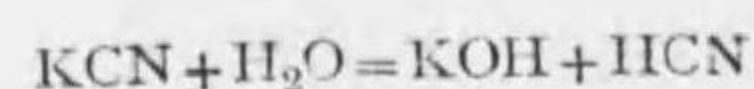
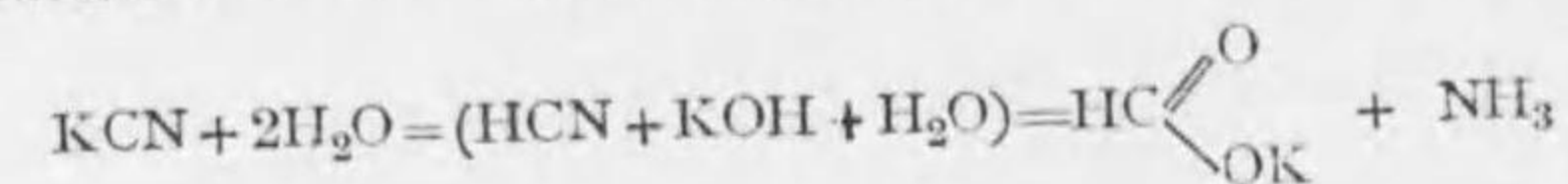


分解の結果



となり、KOH が強アルカリなるに反し、HCN は弱酸なる故、溶液は常に強アルカリ性を呈する(又その固体も濕つたものは空気中の炭酸ガスによつて分解し、徐々に有毒なる HCN を發する故注意する必要がある。)

(安定度) 次でその水溶液を放置するか、殊に熱する際には、速かに變化して蟻酸加里とアンモニヤとなる(此點はハロゲン化物と趣を異にする)

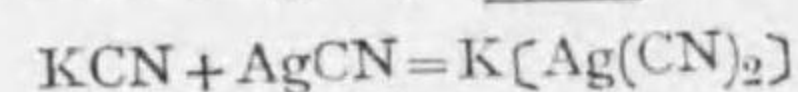
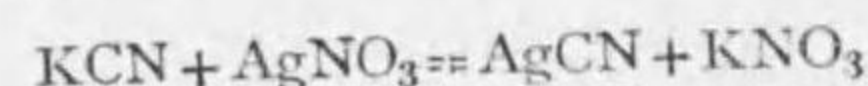


[その他のシアン化物]

金属のシアン化物には、水に溶け易いものと解け難いものがある。

アルカリ金属のシアン化物	(KCN, NaCN 等)	} 可溶性
アルカリ土金属のシアン化物	(Ca(CN) <sub>2</sub> )	
水銀のシアン化物	(Hg <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> )	} 不溶性
その他のシアン化物	(AgCN)	

既に述べた通り、ハロゲン化物と同様に、シアン化合物(例へば KCN)の溶液は硝酸銀溶液にて AgCN の白色沈澱を生ずるが、此際若しシアン化加里が過剰なる時は、銀シアン化加里 K[Ag(CN)<sub>2</sub>]を生じて溶解する。



此點はハロゲン化物の場合と異なるので、シアン化物の特性として、Ag その他種々の重金属と結合して上の如き錯鹽を作る。

[硝酸鹽及び亞硝酸鹽]

硝酸ナトリウム(智利硝石) NaNO<sub>3</sub> (Na-nitrat)

(Chilispeter; Chili nitre)

硝酸カリウム(硝石) KNO<sub>3</sub> (K-nitrat)

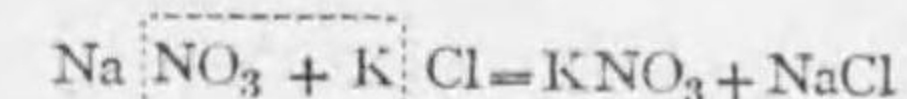
(Kalisalpeter; Nitre)

所在 K鹽(硝石)は少いが、Na鹽(智利硝石)は南米智利、ペルー等より多量に産する。

製法 [天産多き Na鹽は直ちに之を利用すべく、一方K鹽を得るには、分子式が(K+NO<sub>3</sub>)なる故、一般にアルカリ化合物に硝酸又は硝酸鹽を作用すべきことが知られ、従て之に H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 等を加へて考ふれば (KOH+HNO<sub>3</sub>), (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+2HNO<sub>3</sub>) 等となり、種々なる製法が推察される]

(I) 天産品の精製 主として Na鹽に用ひ、多くは再結晶法による。

(II) Na鹽よりK鹽を得る法 K鹽は天産多き Na鹽を用ひ、次の如き置換によつて製する。即ち NaNO<sub>3</sub> 及び KCl を何れも熱飽和溶液として混合すれば次の如く反應する。



而して反應後溶液中には未反應の NaNO<sub>3</sub> 及び KCl と、生成された KNO<sub>3</sub> 及び NaCl 等を混じ、その内溶解度の最も小なる NaCl が結晶として析出される。之を濾別した後液を冷せば、残りの三者中最も多量に存し、且つ温度の低下と共に著しく溶解度の減少する KNO<sub>3</sub> が結晶として析出する。

尙K鹽は上に豫想した通り、KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 等に HNO<sub>3</sub> を作用しても生成する。

(III) 天然硝酸鹽の生成 自然界に存する硝酸アルカリは、硝化バクテリアの作用により次の如き過程にて生成されたもので、この理を應用したのが所謂硝石栽培法で、熱帯地方に往時盛に用ひられた。

即ち印度、埃及の如く雨量の少い地方にて、窒素を含む有機物に木灰(Kを含む)石灰等を混じて地上に堆積し、時々攪拌してよく空氣に觸れしむれば、バクテリアの作用によつて硝酸鹽となる。

(IV) 硝酸より得る法 近來は空中窒素の固定によつて得た硝酸を、アルカリ鹽基にて硝酸鹽となす法も行はるるに至つた。

性質 [硝酸鹽の一般性及び(KOH+HNO<sub>3</sub>)の式より察してその形状、溶解性、溶液の性質、加熱による分解性等が知られる]<sup>(\*)</sup>

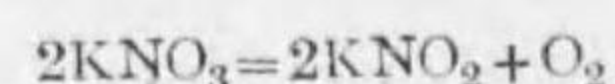
(形状、溶解性) 無色透明の結晶にて、水、殊に熱湯に溶け易く(100°に於て水100に對し NaNO<sub>3</sub> は 120, KNO<sub>3</sub> は 250)中性液となる。又大氣中にて

(\*) p. 187



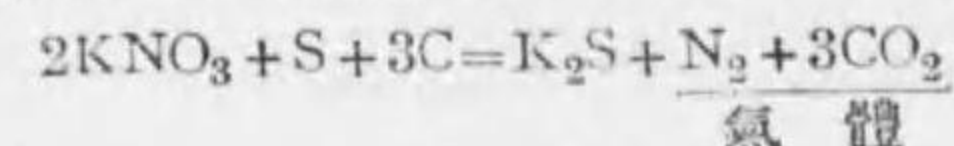
K 鹽は變化しないが、Na 鹽は多少潮解する(故に Na 鹽は火薬製造に不適)。

(加熱) 硝酸鹽の特徴として、熱すれば亞硝酸鹽となり酸素を發生する。



従て高温にて酸化作用が著しく、硝石は煙火、爆薬等の原料として缺く可からざるものである。

火薬 硝石を主成分とし(75%)、之に硫黄(10%)、木炭末(15%)を混じたもので、爆發の際の反應は極めて複雑であるが大體に於て



即ち此際多量の氣體を生じ瞬間的に著しく容積を増す故、密閉器中にて此反應を行へば強大な爆發力を呈するのである。

(生理的作用) Na 鹽は肥料として用ひ、又 K 鹽は利尿劑としての作用ある故醫藥としても用ひらる。

水耕法 水に可溶性の或物質が植物の肥料としての價値を定むる方法の一にて、硝子管に試験すべき物質の溶液を充たし、之に圖の如く植物を挿入して生育状態を検するもので、植物學上、農業上屢に行はれる方法である。



第二十二圖

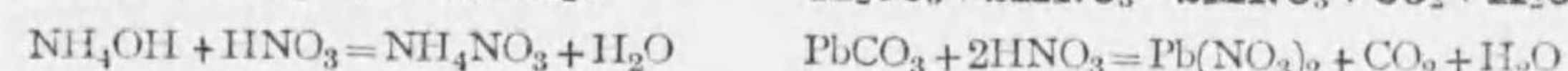
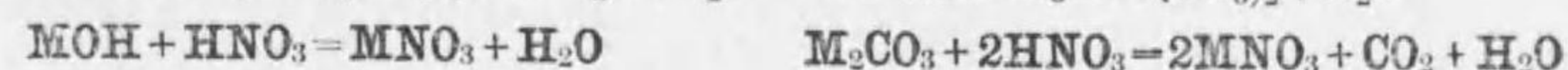
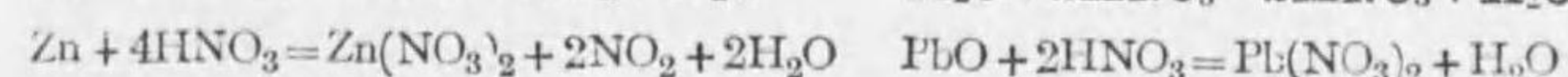
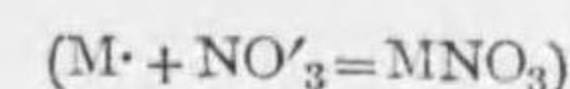
問題1. 火薬 20 瓦を爆發する時は、攝氏 2200°, 壓力 760 耗に於て幾立の氣體を得べきか。但し原子量は N=14, O=16, S=32 C=12, K=39 とす。

參考 此時の反應式は上述のものを用ひよ。

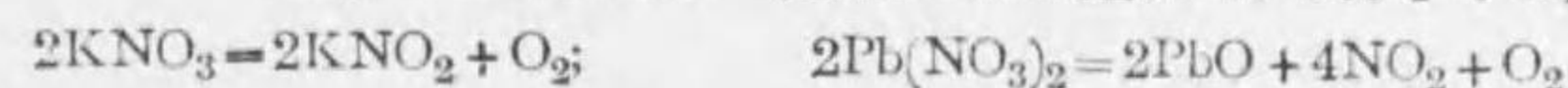
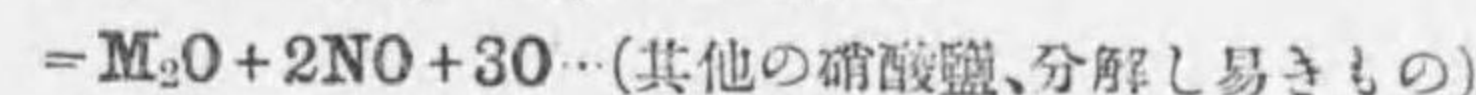
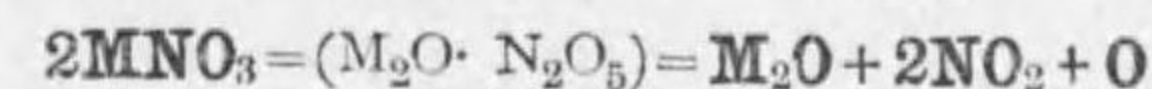
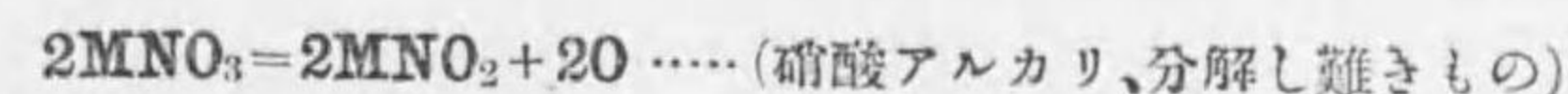
問題2. 硫酸アンモニウム ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 及び智利硝石の肥料的價値は、夫等の含有する窒素の量に因るといふ。然らば兩者の肥料的價値如何、数字的に比較せよ。但し Na=23, N=14, S=32

### 硝酸鹽の一般性

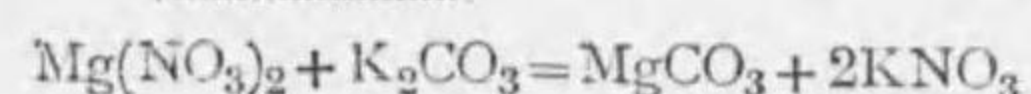
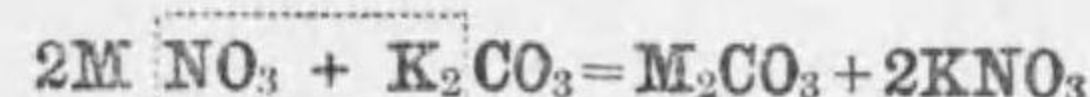
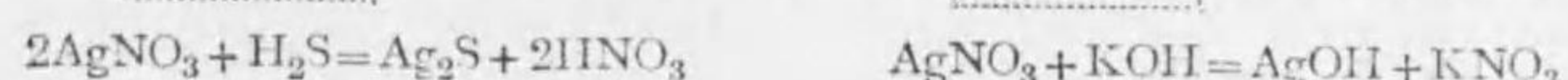
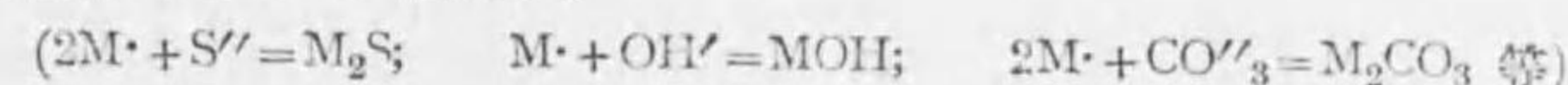
製法 金屬、又はその酸化物、水酸化物、炭酸鹽等に HNO<sub>3</sub> を作用せしめる。



性質 (1) 何れも水に溶け易く、熱すれば分解し O, NO<sub>2</sub>, NO 等を放ち易い。



(2) 鹽の溶液は次の如き方法にて酸化物(上記)、硫化物、水酸化物、炭酸鹽その他に變形することが出来る。



亞硝酸曹達 NaNO<sub>2</sub>

(前 述) (\*)

亞硝酸加里 KNO<sub>2</sub>

### 〔硫酸鹽及び酸性硫酸鹽〕

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> が二價の酸なる故酸性鹽 (KHSO<sub>4</sub>) 及 中性鹽 (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) との二種を生ずる。

硫酸曹達 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Na-sulfat; *Sod. Sulphate*)

(芒硝) (Glaubersalz) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O

硫酸加里 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (K-sulfat; *Pot. sulphate*)

所在 獨逸 Stassfurt の岩鹽層中に Mg, Ca の硫酸鹽、又は鹽化物等と共に

(\*) p. 107

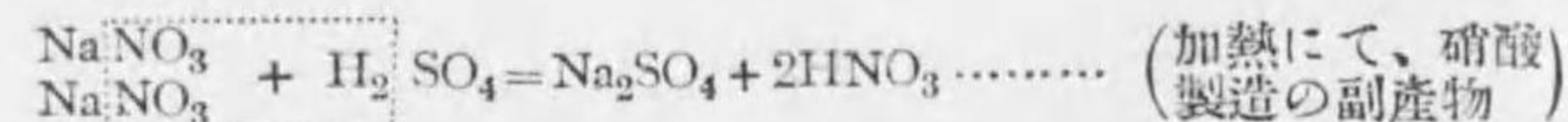
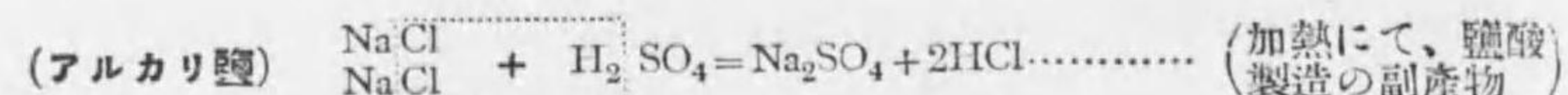
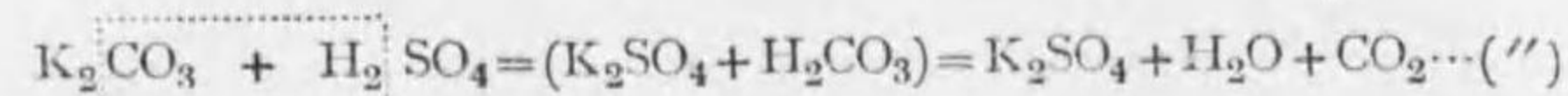
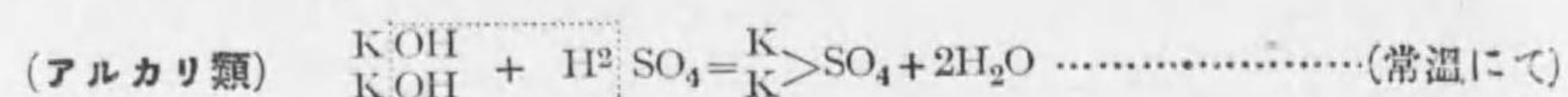


産する外、海水鑛泉中にも含まれる。



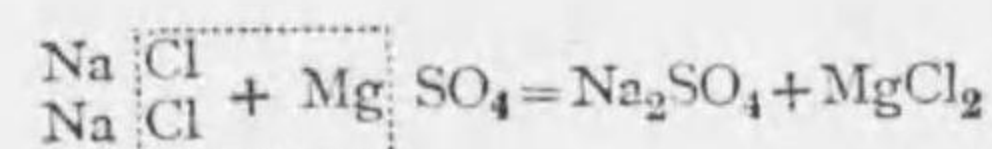
製法 [(2M'+SO4')] の式より一般に (2MOH+H2SO4), (M2CO3+H2SO4), (2MCl+M'2SO4) 等の式が考へられ、種々の製法が豫想される]

(I) 硫酸を用ふる法 苛性アルカリ、炭酸アルカリ、又はその他のアルカリ鹽に硫酸を作用せしむ (常温又は加温の下に)。



尙此際温度が低いか、アルカリ鹽が少い時は次項に示す酸性鹽となる。

(II) 硫酸鹽を用ふる法 例へば溶液状態にて硫酸マグネシウムを食鹽に作用せしむれば



斯く種々の反應にて生ずる故、各種工業の副産物として得られ、從てその價も廉い。

性質 [分子式より (2K'+SO4'), 或は (2KOH+H2SO4) とすれば溶解性、溶液の性質、焰色反應、Ba 鹽に對する反應等が豫想される]

(形状) 無色の結晶にて Na 鹽は 10 分子の結晶水を含む (Na2SO4·10H2O) が、空氣中にて徐々に水を失ひ風化する。又微に鹹味と苦味を呈する。

(溶解度) 何れも水に溶解易く (溶液は中性)、温度の上昇と共に溶解度を増すが、Na 鹽は約 32°C にて最大値に達する。

温度	0°	15	30	32.4	50	100
Na2SO4	4.5	11.4	28.85	33.2	31.85	27.90

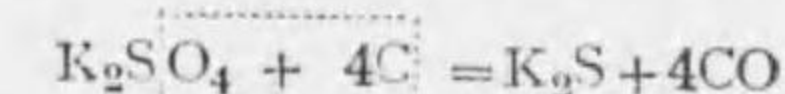
之は低温にて 10 分子の結晶水を含む Na 鹽が、32.4° にて結晶水を失つた無水物の形 (Na2SO4) となり、組成が變る結果と考へられる。

(復鹽の生成) 硫酸鹽の性質として他の鹽 (主に鹽化物又は硫酸鹽) と結合し復鹽となり易く、例へば K 鹽は Al2(SO4)3 と共に明礬 (AlK(SO4)2·12H2O) を生ずる故、その製造に用ひられる。

複鹽 (Doppelsalz; Double salt) 斯く二種の鹽類の結合より成り、之を水に溶せば、各成分鹽と同一のイオンを生ずるものを複鹽と云ふ。例へば K2SO4·ZnSO4 なる鹽は水中にて K+, Zn++, SO4'' の三種のイオンとなる。

錯鹽 (Komplexsalz, Complex salt) 複鹽に似て二種の鹽類の結合より成るが、之を水に溶せば、各成分鹽と異なるイオンを生ずるものを錯鹽といふ。例へば KCN と Fe(CN)2 とより成る K4Fe(CN)6 (黃血鹽) は、水中にて新なる Fe(CN)6''' と K+ との兩イオンを生ずる。

(炭素による還元) 同じく硫酸鹽の性質として、之を炭末と共に熱すれば還元されて硫化物となり、その製法に應用される。

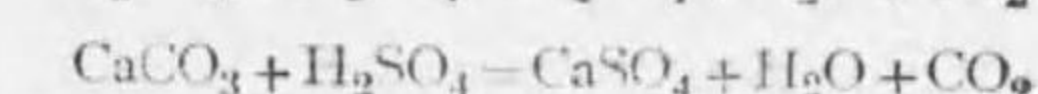
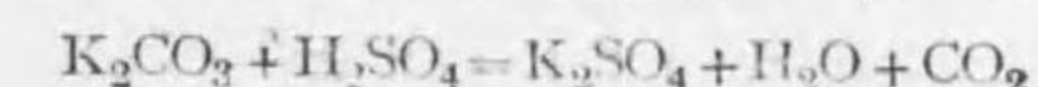
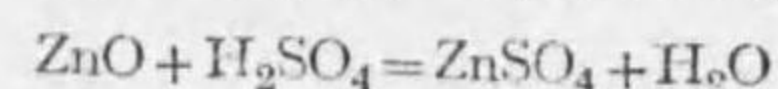
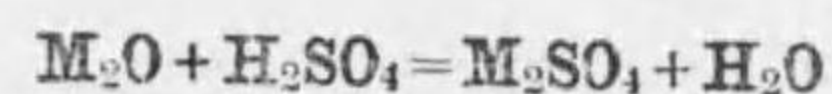
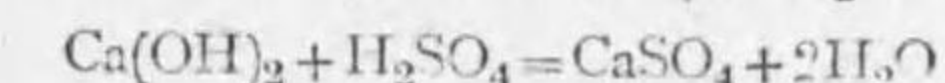
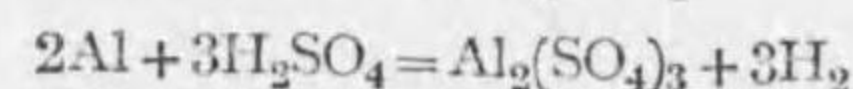
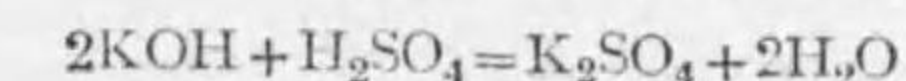
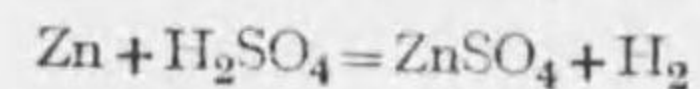
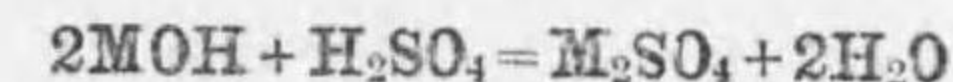
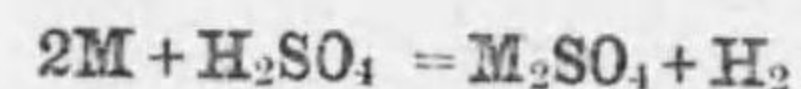
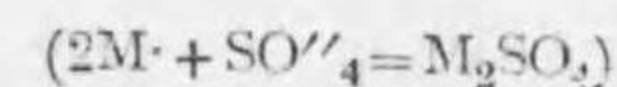


(生理的作用) 醫藥用に緩下劑として用ひられ、かのカルルス泉鹽の如きは Na2SO4 を多量に含む (他に MgCl2, NaHCO3, NaCl 等を含む)

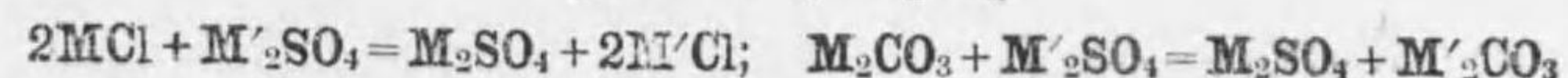
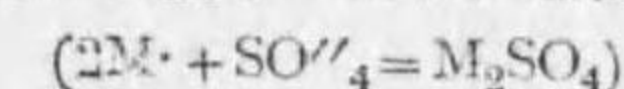
(用途) 以上醫藥の外、低廉なる故に種々他のアルカリ鹽 (例、炭酸鹽、水酸化物等)、又は硝子等の製造に用ひられる。

硫酸鹽の一般性

製法 (1) 金屬又はその酸化物、水酸化物、鹽化物、炭酸鹽、硝酸鹽等に硫酸を作用せしめる。



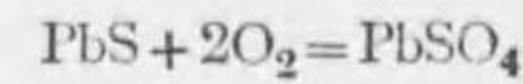
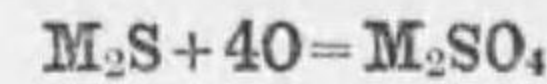
(2) 金屬の鹽化物、炭酸鹽、硝酸鹽等の溶液に適當の硫酸鹽を加へて置換を行ふ。



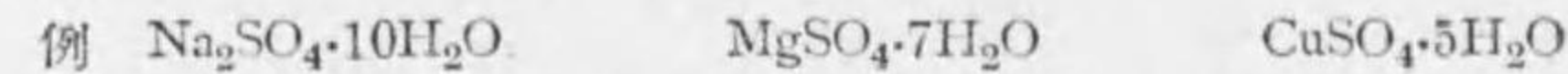




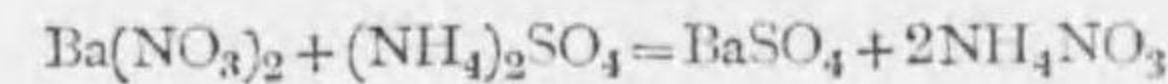
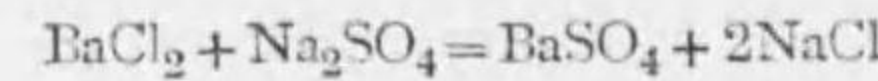
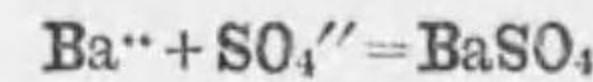
(3) 硫化物の酸化によつても生成する。



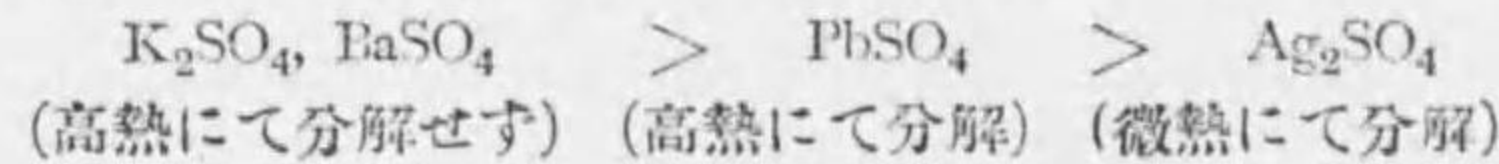
性質 (1) 何れも固體にてその結晶は屢々結晶水を含み、Ba, Sr, Ca 及び Ag の硫酸鹽は難溶性、その他は殆ど總て水に溶解する。



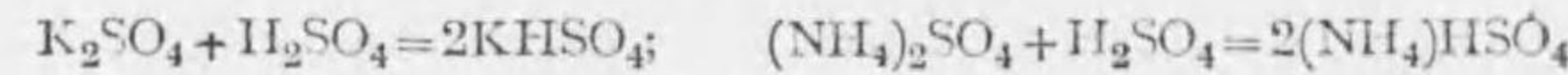
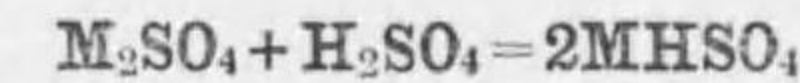
(2) 上記の如き理由にて Ba 化合物を硫酸鹽に加ふれば(溶液状にて)、直ちに BaSO<sub>4</sub> の白沈を生じ夫等の檢出、分離法に利用される。



(3) 硫酸鹽は何れも安定にて熱により分解し難い(但し大體に於てその安定度は、結合する金屬のイオン化傾向少きもの程減少する)。



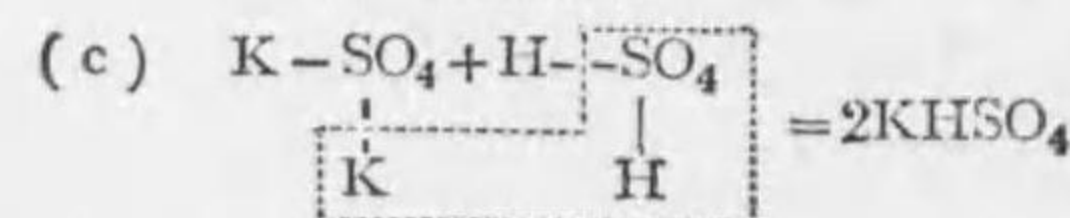
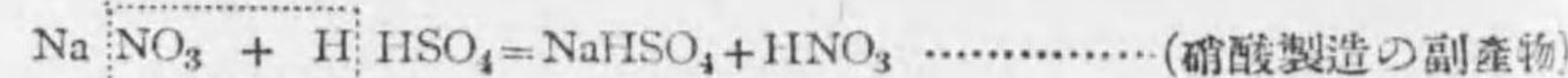
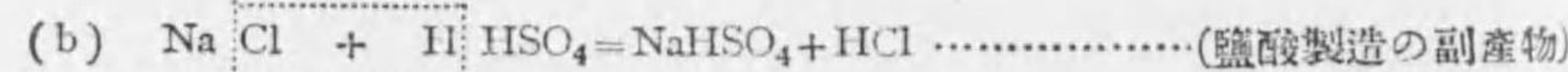
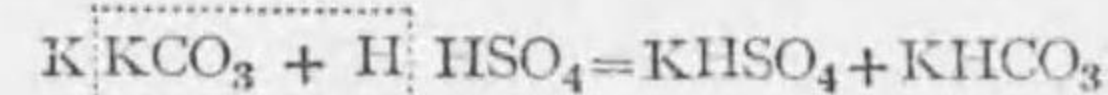
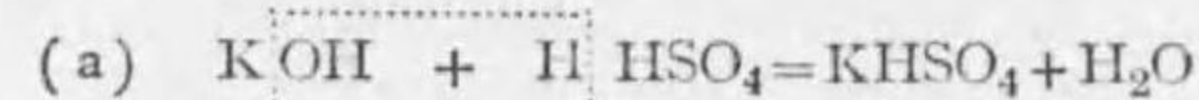
(4) 中性硫酸鹽に硫酸を作用せしめて酸性鹽となすことが出来る。



酸性硫酸曹達  $\text{NaHSO}_4$  (Na-bisulfat; *Sod. bisulphate*)

酸性硫酸加里  $\text{KHSO}_4$  (K-bisulfat; *Pot. bisulphate*)

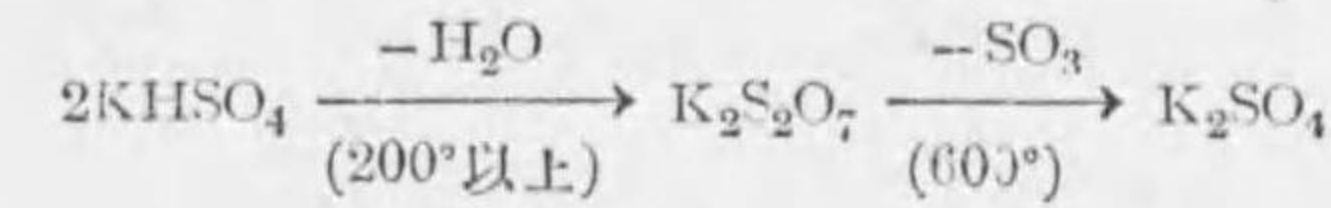
製法 [分子式より (MOH + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) を得る故、前項の中性硫酸鹽と比較すれば推測される] 即ち (a) アルカリの水酸化物、炭酸鹽、(b) 鹽化物、硝酸鹽、(c) 硫酸鹽等に適量の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を作用せしめる。



性質 [KHSO<sub>4</sub> (又は NaHSO<sub>4</sub>) は尙 K (又は Na) にて置換さるべき H を含む故、更に鹽基を作用すれば中性鹽(例へば K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)を生ずべく、尙ほ中性鹽と比較すれば形状溶解性その他の性質が豫想される]

(形状、溶解性) 無色の結晶又は粉末にて (Na 鹽は 1 分子の結晶を含み風化し易い) 水に溶け易く。溶液は酸性を呈する。

(加熱) 強熱すれば焦性硫酸アルカリを経て中性鹽に變化する。



此際 SO<sub>3</sub> を放つ故、硫酸のみでは溶け難い鑛石を溶解する爲に、冶金上に應用される。(之は H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + SO<sub>3</sub> なる發煙硫酸と同様の作用を呈するによる)

[炭酸鹽]

炭酸曹達  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Na-karbonat; *Sod. carbonate*)

炭酸加里  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (K-karbonat; *Pot. carbonate*)

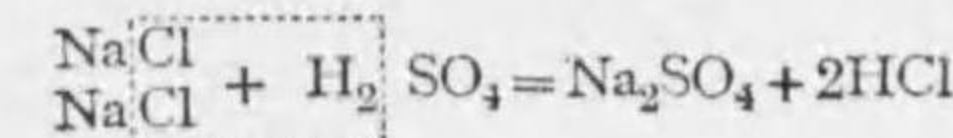
所在 Na 鹽は埃及、南米等の湖水、又は鑛泉中に含まれ、殊に或地方では多量に天産する。又 Na 鹽は海産植物を、K 鹽は陸生植物を焼いた灰の中に含まれる。

製法 [天産量が多いから之を精製するも一法であり、又 (2M + CO<sub>2</sub>) と見てアルカリ鹽と炭酸鹽とを作用せしめる種々の方法も考へられる]

(I) 天産物の精製 Na 鹽は殊に天産量多き故、之を再結精製するか、又海藻或は陸生植物の灰をとり水にて浸出し、其液を蒸發乾固すれば夫々 Na 鹽或は K 鹽が得られる。

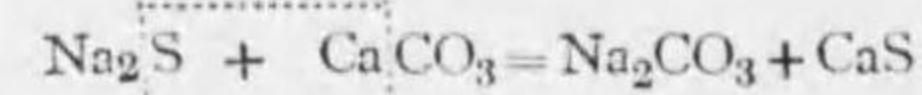
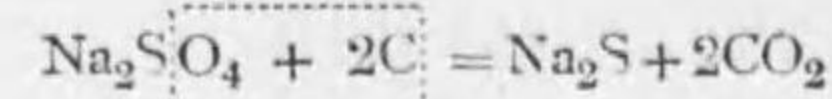
(II) ルブラン法 之は K, Na 何れにも應用されるが、鹽化物より出發し置換反應を數回繰返すもので、ルブラン (Le Blanc) 氏の發見による。其方法を順次に説明すれば

(a) (2NaCl → Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 先づ食鹽を硫酸と熱して硫酸曹達となす。





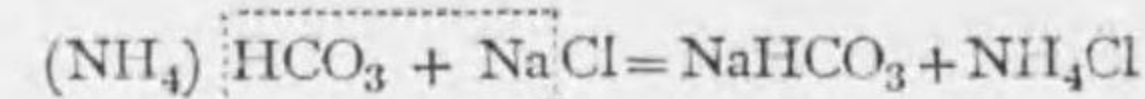
(b) ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 此硫酸曹達に石炭及び炭酸石灰を混ぜて灼熱すれば、先づ還元されて硫化曹達となり、次で炭酸曹達に變化する。



此方法にては副産物として鹽酸を生ずる故經濟的に有利である。斯くて得たものは尙不純にて黒色を呈する故、之を水にて浸出し、蒸發再結を繰返せば  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  の結晶が得られる。

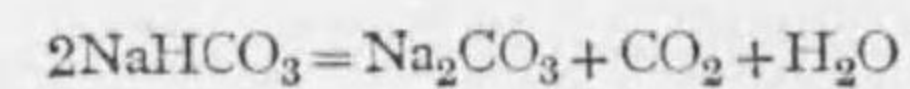
(III) ソルヴェー法(アンモニア曹達法) 之も同様に食鹽を原料とするが、ソルヴェー (Solvay) 氏によつて發見された方法である。

(a) ( $\text{NaCl} \rightarrow \text{NaHCO}_3$ ) 加壓の下に  $\text{NH}_3$  と  $\text{CO}_2$  とのガスを食鹽の冷濃溶液に飽和せしむれば、次の如き二種の反應により酸性炭酸曹達となる。



然るに生じた  $\text{NaHCO}_3$  は、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  に比し甚だ溶け難き故、結晶となり析出する。

(b) ( $2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 次で此  $\text{NaHCO}_3$  を加熱すれば、分解して  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を生ずる。

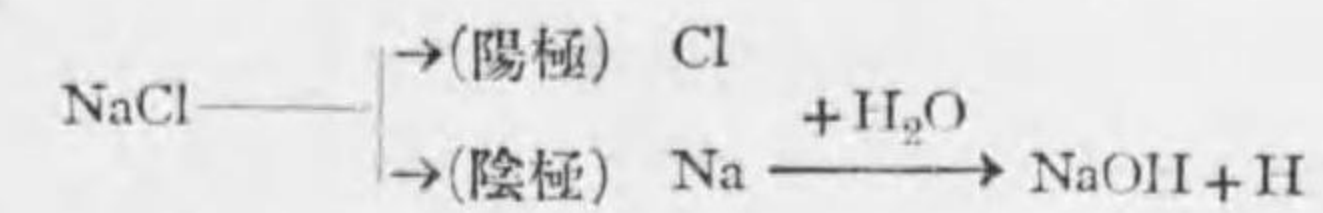


此法は純良なる製品を得るのみならず、副産物なる  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を生石灰と熱すれば  $\text{NH}_3$  を生じ( $\text{NH}_3$  の製法)、(\*) 又(b)の反應にては  $\text{CO}_2$  を生ずる故、之等を  $\text{NaCl}$  溶液に通すれば更に最初の(a)反應を反覆し、操作として頗る便利である。

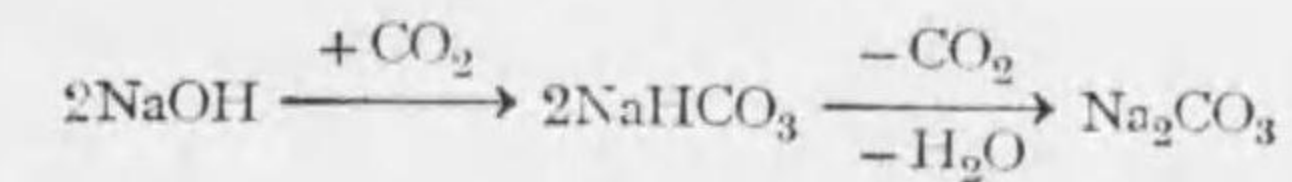
(IV) 電解法 上の二法は夫々特長ある故、從來廣く用ひられたが、近時電氣の利用が盛となるに従ひ、此法も行はるるに至つた。即ち  $\text{NaCl}$  (又は  $\text{KCl}$ ) の溶液に電流を通すれば、次式によつて先づ  $\text{NaOH}$  (又は  $\text{KOH}$ ) を生ずる(その製法参照)。(\*\*)

(\*) p. 94

(\*\*) p. 176



次で此液に  $\text{CO}_2$  ガスを飽和すれば  $\text{NaHCO}_3$  となる故、(II) の法と同じく之を分離して加熱すれば  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  となる。

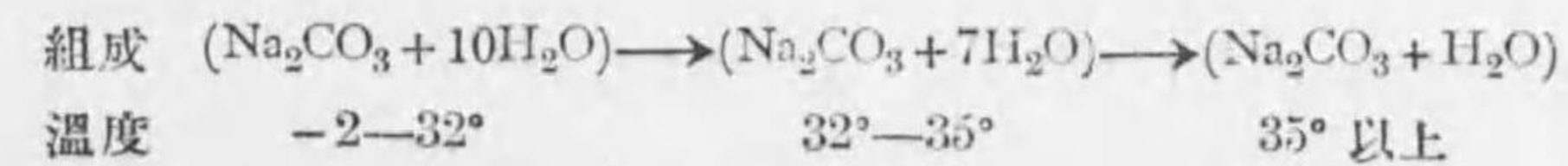


性質 [分子式より ( $2\text{MOH} + \text{H}_2\text{CO}_3$ ) と見れば、強鹽基と弱酸との鹽なることが知らるゝ故、加水分解の結果水溶液は鹽基性を呈すべく、其他アルカリ化合物、及び炭酸鹽の一般性より推してその形状、溶解性、熱、酸の作用等が察せられる]

(形状、結晶水) 何れも無色の結晶をなし、 $\text{K}$  鹽は結晶水を含まぬが  $\text{Na}$  鹽は種々の割合にて之を含み、( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ ) の組成のものは殊に大結晶をなし(俗稱洗濯曹達 (Washing soda))、之を大氣中に置けば風化の現象を呈し、徐々に水分を失ふと共に崩壊して白色の粉末 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) となり、更に之を高温に熱すれば全く無水物 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) となる(俗に曹達灰 Soda ash)

(溶解度) 何れも水に溶け易いが、 $\text{K}$  鹽の方が溶解度が大きい。又  $\text{K}$  鹽の溶解度は温度の上昇を共に増加するが、 $\text{Na}$  鹽にては  $35^\circ\text{C}$  にて溶解度が最大に達しその後は温度が上昇しても増加を示さない。

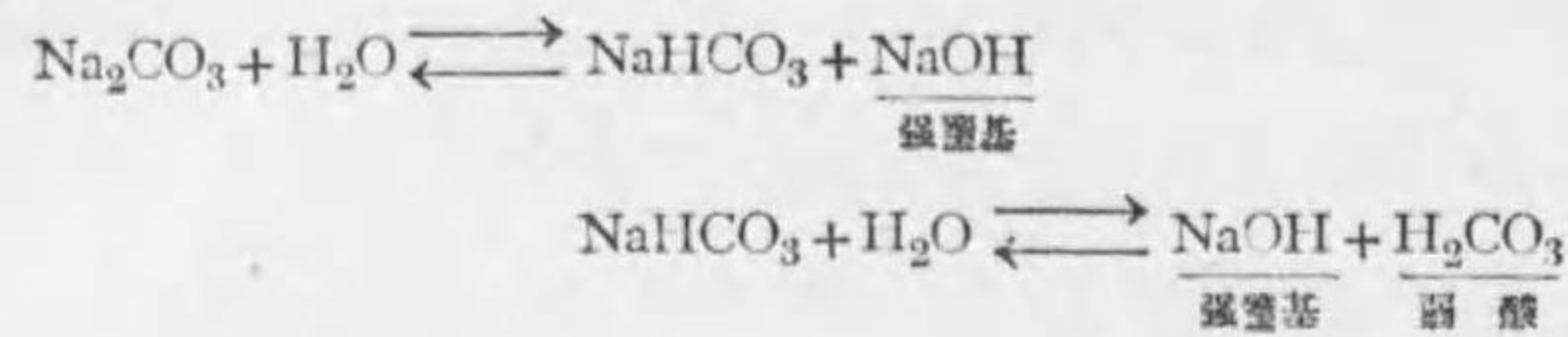
かゝる現象は  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  にも見られたが、温度の上昇に従ひ水溶液中にて次の如き組成の變化を來す爲である。



即ち  $10\text{H}_2\text{O}$ 、又は  $7\text{H}_2\text{O}$  を含むものゝ溶解度は、温度の上昇に従ひ増加するが、 $1\text{H}_2\text{O}$  を含むものは却て減少を示すもので、 $35^\circ\text{C}$  なる温度は之等の變移點に相當する爲である。而して  $\text{K}_2\text{CO}_3$  にはかゝる組成の變化なく、従て溶解度に最大値を示すこともない。

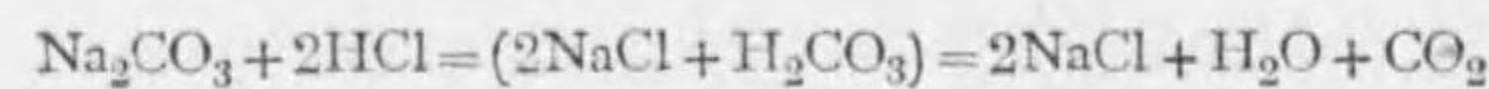
(加水分解) 水溶液中にては加水分解の結果次の變化をなし、従て鹽基性を呈する。





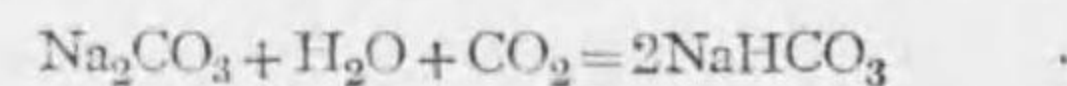
種々の化学反応に當り  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  が  $\text{NaOH}$  と同様の作用をなすは此爲である。

(酸の作用) 水溶液に鹽酸、硫酸等を加ふれば、次の如く作用して  $\text{CO}_2$  を激しく發生する(依て簡單なる  $\text{CO}_2$  の製法に用ひられる)。



(熱の作用) アルカリ金属の炭酸鹽は、他の金属の夫れと異り熱に對して安定で、加熱のみでは容易に  $\text{CO}_2$  を發生しない。

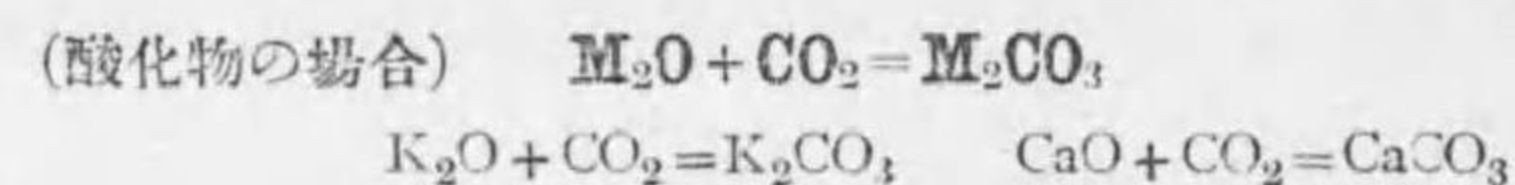
( $\text{CO}_2$  の作用) 濃厚な水溶液に  $\text{CO}_2$  ガスを飽和すれば、酸性鹽となる。



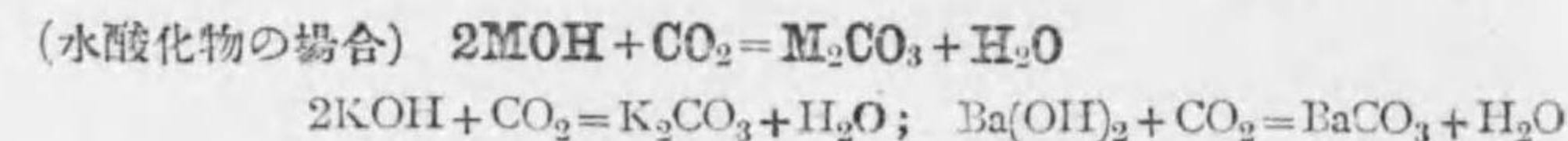
(用途) 何れも他のアルカリ化合物、又は硝子の製造に用られ、 $\text{Na}$  鹽は洗濯用に供せられる。尙難溶性の珪酸鹽に之等を加へて熱すれば比較的低温にて熔融して水溶性珪酸アルカリに變へ得る故、鑛物の分析等に屢用される。

炭酸鹽の一般性

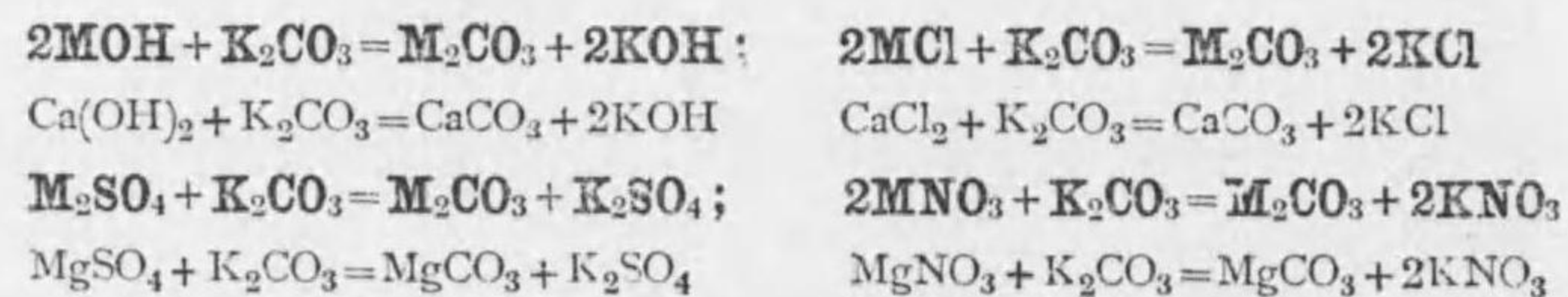
製法 (1) 金属の酸化物、又は水酸化物に  $\text{CO}_2$  ガスを吸収せしめる。



又上式の兩邊に  $\text{H}_2\text{O}$  を加ふれば ( $\text{M}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{M}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) となり、其内 ( $\text{M}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{MOH}$ ) なる故之を代入すれば水酸化の場合の式が得られる。



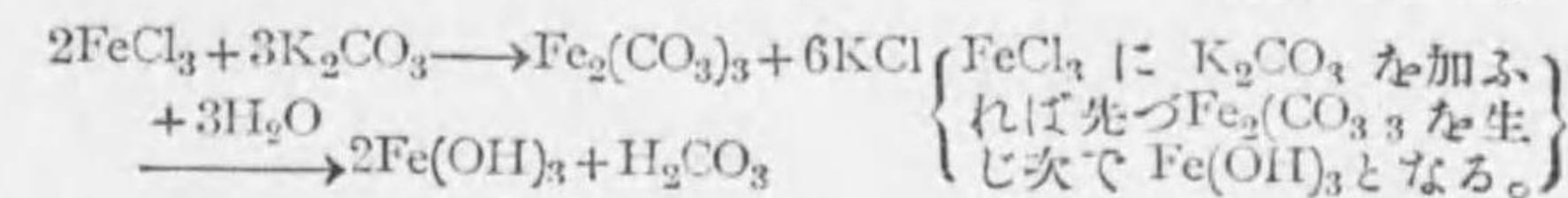
(2) 金属の水酸化物、鹽化物、硫酸鹽、硝酸鹽等の溶液に、炭酸アルカリ(可溶性)溶液を作用せしむれば屢、沈澱として得られる。



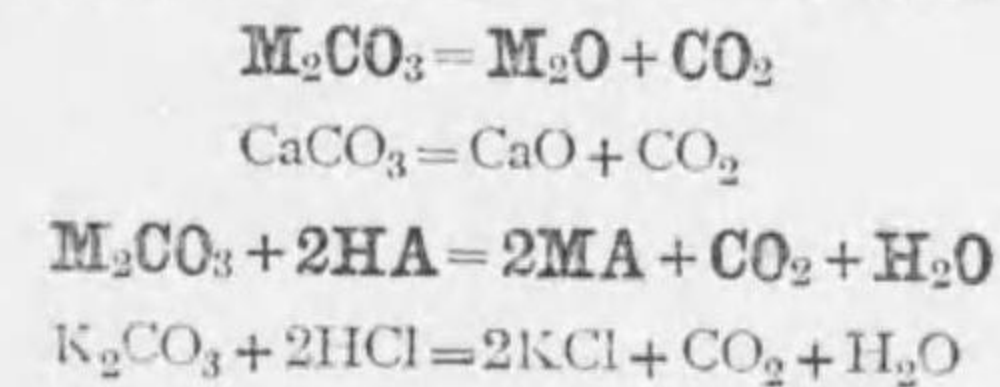
性質 (1) アルカリ族を除く他の金属の炭酸鹽は、殆ど總て水に難溶性であるから、上の如き法にて生成さるゝものは沈澱として得られる。

(2) 水中にて加水分解し ( $\text{M}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{MOH} + \text{H}_2\text{CO}_3$ ) となる故、 $\text{MOH}$  が強鹽基性なる時は必ず溶液は鹽基性を呈する。又  $\text{MOH}$  が弱鹽基の時は分解の程度が益々進む爲に、 $\text{MOH}$  として存する量が多い。

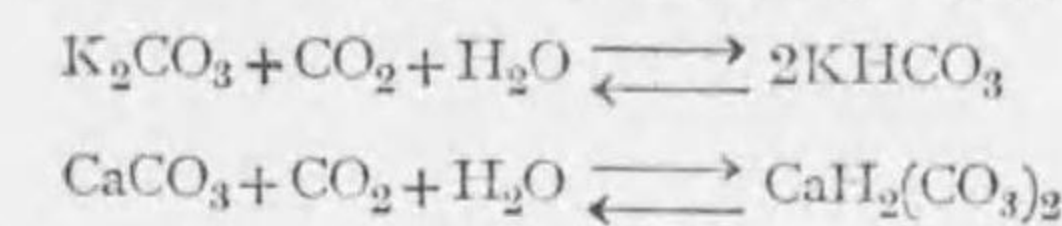
例  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{CO}_3$ .....(鹽基性溶液)



(3) 加熱するか、酸を加ふれば、分解して  $\text{CO}_2$  を發生する。



(4) アルカリ、及びアルカリ土族の炭酸鹽は、更に  $\text{CO}_2$  を吸ひ之と化合して酸性炭酸鹽となり易い。(之は可逆反應にて酸性鹽を熱すれば又中性鹽に復す)



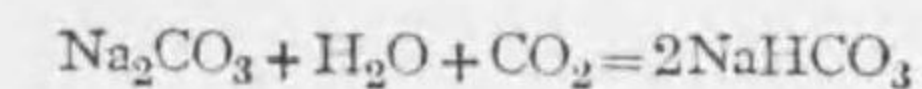
重炭酸曹達 (重曹)  $\text{NaHCO}_3$  (Na-bikarbonat)

重炭酸加里  $\text{KHCO}_3$  (K-bikarbonat)

製法 [ $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の製法、及性質を参照すれば直ちに推知される] (\*)

(I) 炭酸曹達製造の中間物として得る法 アンモヤ曹達法、又は電解法にて  $\text{NaCl}$  より  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を得る際には何れも先づ  $\text{NaHCO}_3$  を生ずる (K 鹽も同様)

(II) 炭酸曹達より化生する法  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の濃水溶液に  $\text{CO}_2$  ガスを飽和すれば既述の通り次の反應を呈す (K 鹽も同様)。



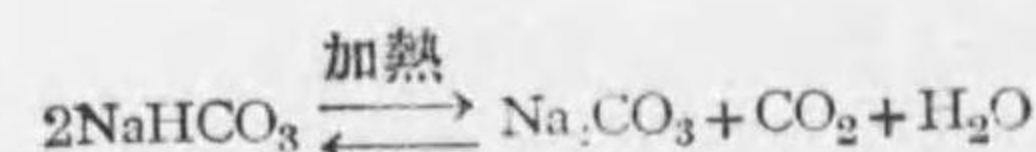
性質 [ $\text{K}_2\text{SO}_4$  と  $\text{KHSO}_4$  との関係の如く、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  に類し只その作用が弱い] (形状、溶解度) 何れも白色結晶状の粉末で、酸性鹽と呼ぶが尙弱鹽基性を呈し、中性鹽に比すれば溶解度が少い。故に製法 (II) に於て  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液

(\*) p. 192

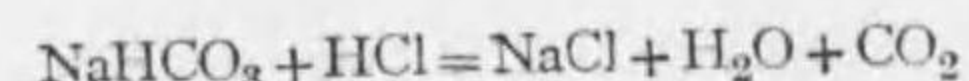


に  $\text{CO}_2$  を通じて生ずる  $\text{NaHCO}_3$  は沈澱として得られる。

(加熱) 固体を熱すれば  $\text{CO}_2$  を放ち、再び中性鹽に復する。即ち之は製法の反應と可逆的で



(酸の作用) 鹽酸、硫酸等を加ふれば、中性鹽と同じく  $\text{CO}_2$  を放ち相當する鹽を生成する。

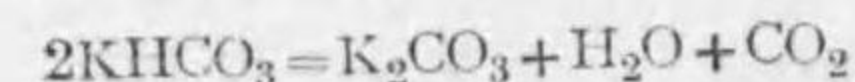
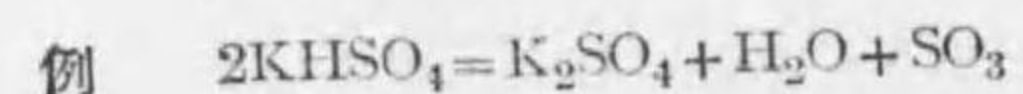
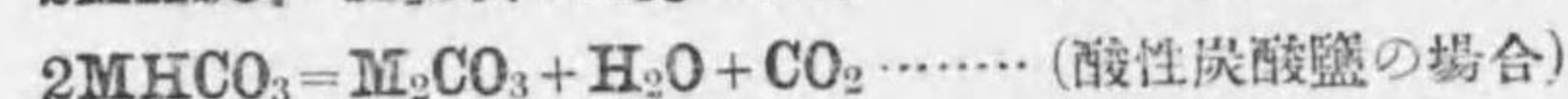
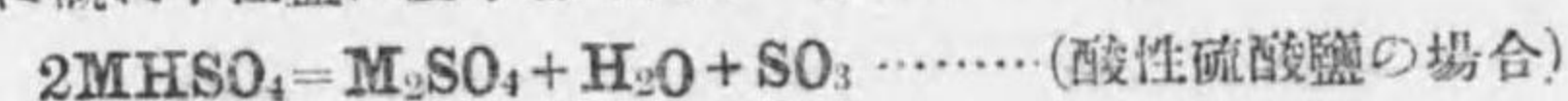


かの重曹の名で此物質を胃酸過多症に用ふるのは、此作用を利用して胃酸(主として鹽酸)を中和する爲で、その他にも含嗽用、吸入用等醫藥としての應用は廣い(中性鹽よりも鹽基性弱く、之等の目的に適す)。又重曹と硫酸とを用ふる消火器、重曹と有機酸(枸橼酸又は酒石酸)による清涼飲料水の製造等は何れも  $\text{CO}_2$  を發する上式の反應を利用する。

その他用途としては、炭酸アルカリをはじめ多くのアルカリ化合物を製し、極めて重要な物質である。

#### 類似反應

酸性鹽は概ね中性鹽に變り易く次の一般式がある。



#### 〔磷 酸 鹽〕

$\text{H}_3\text{PO}_4$  は三價なる故三種の鹽が成立し、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$  は中性鹽、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  及  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  は酸性鹽に屬する。之には夫々K鹽及びNa鹽があつて都合六種存在するが、並にはNa鹽を代表として説明する。

第一磷酸曹達  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (磷酸一ナトリウム)

(Primäres Na-phosphat; *Primary Sod. phosphate*)

(Mononatriumphosphat)

第二磷酸曹達  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (磷酸二ナトリウム)

(Sekundäres Na-phosphat; *Secondary Sod. phosphate*)

(Dinatriumphosphat)

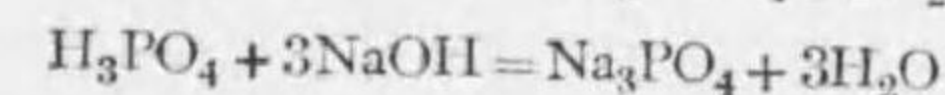
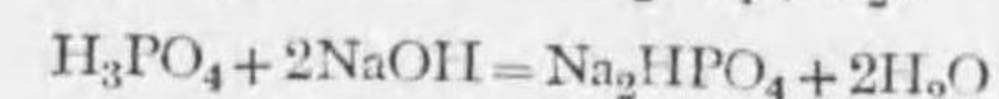
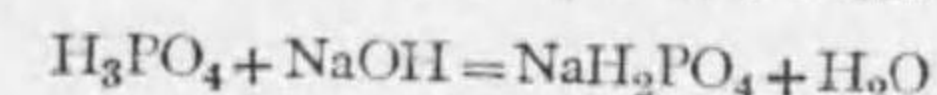
第三磷酸曹達  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (磷酸三ナトリウム)

(Tertiäres Na-phosphat; *Tertiary Sod. phosphate*)

(Trinatriumphosphat)

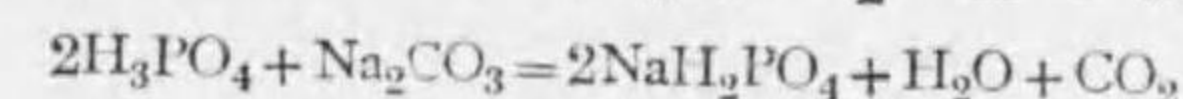
所在 第一鹽は動物(肉食のもの)の尿中に含まれる。

製法 [分子式より夫々  $(\text{NaOH} + \text{H}_3\text{PO}_4)$ ,  $(2\text{NaOH} + \text{H}_3\text{PO}_4)$ ,  $(3\text{NaOH} + \text{H}_3\text{PO}_4)$  と考へ得る故、直ちに製法が推測される] 即ち磷酸に次の如く計算量の苛性曹達、又は炭酸曹達を作用せしむれば各、異なる鹽が得られる。



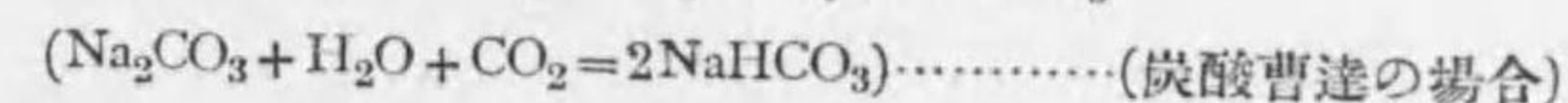
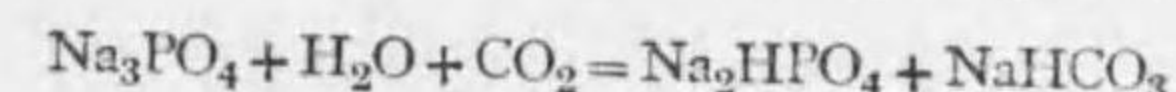
又  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ならば上の  $\text{NaOH}$  の所に  $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$  を代入すれば右邊は磷酸鹽と炭酸(直ちに分解して  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  とを生ず)となる故、

結局  $(\text{H}_3\text{PO}_4 + \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{CO}_2)$  となり兩邊を2倍すれば

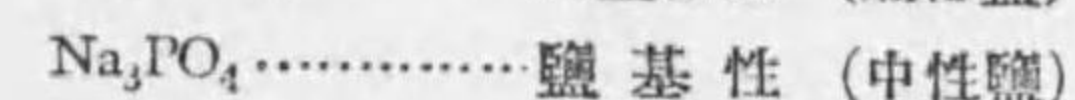
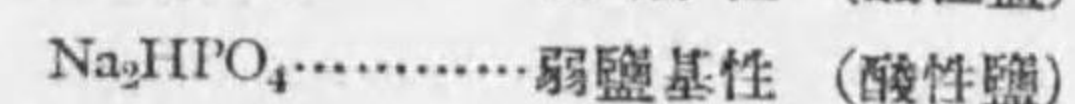
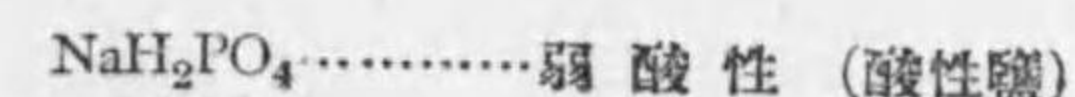


性質 [アルカリ鹽の通性として水に溶け、且中性鹽は加水分解の結果  $(3\text{NaOH} + \text{H}_3\text{PO}_4)$  となり鹽基性を呈すべきことが豫想される]

(形状、結晶水) 何れも無色の結晶にて、第一鹽は1分子、第二第三鹽は12分子の結晶水を含み(従て第二第三鹽は大氣中で風化し結晶水を失ひ易い)、又大氣中にて  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  とを吸ひ酸性鹽となり易い。



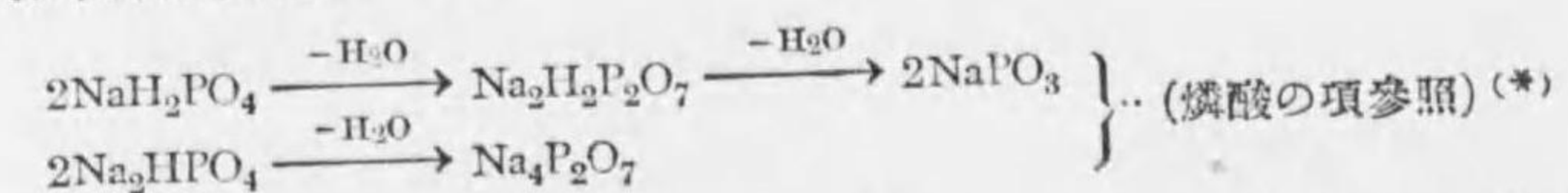
(溶液) 何れも水に溶け易く、その溶液は種類により微酸性、又は鹽基性を呈す。





之は云ふ迄もなく加水分解する結果で、中性鹽必ずしも中性ならず、酸性鹽必ずしも酸性ならざる一例である。

(加熱) 結晶状のものを加熱すれば先づ結晶水に溶け、更に熱すれば(100°) 全く無水物となり、殊に第一、第二鹽は約 240°にて分解して、夫々の焦性磷酸鹽、或は異性磷酸鹽となる。

