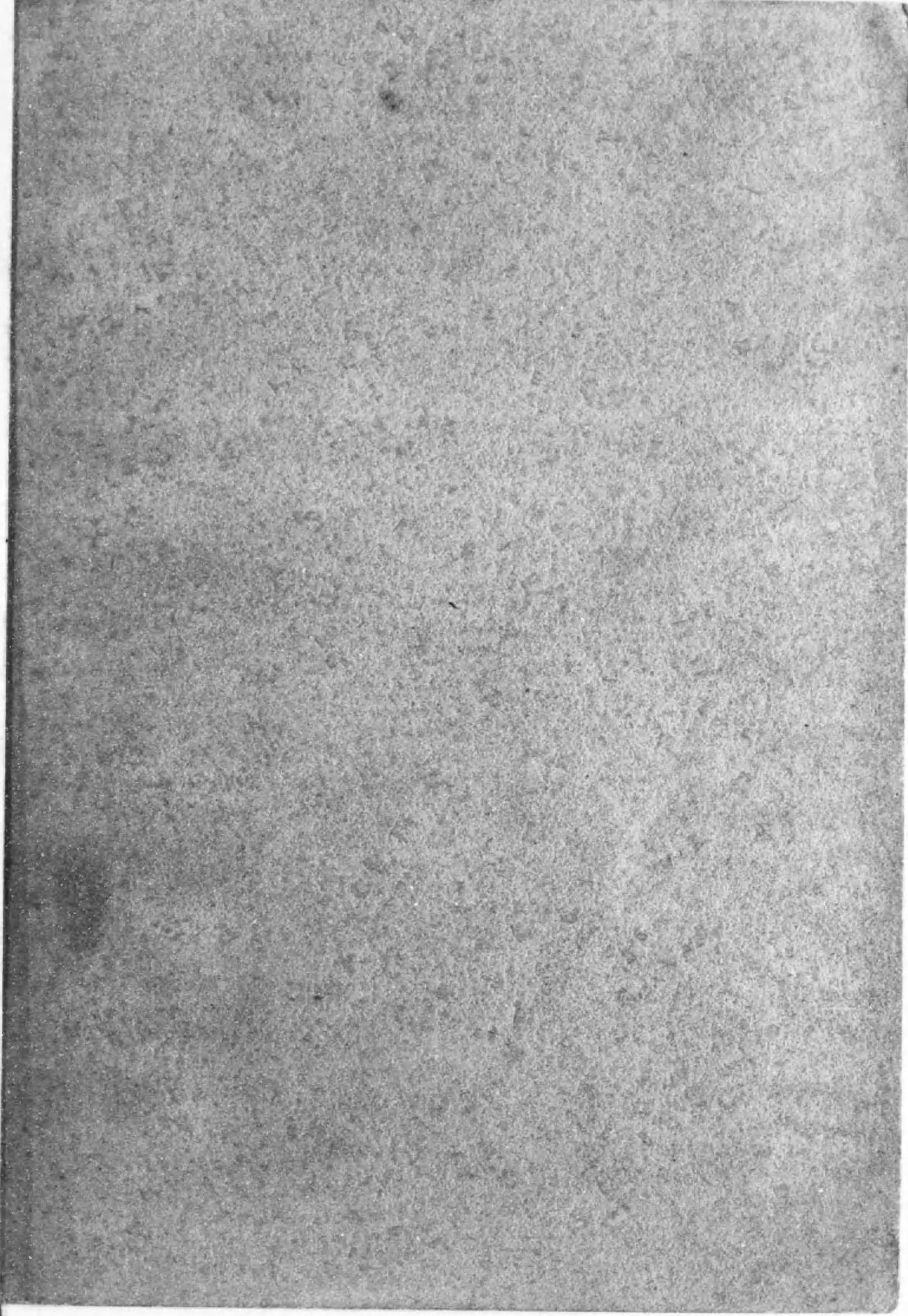


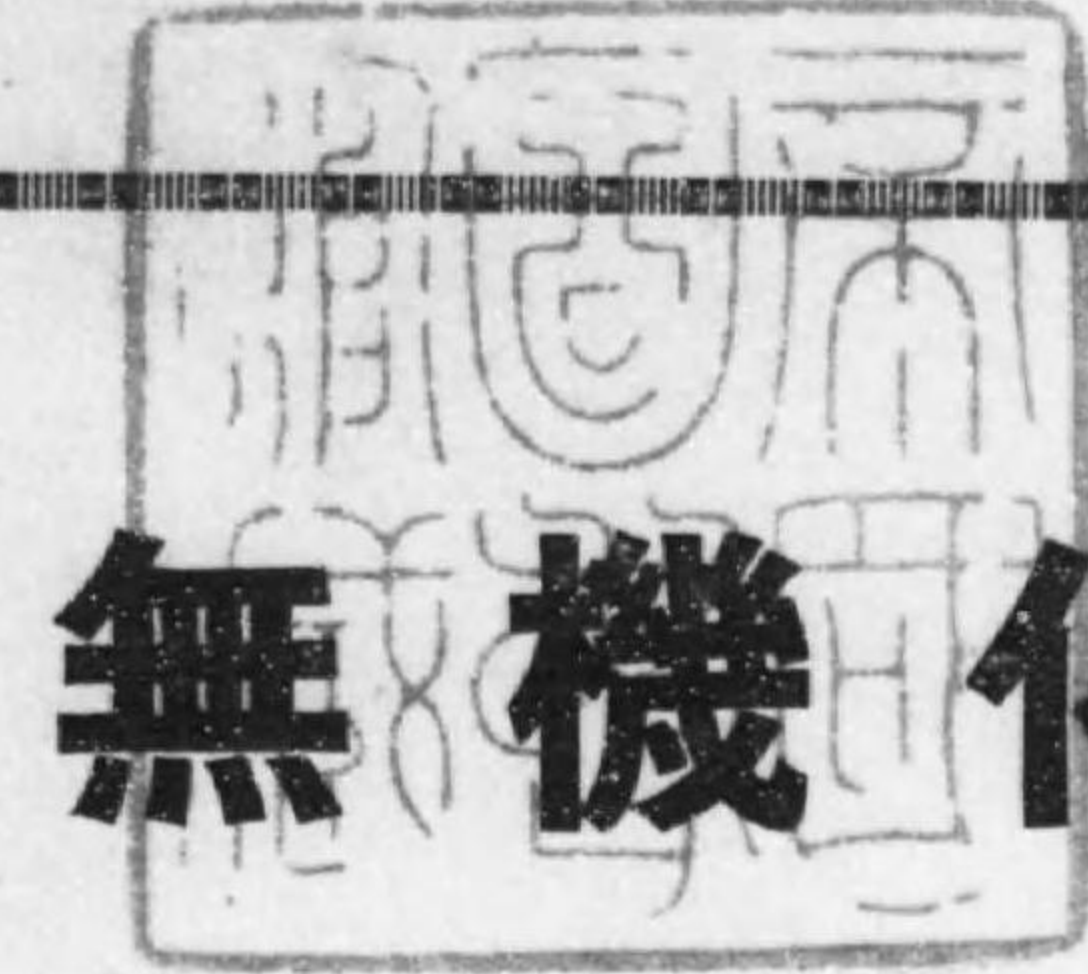


始



392
427

特218
662



無機化學

京都府立醫科大學豫科化學教室編



晨雪社版

無機化學

目次

第一編

無機化學通論

第一章 緒論	1
§1 物質 §2 物理學と化學 §3 測定の誤差	
第二章 化學基本定律	4
§4 質量不変の定律 §5 定比例の定律 §6 倍數比例の定律 §7 氣體反應の定律 §8 原子と分子 §9 分子量と原子量 §10 當量 §11 原子價	
第三章 氣體	10
§12 氣體の法則 §13 Daltonの分壓の定律 §14 理想氣體 §15 氣體分子運動說 §16 ファンデルワールス狀態方程式 §17 蒸氣密度による分子量測定 §18 原子量の測定法	
第四章 元素の週期律	21
§19 元素の週期律 §20 週期表の應用 §21 週期表の缺點	
第五章 液體	28
§22 氣體の液化 §23 液體の體積 §24 蒸氣壓 §25 蒸發熱 §26 ソルトンの法則 §27 粘度 §28 表面張力 §29 表面張力測定法の一例 §30 光線屈折 §31 旋光 §32 磁場旋光	
第六章 固體	47

§33 結晶と無定形	§34 融點	§35 比熱	§36 固形の定率	§37 混晶	
第七章 稀薄溶液					53
§38 溶液	§39 浸透壓	§40 浸透壓と濃度及温度との關係	§41 浸透壓の間接測定法	a 浸透壓と蒸氣壓降下	b 蒸氣壓降下と沸點の上昇
				c 蒸氣壓降下と氷點降下	§42 溶液の分子量に就いて
					§43 浸透壓の起る原因
					§44 半透性膜の作用の機構
					§45 浸透壓測定の應用
第八章 電離及び電解傳導					70
§46 電氣の傳導	§47 フラデーの定率	§48 電氣量の單位	§49 電離説	§50 電解質の電離度	§51 傳導度から電離度を測定する方法
					§52 イオンの輸率
					§53 イオン獨立移動の定率とイオンの輸率
					§54 水の傳導度
第九章 化學平衡と質量作用の定率					31
§55 可逆反應と平衡	§56 質量作用の定率	§57 溶液内に於ける化學平衡	§58 Le Chatelierの定率		
第十章 電解質と質量作用の定率					85
§59 稀釋度	§60 酸、鹽及び鹽基の定率	§61 酸及び鹽基の強弱	§62 共通イオンを生ずる二電解質の混合溶液	§63 水のイオン積	§64 加水分解
					§65 中和
					§66 水素イオン濃度
					§67 指示藥
					§68 調節液
					§69 溶解積
					§70 沈澱の溶解
第十一章 相 律					107
§71 緒論	§72 水化鹽の水蒸氣壓	§73 結晶の風解及び潮解	§74 液體に於ける氣體の溶解	§75 相互に不溶解の二液體混合物の蒸氣壓	§76 相互溶解度に制限ある二液體の混合物の蒸氣壓
					§77 完全に相溶解する二液體溶液の蒸氣壓
					§78 液體に於ける固體の溶解
					§79 分

配の法則	§80 溶液の兩成分の氷結	
第十二章 熱 化 學		126
§81 熱エネルギーの單位	§82 熱化學方程式	§83 熱量計
§84 恒總熱の定率	§85 反應熱の種類	
第十三章 反學反應速度		134
§86 一次反應	§87 二次反應	§88 多次反應
§89 反應次數の決定	§90 反應速度に及ぼす温度の影響	§91 反應速度に及ぼす媒質の影響
第十四章 接觸反應		142
§92 觸媒	§93 觸媒作用の性質	§94 觸媒の種類
		§95 觸媒作用の機構
第十五章 膠質化學		147
§96 結晶質と膠質	§97 膠質溶液の製法	§98 保護膠質
§99 膠質溶液の分類	§100 限外濾過	§101 限外濾心機
		§102 ソルの一般性
		§103 ソルのゲル化
		§104 膨潤又は膨化
		§105 Gel中の橋接
		§106 吸着
第十六章 光 化 學		166
§108 輻射線	§109 スペクトルの分類	§110 吸収スペクトル
§111 溶液の光線吸収	§112 光化學反應	§113 増感光現象
		§114 化學光量計
		§115 發光現象
第十七章 電氣化學		179
§116 電池	§117 電離溶壓	§118 單極電位差
		§119 標準電極
		§120 電動力の測定法
		§121 毛管電氣計
		§122 濃淡電池
		§123 濃淡電池の應用
		§124 化學電池
		§125 酸化還元電池
		§126 蓄電池
		§127 分極
		§128 過電壓
		§129 電解分析
		§130 金屬の溶解

第一編

非金屬元素及び其の化合物

第一章 非金屬元素 213
 §131 非金屬元素と金屬元素 §132 非金屬元素の分類

第二章 水素及び其の酸化物 214
 §133 水素 §134 水 §135 過酸化水素

第三章 ハロゲン元素 225
 §136 弗素 §137 鹽素 §138 臭素 §139 沃素

第四章 ハロゲン化水素 233
 §140 ハロゲン化水素(弗化水素, 鹽化水素, 臭化水素, 沃化水素)

第五章 ハロゲン元素の酸化物及び酸素酸 238
 §141 弗素の酸化物及び酸素酸 §142 一酸化鹽素 §143 次亜鹽素酸 §144 次亜鹽素酸鹽 §145 二酸化鹽素 §146 鹽素酸 §147 鹽素酸鹽 §148 過鹽素酸 §149 五=酸化沃素及び沃素酸 §150 沃素酸鹽 §151 過沃素酸

第六章 酸素族元素 245
 §152 酸素族元素 §153 酸素 §154 硫黃 §155 セレン §156 テルル

第七章 酸素族元素の水素化合物 252
 §157 硫化水素 §158 過硫化水素 §159 セレン化水素及びテルル化水素

第八章 酸素族元素の酸素化合物及び酸素酸 255
 §160 オゾン §161 二酸化硫黃 §162 三酸化硫黃 §163 次亜硫酸 §164 亞硫酸 §165 硫酸 §166 焦性硫酸 §167 過硫酸 §168 四=次酸 §169 チオ硫酸 §170 多價チオ硫酸 §171 二酸化セレン §172 三酸化セレン §173 亜セレン酸 §174 セレン酸

§175 二酸化テルル §176 三酸化テルル §177 亜テルル酸
 §178 テルル酸 §179 一酸化硫黃 §180 鹽化チオニル §181 鹽化スルフリル §182 クロルスルフォン酸

第九章 窒素族元素 274
 §183 窒素 §184 磷 §185 砒素 §186 アンチモン §187 蒼鉛

第十章 窒素族元素の水素化合物 285
 §188 アモニア §189 ヒドラジン §190 窒化水素酸 §191 ヒドロキシルアミン §192 気状磷化水素 §193 液状磷化水素 §194 固状磷化水素 §195 砒化水素

第十一章 窒素族元素と水素及びハロゲンとの化合物 293
 §196 鹽化アモニウム §197 三鹽化磷 §198 五鹽化磷 §199 酸鹽化磷 §200 三鹽化砒素 §201 三鹽化アンチモン §202 五鹽化アンチモン §203 三鹽化蒼鉛

第十二章 窒素族元素の酸化物及び酸素酸と硫化物 296
 §204 亜酸化窒素 §205 酸化窒素 §206 三=酸化窒素 §207 過酸化窒素 §208 五=酸化窒素 §209 次亜硝酸 §210 亜硝酸 §211 硝酸 §212 過硝酸 §213 三酸化磷 §214 四酸化磷 §215 五酸化磷 §216 次亜磷酸 §217 亜磷酸 §218 次磷酸 §219 正磷酸 §220 焦性磷酸 §221 xヶ磷酸 §222 三酸化砒素 §223 五酸化砒素 §224 亜砒酸 §225 砒酸 §226 三酸化アンチモン §227 五酸化アンチモン §228 亜アンチモン酸 §229 アンチモンニル基 §230 アンチモン酸 §231 xヶアンチモン酸 §232 焦性アンチモン酸 §233 三酸化蒼鉛 §234 蒼鉛酸 §235 硫化アモニウム及び多硫化アモニウム §236 硫酸アモニウム §237 過硫酸アモニウム §238 二硫化砒素 §239 三硫化砒素 §240 五硫化砒素 §241 三硫化アンチモン §242 五硫化アンチモン

第十三章 炭素, 珪素及び硼素と其等の化合物 222

- §243 炭素 §244 珪素 §245 硼素 §246 - 酸化炭素
- §247 = 酸化炭素 §248 炭酸 §249 過炭酸鹽 §250 水酸化炭素
- §251 = 硫化炭素 §252 四鹽化炭素 §253 炭化珪素
- §254 チアングス §255 チアン化水素 §256 珪素の水素化合物
- §257 珪素のHalogen化合物 §258 無水珪酸 §259 珪酸 §260 珪酸鹽
- §261 硝子 §262 硼素の水素化合物 §263 帶化硼素
- §264 無水硼酸 §265 硼酸 §266 硼酸鹽 §267 過硼酸鹽

第十四章 アルゴン屬元素 344

- §268 アルゴン屬元素 §269 空氣 §270 液態空氣

第三編

金屬元素及び其の化合物

第一章 アルカリ金屬及び其の化合物 347

- §271 リチウム §272 ナトリウム §273 過酸化ソーダ §274 苛性ソーダ
- §275 鹽化ナトリウム §276 硫酸ナトリウム §277 硫化ナトリウム
- §278 亜硫酸ナトリウム §279 チオ硫酸ソーダ §280 硝酸ナトリウム
- §281 亜硝酸ナトリウム §282 炭酸ナトリウム §283 酸性炭酸ナトリウム
- §284 カリウム §285 水酸化カリウム §286 臭化カリウム
- §287 水化カリウム §288 鹽素酸カリウム §289 硝酸カリウム
- §290 チアン化カリウム

第二章 アルカリ土類金屬及び其の化合物 360

- §291 マグネジウム §292 酸化マグネジウム §293 水酸化マグネジウム
- §294 鹽化マグネジウム §295 硫酸マグネジウム
- §296 炭酸マグネジウム §297 磷酸アモニウムマグネジウム
- §298 ベリリウム §299 カルチウム §300 生石灰 §301 硝石
- §302 ソーダ石灰 §303 炭化石灰 §304 鹽化カルチウム

- §305 漂白粉 §306 硫酸カルチウム §307 炭酸カルチウム §308

- 第二磷酸カルチウム §309 ストロンチウム §310 バリウム §311 苛性バリット
- §312 硫酸バリウム §313 過酸化バリウム

第三章 土類金屬及び其の化合物と稀土類金屬 374

- §314 アルミニウム §315 酸化アルミニウム §316 水酸化アルミニウム
- §317 鹽化アルミニウム §318 硫酸アルミニウム §319 珪酸アルミニウム
- §320 群青 §321 カリウム §322 インヂウム §323 タリウム §324 稀土類元素

第四章 第一族の重金屬及び其の化合物 385

- §325 銅 §326 酸化第一銅 §327 鹽化第一銅 §328 水酸化第一銅
- §329 酸化第二銅 §330 水酸化第二銅 §331 鹽化第二銅
- §332 硫酸第二銅 §333 鹽基性炭酸銅 §334 硫化第二銅
- §335 銀 §336 酸化銀 §337 ハロゲン化銀 §338 硝酸銀
- §339 チアン化銀 §340 金 §341 鹽化第一金

第五章 第二族の重金屬及び其の化合物 400

- §342 亜鉛 §343 酸化亜鉛 §344 水酸化亜鉛 §345 硫化亜鉛
- §346 鹽化亜鉛 §347 硫酸亜鉛 §348 カドミウム §349 水銀 §350 鹽化第一水銀
- §351 硝酸第一水銀 §352 酸化第二水銀 §353 鹽化第二水銀
- §354 水酸化第一水銀 §355 水酸化第二水銀 §356 硫化水銀

第六章 第四族の重金屬及び其の化合物 410

- §357 錫 §358 酸化第一錫 §359 水酸化第一錫 §360 酸化第二錫
- §361 水酸化第二錫 §362 錫酸 §363 臭性錫酸 §364 鹽化第一錫
- §365 鹽化第二錫 §366 硫化錫 §367 鉛 §368 一酸化鉛 §369 水酸化鉛 §370 四酸化鉛
- §371 = 酸化鉛 §372 鹽化鉛 §373 臭化鉛及び水化鉛
- §374 硫化鉛 §375 硫酸鉛 §376 硝酸鉛 §377 醋酸鉛 §378 鹽基性醋酸鉛
- §379 炭酸鉛

第七章 第六族第七族の重金屬及び其の化合物 423

- §380 コム §381 酸化第二コム §382 水酸化第二コム §383 鹽化第一

ニクロム §384 硫酸第二クロム §385 三酸化クロム §386 クロム酸、重クロム酸及び其の鹽 §387 鹽化クロミル §388 モリブデン §389 ウォルフラム §390 ウラン §391 マンガン §392 第一マンガン化合物 §393 酸化第一マンガン §394 四三酸化マンガン §395 二酸化マンガン §396 マンガン酸鹽及び過マンガン酸鹽

第八章 第八族の重金屬(鐵屬)及び其の化合物——436

§397 鐵 §398 酸化第一鐵 §399 水酸化第一鐵 §400 鹽化第一鐵 §401 硫酸第一鐵 §402 硫化第一鐵 §403 炭酸第一鐵 §404 酸化第二鐵 §405 水酸化第二鐵 §406 四三酸化鐵 §407 鹽化第二鐵 §408 硫酸第二鐵 §409 フェロチアン化カリウム §410 フェロチアン化カリウム §411 ニトロプルシッドナトリウム §412 コバルト §413 コバルトの氧化物 §414 水酸化第一コバルト及び水酸化第二コバルト §415 鹽化第一コバルト §416 硝酸コバルト §417 硫酸コバルト §418 硫化コバルト §419 ニッケル §420 ニッケルカルボニル §421 ニッケルチメルグリオキシム

第九章 第八族の重金屬(白金屬)及び其の化合物——450

§422 ルテニウム §423 ロヂウム §424 パラヂウム §425 オスミウム §426 イリヂウム §427 白金 §428 鹽化白金酸及び白金鹽化水素酸 §429 白金の水酸化物 §430 白金のチタン化合物

第十章 錯化合物に就いて——454

§431 錯化合物 §432 Wernerの配位説 §433 幾何異性體

第十一章 放射性元素

§434 放射能、放射性元素の發見 §435 放射線の種類 §436 放射性元素の崩壊 §437 同位元素 §438 原子の構造 §439 原子價電子 §440 原子の結合に就いて

無機化學

第一編

無機化學通論

第一章 緒論

§ 1. 物質 Stoff. Materie: 物の大きさ, 外形, 重さの如く任意に變へることの出来る偶然性の性質によつて物を觀察する時にはこれを物體 Körper と稱し, 比重, 沸點, 融點, 結晶等その物に就いて一定した性質に就いて物を觀察する場合にはこれを物質 Stoff. 或は Materie と稱する。例へば銀と云ふ物質から水指, スプーン, コップその他の物體が出来る。

§ 2. 物理學と化學 Physik und Chemie: 物質が光, 熱, 電氣其他の物質等の作用によつて生ずる自然又は人工的の種々の變化を性的及び量的に研究する學問を自然科學 Naturwissenschaft と稱する。此等の變化を大別して化學變化 chemische Verwandlung と物理變化 physikalische Verwandlung とに分ける。前者に於いては物質が變化後原物質を再び生ずること少く, そのものが消滅して全く異つた他の物質を生ずることが多い。後者に於いては原物質が容易に再生され得る。併し此の區別は判然としたものではない。

化學は物質間に起る諸種の化學變化を攻究する學問であつて, 物理學は物質の物理的變化を攻究する學問である。併し此の二種の學問は全然別種のものでなく同一の變化を二つの方面から觀察するに過ぎない。換言すると化學は主として物質不滅の立場から, 物理學はエネルギー不滅の立場から夫々物質の變化を觀察攻究する。故に化學變化と物理變化とを判別し難い現象が多く存在することは免れ難い。實際又非常に多くの例がある。此處に於いて理

論化學 Theoretische Chemie, 化學通論 Allgemeine Chemie, 物理化學 Physikalische Chemie 等の名の下に一部門が成立する。

現今化學變化を研究する上に便宜上次の様な分科がある。何れも判然たる區別はなく互に密接な關係を有する。

無機化學 Anorganische Chemie: 主として無機物質に就いての化學であつて其の發達は最も古い。普通初歩化學として最初に學ぶ部門である。

有機化學 Organische Chemie: 有機物質に就いての化學で其の範圍は頗る大きい。以上三部門が以下の分科の根本をなす。

生物化學 Biochemie: 動植物體内の化學變化又は生活力と密接な關係ある物質の化學。

分析化學 Analytische Chemie: 物質の成分組成等を決定する分析方法を研究する化學。

以上を普通純正化學と稱する。

此の他に化學の應用部門としては工業化學(製造化學) 醫化學 生理化學, 藥化學, 農藝(農林)化學等その範圍は非常に廣い。

§3. 測定の誤差 Beobachtung Fehler.

凡そ自然科學は物の性的並に量的關係を研究する學問であるから此の研究並に理解は實驗による外はない。實驗に於いて物の量の測定は缺く可からざるものである。然るに測定によつて絶対に眞の値を得ることは不可能で必ず誤差を伴ふ。誤差の生ずる原因は理論上の誤, 使用裝置の不正確, 測定者個有の性癖, 過失等で此等の誤差は綿密な注意を拂ふ事により除き得るが此の他に如何に注意しても避け難い誤差がある。これを普通誤差と稱する。

實驗を行ふに際し唯一回の測定値は甚だ信用出來ない。種々の誤差を含む恐れがあるからである。數回測定を繰返して其の平均値を取つたものは一回測定の値よりも遙かに信を置くに足る。即ち多數の測定の平均値は眞の値に最も近い數値である。換言す

れば測定の結果によつて得られた平均値はその誤差の範圍内に於いて正しいのである。

實測値が精密であるか否かを示すのに 56.89 ± 0.038 と書いたものは最大誤差が ± 0.038 であること, 又は平均値と各實測値との誤差の平均値を示す二つの意味が含まれる。

又、確らしい誤差 wahrscheinlicher Fehler と稱し Wahrscheinlichkeit の理論から次の式が誘導されて居る。

$$R = \pm 0.6745 \sqrt{\frac{\sum(V^2)}{n(n-1)}}$$

n は實測回数, $\sum(V^2)$ は各測定値の誤差の總和である。又平均誤差 Mitterer Fehler と稱し各誤差の自乗の和を平方に開いたものがある。此の値が極小の時誤差が最も小である。故に此の量の大小を以て誤差の大小を比較することが出来る。

$$M = \pm \sqrt{\frac{\sum(V^2)}{n(n-1)}}$$

斯かる理論による誤差を精密に求むるには多數の實測値を用ひなければならぬから 4-5 回位の測定では殆んど意味をなさない。

兎に角吾人の測定には必ず誤差が伴ふのであるが此の誤差を $\frac{1}{100}$ 以下にすることは多くの場合甚だ困難である。故に普通の實測に於いては $\frac{1}{100}$ 以下の誤差を無視する。故に實測の結果 1.007 で $\neq 1.000$ でも同じことである。1.00185……の様な數は意味が無い。

斯くして實測値による計算は誤差範圍内に於いて計算しなければ無意味である。例へば實測の結果 48cm と 48.0cm とは同じではない。後の値は前者よりも一桁だけ正確に測定した事を意味する。次に又 48cm と 28.75cm を加へた場合 76.75cm は無意味で 77cm と書けばよい。48cm には $\pm 0.5cm$ の誤差を含み得るからこれに 28.75cm を加へてもその結果小數點以下第一位のところは變動するから 76.75 など書く必要はない。

斯かる考へ方は乗除に於いても同様である。例へば 6.39g と云ふ實測値を 0.67 倍する場合に數學的には $6.39g \times 0.67 = 4.2813g$

の結果を得るが 6.39g には $\pm 0.005g$ の誤差を生じ得る筈であるから 6.39 に対し $\frac{0.005}{6.39} = 0.0008$ 即ち約 $\pm 0.08\%$ の誤差を示すから計算の結果に就いてもこれだけの誤差を生ずる筈である。

$$4.281 \times 0.0008 = 0.0034$$

即ち小数點以下三桁目に誤差が入って来るから上述の計算値は 4.28g までが正確で以下の數字は無意味である。割算に於いても同様である。文献中往々以上の 4.2813g 中の 0.0013g のみを捕へて論じて居る例を観るが無意味も甚だしい。

第二章 化學基本定律

§ 4. 質量不変の定律 Gesetz der Erhaltung des Gewichtes

反應物質の全質量は總ての化學變化に於いて反應前後に於いて變はらない。これを質量不変の定律と云ふ。此の定律は Lavoisier (1774) により實驗的に得られたもので其後 Landolt (1908), Manley (1913) などにより極めて慎重に實驗が繰り返へされ、今日の精密な實驗誤差範囲内に於いて正しい事が證明せられた。

§ 5. 定比例の定律 Gesetz der Konstanten Proportionen

化合物は如何なる方法で作られてもその組成(重量)は常に一定である。Proust (1799) により提唱された定律である。例へば水素と酸素とを種々の割合に混合してこれを高温に熱するか、電氣の火花を通ずると、そこに生ずる水の組成は必ず重量比で常に水素 1.0081 酸素 8.000 の割合である。水の外に過酸化水素の生成に於いても同様に其の組成は常に水素 1.0081 と酸素 16 との重量比を示す。

此の定律は又化合物と混合物との區別に應用出来る。即ち化合物は其の組成が一定不変であるが混合物は任意の割合にその成分

を變へることが出来る。例へばアムモニアは常に窒素 14 と水素 1.0081×3 の重量比を有するが、窒素と水素とは如何なる割合の混合物でも得られる。又硫酸銅 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ の結晶は一定の化合物で一定組成を有するが、その水溶液は飽和溶液に達するまでは均一な混合物として其の組成を連続的に變へることが出来る。

§ 6. 倍数比例の定律 Gesetz der multiplen Proportionen

二つの元素が化合して二つ以上の化合物を生ずる場合に各化合物に於ける一つの元素の同一量と化合する他の元素の各重量は相互に簡単な整数比をなす。

此の定律は Dalton によつて先づ提唱せられ、Berzelius により確證せられたものである。

例へば酸素 16g と水素 2.0162g とから水 18.0162g を生じ、酸素 32g と水素 2.0162g から過酸化水素 34.0162g を生ずる。此場合酸素の量の比は 1:2 である。又、窒素の五種類の酸化物(後章窒素の酸化物を参照)は窒素 28g に対し 16, 32, 48, 64, 80g の割合で酸素を含む。此等の酸素の量の比は 1:2:3:4:5 である。

§ 7. 氣體反應の定律 Gesetz der Gasreaktionen

氣體が反應する場合に相互の氣體容積間に簡単な整数比をなし、生成氣體の體積と反應氣體の體積との間にも簡単な整数比を示す。

此の定律は Gay-Lussac が實驗の結果提出したものである。

例へば水素二容と酸素二容とから水蒸氣二容を生ずる。氣體の體積は温度、壓力によつて変るから容積を比較するには同温同壓の容積を以てしなければならぬ。一定容積内の質量はこれを密度 Dichte と稱し上記の定律は次の如く述ぶることが出来る。

化學變化に與る量は密度の比に等しいか其の整数倍に等しい。

§ 8. 原子と分子 Atom und Molekül

前述の定比例の定律、倍数比例の定律等が元素間の反應に於

いて成立することは實驗的に證明せられたが此の事實を説明せんが爲に John Dalton (1803) が原子説 Atomtheorie なるものを出した。即ち物質は最早分割することの出来ぬ原子 atom と云ふ微粒子が集つて出来てゐる。此の考へは遠い昔希臘の Democritus (460 B.C.) 等の哲學者が唱へたものであるが Dalton が實驗的に確證したのである。Dalton は更に同一の元素の原子は互に特有の質量及び性状を有し、化合物は異なる元素の原子が結合して出来るものとした。例へば水素原子 1 個の質量を a とし酸素原子 1 個の質量を b とすると若し夫等の 1 個宛が結合すると化合物—原子内の水素と酸素との比は $a:b$ である。實際秤量する上に如何に多くの原子を取扱つても化合物中の水素と酸素との比は常に $a:b$ である。即ち定比例の定律に従ふ。ところが酸素が若し無限に小さく分割されるとすると水素の一定量と化合する酸素は決して一定にならない。従つて定比例の定律は成立しない。

Gay-Lussac は氣體反應の法則に原子説を適用して次の如く考へた。氣體は原子量の重量又は其の整数倍で化合する。又氣體はその同容積又は其の整数倍で化合するから同容積の氣體の重量の比は、原子の重量の比に等しいか或は其の整数倍に等しい。次に又氣體の同容積内には同数の原子が存在すると考へた。

ところが Dalton は此の考へに反對した。何故ならば

鹽素 1 容 + 水素 1 容 = 鹽化水素 (2 容)

の關係は事實である。今氣體の同容積中に同数の原子が存在するとすれば水素の x 原子と鹽素の x 原子とから鹽化水素 $2x$ 原子出来るから鹽化水素の 1 原子は水素の $\frac{1}{2}$ 原子と鹽素 $\frac{1}{2}$ 原子とから出来る筈である。これは上述の原子は分割することの出来ぬ最小のものであると云ふ原子説から不可能の事である。

此處に於いて定比例の定律が成立する爲には原子説が成立しなければならぬし、又氣體反應の定律が成立する爲には此の原子は

更に分割されなければならぬ。

アヴォガドローの假説 Avogadro'sche Hypothese

これ等の矛盾を完全に解決し近世化學に於いて最重要な定律と見做し得る假説を作つたのが Avogadro (1811) である。Avogadro の假説は次の如くである。

i 物質は凡て皆微小な分子から成り、之より更に分割する時には遂に物質特有の化學的性質を失ふ。

ii 同一物質の分子は、總て同一の重量と同一の大きさとを有する。

iii 分子は更に原子と云ふものに分割される。此の原子は夫々特有の質量を有し、一種類の元素からなる單體の einfache Substanz は同種の原子の 1 個又は數個からなり、化合物の分子は數個の異種原子の結合により成る。これ即ち分子説 Moleculartheorie である。

iv 同一状態の下では同容積中の分子数は氣體の種類如何に関せず常に同一である。

§ 9. 分子量と原子量 Molekulargewicht und Atomgewicht

Avogadro の假説によると同温同壓に於いて氣體の同容積中に同数の分子が存在するから氣體の同容積の重さの比、即ち氣體の比重は分子の重さの比である。故に酸素の $\frac{1}{2}$ の質量を有する氣體を想像して此の氣體の比重と或氣體の比重との比を此の氣體の分子量と云ふ。例へば酸素の分子量は 32 で水素の分子量は 2.0162 である。

故に分子量を決定するには氣體の密度を測定すればよいから常温に於いて固體又は液體のものでもこれ等を高温に熱して分解することなく蒸氣に變へ得るものはその蒸氣密度を測定すればよい。然るに斯様な方法で得られた分子量は普通その近似値を得るに過ぎぬ。故に其の精密な値は原子量を決定しその整数倍をとつて定

ある。蒸気密度測定法は§17に述べる。又蒸気を生じ難い物質も他の方法 (§34. 41) でその分子量の概値を知ることが出来る。

分子量は各分子の質量の比であるから無名数である可きであるが實用上の便宜の爲 gram 單位で示す。これをモル mol 又は瓦分子 grammolekül と云ふ。酸素の1瓦分子は32gで、鹽素の1瓦分子は35.5gである。

次に各元素の原子の質量を知ることは困難であるが、種々の原子の質量の比は容易に知ることが出来る。故に酸素原子の質量を16と假定しこれに基いて他の元素の原子量を決定する。

原子量の決定法、各元素はその化合物の1分子中に1原子以下で存在することはないから元素の原子量はその元素の種々の化合物の1分子量中に含まれてゐる最小量である。故にその元素を含む化合物に就いて其の元素の比較質量を測りその最大公約数を求めればよい。

酸素の原子量

化合物	分子量	酸素の量	
水蒸気	18	16	} 最大公約数 16
一酸化炭素	28	16	
炭酸瓦斯	44	32	
無水硫酸	80	48	

斯くして得られる原子量は近似値であるから精密な原子量は此の概値を知った上で次節の如く元素の當量が分析的に精密に決定せられるからその整数倍の中で上の概値に最も近い値を取つて決定する。

§10. 當量 Äquivalent

二つの元素が化合する時の重量間の割合は化學分析的に精密に決定し得られる。水素が最小量を以て他の元素と化合するからこれを標準にとり、水素の重量1.0081 (普通1と見做す) と化合する他の元素の重量を夫々の當量 Äquivalent と云ふ。例へば水素

欠

欠

§13 Dalton の分圧の定律

氣體は總て均一に混合する。一定温度で數種の氣體を混合して生ずる混合氣體の全壓は各成分氣體が單獨に混合氣體と同體積を有する場合に示す壓力(分壓)の和に等しい。これを Dalton の分壓の定律 *Teildrucksgesetz* と稱する。

温度 t に於いて容積 V の混合氣體の示す壓力を p とし、成分氣體の同温・同容に於ける分壓を p_1, p_2, p_3, \dots とすると

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$$

次に各氣體の mol 數を夫々 n_1, n_2, n_3, \dots とすると

$$p_1 V = n_1 RT, \quad p_2 V = n_2 RT, \quad p_3 V = n_3 RT, \dots$$

$$\therefore (p_1 + p_2 + p_3 + \dots) V = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) RT$$

$$\therefore pV = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) RT \quad (1)$$

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$$

$$pV = nRT \quad (2)$$

又同壓に於いて各成分氣體が夫々單獨に V_1, V_2, V_3, \dots の體積を有するものとする

$$pV_1 = n_1 RT, \quad pV_2 = n_2 RT, \quad pV_3 = n_3 RT, \dots$$

$$\text{故に } p(V_1 + V_2 + V_3 + \dots) = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) RT \quad (3)$$

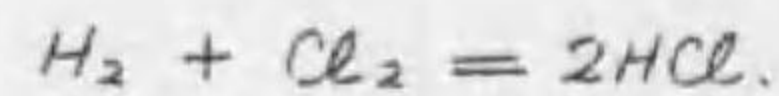
1) と 2) とにより

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots \quad (4)$$

故に Dalton の分壓の定律を次の如く述べる事が出来る。

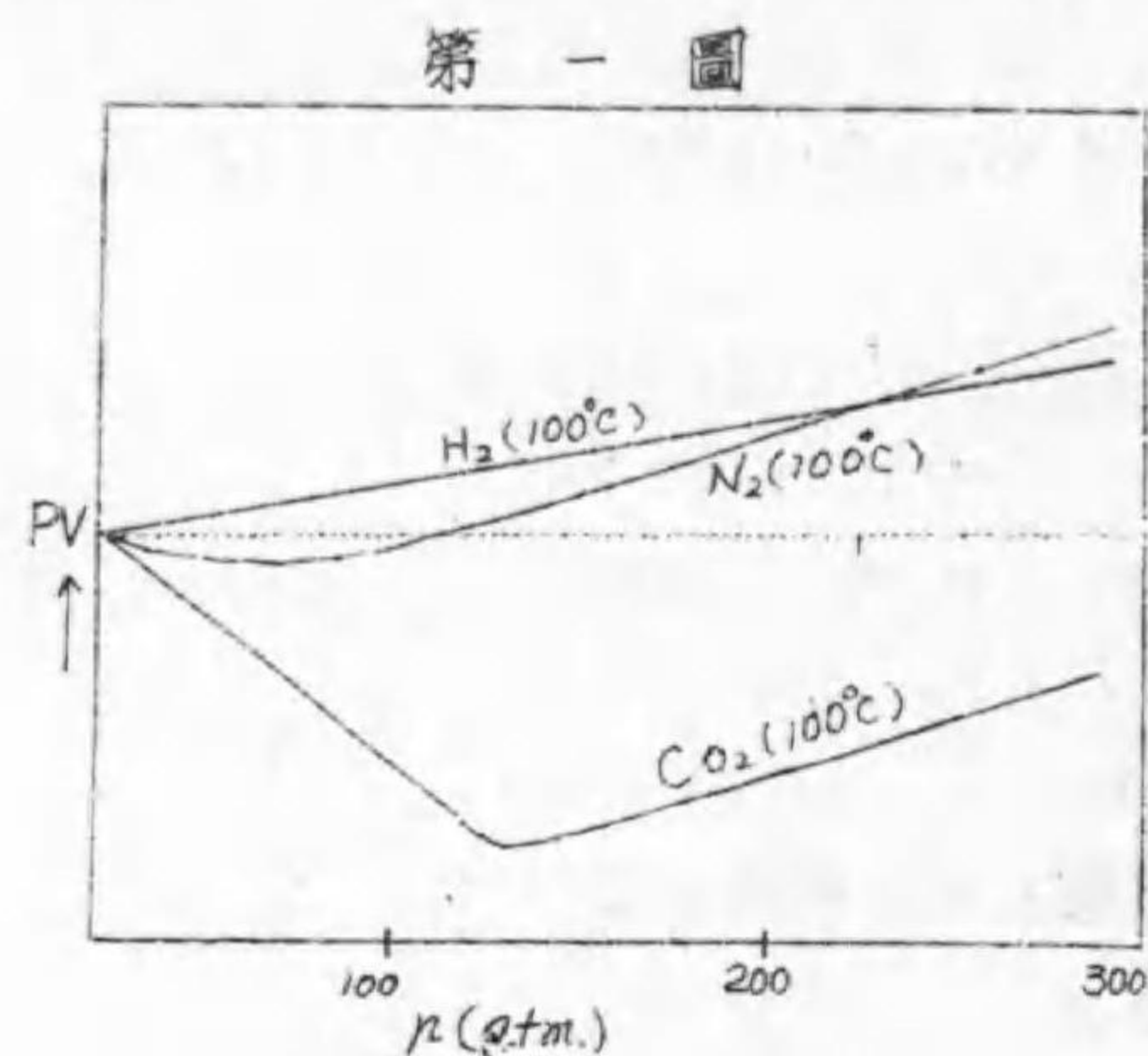
同温、同壓に於いて各氣體を混合すると混合氣體の體積は成分氣體の體積の和に等しい。

此の定律は各成分氣體を混ざる時にそれ等の間に化學變化を生じて分子數が変はる時には勿論成立しない。併し分子數の變化のない場合には外見上此の定律は成立する。



§14. 理想氣體 ideales Gas

上述の諸定律に完全に従ふ氣體を理想氣體又は完全氣體 vollkommenes Gas と稱し、實在の氣體は總て此等定律に多少違反するのを常とする。其の違反の大きさは氣體の種類により異なる。液化し難い氣體例へば水素、酸素、窒素の様なものは比較的理想氣體に近いが、比較的液化し易い氣體例へば炭酸ガス、亜硫酸ガスの様なものは其の違反はかなり大きい。



第一圖

左圖は H_2, N_2, CO_2 等の氣體の Boyle の定律に違反する割合を示したもので、一般に氣體は低壓、高温になる程理想氣體の性質に近づく。2-3 氣壓に於ける氣體は普通の計算では諸定律を適用して差支へない。

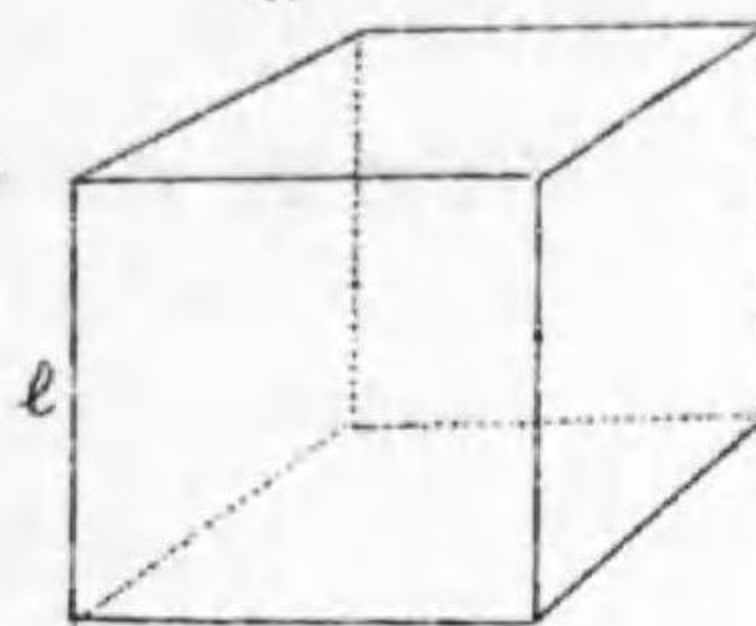
§15. 氣體分子運動說 kinetische Theorie der Gasmoleküle

少量の氣體を以て如何なる空間をも直ちに充すことの出来る理由は氣體分子が絶えずあらゆる方向に大きな速度で運動しつゝあると考へることにより了解出来る。分子の運動方向は分子と分子、或は分子と容器の壁と衝突することにより絶えず変るから分子は容器内の總ての方向に運動してゐる。その中壁に衝突する部分は壓となつて現れて来る。此の壓が温度の上昇と共に増加することの理由は分子運動が温度の上昇と共に益々活潑になる爲であらふ。

物體の運動エネルギーはその速度の自乗に比例するから、氣體分子の速度の自乗の平均値は一定の温度に於いて不変である。

次に氣體の温度は自から自然に變ることがないから氣體分子は衝突により、その氣體全體としてのエネルギーに変化を生じない。故に氣體分子は完全な硬い弾性球と考へてよい。斯様な考へ方により氣體の性質を論ずることを氣體分子運動論と云ふ。茲に氣體分子運動論により氣體の壓力を計算して見る。

第二圖

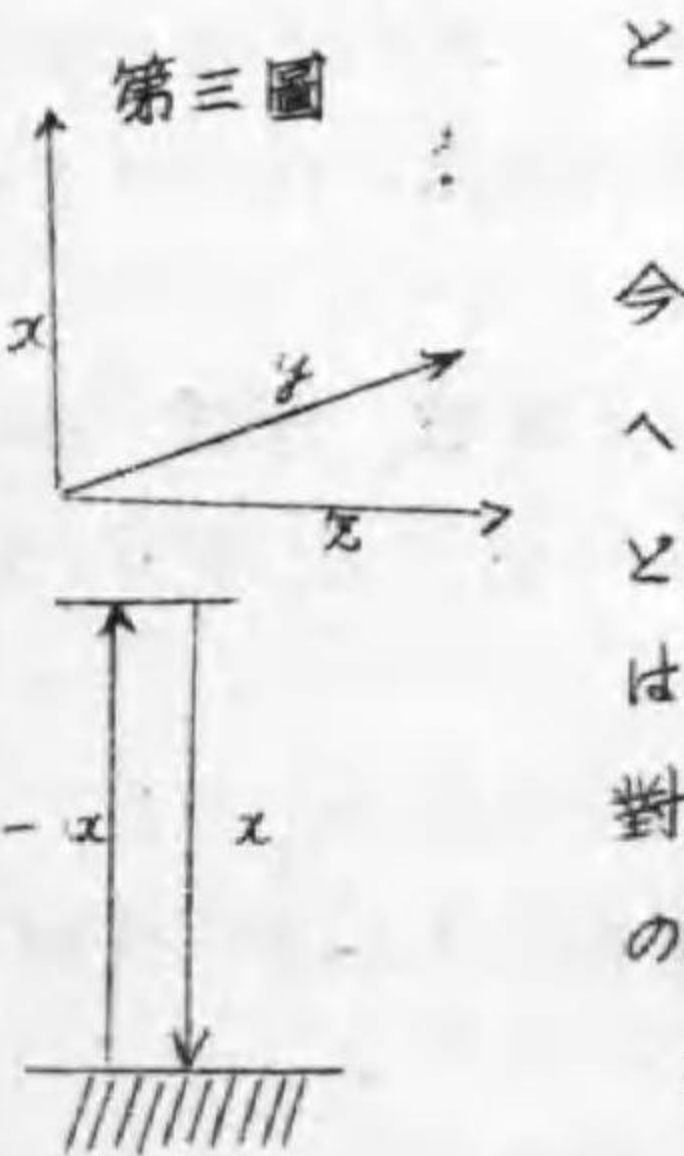


今一邊の長さ l cm の正立方體を考へ此の中の分子數を n 、各分子の質量を m 、各分子の運動速度を夫々 u_1, u_2, u_3, \dots とすると

$$u = \frac{1}{n} \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots} \quad (15)$$

u を平均運動速度 energitischer Mittelwert der Geschwindigkeit と云ふ。

分子は總ての方向に運動するから其の速度を立方體の各後に平行した三つの方向に分解してその分速度を夫々 x, y, z とする



と

$$u^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

今一分子が立方體の一面に垂直に衝突して跳返へりそれに相對する面に衝突する場合を考へると一の面に丁度衝突しやうとする瞬間の運動量は mx であり、衝突後は完全弾性體として反對の方向に前と同じ速度で跳返へるからその時の運動量は $-mx$ である。

故に衝突によつて生ずる運動量の変化は

$$mx - (-mx) = 2mx$$

而して分子は毎秒 x の速度で衝突し、衝突の爲に時間を消費し

ないから1秒時間に壁に衝突する回数は $\frac{x}{l}$ 又1分子によって1秒時間に生ずる運動量の変化は

$$2mx \times \frac{x}{l} = \frac{2mx^2}{l}$$

他の二つの分速度に就いても同様に $2my^2/l$, $2mz^2/l$ の運動量の変化がある。

故に1分子に依つて立方體の6面に及ぼす全體の力は

$$\frac{2m}{l}(x^2 + y^2 + z^2) = \frac{2mu^2}{l} \quad (16)$$

故に n 個の分子に就いては $\frac{2mnu^2}{l}$ 。

次に正立方體の6面の面積は $6l^2$ であるから單位面積に及ぼす力即壓力を計算すると

$$p = \frac{2mnu^2}{l} \times \frac{1}{6l^2} = \frac{1}{3} \cdot \frac{mnu^2}{l^3} = \frac{1}{3} \frac{mnu^2}{V}$$

$$\text{或は } pV = \frac{1}{3} mnu^2 \quad (17)$$

茲に m 及 n は一定、又 u^2 は一定温度で不変。

$$\therefore pV = \text{konst.}$$

これ即ち Boyle の法則である。

又 $pV = \frac{2}{3} \frac{1}{2} mnu^2$ と書き換へると $\frac{1}{2} mnu^2$ は n 個の分子の平均運動エネルギーを表はしこれは絶対温度に比例するから pV は絶対温度に比例することになる。

又同壓、同容積の二種の異なる氣體に就いて其壓、容積、分子數、質量、平均運動速度を夫々 p_1, V_1, n_1, m_1, u_1 及 p_2, V_2, n_2, m_2, u_2 とすると

$$p_1 V_1 = p_2 V_2, \therefore \frac{1}{3} n_1 m_1 u_1^2 = \frac{1}{3} n_2 m_2 u_2^2$$

然るに同温、同壓に於いては是等の平均運動エネルギーは相等しいから

$$\frac{1}{2} m_1 u_1^2 = \frac{1}{2} m_2 u_2^2$$

$$\therefore n_1 = n_2$$

即ち同温、同壓に於ける氣體の單位體積中には同數の分子が存在する。(Avogadro の假説)

次に N を 1 gram 分子中の分子數、 V を其の體積とすると

$$p = \frac{N}{V} = \frac{3p}{mu^2}, \quad N = \frac{3pV}{mu^2} \quad (18)$$

これから恒温に於ける p, V, mu^2 の値を知ると N を算出することが出来る。

此の實際の數を Avogadro の恒數 Avogadrosche Zahl と云ひ、標準状態に於いて

$$N = 6.02 \times 10^{23}$$

又 Loschmidtsche Zahl と云ふものがあるがこれは標準状態に於ける氣態 1 cc. 中の分子數を云ふ。

§16. ファンデルワールス状態方程式 van der Waalsche Zustandsgleichung

前述の如く實在の氣體は氣體の諸法則に精確に一致しない。即ち實在の氣體は必ずしも 0° に於ける容積の $\frac{1}{273}$ 倍変化せず、低温に於いては容積の收縮著しく液體に変わる。又高壓に於いて pV の値が一定でない。其の理由は理想氣體に於いては氣體分子の自身の占むる容積、又分子相互の引力及び斥力等の影響を無視した為であつて實在分子にはある大きさがあるから壓力を増大して行くに如何に大きくしても體積を無限に小さくすることは出来ない。故に Boyle の定律に従ひ得る體積は分子の大きさに歸因する恒數 b を減じた體積 $(V-b)$ である。

又分子が容器の壁に衝突して壓力を呈する際に他の分子により内部に引かれるからその壓力は幾分弱められる筈である。故に吾々が測定する壓力は分子間に引力がない時よりも小さいのである。van der Waal は此の分子引力に原因するものを $\frac{a}{V^2}$ に相當するものと計算し分子引力が無いと考へた時の壓力は $(p + \frac{a}{V^2})$ と

した。斯くして状態方程式を次の如く改めた。

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT \dots\dots\dots (19)$$

a は分子引力に原因する恒数であり、 b は前述の如く分子の大きさに歸因する恒数で共に別に算出する方法がある。例へば炭酸瓦斯 CO_2 に就いて $a = 0.00874$ (氣壓), $b = 0.0023$ (立)

此状態方程式は甚だ有名な式であつて實在の氣體に大體適合するのみならず液體に就いても可成よく適合する。併しながら尙實驗誤差以上の差を生ずることがあり完全なる式とは云へない。大體50氣壓以下の範圍で適用し得るから普通の計算には此を用ゐて毫も差支へない。より精確な計算を期するには此の外に數種の補正式が提出されて居る。

§17. 蒸氣密度による分子量測定

主なるもの次の如し。

a. Dumas の方法; 氣體又は熱しても分解しないで揮發する液體に用ゐる。細い口をした約 200 c.c. の容器に氣體を滿して、



その時の重さ W 及び容積 V を測る。又液體の場合には先づ液體を容器に入れてその沸點以上の一定温度に熱して氣化せしめ、管中の空氣を完全に追出して細口を閉ぢ、

その時の重さ w を計り、次に口を開いて水を滿し、その重さにより容積 V を測る。これによつて其の時の氣壓 p と一定温度 T とから $pV = \frac{W}{M}RT$ により分子量 M を計算することが出来る。

($\frac{W}{M}$ は mol 數である。)

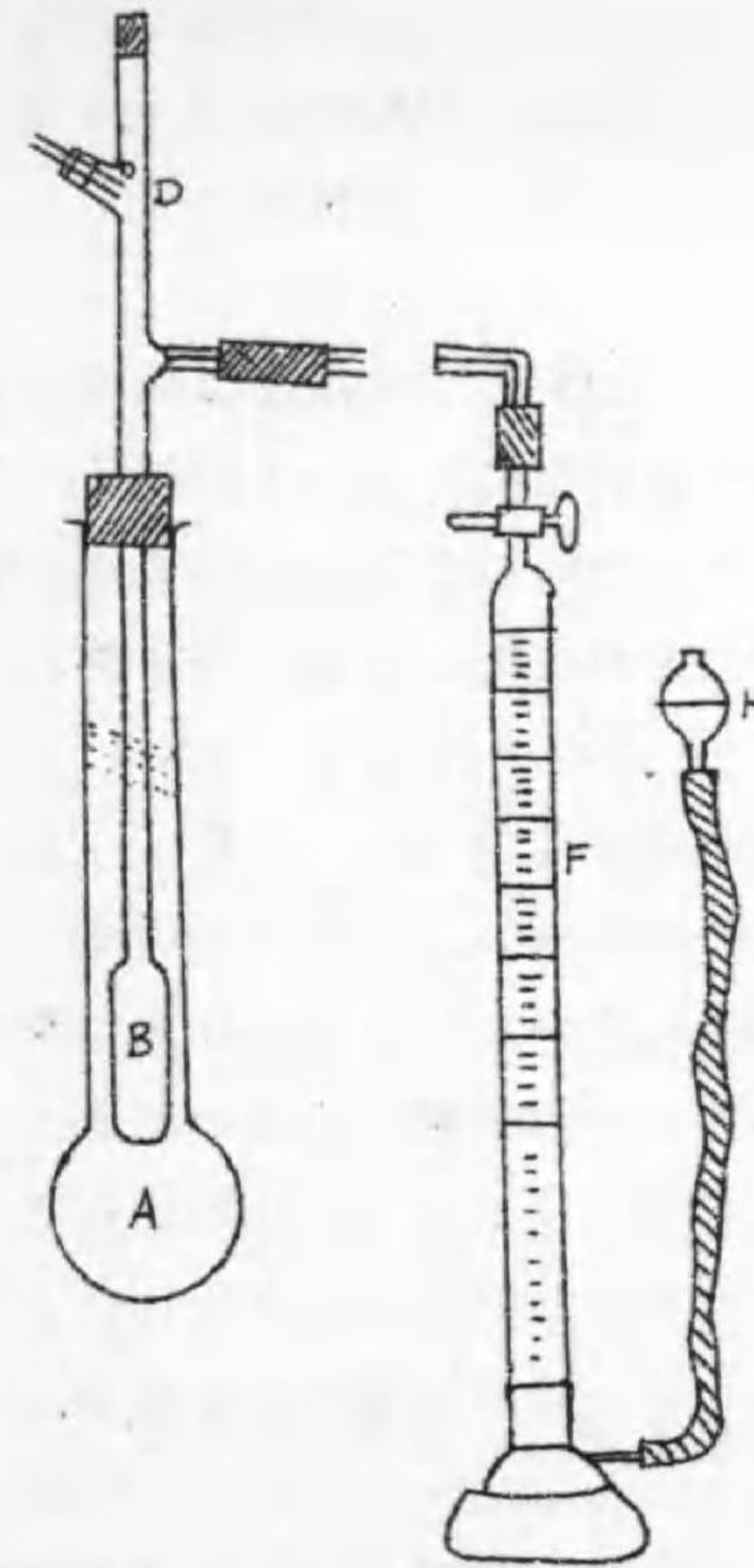
b. Victor Meyer の方法

此方法は熱しても分解しないで氣化する液體に就いて用ゐられる。

此は内外二管からなつて居て外管 A に測定しやうとする液體の

沸點よりも $30^\circ - 50^\circ$ 高い沸點を有するものを入れてこれを熱し、その蒸氣で内管 B を一定温度に保つ。次に試料の一定量を glass の小球 D に入れ、速やかに落すと内管の底に達して球は破碎し直ちに蒸氣となり、管中の空氣は出來た蒸氣の容積と等しいだけ追出

第四圖



されて目盛管 F に入つて來る。此の F の中には普通水を入れる。F と H との水面を同じ高さにして容積を讀む。目盛管 F 中の容積を V とし、同時に室温 t 、氣壓 p を讀む。此際 t に於いては試料が液化して終ふが、その試料が t まで蒸氣として存在するものと假定した時の容積である。此の假定を成立させる爲には B 管を十分長くして生じた蒸氣が目盛管 F に浸入しない様にする。然る時は上述の如く蒸氣により排出された空氣の容積が前者の容積と等しくなる

から以上の假定は採用して差支へない譯である。

目盛管内の全壓は空氣の壓力 p と、 t に於ける水蒸氣壓 f との和である。故に $p - f$ が空氣だけの Druck となる。即ち W_g が 0、760 mm で占むる容積 V_0 に換算すると

$$V_0 = V \times \frac{(p-f)}{760} \times \frac{273}{273+t} \text{ c.c.}$$

1 mol は N. T. D. で 224.00 c.c. を占むるから

$$M = \frac{W \times 22400}{V}$$

斯様な分子量測定法は測定氣體が實在の氣體であつて完全氣體でないから直ちに精確な分子量は得られない。併しその物質の化學分析からその實驗式を作ると、分子式はその整数倍であるから蒸氣密度の測定ではその分子量の概値を知ればよい。

氣化し得ない物質の分子量測定に就いては後述する。

§18 原子量の測定法

精確な原子量を定むるには先づ出来るだけ精確な分析を行ひ、化合物中に含まれる或る元素の量を測定する。次に適當の方法によりその化合物中に含まれるその元素の近似値を知ると、先に精密に知つた元素の量を何倍すべきかが定つて来るから精確な原子量を決定し得られる。

a. 分子量に依る方法 前出。

b. 氣體の恒壓及び恒容比熱の比により計算する方法

これは其の比の値から大體何原子からなるかと云ふ事が分るからその元素の分子量の何分の1が原子量であるかと云ふことが判明する。

c. 原子價による方法

$$\text{當量} = \frac{\text{原子量}}{\text{原子價}} \quad \therefore \text{原子量} = \text{當量} \times \text{原子價}$$

d. 此の他に原子熱による方法、分子熱による方法、同形律による方法等があるが後述する。

第四章 元素の週期律

§19. 元素の週期律 *periodisches Gesetz der Elemente*

古來元素の性質及び其の原子量が次第に澤山知られて来るに連れて其等の間關係が種々の方面から研究せられた。特に元素の系統的分類の基礎を各元素固有の原子量と元素の性質との間の關係に置く事は當然のことである。

先づ1805年 Prout が此の關係を見出し、其の後種々の學者の研究を経て L. Meyer (獨) 及び Mendelejeff (露) が各獨立に1869年に殆ど同時に週期表なるものを作製し今日重用されて居る週期表の基礎を作つたのである。

即ち元素を原子量の大きさの順に並べて行くと一定の週期を以て再び始めの方の原子量の元素によく似た性質の元素が出て来る。即ち元素の性質はその原子量の週期的函數であることが分つた。

次に示す週期表は Mendelejeff のそれを更に改良したもので、元素を原子量順に並べてその性質が週期的に元に歸つて来る様に排列したものである。

此の週期表に於いて或元素の存在を相當の理由により期待出来ても未だ發見せられない所には空位を設けてある。各元素の左横に附した番號は各元素の位置を示す數で之は原子の構造にも立脚し原子番號 *Atomnummer* と稱する。

週期表に於いて同じ縦列に屬するものは化學的に甚だ類似した性質を有するもので同屬(又は同族)元素と云ふ。例へば0屬には Helium, Neon, Argon 等の所謂稀有氣體があり、1屬には Li, Na, K 等のアルカリ金屬元素がある。又1屬からVII屬まで(IV屬の最初の二つ C 及び Si を除いて)左右二つの副屬又は群に分れる。同屬のa群とb群とにはそれぞれ性質の相互に似

た元素が集る。例へばII属の元素は皆二價の金属元素であるが、a群のBeryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Radium 及びb群のZink, Cadmium, Quecksilberは互に其の性質が甚だ類似して居る。而してこれ等各群の同属元素の性質は上から下の方へ漸次変はり行く。

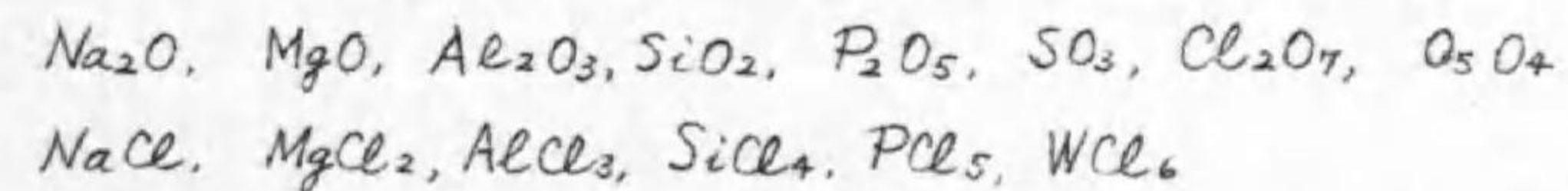
第一表 元素の週期表(1938)

I	O		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	
	R	R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄	RX	RX ₂	RX ₃	RX ₄	RH ₂	RH	—	—	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b		
1		¹ H 1.0081																
2	² He 4.003	³ Li 6.940	⁴ Be 9.02	⁵ B 10.82	⁶ C 12.010	⁷ N 14.008	⁸ O 16.0000	⁹ F 19.00										
3	¹⁰ Ne 20.183	¹¹ Na 22.997	¹² Mg 24.32	¹³ Al 26.97	¹⁴ Si 28.06	¹⁵ P 31.02	¹⁶ S 32.06	¹⁷ Cl 35.457										
4	¹⁸ Ar 39.944	¹⁹ K 39.096	²⁰ Ca 40.08	²¹ Sc 45.10	²² Ti 47.90	²³ V 50.95	²⁴ Cr 52.01	²⁵ Mn 54.93	²⁶ Fe 55.84	²⁷ Co 58.94	²⁸ Ni 58.69	²⁹ Cu 63.57	³⁰ Zn 65.38	³¹ Ga 69.72	³² Ge 72.60	³³ As 74.91	³⁴ Se 78.96	³⁵ Br 79.916
5	³⁶ Kr 83.7	³⁷ Rb 85.48	³⁸ Sr 87.63	³⁹ Y 88.92	⁴⁰ Zr 91.22	⁴¹ Nb 92.91	⁴² Mo 95.95	⁴³ Mz 101.7	⁴⁴ Ru 101.1	⁴⁵ Rh 102.91	⁴⁶ Pd 106.7	⁴⁷ Ag 107.88	⁴⁸ Cd 112.41	⁴⁹ In 114.71	⁵⁰ Sn 118.70	⁵¹ Sb 121.76	⁵² Te 127.61	⁵³ J 126.92
6	⁵⁴ X 131.3	⁵⁵ Cs 132.91	⁵⁶ Ba 137.36	57-71*	⁷² Hf 178.6	⁷³ Ta 180.88	⁷⁴ W 183.92	⁷⁵ Re 186.31	⁷⁶ Os 190.2	⁷⁷ Ir 193.1	⁷⁸ Pt 195.23	⁷⁹ Au 197.2	⁸⁰ Hg 200.61	⁸¹ Tl 204.39	⁸² Pb 207.21	⁸³ Bi 209.00	⁸⁴ Po 210.3	85
7	⁸⁶ Rn 222	87	⁸⁸ Ra 226.05	⁸⁹ Ac	⁹⁰ Th 232.12	⁹¹ Pa 230	⁹² U 238.07											
	57-71*	⁵⁷ La 138.92	⁵⁸ Ce 140.13	⁵⁹ Pr 140.92	⁶⁰ Nd 144.27	⁶¹ Te 150.43	⁶² Sm 152.0	⁶³ Eu 157.3	⁶⁴ Gd 157.3	⁶⁵ Tb 159.2	⁶⁶ Dy 162.46	⁶⁷ Ho 163.5	⁶⁸ Er 167.2	⁶⁹ Tm 169.4	⁷⁰ Yb 173.04	⁷¹ Lu 175.0		

