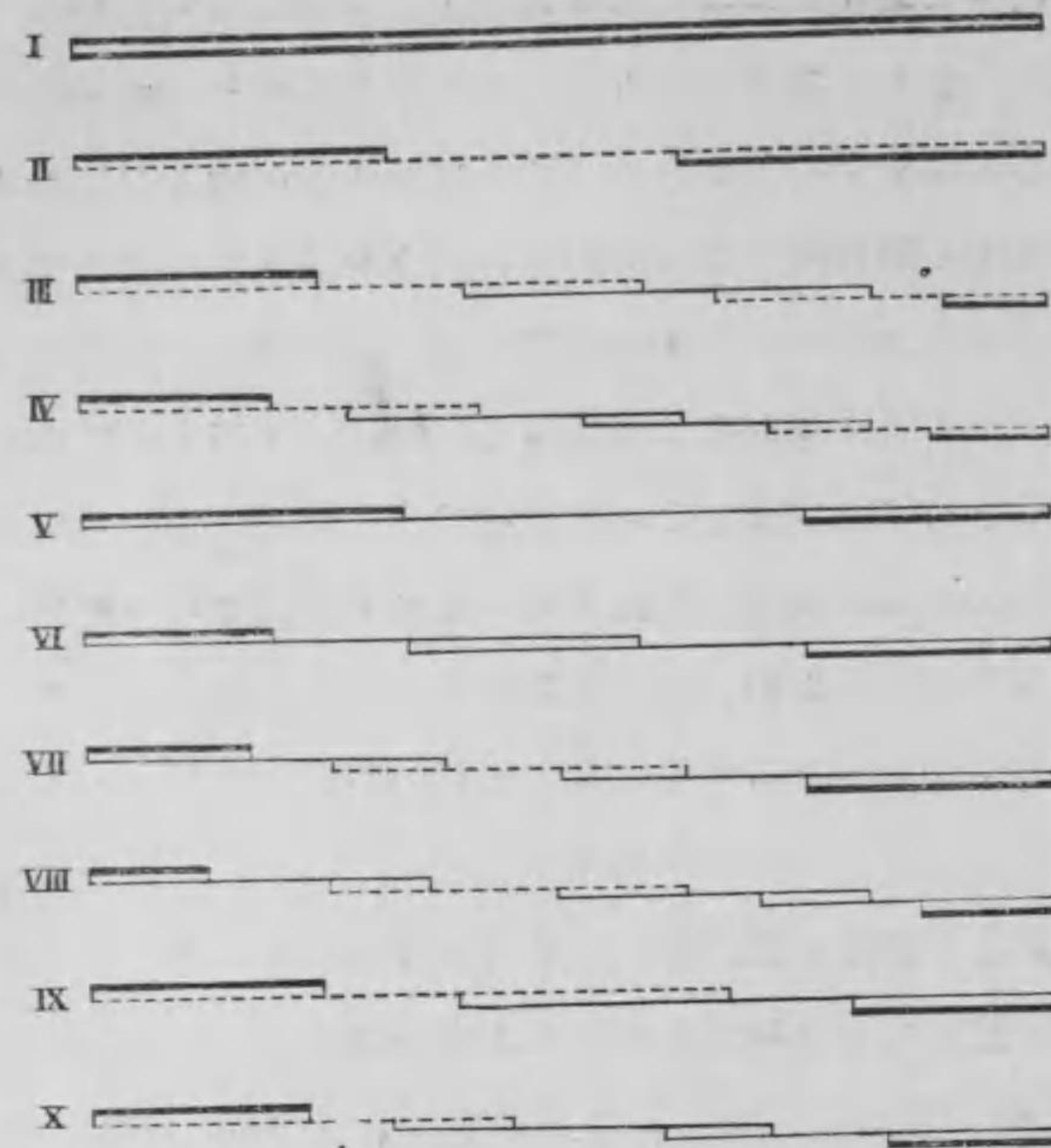
第三の場合としては III に示すが如く液溶體間に氣溶體が介在するものを考ふ。かゝる場合の起り得べきは兩種液體の沸點が近似し之れより生ずる液溶體の一部が實驗當時の温度よりも高き沸點を有する時に限る。かゝる場合に於ては兩物質の割合が或一定の比に達するに至れば蒸氣の生成を見之れによりて残留液は揮發性を減じ遂には實驗當時の温度に於て沸騰せざるに至るべし。茲に於て蒸氣と液體との二相が平衡する範圍を生ず而して此際兩相は夫々一定の組成を有す。斯くして全物系の組成が氣相のそれと同一なる點に達すれば液相は消失して氣相のみとなる然るときは氣相の組成は可變となれども再び液相の出現を見るに至り上に述べし現象が反對の順序に反覆せらるべし。

最後に II 及 III を組合せたる場合を考へ得べし。此關係は IV によりて明瞭に理解し得べければ特に説明を加へず。

**二種の固體** の場合に於ては少くも拾種の相圖を生ず固相以外の形種を生ぜざる間は既に屢々用ゐたる假定に基き固溶體を生ずることなしとすれば第二十六圖 I に示すが如く唯々一種の相圖を得るのみ。即ち兩種の固相は全範圍に亘りて互に他に影響を及ぼすことなく共存す。然れども固相以外に氣相若くは液相を生じ或は氣液兩相の出現を見るに於ては之れに相當して多種多様な相圖を得るなり。

先づ兩種の固相が孰れも豫め融解するに先だち蒸發する場合を考ふ。若し實驗當時の温度が兩物質の沸點以下に在れども(此等の物質は固體なるが故に此假定を必要とす) 此温度に於ける兩者の蒸氣壓の和が實驗當時の定壓より大なりとすれば A に B を加へ行く時氣相を生成

第二十六圖 ss 相圖



するに至るべし而して此氣相は加へたるBの全部と其蒸氣壓に相當する丈のAを含む。即ち此場合に於ては固態のAとA及Bより成れる氣相とが平衡するなり。更にBを加へ行く時は氣相の量は漸次増加すれども此際Bの量に比例してAの蒸發する量が増加するを以て氣相の組成は一定なり。此關係はAの全部が蒸發し終る點まで繼續す此點より後は唯一個の氣相のみとなるが故に其組成は可變なり。更にBの割合が過剰となり蒸氣の他に固態のBが成立するに至れば氣相の組成は再び一定となる。然れどもBに對する氣相の割合は漸次減少するが故に

終には純粹なるBのみとなる。此全現象はIIにて表はさる。

氣相の代りに液相の出現する場合に於ても全く之れに相當せる相圖を得るなり。之れに對する條件としては温度が成分の融點以下に在るも共融點よりは以上に在ることを要す然るときは固態のAに先づBを加ふる時は飽和液溶體を生じ過剰のAと平衡す而してBを増すに従ひ固態のAは漸次減少して液相を増加し遂に固態のAが消失するに至りて液相のみとなり其組成可變となる。更にBが増して液相が之れに就て飽和するに至れば再び液相と固態のBとが共存するに至り前者の組成は一定となる此點より後は液相は漸次減少し遂には固態の純粹なるBのみとなる。此關係は第廿六圖のVによりて表はさる而してIIと異なる點は點線(氣相)の代りに細き實線(液相)を以てしたるに在るのみ。

以上簡單なる兩種の他に種々の場合を生ず。IIに於ける二相區域の中間に在る單一なる氣相線の代りに第廿四圖のII及IIIに示したる複雑なるgg線が出現する場合を考ふる時は第廿六圖のIII及IVを得。同様にVに於ける單純なる液相線の代りに第廿五圖のII乃至IVを以て示したる複雑なる線の出現する場合を考ふる時は第廿六圖のVI乃至VIIIを得るなり。

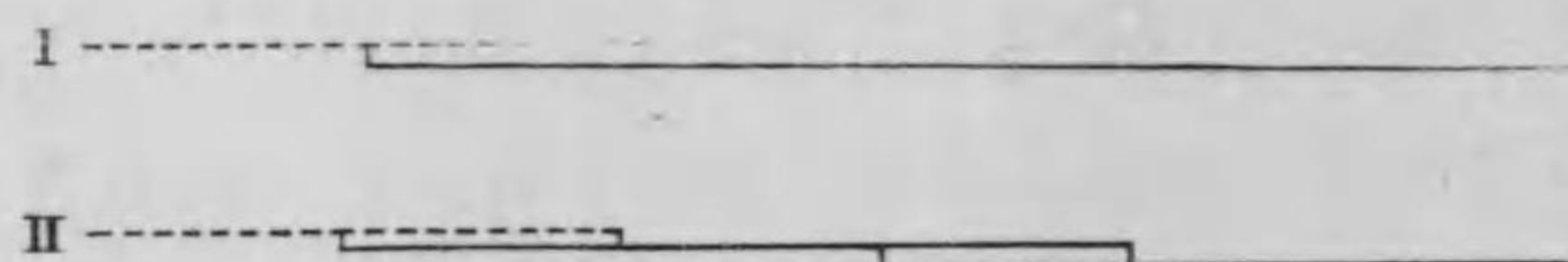
最後に相圖の一端には固相と共に氣相成立し他端に於ては固相と共に液相の成立する場合を考へ得べし。第廿六圖のIX及Xは此場合を示す。

之を要するに第廿四圖のgg線の兩端に於て夫々短き太き實線を引く時はII乃至IVを得是れ此部分に於て氣相の他に固相の成立するこ

とを示す。又第廿五圖の  $ff$  線に於て夫々同様の作圖を施す時は  $V$  乃至  $VIII$  を得るなり。最後の兩圖  $IX$  及  $X$  は次節に於て説明する第廿七圖の  $gf$  線より同様にして得らるゝものなり。斯くの如き吟味を行ふ時は吾人が起り得べき如何なる場合をも看過せざりしこさを確證し得るなり。

**異なる形種より生ずる溶體** (Lösungen aus ungleichen Formarten.). 前節に於て同一の形種を有する二成分より生ずる溶體に就て三種の場合  $gg$ ,  $ff$  及  $ss$  を考究せり。次に兩成分が互に異なる形種を有する時生ずべき溶體に就て考究せんとす。之れにも亦三種の場合  $gf$ ,  $gs$  及  $fs$  を生ず。但し前の場合に特異なりし對稱性は勿論此場合には存在せざるなり。

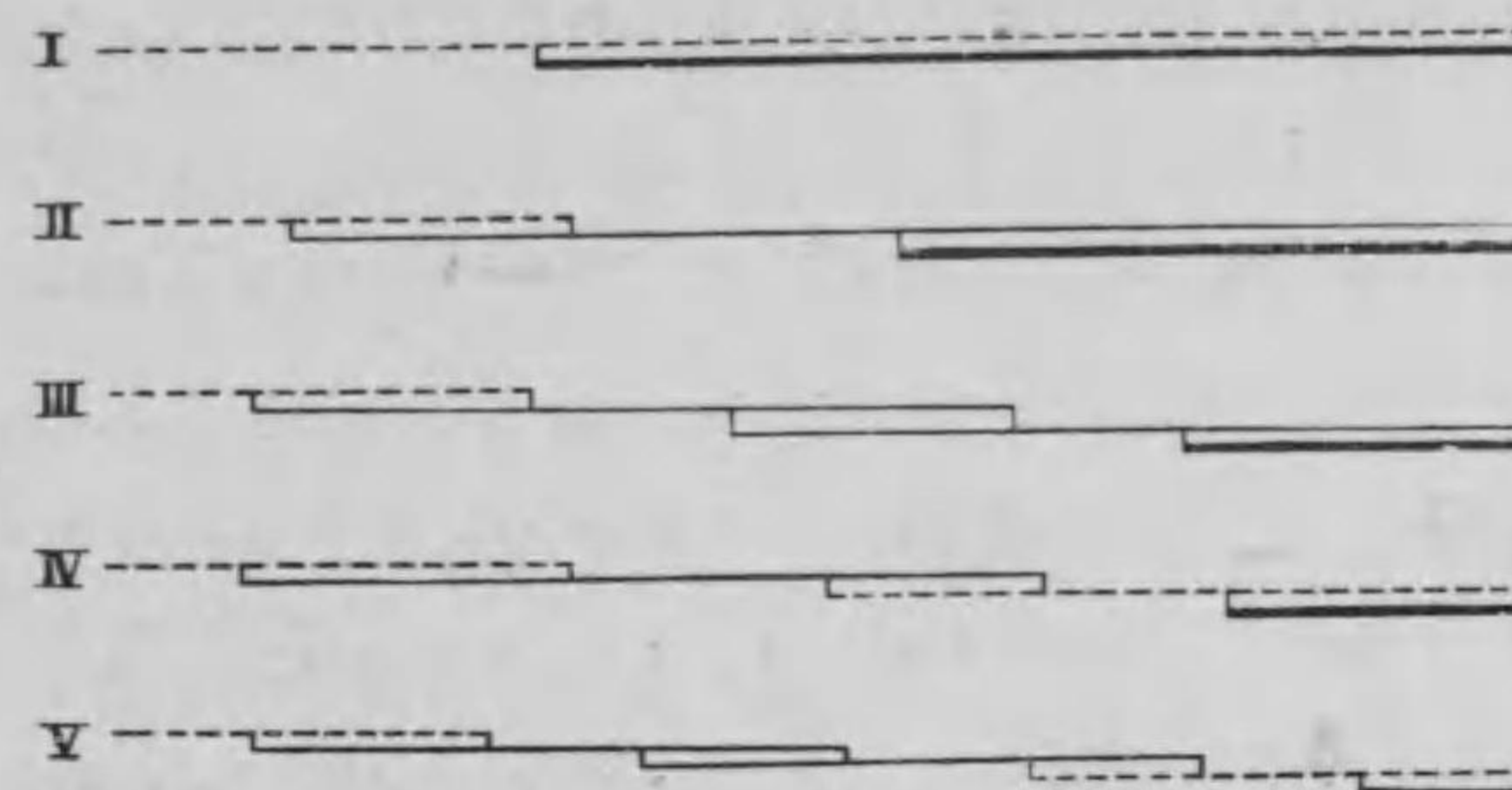
**一の氣體  $A$  と一の液體  $B$**  とが溶體を生ずる場合を考ふるに先づ  $A$  に  $B$  を加へ行く時は最初は氣溶體を生じ組成は可變なり。然れども液態成分の割合が増加して氣相の蒸氣壓が純粹なる液體  $B$  のそれと等しくなる點に達する時は氣體に就て飽和せる液相が出現して夫々

第二十七圖  $gf$  相圖

組成の一定せる氣液兩相の共存を見るなり。此點より後は氣相は漸次減少して液相の割合を増し遂に一定の點に達する時は前者は全く消失す。此後は液相のみとなるが故に組成は可變となり遂に純粹なる液體  $B$  のみとなる第廿七圖  $I$  は此關係を示す。

第二の場合  $II$  は更に少しく複雑せるものにして最初は全く  $I$  と同様なれども液相成立の範圍内に於て**第二の液相**の生成を見る場合なり。即ち  $I$  と第廿五圖  $II$  との組合せに相當す。

**一の氣體と一の固體** とが反應する場合は第廿八圖によりて表示せらる。  $I$  は其最簡單なる場合にして先づ氣體の  $A$  に固體  $B$  を加へ行く時は  $B$  は悉く蒸發して  $A$  と氣溶體を生ず次に  $B$  の割合が増して

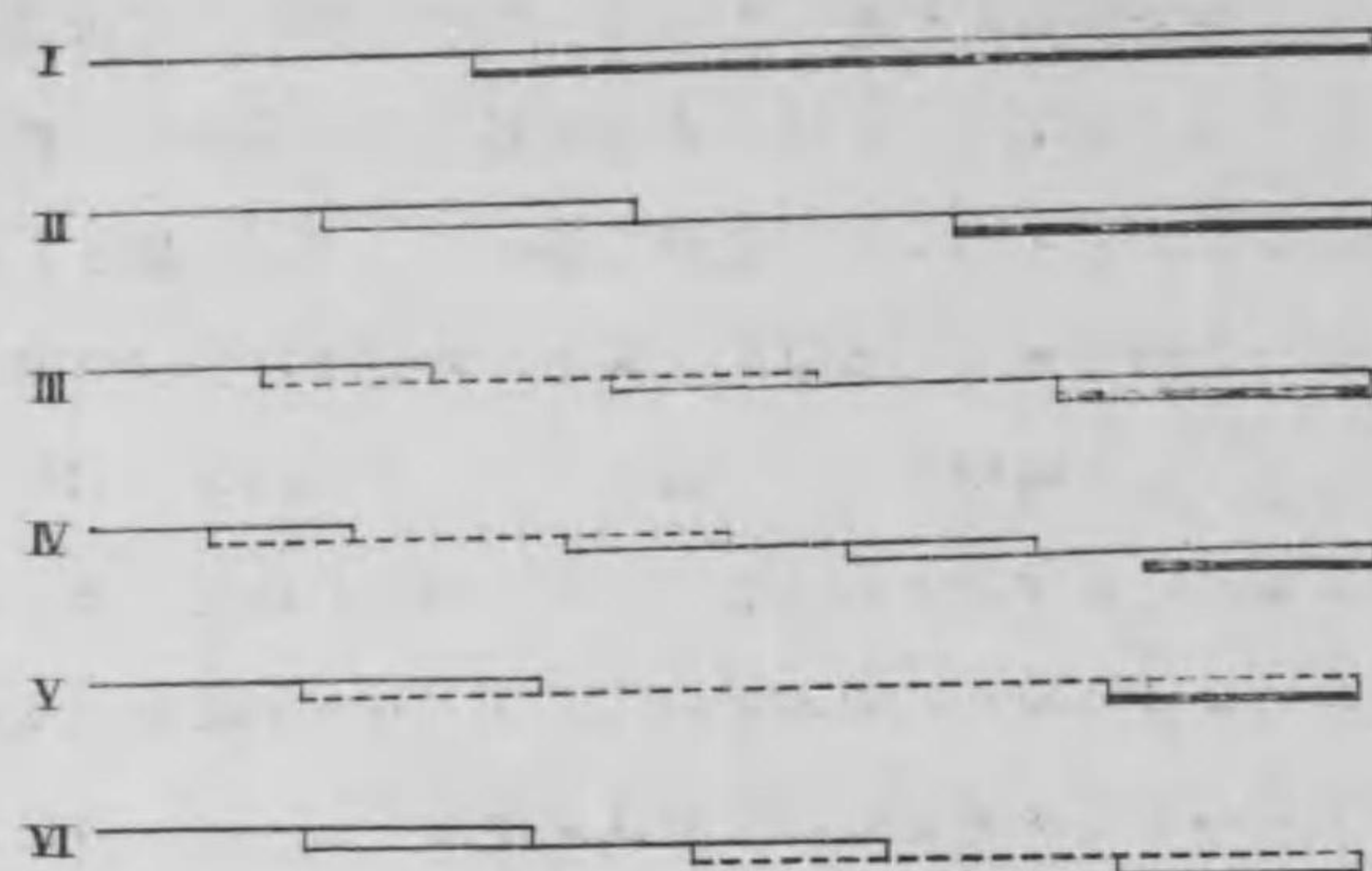
第二十八圖  $gs$  相圖

其蒸氣壓が實驗當時の壓に達するに至れば  $B$  は固相となりて氣相と平衡す而して固體は氣體を溶解して固溶體を造ることなしと假定するが故に此状態は最後まで繼續す。

此簡單なる相圖を基本として他の複雑なる場合を誘導し得べし。即ち氣體が  $B$  に就て飽和するに先ちて液相の出現する場合は  $II$  によりて表はされ更に此液相の範圍内に於て二種の液相共存する場合は  $III$  によりて示さる。或は  $II$  に於て固相の出現するに先だち液相より氣相を生ずる場合は  $IV$  に示すが如し。更に  $III$  の溶相が固相に轉移する前に氣相を生ずる時は  $V$  に示す場合を生ず。

一の液體と一の固體とより溶體を生ずる場合の種々の典型は略々上の場合に類す。第廿九圖は之れに相當せる相圖を示す而して氣體は唯一種の相を生じ得るに過ぎざれども液體は二相を生じ得るが故

第二十九圖 fs 相圖



に  $gs$  の場合に比して一種増加して合計六種の場合を得るなり。此際特種の新關係を生ずることなきを以て圖の説明は省略す。

以上記述せる三拾種ノ場合を綜合して一瞥を與ふる時は溶解に固體が關與せる場合には常に特徴ある相圖の成立するを識るなり。即ち此場合に於ては二相の範圍が常に純粹なる固體を表示する終端まで連續するを見るなり。從て二種の固體より成る場合  $ss$  に於ては兩端に複線を生ず。是れ固體が全く固溶體を生ずることなしといふ一般の假定を表示するものなり。從て液體に就ても同様に溶體を造ることなしと假定する時は第廿五圖 IIa に示すが如く兩端に至るまで複線の繼續するを見るなり。

典型の多樣度は氣體に於て最も少なく液體に於て稍々増加し固體に於ては最大となる。

**溫度軸** (Die Temperaturaxe). 從來論述せる場合に於ては常に溫度の一定なることを假定せり。此假定を除く時は上の推論は多くの點に於て密切なる關係を示し概括に便となるなり。而して從來溫度と共に壓も亦一定なりと假定せしが故に此等兩種の自由度中先づ孰れを處置すべきかを定めざる可からず。氣體に對しては壓の影響著しきものありと雖液體及固體に對しては極めて僅小なるが故に此等兩體に對しては壓の變化は平衡を轉位すること極めて小なり。然るに溫度の影響は三種の形種孰れに對するも頗る著しきものあるが故に溫度を以て可變數となす時は關係は遙かに明瞭となるなり。而して成分の割合以外に壓及溫度をも變じて多種多樣なる關係を表はすとすれば可變數は三種となるが故に立體の圖形を用ゐざる可からず。かゝる圖示法を採用する時は外觀的の困難なきに非ざれども實際に於て最完全なる關係を知り得るなり。

既に述べしが如く單位の長さを有する水平直線上の各點を以て組成を表はし之れと垂直の方向に溫度を數ふるとすれば從來掲載せし相圖上の各點は夫々の線となり、又從來線を以て表はしたるものは夫々の面となる。而して溫度の異なるに従ひ新相の出現すべき點の組成は夫々異なるべきを以て新相出現の點を連結する線は一般に曲線となす而して物系の變化が連續的なる間は此等の各線も亦連續的なるべく又不連續的變化を起す場合には線も亦不連續的となるなり。

斯くの如き線を以て限らるゝ圖は線の種類が單線なるか複線なるか



に従ひ亦二種の別を生ず：單線より生ずるものを**單相面** (Einphasenflächen) と稱し複線より誘導せらるゝものを**二相面** (Zweiphasenflächen) と稱す。隣接する二相が或區域内に跨りて共存することを表示するために複線を用ゐたると同様に相隣接する兩種の單相面の重層を表示するには二相面を用ゐざるべからず。

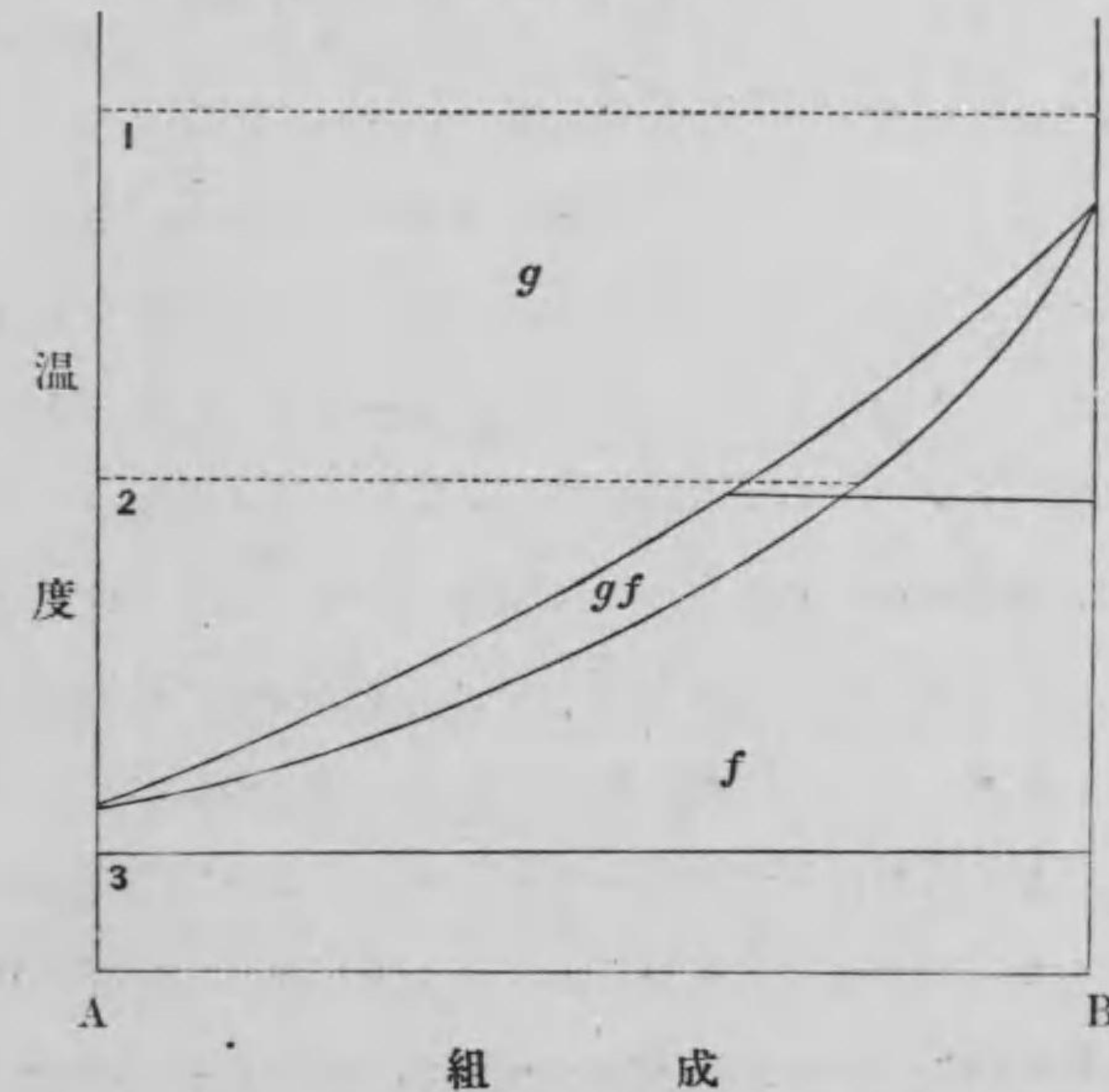
斯くの如き方法に據りて造りたる圖上に水平直線を引く時は一定の温度（並に全體の圖に就て假定したる一定の壓）に於ける相の關係を表示するものを得べく之れ從來採用せし等温相圖に他ならず。又垂直線を引く時は之れによりて一定の組成及一定の壓を有する物系が種々の温度に於ける状態を表示すべき圖を得。吾人が普通開放せる器を燈火上に置いて實驗するに際し壓並に組成は一定なれども温度が刻々變化する場合は此垂直線の表示する状態に相當するなり。

温度極めて高き時はすべての物體は氣態となり反對に非常に低温度に於ては固態に變すべきが故に相圖の上部は一般に氣體の状態を表はし下方の部分は固態を示すべく其中間の部分に於て液態を表示し得るなり。氣態と液態との限界線は物系の沸騰する温度を表はすものなるが故に即ち**沸點曲線**に他ならず。又固態と液態との限界線は液相及固相の共存する温度を表はすものなるが故に是れ**融點曲線**に他ならず。以上二種の曲線に比して比較的稀れに用ゐらるゝ線は固態と氣態との限界線なり是れ固體及氣體相互の轉移を表はすものにして固體が液化するとなく直ちに氣化する現象を名けて昇華と稱するが故に斯くの如き線は又**昇華曲線**と呼ばる。沸點及昇華點は孰れも壓の變化によりて影響せらるゝと頗る大なれども之れに反して融點の受くる影響は極め

て僅小なるが故に壓を大に減少する時は一般に氣化點を下降して融點に近接せしめ得べく場合によりては融點以下ことなすを得べし。故に壓の低き場合には高壓の時に比較して昇華の現象は頻々たるものなるなり。然れども既に大氣壓に於ては此現象は比較的稀有となるあり。**沸點曲線** (Die Siedelinien)。二成分より成る溶體の沸點曲線の一般なる形は既に説明せり (142頁參照)。吾人は一定温度に於て起り得べき三種の相圖即ち**等温相圖** (isothermen Phasenbilder) を取りて彼我對照を試みんとす。

顯著點を有せざる沸騰曲線は第參拾圖に示すが如く斯種曲線の特徴

第三十圖

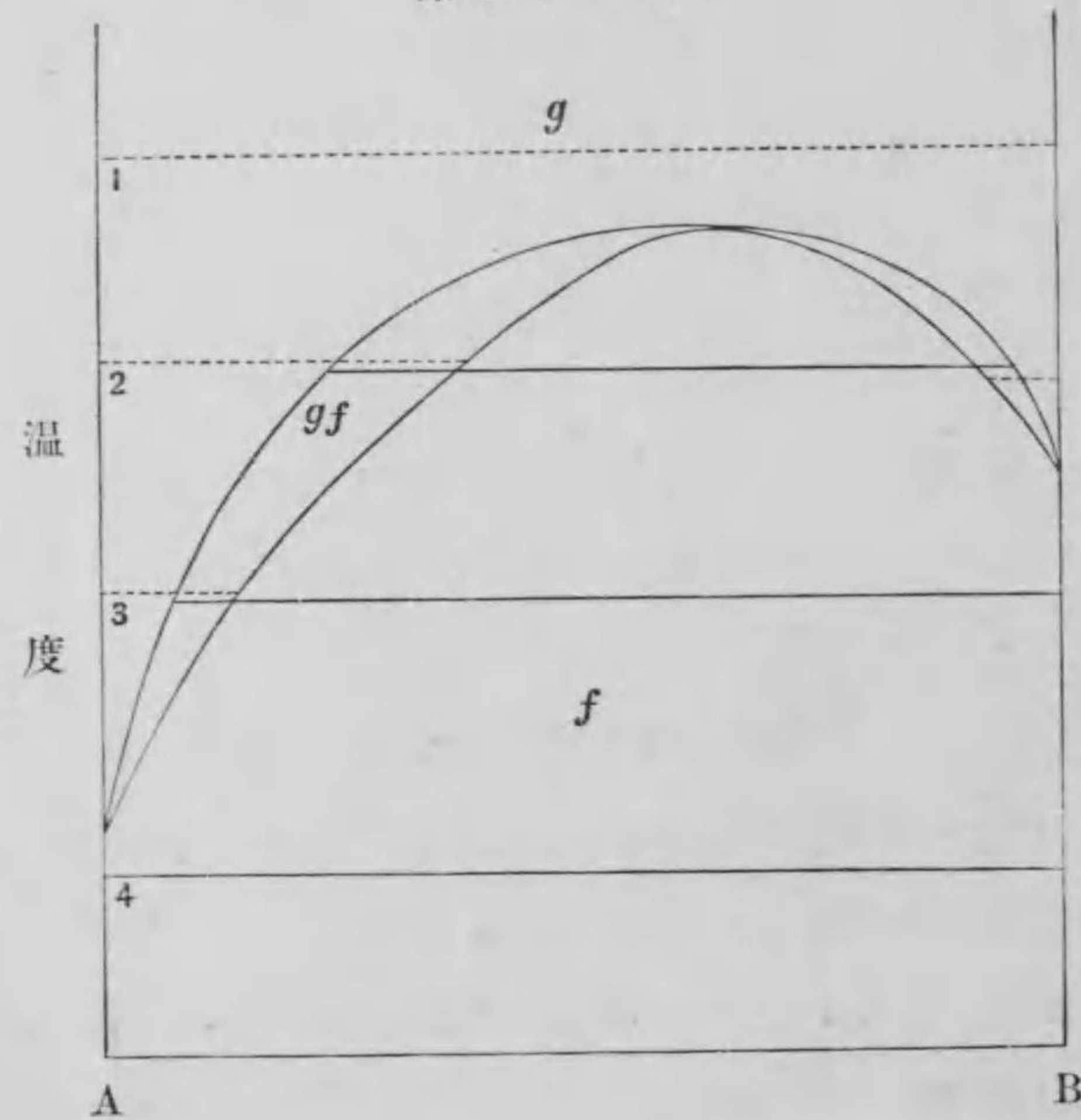


として複線をなす其一は液相の組成に關し他の一は氣相の組成に關す

ることは既に述べしところなり。此二線の間の中間の範圍は二相の區域  $gf$  に當る。此複線によりて全體の圖は三種の區域に分たる即ち上部  $g$  は氣相區域にしては下部  $f$  は液相區域又中間の範圍  $gf$  は此等兩相孰れにも屬するものにて所謂二相區域を示す。(此等  $g, f$  等の文字は既に述べしが如く氣相液相等の略號なり)。

圖中種々の高さに水平直線を引く時は 1 の如き場合にはすべて氣相區域に在るが故に單一なる氣相圖(第二十四圖 I)を得。之れに反して 2

第三十一圖



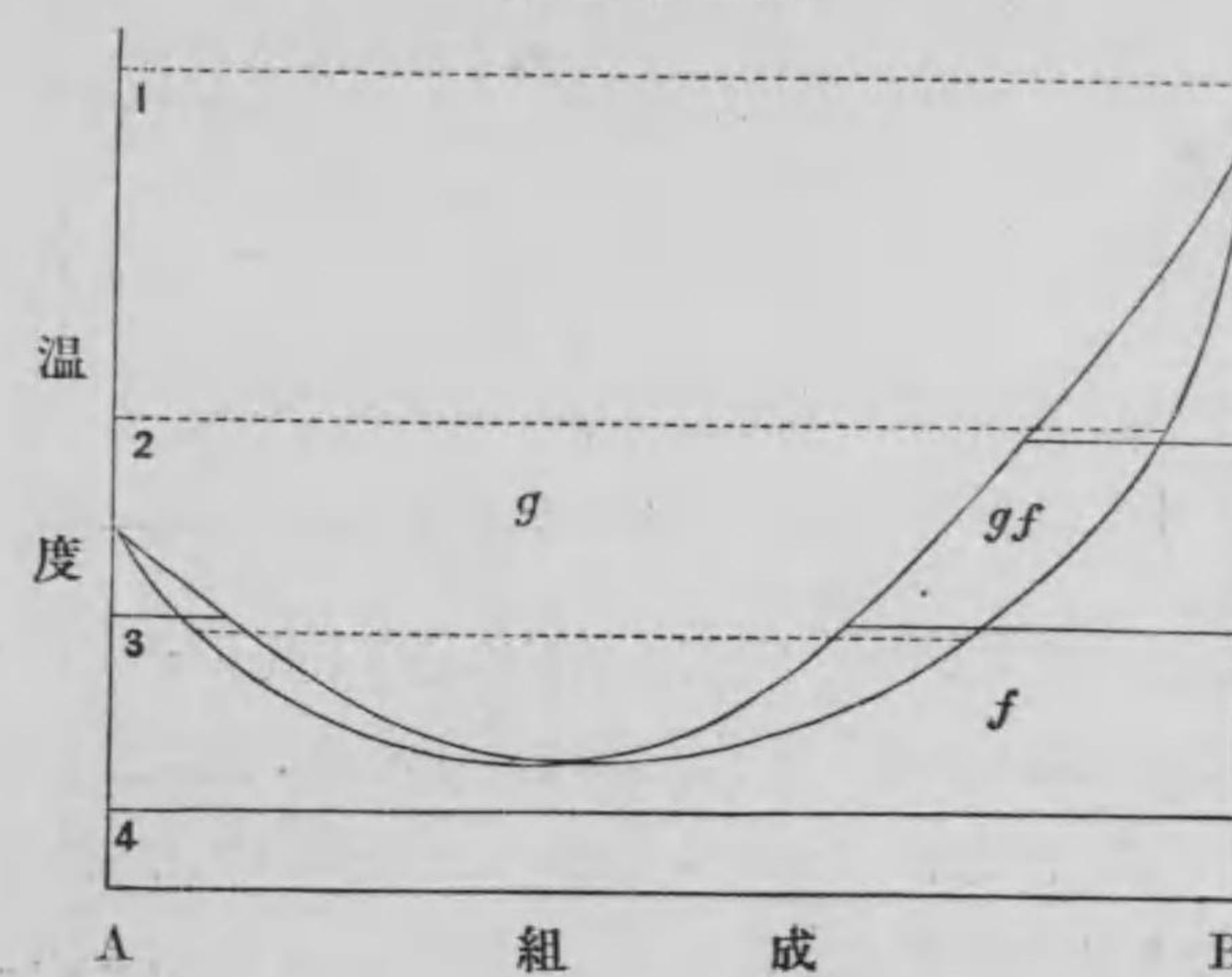
組成

の場合には三種の區域を切斷し第二十七圖 I に相當する相圖を生ず。

最後に 3 の場合には全範圍を通じて單一なる液相區域  $f$  に跨るが故に第二十五圖 I を得るなり。

一の極大點を有する沸點曲線は第三十一圖に示すが如し其上部 1 は亦氣相圖  $ggI$  に相當す。2 は二種の氣體より液相を生じ更に其兩側に於て二相區域を生成する場合にして  $ggII$  (第二十四圖に相當す。3 は  $gfI$  (第二十七圖) に相當し 4 は單一なる液相線なり。

第三十二圖



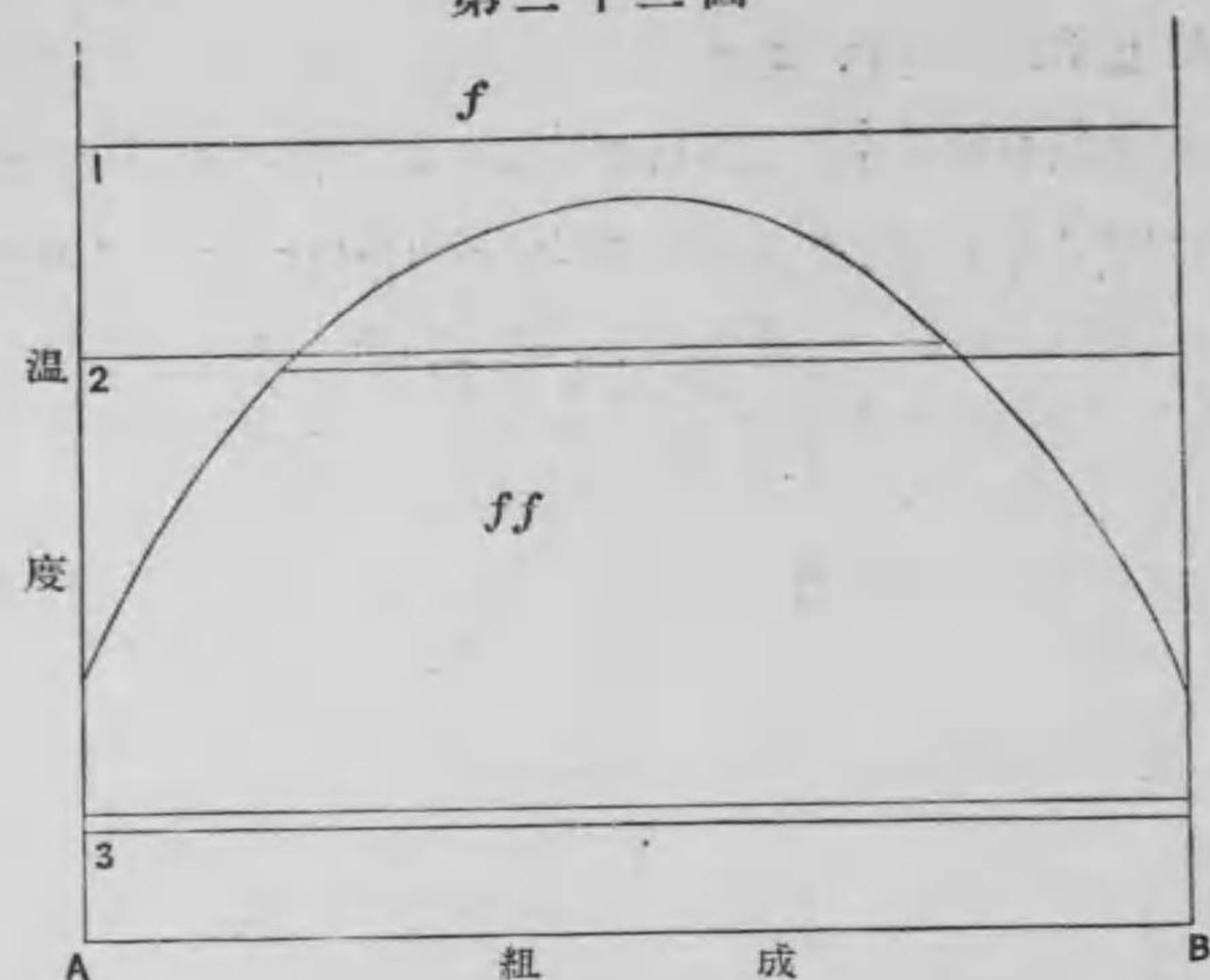
第三十二圖は一の極小點を有する場合を示す。1 は單一なる氣相線、2 は  $gfI$ 、3 は  $ffIII$  (第二十五圖) に相當す。

氣體が單一なる液相と共に出現する場合は是にて悉く述べ盡したり。

**二種の液相** (zwei flüssige Phasen). A に富める液溶體と B に富める液溶體とが重合する時は茲に二種の液相の共存を見るなり。普通かゝる二相區域は略々垂直に近き束をなして相圖の中央部に擴がるを

見るなり、而して此區域の合一する點は所謂臨界溶解點にして多くの場合に於て第三十三圖に示すが如く温度の高き方向に東の凸部を有す

第三十三圖



るが故に温度の高まるに従ひ臨界溶解點に近づく然れども稀れには反對なることあり即ち温度の低下するに従ひ臨界溶解點に近く如き場合は是れなり。第三十三圖の1はかゝる東の上部臨界點以上の温度に於ては連続的なる單一液相の成立を示すものにして、2は第二十五圖 fII に相當する場合なり。此場合に於ては温度の下降するに従ひ兩成分の溶解度は漸次減少するが故に遂に温度低下して東の兩極點以下の範圍に達する時は液體相互の溶解度は皆無となり3に示すが如き複線を生ず是れ第二十五圖 fIIa に相當する場合なり。

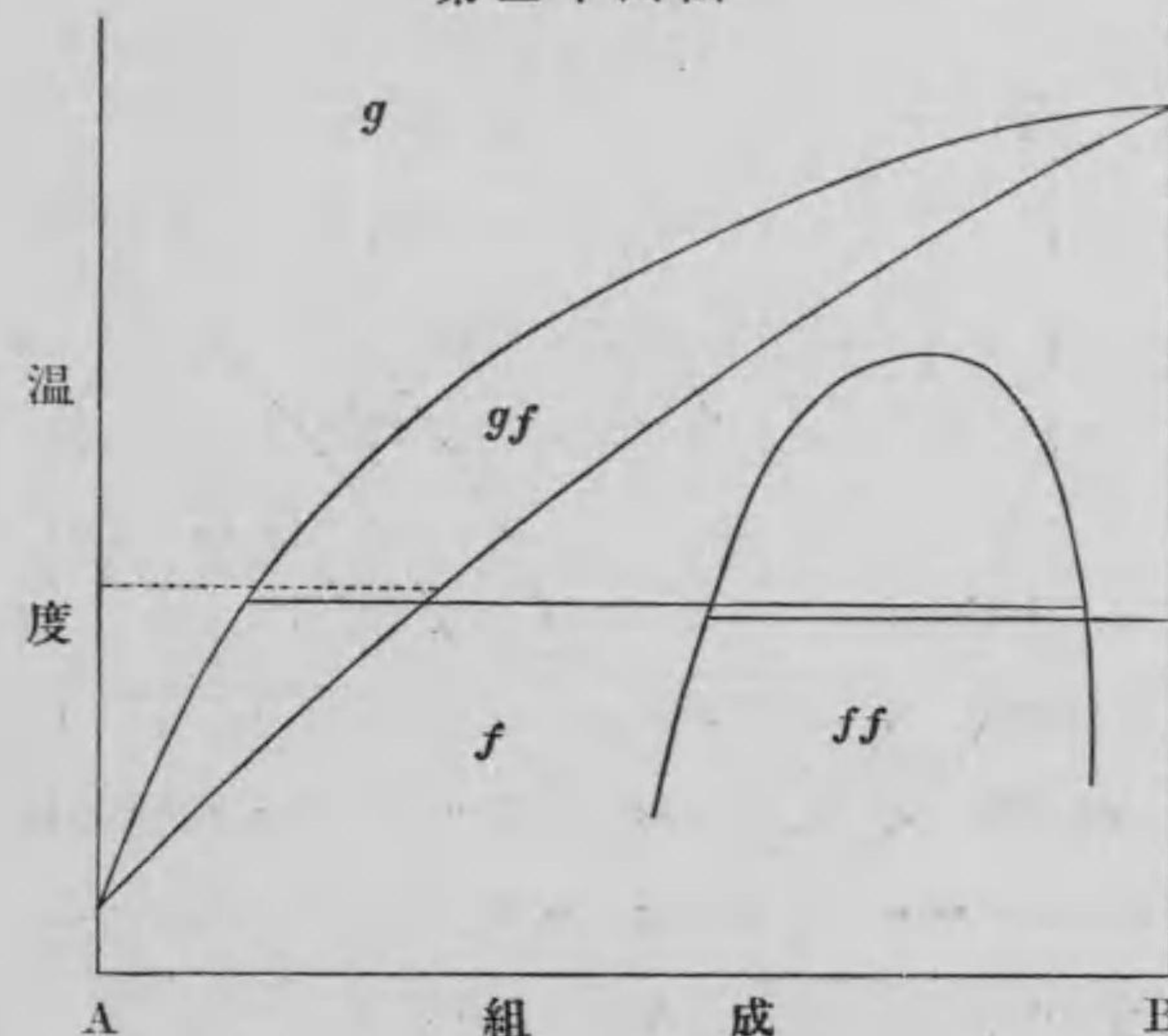
若し上と反對に東の合一點が低温度の方向に向く時には上の關係は反對の順序となり低温度に於て單一液相を生じ東の上部に於て複線の

成立を見るべけれど相圖の種類に就ては全く異なることなし。故に液相のみより成る物系に就ては上を以てあらゆる場合を論じ盡したる理なり。

① 一の氣相と二種の液相 (Eine Gasphase und zwei flüssige Phasen).

