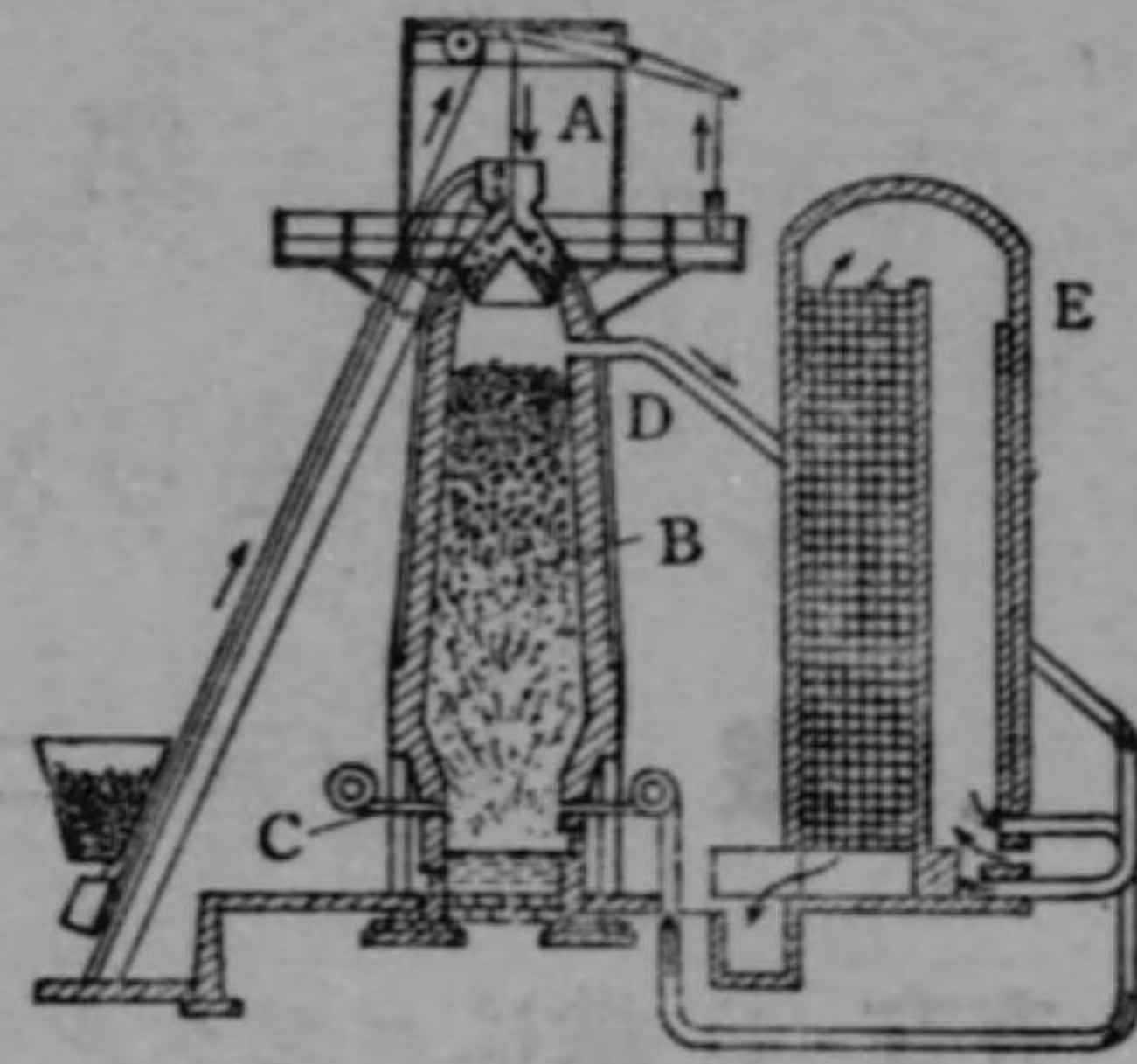
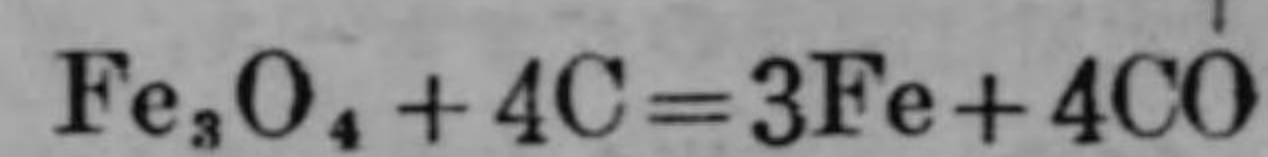
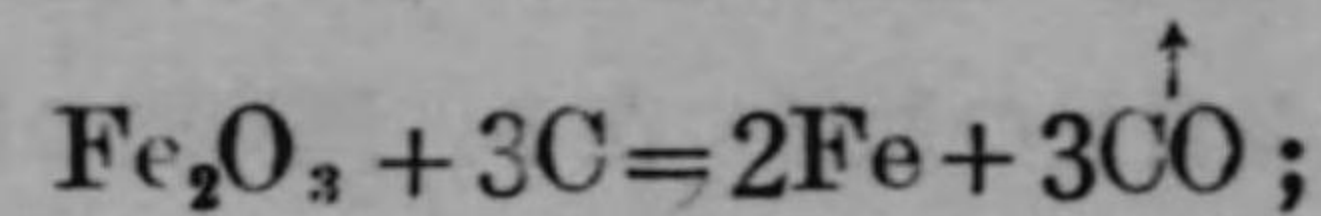


冶金に用ひる爐は**鑄鐵爐**（高爐，鼓風爐）といひ，高さ20—30米の鐵塔で内壁には耐火煉瓦が張つてあり，底部に數個の羽口と銑鐵の出口と，鑛滓の出口があり，上部には原料投入口と廢ガス出口とがある。

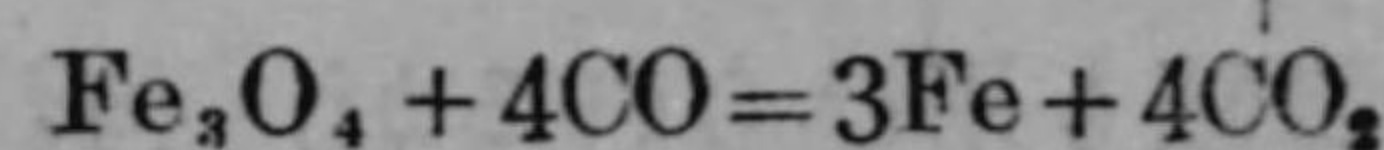
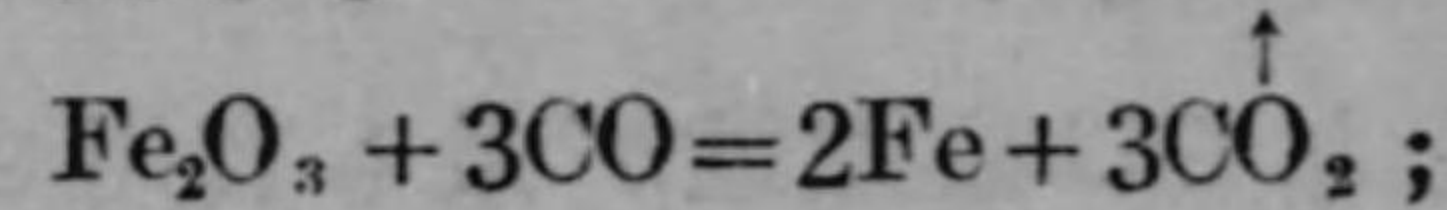


第111圖 鑄鐵爐

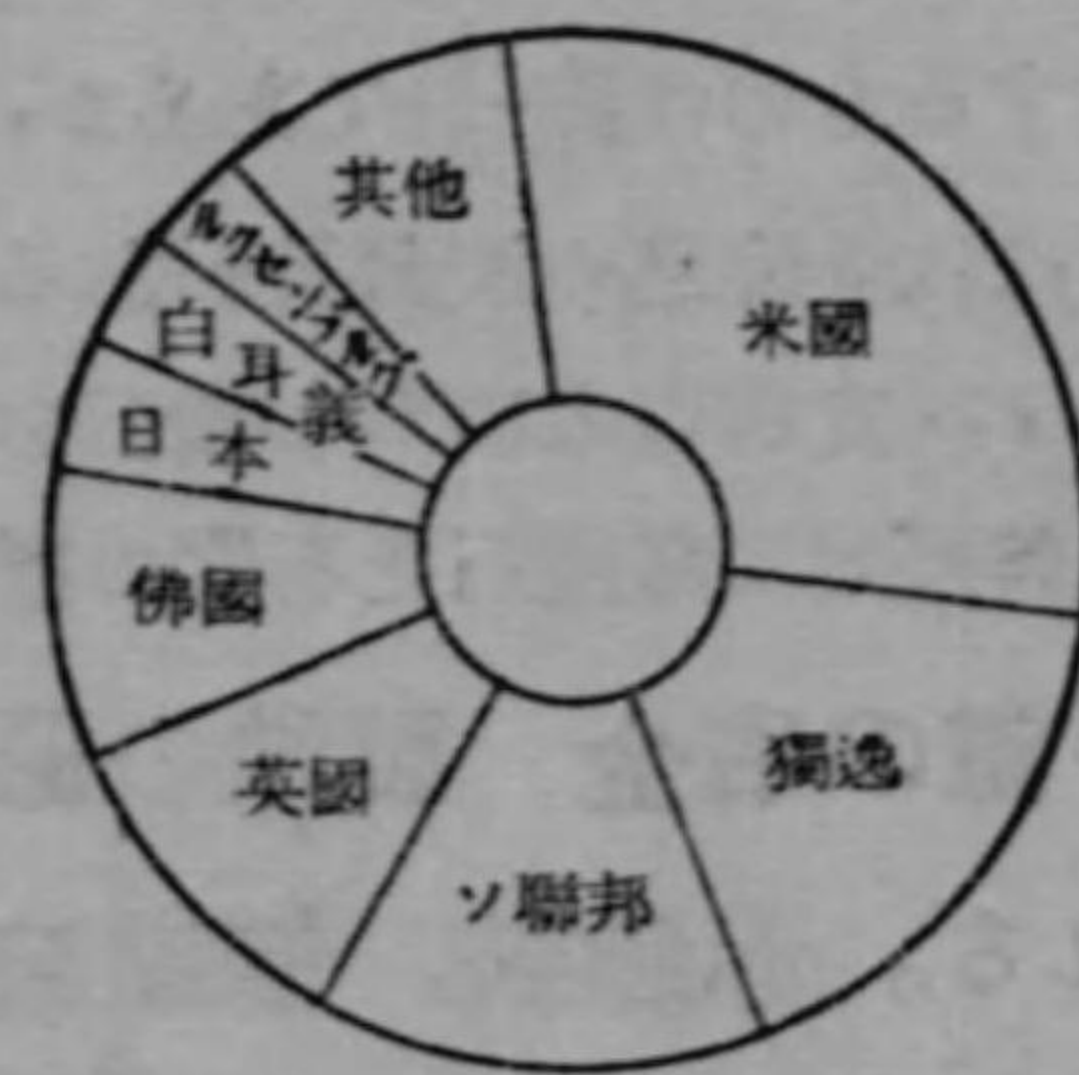
鑄鐵爐の中に投入口から適時適量に鑛石，骸炭，石灰石を投入し羽口から加熱壓縮空氣を吹き送ると骸炭は盛に燃えて約1500°Cの高温度を呈し且還元劑として作用し鑛石から鐵を遊離させる。石灰石は熔融劑であつてこれを添加した爲に原料全體が熔融する溫度が低下される。以上の反應は赤鐵鑛，磁鐵鑛では



及び主として



である。かくして熔融狀となつて爐底に生じた鐵は大約炭素4%，

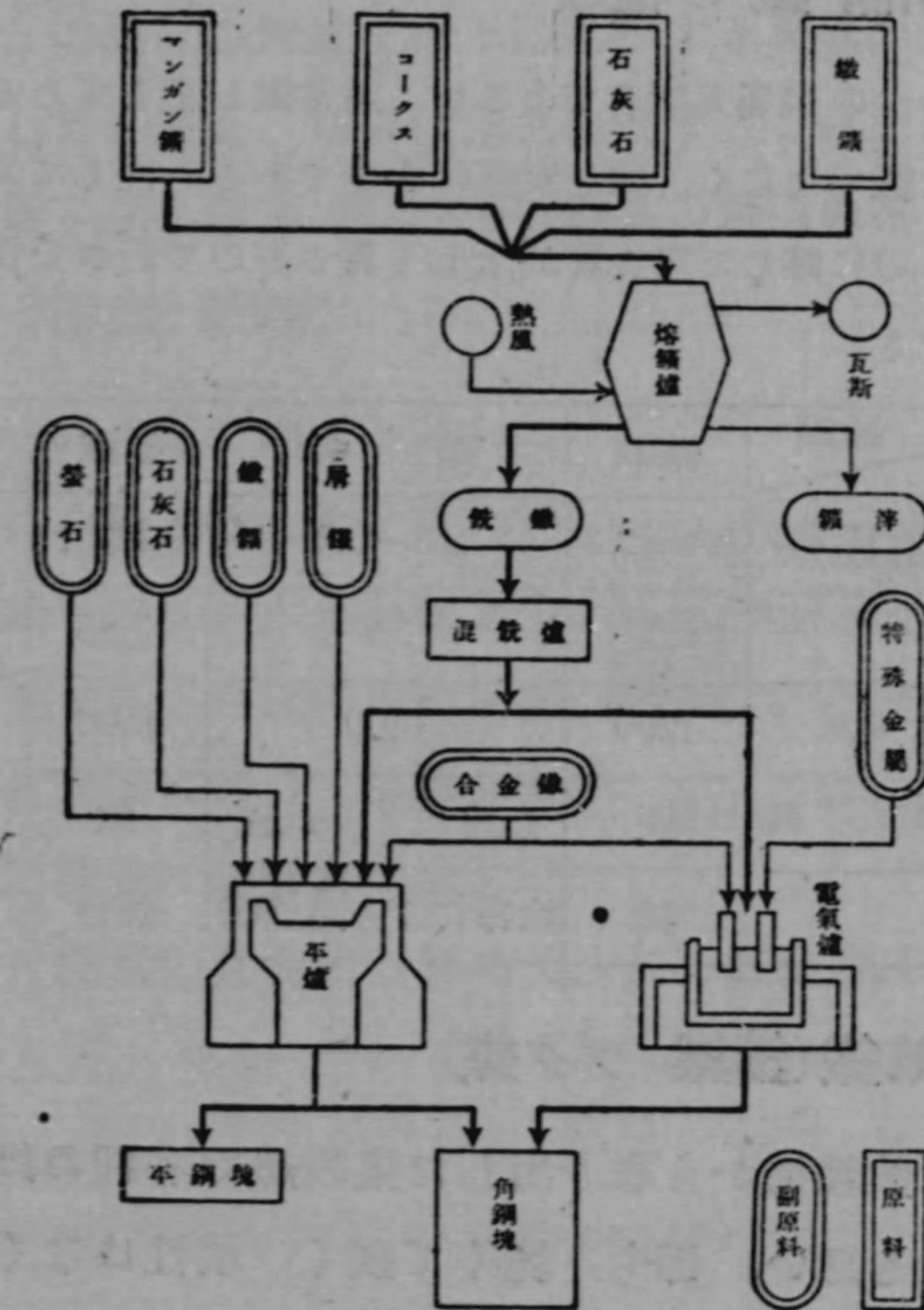


第111圖 列國の製鐵額

珪素2%の他にマンガン，燐，硫黃等の少量を含み，これを流出させたものが**銑鐵**である。

註1 — 鑄鐵爐を一旦作業に移したらその工場のあらん限り年中無休で續ける。何しろ始めて點火して作業が本格的になる迄には數十日を要し，又鑄鐵爐の火が消えたらば爐の内外は固結し再び使用することは出來ず忽ちにして數百萬圓の損害である。故に職工は晝夜三回に交代して作業を中斷せぬ。

註2 — 銑鐵を英語で Pig iron といふ。混入してゐる限りの汎ゆる



元素を含んでゐることが豚の食食に似てゐるからである。

註 3 — 副産物が二つある。鑄造は鑛石中の粘土質と熔融劑の石灰とが作用して生じた珪酸アルミニウム、珪酸カルシウムから成り、鑄道に用ひ、鑄滓セメントの製造原料とし、又鑄滓毛にして蒸氣管の保熱被覆に用ひる。廢ガスは大約酸化炭素 25, 炭酸ガス 10, 窒素 58, 水素 5, 炭化水素 2 から成り、これは鑄鑪の傍らに設けたカワー爐で燃やして羽口に送る空氣を豫熱し、尙殘餘があればガス發動機の動力用燃料とする。

2. 所謂「鐵」の種類

鐵とは一つの金屬元素名であるが、通常鐵と稱してゐるものは凡て純粹な鐵ではなく、鐵と炭素の合金である。而して炭素の含有量が異なるのに應じて諸性質が著しく異なるものであつて従つて名稱を異にする。

種類	銑鐵	鋼 鐵	鍛鐵	純鐵
炭素の含有量(%)	5.1-2.3	2.3-0.5	0.5以下	0
比重	7.37	7.7	7.85	7.86
融點(°C)	1200	1400	1500	1527
硬度	硬	急冷により最硬	軟	最軟
彈性	脆・	徐冷により最彈性	彈性	彈性

3. 銑鐵(鑄鐵, ツク鐵)

銑鐵は鑄鑪から取り出した儘の鐵で各種の鐵の中で品質は最も悪い。即ち、脆くて硬く、展性はなく、高温

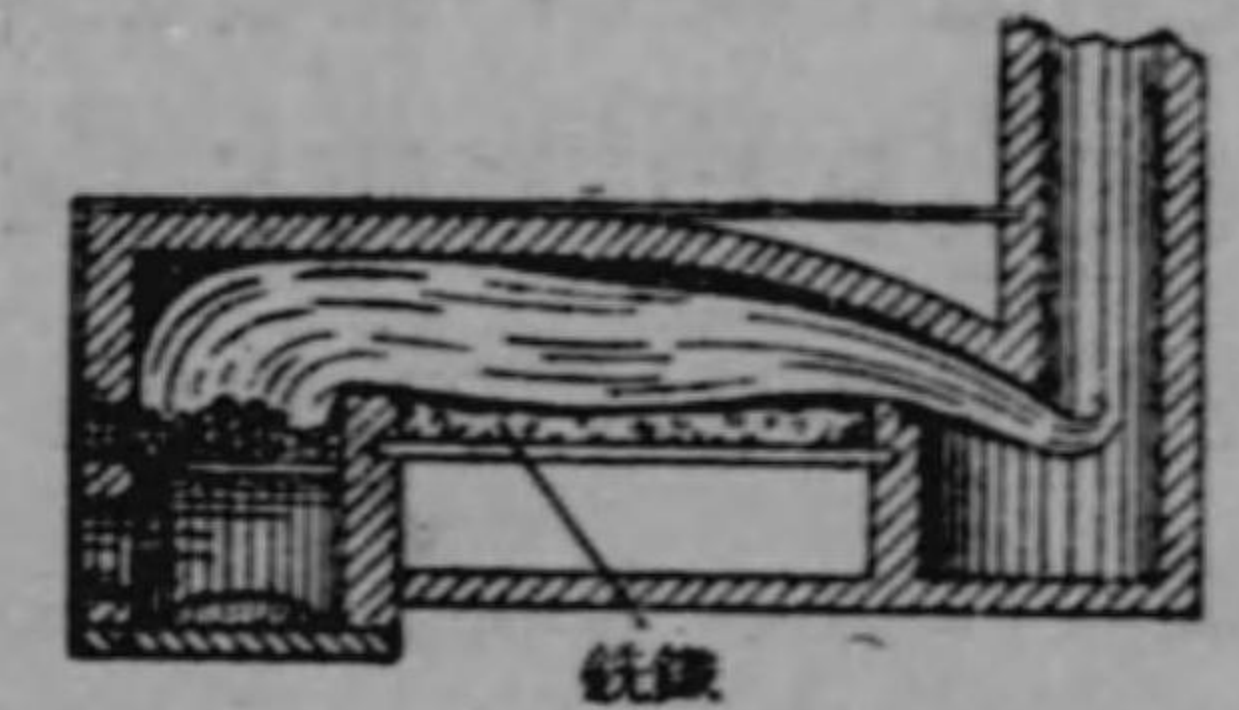
度まで熱すると軟化することなく熔融に移る。但し鑄物には適する。嚴密に言ふと銑鐵に次の二種類がある。

白銑 鑄鑪から取り出した鐵を急に冷やすと炭素の大部分は極めて質の硬い炭化鐵(セメントイト) Fe_3C として存在するから、質の硬い銑鐵を得る。これは切口が白色を呈するから白銑といひ、主として鋼鐵、鍛鐵の製造原料とする。

灰銑 熔融狀の銑鐵を徐々に冷やすと炭素の大部分は石墨として存在し、切口は灰色を呈す。これを灰銑といひ、鑄物に適し鐵管、鐵柱、機械器具の製造原料とする。

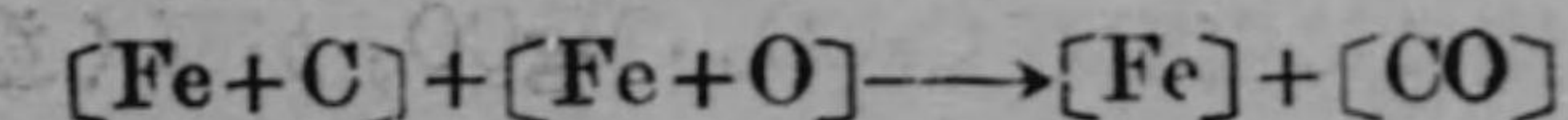
4. (鍛鐵, 軟鐵)

製法 酸化鐵で内張りをした反射爐に白銑と酸化鐵を入れ空氣を供給しつゝ、火焰を吹きつけて強熱すると白銑の中の炭素分は酸化炭素に變つて沸騰し去り、磷、硫黃、珪素も酸化し去り、後に炭素の含有量の極めて少ない鐵を残す。これが鍛鐵である。



第113圖 反射爐

白銑 酸化鐵



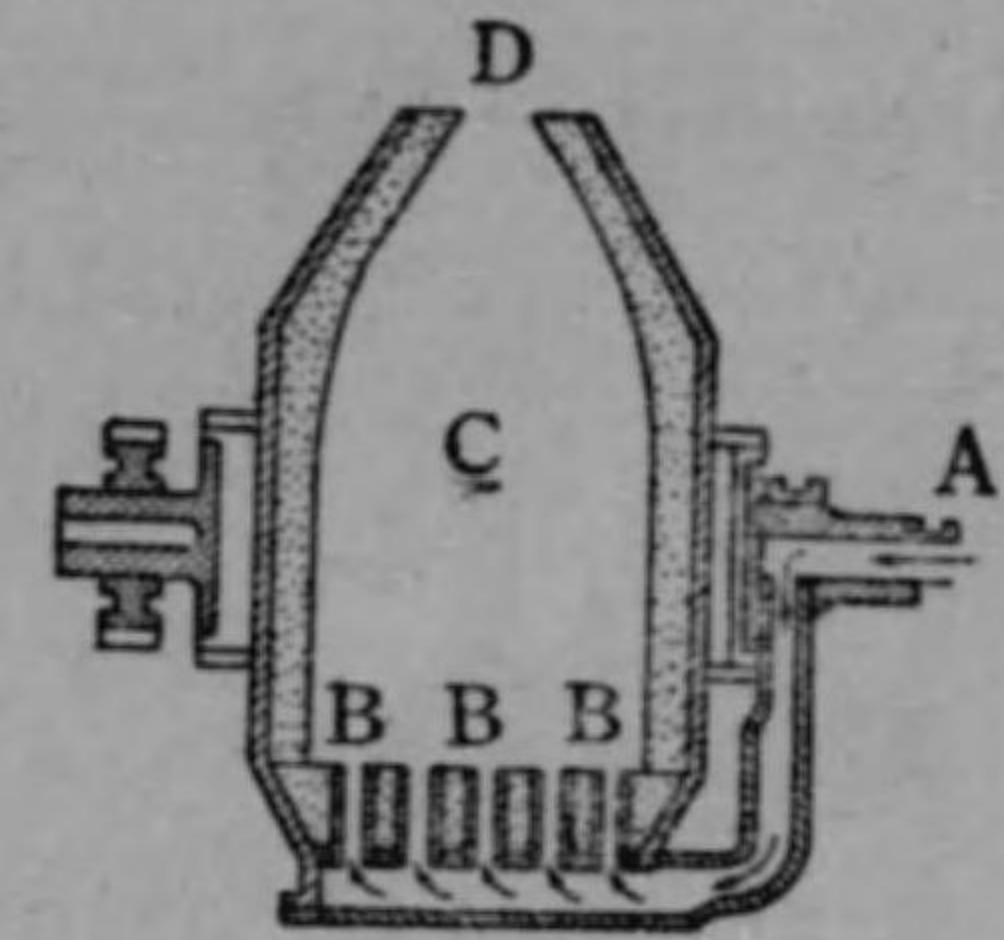
性質, 用途 ① 赤熱状態にすると軟くなり, 加工, 鍛接に適する。即ち赤熱状態では叩けば平たくなり, 又曲げることも自由に出来, 二枚重ね合はして叩くと固着する。② 延性, 展性, 弾性に富み, 軟質で強靱で, 他の鐵に比べると熔融し難い。鐵線, 鐵板, 釘, 農具, 蹄鐵等にし, 又船艦, 鐵橋, 建築物等の材料とするが, 現今では鋼や軟鋼に壓倒されてゐる。③ 強磁性を帯び易く又失ひ易いから電磁石の心棒に用ひる。

5. 鋼鐵(鋼, はがね)

製法 鋼鐵の製法は原理上 (1) 銑鐵から炭素の一部を除く (2) 鍛鐵に炭素を加へる (3) 銑鐵と鍛鐵を融合させる の三種と見る事が出来る。鋼鐵は磷を含むと常溫で脆く, 硫黄を含むと高溫度で脆く, 何れにしても品質を大いに低下させるから製鋼に當つては磷と硫黄を除去せねばならぬが, この操作が甚だ困難である。製鋼法に次の五種類がある。

(1) ベツセマー法 鋸鑛爐から取り出した熔融狀の銑鐵を轉爐に入れ底部の羽口から壓縮空氣を吹き送ると, 炭素は燃え猛烈な火焰を生じる。 $[Fe+C]+O \rightarrow [Fe]+[CO]$ 約10分の後少量の鏡鐵(Fe 20, Mn 80)から成る一種の銑鐵)を加へると硫黄分は MnS となつて熔滓の中に入る。爐の内側には白雲石 $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ が厚く塗つ

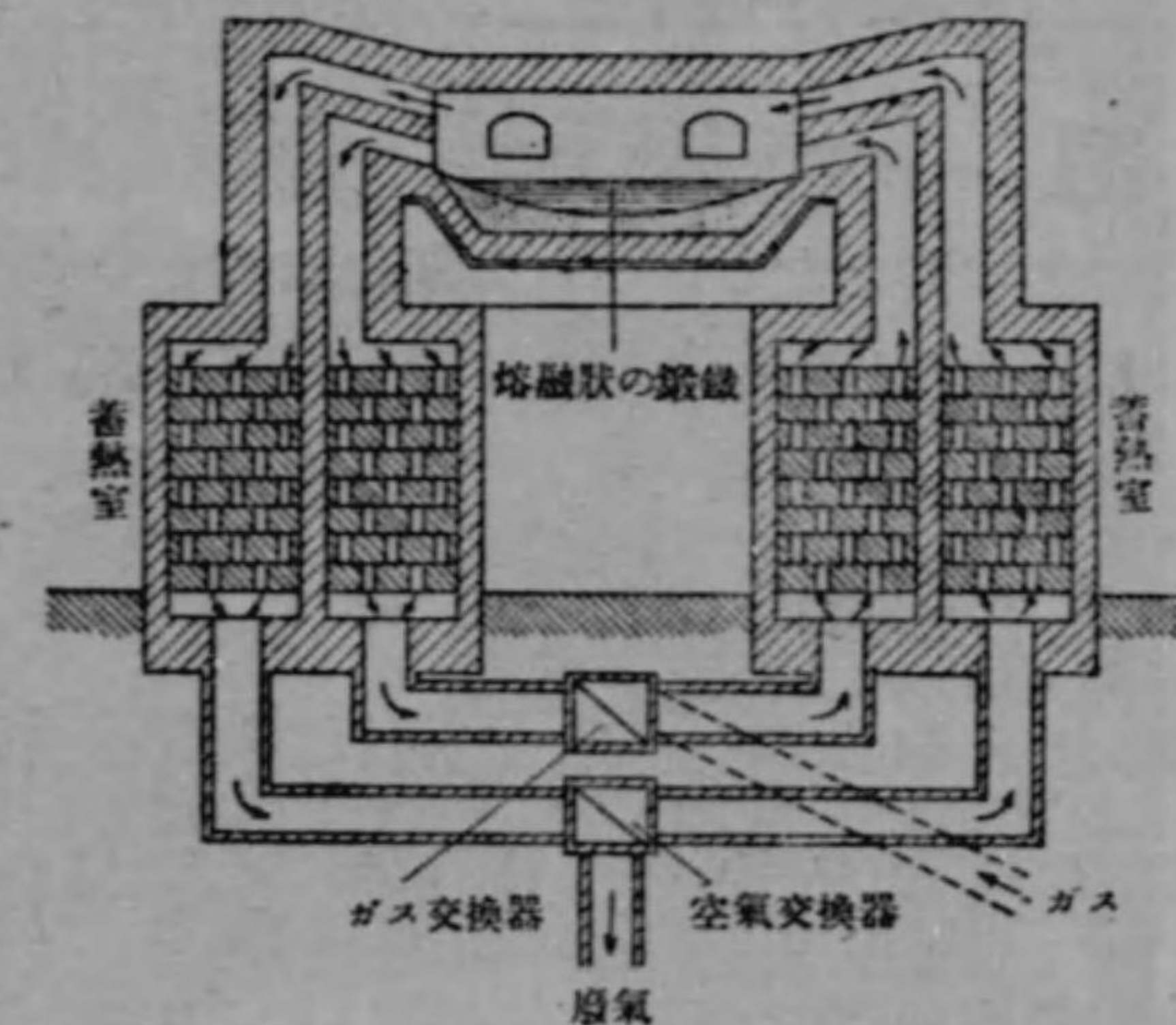
てあり, 銑鐵中の磷分は磷酸カルシウム, 磷酸マグネシウムとなつて爐壁に吸収し去られる。かくして炭素分を適度に減じ, 磷, 硫黄分を除去し, 熔融狀の鋼鐵を得るからこの時轉爐を水平軸の周りに廻轉し下方容器の中へ鋼鐵を流出させる。



第114圖
轉爐

註1 — この方法は英國の職工上りの技師ベツセマーが考案した卓絶せる方法である。特に燃料を加へないことに注意。轉爐は第114圖のやうな形をした鋼鐵製の容器であつて底部に數個の羽口を有し, 上に原料投入口がある。中央を水平に貫く軸の廻りに廻轉し得るやうになつてゐるから轉爐又はコンバーターといふのである。

註2 — 然しベツセマーは最初單に耐火だけを考へて轉爐の内側に無水珪酸と粘土とから成る酸性の内張りを施したから磷と硫黄とが十分に除去されなかつた。後にトーマスとギルクリストが現今のやうに白雲石を用ひて鹽基性の内張りに改良したのである。内張りは適時取り毀ちその儘磷肥料とする。これをトーマス磷肥といふ。

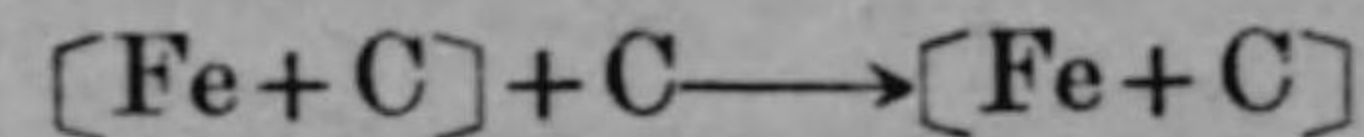


第115圖 平爐

(2) シーメンス・マルチン法 平爐といふ再生式の反射爐の中に銑鐵、鐵屑、赤鐵礦を投入し、火焰で強熱すると、炭素は酸化し去り、燐と硫黄は爐床に吸収され、鋼鐵を生ずる。 $[\text{Fe}+\text{C}]+[\text{Fe}+\text{O}]\longrightarrow[\text{Fe}]+[\text{CO}]$

註——これはフランス流である。平爐とは一種の反射爐であつて爐床には白雲石が敷いてある。全體が左右對稱になつて居り、左右に耐火煉瓦で築いた同じ蓄熱室がある。今プロヂューサーガスと空氣との混合物を右の蓄熱室を通して爐の右口で燃やしその火焰で原料を強熱し、その火氣は左の蓄熱室を熱した後煙突から逃がす。約30分後に辨の向きを變へてガス燃料の通路を逆にし十分熱せられた左の蓄熱室を通つて豫熱してから爐の左口で燃やしその餘熱で右の蓄熱室を熱せしめる。かくして約30分毎にガス燃料の通路を交互に變へ8-10時間熱し續ける。上に説明したやうに蓄熱室二つを備へて餘熱を利用することを再生式といふ。

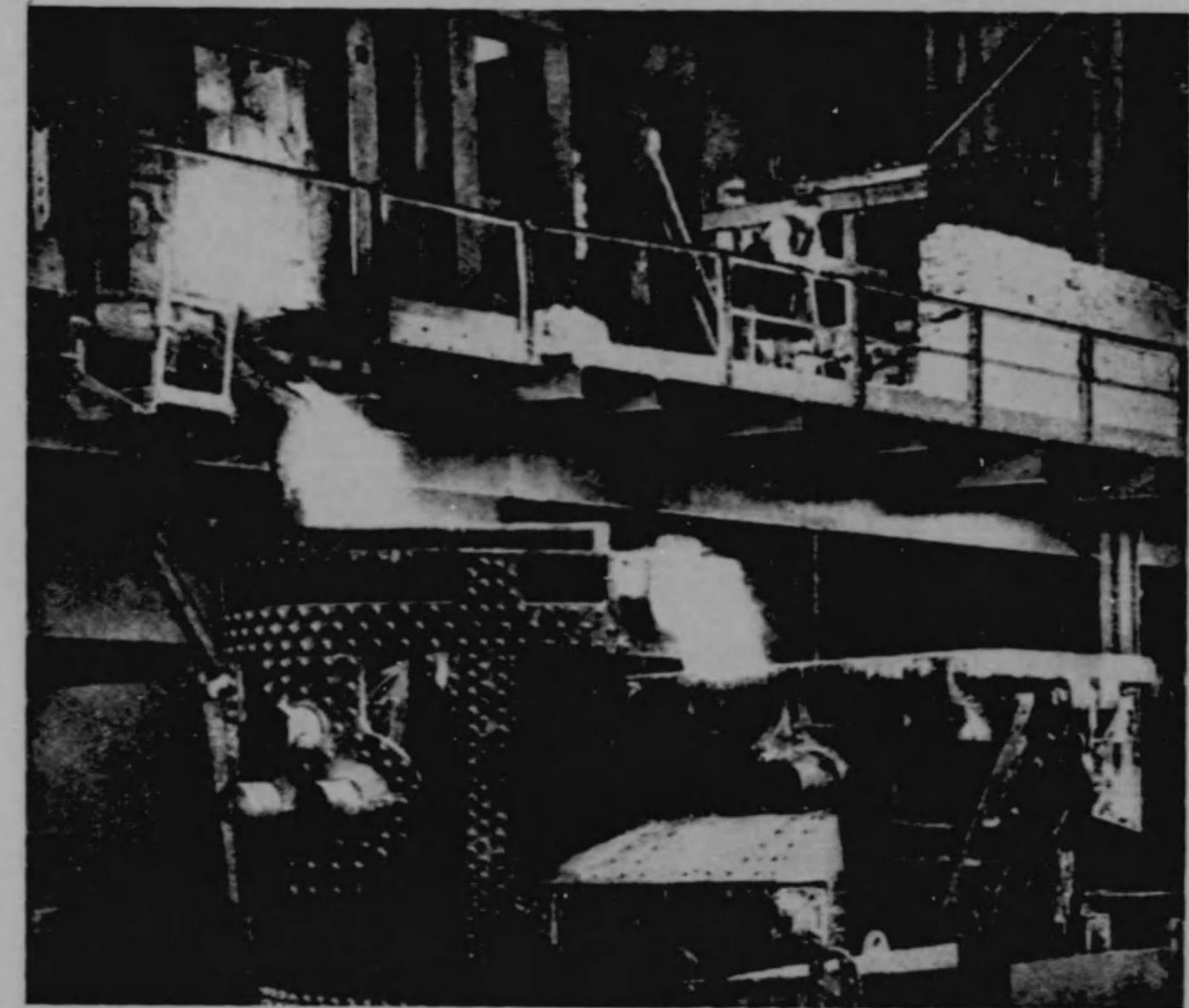
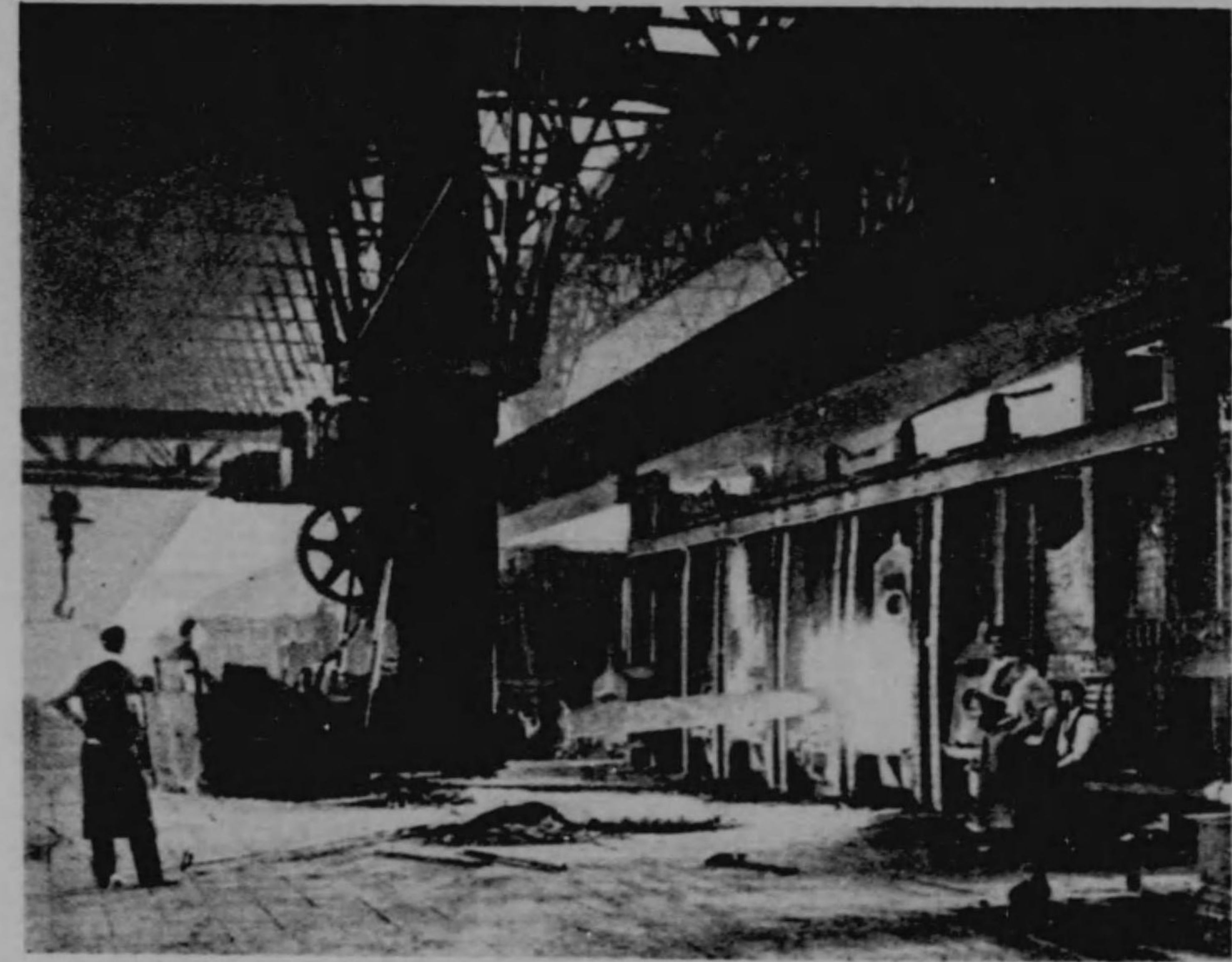
(3) 鋼化法 鍛鐵の棒を炭火の中に埋め轆によつて空氣を送り長時間熱し續けると炭素を吸収して鋼に變る。



