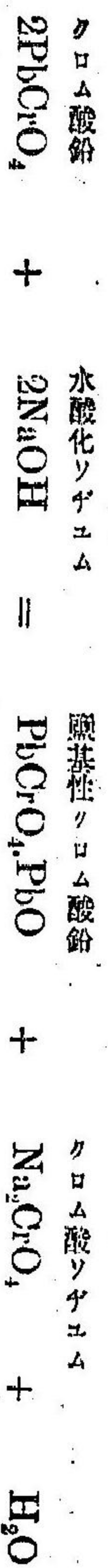


在す。重クロム酸ポタシニウムの溶液に醋酸鉛の液を加ふる時はクロム酸鉛は美麗なる黄色の沈澱として得らる。此物は通常クロム黄(Chrome yellow)と稱し多量に製造して顔料に供す。此れを熱すれば融解して暗赤色の塊となり、尙高温度に於ては分解して酸素瓦斯を發散す。故に有機物の分拆に於ては有機物にクロム酸鉛を混し、之を熱して酸化せしめ其成分たる炭素水素を各二酸化炭素及び水となし、之を定量して有機物の組成を檢定するに用ふ。

クロム酸鉛に水酸化アルカリの溶液を加ふるときは赤色に變じて鹽基性クロム酸鉛 $PbCrO_4 \cdot PbO$ となる而して此物は通常クロム赤若しくはクロム橙(Chrome red 或は Chrome orange)と稱し顔料に供するものなり。其變化を示すと次の如し。



然りとすへども右の反應に於て過剰の水酸化アルカリ液を用ふる時はクロム酸鉛は全く溶解してクロム酸アルカリ并に亞鉛酸アルカリとなる。

實驗第一七一 重クロム酸ポタシニウムの溶液を取り、之に鉛鹽の溶液を加ふれば黄色クロム酸鉛の沈澱を生ず。次に此沈澱に少量の水酸化ソヂウム液を注加して振盪すれば

クロム酸鉛は鹽基性の化合物となりて赤黄色に變ず。又過剰の水酸化ソヂウム液を用ふればクロム酸鉛は全く液中に溶解するを見る。

○鹽化シロミン(Chromyl chloride) CrO_2Cl_2 此化合物は鹽化サルフェール (SO_2Cl_2) なる硫黄の化合物に符合せるものにして其組成より見れば此物はクロム酸 $CrO_2(OH)_2$ 中二個の水酸根を二個の鹽素を以て置換して得らるるもの、如し。即ち



此化合物を製するには食鹽と重クロム酸ポタシニウムとの混合物に硫酸を加へ之をレトルトに入れて熱するに在り。然る時は鹽化シロミンは暗赤色の液体となりて蒸留す。此變化に於ては最初に硫酸は重クロム酸ポタシニウムと鹽化ソヂウムとに作用を呈してクロム酸及び鹽化水素を生ず。後此二物は互に作用を呈して鹽化クロミルと水を生ずると次の方程式に示すが如し。



鹽化クロミルは攝氏一一六度に於て沸騰す。之に水を加ふればクロム酸及び鹽酸となり水酸化アルカリを以て處理する時はクロム酸アルカリと鹽酸とに變ずると次の方程式を以て示すが如し。





◎クロムの鑑識法

クロムの化合物は各類互に試薬に對する反應を異にす。故に之を鑑識する方法も亦其類に依て相異ならざるを得ず。

(一)クロム鹽類の反應

- (イ)クロム鹽の溶液にアンモニアを加ふれば淡青色の水酸化クロム $\text{Cr}(\text{OH})_3$ の沈澱を生ず。
- (ロ)クロム鹽の溶液に硫化アンモニウム液を加ふるも亦水酸化クロムの沈澱を生ず。
- (ハ)クロム鹽の溶液に水酸化アルカリ液を加ふれば綠色の水酸化クロムを沈澱す。此沈澱は常に多少のアルカリを混和するものなり。
- (ニ)乾燥せるクロムの化合物に硝石及び炭酸ソーシウムを加へて融解すれば黄色の塊を生ず。此物は水に溶解し其液中にクロム酸ポタシウムを含有するものなり。

(二)クロム酸鹽類の反應

- (イ)クロム酸鹽の溶液に少量のアルコールと硫酸若しくは鹽酸を加へて沸騰する時はクロムは還元しクロム酸の鹽は變してクロム鹽となり爲めに液は綠色に變ず。
- (ロ)クロム酸鹽の溶液に硫化アンモニウムを加へ或は之に硫化水素瓦斯を通ずれば第二水酸化クロムは硫黄と混和して沈澱す。
- (ハ)クロム酸鹽の溶液に鹽化バリウム液を加ふれば黄色クロム酸バリウム BaCrO_4 の沈澱を生ず。此物は熱したる硝酸及び鹽酸に溶解すれども醋酸には溶解せず。
- (ニ)クロム酸鹽の溶液に鉛鹽の溶液を加ふれば黄色クロム酸鉛 PbCrO_4 の沈澱を生ず。此沈澱に水酸化ソーシウム液を徐々に加ふれば沈澱は最初には赤色の鹽基性クロム酸鉛となり終に液中に溶解するに至る。
- (波)クロム酸鹽の溶液に硝酸銀を加ふれば赤色のクロム酸銀 Ag_2CrO_4 の沈澱を生ず。此物は熱したる硝酸に溶解し、液の冷ゆる時は赤色の結晶体となりて復び現出す。總てクロムの化合物は之を礪砂若しくは隣鹽と共に白金線的一端に附着して吹管を以て熱する時は綠色の球を生ず。

モリブデン (Molybdenum) 記號 Mo 原子量 九五.九

◎モリブデンの通論及び處在 モリブデンは數種の化合物を生成するの性を有するものにして其鹽素及び酸素と化合して成れるものを例舉せは左の如し。

二酸化モリブデン	三酸化モリブデン	四酸化モリブデン	五酸化モリブデン
MoCl ₂	MoCl ₃	MoCl ₄	MoCl ₅
第一酸化モリブデン	第二酸化モリブデン	過酸化モリブデン	三酸化モリブデン
MoO	Mo ₂ O ₃	MoO ₂	MoO ₃

此等化合物の存在より觀ればモリブデンの原子價は二より六に涉ることを知るべし。而して此等化合物中最有用なるものは三酸化モリブデン MoO₃にして其組成は三酸化クロム CrO₃に符合す。此物は鹽基と結合して數多のモリブデン酸鹽類を生ずると三酸化クロムの鹽基に逢ふてクロム酸鹽を生ずるが如し。天然に在りてはモリブデンは主にモリブデン鐵 (Molybdenite) 即ち硫化モリブデン

MoS₂となりて存在す。此鐵は黒鉛に似たる灰青色金屬様の光澤を帯ぶる美麗なる板狀の結晶体にしてモリブデン化合物を製するに主要の材料なり。我邦に於ては飛騨國白川村に産し、俗に之を鶴の目と稱す。其他黃鉛鐵 (Wulfenite) 即ちモリブデン酸鉛 PbMoO₄ありと云へども其存在すると稀なり。

◎モリブデンの製法及び性質 金屬モリブデンを得んには其酸

化物若しくは鹽化物を高温度に熱し之に水素瓦斯を通して還元せしむるに在り。モリブデンは銀白色の金屬にして八.五の比重を有し其質非常に堅剛にして其硬度は黃玉に勝る。大氣に放置するも容易に變化せずといへども之を熱する時は變して三酸化モリブデン MoO₃となる。モリブデンは唯電氣アークの熱に由りてのみ融解す。硝酸及び王水には溶解すといへども鹽酸及び稀薄なる硫酸は之に作用を呈せず。モリブデンは鉛、銅、金、鐵等の如き金屬と融合して合金を生ず。

○モリブデンの鹽化物 金屬モリブデンを鹽素瓦斯中に於て熱する時は五酸化モリブデン MoCl₅なる。而して此物を攝氏二五〇度に熱し之に水素瓦斯を通する時は還元して三酸化モリブデン MoCl₃なる。又三酸化モリブデンを二酸化炭素瓦斯中に於て熱すれば分解して二酸化モリブデン MoCl₂及び四酸化モリブデン MoCl₄となる。其變化を方程式

を以て示すと次の如し。



此等の鹽化物中五價化モリブデン MoCl_5 は最肝要なる化合物なり。黑色の結晶塊にして攝氏一九四度に於て融解し二五〇度に於て沸騰す。

◎モリブデンの酸化物

モリブデンの最高等の酸化物は三酸化モリブデン MoO_3 にして此物はモリブデン酸 H_2MoO_4 より容易く製し得るなり。而して各種のモリブデン化合物は皆之より製す。モリブデン酸より三酸化モリブデンを得んには先此酸の碎末に砂を混じ大氣中に熱して之を酸化せしめ由りて生ずる處のものにアンモニア水を加へてモリブデン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ の溶液を得、更に之に過剰の硝酸を加へてモリブデン酸アンモニウムを分解し以て三酸化モリブデンを沈澱せしむるに在り。三酸化モリブデンは俗にモリブデン酸と稱し、淡黄色の結晶末なり。之を熱すれば黄色に變じ、赤熱に於ては融解して昇華するの性を有す。沈澱法に依て得る處の三酸化モリブデンは多少水に溶解するの性を有す。而して此水溶液は酸性を有し、液中にはモリブデン酸 MoO_3H_2 等を含有するもの如し。此水溶液に稀薄なる硝酸を加ふるも沈澱を生ずるとなしといへども濃

厚なる硝酸を以てする時は直に三酸化モリブデンを沈澱す。

モリブデン酸即ち三酸化モリブデンの水溶液にソヂウムアマルガムを投して其還元作用を呈せしむる時はモリブデン酸は變じて黑色の第二酸化モリブデン Mo_2O_5 なる。

過酸化モリブデン MoO_5 は三酸化モリブデン若しくは水酸化モリブデン MoO_3H_2 を大氣中に於て徐々に熱して生ずる處の黯青色の物体なり。

第一酸化モリブデン MoO は黑色の物体にして二酸化モリブデンの溶液に水酸化アルカリ液を加へて生ずるものなり。

○水酸化モリブデン及びモリブデン酸鹽類 三酸化モリブデンは強き成酸性の化合物にして、之に水を加へて得る處の溶液はモリブデンの異種の水酸化物を含有するもの如し。

水酸化モリブデン即ちモリブデン酸はモリブデン酸アンモニウムの溶液に硝酸を加へ之を放置して生ずる處の黄色の結晶塊なり。此物は $\text{Mo}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ なる組成を有す。而して此溶液中には蓋し $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ 及び $\text{Mo}(\text{OH})_3$ なる水酸化物をも含有するものなり。

モリブデン酸は異種の鹽基と結合して H_2MoO_4 なる通式を以て顯し得べきモリブデン酸鹽類を生ず。加之多モリブデン酸と鹽基との反應に由りて生ずる處の鹽類も亦數多存在せり。而して此等の多モリブデン酸鹽類は皆正モリブデン酸鹽と數個の三酸化モリブデン MoO_3 の結合より成れるものなるか如し。今複雑なる組成を有する多モリブデン酸ソヂウム鹽類の式を擧げて右に云へる事實を示すと左の如し。

- 一 モリブデン酸ソーダ $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 二 モリブデン酸ソーダ $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MoO}_3$
- 三 モリブデン酸ソーダ $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- 四 モリブデン酸ソーダ $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 八 モリブデン酸ソーダ $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- 十 モリブデン酸ソーダ $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 9\text{MoO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

◎モリブデン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 三酸化モリブデンを濃厚なるアンモニア水に溶解せるものにアルコールを加ふればモリブデン酸アンモニウムは白色結晶状の沈澱となりて拆出す。然れども此アンモニア溶液を蒸發して濃厚ならしむればモリブデン酸アンモニウムは大なる白色の結晶として得らる。是れ坊間に置く處の銻酸アンモニウムと稱するものにして其組成は $6(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{MoO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ なり。此物は善く水に溶解するの性を有す。此溶液に硝酸を加へて酸性となし之を磷酸の溶液に注加する時はフォスフォモリブデン酸アンモニウムと稱する美麗なる黄色の沈澱を生ず。而して磷酸は此反應に依て鑑識し得るなり。

○フォスフォモリブデン酸及びフォスフォモリブデン酸アンモニウム (Phospho-molyb-

die acid 及び Ammonium phospho-molybdate) モリブデン酸と磷酸 H_3PO_4 とは異種の比例を

以て結合して數多の化合物を生ず。此等の化合物をフォスフォモリブデン酸といふ。例へば磷酸の溶液にモリブデン酸を加へ之を蒸發して濃厚ならしむる時は黄色の結晶体を生ず。此物は $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ なる組成を有するものにしてフォスフォモリブデン酸の一なり。

又モリブデン酸アンモニウムの水溶液に硝酸を加へて酸性となし之に磷酸若しくは磷酸鹽(例へば磷酸ソーダ)の溶液を注加して緩に煖むれば美麗なる黄色結晶状の沈澱を生ず。此沈澱はフォスフォモリブデン酸アンモニウムにして $(\text{H}_3\text{MoO}_4)(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ なる複雑の組成を有す。此物は水、稀薄なる酸類には溶解するの性なし。ヘミモリブデン酸アンモニウムは容易く溶解し又過剰の磷酸ソーダの溶液にも多少溶解す。

フォスフォモリブデン酸アンモニウム生成の反應は極めて鋭敏にして、微量の磷酸といへども此反應に由りて其存在を檢出するを得べし。而して磷酸アンモニウム液に稀薄なる硝酸を加へて得る處のものは通常モリブデン酸液と稱し磷酸を鑑識するの試薬として常に化學 驗場に備へらる。此液は淡黄色を有し之を暗處に置く時は稍永く保存し得べし。いへども日光に曝露せば速に分解して三酸化モリブデン及び水酸化モリブデンを沈澱す。

フォスフォモリブデン酸アンモニウムは王水に溶解す。此液を濃厚ならしむる時は游離狀のフォスフォモリブデン酸 $(\text{H}_3\text{MoO}_4) \cdot \text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ は黄色の結晶体となりて拆出す。

實驗第一七二 モリブデン酸アンモニウムモリブデン酸アンモニウムの稀薄なる冷溶液を作り、之に稀薄なる硝酸を徐々に加へて酸性をなす時は淡黄色のモリブデン酸液を得。次に少許の磷酸ソーダを少量の水に投して水溶液をなし、之に凡一〇倍のモリブデン酸液を加へて緩に熱する時はフォスフォモリブデン酸アンモニウムは美麗なる黄色の粉末となりて沈澱す。然れども若し磷酸ソーダ液にして非常に稀薄なる時は之にモリブデン酸液を加へて熱するも沈澱を生ずるとなくして液は唯淡黄綠色を帯ぶるに至るのみ。

タングステム (Tungsten)

記號 W

原子量 一八四

○タングステムの處在 タングステムも亦モリブデンの如く數種の化合物を生ず。例へば其鹽化物は四箇ありて二酸化タングステム WO_2 、四酸化タングステム WO_3 、五酸化タングステム WO_4 及び六酸化タングステム WO_6 是れなり。

然れどもタングステムの酸化物は二酸化タングステム WO_2 及び三酸化タングステム WO_3 の二個あるのみ。

三酸化タングステム WO_3 は鹽基と結合して數多の複雑なるタングステム酸鹽類を生ずると三酸化モリブデン及び三酸化クロムの如し。加之此酸化物は他の酸類と結合して複雑なる組成を有する化合物を造るの性を有す。

タングステムを含有する主なる礦物はウルフラム礦 (Wolframite) 即チタングステム酸鐵及びタングステム酸マンガンより成れるものにして $FeWO_4 + MnWO_4$ なる組成を有す。而して此礦はタングステム化合物を製する主なる材料なり。我邦に於て此礦の少量は甲州金峯山に産す。又重鎮 (Scheelite) 即チタングステム酸カルシウム $CaWO_4$ 及びタングステム酸鉛 (Stolzite) $PbWO_4$ も天然産に存在す。

○タングステムの製法及び性質 金屬タングステムは其鹽化物若しくは酸化物を高温度に熱し、之に水素瓦斯を通じて得らる。

タングステムは光澤ある銅色薄板狀の結晶にして、其質甚堅く比重は一九・一なり。熱の爲に融解するとモリブデンよりも融し。通常の温度に在りては大氣中に於て變化を受けずといへども高温度に於ては酸素と化合して三酸化タングステム WO_3 となり。硝酸及び水と共に熱するも此れと同様の酸化物を生ず。水酸化アルカリ液中に熱すれば徐々に溶解して水素瓦斯を發しタングステム酸のアルカリ鹽となる。

金屬タングステムを鋼鐵に融合すると一〇〇分中八乃至九なる時は鋼鐵は非常に其硬度を増加す。

○六酸化タングステム WO_6 此化合物は金屬タングステムを鹽素瓦斯中に熱して得べく攝氏二七五度に於て融解し三四六度に於て沸騰す。而して其蒸氣を冷却すれば黃銅色針狀の結晶となる。尙高温度に熱すれば分解し鹽素の一分を游離して五酸化タングステム WO_5 及び四酸化タングステム WO_4 となる。而して此等の鹽化物は六酸化タングステムを水素瓦斯中に於て適度に熱するも亦之を製し得べし。

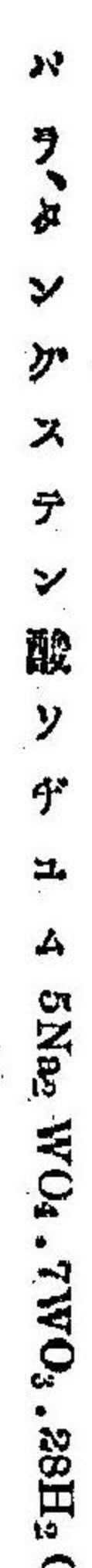
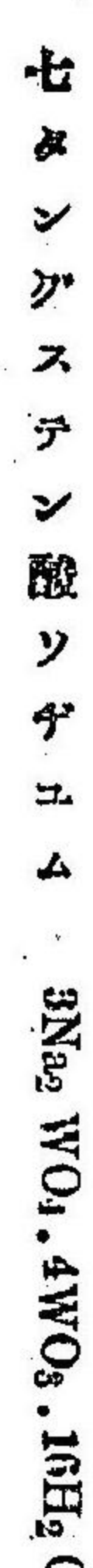
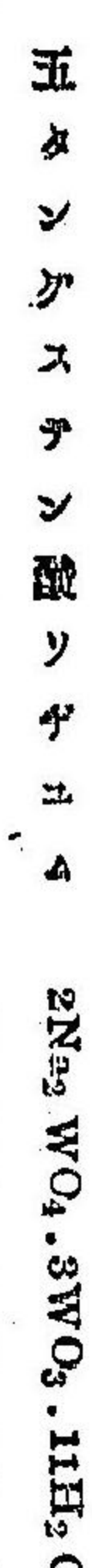
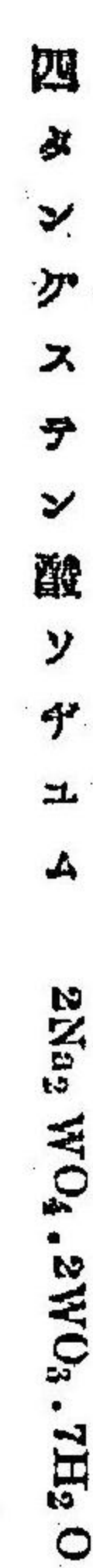
○三酸化タングステム WO_3 此酸化物はウルフラム礦より製出し得べしといへども

之を得るの便法はタングステン酸アルカリの溶液に鹽酸を加へて生ずる處の沈澱を灼熱するに在り。然る時は三酸化タンダステンは美麗なる黄色の粉末として殘留す。此物は日光に曝露すれば變じて綠色となる。又水及び酸類に溶解せずといへども水酸化アルカリ液中には溶解してタングステン酸のアルカリ鹽となる。

三酸化タングステンを水素中に熱すれば還元して下等の酸化物となる。此方法を適度に行ふ時は W_2O_5 なる組成を有する紫色の粉末を得べし。而して二酸化タングステン WO_3 は W_2O_5 なる酸化物に尙還元作用を持續するに由りて生ずる茶褐色の粉末なり。

○水酸化タングステン及びタングステン酸鹽類 三酸化タングステンを炭酸ボタシニ W_2O_5 の適量を混合して之を融解する時はタングステン酸ボタシ K_2WO_4 を生ず。此物を水溶液となして冷却したに濃厚なる硝酸を加ふれば白色の沈澱を得。是即ちタングステン酸 $H_2WO_4 \cdot H_2O$ にして其組成は結晶モリブデン酸 $H_2MoO_4 \cdot H_2O$ に符合す。然れどもタングステン酸ボタシニ W_2O_5 溶液の清澄せるものに酸を加ふる時は黄色の沈澱を生ず。此物は正タングステン酸にして H_2WO_4 なる組成を有す。

タングステンの水酸化物には $W(OH)_6 \cdot WO_3 \cdot (OH)_2 \cdot 3WO_3$ の如き複雑なる組成を有するものあり。而して此物は強酸性を有し鹽基に逢ふ時は多タングステン酸の鹽を生ず。加之此鹽に類似の組成を有する多タングステン酸鹽類は數多存在するも多モリブデン酸の鹽類に於けるか如し。今數種の多タングステン酸ソダニ $Na_2WO_4 \cdot WO_3 \cdot 2H_2O$ ニタングステン酸ソダニ $Na_2WO_4 \cdot WO_3 \cdot 2H_2O$



多タングステン酸ソダニ鹽中 $5Na_2WO_4 \cdot 7WO_3 \cdot 28H_2O$ は普通にボラ、タングステン酸ソダニ若しくは單にタングステン酸ソダニを稱し、坊間に窺ぐものにして、サフランニシテ、粉末を無水洗酸ソダニと共に融解して多量に製造せらる。此物は白色の結晶体にして、善く水に溶解す。綿布、木材等を此液に浸して乾燥する時は善く火に耐ゆるに至る。故にタングステン酸ソダニは防火劑として廣く用ひらる。

ニタングステン酸ソダニ $Na_2WO_4 \cdot WO_3 \cdot 4H_2O$ を錫と共に融解する時は黄色にして美麗なる光輝を有する正八面形の結晶を得。此物は $Na_2O \cdot WO_3 \cdot 2WO_3$ なる組成を有し水、アルコール及び酸類に關るゝも變質するとなき安定の化合物にして、通常之を黄色タングステン金粉 (Tungsten Gold Bronze) といふ。又此化合物に符合するボタシニ W_2O_5 の鹽は紫色を帯び金屬の光澤を有す。之を紫色タングステン金粉 (Tungsten Violet Bronze) といふ。此二物は共に廣く裝飾用に供せらる。

○硅タングステン酸 (Silico-tungstic acid) タングステン酸は他の酸と結合して所謂複酸を生ずるの特性あり。タングステン酸ソダニ Na_2WO_4 の溶液に沈澱せる硅酸を加へて煮沸する時は二物結合す。此液を蒸發すれば硅タングステン酸ソダニ $Na_2WO_4 \cdot SiO_2 \cdot 7H_2O$

の結晶を得。此化合物を其五分の一の水に溶解する時は著しく高き比重を有する溶液を得。珪タンゲステン酸 U_2O_7 に符合せる酸は $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_{14}\text{SiO}_4$ なる組成を有するものにして恰も多タンゲステン酸 $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_{14}$ と二酸化珪素 SiO_2 との結合より成れるものゝ如し。
タンゲステン酸は又磷酸と結合して複雑なる組成を有するフォスフォタンゲステン酸を生ず。而して此等の事實より見る時はタンゲステン酸はモリブデン酸に類似の性を有するを知るなり。

ウラン (Uranium)

記號 U

原子量 二三九.四

○ウランの處在、製法及び性質 ウランはタンゲステン及びモリブデンに比すれば成酸性に勝り其酸化物 UO_2 は酸に違ふてウランの鹽を作るに硫酸ウラニル $\text{UO}_2(\text{SO}_4)$ に於けるが如し。之に反し三酸化ウラン U_2O_3 、三酸化モリブデン Mo_2O_3 及び三酸化タンゲステン W_2O_3 は皆強き酸性を有せり。水酸化ウラン $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ は酸に違ふ時はウラン鹽を生ずといへども亦鹽基に違ふ時は $\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$ なる通式を有するウラン酸鹽を生ず。而してウラン酸の鹽類は重クロム酸の鹽類 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ に匹敵せる組成を有す。

ウランは鹽素と結合して三酸化ウラン UO_3 、四酸化ウラン UO_4 、五酸化ウラン UO_5 なる鹽化物を生じ、又鹽素と化合して二酸化ウラン UO_2 、八酸化ウラン U_8O_{18} 、三酸化ウラン U_3O_8 及び四酸化ウラン UO_4 なる酸化物を生ず。是に依て之を觀ればウランの原子價は三より八

に達するものなるを知るべし。

ウランを含有せる礦物の主なるものは酸化ウラン礦 (Uranite) にして主に入酸化ウラン U_3O_8 より成る。然れども此礦は常に多少の他の金屬酸化物を混有す。此礦を粉末となし之に濃厚なる硝酸を加へて熱する時は硝酸ウラニル $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ の溶液を得。之を乾燥して灼熱すれば三酸化ウラン U_2O_3 となる。此酸化物より金屬ウランを得んには之に木炭を加へて灼熱し、此混合物に鹽素瓦斯を通じて四酸化ウラン UO_4 を製出し、次に此物を金屬ソヂウムと共に密閉したる器に入れて熱するに在り。然る時は鹽化ウランは還元して金屬ウランを生ず。

ウランは銀白色の光澤を有し、其比重は一八.七なり。鋼鐵よりは軟軟にして多少延性を有す。大氣中に於て熱すれば其表面は酸化して黒色に變じ、酸中に熱すれば水素瓦斯を發してウランの鹽となる。

○ウランの鹽化物 金屬ウランを鹽素瓦斯中に熱すれば二物直接に化合して四酸化ウラン UO_4 を生ず。尙之に鹽素の作用を持続すれば其一部分は五酸化ウラン UO_5 となる。又是等の鹽化物の熱したるものに水素瓦斯を通ずる時は還元して三酸化ウラン U_2O_3 となる。ウランの鹽化物中四酸化ウランは其性最安定にして最有用なり。而して此物は美麗なる暗綠色の結晶体にして高温度に於ては赤色の氣體となる。

○水酸化ウラン即ちウラン酸 $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ウラニル鹽の溶液に水酸化アルカリを加ふるも水酸化ウランを生ずるとなし。是れ此水酸化物は劇性の鹽基に違ふ時は酸の作用

を呈してウラン酸の鹽 $M_2U_2O_7$ となるに由る。然れども硝酸ウラニル $UO_2(NO_3)_2$ の溶液に無水アルコールを加ふれば劇烈なる變化を惹起しアルコールの還元作用に由りて水酸化ウランを生じて之を沈澱す。此物は橙黄色の固体にして僅に水に溶解するの性を有し、其水溶液は酸性を帯び、之にアルカリを加ふればウラン酸のアルカリ鹽を生ず。又水酸化ウランに劇性の酸例へば硫酸を加ふれば水酸化ウランは鹽基の作用を呈して硫酸ウラニル $UO_2(SO_4)$ となる。

○ウランの酸化物

二酸化ウラン UO_2 此化合物は高等のウラン酸化物を水素瓦斯中に熱して生ずる處の金屬様光澤を帯ふる茶褐色の結晶体なり。成鹽基性を有し酸と結合して綠色のウラン酸鹽類を生ず。

三酸化ウラン U_2O_3 此物は硝酸ウラニルを攝氏二五〇度に熱して得る處の淡黄色の粉末なり。此酸化物は水酸化ウラン $UO_2(OH)_2$ に符合せるものにして成鹽基性と成酸性とを并有す。此酸化物をガラスに加へて融解すればガラスは美麗なる黄色の燐光を放つ、是をウランガラスと稱す。

五酸化ウラン U_2O_5 此物はウランの各酸化物を大氣中に灼熱して生ずる處の黑色の粉末にして磁器に着色するに方り黑色の珪酸質として用ふるものなり。

八酸化ウラン U_3O_8 二酸化ウラン若しくは三酸化ウランを大氣中に於て適度に熱し

て得る處の天鵝絨様の光澤を有する暗綠色の粉末なり。前に言へる如く此酸化物は酸化ウラン鹽の主成分なり。

○第一ウラン鹽 ウランは第一ウラン鹽中に在りては四原子價を有す。此種の化合物は其存在率にして且有用にあらず。第一硫酸ウラン $U(SO_4)_2$ は二酸化ウランを硫酸に溶解して得る處の綠色の結晶体なり。

○ウラニル鹽類 此類の化合物は水酸化ウラン $UO_2(OH)_2$ より分岐せるものにして之を硫酸或は硝酸に溶解する時は此等の酸に符合するウラニル鹽類を得るものにして其變化を方程式を以て示すと左の如し。



右の反應より見る時はウラニル鹽類は酸中の水素をウラニル根 (UO_2) を以て置換して生ずるものなり。而して此根中に在りてはウランは六原子價を有し根自体は二原子價の作用を呈するものなり。

硝酸ウラニル $UO_2(NO_3)_2$ 前の方程式に示せる反應に由りて生ずる處の硝酸ウラニルは水に溶解性の黄色の結晶体なり。

硫酸ウラニル $\text{UO}_2(\text{SO}_4)$ 此化合物は三酸化ウラン UO_3 若しくは硝酸ウラニルを硫酸と共に熱して得る處の黄色の結晶体なり。此物は硫酸アンモニウムと結合して $\text{UO}_2(\text{SO}_4)(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ なる組成を有する稍水に溶解し鈍き黄色の結晶体を生ず。ウラニル化合物の多くは濃黄色を帯ぶるものなり。

○ウラン酸鹽類 ウラニル鹽類の溶液に水酸化アルカリ液を加ふる時はウラン酸アルカリの沈澱を生ず。此物は $\text{UO}_2(\text{OM})_2$ 或は $\text{M}_2\text{U}_2\text{O}_7$ なる組成を有し游離狀のウラン酸 $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ に符合す。又ウラン酸鹽類は重クロム酸鹽類 M_2O_7 及びビロ硫酸鹽類 $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 等に匹敵せる組成を有す。

ウラン酸ソヂウム $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ は美麗なる黄色の粉末にして普通にウラン黄と稱し原料に供し或はガラス中に黄色を與ふるに用ひらる。

ウラン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ はウラン酸ソヂウムに類似の性質を有す。此物は多量に製出して黄色球珪頁の製造に供せらる。此鹽は炭酸アンモニウム溶液に溶解し之を濃厚ならしむれば $\text{UO}_2(\text{CO}_3) \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ なる組成を有する化合物の結晶を生ず。

ウラン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ の此くの如く炭酸アンモニウム液に溶解するの性はウラン化合物を抽出し或は之を定量するに當りて利用せらる。

八酸化ウラン U_8O_{24} はウラン酸の第一ウラン鹽なるもの、加し而して其組成は $\text{U}^{\text{VI}}(\text{U}_7\text{O}_{21})$ にしてウラン酸ソヂウム $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ の組成に匹敵す。

第六屬クロム族元素の提要

原字	比重	融解點	沸騰點	比熱	分子量	原子容
クロム	7.2	2130	(?)	0.100	(?)	7.2
モリブデン	10.2	2620	(?)	0.0333	(?)	11.1
タンタム	18.3	3010	(?)	0.0333	(?)	18.3
ウラン	19.0	3380	(?)	0.0333	(?)	19.0
鹽 化 物						
クロム	CrCl_2	CrCl_3	—	—	(CrCl_2)	—
モリブデン	MoCl_2	MoCl_3	MoCl_4	MoCl_5	—	—
タンタム	TaCl_2	—	TaCl_4	TaCl_5	TaCl_6	—
ウラン	—	UCl_3	UCl_4	UCl_5	—	—
水 酸 化 物						
クロム	$\text{Cr}(\text{OH})_2$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{CrO}_2(\text{OH})_2$	$\text{CrO}_3(\text{OH})$	—	—

モリブデン	—	MoO ₂ (OH) ₂	—	MoO ₂ (OH) ₂ ·MoO ₃ 等
タングステン	—	WO ₂ (OH) ₂	—	WO ₂ (OH) ₂ ·WO ₃ 等
ウラン	—	UO ₂ (OH) ₂	—	UO ₂ (OH) ₂ ·UO ₃ 等
クロム	Cr ₂ O ₃	—	—	Cr ₂ O ₃ Cr ₂ O ₇ (?)
モリブデン	Mo ₂ O ₃	—	—	MoO ₃ —
タングステン	—	WO ₂	—	W ₂ O ₅ WO ₃ —
ウラン	—	UO ₂	—	U ₃ O ₈ UO ₃ —
クロム	—	—	—	Cr ₂ (SO ₄) ₃
モリブデン	—	—	—	—
タングステン	—	—	—	—
ウラン	—	—	—	—

第三八章 第七屬元素 マンガ

マンガ (Manganese) 記號 Mn 原子量 五五

◎マンガンの通論 第一六章に於て第二屬鹽素族元素を説くに當りてマンガに論及し或點に於てはマンガは鹽素族元素に類似の性を有せるとを示せり。即ちマンガン酸 H₂MnO₄ の組成はクロム酸 H₂CrO₄ に匹敵し、過マンガン酸 HMnO₄ の組成は過クロム酸 HClO₄ 及び過鹽素酸 HClO₄ に匹敵する是なり。而して此等の化合物に於てはマンガは成酸性元素として作用を呈す。加之安定なる性を有するマンガ化合物の多くに於てはマンガは成鹽基性元素の作用を爲し二類の化合物を生成す。其第一類化合物に於てはマンガは二原子價を有し、此類の化合物は之に匹敵する鉛の化合物に類似の性を有す。而して其第二類化合物に於てはマンガは三原子價を有し、其化合物の性は之に匹敵せるアルミニウム、鐵

等の化合物の性質に類似す。今此等二類中の主要なる化合物の式を列挙せば左の如し。

第一類マンガン化合物	第一水酸化マンガン	第一酸化マンガン	第一硝酸マンガン	第一硫酸マンガン
$MnCl_2$	$Mn(OH)_2$	MnO	$Mn(NO_3)_2$	$MnSO_4$ 等
第二類マンガン化合物	第二水酸化マンガン	第二酸化マンガン	第二硝酸マンガン	第二硫酸マンガン
Mn_2O_3	$Mn(OH)_3$	Mn_2O_4	$Mn_2(NO_3)_4$	$Mn_2(SO_4)_4$ 等

又此二類のマンガン化合物の組成は第一類及び第二類クロム化合物の組成に各相匹敵す。然れどもクロムに在りては其第二類化合物の性は其第一類化合物の性よりも安定なりといへどもマンガンは之に反して其第一類化合物の性は第二類化合物の性よりも更に安定なり。約言すればクロムは通常の場合に於ては其第二類化合物とクロム酸鹽類とを生し易しといへどもマンガンは好て第一類マンガン化合物と過マンガン酸鹽類とを生するの傾向あり。

◎マンガンの處在、製法及び性質　マンガンの主要なる鑛物は過酸化マンガン鑛即ち黑色マンガン鑛 (Pyrolusite) MnO_2 にして我國は多量に此鑛を

産するを以て名あり。之に亞くものは褐色マンガン鑛 (Braunite) Mn_2O_3 、輝マンガン鑛 (Hausmannite) Mn_3O_4 、含水マンガン鑛 (Manganite) $M_2O_3 \cdot (OH)_2$ 、菱マンガン鑛 (Rhodochrosite) $MnCO_3$ 等なり。其他最近我國近海の底面には數多の褐色酸化マンガンの球状塊を成して存在せることを發見せり。金屬マンガンは其酸化物若しくは其碳酸鹽 $MnCO_3$ を木炭と共に高温度に熱して得るものなり。

マンガンは灰赤色を帯ひ僅少の磁性を有す。其質硬くして脆く比重は七、四融解點は凡攝氏八〇〇度なり。大氣中に曝露すれば酸化すると鐵よりも速かなり。水と共に熱すれば之を分解して水素瓦斯を發散し、酸中に投すれば溶解して其酸のマンガン鹽を生ず。マンガンは之を銅の如き金屬と融合せしむれば貴重なる性質を有する合金を造る。而して鐵に少量のマンガンを加ふる時は著しく其硬度を増すものなり。含マンガン鐵 (Ferro-Manganese) 或は Spiegeleisen) の如きは方今多量に之を製造して鋼鐵を得るの材料に供す。

◎第一鹽化マンガン $MnCl_2$ 　此化合物は酸化マンガン、水酸化マンガン、

若しくは炭酸マンガンを鹽酸に溶解して得らる。其溶液を蒸發して濃厚ならしむれば鹽化マンガンは $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ なる組成を有する淡紅色の結晶として拆出す。又此化合物は二酸化マンガンを MnO_2 を鹽酸と共に熱して得らるゝと已に鹽素の章に於て示せしか如し。

結晶鹽化マンガンを大氣に觸れしめずして熱すれば分解して一酸化マンガンを MnO 及び鹽化水素となると猶結晶鹽化亞鉛の分解に於けるが如し。其變化を示すと次の如し。

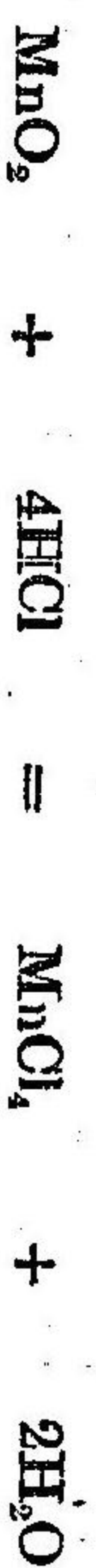


鹽化マンガンは潮解性を有し、善く水に溶解し、アルコールにも多少溶解す。鹽化マンガンは鹽化アンモニウム及び其他金屬の鹽化物と結合して $MnCl_2 \cdot 2(NH_4)Cl$ 等の化合物を生ず。

第二水酸化マンガンを $Mn(OH)_2$ を冷鹽酸に投ずる時は茶褐色の液を得。而して此溶液は第二鹽化マンガンを $MnCl_2$ を含有するもの如し。然れども此液を放置し若しくは之を熱すれば徐々に鹽素瓦斯を放散して淡紅色に變じ第一鹽化マンガンを

殘留す。

又過酸化マンガンを即ち二酸化マンガンを MnO_2 に濃厚なる冷鹽酸を加ふれば二酸化マンガンは全く溶解して液は茶褐色となる。此液中には四鹽化マンガンを $MnCl_4$ を含有するものなるべし。此變化を方程式を以て示すと次の如し。



四酸化マンガンの溶液も之を熱すれば亦分解して鹽素瓦斯を發散し液中には遂に第一鹽化マンガンを殘留す。而して此化學的變化は二酸化マンガンを鹽酸とを用ひて鹽素瓦斯を製するに方りて常に起る處のものなり。此事實より觀る時は第二鹽化マンガンを $MnCl_2$ 及び四鹽化マンガンを $MnCl_4$ は唯溶液となりて存在すれども其性極めて不安定なるを以て之を熱すれば容易に分解して鹽素と第一鹽化マンガンを知る。

第二酸化マンガンを濃厚なる弗化水素液に溶解せるものに弗化ボタシニウムを加ふれば $MnF_2 \cdot 2KF$ なる組成を有する結晶体を生ず。此事實より見る時は四弗化マンガンは純粋に得ると能はずといへども尙此れに近似の化合物の存在せるとを知るに足る。