沸點曲線の東と二液相區域とが高さを全じうする時換言すれば同一の温度に於て此等兩者の出現を見る場合に於ては其相圖は一の液相と二種の液相とより成るなり。故に前節に述べし三種の沸點曲線と二液相區域とを悉く組合はしたる場合を考察せざる可からず但し此際此等の曲線が交ると否とは格別の差異を生ずるとなし。何となれば壓を變ずる時は沸點曲線は著しく轉位すれども液相の曲線は實際上

第三十四圖

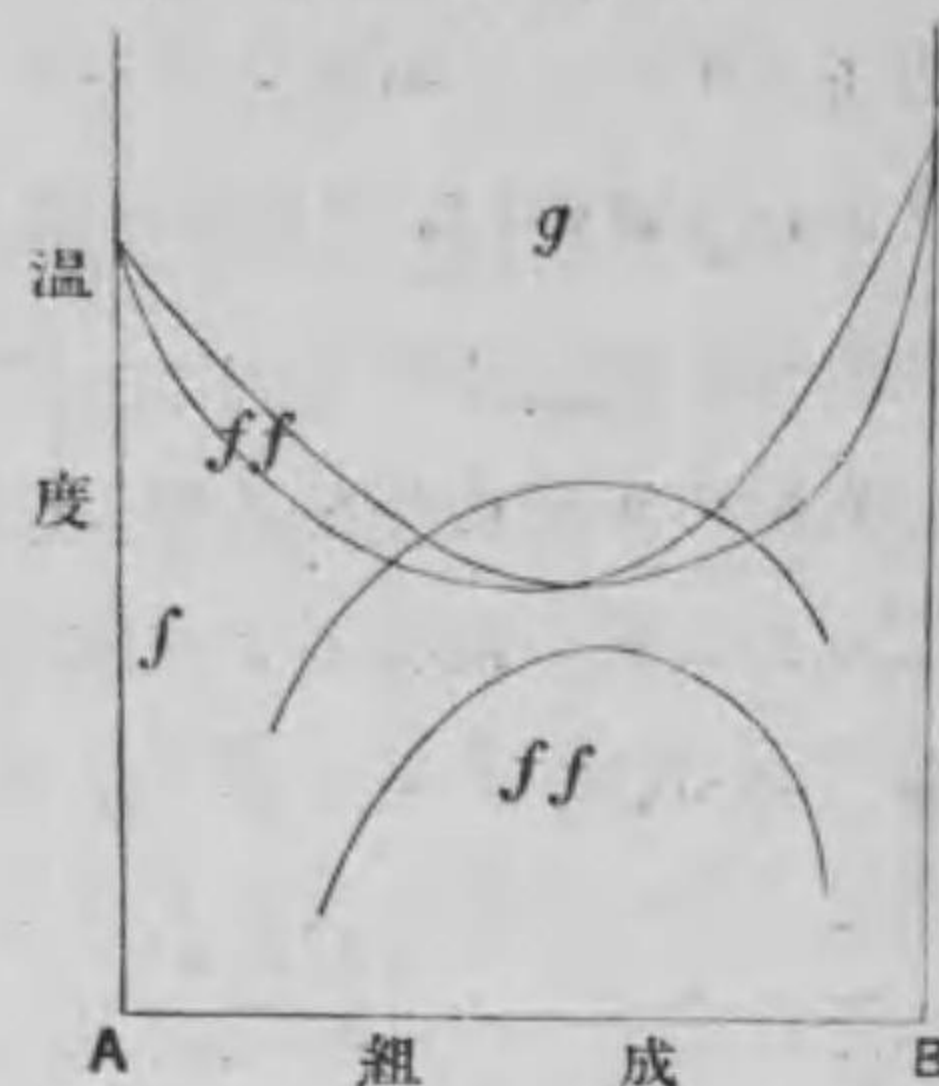


變化なしと云ひて可なればなり。故に壓の撰擇如何によりて兩種の範圍を重合することも又隔離することも可能なり。故に此等區域の交差

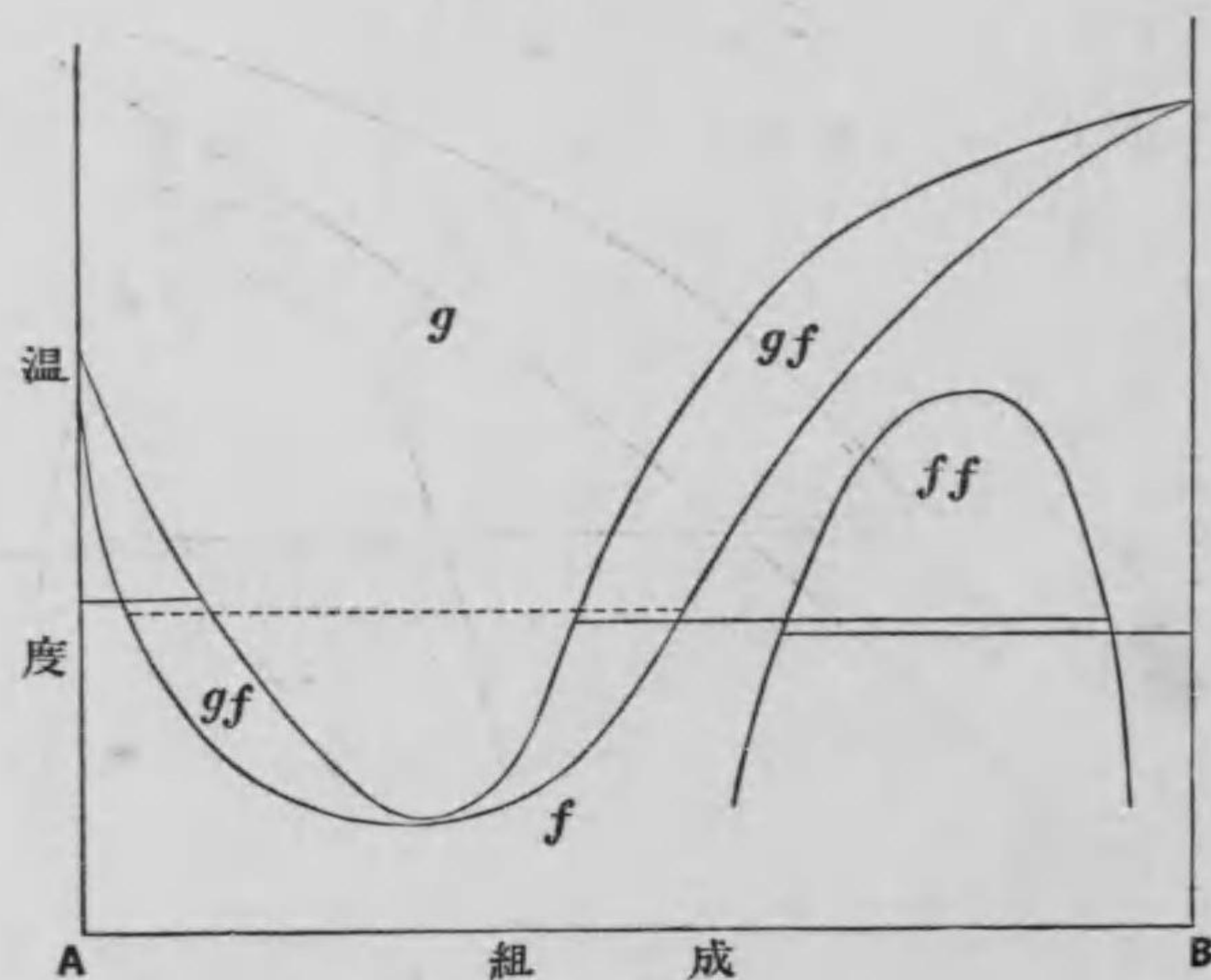
によりて矛盾せる結果に到達する如き組合せは之れを實現し難かるべく従てかゝる場合は事實に於て不可能なるものとして吾人の考察外に置きて可なり。

第一に沸點の絶えず上昇する場合の曲線(第三拾圖)と二液相區域(第卅三圖)との組合せを考察すべし第參十四圖は之れを示す。圖中の水平切斷線は從來論述せしところと全く異り特殊の相圖を示す。是れ  $gfII$ (第廿七圖)

第三十五圖



第三十六圖

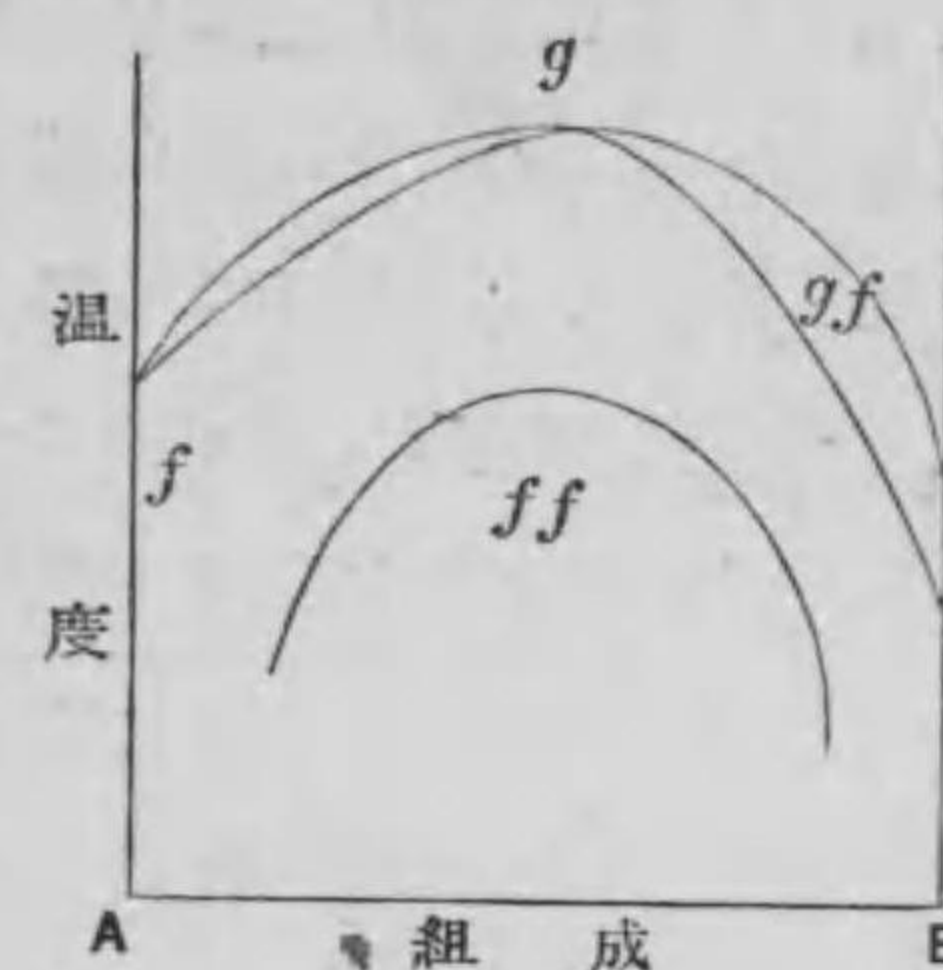


に相當す。此他の切斷線を引くときは孰れも既に論述せし場合に關するものなるが故に改めて述べず。

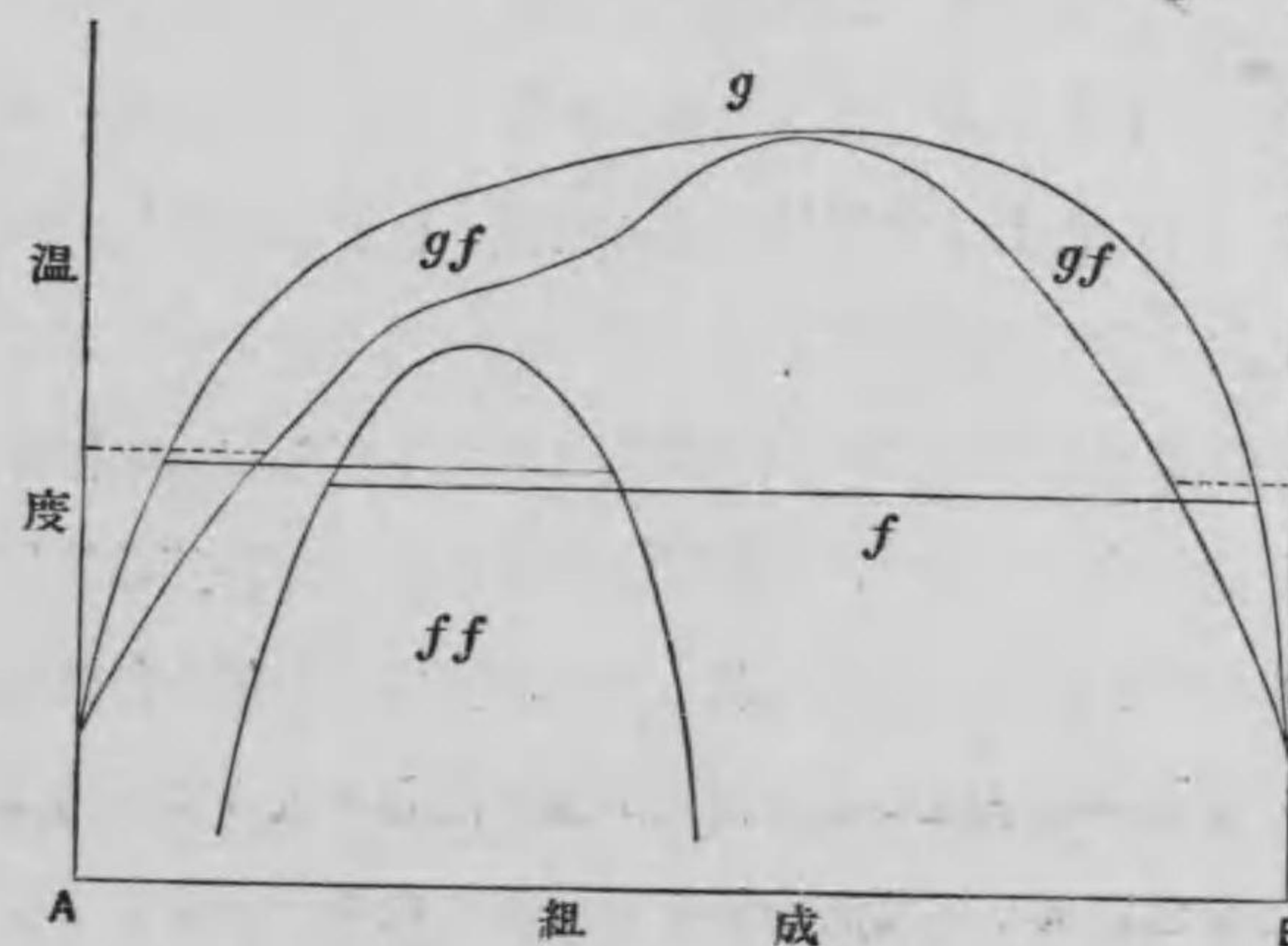
極小點を有する沸點曲線と二液相區域との組合せが第參拾五圖に示すが如き場合に於ては兩區域が交差すとなすも或は交差せずとするも共に何等新種の相圖を生ずることなし之れに反して第參拾六圖に示したる如き特殊の場合に於ては  $ffIV$ (第廿五圖) に相當する新しき相圖を得るなり。

沸點曲線が極大點を有する場合に就て上と同様の組合せを行ふ時は第卅七圖の如き形を生ずべし。然りと雖も既に158頁に於て沸點曲線が中間の範圍に於て不連続的となるべき種々の場合を論述せし際第卅七圖の如き組合せは起り得べからざることを結論せり(第拾參圖C参照)但し沸點曲線が第卅八

第三十七圖



第三十八圖



圖に示す如き特殊の形を有する場合に於ては組合せは可能なるべし。但し此等兩種の場合に於ける特殊の切斷線が全く同一の典型に屬すべきことは少しく熟考すれば明かなり (第廿四圖 ggIII の相圖に相當す)。

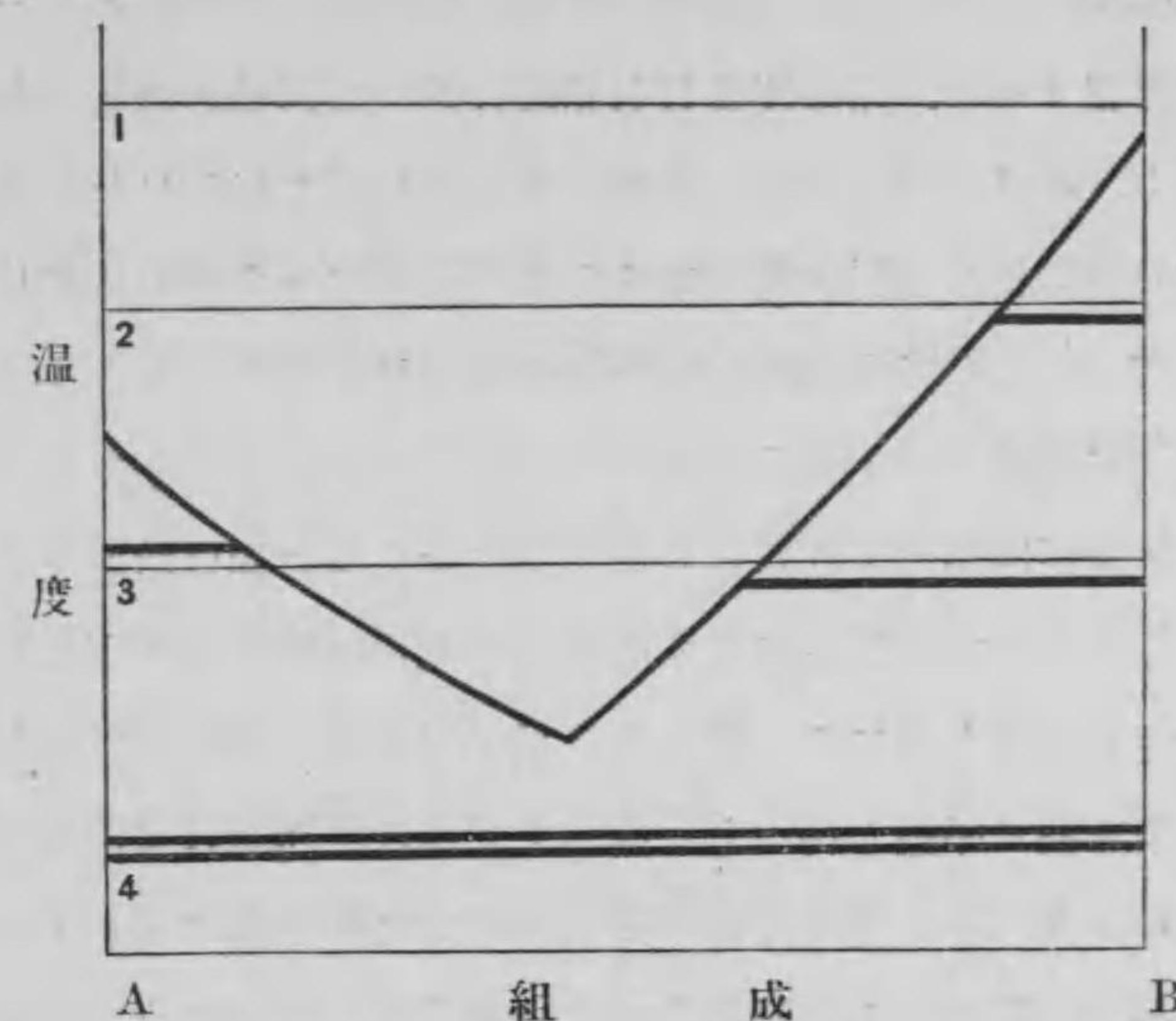
**融點曲線** (Die Schmelzlinie). 規則正しき融點曲線の形に就ては既に述べたり (165頁参照). 兩種の物質が液態に於てはあらゆる割合に溶解すれども固態に於ては全く溶解することなき場合には常に此種の曲線を得るものなり。此曲線の特徴とするところは第參拾九圖に示すが如く中央に向て漸降する略々直線に近き二條の枝線より成り一の最低點即ち**共融溫度**に於て交差するに在り。

沸點曲線の類似性より推して此場合に於ても亦複線を期待し得べきが故に他の枝線の所在に關する疑問を生ずべし而して從來考察せる融點曲線は單に液相の組成に關するものなるが故に他の曲線は固相の組成を表示するものならざる可からず。然るに圖の一方の側に於ける固相は純粹なるAより成り、他の側に於ける固相は純粹なるBより成るを以て第二の枝線は圖の左右兩側を限界する二條の垂線より成るべきこと明かなり。而して其領域は夫々兩種の純粹なる物質の融點に始まり下方は共に共融溫度に終る。

即ち左方の限界垂直線は左方の融點曲線に對應し右方の限界垂直線は右方の融點曲線に對應す。共融點に於ては兩種の固態の物質は其融成物換言すれば液溶體と平衡し得るなり。要するに第參拾貳圖の沸點曲線に於て複線中の下位に在る兩枝が相隔離して夫々左右の限界垂直線と合したりと考ふる時は第參拾九圖を得るなり。

第參拾九圖に於て種々の高さに水平なる等溫線を引く時は種々の場合を生ず。其最简单なるは單一なる液相線にして1に示すが如し。又2はfsI (第廿九圖) 3はssV (第貳拾六圖) を示し。最後に4は溫度が共

第三十九圖



融點以下に降りし場合にして ssI (第廿六圖) を表はす。上に述べしところより明かなる如く固相の平衡はすべて二相區域が右方若くは左方に於て終端まで達するを特徴とす之れに反して液體及氣體は概して端に沿うて可變なる溶體即ち單相區域を有す。

融點曲線の典型は上に示したる一種に過ぎず従て固相と單純なる液相とが平衡すべきあらゆる場合は上にて盡きたり。二種の液相が出現する複雑なる場合は後節に論述すべし。

**昇華曲線** (Sublimationslinie). 氣體は亦液體と同じく固體を溶解し得るが故に二種の固體の物質が示す昇華曲線は融點曲線と類似すべし。唯々氣體に於ては簡單なる氣體律成立するが故に昇華曲線の關係は一層簡單なり。

任意の固體 A に對して其蒸氣壓が實驗當時の定壓に等しかるべき一定の溫度存在すべし。此溫度は蓋し此壓に於ける固體の沸點と稱するを得るなり。今 A に B を加ふる時は B は蒸發して氣相に於て分壓を及ぼすが故に氣相の總壓が實驗當時の定壓を維持せんがためには溫度が低下して A の分壓を減少せざる可からず而して B の存在する割合が大となるに従ひ A の分壓は益々小となるべく從て亦其沸點は降下すべし。此關係は加へられたる B が悉く蒸發し得る間は續繼するなり斯くの如くして一定の溫度に達する時は結局兩固體の蒸氣壓の和が實驗當時の定壓に等しきに至る此溫度に於ては兩種の固體は其蒸氣より生成せる氣溶體と平衡し得べし。而して此溫度は同時に又此物系中に於て氣相の成立し得る最低の溫度を表はす次に純粹なる B 中に A を加へ行く場合に於ても上と同様なる結果を生ずるが故に上の溫度は全く共融溫度に比較し得べきものなり。

故に此關係を圖示する時は融點曲線の場合と全く符合することを示す。即ち第拾七圖に於て a 及 b を以て夫々兩固體の沸點を表はすものとし k を以て其最低沸點或は「共融沸點」と倣なし得べし。又第二の枝線は前節と同様に兩側の限界垂直線に沿うて存在するものと考へ得べし。故に其相圖は同様にして第卅九圖より得らるべく假りに同圖に於て細き實線(液相線)の代りに氣相を表はす點線を用ゐしと考ふれば

1 は gg I (第廿四圖), 2 は gs I (第廿八圖), 3 は ss II (第廿六圖), 4 は ss I (同上) に相當するを知るなり。而して固相の特徴として二相區域が相圖の終端まで達する特異性は此場合に於ても同様に認め得るなり。

**更に複雑なる場合** (Verwickeltere Fälle). 液態并に氣態の物系に就ては既にあらゆる典型を考究せり更に此等の物系中に固相の關與する場合を考ふるに其相圖は上に述べし特徴を根據として誘導し得べきものにして固相は常に圖の兩側に於て終端より出現するを知る。故にかゝる場合を悉く網羅せんと欲せば既に掲げたる相圖の右側、或は左側若くは左右兩側に固相を添加すれば可なる理なり。又溫度が異なる時は介在する相區域も亦異なるべきを以て相圖は甚だ複雑を來たすべきも此等の圖に就て逐一精査することは現在の目的に對して必要なるものに非ず蓋し此等の區域の組合せによりて生ずる等溫相圖の考究は此等の區域が別々に成立すと假定して得たる相圖の要約を期するものにして決して複雑を來たすものに非ざるなり。

上に述べし規則を種々の相圖に就て適用するに其中對稱性を示すものあるを知る換言すれば兩種の純粹なる物質が同一の形種を有する場合に於ては固相が圖の右側に出現するとしても或は左側に出現するとしても相圖は専門的見地よりすれば全く同一となる場合あり。然れども兩成分の形種が異なる場合に於ては勿論固相の出現する側が異なれば相圖も亦異なる例へば二種の固相圖中に更に一個の固有を添加する場合には之れを右側に組合す場合と左側に組合はす場合とは夫々異なるが故に合計四種の新しき相圖を生ずる理なり。

斯くの如き組合せを悉く行ふ時は以前に他の見地より集成し得たる

相圖を全部再び生じ得るなり、あらゆる典型を悉く網羅して遺漏なきを期するため種々異なる見地より出發して起り得べき場合を探究整理し次に斯くの如く獨立に得たる結果を彼我對照して全く符合するか否やを定むるは方法學上非常に重要な手續にして起り得べきあらゆる場合の中若干の典型を看過するところなかりしか否やを吟味すべき唯一の方法なり。

**化合物の出現** (Auftreten chemischer Verbindungen). 吾人は以上論述したるところを前提として進んで二種の純粹なる物質を混和したる時溶體以外に化合物の生成を見る場合を考究すべし、A 及 B をあらゆる割合に混合したる場合に得らるる相圖が單に溶體のみを生ずる場合の相圖と全く異なる時は是れ化合物の生成せる特徴となる、而して既に掲載せるものと全く異なる新種の相圖は實際の場合に於て屢得らるるものにしてかゝるものに就ては現象の新解釋法を必要とす、此際 A 及 B なる二種の物質が相互に作用して AB なる新種の物質を生じたりと假定するは此等の新現象間の密接なる關係を表示記述するに非常なる裨益を與ふるなり。

實驗の結果より斯くの如き新種の相圖を得たる場合に其特性に基づいて此際新種の物質を生じたりと結論する代りに吾人は先づ斯くの如き結論は實際上適用し得べきものなりと假定し置き次に此假定によりて起り得べきすべての結果を考究せんと欲す、此方法は常に便利にして而も統一的なるのみならず歴史的發達の順序と能く一致するなり何となればかゝる狀況に於て新種の物質が生成したりと云ふ事實は相に關する考察法の發達より久しき以前に於て既に別種の實驗法(殊に斯く

の如き物質を純粹なる形に分離する方法) に據りて確定し得たるところなればなり、但し斯種の實驗法と雖之れを系統的に解釋するときは其根據とするところは全く相の考察に在るなり、此點に就ては後に至りて確證すべし、吾人は先づ統一を目的とするが故にすべて等温并に等壓の下に於ける關係を論述すべし。

以下次の方法に據りて論歩を進むべし: 二種の物質 A 及 B の形種に就て生じ得べき組合せは gg, ff, ss, gf, gs 及 fs の六對あり、此等の各對に於て一の新化合物を生ずる時は化合物の形種が氣、液、固三態の孰れなるかに従ひ夫々三種の場合を生ずるが故に合計 18 種の場合あり、此等の各組は亦其形種に應じて二種乃至拾種の溶體相圖を造り得べく且此等の相圖は孰れも相互に組合はせ得るが故に研究すべき相圖は非常に多數となり之れを合計する時は實に 366 種に達す、然れども一般の原理を理解する時は此等の圖を畫くことは極めて容易なるが故に本書に於ては一々之れを掲げざるべし、吾人が以下考究せんとする問題は AB なる新種の物質が生成したりと云ふ假定の下に造り得べき相圖が單純なる溶體相圖と如何なる範圍に於て異同あるかを吟味せんとするに在り、而して相圖の研究によりて A B なる新物質の生成せしか否やを推定し得る時は是れによりて上の問題に對する解決を與へ得るなり。

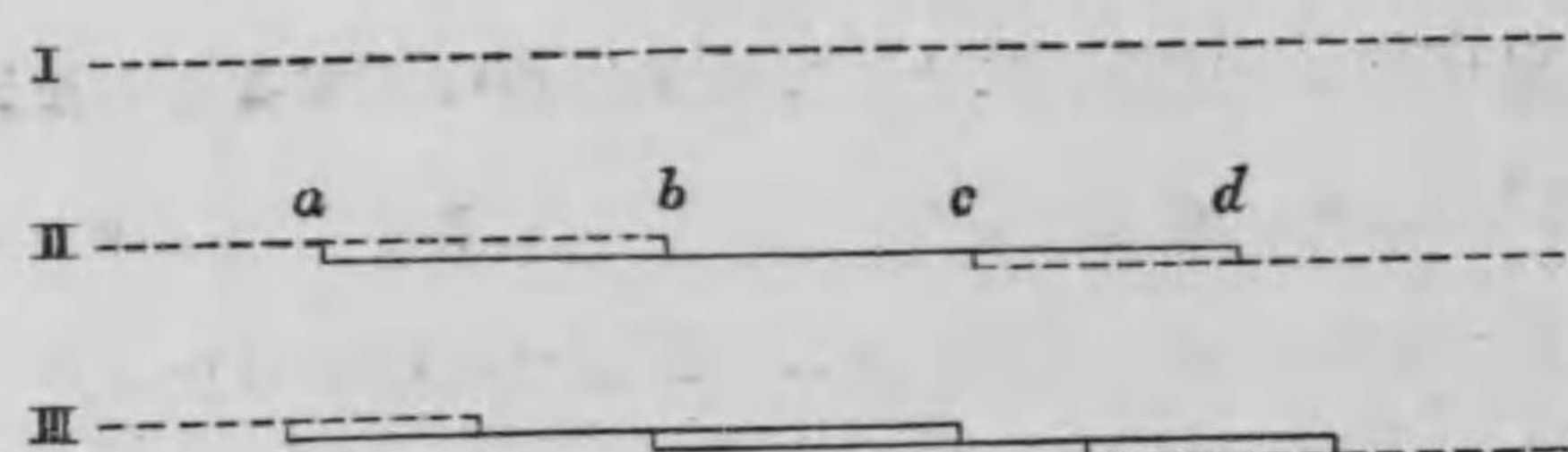
吾人は先づ結果の概要を豫め茲に記述すべし: 場合によりては化合物を生ずる時に於ても溶體を生ずる時と全く同一なる相圖を示すこと尠ならず、斯くの如き場合に於ては相圖の考究によりて新物質の生成を確證し得ずと做して可なり、又全く新種の相圖を得る場合には新

物質の生成したることを断定して可なり要するに溶體の場合にのみ得らるれど化合物を生ずる時には得られずと云ふが如き相圖は一も存在せず。故に單に相圖のみを考察して是れによりて新物質の生成せざることを断定する時は錯誤を生ずる場合あり。

**二種の氣體 (Zwei Gase).** 先づ二種の氣體 A 及 B より出發して一の化合物 AB を生ずる場合を考察すべし。茲に生ずる物質は場合に應じて氣態、液態或は固態の孰れかに屬す。此等三種の場合を表示するため兩成分の形種を示す文字の中間に新物質の形種を示す文字を挿入し ggg, gfg 及 gsg なる記號を用ふ。之れに相當する相圖は兩種の現存する對を組合せて得らる。例へば gsg を得んと欲せば二種の相圖 gs 及 sg を組合すべし。但し sg の相圖は gs の相圖の方向を反對にして得らるべし何となれば從來掲載せる相圖に於ては常に左方に「高き」形種を取り gf の場合には g を左方に、fs の場合には f を左方に取れり故に形種の順序が逆となれば相圖に於ても左右の關係を逆にせざるべからず。

**ggg の場合** は二種の gg 相圖を組合せて得べし第四拾圖は對照

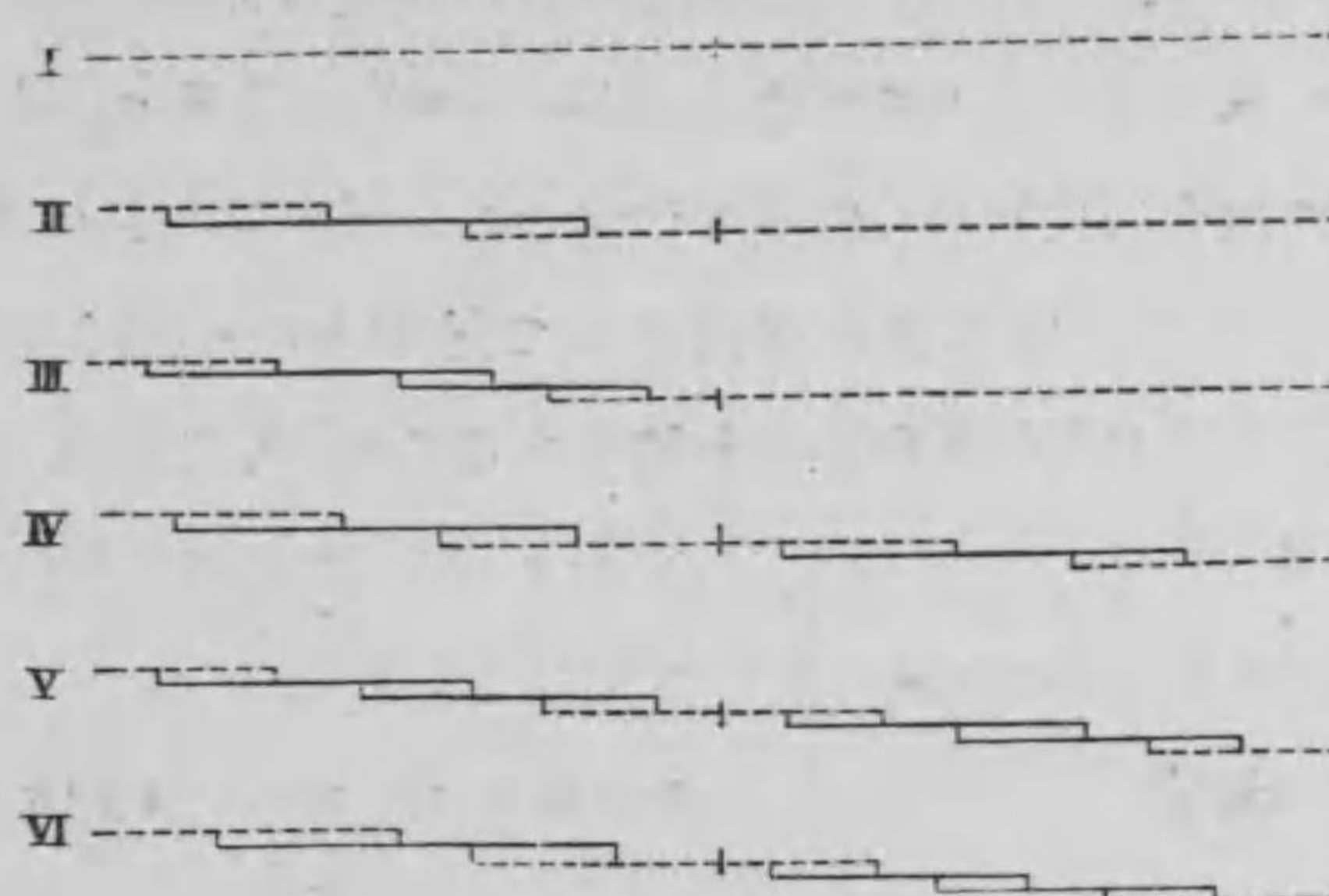
第四十圖 gg 相圖



に便するため第廿四圖を再掲せるものにして此等三種の gg 相圖を能ふ丈け組合す時は I と I, I と II, I と III, II と II, III と III, II と III

以上六種の異なりたる場合を得。第四拾壹圖は斯くの如くして得たる ggg を示すものにして圖の中央に附したる短き縦線は兩成分より新化合物 AB を生ずる割合を示す。而して此際特に注意を要することあり即ち化合物が實際斯くの如き割合に生ずるか否やは勿論不明にして實際の割合は實驗の結果によりて始めて確定し得べきものなり從て上の如き縦線を附したるは唯々理解に便ならしむる目的に他ならず。

第四十一圖 ggg 相圖



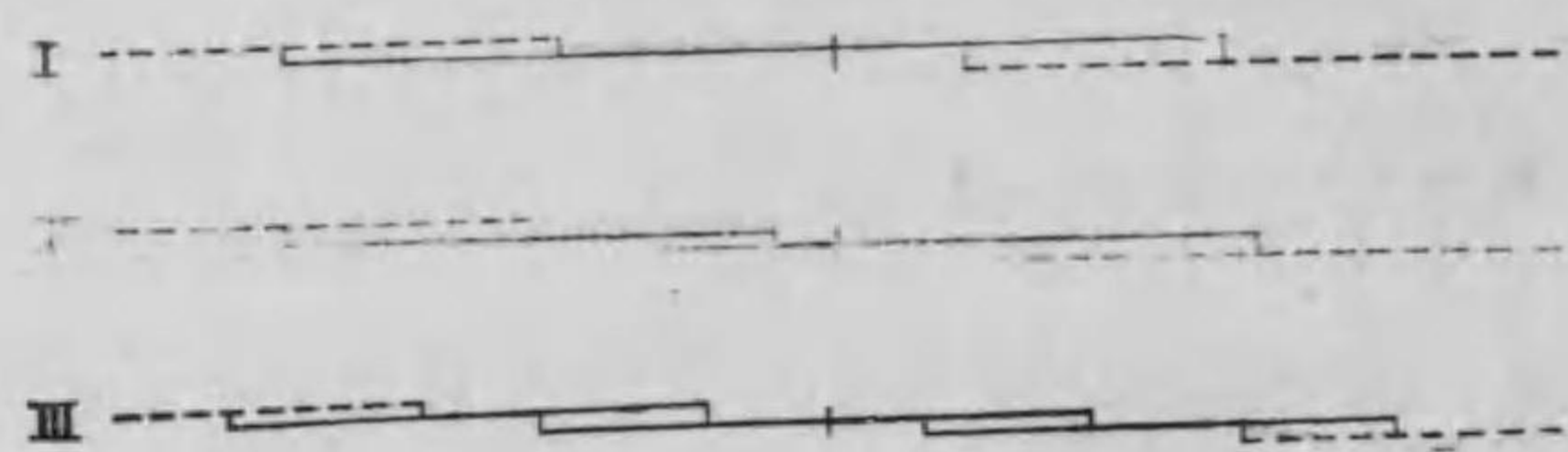
第四拾圖と第四拾壹圖とを比較するに前者に起りたる典型は悉く後者中に網羅せらるゝを見るなり。即ち第四拾圖の單純なる溶體圖 I を I, II, 又は III と夫々組合して得らるゝものは要するに第四十圖の I, II, III, と異なるものに非ず。蓋し吾人の圖示法に於て肝要なるは種々の相の出現する順序にして其長短は何等確定せる意義をも有せざるなり從て第四拾壹圖の I, II 及 III は夫々第四拾圖(從て亦第廿四圖)の I, II 及 III と夫々全く符合す。



故に二種の氣體 A 及 B より ggg IV, V 及 VI の如き相圖を得る場合に於ては一新しき物質 AB を生じたることを断定し得べきも ggg I, II 及 III の如き相圖を得たる場合には化合物を生じたるか或は溶體を造りしのみなるか決定するを得ざるなり。

**gfg なる場合** 二種の氣體より一の液體を生ずる場合の相圖は gf 相圖と之れを逆にせる fg 相圖とを能ふ限り組合して得らるゝなり。而して第廿七圖に従ひ gf には唯二種の場合あるに過ぎざるを以て其組合せは I と I, とと III 及 II と II との三種あるのみ第四拾貳圖は此組合せを示すものにして其中 I 及 II は夫々 ggII 及 ggIII と符合す従てかゝる場合には新種の物質が生成せるか否やを決定し難し。之れに反して gfg III は新種の相圖にして實驗上にも斯くの如き場合は屢々觀測せられ新物質の生成を結論するに充分なる根據を與ふるものなり。

第四十二圖 gfg 相圖



**gsg なる場合** 五種の gs 相圖 (第廿八圖参照) を悉く組合す時は 15 種の相圖を生ず是れ二種の氣體より一の固態の化合物を生ずる場合に於て茲に得らるゝ相圖は第四十三圖に示すが如く孰れも中央部に固相を生じ従來得たる者と全く異なることを示す。かゝる特徴は單に溶體を生ずる場合に於ては決して見るを得ず蓋し純粹なる固相の融點は他の成分の附加によりて常に低下するが故に之によりて液相を出現せしむ

べく従て溶體の場合に於て固相の出現するは唯々圖の端に接したる部分に於てのみなり。更に第四拾參圖に於ける各相圖の特徴とするところは A 及 B が化合物 AB を生ずべき割合を示す

第四十三圖 gsg 相圖

點に於て AB なる固相と共存する相が常に相の交換を起すとなり。此交換を起すべき相の種類はあらゆる場合を網羅するものにして即ち氣相と氣相、氣相と液相或は又液相と液相との間に於て夫々交換を起し得るなり。而して斯くの如き交換を起すべき相の固相對する割合は化合



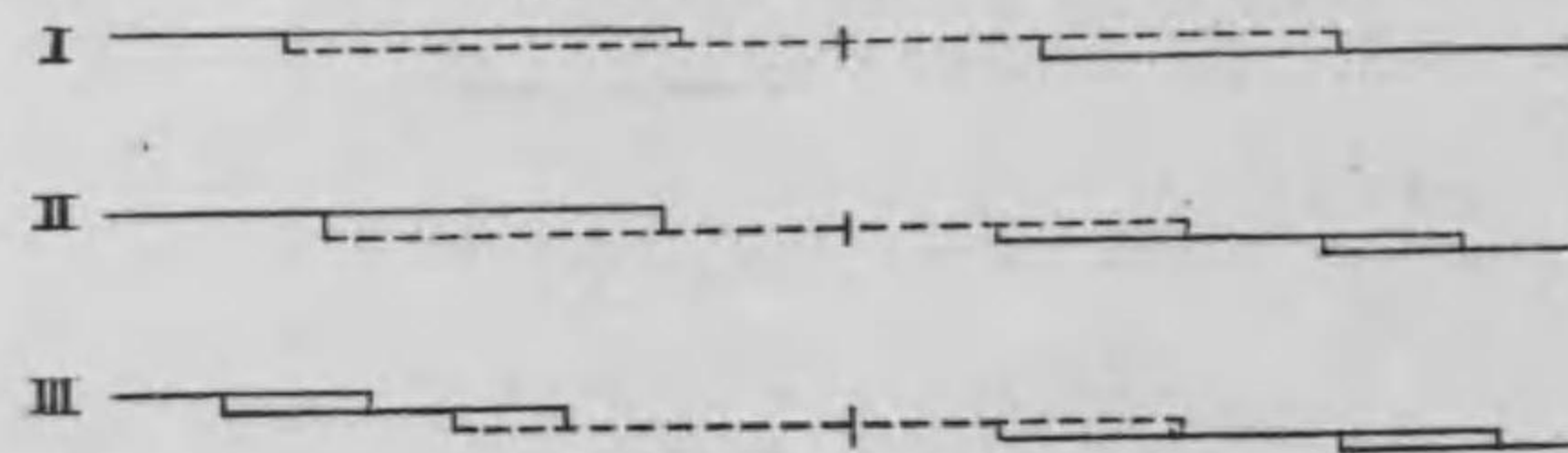
點に近接するに従ひ漸次減少し遂に此點に於ては皆無となる換言すれば此點に於ては唯々固相のみが成立するものにして此點を極めて僅かにても超ゆる時は直に新相の出現を見るに至るなり。

後に示が如く A と B との反應によりて固體を生ずるすべての場合に於ては常に之れに似たる現象を見るなり。すべく斯くの如き場合に於ては化合物の生成を確實に認め得るのみならず化合物に於ける A と B との重量比 A:B を確定することも亦可能なり。

**fgfなる場合** 此場合は前に述べし gfg の場合と同様 gf 相圖を二種組合せて得らる唯々異なるところは此場合には gfg と反對に fg と gf とを組合せざる可からざることなり。即ち兩端に液體中央に氣體をさるを要す。

第四拾四圖は此組合せによりて得たる三種の相圖を示すものにして

第四十四圖 fgf 相圖

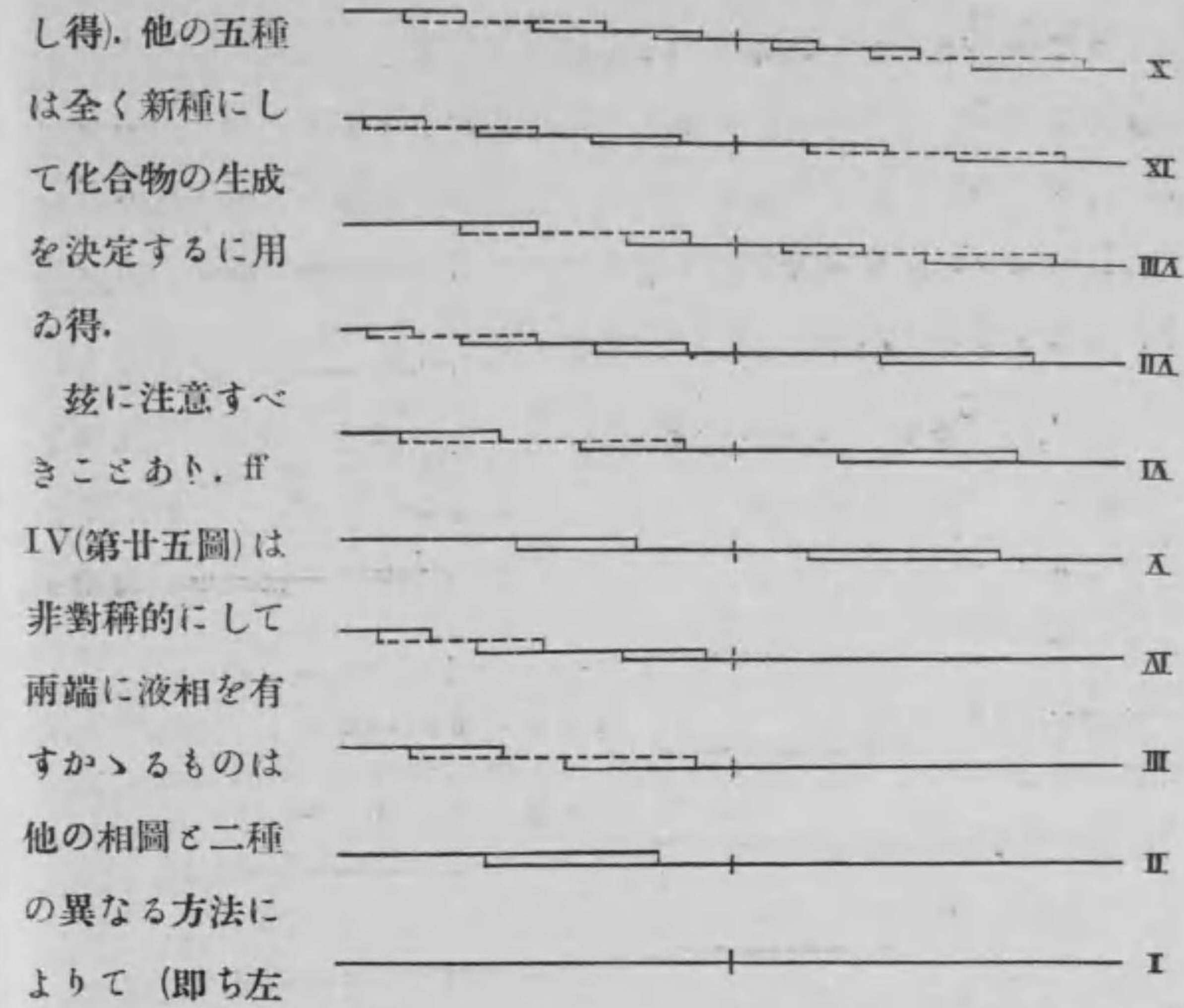


其 I 及 II は夫々 ffIII 及 ffIV (第廿五圖) と全く符合す従てかゝる場合に於ては相圖に據りて化合物生成の如何を決定すること能はず。然れども III は全く新種の相圖にして新物質の生成を證すべき根據となるなり。

**fffなる場合** ff に関する四種の相圖 (第廿五圖) を組合して第四十五圖に示すが如く拾種の相圖を得。是れを ff と對照するに I, II, III,

IV 及 VI は ff の四種と全く一致するを見るなり (但し IV 及 VI は相等しきものと做し得)。他の五種は全く新種にして化合物の生成を決定するに用ゐる得。

第四十五圖 fff 相圖



茲に注意すべきことあり。ff

IV (第廿五圖) は非對稱的にして兩端に液相を有すかゝるものは他の相圖と二種の異なる方法に

よりて (即ち左

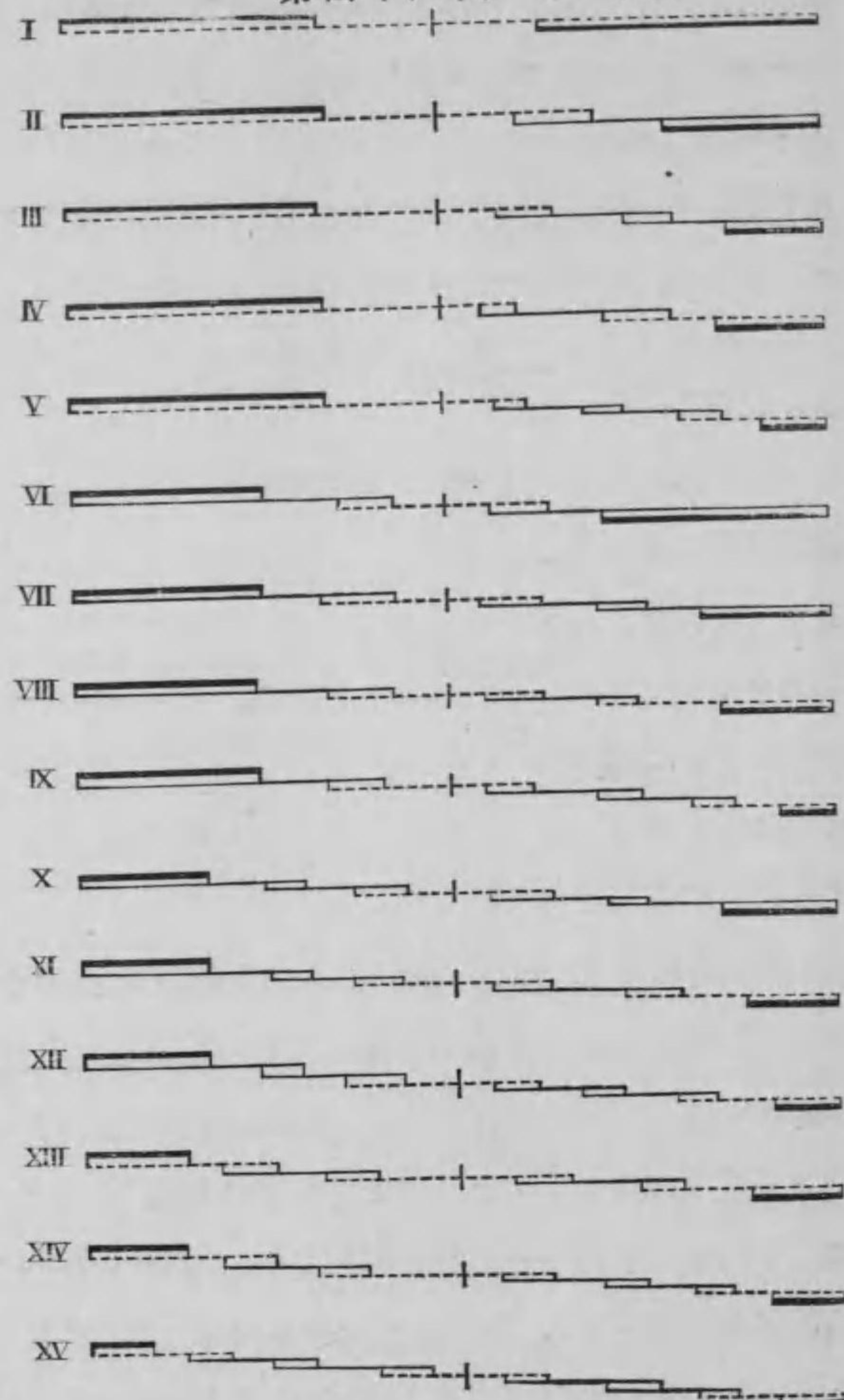
右反對の方向より) 組合せを行ひ得べし此差異を顧慮する時は更に三種の新相圖を造り得べし。此等は孰れも化合物の生成を確證し得べき新種の特徴ある相圖を示すものなるが故に茲には省略す。

**fsfなる場合** fs の六種の場合を組合はす時は 21 種の場合を得べし。即ち二種の液體より一種の固態化合物を生ずる場合の相圖は斯くの如く多種あり。然りと雖此等の相圖は悉く茲に圖示するの必要なし何となれば此場合に於ても固相は悉く中央部に出現し端の部分に

於て成立すること全くなし従て溶體の場合と全く異なる相圖を示すが故に孰れの場合を取るも化合物の生成を確證し得るを以てなり。

**sgsなる場合** 此場合は五種のgs相圖(第廿八圖)を夫々組合して得らるゝものにして15種あり。而してgsgの場合に於ては固相の出現する側を相互に組合せたりしも此場合に於ては氣相の出現する側同志寄せ合はすとを要す。是れgsgとsgsとの相圖の作製上異なる點なり。

第四十六圖 sgs相圖



従てssの場合(第廿六圖)に生じたる種々の相圖は此場合に再現するを以て其あらゆる場合を圖示するの要あり。第四拾六圖は此組合せを示すものにして之れを第廿六圖ssの相圖と比較する時はssに於て固相の中間に氣相の出現する場合は悉くsgsの中に再出するを知るなり。即ち第四拾六圖のI乃至VIIは夫々第廿六圖のII, IX, X, III, IV, VII及VIIIに一致するなり。然れどもsgsのVIII乃至XVは孰れも新種の相圖にして新しき化合物の成立を結論せしむ。