註——我國古來の刀鍛冶の刀劍製造法は先づ鍛鐵を熱して叩き鍛錬して刀の形となし、これを鋼化法によつて鋼とし、油や水の中に浸して適度に急冷し硬度を増させたものである。現今でも製針工場では同様に鍛鐵の針金に機械で細工を施して針の形となし次いで鋼化法、冷却を行ふ。

(4) 坩堝法 石墨と粘土で造つた坩堝の中に鍛鐵と炭素を入れて熔融させ鋼にする。製品を坩堝鋼といふ。この方法は又他の金屬元素をも混合して特殊鋼を造るにも適する。

(5) 電氣製鋼法 鋼鐵製の電氣爐の内側にベツセマー



平爐(上)と平爐から熔融鍛鐵の流出(下)

平爐は1875年佛蘭西のマルチン兄弟が銑鐵と屑鐵とを用ひて製鋼を試みつゝあつた時、英國に於てジューメンスは蓄熱爐を發見し銑鐵と鐵鑛石とを以てする製鋼法に成功したが、マルチン兄弟も同じ型の反射爐を築造し始めて規則正しく完全に鋼材の熔製に成功した。故にこの方法をジューメンス・マルチン法といふ。獨逸ではマルチンの代理人が始めてこの方法を輸入したる故マルチン製鋼法といひ、佛蘭西ではマルチン・ジューメンス法といひ、米國では平爐法といふ。

法の時と同じ鹽基性耐火粘土を塗布した中に熔融狀の銑鐵を入れ、これと炭素電極との間に強烈な電流を生せしめて強熱すると炭素は燃え去り燐分は塗布物と化合して熔滓になる。この方法では原料の調合と加熱の程度を自由に加減することが出來、且一舉にして鋼を製出し得るから、近時普通の鋼だけでなく特殊鋼の合成に賞用せられる。



第116圖
電氣爐

性質 ① 鋼はこれを熱したる後冷やし方の相違により任意の硬度、彈性、柔軟性を持たせることが出来る。鋼の中でも比較的炭素に富むものを硬鋼といひ、比較的炭素に乏しいものを軟鋼（炭素の含有量0.1—0.5%）といひ、後者は鍛鐵の用途を侵蝕してゐる。② 鋼を一旦770°C以上に熱した後に、急に冷やすと甚だ硬く且脆くなる。この操作を焼入れといふ。又焼を入れた鋼でも約300°Cに熱した後に徐々に冷やすと柔軟になる。この操作を焼戻しといふ。③ 磁性に關しては軟鐵は甚だ恬淡であつたが、鋼は反對に甚だ剛情であつて磁氣を甚だ

帯び難いが一旦磁氣を帯びるとこれを失ひ難い。故に馬蹄形磁石, 磁針等の永久磁石は鋼で造り, 電磁石の心には軟鐵を用ひる。

用途 ① 装甲板, 銃砲, 彈丸, 橋梁, レール, 双物, 彈條, 永久磁石等に用途が甚だ廣い。② 近來は平爐法, 坩堝法, 電氣爐法により軟鋼を造り針金や板にする。

6. 特殊鋼(合金鋼)

特殊鋼 鐵の中に炭素以外に一種乃至數種の元素を比較的少量に含む合金を總稱して**特殊鋼**といひ概して質が硬く種々の特殊の性質を有し従つて種々の特殊の用途がある。何れも原料を調合し平爐法, 坩堝法, 電氣爐法によつて製出せられる。

(1) **珪素鋼** [Si 4%, C, Mn] 適當に熱處理したものは弾性に富み, 又極めて磁性を帯び易く且失ひ易くこの性質は軟鐵よりも極端である。電磁石, 變壓器の心に用ひる。

(2) **マンガン鋼** [Mn 12%, C 1%] 強靱性で張力によく耐える。岩石破碎機の膠, 軌道のポイント, レール, 鐵兜等にする。

(3) **クロム鋼** [Cr 12%, C 0.3%] 焼入れすると大いに硬くなるから工具, 彈條, 双物, 球軸承等に用ひる。食卓用器の製造に供する**不銹鋼**(stainless steel)もクロム鋼の

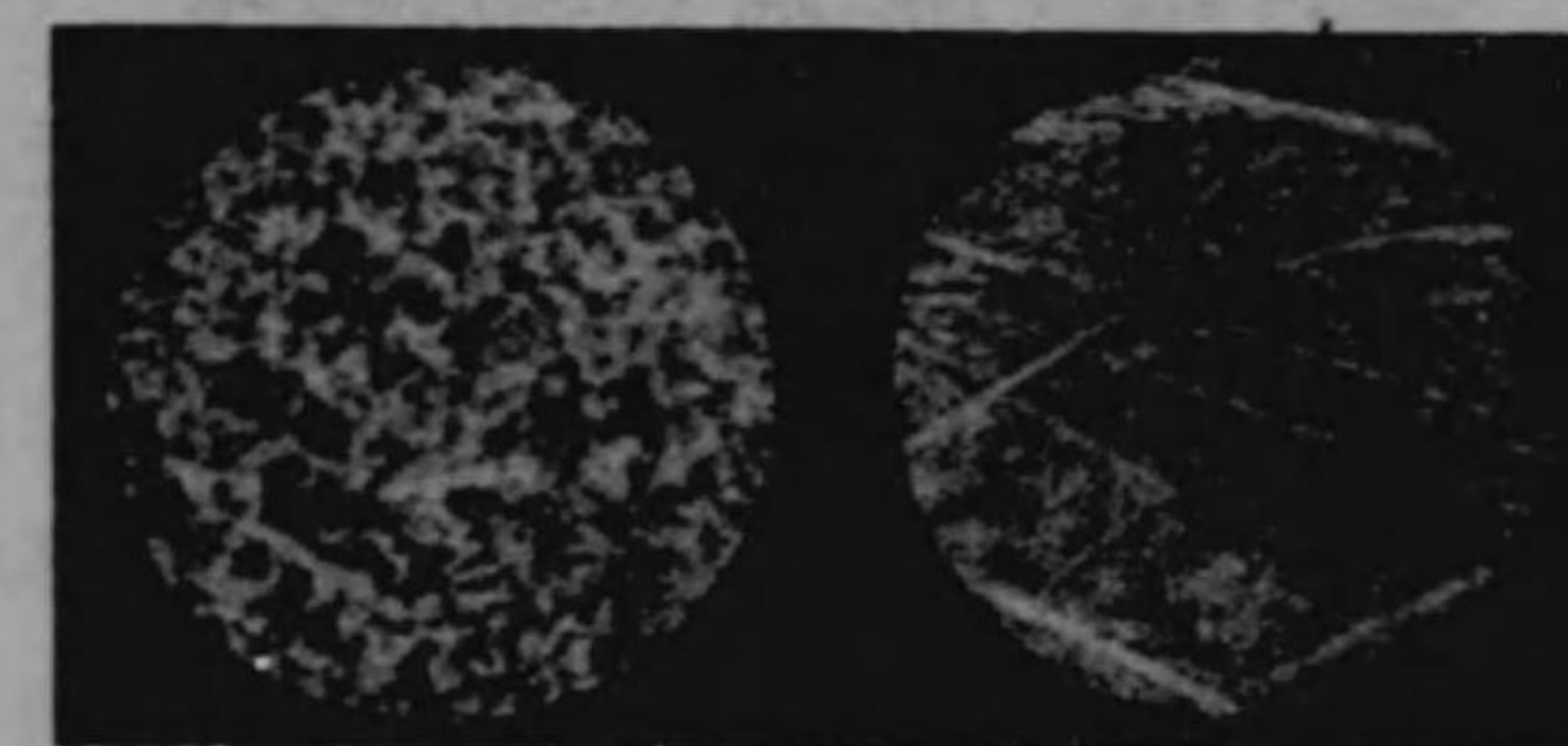
一種である。又, ニッケル, クロムを多量に含む不銹鋼は蒸氣タービンの翼として賞用せられてゐる。

(4) **ニッケル鋼** [Ni 3%] 強靱で, 物理的及び機械的の性質が極めて優秀であるから用途が甚だ廣く管, 板, 諸機械の部分品, 橋梁, 砲身等にする。**インバール** [Ni 36%] は特に多量のニッケルを含むニッケル鋼であつて熱膨脹率が甚だ小さいから各種の精密機械, 測尺, 振子等の製造に用ひる。**プラチナイト**も一種のニッケル鋼で膨脹率は白金や硝子に等しい。

(5) **タングステン鋼** [C, W] 工具, 永久磁石, 銃身等にする。

(6) **高速度鋼** [W 12-18%, Cr 2-6%, V 0.5%, C 0.5%] 普通の炭素鋼の焼入れしたものは 300°C で焼戻されるのに對し, 高速度鋼は 700°C でも尙十分に硬度を保つ。従つて旋盤のバイトにして用ひる時滑摩劑を要せず又屢々取り換える必要がなく, 高速度で金屬を切削るに適する。

(7) **KS磁石鋼** [W 5-9%, Cr 1.5-3%, Co 30-40%, C 0.4-0.8%] 高温度に熱しても強磁性を保持する。



第117圖 鋼の顯微鏡寫眞

註——或方面でこの性質の特殊鋼を必要としたので住友吉衛門氏が百

萬圓の研究費を投じ、我國の世界的鋼鐵學者本多光太郎博士にその發明を依頼しその結果として生れた世界に誇る特殊鋼である。

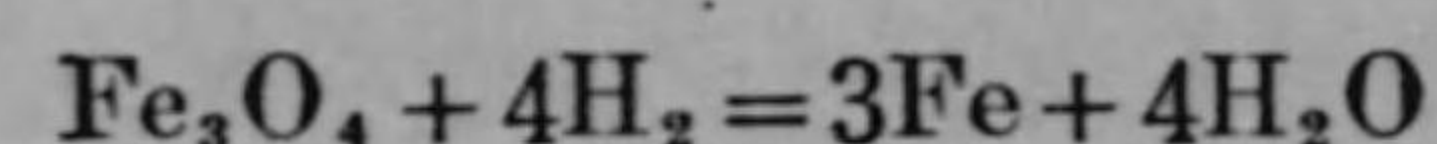
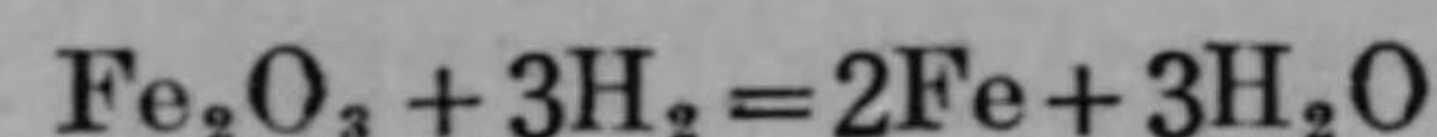
〔参考〕 諸金屬の中で最も需要の多いのは鐵である。次は銅であるが金額にして鐵の半分に達しない。次はアルミニウムと亜鉛で、更に下つてニッケル、鉛、錫である。亜鉛、ニッケル、鉛、錫は殆ど輸入品ばかりである。

7. 純鐵 Fe=55.84 二, 三價

製法 ① 鐵鹽の水溶液を電氣分解すると陰極に鐵を生ずる。

註——この方法に對しては原料は豊富であるがまだ工業的に實施する所まで行つてゐない。

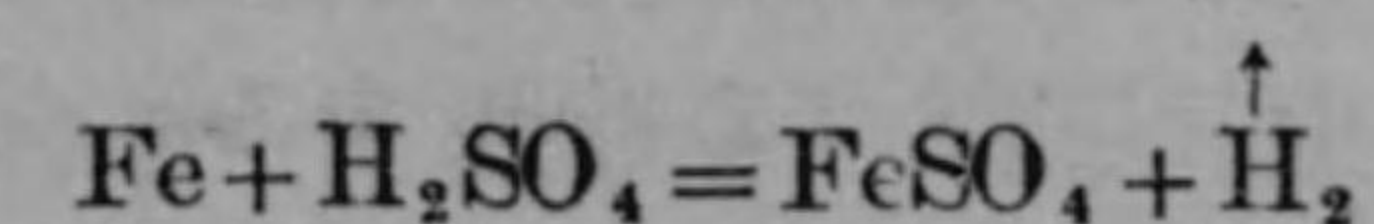
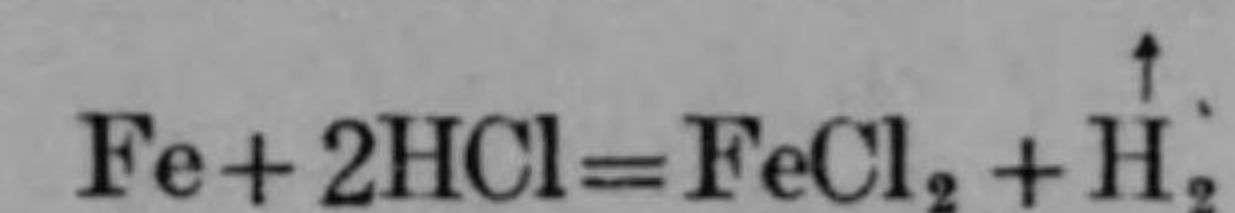
② 純粹な酸化鐵又は磁性酸化鐵に水素を通じ乍ら熱すると純鐵を得る。



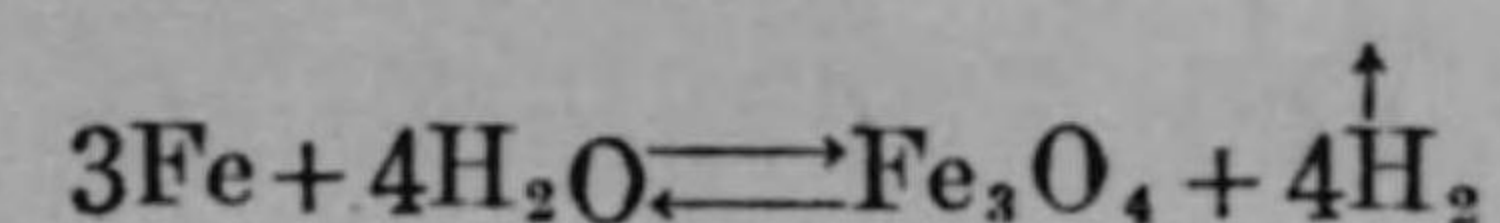
〔参考〕 この時生じた純鐵は細粉狀をなしてゐる。これを少し宛空氣中に撒き落とすと火の子となつて落ち酸化鐵 Fe_2O_3 に變る。これは細粉である爲に酸化が盛に起つたのである。

性質 ① 鐵は銀白色の金屬で延性、展性に富む。② 濕つた空氣中では赤錆を生じ、その主成分は鹽基性炭酸鐵 $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ である。③ 諸金屬中で鐵、ニッケル、コバルトを強磁性體といふが、その中でも鐵の磁性が第一位である。④ 鐵は濃硝酸には作用されず

鹽酸や稀硫酸には溶けて水素を發生する。

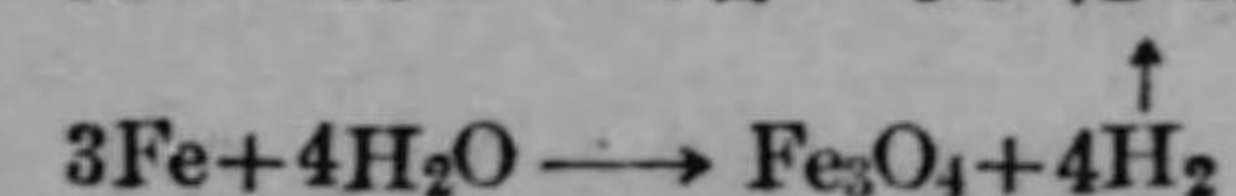


⑤ 鐵を熱し、これに水蒸氣を吹きつけると水素を發生し磁性酸化鐵に變る。



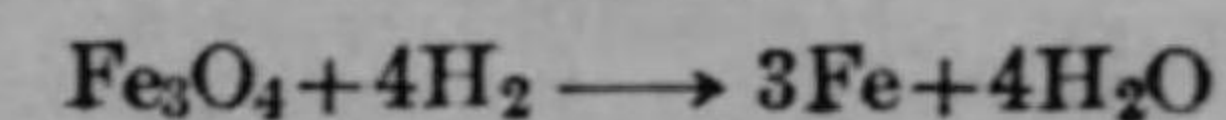
註——この反應は水素の製法になる。又銃身、彈條等鐵の表面に磁性酸化鐵の薄層を生ぜしめて防錆するのに應用する。

注意 この化學方程式は上に鐵の製法②に記したものの逆である。上記のやうに條件次第で正逆何れの方にも進む可逆反應である。鐵だけに就いて言へば一つの反應は酸化で、逆の方は還元である。然し全體として見れば何れの場合にも酸化と還元とが同時に起つてゐる。即ち



に於て鐵は酸化してゐるが、(3Fe \longrightarrow Fe_3O_4)、水は還元してゐる。

($\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2$) 又逆反應の



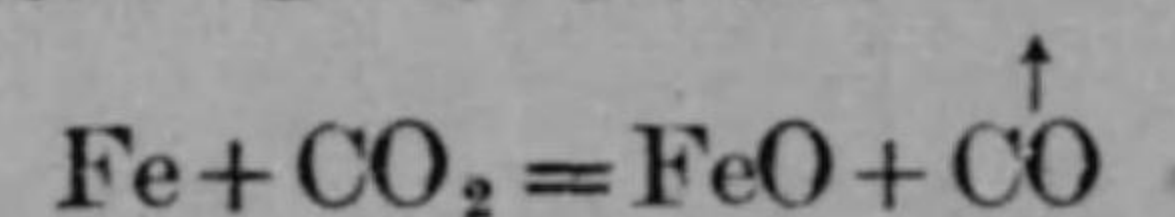
に就いて見ても磁性酸化鐵は還元して鐵となり ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \longrightarrow 3\text{Fe}$)、同時に水素は酸化して水になつてゐる。($\text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$)

これは偶々可逆反應であつたが、非可逆反應でも同じであつて、一般に酸化が起る時は他方に必ず還元が起つてゐる。相場で一獲千金悦に入つてゐる幸運兒があれば必ず他方に一夜にして破産し苦境に喘ぐ人が出来るのと同じである。そこで酸化と還元は實物と鏡像の如く又楯に兩面がある如く常に必ず相伴つて起る。

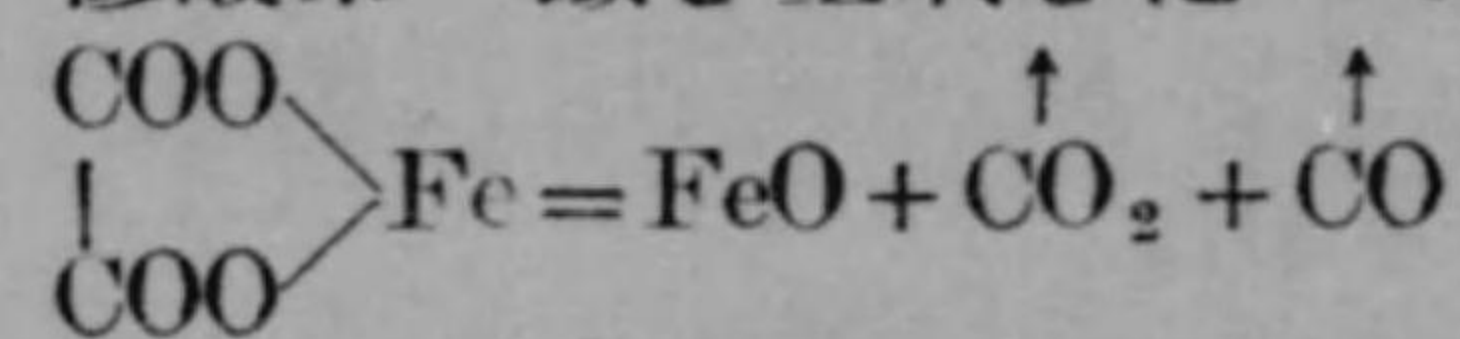
8. 酸化第一鐵 FeO

存在 自然界には單獨で存在することなく, 無水珪酸と結合して岩石の成分をなす。

製法 ① 鐵を炭酸ガスの中で強熱する時生ずる。



② 蓚酸第一鐵を空氣を絶つて熱する時にも生ずる。

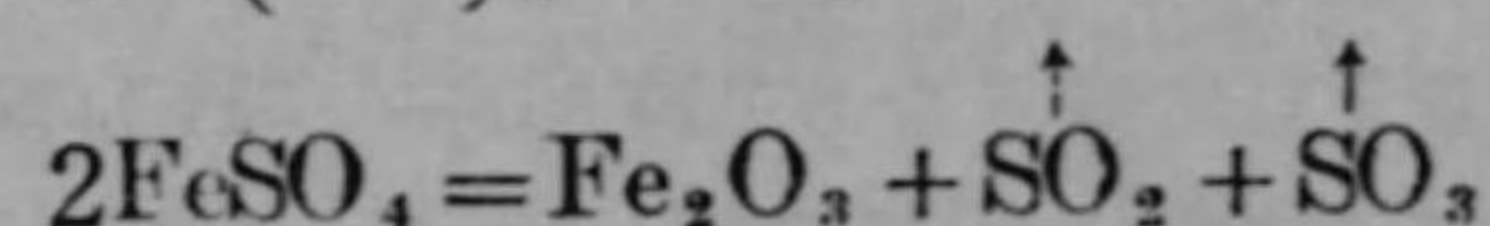
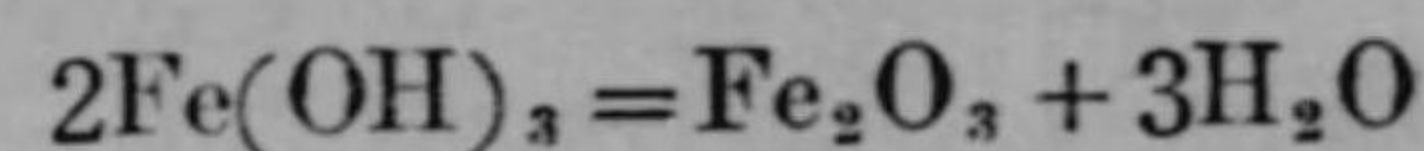


性質 黒色の固體であつて, 酸化し易く, 空氣中で熱すると容易に酸化第二鐵 Fe_2O_3 に變る。

9. 酸化第二鐵 (辨柄又は紅殻) Fe_2O_3

存在 赤鐵礦 Fe_2O_3 , 褐鐵礦 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

製法 水酸化第二鐵又は綠礬を灼熱分解すると酸化第二鐵を得る。



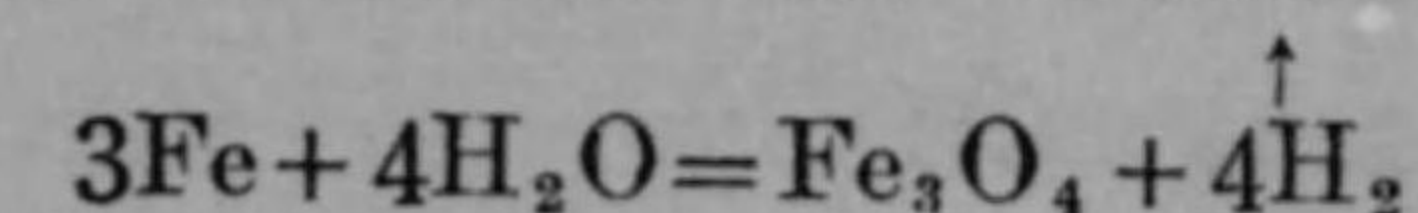
性質 ① 赤色の粉末である。② 任意の酸に溶けてそれ等の第二鐵鹽を造る。

用途 顔料, 研磨劑, 製鐵原料とする。

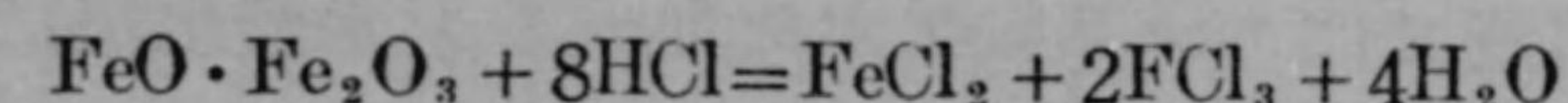
10. 磁性酸化鐵 (四三酸化鐵) Fe_3O_4

存在 磁鐵礦, 砂鐵

製法 赤熱した鐵に水蒸氣を吹きつける時生ずる。



性質 ① 黒紫色乃至青黒色の金屬光澤ある固體である。② 強磁性體である。③ 濃鹽酸を加へて熱すると鹽化第一鐵と鹽化第二鐵とを生ずる。



註 —この故に磁性酸化鐵 Fe_3O_4 の中の Fe の原子價は $\frac{8}{3}$ 價ではなく, 上記のやうに酸化第一鐵と酸化第二鐵との結合體と見做される。

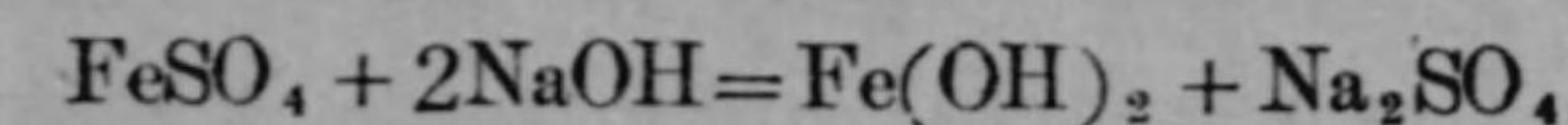
用途 諸礦石中鐵の含有量が最大で製鐵原料として最も優秀である。

〔例題〕磁性酸化鐵及び赤鐵礦の中に含まれてゐる鐵の百分率を求めよ。

$$\begin{aligned} \text{解} \quad \frac{3\text{Fe}}{\text{Fe}_3\text{O}_4} \times 100 &= \frac{3 \times 56 \times 100}{56 \times 3 + 16 \times 4} = 72.4\% \\ \frac{2\text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times 100 &= \frac{2 \times 56 \times 100}{56 \times 2 + 16 \times 3} = 70.0\% \end{aligned}$$

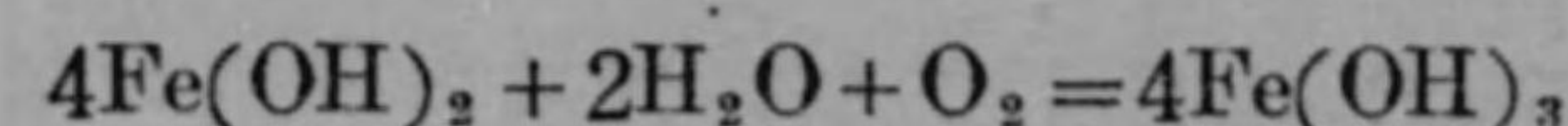
11. 水酸化第一鐵 $\text{Fe}(\text{OH})_2$

製法 任意の第一鐵鹽例へば硫酸第一鐵 (綠礬) の溶液に苛性ソーダの溶液を加へると水酸化第一鐵の綠白色の沈澱を得る。



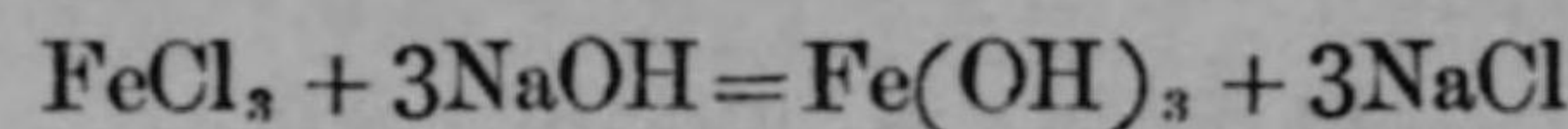
性質 不安定であつて, 空氣に觸れると容易に酸化し

て赤褐色の水酸化第二鐵に變る。

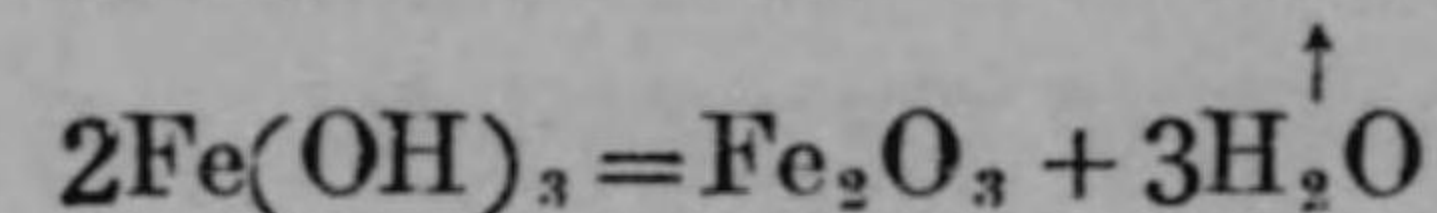


12. 水酸化第二鐵 $\text{Fe}(\text{OH})_3$

製法 任意の第二鐵鹽例へば鹽化第二鐵の溶液に苛性ソーダの溶液又はアンモニア水を加へると水酸化第二鐵の赤褐色の沈澱を得る。



性質用途 ① 強熱すると分解して酸化第二鐵に變る。



② 新しく沈澱した水酸化第二鐵は鹽化第二鐵の溶液に溶解コロイドとなる。これを透析すると安定な膠狀溶液となる。このものは砒素中毒の解毒劑として甚だ有効である。

13. 鐵銹と防銹法

鐵は濕つた空氣の中では容易に赤銹となる。これは空氣中の水蒸氣、炭酸ガス、酸素等の作用により水酸化第二鐵 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 及び酸性炭酸第一鐵 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ を主成分とする銹を生ずるのによる。この銹は質が粗であるから濕つた空氣の進入を阻止せず銹は次第に内部へと進捗し遂に鐵の全體を銹蝕せしむるに至る。

鐵の用途が廣大なだけに、鐵銹を防ぐ方法も必要上よく研究せられて居る。普通に用ふる防銹法は次の三種類がある。

(1) 「毒を防ぐに毒を以てす」といふ筆法で「銹を防ぐに銹を以てする」方法である。即ち鐵の表面に過熱水蒸氣を吹きつけて**磁性酸化鐵の薄層**を生せしめる。これは質が密で銹の進捗を阻止するから防銹の目的を達する。銃砲身や彈條等が紫光りしてゐるのはこれである。

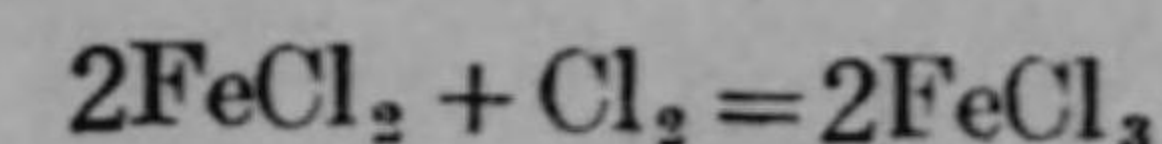
(2) 鐵の表面に亞鉛、錫、ニッケル等の金屬を被せることにより防銹する。**亞鉛鐵(トタン)**は鐵板の表面に亞鉛を被せたもので、**ブリキ(葉鐵, 鋳力)**は鐵板の表面に錫を被せたものである。これ等を造るには鐵板と稀鹽酸の中に浸して表面の銹を洗ひ落した後、亞鉛又は錫の熔融物の中に暫時浸せばよい。

(3) 鐵の表面にペンキ、假漆、石墨粉、アルミニウム粉等を塗布する。

14. 鹽化第二鐵 FeCl_3

註 — 鹽化第二鐵の濃溶液を**過クロール鐵液**と稱して販賣してゐる。

製法 鹽化第一鐵の溶液に鹽素を通すと鹽化第二鐵を得るから、これから結晶させる。



性質 ① 黄褐色の結晶で、潮解性が強い。② 水に溶解易く、その水溶液は褐色を呈し加水分解の結果酸性反応を呈する。

註—— FeCl_3 は $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} = \text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ なる中和によつて弱鹽基 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と強酸 HCl とから造られた中性鹽である。一般に強者と強者或は弱者と弱者ならば突張るにしても組合ふにしても力の均衡がとれるが、強者と弱者とでは一堪りもなく釣合が破れる。同様に原の鹽基の強さ(電離度)にあまりに懸隔がある時は生じた鹽は水に會へば直ぐに離れる即ち加水分解をするといふ譯である。

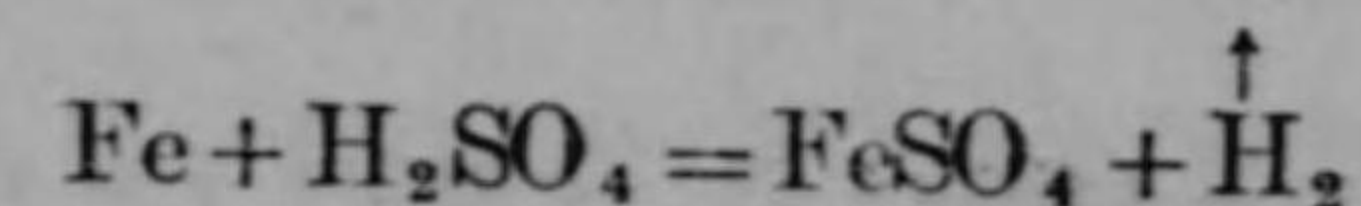
潮解 結晶性物質が空気中の水蒸氣を吸収し、これに溶けて泥狀物或は水溶液になることを潮解といふ。

〔潮解性の物質〕苛性ソーダ、苛性カリ、鹽化マグネシウム、鹽化第二鐵、林檎酸、

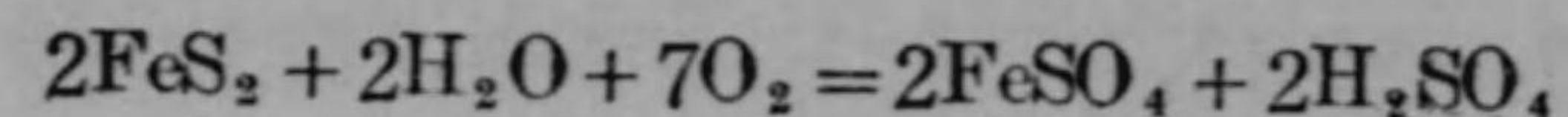
用途 ① 化學實驗上に可溶性の第二鐵鹽を要する時は大抵鹽化第二鐵を用ひる。② 醫藥上に血止藥とする。