横列に属するものを同列元素と云ふ。此の列を週期と稱しII及びIIIの週期は短週期でO属からIII属まではa群の元素でありV属からVII属まではb群の元素である。而してIV属の元素はその中間にあつてa群からb群への轉移元素Umwandlungselementと云ふ。これ等の短週期は稀有氣體Edelgaseから始まりそれ等の性質が漸次変移してHalogen元素Clで終る。次に再び稀有氣體に始まる。4, 5, 6の週期は長週期で稀有氣體に始まりa群の元素を経てVIII属元素をUmwandlungselementとしてb群の元素に移りVII属のHalogen元素で終つて居る。最後の7週期は長週期の前半だけで終つてゐる。

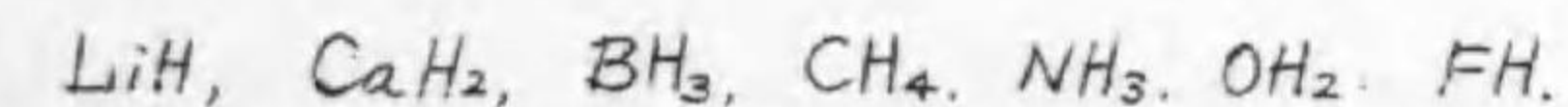
次に元素の性質が原子番號の順に週期的に変はることはその單體及び化合物に就いて観るとよく了解出来る。

例へば酸素及び鹽素に對してはI属からVIII属まで順に夫々1價から8價までの原子價を持つ。O属元素は普通何れの元素とも化合しない。(表中Rは元素、Oは酸素Xはハロゲン元素を表す)



故に週期表に於ける各属の番號數は各元素の酸素に對する最高原子價數を示して居る。 CuO_2 , Au_2O は1價として他の同属元素と一致した酸化物である。

水素に對してはIV属が最高で、から双方に行くに従ひ次第に減少する。

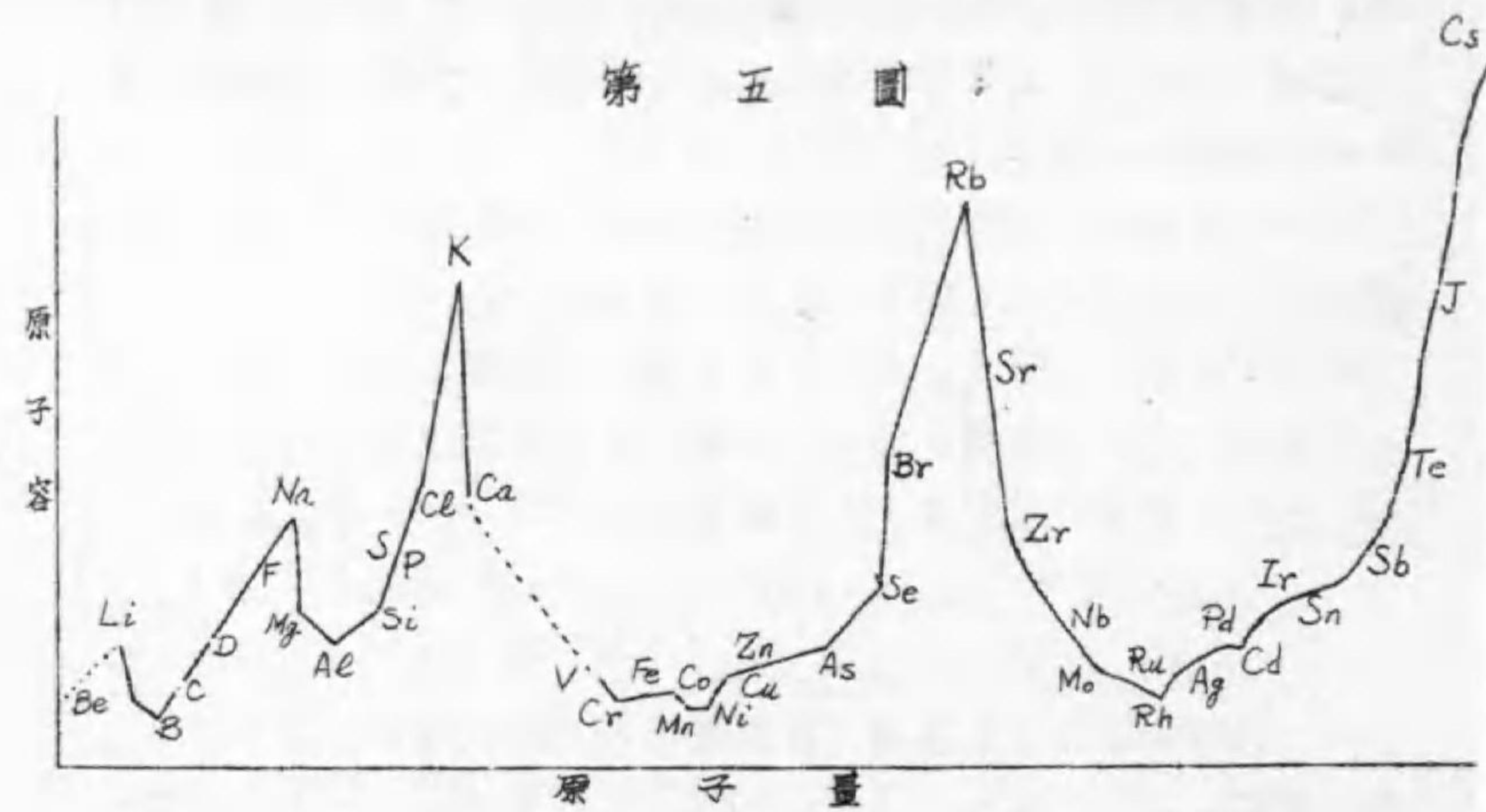


電氣的に陽性即ち鹽基性はI属から次第に其性質を減少する。又陰性即ち酸性はVIII属から逆に其性質を減ずる。故に其中間の元素は一般に弱い酸性及び鹽基性の兩性質を有しこれ等を兩性元素Amphotereselementと云ふ。

次に元素の原子量を横軸に取り原子容Atomvolum 即ち1瓦原

原子量が占むる體積，換言すれば元素の密度で原子量を割ったものを縦軸に取り各元素による曲線を作ると山の頂にアルカリ族，山腹にアルカリ土族，谷に白金族元素が排列される。斯くの如く數元素を隔て、性質の類似せる元素が再び排列せらるることから観ると元素の原子容は原子量の週期的函数であるといひ得られる。

斯かる現象は單に原子容に止まらず、元素の密度、膨張率、壓縮率、融點、原子の直徑など何れも原子量の週期的函数である。



§20. 週期表の應用:

一つの元素の性質を週期表中の位置で決定することが出来る。例へば磷(P)は其の上下の位置にある窒素(N)及び砒素(As)と化學的性質が相類似し、又同素體を作ること、水素化合物(PH₃)の性質等では硫黃(S)に類似し、硝子を作る點では珪素(Si)に相似する。故に周圍の元素の性質により略中心元素の性質を推知することが出来る。Mendelējeff は此理論に立脚して當時に於て未知の元素の原子量、比重、化學的性質を豫言したのであるが、後

年其の豫言の正確なことが立證された。

週期表の元素分類は此他に種々の研究の参考になる。

§21. 週期表の缺點

週期表中 Ar と K, Te と J, Co と Ni の三個所で原子量の順を逆にしなければ性質が一致しない。稀土類元素 57—71 を表はすに適當な位置が定まらない。又比較的性質が類似しない元素を a, b の如く分けて同屬中に表示しなければならぬ。

週期表は斯くの如く元素の性質を完全に表したものであるが、元素間の關係を一見して明瞭ならしむる爲に常用されて居る。

尚後述の様に原子の構造論、電子論等から考へた週期表が次に示す Bohr の週期表である。

第二表

				VI	VII
				55 Cs	87
				56 Ba	88 Ra
				57 La	89 Ac
				58 Ce	90 Th
				59 Pr	91 Pa
				60 Nd	92 U
				61 Pm	
				62 Sm	
				63 Eu	
				64 Gd	
				65 Tb	
				66 Dy	
				67 Ho	
				68 Er	
				69 Tm	
				70 Yb	
				71 Lu	
				72 Hf	
				73 Ta	
				74 W	
				75 Re	
				76 Os	
				77 Ir	
				78 Pt	
				79 Au	
				80 Hg	
				81 Tl	
				82 Pb	
				83 Bi	
				84 Po	
				85 —	
				86 Rn	
I	II	III	IV	V	
1 H	3 Li	11 Na	19 K	37 Rb	
2 He	4 Be	12 Mg	20 Ca	38 Sr	
	5 B	13 Al	21 Sc	39 Y	
	6 C	14 Si	22 Ti	40 Zn	
	7 N	15 P	23 V	41 Nb	
	8 O	16 S	24 Cr	42 Mo	
	9 F	17 Cl	25 Mn	43 Tc	
	10 Ne	18 Ar	26 Fe	44 Ru	
			27 Co	45 Rh	
			28 Ni	46 Pd	
			29 Cu	47 Ag	
			30 Zn	48 Cd	
			31 Ga	49 In	
			32 Ge	50 Sn	
			33 As	51 Sb	
			34 Se	52 Te	
			35 Br	53 J	
			36 Kr	54 Xe	

此の週期表に於いて同属元素は實線で連結される。各週期は電子の排列される軌道の位置によつて分類される。Ⅱ, Ⅲ, Ⅳ, Ⅴの各週期中の點線を以て圍まれた部分は電子排列上から特に性質類似の元素であつて其の中でも更に排列の酷似せるもの即ち性質酷似せる元素は第Ⅱ, Ⅲ, 週期に於ける如く實線を以て圍むことになつてゐる。第Ⅳ週期は何れも原子量が大且つ不安定である爲五個の元素が発見されて居るに過ぎない。

萬國原子量表 (1938)

47 Ag Silber	107.880	24 Cr Chrom	52.01
89 Ac Actinium	227. ?	55 Cs Caesium	132.91
13 Al Aluminium	26.97	29 Cu Kupfer	63.57
18 Ar Argon	39.944	66 Dy Dysphosium	162.46
33 As Arsen	74.91	68 Er Erbium	167.2
79 Au Gold	197.2	63 Eu Europium	152.0
5 B Bor	10.82	9 F Fluor	19.00
56 Ba Barium	137.36	26 Fe Eisen	55.84
4 Be Beryllium	9.02	31 Ga Gallium	69.72
83 Bi Wismut	209.00*	34 Gd Gadolinium	156.9
35 Br Brom	79.916	32 Ge Germanium	72.60
6 C Kohlenstoff	12.010	1 H Wasserstoff	1.0081
20 Ca Calcium	40.08	2 He Helium	4.003
48 Cd Cadmium	112.41	72 Hf Hafnium	178.6
58 Ce Cerium	140.13	80 Hg Quecksilber	200.67
17 Cl Chlor	35.457	67 Ho Holmium	163.5
27 Co Kobalt	58.94	49 In Indium	114.76

61 Ir Iridium	-	88 Ra Radium	226.05
77 Ir Iridium	193.1	37 Rb Rubidium	85.48
53 J Jod	126.92	75 Re Rhenium	186.31
19 K Kalium	39.096	45 Rh Rhodium	102.91
36 Kr Krypton	83.7	86 Rn Radon	222
57 La Lanthan	138.92	44 Ru Ruthenium	101.7
3 Li Lithium	6.940	16 S Schwefel	32.06
71 Lu Lutecium	175.0	51 Sb Antimon	121.76
73 Ma Masurium	-	21 Sc Scandium	45.10
12 Mg Magnesium	24.32	34 Se Selen	78.96
25 Mn Mangan	54.93	14 Si Silicium	28.06
42 Mo Molybdaen	95.95	62 Sm Samarium	150.43
7 N Stickstoff	14.008	50 Sn Zinn	118.70
11 Na Natrium	22.997	38 Sr Strontium	87.63
41 Nb Niobium	92.91	73 Ta Tantal	180.88
60 Nd Neodym	144.27	65 Tb Terbium	159.2
10 Ne Neon	20.183	52 Te Tellur	127.61
28 Ni Nickel	58.69	90 Th Thorium	232.12
8 O Sauerstoff	16.0000	22 Ti Titan	47.90
76 Os Osmium	190.2	81 Tl Thallium	204.39
15 P Phosphor	31.02	69 Tm Thulium	169.4
82 Pb Blei	207.21	92 U Uran	238.07
91 Pa Protoactinium	230	23 V Vanadium	50.95
46 Pd Palladium	106.7	74 W Wolfram	183.92
59 Pr Praseodym	140.92	54 X Xenon	131.3
84 Po Polonium	210.3	39 Y Yttrium	88.92
78 Pt Platin	195.23	70 Yb Ytterbium	173.04
		30 Zn Zink	65.38
		40 Zr Zirkonium	91.22

第五章 液 體

液體の諸性質の研究は化學研究上必要缺く可からざるものであるが本章に於いては其概論に止め詳細は物理學の参考書を読みたい。

§22. 氣體の液化

氣體に壓力を加へるか、或は冷却すると次第に其の容積を減じて遂に液化する。然るに各物質に就いて夫々一定した温度以上に保つと如何に壓力を加へても、液化させることが出来ない。此温度をその物質の臨界温度 Kritische Temperatur と稱し、此温度でその氣體を丁度液化させるに必要な壓力をその物質の臨界壓力 Kritischer Druck と云ひ、又此温度及び壓力に於けるその物質の1瓦分子の容積を臨界容積 Kritisches Volum と稱す。

故に氣態と液體とは物質の相連續せる異なる状態である。

§23. 液體の體積

液體の體積は壓力の影響を蒙ることは少いが温度の影響は可成著しい。併しその關係は物質により甚だしく異なる。

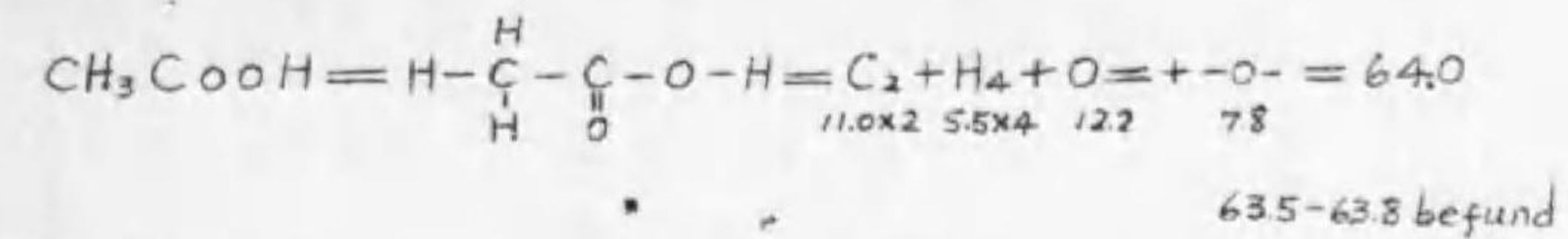
液體1gの體積を比容 spezifisches Volum と云ひ、これにその分子量を乗じたものを分子容 molekular Volum と云ふ。

H. Koppは1855年種々の液體の分子容を比較研究するのはそれ等の沸點 (siedepunkt) に於けるものを採つた。Koppは數多の有機化合物に就いて研究し、種々の原子の原子容を定めた。

C	11.0,	O = 12.2,	Cl	22.8	S	22.6	
H	5.5,	-O-	7.8	Br	27.8	J	37.5

此等の原子容を用ゐてこれ等の元素のみからなる化合物の分子

容、從てその比容を計算することが出来る。



酸素原子に O=, -O- の如く異つた原子容があることから、分子容は單に加成性 additive Eigenschaft のものでなく、構造型 konstitutive Eigenschaft が加は、ることが分る。(有機化學参照)

§24. 蒸氣壓 Dampfdruck

一定の温度で液體が其の蒸氣と平衡を保て居る時の壓力をその液體の其の温度に於ける蒸氣壓と云ふ。この壓力を有する蒸氣をその温度に於ける飽和蒸氣 gesättigter Dampf と云ひ、それよりも壓力の低いものを不飽和蒸氣 ungesättigter D. と云ふ。

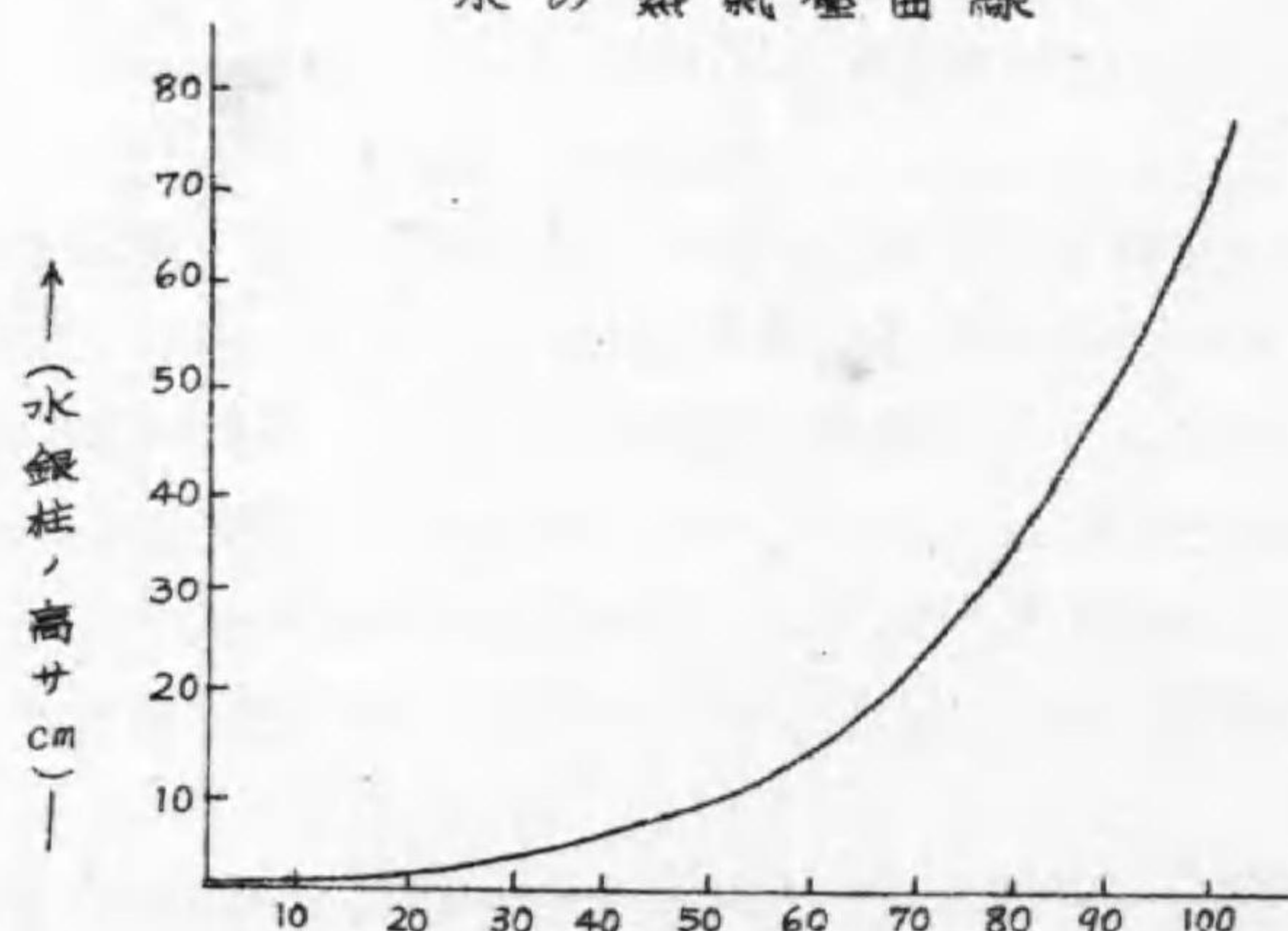
液面に外から作用する壓力と同一の蒸氣壓を有する温度を其の壓力の下に於けるその液體の沸點 siedepunkt と云ふ。(略字 Sdp. od. Kp.) 故に沸點を示すには普通その測定時の氣壓を附記する。例へば Sdp. 220°/740 とあるは氣壓 740 mm. に於いて攝氏 220° の沸點を示す。單に Sdp. 220° とあればその蒸氣壓が1氣壓である時の温度即ち1氣壓の下に於ける沸點を示す。

物質が液態から氣態に変はる時にはその體積を大いに増すから液態の蒸氣壓は温度によつて著しく変はり又沸點は壓力により著しく変はる。

第四表 水の蒸気圧

t°	mm	t°	atm.
-15°	1.436	100°	1.0000
0	4.579	120°	1.9594
20	17.535	150°	4.698
40	55.324	200°	15.341
60	149.38	250°	39.234
80	355.1	300°	84.78
100	760.00	378°	207.49

第六圖
水の蒸気圧曲線



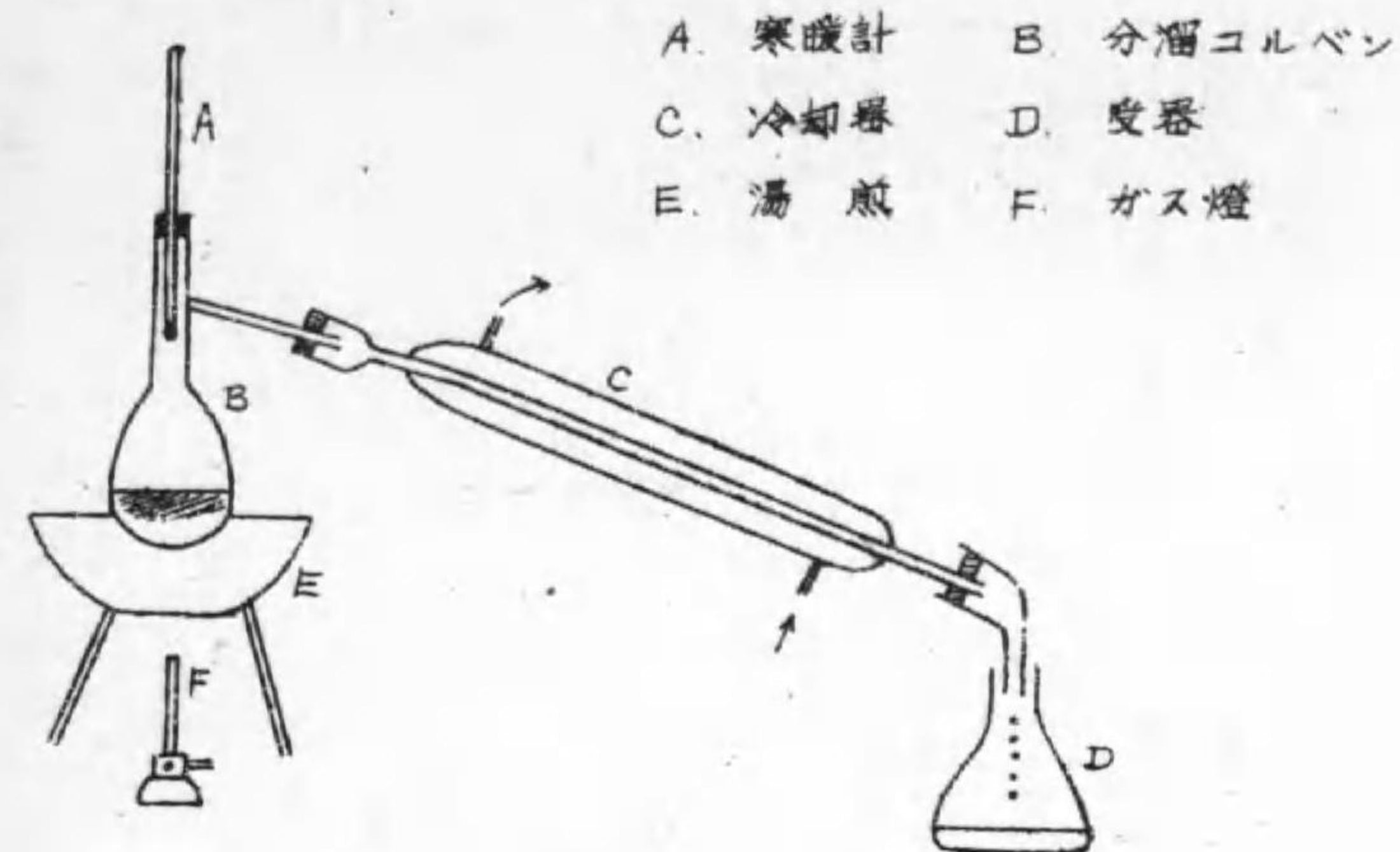
故に或る液體を蒸溜 destillieren するに際し 1 氣壓の下に沸騰させると其の温度で分解、重合酸化等の变化の恐れある場合には減壓の下に、或は真空の下に沸騰させその温度を低下せしめて变化を防ぐことが屢々ある。

又反対にある反應をその沸騰點以上に於いて行はしむる場合に

外壓を増して沸騰以上に熱し沸騰を防ぐことも出来る。

常壓液體蒸溜法の一例

第七圖

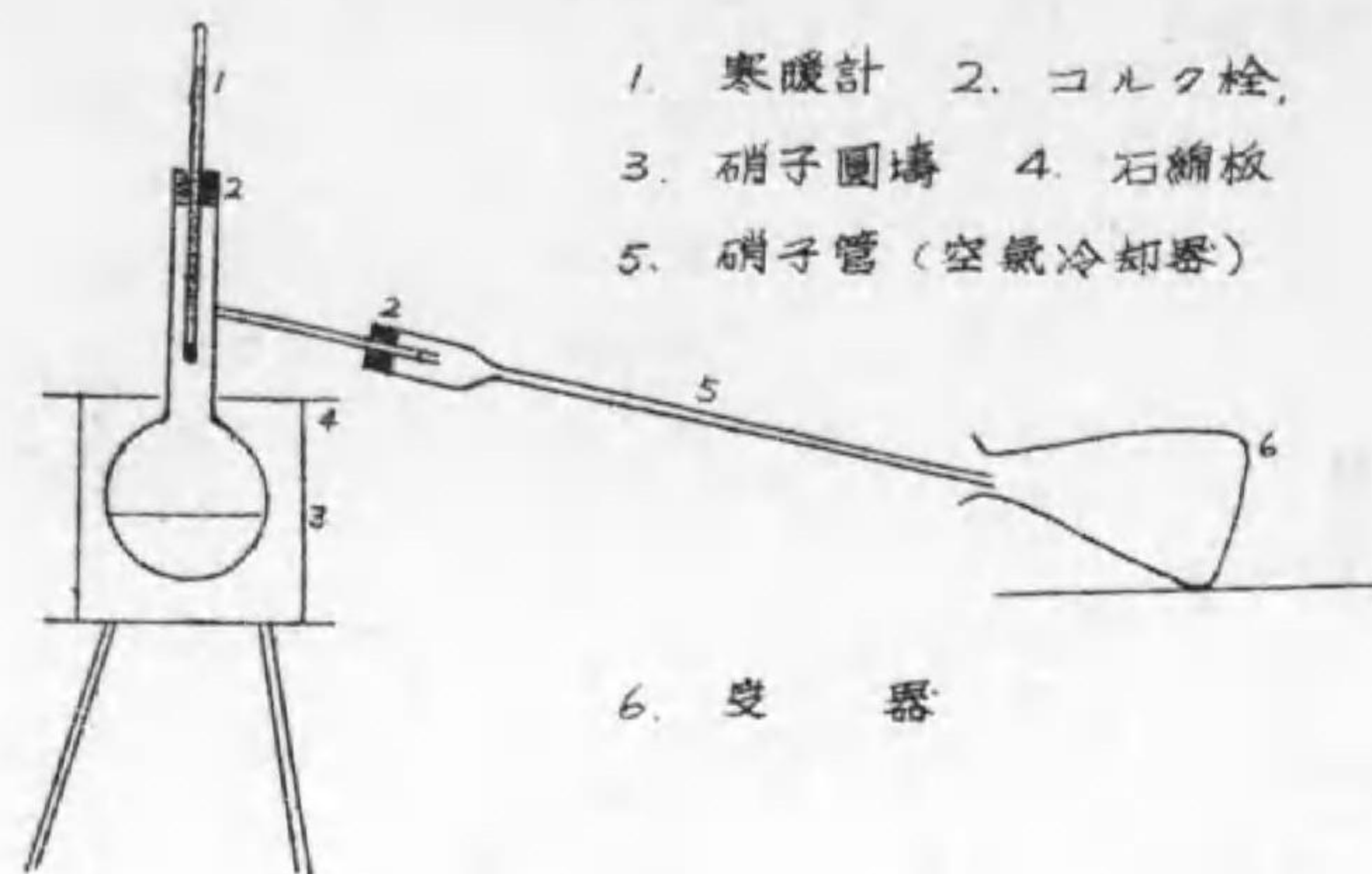


- A. 寒暖計
- B. 分溜コルベン
- C. 冷却器
- D. 受器
- E. 湯煎
- F. ガス燈

蒸溜すべき液體をコルベンの中程まで入れて之に數個の小石片 (Siedestein) を入れる。之は沸騰を円滑にする爲である。湯煎は 100° 以下で蒸溜する場合に用ゐるが此の場合にはコルベンを熱湯中に浸さないで蒸氣の熱を利用する。冷却器の水は下方より上方へ流す。

100° 以上に於いて蒸溜する場合には、油槽、金屬槽等を用ゐるコルベンの底を一部浸す。又第八圖の如く硝子円錐を用ゐる熱空氣で加熱するもよし。此場合には流水冷却器の代りに空氣冷却器を使用する。

第八圖

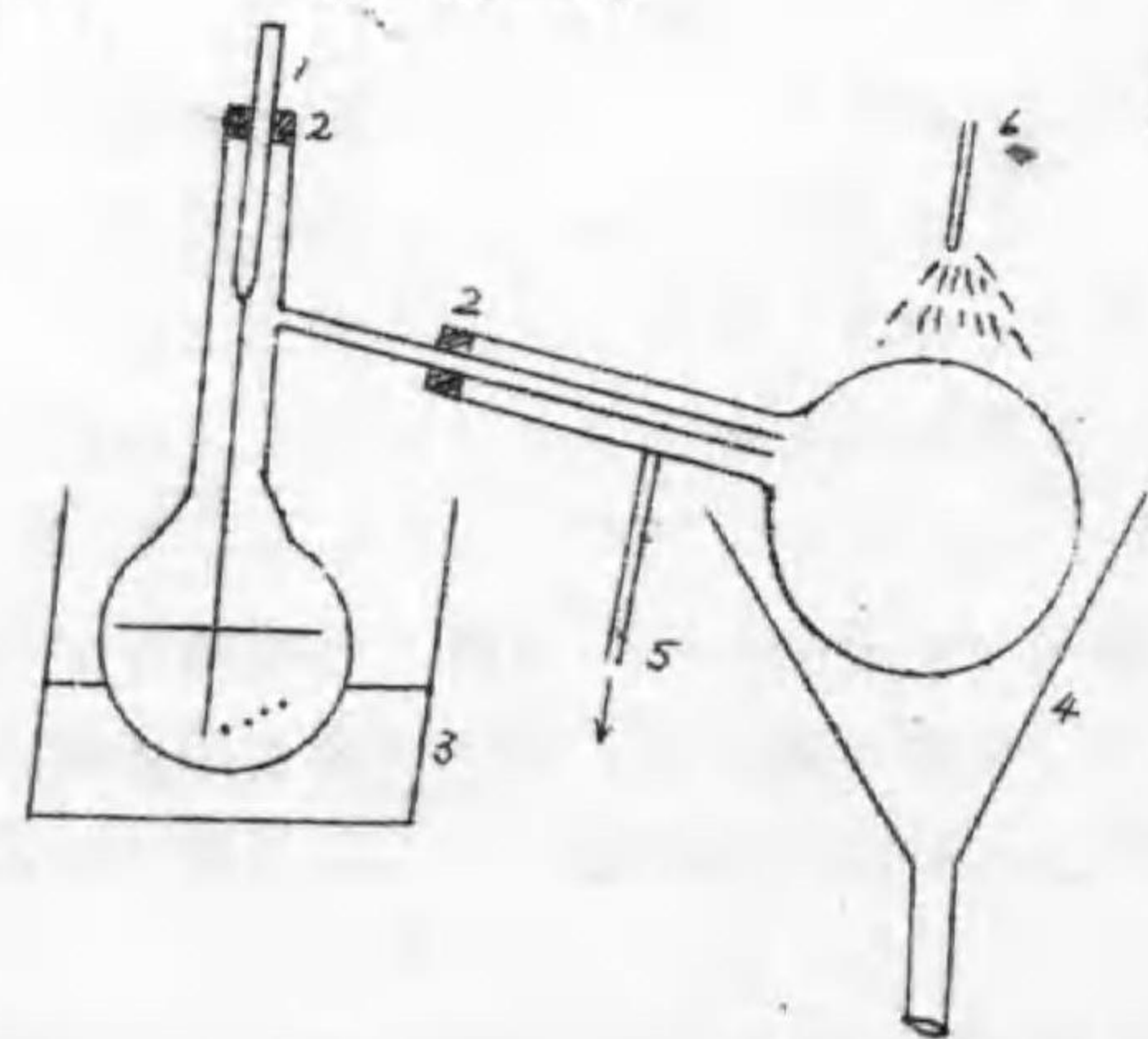


- 1. 寒暖計
- 2. コルク栓
- 3. 硝子圓壺
- 4. 石棉板
- 5. 硝子管 (空氣冷却器)

6. 受器

減壓蒸溜の例

第九圖



第九圖の説明:

- 1. 毛細管
- 2. ゴム栓
- 3. 湯煎
- 4. 漏斗
- 5. 吸引ポンプへ連結
- 6. 冷却用水

尚有機化合物の沸點と其の組成及び構造との間には種々の關係がある。(有機化學書参考)

§25. 蒸發熱 Verdampfungswärme

液體中の分子の引力に打勝つて分子が自由に飛び廻る爲にはエネルギーを要する。故に液體が蒸氣に変わるには多量の熱を外から採らねばならぬ。液體 1g が飽和蒸氣に変わるに要する熱量をその液體の蒸發熱 Verdampfungswärme 又は氣化熱と稱し液體 1 mol に就いてのその熱量を分子蒸發熱 molekulare Verdampfungswärme と云ふ。飽和蒸氣が凝縮して液體になる時には同一量の熱を放出する。

蒸發熱は蒸氣の一定量が凝縮する際に放出する熱量を測定すること等により定められるが、又熱力學から理論的に誘導することも出来る。

蒸發熱は温度により多少変わるが、普通蒸發熱と稱するのは其の沸點に於けるものを以てする。

§26. ツルートの法則 Troutonsche Regel:

液體の沸點とその分子蒸發熱との間に簡単な關係があることを Trouton により發見せられた。

$$\frac{Ml}{T} = \text{Konst.} \approx 21 \dots\dots\dots 20)$$

M 分子量, l 蒸發熱 T 沸點の絶對温度

此の 21 なる數字は正常の液體即ち分子が會合又は解離をしないものに就いて大凡の恒數である。水の如く其の一部が會合して (H₂O)₂ の如き状態を呈するものは沸點近くで解離する爲 26 に近い値を示し、醋酸の如く液態に於いて一部が沸點近くで二重分子を形成する様なものは 15 に近い値を有する。

併しながら此の法則を應用し、蒸發熱と沸點を知つて其の液體の分子量の概値を知り得べく、又液體中の分子の會合、解離の有無を豫知することを得。

§27. 粘度 innere Reibung od. Viskosität

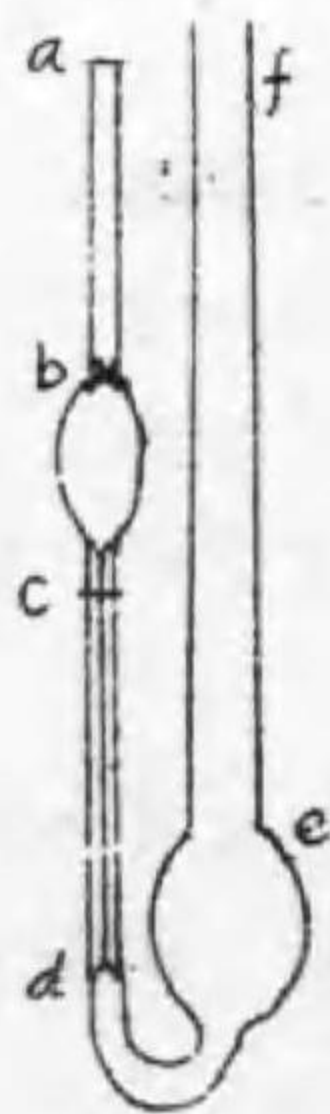
種々の液體に同一の力が作用してそれ等が流動する時その速さに異同を生ずるのは液體の部分間の摩擦に大小があるためである。この内部摩擦を生ずる性質を粘土と云ひその逆を流動性 Fluidität と稱する。(理論は物理學教科書参照)

粘度の單位を粘度率 Viskositätskoeffizient と稱するか化學實驗に於いて液體の性質を研究するに水の様な粘度率の知られた液體を標準としその比粘度 spezifische Viskosität を測定することが屢々ある。此の方法は種々あるが次に普通の方法を一ニ述べて置く。

Ostwald の Viskosimeter :

第十圖の裝置は一定容積の液體を f より e に注入し、此の液を a から吸上げて液面が b の劃線より上方に来る様にする。次に液を流下させ液面が劃線 b を通過して劃線 c を通過するまでの時間を測定する。

第十圖



今 b c 間の液の高さを h とし、液の密度を d 、地球重力による加速度恒数を g とすると毛細管を通過して液が b c 間を落される力は $h d g$ である。若し密度 d_2 の第二液の同容積を管に入れると同様にして b c 間を落下せしむる力は $h d_2 g$ である。然るに粘度率 η は恒壓 p の下で液體が半径 r 長さ l の毛細管を流出する速度を測定して

$$\eta = \frac{\pi r^4}{8 v l} p t \quad \dots\dots\dots 21)$$

で示される。(π 圓週率、 v は一秒時間に流出した液の體積)。故に η は流出力と時間に比

例する。

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{h d_2 g t_2}{h d_1 g t_1} = \frac{d_2 t_2}{d_1 t_1} \quad \dots\dots\dots 22)$$

故に上式により第一液に對する第二液の比粘度が各々の密度及び流出速度を知ることにより算出出来る。

此の場合液體の粘度は温度の上昇と共に著しく減少(普通温度 1° の上昇毎に 2% 位) するから測定は同温同容に於いて同器を使用するを要する。

Gibson u. Jacobs の Viskosimeter :

液の粘度率がグリセリンの様に高いものでは球が液中を落下する速度を測定して計算するのが便利である。球が液中を落下する速度に就いて Stokes の法則がある。

$$v = \frac{2}{9} g r^2 \frac{d-d'}{\eta} \quad \dots\dots\dots 23)$$

- v ----- 毎秒の落下速度 (cm)
- g ----- 重力の加速度
- d ----- 球の比重
- d' ----- 液體の比重
- r ----- 球の半径

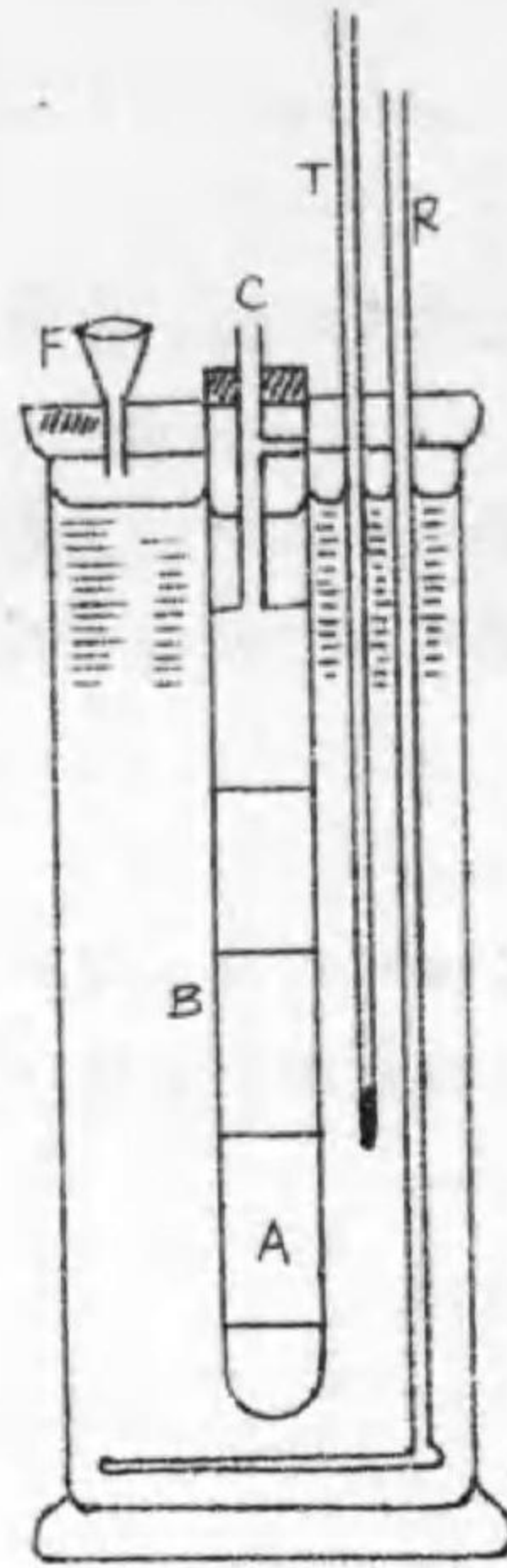
此の式は圓壙内の粘液を球が落下する場合に壁の影響と底部の影響による補正を加へると次の如くなる。

$$9 \eta v (1 + 24 r/R) (1 + 3.3 r/h) = 2 g r^2 (d - d') \quad \dots\dots\dots 24)$$

- R ----- 圓壙の半径,
- h ----- 液の高さ

若し一定距離 S を落下する時間を t とすると

第十一圖



$$9 \eta_s (1 + 2.4r/R) (1 + 33r/h) = 2gr^2(d-d')t \quad \dots \dots \dots 25)$$

圖に於いてA管には5cm毎に目盛を附す。Cから小球を落下せしめ一定距離を落下する時間を測定する。粘度は上式から計算することが出来る。此のAは温度を一定にする爲に恒温槽中に浸して置く。

T..... 寒 暖 計
R..... 攪 拌 器

應用其他；

高等動物は血液の循環により營養を受けるのであるから血液の Viskosität は生理的に可成重要である。若し血液の粘度が増加すると血圧が高くなり心臓を過勞せしむる。下痢等の症狀を起すと血液中の水分が奪はれて血液の Viskosität が大きくなる。併し一方に於いて血液の粘度は温度 1° 昇る毎に 3% 程減少するから心臓の作業は比較的楽になる。

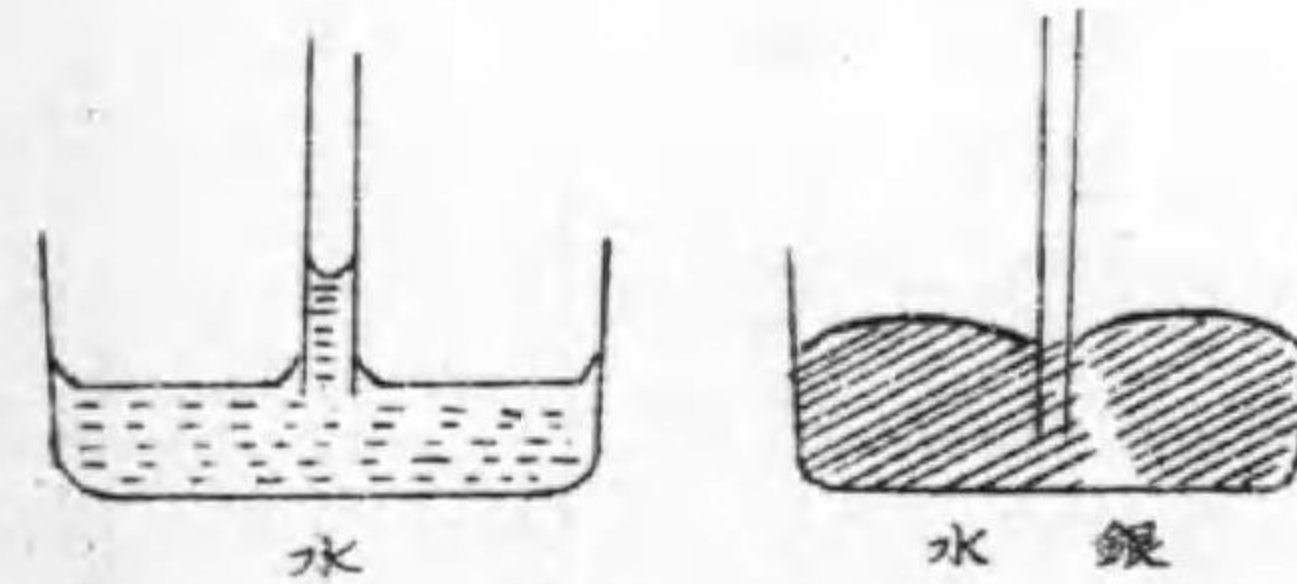
粘度率測定は種々の方面に利用される。例へば混合液體中の分子状態の変化、電解質溶液中の錯鹽生成有無、膠質溶液、潤滑油、タンニン液、硝酸纖維素、醋酸纖維素其の他工業上重要な材料の研究に應用される。

§28. 表面(又は界面)張力 Oberflächenspannung

液體の内部にある分子は總ての方向に一様に引かれるがその表面にある分子は只内部の方へのみ引かれるから、液體内に引込まれやうとする傾向を有する。故に液體はその表面を成るべく小さくしやうとする力を受ける。此の力を表面張力と云ふ。

細い硝子管を水中に立てると管内の水面は外部の水面よりも高くなり、管内の液は凹面(meniskus)を生ずる。第十二圖水

第十二圖



銀の如く管壁を濡らさないものは全く反對の現象を呈する。

表面張力はその表面上の線の1cmに對しその線に直角に作用する力(r)で表す。

水の様に硝子を濡らす液體中に半径rの硝子管を浸し管内に昇った液の高さをhとし、液體の密度をdとすると次の關係がある。管の内側の断面の圓周は2πr、此長さに對して働く表面張力は2πrγである。この張力のために重力に逆って引上げられる液體の重量はπr²hdである。

$$\therefore 2\pi r\gamma = \pi r^2 h d g \quad \gamma = \frac{1}{2} r h d g \text{ (dyn.)}$$

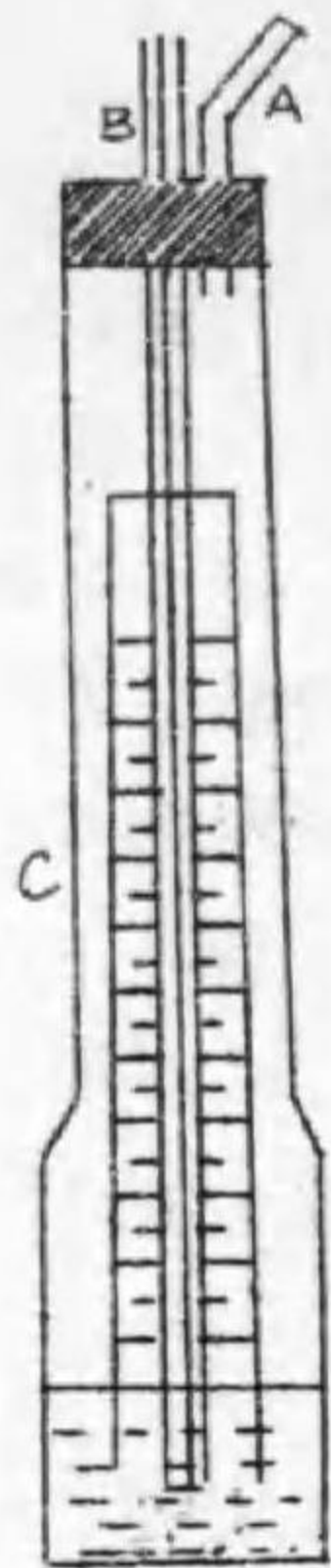
(g 重力恒數) 26)

表面張力は温度の昇るに隨て減少し Kritische Temperatur

に於いては0である。

§29. 表面張力測定法の一二例.

第十三圖



a. 表面張力測定用の簡単な装置は第十三圖に示す様な約0.4 mmの直径を有する毛細管(B)を大きい硝子管Cの中の検液に浸す。上昇液面の高さhを目盛で讀む。測定中は恒温槽に入れ液の温度を一定に保つことを要す。

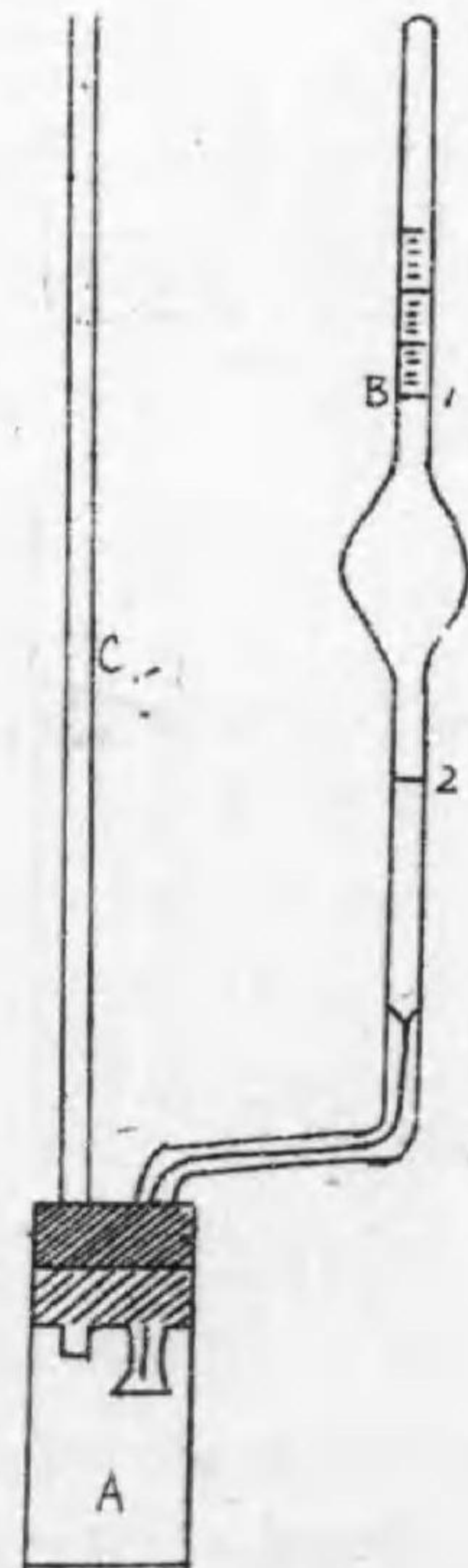
b. 液の表面張力は滴下法によつても定められる。即ち液を硝子管から徐々に落下させると滴球は硝子管口で次第に大きくなり或る點に達して最大球となり次に落下する。若し硝子管の最下端の半径をrで表すと全表面張力は $\gamma \cdot 2\pi r$ で表される。これは液滴を支へる力に外ならない。

$$\gamma \cdot 2\pi r = W = d \cdot v \quad (27)$$

Wは滴の最大重量、vは液滴の容積、dは液の密度である。

故に表面張力を比較するには液滴の重量の代りに一定容積により生ずる滴数を決定する方が便利である。若し同一滴下管を用ゐると同容積の液體により生ずる滴数nは各一滴の容積に逆比例する。故に二種類の

第十四圖



液に就いて次の關係が成立する。

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{v_1 d_1}{v_2 d_2} = \frac{n_2 d_1}{n_1 d_2}$$

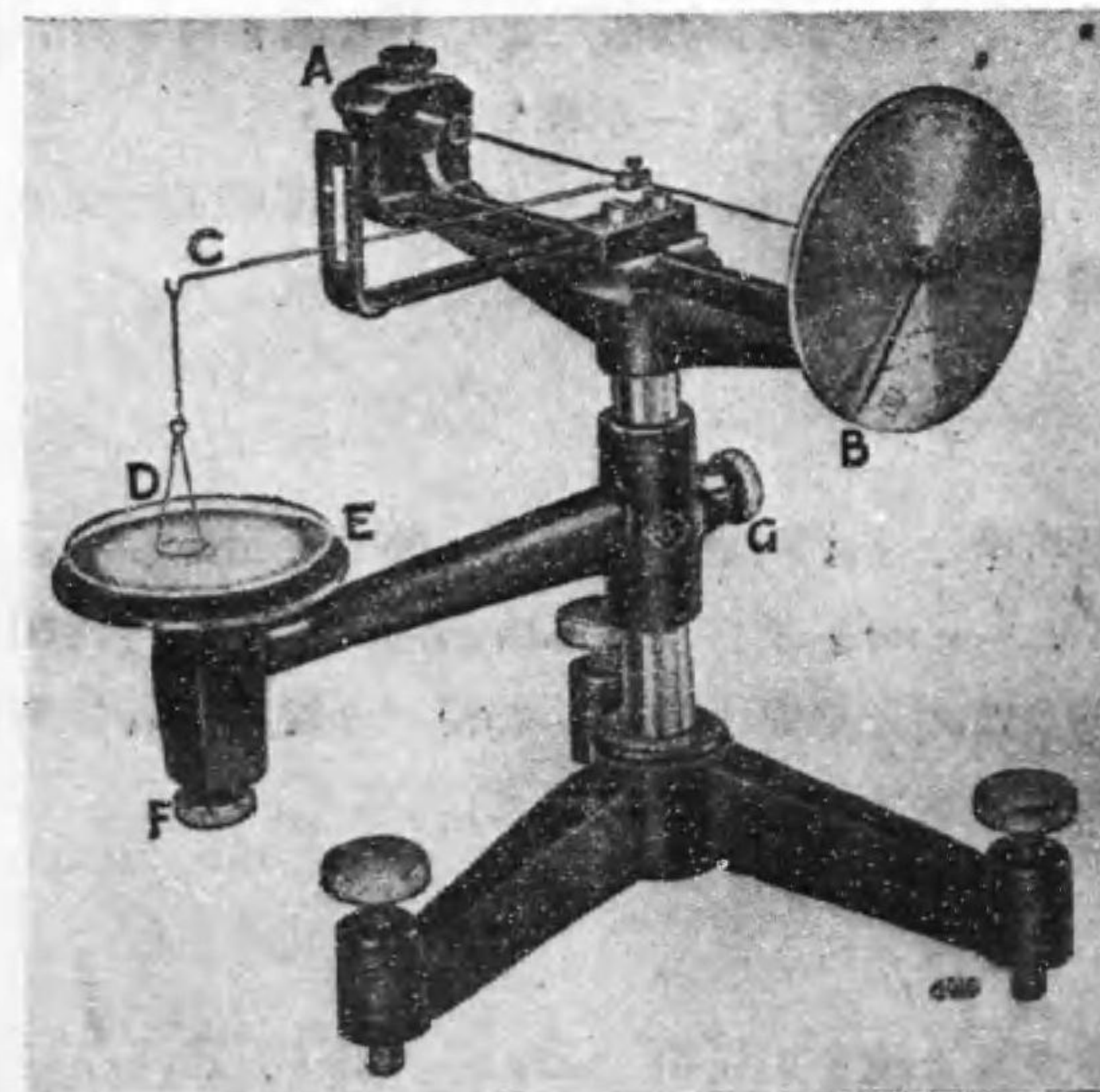
故に若し一方の液の表面張力が知られると他の一は上式を用ゐて計算出来る。

第十四圖は stalagmometer と稱し下端を廣い面の圓形に磨いた毛細管(B)をAに挿入し検液をBに入れ液面が1の目盛から2の目盛まで降るまでの滴下数を讀む。

c. 多くの場合表面張力は第十五圖の様な装置を用ゐる算出することが出来る。

圖は P. L. Du Noüy の考案したものである。圖周約4cm

(第十五圖)



の白金環(D)が扭衡(C)の桿の先端に吊られ、一度皿(E)に盛られた液中に浸した後、環が液面を離れる際の力を桿に取付けられた金屬線の扭りにより讀む。扭りの大きさは指針廻轉角度 θ を圓盤(B)に刻まれた目盛で讀めばよい。此の測定は檢液僅かに1ccで足りるから便利である。

應用、表面張力は液體の組成及びその構造との間に種々の關係があるから、これ等液體の性質を研究する上に便利である。加之、溶液の組成を調節するにも利用される。又液體の表面活性物質の存否、發生、又は消失等を檢査するに用ゐられる。故に實驗室、工場等に於いて廣く用ゐられ、特に動植物性液體の研究に必要な性質である。

§30. 光線屈折 Refraktion des Lichts

液體の光線屈折の理論は物理学書に譲る。其の屈折率は液體の本性、温度、及び光線の波長により異なるからこの性質を利用して物質の性質を檢査する一方便とする。

Gladston及びDale(1858)は實驗的に次の式の値が同一の液體では温度に無關係であることを示した。

$$\frac{n-1}{d} \dots \dots \dots 28)$$

n は屈折率、 d は測定時の温度に於ける密度。

H. A. Lorentz及びL. Lorenz(1880)は相互に獨立して理論的に次式を誘導し、同一物質では氣態及び液態を通じて其の値が恒數であることを發見した。

$$\frac{n^2-1}{n+2} \cdot \frac{1}{d} \dots \dots \dots 29)$$

これ等の式の値を比屈折 *spezifische Brechung* と云ふ。液體の比屈折に分子量を乗じたものを分子屈折 *molekulare*

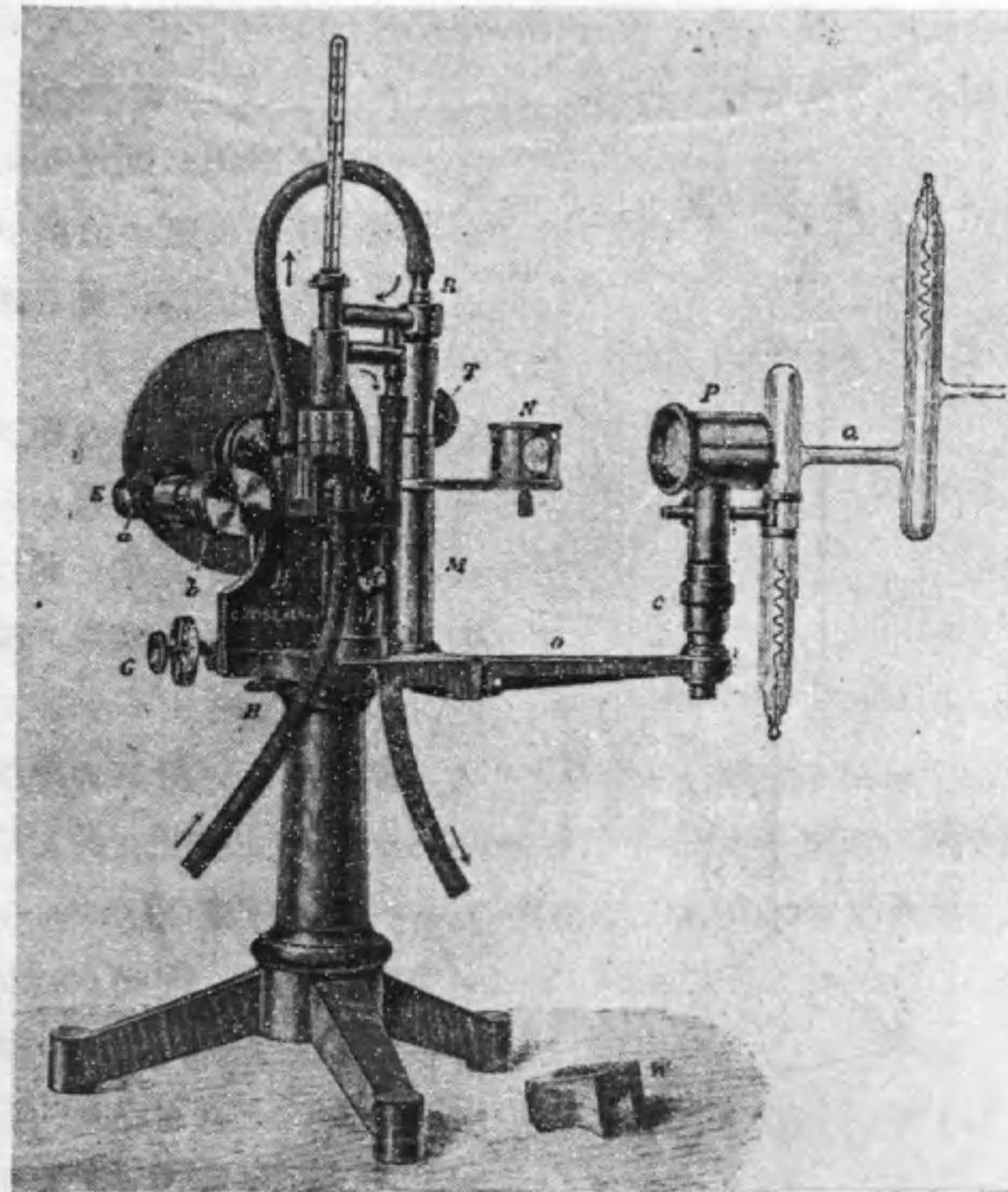
Refraktion と稱する。分子屈折はその物質の成分原子の特殊の恒數即ち原子屈折の和で表されるが、分子屈折は構造性が強いから同一原子でもそれと他の原子との結合の状況によりその原子屈折を異にする。

屈折率測定法の一ニ例

光線屈折は上述の如く光線の波長、温度により変化するからこれ等を一定にして測定しなければならぬ。これ等の條件を備へた装置として現今最も多く使用せられてゐるものは次の二種類である。

a. Pulfrichの屈折計 Refraktometer

(第十六圖)