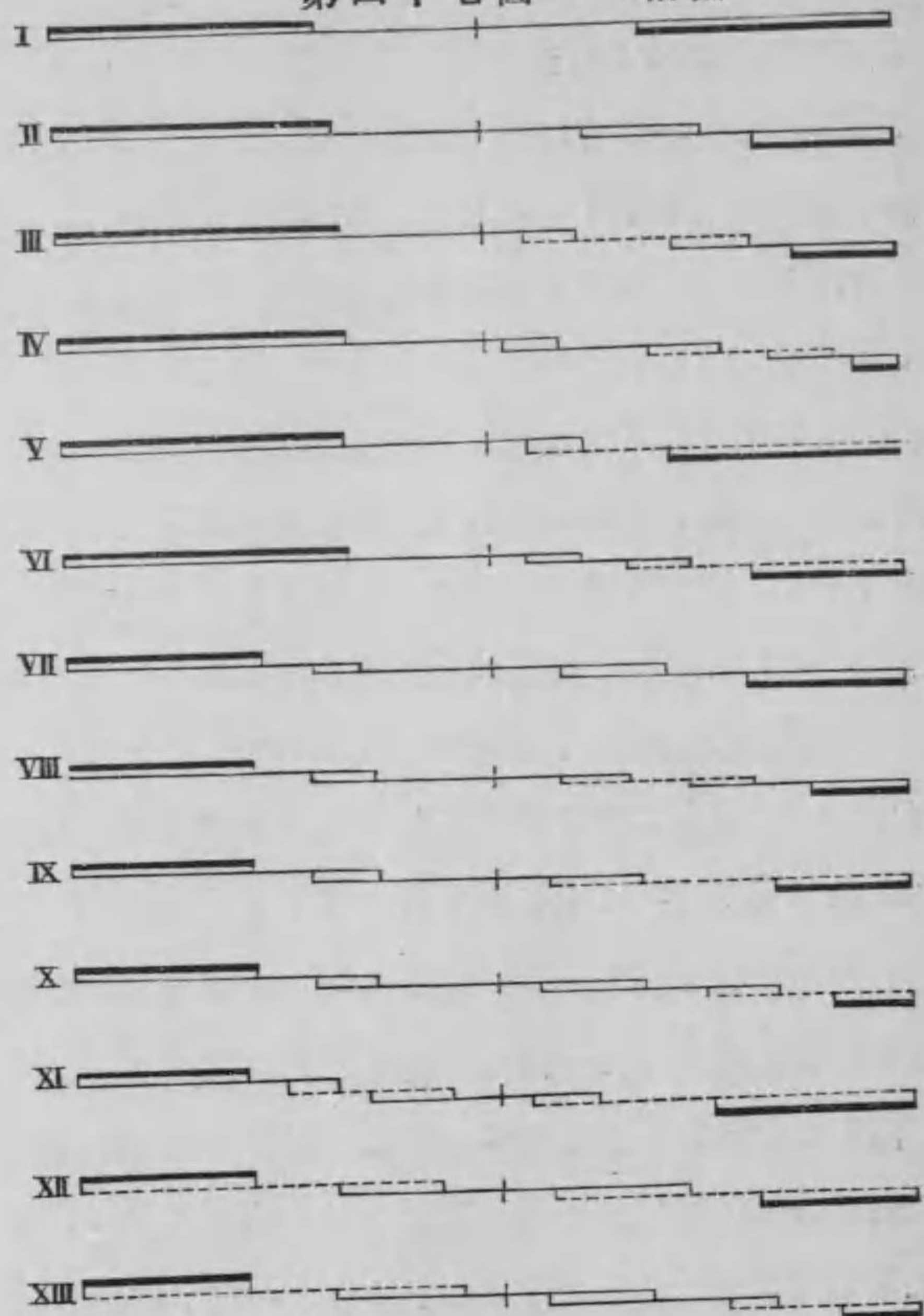
理論上斯くの如き多種の相圖を誘導し得れども此等の場合が悉く實驗的に觀測せられ得べしとは限らず。蓋し化學的變化の徑路を考ふるに多くの場合に於て氣體よりは液體若くは固體を生じ又液體よりは固體を生ずる如き方向に進行すれども上と逆の方向に起る變化は遙かに稀有なり。従て固體より氣體を生成するは最も稀有なる場合と做すべきものにして斯種の變化は高温度に於て始めて生ずるに至るなり。

**sfsなる場合** 六種のfsの組合せによりて生ずる場合は21種に達すfsfの場合に於ては一として溶體相圖と同一なる場合を生ぜざりしが故に其個々の場合に就て吟味することを省略したりしもsfsの場合には然るを得ず蓋しsfsの相圖に於ては固相は圖の中央に出現せずして端に於て成立するが故に一部分溶體の相圖と一致すべきは確實なり。而して之れと一致を示すべき溶體圖はss相圖(第廿六圖)中のものに限らるゝが故に次の如き考察を行ふ時は此等21種の場合を一々作圖して吟味を行ふことを要せざるなり。第廿六圖に於て最多數の二相區域を有するものはIVにして其數は5個なり。故にsfsの相圖中複線即ち二相區域の數が5個以上の場合は吟味するまでもなく新化合物の

生成を證するものなるが故に此等の場合を除きて複線の數が5個若くは以下の相圖のみを考察すれば可なり。かゝる相圖の種類は第四十七圖に示すが如く13種あり。

此等の圖中全く新種に屬するものはVII及IXの二種あるのみ其他は悉くssの場合に得たるものに一致す。但其中同一典型に屬する相圖が二度宛出現する場合二回ありIVとVIII及VIとIX是れなり。此等の差異は新化合物の生成に相

第四十七圖 sfs相圖

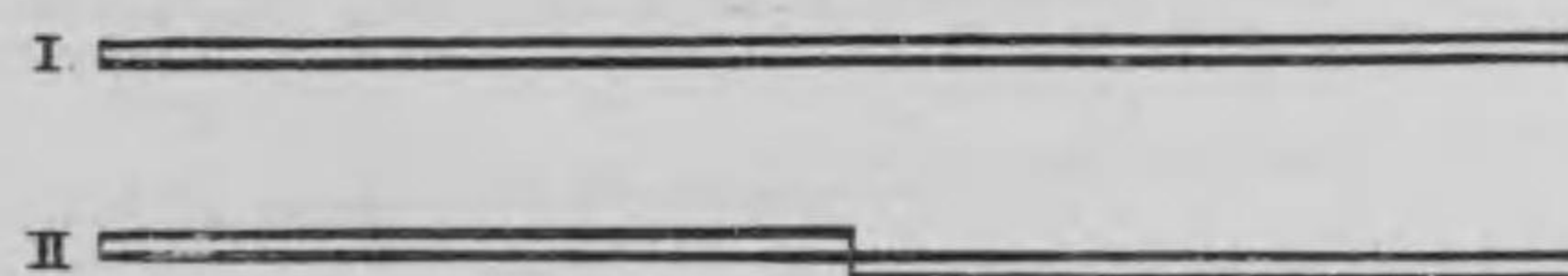


當する點を異にするに在るのみ。すべて斯の如き場合に於ては相圖によりて化合物の生成如何を決定し難きのみならず假りに他の方法によ

りて化合物の生成を認め得たりとするも孰れの相圖が之れに相當するものなるかは判定し得ざるなり。前に述べし相圖に於ては此憂なし。

**sssなる場合** 拾種のss相圖(第廿六圖)を相互に組み合はして生ずる場合は55種ある可し。然れども其の孰れの場合に於ても圖の中央に固相の出現を見るが故に如何なる溶體相圖とも符合することなきは豫め知り得るところなり。假りに圖の全部を通じて液相若くは氣相が全く出現することなく即ちA及Bを如何なる割合に混合する場合に於ても常に固相のみが成立すと做すも猶新物質ABの生成する場合と然らざる場合とを相圖によりて識別し得るなり。即ち第四十八圖に於てIはAとBとより化合物を生ずることなき場合即ち單にAとBとが混合物として終始共存する場合を示しIIは新しき物質AB

第四十八圖

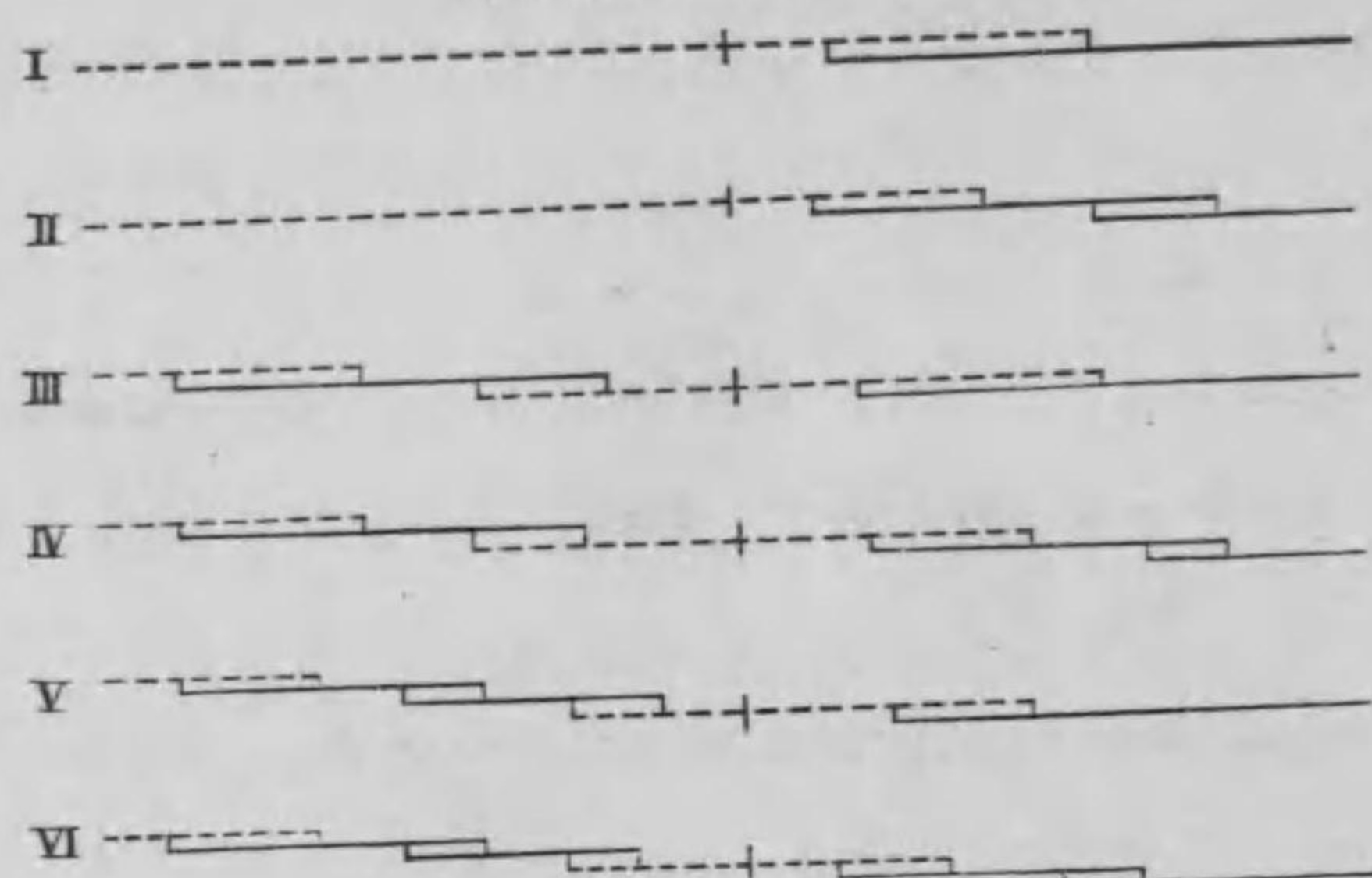


の生成する場合の相圖を表はす。IIの中央に附したる短き縦線は此點に於て一の固相が消失して他の固相が出現することを表はす。故にAとBとの割合が正確に此點の表示する組成に相當する場合には此等の兩物質を混合する時生ずるものはABなる化合物に相當する唯一種の固相なり。此點以外の範圍に於ては其割合に應じてABとA若くはABとBとの混合物を生ず。此關係は化合物を生せざる場合と主要なる相違の存する點にして後者に在りては兩成分の割合を如何に變ずるも唯一種の固相が成立する如き點は全く存在せず(純粹なるA

若くはBの孰れかが唯一種のみ成立する場合は別として).

**ggfなる場合** 以下兩種の成分が互に異なる形種を有する場合の組合せを考究すべし. 此新種の組合せは二種の部屬を異にする相圖の配合によりて得らるゝものにして従來論述せしが如く同屬の相圖を互に組合して得るものは趣を異にするなり. 従て組合せの數は以前

第四十九圖 ggf相圖



の如く  $1+2+3+\dots+n$  なる級數 (茲に  $n$  は部屬中の場合の數を表はす) の總和によりて得ること能はず. 組合せを行ふべき二種の部屬中の場合の數を夫々  $m$  及  $n$  とすれば組合せの數は  $mn$  なる積に等し.

従て ggf の場合に於ては gg 及 gf なる二部屬が組合さるゝが故に生ずべき場合の數は  $3 \times 2 = 6$  に等し. 第四十九圖は此等の相圖を示す. 之れを gf なる溶體相圖に比較する時は I 及 II は全く一致すれども他の四種は新種に屬す.

**gffなる場合** 二種の gf と五種の ff との組合せによりて十種の

相圖を生ずれども一々圖示するの必要なかべし. 第廿五圖 ffI の連続的液相線を第廿七圖の gf I 及 II と夫々組合して生ずるものは要するに gf の再出に外ならざるを以て化合物生成の證左に供し難きも他の八種は孰れも新種の相圖なるが故に化合物の生成を證すべき根據を與ふ.

**gsfなる場合** 化合物が固態なる場合なるが故に例に仍りて相圖は皆新種なり. 従て相圖の總數は  $5 \times 6 = 30$  種あれど之れを一々圖示する必要なし.

**ggsなる場合** 連続的の氣相線 ggI を夫々五種の gs に組合す時は同數の相圖を得べきも要するに皆 gs の溶體相圖と符合するが故に其間に何等の差異をも認め難し. 同様に gsI を三種の gg に組み合せて生ずる相圖は孰れも gs 中に包含せらるゝものなり. 故に  $3 \times 5 = 15$  種の ggs 中合計七種は夫々溶體相圖と符合し残りの八種のみが新種に屬し化合物生成の判定に用ゐらる.

**gfsなる場合** 生じ得べき場合の數は 12 種存在す. 其中四種は gs なる溶體相圖の II 乃至 V と一致す然れども gsI は液相を有せざるが故に gfs 中に再出することなし.

**gssなる場合** 此の場合には 50 種の相圖を生じ得べし然れども孰れも皆中央に固相を有するが故に溶體圖と符合すべきもの一も存在せず.

**fgsなる場合** 拾種の場合を生ず. 其中の四種は溶體相圖 fs に於て液相及固相の中間に氣相の出現する場合と一致す他の六種は全く新種にして化合物 AB の生成せる特徴を表はす.

**ffsなる場合** ffとfsとの組合せによりて24種の相圖を生ず其中11種はfsの溶體相圖と一致するのみならず同一の典型が重出する場合頻出す。其他は新種に屬す。

**fssなる場合** 生ずる化合物が固態の場合なるを以て組合せの種類は60種に上れども例に仍りて孰れも新種の相圖なり。

**總括** (Zusammenfassung) 以上二成系化合物の相圖に就て論述せるところを總括するに兩成分が單に溶體のみを生ずる場合に得らるゝ相圖は唯一個の例外を除けば悉く化合物を生ずる場合に於ても得らるべきものなるを知るなり。此唯一個の例外と稱するは二種の固體が相互に影響を及ぼすことなく一の混合物として共存する場合に他ならず。故に溶體の相圖を見たるのみにては果して單なる溶體なるか或は亦化合物を生ぜしものなるか全然決定する能はざる場合多し。

然れども又多數の複雑なる相圖によりて直に化合物の生成を斷定し得る場合も尠なからず。

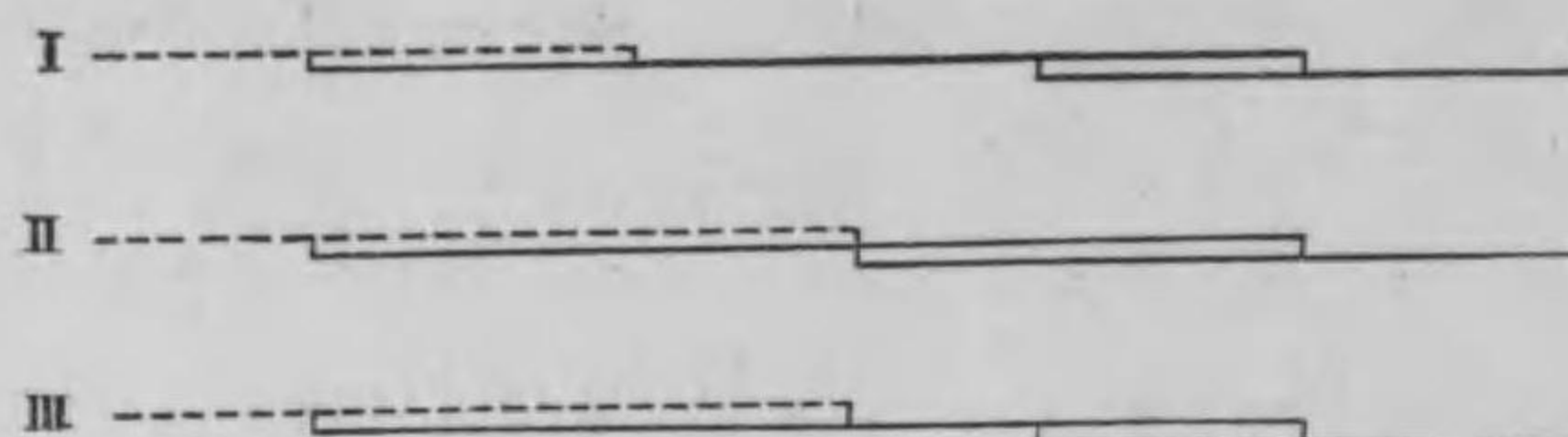
而して固態の化合物が生成する場合の相圖は一般に溶體の場合と異なるを以て最明瞭なる判定を下し得るなり加之かゝる場合に於ては新生物質の組成を定量的に確定すること可能なり。故に與へられたる物質より一の新種の物質が生成せりや否やを決定せんと欲せば能ふ限り固相の成立し得るが如き條件を撰定するを得策とす。而して化學的變化の速度は一般に温度を上昇するに従ひ増大するが故に化學的變化を起さしめんと欲する時は多くの場合に於て高温度を便とすれども生じたる化合物を單離し之れを精製せんと欲せば反對に低温度を用ふること遙に得策なり。但し此際温度を下降するも新生物質の安定範圍を超

越することなしと假定してのことなり。而して大抵の物質の安定範圍は温度の下降する方向には實際上殆んど無限に亘るものと做して可なるが故に此點より考ふれば上の假定は毫も問題を制限するものに非ず。

固相の成立する場合に於ては何故に曖昧なる結果を生ぜざるかと問ふに相圖の考察に際して述べしところより明かなるが如くかゝるものに在りては實際に於て全く溶體を生ずることなきか或は又溶體が全然生ぜずと假定し得るが故なり。従て他の形種に於ても吾人の考察しつゝある物質間に何等測定し得べき程度の溶解度が存在せざる時は勿論固體に於けると全く同様の現象が成立し得る理なり。斯くの如き場合に於ては之れに相當して相圖に變化を生じ從來一般の適用を欲するため有限の長さを以て表示せる單相の溶體區域は消失するに至るべし。而して此單相區域の代りに其兩側に存在せる兩相區域が延長して互に聯絡するに至るべく此聯絡點は明かに化合物の組成を示すべき點に相當す従て固體の場合に述べしが如く此點に於て相の交換を生じ一相が他の相に急變するなり。

此關係を實例に就て圖解するため230頁ggf IIの場合に就て説明すべし。ggf IIに於ては氣體A及液體Bは孰れも新に生じたる化合物AB中に測定し得べき程度の溶解度を有するものと假定したり。今之と反對にA并にBは孰れも化合物AB中に全く溶解せんと假定する時は相圖は此假定に相當して變化を起す。第五拾圖Iはggf IIを再掲せるものにして上の新假定の下に於ては中間の單一なる液相區域は消失し其兩側に在る二相區域は互に接近して新化合物の組成を表示する點に於て聯絡す。IIは此結果を示す。

第五十圖



斯くの如き場合に於ては相の観測に據り直に化合物の組成を求め得べきこと明かなり。若し又兩成分中の一のみが新生の化合物中に不溶解なりとすれば此成分の兩相区域のみが化合物の組成を示す點まで延長するに過ぎず。例へばAなる成分のみがABに不溶解なりとすればIの相圖はIIIの如く變ず。かゝる場合に於て溶解度の關係に就て他に知るどころなくば(一般には成立せざる假定なれども)化合物の生成せるか否やはIIIの相圖によりて判定し難く從て此意味に於てはIIIはIと撰ぶところなし。

**温度の影響** (Einfluss der Temperatur). 單純なる溶體の相圖が温度を變ずる時如何なる影響を蒙るべきかは205頁以降に於て吟味するところありたり。然らば化合物の生成するに際し種々の場合を組合せて得たる相圖に對する温度の影響は如何なるべきか以下此問題に就て考究せん。

一般に云ふ時は等温相圖を造る時行ひしと全く同様の方法により兩種の一般的相圖の組合せを行ひ之れによりて相當せる相圖を求め得るなり。從てあらゆる場合に就て斯くの如き圖を網羅せんとするは到底行ひ得べからざるどころなり。而して専門的の見解よりするもかゝる必要は存在せず。問題の主要なる點は化合物の生成せる圖の中央の部

分の特異性を明瞭に理解するに在り。

此中央の部分には必ず一の定點存す。是れ化合物が純粹なる物質として現存すべき點にして此點に於てはAとBとが丁度化合物ABを過不足なく造り得る如き割合に存すべく此點を少しにても超ゆる時は其方向に従ひ此化合物の他にA若くはBが過剰に存在するに至る而して圖の中央部に存在するものが氣體又は液體なる場合には過剰のA若くはBは化合物と連續的の溶體を生じ得べく反對にABが固體なる時は上の定點に於ては全く純粹なる化合物として成立し此點の兩側に於ては夫々任意の形種を有する新相が成立し得るなり。

此の見解に基きて下に考察せんとする三種の曲線の關係を容易く誘導し得べし。起り得べき場合としてはAB點(新しき化合物の生ずる點)に於て(1)二種の沸點曲線が交差する場合(2)二種の融點曲線が交差する場合(3)二種の昇華曲線が交差する場合及(4)一種の融點曲線と一種の昇華曲線とが交差する場合を區別し得べし。此他の組合せ即ち沸點曲線が融點曲線若くは昇華曲線と交差する場合は起り得べからず何となればAB點の孰れか一方の側に於て固相が存在する場合には此點の他側に於ても必ず固相が存在せざる可からざるを以てなり。

第五拾壹圖Iは二種の沸點曲線が交差する場合を示す其特征はAB點に於て二相束の兩區域が相交り蒸氣は液相と同一の相成を有するが故に液體は純粹なる物質の行爲を示すに在り。且此等の兩束并に之れを限界する曲線はAB點に於て一の有限なる角をなして交差し從て此點に於て「折れ目」を生じ連續的の進行が中絶せらる。故に斯くの如き中央部(一般に云へば極端以外の一相區域)附近に位する一連の液體

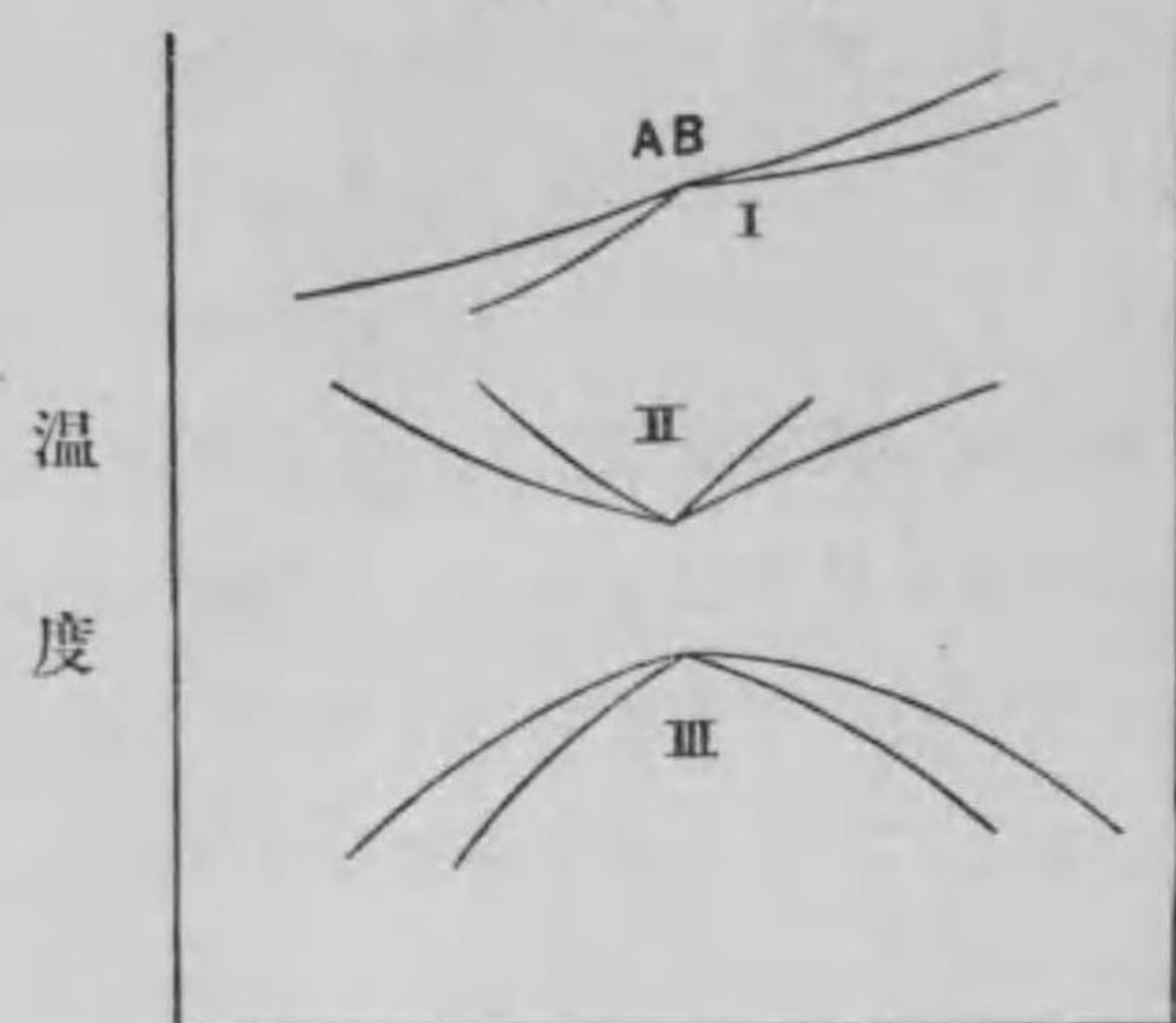
を取り沸點の關係を吟味する時は第一に此区域内に化合物 AB の存するか否やを決定し得べく第二に化合物が存在せよせば其組成を求め得るなり。

若し又 AB 點が第五拾壹圖 II 及 III の如く同時に顯著點を示す場合に於ては斯くの如き確證は最容易なり。勿論 I

の場合と雖明瞭に「折れ目」の存在を示し得ざるに非ず。孰れにせよ此等液體の蒸溜に際する行爲并に I の如く沸點曲線が絶えず唯一方の方向にのみ走る如き場合に於ても猶ほ沸點が一定すと云ふ事實は化合物の現存に對して一義的の證左を與ふるものなり。

第五拾壹圖を第九圖并に第拾壹圖に示したる單純なる溶體の沸點曲線と比較する時は外觀上の類似を非認し難かるべし。是れ此場合に於て唯々等温相圖を考察したるのみにては化合物の生成を決定し難き所以なり。特に顯著點に相當する液體が一定の温度に於て蒸溜する性質即互變性を有する點に就ては兩者の間に著しき類似を見るなり (II 及 III と第拾壹圖とを對照せよ)。かゝる場合に溶體と化合物とを區別し得るは第一に溶體の沸點曲線は連続的なれども化合物を生せし場合には「折れ目」を示す點に在り。第二の區別は化合物に於ては其顯著點は温度 (壓を變ずる時は温度を容易く變じ得) の變化に關係なく常に

第五十一圖



組成

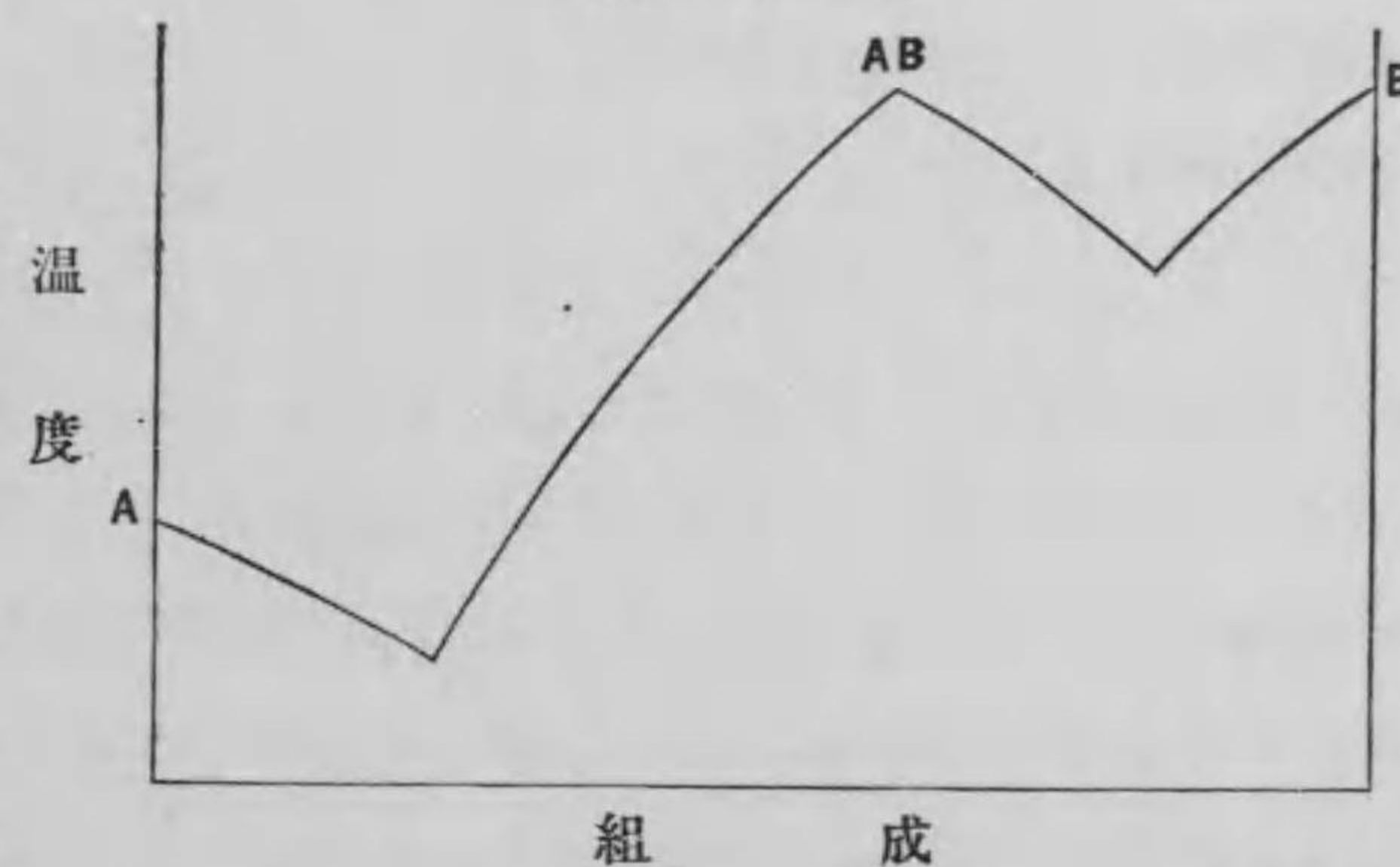
同一の組成を有するものなれども溶體に於ては顯著點の組成は温度によりて異なるに在り。此區別に就ては後節に於て更に詳述すべく化合物中の A 及 B の割合 A:B は安定範圍を超越せざる限りは温度に關係なく一定すべきことを一般に證明し得るなり。

即ち知る等温的相圖のみにては化合物なるか或は溶體なるかの問題を解決するを得ずとするも更に研究の範圍を擴張して種々の温度 (必要なる場合には亦壓を變化して) に於て吟味する時は一義的の解答を得るに至るなり。但し此際兩種の成分 A 及 B が完全に AB なる化合物を生じ得べきことを假定して始めて上の結論に達するなり。若し此假定が成立せずとすれば換言すれば化合が不完全にして化合物と其成分間に所謂均一系の平衡が成立する場合に於ては化合物 AB に於て純粹なる物質のみが現存せずして A, AB 及 B より成る三成分系の溶體出現し之れを蒸溜する時は溶體の行爲を示し AB 點に於ける「折れ目」は消失して一の連續的の曲線を生ず従て上に述べし化合物の特徴は全く失はるゝ

に至るなり。

化合物 AB が固體なる場合の相圖は頗る簡單なり。此場合に於ける融點曲線は第拾七圖 (165

第五十二圖





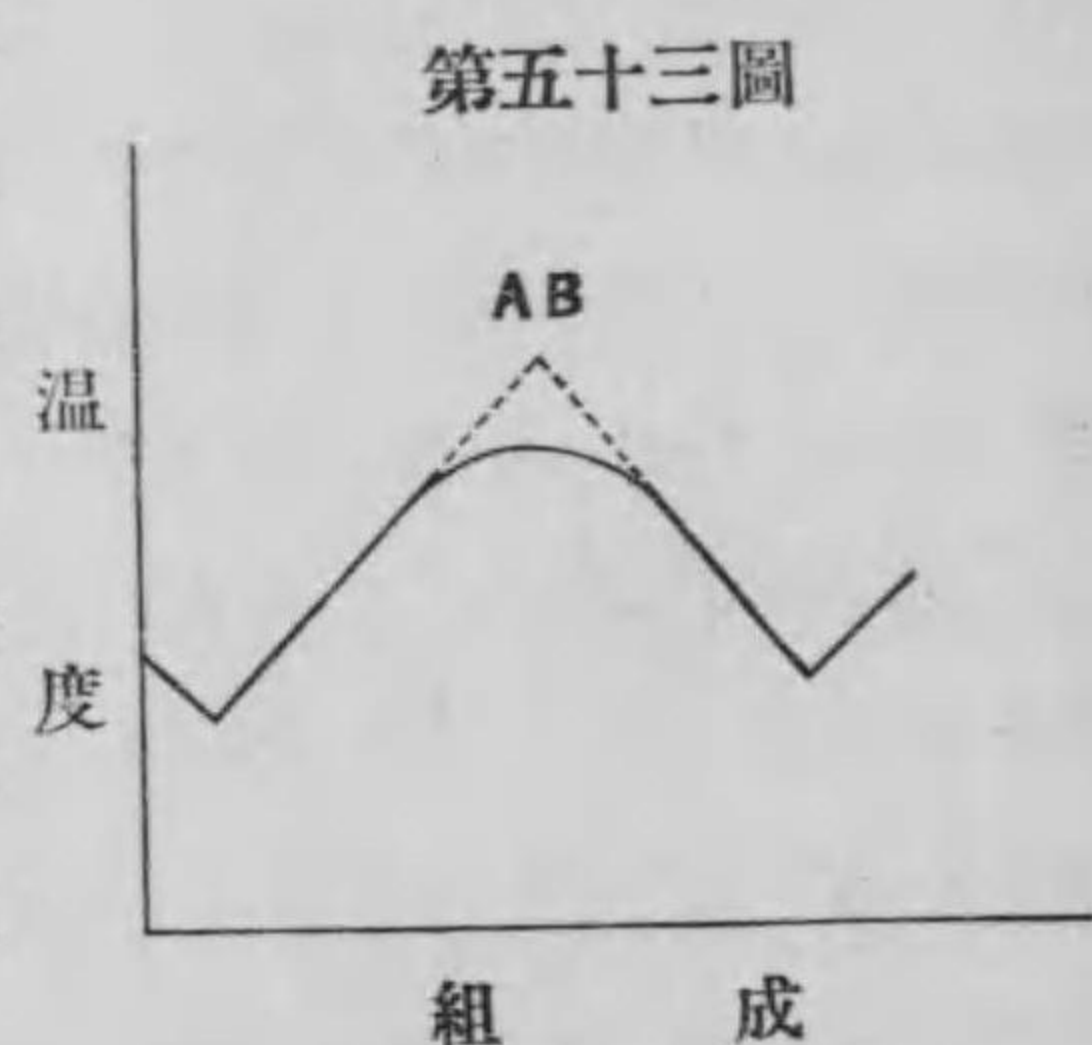
頁) に示したる典型の融點曲線を單に二箇並列して得らるゝなり。其形は第五拾二圖に示すが如き鋸齒状を示し最高點 AB は純粹なる化合物の融點に相當し其兩側に於ける最低點は化合物と A 若くは B との共融點なり。A と B とより一種以上の化合物を生ずる場合に於ても得らるゝ形は同様に鋸齒状の部分が増加するのみ即ち A 及 B より生ずる化合物の種類と同數の最高點 (AB 型の) を生ずるなり。

上に述べし化學的平衡は亦此場合に於ても成立し得べし但し固相に於ては定義に基き均一系平衡は不可能なるが故にかゝる平衡が起るとすれば唯々液相のみに關するなり。換言すれば固態に於ては化合物 AB は純粹なる形に存すれども液相に於ては A, AB 及 B より成る溶體として成立するなり。此狀況に於ては第五十二圖の AB 點に於て角をなしたる部分は第五十三圖に示すが如く丸みを示すに至る。

昇華曲線に就ても上に述べし融點曲線と全く同一の關係成立し其形は全然一致するが故に其考察は省畧す。

從て亦化合物の一方には融點曲線、他方には昇華曲線が出現する場合の關係も全く同様なるが故に茲に説明を略す。

此等の固態化合物の場合に於ては孰れも等温相圖のみによりて化合物の生成并に組成を決定し得るが故に更に進んで温度の變化をも考究するは此關係を確證する目的に他ならず。然れども迅速に而も確實な



る結果を得んと欲する場合には温度の變化を併せて考究するは此目的に對する最豊富なる方便となるなり。

**更に一般なる條件** (Allgemeinere Bedingungen). 從來相圖を用ひて化合物生成の有無を判定するに方り温度及壓を常に一定に保つことを假定し次に此假定に基き相圖のみによりて化合物の生成を一義的に判定し得べきあらゆる場合を推知するを得たり。以下吾人は此假定を去り化合物を生成したる時に於ても單純なる溶體と符合する典型の相圖を示し從て兩者を判別し難き諸種の場合に就て考究せんと欲す。其目的とするところは此等の場合を判別し得べき他の方便を發見し進んでは A 及 B なる兩種の物質が化合物 AB を生ずべき割合をも確定せんとするに在り。

假りに此問題を解決すべき方法を得たりとせば相圖によりて新化合物の生成は決定し得べきも其組成を求め求め得ざる如き場合に之れを應用して化合物の組成を定め得る理なり。

**二種の氣體** (Zwei Gase). 二種の氣體があらゆる割合に混合して溶體を生ずることは最一般的にして且最頻々起る場合なり。此際兩成分より氣態化合物を生じたりとするも此等の物質の温度が其液化點を去ること遠きため液相の生成を見ざる場合に於ては兩者の區別を判定し難し(197頁第二十四圖 I 參照)此際温度を低下して液相若くは固相を析出すべき點に達せしむる時は氣態化合物 AB の生成せしか否やを判定し得べき理なれども斯くの如くして其生成を斷定せられたる化合物は或は温度の降下によりて始めて生成せしものなるやも知り難し換言すれば此化合物の安定範圍は實驗當時の温度以下に在るやも測り難か

るべし。故にかゝる方法に據らず換言すれば氣態物系の温度（從て亦壓）を變化せずして他の特徴によりて新物質の生成を直接に決定し得べからざるや否やを考究せざる可からず。而して研究の結果根本的には如何なる場合に於てもかゝる判定を與へ得ることを知るなり。

此判定に供せらるゝ材料は110頁に述べし氣體に關する定律に他ならず。即ち氣溶體の性質はすべて其成分の性質より按分律を用ゐて計算し得べき事實是れなり。若し測定の結果此定律に反する如き場合には必ず新種の成分が成立せしことを斷定して可なり。

例へば或種の性質を選定し純粹なる成分A、次に0.9Aと0.1Bとの溶體、第三に0.8Aと0.2Bとの溶體と云ふが如く順次に組成を變じたる溶體に就て夫々此性質値を測定し最後に純粹なるBに就て同様に此性質値を求め置き一直線を十等分し其各分點より引ける垂直線上に夫々此等の値に相當する長さを取る時は單純なる溶體の場合に於ては上の定律に基き此等の性質値を表はす諸點は悉く純粹なるA及Bの性質値を連結する一直線上に在らざる可からず。但し此際次の注意を要す：斯くの如き比性質が重量の單位に關するものなる時は溶體の組成も亦重量の割合に就て表示せざる可からず同様に性質値が容積の單位に關するものなる時は組成も亦容積の割合を以て表はさざる可からず。

例へば温度及壓が一定に保たるゝ場合に於ては氣體の容積は簡單なる關係を示す。上の方法を用ゐて造れる種々の溶體の容積を吟味する時は溶體の容積は常に成分の分容積の和に等し。假りにAの容積を $a$ とし其十分の一宛を同容積のBを以て置換たりしとせば化合物の生成せざる限り溶體の總容積は一定不變なり。故に溶體の容積を表示すべき

すべての點は皆同一の高さを有し之れを連結するときは第五十四圖abの如き形を示す。

第五十四圖



若し此場合に總容積に變化あり從て圖の如き水平直線の代りに他の形を有する線を得たりとすれば是れ新種の物質が生成せることを證明するなり。

上の逆は必ずしも常に成立せず新しき物質が生成せしにも關らず總容積に變化を起さる場合もあるなり。<sup>\*</sup> 然れどもかゝる場合に於ては他の性質（一般にはすべて可變なる比性）を吟味する時は溶體の定律に反する結果を得るなり。

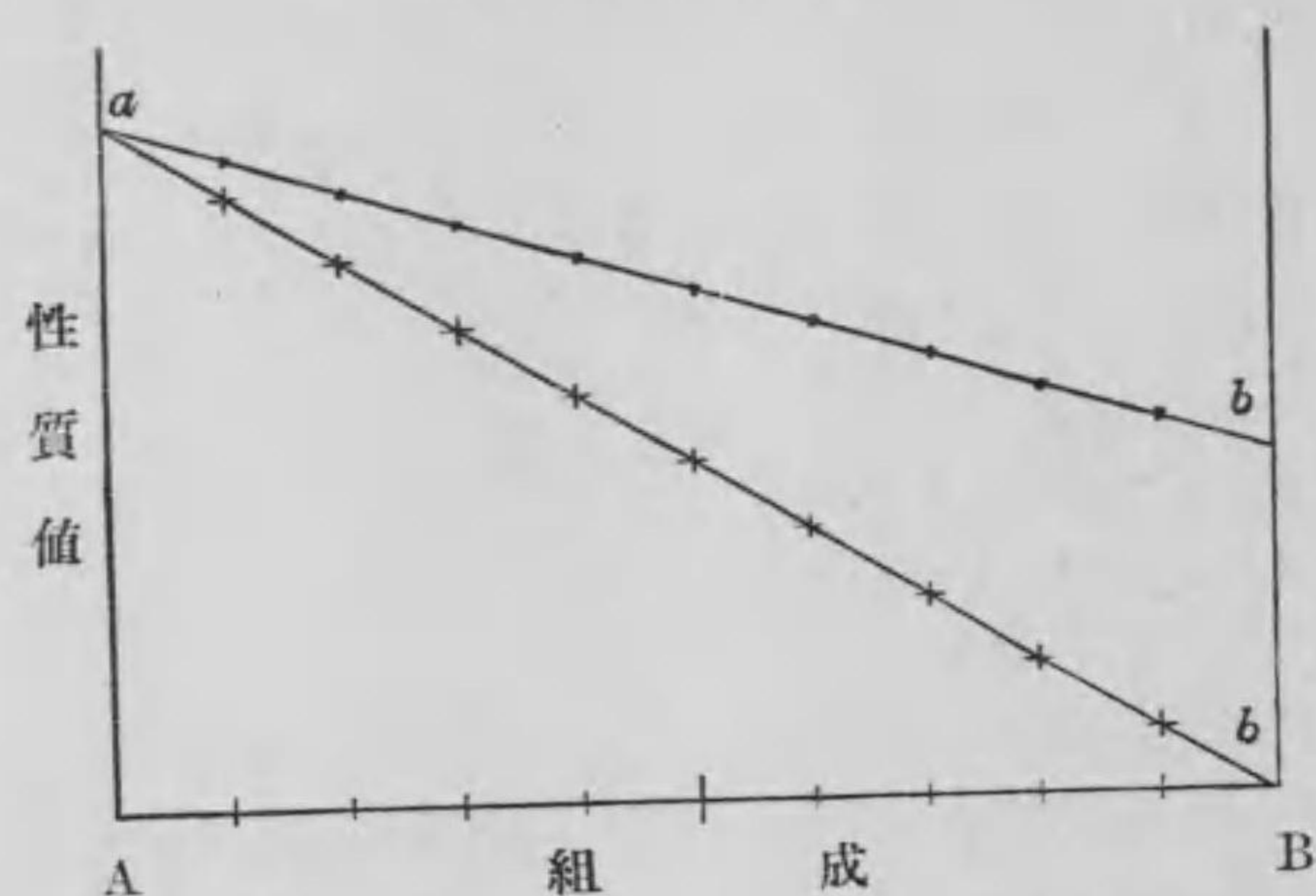
斯くの如くして如何なる性質に就て吟味するも常に此簡單なる加成

<sup>\*</sup>「物質が全く變化を受くる場合には同時にすべての性質は悉く其値を變ず」と云ふ定律は此場合に於て例外を示す。物質の性質中重量及質量は既に述べしが如く如何なる狀況に於ても即ち最劇甚なる化學的變化を受けし場合に於ても其値を變ずることなし。上の如き特殊の場合に於ては容積も亦此特異性を示すなり。

律に反することなき場合に於ては全く何等の新しい物質をも生ぜざりしことを断定し得るなり。

上には最簡單なる例に就て述べしが一般には次の如き説明を試み得べし： $a$  及  $b$  を夫々純粹なる A 及 B の性質値とする時は A 及 B より生じ得べきすべての溶體の有する此性質値は第五十五圖に示すが如く  $a$   $b$  なる直線上の諸點を以て表はし得るなり。

第五十五圖

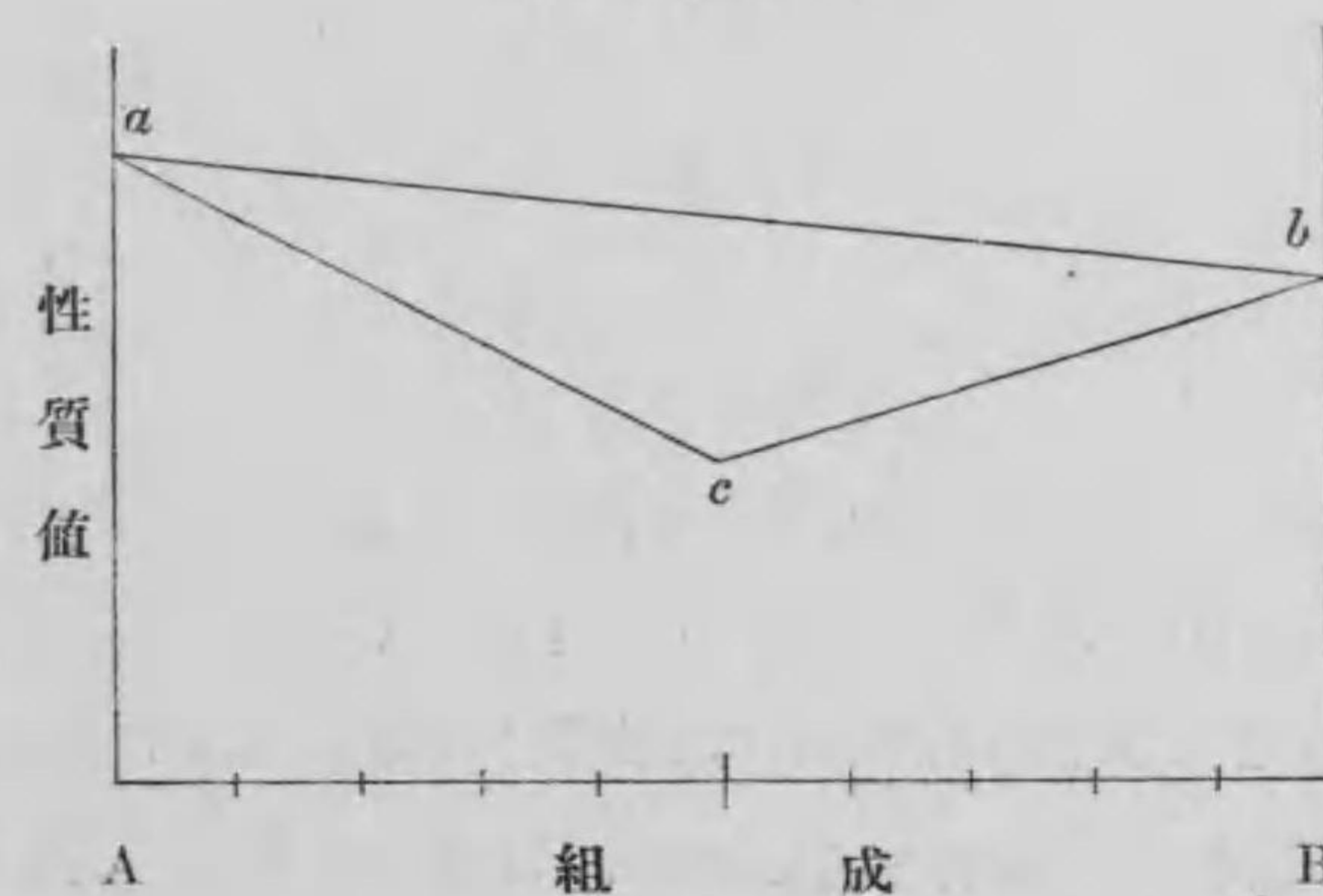


場合によりては一方の成分が此性質を全く缺如することあるべし(例へば一の氣體は有色なれども他の氣體は無色なりと云ふが如き場合). 然る時は此成分の性質値は零に等しきが故に之れを示す點は横軸上に重なる第五十五圖の下方に在る  $ab$  は此場合を示すものなり。