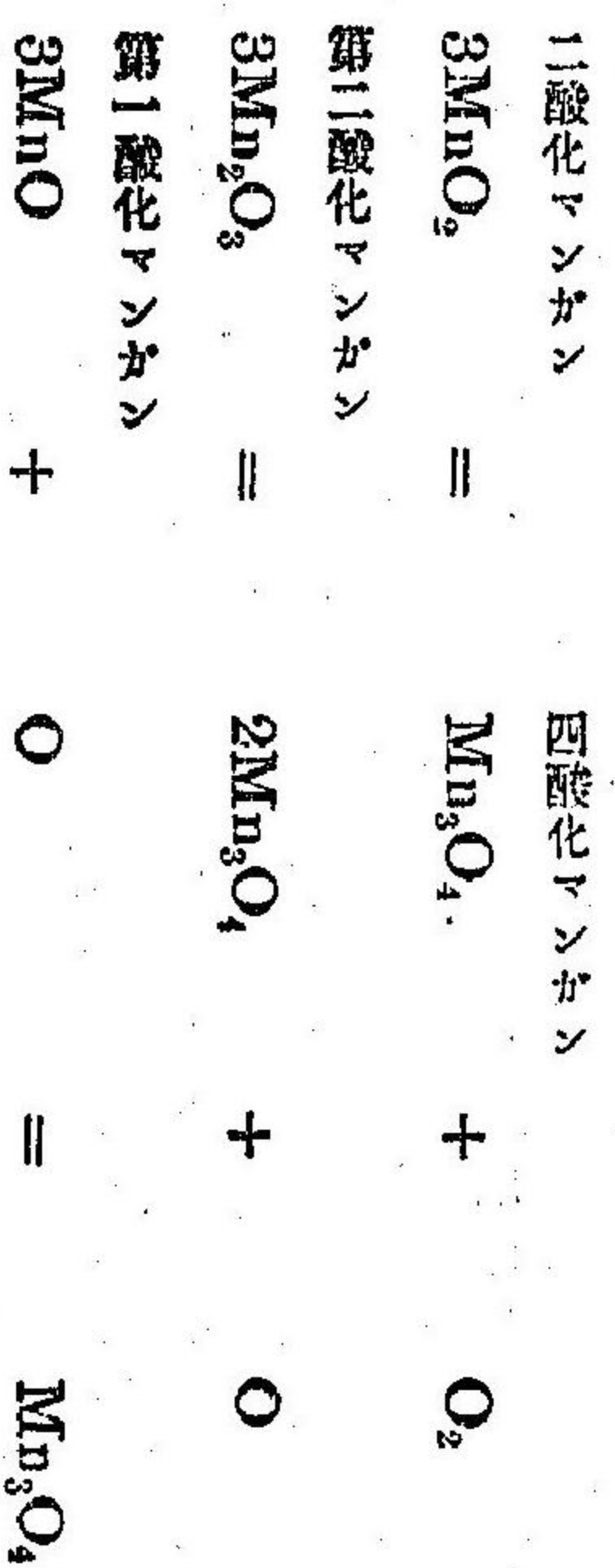
◎マンガンの酸化物

マンガンは酸素と結合して數種の酸化物を生ず。故に此點に於てはマンガンは鉛に類似の性を有す。今鉛とマンガンの酸化物の式を列舉して其組成を比較すると次の如し。

亞酸化鉛	Pb ₂ O	第一酸化マンガ	MnO
酸化鉛	PbO	第二酸化マンガ	Mn ₂ O ₃
三酸化鉛	Pb ₂ O ₃	四酸化マンガ	Mn ₂ O ₄
四酸化鉛	Pb ₃ O ₄	過酸化マンガ	MnO ₂
過酸化鉛	PbO ₂	三酸化マンガ	Mn ₂ O ₃
		七酸化マンガ	Mn ₂ O ₇

鉛の酸化物は之を大氣中に於て熱すれば遂に四酸化鉛 Pb₃O₄ に變するか如くマンガンの酸化物も亦之を熱すれば四酸化マンガ Mn₂O₄ となる。已に酸素の章に於て示せしか如く二酸化マンガを熱して酸素瓦斯を得るの化學的變化は此理に由るなり。第二酸化マンガ Mn₂O₃ も亦之を熱すれば其含有の酸素の一部分を

游離す。之に反し第一酸化マンガ MnO を空氣中に熱すれば酸素と結合して四酸化マンガとなる。此等の化學的變化を方程式を以て示すと次の如し、



總てマンガンの酸化物はアルカリの處在に於て之に劇烈なる酸化劑の作用を呈せしむる時は過マンガ酸のアルカリ鹽 Mn₂MnO₄ に變す。而して此鹽は七酸化マンガ Mn₂O₇ より分岐して成れるものなり。之に反し過マンガ酸鹽を酸の處在に於て還元する時は其酸に符合する第一マンガンの鹽となる。概言すればマンガンはアルカリの處在に於ては最高等の酸化度に達し、酸の處在に於ては最下等の酸化度に還元す。

○第一酸化マンガ MnO 此化合物は炭酸マンガ若しくは他のマンガンの酸化

物を水薬瓦斯中に熱して得る處の淡褐色の粉末なり。大氣中に放置すれば容易く酸化して四酸化マンガンとなり、酸に溶解すれば其酸に符合せる第一マンガンの鹽となる。

◎第一水酸化マンガン $Mn(OH)_2$ 。此化合物は第一酸化マンガンに符合せるマンガンの水酸化物にして第一マンガン鹽の溶液に水酸化アルカリ液を加へて生ずる處の白色の沈澱なり。之を大氣に觸れしむれば速に酸素を吸収して $Mn(OH)_2$ 及び $MnO(OH)$ 等の第二水酸化マンガンとなりて褐色に變ず。

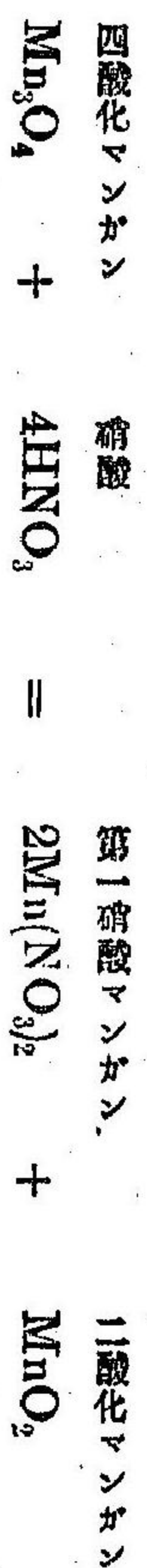
實驗第一七三 第一硫酸マンガン $MnSO_4$ の溶液に水酸化アルカリ液を加ふれば最初には白色の第一水酸化マンガン $Mn(OH)_2$ の沈澱を生ず。然れども之を大氣中に放置し若しくは之を容るゝ試験管を振盪する時は沈澱は速に褐色に變ずるを觀るなり。是れ第一水酸化マンガンの酸化して第二水酸化マンガンとなるに由る。

◎第二酸化マンガン Mn_2O_3 。此化合物は天然に在りては茶褐色の結晶体なる褐色マンガン礦として存在す。又他の酸化マンガンを酸素中に於て適度に熱すれば第二酸化マンガンは黒色の粉末として得らる。之に酸を加ふれば不安定なる性を有する第二マンガンの鹽となる。

◎第二水酸化マンガン 第二水酸化マンガンに二種ありて其組成は $Mn(OH)_2$ 及び $Mn(OH)_3$ なり。而して前者は天然に於ては含水マンガン礦となりて存在す。此物は水酸化ア

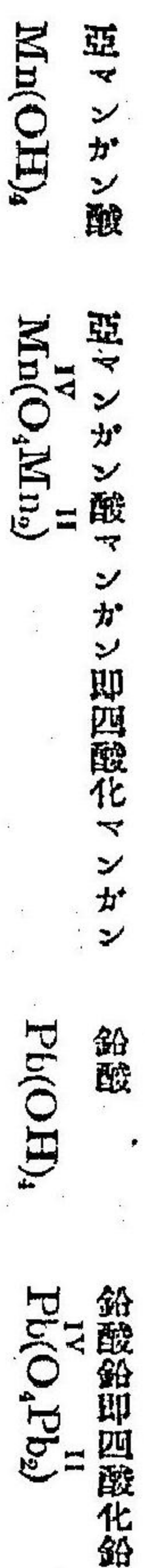
$Mn_2O_3 \cdot nH_2O$ 及び水酸化クロム $Cr(OH)_3$ に匹敵せる組成を有す。後者は第一水酸化マンガン $Mn(OH)_2$ にアモニウム水を混ぜるものを大氣中に放置し酸化作用に由りて生ずる處の茶褐色の粉末なり。

◎四酸化マンガン Mn_2O_4 。天然に於ては茶褐色の輝マンガン礦として存在す。已に述べしが如く他のマンガンの酸化物を大氣中に於て灼熱するに由りて生ずる處の茶褐色の粉末なり。之に硝酸を加ふれば其一分は溶解して第一硝酸マンガン $Mn(NO_3)_2$ となり同時に二酸化マンガンの粉末を殘留す。此變化は四酸化鉛 Pb_2O_4 の硝酸に逢ふて硝酸鉛 $Pb(NO_3)_2$ 及び過酸化鉛 PbO_2 を生ずると同一なり。即ち

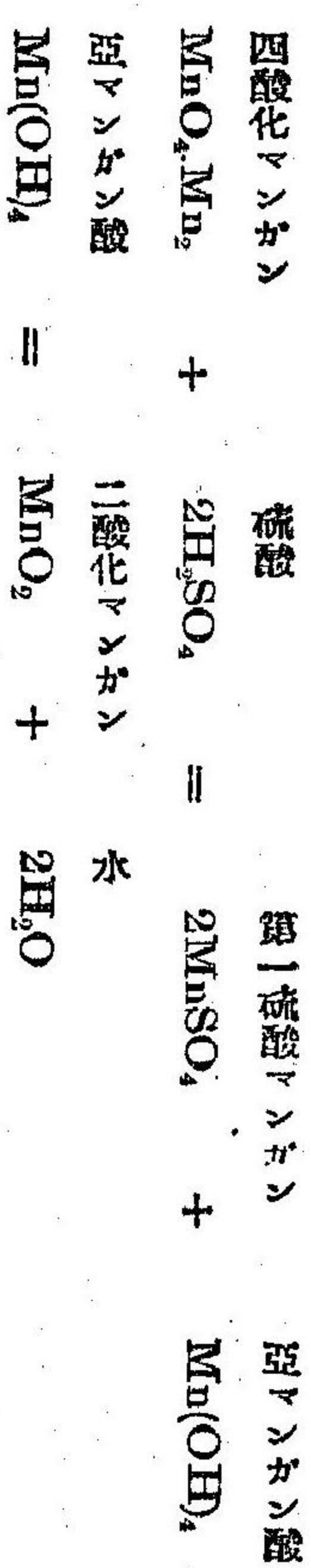


加之四酸化マンガンを稀薄なる硫酸に投ずる時は第一硫酸マンガン $MnSO_4$ 及び二酸化マンガンを生ずると前と同一の變化に由るものなり。此等の事實に由りて見れば四酸化マンガンは亞マンガン酸 $Mn(OH)_2$ の第一マンガン鹽なるか如し。故に四酸化マンガンは鉛酸 $Pb(OH)_2$ の鉛鹽より成れる四酸化鉛 Pb_2O_4 に匹敵せる組成

を有するものなり。此關係を示すと次の如し。

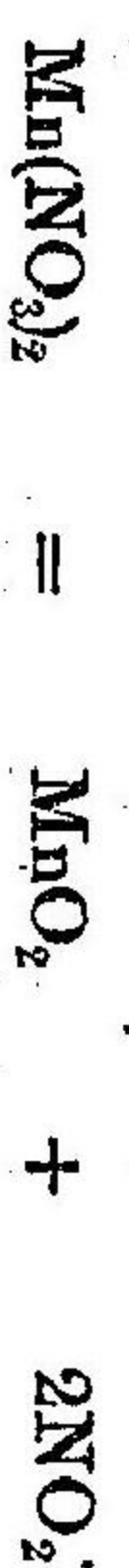


右に示せる四酸化マンガンの構造式より觀れば此物の硫酸に逢ふて第一硫酸マンガンと二酸化マンガンを生ずる化學的變化は次の二方程式を以て示し得べし。



◎二酸化マンガン即ち過酸化マンガン MnO_2 此物はマンガンの礦物中主要なるものにしてマンガン化合物を製する重なる原料なり。過酸化マンガン礦即ち黑色マンガン礦は暗銅色針狀の結晶体にして我邦に於ては能登羽後陸奥等に多量に産出す。二酸化マンガンの無定形なる礦物を硬マンガン礦 (Psilomelane) とし、其水及び土類を含有せるものをマンガン土 (Wad) といふ。共に天然多量に産出するものなり。

二酸化マンガンは第一硝酸マンガン $Mn(NO_3)_2$ を大氣中に於て適度に熱すれば黑色の粉末として生出す。即ち



是を高温度に熱すれば酸素瓦斯を發散して、四酸化マンガンとなると已に述べしか如し。又之に冷かなる酸を加ふるも容易に化學的變化を呈せず。若し此場合に鹽を生ずるとあるも其性は不安定なり。例へば二酸化マンガンを冷硝酸に溶解すれば $MnO_2 \cdot 2NO_2$ なる組成を有する黄色の鹽を生ずれども此れに水を加ふれば忽ち分解して再び二酸化マンガンを沈澱す。

二酸化マンガンを濃厚なる硫酸と共に熱すれば酸素瓦斯を遊離して第一硫酸マンガンを生ず。即ち



第一硫酸鐵 $FeSO_4$ 或は樟酸 $C_2H_2O_2$ の如き酸化し易き化合物に二酸化マンガンと硫酸とを加へて熱すれば第一硫酸鐵は容易に酸化して第二硫酸鐵 $Fe_2(SO_4)_3$ となり、樟酸は二酸化炭素瓦斯及び水となる。故に二酸化マンガンと硫酸との混合物は劇性

の酸化劑なり。

前に言へる如く二酸化マンガンを濃厚なる鹽酸を加へて得る處の茶褐色の液を熱すれば鹽素瓦斯を發散して液中には第一鹽化マンガンの $MnCl_2$ を殘留す。故に過酸化マンガンの鑛は鹽素瓦斯の製造に用ふるものなり。

過酸化マンガンの鑛は坊間に於ては黑色マンガンを若しくは單にマンガンを稱するものにして漂白粉の製造に要する鹽素瓦斯を製するの外合マンガンの鋼及び酸素瓦斯の製造に於て多量に用ひらる。加之此鑛はガラス製造に供するものにして其少量を融解せるガラスに加ふればガラスの原料中に含有せる有機物及び鐵の化合物等を酸化してガラスの色を清淨ならしむる等其用途頗る廣し。

○ウエルドンの二酸化マンガンの再製法 (Weldon's Process of the Recovery of Manganese dioxide) 此法は漂白粉の製造に方り鹽素瓦斯を發生するの後其器中に殘留せる第一鹽化マンガンの液より再び二酸化マンガンを製出するものなり。第一鹽化マンガンは價値少きものなりといへども相當の方法を施して之を二酸化マンガンを若しくは之に類似せる化合物に變化せしむる時は之に鹽酸を作用せしめて再び鹽素の製造に供し得べきなり。今鹽素發生器中に殘留せる第一鹽化マンガンの溶液に石灰を加ふる時は第一水酸化

マンガンを沈澱す。即ち

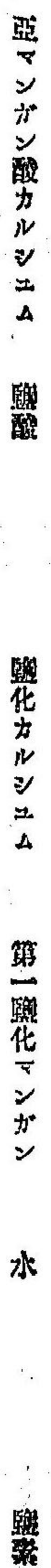


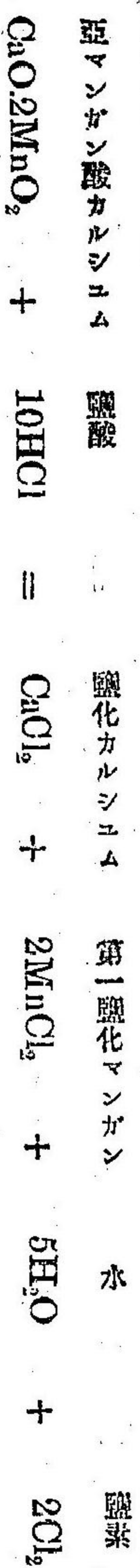
第一水酸化マンガンを尙過量の石灰を加へて之を大氣中に放置する時は水酸化マンガンは酸化し遂に石灰と結合して $CaMnO_3$ 及び $CaMn_2O_7$ なる組成を有する亞マンガンの酸カルシウムとなる。其變化は次に示す如し。



亞マンガンの酸カルシウム

此反應に由りて生ずる處の亞マンガンの酸カルシウムの式を更むれば $CaO \cdot MnO_2$ 及び $CaO \cdot 2MnO_2$ となるを以て其組成中にありてはマンガンは二酸化マンガんに於るか如く多量の酸素と結合して存在せるとを知る。故に亞マンガンの酸カルシウムは二酸化マンガんに代用し、之を鹽酸と共に熱して鹽素瓦斯の製造に供するを得べし。此變化を方程式を以て示すと次の如し。





實際に於てウエルドンの法に由りて鹽化マンガニ液より亞マンガニ酸カルシニムを得るには此液に白堊末を加へて液中に存在せる過剰の酸を中和し其液の澄むを待ち之に石灰を加へて水酸化マンガニを沈澱せしむ。此際用ふる處の石灰の量は豫め計算して液中のマンガニを水酸化マンガニに變し且此れを亞マンガニ酸カルシニムとなすに足らしむるを要す。

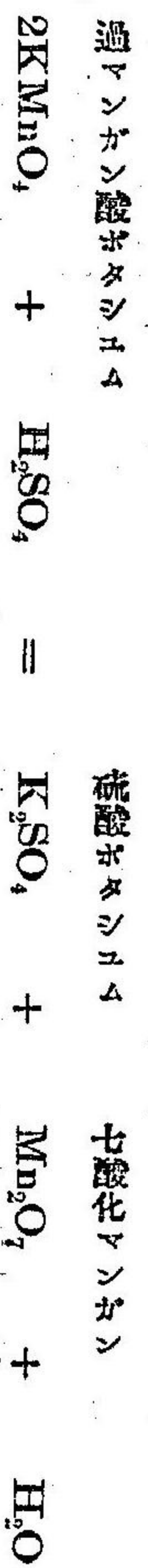
今水酸化マンガニと石灰との混合物に水蒸氣及び空氣を吹込む時は亞マンガニ酸カルシニムは黒色の粉末として沈澱す。此方法に依り最初に鹽素の製造に供せし二酸化マンガニは之を再製して亞マンガニ酸カルシニムとなし以て復び鹽素の製造に充つる時は漂白粉製造の費用は頗る之を減するを得べきなり。

又右の法に依て得る處の亞マンガニ酸カルシニムに稀薄の鹽酸を加へて其石灰分を溶解せしむる時は容易に二酸化マンガニを製出し得べし。

三酸化マンガニに匹敵せるマンガニの水酸化物 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ は第一マンガニ鹽の溶液にアルカリを加へ之に鹽素瓦斯を通し若しくは漂白粉の溶液を注加し其酸化作用に由て製出するなり。即ち

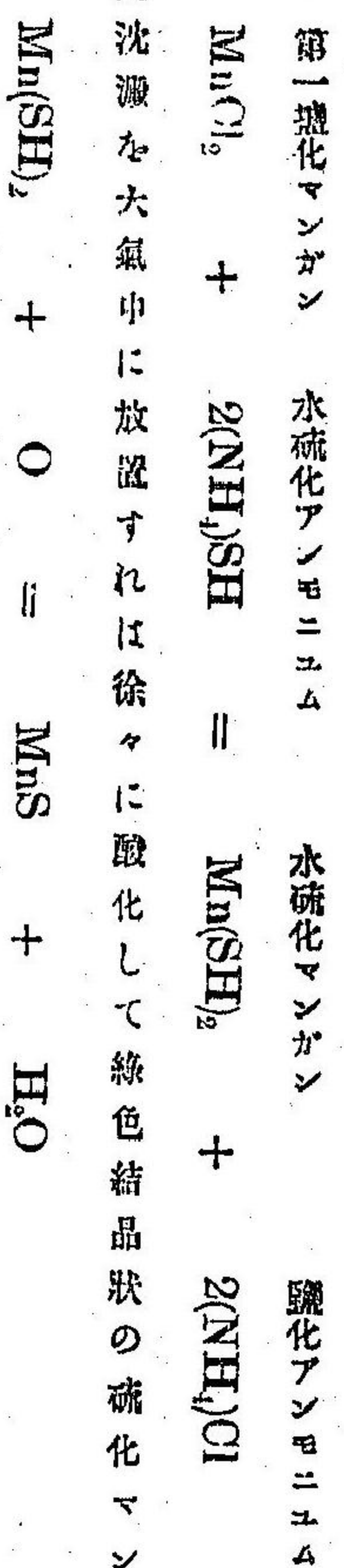


○七酸化マンガニ Mn_2O_7 此化合物は過マンガニ酸キタミニム KMnO_4 に濃厚なる硫酸を加へて得る處の赤色油狀の液体なり。其變化は次に示す如し。



七酸化マンガニは不安定なる性を有し通常の溫度に於ては徐々に分解して酸素瓦斯を發散し之を緩に熱する時は一層速に分解して三酸化マンガニ Mn_2O_3 より成れる紫色の蒸氣を發し尙高溫度に於ては爆裂す。水に觸るゝ時は直に之を化合して過マンガニ酸 H_2MnO_4 を生ず。此物は最も劇烈なる酸化劑にして紙の如き可燃物に觸るゝ時は直に之を燃焼す。

○硫化マンガニ MnS 第一マンガニ鹽の溶液に水酸化アモニニムを加へて得る處の肉色の沈澱は悉くは水酸化マンガニにして $\text{Mn}(\text{SH})_2$ なる組成を有するものならん。而して其生成は次の方程式を以て示し得べし。



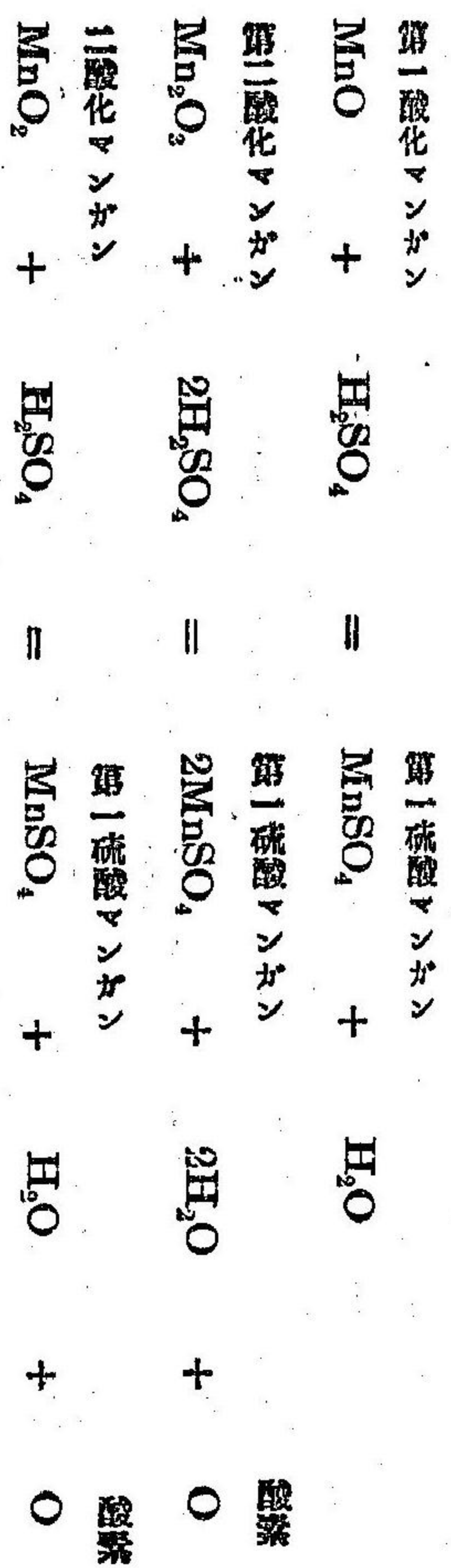
硫化マンガンは天然に在りては硫マンガン礦 (Abundite) となりて稀に存在す。之に酸を加ふれば硫化水素瓦斯を發して第一マンガン鹽となる。
又二酸化マンガン MnO_2 に符合せる二硫化マンガン MnS_2 は天然に在りては二硫化マンガ
ン礦 (Hauchite) となりて存在するものなり。

實驗一七四 第一マンガン鹽の溶液に硫化水素瓦斯を通ずるも反應を呈せずといへども此溶液に水酸化アンモニウム液を加ふれば第一水酸化マンガンは肉色の沈澱となりて生出す。此れを容るる試験管の口を指頭を以て塞ぎ沈澱を空氣と共に振盪する時は水酸化マンガンは徐々に酸化し綠色に變して第一硫化マンガンとなる。又之に稀薄なる鹽酸を加ふる時は容易く溶解して第一鹽化マンガンを生ず。

◎第一炭酸マンガ $MnCO_3$ 此化合物は天然に在りては菱マンガ
鐵となりて存在し、本邦に於ては羽後國東村に産出す。第一マンガン鹽の溶液に炭酸アルカリ液を加ふれば第一炭酸マンガンは淡綠色の沈澱となりて生出す。之に酸を加ふれば容易く溶解し、又之を熱すれば分解して四酸化マンガ Mn_2O_4 と二酸化炭素瓦斯に變ず。

◎第一硫酸マンガ $MnSO_4$ 總てマンガンの酸化物は之を濃厚なる硫酸と共に熱すれば第一硫酸マンガンを生ず。而してマンガンの高等なる酸化物に

在りては此際酸素瓦斯を發散す。各種マンガンの酸化物の硫酸に於ける化學的變化を方程式を以て示すと次の如し。



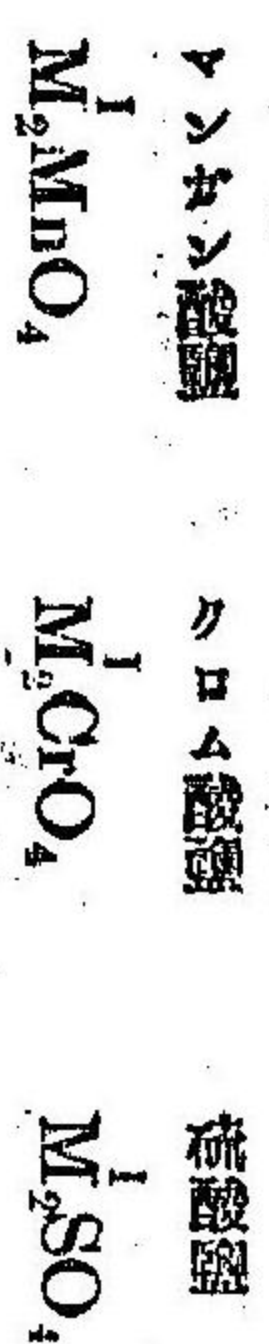
硫酸マンガンの水溶液より結晶するや低温度に於てするものは七分子の結晶水を含有し、常温度に於てするものは五分子の結晶水を含有す。故に此性に於ては硫酸マンガンは硫酸銅 $CuSO_4$ に類似す。七分子の結晶水を含有せる第一硫酸マンガンは鮮紅色斜形の結晶体にして其五分子の結晶水を含有せるものは淡紅色三斜形の結晶を成す。通常坊間に霽く處のもの即ち是れなり。

○第二硫酸マンガ $Mn_2(SO_4)_3$ 此鹽は四酸化マンガ Mn_2O_4 若しくは二酸化マンガンの粉末を冷硫酸に溶解して得る處の暗綠色無定形の粉末なり。之に水を加へ若しくは之を熱

する時は容易く分解して第一硫酸マンガンとなる。第二硫酸マンガンは硫酸アルカリ等と結合してマンガン明礬を生ずるとキタシエム、マンガン明礬 $KMn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ に於けるか如し。而してマンガン明礬は之に符合せるアルミニウム明礬、クロム明礬等と類似の性質を有す。此事實より観る時はマンガンは其第二類化合物に於てはアルミニウムに等しく三原子價を有するもの如し。

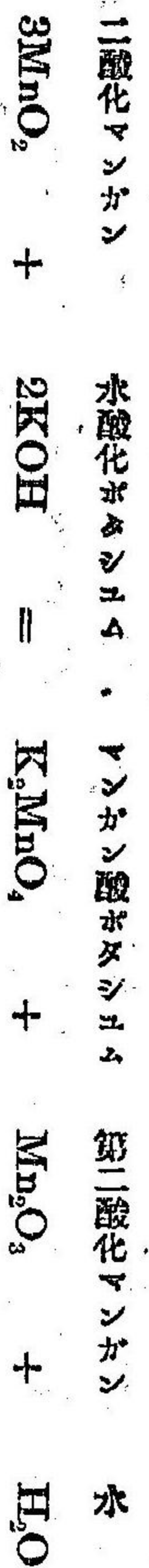
◎マンガン酸 MnO_2 、 $MnO(OH)$ 及びマンガンの酸化

物を水酸化アルカリの處在に於て劇性の酸化劑を以て處理する時はマンガンのアルカリ鹽となる。而して此變化は之と同じ場合に於て酸化クロムのクロム酸鹽となり硫黄化合物の硫酸鹽となるに類す。而してマンガンの酸鹽、クロム酸鹽及び硫酸鹽は皆均一の組成を有すると次に示すが如し。

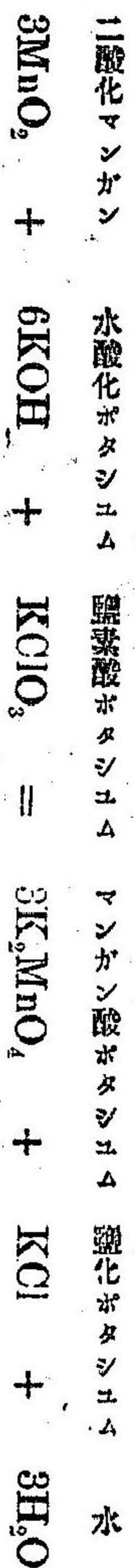


然りとすへどもマンガンの酸鹽は其性不安定にしてアルカリの處在にあらざれば存在すると能はず。而して此鹽の分解する時は常に過マンガンの酸鹽 Mn_2O_7 を生ずるものなり。

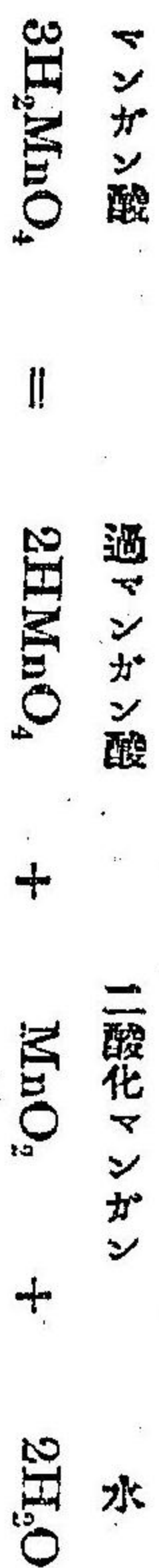
マンガンの酸 Mn_2O_7 は二酸化マンガンを水酸化キタシエムと共に融解して生出す。此際起る處の化學的變化は次に示すが如し。



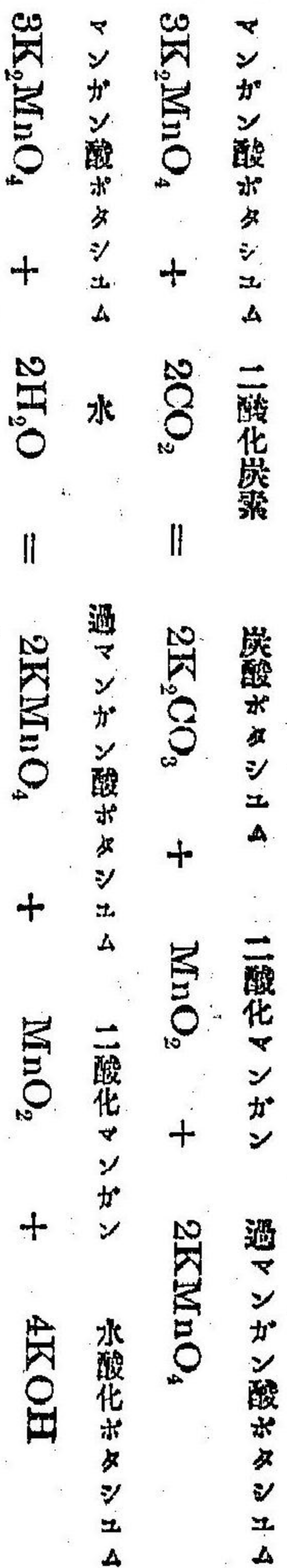
又マンガンの酸 Mn_2O_7 は二酸化マンガンの水酸化キタシエム及び鹽素酸キタシエムの混合物を融解して容易く得らるるものなり。此際起る處の變化は次の如し。



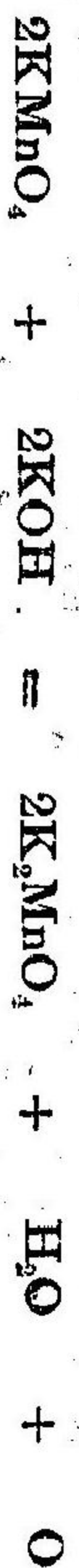
右の反應に由りて得る處の塊を水に投ずる時は暗綠色の溶液を得。此を硫酸を容るる器上に置き熱を加へずして蒸發すればマンガンの酸 Mn_2O_7 は暗黒色の小結晶として析出す。此物に冷硫酸を加ふる時は復分解に由りて游離狀のマンガンの酸 H_2MnO_7 を生ずれども此物は速に分解して過マンガンの酸 H_2MnO_4 及び二酸化マンガンとなる。次に示すが如し。



又マンガンの酸鹽の溶液に二酸化炭素瓦斯を通し若しくは其液を沸騰せしむる時は鹽は速に酸化して過マンガンの酸鹽となる。今此等の變化を方程式を以て例せば次の如し。



概言すればマンガン酸鹽類は酸の存在に於ては酸化して過マンガン酸鹽類となること、之に反し過マンガン酸鹽類はアルカリの存在に於ては還元してマンガン酸鹽類となる。例へば過マンガン酸ポタシユムの溶液に水酸化ポタシユム液を加へて沸騰する時は紫色の過マンガン酸ポタシユム液は還元しマンガン酸ポタシユムとなりて綠色に變す其變化は次の如し。



過マンガン酸鹽のアルカリ溶液を沸騰するの際液中に酸化し易き化合物の存在する時は過マンガン酸鹽は一層還元の度を進めて屢々マンガン酸鹽 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ となるもあり。

實驗一七五 二酸化マンガンの少量を取り、之に炭酸ソヂヤムと少量の硝石を加へ、之を坩堝に入れて融解すれば美麗なる綠色を帯ふるマンガン酸ソヂヤム Na_2MnO_4 の塊を生ず。而して此反應はマンガンの存在を検出するに應用ひらる。

實驗一七六 水酸化ポタシユムの濃厚なる溶液に少量の過マンガン酸ポタシユムの

結晶を加へて熱する時は過マンガン酸ポタシユムは還元してマンガン酸ポタシユム K_2MnO_4 となるを以て液は綠色に變するを見る。此溶液の一部分を取り、之に水を加へて稀釋し、更に稀薄なる硫酸を注加して液を微に酸性となす時は綠色の液は速に變して暗紫色となる。是れマンガン酸ポタシユムの酸化して過マンガン酸ポタシユムに變するに由るなり。

◎過マンガン酸 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 及び過マンガン酸ポタシユム KMnO_4

過マンガン酸鹽類を得るには前に示せしか如くマンガン酸鹽の溶液を沸騰し若くは之に二酸化炭素瓦斯を通ずるを以て最も簡易の法とす。而して游離狀の過マンガン酸は過マンガン酸バリユム $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ に適量の硫酸を加へ複分解に由りて之を生出するものとす。過マンガン酸は赤紫色の液体なりといへども其性極めて不安定にして、之を放置し若しくは日光に曝露する時は速に分解し、酸素瓦斯を游離して水酸化マンガン $\text{MnO}(\text{OH})_2$ の沈澱を生ず。

過マンガン酸ポタシユム KMnO_4 は二酸化マンガンの粉末を水酸化アルカリと共に融解して多量に製造するものなり。此變化に由て生ずる亞マンガン酸ポタシユムを酸化せしめて最初にマンガン酸ポタシユムに變せしめんには時としては大

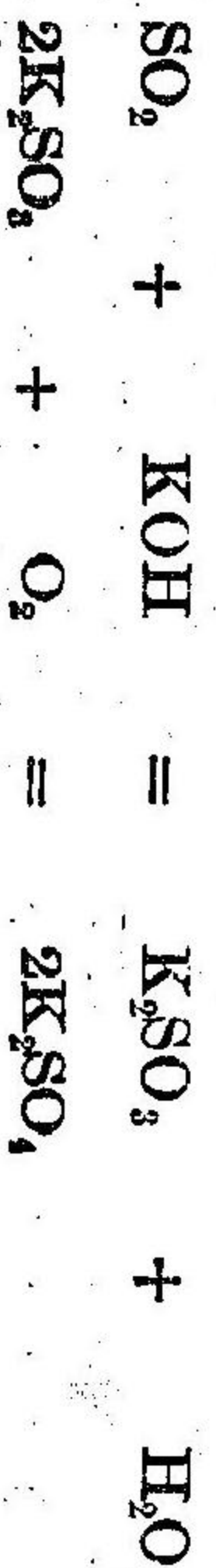
氣中の酸素を利用し、又或場合に於ては水酸化ポタシニウムに加ふるに鹽素酸ポタシニウム若しくは硝石の如き酸化劑を以てす。而して此等の場合に於てマンガン酸ポタシニウムを生ずるの化學的變化は次に示すか如し。



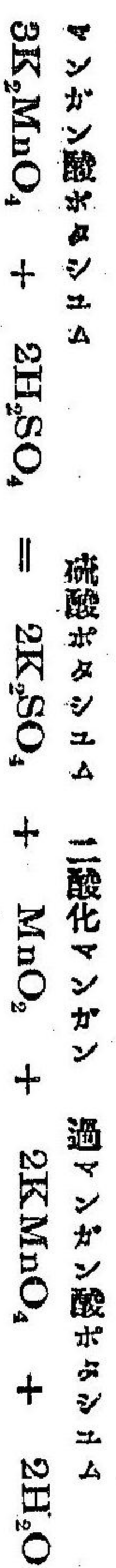
水酸化ポタシニウムの二酸化マンガンに於ける作用は最初に亞マンガン酸ポタシニウム K_2MnO_3 を生じ此物は酸化してマンガン酸ポタシニウム K_2MnO_4 なるものにして此等の變化を方程式にて示すと次の如し。



右に示せる變化は二酸化硫酸 SO_2 の水酸化ポタシニウムに逢ひて亞硫酸ポタシニウム K_2SO_3 となり、此物の再び酸化して硫酸ポタシニウムに變ずると同一なり。即ち



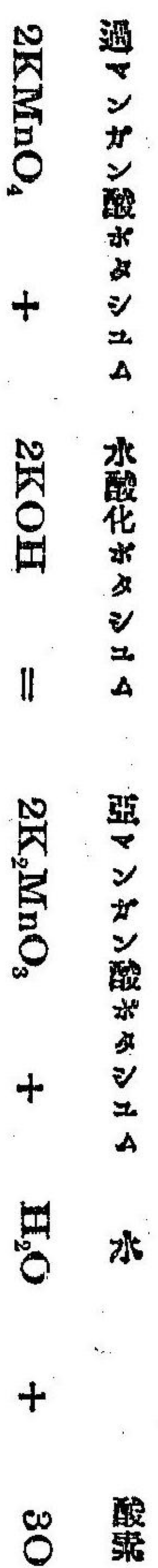
右の方法に由て得る處のマンガン酸ポタシニウムの塊を水中に投して水溶液となり、之に稍過剰の硫酸を加ふればマンガン酸ポタシニウムは酸化して過マンガン酸ポタシニウムを生ずると次に示すか如し。



終りに此溶液を蒸發して濃厚ならしむる時は過マンガン酸ポタシニウムは金屬様綠色の光澤を帯ふる針狀の結晶となりて拆出す。此物は過鹽素酸ポタシニウム KClO_4 と同一の結晶形を有す。過マンガン酸ポタシニウムは通常の温度に於ては一六倍の水に溶解し、其液は深紫色を呈す。又此化合物は極めて分解し易きを以て之を貯ふるには常に精淨なるガラス器を以てし務めて有機物に觸れざらしむべし。過マンガン酸ポタシニウムは酸の處在に於て分解する時は其酸に符合せる第一マンガンの鹽を生じ以て酸素を游離す。今過マンガン酸ポタシニウムと硫酸とを共に熱して起る處の化學的變化は次に示すか如し。

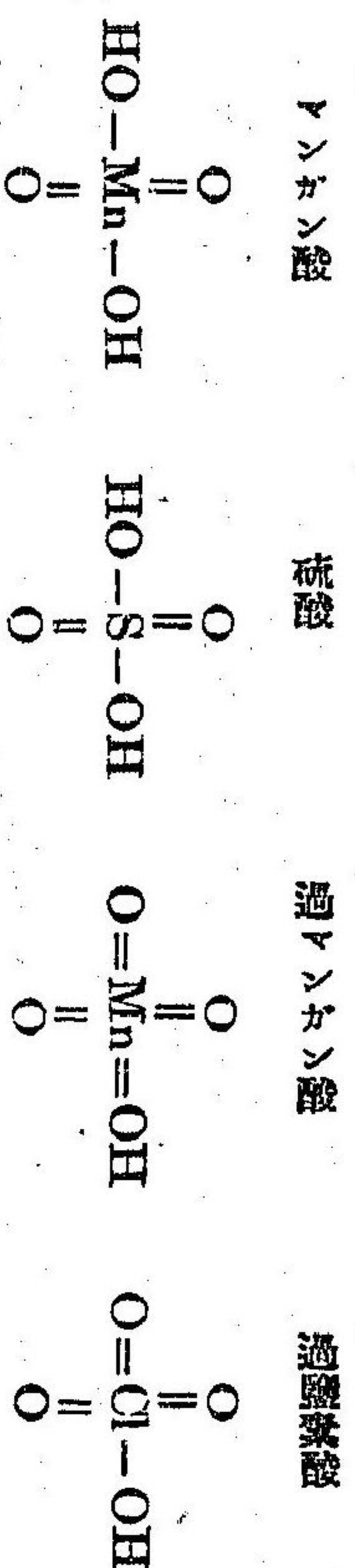


故に過マンガン酸ポタシウムと酸との混合物を酸化剤として用ふる時は此鹽の二分子は酸素の五原子を游離するものなり又此鹽にアルカリ液を加へ酸化剤として用ふる時は過マンガン酸ポタシウムは亞マンガン酸ポタシウム K_2MnO_2 となるを以て過マンガン酸ポタシウムの二分子は三原子の酸素を游離すると次の方程式に依て之を見るべし。