15. 硫酸第一鐵 FeSO_4 (綠礬 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

製法 ① 鐵を稀硫酸に溶かし、その水溶液から結晶させる。



② 工業上では、黃鐵礦を不完全燃焼させた後濕氣を加へて空氣中に放置し徐々に酸化させて造る。

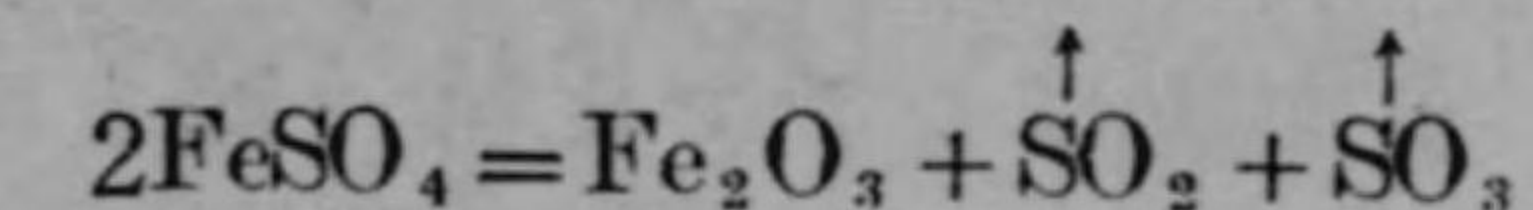


性質 ① 綠礬 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ は淡綠色の結晶であるが、無水の硫酸第一鐵は白色粉末である。② 綠礬を乾いた空氣中に放置すると風解して無水物の白色粉末に變る。

③ 硫酸第一鐵は第一鐵鹽である爲に不安定であつて、空氣中に放置すると褐色の硫酸第二鐵 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ に變る傾向がある。

註——綠礬の古いものは所々褐色を呈してゐることがあるが、これは硫酸第二鐵に變つてゐる證據である。又、綠礬の溶液を空氣中に放置すると數時間後に、又試薬瓶に入れて蓋をして置いても數日後には赤褐色の溶液に變つて仕舞ふ。

④ 強熱すると分解して酸化第二鐵に變る。



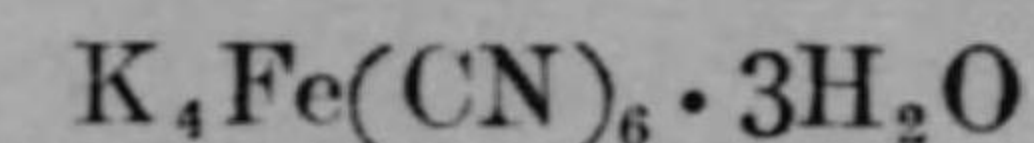
風解 結晶性の物質が空氣中で自然に結晶水を失つて無水物の無定形の塊又は粉末に變ることを風解といふ。

〔風解する物質〕綠礬、炭酸ソーダ、硫酸ソーダ

用途 ① 黑色インキの製造原料とする。② 染色術に用ひる。

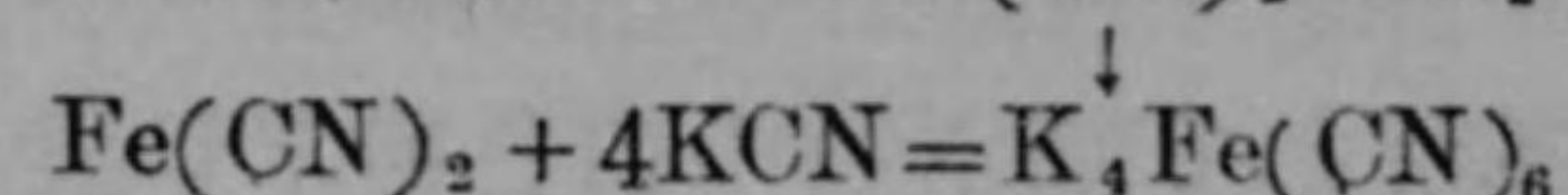
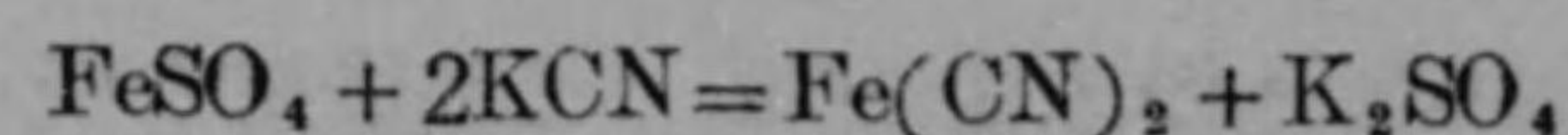
③ 還元劑となるから、防臭劑、消毒劑にもなる。

16. 黃血鹽(フェロシアン化カリ)



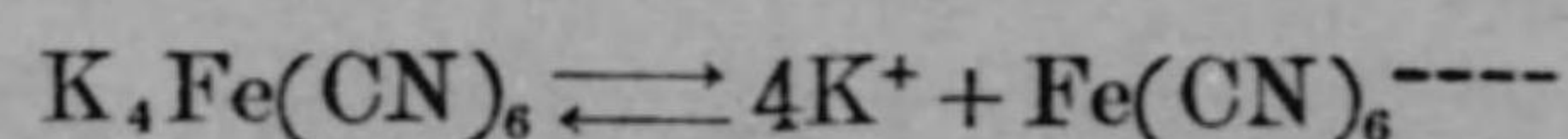
製法 ① 硫酸第一鐵の溶液にシアン化カリの溶液を加へるとシアン化第一鐵の沈澱を得る。これに過剰のシアン化カリを加へると沈澱は消えて黃血鹽の透明な溶液を

得る。これから黄血鹽を結晶させる。

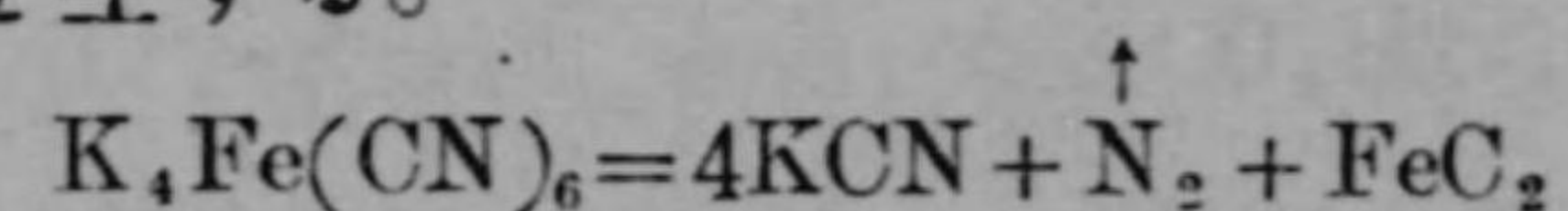


③ 工業的には石炭ガスの製造の副産物として得られる。石炭ガスを精製するに當り綠礬の層を潜らせてシアン化水素 HCN 及び硫化水素を抑へるが、かくして得た塊を水で抽出してアンモニウム鹽を除き、消石灰を加へて熱した後その抽出液に炭酸カリを加へると黄血鹽を得るから之を結晶させる。

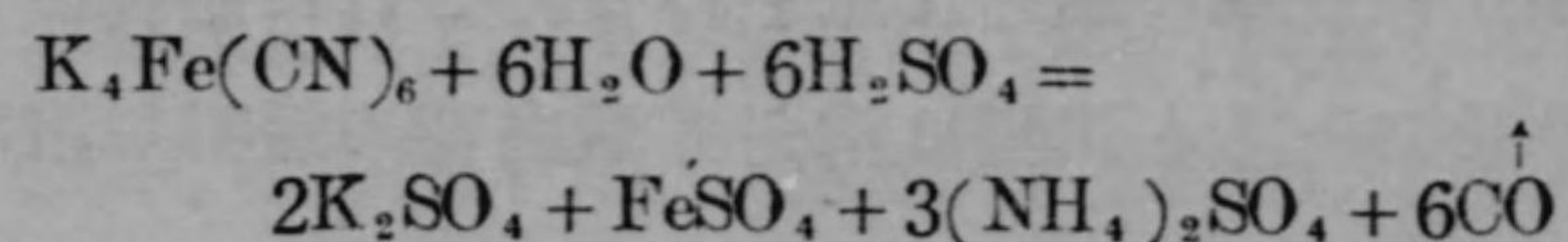
性質 ① 黄色の結晶である。② 水にはよく溶けて、黄色の溶液となる。③ 黄血鹽はシアン化第一鐵とシアン化カリとの結合によつて生じた錯鹽であつて、水溶液内では錯イオンとしてフェロシアンイオン $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ を生じて次の電離をなす。



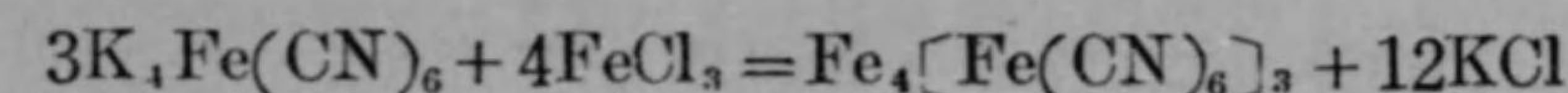
④ 黄血鹽を熱すると 100°C で無水物の白色粉末になる。又熔融に至らしめると分解してシアン化カリと窒素とを生ずる。



⑤ 黄血鹽に稀硫酸を加へると酸化炭素を生ずる。



⑥ 黄血鹽の溶液に鹽化第二鐵の溶液を加へるとフェロシアン化第二鐵 (ベレンス又はベルリン青又はプラシアンブルー) の藍青色の沈澱を生ずる。

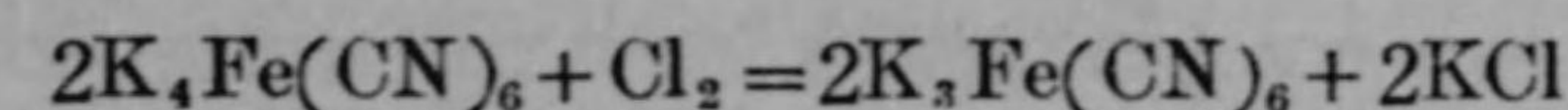


注意 第一鐵 Fe^{I} をフェロと呼び、第二鐵 Fe^{II} をフェリと呼ぶ。英語で Ferrous 及び Ferric といふからである。フェロシアン化カリとは第一鐵シアン化カリといふことである。ベレンスはフェロシアン化カリのカリ (K^{I}) を第二鐵 (Fe^{II}) で置換したものであつてフェロシアン化第二鐵であるが第一鐵シアン化第二鐵とも言ふべきもので $\text{Fe}_4[\text{Fe}^{\text{I}}(\text{CN})_6]_3$ 中の二つの Fe の原子價に注意せられたい。

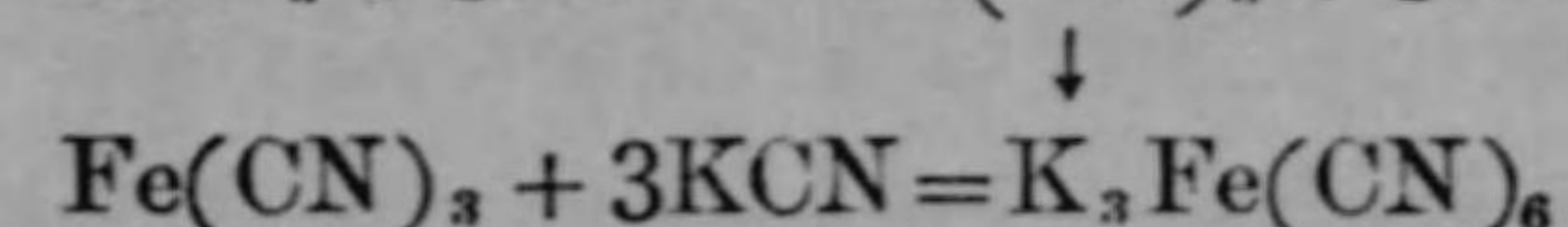
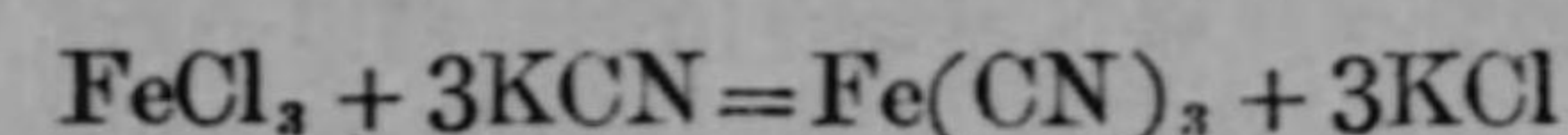
用途 ① 赤血鹽やシアン化カリの製造原料になる。② 第二鐵鹽の検出をする試薬となる。③ ベレンスは青色の染料及び顔料として有名である。

17. 赤血鹽(フェリシアン化カリ) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

製法 ① 黄血鹽の溶液に鹽素を通じると赤血鹽を得る

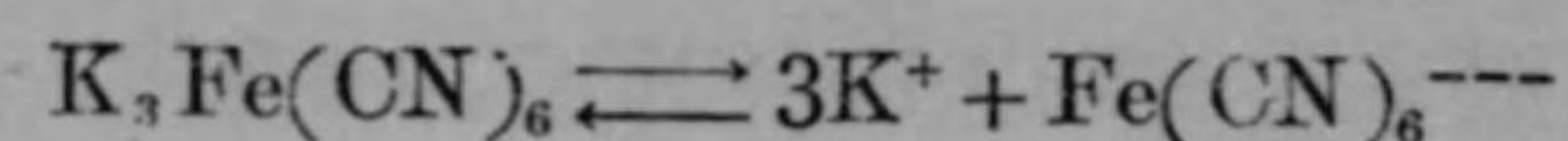


② 鹽化第二鐵の溶液にシアン化カリの溶液を加へるとシアン化第二鐵の沈澱を生じ、これに過剰のシアン化カリを加へると沈澱は消えて赤血鹽の溶液を得る。

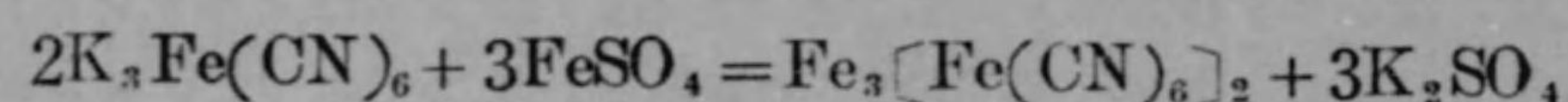


性質 ① 赤血鹽は結晶水を持たない赤褐色の柱状結晶

である。② 水にはよく溶けて黄色の溶液を造る。③ 赤血鹽は錯鹽であつて水溶液内では次のやうに電離しフェリシアンイオン $\text{Fe}(\text{CN})_6^{---}$ を生ずる。



④ 赤血鹽の溶液に綠礬の溶液を加へるとフェリシアン化第一鐵(タンブル氏青)の藍青色の沈澱を生ずる。



註——タンブル氏青の分子式はベレンスの分子式によく似てゐるが4:3と3:2の違いがある。又 $\text{Fe}_3\text{I}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_2$ で第一鐵と第二鐵の位置が逆になつてゐる。

用途 ① 第一鐵鹽の檢出を行ふに當り赤血鹽の溶液を試薬として用ひる。② タンブル氏青は顔料になる。又青寫眞に應用する。

青寫眞 原理としては(i)日光中の紫外線の還元作用により化合物中の第二鐵が第一鐵に變ること、(ii)第一鐵鹽と赤血鹽とでタンブル青を生ずること、を應用したものである。即ち赤血鹽と枸橼酸第二鐵アンモニウムとの混溶液を暗室内で紙面に塗つたものを印畫紙として焼付を行ふ。この時日光に感じた部分では第二鐵が第一鐵に變り直ちに赤血鹽と作用してタンブル氏青になり、水洗により不感光部の薬品は除去され定着となる。

鐵の檢出法 ① 第一鐵鹽或は第二鐵鹽の溶液に硫化水素を通じると硫化第一鐵 FeS 或は硫化第二鐵 Fe_2S_3 を生ずる。これ等の硫化鐵は中性又はアルカリ性の溶液内では黒色沈澱となるが、酸性溶液内では溶ける。然るに反應によつて同時に酸を生ずるから、黒色

沈澱を見る爲には豫めアンモニア水を加へて置かねばならない。

② 第一鐵鹽の溶液に赤血鹽の溶液を加へるとタンブル氏青を沈澱する。

③ 第二鐵鹽の溶液はこれに(i)黄血鹽の溶液を加へるとベレンスの沈澱を生ずる。(ii)チオシアン酸カリ KCNS の溶液を加へると血赤色の透明液を生ずる。(iii)タンニン酸を加へると黒紫色の沈澱を生ずる。

註——第一鐵鹽に黄血鹽、第二鐵鹽に赤血鹽、は著しい著色反應を呈しない。第一鐵鹽にチオシアン酸カリ及びタンニン酸は全く著色反應を呈しない。

〔砂の中の鐵を檢出する實驗〕試験管の中に少量の砂をとり、濃硝酸5ccを加へて、煮沸する。鐵はどんな形で存在してゐたにしてもこれにより第二鐵に變つてゐる。そこで試験管に水を充たしよく振盪した後上澄液の一部を取つて、黄血鹽の溶液を加へるとベレンスの沈澱又は着色が見られる。

18. ニッケル Ni 二價

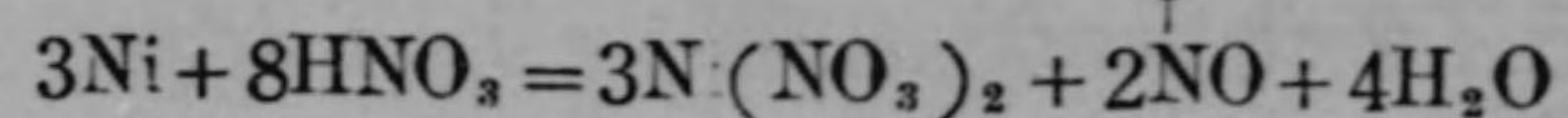
存在 ① 遊離状では鐵と共に隕石の中に含まれてゐる。② カナダ、ニュージーランド等から紅砒ニッケル鑛 NiAs 、硫砒ニッケル鑛 NiAsS 、珪ニッケル鑛 $\text{H}_2\text{NiMgSiO}_4$ 等として産出する。

製法 鑛石を焼いて硫黄と砒素を酸化物にして除き、残つた酸化ニッケルと酸化コバルトの混合物を酸化炭素

と水素との混合ガス(水性ガス)の中で400°Cに熱すると還元せられてニッケル及びコバルトになる。これを55°Cに冷やすとニッケルだけは酸化炭素と化合してニッケルカルボニルNi(CO)₄といふ無色有毒ガス(沸點43°C)になるから、これを別室に導いて200°Cに熱すると分解して純ニッケルが底に溜る。

註——ニッケルはコバルトと混つて存在し、兩者の性質がよく似てゐるので分離が殆ど不可能であつた。モンド氏が上記の方法により純ニッケルの製法に成功した。

性質用途 ① ニッケルは銀白色の金属で、比重は8.8, 融點は1445°Cである。② 延性、展性に富み、強磁性體である。③ 空気中では殆ど銹を生せず長く光澤を保つから銅、鐵、眞鍮等の表面にニッケル鍍を施すことがある。④ ニッケルは鹽酸と稀硫酸には溶解難く、硝酸にはよく溶ける。



⑤ ニッケルの粉末は水素を吸着する性質が強い。硬化油の製法にはニッケル粉末を觸媒として用ひる。⑥ ニッケルは他の種々の金属と融合して多くの有用な合金を造る。

〔ニッケルの合金〕(白銅貨、洋銀、ニッケル鋼各種は前出)

① ニクロム〔Ni 60, Cr 15, Fe 25〕電氣抵抗が大きいから電熱器

や抵抗器の捲線にする。

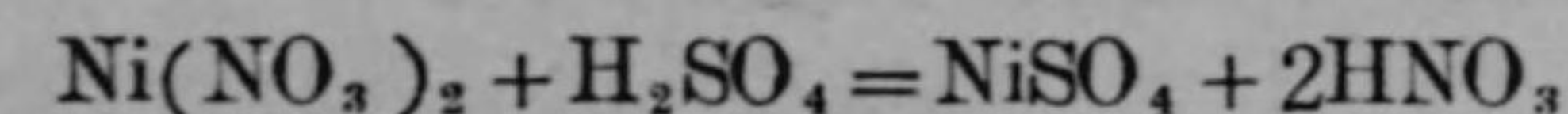
② **プラチナイト**〔Ni 46, Fe 54〕熱膨脹率が硝子、白金のそれと略等しいから白金の代用品とし、電球等に封入する。

③ **コンスタントン**〔Cu 60, Ni 40〕, **ニツケリン**〔Cu 80, Ni 20〕**マンガニン**〔Cu 84, Mn 12, Ni 4〕何れも熱膨脹率小さく、電氣抵抗が大きく且温度に對して不變であるから測定用抵抗器の捲線に用ひる。

④ **ホワイトゴールド**〔Au 75, Ni 18, Zn 5, Cu 2〕淡黄白色の美しい合金で裝飾品になる。

19. 硫酸ニッケル NiSO₄·7H₂O

製法 ニッケルを硝酸に溶かして先づ硝酸ニッケルとなし、これに硫酸を作用させると硫酸ニッケルを得る。

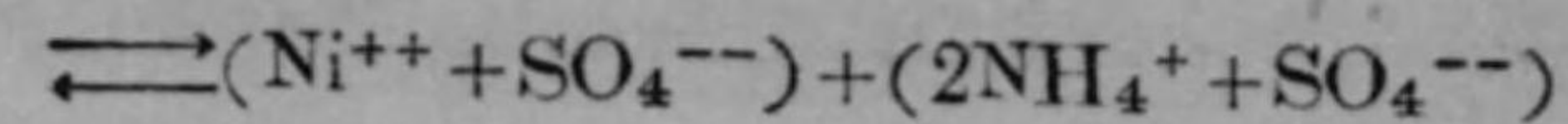


性質、用途 ① 緑色の結晶である。② 硫酸ニッケルアンモニウム(NH₄)₂SO₄·NiSO₄·6H₂Oなる複鹽の水溶液を鍍金液としてニッケル鍍金を行ふ。

複鹽 二種の鹽の結晶にして、これを溶かす時、成分をなす二つの鹽が各自に電離するものを複鹽といふ。

注意 複鹽と錯鹽とは何れも二種の鹽の結合から成る所までは似てゐるが、電離の様子が異なる。複鹽の溶液中には一般には二種の陽イオンと二種の陰イオンとが含まれてゐるが、錯鹽の水溶液中には唯一種の陽イオンと唯一種の陰イオン(錯イオン)とが存在する。

〔複鹽の例〕

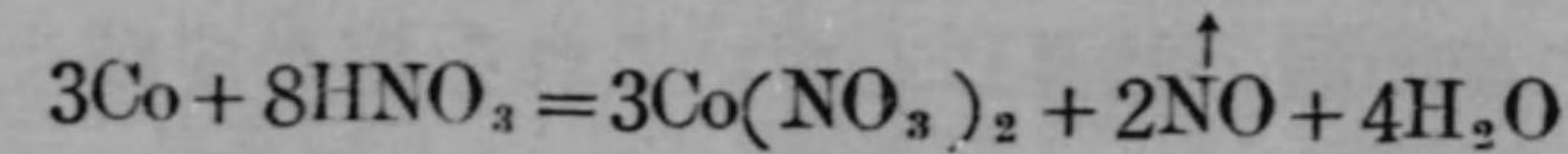
硫酸ニッケルアンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NiSO}_4$ 明礬 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightleftharpoons (2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{--}) + (2\text{Al}^{+++} + 3\text{SO}_4^{--})$ カルナリツト鑛 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \rightleftharpoons (\text{K}^+ + \text{Cl}^-) + (\text{Mg}^{++} + 2\text{Cl}^-)$

20. コバルト Co 二價

存在 輝コバルト鑛 CoAsS , 砒コバルト鑛 CoAs_2 として存在し, 常に Ni に随伴する。隕石の中にも微量に含まれてゐる。

製法 鑛石を焼いて酸化物となし, 炭素を加へて熱するか或は水素氣流の中で熱して還元するとコバルトを得る。

性質 ① 白色の, 硬い金屬である。② 延性, 展性あり, 磁性があるが, 鐵, ニッケルよりも劣る。③ コバルトは硝酸に溶けて硝酸コバルトを生ずる。

21. 鹽化コバルト $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

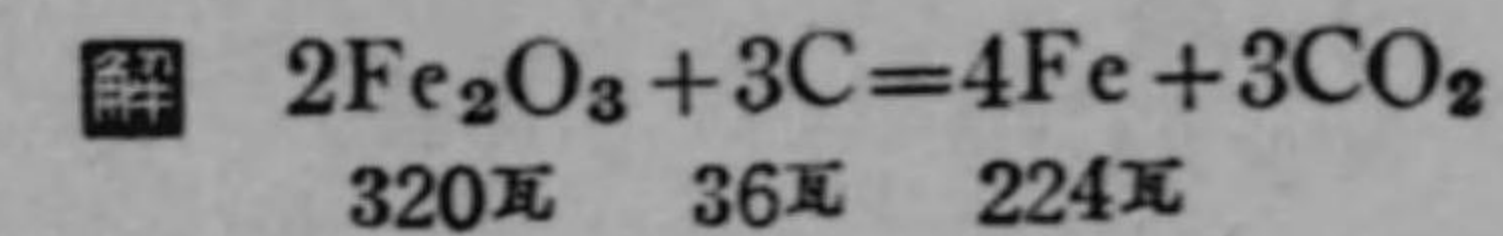
製法 酸化コバルト CoO を鹽酸に溶かすと鹽化コバルトを得る。

性質 ① 鹽化コバルトの結晶及び水溶液は赤色を呈するが, 無水物は青色である。② 潮解性が強い。

用途 ① 溫度計にする。② 鹽化コバルトの稀薄溶液で紙片に文字を描き, 遠火で炙ると無水の鹽化コバルトを生ずる爲に青色で文字が現はれる。これをその儘空氣中に放置する時は濕氣を吸ひ微かに赤色の状態に變るから見えなくなる。これを隱顯墨といつて, 炙り出しの一種に應用する。

——問題——

問 1. 赤鐵鑛を木炭にて還元して鐵 1 噸を造らんとす。鑛石及び木炭各幾何を使用すべきか。但し 1 噸 = 1000 疋, 木炭は鑛石を還元して CO_2 となるとして計算し噸以下二位迄求めよ。(金工)



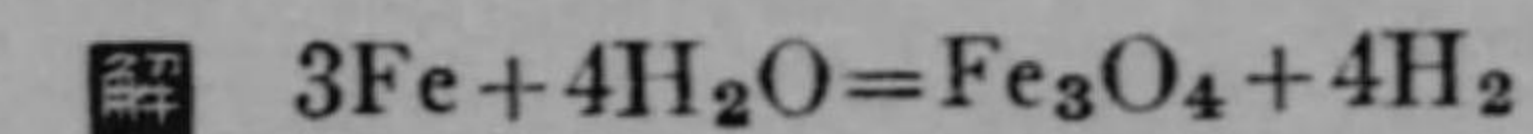
320瓦 36瓦 224瓦

$$\text{所要の鑛石の量} \quad 1\text{噸} \times \frac{320}{224} = 1.43\text{噸} \quad (\text{答})$$

$$\text{木炭の量} \quad 1\text{噸} \times \frac{36}{224} = 0.16\text{噸} \quad (\text{答})$$

註——本問題では鑛石は 100% の Fe_2O_3 , 木炭は 100% の C としてあるがこれは小々無理だと思ふ。又 1 噸 = 1000 疋は計算を行ふ上には不要である。

問 2. 50 瓦の鐵塊を赤熱し, 水蒸氣を吹き當てたのに 58 瓦に變つた。この時生じた水素は標準狀況で幾立か。



168瓦 232瓦 4 × 22.4立(0°C, 1氣壓)

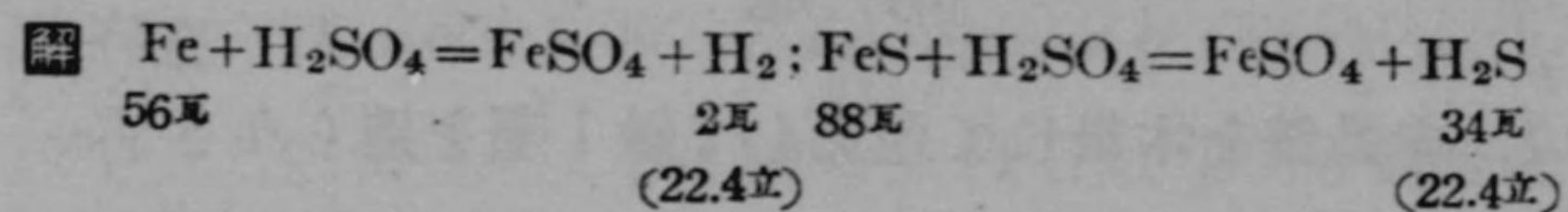
生じた水素の體積を x 立とすると

$$(232-168):(58-50)=4 \times 22.4:x \quad \therefore x=11.2 \text{ (立)} \quad (\text{答})$$

註——50瓦の鐵全部が Fe_3O_4 に變つたのではない。

問 3. 相等しい重さの鐵と硫化第一鐵とがある。之を夫々稀硫酸で處理したのに前者から發生したガスの重さは x 瓦であつて、後者からのそれは y 瓦であつた。然らばそれ等のガスの同一狀況に於ける容積の比幾何となるか。

(八高)



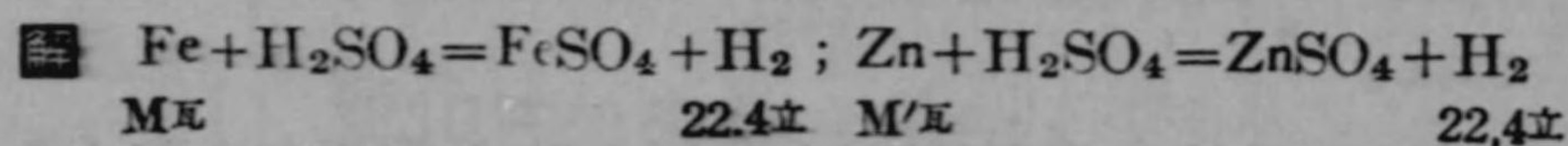
$$x:y = \frac{2}{56} : \frac{34}{88}$$

發生した兩ガスの容積の比は

$$\frac{x}{2} : \frac{y}{34} = 17 \times \frac{x}{y} = 17 \times \frac{2 \times 88}{56 \times 34} = 11:7 \quad (\text{答})$$

問 4. 鐵及び亞鉛の混合物 m 瓦あり、之に稀硫酸を作用して全部を溶解せしめたるに標準狀況に於て v 立の水素を得たり。鐵及び亞鉛の原子量を各 M 及び M' とすれば最初何瓦ずつ混合して居たるか。

(大醫大)



鐵の量を x 瓦とすると亞鉛の量は $(m-x)$ 瓦

$$\text{故に} \quad 22.4 \text{立} \times \left\{ \frac{x}{M} + \frac{m-x}{M'} \right\} = v \text{立}$$

$$\therefore \left. \begin{array}{l} x = \frac{M}{M'-M} \left\{ \frac{vM'}{22.4} - m \right\} \\ m-x = \frac{M'}{M'-M} \left\{ m - \frac{vM}{22.4} \right\} \end{array} \right\} (\text{答})$$

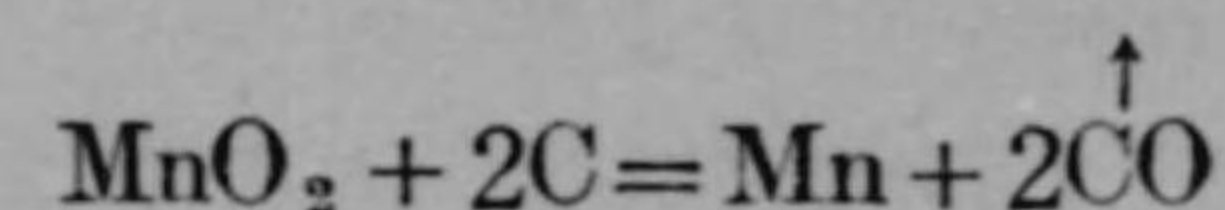
第六章

マンガン, クロム

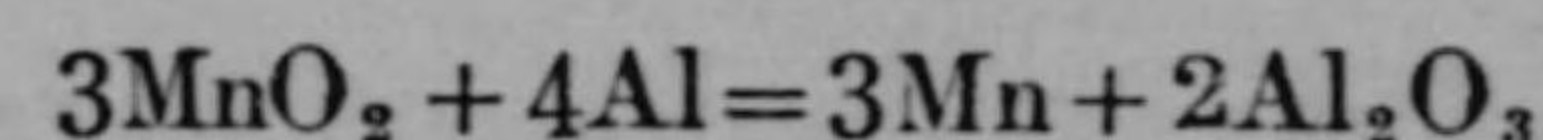
1. マンガン Mn 二, 三(四)價

存在 軟マンガン礦 MnO_2 , 褐マンガン礦 Mn_2O_3 , 含水マンガン礦 $Mn_2O_3 \cdot H_2O$, 輝マンガン礦 Mn_3O_4 , 菱マンガン礦 $MnCO_3$, 硫マンガン礦 MnS 等。

製法 ① 二酸化マンガンを炭素を混ぜ、電気爐内で甚だ高い温度に熱すると還元によりマンガンを遊離する。



② テルミット法により、二酸化マンガンをアルミニウムで還元するとマンガンを得る。



〔説明〕 この方法は第一章 4 金属の冶金法 (2) 金属を還元劑とする方法の一例であつて、ゴールドシュミットの考案した方法である。二酸化マンガンの粉末とアルミニウム粉末との混合物の少量を坩堝に入れこの中にマグネシウム紐の一端を挿入し他端に点火する。忽ちにして激しい反應が起り直ちに終熄するから、適時原料を少量宛投入して反應を続けさせる。かくして甚だしい高熱を生じ、生成したマンガンは熔融状態で底に溜る。

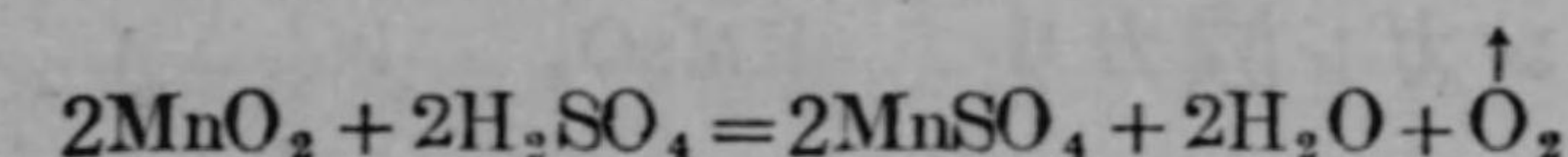
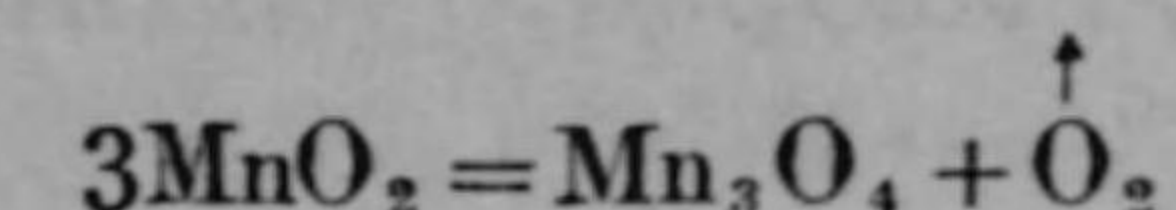
性質 ① マンガンは灰白色の、硬く脆い金属であつて、

湿つた空気中では徐々に錆びる。② 酸には溶けて水素を發生し、第一マンガン鹽を生ずる。

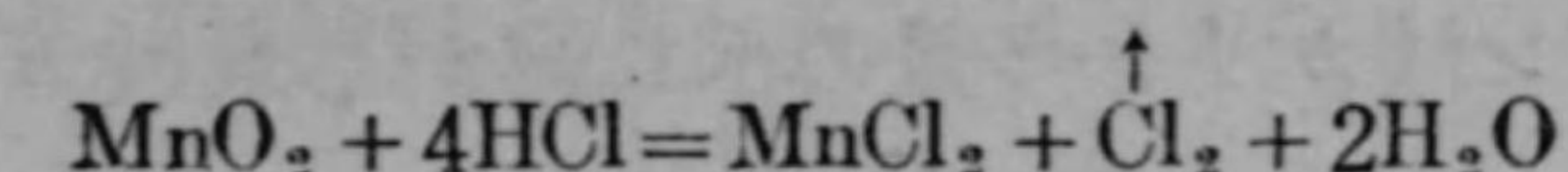
用途 マンガン自身では用途はないが種々の合金の成分として多くの貴重な性質を附與する。