更に新種の化合物を生じたる場合の性質線の形を考ふるに此新化合物は亦氣態なるが故に化合點の兩側に於て最初の成分と夫々氣溶體を生ずべく即ち新生の氣體は一方に於ては過剰の A と他方に於ては過

剰の B とあらゆる割合に於て氣溶體を生じ此等の物系は亦之れに相當せる性質を有すべし. 先づ單位量の A より出發して之に少量の B を加へしとすれば B は悉く A と化合して新種の物質 AB に變化すべし而して生じたる AB は殘餘の A と共に氣溶體を生じ氣體律に従ふ. 更に B を附加する時は前と同様の變化を反覆し唯々 A に對して AB の割合が増加するのみ. 從て此操作を續行する時は遂に A と B とが悉く AB に變化すべき一點に達すべし. 此點に於ては A と B との割合は正に AB の組成に等しきに至り從て過不及なく AB を生ずるなり. 故に此點に於ける物系は唯一種の化合物 AB より成る. 更に B を加へ行く時は AB と B とより成る一連の溶體を生じ最後に純粹なる B に達す。

第五十六圖



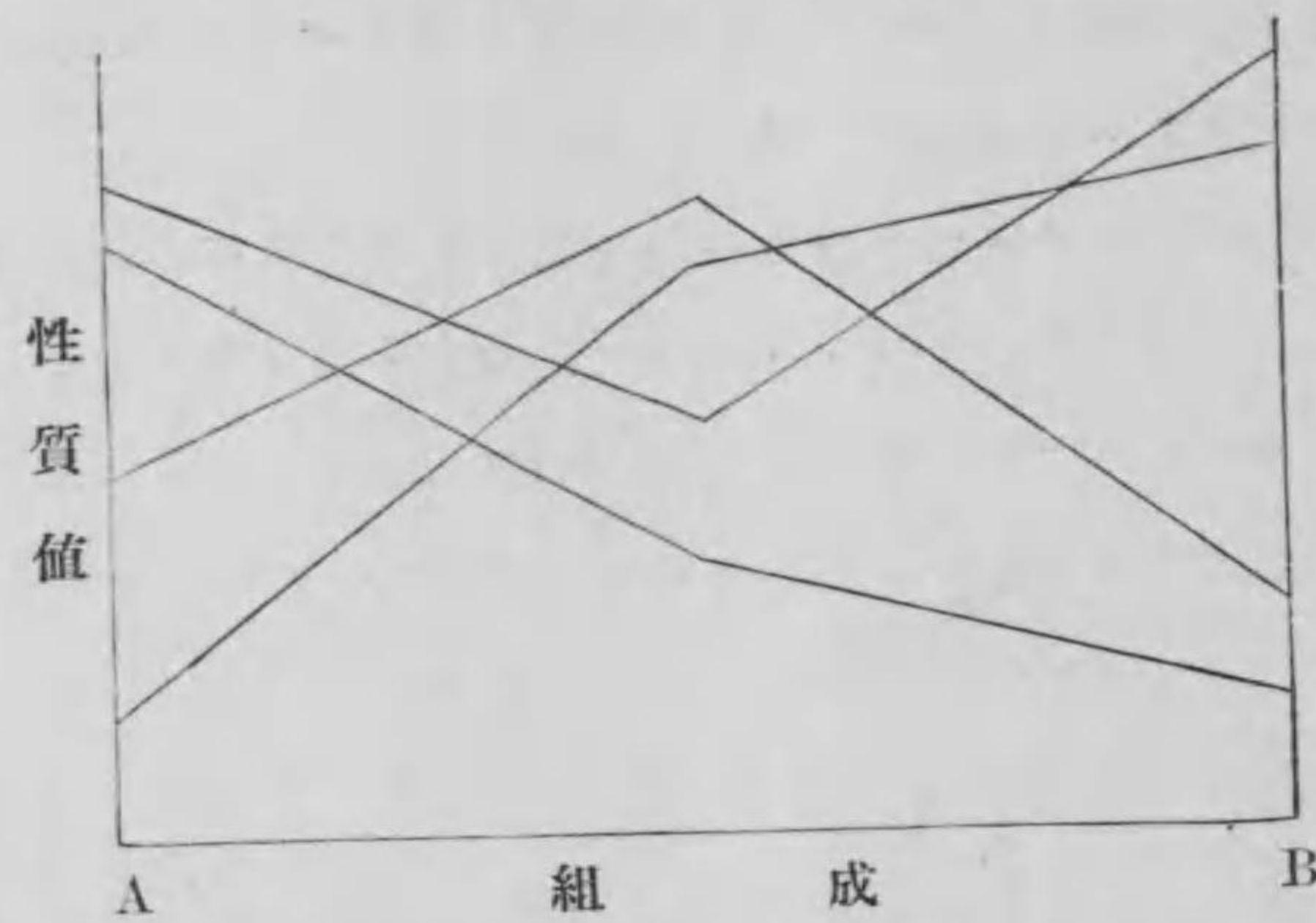
故に A と B とが反應して化合物を生ずる場合の性質圖は第五十五圖の如き直線を二個組合せて造り得べし. 而して此兩直線は第五十六圖  $acb$  に示すが如く一定の角をなして交るべし. 何となれば若し然らず

とせば一の直線は他の直線の延長線上に在りて兩種の氣體が單純なる溶體をなす場合と撰ぶところなく従て吾人の假定に反すればなり。

此兩直線が傾斜の方向を同じうするか或は異にするか (第五十七圖参照) は吟味に用ゐし性質の有する特殊の値に關す。

是れを實驗の結果に徴するに大抵の場合に於ては以上述べし種類の形は實際に得らるゝものなれども時として直線の代りに曲線を得ると

第五十七圖



なきに非ず即ち其大體の形は第五十六圖に示すが如きも兩直線の交點に於て「折れ目」を示さずして丸みを有す。斯くの如きものは又其分別の操作中に於て異常の行爲を示す其原因はA及Bなる兩成分よりABを生ずる變化が完全に非ずして物系中に在るAとBとが丁度ABを生ずる割合をなすに關せずA Bの他に化合せざるA及Bが存在し一の溶體を造るに基づく。此比較的難解なる場合の説明は後に譲り當分AとBとの割合が適當なる時は完全にABに變ずる場合のみに就て考

察すべし。

**エネルギー** (Die Energie). 各種の物質に從屬し従て各種の氣體に就ても一定の値を示す一種の性質は其**エネルギー含量** (Energieinhalt) なり。全然エネルギーを缺如する如き物質は實在せざるが故に物質の總**エネルギー**値は定むること能はずと雖一の物系が状態を異にする時此状態の變化に相當するエネルギー含量の差異は測定し得らるゝなり。而して此エネルギー含量の差異を求むるには殆んど如何なる場合に於ても此差異が悉く熱として出現する様實驗を行ひ其際出入する熱量を測定して求むるところの差異を定む。

氣溶體の總エネルギーは其成分の有するエネルギーの和に等し。又一の氣體が外界に對して仕事を行ふこと無く單に其容積を變じたるのみにては總エネルギーに變化を起すことなし。故に同一の壓及温度を有する種々の氣體を混和したる時單に溶體を造るのみにて化合物の生成を起すことなき場合には決して熱の吸収若くは放出を起すことなし即ち一般に云へば「實熱量」(Wärmetönung) なし。逆に二種の氣體を混和したる時實熱量の出現あるは狹義の化學的變化を起したる確實なる徴候にして換言すれば新種の物質が生成せしことを示すものなり。

故に前に述べし一般なる性質と全く同様に此關係を圖示し得るなり。例へば第五十六圖に於てAなる氣體のエネルギーをaとしBのエネルギーをbとすればA及びBより生ずるすべての溶體のエネルギーは直線ab上の相當點を以て表示し得べく若し又ABなる化合物を生じたる場合に於てはac及bcなる二直線が一定の角をなして連なる場合に相當す。而して大抵の場合に於ては氣體間の反應によりてエネル

ギーが放出せらるゝを以て第五十六圖の如く兩枝線  $ab$  及  $cb$  は  $ab$  なる直線より以下に在り。即ち此場合に於ては先づ物系の温度は上昇す従て以前の温度に復せしむるためには熱を奪はざる可からず。故に實熱量を精確に測定することを目的とせざる場合には  $A$  及  $B$  を混じて單に温度の變化を觀測す。若し此際温度に變化なくば溶體を生せしなり反對に温度が異なれば化合物の生成せることを證明す。

**定比例の定律** (Gesetz der konstanten Verhältnisse). 兩種の物質  $A$  及び  $B$  より化合物  $AB$  を生ずる變化に就て既に述べしところを省察するに此化合物を組成する  $A$  及  $B$  の割合は容積并に重量の孰れに就ても一定比をなすことを知るなり。此關係は先づ個々の實驗に就て成立するものなり一の實驗により得たる化合比は同一の狀況に於て幾回實驗を反覆するも常に又得らるべきものなり。何となれば吾人は  $A$  及  $B$  が純粹なる物質にして夫々一定の比性を有することを假定したり同様に化合物  $AB$  も亦純粹なる物質なるを以て「性質は組成の函數なり」と云ふ定律に基き  $AB$  の性質が一定ならば其組成も亦一定ならざる可からず換言すれば  $A$  及び  $B$  が  $AB$  を生ずる割合も亦一定比を示さざる可からず。

次に温度及壓が變化したる場合に於ては如何と云ふに温度及壓の一定の範圍内に於ては此割合は亦一定不變なるべし。其理由は下の如し。

一の純粹なる物質は壓及温度の有限なる範圍内に於ては依然純粹なる物質として存留す換言すれば各種の純粹なる物質に就ては夫々一定の壓及温度の範圍存在し此範圍を超越せざる限りは物質は溶體の性質を示すことなし。故に  $AB$  なる化合物は亦一定の範圍内に於て飽く迄

純粹なる物質として行爲す。即ち相の分離によりて分別試験を行ふ場合に於ては  $AB$  は互變性を保有し完全に他の形種若くは相に轉移すべし。是れ  $AB$  なる物質は此範圍内に於て  $A$  及  $B$  の一定なる割合より組成せらるゝことを表示するものに他ならず。何となれば此割合が温度によりて可變なるものならば假りに温度を高めし時化合物を生ずるため低温度に於ける割合に比して  $A$  を少量  $B$  を多量に要したりとせよ。然らば此高き温度に於て先づ  $AB$  を造り次に此純粹なる  $AB$  を冷却して以前の温度に低下するを得べし此際化合物は此低温度に相當して始めの組成を恢復すべきが故に  $B$  は過剰となり化合せざる  $B$  を生ずべし。即ち  $AB$  と  $B$  とより成る一の溶體を生せざる可からず。是れ  $AB$  は温度の變化如何に關せず純粹なる物質として行爲すと云ふ假定に反す。故に  $AB$  は其安定範圍内に於ては温度及壓のあらゆる値に就て全く同一なる一定の組成を有せざる可からず。

此定律を名けて**定比例律**と稱す。茲には先づ氣體に就て此定律の成立を證明したるなり。既に述べしが如く純粹なる物質と云ふ概念中には其安定範圍内に於て成分の割合が一定不變なりといふ假定を包含するなり。而して上の推論は純粹なる物質が氣態にても或は液態若くは固態にても同様に適用し得べきが故に上の證明は亦一般に成立するなり。換言すれば上の證明に於ては假定并に結論中に形種に就て何等云々するところなかりしを以て此證明は亦形種の如何に關せず從てすべての形種に就て成立す。故に此定律を次の如く一般に表示し得。

二種の純粹なる物質  $A$  及  $B$  より一の化合物  $AB$  が成立する場合に於ては  $AB$  を生ずるに必要な  $A$  及  $B$  の重量比は此等三種の物質  $A, B$  及

ABの共通なる安定範圍内に於ては全く不變なり。

**第二の場合.** 220頁第四拾圖 II 及 III より誘導せられるべき種々の場合に就ては未だ説明を加へざりしが故に茲に略述すべし。

此等の場合に溶體なるか或は化合物が生ぜしかを決定せんと欲せば中央の氣相區域に就て上に述べし方便を應用すべし蓋し化合物が生ぜしものならば此區域に於て發見せられざる可からざればなり。此部分の吟味によりて肯定的若くは否定的の結果を得たりとすれば是れによりて問題は亦同一の意味に於て解決せられたるなり。

上の推論は後に述ぶる之れと類似の場合に於ても悉く適用し得るが故に一般には最簡單なる場合を取りて吟味を行へば足れり他の特殊の場合に對しては吟味の結果を其儘適用すれば可なり。

**二種の液體** (Zwei Flüssigkeiten). 前節の終りに述べし注意に據り液體の場合に於ても曖昧なる場合に就て一々考究する必要なく其最簡單なる場合を取りて説明すれば充分なり。是れ A 及 B が如何なる割合に在るも常に唯一個の液相を生ずる場合に他ならず換言すれば化合物を生じたりとするも此化合物が A 及 B の孰れともあらゆる割合に溶解し得る場合なり。

液體に對しては簡單なる氣溶體の定律を適用し得ざるが故に氣體の場合の如く此定律の違反を以て化合物生成の特徴と做し難し。蓋し液溶體の性質値を表示する線は氣體に於ける如く兩成分の性質値を連結する直線を以て表はすを得ず此際直線の代りに多少屈曲せる線を得るなり。

然れども主要なる點に於ては氣體の場合と一致を示す。即ち A と B との割合を連続的に變じて行く時は一の定點に於て A 及 B が孰れも過不足なく純粹なる物質 AB に變ずるを見る。故に A 及 B の種々の割合より成る物系中其組成が充分近似なるものを多數とりて試験する時は一般に此等の物系は蒸溜若くは凝固結晶等に際して溶體の行爲を示すべきも唯々兩成分を化合物の割合に含むもののみは純粹なる物質として行爲す。勿論實驗に際して造りたる組成が精確に化合物の割合に適中するは僥倖なる場合なるべしと雖溶體の組成が此割合に近似するに従ひ溶體中に於ける純粹なる化合物 AB の割合は益々増加すべく従て溶體の性質も亦 AB の性質に接近し來るべし。換言すれば之を悉く他の形種に轉移せしむるに必要なる温度の範圍は漸次狹小となるべし。故に先づ最初はかなり廣き範圍の諸階級に別ちて吟味を行ひ其中最一定に近き沸點若くは凝固點を有する階級を撰び之れを更に若干の階級に分ちて其各々に就て再吟味を行ふべし。此操作を幾たびも反覆して遂に完全なる互變的轉移を起す割合を發見するに至れば目的を達し得たるなり。

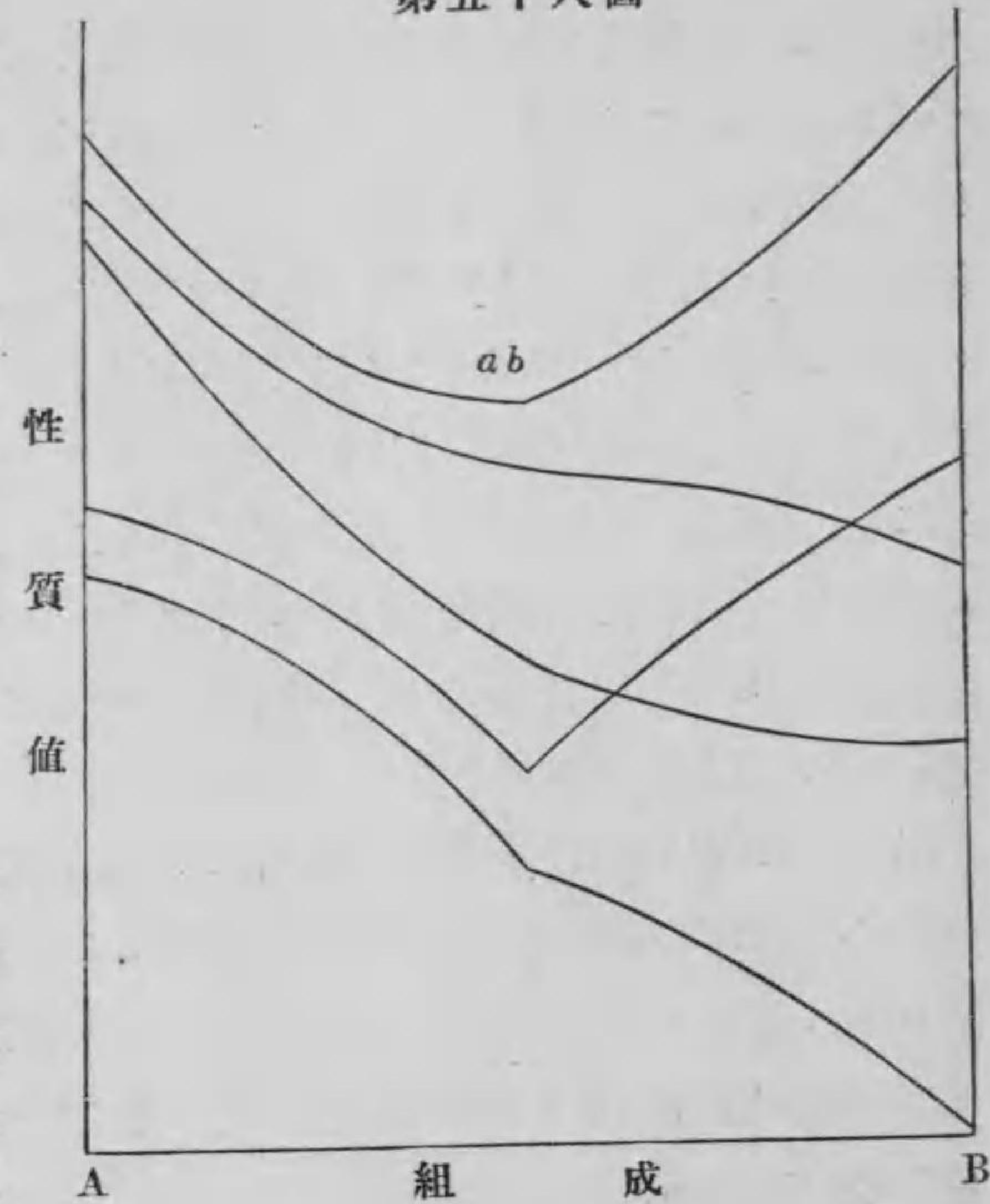
然るに此操作を實行し得るには蒸溜若くは凝固を起すために温度を變化するも此等の諸物質の安定範圍を超越することなしとの假定を要するなり。故に一定せる條件の下に於て此問題を解決し得ざるか否やと云ふ理論上頗る重要なる疑問を生ず。吾人に之れに對して肯定的の答を與へ得るなり。

蓋し化合物に相當する定點に於ては主要なる差異を有する二種の液體が隣接するものなるが故に液體の性質は此點に於て決して連続的に

轉移するを得ず。第五十八圖に於て或性質値(例へば容積の値)をA及Bに關する組成の函數として表示する時はAと純粹なる化合物ABとの間の線并にBとABとの間の線は孰れも直線に非ざるべきも全體を通じて連續的なるべし。然れどもabなる點に於ては此兩線は其形の如何に關せず一の有限なる角をなして交差すべし換言すれば一の折れ目を生ず。

第五十八圖

此角の大きさはA及Bの本性并に吟味する性質の種類によりて異なり。故に一の場合に於て此角が餘りに小なる爲めかゝる「折れ目」の存在を確定し能はずとするも他の性質に就て吟味を行へばあらゆる實驗誤差の程度に超絶する如き有



限なる大きさの角を發見し得る望みあり。故に此問題は亦根本的には解決し得べきものと做して可なり。

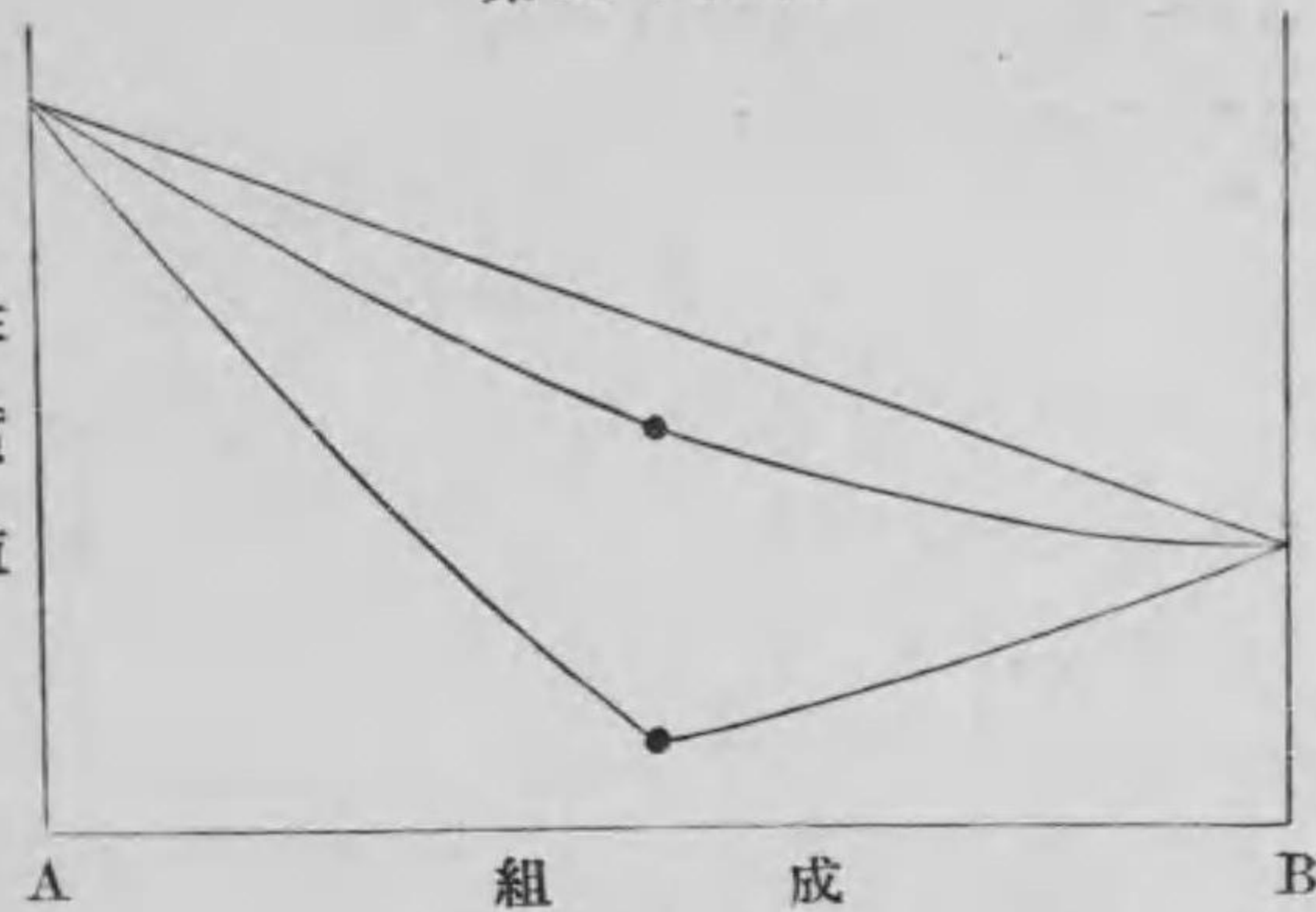
故に液態の成分より化合物を生成する場合には一般に性質と組成との關係を圖示することによりて第五十六圖のacbに酷似せる線を得べし唯々氣體と異なるところは成分及化合物との性質値を連結する線は直線に非ずして多少屈曲するに在り。此際得らるゝ線の形は場合に應じて多雜なり第五十八圖は其中の數種を示すものなり。此他に此等の形の各に就て上下の方向を逆にしたる場合も亦生じ得べし。

若し化合物の性質値がその兩成分の性質値以外の範圍に在る時は判定に有利なり。かゝる場合に於ては化合物の組成を示す點は此性質値線

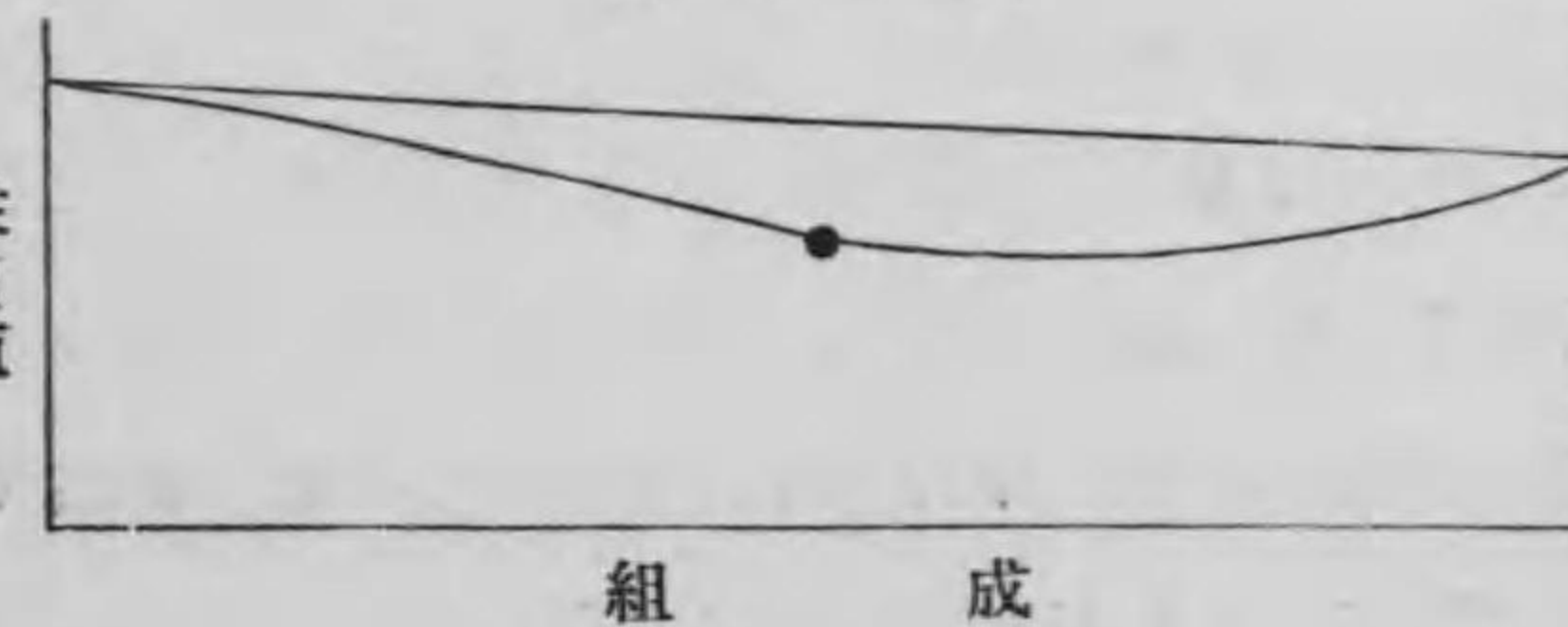
第五十九圖

の極大若くは極小に相當す。而して化合物の性質値と兩成分の性質の平均値との差が大となるに従ひ益々此關係に接近し此差が充分に大となれば遂に之

れを實現し得る。ここは第五十九圖より直に了解し得べし。此差異が小なる場合



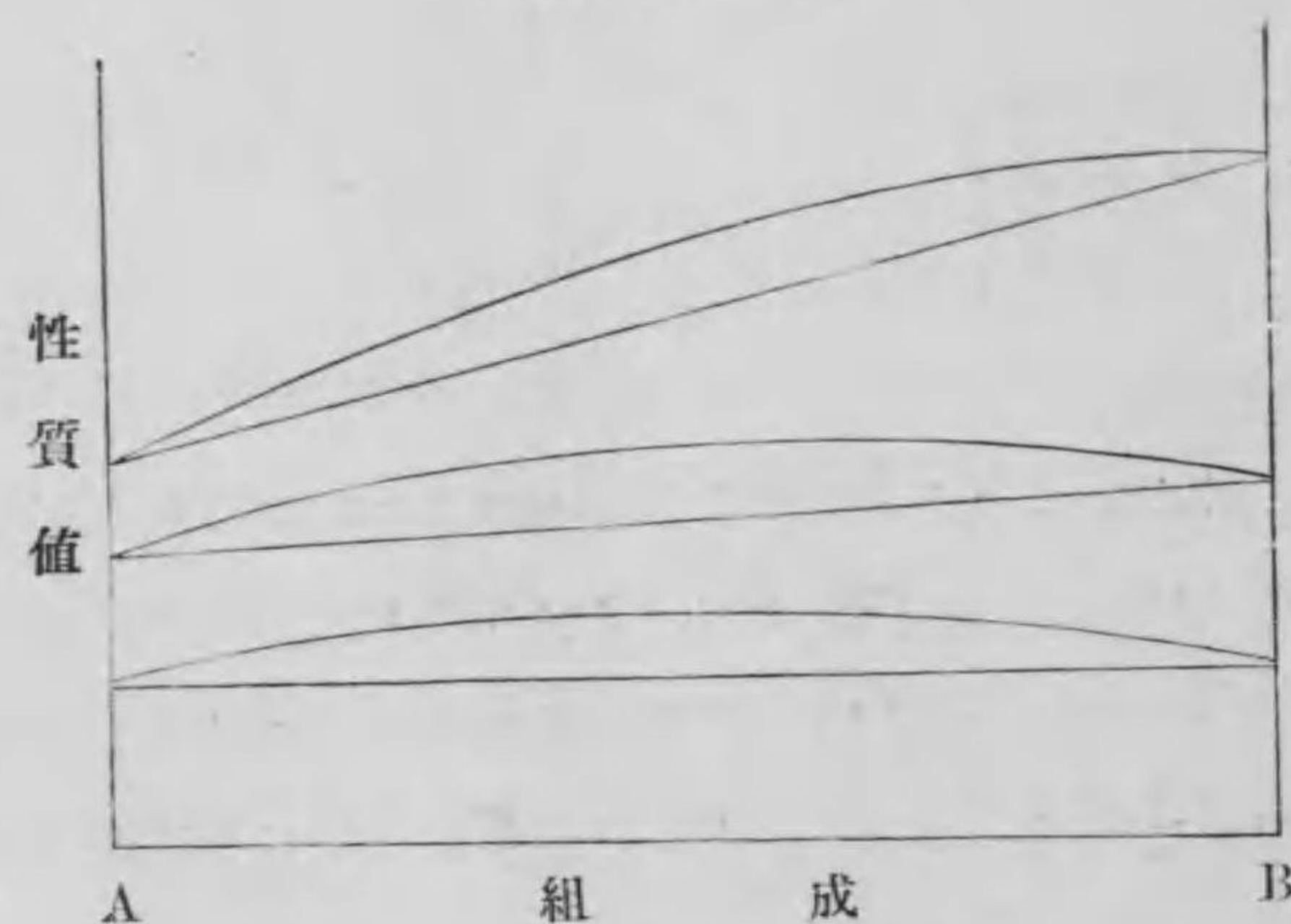
第六十圖



に於ては状況に應じて極大若くは極小點は精確に化合點と一致せずして其附近に在る他の點に出現することあり第六十圖は此關係を示す。

以上の推論に於ては兩成分が化合量の割合に現存する時は完全に化合物に變じ得べきことを假定せり。然るに既に氣體の場合に於て性質値を連結する線が曲線となり精確なる角をなす代りに丸みを呈することあるを見たり。是れ既に述べしが如く假令現存する成分の割合が正當なる化合比を示す場合に於ても化合が完成せらるゝことなくは兩成分A, B, 并に化合物AB間に所謂均一系の平衡を生ずるものと解釋す

第六十一圖

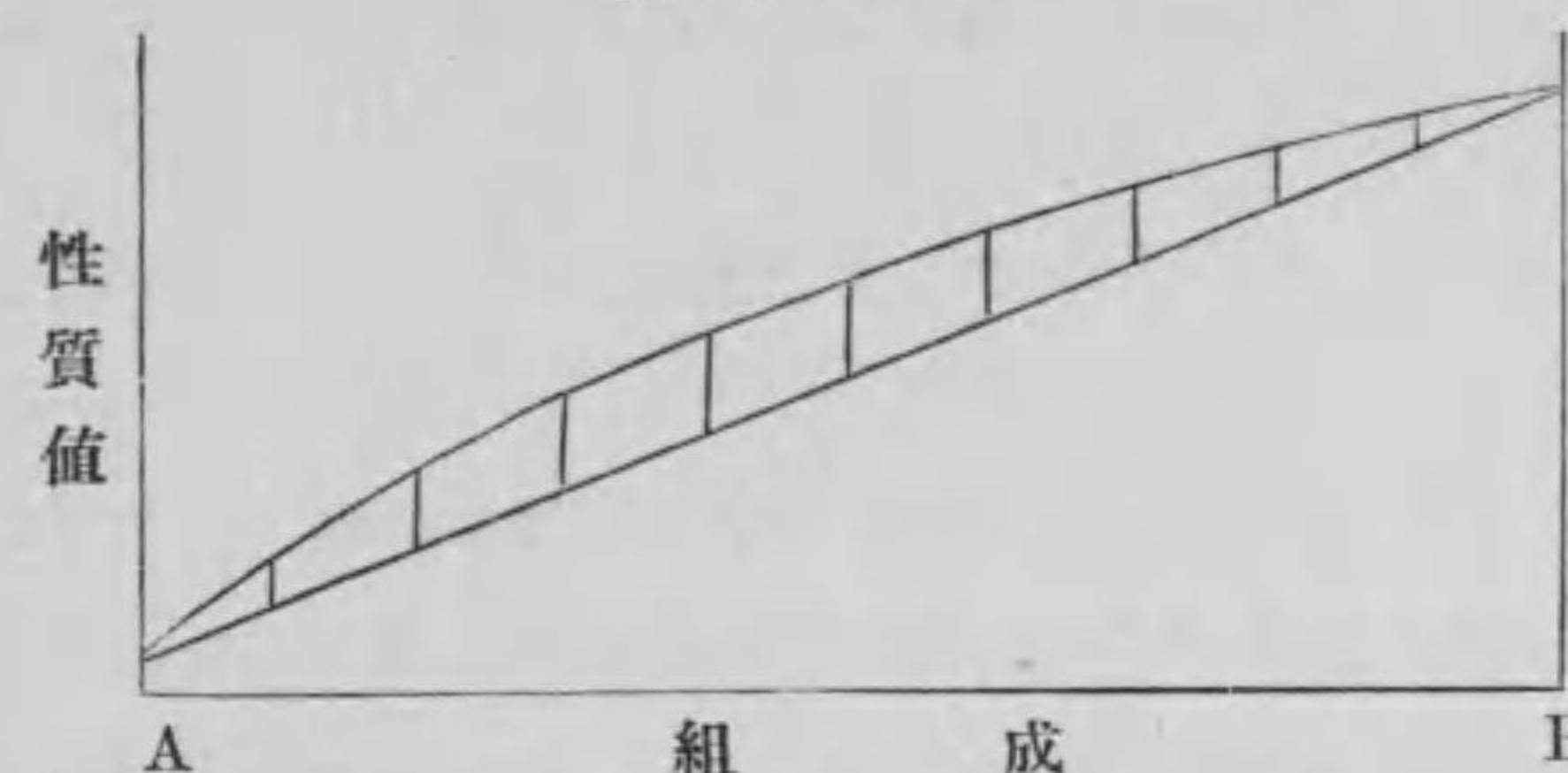


べきものなり而して此平衡は溫度壓並に成分の割合に關す。液體が化合物を生ずる時にも亦同一の場合を生じ得るなり。加之化合物の性質値が兩成分の性質平均値と餘り差異なき場合に於て殊に斯種の不完全なる反應を起し易きものなるが故に是れによりて曖昧の程度は倍加す

る理なり。此問題に就ては現今の科學も猶充分の解決を與へ得ざる點尠なからず。\*

**二種の固體** (Zwei feste Stoffe). 固體の場合には上に論述せる疑問を生ずることなし。是れ固體に於ては成分の割合が新種の化合物を生成すべき一定比を示す點を境界として一般に相の交換を起すを以てなり。

第六十二圖



**分析的變化** (Analytische Vorgänge). 以下論述せんとするは如何にせば一の純粹なる物質の安定範圍の超越を明白に決定し得べきかと云ふ問題の解決に在り。斯くの如き超越の結果は此物質をして溶體若しくは混合物に變せしむ而して物質が氣體なれば混合物を生ずること全くなき故此際得らるゝものは必ずや溶體なるべく又固體ならば必ず

\* あらゆる組成を有する一連の溶體中に於て或性質が極大又は極小點を通過する時は此點は化合物の生成點に相當す云ふは往時に於て屢々假定せられたるころなり。然れども第六十一圖より容易に認め得る如くAとBとの性質値が等しき場合に於ては性質線が直線に非ざる限り如何なる場合に於ても必ず極大若くは極小點を生ぜざる可からず又兩成分の性質値が等しからずとするも其差異が小なるほど益々かゝる顯著點の成立を生じ易かるべし。寧ろ第六十二圖に示す如き方法によりて此等性質の平均値との偏倚が最大なる點を求め之れを以て化合物生成の點と結論する方遙かに正當なり。然し此方法が絶対に確實なりとは未だ断定し難し。



混合物を生ずべし最後に液體に於ては此等孰れの場合をも生じ得、而して斯くの如き超越は一般に温度及壓の變化によりて生じ得べし。

安定範圍の超越によりて混合物を生ずる場合は56頁に述べし特徴によりて直に之れを識別し得べし。此際第一に適用し得べきは光學的の現象なり始め透明なりし物質が混合物となれば不透明となり又色若くは其他の外観にも差異を生ずべし。勿論肉眼を以て充分識別し難き場合あり此際消失或は出現するものが固體ならば其識別に對し顯微鏡は多大の補助を與ふるなり。

故に超越によりて混合物を生ぜし場合には一般に上の疑問は解決せられたるものと做して可なり。

溶體を生じたる場合ならば次の一般的關係を考察せざる可からず：純粹なる物質が溶體に變ずる場合には其變化は形種の轉移に於けるが如く急劇にして而も完全なるものに非ず。純粹なる物質の範圍と之れより生ずる溶體の範圍とを嚴格に限る如き一の定點を與ふことは一般に不可能なり。吾人は唯確かに化學的變化を生ぜしことを證明し得る如き點を近似的に測定し得るに過ぎず。此點は分析に用ふる方便の精確度に關するものにして吾人は一般的の理由に基き絶對に純粹なる物質は全然存在するものに非ずと斷定して可なり。何となれば所謂純粹と稱する物質と之れより生ずる溶體との間に全く不連続的な點の存在するを知らざればなり。然れども實際分解が起りしことを實驗的に確證し得る範圍は之れを確證し得ざる範圍と充分識別し得べきが故に實用上には此差異に基きて安定範圍と不安定範圍とを區別するとは決して無意義に非ざるなり。換言すれば假りに分解が起り居るとして

も其程度が非常に微小なる廣き範圍と此分解の程度が有限の値を占むるに至る範圍との境界は比較的小なる温度及壓の區域内に在るなり。

斯くの如く轉移が連続的なこと并に均一系の平衡が成立すること以上二種の原因に基き218頁以降に相圖を根據として解説せる判定法は大抵適用すること能はざるに至るなり何となれば既に屢々説きしが如く圖の一部より他の部分に移る時化合物の生成に相當する點に於て生ずる一定の角及折れ目は均一系の平衡が成立する時は丸みを帯びて新しき物質の特徴を示すべき價值を多少減少すべければなり。

故に此他に猶如何なる特徴を適用し得べきか吟味するの要あり。吾人は再び關與する物質の形種に従ひて之れを分類し秩序的に考究せんと欲す。即ち純粹なる物質が氣體、液體若くは固體より夫々之れに相當せる溶體に轉移する場合に就て逐次考察すべし。而して此際生ずる溶體の形種は之れを生ぜし純粹なる物質の形種と必ず同一なりとす。然るに固體に於ては一般に固溶體の生成を考察するの必要なきを以て吾人の考究すべきものは唯氣體及液體の二種のみなり。

**氣體** (Gase). 一の純粹なる氣體より氣溶體を生ずとせば簡單なる氣體律が成立せざるに至るを以て一般にかゝる變化の成立を實驗的に認識し得べし。例へば此氣體を熱したるため氣溶體に變化し其結果新に生じたる氣體は消失せる氣體と異なる容積を有するに至りしとせよ。温度が安定範圍内に在る限りは此氣體はボイル并にゲーリュエサツクの定律に従ふ若し氣體が分解範圍に入りたりとすれば分解生成物の容積が最初の氣體に比して大なるか或は小なるかに従ひ膨脹係數は $\frac{1}{273}$ より大となるか或は小となる。更に壓を増減して生じたる氣體の壓縮度

を試験する時は亦ボイルの定律の要求するところと一致せざるべし。

氣體が加熱によりて分解範圍に轉移するものなるか否やは分解の際熱を吸収するか或は放出するか換言すればエントロピーを増加するか或は減少するかによりて異なる。平衡に關する一般の定律に基き各種の物系の平衡を強制的に轉位せんとする時は物系は此強制的の効果を減少せしむる如き方向に反應す(90頁參照) 故に化學的變化によりて氣體が其平衡を變ずる場合に於ては熱を與ふれば(即ち温度を高むる時は)温度の上昇を減する如き方向の反應を起す。故に分解に際して熱を吸収する場合には温度の上昇によりて分解は進行すべく反對に分解によりて熱を放出する場合に在りては氣體は高温度に於て反りて安定となる。而して普通行はるゝ實驗の狀況に於ては第二の場合同第一の場合よりも遙に稀有なり。然れども温度の上昇するに従ひて斯種の關係が益々頻々となることを結論し得べき充分なる根據は存在するなり。

壓の影響も亦同様なり。溶體に轉移する際容積の増加を起す如き場合には壓を減するに従ひ(即ち容積の増加するに従ひ)分解は益進行すべし何となれば溶體の生成は容積の増加を促進するが故に之れによりて壓の減少による影響を一部分無効ならしめ得るを以てなり。反對に壓を高めて強制的に容積を減少する時は壓を低下せんとする如き反應を起すべく従て壓は純粹なる物質に於けるが如くボイルの定律に従ひて上下する能はず此定律に相當するよりも低き値を取り反應は上と反對の方向換言すれば溶體より純粹なる物質を生ずる方向に進む。

氣溶體の生成を判定せんがためには亦111頁以降に述べし特徴を利用し得べし。殊に氣溶體の一部分を溶解し去るか或は擴散(110頁參照)

等の方法に據りて分別する時は殘留する部分の性質は始めの氣體と異なるが故に此方法を利用して溶體生成の有無を判斷し得べし。然れども此際主要なる新狀況現存し根本的の判定には差支なきも定量的の測定を妨止すべし。蓋し一の成分が遠けらるゝ時は之れによりて殘留せる物系中に於て更に化學的變化の進行を催進し其結果として一般に遠けられたる成分が新生して再び一部分の補充を受くるが(是れ亦上に適用せし平衡律の結果なり) 故に此狀況を打算せずして最初の氣體中に存在せし成分の量を定むる時は全然誤りたる結果を得るなり。殊に或種の過程によりて溶體中の唯一種の成分のみが除去せらるゝ場合に於ては上の一般律に基き此成分は絶えず新生せらるゝが故に此物質の生ずるに従ひ順次之れを悉皆除去する時は其結果得らるゝ此物質の分量は始めの物系中に最初より實際に存在せしものゝみに非ずして可能的(Potentiell)に現存せしものをも含むなり。但し茲に「可能的」と稱するは此場合の反應の完成に抵抗するすべての障害を除きたる時現存する物質より生成せられ得べき全量を意味するなり。

此考察は極めて重要なものにして常に氣體間の反應に限らず他の場合に於ても屢々適用せられ得べきものなり。上の推論を更に他の場合に就て試むる時は氣體にせよ液體にせよすべて均一系の平衡に於ては此關係が一般に成立することを確證し得るなり。

**液體** (Flüssigkeiten). 液體に對しては氣體律に相當する如き一般の定律を適用し得ざるが故に液體の場合にはかゝる定律を根據とする方便を用ひて純粹なる物質と溶體とを識別すること不可能なり。又相圖の連結點に生ずる折れ目を利用せんとするも均一系の平衡によりて此

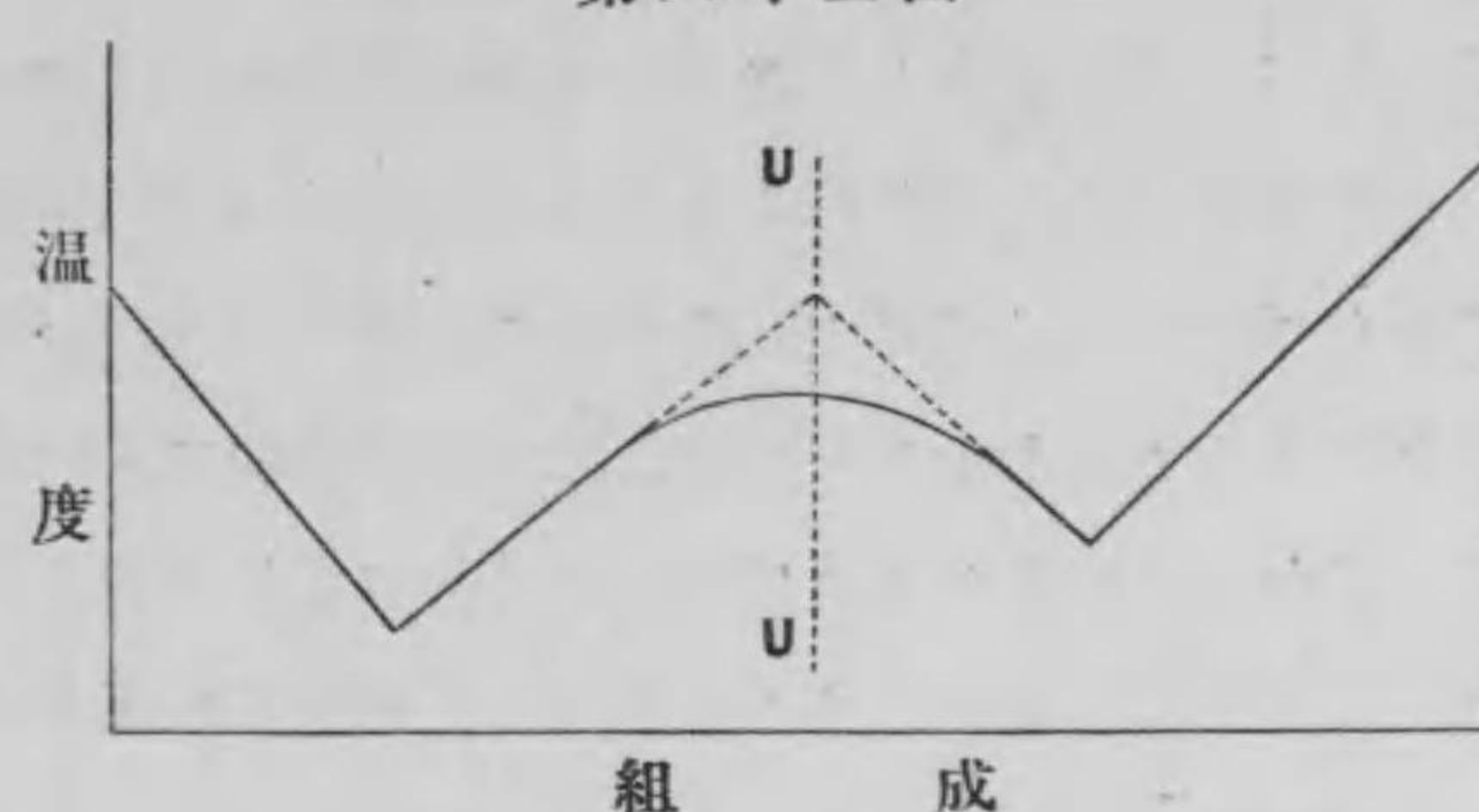
場所が丸みを呈する故是れ亦識別に供し難し。故に單に液相の性質のみに就て考ふる時は溶體と純粹なる物質との差異は全然消失せる理なり。従て上に述べし如き観測法に據りては純粹なる物質が果して定安範圍外に脱出せしか否や又脱出せしとすれば如何なる點に於てせしか等の如き疑問は到底解決し難きなり。

然れども此際新に他種の相を生成して部分的分別を行ふ時は目的を達し得べし。液體が安定なるか否やは一般に蒸溜によりて容易く判定し得べし是れ蒸溜によりて溶體中の揮發し易き部分は先づ逃失し蒸氣の組成は残留液と一般に異なるを以てなり。唯々顯著溶體に於ては蒸溜は互變的に進行するが故に此關係成立せず。故にかゝるものに在りては壓を變じて溶體をして先づ顯著性を失はしめ然る後蒸溜を行ふべきなり。

又かゝる溶體を一部分凝固せしむる時は上と同様に部分的分別を實行し得べきが如きも其實は然らず。此場合には溶體中の孰れの成分が先づ析出すべきかが問題なり。若し最初より存在する物質が第一に析出するとせば前節の原理に基き液相中に猶残留する成分より絶えず新に此物質を生成し得るが故に全部の液體は互變的の凝固を起すべく従て實際溶體の場合に於ても其特徴を識別し難し。又溶體中の孰れかの成分が先づ析出し得べき場合ならば勿論溶體たることを認め得べき理なれども凝固點の圖より明かなる如く實際に於て先づ析出するものは化合物なり。此關係を精査するため第六十三圖を用ふ圖中中央部の頂部は均一系の平衡が成立せることを示すため豫め丸みを有せしめたり。此際吾人の考察する溶體は元來化合物の分解によりて生成せるも

のなるが故に其の組成は全く化合物の組成に等し。而して此場合に吾人の實驗せんとするは試験に供せらるる液體を取りて冷却するに在るを以て實驗の徑路は垂直線  $uu$  に沿うて下降することに他ならず。即ち組合せに用ゐられし二條の融點曲線は中央の頂部化合物を表はす點