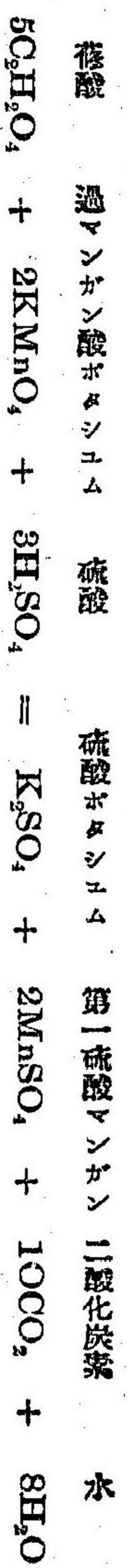


過マンガン酸ポタシウムは著しき酸化力を有するを以て貴重なる防腐劑なり又過マンガン酸ソヂウムは稍廉價に製し得るものなれば此目的に充つると隨て多く且此化合物は夫の有名なるコンマリー氏の防臭液(Condy's Disinfecting Liquid)等の主成分なり。

マンガン酸及び過マンガン酸の構造は各硫酸及び過酸素酸の構造に符合するものにして之を示すと次の如し。



實驗第一七七 少量の硫酸を水に溶解し之に少量の硫酸を加へて熱し然る後此溶液に過マンガン酸ポタシウム液を滴加する時は過マンガン酸ポタシウム液の紫色は忽ち消失して同時に二酸化炭素瓦斯の發生するを見る。然れども液中に存在せる硫酸の全く酸化して水と二酸化炭素に變せし後は此液に向過マンガン酸ポタシウム液を加ふるも其紫色は依然として變ずるとなし。此際における化學的變化は次に示すが如し。



實驗第一七八 通常の井水を試験管に盛り極めて稀薄なる過マンガン酸ポタシウムの溶液の一滴を之に加へて沸騰する時は過マンガン酸ポタシウムは水中に含有せる有機物の爲に還元せられて其紫色を失ひ遂に微量の水酸化マンガンの沈澱を生ずるを見る。若し此試験に供する水極めて不純にして多量の有機物を含有するものなる時は其過マンガン酸ポタシウム液を分解するの量は更に多かるべし。

此法を適當に應用する時は飲料水中に含有せる有機物の量を檢し得べし。

實驗第一七九

過マンガン酸ポタシウムは還元し不溶性の水酸化マンガンとなりて紙片に附着し以て茶褐色を呈するを見る。若し又過て此液に手指を觸るるも皮膚は直に茶褐色となる。

實驗第一八〇 少量の硫酸を混せる第一硫酸鐵 $FeSO_4$ の溶液に過マンガン酸ポタシウムの溶液を滴加する時は第一硫酸鐵は酸化して第二硫酸鐵 $Fe_2(SO_4)_3$ に變するを以て過マンガン酸ポタシウムの紫色は速に消失するを認む。而して此液中に存在せる第一硫酸鐵の全く第二硫酸鐵に變するに至れば消色の作用忽ち休止す。故に此法に依て或溶液中に存在せる第一硫酸鐵を定量するを得べし。

◎ マンガンの鑑識法

- (5) 總てマンガンの化合物は之を硼砂若しくは磷鹽と共に白金線の一端に附着し酸化焰を以て熱する時は赤紫色の球を得。此球を還元焰を以て熱すれば其色は消失すべし。
- (6) マンガン化合物を硝酸及び過酸化鉛と共に熱する時は過マンガン酸 $HMnO_4$ を生じて其液は紫色となる。

(ハ) マンガンの化合物に水酸化アルカリ若しくは炭酸ポタシウムを加へて融解する時は鮮綠色のマンガン酸ポタシウム K_2MnO_4 の塊を生ず。

(ニ) 水酸化アルカリを第一マンガンの溶液に加ふる時は白色第一水酸化マンガ $Mn(OH)_2$ を沈澱す。然れども此沈澱は大氣に觸るれば徐々に酸化して茶褐色に變す。又第一水酸化マンガンの沈澱にアンモニア水及び鹽化アンモニウム液を加ふれば溶解す。然れども此溶液を大氣中に放置すれば徐々に酸素を吸収して茶褐色に變し第二水酸化マンガ $Mn(OH)_2$ となる。

(ホ) マンガンの溶液に炭酸アンモニウム NH_4CO_3 の溶液を加ふれば淡綠色の炭酸マンガ $MnCO_3$ の沈澱を生ず。

(ヘ) マンガンの溶液に硫化アンモニウム $(NH_4)_2S$ を加ふれば肉色水硫化マンガ MnS の沈澱を生ず。此物は容易く稀薄なる鹽酸に溶解す。又此沈澱を大氣に觸れしむる時は綠色に變して硫化マンガ MnS となる。

(ド) マンガンの溶液に水酸化アルカリを加へ之に鹽素水若しくは臭素水を注加して放置すれば $MnO_2 \cdot H_2O$ 及び $MnO_2 \cdot 2H_2O$ 等より成れる黑色の沈澱を生ず。

(ち) 過マンガン酸鹽例へは過マンガン酸ポタシウム(KMnO₄)の溶液は有機物若しくは還元剤に觸れて速に固有の紫色を變ずるを以て容易く之を鑑識し得べし。

第三十九章 第八屬元素

鉄族

鉄 ニッケル コバルト

◎鉄族元素の通論 此族中の元素は互に近似の性質を有す。例へは各元素の原子量は鐵は五六、ニッケルは五八、六コバルトは五八、七なるが如し。又マンガンの原子量は五五にして其性鐵に類似す。

鐵は二類の化合物を造り其第一類化合物に在りては二原子價を有し、第二類化合物に在りては三原子價を有するものゝ如し。而して此等化合物の組成はマンガンの第一類及び第二類の化合物の組成に匹敵す。今主要なる鐵化合物の式を例擧すれば左の如し。

第一類化合物	第一鹽化鐵	第一水酸化鐵	第一酸化鐵	第一硫酸鐵
	FeCl ₂	Fe(OH) ₂	FeO	FeSO ₄ 等
第二類化合物	第二鹽化鐵	第二水酸化鐵	第二酸化鐵	第二硫酸鐵
	FeCl ₃	Fe(OH) ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃ 等

第一類化合物の多くは之を大氣に觸れしめ若しくは酸化劑を以て處理する時は容易く第二類化合物に變し、第二類の化合物は還元剤の作用を受けて第一類化合物に復す。而して此等の化合物中二原子價の鐵を含有するものの組成は亞鉛族元素の化合物及びマンガンの第一類化合物の組成に匹敵す。又三原子價を有する鐵を含有する化合物はアルミニウム、マンガン及びクロムの第二類化合物と類似の性を有せり。

加之鐵はマンガン酸H₂MnO₄及びクロム酸H₂CrO₄に匹敵せる鐵酸H₂FeO₄の如き高等の化合物を生ずるの性に於ても亦マンガン及びクロムに類似す。ニッケル及びコバルトは各二類の化合物を生ずる性質に於て鐵に類似すといへども此二元素は好みて第一類の化合物を造る。其主要なるものを例擧すれば

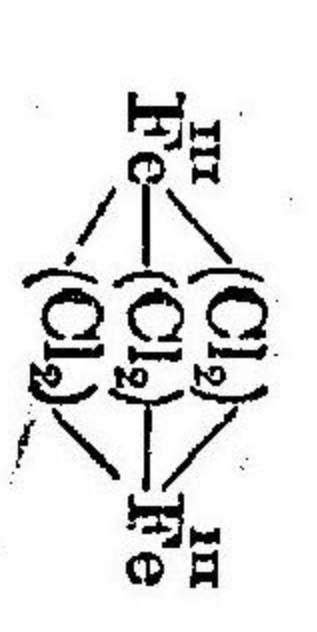
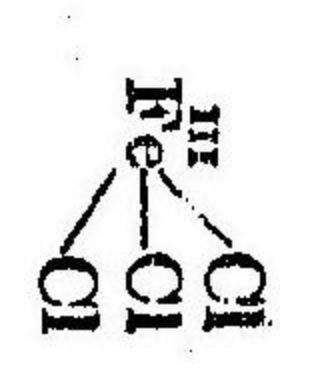
第一類ニッケル化合物

第一類ニッケル化合物	第一類ニッケル化合物	第一類ニッケル化合物	第一類ニッケル化合物	第一類ニッケル化合物
NiCl_2	Ni(OH)_2	NiO	$\text{Ni(NO}_3)_2$	NiSO_4 等
第一類ニッケル化合物	第一類ニッケル化合物	第一類ニッケル化合物	第一類ニッケル化合物	第一類ニッケル化合物
CoCl_2	Co(OH)_2	CoO	$\text{Co(NO}_3)_2$	CoSO_4 等

の如し。而してコバルトの第二類化合物を生ずるの性は鐵に比すれば微弱なりといへどもニッケルに比すれば較強し。故にコバルトの三原子價を有する化合物は其存在僅少にして之に匹敵するニッケルの化合物に至りては幾希なり。鐵は其第一類化合物に在りて二原子價を有することは此等化合物の銅、亜鉛等の如き確然たる二原子價を有する金屬の化合物に類似の性質あるを以て之を知るべし。

第一鹽化鐵の蒸氣の密度を檢する時は FeCl_3 、 Fe_2Cl_6 の同數分子を含有するを示す。此事實は尙研究の餘地を存するものなれども茲に深く論究するを得ざるが故に今鹽化鐵は FeCl_3 なる單一なる式を以て顯すべきものと仮定するに止め、而してニッケル及びコバルトも亦其第一類の化合物に於ては二原子價を有するものと看做すべし。第二類鐵化合物の式は常に鐵の二原子を含有するものとして顯すべきや否やの問題は

尙多少の疑義を存す。例へば第二鹽化鐵は Fe_2Cl_6 なる式を以て顯すべきか將た FeOCl_2 なる式を以てすべきか。今攝氏五〇〇度に於て此化合物の蒸氣の密度を檢する時は恰も FeCl_3 なる式を以て顯すべきもの、如し。然れども尙高温度に於ては其分子は分離して FeCl_3 なるもの、如し。又第二類鐵化合物は一般にアルミニウム化合物に類似の性を有する點より考察を下すもアルミニウム其化合物に於けるが如く鐵も亦其第二類化合物の多くに於ては三原子價を有するもの、如し。加之第二鹽化鐵は他の金屬の鹽化物と結合するの性を有するものなるが故に第二鹽化鐵 Fe_2Cl_6 の二分子は亦互に結合して $\text{Fe}_4\text{Cl}_{12}$ なるもの、看做すを得べし。此説明も尙將來實驗の確定を待つべし。當今化學者の信する處に依ればアルミニウム、クロム、マンガンは其第二類化合物に於ては三原子價を有するものと信するが如く鐵も亦其第二類化合物に於て三原子價を有するものと假定せり。然る時は第二鹽化鐵 Fe_2Cl_6 及び其二分子の結合より成れる $\text{Fe}_4\text{Cl}_{12}$ なる化合物は各次の構造式を以て顯し得るものとす。



鐵 (Iron) 記號 Fe 原子量 五六

◎鐵の處在 鐵は人生必須の金屬にして古來百工技藝上主要の地位を占め

人生の福利を増進せしと皆人の知る處なり。若し此貴重なる金屬微りせば今日の如く開明の域に達し得ざりしならん。未開の世に在りては金屬を使用するの途を知らず蓋し其天然に存在するものは直に取りて實用に供すべからざるを以てなり。故に此時代に於ては石を刻削し諸種の器具を製して其需要を充せしとは今日に現存する石鏃、石斧等の古代の遺物を觀て知るを得。此時期を石器時代と謂ふ。降りて銅、錫等の金屬を以て合金を製して器具を造ることを知るに至りしは蓋し此等の金屬は天然に存在し或は其鑛物より容易く採取し得べきを以てなり。此時代即ち銅器時代に至りては石器漸く廢棄せられて専ら銅器を使用するに至れり。人智漸く開發して鑛物より鐵を製鍊するの術を發明してより鐵器時代に入り以て今日に至れり。夫の物質的開化の淵源なる幾多の器械、刀劍、鐵路等皆鐵を以て製するものなるを思はゞ鐵の人生に與ふる實用福利の無限なることを了得するに餘あらん。

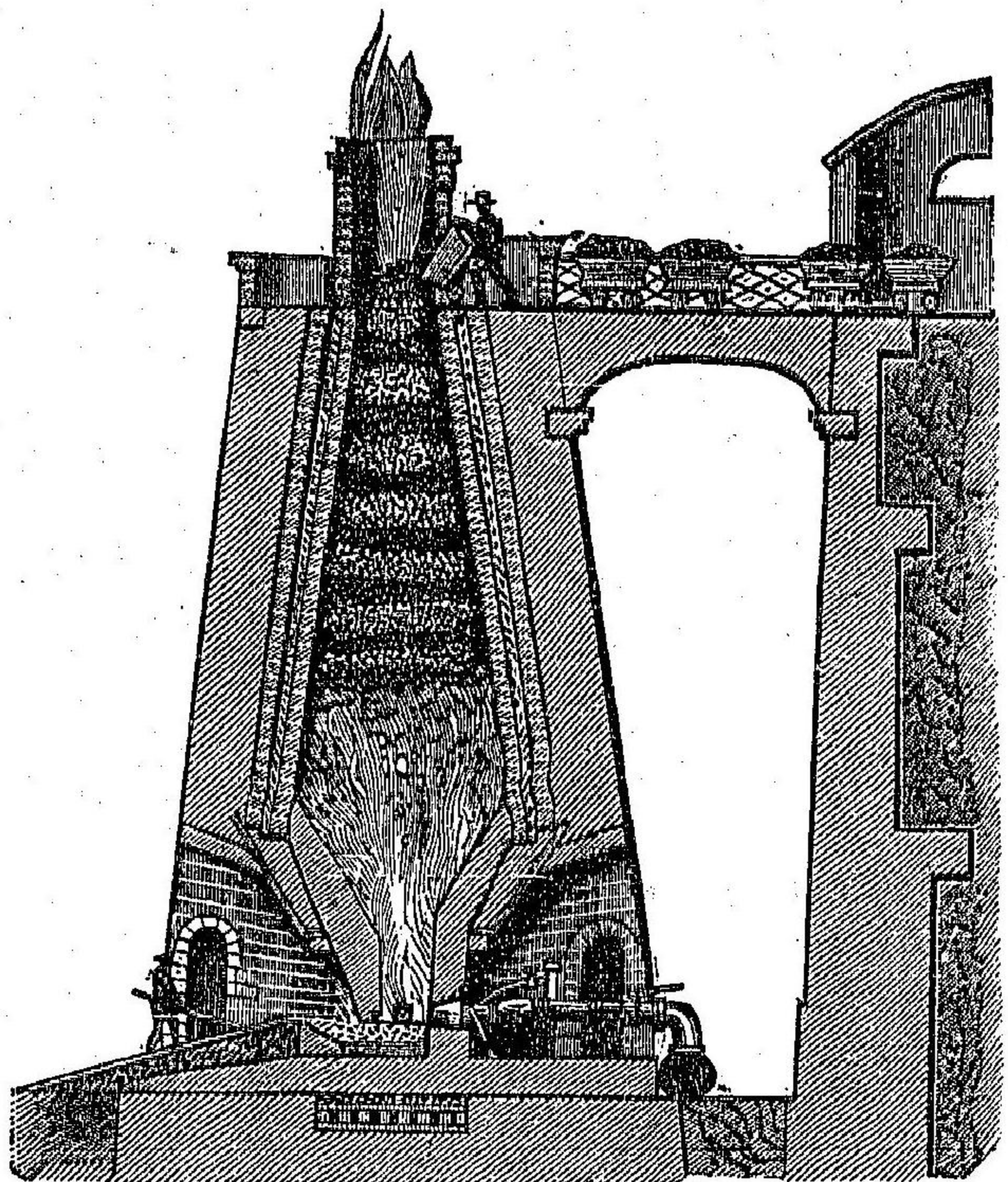
金屬の鐵はニッケル、コバルト等と伴隨して稀に隕石 (Meteorite) 中に存在すと云へども其化合物は地球上に數多散布せり。其主なる鑛物を擧ぐれば赤鐵鑛 (Hematite)

Fe_2O_3 磁鐵鑛 (Magnetite) Fe_3O_4 褐鐵鑛 (Limonite) $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 炭酸鐵鑛 (Siderite) FeCO_3 黃鐵鑛 (Pyrite) FeS_2 等なり。鐵は又硫酸鹽類となりて多くの岩石中に存在す。故に是等岩石の分解より成れる土壤は常に鐵の化合物を含有し、天然水も亦常に其化合物の少量を混有す。植物界に在りては鐵は植物の葉綠素 (Chlorophyll) の成分となり又動物界に在りては其血液及び毛髮等は常に少量の鐵化合物を含有す。

鐵の鑛物中此金屬を抽採するに最有用なるものは磁鐵鑛及び其破碎して成れる砂鐵鑛にして、此に次くものは赤鐵鑛、褐鐵鑛、炭酸鐵鑛なり。而して本邦に於ては陸中釜石産の磁鐵鑛及び伯耆の砂鐵鑛の如きは最著名なり。

○鐵の冶金法 從來伯耆に於て砂鐵鑛より鐵を製する法は此鑛に木炭を混して爐中に投し火爐ホウロウの方便に由り空氣を送りて焙燒するに在り。然る時は酸化鐵は高温度に於て炭酸井ホウロウに其燃焼より成れる一酸化炭素の作用に由り還元せられて粗製の鐵となるなり。又釜石に於て磁鐵鑛より鐵を製するの法は其鑛物を燒料と共に巨大なる通風爐中に於て焙燒するに在り。此通風爐は第一一九圖に示す如きものにして其高三丈乃至九丈其上部は漸く窄く内部は耐火煉瓦を以て被はれ四千乃至四萬立方尺の容積を有す。今此通風爐にて鐵を製鍊するの法は圖に示す如く爐の下部に於て炭火を熾にし鐵鑛、石灰石及び石炭若しくはコーラの如き燃料を交互に上部より爐中に投するに在り。而して鐵鑛には

第一九一圖



同時に燃料中より炭素、硅素、燐等を吸収し銑鐵となりて爐の下底に流下す。又石灰石は

四三〇

常に石灰石の如き熔劑を混する所以は石灰石をして爐中の土質分を結合して熔滓を造らしめんかためなり。斯くて爐の下部に設けたる散管の鐵管即ち羽口(Blower)より爐中に向て強壓を以て間斷なく空氣を送入す。然る時は燃料中の炭素は大氣中の酸素を結合して一酸化炭素を生じ。此瓦斯は上層して上層の鐵礦に觸れ爐中の酸素を奪ひて二酸化炭素瓦斯に變す。此還元作用の爲に爐の上層に在る鐵礦は海綿狀の鐵となり順次に爐の下部に降るに隨ひ高熱に逢ひて融解

土質分を結合し熔滓となりて融解せる鐵の面を被ふに至る。此くの如くして爐底に積聚せる銑鐵は時々爐底の側面に設けたる孔を開きて流出せしめ之を砂型に移して採取するものなり。夫の鐵の産地を以て有名なる英國に於ては炭酸鐵礦より鐵を製出するには風に此法を以てせり。

此方法に依れる製鐵業は實に巨大にして歐米諸國に於ては此くの如き爐を晝夜間斷なく使用して數箇月乃至一箇年に渉るとあり。而して此爐の一に於て二四時間内に製煉に供する鐵礦の量は凡八千三百貫にして之を融解するに要す處の石炭の量は凡一萬四千貫、石灰石千六百貫、此鐵礦より得る處の銑鐵の量は凡三千乃至四千貫目に至るとあり。又通風爐の上口より發散する處の瓦斯は尙多量の一酸化炭素瓦斯、水素瓦斯等を含有するものなるが故に適當の方法を以て之を導き燃焼せしめて鐵礦を熔燒し或は蒸汽機關若しくは通風爐中に送入すべき空氣を熱するに利用するもあり。

◎鑄鐵(Cast Iron) 前の法に依りて得たる鐵は稍不純にして常に炭素、燐、硫黃、

硅素等を含有す。而して此鐵を通常銑鐵若しくは鑄鐵と稱す。

通風爐中より流出する處の鐵を急速に冷却する時は鐵中に含有する炭素は總て鐵と融合して存在す。此くの如き鐵は殆銀白色を有し其性甚堅硬にして碎け易し。此種の鐵を白鑄鐵といふ。之に反し爐中より得る處の鐵を徐々に放冷する時は鐵

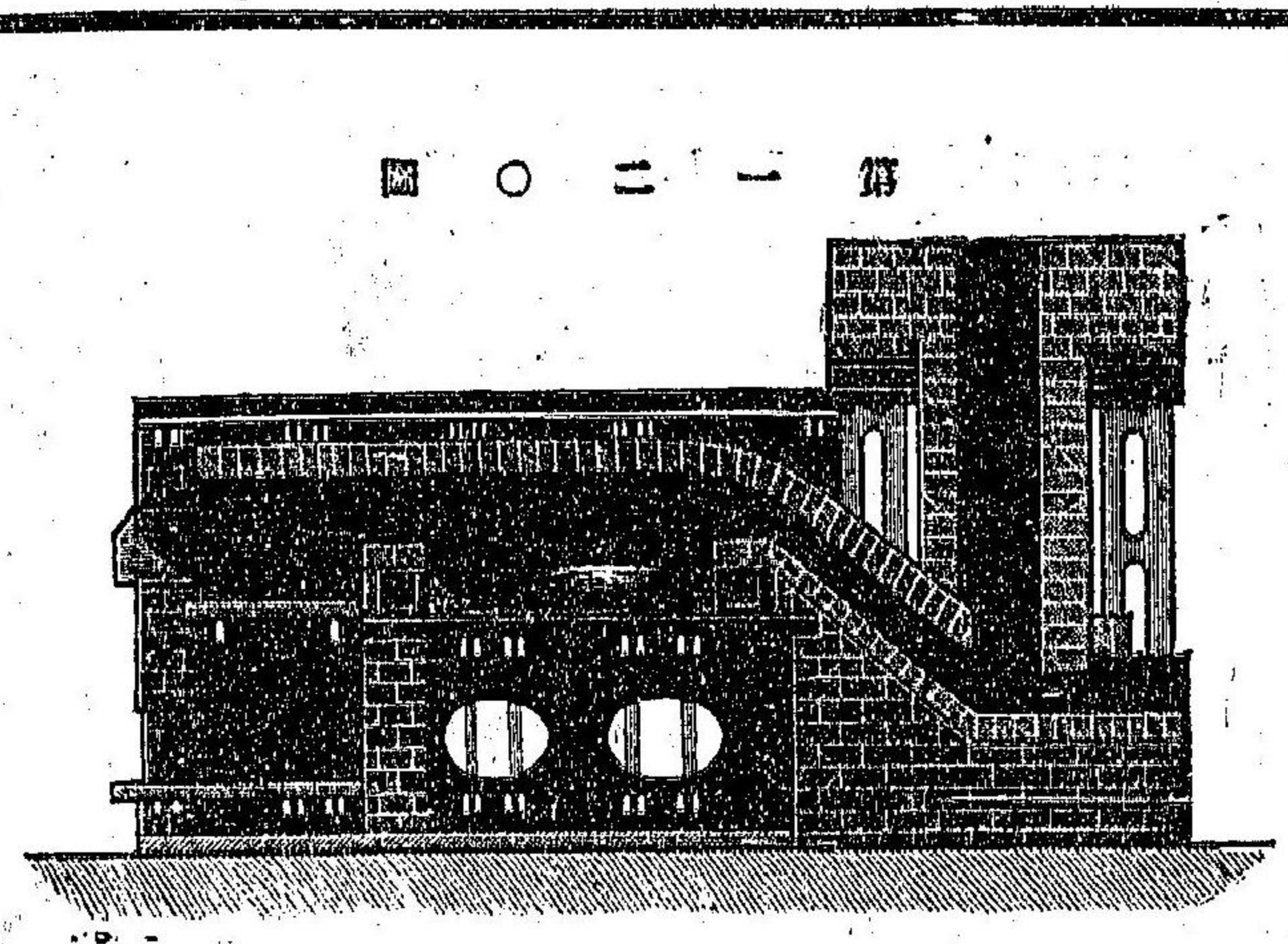
中に含有する炭素の一部分は黒鉛状を成し分出して鐵面を被ひ以て灰白色を與ふ。此鐵を鼠鑄鐵といひ其質白鑄鐵に比すれば較軟なり。又マンガンを含有する鐵鑄より鐵を抽採するの際マンガンを亦還元して鐵中に融合するものなり。此くの如き鐵は炭素を吸収するの力通常の鑄鐵よりは強し。此種の鐵にして其百分中三以上のマンガンを及ひ三以上の炭素を含有するものは通常之を呼で含マンガン鐵 (Spiegelisen) といふ。其性白鑄鐵に比すれば多少軟なり。

鑄鐵は總て脆くして鍛接に耐へずといへども融解し易し而して鼠鑄鐵は白鑄鐵に比すれば其融解するに一層容易にして白鑄鐵の如く脆からず。鑄物を製するに最適せり。

鑄鐵を鹽酸若しくは稀薄なる硫酸と共に熱する時は水素瓦斯を游離して同時に一種の惡臭を發す。是れ鐵と化合して存在せる炭素の揮發性の炭化水素化合物となりて發散するに由るなり。又此際鐵と化合せずして存在せる炭素は酸中に溶解するとなく黒色の粉末となりて殘留す。

◎鍛鐵 (Wrought Iron) 鑄鐵より其含有の炭素、燐、硅素等を略取除く時は鑄鐵は

其性を變して鍛鐵となる。鍛鐵は其質粘靱にして延性を有し鑄鐵に比すれば其融解すると頗る難し。



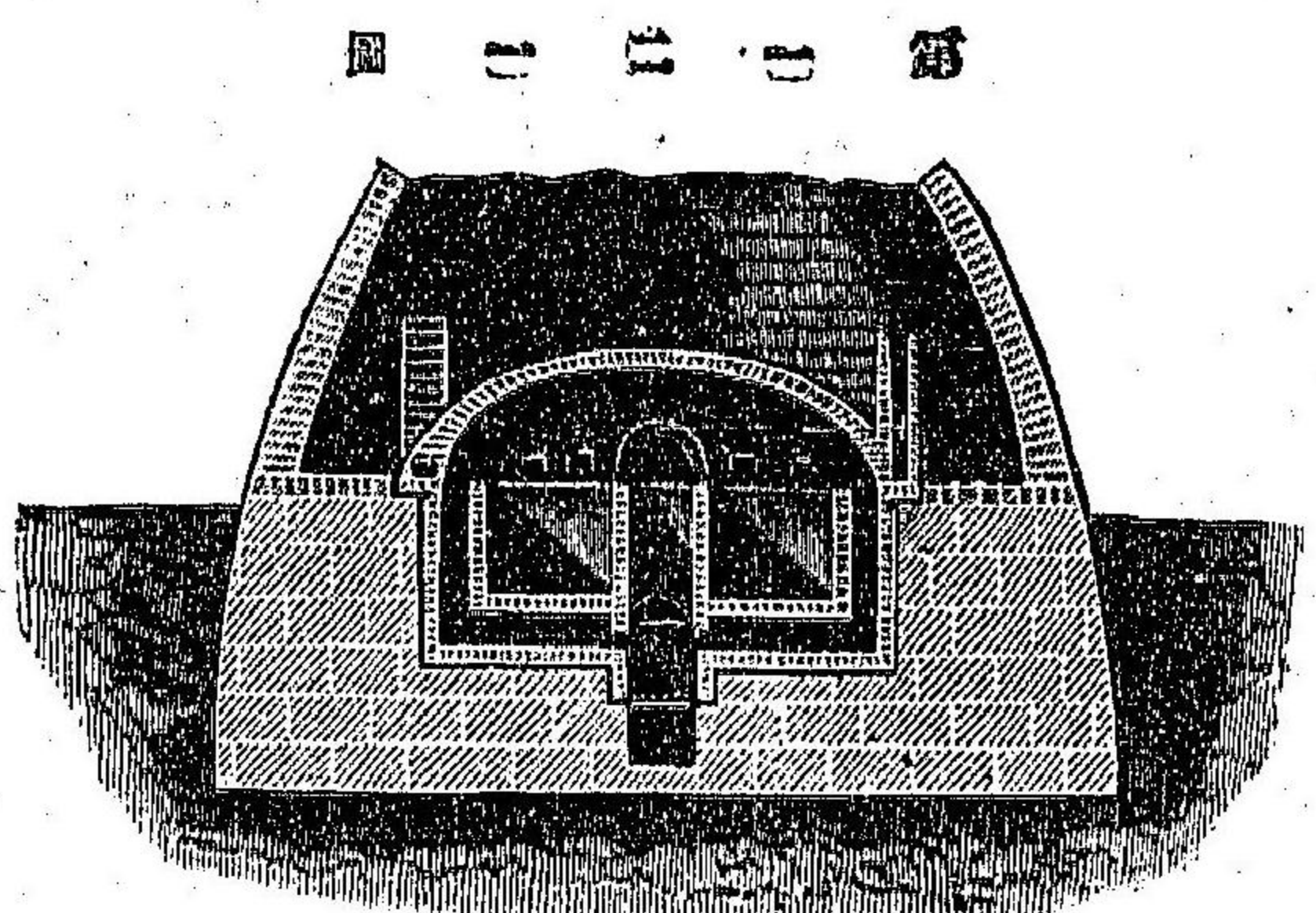
鍛鐵を製するの法は鑄鐵を融解し之を攪擾して大氣に觸れしめ其中に含有せる炭素、硅素、硫黄等を酸化せしめて之を除去するに在り。此法を行ふには粗製の鑄鐵を第一二〇圖に示すが如き反射爐中に投して之に若干量の赤鐵礦末即酸化鐵を加へて融解せしめ尙之に大氣を送入して同時に攪擾する時は鐵中に含有せる炭素の過半は赤鐵礦中に空氣中の酸素に逢ひ二酸化炭素瓦斯となりて發散し硅素も亦二酸化硅素となり酸化鐵と結合して可溶性の鐵滓となる。此際硫黄及び燐も亦酸化作用に由りて略々鐵中より除去し得らるるものなり。此くの如く爐中に於て鑄鐵に酸化作用を施す時は鐵は漸々に粘塊となる。之を取り出してロール又は鐵鏈を以て壓搾し溶滓を鐵中より除去して棒狀若しくは板狀の鐵に製す。

概して鍛鐵は其千分中凡六分の炭素を含有す。而して其炭素の量減するに隨ひ伸長性を増し融解點を

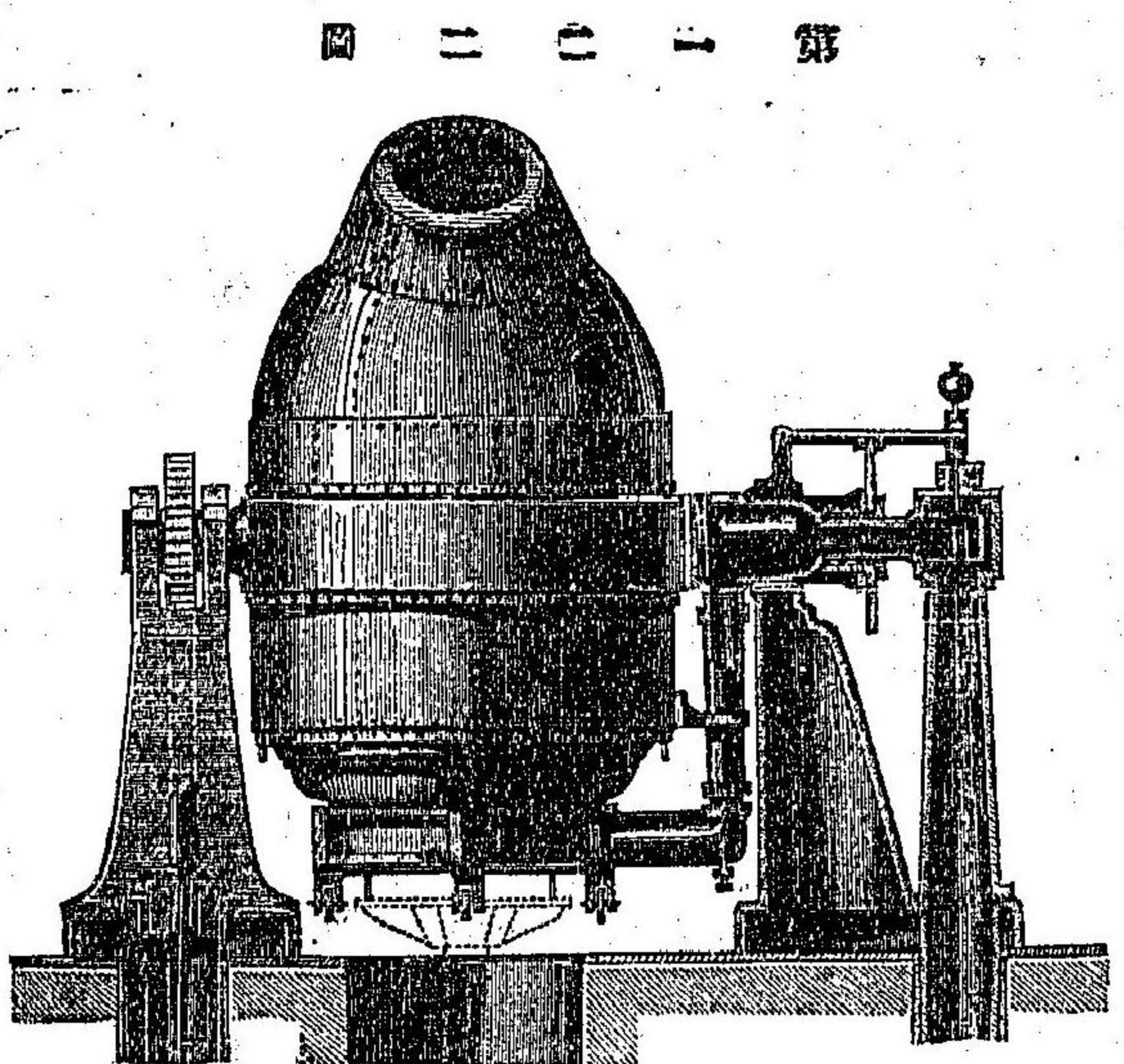
上す。善良なる鍛鐵の融解點は凡攝氏一五〇〇度なり。鍛鐵を高温度に熱し其面を接合せしめて打つ時は鍛接して一塊となる。此法を行ふに當て鐵を熱するには豫め其面を被ふに少許の礬砂若しくは粘土を以てす。然る時は礬砂若しくは土砂中の二酸化硅素は鐵面の鏽と結合して溶滓を造り其鍛接せんとする面を清淨ならしめて接合を助くるものなり。

◎鋼鐵(Steel) 鋼鐵は鍛鐵に比すれば炭素を含有すると較多量に、鑄鐵よりは少し。

鋼鐵を製するには鍛鐵に適量の炭素を添加するか或は鑄鐵中の炭素の一部を除去するものにして其法二あり。即ち鋼化法 (Cementation) 及びベッセメル法 (Bessemer Process) 是なり。
 鋼化法 此法は棒狀鍛鐵を第一二一圖に示せるか如き爐中に入れ、之を木炭を以て掩ひて熱するに在り。此爐は其中央に於て耐火煉瓦を以て築ける二個の溜を備へ各槽凡幅一丈、長一丈二尺、深三尺にして充すに鍛鐵を以てし炭火を以て數日間之を熱する時は鐵は徐々に炭素を吸收して鋼鐵に變す。此鋼鐵を坩堝に入れ高温度を用ひて精塊となしロールの方便に依りて之を煉り其組織を平均せしめて粘力を得せしむ。此法は常に眞質の鋼鐵を製するに用ふるものにして此くの如き鐵は刀刃等の製造に供せらる。
 ベッセメル法 此法に依れば前法に比して更に廉直に鋼鐵を製し得るまいへども其質



第一二二圖



第一二一圖

は較劣等なり。此法を行はんに融解せる鑄鐵を製鋼器と稱する大なる器に盛り、これに大氣を送入し鑄鐵中の炭素、硅素等を適度に酸化せしめて除去し以て鋼鐵となすにあり。製鋼器は第一二二圖に示す如き殆ど圓錐狀の堅牢なる鍛鐵製の器にして其内面は硅石

の如き耐火物を以て被はれ器底には數多の孔を設け之より強壓力を以て空氣を器中に送入するの装置を備ふ。而して此器は常に二千貫目以上の鐵を容るゝに足る者なり。最初には製鋼器中に於て少量のコークを熱し孔より空氣を通し置き別器に於て融解したる鑄鐵を製鋼器中に注入するも已に強壓を以て間斷なく空氣を送入するか故に融解せる鐵は孔口より流出するとなし。然る時は鑄鐵中に含有せる硅素凡ひマンガンは最初に燃焼して高熱を生じ炭素も一酸化炭素瓦斯となり製鋼器の口に於て燭を發して燃焼し、同時に鐵の少量は酸化して酸化鐵となり硅石質と結合して熔滓を造り融解したる鐵面に浮游す。空氣を通するも凡二〇分間にして器口より一酸化炭素瓦斯の燭の發せざるに至るを度として直に空氣の流通を遮斷し更にマンガン含有せる鑄鐵の適量を加へ器中の鐵に再び適量の炭素を與へて鋼鐵となすなり。

鋼鐵は千分中四乃至二〇分の炭素を含有す。其色灰白にして鍛鐵に比すれば稍融解し易しといへども其質硬くして脆し。鋼鐵を熱して急に冷やす時は其性脆くして益堅硬になると鑿、刀、刃等に於て見る如く、又之を徐々に放冷する時は稍彈性を帯ふる。とゼンマイ、バネ等に於けるか如し。此くの如く鋼鐵に硬度を與へ若しくは彈性を附する方法を鍛鐵といふ。

を造るに適せずといへども鐵道用レール、大砲鋼鐵板等を造るに用ひらる。右に述べし處の鑄鐵、鋼鐵、鍛鐵の成分及び其主なる性質、用途等を列舉して示すと左表の如し。

要 摘 の 成 組	成 組 中 分 千		
	鑄 鐵	鋼 鐵	鍛 鐵
不純の鐵にして千分中二〇以上の炭素を含有す。此炭素の一分は鐵と化合し、他の一分は黒鉛狀を爲して鐵中に存在す。又硅素、硫黃、磷及びマンガンの不定量を含有す。	炭素 二〇乃至 五〇 硅素 一乃至 三〇 硫黃 〇乃至 五 磷 〇乃至 二〇 マンガン 〇乃至 二〇	炭素 四乃至 二〇 硅素 〇乃至 四 硫黃 〇乃至 一 磷 〇乃至 三 マンガン 〇乃至 二〇	炭素 〇乃至 六 硅素 〇乃至 二 硫黃 〇乃至 一 磷 〇乃至 五 マンガン 痕蹟
	其千分中四分乃至二〇分の炭素を含有す。此炭素は皆鐵と化合して存在す。又ヘセメル鋼鐵は二〇分以上のマンガンを含有す。	鐵 九〇〇乃至九七〇	鐵 九七〇乃至九九五

質 性 的 學 理 物

鍛接の性なし其融解點は凡攝氏一二〇〇度にして鋼鐵、鍛鐵よりも融解し易し。其脆きも亦鋼鐵、鍛鐵に過き其比重は七、一にして能く壓迫に耐ゆ。磁氣に感ずさいへども磁性を保有する能はず。

鍛接の性を有す。融解點凡攝氏一四〇〇度にして鍛鐵よりは融解し易し。其比重七、六乃至八なり。之を熱して急激に冷却すれば其質極めて硬く脆し。又徐々に放冷すれば勝れる弾性を得べし。磁氣を感受して永久保有するの性あり。其破壊せる面は小粒狀の結晶形若しくは微に糸束の結晶形を成す。