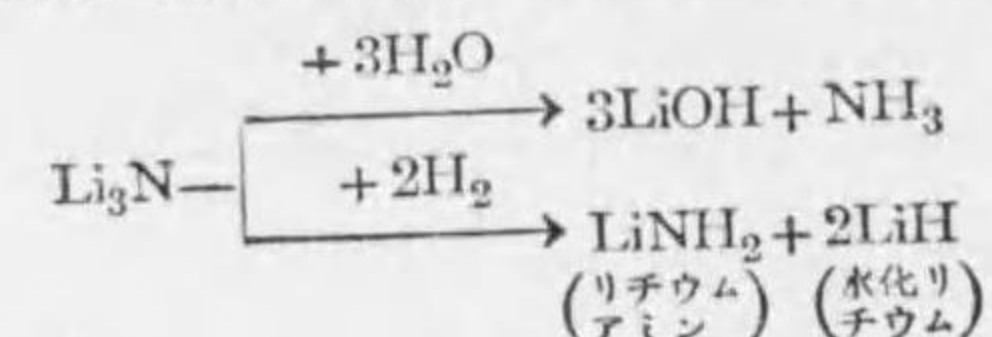


(用途) 普通に磷酸曹達と呼ぶものは第二鹽を指し、最も安定にて化学分析、醫藥等に用ひられる。

### (B) リチウム Li (Lithium) 及び其化合物

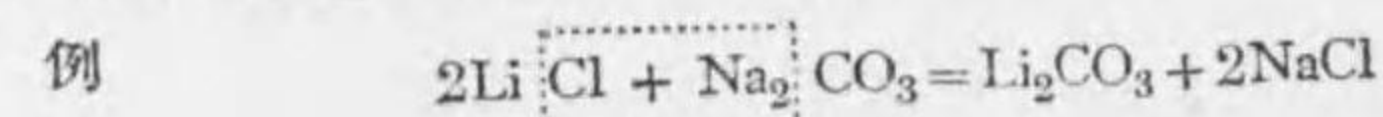
總ての點に於て Na, K に類似し、且アルカリ族の一般性に於て述べた處が多く、化合物に於ても製法の性質等 Na, K のそれより類推されるから詳細のことは略してたゞ特殊の點のみを述べる。

リチウム 特性としては窒素と化合し易く窒化物(Li<sub>3</sub>N)を生じ、之に水を加ふるか、又は水素と共に熱すれば夫々次の如く分解する。



鹽化リチウム (LiCl) Na, K 鹽よりも水に溶け易く、特長として酒精又は酒精エーテルの混液にも溶ける。而して Na, K 鹽は之等に不溶なる故之等と分離し易い。

炭酸リチウム (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) Li の鹽化物、硝酸鹽、水酸化物等の濃溶液に、Na, K, NH<sub>4</sub> 等の炭酸鹽溶液を加へて置換せしめる。



アルカリ鹽と同じく白色の結晶末で水に溶け易く、酸性鹽と中性鹽との二種が存在し、酸に逢つて鹽を生ずるが、その特徴とすべきは、尿酸 (Harnsäure) と作用して可溶性の尿酸リチウムを生ずる故、尿道結石その他、尿酸による障碍を除く爲に醫藥として用ひられる。

(\*) p. 127

### アンモニウム鹽類

アンモニウム鹽類、例へば NH<sub>4</sub>Cl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の如きは、之に相當するアルカリ鹽、殊に K 鹽とその性質が類似する故、比較研究の爲こゝに記述する。但し NH<sub>4</sub> 及びその酸化物 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O 等は遊離して存在しない。

#### [ハロゲン化合物]

NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>Br 等であるが、今代表的に最も主要なる NH<sub>4</sub>Cl に就て述べる。

#### 鹽化アンモニウム NH<sub>4</sub>Cl (Ammoniumchlorid)

(鹵砂) (Salmiak)

製法 (NH<sub>3</sub>+HCl) と見れば、NH<sub>4</sub>化合物と鹽化物とより得べきことが知られる。然し更に (NH<sub>3</sub>+HCl) とも見られ、而も此二物質は極めて化合し易き故製法となし得ることが豫測される] 實際にも NH<sub>3</sub>ガスを鹽酸に吸収せしめ、その溶液を蒸發して多量に製られる。

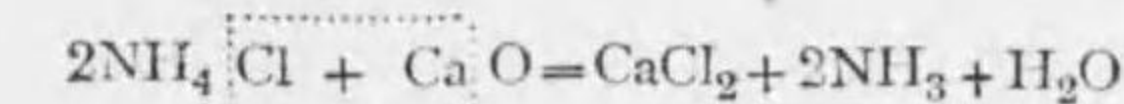
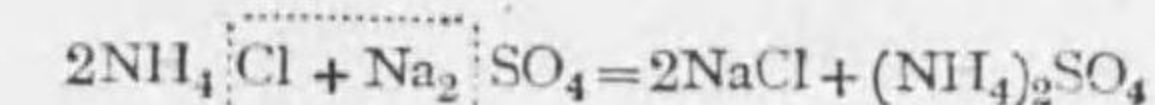
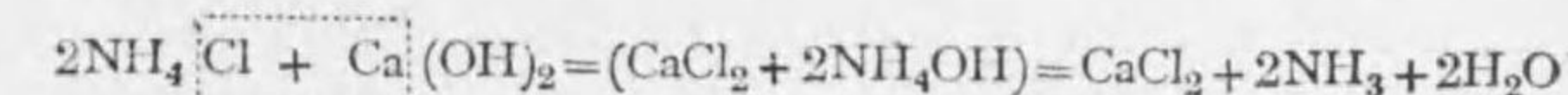
性質 [K, Na 鹽と類似性を示すが、たゞ NH<sub>4</sub> 鹽の一般性として加熱其の他により分解し易く、NH<sub>3</sub> を發生することを豫期せねばならぬ]

(形状、溶解度) 無色の固體にて水に溶け、且酒精にも僅かに溶ける。

(解離) 熱すれば昇華して纖維様の筋ある結晶塊となるが、一部は分解して HCl と NH<sub>3</sub> とに解離する。



尙アルカリ、又はアルカリ土金屬の酸化物、水酸化物、鹽類等と熱すれば、容易に NH<sub>3</sub> ガスを發生する故、實驗室等にてその製法に用ひられる。



(用途) 醫藥として吸入劑、及び祛痰劑として用ひられる。又工業上には

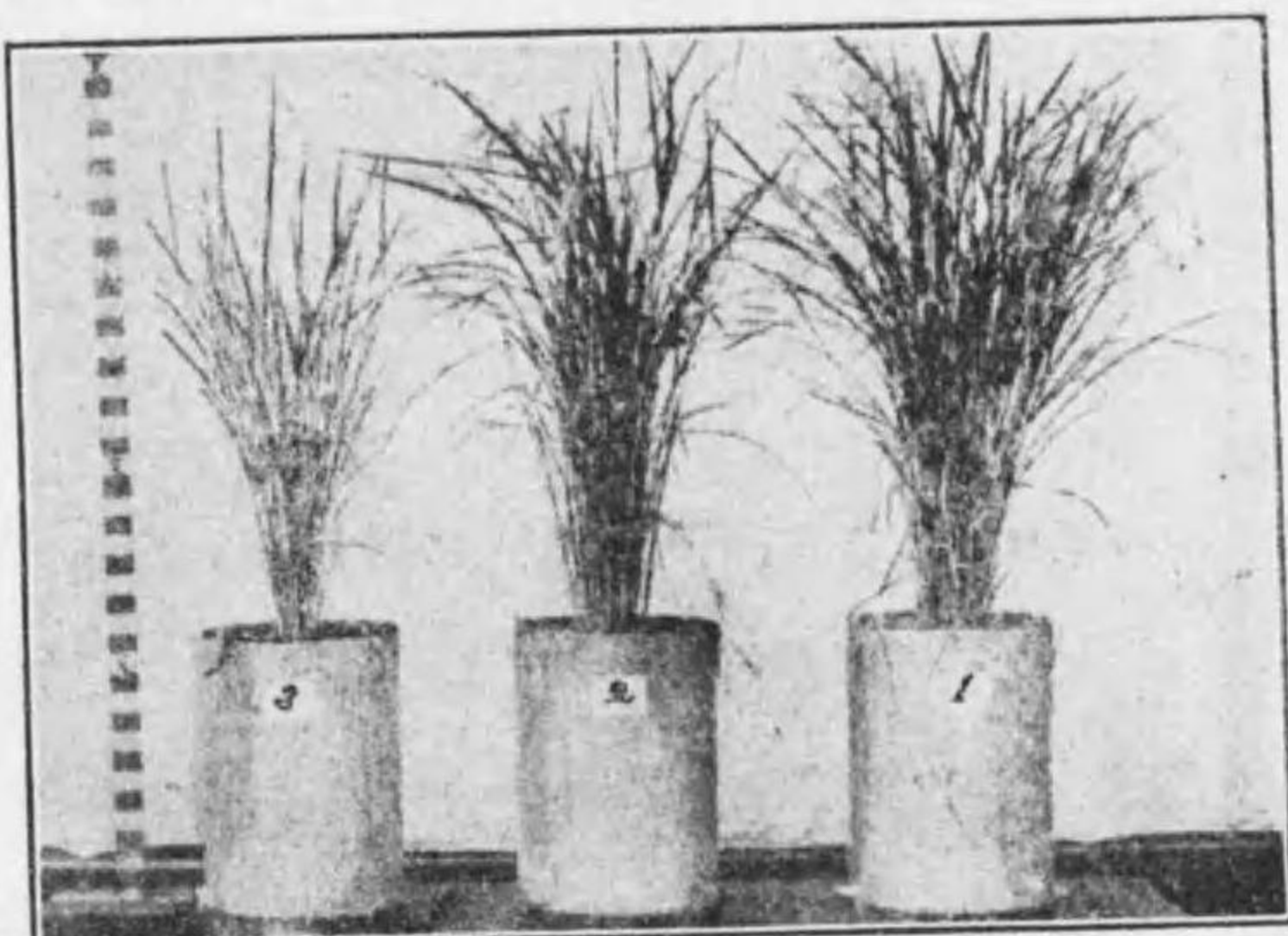






(形状其他) 無色の結晶にて水に溶け易く、熱すれば分解して  $\text{NH}_3$  を放つ。  
 (生理的作用及用途) 窒素肥料として屢  $\text{NH}_4$  化合物を用ふるが、此硫酸  
 鹽は水に溶け易く、且つ低廉なる故多量に使用される(硫安)、尙ほ他の  $\text{NH}_4$   
 化合物、例へばアンモニウム明礬等の製造にも用ひられる。

**窒素肥料 硫酸アンモニウム、硝酸曹達**等は屢、之に用ひられるが、後者は往々細菌の作用にて還元され亞硝酸鹽を経て遊離窒素となり窒素の損失を起し、殊に此現象はグリセリン、その他油脂、菓等の如き有機物と共に施肥された時に著しい。元より前者は酸性肥料(施肥後漸次酸性を呈するもの)、後者は鹽基性肥料(施肥後鹽基性を呈するもの)にて、夫々異なる用途を示すが、斯かる點は農業上注意すべき處である。



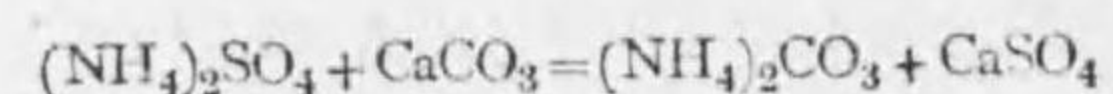
第二十三圖

1. 硫酸アンモニウムを與へたるもの
2. 硝酸曹達を與へたるもの
3. 硝酸曹達をグリセリンと共に與へたるもの

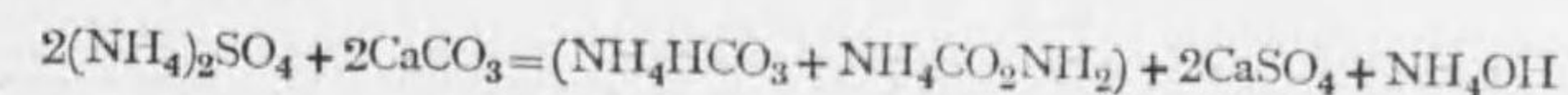
**炭酸アンモニウム**  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (Amm-karbon t)  
 (一半炭酸アンモニウム)  $(\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2)$   
 (Amm-sesquikarbonat)

**製法**  $[(\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3)]$  と見て  $\text{NH}_3$  ガスを炭酸水中に導くのも一法であるし、又  $(2\text{NH}_4^+ + \text{CO}_3^{2-})$  と見て  $\text{NH}_4$  鹽に炭酸鹽を作用せしめるのも一法と思はれる]。

何れも製法として用ひ得るが、通常硫酸アンモニウム(又は鹽化アンモニウム)に炭酸カルシウム(及び木炭)を加へて熱し、その蒸氣を冷却せしめる。



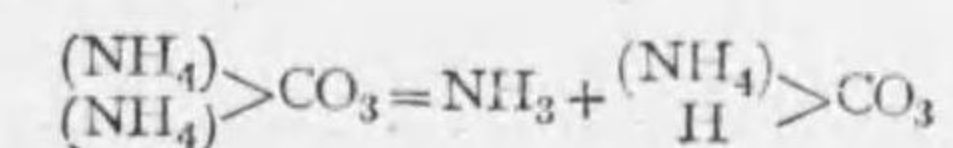
然し之と同時に



なる反應を伴ひ、酸性炭酸アンモニウムとカルバミン酸アンモニウムとの混合物、即ち一半炭酸アンモニウムを生ずる故、市販のものは之等を多少混じてゐる。

**性質**  $[\text{NH}_4$  及  $\text{CO}_3$  兩基を有する故、分解して  $\text{NH}_3$  乃至  $\text{CO}_2$  のガスを放ち易いことが想像される]

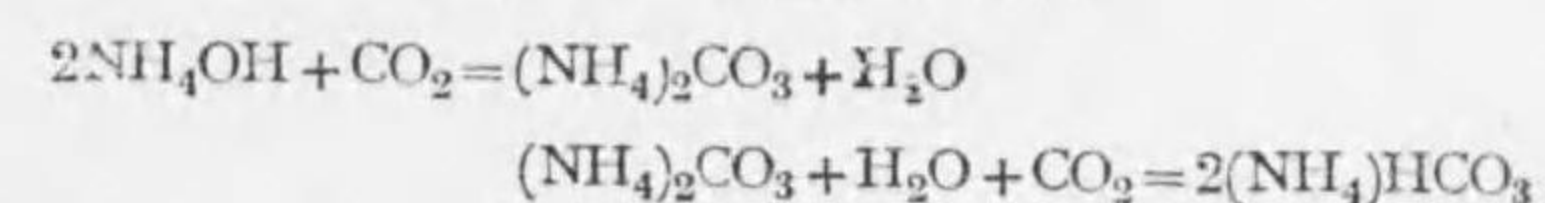
(正酸鹽) 白色結晶性の粉末で、放置すれば徐々に分解して  $\text{NH}_3$  を放ち、酸性鹽  $(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$  となる。



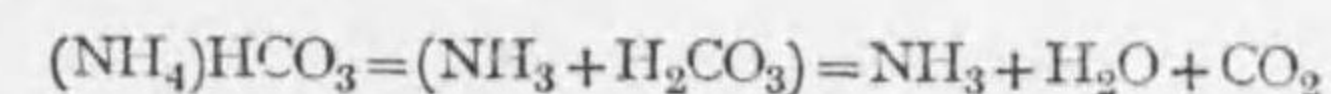
(一半炭酸鹽) 正鹽と類似するが、たゞ強きアンモニアの臭氣を發し、又徐々に分解して  $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}_2$  等を放ち、遂には酸性鹽となる。従て加熱すれば直ちに之等のガスを多量に生ずる故、パン製造のときに用ひられる。その他醫藥としては祛痰及び利尿劑に用ふ。

**酸性炭酸アンモニウム**  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$  (Amm-bikarbonat)

**製法**  $[\text{KHCO}_3$  の製法を参照すれば  $\text{NH}_4\text{OH}$  よりの製法が豫想される] (\*)  
 即ちアンモニア水に  $\text{CO}_2$  ガスを通ずる時は



**性質** (形状、溶解性等) 比較的安定にて大氣中に變化せず、又  $\text{NH}_3$  臭が殆どない。又 K 鹽と同じく、酸性鹽は炭酸鹽に比し水に溶け難く、加熱すれば分解して  $\text{CO}_2$  及び  $\text{NH}_3$  を放つ。



**磷酸アンモニウム曹達** (磷鹽)  $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$   
 (Ammoniumnatriumphosfat)

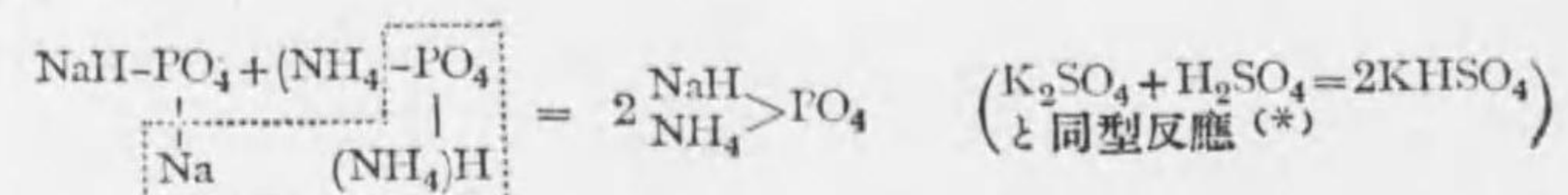
**所在** 熱帯地方にて俗に Guano と稱する鳥糞より天然に化成して層をな

(\*) p. 195



す。

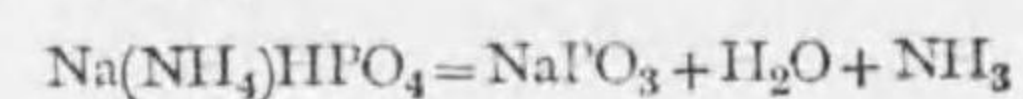
**製法** 上記天産のものを直ちに用ひ得るが、人工的の製法としては、第二磷酸曹達、及び第二磷酸アンモニウムを、等分子量の比に熱湯に溶かして作用せしめる。



**性質** [分子式より見て Na 鹽及び PO<sub>4</sub> 鹽の一般性を考ふれば溶解性、熱の作用等が推測される。]

(形状溶解度) 無色透明の結晶 (Na(NH<sub>4</sub>)HPO<sub>4</sub> + 4H<sub>2</sub>O) にて水に溶解易い。此點は多くの磷酸鹽中にて特に磷酸肥料として用ひらるゝ所以である。

(加熱) 熱すれば先づ熔けるが、次で分解して NH<sub>3</sub> 及 H<sub>2</sub>O を放ち異性磷酸曹達(ガラス様)となる。



故に今白金線的一端を輪にし、之に本鹽の一片を載せて熱すれば、先づ NaPO<sub>3</sub> のガラス様の小球となる。次で之に金屬の酸化物を附着せしめて更に熱すれば、金屬の種類により特殊の色を呈する。之は恰も硼砂球に於けると類似する故、磷酸鹽球とも名づけ、分析化學に屢用ひられる。

(\*) p. 190

## 第十章 アルカリ土族

(Erdalkali; *Alkali earth*)

カルシウム ストロンチウム

バリウム

I	II	III					
Li	Be	B					
Na	Mg	Al					
K	Ca	Sc	元 素	原 子 量	比 重	融 點	原 子 價
Kb	Sr	Y	カルシウム	40.07	1.6	780	2
Cs	Ba	稀土	ストロンチウム	87.63	2.5	800	2
			バリウム	137.37	3.75	850	2

此族は週期表に於て第II族の(a)に相當し、アルカリ金屬(第I族)と土金屬(第III族)との間に位し、性質も亦その中間にある故、アルカリ土金屬の名が與へられてゐる(Be, Mg等は通常第II族(b)に含められる)

何れも原子價2を示し、互に極めて類似した金屬で、古くより一群として取扱はれた。

一般的性質に就ては次のCa, Sr, Baの項に説明を譲る。たゞ表に示す通り、原子量の増加と共に元素の比重を増す點は、アルカリ族と同様であるが、融點の高まる點は夫れと相反する。

**カルシウム** Ca (Calcium; *Calcium*)

**ストロンチウム** Sr (Strontium; *Strontium*)

**バリウム** Ba (Barium; *Barium*)

通常Ca鹽を石灰鹽といひ、Ba鹽を重土と呼ぶことが多い(例、炭酸石灰、硫



酸石灰、炭酸重土)

所在、化合し易き故何れも遊離状態では産出しないが、化合物としては広く存在する、即ち

- (炭酸鹽) 大理石、白堊、霏石、方解石等  $\text{CaCO}_3$
- (硫酸鹽) 石膏  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (磷酸鹽) 磷灰石  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
- (珪酸鹽) 珪灰石  $\text{CaSiC}_3$  (弗化物) 螢石  $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$  等

製法 [アルカリ金属その他の如く、酸化物をCにて還元する法も考へられるが、実際には用ひられない。之は酸素との化合力強きこと、酸化物が熔け難きこと、生じた金属がCと化合物を作ること等による]

(I) 電解法 Na, K と同じく鹽化物を電気爐にて熔かして電解する(但し熔け難き故、融點を下げる爲に  $\text{CaCl}_2$  ならば  $\text{CaF}_2$  を混じて熱する)

(II) アマルガム法 又飽和水溶液に Na アマルガムを作用せしめ、先づ例へば Ba アマルガムとなし、之を  $\text{H}_2$  氣中で加熱して水銀を溜出すれば Ba を残す。

性質 [アルカリ金属の項参照] (\*)

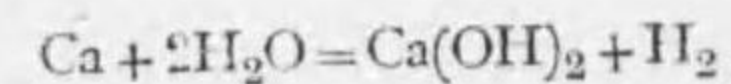
各元素に共通の性質と、特殊の性質とに分けて説明する。

((各共通性) (形状比重等) 白色又は黄色の固体をなし、アルカリ金属に比すれば何れも比重大にて、融點も高く、原子價は2として作用する。

(溶解度) アルカリ族と異り水酸化物、炭酸鹽、硫酸鹽、磷酸鹽等は難溶性にて、同種の鹽に就て比較すれば、一般に原子量の増加に伴ひ溶解度は減少する。

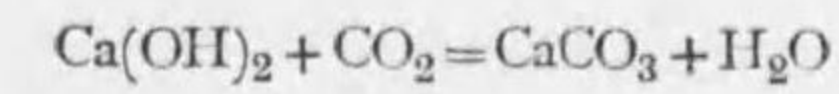
(酸素の作用) アルカリ金属に劣るが何れも空氣中で酸化され易く、殊に熱すれば強き光を放つて酸化物となる。

(水の作用) 水に逢へば常温にて熱を發し、アルカリ金属と同じく水酸化物を生ずるが



然し此水酸化物のアルカリ性はそれに劣り、且つ溶解度も亦少い。尙之は  $\text{CO}_2$  を吸ひ易くして炭酸鹽となる。

(\*) p. 172



(焰色反應) 何れも無色の焰に特殊の色を與へる(次項参照)

(特殊性) 各元素は多少の相違を示すが、それ等は次の如く概ね原子量と密接な關係を示してゐる。

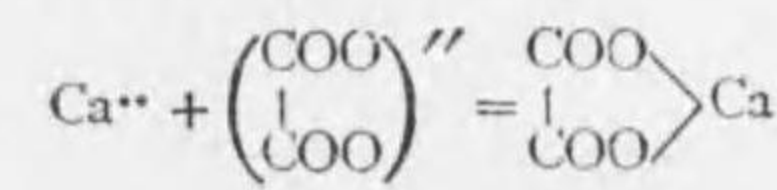
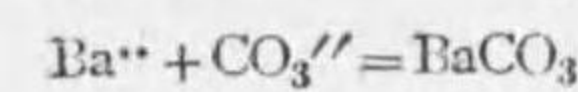
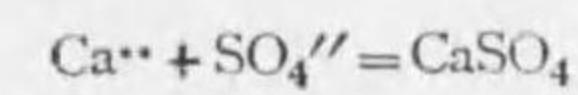
(原子量と物理性) 比重、融點等は何れも原子量の増加と共に、即ち Ca, Sr, Ba の順に増す、然るに鹽の溶解度は却て減少し、 $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaCO}_3$  の如きは極めて溶け難い。

(原子量と化學性) 水酸化物のアルカリ性、化合物の安定度等は、原子量の増加と共に増す、例へば  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  等は加熱によつて分解するが、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{BaCO}_3$  等は甚だ分解し難い。

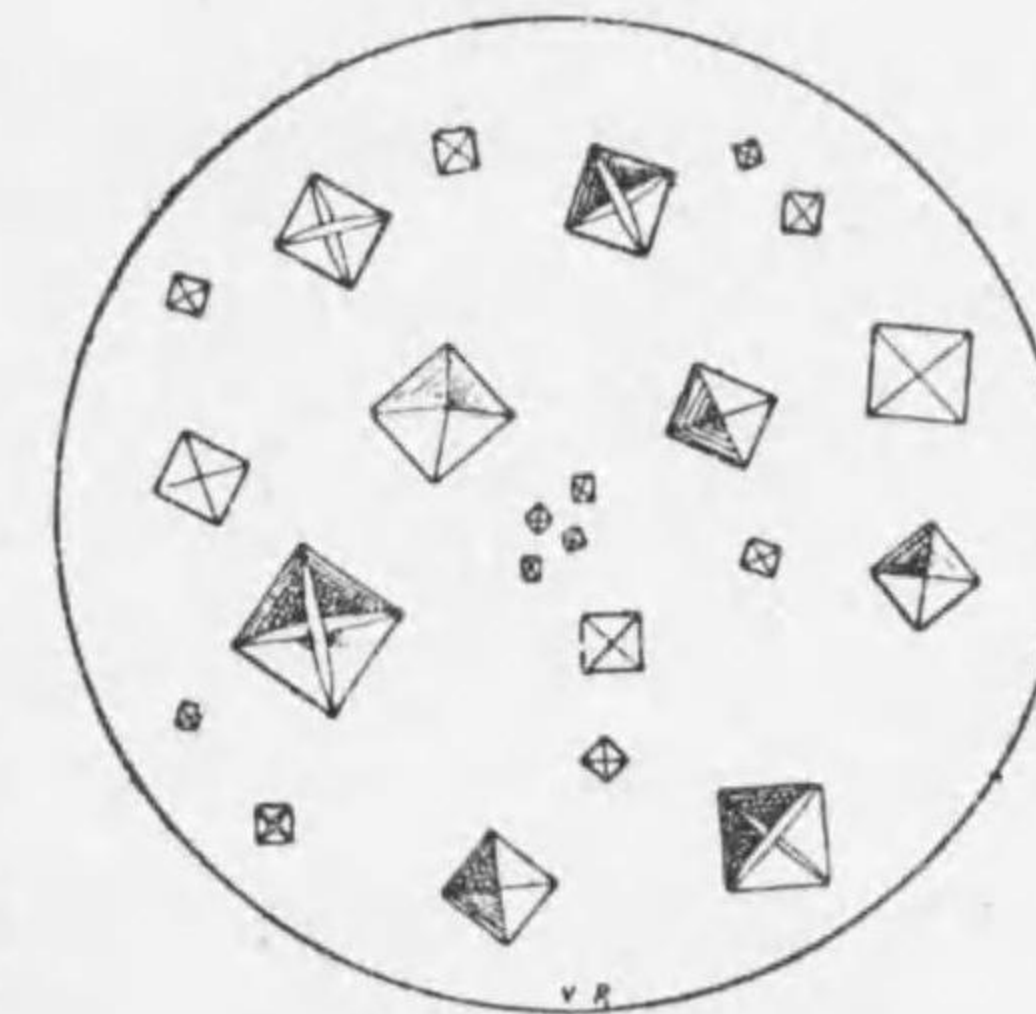
(焰色反應) Ca は黄、Sr は鮮紅、Ba は淡綠を示す故、識別法に用ひられる。

### Ca 等の化合物

(イオンの作用) 何れも水溶液にて二價のイオン  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$  等を生じ、 $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{CO}_3^{--}$ ,  $\text{PO}_4^{--}$  或は蓚酸イオン  $(\text{C}_2\text{O}_4)^{--}$  等と不溶、又は難溶の沈澱を生ずる。即ち



(生理的作用) 動植物に Ca が必要 缺く可からざることは多くの實驗で知られてゐる、而して植物の葉は Ca に富み、葉面積の多きもの程之を含むことが多く(例、ウマゴヤシ、煙草等)、主として呼吸作用と關係があ



第二十四圖

るらしく、此際生成する有害なる有機酸、殊に蓚酸の如きを中和し、不溶性の Ca 鹽となすと考へられる。従て之が不足すればその生育に障害を來す故、



適當に補給するを要し、種々の石灰鹽(例へば過磷酸石灰)は肥料として用ひられる。

又動物に於ては骨格の成分が磷酸カルシウムであり、卵殻、介殻等は炭酸カルシウムであり、その他細胞の核質部等にも存する故、動物も亦多量に Ca を要するが、此際 Ca は生理的作用を營むといふよりも、寧ろ主として生體の保護用に供せられてゐる。

斯く Ca が生物に必要なに拘らず、之と類似の性質を示す Sr, Ba, 等にては代用し得ないばかりでなく、之等は却て毒作用を呈することは注意すべき點である。

識別 [性質中、特長とすべき焰色反應、イオンの作用等を利用すべきである]

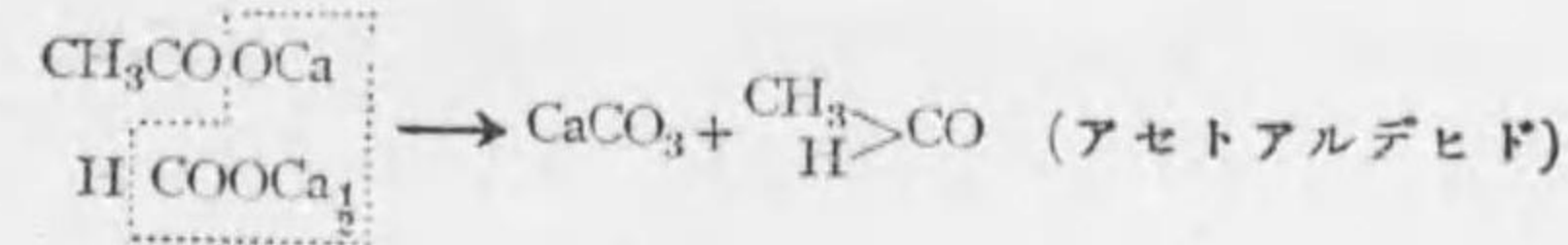
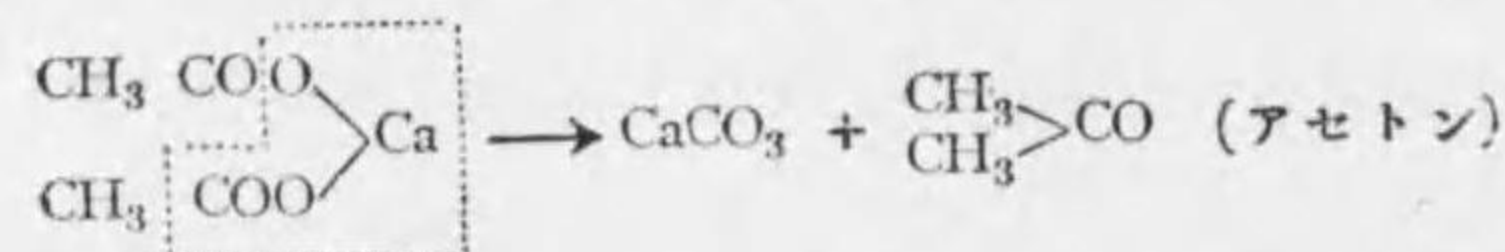
(1) 焰色反應及びスペクトル(前述 Ca の項参照)。(2) その化合物は何れも溶液より硫酸にて極めて難溶性の白色沈澱(BaSO<sub>4</sub>等)となる故、定性、定量の分析に用ひられる。(3) 尙クロム酸加里にて Ba 化合物のみは黄色のクロム酸バリウムを沈澱する。(4) Ca 等は蓆酸アンモニウムにより不溶性の蓆酸鹽を作る故、Ca 等を完全に分離し又は之を定量するに用ひられる。

類 型 式

無機酸の Ca (Ba 等) の化合物に就ては既に擧げたが、有機酸も之に相當する鹽を作る。今 Ca を代表にとれば

(無機酸)	(Ca 鹽)	(有機酸)	(Ca 鹽)
2HCl	CaCl <sub>2</sub>	2HCOOH	(HCOO) <sub>2</sub> Ca
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	2CH <sub>3</sub> COOH	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Ca
2H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	COOH   COOH	COO   COO } Ca

之等有機酸の鹽は多く難溶、又は不溶性にて之等の酸を分離するに利用される。尙有機酸鹽の特色として、之を乾溜すれば相當するアルデヒド、又はケトン類を生ずる爲、それ等の合成法に廣く用ひられてゐる。例へば



[酸化物及び水酸化物]

アルカリ金属と同じく酸化物 (YO) 過酸化物 (YO<sub>2</sub>) 及び水酸化物 (Y(OH)<sub>2</sub>) の三種がある(但 Y=Ca, Sr, Ba 等の 2 價金属を示す。以下倣之)

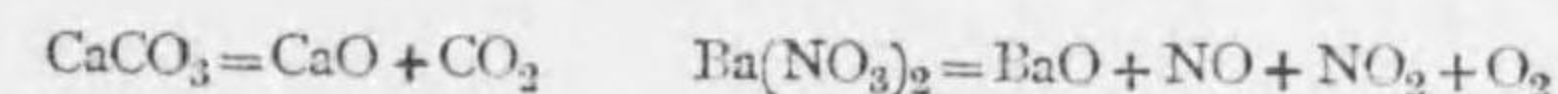
酸化カルシウム CaO (Ca-oxyd)

(煨燒石灰 又は生石灰) (Gebrannter Kalk; Quick lime)

酸化ストロンチウム SrO (Sr-oxyd)

酸化バリウム BaO (Ba-Oxyd)

製法 [分子式より (Y+O) と見て Ca, Ba 等を焼くも一法であるが、之等の金属は遊離狀に得難き故、不適當なることは直ちに知られる。従て常法により炭酸鹽、硝酸鹽等を熱して分解すべきである] 即ち炭酸鹽(例、Ca ならば大理石、石灰石、Ba ならば毒重石等)、又は硝酸鹽等を加熱して得らる。



性質 [Na<sub>2</sub>O との比較により、形状、溶解度或は濕氣、炭酸ガスの吸収性等が推測される] (\*)

(加熱) 白色無定形の堅い塊で強熱すれば (2000°) 烈しく白光を放ち、殊に酸水素焰を當つる時は著しく、之を石灰光 (又は Drummond 光) と呼んで光源となすことは既に述べた。尙甚だ熔け難く 3000° に達して漸く熔融するに至る。

(CO<sub>2</sub> の作用) 大氣中で CO<sub>2</sub> を吸ひ炭酸鹽となり易い。



(H<sub>2</sub>O の作用) 水を吸ひ易く大氣中の濕氣により、殊に水を注ぐ時は高熱を發して水酸化物となり、此現象を消化 (Läschen; Slaking) と呼ぶ



(\*) p. 174



(生理的作用) 之等の酸化物、又は水酸化物は殺菌力を示す故、消毒剤として用ひ、又一般に他のアルカリ土化合物の製造に利用される。

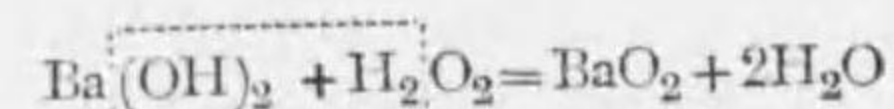
### 過酸化バリウム BaO<sub>2</sub> (Bariumperoxyd)

Ca, Sr 等も同型の化合物を作るが、Ba のが最もよく知られてゐる。

製法 [(BaO + O) と見れば製法が推知される。(Ba + O<sub>2</sub>) も可能であるが Ba が遊離状に得難き故製法には不適]

(I) 酸化物の加熱 酸化バリウムを空气中(CO<sub>2</sub> を含まざる)、又は酸素中で加熱する。

(II) 水酸化物と過酸化水素 重土水に過酸化水素を加ふれば結晶状となり沈澱する。

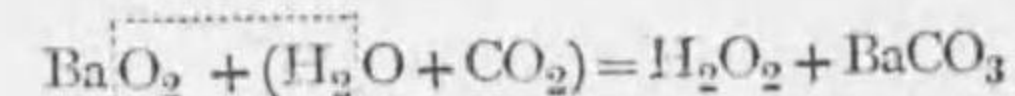
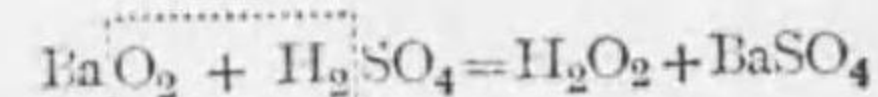


性質 [(Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> との比較により、加熱、酸の作用等が直ちに豫想される)] (\*) 白色の粉末で Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が水に溶解易きに反し、之は水に溶解難い。

(加熱) 然し Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と同様に高熱すれば O を放ち、酸化物 (BaO) となる。依て製法を参照して温度、壓力の如何により BaO<sub>2</sub> と BaO との間には、次の如き可逆反応が行はれることが知られる。



(酸の作用) 稀き酸を加ふれば、Ba と H<sub>2</sub> と置換して H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を生ずる故、その製法に用ふる。又此作用は炭酸 (即ち炭酸ガスを含む水) の如き極弱い酸でも行はれる。



但し此際濃硫酸を用ふれば、生じた H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は更に分解し、オゾンと酸素とを放つ。

(\*) p. 174

水酸化カルシウム Ca(OH)<sub>2</sub> (Ca-hydroxyd)

(苛性石灰 消石灰) (Gelöschter Kalk; *Slaked lime*)

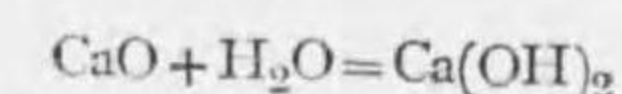
水酸化ストロンチウム Sr(OH)<sub>2</sub> (Sr-hydroxyd)

水酸化バリウム Ba(OH)<sub>2</sub> (Ba-hydroxyd)

(又は苛性重土)

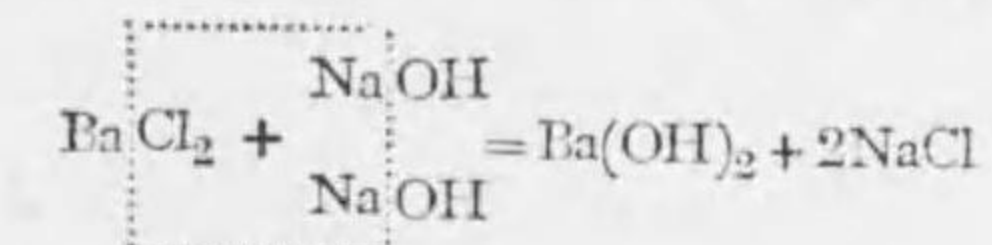
製法 [分子式を (YO + H<sub>2</sub>O), (Y<sup>..</sup> + 2OH<sup>'</sup>) 等に分割せよ]

(I) 酸化物に水の作用 酸化カルシウム(生石灰)、酸化バリウム等に水を注げば得られ、最も簡単に又最も普通に用ひられる。

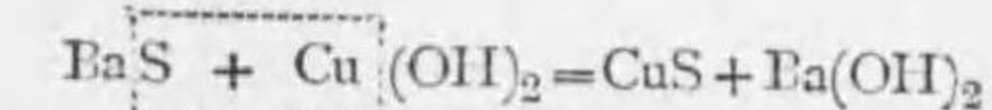
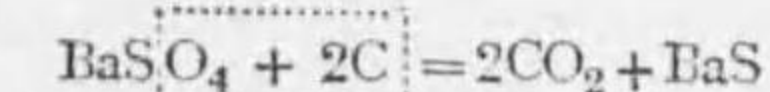


(II) 置換法 (Y<sup>..</sup> + 2OH<sup>'</sup>) の理に基き一般に Ca, Sr, Ba の化合物 (即ち鹽化物、硫化物、炭酸鹽等) に水酸化物 (苛性アルカリ、その他) を作用せしむる法で、殊に Ba(OH)<sub>2</sub> の場合に行はれてゐる。例へば

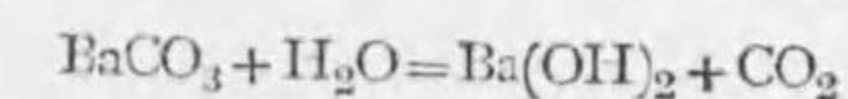
(a) 鹽化バリウムを苛性アルカリ溶液と共に熱する。



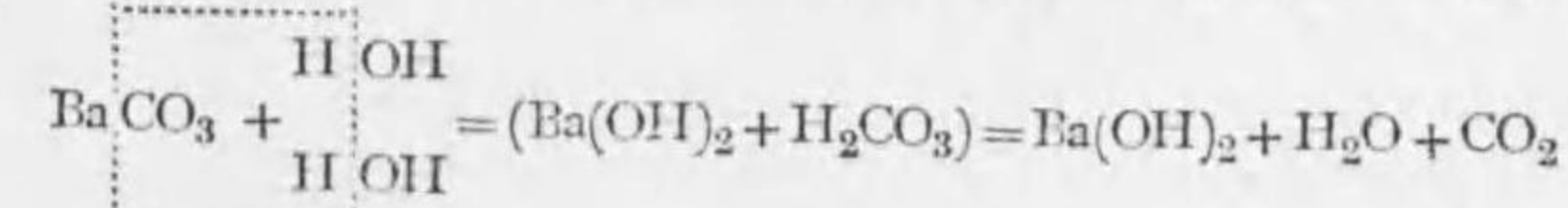
(b) 重晶石 (BaSO<sub>4</sub>) を木炭により還元して硫化物となし、その水溶液に酸化銅 (CuO) を加へて煮沸する (此際 (CuO + H<sub>2</sub>O) は Cu(OH)<sub>2</sub> と同様の作用をなすと見れば理解し易い)



(c) 毒重石 (BaCO<sub>3</sub>) の粉末上に過熱した水蒸氣を通ずる。



此反應も水を HOH なる水酸化物と見れば (a) (b) と同じ形となり理解し易い。



然るに兩邊に H<sub>2</sub>O ある故、之を省いて簡単にすれば上の式となる。



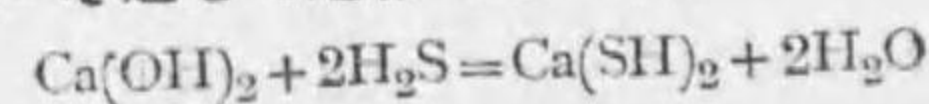




水硫化カルシウム  $\text{Ca}(\text{SH})_2$  (Ca-sulfhydrat)

水硫化バリウム  $\text{Ba}(\text{SH})_2$  (Ba-sulfhydrat)

製法 上記の如く (I)  $\text{CaS}$  (又は  $\text{BaS}$ ) に水を加へて熱するか、又は (II) 石灰乳 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) に  $\text{H}_2\text{S}$  を通じて飽和せしめる。



性質 不安定にて溶液として存在し、蒸発すれば  $\text{CaS}$  に分解する。その特性は毛髪を軟くし、更に進めば之を溶かして膠質液となす故、鞣皮工場にて脱毛剤となす。

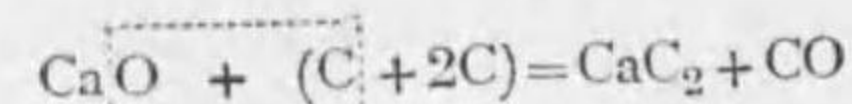
(石灰硫肝) 尙此外に硫黄を含む化合物として石灰硫肝がある。之は多硫化カルシウム ( $\text{CaS}_x$ ) と  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaSO}_4$  の混合した組成を有し酸に逢ひ  $\text{H}_2\text{S}$  を發す。

#### [炭化物及び炭窒化物]

炭化石灰  $\text{CaC}_2$  (Ca-karbid; *Ca. carbide*)

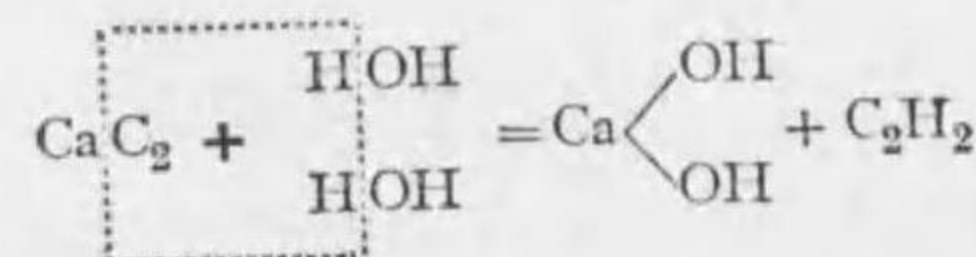
(カルシウム)カーバイド

製法 生石灰とコークス (炭素) とを混じ電気爐にて高熱する (約3000°)

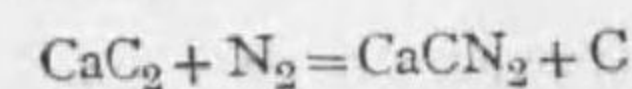


性質 (形状) 無色結晶性の堅い塊であるが、市販のものは不純物の爲に黒灰色を呈す。

(水の作用) 水を加ふれば悪臭あるアセチレン瓦斯 (燈火用に供す) を發生する故、その製法に利用される。



(窒素の作用) 高熱の下に窒素ガスを送れば、炭窒化石灰となる。従てその製法にも用ひられる (次項参照)



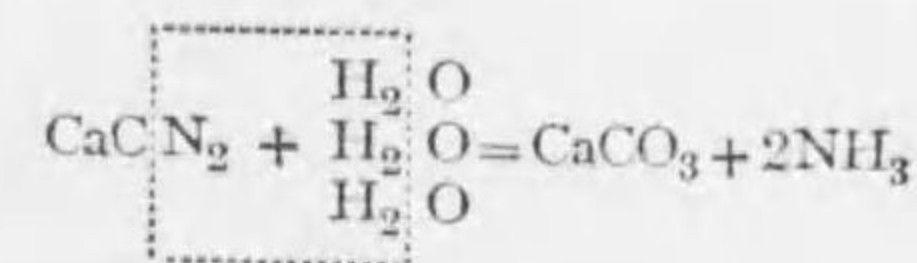
注意  $\text{Ca}$  の原子價は 2、 $\text{C}$  の原子價は 4 を普通とする。而して  $\text{CaC}_2$  は  $\begin{array}{c} \text{Ca} \\ | \\ \text{C} \equiv \text{C} \end{array}$  の如き特殊の構造をとるものと考へられてゐる。

炭窒化石灰  $\text{CaCN}_2$  (Ca-cyanamid)

又は窒化石灰 (Kalkstickstoff; *Nitrolime*)

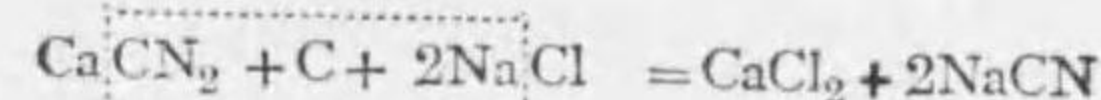
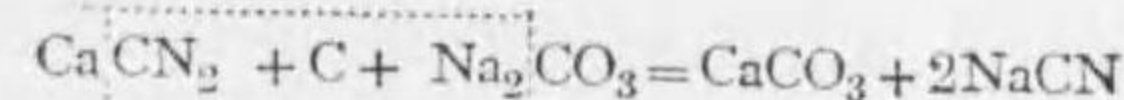
製法 [ $\text{CaC}_2$  の性質より直ちに知らる] 上記の如く炭化石灰を粉末とし約 1000° に熱して、之に  $\text{N}_2$  を通ずれば化合する。

性質 (水の作用) 灰黒色の粉末にて、過熱した水蒸氣を送れば分解して  $\text{NH}_3$  を放つ。



故に空中窒素を  $\text{NH}_3$  に變ふる際に、この反應を利用し (空中窒素の項参照) (\*) 進んで肥料の製造に應用される。

(シアン化合物の生成) 炭酸曹達、食鹽の如き  $\text{Na}$  化合物と炭素とを、 $\text{CaCN}_2$  と混じて適當の方法により熔融すればシアン化曹達が得られる。従てその製法にも用ひられる。



#### [鹽化物及び鹽素酸素化合物]

鹽化カルシウム  $\text{CaCl}_2$  (Ca-chlorid)

鹽化ストロンチウム  $\text{SrCl}_2$  (Sr-chlorid)

鹽化バリウム  $\text{BaCl}_2$  (Ba-chlorid)

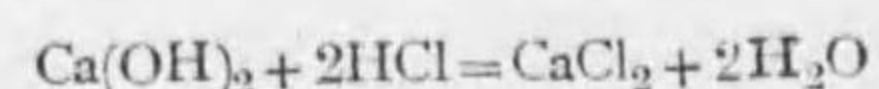
所在  $\text{CaCl}_2$  は Stassfurt 地方に稀に産するが、他は殆ど天産せず。たゞ海水又は鑛泉中に僅かに含まれてゐる。

製法 [分子式より ( $\text{Y}'' + 2\text{Cl}$ ) を得る故、( $\text{Y}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$ )、或は ( $\text{YCO}_3 + 2\text{HCl}$ ) 等の製法が推測される]

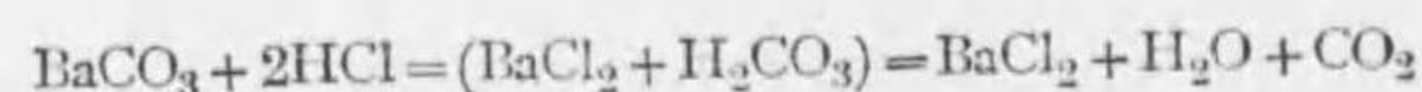
(I) 消石灰と鹽酸 實驗室、又は工場等にて  $\text{HCl}$  を中和するに屢、消石灰  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を用ふる故、種々の場合に副産物として得られる ( $\text{BaCl}_2$  等も同様)

(\*) p. 95





(II) 炭酸鹽と鹽酸 即ち  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  等を鹽酸に溶かせば純良のものが得られる。



性質 [鹽化物の一般性により形状、溶解度等が知られる] (\*)

(形状溶解性) 無色透明の結晶にて ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 極めて水に溶け易く潮解性を呈する(但  $\text{BaCl}_2$  のみは潮解性なし)。

(寒劑)  $\text{NaCl}$  と同じくその結晶を氷と攪拌すれば、著しく温度が下る(注意して行へば  $\text{CaCl}_2$  ならば  $-48.5^\circ$ )。従て寒劑として冷却用に供せられる。

(加熱) 先づ結晶水の大部を失ひ ( $\text{CaCl}_2$  は  $200^\circ$ ), 更に進めば熔融して無水物となる ( $720^\circ$ )。之等は何れも再び水分を吸収する力強き故、廣く乾燥劑として用ひられる。

(生理的作用) 出血、痙攣的疾患等に有効で、醫藥として内服、又は外用に供せられる。

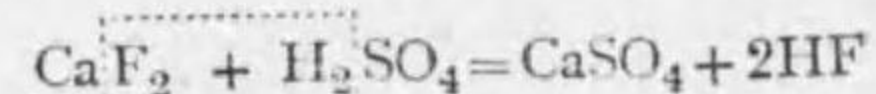
#### 弗化カルシウム $\text{CaF}_2$ (Ca-fluorid)

所在 螢石として多量に天産する。

性質 (形状、溶解性) 無色の結晶で日光に晒した後、暗所に置けば螢様の光を放つ故此名がある。又ハロゲン化物であるが水には殆んど溶解せず (1:26000)

(熔劑) 他の熔け難き鹽石と混ぜて熱すれば、 $\text{HF}$  を放ちて著しく低温にて融解せしむる性質がある爲に (Ca の製法参照)、冶金術に熔劑として用ふる。

(酸の作用) 他の強酸により弗化水素を放ちその製法に供せられる。

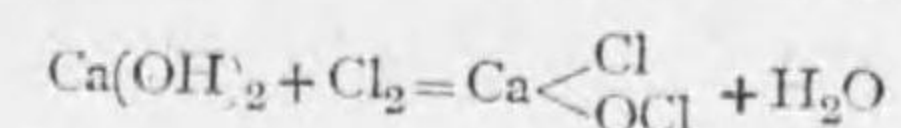


#### クロール石灰 (漂白粉) $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OCl} \end{smallmatrix}$ (Chloralkali; Bleaching powder)

此物質は又鹽化物と次亜鹽素酸鹽との混合物、即ち  $\text{CaCl}_2 + \text{Ca(OCl)}_2$  なる組成を示すとも考へられてゐるが(尙實際には少量の  $\text{Ca(OH)}_2$  をも含む)、上式は之を二分した形で示したものである。

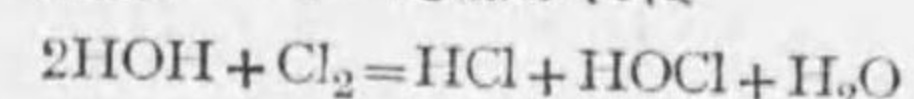
(\*) p. 183

製法 [KOCI に於ける ( $\text{KOH} + \text{Cl}_2$ ) と同様の方法を探る] (\*)  
即ち常温にて消石灰(固體)に  $\text{Cl}$  ガスを通じて飽和せしめる。



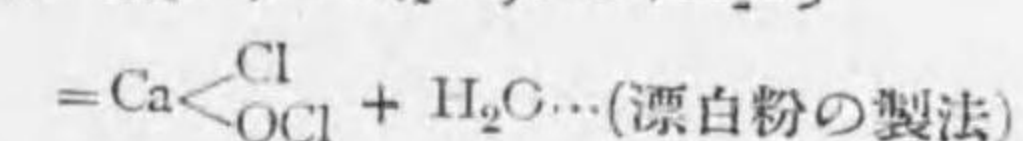
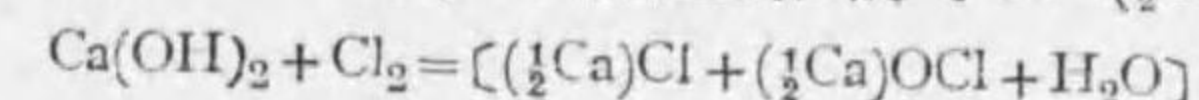
#### 類型式

此式は  $\text{Cl}$  ガスを水中に導き  $\text{HOCl}$  を得る反應 ( $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{HClO}$ ) と同型である。即ち今此式の兩邊に  $\text{H}_2\text{O}$  を加ふれば



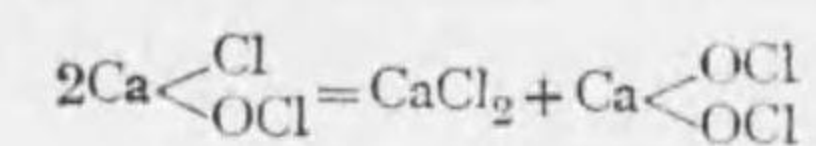
従て  $\text{KOH}$  を用ふれば  $2\text{KOH} + \text{Cl}_2 = \text{KCl} + \text{KClO} + \text{H}_2\text{O} \dots \dots$  ( $\text{KClO}$  の製法) (\*)

而して  $\text{K}$  は一價なるに  $\text{Ca}$  二價なる故、上式に於て  $\text{K} = (\frac{1}{2}\text{Ca})$  と置けば

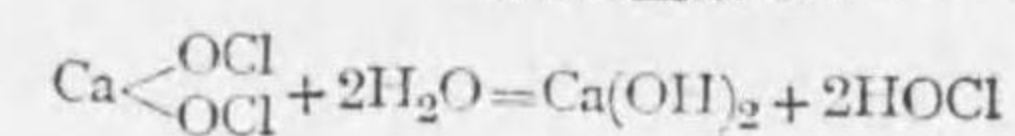


性質用途 [次亜鹽素酸鹽の性質として  $\text{Cl}$  を分離し易き故、種々なる  $\text{Cl}$  の作用を呈すべきことが察せられる。] 即ち鹽素の臭氣を放つ白色の粉末にて市販のものは  $\text{Ca(OH)}_2$  を含む故、水に投ずれば大部分沈澱する。

(水溶液) 水中にて次の反應が行はれてゐると考へられる。



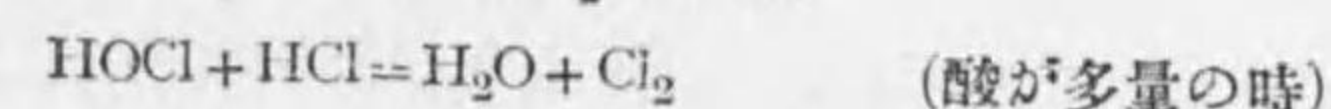
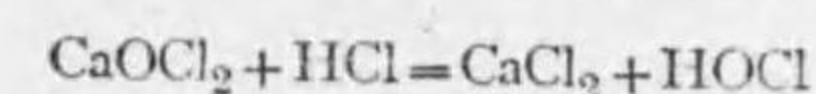
(次亜鹽素酸カルシウム)



(次亜酸素酸)

従て  $\text{HOCl}$  と同じき性質を示し、微かに次亜鹽素酸の臭を感じ、アルカリ性にて酸化力が強く、有機色素を直ちに脱色する。

(酸の作用) 稀鹽酸、その他の酸にても亦同様に  $\text{HOCl}$  を生じ、尙酸のみならず空氣中の  $\text{CO}_2$  によつても同様の分解が起る(炭酸として作用する爲)



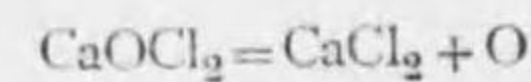
(漂白作用) 斯く水中、殊に酸を加へた際に  $\text{Cl}$  (又は之を放ち易き  $\text{HOCl}$ ) を生ずる故、鹽素としての酸化漂白を行ひ、精製綿、ガーゼ、その他織物類の漂白に供し、又殺菌劑として使用される。而して其作用は遊離し得る  $\text{Cl}$  の

(\*) p. 34



量に比例すべきで、之を漂白粉中の有効塩素量と呼び、品質の良否を決定する標準とされてゐる (普通 25% 以上)

(加熱又は日光の作用)  $KOCl$  と同じく、分解して  $O$  を放ち安定な化合物に變る。従て貯藏の際には密閉器に入れ冷暗處に置く必要がある。



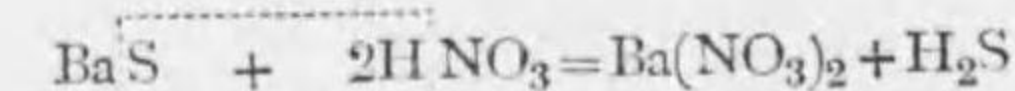
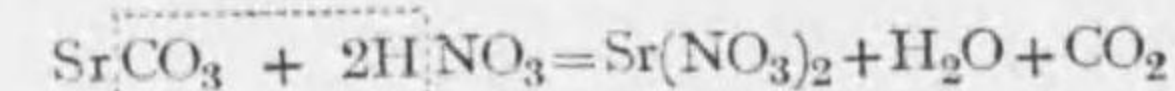
〔硝 酸 鹽〕

硝酸カルシウム  $Ca(NO_3)_2$  (Ca-nitrat)

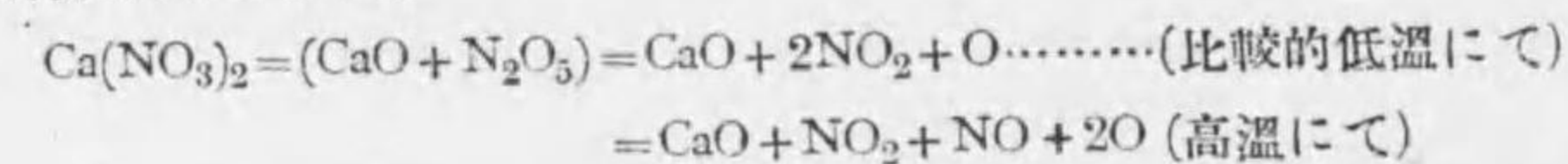
硝酸ストロンチウム  $Sr(NO_3)_2$  (Sr-nitrat)

硝酸バリウム  $Ba(NO_3)_2$  (Ba-nitrat)

製法 炭酸鹽 (又は硫化物) を硝酸に溶解して得らる。



性質 〔硝酸鹽の一般性により形状、溶解度、熱の作用等が推測される〕(\*)  
何れも無色の結晶にて水に溶け易く (Ca 鹽のみは酒精にも溶解)、熱すれば分解して酸化物となる。



アルカリ土化合物の特性として無色焰に呈色せしむる故、屢硫黄、炭末、硝石 (又は鹽素酸加里) 等と混じて煙火を製し、Sr 鹽は深紅色、Ba は綠色の焰を放たしめる。

〔硫酸鹽又は酸性硫酸鹽〕

硫酸カルシウム  $CaSO_4$  (Ca-sulfat)

又は石膏 (Gypsum; *Gyps*)  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

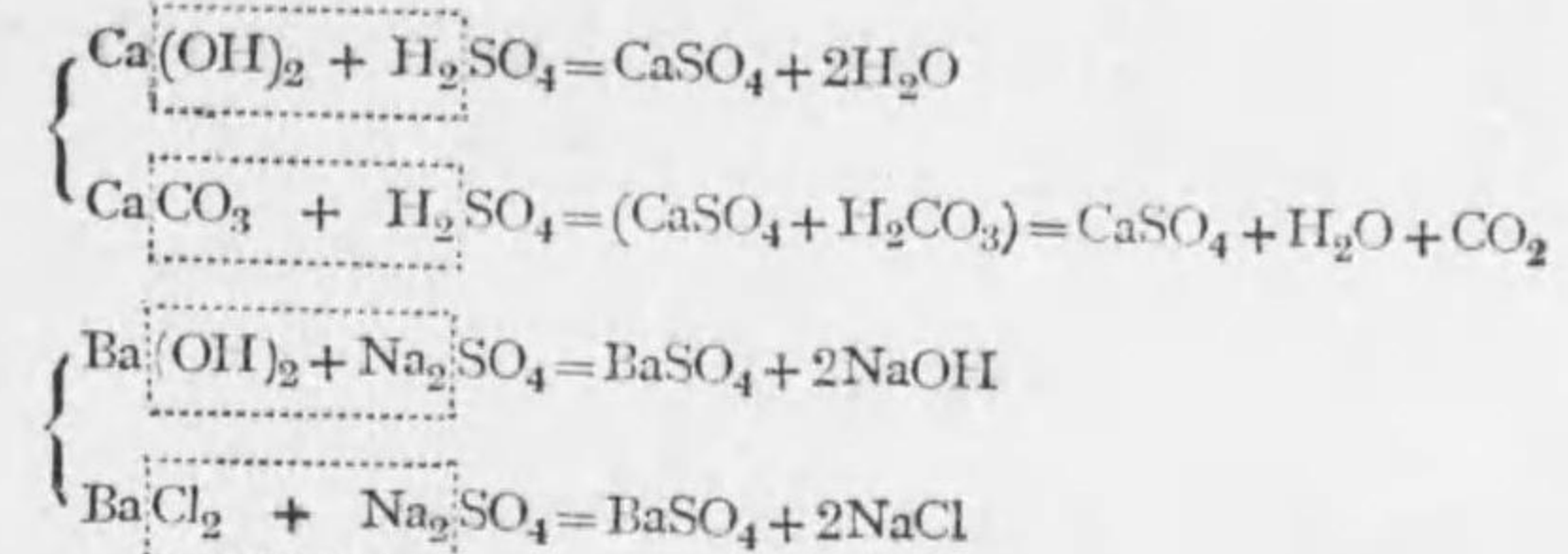
硫酸ストロンチウム  $SrSO_4$  (Sr-sulfat)

硫酸バリウム  $BaSO_4$  (Ba-sulfat)

(\*) p. 187

所在  $CaSO_4$  は石膏として、 $BaSO_4$  は重晶石として産出する。その他土壤、礦泉中にも Ca 鹽は多く含有される。

製法 〔分子式を  $(Y^{++}SO_4'')$ 、或は  $(Y(OH)_2 + H_2SO_4)$ 、 $(YCO_3 + H_2SO_4)$  等の形に變形せよ〕 即ち Ca, Sr, Ba 等の水酸化物、炭酸鹽、鹽化物、硝酸鹽等に、硫酸又は硫酸鹽溶液を作用せしめる。



性質 〔アルカリ土族の一般性、及び  $Na_2SO_4$  の性質を参照すれば、形状、溶解度その他が推測される〕。(\*)

〔各共通性〕 何れも類似の性質を示す故、之を表示し、且アルカリ化合物と比較すれば、

	$CaSO_4$	$SrSO_4$	$BaSO_4$	$Na_2SO_4$
(生成)	$(Ca^{++} + SO_4'')$ にて生じ白色沈澱	$(Sr^{++} + SO_4'')$ にて同様	$(Ba^{++} + SO_4'')$ にて同様	$(2Na^{+} + SO_4'')$ にて生ずるも沈澱せず
(形状)	白色結晶 ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ )	同 ( $SrSO_4$ )	同 ( $BaSO_4$ )	同 ( $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ )
(溶解度)	水に稍難溶 ( $1/400$ )	難溶 ( $1/5,000$ )	最も難溶 ( $1/400,000$ )	< 水に溶け易し
(安定度)	大氣中にて變化せず 白色顔料となす	同	同	大氣中にて風化す

即ち特徴としては、硫酸アルカリと異り一般に難溶性にて此點は  $Ca^{++}$ 、 $Sr^{++}$ 、 $Ba^{++}$  又は  $SO_4''$  の分離檢出に利用される。

〔各特異性〕 ( $CaSO_4$  の加熱) その結晶 ( $CaSO_4 + 2H_2O$ ) は加熱により ( $120^\circ$  にて) 燒石膏 ( $2CaSO_4 + H_2O$ ) となる。此物は水と煉りて放置すれば、再び結