2. 二酸化マンガ(過酸化マンガ) MnO_2

性質用途 ① 黑色の粉末である。② (i) 單獨に熱するか、或は(ii)濃硫酸を加へて熱すると酸素を發生する。



(iii) 濃鹽酸を加へて熱すると鹽素を發生する。

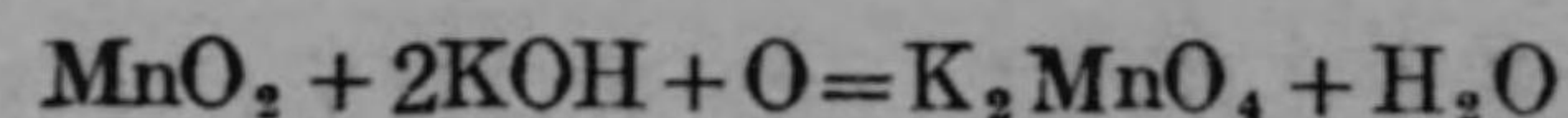


これ等の反應により、二酸化マンガンは強酸化劑として屢々用ひられる。

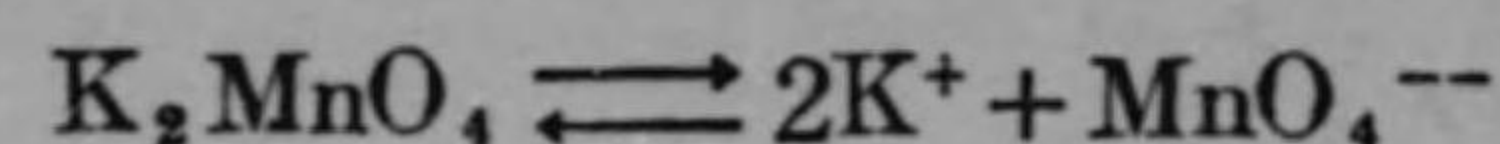
③ 鹽素酸カリを熱して酸素を製取する場合に觸媒として用ひる。④ 無水珪酸と結合して紫色の珪酸マンガンを生じ、硝子や陶磁器の着色に應用する。

3. マンガン酸カリ K_2MnO_4

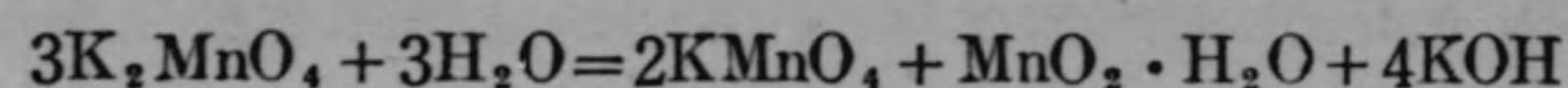
製法 二酸化マンガに苛性カリと鹽素酸カリ (又は硝石)を加へ強熱するとマンガ酸カリの綠色塊を得る。



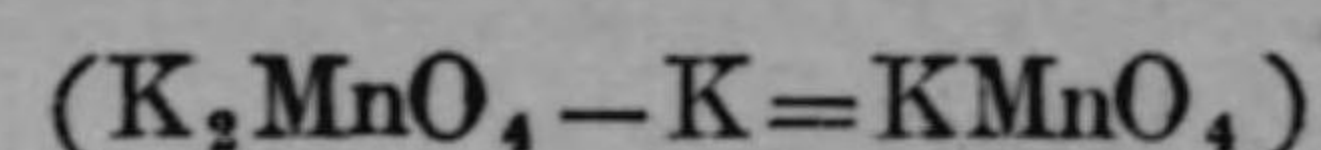
性質 ① 緑色の結晶である。② 水に溶けて、電離し、マンガン酸イオンを生じ緑色を呈する。



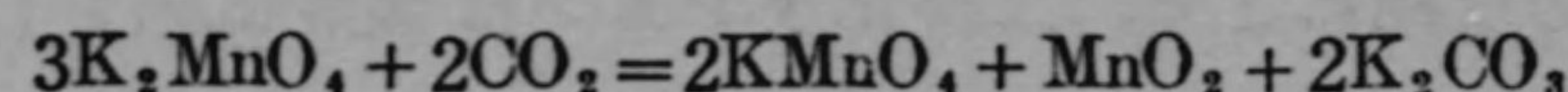
③ マンガン酸カリの濃溶液は緑色であるが、これに多量の水を加えて稀釋すると過マンガン酸カリ KMnO_4 を生ずる爲に淡紅色に變る。



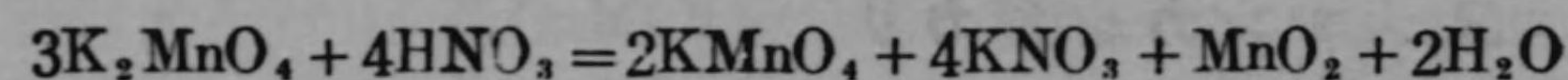
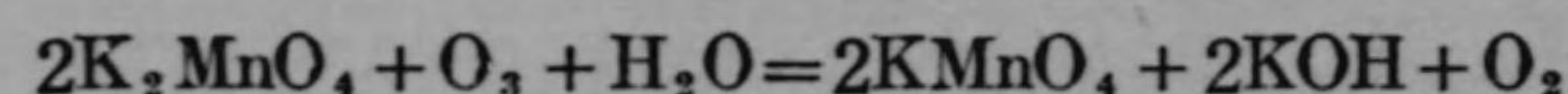
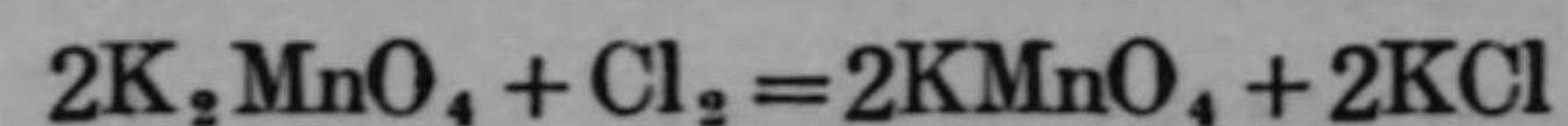
4. 過マンガン酸カリ KMnO_4



製法 ① マンガン酸カリを多量の水に溶かし炭酸ガスを通すと過マンガン酸カリを生ずる。

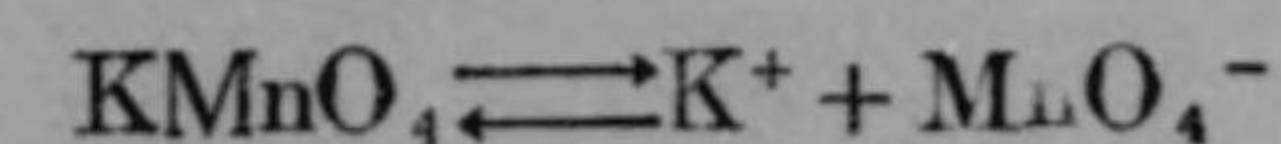


② マンガン酸カリの溶液に鹽素又はオゾンを通すか、硝酸を加へると過マンガン酸カリの紅色の溶液を得る。

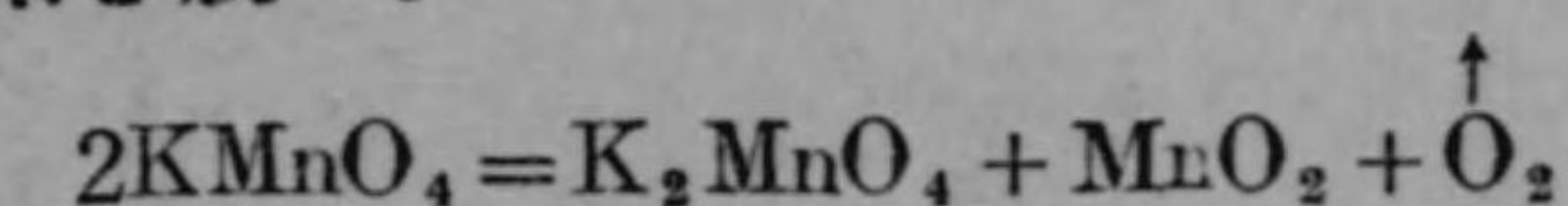


性質 ① 暗赤紫色の針状結晶である。② 水に少々よく溶け(溶解度は 10°C で 4.3), 電離して過マンガン酸イ

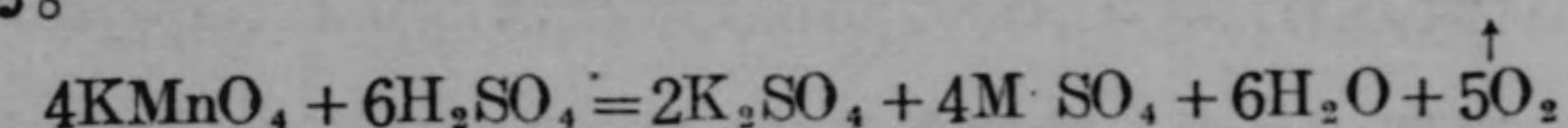
オンを生じ美しい紅色乃至赤紫色の溶液となる。



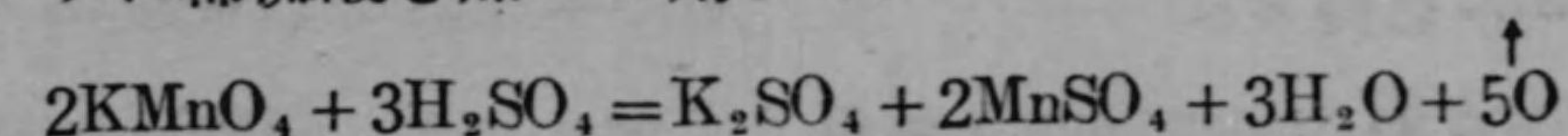
③ 過マンガン酸カリの結晶を單獨に熱すると分解して酸素を放つ。



④ 過マンガン酸カリに稀硫酸を加へたのでは煮沸しても反應しないが、濃硫酸を加へて熱すると猛烈な爆發が起る。

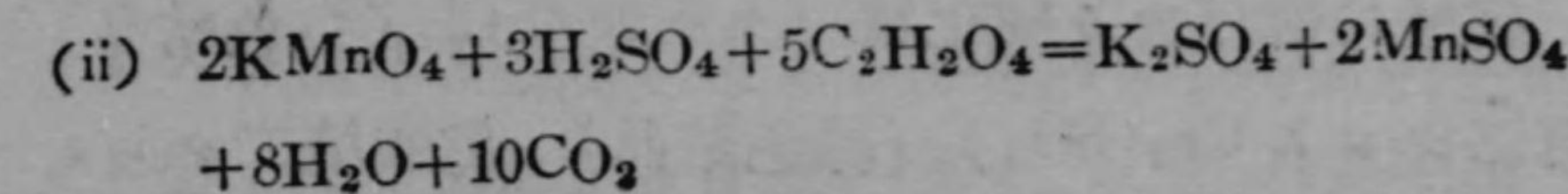
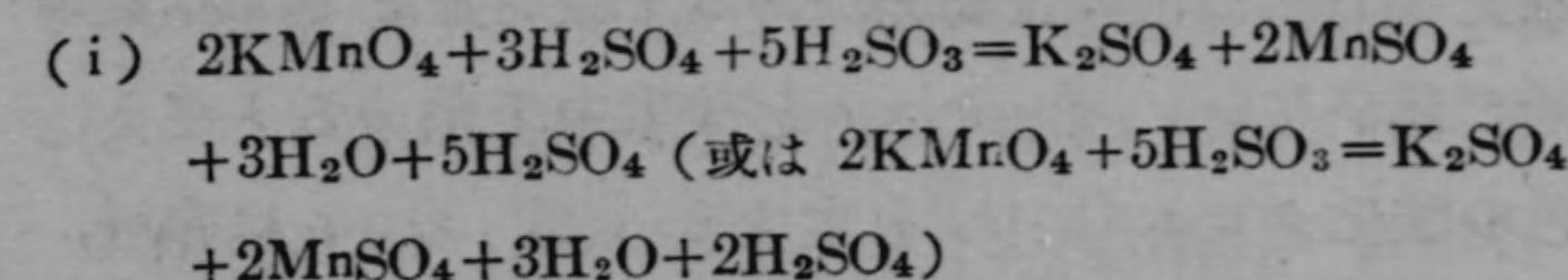


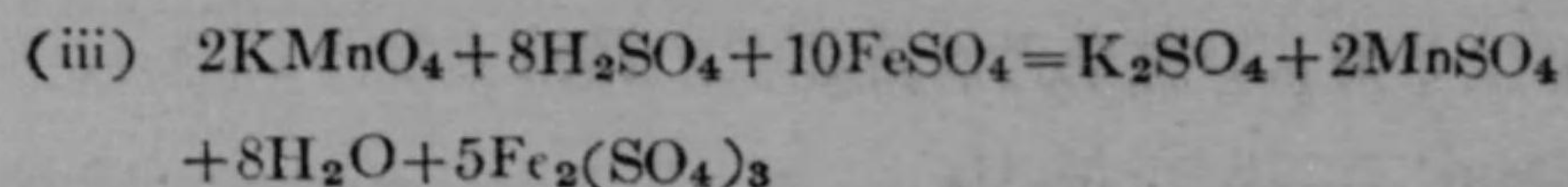
⑤ 酸素と化合すべき物質が存在する場合には、過マンガン酸カリは強酸化劑となる。この目的には過マンガン酸カリに稀硫酸を加へて用ひる。



この時過マンガン酸カリの2分子に對して發生機の酸素5原子の割合に生ずる。

例 酸素と化合すべき物質即ち還元劑として(i)亞硫酸, (ii) 蓚酸, (iii) 綠礬を用ひた時の反應式は次のやうである。



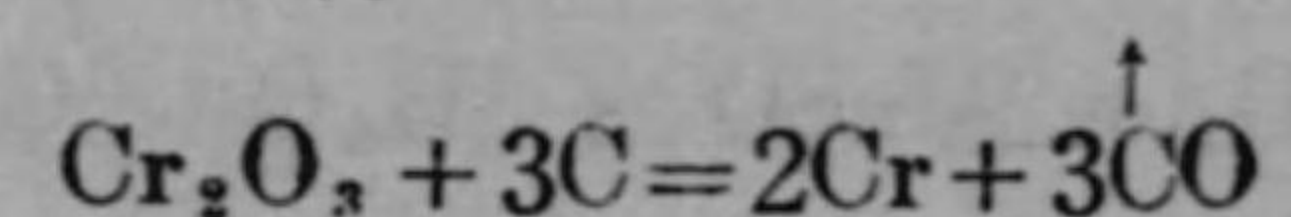


用途 ① 消毒剤、漂白剤となる。② 硫酸と共に用ひて強酸化剤とする。③ 過マンガン酸カリの稀薄溶液に稀硫酸を混ぜたものは有機物に遭ふと酸化作用をする結果色を失ふから、これを應用して井水の鑑定を行ふ。又既知濃度の溶液を用ひれば有機物の定量を行ふことも出来る。

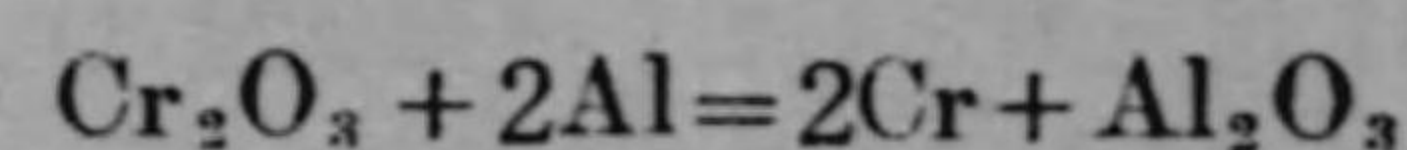
5. クロム Cr 二, 三價

存在 クロム鐵鑛 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 又は FeCrO_2 、紅鉛鑛 PbCrO_4 として産出する。

製法 ① 酸化クロムに炭素を混ぜ電氣爐で強熱するとクロムを得る。



② テルミット法により、酸化クロムの粉末をアルミニウム粉末と共に強熱して還元するとクロムを得る。

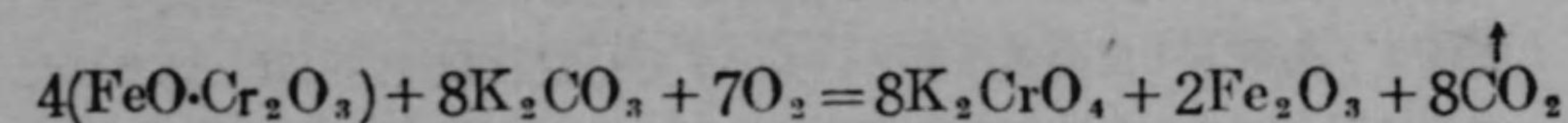


性質 ① 銀白色の金屬光澤ある、硬い金屬で、空氣中で殆ど錆びない。② クロムを酸素中で熱すると燃え、綠色の酸化クロム Cr_2O_3 を生ずる。③ クロムは鹽酸、硫酸、硝酸に溶け夫々鹽化第一クロム CrCl_2 (白色結晶) 硫酸第二クロム $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (綠色結晶)、硝酸第二クロム

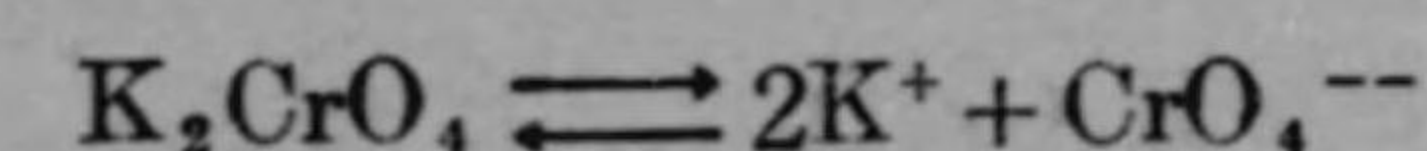
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (青色結晶) を生ずる。

6. クロム酸カリ K_2CrO_4

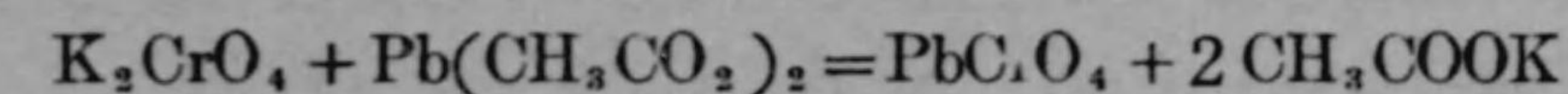
製法 クロム鐵鑛 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の粉末に炭酸カリと硝石を加へ(或は空氣を送る)反射爐内で強熱すると黄色の塊を得る。これを水で抽出するとクロム酸カリの黄色の溶液を得、後に Fe_2O_3 が残る。



性質 ① 黄色の結晶であつて、高温度に熱し熔融しても分解しない。② 水によく溶け黄色の溶液となる。水溶液内では次のやうに電離する。

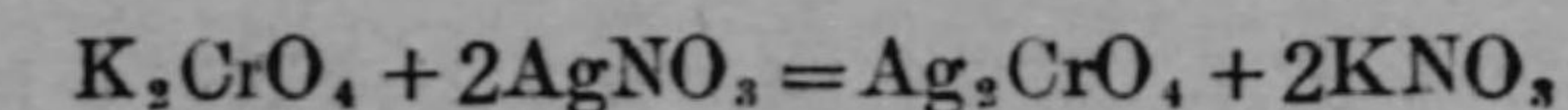


クロム酸鉛 クロム酸カリの溶液に醋酸鉛の溶液を加へるとクロム酸鉛の黄色沈澱を得る。

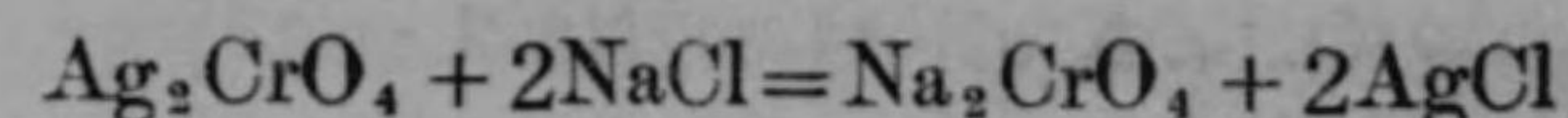


↓
これを集め**クロム黄**と稱して、黄色顔料にする。

クロム酸銀 クロム酸カリの溶液に硝酸銀の溶液を加へるとクロム酸銀の赤褐色の沈澱を得る。



クロム酸銀は食鹽水に遭ふと無色可溶性のクロム酸ナトリウムと鹽化銀の白色沈澱に變る。



【参考】以上の反応を應用し、化學的方法で海の深さを測定する装置がある。圓筒の内部にクロム酸銀の赤褐色の泥状物を塗つたものを錘の中に倒立に入れて海水の動搖の影響を受けないやうにし、全體を海底に届くまで沈めて後引き上げる。海水が浸入した部分ではクロム酸銀が剝奪し色が消えてゐる。

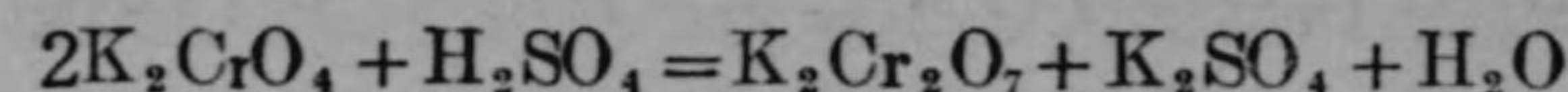
今圓筒の高さが50cmで、海水が40cmだけ浸入したとするとこの海底の深さx米は次のやうにして算出せられる。大氣の壓力を1氣壓とし又海水は深さ10米毎に1氣壓の壓力を増すものとして大略差支ない。海面上と海底とは温度は等しいものとし、最初圓筒内に封じ込まれた空氣に對しボイルの法則を適用すると、

$$1 \times 50 = \left(1 + \frac{x}{10}\right) \times (50 - 40)$$

$$x = 40 \text{ (米)}$$

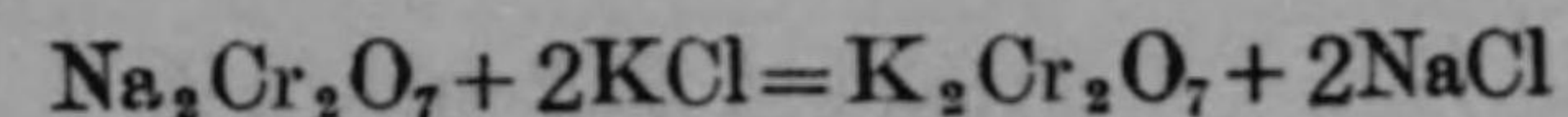
7. 重クロム酸カリ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

製法 ① クロム鐵礬からクロム酸カリの溶液を造り、これに硫酸を加へると重クロム酸カリの溶液に變る。



これから結晶させ、更に再結晶により精製する。

② 工業上ではクロム鐵礬に炭酸ソーダを加へて處理しクロム酸ナトリウムを造り、これに硫酸を加へて重クロム酸ナトリウムを造り、最後に鹽化カリの濃溶液を加へて熱すると重クロム酸カリの溶液を得、これを放冷して結晶として析出させる。



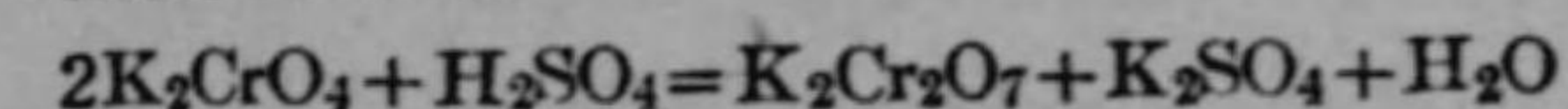
註——ナトリウムに比べてカリウムは遙かに高價であるから、途中はナトリウム鹽として順次變化させ最後にカリウム鹽に戻す方が經濟的に有利なのである。

注意 クロム酸 H_2CrO_4 と重クロム酸 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ との関係は

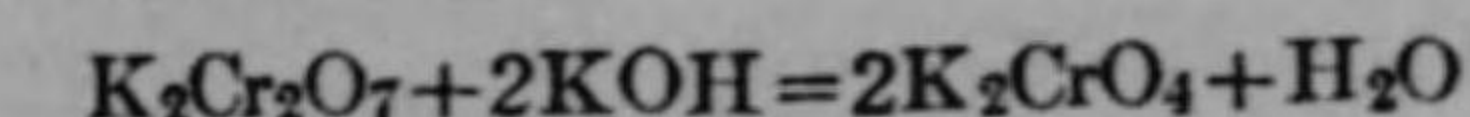
$$2\text{H}_2\text{CrO}_4 - \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

となつて居り、重クロム酸1分子はクロム酸2分子から水1分子を除いたものに當る。この兩者のカリウム鹽が K_2CrO_4 と $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ である。これによつて次の二つの反應がよく了解せられることと思ふ。

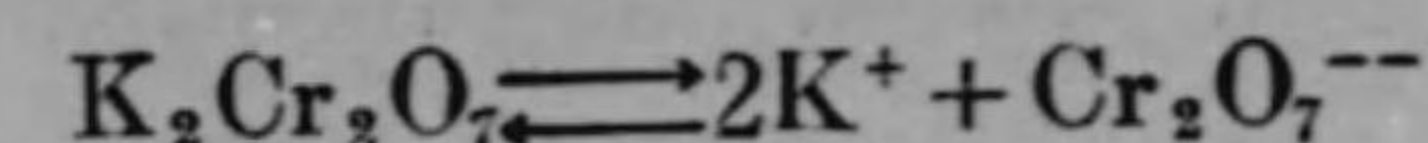
(1) クロム酸カリの黄色の溶液に硫酸を加へると重クロム酸カリの赤褐色の溶液に變る。



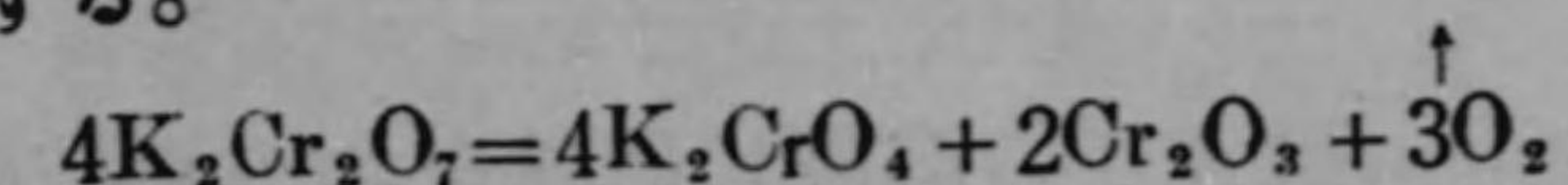
(2) 重クロム酸カリの溶液に苛性カリの溶液を加へるとクロム酸カリの溶液に變る。



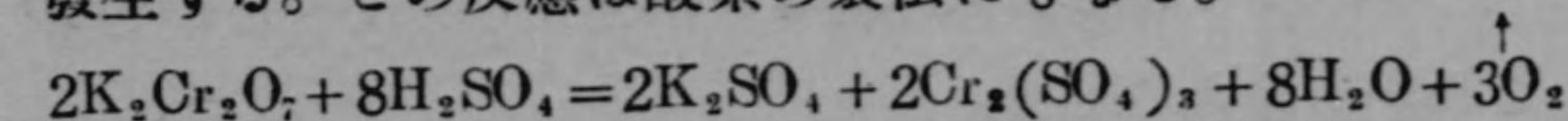
性質 ① 赤橙色の結晶である。② 水によく溶け、溶液内では次の電離により赤褐色の重クロム酸イオンを生ずる。



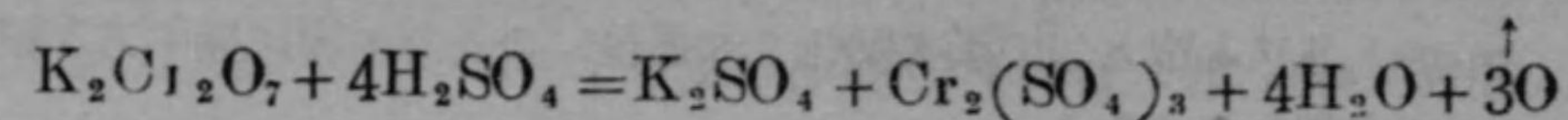
③ 重クロム酸カリを單獨に熱すると分解して酸素を發生する。



④ 重クロム酸カリに濃硫酸を加へて強熱すると酸素を發生する。この反應は酸素の製法にもなる。

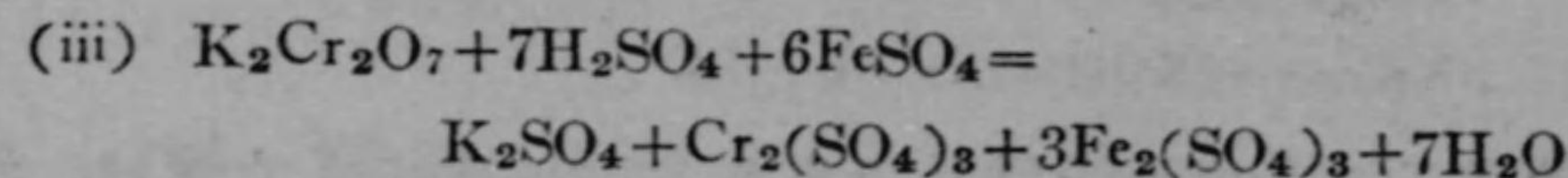
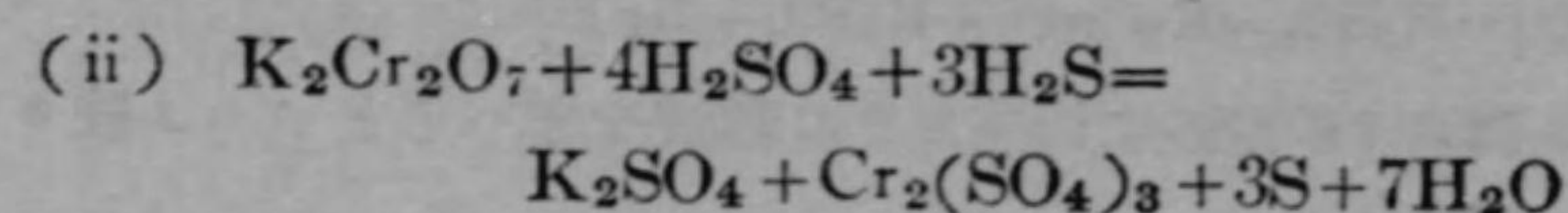
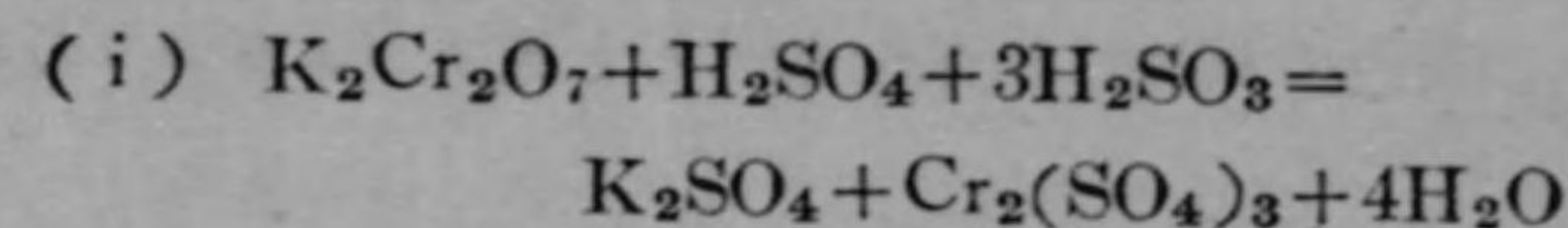


⑤ 還元剤が共に存在する場合には重クロム酸カリと濃硫酸の混合物は発生機の酸素を生じ強酸化剤となる。



この時重クロム酸カリの1分子に対して発生機の酸素3原子の割合に生ずる。

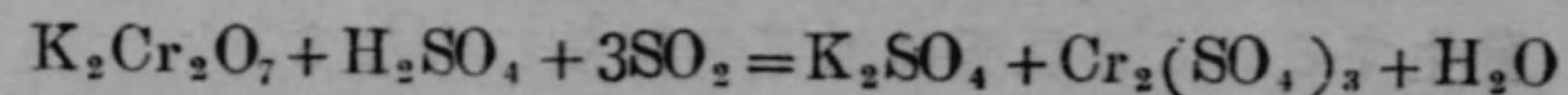
例 還元剤として (i) 亜硫酸, (ii) 硫化水素, (iii) 緑礬を用いた時の反応式を次に示す。



用途 ① 重クロム酸カリは單獨でも酸化剤となるが、多くの場合には濃硫酸との混合物を用ひる。これをクロム酸混合液といひ、強烈な酸化剤となる。② 染色術、印刷術、寫眞術に用ひ、又重クロム酸電池の消極剤とする。

8. クロム明礬 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

製法 ① 重クロム酸カリの溶液に硫酸を加へ亜硫酸ガスを通すと液の色が赤褐色から次第に緑紫色に變る。



これから結晶させる。

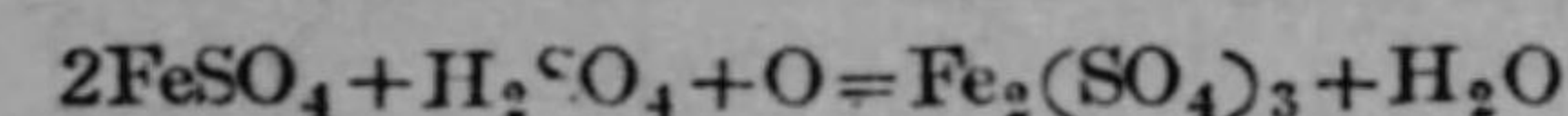
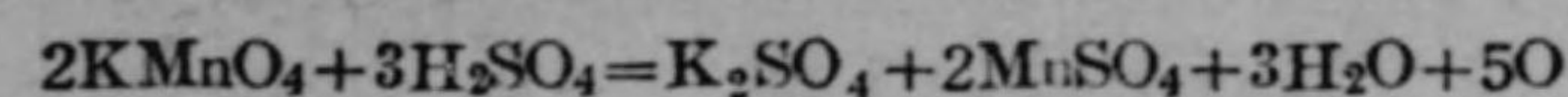
② クロム酸混合液を酸化剤として使用した廢液を放置するとクロム明礬の紫色の結晶を得る。

用途 媒染剤とし、又鞣皮術に用ひる。

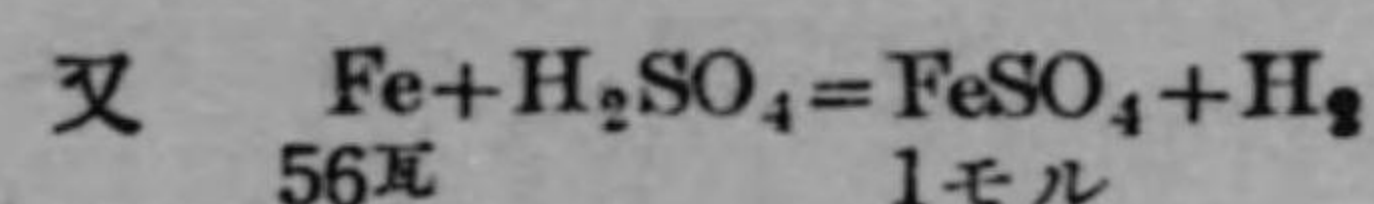
—— 問題 ——

問 1. 95%の鐵を含む銑鐵0.5瓦をとり空氣を遮斷しつゝ稀硫酸に溶かし、此處に得られたる硫酸第一鐵の硫酸性溶液を過マンガン酸カリの $\frac{1}{15}$ モル溶液にて滴定せんとす。その幾ccを要するか。 (臺工)

解 過マンガン酸カリと稀硫酸との作用により先づ発生機の酸素が生じ、之により硫酸第一鐵が酸化せられて硫酸第二鐵になる。



これにより FeSO_4 1モルを完全に酸化するには KMnO_4 $\frac{1}{5}$ モルを要することを知る。



銑鐵0.5瓦の中の鐵の量は $0.5\text{瓦} \times \frac{95}{100} = 0.475\text{瓦}$

これから得られる FeSO_4 の量は $\frac{0.475}{56}$ モル

これと作用する KMnO_4 の量は

$$\frac{0.475}{56} \times \frac{1}{5} \text{モル}$$

これを $\frac{1}{15}$ モル溶液とする體積は

$$\left\{ 1\text{立} \times \frac{0.475}{56} \times \frac{1}{5} \right\} \div \frac{1}{15} = 0.0255\text{立} \\ = 25.5\text{cc} \quad (\text{答})$$