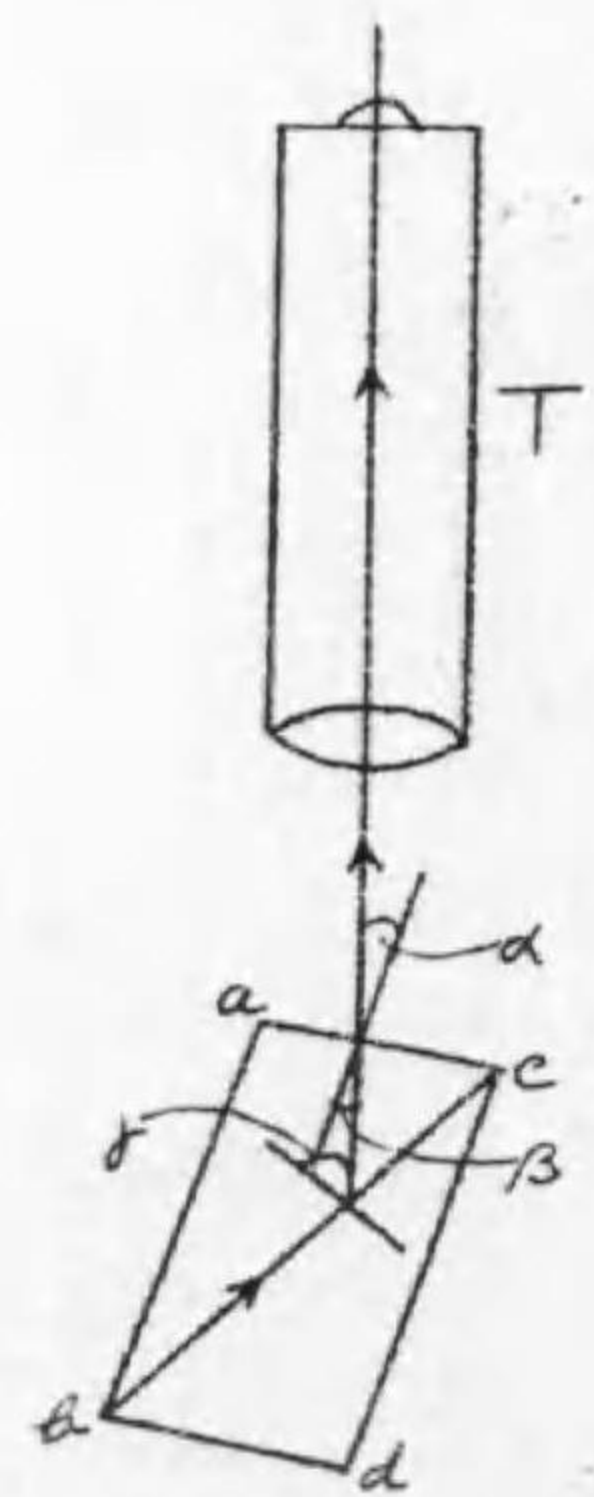


例へば単一波長光線(D)が先づ反射プリズム(N)に入り、反射光線は更にプリズムの(L)の上に装置された槽中の検液に於る。屈折して液を出た光線は望遠鏡(F)に入り反射されて接眼鏡(E)に達する。望遠鏡は圓盤(D)に取り付けられこれには度盛が附してある。故に望遠鏡の廻轉度が直に讀み得られる。これはプリズムにより現出された屈折角度である。若し異なる波長による屈折率を求むる時にはレンズ(P)の前に相等する波長の光線を置けばよい。

b. AbbeのRefraktometer

PulfrichのRefraktometerの様な精密な屈折率を要しない場合には、圖の様なAbbeのRefraktometerを用ゐる方が便利である。

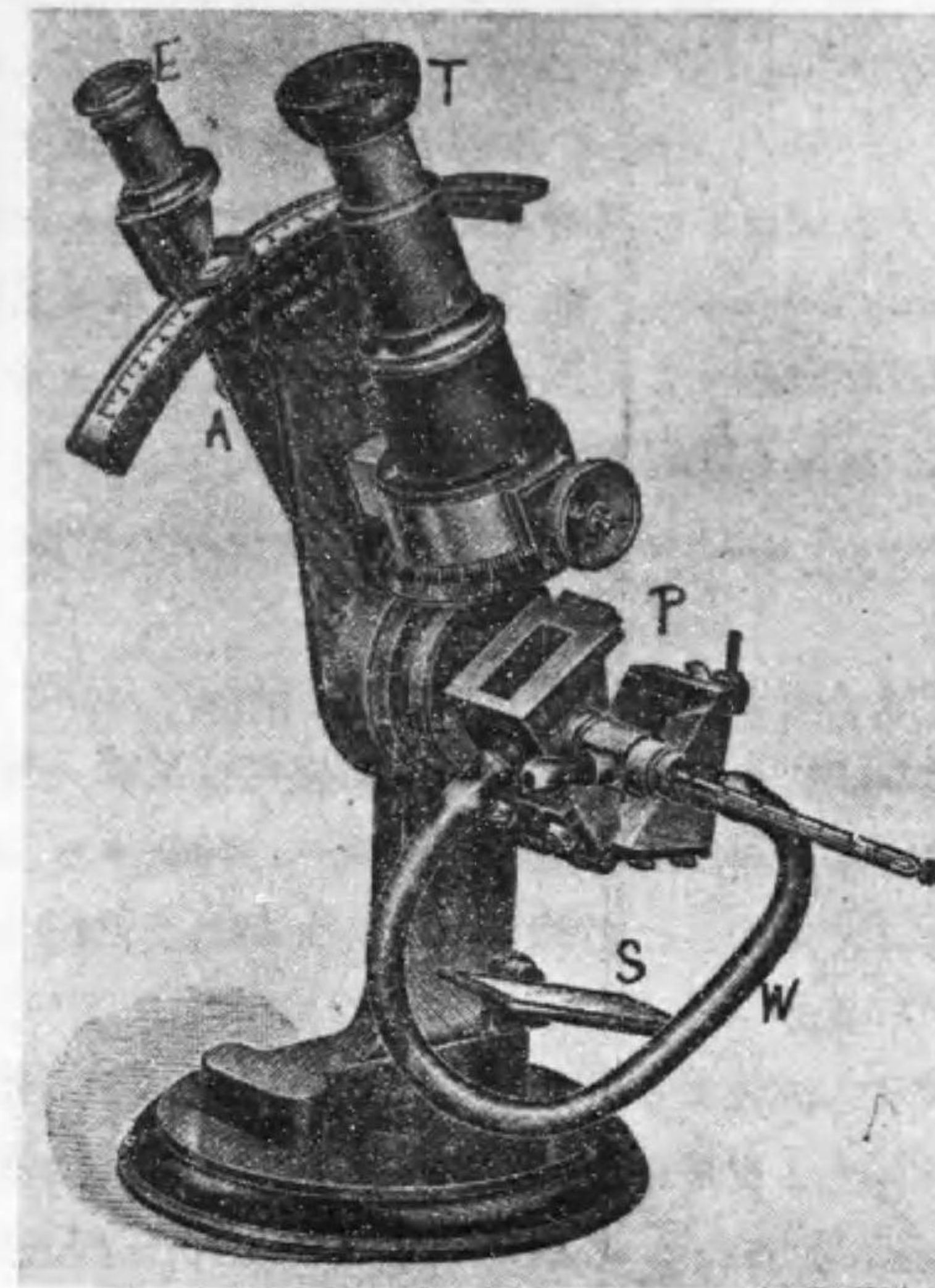
第十七圖



此場合は望遠鏡が固定されて居り検液は第十七圖の直角プリズムの斜邊ac上に置く様になつてゐる。

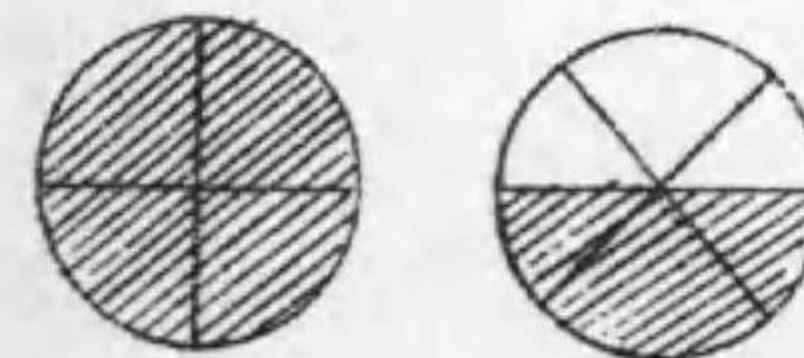
此のプリズムは第十八圖のプリズム箱(P)の中に装置せらる。故に先づプリズム箱を開いて下側のプリズム面に検液の數滴をたらし注意してボックスを開ける。斯くすると検液の薄層が二つのプリズムの間に封じ込められる。次に望遠鏡の中の十字線に焦點を合はし視野が明るくなる様に下部の鏡Sを調節する。装置に附いて居る支柱Aを用ゐてプリズムボックスを前後に

(第十八圖)



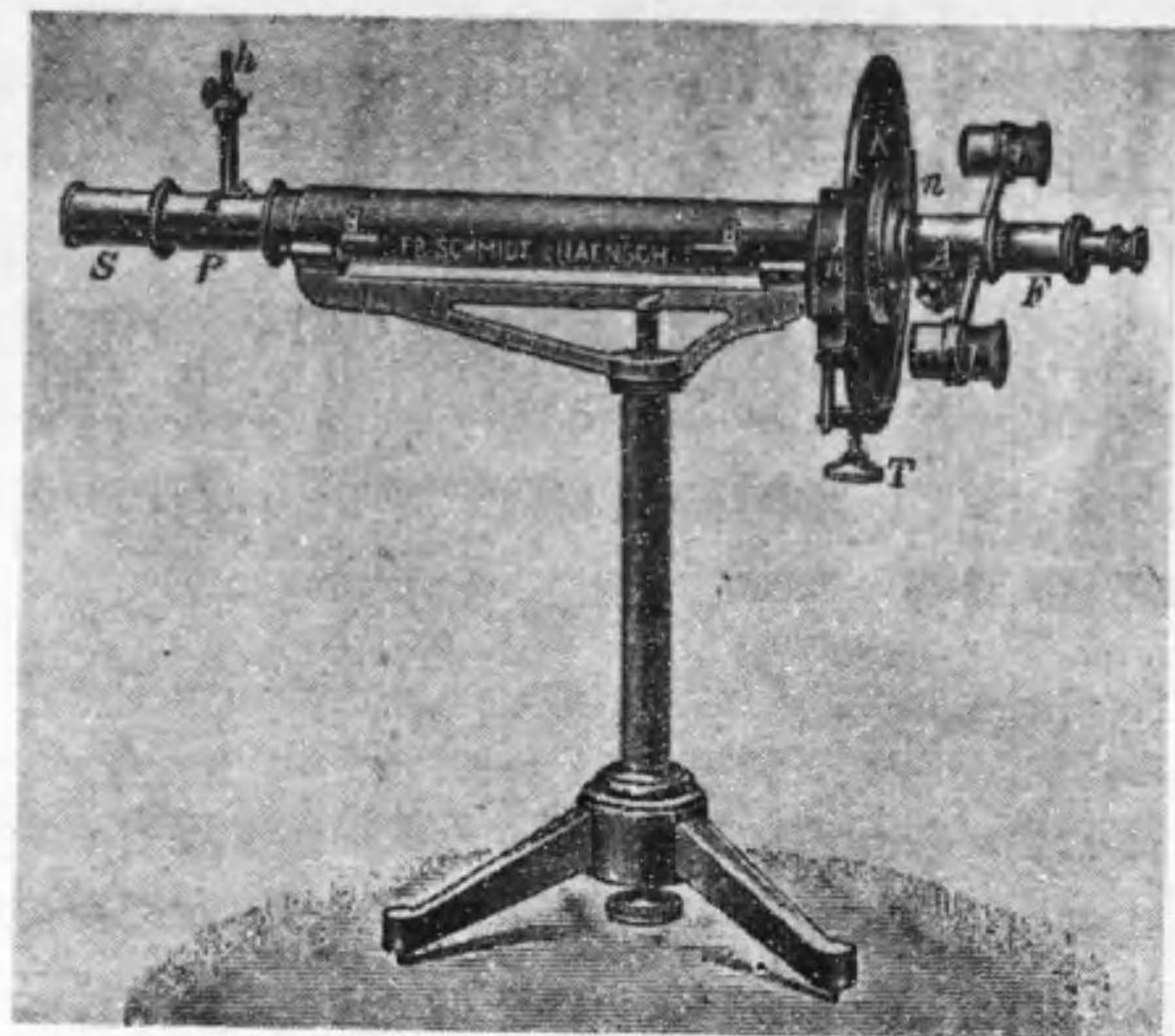
徐々に動かし視野の明暗相半する様にする。其の境界を望遠鏡の

第十九圖



十字線の交點と一致する様にプリズムボックスを廻轉した後、屈折率を刻んだ目盛板の度盛を擴大鏡(E)を以て讀む。装置の温度を一定に保つ爲にプリズムボックスの周圍を温水が通ずる様にした金屬性の湯槽が附屬してゐる。

(第二十圖)



れた値と前の零點との差が求むる數値である。測定溫度は普通 25°である。

第二十一圖



應用：有機化合物の構造並に性質の研究上必要なものである。

§32. 磁場旋光 magnetische Drehung

1846年 M. Farady により發見せられたもので透明體は磁氣の作用により旋光性を得る。例へば液體を入れた硝子管の周圍に電氣の導線を巻きこれに強い電流を通すとその液體は旋光性を帯びる。その偏光面を廻轉する方向は上述の導線中を陽電氣が流れる方向と同一のものが大多數である。又この旋光度は磁氣の強さに比例する。

第六章 固體

§33. 結晶 Kristall と 無定形 Amorph

固體は液體と同様に溫度及び壓力の變化によつて其の體積を變へるものであるが、液體と異なり一定の形狀を保持する。固體は普通結晶質と無定形とに區別される。

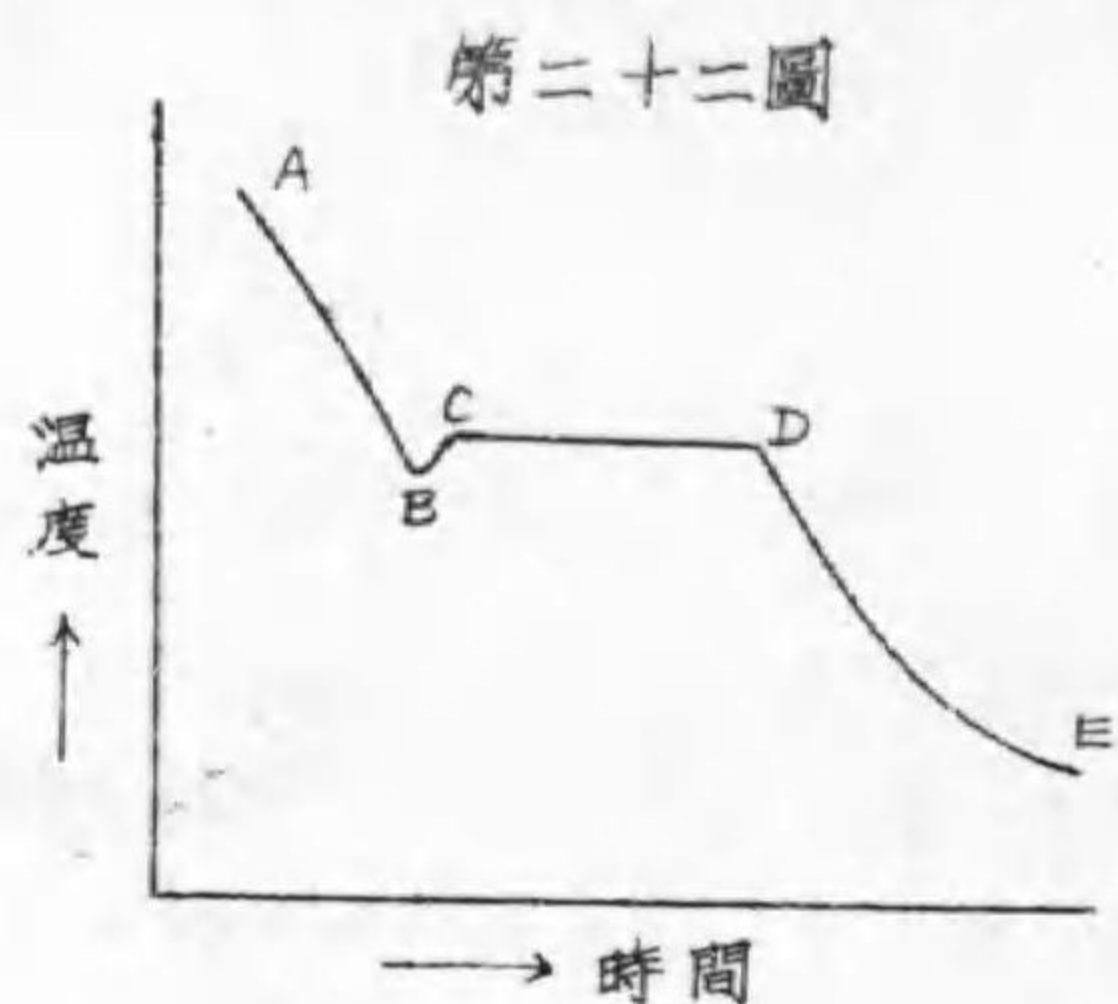
結晶質は石英、明礬等の如く普通平面で包圍され、一定の融點 *Schmelzpunkt* od. *Smp.* を示し、其の結晶軸の方向によつて溶解度、膨脹率、電氣的性質、及び光學的性質等を屢々異にする。斯かる性質を有方性 *Anisotropie* と稱し、この性質を有するものを有方性物質 *amistropen Stoff* と稱する。

無定形物質は彈性硫黃又は硝子の様に一定の融點を有せず、方向により物理的性質を變へることがない。これを熱すると次第に粘度を減じて遂に液態となり、次にこれを冷却すると一定の凝固點を示さないで次第に固態になる。故に無定形は粘度の極めて大きい液體と見做すことが出来る。斯かる性質を無方性 *Isotropie* と云ふ。

近年X線による固態の構造研究が発達すると共に單に結晶質の構造即ち結晶内の原子配列の状況の検査に止まらず、一般固體のそれにも應用せられ、過去に於いて化學的に不明であつた諸性質が次第に闡明されつゝある。

§34 融 點 Schmelzpunkt

結晶質を熱すると或る一定の温度に於いて熔融する。而して固體の一部が残存する間は熱を加へてもその温度を變へることはない。此の温度をその物質の融點と云ふ。今第二十二圖に



第二十二圖

於いて融點以上の温度(A)に熱した液態を放冷すると融點(C)に達して一部結晶を析出し始め、全部が固態になるまで其の温度を變じない。全部固化して後(D)に更に温度は降下する(E)。然るに(A)から次第に温度が降下す

る時融點以下(B)に降つても時に結晶を析出しない事がある。此現象を過冷 *unterkühlung* と云ふ。過冷の状態の液體はこれにその固體の一片を投ずるか、容器の壁を摩擦するかにより直ちに結晶し始め温度は昇つて融點に達する。

固體が熔融する時は熱を吸収する。その1gに就いての熱量を熔融熱 *Schmelzwärme* と稱する。

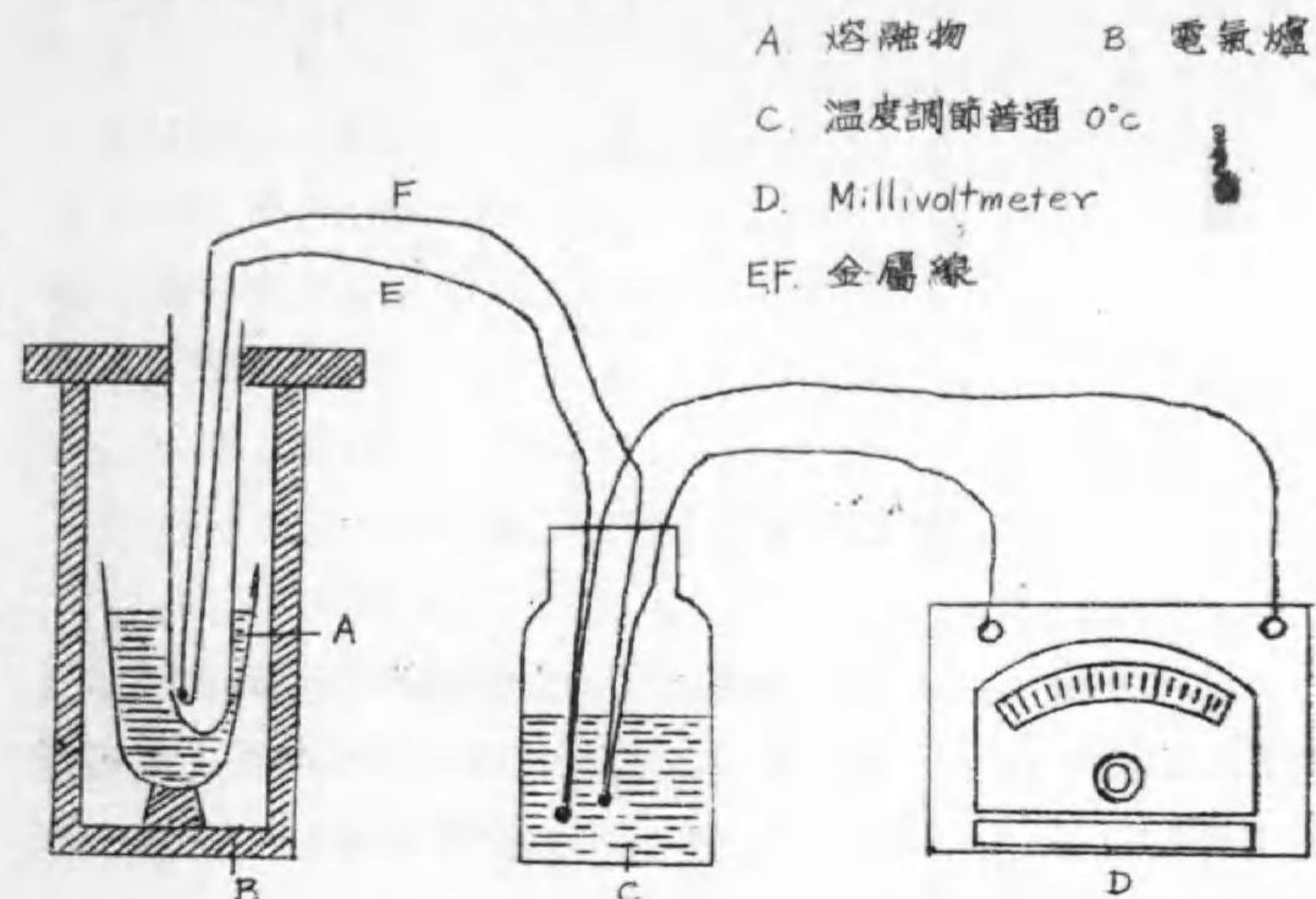
次に固態が液態に変わる時はその體積が餘り變はらないから融點に及ぼす壓力の變化の影響は微少である。併し多くの場合に固體が熔融する時にはその體積を増加するから壓力の増加により融點は幾分昇る。反之氷其他少數の物質は熔融する時に其の體積を減少し従て壓力の増加により融點が降下する。(氷點

16.8 atom. -0.129° ; 590 atom. -5.0°) 單體の融點は原子番號が進むに従て原子容の如く週期的に上下する。

有機化合物の或る同族列に就いて分子量の増加に伴ふ融點の變化に或る規律を示すことがある。

融點測定法

a. 装置の一例 (主として高温度用)



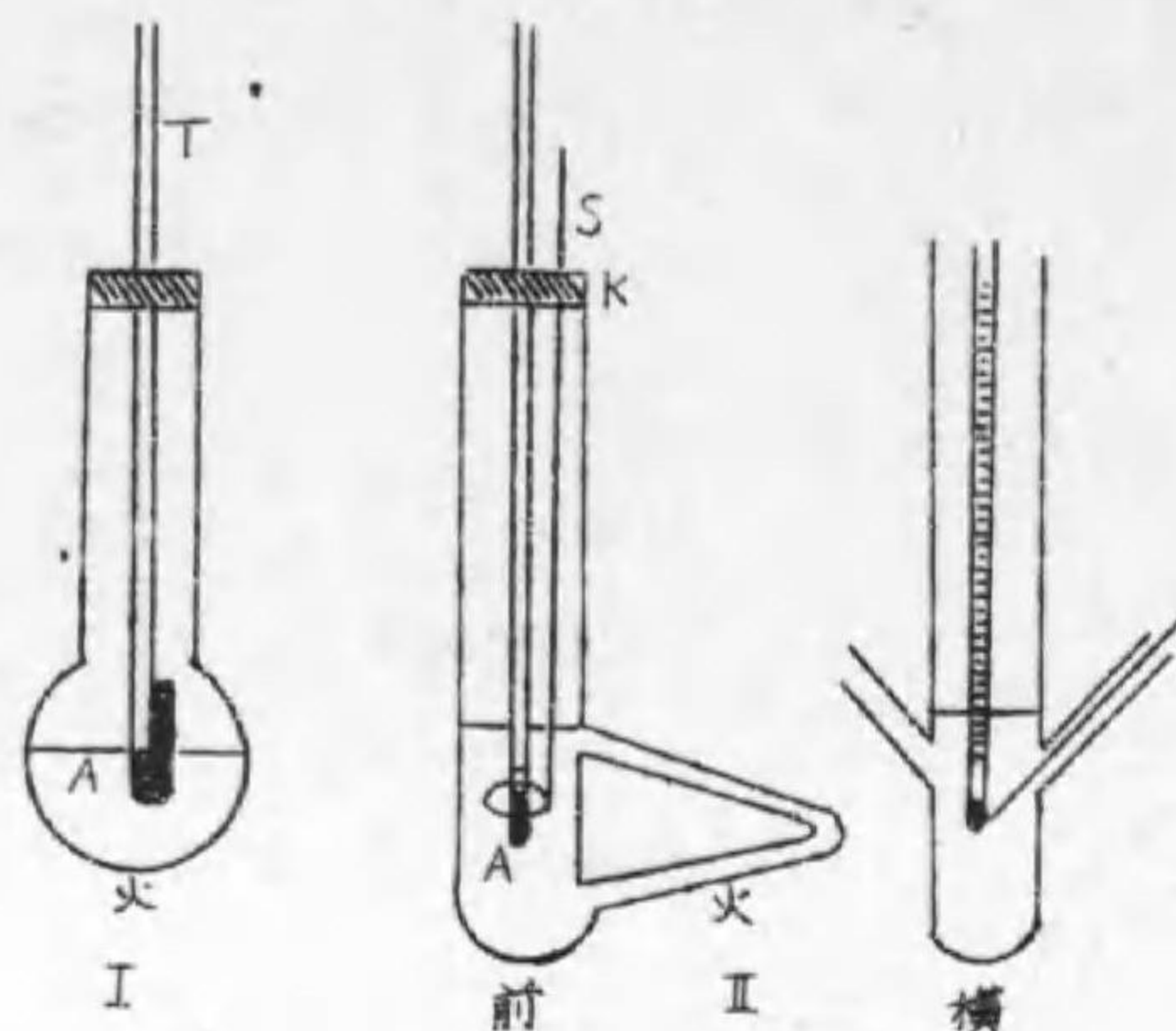
熱電對を利用して温度を讀む。(熱電對の理論は物理學書を参照)

b. 装置の二例 (主として低温度用)

型は第二十四圖I及びIIの如きものが普通に使用せられる。Aに濃硫酸を入れ、其の中に正確な寒暖計(T)を挿入する。上部のコルク栓(K)は少し切り目を附して加熱に際し瓦斯の逸散を自由ならしめ且つコルクの部分に相當する寒暖計の目盛を讀むに便利にする。

250°C迄の融點は硫酸で測定出来るが、250°C—360°Cまではパラフィン又は硝酸カリウムと硝酸ナトリウムとの混合物

第二十四圖



を用ゐると便利である。融點を測定せんとする物質を一方を封じた毛細管に入れ、これを I の場合は寒暖計に直接バンド又は硫酸の粘度と表面張力を利用して密着せしめ、II の場合には側管から挿入する。火焰は成

るべく小さくして温度を徐々に上昇せしむ。

融點測定の應用：

(1) a の方法により二成分系又は三成分系等の熔融點、或は轉移點の曲線を作り、それ等の成分間に化合物の存否、固溶體の成否を知ることが出来、合金岩石等の研究に便利である。(相律参照)。

(2) a の装置は有機化合物の研究に應用されること多く檢體が純粹であれば融點は鋭く(一定温度に近く)示され、不純の場合は鈍く即ち數度に亘て現れるから檢體の純度の確認の一方法となる。

(3) 混融試験 Mischprobe 純度の異なる同一物質が混在して居る時はそれ等の中間の融點を示す(相律参照)から此の理を應用して新しく合成した物質が少量の場合にそれを確認する爲に合成物質と既に融點の分明したものとを同量宛よく混合してその融點を測り合成品の正否を證明することが出来る。

(4) Rast の分子量測定法 (K. Rast. B. 55, 1051(1922))

55, 3729. *Physiolog. Chem.* 126 (1923) 111-119).

樟腦と反應しない物質は之を樟腦と混ぜて融點降下を測ると其の物質の分子量を容易に見出す事が出来る。例へば d を檢體の重さ (mg), S を樟腦の重さ (mg), Δt を融點降下, M を分子量とすると

$$M = \frac{d}{S} \cdot \frac{40}{\Delta t} \cdot 100 \dots\dots\dots 32)$$

混合物の熔融、固化を繰返へす事によりよく混和し其の融點が一定になるまで操作を反復する。然る時は上式により檢體の分子量を測定することが出来る。

§35 比熱 spezifische Wärme

一般に物質 1g の温度を 1° 昇すに要する熱量をその物質の比熱と云ふ。結晶内の分子は静止しないでその一定の位置を中心として振動しつゝあると考へらる。

氣體 1 mol の温度 T に於ける運動 Energie は $\frac{3}{2} RT$ で $R \doteq 2 \text{ Kal.}$ であるから約 $3T \text{ Kalorie}$ である。金屬分子の 1 原子からなるものではその 1 gram Atom の運動 Energie も $3T \text{ Kalorie}$ となす事が出来る。振動する Atom は周囲の Atom の引力の影響を受けて位置の Energie を有する。此の位置の Energie の平均値は運動の Energie の平均値に等しい。故に金屬の様なものの 1 gram Atom が有する全 Energie は $6T \text{ Kalorie}$ でその温度 1° 昇すに要する熱量は約 6 Kalorie である。

a. Gesetz von Dulong u. Petit.

Dulong u. Petit (1819) は固體單體の比熱にその原子量に乗じたものは大體一つの恒數であることを發見し、これを原子熱 Atomwärme と名稱した。之を Dulong u. Petit の定律と云ふ。

原子熱の平均値は約 6.3 である。併し固體の比熱は温度により異なるから 6.3 の値は近似的のものである。

又例外も屢々ある。例へば平温に於いて次の様な値を示すものがある。

C	H	B	Be	Si	O	P	S	Ge
1.8	23	27	37	38	4	54	54	55

又金剛石に就いては

T	-50°	+10°	140°	600°	1000°
A.W	0.76	1.3	2.7	5.4	5.5

斯くの如く低温から高温になるに従ひ次第に 6 に接近する。又恒容原子熱は $C_v \doteq 5.9$ (熱力學から計算) となり、此方は恒壓原子熱よりも更によく一致する。

$$\text{固體元素の原子量} = \frac{6.3}{\text{比熱(恒壓)}}$$

b. Gesetz von Neumann u. Kopp.

Neumann (1831) 及び Kopp (1864) の発見にかゝるものである。固體化合物を組織する各元素は遊離状態に於けるものと殆ど相等しい一定の原子熱を有する。

	計算	實測値
KCl	$6.3 \times 2 = 12.6$	12.4
PbCl ₂	$6.3 \times 3 = 18.9$	18.2
CaCO ₃	$6.3 + 1.8 + 3 \times 4.0 = 20.1$	20.1
KClO ₃	$6.3 \times 2 + 3 \times 4.0 = 24.6$	24.1
CuSO ₄	$6.3 + 5.4 + 4 \times 4.0 = 23.7$	25.8

此の法則も原子熱と同様に近似値のものであるが、これを利用して常温で固態でない元素の固態としての原子熱從て比熱を計算することが出来、又原子量の近似値を求むる一方法とな

る。(比熱測定法は物理學書参照)

§36. 同形の定律 Gesetz der Isomorphismus

E. Mitscherlich (1819) は物質の組成とその結晶形との間の關係に就いて一つの定律を見出した。即ち

同一型式の化學式を有する物質は同一の結晶形を作る、即ち同形 Isomorph である。

結晶形	化合物
立方體	KCl, KBr, KJ
單斜晶形	KH ₂ PO ₄ , KH ₂ AsO ₄ , NH ₄ H ₂ PO ₄ , NH ₄ H ₂ AsO ₄
斜方晶形	KClO ₄ , KMnO ₄

此の定律は嚴密なものではなく多くの例外がある。故に往時元素の原子量決定に利用せられたことがあるが唯原子量決定の参考となるに過ぎない。

§37 混晶 Mischkristall

K₂SO₄ と (NH₄)₂SO₄ との溶液を混じて蒸發すると均一な結晶が出来る。此の様な結晶を混晶と云ふ。化合物中には此の様に如何なる割合に混しても混晶を作るものがある。斯かる化合物に就いては Mitscherlich の定律を應用することが出来る。

第七章 稀薄溶液

§38. 溶液 flüssige Lösung

今砂糖又は食鹽を水に投じて固體が悉く消失して一様の液體をなせばこれを溶液(水の場合は水溶液)と云ふ。此の場合

砂糖又は食鹽の如き溶解した物質を溶質 *gelöster Stoff* と稱し、水の如き物質を溶解するものを溶媒 *Lösungsmittel* と云ふ。

溶液には種々の形のものがあるが固體が液體に溶解して生ずるものが最も普通のものである。

溶液の濃さを示すのに種々の表示法がある。

a) 溶媒 100g 中に於ける溶質の g 數 (主として固體の溶解度を表す場合)

b) 重量百分率: 溶液 100g 中の溶質の g 數。

溶媒 W_1 g 中に溶質 W_2 g を溶解せる溶液中の溶質の重量百分率は

$$\text{溶質の \% (Gewicht)} = \frac{W_2 \times 100}{W_1 + W_2}$$

c) 分子百分率: 溶媒の分子量を M_1 , 溶質の分子量 (電離を考へに入らずに) を M_2 とすると此の溶液中の各 mol 數は

$$\frac{W_1}{M_1} = n_1, \quad \frac{W_2}{M_2} = n_2$$

$\therefore W_1$ g の溶媒と W_2 g の溶質よりなる溶液中の溶質の分子百分率は

$$\text{溶質の分子百分率} = \frac{\frac{W_2}{M_2} \times 100}{\frac{W_1}{M_1} + \frac{W_2}{M_2}} = \frac{n_2 \times 100}{n_1 + n_2}$$

重量百分率とモル百分率との關係は

$$\text{溶質の分子百分率} = \frac{M_1(W_1 + W_2)}{W_1 M_2 + W_2 M_1} \times (\text{溶質の重量百分率})$$

d) モル濃度 *Mol Konzentration*: 溶液 1 L 中に溶質の 1 mol. を含む溶液を 1 mol 溶液又は單に濃度 1 の溶

液と稱する。

V L 中に n_2 mol の溶質を含む溶液は $\frac{n_2}{V}$ mol 溶液である。又此溶液の比重を d とすると (Vd) g の溶液中に $(n_2 M_2)$ g ($M_2 =$ 分子量) の溶質があることになるから

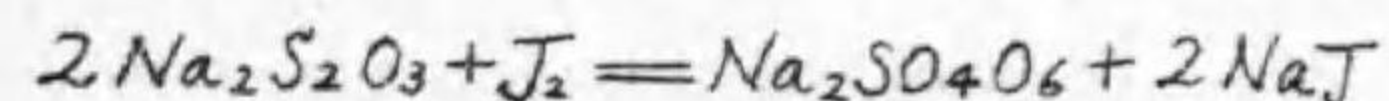
$$\frac{n_2}{V} \text{ mol Lösung} = \frac{n_2 M_2 \times 100}{Vd} \% (\text{重量})$$

e. 規定液 *normal Lösung*: 溶液 1 L 中に含まれる溶質の當量數を規定液と稱し N で表示する。1 L. 中に溶質 1g Äquivalent を含むものを 1 N-Lösung 或は單に *normal Lösung* と稱することがある。

溶質の多くは化合物であるが化合物の當量も元素のそれと同様の標準で定めることが出来る。

化合物が反應するに當り直接又は間接に H_2 1 原子に相當する量を以て 1 當量とする。

HCl , HNO_3 , $NaOH$, KOH , NH_4OH 等は夫々 1 mol が 1 當量であり, H_2SO_4 , Na_2CO_3 等は夫々 $\frac{1}{2}$ mol が 1 當量である。又チオ硫酸ソーダは J_2 との反應で 2 mol が 1 mol の J_2 と反應するから $Na_2S_2O_3$ 1 mol が 1 瓦當量である。



$K_2Cr_2O_7$, K_2MnO_4 等は稍複雑である。(各項参照)

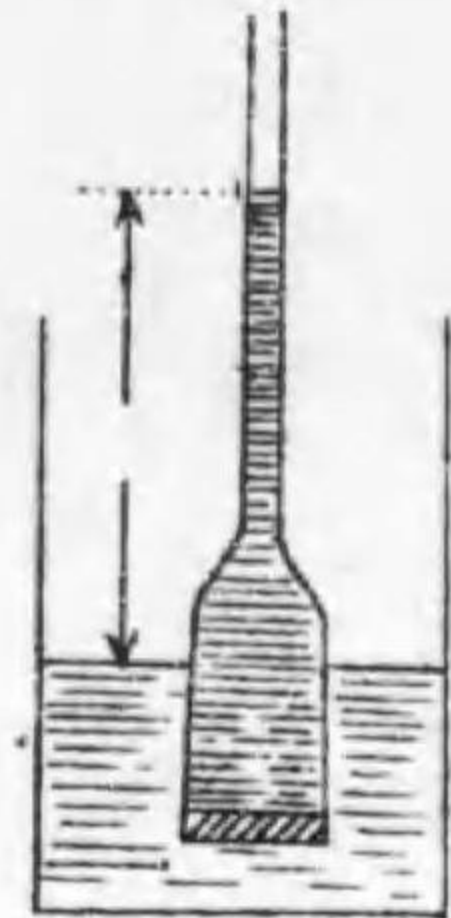
§39. 滲透壓 *osmotischer Druck*.

A. Nolte (1748) は一つの硝子管にアルコールを満し、其の口を膜で蓋し、水中に浸したところ水は膜を通して管に入り膜を緊張させた。そこで試みにその膜に穴を穿つたら水が 30 cm 程噴出した。此の現象は當時に於ける一大発見であつたが其理を明かにするものがなかつた。

其後溶液中の溶質が動物膜を透して外部の液體内に擴散し

て行く現象を渗透作用 Osmose と稱し種々の學者により觀察された。

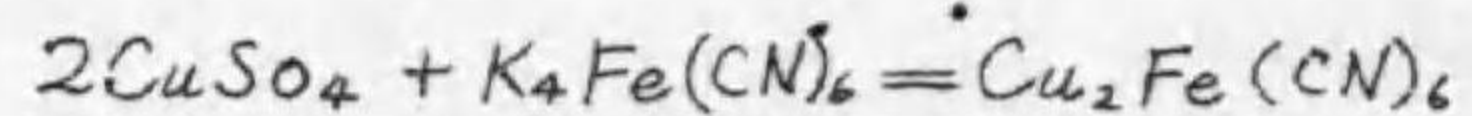
第二十五圖



今第二十五圖の硝子管(A)の下方の擴つたものに豚の膀胱膜(B)を張り、此の内に食鹽水Lを入れる。次に之を純水(W)中に浸すと硝子管の中から食鹽が流出し、硝子管の中へは水が流れ込む。此の二つの流れは方向が反對であつて、其の速さは水の流入の方が大きいから遂には円管内に多量の水が浸入して元の高さまで液面が昇る。

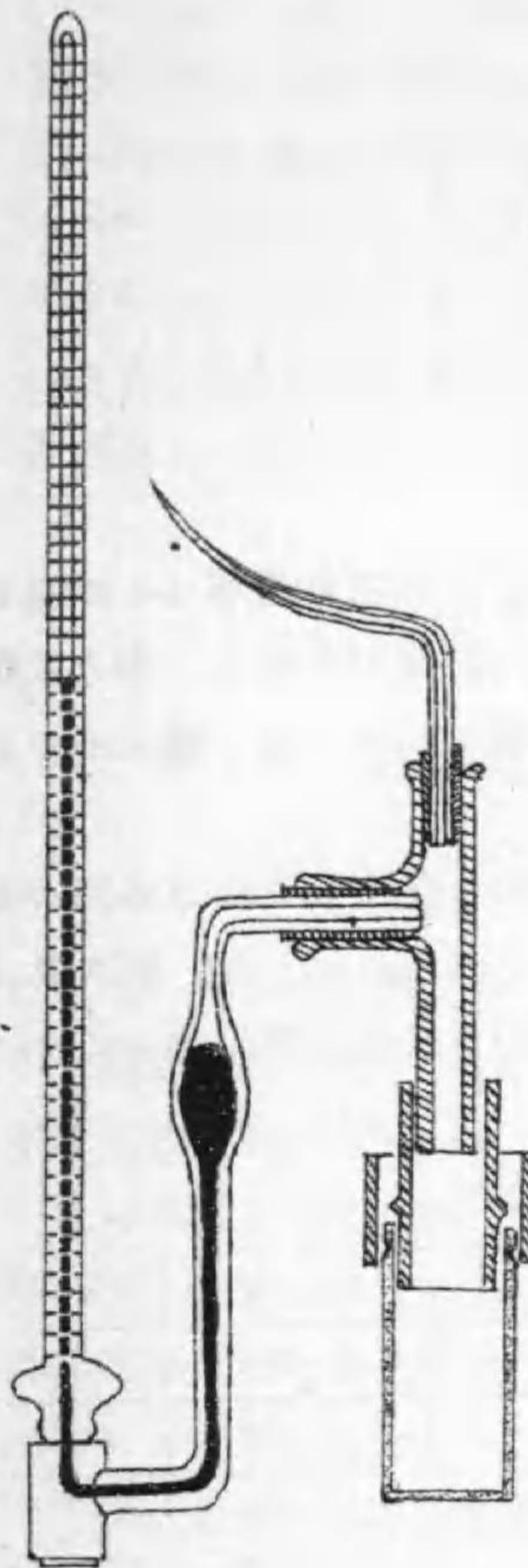
斯くの如く溶媒側から溶液中に滲入せんとする力に丁度對抗する力をその溶液の osmotischer Druck と稱する。而して膀胱膜の様に溶媒を通過させるが溶質を殆ど通過させない性質を有する膜を半透性膜 halbdurchlässige Membran と稱する。半透性のものは天然のもののみでなく人工的に製し得る。豚膀胱、コロデオン膜、硫酸紙等何れも半透性である。Traube(1867)が發見した有名なフェロチアン化銅膜は砂糖水から砂糖を完全に通さない半透性のもので溶液の渗透壓の研究に應用せられた。(金屬元素化合物鐵のチアン化合物の項参照)。

これはフェロチアンカリ溶液中に硫酸銅液を徐々に流下すると兩液の接觸面に於いてフェロチアン化銅膜を生ずることを利用したのである。



併しながら此の膜は軟弱で破れ易いから少し大きい渗透壓には堪え難い。その後 W. Pfeffer(1877)は素焼圓壺の素地の中の空氣を完全に水で置換したものの中にフェロチン

第二十六圖



化カリ溶液を入れて硫酸銅溶液の中に浸し素地の中に於いて兩溶液を相接せしめて素地を框にしてフェロチアン化銅の膜を生ぜしめた。

第二十六圖はPfefferの考案した装置で改良されたものは數氣壓に堪えるものが出來た。

§40. 渗透壓と濃度及び温度との關係

Pfefferの實驗結果を聞いて興味を持ったのは當時化學平衡に就いて研究して居た獨逸の化學者 J. H. van't Hoff である。彼は此の結果を利用して渗透壓と氣體壓との間の類似點を理論的に明かにし有名な van't Hoff の稀薄溶液論なるものを提出した。Pfeffer及び其の以後の研究によると稀薄溶液の渗透壓は其濃度に比例する。第五表は Barkeley 及び Hartley が蔗糖溶液 0° に於ける渗透壓測定結果である。

第五表

濃度 1L中のモル数 C	蔗糖の1モルを含む 溶液の體積 V(L)	滲透壓 P	P/C	PV
10.00	34.	0.65	0.065	22.2
20.00	17.1	1.27	0.064	21.7
45.00	7.60	2.91	0.065	22.1
93.75	3.65	6.23	0.067	22.7

上表に於いて溶質の1 molが充す溶液の體積とその溶液の滲透壓との積は一定温度に於いて一定値を有する。即ち氣體法則の Boyle の定律が溶液の滲透壓にもそのまま適用出来るわけである。

van't Hoff は又熱力学の原理を應用して稀薄溶液の滲透壓はその絶対温度に比例することを明らかにした。第六表は Morse の 1 L 中 32.6g. の蔗糖を含む溶液に就いての研究結果である。

第六表

温度	0°	5°	10°	15°	20°	25°
滲透壓	2.43	2.45	2.50	2.54	2.57	2.63
$\frac{P}{T} \times 1000$	8.90	8.81	8.83	8.82	8.84	8.83

これにより氣體に就いての Gay-Lussac の定律も亦溶液の滲透壓に適用し得るのである。以上の關係から次式が成立する。

$$PV = R'T \quad \dots\dots\dots 33)$$

P.....滲透壓, V.....溶質 1 mol を含む溶液の體積,
T.....絶対温度, R'.....氣體の狀態方程式の R に相當する恒

數。

van't Hoff は更に稀薄溶液を氣體に比較して、稀薄溶液の滲透壓は溶質が氣體となり、その溶液と等温、等容になった時に呈する壓力に等しいとした。

これを Morse が實驗的に証明した。即ち蔗糖 $\frac{1}{10}$ g. mol (34.2g) を水 1 L に溶解した溶液は温度 30° に於いて 2.474 atm の滲透壓を呈する。これを 33) 式に代入すると蔗糖 1 分子量を含む體積は 10 L であるから

$$P = 2.474 \quad V = 10. \quad T = 303$$

$$\text{故に } R' = \frac{2.474 \times 10}{303} = 0.0812 (L. atm) \quad \dots\dots\dots 34)$$

又第五表の最後の行から $PV = 22.2$ を得るから

$$R' = \frac{22.2}{273} = 0.0813 (L. atm.)$$

これ等の R' の値は完全氣體の恒數 $R = 0.08207$ と比較して實驗誤差範囲内で等しい事が認められる。即ち氣體の狀態方程式が溶液に就いても適用出来る。

又同温、同滲透壓の溶液の同容積中には溶質の種類如何に拘らず、同数の分子が溶けて居る。即ち Avogadro の理論は又稀薄溶液にも適用し得るのである。以上の諸定律を van't Hoff の定律と云ふ。

次に氣體に於いて高壓の下では PV の値は壓力の増加に従て次第に大きくなるが、溶液の滲透壓も同様に濃度が増すに従て PV の値は大きくなり上記の定律に違反する。

しかしながら斯かる定律の成立することから、溶質の重量、滲透壓、温度及び溶液の體積を測定して溶質の分子量を決定することが出来る。殊に氣態にすると分解する様な物質は溶液のまま、で分子量測定が出来る。

§41. 滲透壓の簡接測定法.

van't Hoff の定律により溶質の分子量を定め得るが、滲透壓の直接測定は實際實驗に當り相當困難で精確な値を得難いから溶液の滲透壓と密接な關係を有する溶液の他の諸性質がこの目的に用ゐられる。

a) 滲透壓と蒸氣壓降下

F. M. Raoult (1886) は或一定の溫度に於ける溶媒の蒸氣壓 p とこれに或る不揮發性物質を少量溶解した稀薄溶液のその溫度に於ける蒸氣壓 p' との間に同一の溶液では

$$\frac{p-p'}{p} = K \quad \dots\dots\dots 35)$$

の關係があつて K の値は溫度に關係なく恒數であることを實驗的に証明した。此の K の値を蒸氣壓比較降下 *relative Dampfdruckerniedrigung* と稱する。

溶媒 100g 中に溶質 (分子量 m) の g_2 を溶解した稀薄溶液では

$$\frac{p-p'}{p} \cdot \frac{m}{g} = K \quad \dots\dots\dots 36)$$

此の K は一定の溶媒では溶液の濃度及び溶質の種類に關係しない恒數である。 $\frac{g}{m}$ は溶媒 100g 中に溶解した溶質の mol 數に比例するものである。而して此の恒數は溶媒 100g 中に溶質 1 mol が含まれる時の蒸氣壓比較降下に相當しこれを蒸氣壓の分子降下と稱する。

第七表

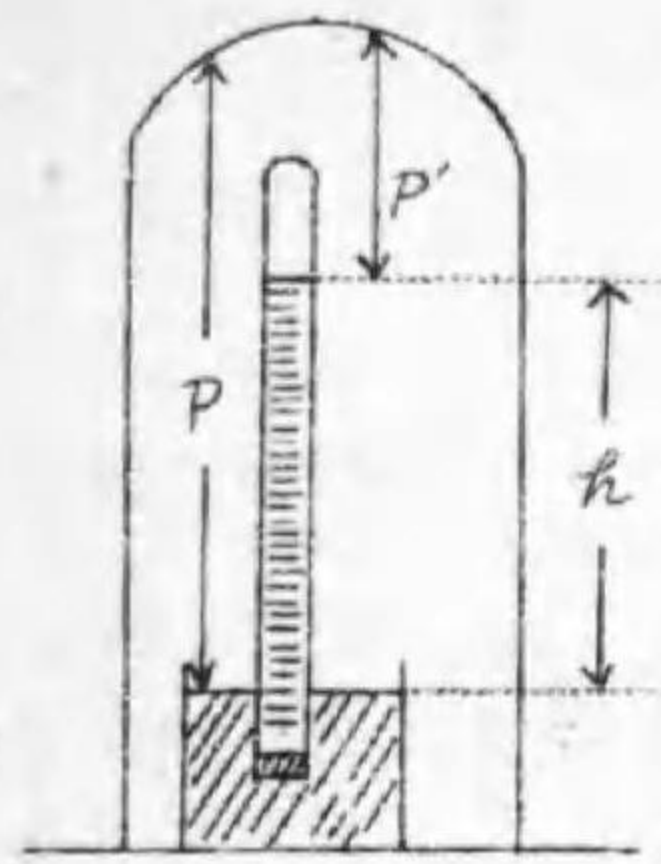
エーテル 100g 中に溶質 g_2 を含む溶液の蒸氣壓分子降下

溶 質	m	$K = \frac{p-p'}{p} \cdot \frac{m}{g}$
Cyanamid	43	0.70
Anilin	93	0.71
Benzoessäure	122	0.71
Trichloressigsäure	163.5	0.71

第七表により溶質の分子量が異つても一定溶媒に就いて K の値は一定であることがわかる。

蒸氣壓の比較降下の理論は van't Hoff により熱力學の法則から證明されたが次に Arrhenius の證明法を述べる。

第二十七圖



今第二十七圖の様に下底に半透膜を有する圓筒に溶液を入れて之を水中に浸し、空氣を排除して密封すると、水は半透膜を通過して h の高さまで昇つたとする。 p 及び p' を夫々水及び溶液の蒸氣壓とし D を溶媒 (水) の密度とすると、此の溶液は甚だ稀薄であるからその密度も亦

D と見做し得る。 h の高さの蒸氣柱の平均密度を d とする。この溶液の滲透壓 P は hDg と云ふ水壓と對抗してゐるから

$$P = hDg$$

又 h と云ふ高さの蒸氣柱の壓力は $h dg$ に等しくこれは又その兩端の蒸氣壓の差に等しいから

$$p - p' = h dg$$

$$\text{故に} \quad p - p' = P \frac{d}{D} \quad \dots\dots\dots 37)$$

この蒸氣 1 mol (分子量 M) の體積を v とすると $d = \frac{M}{v}$ であるから $p v = RT$ の完全氣體の式により

$$p - p' = \frac{PM}{Dv} = \frac{P M}{DRT}$$

$$\therefore \frac{p-p'}{p} = \frac{PM}{DRT} \quad \dots\dots\dots 38)$$

溶質 n mol を含む溶液の體積を V とすると $PV = nRT$.

而して溶媒の mol 数を N とすると

$$MN = VD$$

$$\therefore P = \frac{nRTD}{MN} \quad (39)$$

而して P の此の値を (38) 式に代入すると

$$\frac{n-n'}{n} = \frac{n}{N} \quad (40)$$

n が N に比較して無視出来ぬ程大きい時、即ち相等濃度が大きい時は

$$\frac{n-n'}{n} = \frac{n}{n+N} \quad (41)$$

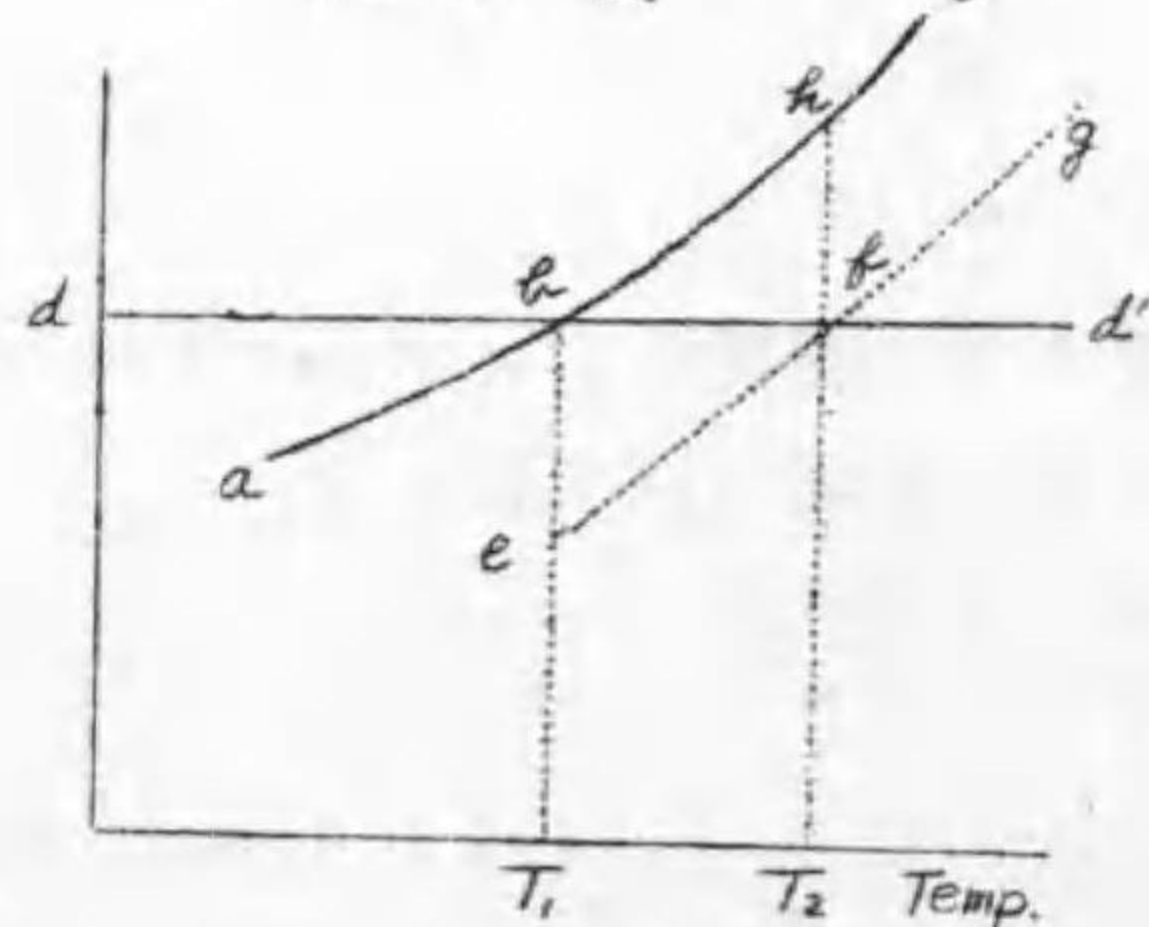
以上關係は Raoult (1886) によつて實驗的に證明されたものである。

第 41 式により溶液の蒸氣壓の比較降下は溶質の分子数が溶液の總分子数に於ける比に等しいことがわかる。これを Raoult の蒸氣壓の比較降下の定律と云ふ。

b) 蒸氣壓降下と沸點の上昇

溶液の蒸氣壓降下を測定することも相當困難であるので、更に沸點の上昇と共に蒸氣壓が降下するのを利用することがある。

第二十八圖



第二十八圖に於いて今 a と c を溶媒、 e と f を溶液の各蒸氣壓曲線とし dd' を 1 氣壓の線とする。然る時は b 及び f は各溶媒及び溶液の沸點である。即ち蒸氣壓 ef の降下に対して沸點は

$T_2 - T_1 = \Delta T$ だけ上昇する。

$$\therefore l - l' = K(T_2 - T_1) \quad (42)$$

$$\text{即ち滲透壓} = K(T_2 - T_1) \quad (43)$$

の關係が成立する。

E. Beckmann は溶媒の一定量に種々の溶質のその分子量に比例した量を溶かした溶液の沸點が溶媒の沸點より高いこと而して溶液の沸點上昇は皆同一であることを發見した。

今溶媒 100g 中に溶質の g_g を溶解した溶液の沸點上昇を ΔT とし其の溶質の分子量を m とすると

$$m \frac{\Delta T}{g} = K \quad (44)$$

此の K の値は同一の溶媒では恒數である。 g が 1 mol の時之を沸點の分子上昇 *molekulare Siedepunktserhöhung* と稱する。溶媒 100g 中に 1 mol の溶質を溶解する代りに溶媒 1000g 中に溶質 1 mol を溶かした時の沸點の分子上昇を使用することがある。此の時の K の値は前者の $\frac{1}{10}$ である。

若し分子量 m である溶質 g_g が G_g の溶媒に溶けてあると

$$m = K \cdot \frac{100g}{\Delta T \cdot G} \quad (45)$$

併し K の値は溶媒の種類により異なる。

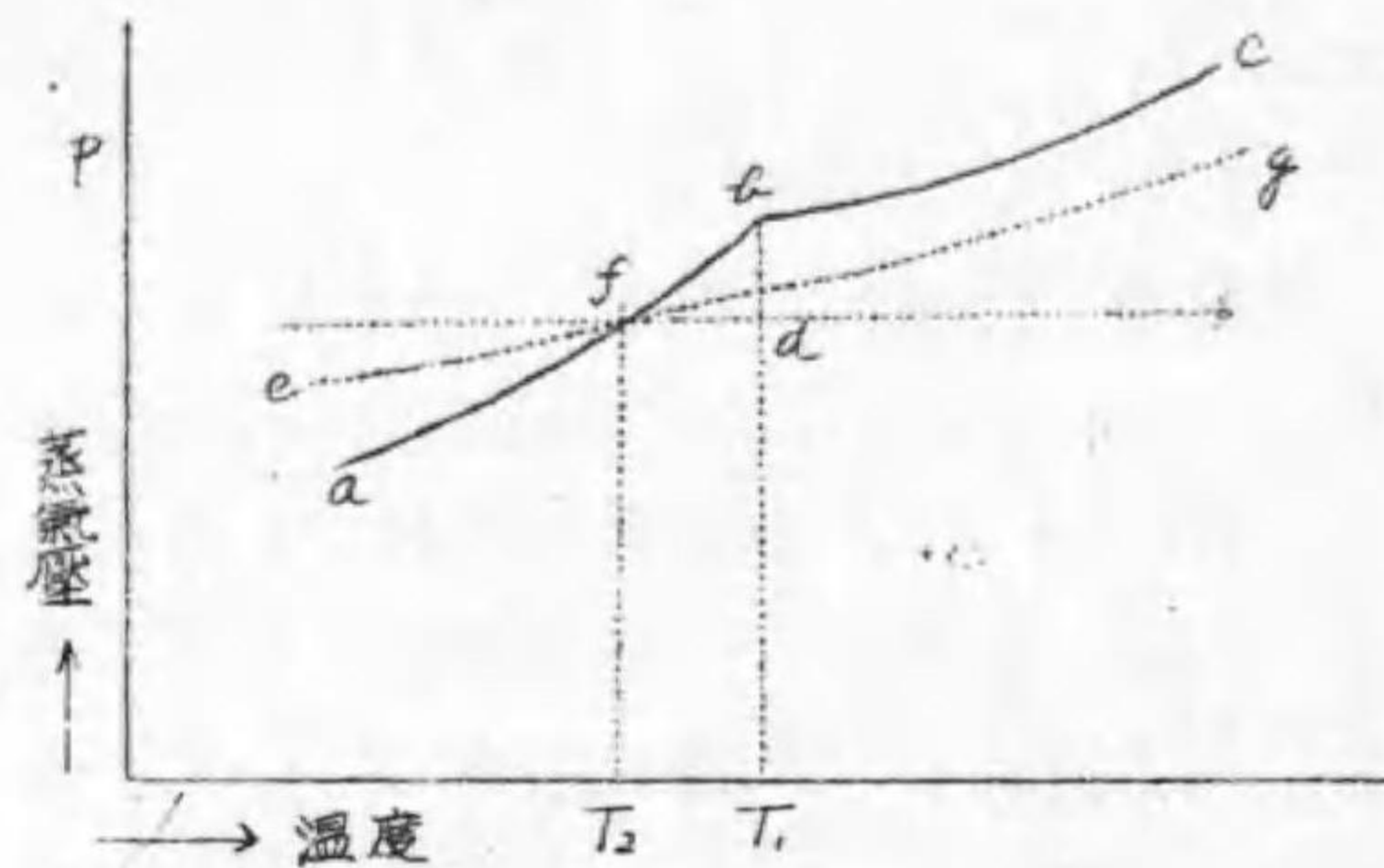
第八表

溶 媒	沸 點 (T)	K (實測)	K (計算)
水	373.1	5.2	5.15
エチル・エーテル	307.6	21.1	22.4
エチル・アルコール	351.6	11.5	12.3
アセトン	329.2	17.2	17.2
ベンゼン	352.7	25.7	26.2
クロロフォルム	334.3	38.8	37.6

沸点上昇による分子量測定法 : 此の方法を沸點法 ebullioskopische Methode と稱する。此の方法は外壓其他の關係により影響を受け易く精確な沸點上昇の測定が困難であるのと、加熱により変化する溶質に就いては不適當である。故に次の氷點降下法が便利且つ精確である。

(C) 蒸氣壓降下と氷點降下 (Gefrierpunkts erniedrigung)

第二十九圖



今第二十九圖に於いて a, c を溶媒の氷點附近の蒸氣壓曲線とし、a, b を氷、a, c を液體、b を氷點の蒸氣壓とする。氷點は液體及び固體に於ける蒸氣壓

が等しい點である。又 e, f, g を溶液の蒸氣壓曲線とすると溶液の蒸氣壓は減少するから e, f, g は圖の如く a, c よりも下にあり a, b と一点 f に於いて交はる。此 f は溶液の氷點である。即ち蒸氣壓 a, d の降下により氷點は T₁ - T₂ だけ降下する。

$$\therefore p - p' = K(T_1 - T_2) \quad \text{--- 46)$$

$$\text{滲透壓 } P = K'(T_1 - T_2) \quad \text{--- 47)$$

即ち滲透壓は氷點降下に比例するから後者を測定して分子量を決定することが出来る。

Raoult (1882) はこれに就いて簡単な關係を見出した。一定量の溶媒の中に種々の物質のその分子量に比例する量を單獨に溶解すると、その溶液の氷點と純溶媒の氷點との差即

ち氷點の降下は一定不変である。而して其の恒数は溶質の mol 數に比例する。

m を溶質の分子量とし、溶媒 100g 中に溶解したその量を g_g とし氷點の降下を ΔT とする。其沸點上昇の場合と同様に

$$m \frac{\Delta T}{g} = K \quad \text{--- 48)$$

$$m = K \frac{100g}{\Delta T \cdot g} \quad \text{--- 49)$$

の關係が成立する。此の K の値も亦同一の溶媒に就いて溶質の何たるに拘らず一定不変で g が 1 mol である時の値を氷點の分子降下 molekulare Gefrierpunkts erniedrigung と稱する。又 K の値は溶媒 1000g に就いて云ふ時は $\frac{1}{10}$ になる。

次に數種の溶媒に就いての K の値を示す。

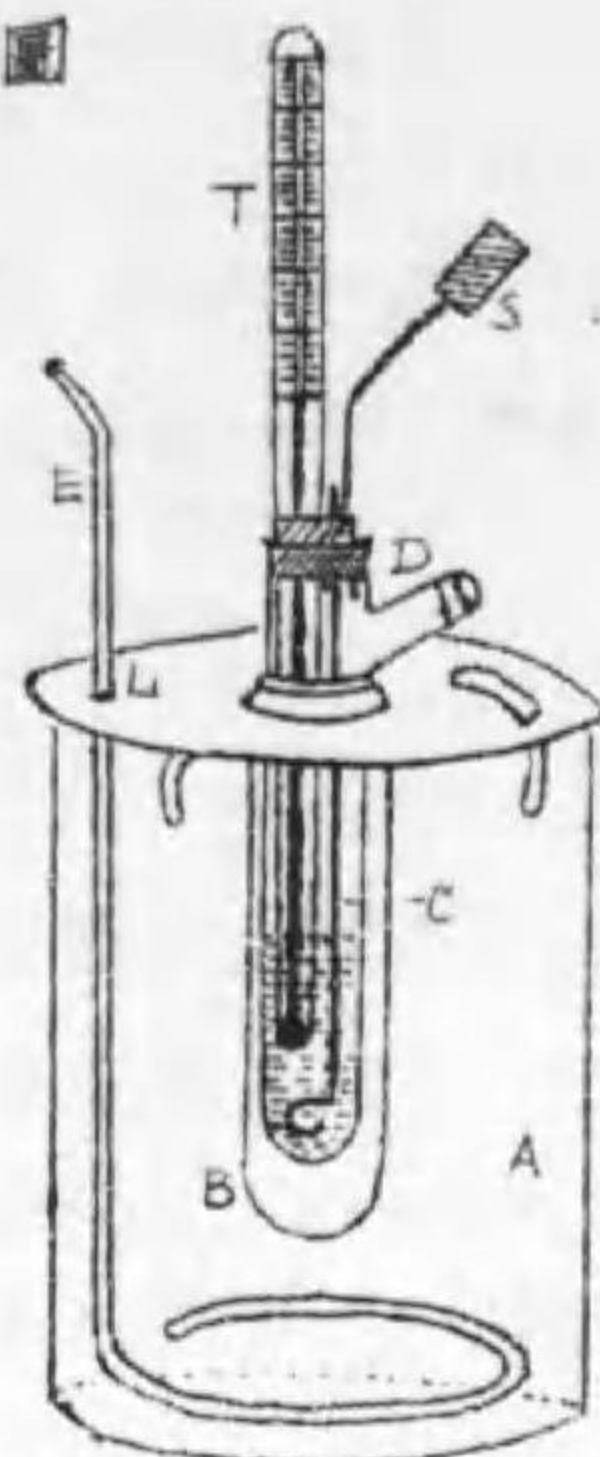
第九表

溶 媒	氷 點	K (實測)	K (計算)
水	273.1	18.5	18.7
酒 酸	289.7	38.8	37.5
ベンゼン	278.6	50.7	51.2
ニトロベンゼン	278.8	70.7	69.1
ナフタリン	353.1	69.0	69.5

氷點降下による分子量の測定法 : 此の方法を氷點法 krioskopische Methode と稱する。其の装置の一は第三十圖に示す通りである。

側管を有する大きな試験管 C に一定量の溶媒を入れてこれに Beckmann の寒暖計 (T) と白金製の攪拌器 (S) を準備し、此の C 管を更に稍大きい試験管 B に入れて、これを大

第三十圖



大きな硝子圓壺 A 中に引掛け、A の中にはその温度を溶媒の氷點以下 2° 乃至 5° に保つ事の出来る様な物を入れる。C 内の攪拌器を上下に動かして先づ純溶媒の氷點を定め、次に側管から溶質を加へてその溶液を作り更に氷點を定める。

§42. 溶質の分子量に就いて

以上記述した溶液の諸定律は何れも非常に稀薄な溶液に於いてのみ成立し、普通の實驗に用ゐる溶液の濃度では正確な分子量測定は期待出来ない。併しながら分析結果により精密な實驗式が得られたら、溶液の性質からその大體の分子量を測定し、これ等を對稱して精密な分子量を得ることが出来る。

ところが或る溶媒を用ゐてその溶質の分子量を測定すると其の化學式から推定出来るものよりも、著しく大きな分子量を發見することがある。これは溶媒の性質により會合分子 *assoziierte Molekel* を作る爲である。故に斯かる性質の溶媒は分子量測定に不適當である。此の理由により沸點法及氷點法では溶媒の選擇に注意を要する。沸點法に用ゐられる溶媒は普通 *äthyl alkohol*, *Aceton* 等、氷點法のそれには水、醋酸等が適當である。Benzol は兩方法に用ゐられる良溶媒であるが會合分子を形成する溶質 (例 OH 基を有する化合物) に對しては不適當である。

第十表
ベンゼン溶液に於ける醋酸の分子量
 $\text{CH}_3\text{COOH} = 60$

重量百分率	氷點降下	分子量
0.465	0.208°	110
1.195	0.510	115
2.321	0.970	117
4.470	1.790	122
8.159	3.105	129

次に鹽類、強酸及び強鹽基は稀薄溶液に於いてその化學式から推知するよりも大變小さい分子量を與へることがある。

第十一表
水溶液に於ける鹽化ナトリウムの分子量
 $\text{NaCl} = 58.46$

重量百分率	氷點降下	分子量
0.117	0.424	30.3
0.194	0.687	31.3
0.324	1.135	31.4
0.539	1.894	31.6

之は分子が Ion に解離する爲である。

§43. 滲透壓の起る原因

此説明は種々あるが *van't Hoff* は溶質分子運動説から次の如く説明して居る。

氣體分子が運動により其の容積を増大せんとする傾向があ

る様に、溶質分子は其の運動により溶液の溶積を増大せんとする傾向がある。併しながら若し溶液と溶媒とが半透性の膜で隔てられるとその傾向は溶媒が溶液中に滲透することにより生ずる。故に溶液は滲入した溶媒により益々稀薄になり膜の両側の差異を少くしやうとする。

併し此説を否定し稀薄溶液の滲透壓が完全氣體の定律と一致するのは外形状のことであつて兩状態が類似するのではないと云ふ説もある。

一説に又半透性膜の両側が純溶媒からなつて居ると溶媒分子が等しく膜を打撃するから両側から膜を通過する分子の数は等しい。次に一方へ溶質を少量加へると溶液の單位容積中に含まれる溶媒分子の数が減るから單位時間に膜を打撃する分子の数は純溶媒の方が多い。故に溶媒が溶液の方へ滲入する。溶液側に適度の壓を加へると分子を密集させて膜を打つ溶媒分子の数を等しくすることが出来る。これが滲透壓である。溶質分子の半透性膜に及ぼす壓は溶質の擴散壓であつて滲透壓ではない。

但し理想的の稀薄溶液に於いては滲透壓と擴散壓とは等しい。これは濃度が増すと著しい差を生ずる。

§44. 半透性膜の作用の機構

此の機構に就いては古くから二説がある。

a) 分子篩 Molekularsieb

半透性膜には微孔があつて溶質分子が此の孔よりも小なる時には此の膜を通過するが、分子が孔よりも大きくなると之を透さない。

此説には種々の反對があつたが、膜の作り方により通過する粒子の大きさを色々変へ得ること又滲透壓も同様異なる事實により Molekularsieb 説は支持されるが、眞正溶液に於いて

此説に撞着する事實もある。例へば細胞膜は容易にアルカロイドを通すがアムモニアを透さない。然るにアルカロイドの分子はアムモニアのそれよりも大きい。

b) リポイド溶解説 Lipoidlöslichkeitstheorie

一言にして云へば細胞はリポイド(脂肪の一種)膜に取り囲まれて居り、リポイドに溶ける物質は膜を透るがリポイドに溶けぬ物質は膜を透さない。

此説が適用せらる事實は生體化學の研究に於いて相當多く見受けられるが、細胞の或る種のもの、及び人工半透性膜は脂肪を含まぬものが相當多いこと、又細胞内に水が滲入する事實(水は脂肪に溶けない)等は説明が出来ない。故に此を説明する爲に細胞膜は、脂肪膜と Traube の半透性膜に類似するものと結合して出来て居り之等の二種の膜の割合は細胞の機能如何によつて或は大きく、或は小さくなるものであると説明するものもある。

要するに以上二説の何れも一長一短あり全般的に適用され得る説は未だ確立されない。

§45. 滲透壓測定の應用

滲透壓の測定は前述の如く溶液中の溶質の性状、其の分子量を知る便法であるのみならず、動植物體の如く細胞組織を有する生體の研究には重要な役割をなすものである。

次に數種の溶液の滲透壓を示す。

第十二表

	滲透壓
哺乳動物の血液	約 8 atm.
生理的食鹽水 (0.9% NaCl)	“ “ “
腔腸, 刺皮, 圓口, 甲殼, 頭足類の液	“ 2-3 “
軟類の體液	約 2.3 “
魚類の “	約 0.7-1.0 “
爬虫類 “	0.61 “
海水 “	2.3 “

上表に於いて多くの海棲動物の體液は海水と殆ど同滲透壓を有し、下等動物では外界の状況により體液の滲透壓が異なる、高等動物に至るに従ひ體液の滲透壓は漸次一定になる。

植物細胞の原形質剝離 Plasmolyse の理論も滲透壓測定により説明し得られ、従つて細胞液の性状の大體を推知し得られるのである。

第八章 電離及び電解傳導

§46. 電氣の傳導

電氣を導くものを大別すると次の二種類になる。

a. 第一種導體 *Leiter der ersten Klasse* ;

電氣を傳導する際にその物に物質の移動が認められないもの。例、金屬、石墨、二酸化鉛。

b. 第二種導體 *Leiter der zweiten Klasse* ;

電氣を傳導する際にその物に物質の移動を生ずるもの。即

ちそれに二種類の第一種導體を觸れさせ、それ等の間に電氣を通ずるときは兩種の導體が接するところに於いて化學變化を生ずるもの。例、酸、鹽基、鹽、等の熔融物及びそれ等の水溶液。

第二種の導體に電氣を傳導させる爲にこれに接觸させる第一種の導體を電極 *Elektrode* と稱し而して陽電氣の入ると見做される方の電極を陽極 *Anode*、その出ると見做される方の電極を陰極 *Kathode* と稱する。電極間に電氣を通じて第二種の導體に化學變化を生ぜしむることを電解 *Elektrolyse* と云ひ、電解せられる物質を電解質 *Electrolyt* と云ふ。

§47. ファラデーの定律 *Das Gesetz von Faraday*.