鍛接し易し、粘靱性に富み其融解點は白熱凡攝氏一五〇〇度にして融解し難きも亦鋼鐵に過ぐ。其比重七、六柔軟にして伸長性を有するも亦鋼鐵に勝れり。

- 鋼鐵を鍛鍊して各種の器物を製するに適當の温度は左に示すが如し。
- 二四三度に熱すれば黄色を呈し刀刃等を製するに適す。
- 二五八度に熱すれば黄褐色を呈し螺等を製するに適す。
- 二六五度に熱すれば紫色を呈し車軸等を造るに適す。
- 二八八度に熱すれば鮮紫色を呈し彈力に富みゼンマイ等を造るに適す。
- ハセメル鋼の過量のマンガンを含有するものは之を熱して鍛煉するの性に乏し。

鋼鐵の抗張力は一寸平方に付九千六百貫目乃至一萬二千貫目なり。

◎純鐵の製法及び性質

純鐵を少量に製するの法は熱したる酸化鐵 Fe_2O_3 若しくは第一鹽化鐵 $FeCl_3$ に水素瓦斯を通して之を還元せしむるに在り。然る時は粉末狀の純鐵を得。通常此を還元鐵といふ。尙多量の純鐵を得るの方法はピヤノに使用する針金の如き善良なる鍛鐵を石灰製の坩堝に盛り酸水素の焰を以て融解するに在り。然る時は鍛鐵中に含有せる少量の夾雜物は坩堝中の石灰と結合して純鐵は融解したる塊となる。酸化鐵に割合に低温度に於て水素の作用を施して得る處の鐵粉は之を大氣に觸れしむる時は忽ち發火するの性を有す。然れども高温度に於て得る處のものは此くの如き可燃性を有せず。

純鐵は殆銀白色にして其比重は七、八融解點は凡攝氏一八〇〇度なり。ニッケル、コバルトを除くの外他の金屬に勝れる抗張力を有す。純鐵は一般の性質に於ては鍛鐵に類似すといへども之に比すれば較軟靱なり。純鐵は磁氣を感受すといへども鋼鐵の如く永久に之を保有するとなし。大氣中若しくは酸素中に於て高温度に熱すれば燃焼して主に四酸化鐵 Fe_2O_3 となり、又硫黃の蒸氣中に於て燃焼せしむる時は硫化鐵 FeS を生ず。鐵は乾燥せる空氣中若しくは大氣を含まざる水中に放置

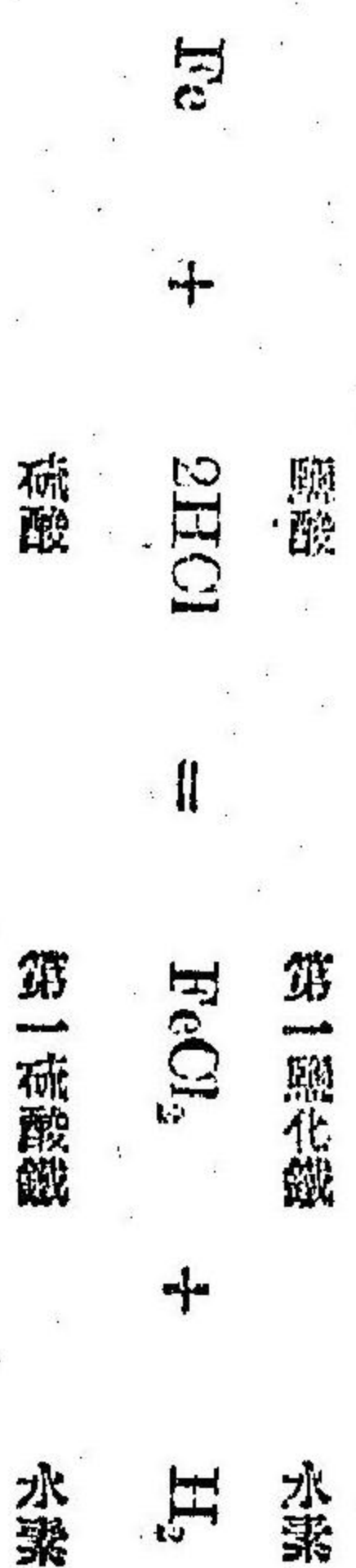
するも酸化して鏽を生ずるとなしといへども濕潤せる空氣中に於ては其表面は酸化鐵及び水酸化鐵より成れる赤色の鏽を以て被はるるに至る。又鹽分を含める水の鐵に觸るゝ時は之を鏽蝕すると尙速なり。

鐵は有用なる金屬なりといへども此くの如く鏽蝕し易き性質あるを以て之を防ぐの必要あり。例へばバールツ (Baird) 氏の法に依れば鐵器を凡攝氏六五〇度に熱したる水蒸氣中に投ずるに在り。然る時は鐵の全面は光澤ある暗色四酸化鐵 Fe_3O_4 の薄皮を以て被はれ爲めに其後の腐蝕を防ぐ。又鐵板を融解せる亞鉛若しくは錫中に投ずる時は此等の金屬は鐵の面に附着して其腐蝕を防ぐ。亞鉛引鐵及びブリッキ等は此法に依て得しものなり。

鐵は通常の温度に於てはハロゲン元素と直接に化合す。又前に言へる如く高温度に於ては水を分解して水素を游離し自ら四酸化鐵に變ず。即ち



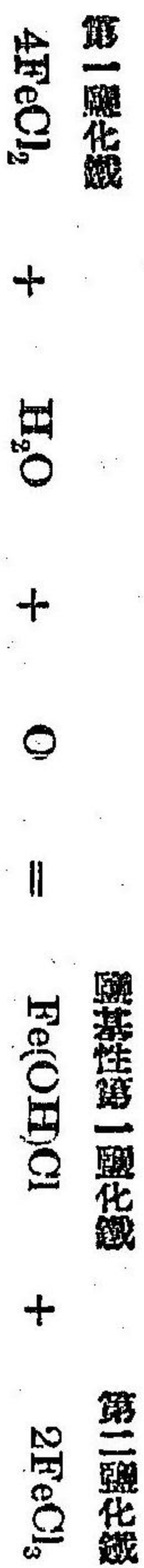
鐵は又多くの酸に溶解し第一鐵鹽類を生じて水素瓦斯を游離す。例へば鹽酸及び硫酸の鐵に於ける化學的變化は左の如し。



鐵を稀薄なる冷硝酸中に投ずる時は複雑なる變化を惹起して第一硝酸鐵 $Fe(NO_3)_2$ 、硝酸アンモニウム $(NH_4)NO_3$ 等を生ず。然れども熱したる硝酸を以てすれば酸化窒素瓦斯を游離して第二硝酸鐵 $Fe_2(NO_3)_6$ を生ず。炭素、硫黄及び硅素等は其少量といへども鐵と結合すれば其性質を著しく變ずると已に前に言へるが如し。之を概言すれば炭素、硫黄及び磷は鐵を脆くし、マンガン及び硅素は之に反して其性を柔軟に變せしむるの性を有す。是れ鐵をして鑄鐵、鋼鐵、鍛鐵等の異性を帯びしむる所以なり。

◎第一鹽化鐵 $FeCl_2$ 灼熱せる鐵屑に鹽化水素瓦斯を通すれば第一鹽化鐵は無色板狀の結晶体となりて昇華す。此化合物は潮解性を有し、赤熱に於ては氣體に變ず。其蒸氣の密度は九二、五なり。然れども蒸氣密度の $FeCl_3$ なる式に符合するも

のは六三二にして Fe_2O_3 に符合するものは一二六、四なり。故に第一鹽化鐵は低溫度に於て Fe_2O_3 なる組成を有すと S へとも高溫度に於ては Fe_2O_3 となるもの、如し。鐵を鹽酸に溶解する時は第一鹽化鐵の溶液を得。而して此液を大氣に觸れしめずして冷却する時は紫色にして $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ なる組成を有する結晶体となる。此物の水溶液に硝酸若しくは過マンガン酸等の如き酸化剤を加ふれば第一鹽化鐵は容易く第二鹽化鐵 FeCl_3 に變ず。又前の水溶液を大氣中に放置する時は酸化作用を受けて茶褐色鹽基性鹽化鐵の沈澱を生じ、液中には第二鹽化鐵の存在するものなり。即ち



第一鹽化鐵は多くの他の金屬鹽化物と結合す。例へば鹽化ポタシユムとの結合より成れるものは $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ なる組成を有する結晶体なり。

◎第二鹽化鐵 FeCl_3 前節に言へる如く第二鹽化鐵は第一鹽化鐵を酸化せしめて得るものなり。而して此化合物を製するに最簡便なる法は鐵を鹽酸に溶解

し、之に鹽素瓦斯を通し若しくは硝酸を加へて熱するに在り。而して此溶液を濃厚ならしむる時は第二鹽化鐵は黄色の結晶体として得らる。其結晶体は水の六若しくは一二分子を含有す。此物を熱する時は分解して鹽化水素瓦斯を發し第二酸化鐵 Fe_2O_3 に變ず。

無水第二鹽化鐵は灼然せる鐵に鹽素瓦斯を通して得べし。暗綠色の光澤を有する針狀の結晶体にして潮解性を有し、高溫度に於て氣體に變ずると第一鹽化鐵よりも尙容易なり。較低溫度に於て其蒸氣となれるものの密度を檢する時は此化合物は Fe_2Cl_6 なる式を以て顯すべきもの、如しと S へとも FeCl_3 の二分子の結合より成れるものと假定し得べきと已に前に説きしか如し。

第二鹽化鐵に亞鉛と鹽酸とを加へて發生機に於ける水素の作用を呈せしむる時は容易く還元して第一鹽化鐵に變ず。即ち



第二鹽化鐵は容易くアルコール及び水に溶解す。而して其水溶液を大氣中に放置するか或は沸騰せしむる時は分解して鹽基性第二鹽化鐵より成れる茶褐色の沈

澱を生ず。第二鹽化鐵は他の金屬鹽化物と結合して鹽化鐵酸鹽類例へは $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ (或は K_2FeCl_4) を生ず。第二鹽化鐵の溶液は血液を凝結するの性を有するを以て血止として用ひ、又強壯劑として特效あり。而して第二鹽化鐵をアルコールに溶解せるものは鐵丁幾と稱し醫藥として用ひらる。

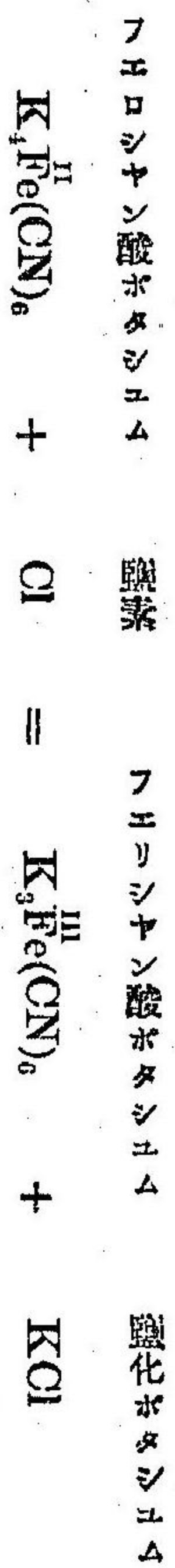
◎鐵のシヤン化合物 鐵のシヤン、ゼン(CN)と結合して成れる化合物は

特殊の性質を有するを以て甚肝要なるものなり。然れども前に述べし第一鹽化鐵及び第二鹽化鐵に符合せる第一シヤン化鐵 $\text{Fe}(\text{CN})_2$ 及び第二シヤン化鐵 $\text{Fe}(\text{CN})_3$ なる化合物は未だ曾て得ざる處なり。之に反し此等のシヤン化鐵の他の金屬シヤン化合物との結合より成れる鹽類は數多存在し就中其二三は最有用にして多く製造せらるる化合物なり。

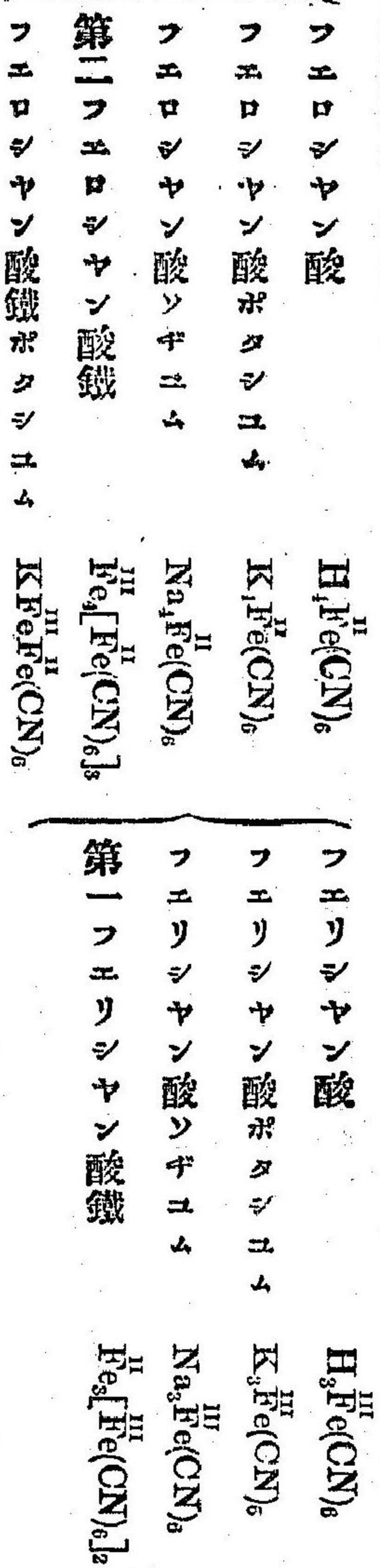
今鐵粉或は酸化鐵の粉末にシヤン化ポタシウム KCN の溶液を加へて熱する時は黄色の液を得。此を濃厚ならしむる時はフェロシヤン酸ポタシウム (Potassium ferrocyanide) 即黄色血塩 (Yellow prussiate of Potash) と稱する結晶体を得。此物は $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (即ち $\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{KCN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) なる組成を有し宛かも第一シヤン化鐵の一

分子とシヤン化ポタシウムの四分子との結合より成れるものゝ如し。

今此化合物の溶液に鹽素瓦斯を通する時は酸化してフェロシヤン酸ポタシウム (Potassium ferricyanide) 即赤色血塩 (Red prussiate of Potash) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ となる。而して此化合物は恰も第二シヤン化鐵の一分子とシヤン化ポタシウムの三分子との結合より成れると $\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{KCN}$ なる式に於けるか如し。而して黄色血塩の赤色血塩となるの變化は次に示すが如し。



右二化合物に濃厚なる鹽酸を加ふる時は各游離狀のフェロシヤン酸 $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 及びフェロシヤン酸 $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ を生ず。又是等の酸若しくは二種の血塩に金屬鹽類の溶液を加ふる時は右二酸に符合せる數多のフェロシヤン酸鹽及びフェロシヤン酸鹽を生ず。今此種の化合物の主要なるものを擧ぐれば左の如し(此等の化合物中に在りてはフェロとは二原子價の鐵、フェリとは三原子價の鐵の意なり)。

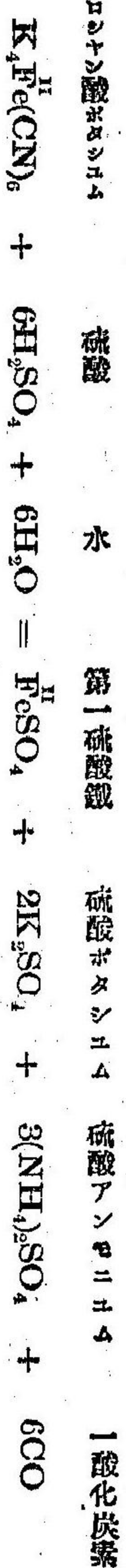


◎フエロシヤン酸ポタシム即ち黄色血塩 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$
 前に言ひし如く此化合物は鐵若しくは酸化鐵をシヤン化ポタシムに溶解に溶
 解して得べしといへども此を多量に製造せんには炭酸ポタシムを鐵器中に於
 て融解し、之に鐵屑及び角、爪、皮屑、毛髮、動物血等の如き含窒素物を徐々に加へて熱
 するに在り。然る時は有機物中の窒素は炭素及びポタシムと結合してシヤン化
 ポタシム KCN となり、此鹽は亦鐵に觸れてフエロシヤン酸ポタシムを生ず。此
 くの如くして得る處の塊を水に投して溶解し其液を濃厚ならしむる時はフエロ
 シヤン酸ポタシムは大なる黄色の正方形の結晶となりて拆出す。此物は凡四倍
 の水に溶解す。普通に之を黄色血塩といふ。之を熱すれば容易く含有の結晶水を

放散し、尙高温度に於ては分解してシヤン化ポタシムと炭化鐵となりて窒素瓦
 斯を游離すると次に示すが如し。



フエロシヤン酸ポタシムに濃厚なる硫酸を加へて熱すれば其組成中の窒素は
 水素と結合してアンモニウム NH_4^+ の鹽となり、炭素は一酸化炭素瓦斯となり、其際又第
 一硫酸鐵を生ずると次の方程式に示すが如し。



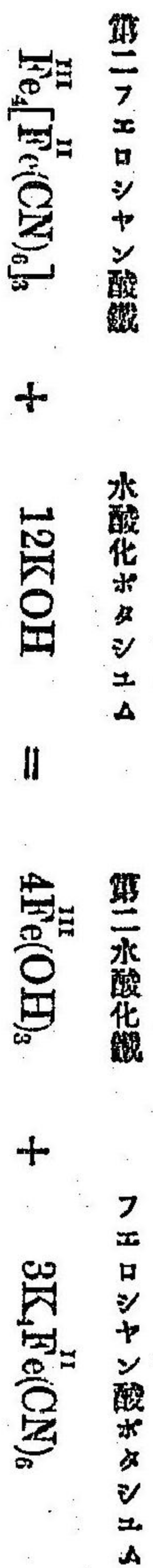
右の化學的變化に於て第一硫酸鐵 $FeSO_4$ の生ずるを以て見る時はフエロシヤン
 酸ポタシム中に於ては鐵は二原子價を有するものなることを知る。
 黄色血塩は多量に之を製造して洋藍即ちヘレンス(の製造及び染色術等に廣く
 用ひらる。

◎フエロシヤン酸 $H_2Fe(CN)_6$ 黄色血塩の溶液に濃厚なる鹽酸を加ふ

る時はフェロシヤン酸は白色結晶状の粉末として得らる。然れども此物は大氣に觸るれば酸素を吸収して青色に變じ此酸に水酸化アルカリの溶液を加ふれば溶解性のフェロシヤン酸アルカリ鹽類を生ず。然れどもフェロシヤン酸の銅、鐵、鉛等の鹽類は皆不溶性の化合物なり而して此等の鹽類は黄色血塊鹽の溶液に各金屬鹽の溶液を加へて容易く得らる。今フェロシヤン酸ポタシウム液に第二鐵鹽の溶液を加ふる時は第二フェロシヤン酸鐵 $Fe_2[Fe(CN)_6]$ より成れる深青色の沈澱を生ず。其化學的變化は次の如し。



第二フェロシヤン酸鐵は通常洋藍或はベルリン藍(Berlin Blue)或はPrussian Blueを稱するものにして多量に製造して染料及び顔料となす。此物は水に溶解せず、之に酸を加ふるも容易に變化するとなし、之へとも水酸化アルカリ液を以てすれば容易く分解して水酸化鐵 $Fe(OH)_3$ を沈澱してフェロシヤン酸ポタシウムとなる。其變化は次に示すか如し。



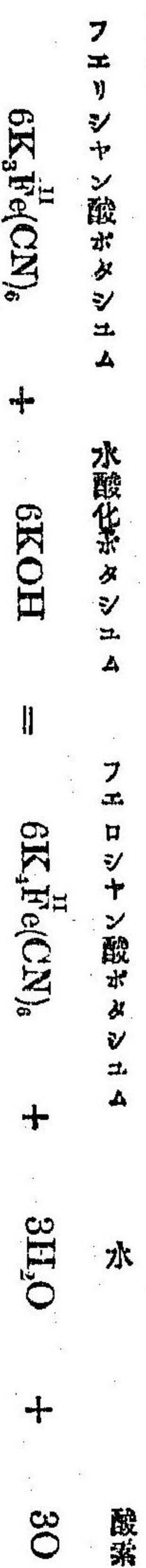
フェロシヤン酸ポタシウムの溶液に硫酸銅の溶液を加ふれば茶褐色のフェロシヤン酸銅 $Cu_2Fe(CN)_6$ の沈澱を生ず。此反應は非常に鋭敏なれば銅の處在を檢するに利用せらるるものとす。

實驗第一八一 黄色血塊鹽の水溶液を造り、之を二分して其一に第二鐵化鐵の溶液を加へ、他の一に硫酸銅の溶液を加へて第二フェロシヤン酸鐵及びフェロシヤン酸銅の各沈澱を製すべし。此等の沈澱の一部分を取り、之に各鹽酸若しくは稀薄なる硫酸を加ふるも變化は起るとなし。之に反し右沈澱の他の部分に水酸化ソヂウム液を加ふれば一方には第二フェロシヤン酸鐵は容易く分解して茶褐色の水酸化鐵の沈澱を生ず。是と同様にフェロシヤン酸銅も亦分解して水酸化銅の沈澱を生ず。黄色血塊鹽の第二鐵鹽の溶液に於ける反應は極めて鋭敏なるが故に右の法に依て第二類鐵化合物の存在は容易に之を鑑識し得べし。

◎フェリシヤン酸ポタシウム即ち赤色血塊鹽 $K_3Fe(CN)_6$

前に示せし如く此化合物は黄色血塊鹽の水溶液に鹽素瓦斯を通して得らるるも

のにして鮮赤色の大きな斜方形の結晶を成す。通常の温度に於ては凡三倍の水に溶解し、其水溶液を放置し若しくは日光に曝す時は徐々に還元してフェロシヤン酸ポタシユム即ち黄色血塩に變ず。又アルカリの處在に於てはフェロシヤン酸ポタシユムの還元すると一層速なるを以て此鹽のアルカリ溶液は強き酸化劑として往々用ひらるゝものなり。而して此還元作用に由りて酸素を游離すると次の方程式に示すが如し。



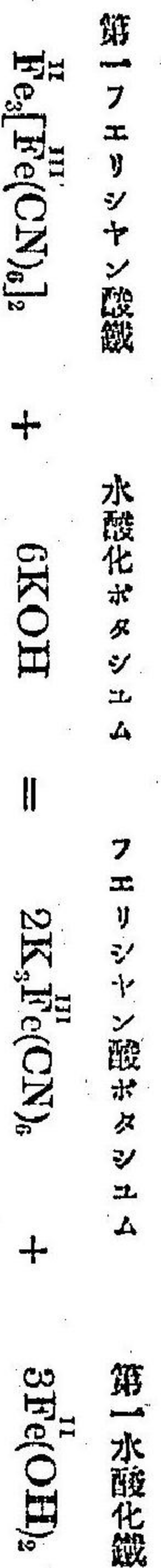
此鹽は化學實驗場に於ては試薬として用ひらる。

◎**フェリシヤン酸** $\text{H}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ 此酸はフェロシヤン酸ポタシユムの濃厚なる溶液に濃厚なる鹽酸を加へて得る處の結晶狀の沈澱なり。其性極めて不安定にして大氣に觸るれば容易く分解す。フェロシヤン酸鹽類の或物は極めて有用にして第一フェロシヤン酸鐵 $\text{Fe}_2^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ の如きは其一なり。今第一硫酸鐵 FeSO_4 の溶液に赤色血塩の溶液を加ふれば複分解に由りて第一フェロシヤン酸鐵を生

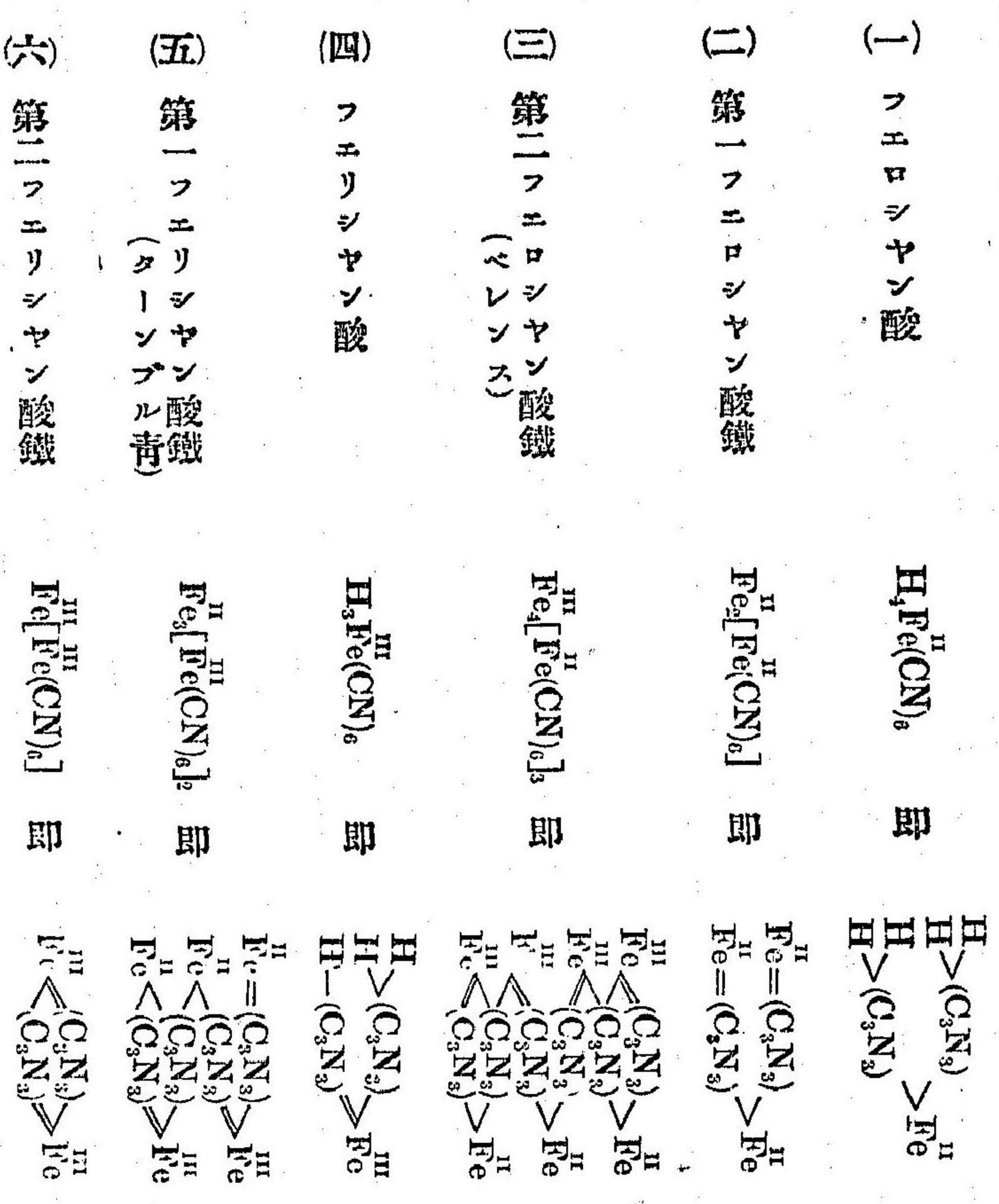
すると次の方程式に示すか如し。即ち



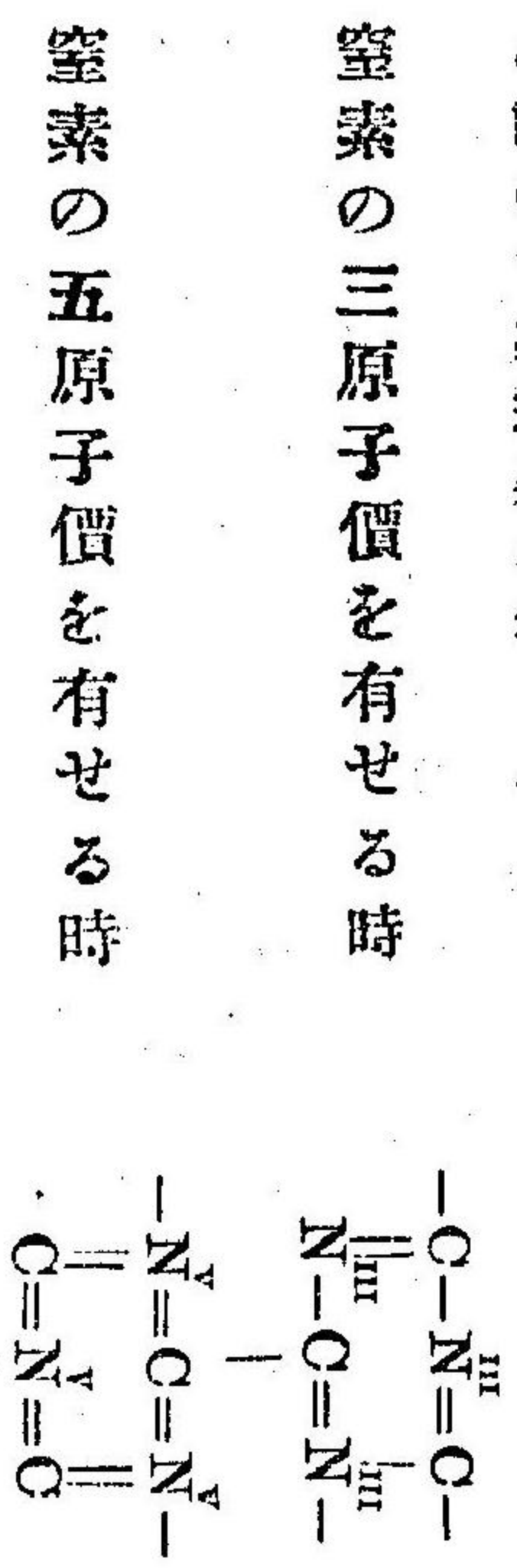
第一フェロシヤン酸鐵は深青色の沈澱にして通常ターンプル青 (Turnbull's Blue) と稱し往々顔料として使用するものなり。第一フェロシヤン酸鐵に水酸化アルカリ液を加ふる時は分解して第一水酸化鐵 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 及びフェロシヤン酸ポタシユムを生ずると次の方程式に示すが如し。而して此變化は第二フェロシヤン酸鐵のアルカリに由りて第二水酸化鐵及びフェロシヤン酸ポタシユムとなるの變化に匹敵す。即ち



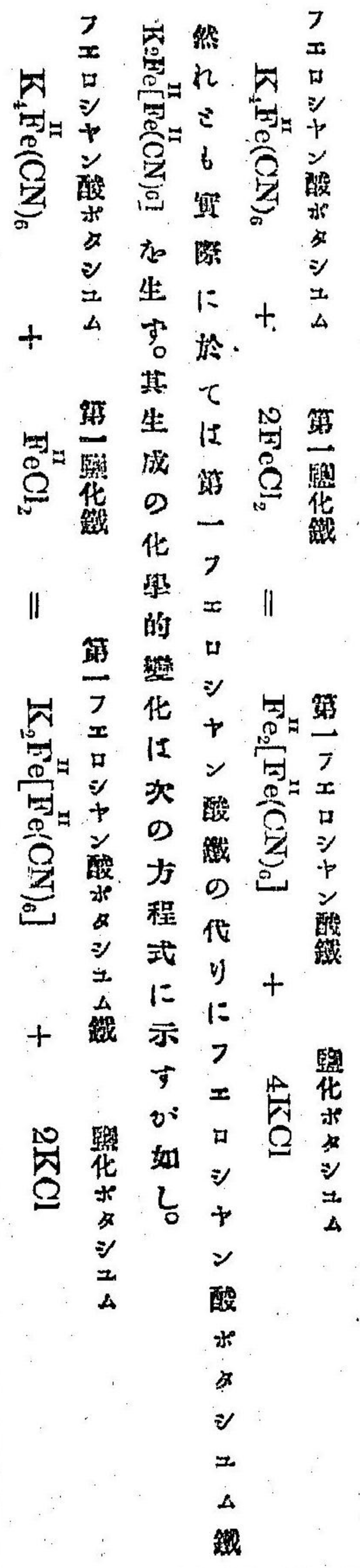
今フェロシヤン酸及びフェロシヤン酸を基本とする時は此二酸より生ずる處の鐵鹽は總て四種あり。即ち第一及び第二フェロシヤン酸鐵并に第一及び第二フェロシヤン酸鐵是れなり。而して此四化合物の相互の關係を示すと次の構造式を以てするとを得べし。



右の式中三シヤノセン根 (CN₃) の構造は未だ確定せず。何となれば其根中に存在せる窒素の三原子價を有するや將た五原子價を有するやに由りて差異あるべければなり。今式を設けて其差異を示さん。



フエロシヤン酸ホタシユムの溶液に第一鐵鹽の溶液を加ふれば次の方程式を以て示せる化學的變化に由りて右の表に導くる第二の化合物即ち第一フエロシヤン酸鐵の生ずるを豫期するを得べきを如し。



フェロシアン酸ポタシウム鐵は白色粉末狀の結晶にして黄色血塊鹽を稀薄なる硫酸と共に熱してシアン化水素瓦斯を製するの際副生物として器中に殘留するものと同一なり。

右の表に示せる第六の化合物即ち第二フェロシアン酸鐵 $Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6$ は未だ游離せしめて之を得るゝ能はず。然れども若しフェロシアン酸ポタシウムの溶液に第二鹽化鐵の溶液を加ふれば液は暗褐色に變ず。此液中には恰も第二フェロシアン酸鐵を含有せるものゝ如し。而して此鹽の組成より見る時は此物は第二シアン化鐵 $Fe^{II}CN_2$ を同一物なるが如し。

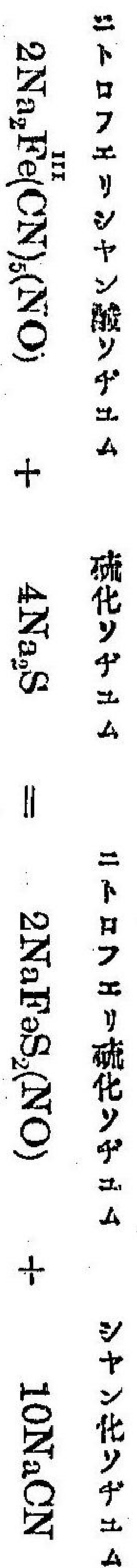
實驗第一八二 赤色血塊鹽の溶液を作り其一部分を取りて之に第一硫酸鐵の溶液を加へ第一フェロシアン酸鐵即ちターンプル青の洗滌を生せしむべし。又液の他の部分を取り之に第二鹽化鐵液を加へて液の暗褐色に變ずるを見よ。此反應に由りて第一類鐵化合物の處在を容易く鑑識し得べく、又第一類鐵化合物は第二類鐵化合物と識別するを得べし。

○ニトロフェロシアン酸化合物 (Nitro-prussiates) フェロシアン酸ポタシウム即ち黄色血塊鹽末を硝酸と共に熱する時は複雑なる反應を起してニトロフェロシアン酸 $Fe^{III}(CN)_5(NO)$ 及び硝酸ポタシウムを生じて窒素并に二酸化炭素瓦斯を發生す。今此反應の了りし後溶液を蒸發して濃厚ならしむれば硝酸ポタシウムは結晶して現出す。而して其母液を炭酸ソーダを以て中和する時はニトロフェロシアン酸ソーダ $NaFe^{III}(CN)_5(NO)$ を得るなり。此化合物に類似のニトロフェロシアン酸ポタシウムは亦赤色血塊鹽に亞硝

酸ポタシウムを混ぜるものに稀薄なる鹽酸を加へて得らるゝものなり。其化學的變化は次の如し。

フェロシアン酸ポタシウム 亞硝酸ポタシウム 鹽酸 ニトロフェロシアン酸ポタシウム 鹽化ポタシウム 水 シアン化水素
 $K_3Fe^{III}(CN)_6 + KNO_2 + 2HCl = K_2Fe^{III}(CN)_5(NO) + 2KCl + H_2O + HCN$

然りといへどもニトロフェロシアン酸ソーダは之に匹敵するポタシウム鹽よりも結晶し易き性を有するを以て一層容易く製し得べし。而して此物は美麗なる赤色の結晶体にして其組成中二分子の結晶水を含有す。此鹽の溶液を金屬硫化物の溶液に加ふれば深青色を呈すといへども之を大氣中に放置すれば徐々に褪色す。例へば此鹽の硫化ソーダ Δ に於ける化學的變化を示すと次の如し。



右に示せる反應は甚鋭敏なるを以てニトロフェロシアン酸ソーダは硫黄の存在を檢出するの試薬として用ひらる。例へば寸長の毛髪中に存在せる微量の硫黄化合物といへども此試薬を以て其硫黄を檢出するを得べし。而して此方法を施すに、毛髪は豫め無水炭酸ソーダを加へて坩堝中に灼熱すべし。然る時は毛髪中の硫黄はソーダと結合して硫化ソーダとなる。此を水溶液となし、此液にニトロフェロシアン酸ソーダの溶液を注加する時は液は美麗なる青色を呈するを見る。

右に示せるもの、外ニトロフェリシヤン酸の鹽類數多存在せりといへども是等は茲に記載するの餘地なし。

實驗第一八三 稀薄なる硫化アルカリの水溶液を製し、之にニトロフェリシヤン酸ソーダの液を加へて其液の青色なるを試むべし。又此液を放置すれば $\text{NaFe}_2(\text{NO})$ なる化合物は徐々に分解するが故に青色は褪却すべし。

◎第一水酸化鐵 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 此化合物を得んには第一鐵鹽の溶液に水酸化アルカリ液を加ふるに在り。其純粹なるものは白色膠狀の沈澱なりといへども通常の方法を以て製せるものは常に綠色を帶ぶ。是れ此化合物は容易く酸化して沈澱中に多少の第二水酸化鐵を混合するに由る。又大氣中に放置する時は速に變じて茶褐色の第二水酸化鐵 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ となる。

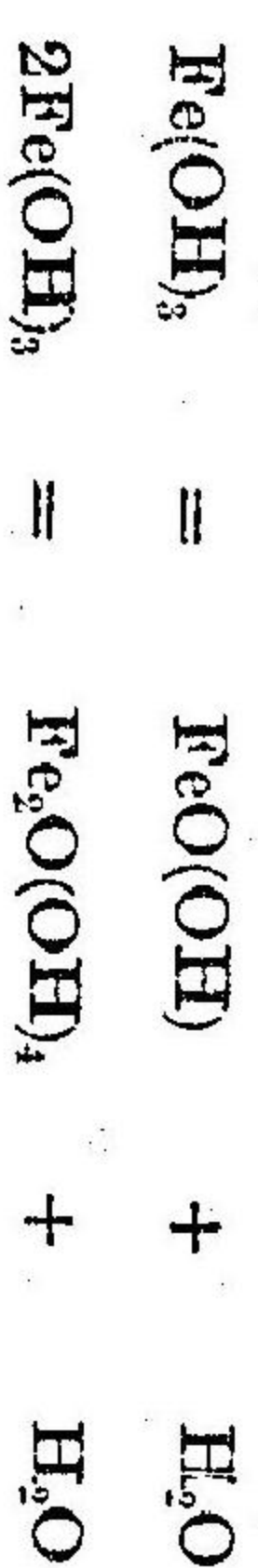
實驗第一八四 純粹の第一硫酸鐵の少量を充分に沸騰し空氣を排除せる水中に溶解して試験管に容れ之に少許の水酸化ソーダ液を加ふれば第一水酸化鐵は白色膠狀の沈澱となりて現出す。然りといへども管口を拇指にて塞き暫時盛んに振盪すれば白色の沈澱は酸化して第二水酸化鐵なるを以て沈澱の色は茶褐色に變するを見る。

純粹の第一硫酸鐵の少量を得んには綠礬の飽和溶液を作り之を減過し其濾液に凡一〇倍のアルコールを加へて攪拌するに在り。然る時は純粹の第一硫酸鐵は殆んど白色の結

晶末として沈澱するを以て此を採取し得べし。

◎第一酸化鐵 Fe_2O_3 此化合物は第二酸化鐵 Fe_2O_4 を管中に於て攝氏三〇〇度に熱したるものに水素瓦斯を通し還元作用に由りて生ずる處の黑色の粉末なり。大氣に曝露する時は容易に酸化して再び第二酸化鐵に變ず。

◎第二水酸化鐵 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 第二鐵鹽の溶液にアンモニア水を加ふる時は第二水酸化鐵は嵩高さ茶褐色の沈澱として得らる。此沈澱を攝氏一〇〇度に熱すれば第二水酸化鐵は其含有せる水の一部分を失ひて $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OH})_2$ 等の組成を有する化合物に變ず。此等の變化を方程式を以て示せば左の如し。