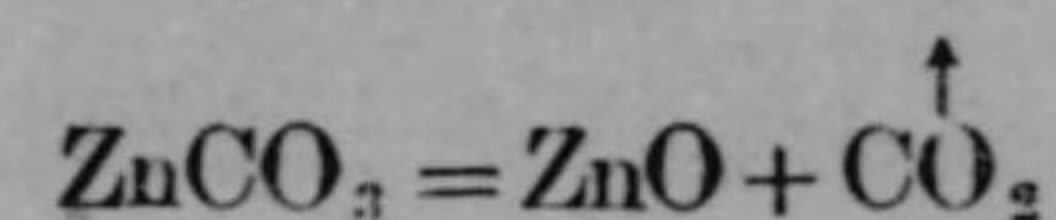
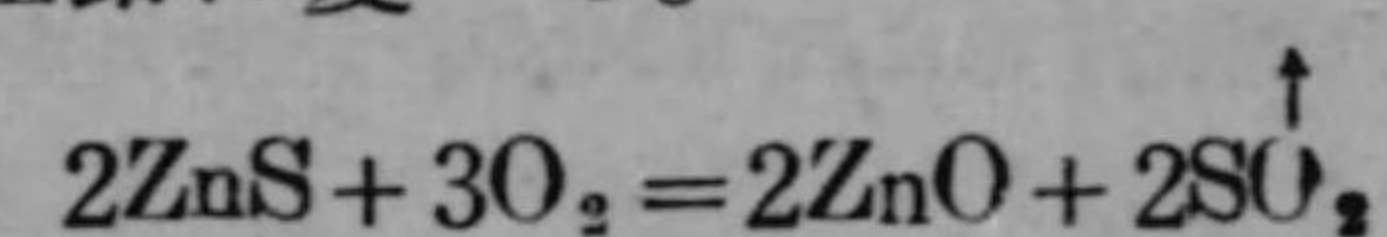
第七章

亜鉛, 錫, 鉛

1. 亜鉛 Zn 二價

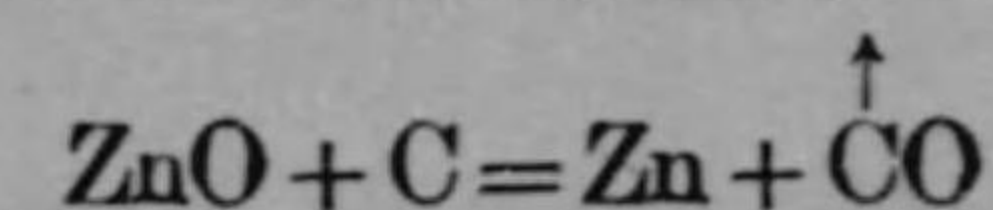
存在 亜鉛は可溶性鹽の形では存在しない。主なる鑛石は閃亜鉛鑛 ZnS , 菱亜鉛鑛 $ZnCO_3$, 紅亜鉛鑛 ZnO (Mn 或は Fe の酸化物を含む爲に紅色) である。

製法 ① 先づ鑛石を焼いて酸化亜鉛に變へる。

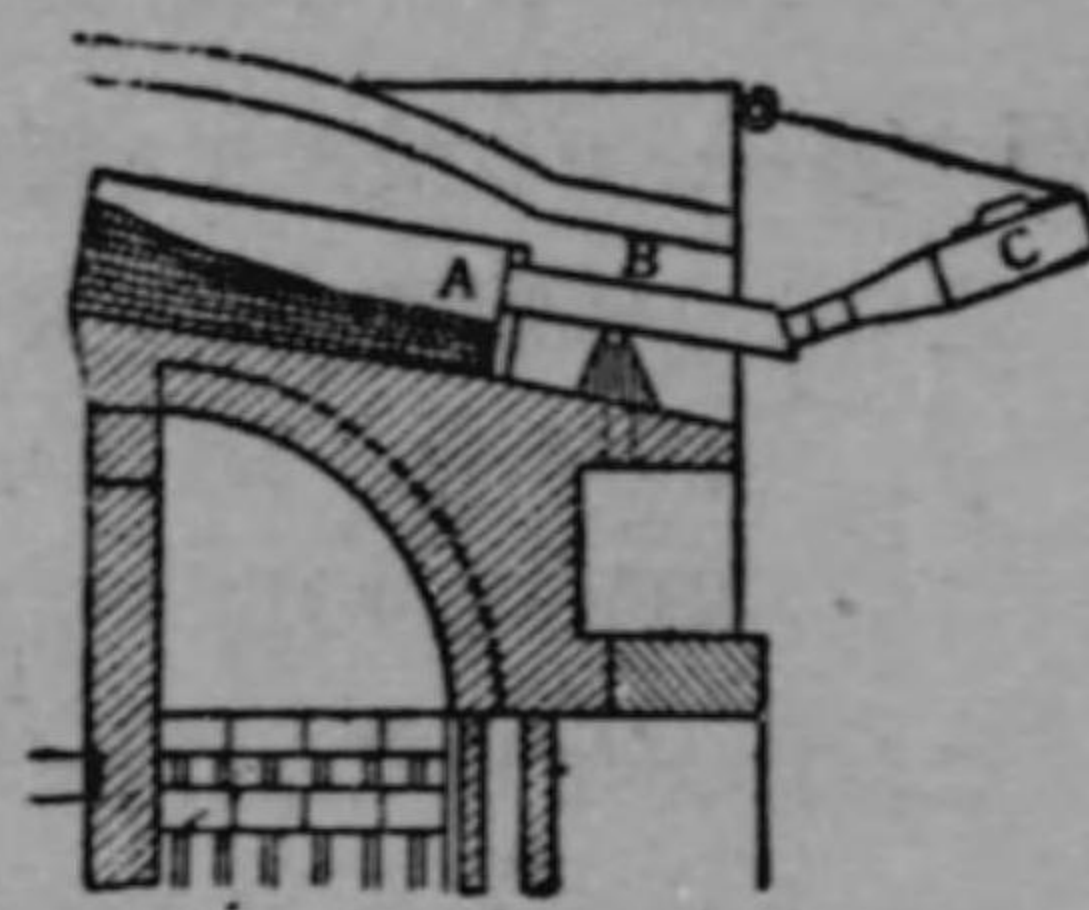


この酸化亜鉛を數十個併列して

あるレトルト内に入れプロヂューサーガスで強熱すると還元して亜鉛を生ずる。



その一部は熔融状態でレトルト内に溜り, 他の部分は亜鉛蒸氣となるからこれを凝縮器に導いて冷やすと粉末状の亜鉛を得る。



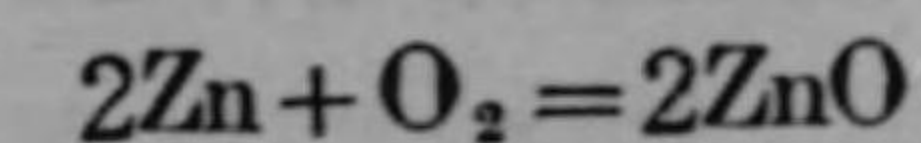
第118圖 亜鉛の製法

A. レトルト
B. レトルトの管
C. 凝縮器

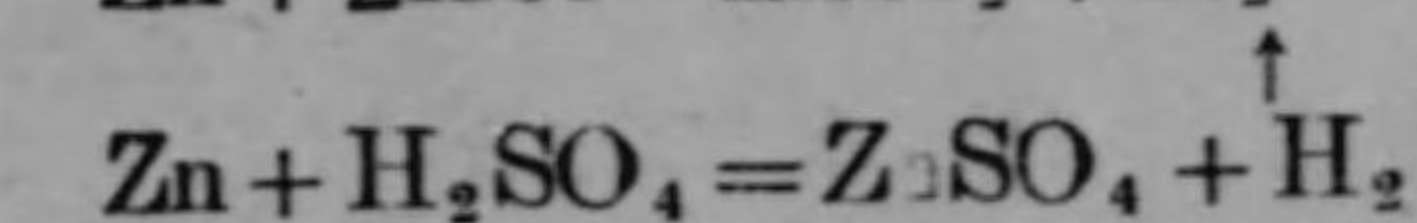
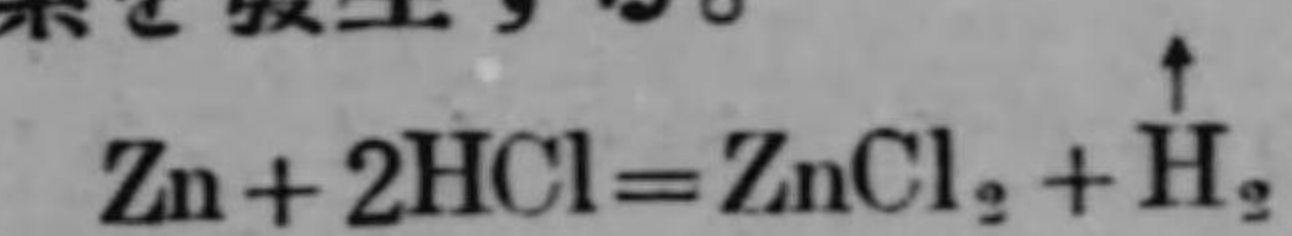
② 鑛石を焼いて酸化亜鉛となしこれを硫酸に溶かして硫酸亜鉛の溶液となし, その中に鉛板の陽極と亜鉛板の陰極とを浸して電氣分解を行ふと陰極に純亜鉛が析出する。

性質 ① 亜鉛は青白色の金屬で, 比重 7.1, 融點 420° で, 延性, 展性に乏しい。② 濕つた空氣の中では徐々に錆びて鹽基性炭酸亜鉛 $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$ の白い錆を生ずる。然しこの錆は質が緻密で内部を保護し, 錆は表面に止まる。

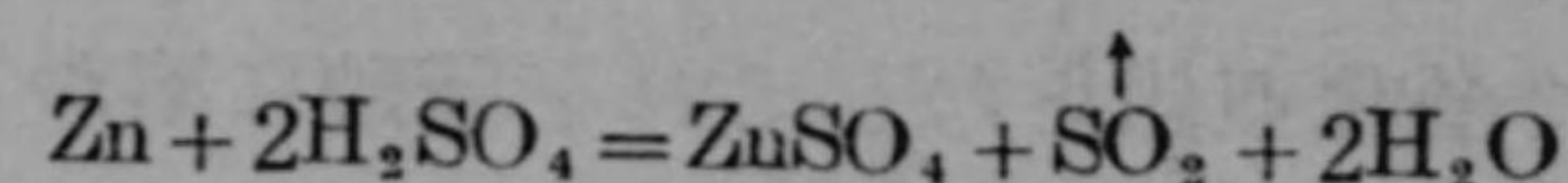
③ 亜鉛の粉末を空氣中で燃やすと烈光を放つて燃え酸化亜鉛に變る。



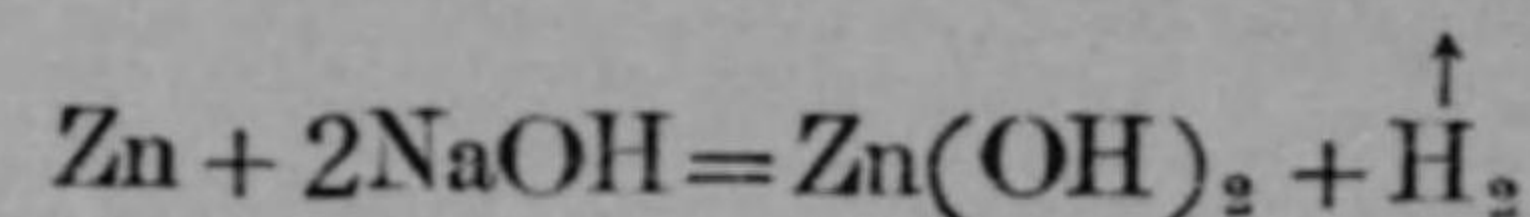
④ 純粹な亜鉛は硝酸とは烈しく反應して硝酸亜鉛に變るが, 鹽酸, 稀硫酸には殆ど作用されない。然し, 銅や白金等の他の金屬と接觸してゐる時は鹽酸, 稀硫酸と容易に作用する。(一種の電池を形成するからである。) 故に不純な亜鉛に鹽酸又は稀硫酸を注ぐと容易に反應して水素を發生する。



⑤ 亜鉛に濃硫酸を加へて熱すると烈しく反應して硫酸亜鉛と亞硫酸ガスを生ずる。



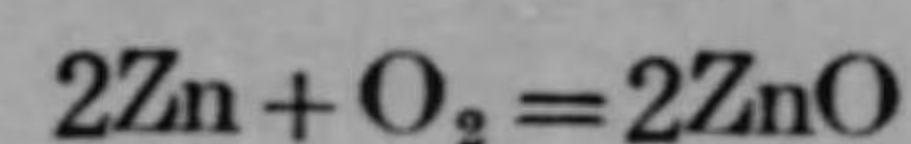
⑥ 亜鉛に苛性ソーダの濃溶液を加へて熱すると徐々に溶けて亜鉛酸ナトリウム Na_2ZnO_2 と水素を生ずる。



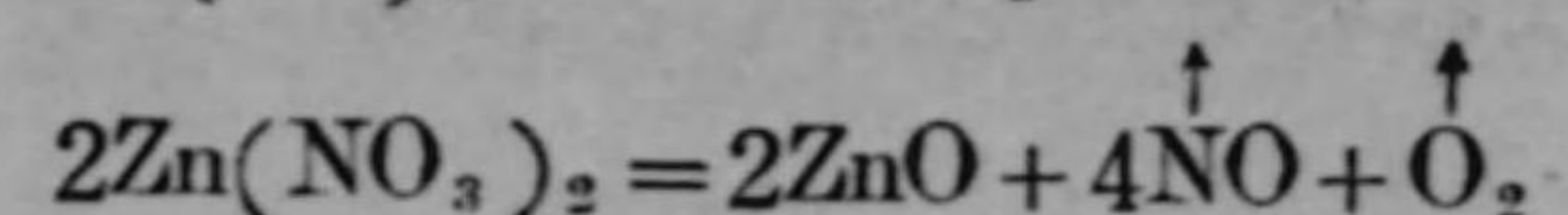
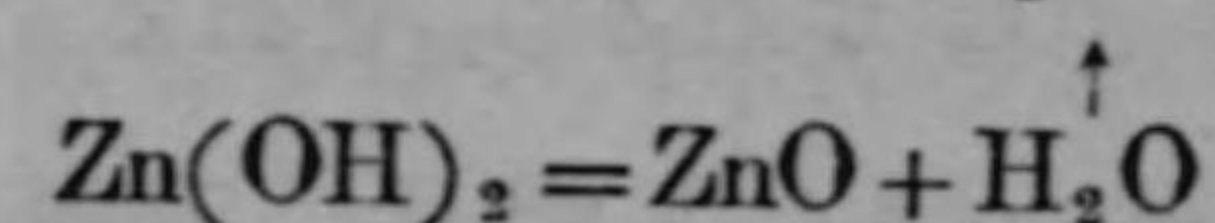
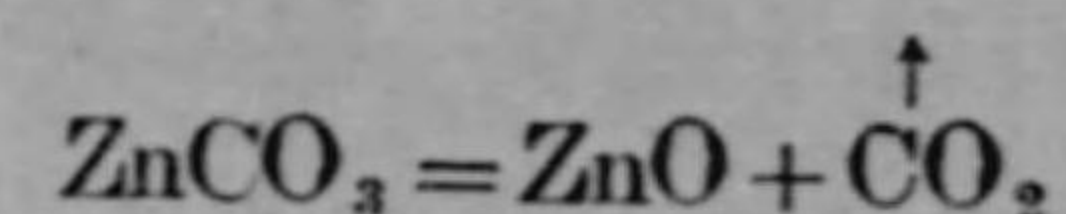
用途 ① 亜鉛板は各種の電池の極板にする。② 真鍮, 洋銀等の合金の成分として重要である。③ 粒状亜鉛は水素の製取に原料とする。④ 粉末状亜鉛は稀酸或は苛性ソーダ溶液と共に用ひて還元剤とする。⑤ 鐵板の表面に亜鉛を被せてトタン板にする。

2. 酸化亜鉛 (亜鉛華) ZnO

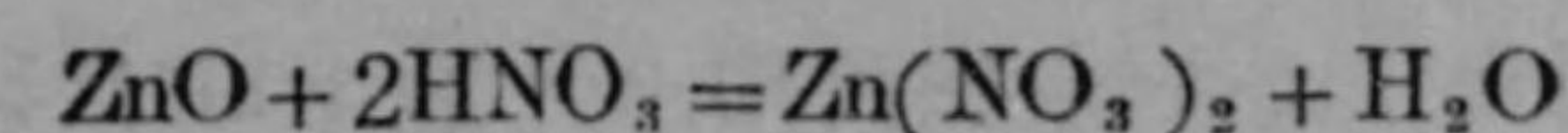
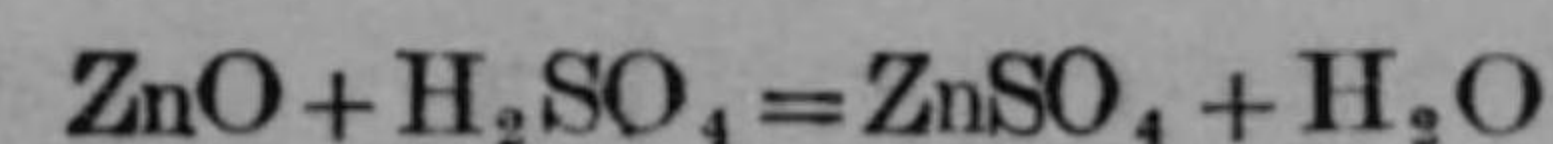
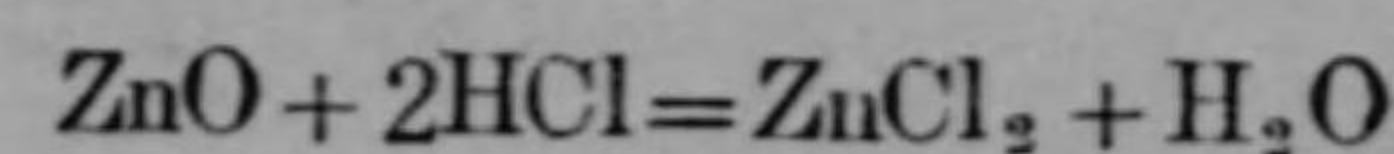
製法 ① 亜鉛を空气中で燃やすと酸化亜鉛を得る。



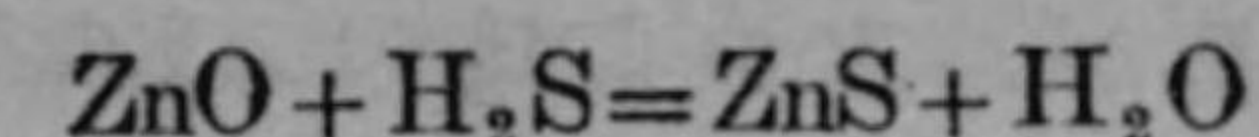
② 炭酸亜鉛, 水酸化亜鉛, 硝酸亜鉛を熱すると何れも分解して酸化亜鉛を生ずる。



性質 ① 酸化亜鉛は白色の粉末で, 熱すると黄色に變り, 冷やすと再び白色に復る。② 水には溶けないが, 殆ど凡ての酸に溶ける。



③ 硫化水素に遭ふと白色の硫化亜鉛に變る。



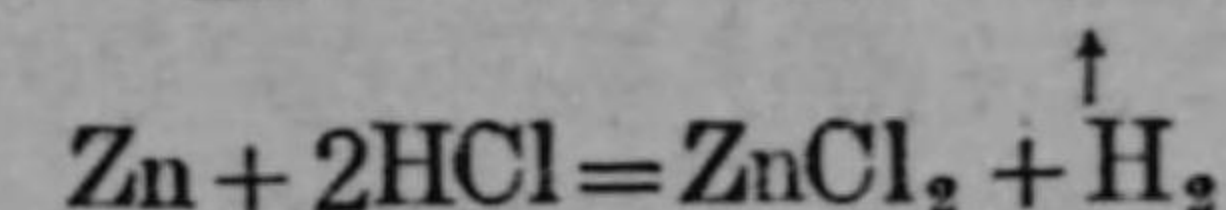
註 — この反應に於て, 色の變化は見られないが, 實質が變つてゐる。又, 金屬の硫化物にして白色を呈するものは硫化亜鉛が唯一つである。

用途 ① 白色顔料, 化粧用白粉の原料とする。硫化水素に遭つても黒變せず, 且無毒である點は優れてゐる。

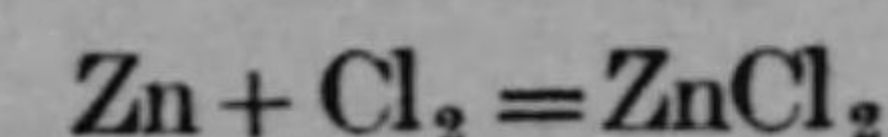
② 醫藥上に澱粉を加へて亜鉛華澱粉とする。

3. 鹽化亜鉛 $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

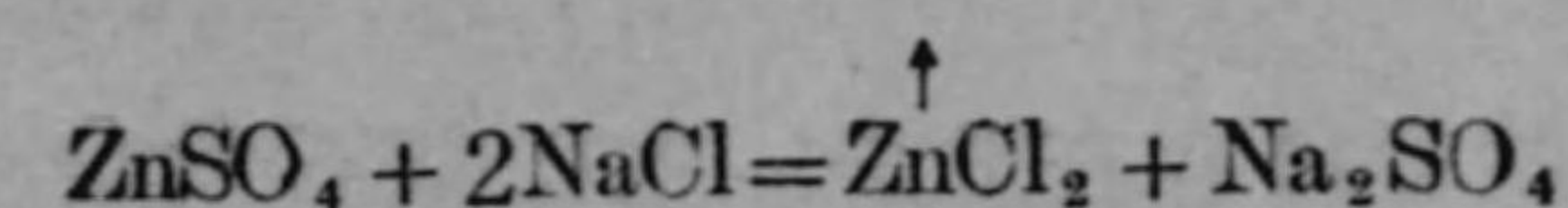
製法 ① 亜鉛屑を鹽酸に溶かしその溶液を蒸發し放冷すると鹽化亜鉛の結晶を得る。



② 亜鉛を鹽素氣流中で熱すると鹽化亜鉛を得る。

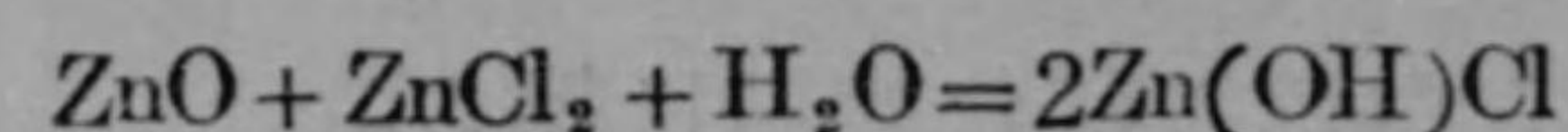


③ 硫酸亜鉛と食鹽の混合物を強熱すると生じた鹽化亜鉛は蒸氣になつて (沸點 730°) 溜出し後に硫酸ナトリウムが残る。



性質用途 ① 無色の結晶で, 潮解性あり, 水に甚だよ

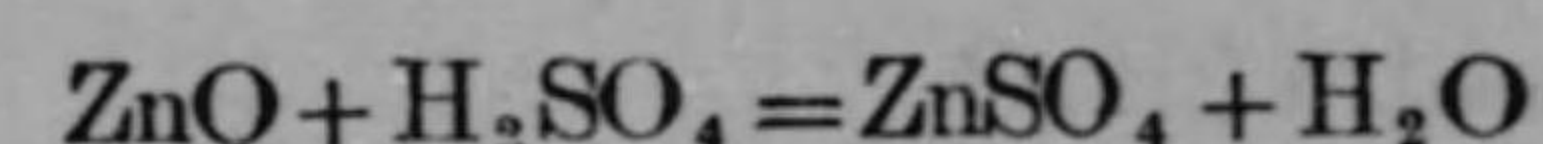
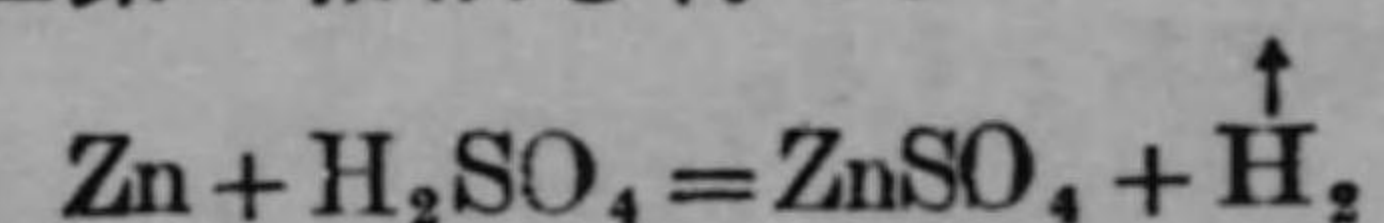
く溶ける。② 鹽化亜鉛の溶液に亜鉛華を加へると鹽基性鹽化亜鉛を造り固化するから齒科用セメントにする。



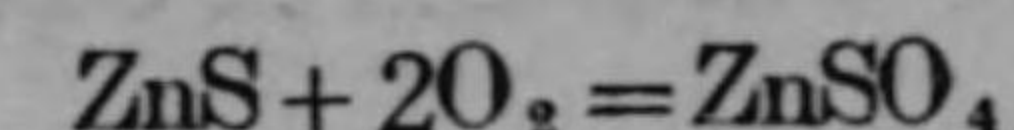
③ 金属の酸化物を溶かす性質があるから鐵附の除銹剤とする。④ 木材の防腐剤とする。

4. 硫酸亜鉛 (皓礬) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

製法 ① 亜鉛又は酸化亜鉛に稀硫酸を作用させると硫酸亜鉛の溶液を得る。



② 硫化亜鉛を空气中で焼くと硫酸亜鉛に變る。



性質 ① 無色の結晶で、水によく溶ける。② その溶液は滋味を有し、有毒であり、加水分解の結果酸性反應を呈する。

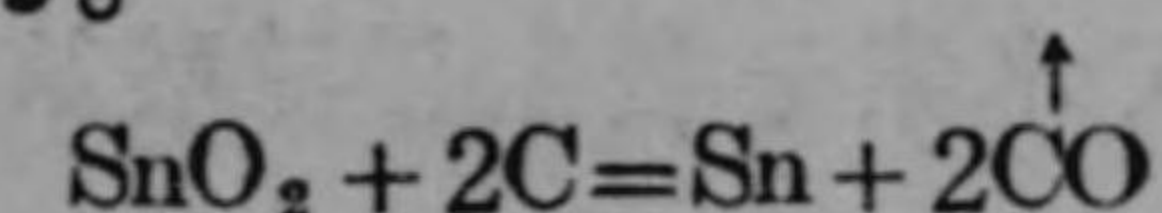
用途 ① 殺菌剤, 收斂剤, 木材の防腐剤とする。② 點眼薬とする。精錫水は硫酸亜鉛の0.5-1%を含む。

5. 錫 Sn 二, 四價

存在 天然に遊離状では存在せず, 主に錫石 SnO_2 として産出する。馬來半島, 蘭領バンカ島, 英國コーンウ

オール等は産地として有名である。

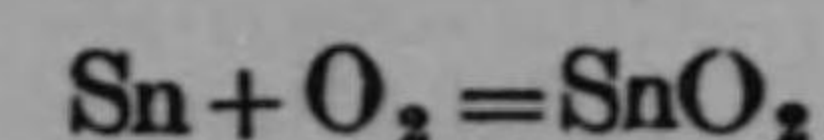
製法 錫石と石炭の混合物を反射爐で強熱すると錫を得る。



註——錫石は硫化錫を含む爲に灰黑色を呈し, その他硫化鐵, 黄銅鑛等を含み, 比重6.5である。冶金に當つては豫め鑛石を碎いて焼き, 硫黄分は亜硫酸ガスとして逃がし, 砒素分は亜砒酸蒸氣として別器に導いて凝縮させる。同時に生ずる硫酸銅を除く爲に原料を水洗し更に稀硫酸で洗へば酸化銅が除かれる。次に石炭と石灰とを加へて焼くと石英質と酸化鐵とは珪酸鐵, 珪酸カルシウムから成る鑛滓として浮び, 底に熔融状の錫を得る。

〔参考〕市販の錫で品質優良なものは不純物としてアンチモン, 鉛, 鐵を0.2%位含んでゐる。

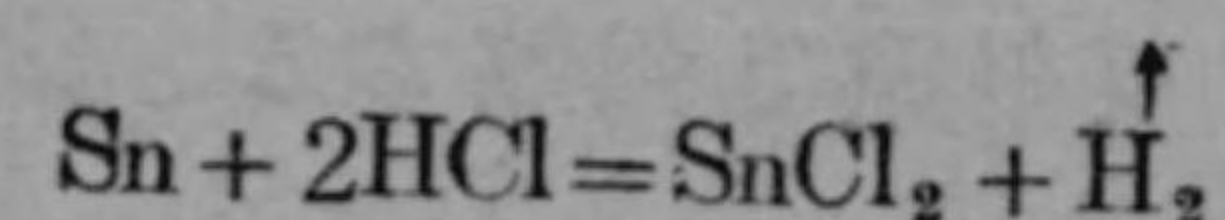
性質 ① 錫は銀白色の金属光澤を有し, 比重は7.3, 鉛よりは硬いが他の普通に見る金属よりは軟かい。重金属の中では融點が最も低く232°Cである。② 延性, 展性があり, 錫箔になるが, 200°C以上融點迄の温度では甚だ脆いからこの状態では碎いて細粉にすることが出来る。③ 錫は濕つた空气中でも錆びない。空气中で強熱すると白色の烈光を放つて燃え酸化錫になる。



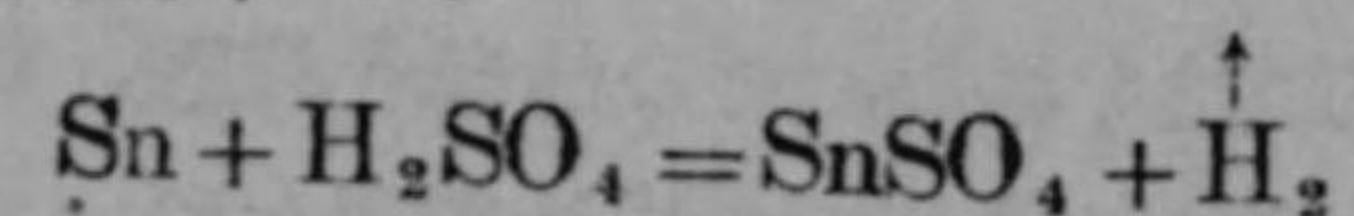
④ 錫は弱い酸や弱いアルカリには作用せられないが, 強酸や強アルカリには反應して溶ける。

(i) 錫に濃鹽酸を加へて熱すると水素を發生し鹽化第

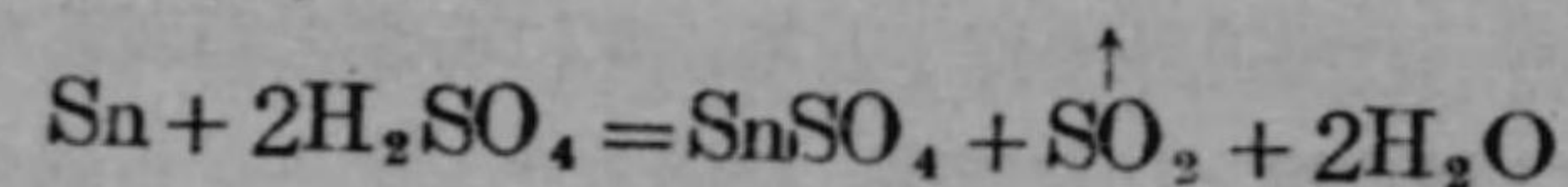
一錫を生ずる。



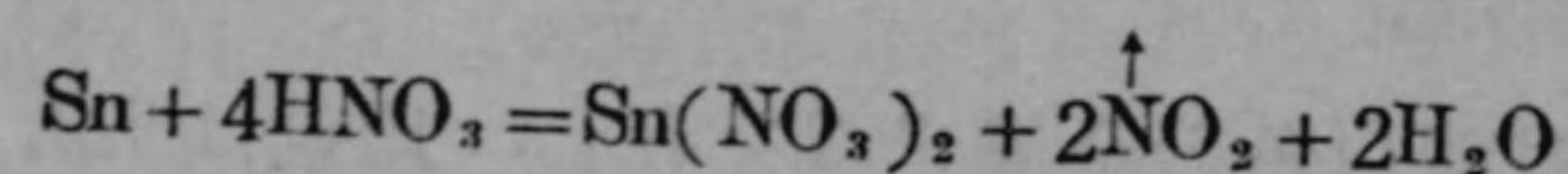
(ii) 錫は稀硫酸に徐々に溶けて水素を発生し硫酸第一錫を生ずる。



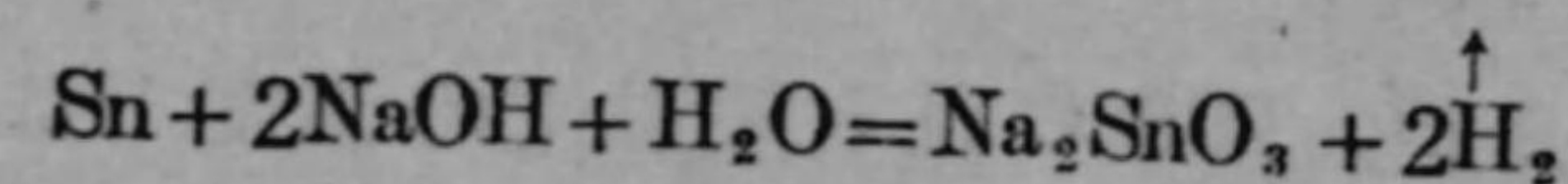
(iii) 錫に濃硫酸を加へて熱すると硫酸第一錫と亜硫酸ガスを生ずる。



(iv) 錫に濃硝酸を加へると過酸化窒素を発生して硝酸第一錫になる。



(v) 錫は苛性ソーダの濃溶液に溶けて水素を発生し、錫酸ナトリウムに變る。



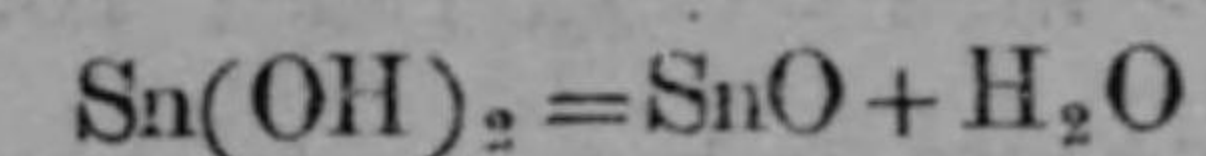
用途 ① 錫箔にして煙草や菓子の包装用とする。薄い鉛板の両面に非常に薄い錫箔を被せローラーで展ばしたのものもある。② 鐵の表面に被せてブリキにする。③ 諸種の貴重な合金の成分とする。

白鐵 (半田) 錫と鉛の合金で組成は廣い範圍で異り錫の量は66-33%である。

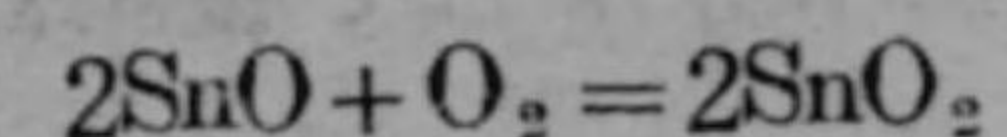
錫器 錫だけでは軟か過ぎるから鉛との合金にするが、鉛毒の危険があるから法律により鉛の量は10%以下に制限せられてゐる。

6. 酸化第二錫 SnO_2

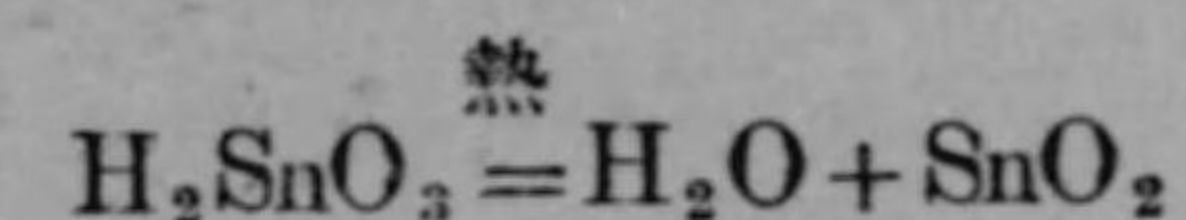
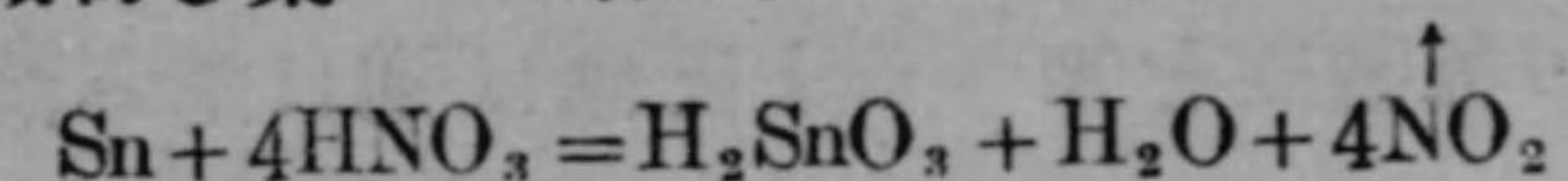
製法 ① 水酸化第一錫を空氣と絶つて強熱すると酸化第一錫が褐色の粉末として得られる。