M. Faraday (1832-1834) が電解に關して發表せる有名な定律である。(詳細は物理學を参照)

1) 電解により電極に遊離する物質の量は電解質を通過した電氣量に比例する。

2) 同一量の電氣の通過により電極に遊離する物質の量はその化學當量に比例する。

§48. 電氣量の單位.

a. 電氣量の單位 (Coulomb). 硝酸銀の溶液中に電氣を通過せしめ、陰極に於いて 1.118 mg の銀を遊離するに必要な電氣量を 1 coulomb と稱する。又 1 coulomb で遊離する物質の量を電氣化學當量 *elektrochemische Äquivalent* と稱する。

b. 電流の強さの單位. 毎秒流るる電氣量が 1 coulomb である電流の強さを 1 ampere と稱する。

c. Faraday 銀の 1 瓦當量、即ち 107.88g を遊離するに必要な電氣量は

$$\frac{107.88}{0.001118} = 96496 \approx 96500 \text{ Coulomb}$$

此の電氣量は總ての電解質の1瓦當量を遊離せしむるに要する電氣量である。これを Faraday と稱し F を以て表す。

電氣量を測定するには電解質溶液からその電氣の爲に遊離する物質の量を測定する装置を用ゐる。之を Coulometer 又は Voltmeter と稱し、普通銀 Coulometer を用ゐる。即ち秤量した白金の皿に 12-15% の AgNO_3 溶液を入れて、皿を陰極とし純銀棒を陽極として電流を通ずると銀が電解されて白金皿に附着するから此の銀の量を秤量すると通過した電氣量が知られる。工業的には二本の銅線を兩電極とし硫酸銅溶液を用ゐる銅 Coulometer が用ゐられる。

d. 電位差 Potentialsprung 又は電壓の單位

實驗上 14.4521g. の水銀を 0° に於いて太さ一様なる 106.30 cm にした棒(此の棒は約 1 mm^2 の切口を有する)の有する電氣抵抗を 1 ohm と稱し、1 ohm の抵抗のある物體を毎秒 1 coulomb の電氣が流れるときその物體の兩端に於ける電位差を 1 volt と稱する。

電流の強さを I, 電氣抵抗を R, 電壓を E とすると

$$I = \frac{E}{R}$$

の關係がある。これを Ohm の法則と云ふ。

§49. 電離説

前述 (§42) の如く水溶液に於いて分子量が甚だ小さく出る物質は常に電氣を導くが、同物質を他の溶媒に溶かして電氣を導かない時は理論的の分子量を與へる。S. Arrhenius (1887) は此の點に着眼し、Faraday, Clausius 等の學者の説を綜合し次の如き説を發表した。

電解質は溶液中に於いて唯其一小部分のみが陽電氣を帯びた原子又は原子團即ち Kation と陰電氣を帯びた原子又は原子團即ち Anion とに分たれ Ion 化して居るのでなく、中性鹽、強酸及び強鹽基の水溶液即ちよく電氣を傳導する溶液に於いては溶質の大部分は既に Ion 化して存在し、しかも溶液が稀薄になるに従てその Ion 化は益々増加する。換言すると溶液中で電解質は電離しない分子と電離した分子とが存在するのである。

電解質の水溶液に於いては稀薄溶液の定律を應用して分子量を測定すると理論上のそれよりも小さく出る。M を理論上の分子量、 M_w を水溶液に於ける其の分子量とすると、

$M = i M_w$ となり i は常に 1 よりも大きい。此の値は水溶液が稀薄になるに従ひ大きくなり此の i を van't Hoff の係數と云ふ。

第十三表

水溶液中の鹽化ナトリウムの分子量

$$\text{NaCl} = 58.46$$

水100g.中のグラム量	氷點降下	M_w	i
0.682	0.424	29.8	1.95
1.136	0.687	30.6	1.90
1.893	1.135	30.9	1.88
3.155	1.894	31.0	1.88

第十三表を観ると i の値は溶液が稀薄になるに従ひ、2 に接近する。即ち電離が完全になる。

Arrhenius 後に此の説に對し Ohsh (1918) 及び Debye, u. Hückel (1923) 氏等は溶液中に於いて電解質は完全に電離して居り、鹽類の如きは固態でも完全に電離し

て居ると云ふ説を出した。兩説とも理由があるが以下説くところの理論化學では Arrhenius の説で十分に説明し得られるのである。

§50. 電解質の電離度

溶液の滲透壓は溶液中を自由に運動する粒子の數に比例する。故に若し溶質の一部が電離したならばその滲透壓はそれに應じて大になる筈である。又溶液の傳導度は Ion の數に比例するから電離度 Ionisationsgrad の大きい程傳導度も亦大となる。故に或溶液に就いて滲透壓、氷點降下及び傳導度を測定してこれから Ion に電離する度合即ち電離度を計算すると同一の數値を得られる筈である。

a. 氷點降下法により鹽類の電離度を測定

今 1L 中に m 瓦分子の溶質を溶かしたとき、此の鹽の 1 分子から n 個の Ion が遊離するものとし、其の電離度を α とすれば電離しない分子と電離した Ion との總和は

$$(1-\alpha)m + n\alpha = m\{1+(n-1)\alpha\}$$

次に ΔT を溶液の氷點降下とし、 $\Delta_0 T$ を溶液が少しも解離しないと假定した場合の氷點降下とすると

$$\Delta_0 T : \Delta T = m : m\{1+(n-1)\alpha\}$$

$$\therefore \alpha = \frac{\Delta T - \Delta_0 T}{(n-1)\Delta_0 T} \quad 50)$$

$\Delta_0 T$ は第九表により求め得られる。例へば水 1L 中に溶質 1 瓦分子を含む溶液で、溶質が電離しなければ溶質の如何に關せず常に $1.85^\circ C$ の氷點降下を示す。故にこれから電離度 α を計算出来る。併し此の方法は氣體法則が適用出来る範圍内であつて溶液が濃厚の時は不適當である。

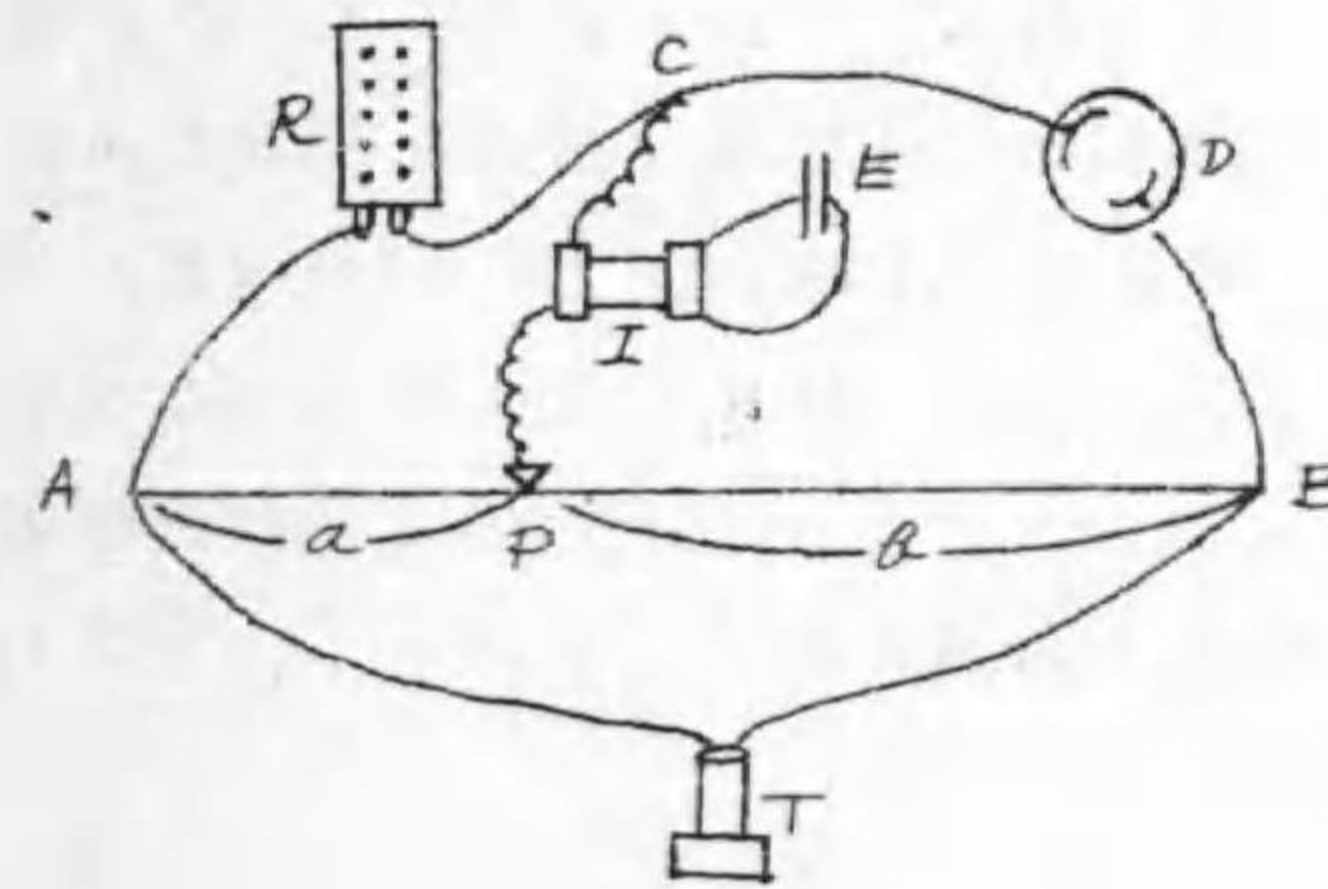
§51. 傳導度から電離度を測定する方法

電氣抵抗の單位 Ohm (§48. d 参照) の逆數を傳導度 Leitfähigkeit と稱し、その單位は 1 cm^2 の立方體の抵抗が 1 ohm である物の傳導度を採りこれを逆オーム reziprokes ohm 又は mho と稱する。導體が此の形體で w ohm の抵抗を有する時その傳導度 κ は $\frac{1}{w}$ である。此の κ をその物の比傳導度 spezifische Leitfähigkeit と稱する。同一物質の傳導度はその斷面積に比例しその長さに逆比例する。

a. 傳導度測定法

電解質溶液の傳導度の測定には大體第三十一圖の様な装置

第三十一圖



を用ゐる。此装置には振動電の大きい交流を用ゐ、分極作用(後章参照)の起らぬ様にし、電流計の代りに電話受話器を用ゐる。蓄電池 E により弱電流を送り感應コイル I に交流を起させる。コイルの兩極を C, P

に連絡する。R は抵抗 1-10000 ohm の抵抗器: D は測定すべき液を入れた容器。T は受話器。AB は白金イリヂウム又はコンスタンタンの如き細い太さ一様の金屬線で普通 1m の mm 尺上に張られる。P は此線上を左右に動く移動導子。

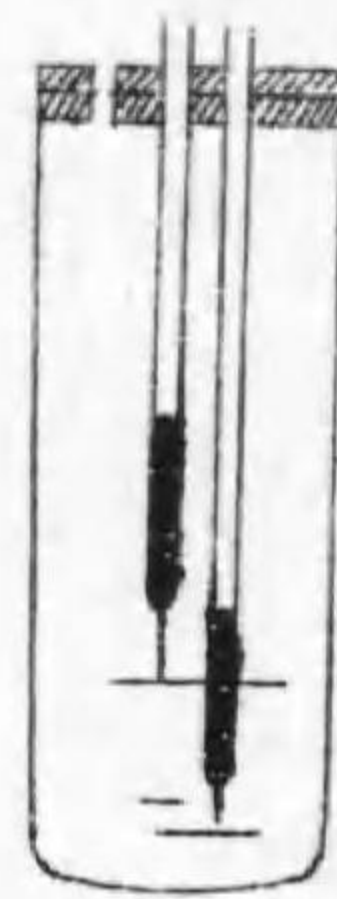
R の抵抗 W と D の抵抗 w との比が AB 線の AP の部分の抵抗 a と BP の部分の抵抗 b との比に等しいとき、

即ち

$$\frac{W}{w} = \frac{a}{b}$$

である時 A T B の導線を電流が通らないから受話器でコイルの音を聞きながら P 導子を移動し、R の抵抗を加減して受話器の音の最も低い P の位置を求める。然る時は AP, BP の比は尺で讀めるから直ちに w が求められる。

第三十二圖



D 容器の形状は種々あるが左圖の様なものが普通に用られる。電極の白金板面には分極を防ぐ爲に白金墨を附着させその表面積を大きくする。或る一種の容器を用ゐて溶液の抵抗を測定してその比傳導度を求めるにはその容器に特有の恒数である抵抗容量を定める必要がある。これには此容器の中に豫め既知の比傳導度を持った溶液を入れて其の抵抗を測定する。比傳導度が κ_0 である溶液の抵抗が w_0 と測定出来ればその容器の抵抗容量 C は $w_0 \kappa_0$ である。此の値は溶液の形體により異なる。次に此の容器で検液を測定し抵抗が w となつたならばその溶液の比傳導度 κ は

$$\kappa = \frac{C}{w} \quad C = w_0 \kappa_0 \quad \dots \dots \dots 51)$$

此の容器の C を測定するには普通鹽化ナトリウムの水溶液を使用する。

b. 當量傳導度 Äquivalent-Leitfähigkeit

上述の被検液がただ一種の溶質を含むだけであると溶液の比傳導度は 1 c.c. 立方體の傳導度であるからそれにその 1 瓦當量を含む溶液の體積 c.c. を乗じたものは 1 cm の距離に

於いて平行した二個の平面電極間に溶質の 1 瓦當量を含む溶液を置いた時の傳導度に相當する。これを當量傳導度と云ふ普通この當量傳導度を以て種々電解質溶液の傳導度を比較研究する。

今 c を溶液 1 L 中の溶質の瓦當量數即ちその規定度とし、 V を溶質 1 瓦當量を含む溶液の體積 (L) とし、又當量傳導度を Λ とすると

$$\Lambda = \frac{1000 \kappa}{c} = 1000 \nu \kappa \quad \dots \dots \dots 52)$$

當量傳導度の代りに分子傳導度 (μ)、即ち瓦當量の代りにその 1 mol を採つたものを用ゐることがある。

液體中の電解質の電離は溶液が稀薄になるに従ひ増進するから當量傳導度は稀釋度の増すに従ひ増し電離が完全になるとその極限に達しそれ以上稀釋しても変化しない。普通 ν の稀釋度に於ける當量傳導度を Λ_ν で表し、無限大の稀釋度に於けるそれを Λ_∞ で表す。

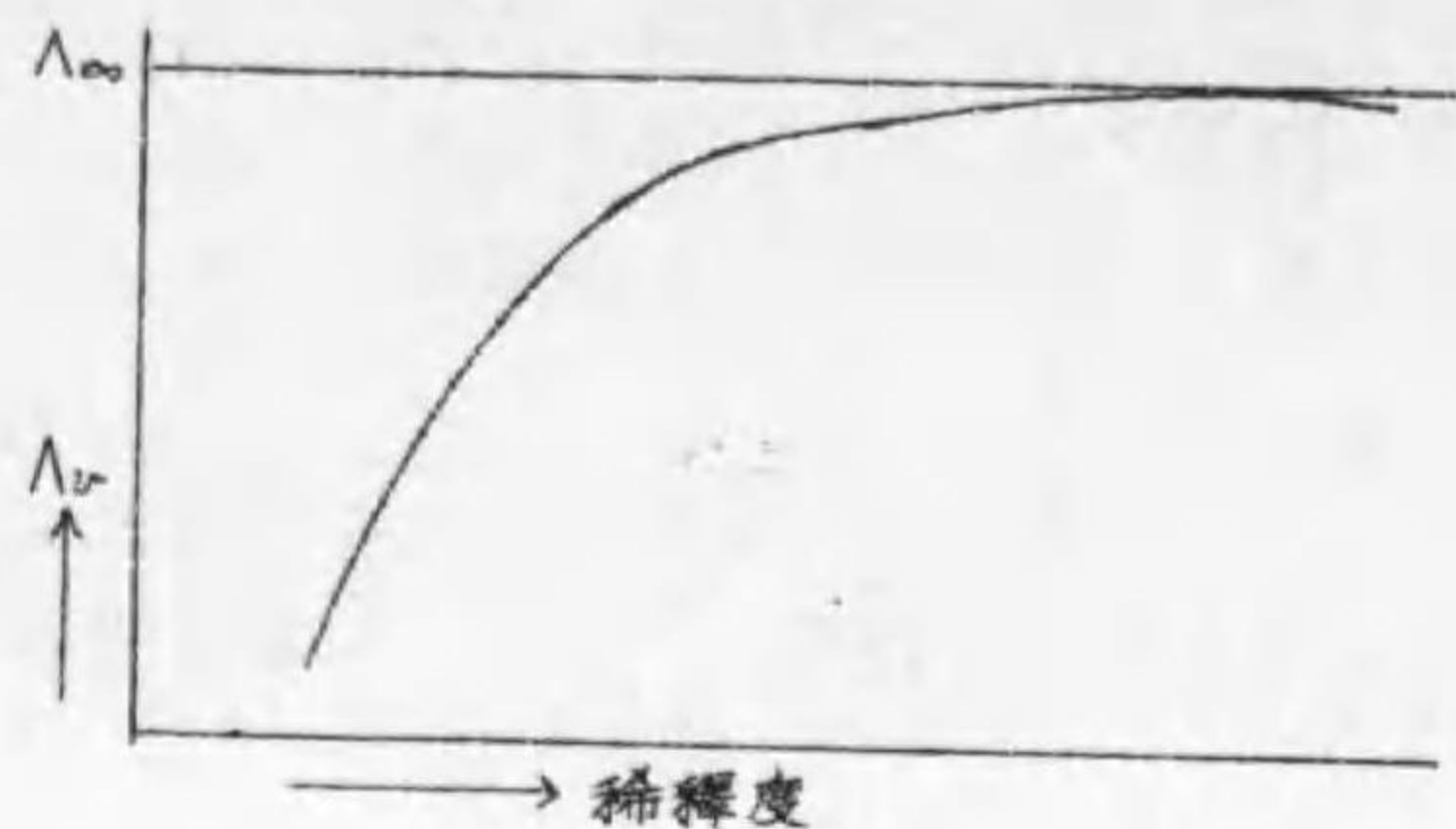
c. 電離度の計算

電離説によると溶液の傳導度は溶質イオンの移動により起るものである(溶媒イオンは暫時無視する) 故に當量傳導度 Λ_∞ は電離度完全な時 ($\alpha = 1$) の傳導度で、稀釋度 ν に於ける當量傳導度 Λ_ν は電離度 α の時のものであるから次の關係が成立する。

$$\alpha = \frac{\Lambda_\nu}{\Lambda_\infty} \quad \dots \dots \dots 53)$$

斯くして電解傳導度の測定により電離度を知ることは最も普通の方法であるが Λ_∞ の値を知ることは稍困難な場合がある。併し計算又は曲線によりその概値を求め得られる場合がある。

第三十三圖



例へば當量傳導度を種々の濃度に就いて測定すると第三十三圖の如く當量傳導度の値は稀釋度の増加と共に増加し次第に極大値に近づいて

行く。故に Λ_{∞} の概値が求められるのである。

茲に傳導度から電離度を計算するには Ion の移動速度が濃度に關係なく一定であると假定して居る。此の假定は弱電解質のあまり濃厚でない溶液にはあてはまるが強電解質にはあてはまらない。

故に若し何かの方法で溶液中の Ion の一つの濃度を知ることが出来るとその溶液に於ける電離度を知ることが出来る。

§52. イオンの輸率 Überführungszahl der Ionen

溶液を電解して行くと暫時の後溶液の濃度は陰極と陽極とで著しく異つて来る。Hittorf (1853-1859) は此事實を陰陽兩 Ion の移動速度の不等に基くものとした。

Ion の移動速度は電極の電位差, Ion の種類等により異なる。而して實驗の結果 l_a, l_x を各陰陽兩イオンの移動速度とすると、

$$\frac{l_a}{l_x} = \frac{\text{陰極に於ける濃度の減少}}{\text{陽極に於ける濃度の減少}}$$

の關係が得られた。

各電極に於いて、1瓦當量のイオンが放電した時溶液の1断面を陰イオンの n_a 瓦當量と陽イオンの n_x 瓦當量とが通

過したとすると

$$n_a + n_x = 1 \quad \dots\dots\dots 54)$$

$$\frac{n_a}{n_x} = \frac{l_a}{l_x} \quad \dots\dots\dots 55)$$

$$n_a = \frac{l_a}{l_a + l_x}, \quad n_x = \frac{l_x}{l_a + l_x} \quad \dots\dots\dots 56)$$

此の n_a 及び n_x をそれぞれのイオンの輸率と云ふ。此のイオンの輸率は一般に濃度により少量であるが変はる。濃度がある程度まで小さくなるとそれ以上は変はらない。温度の影響も少しある。

§53. イオン獨立移動の定律とイオンの輸率

Kohlrausch (1875) はイオンの移動に關し次の様な法則を確立した。

溶液中のイオンは夫々他のイオンの存在に關せず獨立に特有の速度で特種の方向に移動する。例へば K^+ は溶液中に Cl^-, Br^-, J^- の何れの陰イオンと共存しても常に同一速度で移動する。又種々の鹽類の當量傳導度 Λ_{∞} を比較して見ると次表の如くなる。

第十四表

	K	Δ	Na
Cl	130.1	21.1	109.0
NO ₃	126.5	21.2	105.9
F	111.4	21.2	90.2
Br	141.0	21.0	120.0

表により同じ陰イオンと異つた陽イオンとからなる鹽の Λ_{∞} の差は共通イオンが何であるに關係なく一定である。

同様に同じ陽イオンと異つた陰イオンとからなる鹽の Λ_{∞} の差も共通陽イオンに關しないて一定である。

斯くの如き關係は陰陽兩イオンは各々他に獨立して Λ_{∞} を構成することで説明出来る。電解質水溶液の當量傳導度の陰陽兩イオンの分擔をその移動速度 *Wanderungsgeschwindigkeit* と稱してそれぞれ Λ_a 及び Λ_k で表すと

$$\Lambda_{\infty} = \Lambda_a + \Lambda_k$$

この事實をコールラウシュの定律又はイオン獨立移動の定律 *Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen* と稱する。

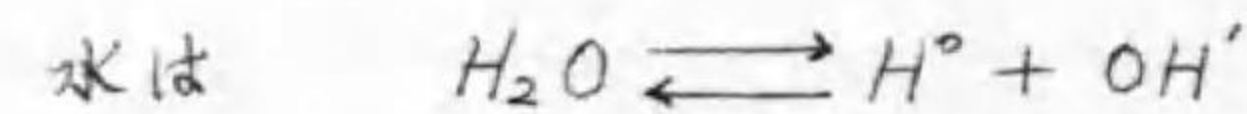
イオンの輸率はその移動速度に比例するから

$$\Lambda_k = n_k \Lambda_{\infty} \quad \Lambda_a = n_a \Lambda_{\infty} \quad \text{--- 57)$$

故に傳導度と輸率とからイオンの移動速度が計算出来る。

§54. 水の傳導度

水溶液の電解傳導度を説くに當りその傳導度は只溶質がイオンに電離しこれが電氣を導くと考へたのであるが實際は溶媒である水も一つの電解質である。



の如く電離して多少電氣を導く。水は之を非常に注意して精製してもその比傳導度は 0° で 0.1×10^{-7} mho. 18° で 0.38×10^{-7} mho. を示す。斯くの如き水の電氣抵抗は非常に大きいものであつて水 1 mm^3 の電氣抵抗は同じ 1 mm^2 の断面を有する銅線 $4 \times 10^7 \text{ Km}$ の長さの抵抗に相當する。

第九章 化學平衡と質量作用の定律

§55. 可逆反應と平衡 *Umkehrbare Reaktion u.*

Gleichgewicht.

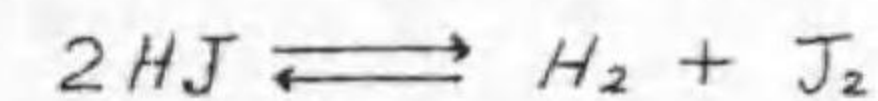
例へば、水化水素を 445° に熱すると



の如く分解し、其の分解度は $\frac{21.98}{100}$ とされてゐる。即ち水化水素の最初の濃度を 100 とするとその 21.98 だけが J_2 と H_2 とに分解する。

次に J_2 と H_2 とを分子量の割合に混じて、これを 445° に熱するときは、 $\frac{78.02}{100}$ が化合して水化水素となり、 $\frac{21.98}{100}$ は元のまゝで変化しないで残る。

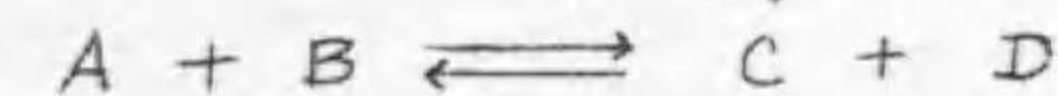
即ち HJ から出發しても、 J_2 と H_2 とから出發しても最後には同一状態に達する。一般に一つの系から出發しても、亦其の反應生成物 *Reaktionsprodukt* から出發しても最後に同一状態に達する反應を可逆反應と稱し、其の最後の状態に於いて系は平衡にあると云ふ。而してこれを次の如く示す。



水化水素の様に一分子が可逆的に分解して數分子を生ずることを解離 *Dissoziation* と稱し、加熱によつて解離するものを熱解離 *Thermodissoziation* と稱する。

§56. 質量作用の定律 *Gesetz von Massenwirkung*

今一つの化學系に於いて次の様な可逆反應があるとする。



平衡状態に於いて \longrightarrow の方向の反應と \longleftarrow のそれとがある。 \longrightarrow の方向の反應に於いて或る瞬間に於ける各物質の

濃度をそれぞれ C_A, C_B, C_C, C_D とすると、その時 \rightarrow の方向の反応速度は

$$u_1 = K_1 C_A C_B$$

\leftarrow の方向の反応速度は

$$u_2 = K_2 C_C C_D$$

此系全體として吾等が實測する反応速度は

$$u_1 - u_2 = K_1 C_A C_B - K_2 C_C C_D$$

K_1 及び K_2 は夫々反應に特殊の恒數であつて温度及び溶媒の種類により変はるけれども物質の濃度に關係しない。此等を反應速度恒數 *Geschwindigkeitskonstante* と稱する。

反應が平衡にある時は

$$u_1 - u_2 = 0$$

$$\text{從て } K_1 C_A C_B - K_2 C_C C_D = 0$$

$$\therefore \frac{C_C C_D}{C_A C_B} = \frac{K_1}{K_2} = K \quad \text{..... 58)}$$

此の K を平衡恒數 *gleichgewichtskonstante* と稱する。

此の事實を質量作用の定律と稱し、Guldberg と Waage (1867) が發表したものである。而して反應物質の濃度を其の活動量 *wirksame Masse* と云ふところから活動量の定律とも稱せられる。正確に云ふと實在の溶液では活動量は濃度に活動係數と云ふものを乘じなければならぬが普通は濃度を活動量として差支へない。

質量作用を氣體に就いて論ずる時には分壓を用ゐる方が便利である。故に C_A, C_B, C_C, C_D を氣體として其の分壓を P_A, P_B, P_C, P_D とすると、

$$PV = nRT, \quad P = CRT, \quad C = P(RT)^{-1}$$

$$\therefore C^n = P^n (RT)^{-n} \quad \text{..... 59)}$$

$$\therefore \frac{P_C^m P_D^q (RT)^{m+n}}{P_A^m P_B^n (RT)^{m+n}} = K_p (RT)^{m+n-n-m-n} \quad \text{..... 60)}$$

從て平衡恒數はこれを mol 濃度で示した場合と、分壓で示した場合と値が異なる。

$$K_p = K_c (RT)^{p+q-m-n} \quad \text{..... 61)}$$

$2HJ \rightleftharpoons H_2 + J_2$ の場合は V 容中にそれぞれ a, a, c mol 存在するとすると平衡に於ける各濃度は

$$\frac{a}{V}, \frac{a}{V}, \frac{c}{V} \text{ である。 } \therefore K = \frac{a^2 c}{a^2}$$

故に反應の前後に於いて mol 數の變化がなく

$$m+n = p+q \quad \therefore K_p = K_c$$

故に反應が何れの方法に進んでも體積の變化なく、從て體積も壓力も平衡に關係しない。故に濃度の單位も平衡恒數の値に關係がない。

§57 溶液内に於ける化學平衡

反應物質並に生成物が全部均一な液體である場合の關係は全部氣體の場合と同一である。即ち質量作用の定律が成立する。エステルの生成の平衡關係は其の一例である。



此の場合には兩側の分子數が相等しいから體積は平衡に關係しない。

今方程式の中の物質がその順に夫々 V 容中に a, a, c, d mol 存在したとし、醋酸及びアルコールの x mol が變化して醋酸エチルになった時に平衡に達したとすると

$$\frac{\frac{(c+x)}{V} \cdot \frac{(d+x)}{V}}{\frac{(a-x)}{V} \cdot \frac{(a-x)}{V}} = \frac{(c+x)(d+x)}{(a-x)(a-x)} = K \quad \text{..... 62)}$$

實驗の結果 $a = b = 1$, $c = d = 0$ の場合即ち醋酸及びエチルアルコールの各 1 mol を混じりよく熱すると、各 $\frac{2}{3}$ mol が変じてエステルになった時平衡に達する。

$$\therefore K = \frac{\frac{2}{3} \times \frac{2}{3}}{\frac{1}{3} \times \frac{1}{3}} = 4$$

此の場合 K の値は温度により殆んど変化しない。又平衡状態は全容積に無関係である。此の結果により a, b, c, d の値を種々変へて各場合の x の値を實驗により求め、又平衡式によつて理論的に計算して相比較すると實測値と計算値とがよく一致するのが認められる。

例へば酸 1 mol に対しアルコール m mol を加へた場合に生ずるエステルの量を示すと、

第十五表

m	實測値	計算値
0.05	0.05	0.049
0.18	0.171	0.171
0.33	0.293	0.311
0.50	0.414	0.423
1.00	0.667	0.667
2.00	0.858	0.845
8.00	0.966	0.945

§58. Le Chatelier の定律

温度、壓力等の様な平衡状態にある化學系を支配する因子 Faktor を変じて平衡を移動させ様とする時その平衡系はその因子の変化を減少させ様とする方向にその状態を移動する。

これを Le Chatelier の定律と稱し應用極めて廣く單に

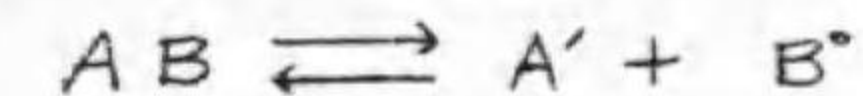
化學平衡のみならず、物理的平衡にも適用し得る。

例へば固體の溶解度に於いて若し吸熱反應であれば温度を高めやうとすると益々溶解して温度を低下せしめ様とし、又氷に壓力を加へ様とすると容積を減じて水を生じ其壓を減少させ様とする方向に平衡が移動する。此の法則は Le Chatelier - Brown の定律又は反抗の定律とも稱し一般平衡状態の移動を簡単に推知するのに極めて必要な定律である。

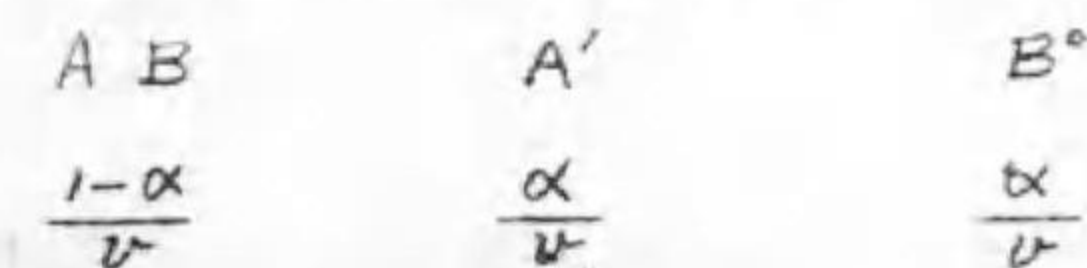
第十章 電解質と質量作用の定律

§59 稀釋律 Verdünnungsgesetz.

電解質は溶液中で其一部分が電離してイオンになつて居る。



而して電離しない分子と兩種イオンの間に平衡が成立して居る。今 1 瓦分子の溶質を v l 中に溶かしたときその電離度を α とすると分子及び各イオンの濃度は



而して稀薄溶液の法則に是等が従ふものとする

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

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} \quad (63)$$

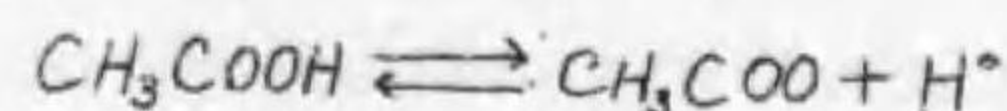
K を電解質の電離恒數 elektrische Dissoziationskonstante と稱する。又電離度を傳導度の測定により求むると

$$\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$$

$$\therefore K = \frac{\Lambda_v^2}{(\Lambda_\infty - \Lambda_v)\Lambda_{\infty v}} \quad (64)$$

斯くの如き稀釋度 v と電離度との間の關係を示す式を Ostwald の稀釋律と稱する。Kendall が 25° に於いて醋酸に就いて測定した結果は第十六表の通りである。

第十六表



$$\Lambda_\infty = 387.7$$

v	Λ	$\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$	$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$
13.57	6.086	0.0157	0.00001845
27.14	8.591	0.0222	0.00001851
54.28	12.09	0.0312	0.00001849
108.56	16.98	0.0438	0.00001849
217.1	23.81	0.0614	0.00001851
434.2	33.22	0.0857	0.00001849
868.4	46.13	0.1190	0.00001850
1737.0	63.60	0.1641	0.00001854
3474.0	86.71	0.2236	0.00001855

此の稀釋律は醋酸の如き弱電解質にのみ適用せられ、強酸強鹽基其他強電解質には不適當である。

併しながら K の値からその電解質の電離度の大小を比較し得られ、從て酸及び鹽基等の強弱も比較出来る。各種の弱有機酸の電離恒数を測定すると分子量、構造、と密接な關係を有することが分る。

次に電離恒数がわかると電離度が計算出来る。

63式から

$$\alpha = \frac{Kv}{2} \sqrt{1 + \frac{4}{Kv}} - 1 \quad (65)$$

又弱電解質に於いては其の電離度が微小で1に對し無視し得るから

$$K = \frac{\alpha^2}{v} \quad \therefore \alpha = \sqrt{Kv} \quad (66)$$

故に弱電解質に就いては66式を用ゐて毫も差支へない。

§60. 酸 Säure, 鹽 Salz 及び鹽基 Base の定義.

鹽酸の様は酸味を有し、青色リトマスを赤変し、且つ金屬と置換し得る水素原子を有する化合物を酸と稱し、斯くの如く置換して得た金屬化合物を鹽と云ふ。又金屬の水酸化物(例 NaOH) 及び酸化物の一部(例 CaO) を鹽基と稱する。鹽基の中で水に可溶性のものを特にアルカリ Alkali と云ふ。アルカリは特有の味を有し、赤色リトマスを青変する。

酸の鹽基度 Basizität は金屬で置換し得る水素原子の數で定める。

一鹽基性酸	二鹽基性酸	三鹽基性酸
einbasische Säure	zweibasische Säure	dreibasische Säure
HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄
HNO ₃	H ₂ CO ₃	H ₃ AsO ₄

鹽基の酸度 Azidität は水酸基 Hydroxylradikal の數で表す。

一酸性鹽基	二酸性鹽基	三酸性鹽基
einwertige Base	zweiwertige Base	dreiwertige Base
NaOH	Ca(OH) ₂	Al(OH) ₃
KOH	Ba(OH) ₂	Fe(OH) ₃

鹽には酸の水素原子を金屬で全部或は一部を置換することにより、正鹽 normales, 酸性鹽 saures Salz の別がある。

又鹽基の水酸基を一部酸根 Saure radical で置換したものを鹽基性鹽 basisches Salz と云ふ。

正鹽	酸性鹽	鹽基性鹽
NaCl	NaHSO ₄	Pb(OH)NO ₃
PbSO ₄		Bi(OH) ₂ NO ₃
Na ₃ PO ₄	Na ₂ HPO ₄	

§61. 酸及び鹽基の強弱

前述の如く或る物質が酸或は鹽基と稱するのは水溶液中で解離して夫々 H⁺ 或は OH⁻ を生ずるものを云ふのであるから酸及び鹽基の強弱は一定容積中に含まれる H⁺ 或は OH⁻ の濃度從て其の電離度により定まる。

ところが弱電解質ではその電離度は電離恒數に比例するから電離恒數を以て酸及び鹽基の強弱を比較することが出来る。

二種の弱電解質の同一稀釋度 v に於ける電離度を α₁, α₂ とすると

$$\alpha_1 = \sqrt{K_1 v} \quad \alpha_2 = \sqrt{K_2 v}$$

$$\therefore \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \sqrt{\frac{K_1}{K_2}} \quad \text{--- (67)}$$

第十七表

酸	化學式	電離恒數 (25°)
醋酸	CH ₃ COOH	0.0000185
一クロル醋酸	CH ₂ ClCOOH	0.00155
二クロル醋酸	CHCl ₂ COOH	0.05
三クロル醋酸	CCl ₃ COOH	0.3
プロピオン酸	CH ₃ CH ₂ COOH	0.000014
エチレン乳酸	CH ₂ OH:CH ₂ COOH	0.0000311
乳酸	CH ₃ CHOHCOOH	0.000318
安息酸	C ₆ H ₅ COOH	0.000067
オルト=トロ安息酸	C ₆ H ₄ NO ₂ COOH	0.0062
パラ=トロ安息酸	"	0.00345
メタ=トロ安息酸	"	0.0040
蟻酸	HCOOH	0.000214
石炭酸	C ₆ H ₅ OH	1.3 × 10 ⁻¹⁰
炭酸	H ₂ CO ₃	3040 × 10 ⁻¹⁰
チアン酸	HCN	570 × 10 ⁻¹⁰
硫化水素	H ₂ S	13 × 10 ⁻¹⁰

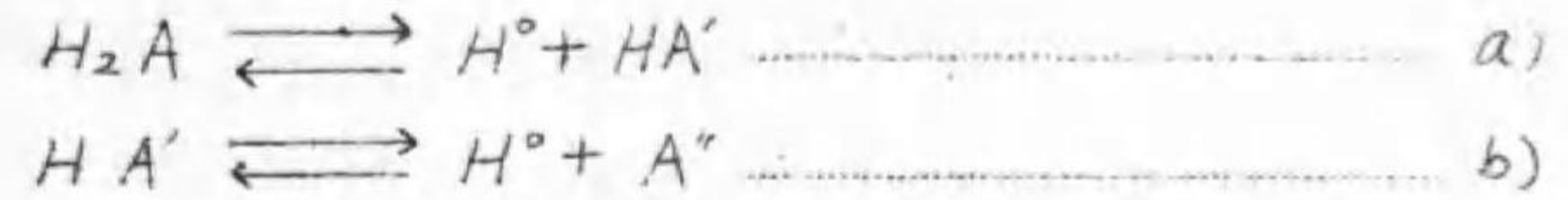
第十八表

鹽基	化學式	電離恒數 (25°)
アモニア	NH ₄ OH	0.000023
メチルアミン	CH ₃ NH ₂	0.0005
三メチルアミン	CH ₃ (NH ₂) ₃	0.000074
ピリジン	C ₅ H ₅ N	2.5 × 10 ⁻¹⁰
アエリン	C ₆ H ₅ NH ₂	1.1 × 10 ⁻¹⁰

弱酸である有機一鹽基酸を比較するとその組成及び構造とその強さとの間に種々の関係が見出される。例へば第十七表に於いて酸基 (例 CH₃) の水素をハロゲン、水酸、ニトロなどの陰性の基で置換するとその酸の電離恒數は大きくなり、その置換がカルボキシル基 (COOH) に近い程その影響が大きい。又同族の化合物では分子量が大きくなる程電離恒數が減少する。

多鹽基酸は數階段に電離するが、普通第二段以下の電離は第一段に比し極めて小さい。

例へば



の如く電離し、其の各段の電離恒數を K₁ 及び K₂ とし、酸の濃度を C mol/L とすれば

$$\text{(a)より} \quad [H^+][HA'] = K_1[H_2A] \quad \text{--- i)}$$

$$\text{(b)より} \quad [H^+][A''] = K_2[HA'] \quad \text{--- ii)}$$

A を含む成分の濃度の總和は酸そのものの全濃度に等しい。

$$\text{故} \quad [H_2A] + [HA'] + [A''] = C \quad \text{--- iii)}$$

而して陰イオンと陽イオンとの總量は等しいから

$$[H^+] = [HA'] + [A''] \quad \text{--- iv)}$$

i, ii, iii, iv から夫々の値を計算することが出来る。

[A''] は酸の濃度が小さくない時には極めて微少であるから無視してもよい。

例へば、硫酸は次の如く電離する。



炭酸は



後者の第二段の電離は普通は無視して差支へない。

鹽基の中で NaOH, KOH の如き鹽基は強電解質で鹽酸, 硝

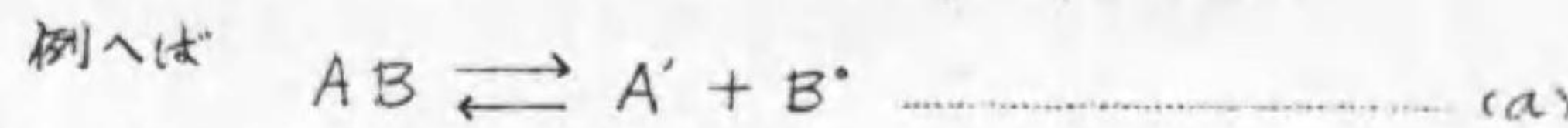
酸等に匹敵する。アモニアの水溶液は次の如く電離する。



此の場合一部分だけが二段の電離をする。従て溶液全體は弱電解質の性質を帯びる。

一般に強電解質の電離度は温度が昇るに従ひ減少するが弱電解質ではまちまちである。

§62. 共通イオンを生ずる二電解質の混合溶液



の様に電離する弱電解質の溶液に



の様に共通イオンを電離する電解質を加へる場合に (a) と (b) とから生ずる A' の濃度を夫々 [A₁] 及び [A₂] とすると (a) に就いては弱電解質であるから稀釋律により

$$K = \frac{[\text{A}'] [\text{B}^{\circ}]}{[\text{AB}]} \quad \text{..... (68)}$$

これに (b) を加へると

$$K' = \frac{\{[\text{A}_1] + [\text{A}_2]\} [\text{B}^{\circ}]}{[\text{AB}]} \quad \text{..... (69)}$$

即ち A' の濃度が増すから K を一定に保つ爲には、AB の濃度が増す即ち (a) の電離度が減少しなければならぬ。

故に一般に或電解質の電離度は共通イオンを有する電解質の混合により減少することになる。

此の場合に両者が弱いが、一方が強く他方が弱いかにより此の關係式は簡單になる。

a) 共通イオンを生ずる弱酸の場合

弱酸 HA₁ 及び HA₂ の濃度を夫々 C₁ 及び C₂ とし、その電離度を α₁ 及び α₂ とする。而して混合により夫々の電離度が α₁' 及び α₂' になつたとする。更に混合溶液に於ける [H⁺]

を C_H とし、液を混合すると次の關係が成立する。



此の時の各濃度は C₁(1-α₁) C_H C₁α₁

$$\text{故に } K_1 = C_H \frac{C_1 \alpha_1'}{C_1(1-\alpha_1')} = C_H \frac{\alpha_1'}{1-\alpha_1'} = (C_1 \alpha_1' + C_2 \alpha_2') \times \frac{\alpha_1'}{1-\alpha_1'} \quad \text{..... (70)}$$

第二の酸に就いては

$$K_2 = C_H \frac{C_2 \alpha_2'}{C_2(1-\alpha_2')} = C_H \frac{\alpha_2'}{1-\alpha_2'} = (C_1 \alpha_1' + C_2 \alpha_2') \frac{\alpha_2'}{1-\alpha_2'} \quad \text{..... (71)}$$

$$\text{上の二式から } \frac{\alpha_1'(1-\alpha_2')}{\alpha_2'(1-\alpha_1')} = \frac{K_1}{K_2} \quad \text{..... (72)}$$

ところが弱電解質であるから 1-α₂' = 1-α₁' ÷ 1 となるから

$$\frac{\alpha_1'}{\alpha_2'} = \frac{K_1}{K_2} = \text{Konst.} \quad \text{..... (73)}$$

故に共通イオンを有する弱電解質を混合すると各電離度は変はるけれども其の比は殆んど一定である。

例へば 25° に於いて醋酸 (K = 1.85 × 10⁻⁵) 及び蟻酸 (K = 2.14 × 10⁻⁴) の混合溶液に於いてはそれ等の酸の濃度に関係なく、醋酸と蟻酸との電離度の比は次の通りである。

$$\frac{1.85 \times 10^{-5}}{2.14 \times 10^{-4}} = \frac{1}{11.6}$$

b) 弱電解質にそれと共通イオンを生ずる強電解質との混合。

例へば醋酸 (AH) に強電解質である中性鹽醋酸ソーダ (ANa) を混合する場合に AH 及び ANa の濃度を夫々 C₁ 及び C₂ とし、混合溶液に於ける電離度を α₁、α₂ とし、酸の電離恒数を求めると、

$$K = (C_1 \alpha_1 + C_2 \alpha_2) \cdot \frac{\alpha_1}{1-\alpha_1} \quad \text{..... (74)}$$

然るに 1-α₁ ÷ 1, α₂ ÷ 1 と見做し得るから

$$K = \alpha_1 (\alpha_1 C_1 + C_2) \quad \text{..... (75)}$$

茲に α , C_1 は混合溶液中に於いて AH から生ずる H° の濃度であるから極めて小で ANa の全濃度に比較して C_1 , C_2 の差が余り大きくない時には無視してもよい。

$$\therefore K = \alpha_1 C_2 \quad \text{或は} \quad \alpha_1 = \frac{K}{C_2} \quad \text{-----} \quad 76)$$

即ち此の場合にはその溶液に於ける弱酸の電離度即ち H° の濃度は共存する鹽の濃度に反比例する。

斯くの如く弱酸又は弱鹽基の溶液に其の鹽類を加へて更に著しく水素イオン又は水酸イオンの濃度を減少せしむることは後述の溶解積 (§69) と共に分析化學に於いて屢々利用される現象である。

次に此の混合溶液中の酸の水素イオン濃度 $[H_2^{\circ}]$ と酸が單獨に存在する時の水素イオン濃度 $[H_1^{\circ}]$ との関係は次の通りである。

$$\frac{[H_2^{\circ}]}{[H_1^{\circ}]} = \frac{1}{[C_2]} \sqrt{\frac{K}{v}} \quad \text{-----} \quad 77)$$

v は稀釋率

例. 25°C に於いて醋酸の 0.1 規定液に於ける水素イオン濃度は、第 67 式により $\alpha = \sqrt{0.0000185 \times 10}$ であるから
 $[H^{\circ}] = 0.1\alpha = 0.00136$

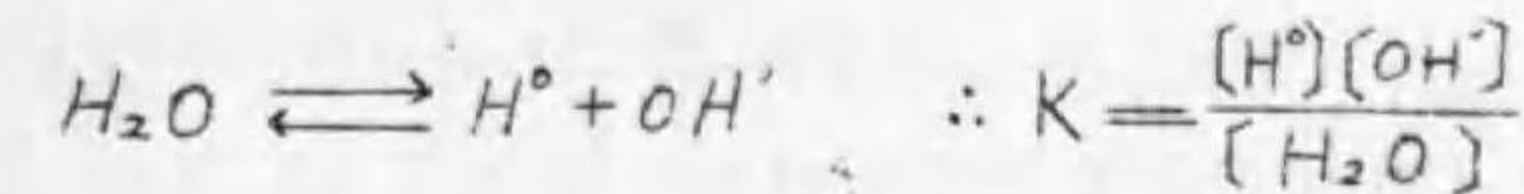
此の溶液中に醋酸ソーダが 0.1 規定の割合に存在して其の電離が完全であるとする、その溶液中の水素イオン濃度は第 77 式により

$$[H_2^{\circ}] = \frac{0.00136}{0.1} \sqrt{\frac{0.0000185}{10}} = 0.0000185$$

即ち酸と中性鹽とが同一の濃度で存在すると溶液中の水素イオンの濃度はその酸の電離恒數に等しくその溶液の濃度に関係しない。

§63. 水のイオン積

水は實驗的に充分純粹なものでも多少の電氣傳導度を有する。故に其の一部分は次の如く電離する。



水の電離しない部分の濃度は稀薄溶液に於いても同様であるが電離した部分に比し極めて大であるから一つの恒數と見做してよい。

$$\therefore K[H_2O] = [H^{\circ}][OH^{\circ}] = \text{konst.} = K_w \quad \text{-----} \quad 78)$$

これを水のイオン積 (Ionenprodukt) と稱する。從來得られた最純の水の比傳導度から計算すると

$$[H^{\circ}] = [OH^{\circ}] = 0.78 \times 10^{-7} \quad 18^{\circ}C. \quad \text{-----} \quad 79)$$

$$\therefore K_w = [H^{\circ}][OH^{\circ}] = 0.61 \times 10^{-14} \quad 18^{\circ}C. \quad \text{-----} \quad 80)$$

$$= 1.06 \times 10^{-14} \quad 25^{\circ}C.$$

稀薄溶液では溶液中の $[H^{\circ}][OH^{\circ}]$ は K_w に等しいと見做してよい。

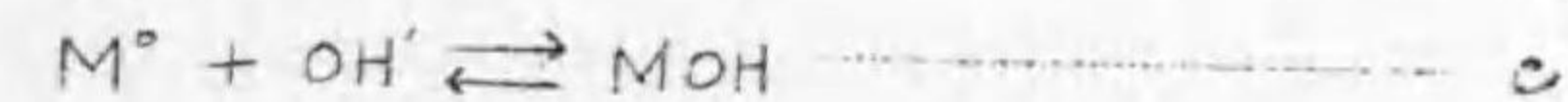
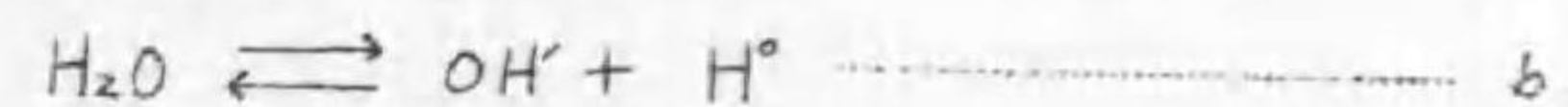
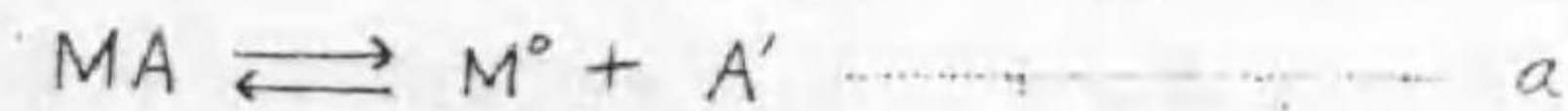
普通 20°-25° では水のイオン積は次の値を採る。

$$[H^{\circ}] = [OH^{\circ}] = 1 \times 10^{-7}$$

$$\therefore [H^{\circ}][OH^{\circ}] = 1 \times 10^{-14} \quad \text{-----} \quad 81)$$

§64. 加水分解 Hydrolyse

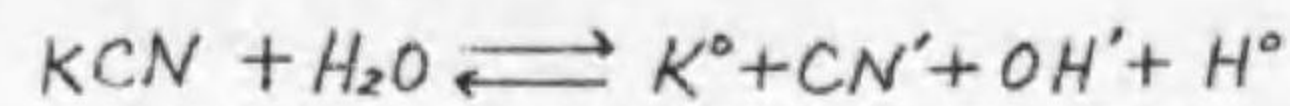
或る鹽を水に溶解するとその電離度に従つて電離し、水も亦僅かながら H° と OH° とに電離するから次の様な平衡式が成立する。



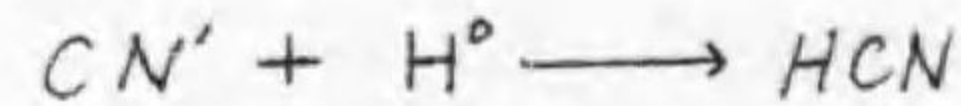
此等の平衡式を次の四つの場合に分けて考へて見る。

a) MA が強酸と強塩基とからなつてゐる場合 (例へば $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$) には、 HCl 、及び NaOH 等は共に強電解質であるから電離度は 1 に近く平衡式には別段変化を生じない。

b) MA が弱酸と強塩基とから成る鹽 (例へば KCN , Na_2CO_3) 例へば KCN に就いて見ると



に於いて KOH は強電解質であるから大部分溶液中に K^+ 及び OH^- となつて存在するが HCN は弱電解質であるから電離度が小さく、



の如くイオンの大部分は電離しない HCN を形成して溶液中に存在する。故に溶液中の H^+ の濃度が減少し平衡が破れ、更に水の一部が電離する。此の H^+ は更に CN^- と結合して HCN を生じ、斯くて溶液中に於いて $\frac{[\text{CN}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCN}]} = K$ なる平衡が成立するまで HCN に変化する。其の結果は溶液中に於いて OH^- は H^+ に比して濃度が大きくなり溶液全體は鹽基性を呈する。斯くの如く鹽の一部が水の爲に分解を受けることを加水分解或は水解と稱する。

次に加水分解度に就いて説明する。今水 V L 中に MA 1 mol が溶解して居り其の x mol が加水分解を受けたとする。MA の電離度を α_1 、生じた鹽基のそれを α_2 とし、生じた酸の電離度は微小の爲之を無視する。然る時は MA が加水分解して生ずる陰イオン A' の全部は酸 AH に変はると見られるから

$$[\text{AH}] = \frac{x}{V} \quad \dots\dots\dots 82)$$

$$\text{故に残存する } [\text{MA}] = \frac{1-x}{V} \quad \dots\dots\dots 83)$$

であり、此のものの電離度は α_1 であるからこれから生ずる A' の濃度は

$$[\text{A}'] = \frac{(1-x)}{V} \cdot \alpha_1 \quad \dots\dots\dots 84)$$

次に生ずべき鹽基 MOH の量は AH と同量ではあるが、 MOH の電離度は α_2 であるから MOH から生ずる OH' の濃度は

$$[\text{OH}'] = \frac{x}{V} \alpha_2 \quad \dots\dots\dots 85)$$

次に水は 1 部分電離するから

$$[\text{H}^+][\text{OH}'] = K_w$$

$$\therefore [\text{H}^+] = K_w \cdot \frac{V}{x \alpha_2}$$

而して $\text{AH} \rightleftharpoons \text{A}' + \text{H}^+$ は弱電解質であるから次の如き平衡式が得られる。

$$K_s = \frac{[\text{H}^+][\text{A}']}{[\text{AH}]}$$

これにそれぞれの濃度を代入すると

$$K_s = K_w \cdot \frac{V}{x \alpha_2} \times \frac{(1-x) \alpha_1}{V} \times \frac{V}{x} = K_w \frac{(1-x) \alpha_1}{x^2 \alpha_2} V \quad \dots\dots\dots 86)$$

MA、及び MOH は共に強電解質であるから $\alpha_1 \doteq \alpha_2 \doteq 1$ と見做し得る。

$$\therefore \frac{K_w}{K_s} = \frac{x_2}{(1-x)V} = K_h \quad \dots\dots\dots 87)$$

此の $\frac{K_w}{K_s} = K_h$ を加水恒數 Hydrolysenkonstante と稱する。

上式から加水分解度を求むると

$$x = -\frac{VK_w}{2K_s} + \sqrt{\frac{V^2}{4} \left(\frac{K_w}{K_s}\right)^2 + \frac{VK_w}{K_s}} \quad \dots\dots\dots 88)$$

x は正であるから負號を棄てる。

- 一般に K_s は K_w に比し非常に大きいから $\frac{K_w}{K_s}$ の値は微小である故に次の如く書き換へることが出来る。

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_w}{K_s}} = \text{Konst} \cdot \sqrt{V} \quad \dots \dots \dots 89)$$

故に此の場合に於ける加水分解度は溶液の全溶積の平方根に比例する。

c) MA が強酸と弱鹽基とからなつてゐる鹽 (例 FeCl_3 , CuSO_4 等) b) の場合と反對に生ずる酸が強い電解質であり、鹽基が弱電解質であるから、溶液中に H^+ の過剰を生ずる様になり溶液全體は酸性を呈するに至る。此の場合の加水分解度はその形が全く 89 式と同様であるが、只弱鹽基の電離恒數 K_b が K_s と入れ代はるだけである。

d) MA が弱酸と弱鹽基とからなる鹽 (例醋酸アニリン)

此の鹽から生ずる MOH 及び AH は共に弱電解質であるがその鹽 MA は強電解質であるからその電離度を 1 とし、その加水分解度を α とすると MOH 及び AH の濃度は何れも $\frac{\alpha}{V}$ 、 M^+ と A' との濃度は共に $\frac{1-\alpha}{V}$ であるから

$$\text{MOH に就いて } K_b = \frac{[\text{OH}'](1-\alpha)}{\alpha}$$

$$\text{AH に就いて } K_s = \frac{[\text{H}'](1-\alpha)}{\alpha}$$

$$\therefore K_s \cdot K_b = \frac{[\text{H}'][\text{OH}'](1-\alpha)^2}{\alpha^2} = K_w \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha^2} \quad \dots \dots \dots 90)$$

$$\therefore \frac{K_w}{K_s \cdot K_b} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2} \quad \dots \dots \dots 91)$$

$$\text{又は } \frac{\alpha}{1-\alpha} = \sqrt{\frac{K_w}{K_s \cdot K_b}} \quad \dots \dots \dots 92)$$

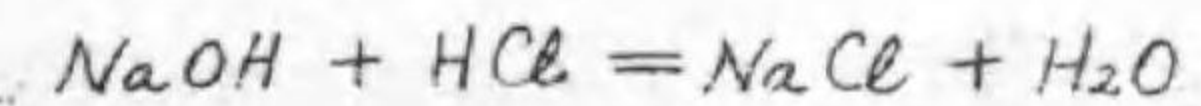
故に此の場合に於ける加水分解度は溶液の容積即ち濃度に無關係である。

加水分解度の測定

此の方法は種々ある。1) K_w 及び K_s 又は K_b を知り 89, 92 式から求める法, 2) 氷點降下法による法, 3) 電氣傳導度から求める法 4) 加水分解の速度恒數を比較する方法, 5) 濃淡電池を用ゐる方法, 等がある。

§65. 中和 Neutralisation

中和とは酸と鹽基との當量が作用して鹽と水とを生ずる反應である。換言すると酸の H^+ と鹽基の OH' とが結合して中性の水となりその各の濃度が 1 L に就き 10^{-7} 瓦當量になるまで減少する作用である。

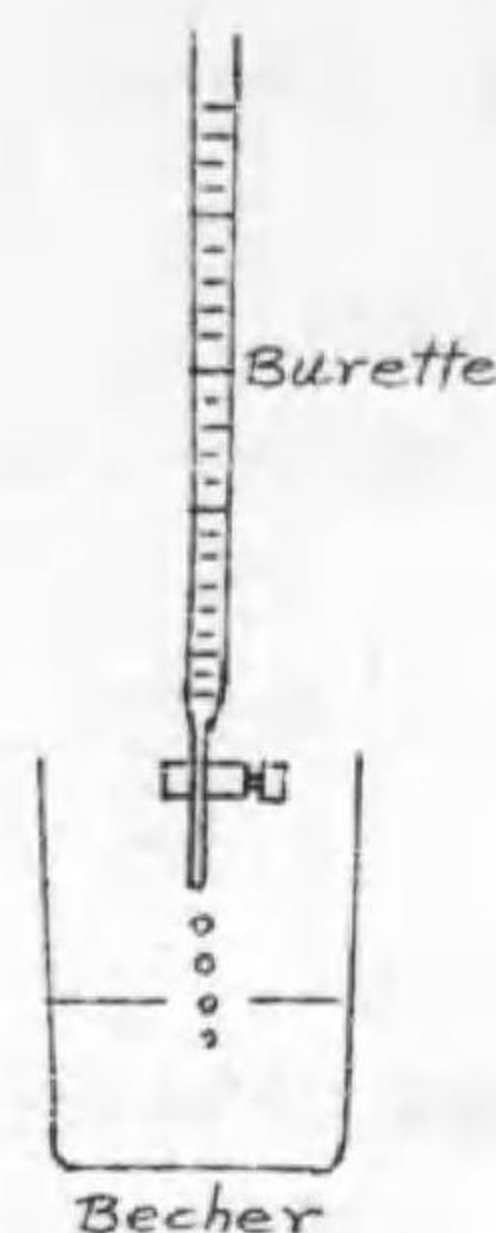


故に一方の濃度が知れて居れば他の濃度を定めることが出来る。斯様に中和によつて酸或はアルカリの濃度を測定することを酸定量 Acidimetrie 及びアルカリ定量 Alkalimetrie と云ふ。斯かる方法を容量分析 Massanalyse と稱し、容量分析には此他に酸化法 Oxydationsverfahren od. Oxydimetrie, 沈澱法 Jodometrie, 沈澱法 Niederschlagsmethode 等がある。(分析化學に於いて與へられた物質が如何なる成分からなるかを檢する方法を定性分析 qualitative Analyse と稱し、與へられた物質中に或る成分が如何程の量だけ含まれるかを定むる方法を定量分析 quantitative Analyse と稱す。定量分析を普通重量分析 Gewichtsanalyse, 容量分析 Massanalyse, 瓦斯分析 Gasanalyse に大別する。)

中和法では標準規定液として蓆酸 ($\text{COOH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶を 63.029 g (1 瓦當量) 又は炭酸ソーダ Na_2CO_3 を 53.00 g (1 瓦當量) を 1 L に溶解したものを標準とする。之等の規定液を用ゐてアルカリ又は酸の溶液を滴定 titirieren し中和に

同體積を有するならば其の濃度は1規定である。若し2倍を要したら2規定である。

第三十四圖



斯くして此のアルカリ又は酸規定液を用ゐて他の酸又はアルカリの濃度を定めそれ等の規定液を作る。中和の終結點を知るには普通示薬Indikatorを用ゐ其の色の变化する點を以て大體中和點とする。

§66. 水素イオン濃度 Wasserstoff-ionenkonzentration.