(\*) p. 205 及 187



晶水を得て元の形に復し、硬化する。故に此性を利用して石膏細工とし、又は繻帯材料として外傷の治療に用ひられる。然し最初の加熱が過ぐる時は(200°以上)、全く無水物となり、再び水を加へても硬化しない。斯く過熱することを石膏の焼殺といふ。

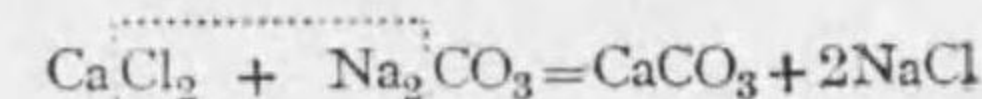
(BaSO<sub>4</sub>の生理的作用) Baが生理的に有害なることは既に述べたが、上の如くBaSO<sub>4</sub>は殆ど不溶にてBa<sup>++</sup>を生ずることなき故、此ものは毒作用をも呈しない。

### 〔炭酸鹽〕

炭酸カルシウム	CaCO <sub>3</sub> (Ca-karbonat)
炭酸ストロンチウム	SrCO <sub>3</sub> (Sr-karbonat)
炭酸バリウム	BaCO <sub>3</sub> (Ba-karbonat)
及び夫等の酸性鹽	CaH <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 等 (Ca-bikarbonat)

所在 CaCO<sub>3</sub>はCa鹽中にも最も普通に存するもので、例へば石灰石、大理石、方解石、霰石、白堊等、或は鐘乳石、石筍等も之に屬する。尙その他動物の骨格、或は貝殻、卵殻等の主成分をなし、植物の灰にも見出される。

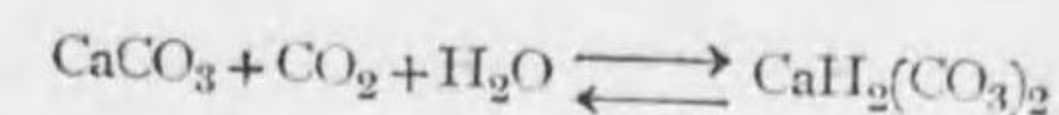
製法 [分子式を(Y<sup>+++</sup>+CO<sub>3</sub><sup>'</sup>)とし、(Y(OH)<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、(YCl<sub>2</sub>+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)等の形に變形す] 即ちCa鹽(例へばCaCl<sub>2</sub>)に炭酸アルカリを加ふれば、難溶性のCaCO<sub>3</sub>を生成して沈澱する。



性質 [アルカリ土化合物、及び炭酸鹽の一般性を夫々参照すれば、形状、溶解度、加熱、酸の作用等が豫知される] (\*)

(中性鹽と酸性鹽) 中性鹽(即ちCaCO<sub>3</sub>等)は何れも白色結晶狀の粉末にて純水に殆ど溶けないが、CO<sub>2</sub>を含む水には溶けて酸性鹽となる。而して此酸性鹽を熱する時、再び分解して中性鹽となることは、アルカリ鹽の場合に同じく、之等の反應は互に可逆的である。

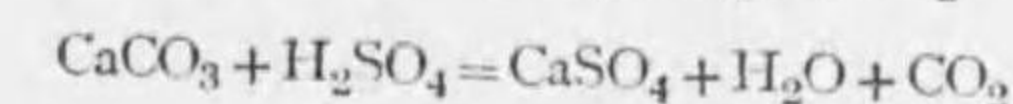
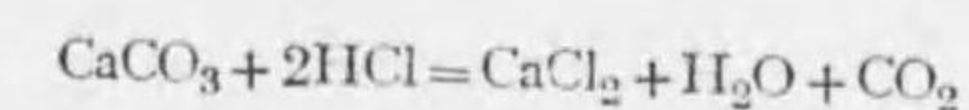
(\*) 205 及 194



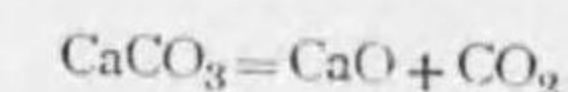
鐘乳石、硬水 天然水は屢CO<sub>2</sub>を含む故、石灰岩(CaCO<sub>3</sub>)を重炭酸カルシウムの形として溶解し、之が岩石の間より濾下する際に、CO<sub>2</sub>を放ちて再び不溶性の炭酸カルシウムとなつて固化し、次第に生長して所謂鐘乳石、又は石筍等をなす。

又此種の水を硬水といふことは既に述べたが、(\*)之を煮沸すればCaCO<sub>3</sub>を沈澱せしめて軟水に變へ得る故、一時的の硬水と稱へ、之に對して硫酸カルシウムを含む硬水はかかる變化なき故永久的の硬水と名づける。

(酸の作用) 種々の酸(HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等)により分解してCO<sub>2</sub>を發生し鹽を生成する。



(加熱) 尙ほ熱によつてもCO<sub>2</sub>を放つて分解するが、此際は酸化物を生ずる。



類型反應 金屬炭酸鹽の一般反應参照 (\*\*)

### 〔磷酸鹽〕

磷酸は三價の酸なる故次の如く種々の鹽類がある。

第三磷酸鹽	Y <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Sr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	(K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )
第二磷酸鹽	YH(PO <sub>4</sub> )	CaHPO <sub>4</sub>	SrHPO <sub>4</sub>	BaHPO <sub>4</sub>	(K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )
第一磷酸鹽	YH <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	CaH <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	SrH <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	BaH <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	(KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )

上記三種の鹽の分子式は少し記憶し難い様であるが、第二鹽を二倍して考ふればY<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、YH<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>となり、Yの代りに2H宛置換された形となる。而してCa, Sr, Br共に此三種の鹽を作るべきであるが、今その主要なるCa鹽を代表的にとり説明を加へる。

第三磷酸カルシウム Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (tertiäres Ca-phosphat;

*Tertiary Ca. phosphate*)

第二磷酸カルシウム CaH(PO<sub>4</sub>) (sekundäres Ca-phosphat;

*Secondary Ca. phosphate*)

(\*) p. 51

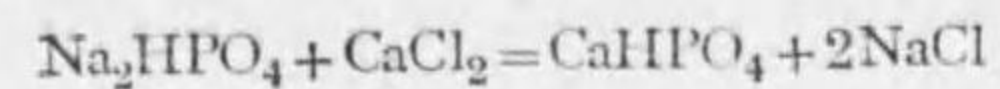
(\*\*) p. 195



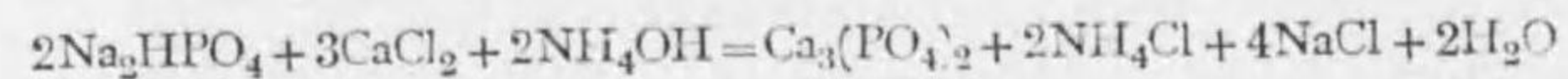
第一磷酸カルシウム  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$  (primäres Ca-phosphat; Primary Ca. phosphate)

所在 第三鹽のみは燐灰石等として稍多く産し、又動物の骨質の主成分をなし、植物にも含まれる。

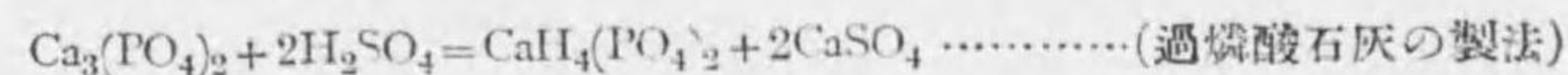
製法 [種々の方法にて磷酸アルカリをCa鹽にて置換する] 即ち第二鹽は第二磷酸曹達の水溶液を磷酸々性となし、之に  $\text{CaCl}_2$  の溶液を加へる。



此際アンモニヤ性溶液として  $\text{CaCl}_2$  を加ふれば第三鹽が得られる。



第一鹽は第二又は第三鹽に  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を作用せしめ、CaをHに置換する。



性質 [磷酸曹達及び磷酸の性質参照] (\*)

(形状溶解度) 何れも白色の粉末であるが、水に対する溶解度は異り、第三は殆ど溶けず、第二、第一の順に溶け易くなる。而して加水分解の結果第一鹽の溶液は酸性を呈する。

(加熱) 第二よりは焦性鹽 ( $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$ )、第一よりは異性鹽  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  に變化する (磷酸を加熱する場合と同じ)。

(生理的作用) 第一鹽 ( $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ ) と石膏 ( $\text{CaSO}_4$ ) との混合物を過磷酸石灰といひ (第一鹽の製造に際して生ず)、磷酸肥料として重要な作用をなす。又第二鹽は佝僂病、腺病等の内服に供せられる。

固体の一般性

分子説より見たる氣、液、固体 物質が氣狀をなす時は、之を構成する分子の距離が遠く、各自任意に移動し得る故、温度壓力の影響によつて著しく容積を變化する。然るに之が液狀となれば各分子の距離は稍近くなり、相互の分子引力により互に牽制されてその移動は稍困難となる。従て温度の影響は蒙むるが、壓力の影響は極めて少い。更に固狀となれば、各分子の距離は更に接近し、殊に結晶形ならば夫等の分子が幾何學的に配置され、容易にその位置を動くことなく、温度の影

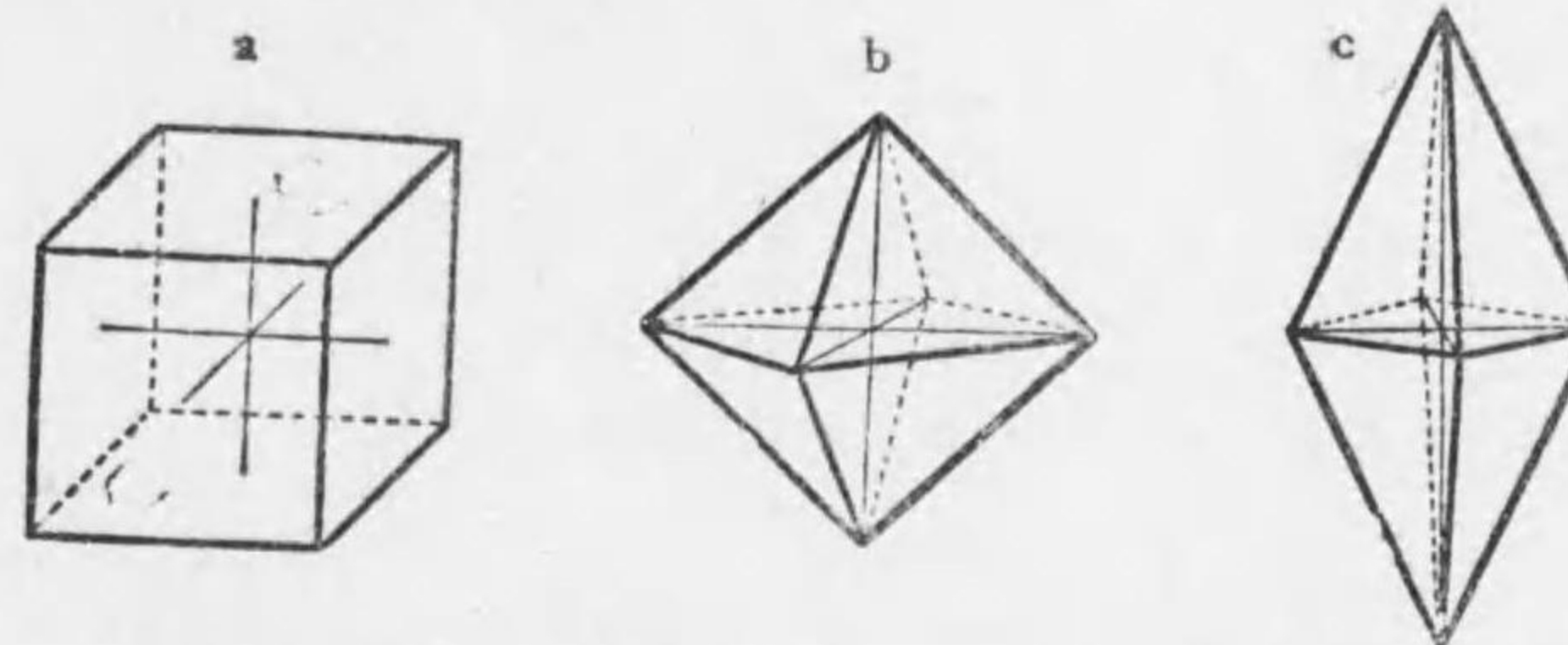
(\*) 197 及 127

響も少く、又壓力には殆ど支配されない。

固体の溶解度 液體と同じく温度の増加と共に増加するが、飽和状態に達すれば余分の固体は沈澱として存在する。

固体の分子量 液體と同じく之を熱して氣體をなせば、蒸氣密度より其温度に於ける分子量が得られる。(例、無水亞砒酸は  $220^\circ$  にて氣化するが、 $800^\circ$  迄は  $\text{As}_4\text{O}_6$  としての分子量が得られ、漸次解離し  $1800^\circ$  にて  $\text{As}_2\text{O}_3$  としての分子量を與ふ)。又常温ならば之を溶液の形とし氷點の降下、沸點の上昇等により測定する

同形 異種の物質でも類似の化學構造を有するものは屢同一の結晶形を示すかゝる物質を互に同形 (Isomorphism; *Isomorphism*) と呼ぶ。此事實は廣く適用される故、定律とされ同形律の名がある。



例  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KJ}$  等 ..... 何れも正六面體結晶(a)

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,

$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ..... 何れも正八面體(b)

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , ..... 何れも八面體結晶(c)

原子熱 各固体元素の原子量と比熱との積を原子熱 (Atomische Wärme; *Atomic heat*) と呼ぶが、この値は大約 6.4 に近い値を示す。之は又デュロン、ブティエの定律 (Dulong-Petit'sches Gesetz; *Law of D. & P.*) とも呼ばれ、殊に金属元素に於てよく適合する (非金属中には例外も多い)。

例	Fe 6.4	Ag 6.1	B 6.2	B 6.4
	Ni 6.3	Sn 6.4	C 2.1	C 5.5
	Co 6.3	Au 6.3	Si 4.1	Si 5.7
	Cu 6.0	Zn 6.1	(常温にて)	(高温にて)

従て金属の原子量を求むる場合に、次の式を用ふればその大約を推定し得られる。

$$\text{原子量} = \frac{6.4}{\text{比熱}}$$

此方法は従來屢、原子量測定の際に、その概數を知る爲に利用されたのである。



## 第十一章 マグネシウム族

ベリリウム マグネシウム 亜鉛  
カドミウム

I	II	III	元 素	原子量	比 重	融 點	原子價
Li	Be	B	ベリリウム	9.02	1.64	約 960°	2
Na	Mg	Al	マグネシウム	24.32	1.75	650	2
Cu	Zn	Ga	亜 鉛	65.38	6.9—7.2	420°	2
Ag	Cd	In	カドミウム	112.41	8.6	320	2
Au	Hg	Te	(水 銀)	(200.61)	(13.596)	(-38.4)	(1, 2)

此族は週期表中第二族に位し、アルカリ金属及び土類金属の中間に在る關係上、これ等の中間の性質を示す。同族中にて Be と Mg, Zn と Cd とは互に類似するが、Hg は少しく趣を異にし、寧ろ I 族の Cu, Ag, 等と似た點が多いから其章に譲り、他の四つに就て説明する。

(一般的性質) 原子價は何れも +2 にて、原子量の増加と共に比重は増すが、融點は低下する。又アルカリ土族に似て酸化物、水酸化物、炭酸鹽、磷酸鹽等は水に溶け難いが、硫酸鹽は之に反してよく溶ける。又土族に似て金属としての性質も稍弱くなり、中性鹽は水と作用し鹽基性鹽を作り易い。

(A) **ベリリウム** Be (Beryllium)  
**マグネシウム** Mg (Magnesium)

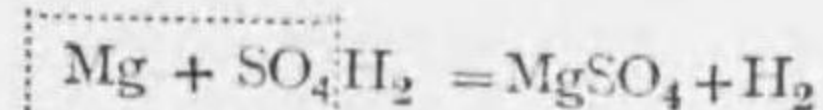
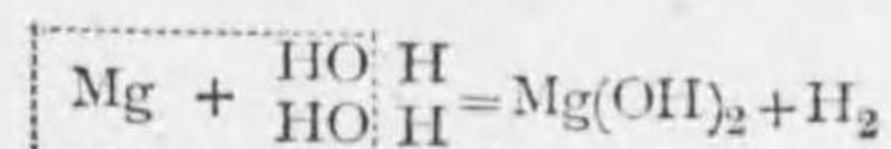
**所在** 何れも遊離状態には天産せず、Be は綠柱石等の珪酸鹽として出で、Mg は炭酸鹽、珪酸鹽、硫酸鹽、鹽化物等として多量に産出する外、植物の葉

綠粒中に含まれて生理上に重要な作用をなす。

**製法** K, Ca 等と同じく鹽化物(例へば  $MgCl_2$ ) を熔融して、電解を行ふ。

**性質** (形状其他) 何れも銀白色の光澤ある軽い金属にて(比重 Be=1.64 Mg=1.75) 乾燥氣中では殆ど變化しない。

(水又は酸との作用) Mg の作用は K, Ca に比して弱く、熱湯に投ずれば漸く之を分解し、水素を發生して水酸化物となる(Be は分解作用なし)。然し酸に逢へば Mg, Be 共水素を放ち相當する鹽を生ずる。



(アルカリの作用) Be は苛性アルカリに溶けて H を發生するが、Mg は作用されず。  
 $Be + 2KOH = H_2 + Be(OK)_2$  (ベリリウム酸加里)

(加熱) Mg を空氣中にて強熱すれば強き光を放ち MgO となる。従て高温にて、種々の酸化物より O を奪ひ元素を遊離せしめる。又燃焼の際に發する光は紫外線に富む故、夜間の撮影、照明彈等に用ひられる。

(還元性) 上の如く酸、鹽基の作用により H を發し、又高温にて他物より O を奪ふ作用が強いから、還元劑として廣く用ひられる。

(其他の用途) マグナリウム (Mg: Al=30:70 なる合金) の製造、窒化物の生成による空中窒素の固定法等に用ひられる。

### Mg の化合物

(原子價) Mg は常に二價として作用し種々の化合物を作る。

(Mg イオンの反應) Mg 化合物の溶液は次の反應を示す故、その檢出法に利用される。

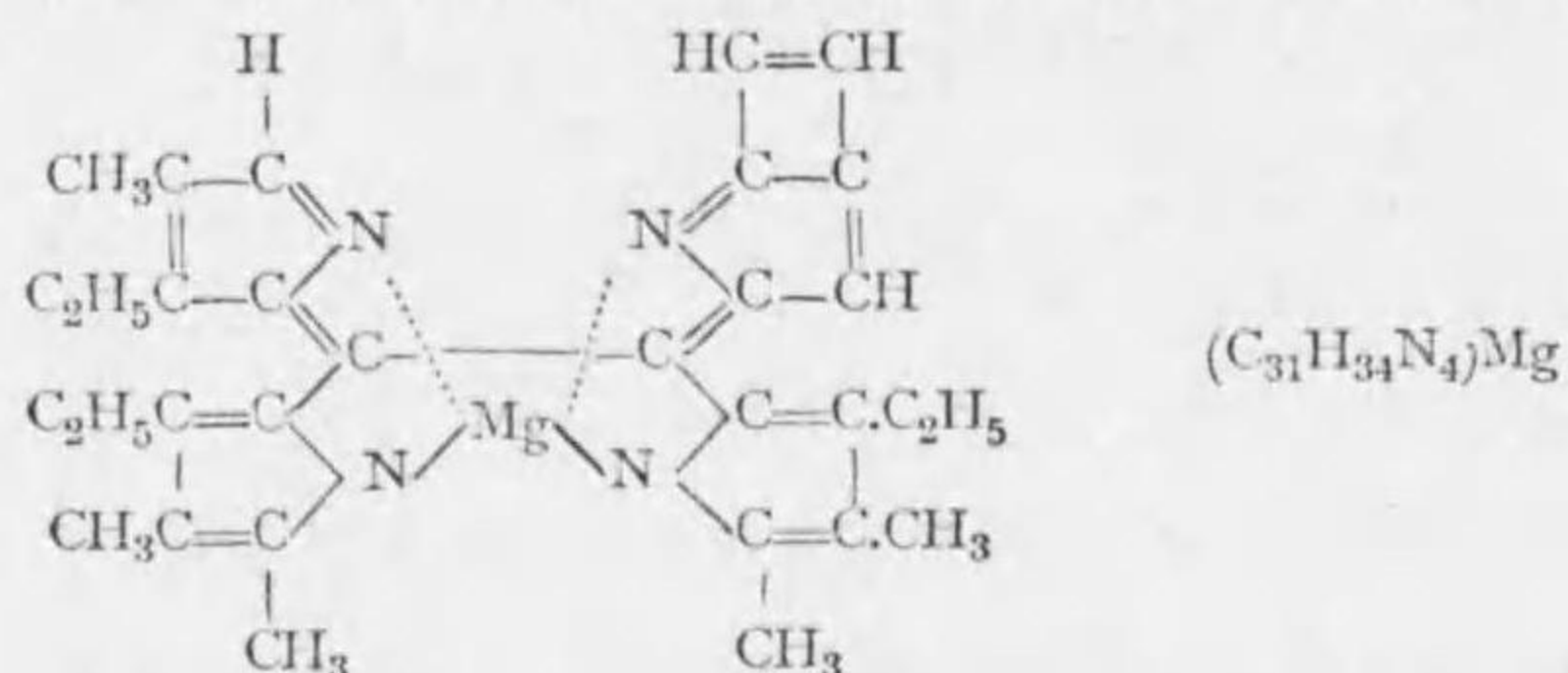
(1) 水酸化アルカリ、又は炭酸アルカリ(例 NaOH,  $K_2CO_3$ ) により何れも白色沈澱を生ずる ( $Mg(OH)_2$ 、又は  $MgCO_3$ )。 (2) 鹽化アンモニウム、アンモニヤ水、磷酸曹達 ( $Na_2HPO_4$ ) の混液にて同様に白色沈澱を生ずる ( $NH_4MgPO_4$ )

(Mg イオンの生理的作用) 一般に神經系を麻痺せしむる作用がある故、醫

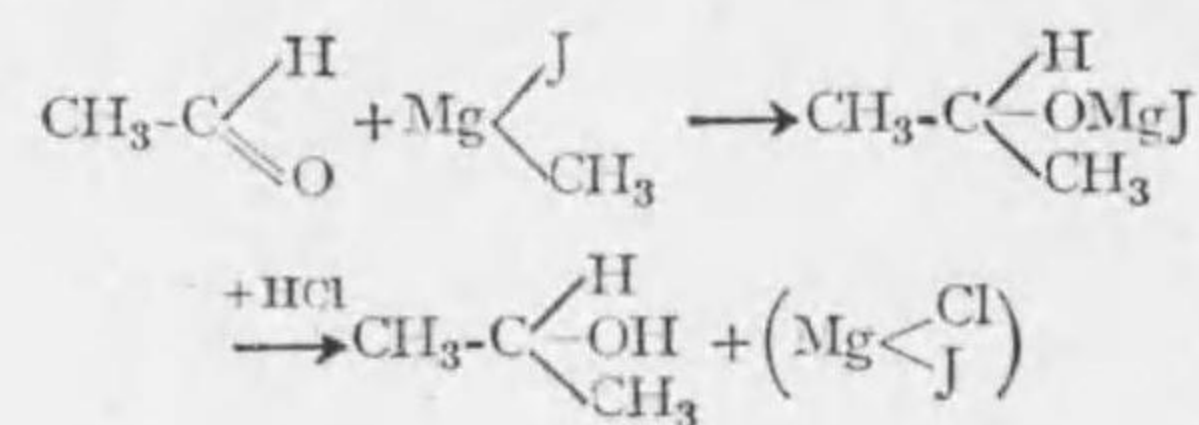


葉として用ひられるものが多い。又植物の葉の色素たる葉緑素 (Chlorophyll) は Mg を含む同化作用を営む。尙その種實中にも Mg の化合物を多量に含むことが知られてゐる。

葉緑素 近年 Willstätter 氏等の研究によれば葉緑素は  $(C_{55}H_{72}O_5N_4)Mg$  及び  $(C_{55}H_{70}O_6N_4)Mg$  の二種があつてその構造は未だ明かでない。然し之等を分解して得らる、Actiophyllin  $(C_{31}H_{34}N_4)Mg$  の構造は次の如きものと考へられてゐる。



グリニヤール試薬 (Grignardsche Reagens; Grignard's reagent) Mg は沃化メチル  $(CH_3J)$  と化合して  $Mg\langle \begin{smallmatrix} CH_3 \\ J \end{smallmatrix} \rangle$  なる化合物を作る。之はアルデヒド、ケトン類と作用して不安定な附加化合物を作り、之を酸にて分解すれば



即ち最初のアルデヒドに對し、 $CH_3$  一個多きアルコールとなる。同様にして若し  $Mg\langle \begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ J \end{smallmatrix} \rangle$  を用ふれば  $C_2H_5$  を附加することが出来る。

#### [酸化物及び水酸化物]

アルカリ及びアルカリ土金屬等に相當する化合物を作る。

酸化物		水酸化物
$MgO$ (酸化マグネシウム)	$\xrightarrow{+H_2O}$	$Mg(OH)_2$ (水酸化マグネシウム)
$MgO_2$ (過酸化マグネシウム)		

#### 酸化マグネシウム $MgO$ (Magnesiumoxyd)

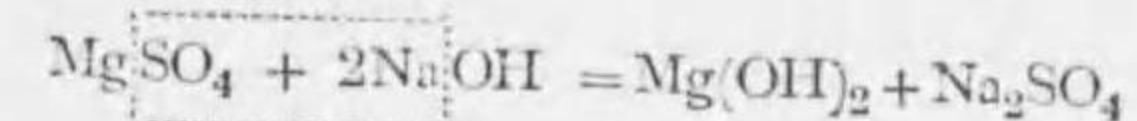
(苦土、煨焼マグネシヤ)

製法 [CaO の製法参照] (\*)  $Mg$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $MgCO_3$  等の加熱酸化による。

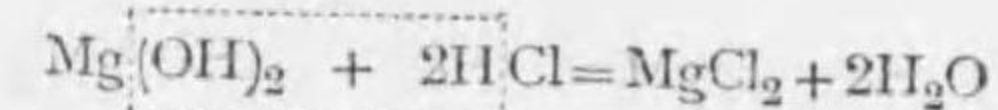
性質 [CaO と類似す。其項参照] 白色の軽き粉末にて、濕氣及び  $CO_2$  を吸収して鹽基性炭酸鹽となり易い。又極めて熔け難く(融點 2250°)、水には僅かに溶けて弱アルカリ性を呈し ( $Mg(OH)_2$  の生成による)、酸には容易く溶けて鹽を生成する。故に醫藥(制酸劑)として、又齒磨粉の製造等に利用される。

#### 水酸化マグネシウム $Mg(OH)_2$ (Magnesiumhydroxyd)

製法 [分子式より ( $MgO + H_2O$ ) 又は ( $Mg^{++} + 2OH^-$ ) と見れば製法が推知される] 通常は後の法により、 $Mg$  鹽 (例  $MgSO_4$ ) の水溶液に水酸化アルカリを加へて沈澱せしめる。



性質 [Ca(OH)<sub>2</sub> によく類似するがその作用は弱い] 即ち白色の粉末にて熱すれば  $MgO$  となり、水には僅か溶けて弱アルカリ性の液を生じ、酸類には溶け易い。



#### [ハロゲン化物]

$Mg$  は常にハロゲン元素と  $MgX_2$  の形の化合物を作り、何れも類似の性質を示すが、最も主要なものは  $MgCl_2$  である。

#### 鹽化マグネシウム $MgCl_2$ (Magnesiumchlorid)

所在 岩鹽中(カルナリット  $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ ) に多量に産する外、海水中に  $MgBr_2$ 、 $MgJ_2$  と共に含まれる (0.4%)

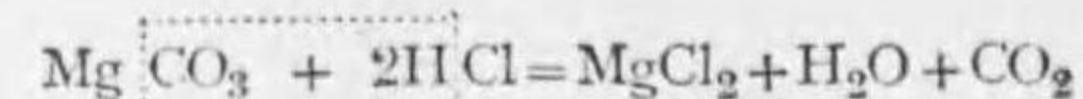
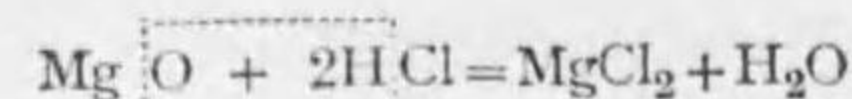
製法 [CaCl<sub>2</sub> の製法参照] (\*\*)

その酸化物、又は炭酸鹽に  $HCl$  を作用せしめる。

(\*) p. 209

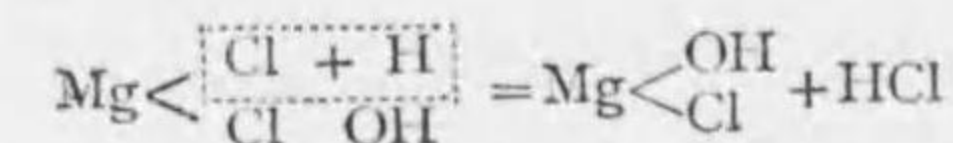
(\*\*) p. 215





**性質** (形状溶解度) 無色の結晶にて潮解し易く、水、酒精にはよく溶解する。又強き苦味を有する爲、苦汁の名がある。(粗製の食鹽が潮解し易く、且苦味を呈するのは之を含むによる)

(加熱) 結晶状のもの ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、又は溶液を熱すれば鹽基性鹽化マグネシウムとなり、次で  $\text{MgO}$  に變化する故、純粹の無水物 ( $\text{MgCl}_2$ ) は得難い。



(生理的作用) 蛋白質に逢ひ之を凝固せしむる作用が著しく (膠質の一般性参照)、(\*) 豆腐の製法に用ひ、尙醫藥としても種々利用される。

#### 硫酸マグネシウム (瀉利鹽) $\text{MgSO}_4$ (Magnesiumsulfat)

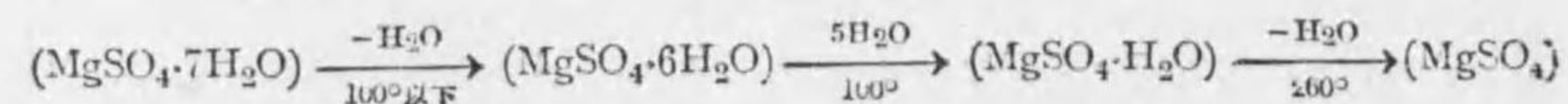
**所在** 岩鹽と共に (ケーゼリット  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、又はカイニット  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  として) 産し、又海水及び多くの鑛泉中にも含まれる。

**製法** 天産のものを再結生成するか、炭酸鹽を硫酸に溶かして製る。

**性質** [ $\text{CaSO}_4$  とは形状、溶解度等に於て異り、寧ろ多少  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  に類す]。

(形状溶解度等) 無色の結晶にて ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、水に溶解易く苦味ある溶液となる。

(加熱) 温度の如何により次第に結晶水を失ひ、次の如く變化する。



(複鹽) アルカリの硫酸鹽と結合して種々の複鹽を生ずる。



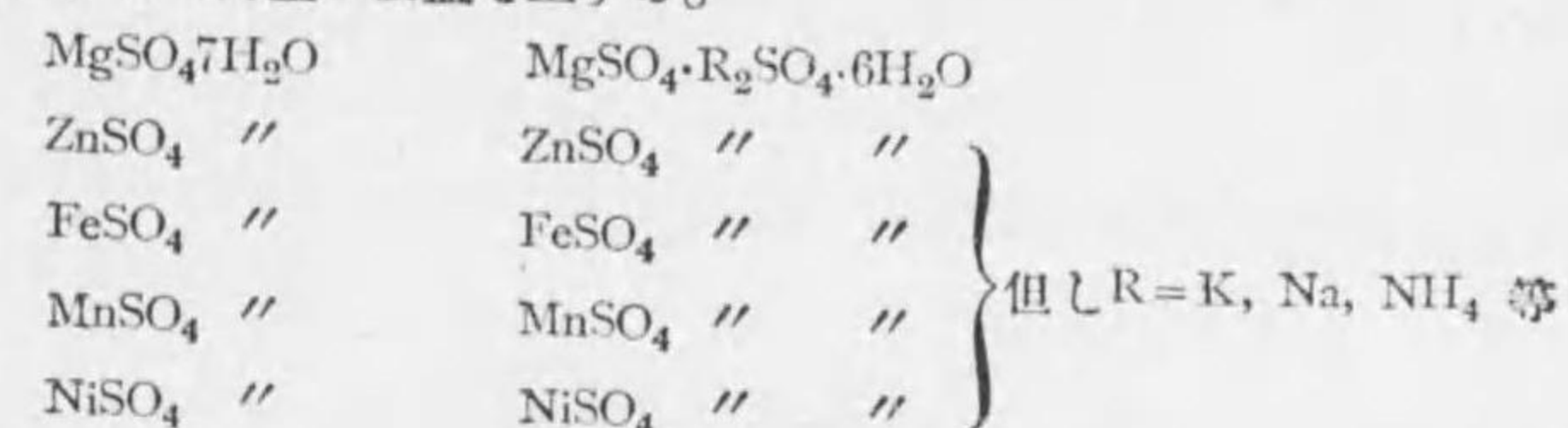
(用途) 瀉下藥としての作用がある故醫藥に供せられ、又燐酸の検出に用

(\*) p. 143

ふる試藥たるマグネシヤ合劑は、 $\text{MgSO}_4$  の外に  $\text{NH}_4\text{Cl}$  及  $\text{NH}_4\text{OH}$  を混じた溶液である。

#### 類型式

$\text{MgSO}_4$  に相當する化合物は、次の如く種々の二價の金屬に見られるが、之等は互に類似の型式をとり、例へばその結晶は何れも7分子の結晶水を含み、又硫酸アルカリと結合して同型の複鹽を生ずる。



#### 炭酸マグネシウム $\text{MgCO}_3$ (Magnesiumkarbonat)

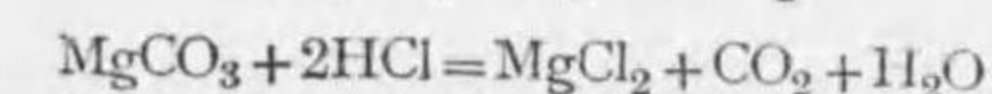
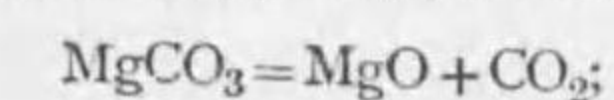
通常水酸化マグネシウムを混じ  $m\text{MgCO}_3 + n\text{Mg(OH)}_2$  の組成を有し、鹽基性炭酸マグネシウムの名がある。

**製法**  $\text{Mg}$  鹽 (例  $\text{MgSO}_4$ ) の水溶液に炭酸曹達を加ふれば之を沈澱す。

**性質** [ $\text{CaCO}_3$  の性質に類似す] (\*)

(形状溶解度) 白色の輕き粉末にて純水には殆ど溶けないが、 $\text{CO}_2$  を含む水には稍溶けて酸性炭酸マグネシウム  $\text{Mg(HCO}_3)_2$  となる。

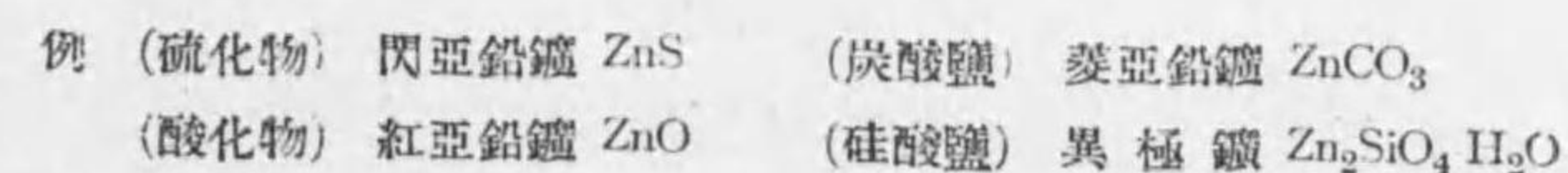
(加熱、又は酸の作用) 加熱、又は酸の作用により分解し  $\text{CO}_2$  を發生する。



(用途) 醫藥として制酸、又は瀉下藥とし、或は散布劑、齒磨粉等に用ふ。

#### (B) 亜鉛 Zn (Zink; Zinc) カドミウム Cd (Cadmium)

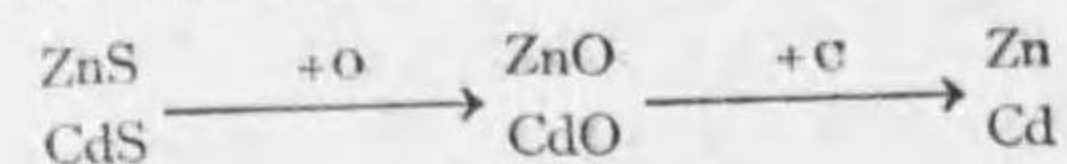
**所在** 遊離状態には天産しないが、硫化物、酸化物、炭酸鹽、珪酸鹽等として産する。



(\*) p. 220



**製法** 常法により天産の硫化物 (ZnS, CdS を含む) を熱して酸化物に變じ、之に炭末を加へて更に強熱すれば、還元されて遊離金屬が熔融狀にて溜出する。(此際 Cd は揮發し易き故初溜液中に多い)

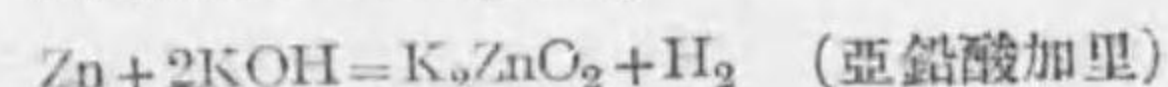
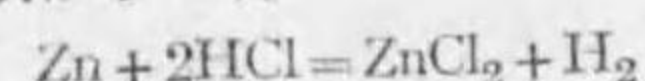


**性質** [Ca Ba 等よりも Na, K, 等に似た點がある]

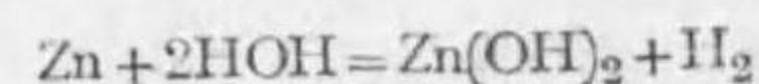
(形状, 融點等) 何れも蒼白色の光澤ある金屬で, Cd は稍軟く延展性に富む。水銀と同族なる關係上、何れも融點は低く (Zn=420°, Cd=320°)、熔融後揮散し易い (製法参照)

(空氣又は熱による變化) 乾燥氣中にて變化せず、濕氣中にて表面に鹽基性炭酸亞鉛の薄層を生じ内部に及ばず、從て其儘、又は鐵板に鍍金し所謂亞鉛引鐵板として廣く用ひられる。又熱すれば燃焼して (Zn は青色、Cd は褐色の焰を掲ぐ) 酸化物となる。

(酸又は鹽基の作用) 酸又は鹽基に逢へば、何れも H を發して溶解する (此性質は次の Al に類似する)。



又赤熱狀の Zn は水を分解して同様に H を放つ、



(還元性) 斯く H を生じ易き故、H の製法に利用するは勿論、種々の還元反應に用ひられ、有機の合成化學にも屢利用される。殊に粉末亞鉛は作用が著しい。

(合金) 他の金屬と融點低き合金を作り (殊に Cd 著し)、眞鍮、洋銀等はその主なもので、種々の方面に用途が多い。

例 眞鍮 (Zn: Cu)    洋銀 (Zn: Cu: Ni)  
(30—40): 60        3: 62: 15

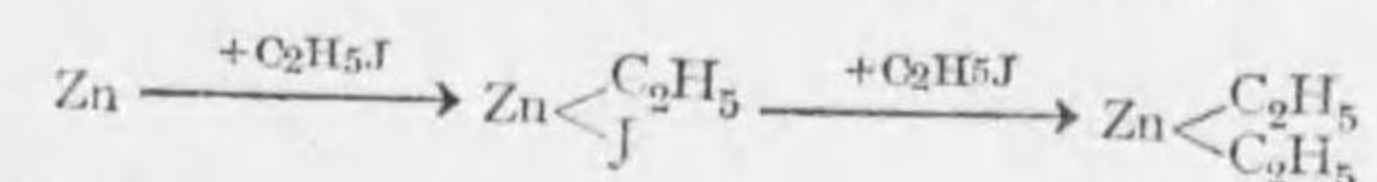
### Zn の化合物

(Zn イオンの反應) (1) Mg イオンと同様にて Zn 化合物の溶液は苛性ア

ルカリにて白色沈澱  $\text{Zn(OH)}_2$  を生ずるが、試薬を過剰に加ふれば再び溶解する。(2) 中性、又は鹽基性溶液に  $\text{H}_2\text{S}$  を通すれば白色の ZnS を沈澱する。

(Cd イオンの反應) (1) 水溶液に  $\text{H}_2\text{S}$  を通すれば黄色の CdS を沈澱する

**有機化合物** Mg と同じく Zn に沃化アルキルを作用せしむれば之と結合し、更に熱すれば分解して亞鉛アルキル (液體物質) となる。



此種の物質は何れも Mg 化合物 (グリニヤール試薬) と同様の作用を呈し、有機反應に屢々應用せられる。

### 合金の一般性

或種の金屬と金屬、又は金屬と非金属を或割合に混じて熔融すれば、特殊の性質を示す新たな金屬物質、即ち合金 (Legierung; Alloy) が得られる。

合金には單に成分金屬が密に混合する場合 (例 Au と Ag) と、一定の比にて化合物の如く結合するもの (例青銅 Cu と Sn) とある。今適當の方法により顯微鏡にて檢する時、前者は各成分の微細なる結晶を認め得るが、後者にては各部均一にて各成分は識別されない。尙之等兩者の混合狀態のものもある (例白鐵 Pb と Sn)

**延展性** 通常は成分の何れよりも此性質に富む。

**融點** 一般に成分の割合から考へた融點より低下する、例へば Wood の可燃金の如き Pb, Bi, Sn, Cd (各融點 200° 以上) の何れよりも低く (60°)、又 K と Na (62° 及び 96°) との合金は常溫にて液體をなし、零度以下に冷さなければ固體とならぬ。之等の現象は溶液の結水點が純溶媒の夫れより降下する性質に相當する。

**抵抗力** 多くの場合酸類に對する抵抗力を増し、例へば Fe の如きも之に Cr, Wo, Mo, Ni 等と混すれば、著しく酸に犯され難くなる。

### [酸化物及び水酸化物]

例により二種の酸化物を生じ、之より水酸化物が誘導される。

酸化物		水酸化物
ZnO (酸化亞鉛)	$\xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}}$	Zn(OH) <sub>2</sub> (水酸化亞鉛)
ZnO <sub>2</sub> (過酸化亞鉛)		
CdO (酸化カドミウム)	$\xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}}$	Cd(OH) <sub>2</sub> (水酸化カドミウム)

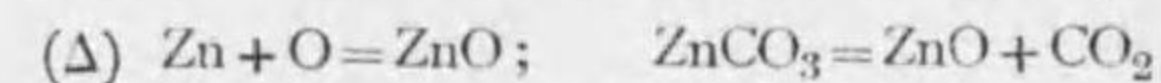


酸化亜鉛 (亜鉛華) ZnO (Zn-oxyd)

酸化カドミウム CdO (Cd-oxyd)

製法性質 [次の如く MgO, CaO 等と類似の點が多い]

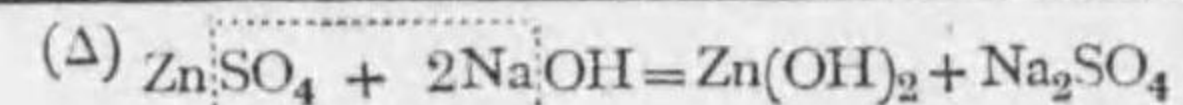
	ZnO CdO	MgO	CaO
(製法)	金属を空气中にて燃やし 又は炭酸鹽を熱す(Δ)	同	主に炭酸鹽を加熱
(形状)	ZnO は白色粉末 CdO は褐色	同	同
(融點)	極めて熔け難し(約2500°)	同(2250°)	同(2000°)
(溶解度)	水に難溶、酸に溶解	僅か水に溶 け弱鹽基性 Mg(OH) <sub>2</sub>	稍水に溶けて鹽基 性強し Ca(OH) <sub>2</sub>
(空气中にて)	徐々に CO <sub>2</sub> 及 H <sub>2</sub> O を吸 ひ鹽基性炭酸鹽となる	同	同(炭酸鹽となる)
(固化作用)	硼砂又は異性磷酸との混 合物は固化し易し		



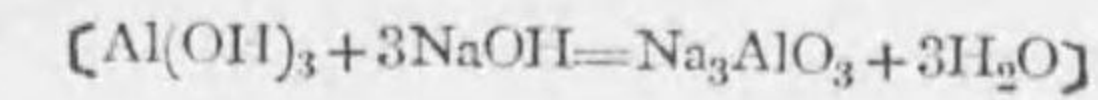
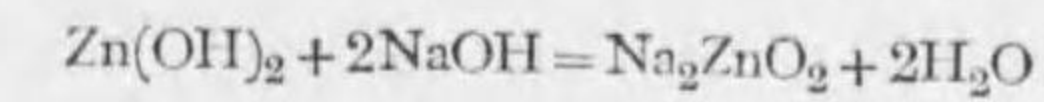
即ち CaO 等と同じく融點高く、CO<sub>2</sub> 及び H<sub>2</sub>O を吸ひ炭酸鹽 (鹽基性) となるが、更に固化作用を呈し齒科用セメントとして使用せられ、工業には白色の顔料として、又醫療上には亜鉛華の名により撒布劑に廣く用ひられる。(斯の亜鉛華澱粉は ZnO と澱粉とを混じたものである。)

水酸化亜鉛 Zn(OH)<sub>2</sub> (Zn-hydroxyd)製法性質 [之も Mg(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> と類似の點が多い]

	Zn(OH) <sub>2</sub> , Cd(OH) <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>
(製法)	金属鹽の水溶液に苛性アルカ リを加ふれば沈澱(Δ) 白色膠狀沈澱	同	CaO に水を注ぐ 白色塊又は粉狀
(溶解度)	過量のアルカリに溶解	不溶	
(鹽基性)	極微	弱	< 強
(加熱)	水を放ち酸化物となる	同	同



(特異性) 上の如く水酸化物ではあるが鹽基性は弱く、強アルカリに對しては酸と同様の作用をなし亜鉛酸鹽を生じて溶解する(此點は Al に類似す)



〔硫化物〕

硫化亜鉛 ZnS (Zn-sulfid)

硫化カドミウム CdS (Cd-sulfid)

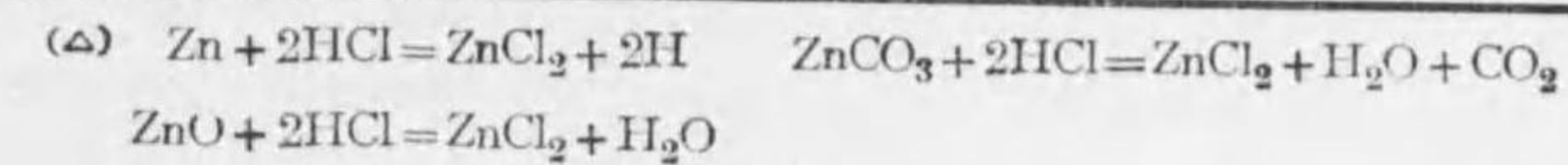
所在 天然に ZnS は閃亜鉛礦として産し、同時に少量の CdS を含む。

製法 Zn 鹽、又は Cd 鹽の酸性溶液に、H<sub>2</sub>S を通するか、又は Na<sub>2</sub>S の溶液を注げば沈澱となる (Mg 鹽よりは沈澱を生ぜず)

性質 (形状) 鑛石のものは褐黑色を呈するが、上の法にて得るものは、ZnS は白色、Cd は美しき黄色を呈する故、何れも夫々の顔料として用ひられる。

鹽化亜鉛 ZnCl<sub>2</sub> (Zinkchlorid)製法、性質 [MgCl<sub>2</sub> と類似した點が多い] (\*)

	ZnCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>
(製法)	(I) 金属 (Zn) を Cl 氣中にて加熱 (II) 金属、酸化物、炭酸鹽に HCl を作用(Δ)	(I) 同 (II) 同
(形状)	白色結晶、潮解性	同
(溶解度)	水(酒精)に溶け酸性液となる	水に溶け中性液となる



((特異性)) (吸濕性) 極めて強く有機化學に於て屢脱水劑に供せられる。

(水溶液) MgCl<sub>2</sub> と異り溶液は酸性を呈する (之は加水分解の結果 Zn(OH)<sub>2</sub> (弱鹽基) と HCl (強酸) とを生ずる爲で、MgCl<sub>2</sub> の方は鹽基性鹽を生ずる)

(\*) p. 227



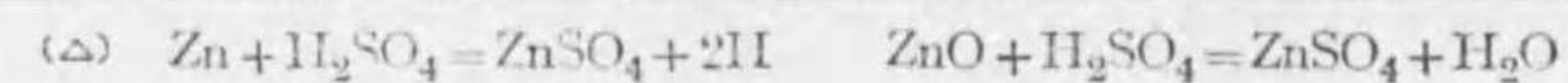
(固化作用) 濃厚な水溶液に ZnO を加ふれば、鹽基性鹽( $Zn < \begin{smallmatrix} OH \\ Cl \end{smallmatrix}$ )を生ずる爲に塊状となり、直ちに固化する。従て之も齒科用セメントに利用される。

(生理的作用) 腐蝕又は殺菌の作用ある故醫療用に供し、又防腐劑として鐵道の枕木等に吸収せしめる。

### 硫酸亜鉛 (皓礬) $ZnSO_4$ (Zinksulfat)

製法性質  $[MgSO_4$  と類似點が多く、 $CaSO_4$  とは溶解度その他で少し異なる]\*

	$ZnSO_4$	$MgSO_4$
(製法)	金屬又はその化合物に $H_2SO_4$ を作用	同(他に天産多し)
(形状)	無色透明の結晶 ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ )	同 ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ )
(溶解度)	水に溶け酸性液となる	
(複鹽)	硫酸アルカリと複鹽を生ず ( $ZnSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$ )	同 ( $MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$ )



(特異性と用途) Zn と  $H_2SO_4$  による水素製造の副産物で、醫療上に點眼薬として用ひ (0.3-1% 溶液)、工業的にはニスの製造、媒染劑等に用ふ。

### 炭酸亜鉛 $ZnCO_3$ (Zinkkarbonat)

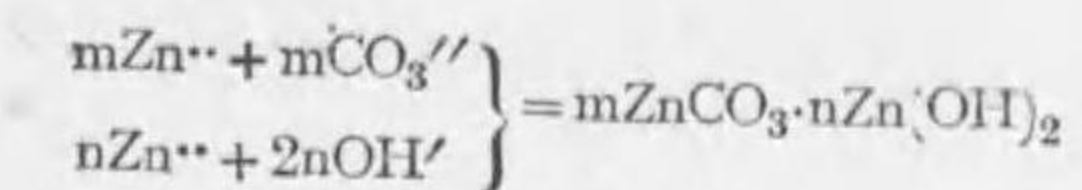
製法性質  $[$ 之も  $MgCO_3$  と類似性を示す]\*\*

	$ZnCO_3$	$MgCO_3$
(製法其他)	金屬鹽溶液に $NaCO_3$ を加ふれば沈澱す (天産、菱亞鉛礦)	同
	沈澱は鹽基性炭酸鹽 ( $mZnCO_3 + nZn(OH)_2$ ) の形をなす	同
(形状)	白色粉末	
(加熱)	$CO_2$ を放ち酸化物 ( $ZnO$ ) となる	同 ( $MgO$ 生成)
(酸にて)	$CO_2$ を放ち鹽を作る。	同

(\*) p. 228 及 218

(\*\*) p. 229

(特性) 上記の如く Zn 又は Mg 鹽の溶液は、 $Na_2CO_3$  により鹽基性炭酸鹽を生成する。之は  $Na_2CO_3$  より生ずる  $CO_3''$  及びその加水分解にて生ずる  $OH'$  が共に作用する結果で



従て此場合  $NaHCO_3$  を用ふれば、生ずる  $OH'$  の量少き爲  $CO_3''$  のみ作用し中性鹽 ( $ZnCO_3$ ) が得られる。

(用途) 白色の顔料として、その他 Zn 化合物製造の原料として用ひられる。

### 問題

金屬マグネシウム 19.2 瓦を鹽酸に作用して水素を發生せしむる反應に於て、次の諸項を計算せよ。但し原子量は  $Mg=24$ ,  $H=1$ ,  $Cl=35.5$ 。又氣體の 1 瓦分子は 0°, 1 氣壓に於て 22.4 立を占むるものとす。

1. 之に要する鹽酸を鹽化水素の重量として求めよ。
2. " " " " 容量として求めよ (0°, 1 氣壓にて)
3. " " " " " " (15°, 1 氣壓にて)
4. 若し此際 5%(重量)の鹽酸を用ふれば、その幾ccを要すべきか。
5. " 2 規定濃度鹽酸を " " "
6. 此際發生すべき水素の量如何(重量にて)
7. " " " " (0°, 1 氣壓の容量にて)

備考 勿論以上の計算にて得る値は、反應が理論的に進行するものと見做した場合のもので、實際に於ては鹽酸は之より多量に要すべく、生成する水素の量は之より少きことを豫期すべきである。



## 第十二章 アルミニウム族

(Aluminium; *Aluminium*)

アルミニウム ガリウム

インヂウム タリウム

II	III	IV	元 素	原子量	比 重	融 點	原子價
Be	B	C	アルミニウム	26.97	2.6	658°	3
Mg	Al	Si	ガリウム	69.72	5.9	30°	3
Zn	Ga	Ge	インヂウム	114.8	7.4	156°	3
Cd	In	Sn	タリウム	204.39	11.8	303°	3, 1
Hg	Tl	Pb					

週期表に於て Mg 族と C, Si 族との中間に位し、土類金属 (Erdmetalle; *Earth metals*) と呼ばれ、原子量は概ね +3 を示し、Al を除き比重及び融點は原子量と共に増加する。

尙その特徴として隣りのアルカリ土類と異なる点を挙げれば

(単体の化学性) 高温にてのみ水を分解して H を放ち、又アンモニア水にて水酸化物を沈澱する。

(水酸化物) 鹽基性弱く、時に弱酸としても作用し、之等の族が稍非金属に性質近きを示す。

## (A) アルミニウム Al (Aluminium)

所在、遊離状態には産出しないが、化合物としては廣く且多量に存し、殊に珪酸鹽となつて岩石、土砂の主成分をなす。

例、(珪酸鹽) 長石  $MAISi_3O_8$  (但 M=K, Na, Ca, Mg, 等)

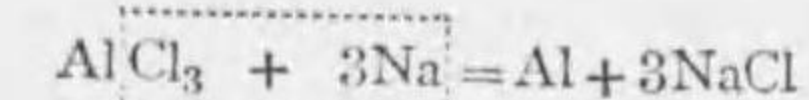
雲母  $KH_2Al_3(SiO_4)_3$  等

(酸化物) 鋼玉石・紅玉石・碧玉石  $Al_2O_3$

(弗化物) 氷晶石  $Na_3AlF_6$

製法 [Al の化合物は一般に安定なる故、その分離は容易くない]

(I) Na を用ふる法 Al の鹽化物、又は弗化物を金属 Na と熱して強き還元を行ふ。



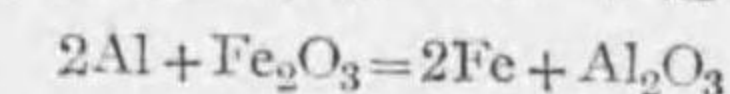
(II) 電解による法  $Al_2O_3$  に  $Na_3AlF_6$  (氷晶石) を加へ、電気爐中にて熔融しながら電解する。此法により今日工業的に多量に製せられてゐる。

性質 [Mg に類似の性質を示し、又 Zn と似た點がある] (\*)

((Mg と共通の點)) (形状其他) 銀白色の光澤ある輕き金属 (比重 Al 2.6, Mg 1.75) にて延展性に富み、空氣中に長く放置するも殆んど變化しない (但普通品は多少の不純物ある爲漸次光澤を失ふ)

(加熱) 粉状のものは強き光と高熱とを放つて燃え  $Al_2O_3$  となる。殊に酸化鐵 ( $Fe_2O_3$ ) との混合物に於て著しい。

テルミット (Thermit) Al と酸化鐵 ( $Fe_2O_3$ ) とを粉状にて混合したもので、點火すれば燃えて多量の熱を發生し、約 3000° に達する。

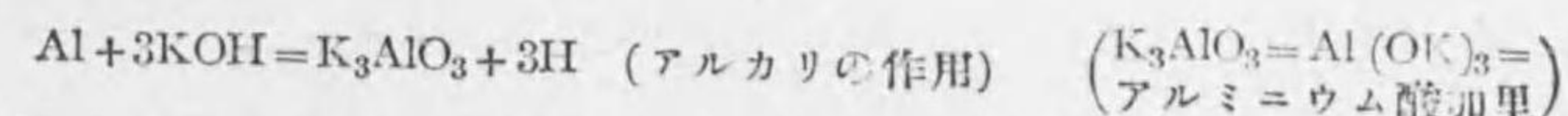
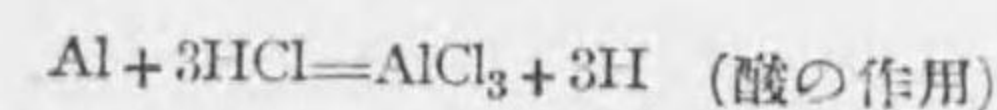


從て此熱にては鋼鐵の如きも熔融する故、その接合等に應用ひられる。

(還元性) 斯く高温にては O と化合し易き爲、強き還元劑として用ひられる (例、クロム、マンガン等をその酸化物より遊離す)。

((Mg と異なる點)) (酸の作用)  $HNO_3$  には殆ど作用されず、HCl を加ふれば水素を發し、濃  $H_2SO_4$  と熱すれば  $SO_2$  を放つて溶解する。

(アルカリの作用) 又同時に苛性アルカリにも作用されて H を放つ (水素の製法) (\*\*)



斯く酸、アルカリの何れを作用しても鹽を生ずることは Al の特徴にて、金属

(\*) p. 225 及 229

(\*\*) p. 13



たると同時に非金属の性質あるを示し、この點は Zn の性質と類似する。

(合金) 種々あるが何れも軽く、空気中にて酸化して錆を生ずることが少い爲、廣く利用されるものが多い。今主なるものを擧ぐれば

**アルミニウム** Al と Cu (10:90)より成り、黄銅色を呈し硬く弾力に富み、鑄造に適する故種々の裝飾品に用ひられる。

**マグナリウム** (Al:Mg=70:30) の合金にて軽く而も硬い特性がある。

**ジュラルミン** (Al:Cu:Mn:Mg=94:5.0:0.5:0.5) 性質上と同様。

**アルミニウムアマルガム** Al の屑を暫く昇汞水に浸せば、その表面はアマルガムの光澤を示すに至る故、之を酒精又はエーテルにて洗へばよい。之は常溫にて水を分解し徐々にH<sub>2</sub>を發生する故、緩和なる還元剤として有機化學に屢使用されるが、かのNaアマルガムが作用の結果NaOHを生じて強き鹽基性を與ふるに反し、このものは反應後も殆ど中性を保ち(Al(OH)<sub>3</sub>の鹽基性弱き爲)鹽基性(又は酸性)にて變化し易き物質の還元に適する。

### Al の化合物

(Al イオンの反應) 常に三價イオンとして作用し、(1)NH<sub>4</sub>OH, KOH等の鹽基にて白色絮狀のAl(OH)<sub>3</sub>を沈澱するが、之は過剰のアルカリに再び溶解する(Zn, Mgに類似)。(2)斯くて得たAl(OH)<sub>3</sub>を吹管焰にて木炭上に熱してAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>となし、之を硝酸コバルト液に浸した後再び熱すれば美しき青色の塊(テナルド氏青)を生ずる。

### 〔酸化物及び水酸化物〕

#### 酸化アルミニウム Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aluminiumoxyd)

#### 礬土 (Alumina)

**所在** 鋼玉石として、又は紅玉石(ルビー)、碧玉石(サファイヤ)等の寶石として産し、又金剛砂の主成分も亦之れである。

**製法** 水酸化アルミニウム、アンモニウム明礬等を高熱す。

**性質 (形状)** 天然の鋼玉石はその純粹なもので、無色透明の結晶をなすが、不純物として微量のCrを含むものは紅く(紅玉石)、Coを含むものは青色を示す(碧玉石)。又白色無晶體のものも存在し、之を通常礬土(Alumina)と

稱へてゐる。

**人造寶石** 故に礬土を電氣爐にて強熱し、之を冷せば結晶のものとなるが、此際微量のCrCO<sub>3</sub>等を加へ置けば有色となり、天然の寶石と類似のものが得られる。

(硬度) 鋼玉石の硬度は9にて、極めて硬く金剛石に次ぐ。従て不純物としてFeを含むものも粉狀となし(即ち金剛砂、寶石、硝子等を磨くに用ふ)。

(酸の作用) 水及び稀酸には溶けず、強酸に対しても礬土は溶けるが、結晶體、及び一度加熱した礬土は溶解しない。

(鹽基の作用) 然し何れも苛性アルカリと高熱熔融すれば、可溶性のアルミニウム酸鹽となる。

例、NaAlO<sub>2</sub> (異性アルミニウム酸ナトリウム)

Na<sub>3</sub>AlO<sub>3</sub> (アルミニウム酸ナトリウム)

#### 水酸化アルミニウム Al(OH)<sub>3</sub> (Aluminiumhydroxyd)

**所在** 水礬土として天産し、その他Alの礬石として主要なるボーキサイト(Al<sub>2</sub>O(OH)<sub>3</sub>)、ディアスポールAlO(OH)等も之に類する組成を示す。

**製法性質** [Zn(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>等に類似點が多い](\*)

	Al(OH) <sub>3</sub>	Zn(OH) <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>
(製法)	金屬鹽溶液にアルカリ溶液を加ふれば沈澱(△)	同	同
	沈澱は白色膠狀	同	同
(鹽基性)	甚弱く寧ろ兩性を呈す	同	弱鹽基性
(加熱)	強熱により酸化物(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )となる	同(ZnO)	同(MgO)

(△) AlCl<sub>3</sub> + 3NH<sub>4</sub>OH = Al(OH)<sub>3</sub> + 3NH<sub>4</sub>Cl

Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 6NaOH = 2Al(OH)<sub>3</sub> + 3Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (\*\*)

(特異性) 斯くZn(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>等に類するが、鹽基性が之等に劣ることは次の事實にて知られる。

(酸アルカリの作用) 何れも作用してAl鹽を生成する。

(\*) p. 232 及 227

(\*\*) 但しアルカリの過剰に逢へば Al(ONa)<sub>3</sub> となり溶解す。



(酸の場合)  $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} = \text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (鹽化アルミニウム)

(鹽基の場合)  $\text{H}_3\text{AlO}_3 + 3\text{KOH} = \text{K}_3\text{AlO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (アルミン酸加里)

即ち強酸に対しては  $\text{Al}(\text{OH})_3$  なる式の如く鹽基として作用し、又強鹽基に対しては  $\text{H}_3\text{AlO}_3$  なる式の如く酸として作用し、所謂兩性體の代表的の例なるを示す。

(吸着性) 上の製法にて得たものは膠質沈澱をなし、種々の有機質、色素等を吸着する故、飲料水の清浄、染色の際の媒染用その他に利用される。

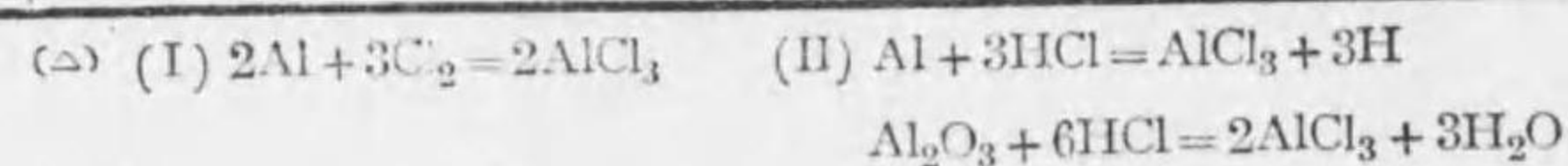
**防水布** 醋酸アルミニウムの溶液中に布を浸し、之に水蒸氣を當て、加水分解せしむれば、生じた  $\text{Al}(\text{OH})_3$  は布の纖維中に沈澱して細隙を塞ぐ爲、水の浸み込むことを防ぐ。

### [ハロゲン化物]

**鹽化アルミニウム**  $\text{AlCl}_3$  (又は  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ) (Aluminiumchlorid)

製法性質 [MgCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub> 等と類似す] (\*)

	$\text{AlCl}_3$	$\text{MgCl}_2/\text{ZnCl}_2$
(製法)	(I) 金屬を Cl 氣中にて加熱 (II) 金屬、酸化物、炭酸鹽に HCl を作用 (Δ)	同
(形状)	無色結晶 潮解性	同
(複鹽)	アルカリの鹽化物と種々の複鹽を作る (例、 $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl}$ )	同