第二水酸化鐵は水酸化アルカリ液及びアンモニア水に溶解するの性なきを以て容易く水酸化アルミニウム $\text{Al}(\text{OH})_3$ と區別し得べしといへども酸類には容易く溶解して第二類の鐵鹽を生ず、

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ なる化合物は $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及び $\text{Cr}(\text{OH})_3$ に匹敵せるものにして多少の酸性を有す。而して天然に在りてはピロ菱鐵鐵 (Pyrosiderite) となりて産出す。又第二酸化鐵を石灰と共に高

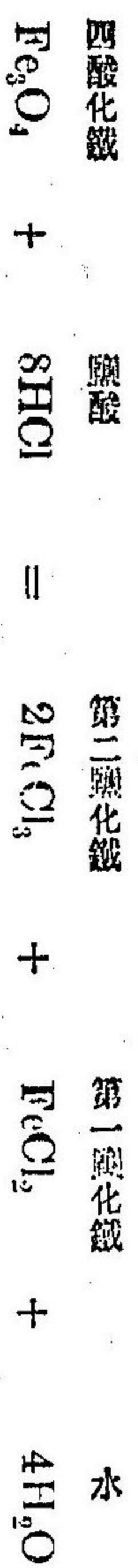
温度に熱すれば $\text{Fe}_2\text{O}_3 \searrow \text{Cu}$ なる化合物を生ず。此物は $\text{Fe}_2(\text{OH})_2$ のカルシウム鹽なり。フランクリン鐵 (Franklinite) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \searrow \text{Zn}$ 及び磁性酸化鐵礦 (Magnetite) $\text{Fe}_3\text{O}_4 \searrow \text{Fe}$ 等も亦各 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の亞鉛鹽及び鐵鹽なり。

右に示せる化合物の外鐵の水酸化物より成れる主なる鐵を擧ぐれば褐鐵礦 (Brown Iron Ore) $\text{FeCO}_3 \cdot (\text{OH})_2$ 、沼鐵礦 (Bog Iron Ore) $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OH})_2$ 等なり。

實驗第一八五 第二酸化鐵の溶液にアンモニア水を加へ茶褐色第二水酸化鐵の沈澱を得べし。此沈澱に過量の水酸化ソーダ液を加へて熱するも第二水酸化鐵の溶解せざるとを檢すべし。

◎四酸化鐵即ち磁性酸化鐵 Fe_3O_4

此化合物は天然に在りては最有用なる鐵礦となりて存在し我邦に於ては陸中の釜石、越後の津川等に於て多量に産出す。此礦は鐵を牽引するの性を有するを以て磁性酸化鐵礦の名あり。人工を以て此化合物を製せんには灼熱せる鐵に水蒸氣を通過せしむるに在り。鐵を酸素中に於て燃焼するの際にも亦此化合物を生ず。四酸化鐵を酸と共に熱する時は其酸に符合せる第一及び第二鐵鹽の混合物を生ず。例へば鹽酸の四酸化鐵に於ける化學的變化は次の如し。



前に言へる如く四酸化鐵は $\text{Fe} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{matrix} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{matrix} \text{Fe}$ なる構造式を有するものにして其組成中には二原子價の鐵と三原子價の鐵とを含有すると右の化學的變化に依りて知り得らるるなり。

◎第一酸化鐵 Fe_2O_3

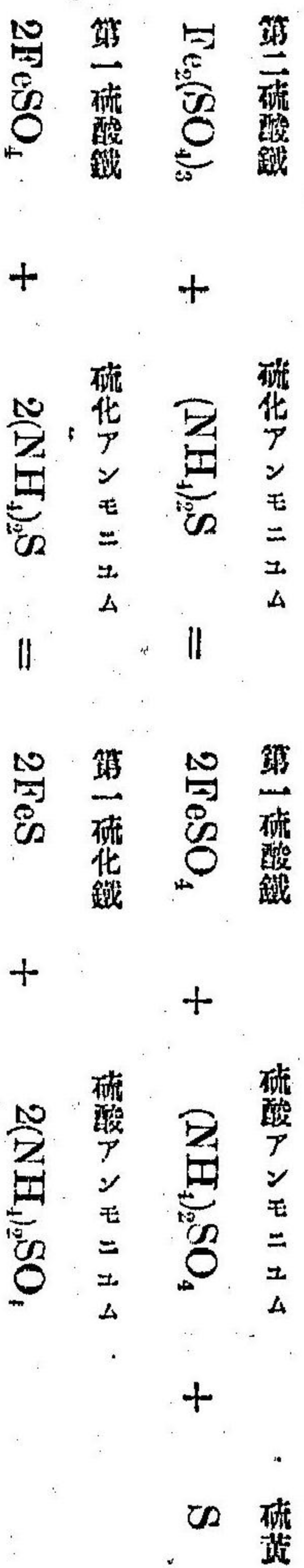
此化合物は天然に於ては纖維狀の結晶体となり赤鐵礦 (Hematite) として存在し、日向の松尾は此礦を産す。俗に此をカナノナルと稱す。又陸中の仙人に産する物の如く黒色魚鱗狀の結晶形を有するものを鐵雲母といふ。然れども第二水酸化鐵 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を灼熱して得る處の第二酸化鐵は赤色の粉末なり。第二酸化鐵の多少不純なるものは工業上多量に製造せらる。又第一硫酸鐵 FeSO_4 をレトルトに容れて乾留し發煙硫酸を製造する際第二酸化鐵は器中に殘留す。而して此物は粉末となし水簾して磨粉及び顔料に供用す。本邦に於て廣く用ふる處のベニガラ及び代赭は主に第二酸化鐵より成れる顔料なり。

◎第一硫化鐵 FeS

此化合物は鐵と硫黃との直接の化合に由りて容易く

得らるるものにして工藝に於ては往々鐵屑を硫黄と共に坩堝中に融和して製造す。此物は黑色の塊にして大氣中に於て徐々に之を熱すれば酸化して第一硫酸鐵 $FeSO_4$ に變ずるといへども尙高温度に於ては分解して二酸化硫黄瓦斯を發し第二酸化鐵を殘留す。此物は化學實驗場に於ては硫化水素瓦斯の製造に供せらる。

第一鐵鹽の溶液に硫化アンモニウム液を加ふれば第一硫化鐵の黑色の沈澱を生ず。然れども今第一鐵鹽に代ふるに第二鐵鹽の溶液を以てすれば第二硫化鐵の沈澱を生ずるとなくして第二鐵鹽は最初には第一鐵鹽に還元せられ然る後第一硫化鐵を沈澱するものなり。此化學的變化の例を擧ぐると次の方程式に示すが如し。



硫化水素瓦斯は之を中性若しくは酸性の鐵鹽の溶液に通ずるも第一硫化鐵を沈

澱するとなし。

○第二硫化鐵 Fe_2S_3 第二酸化鐵 Fe_2O_3 に符合せる鐵の硫化物にして適量之鐵及び硫黄を融和して生ずるものなり。

第二酸化鐵 Fe_2O_3 に符合せる水酸化鐵 $Fe(OH)_3$ の存在せるが如く第二硫化鐵 Fe_2S_3 に符合せる水酸化鐵 $Fe(OH)_3$ なる化合物も亦存在するものなり。而して水酸化鐵も亦多少の酸性を有し、其ボタシニウム、ソヂウム等の鹽を生ず。天然に存在せる黄金色の黄鐵銅礦 (Chalcopyrites) は此酸の銅鹽にして $FeS(SO_4)$ なる組成を有するものなり。

◎第一炭酸鐵 $FeCO_3$ 此化合物は天然に於ては菱鐵礦となりて存在す。其

色淡緑にして其結晶は斜方六面形を成し方解石の結晶形に同じ。本邦羽後國大森には此礦を産し、殊に英國に於ては其産額多量にして鐵を採取するには概ね此礦よりす。又此物は炭酸カルシニウムの如く純粹の水には溶解せざれども二酸化炭素を含有せる水中には溶解するの性あるを以て往々鑛泉中に含有せらるると伊香保、有馬等の鑛泉に於て見るか如し。第一鐵鹽の溶液に炭酸アルカリ溶液を加ふれば第一炭酸鐵は白色の沈澱となりて現出す。然れども大氣に觸るれば酸化作用の爲に忽ち分解し二酸化炭素瓦斯を發散して水酸化鐵となる。是れ第二水酸化鐵は

水酸化アルミニウム、水酸化クロムの如く炭酸と結合するの力を有せざるに由るなり。故に今第二鐵鹽の溶液に炭酸アルカリ液を加ふるも第二炭酸鐵を生ずることなくして第二水酸化鐵を沈澱すると次の方程式に示すが如し。

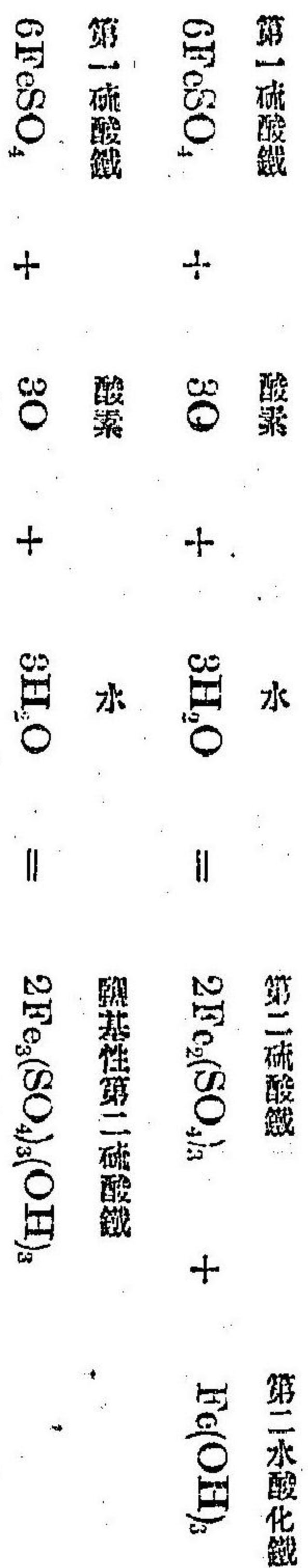


實驗第一八六 第二鹽化鐵の溶液を取り、之に炭酸ソヂウムナトリウムの溶液を加へて第二水酸化鐵の沈澱を得べし。此際二酸化炭素瓦斯の發生するを見よ。次に此反應に比較せんが爲に明礬の溶液を取り前と同一なる作用に由りて水酸化アルミニウムニウムの沈澱するや否やを試むべし。

◎第一硫酸鐵 FeSO_4 此有用なる化合物は鐵屑を硫酸中に溶解し若しくは黃鐵礦 FeS_2 を大氣中に於て酸化せしめて多量に製造するものなり。今其水溶液を蒸發する時は第一硫酸鐵は大なる淡綠色の結晶を成す。通常之を綠礬ニと稱す。綠礬は單斜形を有し七分子の結晶水を含有すると結晶硫酸亞鉛 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、結晶硫酸マグネシウム $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ に於けるが如し、而して綠礬を熱すれば其含有の結晶水六分子は容易く放散すといへども殘餘の一分子は容易に之を除去することを得

す。

第一硫酸鐵の濃厚なる溶液に結晶硫酸銅の數顆を投すれば二物共に結晶して五分子の水を含有せる三斜形の結晶となる。綠礬は通常の溫度に於ては一六倍の水に溶解す。之を大氣中に放置する時は徐々に酸化して其一分は第二硫酸鐵 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ となり同時に第二水酸化鐵及び鹽基性第二硫酸鐵 $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$ なる茶褐色の化合物を沈澱す。其變化は次の二方程式を以て示すが如し。



第一硫酸鐵の水溶液を放置すれば右に示せる變化は較速に起るものなりとす。此液に少許の硫酸を加へ酸性となして貯ふる時は多少其酸化を防ぐことを得べし。之に反し此溶液に硝酸の如き酸化劑を加ふる時は第一硫酸鐵は速に第二硫酸鐵に變ず。綠礬も亦之を大氣中に放置する時は同様に由り徐々に酸化して其結

晶面は茶褐色の粉末を以て被はるるに至る。而して此くの如き酸化作用を防ぎ緑礬を保存せんと欲せば之をアルコールに浸して瓶中に貯ふべし。又通常の緑礬より純粋の第一硫酸鐵を製するの法は已に實檢第一八四に於て述べしが如し。

第一硫酸鐵の溶液は酸化窒素瓦斯 NO を吸収して暗褐色を呈す。然れども此液を熱すれば再び酸化窒素瓦斯を游離するものなり。

第一硫酸鐵はアルカリ金屬の硫酸鹽と結合して $FeK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 等の化合物を生ず。而して右に示せる化合物の中後者は即ち第一硫酸鐵アンモニウムにして工業上多量に製造せらるる有用の化合物なり。此物は淡綠色の結晶体にして大氣中に在るも第一硫酸鐵の如く速に酸化せざるを以て往々緑礬に代用して便なることあり。

五倍子、桃皮、茶等に含有せる單子酸（マニッサン）と稱する滋味を有せる化合物の溶液に第一硫酸鐵の液を加ふれば液の濃淡の度により帶藍黑色を呈し或は沈澱を生ず。此性により緑礬は廣く媒染劑として綿布の黒染、インキの製造等に供せらる。又古來本邦婦人の齒を涅するに當り鐵屑を酢の如き有機性の酸液に浸して溶液となし之を

五倍子末と共に使用して齒に黑色を着せしむ亦同じ理に由るなり。

緑礬は大氣中に在りては容易に酸化するを以て之を不潔の場所に撒布して往々防腐劑に供せらる。

○第二硫酸鐵 $Fe_2(SO_4)_3$ 前に言へるが如く此鹽は第一硫酸鐵に硫酸及び硝酸を加へ酸化作用を施して容易く生ずるものなり。即ち



又第二酸化鐵若しくは第二水酸化鐵を硫酸中に溶解するも容易に第二硫酸鐵を得。而して此液を蒸發する時は第二硫酸鐵は淡綠色の塊となりて殘留す。此鹽は稍不安定の性を有し其水溶液を放置する時は徐々に分解して鹽基性硫酸鐵に變ず。第二硫酸鐵はアルカリ金屬の硫酸鹽と結合して美麗なる淡紅色の鐵明礬を生ず。例へば通常の鐵明礬は $FeK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ なる組成を有し、マンモニウム鐵明礬は $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ なる組成を有す。

第二硫酸鐵は染色術に於て媒染劑として多く用ひらる。

○磷酸鐵 第一磷酸鐵 $Fe_3(PO_4)_2$ は天然に在りては藍鐵鐵 (Vivianite) となりて存在し八分子の結晶水を含有す。第一鐵鹽の溶液に磷酸ソーダ液を加ふる時は第一磷酸鐵は白色の沈澱となりて生ず。同理に由り第一鐵鹽の代りに第二鐵鹽を用ふる時は茶褐色の第二磷酸鐵 $Fe_2(PO_4)_3$ の沈澱を得。此物は強壯劑として醫藥に用ふるものなり。

實驗第一八七 第一硫酸鐵及び第二鹽化鐵の水溶液に各濃酸ソーダの液を加へて第一濃酸鐵及び第二濃酸鐵の沈澱を得べし。此等の沈澱は之に鹽酸或は硝酸を加ふれば容易く溶解す。

○鐵酸 $FeO_2(OH)_2$ 此物は組成上クロム酸 $CrO_2(OH)_2$ 及びマンガン酸 $MnO_2(OH)_2$ に四酸すといへども其游離のものには未だ得る能はず。然れども此酸のポタシウム鹽 $FeO_2(OH)_2$ の如きは存在せるもの如し。酸化鐵を硝酸ポタシウムと共に高温度に於て融解し若しくは第二水酸化鐵に水酸化ポタシウム液の處在に於て鹽素瓦斯を通すれば鐵酸ポタシウムを得。即ち



此他鐵酸の鹽類數種ありといへども是等は皆不安定の化合物にして分解する時は通常第二類鐵の化合物に變ず。

◎二硫化鐵 FeS_2 二硫化鐵にありては鐵は四原子價を有するものにして此化合物は天然に於ては黃鐵礦 (Pyrites) となりて存在し眞餘様の光澤を帶び立方形の結晶を成す。鐵を過量の硫黃と共に高温度に熱する時は此化合物を得べし。俗人は往々黃鐵礦を黄金の礦物と誤認するところありといへども此礦は硬くして脆き性を有するを以て容易く黄金若しくは硫銅礦と識別することを得るなり。此礦を熱する時は其含有の硫黃の一半を游離す。故に此礦は硫酸製造等に於て二酸化硫黃瓦斯を製するに多く用ふるものなり。之を大氣中に於て徐々に焙燒して酸化せしむる時は第一硫酸鐵を生ず。然れども此礦は鐵を製造するに適せず。二硫化鐵中硫黃の一半を砒素を以て置換して成れるものも亦多量天然に存在す。即ち砒硫鐵礦 (Arsenopyrites) と稱するものにして $FeAsS$ なる組成を有す。此礦を熱する時は砒素を游離して第一硫化鐵 FeS に變ず。此礦は我邦に在りては新潟縣津川近傍に於て多量に産出するものにして此地方に於ては石黃其他の砒素化合物を製造するの原料に供せり。

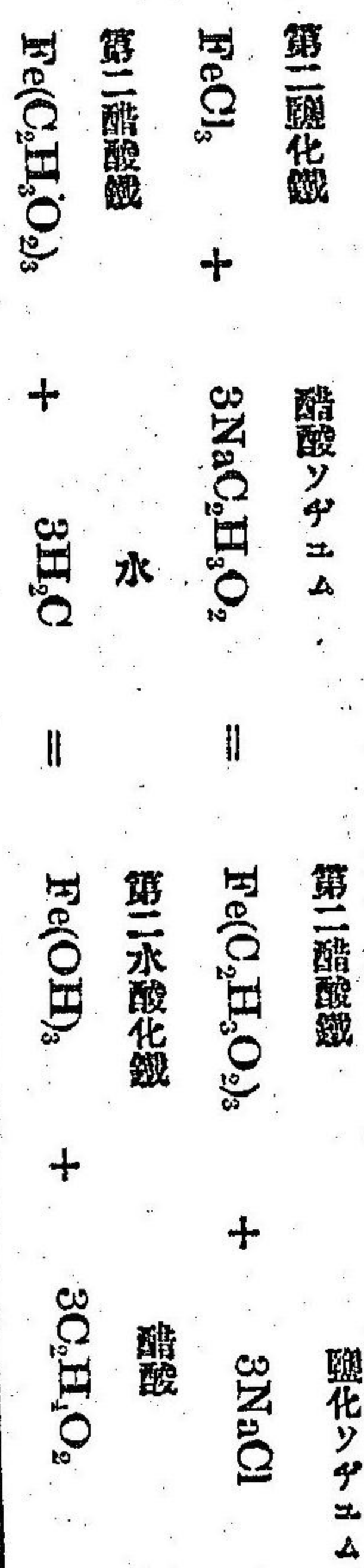
◎鐵の鑑識法

甲 第一類鐵化合物

(1) 水酸化アルカリ液及びアンモニア水は白色の第一水酸化鐵 $Fe(OH)_2$ の沈澱を生ず。之を放置すれば酸化して綠色となり遂に茶褐色の第二水酸化鐵に變ず。

- (ろ) 炭酸アルカリ液は白色の第一炭酸鐵 FeCO_3 の沈澱を生じ、之を放置すれば分解して第二水酸化鐵に變ず。
 - (は) 硫化アンモニウム液は黑色の第一硫化鐵 FeS の沈澱を生ず。此物は硝酸に溶解す。
 - (に) 赤色血塩液はターンプル青 $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の沈澱を生ず。此物は酸に溶解せず。又水酸化アルカリ液を以て處理する時は分解して第一水酸化鐵の沈澱を生ず。
- 乙 第一類鐵化合物**
- (ウ) 水酸化アルカリ液及びアンモニウム水は茶褐色第二水酸化鐵 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の沈澱を生ず。此物は容易く酸類に溶解すといへども過剰の水酸化アルカリ液或はアンモニウム水には溶解せず。此性に由て第二水酸化鐵は水酸化アルミニウムと區別することを得べし。
 - (ろ) 炭酸アルカリ液は第二水酸化鐵の沈澱を生ず。然れども第二炭酸鐵を生ぜず。
 - (は) 硫化アンモニウム液は最初に第二鐵鹽を第一鐵鹽に還元し然る後黑色第一硫化鐵 FeS の沈澱を生ず。硫化水素瓦斯を第二鐵鹽の中性若しくは酸性の溶液

- に通ずる時は其鹽も亦第一鐵鹽に還元せらるゝものなり。此際硫黃を游離するを以て其液は乳狀となる。然れども第一硫化鐵を沈澱することなし。
- (に) 黄色血塩液は青色の第二フェロシアン酸鐵 $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の沈澱を生ず。此沈澱に水酸化アルカリを加ふれば分解して第二水酸化鐵の沈澱を生ず。
 - (は) 赤色血塩液は暗褐色を呈す。
 - (ろ) 第二鐵鹽の溶液に炭酸バリウムを加へて熱すれば第二水酸化鐵の沈澱を生ず。
 - (は) 第二鐵鹽の中性の溶液に醋酸アルカリ液を加ふれば醋酸鐵 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ を生じて液は暗赤色に變ず。今此溶液を沸騰する時は醋酸鐵は分解して醋酸を游離し第二水酸化鐵の沈澱を生ず。此反應に由りて鐵はマンガンを分別することを得べし。此變化は次の方程式を以て示し得べし。



(ち) 硫シヤン化ボツシエム $K_2O \cdot 2FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 液を第二鐵鹽の溶液に加ふる時は第二硫シヤン化鐵 $Fe_2(SO_4)_3$ なる化合物を生じ液は濃血液色に變ず。此反應は極めて鋭敏なるを以て第二鐵鹽の少量といへども此試薬を以て容易く鑑識するを得べし。總て鐵化合物は之を硼砂球に附着し還元焰を以て熱すれば球は綠色を帯び酸化焰を以て熱すれば赤褐色を呈す。

コバルト (Cobalt)

記號 Co

原子量

五八・七

◎コバルトの通論

已に鐵の章に於て述べし如くコバルトは好て其第一類化合物を生ず。此性に於てコバルトはニッケルに酷似せり。而して此等の化合物の組成は鐵の第一類化合物の組成に匹敵す。然れどもコバルトは僅に第二類化合物を生ず。故にコバルトの此性は鐵に比して更に劣れりといへどもケニツルに比すれば較勝れり。コバルト鹽類はアンモニアと結合して數種の化合物を造るの性を有するを以て此性に於てはコバルトは鐵と異なれり。

◎コバルトの處在、製法及び性質

コバルトは稍稀有の元素にして之を含有する鑛物も亦少しといへども其主なるものは砒コバルト鑛 (Smaltite) $CoAs_2$ 、輝コバルト鑛 (Cobaltite) Co_2S_3 等なり。然れども此等の鑛は常に多少のニッケル、鐵其他の金屬を含有するものなり。

是等の鑛物よりコバルトを製せんには此鑛を通風爐に投じて灼熱し由りて得る所の塊を鹽酸に溶解し、此溶液に少量の漂白粉と石灰とを加ふる時は液中に含有せる鐵及び砒素は最初に不溶性の化合物として沈澱するを以て之を除去し得るなり。更に溶液に過量の漂白粉即ち次亞鹽素酸カルシウムを注加する時は酸化作用に由りて水酸化コバルト $Co(OH)_2$ の沈澱を生ず。今此沈澱を採集し熱して三酸化コバルト Co_2O_3 となし尙高温度に於て之に水素瓦斯を通ずる時は金屬コバルトは灰色の粉末として得らる。而して此物を石灰製の器に容れ酸水焰を以て熱すればコバルトは融解して塊状となる。

コバルトは其色澤銀に近く微に赤色を帯ぶ。其比重八・八にして鐵に比すれば較重く且硬し。其融解點は凡攝氏一四〇〇度にして鐵より較融解し易し。又延性及び

展性に富みて磁性を有す。然れども通常市賣のコバルトは往々夾雜物を含有するを以て其性脆弱なり。赤熱に於ては酸化すといへども通常の温度に於ては錆蝕を受くるとなし。金屬コバルトは其價不廉なるを以て一般の需用に供する能はずといへども其化合物は顔料として又はガラス、陶器等に青色を呈せしむるの顔料として古來用ふる處なり。

コバルトに硝酸若しくは鹽酸を加へて熱する時は容易く溶解して硝酸コバルト $\text{Co(NO}_3)_2$ 若しくは鹽化コバルト CoCl_2 を生ず。

◎第一鹽化コバルト CoCl_2 此化合物は金屬コバルトを鹽素瓦斯中に於て熱し若しくは炭酸コバルト CoCO_3 或は酸化コバルト CoO を鹽酸に溶解して得るものなり。此液を蒸發する時は鹽化コバルトは $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ なる組成を有する豔赤色の結晶となりて得らる。無水鹽化コバルトは青色を帯ふといへども之に水を加ふれば變じて赤色となる。此くの如く水分の有無に由りて色に變化を生ずるは第一鹽化コバルトのみにあらずしてコバルト鹽類一般の特質なり。

實驗第一八八 第一鹽化コバルトの溶液を以て白紙に文字を寫す時は殆ど認め得ざ

るが如しといへども紙を緩に煖め鹽化コバルト中に含有せる水分を除去して之を無水鹽となす時は文字は青色を帯びて紙上に現出す。又此紙を濕氣を帯ぶる大氣中に放置する時は鹽化コバルトは再び水を吸収して文字は遂に消失すべし。

◎第一水酸化コバルト Co(OH)_2 第一コバルト鹽の溶液に水酸化アルカリ液を加ふれば最初には青色の鹽基性水酸化コバルトの沈澱を生ず。今此液を沸騰せしむる時は沈澱は第一水酸化コバルトとなりて淡赤色に變ず。又此沈澱を大氣に觸れしむる時は酸化して茶褐色となり、遂に第二水酸化コバルト $\text{Co}_2\text{(OH)}_2$ に變するものなり。

實驗第一八九 第一コバルト鹽の溶液を取り之に水酸化ソダニウムを加ふれば青色の沈澱を生ず。次に此液を沸騰する時は沈澱は淡赤色に變じて第二水酸化コバルトとなる。第二水酸化コバルトは過剰の水酸化アルカリに溶解せざれどもアンモニアに溶解して $\text{Co(NH}_3)_6$ なる化合物を生ず。而して此性に於て水酸化コバルトを第二水酸化鐵及び水酸化アルミニウムより分別するを得べし。又右に言ふ處の第一水酸化コバルトの一部を大氣中に曝露する時は沈澱は酸化作用に依りて速に黯色に變するを見るべし。

◎第一酸化コバルト CoO 此化合物は第一水酸化コバルトを大氣に觸れしめずして灼熱し若しくは他の酸化コバルトを攝氏三〇〇度以下に熱したるものに水素瓦斯を通

して得る處の綠色の粉末なり。之を大氣中に於て熱する時は酸化して四酸化コバルト Co_3O_4 に變じ其組成は磁性酸化鐵 Fe_3O_4 に匹敵す。第一酸化コバルトは容易く酸類に溶解して各種の第一コバルト鹽を生ず。

◎第一硫化コバルト CoS 此化合物は金屬コバルトを硫黃と共に灼熱して得る處の灰色の結晶体なり。又第一コバルト鹽の溶液に硫化アンモニウム液を加ふる時は第一硫化コバルトは黑色の沈澱として得らる。此物は水硫化アンモニウム液若しくは稀薄なる鹽酸には溶解せずといへども濃厚なる鹽酸若しくは王水には容易く溶解す。

實驗第一九〇 第一コバルト鹽の溶液に水硫化アンモニウム液を加へて黑色第一硫化コバルトを生ぜしむべし。次に此沈澱に鹽酸を加へて其溶解力を試むべし。

◎第二水酸化コバルト $Co(OH)_2$ 第一コバルト鹽の溶液に次亞鹽素酸アルカリ若しくは漂白粉の水溶液を加ふる時は第二水酸化コバルトは黑色の沈澱となりて現出す。此化合物及び之に匹敵せる第二酸化コバルト Co_2O_3 を濃厚なる冷鹽酸に溶解する時は茶褐色の溶液を生ず。此液中には第二鹽化コバルト $CoCl_2$ の存在せるものゝ如し。然りといへども此くの如き溶液を熱する時は鹽素瓦斯を發散して液中には第一鹽化コバルトを殘留す。

第二水酸化コバルトを注意して徐々に熱すれば水を放散して黑色粉末狀の第二酸化コバルト Co_2O_3 に變ず。此物は又第一硝酸コバルト $Co(NO_3)_2$ を徐々に熱し分解して容易く得らるゝものなり。

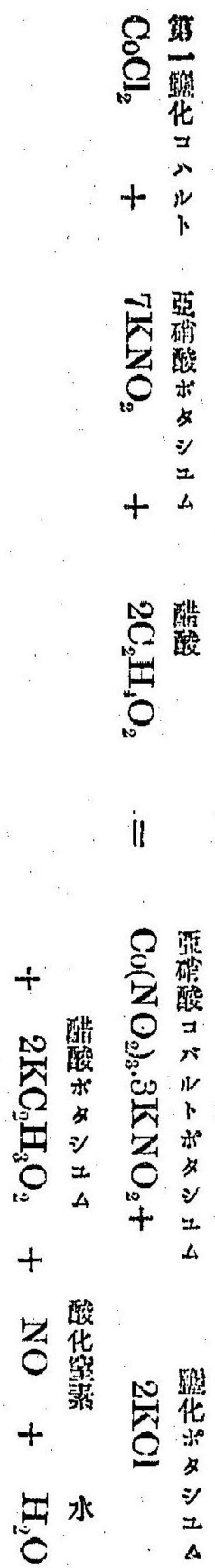
◎四酸化コバルト Co_3O_4 此物はコバルトの他の酸化物を空氣中に於て熱する際生ずる處の黝黑色の粉末にして各酸化コバルト中其性最安定なり。而して前に言へるか如く其組成は磁性酸化鐵に匹敵す。硝酸若しくは鹽酸には容易く溶解して鹽化コバルト若しくは硝酸コバルトとなる。

◎第一硝酸コバルト $Co(NO_3)_2$ 此化合物は酸化コバルト、炭酸コバルト $CoCO_3$ 等を硝酸に溶解して得るものにして此液を蒸發する時は硝酸コバルトは赤色針狀の結晶となりて現出し、其組成中六分子の結晶水を含有す。硝酸コバルトは吹管分析術に於てアルミニウム、亜鉛等の化合物等を鑑識するの試薬に供せらる。

◎第二亞硝酸コバルト、ボタシニウム $Co(NO_2)_2 \cdot 3KNO_2 \cdot (H_2O)_x$ 此物は第二類コバルト化合物中の最肝要なるものゝ一なり。今第一類コバルト鹽の溶液に亞硝酸ボタシニウム KNO_2 を加へ之に少量の醋酸を加へて酸性をなし、酸化鹽素瓦斯を遊離せしむる時は其酸化作用に由りてコバルトは第二亞硝酸コバルト、ボタシニウムに變じ黃色結晶狀の沈澱となり

て拆出す。此反應はコバルトに特有にしてニッケル及び其他の金屬は右に匹敵せる化合物を生ぜざるが故に此反應に據て此等の金屬よりコバルトを識別し又は之を定量するを得るなり。

第一鹽化コバルトの亞硝酸ポタシウム及び醋酸に於ける化學的變化を方程式を以て示す左の如し。



實驗第一九一 第一鹽化コバルトの溶液を作り、之に稍多量の亞硝酸ポタシウムを投して溶解し尙之に數滴の醋酸を注加して液を酸性となし數時間之を放置する時はコバルトは全く第二亞硝酸コバルトポタシウムに變じ黃色粒狀の沈澱となりて拆出す。次に硝酸ニッケルの溶液を取り、之に前同様の作用を試むるも黃色沈澱の生ずるとなきを見るべし。

◎第一硫酸コバルト CoSO_4 酸化コバルト若しくは炭酸コバルトを硫酸に溶解し其液を濃厚ならしむる時は硫酸コバルトは $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ なる組成を有する紅色の結晶体として得らる。而して其結晶は通常の第一硫酸鐵 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と同形なり。然れども硫酸コバルト液の攝氏五〇度に熱したるものより得る處の結晶は六分子の結晶水を含有し通常の結晶硫酸マグネシウム $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、硫酸亞鉛 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及び硫酸ニッケル $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と同結晶形を有す。

第一硫酸コバルトは硫酸アルカリと結合して $\text{Co}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の如き複鹽を生ず。此性に於ては第一硫酸コバルトは第一硫酸鐵に類似せり。

○硅酸コバルト、アルミニウム酸コバルト及び亞鉛酸コバルト 酸化コバルトを二酸化硅素即ち石英末と共に融和する時は二物結合して硅酸コバルトを生ず。通常花紺青と稱するものはコバルト質のガラスにして主に硅酸コバルト CoSiO_3 及び硅酸ポタシウムより成る。此物は石英末にコバルトの化合物と炭酸ポタシウムを混和し之を融解して多量に製造し、之を粉末となして陶器面に青色を附し或は顔料として廣く用ひらる。通常臭と稱する物は我邦に於て陶器の染附に用ふる天然産の顔料にして主に酸化コバルト Co_2O_3 と酸化マンガン Mn_2O_3 の混合物なり。而して其陶器面に附着して特有の藍色を呈するは亦主に硅酸コバルト及び硅酸マンガンを生ずるに由るなり。酸化コバルトは高温度に於て酸化アルミニウムと結合して淡青色の塊を生ず。而して水酸化コバルト及び水酸化アルミニウムとの混合物を灼熱して得る處の青色コバルトは主にアルミニウム酸コバルト $\text{Al}_2(\text{O}_2\text{CO}_3)_2$ より成る。此物は其質堅牢にして貴重なる美麗の顔

料とす。

酸化亜鉛も亦高温度に於て酸化コバルトと結合するの性を有す。通常リンマン線 (Rinnmann's Green) と稱する顔料は硫酸コバルト及び硫酸亜鉛の混合液に炭酸ソーダを加へて生ずる處の沈澱を灼熱して得るものなり。此物は主に亞鉛酸コバルト Co_2AsO_4 より成る。

實驗第一九二 白金線の一端に燐酸の小球を造り之にコバルト化合物の微量を附着して吹管の助けを以て熱すれば球は美麗なる深青色を呈す。之に等しく少量の石英末に無水炭酸ボタシニウム并にコバルト化合物の少量を加へ之を坩堝に投し炭火を以て熔融する時は青色ガラスの一塊を得べし。

又水酸化アルミニニウムの沈澱を製し、之を濾過して木炭上に置き、之に一滴の硝酸コバルト液を注ぎ、吹管の方便を以て此混合物を熱する時は美麗なる青色の塊を得べし。更に酸化亜鉛の少量を取り之に硝酸コバルトの溶液を滴加し前同様の方法を以て灼熱すれば美麗なる綠色の塊を得べし。

○コバルトのシアン化物 第一コバルト鹽の溶液にシアン化ボタシニウムを加ふれば鮮麗なる茶褐色の第一シアン化コバルト $\text{Co}(\text{CN})_2$ の沈澱を生ず。此物は過剰のシアン化ボタシニウム液に溶解す。

今此溶液を大氣中に放置する時は酸素を吸収してコバルトシアン酸ボタシニウム $\text{K}_2\text{Co}(\text{CN})_6$ を生ず。而して此化合物はフェリシアン酸ボタシニウム $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ に符合せる組成を有す。右の溶液を蒸發して濃厚ならしむる時はコバルトシアン酸ボタシニウムは無色斜方形の結晶を成す。此物は善く水に溶解し、其濃厚なる溶液に硫酸を加ふればコバルトシアン酸 $\text{H}_2\text{Co}(\text{CN})_4$ の沈澱を生ず。

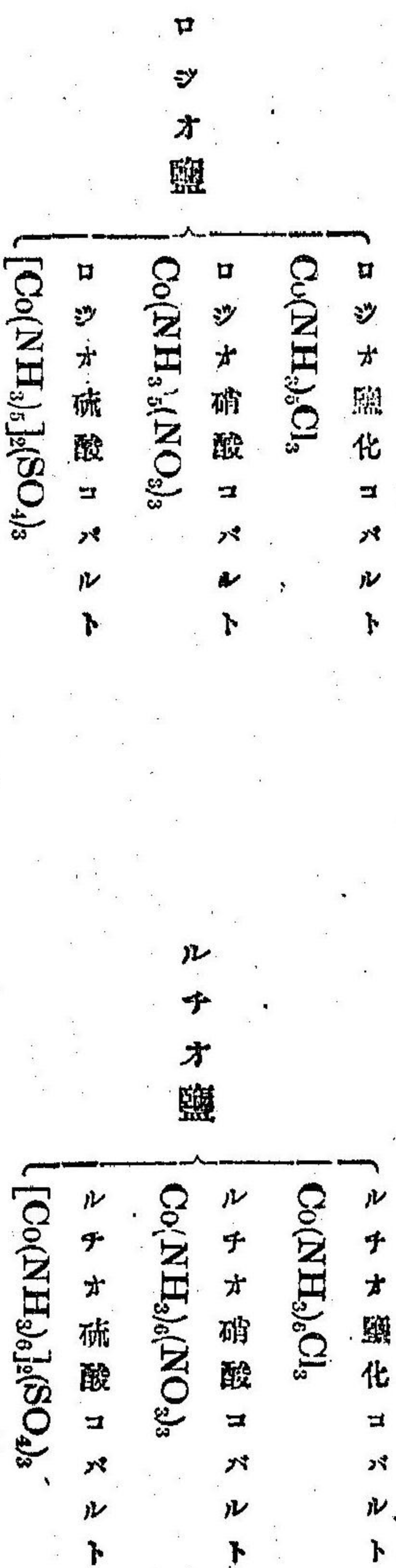
○コバルト鹽とアンモニアとの化合物 コバルト鹽類の多くはアンモニア NH_3 に對して著しき作用を呈し、之と結合して種々の複雑なる組成を有する化合物を生ず。此等の化合物は其試験に對する反應より觀る時は特性を有する鹽基の作用を呈するもの如し。

今第一鹽化コバルトの溶液にアンモニア水を加ふる時は最初に生ずる處の青色の沈澱は再びアンモニア水中に溶解す。而して此液を大氣に放置すれば徐々に酸化して液の色は茶褐色より赤色に變ず。今此赤色液に濃厚なる鹽酸を加ふれば代赭色結晶狀の沈澱を生ず。此物は $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$ なる組成を有し、ロジオ鹽化コバルト (Roseo-Cobaltic Chloride) と稱す (ロジオとは赤色の義なり)。

又右に述べし處の赤色の液に鹽酸を加へて熱すれば $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2$ なる組成を有する腥紅色粉末狀の沈澱を生ず。之をプルプリア鹽化コバルト (Purpurio-Cobaltic Chloride) と稱す (プルプリアとは紫の義なり)。而して此化合物はロジオ鹽化コバルトの無水鹽なり。

又右赤色の液中に過量の鹽化アンモニニウムを投し之に鹽酸を加ふれば黃褐色結晶狀の沈澱を生ず。而して此物は $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2$ なる組成を有し、之をルチオ鹽化コバルト (Lutio-Cobaltic Chloride) と稱す (ルチオとは褐色の義なり)。以上述べたる第一鹽化コバルトに代ふるに硝酸コバルトを以てし之に右同様の方法を施せばロジオ硝酸コバルト及びルチオ硝酸コバ

ルトを生ず。硫酸コバルトを以てするも亦然り。今此等化合物の組成を擧げて相互の關係を示すと次の如し。



實驗第一九三 第一鹽化コバルトの稍濃厚なる溶液を作り之にアンモニア水を加ふると最初に生ぜる沈澱の復ひ溶解するを度として止め、此液を濾き器に盛りガラス棒にて攪擾し以て數時間大氣に開放せしめ、其液の赤色となるを待ちて之を折半し、其一部分に濃厚なる鹽酸を加へてロシオ鹽化コバルトより成れる赤色の沈澱を得べし。又液の他の部分に鹽化アンモニウムを投して之を溶解せしめ然る後濃厚なる鹽酸を注加して黄褐色のルチオ鹽化コバルトの沈澱を生ぜしむべし。

ニッケル (Nickel)

記號 Ni

原子量

五八六

◎ニッケルの處在及び製法

ニッケルはコバルト及び鐵に異なり好て唯僅少の第一類化合物を生ず。而して其化合物の有用なるものに在りてはニッケルは二原子價を有す。此等の化合物は第一類鐵化合物及び第一類コバルト化合物に匹敵せる組成を有す。

金屬ニッケルは稀に隕石中に存在するものなりといへども其主なる鑛物は砒ニッケル鑛 (Niccolite) NiAs 及び砒硫化ニッケル鑛 (Gersdorffite) NiSAs なり。此等の鑛より金屬コッケルを得るにはコバルト鑛よりコバルトを得ると同様なる方法に依るものなり。即ちニッケル鑛を灼熱し之を鹽酸に溶解し、其溶液に漂白粉を加へて生ずる處の水酸化ニッケル $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の沈澱を乾燥し、之に木炭末を混し、模型に充たして壓搾し小骰子形となし、然る後之を灼熱し以て還元せしむるなり。故に通常市賣のニッケルは常に骰子狀を有す。而して此種のニッケルは多少の銅、鐵、其他の金屬を含有す。