水溶液に於いては常溫で

$K_w = 1 \times 10^{-14}$ であるから $[H^+]$ が増せば $[OH^-]$ が減じ、その相乗積は

常に一定である。故に液の酸性及び鹽基性は H^+ 濃度のみで示すことが出来る。例へば

- $[H^+] > 10^{-7}$ od. $[OH^-] < 10^{-7}$ 酸性
- $[H^+] = 10^{-7}$ od. $[OH^-] = 10^{-7}$ 中性
- $[H^+] < 10^{-7}$ od. $[OH^-] > 10^{-7}$ アルカリ性

元來水素イオン濃度を表はすのに $[H^+]$, $[H^]$, C_H , n 或は $[OH^-]$, $[OH^-]$, C_{OH} , oh 等の記號が用ゐられて居るが、生物學上取扱ふ水素イオン濃度は非常に微小であり斯かる微小の數字を取扱ふ事は往々不便であるので現今では多く其濃度を常用對數を以て表し且つ其符號を変へたものを用ゐる。これを水素指數(水素イオン指數) Wasserstoffexponent と云ふ。これを表すに P_H , p_H , PH 等の符號を用ゐる。 P_{OH} 等で OH^- 濃度を表してもよいが普通は用ゐられない。

$$P_H = -\log_{10} [H^+] = \log_{10} \frac{1}{[H^+]}$$

$$P_{OH} = -\log_{10} [OH^-] = \log_{10} \frac{1}{[OH^-]}$$

$$[H^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7} = 0.0000001 \text{ normal 是}$$

$$\log [H^+] = \log [OH^-] = -7$$

$$\therefore P_H = P_{OH} = 7$$

今例を取つて見る。

$$1) [H^+] = 2.0 \times 10^{-7}$$

$$\log [H^+] = \log 2 + \log 10^{-7} = 0.301 - 7$$

$$= -6.699 \quad P_H = 6.699 \text{ 酸性}$$

$$2) P_H = 6.70, \log [H^+] = -6.70 = 0.30 - 7.00$$

0.3 の逆對數は 2.0

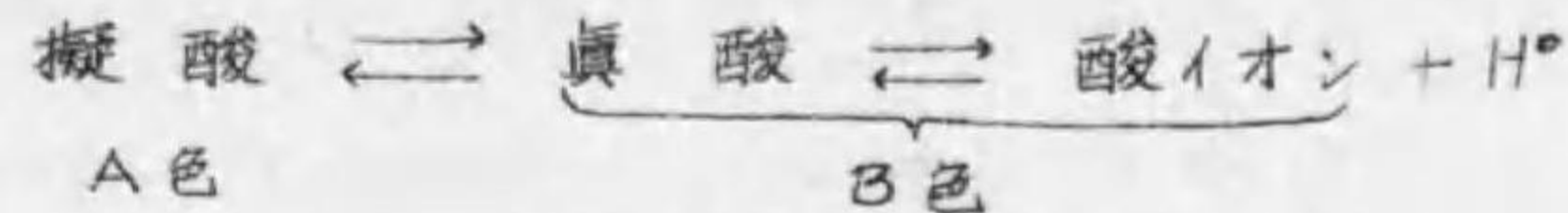
$$\therefore [H^+] = 2 \times 10^{-7}$$

次に中和の際の H^+ 濃度の変化に就いて考へて見る。一般に酸と鹽基との中和點に近いところでは少量の酸又は鹽基を加へることにより P_H に非常に大きな变化を生ずるから完全な中和點即ち $P_H = 7$ を見出す事は困難である。従つて誤差は免れ難い。此の誤差を出来るだけ少くするには用ゐる酸又は鹽基の濃度の小さいもの例へば $\frac{1}{10} N$, $\frac{1}{100} N$ の規定液を使用する。

§67. 指示薬 Indikator

容量分析に於いて其の終結點を知る爲に普通指示薬を用ゐる。此の指示薬の中で酸及びアルカリの定量に使用されるものは大體有機酸でその酸性及びアルカリ性に於ける色の变化を利用する。此の色の变化はその指示薬が互變で、他のものは眞酸であつてその分子及びイオンは擬酸と明瞭に異色を有するものでなければならぬ。又その酸は中和に使用せられる酸よりも遙かに弱酸である必要がある。今互變異性體の色を A 及び B とす

ると溶液中で



の様な平衡が成立する。今指示薬がそれよりも着しく強い酸に出會ふと H° の濃度が増加するからその平衡は左方へ全部移り溶液は A 色を呈するに至る。これに反しそれがアルカリと出會へば H° の濃度が減少し平衡は全然右方へ移り溶液は B 色を呈する。故に指示薬が中和を示す點はその丁度半分が擬酸の形として存在し溶液が A と B との混合色を呈する時である。此の中和點を示すときの H° 濃度は指示薬により異なる。

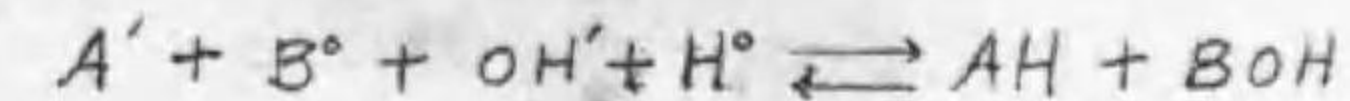
次に其の例を示す。

第十九表

Indikator	Säure	Alkali	pH (neutral)
Kristallviolett (Base)	grün	violett	0.0—2.0
Methylorange (Säure)	rot	gelb	3.1—4.4
Methylrot (")	rot	gelb	4.2—6.3
Lackmus (")	rot	blau	5.7—7.0
<i>p</i> -Nitrophenol (")	farblos	gelb	6.8—8.0
Kresolrot (")	gelb	rot	7.2—8.8
Phenolphthalein (")	farblos	rot	8.3—10.5

普通に使用せらるる Methylorange は稍強い酸性の指示薬であつてかなり酸性の範圍で変色する。故に弱酸は未だ完全にアルカリで中和されない時に Methylorange が鹽基として作用し、色の変化を起すから不適當である。併し弱鹽基、強酸を適定する場合にはそれ等が中和されてから始めて変色するから適當である。Phenolphthalein は極めて弱い酸であるから強酸と強鹽基との中和には實際上酸が全く中和されて後

Phenolphthalein が Alkali と作用して変色するから適當である。又醋酸の様な弱酸でも尚 Phenolphthalein より強酸であるから醋酸が微量ある間は Phenolphthalein はアルカリと作用しないから此の場合にも適する。併し酸をアモニア水の如き弱鹽基で中和適定する様な場合には



の如く加水分解して A' が存在し難くなる故に中和點を過ぎて尚過剰に NH_4OH を加へないと弱酸である Phenolphthalein と反應しないから終結點が不明瞭従て不適當である。

Lackmus は以上二つの指示薬の中間に位するか滴定の指示薬としては普通用ゐられない。以上の如く指示薬は完全な中和點を示さないがこれを適當に選擇使用すれば普通の實驗には差支へないのである。

§68 調節液 (緩衝液) Puffer Lösung

弱酸又は弱鹽基が其鹽類と共存する溶液中の H° 濃度は是等兩物質の絶對量に無關係で其の量の比によつて定まる。

$$[\text{H}^{\circ}] = K \frac{[\text{弱酸或は弱鹽基}]}{[\text{鹽}]}$$

故に此の兩者を適量だけ混合するとある程度まで任意の H° 又は OH' の濃度の溶液を製することが出来る。此の緩衝液は數多種類がある。

第二十表

PH	0.2m Na ₂ HPO ₄ (c.c.)	0.1m 枸橼酸 (c.c.)	PH	0.2m Na ₂ HPO ₄	0.1m 枸橼酸
22	0.40	19.60	52	10.72	9.28
24	1.24	18.70	54	11.15	8.85
26	2.18	17.82	56	11.60	8.40
28	3.17	16.83	58	12.09	7.91
30	4.11	15.89	60	12.63	7.37
32	4.94	15.06	62	13.22	6.78
34	5.70	14.30	64	13.85	6.15
36	6.44	13.56	66	14.55	5.45
38	7.10	12.80	68	15.45	4.55
40	7.71	12.29	70	16.47	3.53
42	8.24	11.72	72	17.39	2.61
44	8.82	11.18	74	18.17	1.83
46	9.35	10.65	76	18.73	1.27
48	9.86	10.14	78	19.15	0.85
50	10.30	9.70	80	19.45	0.55

緩衝液は生物化学、栄養化学等の研究上利用が多い。例へば、生理的食鹽水、Ringer, Lock, Tyrode氏等の溶液に緩衝液を混じるのは H⁺濃度の急激な変化を防ぎ注射により生體に害のない様にするのである。

第二十一表

	Ringer氏液	Lock氏液	Tyrode氏液
NaCl	0.56 ^g	0.9 ^g	0.8 ^g
MgCl	—	—	0.01
KCl	0.014	0.042	0.02
CaCl ₂	0.012	0.024	0.02
NaHCO ₃	0.02	0.01—0.03	0.1
NaH ₂ PO ₄	0.001	—	0.005
葡萄糖	0.2	0.1—0.25	0.1
水	100	100	100

Ringer, Lock氏液は人體に Tyrode氏液は兎體に主として用ゐられる。

又細菌の培養基 Nährboden, 膠質溶液の沈澱, 膨化等の状態变化の研究, 或は又酵素, 蛋白質等の研究等には H⁺濃度が密接な關係を有する故にこれを一定に保つ必要がある。

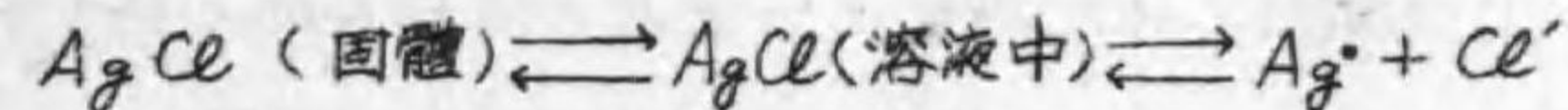
§69 溶解積 Löslichkeitsprodukt.

強電解質の溶液に就いては質量作用の定律は適用されないが溶解度の甚だ小さい電解質の飽和溶液に於ける平衡に就いてはたとへそれが強電解質であつても質量作用の定律が適用出来る。

即ち $K(MA) = [M][A] = S$ (95)

の關係が成立する。電離しない分子の濃度[MA]は飽和溶液に於いては一定温度で一つの恒數である。故に[M][A]の積の値も亦一つの恒數である。これをSを以て表し其の電解質の溶解積と云ふ。溶液中のそれ等のイオンの濃度の積が溶解積以上になるとその餘分のイオンは MA と云ふ不電離分子となり沈澱するのである。

今鹽化銀の飽和溶液に於いて飽和溶液中に溶解しないで殘存する固體と溶液中の不電離分子とイオンとの間には次の如き關係式が成立する。



故に一定温度で $[Ag^+][Cl^-] = K[AgCl] = S$

然るに鹽化銀の様な溶解度の極めて小さいものでは溶解したものは殆ど全部電離してゐると見做して差支へないからイオンの濃度はその溶解度と相等しい。

次にこれに共通イオンを生ずる電解質 HCl, 或は NaCl の様なものを加へると Cl⁻を増加すると同時に電離度は減少す

るが、液は既に飽和して居るから沈澱をそれだけ析出することになる。故に硝酸銀の水溶液に鹽化物を加へて鹽化銀を沈澱せしむる際に鹽化物の濃度を大ならしむるほど鹽化銀の沈澱は完全になる。

例 鹽化銀の溶解度は 25° に於いて $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。此の飽和溶液 1 L に AgNO_3 溶液を加へて $[\text{Ag}^{\circ}]$ を $\frac{1}{10} \text{ N}$ にするとき $[\text{Cl}^{\circ}]$ の濃度の変化如何。

解 AgCl の飽和溶液に於いて

$$[\text{Ag}^{\circ}] = [\text{Cl}^{\circ}] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

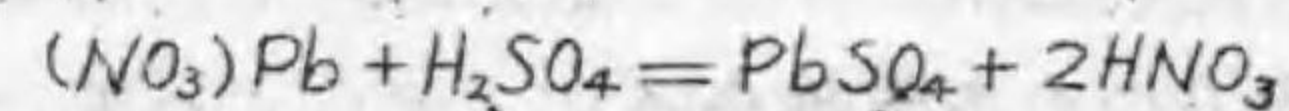
然るに AgNO_3 を加へた後には

$$[\text{Ag}^{\circ}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

$$\text{故に } [\text{Cl}^{\circ}] = \frac{S}{[\text{Ag}^{\circ}]} = \frac{10^{-10}}{10^{-1}} = 10^{-9} \text{ mol/L}$$

即ち $[\text{Cl}^{\circ}] = 10^{-5} \text{ mol/L}$ から 10^{-9} mol/L にまで減少する。故に AgNO_3 を以て完全に沈澱させるためには前述の如く稍過剰の AgNO_3 を加へる必要がある。

以上の理由は分析化學に於いて一般溶液中から沈澱を生せしむる時に屢利用せらる。又硝酸鉛の水溶液から硫酸により硫酸鉛を沈澱せしめ



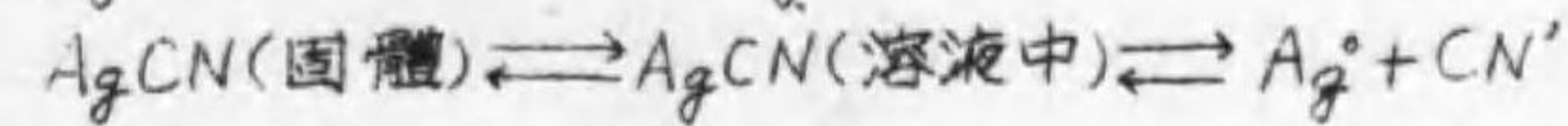
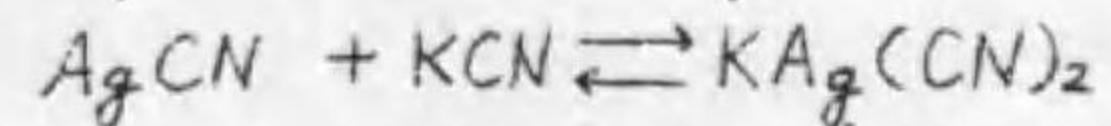
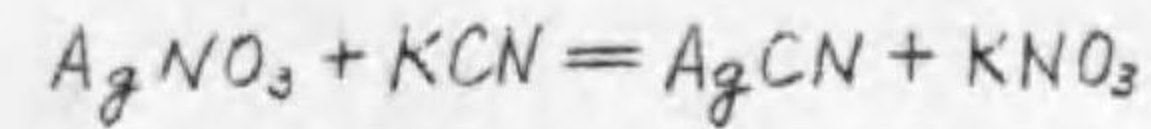
此の沈澱を先づ稀硫酸で洗滌するのは $[\text{SO}_4^{\circ}]$ $[\text{Pb}^{\circ}]$ の積を溶解積以上に保たしめ洗滌による沈澱の溶解を防ぐ爲である。

§70 沈澱の溶解

前述の如く一般にある鹽の溶液中に共通イオンを生ずる他の電解質が加へられると始めの鹽の溶解度を減少するが、然らざる場合もある。

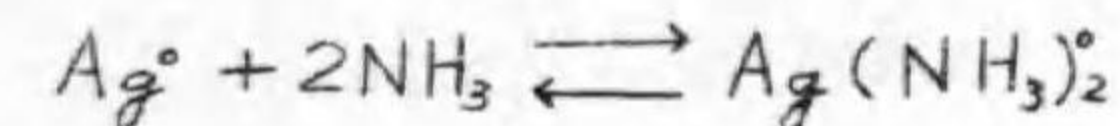
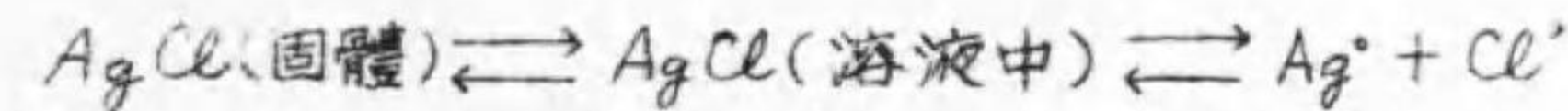
(a) 錯イオン Komplexion を生ずる事により溶解する場合。

例へば、硝酸銀の水溶液にチアン化カリウムを加へるとチアン化銀 AgCN の白色沈澱を生ずるが更に加へると再び溶解する。



の如き平衡が先づ成立し、此の Ag° を $\text{Ag}(\text{CN})_2^{\circ}$ と云ふ別個の錯イオンに変ずる爲 Ag° の濃度が減少し Ag° と CN° との濃度の積が溶解積以下になるから平衡は左より右へ移行し AgCN の沈澱が溶ける。

次に共通イオンを加へない場合にも錯イオンを生じ沈澱が溶解する場合がある。例へば鹽化銀がアムモニア水に溶けるのは、



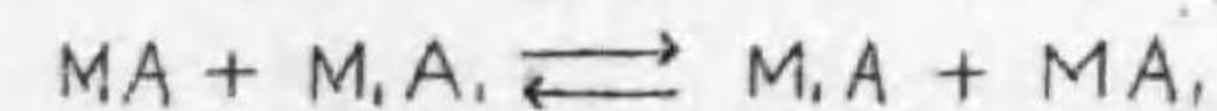
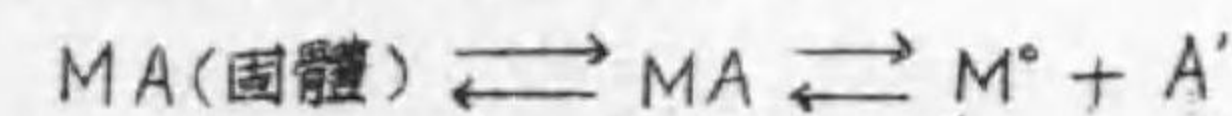
$$\therefore K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{\circ}]}{[\text{Ag}^{\circ}][\text{NH}_3]^2}$$

即ち Ag° の濃度が減少し従て之を補ふために AgCl は溶解する。又同一の濃度のアムモニアに對して Ag° の濃度が大きい程 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{\circ}$ を生じ易く即ち溶解し易いのである。

故に AgCl ($S = 1.1 \times 10^{-10}$)、 AgBr ($S = 7.7 \times 10^{-13}$)、 AgI ($S = 1 \times 10^{-16}$) のうち溶解度の小さい AgI が最もアムモニアに溶け難いことがわかる。

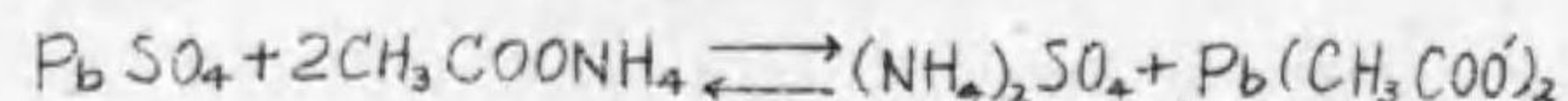
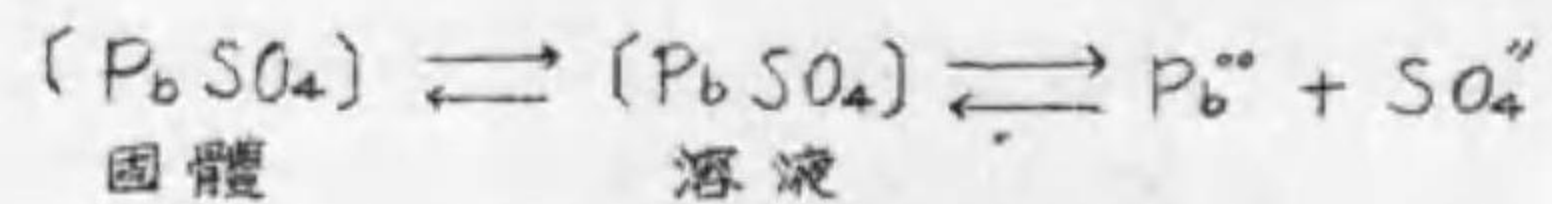
b. 複分解による溶解

鹽類 (MA) の飽和溶液に他の Electrolyt M₁A₁ を加へると次の様な複分解を生ずる。



若し此處に生じた MA, 又は M, A の電離度が小さいか又は溶解度が小さいときには, M⁺ 又は A⁻ が減ずるから平衡は左から右に進み MA が溶ける.

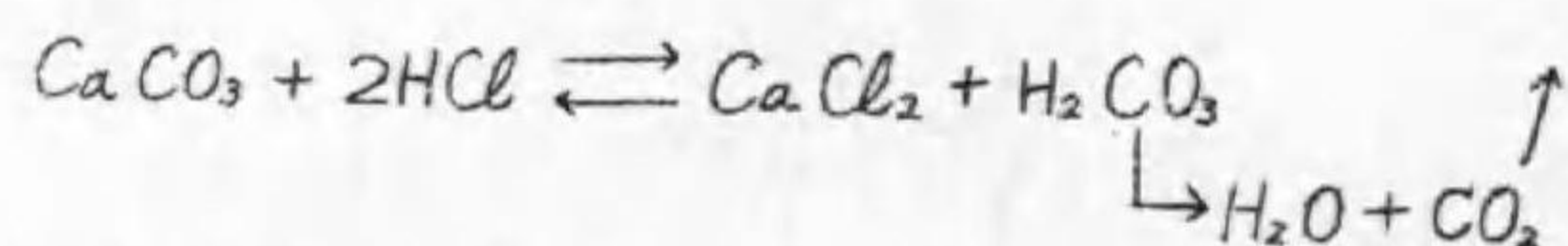
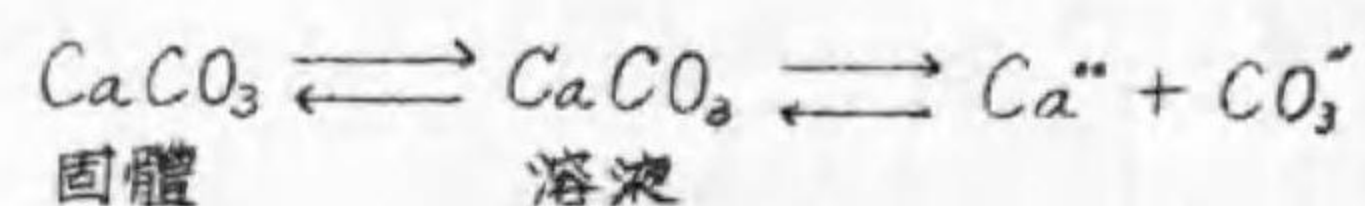
例 1.



Pb(CH₃COO)₂ は電離度小であるが, CH₃COONH₄ は電離度大である. 故に CH₃COO⁻ が多量に存在し, 共通イオンの影響を受けて Pb(CH₃COO)₂ の電離度は益々減少する.

故に $\text{Pb}^{2+} + 2\text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ の如く右へ平衡が進み Pb²⁺ を減ずるから PbSO₄ が溶ける.

例 2.

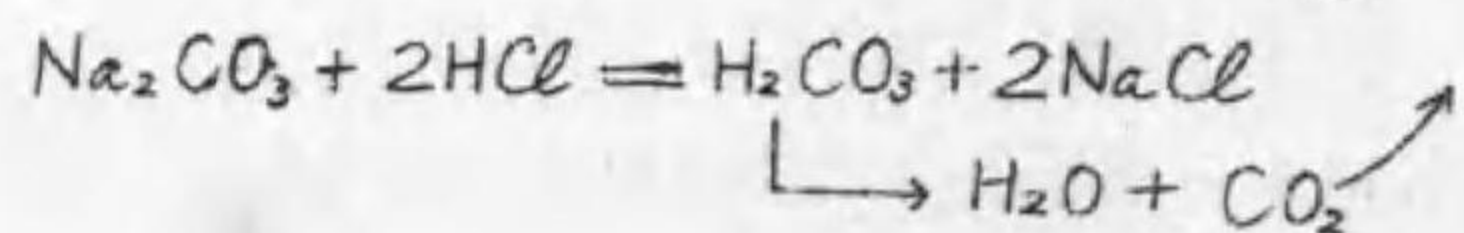
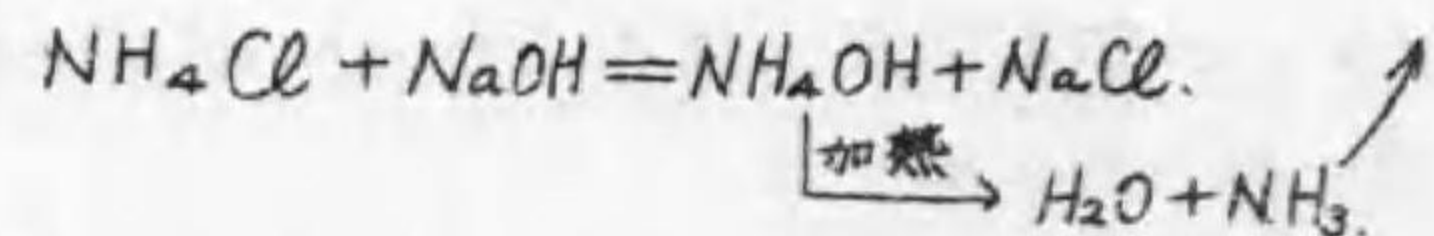


H₂CO₃ は電離度小で且つ酸により水及び炭酸瓦斯に分解し後者は氣體となり反應系外に逸散する. 故に溶液中の CO₃²⁻ が減少し平衡は左から右へ移行し CaCO₃ が溶解する.

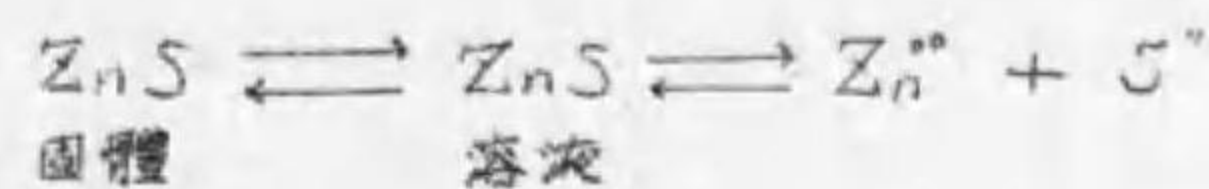
例 3.

弱酸又は強鹽基の鹽が強酸又は強鹽基により分解せらるるのも大體同様の理由に基く.

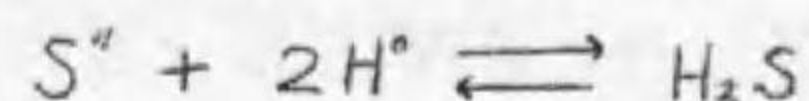
例へば



例 4.



H₂S は弱電解質で電離度が小. 故に氣體として逸散する. 故に S²⁻ を減じ ZnS は溶解する.



に於いて H₂S の濃度は 1 氣壓の下で飽和してゐるから一定. 故に [S²⁻][H⁺]² = konst. 故に [S²⁻] の小さいもの即ち水に溶解し難い硫化物程 [H⁺] が大きい時に, 即ち強酸でないで溶解しない. ところが鹽酸も硝酸も同様の強さであるが鹽酸に溶解し難く, HNO₃ に溶解し易いものがある. これは S²⁻ が硝酸で酸化されて減少するため硫化物が溶解するのである.

第十一章 相 律

§71. 緒 論

例へば, 氷, 水及び水蒸氣又は硫黃の固態, 液態及び氣態の間の平衡の様子に一種類又はそれ以上の物質が氣態, 液態及び固態として平衡を保つ場合の關係は一般に相律 Phasenregel と稱する法則により説明せらる. 相律とは或る化學系が平衡を保つ時に, その成分, 相, 及び自由度の各數の間に存在する熱力學的の關係を論じたもので 1877 年 W. Gibbs の提唱にかかる.

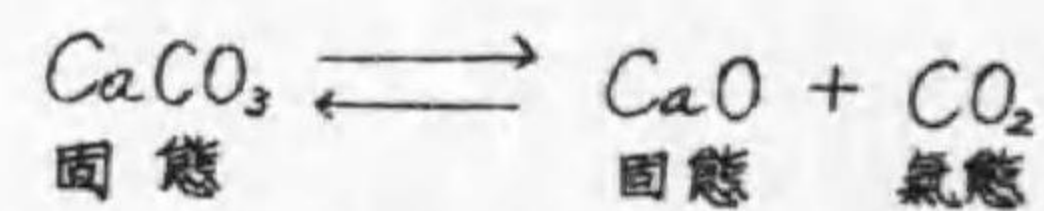
a. 相 Phase:

例へば細かい砂, 塵埃等の混じた水は之を濾過して分離す

ることが出来る。斯くの如く機械的に分離し得る部分からなつてゐる系を不均一系 heterogenes System と稱し、然らずして純水の様に何處の部分を探しても同じ性質のものを均一系 homogenes System と云ふ。此の heterogenes System 中で均一な部分を相 Phase と云ふ。氣體は空氣、水蒸氣、硫化水素、亞硫酸瓦斯等幾種類のものも共存しても均一に混ざるから一つ相であつて、水と油と石との様な系は互に混じらないから三相である。固態は化學的成分が異なる毎に異つた相であつて化學的成分同一のもの、例へば食鹽の結晶を粉碎して多數のものとしても同一相である。

b. 成分 Bestandteil:

此處に云ふ成分とは平衡系の各相の組成を表すに十分な物質の最小數の意味である。例へば氷、水及び水蒸氣の三相からなつてゐる不均一系は何れも水によりその組成を表し得るから一成分で表される。



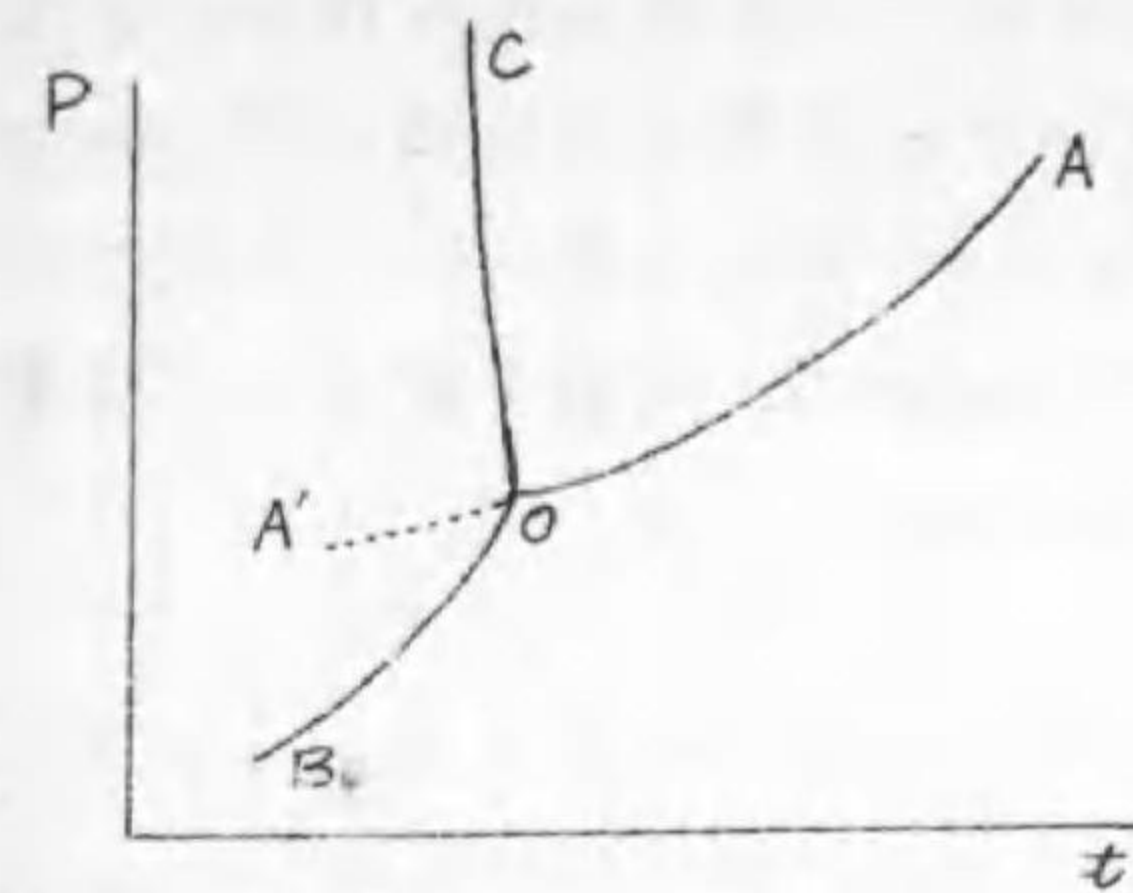
の様な平衡状態に於いては相は三個であつて各相の成分を表すには CaO と CO_2 とを探れば必要且つ十分である。故に此際成分は CaO と CO_2 とであつてその數は二個である。 CaCO_3 と CO_2 とを成分に採つてもよい様であるが、斯くすると CaO は $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2$ として表さなければならぬ。普通は斯様に差となる様にしないで和で表し得る様に選擇する。

相律:

氣態及び固態の様な均一系の平衡には質量作用の定律を適用し得られるが、不均一系の平衡を論ずるには相律に依るのを普通とする。相律により多相平衡を論ずる場合に、その平衡を定める因子 Faktor は温度、壓力及び各相の各成分の濃度で

ある。今一の系が平衡にあるときその相の數も亦其の種類も変へることなしに、他に獨立に任意に変へ得る因子の數をその系の自由度 Freiheitsgrad と云ふ。例へば、第三十五圖の O 點に於いて氷、水及び水蒸氣の三相が共存して居るが、此の系の

第三十五圖



温度を昇らせやうとすると氷が溶解して水となり、氷が少しでも残つて居る間は温度を変へることが出来ない。次に温度を降さうとすると水が氷に変わるだけで水が残存する間は温度は毫も変へられない、而して三相の一つを消

失せしめなければ温度を変へ得ない。又此の系を壓縮すると水蒸氣が水に變じて此の系の體積を減じ、水蒸氣の残つて居る間は壓力を変へ得ない。又壓力を減じ様とすると水の一部が水蒸氣に變はり、水の残存する間は壓力を変へ得ない。故に此の System は三種の相が成立したまゝではその平衡因子の一つをも變へることは出来ない。即ち此の System は 1 個の Freiheitsgrad をもち合はさない。此の様な System を不変系 invariantes System と云ふ。又 O 點の様に三相共存する點を三重點 dreifacher Punkt と云ふ。OA 線は水と水蒸氣との二相の相から成る平衡系を表す。今温度を變へると水蒸氣壓は之に應じて變はるが、水と水蒸氣との二相の相が存在してその平衡は OA 線上を移動する。然るに温度が一定すると此線上の位置が定まり平衡關係は確立する。又或る一定の水蒸氣壓と平衡を保つ水があるとき

の System の温度は一定で一つしかない、故に水と水蒸気とからなる System はその平衡の因子の唯一つをある範囲内に自由に變へることが出来る。故に此の System は一個の自由度を有し一変系 univariantes System と云ふ。BOA と云ふ曲線と温度軸との間は水蒸気だけが存在し、温度が一定して或る範囲内に壓が變つても尚水蒸気のみが存在する。故に此の System は自由度を二個有する。此様な System を二変系 divariantes System と云ふ。

相律の種々の理論から成分の數(B)と相の數(P)と自由度(F)との間に次の様な關係が誘導される。

$$F = B + 2 - P \quad \text{----- 96)}$$

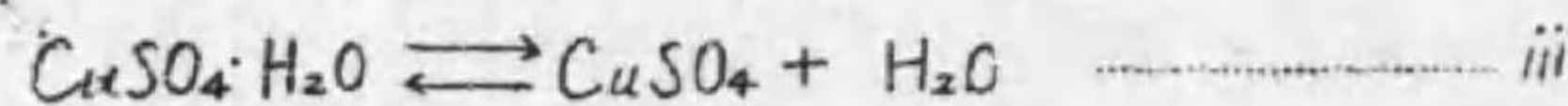
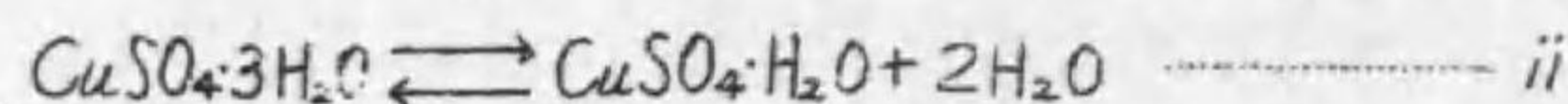
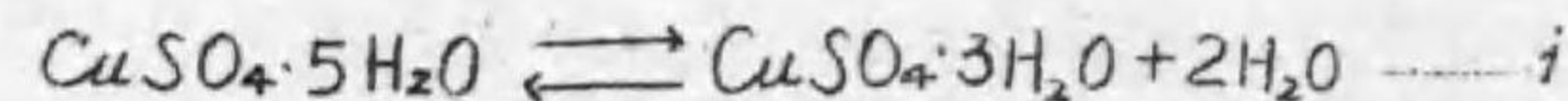
§72. 水化鹽の水蒸氣壓

結晶水を含む鹽即ち水化鹽 Hydrat (例へば $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) の水蒸氣壓は任意の温度に於いて一定の値を有する。此の事實は無水の鹽と水との二成分系であることからそこに三種の相が存在することを示す。

$$P = B + 2 - F = 2 + 2 - 1 = 3$$

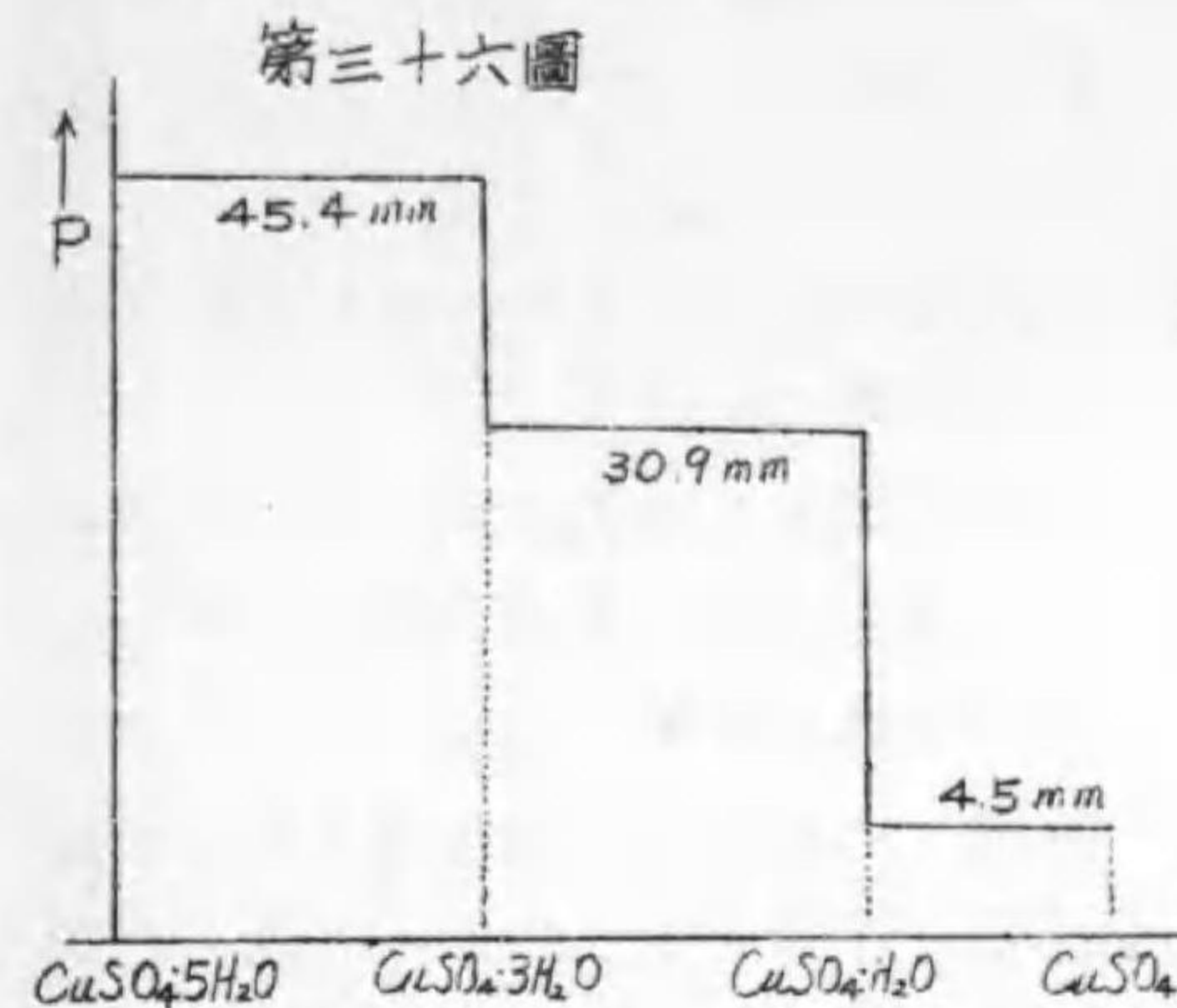
故に水蒸氣相以外に二種の固相がなくてはならない。従てその二種の固相は水化鹽とその結晶水を一部失つた低級の水化物か、又は結晶水を全く失つた無水鹽とでなくてはならない。

硫酸銅 CuSO_4 に就いて實驗して觀ると次の三段の解離平衡があることが分る。



以上三種の平衡は何れも固相2個、氣相1個の三相が共

存するから一定温度では夫々一定の蒸氣壓を呈する。而して今 50° で呈する (i) (ii) (iii) の各平衡に於ける蒸氣壓は夫々 45.4 mm , 30.9 mm , 4.5 mm である。



第三十六圖に於いて $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を 50° で脱水すると $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の相が存在する間は 45.4 mm の一定の蒸氣壓を示し、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の相が消失すると同時に (ii) の平衡が成立し、壓は 30.9 mm になり、 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

が存在する間は此の一定壓を保持し、 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が消失すると 4.5 mm にまで水蒸氣壓が下り全體が無水物になるまで此の一定壓を保つ。最後の平衡に於ける蒸氣壓 4.5 mm はかなり小であるから 50° 位の温度では硫酸銅を空氣中で完全に無水物にすることは困難であるが、此の蒸氣壓は温度の上昇と共に増加するから相當高温に於いて結晶水の全部を除去することが出来る。

§73. 結晶の風解及び潮解

以上の事實から結晶水を有する結晶の水蒸氣壓が其の周圍の水蒸氣壓よりも大である時は水化鹽は其の一定の水蒸氣壓に達するまで水蒸氣を放出しなければならぬ。例へば硫酸ナトリウム(芒硝)の結晶 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ は 25° に於いて 19 mm , 10° に於いて 9.7 mm の解離壓を有する。然るに空氣中の水蒸氣壓はこれよりも低いから、これを空氣中に放置すると、そ

れの表面から漸次結晶水を失ひ遂に粉末になる。此の現象を風解 Auswitterung と云ふ。苛性ソーダを空氣中に放置すると先づ空氣中の水分を吸収して自からは此に溶解し濃厚な溶液となる。此の溶液は空氣中の炭酸瓦斯を吸収して炭酸ソーダとなり水分の逸散と共に炭酸ソーダの結晶 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を析出する。



此のものの解離壓も周圍の水蒸氣壓よりも大きいから風解作用により遂に無水の炭酸ソーダの粉末に変はる。

以上と全く反對に結晶の飽和溶液の水蒸氣壓がその周圍の水蒸氣壓よりも小であるならばその結晶の表面に飽和溶液を生じ遂に全體が溶液になる。此の現象を潮解 Zerfliessung と云ふ。此の場合には固態、溶液、水蒸氣の三相共存する一変系を形成し、一定温度で水蒸氣壓は一定する。此の一定値が風解の場合は空氣の水蒸氣壓より大で潮解の場合は小である。例へば鹽化カルチウム $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の飽和溶液の水蒸氣壓は 25° に於いて 6.7 mm 、 10° に於いて 3.5 mm 、で普通の空氣中の水蒸氣壓はこれよりも高いからこれを空氣中に放置すると潮解する。

§74. 液體に於ける氣體の溶解

氣體が他の液體に溶解し飽和溶液と平衡にある時には二成分が二相で平衡を保つて居ることになるから $F = 2 + 2 - 2 = 2$ 即ち二個の自由度を有する。故に氣體の溶解度即ち飽和溶液の濃度は温度及び壓力の二つが一定して初めて定まる。故に一定の温度で氣態の溶解度は壓力により変はる。W. Henry (1803) は實驗的に次の定律を確立した。

液體に溶解する氣體の量 a は一定温度に於いてはその壓力 P に比例する。

$$a \propto P \quad \frac{a}{P} = K.$$

氣體の溶解度は普通液體 1 c.c. 中に溶解する氣體の標準状態に於ける容積を以て表す。氣體の體積 v は壓力に反比例するから Henry の定律によると溶解する氣體の體積は壓力に無關係である。例へば一定温度に於ける氣體の溶解量を a 、其の時の壓力を P とし、容積を v とすると次の關係が成立する。

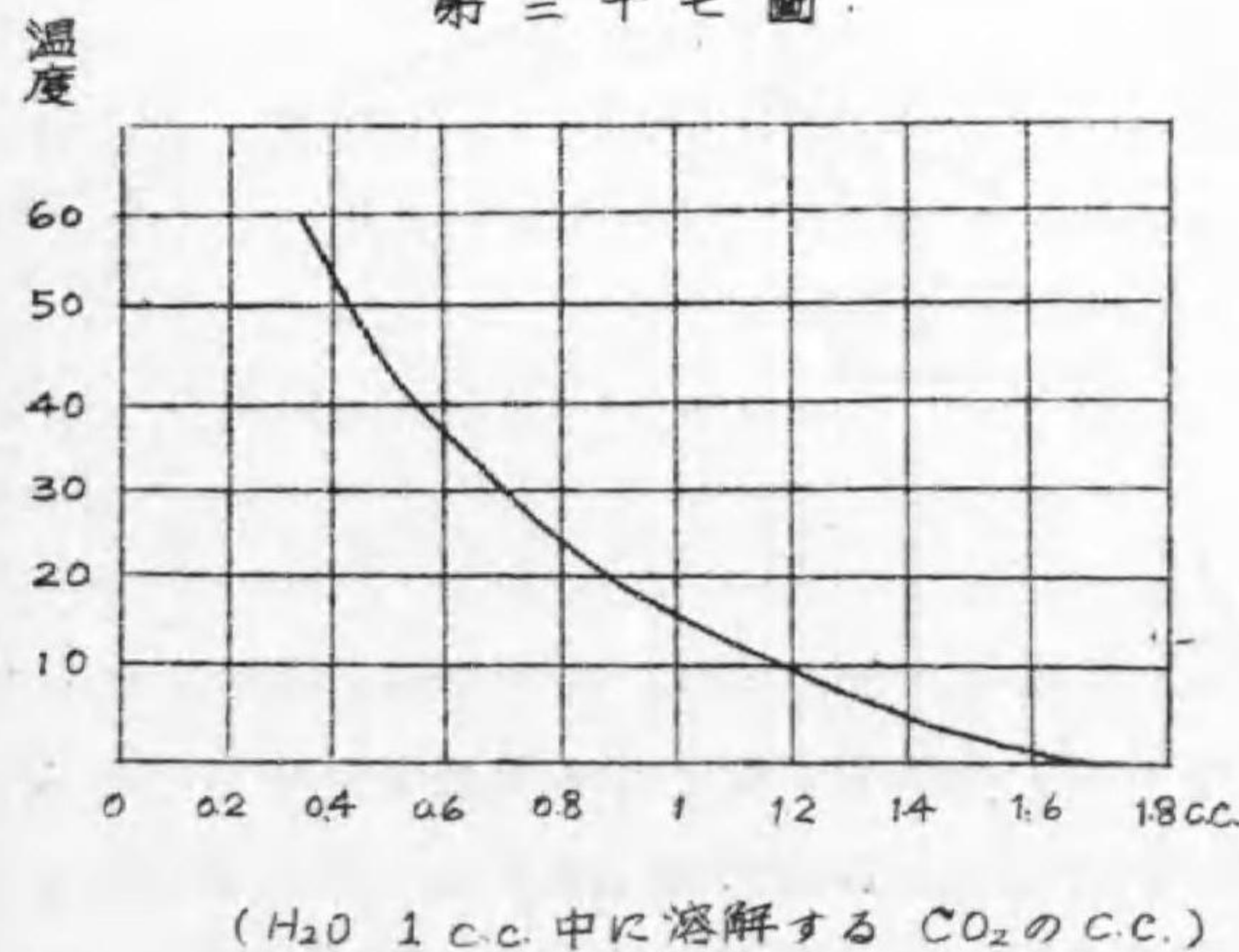
$$\begin{array}{ccc} P & a & v \\ \frac{1}{2}P & \frac{1}{2}a & 2(\frac{1}{2}v) = v \end{array}$$

即ち壓力が $\frac{1}{2}$ になれば溶解量は $\frac{1}{2}$ となる。然るに $\frac{1}{2}$ 量の P に於いて占むる容積は $\frac{1}{2}v$ である。これが $\frac{1}{2}P$ の下に於いては $2 \times \frac{1}{2}v = v$ となり氣體の體積は以前と変はらない。

Henry の定律は溶解度の小なる氣體 ($\text{N}_2, \text{H}_2, \text{O}_2, \text{NO}$, 其他炭化水素) に適合するか溶解度の大きい氣體 ($\text{SO}_2, \text{HCl}, \text{NH}_3$) には適合しない。

氣體の溶解度は温度の上昇と共に減少する。(第三十七圖参照)

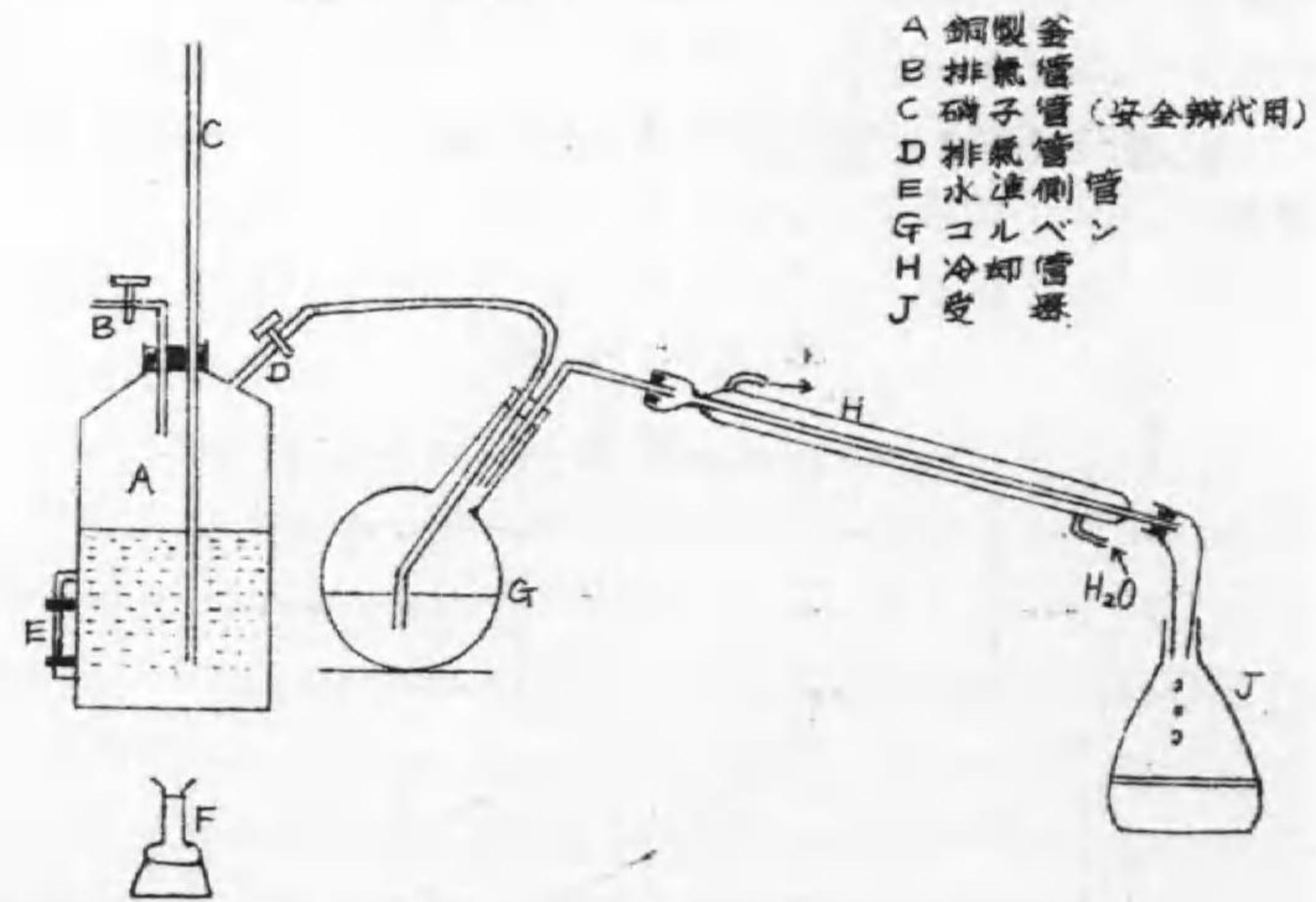
第三十七圖



§75 相互に不溶解の二液體混合物の蒸氣壓

二種の液體とそれ等の蒸氣との三相から成る系は
 $F = 2 + 2 - 3 = 1$ で一変系であるから、一定の温度に於いてはその蒸氣相の組成は一定でなければならぬ。二種類の液體が相互に全く溶解しない時はその蒸氣壓は同一の温度に於ける各液體の蒸氣壓の和に等しい。是等の蒸氣壓の和が外氣壓に等しい温度に於いて此の混合液體は一定組成の混合の蒸氣を蒸溜すべきである。100°C よりも高い沸點の液體(水と混和しない)を水と共に熱して100°C 以下で水と共に蒸溜し得るのは此の理による。この方法を水蒸氣蒸溜 Wasserdampfdestillation と云ふ。其の装置は大體第三十八圖の通りである。

第三十八圖



Aにより水を沸騰させる。水が沸騰するまでDを閉ぢBを開いて置く。Bから水蒸氣が噴出する様にならばDを開いてBを開ぢる。然る時には水蒸氣はGに入り液體の蒸氣を伴ひHに

入り、冷却されて液化しJに集まる。必要あらばGをも下方から熱するとよい。E管はA中の水の量を豫知するに便利である。又C管は長い硝子管でA中の水蒸氣壓が大になると水は其の壓の爲にC管を昇るから、下方の瓦斯火を調節することにより其の水面の高さを大體一定にすれば適度の壓力を水蒸氣に與へることが出来る。

今斯かる方法により Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$ Sdp. 208(1atm) を水蒸氣蒸溜すると99°Cで溜出して来る。何故ならば99°Cに於ける Nitrobenzol 及び水の蒸氣壓は夫々27 mm 及び733 mm. であつて其の和は760 mm 即ち1氣壓に相當する。故に大氣の壓力下に Nitrobenzol を蒸溜することが出来る。

次に兩液の蒸氣密度の比は夫々の分子量の比に等しいから、蒸氣蒸溜により溜出し来る兩液の分量は

$$\frac{27 \times 123}{733 \times 18} = \frac{1}{4} \therefore \text{溜出分量} \frac{NO_2C_6H_5}{H_2O} = \frac{1}{4}$$

§76 相互溶解度に制限ある二液體の混合物の蒸氣壓。

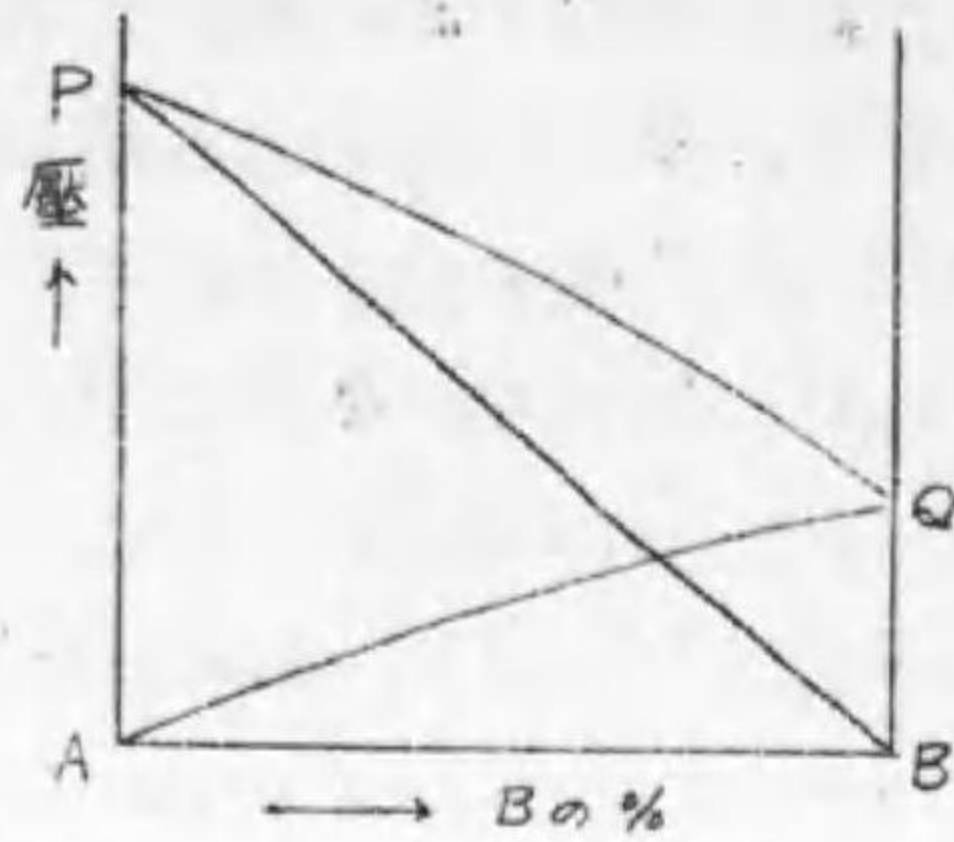
例へば、水と Äthyläther $C_2H_5OC_2H_5$ との様に各か他を或る程度まで溶解して(大體常温で $\frac{H_2O}{C_2H_5OC_2H_5} = \frac{8}{1}$) 二液相をなしてゐる場合には三個の相が存在するから、