第六十三圖



に於て必ず相交らざる可からざるを以て如何なる場合に於ても先づ化合物の凝固を起し従て其孰れかの成分が固態となりて析出することは實際に於て全然起り得べからざるなり。

之れを要するに液體の場合に於ては其安定範圍の限界を求むること至難にして必ずしも常に定め得らるべきものに非ざるなり。

**固體** は安定範圍を超越する時常に混合物を生ずるが故に根本的には常に之れを認識し得るなり。

**三成分系** (Dreifältige Gebilde). 從來考察せしところは専ら二成分系換言すれば二種の純粹なる物質より組成せらるる物系に限れり。而して二成分系の示す場合並に關係が既述の如く雜多なる點より考ふる時は三成分系に於ては此等の場合が如何に増加し關係が如何に複雑

となり多種多様の程度を如何に増加すべきかは略々推知し得べし。故に本書に於てはかゝる場合に起り得べき一般の關係に就て單に輪廓を與ふることだも避け唯々吾人が實驗上最多く遭遇する特殊の重要な場合に就て少しく考察を試みんと欲す。

是れ共通の溶媒を有する二種の稀薄溶體間の反應を指すなり。此場合を特に選びし理由は下の如し：第一に自然界に於ては稀薄溶液に接する場合極めて多し。蓋し物質の成立に方り單獨に一種の物質のみ出現すること殆んど稀れにして従て多種の物質同時に生じ相接觸して溶體を造る如き機會極めて多かるべく且此際溶解度に制限あるため稀薄溶體を生ずる場合尠なからざるべし。第二に溶解せる物質は固體に比すれば極めて反應を起し易し。故に化學的變化を生せしめんと欲せば之れに關與する固體を豫め溶體となし置くこと常に得策なり。

今A, B及Cなる三種の物質ありてA及Bは夫々C中に溶解して存在する時AのC中に於ける稀薄溶體とBのC中に於ける稀薄溶體とを反應せしむる場合に起る現象を考究せんと欲す。

實驗當時の條件に於てC中に於けるAもBも共に其飽和點に達し居らざればAとBとより新しき物質の生成せられざる限りは常に亦溶體を生ず。勿論兩種の溶體の混和によりて成分の孰れかが溶解度を減少し新相をなして析出する如き場合を生じ得べし。然りと雖斯くの如き場合は孰れかの成分が飽和點に近接し居る時に限り起り得べきものにして吾人の假定したる稀薄溶體に於てはかゝる現象を生じ難し。加之斯種の場合を認識するは誠に容易なるが故に以下かゝる場合に就ては考察せず。

故に二種の稀薄溶體を混合せし時新相の生成を見しとすればA及B交互の作用によりて新種の物質が生成せることを斷定して可なり。されど又新相の生成を見ざる場合に於ても新種の物質を生ぜずとは斷定し難かるべし何となれば假りに新種の物質を生じたりとするも此物質が亦Cに可溶なる場合には新相の生成を起し難ければなり。かゝる場合に化學的變化の有無を判定せんと欲せば他の方便を利用せざる可からず(以下參照)。最一般的方法は此際熱の放出若くは吸収\*に由りて起る總「エネルギー」値の變化に着目するに在り。

本來は液態及氣態兩種の稀薄溶體に就て考察せざる可からずと雖も上に述べし關係が實際上の意義を有するは液溶體に在るを以て吾人は専ら之れに就て述べ可し。即ち吾人の以下考究せんとする主題は稀薄溶液に於ける相の變化に在り。

此際特に注意すべき一事あり。物質が稀薄溶液の状態に在る時は恰も氣態に變せし場合に酷似せる簡單なる關係を示すものなり。後章に於て詳述するが如く氣態と稀薄溶液の状態との類似は頗る著しく氣體方程式に相當せる状態方程式は亦溶液に於ても成立するなり。然れども本章に於ては相の變化に就て一般的の説明を試みんとするものにして相内に於ける定量的規則を考察するに非ざるを以て此等の關係を應用することなし。

**個々の場合** (Einzelfälle). 上に行ひし假定より根本的には三種の異なる場合を生ずべし：即ち液相より析出するものが(1)氣體なるか、

\*熱の状態が受くる正若くは負の變化を併せて表示するため實熱量(Wärmetönung)なる語を慣用するに至れり(245頁參照)。

(2)他の液體なるか、或は(3)固體なるかの場合は是れなり。此等三種の場合は孰れも起り得べきものにして其の孰れの場合を取るも新種の物質が生成せしことを判定し得るなり。而して此際析出せる物質はA及Bの化合物なることもあるべく或は其中に溶媒Cを含む場合もあるべし更に又新しき物質はA及B中の元素を悉く包含せずして其一部分丈けを含み従て溶體中には新相として析出せる物質以外に猶種々の新しき物質が存在し居る場合も起り得べし。

故に氣體間の反應に於ても或は又稀薄溶液間の反應に於ても他の形種を有する新相が析出する場合には新種の物質が生成せることを判定し得るは同一なり。而して溶液に於ては新相の形種が氣液固三態の孰れに屬するも常に判定を下し得る便あれど氣體の場合に在りては新物質が氣態なる時は新相を生ずることなし。故に化學的變化の有無を斷定するには溶液の方が有利なり。既に述べしが如く實驗化學に於て溶液が實用上に重要な上理由並に液體が氣體に比して取扱に便利なりと云ふに基因す。

**氣體の發生** (Gasentwicklung). 先づC中に於けるA及B兩種の溶液の相互の反應により氣體を生ずる場合を考究すべし。此際生成せる氣體がABなる組成を有するとも或はA,B並に溶媒Cとより或割合に組成せられしとするも一般の結果に對して何等の影響もなき故此點は考察外に置いて可なり。以下「A(又はB)のCに於ける溶液」と云ふ代りに略して單にA(又はB)と呼ぶべし。今Aの極微量をBの有限量に加へしとすれば何等氣體の發生をも見ざるべし。何となればすべての氣體はすべての液體に可溶なるが故に新しく生じたる氣體は悉く混合

溶液中に溶解して存すべきを以てなり。而して此溶液は稀薄なりと假定せしが故に此氣體が溶液に溶解する度は純粹なる溶媒C中に於ける溶解度と大差なるべし。次にAの量を漸次増加し行く時は生成せらるゝ氣體の量も亦漸次増加し遂には其他和點に達するに至るべく従て之れ以上にAを加ふる時は氣體を發生し得べし。勿論氣體が液體に溶解する場合には一般に過飽和を起し易きものなるが故に此際必ずしも氣體の發生を起すとは限らず。然し此際他の任意なる氣體によりて過飽和を破り得るが故に氣體の存在は容易く認識し得らるゝなり。即ち混和溶液より試料を取り之れに任意の無關係なる氣體(例へば空氣)の一定容積を加へて振盪し然る後再び容積を測定す此際容積の増加を起せば氣體は過飽和の状態に在りしことを斷定して可なり。\*

假りに上の如き方法を用ひて特に過飽和を破らざりしとするも更にAを加へ行く時は遂には一般に不安定の状態に達し氣體の發生は自働的に起るに至る。更にAを加へ行く時は漸次Bの量を減じ遂には全部のBが消費せらるゝ點に達すべし。此點を超ゆる時は氣體の發生は止む。

故にAを漸進的にBに加へ行く時發生する氣體を測定してAとBとが化合する割合(若くは他の方法に於て化合が起るものとせば其場合の化合物の割合)を求め得べし。

上の操作を逆に行ひAの中にBを漸次加へ行く場合の關係も全く同様に考察し得べし。

\* 此際加へし無關係なる氣體が其溶解度に基づき液體中に溶解すること并に液體が其蒸氣壓に相當して蒸氣を發生し氣體の占むる空間を増加することを顧慮せざる可からず。然れども此影響を遮斷し若くは之れを計算して補正することは格別困難に非ず従て此狀況をも顧慮したるものとして議論を進むべし。

**液體の析出** (Flüssige Ausscheidung). AとBとの交互の作用により (或は場合によりてCも關與すべし) 液體を生じ之れが新種の相をなして析出する場合の關係に就ても前節と全く同様な推論を試み得べし. 即ち新種の物質が生じたりとするも之れが特殊の相として析出するには先づ飽和點に達せざるべからず. 而して液體中に溶解する場合には過飽和を起し難きのみならず假りに之れを起したりとするも其範圍は極めて狹小なることは經驗の示すところなり従て此場合には過飽和に基因する複雑なる關係を顧慮することは不必要なり. 又氣體の場合に於ては無關係なる任意の氣體を用ひて過飽和を破ることを得れども液體の場合には之れに類せる一般的方法存在せず.

茲に附記すべき現象は大抵の場合に局所的の沈澱を起すことなり. 例へばBの中にAを滴加したる瞬時に於て兩溶體の接觸せる場所を觀察する時は混濁を生じ新相の析出せることを示す此際更に全體を振盪混和する時は此相は消失して溶體は再び澄明となる.

此現象を起す原因を考ふるにAを滴加せし附近に於てはBに對するAの割合が均一なる溶體を生ずべき割合よりも遙に過剰なるためAの多量を加へし時溶體の全部に亘りて起るべき關係 (即ち新相の生成) が既に此局所に於て出現するに至るなり. 故に機械的に混和を行ひてAを溶體全部に均一に分布せしむる時はAのBに對する割合は小となり従て局所的に析出せる相は再び溶解して液體は澄明となるなり.

此場合に於てもAとBとの化合する割合は原理に於ては兩者の分量が此割合に達する時新相の析出が止むとによりて定め得らるべき理なり然れども實驗的には困難尠なからず是れ析出せる液體が普通溶體中

に極めて細微に散布し平均に混濁せる液體所謂乳狀液を生じ更にAを加へし時新しき混濁を起したるか否やを認識すること困難なるに基く. かゝる場合に於ては液體を靜置するか或は遠心力機を用ふる等の方法によりて存在する諸相の空間的分離を起し然る後新にAを加へて新相の析出の有無を判定せざるべからず然れども斯くの如き工程に就て詳述するは吾人の目的に非ず. 要は此問題が根本的に解決し得べきものなることを證すれば足れり.

**固體の析出** (Feste Ausscheidung). 實際上重要なる場合の最多數は新相が固體として析出する場合に在り此場合の析出を名けて普通沈澱 (Niederschlag) と云ふ. 是れ固體は大抵液體に比して密度大なるがため器底に沈降するに由る.

此場合に於ても一の溶體を他の溶體に漸進的に加へ行く時生ずる一般の現象は氣相又は液相を生ずる場合に於て述べしところと異ならず. 即ちAとBとを種々の割合に混和する時BにAを加へ行く場合に於ても或はAにBを加へ行く場合にても新に生成せらるゝ物質の溶媒C中に於ける溶解度に達するまでは (但し此溶解度は溶質のために少しく影響を受く) 孰れも均一なる相として成立すべく又此等兩種の單相區域の中間の割合にA及Bを混合する時は沈澱を起すべく従て兩種の單相區域の中間に二相區域が介在するなり. 而して一の成分が他の成分に作用するとき際限なく沈澱を起し得るものに非ず. AとBとの割合が化合量の比に達する時は更に之れ以上に一成分を他に加ふるも沈澱を起すことなし之れに反して兩成分の割合が此比以外に在る時は (兩相區域内に於ては) 孰れの一を他に加ふるも沈澱を起し得るなり.

此場合には屢々過飽和を生じ易し、甚しき場合に於ては溶體の割合を如何に變ずるも自動的に固相を析出し得ざることあり、普通過飽和を破らんと欲せば濃度を増加して准安定の範圍を超脱せしむ可し、若し又此際固相の「芽」(Keime)となるもの存在せば始めより過飽和の現象を起すことなし。

以上述べしすべての場合に於て新相の形種が如何なるものにも成分の數は三個、相の數は二個なるが故に尙三個の自由度を有す、故に壓及溫度を一定する時は一個の自由度を餘すのみとなる故にAの濃度を(變じ得らるゝ範圍内に於て)任意に定むる時は最早Bの濃度を自由に變ずること能はず其値は必ず一定するに至る、反對にBの濃度を自由に撰定するときは之れによりてAの濃度は一定す、故にA:C及B:Cなる兩比中孰れか一方だけが隨意に撰び得らるゝのみなり(第三の比A:Bは上の兩比より自から定まるべきものなるが故に其値は自由に撰定し得べきに非ず)、之れに反して新種の相が未だ出現せざる範圍に於ては自由度の數は一個増加するが故に此範圍内ならば任意の組成を有し得るなり。

**溶體が均一性を保有する場合** (Die Lösung bleibt gleichartig). 本章を終るに方り兩種の溶體を如何なる割合に混和するも全く新相を生ずるとなき場合に就て二三の注意すべき點を附記すべし。

かゝる場合にA及びB(場合によりてはCも亦參加す)の交互の作用によりて果して新しき物質が成立せしか否やを決定せんと欲せば二種の氣體が均一なる氣溶體を生ずる場合に關して240頁に述べしところと同様なる推論を茲に適用すべし。

殊に245頁に述べしエネルギーに關する推論は直に此場合にも應用し得るなり、但し二種の液態成分より液體を生ずる場合に在りては此際新種の物質が生成せしことを認定すべき理由存在せざる時に於ても猶一般にエネルギーの變化を見るなり、然れども稀薄溶液に於ては新種の物質が生成せざる時のエネルギー變化は僅少にして且溶液が稀薄となるに従ひ此變化は益々小となり氣體の場合に近似するに至るなり、蓋し氣體に於ては化學的變化を起さざる限り溶解に際する實熱量が皆無なることは既に述べしところなり、若し化學的變化が起りしとすれば之れに基くエネルギー變化は稀薄溶液の實熱量によりて比較的正確に觀測し得るものなり。

更にエネルギーの變化以外に化學的變化によりて單純なる溶體の平均値と差異を生ずる如き各種の比性は亦此場合の判定に應用し得るなり、例へばAが有色なれども生ずべき化合物が無色なる場合にはBにAを加へ行く時化合物の割合に達するまではAの色は消失すべし、斯くの如き性質を觀測し之れを圖示する時は恰も244頁第五十七圖に示したる如き線を得、此線は二條の直線よりなり化合物の比を表はす點に於て互に交る。

更に注意すべきは場合によりては斯くの如き簡單なる關係の得られざることなり、殊に二條の直線が交點に於て一定の角をなさずして丸みを示す場合尠ならず、斯くの如き場合には亦氣體に於けると同様に化學平衡の成立を假定し此平衡が溫度并に濃度によりて可變なることを考察する時は觀測せる事實を解釋し得るなり。

以上溶液に關して一般に解説せる關係は溶液中に存在する物質を検

出するに方り廣く應用し得べきものにして従て**分析化學** (Analytische Chemie) の基礎となるなり。物質を検出するに方りて純粹なる物質よりも寧ろ其溶液を撰びて操作する理由は少くとも實際上非常に重要な場合に於ては溶液を用ゐる方簡單にして而も一般的の關係を發見し得るに基く。後章に於て定義を下し其標準的の諸性質を説明すべき鹽類 (Salze) と稱する階級の物質に就ては上の事實が適合するを見るなり。鹽類以外の物質殊に炭素化合物に於ては溶液の優先權は存在せず故にかゝる物體の檢出は出來得る限り純粹なる状態即ち非溶液の状态に於てす。

## 第七章

**化合物の定律** (Das Gesetz der Verbindungsgewichte).

**定比例律** (Das Gesetz der konstanten Verhältnisse). 前章に於て解説せるところに據れば與へられたる物質より新種の物質を生ずる場合に二種あるを知る：其一は多數の物質を相互に接觸せしめたる場合にして其二は個々の物質を其安定範圍外に在る條件の下に齎し、場合なり此等孰れの場合に於ても生成せる新種の物質は純粹なる儘出現せずして溶體となりて顯はるゝこと屢々あり。然れども既に述べしが如く溶體は常に其純粹なる成分に分別し得らるゝものなるが故に上に擧げたる諸條件の下に生成せられたる新種の物質は適宜の操作を執れば常に純粹なる形に之れを單離し得るなり。従て吾人は以下此假定の下に論歩を進むべし。

與へられたる物質より斯くの如き新種の物質を生ずる時の重量の割合に就ては**定比例律** (246頁参照) の適用を見るなり。此定律は最初の物質と新に生じたる物質即ち生成物との重量間には一定の比例が成立することを示す。此比は關與する物質の本性によりて異なれども變化の起る當時の溫度及壓若くは他の狀況には一切關するところなし。茲に關與する物質の「本性」 (Natur) と稱せしは此等物質の性質によりて特徴せらるゝものにして同一の性質を有する諸物質は亦同一の本性を有するものと做して可なり。換言すれば化學的變化に際して物質の示す此等の重量比は化學に於て物質の異同を識別するに供せらるべき比性の一に屬するなり。



假りに A 及び B なる二種の物質が化合して新種の物質 AB を生じ同時に A 及び B が共に消失せし場合に就て定比例律を適用することせば此等兩種の物質を一定の割合に混ざる時必ず一の新しき**純粹なる物質**を生じ決して混合物若くは溶體を生ずることなきを知るなり。逆に此 AB なる物質と全く同一の性質を有する一の純粹なる物質を取り或方法を用ひて之れを A 及び B なる兩種の物質に分解したりとせば此時得らるゝ重量間の關係は亦全く上の割合と同一なることを發見するなり。此場合に元素保存律を適用する時は第二の定理は第一の定理より必然の結果として誘導し得べし。若し AB を分解して得らるべき A と B との割合が此兩者を用ひて AB を生ずる時の割合と異なりとせば先づ A と B とを化合せしめて AB を造り次に此化合物を分解する時は最初に比して A 若くは B の孰れかが過量に得らるべし。是れ保存律に抵觸するものなるを知る。

但し上の證明は A 及び B が共に元素なりとの假定の下に行はれしなり。然りと雖次の論法に據り A 又は B が化合物なる場合に就ても之れを擴張し得べし。假りに A 又は B が化合物なる時此關係が成立せずとせば上の分解の結果として兩者の孰れかが過剰に得らるべし。然らば此過剰の物質を更に元素に分解せば從て又過剰の元素を得るに至るべし。故に元素若くは適當なる化合物より一の複雑なる化合物を合成する場合に於ても或は此複雑なる化合物を分析して最初の元素若くは化合物を再生する場合に於ても此等物質間の重量比は常に一定なりと斷定し得るなり。即ち各種の化合物中に在る諸元素の重量比は分析に際しても亦合成に際しても常に一定不變なるべきを知る。

定比例律を適用し得るは**純粹なる物質**に限る。換言すれば純粹なる物質に對して其安定範圍内に限り之れを適用し得るなり。蓋し化合の割合が壓及温度の諸狀況の變化に關係なく一定不變なりと云ふ證明は此等の變化が物質の安定範圍を超越することなしと云ふ假定の下に於て始めて成立するものなるが故に此範圍を超ゆる時は物質は最早純粹なる物質としての性質を失ふに至るべく從て定比例律に服従すること能はざるなり。

然れども物質が純粹なる時は其元素たるを否とを問はずあらゆる物質に對して化合物一定の定律を適用し得るものなり。是れ今後論述する事項の基礎となるものなるを以て茲に繰述して特に讀者の注意を喚起せんと欲する所以なり。之れを要するに二種の物質が化學的作用を起して一種の新物質を生ずる場合に於て此新しき化合物が溶體として出現することなく全然純粹なる形に成立し得るために必要なる**兩物質の分量の割合は常に一定なるを示す**。即ち化合物が他の化合物に變ずる場合に於ては恰も元素が化合物を生ずる時と全く同様に「全體」として進退するなり。然るに一の與へられたる物質が元素なりや否や換言すれば壓温度并に其他の狀況を吾人の能ふ限りの範圍に於て變化するも決して溶體に變ずることなきや否やと云ふ問題の解決は全く技術工程の發達に由りて左右せらるゝものにして (184頁参照) 例へば一の物質に對して吾人の附與し得べき温度の範圍の如きも技術の進歩と共に益々擴大するものなるが故に今日元素と名くるものも明日化合物たることを證し得るに至るやも保し難し。即ち單體と化合物との間には絶對的の區別を設け得べきに非ざるなり。從て一の物質が他の物質と化

合して更に複雑なる物質を生じ得る可能性に就ても此物質が純粹なる限り全然一致せる行爲を示さざる可からず而して此物質が化合物として既に承認せられ居るものなりとも或は元素と做さざるべからざるものなりともそは問ふところに非ざるなり。

上に述べし自然律は無数の観測を根據として誘導せられたるものにして吾人は之れを呼ぶに**全體反應律** (das Gesetz der integralen Reaktionen) なる名稱を以てす。

**化合量** (Die Verbindungsgewichte). 今 A, B, C, D 等を以て種々の元素を表はし此等の元素が相互に反應して化合物を生じ得るものとせよ。吾人は此等の元素中より任意の一種例へば A を撰定し此元素が他の諸元素と夫々化合する割合を確定せんとす換言すれば AB, AC, AD 等の諸物質の化合比を定めんと欲す。此際合成に用ふる A の量を孰れの場合に於ても常に單位に等しく取るとすれば此單位量の A と化合する B, C, D 等の量を名けて夫々此等の物質の A に関する**化合量** (Verbindungsgewichte in bezug auf A) と稱す以下之れを表はすに夫々  $(B)_A$ ,  $(C)_A$ ,  $(D)_A$  等の記號を用ふべし。

先づ  $(B)_A \times (A)_B = 1$  なる關係の成立することを證明すべし。即ち甲元素の乙元素に関する化合量は乙元素の甲元素に関する化合量の反數に等しきことを證明せんとするなり。

此等孰れの場合に於ても A 及び B より生ずる化合物は全く同一なる物質 AB にして此化合物を合成するに必要な A と B との割合若くは AB を分解して得らるべき A と B との割合は全く一定なり。今一の實驗によりて A の重量が a, B の重量が b に等しい結果を得たりと

すれば定義に據りて  $(A)_B = \frac{a}{b}$  又  $(B)_A = \frac{b}{a}$  なる關係を生ず故に  $(A)_B \times (B)_A = 1$  なること明かなり。

A 及び B の種々の化合物中 A と B とに共通なる化合物は唯々一種の AB に限ると做すが故に兩元素間に成立する化合量の比は上に述べし唯一種あるのみ。故に茲に n 個の元素ありとし其各元素が夫々他のあらゆる元素と化合する場合を考ふる時は各個の元素に就て夫々 n-1 種の化合量を得べし。故に三種若くは更に多數の元素が集りて化合物を生ずる場合を考ふる時は此等化合量の數は無數に増加し得べし。更に元素のみに限らず化合物が他の物質と化合する場合に於ても全體反應律に従ふ限り亦夫々一定の化合量を有すべし。

斯くの如き雜然たる多種多様の關係も元素保存律并に全體反應律を基礎として一般的の定律を誘導し之れによりて要約する時は非常に簡單なる結果を示すに至るものなり。

**三次并に高次の化合物** (Ternäre und höhere Verbindungen). 化合物が三種、四種若くは任意の多數なる元素より生ずる場合に就ても定比例律を擴張適用し得べし。蓋し此定律を二種の物質に就て證明するに方り單に元素のみに限らず如何なる物質にても純粹なる限り常に之れを適用し得べきことを見たり。故に AB なる化合物が C なる元素と化合して ABC なる一の化合物を生じ得るものとすれば AB 及び C が純粹なる ABC を生ずべき重量の割合は亦一定の比をなさざるべからず。

一方に於て三種の元素 A, B 及び C を取り同時に作用せしむるに方り元素の割合を適當に定め一の純粹なる物質を生ずれども溶體を造ら

ざる如くする時は亦上と同一の三次の化合物 ABC を生じ得べし、而して此場合に於ても同様に三種の元素 A, B 及び C に関する化合物を夫々定め得るなり。

而して化合物 ABC の組成は之れを生ずる方法の如何に關せず常に一定なり、故に AB と C とより ABC を生ずるとしても或は A, B 及び C より之れを生ずるとしても常に同一の化合比 (専門的の意味に於ける) を得べき理なり、故に ABC なる化合物を生ずるため一定量の C に加ふべき AB の量は同一の化合物 ABC を生ずるに方り同量の C に対して用ふべき A 及び B の量の和に等しからざるべからず、換言すれば同一の化合物 ABC を生ずる場合に於て C に関する AB の化合物は C に関する A 及び B の化合物を加へたる和に等し。

上の場合に於て先づ AC なる化合物を造り次に之れと B とを用ひて ACB なる化合物を生ずると做すも全く同一の推論を試み得べし。

更に亦先づ BC を造り次に之れと A とを化合せしめて BCA なる化合物を生じ得べし。

而して一の物質の有する性状は之れを生成する方法の如何に關せざるが故に ABC, ACB 及び BCA なる化合物は互に全く相等しと做し得べし、故に此等の物質を生ずべき A, B 及び C の化合比若くは此等の化合物を分解して得らるゝ A, B 及び C 相互の割合は正確に同一の比を示さざるべからず。

上の考察に基き BC なる物質に就て次の如き重要な結論を得：今 A に関する B 及び C の化合物を求め之れによりて單位量の A と化合すべき B 及び C の量を夫々定めたりとすれば此等の比は A なる元素に全

く關係なく B と C とを相互に化合せしむる場合に於ける此等兩元素の化合比に等し、其理由は次の如く推論し得べし：化合物 ABC は AB と C とより得られたりと考ふるも或は亦 AC と B とより生じたりと做すも此等物質間の割合には差異を生ずるとなきを以て ABC 中に於ける A, B 及び C 相互の重量比は一定不變にして B と C との割合は各個が夫々 A の單位量と化合する場合の比を示すべし、然るに ABC は亦 BC と A とよりも生じ得べきものなるが故に其中に在る B と C との割合は此等兩元素が A に關係なく BC なる化合物を生ずる場合の化合比に等し、故に此化合比は此等の兩元素の A に関する化合物の比に等しからざるべからず。

此推論を基礎として下の如き一般なる定理を得：任意の元素 A を撰定し此元素に関する B, C, D 等の諸元素の化合物を定むる時は斯くの如くして得られたる數値は亦 B, C, D 等の諸元素が相互に化合する場合の比を示す。

此定理を用ふる時は全く定量的に分析を行はざりし化合物に就ても其組成を定め得ること明かなり、例へば A : B 及び A : C なる化合比を確定し得たりとすれば B : C なる化合比は上の數値より直ちに算出し得べく此際 BC なる化合物を分析するの必要なきのみならず抑も亦かゝる物質を生成するの要なかるべし。

上の如き結果に接する時如何にして吾人は實際成立せざるものに就て斯かる智識を有し得べきかを怪しむものあらん、かゝる疑問に對して吾人は是れ自然律應用の結果なりと答へん、自然律は一般に未明の關係を豫言し得べき性質を具備す、例へば或種の操作に據りて一の氣

體を得たりとすれば何等の實驗を試むるに及ばず直ちに此氣體は壓を一定に保ちて $0^{\circ}$ より $100^{\circ}$ に熱する時は $0^{\circ}$ に於ける容積の0,367倍だけ膨脹し若し又其容積を一定に保つ時は此氣體の壓は上と同一の割合に上昇すべきことを豫言し得るなり。蓋し此場合に得たる物質に就て吾人は之れが機械的に氣體として行爲すと云ふ以外に何等知るところなしと雖從來の經驗に徴するに機械的の諸性質によりて氣體たることを認識し得たる物質は孰れも皆上に述べしが如き熱學的の特異なる行爲を示したるを以て此場合に於ても亦此氣體は熱學的に上の如き特異なる行爲を示すべしと結論するは科學的見地よりして確實なりと稱し得べし換言すれば斯くの如き結論は非常に確からしきなり。

前條物質の化合物に關する考察中吾人の専ら使用せる自然律は元素保存律并に化合物の全體反應律即ち化合物が他の物質と化合するに際し其中の孰れの元素の過剰をも析出することなしといふ定律なり。此等兩種の定律も他のすべての自然律と同じく其基礎とするところは等しく經驗に在り従て經驗の結果によりて或は制肘左右せらるゝことなきを保し難し。然りと雖吾人は現今尙ほ此等の定律を眞なるものと做し是れを根據として論歩を進め行きて可なるべし。何となれば是れを基礎として誘導したる化合物成立の結論は亦極めて廣汎なる範圍に於て經驗の結果によりて確證せらるゝを得たればなり。若し他日化合物の定律に抵觸する如き化學的關係を實證し得ることあらば同時に亦上の兩定律に對して疑を挾まざるを得ざるべく従て斯くの如き新種の經驗を氷釋すべき新研究に着手せざるべからず。

然れども今日に至るまで經驗は尙ほ能く化合物の定律と一致を示せ

り。從來元素なりと承認せられたるすべての物質中より任意の一元素を撰定して此標準元素に關する他の元素の化合物を定むる時は一の元素と他の任意の元素とより成るあらゆる化合物は常に皆此等の元素を其化合物の割合に含有することを示せり。之れを要するに物質は唯其化合物の割合に於てのみ化合し得るものなり。故に化合物は各元素特有の比性にして諸元素を化合せしむる場合の組合せの如何には毫も關することなし。

以下吾人はA,B,C,.....等の文字を以て單に定性的に元素の種類を表はすに止まらず同時に其化合物をも表示せしむべし。

**化合物の化合物** (Die Verbindungsgewichte zusammengesetzter Stoffe). 純粹なる物質は元素たる化合物たるを問はず常に全體として化合物中に入出するを以て夫々特異の化合物を有すべし故にかゝる化合物の數値に關して猶説明を要す。

化合物の化合物は其成分の化合物の和に等し。此定理の證明は既に275頁に於て述べし推論中に包含せらるゝものなり。其理由は下の如し: ABCなる化合物はA,B及びCより生ずるを得べく亦AB及びCよりも生ずるを得べし。故に元素保存律に基き既に屢々用ゐたる論法に據り一定量のCと化合すべきABの重量は同量のCと化合すべきA及びBの重量の和に等しきことを證明し得而して此論法は任意の化合物に就て適用し得べきものなるが故に上の定理は一般に成立せざるべからざるを知るなり。

**有理倍數律** (Das Gesetz der rationalen Vielfachen). 從來の考察に於て吾人は元素が相互に化合する割合は唯一種あるのみと假定した

り、従て従來下したる結論は亦此假定に従ふべき化合物に就てのみ成立するなり。然るに實際に於てはA及Bなる二種の元素が一種以上の割合に化合する場合頗る多し。故にかゝる場合に於ける化合比を支配すべき定律を吟味すべし。

吾人は再び一の三次化合物を取りて考察すべし。但し今回はABなる物質とACなる物質とより化合物を生ずる場合を考へんとす。従て此際生ずる化合物はABとCとより得たるABCとは異なり是れに比して比較的少量のAを含まざるべからず。

此場合に化合物の定律を適用する時はABの化合物はA及びBの化合物の和に等しく亦ACの化合物はAとCとの化合物の和に等し。故に新生の化合物をABACを以て表はすとすれば其中に在るAの量は其の化合物の二倍に等しからざるべからず即ちABCなる化合物に比すれば同一量のB又はCに對して二倍量のAが存在する理なり。

若しABACなる化合物が分解して全部のCを析別したりとすればABAなる化合物を残留すべし。而して此新化合物中に在るAの量は前と同様にしてBの一化合物に對してAは二化合物だけ存在すべし。逆にCと化合してABACを生ずる如き物質存在すとせばかゝる物質中にはBの一化合物に對してAの二化合物存在すべし。

此論法は元素并に化合物の特異なる本性に全く關係なく任意に續行し得べし唯々其根據としては元素保存律并に化合物の全體反應律以上二種の一般的定律が成立すべきことを前提とするのみなり。此結果を最一般なる形式を以て表示する時は次の定理を得：

元素が種々の割合に化合する場合には其化合物の相當倍數を以てす。

其理由は下の如し：ABCなる化合物を取り上にABに就て行ひしと同様なる化合物に分解の操作を試むることを得べくかゝる方法を漸進的に續行する時はAを其化合物の2,3,4等の倍數だけ含む化合物を生じ得べし。更にAに限らず他の任意の元素に就ても同一の推論を試み得るが故に上に掲げし一般律は正當ならざるべからず。

更に此誘導方法より明かなる如く上の定律は二次三次は勿論高次の化合物に就ても成立するなり。何となれば上の推論中A,B,Cなる元素に代ふるに任意の純粹なる物質を以てするを得べく従て上の證明は任意の複雑なる化合物に就ても擴張し得べければなり。

故にm,n,p,q.....を以て整數を表はすものとすればすべての純粹なる物質の組成はmA,nB,pC,qD.....を以て表示するを得るなり。經驗の示すところに據ればm,n等は概して小なる整數なりと雖觀測の結果時に100以上に達する場合も存在す。此等の數値が大となるに従ひ此定律の實證は益々困難を加ふること明かなり。何となれば化合物の一單位に相當する定量的組成の差異は此數の大となるに従ひ益々小となるを以てなり。例へばmが100に等しき物質とm=101なる之れに類似せる組成の物質との分析の結果を比較する時はAなる元素の含有量の差異は僅かに此量の1プロツェントに過ぎざるべし。

**化學式** (Chemische Formeln). 上に述べし化合物の定律に據ればすべての物質は化學反應に際し必ず一定の重量の割合を以て出入し此割合は此場合に關與する元素の本性にのみ關するものなるを知る此定律を用ふる時は元素と其化合物との關係を極て簡單に而も理解に便利なる様表示し得べし(此表示法は既に時々利用したり)。即ち元素并に其

化合物間に存在する一義的の關係を一義的の記號を用ゐて表示せんとするなり。此科學的の問題を解決するには各種の化合物に就て之れを生成すべき元素(若くは其分解によりて生すべき元素)の記號を寄せ合せて表示すれば可なり。例へば A, B, C ..... を元素の記號とすれば A 及 B より生じ得らるゝ化合物は AB を以て表示し得べく又 A, B 及び C より生じ得べき化合物は ABC を以て表はし得るなり。

此表記法は先づ定性的にして此等の元素が合成的并に分析的の關係に於て常に唯一種の化合物に相當する場合に限り適用し得べきものなり。此場合に化合物の定律を應用する時は上の記號を更に定量的たらしめ得べし。之れがためには唯元素の記號中に同時に其化合物の意味をも包含せしむれば可なり(277頁参照)。元素の化合は必ず其化合物の割合を以てするが故に元素の記號を以て同時に其化合物を表示せしむるも之れによりて元素は毫も制限せらるゝことなし何となれば若し化合物以外の割合を以て元素が結合するとせば是れ溶體を生ずる場合にして化合物を生ずるものに非ざればなり。斯くの如くして吾人は更に純粹なる物質と溶體とを區別し得べき他の特徴を得たる理なり。

元素が化合物を生ずるに方り單なる化合物の割合に於てせず其種々の倍數を以てする場合頻出するが故に此點に就て顧慮するの要あり。かゝる場合に於ては元素の記號に數字を附記し之れによりて當該化合物を生ずる時若くは之れが分解する時に於ける化合物の倍數を表示せしむ。例へば  $A_m B_n C_p$  なる式は A の m 化合物, B の n 化合物及 C の p 化合物より成立する物質を表示するものなり。

斯くの如き式は同時に亦化合物の化合物は其成分の化合物の總和に

等しと云ふ事實を表示すること明かなり。

此等の式の外形に關聯して一の想像を生じ易し。かゝる想像は屢々非常なる誤解に導き易きものなるが故に此點に就て明瞭なるを要す。即ち元素の記號を寄せ集めて化合物の記號を造るため不知不識の間に元素は此等の記號の示すが如く化合物中に物質的に現存するものなりと云ふ考を惹起せしむ。然りと雖化學的變化の特徴は此際物質が消失し之れに代りて他の性質を有する別種の物質が出現するに在り。即ち元素より化合物を生ずる場合には元素は其特有なる性質を失ふと同時に自ら消失するものなるが故に此點よりすれば化合物中に元素が尙ほ持續して現存するとは稱し難し。従て「性質は全く消失したれども其本性に従へば元素は尙ほ現存す」と云ふが如きは餘りに不定なる云ひ表はし方にして科學上に適用し得べきものに非ざるなり。

此場合に實際上可能なるは化合物より此等の元素(但し此等の元素に限る)を再生せしめ得るとのみなり。此關係を説明するため一の譬喩を用ゐん。假りに種々の貨幣より成る一定額の金子を銀行に齎して保管を託したりとせよ。吾人は何時にても同額の金子を種々の貨幣にて銀行より引出し得べし然れども之れによりて最初吾人の提供せし各種の貨幣を終始銀行に於て其儘保管貯藏したりとは斷定し難し寧ろ銀行は何時にても拂戻しを實行し得るに充分なる現金を循環し居るものと解釋せざるべからず。而して吾人の提供せる金子は其間如何なる運命に遭遇せしかは全く不明にして固より顧慮するを要せざるなり。同様に化合物より何時にても元素を再生し得る事實は吾人をして化合物中には何時にても元素を生成すべき條件が具備せられ居ることを推定せ

しむるものなりと雖是れによりて元素は化合物中に個體として存留するものなりとは断定し難かるべし但し元素の有する或性質例へば重量の如きは化合物中に於ても其儘不變に保存せらる。されど一定の重量は如何なる種類の變化に由るも全然變じ難きものなるが故に是れを以て元素が化合物中に存留することの證據とはなし難し。

故に元素は「元素の儘」化合物中に含まるゝものなりやとの間に對しては唯々否と答ふるの一途あるのみ何となれば元素の化合物中に含まるゝや其性質は全く變化を受け氣溶體中に於ける個々の氣體の性質が不變なることは大に趣を異にすればなり。然らば元素の性質中重量（從て之れに比例する質量）以外に尙ほ化合物中に其儘保存せらるゝ性質ありや或は元素と化合物との性質間に他の規則正しき關係存在すべきやと云ふが如き疑問を發するは誠に當を得たるものなり。而して之れに對する解答は稍々複雑にして科學的化學の廣汎なる部分の内容を占むるものなり。此問題に就ては茲に充分なる解釋を與へ難きを以て暫く次の報告を與ふるに留めん：質量と重量とを別にしては元素の性質中化合物に於て再び發見せらるゝものは一として存在せず。但し化合物の性質を元素の性質値の和として表示する時近似的に一致を示す場合も稀れには存せざるに非ずと雖要するに此等の關係たるや孰れも全然精確なるものには非ず且考察する性質の種類によりて近似の程度に差異あり。加之化合物の多くの性質は元素に從屬する本來の性質と比較する時何等確證し得べき程度の關係をも示さる場合頗る多し。

**化學方程式** (Chemische Gleichungen). 化學式は單に元素と化合物の組成との關係を表示するに止まらず進んで**化學的變化**をも記述し得

るものなり。

斯くの如き應用の基礎となるものは亦元素保存律に他ならず。此定律に據れば一定の元素を含有する與へられたる物質より生じ得べき物質は同様に亦此等の元素を含有すべく且現存する各元素の總量は變化の前後を通じて一定不變なるを要す。上に元素の含有又は現存と稱せしは慣用的の云ひ表はし方を用ひしものにして其意は此等の元素が現存する化合物より何時にてもその相當量だけ**生成せられ得べき**ことを表示するに在り(281頁參照)。

化合物を表示する化學式中に於て元素は上に述べし如き意味に包含せらるゝが故に如何なる化學的變化にても之れを式を用ひて表示せんと欲せば反應の前後に於て同一の元素が同一の量換言すれば同數の化合物だけ存在する様せざるべからず。

故に普通最初用ひし物質を左側に之れより生成せられたる物質を右側に記し兩者を等號=を以て連結したる**方程式**を造りて化學反應を表示す。而してかゝる方程式が果して正しきか否やを驗するため兩側に於ける各元素に就て夫々化合物の數を比較す。此際同一の元素は兩側に於て同數の化合物を有せざるべからず若し然らずとせば元素保存律に抵觸すべし。

然れども是れ化學的變化の可能なることに對する必要條件にして充分なる條件には非ず。吾人は與へられたる數の元素に有限なる數の化合物を種々の方法を以て配置して非常に多數の元素集團を造り得べく又かゝる元素集團の二種を撰び元素保存律に抵觸せざる限り之れを方程式によりて連結し得るなり。然れども斯くの如くして造りたる元素

の組合せは必ずしも既知の化合物を表示するものに非ず又假令既知の化合物なりとするも保存律に抵触せざる如き變化は常に必ずしも實驗的に生ぜしめ得るものに非ず従て上の如くして造りたる方程式は必ずしも實際に生ぜしめ得る如き化學的變化を表はすとは限らず。即ち知る保存律はすべて他の自然律と等しくすべての實際上の出來事が起るべき輪廓を與ふる者なりと雖此輪廓内に包含せらるゝあらゆる場合が悉く實現せられ得べきものなりとは決して限らず寧ろ其中の比較的少數の場合が實現せらるゝに過ぎざるなり。果して然らば其中如何なる場合が實現せらるゝものなるか又實際の場合と單に形式的に可能なる場合とは如何にして區別せられ得べきか此等の問題は要するに特殊の自然律によりて解決せらるべきものにして茲には未だ説明を與へ難し。

斯種の化學方程式によりて表示せらるゝ化學的變化は二種の場合に區別し得べし：化學的變化が唯一定の方向にのみ進行し之れと反對の方向には全く生ぜざる場合頗る多し例へば二種の互に可溶なる液體を混する時は溶體を生ず然れども此溶體は自ら進んで再び其成分に分離を起さず。又一方に於ては氷と水との混合物を取り之れに熱を加ふれば氷を消費して水の量を増加し得べく反對に熱を奪へば此變化を逆進し得べし。狹義の化學的變化に於ける關係も亦之れに似たり。かゝる變化に於ても一定の方向にのみ進涉し外部の條件をかなりの程度に變更するも格段に著しき相違を示さざる場合多し。然れども又かゝる條件の變更によりて逆の方向に變化を起し得る場合尠なからず。第一の場合に於ては**一方向** (einsinnig) 若くは**完成** (vollständig) 反應と稱し第二の場合には**化學的平衡** (das chemische Gleichgewicht) と稱す。故に化學

方程式に於ても起るべき變化の方向を併せて表示せんと欲する場合屢々あり。

此目的に對しては方程式の等號に代ふるに變化の方向を指定すべき記號例へば矢の如きものを用ふ。即ち $\rightarrow$ なる記號によりて一方向若くは完成反應を表示し矢の尖頭を以て反應の自働的に進行すべき方向を指示せしむ。之れに反して化學的平衡を記述する場合には $\rightleftharpoons$ なる記號を用ひて反應が孰れの方向にも起り得べきことを表示す若し又此等の方向を特記すべき必要存在せざる場合に於ては普通の等號を採用す。

**化合物確定の方法** (Methoden zur Bestimmung der Verbindungsgewichte). 一の元素の化合物を求むべき最直接なる方法は此元素と標準元素とを化合せしめ其化合比を分析的若くは合成的に確定するに在り。故に標準元素としては出來得る限り多數の他元素と化合物を生じ得る如きものを撰定すべき理なり。然るにかゝる化合物中には分析が特別に困難なるため同一の元素より生ずる他の化合物の分析結果に比較して不精密なる場合屢々あり従て多くの場合に於ては上の方法は便宜に非ず。かゝる際には次の一般なる規則を適用すべし：吟味せんとする元素Xを他の元素Bと化合せしめBの一化合物と化合するXの割合を定むるときは是れXの化合物に等し換言すれば此割合はXが標準元素Aの單位量と化合する量を示す。

此規則は「元素が化合する時必ず其化合物の割合を以てす」と云ふ一般的の定律より直に誘導せられ得べし何となれば標準元素Aの單位量と化合すべきX并にBの分量は此一般律に基き同時にX及Bが相互に化合する割合を示さざるべからず従て上に述べし規則を生ずるなり。



然るに上に述べし方法も亦時として技術上の實行難ありて適切ならざる場合あり、かゝる場合には狀況に應じてXを他の一元素と化合せしむる代りにXと他の數種の元素とを化合せしむることによりて好結果を生ずることあり、而して最一般的に此問題を解くにはXなる元素自身に據らずして其化合物を利用す即ちXBCなる物質をXDEFなる物質に變ず。

すべて此等の場合に在りては茲に關與する元素の化合物中X以外のものは悉く既知なるを要す然る時は此際の化學的變化に就て重量の關係を示すべき一方程式を得べく且此方程式中のすべての値はXを除けば悉く既知なるを以て之れをXに就て解けば求むる化合物を得るなり、茲に注意すべき事項あり、上の場合に既知なりとして用ゐられたる化合物は皆夫々實驗的に測定せられたるものなるが故に元素の本性に従ひ各自若干の誤差を有することは否定し難し、從て此等の數値を以て構成せる方程式中には亦此等の誤差を悉く伴隨すべく從て此等の誤差が共同して求むる所の化合物の値に對して蓋然的誤差を増大すべし、故に精密度の大きなることを欲せば方程式中に入り來る他種の化合物を出來得る限り少なからしむるを要す、故に此見地よりする時は化合物測定の方法としては最簡單なるものが最良なる理なり。

化合物は化學的算術に特有なる單位なり、Aなる元素の一定量と化合するBの量は其の化合物が大なる時は大なるべく又Cなる元素の化合物が小なりとせばAの一定量と化合すべきCの量は小なる、斯くの如き計算を實施し得んがためには種々の元素の化合物を皆同一程度の比精密度を以て知悉せざるべからず。

元素の出現并に應用の多寡によりて吾人が之れに拂ふ注意の程度に差異を生ずべく此差異はやがて當該元素化合物の精密度に至大なる關係を及ぼすなり、重要な元素の化合物は稀有なる元素に比較すれば非常に屢々研究せられ從て亦遙に精密なる値が知られ居るなり。

科學の進歩に伴ひ化合物に關する智識は絶えず精密の度を加ふるが故に化合物の數値も亦此進歩に應じて徐々改變を蒙れり、長さ及重量の單位に於けるが如く元素の化合物に就ても之れが養護を目的とする萬國同盟存在し其當時に於て最も信據すべき値を表に作製して毎年發表す故に爾餘の化學者は此表を用ゐて自己の業績を算出し得べし、斯くの如くして將來假りに著者が其業績の計算に用ゐし化合物に就て何等報告することなき場合に於ても如何なる値を採用したるものなるかは容易に確定し得らるゝなり、然れども是れ1902年以後に於て初めて實行せらるゝに至りしものなるが故に此年代以前の業績に於ては報文中特に採用せられたる化合物を明記しあらざる限りは如何なる化合物を用ゐしものなるかは不定なるを免れず。

**化合物の不定** (Unbestimmtheit der Verbindungsgewichte). 化合物を撰擇するに際し假りに計算に必要な組成の重量比には何等曖昧なるところなしとするも尙ほ下に述ぶる如き二種の任意なる點存在す：第一は標準元素として任意の元素を撰擇し得ることなり、第二は同種の諸元素が多種の化合物を生ずる場合に此等の元素が同一の化合物を以て組成せる化合物として孰れを撰定すべきかと云ふ問題なり。

第一の問題に就ては既に二三注意するところありき蓋し如何なる元素を標準として化合物を定めたりとするも之れを用ゐて化合物中の元

素の重量比を計算する時は常に同一の結果を得べきが故に種々の異なる元素を標準として算出せる化合物の表は相互に比例すること明かなり。従て如何なる元素を標準とすべきかは最重大なる問題には非ず。現時に於ては酸素を採用しつゝあり酸素は地殻を構成する諸物質の總重量の約半分を占むるものにして地表に於て最豊富に現存する元素と稱し得るなり。

第二の問題は化合物を構成するに方り現存する元素が多種の割合に化合する場合即ち有理倍數律の成立に際して生ずるものなり。例へば二種の元素 A 及 B が甲及乙なる二種の化合物を造り乙に於ける B の割合は甲に於けるものの二倍に等しとせよ。かゝる場合に甲及乙は夫々  $AB$  及  $AB_2$  なる式を以て表はし得べく或は又  $A_2B$  及  $AB$  を以てするを得べし。換言すれば第一の場合には甲は A 及 B が同數の化合物を以て化合したる時生ずるものなりと假定す従て乙は A の一化合物と B の二化合物とより生じたるものと做さるべからず然るに第二の場合は乙を以て常規の化合物即ち A 及 B が各一化合物宛の割合を以て組成したるものと考へ之れに  $AB$  なる式を與ふ然るときは B の同量に對する A の量は甲に於ては乙に於けるものゝ二倍に相當するが故に甲は B の一化合物と A の二化合物とより成るものと做し之に  $A_2B$  なる式を與ふるなり。故に第二の場合に於ける A の化合物は第一の場合の二倍に等しかるべく、又 B の化合物は第二の場合に於ては第一の場合の半分に等しかるべし。

化合物の定律のみにては此自由度に對し何等の決定をも與へ難し又有理倍數律を適用するも此曖昧を除去するを得ず。蓋し斯かる場合に

於ては如何なる假定を用ふるとしても此假定が可能なる限りは上の兩定律は共に満足せらるゝなり。即ち此自由度たるや全く別種の關係を用ゐて始めて處置し得らるゝものなり。此等種々可能なる場合の中より或一の場合を撰定し之れを一義的に確定すべき根據を與へしものは實に氣體の空間的關係なりき。而して其後に及び此確定によりて更に諸般の規則正しき關係を簡單に而も適切に表示し得べきことを知るに至れり本節に於てはかゝる撰定の原理に就て解説せず唯々此自由度を處置するは別種の目的に基くものにして其撰定の結果は全く一義的にして化學の全般を通じて採用せらるゝものなることを附記するに留めん。

**化合物の一般的意義** (Allgemeine Bedeutung der Verbindungsgewichte). 吾人は化合物によりて化合物と其元素間の重量關係を最一般的に表示し得るのみならず物質の他の性質中物質の量の函數として表はし得べきものは之れを化合物に就て計算し是れを用ゐて簡單なる關係を表示し得るなり。かゝる性質を**重量の單位**に就て算出して表示するは蓋し最簡明なる方法なり。此表示法は實際物理學に於て一般に慣用せらるゝものにして18頁に述べし比容即ち空度の定義は其一例なり。然るに化學上の考察には一物質が占有する空間を定むるに物質の一瓦に就て行ふ代りに其化合物と同數の瓦に就て行ふ方遙かに優れるを見るなり殊に氣體に於ては斯くの如くして定めたる空間は相互に等しきか或は有理比をなすものなり。液體及固體に於てはかゝる簡單なる關係存在せざれども多くの場合に於ては元素の化合物に相當する容積の總和を以て此等の元素より成る化合物の空間を表示し得るな

り、他の多数の諸性質に就ても之れに類せる簡單なる關係を生ず。故に現今化學に於ては此目的に叶ふ如きすべての性質は之れを化合物に就て求むること全く一般に慣用せらるゝに至れり。

化合物の一般的性質を量として論ずれば是れ化學的エネルギーの容量値の單位に他ならず。與へられたる物系に於ける此容量値は斯かる單位を以て表示し得べきものなり。換言すれば當該物質の重量を其化合物を以て除する時は斯くの如き單位を幾何含むべきかを定め得るなり。而して種々の物質が相互に化合若くは他の化學的作用を起す場合に於ける重量は上の如く換算したる數値と全く同一なるか或は其簡單なる有理倍數たるべきことは容易に推知し得るところなり。

斯くの如き計算法は常に應用せらるゝものにして例へば分析化學に於て種々の物質の溶液を造る場合に一リットル中に各物質の一化合物を瓦にて表はしたるだけの重量を含有せしむるか或は此重量の簡單なる分數だけを含ましむ。斯くの如き溶液は其容積の簡單なる割合を以て互に反應す從て與へられたる物體に就て一定の反應を完成せしむるに要したる溶液の容積を測定するときは是れによりて物體中の相當せる物質の量を算出し得べし。故に斯種の定量法を名けて容量分析(Massanalyse oder volumetrische Analyse)と云ふ。

## 第八章

東一性 (Die kolligativen Eigenschaften).