然れども右の法を以て純粹の酸化ニッケルを還元する時は純粹なる金屬ニッケルを得ると難きにあらす。

◎ ニッケルの性質及び用法

ニッケルは銀及びコバルトに類似せる色澤を具へ延性及び展性に富む。其融解點は攝氏一三五〇度にして鋼鐵よりも融解し易く僅少の磁性を有す。稀酸ニッケル NiSO_4 若しくは炭酸ニッケル NiCO_3 を高温度に熱し之に水素瓦斯を通し還元作用に由て得る處の粉末狀のニッケルの比重は九一なりといへども其融解して塊狀となせるもの、比重は八九なり。ニッケルは之を大氣中に放置するも容易に變質するとなし。又鹽酸或は硫酸に溶解すといへども就中硝酸を以て最良の溶劑とす。ニッケルは貴重なる性を有する金屬にして輒近は之を較廉價に製し得るを以て銀等に代へて種々の器物を製作するに供す。其銅、亞鉛等に融和して得る處の合金は工藝上に於て其用廣し。例へば洋銀は二五分のニッケルと二五分の亞鉛及び五〇分の銅より成り、又銅とニッケルより成れる白銅は諸國に於て補助貨として鑄造せらる。我五錢白銅貨及び合衆國の五セント及び十セントの白銅貨は皆二五分のニッケルと七五分の銅より成れるものなり。獨乙の白銅貨も亦之に等しき成分を有す。此等の用途の外ニッケルは鐵、銅、洋銀其他金屬製器物の面を鍍するに廣く用ひらる。其法は鍍銀法若しくは鍍銅

法に均しく電氣の作用に由るものにして、此際用ふるニッケルの化合物は硫酸ニッケルアンモモニウム $\text{Ni(NH}_4\text{)}_2\text{(SO}_4\text{)}$ にして、此を水溶液となし之に鍍せんとする器物を浸し電流を通してニッケルを附着せしむるなり。

◎ 第一鹽化ニッケル NiCl_2 粉末狀金屬ニッケルを鹽素瓦斯中に於て熱する時は烈光を發して燃焼し無水第一鹽化ニッケルを生ず。而して此物は淡黃色金屬狀の光澤を帶ふる板狀の結晶体なり。之を大氣中に曝露すれば徐々に濕氣を吸収して綠色に變じ水に溶解するの性を得るに至る。又第一鹽化ニッケルの溶液は酸化ニッケル若しくは炭酸ニッケルを鹽酸に溶解して容易く得らるゝものなり。而して其液を濃厚ならしむる時は $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ なる組成を有する綠色の結晶を成す。無水鹽化ニッケルはアンモニア瓦斯を吸収して $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ の組成を有する化合物を生ず。又鹽化ニッケルの濃厚なる溶液にアンモニアを加へて得る處の液を放冷する時は此化合物は青色の結晶として現出す。

◎ 第一水酸化ニッケル Ni(OH)_2 ニッケル鹽の溶液に水酸化アルカリを加ふれば水酸化ニッケルは綠色の沈澱となりて現出す。此物は過量の水酸化ア

ルカリ液に溶解せざれどもアンモニア水中には溶解す。此性に於ては第一水酸化コバルトに類似せり。然れども第一水酸化ニッケルは酸化して第二水酸化ニッケルとなるの性を有せず。此化合物を熱すれば第一酸化ニッケルNiOに變ず。

實驗第一九四 ニッケル鹽の溶液に水酸化アルカリ液を加へ水酸化ニッケルの沈澱を得べし。次に此物にアンモニア水を注加して其溶解力を試むべし。

◎第一酸化ニッケル NiO 此化合物は水酸化ニッケル、炭酸ニッケルNiCO₃。若しくは硝酸ニッケルNi(NO₃)₂を灼熱して得る處の綠色の粉末なり。此物は之を熱するも一層高等なる酸化物となるの性なし。故に此點に於ては第一酸化コバルトCoO若しくは第一酸化鐵FeOと異なれり。第一酸化ニッケルは酸類に溶解して各種のニッケル鹽を生ず。

◎第一硫化ニッケル NiS 此化合物は毛狀ニッケル鏡(Millevio)となりて存在す。又ニッケル鹽の溶液に水硫化アンモニウム液を加ふる時は硫化ニッケルは黑色の沈澱となりて生出す。此物は稀薄なる鹽酸に溶解せずとすへども王水には容易く溶解す。又濃厚なる水硫化アンモニウム液に溶解して(NH₄)₂NiS₂なる化合物を生ず。此性に於ては第一硫化ニッケルは第一硫化コバルトに異なれり。

○二硫化ニッケル NiS₂ 此物は炭酸ニッケルを炭酸ソダニウム及び硫黄と共に融和して生ずる處の黯灰色の粉末にして二硫化鐵FeS₂に符合せる組成を有す。

○第二水酸化ニッケル Ni(OH)₂ 第一水酸化ニッケルを水酸化ボタシニウム液中に投せるものに鹽素瓦斯を通する時は酸化作用に由り第二水酸化ニッケルは不溶性黑色の粉末となりて拆出す。其變化は次に示す如し。



第二水酸化ニッケルを熱する時は水及び酸素の一部分を放散して第一酸化ニッケルに變じ、鹽酸に逐ふ時は鹽素瓦斯を遊離して第一酸化ニッケルとなる。即ち



◎第一硝酸ニッケル Ni(NO₃)₂ 此鹽は金屬ニッケル若しくは其酸化物を硝酸に溶解して得るものなり。而して此液を濃厚ならしむる時は硝酸ニッケルは七分子の結晶水を含有する綠色針狀の結晶を成す。

◎第一硫酸ニッケル NiSO₄ 此鹽は酸化ニッケル若しくは炭酸ニッケルを硫酸に溶解して生ずるものなり。此溶液の濃厚にして攝氏二〇度に於けるも

のより得る處の硫酸ニッケルの結晶は七分子の結晶水を含有し、綠色斜方形を成す。而して其形は硫酸亞鉛若しくは硫酸マグネシウムの結晶形と同一なり。又五〇度乃至七〇度に熱したる溶液より得る處の結晶は六分子の結晶水を含有す。硫酸ニッケルは善く水に溶解するの性を有し、通常の温度に於ては一〇〇分の水は凡四〇分の無水硫酸ニッケルを溶解す。無水硫酸ニッケルはアンモニアを吸収して $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ なる化合物を生ず。又硫酸ニッケルを濃厚なるアンモニア水に溶解して得る處の液を放冷する時は深青色にして $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ なる組成を有する結晶を生ず。硫酸ニッケルは硫酸アルカリ、硫酸アンモニウムと結合して $\text{NiK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ なる組成を有する結晶狀の複鹽を生ず。就中硫酸ニッケルアンモニウムの如きは多量に之を製造して器物にニッケルを鍍するの用に供す。

○四カルボニルニッケル $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 及び五カルボニル鐵 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ニッケルの酸化物を高温度に於て水素瓦斯を以て還元し由て得る處の粉末狀金屬ニッケルを管中に容れ之に一酸化炭素瓦斯 CO を通ずる時は二物結合して四カルボニルニッケル瓦斯を生ず。此物の比重を檢するに五、九(空氣一)なるを以て此化合物は $\text{Ni}(\text{CO})_4$ なる式を以て顯し得べきことを知る。此物は低温度高氣壓に於て淡黄色の液体となり攝氏零下二五度に於て針狀の結晶

體となる。此化合物の液化せるもの、沸騰點は四三度にして之を一八〇度に熱する時は全く分解し一酸化炭素瓦斯を發しニッケルは此際器の内面に附着して鏡の狀を成す。稀薄なる硝酸及び水酸化アルカリ液は四カルボニルニッケルに作用を呈せず。然れども硝酸若しくは王水を以てすれば分解して硝酸ニッケル若しくは鹽化ニッケルを生ず。又此化合物を第一鹽化銅若しくは鹽化銀のアシモニアに溶解せるものに加ふる時は還元作用を呈して金屬狀の銅若しくは銀を沈澱す。

熱したる鐵の化合物に水素瓦斯を通して得る處の粉末狀の鐵に一酸化炭素瓦斯を通ずる時は鐵はニッケルの如く此瓦斯と直接に化合して五カルボニル鐵 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を生ず。此物は淡黄色粘質の液体にして攝氏零下二一度に於ては針狀の結晶體となる。又之を熱する時は分解するとなきとして一〇二、八度に於て沸騰す。然れども一八〇度に至りて全く分解して鐵及び一酸化炭素瓦斯となる。此化合物は其蒸氣の比重を檢するに六、五(空氣一)なるに由り $\text{Fe}(\text{CO})_5$ なる式を以て顯すべきことを知る。

五カルボニル鐵はエーテル、アルコール等に容易く溶解す。然れども此等の溶液を大氣に開らしむる時は五カルボニル鐵は徐々に分解して第二酸化鐵の沈澱を生ず。又硝酸若しくは鹽素水に逢ふも酸化作用に依りて第二硝酸鐵若しくは第二鹽化鐵となる。

五カルボニル鐵のガラス管中に密封せるものを太陽の直射光に曝露する時は徐々に分解して $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ なる組成を有する黄金樣の結晶體を生ず。

コバルトは一酸化炭素瓦斯に逢ふも前に言へるニッケル及び鐵の化合物の如きものを生ずるの性を有せず。

◎ニッケルのシヤン化物

ニッケル鹽の溶液にシヤン化ポタシユの溶液を加ふれば淡綠色のシヤン化ニッケル $Ni(CN)_2$ の沈澱を生ず。而して此物は尙過剰のシヤン化ポタシユ液に溶解して $Ni(CN)_5 \cdot 2KCN$ なる化合物を生ず。然れども此物大氣中に在るも酸化することなし。故に此點に於てニッケルはコバルトと差違あるものなり。今右の溶液に適量の鹽酸を加ふる時はシヤン化水素瓦斯を游離して再びシヤン化ニッケルを沈澱す。又酸化水銀 Hg_2O 若しくは次亞鹽素酸 Pr ヲ加へて熱すれば右の複鹽は分解して黑色の酸化ニッケル Ni_3O_2 を沈澱す。

◎コバルト及びニッケルの鑑識法

コバルトとニッケルとの化合物の反應は互に類似するの點多きを以て并せて論ずるを便なりとす。故に茲には其鑑識法を并舉して其異同の點を示す。

(イ) 水酸化アルカリ液をコバルト鹽の溶液に加ふれば青色鹽基性の水酸化コバルトを沈澱す。之を熱すれば赤色の第一水酸化コバルト $Co(OH)_2$ に變ず。此物を大氣中に放置すれば容易く酸化して褐色の第二水酸化コバルト $Co(OH)_3$ となる。

ツケル鹽の溶液は水酸化アルカリ液に逢て綠色の水酸化ニッケル $Ni(OH)_2$ を生ず。然れども此物は酸化するの性を有せず。

第一水酸化コバルト及び第一水酸化ニッケルは過剰の水酸化アルカリ液に溶解せずといへどもアンモニア水には溶解す。

(ロ) 水酸化アンモニウム液をニッケル鹽或はコバルト鹽の溶液に加ふれば硫化ニッケル NiS 若しくは硫化コバルト CoS の黑色沈澱を生ず。此等の沈澱は稀薄なる鹽酸に溶解せずといへども王水には溶解す。

硫化ニッケルは濃厚なる水酸化アンモニウム液に溶解するの性を有すといへども硫化コバルトは此くの如き性なし。

(ハ) 硫化水素瓦斯を醋酸コバルト或は醋酸ニッケルの溶液に通すれば第一硫化コバルト第一硫化ニッケルの各沈澱を生ず。

(ニ) シヤン化ポタシユ液をコバルト或はニッケル鹽の溶液に加ふれば鮮綠色のシヤン化コバルト $Co(CN)_6$ 或は淡綠色のシヤン化ニッケル $Ni(CN)_6$ の沈澱を生ず。シヤン化コバルトは過剰のシヤン化ポタシユ液に溶解す。此液は徐々に酸

化してコバルトシアン酸ポタシウム $K_2Co(CN)_6$ に變ず。此液に酸化水銀若しくは漂白粉を加ふるも酸化コバルトを沈澱するとなし。

シヤン化ニッケルは過剰のシヤン化ポタシウム液に溶解して $Ni(CN)_2 \cdot 2KCN$ なる化合物を生ず。然れども此物はコバルトに於けるか如く酸化するとなし。又之に漂白粉若しくは酸化水銀を加へて熱する時は黒色の酸化ニッケルを沈澱す。

(は) コバルト鹽の溶液に亞硝酸ポタシウム KNO_2 を加へ且之に少量の醋酸を注加して酸性となす時は黄色結晶狀の亞硝酸コバルトポタシウム $Co(NO_2)_2 \cdot 3KNO_2$ の沈澱を生ず。此變化は次の方程式に示すか如し。



又ニッケル鹽を同様の方法を以て處理する時は水に溶解し易き $Ni(NO_2)_2 \cdot 4KNO_2$ なる化合物を生ず。而して此反應に由りてコバルト、ニッケルを互に分別することを得るなり。

(へ) コバルト化合物を白金線的一端に於て燐鹽球に附着して熱する時は深青色を呈す。之に反しニッケル化合物に同様の手段を施し酸化焰を以て熱すれば球

は赤黄色を呈し、還元焰を以て熱すれば灰色となる。

第四〇章 第八屬元素

ハラヂウム族

ルシニウム ロヂウム パラヂ

ウム

白金族

オスミウム イリヂウム 白金

第八屬元素の提要

◎パラヂウム族及び白金屬元素の通論 第八屬元素中鐵族

パラヂウム族及び白金族元素の原子量及び其比重を掲ぐる時は次の表を得。

鐵族元素

パラヂウム族元素

白金屬元素

原子量	五八〇	五八七	五八六	一〇一五	一〇一六	一〇六〇	一〇九〇	一九三二	一九四八
比 重	七・八	八・八	八・九	二二・三	二二・一	二二・五	二二・五	二二・四	二二・五

右の表に就て考ふる時は各族元素は各其族中に於て原子量及び比重の互に相近似せることを發見すべし。パラヂウム族及び白金族に於ける各元素の物理學的及び化學的性質は鐵族中各元素の性質に類似せり。例へばルシニウム及びオスミウムは灰色を帯び融解すると難く大氣中に在りて酸化し易きとは鐵の性質に酷似せり。又此等の二元素は其化學的性質に於ても鐵に似たるの點多くして其高等の酸化物は成酸性を有す。パラヂウム及び白金は銀白色を帯ひ前二金屬に比すれば多少融解し易く大氣中に於て酸化するの性に乏しきはニッケルの性質に彷彿たり。而して又此二金屬の酸化物は成酸性を有せず。此等の關係と同様にロヂウム、イリヂウムは各コバルトに類似の性質を有するものなり。鐵族の各元素は鐵よりニッケルに至るに隨ひ其化學的性質に階級あるか如く、

ラヂウム族元素及び白金族元素の各團に於ても亦原子量の増すに隨ひ化學的性質に階級あり。今パラヂウム族と白金族との關係を明瞭ならしめんか爲に各元素の主なる化合物を一表に彙括して示せば左の如し。

	酸 化 物				水 酸 化 物	
ルシニウム	RuO ₄	RuO ₂	Ru ₂ O ₃	RuO	HRuO ₄	H ₂ RuO ₄
オスミウム	OsO ₄	OsO ₂	Os ₂ O ₃	OsO		H ₂ OsO ₄
ロヂウム		RbO ₂	Rb ₂ O ₃	RbO		
イリヂウム		IrO ₂	Ir ₂ O ₃	IrO		
パラヂウム		PdO ₂		PdO	Pd ₂ O	
白金		PtO ₂		PtO		

右の表に就て見ればルシニウム及びオスミウムは最高等の酸化物を生じ四酸化ルシニウムRuO₄及び四酸化オスミウムOsO₄なる化合物に於てルシニウム及びオスミウムは八原子價を有するもの、如し。又ルシニウム及びオスミウムは之を右族中の他の金屬に比すれば成酸性を有するの關係は鐵のニッケル及びコバルト

に於ける關係に類似するものなり。例へば亞ルミニウム酸 H_2ReO_4 及び亞オスミニウム酸 H_2OsO_4 は鐵酸 H_2FeO_4 及びマンガニウム酸 H_2MnO_4 と同一なる組成を有す。加之ルミニウムは過マンガニウム酸 H_2MnO_5 に匹敵する過ルミニウム酸 H_2ReO_5 なる化合物を生ず。Sへともオスミニウムは之に符合せる酸を生ぜず。

ロザニウム、イリヂニウムの下等なる酸化物はコバルトの酸化物に匹敵せる組成と弱鹽基性を有す。然れども此等の二元素は二酸化ロザニウム PtO_2 及び二酸化イリヂニウム IrO_2 なる尙高等の酸化物を造るの點に於てはコバルトに異なれり。

パラヂニウム及び白金の酸化物中一酸化パラヂニウム PtO 及び一酸化白金 PtO は成鹽基性を有し一酸化ニッケル NiO と同一の組成を有す。加之パラヂニウム及び白金は其化合物の多くに在りては二原子價若しくは四原子價を有するものなり。此點に於ては此等の元素は第四屬中炭素族及び鉛族元素に類似せり。又パラヂニウムは亞酸化パラヂニウム Pt_2O_3 なる化合物に於ては一原子價を有し其性は第一屬元素の酸化物例へば酸化銀 Ag_2O に等しきものなり。

右に述べたる事實を括言せば第八屬元素は第七屬元素及び第一屬元素の中間に

位して兩者の連鎖を成すものと謂ふべし。例へば第八屬中鐵は鐵酸 H_2FeO_4 及び其鹽に於ては第七屬中マンガンのマンガニウム酸 H_2MnO_4 及び其鹽に匹敵するの性を有す。

コバルト及びニッケルは其主なる化合物に於ては二原子價を有し第一屬中銅の主なる化合物の組成に匹敵するものなり。然りといへども銅は其第一類化合物に在りては一原子價を有し其組成は之に匹敵せるアルカリ金屬化合物に類似せり。故に鐵は第八屬元素を第七屬元素中マンガニウム族に連接し、コバルト、ニッケルは亦其族を第一屬元素中銅族元素に連接するものと謂ふべし。又原子量の順序より觀る時は鐵の原子量(五六)は直にマンガンの原子量(五五)に亞き、ニッケル(五八、六)コバルト(五八、七)を経て銅(六三、三)に接し順次に増加せり。

パラヂニウム族に於ては各元素の原子量の増すに準して其原子價を減す。パラヂニウムの最下等酸化物 Pt_2O_3 の如きは第一屬元素酸化銀 Ag_2O に類似の性を有す。而してパラヂニウムは其族中の元素を第一屬中銀に連接すると恰もニッケル、コバルトの其族中の元素を銅に連接するに同じ。而してパラヂニウムの原子量(一〇六)は銀の原

子量(一〇七、九)と殆ど相接近せり。

前の關係と同様に白金族の元素に於ては各元素の原子價及び其複雑なる組成を有する化合物を生ずるの性はオスミウムより白金に至るに随ひて減するものなり。而して白金の第一屬中金に類似して白金族元素を第一屬に連接するの關係はパラヂニウム(Pt)の其族中の元素を銀に接續するに等し。又原子量の關係より言ふ時はオスミウム(Os)(一九二)より白金(Au)(一九四、八)に至るまで逐次増加し其直に白金に接するものは金(Au)一九七、二なり。

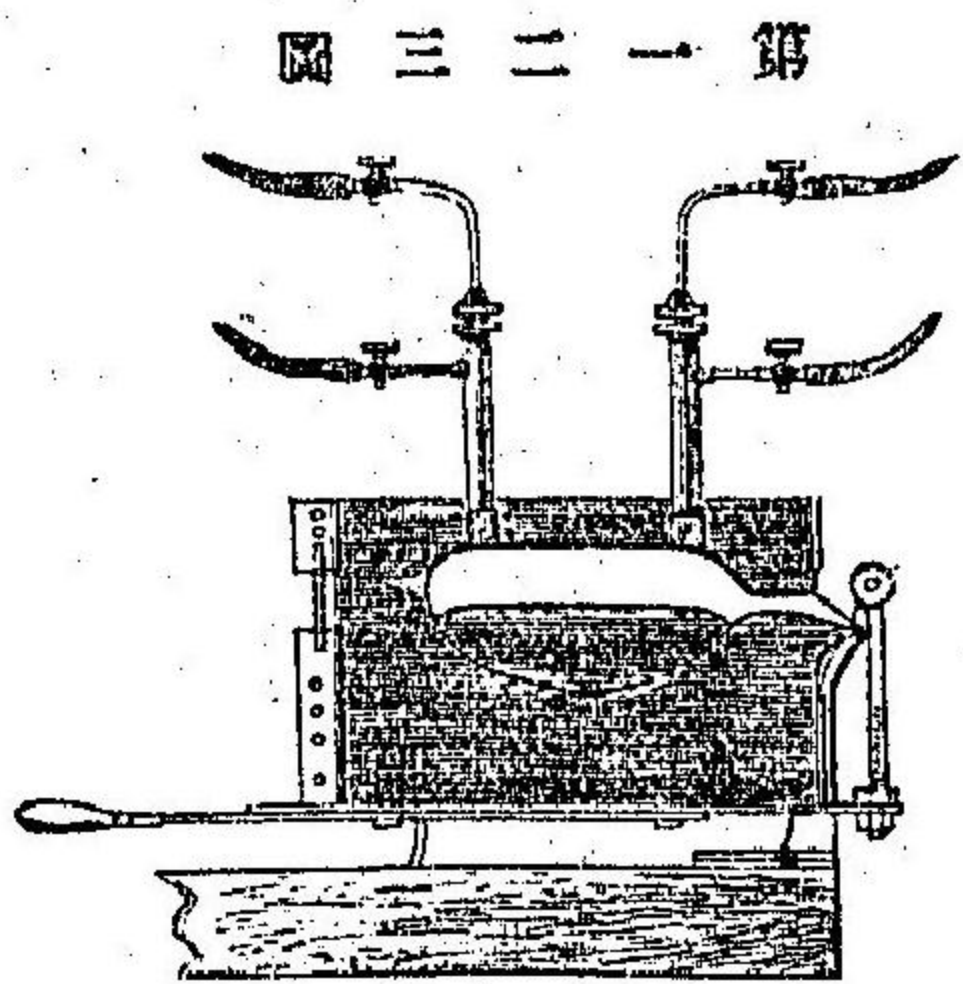
◎パラヂニウム族及び白金族元素の處在及び製法 此二族中の六元素は互に相伴隨して合金となり天然に存在するものにして白金は其主要なるものなれば通俗に此等の元素を總稱して白金族(Platinum Metals)といふ。而して此等の金屬は所謂白金礦(Platinum Ores)として存在し金屬狀の小粒を爲して砂金の如く砂中に含有せらる。而して當今其主なる産地はウラル地方、スマトラ島及びカリフォルニア等にして本邦に於ては其少量は北海道夕張川の砂礫中に存在せり。之を採集するの法は白金礦を含有せる砂礫を盆に盛り之に水を加へて淘汰

するに在り。此くの如くして得る處の礦は概略其一〇〇分中白金五〇分乃至八〇分、パラヂニウム二分、イリヂニウム七分、オスミウム、ルシニウム各一、五分を含有す。又往々礦中には金、銅、鐵等を含有す。

此礦より各種の金屬を互に分別せんに次の方法を以てす。即ち白金礦を稀薄なる王水中に投ずる時、金、銅、鐵分は液中に溶解して除去するを得べし。今此溶液を去り次に濃厚なる王水を加へて熱すれば白金、パラヂニウム、ロヂニウム、ルシニウム及びイリヂニウムの一部分を溶解す。而して溶解せずして器中に殘留するものは主にオスミウム及びイリヂニウムより成れる合金なり。今濃厚なる王水を用ひて得たる溶液を蒸發して過剰の酸を除去し之に鹽化アンモニウムの液を加ふれば白金及びイリヂニウムは各鹽化白金酸アンモニウム $(NH_4)_2PtCl_6$ 及び鹽化イリヂニウム酸アンモニウム $(NH_4)_2IrCl_6$ なる黄色の結晶体となりて沈澱す。此沈澱を乾燥し増埒に容れて灼熱する時は化合物は分解して金屬性海綿狀の白金及びイリヂニウムとなる。通常之を海綿狀白金と稱す。又黄色の沈澱を濾過して得る處の溶液にパラヂニウム、ロヂニウム及びルシニウムを含有せるか故に此溶液に鐵片を投ずる時は各金屬

は粉末状となりて鐵面に附着す。然る後此等の金屬を互に分別するには頗る複雑なる方法に依るものにして茲に詳説するの餘地なし。

右の方法に由りて得たるオスミウムを含有せる海綿狀白金は各種の白金の器を製するに其儘用ふるを常とす。往古は此海綿狀白金を模型に充たして壓搾し次に灼熱したる後之を鎚撃して器物に製せしが當今は海綿狀の白金を石灰製の坩堝に容れ第一二三圖に示せる装置に依り酸水焰の熱を以て融解し製せんと欲する



器物の模型に注入するなり。又白金の鑛を直接に酸水焰の熱を以て融解する時は白金、イリヂウム、ロヂウム、金の得。然れども此方法を行ふ時は鑛中に含有せるオスミウム及びルシニウムは多くは酸化するを以て採取するに能はず。而して此法に由りて得たる合金も亦各種の器物を造るに供せらる。此くの如き白金の合金にしてイリヂウム、オスミウム等を含有するものは之を純粹の白金に比すれば其性質に硬く各種試薬の爲に侵さるゝとも亦少し。

ルシニウム (Ruthenium)

記號 Ru

原子量 一〇一七

○ルシニウムの性質 ルシニウムは白金鑛を王水中に熱する際其溶解せずして殘留せるものより得るなり。金屬ルシニウムは一二三の比重を有し鋼色を帯び硬脆性を有し凡攝氏二〇〇〇度に於て融解す。其粉末状を成すものを大氣中に於て灼熱すれば酸化して一酸化ルシニウム RuO 及び三酸化ルシニウム Ru_2O_3 となる。ルシニウムは唯僅に王水中に溶解すといへども他の酸には溶解するとなし。然れども水酸化ポタシウム及び硝石と共に熱する時は水に溶解性のルシニウム酸 K_2RuO_4 となる。

○ルシニウムの化合物

二鹽化ルシニウム $RuCl_2$ 金屬ルシニウムを鹽素瓦斯中に於て熱する時は二鹽化ルシニウム $RuCl_2$ 及び三鹽化ルシニウム $RuCl_3$ を生ず。而して此混合物を熱する時は三鹽化ルシニウムは揮發し二鹽化ルシニウムは黑色の粉末となりて殘留す。此化合物は水及び酸に溶解せず。

三鹽化ルシニウム $RuCl_3$ ルシニウム酸ポタシウムの溶液に酸を加ふれば水酸化ルシニウム $Ru(OH)_3$ の沈澱を生ず。此沈澱を鹽酸に溶解し其液を蒸發する時は三鹽化ルシニウムは潮解性の黄色結晶体となりて得らる。此化合物は鹽化アルカリと結合して鹽化亞ルシニウム酸 K_2RuO_4 の如き化合物を生ず。

四鹽化ルニニウム $RuCl_4$ 此化合物は四水酸化ルニニウム $Ru(OH)_4$ を鹽酸に溶解して得る處の黧色の結晶なり。四鹽化ルニニウムは鹽化ポタシウムと結合して鹽化ルニニウム酸ポタシウム K_2RuCl_6 なる化合物を生ず。而して此鹽は鹽化白金酸ポタシウム K_2PtCl_6 と同一なる組成を有す。

三水酸化ルニニウム $Ru(OH)_3$ 此化合物は三鹽化ルニニウムの溶液に水酸化ポタシウム液を加へて生ずる處の茶褐色の沈澱にして酸に溶解する時はルニニウム鹽を生ず。

四水酸化ルニニウム $Ru(OH)_4$ 此化合物は鹽化ルニニウム酸ポタシウム K_2RuCl_6 の溶液に炭酸ソダウムを加へて生ずる處の青色の沈澱なり。酸類に溶解して黄色のルニニウム鹽を生ず。例へば硫酸に溶解せしむれば硫酸ルニニウム $Ru(SO_4)_2$ を得るが如し。

一酸化ルニニウム RuO 此化合物は酸類に溶解せざる黧灰色の粉末にして二鹽化ルニニウムを炭酸ソダウムと共に熱して得るものなり。

三酸化ルニニウム Ru_2O_3 此化合物は粉末状金屬ルニニウムを大氣中に熱して得る處の黧色の粉末なり。酸類に融解するの性なし。

二酸化ルニニウム RuO_2 此物は硫酸ルニニウムを大氣中に灼熱して得る處の黑色の粉末にして唯僅に酸類に溶解するの性あり。

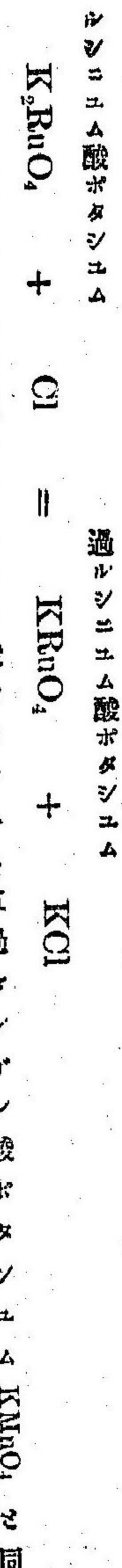
四酸化ルニニウム RuO_4 ルニニウム酸ポタシウム溶液に鹽素瓦斯を通じて熱する時は四酸化ルニニウムは黄金色の結晶となりて昇華す。此物は攝氏四〇度に於て融解し一

〇〇度に於て沸騰し尙高温度に熱する時は爆裂して分解す。此に水を加ふる時は水酸化ルニニウム $Ru(OH)_3$ となる。

硫酸ルニニウム $Ru(SO_4)_2$ 三鹽化ルニニウムの溶液に硫化水素瓦斯を通ずる時は二酸化ルニニウム RuS_2 の沈澱を生ず。此物に硝酸を加へて熱する時は酸化して硫酸ルニニウムとなる。此鹽は黄色結晶状の粉末にして善く水に溶解す。

ルニニウム酸ポタシウム K_2RuO_4 此物は金屬ルニニウムを水酸化ポタシウム及び硝石と共に融解して得る處の黄色の結晶体なり。善く水に溶解するの性を有し其溶液は赤黄色を帯ぶ。

過ルニニウム酸ポタシウム $KKRuO_4$ 此化合物はルニニウム酸ポタシウムの溶液に鹽素瓦斯を通じて得るものなり。即ち



此液を蒸發する時は過ルニニウム酸ポタシウムは過マンガン酸ポタシウム $KMnO_4$ と同形の結晶を成す。

シヤン化亜ルニニウム酸ポタシウム $K_2Ru(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 此物は鹽化亜ルニニウム酸ポタシウム $RuCl_2 \cdot 2KCl$ をシヤン化ポタシウムと共に融解して得る處の無色板状の結晶体にしてフエロシヤン酸ポタシウム $K_4Fe(CN)_6$ と同結晶形を有す。

オスミニウム (Osmium)

記號 Os

原子量 一九二

○オスミニウムの性質 オスミニウムはルシニウムに酷似の性質を有す。四酸化オスミニウム OsO_4 の蒸氣を一酸化炭素瓦斯に混じて灼熱せる管中に通ずる時は金屬オスミニウムは粉末状を爲して得らる。又無定形オスミニウム末を錫と共に融和し其合金を鹽酸中に熱し錫を溶解して除去する時はオスミニウムは美麗なる青色を帯ぶる正八面形の結晶として得らる。オスミニウムの比重は二二・五にして諸物体中最高の比重を有するものなり。其硬度はガラスに勝れり。又酸水燐の熱に當つる時は凡二五〇〇度に至りて融解すといへども此際直に揮發す。無定形オスミニウムの粉末は玉水及び硝酸に多少溶解して四酸化オスミニウムに變ず。純粹なるオスミニウムは工業上使用するに能はずといへども其イリヂニウムを含む合金はイリドオスミン (Irid-Osmium) と稱し往々萬年筆のペン先等に用ふ。此合金は天然に於ては白金礦中に含有せられて存在するものにして夕張川産の鑽も亦之を含む。

○オスミニウムの化合物

二鹽化オスミニウム $OsCl_2$ 此化合物は高等なるオスミニウムの鹽化物を高温度に於て水素瓦斯を以て還元して得る處の黯青色の塊にして其性極めて不安定なり。

三鹽化オスミニウム $OsCl_3$ 此化合物の游離せるものは未だ得ると能はずといへども其鹽化オスミニウムと結合して成れる鹽化亞オスミニウム酸 $OsCl_3KCl \cdot 3H_2O$ は

色の結晶体として存在するものなり。

四鹽化オスミニウム $OsCl_4$ 金屬オスミニウムを鹽素瓦斯中に於て熱する時は四鹽化オスミニウムは赤色の結晶体となり昇華して得らるるものなり。善く水に溶解し其濃厚なる溶液は黄色を帯び其稀薄なるものは綠色を呈す。此溶液を放置する時は鹽は徐々に分解して鹽化水素四酸化オスミニウム OsO_4 等となる。四鹽化オスミニウムは鹽化オスミニウムと結合して鹽化オスミニウム酸 $OsO_4 \cdot H_2O$ を生ず。

四水酸化オスミニウム $Os(OH)_4$ 四酸化オスミニウムの水溶液にアルコールを加ふれば四水酸化オスミニウムは黒色の沈澱となりて現出す。此物に水酸化アルカリ液を加ふる時は不安定の性を有する亞オスミニウム酸のアルカリ鹽 OsO_4Na を生ず。

オスミニウム酸 $OsO_4 \cdot OH_2$ オスミニウム酸の游離せるものは未だ得ると能はずといへども此酸に符合せる鹽類は數多存在す。今四酸化オスミニウムの溶液を水酸化アルカリ液を以て中和し之にアルコールを加ふればオスミニウム酸 $OsO_4 \cdot H_2O$ を沈澱す。而して此鹽を水溶液より結晶せしむる時は二分子の結晶水を含有せる正八面形黯赤色の結晶となりて現出す。

一酸化オスミニウム Os_2O_3 二酸化オスミニウム Os_2O_5 及び二酸化オスミニウム Os_2O_7 皆黯黒色粉末なり。水及び酸類に溶解するの性なし。

四酸化オスミニウム OsO_4 此化合物は通常オスミニウム酸と稱するものにして金屬オス

第四〇章

第八層元素 白金族
オスミニウム イリヂニウム 白金 第八層元素の提安

ミウムを大氣中に於て熱し若しくは硝酸を以て酸化せしめて得らるるなり。四酸化オス
ミウムは無色の結晶体にして之を緩慢に熱する時は融解し攝氏一〇〇度に於て沸騰す。
其蒸氣は刺激性を有して劇毒なり。此物は容易く水に溶解す。其溶液はリトマスに赤色に
變するの性なしといへども之に水酸化アルカリを加ふれば液は青色となりてオスミウ
ム酸のアルカリ鹽 $OsO_2(OH)_2$ を生ず。四酸化オスミウムは生物學の顯微鏡的實驗に於て動
物の組織を結締し之に着色するに缺くべからざる藥品なり。

シヤン化亞オスミウム酸 $K_2Os(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 黄色の結晶体にしてフェロ
シヤン酸 $K_2Fe(CN)_6$ と同一の結晶体を有す。水に溶解するの性を有し其溶液に
鹽酸を加ふれば游離狀のシヤン化亞オスミウム酸 $H_2Os(CN)_6$ を沈澱す。

ロザニウム (Radium) 記號 Rh 原子量 一〇三

○ロザニウムの性質 金屬ロザニウムは一二の一の比重を有し灰色を帯び其性極めて堅硬
にして其伸長性は白金に劣れりといへども其融解すると白金よりも難し。ロザニウムの粉
末を大氣中に於て熱すれば酸化して三酸化ロザニウム Rh_2O_3 となる。又硝石を加へて融和
すれば二酸化ロザニウム Rh_2O_4 を生ず。ロザニウムは酸に溶解せずといへども之に鉍若しくは
白金を加へて合金となす時は王水に溶解するの性を帯ぶ。

○ロザニウムの化合物

三鹽化ロザニウム $RhCl_3$ ロザニウムの鹽化物は唯此一化合物のみ。金屬ロザニウムを
鹽素瓦斯中に於て灼熱する時は三鹽化ロザニウムは赤褐色の粉末として得らる。此物は酸
類若しくは王水に溶解するの性なく之を灼熱する時は分解して金屬ロザニウムとなる。

三水酸化ロザニウム $Rh(OH)_3$ 鹽化亞ロザニウム Na_2RhCl_6 の水溶液に濃厚なる
水酸化ボクシウム液を加へて熱する時は三水酸化ロザニウムは黒色の沈澱として得らる
べく而して此物は酸類に溶解するの性なし。然りといへども前の法を施すに當り稀薄な
る水酸化ボクシウム液を用ひて得る處の三水酸化ロザニウムは酸類及び水酸化ボクシウ
ム Δ の液に溶解するの性を有す。此くして得る處の液溶液中にはロザニウム鹽類若しくは不安
定なる性を有する亞ロザニウム酸 H_2OsK_2 を含有す。

四水酸化ロザニウム $Rh(OH)_4$ 此化合物は三水酸化ロザニウムのアルカリ溶液に鹽素瓦
斯を長時間通じて生ずるものなり。此物は鹽酸に溶解する時は青色の液を生ずといへど
も此を放置する時は其色は赤色に變じて鹽素瓦斯を游離し溶液中には三鹽化ロザニウム
を殘留す。

一酸化ロザニウム RhO 三水酸化ロザニウムを灼熱して得る處の黯色の粉末なり。

三酸化ロザニウム Rh_2O_3 硝酸ロザニウム $Rh(NO_3)_3$ を灼熱して得る處の黒色の粉末なり。

二酸化ロザニウム Rh_2O_4 此化合物は粉末狀金屬ロザニウムを水酸化ボクシウム及び硝石
と共に融解して得る處の黯黒色の粉末にして酸類に溶解するの性なし。

硝酸ロザニウム $Rh(NO_3)_3$ 此化合物は三水酸化ロザニウムを硝酸に溶解して得る處の暗黒色無定形樹脂状の塊なり。

硫酸ロザニウム $Rh_2(SO_4)_3$ 三水酸化ロザニウムを硫酸に溶解して得る處の液を蒸發する時は此鹽は赤色の結晶體となりて現出す。此物は結晶水を含有すまいへども其量未だ詳ならず。

イリヂニウム (Iridium)

記號 Ir

原子量 一九三・二

◎イリヂニウムの性質 鹽化イリヂニウム酸アンモニウム $(NH_4)_2IrCl_6$ を坩堝中に入れて灼熱する時は鹽は分解して海綿状の金屬イリヂニウムを生ず。此れを石灰製の坩堝に容れ酸水焰を以て熱する時は凡攝氏一九五〇度に於て融解して塊状となる。イリヂニウムは二、二、四の比重を有し鋼色を帯ぶる金屬にして伸長性に乏しく其破壊せる面は微粒の結晶形を成す。此を白金に比すれば其硬度更に勝り金屬中最も硬きものなり。

硫酸イリヂニウム $Ir_2(SO_4)_3$ の水溶液にアルコールを加へて日光に曝す時は金屬イリヂニウムは微細なる黒色の粉末となりて現出す。之をイリヂニウム黒 (Iridium Black) とす。

いふ。此物は多量の瓦斯體を吸収するの性を有し之を空氣を混せる可燃性の瓦斯中に投入すれば瓦斯をして忽ち燃焼せしむ。塊状イリヂニウムは酸類に溶解せずとすへども割合多量の白金を含有せるイリヂニウムは王水に溶解す。又イリヂニウム黒は王水中に溶解して四鹽化イリヂニウム H_2IrCl_6 を生ず。粉末状のイリヂニウムを硫酸ボタニウム水素 $KHSO_4$ と共に熱する時は酸化して綠色の硫酸イリヂニウムボタニウムの複鹽 $Ir_2(SO_4)_3 \cdot 3K_2SO_4$ を生ず。

○イリヂニウムの化合物

三鹽化イリヂニウム $IrCl_3$ 此物は金屬イリヂニウムを鹽素瓦斯中に於て灼熱する際生ずる處の暗黒色の結晶體にして四鹽化イリヂニウム H_2IrCl_6 の水溶液に二酸化硫黃瓦斯を通ずるも亦之を得べし。此物は鹽化ボタニウムと結合して綠色の鹽化亞イリヂニウム酸ボタニウム $K_3IrH_6Cl_6$ の結晶を生ず。