$F = 2 + 2 - 3 = 1$ 一変系であつて一定の温度で壓力も兩液相及び蒸氣相の組成も一定である。

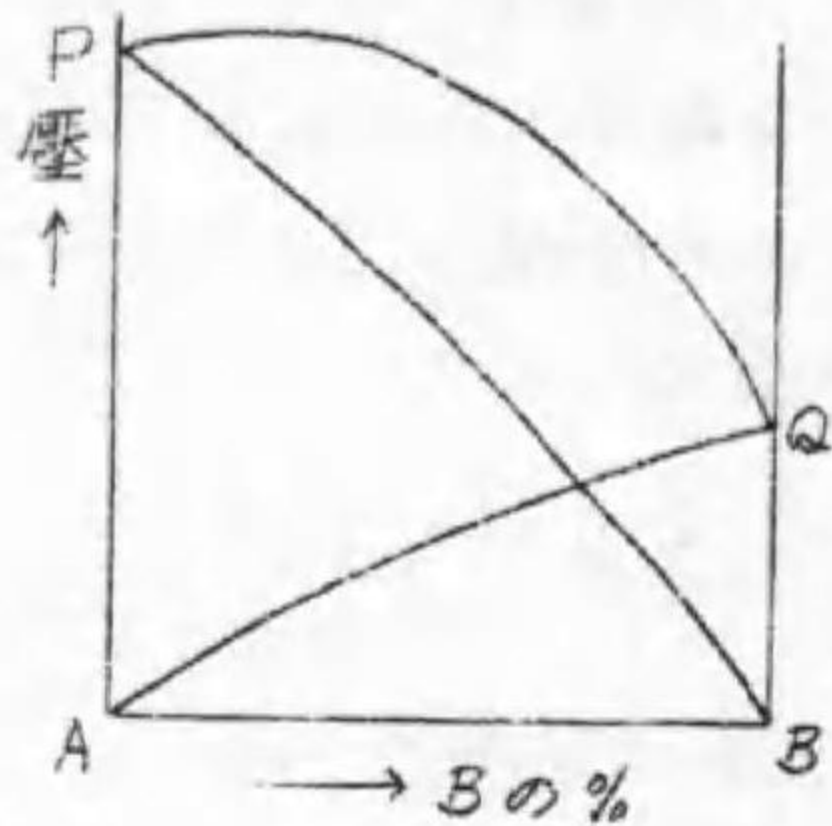
§77 完全に相溶解する二液體溶液の蒸氣壓

此の場合には一個の液相と蒸氣相との二相だけが存在し、
 $F = 2 + 2 - 2 = 2$ 即ち二変系である。故に温度が一定しても此の系の蒸氣壓は溶液内の兩液體の割合により変化する。今其の關係を圖示すると第三十九、四十、四十一圖の如くなる。

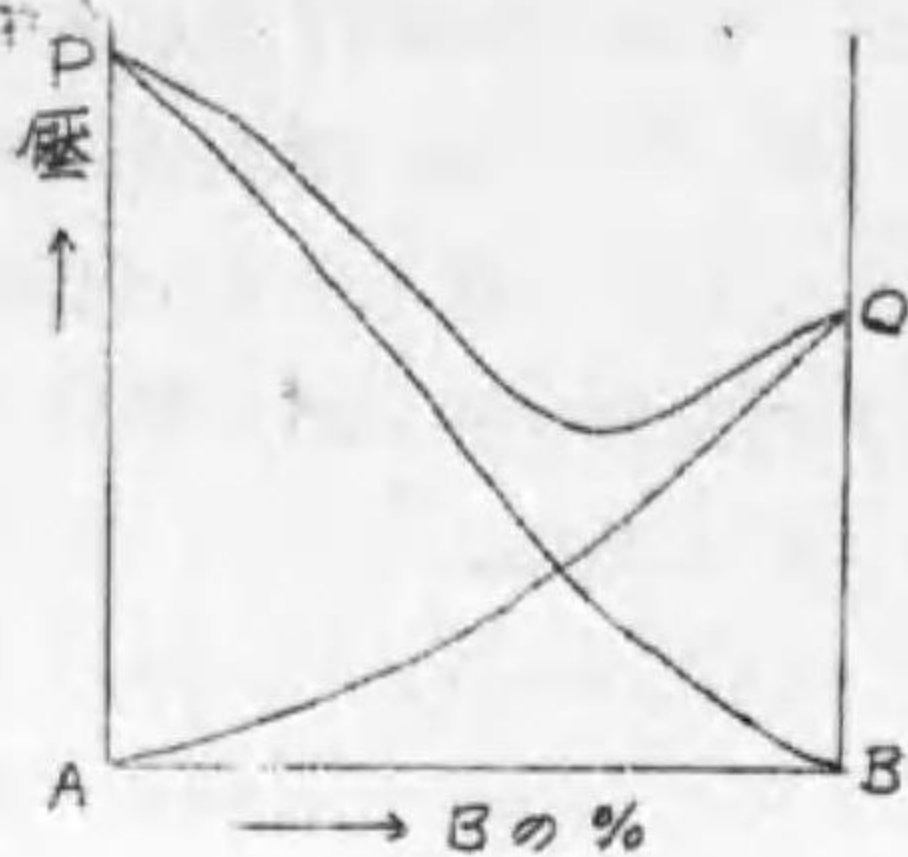
第三十九圖



第四十一圖



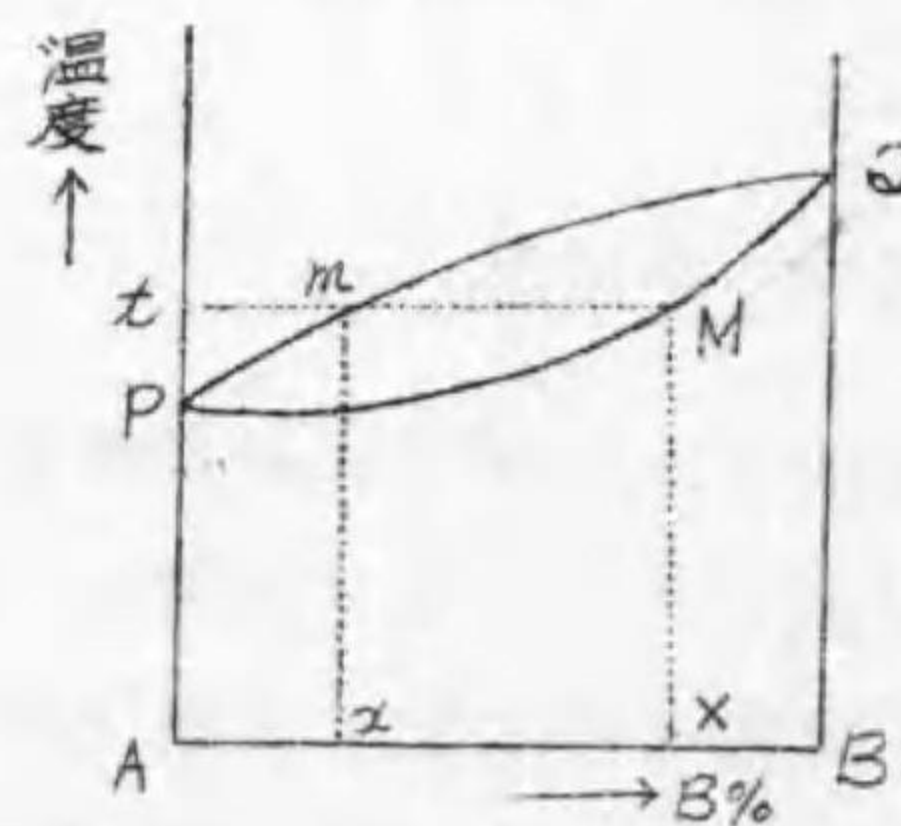
第四十圖



PQは溶液の蒸気圧、AQ及びBPは各成分A及びBの分圧、第三十九圖では蒸気圧が一つの液體のそれから他の液體のそれまで次第に変わり、第四十圖では蒸気圧に極小点があり、第四十一圖では極大点があることを示す。

今以上の各例に就いて一定圧の下に於ける沸點を考へると第三十九圖の場合のBの百分率と沸點との間の關係は第四十二圖

第四十二圖

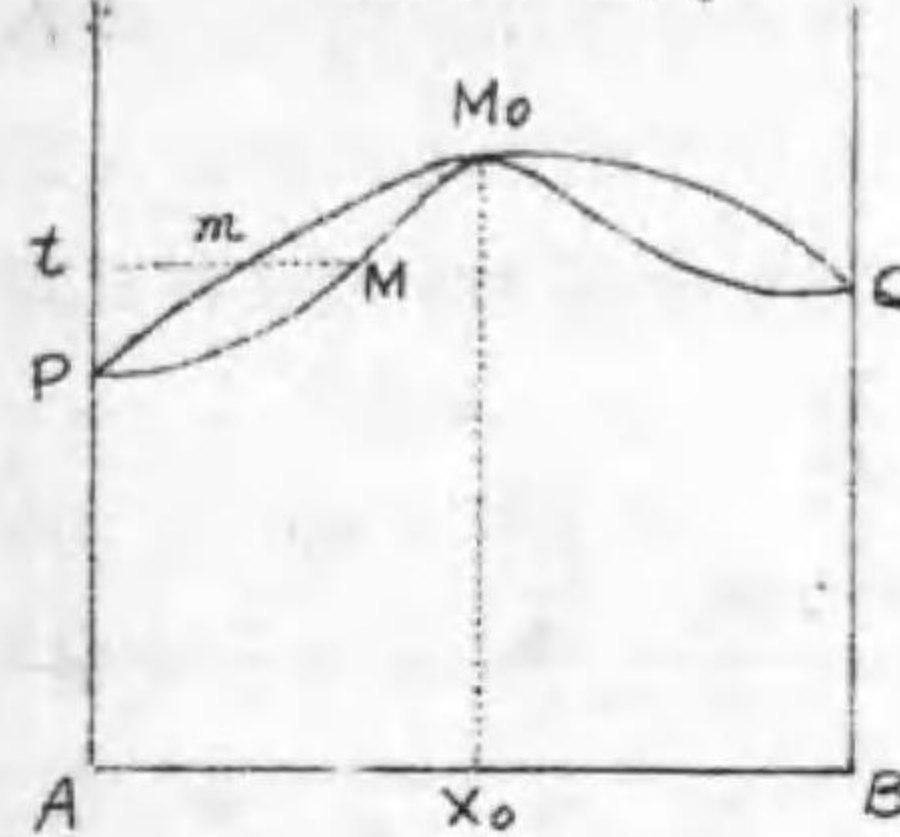


第四十二圖のPMQの如くなる。Pは純粋なるAの、Qは純粋なるBの沸點である。今Bのx%の溶液の沸點tを表すM點を通して水平線を引き其の上に此の沸點に於ける蒸氣の組成x%を表すm點を求めるとm點の軌跡はPmQの如き曲線を描く。此

様な場合には蒸氣相に於けるAの割合は液相に於けるそれよりも大きいから蒸溜により原液よりもAに富んだ液體が得られる。残存する液體は次第にBに富む様になり従て沸點は次第に上昇する。此の場合には蒸溜を各溜分に就いて繰り返すか或は適當な装置を用ゐて兩液體を大體分離することが出来る。

第四十圖の場合には第四十三圖の様な關係を示す。

第四十三圖



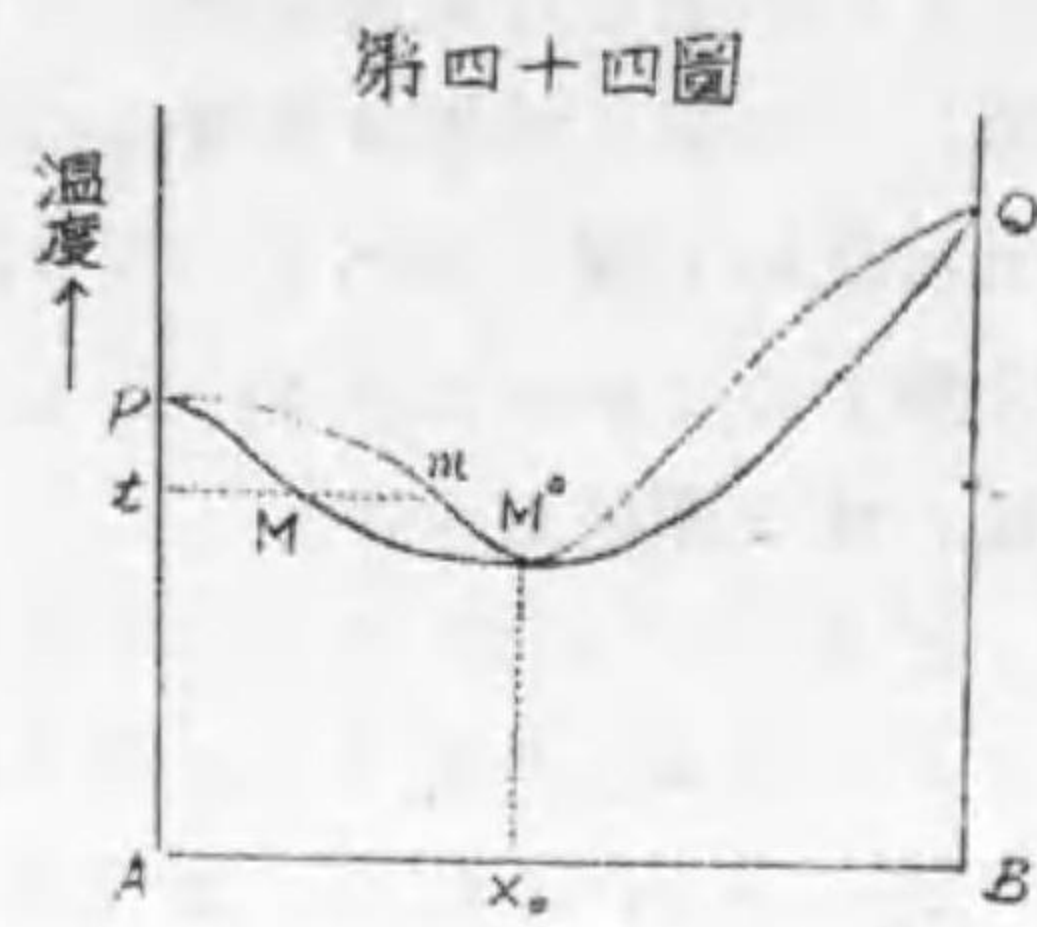
B成分のx%よりもAに富むた溶液を蒸溜すると残存溶液中のBの割合を漸次増して沸點が昇り、Bのx%の溶液になると溶液も蒸氣も同一組成を有するに至るから恰も一種類の純液體の如くMoの温度で悉く蒸溜する。若し最初の溶液がBをx%よりも

も多く含むと蒸氣相では液相に於けるよりも多くBを含み、蒸溜を続けると残存溶液中のAの割合を増加し、沸點は上昇しBの含量がx%になつて溶液はMoの温度を保つて蒸溜される。故に此の種類溶液はBの含量がx%よりも多くても少くても沸點が漸次上昇し遂に一定温度で一定組成の溶液を蒸溜する。併し此の組成及び温度は壓力により少々変はる。

第二十二表
極大沸點溶液の例

溶	液	沸點 (1 atm)			x ₀ (Bの%)
		A	B	溶液	
水	硝酸	100.0	86°	120.5°	68
水	鹽化水素	100.0	-85.0	110°	20.24
水	次化水素	100.0	Ca-35	127	57
クロロホルム	アセトン	61.2	56.4	64.7	20
クロロホルム	醋酸メチル	61.2	56	64.5	22

第四十一圖の場合は第四十四圖の如くなる。



此の場合溶液中のBの含量が始めからX₀%であるならば沸點は極小の儘で悉く蒸溜するが、此の點は不安定であるから何等かの刺戟により組成を変へることがあると平衡が破れて沸點が上昇し第一例の如くA及びBを分溜することが出来る。

第二十三表
極小沸點溶液の例

溶 液		沸 點 (1atm)			
A	B	A	B	溶 液	X₀ (Bの%)
水	エチルアルコール	100°	78.3	78.15	95.57
ヒリヂン	水	115°	100	92.5	41
ベンゾール	エチアルコール	80.2	78.3	68.25	32.36
アセトン	二酸化炭素	56.4	46.2	36.25	66

應用、以上の理論は蒸溜又は蒸發の作業により混合溶液中から純液體を分離したり又は濃厚溶液を製するに際し屢々利用せらる。

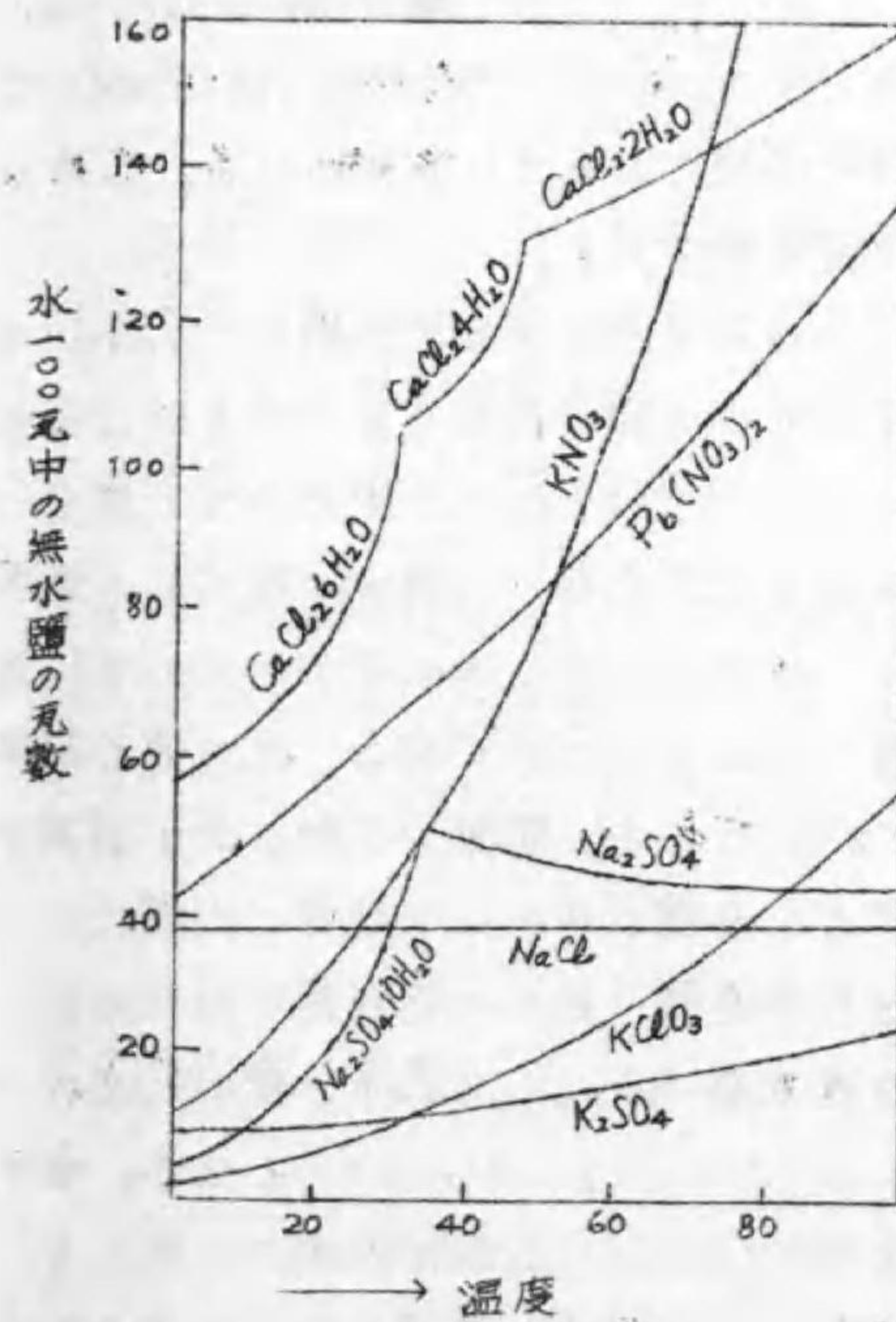
§78. 液體に於ける固體の溶解

一つの固體がその飽和溶液と平衡にある場合には蒸氣相をも加へて三相存在するから $F = 2 + 2 - 3 = 1$ で自由度は1である。故に温度を一定にすると飽和溶液の組成は一定し、又蒸氣壓も一定になる。不飽和溶液だけある時即ち固

體が消失した時は二相で $F = 2 + 2 - 2 = 2$ 即ち自由度は2であるから溶液の濃度を一定にしても、溶液の温度を一定にしなければ蒸氣壓は一定にならない。固體の溶解度(飽和溶液の濃度)が一定温度で一定であるのは此の理由による。

鹽類の溶解度は温度の上昇と共に多く増加する(例 KNO_3 , $KClO_3$)が、又殆んど変化しないもの(例 $NaCl$)もあり、却て減少するもの($Ca(OH)_2$)もある。又固相の変化の爲に溶解度曲線が途中で屈折するもの(例 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O \rightarrow Na_2SO_4$)もある。(第四十五圖参照)

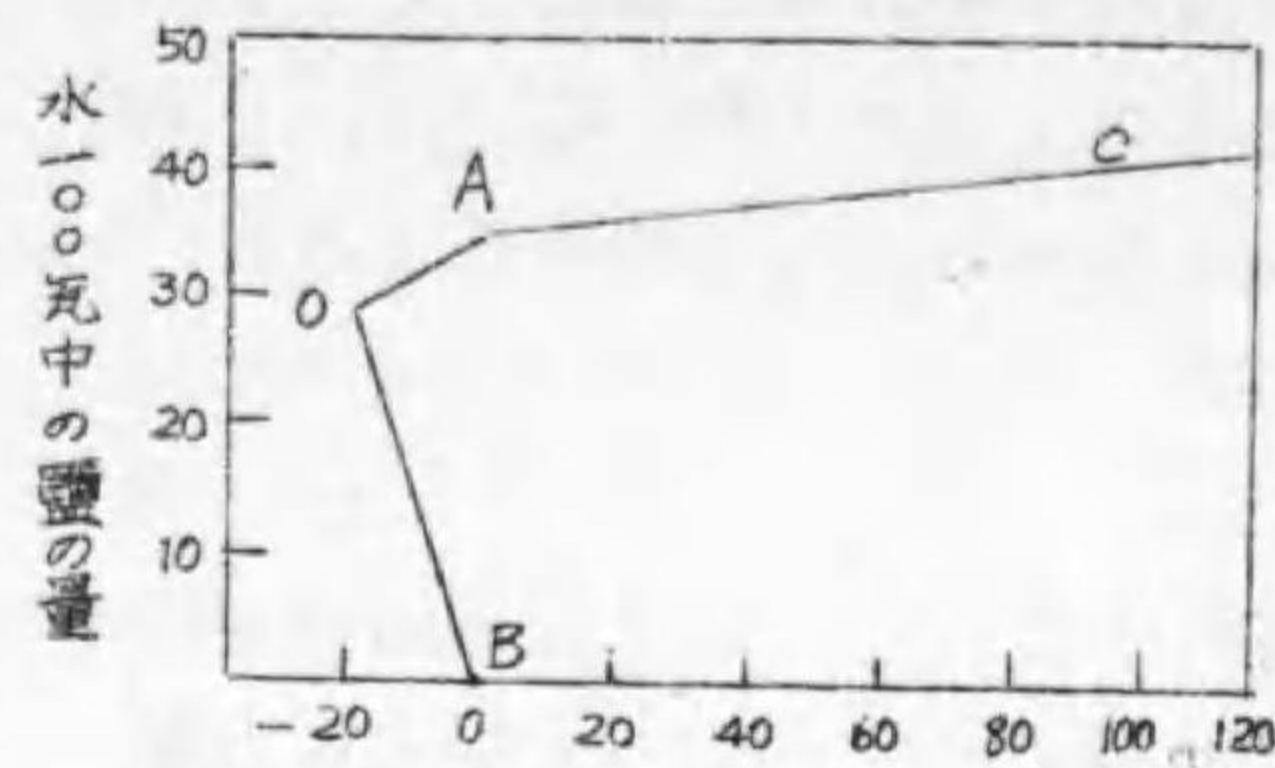
第四十五圖
鹽類の溶解度曲線



次に溶解度に於ける壓力の影響は大抵是を無視するが、非常に高壓の時には影響を受ける。例へば0°に於いて鹽化ナトリウムの水に於ける溶解度は1氣壓では水100g中に35.91gであつて、500氣壓で36.50g、1000氣壓で36.99gである。又壓力の増加と共に溶解度の減少するものもある。(例鹽化カルシウムの溶解度)

次に鹽の結晶とその飽和溶液とが平衡を保てるとその系は一変系であつて各温度に於ける溶液の組成はそれぞれ一定である。今例を鹽化ナトリウムに採ると第四十六圖の如くなる。

第四十六圖



此の溶解度曲線Aに於いてその方向を急に變へるのは此の温度に於いて溶液と平衡を保つ固體即ち液底體 Bodenkörper が別種のものに變じたことを示す。此の場合 Bodenkörper

を検すると AC の部分では NaCl の、OA では NaCl·2H₂O なる水化物 Hydrat の溶解度曲線であることが知られる。O 點は +0.15° で二種の固體の轉移點である。

NaCl·2H₂O で飽和した溶液を冷却すると次第に Hydrat を析出して遂に其氷點に達して氷の析出が始まる。然る時は三相の相が共存して不変系となる。故にこれより更に冷却し様としても三相が共存する間は温度の變化なく、溶液の組成も一定不変である。即ち冷却により氷が益析出し氷に變じた元の水に溶解してゐた NaCl が同時に析出するだけである。此の時の温度は -21.2°、濃度は 28.9% である。斯様な O 點が表す溶液を取りこれを冷却し様とすると全體が其の一定温度で固體になり、これを加温し様とするとその全體が其の一定温度で再び液體になる。斯くの如き固體を含水晶 Kryohydrat と稱し、此の一定温度を含水晶温度 Kryohydrischer Punkt と云ふ。含水晶は混合物であつて化合物ではない。B 點は純水の氷點で BO は不飽和溶液の氷點である。氷と充分な食鹽とを混合すると氷

は溶けて食鹽を溶解し飽和溶液を生ずる。此の場合氷の融解熱（吸熱）及び溶解熱（吸熱）等力爲に此の系の温度は降下し、遂に其の含水晶温度に近づかうとする。是は食鹽と水とが起寒劑 Kältemischung に用ゐられる理由となる。斯様な現象を利用した他の起寒劑の例は澤山ある。

第二十四表
起寒劑の例

鹽	含水晶點	水100g中の無水鹽の量	鹽	含水晶點	水100g中の無水鹽の量
Cl ₂ Ca·6H ₂ O	-55°	42.5	NO ₃ NH ₄	-17.35	70.0
Cl ₂ Mg·12H ₂ O	-33.6	26	ClNH ₄	-15.8	22.9
ClNa·2H ₂ O	-21.2	28.9	BrK	-13	47
NO ₃ Na	-18.5	58.5	ClK	-11.1	24.61

固體の液體に於ける溶解は屢々過飽和 übersättigung の現象を生ずる。過飽和の状態は不安定であつて其の溶質の一片を加へるか容器の壁を磨擦して小傷を着けると平衡が破れて餘分の固體を析出して其の温度に於ける飽和溶液となる。

§79. 分配の法則 Teilungsgesetz.

Henry の法則によると

$$\frac{P}{C} = K \quad \dots\dots\dots 97)$$

P..... gas の壓力 C..... 溶液中の氣體の濃度

氣體の壓力は其の濃度に比例するからこれを C₁ とし、溶液中の氣體の濃度を C₂ とすると

$$\frac{C_1}{C_2} = K \quad \dots\dots\dots 98)$$

此の關係は氣相、液相の如何を問はず、一般に一物質が平

衡にある二相の間に分配される時にも成立する。これを分配の法則と稱する。

相互に溶解しない二種の液體例へば水とベンツォールの混合液に、何れにも溶解する J_2 を加へた場合には、此の兩液相は夫々氣相と平衡にある。今氣相、水及びベンツォール中の J_2 の濃度を夫々 C 、 C_1 及び C_2 とすれば Henry の法則により

$$\frac{C}{C_1} = K_1, \quad \frac{C}{C_2} = K_2, \quad \therefore \frac{C_1}{C_2} = \frac{K_2}{K_1} = K \text{ (分配係數)}$$

99)

分配法則は次の如く説明することが出来る。即ち

1) 互に溶解しない二液相に於いて溶質が同一分子量を有するならば(重合も分解もしない)兩液相に於ける濃度の比即ち分配係數は溶質の量に關係なく一定温度で一定である。

2) 分子の會合或は解離によつて他種の分子が生ずる場合に於いては前の關係は兩液相に於ける同種の分子のみに就いて成立する。

抽出法 Ausziehung: 分配の法則は抽出法の際に利用せらる。即ち一般に有機化合物は水よりも有機溶媒に多く溶解するから、水に溶解した化合物を水と混じらない有機溶媒を以て抽出して水溶液中から分離することがある。

今 W c.c. の水中に x_0 g の化合物が溶解して居るとして、これを L c.c. の溶媒で抽出するとき x_1 g が後に残つたとすれば第一回の抽出によつて水中の濃度は $\frac{x_1}{W}$ 、溶媒中の濃度は $\frac{x_0 - x_1}{L}$ となる。故に分配の法則から

$$\frac{x_1}{W} / \frac{x_0 - x_1}{L} = K \quad \therefore x_1 = x_0 \frac{KW}{KW+L} \quad \text{--- i}$$

次に第二回目に L c.c. を以て抽出するとき水中に残つた

量を x_2 とすれば同様にして

$$x_2 = x_1 \frac{KW}{KW+L} = x_0 \left(\frac{KW}{KW+L} \right)^2 \quad \text{--- ii}$$

若し n 回 L c.c. で抽出を繰返へし水中に残つた量を x_n とすると

$$x_n = x_0 \left(\frac{KW}{KW+L} \right)^n \quad \text{--- iii}$$

例 或る有機酸の水とエチルエーテルに對する分配係數は 20 で 0.4 である。100 c.c. の水にこの 5 g が溶解して居る時、これを 60 c.c. のエチルエーテルで抽出するとき、20 c.c. 宛 3 回に分けて抽出するときの水中に残る酸の量を求め。

解 60 c.c. で抽出するとき i 式から

$$x = x_0 \frac{KW}{KW+L} = 5 \times \frac{0.4 \times 100}{0.4 \times 100 + 60} = 2.00 \text{ g}$$

20 c.c. 宛 3 回に抽出するときは iii 式から

$$x = x_0 \left(\frac{KW}{KW+L} \right)^3 = 5 \times \left(\frac{0.4 \times 100}{0.4 \times 100 + 20} \right)^3 = 1.48 \text{ g}$$

即ち抽出法は同量の溶媒については數回にわけて使用の方が有効である。

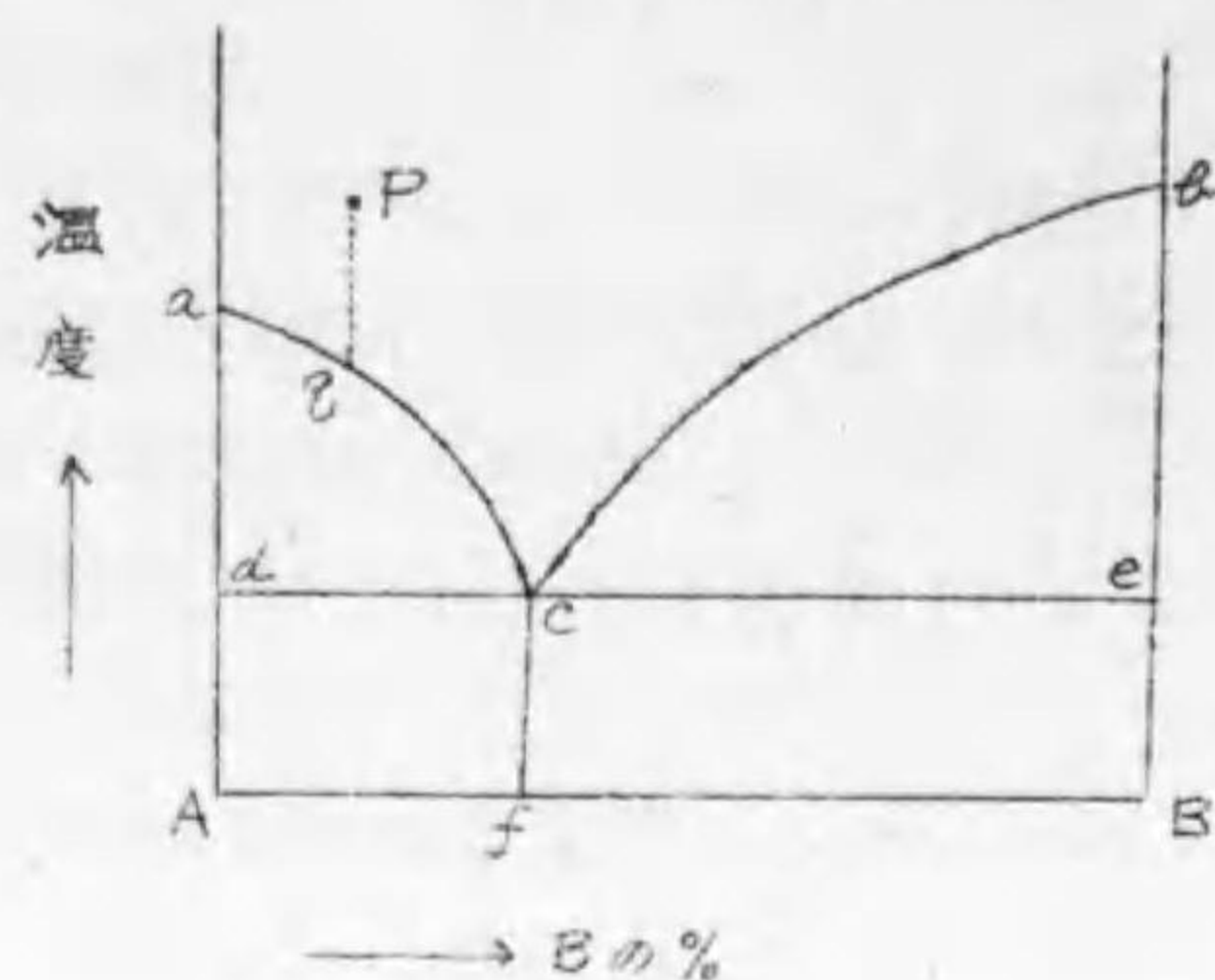
§80 溶液の兩成分の氷結

溶液の温度が下降して兩成分が固體を析出する場合に就いては 1) 兩成分が單獨に結晶する場合 2) 兩成分の化合物が析出する場合 3) 兩成分の固溶體が結晶する場合等種々ある。

a. 先づ兩成分が單獨に結晶する場合は第四十七圖の様な關係を生ずる。

A 及び B は兩成分、a、及び b は夫々 A 及び B の各氷點を示す。A 中に B を溶解した溶液から A が結晶して出て來

第四十七圖



る温度はBの量が増加するに従ひ下降する(ac)。今P点により表される温度、及び組成の溶液を冷却するとP点よりの垂直線のacと交はる点cに相當する温度に於いてAが析出し始める。Aが析出し始めると溶液中

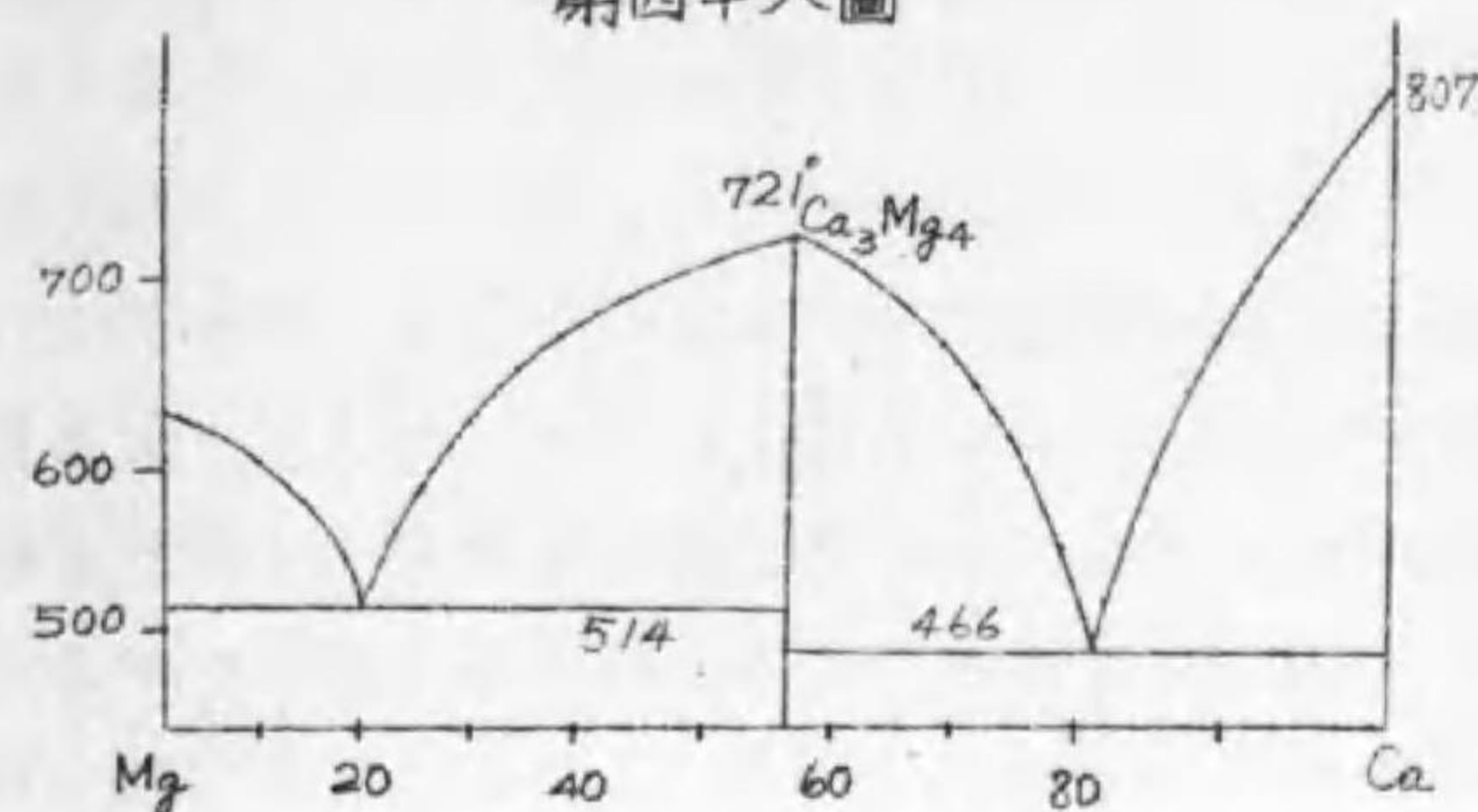
のBの割合が増加して来るからAの析出温度即ちその氷點はacに沿つて段々下降しc點に達する。同様にbc曲線はBに於けるAの溶液からBが析出する關係を示す。これ等の兩曲線はc點に於いて交はる。即ちcの温度でA及びBの兩成分が共に析出し、AB溶液と共に三つの相が存在する。故に $F = 2 + 1 - 3 = 0$ 即ち不変系を形成する。従て此の温度に於いて溶液からAとBとが溶液中に於けるものと同一の割合で別個に結晶する。此のc點の示す割合の混合物は一定温度で固化し又その一定温度で熔融する。此の温度をA及びBの共融點 eutectischer Punkt と云ひ、此の混合物を共融混合物 eutektische Mischung と稱する。含水晶は成分の一つが氷である共融混合物である。

此の理論を應用して二種類の金屬を含む混合物から共融混合物を作り少量の方の金屬の含量を多くすることが出来る。

2. 兩成分の化合物を生ずる場合

例をマグネジウム及びカルチウムに採ると兩者は融點 721° を有する Ca_3Mg_4 と云ふ一種の化合物を作る。此の化合物を一つの成分と見做して Mg 及び Ca の二種の平衡圖を画く事が出

第四十八圖



来る。(第四十八圖)。

此の種の應用は金屬の化合物のみならず、所謂結合醫藥品として二種以上の藥品を組み合せ

或はその作用を倍加するか、或は各自の作用を同時に利用する方法を構ふる。特に催眠劑、下熱劑等に應用される。例へば Veronalpyramidon は Veronal 1分 Pyramidon 4分の割合の一種の化合物でその融點 163-165° である。(Veronal 186° Pyramidon 108°)。

C. 兩成分が固溶體を作る場合

此の場合は無制限に固溶體を作る場合(金と白金、金と銅等)と兩成分の固溶體に制限がある場合(蒼鉛と鉛、銀と銅等)などがある。

相律に就いては尚三成分系、四成分系等を取扱つたものがあるが煩雜なる故に省略する。

相律は以上の事實より明かなる如く製鋼、合金、輕合金など兵器材料を始めとして家具、醫藥の製造などに廣く應用せられる。歐洲戰爭に於いて獨逸國が優秀な軍需品を自給し長時日の戰に堪え得た原因の一は相律による研究の發達であつたとも云はれる。

第十二章 熱化學

§81 熱エネルギーの單位

化學反應は總てエネルギーの変化を伴ひ、加ふるに大多數の反應は熱の変化を生ずる。此の熱の変化を研究する部門を熱化學 Thermochemie と云ふ。化學反應中熱の發生を伴ふものはこれを發熱反應 exothermische Reaktion と云ひ、熱の吸収を伴ふ反應を吸熱反應 endothermische Reaktion と云ふ。

熱エネルギーの單位として普通用ゐられるものは次の通りである。

グラムカロリー（小カロリー）： 15°に於ける水 1g を 16°まで上昇せしむるに要する熱量を 1 gram calorie (cal.) と云ふ。

キログラムカロリー： 1 cal の 1000 倍。15°に於ける水の 1kg を 16°まで上昇せしむるに要する熱エネルギーの量を 1 Kg カロリーと云ふ。記號 cal.

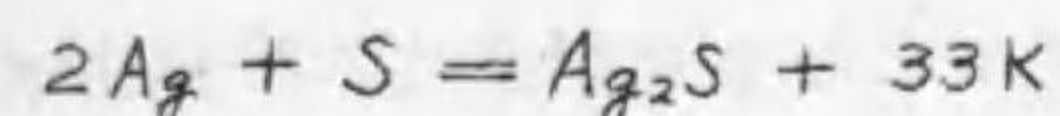
Ostwaldskalorie： Ostwald の提出したものでこれは水 1g を其の氷點から 1 氣壓の下に於ける其沸點迄上昇せしむるに要する熱エネルギー量を示す。凡そ 100 cals に相當する。記號 K.

§82 熱化學方程式

熱化學に於いては反應物質間の質量の割合と共に化學變化に伴ふエネルギー変化をも表示する方程式を用ゐる。例へば A、B 兩物質が反應して C 及び D 物質を生ずる時に Q cals の熱量を生じたとするれば



熱化學方程式では化學式が示す gram 量は其の物質の固有エネルギーを表す。此の物質の固有エネルギーを計ることは稍困難を伴ふが、熱化學では物質の變化に伴ふ固有エネルギーの變化を其の際に發生又は吸収する熱量によつて測定する。例へば



に於いて、Ag 及び S は其の各原子の有する固有エネルギーを、又 Ag₂S は硫化銀 1 mol の有する固有エネルギーを表し、方程式は兩側の物質の固有エネルギーに 33K の差を有することを示すのである。上記の方程式に於いて觀る如く熱化學に於いては一般に熱の發生を伴ふ場合に正號、吸収を伴ふ場合に負號を附す。又同一物質であつても其の物理的狀態（氣態、液態、固態）を異にすることにより固有エネルギーの量を異にするから、熱化學方程式では各反應物質及び各生成物質の狀態を明示する必要がある。普通次の如く表示する。

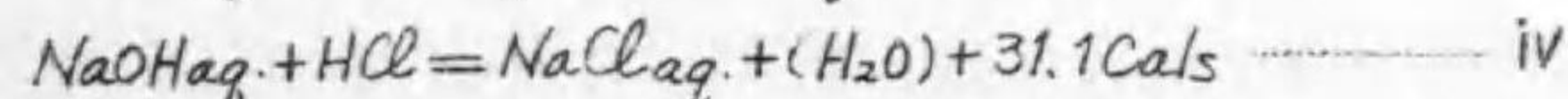
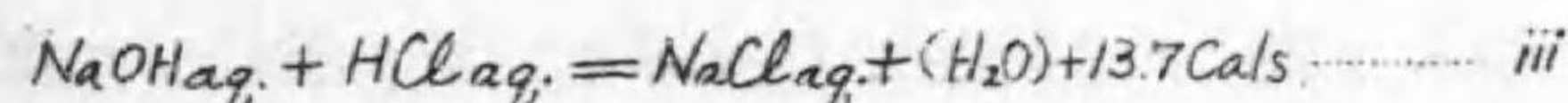
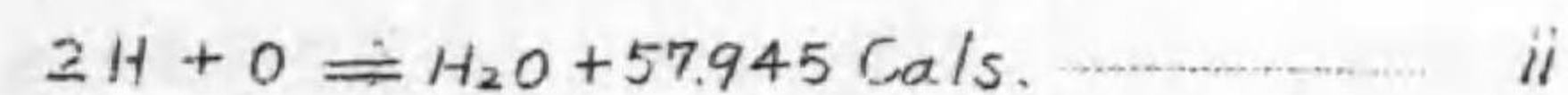
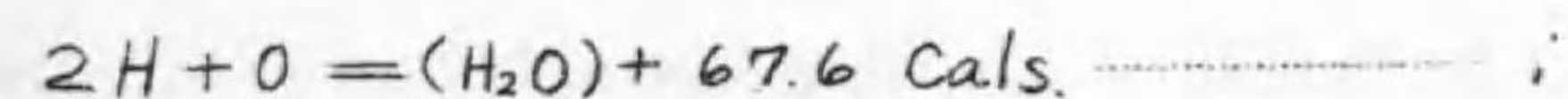
氣態狀態 化學式其の儘で表す。

液態狀態 化學式に () を附す。

固態狀態 化學式に [] を附す。

水溶液 化學式の次に aq. を附記する。

例へば



i と ii とを比較すると生成物が液態及び氣態であることにより發生する熱量に 9.655 Cals の相違がある。即ち水 1g が 100°に於いて水蒸氣に變はる際に蒸發熱 536.4 cals を吸収するから 1 分子量に就いて $536.4 \times 18 = 9655 \text{ cal}$

を吸収する。故に生成物が水蒸気である時には液態である水を生成する時に比して9.655 cal/sだけ発生熱を減ずる。

iiiとivとの場合には気態HClが水に溶解する際には熱を發する故iv式に於ける熱量はiii式のそれよりも溶解熱に相當するだけ大となる。

一般に一定容積に於いて起る化學変化の際發生する熱量は一定壓力の下に於いて起つた時に發生する熱量と等しくない。今恒壓に於いて化學反應が起り其際 Q_p の熱を發生し、1 gram分子の氣體が發生したとすると、氣體は外壓に打勝つて膨脹するから外部に仕事をなすことになる。此の仕事に必要なエネルギーは $W = RT = 2T \text{ cal}$ 。従つて此時に起る全エネルギーの変化は $\Delta U = Q_p + 2T \text{ cal}$ 。故に $n \text{ gram}$ 分子のgasが發生する時は $\Delta U = Q_p + 2nT \text{ cal}$ 。ところが一定容積(恒容)で化學変化が起り、其際 Q_v の熱量が生じたとすると、容積が一定であるから、外壓に對して何等の仕事もなさない。故に發熱量がその盛エネルギーの全変化と等しくなる。此の全エネルギーの変化を實熱量 *Wärmetönung* と云ふ。

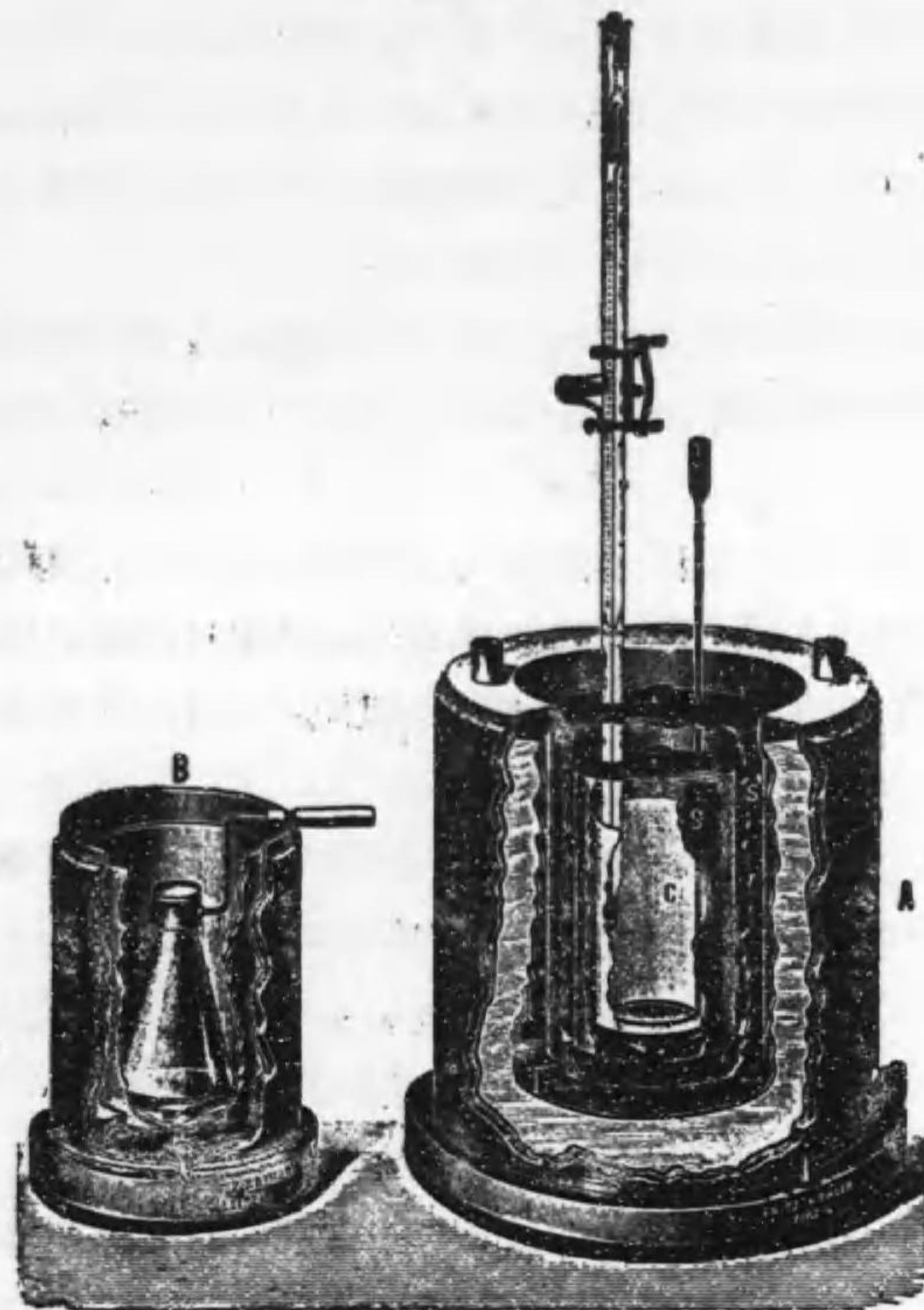
此の二つの場合の熱量に就いては $Q_p + 2nT = Q_v$ の關係あり。容積変化のないときは $Q_p = Q_v$ 以上の反應に伴ふ熱量は、同一の化學反應に於いても其の反應を起させる時の溫度の相異に依り幾分の相異があるものである。

§83. 熱量計 Kalorimeter :

反應により生ずる熱量を測定する装置を熱量計と稱するが目的により種々の型のものが考案される。第四十九圖は最も普通の型である。

圖に於いて最も内部のCは反應を起させる容器で普通圓錐型で内部が銀鍍金か又はニッケル、銅、アルミニウム製のよく研磨したものである。内容物は反應物質を比較的多く用ゐる。且つ熱反射による誤差を減ずる爲に500 cc内外である。反射に

(第四十九圖)



よつて熱の損得を無くする爲に容器の外側もよく磨いて置く。此の容器はDewarの銀製真空瓶を用ゐると尚一層便利である。加之、此のKalorimeterの外側は尚よく磨いた金屬製圓錐(S, S'等)により包圍し最後に二重壁の水を満した容器を以て圍み、外部の溫度の影響を可及的に防ぐ。而して各容器は互に木片を以て絶縁し熱の傳導を豫防する。C中の反應溫度は $\frac{1}{100}$ 度までBeckmann氏寒暖計により讀む。其間溶液の溫度を均一に保つた爲に攪拌器を準備する。圖中Bは反應物質の一を室溫に保つ装置である。B及びC中の各物質が一定溫度になつた

後B物質を可及的に外部の影響を防ぎ、C中に注ぎ反応させて其時に生ずる熱量の変化を計算するのである。

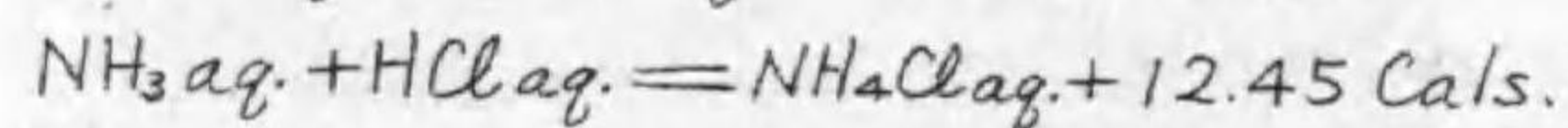
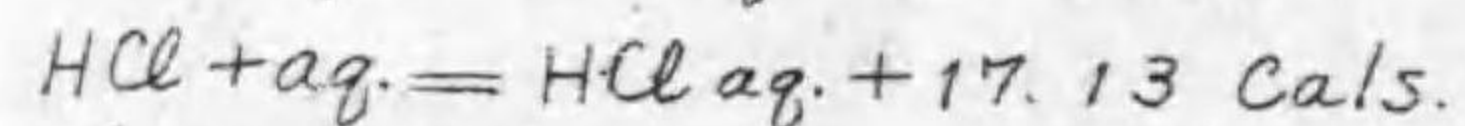
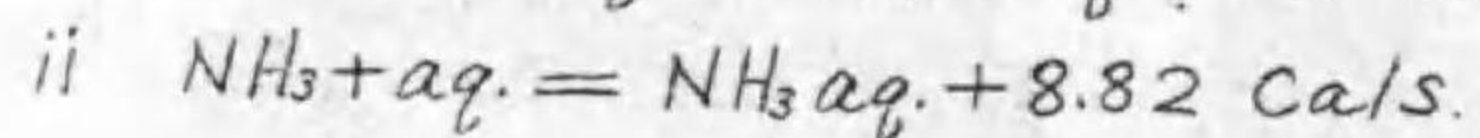
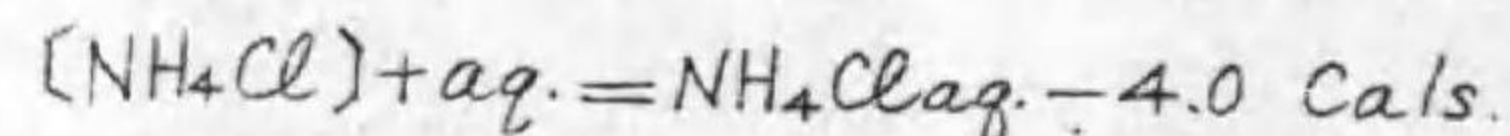
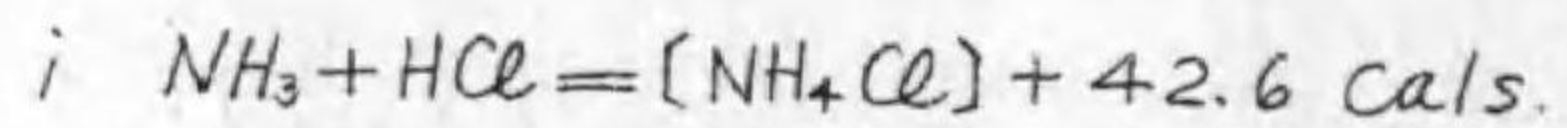
§84. 恒總熱の定律 Gesetz der konstanten Wärmesummen

1840年 Hessにより實驗的に得られた定律でHessの定律 Hess'sche Gesetz と稱する。

或る系が化學變化を起し、他の系に変わる時の實熱量はその變化の最初と最後との状態によるのみでその變化の経路には關係しない。

この定律は其の後熱力學的にも證明せられた。實際に於いて化學變化の起る際に發生又は吸收する熱量は直接に測定し難い場合が多いから、他の反應により間接にこれを求めることが出来る。

例へば



此處に用ゐた aq. は aqua 即ち水の意である。これは更に水を加へても最早熱の變化を伴はなくなるまで十分に稀薄にした水溶液を示す。故に $\text{aq.} + \text{aq.} = \text{aq.}$ である。

i) に於ける熱量の代數的和は $42.6 - 4.0 = 38.6 \text{ Cals.}$

ii) に於けるそれは $8.82 + 17.13 + 12.45 = 38.4 \text{ Cals.}$

此の二つの結果は實驗誤差の範圍内に於いて一致すると見做し得べく Hess の定律に適合することが分る。

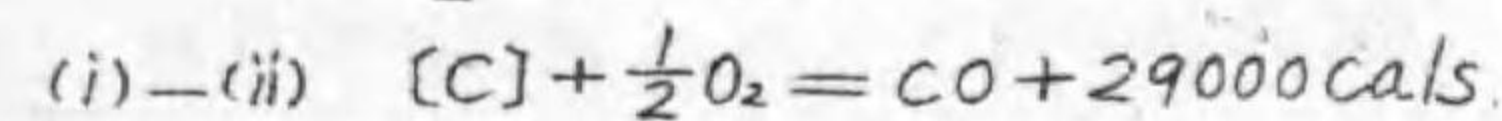
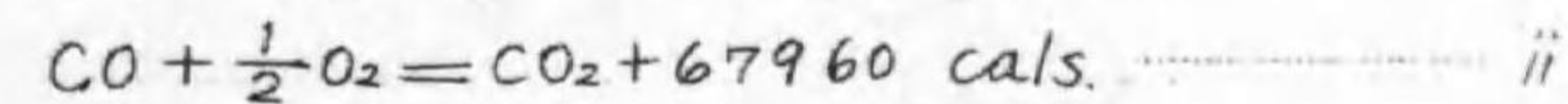
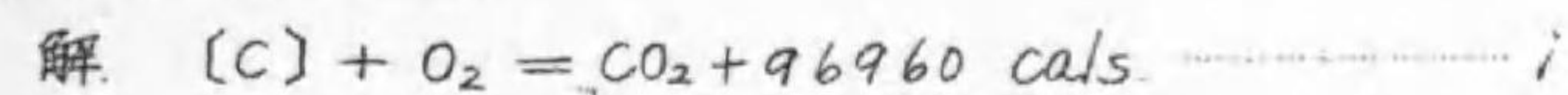
§85. 反應熱の種類

主なるもの次の如し。

a. 生成熱 Bildungswärme

生成熱は其の物質1瓦分子が其の成分から生ずるときの熱量である。多くの場合間接に求められる。普通生成熱を表すには室温、1氣壓(恒壓)に於ける各元素の熱含量を標準に採りこれを零とする。

例. 17°C で無定形炭素が燃焼して CO_2 になる時の恒壓發熱量は 96960 Cals. で、 CO が CO_2 になる時の恒壓發熱量は 67960 Cals. である。然らば 0°C の恒壓及び恒容に於ける生成熱は如何。



$$\therefore Q_p = 29000 \text{ Cals.}$$

此の際 $\frac{1}{2}$ 瓦分子の容積の膨脹があるから

$$Q_v = Q_p + \frac{1}{2}RT = 29000 + \frac{1}{2} \times 2(273+17) = 29290 \text{ Cals.}$$

b. 分解熱 Zersetzungswärme

生成熱と絶對値相等しく且符號が反對のもので各化合物が其の成分元素に分解する際の熱量を云ふ。

c. 燃焼熱 Verbrennungswärme

其の物質1瓦分子(又は1瓦原子)が完全に酸化するとき發する熱量を云ふ。工業上では1 Kilogram 又氣體には1 m^3 を單位としその時の熱量を發熱力 Heizkraft と稱し、燃料の價値を示す一標準とする。動物の攝取する食物も體內で酸化燃焼せられ、その時生ずる熱が生活 Energie の根元となる。従て食物の發生する熱量は營養品を評價する標準となる。食品の營養價は其の1 gram の燃焼價を以て表し、大體、蛋白質 4.1 Cals., 炭水化物 4.1 Cals., 脂肪 9.3 Cals. である。

人間一日の食物は約 2400 Cals. を必要とするが實際

は食物全部が營養にならないから、これよりも少し餘分に採る必要がある。又餘り運動しない人よりも労働者の様な Energie を多く費消する人はより多量に食物を攝取する必要がある。

以上の如く燃焼熱は燃料價、營養價等を知るに必要なばかりでなく物質の構造、性状等の研究上必要であり特に有機化合物の研究に多く利用せらる。

例へば、脂肪屬飽和アルコールに就いて次の様な結果が得られる。

第二十五表

アルコール	蒸氣状態の燃焼熱	Δ	液態の燃焼熱	Δ
CH ₃ OH	182.2 Cals.		170.7 Cals.	
C ₂ H ₅ OH	340.5	158.3	326.1 "	155.4
C ₃ H ₇ OH	498.6	158.1	480.8 "	154.7
C ₄ H ₉ OH	658.5	159.9	639.4 "	158.6

同族アルコールの燃焼熱は CH₂ を増す毎に大體規則正しく変化する。此に類似の關係は炭化水素、脂肪酸等にも觀られ、この値より其の化學構造、分子量の概値等を推知することが出来る。

d. 溶解熱 Lösungswärme

溶質 1 grammol を多量の溶媒に溶解せしめ、更に稀釋しても最早熱量の変化がない程度まで溶解した時の熱量の変化を溶解熱と云ふ。ある特別の場合に生成溶液の濃度を示し、その際の溶解熱を記することもある。

氣體及び液體が水に溶解する場合には熱を發生するのが普通である。固體の場合には多く熱を吸収する。これは溶解する際に原子の一定した排列を破るのに Energie を必要とする為

らしい。固體でも吸濕性のものは多く發熱する。(例 NaOH, KOH.) これは水化作用によるものであらう。

e. 稀釋熱 Verdünnungswärme

溶質 1 grammol を含む或る濃度の溶液に更に溶媒を加へ稀釋する時の熱量の変化を稀釋熱と稱す。此の熱量は稀釋前後の濃度により其値を異にする。此の現象は硫酸、鹽酸等の稀釋に際し經驗するところで殊に濃硫酸に於いては多量の稀釋熱を發する故に必ず水中に濃硫酸を注ぐ様にしなないと危険である。

例.