これを空氣中で熱し續けると酸化第二錫に變る。

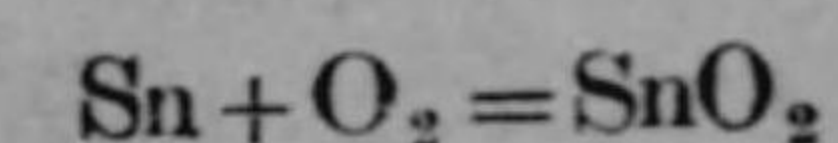


② 錫に濃硝酸を加へて熱して完全に反應させ、生ずる沈澱物を集めて灼熱すると酸化第二錫を得る。



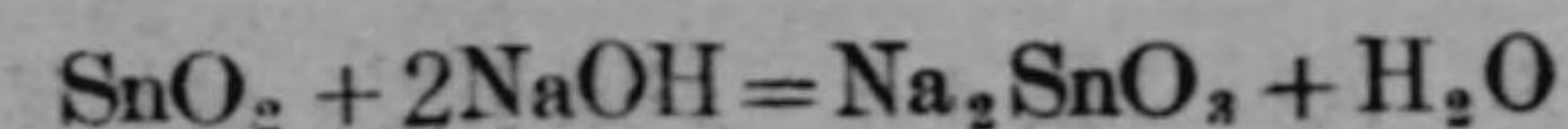
かくして得た酸化第二錫は熱い時は黄色を呈するが、冷えると無色になる。

③ 錫を空氣中で熱すると燃えて酸化第二錫になる。



これを錫灰といひ、白色粉末状である。

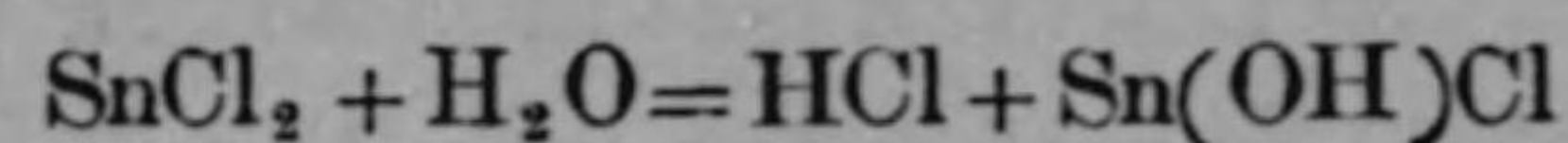
性質 ① 製法に應じ無色又は白色の固體であつて、水には溶けず、酸やアルカリに侵され難い。② 苛性ソーダと共に熔融すると錫酸ナトリウムを生ずる。



7. 鹽化第一錫 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

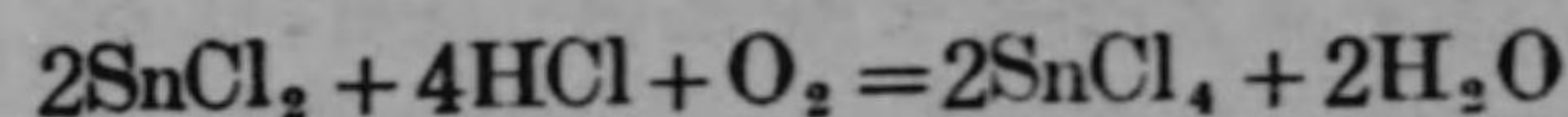
製法 錫に濃鹽酸を加へて熱し水素を發生させた残りの溶液を濃縮すると2分子の結晶水を伴ひ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶となつて析出する。

性質 ① 鹽化第一錫は無色の結晶で、熱すると 100°C で無水物となり、更に高温度では氣化する。② 水にはよく溶けるが、同時にその一部は加水分解して鹽基性鹽化第一錫の白色沈澱を生ずる。



然しこれに少量の稀鹽酸を加へると反應は逆に進み溶液は透明になる。

③ 鹽化第一錫の溶液を空氣中に放置すると鹽化第二錫に變る。この變化は加水分解によつて生じた鹽酸の存在の下に起るから、次の化學方程式で表はされる。



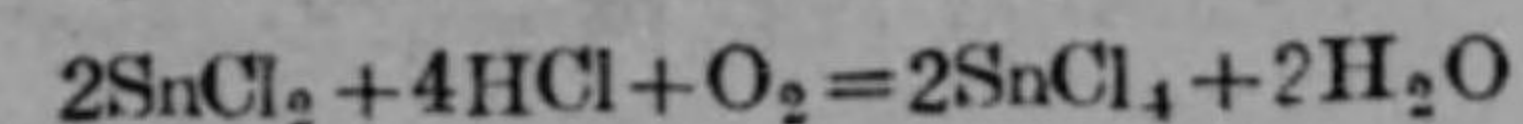
用途 ① 還元劑となる。② 錫鹽と稱し媒染劑に用ひる。

8. 廣義の酸化と還元

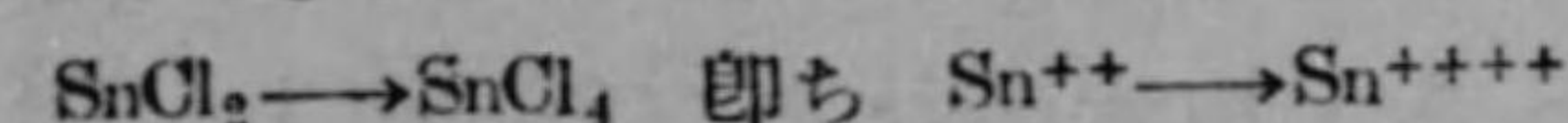
一般に陽イオンが原子價を増し従つて陽電荷を増すことを廣い意味の酸化といひ、反對に陽イオンが原子價を減じ従つて陽電荷を減ずることを還元といふ。同様に陰イオンが原子價を減じ従つて陰電荷を減ずることを酸化といひ、その逆を還元といふ。

【説明】 狹義の酸化及び還元とは元素が酸素と化合すること及び酸化物

が酸素を失ふことを指してゐる。廣義の酸化及び還元は直接に酸素が關係してゐないが、間接には關係してゐる。例へば上の反應

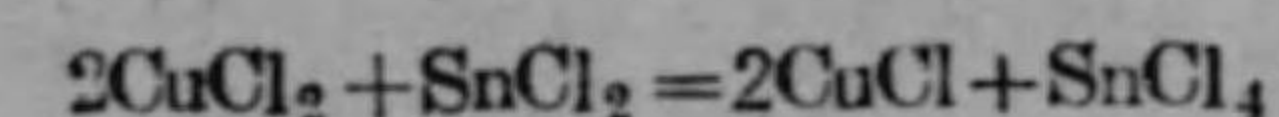
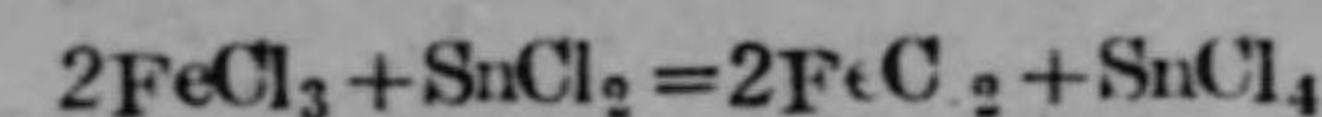


に於て、 $(2\text{SnCl}_2 + 4\text{HCl})$ が一旦 O_2 と化合したと考へればこれは狹義の酸化である。その上で $2\text{H}_2\text{O}$ が離れることは酸化でも、還元でもない。或は始めから O_2 と化合する爲に $(2\text{SnCl}_2 + 4\text{HCl})$ が 4H を失つたことは酸化であるとして考へてもよい。かくして酸化の結果として得られたものは 2SnCl_4 である。これを Sn だけに就いて見ると

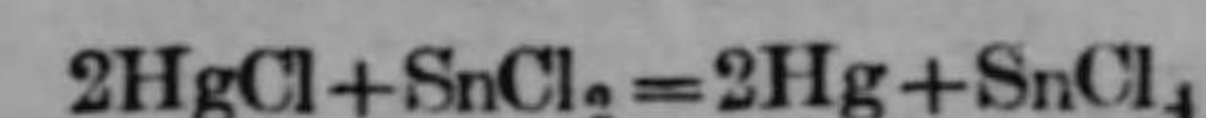
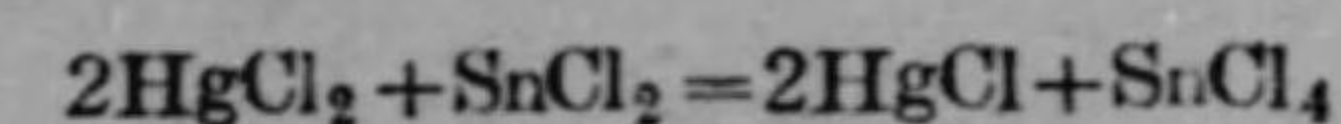


となり、廣義の酸化である。

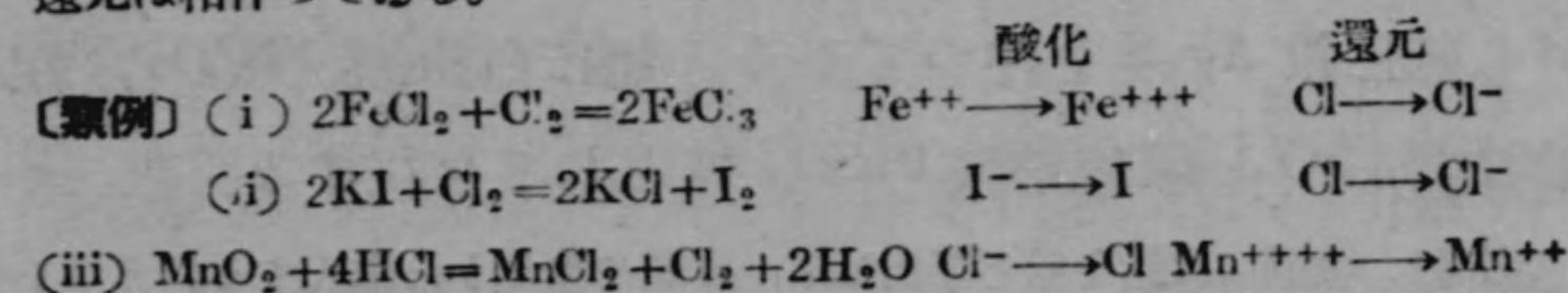
【例】 鹽化第一錫は廣義の酸化をして鹽化第二錫にならうとする傾向が強いから、これは廣義の還元劑である。事實上還元劑として作用する。例へば鹽化第一錫は鐵、銅の第二鹽化物を還元して第一鹽化物にする。



又、水銀の場合には鹽化第二水銀を還元して鹽化第一水銀に變へ、更にこれを還元して水にする。

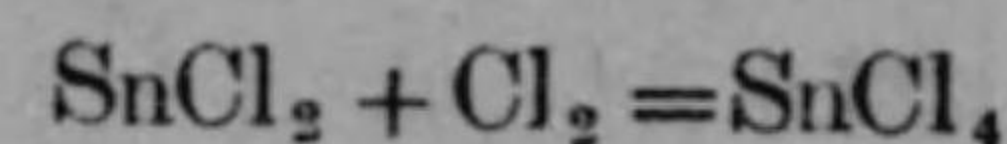
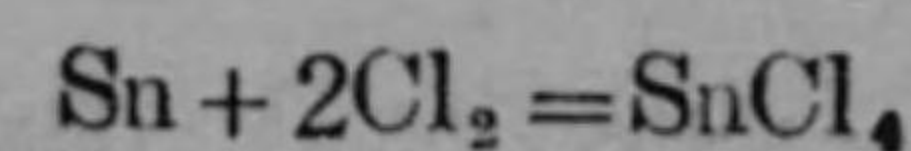


【注意】 この反應は錫及び水銀の檢出に利用せられる。又以上何れの場合に就いても $\text{Sn}^{++} \longrightarrow \text{Sn}^{++++}$ の酸化が起ると同時に他の金屬の還元が起り ($\text{Fe}^{+++} \longrightarrow \text{Fe}^{++}$, $\text{Cu}^{++} \longrightarrow \text{Cu}^+$, $\text{Hg}^{++} \longrightarrow \text{Hg}^+ \longrightarrow \text{Hg}$)、酸化と還元は相伴つてゐる。



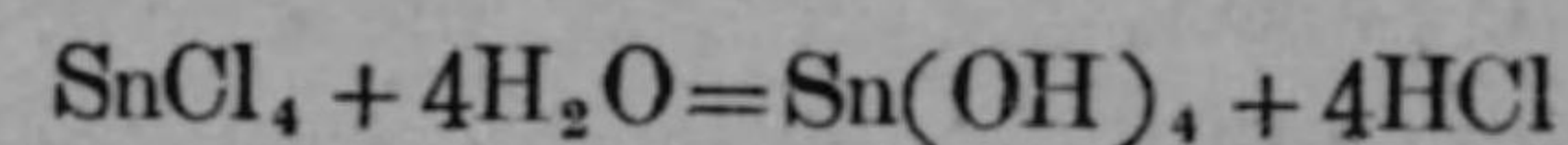
9. 鹽化第二錫 SnCl_4

製法 粒状の錫或は鹽化第一錫に乾いた鹽素を通すと鹽化第二錫を得る。



性質 ① 鹽化第二錫は無色の、發煙性の液體であつて沸點は114°Cである。蒸溜により容易に精製せられる。

② 少量の水を加へると抱水鹽化第二錫 $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の結晶となる。これは水によく溶け、その溶液を放置すると加水分解の結果錫酸 H_4SnO_4 (水酸化第二錫 $\text{Sn}(\text{OH})_4$) の溶液を生ずる。



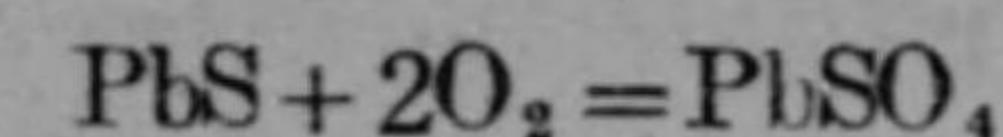
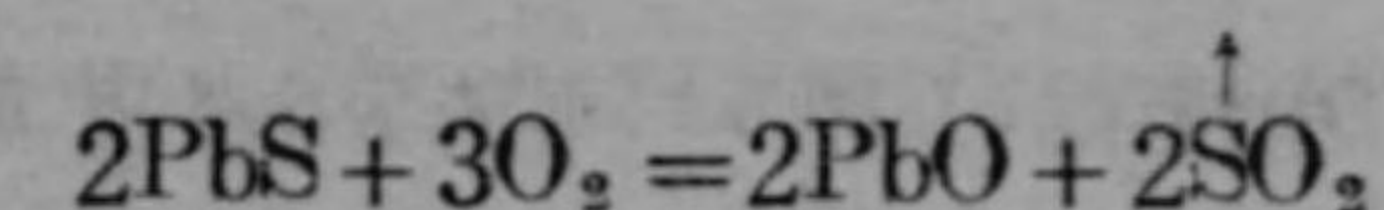
用途 含水結晶の $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及び錯鹽の $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ の形で媒染劑とする。

10. 鉛 Pb 二, 四價

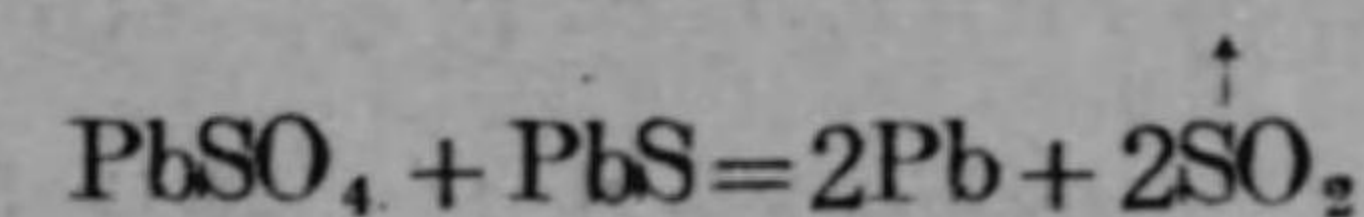
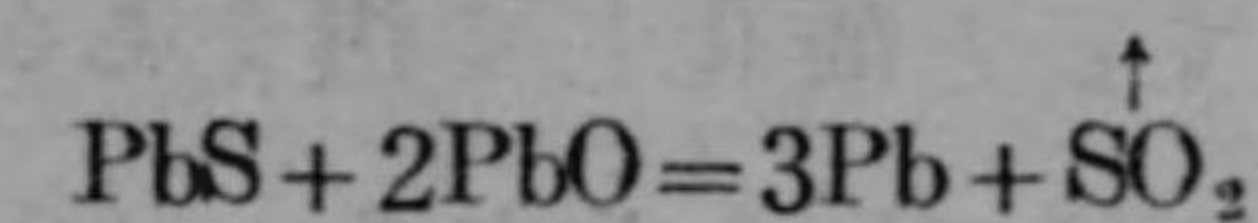
存在 天然に遊離状では存在しない。主な鑛石は方鉛鑛 PbS である。これは黒色の光澤ある結晶で常に微量ながら硫化銀 Ag_2S を伴つてゐる。他に白鉛鑛 PbCO_3 , 紅鉛鑛 PbCrO_4 , 硫酸鉛鑛 PbSO_4 等として存在する。

〔参考〕 我國には鉛を殆ど産出せず、米國や濠洲から輸入する。

製法 ① 方鉛鑛を反射爐に入れ、空氣を通じ乍ら焼いてその一部を酸化鉛と硫酸鉛に變へる。

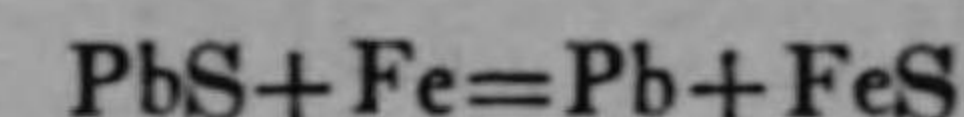


この時、空氣の供給を絶つて高温度に強熱すると硫化鉛は酸化鉛及び硫酸鉛と反應して還元し鉛を生ずる。



かくして得た熔融状の鉛を容器に流し取り、これに石炭の粉末を加へて攪拌し多少残つてゐる酸化鉛をも還元し去つた後に型に入れてナマコ形にする。

② 鑛石が土質を伴ふ場合には、珪酸鉛を生ずるから上の方法は不適當である。この時は鑛石に鐵、骸炭、石灰石を加へて小さい鼓風爐内で熔融すると

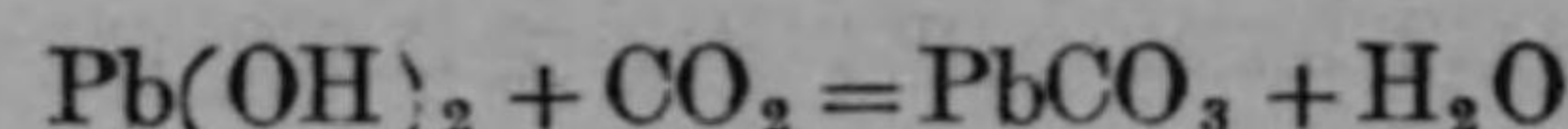
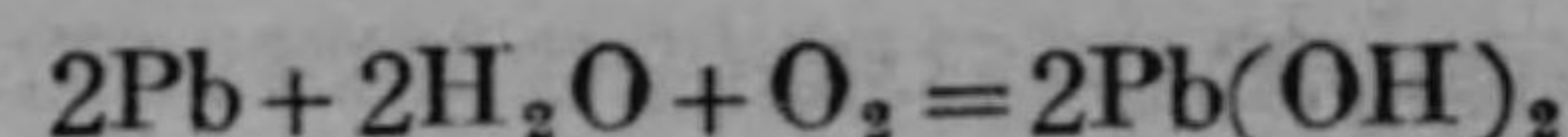


により鉛を生じ、無水珪酸は珪酸鐵から成る鑛滓として除かれる。

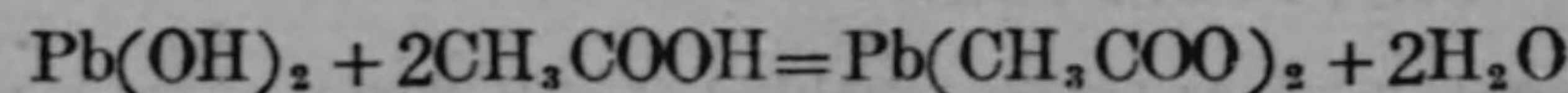
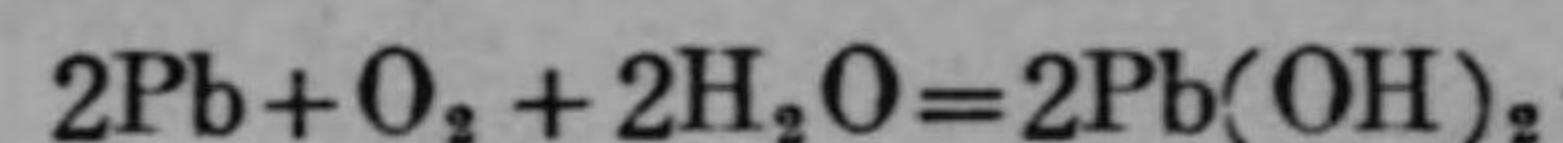
性質 ① 鉛は灰白色の金屬で、比重は11.3で、融點は326°Cである。軟かい金屬であるが僅かでも他の金屬を混ぜると非常に硬くなる。

② 延性、展性は比較的乏しく、鍛鐵に似た鍛鍊性がある。

③ 乾いた空氣中では表面だけに薄く酸化鉛 PbO を生じるに過ぎない。濕つた空氣中では表面が容易に變化し、



鹽基性炭酸鉛 $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$ の白い錆で被はれるがこれは質が緻密で内部を保護するから錆は表面だけに止まる。④ 鉛を空気中で強熱すると酸化して燃えるが條件次第で酸化鉛 PbO 或は鉛丹 Pb_3O_4 を生じる。⑤ 鉛は稀硝酸と稍々烈しく作用して硝酸鉛を生じ、酸化窒素を發生する。鹽酸、硫酸に對しては濃いものと熱しても殆ど作用を受けない。但し細粉狀の鉛は作用する。このやうに酸に侵され難い鉛ではあるが、空氣又は酸素が存在する場合には水酸化第一鉛を生ずるから稀鹽酸、稀硫酸は勿論のこと、醋酸のやうな弱酸にでも侵される。



用途 ① 水道の鉛管、ガス管、化學實驗室の流し場、硫酸製法の鉛室等にする。② 蓄電池の極板として重要である。③ 白鐵、散彈、活字金、可融金等の合金の主成分とする。

散彈の製法 鉛に無水亞砒酸と木炭を加へて熔融すると散彈を得る。これは鉛の中に0.5%の砒素を含む。底に多數の小孔を穿つた鐵製容器の中に熔融狀の散彈合金を入れたものを高塔の上に置き、その下方に硫化ナトリウムの溶液を置く。熔融物は小孔から一定少量宛落下し、表面張力の爲に球形となり溶液中に落ちて

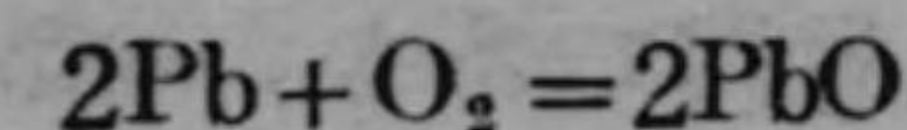
凝固する。この時散彈の表面に硫化鉛の薄層を生じ防錆となる。かくして得た球狀の散彈には尙細い尖起が附いてゐるから、螺旋面を轉がらせて角を取り、更に石墨粉を塗りつける。

上水道鉛管と衛生 鉛の可溶性の鹽は凡て人體に甚だ有毒である。故に上水道を運搬するのに鉛管を用ひることは危険ではないか、これに就いて一考する。蒸溜水は通常酸素を溶かし込んでゐるから直ちに鉛管の内壁を腐蝕して水酸化鉛を生じこれが水中に溶け込む。然し豫め蒸溜水を沸騰させ酸素を十分追ひ出して置けば危険は解消する。軟水は硫酸鹽や炭酸鹽を含まず酸素を含んでゐるから鉛を溶かし込み危険である。硬水は一旦は鉛を溶かすが、カルシウム及びマグネシウムの硫酸鹽及び炭酸鹽を含む故に管の内壁を硫酸鉛及び炭酸鉛の薄層で被ひそれ以上鉛が溶け出すことを防ぎ危険はない。

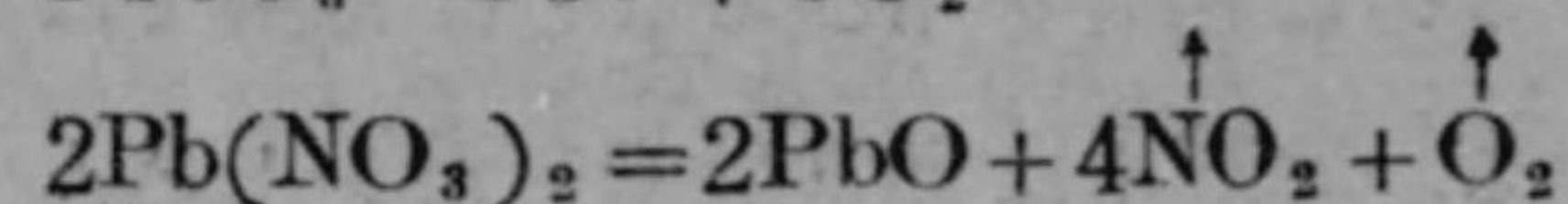
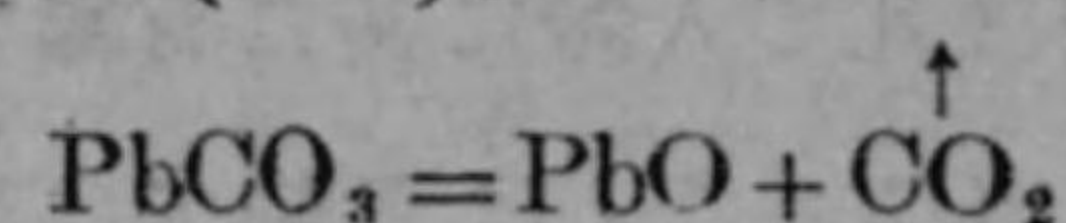
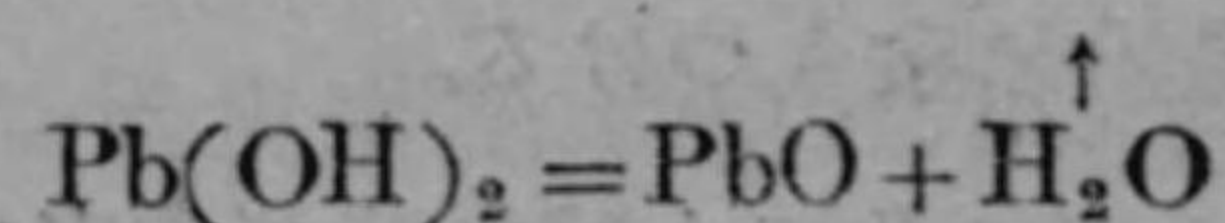
11. 酸化鉛 (密陀僧) PbO

注意 鉛の酸化物には酸化鉛 PbO 、過酸化鉛 PbO_2 、鉛丹 Pb_3O_4 の三種類がある。これ等の中酸化鉛が最も普通で、鉛鹽は凡てこれを母體として造られる。鉛丹の中の鉛の原子價は $\frac{8}{3}$ 價としてもよいが、硝酸に對する反應などから推定すると $\text{PbO}_2 \cdot 2\text{PbO}$ と見做し第一鉛と第二鉛とが固く結合したものと考へる方が便利である。

製法 ① 鉛の細粉に點火して空氣を送ると燃えて酸化鉛に變る。大規模には灰吹法に於て熔融狀の鉛に空氣を吹きつけて酸化鉛を造る。

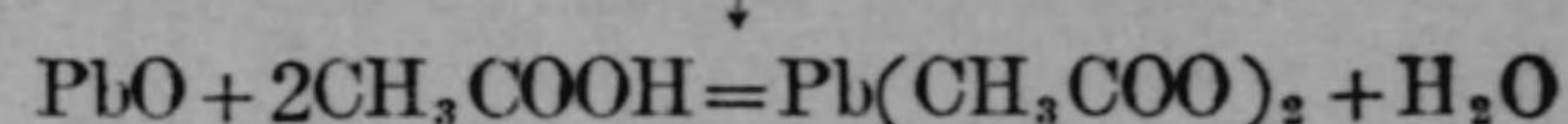
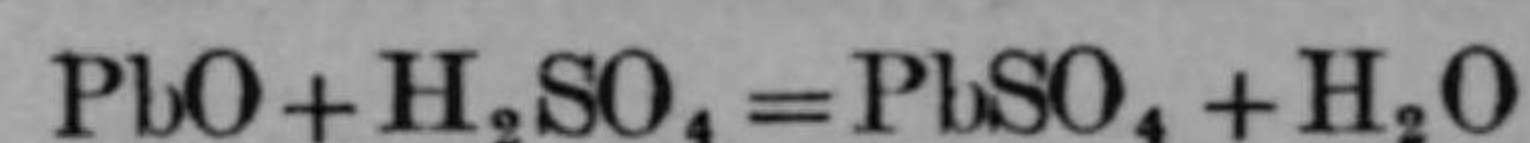
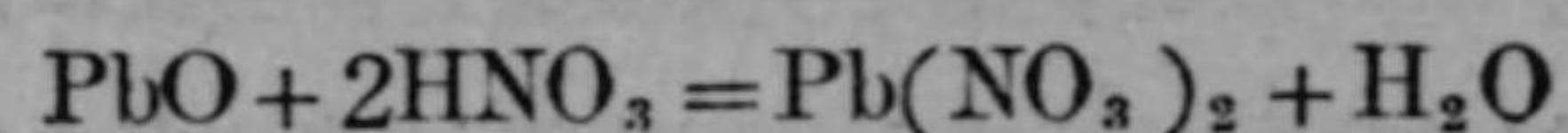
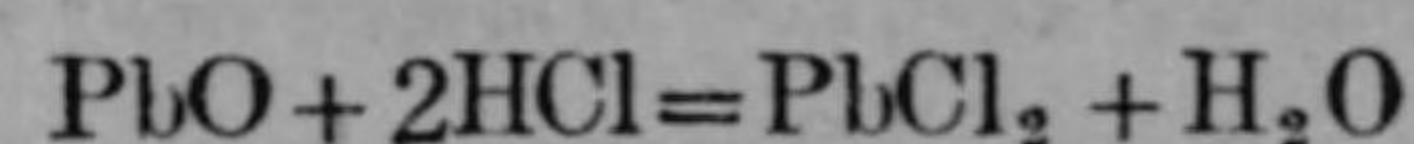


② 水酸化鉛、炭酸鉛、硝酸鉛を強熱すると分解して酸化鉛を生ずる。



③ 過酸化鉛及び鉛丹を熱して分解しても得られる。

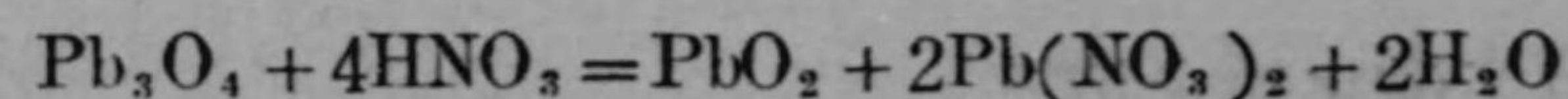
性質 ① 淡黄褐色の粉末で、水には溶けない。② 任意の酸と反応してその鹽を造る。



用途 ① 各種の可溶性鉛鹽、鉛丹、鉛硝子、瑠璃、蓄電池の極板等の製造原料とする。② 黄褐色の顔料となり、亞麻仁油を混ぜてペンキにする。

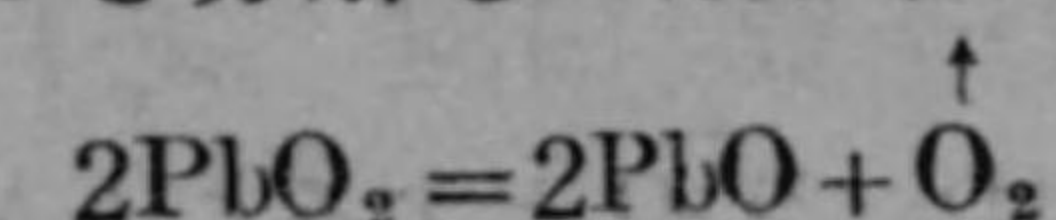
12. 過酸化鉛 (二酸化鉛) PbO_2

製法 鉛丹に稀硝酸を作用させると過酸化鉛の沈澱を生ずるから、濾過によつてこれを集め、水洗する。

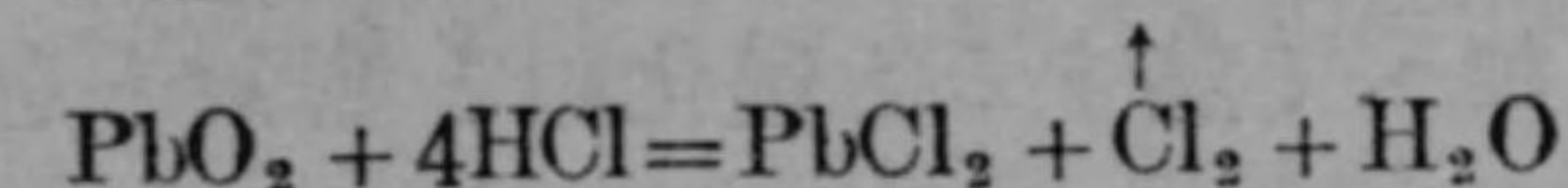


性質 ① 黒褐色の粉末で電氣の良導體である。② 熱

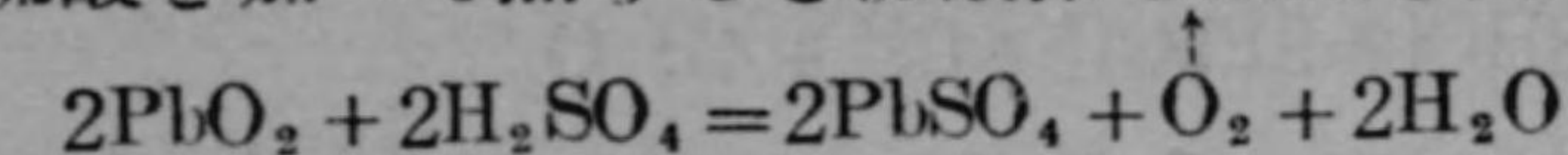
すると分解して酸化鉛と酸素になる。



③ 濃鹽酸を加へて温めると鹽化鉛と鹽素を生ずる。



濃硫酸を加へて熱すると硫酸鉛と酸素を生ずる。

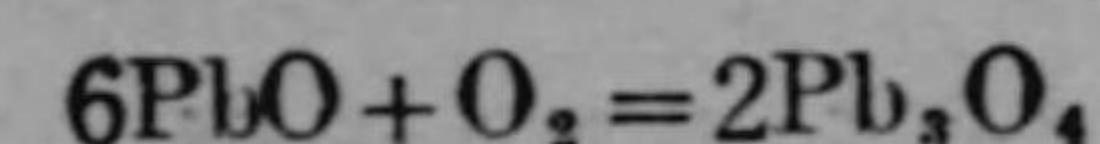


注意 過酸化鉛 PbO_2 の Pb は四價であるが、これが酸と作用して鹽を造る時には常に還元して二價の Pb として鹽を造る。

用途 ① 酸化剤として重要である。② 蓄電池の化學作用に於て重要な役割を演じる。

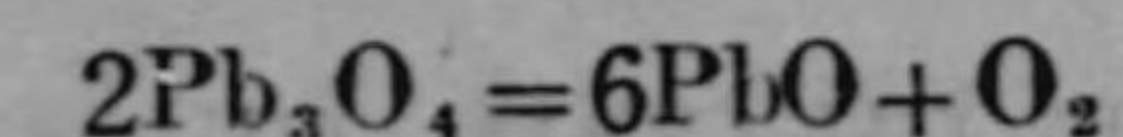
13. 鉛丹 (光明丹) Pb_3O_4

製法 酸化鉛に空氣を十分に供給し乍ら 350°C に熱すると鉛丹を生ずる。

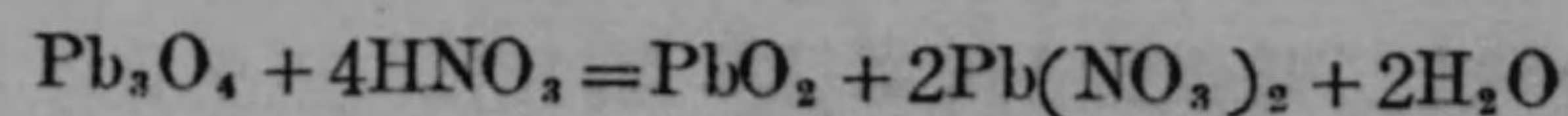


同一の條件の下に鉛白を熱すると一層美しい色のものが得られる。

性質 ① 鮮赤色の重い粉末である。② 鉛丹を 550°C 以上に熱すると分解して酸化鉛と酸素になる。

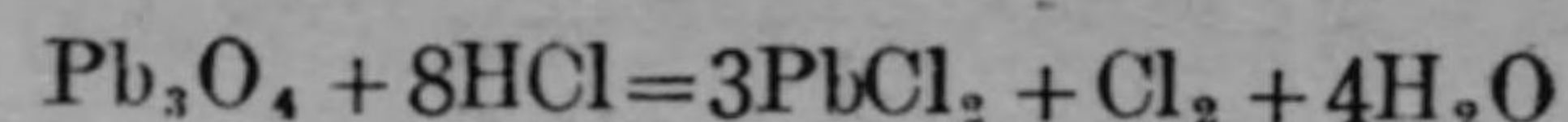


③ 鉛丹に稀硝酸を加へて熱すると過酸化鉛を沈澱し、硝酸鉛の溶液を得る。



註——この反應に基き鉛丹の分子式を $\text{PbO}_2 \cdot 2\text{PbO}$ とすることが出来る。

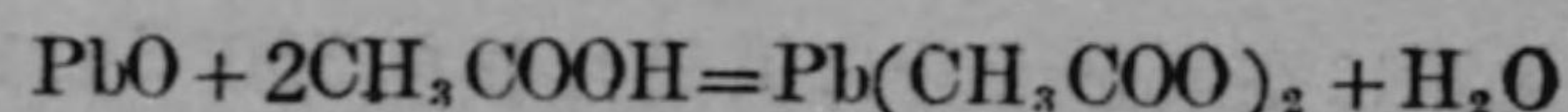
④ 鉛丹に濃鹽酸を加へて熱すると鹽化鉛と鹽素とを生ずる。



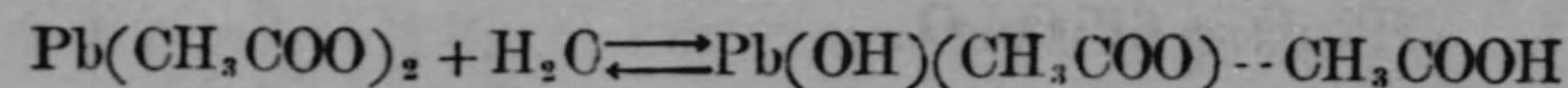
用途 ① 酸化劑となる。② 重要な赤色顔料であつてペンキにし、又鉛硝子の製造原料とする。