四鹽化イリヂニウム H_2IrCl_6 水酸化イリヂニウム $H_2Ir(OH)_6$ を鹽酸に溶解せしむる若しくはイリヂニウム黒を王水に溶解して得る處の液は恐らくは鹽化イリヂニウム酸 H_2IrCl_6 を含有するものならん。今此液を低温度に於て蒸發する時は四鹽化イリヂニウムは潮解性黒色の結晶體として現出す。四鹽化イリヂニウムは鹽化ボタニウム

ムと結合して鹽化イリヂウム酸ボタシウム K_2PtCl_6 なる化合物を生ず。此物は唯僅に水に溶解するの性を有する黄綠色結晶狀の粉末にして鹽化白金酸ボタシウム K_2PtCl_6 に類似の性を有す。

水酸化イリヂウム $Ir(OH)_3$ 四鹽化イリヂウム $IrCl_4 \cdot 5H_2O$ の水溶液に水酸化アルカリを加ふれば青色水酸化イリヂウム $Ir(OH)_3$ の緻密なる沈澱を生ず。此物は硫酸に溶解する時は黯褐色となり硫酸イリヂウム $Ir_2(SO_4)_3$ を生ず。

三酸化イリヂウム Ir_2O_3 此化合物はイリヂウム黒若しくは海綿狀イリヂウムを大氣中に於て灼熱して生ずる黒色結晶狀の粉末なり。之を攝氏一〇〇〇度以上に熱する時は再び酸素を遊離して金屬イリヂウムとなる。

二酸化イリヂウム IrO_2 此物は水酸化イリヂウムを灼熱して生ずる處の重き黒色の粉末にして酸類に溶解せず。

一硫化イリヂウム IrS 三硫化イリヂウム Ir_2S_3 及び二硫化イリヂウム IrS_2 此等の化合物は各之に匹敵せるイリヂウム鹽の溶液に硫化水素瓦斯を通じて得る處の黯黒色の沈澱なり。

シヤン化イリヂウム酸ボタシウム K_2IrCl_6 此化合物は白色の結晶体にして粉末狀の金屬イリヂウムを赤色血塩鹽と共に融解して得るものにして其結晶形はフェリスヤン酸ボタシウム K_2FeCl_6 と同一なり。此鹽を酸を以て適當に處理する時は遊離狀のシヤン化イリヂウム酸 H_2IrCl_6 を生ず。

パラヂウム (Palladium) 記號 Pd 原子量 一〇六

◎パラヂウムの處在及び性質

此金屬は天然に於ては白金鑛中に含有せられ或は黄金と合金をなしてアラル地方に産出す。又往々セレンニウム鑛中に含有せらるゝとあり。金屬パラヂウムの比重は一一・五にして銀白色を帶び酸水焰を以て熱する時は凡攝氏一五〇〇度に於て融解す。大氣中に於て熱する時は最初には金屬の面は酸化物を以て被はれ其光澤を失ふといへども尙高温度に及で再び酸素を遊離し其面光澤を發するに至る。又酸水焰を以て高温度に熱する時はパラヂウムは蒸發して綠色の氣體となる。其粉末狀を成せるものは濃厚なる鹽酸、硫酸、硝酸等に溶解するの性あり。パラヂウムは多量の水素瓦斯を吸収するの性を有す。而して箔狀のパラヂウムは常温度に於て凡其容積の三七〇倍の水素瓦斯を吸収し一〇〇〇度に於ては凡其六五〇倍を吸収す。又電池線の陰極にパラヂウムを附着し、線の兩端を水中に投じて電流を通する時は水の分解に由りて生ずる

處の水素はパラヂニウムの爲に吸収せらる。此際吸収せらるゝ水素の量はパラヂニウムの容積の凡九六〇倍にしてパラヂニウムは爲に其容積の凡一〇分の一を増加して其比重を減す。然れども金屬性の外形を變ずるとなし。ドブレイ氏の研究に依れば此際生ずる水素のパラヂニウムと結合せるものは水化パラヂニウム Pt_2H_2 なる化合物にして其性は恰も通常の合金と同一なる性質を有するものなりと。此化合物は純粹なるパラヂニウムよりは一層強き磁性を有し大氣中に放置するも通常變化するとなしといへども時としては自ら發熱して其含有の水素を酸化し水となして放散するところあり。又此物を眞空中に於て熱する時は水素は悉く發散す。故に此法を利用して純粹なる水素瓦斯を製し得るなり。鹽化パラヂニウムを還元して得る處のパラヂニウム黒は水素と結合するの力其固体なるものよりは尙に劇烈なり。水化パラヂニウムは強き還元剤にして例へば之を第二鐵鹽の溶液に投ずる時は鹽は還元して第一鐵鹽となる。又鹽素及び沃素の水溶液中に投ずる時は鹽化水素及び沃化水素を生ずるものなり。

板狀のパラヂニウム若しくは海綿狀のパラヂニウムを酒精燈の焰中に投ずればパラ

ヂニウムの面は速に煙煤を以て被はるゝを見る。是れ此金屬は煙中の炭水化合物を分解して其水素と結合し炭素を游離するに由るなり。

○パラヂニウムの化合物

二鹽化パラヂニウム PtCl_2 金屬パラヂニウムを王水に溶解せしめ其溶液を蒸發する時は二鹽化パラヂニウムは潮解性を有する茶褐色の結晶塊となりて殘留す。此物は赤熱に於ては融解し同時に其鹽素の一部分を游離して一鹽化パラヂニウム PtCl となる。二鹽化パラヂニウムは鹽化ホタシニウムと結合して鹽化亞パラヂニウム酸ホタシニウム K_2PtCl_4 を生ず。

四鹽化パラヂニウム PtCl_4 此鹽化物の游離せるものは未だ得るも能はずといへども金屬パラヂニウムを王水に溶解して得る處の溶液に恐らくは此化合物を含有するものなり。然れども此液を蒸發する時は鹽素瓦斯を游離して二鹽化パラヂニウムを殘留するものなり。又右の溶液に鹽化ホタシニウムを投ずる時は四鹽化パラヂニウムは鹽化ホタシニウムと結合して鹽化パラヂニウム酸ホタシニウム K_2PtCl_6 なる化合物を生ず。今此溶液を蒸發して濃厚ならしむる時は此鹽は赤色の結晶体を成す。此物は唯僅に水に溶解するの性を有し其組成は鹽化白金酸ホタシニウム K_2PtCl_6 の組成と均一なり。

二沃化パラヂニウム PtI_2 此化合物はパラヂニウムと沃素の直接の結合に由りて生ずるものなり。又二鹽化パラヂニウムの溶液に沃化ホタシニウムの溶液を加ふる時は二沃化パラヂニウムは黒色の沈澱となりて現出するものにして此反應はパラヂニウム化合物に特有

なり。
一酸化パラヂウム PdO 硝酸パラヂウム $\text{Pd(NO}_3)_2$ を灼熱する時は分解して一酸化パラヂウムを生じ黒色の粉末となりて殘留す。此物は水には溶解せずいへども酸類には容易く溶解してパラヂウムの鹽類を生ず。又高温度に於て灼熱する時は酸素を遊離して金屬狀のパラヂウムとなる。

二酸化パラヂウム PdO_2 此酸化物は鹽化パラヂウム酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ を水酸化ポタシニ液と共に熱して生ずる處の黒色の粉末なり。此物は鹽酸に溶解す。而して其溶液を熱する時は鹽素瓦斯を發して二鹽化パラヂウムとなる。

硝酸パラヂウム $\text{Pd(NO}_3)_2$ 此鹽は金屬パラヂウム若しくは鹽化パラヂウムを硝酸に溶解して得る處の潮解性茶褐色の結晶体なり。

硫酸パラヂウム PdSO_4 此化合物は茶褐色の結晶体にして金屬パラヂウム若しくは鹽化パラヂウムを硫酸に溶解して得るものなり。其結晶せるものは二分子の結晶水を含む。水に溶解すいへども其溶液に過量の水を加ふれば分解して鹽基性の硫酸パラヂウムとなる。

白金 (Platinum)

記號 Pt

原子量 一九四・八

◎白金の製法、性質及び用途

坊間に鬻ぐ處の白金は常に多少のイ

リヂウムを含有す。此くの如き合金より純粹の白金を得んには合金を王水に溶解し其溶液に鹽化アンモニウムを投ずるに在り。然る時は白金及びイリヂウムは各鹽化白金酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 及び鹽化イリヂウム酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ となりて沈澱す。此沈澱を採集して水中に投し之に二酸化硫黄瓦斯若しくは硫化水素瓦斯を通ずる時は鹽化イリヂウム酸アンモニウムは還元し鹽化亜イリヂウム酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_5$ となりて水中に溶解す。然れども此際鹽化白金酸アンモニウムは還元作用を受けず。故に之を濾過してイリヂウム化合物と分別し得べし。而して此沈澱を乾燥するの後坩堝に容れ灼熱する時は純粹の海綿狀白金を得べし。此れを酸水焰の熱を以て融解する時は塊狀となる。
白金は鍛鐵様の光澤を帯び二・一五の比重を有す。其性堅韌にして受展伸長の性質に富めり。爐中に於て高温度に熱すれば軟き塊となりて鍛接に堪ゆると鐵の如し。又石灰製の坩堝に容れて酸水焰に當つる時は凡攝氏一七七〇度に至りて融解し。此際其少量は揮發す。融解せる白金は酸素瓦斯を吸收し其冷ゆるに隨ひて再以之を放散すると坑かも銀の如し。

鹽化白金 PtCl_2 の溶液に亞鉛若しくは炭酸ソヂウムと砂糖とを加へ之を沸騰して還元せしむる時は金屬狀の白金は黒色の粉末となりて沈澱す。通常之を白金黒 (Platinum Black) と稱す。海綿狀の白金及び白金黒は著しく酸素瓦斯を吸収するの性を有し海綿狀白金は就中此性に富み常温度に於ては其容積の八〇〇倍の酸素瓦斯を吸収す。故に此くの如き白金は劇烈なる酸化力を有するものなり。例へば水素瓦斯を海綿狀の白金若しくは白金黒に觸れしむる時は白金は烈光を發し瓦斯は燃燒して水となる。又海綿狀白金を攝氏一〇〇度に熱して之に二酸化硫黄瓦斯 SO_2 と空氣とを通する時は二酸化硫黄は酸化して三酸化硫黄となる。白金の赤熱せるものは水素瓦斯を擴散するの性ありといへども酸素及び他の瓦斯を通過せしむるとなし。

白金はセレンニウム酸を除くの外單獨なる酸類の作用を受けず。然れども王水の如き鹽素を發生する液中には溶解す。此くの如く白金は容易に酸の侵蝕する處とならず、又熱を受けて變化せざるが故に化學實驗場若しくは工業に於て使用せる坩堝、皿、針金等を製するに缺くべからざる貴重なる金屬なり。當今硫酸製造處に於て硫酸を蒸餾して濃厚ならしむるに用ふる大なるレトリートは往々白金を以て製することあり。

高温度に於ては水酸化アルカリ、硝酸ポタシニウム、硫化アルカリ、シヤン化アルカリ等は白金を侵蝕するの性を有す。又磷砒素其他鉛、アンチモン等の如き多くの金屬は白金と融和して融解し易き合金を生ず。故に此等の物体を白金の器中に於て熱せざる様注意せざるべからず。又同じ理に由り此等の物体を含有するものを炭酸ソヂウムの如き還元劑と共に白金の器中に於て熱すべからず。

純粹の白金は工業上唯稀に使用するものなりといへども其合金就中イリヂニウムを含有せるものは前に述べし如く廣く器物の製作に供せらる。白金に少量のイリヂニウムを融和する時は白金は受展性を減じて脆弱になるといへども此くの如き合金は純粹の白金に比すれば試薬に侵蝕せらるゝと極めて少し。又九〇分の白金と一〇分のイリヂニウムより成れる合金は非常に堅硬にして鋼鐵の如き弾性と美麗なる光澤を具へ大氣に觸れて變化を受くることなく又容易に融解せざるの性質を有す。我帝國度量衡の原器として秘府に藏するものは此合金を以て造りしもの

なり。

◎四鹽化白金 $\text{P}(\text{OCl})_4$ 白金はパラヂニウムパラヂニウムの如く二個の鹽化物を生ず。二鹽化

白金 $\text{P}(\text{OCl})_2$ 及び四鹽化白金 $\text{P}(\text{OCl})_4$ 是れなり。白金を王水に溶解し其溶液を蒸發して濃

厚ならしむる時は四鹽化白金は赤褐色の結晶塊を成して現出す。此物は五乃至一

〇分子の結晶水を含有し潮解性を有して善く水及びアルコールに溶解す。

四鹽化白金はボタニウム及びアンモニウムを定量するの試薬として用ひられ、又

アンモニウム化合物に類似の性を有する多くの有機性化合物も亦此試薬に依て

之を定量し得べく、加之四鹽化白金は白金鍍金術及び寫眞術 (Platinotype) 等に於て

も多量に使用せらる。

〇二鹽化白金 $\text{P}(\text{OCl})_2$ 乾燥せる四鹽化白金を攝氏二三〇度に熱して數時間に渉る時は

此鹽は徐々に分解し鹽素の一部分を游離して二鹽化白金 $\text{P}(\text{OCl})_2$ となる。二鹽化白金は水に

溶解せざる綠色の粉末なり。此を水酸化ホタニウムの溶液に加へて熱する時は水酸化白

金 $\text{P}(\text{OH})_3$ に變ず。

◎鹽化白金酸 $\text{H}_2\text{P}(\text{OCl})_4$ 及び其鹽類 四鹽化白金に濃厚なる鹽酸を加

ふる時は二物結合して鹽化白金酸 $\text{H}_2\text{P}(\text{OCl})_4$ を生じ此液を濃厚ならしむる時は鹽化

白金酸は六分子の結晶水を含有せる綠色結晶体となりて現出す。此酸は鹽基に逢

ふ時は數種の鹽類を生ずるものにして其最肝要なるは鹽化白金酸アンモニウム

$(\text{NH}_4)_2\text{P}(\text{OCl})_4$ 及び鹽化白金酸ボタニウム $\text{K}_2\text{P}(\text{OCl})_4$ なり。此等の化合物は美麗なる黄色の

結晶体にして此を得るの便法は四鹽化白金の稍濃厚なる溶液に鹽化アンモニウ

ム若しくは鹽化ボタニウムを加ふるにあり。而して此等の化合物は僅に水に溶解

しアルコールには全く溶解せず。故に此反應は往々アンモニウム及びボタニウム

を定量するに應用せらる。其他四鹽化白金は鹽化ルビヂニウム RbOCl 鹽化シヂニウ

CsOCl 鹽化カリニウム TiOCl 等と結合して右と同一なる組成を有する鹽化白金酸鹽

類を生ず。此等の化合物も亦唯僅に水に溶解するのみ。然れども鹽化白金酸ソヂニ

ウム $\text{Na}_2\text{P}(\text{OCl})_4$ は容易く水に溶解するの性を有す。

鹽化白金酸 $\text{H}_2\text{P}(\text{OCl})_4$ は硅弗化水素 HSiF_6 に匹敵せる組成を有す。而して此二個の化

合物の生成及び分解より考ふる時は此等の化合物は同一なる構造を有するもの

にして其式を示すと次の如し。



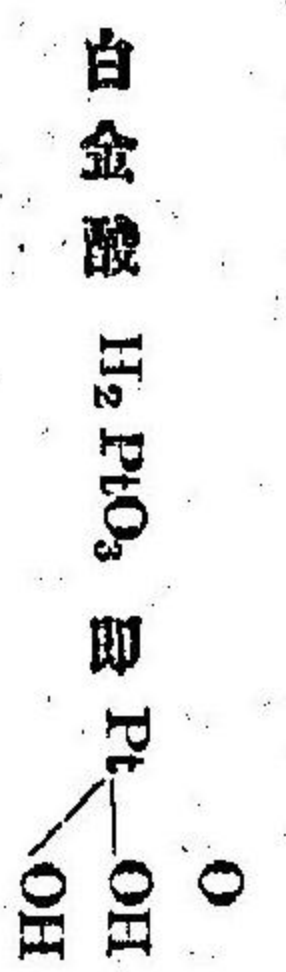
二鹽化白金も亦他の金屬鹽化物と結合して M_2PtCl_6 なる通式を以て顯すべき各種の鹽化亞白金酸鹽を生ず。

○白金のシヤン化物 白金はシヤン及び金屬のシヤン化物と結合して數多の美麗なる化合物を生ず。此等の化合物は皆シヤン化亞白金酸 $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_2$ 即ち $\text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{HCN}$ より分岐して成るものと看做し得べく、鹽化亞白金酸 H_2PtCl_4 に匹敵せる組成を有す。シヤン化亞白金酸鹽類は鹽化白金の溶液に金屬シヤン化物の溶液を加へて容易く得らるゝものにして其多くは美麗なる色を帯ぶる結晶体なり。例へばシヤン化亞白金酸 $\text{Pt}(\text{CN})_2$ は $\text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ なる組成を有する結晶体にして綠色を帯び金屬様の光澤を有し其結晶端の面は深青色を呈す。

○白金の水酸化物 四鹽化白金の溶液に水酸化ソヂウム液を加へて沸騰し後之に醋酸を注加する時は $\text{Pt}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ なる組成を有する白色の沈澱を生ず。此物を乾燥して攝氏一〇〇度に熱すれば水分を放散し茶褐色を帯ぶる第二水酸化白金即ち四水酸化白金 $\text{Pt}(\text{OH})_4$ となる。此物は弱成鹽基性と弱成酸性とを并有す。例へば此化合物に硫酸を加ふる時は溶解して硫酸白金 $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2$ を生じ又水酸化アルカリ液に溶解する時は K_2PtO_4 なる通

式を以て顯すべき白金酸鹽を生ず。然れども此等の化合物は其性の不安定なるを恰も白金酸 PtO_3 の如し。是に由りて之を觀れば白金酸は四水酸化白金 $\text{Pt}(\text{OH})_4$ より分岐せらるるものにして其組成中の水の一分子を除去して生ずるもの、如し。而して此等二化合物の相互の關係は四水酸化硅素 $\text{Si}(\text{OH})_4$ の通常の硅酸 H_2SiO_3 に於けると同なるもの、如し。

又白金酸は鹽化白金酸 H_2PtCl_4 に匹敵する組成を有し鹽化白金酸中六原子の鹽素を酸素の三原子を以て置換して得らるゝものにして其關係を示せば左の如し。



第一水酸化白金 $\text{Pt}(\text{OH})_2$ は二鹽化白金を水酸化ソヂウムの溶液中に熱し之に醋酸を加へて得る處の黯色の沈澱にして弱成鹽基性を有す。

○白金の酸化物 一鹽化白金 PtO は第一水酸化白金 $\text{Pt}(\text{OH})_2$ を緩慢に熱して得る處の灰色の粉末にして弱成鹽基性を有し、水に溶解するの性なし。

二鹽化白金 PtO_2 は茶褐色の粉末にして之に符合せる水酸化物即ち $\text{Pt}(\text{OH})_4$ を熱して得らるるものなり。此化合物は水に溶解せざれども酸類及びアルカリの溶液には溶解す。

○白金の硫化物 白金は二個の硫化物を生ず。即ち一硫化白金 PtS 及び二硫化白金 PtS_2 是れなり。此等の化合物は各自金の酸化物 PtO 及び PtO_2 に符合せる組成を有す。一硫

化白金は二鹽化白金の溶液に砒化水素瓦斯を通して得べく、二砒化白金は四鹽化白金の溶液に同様の作用を施して得るものにして共に黒色の沈澱なり。

○白金鹽とアンモニアとの化合物 白金鹽はコバルト鹽の如くアンモニアと結合して數多の化合物を生ず。而して此等の化合物は成鹽基性を有し酸に逐ふ時は各種の複雑なる鹽類を生ず。之を區別して二類となし第一類は二鹽化白金 $PtCl_2$ より分岐するものにして之を亞プラチナミン化合物といひ第二類は四鹽化白金 $PtCl_4$ より分岐するものにして之をプラチナミン化合物といふ。

(イ) 亞プラチナミン化合物 二鹽化白金をアンモニア液に溶解せしむれば $PtCl_2(NH_3)_2$ なる組成を有する黄色の結晶体を生ず。此を鹽化亞プラチナミンといふ。此化合物に酸類を加へ適當の方法を以て處理する時は亞プラチナミン鹽基と酸との結合より成れる數多の化合物を得。亞プラチナミンの臭化鹽 $PtBr_2(NH_3)_2$ 、硝酸鹽 $Pt(NO_3)_2(NH_3)_2$ 、硫酸鹽 $Pt(SO_4)(NH_3)_2$ 等は是れなり。

又二鹽化白金に適量のアンモニアを加ふる時は $PtCl_2(NH_3)_4$ 及び $PtCl_2(NH_3)_2$ 等の化合物を生ず。是等の化合物も亦各臭化鹽、硝酸鹽、硫酸鹽等の系列を造るものなり。

(ロ) プラチナミン化合物 前同様に四鹽化白金に適量のアンモニアを加ふる時は $PtCl_4(NH_3)_2$ 、 $PtCl_4(NH_3)_4$ 、 $PtCl_4(NH_3)_6$ 等の組成を有する化合物を得。此等の化合物を鹽化プラチナミンといふ。而して此等の物も亦適當に之を酸類を以て處理する時は其化合物に

符合せるプラチナミンの硝酸鹽、硫酸鹽等を得るなり。

此等の二類化合物の構造は判然せずといへども其組成は略アンモニア鹽中の水素を白金を以て置換して成れるもの、如し例へば $PtCl_2(NH_3)_4$ なる化合物は $Pt(NH_3)_4Cl_2$ なる組成を有し又 $PtCl_4(NH_3)_6$ なる化合物は $Cl_2Pt(NH_3)_6$ なる組成を有するもの如し。

實驗第一九五 四鹽化白金の溶液を以て試験管の凡三分の一を充たし之に濃厚なる鹽化アンモニア液を加ふれば黄色結晶狀の鹽化白金酸アンモニアの沈澱を生ず。此沈澱を濾過し乾燥して陶製の小坩堝に容れ蓋を以て之を掩ひ、噴燈にて徐々に灼熱する時は坩堝中の鹽は分解して遂に海綿狀の白金を殘留す。

別に水素發生器を用ひて水素瓦斯を製し、此瓦斯を小孔より射出せしめ之に右に得る處の海綿狀白金を接する時は白金は光を發し遂に水素瓦斯をして燃燒せしむるに至る。夫のデバライチル燈 (Debatier's Lamp) は此理に本つきて製したるものなり。

第八屬元素の提要

族	原子量	比重	融解點	比熱	分子量	原子容
鐵	55.85	7.87	1535°C	0.113	(?)	55.85
コバルト	58.93	8.8	1495°C	0.103	(?)	58.93
ニッケル	58.71	8.9	1453°C	0.103	(?)	58.71

マッシュットの鐵を牽引し物体の寒暖に由りて収縮膨脹するが如きは物理學的變化にして此くの如き變化は物体互に離隔したるの際に於ても尙起るものなり。之に反し異性物体の互に化學的變化を呈すると例へば單體より化合物を合成するが如きは唯此等の物体の親密なる觸接を爲したる時に於てのみ起るものなり。物体をして相互に化學的變化を起さしめんが爲に之を密接せしめんには其物体を溶液となして混合し或は共に融解し或は氣體となし以て各物体分子間に存在せる固有の凝聚力を排開し其分子の運動を自在ならしめて此目的を達するなり。故に化合せしめんと欲する物体共に固体なる時は化學的變化は容易に起るとなし。然れども物体をして化學的變化を起さしめんには常に相互の觸接を要するのみならず又外部のエネルギーを要するものにして物体は外部のエネルギーを受け或は其感應に由りて初めて化學的變化を呈す。例へば熱、電氣、光線等のエネルギーは物体の化學的變化を惹起す。是れ此等のエネルギーは物体間に在りて化學的に結合して存在せる原子を游離せしめて他の物体中の原子と反應を呈せしむるに由るなり。

物体の化學的變化を惹起する根源は其物体に存在せる各原子の有する一種の引力即ち學者の所謂親和力 (Chemical Affinity) に由るものならん。然れども物体の化合し若しくは分解する所以のものは獨り親和力の作用に依るのみならずして諸種の物理學的動力も關係あることを知る。加之親和力なるもの、果して存するや否やは之を確定すると甚だ難し。例へば通常の溫度に於ては水素酸素は互に反應を呈せず、故に一見すれば此二元素間には親和力は存せざるもの、如し。然れども此二元素の混合物を攝氏四〇〇度に熱するか或は之に電氣の火花を通ずる時は始めて爆發を發して化合するを見る。又水素と鹽素との混合瓦斯は暗處に於ては化合するとなく明處に於けるも徐々に化合するのみなりといへども之を太陽の直射光に曝露するか或は之に電氣を通すれば其化合するや劇烈にして爆發を發す。故に異種物体の親和力なるものは關係的に過ぎずして唯外部の力如何に由るのみ親和力なるものは其力如何に強大なりや又其作用の遲速如何は學者の實驗する處なりといへども其得る處の成績は常に一定なると能はず。されば茲に所謂親和力なるもの、絶對的の價値如何を強て確定計量せんと企つるよりは寧ろ物体の

化學的變化を起すに當りて其要する處のエネルギー或は其失ふ處のエネルギーを探究せば化學的變化の何たるやを理會するを得ん。

總て化學的變化の起る際には必ずエネルギーの變化も之に伴ふものにして熱電氣光線の發散し或は吸収せらるゝ如き現象あること是なり。

通常用ふる處の化學方程式は單に化學的反應に係る物質的變化の關係即ち原物の重量と其反應に由りて生ずる物体の重量とを示すのみ例へば $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$ なる方程式は水素の重量二と酸素の重量一六と化合して水の重量一八を生ずるの意を示す。然れども此くの如き變化の起る際には獨り物質的の變化あるのみならずエネルギーの變化も亦之に伴ふや必せり。例へば水素酸素化合して水を生ずるや之が爲に熱の一定量を發散するものにして此場合に於て發散する處の熱量は實に六萬八千三百六十カロリなり。故に水素酸素の化學的反應に於て物質的變化及びエネルギーの變化を共に顯すの方程式は當さに次の如くなるべし。



即ち二グラムの水素の一六グラムの酸素と化合するに當りて發散する處の熱量

は六萬八千三百六十グラムの水の溫度を一度高むるに足るものなるを示すものなり。

又水素鹽素の化合して鹽化水素を生ずるに當りては二萬二千カロリの熱を發散す。即ち



之に反し水素、沃素の化合して沃化水素を生ずるや六千百カロリの熱を吸収するものなり。即ち。



故に水を分解して水素及び酸素となさんには其生成の際に發散したる熱量即ち六萬八千三百六十カロリを附與するを要す。而して此エネルギーは分解せられたる元素中に密藏するものなり。之に反し沃化水素を分解する時は生成の際吸収したる熱量即ち六千百カロリを發散す。

此くの如く化學的變化の起る際之に伴ふエネルギーの變化即ち熱電氣、光線の發散或は吸収の現象は物体の化學的變化の特性を示すものなり。何となればエネルギー

ギの變化は反應の經過化合物生成の方法及び新生成物は其性安定なるや否や又其特有の性質如何を示すものなればなり。而して物体の變化に伴ふ化學的エネルギーの多くは熱に變ずるものにして此熱量は適當の方法を以てする時は之を測定すると難きにあらす(上巻第七章の終を参照すべし)。故に物体の化學的變化を惹起するに當りて發散し或は吸収する處の熱量を測定する時は隨て其變化に關して確乎たる觀念を得べし。此くの如く物体の化學的變化に伴ふ熱量の關係より化學的反應の性質を研究する學科を熱化學(Thermo Chemistry)とす。

已に論ぜしが如く物体の化學的變化を起して化合物を生成するの際巨多の熱を發散することあり。又外部より熱の供給を要することあり。故に總ての化學的反應を類別して散熱反應(Exothermic Reaction)及び吸熱反應(Endothermic Reaction)となす。又化合物を分解するに當りても自ら熱を發散するものあり。又熱の供給を要するものあるか故に總ての化學的分解を類別して散熱分解(Exothermic Decomposition)及び吸熱分解(Endothermic Decomposition)となす。

○散熱反應

例へば水素の酸素と化合して水を生成する際には多量の熱

を發散するものなれば此反應は即ち散熱反應にして之に由りて生じたる水を散熱化合物(Exothermic Compound)とす。散熱化合物は其成分たる各元素よりもエネルギーを保有すると少し。何となれば其生成の際にエネルギーを消失したるを以てなり。散熱化合物の生成に要するエネルギーは之を生成せんと欲する各成分中に保有せるが故に散熱反應は直接に其成分元素を觸接せしめて起るものなれば散熱化合物は或は之を直接化合物(Direct Compounds)と稱することあり。然れども實際に於ては此反應を喚起するが爲に通常は外部の力例へば熱、電氣、光線の如き刺激を與へざるべからず。其外部の刺激を要する所以のものは物体の化合するに當りて先之を其原子に分解せざるべからざるを以てなり。斯くの如く化合せしめんとする物体の混合物に刺激を與へて散熱反應其一小部分に起るや否や忽ち此反應は他の部分に及び遂に全部の化學的變化を完ふするに至る。例へば水、酸、二瓦斯より水を生成するに電氣の火花の力に由り又鹽水、二瓦斯より鹽化水素、瓦斯を生成するに光線の方に由るが如きは皆外部の刺激を與ふる所以なり。

○收熱分解

散熱化合物は其成分元素よりも安定なる性を有し之に生成

の際發散したる熱量を與へて始めて其成分に分解するを得べきなり。故に散熱反應に由りて生成せる化合物の分解は常に收熱分解なり。例へば水を酸素と水素とに分解せんには間斷なくエネルギーを供給せざるべからず。而して此分解は徐々に起るものにして決して爆烈を爲すに至らず。もしエネルギーの供給を爲すと已む時は分解は忽ち休止すべし。

○收熱反應 例へば沃素水素より沃化水素 H_2 の生成し或は木炭及び硫黃より硫化炭素 CS_2 の生成するに當りては熱を吸收するものなり。故に收熱化合物 (Endothermic Compounds) 例へば沃化水素 HI 、鹽化窒素 NO_2 の如きは其成分よりは多くのエネルギーを包藏するが故に收熱化合物は不安定にして容易に分解しエネルギーを失ふて其成分元素若しくは單一の組成を有する化合物となる。而して化合物の生成に要するエネルギーは其成分中に存在せるものにあらざるが故に必ずや外部より之を供給せざるべからず。故に收熱化合物を間接化合物 (Indirect Compounds) ともいふ。されば收熱化合物は其成分元素の直接の觸接のみを以て成るものにあらずして其生成を成就せしめんには間斷なくエネルギーを供給せざるべからず。然らざれば其反應は忽ち休止すべし。

○散熱分解

已に述べし如く收熱化合物は其成分よりもエネルギーを包藏すると多きが故に容易に分解して其生成の際吸收せる熱量を發散す。故に收熱化合物の分解は常に散熱分解なり。散熱分解は散熱化合物の生成に於けるか如く其反應の始に當り外部より一の刺戟を與ふるを要す。而して此刺戟を受くるや否や往々爆烈して分解するにあり。故に收熱化合物は通常其性不安定にして爆發性を有す。例へば鹽化窒素 NCl_3 、酸化鹽素 Cl_2O 及び沃化窒素 N_2H_4 の如きは之を摩擦し又は之を暖むるも容易に爆烈す。

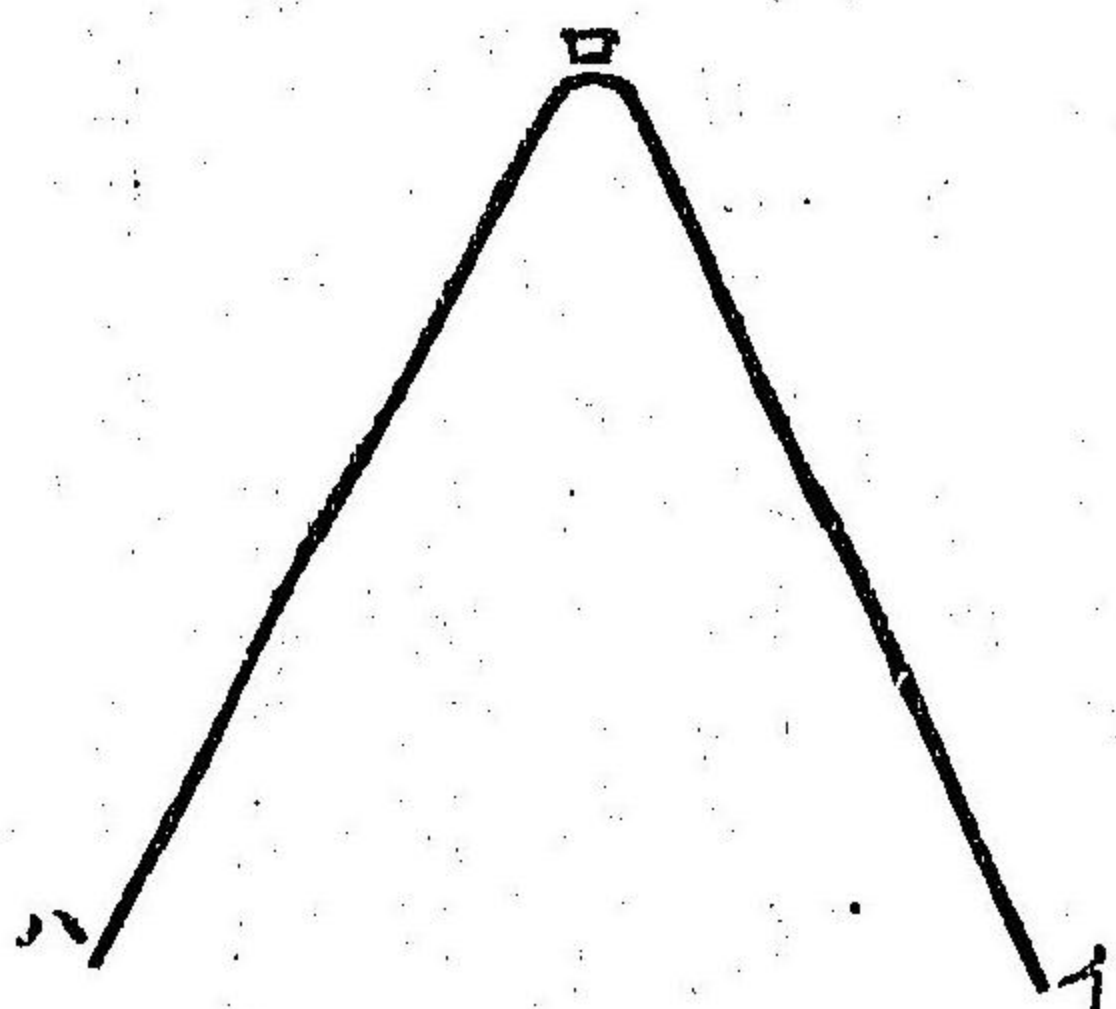
以上の説明に就て考ふる時は散熱反應及び散熱分解を惹起せんには常に刺戟を與へざるべからず。今特に沃化水素の生成及び其分解の場合を取りて更に平易に其理を説明せんと欲す。

沃素水素の化合して沃化水素を生ずるに當りては六千百カロリの熱を吸收す。然れども此生成作用即ち收熱反應を成就せしめんには水素、沃素の混合物を攝氏凡四〇〇度に熱するを要す。即ち外部よりエネルギーの間斷なき供給を要するなり。

今此理を了解し易からしめんが爲に圖解せば左の如くなるべし。

第一二四圖に示すが如く(イ)(ロ)の斜面に沿ひて底面(イ)に在るの石を擡げて(ロ)に至らしめんにはエチルギーを費さるべからず。然る時は(ロ)に在るの石は其高處に在るの故を以て最初(イ)に在りし時に比すれば其エチルギーを包有すると多し。今石を少しく轉じて(ロ)(ハ)の斜面を墜下せしむる時は其際エチルギーを失ふものにして轉下して(ハ)に至る時は最初(イ)に在りし時と同等の位置に在るものと謂ふべし。

第一二四圖



水素、沃素の混合物(イ)は恰も(イ)に在るの石の如し。而して此混合物をして化學的變化を起して沃化水素(ロ)とならしめんにはエチルギーを要すると宛かも(イ)に在るの石を(ロ)に至らしめんとするに等しく沃化水素(ロ)は則ち已に(ロ)に至れるの石の如し。

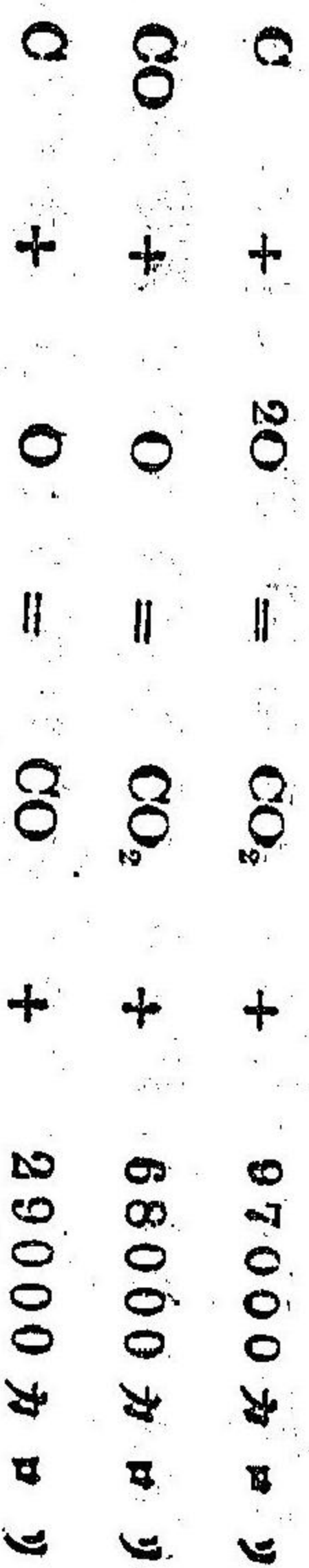
今沃化水素は容易に分解して水素及び沃素(イ)となし得べし。然れども此分解

を惹起せんとせば沃化水素の一小部分に熱を加へざるべからず。是れ即ち(ロ)の頂邊に在るの石を轉下せしめんが爲に最初僅少の刺戟を要するに等しく、而して已に熱を加へたる時は分解しエチルギーを失ひて(イ)となるは恰も石の(ロ)より轉下して(ハ)に至るが如し。已に分解し了りたるものは全くエチルギーを失ひて化合せざる前の(イ)と異なる處なきなり。

又前にも述べし如く水を分解せんには之に六萬八千三百六十カロリの熱を供給せざるべからず。今此を前圖に就きて説明せば(イ)は(イ)に在るの石の如く、エチルギーを供給して分解したる(イ)は(ロ)に在るの石の如し。故に(イ)は(イ)より多量のエチルギーを包有するものなり。又此(イ)は(イ)を再び(イ)となさんには最初に電氣の火花の助けを與ふると恰も(ロ)に在るの石を轉下せしめんが爲めに最初に刺戟を與ふるに同じ。已に刺戟を受けたる(イ)は(イ)は忽ち反應を呈して再び六萬八千三百六十カロリの熱を失ひて(イ)となる。是れ恰も石の(ロ)より轉下して(イ)に至るが如し。之を約言すれば一化合物の生成するや其成分元素間に散熱反應一たび起る時は其反應は自ら進んで止むとなく以て其化合物を生ず。之に反し收熱反

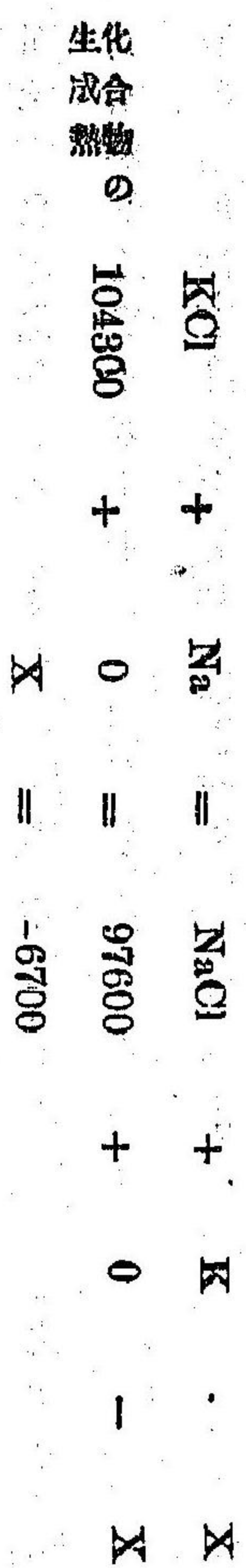
應に於ては外部より間断なくエネルギーを供給するを要す。もし之が供給を爲さざれば反應は直に止む。今此事實に本つきて左の法則を得べし。即ち異種物体散熱反應を呈する時は其反應は最多量の熱を發散する方向に進みて最少量のエネルギーを包藏する物体に變ず。

之を最大發熱の原則 (Principle of Greatest Heat Development) といふ。更に之を例せん。炭素は酸素と化合して二酸化炭素 CO_2 及び一酸化炭素 CO なる二化合物を生ず。而して此化學的變化は次に示すが如し。



此くの如く炭素の酸素と化合するに當りて酸素の供給十分なる時は一酸化炭素を生せずして好て二酸化炭素を生ずるものなり。是れ二酸化炭素の生成熱は九萬七千カロリにして一酸化炭素の生成熱二萬九千カロリに比して更に大なるを以てなり。

又マグネシウム及びソヂウムの鹽素に逢ふ時は鹽化マグネシウム MgCl_2 を生ずるや將た鹽化ソヂウム NaCl を生ずるやは此二化合物の生成熱を比較して容易に是を豫知し得べし。即ち鹽化ソヂウムの生成熱は一九五四〇カロリにして鹽化マグネシウムの生成熱一五一〇〇よりも大なるか故に鹽素は好んでソヂウムと結合するを知る。今又鹽化ポタシウム KCl にソヂウムを加ふる時は金屬ポタシウムを游離するや否やは次の方程式に依て之を知り得べし。



右の方程式は收熱反應を示すものにして最大發熱の原則に依り此くの如き化學的變化は起るゝなきを知るへし。

總て物体は游離狀の原子より成らずして分子又は分子の集合より成れるか故に化學的變化を起さしめんには先之を原子に分解せざるべからず。而して實驗上此分解の爲に發散し或は供給する處の熱量の寒暖計を以て計量し得べきものは必

二 臭 化 硫 黄	S ₂ Br ₂	1090	(?)	(?)	(?)
鹽 化 サ ル フ ゥ リ ル	(SO ₂)Cl ₂	89800	(?)	(?)	(?)
鹽 化 ナ オ ホ ル	(SO)Cl ₂	49800	(?)	(?)	(?)
二 ナ オ ン 酸	H ₂ S ₂ O ₆ .Aq.	279600	(?)	—	(?)
四 ナ オ ン 酸	H ₂ S ₄ O ₆ .Aq.	261200	(?)	—	(?)
セ レ ニ ム 水 素	H ₂ Se	-11100	(?)	(?)	(?)
二 酸 化 セ レ ニ ム	SeO ₂	57200	(?)	(?)	(?)
亞 セ レ ニ ム 酸	H ₂ SeO ₃ .Aq.	124600	(?)	—	(?)
三 酸 化 セ レ ニ ム	SeO ₃ .Aq.	76800	(?)	(?)	(?)
セ レ ニ ム 酸	H ₂ SeO ₄ .Aq.	145200	(?)	(?)	(?)
二 鹽 化 セ レ ニ ム	Se ₂ Cl ₂	22200	(?)	(?)	(?)
四 鹽 化 セ レ ニ ム	SeCl ₄	46200	(?)	(?)	(?)
二 酸 化 テ ル リ ム	TeO ₂ .Aq.	77300	(?)	(?)	0
亞 テ ル リ ム 酸	H ₂ TeO ₃ .Aq.	145700	(?)	(?)	(?)