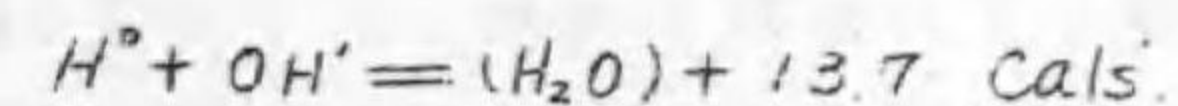
1 mol HCl に對し 加へる水の mol 数	5	5	10	30	50	100	200	計
verd. W.	14960	1200	600	360	120	50	—	17290

f. 電離熱 Ionisationswärme

電離熱は電解質が水中に溶けて電離する際の熱量の変化である。從て溶解熱、稀釋熱中には電離熱が含まれる。

g. 中和熱 Neutralisationswärme

中和熱は酸及びアルカリの 1 gram 當量が中和する際の熱量を云ふ。強酸、強アルカリの稀薄溶液に於ける中和熱は殆ど相等しく約 13.7 Cals. である。此の理由は斯様な溶液の反應に於いては既に電離して存在する H⁺ と OH⁻ との反應にのみ基くからである。



然るに弱酸及び弱アルカリの中和熱は中和の進むに従ひ未だ電離してゐなかつた部分が次第に電離するから電離熱を生ずる為其の値が一定しない。

第二十六表 中和熱

酸	鹽基	中和熱
HNO ₃ aq.	NaOH aq.	+ 13.69 cal.
HNO ₃ "	KOH aq.	13.7 "
HCl aq.	NaOH aq.	13.7 "
HBr aq.	NaOH "	13.7 "
HCl aq.	$\frac{1}{2}$ Ca(OH) ₂ aq.	13.9 "
HNO ₃ aq.	$\frac{1}{2}$ Ba(OH) ₂ aq.	13.9 "
CH ₃ COOH aq.	NaOH aq.	13.4 "
HF aq.	NaOH "	14.3 "
HCN aq.	KOH aq.	27.7 "
HCl aq.	NH ₄ OH aq.	12.3 "
HCN aq.	NH ₄ OH "	1.3 "

反應熱は以上の外に種々の名稱を附したものがある。

第十三章 化學反應速度

§86 一次反應 *Reaktion der ersten Ordnung.*

化學反應速度は其の反應の種類により非常な遅速がある。例へば酸と鹽基の中和は一瞬間に完了するが、エステルの鹼化作用の如きものは其の速度緩慢で比較的長時間を要す。又水素と酸素とは化合して水を生ずるが常温では殆ど進行しない。高温(約700°C)に於いては爆發的に速やかに反應する。これ等の化學變化の速度は反應する物質の活動量の積に比例すると云ふことを質量作用の定律のところで述べた。

化學變化の進行すると共に各反應物質の濃度は減少するから其の反應速度も亦次第に小になる。今各瞬間に於ける反應速度を數學的に一の式を以て表すと次の如くなる。

先づ物質の一分子が單獨に變化する場合即ち



の如き反應を考へる。斯かる反應に於いてAの最初の濃度を a mol/L とし、 t 分後までにその x mol だけ變化して濃度が $(a-x)$ mol/L になつたとすると、その瞬間に於ける變化の速度 u は

$$u = \frac{dx}{dt} = K(a-x) \dots\dots\dots (101)$$

此の K を速度恒數 *Geschwindigkeitskonstante* と云ふ。

(101) 式は又 $\frac{dx}{a-x} = K \cdot dt$ と書き換へられる。

これを積分すると

$$\int \frac{dx}{a-x} = \int K dt$$

$$-\ln(a-x) = K \cdot t + C.$$

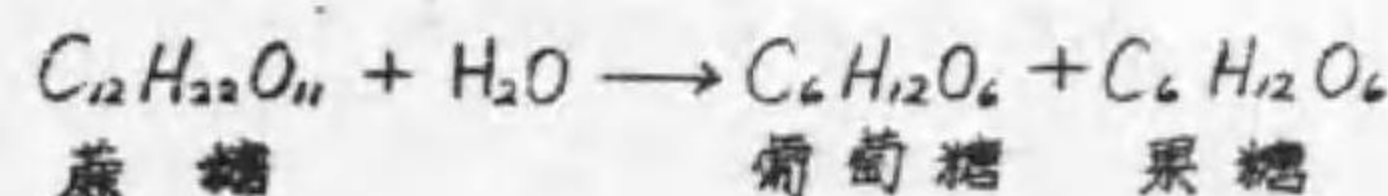
$t=0$. に於いて $x=0$ である。故に此の値を上式に代入すると

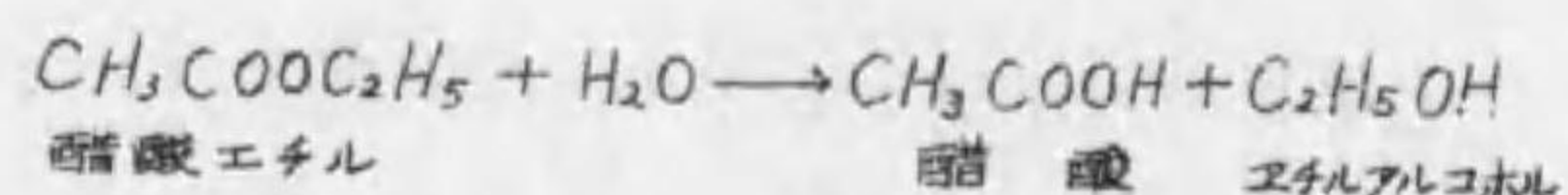
$$-\ln a = C \dots\dots\dots$$

$$\therefore \ln a - \ln(a-x) = \ln \frac{a}{a-x} = K \cdot t \dots\dots\dots (102)$$

$$\text{或は } K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} \dots\dots\dots (103)$$

(102) 又は (103) の式により示される反應を一次反應又は一分子反應 *monomolekulare Reaktion* と云ふ。





第二、第三の例の如き反応は酸の存在の下で水溶液中で起るが、その変化の間に酸それ自身は変化することなく、(後章觸媒の項参照)、又水は始めから多量に存在する故にその一部が反応に與て消失してもその濃度は反應の前後に於いて殆ど不変であると思ふ可い。故に此等の反應速度はKの値は変はるが蔗糖又は醋酸エチルの濃度によるもので一次反應と考へてよろしい。

第一例、 H_2O_2 の場合は各瞬間に於ける H_2O_2 の量を定量すればよろしい。

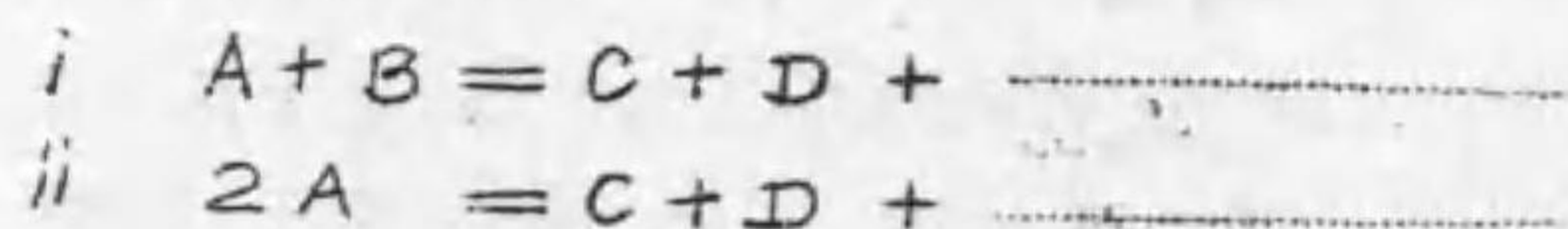
第二例、蔗糖の轉化 Inversion の場合は蔗糖は右旋性で轉化糖は左旋性であるから轉化の進行するに随つて溶液は次第に右旋性を減じて遂に左旋性となる。轉化が完結すると旋光性に變化がなくなる。故に旋光計を用ゐて旋光度を測定して轉化の進行を測ることが出来る。

一般に一次反應に於いては濃度をそれに比例する如何なる量で表してもKの値に影響がないのである。

第三例 醋酸エチルの場合には生じた酸の量をアルカリで滴定すれば加水分解の進行割合を測定出来る。故に滴定に要するアルカリの量はエステルの加水分解度に比例して多くなるから(102)或は(103)の式中のa及びxを此の増加した Alkali 溶液の c.c. 數で表してよいわけである。

§87. 二次反應 *Reaktion der zweiten Ordnung.*

これは二分子反應 *bimolekulare Reaktion* とも稱し、次の二つの場合がある。



(i) 二種類の物質が一分子宛互に反應する場合であつてA及びBの最初の濃度を夫々a及びb mol/Lとし、t分間に變化した mol 數を各 x mol、t分後の濃度を各 a-x 及び b-x mol/L とすると、

$$u = \frac{dx}{dt} = K(a-x)(b-x) \dots\dots\dots (104)$$

故にこれを積分すると

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{(a-b)} \int \left\{ \frac{dx}{(b-x)} - \frac{dx}{(a-x)} \right\} = \int K \cdot dt$$

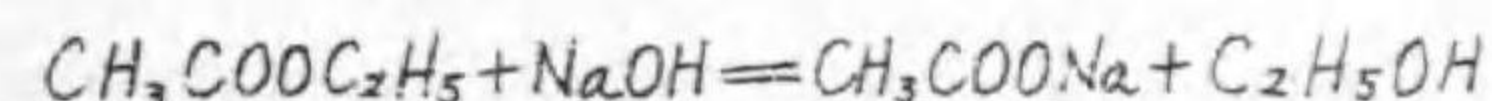
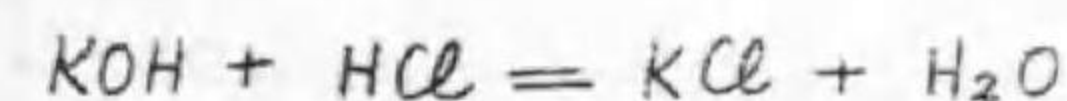
$$\therefore \frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x} = Kt + C$$

t=0 ならば x=0, $\therefore \frac{1}{a-b} \ln \frac{a}{b} = +C$

これらの値を代入すると

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = \frac{1}{t} \cdot \frac{2.303}{(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \dots\dots\dots (105)$$

例



但し第二例の場合は醋酸エチルと苛性ソーダの最初の濃度が等しくない時に成立する。此の時にはアルカリの減量を滴定して進行程度を測定することが出来る。

(ii) 一種類の物質2分子が集つて分解する時、又は(i)の場合のA及びBの最初の濃度が相等しい場合である。

最初の濃度を a mol/L とすると

$$u = \frac{dx}{dt} = K(a-x)^2 \quad \text{od.} \quad \frac{dx}{(a-x)^2} = K \cdot dt \dots\dots\dots (106)$$

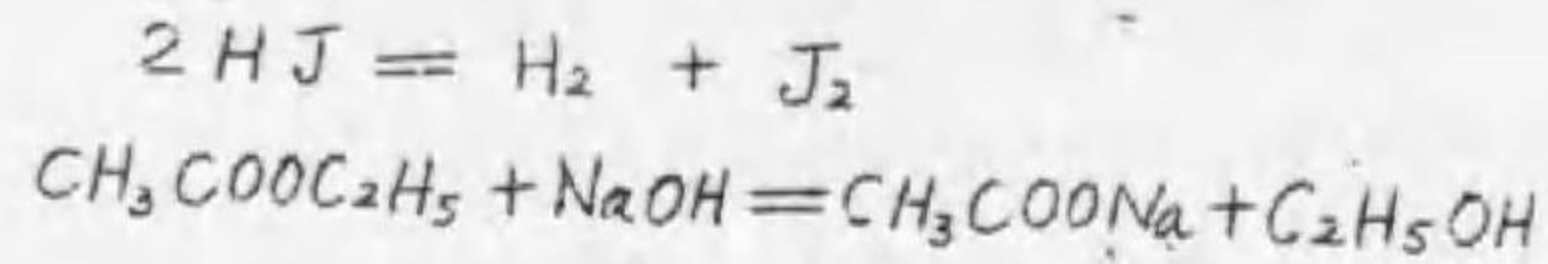
$$\therefore \int \frac{dx}{(a-x)^2} = \int K dt, \quad \frac{1}{a-x} = Kt + C$$

t=0 ならば x=0, 此れより

$$\frac{1}{a} = C$$

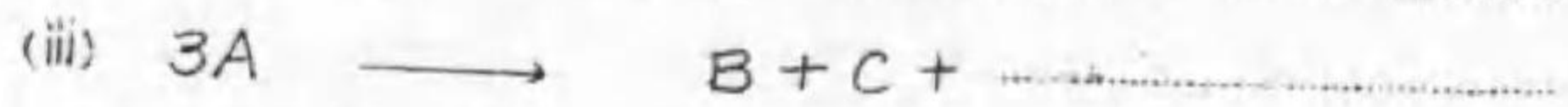
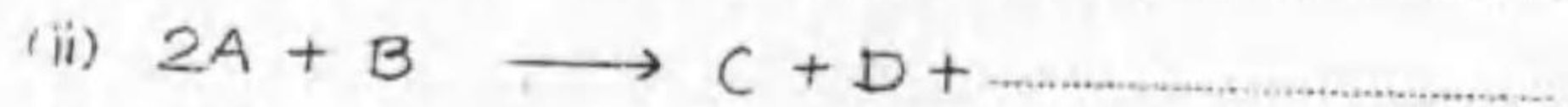
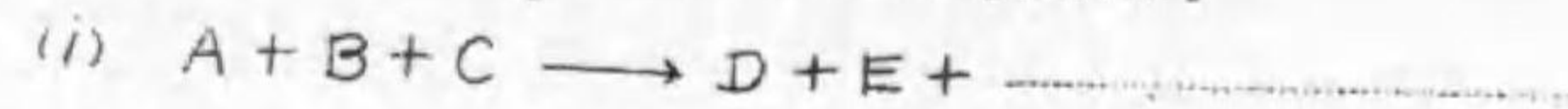
$$\therefore K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)} \quad \dots\dots\dots 107)$$

例



§88. 多次反應 Reaktionen der höheren Ordnungen

三分子間の反應を三次反應又は三分子反應 trimolekulare Reaktion と稱し次の形で表すことが出来る。



(i) の場合の反應速度は

$$u = \frac{dx}{dt} = K(a-x)(b-x)(c-x) \quad \dots\dots\dots 108)$$

(ii) の場合は $u = \frac{dx}{dt} = K(a-x)^2(b-x) \quad \dots\dots\dots 109)$

(iii) のそれは $u = \frac{dx}{dt} = K(a-x)^3 \quad \dots\dots\dots 110)$

何れの場合でも各物質の濃度が相等しい時には (iii) の場合と一致する。

(iii) の場合は

$$\int \frac{dx}{(a-x)^3} = \int K dt$$

$$\therefore \frac{1}{2(a-x)^2} = Kt + C,$$

$$t=0, \text{ なるとき } x=0 \therefore \frac{1}{2a^2} = 0 + C$$

$$\therefore K = \frac{1}{2t} \left\{ \frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right\} \quad \dots\dots\dots 111)$$

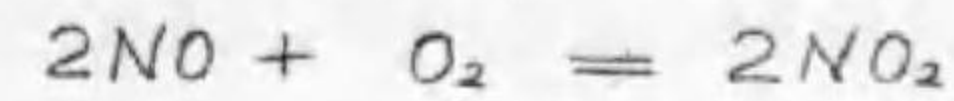
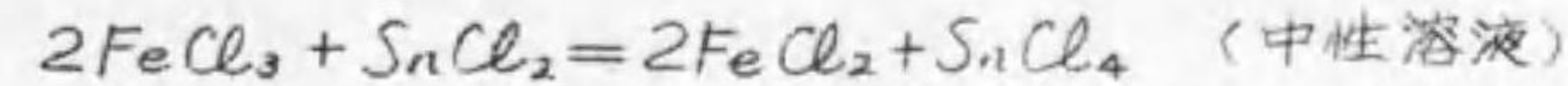
一般に n 分子反應に就いては

$$u = \frac{dx}{dt} = K(a-x)^n \quad \dots\dots\dots 112)$$

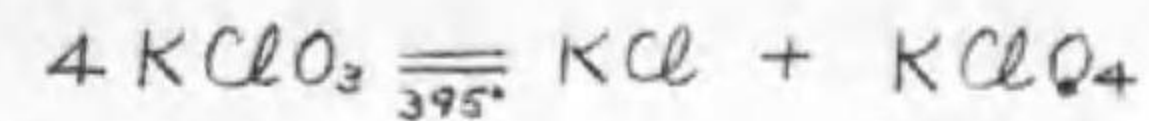
$$K = \frac{1}{t(n-1)} \left\{ \frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right\}$$

或は $K = \frac{1}{t(n-1)} \cdot \frac{1}{a^{n-1}} \left\{ \left(\frac{a}{a-x} \right)^{n-1} - 1 \right\} \quad \dots\dots\dots 113)$

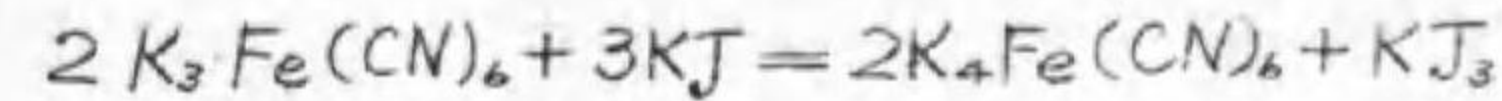
三次反應の例



四次反應の例

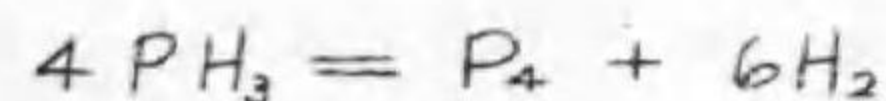


五次反應の例

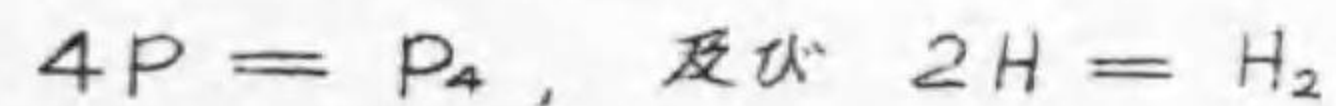


一般に高次反應の例は非常に多いが、實際反應速度を測定すると一次乃至三次反應を示すものが少くない。その理由は化學方程式は普通最初及び最後の物質間の關係を示して、その途中の变化は表示しないのである。従つて實際に於いてはその变化は數階段に生じその中で或る一、二階段の变化のみが測定し得る範圍の反應速度を示し、その他の段階は測定し得ない程大きな速度であるために結局一、二次反應として測定されるのである。

例へば



に於いて 先づ $\text{PH}_3 = \text{P} + 3\text{H}$ なる反應が測定し得る速度で生じ、次に極めて速やかに

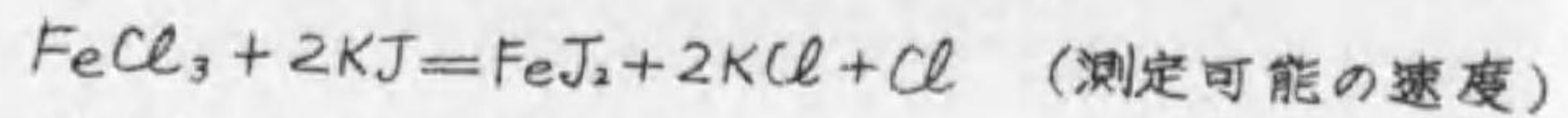


なる反應が起り結局一次反應として測定される。

又 $2\text{FeCl}_3 + 6\text{KJ} = 2\text{FeJ}_2 + 6\text{KCl} + \text{J}_2$ は八次反應であるが實際測定すると、

$$u = \frac{dx}{dt} = K[\text{FeCl}_3][\text{KJ}]^2$$

と云ふ三次反應に適合する。故に此の反應は



の二段の反應が起るものと考へ得られる。

§89. 反應次數の決定

これには種々の方法があるがその最も普通の方法は反應が進行するに従ひ濃度及び時間を測定しその値を以上の各速度恒數の式に代入してKの値を求め、Kの値が常に一定である場合を求めて相當する反應次數を定める。

§90. 反應速度に及ぼす温度の影響

化學反應速度は温度の上昇するに隨て著しく増加する。一般に室温附近に於いては温度が10°昇る毎に2-3倍増加する。即ち15°に於ける反應速度を μ とすれば15+10°×nに於ける速度は大體 $2^n\mu - 3^n\mu$ になる。但し例外も澤山ある。

斯くの如く反應速度が温度の上昇と共に増加することは分子運動説によつても説明出来る。即ち、温度の上昇により分子は其の運動速度を増し、從て分子相互の衝突回數を増すから反應速度を増すのである。ところが分子の平均運動速度は絶対温度の平方根に比例する。事實から反應速度もこれに比例しなければならぬ。例へば20°から30°になつた場合には、

$$\frac{\sqrt{273+30}}{\sqrt{273+20}} = 1.02$$

即ち反應速度は前よりも1.02倍となり實驗の結果の2-3倍の増加に比して非常に小さい。故に分子の衝突回數の増加によつてのみ事實を證明する譯に行かぬ。

この事實を説明する爲に Arrhenius は次の如き活性分子 aktive Molekul なるものを考へたのである。即ち分

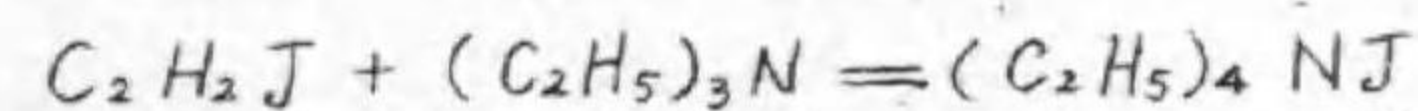
子には一定温度に於いて一定以上のエネルギーを有するもの(活性分子)と然らざるものがあるが、前者のみが反應に興りそれが消失すると同時に補充されると假定する。而して此の活性分子の割合が温度の上昇と共に急激に増加すると考へる。

斯く考へると一分子反應に於いても分子が一時に全部反應しないで相當の時間を要すること、而して此の反應速度が温度の上昇と共に速かに増加することも説明し得るのである。(後章活性炭素参照)

§91 反應速度に及ぼす媒間の影響

溶液の中で起る化學反應は其の溶媒の種類によつて其の反應速度が著しく異ふことがある。併し此の間には一定した規則は見出し得ない。

例へば Äthyljodid $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ と Triethylamin $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ との間の反應に就いて N. A. Menschutkin (Z. physikal. chem., (1890), 6. 41)の研究によると



の反應速度は100°に於いて次の如く溶媒によつて変る。

第二十七表 反應速度に於ける溶媒の影響

溶 媒	速度恒數	溶 媒	速度恒數
ヘキサン	0.000180	エチルアルコール	0.0366
ヘプタン	0.000235	アリルアルコール	0.0433
キシレン	0.000287	メチルアルコール	0.0516
ベンツォール	0.00584	アセトフェノン	0.1294
醋酸エチル	0.0223	ベンチルアルコール	0.1330

尚此の外に化學反應速度は觸媒の存在により著しく変るがこれに就いては次章に述ぶ。

第十四章 接觸反應

§92. 觸媒 Katalysator

化學反應の起る際に或種の物質が存在すると著しく其の速度を変へるがそれ自身は何等の変化を受けないものがある。例へば水素と酸素との混合氣體は白金黒を接觸させると一瞬の間に爆發的に化合する。又蔗糖の轉化に於いてH⁺の存在は著しく反應速度を増加する。此の際白金黒、H⁺等は反應の前後に於いて何等の変化を受けない。斯かる作用をなすものを觸媒 Katalysator と稱し、此の作用を接觸作用 Katalytische Reaktion と云ふ。

§93 觸媒作用の性質

觸媒作用の性質は次の通りである。

a. 觸媒は反應の前後に於いて其の成分は変はらない。故に微量の觸媒で大きな影響を及ぼす。例へば膠狀白金の 1×10^{-7} g はその 1×10^6 倍以上の過酸化水素を分解せしめ、又亞硫酸ソーダの水溶液が空氣中で酸化される速度は硫酸銅が 10^{-12} mol/l 存在することにより著しく促進する。

斯くの如く微量の觸媒が化學反應速度に著しい影響を及ぼす故に普通の化學分析で認め難い程度の微量の夾雜物が混じっても反應速度に可成大きい影響を與へるものである。

b. 觸媒は反應の速度を変へるが、それ自身が反應を生ぜしむるものではない。これは W. Ostwald が提出した説である。例へば、酸素と水素との混合物は事實は極めて徐々に化合しつつあるが外見上は化合しない様に見える。これが膠狀白金の存在の下に著しく増進されるだけである。併しながら實際上全く觸媒の存在しない反應を實驗することは困難である。完全に乾

燥した炭素、硫黃等は酸素氣流中で燃えない。又乾燥した Ammonia と鹽化水素瓦斯とは化合しない。然るに普通是等が化合するのは微量の水分(濕氣)が存在するためである。又硝子容器の壁、空氣中から入込んだ塵埃なども觸媒として作用する。故に殆んど總ての化學反應は觸媒の存在の下に行はれると云つてよい。

c. 觸媒は時として反應速度を減少せしめる。

觸媒は必ずしも反應速度を増すとは限らない。或觸媒は却て之を減少せしむる。例へば亞硫酸ソーダの水溶液が空氣中の酸素によつて酸化せらるる速度は石炭酸、グリセリン等の微量の存在の爲著しく減少する。斯くの如く反應速度を増すものを正觸媒 positiver Katalysator、速度を減少せしむるものを負觸媒 negativer Katalysator と稱する。多くの場合負觸媒は直接に反應の進行を妨げるのではなくて、反應速度を増進せしむる正觸媒の作用を妨げるものと考へてよい。

d. 觸媒は化學反應の平衡状態を変へない。故に可逆反應に於いて正反應を促進すれば同じ程度に逆反應をも促進させる。何せならば化學平衡は正反應と逆反應との速度の比により定まる。故に化學平衡が変はらぬ爲には正逆兩反應は同じ割合に影響を及ぼさるる筈である。

e. 觸媒の量と反應速度の変化する割合との間には一定の関係があるべきである。故に觸媒作用を受ける反應の速度恒數を測定し觸媒の量の概値を定めることが出来る。殊に後述の酵素の様なものはその多くが化學的組成不明であるからその量を化學的方法で定められない。故にその反應の速度恒數から酵素の量を定むる方法を採る。速度の変化する量と觸媒の量とは一般的ではないが多くの場合比例する。例へば蔗糖の轉化の際稀薄鹽酸の影響は第二十八表の通りである。

第二十八表

HCl. 濃度(N)	[H ⁺]	速度恒数 K	K/[H ⁺]
0.1	0.0039	0.01951	0.2078
0.00995	0.00984	0.001833	0.1863
0.00704	0.00699	0.001303	0.1863
0.00500	0.00488	0.0009248	0.1857
0.002057	0.002057	0.0003793	0.1844
0.00089	0.00089	0.0001830	0.1851

即ち速度恒数と[H⁺]との比は殆んど一定である。但し0.1規定以上では少々異なる。換言すれば酸が稀薄な間は速度恒数が水素イオン濃度に比例するが、酸が濃厚な場合には上記比例関係は成立しない。

f. 觸媒に對する他物質の影響は可成大きい。例へば觸媒作用による硫酸製造の際に觸媒である白金は原料から来る極めて微量の砒素の爲に著しく其の作用を妨害される。此の様な物質を抗觸媒 Antikatalysator と云ふ。

又反應生成物の一つが觸媒作用を呈する時は絶えず觸媒の濃度を増す筈であるから、反應速度は次第に大きくなり、遂には爆發的に進行する。斯かる作用を自觸作用 Autokatalyse と稱する。

例へば稀薄純硝酸中に銅を投入すると初期は殆んど反應がないが次第に反應が著しくなつて遂に激烈となり急速に銅が溶解する。之は硝酸が銅により還元されて亜硝酸を生じ、この亜硝酸が觸媒として作用するからである。此の際尿素の少量を豫め入れて置くと生成した亜硝酸が分解され、反應は何時までも激烈にならない。此の際の尿素は抗觸媒の作用をなす。

§94 觸媒の種類

i) 均一系の觸媒

反應物質及び觸媒が共に單一の相内で作用するもの。

例 $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$ に於ける水蒸氣の觸媒作用。
氣體 氣體 液體

$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$ に於ける H⁺(溶液中) の作用。
液體 液體

ii) 不均一系觸媒

反應物質と異なる相に於いて作用するもの。此の種類に屬するものは合成化學、工業上重要なものが多い。

例 $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ に於ける白金黒

$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ " " uranium 又は Fe (Harber の N_2 の製造法)

$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ " " 白金海綿 (硫酸製造)

$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$ " " 白金網 (Ostwald の硝酸製造法)

$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$ } 等に於ける Ni の粉末

液状脂肪 + $H_2 \rightarrow$ 固状脂肪 (脂肪の硬化) } (Sabatier の水素添加法)

iii) 酵素又は膠狀觸媒

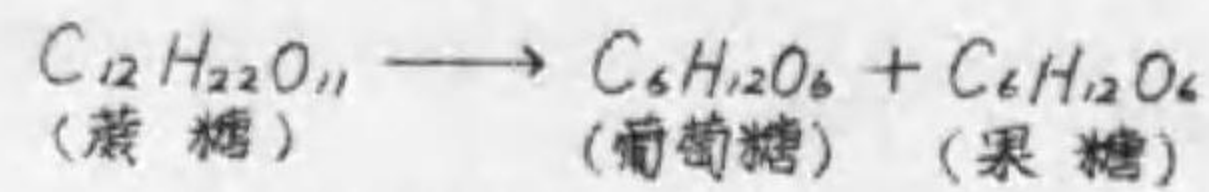
酵素 Enzym は動植物體の殆んど總ての生活細胞内に成生せらるる複雑な有機物質であつてその種類極めて多く水中では大抵膠質状態をなし、著しい特異性 Spezifität を有し、夫々特殊の反應に對してのみ觸媒作用を呈す。例へば脂肪類を分解するものは蛋白質、含水炭素を分解しない。蛋白質、含水炭素を分解するものは夫々異つた酵素である。又普通の觸媒と異り熱に對し不安定である(多くのものは例外を除いて 50-70° で破壊される)。酵素の作用する反應には工業上、又生理上極めて重要なものが甚だ多い。

次に數例を擧げる。

Diastase 動物の唾液、麥芽中に含まる。

澱粉 → 麥芽糖

Invertase 動物の腸液中に含まる。



Lipase 動物の胆汁、植物の種子中に含まる。

脂肪 → 脂肪酸 + グリセリン

Zymase. 或る酵母中に含まる。

葡萄糖、果糖等 → アルコホル炭酸瓦斯

尚膠狀の金屬は酵素と酷似した性質を持つて居る。故にこれを無機酵素と稱することがある。

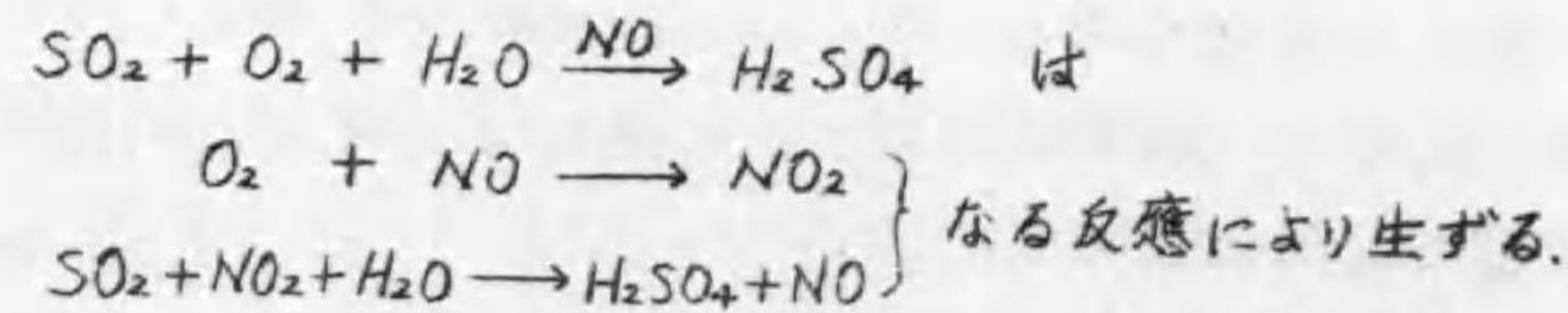
§95. 觸媒作用の機構 Mechanismus der katalytischen Reaktionen

觸媒は多種多様であるので其等の作用の機構もまちまちである。併し其の主なるものは次の二つである。

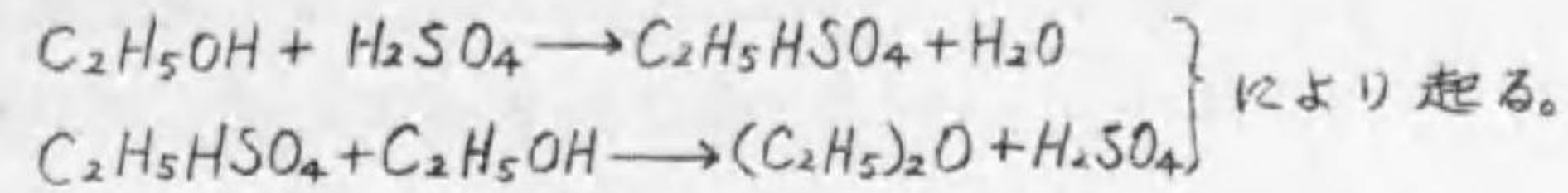
a. 中間化合物説

$A + B = AB$ の方程式で表される反應にCなる觸媒を加へると $A + C = AC$ の如き反應により一度ACなる化合物を生じ、然る後に $AC + B = AB + C$ と云ふ反應を生ずる。此の第二及び第三の反應は第一の反應に比し、極めて著しく速かに生じ、Cは第三の反應により再生するからその微量によりこの反應を増進せしめ得るのである。これが中間化合物説の概要である。

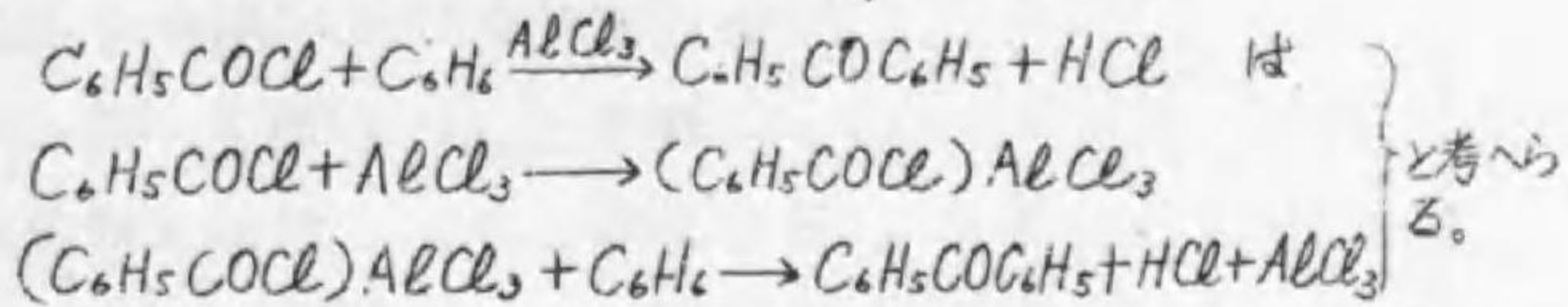
例へば



又 $2C_2H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4} (C_2H_5)_2O + H_2O$ は



更に又有名なる Friedel-Craft の反應は



中間化合物は安定なものであると觸媒として中間化合物の役割を十分發揮出来ない。故に實際中間化合物を生ずるとしても此を單獨に取出すことは大抵の場合不可能である。

b. 吸着説

反應物質が觸媒と一見して化合物を作らないでその表面に吸着されると考へるのである。一般に細粉狀の金屬或は木炭末の様な表面積の著しく廣いものでは吸着作用(後章参照)が著しく起り、而して吸着された分子は活性化され反應性に富む様になると考へらる。毒作用を有するものは觸媒とより一層よく結合し、其結果觸媒が反應物質を吸着しなくなる。

輕石、粘土、活性炭素等の多孔性物質の如く不均一系觸媒の多くは此の説によつて説明が出来る。

第十五章 膠質化學

§96. 結晶質 Kristalloid と 膠質 Kolloid

T. Graham (1861) は溶液内に於いて溶質が水中に擴散する速度を測定し、溶質の種類により其の速度が著しく相違することを認めた。鹽類、砂糖の様に固態に於いて普通結晶狀として得らるるものは其の擴散速度が速い。

第四十九圖



斯かる物質の水溶液を硫酸紙の如きもので製した袋の中に充しそれを水中に第四十九圖の如く浸すとそれ等溶質が相當の速度を以て硫酸紙を通過して水中に擴散するのを觀る。斯くの如き物質を晶質と云ふ。然るに普通無定形として得らるる物質例へば膠澱粉、ゴムの様なものは擴散速度が遅く硫酸紙の

様なものを通して水中へ出難い。斯様なものを膠質と稱しその溶液を膠質溶液 Kolloidale Lösung と稱す。故に結晶質及び膠質の二者が共に溶存する時には前者は先に膜外に擴散し後者は後に残る。斯かる現象を利用した分析法を透析 Dialyse と稱し其の容器を Dialysator と稱す。

以上の晶質及び膠質の區別は物質固有の性質ではなく、物質の物理的狀態が異つてゐるだけであつて、如何なる物質でも適當な方法を用ゐると晶質状態にも膠質状態にも變へることが出来る。

	Kolloid	Krystalloid
NaCl	Alkohol } 中	水
	Äther }	
石鹼	水中	Alkohol

§97. 膠質溶液の製法

Kolloid 例へば膠、卵白、寒天等は單に多量の水と共に攪拌して熱すると膠質溶液(一名ソル Sol)が得られる。併し本來晶質と云はれて居る物質の膠質溶液を製するには特殊の方法を構ひなければならぬ。多くの場合其の物質を細粉状態にと、且つ之を餘りよく溶解しない溶媒に加へる。

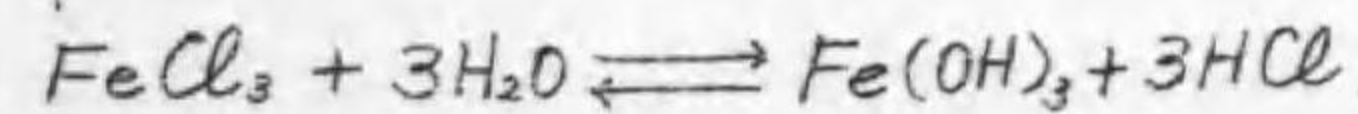
例へば Bredig (Z. Elektrochem., 4, 514, (1898)) は銀、白金等の太い棒を兩極として水中で直流を用ゐる電弧をつくり各金屬の微粒子を水中に飛散(之を分散と云ふ)させ膠質溶液 Hydrosol (水が媒體)を作つた。

又 Svedberg は感應コイルを用ゐて高電壓の交流を生ぜしめ水を用ゐる代りにアルコール、エーテル等の有機化合物を使用して數多の金屬の Sol を作つた (Alkoholsol, Äthersol) (一般に有機溶媒を使用した時にはオルガノソル Organosol と稱する)。

化學的方法の例としては鹽化金の 1% 溶液を注意して 100-150 c.c. の蒸溜水中に加へ次に純炭酸カリの $\frac{1}{5}$ -N 溶液 3 c.c. 加へる。これにより溶液は中和されるから、この溶液を沸騰させつ、Formaldehyd 溶液 2-4 c.c. をかなり速かに加へると赤綠色の金のゾルが得られる。Formaldehyd の代りに鹽化第一錫、Phenylhydrazin, Tannin 酸の如き還元剤の 0.1% 内外の水溶液を前記鹽化金の稀薄中性溶液に適當量加へると青色-紫赤色の金の Sol が得られる。白金、銀等の Sol も同様にして得られる。

又各種金屬の硫化物は多く Sol を作る性質がある。例へば亜砒酸 As_2O_3 を熱湯中に入れて飽和溶液を作り、放冷後其の一部を水で 4 倍量に稀釋し之に暫時硫化水素を通ずると濃黄-橙色の As_2S_3 の Sol が得られる。

又各種金屬の水酸化物のあるものは Sol を作る。例へば熱湯中に第二鹽化鐵 $FeCl_3$ の溶液を滴下すると暗赤色の液を得る。此の溶液中には



の如く加水分解により水酸化鐵と鹽化水素とを生じてゐるから此の鹽酸を $(NH_4)_2CO_3$ の溶液等で中和し透析すると水酸化鐵

のSolが得らる。

此の他にアルミニウム、クロム等の水酸化物も亦加水分解を利用して得らる。

§98. 保護膠質 Schutzkolloid:

硝酸銀の水溶液と臭化カリの水溶液とを混ざると臭化銀の沈澱を生ずるが



各を豫めゲラチン溶液に別々に溶かして置いて後に混合すると沈澱を生じない。これは臭化銀がゲラチンに保護せられてSolになつたからである。此場合ゲラチンの如き物質を保護膠質と稱する。本来膠質と稱せらるるものは大抵此の性質を有する。

此の作用の應用は甚だ多い。例へば本邦に於いて使用する墨は油煙墨に膠を加へて顔料の凝結を防ぐのである。又寫眞感光液のエムulsionはゲラチンにより保護せられ、染色用の色素コロイドにもゲラチンを加へてこれを保護する。此の他に硝子の失透防止、麥酒の濁濁豫防、種々の金屬を含む膠質醫藥品の合成等にも應用せらる。

以上人工的の膠質保護作用以外に自然界にも種々發見することが出来る。例へば、動物の乳汁は含有カゼインCaseinがラクトアルブミンLaktalbuminにより保護せられ沈澱し難く即ち安定になつて居る。故にCaseinとLaktalbuminとの

第二十九表

	Casein %	Laktalbumin %	Fett %	Laktose %
牛乳	3.02	0.53	3.64	4.88
人乳	1.03	1.26	3.78	6.21
山羊乳	3.20	1.09	4.78	4.46
鹽乳	0.67	1.55	1.64	5.99

比の小なるもの程沈澱しやすい。即ち不安定である。第二十九表に於ける各種の乳汁中鹽乳が最も安定で人乳之に次ぐが、牛乳にゲラチン、糊精等の膠質を加へるとカゼインが保護せられて安定となり乳兒に對する消化率が良好となる。

§99. 膠質溶液の分類

Kolloid溶液の如く一の相の中に他の物質の微粒子が存在する系を分散系 Dispersoid と稱する。而して此の微粒子を分散相 Dispersionsphase, これを浮遊せしむる水の如きものを分散媒 Dispersionsmittel と稱する。分散系は分散相の大きさにより大體三種に分ける。即ち第三十表の如く眞の溶液、膠質溶液、及び混濁液の三種に分けられる。

第三十表

粒子の半径	0.1μ	10μ	100μ	1mm
眞の溶液	コロイド溶液		混濁液	
	限外顯微鏡で見得る		普通顯微鏡で見得る	
	普通の濾紙を通る		普通の濾紙を通らない	
	Brown運動をなす		Brown運動をしない	

A. 粒子の大きさが0.1μ以上のものの分散相は肉眼でも顯微鏡でも見得る。此の種のものに二種類ある。

a. 懸濁質 Suspension 固體粒子の浮遊したもの。

例. 水中に粘土質を入れて攪拌した様なもの。

b. 乳濁液 Emulsion, 液體粒子の浮遊せるもので脂肪粒を含む牛乳の様なもの。

B. 粒子の大きさ0.1μ-1μ. 膠質溶液となる部分でこれも亦二種類に大別される。

a. 懸濁質 Suspensoid, 分散相が金屬又は其の硫化物、水酸化物等から成るもの。

b. 乳濁質 Emulsoid. 分散相が膠、寒天の如き本来の膠質から成るもの。

金属粒子、金属硫化物などの膠質はElektrolytの影響を受けて分散媒と分離沈澱する。斯かるものを疎媒コロイド lyophobic Kolloide と云ふ。又斯かる種類のもは一度沈澱すると容易に元に戻らぬから不可逆膠質とも云はれる。反之膠、澱粉の如きは電解質を加へても容易く沈澱しない。斯様な性質を有するものを親媒コロイド lyophilische Kolloide と云ふ。此の種のもは一旦沈澱しても電解質を除くと容易に再び膠質状態となるから可逆膠質とも稱せらる。斯かる場合に分散媒が水の時には夫々疎水(又は反水)コロイド hydrophobische Kolloide, 親水コロイド hydrophilische Kolloide と云ふ。kolloidale Lösung が凝固することがあるがこれをゲル Gel と稱する。

§100. 限外濾過 Ultrafiltrieren

上表に示す如く膠質粒子は普通の濾紙を通過する。そこで濾紙の目を小にして膠質粒子を通さないで分散媒だけを通過する様にしたものを限外濾過法と云ふ。Bechhold (1907) は濾紙を Gelatin, Kollodium 等の適當な濃度の溶液の中に浸して濾紙の孔の大きさを加減して、壓を加へて濾過し比較的大きい粒子を止め、濾過し来る Kolloid 粒子の大きさを或程度まで揃へることが出来た。濾紙の他に布、素焼の陶器板等を Kollodium 液に浸して用ゐることがある。濾紙の濾過性は前述の如く浸潤用の Kollodium 液の濃度によるが又其の基體となるものの性質にもよる。例へば素焼陶器を基體とするものは透過性が大である。故に次表中ヘモグロビンを濾過せしめぬ爲には、濾紙の場合には 5% Kollodium 液を用ゐて充分であるが、素焼の場合には 7% Kollodium 液を用ゐなければならぬ。

第三十表

限外濾過用コロイド濃度	不通過	粒子の大きさ	
2%	白金ゾル	44 $\mu\mu$.	
3%	3% As_2S_3 ゾル	40-20 $\mu\mu$.	
4.5%	1% ヘモグロビン	4-2 $\mu\mu$.	
孔の大きさ	普通濾紙	硬質濾紙	濾過用陶器板
	2-5 μ	1.5 μ	0.25-0.55 μ

§101. 限外遠心機 Ultrazentrifuge

限外濾過又は加壓限外濾過は粒子の大きさによつて之を分別する目的に使用せられるが濾過速度が遅い缺點がある。故に重力の作用を應用した沈降法によりコロイド粒子の大きさを測定する方法があるが、重力作用に限度があるから或る程度以下の粒子の大きさには應用出来ない。Svedberg は重力の代りに遠心力を使用して之により 20 $\mu\mu$ までの金ゾル粒子を移動沈降させ、更に限外顕微鏡では認知し難い粒子の移動を起さすことに成功した。此の遠心力を利用してコロイド粒子を沈降又は分別させる装置を Ultrazentrifuge と稱す。此の装置は一分間 10,000 回轉以上の回轉數を有し、加熱その他の有害事故の發生を防止する設備があり粒子の運動を直接寫眞に撮影出来る様になつたものもある。

§102. ゾルの一般的性質

a) Viskosität. Sol の Viskosität は Suspensoid と Emulsoid とにより其の特性が異なる。Suspensoid は稀薄な間は純溶媒の Viskosität よりも僅かに大きいが或一定度以上の濃度に達すると急激に増加する。温度の影響は眞の溶液の場合に等しく、温度の上昇に伴ひ Viskosität を減少する。

Emulsoid については一般に Viskosität が大で且つ時間の経過と共に増加する。又温度の影響著しくゲラチン寒天の様な Sol は熱すると液體の Viskosität を示すが、冷却すると固體の Viskosität に変はる。Viskosität は長く熱する程、攪拌する程、毛管を幾回も通過せしむるほど減少する。

b) Sol の滲透壓: Sol の分散相の粒子は眞の溶液中の溶質粒子の大きさに比して大であるから、同 mol を同容積中に含む Sol と溶液とでは粒子の數に於いて Sol の方が少ない。従て Sol の滲透壓、氷點降下、沸點上昇等は甚だ小さいか又は零に近い場合がある。實驗結果によれば、Sol の粒子の分子置は親水ゾルの場合に於いても 5000-10000 と云ふ大きい値を有するから微量の不純物で著しく影響され、眞の溶液に見る様な滲透壓、濃度、温度等の間に比例的關係が見出されない。故に滲透壓、氷點降下法等による分子量測定は甚だ困難である。

c) Sol の光學的性質

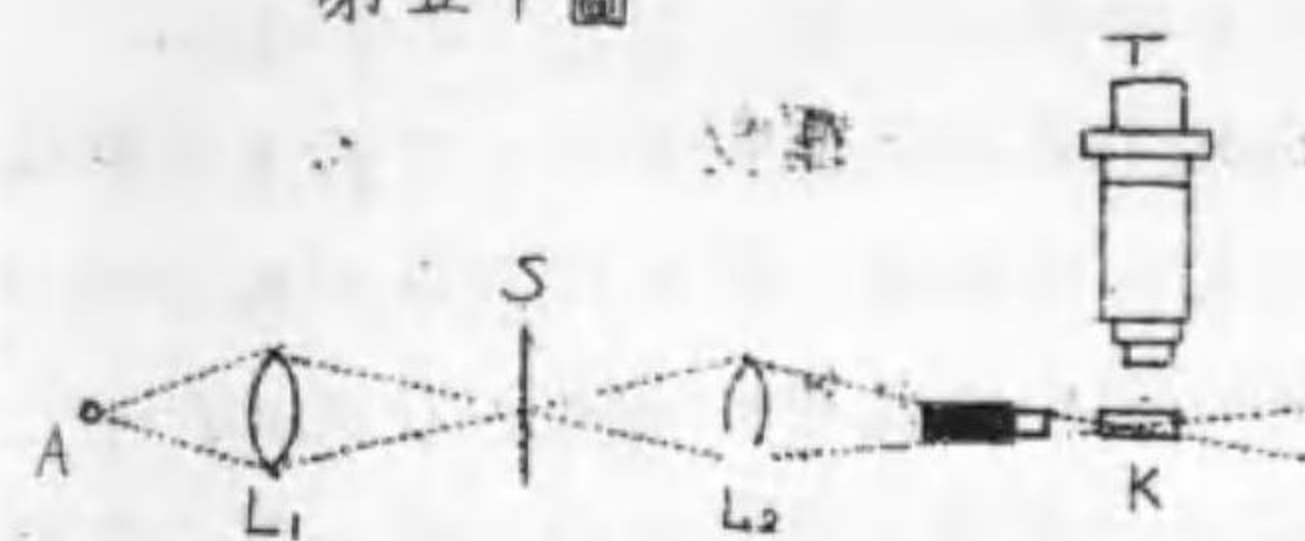
空氣中の浮遊する小塵埃は直接これを認め難いが細孔から光線を通させて光線通路と直角の方向から観る時には容易に其の存在を認めることが出来る。これは光線の通路に當る塵埃の粒子が光を反射散亂させる爲である。此を Tyndall の現象 Tyndallsche phänomen と稱する。Sol に横から強光線を照射せしむると通路は Tyndall 現象により明るく濁つて見える。加之、通過光で見るのと反射光で見るのと其の色を異にし常に一種の乳光を呈する。

普通の顯微鏡下では 0.1μ 以下の距離は測定出来ない。併し發光體ならば大きさは分らないがその存在は認め得る。Sol に横から強い光をあてると Tyndall 現象により各粒子が發光體と同じ作用を呈するから顯微鏡の限外にある小粒子でも輝いて存在するのがわかる。

斯かる理論を應用して Sol 中の粒子を観測する装置を限外顯微鏡 Ultramikroskop と稱する。

Ultramikroskop は Zsigmondy 及び Siedentopf が 1903 年完成したもので其の後多くの改良が施された。其の要點は第五十圖に示す通りである。

第五十圖



- A 強い光源
- L₁ 及び L₂ 集光レンズ
- S 細隙
- K 載物ガラス Objektträger と對物レンズ Objektivlinse との間に Sol を置く。
- T 顯微鏡。

此の装置では下から光線を入れる様に工夫した種々の集光レンズ Kondensator がある。これを用ゐると粒子によつて亂反射された光のみが對物レンズに入り粒子に投射されない光線はレンズに入らぬ様に工夫してあるから暗視野 Dunkelfeld の中に粒子が星の如く輝くの認め得る。斯かる装置により見得る範圍は粒子と分散媒との屈折率の差により一様でないが、金の Sol に就いては 8μ まで見得ると Zsigmondy が報告して居る。従て屈折率の差がさほど大きくない親媒ゾルでは限外顯微鏡でも分散粒子を識別する事が困難である場合が多い。一般に親媒ゾルは之に脱水劑を加へて分散質を疎媒性として限外顯微鏡で觀察する事が出来る。

d) Brown の運動 Brownsche Bewegung:

分散相の粒子の大きさが大きく且つ粒子が固體又は固相に近い疎水ゾルを作る時は沈降の現象を起すが、その大きさが Kolloid の範圍になるとなかなか沈降現象が起らない。これを限外顯微鏡で観ると絶えず種々の方向に微粒子が運動しつゝあ

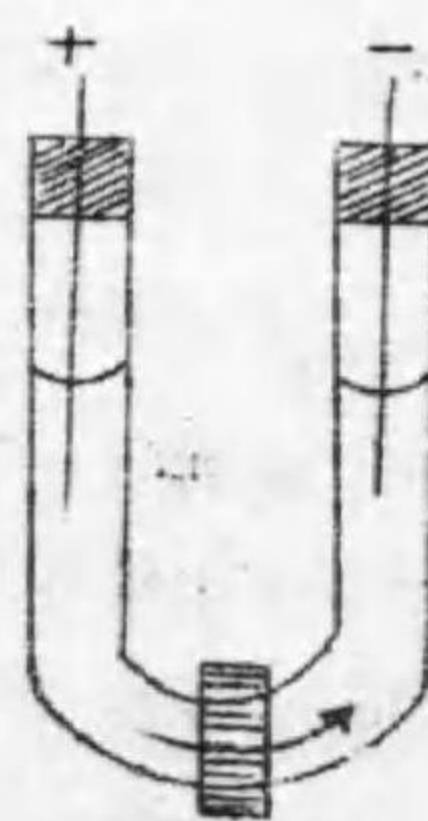
るのが見える。此の現象は 1827 年 R. Brown が水中に浮遊させた花粉を顕微鏡で観察した際、花粉が不規則であるが不断的運動をなしてゐるのを発見し、此の運動は粒子自身により起さるものであることを明らかにした。故にこれを Brown の運動と稱する。其の後 Wiener (1863), Svedberg (1906), Perrin (1909), Einstein (1905) 其他の學者により理論的にも實驗的にも研究せられ次の如き結論に到達した。

Brown 運動は分散相粒子が分子運動をなしてゐる分散媒分子によつて衝突されて起るものである。然るに分散相粒子は四方八方から此の分子衝撃を受けるが此等の衝撃の力が平均すれば静止すべきである。併し實際は衝撃の合力が何れか一方の方向に残るから、此の爲に分散相粒子は各方向に振動的に運動するのである。そして分散相粒子が小さい程、それが受ける衝撃の不平均の度が増して Brown 運動が活潑になる。

e) ゾルの電氣的性質； 固體と液體、液體と液體、液體と氣體とか相接するところに電氣的の二重の層が存在し互に反對の電氣を帯ひ其處に或る電位差を生ずる。kolloidale Lösung に於いては分散媒と分散相との界面に同様の電氣的現象が起つて居りこれにより種々の現象を示す。

(i) 電氣滲透 Elektroendosmose: 第五十一圖に示す如く

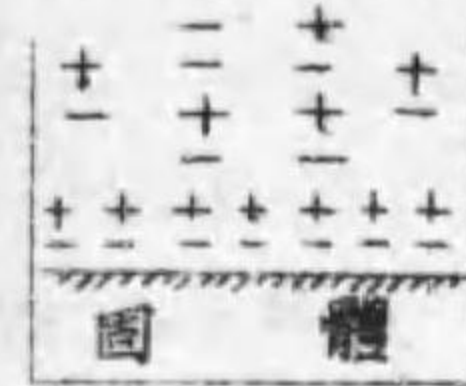
第五十一圖



く多孔質の固體又は毛細管の中に液體を含ませて置き其の兩端に電極を置いて直流電氣を通ずると液が一方の側から他方へ流れる。斯様な現象を電氣滲透と云ふ。水は圖の様に陰極に向つて流れることが多い。これと同じ装置を用ゐて外から電壓を加へる代りに一方の液に壓力を加へて押流してやると電壓が生ずる。斯様に

電氣滲透の逆の現象を流動電壓 Strom potential と云ふ。此の現象が起る原因は前述の如く帶電によるのであるが次の如く考へることが出来る。例へばある固體(例粘土)が液體中(例水)に入ると其の表面エネルギーにより液中の陰イオンを選擇的に吸着して表面に固定し陰イオン層を生じ陰電氣を帯びる。

第五十二圖



(第五十二圖) 一方液中に残る陽イオンは表面電荷に引附けられ其の近くに一層をなし液體(水)に陽電氣を附與する。電氣滲透の場合には分散相が固定されてゐるから分散媒のみが移動する。

應用: 電氣滲透は工業上種々の應用が工夫されて居るが其の一つは泥狀物の脱水である。即ち一方の極板である素焼板に電氣的に泥狀物を密着せしめ、液體を一方の多孔質極板を通して流出せしむるのである。

(ii) 電氣泳動 Kataphoresis: 第五十三圖の如く液體中

第五十三圖



に浮遊してゐる粒子が電場に於かれると電極に向つて泳動する現象を云ふ。粒子が電極に達すると放電して電極に附着する事もあり、然らざる場合もある。粒子は固體、液體、氣體の何れでも大小を問はず皆泳動する。此の場合泳動の方向は電氣滲透の流れと逆で水の場合には陽極に向ふ事が多い。此の現象に於いても逆に粒子の方を動かして電壓を生ぜしむる事が出来る。これを泳動電壓 Wanderungspotential と云ふ。

電氣泳動も亦粒子と溶媒との間に電氣的二重層を生じ、從て粒子はそれと反對の電氣を帯びる電極の訪へ移動するものと考へられる。即ち電氣滲透と同一の原因によつて起る現象であ

る。静水に舟を行れば舟が一方に進むと同時に水も反対の方向に流れる。舳先に立て水の動きを見るのが電気滲透であり、池畔に立つて舟の動きを眺めた場合が電気泳動である。

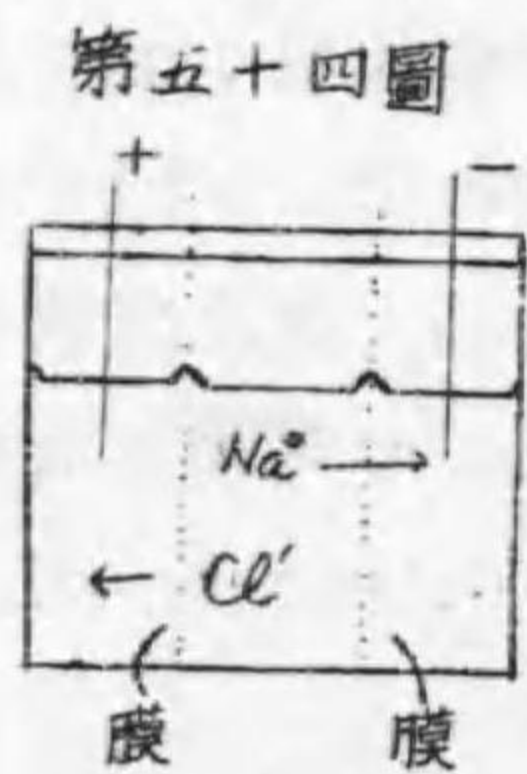
粒子の電荷の種類は溶媒に依ても異なるが、水を分散媒とした時は次の様である。

第三十二表

陽電性ゾル	陰電性ゾル
Fe, Al, Cr, Cu, Zn, Ce, Th等の水酸化物	PbS, As ₂ S ₃ , CdS, CuS等の硫化物
Pb, Bi, Fe, 等の金属	Au, Ag, Pt, Cd, Hg等の金属
鹽基性色素	酸性色素
チタン酸	錫酸, 珪酸, V ₂ O ₅
Haemoglobin, 寒天	AgCl, AgJ, S, Se, Te.
	澱粉, アラビアゴム, 油のEmulsion

(iii) 電解透析 Elektrodialyse

Kolloidale Lösungから食鹽の様な電解質を除きたい場合に此の溶液を半透性膜で包圍し水中に入れて透析する。此の際半透性膜の両側に兩極を入れ(第五十四圖)直流電氣を通つると液中の電解質はIonとして電氣的に運動を起し速に膜を通過して水中に出る。



と液中の電解質はIonとして電氣的に運動を起し速に膜を通過して水中に出る。斯様な方法を電解透析と云ふ。電解透析の方法は、電気滲透及び電気泳動とは著しく其の原理を異にする。前者では電氣的に移動するのがIonであつて、後二者に於いてはさうでない。

電解透析は工業的に其の應用が廣いのみならず、化學實驗殊に生物化學研究に利用が多い。

f) ゾルの沈澱現象: Solは電解質, 非電解質等の添加, 或は加熱, 冷却等により沈澱することがある。此の中最も大きい影響を及ぼすものは電解質である。電解質により沈澱せられ易いSolを不安定ゾル *unstabile Sole* と云ひ, 沈澱され難いSolを安定ゾル *stabile Sole* と云ふ。Suspensoidの多くは前者に Emulsoidの多くは後者に屬す。

i) Suspensoidの沈澱; 任意の懸濁質に電解質を加へて沈澱せしむる場合には, 電解質の或る一定量以上を加へなければならぬ。此の限界量は各電解質により大體一定して居る。これを閾價 *Schwellwert* と云ふ。而して水酸化第二鐵 $Fe(OH)_3$ の様な陽性ゾルは陰イオンにより, 硫化砒素の様な陰性ゾルは陽イオンにより沈澱せしめられる。斯様に Solがそれと反対に帯電せる Ionにより沈澱せしめられることを *Hardysche Regel* と稱する。又 Solの沈澱はイオンの原子價の異なる程沈澱力が大きい。

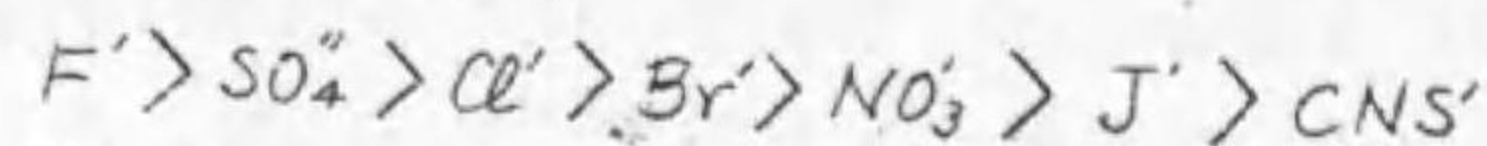
例へば三硫化砒素ゾル及び水酸化第二鐵ゾルを夫々沈澱せしむる能力は次の電解質の量を各1 Liter中に含むものが相等しい。

Sol	1 價	2 價	3 價
As ₂ S ₃ 三硫化砒素	KCl, KNO ₃ , NaCl 50. Milimol	MgCl ₂ , BaCl ₂ 0.7 Milimol	AlCl ₃ 0.09 Milimol
Fe(OH) ₃ 水酸化第二鐵	KCl 9 Milimol	K ₂ SO ₄ , MgSO ₄ K ₂ Cr ₂ O ₇ 0.2 Milimol	—

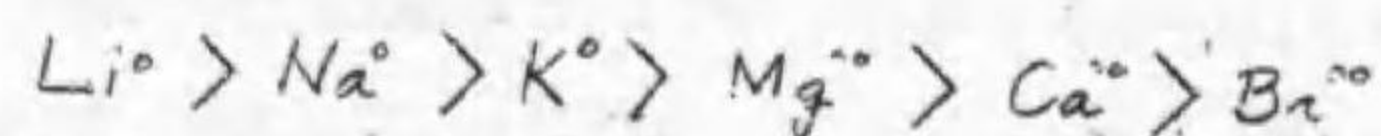
斯様に原子價の異なる Ion 程沈澱力が大きいことを原子價法則 *Valenzregel* と云ふ。Suspensoidの沈澱は電氣的中和により起ると云へるから, 陰性Suspensoidと陽性Suspensoidとを當量に加へ合はせて沈澱を生ぜしむることが出来る。

ii) Emulsoid の沈澱; Emulsoid は一般に Kalium, Natrium, Ammonia, Magnesium 等の鹽類を多量に加へると沈澱する。併し、此の沈澱は可逆的であつて水を加ふると再び溶解する。斯様な鹽類による沈澱現象を鹽析 Aussalzen と稱す。一般にアルカリ土金屬及び重金屬の鹽類は不可逆的沈澱を主する。