**氣體容積の定律** (Das Gesetz der Gasvolumen). 前章に於て化合物定比例の一般的定律を論述するに方り氣體に於ては此他に容積に就ても定比例律が成立すべきことを暗示するところありたり。蓋しすべての氣體は壓及び温度の變化によりて常に同一の割合に其容積を變ずるものなるが故に二種の氣體を取り一定の條件の下に於て一度其容積の比を確定し置けば其後壓及び温度を如何に變化するも此變化が兩氣體に於て同一なる限り容積の比は全く同一ならざるべからず。

更に氣體が相互に反應する場合に就て各自の容積を比較する時は下の如き經驗律を得るなり：此等の容積は全く相等しきか或は相互に簡單なる有理比をなす。

此定律は單に二種の氣體が化合する場合に限らず一般に氣體の生成若くは消失するあらゆる場合に就て成立するものなり。或反應を示す方程式中に氣態の物質を表すべき數項ありとすれば壓及温度の値を同一と考ふる場合には此等の氣體の有する容積は相互に簡單なる比をなす。

氣體の量を壓及び温度に關係なく最も一般的に表示せんと欲せば氣體方程式の恒數を用ふ即ち  $PV=rT$  より  $r=\frac{PV}{T}$  を得るなり。此の關係を用ゐて上に述べし定律を表示すれば下の如し：

一の化學反應に於て二種若くは二種以上の氣體が關與する場合には此等の氣體の  $r$  値は相互に等しきか或は簡單なる有理比をなす。

**化合量との關係** (Beziehung zu den Verbindungsgewichten). 上に述べし定律を化合量の定律と比較する時は頗る顯著なる結論に到達するを見る即ち  $r$  の値を同じうする種々の氣體の量は化合量の比をなすか或は化合量の簡單なる有理倍數の比をなさざるべからず。

此結論は次の兩定律を組合せて得らるゝものなり:

すべての氣體は其化合量の比を以て化合す。

すべての氣體は同一の容積若くは相互に有理比をなす如き容積の割合を以て化合す。

故に同一の容積若くは相互に有理比をなす如き容積を有する氣體の重量は其化合量に比例せざるべからず。

更に同一の容積を有する氣體の重量を單位容積に就て考ふるときは夫々此等氣體の密度となるが故に次の定律を得:

種々の氣體の密度は其化合量若くは其有理倍數に比例す。

此等兩種の量即ち容積及化合量の間斯くの如き密接なる關係成立するが故に有理容積比例の定律を基礎として逆に化合量の定律を誘導し得べし: 假りに任意の氣體を數種取り其同容積例へば一リツトル宛(一般に云へば同價の  $r$  を有する如き氣體の量) を秤量したりとせよ。然る時は此等の氣體が關與するすべての化合、分解及其他の化學的變化に於ては有理容積比例の定律に基き斯くの如く秤量したる氣體の全容積が悉く消費せらるゝを得べし。即ちすべての化學的變化はリツトルを標準として完成せしめ得べし勿論狀況に應じて一リツトルの二倍三倍乃至其他の整數倍を以てすべきこともあるべしと雖一リツトルの分數が問題となること決してなかるべし。故に此等の氣體の一リツ

トル宛の重量を以て夫々其化合量と做す時は「氣體は其化合量若くは化合量の整數倍を以て相互に反應す」と云ふ結果を生ず是れ化合量の定律に他ならず。

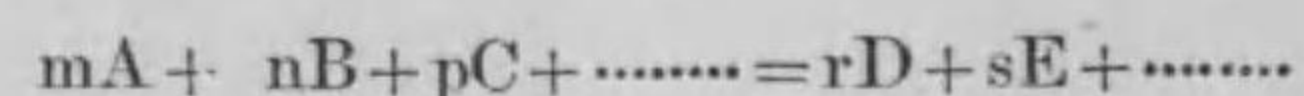
此推論は勿論先づ氣體に就てのみ適用せらるゝものなり。然れども如何なる物質も其温度を充分に高め且壓を充分に減する時は原理としては悉く氣體に變じ得べきが故に上の定律の應用には一般なる限度を設け難し従て是れが適用をあらゆる物質に就て擴張し得べしとなすは科學的に確からしき推論なるべし。尤も吾人の用ふる方便には限りあるが故に物質によりては之れを氣體に變じ此狀態に於て研究を行ふこと不可能なる場合頗る多し従てすべての物質に就て氣體律の適用を實驗的に吟味し得るものに非ず。然りと雖氣體律より誘導したる化合量の定律はすべての物質に就て吟味し得るものなり。而して化合量の定律が一般に成立すべきものなることは既に前章に於て詳述したり。

化合量の定律を基礎として逆に氣體容積の定律を誘導することは不可能なり。即ち知る後者は前者に比して更に一般なる定律にして氣體容積の定律中には化合量の定律以外に猶氣體の狀態に關する他の定律を包含するなり。

**化合量及分子量** (Verbindungsgewicht und Molargewicht). 化合量と氣體密度との間には上に述べし如き密接なる關係存在するが故に化合量の有理因數の撰擇に關する自由度 (289頁参照) を利用するときには化合量と氣體密度とを相互に比例せしむるか若くは一步進んで單位を適當に撰び兩者を等しからしめ得べきことを想像せしむ。斯くの如き研究は氣體律の發見後直ちに行はれたりしところなれども其結果は

否定的なりき、即ち氣體密度を以て化合量に等しとなす時は化合物の化合量が之れを組成する元素の化合量の和に等しと云ふ定理と兩立し難き結果に到達するなり：

蓋し兩種の定理が兩立し得るには如何なる化合物に就て考ふるも其氣體として有する容積が此化合物を組成するに方り最小なる容積を以て參加したる元素の容積よりも決して大らざることを要す。今



なる方程式を以て氣體間の反應を表示し又  $m, n, p, \dots$  及び  $r, s, \dots$  は孰れも整数にして此反應に關與する氣體の容積數を示し且其大さの順序に従て配列せられしものとす ( $m > n > p$  等)。然る時は上の兩定理が同時に成立せんがためには  $r$  は決して  $m$  より大なるべからず即ち  $r = m$  なるか或は  $r$  は  $m$  の有理分數に等しからざるべからず。然るに經驗に據れば  $r$  が  $m$  よりも大なる場合は多數存在す。然らば  $D$  の單位容積中に存在する  $A$  の量は其一化合量の分數に相當すべく從て  $D$  の組成は元素の化合量の整数和を以て表はし難きに至る。

故に化合物の化合量は其元素の化合量の和に等しと云ふ原則を固執せんと欲せば實驗上氣體の密度を化合量に比例せしむるを得ず。故に兩種の定理中孰れか一を放棄せざるべからず。而して其孰れの一を放棄すとしても一見同様なるが如きも元素の氣體密度 (標準條件に就て換算せる) 從て亦  $r$  なる「恒數」は壓及溫度に應じて可變なる場合を生ずるが故に氣體密度と化合量との比例關係を放棄するを以て適切なりとす。即ち化合物の化合量は元素の化合量の和として表示するを得と云ふ原則を固執し式中に化合量の分數が入り來たらざる様にす。

一方に於ては氣體容積の定律を簡單に表示せしむるため化合量と密接の關係ある同容積の氣體の重量に對して特殊の概念を附與し此量を名けて分子量 (Molargewichte) と稱す。

分子量は出來得る限り化合量に近き値となる様撰擇す而して上に説明せる關係に基き自身に比して大なる容積を有する氣態化合物を生ずる如き元素の分子量は化合量よりも大なるを要す故にかゝる元素に在りては分子量と化合量との比を化合物の容積と元素の容積との比に等しと定む。然る時は此比は多數の元素に於て 2 に等しきことを示せり。即ち此等の元素は孰れも自身の容積の二倍以上の容積を有する如き化合物を生ずることなし。故にかゝる元素より生ずる化合物中に化合量の分數が入ることを避けんと欲せば其分子量を化合量の二倍に等しく取れば可なり。

而して一方に於ては化合量の有理分數の撰擇に關する自由度は是れによりて處置せらるゝに至るなり。蓋し分子量は其定義に基き標準狀態の下に於ける氣體密度に比例するが故に上に述べし種類の元素に對しては其分子量を化合量の二倍と定め又化合物の分子量は其化合量に等しとすれば之れによりて比例係數が確定せられたる理なり。

元素によりては上と異なる關係を示すものあり或種の元素に於ては其の生ずる化合物の容積は最大なる場合に於ても元素固有の容積に等しきか若しくは其有理分數に等し。故にかゝる元素の分子量は化合量に等しと定む。然るに他方に於ては化合物を生ずる時容積が始めの四倍となる如き元素あり。かゝる元素にありては化合量の四倍を以て其分子量と定めざるべからず。

然れども此等の孰れの場合に於ても同一の元素より生ずるすべての気態化合物に就て此比は一般に同一なるを見るなり。例へば一の化合物を生ずる時其容積が四倍となる如き元素は如何なる他の化合物を生ずる場合に於ても其容積が三倍となり或は五倍とななる如き實例なし。尤も場合によりては此定律が偏倚を示すとなきに非ず即ちかゝる元素より生ずる化合物の容積が同一の元素の造る他の(大なる容積を有する)化合物の容積の有理分數に相當する如き場合は観測せらるゝとあり例へば上に述べし元素より生ずる気態化合物中には其容積が元素の容積の四倍に等しからずして反りて其二倍に等しき如きものあり。斯くの如き化合物の分子式中には此元素の二化合量が入り來るものと做す。之れを要するに一の元素が化合物を生ずる時其容積の増加する最大倍率を $m$ を以て表はすときはすべての他の起り得べき容積間の關係は $\frac{m}{n}$ を以て表示し得るなり但し $n$ は整數にして當該化合物中に於ける此元素の化合量數を表はす。

之れを要するに「係數は常に整數となる如く定む」と云ふ原則に抵觸せざる範圍内に於て吾人の採用し得べき最大値を以て化合量と做す時は上の考察に基きて化合量撰擇の問題も茲に確定せられたる理なり。但し此最大値の任意の有理分數を以て化合量と做すも敢て上の原則に抵觸することなかるべし何となれば此場合には係數は同一の割合を以て倍加せらるゝが故に依然として整數たることを失はざればなり。故に此點をも一義的に確定せんがため吾人は此最大値自身を以て化合量と定む。換言すれば一の元素が生ずる種々の化合物の分子式中に於て元素に附隨する係數が公約數を有するとなき様化合量を撰定するなり。

勿論元素の中には其氣態化合物が全く知られ居らざる如きものも存在するが故に上に述べし確定法はすべての元素に就て悉く實行せられ得べしとは稱し難し。

然るに分子量の概念に據りて吾人は單に氣體容積間の關係のみに止まらず又物質の種々の他の性質間の規則正しき關係をも簡單に表示し得るものにして此等の規則を根據とする時は化合量を一義的に撰定すること可能なり。而して化合量を一義的に撰定するため種々の異なる原理を基礎とするも最後に得らるゝ數値は常に同一なることを示せり。故に現今に於ては一般に採用せらるゝ化合量の値は皆一定するに至れり。從て如何にせば此恒數を最能く撰擇し得べきかと云ふ問題に關しては往時種々の見解ありしも現今に於ては斯くの如き論議は全く其跡を絶つに至れり。

故に現今大抵の物質の化學式を以て單に其化合量を表はすに止めず同時に其分子量をも表示せしむ。此目的を達するため氣態化合物となる時其容積が三倍となる如き元素(295頁参照)の分子量を表示するには二個の化合量を以てす即ち $A_2$ の如き化學記號を採用す。同様にして其四倍の容積を有する如き化合物を生ずる元素の分子式は $B_4$ と記す。故に化學方程式を分子式を用ひて表示する時は反應に關與する物質が氣態として化合若くは生成する場合の容積間の關係を認知し得べきこと明かなり。加之一般なる化學上の諸關係は分子式を用ふることによりて最統括的に且最因果的に表示し得らるゝものなり。從て此記載法は單に氣體容積の關係を表示すと云ふ以外に遙に廣汎なる意義を有するものなり。

數値 (Zahlenwerte). 種々の氣體の分子量は此等の氣體が同一の溫度及壓の下に在りて同一の容積を有する場合の重量を表示するものなり。量測定の方法として嚴格なる絶對式を採用するとせば溫度并に壓が共に一に等しき時單位容積の氣體が有する重量を以て分子量の單位と定めざるべからず。溫度が一なりと云ふは絶對溫度の  $1^\circ$  にして  $-272^\circ\text{C}$  に相當す換言すれば氣體律に基き容積が  $0^\circ\text{C}$  即ち氷の融點に於ける容積の  $\frac{1}{273}$  となる點なり。容積の單位は  $1\text{ cm}$  にして又絶對單位(1 エルグ) /  $1\text{ cm}$ ) を以て測れる單位壓は約百萬分の一氣壓に相等す。此等の數値を氣體方式  $r = \frac{PV}{T}$  中に代入し種々の氣體に就て上に定義したる如き重量を求むる時は常に  $r=1$  を得べし。

然るに歴史的發達の跡を索ぬるに往時絶對單位に就て顧慮すること極めて僅少に留まり轉近に至りて其主要なることを認むるに至りしものなるが故に分子量の單位としても上の如き絶對單位を用ゐず之れに比して遙に大なるものを採用せり。此單位は現時に於ても一般に採用せらるゝものなり。勿論此單位は絶對單位に或大なる係數を乗じて得らるべきものにして従て氣體方程式の  $r$  の値も亦上と異なり。但し種々の氣體の分子量に就ては  $r$  が常に同一なりと云ふ關係は依然成立するなり。

分子量を撰ぶに方り其重量を瓦にて表はしたる數は分子量の數値即ち分子式に於ける化合量の和に等しき様に定められたり。今容積を  $\text{cm}^3$  にて表はし壓を氣壓單位を以て表はす時は上の關係を得るには氣體恒數  $R$  の値を  $82.1$  に等しとせざるべからず。

\* 特異なる歴史的發達に基き化合量及分子量の單位に關する關係は稍々複雑せり。最初ダルトン (Dalton) は物質を構成するものは原子なりと云ふ假説を根據として化合量の定律を

壓を絶對單位を以て表す時は氣壓の約百萬分の一となるが故に恒數  $R$  の値は  $83.2 \times 10^6$  となる。

此恒數は其定義に基きすべての氣體及蒸氣に就て同一の値を有するが故に化學上の計算には非常に屢々入り來るものなり。一般に之れを  $R$  なる文字を以て表はす従て氣體方程式は  $PV=RT$  なる形を占む。故に氣體の分子量が與へらるゝ時は此方程式を用ゐて壓、容積、密度并に空度間の關係に就て計算を行ひ得るなり例へば  $M$  を以て分子量を表はすとせば  $M/V=MP/RT$  なる關係を得是れ與へられたる溫度及壓に於

誘導し水素が最小の「原子量」(即ち化合量) を有するを以て單位として此元素を採用せり。然るに水素原子の化合量が小なるため其化合物を分析せる結果は頗る不精密なりしが故に(「ダルトン」の測定中には約 20% の誤差を示すものあり)「ベルツェリウス」(Berzelius) は標準元素として酸素を採用し其數値の餘りに小なることを避くるため其化合量を 100 と定めたり(化合量を精密に測定したる第一人は實に「ベルツェリウス」なり)。然るに有機化學の發達に關聯して化合量の有理因數(295頁參照)に關する革新を惹起し新しき方式を舊式と明瞭に區別するの必要を生じたり。當時既に酸素及水素の化合量の比は極て精密に知るを得たる如く思惟せられしを以て是に於て再び「ダルトン」の水素標準説の採用を見るに至れり。然るに爾後に及び上の兩元素化合量の比は他の化合量の比に較ぶる時は猶遙に不精密なるを知るに至り更に「ベルツェリウス」を同一の意見に基き標準元素として再び酸素を採用するの機會に到達せり。但し今回は「ベルツェリウス」の行ひしが如く酸素の化合量を 100 とせずして 16 と定めたり。十九世紀の後半に於ては一般に水素を單位としたるべきの酸素の化合量として 16 なる數を採用せり。然れども實際の比は 1:16 に非ずして 1:15.87 或は 1.008:16 なり。故に現今に於ては水素の化合量を 1.008 とし若し此の數値の改正を要する場合には他の元素の化合量は其儘とし此數だけを變更するなり。然れども若し酸素の化合量に就て斯くの如き變化を行ふとせば直接若くは間接に酸素化合物の分析を根據として定めたるすべて他の元素の化合量は悉く此改正に比例して換算せざるべからざるなり。

上に述べし化合量計算の根據は萬國同盟に基くものにして是れによりて出來得る限り化合量に變化を來さざる様努むるなり。

ける氣體1ccmの重量即ち密度に等し、又 $T=273$ 及 $P=1$ 氣壓と置けば上の値は標準状態に於ける氣體密度となる。

同様に $PV=RT$ 若くは $V=\frac{RT}{P}$ 中に標準状態の値を代入する時はすべての氣體の分子容 (Molarvolum) を得、是れ任意の氣體の一分子量 (瓦にて表はしたる) が標準壓及標準温度に於て占有する容積を示すものにして其値は22412ccmなり、又此條件の下に於ける氣體の空度は上の容積を分子量を以て除して得らる。

上に述べし分子量を瓦を以て表はしたる数は化學上の計算に非常に屢々應用せらるゝが故に之れに對して**モル** (Mol) なる名稱を與ふ、故に1リットル中の1モル溶體と稱するは1リットルの溶體中に存在する該物質の重量を瓦にて表はしたるものが其分子量に等しき如き溶體を意味するなり、又かゝる溶體を單に**一モル規定液** (Molare Lösung) と稱す、同様に1リットル中に十分の一モルを含む溶體は十分の一モル規定液と名く。

物質の分量が僅小なる場合及び稀薄なる溶體の場合には**ミリモル** (Millimol) なる名稱を用ふ1ミリモルは1モルの千分の一にして換言すれば分子量をミリグラムにて表したる重量に等し。

**稀薄溶液の性質** (Die Eigenschaften verdünnter Lösungen). 一の液體と其蒸氣若くは其固相との間の平衡は液體中に他の物質を溶解することによりて轉位を受くべきことは既に屢々注意したるところなり、此影響は溶質の全然存在せざる時は當然零なりと雖溶質が増すに従ひ漸次大となり且溶質の量が小なる間は此影響は溶質の量に比例す。

此影響の方向は常に一定なり溶媒の蒸氣壓は他の物質の溶解により

て漸次減少す、又溶媒の凝固點は他の物質の溶解によりて漸次下降す。

上に掲げし第一の定理は他に比して過量に存在する物質 (故に溶媒と稱せしなり) のみの蒸氣壓に關するものにして溶液の總蒸氣壓を意味するに非ず換言すれば溶媒の分壓が減少するなり、故に之れより直に溶液の沸點に就て上に相當する如き定理を誘導する能はず一の溶液の沸點は溶質が著しく揮發性を有せざる場合に限り溶媒の沸點よりも高し然れども溶質自身も蒸發して蒸氣を組成する場合に於ては沸點の轉位する方向は蒸氣の組成によりて異なり、若し溶質の蒸氣中に於ける割合が液體中に於けるよりも比較的小なる場合には沸點は上昇すべしと雖溶質が全然蒸氣中に入らざる場合に比すれば上昇の程度小なり、反對に溶質の蒸氣中に入る割合が液體中に於けるよりも大なる場合には溶液の沸點は溶媒のそれに比して低し、最後に溶質の兩相に於ける割合が全く同一なる時は沸點の變化は全くなし、此等の定理は溶液の沸點曲線並に沸點の極大及び極小を考察して證明することを得べし(142頁及び148頁参照)。

凝固點に就ても之れに似たる考察を試み得べし、溶液が比較的低温度に於て純粹なる溶媒の水\*を析出すと云ふ上の定理は水が純粹なる物質のみより成ると云ふ假定 (此假定は概して満足せらるゝものなり) の下に成立するなり、若し此際固溶體の生成を見れば沸騰の場合と同様な定律が成立す、溶質の固溶體中に入る割合が液媒中に存在するものより比較的小なる時は凝固點は下降す、又反對の場合には上昇す若

\* 茲に「水」と稱するは一般に一の液體より生ずる互變性の固相を意味するなり。



し又兩溶體中の組成が同一なる時は凝固點は不變なり、而して固溶體を生ずるは極て稀有の場合に屬するを以て以下特に指定せざる限り此場合を除外視すべし。

**分子蒸氣壓降下** (Die molare Dampfdruckverminderung). すべての溶質は蒸氣壓を低下し且餘り小ならざる範圍内にては此降下の度は溶液中の含有量に比例するものなり従て一定の含有量に對する此降下の度は如何なる性質に關係あるものなるか換言すれば逆に同一程度の降下を生ずべき含有量は如何と云ふ疑問を生ずるなり。

此疑問に對する經驗上の解答は次の如し：等モル規定液は同一程度の降下を起す。

等モル規定液と稱するは前節の解説に據り一定量の溶媒中に種々の物質の同數のモルを溶解して生ずる溶液を意味す語を換へて云へば種々の物質の一モル宛に同量の溶媒を加へて生じたる溶液を云ふなり。

即ち知る：氣體の狀態と稀薄溶液の狀態とは溶質に關して一定の類似性を示す。前節に於て種々の氣體の等容積の有する量は化合物に對して簡單なる比をなすことを知れり、之れと同様に蒸氣壓の同一降下を示す種々の物質の量は亦化合物に對して同一の簡單なる比を有するものなり、而して此等兩種の方法によりて定められたる量は非常に多數の場合に於て相互に比例し且單位を適當に撰定すれば同一となる。故に從來氣體の狀態に就てのみ確定するを得たる分子量は揮發性の溶媒に可溶なるあらゆる物質に就ても亦確定し得るなり。

斯くの如く種々の物質の等モルの分量を取りて論ずるとき同一となる如き諸性質を名けて束一性 (Kolligative Eigenschaften) と云ふ、氣體

の容積並に蒸氣壓の降下度以外にも猶多數の束一性存在す。

**滲透壓** (Der osmotische Druck). 上に述べし溶液及純粹なる溶媒の蒸氣壓間の關係並に溶液に就て起る他の束一性は孰れも皆溶液の生成に際するエネルギーの變化に關聯するものなり、既に讀者の注意を喚起せる如く一度生じたる溶體は自働的に(換言すれば外界より仕事を加ふることなくば)決して其成分に分離することなし故に其逆の場合即ち成分より溶體を生ずる場合には必ず仕事を發生すべく従て適當なる工夫を凝せば此仕事を利用し得べき理なり、或變化によりて一の氣體が生じたる場合に於ても亦全く同様なり、氣體が發生したる時の壓を  $P$  とし茲に考察する量の氣體が占有する容積を  $V$  とせば此氣體が生成し得るためには  $P$  なる壓に抗して  $V$  なる容積を増さざるべからず而して仕事は容積と壓との積を以て表し得るが故に此場合の仕事は  $PV$  に等し、今種々の氣體の一モル宛に就て此仕事を比較する時は  $PV = RT$  なる關係成立し如何なる氣體に就ても此仕事  $PV$  は同一なり、而して壓は容積に反比例するが故に壓の値如何に關せず  $PV$  なる積は一定す従て上の仕事は亦壓に關せず、更に  $PV = RT$  なる式より明かなる如く此仕事は絕對溫度に比例すべし、逆に氣體を消失せしむる場合換言すれば之れを固體若くは液體に變化せしむる場合には  $PV$  なる仕事を加へざるべからず、故に此關係も亦分子量的概念に由りて表示せらるゝものにして語を換へて云へば種々の氣體の生成に方り同量の外的仕事即ち容積エネルギーを發生する如き(但し同一の溫度に就て云ふ)量を以てモルと名け得べく一方に於ては種々の氣體に就て斯くの如き關係を示す量は其化合物と簡單なる比をなすこと明かなり。

溶液に於ても之れに酷似せる關係成立す一の溶液を取り之れと純粹

なる溶媒との兩層を接觸する時は直に擴散の現象を起し溶質は自働的に溶媒中に擴散す此變化は溶液のすべての部分が同一の濃度を有するに至りて止む。一の氣體を真空なる空間に接觸せしむる時は上と全く同様に擴散を起して真空内に入り全空間内に於ける氣體の濃度が至るところ同一となるに至りて始めて靜止す。以上孰れの場合に於ても濃度と稱するは單位空間内に於ける當該物質(溶質若くは氣體)の量を意味す。此際重量濃度とモル濃度の兩種を區別し得べし重量濃度と稱するは1cc mの空間内に在る重量を瓦を以て表はしたるものにしてモル濃度とは同一の空間内に在るモルの數を意味す。氣體の場合に於ては重量濃度は密度と同一義にして溶液の場合には重量濃度は溶液の占有する空間に於ける溶質の分密度に相當す。

即ち溶液の場合に於ける溶媒は氣體に於ける真空と同一の役割を演ずるものなるを知る。

一の氣體と真空とが相接する時其中間に固體の隔壁を設くる時に前者が後者中に擴散することを防止し得べし。然る時は此壁は氣體の温度并に容積に相當して一定の壓を受くべし若し温度并に容積が同一ならば種々の氣體の一モルが及ぼす壓は同一なるべく其値は  $P = \frac{RT}{V}$  なる方程式より求め得るなり。

同様に一の溶液と純粹なる溶媒とが相接する時其境界に一の隔壁を設くれば溶質が溶媒中に擴散することを防止し得べし而して此際隔壁が測定し得らるゝ程度の壓を蒙るものとすれば自ら移動して溶質をして更に大なる容積を有せしむるに至るべし。而して之れがためには溶質は更に大なる容積の溶媒中に擴散するを要す。故に隔壁は何等の故

障もなく溶媒内に動き得るを要す換言すれば溶媒の通過は許せども溶質は通過せしめざる如きものならざる可からず。斯くの如き隔壁の實在することは植物の細胞に於て認め得べし即ち植物細胞は生活状態に於ては或種の物質を細胞液内に含有し純粹なる水と直接觸るゝ場合に此等の物質を細胞外に脱出せしむることなしと雖一方に於て水は細胞膜を通過して内部に滲入す。又人工的にも斯種の壁を製出すること可能にして少くも若干の物質は全く通過せしめざる如きもの存在するなり。斯くの如き壁を名けて半透性なり (halbdurchlässig) と稱す。故に半透性壁の溶質に対する役割は恰も氣體に対する固體壁のそれと同一なり。而して固體壁を用ゐて氣體の場合に行ひ得たるすべての操作は半透性壁を用ゐて溶液の場合に反覆し得るなり。

更に經驗の示すところに據れば斯くの如き半透性壁が濃度を異にする溶液間に介在する場合に受くる壓は氣體に於ける壓と同一の定律に支配せらるゝものなり。半透性壁に対する此溶液の壓を名けて滲透壓 (der osmotische Druck) と稱す。ファンツ、ホッフ (J. H. van't Hoff) の證明に據れば此滲透壓は氣體律  $PV = RT$  によりて表示せらるゝを得。即ち滲透壓は第一に容積に反比例す換言すれば濃度即分密度に正比例す第二に滲透壓は絶対温度に比例す第三に容積及び温度が一定値を取る場合には滲透壓の値は此物質が同一の温度の下に於て氣體として同一の容積を占むる場合に及ぼす氣體壓に等し。従て等モル量の溶質に対する恒數 R の値は各種の物質に就て相等しきのみならず亦氣體の場合と同一なり。即ち壓を氣壓を以て表はす時は溶質の滲透壓に對しても亦  $PV = RT$  なる方程式が適用せらるゝなり。

故に溶質が其濃度を變ずる場合には氣體が其密度を變ずる時と同様に仕事を發生するとも亦吸收するともあるなり。氣體に於ては(温度の影響を除外視すれば) 一般に唯機械的の方便例へばピストンを具ふる圓筒の類を用ひて其密度の變化を起し得るに過ぎざれども溶液に於ける濃度の變化は之れに溶媒を加へ若くは反對に溶液より溶媒を奪ふ如きすべての過程によりて生じ得るなり。半透性壁はかゝる方便の一種に過ぎず。此他に溶媒を蒸發せしめ或は一部分凝固せしめて固相となす如き方法を用ふる時は孰れも濃度を變化せしめ得るなり。此見地より直ちに前に述べし關係(301頁参照)の必然的なるを認め得べし。沸點の上昇は此際溶液に對して加へらるべき分別の仕事に相當するものにして溶液より除去せられたる部分即ち蒸氣が主部の溶液に比較して溶質を含むこと僅少なる場合に限り沸點が上昇する理なり。若し兩部分に於ける溶質の割合が相等しき場合には分別に關する仕事は皆無なり従て沸點には變化なし。若し又蒸氣に於ける溶質の割合が大となる時は反對の作用即ち稀釋を起す従て沸點の降下を見るなり。

更に溶液并に氷の蒸氣壓を考察する時は凝固點の變化と沸點の變化との間に密接なる關係が成立することを知り得べく此關係を基礎として吾人は亦凝固點の變化に關する定律を誘導し得るなり。此點に就ては後節に解説すべし。

**數字上の關係** (Zahlenmässige Beziehungen). 「一の方法に於て平衡するものはあらゆる方法に於て平衡すべき」ことは從來屢々説述するところありき。此原理を適用する時は前節に於て試みたる推論を式を以て表示し得るなり今一の溶液が半透性壁を隔て、純粹なる溶媒と

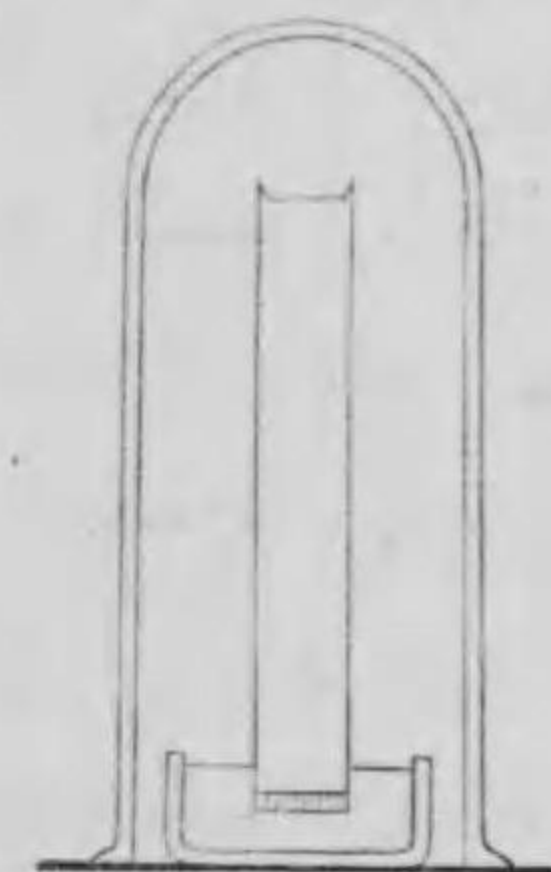
平衡する場合を考ふ。但し此際滲透壓は押し揚げられたる液柱の水靜壓によりて平均せられたりとせよ。斯くの如き平衡せる物系を造り其條件が悉く確定せられたりとすれば此假定狀態即ち溶液の一定せる濃度に對して影響を及ぼす如き各種の過程に就ては此物系が依然として平衡を保つべきことを斷定し得るなり。換言すれば濃度の變化を起す如き自變數は斯くの如き變化が不可能なる如き値を有せざるべからず。

第六拾四圖に示す如く純粹なる溶媒を容れたる一の器あり其中に一の圓筒を置き圓筒の下部は半透性壁を以て閉鎖し其内部には一定の溶液を充たしたりとす圓筒内溶液の高さは溶液の水靜壓が正に半透性壁に對する滲透壓と平衡する如く定む。然るときは此物系は滲透壓に關して平衡す即ち此の狀態に於ては圓筒内の溶液より溶媒が半透性壁を通過して下方に押し入る(之れによりて溶液は濃厚となるべし) こと無く又溶媒が壁を通りて下方より液柱を押し揚げ溶液中に浸入す(之れによりて溶液は稀薄となるべし) することもなし。

然れども溶媒の蒸氣を介して溶液を濃厚ならしめ若くは稀釋すること可能なるべし。即ち圓筒内溶液の上方開放せる表面に於て溶媒の蒸發を起し之れが下方に於て凝縮するとあらば之れによりて溶液は濃厚となるべく若し又反對に下方の溶媒が蒸發して圓筒内に於て凝縮を起さば逆に溶液は稀釋すべし。故に上に述べし原理に基き此等孰れの變化をも不可能ならしむる條件を必要とするなり。

一見せるところ此場合に溶液の蒸氣壓は溶媒のそれに等しく従て一

第六十四圖



の物質を揮發性の液體に溶解するも其蒸氣壓には全然影響を及ぼすことなしと結論し得べきが如く考へらる。然れども此結論は經驗と相反するものにして例へば水の蒸氣壓が鹽類を溶解する時上昇すと云ふが如き事實は既に百年以上の昔より熟知せられ居るところなり。而して上の推論中には同一の液體を容るゝ二個の器が液柱の高さを異にする時は決して平衡するものに非すと云ふ事項を看過せり。假りに兩器を一の管を以て連絡せば上部の液體は重力の作用を受けて下方の器に流れ込むべく若し亦かゝる管を用ゐずとするも共通の蒸氣の相によりて兩器が連絡せらるゝ場合には上と同一の理由に基き上部の液體は下方に向て蒸溜を起すべし何となれば一の方法に於て平衡せざるものは如何なる方法に於ても平衡せざればなり。

實際上部及び下部の液體の開放せる表面間には壓の差異存在するものにして此差異は此空間を充たせる蒸氣の水靜壓に等しきなり。故に上に掲げし半透性壁及上昇せる溶液とを具ふる装置に於て平衡が成立する爲めには溶液の蒸氣壓は純粹なる溶媒のそれに比較して滲透壓のために上昇せる液柱と同一の高さを有する蒸氣の水靜壓だけ小なるを要す。従て蒸氣壓の降下度と滲透壓との比は蒸氣の密度と液體の密度との比に等し。

此關係を式にて表はすため液柱并に蒸氣柱の高さを  $h$  とし液體の密度を  $D$  とし滲透壓を  $P_0$  とすれば液柱の水靜壓は之れに等しきを以て  $P_0 = hD$  なる關係を得。更に溶質が氣體として成立する時其分子量に變化なしとすれば此溶質が氣體となりし時溶液の占むる容積と同一の空間を占むる場合に及ぼすべき壓は上の滲透壓  $P_0$  に等し故に  $P_0 V = RT$

なる氣體方程式を茲に適用し得べく従て  $P_0 = \frac{RT}{V}$  なり。此式中の  $V$  の値は溶液に就て與へられたる條件より次の如くして定め得べし：今此溶液は溶質の 1 モルに就て溶媒の  $N$  モルを含み且溶媒の分子量を  $M$  とすれば溶質の 1 モルに對する溶媒の重量は  $MN$  となる。而して吾人は此際極めて稀薄なる溶液に就て考察するが故に溶液の密度及容積は夫々純溶媒のそれらと相等しと做して可なるが故に溶液の容積  $V$  は  $\frac{MN}{D}$  に等しかるべし従て滲透壓の値は  $P_0 = \frac{RT D}{MN}$  となる然るに一方に於ては  $P_0 = hD$  なる關係あるが故に上の兩式より液柱の高さを求むれば  $h = \frac{RT}{MN}$  を得。

吾人は此の値を用ゐて蒸氣柱の水靜壓を計算し得べし。蒸氣の密度を  $d$  とすれば此水靜壓は  $hd$  に等しく而して此値は溶媒が他の物質を溶解したるために受けし蒸氣壓の降下度に等し故に此降下度を  $\Delta$  を以て表はせば  $\Delta = hd$  なる關係を生ず。更に  $d$  を計算するには此處に存在する蒸氣に就て氣體方程式を適用すべし。純粹なる溶媒の蒸氣壓を  $p$  とし其の 1 モルが  $p$  なる壓に於て有する容積を  $v$  とすれば  $pv = RT$  なる關係あり。而して蒸氣の密度  $d$  は溶媒の分子量  $M$  を容積  $v$  を以て除したる商に等しきが故に  $v = \frac{RT}{p}$  及び  $d = \frac{M}{v}$  なる兩式より  $d = \frac{Mp}{RT}$  を得。此式の兩邊に夫々  $h$  を乗ず時は  $h = \frac{RT}{MN}$  なる關係あるが故に  $\Delta = hd = \frac{P}{N}$  或は  $\frac{P}{\Delta} = N$  なる結果に到達す。

此最後の式には  $R, T$  及び  $M$  を含まず極めて簡單なるを見る溶質の 1 モルに對する溶媒のモル數  $N$  は溶媒の蒸氣壓と溶液に於ける蒸氣壓降下度との比に等し今  $\frac{1}{N}$  なる値をモル濃度 (die molare Konzentration と名け又  $\frac{\Delta}{p}$  なる値を蒸氣壓の比較降下度 (die relative Dampfdruckvermin-

derung) と稱する時は上の關係は蒸氣壓の比較降下度はモル濃度に等しきことを表はす。

**解説** (Erörterung). 上に得たる結果は其簡單なる點を以て殊に顯著なるを覺ゆ。即ち蒸氣壓の比較的影響は温度に對し亦關與する物質の本性に對し何等關するところなく唯々溶質并に溶媒のモル數の比を以て定めらるゝなり。

先づ温度の影響が消失したる理由は次の如く解釋し得：滲透壓は絶對温度に正比例するが故に温度が上昇する時は滲透壓は増加す。而して液體の熱膨脹率は極めて小なるが故に溶液の容積は温度が上昇するも先づ不變なりと做して可なり (譯者註。故に密度  $D$  も亦一定と做して可なるべく從て  $P_0 = hD$  より滲透壓の増加に比例して  $h$  は大となる) 故に蒸氣壓の降下度に相當する蒸氣柱の高さは温度の上昇に比例して増加すべし。若し此際蒸氣壓が不變なるものと假定せば蒸氣の密度は絶對温度に反比例して減少すべきが故に温度の上昇によりて蒸氣柱の高さが増加すると同一の割合を以て蒸氣の密度が減少し其結果蒸氣柱の水靜壓は温度の高低に關係なく一定すべき理なり。然るに蒸氣壓自身は温度に變化あるとき決して不變なるものに非ず。液體の本性に應じて温度の上昇するに従ひ亦増加す。故に上の假定は正しからず。然りと雖温度の上昇によりて蒸氣壓が増す時は之れに比例して其密度も増加し從て蒸氣柱の水靜壓も亦密度に比例して増加すべきが故に此の水靜壓と蒸氣壓との比は常に一定なり。即ち蒸氣壓の絶對降下度は温度によりて異なるべきも其比較降下度は式の示すが如く温度に關係なく一定するなり。茲に考察する兩部分即ち器内に於ける蒸氣の状態并

に滲透壓孰れに對しても同様に氣體方程式を適用し得るため方程式中の諸變數が相殺して消去せられ簡單なる結果を得るに至るなり。

蒸氣壓の降下度が單にモルの比のみによりて定めらるゝ理由も亦上と同一の原因に歸着するなり。滲透壓に基きて上昇せる液柱の高さ  $h = \frac{RT}{MN}$  は分子量  $M$  及温度  $T$  によりて蒸氣の密度  $d = \frac{Mp}{RT}$  と全く相反對せる方向の影響を受くるが故に  $h$  と  $d$  との積に於ては  $M$  及び  $T$  の影響相殺して消失し最後に得らるゝものは前節に示した如くモルの比、蒸氣壓及其降下度三者間の關係式なり。

最後に注意すべき事項あり。滲透壓は常に正の値を有するが故に吾人の用ゐし装置に於ては液柱は必ず上昇すべく決して下降することなし從て滲透壓を及ぼす如き溶質は必ずや溶媒の蒸氣壓を下降すべく決して之れを上昇せしむることなかるべきなり。或種の溶液は機械的并に光學的には普通の溶液と比較して確然たる區別を行ひ難きも測定し得べき程度の滲透壓を及ぼさざることあり。斯種の溶液を名けて膠質溶液 (kolloide Lösungen) と云ふかゝる溶液の蒸氣壓は其溶媒に比して殆んど測定し得べきほどの差異を示すことなし。

**凝固點の蒙る影響** (Beeinflussung des Gefrierpunktes). 凝固點降下の定律は溶液及び氷の蒸氣壓を考察する時は直ちに得らるゝものなり：滲透壓に關する定律を根據として蒸氣壓の降下に關すると同一の原理に従ひ氷と溶液との平衡は唯々其蒸氣壓が同一となる如き温度に於てのみ可能なることを結論し得べし。何となれば假りに兩者の蒸氣壓が異なりとせば溶媒が氷に向ひて蒸溜を起し從て溶液が濃厚となるか或は反對に氷が溶液に向ひて蒸溜し其結果溶液の濃度が減少すべ

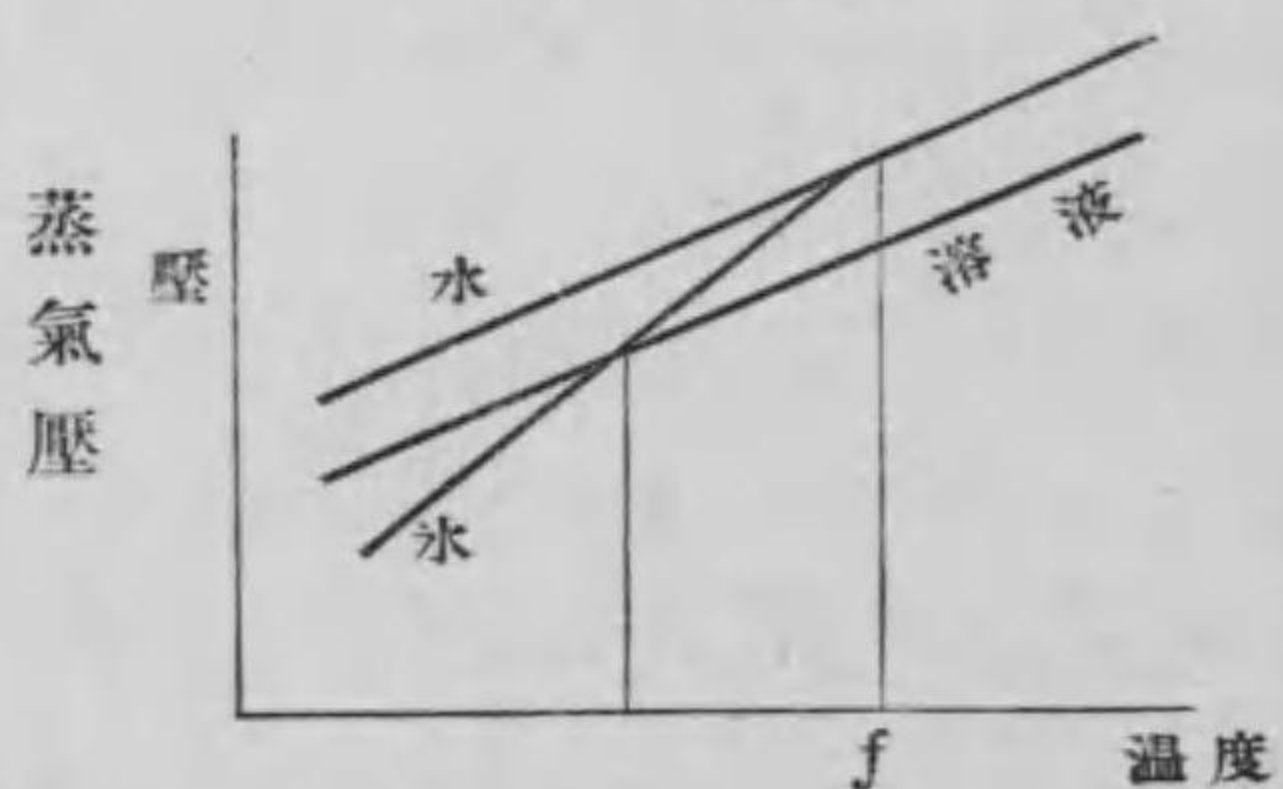
ければなり。

而して純粹な溶媒の融點に於て溶液と氷とが平衡し得ざること明白なり。蓋し融點は固相と其純粹なる液相とが同一の蒸氣壓を有すべき温度なり然るに溶液の蒸氣壓は純粹なる液相に比して常に小ならざからざるを以て純粹なる溶媒の融點に於ては溶液の蒸氣壓は氷のそれに比較して小なるべし。而して固相と其液相との蒸氣壓の差異を考ふるに融點以上に於ては固相の方が大に、融點以下に於ては液相の方が大なり。故に氷と溶液との蒸氣壓が等しきことを得る温度は必ずや純粹なる溶媒の融點以下に在らざるべからず。

第六十五圖に於て「水」なる文字を附せるは純粹なる溶媒の蒸氣壓曲線を示し又「氷」なる文字を以て示したるは此溶媒の互變性固相の蒸氣壓曲線にして $f$ なる融點に相當する温度に於ては此等の兩曲線は交差す此點より以下の温度に於ては氷の曲線は水の曲線より下位を占む。而して前節に論述したる定律に基き溶液の蒸氣壓曲線は溶媒の曲線と小なる温度の差異を以て略々之れに平行して走る。而して此温度の差異は本節に於て考察せんとする主要の點なり。又兩曲線の間隔は溶液のモル濃度に比例す。

却説上に解説したる平衡の條件に基き溶液の凝固點は溶液及び氷の兩蒸氣壓曲線の交點に相當する理なり。而して此點は純粹なる溶媒の

第六十五圖



凝固點に比して低温度に在ること明かなり。今茲に考察する部分の蒸氣壓曲線を直線と做し且水及溶液の兩曲線が互に平行するものと考ふる時は凝固點の降下が蒸氣壓の降下度に比例すべきことを直に認め得べし。而して此等兩値の比は此他に氷及水の兩曲線がなす角にも關係すること明かなり。

故に種々の物質を同一の溶媒に溶解して得たる等モル溶液の凝固點の降下度は皆同一なることを知る。此定理が滲透壓の定律によりて誘導せられたる時代よりも久しき以前に於て既に經驗は此定理の成立すべきことを示せり。次に凝固點の降下度はモル濃度に比例せざるべからず而してモル濃度は重量濃度に比例するが故に凝固點の降下度は亦重量濃度に比例せざるべからざるを知るなり。此定理は亦既に今より一世紀以上の昔より實驗上熟知せらるゝところなり。最後に溶媒が異なる場合には凝固點の降下度は溶媒并に氷の兩蒸氣壓曲線のなす角によりて差異を生ずるものなり。

此點に關する理論は本書に於て論述せざりしを以て其應用は茲に詳述し難し。唯々其結果に就て一言せん此角(若くは此角の正切)は固相の融解熱に比例して増加するものなり。即ち融解熱が大なるものほど角は大となり従て溶液と氷との兩曲線の交點は純粹なる溶媒の融點に接近すべく其結果凝固點の降下度は小となるべし。即ち凝固點の降下度は融解熱と逆比例すべし。此結論も亦經驗によりて確證せられたり。

最後に凝固點降下の關係が蒸氣壓降下の場合に於けるが如く簡單なる結果を示さざる理由を疑ふものあらん。是れ蒸氣壓の場合には同一

の温度に於ける状態を比較したれども凝固點の場合には異なる温度に於ける状態を比較せるに基因するなり。若し蒸氣壓降下の代りに溶質のために起る沸點の上昇に關する關係を討究する時は亦温度の差異を考へざるべからず而して此場合に就て計算の結果は凝固點降下の場合と全く酷似せる式を與ふるものなり。

**溶液律の意義** (Bedeutung der Lösungsgesetze) 溶液に關する諸定律によりて溶液の生成并に濃度の變化に際するエネルギー即ち仕事の大きさを確定し得るが故に是れを用ひて濃度の變化を起すが如きあらゆる變化に就て平衡の條件を設け得るなり。故に溶液律は溶液に於ける化學平衡論、ガルタ電池に於ける電動力の理論等に關する基礎となる。此等の應用に就ては茲に述べず、唯々既に述べし一問題は溶液律によりて根本的に解決せられ得るが故に此點に關して論述すべし。既に述べしが如く(296頁参照)化合物として種々の倍數値を撰定すること可能なる場合に分子量を根據として之れを確定し且分子量中には決して化合物の分數を導入すべからずと云ふ規則を設けたり。然るに多くの元素中には氣態若くは蒸氣態の化合物として既知ならず或は吾人の測定せんとする狀況に於てはかゝる状態の化合物は成立する能はざることあり従てかゝる事實に基き分子量の確定は大いに制限を加へらるべきを知る。然るに前節の推論に基き溶液律を適用する時はすべて可溶なる物質の分子量を測定し得べし。而して如何なる物質と雖之れに適當なる溶媒が全く存せずと云ふが如きもの殆んどあるなし。故に元素の如何なる化合物と雖其分子量を測定すること可能なる理なり。

従て既に吟味を経たる物質以外に猶他の物質ありて其分子量には從

來定められたる元素の化合物の分數が入り來ると云ふが如き場合は殆んど無しと做して可なるべし。故に上の如く擴張せられたる分子量の概念を根據として撰定したる化合物は充分確實に定められたるものと做して可なり。

而して此結果を全然冷靜なる科學的態度を以て使用するに先だち溶液の性質より計算したる分子量と氣體の性質に基きて算出したる分子量とは果して如何なる關係を示すものなるかを明かにする要あり。此點に關しては308頁の解説を参照すべし。此解説より明かなる如く蒸氣壓降下に關する定律(是れ最初經驗的に確定せられたるものなり)は氣體の壓并に滲透壓に對して共に同一の氣體方程式を適用し得べきことを假定して誘導せられたるものなり。従て逆に經驗上確定せられたる結果を根據として氣體壓并に滲透壓に對して同一の定律を適用し得べきことを證明し得るなり。而して氣體壓より定めし分子量と滲透壓より定めしものは果して同一なりやと云ふ疑問に對しては之れを經驗の結果に徴して一般に「然り」と答へ得るなり。而して時として溶液より求めたる分子量が蒸氣の状態に於て定めしものに比して大なることを示す場合尠ならずと雖是れ斯くの如き溶液に於ては他の場合に於ける分子量の數倍が成立すべき原因の存在するに基くこと確實なり。而して此現象は溶媒の本性に關するものにして同一の物質を種々異なる溶媒中に溶解したる時の状態は一の物質が種々異なる温度に在る時の状態に比較し得べし。既に氣態の元素中にも温度によりて分子量を異にするもの存在するなり。