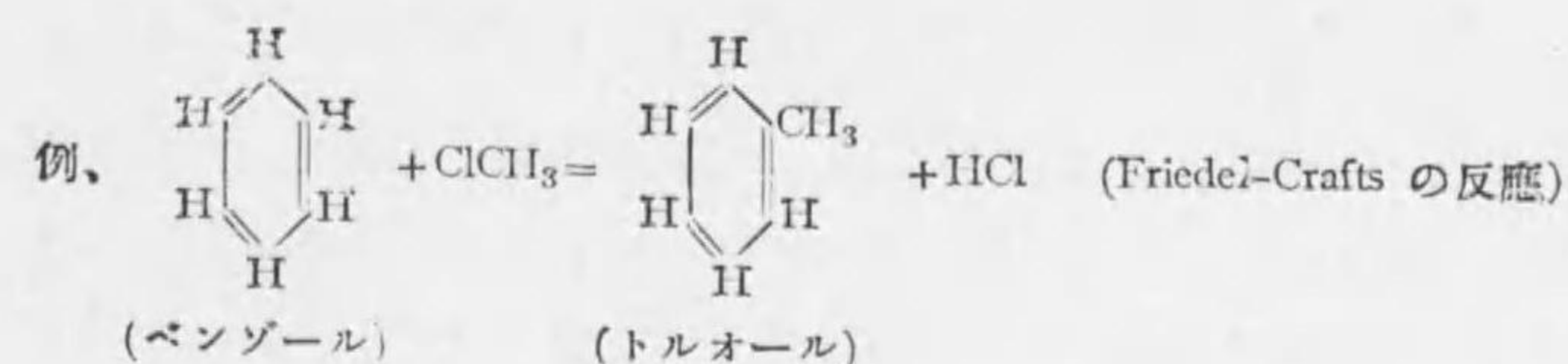
((特異性) (水の作用) 直ちに加水分解して  $\text{Al}(\text{OH})_3$  の沈澱を生ずるが、微酸性の水にはよく溶解する。

(組成) 蒸氣密度により分子式を定むるに、高温 (760° 以上) には  $\text{AlCl}_3$  を示すが、低温 (400° 以下) には  $(\text{AlCl}_3)_2$  を示すことは、恰も酸化砒素が  $\text{As}_2\text{O}_3$  及び  $(\text{As}_2\text{O}_3)_2$  なる兩式を示すと同様の関係にある。

(有機化學反應)  $\text{AlCl}_3$  の無水のものは水を吸ひ易き故、有機化學に於て脱

(\*) p. 227 及 233

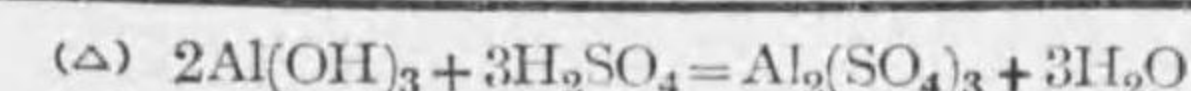
水劑として用ひられ、尙これの存在に於て、有機性の炭化水素と鹽化物とは結合し易き故、簡單なる化合物より複雑な化合物を合成するに屢用ひられる。



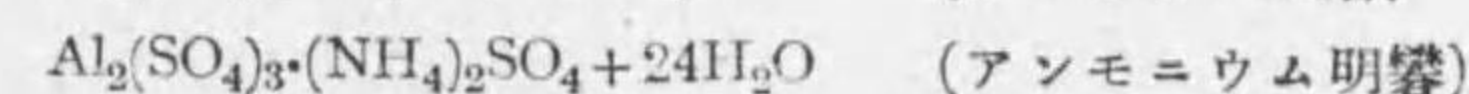
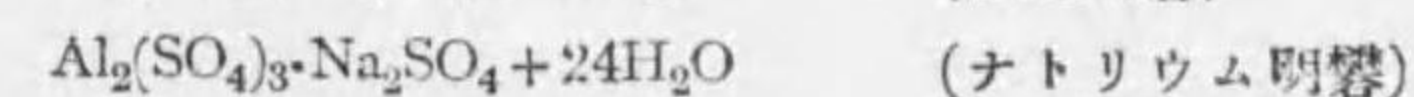
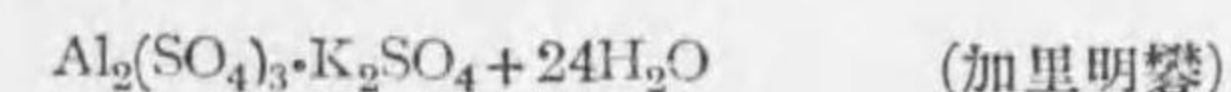
**硫酸アルミニウム**  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (Aluminiumsulfat)

製法性質 [何れも  $\text{ZnSO}_4$  と類似の點あり] (\*)

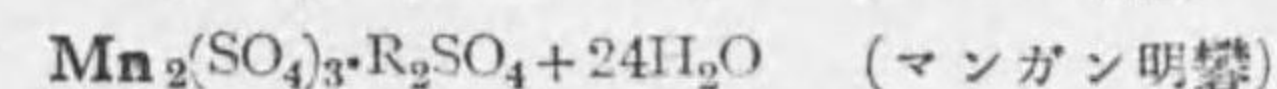
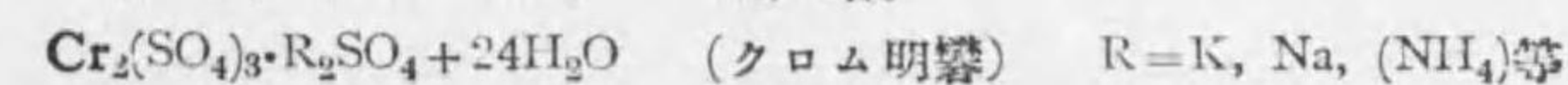
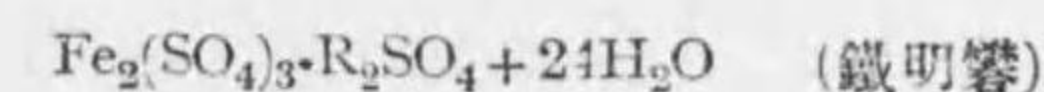
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{ZnSO}_4$
(製法)	水酸化物又は珪酸鹽(陶土)に $\text{H}_2\text{SO}_4$ を作用 (Δ)	金屬又はその化合物に $\text{H}_2\text{SO}_4$ の作用
(形状等)	無色、結晶水に溶けて酸性液となる	同
(複鹽)	硫酸アルカリと複鹽を生ず(下記)	同 ( $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )



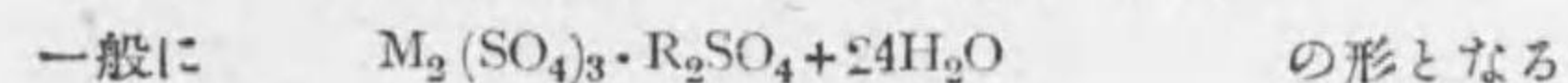
((特異性) (明礬の生成) 上の如く硫酸アルカリと結合して複鹽を作り、之を一般に明礬類と名づける。



又之と同様の性質は、その他 Cr, Fe, Mn 等(何れも三價金屬)の硫酸鹽にも見られ、その性質も亦 Al の夫れとよく似たる爲之等も明礬類として數へられ、何れも正八面體の結晶をなす。



即ち M は三價金屬、R は一價金屬とすれば



(\*) p. 234



**明礬** (加里明礬)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + (24\text{H}_2\text{O})$   
(Aluum; Alum)

**所在製法** 明礬石  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$  として産する故、之を熱すれば  $\text{Al}(\text{OH})_3$  のみは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  となり、水にて浸出すれば明礬のみが水に溶解する。然し普通には  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  と  $\text{K}_2\text{SO}_4$  との水溶液を等分子量に混じ、之を蒸發すれば明礬が結晶として析出する。

**性質** (形状溶解度) 無色透明の大結晶をなし、収斂性の味を有し、水には溶けて酸性の液となる。

之は複鹽の性質として、水中にては成分たる二個の鹽、即ち  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  及び  $\text{K}_2\text{SO}_4$  に分れるが、その中  $\text{K}_2\text{SO}_4$  は中性を示すに反し、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  は既に述べた通り酸性を呈するが爲、明礬液全體として酸性を示すこととなる。

(結晶水) 明礬は多量の結晶水を含む故 ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ )、之を熱すれば自らの結晶水に溶解し、更に熱すれば全くこの水分を失ひ白色の軽き塊となる。之を通常焼明礬 (Alumen ustum; *Burnt alum*) 又は枯礬と稱へる。

(膠質との作用) 一般に蛋白質、膠質等と結合して沈澱を生ずる故、生理的に種々の作用を呈し、又井水の清淨、媒染劑・収斂劑・防腐劑等に用ひられる。

**珪酸アルミニウム** (Aluminiumsilikat)

**所在**、地殻の成分として多量に存在するが、概ね他の鹽類と複雑なる複鹽をなす。その主なるものは長石類、雲母類にて又その分解物たる粘土、陶土としても多量に産する。

例 正長石  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2$   
陶土  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

**性質** (陶土) 粘土の純粹なもので  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_7$  の組成を有し殆ど不純物を含まず。陶器、磁器等を製るに用ひられる。

(粘土) 鐵その他の不純物を含む爲に、赤色乃至褐色を呈し、煉瓦、瓦等の製造に用ひられる。

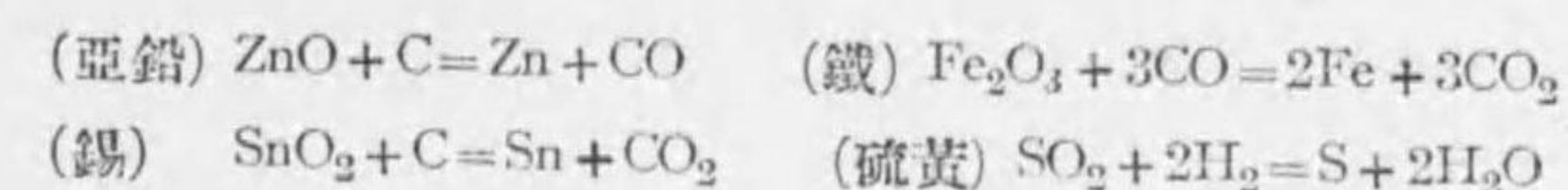
(群青) 陶土に  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , S 及び C の粉末を適量に混じ、空気を遮断して

灼熱すれば得られ、之を精製すれば美しき青色の塊をなし、古來青色の顔料として繪具に賞用されたものである。その組成は一定でないが珪酸アルミニウム、ナトリウムと多硫化ナトリウムとの化合物である。

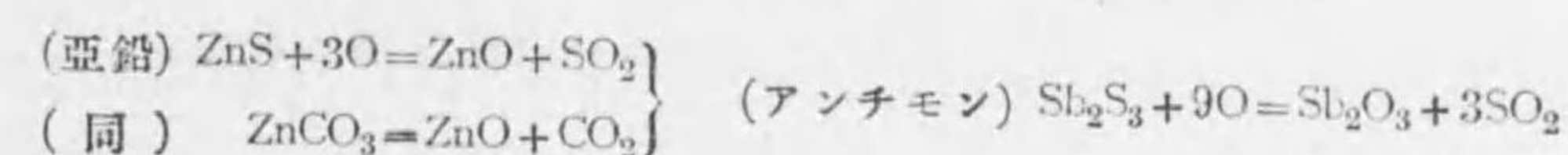
**単體元素の一般分離法**

元素の種類により、之を單體として化合物より分離するに難易があり、その方法も一樣でないが、之を大別して次に説明を加へたい。

(I) 酸化物の炭素等による還元 多数の元素は酸化物として天産する故、之を還元して單體となすことは最も普通に行はれる。此際還元劑としては炭素(木炭、骸炭等)又は之より生ずる酸化炭素を用ひ、又水素を利用することもある。

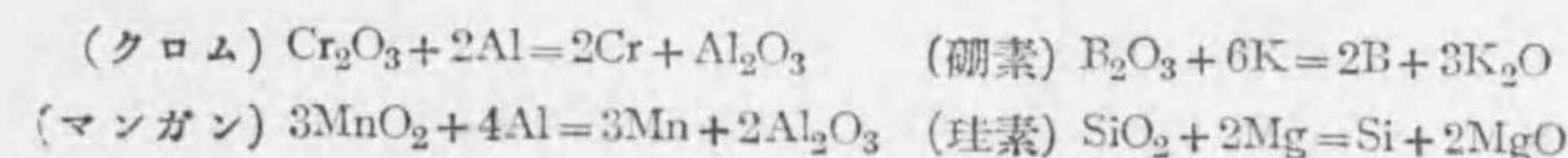


尙金屬元素は天然に硫化物、炭酸鹽としても産するが、此場合も之等を空氣中にて高熱すれば酸化物に變ずる故、同様の方法を採用することが出来る。



但し鉛、銅の如きは特殊の方法を探らねばならぬ(其項参照)。(\*)

(II) 酸化物の特殊金屬による還元、Cr, Mn 或は B, Si等は酸化物として結合固き故、炭素、水素等では還元されない。故に此場合は酸素と極めて化合し易き他の金屬、即ち K, Na, Mg, Al 等を用ひ(之等がイオン化列の左端に位することに注意)、酸化物と共に強熱する時は、酸化物は酸素が奪はれて單體元素を遊離する。

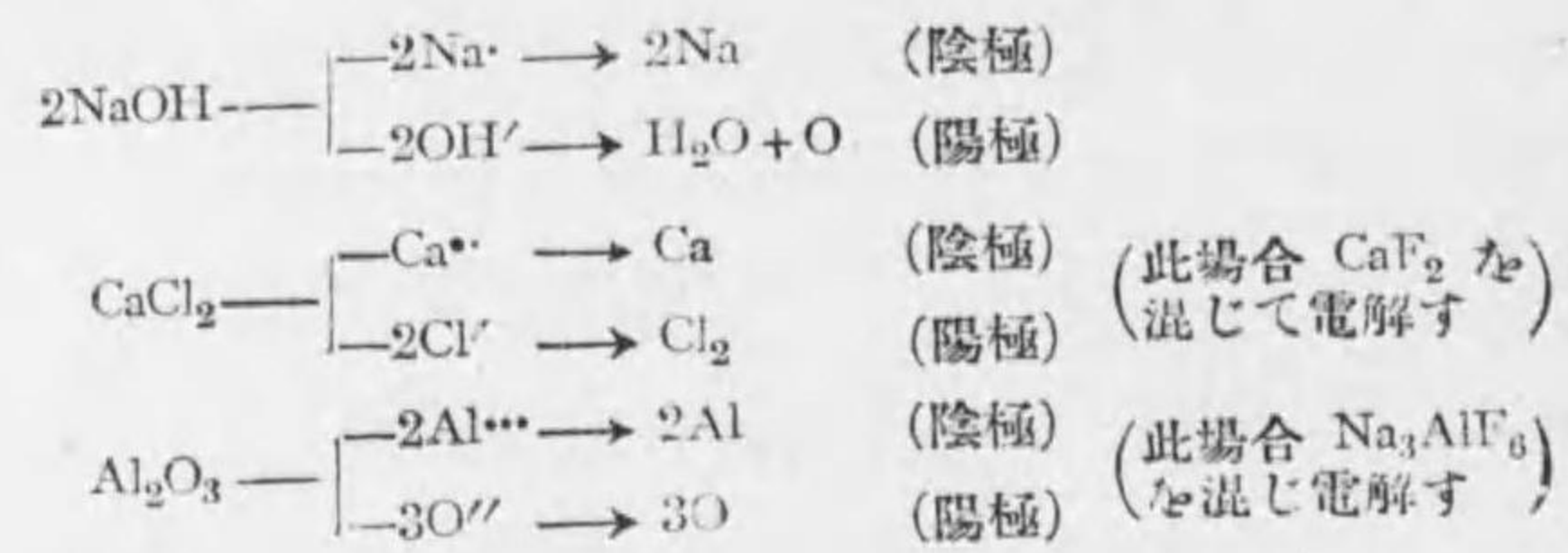


(III) 金、白金等の分離 之等は最初より遊離状に天産するが、微量に岩石、土砂中に存する故之を分つ必要がある。通常は水銀を用ひアマルガムとなした後、強熱して水銀のみを蒸溜するか、或は青化加里液に溶かし(シアン錯鹽の形となる)之を電解その他の方法にて分つ。

(IV) 電解法 アルカリ、アルカリ土金屬、或は Mg, Al 等は化合力強き爲、通常の法にては遊離が困難である(例へば CaO の如きは C, H, 又は Al, Mg 等にて還元し得ない)。依て之等は高熱の下に熔融状にて電解を行ふ(而して融點高き時は屢次頁に示す如く同元素を含む他の化合物を加へ融點を低くして行ふ)

(\*) p. 294





元素の一般性 多種多様なる故、その要點の二三を記す。

- (1) 非金属、及び金属にて各單體元素は自ら異なる共通性を示す(金属と非金属の項参照)。(\*)
- (2) 週期表の位置により各特殊の性質を示す(週期表その二参照)。(\*\*)
- (3) 金属元素の種々なる性質はイオン化列と密接な關係を示す(イオン化傾向の項参照)。(\*\*\*)

問題

1. 鹽化アルミニウムの溶液にアンモニヤ水を加ふれば、白色の膠状沈澱を生ず。之は如何なる物質か。

参考 鹽化アルミニウムの項を参照

2. 此際若しアンモニヤ水の代りに苛性加里液を用ふれば、最初白色沈澱を生ずるも過量には溶解する。此不溶性物質(沈澱)及び溶性物質は夫々如何なるものか。

参考 同上

3. 上の場合に生ずる反應を方程式にて示せ。

参考 水酸化アルミニウムの項を参照

(\*) p. 4      (\*\*) p. 114      (\*\*\*) p. 109

第十三章 錫 族

(Zinn; Tin)

錫 鉛

III	IV	V					
B	C	N					
Al	Si	P					
Ga	Ge	As					
In	<b>Sn</b>	Sb	元素	原子量	比重	融 點	原子價
Tl	<b>Pb</b>	Bi	錫	118.7	7.18	232°	2. 4
			鉛	207.2	11.31	327°	2. 4

此族は週期表に於てアルミニウム族と窒素族との中間に位し、炭素、珪素等とは同じ行に位するが、金属性が著しき爲之等とは可成その性質を異にし特に一族としたものである。その原子價は +2 及び +4 を示すが、大體に於て四價の場合は C, Si に類似の性質を現はしてゐる。

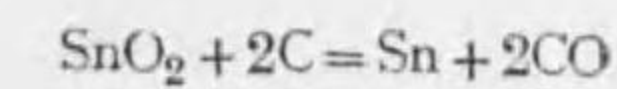
例 Sn を燃焼する時は CO<sub>2</sub> に相當する SnO<sub>2</sub> となり、且之を水に投ずれば炭酸 (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) に相當する錫酸 (H<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>) を生成する。然し Pb となればその性質は大分違さかつて来る。

(A) 錫 Sn (Zinn; Tin)

所在 主として酸化物となり稀に硫化物として産する。

錫 石 SnO<sub>2</sub>      硫錫 礬 SnS<sub>2</sub>

製法 [酸化物を常法にて還元すべきである] 即ち錫石を木炭末と共に加熱す。



(ZnO + C = Zn + CO).....(亜鉛の場合)



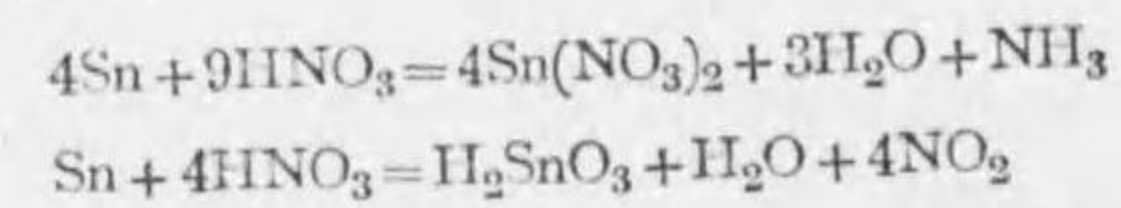
性質 [Mg, Zn 等に類似すると共に、C, Si 等とも類似する点がある]。(\*)  
 ((C, Si との共通点) (同素体) 結晶形(二種)、及び非晶形(一種)、都合の三種の同素体がある。

(加熱) 常温にては殆ど変化はないが、強熱すれば強き白光を發して燃え、 $\text{CO}_2$  に相當する酸化錫( $\text{SnO}_2$ ) となる。

((Mg, Zn との共通点) (形状その他) 銀白色の光澤ある軟かき金属にて、展性及び延性に富み、結晶性のもは之を屈曲すれば、「錫鳴り」と稱する一種の音を發する。

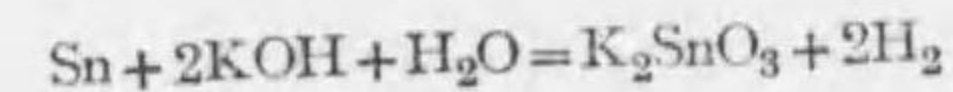
(酸の作用) Mg, Zn に比して犯され難いが、HCl を加へて温むればHを發して鹽化第一錫( $\text{SnCl}_2$ ) となり、王水(即ち  $\text{HCl} + 3\text{HNO}_3$ ) を用ふれば鹽化第二錫( $\text{SnCl}_4$ ) となり何れも溶解する。

又  $\text{HNO}_3$  のみを用ふる場合には、酸が稀薄なれば硝酸第一錫  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$  を生じて溶けるが、酸の濃厚なものと熱すれば  $\text{NO}_2$  を放ち、異性錫酸を生ずる爲白色の沈澱となる。



同様に濃厚なる  $\text{H}_2\text{SO}_4$  と熱すれば、 $\text{SO}_2$  を放ち硫酸第一錫( $\text{SnSO}_4$ ) となり溶解する。

(鹽基の作用) 斯く酸によりて鹽を得ると共に、苛性アルカリの如きもの濃溶液と熱すれば、Hを放ち、異性錫酸アルカリなる鹽類を生じて溶解する。



(合金、用途) 白鐵(ハンダ)は Sn と Pb との合金(1:1)にて、兩成分に比して硬度大にて、而も融點低く(Sn:Pb=64:36の時最低)、金属を接合するに屢用ひられる。又 Sn が空氣中にて酸化され難き故、銅器に、或は鐵板に(ブリキ)鍍して銅鏽、鐵鏽の生成を防ぐ。その他 Sn は種々の器具の製造に供し、或は箔として濕り易き物質を包むに用ひられる。

(\*) p. 224 及 147

## Sn の化合物

(Sn イオンの反應) 二價及四價を示し第一及び第二の兩化合物がある。今之等の水溶液に就て反應を検すれば、 $\text{Sn}^{2+}$  及び  $\text{Sn}^{4+}$  の兩イオンは次の如き相違を示す。

	$\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+}$	摘要
( $\text{H}_2\text{S}$ )	$\text{SnS}$ (黒褐色) を沈澱 但硫化アンモニウムに溶解	$\text{SnS}_2$ (黄色) を沈澱 同	硫化物製造にも用ふ
(昇汞水 $\text{HgCl}_2$ )	白色の $\text{HgCl}_2$ を沈澱更に進めば灰色の $\text{Hg}$ を生ず	變化なし	$\text{Sn}^{2+}$ は還元性あり
(Zn)	$\text{Sn}$ を遊離して Zn の表面に灰色の沈澱となる。	同	Zn の方イオン化傾向大なる爲

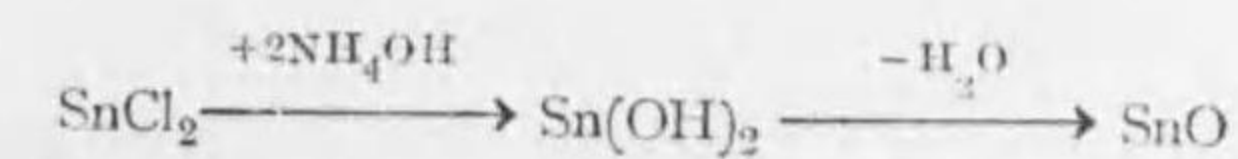
## 〔酸化物及び水酸化物〕

酸化物		水酸化物
$\text{SnO}$ (酸化第一錫)	$\xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}}$	$\text{Sn}(\text{OH})_2$ (水酸化第一錫)
$\text{SnO}_2$ (酸化第二錫)	$\xrightarrow{+2\text{H}_2\text{O}}$	$\text{Sn}(\text{OH})_4$ (水酸化第二錫) $\text{H}_4\text{SnO}_4$ (正錫酸)
	$\xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}}$	$\text{H}_2\text{SnO}_3$ (錫酸) $(\text{H}_2\text{SnO}_4)_n$ (異性錫酸)

酸化第一錫  $\text{SnO}$  (Zinnoxidul; *Stannous oxide*)

水酸化第一錫  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  (Zinnhydroxydul; *Stannous hydroxide*)

製法 第一錫鹽(例  $\text{SnCl}_2$ )の水溶液中に、弱アルカリ(例 アンモニヤ水、炭酸ソーダ等)を作用すれば  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  となり、之を炭酸ガス中にて熱すれば  $\text{SnO}$  となる。



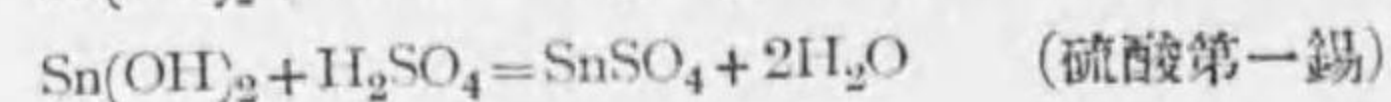
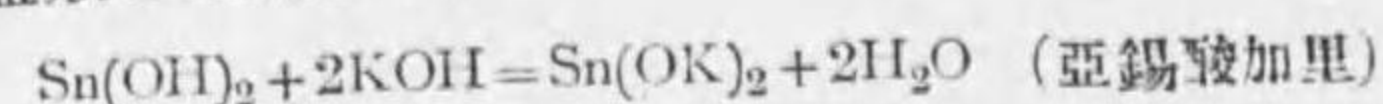
性質 [ZnO 及び  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  の性質参照] (\*)

(形状)  $\text{SnO}$  は暗褐、 $\text{Sn}(\text{OH})_2$  は白色の粉末状をなす。

(\*) p. 232



(兩性體) 何れも酸性及び鹽基性を並び備へ、従て苛性アルカリ、及び酸にて何れも鹽類を生成する。



### 酸化第二錫 $\text{SnO}_2$ (Zinnoxid; *Stannic oxide*)

**所在製法** 錫石として天産するが、又錫、酸化第一錫 ( $\text{SnO}$ )、錫酸 ( $\text{H}_2\text{SnO}_3$ ) 等を空氣中にて熱して得らる。

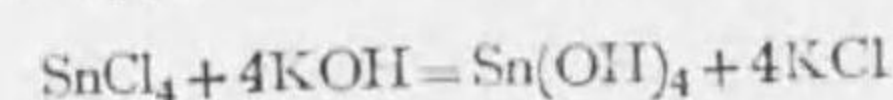
**性質** [同族の  $\text{SiO}_2$  と同型で稍類似する點がある]<sup>(\*)</sup>

(形状) 白色の粉末にて水、酸類に溶解難いが、苛性アルカリと熱すれば、水に可溶性となる ( $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  の生成による)。

(用途) 油類と混じて硝子と木とを接合するバチー (Putty) を作る。

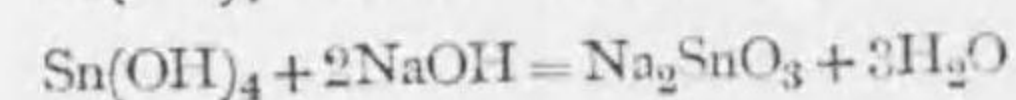
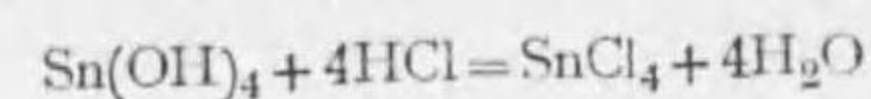
### 水酸化第二錫 $\text{Sn(OH)}_4$ (Zinnhydroxyd; *Stannic hydroxide*)

**製法** 鹽化第二錫に苛性アルカリを作用すれば沈澱す。

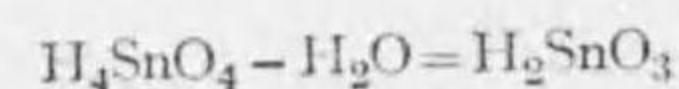


**性質** (形状) 上に得たものは白色膠狀の沈澱をなす。

(兩性體) 酸、アルカリ何れにも作用されて鹽となり溶解す。

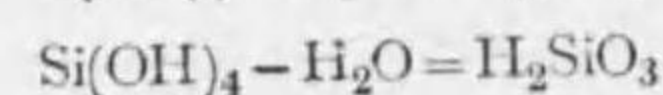
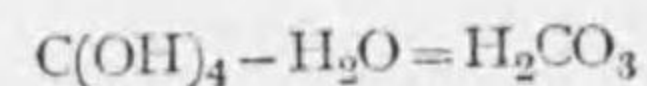


(錫酸との關係) 兩性體なる故分子式は  $\text{H}_4\text{SnO}_4$  とも見られ、正錫酸の名もあるが、不安定にて眞空中に置けば水1分子を失ひ錫酸 ( $\text{H}_2\text{SnO}_3$ ) となり易い (之は炭酸 ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )、珪酸 ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ) 等に相當す)



#### 類 型 式

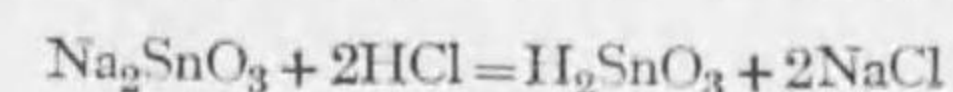
従て  $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SiO}_3$ 、等も次の如く C 及び Si の水酸化物より脱水せるものと見做してもよい。



(\*) p. 153

### 錫酸 $\text{H}_2\text{SnO}_3$ (Zinnsäure; *Stannic acid*)

**製法** アルカリ鹽の水溶液に相當量の HCl を加ふれば沈澱す。



**性質** [ $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SiO}_3$  に相當するもので、その性質は寧ろ後者に近い]<sup>(\*)</sup>

(形状、兩性體) 白色の沈澱にて水に溶解難く、酸、及び鹽基に溶解鹽を生成する。

(異性錫酸との關係) 此酸に水を加へて久しく放置すれば、數分子化合して ( $\text{H}_2\text{SnO}_3$ )<sub>n</sub> の形となり、之を異性錫酸と稱ふ。

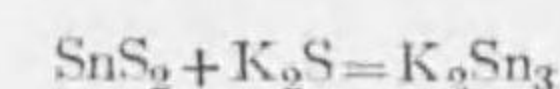
#### [錫の硫化物]

### 硫化錫 $\text{SnS}_2$ (Zinnsulfid; *Stannic sulphide*)

**製法** [方法により夫々異なるものを生ず] 即ち  $\text{SnCl}_4$  水溶液に  $\text{H}_2\text{S}$  を通ずるか (黄色粉狀)、又は Sn 粉に硫黄 (及び鹽化アンモニウム) を混じて加熱す (黄金色の結晶)

**性質** (形状等) 上の如く黄色粉狀、又は黄金色の光澤ある板狀結晶をなすが、後者は美しき故、僞金 (モザイック金) と稱へ裝飾用となす。

(硫化アルカリ) 硫錫酸アルカリ ( $\text{K}_2\text{SnS}_3$  即ち  $\text{K}_2\text{SnO}_3$  と同型) となつて溶解する。



#### [ハロゲン化物]

### 鹽化第一錫 $\text{SnCl}_2$ (Zinnchlorür; *Stannous chloride*)

**製法性質** [ $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$  と稍類似す]<sup>(\*\*)</sup>

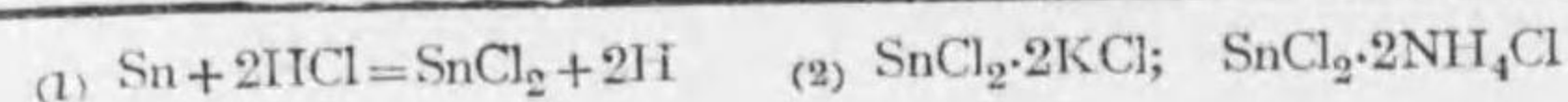
	$\text{SnCl}_2$	$\text{ZnCl}_2$
(製 法)	金屬又は酸化物に HCl を作用 (1)	同
(形状及溶解度)	無色結晶、水に溶解易し (但し過量の水にて白濁す)	同

(\*) p. 154 及 159

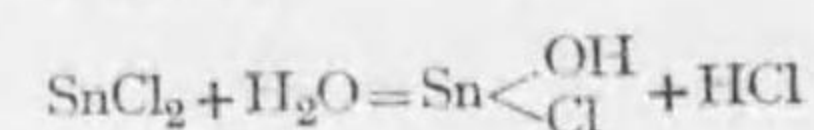
(\*\*) p. 233 及 227



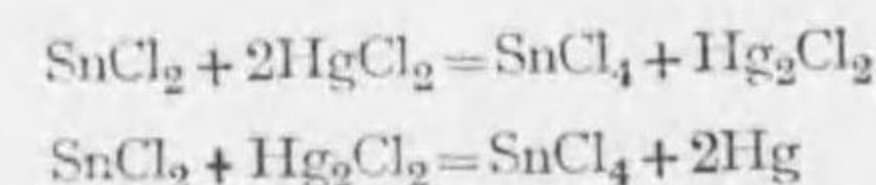
(H <sub>2</sub> S にて)	黄色沈澱	同 白色沈澱
(複 鹽)	アルカリ、アルカリ土の鹽化物と複鹽を作る (2)	



((特異性) (水の作用) 上の如く多量の水にて白濁するのは鹽基性鹽を生ずる爲である (ZnCl<sub>2</sub> と類似)。



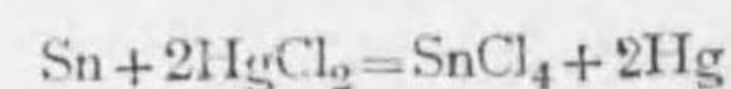
(還元性) 他の鹽化物より Cl を奪ひ第二鹽 (SnCl<sub>4</sub>) に變化し易く、従て強き還元性を示す。かの昇汞を甘汞、又は水銀に變するが如きは、その著しき例である。



依て種々の場合に還元劑として用ひられ、又 As 化合物を還元して As を遊離する故、その檢出法にも用ひられる。

#### 鹽化第二錫 SnCl<sub>4</sub> (Zinnchlorid; Stannic chloride)

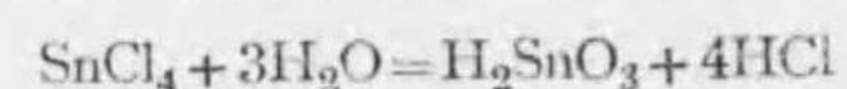
製法 (I) 錫箔に Cl ガスを通ずるか、(II) 昇汞と共に熱すれば之を生ず。



性質 [CCl<sub>4</sub> に相當するが、共通點は比較的尠ない]

(形状) 無色發煙性の液體にて、空氣中に放置するか、又は少量の水に逢へば半固體 (SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) となり (錫酪の名あり)、媒染劑に用ふ。

(加水分解) 多量の水と熱すれば分解して錫酸を生ず。



(複鹽) SnCl<sub>2</sub> と同型の複鹽を生ず (例 SnCl<sub>4</sub>·2KCl; SnCl<sub>4</sub>·2NH<sub>4</sub>Cl)

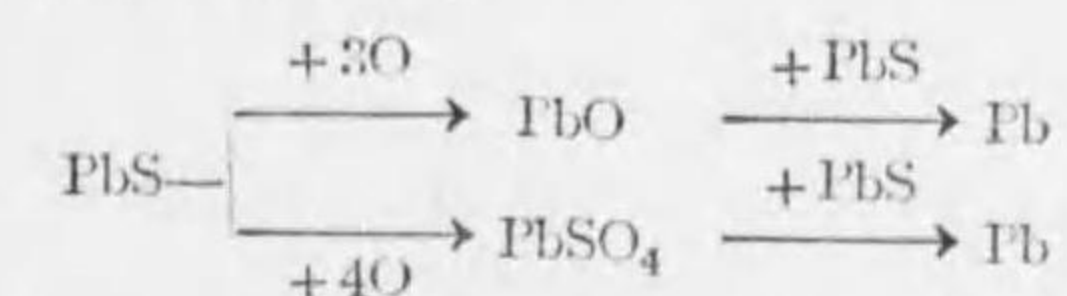
#### (B) 鉛 Pb (Blei; Lead)

所在 硫化物として多量に産し、尙少量には炭酸鹽、クロム酸鹽等として

出る。

例 方鉛礦	PbS	硫酸鉛礦	PbSO <sub>4</sub>
紅鉛礦	PbCrO <sub>4</sub>	黃鉛礦(水鉛礦)	PbMoO <sub>4</sub>
綠鉛礦	3{Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> }		PbCl <sub>2</sub>

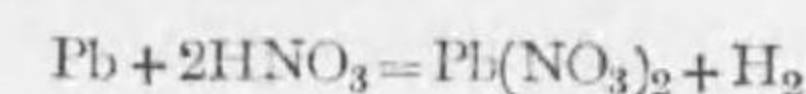
製法 [礦石として多量に存する硫化物より製す] 即ち方鉛礦を少量の石炭と共に加熱し(反射爐中にて)、一部を PbO 及び PbSO<sub>4</sub> に變じ、次で更に石炭を混じ空氣を斷ちて強熱する。



性質 (形状等) 帶青灰色の光澤ある軟金屬にて、紙上に擦れば黒き痕を残す。

(表面の變化) 濕氣中にて徐ろに酸化し光澤を失ふ。又空氣を含む水中にては表面に水酸化鉛を生じ、久しく置けば水に不溶性の鹽基性炭酸鉛に變化し薄層をなす故、Pb が有害なるに拘らず之を水道に鉛管として使用し得る。

(酸の作用) HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> には作用され難き故、硫酸製造の鉛室の壁に用ひられる (但し濃 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> には多少溶け PbSO<sub>4</sub> となる)。然し硝酸、醋酸には溶け易くて、硝酸鉛、及び醋酸鉛となる。



(合金及び用途) 活字金 (Pb: Sb: Sn=60: 25: 15)、白鐵 (Pb: Sn=36: 64)、散彈 (Pb に少量の As) 等がある。何れも重要な用途を示すが、その他に金屬鉛としても鉛管、器具、Pb 鹽の製造等に廣く用ひられる。

(イオン化傾向) Pb は Zn に比しイオン化傾向が小なる故、今 Pb 鉛(例へば醋酸鉛)の溶液中に金屬 Zn を入れば、Pb は遊離して Zn の表面に附着し樹枝状をなすに至る。

#### Pb の化合物

(Pb イオンの反應) 二價及び四價の兩種があるが、普通は Pb<sup>++</sup> として化合物を生ずるもの多き故、その反應を示す。



H <sub>2</sub> S	黒色沈澱 PbS を生ず (K <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 等に不溶)	KOH	白色沈澱 Pb(OH) <sub>2</sub> を生ず 過量の試薬に溶く
HCl	白色沈澱 PbCl <sub>2</sub> を生ず (多 量の熱湯に溶解)	I <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	黄色沈澱 PbCrO <sub>4</sub> を生ず
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	白色沈澱 PbSO <sub>4</sub> を生ず (酸に 不溶、苛性アルカリに溶く)	KJ	黄色沈澱 PbJ <sub>2</sub>
		Zn, Fe	Pb 鹽溶液より Pb を析出

(Pb<sup>++</sup> の生理作用) Pb<sup>++</sup> は有毒なる故、一般に鉛製の器は食事用に供し  
難い。

有機化合物 鉛も又アルキル、又はフェニルの化合物を作り、四メチル鉛  
Pb(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、四フェニル鉛 Pb(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 等も知られてゐるが、醋酸鹽 (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pb の  
如き有機酸鹽が更に重要である。

#### [酸化物及び水素酸化物]

二價及び四價にて作用し、種々の化合物を作る。

酸化物		水酸化物及酸
Pb <sub>2</sub> O (亞酸化鉛)	+ H <sub>2</sub> O + 2H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O	Pb(OH) <sub>2</sub> (水酸化(第一)鉛)
PbO (酸化鉛)		H <sub>2</sub> PbO <sub>2</sub> (亞鉛酸)
PbO <sub>2</sub> (過酸化鉛)		Pb(OH) <sub>4</sub> (水酸化第二鉛) H <sub>4</sub> PbO <sub>4</sub> (正鉛酸)
Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PbO·PbO <sub>2</sub> ) (三二酸化鉛)		H <sub>2</sub> PbO <sub>3</sub> (異性鉛酸)
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (2PbO·PbO <sub>2</sub> ) (四三 " )		

#### 酸化鉛 PbO (Bleioxyd; Lead oxide, Plumbic oxide)

製法 [方法により種々異なる性質のものを生ず]

(I) 方鉛礦を熱して得らるるもの (密陀僧 Bleiglätte; Litharge) (II) 炭  
酸鉛、又は硝酸鉛を注意して熱すれば、CO<sub>2</sub> 又は NO を放ち之を生ず (鉛黄  
Bleigelb; Massicot)

性質 (形状) 密陀僧は淡黄(銀密陀)、又は帶赤色(金密陀)を呈し、鉛黄は

黄色を呈するが何れも重き粉状をなす。

(溶解度) 水には極僅かに溶けて Pb(OH)<sub>2</sub> となる故、微鹽基性を呈す。

(酸、鹽基の作用) 硝酸、醋酸等には溶けて夫々の鉛鹽となる (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
等に不溶)。同時に苛性アルカリにも作用され、亞鉛酸鹽 (Pb(OK)<sub>2</sub>) となり溶解  
する。

(用途) 種々の Pb 化合物、陶磁器、鉛硝子等の製造に用ひ、又外用醫藥に  
も供する。

#### 水酸化鉛 Pb(OH)<sub>2</sub> (Bleihydroxyd; Plumbous hydroxyd)

(亞鉛酸) (Plumbous acid)

生成、性質 一般に Pb 鹽の水溶液に苛性アルカリの如き強鹽基を加ふれば白  
色沈澱として得られ、水に僅かに溶けて微鹽基性を呈し、大氣中にて CO<sub>2</sub> を吸ひ  
速かに炭酸鉛 (PbCO<sub>3</sub>) に變じ易い、此物は兩體性にて H<sub>2</sub>PbO<sub>2</sub> とも見做さる、故  
亞鉛酸とも呼び、過剰のアルカリにてその鹽 (K<sub>2</sub>PbO<sub>2</sub>) を生ずる。

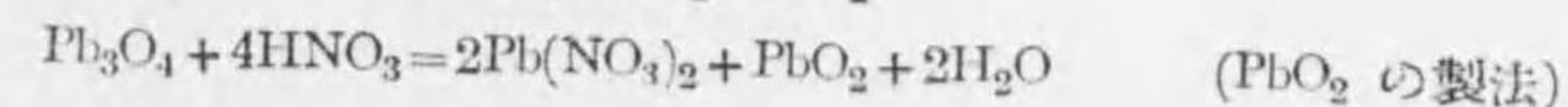
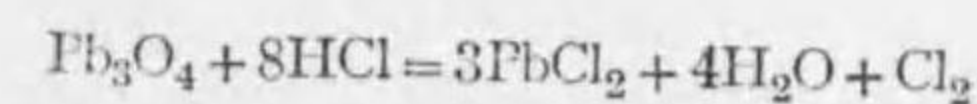
#### 鉛丹 (四三酸化鉛) Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Mennige; Red Lead)

製法 鉛黄 (PbO) を空氣中にて 300—400° に熱して得らる。

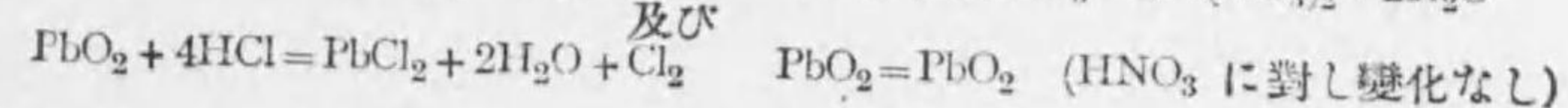
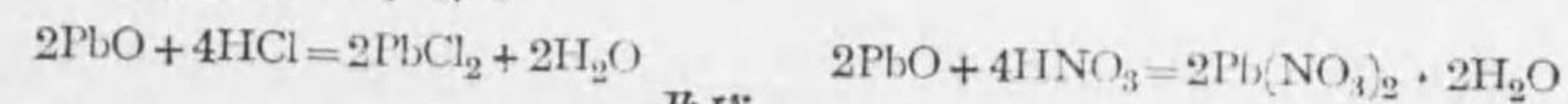
性質 (形状) 鮮赤色の重い粉末で、赤色顔料として用ひられるが、熱す  
れば紫より黒色となり、冷せば原色に戻る。

(酸化性) 更に高熱 (450° 以上) すれば遂に再び酸化鉛 (PbO) となり O を  
放つ。故に酸化劑として屢、用ひられる。

(酸の作用) HCl にて鹽化鉛と鹽素を生じ、HNO<sub>3</sub> にては硝酸鹽と過酸化  
鉛を生ずる。



之等の反應は Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が先づ 2PbO + PbO<sub>2</sub> に分解し、その各々が酸に作用する  
ものと見做してよい。即ち



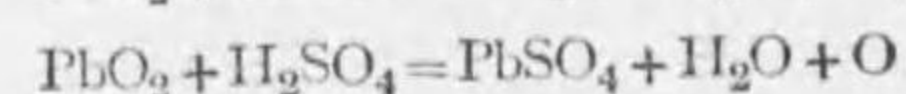
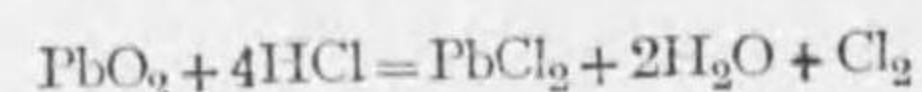


過酸化鉛  $\text{PbO}_2$  (Bleidioxyd; *Lead dioxide*)

生成 上記の如く鉛丹に稀硝酸を加へて作用せしめる。

性質 (形状酸化性) 黒褐色の粉末にて、熱すれば過酸化物の性質として O を放ち易き故種々の酸化剤に供す。

(酸の作用) 斯く O を放ち易き故、HCl と熱すれば之を酸化して Cl を発生せしめ、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  を作用すれば硫酸鹽と共に O を発生する。



## [ハロゲン化物]

鹽化鉛  $\text{PbCl}_2$  (Bleidichloride; *Lead dichloride*)

製法 Pb 鹽の溶液に HCl を加ふれば之を沈澱す。

性質 (形状等) 白色粉末にて熱湯に稍溶け、冷せば絹様光澤の結晶となる。

(石灰水) 石灰水にて鹽基性鉛  $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$  となるが、之は白色の顔料となす。

硫化鉛  $\text{PbS}$  (Bleisulfid; *Lead sulphide*)硫酸第一鉛  $\text{PbSO}_3$  (Bleisulfat; *Lead sulphate*,

*Plumbous sulphate*)

所在  $\text{PbS}$  は方鉛礦として(多量)、 $\text{PbSO}_3$  は硫酸鉛として(稀)、何れも天産する。

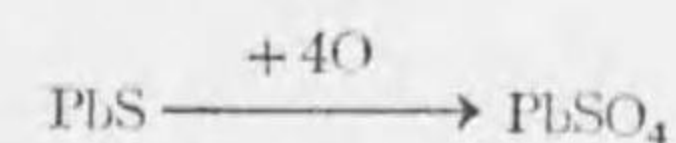
生成 Pb 鹽の溶液に  $\text{H}_2\text{S}$  を通すれば前者を、硫酸、又は硫酸鹽溶液を加ふれば後者を沈澱する(何れも Pb 鹽の檢出法に利用、Pb イオンの條参照)(\*)

性質 [アルカリ土金屬の硫化物、硫酸鹽と稍類似する]

(形状溶解度)  $\text{PbS}$  は黒色、 $\text{PbSO}_3$  は白色にて、水に對し前者は不溶、後者は稍溶ける。

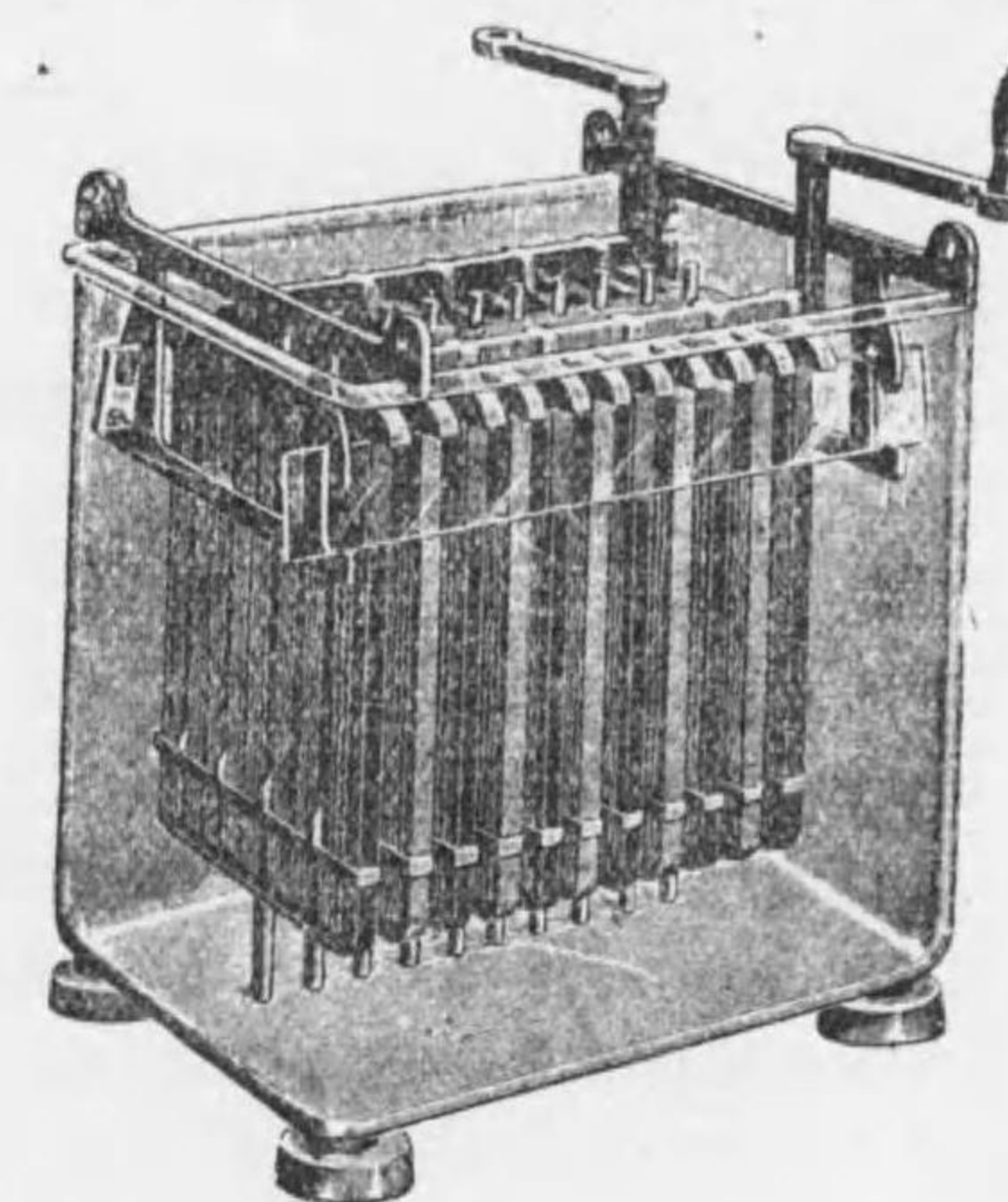
(\*) p. 253

(酸の作用)  $\text{PbS}$  を稀  $\text{HNO}_3$  と温むれば  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  となり、濃  $\text{HNO}_3$  を用ふれば酸化されて  $\text{PbSO}_4$  となる。



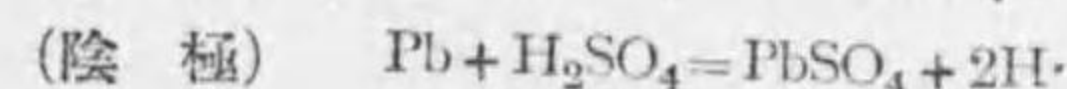
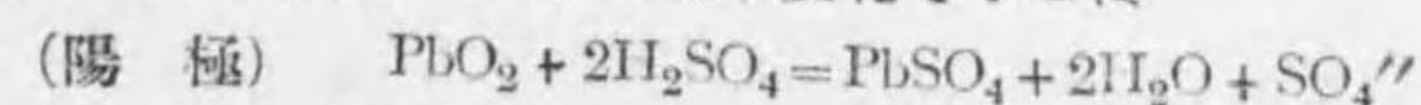
(鹽基の作用)  $\text{PbSO}_4$  は硫酸に溶け難いが、苛性アルカリ液には溶け易い。(BaSO<sub>4</sub> との區別)

蓄電池(二次電池) 圖の如き器に約 20% の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を入れ之に  $\text{PbSO}_4$  填充した二枚の鉛格子を浸し、之を兩電極として電流を通すれば陽極に於て先づ  $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$  を生じ、之が加水分解され  $\text{PbO}_2$  となり ( $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ )。陰極に於ては海綿狀鉛が生ずる。此状態は所謂充電された電池にて、今此兩極を電線にて結べば電流は下式の如く導線を流れ所謂放電をなす故、之を利用するのである。

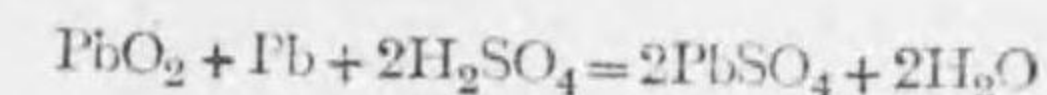


第二十五圖

尙此放電の際兩極に於ける化學變化を示せば



從て之等を組合すれば全體としては

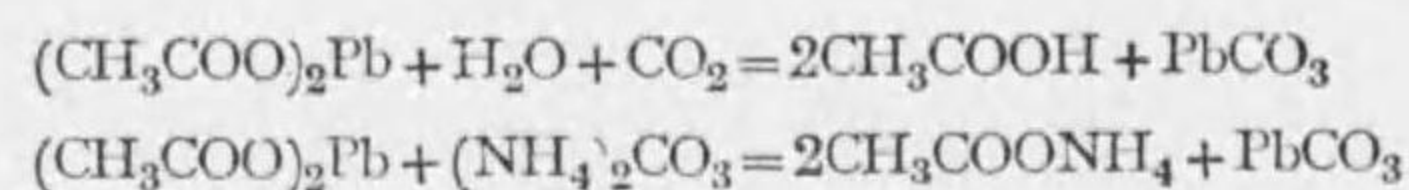
炭酸鉛  $\text{PbCO}_3$  (Bleikarbonat; *Lead carbonate*)

鹽基性炭酸鹽  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  (Basische Bleikarbonat; *Basic lead carbonate*)

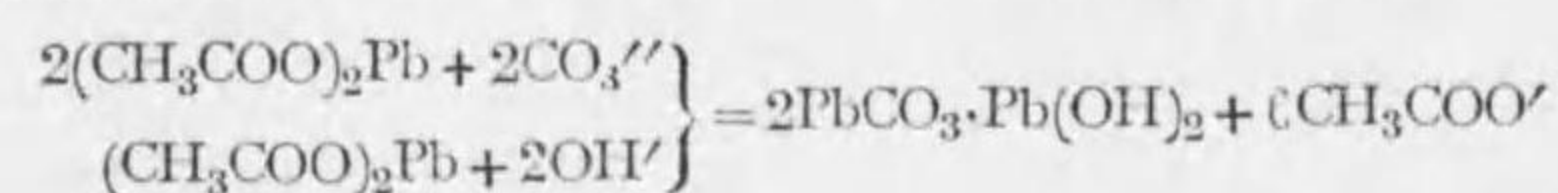
鉛白 (Bleiweiss; *Lead white*)



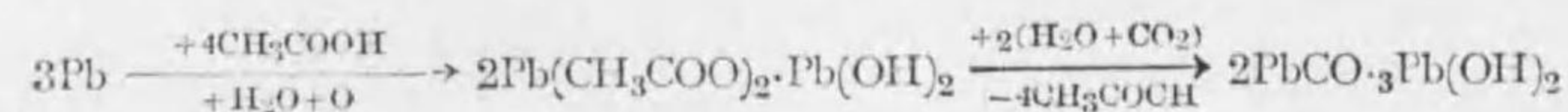
**所在製法** 炭酸鉛は白鉛礦として天産するが、人工的には醋酸鉛溶液に CO<sub>2</sub> ガスを通ずるか、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> 等の溶液を加ふれば白色沈澱として得られる。



然るに此際 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の如く鹽基性に富む炭酸鹽を用ふれば、一部に Pb(OH)<sub>2</sub> を生ずる爲鹽基性鹽となつて沈澱する〔ZnCO<sub>3</sub> の項参照〕(\*)



鉛白は古來各國にて製られ、其製法も種々あるが何れもその原理は同じく、次の如く鉛より鹽基性醋酸鉛を経て鹽基性炭酸鹽となすのである。



今一二の方法を擧ぐれば

(1) 醋酸鉛 (Pb(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub>) の溶液に酸化鉛 (PbO) を加へて鹽基性醋酸鉛 (上記) となし、之に CO<sub>2</sub> を通じて鉛白を沈澱せしめる (佛蘭西法)

(2) 鉛板を渦巻状に巻き増す様の器に入れ、その底部に醋酸を充して放置すれば、鉛は醋酸蒸氣と空氣とに觸れて上の如く先づ鹽基性醋酸鉛となり、その器を更に馬糞等の堆積物中に放置すれば、その醗酵によつて生ずる CO<sub>2</sub> が作用して鉛白に變化する (和蘭法) 我國に古來用ひられた方法も之に類するものである。

**性質** 白色の重き粉末にて、水には溶けぬが、醋酸、硝酸にはよく溶ける。尙白色顔料として用ふるに際し、その被覆力(所謂延び)に富む故、ペンキ等の用に供し得るが、化粧用としては鉛の毒作用を蒙る故之を避くべきである。尙 H<sub>2</sub>S ガスに逢ひ黒變するものもその缺點に擧げねばならない。

**問題** Pb の化合物を列擧し、之を水に溶性のものと、不溶性のものに分類せよ。

(\*) p. 234

## 第十四章 クローム 族

(Chrom; *Chromium*)

クローム モリブデン

ウオルフラム

V	VI	VII	元 素	原子量	比 重	融 點	原子價
N	O	F	ク ロ ー ム	52.01	6.8	1515°	2, 3, 6
P	S	Cl	モ リ ブ デ ン	96.0	10.2	約2500°	2, 5, 3, 6
V	Cr	Mn	ウ オ ル フ ラ ム	184.0	18.7	約3300°	2, 4, 5, 6
Nb	Mo	—					
Ta	W	—					

週期表中第六族にてヴァナヂウム族、及びマンガン族の中間に位し、原子量の増加と共に比重、融點等も増加する。而してその原子價は 2, 3, 又は 6 を普通とし、二價の場合は Mg 族元素に類するが、三價の場合は Fe 族元素に類し、又六價の場合は寧ろ同じ縦行の非金属元素たる硫黄と類似性を現はす。

例 1. 硫黄が SO<sub>2</sub> を生ずるに對應して CrO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> 等の化合物を生ず。  
2. 又 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> なる酸に對して H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> があり、其の酸性度は原子量の増加と共に減少する。  
3. 従て硫酸鹽と同型の鹽類、即ち K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> の如きを生ず。

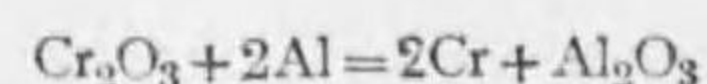
(A) クロム Cr (Chrom; *Chromium*)

**所在** 遊離状には天産せず、酸化物、クロム酸鹽として産出する。

例、クロム鐵礦 FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 紅鉛礦 PbCrO<sub>4</sub> (少量)



製法 酸化物に Al の粉末を加へて強熱すれば還元される (Goldschmidt 氏の法)



性質 (形状其他) 銀白色の光澤ある金属にて、甚だ硬く (硬度 9)、且つ熔融し難い (1500° 以上)、又常温にては殆ど變化しないが、熱すれば徐々に酸化される。

(酸の作用) HCl, 稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> にて夫々 CrCl<sub>2</sub> 又は CrSO<sub>4</sub> となり H を放つ。然るに HNO<sub>3</sub> とは加熱しても殆ど犯されない。

(合金) 鋼鐵にクロム及び同族の Mo, W 等を混じたものをクロム鋼といひ、摩擦熱等により硬さを失はず、従て切削の作業を高速にて行ひ得る爲高速鋼 (Schnellarbeitsstahl; *High speed steel*) ともいはれてゐる。

尚ニッケル、鐵と共にニクロムなる合金を作る、之は融點高く電熱器の抵抗線に用ひられる。

Cr の化合物

(原子價) 主として +2, +3, +6 の三種を示し、従て數多の化合物(何れも有色)が得られる。然し二價のものは三價となり易く、六價のものはクロム酸その他の形を探る。

例、二價の場合 CrCl<sub>2</sub> Cr(OH)<sub>2</sub> CrSO<sub>4</sub>… (何れも酸化され三價のものに變り易し)  
 三價の場合 CrCl<sub>3</sub> Cr(OH)<sub>3</sub> Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 六價の場合 CrO<sub>3</sub> K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

(クロムイオンの反應) 主要なる Cr<sup>+++</sup> の性質は、同じく三價の Al<sup>+++</sup> 又は Fe<sup>+++</sup> に類する點が多い。今之を比較すれば

	Cr <sup>+++</sup>	Al <sup>+++</sup>	Fe <sup>+++</sup>
(苛性アルカリ)	綠色 Cr(OH) <sub>3</sub> 沈澱 過量の試薬にて溶解	白色 Al(OH) <sub>3</sub> 沈澱 過量に溶解	褐色 Fe(OH) <sub>3</sub> 沈澱 溶解せず
(硫化アンモニウム)	綠色 Cr(OH) <sub>3</sub> 沈澱	白色 Al(OH) <sub>3</sub> 沈澱	

(燐 鹽 球)	之と吹管焰にて熱すれば綠色	—	—
(イオンの色)	綠色	白色	褐色

(クロム酸イオンの反應) CrO<sub>4</sub><sup>''</sup> は SO<sub>4</sub><sup>''</sup> と類似し、その反應も亦之と共通性が多い。

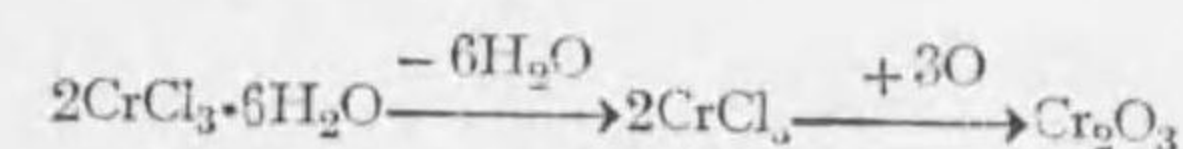
	CrO <sub>4</sub> <sup>''</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>''</sup>
(AgNO <sub>3</sub> 溶液)	赤色 Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 沈澱	白色 Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 沈澱
(醋酸鉛液)	黄色 PbCrO <sub>4</sub> 沈澱	白色 PbSO <sub>4</sub> 沈澱
(BaCl <sub>2</sub> 溶液)	黄色 BaCrO <sub>4</sub> 沈澱	白色 BaSO <sub>4</sub> 沈澱

[ハロゲン化合物]

前述の如く CrCl<sub>2</sub>、及び CrCl<sub>3</sub> 等があるが、前者は不安定である。

鹽化クロム CrCl<sub>3</sub> (Chromchlorid)

製法性質 水酸化物 Cr(OH)<sub>3</sub> を HCl に溶し、生じた深綠色の液を蒸發すれば綠色の結晶 (CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) を析出するが、之を強熱すれば結晶水を失ふと共に酸化されて Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> となる。



[酸化物及び水酸化物]

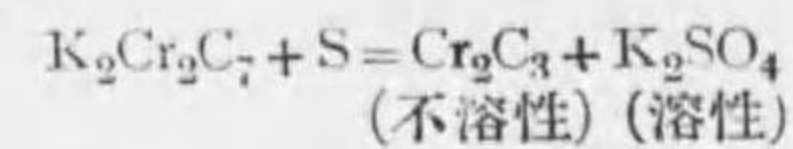
前述の如く三種の原子價により、之に相當する酸化物及び酸がある。

酸化物		水酸化物
CrO	+H <sub>2</sub> O →	Cr(OH) <sub>2</sub>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (三酸化クロム)	+3H <sub>2</sub> O →	2Cr(OH) <sub>3</sub> (水酸化クロム)
CrO <sub>3</sub> (三酸化クロム)	+H <sub>2</sub> O →	H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (クロム酸)
	$\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O →	$\frac{1}{2}$ (H <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) (重クロム酸)



(三二) 酸化クロム  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Chromoxyd)

製法 (I) 氧化物、水酸化物等の加熱 即ち  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  等を強熱す。  
 (II) 重クロム酸鹽と硫黄との加熱 即ち  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  を S と共に加熱し、副生する  $\text{K}_2\text{SO}_4$  を水に溶し去る。



性質  $[\text{Al}_2\text{O}_3$  と稍類似す] (\*)

(形状、溶解度) 緑色の粉末、又は黒色の結晶状をなすが、粉末は美しい緑色を呈する故顔料に用ひられる。又水には勿論、酸にも溶け難い。

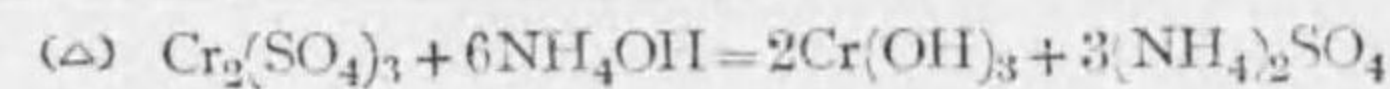
(鹽基の作用) 苛性アルカリと熱すればクロム酸アルカリとなる。

(珪酸鹽の作用) 珪酸アルカリ等と熱すれば美緑色の珪瑯質 (エナメル) を生ずる故、硝子、陶器等の彩色に用ひられる。

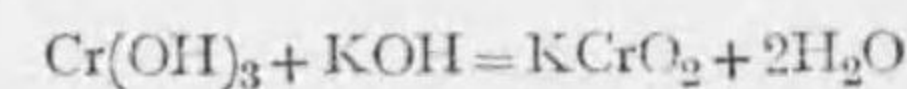
水酸化クロム  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (Chromhydroxid)