テ ル リ ム 化 合 物	三 酸 化 テ ル リ ム	TeO ₃ .Aq.	98500	(?)	(?)	(?)
	テ ル リ ム 酸	H ₂ TeO ₄ .Aq.	166900	(?)	(?)	(?)
	四 鹽 化 テ ル リ ム	TeCl ₄	77400	(?)	(?)	(?)
	ア ン モ ニ ム	NH ₃	12000	(?)	(?)	(?)
	ア ン モ ニ ム	NH ₃ .Aq.	20400	(?)	(?)	(?)
	亞 酸 化 窒 素	N ₂ O	-18000	(?)	(?)	(?)
	亞 硝 酸	HNO ₂ .Aq.	30800	(?)	(?)	(?)
	五 酸 化 窒 素	N ₂ O ₅	13100	-8300	-4300	16700
	五 酸 化 窒 素	N ₂ O ₅ .Aq.	29800	(?)	(?)	(?)
	硝 酸	HNO ₃	41900	(?)	(?)	7200
	硝 酸	HNO ₃ .Aq.	49100	(?)	(?)	(?)
	過 酸 化 窒 素	N ₂ O ₄	-2600	(?)	(?)	(?)
	酸 化 窒 素	NO	-21600	(?)	(?)	(?)
	ヒ ド ロ キ ミ ム	NH ₃ O.Aq.	24400	(?)	(?)	(?)

二酸化窒素	NO ₂	-7700	(?)	(?)	(?)
(過酸化窒素N ₂ O ₄ の二酸化窒素2NO ₂ からなる時は-12800カロリーを吸収す)					
磷	(黄磷より赤磷の生成熱 27300)			(?)	(?)
磷酸	H ₃ PO ₄	302900	(?)	(?)	(?)
磷酸	H ₂ PO ₄ .Aq.	305600	(?)	—	(?)
五酸化磷	P ₂ O ₅ .Aq.	406000	(?)	(?)	(?)
亞磷酸	H ₃ PO ₃	224900	(?)	(?)	(?)
亞磷化	H ₂ PO ₂ .Aq.	227800	(?)	—	(?)
三酸化磷	P ₂ O ₃ .Aq.	250400	(?)	—	(?)
次亞磷酸	H ₂ PO ₂	140100	(?)	(?)	(?)
次亞磷酸	H ₂ PO ₂ .Aq.	139900	(?)	—	(?)
磷化水素	PH ₃	4300	(?)	(?)	(?)
沃化フオスフオニヒド	(PH ₃)I	22200	(?)	(?)	(?)
三氯化磷	PCl ₃	75500	(?)	-6900	(?)

磷化合物

五氯化磷	PCl ₅	105100	(?)	(?)	(?)
三氯化磷	POCl ₃	146000	(?)	(?)	(?)
三氯化磷	PBr ₃	44800	(?)	(?)	(?)
三氯化磷	PBr ₃	59100	(?)	(?)	(?)
三氯化磷	POBr ₃	105600	(?)	(?)	(?)
三氯化磷	PI ₃	9900	(?)	(?)	(?)
五酸化砷	As ₂ O ₅	219400	(?)	(?)	6000
五酸化砷	As ₂ O ₅ .Aq.	225400	(?)	—	(?)
三氧化砷	H ₃ AsO ₄ .Aq.	215300	(?)	—	(?)
三氧化砷	As ₂ O ₃	154700	(?)	(?)	-7600
三氧化砷	As ₂ O ₃ .Aq.	147000	(?)	—	(?)
砷化水素	AsH ₃	-44100	(?)	(?)	(?)
三氯化砷	AsCl ₃	71500	(?)	-8400	(?)
三氯化砷	AsBr ₃	44900	(?)	(?)	(?)

砷化合物

アンチモン化合物	三沃化砷素	AsI_3	12700	(?)	(?)	(?)
	三鹽化アンチモン	$SbCl_3$	91400	(?)	(?)	(?)
	五鹽化アンチモン	$SbCl_5$	104900	(?)	(?)	(?)
	三酸化アンチモン	Sb_2O_3	166000	(?)	(?)	(?)
	五酸化アンチモン	Sb_2O_5	222800	(?)	(?)	(?)
硼化合物	三鹽化硼素	BCl_3	104000	(?)	(?)	(?)
	三酸化硼素	B_2O_3	317200	(?)	(?)	(?)
	三酸化硼素	$B_2O_3 \cdot Aq.$	335200	(?)	—	(?)
炭化合物	二酸化炭素	CO_2 (無定形炭素より)	97000	(?)	(?)	(?)
	一酸化炭素	CO	29000	(?)	(?)	(?)
	メタン	CH_4	21800	(?)	(?)	(?)
	鹽化カルボニル	$(CO)Cl_2$	55100	(?)	(?)	(?)
	四鹽化炭素	$COCl_4$	21000	(?)	(?)	(?)
	硫化カルボニル	$(CO)S$	37000	(?)	(?)	(?)

二 硫化炭素 CS_2

硅素化合物の生成熱等は未だ判然せざるを以て茲に之を擧げず。

(二) 金屬化合物の生成熱及び溶解熱表

ポタシウム化合物	水酸化ポタシウム	KOH	103200	生成熱	13300	溶解熱
	酸化ポタシウム	$K_2O \cdot Aq.$	164600	(?)	(?)	(?)
	鹽化ポタシウム	KCl	104300	(?)	(?)	(?)
	鹽素酸ポタシウム	$KClO_3$	95900	(?)	(?)	(?)
	過鹽素酸ポタシウム	$KClO_4$	113100	(?)	(?)	(?)
	臭化ポタシウム	KBr	95100	(?)	(?)	(?)
	臭素酸ポタシウム	$KBrO_3$	84100	(?)	(?)	(?)
	沃化ポタシウム	KI	80100	(?)	(?)	(?)
	沃素酸ポタシウム	KIO_3	124500	(?)	(?)	(?)
	硫化ポタシウム	K_2S	101200	(?)	(?)	(?)

水酸化	ポタシユム	KHS	58500	600
亞硫酸	ポタシユム	K ₂ SO ₃	273800	1400
硫酸	ポタシユム	K ₂ SO ₄	344600	—6400
硫酸	ポタシユム水素	KHSO ₄	277500	—3800
ピロ硫酸	ポタシユム	K ₂ S ₂ O ₇	311500	—3800
硝酸	ポタシユム	KNO ₃	119500	—8500
炭酸	ポタシユム	K ₂ CO ₃	281100	6500
炭酸	ポタシユム	KHCO ₃	235600	—5300
水酸化	ソヂユム	NaOH	101900	9900
酸化	ソヂユム	Na ₂ O	80400	55000
鹽化	ソヂユム	NaCl	97600	—1200
次亞鹽素酸	ソヂユム	NaOCl.Aq.	83400	(?)
鹽素酸	ソヂユム	NaClO ₃	86800	—5600
臭化	ソヂユム	NaBr	85800	—200

沃化	ソヂユム	NaI	69100	1200
硫化	ソヂユム	Na ₂ S	87000	15000
水硫化	ソヂユム	NaSH	54000	4400
チオ硫酸	ソヂユム	Na ₂ S ₂ O ₃ .5Aq.	265200	—11400
亞硫酸	ソヂユム	Na ₂ SO ₃	268500	—11100
硫酸	ソヂユム	Na ₂ SO ₄	328800	200
硫酸	ソヂユム水素	NaHSO ₄	267800	—1200
硝酸	ソヂユム	NaNO ₃	111300	—5000
磷酸	ソヂユム	Na ₂ HPO ₄	410900	5600
炭酸	ソヂユム	Na ₂ CO ₃	272600	5600
炭酸	ソヂユム水素	NaHCO ₃	229900	—4800
鹽化	アンモニユム	NH ₄ Cl	78300	—4000
臭化	アンモニユム	NH ₄ Br	65400	—4400
沃化	アンモニユム	NH ₄ I	49300	—3500

硫酸アンモニウム	(NH ₄) ₂ SO ₄	282200	-2600
硝酸アンモニウム	(NH ₄)NO ₃	88000	-6200
水酸化リシウム	Li(OH)·Aq.	117400	(?)
鹽化リシウム	LiCl	93800	8400
硫酸リシウム	Li ₂ SO ₄	334200	6000
硝酸リシウム	LiNO ₃	111600	300
水酸化バリウム	Ba(OH) ₂	214900	12200
酸化バリウム	BaO	124200	34500
過酸化バリウム	BaO ₂	141600	(?)
鹽化バリウム	BaCl ₂	194700	2100
鹽化酸バリウム	Ba(ClO ₃) ₂	145000	-6700
臭化バリウム	BaBr ₂	170000	5000
硫化バリウム	BaS	98300	(?)
硫酸バリウム	BaSO ₄	338100	—

バリウム化合物

リシウム化合物

亞硝酸バリウム	Ba(NO ₂) ₂	178700	-5700
硝酸バリウム	Ba(NO ₃) ₂	226200	-9400
炭酸バリウム	BaCO ₃	283400	—
(バリウム化合物の生成熱は十分正確ならざるものゝ如し)			
水酸化ストロンチウム	Sr(OH) ₂	214500	11600
酸化ストロンチウム	SrO	128400	29400
鹽化ストロンチウム	SrCl ₂	184600	11100
臭化ストロンチウム	SrBr ₂	157700	10100
硫化ストロンチウム	SrS	97400	(?)
硫酸ストロンチウム	SrSO ₄	330900	—
硝酸ストロンチウム	Sr(NO ₃) ₂	219800	-4600
炭酸ストロンチウム	SrCO ₃	281200	—
水酸化カルシウム	Ca(OH) ₂	214900	3000
酸化カルシウム	CaO	131000	13500

ストロンチウム化合物

(水酸化カルシウムに對する溶解熱)

カルシウム化合物		マグネシウム化合物	
鹽化カルシウム	CaCl ₂	水酸化マグネシウム	Mg(OH) ₂
臭化カルシウム	CaBr ₂	酸化マグネシウム	MgO
沃化カルシウム	CaI ₂	鹽化マグネシウム	MgCl ₂
硫化カルシウム	CaS	硫化マグネシウム	MgS
硫酸カルシウム	CaSO ₄	硫酸マグネシウム	MgSO ₄
硝酸カルシウム	Ca(NO ₃) ₂	硝酸マグネシウム	Mg(NO ₃) ₂ 6Aq.
炭酸カルシウム	CaCO ₃		

(礬石の方解石に變するの際發するの熱量は2400なり)

アルミニウム化合物		マンガ化合物	
水酸化アルミニウム	Al(OH) ₃	第一硫酸マンガ	MnSO ₄
鹽化アルミニウム	AlCl ₃	第一炭酸マンガ	MnCO ₃
臭化アルミニウム	AlBr ₃	過マンガ酸ポタシ	KMnO ₄
沃化アルミニウム	AlI ₃	第一水酸化鐵	Fe(OH) ₂
硫化アルミニウム	Al ₂ S ₃	第二水酸化鐵	Fe(OH) ₃
水酸化マンガ	Mn(OH) ₂	磁性酸化鐵	Fe ₃ O ₄
二鹽化マンガ	MnCl ₂		
一硫化マンガ	MnS, Aq.		

鐵化合物		第一水酸化ニッケル	
第一鹽化鐵	FeCl ₂	129200	—
第二酸化鐵	FeCl ₃	74500	19200
第一臭化鐵	FeBr ₂ .Aq.	17400	—
第二臭化鐵	FeBr ₃ .Aq.	229400	(?)
第一沃化鐵	FeI ₂ .Aq.	151100	—
第一硫化鐵	FeS.Aq.	85800	—
第一硫化鐵	FeSO ₄ .Aq.	97200	15600
第二硫化鐵	Fe ₂ (SO ₄) ₃ .Aq.	76000	16000
第一水酸化コバルト	Co(OH) ₂	131800	—
第一鹽化コバルト	CoCl ₂	76500	18300
第一硫化コバルト	CoS.Aq.	19700	—
第一硫酸コバルト	CoSO ₄ .Aq.	230500	(?)

(鐵は鑄鐵を製するに當り炭素と結合する際熱を吸収し、硅素と結合する際發熱す)

銅化合物		第一水酸化ニッケル	
第一水酸化ニッケル	Ni(OH) ₂	129200	—
第一鹽化ニッケル	NiCl ₂	74500	19200
第一硫化ニッケル	NiS.Aq.	17400	—
第一硫酸ニッケル	NiSO ₄ .Aq.	229400	(?)
水酸化亜鉛	Zn(OH) ₂	151100	—
酸化亜鉛	ZnO	85800	—
鹽化亜鉛	ZnCl ₂	97200	15600
臭化亜鉛	ZnBr ₂	76000	16000
沃化亜鉛	ZnI ₂	49200	11300
硫化亜鉛	ZnS.Aq.	39600	—
硫酸亜鉛	ZnSO ₄	230300	18500
硝酸亜鉛	Zn(NO ₃) ₂ .Aq.	132300	(?)
水酸化カドミウム	Cd(OH) ₂	134100	—
鹽化カドミウム	CdCl ₂	93200	3000

		カドミウム化合物	
臭化カドミウム	CdBr ₂	75200	400
沃化カドミウム	CdI ₂	48800	—1000
硫化カドミウム	CdS, Aq.	32400	—
硫酸カドミウム	CdSO ₄	221200	10700
硝酸カドミウム	Cd(NO ₃) ₂ ·Aq.	116100	(?)
炭酸カドミウム	CdCO ₃	181900	—
第二酸化銅	CuO	37200	—
第一酸化銅	Cu ₂ O	40800	—
第二鹽化銅	CuCl ₂	51600	11100
第一鹽化銅	Cu ₂ Cl ₂	65700	—
第二臭化銅	CuBr ₂	32500	8300
第一臭化銅	Cu ₂ Br ₂	50000	—
第一沃化銅	Cu ₂ I ₂	32500	—
第一硫化銅	Cu ₂ S	18300	—

		水銀化合物	
硫酸銅	CuSO ₄	182600	15800
硝酸銅	Cu(NO ₃) ₂ ·Aq.	82300	(?)
第一酸化水銀	Hg ₂ O	22200	—
第二酸化水銀	HgO	20700	—
第一鹽化水銀	Hg ₂ Cl ₂	62600	—
第二鹽化水銀	HgCl ₂	33200	—3300
第一臭化水銀	Hg ₂ Br ₂	40500	—
第二臭化水銀	HgBr ₂	16000	(?)
第一沃化水銀	Hg ₂ I ₂	28400	—
第二沃化水銀	HgI ₂	24300	—
第二硫化水銀	HgS	4900	—
ボタシニウムアマルガム	KHg ₁₂	34000	—
ソヂニウムアマルガム	NaHg ₈	21100	—
酸化銀	Ag ₂ O	5900	—

銀化合物		サリウム化合物											
鹽	臭	沃	硫	硫	炭	硝	第一酸化サリウム	第一水酸化サリウム	第一鹽化サリウム	第一臭化サリウム	第一沃化サリウム	第一硫化サリウム	第一硫酸サリウム
化	化	化	化	酸	酸	酸	銀	銀	銀	銀	銀	銀	銀
AgCl	AgBr	AgI	Ag ₂ S	Ag ₂ (SO ₄)	Ag ₂ CO ₃	AgNO ₃	TI ₂ O	TI(OH)	TI ₂ Cl	TI ₂ Br	TI ₂ I	TI ₂ S	TI ₂ SO ₄
29400	22700	13800	3300	167300	122900	28700	42800	57000	48600	41300	50200	19700	221000
—	—	—	—	—4500	—	—5400	—3100	—3200	—10100	(?)	(?)	(?)	—8300

鉛化合物										サリウム化合物		
第一硝	第二水	第二臭	第一	鹽	臭	沃	硫	硫	炭	三	酸	水
酸	酸化	化	化	化	化	化	化	酸	酸	鹽	化	化
サリ	サリ	サリ	ニ	ニ	ニ	ニ	ニ	ニ	ニ	ニ	ニ	ニ
ニ	ニ	ニ	ニ	ニ	ニ	ニ	ニ	ニ	ニ	ニ	ニ	ニ
TI(NO ₃)	TI(OH) ₃	TI ₂ Br ₃ ·Aq.	PbO	PbCl ₂	PbBr ₂	PbI ₂	PbS	PbSO ₄	Pb(NO ₃) ₂	PbCO ₃	BiOCl	Bi(OH) ₃
58200	145800	56400	50300	82800	64500	39800	18300	216200	105500	72900	88200	171700
—10000	—	—	—	—6800	—10000	(?)	—	—	—7600	—	—	—

錫化合物		金化合物	
第一水酸化錫	Sn(OH)_2	第一水酸化白金	Pt(OH)_2
第一鹽化錫	SnCl_2	鹽化白金酸	$\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{Aq.}$
第二鹽化錫	SnCl_4	臭化白金酸	$\text{H}_2\text{PtBr}_6\text{Aq.}$
第二水酸化金	Au(OH)_3	第一水酸化パラジウム	Pd(OH)_2
第二酸化金	$\text{Au}_2\text{O}_3\text{Aq.}$	第二水酸化パラジウム	Pd(OH)_4
第二酸化金	AuCl_3	第一沃化パラジウム	PdI_2
鹽化金酸	$\text{HAuCl}_4\text{Aq.}$		
第二臭化金	$\text{AuBr}_3\text{Aq.}$		
第一鹽化金	AuCl		
第一臭化金	AuBr		
第一沃化金	AuI		

(金は諸種の製煉法あり。而して其製煉法の異なるに隨て他物と化合するに當り發する處のニチルギーは各異なれり。右の表に示す處のものは第一鹽化金を二酸化硫黄を以て還元し得たるものを用ひしものに係る)

第一水酸化白金	86300	—
鹽化白金酸	163200	(?)
臭化白金酸	113800	(?)
第一水酸化パラジウム	91100	—
第二水酸化パラジウム	167200	—
第一沃化パラジウム	18200	(?)

問題

第二十八章 金屬

電氣分解

- 二六五、金屬と非金屬とは其物理學的性質に於て如何なる差異を顯すものなりや。
- 二六六、原子容とは如何にして元素の性質は其原子容の大小に如何なる關係を有するや。
- 二六七、重金屬、輕金屬及び貴金屬とは如何、各種金屬の通性を簡短に説明すべし。
- 二六八、合金の種類を擧げ其性質を略説すべし。
- 二六九、合金は化合物の水溶液と如何なる點に於て類似するや、例を擧げて之を説明すべし。
- 二七〇、アマルガムとは何なりや。
- 二七一、合金中に化合物の存在するや否やは如何なる方法を以て知るを得べきや。
- 二七二、金屬鹽化物の生成は如何方程式を擧げて其例を示せ。
- 二七三、貴金屬の酸化物は如何なる方法を以て製し得るや、又其熱に對する作用は如何。
- 二七四、水酸化アルカリ液の重金屬の鹽類に於ける作用は如何、方程式を擧げて之を示せ。
- 二七五、金屬の酸化物及び水酸化物は之を分類して各八種となす、其各種の通式を示すべし。
- 二七六、金屬過酸化物の酸に於ける作用は如何、且酸化バリウムと過酸化バリウムの構造式を擧げて其差違を示せ。
- 二七七、金屬の鹽類は如何なる化學的變化に由りて得らるべきや、方程式を擧げて之を例せよ。

- 二七八、復鹽及び鹽基性鹽の生成は如何。
- 二七九、金屬の酸に對する作用と其鹽類に於ける作用とは如何なる關係を有するや、又水素を金屬と看做し得るの理由を述べよ。
- 二八〇、亞鉛の硫酸銀及び硝酸銅に於ける作用は如何、又其互に反應を呈するは如何なる理由によるや。
- 二八一、元素の等價量とは何ぞや、又其原子價に對する關係は如何。
- 二八二、第一硫酸水銀 Hg_2SO_4 及び第二硫酸水銀 $HgSO_4$ の各溶液に三五グラムの鐵を加ふれば各幾何の金屬狀水銀を遊離し得べきや。
- 二八三、鹽化ソヂウムを融解せるもの及び其水溶液に電流を通して起る處の化學的變化を方程式を擧げて説明せよ。
- 二八四、フアラアール及びベケレルの電氣分解の法則を例を擧げて簡単に説明せよ。
- 二八五、一の電流を硝酸銀の溶液に通して二五グラムの銀を遊離するものとせば同じ電流を用ひて第一鹽化銅 Cu_2Cl_2 及び第二鹽化水銀 Hg_2Cl_2 を分解すれば各幾何の銅と水銀を遊離し得べきや。
- 二八六、成鹽基性元素及び成酸性元素は電氣の作用に對して如何なる差違を顯すや。

第二十九章 第一屬元素

ポタシウム族即ちアルカリ金屬
リシウム ソヂウム ポタシウム ルビヂウム シシウム

- アンモニウム
- 二八七、ポタシウム屬元素の互に有する關係を簡単に説明せよ。
- 二八八、一千グラムのポタシウムを得んには幾何の炭酸ポタシウムと木炭とを要するや、而して此際生ずる處の一酸化炭素瓦斯の容積は幾何(但標準溫度、標準氣壓に於て)。
- 二八九、ポタシウムとソヂウムとの水に於ける作用には如何なる差異ありや、而して各金屬の一〇〇グラムを用ふる時は幾何の水酸化ポタシウム及び水酸化ソヂウムを得るや。
- 二九〇、沃化ポタシウムは如何なる方法を以て製し得るや、而して三〇グラムの沃素を用ふる時は沃化ポタシウム及び沃素酸ポタシウムの各幾何量を得るや。
- 二九一、水酸化ポタシウムの三五グラムを得んには炭酸ポタシウムの幾何量を要するや、又此際生ずる處の炭酸カルシウムの量は如何。
- 二九二、四酸化ポタシウム K_2O_4 を水に投ずる時は水酸化ポタシウムとなりて酸素瓦斯を遊離す、今五グラムの四酸化ポタシウムを用ふる時は幾何の水酸化ポタシウムと酸素とを生ずるや、且此瓦斯の攝氏二〇度及び標準氣壓に於ける容積は幾何。
- 二九三、二五〇〇グラムのナリ硝石を硝酸ポタシウムに變せんには幾何の鹽化ポタシウムを要するや。
- 二九四、一五〇グラムの硝酸ポタシウムを灼熱して得る處の酸素瓦斯の攝氏三九度及び七六五ミリメートルの氣壓に於ける容積は幾何。
- 二九五、火藥の爆發は略は次の方程式を以て顯すべきものなり、



今一〇〇グラムの火薬の爆發に由りて生ずる處の窒素瓦斯及び二酸化炭素瓦斯の容積は各幾何(但攝氏二〇〇度及び七九〇ミリメートル氣壓)。

二九六、百分中三五分の硫酸ホタシウムを含有せる水溶液の一五〇グラムに鹽化バリウムを加ふる時は幾何の硫酸バリウム $BaSO_4$ を沈澱し得るや。

二九七、二酸化硫黄及び二酸化炭素の各水酸化ホタシウムに於ける作用は如何、方程式を以て其變化を示せ。

二九八、加里長石 $K_2Al_2Si_2O_8$ の百分組成を計算せよ。

二九九、ホタシウムは如何なる方法を以て鑑識し得るや、且之をソゲウムと識別するの法は如何。

三〇〇、ソゲウムの三五〇グラムを得んには幾何の結晶炭酸ソゲウムを要するや、又此際生ずる處の二酸化炭素瓦斯の標準温度及び標準氣壓に於ける容積は幾何。

三〇一、ソゲウムの比熱は〇.二九三なり而してソゲウムの三九.三二グラムは臭素の一三五.七六五グラムと化合して臭化ソゲウムを生ず、問ふソゲウムの原子量は何。

三〇二、一グラムのソゲウムアマルガムを水に投ずる時は二〇〇立方センチメートルの水窒瓦斯(但攝氏一三度及び標準氣壓)を生ず、然る時はソゲウムアマルガムの百分組成は如何。

三〇三、百分中三五分の水酸化ソゲウムを含有せる水溶液三〇〇グラムを得んには幾何の

三〇四、無水炭酸ソゲウムと水酸化カルシウムとを要するや。

海水の比重は一.〇二七にして其百分中二.六分の鹽化ソゲウムを含有す、今海水の三キログラムを蒸發する時は幾何の固体を得るや、且此中に含有せる鹽化ソゲウムの量は幾何。

三〇五、硝酸ソゲウム及び硝酸ホタシウムの各一〇〇グラムを硫酸を以て十分に分解する時は幾何の硝酸を得るや、又此際生ずる處の硫酸ソゲウム及び硫酸ホタシウムの量は各幾何。

三〇六、一五〇グラムの鹽化ソゲウムを硫酸を以て十分に分解する時は硫酸ソゲウムと一〇〇分中三五分の鹽化水素を含有する鹽酸との各幾何を得るや。

三〇七、無水炭酸ソゲウム及び結晶炭酸ソゲウムの百分組成を計算せよ。

三〇八、チオ硫酸ソゲウムは組成上硫酸ソゲウムに如何なる關係を有するや、且チオ硫酸ソゲウムを得るの法は如何。

三〇九、炭酸ソゲウムの製造法を簡単に記せよ。

三一〇、一〇〇分中九三分の鹽化ソゲウムを含有する食鹽一八〇〇キログラムを用ふる時は幾何の結晶炭酸ソゲウムを製し得るや。

三一一、一六〇グラムの結晶炭酸ソゲウムを炭酸ソゲウム水素に變せんには攝氏一五度七

六五ミリメートルの氣壓に於ける二酸化炭素瓦斯の幾容積を要するや。

三一二、一五〇グラムの炭酸ソゲウム水素を鹽酸を以て分解する時は幾何の鹽化ソゲウムと

二酸化炭素瓦斯を得るや、又此瓦斯の攝氏一〇度及び標準氣壓に於ける容積は幾何。
三二三、曹達灰は一〇〇分中五六分の炭酸ソーダを含有するものとせば其一二五〇グラム中に含有せる無水炭酸ソーダの量は幾何。

三二四、礬素とは何なりや、而して此物の金屬酸化物に於ける作用は如何。

三二五、鹽化ポタシウム及び鹽化ソーダの混合物の四二グラムに硫酸を加へて熱せしに五グラムの混合硫酸鹽を得たり、然る時は元混合物中に含有せしポタシウム及びソーダの量は各幾何なりや。

三二六、ソーダは如何なる方法を以て容易に鑑識し得るや。

三二七、金屬リシウムはポタシウム及びソーダに比して如何なる差異を有するや、又硫酸リシウム及び炭酸リシウムの性質は如何。

三二八、アンモニウム化合物とアルカリ金屬化合物との性質上異同の點を述べよ。

三二九、鹽化アンモニウム及び硝酸アンモニウムの熱に對する分解を説明せよ。

三三〇、一五〇グラムの硫酸アンモニウムを石灰と共に熱する時は幾何のアンモニア瓦斯を生ずるや、且此瓦斯の攝氏一五度及び標準氣壓に於ける容積は幾何。

三三一、一〇〇分中五〇分の水酸化アンモニウムを含有せる水溶液を得んには幾何の鹽化アンモニウムと消石灰とを要するや。

三三二、炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム水素及びカルバミン酸アンモニウムの各一〇〇分組成を計算せよ。

三三三、アンモニアは如何なる方法を以て容易に之を鑑識し得るや。

第三〇章 スペクトル分拆

三三四、スペクトル分拆法を簡単に説明せよ。

三三五、光線分拆に由てソーダ、ポタシウム及びリシウムを鑑識するの法は如何。

三三六、一物体のスペクトルに於て明線を顯はし或は暗線を顯出するは如何なる理に由るや。

三三七、星は其スペクトルに由て如何に分類さる、乎、且此に依て天体の進化を知ると如何。

第三一章 第一屬元素

銅族

銅 銀 金

三三八、銅屬元素の有する相互の關係を簡単に説明せよ。

三三九、主なる銅礦を擧げて其百分中の銅の量を計算すべし。

三四〇、黄鐵銅礦より銅を製煉するの法及び其際起る處の化學的變化を簡単に説明せよ。

三四一、第一鹽化銅の空氣に對せる蒸氣密度は六九三なり、然るに此化合物は Cu_2O なる式を以て顯し得るは如何なる理由なりや。

三四二、第二鹽化銅は如何なる方法を以て製し得るや、且此化合物の第一鹽化銅と其性質を異にせる點を示せ。

三三三、第二酸化銅の一〇〇グラムを得んには酸化銅若しくは炭酸銅の各幾何を要するや。
 三三四、第二水酸化銅の三〇グラムを得んには幾何の結晶硫酸銅を要する乎、又此水酸化銅を熱する時は幾何の酸化銅を生ずるや。

三三五、一四六七グラムの銅を大氣中に熱する時は幾何の第二酸化銅を生ずるや、且此際要する處の大氣の容積は幾何。
 但攝氏一〇〇度及び標準氣壓

三三六、攝氏三〇度及び標準氣壓に於ける水素瓦斯一〇リットルを熱したる第二酸化銅に通ずる時は幾何の銅を得るや、又此際生ずる處の水蒸氣の容積は幾何(但攝氏三〇〇度及び標準氣壓)。
 三三七、銅の硫酸に於ける變化は如何、而して一〇〇グラムの銅を硫酸に溶解する時は幾何の結晶硫酸銅を生ずるや。

三三八、硫酸銅の硫酸アルカリ及びアンモニアに於ける作用は如何。
 三三九、四九グラムの銅を硝酸に溶解する時は幾何の硝酸銅と酸化窒素瓦斯とを得るや、而して此瓦斯の攝氏三〇度及び七六五ミリメートルの氣壓に於ける容積は幾何。

三四〇、結晶硝酸銅の二五グラムを熱を以て分解する時は幾何の酸化銅と水及び過酸化窒素とを得るや。
 三四一、硫酸銅の溶液に電流を通せしに攝氏一五度及び七五〇ミリメートルの氣壓に於ける水素瓦斯の二四六立方センチメートルを得たり然る時は此際生ずる處の銅の量は幾何。

は幾何。

三四二、炭酸銅の一五〇グラムを分解するに要する硝酸、鹽酸及び硫酸の量は各幾何。
 三四三、一〇〇グラムの無水硫酸銅を第二酸化銅に變ずるに要する硝化水素瓦斯の重量と其標準溫度及び七六五ミリメートルの氣壓に於ける容積は幾何。

三四四、孔雀石 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ 及び藍銅石 $\text{Cu(OH)}_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$ の各百分組成を計算せよ。
 三四五、銅の鑑識法中主要なるものを記載せよ。

三四六、純粹なる銀は如何なる法を以て製し得るや。
 三四七、鹽化銀の一五〇グラムを還元して金屬狀の銀を得んには幾何の鐵若しくは亞鉛を要するや、而して此際生ずる處の第一酸化鐵若しくは鹽化亞鉛の量は各幾何。

三四八、硫酸銅に含有せる銀を採集するの法を簡単に記せよ。
 三四九、鹽化銀の日光に曬れて黒色となるは如何なる化學的變化に由るや。
 三五〇、融解せる銀は其容積の二二倍の酸素瓦斯を吸收す、但標準溫度及び標準氣壓に於て、然る時は一キログラムの融解せる銀の冷却するに當りて吐出する酸素瓦斯の標準氣壓及び攝氏一三度に於ける容積は幾何。

三五一、攝氏二〇度及び七三〇ミリメートルの氣壓に於ける酸素瓦斯の一五リットルを得んには幾何の酸化銀を要するや。
 三五二、實驗に依れば銀の五三、一九八グラムは臭素と化合して九二六〇四二グラムの臭化銀を生ず、然る時は銀の原子量は幾何なりや。

- 三五三、鹽化銀、臭化銀及び沃化銀の性質上相違の點を記載せよ。
- 三五四、銀鹽を寫眞術に使用するは如何なる理に由るや。
- 三五五、一センチメートル立方の鹽化ソヂウム溶液を用ひて〇・〇二グラムを鹽化銀として沈澱し得たり、然らば右溶液の一リットル中に含める鹽化ソヂウムの量は幾何。
- 三五六、酸化銀は如何なる法を以て製し得べきや、而して此化合物の三五グラムを硝酸若しくは鹽酸に溶解する時は硝酸銀及び鹽化銀の各幾何を得るや。
- 三五七、百分中三五分の硝酸銀を含有せる水溶液の八五グラムに硫化水素瓦斯を通して銀の全量を硫化銀に變せんには幾何の硫化水素を要するや。
- 三五八、硝酸及び硫酸の金屬銀に於ける作用は如何、而して此反應に於て三〇〇グラムの銀を用ふる時は酸化窒素及び二酸化硫黄の各幾何を得るや。
- 三五九、銀は如何なる方法を以て容易に鑑識し得るや。
- 三六〇、金は其二類の化合物に於て其原子價を如何に異にするや、又此點に於て金は銅と如何なる差違を有するや。
- 三六一、純粋の金を得るの法は如何、又荳酸 H_2O 及び二酸化硫黄の第二鹽化金に於ける作用は各如何。
- 三六二、第二鹽化金を分解して金の三〇グラムを得んには攝氏一〇度及び七五五ミリメートルの氣壓に於ける二酸化硫黄瓦斯の幾何容積を要するや、又此際生ずる硫酸の量は幾何。

- 三六三、工業上金と銀との合金より各金屬を分出する方法を簡単に説明すべし。
- 三六四、金と銀との性質上異同の點を説明すべし。
- 三六五、第二鹽化金の一三〇グラムを熱する時は幾何の第一鹽化金と鹽素瓦斯を生ずるや、而して此瓦斯の攝氏五〇度及び標準氣壓に於ける容積は幾何。
- 三六六、王水の金に於ける作用は如何方程式を擧げて之を説明せよ。
- 三六七、第二鹽化金の三六グラムを得んには幾何の鹽素瓦斯を要するや、又此鹽化金の溶液に水酸化アルカリ液を加ふる時は幾何の水酸化金を得るや。
- 三六八、金鹽及び鹽化金酸の構造式を擧げて其相互の關係を説明すべし。
- 三六九、硫化水素瓦斯の第二鹽化金に於ける作用は如何、且此際生ずる金化合物は酸に對して如何なる作用を呈するものなりや。
- 三七〇、第二鹽化金を變して一五グラムの第二酸化金となさんには幾何の酸化マグネシウムを要するや、又此酸化金を熱する時は幾何の金と酸素瓦斯を生ずるや。
- 三七一、一〇グラムの第二鹽化金を含有せる溶液に荳酸 H_2O を加へて熱する時は幾何の金と二酸化炭素瓦斯を得るや、而して此瓦斯を水酸化ソヂウム液に通ずる時は幾何の炭酸ソヂウムを生ずるや。
- 三七二、結晶鹽化金酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{AuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の百分組成を計算せよ。

第三章 第二屬元素

カルシウム族

カルシウム ストロニウム バリウム

- 三七三、第二層元素は如何なる三族に分たるや、而して此層中カルシウム族及びマグネシウム族元素の性質上の相互の關係を簡短に説明せよ。
- 三七四、カルシウム族元素の性質は其原子量に準して如何なる差異を示すや。
- 三七五、一〇〇グラムの酸化カルシウムを鹽酸に溶解する時は幾何の結晶鹽化カルシウムを得るや、且鹽化カルシウムの顯著なる性質を挙げよ。
- 三七六、弗化カルシウムはカルシウムのハロゲン化合物と性質上如何なる差違ありや、而して三五グラムの螢石を硫酸と共に熱する時は幾何の弗化水素を得るや。
- 三七七、生石灰の百斤を得んには幾何の石灰石を要するや、又此石灰を水と化合せしむる時は幾何の消石灰となるや。
- 三七八、水酸化カルシウムの鹽酸、硫酸及び二酸化硫黄に對する化學的變化を方程式を擧げて説明せよ。
- 三七九、水酸化カルシウムは七二〇倍の冷水に溶解し一三〇〇倍の熱湯に溶解す、然る時は水酸化カルシウムの冷溶液三リットルを沸騰する時は幾何の水酸化カルシウムを沈澱するや。
- 三八〇、漆喰セメントの凝固するは重しに如何なる化學的變化に因るや。
- 三八一、漂白粉は如何なる方法を以て製し得るや、又此物を CO_2 なる式を以て顯す理由は

- 如何。
- 三八二、五〇グラムの漂白粉を鹽酸を以て分解する時は幾何の鹽素瓦斯を得るや、且此際要する處の鹽酸の量は幾何なりや。
- 三八三、天然に産する炭酸カルシウムの主なる種類を擧げて其特有の性を記せよ。
- 三八四、水の一時の硬度及び其永久の硬度とは何なりや、又硬水を軟水とすの法は如何。
- 三八五、一五〇グラムの炭酸カルシウムを鹽酸を以て分解する時は幾何の二酸化炭素瓦斯を得るや、此瓦斯の攝氏一五度及び八〇〇ミリメートルの氣壓に於ける容積は幾何。
- 三八六、二酸化炭素瓦斯を以て飽和せる水の一リットルは〇、八八グラムの炭酸カルシウムを溶解す、然る時は炭酸カルシウムの一〇〇グラムを溶解するに要する炭酸水の量は幾何なりや。
- 三八七、石膏及び硬石膏の百分組成を計算せよ、又此等の鹽の熱に對する作用は如何。
- 三八八、硫酸カルシウムの溶液に炭酸ソーダ若しくは臭酸アンモニウムを加へて起る處の化學的變化を方程式を以て示すべし。
- 三八九、燐酸カルシウムの處在は如何、而して此物は動植物の生育に如何なる關係を有するや。
- 三九〇、一〇〇グラムの可溶性燐酸カルシウムを得んには幾何の硫酸を要するや、又此際生する處の硫酸カルシウムの量は幾何。
- 三九一、攝氏一二度及び標準氣壓に於ける空氣一リットルに石灰水を加へて振盪せしに〇、