又溶液より定めたる分子量が小に過ぐる場合あり此關係は後章に於

てイオンに就て論述する際詳説するところあるべし。

**束一性** (Die kolligativen Eigenschaften). 分子量の概念を發生せしめたる性質を名けて束一性と稱す。物質の等モル量に就て考ふる時は他の本性及性状の如何に關係なく束一性は皆同一の値を示す。第一に氣體の容積或は更に一般的に云へば氣體方程式の R の値は束一性に屬するものにして之れ亞いでは溶液の之れに相當する状態方程式の R の値も亦然り。此他すべて溶液の状态方程式により定めらるべき第二の諸性質例へば凝固點の降下、蒸氣壓の降下若くは沸點の上昇の如き孰れも亦束一性に屬するものなり。

然らば此他にも猶多數の斯くの如き性質存在すべきか而して若し存在すとせば之れと上の諸性質とは如何なる關係を示すものなるか斯くの如き疑問の發生するは當然なり。

此點に關しては先づ 289 頁に述べし考察を參照すべし。之れに據れば種々の物質の諸性質を其化合物に就て計算する時は此等の性質は相互に等しきか或は簡單なる有理比を示すと倣せり。而して此際上に定義したる意味の束一性が成立するためには先づ化合物に就て計算せる性質を同一となす如き有理因數が氣體並に溶液に於ける如くすべての性質に就て同一なることを要す。然るに此關係は一般には成立せず。例へば種々の物質の等モル量を電解する時之れに結合する電氣の量は同一ならず此場合の有理因數は全く異なる。之れによりて當量 (die Äquivalente) と稱する別種の概念を生ずるに至れり。之れと同様に元素の重量が其化合物の比をなす時は同一の熱容量を有し又化合物の熱容量は化合物中に在る元素の化合物の數に比例す。

然れども頗る近似的に束一性を示す特殊の性質あり。所謂分子表面エネルギー (die molekulare Oberflächenenergie) と稱するもの是れなり。此性質は純粹なる液體に從屬するものにして液體の束一性を假定する場合に於ては之れを用ゐて其分子量を測定し得るなり。而してかゝる假定の不當ならざることを證すべき事實として別種の方法によりて測定せる分子量が頗る良く一致するを見るなり。加之溶媒の異なるに從ひ溶液に於ける分子量に差異を示すと云ふが如き特殊の關係も亦分子表面エネルギー中に表示せらるゝを見るなり。

固體に於ては茲に用ゐし意味の分子量的概念は猶何等の意義をも有せず是れ固溶體の生成若くは變化に際する仕事を測定すべき完全なる方法が未だ發達せざるに基因するなり。然りと雖かゝる方法を發達せしめて分子量的概念を固溶體に適用することは不可能なりと云ふが如き根本的の理由は毫も存在せず。

純粹なる固體に對して若し束一性を假定し得べきものなりせば亦之れにも分子量的概念を適用し得べき理なり。されど固體に對して分子表面エネルギーが同一なり (相當溫度に於て) と云ふ定律を適用することは固體の表面張力の測定が非常に困難なるため今日に至るまで實施せらるゝを得ず。結晶形に基因する困難も亦考察せざるべからざるものなるべし\*。

\* 氣態、液態并に固態の物質に就て所謂分子の大きなるものを假定する學者あり。上に述べし實驗的の考察は斯くの如き假説的研究と大いに注意して區別する要あり。茲に分子と云ふは物質が獨立して即ち單離して成立し得べき最小量を意味するものにして斯くの如き假説的最小量の有する大きさを分子の大きと稱するなり。從來此の大きさを算出せんがた



めに或は随意なる假定を用ゐ或は不確實なる事項を根據として種々の考察を試みし學者あり。其結果に據れば分子の重量は氣體并に溶液の定律より算出したる分子量に比例せざるべからずと云ふ結論に到達す。

〔譯者註〕世人の熟知するが如く原著者オストワルド氏は分子説并に原子論に對する反對論者として長年間健闘勇戦するところありき。氏の多くの舊著に就て見るに其跡歴々として徴すべきものあり。而して其論據とするところは一に原子論若くは分子説が吾人の經驗に超絶せる假説を根據として推論するを不可となすに在り。然るに最近に於けるアインシュタイン及スモールフォスキイ兩氏のブラウン氏運動に關する卓抜なる理論とペラン、スエトベルグ氏等の巧妙なる實驗と相待ちて分子説に多大の光明を與へ更にプランク氏の量子説ネルンスト、ゼーマン諸氏の實驗等は原子論に對し莫大なる論據を添ふるに至れり。さればにやオストワルド氏も茲に從來の意見を棄て、少くも分子の實在を承認するに至れるもの如し。固より本書の程度に於ては斯くの如き問題を云々すべき限りに非ざれども現時に於ける原著者の立脚地を明かにするため一言茲に附記す。

## 第 九 章

### 反應速度并に平衡 (Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht)

**反應速度** (Die Reaktionsgeschwindigkeit). 各種の物質的出來事が進行するには孰れも時間を必要とす。吾人は從來時間的影響を全く超絶したる状態のみを假定して推論を試み來れり。是れ現象の中時間に由りて左右せらるべき部分は既に過ぎ去り最早時の経過に因りて變化し難き状態に達したるものと常に假定せるに由る。而して吾人の知れるすべての物系は皆斯くの如き状態に達せんとするものなり。蓋し各種のエネルギーに不平均なる差異存在する時は常に何事かを生ぜしむる原因となる換言すれば茲に現存する差異は常に相平均せんとし従て物系中のエネルギーの状態に變化を生ぜしむ。而して此變化たるや常に現存するエネルギーの差異を減少せしむる如き方向に起るものにして如何なる種類の出來事も其源に溯れば要するに斯くの如きエネルギーの變化に基因するなり。換言すればエネルギーの變化は常に各種の出來事に伴隨して相離なるべからざるものなり。従て是れを以て出來事の本體と做さるべからず。而してかゝる出來事の進行に由りて現存するエネルギーの差異は常に平均せんとす即ち其差異は漸次小となり遂には零に近づくものなり。換言すれば各種の出來事は其進行に伴ひて自身を發生せしむべき原因を漸次減少せんとするが如き本性を有し従て自から其進行を制限するものなり。斯くの如くしてエネルギーの差異が全く平均せらるゝに至れば更に進んで變化を生ずべき原因は

茲に自から消滅するなり。

是に仍りて觀れば各種の出來事は終末に近づくに従ひ其進行漸次緩漫となるべしと雖連續的現象の場合に於ては其の終局を見るには無限の長時間を要すべき理なり。唯一個の相内に於て起る如き化學的變化即ち均一系の化學反應に於ては從來不連續性を確實に觀測し得たる場合なし従て斯種の變化は上に述べし場合に相當するものなるべし。然れども一方より考ふれば物質を検出し且之れを測定すべき方便の鋭敏度には限りあるを以て斯種の反應に於ても一定時間を経過すれば最早物系中の變化を觀測し得ざるに至るべし。斯くの如き時間は勿論吾人の有する方便が精緻を加ふるに従ひ益々増大すべしと雖要するに常に有限の範圍を脱する能はざるなり。

從來用ゐ來たりし假定即ち吾人の考察する物系が平衡し従て時間的の變化を蒙ることなしと云ふ假定は原理としては實現せられ得べきものにして又適當なる條件の下に於ては實現せられたりと做して可なるべし。

吾人の有する測定并に觀察の方便を超絶する如きものは是れ吾人の經驗の對象に非ず。故に科學はかゝるものに對して説明を加ふべき義務を有せざるのみならず亦かゝる權利をも有せざるなり。又吾人が連續的なりと假定したる變化と雖吾人の實測し得ざる範圍内に於て或は不連續的なるやも測り難し吾人はかゝる點に就て一切知るところなし。若し實際に連續的に非すとせば此の變化が無限に進行するものなりとの假定は當然失脚すべき理なり。

時間的に進行する變化の特徴として吾人は其速度 (die Geschwindig-

keit) を考ふ。従て時間的に進行する變化の種類と同數だけ速度にも亦種類別を生ず化學的變化に對しては化學的速度を考ふ。而して化學的變化は物質の生成并に消失に基くものなるが故に此場合に於ける速度は關與する物質の量が時の経過に従て變化する割合を表はすに用ゐらる此速度を測定せんがためには物質の變化したる量と之れに要したる時間との比を以てす。科學上時の單位としては秒を用ふ一秒の  $24 \times 60 \times 60 = 86400$  倍は一平均太陽日に等し。化學的の單位撰定に對しては次に述ぶる如き考察を要す。

斯くの如き場合に吾人の考察する物質の量は其絶對量に非ずして常に相對量なり。故に化學的速度即ち反應速度 (Reaktionsgeschwindigkeiten) も亦關與する物質の相對量の變化に就て計算す。更に種々の物質を測定するに方り其重量を取る代りに化學的の比較に便なる量を以てす。而して此目的に對して最適切なるは分子量 (化合量に非ず) なり以下吾人はすべて化學式として分子式を採用す今次の一般なる方程式

$m_1 A_1 + m_2 A_2 + m_3 A_3 + \dots = n_1 B_1 + n_2 B_2 + n_3 B_3 + \dots$  を以て一の化學的變化を表示すとせば此變化の反應速度は  $A_1, A_2, A_3, \dots$  若くは  $B_1, B_2, B_3, \dots$  の相對量の變化を以て表はし得るなり。

かゝる場合に化學的速度を定むべき方法には種々ありと雖最一般に採用せらるゝは關與する物質のモル濃度の變化を以てする方法なりモル濃度と稱するは物質の一モルを含む容積の反數を以て表はさるゝものにして一の物系中に在る物質のモル數を物系の全容積を以て除する時は此物質のモル濃度を得るなり。而して物系の容積が反應中一定な

りと假定する時は斯くの如き計算法によりて簡單なる關係を得るものなり。而して從來此點に就て測定せられたる大抵の實驗結果は此假定が満足せらるべきことを(少なくとも非常に近似的に)示し、を以て吾人は上に述べし計算法を採用す。而して反應速度とモル濃度との間には簡單なる定律成立するが故に理論上の考察に上の計算法を採用する時は特に簡單にして而も統一的の結果を得る利あり。

更に注意すべき點あり。上に掲げし一般なる方程式のモル係數  $m_1, m_2, m_3, \dots, n_1, n_2, n_3, \dots$  が悉く 1 に等しき場合を除けば假令同一の變化なりとも計算に用ゐる物質の如何によりて其反應速度は値を異にすべし。然りと雖此方程式より明かなる如く種々の物質に就て計算せる速度値は必ずや簡單なる有理比をなすべく而して此比はモル係數の反數によりて定め得べし。

物質が生成する側の反應速度は普通正として計算し反對に物質の消失する側の反應速度は負として計算す。故に反應方程式の同一の側に在る物質に就て計算せる速度は皆同一の符號を有するなり。

**可變速度** (Die veränderliche Geschwindigkeit). 前節に於て反應速度を定むべき二種の量即ち濃度及び時に就て充分なる定義を下したり。此解説に従へば與へられたる場合に於ける反應速度とは一秒時内に起るモル濃度の變化なりと定義し得べし。然るに化學反應の速度は一般に可變なるを以て上の定義は未だ一義的なりとは云ひ難し即ち反應を吟味する時期の異なるに従ひ上の如く定義したる速度の値は夫々主要なる差異を示すべし。而して速度自身は亦時若くは時と共に可變なる變數即ち濃度の函數なり。

加之變化を測定すべき一秒時の始めと終りとに於ても既に速度に差異あるべく従て一定時に於ける速度の値は觀測に要する時間の長短によりて異なるを見るなり。斯くの如き場合に於ては有限なる時間内の速度を計算し得べきものに非ず即ち一の無限に短き時間に就て之れを求めざるべからず。今  $dt$  を以て斯くの如き無限に短き時間を表はし  $dc$  を以てかゝる時間内に起りし濃度の變化(従て  $dc$  も亦無限に小なるべし)とすれば可變なる速度の定義として  $\frac{dc}{dt}$  なる形を用ゐ得べし。斯くの如き無限に小なる量は吾人の測定し能はざるところなるを以て此値を定むるには間接の方法に據らざるべからず。若し速度を濃度の函數として表はし得ば計算によりて其値を求め得べく然らずは實驗に據る。 $\frac{dc}{dt}$  に於て無限に小なる量の代りに吾人の觀察測定し得べき有限の値を用ふるとし夫々  $\Delta c$  及び  $\Delta t$  を以て此等の有限値を表はす時は  $\frac{\Delta c}{\Delta t}$  の値は  $\Delta c$  及び  $\Delta t$  が小なるほど益々  $\frac{dc}{dt}$  の値に接近すべし。故に便利に測定し得べき有限なる値に就て  $\frac{\Delta c}{\Delta t}$  を定め次に此等の  $\frac{1}{2}$  に等しき値に就て亦  $\frac{\Delta c}{\Delta t}$  を求む。此等兩種の商が猶かなりの差異を示す場合には更に小なる中間値を取りて測定せざるべからず此方法を續行して遂に速度の値が近似的に一定するに至らば種々の方法によりて補正を行ひ得べし。但しかゝる方法の解説は茲に述べず。

**反應速度律** (Das Gesetz der Reaktionsgeschwindigkeit). 反應速度を定むる時關與する物質の濃度を用ゐて計算することが適切なりと云ふ第一の理由は之れによりて反應速度に關する定律を簡單なる形を以て表示し得るに在り。即ち他の狀況が同一なる時は速度は關與する物質の濃度に比例す。濃度を變すべき物質が唯々一種だけ存在する場合

に於ては全體の關係は上の定律にて充分確定せらるゝなり。反應に關與する物質が多數存在する場合には速度は此等の物質の濃度の孰れにも比例す換言すれば其濃度の積に比例するなり。場合によりて此等の濃度は反應の進行と共に減少することもあるべく或は又（消費せられたる量が他の相より補充せらるゝため）實際上一定と做し得べきこともあるべし。斯くの如き差異は個々の時間的経過の狀況に影響を與ふるものなりと雖も現象の全特質を變ずるものに非ず。

此定律發見の歴史は稍々複雑にして其個々の部分は夫々かなりの長年代を隔てゝ別々に發見せられたるなり。他の狀況が同一なる場合には反應速度は濃度に比例すと云ふ定律は既に十八世紀の後半期に於てエンツェル (C.F. Wenzel) の發表せしところなれども實驗的に確證せられたるには非ず。十九世紀の中葉に至りキルヘルミー (Wilhelmy) は最も簡單なる種類の化學反應中より一の模範的の場合を選び實驗并に理論の兩方面より研究を試み此定律を實證せり。キルヘルミーは亦多數の物質が相反應する場合の關係に就ても既に暗示するところありしと雖も其充分なる論證は千八百六十年代に於てハアコート及エッソン (Harcourt und Esson) 并にグルドベルグ及ワァーゲ (Guldberg und Waage) の完成せしところなり。之れに先ちてベルテロー (Berthelot) 及びペアン-デーサン-ギイユ (Péan de St. Gilles) は既に一層複雑なる場合に就て研究するところありしも其方法は全然正しとは稱し難きものなりき。

反應速度が反應に關與するすべての物質の濃度の積に比例すと云ふ一般なる定律に由りて化學反應の特異なる (即ち正規なる) 経過を知り得るなり。最初用ゐし物質の濃度は反應によりて漸次減少すれども決

して増すことなし。但し狀況によりては又實際上一定なりと做し得べき場合もあるべし。之れを要するに各種の反應の初期に於て濃度の積は最大にして反應の進むるに従ひ此積は漸次減少するか然らずば一定なるべし。此理に基き各種の正規なる化學的變化は壓及び温度が全く一定にして唯濃度のみが可變なる場合に於ては變化を開始するとき最大速度を有し其進行に伴ひ速度は漸減して漸近線的に零に接近す。故に理論上反應の完成には無限に長き時間を要すべきも既に述べし如く非常に小なる變化を實證すべき吾人の方便には限りあるが故に實際上には有限の時間内に完成するものと做して可なり。

上に述べし條件が満足せられざる場合には斯くの如き模範的経過と差異ある結果を見るなり。例へば反應によりて熱が發生せられ物系中に集積して温度を高むる場合には是れによりて速度を増し其結果反應の初期に於ては進行緩漫なれども漸次急速となることあり。然りと雖もかかる場合に在りても反應する物質は漸次消耗せられて結局反應の進行遅緩となるが故に化學的變化が漸近線的の終局を見るは蓋し其の通則とする處なり。又反應によりて其進行を促進せしむる如き物質を生ずる場合も之れに似たり。此場合に於ても一時反應速度は増加すれども後に至りて再び減少し遂に無限に緩漫となりて終末を告ぐるに至る。

**觸媒** (Katalysatoren). 種々の化學的變化の進行する速度は場合に應じて非常に差異あるものにして吾人の測定し得べき全區域に跨るものなり。換言すれば一方に於ては非常に緩漫なるため他方に於ては非常に急速なるため共に其變化の進行時間を全く確定し得ざる場合あるなり。此際二種の異なる點を區別し得べし。二種の異なる物質例へば二

種の液體を接觸せしめ兩者の間に化學反應を生せしむるにせよ此變化は先づ異種の物質が相接觸する場處即ちAなる物質とBなる物質との境界面に於てのみ起り得べし。是れによりて兩者の間に生成物の層を生ずべく從て此變化を更に續進せんがためには先づ此層を除去せざるべからず。而して此層は擴散若くは環流によりて除去せられ得べし。擴散の生ずるは連續せる相内のすべての物質が此相内に均一に散布せんとする傾向を有するに基因するものにして不均一なる状態現存する時すべての物質は自働的に運動を起して均一とならんと努む。然れども此變化は極めて小なる距離に限り稍々急速に進行すれども間隔が既に數ミリメートルに達する時はかなり長時間を要すかゝる場合に環流若くは機械的の混合を用ふ。即ち振盪攪拌等の如き運動を與へて異種の物質が接觸する面を絶えず擴大し是れによりて從來反應に關與せざりし液體の部分を新に接觸せしむる時は擴散によりて移動せしむべき距離は極めて短縮せらるゝに至る。斯くの如き方法に據り化學的變化が機械的の障害を受けて其進行遅緩となることを減少し得るなり。

此等の事項は實際上極めて重要なものなれども化學的の意味に於ける反應速度に對しては直接關するところなし。多くの場合に在りては種々の物質を機械的に混合して均一なる溶體となしたる瞬間に於ては猶物質間に測定すべき程度の化學作用を起さざることあり假りに然らずとするも此等物質の大部分は猶舊物質の儘溶體中に殘存するを見るなり。斯くの如くして溶體を生じたる後は漸次溶體の性質に變化を生ずるが故に之れによりて化學的變化が徐々として進行しつゝあることを推知し得るなり。勿論此際變化の進行に遅速の別あり。場合により

ては變化の速度極めて迅速なるため諸物質を均一となしたる時既に變化が完了し從て吾人の吟味し得るは生成物の性質に限らるゝ如きことあり。一方に於て反對に極めて進行遅緩にして物質を均一に混合せしめたる後に於て生じたる溶體の性質は未だ化學的變化の影響を示さず換言すれば最初の物質に相當する性質を測定し得る場合あり理論上より判斷すれば此場合に於ても物質の一部は既に變化を受けたりと做さざるべからず唯此部分が餘りに僅少にして測定し得る程度に達せざるなり。之れを實證せんと欲せば少時を隔て、測定を反覆し毎回同一の結果を得るか否やを吟味すべし。

與へられたる場合に於て反應速度を左右すべき因子は果して何々なるかと云ふは現今猶甚しく不明なる問題なり第一に温度は反應速度に對して非常に大なる影響あり。温度を上昇する時は速度は一般に極めて迅速に増大す温度によりて變化を受くる事物中其可變性の最大なるは蓋し化學反應の速度なるべし。普通温度を $10^{\circ}$ 上昇する毎に速度は約二倍となる\* 此他温度によりて最大なる影響を蒙るものは液體の内部摩擦なれども温度 $1^{\circ}$ に就て約2%の變化を示すに過ぎず即ち之れを二倍にするには約 $50^{\circ}$ だけ温度を高めざるべからず。然るに反應速度は温度の指數函數の形にて増加するが故に $20^{\circ}$ 上昇すれば4倍となり $30^{\circ}$ 上昇すれば8倍となる斯くの如くして $100^{\circ}$ だけ温度を上昇するにせば反應速度は最初の約千倍に達するなり。

更に反應速度に明白なる影響を及ぼす他の因子あり。溶媒是れなり。與へられたる物質を種々の溶媒に溶解し濃度并に温度を同一に保ちし

\* 此影響は液體の蒸氣壓が温度によりて變ずる程度と相似たり。

時の反應速度を比較するに非常なる差異を示す場合あり。同一の物質にても其溶媒の種類によりて或は盛なる勢を以て反應を起し或は殆んど互に不活性なる如き態度を示し數時間乃至數日を経るも何等の變化をも起さざることあり。此點に就ては未だ充分なる解決を得ず吾人の知るどころ誠に僅少なり唯大體に於て溶媒が酸素化合物なる時は酸素を含まざる溶媒に比して反應を促進すと稱し得るに止まるなり。

極めて少量の存在によりて與へられたる反應の速度を變じ得る如き多數の物質あり。而してかゝる場合の大多數に就て考察するに此等の物質は變化の後に於ても其量を變ずること無く其儘再び發見せらる。此點より云へば此等の物質は化學的變化に關與せざるものなり。然りと雖是れによりて吾人は此等の物質が全く反應に關與せずとは斷定し難し寧ろ其關與は一時的にして即ち此等の物質と存在する物質との間に反應を起したる場合には反應生成物より再び最初の状態に遊離せらるべきものなりとの假定を生ぜしむ。例へば此等の物質は反應の中間生成物の成分となりて變化に關與すれども反應が更に進行する時は再び分解して以前の物質が遊離再生せらるゝに至ると解釋せば上の假定は可能なるべし。

斯くの如き物質を名けて觸媒 (Katalysatoren) と稱す。反應速度に對し觸媒の及ぼす定量的關係に就て從來觀測せられたる結果に據れば其作用の極めて雜多なるを見るなり。場合によりては最少量の物質も既に頗る大なる作用を起すが故に斯くの如き場合には觸媒作用は極めて微量の物質をを檢出すべき最鋭敏なる方便として利用せらる。換言すれば一定の物質を檢出すべき方便が既に効力を失し與へられたる物體

中には最早此物質が存在せずと做さざるを得ざる如き場合に於ても此物質の起し得る觸媒作用を利用する時はかゝる觸媒が猶物質的に現存することを實證し得るなり。斯くの如き方法に據り或元素の如きは拾億リットル中に1モルの割合に存在する場合にも猶檢出せらるゝを得たり。

大多數の場合に於ける觸媒作用は變化を促進せしむ換言すれば反應速度を増大せしむるものなり。然るに之れと反對に反應が實際上遲緩となる場合を觀測し得ることあり。かゝる場合には反應を直接に遲緩ならしむる如き觸媒が存在するものなるか或は又或少量の物質が存在するため副反應(存在する促進的觸媒の効力を失はしむる如き)を起すに由るものなるかは未だ決定せらるゝを得ず。孰れにせよ促進的觸媒は非常に多數存在すれども之れに比すれば遲緩的觸媒の實測せられし場合は比較的稀有なり。

觸媒は多少特殊的 (spezifisch) の性質を帶ぶるものにして換言すれば特殊なる反應の速度を影響する觸媒は亦特殊なり。勿論物質によりては種々異なる反應の孰れに對しても觸媒作用を逞しうし得るものありと雖其作用を二種の因子に分ち其一は觸媒のみに關し他の一は反應のみに關すと云ふが如き差別は行ひ難し寧ろ觸媒の影響は場合を異にする毎に異なるものにして之れと他の性質若くは關係とが如何に聯絡するものなるかは現時猶不明に屬す。

純粹なる物質間の反應が極めて遲緩なること多き事實は蓋し促進的觸媒が多數に在存することを示すものなり。觸媒作用を起すに必要な物質の量は既に述べし如く屢々普通の方々に據りて檢出し得る程度よりも遙に以下に在ること多し故に純粹なる物質が相互に反應する速

度は全然測定し得べき程度に達せざるものなれども實際上に反應が進行するは孰れも皆他の物質の極微量が存在して觸媒作用を逞しうするに基因するなりと云ふ斷定は勿論是れを一般的に證明すべき根據なしと雖も是れを否定すべき理由も亦存在せざるなり。然り而して外觀上同一の狀況に於て或種の反應速度が種々異なる如き場合に於ては吾人に不明なる觸媒存在し其濃度若くは他の性狀に差異あるため吾人には同一と考へらるゝ如き條件にも其實差異を起すものなりと斷定するは敢て不可なかるべし。

**理想的觸媒** (Ideale Katalysatoren). 實際上の變化を理想的に簡明ならしむるため觸媒の成立を假定するとは一般の理論を構成する上に於て頗る重要な補助となるなり。斯くの如き理想化は諸般の科學に於て用ゐらるゝところなり。例へば機械學に於ては絶對的の剛體若くは絶對的可動の液體等を假定して基礎となし或は物理學の他の分科に於ては氣體方程式に精確に従ふ如き絶對的完全なる氣體、熱及び電氣の絶對的完全なる絶縁體、絶對的黑色の物體、絶對的の鏡等を假定す。すべて斯種の事物は實在するものに非ず從て事實上の關係と差異あるを始めより自覺して斯くの如き假定を行ふものなり。此等の假定體は孰れも**極限の場合**を示すものにして眞の事物は多少之れに近似せる性狀を示すに過ぎず。而してかゝる假定を行ふ所以は假定の簡單なるに基き計算上の關係を簡單ならしむるに在り。從てかゝる計算の結果は全く正しきものなりとは稱し難し。然れども此理想的の場合を撰定するに方り事實上の關係が此假定に接近するに従ひ計算の結果も亦實際と接近し從て實際的の關係を之れによりて豫め確定し得る如くす。

加之是れによりて吾人は如何にせば實際上の現象を最も良く理想的極限の場合に接近せしめ得べきかを知り得るの利あり。例へば理想的振子の公式を知る時は如何にせば實際上の振子をして理想的振子の最重要なる性質即ち振動週期の同一性を有するに近からしめ得べきかを推論し得るなり。

此意味に於て觸媒は理想の化學的狀態を生成すべき理論上の方便となるなり。假りに緩慢なる反應を行ふ物系を取り之れに無限大の効果ある促進劑を附加したりとせば此物系は超時間的となる換言すれば此物系は常に平衡の狀態のみを示すべし。吾人が在來考察せる場合に於ては常に物系の孰れの部分をさるも悉く完全なる平衡成立せるものと做せり。是れかゝる平衡に達する以前に起るべき化學的變化は上に述べし如き理想的觸媒の作用によりて理想的に進行したるものと假定してのことなり。反對に理想的の遲緩劑を假定する時は(促進劑が存在せざる時は如何なる反應も進行し難しと假定する時は理想的遲緩劑の存在を假定する代りに促進劑が全く存在せずと做せば亦同一の結果を得) 將に化學的變化を起さんとしつゝある物系をして現在の狀態を其儘保留せしめ得べく從て現存する諸物質は更に進んで相互に作用することなしと做し得るなり。斯くの如き理想的の場合には全く嚴格に實現し得べきものに非ずと雖此理想化によりて吾人の考察を非常に簡明ならしめ且實際上の場合をして此結果と多少接近せしめ得る點に於ては既に述べし物理的理想化の諸例と其揆を一にするなり。

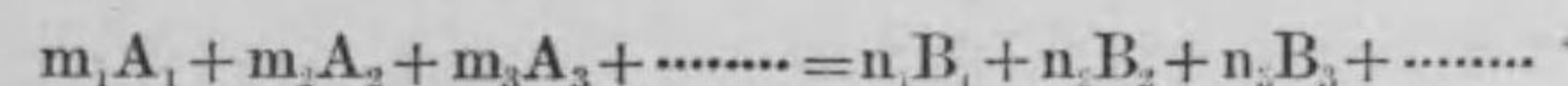
斯くの如き理想化に就て或は此假定に據りて眞の定則を傷け從て是れに基きて得られたる結果は極限值を與ふるものに非ずして寧ろ事實

上誤れる値を表はすものに非ずやとの疑問を抱くものあらん。かゝる疑問に對して充分なる餘蘊なき程度の答解を與ふことは一般に不可能なりと雖すべての定律中最も概括的なるエネルギー律と此假定とが矛盾するところ有りや否やの問題は茲に決定し得るなり。即ち此等兩者は決して相容れざるものに非ざるなり。蓋し理想的觸媒の假定は化學的變化の速度が之れに比例してエネルギーを消費することなく零と無限大との間に變じ得べきことを豫想するなり。實在の觸媒は無限に反應速度を變じ得るものに非ずと雖而も非常に廣汎なる範圍内に於て之れを變じ得べきものなることは吾人の經驗に徴して争ふべからざる事實にして是れエネルギーを消費せずして反應速度を非常に大なる有限範圍内に變じ得べきことを實證するものなり従て此事實を擴張して理想的觸媒の上に及ぼすことは蓋し背理なりとは稱し難かるべしエネルギー的の根據よりすれば物系の條件が與へられたる場合に於ては其最後の状態は確定せらるべきも此最後の状態に達すべき時間に就ては何等確定するところなし。是れ機械的、電氣的、熱學的等の物系に於ても同様なるところにして此最終の状態に達すべき時間の長短はエネルギー論の兩原則によりて一義的に確定し得べきものに非ず此時間に對しては他の雜多なる因子が影響を及ぼすものにして従て此等の因子の數に相當するだけ反應速度に關する自由度が存在するなり。

斯くの如く反應速度は零と無限大との間に雜多なる値を占め得るが故に化學的の物系に對して吾人が在來考察したりしものに比すれば遙に雜多なる關係成立するなり。實際に於ては決して平衡せる状態に非ずとするも反應速度が非常に微小なるため之れを無視せざるを得ざる

場合には此状態は恰も平衡せるものの如き觀あるべしされば假りに地上のあらゆる化學的變化が特殊の偶然によりて無限大の速度（即ち吾人人類の有する觀測の方便に超絶する如き速度）を以て完成する如きことあらんか現在吾人の前に出顯し吾人の觀測を促がしつゝある物質若くは溶體も全く吾人に知らるべき機會なかるべきやも測り難し。斯くの如き事情に基因する新種の問題特に異性 (Isomerie) 及び構造 (Konstitution) に關する問題に就ては後章に於て根本的の解説を下すべし。

**化學的平衡** (Das chemische Gleichgewicht). 下に示すが如き反應方程式が與へられたりとせよ：



式の左側に在る物質が右側に在る物質に變化するものと考ふ。かゝる場合に於ては壓及び温度の條件を適當に撰擇する時は反對の方向に反應を進行せしめ得ること多し換言すれば多くの場合に於ては亦式の右側に在る物質をして左側に在る物質に變せしめ得るなり。蓋し二成分より成る一の溶體を完全に此等の成分に分別せんがためには無限に多數なる操作を要することを思はば逆に一の物系中に於て現存する諸物質より生じ得べき他の物質の最初の痕跡が如何に強烈なる勢を以て生成すべきかは察するに難からざるべし。されば與へられたる條件の下に於て生成が可能なりと考へらるゝ如きすべての物質は假令其濃度が微小なるため現在吾人が有する檢出の方便を以ては之れを實證し得ずとするも實際存在し居るものと豫め假定するは實驗的事實の最も一般なる關係を正當に表示し得る所以なり。

蓋し斯くの如き假定を行ふに至りしは分析的方便の進歩するに従ひ



多くの變化は反對の方向にも進行することを益々明示するに至りしに由る而して斯くの如き階級に屬する變化の數は分析法の發見に伴隨して漸次多きを加ふると共に一方に於ては一度此階級に屬すべき變化なりと認められしものは其後に至りて此認定が誤りなることを發見せられたる例なし従て此種の階級に屬する變化の數は漸次増加すれども反對に減少することは決してなし。而して現在に於ては反對の方向に進行することを未だ確證し得ざるため唯一方の方向にのみ進行するものと做され居る變化と上の如く孰れの方向にも進行し得る如き變化とを區別し得べき特徴は發見する能はず。従て少くとも反對の證明を行ひ得るに至るまでは科學的歸納法に據りてすべての反應は孰れの方向にも進行し得るものなりと假定して可なり。

但し此結論を行ふに用ゐし假定には制限あるが故に此結論にも亦制限あり。蓋し吾人は溶體の一般的性質を用ゐて此推論の根據としたり従て此結論を適用し得るは亦溶體の場合に限られざるべからず。互に測定し得る程度の溶解度を有せざる固體間の反應に於ては其際關與するあらゆる物質に就て化學的平衡の成立を必要とせざるべし。但し固體間に於ても上に述べし如く相互に全く溶解度なしと嚴格に假定し得るものなるか否やは疑はし従て斯くの如き固體に對しても化學的平衡の成立を應用し得るものなるやも測り難かるべし然りと雖溶解度が實際測定し得る程度以下に在りとするれば是れ吾人の實驗範圍を超越するものにして全く溶解度が存せずと做して論ずるより他の途なし。斯くの如く實驗的結果によりて到達したる結論は固體間の溶解度は有限なれども吾人の測定し得ざるほど微少なるものなりと假定すると其實質

に於て異なるところなし。

却説與へられたる條件の下に於て各種の反應が孰れの方向にも起り得るものとすれば其結果は要するに此等兩方向に於ける夫々の變化の速度に關すべし何となれば實際上の變化は此等兩方向の變化の差に等しきを以てなり。而して此等兩方向の反應中最初は孰れか一方の方向が他に比して専ら進行を見るべしかゝる方向の反應を名けて直行變化 (die direkten Vorgänge) (又は正反應) と稱す。而してかゝる變化を受けし物質の濃度は反應の進行と共に漸次減少すべく反對に生成物即ち逆方向の反應を起すべき物質は之れによつて漸次其濃度を増加するに至る此原因に基きて正反應は漸次緩漫となり逆反應は漸次急速となる其結果遂には兩方向の反應速度が等しきに至るべし。此點に達したる後は如何なる瞬間を考ふるも正反應によりて生成せらるゝと同一量の物質は逆反應によりて絶えず消費せらるゝが故に物系の状態は最早時間の経過によりて變ることなきに至るべし。是れ化學的平衡の定義に他ならず従て均一なる相内に多數の物質存在し其間に平衡成立したりとせば此相内に起り得べき物質の濃度は溫度壓及び物質の本性に應じて一定の値を取るに至るなり。

而して反應方程式の孰れかの側に於ける物質の濃度は微少にして到底測定し得べき程度に達せざる場合屢々あり是れ反應は實際上唯一方の方向にのみ進行するものと做さるゝ場合に他ならず。蓋し斯くの如き場合に於ては兩方向に進行する他の反應に比較して純粹なる物質を得ること遙に容易なり而して純粹なる物質の獲得は科學上并に實用上に至大なる利害關係存するが故に實驗化學に於ても亦工業化學に於て

も斯種の反應は他の場合に比して特殊の興味を喚起せり。是れ往時に於て唯一方の方向にのみ進行する化學的變化は模範的若くは正規の反應にしてすべての物質の濃度が有限となる如き化學的平衡は寧ろ例外に屬するものなりと想像するに至りし所以なり。然るに其後化學的變化に關する智識が益々包括的に且益々雜多となるに伴ひ化學的平衡の場合には益々多きを加へ遂に現今の理論的解釋に據れば恰も往時と正反對に化學的平衡の場合を以て寧ろ常規の反應と做し得るに至れり。

**多相** (Mehrere Phasen). 與へられたる化學的物系に於て反應の結果在來の相以外に他の新相を生ずる如き場合には其平衡の状態は極めて大なる影響を蒙るものなり。既に學知せる如くかゝる場合に在りては共存する諸相内の個々の物質の濃度は相互に影響を及ぼし遂に飽和の状態に對すべし。例へば一の液體が一の氣體と共存する場合には氣體の液體中に於ける濃度はヘンリーの定律 (131頁参照) に相當する以上に達すること能はざるべし。従て液體內に於ける反應によりて氣體を生成せる時此氣體が上の定律に相當する以上に液體內に溶解すとせば此過量は氣體となりて飛散せざるべからず。然る時は液體內の此物質の量が減少するを以て化學的平衡は破れ更に此物質を生成する方向に反應進行すべく其結果更に氣體の飛散を惹起すべし。斯くの如くして漸次液體內に於ける化學的平衡は轉位し益々氣體を生成すべく結局化學的平衡の成立と同時に液相並に氣相間の飽和状態が到達せらるゝ時に及びて始めて此轉位も終局すべし。此際氣體の液體內に於ける溶解度小にして且壓も亦小なりとすれば液相内に溶解して存留する氣

體の量は極めて僅少なるべし故に溶相内の反應は此僅少なる氣體の濃度を以て平衡を生じ得る程度まで進行すべし是れに據りて觀れば反應により氣體を生成する如き化學的變化は其逆反應に打ち勝ちて進行し實際上屢々完了するに至るものと見做し得ることあり。

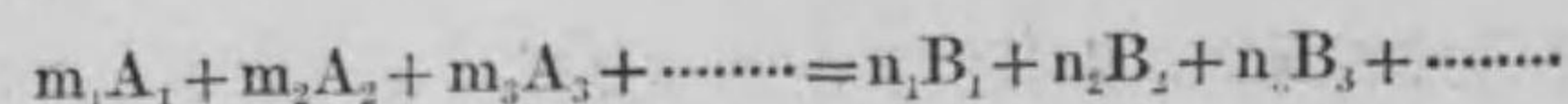
化學的平衡に於ける斯種の特異性は既に今より一世紀前ベルトローレ (C. L. Bertholet) の認知せるところなり。同氏は一の化學反應に於て生成すべき物質が氣態として成立し得べき性質を有するものなる時は (此性質を名けて同氏は「彈性」と呼べり) 此反應は専ら此物質を生成せしむるが如き方向に進行するものなることを認めたり。

反應に關する物質中の一が溶解度の僅少なる固相として析別する如き性質を有する場合に就ても上と酷似せる考察を試み得るなり。此場合に於ては此物質の溶相内に於ける最高濃度は其飽和溶液の濃度に等しからざるべからず。故に固相の析別する場合の平衡は前例と同様に漸次轉位を起し結局液相内に於ける此物質の飽和濃度が他の物質の濃度と共に化學的平衡を保ち得るに至りて固相の析別并に平衡の轉位は終局す。従て此場合に於ても反應は専ら斯くの如き難溶性の固體を生成する方向に進行を見るなり。

此場合も亦ベルトローレの正しく認識せるところにして同氏は此作用を以て「粘着性」に基因するものとせり。

以上關與する物質が溶液内に於て反應する場合に就て例示したりと雖此關係は亦氣溶體に於ても同様に成立するなり。但し固溶體は稀有の現象なるが故に固溶體内の反應に就て上の如き關係を考察することは實際上絶無なりと稱して可なり。

**質量作用の定律** (Das Gesetz der Massenwirkung) 既に述べし如く化學的平衡は正逆兩方向に於ける反應速度が等しきに至る時成立するものにして一方に於ては關與する諸物質の濃度に關するものなるが故に化學的平衡と此等の濃度との關係を數學的に表示し得るなり。此目的に對しては正逆兩反應の速度を唯々等しと置けば可なり。今一の化學的變化を



なる反應方程式を以て表示し等號=の左側に在る物質の濃度を夫々  $a_1, a_2, a_3, \dots$  を以て表はし=の右側に在る物質の濃度を夫々  $b_1, b_2, b_3, \dots$  を以て表はすとすれば左方の物質より右方の物質を生ずる反應の速度  $c_1$  は  $c_1 = k_1 a_1^{m_1} a_2^{m_2} a_3^{m_3} \dots$  を以て表はし得べく反對に右方の物質より左方の物質を生ずる反應速度  $c_2$  は  $c_2 = k_2 b_1^{n_1} b_2^{n_2} b_3^{n_3} \dots$  を以て表はし得。此等兩種の速度が等しきに至れば  $k_1 a_1^{m_1} a_2^{m_2} a_3^{m_3} \dots = k_2 b_1^{n_1} b_2^{n_2} b_3^{n_3} \dots$  となる今  $\frac{k_2}{k_1} = K$  と置けば

$$\frac{a_1^{m_1} a_2^{m_2} a_3^{m_3} \dots}{b_1^{n_1} b_2^{n_2} b_3^{n_3} \dots} = K$$

なる關係を得。之れを言語を以て表はせば：

反應方程式の一方の側に於ける諸物質に就て夫々濃度の乗冪を取り之れを乗じたる積を他側に於ける濃度乗冪の積を以て除したる商は一の恒數に等し。但し茲に注意すべきは此恒數Kの値は濃度の差異に關せず一定なりと雖温度が異なる時はKの値も亦異なることなり。

前節に説明せる特殊の場合は此公式によりて直ちに解釋し得べし。今理解に便ならしむるため最簡單なる場合に就て説明せんに反應方程

式が  $mA = nB$  の如き形を有し式の孰れの側に於ても唯一種の物質が存在する場合を考ふれば平衡方程式は  $\frac{a^m}{b^n} = K$  となる。今一の氣體若くは難溶性の固體が生成せるため濃度  $b$  が小となりしとすればKが一定値を保つためには  $a$  も亦小ならざるべからず。換言すれば平衡が成立するためにはAが絶えずBに變せざるべからず故にBを生成する方向の反應は殆んど完全に進行すべし。

方程式の一方の側又は兩側に多數の物質が存在する場合の關係も之れに似たり。蓋し積の一因數が甚だ小なる時は他の因數が同時に非常に増大せざる限りは積も亦之れに伴ひて小なるべし。然るに物質の比容は固より有限なるが故に其濃度も亦有限なるべく從て一の因數が小なる時他の因數を増大して積の値を小ならしめざることを得る範圍は極めて狭小ならざるべからず故に一因數が非常に小なる時は積も亦非常に小なるなり。

**異常性の解釋** (Erklärung von Anomalien) 以上考察せるところと全く別途の方法によりて吾人は亦正逆兩方向の反應間に化學的平衡の成立すべきことを假定するに至る。蓋し純粹なる物質の性質を特徴すべき一般的定律に就て或矛盾を生ずる場合に上の假定を用ふる時は此矛盾を解釋し得るなり。例へば氣體中には壓及温度の廣き範圍内に於て互變的の行爲を示し從て此點より觀れば純粹なる物質と斷定し得べきも一方に於ては全然氣體律に服従せざる如きものあり。即ちかゝる氣體は正規の膨脹係數を有せず其容積は壓に反比例せず加之ゲーリユエツクの容積の定律にも從はず。斯くの如き場合に於ては此氣體を以て二種又は二種以上の物質より成る溶體と做し且此等の物質は化學

反應によりて相互に變じ得べきものなりと假定する時は上の矛盾を除き且此氣體をして一般なる定律の下に支配せしめ得べし。然りと雖氣體方程式を適用する點より云へば氣溶體は一般に純粹なる物質と同様に行爲するものなるが故に此假定のみにては未だ上に述べし如き變則を解明し得ざるなり。然れども更に他の假定を加へ溶體成分の割合が壓及び溫度によりて可變なりと做し反應によりて容積を變ずるもの考ふる時は此異常性を説明し得べし。例へば $A_2=2A$ なる形の反應を考ふ。茲に $A$ は一の元素若くは化合物とす。此場合に $A$ 及 $A_2$ の兩成分より成る氣溶體に於て $A$ 及 $A_2$ の割合が溫度并に壓によりて可變なりとせば此氣溶體の行爲は恰も上に述べし如かるべし。例へば壓を減ずるに従ひ $A_2$ が $A$ に變化する方向の反應が進行するものと假定せよ。然る時は壓が非常に小なる場合には氣溶體は専ら $A$ のみより成り、又壓が非常に大なるときは氣溶體は専ら $A_2$ のみより成るべく従て此等兩極端の場合に於ては氣體は夫々純粹なる物質の如く行爲すべし。又溫度が平衡に影響を及ぼす場合に於ける關係も之れに似たり。溫度が兩極端に變化する時氣溶體は又上の如く純粹なる物質として行爲すべし。而して此等特殊の關係は實際に觀測せられたるところにして就中斯種の變則なる氣體は高溫度并に低壓の下に於ては常規の氣體の状態を示し、同時にゲーリュサツク容積の定律に服従するに至る。

而して上の如き解釋法の効力は單に之れに止まらず、338頁の説明に従ひ此場合に假定したる化學的平衡に就て質量作用の定律を適用し之れと壓若くは濃度との關係を考察する時は常に極限の状態に止まらず此物系のあらゆる中間の状態をも悉く定量的に表示し得るなり。先づ

$A_2$ なる物質の1モルを取り其 $x$ 分だけ $A$ に變化したりと考ふれば氣溶體の状態は其 $r$ 値を求めて確定し得べし。而して此 $r$ は $A$ 及 $A_2$ なる兩成分の相當分値の和として表はし得。氣溶體中の $A$ 及 $A_2$ のモル數は夫々 $2x$ 及 $1-x$ なり故に

$$r=(1-x)R+2xR=(1+x)R$$

なる關係成立す。従て氣溶體の状態方程式としては $pV=(1+x)RT$ を得るなり。 $x=0$ なる場合には此式は $pV=RT$ となり、又 $x=1$ なる場合には $pV=2RT$ となり夫々上に述べし兩極端の場合を表示す。 $A_2$ の「モル」に相當すべき氣體に就て $p, V$ 及び $T$ を測定する時は任意の状態に於ける $x$ の値を求め得べし。何となれば上式  $r=(1+x)R$ より  $x=\frac{r-R}{R}$  なる關係あり此式に於て $R$ の値は既知にして(300頁参照)且 $r$ は測定の結果より算出し得るが故に $x$ の値も亦計算し得べければなり。

此場合に $A_2=2A$ なる反應方程式に對して質量作用の定律を適用すれば次の如し\*  $A_2$ 及 $A$ の濃度を夫々 $a_2$ 及 $a$ とする時は $\frac{a_2}{a^2}=K$ なる平衡方程式を得。今任意の狀況下に於て $A_2$ の1モルに相當する容積を $V$ すれば $a_2=\frac{1-x}{V}$ 、 $a=\frac{2x}{V}$ なること明かなり。此値を上平衡方程式に代入すれば $\frac{1-x}{V} / \frac{4x^2}{V^2} = K$ 若くは $\frac{(1-x)V}{4x^2} = K$ となる。茲に $K$ は溫度が一定なる時は一の恒數にして(338頁)恒溫度の下に於て壓を變ずる時は $V$ 並に $x$ の値に變化を生ずべきも $\frac{(1-x)V}{4x^2}$ の値は一定不變なり。即ち質量作用の定律が眞なりとせば一定溫度の下に於て壓を種々變化する時 $A$ の濃度の平方は $A_2$ の濃度に比例して變化せざる

\*〔譯者註〕 以下原書の説明を少しく改めたり

べからず、而して實驗の結果は此關係を全く一致することを示せり。

**平衡状態の測定** (Messung von Gleichgewichtszuständen). 吾人は更に進んで液相内に於ける化學的平衡の状態を假定せしむべき事實に就て述べんとす。今一般なる場合として二種若くは二種以上の物質が溶液を造り其間に化學作用を起して新種の物質を生じ且此等新種の物質も亦相互に溶解して溶液内に存在する場合を考察すべし。斯くの如き場合に如何なる現象に基きて吾人は上に述べし如き化學作用起り新種の物質が生成せしと假定せざるべからざるか。既に第六章に於て一般的に證明したる如く液體に在りては新相の析別を起さざる限り單純なる溶液の場合と化學的變化の場合とは根本的に區別し得ざるなり。然れども斯くの如き場合に相の分離例へば蒸溜によりて新相の析別を起したりとせば次の如き結果を生ずべし：最も揮發し易き成分は先づ第一に飛散すべし然らば是によりて化學的平衡の轉位を惹起し此物質は更に生成せらるべく而して斯くの如く新に生成せられたる物質は同様にして再び蒸溜すべく此工程が幾たびも反覆せられ結局此物質の最初より存在せる量は勿論現存する諸物質より生成せられ得べき量も悉く蒸溜するに至るべし。従て殘留液中に存在するものは爾餘の成分なり：而して斯くの如く最初に蒸溜する物質は始めより溶液中に存在せし場合と然らざる場合即ち複分解に由りて生成せられたる場合とあるべし第一の場合に於ては化學的變化の起りしことを結論し難きも第二の場合に於ては複分解が起りしものと斷定して可なるべし。但し孰れの場合に於てもあらゆる物質が悉皆現存せる下に平衡が成立せりとはいふは容易に結論し難かるべし。

故に多くの場合にあらゆる物質が現存して化學的平衡を起すと假定するは多少間接なる推論に據るものなり。例へば存在する物質の濃度によりて平衡を再生する速度が分別操作を實施する速度に比較して非常に大なる時は此操作中絶えず化學平衡成立すべく換言すれば孰れかの成分が遠けらるゝや否や新しき平衡状態に達するものと俟し得べし。斯くの如き場合には反應方程式中の一方の側に在る諸物質は決して單離せらるゝこと能はざるべし。

速度の關係が上と反對なる場合には結果も亦上の逆となる即ち此場合には新相を生じて析別を終了するまでの間に濃度の變化に基く新平衡は未だ成立するに至らず。従て此物系は恰も物質相互間の變化が全然起らざる場合と同様なる行爲を示すべし。故に普通の分別工程によりて平衡に關與するすべての物質を其現存せる量と略々同一の割合に單離し得るなり。故に斯くの如き場合には化學的變化の有無を確め得べく且平衡の成立する割合をも求め得るなり。

理想的の條件は理想的の觸媒を假定することによりて始めて成立す(330頁参照)今此物系に先づ最短時間を以て平衡を成立せしむる如き觸媒を加へたりと考へ次に此觸媒を除き(或は絶對的の遲緩劑を加へしとすれば更に可なり)たりと考ふる時は此假定によりて物系の状態は固定せられ不變となるが故に如何なる速度を以て分別を行ふも可なる理なり。

高温度に於ける氣體反應を研究する場合には略々此理想的の状態を實現し得るなり。高温度に於ては普通極めて迅速に平衡成立す(327頁参照)。次に此氣體を出來得る限り急速に冷却する時は(例へば氣體を