製法性質  $[\text{Al}(\text{OH})_3$  及び後に述ぶる  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  と類似性が多い] (\*\*)

	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
(製法)	可溶性鹽の水溶液にアンモニア水を加ふれば沈澱(△)	同	同
(形状)	沈澱は淡青色膠状	白色膠状	褐色膠状
(兩性體)	酸及び鹽基の性質を示す(下記)	同	同



((特異性) (兩性體)  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  には鹽基として作用し、硫化物、硫酸鹽となつて溶解し、同時に  $\text{KOH}$  等には酸として作用し異性クロム酸加里を生じて溶解する。

三酸化クロム  $\text{CrO}_3$  (Chromtrioxyd)

(無水クロム酸) (Chromsäureanhydrid)

(\*) p. 238

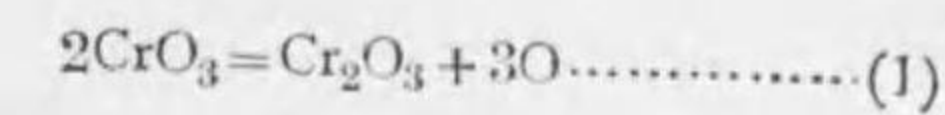
(\*\*) p. 239 及 278

製法 重クロム酸鹽の濃水溶液に多量の濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を加へて放置する。  
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{CrO}_3 + 2\text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の製法と比較せよ)

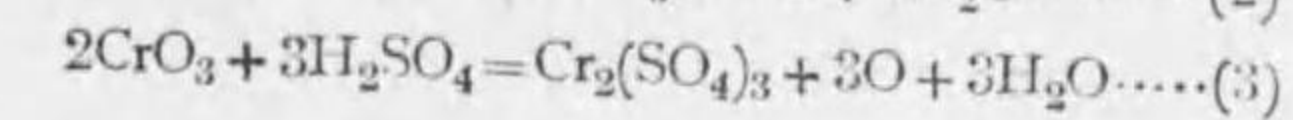
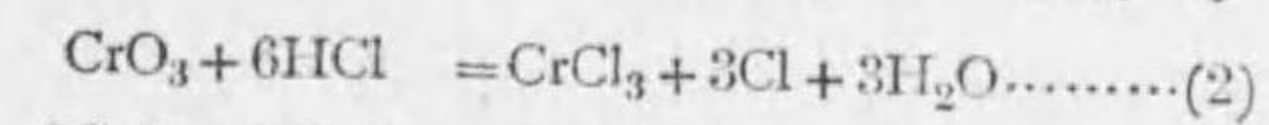
性質  $[\text{SO}_3$  に相當するが類似の點は寧ろ少ない] (\*)

(形状) 暗褐赤の針状結晶をなし、水に溶けクロム酸 ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) 溶液となる。

(熱及び酸の作用) 固體を微熱すれば  $\text{O}$  を放ち  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  となり、



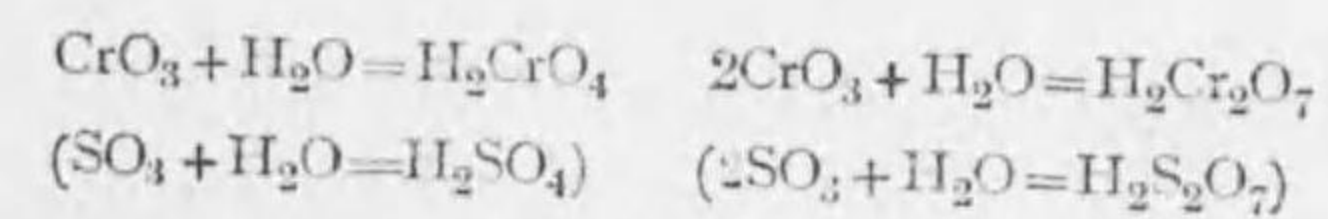
又  $\text{HCl}$  を加ふれば  $\text{Cl}_2$  を、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  と熱すれば  $\text{O}$  を放つ。



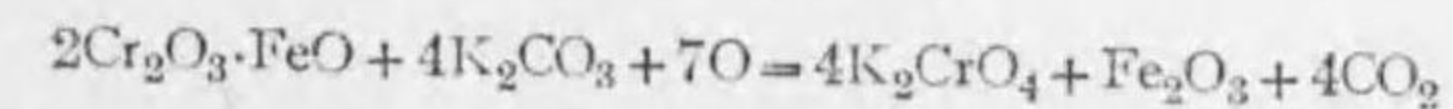
(3) 式は次の如く  $2\text{CrO}_3$  を分ちて ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}$ ) と考ふれば、反應が容易く説明される ((2) 式も亦同様)  $3\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$

(酸化作用) 斯く加熱、酸等にて  $\text{O}$  を放ち易き故強き酸化作用を呈し、有機物の如きは直ちに破壊される。従て重要な酸化劑として用ひられ、有機化學に於ても屢利用せられる。又腐蝕作用を示す故、醫藥にも外用する。

(クロム酸及び重クロム酸)  $\text{CrO}_3$  に水が作用すれば、之等の酸の水溶液が得られる ( $\text{SO}_3$  と硫酸、焦性硫酸との關係に同じ)。然し之等の酸は遊離状にするを得ず、たゞ鹽類として得るのみである。

クロム酸加里  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (K-chromat; Pot. chromate)

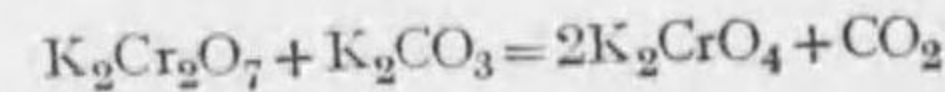
製法 (I) クロー鐵礦に  $\text{K}_2\text{CO}_3$  を混じ、空氣を送りつゝ灼熱し、得たる塊を熱湯にて浸出すれば溶液として得られる。



(II) 重クロム酸鹽の濃溶液に  $\text{K}_2\text{CO}_3$  溶液を加へて温めたる後、之を冷せば結晶として析出する。(重クロム酸鹽との關係を示す)

(\*) p. 76

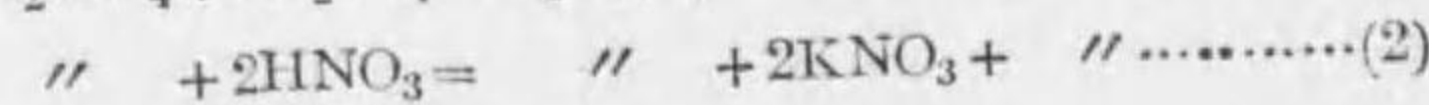
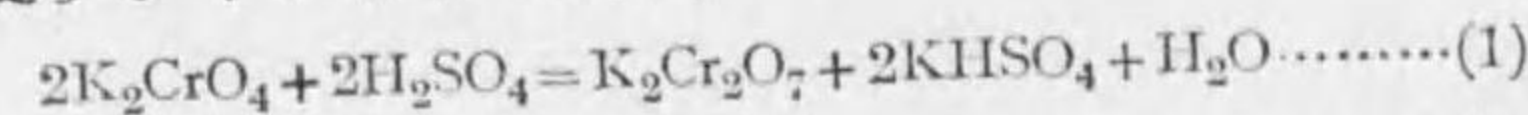




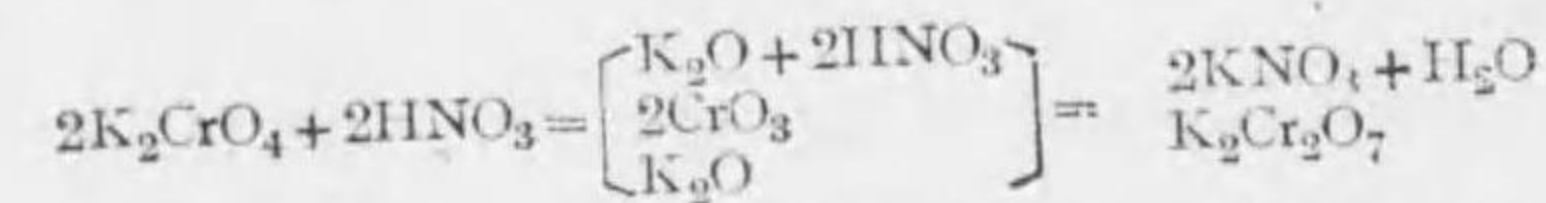
性質  $[K_2SO_4]$  と同型をなすが少しくその性質を異にす<sup>(\*)</sup>

(形状溶解度) 黄色結晶をなす故黄色クロム酸加里とも呼ばれ、水に溶けて微鹽基性を呈す。

( $K_2Cr_2O_7$  との関係) 此黄色水溶液に酸類を加ふれば、重クロム酸加里に變ずる爲赤變する ( $K_2Cr_2O_7$  の製法)



(2) 式の變化は次の如く説明される((1) 式も亦同様)。即ち  $K_2CrO_4 = K_2O + CrO_3$  と見れば



即ち換言すれば酸の作用にて  $2K_2CrO_4 - K_2O = K_2Cr_2O_7$  となり、之と逆に  $K_2Cr_2O_7$  はアルカリの作用にて  $K_2Cr_2O_7 + K_2O = 2K_2CrO_4$  となる。(製法(II)参照)

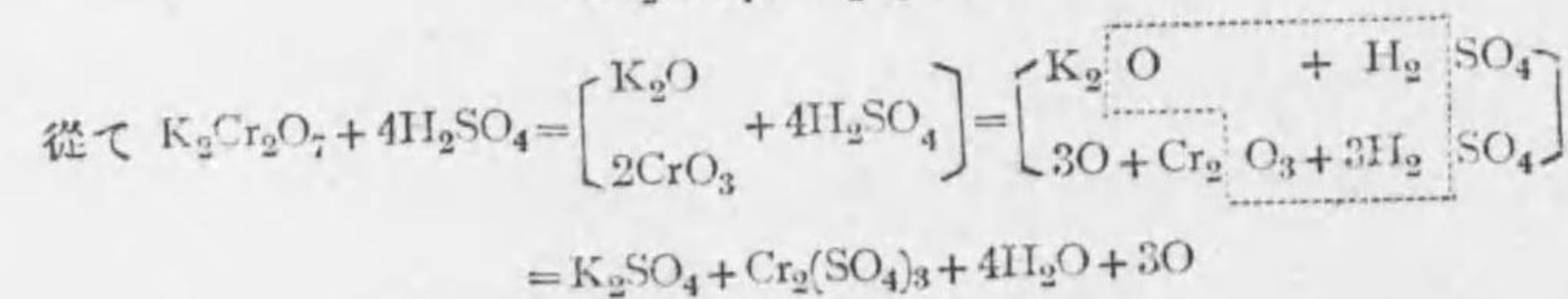
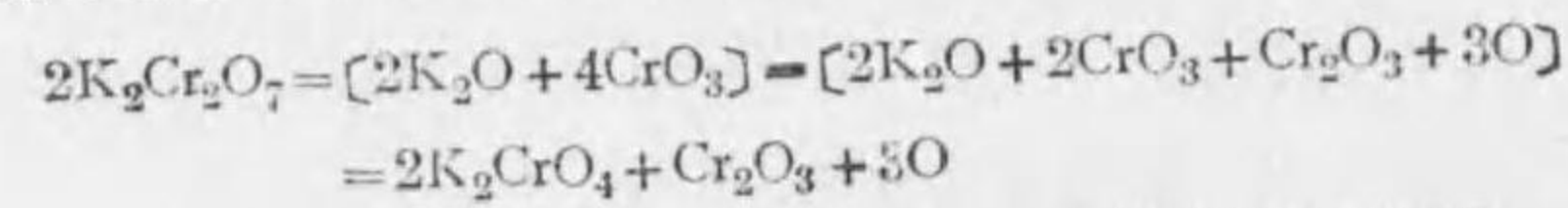
重クロム酸加里  $K_2Cr_2O_7$  (K-dichromat; *Pot. bichromate*)

製法 [上記の反應参照] 即ちクロム鐵礦より得たクロム酸加里の濃溶液に、 $H_2SO_4$  又は  $HNO_3$  の適量を加へて冷却すれば結晶として析出する。

性質  $[K_2S_2O_7]$  (焦性硫酸加里) と同型をなすが、少しく趣を異にする。而して一般に式を分ち ( $K_2O + 2CrO_3$ ) とすれば反應が理解し易い

(形状溶解度) 朱色の結晶にて赤色クロム酸加里とも呼ばれ、水に溶けて弱酸性の朱色溶液となる。

(酸化作用) そのまゝ、或は  $H_2SO_4$  と共に熱すれば、多量の  $O$  を發生する故、その製法となすのみならず、酸化劑として廣く用ひられる。



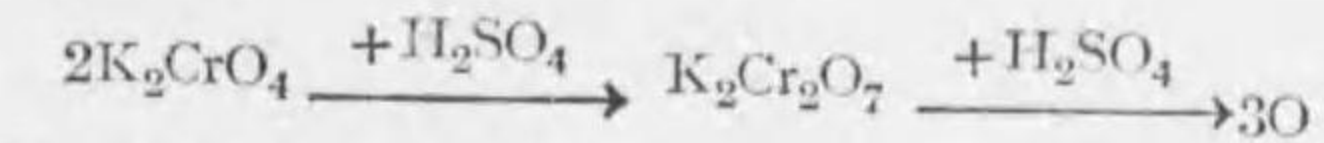
(\*) p. 188

一般に酸性液に於てクロム酸鹽は重クロム酸鹽に變じ、アルカリ性にて之と逆の變化をなす。即ち



(有機反應) 重クロム酸加里と濃硫酸との混合液を通常クロム酸混液と稱へ、種々の酸化反應に應用する。例へばアルコール類よりアルデヒド、又は酸類を得る場合等に用ひられ、又硝子器具等の洗滌用として、之に附着する有機物を酸化除去する目的にも供せられる。

重クローム酸加里の代りに、クローム酸加里を用ひても同様の結果となる (クローム酸加里の項参照)



(用途) 上の如く酸化劑として學術上、工業上に用ふる他、クロム顔料の製造、染色術等に利用される。

クロム酸鉛  $PbCrO_4$  (*Bleichromat; Lead chromate*)

稀に天産するが、鉛鹽の溶液に  $K_2CrO_4$  又は  $K_2Cr_2O_7$  の水溶液を加ふれば沈澱する。

性質 (形状溶解度) 美しき黄色粉末故、クローム黄として繪具その他種々の黄色顔料として用ひ、水に不溶、熱濃  $HNO_3$ 、及び苛性アルカリには溶解する。

(酸化作用) 強熱すれば  $O$  を放ち易き故、之も酸化劑として用ひられ、又有機の元素分析に於て酸化銅と同様の作用をなし屢用ひられる。

#### 類型式

クロム酸の金屬鹽には次の如く種々あるが、黄色を呈するものが多く、且つ重金屬の鹽は水には溶解難い。

$H_2CrO_4$ (クロム酸)	$BaCrO_4$ (クロム酸バリウム) 黄色不溶性
$K_2CrO_4$ (クロム酸加里) 黄色溶性	$Hg_2CrO_4$ (クロム酸水銀) 褐色 "
$PbCrO_4$ (クロム酸鉛) 黄色不溶性	$Ag_2CrO_4$ (クロム酸銀) 赤褐色 "

硫酸クロム  $Cr_2(SO_4)_3$  (*Chromsulfat*)

製法 水酸化クロム ( $Cr(OH)_3$ ) を硫酸に溶解す。



性質  $[Al_2(SO_4)_3]$  と類似する点あり<sup>(\*)</sup>

(形状溶解度) 暗紫色の結晶をなし水に溶けて紫色液となるが、之を温むれば綠色となり、冷せば再び紫色に復す。

(クロム明礬)  $K_2SO_4$  液を混ずれば復鹽を作り、クロム明礬  $(KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O)$  となる。之は暗紫色の結晶をなし、其水溶液は紫色を呈するが、之も温むれば綠色に變ずる(冷せば復色)。普通の明礬と作用を同じくし、その用途としては皮を鞣し、インキを作り、又媒染劑に供する。

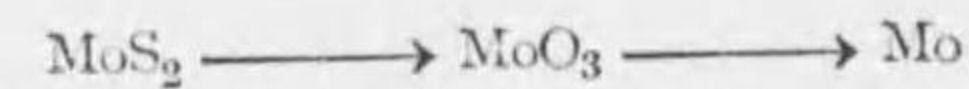
(B) モリブデン Mo (Molybden)

ウオルフラム (又はタングステン) W (Wolfram; *Tungsten*)

所在 Mo は主に硫化物として、Wはウオルフラム酸鹽として産する。

例 硫水鉛礦  $MoS_2$  黄鉛礦  $PbMoO_4$   
ウオルフラム礦  $FeWO_4 \cdot MnWO_4$  鉛重石  $PbWO_4$  重石  $CaWO_4$

製法 Mo は常法により硫化物を焼き酸化加となし、之に炭末を加へて加熱し還元する。



又Wは鹽化物、酸化物等を H 氣流中に熱して還元する。

性質 [種々の點に於て Cr と類似する]<sup>(\*\*)</sup>

((Cr との共通性) (形状その他) 鋼様の光澤ある金屬にて容易に變化しないが、強熱すれば酸化され  $MoO_3$  又は  $WO_3$  となる。

(酸の作用) HCl, 稀  $H_2SO_4$  に犯されず、濃  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ , 王水等には容易く溶解する。

(合金用途) 之等の少量 (1—10%) を鋼に混ずれば硬度を増し脆さを減する故、モリブデン鋼、又はウオルフラム鋼として廣く工業的に用ひられる。その他Wをタングステン燈として用ふることはよく知られた事實である。

(原子價) 2, 3, 4, 5, 6 等種々の價を示す爲、化合物の種類は多い。

[鹽化物]

原子價の相違により、次の如く種々の鹽化物を生ずるが重要なものは少ない。

(\*) p. 257

(\*\*) p. 257

$\begin{cases} MoCl_2 & \text{(二鹽化モリブデン)} \\ MoCl_4 & \text{(四鹽化モリブデン)} \\ WCl_2 & \text{(二鹽化ウオルフラム)} \\ WCl_5 & \text{(五鹽化ウオルフラム)} \end{cases}$   $\begin{cases} MoCl_3 & \text{(三鹽化モリブデン)} \\ MoCl_5 & \text{(五鹽化モリブデン)} \\ WCl_4 & \text{(四鹽化ウオルフラム)} \\ WCl_6 & \text{(六鹽化ウオルフラム)} \end{cases}$

[酸化物及びその酸又は鹽類]

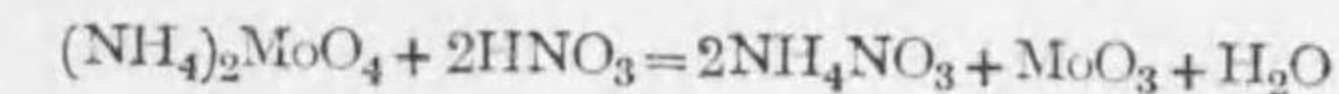
Mo は酸素と原子價 2, 3, 4, 6 等にて化合する故種々の酸化物を生成す(但しWは 2, 3 を缺く)。今 Mo を代表に採り表示すれば

酸化物		酸
$MoO$ (一酸化モリブデン)		
$MoO_2$ (二酸化モリブデン)		
$Mo_2O_3$ (三二酸化モリブデン)		
$MoO_3$ (三酸化モリブデン)	$\xrightarrow{+H_2O}$	$H_2MoO_4$ (モリブデン酸)
	$\xrightarrow{+\frac{1}{2}H_2O}$	$\frac{1}{2}H_2Mo_2O_7$ (重モリブデン酸)

三酸化モリブデン  $MoO_3$  (Mo-trioxyd)

三酸化ウオルフラム  $WO_3$  (W-trioxyd)

製法 (I) 硫水鉛礦 ( $MoS_2$ ) を強熱すれば稍不純なる  $MoO_3$  を昇華す。  
(II) モリブデン酸アンモニウムに  $HNO_3$  を加へて乾固し、副生する  $NH_4NO_3$  を水にて浸出すれば  $MoO_3$  は残留する。



同様にウオルフラム酸アンモニウムに HCl の如き酸を加ふれば  $WO_3$  となる。

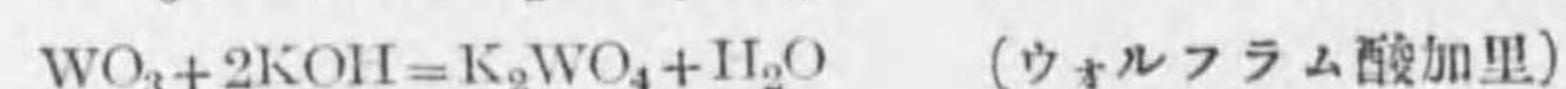
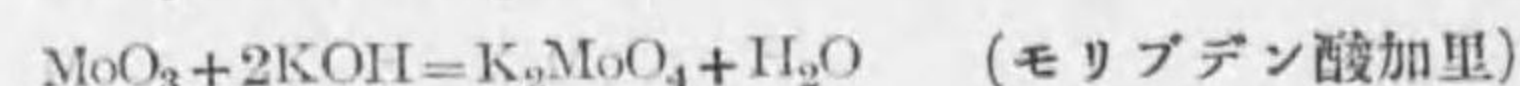
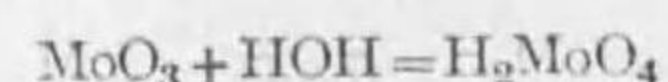
性質  $[CrO_3]$  に相當し之と共通性を示すが、又  $SO_3$  にも似た點がある。<sup>(\*)</sup>  
(形状)  $MoO_3$  は通常單にモリブテン酸とも稱し、白色の結晶末にて熱すれば黄色、冷せば復色する。之に反し  $WO_3$  は黄色粉末にて、日光に曝せば綠色となる。

(水、アルカリにより)  $MoO_3$  は水に極僅かに溶解モリブデン酸となり酸

(\*) p. 260 及 76



性を呈す。而して  $WO_3$  は殆ど水に溶けないが、何れも苛性アルカリ液にはよく溶けてその鹽となる。



(磷酸によつて) 磷酸により種々の結合物を生ずるが、黄色の磷モリブデン酸 ( $H_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ ) 磷ウオルフラム酸 ( $H_3PO_4 \cdot 12WO_3$ ) 等の如きはその例である。

**正モリブテン酸**  $H_2MoO_4$  (Orthomolybdänsäure;  
*O. molybdic acid*)

**正ウオルフラム酸**  $H_2WO_4$  (O-wolframsäure;  
*O. wolframic acid*)

**生成** モリブデン酸鹽の濃溶液に適當の強酸 (例 HCl) を加へて沈澱せしむ。

**性質** [分子式は  $H_2SO_4$ ,  $H_2CrO_4$  等と同型で、後者とは類似の點がある]  
(形状) 白色の粉末にて過量の酸に溶解す。

(磷酸の作用) この酸(又は鹽)の溶液に、磷酸(又はその鹽)の溶液を加ふれば磷モリブデン(又は磷ウオルフラム)酸鹽(例  $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ ) を沈澱す。

(鹽類) 此酸の鹽類は  $M_2MoO_4$  (即ち  $M_2O \cdot MoO_3$ ) なる簡單な組成のものもあるが、其他  $MoO_3$  を數分子含み複雑なものもあつて、次項に示すモリブデン酸アンモニウムの如きは、 $6NH_3 \cdot 7MoO_3 \cdot 7H_2O$  に相當す。

**モリブデン酸アンモニウム**  $6NH_3 \cdot 7MoO_3 \cdot 7H_2O$   
(Amm.-molybdat)

**製法** 硫水鉛礦 ( $MoS_3$ ) を熱して  $MoO_3$  となし、之を温めつゝアンモニヤ水に溶して蒸發する。

**性質** (形状その他) 光澤ある無色の結晶にて、水には溶け易く加熱すれば  $NH_3$  を放ち  $MoO_3$  となる。

(磷酸に對し) 磷酸(又はその鹽)の溶液に逢ひ黄色沈澱(磷モリブデン酸鹽)となる故、磷酸の試薬として用ふる。又斯くして得た磷モリブデン酸鹽は、一般に  $M_3PO_4 \cdot 12MoO_3$  なる組成を有し、其酸性液は尿素、又はアルカロイド類の檢出試薬として生物化學に屢用ひられる(磷ウオルフラム酸も亦同様)。

### 問 題

1. 試験管に重クロム酸加里の溶液をとり、之に炭酸加里を加へて加熱すれば如何なる物質を生ずるか。
2. 上の反應に於て見らるべき色の變化を示すべし。
3. 試験管にクロム酸加里の溶液をとり、之に鹽酸を加ふれば如何なる物質を生ずるか。
4. 試験管に重クロム酸加里溶液をとり、之に醋酸鉛を加ふれば(醋酸々性にて)黄色沈澱を生ずる。之は如何なる物質か。



## 第十五章 鐵 族 (Eisen; Iron)

## マンガン 鐵 ニッケル コバルト

VI	VII	VIII	元 素	原子量	比 重	融 點	原子價
Cr	Mn	Fe Co Ni	マンガン	54.93	7.2-8.0	1245°	2, 3
Mo	—	Ru Rh Pd	鐵	55.84	7.84	約1600	''
W	—	Cs Ir Pt	コバルト	58.94	8.6	1430°	''
			ニッケル	54.69	8.8	1450°	''

鐵族は第八族に含まるゝ三元素で第七族のマンガンと共に第六族のクロム族との関係が深い。

何れも比較的硬く、且熔け難き金屬で、何れも有色の鹽類を生じ、殊に Fe, Co, Ni は原子量の差少きと同時にその性質の差も少いから、古くより三つ組元素と呼ばれた。又 Co と Ni とは表の位置が原子量の順とは逆であるが、他の化學的性質より推して此順となしたものである。

原子價は +2 及び +3 を主とし、二價の場合には二價の Mg, Cr 等と類似し、三價の場合には三價の Al, Cr 等に類似性を示す。

例	MnCl <sub>2</sub>	MnSO <sub>4</sub>	MnO	MnCl <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	FeCl <sub>2</sub>	FeSO <sub>4</sub>	FeO	FeCl <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	CoCl <sub>2</sub>	CoSO <sub>4</sub>	CoO	CoCl <sub>2</sub>	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	NiCl <sub>2</sub>	NiSO <sub>4</sub>	NiO	NiCl <sub>3</sub>	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	(MgCl <sub>2</sub> )	(MgSO <sub>4</sub> )	(MgO)		
	(ZnCl <sub>2</sub> )	(ZnSO <sub>4</sub> )	(ZnO)	(AlCl <sub>3</sub> )	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
	(CrCl <sub>2</sub> )	(CrSO <sub>4</sub> )	(CrO)	(CrCl <sub>3</sub> )	(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )

## (A) マンガン Mn (Mangan; Manganese)

所在 隕石中に少量遊離して見出さるゝ他、主に酸化物として産出する。

例 軟マンガン燐 (褐石) MnO<sub>2</sub> 褐マンガン燐 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
輝マンガン燐 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 含水マンガン燐 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O

製法 酸化物を炭末、又は Al 末と強熱して還元す。

性質 (形状) 帯赤灰色の硬き金屬であるが質は脆い。

(水、酸の作用) 粉状 Mn は熱湯を分解して H を放ち、稀酸類に作用され H の發生と共にその鹽類を作る。

(合金) 鐵と混じてマンガン鐵等の合金を作る。

(生理的作用) 鐵に類似の作用を呈し、植物に於ては屢鐵よりも含量が多く、殊に菌類の如き下等植物に多い。

## Mn の化合物

(原子價) 2, 3, 4, 6, 7 等種々あるが、2, 3 及び 6 のものが重要である。

(マンガン類の檢出) (1) Mn<sup>++</sup> は桃紅色、Mn<sup>+++</sup> は綠色を呈す (2) 硼砂球に混じ酸化燐にて熱すれば紫紅色となるが、還元燐にては褐色となる。(3) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 及び硝石と共に熔融すれば綠の塊となる。(4) Mn 鹽の水溶液に (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S を加ふれば肉紅色の MnS を沈澱するが、之は HCl により溶解する (Ni 又は Co との區別)

## 〔鹽 化 物〕

次の如く種々の鹽化物を生ずる。

MnCl<sub>2</sub> (二鹽化マンガン) MnCl<sub>3</sub> (三鹽化マンガン) MnCl<sub>4</sub> (四鹽化マンガン)  
通常鹽化マンガンと稱するのは MgCl<sub>2</sub> にて、淡紅色潮解性の結晶をなす。

## 〔酸化物及び水酸化物又は酸〕

原子價の相違により種々の酸化物を生じ、從てその水酸化物 (又は酸) の種類も多い。



酸化物		水酸化物又は酸
MnO (酸化第一マンガン)	$\xrightarrow{+H_2O}$	Mn(OH) <sub>2</sub> (水酸化第一マンガン)
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (酸化第二マンガン)	$\xrightarrow{+3H_2O}$	2Mn(OH) <sub>2</sub> (水酸化第二マンガン)
	$\xrightarrow{+H_2O}$	2MnO(OH) (異性水酸化マンガン)
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (四三酸化マンガン)	$\xrightarrow{+2H_2O}$	Mn(OH) <sub>4</sub> (正亞マンガン酸)
MnO <sub>2</sub> (過酸化マンガン)	$\xrightarrow{+H_2O}$	MnO(OH) <sub>2</sub> (亞マンガン酸)
	$\xrightarrow{+H_2O}$	MnO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (マンガン酸)
MnO <sub>3</sub> (三一酸化マンガン)	$\xrightarrow{+H_2O}$	2MnO <sub>3</sub> (OH) (過マンガン酸)
Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (七二酸化マンガン)	$\xrightarrow{+H_2O}$	

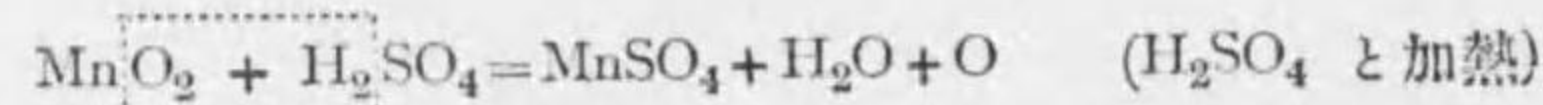
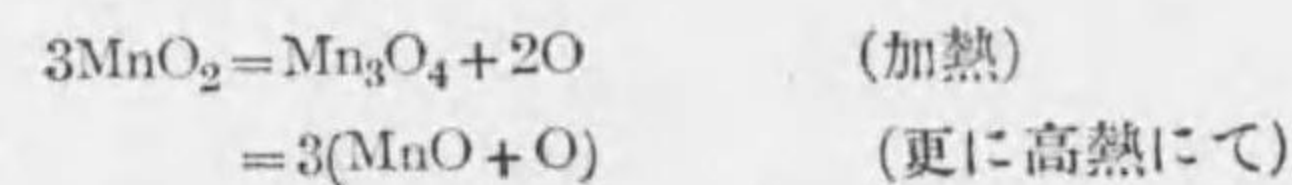
過酸化マンガン (二酸化マンガン) (Mn-dioxyd)

褐石 (Braunstein)

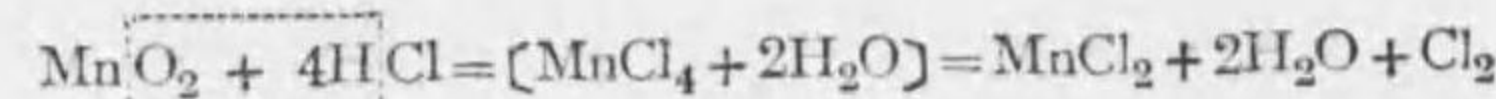
所在 軟マンガン鉱(即ち褐石)として多量に産する。

性質 (形状溶解度) 銅灰色又は黒色の結晶又は塊をなし、水には溶けない。

(酸化性) そのまゝ或は濃H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を加へて熱すればOを發生するが(酸素の製法)、(\*)此際Mnの原子價は四價より三價、又は二價の低級のものに變ずる(HNO<sub>3</sub> 冷H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>には作用されず)



又濃HClと熱すればClを發生する(Clの製法)(\*\*)



故にO又はClの製造に用ふるのみならず、酸化剤として屢用ひられ重要なものである。

(その他の用途) Mn化合物の製造、硝子の製造等に用ふ。

(\*) p. 45

(\*\*) p. 21

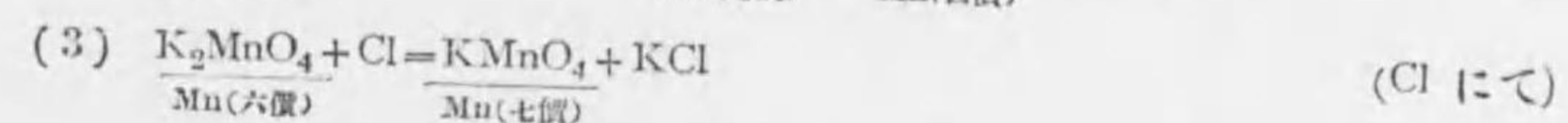
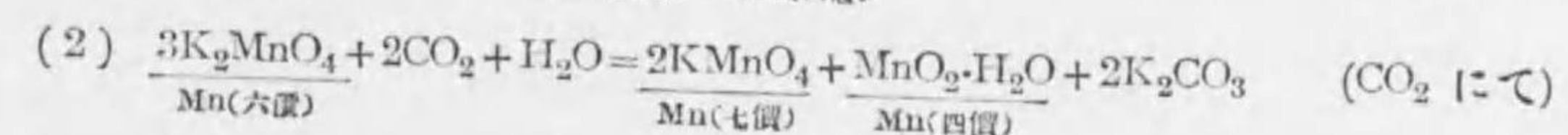
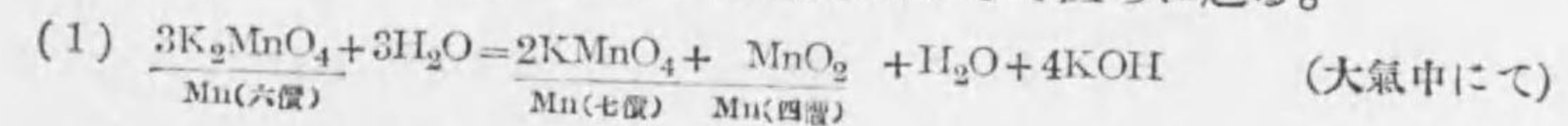
マンガン酸加里 K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> (K-manganat)

製法 褐石をKOH及びKClO<sub>3</sub>(酸化剤)の適量と熔融し、得たる鐵色の塊を水にて浸出す。  $MnO_2 \rightarrow K_2MnO_4$

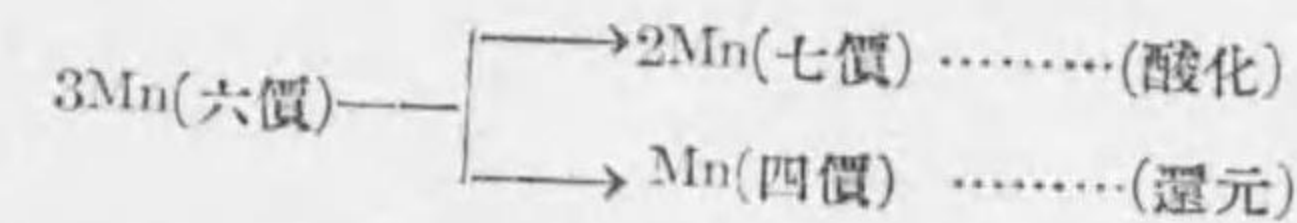
性質 [クロム酸加里(K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>)に相當し類似性を示すが、式を分けて(K<sub>2</sub>O + MnO<sub>3</sub>)とすれば種々の反應が解釋し易い。]

(形状溶解度) 暗綠色の金屬光澤ある結晶にて、水に溶けて濃綠色を呈す。

(KMnO<sub>4</sub>との關係) 水溶液を大氣中に放置すれば、分解して漸次褐色のMnO<sub>2</sub>を沈澱し、紫紅色の過マンガン酸加里(KMnO<sub>4</sub>)となる。又此變化は水溶液にCO<sub>2</sub>又はClを通ずるか、又は酸を加ふる時直ちに起る。



此際Mnの原子價に注意すれば、(1)(2)の反應に於ては酸化と還元が同時に行はれたことが知られるであらう(亞硝酸の性質の項参照)。(\*)即ち



過マンガン酸加里 KMnO<sub>4</sub> (K-permanganat)

製法 上の如くK<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>溶液にCO<sub>2</sub>又はClを通じて得られる。

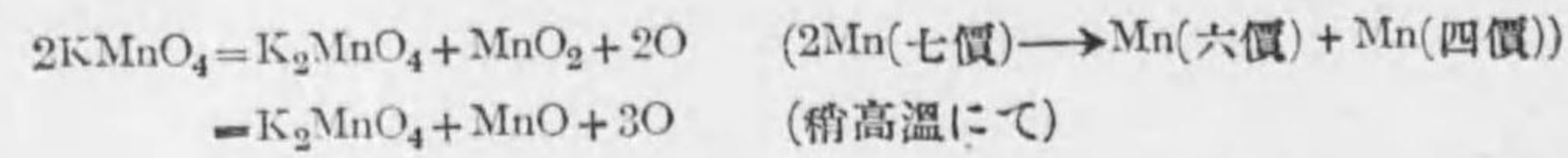
性質 [重クロム酸加里(K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)と類似の點がある。尙式を分ち2KMnO<sub>4</sub> = (K<sub>2</sub>O + Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)とすれば反應が判り易い。]

(形状溶解度) 暗綠色の金屬光澤ある結晶にて、水に溶けて濃紫紅色の溶液となる。

(酸化性) 加熱すれば分解してOを放ち、HClを加ふれば常溫にて之を酸化分解してClを放たしめる。

(\*) p. 106

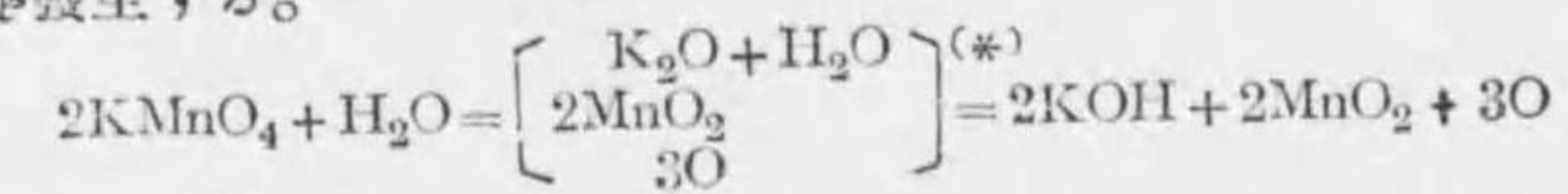




従て強き酸化性を示し、P, S 等と混じて少しく温むれば爆發し、又有機物と共に熱すれば發火する。

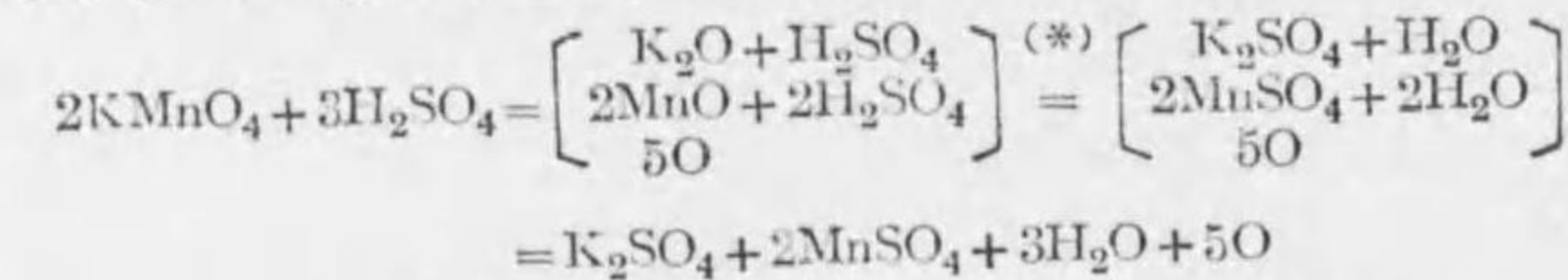
**有機反應** この酸化性は多くの有機反應に應用されるが、その際に水溶液が中性、鹽基性、又は酸性なるに従ひその酸化力を異にする故、時に應じ適當の状態にて反應を行はしめる。

(中性又は鹽基性液の場合) 中性液にては酸化の進行に伴ひ次の如く KOH を遊離する故、鹽基性液と同様の反應に歸するが、KMnO<sub>4</sub> の 2 分子より O の 3 原子を發生する。



此際は MnO<sub>2</sub> の褐色沈澱を生じ液は混濁す。

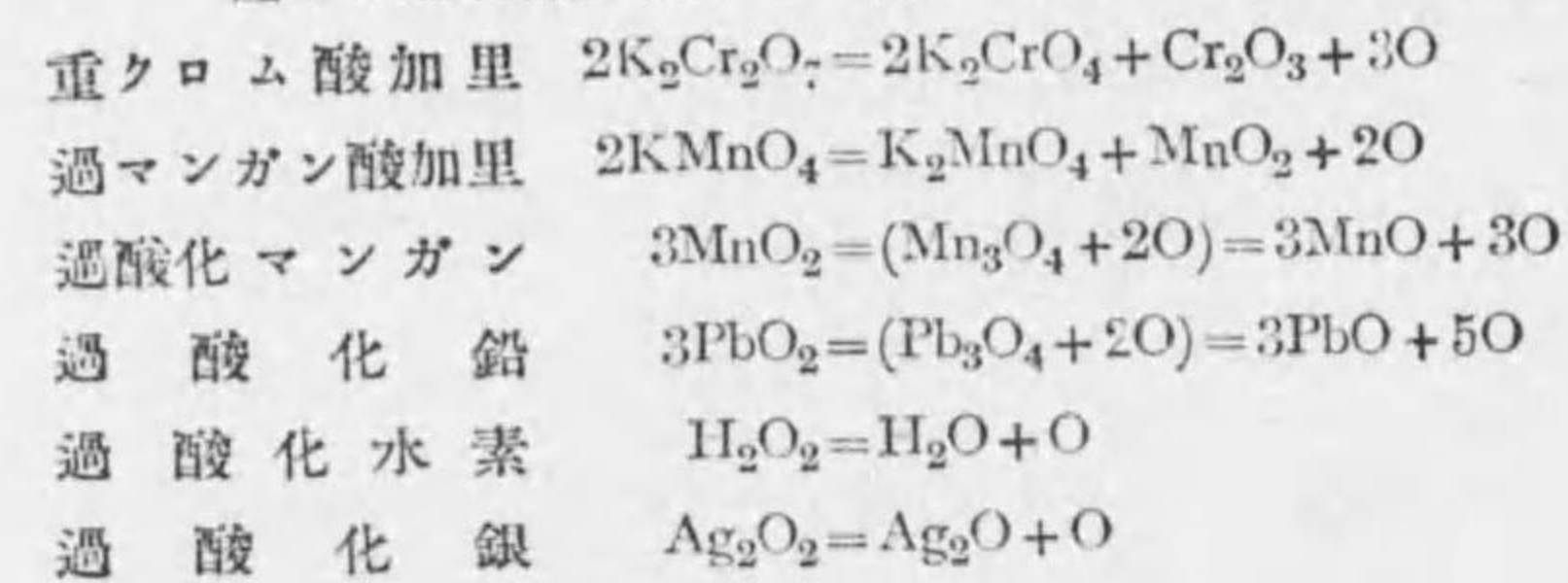
(酸性液の場合) 硫酸の如き酸が存在する時は、次の反應に従ひ KMnO<sub>4</sub> の 2 分子より O の 5 原子を生じ、上の場合より酸化は強く行はれる



而して此場合は MnSO<sub>4</sub> を生ずる爲、殆ど無色の透明液となる。

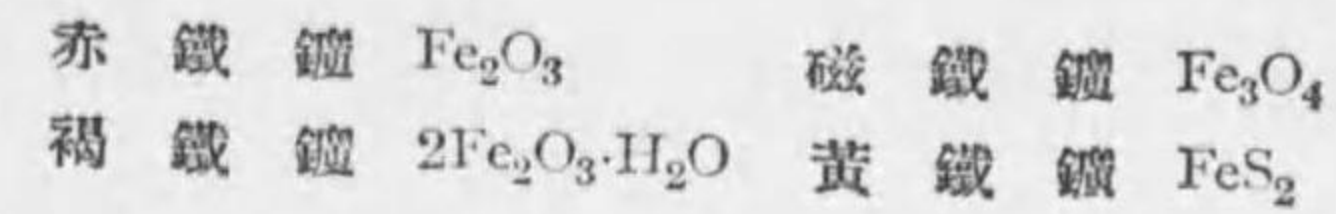
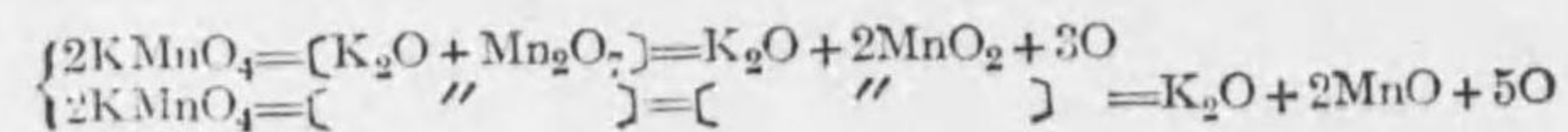
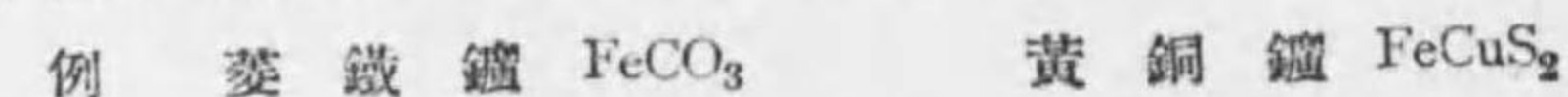
#### 類似反應

種々の酸化剤が熱により分解して O を放つ反應を列記すれば



#### (B) 鐵 Fe (Eisen; Iron)

**所在** 遊離状態には隕石中に認めらるゝのみで、他は次の如く酸化物、硫化物、炭酸鹽等の化合物として多量に産出する。

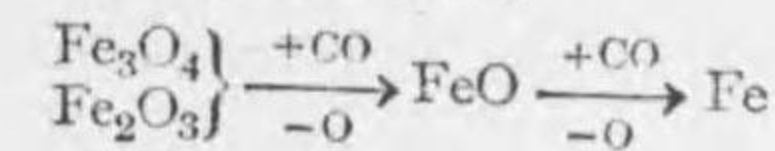


尙その他珪酸鹽となり岩石中に存し、従て土壤、泉水、河水等にも含まれ、又生物の体内にも存在し、殊に動物の血色素の一成分をなす。

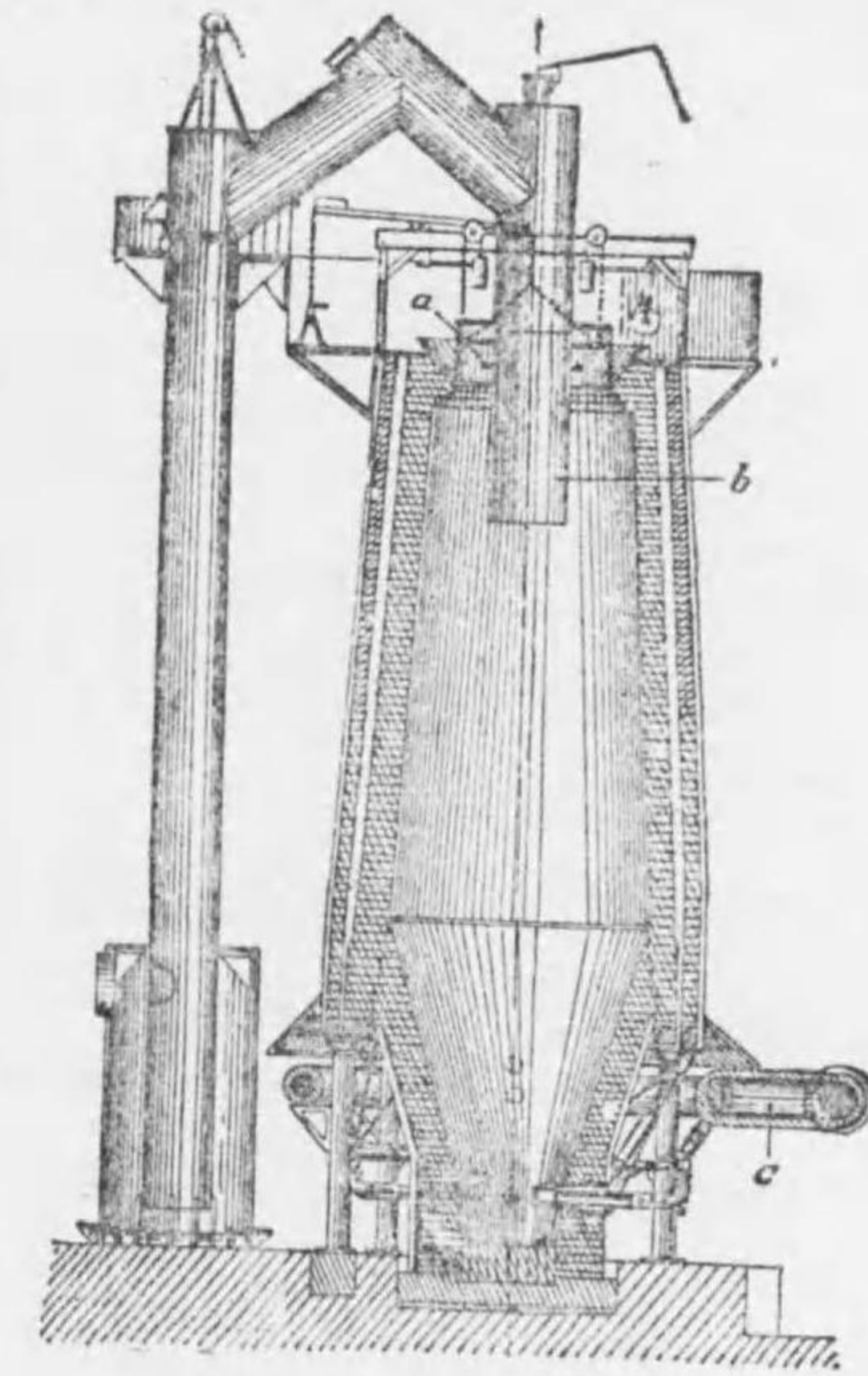
**製法** 純鐵は酸化鐵、又は鹽化鐵を H 氣中にて熱し還元して得らる。

**鐵の冶金法** 一般に用ふる方法は之と略同様にて、酸化鐵(赤鐵鑛、磁鐵鑛)、

又は炭酸鐵(菱鐵鑛)を炭素にて還元するのである(但し黃鐵鑛の如き硫化物は不適)。而して此場合圖の如き鼓風爐(Hochofen; Blast furnace)と稱し耐火煉瓦にて築いた廣大な爐(高さ 10—30 米)を用ひ、その上部(b)より鐵鑛、骸炭及び適當の熔融劑(例、石灰、又は砂)を交互に填め、爐の下部には骸炭を入れ、(c)の孔より熱空氣の強き鼓風を送りつゝ、燃燒せしむれば、骸炭より生ずる CO<sub>2</sub> は、過剰の炭素に觸れて CO となり、之が鐵石の還元を行ふ、



此反應は常に 800° 以上の高温を保つ必要があるから、一度點火した後は數年間作業を連續するのが普通である。



第二十六圖

斯くて鐵石より分離された鐵は、爐の底部に熔融状態にて溜り、珪酸其他の不純物は鑛滓として表面に浮ぶ故、之を除いた後に熔鐵を流し出す。

**性質** [日常見るものは多少の炭素を含み、純鐵とは稍性質を異にす(後述)]

(形状等) 銀白色の光澤ある金屬にて磁石に吸引される。

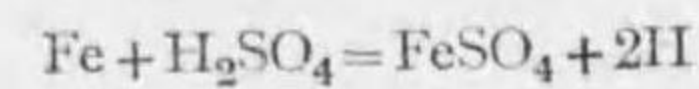
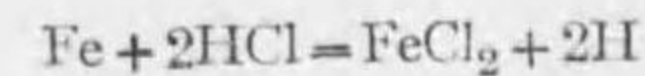
(空氣中、水中にて) 乾燥した空氣中、又は CO<sub>2</sub> を含まざる水中では變化し



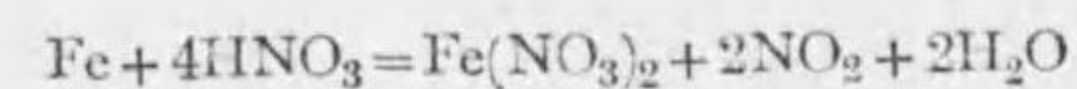
ないが、濕氣中、又は天然水中にては酸化されて表面に赤褐色の鏽、即ち鹽基性酸化鐵を生ずる。

(加熱) 空氣中又は酸素中にて熱すれば、速に酸化され表面に黑色の四三酸化鐵(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)を生ずる。

(鹽基及酸の作用) 苛性アルカリ、又はアルカリ性鹽を含む水には犯され難いが、HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等の稀薄酸には犯され易く、H<sub>2</sub>を發して溶解する(水素の製法)<sup>(\*)</sup>



又普通の HNO<sub>3</sub> には殆ど作用されぬが、熱強 HNO<sub>3</sub> を用ふれば NO<sub>2</sub> を放つて硝酸鐵となる。



(鐵の種類) 實用に供する鐵材は一般に多少の炭素を含むが、之によつて種々特殊の性質が與へらるゝ故、その用途に従て適當に加工して炭素の含量を加減する。

その最も主要なものは鍛鐵、鋼鐵、鑄鐵の三種で、その炭素含量、特性、用途等を表示すれば

	炭素含量 (%)	性 質	用 途
鍛 鐵	0.1—0.5	灰白色難熔性	針金、薄板等製造
鋼 鐵	0.5—1.5	灰白色熔け易し頗る堅剛	及物其他機械類
鑄 鐵	2—5	熔け易く質脆し、鑄物に適す	鑄造用鋼鐵鍛鐵製造

鐵の精鍊に於て最初に得られるのは鑄鐵で、之を適當に加工すれば鋼鐵、又は鍛鐵となる。今その順序にて簡単に説明を加へたい。

(I) 鑄鐵又は銑鐵 (Roheisen; Pig iron) 最も炭素の含量に富むが、製法に従て性質を異にし、次の二種に分類される。

1. 灰鑄鐵、又は灰銑 熔融した鑄鐵を徐々に冷せば、含よる炭素は黒鉛

(\*) p. 13

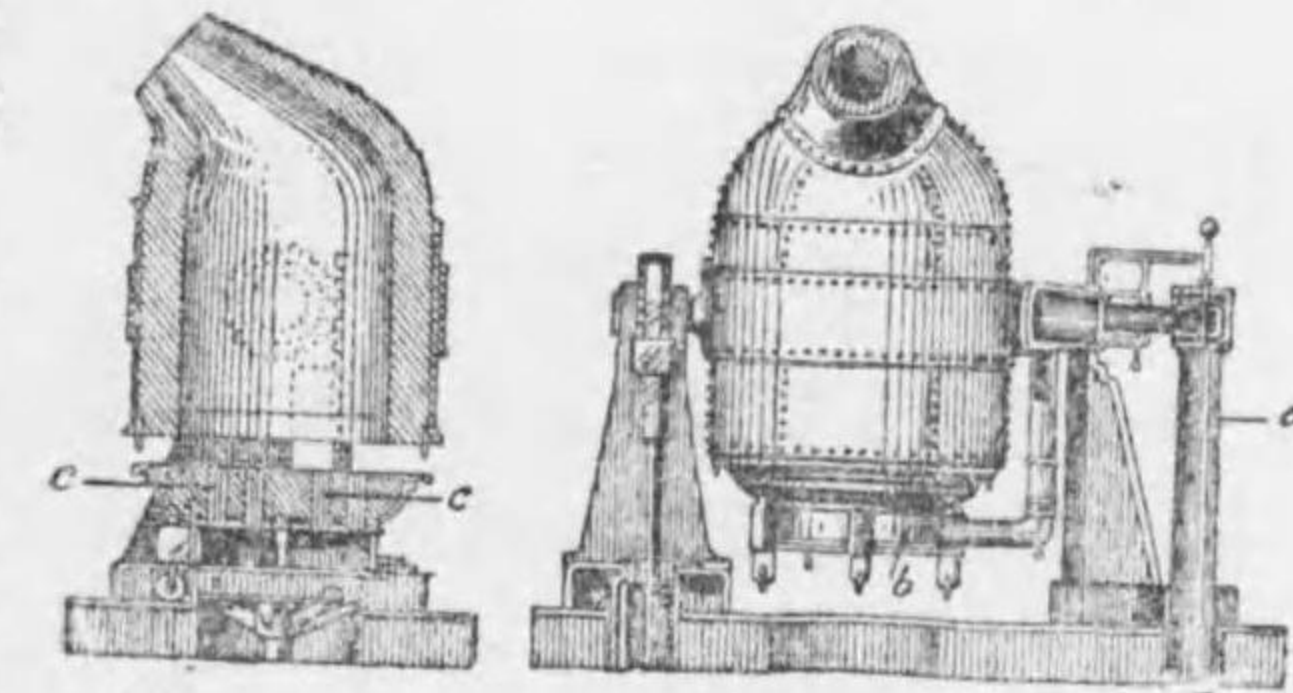
に變じ、細かな結晶として析出し灰白色を呈する。之は比較的軟く最も鑄造に適す。

2. 白鑄鐵、又は白銑 熔融した鑄鐵を急に冷したもので、炭素は鐵と化合状態をなす爲に白色を呈する。之は堅いが脆く (P, S, Si, Mn 等を含む) 主として鋼鐵、及び鍛鐵を製る原料とする。

(II) 鋼鐵 (Stahl, Steel) 上の表にて知る如く、鑄鐵より適量の C を除くか、又は鍛鐵に適量の C を加へて製する。鍛鐵より熔け易く、且つ堅剛にて著しく弾性を示す故、その用途は極めて廣い。

其操作は 15—18 噸の内  
容物を容れ得る大なる轉爐  
(Bessemer-birne; Converter)

にて行はれる。此爐は圖の  
如く水平軸の周圍に同轉し  
得る装置となり、始め水平  
の位置にて一方の孔より熔  
融した銑鐵を流し込んだ  
後、之を廻轉して垂直とな



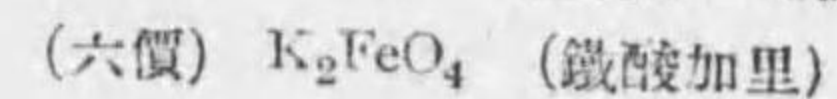
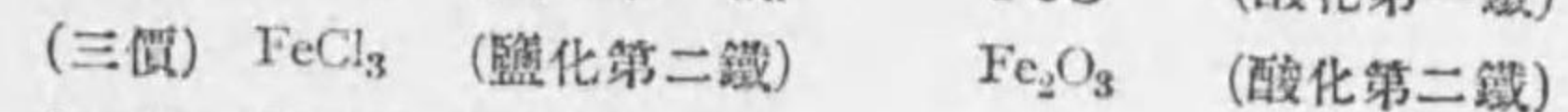
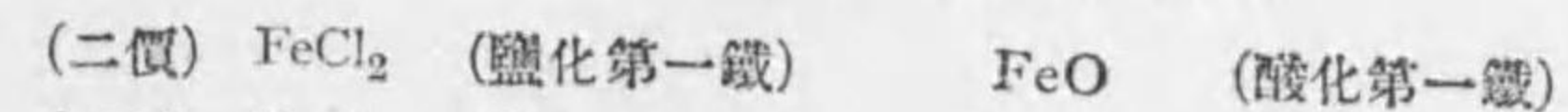
第二十七圖

し、同時に (a) より (b) (c) の管を経て高熱の壓搾空氣を送り、珪素、炭素等を酸化する。斯くて生じた鋼鐵は爐を廻轉して再び流し出すのである。

(III) 鍛鐵又は鍊鐵、軟鐵 (Schmiedeeisen; Wrought iron) 最も炭素含量に乏しく、鑄鐵を熔融し攪拌しつゝ空氣に觸れしめ C を CO に變じて除いたもので、鑄鐵に比し稍融點が高く、延展性に富む。

### 鐵の化合物

(原子價) 鐵は主に二價(第一化合物)、及び三價(第二化合物)にて作用し、又時としては六價を示すこともある。今その例を擧ぐれば



(イオンの反應) 二價 (Fe<sup>2+</sup>)、及び三價 (Fe<sup>3+</sup>) の場合にて多少作用を異にす



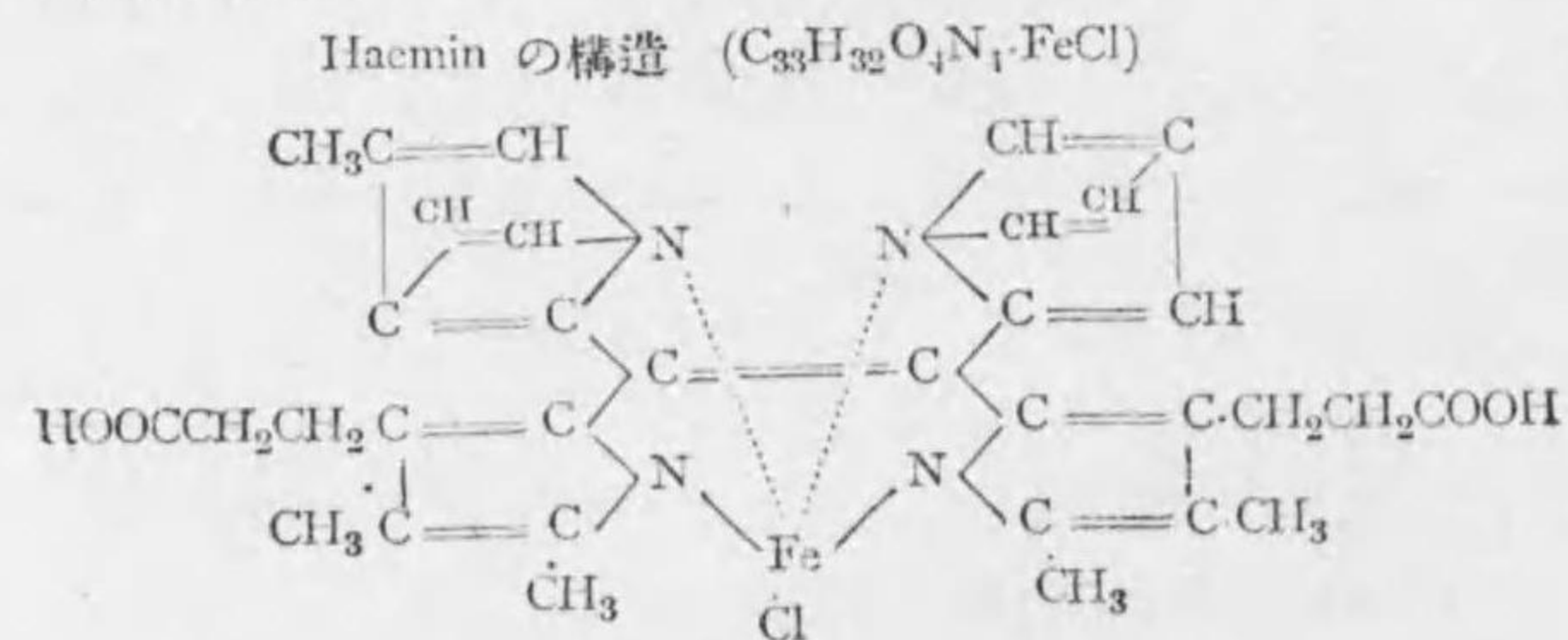
る。即ち

	Fe <sup>..</sup>	Fe <sup>...</sup>
NH <sub>4</sub> OH, KOH 等にて	白色 Fe(OH) <sub>2</sub> を沈澱	赤褐色 Fe(OH) <sub>3</sub> を沈澱
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S にて	黑色 FeS を沈澱	" "
KCNS (ロダン加里)にて	變化なし	血赤色 Fe(CNS) <sub>3</sub> となる
黄色血澱鹽 K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> にて	白色 K <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> (CN) <sub>6</sub> を沈澱し直ちに青色に變ず	青色 Fe <sub>4</sub> (Fe(CN) <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> を生ず (伯林青)
赤色血澱鹽 K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> にて	青色 Fe <sub>3</sub> (Fe(CN) <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> を生ず (Turnbull 青)	褐色となるに過ぎず

一般に二價の場合は Zn Mg (何れも二價) の化合物に類し、三價の場合は Al, Cr (何れも三價) の化合物に類する。

(鐵イオンの生理的作用) Fe<sup>..</sup>, Fe<sup>...</sup> 共に類似的作用を呈し、同化作用を高め所謂強壯劑として用ひられ(但過量なれば中毒を起す)又止血劑としての効果がある(例 鹽化鐵)。尙イオン状ではないが、有機性化合物として動物には極めて重要で、赤血球に存する血色素(ヘモグロビン)の成分として生活機能を営む。