14. 醋酸鉛(鉛糖) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

製法 酸化鉛を醋酸に溶かし、その溶液を濃縮すると醋酸鉛の結晶を得る。



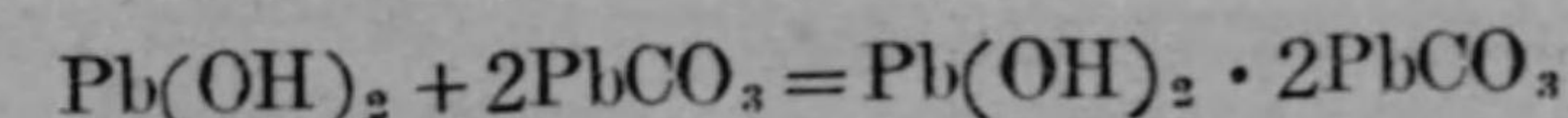
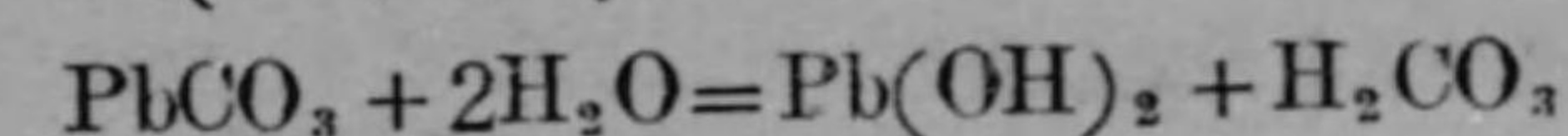
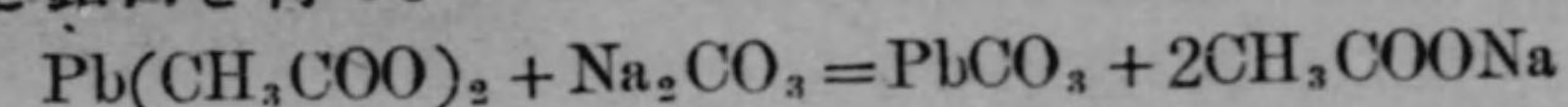
性質 ① 無色の結晶で、水によく溶ける。その溶液は甘味を呈するから、鉛糖とも呼ばれるのであるが、これは他の可溶性鉛鹽と同様に甚だ有毒である。② 水溶液内では加水分解の結果不溶性の鹽基性醋酸鉛を生じて白く濁つてゐるが、これに僅かに醋酸を加へると再び透明になる。



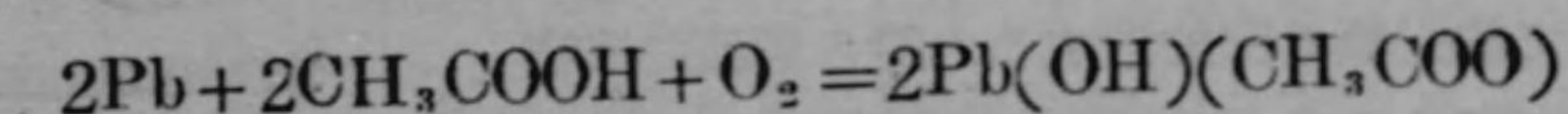
用途 ① 染色術に用ひる。② 醫藥上に收斂劑、奄法劑として用ひる。

15. 鉛白(鹽基性炭酸鉛) $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$

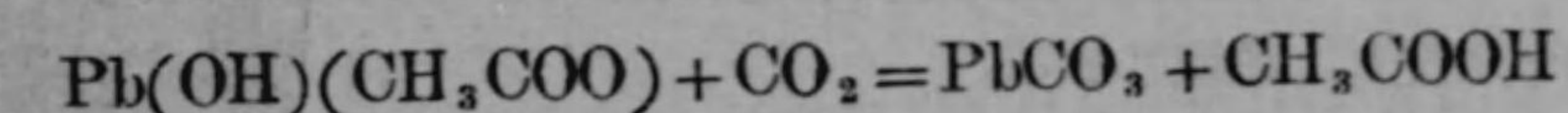
製法 ① 醋酸鉛の溶液に炭酸ソーダの溶液を加へると先づ炭酸鉛を生じ、これと其の一部が加水分解して生じた水酸化鉛とが結合して $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$ の組成を持つた鹽基性炭酸鉛を沈澱する。これを集めて水洗し乾かすと鉛白を得る。



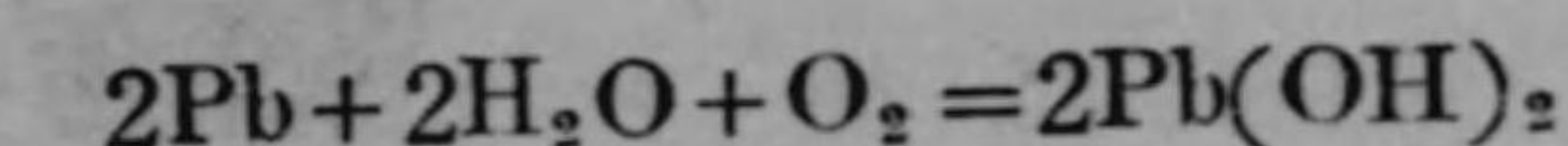
② 空氣を供給し乍ら鉛に醋酸蒸氣を作用させると鹽基性醋酸鉛を生ずる。



これに炭酸ガスを通じると炭酸鉛を生ずる。



又同時に



により水酸化鉛を生じてゐるので、溶液中で結合して $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$ となり鉛白を沈澱する。

〔參考〕鉛白は重要な白色顔料であつて以前は白粉の成分として盛に使用せられた。従つて我國でも昔から特殊な方法で鉛白を製造し、又和蘭法、佛蘭西法等があり何れも原理は上記のものと同じである。參考までにそれ等の製法を述べるが己に何れも時代後れのものである。

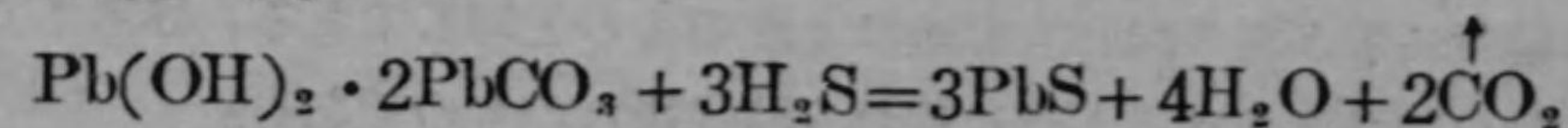
(i) 日本古來の法 籠の上に酢を入れた甕を置き、その上に數段の棚

を設け鉛板を巻いたもの數十個を置き、全體を桶側で圍む。そこで酢を温めると醋酸蒸氣が発生し空氣中の酸素や水蒸氣と共に鉛に作用してその表面に鹽基性醋酸鉛の白膜を生ずる。適當時を見計らつて炭火を盛にし炭酸ガスを発生させると鉛の表面は鹽基性炭酸鉛の白膜に變る。そこで鉛板を取り出し、白膜を剥ぎ落して水洗し、乾燥すると鉛白を得る。以上の全工程に約3週間を要する。

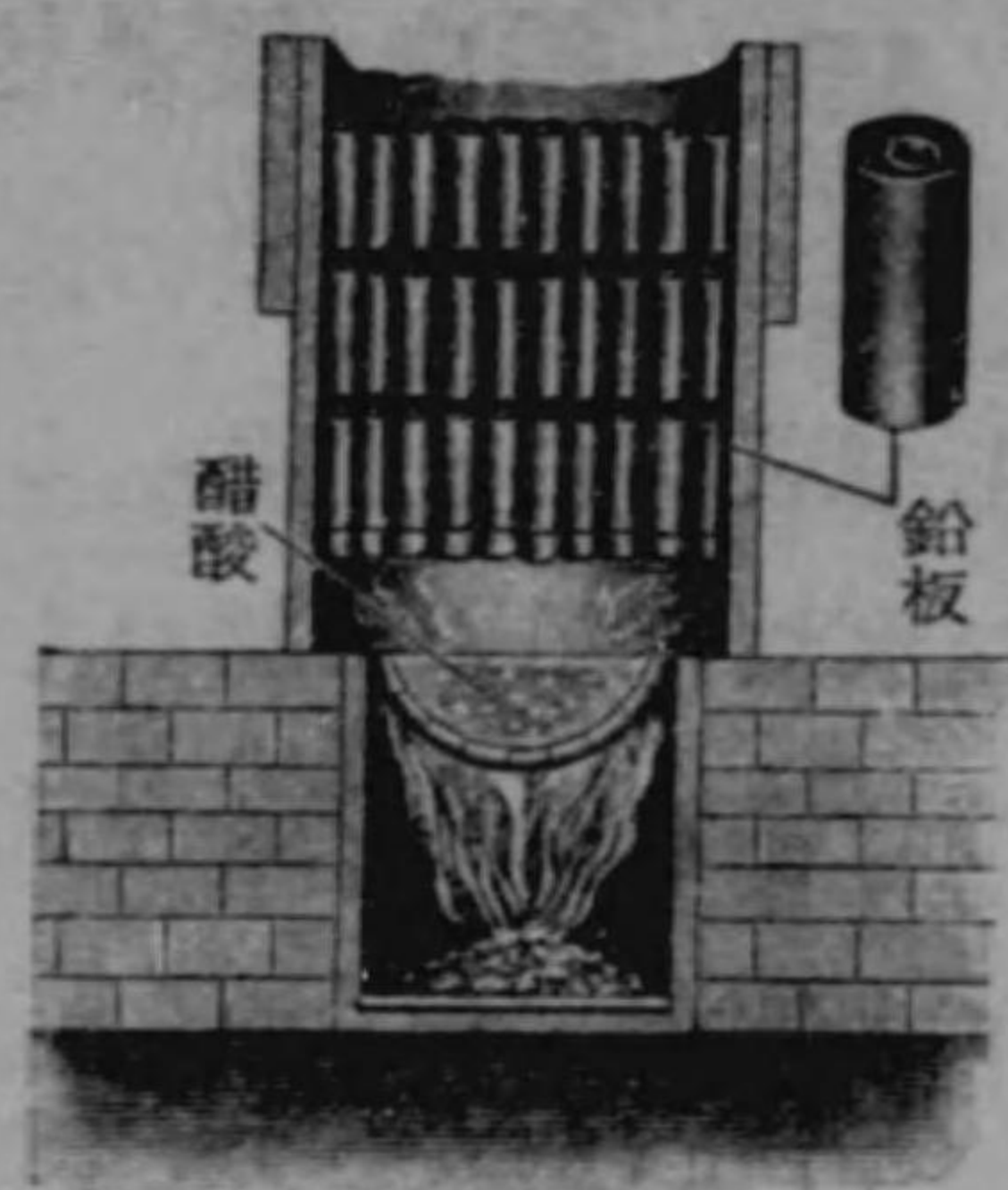
(ii) 和蘭法 底に酢を入れた陶器製の容器に螺旋狀に巻いた鉛板を入れ、鉛板で蓋をする。このやうな容器數十個を煉瓦製の小屋の中に置きその周圍に馬糞や腐つた獸皮等(腐敗すると炭酸ガスを出す)を填める。かくして約三個月間放置すると鉛の表面に緻密な鉛白が厚く生じてゐる。そこで鉛板を取り出して水車で碎き未變化の鉛を取り除き、残つた鉛白を水洗し、乾燥させる。

(iii) 佛蘭西法 鉛糖の溶液に密陀僧を加へて煮沸し鹽基性醋酸鉛を作り、これに炭酸ガスを通すと鉛白が沈澱する。

性質 ① 鉛白は白色の重い粉末であつて、水には溶けない。② 人體に甚だ有毒である。③ 硫化水素に觸れると硫化鉛を生ずる爲に黒色に變る。



[參考] 美人が鉛白粉を顔に塗つて硫黄温泉に入つたら、どんな結果に



第119圖
鉛白の製法



第120圖
和蘭法の容器

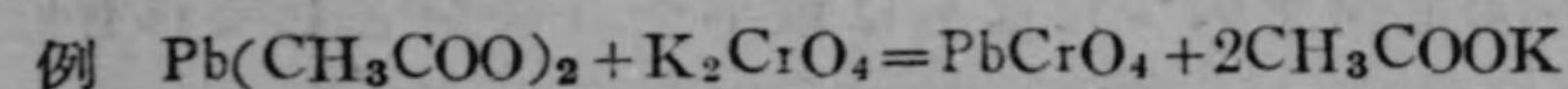
なるか、想像するだけでも吹き出すではありませんか。

用途 鉛白は古來貴重な白色顔料であつて、繪具、ペンキ等の原料として盛に用ひられる。

化粧用白粉に就いて 白粉といへば凡て鉛白であると思つたのは昔のことであつて、現今では化粧用白粉に鉛白を用ひることは法律で禁止してある。それは鉛白は皮膚を通じて體內に入れば可溶性鉛鹽に變つて猛烈な鉛毒を起し、又鉛白製所工場の職工が鉛毒に罹るからである。尙都會の空氣中では微量の硫黄分の爲に黄色乃至褐色に變る缺點もある。それにも拘はらず、鉛白が賞用せられたのは他の白色顔料(亜鉛華、硫酸鉛、硫酸バリウム等)に比べて遙かに被覆力が大即ちノビがよいからである。現在では鉛白は化粧用白粉以外の目的には矢張り用ひられて居り、化粧用白粉には酸化チタン TiO_2 が盛に用ひられてゐる。

鉛の檢出法 ① 鉛鹽は硫化水素に遭ふと硫化鉛 PbS を生じて黒變する。

② 鉛鹽の溶液にクロム酸カリの溶液を加へると、クロム酸鉛の黄色沈澱を生ずる。



③ 鉛の化合物に炭酸ソーダを混ぜ、木炭に穿つた穴の中に填め吹管によつてブンゼン燈の還元焰を吹きつけると鉛が遊離する。

16. イオン化傾向

水溶液内に浸した金屬は凡て陽イオンとなつて溶液内に入らうとする傾向を持つて居る。この性質を**イオン化傾向**とふい。

金屬の種類に應じて自らイオン化傾向に程度の相違が

ある。凡ての金属をイオン化傾向の順序に列べた表を電化列といふ。概して金属の比重が小さい程イオン化傾向が大きい。

電化列 Cs, Rb, K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Cr, Mn,
Zn, Cd, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, (H), Bi, As, Cu, Hg,
Ag, Pt, Au, Ir, Rh, O;

註——水素だけは例外で非金属元素であるが、陽イオンを生ずる點は金属と共通であるから便宜上電化列の中に入れねばならない。

イオン化傾向の相違に基づく化学的現象

金属は水銀以外は凡て固体であるが、その金属の原子が一旦陽電荷を帯びて陽イオンになつたならば最早や固体でも液体でもなく眼に見えない形となつて溶液中に存在することとなる。反対に溶液中の金属イオンが何等かの原因によつてその陽電荷を失つたならば最早やイオンとしては存在せず金属の単体の固体又は結晶として溶液外に出て來るのである。

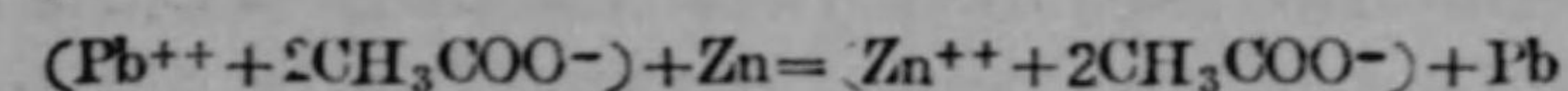
今 A, B 二種の金属がありイオン化傾向は A の方が B よりも大きいとする。金属 B の鹽の溶液を考へる。勿論この中には電離の結果金属 B の陽イオンが生じてゐる。この中へ金属 A を浸すと、A は B イオンの陽電荷を奪ひ取り溶液の中に入つて陽イオンとなりその代りに B イオンは単体金属に變つて溶液外に析出する。この現象は A と

B の電化列に於ける位置が離れてゐる程著しい。

逆に A の鹽の溶液中に金属 B を浸しても B の陽イオンを生ぜず又金属 A が析出することもない。

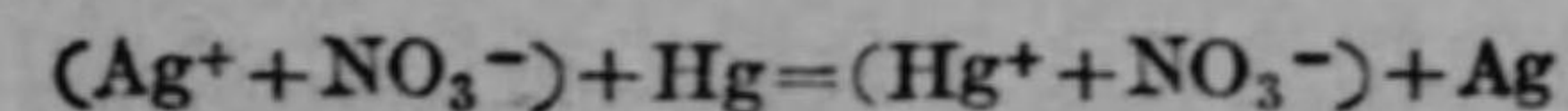
〔實驗 1〕 Zn と Pb 鉛糖の透明な溶液を造り、その中に亜鉛の一片を吊して放置すると、亜鉛は次第に溶け込みその代りに亜鉛の残片上に鉛の結晶が附着する。その形が樹枝状をなす故にこれを鉛樹といふ。

この現象は次のイオン方程式で表はされる。



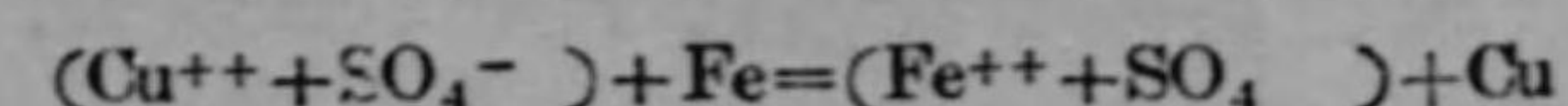
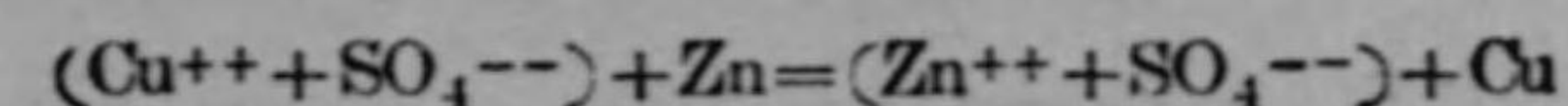
又は $\text{Pb}^{++} + \text{Zn} = \text{Pb} + \text{Zn}^{++}$

〔實驗 2〕 Hg と Ag 硝酸銀の水溶液中に水銀の小滴を沈めて置くと水銀の一部は第一水銀イオンとなつて溶液の中に入り水銀の残部の上に銀の美しい結晶を生ずる。

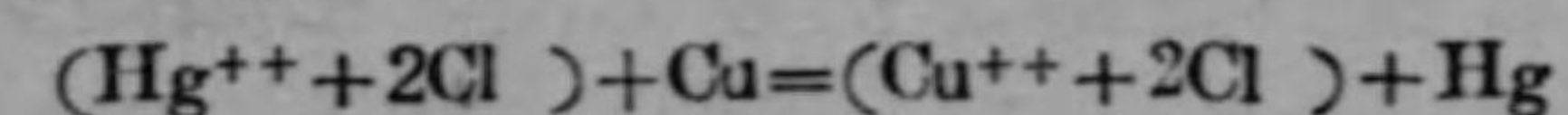


又は $\text{Ag}^+ + \text{Hg} = \text{Ag} + \text{Hg}^+$

〔實驗 3〕 Zn 又は Fe と Cu 硫酸銅の溶液内に亜鉛粒又は鐵片を浸して放置すると、その表面に銅が附着し、溶液の青色は次第に淡くなる。



〔實驗 4〕 Cu と Hg 昇汞中の中に銅片を浸けて放置すると銅の表面に水銀が附着する。



ブリキとトタン ブリキは鐵板の表面に錫を被せたものであつ



第121圖
鉛樹と銀の結晶

て、トタンは鐵板の表面に亜鉛を被せたものである。イオン化傾向を見るに $Zn > Fe > Sn$ の順序である。今ブリキの表面に傷がつき鐵板の一部が露出したとする。そこでこの部分の鐵は濕つた空氣に觸れると鹽基性炭酸鐵の銹に變る。銹に變るといふことは即ち鹽に變ることであり、これは即ち鐵がイオン化することである。このことに對して錫は唯傍觀的態度をとるばかりである。故に鐵の銹化はどしどし進捗する。これに反してトタンでは鐵の一部が露出し、銹化しようとする、これに接してゐる亜鉛がイオンになり鐵がイオンになることを防ぐ、従つて露出しかけた鐵の表面は亜鉛の白銹即ち鹽基性炭酸亜鉛で被はれ更に鐵銹を生ずることがない。亜鉛は鐵の身代りとなり、よく鐵の銹びることを防ぎ助けるのである。

天然水とイオン化傾向 天然水の中には種々の金屬鹽を含んでゐるにも拘はらず、これを金屬製の容器に入れてもイオン化傾向の相違による金屬の析出は通常は見られない。これは先づ天然水そのものが自然現象の結果としてイオン化傾向の大きい金屬即ち輕金屬カリウム、ナトリウム、マグネシウム等の鹽だけを含んでゐるのによつて考へられる。次に金屬製容器はアルミニウム、トタン、鐵、ニッケル、錫、ブリキ、銅、真鍮、銀等何れにしても天然水の中の鹽の金屬よりもイオン化傾向が小さい。依つて金屬の析出は見られないのである。

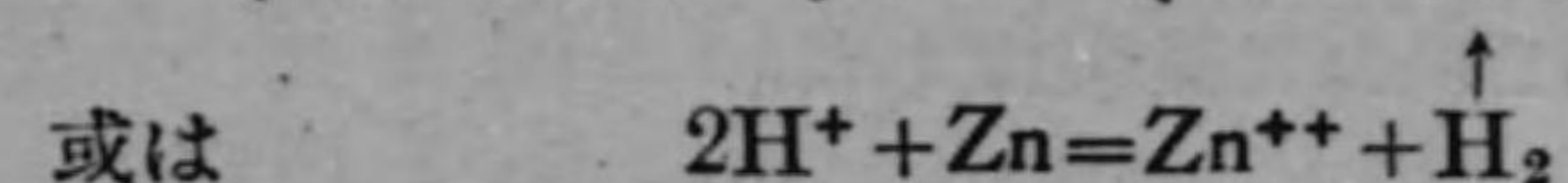
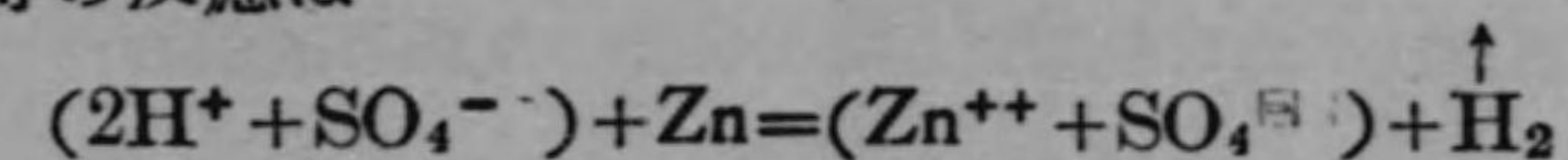
化學的活潑さとイオン化傾向 人間でも概して小さい男、細い男は敏捷、活潑で、大兵肥滿の男は鈍重で鷹揚であるやうに、金屬元素も比重が小さい程化學的に活潑で且イオン化傾向が大きい。各金屬元素に就いて化學的活潑さの順序はイオン化傾向の順序と略々一致する。

〔例1〕**空氣中の銹化** 空氣中で Na, Ca は直ちに銹を生じ, Zn, Fe は徐々に銹び, Cu は熱すると始めて黒い銹を生じ, Ag, Pt, Au は全く銹びることを知らない。

〔例2〕**水に對する反應** K は水とは激しく反應して盛に水素を發生し、これは反應熱の爲に直ちに燃える。Na, Ca は水と反應して盛に水素を出し、Mg はこれを燃やし乍ら沸騰水上の水蒸氣中に保つと反應により水素を發生し、Fe はこれを赤熱して水蒸氣を吹きつける時水素を發生する。電化列に於て Sn 以下の重金屬は全然水とは反應しない。

〔例3〕**稀硫酸に對する反應** 稀硫酸と作用して水素を發生する性質は、K, Na, Ca はあまりに激し過ぎ、Mg, Al は稍激しく、Zn, Fe は緩徐で水素の製出に適し、Pb, Cu 等では反應がない。

これ等の反應は



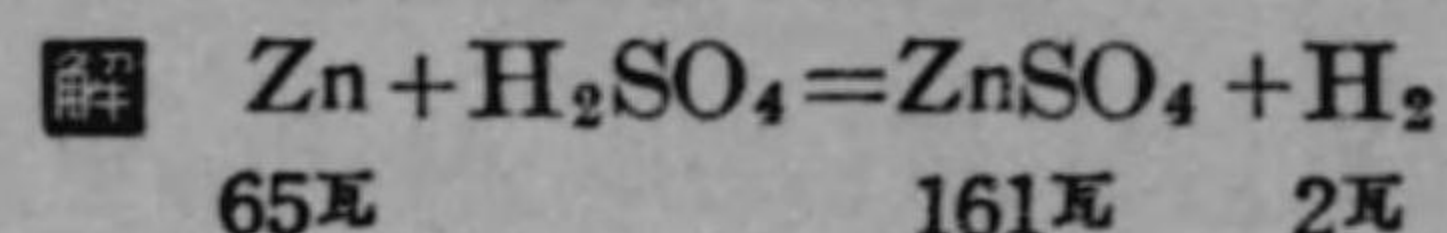
の型で表はされるものであつて、金屬のイオン化傾向が水素のイオン化傾向よりも大きい時にのみ起るものである。故に電化列に於て H よりも後に位置する重金屬は稀硫酸と反應する筈がないの

である。

——問題——

問 4. 50.6gの稀硫酸中に亜鉛の小片を入れて悉くこれを溶解させたときその溶液の重量は53.6gとなつた。

この時生じた硫酸亜鉛の重量は幾瓦か。

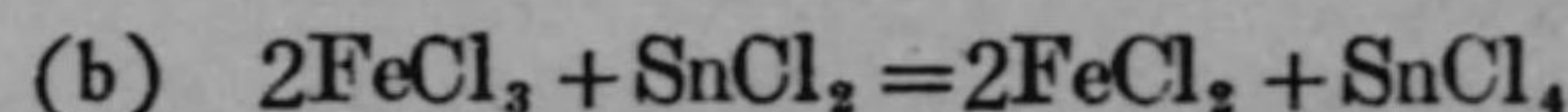
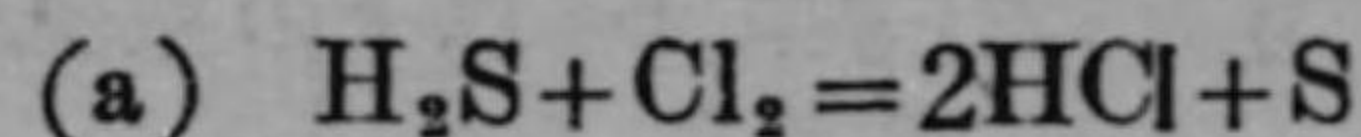


假りに多量の稀硫酸の中へ Zn 65瓦を投入したとすると H₂ 2瓦が逃げるから全體として重さは63瓦増す。故に次の比例式を得る。

$$161 : x = 63 : (53.6 - 50.6)$$

$$\therefore x = 7.67\text{(瓦)} \quad \text{(答)}$$

問 2. 次の反應に就いて酸化, 還元の現象を説明せよ。



解 化合状の原子或はイオンの原子價の増減によつて酸化, 還元を見るのである。但し遊離状の時は原子價0と見做す。

(a) Hは左邊と右邊で原子價が變らぬ故酸化も還元もしてゐない。

Sは陰一價から0に變つた故酸化した。

Clは0から陰一價に變つた故還元した。

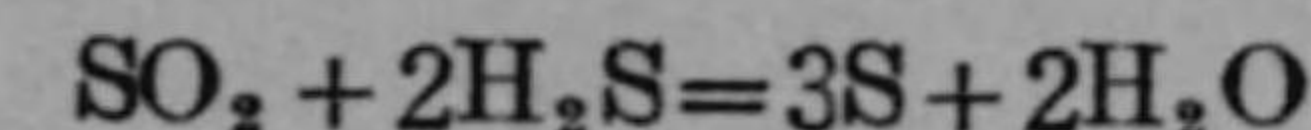
この様に廣義の酸化と還元とは必ず相伴つて起る。



Clは酸化も還元もしてゐない。

問 3. 次の方程式に就き酸化と還元を説明せよ。

(京醫大豫)

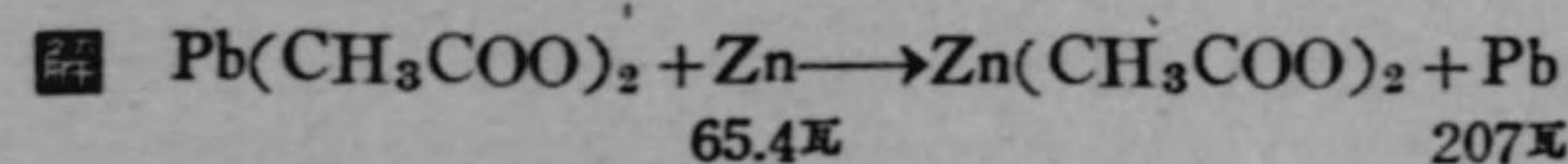


解 H, Oは何れも原子價に變りはないから關係はない。

SO₂のSは陽四價から遊離狀へ還元された。

H₂SのSは陰二價から遊離狀へ酸化した。

問 4. 鉛糖の溶液中に65瓦の亜鉛棒を浸し置き、後に取り出したのに79.2瓦であつた。析出した鉛の量を算出せよ。



Pb 207瓦を析出すると Zn 65.4瓦が溶け去り(207-65.4)瓦の増加を見る。

故に次の比例式を得る。

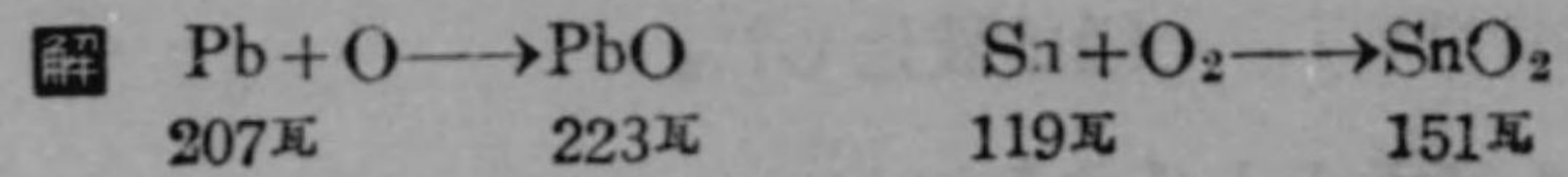
$$207 : x = (207 - 65.4) : (79.2 - 65)$$

$$\therefore x = 20.76\text{(瓦)} \quad \text{(答)}$$

註——亜鉛棒65瓦の一部分が鉛と交換されたことに注意。

問 5. 鉛と錫との混合物120瓦あり。之を十分に酸化せしめて酸化鉛 PbO 及び酸化錫 SnO₂ の混合物145瓦を得たりといふ。各金屬の量を問ふ。但し Pb=207, Sn=119

(明專)



鉛 x 瓦, 錫 y 瓦とすれば

$$\begin{cases} x + y = 120 \\ \frac{223}{207}x + \frac{151}{119}y = 145 \end{cases}$$

$$\therefore \left. \begin{array}{l} x = 37.2(\text{瓦}) \\ y = 82.8(\text{瓦}) \end{array} \right\} \text{(答)}$$

第八章

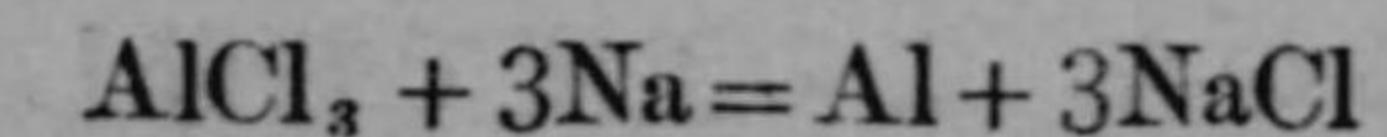
アルミニウム

1. アルミニウム Al 三價

存在 アルミニウムは酸素に次いで多量に存在する金属元素である。酸化アルミニウム Al_2O_3 の形では礬土及び甚だ少量に鋼玉石, ルビー, サファイアとして存在する。然し一般に酸化アルミニウムは無水珪酸と結合し珪酸アルミニウムの形で地殻の重要成分をなしてゐる。

アルミニウムを含む鉱物の主なるものは正長石 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (KAlSi_3O_8), 斜長石 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), 雲母 $\text{KAlSO}_4 \cdot 2\text{HAlSiO}_4$, 柘榴石 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 等の珪酸鹽である。これが鉱物學で所謂風化作用を受け長年月の間にはアルカリ金属の珪酸鹽は流れ去り最後には純粋な珪酸アルミニウムを残す。陶土 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及び酸性白土 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ はかくして生ずる。

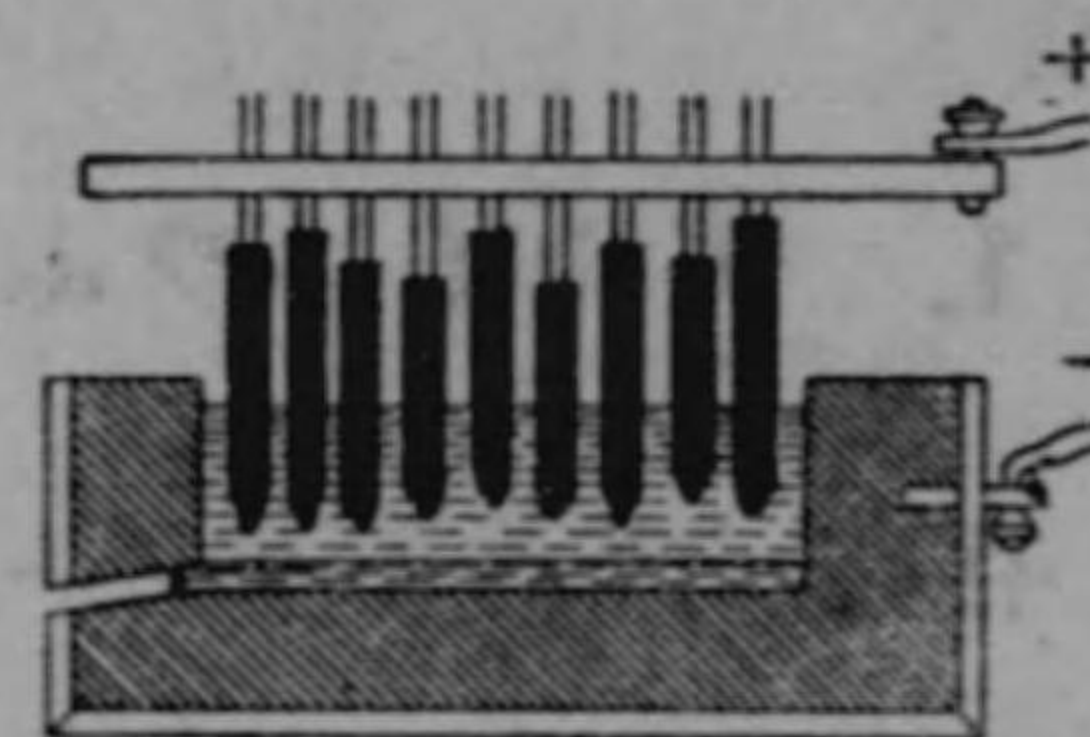
製法 ① 鹽化アルミニウムに金属ナトリウムを加へて強熱するとアルミニウムを遊離する。