Emulsoid の沈澱は陰イオンの影響を被ること大て酸根の種類により強弱がある。



陽イオンに就いては



斯様な順列を Hofmeister 系列 Hofmeistersche Reiche od. Lyotropische Reiche と云ふ。

Emulsoid を Suspensoid に加へると Suspensoid は沈澱し難い性質を帯びる。此の場合 Emulsoid は Schutzkolloid である。Zsigmondy は Schutzkolloid の強さを表はすのに金數 Goldzahl と云ふ量で示した。即ち赤色金ゾル (0.0053—0.0058%) の 10 cc に食鹽の 10% 溶液 1 cc を加ふる時、其の赤色から黄色に變ずることを丁度防ぐために之に加ふべき Kolloid の量を Miligram で測つた數である。

Gelatin	0.005—0.010	小麥澱粉	4—5
Casein	0.01	糊精	10—20
卵蛋白	0.15—0.25	馬鈴薯	25
アラビアゴム	0.15—0.25		

iii) 解膠 Peptisation; Sol が凝結して生じた固形物を適當な方法で再び Sol にすること。一般に一つの凝結體を他物質の微量添加により Sol 化することを解膠と云ひ、解膠せしむる物質を解膠劑と云ふ。

例へば硫化砒素 As_2S_3 の沈澱を硫化水素を含んだ水でよく洗滌すると Sol に戻る。又水酸化鐵 $Fe(OH)_3$ の Sol に食鹽を加へ凝結せしめたものは、これを充分水洗すると再び Sol にすることが出来る。又 AgJ Kolloid (陰電性) に $AgNO_3$ 水を加へると AgJ が沈澱するが、引續いて $AgNO_3$ 水で洗ふときは Ag^+ を吸着して反對に陽電性 Sol になる。一般に解膠の作用は膠質粒子の吸着してゐるイオンを除去する様な操作に依つて起ると考へらる。

§103. ゾルのゲル化

ゾルが冷却其他の影響により凝固状となつたものをゲル Gel と稱する。特に Emulsoid に於いては其のゾル全體が凝固して Gel 化する性質が著しい。而して此の Gel 化の現象は多く冷却により起る (寒天, ゲラチン等) が、反之加熱により凝固するものもある (蛋白質溶液等)。

ゲラチンの Gel 化は濃度が大きい程高い温度で凝固する。又電解質例へば硫酸, 枸橼酸, 酒石酸, 醋酸の様なイオンはゲル化の温度を高め、鹽素, 鹽素酸, 臭素, 沃素, $HSCN$ 等のイオンは是を低下する。斯様に電解質はゲル化に相當大きい影響を及ぼすから、之を適當の割合に混ざると、ゲル化温度を一定にすることが出来る。

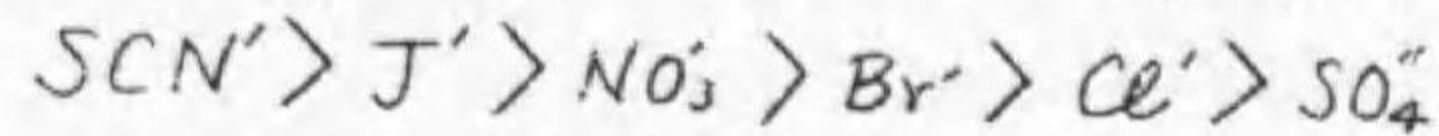
次に Gelatin, 蛋白質, 寒天等は純粹な状態では多く電荷 Ladung を有しない。故に酸を加へると H^+ を吸着して陽電性 Kolloid となり、アルカリを加へると OH^- を吸着して陰電性に変はる。然るに H^+ の或濃度に於いて蛋白質の粒子の大部分は陰極へも陽極へも移動しなくなる。斯くの如く Sol が全く帶電を失ふた時を其のゾルの等電點 isoelektrischer Punkt と云ふ。而して此の點に於いて電氣泳動をなさないからその泳動の方向を變へることにより此の點を見出し得る。又此點は其

の時に於ける溶液の水素イオン濃度或は PH により表示される。

§104. 膨潤又は膨化 Aufquellung

ゲルを濕氣又は水中に放置すると漸次水分を吸収し膨脹する。この現象を膨化 Aufquellung と云ふ。此の Gel の膨化は PH により難易がある。等電點では最小である。又膨化は電解質の影響を受ける。

陰イオンの影響は Hofmeistersche Reihe に従ふ。



前の Emulsoid の沈澱と丁度逆である。

陽イオンの影響は陰イオンのそれより小さく且つ一般に一價イオンは膨化を大ならしめ、多價イオンは小ならしむ。

Gelatin, 寒天などの Gel を新しく造つて、しばらく置くと幾分容積を収縮して、それまで結合して居た水を多少表面に放出する性質がある。

§105. Gel 中の擴散

眞の溶液はそれが水中に於いて擴散するのと殆ど同じ速さを以て Gel の中に擴散する。然るに此の速度は Gel の中に種々の物質を含む(分子量の大きさの相異)か、Gel の濃度が異なるかによつて著しく増減する。例へば色素などは其の速度遅く、膠質粒子は殆んど擴散しない。適當な濃度の Gel (例へば Kolloidium) を用ゐて Kolloid 粒子を分離する限外濾過法や、Gel の一種である膀胱膜を用ゐて分子の小さい電解質のみを通し Kolloid 粒子を通さないで兩者を分ける Dialyse 等は何れも此の性質を利用したものである。

或電解質を含む Gel の上に其の電解質と反應して沈澱を生ずる様な電解質溶液を置いて其の Gel の中に擴散せしむ

る場合には、若し始めの Gel が薄層をなすときは溶液の滴下點を中心として幾個かの同心圓をなして沈澱環が生じ、又試験管内に Gel を生ぜしめ、此の上に溶液を置くと、試験管の内部に向つて幾個かの沈澱層の生ずることが認められる。斯くの如き現象は Leasesgang が重クロム酸カリ ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) を含むゲラチン Gel の上に硝酸銀 (AgNO_3) 溶液を置いて始めて觀察したもので、これを Leasesgang の現象と云ふ。此の現象は次の如く説明出来る。最初に Gel 中に少量沈澱を生ずると此の沈澱はそれに隣接する部分から Gel の中に含まれる電解質を吸着して其の隣接部分の電解質の濃度著しく減少せしめる。故に次に沈澱部分を通過して第二の電解質が擴散して来ても兩電解質からのイオンの濃度の積が溶解積に達しないで沈澱を生成しない。併し第二電解質が更に深く擴散する時には、始めに生じた沈澱の吸着作用の及ばない點に到つて再び沈澱を生成する。

§106. 吸着 Adsorption

二つの異つた相が相接觸する時にはその接觸面に於いて一の相の濃度がその全體よりも異なる濃度を有する。此の現象を一般に吸着と云ふ。例へば、或る氣體中に木炭を置くと其の表面に氣體を多く集積し接觸面に於ける氣相の濃度は全體の氣相の濃度より著しく増加する。又色素を含む溶液の中に炭を少量入ると其の表面に色素を吸着して溶液の着色は著しく減少する。又或種の鹽例へば鉛鹽の溶液を濾過するとき、鹽の或量が濾紙に吸着せられ其の濾液の濃度が減少する。

一般に溶液の濃度を増すに隨て界面張力が増加する場合には界面に於ける濃度は内部の濃度よりも小さく、反之、溶液の濃度を増すに隨て界面張力を減少する場合には界面に於ける濃度は内部の濃度よりも大きい。

而して吸着する物質を吸着剤 Adsorptionsmittel と稱し、吸着剤の界面に於いて濃度が増加するものを正吸着 positive Adsorption、濃度が減少する場合を負吸着 negative Adsorption と稱する。吸着作用は界面に於いて起る現象であるから表面積が大きい程著しい。木炭、獸炭等の物質が強い吸着作用を呈するのは其の體積に較べて表面積が非常に大きいからである。

吸着は一つの可逆的の現象である。即ち吸着剤を或る濃度の溶液中加入する時は、溶質の幾分が吸着されると共に、それと共存する溶液の濃度が或一定値を保つて平衡に達し、又多量の溶質を吸着せる吸着剤を純溶媒中加入すると溶質の幾分が溶媒中に移行して一定の平衡が成立する。

次に示す Freundlich の吸着式は理論上は不完全であるが普通の場合にはよく事實と一致する。

$$\frac{x}{m} = ac^n \quad (112)$$

茲に x は吸着剤の M_g により吸着せられた溶質の量を C は此の平衡時に於ける溶液の濃度を示す。 a 及び n は吸着剤及び溶液の性質に関する恒数で n は 2-10 の値を、 a は相當廣い範圍の値を取る。

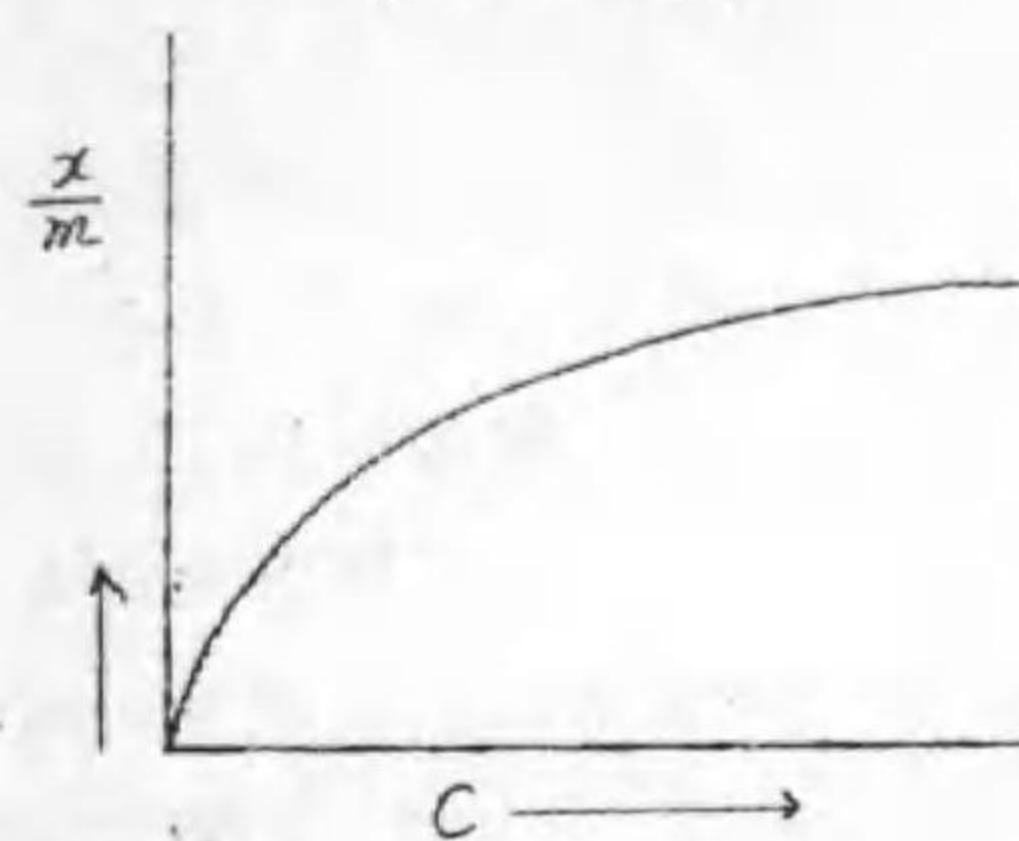
例へば 25°C に於いて醋酸水溶液の木炭による吸着を Freundlich の式により求むると第三十三表の如く實驗結果とよく一致する。

第三十三表
 $a = 2.606; \frac{1}{n} = 0.425$

$C \text{ mol/L}$	$\frac{x}{m}$ (befund)	$\frac{x}{m}$ (berechnet)
0.0181	0.467	0.474
0.0309	0.624	0.596
0.0616	0.801	0.798
0.1259	1.11	1.08
0.2677	1.55	1.49
0.4711	2.04	1.89
0.8817	2.48	2.47

以上の結果を観ると $\frac{x}{m}$ の増加する割合は濃度の増加に比して小である。即ち吸着の割合は稀薄溶液に於いて大きいことが知られる。此の關係は更に 112 式に於ける C 及び $\frac{x}{m}$ を坐標として圖示すると第五十五圖の如き曲線 (Parabola) が出来ることにより明かである。

第五十五圖



kolloidale Lösung の分散相は非常に微小であるから其の表面積は非常に大きい。故に吸着が著しく起り而してこれが膠質溶液の性質に重大な關係を有するのである。例へばイオンの吸着は膠質溶液の安定度に大きい

影響を與へる。多くの場合に於いてイオンの微量の存在は膠質溶液の安定上必要か又はそれを高める。

吸着し得る最大量即ち吸着平衡に達する時間は比較的短かく多くの場合數分間である。殊に固體 (木炭、獸炭) が氣體を吸着する場合の平衡は甚だ速かに成立する。此の後者の場合は壓力を増せば多く吸着し、壓力を減ずると吸着量を減少する。此の平衡は溶液の場合と同様の式で示される。

$$\frac{x}{m} = ap^n \quad (113)$$

P ————— 壓力

吸着作用が應用せられてゐる例は前述の色素除去の外に、纖維の染色、石鹼の清淨作用等 Sol の吸着作用を利用する例が甚だ多い。

第十六章 光 化 學

光化學 Photochemie は輻射線が物質系に化學變化を起す現象並に化學變化により輻射線を出す現象に就いて攻究する化學である。

§108. 輻射線 strahlende Linie

波動により Energie を傳播する現象を輻射 Ausstrahlung と云ふ。輻射 Energie は之を感受する方法により色々に分けられる。例へば吾人の皮膚に温感を與へるものに熱線があり、眼に色彩を感ずるものに可視光線あり、或はラジオに應用される電波がある。これ等は總て電磁波であつて其の區別は波長の相違による。波長の相違による輻射 Energie の分類は大體次の通りである。

	電波	未知部	赤外部	
波長	3000m-0.006m	0.006m-0.3mm,	0.3mm-0.008mm(=8000Å)	
	可視部	紫外部	極紫外部	未知部
波長	8000Å-3900Å	3900Å-1850Å	1850Å-136Å	136Å-12Å
	X線	γ線		
波長	12Å-0.057Å	1Å-0.028Å		

$$\text{Å} = \text{Angstrom} = 10^{-8} \text{cm}$$

以上區別は嚴密なものではない。尚可視部に於いては其の色と波長との間に次の如き大凡の關係がある。

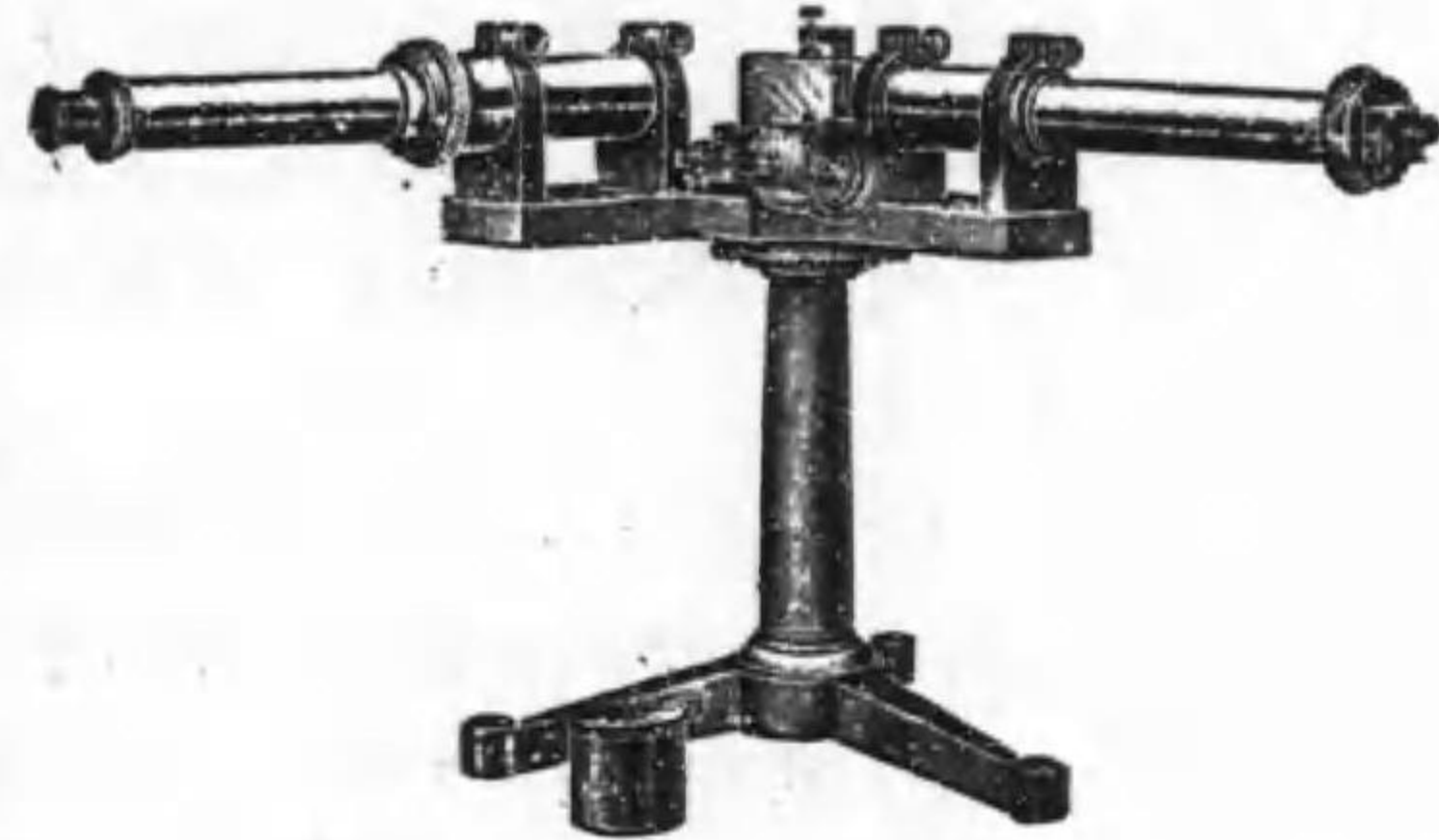
波長 (Å)	8000	7000	6500	6000	5800	5200	4800	4700	4300	4100
色	暗赤	赤	橙	黄	綠	青綠	青	藍	紫	

§109. スペクトル Spektrum の分類

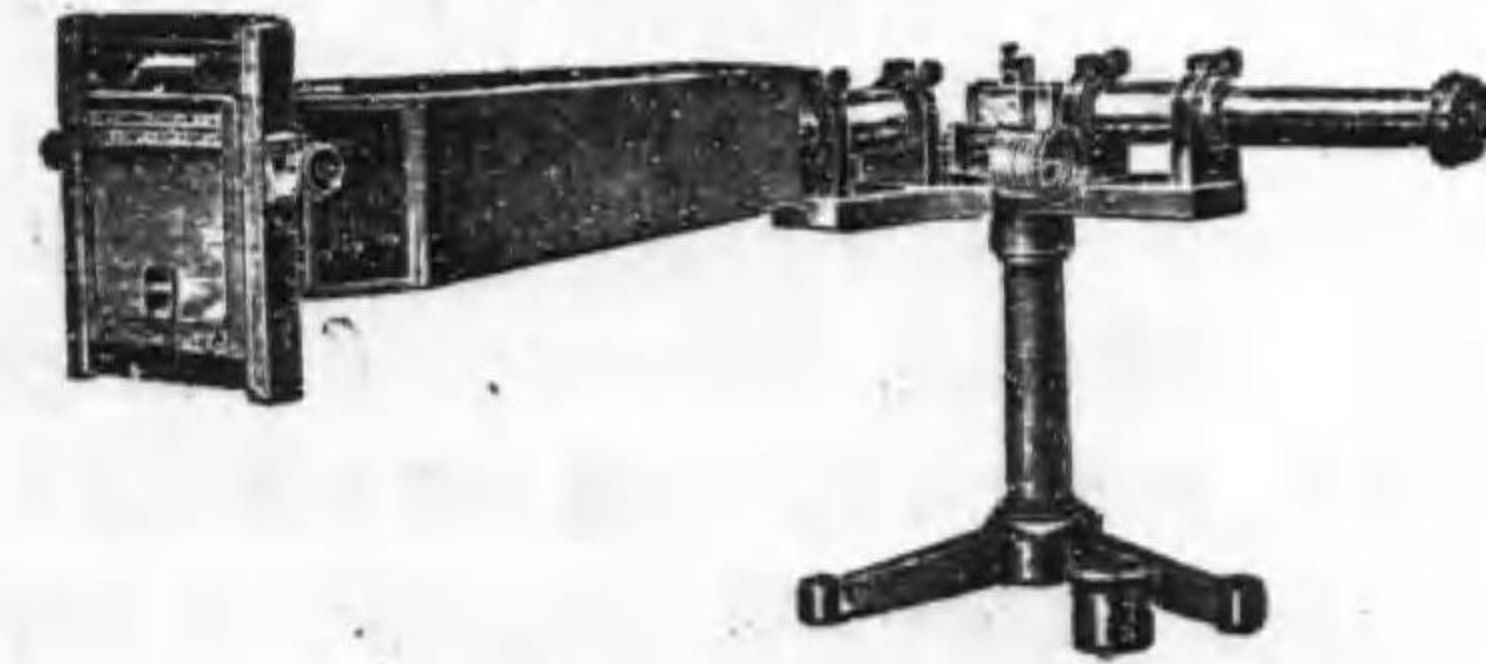
前節の様な色の排列即ち波長の排列をスペクトルと稱する。スペクトルを観察する機械を分光機 Spektroskop と云ひ、これには屈折率の相違を利用したプリズム分光器 Prismenspektrometer

と廻折による光の干渉を利用した格子分光器 Gitterapparat とが主として使用せらる。Spektrum の傍に目盛を附して直ちにその波長を讀み得る様にしたものを分光計 Spektrometer と稱し Spektrum を寫眞に撮る様にしたものをプリズム分光寫眞機 Spektrograph と云ふ。第五十六圖は Adam-Hilger 社製分光器で第五十七圖は分光寫眞機として望遠鏡又はカメラに代へたものである。此の種の機械は國産品で優秀のものが次第に市場に出でつゝある。

(第五十六圖)



(第五十七圖)



スペクトルには發光スペクトル Emissionsspektrum と吸收スペクトル Absorptionsspektrum との二種類がある。各

元素は他の元素と混ざる場合に於いても夫々固有のスペクトルを示す故に、分光機により元素の存在を確認することが出来る。此の方法をスペクトル分析 *Spektralanalyse* と云ふ。

発光スペクトルは高温度に於いて発光する固體、瓦斯體或は磷光螢光等の様に発光現象 *Luminescenz* を呈する物質により生ぜられる。吸収スペクトルは発光體から發散せられる光束が媒間のあるものを通過するとき、その媒間によつて一部が吸収せられて生ずるものであるから媒間の種類により異なる。

発光、吸収兩スペクトルともに其の形狀により更に次の三種類に分つ。

a. 連続スペクトル *Kontinuierliches Spektrum*; 一般に灼熱せられた固體又は熔融體により與へられる輝いたスペクトルで赤外部から紫外部に互り連続的に現はれるものを連続スペクトルと云ふ。普通の人工的光源は赤外部から紫外部までの完全な連続スペクトルを與へない。

b. 帯スペクトル *Bandenspektrum*; 発光、吸収兩スペクトルの何れにも存在する。例へば氣體の發するスペクトルは不連続であつて其の明い部分と暗い部分とがある幅を持ち、しかも一定の規則の下に排列せられた一群の線の集團である。溶液の帯吸収スペクトルとして現はれるものには此の集團が分解せられないで幅の廣い帶狀を爲す。

c. 線スペクトル *Linienpektrum*; これも発光、吸収兩スペクトルに現はれる。帯スペクトルの幅の狭く線狀をなしたものである。灼熱せられた金屬蒸氣の與へるものは其の典型的のものである。普通電氣弧光及び電氣火花の兩種を使用する。吸収スペクトルに於いては太陽スペクトルの *Fraunhofer* 線の如きものがこれに屬す。

スペクトル線の波長と其の順番との間には整然とした數學

的關係が存在し、これに就いては多くの學者が關係式を提出して居る。

§110. 吸収スペクトル

光が物體に衝突するとその一部分は反射せられ、他の一部分は吸収せられ、次に残りがそれを通過する。衝突した光線が斯様に分割せられる割合は光の波長及びその物體の性質及び性狀により異なる。

Kirchhoff (1859)によれば一定波長、一定温度に於いて

$$\frac{\text{發光能}}{\text{吸收能}} = \text{Konst.} \quad (114)$$

なる關係がある。故に發光能が大きいものは吸収能も大きい。換言すれば或る物質が一定温度に於いて輻射する波長の光を他の波長の光よりも最も多く吸収する。而して物質の表面に當る光の全部を吸収する物質の吸収能は1であつて、これを完全な黒體 *Schwarzer Körper* と稱す。煤、白金黒などはこれに近い。故に總ての波長の光を吸収する黒體が發するスペクトルは又總ての波長を有する故に完全な連続スペクトルを與へる筈である。例へば不透明な固體が熱せられて發するスペクトルは主として連続スペクトルを現はし、反之透明な氣體などはその吸収能が常に1よりも小さいから、高温に熱せられても不連続スペクトルを示す。故に若し高熱せられた固體の發する連続スペクトルをそれよりも少し低い温度の氣體を通過させて見ると、その氣體がその温度で發光スペクトルとして現はす部分を吸収するから其點が黒線として現はれる。これを吸収スペクトルと云ふ。故に此を利用して氣體状態の元素を検出することが出来る。

例へば太陽光線のスペクトル中の黒線即ち *Fraunhofersche*

Linien により太陽の外氣中に Na, H, O, Mg, Fe, Si, Na..... 等約 60 種類の元素が存在することわかる。

次に種々の溶液, 有機色素の如きは Kirchhoff の法則に従はない。是等は溶液としても, 結晶としても着しい選擇的吸収をなすが, これを熱して發光させることが出来ない。これ等溶液の吸収スペクトルは一般にその帶スペクトルの位置及び形状と溶質分子の構造との間に實驗的に一定關係が知られて居るから, 吸収スペクトルを觀て其の溶質の構造を或る程度まで論ずることが出来る。殊に有機色素の研究に於いて其の溶液の吸収スペクトルの測定は甚だ重要である。

溶液の吸収帶を觀察するに當り, 其の溶媒に水, 又は種々の有機溶媒が用ゐられるが, 其の溶媒自身が光線を吸収するものや, 溶質と相反應するものは使用を避けなければならぬ。

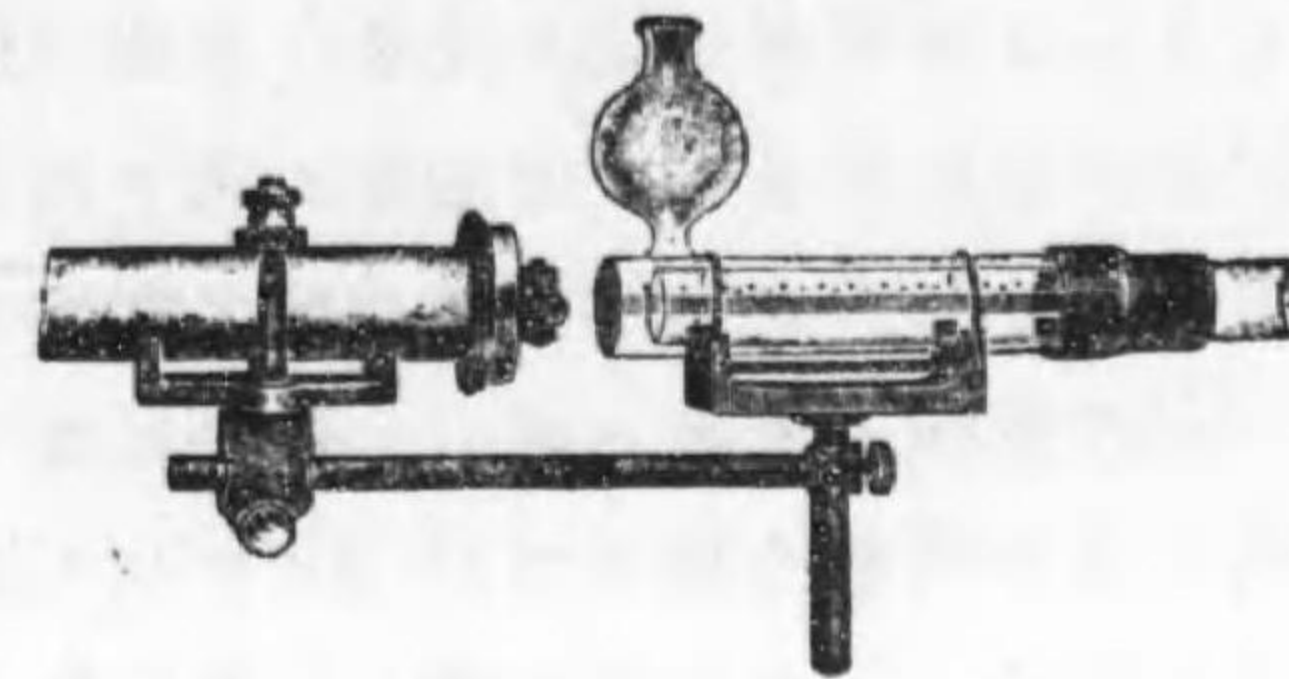
次に溶液の與へる吸収帶はその濃度の大小, 液層の厚薄等により其の幅を増減する。即ち濃度又は液層が大きくなると其の幅が増し, 薄くなるに従つて次第に其の幅を減し, 或時に達し吸収帶が消滅する。此の關係は溶質分子の構造を論ずる上に重要であるから此の種の研究に際し常に所謂吸収曲線 Adsorptionskurve を描いて其形状を調べる。

先づ光源としては鐵と鐵又は炭素と炭素との電極により電氣火花を發生せしめ感度の一定した乾板に例へば鐵のスペクトルを寫し次に順次濃度の異つた溶液の吸収スペクトルを寫す。灼熱した鐵の發光スペクトルの各線の位置は精確に分つて居るから之と比較して吸収線の位置を定める。

溶液の吸収スペクトルを寫眞に撮るには單に極大を決定するに止まらず種々の正確な濃度の液により吸収帶の始まりと終りを定める。併しなから溶液の濃度を一々変へるのは其煩に堪へないから寧ろ液層の厚さを変へた方が便利である。これには

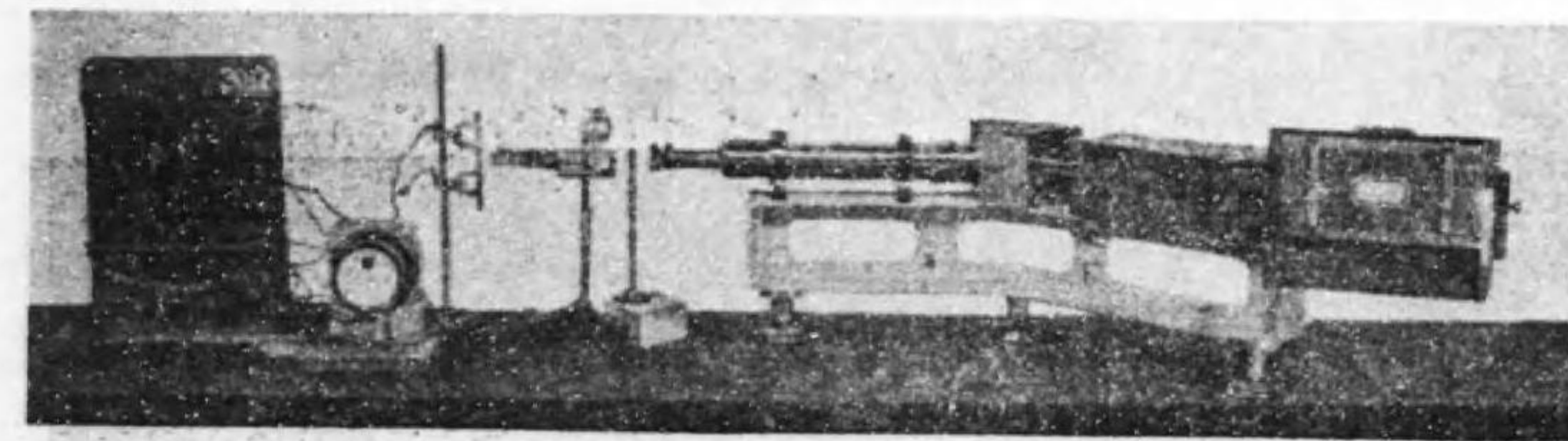
Baly 氏吸収管が用ゐられる。此の吸収管は第五十八圖に示す。

(第五十八圖)



圖示の如き硝子管に檢液を入れて厚層から漸次薄層に変じて、一々其の吸収スペクトルを撮影する。撮影に使用する乾板は可視部、紫外部等の研究に應じて適當に選擇する必要がある。撮影装置の全部の一例を第五十九圖に示す。

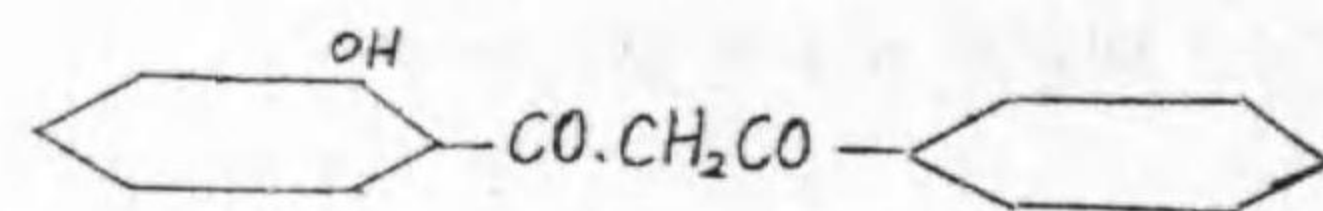
(第五十九圖)



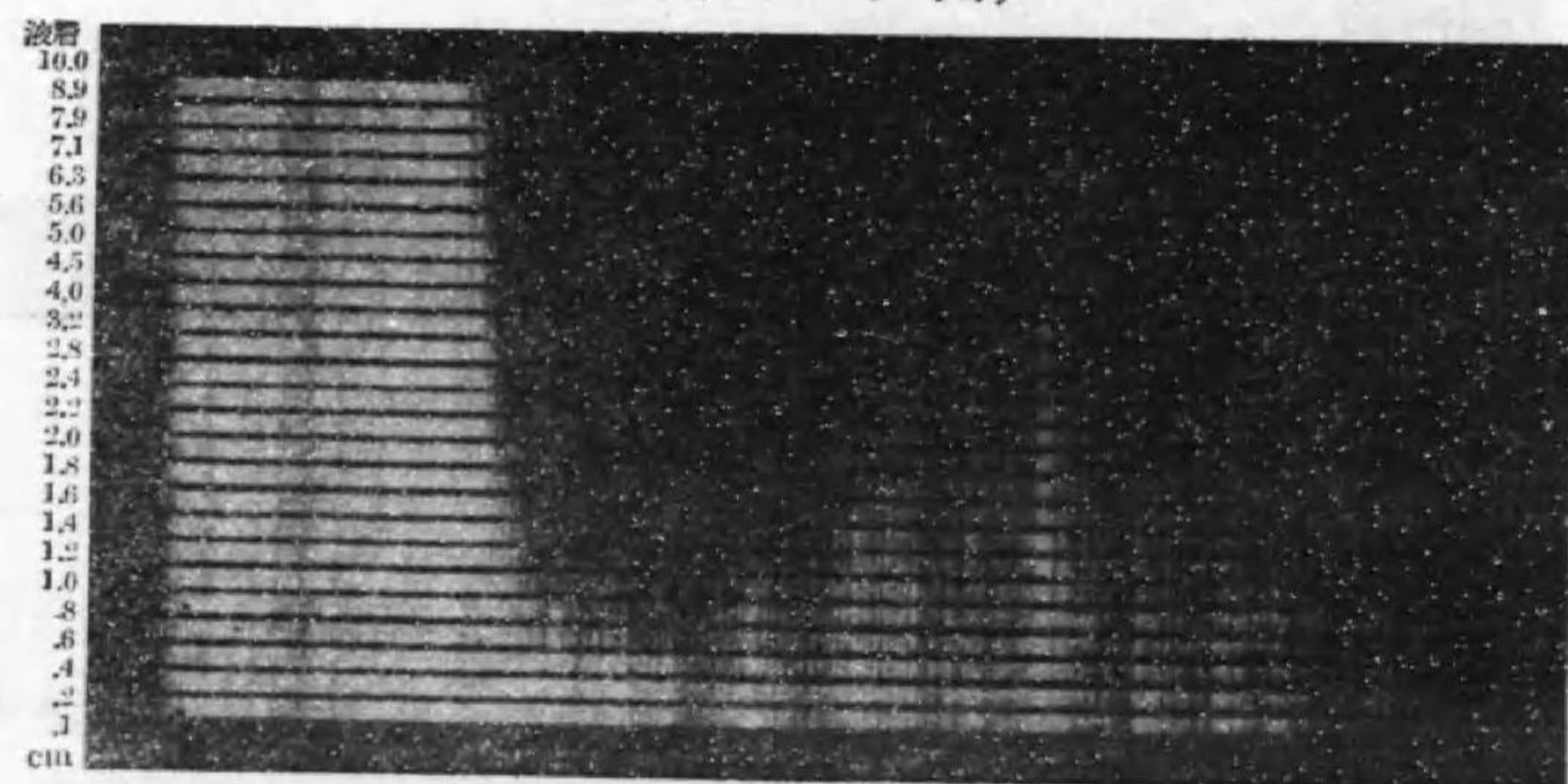
圖に於いて乾板が斜であるのはスペクトル全體を明瞭にする爲である。大抵の分光寫眞機には取棒を目盛に沿ふて上下させることが出来るから液層をかへた吸収スペクトルの約 10—20 本餘を一枚の乾板上に撮影することが出来る。此の乾板に

ついて各スペクトルの吸収端の波長を読み、普通には縦軸に液層の厚さ、若しくは其の對數を、横軸には吸収端の波長若しくは其の逆數(波數)を取つて曲線を作れば所謂吸收曲線が得られる。此の方法によれば吸収帯の幅の狭廣、曲線の傾斜の様子、吸収端が明瞭か否かも知られ、更に曲線の谷の位置から吸収帯の眞の位置も直ちに分る。此の際上述の如く縦軸に液層の厚さを其儘取ると、吸收曲線の底部が著しく偏平になり其の中心を知り難いが、若しその對數で表はすと、1cm以下の液層を細かく何度にも取つた場合でも此の部が著しく延びるからその底部を細長く表はすことが出来る。又横軸として波長の代りに其の逆數(波數 mm^{-1} 或は Cm^{-1})を取ると右から左に向ひ赤から紫外部を現はし、普通のスペクトルと一致して比較するに便である。

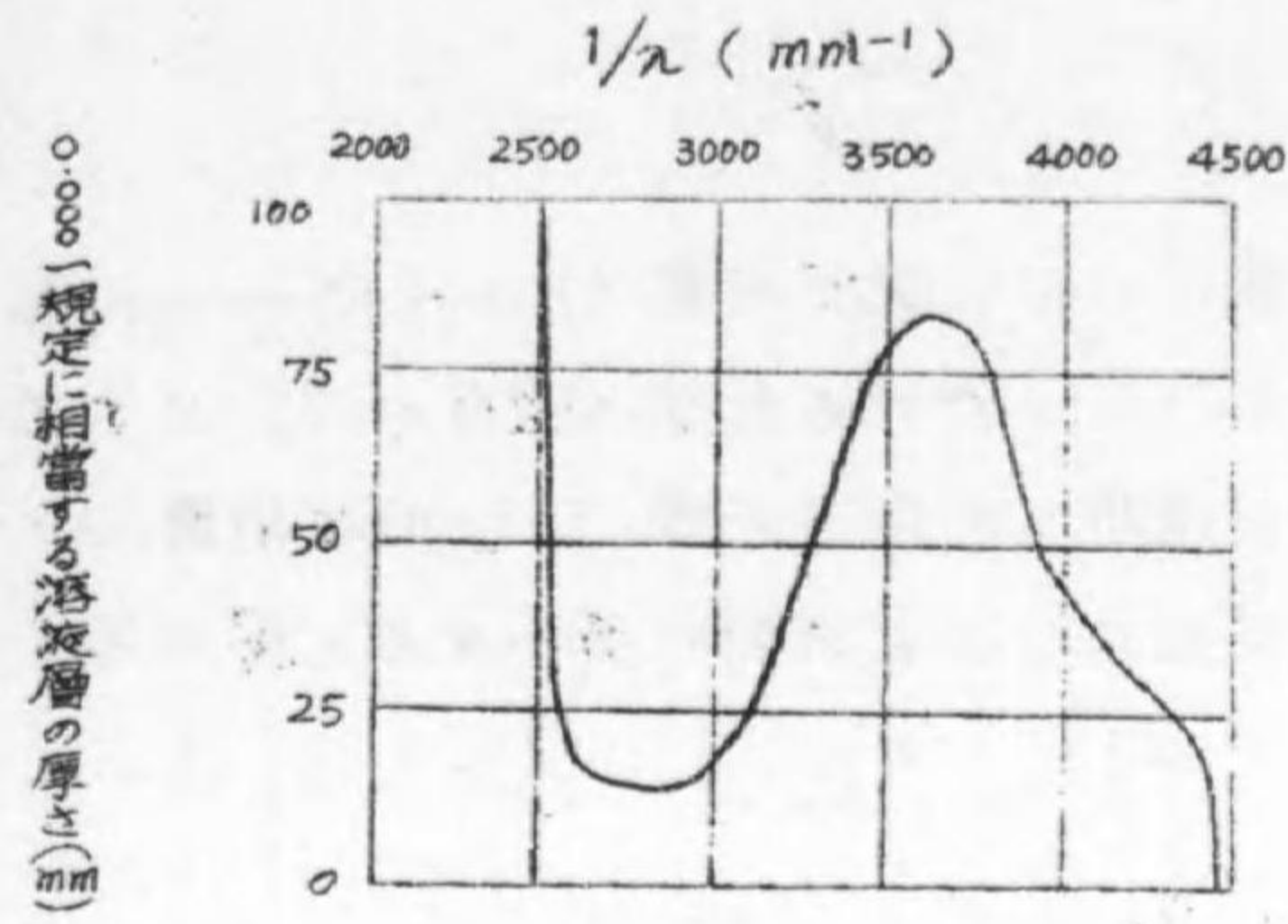
次に例を ortho-Oxybenzoylaceto phenon に取つて見る。



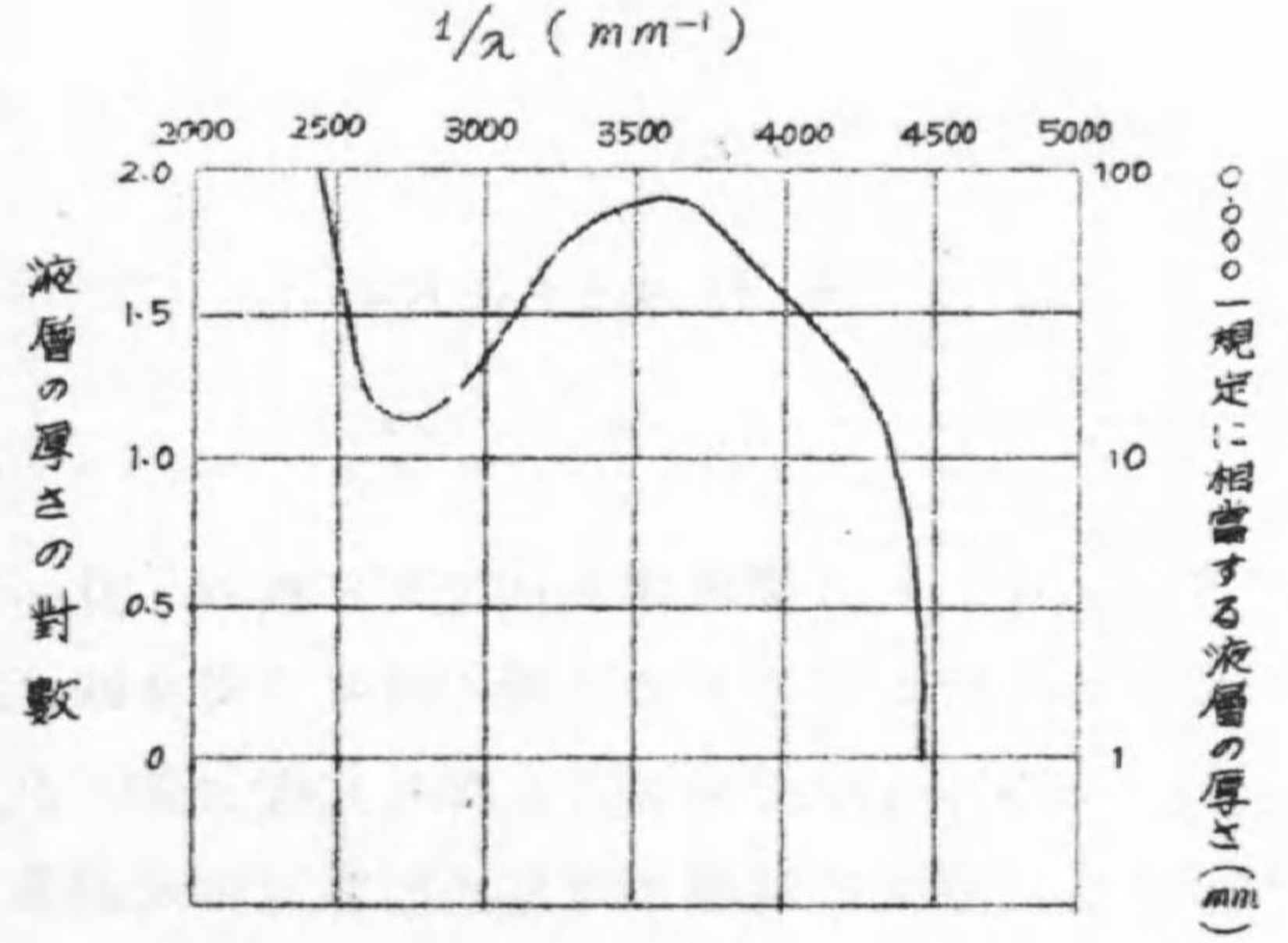
(第六十圖)



第六十一圖



第六十二圖



以上の如く吸収曲線の作製は化合物の種類、構造を簡單明瞭に識別することが出来るから甚だ便利である。

§111. 溶液の光線吸収

光線が均一な物體に吸収される割合は、その點に於ける光の強さに比例することを Lambert が提唱した。

今光の強さ I である光が dx の厚さの層を通過する時その

強さの減少する割合は

$$-\frac{dI}{I} = KI \quad \dots\dots\dots 115)$$

Kは一の恒数でこれを吸収恒数 Absorptionskonstante と稱する。今 $x=0$ に於ける光線の強度を I_0 とすると $x=d$ なる層を通過した後の光線 I と吸収恒数 K との間の関係は(115)式を 0 と d との間で積分すると得らる。

$$\left. \begin{aligned} \int -\frac{dI}{I} &= \int K dx \quad -\ln I = Kx + C \\ x=0 \text{ の時 } I_0 \text{ とすれば } -\ln I_0 &= C \end{aligned} \right\}$$

$$\therefore \ln \frac{I_0}{I} = Kx \quad \dots\dots\dots 116)$$

これを普通對數で示すと

$$\log \frac{I_0}{I} = 0.4343 Kx$$

$$\text{od. } \frac{I}{I_0} = 10^{-Kx} = e^{-Kx} \quad \dots\dots\dots 117)$$

これを Lambert の吸収律又は法則と云ふ。此の場合の K を用いた波長の光に對するその物質の吸収(又は吸光)係數 Extinktionskoeffizient と云ふ。即ち光線の強さが最初の $\frac{1}{10}$ にまで減少するに要する液層の厚さの逆數で吸光係數の大なるもの程光を多く吸収するわけである。

次に化學的に光を吸収しない溶媒に光を吸収する物質を溶解した溶液の場合にはその吸収は濃度にも比例する。此の濃度を C とすると

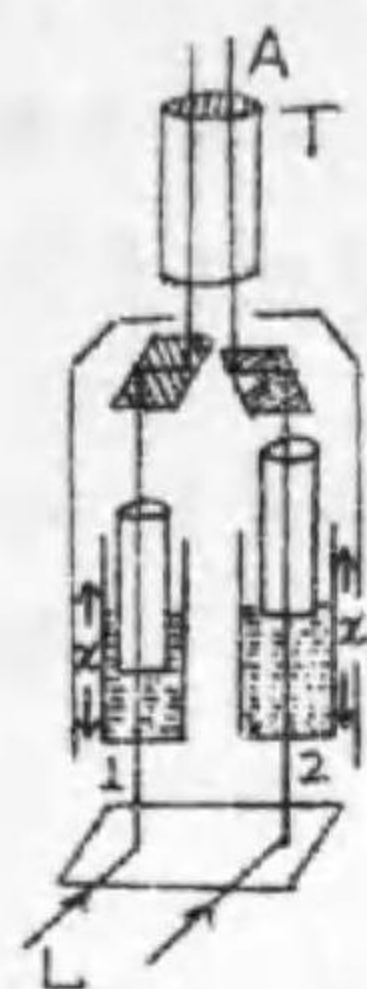
$$-\frac{dI}{dx} = K'CI$$

$$\therefore \log \frac{I_0}{I} = KCx \quad \dots\dots\dots 118)$$

此の關係を Beer の法則と云ふ。此の法則を利用して溶液

の濃度を比較することが出来る。此の装置には種々あるが何れも第六十三圖の如き方法に依り測定される。

第六十三圖



今同じ光源 S から来る同じ強さの光が下部の鏡で反射され、厚さの異なる液層 1 及 2 を通過して一部吸収され、後に同一の強さになつて出る様に A をのぞきながら兩液層の厚さを加減しその時厚さを x_1, x_2 とすると

$$\text{第一液に就いて } \log \frac{I_0}{I} = KC_1 x_1$$

$$\text{第二液に就いて } \log \frac{I_0}{I} = KC_2 x_2$$

$$\therefore C_1 x_1 = C_2 x_2 \text{ 或は } \frac{C_1}{C_2} = \frac{x_2}{x_1}$$

故に x_1, x_2 を測定し、何れか一方の濃度が知れて居れば他の濃度がわかる。此の目的に用ゐる装置を比色計 Kolorimeter と稱し微量物質の定量に應用せらる。

§112. 光化學反應 photochemische Reaktion

光を吸収して化學変化を生ずる場合を光化學反應と云ふ。光は化學系に働いて分解、重合、化合、複分解、分子内轉位などを起すが、是等を嚴密に分類することは困難である。

光化學反應は物質に吸収された光により起るのであるから、その変化の速度は吸収された光の量に比例する。又物質の濃度にも比例する。

併しながら實際に於いては反應系に光が吸収される時に光の當つた最初の面が最も強く、光が進むと共に次第に強さを減ずるから反應速度も各部分により異なり従て濃度が不均一になる。又共存する種々の物質の影響を受けることも比較的大きい。

§113. 増感光現象 *optische Sensibilisation*

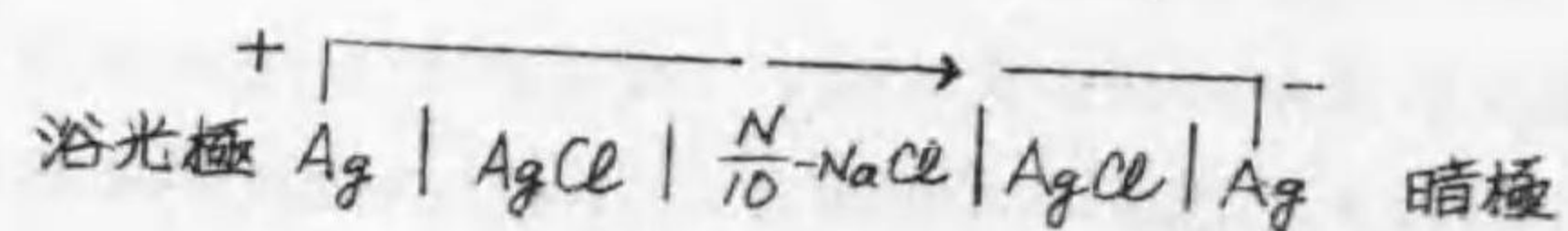
或波長の光では化學反應を起さない化學系にその光を吸収する他の物質を加へてその光でその系に反應を起させ得ることがある。これを *optische Sensibilisation* と云ふ。例へば寫眞板にスペクトルの或部分が作用しない時に乳劑を或染料に浸して光のその部分も寫眞板に感ずる様にする事が出来る。全色乾板はこれを利用したものである。

氣體系にも亦此種の現象がある。例へば水素及び酸素の混合物に鹽素を加へると鹽素が吸収する光により水素と酸素との化合が著しく増進せられる。

§114. 化學光量計 *Aktinometer*

化學變化の量を測定して光の量を測る装置を光量計と云ふ。これには種々あるが Busnen 及び Roscoe (1855) の水素及び鹽素が光線により化合する割合を見たり、鹽化銀の変色(銀鹽が光により分解して一定の変色をなす時間は光の強さに逆比例する)を利用したものなどがある。併しながら光化學變化はそれぞれ特種の光に特に感ずるものであるから、同一の光線でも異なる光量計が示す結果は一般に一致しない。

更に近來急速に發達したものに光電池 (*Photozelle*) がある。これはアルカリ金屬などが光電効果により、その光の強さに正比例して電子を發散することを利用したもの、又感光電池 (*photoelektrische Zelle*) と稱し、ハロゲン化銀などを兩極に塗布したものに光を當てると電位差を生ずることを利用したものがある。



§115. 發光現象 *Luminescenz*

物質が高温度に熱せられて光を發する時でなく、其の他のエネルギーを受けて光を發することを發光と云ふ。其の刺戟エネルギーの種類により種々に分類せらる。

A. 光發光 *Photoluminescenz*

物質に光を當てる時發光する現象であつて、これを螢光と燐光とに分つ。

a. 螢光 *Fluorescenz*; 光を受けて居る間發光するもの。例螢石、チアン化白金バリウム、石油、*Fluorescein* 等の有機色素、水銀、ナトリウム、沃素の蒸氣等。

b. 燐光 *Phosphorescenz*; 光を當て、次にこれを取除いても尚暫く發光して居る現象を燐光と稱す。寶石アルカリ土類金屬、亜鉛の硫化物等は此の現象を呈する。但し何れの場合でも微量の銅、蒼鉛、マンガン又は稀土類元素を含む時に限る。

以上螢光と燐光との間には本質的の區別があるわけではなく螢光物質でも低温で *Phosphorescenz* を呈する。燐光は螢光を出す速度が小さくなったものと考へられ、普通は 10^{-2} - 10^{-7} 秒間に消えるものを螢光と稱し、それ以上續くものを燐光と稱する。

B. 電氣發光 *Elektroluminescenz*

氣體を満した容器を減壓にして其の中で放電させる時に發光する現象を始めとして陰極線、陽極線、X線及び放射性元素から發する α , β 及び γ 線等によつて發光する現象を總稱して電氣發光と稱する。

硫化亜鉛 (ZnS) に Radium 等の放射性元素の細粉を混合した夜光ペンキは α 線によつて ZnS が輝くことを應用したものである。

C 熱發光 Thermoluminescenz.

螢石, 重石その他の寶石類, 特に硫酸亜鉛と酸化鉛との混合物に微量の Thorium などを入れたものを光にあて, これを少し熱するとかすかに發光する。

D. 摩擦發光 Triboluminescenz.

固體を摺り碎く時發光する。例氷砂糖, 閃亜鉛礦, 臭素酸カリ其他。

E. 結晶發光 Krystalloluminescenz

溶液から結晶が析出する時に發光することがある。硫酸カリ, 臭素酸ストロンチウム, 亜硫酸などがその過飽和溶液から析出する時に發光する。

F. 化學發光 Chemiluminescenz.

光化學反應の逆である。低温度に於ける化學變化の際に發光する現象である。黃燐が緩慢な酸化をする時に發光し, 又鹽酸に固態の苛性ソーダを溶解するとき, アセチレンと鹽素とが化合するとき, 或は又有機化合物を苛性カリと共に熔融しそれに酸化剤を加へるときなど發光する。此等化學發光の例は非常に澤山あるが, 多くの場合その光は暗所で目を慣らして後に初めて認め得る程度に弱いものである。此の發光は化學變化を増進させるか如き條件, 例へば温度の上昇, 濃度の増加, 觸媒の添加などにより強めらる。

G 生物發光 Bioluminescenz

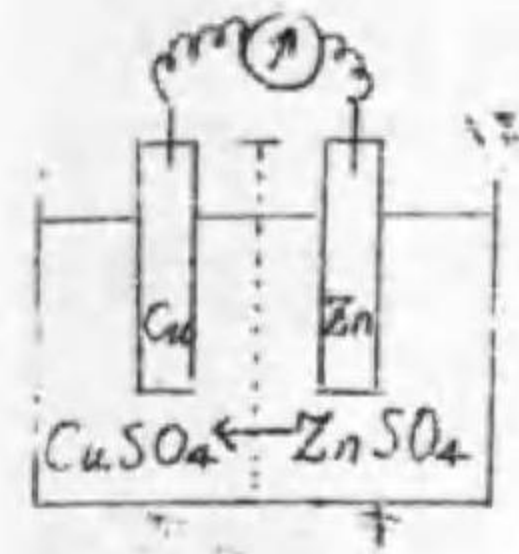
生活現象に伴ふ發光で螢, 夜光蟲の如き小動物の發光, 又肉, 朽木などが腐敗する際繁殖バクテリアによつて發光するなどは其の例である。これ等はどれも酸素の存在で發光するから一種の化學發光である。これ等に就いては種々の學説がある。

第十七章 電氣化學

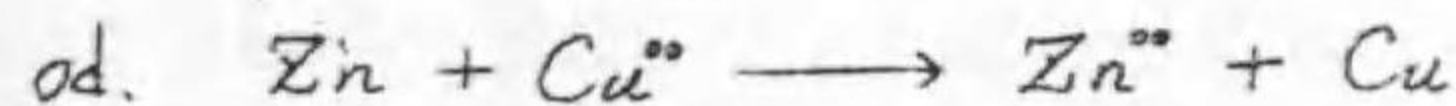
化學反應には熱エネルギーの吸収又は發散を伴ふ如く, 又電氣エネルギーの吸収, 發散を伴ふ事がある。化學變化と電氣エネルギーとの關係を研究する部門を特に電氣化學と云ふ。

§116. 電池 Element.

第六十四圖

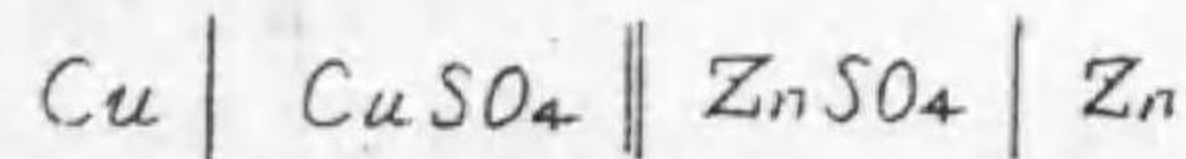


第六十四圖に於いて一方に硫酸銅溶液を入れこれに銅電極を浸し他方に硫酸亜鉛溶液を入れてこれに亜鉛電極を浸し, 兩溶液を素焼板で隔くる。次に兩電極を銅線を以て連結すると電流が銅線中を流ることがわかる。此の際液の外即ち連結銅線中は銅極から亜鉛極へ, 液の内部に於いては亜鉛極から銅極へ向て電流が生ずる。而して此の際電池の中で



の如き反應が起りこれが電氣エネルギーに受じたのである。即ち亜鉛は金屬から溶液中に溶け, 銅イオンは銅極の表面で放電して銅を析出する。斯くの如く物質の變化する際に生ずるエネルギーを電氣エネルギー elektrische Energie に変へる装置を電池 Element と稱する。

一般に相異なる二相が接觸すると其界面に電位差を生ずる。電池は普通次の如く略記する。



此の電池に於いて, 銅と硫酸銅溶液, 硫酸銅溶液と硫酸亜

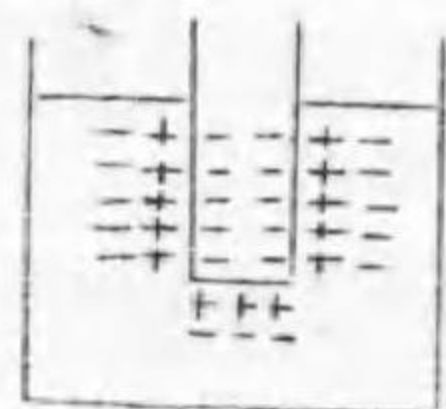
鉛溶液、及び硫酸亜鉛溶液と亜鉛との接觸面に於いて電位差を生じ、それ等電位差の代数的和が銅と亜鉛との電位差となつて電流が流れる。此の兩電極の間の電位差を電動力又は起電力 *elektromotorische Kraft*. (E. M. K.) と稱する。

§117. 電離溶壓 *elektrolytische Lösungsspannung*

例へば食鹽を水中に入れると漸次溶解してその滲透壓を増加し、それが或點に達して平衡が成立し飽和状態になる。この時には食鹽が水中に溶解し様とする傾向と溶液の滲透壓とが等しく平衡状態にある。今 Ion を生ずべき物質を水中に浸したときもこれと同様の現象を生ずるものと考へらる。W. Nernst は金屬とそれから生ずるイオンを含む溶液との間に電位差が生ずることを此の考へ方により説明した。金屬がイオン化し様とする傾向をその金屬の電離溶壓と云ふ。

固體が溶解する場合には滲透壓が其の極大に達するまでは溶解が続くが、金屬がイオン化して溶解する際には之と趣を異にし金屬が溶解して陽イオンを生ずれば金屬自身は陰電氣を帯び、溶液は陽電氣を荷ふに至る。ところが相異なる電氣の引力の爲に陽イオンは陰電氣を荷つてゐる金屬から陽電氣を荷ふ溶液の中へ擴散することが出来なくて金屬と溶液との界面に於いて電氣的二重層を生ずる。

第六十五圖



此の二重層の爲に電位差は金屬イオンを更に溶液中に出すことに反抗する。而して此の電位差がその金屬の電離溶壓と現在の滲透壓との差に對抗する。金屬をそのイオンを含む溶液中に浸したとき、その金屬イオンの滲透壓がその金屬の電離溶壓よりも大きい時はそのイオンは金屬面に析出して金屬に陽電氣を與へ溶液は陰電氣を荷ひ前の場合と反對の方向の電位差

を生ずる。

一般にアルカリ金屬、Zn, Cd, Fe 等はその電離溶壓がイオン滲透壓に較べて大きいから陰電氣を帯び、Au, Ag, Hg, Cu などは電離溶壓がイオンの滲透壓よりも著しく小さいから陽電氣を帯びる。

§118. 單極電位差 *Einzelelektrodenpotential*

金屬とそのイオンを含む溶液との間の電位差即ち電動力は次の如くして求めらる。

今此の金屬 1 gram Ion が溶液から金屬面に析出したとするとその時になす可逆的の仕事は熱力學の法則から

$$A = RT \ln \frac{P}{p} \dots\dots\dots (119)$$

R..... 氣體恒數, T..... 絶對温度, P..... 電離溶壓
p..... イオンの滲透壓。

一方に於いて此の金屬イオンの原子價を n , 接觸面の電位差を E とし 1 gram Ion が溶液中から金屬に移行したとするとその時になす電氣的の仕事は

$$A = nFE \dots\dots\dots (120)$$

F..... Faraday 然るに此時の仕事は互に相等しくなければならぬ。即ち

$$nFE = RT \ln \frac{P}{p}$$

$$\therefore E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} \dots\dots\dots (121)$$

$$R = 1.987 \times 4.1829 \text{ volt-Coulomb}, F = 96500 \text{ Coulomb}$$

$$\therefore E = \frac{1.987 \times 4.189}{96500} \cdot \frac{1}{0.4343} \cdot \frac{T}{n} \log \frac{P}{p} \text{ volt}$$

$$= \frac{0.001987T}{n} \log \frac{P}{p} \doteq \frac{0.0002T}{n} \log \frac{P}{p} \dots\dots\dots (122)$$

茲に E は金屬がそのイオンを含む溶液と接觸せる場合の電