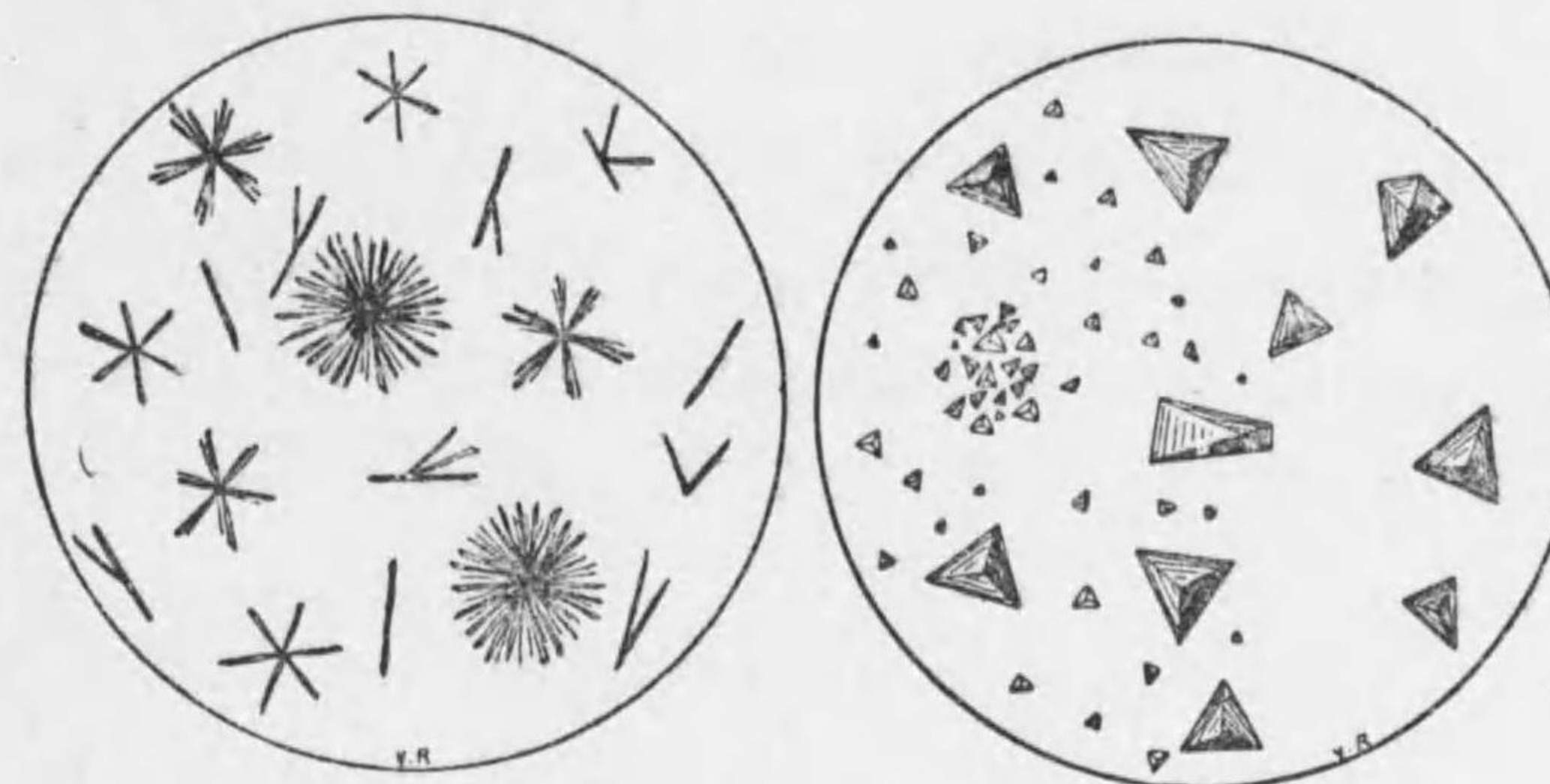
**血色素 (Haemoglobin)** 動物の肺に吸はれた空氣は、其内の酸素が血色素と結合して酸化ヘモグロビンとなり、血液の循環により各組織に運ばれ、茲で分解して酸素を此部分に供給する。従て生活現象に重要なるは云ふ迄もないが、其化學的構造は未だ明かでなく、漸く Willstätter 氏等の研究により、その分解物たるヘミンの構造が知らるゝに至つた。(葉綠素の項を参照) (\*)



尙ほ次の圖は酸化ヘモグロビンの結晶で、左は白鼠、右はモルモットより得たる

(\*) p. 226

ものを示す。



第二十八圖

[酸化物及び水酸化物]

酸化物		水酸化物又は酸
FeO (酸化第一鐵)	+ H <sub>2</sub> O →	Fe(OH) <sub>2</sub> (水酸化第一鐵)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( " 第二鐵)	+ 3H <sub>2</sub> O →	2Fe(OH) <sub>3</sub> ( " 第二鐵)
	+ H <sub>2</sub> O →	2HFeO <sub>2</sub> (亞鐵酸)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (四三酸化鐵) 又は FeO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		H <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> (鐵酸)

Fe が二價及三價を示す故、酸化物には第一、及び第二の二種を生じ、之に相當する水酸化物も存在する。然し一般に第一化合物は不安定にて余り重要でない。尙この他酸として鐵酸、及び亞鐵酸もある(此時は原子價 6 及び 3)、然し遊離状にては不安定にて僅かにその鹽が知らるゝのみである。

**酸化(第二)鐵 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Eisenoxyd; Ferric oxide)**

**所在生成** 赤鐵礦として天産するが、一般に Fe の第二化合物(例 Fe(OH)<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 等)を灼熱すれば得られる。

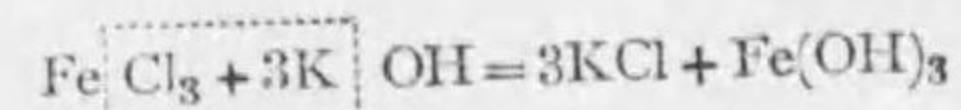
**性質 (形状)** 天然のものは黑色を示すが、人工のものは赤色粉末にて、



赤色の顔料たる辨柄、代赭等は主として之を含む。

**水酸化(第二)鐵**  $\text{Fe}(\text{OH})_3$   
(Eisenhydroxyd; *Ferric hydroxide*)

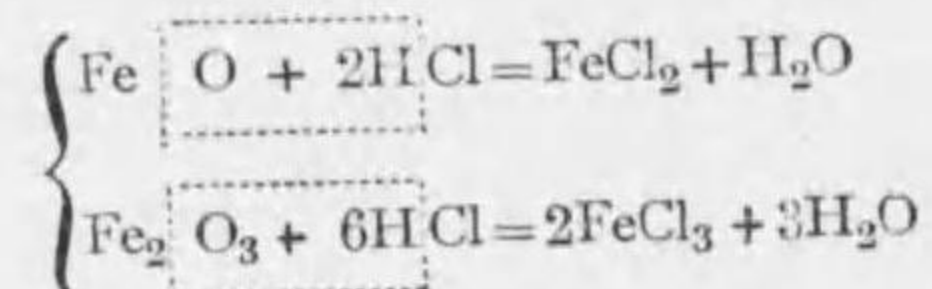
製法性質  $[\text{Al}(\text{OH})_3$  又は  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  と類似す ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$  の項の表を参照)]<sup>(\*)</sup>  
即ち第二鐵鹽 (例、 $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) 溶液に、水酸化アルカリ、又はアンモニヤ水を加ふれば赤褐色の絮狀沈澱として生じ、酸により容易に溶解し、加熱すれば漸次水を失ひ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  となる。



**四三酸化鐵**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Eisenoxyduloxyd; *Ferro-ferric oxide*)

所在製法 磁鐵礦として産するが、鐵をO氣中にて熱するか、灼熱した鐵に水蒸氣を通じても得られる。

性質 黒灰色の粉末にて、磁性を有し、電氣を導くが、その組成は ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) と見られ、酸と熱すれば第一、及び第二鐵鹽の混合溶液を生成する。



[ハロゲン化物]

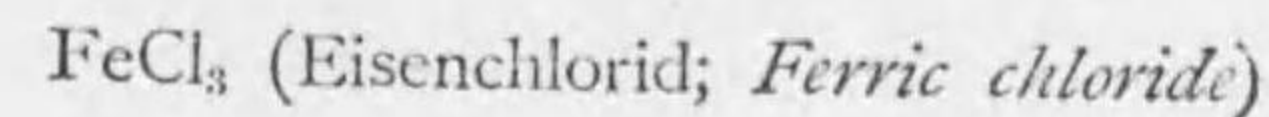
鹽化物、沃化物等が主なもので、何れも第一、及第二の兩種の化合物を生成する。

**鹽化第一鐵**  $\text{FeCl}_2$  (Eisenchlorür; *Ferrous chloride*)

製法 熱した鐵に乾燥した  $\text{HCl}$  氣體を作用して得られ、無水のもの白色板狀の結晶をなすが、通常は結晶水を含み青綠色の柱狀結晶にて ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、何れも極めて吸濕性に富む。

(\*) p. 260

**鹽化第二鐵 (過クロール鐵)**



製法 [分子式を分ち ( $\text{FeCl}_2 + \text{Cl}$ ) 或は ( $\text{Fe} + 3\text{Cl}$ ) として考へよ]

$\text{FeCl}_2$  の溫溶液に  $\text{Cl}$  ガスを通するか、熱した鐵に  $\text{Cl}$  ガスを通する。

性質  $[\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$  等と多少類似を示す] 即ち

	$\text{FeCl}_3$	$\text{AlCl}_3$	$\text{CrCl}_3$
形状	黄褐色潮解性結晶 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	無色潮解性結晶塊 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	綠色結晶 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
溶解度	水、酒精エーテルに易溶	水を加ふれば $\text{Al}(\text{OH})_3$ を沈澱	水に僅かに溶解
組成	400° 以下にては ( $\text{FeCl}_3$ ) <sub>2</sub>	400° 以下にて ( $\text{AlCl}_3$ ) <sub>2</sub>	400° 以下にて ( $\text{CrCl}_3$ ) <sub>2</sub>

(特性) (組成) 鹽化物の共通性ではあるが殊に氣化し易く、蒸氣状態にて密度を測りその組成を定むるに、比較的低温 (300—400°) にては表の如く  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  に相當し、高温 (750°—1050°) にて解離して  $\text{FeCl}_3$  に相當することが知られてゐる。

(生理的作用、用途) 血液を凝固する作用がある故、血止め藥として用ひ、又その他化學實驗上の試藥に供せられる。

(有機化學反應) 一般にフェノール類は、 $\text{FeCl}_3$  溶液にて特殊の呈色を示す故、それ等の檢出法として用ひられる。例へば

フェノール ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) 青色      ビロガロール ( $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ) 暗紫色

サルチル酸 ( $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ ) 紫色

従て食物中に防腐劑として用ふるサルチル酸の檢出法として屢利用されてゐる。

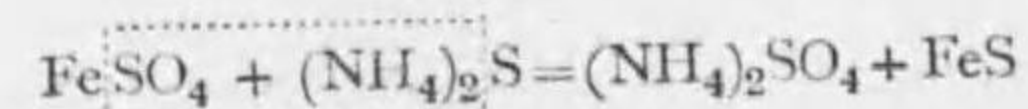
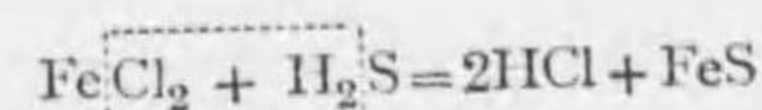
[硫 化 物]



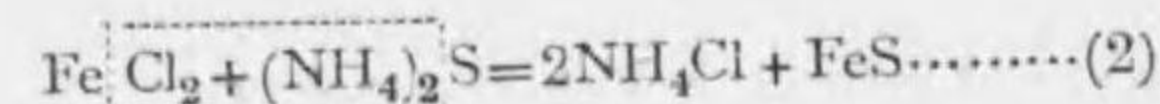
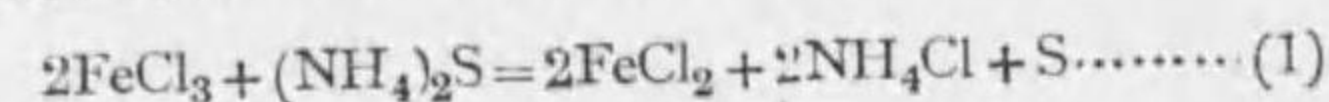
### 硫化第一鉄 FeS (Eisensulfür; *Ferrous sulphide*)

生成 [Fe 鹽の溶液に H<sub>2</sub>S その他の S イオンを作用せしむるか、高温にて Fe と S とが化合し易き性質を用ふ] 即ち

(I) 第一鉄鹽の溶液に H<sub>2</sub>S ガスを通ずるか、硫化アンモニウムを作用せしむれば之を沈澱する。



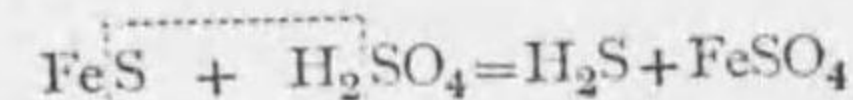
此際第二鉄鹽の溶液を用ふれば、先づ還元作用が起り、次で之を沈澱す。



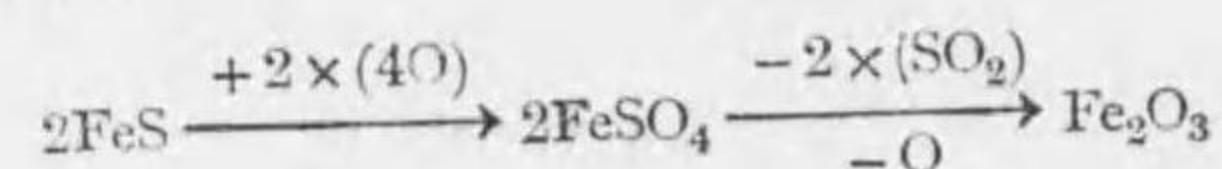
(II) 多量に製る場合は、鐵屑と硫黄とを混ぜ、之を適度に熱して化合せしめる。

性質 (形状溶解度) 黒灰色の塊、又は粉末にて、水には溶け難い、

(酸の作用) 稀酸に逢へば H<sub>2</sub>S を發生して溶解する (H<sub>2</sub>S の製法) (\*)



(加熱) 空氣中にて熱すれば酸化して硫酸鐵となり、更に熱すれば SO<sub>2</sub> を放ち酸化第二鉄となる。

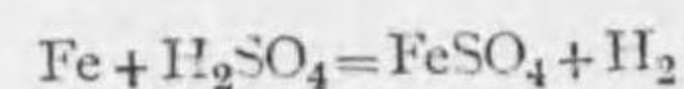


### 硫酸(第一)鉄 (Eisensulfat; *Ferrous sulphate*)

(綠礬) (*Green vitriol*)

製法 [ZnSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub> 等の製法より推し、金屬に H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を作用すべきことが知らる] (\*\*)

即ち鐵に硫酸を注げば水素の發生と共に此鹽を残留する (水素の製法) (\*\*\*)



(\*) p. 71

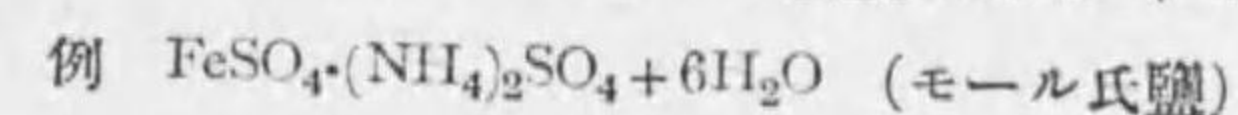
(\*\*) p. 234

(\*\*\*) p. 13

性質 [ZnSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub> 等と類似す] (\*) (形状溶解度) 綠色の結晶、又は粉末にて、水には溶け易いが酒精を加ふれば沈澱する(此性を精製に利用す)、

(空氣中にて) 漸次酸化されて表面は黄褐色となる、(鹽基性硫酸鐵、即ち Fe $\ll$ SO<sub>4</sub> の生成による)

(複鹽) 硫酸アルカリ類と結合し種々の複鹽を作る (MgSO<sub>4</sub> の項参照) (\*)



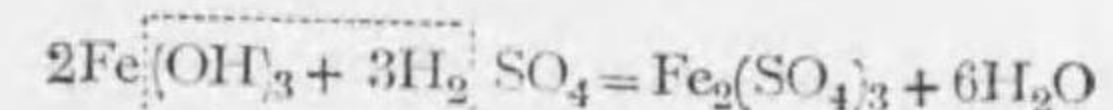
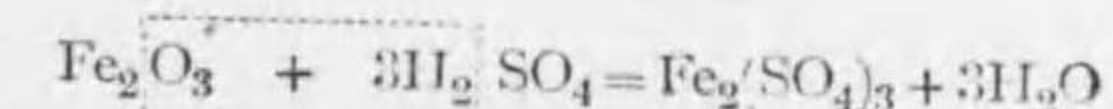
(生理的作用) 收斂作用がある故醫藥に供せられる。

(その他の性質) 有機化合物と作用して種々なる色素を生ずるが、インキの如きものその一例で、その製造に用ひられる。又アンモニヤ、硫化水素等の氣體を吸ひ易き故防臭劑として用ひられる。

### 硫酸第二鉄 (過硫酸鐵) Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

(Eisenoxydsulfat; *Ferric sulphate*)

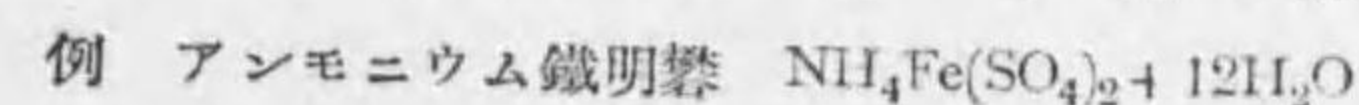
製法 [FeSO<sub>4</sub> の例に従ひ、第二鉄の化合物に硫酸を作用すべきである] 即ち酸化第二鉄、又は水酸化第二鉄等を硫酸に加ふ



尙ほ硫酸第一鉄に硫酸、及び硝酸を作用せしむれば、先づ第二鹽に酸化された後、上記と同様の反應が行はれる。

性質 (形状その他) 淡綠色の結晶 (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) であるが、熱して結晶水を除けば白色の塊をなす。又水に溶せば黄褐色を呈し、之を砒素の解毒劑調製、(\*\*) 或は媒染劑に利用する。

(複鹽) 第一鹽と同じく、硫酸アルカリと結合して複鹽を作り、之を鐵明礬と呼ぶ。此物は美しい紫紅色の透明の結晶にて水に溶け易い。之等の性質は同じく三價の Al, Cr 等の化合物 (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) に類似する。 (\*\*\*)



(\*) p. 234

(\*\*) p. 140

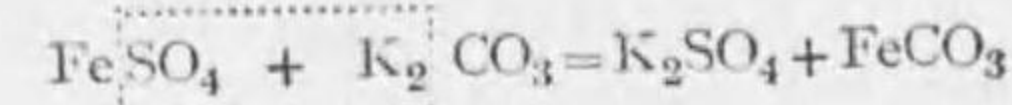
(\*\*\*) p. 241 及 263



普通明礬	$KAl(SO_4)_2 + 12H_2O$
クロム明礬	$KCr(SO_4)_2 + 12H_2O$

炭酸鐵  $FeCO_3$  (Eisenkarbonat; *Ferrous carbonate*)

所在生成 菱鐵礦として天産するが、通常第一鐵鹽(例硫酸第一鐵)の溶液に炭酸アルカリを加ふれば沈澱として得られる。



性質 (形状) 純粹のものは白色粉末をなすが、空氣中に置けば赤褐色を呈するに至る( $CO_2$ を放ち $Fe(OH)_3$ を生ずる爲)

(溶解度) 純水には溶け難いが、 $CaCO_3$ 等と同様に $CO_2$ を含む水には稍溶け、酸性炭酸鐵 $Fe(HCO_3)_2$ となる。鐵泉中の鐵分は主として此形をなす。

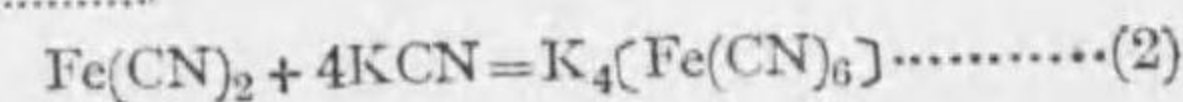
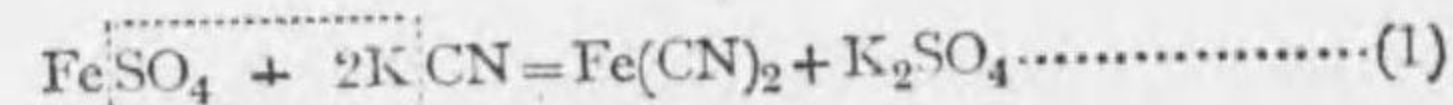
鐵 酸 鹽

鐵酸( $H_2FeO_4$ )、亞鐵酸( $HFeO_2$ )等は遊離状態には得難いが、鹽類としてはアルカリ鹽、アルカリ土鹽等が知られてゐる。然し何れも余り重要でない。

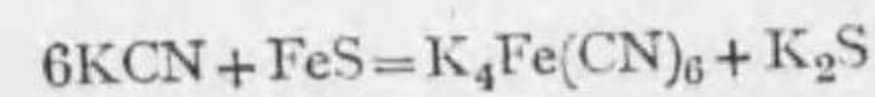
フェロシヤン化加里  $K_4Fe(CN)_6$  (K-ferrocyanid)

黄血鹽(又は黄色血滴鹽)

製法 (I) 第一鐵鹽(例 $FeSO_4$ )が青化加里に逢へば $Fe(CN)_2$ を経て此物を生ず。



(II) 尙古來用ひられた方法としては、動物の角、爪、毛、血液等の含窒素有機物を灼き、之に鐵屑及び炭酸加里を加へて熔融した後、水にて浸出する。



性質 (形状) 黄色の大結晶をなし、黄色血滴鹽、略して黄血鹽 (*Gelbes Blutlaugensalz; Yellow prussiate of potash*) と呼ばれる。

イオン) 一の錯鹽で水に溶けて $K^+$ 及び $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (フェロシヤン)の

兩イオンを生じ、 $CN^-$ イオンの如き毒性を示さない。

(鐵鹽の作用) その溶液は第一鐵鹽溶液にて白色沈澱、第二鐵鹽にて濃青色沈澱を生ずる。即ち

第一鐵鹽(例 $FeCl_2$ )にて 白色沈澱  $Fe_2[Fe(CN)_6]$

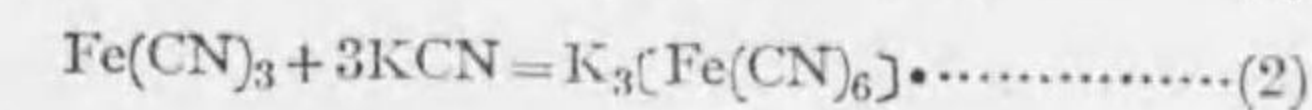
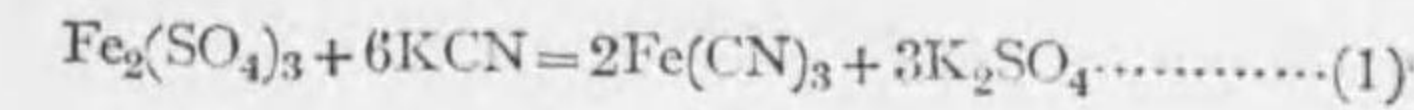
第二鐵鹽(例 $FeCl_3$ )にて 青色沈澱  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$  (伯林青)

後者は伯林青、又はプロシヤ青(俗にペレンス)と呼び、顔料として用ひられ、又此反應は極めて鋭敏に現はるゝ故、第二鐵鹽の檢出に利用される。

フェリシヤン化加里  $K_3Fe(CN)_6$  (K-ferricyanid)

赤血鹽(又は赤色血滴鹽)

製法 [黄血鹽の製法を参照せよ] (I) 第二鐵鹽(例 $Fe_2(SO_4)_3$ )に青化加里を加ふれば生ずる。



(II) 尙黄血鹽溶液に $Cl_2$ ガスを通じ、又は $H_2O_2$ を加へて酸化しても得られる。(後述)

性質 [黄血鹽を参照せよ] (形状) 赤色の大結晶にて、赤色血滴鹽、又は赤血鹽 (*Rotes Blutlaugensalz; Red prussiate of potash*) と呼ばれる。

(イオン) 之も錯鹽で水に溶けて $K^+$ と $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (フェリシヤンイオン)となる。

此際錯イオン中の $Fe$ は三價であるが、黄血鹽の場合には錯イオン中の $Fe$ が二價なることに注意。

(鐵鹽の作用) その溶液は第一鐵鹽溶液にては青色沈澱を生ずるが、第二鐵鹽溶液にては沈澱を生じない

第一鐵鹽(例 $FeCl_2$ )にて  $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$  青色沈澱(ターンプル青)

第二鐵鹽(例 $FeCl_3$ )にて 褐變するのみにて沈澱なし

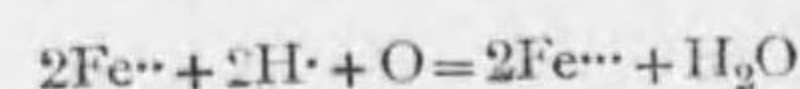
即ち前者はターンプル青 (*Turnbullblau*) と稱へ顔料となる。

かの青寫眞は枸橼酸鐵アンモニウムと第二鐵鹽と赤血鹽とを紙に塗布したもの



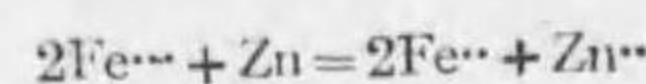
で、焼付を行へば感光部の鐵鹽は還元されて第一鐵鹽となり、之が赤血鹽に作用して水に不溶性の Turnbull 青を生ずるのである。

(黃血鹽との相互關係) 製法に述べた通り黃血鹽(フェロ鹽)を通常酸性液にて酸化すれば次の變化によつて赤血鹽となる。



而して此際の酸化劑としては  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  の外  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$  等も利用される。

之に反して赤血鹽(フェリ鹽)を還元すれば黃血鹽となすことが出来る。此際の還元劑としては  $\text{Zn}$ ,  $\text{Fe}$ , 或は鹽化第一錫等が用ひられる。



斯く兩鹽は互に變化し易き故、之を應用し黃血鹽(フェロ)を還元劑に、赤血鹽(フェリ)を酸化劑となすことがある。

問題 三價の Fe 化合物が、同じく三價の Al, Cr 等の化合物と類似の分子式を有すことを例示せよ。

(C) ニツケル Ni (Nickel; *Nickel*)

コバルト Co (Kobalt; *Cobalt*)

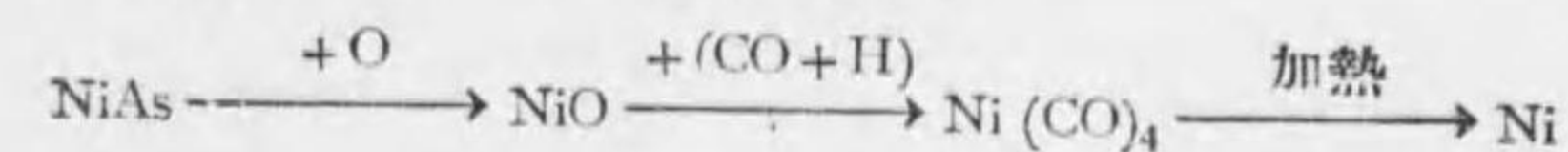
所在 何れも遊離して鐵と共に隕石中に見出されるが、地球上には砒素、硫黃等と化合して存在する。

例 砒ニツケル鹽	NiAs	砒コバルト鹽	CoAs
輝ニツケル鹽	NiAsS	輝コバルト鹽	CoAsS
珪ニツケル鹽	(NiMg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>13</sub>		

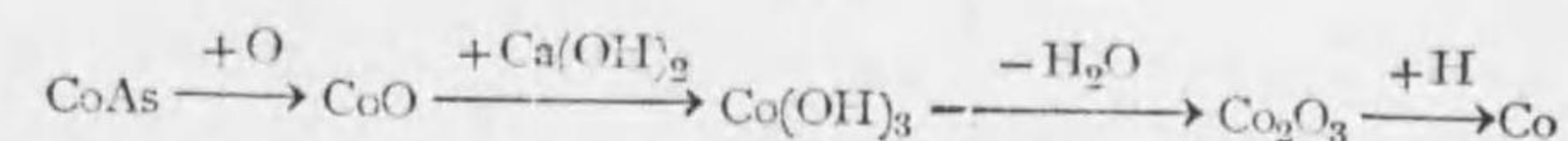
製法 [兩者は混じて天産し、而も類似の性質を示す爲、相互の分離は従來困難であつた] 然し現在は次の如き方法にて容易に分離されるに至つた (Mond 氏法)

(Ni の製法) Ni 礦を灼熱して酸化物となし、CO 及び H の混合氣體中にて熱した後 (400°)、之を冷せばニツケル、カルボニル Ni(CO)<sub>4</sub> なる淡黄色の液體となり、極めて低い沸點 (43°) を示す故、容易に他物と分たれる。次で

之を更に熱すれば分解して Ni を遊離する。



(コバルトの製法) Co 礦を熱して酸化物となし、之を水素氣中にて強熱して還元する。(但し實際は鐵其他の不純物を除く爲、中途にて一旦水酸化物となす)



性質 (形狀其他) Ni は銀白色、Co は帶赤白色の光澤ある金屬で、延展性に富み磁石に吸引される。又空氣中では濕氣ある時僅かに酸化される程度である。

(酸の作用) HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> には徐々に作用されるのみであるが、HNO<sub>3</sub> には極めて作用され易く、其結果硝酸鹽となる。

(膠狀物) 極細粒となれば Ni は綠、Co は青を呈する故、硝子、陶器等の着色に用ふる。

(合金) 亞鉛、銅等と合金を作るが、何れも空氣中にて變化し難き特性を示す故、殊に Ni は合金として洋銀、白銅の如く、器具、貨幣等としての用途が廣い。

洋銀 (Ni : Zn : Cu = 1 : 1 : 2) 白銅 (Ni : Cu = 1 : 3)

### Ni 及び Co の化合物

(原子價) Ni は二價 (最も安定)、三價、及び稀に四價として作用し、Co は二價 (安定)、及び三價として作用する。

識別 化合物の一般性として識別法に用ひ得るものを表示すれば

	Ni 化合物	Co 化合物
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S (稀 HCl 酸性) にて	黑色沈澱 (NiS)	黑色沈澱 (CoS)
燐鹽球上にて灼熱すれば	熱時暗赤色、冷時淡黄又は無色	熱時深青色



KOH にて	綠色沈澱 (Ni(OH) <sub>2</sub> )	—
KNO <sub>3</sub> (醋酸々性) にて	—	黃色沈澱 (亞硝酸コバルトカリウム)
イオンの色	綠色 (Ni <sup>2+</sup> )	桃色 (Co <sup>2+</sup> )

## 類 型 式

Ni 及び Co 化合物は Fe の化合物と同型を示し、その性質も亦互に類似する。

(酸化物)	FeO	NiO	CoO
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ni <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
(硫化物)	FeS	NiS	CoS
(水酸化物)	Fe(OH) <sub>2</sub>	Ni(OH) <sub>2</sub>	Co(OH) <sub>2</sub>
	Fe(OH) <sub>3</sub>	Ni(OH) <sub>3</sub>	Co(OH) <sub>3</sub>
(酸)	H <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> CoO <sub>4</sub>
(鹽化物)	FeCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>	CoCl <sub>2</sub>
(硫酸鹽)	FeSO <sub>4</sub>	NiSO <sub>4</sub>	CoSO <sub>4</sub>
	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Ni <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>

故に以上の各種の内その代表的のもののみにつき記載す

## 〔酸 化 物〕

上記の如く Ni, Co 共に二價、三價にて作用する。

酸 化 物		水酸化物又は酸
NiO	+H <sub>2</sub> O	Ni(OH) <sub>2</sub>
Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+3H <sub>2</sub> O	Ni(OH) <sub>3</sub>
Ni <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		

## 〔鹽 化 物〕

鹽化コバルト CoCl<sub>2</sub> (Kobaltchlorid)

製法 CoO, 又は CoCO<sub>3</sub> に稀鹽酸を作用せしむ。

同様に HCl の代りに H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> 等を用ふれば夫々硫酸コバルト、硝酸コバ

ルト、等が得られる。

性質 (形状溶解度) 赤色結晶 (CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) にて水に溶解易い。

(加熱) 100° に熱すれば藍紫色 (CoCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) となり 120° にて藍色 (無水物) となる。

(濕氣の作用) 此無水物を濕氣中に置けば、再び水分を吸ひ赤色 (CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) となる。従て斯かる色の變化により隱顯墨として、又は紙濕度計として屢應用される(此變化は Co の化合物に一般に見られる)。

## 〔硫 酸 鹽〕

硫酸ニツケル NiSO<sub>4</sub> (Nickelsulfat)

製法 NiO, 又は NiCO<sub>3</sub> に硫酸を作用せしめる。

性質 (形状溶解度) 綠色の結晶 (NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) にて水によく溶ける。

(アンモニヤの作用) 此無水物は NH<sub>3</sub> ガスを吸ひ淡紫色の粉末 (NiSO<sub>4</sub>·6NH<sub>3</sub>) となる。又 Fe と同じく硫酸アルカリと複鹽を作る。

## 問 題

1. 黃色鹽を FeSO<sub>4</sub> 及び KCN より得る反應を一つの方程式にて示せ。  
参考 黃血鹽の製法 (I) の二式を纏めよ。(\*) 尙化學方程式(その二)の項参照。(\*\*)
2. 赤血鹽を Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 及び KCN より得る反應を一つの方程式にて示せ。  
参考 赤血鹽の製法 (I) の二式を纏めよ。(\*\*\*)

(\*) p. 282

(\*\*) p. 70

(\*\*\*) P. 283



## 第十六章 稀 元 素 類

### 稀土類 チタン類 ヴァナヂン類

之等は週期律表中大略中央部に位する元素で、何れも産出量が少くその内、稀土類は既に述べた通り表中の配置に苦む一族の元素で、通常第三族の第五列に一括して置かれ、チタン類は第四族、ヴァナヂン類は第五族に置かれてゐる。今先づ第三族より説明を試みる。

#### (A) 稀土類 (Seltene Erde; Rare earth metals) (\*)

II	III	IV	スカンジウム	イットリウム	
Ce	B	C	及び其他		
Mg	Al	Si	元 素	原 子 量	原 子 價
Ca	Sc	Ti	スカンジウム	45.10	3
Sr	Y	Zr	イットリウム	88.9	3
Ba	(Δ)	Hf	(Δ)	—	3
	Ac				

(Δ) 此印の欄内には次の諸元素を含む

La, Ce, Pr, Nd, H, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu.

(イットリウム属)			原子量
スカンジウム	Sc (Scandium;	" )	45.10
イットリウム	Y(yt) (Yttrium;	" )	88.9
オイロピウム	Eu (Europium;	" )	152.0
ガドリニウム	Gd (Gadlinium;	" )	157.26
テルビウム	Tb (Terbiur;	" )	159.2
ヂスプロシウム	Dy (Dysprosium;	" )	162.52

(\*) Sc, Y は便宜上この類に含める。

ホルミウム	Ho (Holmium;	" )	163.4
エルビウム	Er (Erbium;	" )	167.7
ツリウム	Tu(Tm) (Thulium;	" )	169.4
イッテルビウム	Yb (Ytterbium;	" )	173.6
ルテシウム	Lu (Lutecium;	" )	175.0
(セリウム属)			
ランタン	La (Lanthan; Lanthanum)		138.90
セリウム	Ce (Cerium;	" )	140.25
プラセオヂム	Pr (Praseodym; Praseodymium)		140.92
ネオヂム	Nd (Neodym; Neodymium)		141.27
サマリウム	Sm(Sa) (Samarium;	" )	150.43

週期表にて第三族に置かる、通り、總て三價の元素で、Al と同じ縦列に位し、 $M_2O_3$  なる形の酸化物を生じ、十數個の元素は Sc, Y を除いては原子量の差も極めて少く、互に酷似した性質を示す。

**所在** 遊離して存せず、化合物として互に伴つて産するが、その量は極めて少ない。

**製法** 元素、化合物共に性質が類似し、且常に相伴つて産する爲、分離精製も容易でない。僅かに分別結晶、又は分別沈澱等により極めて困難な操作を施して之を分つ。

**一般性質** 互に化學性が酷似する故之を分離し難いが、大體に於て上の如くイットリウム属とセリウム属との二種に分つ。

**〔元素の性質〕** (大體 Al に類似する) 即ち酸素中にて熱すれば強き光と高熱を發して燃え酸化物(例、 $Ce_2O_3$ )となり、又 H, N と化合して水素化物、窒化物、(例  $LaH_3$ ,  $LaN$ ) となり、 $H_2O$  を分解し、稀酸類に溶解する。

**〔特性〕** Ce と Fe との合金は摩擦により火花を放ち易き故、點火用に供せられる。又上の如く燃焼の際に高熱を發して酸化物となり易き故、Al と同じく還元剤として金屬の冶金に利用することが出来る。

**〔原子價〕** 何れも三價の金屬として作用し、 $M_2O_3$  の形の酸化物、 $MCl_3$ ,  $M_2(SO_4)_3$  等の鹽類を生ずるが、Ce は四價にても作用し(例、 $CeO_2$ ,  $Ce(SO_4)_2$ )、Sa, Eu 等は二價にても作用する。(例、 $SaCl_2$ ,  $EuCl_2$ )

**〔化合物の性質〕** 鹽化物、硝酸鹽、硫酸鹽等はよく水に溶けるが、弗化物、水酸化物、炭酸鹽、蓆酸鹽、磷酸鹽等は難溶性である。

**識別** 〔上の如く何れも類似性を示す故、之を互に識別し難きことは豫想される。〕



然し幸にして各元素は互に異なる固有のスペクトル線を示し、又有色なる鹽類の溶液は固有の吸収スペクトルを示す故、之によつて漸く識別することが出来る。

(B) チタン類 (Titan; *Titanium*)

III	IV	V	チタン ジルコン ハフニウム				
B	C	N	元 素	原子量	比 重	融 點	原子價
Al	Si	P	チ タ ン	48.1	4.5	1795°	3, 4
Sc	Ti	V	ジル コ ン	91	6.4	1530°	4
Y	Zr	Nb	ハフニウム	178.6	11.4—12.1	(?)	(4)
稀土	Hf	Ta					
	Th						

週期表中第四族に置かるゝ關係上、何れも四價にて炭素、珪素と類似性を示し、同型の化合物を作る。

例、珪 素 SiO<sub>2</sub> SiCl<sub>4</sub>  
チタン TiO<sub>2</sub> TiCl<sub>4</sub>

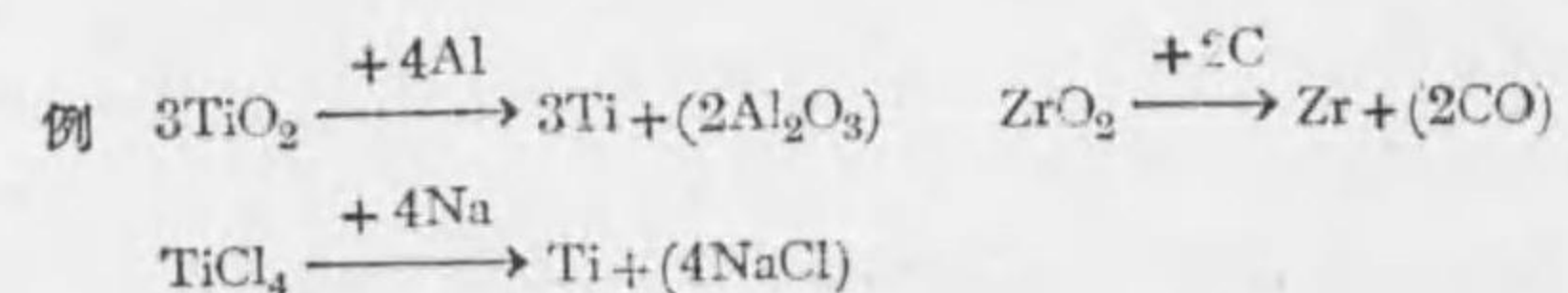
チ タ ン Ti (Titan; *Titanium*)

ジル コ ン Zr (Zirkon; *Zirconium*)

ハフニウム Hf (Hafnium; *Hafnium*)

所在 何れも化合物として産するが、其内ではチタンが最も多く、砂鐵中にチタン鐵礦として含まれる。

製法 酸化物、又は鹽化物を高熱の下に金屬(例 Al, Na 等)、又は炭素にて還元する。



性質 (單體の性質) [C, Si 及び Fe の性質参照] (\*) 何れも鐵に類する金屬にて、融點高く(融點 1500° 以上)、且酸類には容易に犯されない。然し空氣中にて高熱すれば燃えて白色の酸化物 (TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) となり、之をアルカリと共に熔融す

(\*) p. 147, 156 及 272

れば相當する酸のアルカリ鹽となる。

例、Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> (チタン酸ナトリウム)

(化合物の性質) チタン鹽の水溶液に NH<sub>4</sub>OH を加ふれば、水酸化物 Ti(OH)<sub>4</sub> が白色絮狀の沈澱として得られるが、之は兩性體にて、強酸、及び強鹽基にて何れもチタン酸鹽となる。

例、酸にて TiCl<sub>4</sub> Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 等  
鹽基にて K<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>

Zr, Hf の化合物も大體に於て Ti と同様の性質を示すが、Hf は最近の發見に係り未だ研究が充分でない。

(特性) チタン鹽、或はチタン酸鹽の溶液に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を作用すれば黄色、乃至橙色を呈する (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の識別の項参照)。(\*) 此反應は極めて鋭敏なる故、チタン、又は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の檢出に利用される。

又 Ti の金屬を Cl にて作用して得らるゝ四鹽化チタン (TiCl<sub>4</sub>) は液體であるが、濕氣中にて激しく白煙を放つ故、軍事上に煙幕として用ひられる。

(C) ヴァナヂン類 (Vandin; *Vanadium*)

IV	V	VI	ヴァナヂン ニオーブ タンタール				
C	N	O	元 素	原子量	比 重	融 點	原子價
Si	P	S	ヴァナヂン	50.96	5.61	1720°	2, 3, 4, 5,
Ti	V	Cr	ニオーブ	93.1	2.75	1700°(?)	3, 5,
Zr	Nb	Mo	タンタール	181.5	16.6	2900°	3, 5,
Hf	Ta	W					
	Pa						

週期表中第五族に置かるゝ關係上、何れも N, P の如く三價、五價にて作用し類似の化合物を作る。

例、NO, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>  
VO, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>  
K<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>

ヴァナヂン V (Vanadin; *Vanadium*)

(\*) p. 59



ニ オ ー ブ Nb (Niob; *Niobium*)

タンタル Ta (Tantal; *Tantalum*)

所在製法 V は少量ではあるが天然に廣く産し、屢鐵罐中に含まれる。Nb と Ta は稀にて常に相伴つて産する故、金屬を遊離することが容易くないが、V はその酸化物  $V_2O_5$  を Al にて還元して得られる。

性質 (單體の性質) 鐵に似た色澤を有し、空氣中にて酸化され難く、延展性に富み、且高融點を示し(何れも  $1700^\circ$  以上)、V 及び Ta は鋼との合金(例、ヴァナヂウム鋼)を作る。

(原子價) V は二、三、四、五價を示し、その内二、三價のものは金屬性にて鐵屬に類し、四、五價のものは寧ろ非金屬性を示す。一般に原子價の高い方が安定である。

(化合物の性質) 酸化物として  $XO$ ,  $X_2O_3$ ,  $X_2O_5$  等を示すが  $X_2O_5$  の外は重要でない。

例  $VO$ ,  $V_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$

$X_2O_5$  の形のものゝは金屬を酸素中に強熱して得られ、 $V_2O_5$  は赤褐、 $Nb_2O_5$  及び  $Ta_2O_5$  は白色の粉末をなす。

又之等の酸類は磷酸鹽と組成を同じくする。

$K_3PO_4$ (正磷酸鹽)	$K_4P_2O_7$ (焦性)	$KPO_3$ (異性)
$K_3VO_4$ (正ヴァナヂン酸鹽)	$K_4V_2O_7$ (焦性)	$KVO_3$ (異性)
$K_3NbO_4$ (正ニオブ酸鹽)	$K_4Nb_2O_7$ (焦性)	$KNbO_3$ (異性)
$K_3TaO_4$ (正タンタル酸鹽)	$K_4Ta_2O_7$ (焦性)	$KTaO_3$ (異性)

## 第十七章 銅 族 (Kupfer; *Copper*)

### 銅 銀 金 水銀

O	I	II	元 素	原 子 量	比 重	融 點	色	原 子 價
He	Li	Be	銅	63.57	8.945	$1080^\circ$	銅 赤	1 2
Ne	Na	Mg	銀	107.88	10.6	$962^\circ$	銀 白	1
-	Cu	Zn	金	197.2	19.3	$1064^\circ$	黄 金	1 3
-	Ag	Cd	水 銀	200.61	13.6	$-39.4$	銀 白	1 2
-	Au	Hg						

週期表中の第一族にて、アルカリ族と同じ縦行に位するが、比重、融點、その他種々の化學作用等に於て異なる點が多い。

(Cu, Ag, Au の一般性) 所謂貴金屬に數へられ、金屬光澤が著しく、一般に比重が大きく、延展性に富み、何れも原子量の増加と共に増加を示す。然し融點は Cu, Au, Ag の順にて之と一致しない。又熱、電氣をよく導く Ag が最も著しい。

化學的の抵抗力に富み、一般に酸化され難く、又酸、アルカリ其他の藥品に作用され難く、その大小は原子量増加と一致する。

Hg は第二族元素であるが此族との共通性が多く、殊に Ag と類似する故茲に挿入する。

#### (A) 銅 Cu (Kupfer; *Copper*)

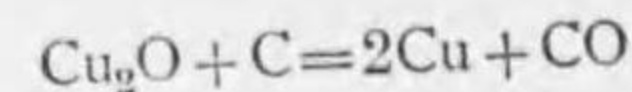
所在 遊離して天産するものもあるが、多くは化合物として存在する。

(硫化物) 硫銅礦 $Cu_2S$	(水酸化物) 孔雀石 $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$
黃銅礦 $Cu_2S \cdot Fe_2S_3$	藍銅礦 $Cu(OH)_2 \cdot 2CuCO_3$
(酸化物) 赤銅礦 $Cu_2O$	



製法 通常之等の鑛石より得るが、その方法としては大體次の如く乾法、濕法及び電解法の三種が行はれてゐる。

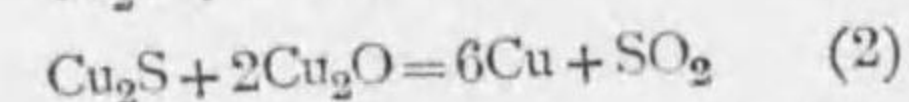
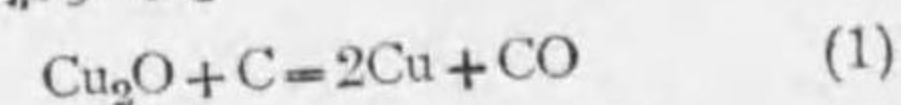
(I) 乾法 (a) 鑛石が S を含まぬもの 之は單に鑛石を木炭と熱して還元すればよい。



(b) 鑛石が S, Fe 等を含むもの 例へば硫銅鑛( $\text{Cu}_2\text{S}$ )、黃銅鑛( $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ )の如きを、先づ反射爐にて煨焼すれば、 $\text{Fe}_2\text{S}_3$  は全く酸化されて  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  となるが、 $\text{Cu}_2\text{S}$  は僅かに酸化さるるに過ぎない。次で之等に砂、骸炭等を混じて熱すれば、Fe は熔融し易き珪酸鐵等となり熔滓として浮び、 $\text{Cu}_2\text{S}$  は少量の  $\text{Cu}_2\text{O}$  と共に黒塊として下方に集まる(之を銅石と呼ぶ)。



依て此銅石を分離し、木炭と共に熱すれば、一般式により次の如く二様に還元が行はれて銅が遊離する。



(II) 濕法 之は銅の含量少き鑛石、或は硫酸製造の際に用ひた廢鑛等に應用され、先づ原鑛に食鹽を加へて適度に熱して鹽化銅となすか、又は硫化銅を濕氣中に放置して硫酸銅に酸化し、その水浸出液に鐵屑を投ずれば、イオン化傾向の關係より銅が析出する。

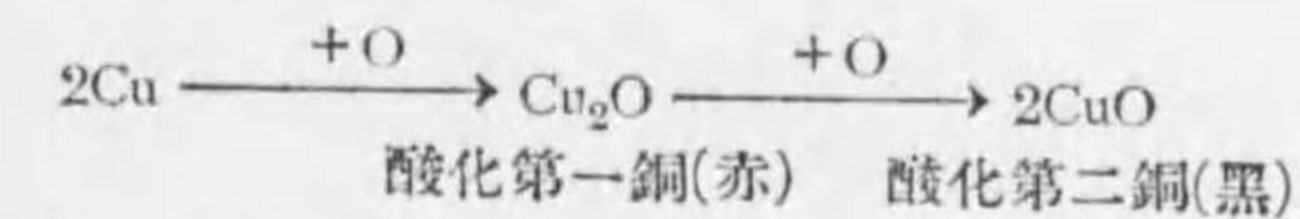
斯くて (I) (II) の法に得たものは粗銅と稱へ尙少量の不純物を含む故、之を更に熔して夾雜物を酸化分離せしむるか、又は次の如き電解法を用ひて精製する。

(III) 電解法 主として粗銅の精製に用ひられ、硫酸銅の硫酸性溶液中に粗銅、及び純銅の薄板を兩極として浸し、粗銅を陽極として電流を通すれば、此粗銅が漸次溶けると同時に純銅は陰極板に附着し、一方粗銅板中の夾雜物は黒色の泥狀物質(銅泥といふ)となつて沈澱する。

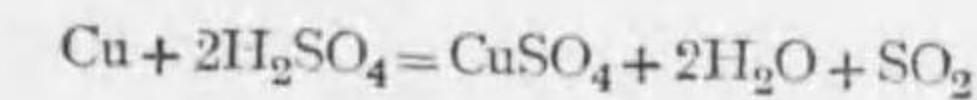
性質 [貴金屬の一として物理的、化學的に特性を示す] (形狀其他) 所謂銅色の光澤ある金屬にて、延展性に富み、且つ熱電氣の良導體である。

(空氣中にて) 乾燥氣中にては變化しないが、濕氣中にては徐々に綠色の薄層を生ずる、之は鹽基性炭酸銅(即ち綠青)の生成による。

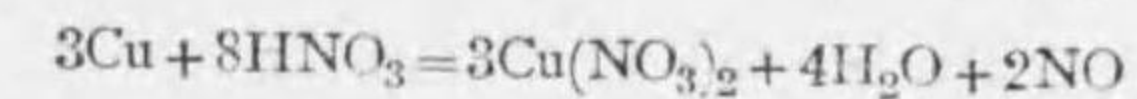
(加熱) 空氣中にて強熱すれば先づ赤色となり、次で黒色となる。之は次の如く變化する爲である。



(酸の作用) 稀薄な HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  等には犯され難いが、濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  と熱すれば  $\text{SO}_2$  を放ちつゝ溶解して硫酸銅となる(此際の變化に就ては  $\text{SO}_2$  の項参照) (\*)



又  $\text{HNO}_3$  には常溫にても作用され、NO を放つて溶解する(NOの製法) (\*\*)



(合金) Cu はそのまゝでは鑄造に適しないが、他の金屬と合金にすれば此缺點を除くのみならず、種々の特性を示すに至る。今合金の主なるものを擧ぐれば

真 鍮 (Cu : Zn = 7 : 3)

青銅(又は唐金) (Cu : Sn = (8~9) : (2~1))

四分一 (Cu : Ag = (6~7) : (4~3))

赤銅 (Cu : Au = 90 : (1~10))

(用途) 銅は諸種の器具、殊に電氣の導線として廣く多量に用ひらるゝ外、種々の合金として器具、裝飾品、等の用途が多い。

### Cu の化合物

(原子價) Cu は一價(第一化合物)、及び二價(第二化合物)にて作用するが、第一化合物は一般に不溶、且不安定にて、第二化合物に變ずる傾向を示す。

例  $\text{Cu}_2\text{O}$  (酸化第一銅)     $(\text{CuCl})_2$  (鹽化第一銅)

$\text{CuO}$  (酸化第二銅)     $\text{CuCl}_2$  (鹽化第二銅)

(イオン化傾向) Cu 鹽の水溶液中に Fe 又は Zn の板を浸せば、その板に Cu を析出する。之はいふ迄もなく Cu よりも Fe, Zn 等のイオン化傾向が

(\*) p. 75

(\*\*) p. 102



大なる爲である(イオン化傾向の項参照)。(\*)

(イオンの色) 第二銅鹽は一般に溶液中にて藍色、又は綠色を呈する。之は  $\text{Cu}^{2+}$  イオンの色と見做すことが出来る。尙固状のものでも結晶水を含む時は概ね之等の色を呈し、結晶水を除けば白色となる。

(イオンの生理的作用) 第二銅鹽は一般に有毒にて、綠青はその著しい例である。

(化合物の反應、識別法) 主なるものを次に掲ぐれば

$\text{H}_2\text{S}$	稀酸類に不溶性の $\text{CuS}$ (褐黑色) を沈澱す
$\text{NH}_4\text{OH}$	先づ藍綠色の沈澱となるが、過剰の試薬には溶けて濃藍色となる。
$\text{KOH}$	淡青色の沈澱 ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) となるが、煮沸すれば黑色となる ( $\text{CuO}$ の生成による)

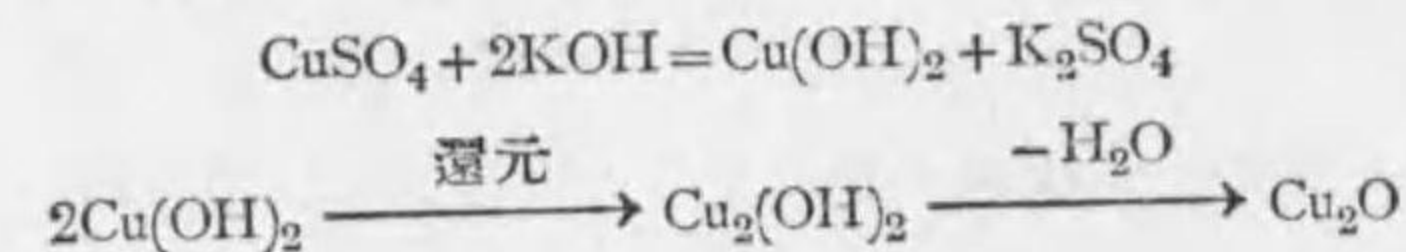
#### 〔酸化物及び水酸化物〕

酸化物		水酸化物
$\text{Cu}_2\text{O}$ (酸化第一銅)	$\xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}}$	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2$ (水酸化第一銅)
$\text{CuO}$ (酸化第二銅)	$\xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ (水酸化第二銅)

#### 酸化第一銅 $\text{Cu}_2\text{O}$ (Kupferoxydul; *Cuprous oxide*)

所在 赤銅礦として天産する。

生成 〔第一水酸化物  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$  を熱して得べきであるが、第二水酸化物  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  ならば先づ還元を行ふ必要がある〕 實際硫酸第二銅液にアルカリ滲液、及び葡萄糖(還元劑)を加へて熱すれば次の反應により生成する。



性質 〔第一化合物なる故、第二化合物に酸化し易い〕 (形状溶解度) 赤色結晶性の粉末にて、水に不溶、アンモニヤ水に溶ける。

(\*) p. 107

(空氣中にて) 乾燥氣中では變化ないが、濕氣中にては容易に酸化される。  
(酸の作用) 濃  $\text{HCl}$  及び  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  に溶けて夫々  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  等を生ずる(之等の製法に利用)。

(還元) 水素氣流中にて加熱すれば、容易く還元されて金屬銅となる。

#### 水酸化第二銅 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Kupferhydroxyd)

生成 〔 $\text{Cu}^{2+} + \text{OH}^-$  にて得べきである〕 例へば硫酸銅の溶液に、アンモニヤ水、又はアルカリ滲液を加ふれば絮状沈澱となる。

性質 (形状其他) 淡青色を呈し、熱すれば水を放ち黑色の  $\text{CuO}$  となる。

(アンモニヤ水の作用) 水には溶け難いが、アンモニヤ水にはよく溶けて濃藍色の液となる ( $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot (\text{NH}_3)_4$ )。此溶液は特性として、綿、濾紙の如き植物性纖維を完全に溶解する力がある。尙ほ之に酸を加ふれば纖維は再び沈澱となる故、此溶液は植物纖維の檢出に用ひられるのみならず、近來人造絹糸の製造に應用されてゐる。

#### 〔硫化物〕

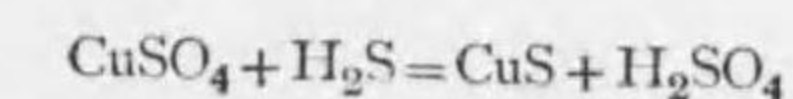
硫化第一銅  $\text{Cu}_2\text{S}$  (Kupfersulfür; *Cuprous sulphide*)

硫化第二銅  $\text{CuS}$  (Kupfersulfid; *Cupric sulphide*)

所在 何れも天産するが、殊に  $\text{Cu}_2\text{S}$  は硫化第二鐵 ( $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ) と結合して黃銅礦となり、銅礦として最も重要である。

硫銅礦	$\text{Cu}_2\text{S}$	銅藍	$\text{CuS}$
黃銅礦	$\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$		

生成 第一、又は第二銅鹽の溶液に  $\text{H}_2\text{S}$  を通すれば  $\text{Cu}_2\text{S}$  又は  $\text{CuS}$  を沈澱する。



(形状其他) 黑色、又は褐黑色の固體にて、 $\text{CuS}$  は濕氣中にて徐ろに酸化され  $\text{CuSO}_4$  となる。又  $\text{CuS}$  を水素氣中にて熱すれば、還元されて  $\text{Cu}_2\text{S}$  となる。

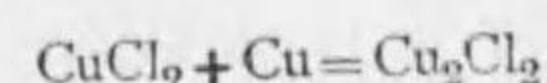


## 〔鹽 化 物〕

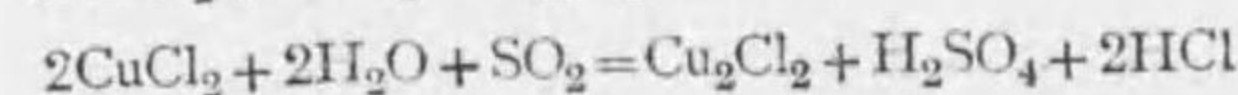
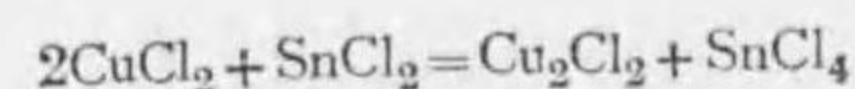
鹽化第一銅  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  (Kupferchlorür; *Cuprous chloride*)

製法 〔分子式より  $(\text{Cu} + \text{CuCl}_2)$ 、又は  $(2\text{CuCl}_2 - 2\text{Cl})$  と見れば、 $\text{CuCl}_2$  に  $\text{Cu}$  を附加するか、又は之より  $\text{Cl}$  を除くべきことが推測される〕  
 實際に於ても此二法が行はれてゐる。

(I) 鹽化第二銅の鹽酸溶液に銅屑を加へて熱する。

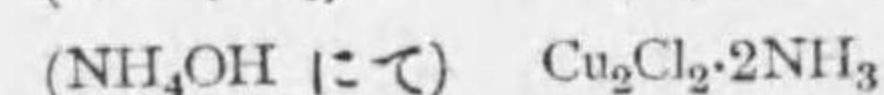
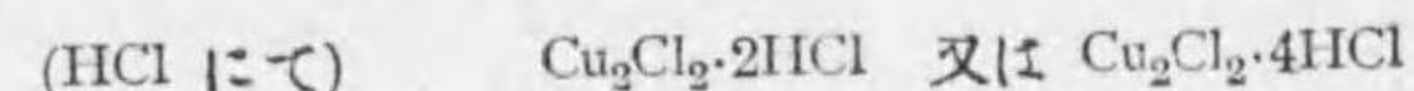


(II) 又は上記の溶液に鹽化第一錫、亞硫酸ガス等の還元剤を作用して  $\text{Cl}$  を除く。



性質 (形状其他) 白色結晶であるが、空氣中にて直ちに酸素を吸ひ鹽基性鹽化銅  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$  (又は  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$ ) となる爲綠色に變化する。

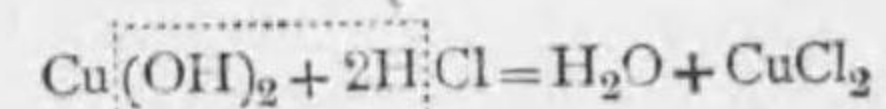
(水、 $\text{HCl}$ 、 $\text{NH}_4\text{OH}$  に對し) 水には溶けないが、鹽酸又はアンモニヤ水を加ふれば之等と結合物を生じて溶解する。



( $\text{CO}$  の吸収) 上の結合物質は何れも一酸化炭素を吸ひ易く、その結果總て結晶性の化合物 ( $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) を生ずる故、 $\text{CO}$  ガスの定量の際に此反應が利用される。

鹽化第二銅  $\text{CuCl}_2$  (Kupferchlorid; *Cupric chloride*)

製法 〔第二銅鹽に  $\text{HCl}$  を作用すべきである〕 例へば  $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CuCO}_3$  等に  $\text{HCl}$  を加ふれば生成する。



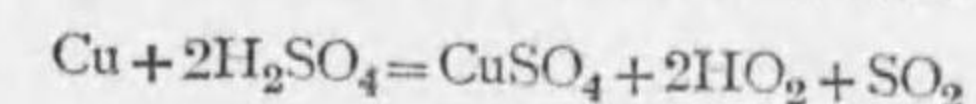
性質 (形状溶解度等) 淡青色の結晶 ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) であるが、稍不純のものは綠色を呈し、水、酒精に溶け易い。又加熱すれば結晶水を失ひ黃褐色吸

濕性の塊となる。

硫酸銅  $\text{CuSO}_4$  (Kupfersulfat; *Copper sulphate*)膽 礬 (Kupfervitriol; *Blue vitriol*)

製法 〔一般硫酸鹽の製法に従ひ次の如く  $(\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4)$  及び  $(\text{Cu}_2\text{S} + 4\text{O})$  の法が行はれる。〕<sup>(\*)</sup>

(I) 銅を濃硫酸と熱すれば  $\text{SO}_2$  ガスを發して  $\text{CuSO}_4$  となる ( $\text{SO}_2$  の製法)<sup>(\*\*)</sup>。尙此際少量の  $\text{HNO}_3$  を觸媒として添加すれば反應が著しい。



(II) 硫銅礦 ( $\text{Cu}_2\text{S}$ )、黃銅礦 ( $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ ) 等の硫化物を空氣中にて徐々に熱すれば、酸素を吸ひ  $\text{CuSO}_4$  となる故、之を水にて浸出する。

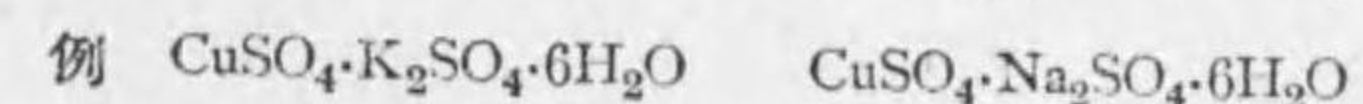
性質 〔 $\text{ZnSO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$  と比較せよ〕<sup>(\*\*\*)</sup>

(形状溶解度) 濃藍色の大結晶 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) をなし、水には溶け易い。

(無水硫酸銅) 加熱して約  $200^\circ$  に至れば結晶水を失ふ爲、白色の粉末となる。此物は極めて水を吸ひ易く再び藍色となる。故に酒精等の中に少量の水を含むか否かを檢するに用ひられる。

( $\text{NH}_4\text{OH}$  の作用)  $\text{CuSO}_4$  の水溶液に少量のアンモニヤ水を加ふれば、藍綠色の鹽基性硫酸銅 ( $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) を沈澱するが、更にアンモニヤ水を過剰に加ふれば、硫酸銅アンモニウム ( $2\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) なる錯鹽を生ずる爲、溶解して深藍色の液となる。

(複鹽) 二價金屬の硫酸鹽の通性として、硫酸アルカリと複鹽を作る。



(生理的作用と用途) 醫療上に催吐劑として内用し、或は腐蝕劑、收斂劑として外用する。其他工業上には銅の電氣鍍金に際して用ひ、化學上の種々なる試薬に供せられる。

フェーリング液 (Fehlingsche Lösung; *Fehling's solution*) 有機化學、生物化學、鹽化學等に於て糖類の定量に廣く用ひられる試薬で、之を製するには結晶狀硫酸銅 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) の 34.639 瓦を水に溶かして全量を 500cc. とす (第一液)。一

(\*) p. 189

(\*\*) p. 75

(\*\*\*) p. 228 及 234



方苛性曹達 50 瓦、及び酒石酸加里曹達  $\begin{pmatrix} \text{CH(OH)-COOK} \\ \text{CH(OH)-COONa} \end{pmatrix}$  の 173 瓦を水に溶かし全量を 500cc とす(第二液)。

通常は斯く兩液を各別に保存するが、使用の際には此兩液を同容量にて混じ、生じた濃藍色の液を試験液に加ふる時、若し還元性ある糖類、又はアルデヒド類が存在する場合には朱赤色の  $\text{Cu}_2\text{O}$  を沈澱する。

**糖類の定量法** 有機化學、生物化學等に於て糖類を定量する必要は屢起り、その方法も種々あるが、その簡單なるものを擧ぐれば

先づ一定量のフェーリング液を採り、之に試験液を滴下して煮沸すれば、 $\text{Cu}_2\text{O}$  の赤色沈澱を生ずるが、更に液を滴下しても沈澱量の増加なきに至つた時、夫迄に滴下した試験液中に含む糖の量は、最初のフェーリング液の量に相當する。依て之により糖の量を計算にて求むることが出来る。