反應器より豫め冷却せる狭き管に導く等の方法により) 低温度に於ける反應速度は實際上皆無と做し得るが故に上の状態を固定し得べく斯くして普通の分析法を用ひて存在する氣體の本性を確定し得るなり。液體の場合に於ても時として劇しく冷却することによりて或状態を固定し得べく或は此他種々雜多なる方法を用ひて研究を行ひ得るなり。

**觸媒は平衡に影響するものなりや** (Beeinflusst ein Katalysator das Gleichgewicht?). 上に述べし工程は觸媒が化學的平衡を轉位することなしと云ふ假定の下に於てのみ正しきを得るものなり。而して觸媒は反應速度に對し非常に大なる影響を及ぼし又一方に於ては平衡は正逆兩方向の反應速度によりて確定せらるべきものなるが故に上の假定と反對に觸媒は平衡に對して大なる影響を有すべしと想像するものあらん。然れども上の假定は實際正當なるものにして觸媒は速度に影響し得れど平衡を變じ得るものに非ず。

是れ次の如き一般的推論より明かなり: 蓋し化學的平衡とは物系が外界に對して與へ得べき仕事を悉く與へ盡したる時の状態なり何となれば物系が猶斯くの如き仕事を與へ得べきものなりせば之れに相當して自動的に變化を生ずべく是れ未だ平衡の成立せざりしことを證するものなり。逆に物系をして平衡状態を去らしめんとせば外界より物系に對して仕事を供給せざるべからず故に化學的平衡を轉位するには必ずや相當量の仕事を消費せざるべからず。然るに觸媒は其定義より明かなる如く反應の前後に於て其状態を變ずることなきが故に之れを加ふるも何等の仕事をも與ふるものに非ざるは明かなり。従て觸媒が平衡を轉位すと云ふは是れ第二原則に抵觸するものにして經驗上不

可能のことなり\*。

故に觸媒が反應速度に影響し而も平衡には影響を與へずと云ふ兩種の事實より觸媒が一の反應に影響を及ぼす場合には其逆反應に對しても同一の方向に且同一の程度を以て影響せざるべからざることを知るなり。即ち正反應を加速するものならば逆反應をも同一の割合に加速せざるべからず。従て兩方向の速度の比は是れによりて不變なるべく即ち平衡は轉位することなきなり。若し然らずとせば平衡は影響せらるゝなり。實驗は亦此理論的の結論を實證せり。

**歸納法及演繹法** (Induktion und Deduktion). 前數節に於て説明したる規則は特種の性質を有するものなり。即ち此等の規則は先づ他の定律を根據として誘導し次に其眞否を経験に據りて吟味せり而して茲に他の定律と稱するは人抵種々の経験を總括して直接に發見せるものに係る。斯くの如き直接の手續を歸納法 (Induktion) と稱し反對に既存の定律を基礎として更に他の定律を誘導する手續を演繹法 (Deduktion) と稱す。蓋し結果の確實度より論ずれば演繹法によりて得られたる定律は歸納的の定律に及ばず是れ前者に在りては其根據となりし定律の不確實度に加ふるに誘導の方法の不正若くは不完全なるがため更に誤謬を増加する虞れあるを以てなり。故に歸納的定律換言すれば有限回数の觀察若くは測定を總括して得たる定律と同様に演繹的定律を科學上に採用するのは是非を決定するには先づ果して經驗と一致するものなるか否やを吟味せざるべらず。

\* [譯者註] 上に第二原則とあるは熱力學又はエネルギー論の第二原則を指す。此證明を充分理解せんがためには熱力學の素養を要す。

然らば一の與へられたる定律より如何にして之れと異なる他の定律を誘導し得べきかと疑ふものあらん。假りに一の定律の眞否若くは精確度は暫く別問題とするも此定律の包容する範圍は之れを適用し得べき場合にのみ限らるゝものなるが故にかゝる疑問の生ずるは當然にして之れに對して答辯を與ふるは徒爾に非ず。要するに斯種の誘導せられたる定律は其基礎となりし定律の特殊の場合に他ならざるなり。例へば一の一般的定律に支配せらるべき一種の場合若くは一群の場合ありとす此等の場合に對して吾人が更に或種の假定を行ふ時は如何なる結果を得べきかと吟味するに時として外觀上全然新奇の内容を有する如き結果に到達することあり。而して斯くの如き新奇の觀を呈する所以は怪しむに足らず蓋し吾人が一般的定律を構成し之れを考察するに方りて此定律の輪廓内に包容せらるべきあらゆる特殊の場合を直ちに想起することは吾人の到底なし得ざるところなればなり。然れども此一般的定律が成立し得べき各特殊の場合に就て之れを適用する習慣と熟練とを積むに従ひ漸次其の價值効力を信認し遂には未だ嘗て解説せられしことなき新種の場合にも格別の困難なく之れを應用し得るものならず更に進んでは不知不識の間にかゝる適用を試みるに至るなり。斯る程度に達すれば此定律の成立は最早「自明」なりと倣され其適用は敢て重視せられず唯々此定律に抵觸すべき場合が反りて吾人の注意を喚起するに至るなり。

現時に於ける大抵の自然科学者は力學上の諸定律就中「エネルギー」保存律に對するに上の如き態度を以てす。然れども第二原則の多種多様な適用に關しては未だ一般に成熟の域に達せざるを覺ゆ何となれば

ば現今發表せらるゝ文書中にも猶時として第二原則に抵觸する如き意見の散見するを以てなり。然るに又一方特殊の學科特に一般化學の方面に於ては此定律の適用せらるゝこと頗る頻繁にして多數の學者は既に此定律の適用に慣れて本能的に之れを操縱し得るに至れるやの觀あり即ち此定律を各特殊の場合に就て適用したる結論の如きも既に他の研究者によりて論述せられたると否とを問はず此等の學者が以て自明となすところなり。

演繹法によりて發見せられたる諸定律の發達史を考ふるに斯くの如き定律は二種若くは二種以上の定律が全時に適用せらるべき範圍を包括するものと解釋し得べし。例へば「ボイル」の定律及び「ゲーリュサツク」の定律は共に別々に歸納法によりて發見せられたるものなり。之れに反して一般なる氣體律  $PV=RT$  はかゝる形に於て實驗的に構成せられたるものには非ず上記の兩定律を連結して之れを構成し然る後經驗に據りて其眞否を吟味せしものなり。此場合に於て個々の定律が包容する範圍は同一の區域に跨るを見る。何となれば完全なる氣體の状態が略々成立する範圍内に於ては「ボイル」の定律はすべての溫度に就て成立し又「ゲーリュサツク」の定律はすべての壓に就て成立すべきを以てなり。故に此等の兩定律を連結して得たる定律の適用範圍も亦同様に大なるべし。然れども演繹法の目的に供せる諸定律の適用範圍は常に上例の如く全然一致するものに非ずして寧ろ多くの場合に於ては其適用範圍の一致は唯々一部分に限らゝを見るなり。かゝる場合に於ては演繹せられたる定律の適用範圍も之れに相當して狭小となる。例へば觸媒は平衡を轉位するものに非ずと云ふ定律は與へられたる物系

に於て化學的平衡が可能にして且反應に對して觸媒が現存する場合に限りて成立するものに過ぎず然るに此定律を誘導すべき根據となりし第二原則は無數の範圍に亘りて適用し得べく化學的平衡若くは觸媒と全然關係なき諸般の場合に就ても勿論成立するものなり。

斯くの如く演繹法によりて得たる定律の適用範圍は狭小なりと雖一方より考ふる時は之れが基礎となりし個々の定律に比較すれば各特殊の場合に就て陳述するところ多大なり。蓋し此演繹律は其輪廓内に包容せらるべき範圍に對しては基礎となりし種々の定律が別々に陳述し得べき事項を同時に陳述し得ればなり。従て一の現象に就て諸定律の各個が別々に説明する内容に比すれば演繹律は遙に深奥なる説明を下し若くは之れを確定し得るなり。而して上の如く誘導せられたる演繹律の眞否を實驗によりて吟味する時は同時に亦其基礎となりし一般的定律がかゝる特殊の場合に於ても成立するものなるか否やを試験し得るなり。

斯くの如く一般的の諸定律を同時に適用することによりて生すべき特殊の定律は演繹法に據らずとも直接經驗的方法を用ひて発見し得べきは無論なり。蓋し吾人の觀察測定する各個の現象は種々異なる非常に多數の定律によりて支配せらるゝものにして吾人は此等定律の全部を知悉するものに非ず吾人はかゝる個々の現象を捕へて之れに共通なる規則を発見し以て此等の現象を總括せんと試むるものなれど此際幾何の一般なる定律が其中に包括せらるゝものなるかは固より吾人の總括の方法如何に關すべし従て一般的定律と特殊の定律との限界が稍々不定なるを免れず。されば一般的の定律并に之れより誘導せられ得

べき適用範圍の狭小なる定律が個々獨立に實驗に據りて発見せらるゝ如き場合も容易に起り得べく従て此等の一般的定律を組合せて特殊の定律を演繹せんと試むるもの無くば兩者が相互に關聯するものなることを全然認識せざる場合も起り得べし。然り而して一方より考ふればすべて斯種の關係を充分闡明しすべての現存する特殊の定律を包容するに必要にして且充分なる如き一般的の定律を確定するは蓋し一般の理由に基き科學上の重要な事業なるべし。數學及び幾何學に於ては近年に至り斯種の研究着手せられしが頗る至難の事業なることを示せり。物理學に對しては此方面に於ける個々の研究は久しき以前より存在せしと雖系統的の研究事業は近年に至りて漸く端緒を開くに至りしやの觀あり。而して化學に於ける斯種の研究は本書の始めて試みたるころにして寧ろ本書を以て此方面に於ける豫備的事業と做し得べし。



## 第 拾 章

## 異 性 (Isomerie)

## 組成と性質との關係 (Die Beziehungen zwischen Zusammen-

setzung und Eigenschaften) 化學發達の跡を索ぬるに拾八世紀の末葉に至るまでは物質の性質并に組成間の關係は一義的にして性質の異同は組成の異同を示し逆に組成に異同あれば性質にも亦異同あるものと信せられたり。換言すれば諸物質を観察して性質に差異あることを認めし場合には此等の物質を元素分析する時必ず組成にも差異あるべし(即ち元素の本性に差異あるか或は又同一の元素より成るものならば少くも其量の割合が異なるべし)と結論し反對に組成が異なる物質は必ず其性質にも差異あるべしと断定し得たるなり。要するに當時の學者は性質は組成の單值函數なりと信じたるなり。

勿論此時代に於ても例外は存在したり然れども此例外は一般に熟知せられ居たりしが故に反りて例外として感せられざりき。是れ形種の差異に他ならず。水、氷及び水蒸氣は確かに性質を異にする物質なり而も其相互の變化に際して完全に轉移を起すを以て觀れば組成を同じうすること明かなり。當時此例外を排除せんが爲めに假説を提出して説明を試みしものあり曰く此等の物質の最後の微粒子は孰れも同一なれども唯々其配列の方法を異にするがため形種に差異を生ぜしものなりと。此假定を表示するため形種の差異に對して凝集狀態 (Aggregatzustand) といふ名稱を與へたり。然れども斯くの如き假定は説明せんとする事實を吾人の吟味し得ざる假說的の原因に歸するものなるが故

に畢竟科學的には有意義の解釋に非ざること明かなり。若し同一の假定を用ひて經驗と一致する如き他の結論を下し得るものなりせば(是れ今日に至るまで未だ實現し得ざるところなりき)かゝる假定も自然律と同様なる効力を有し種々の事實を共通なる考察法によりて總括するものなるを以て科學的の價値を有するに至るべし。然れどもかゝる實證が可能ならざる限りは孰れの點より見るも斯種の假説を避くるを以て得策とするなり\*。

然らば所謂「同一」の物質に形種の差異あるは如何なる一般的の原因に基くかと云ふに之れエネルギー含量の差異に他ならず而して此エネルギー含量は常に氣體に於て最大にして固體に於て最小なり液體は兩形種の中間に位す。故にエネルギーを以て重量を有せざる一の化學的元素と做せば形式的に此場合の關係を理解し得べし。然らば化學量的の關係は如何と云ふに溶體并に純粹なる物質間の區別に似たる差異を此場合にも設け得べし。與へられたる物質に就て溫度、壓其他一般にエネルギーの強度を任意に且連續的に變じ得るが故に物質の一定量に對して熱、容積エネルギー其他種々のエネルギーを任意に且連續的に可變なる割合に結合せしめ得べしと雖も一方種々のエネルギーの容量因子に就て考ふる時は化合量的關係に類似せる一定の割合が成立するを知るなり(290頁参照)。

更に種々の形種間のエネルギーの差異に關し猶次の如き疑問を生ずべし：物質をして平衡の限度を超越せしむることによりてエネルギー含量は同一なれども性質を異にする如き物質を生じ得べきや否や。例へば水の熱を奪ひて過冷せしむる時は其のエネルギー含量を氷のそれ

\*〔譯者註〕 317頁及318頁脚註參照

と同一の値まで減少し得べしと考ふるものあるべし。然れども是れ少くも簡單なる場合に於ては可能ならざるもの如し。水は約 $-25^{\circ}\text{C}$ 以下には過冷し難し即ち此温度以下に於ては凝固を起す。然るに水が凝固に際して失ふだけの熱量を水より奪ふとすれば之れを $-80^{\circ}\text{C}$ まで冷却し得べきものなり。是れに由りて觀れば吾人の實現し得べき過冷の範圍に於ては水のエネルギー含量は常に $0^{\circ}$ に於ける氷のそれよりも $(0^{\circ}$ の氷は氷として最大のエネルギーを有す)大なり。若し同一の温度に就て兩形種を比較せばエネルギーの差異は一層大となる。零度以下に於ては温度一度を低下する毎に水は氷に比して約二倍量の熱を失ふものなり故に水と氷とのエネルギー含有量を同一となすためには(此熱が温度によりて變化せずとの假定の下に)水を約 $-160^{\circ}\text{C}$ まで過冷せざるべからず。

而して他の物質に於ては固體と液體との比熱の差は一般に甚しく小なり故に此理由に基きて計算を行へば遙に大なる程度まで過冷を行はざるべからず。尤も一方に於て融解熱は水と氷の場合に比して小なること屢々あり。而して此疑問に對しては實驗的にも亦計算上にも未だ研究せられしところ殆んど無しと稱して可なり。従て組成并に總エネルギー量を同じうし而も性質を異にする如き二種の物質は全然造り得るものに非ずとは断定し難し。思ふに物質の有するエネルギーには種々あるを以て各種のエネルギーの割合は異なれども其總計は等しく従てエネルギーの總含有量が等しと云ふ如き場合に於ては或は上に述べし關係の成立可能なるべき歟。但しかゝる場合に於ては亦物質の異なる原因を其含有するエネルギーの種類と割合との差異に歸し得べし。

然らば然らば是れエネルギーの定量的差異に代ふるに(若くは之れと同時に)エネルギーの定性的差異を考察することに他ならざるなり。

**多形性** (Polymorphie). 同一の組成を有して形種を異にする場合に他に更に組成并に形種を同じうして而も性質を異にする場合あり。此差異は最初固體の物質に就て發見せられしものにして最明瞭に其結晶形の差異を示し、を以て之れに對して**多形性**(Polymorphie)といふ名稱與へられたり。然るに其後に至り**無定形**の固體も亦斯くの如き雜多性を有することを知れり。故に現今に於ては多形性なる語を以て同一の組成を有する固體の物質が或は無定形或は種々の結晶形を示し得べき事實を表示す。而して斯くの如き場合に於ては一般に密度、光線の屈折率、色、彈性等の諸性質も亦異なるを見る。

而して前節に於て特徴となりしエネルギー含量の差異は此場合に於ても常に存在す。即ち此種の物質を一の固形より他の固形に轉移せしむる時常に一定量のエネルギーの發生若くは吸収を見るなり而して此エネルギーは大抵の場合に熱の形にて出入す。又温度及壓の一定條件の下に於ては唯一種の形のみが安定にして他の形は不安定なり而して「超越」によりて不安定なる形を成立せしめんがためには安定なる相を遠げざるべからずと云ふ形種の特異性は此場合にも成立す。更に二種の相が共存し得べき温度及壓には一連の値あれども三種の相より成る物系は唯一組の温度及壓の下に於てのみ成立し得べしと云ふ關係も亦同様なり。是れ單に相律の結果に過ぎず。

斯くの如く種々の固形は一般なる形種と全然同一なる行爲を示すものなるが故に之れをも直ちに形種の中に編入するを最良と信ず即ち普

通の解釋に據れば物質は唯三種の形種に於てのみ出現するものと做せども新見解に於ては物質の形種の數は不定にして普通氣體并に液體としては夫々一種に限れども固體としては多數の形を有し得べしと做すなり。

高温度に於て安定なる氣體が低温度に於て安定なる液體に轉移する場合并に之れと相當せる關係ある液體より固體への轉移に於ては常に熱の放出を伴ふ。種々の固形間の轉移に於ても全く同様の關係あり。即ち低温度に於て安定なる形へ轉移する場合には常に熱を放出し反對に高温度に於て安定なる形への轉移は熱を吸収す。而して此エネルギーの出入は常に轉位律 (130頁參照) によりて支配せらるゝものにして加へられたる強制に抵抗する如き實熱量の出顯を見るなり。即ち多形性の轉移に於ても温度を上昇する時は熱の消費を起し反對に温度を下降する時は熱の放出を見るなり。

故に温度を上昇する時比較的エネルギー含量の大なる形種が生成すると云ふは是れ一般なる定律の特殊の場合たるに過ぎずと雖形種を變ずる時エネルギーを吸収する場合には何故に性質の不定度を増すか (液體は獨立の形を有せず更に氣體となれば此他に獨立の容積をも有せず) と云ふ事實に對しては未だ之れを解明すべき一般なる定律存在せず。故にかゝる定律の代りに前節に述べし如き「凝集状態」に關する假説が顯はるゝに至りしなり。

多形性諸形の安定度を定むること (Bestimmung der Beständigkeit polymorpher Formen.) 前節の説明に據り固態の範圍内に於ては壓及び温度の各一定値に就て安定なるべき形は唯一種あるに過ぎ

ず。唯々壓及び温度の値が偶々此物質の轉移點と一致する場合に限り二種の形が共存し得るに過ぎず。故に普通は多形性のあらゆる諸形中唯一種の形のみが成立するものと期待せざるべからず例へば常温に於ては此狀況下に於て安定なる形のみが成立すべしと豫想せらるゝなり。然るに經驗は正に其反對を示す：多數の物質は同一の狀況に於て種々の形をなして成立し得るのみならず現存する超越の状態を破るため種々の固形を相接觸する場合に於ても長時間に亘りて影響を蒙らざること屢々あり。

是れ多數の固體に於ては斯種の反應速度が極めて小にして吾人の觀測し得べき範圍以下に在ることも珍らしからざるに基因するなり。蓋し不安定なる相を安定なる相と接觸せしむるとしても固體は其性狀に基き實際接觸する點は極めて僅小に過ぎず従て之れを氣相及び液相間若くは此等と固相との間の接觸に比較する時は非常に不充分なるを免れず。故に固體の諸形に就て孰れが安定なるかを直接の觀測によりて決定するは極めて困難なり。

斯くの如き場合に於ては形種の相互的超越に關して102頁に述べし考察を適用すべし。即ち不安定なる形を互變的に氣體に變ずる場合には安定なる形に比して常に大なる蒸氣壓を有す。但し茲に考察する如き場合に在りては直接に蒸氣壓を測定し得ること蓋し稀れなるべし。然れども其溶解度に對して (溶媒に關係なく) 同一の定律が成立せざるべからざるを知る。何となれば種々の固形を取り其各の附近に一滴の溶媒を置きしと考ふれば各種の固形は夫々自己の蒸氣壓に比例して溶媒中に溶解し遂に平衡の状態に達すべく此際大なる蒸氣壓を有する固

形の傍に在る溶液は他に比較して濃度大ならざるべからず、而して一の方法に於て平衡するものはあらゆる方法に於て平衡すと云ふ定理に従ひ蒸氣に就て飽和せる溶液は亦固相に就ても飽和せざるべからず、即ち此飽和溶液を固形と直接相接觸せしむるも依然平衡を保つべし、從て上に述べし定理は必ずや成立せざるべからず、更に此定理を擴張する時は少くも此等物質に對してヘンリーの吸収律が適用せられ得べき範圍内に於ては兩種溶液の濃度の比は蒸氣壓の比に等しからざるべからず、而して此比は溶媒の本性とは全然無關係なり。

故に一の物質の多形性諸形の轉移速度が非常に緩慢なるため其比較的安定度を定め難き場合に溶解度の大小を比較すれば一般に之れを決定し得るなり。

**異性** (Isomerie.). 一の與へられたる物質の多形性の諸形は之れを融解し或は液體中に溶解し若くは蒸發して氣態に變ずる時は概して其差異消失すれども此行爲は一般的のものに非ず、加之常温に於て液態をなし且同一の元素組成を有する物質中にも甚しく性質を異にするものあり、殊に前世紀の中葉より炭素化合物の研究が盛に開始せられたる結果斯種の物質を非常に多數發見するに至れり、而して此際觀測せられたる現象の系統的總括は化學的理論の發達に對して非常に貢獻するところありき。

同一の組成を有すれども其性質を異にし且形種を變ずるも猶性質の差異を保留する如き物質を名けて**異性**なり (isomer) と稱す、多形性の物質は唯々固態に於てのみ區別あれども之れを液態若くは氣態に轉移せしむる時は性質の差異を失ひ全然一致せる性質を示す、之れに反し

て異性の差異は斯くの如き形種の轉移によりても猶保留せらるゝものなり。

但し上に述べしは兩極端の場合なり、多數の異性體は溫度及び時間の範圍がさして大ならざる間は上に述べし如き行爲を示せども高溫度に於て長時間を経過する時は相互に轉移を起すことあり、而して物質が液態若くは氣態をなす時はかゝる轉移の結果常に一定の性質を有する一の液體若くは氣體を生ず而して最初異性體中の孰れの形を用ゐしとするも此際得らるゝ最後の物質は常に同一なり。

斯くして得たる物質を再び其以前の狀況に復せしむる時換言すれば相互の轉移が極て緩慢にして殆んど起らざるものと做し得る如き狀況に齎す時は此物質は二種若くは二種以上の物質より成る溶體の行爲を示し普通の方法(蒸溜、擴散、結晶法等の如き)により之れを成分に分別し得べし。

即ち知る是れ343頁に述べし如き化學的平衡の場合に屬するものなるを、此場合に於ても狀況の或範圍内に於ては適當の時間を経過せば反應を起し且此範圍内に於て狀況を變ずれば物質の割合を任意に變じ得べく更に此範圍外に於ては反應速度が實際上皆無と做し得るに至るなり、故に多形性に比すれば主要なる差異あり、多形性に於ては兩種の形が共存し得るは唯々轉移點に限り此點以外に於ては固形相互の溶解度が殆んど皆無と做し得るが故に與へられたる狀況下に於て出現するは唯一種の形に限らるゝものなれど異性の場合には種々の起り得べき物質が悉く共同の溶體中に存在し持久的の狀態即ち平衡を保つ特徴あり、更に他の主要なる差異あり：多形性に在りては兩種の形は轉

移點に於て任意の割合に共存平衡し得れども液態の異性體に於ける平衡は之れと異なり如何なる狀況に於ても現存する物質の濃度間には一定の關係成立し若し濃度の割合が此一定比と異なる場合には必ず變化を起して此比に達するまでは平衡の成立を見ず。

斯種の異性的關係が専ら炭素化合物に就て觀測せられたる理由は炭素化合物が非常に多數に且雜多に存在することと并に其反應速度が殆んどすべての場合に於て極めて僅少なることに基く。故に他の條件の下に於ては獨立の物質として特徴し得ざる如き形をも此場合には觀測し得るなり。

かゝる事情に基き此等の異性體の轉移速度は殆んど無視し得る程度に小なるを以て元來不安定なるものにも猶容易く單離し得らるゝなりされば從來此方面に於て行はれたる研究も専らかゝる個體を遊離し各個體の性質に就て論述すると云ふが如き範圍に限られ此等の異性體相互の轉移に關しては殆んど注意するところなかりき故にすべて此等の異性體は相互に轉移し得べきものにして其孰れか一種の固體を取り之れに加速的觸媒を作用せしむれば結局生じ得べきあらゆる種類の異性體を含む如き一の溶體を生ぜざる可からずと做すは一般的の理由より推擧すべき見解なりと雖是れを以て廣汎なる經驗の結果なりとは稱し難く寧ろ將來の經驗によりて其眞否を吟味すべき演繹的の結論と做すべきものなり。換言すれば此等の物質が化學的平衡の一般的定律に相當して行爲するものなりと假定すべき科學上の根據は充分に存在するものなりと雖從來かゝるものに就て實際の平衡狀態を吟味したる範圍は非常に僅少なるが故に化學的平衡律の適用に影響を及ぼす如き他

の原因が存在せずとは保證し難きなり。

**同量異性及異量性** (Metamerie und Polymerie). 化學的の組成を同じうする二種の物質も其分子量を異にすることによりて相互に異なることを得べし。但し組成が同一なる故兩者の分子量は互に有理比をなすべし例へばかゝる物質の組成を表はすべき最簡の化學式が  $A_n B_m C_p$  ……なりとせば此等異性體の分子量は孰れも此式の倍數に相當するが故に一般に  $m(A_n B_m C_p \dots)$  を以て表はし得べし但し  $m$  は一の整數を示す。故に斯くの如き二種の物質の分子量の比は一般に  $m : m'$  を以て表はし得べく換言すれば一の有理比をなさざるべからず。此等の數の一は屢々 1 に等しきことあり然る場合には他の異性體の分子量は斯くの如き最簡なるものの分子量の整數倍となる。此關係に基き斯種の物質は**異量なり** (polymer) と稱し分子量を異にする如き異性體に對して特にかゝる名稱を與へられたり。然れども語の意義より考ふる時は決して妥當なるものとは稱し難し。

之れに對して同一の分子量を有する異性體を呼ぶに**同量異性體** (metamere Stoffe) なる名稱を以てす。然れどもかゝる名稱を用ふること極めて稀れにして普通は同量異性と云ふ代りに**異性** (Isomerie) なる一般的名稱を用ゐて**異量性** (Metamerie) の場合と區別す。

異量體間の平衡關係は異性體の場合と同一にして此點に於ては兩者の間に區別なし。

多形性の固體に於ける如く異性體は亦夫々**エネルギー含量**を異にす。即ち相互の轉移に際して實熱量を與ふ。而して異性體相互の轉移を起すこと非常に困難なるため實熱量を直接に測定し難き場合頗る

多しと雖之れを確定すべき一般なる方法あり。此方法の基くところは種々の異性體を悉く同一の最終狀態(例へば完全燃焼によりて)に齎すに在り。此狀態變化に際して吾人の觀測する實熱量の差は此等異性體のエネルギー含量の差に等し。何となれば各種の物系の最初并に最後の狀態が一定なる時此等兩狀態間の總エネルギーの差は唯々此等の狀態に關するのみにして一の狀態より他の狀態に達する道程の如何には毫も關することなし是れエネルギー保存律より直接に得らるゝ結果にして若し然らずとせばかゝる變化を一の道程によりて前進せしめ次に他の道程によりて逆行せしむることによりて任意量のエネルギーを生成若くは消滅せしめ得べし。而して種々の異性體を共通の最終狀態に變ずるに方り先づ第一種の異性體は直接に最終狀態に導き次に第二種の異性體は先づ第一種の異性體に變じ然る後最終狀態に導きたりと考へ得べく又第三種の異性體等に就ても同様な迂回を行はしめたりと考ふことを得べし。然る時は第二種、第三種等の異性體を最終狀態に導く場合の實熱量は此等の物質を第一種の異性體に變ずるに必要な轉移熱と第一種の異性體を最終狀態に齎らす場合の實熱量との和に等しかるべし。故に此等の和の差異は他の異性體を第一種の異性體に轉移するに必要な熱量に等し。

此關係を記號を以て表はせば次の如し：種々の異性體を同一の最終狀態に變ずる場合の實熱量を夫々  $E_1, E_2, E_3, \dots$  とし第二種を第一種に轉移する時の轉移熱を  $u_2$ 、第三種を第一種に變ずる轉移熱を  $u_3$  とせよ。然る時は  $E_2 = u_2 + E_1$ ;  $E_3 = u_3 + E_1$  等の關係成立す従て  $E_2 - E_1 = u_2$ ;  $E_3 - E_1 = u_3$  を得。之れ吾人の證明せんと欲する結果に他ならず。

故に異性體は亦多形性の物質と同様に同一の組成を有すれどもエネルギー含量を異にする如き物質なりと定義し得るなり。

**構造** (Konstitution) 異性體が各自性質を異にすることは既に述べたり而して各種の化學的影響によりて新種の物質を生すべき能力の差異も亦此性質中に屬すべきものなり。即ち同一の狀況下に於て種々の異性體に同一の試薬を作用せしむる時は種々異なる物質を得。斯くの如くして一の異性體屬(同一の組成を有する三種若くは三種以上の物質存在し得るが故に此等を總括して一の屬となす)の各個體に就て夫々此個體の特徴を示すべき特殊の誘導體の一族を配列し得るなり。

此事實に基き**構造** (Konstitution) と云ふ概念を生ずるに至れり。即ち斯かる一族中の種々の個體を取りて比較するに其中の一部分の元素團は各個體に就て全く相一致せる有様に存在するものと做し得べく之れに反して他の部分の元素團は化學的變化によりて之れを除き得べく或は亦他の元素を以て置換し得べし。上の如く一定に保存せらるゝ元素團を名けて**基** (Radikale) と稱す而して一の物質の諸反應を概括して表示せんがために物質は夫々相當の基より構成せらるゝものなりと做す。若し二種の物質ありて個々の元素の化合量の總和は互に等しけれども異なる基より構成せらるゝ場合には此等の物質は元素に就ては同一の組成を有すれども基に關しては組成を異にするものと假定し是れによりて異性の事實換言すれば同一の化學的組成を有する物質が其性質を異にする所以を「説明」せんとするなり。

斯種の手續に於ては一の物質の反應の種類が増すに従ひ此物質中に存在するものと做すべき基も亦多種多様となるを免れざる缺點あり。

従て斯種の場合を概括して現下の目的に應せんと努むるに至れり。其結果所謂構造説 (Strukturtheorie) の産出を見たり。此説に據れば化合物中に在る元素間に重要な區別を設け、或種の元素は相互に直接なる結合をなせども他の種の元素は間接に結合す換言すれば他の元素を介して互に結合するものと做す。而して直接に結合する元素によりて構成せらるゝすべての基は化合物に於ても亦成立するものと (少くも可能的に) 假定し是れによりて種々の反應に關する説明を與へんとするなり。然るに反應に關する智識の増大するに従ひ多くの場合に於て此説の失脚を見るに至り特に深奥なる研究を経たる或種の物質に對しては時の進むにつれ従來假定せる構造は最早確實と認め難きのみならず寧ろ不正確なりと斷定せざるべからざるに至れり。

吾人は前節に於て異性體とは同一の組成を有すれどもエネルギー含量の異なる物質なりと定義せり。之れを異性體とは同一の組成を有すれども異なる構造を有する物質なりと云ふ新定義と對照するに別に矛盾するところなし何となれば構造に差異あれば従て之れに相當してエネルギーにも差異ありと做すは全く合理的なればなり。但し兩種の定義には下に述ぶる如き區別あり：エネルギーを根據とする定義は純經驗的のものなるが故に全然疑を挟むべき餘地なしと雖物質の生じ得べき化學反應に就ては何等教示するところなし従て一層進んで物質若くは其反應の系統を詳細に分類する場合に此定義を應用すること能はず。是れ此定義に於ては單にエネルギーの數値のみを考へエネルギーの雜多性に就ては何等示すところなきため化學反應の定性的差異を表示するに適せざるに基因するなり。蓋し構造の概念は此不足を補はんがた

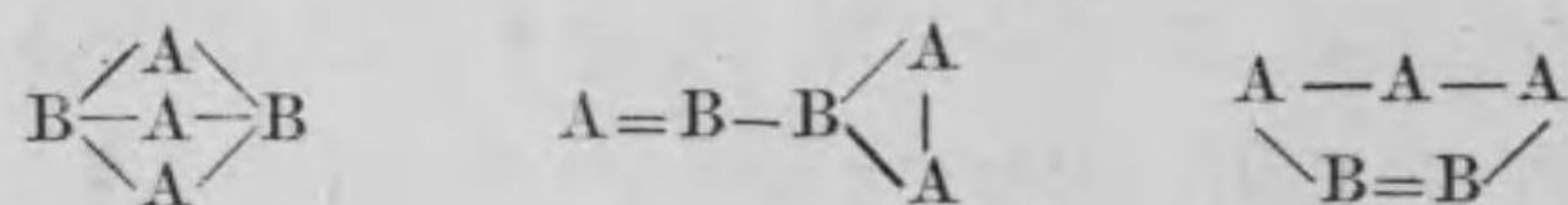
めに構成せらるゝに至りしものにして此概念の内容を更に鋭敏精確ならしめ而も之れによりて其多方面に亘る適用性を損せざるのみならず進んで益々應用の區域を擴大することは將來の化學上に於ける研究問題なるべし。

**原子價** (Valenz) 構造といふ概念には更に廣き内容あり。種々の元素が化合するに方り化合量は唯一種に限らず種々の割合を以てすることあるは既に述べしところなり。かゝる種々の化合量の中に存在する規則正しき關係に就ては既に半世紀以上に亘りて多數の化學者が專念研究するところありしも未だ完成の域に達せされども此等研究の成績をを綜合する時は次の如き事實を知るなり：

一定の化合物を取りその中の一の元素を他の一の元素を以て置換し他の部分は不變に保つものとすれば此置換を起す有様に種々の場合を生ず。或場合に於ては置換せられたる元素と置換したる元素とは其化合量の數を同一にす換言すれば此等の化合量數の比は 1:1 に等し。然るに場合によりて兩者の比が 1:2, 1:3, 2:3 等の如きことあり。一の元素あり其の如何なる化合物を取るも其一化合量が他の元素の數個の化合量によりて置換せらるゝことなき時は此元素を一價 (einwertig) なりと稱す。逆にかゝる元素を用ゐて或他の元素の一化合量を置換する場合には其數個の化合量を要することあり。而して此場合に要する一價元素の化合量數を以て置換せらるべき他元素の原子價を定む。即ち置換に必要な一價元素の化合量數が 2, 3, 4, ……なるに従ひ置換せらるべき元素の原子價は二價, 三價, 四價……なりと稱す。在來知られ居る最高價の元素は八價なりと雖將來八價以上の元素を假定すべき必

要起らば之れを不可となすべき理由は存せざるなり。

〔化合物の組成〕を其中に含まるゝ諸元素の原子價の見地より考察する時は此等の原子價は一般に作用し居るものと做し得。例へば二種の一價元素より組成せられ居る化合物に於ては甲元素の一價が乙元素の一價と連結し相互に所謂「飽和」す。同様に二價若くは一般に多價の元素が一價元素と化合する場合に於ては多價元素の一化合量と化合する一價元素の化合量の數は多價元素の原子價の數に等し。以上述べし場合に於ては結合の方法に唯一種あるのみに過ぎず。然れども三價元素の二化合量が二價元素の三化合量と結合する如き場合に於ては（此場合に孰れの元素を取るも原子價の和は等しく6價なり）元素を配列する方法に三種の別を生じ従て兩元素結合の方法に三種類ありと考へ得べし。化學に於ては普通元素の記號に其原子價と同數の短線を附記して元素の原子價を表はす。今 A を二價、B を三價の元素とし此表示法に従ひて上の三種の場合を表はすときは下の如し。



此等三種の孰れの場合に於ても A は常に二條の線を有し B は三條の線を有す。是れ A, B 兩元素のすべての原子價が作用しつゝあること即ち飽和せられ居ることを示すものなり。

此方式中には異性の理論をも包容し居ることは容易に認め得べし。蓋し異性體の區別は諸元素の結合が直接なるか或は間接なるかに關するものなるが故に上の一般的表示法によれば此區別を表はし得ること明かなり。即ち上の三種の圖式を見るに元素結合の有様は夫々全く異

なるを知る。然らば斯くの如き原子價の圖式を用ゐて化合物が種々の反應に際して表現する構造的差異をも適當に表示し得べきかこの疑問を生ずべし。是れに對する解答は下の如し：

斯くの如き表示は大體に於て可能なりと雖又少なからざる不確實及び不完全を附隨することあり。従て此等の關係には例外を生ずること珍らしからざるが故に本來例外を許さざる自然律に比すれば斯くの如き關係は一の規則と稱すべきものに過ぎず。

先づ原子價の概念は常に嚴密に適用せられ得べきものなるか例へば各種の元素は夫々一定の原子價を有し之れによりてあらゆる化合物の組成を表示し得べきものなるかと云ふに是れ必ずして一般に行はれ得るものに非ず。尤も各種の元素は一種の主原子價を有し大多數の化合物を組成するに方り此主原子價を以てするものなれども一方に於ては大抵の元素は亦一價元素と化合物を造る際種々異なる原子價を以てすることあり。斯くの如き場合に於て與へられたる化合物中の元素の原子價を定むるには更に他の條件を知ること必要なり。而して多くの場合には化合物の性質は原子價の作用如何によりて異なるが故に此性質を測定して原子價の階級を求め之れによりて化合物を分類し得べし。此際用ふる性質は如何なる種類のものにても大抵同一の結果を生ずれども時に外觀上の矛盾を起す場合なきに非ず。斯くの如き矛盾せる結果を生ずる原因を推考するに蓋し吾人が現實の雜多性を科學的若くは自然律的に總括するに際し吾人が採用する方式（此場合に於ては原子價の方式）の雜多性が未だ此目的を達するに充分ならざるに由ると解釋すべきものなるべし。

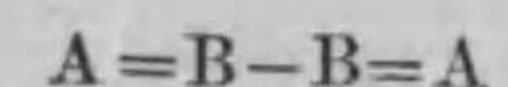


更に實驗的に發見せられたる異性體は上の如き方式を以て表示せらるゝものと其數並に構造に於て全然一致を示すやと問ふに一般には實驗上知られたる異性體の數は圖式上可能なる場合の數に比較して少數なり。之れ豫め期待し得べきところにして可能なるすべての場合が現今既に實驗的に發見し盡されたりとは做し難きところなり。然るに往々實驗上の異性體が理論上可能なるものに比して反りて多數に存在する如き場合が發見せらるゝに至れり。斯くの如くして更に表式法に新種の雜多性を有せしむる必要を見るに至れり例へば元素の空間的配列の差異を以て異性體の差異を表示せしむる如き方法は是れなり。而も既に現今に於ては此新方便を以てするも<sup>種</sup>充分なる説明を行ひ難き場合を生ずるに至りしもの如し。

此等の問題が主として起るは炭素化合物の場合にして是れ炭素化合物に於ける異性體の數及雜多性が最大なるに由る。而して原子價の概念を基礎として發達したる系統論并に異性體の理論は構造説 (die Strukturtheorie) なる名稱の下に概括せられ炭素化合物の非常に多數なる屬を講究するに方り頗る豊富なる方便として利用せられたり。此際炭素に對しては一般に一定の原子價として四價を與ふ。而して四價以上の原子價を與ふる必要は未だ嘗て起りしことなきも二價若くは三價を與ふる時は實際上の關係を一層良く表示し得る如き場合を生ぜり。

終りに臨み原子價説と分子量的概念との關係を一言するの要あり。一の二價元素の原子價を一の三價元素の原子價を以て飽和せしむること能はざるは容易に考察し得べき<sup>ところなり</sup>ことなりされど下の圖式より明かなる如く二倍の分子量を有する異量體の場合には原子價は相互に飽和

し得べし。



故に構造式は此點に關する一定の要求を満足する様構成せざるべからず。即ち構造式を表示するに方りては必ず分子式を基礎とし且式中の各元素の化合量の數に相當して其原子價が孰れも皆飽和する様になさるべからず。是れすべての化學者の一致するところなり。故に構造化學換言すれば異性并に構造に關する問題を考察する場合には分子量の確定は必要欠くべからざるものなり。

## 第拾壹章

## イオン (Die Ionen)

**鹽類溶液とイオン** (Salzlösungen und Ionen.) 化學上に既知なる物質の多數は以上論述し來れる諸定律に支配せらるゝものにして之れを科學的に研究するに方り別に新種の根本的假定を用ふる要なしと雖此他に多數の重要な物質の種屬ありて規則正しき矛盾を示す此等は孰れも純粹なる物質に非ずして或種の溶體なり就中鹽類 (Salze) の水溶液に於ては上に述べし矛盾の生ずる場合最も著明にして同時に亦之れを最完全に解釋し得べきを以て茲に一般的概念の擴張を必要とす。

先づ「鹽類」と云ふ概念の實驗的の定義に就て述ぶべし。一の物質あり其溶液が電流に對して第二種の導體として行爲する時此物質を鹽類と稱す。此定義は簡單にして而も曖昧ならざる點に於て特色を有すれども一方に於て電氣のエネルギーの應用を根據とする缺點あり。蓋し電氣エネルギーは化學的エネルギーと密接なる關係を有すれども而も兩者の間には確然たる差異あるなり。鹽類の化學的定義は次の如し：一の物質あり溶解せざる状態に於ては純粹なる物質の性質を有すれども之れを溶解する時は恰も二種の物質より成るものの如く行爲する時は之れを鹽類と名く。此等兩種の定義に就ては更に詳細なる説明を要すべし。

先づ物理學に於て第二種の導體と稱するは電流が流入并に流出する場所に於て化學反應を生ずる如き物質を意味するものにして此際の反應は通過せる電氣の量に比例す。換言すれば電流が斯くの如き導體を

通過する場合には同時に分解を起す。此事實を専門的に記述せんがために次の如き假定を行ふ。電流がかゝる導體を通過するは**イオン** (Ionen) と名くる溶液の或成分と共に移動を起すに由るものにして此際負電氣は鹽類の一成分と共に、正電氣は他の成分と共に進行す第一の成分を此鹽類の**陰イオン** (Anion) と云ひ第二の成分を其**陽イオン** (Kation) と稱す。又電流の出入する場所を**電極** (Elektroden) と名けかゝる導體を**電解物** (Elektrolyt) と云ふ。而して電流が電極に於て電解物を去るに當り同時に此等の成分は析別せらる。今最簡單なる例として鹽類が二種の元素より成り且此等の元素が遊離の状態に於ては溶媒と反應せず換言すれば之れによりて變化を受くることなき場合を考ふるに此等の元素が電極に出現すると同時に電氣量は之れと離れて輪道内に進むを見るなり。而して電解物の範圍内に於ては元素は猶此等の電氣量を伴隨結合す。かゝる状態に於ける元素の性質は普通の状態 (即ち電氣量を失ひし後の状態) に於けると全く異なり。即ち此等の元素が電極に於て其電氣量を失ひ吾人の熟知せる常態に復する時は其性質以前と全く異なるに至る。故に元素が猶電氣量を有する間は之れによりて他の状態に在るものと推論せざるべからず。同時に電極に於ては熱作用起り逆電動力を發生す故に之れに打勝つために電流はエネルギーを消費せざるべからず。之れを要するに鹽類のイオンが普通の状態に轉移するに際しエネルギーの變化を伴ふ。吾人は前章に於て同一の組成を有すれどもエネルギー含量を異にする如き物質を**異性體**と命名せり。従てイオンは自己と同一の組成を有する元素の異性體なりと解釋し得べし。而してイオンと普通の物質 (電氣的中性の) との間には電氣的の

差異存在するか故に前章に述べし場合に比すれば一層複雑なる異性體と稱すべきなり。故に電氣的現象との主要なる關係を表示するため此種の異性を名けて**電氣的異性** (elektrische Isomerie) と稱し得べく或は**電解的異性** (elektrolytische Isomerie) 稱する方寧ろ勝れるものあらん。

**ファラデーの定律** (Das Faradaysche Gesetz) 固態の鹽類は中性非帶電性の物質として行爲するが故に電氣學上既知の定理に基き之れが帶電する場合には相反する符號の電氣が同時に同一量生ぜざるべからず換言すれば其溶液に於ては兩種のイオンと結合する電氣の量は其大きさを等しうし方向相反せざるべからず。故に全く同一のイオンを同量有する如き種々の鹽類の量を比較する時は他の種のイオンの當量に結合する電氣の量も相互に亦等しからざるべからず。かゝる比較は陰陽孰れのイオンに就ても行ひ得べし。故に種々のイオンの當量は一般に同一量の電氣を有すべし。而して種々の陰イオン(若くは陽イオン)が夫々の陽イオン(若くは陰イオン)の同一量と結合する場合には皆當量となるが故に此等の當量イオンと結合する電氣は皆符號并に其量を等しうすべき理なり。又一の陽イオンが一の陰イオンと中性の鹽類を造り得る時は當量となり其有する電氣は大きさを等しうすれども符號は正反對なり。而して此等の量は一方に於て化合量の定律を以て支配し得べきが故に次の結論を生ず: 種々のイオンの一化合量と結合する電氣の量は互に相等しきか然らざれば化合量の有理分數と結合する電氣の量は互に等し。何となれば一の元素の一化合量は他の元素の一化合量と共に一の鹽類を造り得るのみならず又場合によりては此等の元素は 1:2, 1:3, 2:3 等の如き化合量の割合を以て鹽類を生じ得れば

なり。

此定律の特殊の場合は電解中イオンの析別する際に認證し得べし即ち同一の電流換言すれば同一の電氣量によりて析出せらるゝ種々のイオンの量は其化學的當量の比を示す。電氣エネルギーは電氣量と張力との積に等しきが故に假令此際電氣量を等しくするも仕事の量は種々異なり。而して此際張力に差異あるは即ちイオンを電氣的中性の異性體に轉移するに必要な仕事の大きさに差異あることを示すものなり。

任意の鹽類溶液(更に一般的に云へば任意の電解物)中に同量の電氣が通過したる場合に析別するイオン若くは其轉移生成物の量は化學的に當量なりと云ふ定律はファラデー(Faraday)の發見にかゝるを以て之れを**ファラデーの定律**と稱す。之れに先ちファラデーは亦析別する物質の量が通過せる電氣の量に比例すべきことを確定せり。是れ上の定律の成立に必要な前提たるべきは論を俟たず。

上に誘導したるファラデーの定律は種々の鹽類が相互に複分解を行ふ場合に依然として電氣的中性を維持すと云ふ經驗的事實を根據とするものなり。而して此定律に従ひて測定せる結果比較的少量の物質もイオンの状態に於ては頗る多量の電氣を荷ふことを認知するに至れり然るに鹽類相互の作用によりて毫も遊離の電氣を生ずることなきは吾人の實驗し得るところなるを以て之れ即ちファラデーの定律が全く定量的に成立することを最鋭敏に實證するものと云はざるべからず。

#### 化學上よりせるイオンの概念 (Der chemische Ionenbegriff)

本章の始めに(368頁参照)鹽類の定義を下して遊離の状態に在りては純粹なる物質の行爲を示せども溶液中に於ては多數の成分より成る如

き反應を示す物質となせり。此多數の成分と稱するは前節に於て電氣的の性質より定義したるイオンに他ならず。

例へば  $A_1B_1$  及び  $A_1B_2$  を以て表はす二種の鹽類ありてその中の  $A_1$  なる成分は兩者に於て同一なれども他の成分  $B_1$  及び  $B_2$  は互に異なりとすれば兩種の鹽類は遊離の状態に於ては夫々特異の性質を有し全く異なる物質として行爲するは勿論なり。次に此等鹽類を水中に溶解し其溶液の性質を比較する時は一部分は相異なれど一部分は相一致せる性質を示す。更に其性質を精密に研究する時は  $A_1$  なる成分に關する性質と  $B$  なる成分に關する性質との和を以て水溶液の性質を表示し得ることを知るなり。而して此等兩種の成分が元の鹽類に於ては結合し居りしこと明かなれども極限の場合換言すれば非常に稀薄なる溶液に於ては此事實には何等關するところなし。即ち  $A_1B_1$  の水溶液と  $A_1B_2$  の水溶液とは  $A_1$  なる成分を共通に含む點に就ては相一致し  $B_1$  又は  $B_2$  なる成分に關しては互に異なるなり。

此異同は物理學的并に化學的の諸性質に就て成立するものなり。例へば  $B_1$  なる成分が一定の色を有すとすれば  $B_1$  なる成分を含むすべての稀薄溶液は他の成分  $A$  に全く關係なく此色を呈す若し又  $A$  なる成分も有色なりとすれば此等兩成分を含む水溶液の色は個々の成分の色之和より成る換言すれば各個の成分は他の成分の作用に關係なく夫々光に對して獨特の吸收作用を行ふなり。

化學的の性質に於ても亦然り。例へば  $A$  若くは  $B$  なる成分の孰れかが或他の物質と作用して沈澱を生ずる性質ありとすれば此成分を含むすべての鹽類溶液は皆同一の性質を示す。鹽類の生理學的又は醫學

的の作用の如きも亦此等成分の各個の性質に關係するものなり。従て鹽類中の一成分が醫學上に特効あるものなりとすれば之れと結合すべき他の成分としては自身特異の作用を起さざる限り任意に之れを撰び得るなり。

斯くの如き特異性を示すは二種の元素より成る鹽類のみに限らず多數の成分より成る鹽類に於ても亦全く同様なるを以て前節に於て組成と電氣傳導性との關係に基きて下したる結論を此場合にも適用し得べし即ち二成分系鹽類に於ける此等個々獨立の作用は此鹽類を組成する各元素の性質に基因す。又鹽類が複雑なる組成を有する場合に於ては之れと一種の成分を共通に有する如き二成分系鹽類を探求し兩者の性質並に作用を比較し得るなり。

すべてのイオンは互に結合して鹽類を構成し得るものにして此點に就ては例外を存せず故に鹽類を造るに方り其中の一のイオンは吾人に既知なるものを以てすること常に可能なり従てかゝる鹽類の他のイオンの組成も容易に求め得べし。即ち如何なる組成を有する鹽類と雖原理より云へば其組成并に作用を究め得べき理なり。

吾人は鹽類に對して化學的并に電氣的に兩種の定義を下したり最後に種々の物質に就て此等孰れの定義を適用するも常に同一の結果に到達すべきことを一言せん。即ち電解的傳導を行ふ物質は個々獨立に反應する成分を含み逆に個々獨立に反應する成分を含む物質は電解的傳導を行ふなり。但し此場合に於てもすべて他の類似の場合に於けるが如く過渡の物質存在し傳導度は非常に小にして従て鹽類中の獨立の成分が頗る僅小なることあり。斯くの如き場合に就ては一層詳細なる説