### 硝酸銅 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (Kupfernitrat; *Copper nitrate*)

**製法**  $[\text{CuSO}_4$  の製法と同様にて、その  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の代りに  $\text{HNO}_3$  を用ふ] 銅屑に  $\text{HNO}_3$  を加ふれば常溫にて溶解し、 $\text{NO}$  ガスを放ち一方に  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  を生ずる。

$$3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$$

**性質** (形状溶解度) 深藍色潮解性の結晶  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  にて、水、酒精に溶解易い。

(加熱) 最初綠色の鹽基性硝酸銅  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  となり、更に強熱すれば  $\text{NO}_2$  を放ち  $\text{CuO}$  となる(依て純粹なる  $\text{CuO}$  の製法に用ふる)。

### 鹽基性炭酸銅 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$

(Badisches Kupferkarbonat)

**所在、生成** 孔雀石として、又は藍銅礦として天産するが、一般に第二銅鹽の水溶液に  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を加ふれば之を沈澱する。

**性質** 美しい緑、又は藍色を呈し、水に溶解難く、顔料(綠青)として用ひられるが、毒性を示す。

### (B) 銀 $\text{Ag}$ (Silber; *Silver*)

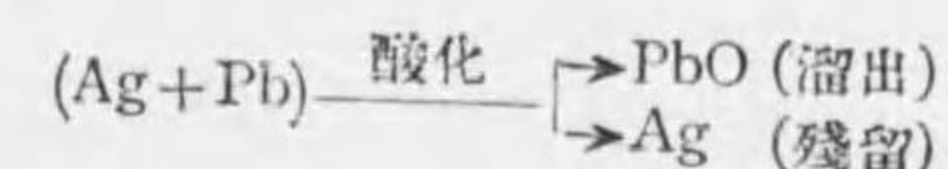
**所在** 遊離しても天産するが、多くは硫化物及び鹽化物として産し、又方鉛

礦中にも少量の  $\text{Ag}$  を含む。

例 硫銀礦  $\text{Ag}_2\text{S}$  硫銅銀礦  $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Cu}_2\text{S}$  濃紅銀礦  $(\text{Ag}_3\text{Sb})\text{S}_3$   
淡紅銀礦  $(\text{Ag}_3\text{As})\text{S}_3$  角銀礦  $\text{AgCl}$

**製法** [種々の方法があるが、注目すべきものが多い。]

(I) 驅逐法 方鉛礦より得た鉛は其中に  $\text{Ag}$  を含む故、その銀を分つ法で、通風爐中にて熱すれば、 $\text{Pb}$  のみは酸化熔融して(密陀憎として)流出する故、後に  $\text{Ag}$  が残留する。

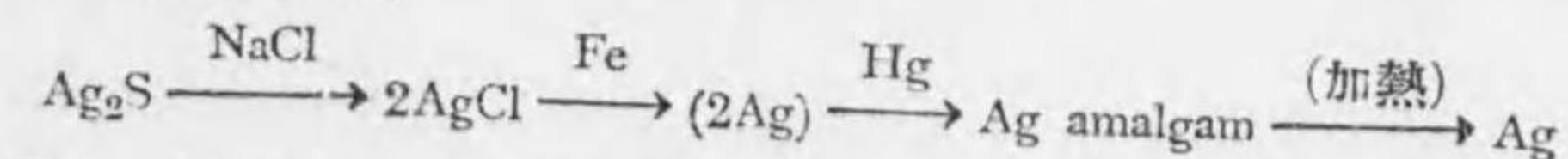


然し最初原料中に含まるる  $\text{Ag}$  の量が少き時には(0.1%以下)、豫め次の方法にて大部分の  $\text{Pb}$  を除いた後に之を行ふ必要がある。即ち

(a)  $\text{Pb, Ag}$  の合金の性質を利用する法  $\text{Pb}$  と  $\text{Ag}$  との混合物は、熔融して純  $\text{Pb}$  より凝固點低き合金を作る。故に今原料を熔融し、再び之を冷せば、純  $\text{Pb}$  は速かに固化して液の表面に浮ぶ。依て之を除き残液に就て同様の方法を繰返せば、 $\text{Ag}$  の残留%は次第に増加し、遂には上記驅逐法を用ひ得るに至る。(Pattinson 氏の法)

(b)  $\text{Zn, Ag}$  の合金の性質を利用する法  $\text{Zn}$  と  $\text{Ag}$  との混合物も亦同様に合金を作り易いが、このものは却て純  $\text{Pb}$  より高き凝固點を示す。依て原料に少量の  $\text{Zn}$  を加へて熔融し、再び之を冷せば  $\text{Ag, Zn}$  の合金が先づ凝固して液面に浮ぶ。従て之を分ち加熱、又は電解によつて  $\text{Zn}$  を除去すれば、比較的少量の  $\text{Ag}$  を残留する (Parkes 氏の法)。

(II) 混和法(アマルガム法) 硫銀礦より  $\text{Ag}$  を分つに適し、原礦を碎き、 $\text{NaCl}$  と共に通風爐にて熱すれば、先づ  $\text{AgCl}$  に變化する。次で之を細末とし鐵屑、水銀及び水を加へて攪拌すれば、鐵の作用により  $\text{Ag}$  が遊離すると同時に、 $\text{Hg}$  と接して銀アマルガムを生ずる。依て之を分ち加熱すれば  $\text{Hg}$  は溜出して  $\text{Ag}$  が残留する。



(III) 電解法 粗製のものを精煉するに適し、濃  $\text{AgNO}_3$  溶液中に粗製銀(陽

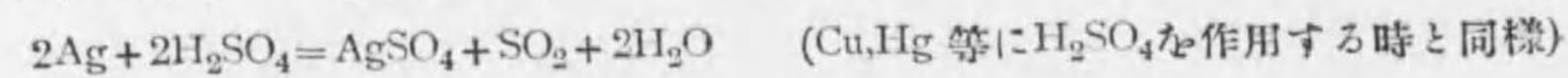


極)、及び純銀(陰極)の板を兩極として浸し、之に電流を通ずれば、粗銀板より Ag が溶解し、次第に純銀板上に附着する。尙銅の電氣精鍊中に生ずる銅泥にも多量の Ag を含む故、之よりも採取される。

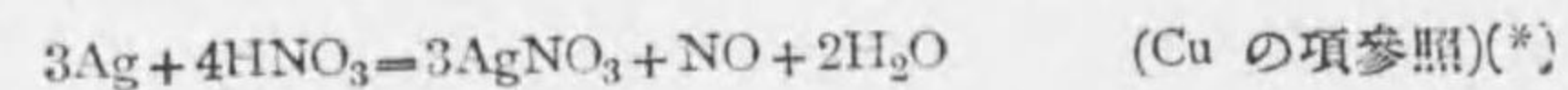
**性質** [重金属としての特性は銅に優り、化學的抵抗力も著しい]

(形状その他) 所謂銀白色の光澤ある金屬にて、熱電氣の傳導性は金屬中最も大にて、延展性にも富むことも金の次に位する。

(加熱及び酸の作用) 熱するも變化せず、稀き HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等にも犯されないが、濃 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と熱すれば SO<sub>2</sub> を放ち、硫酸銀となつて溶解する。



而して HNO<sub>3</sub> は冷時にも容易に作用し、NO を放ち硝酸銀となる。



(アルカリその他の作用) 苛性アルカリ、硝石等と熱するも腐蝕されぬ故、アルカリ製造の際の蒸發器、坩堝等として用ひられる。

(H<sub>2</sub>S, Cl<sub>2</sub> の作用) H<sub>2</sub>S ガスにて黒色の硫化銀を生じ、Cl ガスにて鹽化銀となる(識別法に利用)。

(合金) 少量の Cu を混ずれば Ag の軟かき缺點を去る故、貨幣をはじめ種々なる器具、裝飾品等には(10—20%) の Cu を混ずる。

### Ag の化合物

(Ag イオンの反應) 一價 (Ag<sup>+</sup>)、及び二價 (Ag<sup>2+</sup>) の兩種あるが、その反應は概ね同じく檢出法として用ひられる。

HCl により	銀鹽溶液より白色の AgCl を沈澱す
H <sub>2</sub> S により	" 黒色の Ag <sub>2</sub> S を沈澱する
Zn, Cu, Fe, Sn	" Ag を析出する

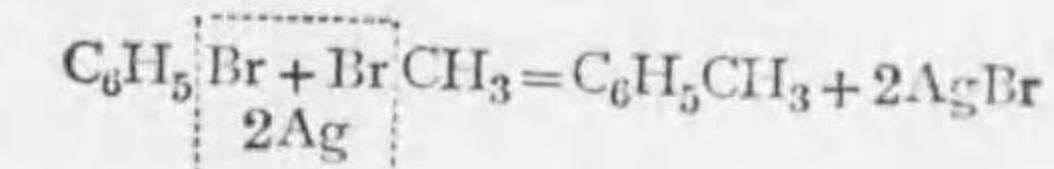
(Ag イオンの生理的作用) 一般重金属の作用として、その鹽類(例 硝酸銀)は腐蝕及び收斂の作用を呈し、又蛋白質と化合して細菌に對して強き毒性を呈する故、銀の有機化合物、又は膠狀銀として醫藥に供せられる。

(\*) p. 295

**膠狀銀 製法** (I) 水中にて銀を兩極として電流を通ずれば、陽極の Ag は細粒となつて水中に散じ膠質状となる。(II) 又銀鹽のアルカリ性溶液に フォルマリンの如きを加へて還元しても得られる(膠質の一般性参照)(\*)

**性質** 褐色、又は黒色の粉末にて、水を加ふれば水中に分散して褐色、又は紅色の膠狀液となるが、液を酸性にすれば沈澱する。強き殺菌ある故、近時醫藥用に供せられる。

**有機化合物** 一般に脂肪酸類の銀鹽は不溶性を示すが(醋酸銀、蓆酸銀等)、又これを利用し之等の分離、精製、分析等に供せられる。又ハロゲンと化合し易き性質により、芳香族炭化水素の合成に用ひられる(Fittigの反應)、例へば臭化ベンゾールと臭化メチルを混じ之に粉末銀を作用せしめてトルオールとなすが如きはそれである。



### [酸化物及び水酸化物]

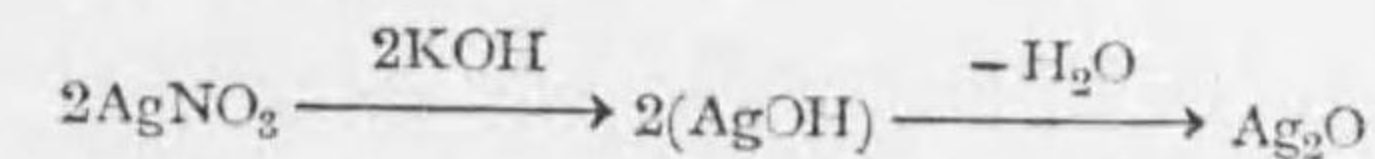
原子價 1 及び 2 にて作用し、酸化物及び水酸化物を作る。

酸化物		水酸化物
Ag <sub>2</sub> O (酸化第一銀)	+H <sub>2</sub> O →	2Ag(OH) (水酸化銀)
AgO (酸化第二銀)		

**酸化第一銀** Ag<sub>2</sub>O (Silberoxyd)

**酸化第二銀** (過酸化銀) Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Silbersuperoxyd)

**製法** Ag<sub>2</sub>O は Ag 鹽の溶液に苛性アルカリを加ふれば、中間に AgOH を經てこのものを沈澱する。



又 Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は濕れる Ag(又は Ag<sub>2</sub>O) にオゾンを作用せしめて得られる。

**性質** (形状溶解度) 褐黒、及び黒色の粉末にて、僅かに水に溶けて微アルカリ性液となる。

(\*) 143



(加熱) 何れも分解するが、殊に  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  は著しく、酸素を放ち強き酸化を行ふ故、何れも夫々酸化剤として用ひられる。

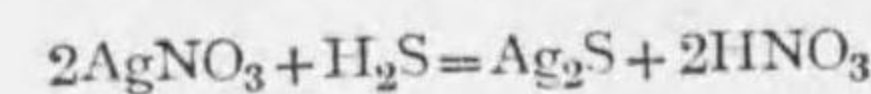
例  $\text{Ag}_2\text{O}$  有機化学に於て、分解し易き物質を軽く酸化するに用ふ。  
 $\text{Ag}_2\text{O}_2$  P, S の如きものと混じて磨擦すれば爆発的に酸化が行はれる。

(爆發銀)  $\text{Ag}_2\text{O}$  をアンモニヤ水に溶かし、之を徐々に蒸發すれば黑色の窒化銀 ( $\text{Ag}_3\text{N}$ ) を生ずるが、之は烈しく爆發し易き故、爆發銀 (Knallsilber; *Fulminating silver*) と稱へる。

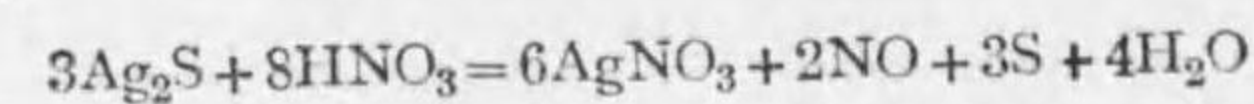
### 硫化銀 $\text{Ag}_2\text{S}$ (Silbersulfid)

所在 硫銀礦として天産し、Ag の礦石として重要なものである。

生成 Ag 鹽の溶液に  $\text{H}_2\text{S}$  を通すれば之を沈澱する。



性質 (形状溶解度) 黑色の粉末にて、水、アンモニヤ水、稀酸類等に不溶、( $\text{HNO}_3$  の作用)  $\text{HNO}_3$  と熱すれば S を析出し、 $\text{AgNO}_3$  となつて溶解する。



(Ag と  $\text{HNO}_3$  との作用を参照)(\*)

### 【ハロゲン化物】

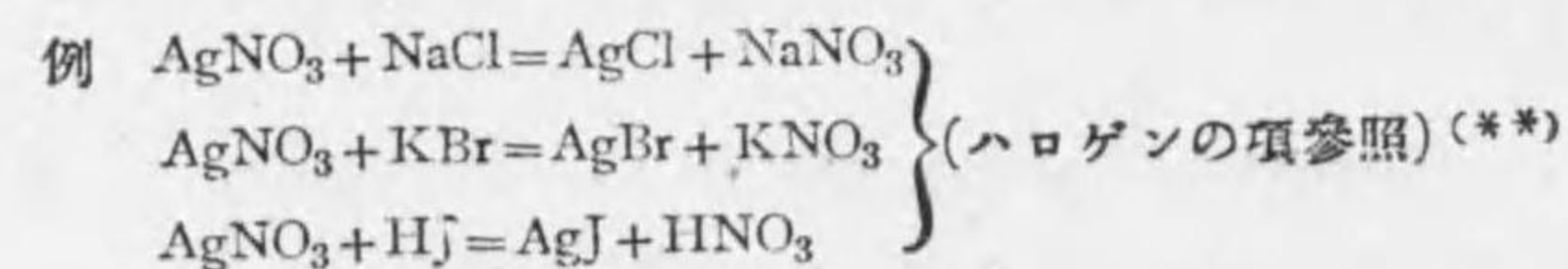
鹽化銀  $\text{AgCl}$  (Silberchlorid)

臭化銀  $\text{AgBr}$  (Silberbromid)

沃化銀  $\text{AgI}$  (Silberjodid)

所在 何れも少量は天産する(角銀礦 ( $\text{AgCl}$ ), 臭銀礦 ( $\text{AgBr}$ ) 沃銀礦 ( $\text{AgI}$ ))

生成 一般に銀鹽の溶液にハロゲン化物の水溶液を加ふれば沈澱となる。



性質 [何れも類似性を示すが、多少差異も認められる (ハロゲンの項参照)] (\*\*)

(\*) p. 302

(\*\*) p. 31

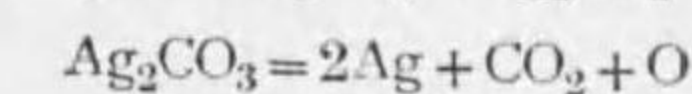
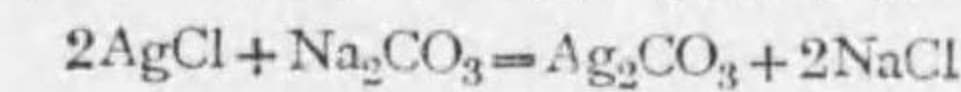
(形状、溶解度)  $\text{AgCl}$  は白色、 $\text{AgBr}$  は淡黄、 $\text{AgI}$  は黄色の粉末をなし、水には溶解せず。

(日光により) 何れも日光の下に、紫色を経て黑色となる。之は分解して  $\text{Ag}$  (黑色) を遊離する爲である。

(薬品の作用) 酸類にも極めて不溶性であるが、 $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{KCN}$ , チオ硫酸曹達 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 等の溶液にはよく溶解する (但し  $\text{NH}_4\text{OH}$  に對し、 $\text{AgBr}$  は溶稍け難く、 $\text{AgI}$  は殆ど溶けず (ハロゲン識別法参照) (\*))。

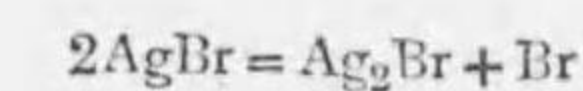
故に寫眞現像の際に、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  の如きは定着液として、乾板に塗布した  $\text{AgBr}$  等を溶解するに用ひられる(次項参照)。

(炭酸アルカリ)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の如きものと共に熔融すれば、先づ  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  を生じ、直ちに分解して純  $\text{Ag}$  を遊離する故、純銀を得るに利用される。



寫眞乾板と寫眞術 寫眞はハロゲン銀の感光性を利用したもので、之に用ふる乾板を製するには、ゼラチンの溶液に  $\text{KBr}$  を溶かし、之に  $\text{AgNO}_3$  溶液を加へて  $\text{AgBr}$  の膠狀沈澱を作り、之を適當の方法により硝子板、又はセルロイド膜上に流して暗所にて乾燥するのである。

次で撮影を行ふに當り、物體の像が寫眞機の暗箱内にある乾板に映すれば、光線に觸れた部分は、 $\text{AgBr}$  の分解により次臭化銀 ( $\text{Ag}_2\text{Br}$ ) を生ずるものと考へられる。



次で之を有機還元劑溶液 (例 Pyrogallol, Hydrochinon, Amidol, Metol 等) に浸せば、 $\text{Ag}_2\text{Br}$  の部分は還元されて  $\text{Ag}$  を遊離する (現像)。更に之をチオ硫酸曹達 (ハイポ) 溶液にて洗へば、不感光の部分なる未變化の  $\text{AgBr}$  が溶解する (定着)。依て感光の部分は  $\text{Ag}$  の爲に黒く、不感光の部分は洗ひ去られて透明となり、物體の像を現はして所謂陰畫が得られる。

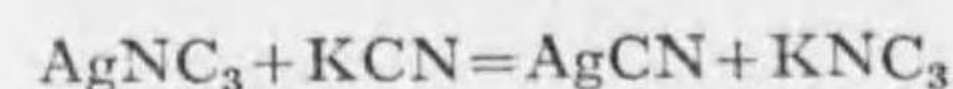
更に陽畫を得るには、 $\text{AgBr}$  又は  $\text{AgCl}$  のゼラチン溶液を塗布した紙に陰畫を重ね、太陽、又は電燈の光に曝して焼付を行つた後、陰畫の場合と略同様の方法にて現像、定着を行ふものである。

### シヤン化銀 $\text{AgCN}$ (Silbercyanid)

生成 ハロゲン化銀と同様に、Ag 鹽溶液に  $\text{KCN}$  溶液を加ふれば沈澱す。

(\*) p. 31

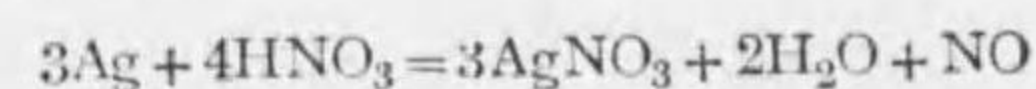




**生成** AgClと類似し白色粉末にて、水に溶けず、アンモニヤ水には溶解する(然し AgClと異り日光にて變化せず)。又 KCN 溶液にも溶けるが、之は AgCN·KCN (シヤン化銀カリウム)なる錯鹽を生成する爲で、他の金屬の鍍金液として用ひられる。

### 硝酸銀 AgNO<sub>3</sub> (Silbernitrat)

**製法** Ag を HNO<sub>3</sub> に溶かし、之を蒸發すれば結晶狀に得られる。(Ag の性質及び NO の製法参照) (\*)



**性質 (形状、溶解度)** 無色透明の結晶にて、水に容易く溶けて中性液となる。又酒精、エーテルにも溶解することは注意すべき點である。

(加熱) 始め熔けて黄色液となるが、次で亞硝酸銀 (AgNO<sub>2</sub>) となり、遂には Ag を析出する。

(有機質に對し) 例へば皮膚、衣服等に觸るゝ時、殊に之が日光に曝さるれば、速かに還元されて Ag を析出し黒斑を生ずる。

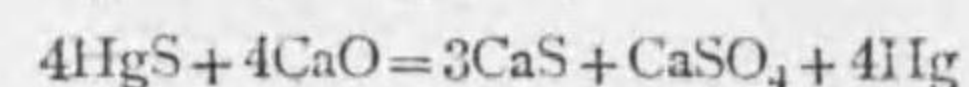
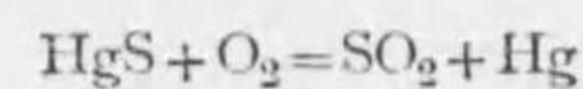
之を除くには KCN, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 等の溶液にて洗ふ。

(生理的作用と用途) 腐蝕作用がある故、醫療上に腐蝕劑、點眼劑等として用ひ、その他化學分析上の試薬に廣く用ひられる(例、ハロゲンの檢出)。

### (C) 水銀 Hg (Quecksilber; Mercury)

**所在** 天然に遊離狀でも産するが、主として硫化物(辰砂 HgS)として存する。

**製法** [他の硫化物より金屬を遊離せしむる方法とは少しく趣を異にする] 辰砂をそのまゝにて、或は石灰を混じて強熱すれば遊離した Hg が溜出する。



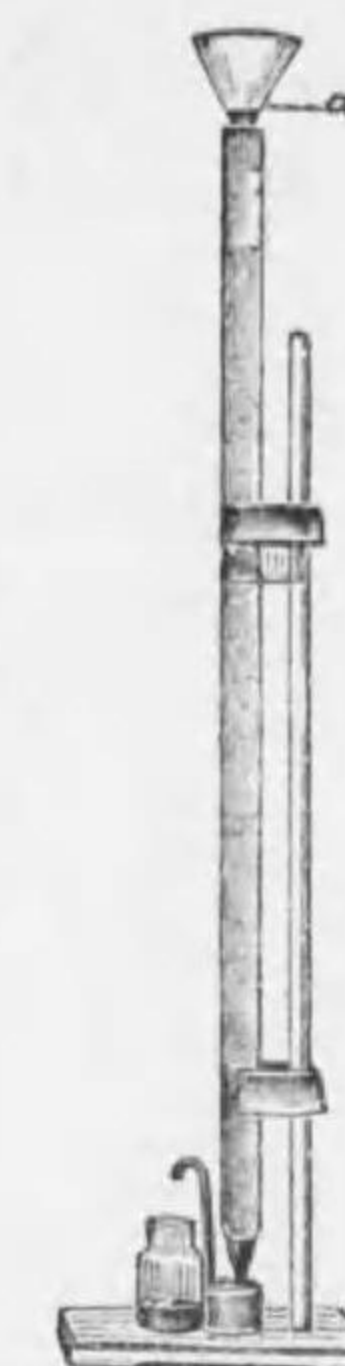
(\*) p. 302 及 p. 102

**水銀の精製** 粗製 Hg を (1) 鐵製レトルトにて蒸溜するか、又は (2) 甚だ稀薄な HNO<sub>3</sub> にて處理し、夾雜物を除去する。右圖は (2) の法の裝置を示したもので、長き硝子管には HNO<sub>3</sub> を充し、(a) の硝子漏斗は下部に絹製の袋を附し、之より Hg を流せば、袋により濾されて極細粒となり、HNO<sub>3</sub> 中を通過する間に精製されるのである。

**性質** (化學的性質に於て Ag と類似性が多い。)(\*)

(形状) 銀白色の光澤ある液體金屬にて、空氣中に放置するも容易に酸化されず、熱すれば氣化するが(沸點 358°C)、常溫でも多少の蒸氣を發散する。

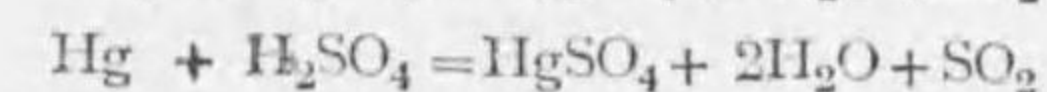
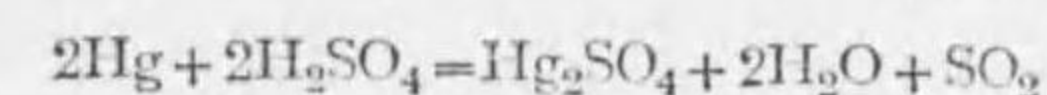
Hg は常溫にて液體をなす唯一の金屬であるが、又同時に總ての元素中にも常溫にて液體をなすものは Br と Hg とのみなることに注意せよ。



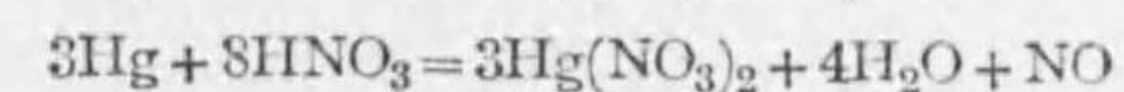
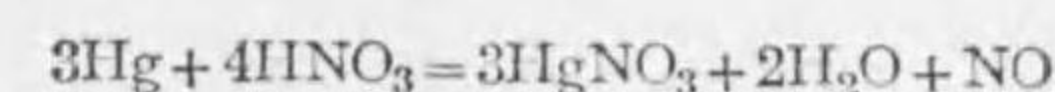
第二十九圖

(物理性と用途) 比重大なる液體にて(13.6)、各溫度に於ける膨脹係數は殆ど一定を示し、液體にして電氣を導き易きこと等の特性により、寒暖計をはじめ種々なる物理的器械の製作に利用される。

(酸の作用) 冷時は HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に作用されないが、熱時には濃硫酸に犯され、SO<sub>2</sub> を放つて硫酸水銀(Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 又は HgSO<sub>4</sub>)となる(Ag の項参照) (\*\*).



之に反し HNO<sub>3</sub> は稀きものにて冷時に作用、硝酸水銀 (HgNO<sub>3</sub> 又は Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) を生じ NO を放つ (NO の製法) (\*\*). 又王水には容易に溶解して昇汞(HgCl<sub>2</sub>) となる。



(アマルガム) 水銀は多くの金屬を溶して一種の合金を生じ、之をアマルガム (Amalgam) と稱する。依て此性質は金、銀等を鑛石より分離するに利用されるが(金の精鍊法参照) (\*\*\*)、普通の金屬は概ねこのアマルガムとなる性質がある故、之等の器に Hg を蓄ふことは出来ない。只鐵のみは此性質

(\*) p. 302

(\*\*) p. 102

(\*\*\*) p. 315



なき故、鐵製の器が通常用ひられてゐる。アマルガムは概ね金屬光澤を示し、その組成は一定しないが Hg が多量の際は液體をなし、少量の際は固體をなす。

**ナトリウムアマルガム** 金屬 Na を Hg 中に混すれば發熱して溶け之を生成するが、Na を數%以上含むものは固狀をなす。この物質は、金屬 Na に類似して稍作用弱く、水に投ずれば H を發して同時に NaOH 溶液を生ずる。故に有機反應に於て Na より稍緩和なる還元劑として屢用ひられる。

### Hg の化合物

(原子價) Hg は一價、二價にて作用し、夫々第一鹽及び第二鹽を生ずる。

第一鹽 HgCl(Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 鹽化第一水銀(甘汞) HgNO<sub>3</sub> 硝酸第一水銀  
第二鹽 HgCl<sub>2</sub> 鹽化第二水銀(昇汞) Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 硝酸第二水銀

(イオンの反應) 水銀はイオンとして Hg<sup>+</sup> 及び Hg<sup>2+</sup> の兩種ある故、互に多少異なる反應を呈す。今之を表にて示せば

	Hg <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>
H <sub>2</sub> S	HgS+Hg の黑色沈澱	HgS の黑色沈澱
苛性アルカリ液	Hg <sub>2</sub> O の黑色沈澱	HgO の黄色沈澱
アンモニヤ水	黑色沈澱	白色沈澱
鹽 酸	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> の白色沈澱	變化なし

(生理的作用) 金屬狀の Hg 或は昇汞 (HgCl<sub>2</sub>) の如き化合物は何れも生體に毒性を呈し、蛋白質と化合し且つ組織の深部に透入して作用を及ぼす故、その取扱には注意すべきである。然し同時に又消毒、殺菌劑として、或は皮膚病其他に對して醫療用に供することも尠くない。

(有機化合物) Hg も亦 Mg、Zn と同様に種々なるアルキル化合物、例へば Hg(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> の如きを生じ、又醫藥として用ひらるゝ有機 Hg 化合物も數多知られてゐる。

### 〔酸化物及び水酸化物〕

酸 化 物		水 酸 化 物
Hg <sub>2</sub> O (酸化第一水銀)	+H <sub>2</sub> O →	Hg <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>
HgO (酸化第二水銀)		

### 酸化第一水銀 Hg<sub>2</sub>O

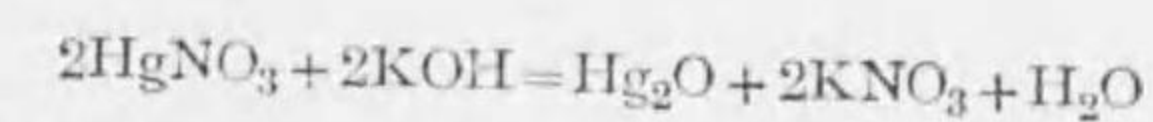
(Quecksilberoxydul; Mercurous oxide)

### 酸化第二水銀 HgO

(Quecksilberoxyd; Mercuric oxide)

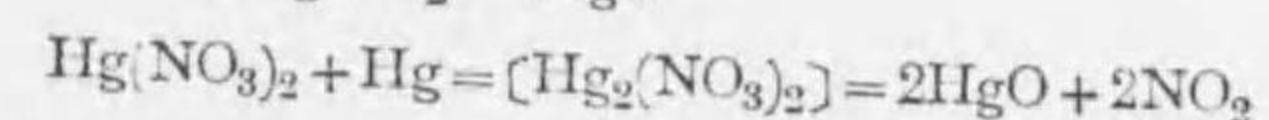
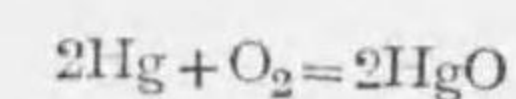
製法 [Hg<sub>2</sub>O は Ag<sub>2</sub>O と同様に硝酸鹽をアルカリにて處理する] (\*)

即ち硝酸第一水銀の水溶液に苛性アルカリ溶液を加ふれば、水酸化物を経て Hg<sub>2</sub>O となる。

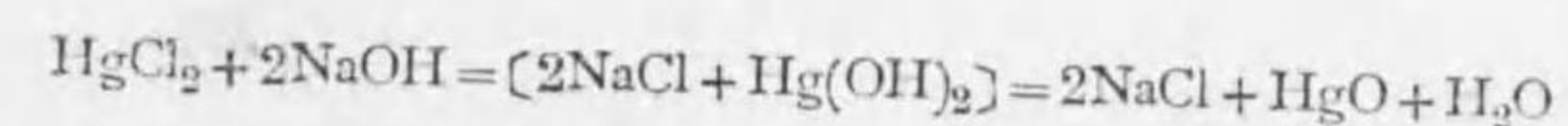


[HgO を得るには種々の方法があるが、その際各異なる性質のものを生成する]

(I) 水銀のみ、或は硝酸第二水銀と水銀との混合物を加熱す(赤色酸化水銀、又は赤降汞)



(II) 苛性アルカリ液中に昇汞水を加ふれば沈澱する(黄色酸化水銀、又は黄降汞)



性質 (形狀溶解度) Hg<sub>2</sub>O は黒褐色、HgO はその製法に従ひその名の如く赤色、又は黄色を呈する粉末を生じ、何れも水に溶けず、酸には溶け易い。

(加熱) 黄色の HgO を約 400° に熱すれば赤色となり、赤色の HgO を更に高熱すれば漸次黒色 Hg となる。

(生理的、化學的作用) 何れも黄色の方が著しく、醫療上に軟膏として皮膚病に用ふ。

(\*) p. 303



## 〔硫化物〕

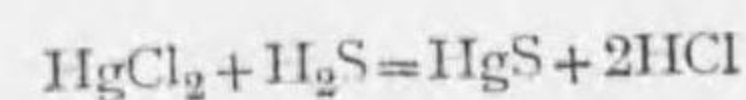
HgS のみにて Hg<sub>2</sub>S は未だ知られてゐない。

**硫化第二水銀** HgS (Quecksilbersulfid; *Mercuric sulphide*)

所在 辰砂として天然に産出する。

製法 〔之も製法により異なる形のもの得られる〕

(I) 第二水銀鹽 (例 昇汞、硝酸第二水銀) の溶液に H<sub>2</sub>S を通すれば黒色の沈澱を生ずる (黒色硫化水銀)。又 Hg と S とを混じてよく乳鉢にて磨れば之を生ずる。



(II) 上記黒色のものを加熱昇華せしむるか、又は硫化アルカリ溶液を加へて温むれば、徐ろに赤色のものが得られる。(赤色硫化水銀、即ち朱)

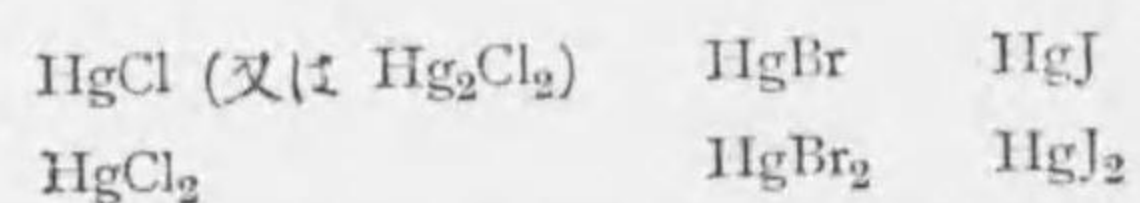
性質 (酸の作用) 何れも水に不溶で、且つ HCl, HNO<sub>3</sub> 等にも溶け難いが、その混合物たる王水には容易に溶けて昇汞となる。

(加熱) 空氣中に熱すれば分解して Hg 及び SO<sub>2</sub> となり揮散する。

(用途) 赤色のものは朱と呼ばれ、古來種々の顔料として費用されてゐる。

## 〔ハロゲン化物〕

Hg は一價及び二價にて作用する故、各ハロゲン元素に就き二種宛の化合物を生ずる。即ち



**鹽化第一水銀** Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 又は (HgCl)<sub>2</sub>

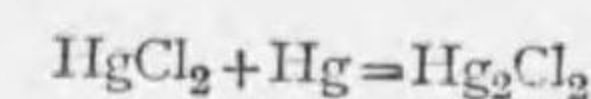
(Q-chlorür; *Mercurous chloride*)

(甘汞) (Kalomel; *Calomel*)

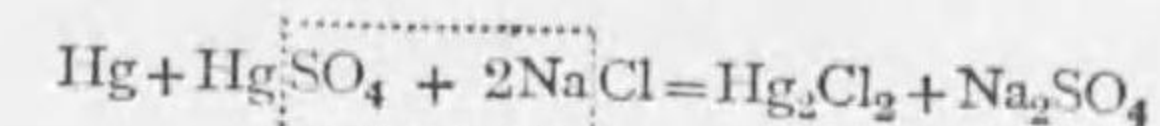
此物の分子式は溫度その他の状態により HgCl 又は (HgCl)<sub>2</sub> を示すものと考へられ、通常は後者即ち Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の形を採る。

製法 〔種々あるがその方法に従ひ異なる性質のもの得られる。〕

(I) 第二鹽に Hg の附加 鹽化第二水銀(昇汞)に水銀を混じて熱すれば昇華して得らる (昇華製甘汞)。

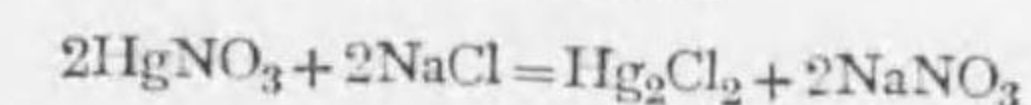


又此際硫酸第二水銀に水銀、食鹽を加へて熱するもよし。



更に此昇華蒸氣が水蒸氣に觸るれば凝縮して(蒸氣製甘汞)となる。

(II) -NO<sub>3</sub> と -Cl の置換 硝酸第一水銀の水溶液に HCl 又は NaCl 溶液を加へて白色沈澱を生ぜしめる (沈降性甘汞)。

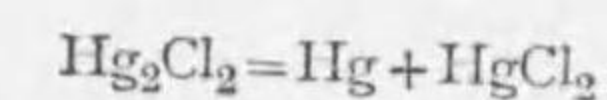


性質 〔AgCl に似て水に溶け難く、且日光にて變化し易い〕(\*)

(形状、溶解度) 白色の重き粉末にて、水、酒精、等に溶解しないが、製法の差により次の如く多少の差異を示す。

	昇華製	蒸氣製	沈降性
色	微帶黃の白色粉末	白色粉末	白色粉末
粉末の大小	最も粗大	中位	最も微細
生理作用	最も弱し	中位	最も強し

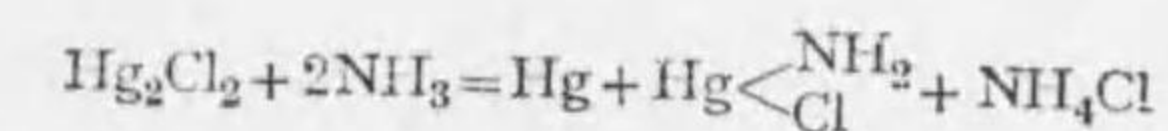
(日光の作用) 徐ろに溶解して Hg を析出し、毒性強き昇汞 (HgCl<sub>2</sub>) に變化する。



此變化は殊に有機物と混在する時、又は濕氣を吸収する時に著しき故、色付瓶にて暗所に貯ふべく、又有機物との合劑は長く保存し難い。

(酸の作用) 稀酸には犯されないが、熱濃酸により溶解し第二水銀鹽となる。

(アンモニヤ水の作用) 鹽化第二水銀のアミド置換體と Hg との混合物となり黒色となる。



(\*) 305



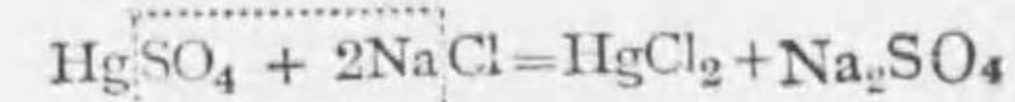
(生理的作用) 第二鹽たる昇汞が有毒なるに反し、之は毒性なく、下劑その他として醫療用に供せられる。

**鹽化第二水銀**  $\text{HgCl}_2$  (Q-chlorid; *Mercuric chloride*)

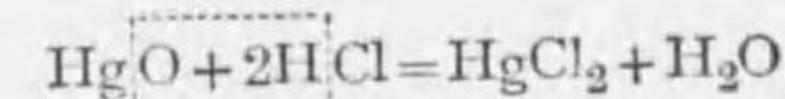
(昇汞) (Sublimat; *Corrosive sublimate*)

製法 [種々の第二化合物を Cl にて置換する] 即ち

(I)  $-\text{SO}_4$  と  $-\text{Cl}$  との置換 硫酸第二水銀を食鹽と共に熱して昇華せしめる。



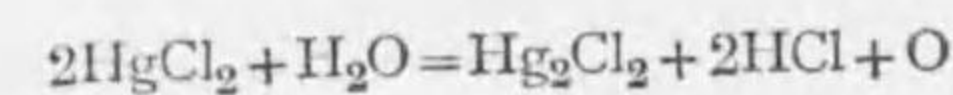
(II) O と Cl との置換 酸化第二水銀を HCl に作用せしむ。



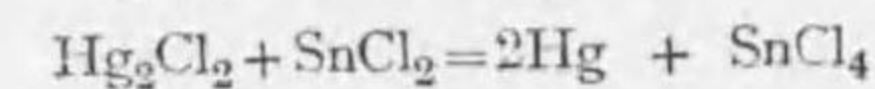
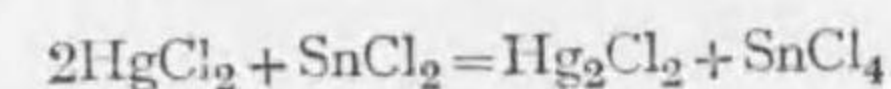
性質 [甘汞と関係深き點に注意せよ]

(形状溶解度) 昇華製は白色の塊、水溶液より得たものは無色の結晶をなし、稍水に溶けて (6%) 弱酸性の液となる。

(還元的變化) 水溶液を日光に曝せば、極めて徐々に還元せられて甘汞を析出する。



又鹽化第一錫 ( $\text{SnCl}_2$ )、亞硫酸ガス ( $\text{SO}_2$ ) 等の還元劑を此溶液に加ふれば、先づ甘汞となり、遂には水銀を析出する ( $\text{SnCl}_2$  の項参照)。(\*)

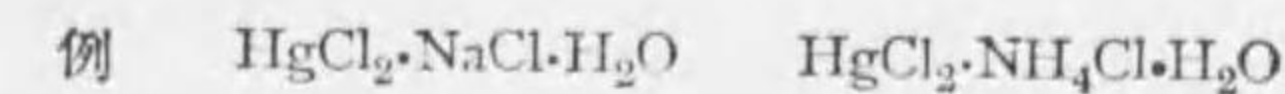


(生理的作用) 甚だ有毒にて生體に及ぼす影響は臭化物 ( $\text{HgBr}_2$ )、シアン化物 ( $\text{HgCN}_2$ ) を凌ぎ、その作用は  $\text{Hg}^+$  イオンの量に比例する。又多くの細菌類は極めて稀薄な溶液 (約  $1/3000$ ) にて抑制され  $1/1000$  にては概ね死滅する。故に通常殺菌、消毒の目的に供せられる。

尙一般に蛋白質に逢へば、之と白色不溶性の化合物となり沈澱する (従て殺菌力を減す)。

(\*) p. 250

(複鹽) 鹽化アルカリ類と結合して複鹽を作るが、このものは昇汞よりも遙かに水に溶け易くなる。



且此物質は蛋白に逢ひて沈澱する性質が著しく減少し、又液は中性となる故、生理的に刺戟少く、醫療上には所謂食鹽昇汞水 (昇汞に半量乃至同量の食鹽を加ふ) が通常用ひられる。

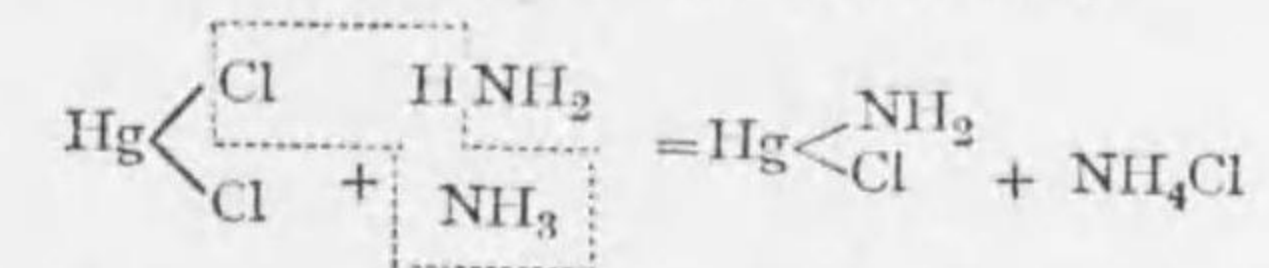
蛋白質等の檢出試薬 上の如く昇汞が蛋白質を沈澱せしむる外、アルカロイド類、アミノ酸類をも沈澱せしむる故、之を利用してそれ等の檢出試薬を調製する。今その主なるものを擧ぐれば

ネスレル氏試薬 (Nessler's Reagents) 昇汞、沃化加里及び KOH の混合水溶液 (即ち沃度加里水銀のアルカリ溶液) にて、蛋白、又はアミノ酸の溶液に逢ひて沈澱を生じ、殊にアンモニヤの鋭敏なる檢出試薬として用ひられる。(\*)

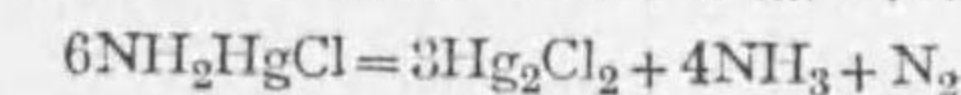
マイエル氏試薬 (Meyers's Reagents) 昇汞、及沃化加里の混合水溶液にて、主にアルカロイド檢出に用ふる。

**鹽化水銀アンモニウム** (白降汞)  $\text{Hg} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{Cl} \end{matrix}$

製法 [ $\text{HgCl}_2$  の Cl 一個を  $\text{NH}_2$  に置換したるもの故、次の法にて得られる] 過剰のアンモニヤ水に昇汞を加ふれば之を沈澱する。



性質 白色の粉末にて水酒精に溶けず、熱すれば分解して甘汞となる。



腐蝕、收斂の作用ある故醫療用に供す。

**硫酸第一水銀**  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  (Merkrosulfat; *Mercurous sulphate*)

**硫酸第二水銀**  $\text{HgSO}$  (Merkrisulfat; *Mercuric sulphate*)

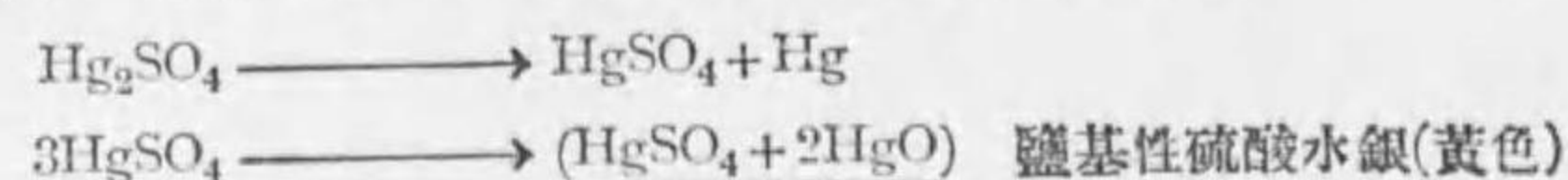
製法 水銀に濃硫酸を加へて熱する時、Hg が多量なれば  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  を、少量なれば  $\text{HgSO}$  を生ずる。

性質 [ $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  等と類似の性質を示す]。(形状、溶解度) 何れも白色の粉末にて水には極僅かに、HCl, NaCl 溶液には多量に溶解する。

(\*) p. 97



(水の作用) 過量の水を加ふれば何れも分解を起す。



硝酸第一水銀  $\text{HgNO}_3$  (Merkronitrat; *Mercurous nitrate*)

硝酸第二水銀  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (Merkrinitrat; *Mercuric nitrate*)

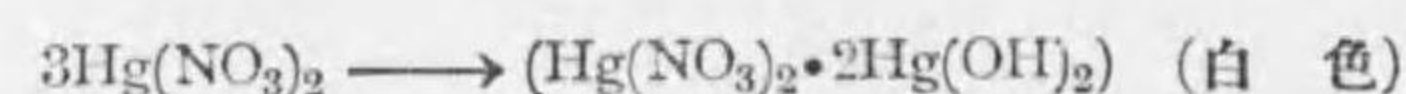
製法 水銀に硝酸を作用せしむる時生ずるが、その際 Hg の多少により第一、又は第二鹽が得られる。

性質 [第一鹽は  $\text{AgNO}_3$  と類似し、又硫酸鹽とも共通點を示す]\*

(形状、溶解度) 何れも無色の結晶にて潮解性を示し、水によく溶けて酸性液となる。

(兩者の關係)  $\text{HgNO}_3$  の水溶液を空氣中に放置すれば、徐々に酸化されて  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  となり、又後者の溶液に Hg を加へて烈しく振れば、速かに還元されて前者に変化する。

(水の作用) 何れも多量の水により加水分解し、淡黄、又は白色の鹽基性鹽となる。



ミロン氏試薬 (Millonsche Reagens) Hg を發煙硝酸中に溶かし、之を適量の水にて稀めたもので、主として  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  の溶液で(少量の  $\text{HgNO}_3$  を含む)、Hg イオンの作用により蛋白質、又はフェノール類を沈澱し、之を熱すれば赤色となる故、その検出に用ひられる。

#### (D) 金 Au (Gold)

所在 遊離して岩石殊に石英岩中に含まれ、從て之が崩壊して生ずる砂の中にも砂金として存する。其他化合物としても産するがその量は少い。

製法 金の採取法は産地の状況によつて異なるが大體三種に分たれる。

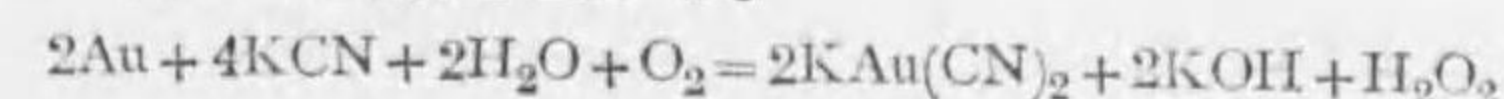
(I) 淘汰法 (Waschprozess; *Washing process*) 金の比重は 19.3 にて砂の

(\*) p. 306

比重は平均 2.6 なる故、金を含む砂を水中に流せば軽い砂は流れ去り、重い金のみ底に沈んで残溜する。

(II) 混汞法 (Amalgamationsprozess; *Amalg. process*) 鑛石を粉碎機にて碎き、水銀を盛つた桶に入れて攪拌すれば鑛石中の金、銀等はアマルガムとなる。依て之を分ち加熱して水銀を蒸溜すれば、後に銀を含む金が残溜する。

(III) 青化法 (Cyanidprozess; *Cyanide process*) 鑛石の細末にシアン化加里 (KCN) の稀薄溶液を加へて數日間放置すれば、空氣中の酸素が作用して金を溶解し金シアン化加里溶液を生ずる。



故に此溶液に亞鉛屑を浸すか(イオン傾向の利用)、又は電解を行へば Au を析出し、此法により微量の金を採取することが出来る。

以上の法にて得たものは尙 Ag, Cu 等を含む故、 $\text{HNO}_3$  又は  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を用ひて之等を溶し、Au のみを分離精製する必要がある。

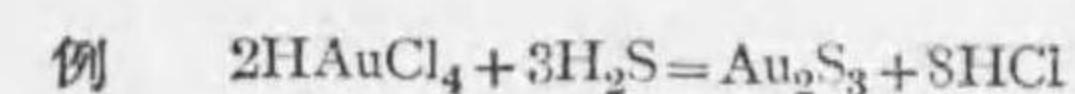
性質 (形状延展性) 所謂黄金色の光澤ある軟い金屬で、延性及び展性の點に於て之に及ぶ金屬はない。

(化學的抵抗力) 空氣中、又は酸素氣中にて熱しても酸化せず、強酸類にも溶けない。たゞ王水には作用されて鹽化鐵となり、KCN 溶液に逢へば  $\text{KAu}(\text{CN})_4$  なる複鹽を生じて溶解する。

(用途) 裝飾品、貨幣等として廣く用ひられるが、純金は軟か過ぎて不便なる故、銀又は銅を混じ合金として用ふる(純金を 24 金と云ひ、 $\frac{18}{24}$  の比にて金を含むものを 18 金、 $\frac{15}{24}$  のものを 15 金といふ)

#### Au の化合物

(原子價、イオンの反應) 一價及び三價にて化合し、第一及び第二化合物を生ずるが、何れも分解して金を遊離し易く、又硫化水素により黑色の硫化金を沈澱する。



識別 (1) 上の如く化合物溶液に  $\text{H}_2\text{S}$  を通すれば黑色沈澱を生じ、其他一



般に金の鹽類は還元され易き故、其溶液に亞硫酸、硫酸(第一)鐵、鹽化第一錫、フォルマリン等の還元剤を微量に加ふれば、容易に膠狀の金を遊離し、褐色、或は紫色を呈する。

例、鹽化第一錫の濃溶液を、熱した金鹽溶液中に加ふれば紫色の沈澱となる(之は膠狀金と膠狀錫酸との混合物にて、カシウス紫(Cassiuspurpur)とも稱へる)。依て此法により金の含量一億分の一迄を検出することが出来る。

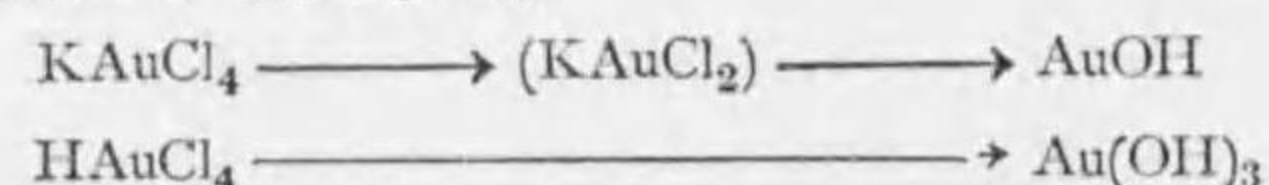
〔酸化物及び水酸化物〕

酸化物		水酸化物
Au <sub>2</sub> O (酸化第一金)	$\xrightarrow{+H_2O}$	2AuOH (水酸化第一金)
Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (酸化第二金)	$\xrightarrow{+3H_2O}$	2Au(OH) <sub>3</sub> (水酸化第二金)

水酸化第一金 AuOH (Goldhydroxydul; *Aurous hydroxide*)

水酸化第二金 Au(OH)<sub>3</sub> (Goldhydroxyd; *Auric hydroxide*)

製法 〔何れも金鹽より得られ、(酸化物+H<sub>2</sub>O)の法は製法に適しない〕  
何れも金鹽化水素酸(又はアルカリ鹽)を用ふるが、Au(OH)<sub>3</sub>を得るにはそのまゝにて、又 AuOHを得るには先づ之を亞硫酸ガスにて還元した後、苛性加里を加ふれば何れも沈澱として得られる。



性質 AuOH は紫黑色、Au(OH)<sub>3</sub> は黄褐色の粉末で、100°にて乾燥すれば水を失ひ Au<sub>2</sub>O、或は Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> となる。

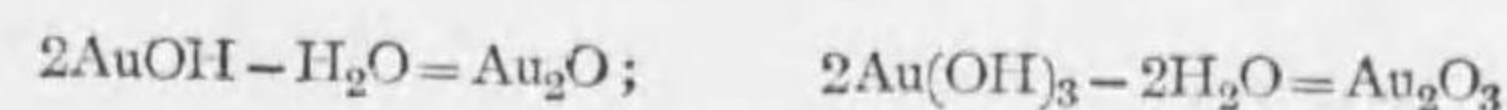
尙 Au(OH)<sub>3</sub> は鹽基よりも寧ろ酸の性質を呈する故、金酸 (Goldsäure; *Auric acid*) とも呼ばれ、強鹽基と作用すれば水一分子を失ひ異性金酸 (HAuO<sub>2</sub>) に相當する鹽を生ずる。

例 KAuO<sub>2</sub> 異性金酸カリウム

酸化第一金 Au<sub>2</sub>O (Goldoxydul; *Aurous oxide*)

酸化第二金 Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Goldoxyd; *Auric oxide*)

製法 何れも水酸化物の加熱による



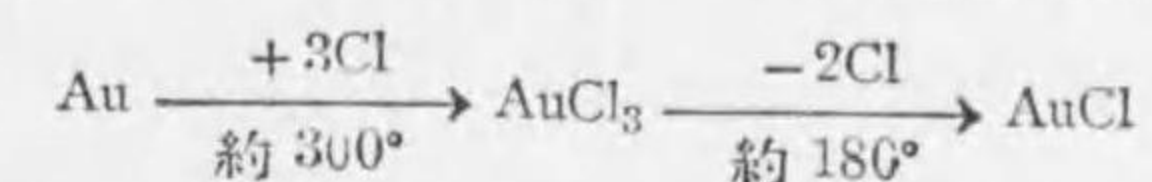
性質 Au<sub>2</sub>O は褐紫色、Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は黒褐色の粉末にて、熱すればOを放つて分解し金を遊離する。

〔鹽化物〕

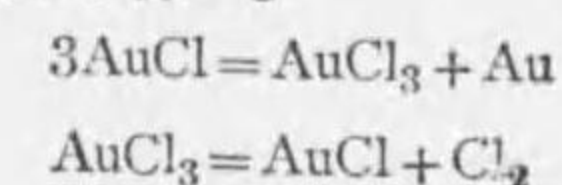
鹽化第一金 AuCl (Goldchlorür; *Aurous chloride*)

鹽化第二金 AuCl<sub>3</sub> (Goldchlorid; *Auric chloride*)

製法 金箔を熱し此上に Cl ガスを通すれば AuCl<sub>3</sub> が得られ、次で之を空氣中にて微熱すれば AuCl が得られる(尙 HAuCl<sub>4</sub> より得る法は次頁参照)。



性質 AuCl は黄白色粉末、AuCl<sub>3</sub> は橙赤色の結晶 (AuCl<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O) にて、熱すれば次の如く分解して互に變り易い。



鹽化金水素酸 AuCl<sub>3</sub>·HCl 又は HAuCl<sub>4</sub>

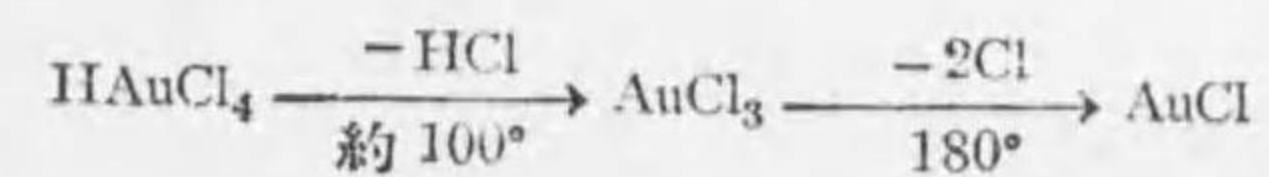
(鹽化金) (Chlorgoldwasserstoffsäure; *Chlorauric acid*)

製法 金を王水に溶かしその溶液を蒸發後冷却すれば結晶を析出する。

性質 (形狀溶解度) 橙黄色針狀の結晶 (HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O) にて、潮解し易く水、酒精、エーテル等に溶解する。

(還元剤の作用) 水溶液に SO<sub>2</sub>、FeSO<sub>4</sub>、SnCl<sub>2</sub> 又は蔞酸、フォルマリンの如き還元剤を作用せしむれば、金を遊離し黒紫色を呈する(金化合物の識別参照)、(\*) 従て之を寫眞の鍍金に應用する。

(加熱) 微熱すれば AuCl<sub>3</sub> となり、更に高温にては AuCl となる(故に之等の製法にも用ひられる)



(酸としての作用) 鹽基に逢へば之と作用して次の如き結晶性鹽を生ずる

(\*) p. 316



$\text{KAuCl}_4$ ,  $\text{NaAuCl}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{AuCl}_4$  (何れも寫眞用に供す)

### 〔シヤン化物〕

之も鹽化物と同様に  $\text{Au}(\text{CN})$  及び  $\text{Au}(\text{CN})_3$  の二種が存し、之に  $\text{HCN}$  が作用した形  $\text{HAu}(\text{CN})_2$  及び  $\text{HAu}(\text{CN})_4$  も存在する。

### シヤン化第一金加里 $\text{KAu}(\text{CN})_2$

(K-aurocyanid; *Pot. aurocyanide*)

製法性質 シヤン化物中最も重要にて、鹽化金にアンモニヤ水を加へ、生ずる沈澱を  $\text{KCN}$  の熱溶液に溶かして作るが、此物は水に溶解易き故、金の鑛石より金を分つ際に屢、此形となして金を溶解する(金の精鍊法参照)。\*

### 問 題

1. 金、銀、銅の合金より金を分離するには、如何なる方法を用ふべきか。
2. 銅に對する硝酸の作用と、硫酸の作用とを説明せよ。
3. 12瓦の銀を硝酸に溶解すれば、幾何の硝酸銀を得べきか。但し銀の原子量は108とす。
4. 3%の食鹽溶液50瓦中に含まるゝ鹽素を完全に沈澱せしむる爲には、幾何量の硝酸銀を要すべきか。
5. 次の物質の化學名及び分子式を問ふ。

(イ) 芒硝 (ロ) 石膏 (ハ) 鉛丹

(ニ) 硝石 (ホ) 黃血鹽

(\*) p. 315

## 第十八章 白金族

(Platin; *Platinum*)

VII	VIII	元 素	原子量	比 重	融 點	原子價
Mn	Fe Co Ni	輕 { ルテニウム (Ru) ロヂウム (Rh) パラヂウム (Pd)	101.7	12.26	約 2000°	2,3,4,6,8
—	Ru Rh Pd		102.91	12.1	約 1800°	2,3,4,
—	Os Ir Pt		106.7	11.9	1550°	2, 4
		重 { オスミウム (Os) イリヂウム (Ir) 白 金 (Pt)	190.8	22.48	約 2500°	2,3,4,6,8
			193.1	22.38	約 2350°	2,3,4
			195.23	21.48	1755°	2, 4

週期律表中の第八族にて所謂三つ組元素をなし、上列の Fe 族と類似の點が多い。又 Ru の列にあるものは、何れも比重小にて輕白金族と稱し、Os の列にあるものは、比重大にて重白金族と稱へ、兩者は多少性質を異にしてゐる。

一般共通性 (所在) 主に遊離して存し、同族の元素は屢合金として産する  
(融點、原子價) 原子量の増加と共に、比重融點は低下し、原子價の種類は減少する。

(被酸化性) 常溫にては總て酸化されないが、粉末(又は海綿狀)となして熱すれば Pt の外は酸化される。

(王水の作用) Pd, Os, Pt は作用されて溶解するが、その他は僅かに作用されるか、又は全く犯されず。

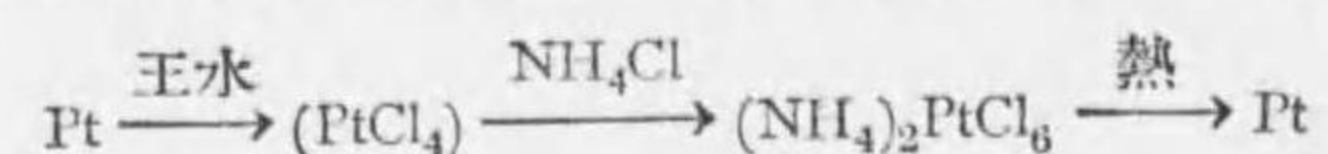
### (A) 白金 Pt (*Platin; Platinum*)

所在 上記の如く同族の金屬と伴ひ(尙屢々少量の金、銀、銅も含み)白金鑛



として産出する。

**製法** 金の製法の項に示した陶汰法により、土砂等を除いた白金礦に、先づ稀王水を加へ白金族以外の金属を溶かし去つた後、濃王水を加へて熱し、生じた溶液に鹽化アンモニウム溶液を加ふれば鹽化白金アンモニウム  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  に相當する黄色沈澱が得られる。依て此沈澱を灼熱すれば細粉狀の所謂白金海綿が得られ、更に之を高熱して熔融後に冷却すれば固塊となる。



**白金海綿** (Platinschwamm; *Platinum sponge*) 上の如く鹽化白金アンモニウム  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  の沈澱を熱して製り、灰黑色海綿状をなす。

**白金黒** (Platinschwarz; *Platinum black*) 鹽化白金酸鹽 (例  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$ ) の溶液に蟻酸、フォルマリンその他の還元剤を作用して製り、黑色細粉状をなす。

**性質** [金の性質参照] (\*) (形状其他) 灰白色の強き光澤ある軟金属にて、延展性に富み、極めて溶解し難く (融點  $1755^\circ$ ) 種々の装飾品に用ひられる。

(化學的抵抗力) 酸化さるゝことなく、殊に Ir を加へた合金は、質も硬く空氣中にて高温にも變化なき故、度量衡の原器をはじめ、電極、高温計等の製作に用ひられる。又殆ど總ての酸、アルカリ溶液に作用されず。従て理化學用の諸器械、坩堝其他の器具に製られる。

(王水其他の作用) 然し王水と熱すれば鹽化物となり溶解し、又苛性アルカリ、シアン化アルカリ、硝石等と共に高熱すれば徐々に腐蝕され、尚砒素、アンチモン、鉛等と強熱すれば低融點 ( $300-700^\circ$ ) の合金を生じ熔け易くなる。故に斯かる事實は白金製の器具を取扱ふに際しよく記憶すべきである。

(熱の作用) 又還元焰中にて熱すれば、炭素粒子が高温の白金中に吸収され、次で直ちに之を放つ變化を繰返す爲に、表面は粗雑となり脆くなつて次第に消耗する。依て白金皿、白金坩堝等の加熱には、酸化焰の部分を利用すべく注意する必要がある。

(吸蔵性) 細粉狀の白金 (例へば白金海綿、白金黒等) は多量の酸素又は水素を吸蔵するが、加熱すればその氣體を再び放出する。

(\*) p. 320

1 容の Pt は  $100^\circ$  にて 100 容の酸素、110 容の水素を吸蔵し、次で  $300^\circ-400^\circ$  に加熱すれば再び之等を放出す。

(觸媒としての作用) 従て此状態の白金は強き酸化作用 (又は還元作用) を呈する。

例 白金海綿は常温にても空氣中の酸素を吸蔵し、之をメチールアルコール、水素の如き燃え易き物質に觸れば直ちに發火せしむる故、之をマッチ代用に供した装置もある。

尙其他一般に細粉狀の白金は種々の化學反應を促進する作用がある故、觸媒として屢々用ひられ重要なものである。

### Pt の化合物

(原子價) 二價及び四價の二種にて、多くの有色鹽類を生ずる。

**識別** (1) Pt 化合物の溶液は  $\text{H}_2\text{S}$  ガスにより黑色の硫化物 ( $\text{PtS}_2$  又は  $\text{PtS}$ ) を沈澱する (之は王水又は硫化アルカリに溶解)。 (2) 又  $\text{KCl}$  或は  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液にて黄色結晶 ( $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  等) を沈澱する。 (3) 此沈澱を木炭上にて熱すれば灰色の海綿狀白金となり王水にのみ溶解する。

### [酸化物及び水酸化物]

酸化物		水酸化物
PtO (酸化第一白金)	$\xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}}$	$\text{Pt}(\text{OH})_2$ (水酸化第一白金)
$\text{PtO}_2$ (酸化第二白金)	$\xrightarrow{+''}$	$\text{Pt}(\text{OH})_4$ (水酸化第二白金) 又は(プラチ=酸)

何れも不安定な化合物で重要でないから省略する。

### [鹽化物]

**鹽化第一白金**  $\text{PtCl}_2$  (Platinchlorür; *Platinous chloride*)

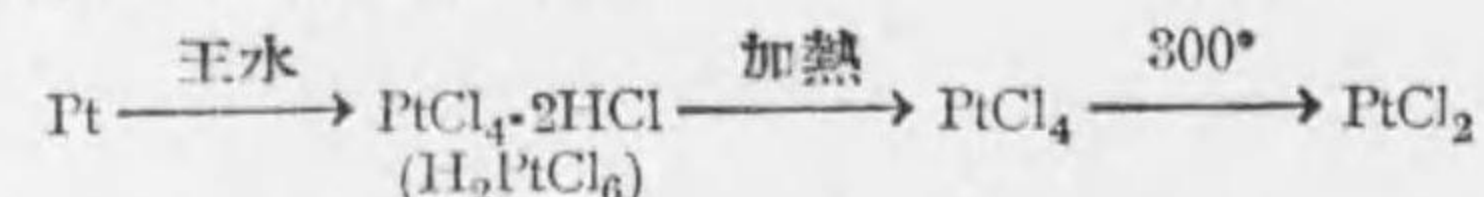
**鹽化第二白金**  $\text{PtCl}_4$  (Platinchlorid; *Platinic chloride*)

**製法** [鹽化金製法を参照] (\*) Pt の箔を熱し之に  $\text{Cl}$  ガスを通ずるか、又は Pt

(\*) p. 317



を王水に溶かして得らる、 $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{HCl}$  (次頁参照)を加熱すれば  $\text{PtCl}_4$  が得られ、更に之を熱すれば  $\text{PtCl}_2$  となる。



**性質**  $\text{PtCl}_2$  は緑灰色の粉末にて水に不溶、 $\text{PtCl}_4$  は赤色の結晶にて水に溶け易い。然し何れも  $\text{HCl}$  には溶けて夫々  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  及び  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (即ち  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$  及び  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{HCl}$ ) となる。

### 鹽化白金水素酸 $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{HCl}$ 又は $\text{H}_2\text{PtCl}_6$

俗稱 鹽化白金 (Chlorplatinwasserstoffsäure;  
*Chlorplatinic acid*)

**製法** [鹽化白金水素酸の項参照] (\*)  $\text{Pt}$  を王水に溶かし、之を蒸發して舍利別状とした後、數回  $\text{HCl}$  を加へて蒸發を繰返し  $\text{HNO}_3$  を全く除いた上冷却結晶せしめる。

**性質** [形状溶解度] 赤褐色の結晶 ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) にて潮解し易く、水、酒精、エーテル等に溶解する。

(鹽の生成) 上の水溶液は酸性を呈し、アルカリに逢ひ  $\text{M}_2\text{PtCl}_6$  に相當する鹽(例 鹽化白金カリウム  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ 、鹽化白金アンモニウム  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  等)を生ずる。而して之等の鹽は概ね水に溶け難き故、カリウム、アンモニウム鹽等の識別、又は定量に用ひられる(通常アルカリ鹽、アンモニウム鹽は殆ど總て水溶性なるに之は例外と見らる。アルカリ金屬一般性参照。)\*\*

**有機化學の應用** アルカロイド類、其他の有機鹽基も亦  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  と化合して不溶性鹽を沈澱する故、その識別定量に用ふ。(HAuCl<sub>3</sub> にも同様の性質がある。)

(其他の用途) 以上の外白金鍍金用として、寫眞術等に供せられる。

### [シヤン化物]

$\text{PtCl}_2$  に相當する  $\text{Pt}(\text{CN})_2$  は通常得られるが、 $\text{Pt}(\text{CN})_4$  は得られず、從て之に  $\text{HCN}$  の作用した形も  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  の一種のみが存在する。

### シヤン化白金バリウム $\text{BaPt}(\text{CN})_4$ (Bariumplatinocyanür; *Barium platinocyanide*)

(\*) p. 317

(\*\*) p. 171

**製法**  $\text{PtCl}_2$  と炭酸バリウムとを水中に浮べ、その沸騰液中にシヤン化水素を通じて  $\text{CO}_2$  を除いた後之を冷せば得られる。

**性質** 黄綠色の結晶 ( $\text{BaPt}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) にて、X線、ラヂウム放射線等により強い螢光を放つ特性ある故、之等の線を試験するに利用される。

パラヂウム Pd (Palladium)

(B) オスミウム Os (Osmium)

イリヂウム Ir (Iridium)

**所往製法** 何れも白金礦中に含まれ、之を王水と熱した處理液中より Pd 及び Ir を、残渣中より Os を分離するが、その操作は複雑なる故茲には省略する。

**性質** (形状) 銀白色、又は青灰色の光澤ある金屬にて、其性質は互に多少異なる。

(Pd の性質) 白金屬中にて融點が最も低く(1550°)、多量の水素を吸収する特性を示し、板状のものは常溫にて約 370 倍、粉状のもの(パラヂウム黒)は高温にて約 900 倍の容積の水素を吸ふ。從てかゝる状態のものは還元性強く、觸媒として屢々用ひられる。

(Os の性質) 總ての物質中最大の比重を有し(22.48)、且つ白金族中最高の融點を示す(約2500°)。又大氣中にて熱すれば酸化して四酸化オスミウム  $\text{OsO}_4$  となる。尙 Ir との合金(オスミリヂウム)は極めて硬きを特性とする。

(Ir の性質) 總ての金屬中で最も硬く、細末状のもの(イリヂウム黒)は多量の水素を吸収する。又白金に加へて合金を作り、その硬さを増すことは既に述べた處である。

### 四酸化オスミウム $\text{OsO}_4$ (Osmiumtetroxyd; *Os. tetroxide*)

俗稱 オスミウム酸 (Osmiunsäure; *Osmic acid*)

**製法性質** Os の細末を酸素氣中にて 400° に熱して得られるが、無色乃至



黄色の結晶にて、融點は極めて低く(20) 水には溶け易い。

(被還元性) 還元性ある有機物に觸るれば、黑色のOsを析出し黒染する故、顯微鏡試験の際に有機性標本を着色するに利用する。

(生理的作用) 揮發し易くその蒸氣はClに類似の刺戟を伴ひ、且つ粘膜殊に眼を刺戟して往々失明させる虞がある。

### 問題

1. 白金鹽化アンモニウム1瓦を熱すれば幾何の白金を得るか。
2. 寫眞術に用ふる鹽化金5瓦中には金幾何を含むか。  
参考 鹽化金は結晶水を含むことに注意せよ(同項参照 p. 317)
3. 白金鹽の溶液中に亞鉛屑を投じ置けば如何なる變化を生ずるか。

## 第十九章 放射性元素族

(Radioaktiver Elemente;

Radio-active elements)

ラヂウム トリウム ウラン及び其他

	O	I	II	III	IV	V	VI	VII
第五週期	X	Cs Au	Ba Hg	稀土 Tl	Hf Pb	Ta Bi	W Po	—
第六週期	Rn	—	Ra	Ac	Th	Pa	U	

主として週期表の第六週期に列ぶが、此族に含まるゝ元素は、後にも述べる通り此外にも數多ある故、表には代表的のものゝみが見されてゐる。尙表の下端に位する關係上、原子量は夫れも200以上を示し、その特徴として所謂放射線を放ち、他の族に見られぬ種々の特性を表はしてゐる。依て次に項を改めてその一般性に就て少しく述べて見たい。

### 放射性元素の一般性 (その一)

**放射能** ラヂウム、トリウム、ウラン等の諸元素、又はその化合物は、常に光線に類した一種の線を放射し、此線は肉眼にては認められないが黒紙に包んだ寫眞乾板に感光せしめ、その附近にある空氣に帶電性を與へ、又シヤン化白金バリウムを塗つた板に螢光を放たしめる等特殊の性質を示してゐる。斯かる線を放射線(Strahl; Ray)といひ、此線を放つ作用を放射能(Radioaktivität; Radio-activity)と名づけ、又かゝる作用を示す物質を放射性物質(Radioaktive



Substanz)と名づける。現在知られた放射性物質は、単體元素のみを擧げても既に四十餘に達してゐる。

**放射線の特性** 放射線は通常の光線と異り次の如き種々の特性を示す。

(螢光作用) シアン化白金バリウム、硫化亜鉛、金剛石等は、放射線に曝さるゝ時美しい螢光を放つ。依て之等の物質を用ふれば、肉眼に映じない此線の存在を探し索めることが出来、又金剛石以外の寶石、或は硝子等にては此現象なき故、金剛石の鑑別に用ふることも出来る。

(透過作用) 通常の光線と異り或程度迄は固體物質をも通過し、その内部に迄作用を及ぼす。例へば黒紙又は薄い金屬箔にて包んだ乾板に對しても、之を感光せしめる。

又アルミニウム、鉛等も薄板ならば透過する力がある。然し此際一部は物質に吸収さるゝ故層が厚くなれば透過力は次第に弱くなる。

(化學作用) 附近の空氣を帯電せしめ(即ちイオンとなし)、電氣を傳導する力を與へ、水素、酸素の化合により水を生ぜしめ、硝酸その他を還元せしめ、又長時間の放射により無色の金剛石は褐變し、青色のサファイヤは黄變する。

(生理的作用) 斯く化學作用強き故生物の組織にも強く作用し、その組織を破壊し細菌類をはじめ、小動物の如きを斃す力がある。加之此線は上記の如く透過力を有する故、皮膚、組織の内部に迄作用を及ぼし、人體に放射すれば烈しい炎症を起す。従て之を適當に利用すれば醫療用にも供すべく、現今既に各方面に應用されてゐる。

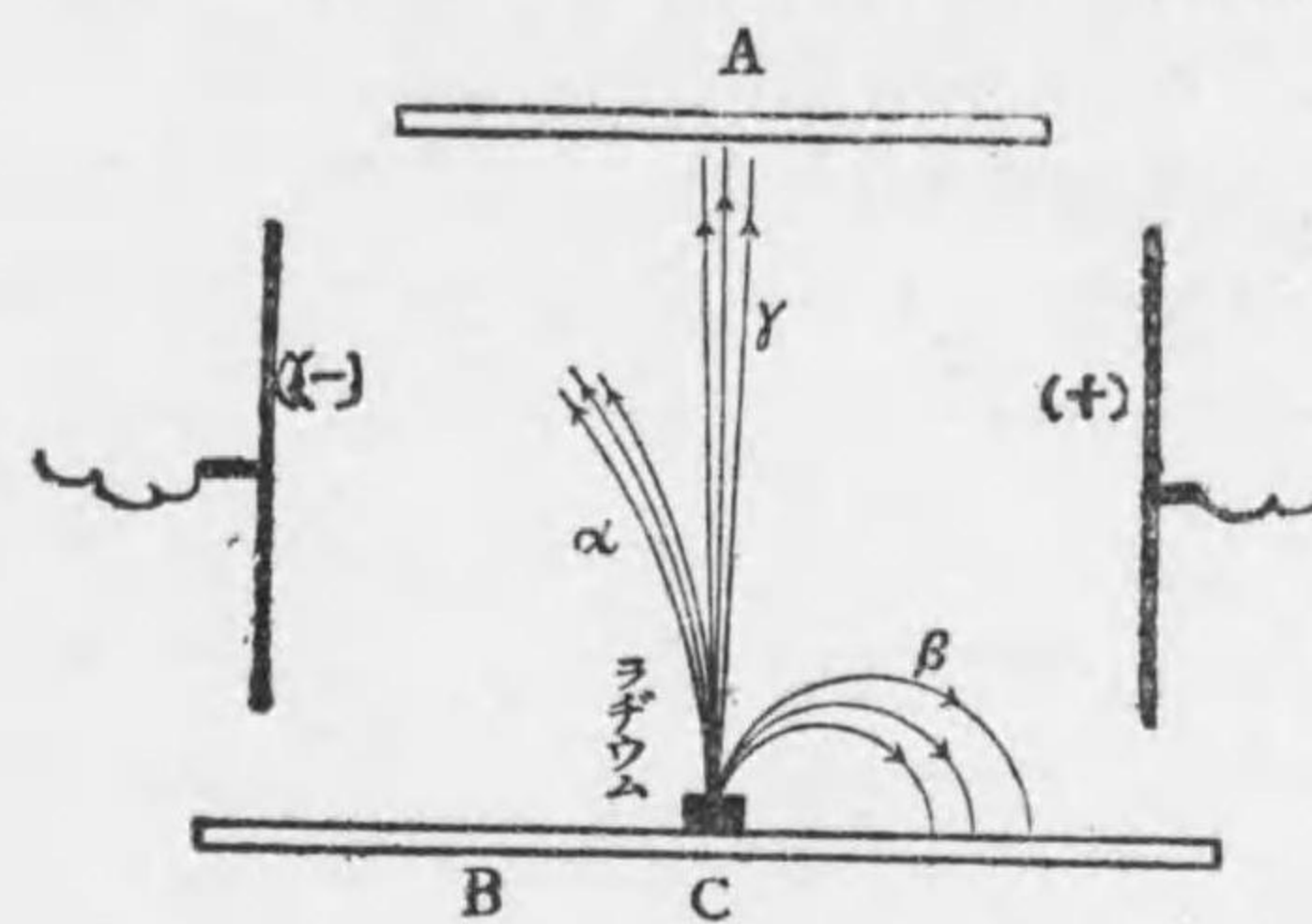
(放射性變移) 一般に放射線を放つ元素物質は、其放射と同時に自身は他の元素に變化する傾向を示し、之を放射性變移と名付けるが、之に就ては後に詳しく述べる。

(發熱作用) 放射性物質は一般に放射線を發すると同時に、絶えず多量の熱を發生し、ラヂウムの如きはその著しい例である。

**放射線の種類** 放射線に關する研究が進むに従ひ、大體に於て三種の異なる

線が存在することが知られた。今ラヂウムを例にとるに、之を強き電場、又は磁場に置く時は、電氣磁氣の作用により放射線は次の如く著しい影響を蒙る。即ち圖に於て皿Cにラヂウムの一片を容れ、其外部より強力の電氣を作用せしむれば、ラヂウムの

發する放射線は三種の異つた線に分解される。之を検するには、嚮に述べた通りシアン化白金バリウムを塗布した板Aを用ひ、放射線によつて螢光を放つか否かを見る。而してはじめ電力を加へぬ



第三十圖

時は、Aの位置に於て著しい螢光を放ち、板は美しい青綠色に輝くが、一度電力を加ふれば其附近は強き電場となり、同時に此光は甚しく弱められる。

然るに今Aの板を種々の位置に動かし、放射線の進路を索むるに、圖の如く一種の線は左方(即ち陰極の方向)に、又一種は右方(即ち陽極の方向)に曲折することが知られる。故にラヂウムの發する放射線は、性質の異なる三種の線より成ることが明かで、之を夫々α線、β線、γ線と名づける。次に各々の性質を列記すれば

(a) α線 (alpha-Strahlen; *Alpha-rays*) この放射線は陽性電氣を荷ふ微粒子より成り、光の速度(毎秒約30萬軒)の凡そ $\frac{1}{10}$ の速度を以てラヂウムより放射せられ、その通過に際し附近の氣體を帯電せしめてイオン化する作用が特に著しい。然し金屬板を透過する力は、β線、或はγ線に比すれば甚だ弱い。

而して種々研究の結果によれば、この微粒子は水素原子の4倍に相當する質量を有し、スペクトル分析の結果、之はヘリウム(He)原子の帯電したものであると知られた。



(b)  $\beta$ 線 (beta-Strahlen; *Beta-rays*) この放射線は陰性電気を荷ふ微粒子より成り、光の速さに匹敵する高速度にて放射され、氣體をイオン化する作用は $\alpha$ 線に及ばないが、寫眞乾板に對する感光作用は之よりも著しく、又紙片は元よりアルミニウムの薄板を容易に透過する力がある。

この線は水素原子の約 $\frac{1}{1800}$ の質量を有する微粒子、即ち電子(Elektron)の運動によつて生じ、陰電性なる故電場にては陽極の方向に吸引せられ、且つ質量が極めて小なる爲、その屈曲の程度も $\alpha$ 線以上に著しい。

(c)  $\gamma$ 線 (Gamma-Strahlen; *Gamma-rays*) 上記二種の線と異り、微粒子の放射によつて生ずるものではなく、電氣性を示さず、従て電場に於ても屈曲を呈しない。之は電子が $\beta$ 線として非常に大なる速度で放射される際に、放射元素の原子内にはその反動として激しい混亂が起り、同時に周囲のエーテルに對して波動を起さしめる。此際生ずる極めて波長の短い一種のエーテル波が此 $\gamma$ 線である。

このものは所謂X線と同一の性質を呈し、アルミニウム、鉛、鐵等の厚板をも容易に透過し、其力は以上三線中にて最も著しい。故に三種の線が同時に存在する時は、厚い金屬板を透過せしめることによつて、 $\gamma$ 線のみを分つことが出来る。尙この他に $\delta$ 線 (delta-Strahlen) と稱へるものも発見されてゐるが、其性質は未だ明かでない。

$\beta$ 線に類似した線は真空放電の際にも得られる。即ち特殊の形をなした硝子球の内部を殆んど真空に近い低壓となし、之に陰陽兩極を挿入して放電せしむれば陰極より放射線を放ち、之が硝子、鑛石、金屬板等に衝突して螢光を發する。この線を陰極線 (Cathode Strahlen) と呼ぶが、種々の研究によれば $\beta$ 線と全く同様の性質にて、電子が陰極より急激に放射される結果と知られた。

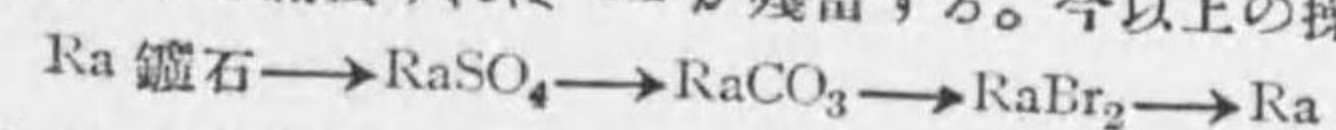
又此陰極線が金屬等に衝突する際に生ずる波動が、かのX線 (X-Strahlen)、或は普通にいふレントゲン線 (Röntgen-strahlen) で、其性質が $\gamma$ 線と同じきことは既に記した處である。尙陰極より陰極線と同時に、反對の方向に放射される陽電性の所謂陽極線 (anode Strahlen) もあるが、之は $\alpha$ 線と類似の性質を示してゐる。

### ラヂウム Ra (Radium)

所在製法 ウランに伴ひ Pechblende, Carnotit 等の鑛石中に含まれるが、極めて微量なる故(約千萬分の三)、之を分離するのは容易でない。

大體に於て之等の鑛石を濃  $H_2SO_4$  にて處理し、Ba, Ra 等の硫酸鹽を沈澱せしめ、之に KOH, HCl 等を順次作用せしめて不純物を溶解せしめた後、 $Na_2CO_3$  濃溶液と煮沸すれば Ba 及び Ra は不溶性の炭酸鹽に變化する。次で之を濃 HBr に溶解し臭化物として結晶を析出せしめ、之を更に數百回分別結晶を繰返せば、 $RaBr_2$  は常に難溶性の部分に集る故次第に濃縮される。

更に之より Ra を單體として得るには、水銀を陰極とし白金イリヂウムを陽極とし上記の臭化物(又は鹽化物)水溶液を電解すれば液状の Ra アマルガムを得る故、之を熱して水銀のみを蒸發すれば Ra が殘留する。今以上の操作を式にて示せば



以上は Curie 夫人が 1898 年に初めて Ra の存在を發見して以來、苦心に苦心を重ね上記の如き複雑な操作を経て漸く 1912 年に至り Ra の分離に成功したのである。

性質 〔週期表に於てアルカリ土金屬の同族に位し、其性質は殊に Ba とよく類似するが、化學作用は更に強烈である。〕

(形状等) Ba と同じく白色光澤ある金屬にて、空氣中にて直ちに黒變する。之は酸化より寧ろ空氣中の N と化合して窒化物を生ずる爲と考へられる。

(水との作用) 水中にて烈しく水を分解し、大部分は酸化物となり溶解す。

(酸の作用) HCl,  $H_2SO_4$  其他の酸類に作用されて鹽類を生ずるが、之等は Ba 鹽と同型の式を示し、その性質も類似する(但し何れも放置すれば着色し終には黒變する)。

(放射性) Ra 及びその化合物は常に  $\alpha, \beta, \gamma$  三種の放射線を放ち、嚮に述べた放射線の種々なる特性を示す。

(發熱作用) 又同時に多量の熱を發散し、Ra の 1 瓦は毎時 132 カロリーの熱を放つ故 1 年間に發する總量は 100 萬カロリー以上に達することとなる。

(ラヂウム、エマナチオン) Ra を放置すれば放射線を放つと共に、ラヂウ



ム、エマナチオン (Ra-emanation) と稱する氣體物質を發散する。種々なる研究の結果によれば、之は次項に述ぶるラドンと同一物なることが知られた。

(生理的作用) 又嚮に一般性の項にて述べた通りの作用を呈する故、醫療上にも利用される。

ラドン Rn (Radon) 又はニトン (Niton)

ラヂウム、エマナチオン (Ra-emanation)

生成所在 上の如く Ra が放射線を放つ際に生ずるもので、極微量には地球上到る處に存するが、殊に鑛泉等には稍多量に含まれる。

性質 アルゴン、ヘリウム等と同じく稀有瓦斯族の一である。(\*) 従て原子價 0 にて他の元素とは全く化合物を作らず、常溫にて氣狀をなすが液化し易く、又固化し易い物質 (沸點-62°, 融點-71°) である。

(特性) 然し同族の他の元素と異り放射性を有する故、寫眞作用その他の化學性を呈し、又生理作用も従て強く、之を含む鑛泉は諸種の疾病に効果を示す。而して此際發する放射線はラヂウムと異り、α線のみなることを特長とする。

トリウム Th (Thorium)

天然に酸化物、珪酸鹽等として産するがその量は尠く、週期表より見て錫族に屬する故、化學性は Sn, Pb に類似し主に四價の原子價を示し、又稀土類元素に似た點もある故之等の鑛石と共に産し、その分離を困難ならしめる。

灰色の光澤ある金屬にて、空氣中に強熱すれば白色の酸化トリウム (ThO<sub>2</sub>) となるが (Pb, Sn と類似)、此 ThO<sub>2</sub> に約 1% の酸化セリウム (Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を含むものは、瓦斯焰上にて熱する時強き白光を放つ故、ガスマントルに之を利用してゐる。

之も放射性元素に屬する故その特性を示し、又之と同時に變化して種々の他の元素を生ずる。

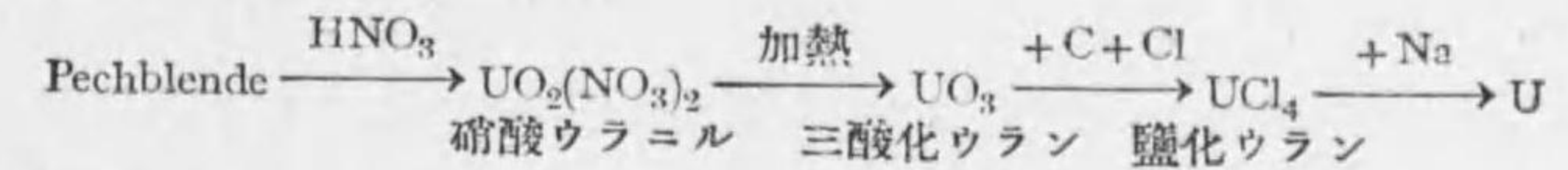
ウラン U (Uran; Uranium)

所在 天然に酸化物として Pechblende 等に含まれ、尙稀土類鑛石中に伴

(\*) p. 8

はれることが多い。

製法 鑛石をそのまま、或は豫め炭酸鹽の形に變へた後、濃 HNO<sub>3</sub> と熱して硝酸鹽となし、更に熱すれば酸化物となるが、此物は常法の如く炭素と熱しても金屬を遊離しないから、先づ木炭を混じ Cl 氣中に熱して鹽化物となし、最後に之を金屬 Na と熱して還元する。



性質 [クロム、モリブデン、ウオルフラム等と同族にて類似性を示す] (\*)

(形狀其他) Cr, Mo, W 等と同じく銀白色の光澤ある硬い金屬で、加熱すれば酸化されて U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> となり、酸類に逢へば H を發して溶ける。

(放射性) 常に放射線 (α線) を放ち、放射性元素の特性を示し、又同時に變化して他の元素に變化する (UX, Io 等)

(原子價) 主に四價及び六價として作用し、種々の化合物を作る。

- 例、四價 UO<sub>2</sub>, UCl<sub>4</sub>, U(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>
- 六價 UO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>UO<sub>4</sub> ..... (類型式参照)
- UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ..... (ウラニル化合物)

上の如く六價の場合には屢 UO<sub>2</sub> なる原子團が二價金屬の如く作用し、之をウラニル基 (Uranil Gruppe) といふ。

(化合物) 酸化物中 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (UO<sub>2</sub> · 2UO<sub>3</sub> と考へられる) は最も安定にて帶綠黄色を呈し、他の化合物を熱する時に得られる。又 UO<sub>3</sub> を苛性曹達液に溶かせば Na<sub>2</sub>UO<sub>4</sub> (ウラン酸ナトリウム) 及び Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (重ウラン酸ナトリウム) となり、後者は螢光を放ちウラン硝子の製造に用ひられる。

類型式 U は原子價 6 の場合同族の S, Cr, Mo 等と同様に酸性酸化物を生じ、之に水を作用すれば相當する酸の形を採る 即ち

SO <sub>3</sub> (三酸化硫黃)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (硫酸)	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (焦性硫酸)
CrO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (重クロム酸)
MoO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (重モリブデン酸)
UO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> UO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> U <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (重ウラン酸)

放射性元素の一般性 (その二)

(\*) p. 285

(\*\*) 理化, p. 203—205



**放射性變移** 上の如くラヂウムを放置する時は、放射線を放つと共にラドンなる氣體を發散するが、各方面より研究された結果によれば、ラヂウムなる一の元素は $\alpha$ 線、即ち帶電したヘリウム粒子を放射すると同時に、自身はラドンなる他の元素に変化する。此ラドンも亦更に同様の變化を経てラヂウムA、ラヂウムB等の他の元素を順次に生ずることが明かとなつた。斯く放射線を放つと共に、一の元素が他の元素に變ずる現象を**放射性變移** (radio-aktive Umwandlung; *Radio-active transformation*) と名づける。斯かる現象は他の放射性元素にも見られるが、上の場合に於て三元素の原子量を比較するに、Ra は226、He は4、Rn は222 なる故、此變化により Ra は He と Rn とに分裂したものと見做すことが出来る。

一般に $\alpha$ 線を放つ時は原子量4(Heの夫れに相當す)だけ少い他の元素に變移する(尙 $\beta$ 線を放つ場合には原子量の變化はないが、原子價に變化を生ずる(次頁参照))。

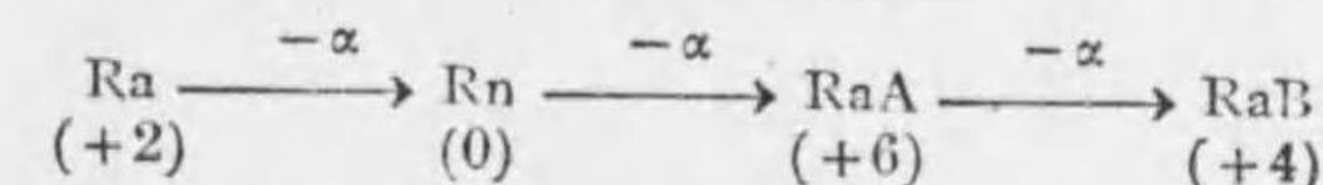
而してラヂウム自身も實はウランより變移して生じたもので此系統の變化をなす元素の一族をウラン-ラヂウム系 (Uran-Radium Reihe) の**放射性元素**といふ。次表に掲げたものがそれである。

元素名	記號	原子量	放射線	半減期
ウラニウム I	U <sub>I</sub>	238	$\alpha$	$4.6 \times 10^9$ 年
" " X <sub>1</sub>	Ux <sub>1</sub>	234	$\beta$	24.6日
" " X <sub>2</sub>	Ux <sub>2</sub>	234	$\beta(\alpha)$	1.15分
" " II	U <sub>II</sub>	234	$\alpha$	$2 \times 10^6$ 年
イオニウム	Io	230	$\alpha$	$6.9 \times 10^4$ 年
ラヂウム	Ra	226	$\alpha(\beta, \gamma)$	$1.60 \times 10^3$ 年
ラドン	Rn	222	$\alpha$	3.85日
ラヂウム A	RaA	218	$\alpha$	3.0分
" " B	RaB	214	$\beta(\gamma)$	26.8分
" " C	RaC	214	$\beta(\gamma)$	19.5分
" " C'	RaC'	214	$\alpha$	$10^{-6}$ 秒
" " D	RaD	210	$(\beta, \alpha)$	16.5年
" " E	RaE	210	$\beta$	5.0日

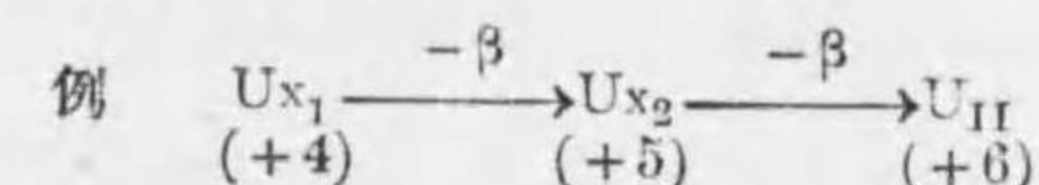
" " F (ポロニウム)	RaF (Po)	210	$\alpha(\gamma)$	136日
" " Q'	RaQ'	206	—	—
(鉛)	(Pb)	206	—	—

尙此他にアクチニウム系 (Actinium R.)、トリウム系 (Thorium R.) 等、之等の元素を母體とする系統の元素もある。

**放射性變移と原子價の變化** 放射性變移によつて他の元素を生ずると同時に、原子價にも變化が現はれる。即ち $\alpha$ 線を放つ際には前述の如く4宛の原子量の低下を示すが、之と同時に陽性原子價は2宛減少する。



之に反して $\beta$ 線を放つ際には原子量の變化はないが、陽性原子價が1宛増加する、何となれば $\beta$ 線の放射は電子の放射を意味するが、此電子は水素原子の $1/1800$ の質量を示すに過ぎない爲、假令放射物質の原子より1個或は數個の電子が失はれても原子量に變化は殆んど現はれない。只此際原子價には影響を及ぼすので、電子が陰電性なる爲、之が1個減少することは、言ひ換ふれば始めの元素の陽性原子價が1だけ増加することになる爲である。



斯くして放射性元素は變移の結果、原子量、或は原子價に變化を示しつつ、順次に他の元素となるが、例へばラヂウムならばラドン其他を経てポロニウム(RaF)となり、遂には鉛(RaQ')に到達するものと考へられてゐる。

**放射性元素と週期表** ウラン-ラヂウム系に屬する十數個の放射性元素中、通常の週期表に表はれたものはU, Ra, Rn、其他の數個に過ぎない。更にアクチニウム系、トリウム系の元素等を數ふれば四十有余に達する故、若し之等の元素を悉く掲げんとするならば、恰も十數個の稀土類元素を一欄に收めた様に、何か特別の方法を探らねばならぬ。

而して前記の通り放射性變移に際して、(a)  $\alpha$ 粒子一個を放射する場合に



は原子價 2 を減少し、(b)  $\beta$  粒子一個を放射する場合には原子價 1 を増加する。従て今週期表を参照して、此變化を考ふるに、(a) の場合は二行宛左に移り、(b) の場合は一行右に移ることが知られる。即ちウラン-ラヂウム系に就て之を表に示せば

III	IV	V	VI	VII	O	I	II	III	IV	V	VI
	Ra $\Omega'$		RaF								
			RaE								
	Ra $\Omega''$		RaC'						Ux <sub>1</sub>		U <sub>I</sub>
	RaD										
			RaC								
	RaB		RaA		Rn		Ra		Io		U <sub>II</sub>
Te	Pb	Bi	Po	—	Rn	Ac	Ra	Ac	Th	Pa	U

同様にして他の系統の諸元素も配列されるが、此法によれば四十余の元素は約十族に總括さるゝ故、著しく單純化することが出来る。

尙此表にて注意すべきは、同じ縦行に位する諸元素、例へば Ux<sub>1</sub> と Io, RaA と RaC' の如きは、原子量こそ異なるが、その他の化學的性質は全く互に同一なる爲、一度之等を混すれば化學的に分離することは全く不可能である(物質相互の分離が性質の差により始めて行はるゝことは、既に第一章にて述べた處である)。(\*) 斯く原子量を異なる以外には殆んど總ての性質を等しくする二種、又は數種の元素を互に同位元素 (Isotop) といふ。

放射性元素中には數組の同位元素があり、之等は互に類似の原子構造を有する結果性質も類似するのであるが、近年に至り普通元素中にも此種のもの數多存することが知られた。例へば Cl は 35 及び 37 なる兩種の原子量をもつ同位元素の混合物として存在し、之が爲に通常測定さるゝ原子量は兩者の中間の値(35.46)を示すものと考へられてゐる。

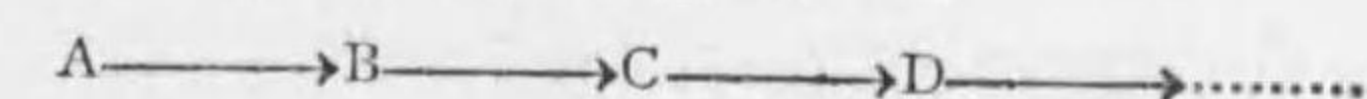
**半衰期と放射平衡** 斯く放射性元素は變移するが、元素の種類によつて之に遲速がある。依て今或放射物質の量が半分減する迄の期間を以て半減期、又は半衰期 (Halbierungszeit; *Period of half-decay*) と名づけその比較に供す

(\*) p. 2

る。嚮の表に掲げたものはそれで、Ra は約 1700 年を経て漸く半減するに拘らず、之より生ずる Rn は 4 日にして、更に RaA は僅か分 3 分にして既に半減し漸次變移が行はれる。

尙 Rn を例に採れば 4 日にして  $\frac{1}{2}$  量となつたものは、更に 4 日を経れば  $\frac{1}{4}$  量となり、次の 4 日にて  $\frac{1}{8}$  量となる。即ち半減期とはかゝる意味のものであるが、此割合にて進むとしても Rn が全く消滅して 0 となるには數學上無限の時日を要すべきである。

従て今 A, B, C, D 等の放射性元素があつて



なる變移を行ふものとなし、且つ A の半減期は極めて長く、A, B 等のそれは極めて短くとすれば、最初 A のみが存在したとしても、次第に變移して B, C, D を生ずる爲、或る時間後に於ては、A より B を生ずる量と、B より C を生ずる量とが等しくなる結果、B の量は一定を保つことになり、茲に平衡状態が得られ、之を放射平衡 (radioaktive Gleichgewicht; *radio-active equilibrium*) と名づける。同様にして B より C を生ずる量と、C より D を生ずる量とも平衡し、C の量も亦一定となる。

斯くて或一定量の A より得べき B, C 等の量は自ら一定する。即ち今 A を Ra, B を Rn, C を RaA, D を RaB とすれば、一定瓦の Ra を放置する際に生ずる Rn, RaA 等の量は、或時間後には一定となる、従て今 Ra の 1 瓦をとり之と平衡状態にある Rn の量を以て 1 キュリー (curie) と呼び、Rn の量を測る單位と定めてある。

尙 Rn は空氣を帶電してイオンに變じ、その結果一の電流 (電離電流) を生ぜしむる作用があるから、電氣的單位でその量を示す方法もある。即ちこゝに生ずる電流の強さが  $10^{-8}$  靜電單位に相當する時之を 1 マッヘ (mache) と呼ぶが、又上に述べた 1 キュリーは約  $2.75 \times 10^9$  マッヘに相當する故、之によりこの單位を互に換算することも出来る。而して此マッヘ單位は鑛泉等に含まゝ極く微量の Rn を表はすに普通用ひられてゐる。

**元素の概念の變遷** 上記の如く放射性變移の結果一の元素より他の元素を



生ずるといふ事實の發見により、從來の元素なる概念に大なる動搖を來した。元來物質を構成する基質に對する觀念は時代によつて變移したので、希臘時代の哲學者は、總ての物質は一種又は僅か四五種の基質より成るものと考へた。一元素説、四元素説等と呼ばれたものが之である。

**一元素説** 例へばターレス (Thales) は水を以て萬有の基本物質となし、此説は十六七世紀頃迄一部に信ぜられてゐた。尙他に空氣を以て、或は火、土等を以て基質と見做した説も稱へられた。

**四元素説** 例へばエンペドクレス (Empedokles) は火、水、風、土の四元素を以て萬物の基質となし、同様の考は印度にても古くより信ぜられて之を四大と呼び、又支那にては木、火、土、金、水を採り之を五行と呼んだ。

然るに十六七世紀以後、實驗的の學術が發達するに従ひ、更に多數の異なる基質を認むるを適當とし、その數も數十種を算するに至つたが、所謂多元素説が之で、近年迄信ぜられたものである。而して此基質即ち元素とは如何なるものを指すかといふに、或物質(化合物)を分解してその成分に分ちゆき、最早之れ以上は如何なる方法によつても分解し得ないといふ状態に達した時の成分物質をいふので、一の元素を變じて他の元素となすことは絶対に不可能とされてゐた。

初め十四五世紀頃迄は一元素説、又は四元素説等が信ぜられた爲に、鉛を變じて金となすことも可能と考へ、多數の人々がその實現を計らんが爲に幾多の實驗を試み、所謂煉金術(Alchemie; Alchemy) 全盛の時代を見たが、然し總ての努力は水泡に歸し、鉛なる元素は永久に鉛として變化することなきを知り、金の如き他の元素とは根本的に質を異にするものと見ざるを得ざるに至つたのである。

然るに最近放射性元素の研究により、一の元素が他の元素に變り得る實證を認め、上記の鉛の如きもラヂウム其他より生ずることを知るに至つて、從來數十種と計へられた異なる元素も、互に或種の共通的成分があるものと見なければならなくなり、再び希臘時代の舊説に近き觀念を抱かしむることゝなつた。

而して其後物理學の進歩と共に、各種元素の原子は何れも陰電性の電子(Elektron) と、陽電性のプロトン(Proton) との二種の微粒子より成り、原子の

種類の相違は、夫等の數、或は組立を異にする結果に過ぎぬと考へらるゝに至つた。

尙此原子構造が明かとなるに従ひ、各原子の化學性、殊に元素の週期性等が説明されて、興味ある事實も少くないが、之には種々物理、化學的の豫備智識を要する故、本書には之を省略するが、折あらば此方面の書も一讀すべきである。

然し之を以て今日直ちに鉛を變じて金となすことが可能と斷ずることは早計である。何となれば放射性元素に於ては、自然的に分解して之より原子量の低い簡単な他の元素に變化するが、之と同様の變化を人爲的に行ふ爲には、極めて強力な電氣を作用する等特殊の物理的操作を施さねばならず、殊に低原子量の(原子構造の簡単な)元素より高原子量の(原子構造の複雑な)元素を得ることは殆ど不可能なるが爲である。従て過去の經驗にて知り得た通り、我々が日常行ふ化學的操作の範圍に於ては、依然として各元素は互に變化せずとの從來の説を套習して殆ど差支へない。之は恰も從來の物理學の理論が相對性理論の出現後に於ても猶ほ實際上用ひ得ると同様である。

**化學と物理學生物學との關係** 斯くて萬物を形成する各種の分子、原子の構造に關する問題は、物理學上興味の焦點に置かれ、新説の如きも日を繼いで現はれ今尙進歩の途上にあるが、其發達に伴つて種々なる化學上の問題は着々解決さるゝに至つた。

一方化學及び物理學の進歩によつて、生物學上の諸問題は巧みに説明されつゝある。今や生物學と化學、物理學とは不可分の關係にあつて、一局部に於ける新事實の發見は直ちに他の部分を刺激してその進歩を促がし、近來益々異常の發達を見るに至つたから、三者互に融合して渾然たる自然科學の一大系統をなす日も近きにあるであらう。



(附 録)

原 子 量 表

(1) 原子番號とは各元素を原子量の順序に従て附けた番號であるが(數個の例外あり),之は原子の構造と密接の關係を示すものである。(2) 表中元素名を略せるものは未發見なるを示し,又英語名のみを略せるは獨逸名に同じきを示す。

原子番號	元 素	獨	英	符 號	原 子 量
1	水素	Wasserstoff	<i>Hydrogen</i>	H	1.008
2	ヘリウム	Helium	—	He	4.00
3	リチウム	Lithium	—	Li	6.940
4	ベリリウム	Beryllium	—	Be	9.02
5	硼素	Boron	—	B	10.82
6	炭素	Kohlenstoff	<i>Carbon</i>	C	12.000
7	窒素	Stickstoff	<i>Nitrogen</i>	N	14.008
8	酸素	Sauerstoff	<i>Oxygen</i>	O	16.000
9	弗素	Fluor	<i>Fluorine</i>	F	19.00
10	ネオン	Neon	—	Ne	20.2
11	ナトリウム	Natrium	<i>Sodium</i>	Na	22.997
12	マグネシウム	Magnesium	—	Mg	24.32
13	アルミニウム	Aluminium	—	Al	26.97
14	硅素	Silicium	<i>Silicon</i>	Si	28.06
15	磷	Phosphor	<i>Phosphorus</i>	P	31.027
16	硫黄	Schwefel	<i>Sulphur</i>	S	32.064
17	鹽素	Chlor	<i>Chlorine</i>	Cl	35.457
18	アルゴン	Argon	—	Ar	39.91
19	カリウム	Kalium	<i>Potassium</i>	K	39.096
20	カルシウム	Calcium	—	Ca	40.07
21	スカンジウム	Scandium	—	Sc	45.10



22	チタン	Titan	<i>Titanium</i>	Ti	48.1
23	ヴァナデウム	Vanadium	—	V	50.96
24	クロム	Chrom	<i>Chromium</i>	Cr	52.01
25	マンガン	Mangan	<i>Manganese</i>	Mn	54.93
26	鐵	Eisen	<i>Iron</i>	Fe	55.84
27	コバルト	Kobalt	<i>Cobalt</i>	Co	58.94
28	ニッケル	Nickel	—	Ni	58.69
29	銅	Kupfer	<i>Copper</i>	Cu	63.57
30	亜鉛	Zink	<i>Zinc</i>	Zn	65.38
31	ガリウム	Gallium	—	Ga	69.72
32	ゲルマニウム	Germanium	—	Ge	72.60
33	砒素	Arsen	<i>Arsenic</i>	As	74.96
34	セレン	Selen	<i>Selenium</i>	Se	79.2
35	臭素	Brom	<i>Bromine</i>	Br	79.916
36	クリプトン	Krypton	—	Kr	82.9
37	ルビヂウム	Rubidium	—	Rb	85.44
38	ストロンチウム	Strontium	—	Sr	87.63
39	イットリウム	Yttrium	—	Y	88.9
40	ジルコニウム	Zirkonium	<i>Zirconium</i>	Zr	90.6
41	ニオブウム	Niobium	—	Nb	93.5
42	モリブデン	Molybdän	<i>Molybdenum</i>	Mo	96.0
43	マスリウム	Masurium	—	—	—
44	ルテニウム	Ruthenium	—	Ru	101.7
45	ロヂウム	Rhodium	—	Rh	102.91
46	パラヂウム	Palladium	—	Pd	106.7
47	銀	Silber	<i>Silver</i>	Ag	107.880
48	カドミウム	Cadmium	—	Cd	112.41
49	インヂウム	Indium	—	In	114.8
50	錫	Zinn	<i>Tin</i>	Sn	118.70
51	アンチモン	Antimon	<i>Antimony</i>	Sb	121.77
52	テルル	Tellur	<i>Tellurium</i>	Te	127.5

53	沃素	Jod	<i>Iodine</i>	J(I)	126.932
54	クセノン	Xenon	—	X	130.2
55	セシウム	Cäsium	<i>Caesium</i>	Cs	132.81
56	バリウム	Barium	—	Ba	137.37
57	ランタン	Lanthan	<i>Lanthanum</i>	La	138.90
58	セリウム	Cerium	—	Ce	140.25
59	ブラセオデム	Pr.seodym	—	Pr	140.92
60	ネオヂム	Neodym	—	Nd	144.27
61	イリニウム	Ilnium	—	—	—
62	サマリウム	Samarium	—	Sm	150.43
63	オイロピウム	Europium	—	Eu	152.0
64	ガドリニウム	Gadlinium	—	Gd	157.26
65	テルビウム	Terbium	—	Tb	159.2
66	ヂスプロシウム	Dysprosium	—	Dy	162.52
67	ホルミウム	Holmium	—	Ho	163.5
68	エルビウム	Erbium	—	Er	167.7
69	ツリウム	Thulium	—	Tu	169.4
70	イッテルビウム	Ytterbium	—	Yb	173.6
71	ルテシウム	Lutecium	—	Lu	175.0
72	ハフニウム	Hafnium	—	Hf	178.6
73	タンタル	Tantal	<i>Tantalum</i>	Ta	181.5
74	ウオルフラム	Wolfram	<i>Tungsten</i>	W	184.0
75	レニウム	Rhenium	—	—	—
76	オスミウム	Osmium	—	Os	190.8
77	イリヂウム	Iridium	—	Ir	193.1
78	白金	Platin	<i>Platinum</i>	Pt	195.23
79	金	Gold	—	Au	197.2
80	水銀	Quecksilber	<i>Mercury</i>	Hg	200.61
81	タリウム	Thallium	—	Tl	204.39
82	鉛	Blei	<i>Lead</i>	Pb	207.20
83	蒼鉛	Wismut	<i>Bismuth</i>	Bi	209.00



4 附 録

84	ポロニウム	Polonium	—	Po	(210.0)
85	—	—	—	—	—
86	ラドン(ニトン)	Radon(Niton)	—	Rd(Nt)	(222)
87	—	—	—	—	—
88	ラヂウム	Radium	—	Ra	225.95
89	(アクチニウム)	Actinium	—	Ac	(226)
90	トリウム	Thorium	—	Th	232.1
91	(プロトアクチニウム)	Protactinium	—	Pa	(230)
92	ウラン	Uran	Uranium	U	238.2

氣體と容積との關係

(各氣體 1 瓦分子の容積)

	分子量(M)	密度(D)	1瓦分子の容積( $V_0 = \frac{M}{D}$ )
水素 ( $H_2$ )	2.016	0.00008985	22.437 立
酸素 ( $O_2$ )	32.000	0.00142905	22.393
窒素 ( $N_2$ )	28.02	0.0012507	22.411
一酸化炭素 (CO)	28.005	0.0012504	22.392
メタン ( $CH_4$ )	16.037	0.0007168	22.373
酸化窒素 (NO)	30.01	0.0013402	22.392
理想氣體	—	—	22.412

各種の物理化學的恒數

- 1 瓦分子内の分子數 (N) =  $6.062 \times 10^{23}$
- 1 瓦分子の氣體容積 (V) = 22.412 立方糎 (0°C, 1 氣壓)
- 1 立方糎内の分子數 (N/V) =  $2.7048 \times 10^{19}$  ( " " )
- 氣體恒數 ( $R = \frac{VP}{T}$ ) = 0.08207 立・氣壓・度  
= 1.985 瓦カロリ-



—	Po	(210.0)
—	—	—
—	Rd(Nt)	(222)
—	—	—
—	Ra	225.95
—	Ac	(226)
—	Th	232.1
—	Pa	(230)
Uranium	U	238.2

容積との関係

1 瓦分子の容積

密度(D)	1瓦分子の容積 (V <sub>0</sub> = M/D)
0.00008985	22.437 立
0.00142905	22.393
0.0012507	22.411
0.0012504	22.392
0.0007168	22.373
0.0013402	22.392
—	22.412

物理化学的恒数

- =6.062 × 10<sup>23</sup>
- =22.412 立方糎 (0°C, 1 気壓)
- =2.7048 × 10<sup>19</sup> ( " " )
- =0.08207 立・気壓・度
- =1.985 瓦カロリー

- =8.476 × 10<sup>4</sup> 瓦・糎
- =2.309 × 10<sup>-3</sup> ワット・時
- =8.316 × 10<sup>7</sup> エルグ
- =8.316 ジュール
- 水素原子の質量 = 1.663 × 10<sup>-24</sup> 瓦
- 電子の質量 = 9.01 × 10<sup>-28</sup> 瓦
- 光線の速度 = 2.9986 × 10<sup>10</sup> 糎/秒

酸、鹽基の當量

記號	分子量	價	當量
鹽酸	HCl	36.47	1 36.47
硝酸	HNO <sub>3</sub>	63.02	1 63.02
硫酸	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98.09	2 44.04
磷酸	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	98.06	3 32.69
醋酸	CH <sub>3</sub> COOH	60.03	1 60.03
羧酸	COOH	90.02	2 45.01
苛性曹達	NaOH	40.01	1 40.01
苛性加里	KOH	56.11	1 56.11
水酸化バリウム	Ba(OH) <sub>2</sub>	154.38	2 77.19
水酸化カルシウム	Ba(OH) <sub>2</sub>	74.11	2 37.06
アンモニヤ	NH <sub>4</sub> OH	35.05	1 35.05

週期律表

族	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	
週期		H 1.008															
第一短週期	He 4.00	Li 6.94	Be 9.02	B 10.82	C 12.00	N 14.01	O 16.00	F 19.0									
第二短週期	Ne 20.2	Na 23.00	Mg 24.32	Al 26.97	Si 28.06	P 31.04	S 32.06	Cl 35.46									
第三長週期	A ↔ K 39.88	Ca 40.07	Sc 45.1	Ti 48.1	V 51.0	Cr 52.0	Mn 54.93	Fe 55.84	Co 58.97	Ni 58.68							
		Cu 63.57	Zn 65.37	Ga 69.7	Ge 72.6	As 74.96	Se 79.2	Br 79.92									
第四長週期	Kr 83.82	Rb 85.45	Sr 87.63	Y 88.9	Zr 91.2	Nb 93.5	Mo 96.0								Ru 101.7	Rh 102.9	Pa 106.7
		Ag 107.88	Cd 112.41	In 114.8	Sn 118.7	Sb 121.8	Te 127.6										
第五長週期	X 130.2	Cs 132.91	Ba 137.37	稀土	Hf 178.6(?)	Ta 181.5	W 184.0										
		Au 197.2	Hg 200.6	Tl 201.4	Pb 207.2	Bi 209.0	Po 210.0(?)										
第六週期	Rn 222	—	Ra 226.0	Ac 227(?)	Th 232.15	Pa 231(?)	U 238.2										

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
	H										
1	He	—	—	B	C	N	O	F			
2	—	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl			
3	A	K	Ca	—	—	—	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
		Cu	Zn	—	—	—	As	—	Br		
4	—	—	Sr	—	—	—	Mo	—	—	—	Pd
		Ag	Cd	—	—	—	Sb	—	J		
5	—	—	Ba	—	—	—	W	—	—	—	It
		Au	Hg	—	—	—	Pb	—	—		
6	Rn	—	Ra	—	—	—	U				



# 索引

<b>ア</b>			
アヴガドローの定律	27	-曹達法	192
亞鉛	229	アンモニウム鹽類	199
亞鉛華	232	アンチモン	131
亞鹽素酸	32	-化水素	133
-加里	34	<b>イ</b>	
亞酸化窒素	101	硫黃	65
亞硝酸	105	イオン(の當量)	83
-アンモニウム	201	-化傾向	108
-加里	107, 187	-積	55
-曹達	107, 187	異性珪酸	159
アゾイミド	100	-硼酸	163
亞鉛酸	253	-磷酸	127
亞硫酸ガス	75	-鹽化硫黃	73
亞硫酸	76	-酸化炭素	151
-曹達	77	-半炭酸アンモニウム	202
亞磷酸	128	イツトリウム	288
アルカリ族	171-204	イリヂウム	323
アルカリ土族	205-223	色硝子	161
アルコゲル	143	陰極線	328
-ゾル	143	<b>ウ</b>	
アルゴン	8	ヴァナヂン	291
α線	327	-類	291-292
アルミ金	238	ウォルフラム	264
アルミニウム	236	ウラン	330
-アマルガム	238	<b>エ</b>	
-族	236-244	液體(の一般性)	56
アンモニヤ	94		
-水	96		



-空気(の製法)	49	-バリウム	175
-燐化水素	122	-マグネシウム	227
X線	328	-リチウム	198
鹽(の一般性)	36, 54	鹽基(の一般性)	36
鉛黄	252	-(の中和)	82
鹽化亜鉛	233	鹽基性酸化物	54
-アルミニウム	240	-炭酸銅	295, 300
-アンモニウム	199	-炭酸鉛	255
-カリウム	180	鹽酸	29
-カルシウム	215	鉛室法	78
-カルボニル	155	鉛室硫酸	79
-金	317	焰心	149
-金水素酸	317	鹽素	21
-銀	304	-爆鳴氣	23
-コバルト	286	鹽素酸	32
-クロム	259	-加里	34
-水銀アンモニウム	313	鉛丹	253
-水素	28	鉛白	256
-ストロンチウム	215		
-第一金	317		
-水銀	310	黄血鹽(黄色血朥鹽)	232
-錫	249	王水	114
-鐵	278	黄磷	119
-銅	298	オキシ鹽化磷	124
-白金	321	オスミウム	323
-第二金	317	-酸	332
-水銀	312	オゾニッド	62
-錫	250	オゾン	61
-鐵	279	-發生装置	61
-銅	298		
-白金	321		
-白金水素酸	322	外焰	149
-ナトリウム	180	解離	104
-鉛	254	火焰	148
-ニトロシル	114	過鹽素酸	32

オ

カ

-加里	34	偽金	249
化學平衡	129	貴瓦斯	8
化學方程式	60, 69	稀元素類	288-292
過クロール鐵	279	氣狀磷化水素	121
擴散(の定律)	17	氣體(の一般性)	17, 26
擴散性	17	-(の液化及び固化)	18
化合物(の當量)	83	-(の分子量測定)	27
過酸化水素	57	氣體反應の定律	27
-窒素	103	キップの装置	13
-ナトリウム	174	規定液	84
-鉛	254	稀土類	288-290
-バリウム	210	稀有瓦斯族	8-11
-マンガン	370	吸藏性	14
カシウス紫	316	キューリー	335
煨燒石灰	209	強電解質	36
-マグネシア	227	金	314
苛性加里	175	銀	300
-重土	211	金屬	4
-石灰	211	-鹽化物(の一般性)	182
-曹達	175	-酸化物( " " )	175
碲石	270	-水酸化物( " " )	177
カドミウム	229	-硫化物( " " )	179
過マンガン酸加里	271		
硝子	160		
過硫化水素	73	ク	
過硫酸鐵	281	空氣	49
カリウム	172	空中窒素(の固定)	91
加里硝子	160	クセノン	8
-明礬	242	苦土	226
-濾液	176	クリプトン	8
カルシウム	205	グリニヤール試薬	227
甘汞	310	クロム	257
Y線	328	-族	257-267
		クロム酸加里	261
		クロム酸鉛	263
		クロール石灰	216

キ



グローバー塔	79	鋼鐵	274, 275
		皓礬	234
<b>ケ</b>		五鹽化アンチモン	136
珪酸アルカリ	159	-蒼鉛	136
-アルミニウム	242	-砒素	136
-カルシウム	160	-燐	123
-マグネシウム	160	呼吸作用	43
珪素	156	五酸化アンチモン	139
珪土	158	-蒼鉛	139
血色素	276	-窒素	110
結水點	56	-砒素	139
ゲル	143	-燐	125
ゲー、ルサツク塔	79	固体(の一般性)	222
ケールダールの法	93	-(の分子量)	223
原子價	40	-(の溶解度)	223
-(相互の關係)	41	コバルト	284
-(の陰陽性)	41	五硫化アンチモン	142
-(の定め方)	40	五硫化砒素	142
-(の變移)	41	混汞法	315
原子熱	223	金剛石	147
原子量	18		
元素(の當量)	83	<b>サ</b>	
-(の概念の變遷)	335	錯鹽	189
元素分析	46	サルプルサン	133
懸濁液	143	酸(の一般性)	36
		-(の中和)	82
<b>コ</b>		三鹽化アンチモン	135
合金(の一般性)	231	-蒼鹽	135
膠質	143	-砒素	125
-溶液	142	-燐	123
-(の一般性)	143	酸化と還元(狹義の)	15
硬質硝子	160	-(廣義の)	86
膠狀銀	303	酸化亞鉛	232
硬水	51, 221	-アルミニウム	238
高速度鋼	258	-カドミウム	232

-カルシウム	209	酸素	44
-クロム	230	-族	44-83
-ストロンチウム	209	三二酸化クロム	260
-第一金	316	三硫化アンチモン	141
-銀	303	-蒼鉛	141
-水銀	309	-砒素	141
酸化第一錫	247		
-銅	296	<b>シ</b>	
-第二金	316	次亞鹽素酸	32
-銀	303	-加里	34
-水銀	309	次亞硝酸	102
-錫	248	-燐酸	123
-鐵	277	四鹽化炭素	151
酸化窒素	102	四酸化オスミウム	323
-ナトリウム	174	四三酸化鐵	273
-鉛	252	-鉛	253
-バリウム	209	次硝酸蒼鉛	145
-硼素	162	質量作用の定律	129
-マグネシウム	227	質量不變の定律	26
三酸化アンチモン	137	シャルの定律	17
-硫黃	76	錫酸	249
-ウオルフラム	265	弱電解質	36
-クロム	260	寫真乾板	305
-蒼鉛	137	-術	305
-窒素	105	瀉利鹽	228
-砒素	137	シヤン	27
-モリブデン	265	シヤン化加里	183
-燐	125	-銀	305
酸性亞硫酸曹達	77	シヤン化合物	37-40
-酸化物	54	シヤン化水素	38
-炭酸アンモニウム	203	-曹達	183
-炭酸カルシウム	220	-第一金加里	318
-硫酸加里	190	-白金バリウム	322
-曹達	190	シヤン酸	39



臭化カリウム	181	鐘乳石	221
臭化銀	304	食鹽	130
-水素	28	觸媒(正の)	59
-酸	29	-(負の)	59
臭化ナトリウム	181	ジルコニウム	200
週期律	5, 114	人造寶石	239
重クロム酸加里	262		
臭素	21		
重曹	195	水化物	52
重炭酸加里	195	水銀	306
-曹達	195	水酸化亜鉛	232
重土水	212	-アルミニウム	239
ジュラルミン	238	-アンモニウム	200
消化	209	-カリウム	175
笑氣	101	-カルシウム	211
昇汞	312	-クロム	260
硝酸	110	-ストロンチウム	211
-アンモニウム	201	-第一金	316
硝酸鹽(の一般性)	187	-錫	247
硝酸カリウム	184	-第二金	316
-カルシウム	218	-錫	248
-銀	306	-鐵	278
-ストロンチウム	218	-銅	297
-蒼鉛	145	-ナトリウム	175
-第一水銀	314	-鉛	253
-第二水銀	314	-バリウム	211
-銅	300	-マグネシウム	227
-ナトリウム	84	水素	12
-バリウム	218	水硫化アンモニウム	200
焦性硼酸	163	-加里	178
-硫酸	83	-カルシウム	214
-磷酸	127	-バリウム	214
硝石	184	スカンジウム	288
消石灰	211	錫	245

ス

錫族	245-256		
ストロンチウム	205		
スペクトル	9		
		セ	
正亜砒酸	140		
正アンチモン酸	139		
正ウォルフラム酸	266		
青化物	37-40		
-法	315		
正珪酸	159		
石膏	218		
青酸	38		
生石灰	209		
正砒酸	139		
正硼酸	163		
正モリブデン酸	266		
正磷酸	126		
石英硝子	158		
石墨	147		
赤燐	119		
石灰光	209		
石灰水	212		
石灰乳	212		
赤血鹽(赤色血濁鹽)	283		
接觸法	78		
セレン	85		
鉄鐵	274		
		ソ	
蒼鉛	131		
曹達硝子	160		
ソル	143		
シルヴァー法	192		
		タ	
		第一磷酸カルシウム	222
		-曹達	196
		第三磷酸カルシウム	221
		-曹達	197
		第二磷酸カルシウム	221
		-曹達	197
		多珪酸類	161
		多硫化アンモニウム	200
		-加里	178
		炭化珪素	156
		-水素	151
		-石灰	214
		炭酸	154
		-亜鉛	234
		-アンモニウム	202
		炭酸鹽(の一般性)	194
		炭酸ガス	152
		-加里	191
		-カルシウム	220
		-ストロンチウム	220
		-曹達	191
		-鉛	255
		-バリウム	220
		-マグネシウム	229
		-リチウム	198
		炭素	147
		-族	146-164
		タンタール	292
		單體元素(の一般分離法)	243
		炭窒化石灰	215
		鍛鐵	274, 275
		脆鐵	299



ターンプル青	283	銅	293
		同位元素	334
<b>チ</b>		同形	223
蓄電池	255	透析	144
窒化水素酸	100	銅族	293-318
-石灰	215	淘汰法	314
窒素	90	當量	83
-(の定量法)	93	-濃度	84
窒素族	89-145	ドラモンド光	15, 209
-肥料	202	トリウム	330
チタン	290	土類金屬	236
-類	290-291		
錳鐵	274	<b>ナ</b>	
デュロン、プティの定律	223	内焰	149
智利硝石	184	ナトリウム	172
チンダル現象	144	ナトリウムアマルガム	308
		鉛	250
<b>テ</b>		鉛硝子	161
定比例の定律	27	軟水	51
滴定法	84	軟鐵	275
鐵	272		
鐵酸鹽	282	<b>ニ</b>	
鐵族	268-287	ニアミド	98
デュマの法	93	ニオブ	292
テルミット	237	二酸化硫黃	74
β線	328	-珪素	158
テルル	85	-炭素	152
電解質	36	-窒素	103
-(の作用)	27	-マンガン	270
電氣解離	104	二次電池	255
電子	328, 336	ニッケル	284
電離恒數	55	ニトロシル硫酸	78
轉爐	275	ニトン	330
		乳濁液	143
<b>ト</b>		二硫化炭素	156

		砒素	131
<b>ネ</b>		非電解質	36
ネオン	8	ヒドラジン	98
ネニレル氏試薬	97, 313	ヒドロキシラミン	97
燃焼	48	ヒドロゲル	143
		-ゾル	143
		漂白粉	216
		ピロ燐酸	127
		<b>フ</b>	
		フェリシヤン化加里	283
倍数比例の定律	27	フェロシヤン化加里	282
發煙硝酸	113	フェーリング液	299
-硫酸	82	フォスフィン	121
パーオキシターゼ	58	複鹽	189
白金	319	弗化カルシウム	216
-海綿	320	弗化水素	23
-黒	320	弗素	21
-族	319-324	沸點	56
白降汞	313	プロシヤ青	283
白銑	275	プロトン	336
白錳鐵	275	分子式	42
爆發銀	304	-(と名稱との關係)	42
爆鳴ガス	15	分子量	18
白磷	119	分配律	57
發生機狀態	15		
ハフニウム	290	<b>ヘ</b>	
パラヂウム	323	β線	328
ハリウム	205	ヘリウム	8
ハロゲン化	25	ベリリウム	224
-族	20-43	伯林青	283
半衰期(半減期)	334	ヘンリーの定律	17
礬土	238		
		<b>ホ</b>	
砒化水素	133	ボイルの定律	17
非金屬	4		
-鹽化物(の一般性)	73		
-酸化物(の一般性)	48		







鍊鐵	275
レントゲン線	328
□	
綠青	295, 300

昭和4年4月15日 第1版發行  
 昭和5年5月10日 第2版發行  
 昭和8年4月7日 第3版印刷  
 昭和8年4月7日 第3版發行

生物無機化學

定價 ¥4.50



著者 東 恒 人  
 發行者 金 原 作 輔  
東京市本郷區湯島切通坂町21番地  
 印刷者 須 藤 紋 一  
東京市神田區表猿樂町21番地  
 印刷所 三 鐘 堂 印 刷 所  
東京市神田區表猿樂町21番地

發行所 株式會社 金原商店

本店 支店  
東京市本郷區湯島切通坂町21 大阪市西區江戸堀上通2ノ42  
電小 3840・4322 振替東京 3535 電土佐堀 2413 振替大阪 6463



8.9.5



47-5991



1200501261671

47  
1  
599

終