註——この方法は一時工業的に行はれたが現今は行はれてゐない。

1886年に米國の青年化學者ホールが電氣分解による新しい製法を發明して以來アルミニウムの製産額は急に増し、價格は低廉となり現今のアルミニウム時代を現出してゐる。

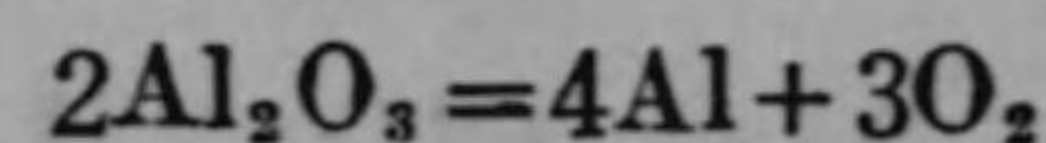
② 原料としては専らボーキサイト(鐵礬土)を用ひる。これは Al_2O_3 50—70%, 水 25—30%, 少量の Fe_2O_3 から成り、優良品は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 或は $\text{Al}(\text{OH})_3$ で表はされるが、電氣爐中の反



第122圖

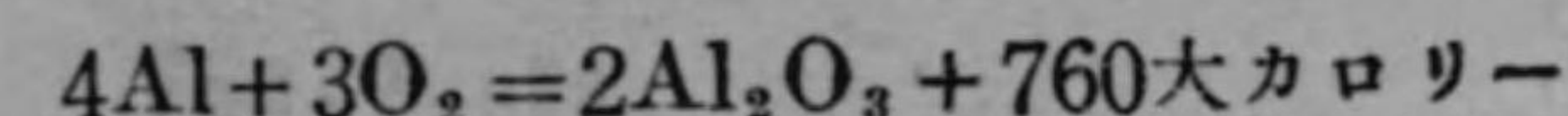
熔融電解による
アルミニウムの製法

應では Al_2O_3 と見做してよい。石墨で内張りした鐵製の函を陰極とし、多數の石墨棒を陽極とした電氣爐を用ひる。先づこの中に水晶石を填めて強力な電流を通すと水晶石は電氣抵抗が大きい爲に發熱して熔ける。そこで適量宛ボーキサイトを加へると電氣分解が起り熔融狀のアルミニウムが底に溜るから適時流し取る。又酸素は陽極の石墨と化合し酸化炭素になつて燃える。

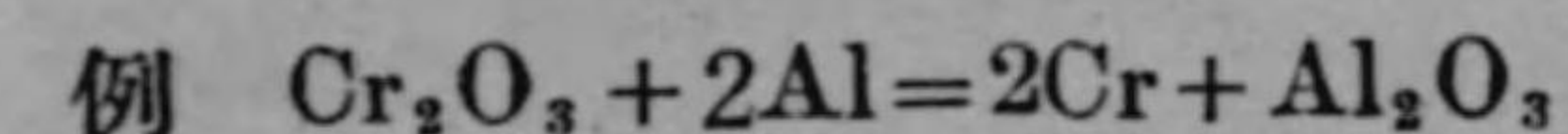


性質 ① アルミニウムは青白色の硬い金屬で、比重は 2.6, 熱と電氣の良導體である。② 延性, 展性あり、殊に $100^\circ - 150^\circ\text{C}$ では著しいからこの温度で線や板にする。 530°C では甚だ脆くなるから、この温度で粉碎して

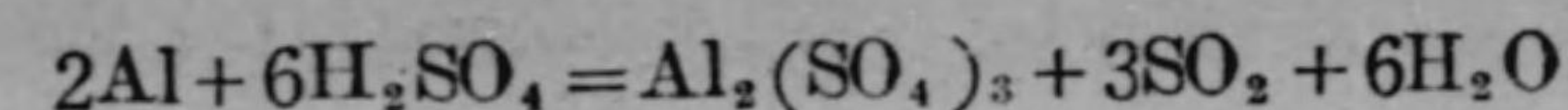
粉末とする。③ 濕つた空氣中に放置しても殆んど變化しない。これは極めて薄い白色の銹を生じ、これが緻密なために内部を保護するのである。④ 高温度に於ては酸素と化合し酸化アルミニウムになる。



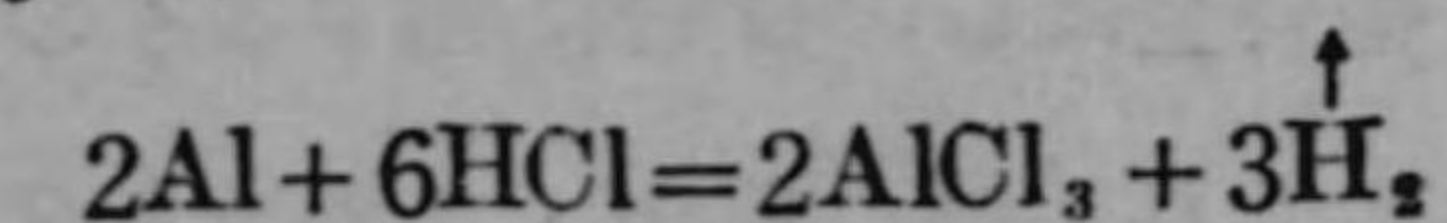
このやうに酸素との化合力が強いから強力な還元劑となり、クロム、マンガ、コバルト等の還元し難い金屬をそれ等の氧化物から遊離させるのに用ひる。



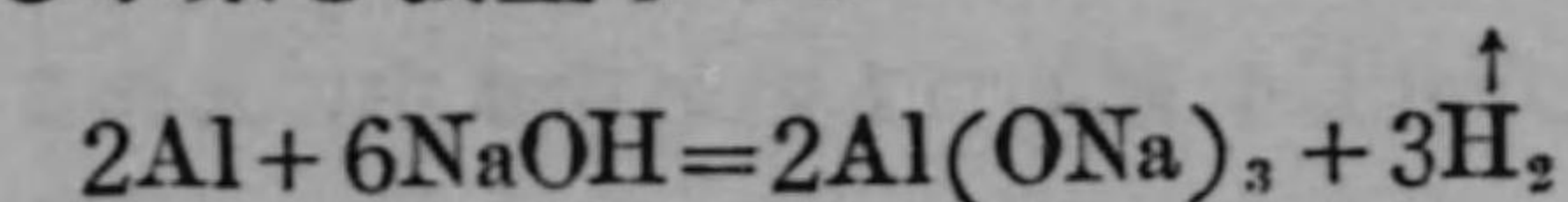
⑤ (i) アルミニウムは硝酸には殆ど侵されない。(ii) 稀硫酸にも殆ど侵されないが、濃硫酸と熱すると硫酸アルミニウムを生じ亞硫酸ガスを發生する。



(iii) 鹽酸には溶けて鹽化アルミニウムを生じ水素を發生する。



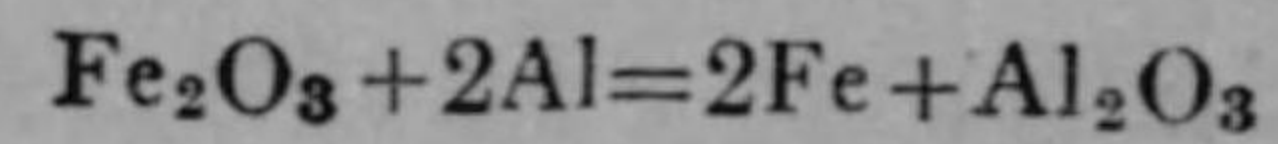
(iv) 苛性ソーダ溶液に溶けてアルミン酸ナトリウムを生じ水素を發生する。



用途 ① アルミニウムは軽い金屬であるが、質が強靱で且化學抵抗力が大きいから用途が廣く、食器類、機械の部分品、電線等

にする。③ アルミニウムの粉末は鐵や鋼の表面に塗つて防銹劑とし、又テルミットの原料とする。③ 近來、航空機、自動車、モーターボート等速力を要する乗物が出來たのでアルミニウムを主成分とする輕合金が非常に發達してゐる。

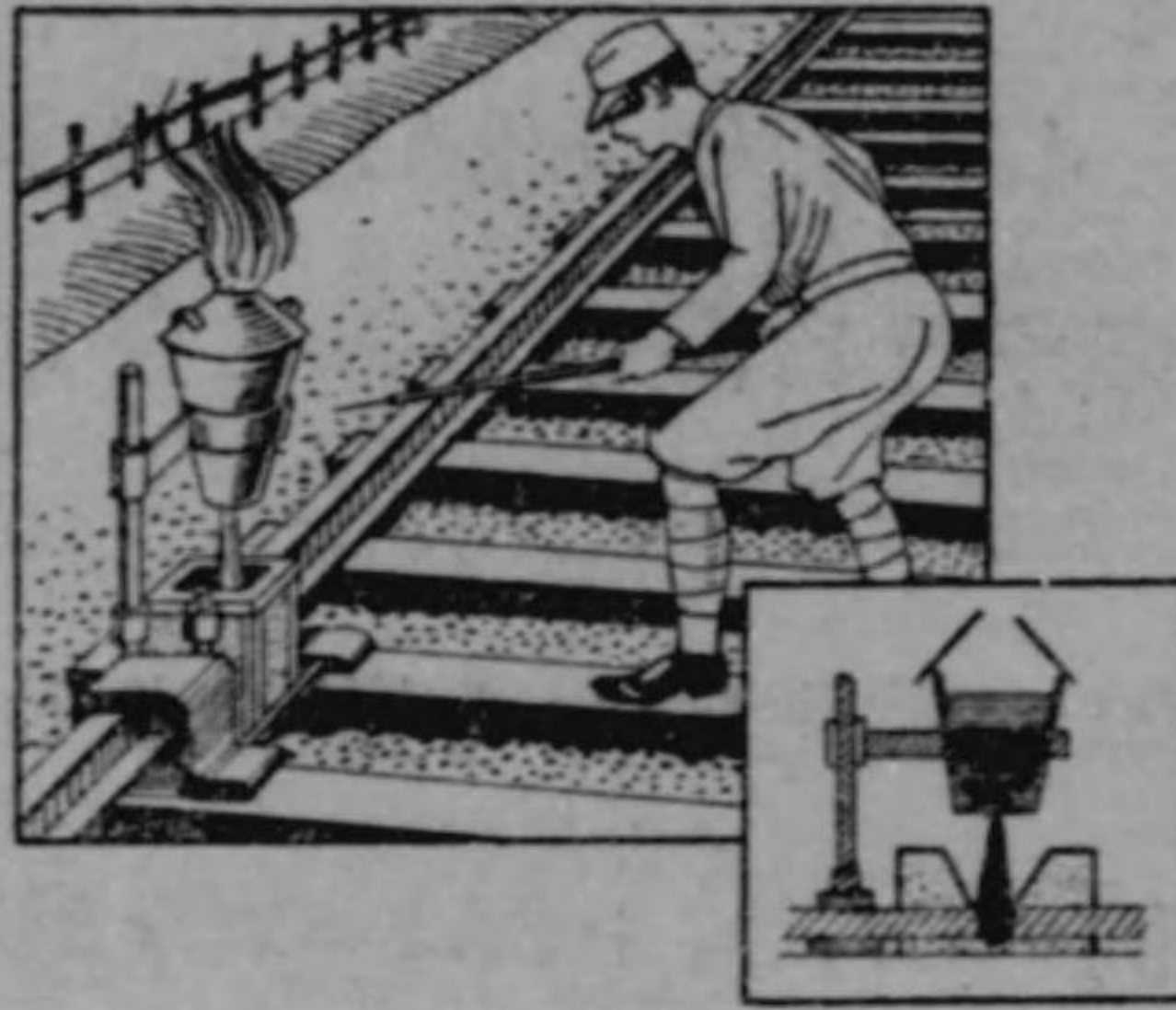
テルミット 酸化第二鐵とアルミニウム粉末との混合物をテルミットと稱し、高溫度を生ぜしめるのに用ひる。これにマグネシウム紐を導火として點火すると



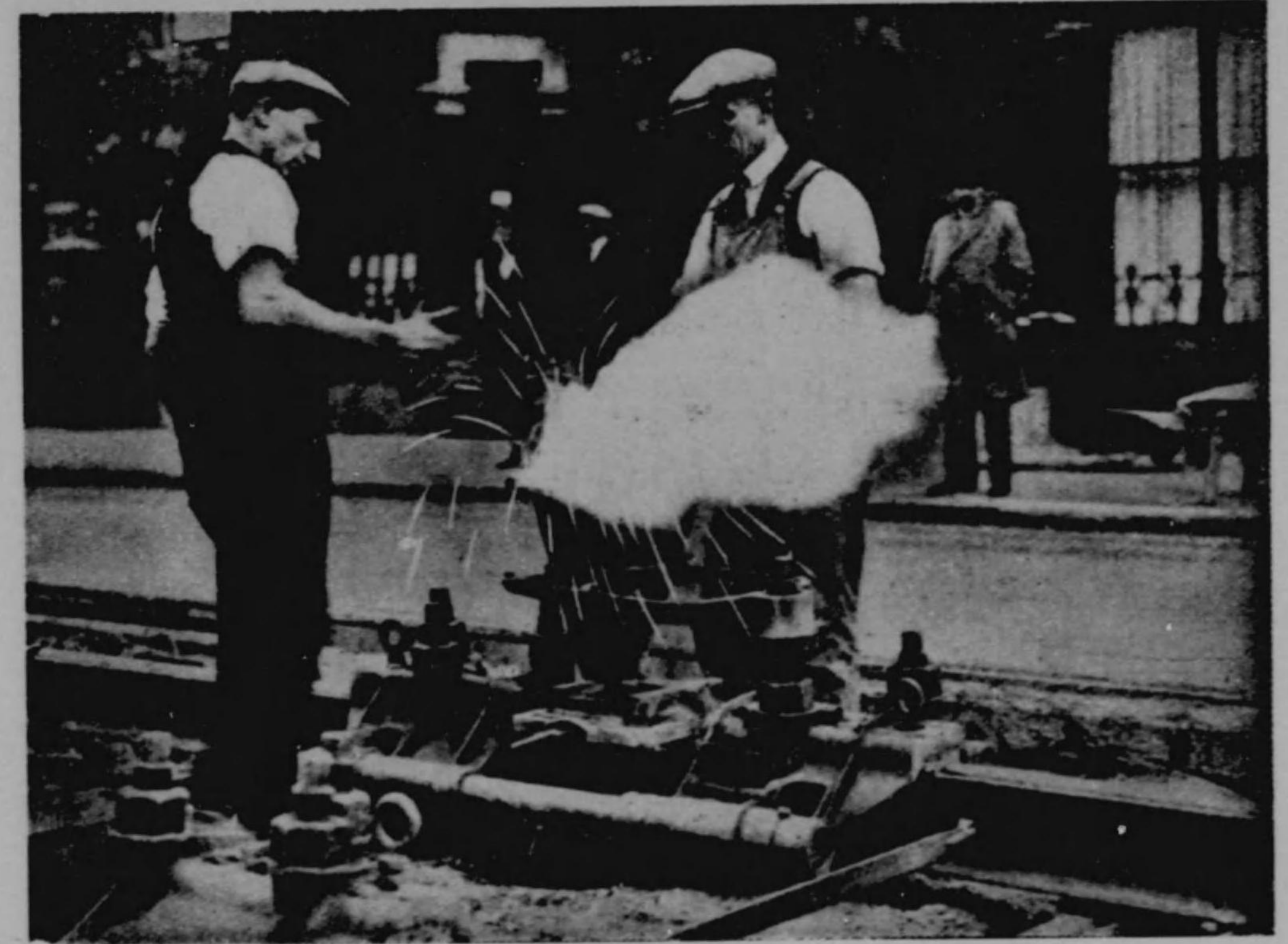
の反應が起り、多量の熱を發生し、約 3000°C の高溫度を呈するため生成物の鐵とアルミナは共に融ける。故にテルミットを用ひればレールを軌道にある儘で熔接し、又鐵器及び鋼製の器物を爐を用ひずに修理することが出来る。

輕合金 自動車や飛行機のやうに高速度で運動するためには軽く且強靱な合金を必要とする。輕合金はこの目的に適するものであつて、アルミニウムを地金としこれに銅、亞鉛、マグネシウム等を融和したものである。

(1) **デュラルミン** [Al 94%, Cu 5.5-3.5%, Mg 0.5%, Mn 0.5-0.8%] 比重は 2.8 で、約 500°C に熱したものを冷水中に入れると硬度と強靱性を増すから、飛行機の翼や支柱及び自動車の材料として賞用される。



第123圖
テルミット作業



テルミットによる電車軌道の熔接

獨逸エツセン市のハウス・ゴールド
シユミットの發明に係り、鑄物の修理、
鐵軌、鐵管等の鍛接、破折軸の接合等
に應用される。坩堝は圓錐形の鐵板か
ら成り苦土で裏附してある。テルミッ
トの點火劑としては過酸化バリウム及
びマグネシウム粉末の混和物を用ひそ
の裝包をテルミット中に填置しマグネ
シウム線を導火線として挿入し摺附木
で點火する。熔融狀の鐵は鑄型の中へ
入り熔滓 (Al_2O_3) は別の受器に流入さ
せる。理論上アルミニウム 1 に對し酸
化鐵 3 或は磁性酸化鐵 3.2 を混和する
がよい。

(2) マグナリウム [Al 70%, Mg 30%] 比重 2.0 で強靱であり、
飛行機や自動車の製造に用ひる。

(3) エレクトロン [Mg 93, Al 6, Zn 1] 比重 1.8 で強靱であり、
用途は同上。

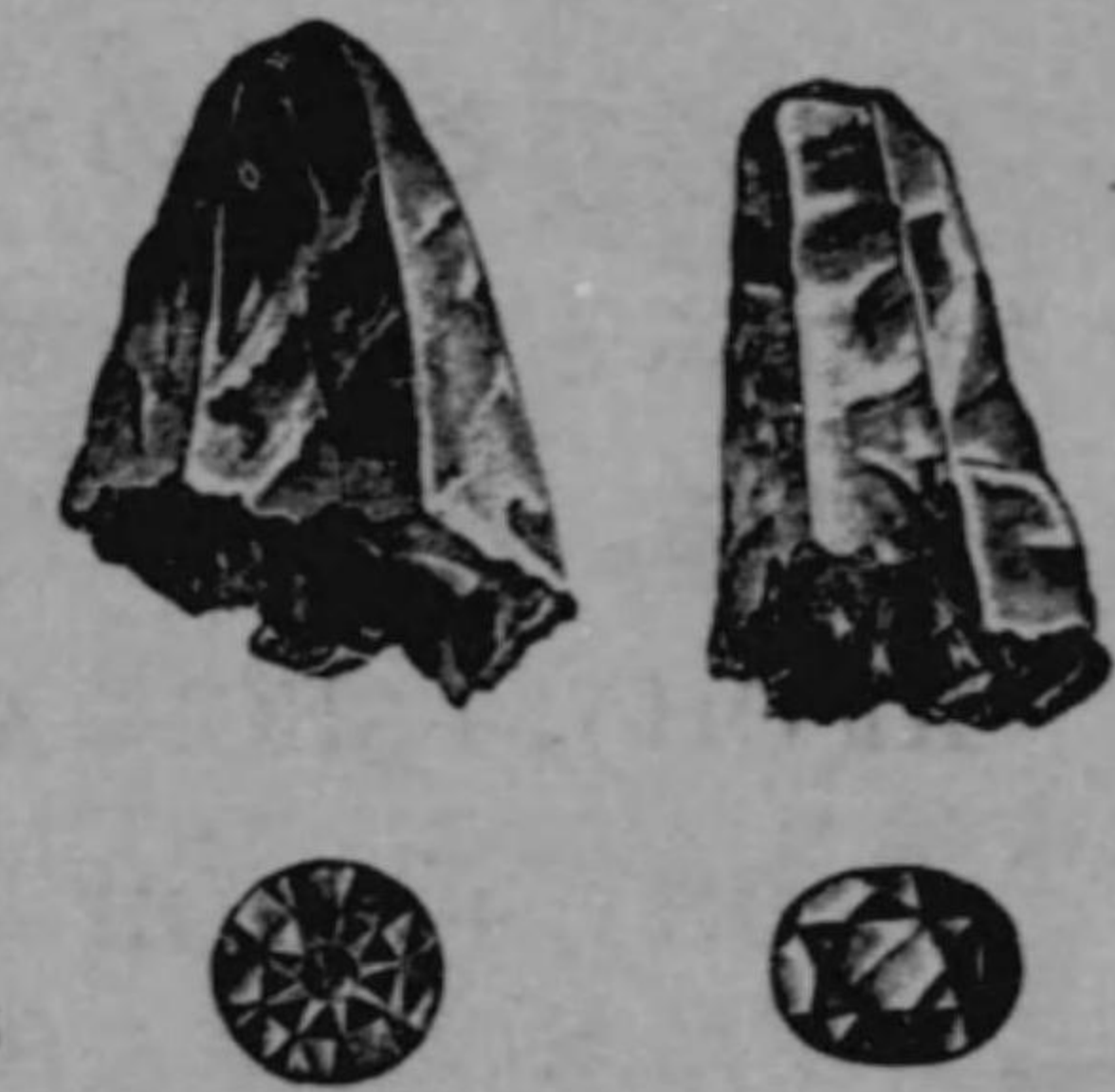
(4) シルミン [Al 89.9%, Si 10%, Na 0.1%] 強靱性で鑄物に適
する。

(5) Y 合金 [Al 92.5%, Cu 4%, Ni 2%, Mg 1.5%] 内燃機關の
製作材料に適す。

2. 酸化アルミニウム(礬土, アルミナ) Al_2O_3

天然に超年月の間に岩石は風化して結局は無水珪酸
 SiO_2 とアルミナ Al_2O_3 とに成る。故に兩者が結合して
岩石土壤の主成分をなすのである。

純粹な酸化アルミニウムは白
色の鋼玉石(コランダム)として
産出し、鋼玉石が僅かのクロム
を含んで紅色を呈するものを紅
玉(ルビー)といひ、コバルトを
含む爲に青色を呈するものを青
玉(サファイアー)といふ。何れ
も寶石として貴重である。鋼玉
石の砂が鐵等の不純物を含み褐色を呈するものが金剛砂



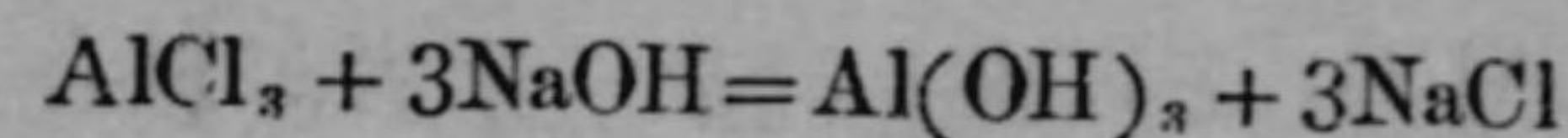
第124圖
紅玉と青玉

であつて専ら研磨剤とする。

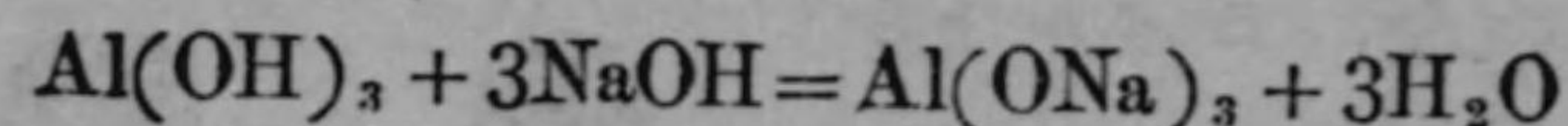
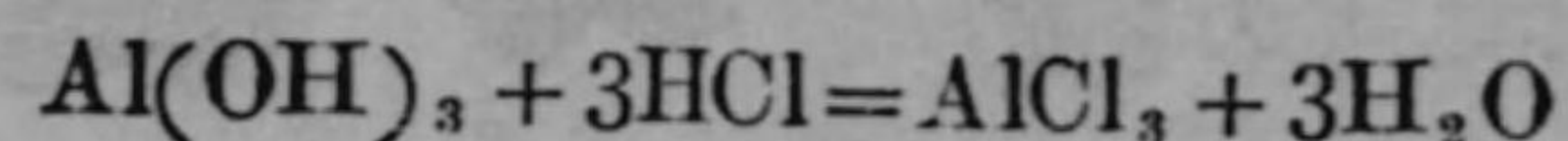
註——近年は酸化アルミニウムに少量の酸化クロム或は酸化コバルトを混ぜたものを酸水素焰で強熱して融合させ紅玉及び青玉を人造する。これ等の人造品はその質に於ても天然品に遜色なく、盛に用ひられてゐる。又アルミナを電気爐で一旦熔融したものはアランダムと稱せられ坩堝その他の耐火性物品の製造原料とする。

3. 水酸化アルミニウム $\text{Al}(\text{OH})_3$

製法 アルミニウム鹽の水溶液にアルカリを加へると水酸化アルミニウムが白色の膠狀性の沈澱として得られる。例へば鹽化アルミニウムの溶液に適量の苛性ソーダ溶液を加へる時は



性質 所謂兩性水酸化物であつて、酸に遭ふと鹽基として作用してその鹽のアルミニウム鹽を造り、又強アルカリに遭ふとアルミン酸として作用してアルミン酸アルカリを造る。鹽酸及び苛性ソーダに對しては



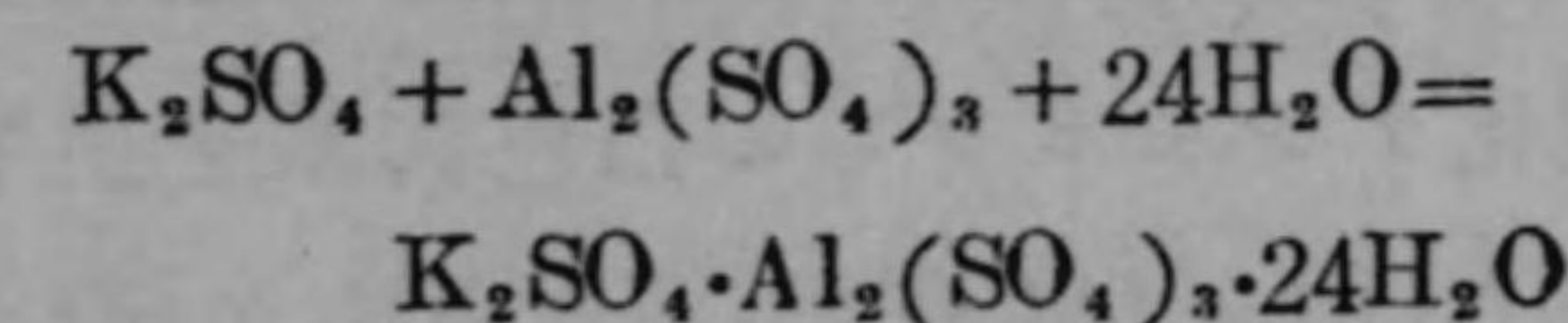
註——アルミン酸の分子式は H_3AlO_3 と見てもよく、從つてアルミン酸ナトリウムの分子式を Na_3AlO_3 と見てもよい。

用途 色々のものを吸着する性質があるから、染色上に媒染剤となし、又濁水の清澄剤とする。

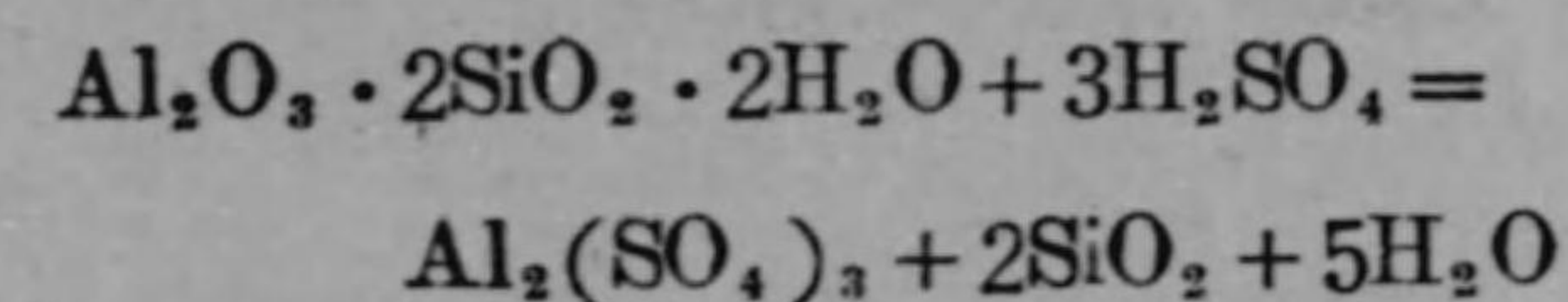
4. 明礬 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 又は $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

註——明礬は硫酸カリと硫酸アルミニウムとから成る複鹽である。

製法 ① 硫酸カリと硫酸アルミニウムの各飽和溶液を混合して放置すると明礬の結晶が析出する。

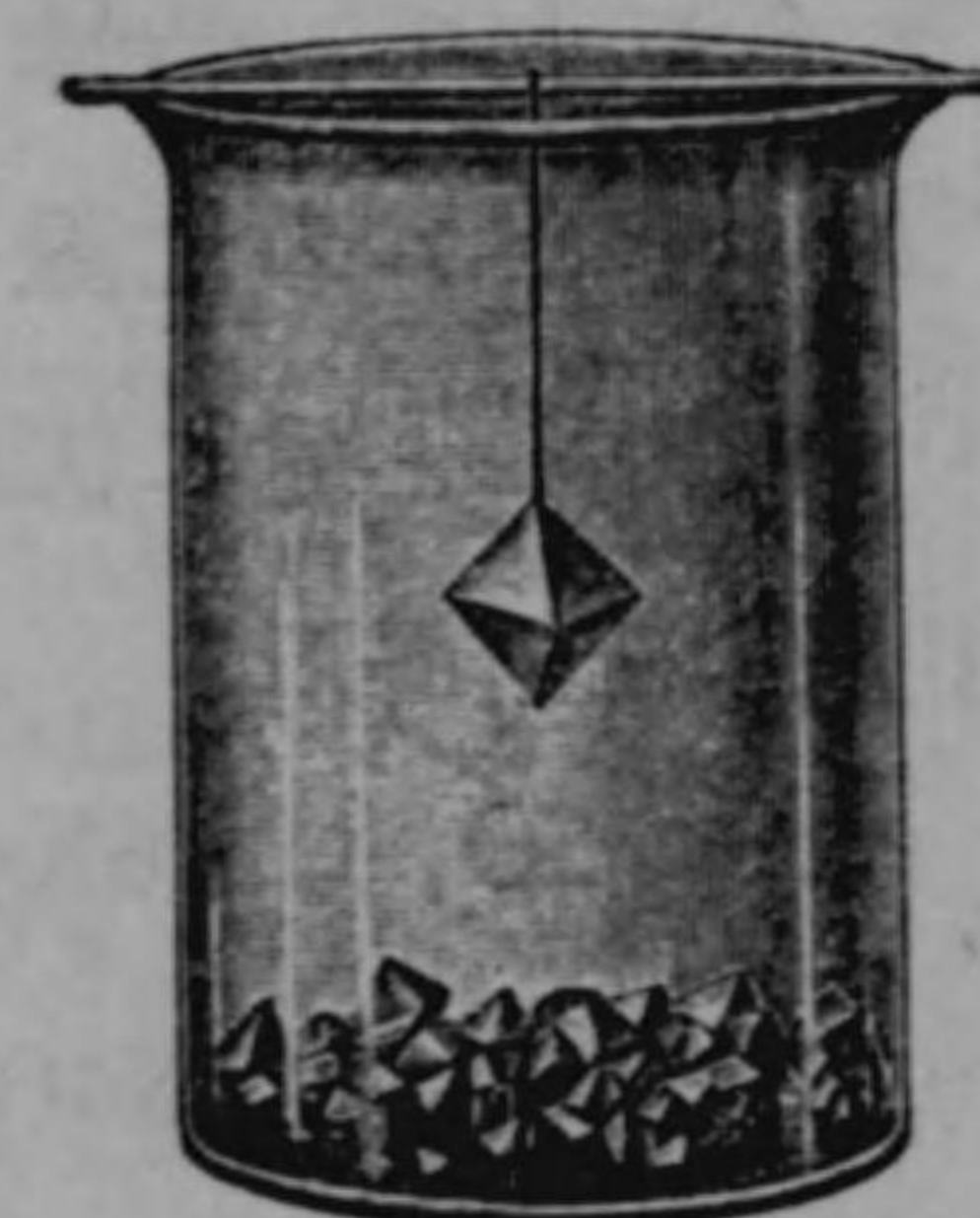


② 粘土に濃硫酸を加へて熱すると硫酸アルミニウムを生ずるからこれに多量の水を加へて濾過すると水に溶けない無水珪酸を除き硫酸アルミニウムの溶液を得る。これに硫酸カリを加へて放冷すると明礬の結晶を得る。

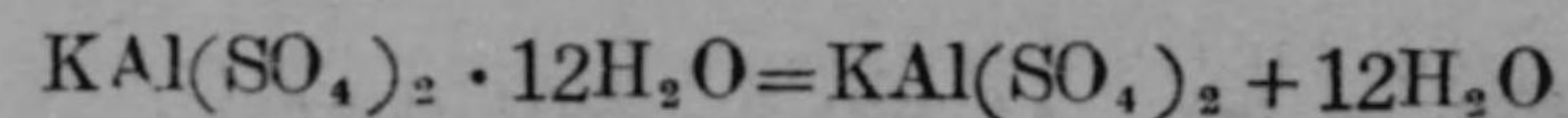


③ 明礬石 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$ を熱した後水を加へて濾過しその溶液を放置すると明礬の結晶を得る。

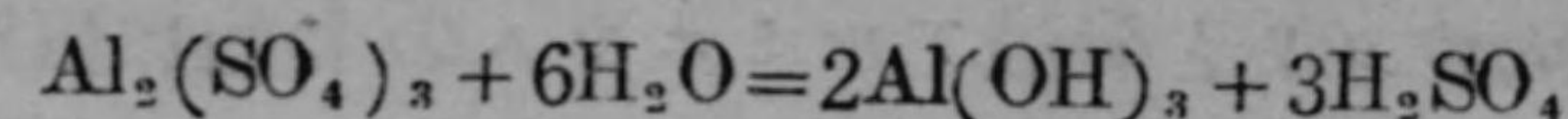
性質 ① 正八面體の白色結晶である。② 明礬を焼くと結晶水を失つて白色多孔性の無水物になる。これを焼明礬又は枯礬といふ。



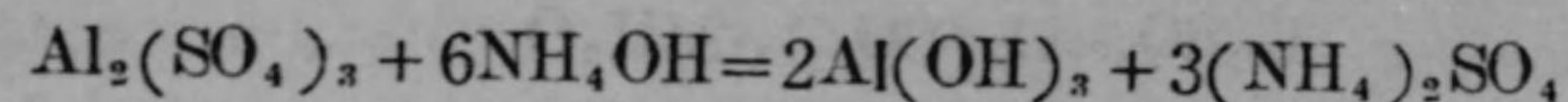
第125圖
明礬の結晶



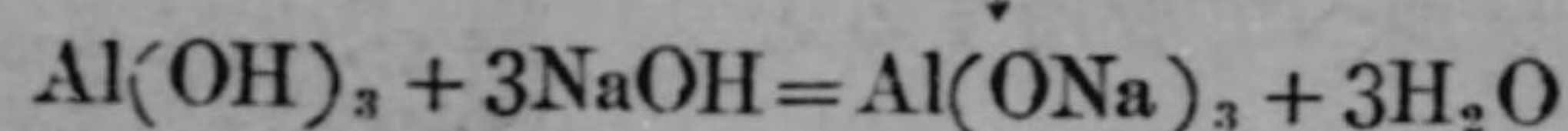
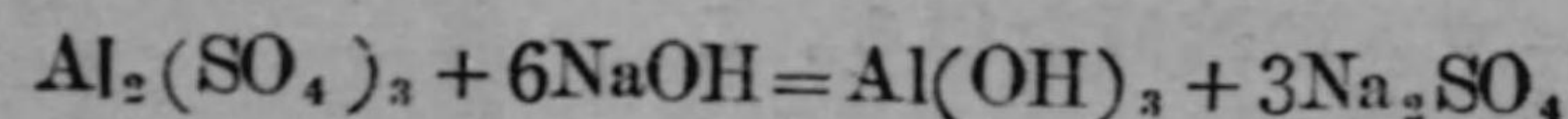
③ 明礬も焼明礬も水によく溶けその水溶液は澁味を有し、収斂作用がある。又その成分たる硫酸アルミニウムが加水分解するために酸性反応を呈する。



④ 明礬の水溶液にアンモニア水を加へるとその量の多寡に拘はらず常に水酸化アンモニウムの白色沈澱を生ず。



これに反して、苛性ソーダ溶液を加へる時は一旦水酸化アルミニウムの沈澱を生ずるが更に過剰の苛性ソーダを加へてゐると遂に沈澱が消えてアルミン酸ナトリウムの透明溶液を得る。



用途 媒染劑となり、又製紙、浄水等に用ひる。

5. 複鹽

複鹽 二種の鹽から成る結晶體にしてこれを水に溶かす時成分をなす二つの鹽が各々獨立に電離し四種のイオンを生ずるものを複鹽といふ。

〔例〕 明礬 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightleftharpoons 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{--} + (2\text{Al}^{+++} + 3\text{SO}_4^{--})$
他にカルナリット鹽 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 硫酸ニッケルアンモニウム

$\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ も複鹽である。

6. 明礬類

一般に一價金屬の硫酸鹽と三價金屬の硫酸鹽とから成る複鹽を總稱して明礬類といふ。その一般の式は $\text{A}_2\text{SO}_4 \cdot \text{B}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 或は $\text{AB}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ の形である。但し A は一價金屬 (K, Na, Li, Rb, Cs, Ag, NH₄, Tl 等) を表はし、B は三價金屬 (Al, Cr, Fe, Mn, Co, Ga, In, Tl, Rb, Ir, V 等) を表はすものとする。

〔例〕 カリウムアルミニウム明礬(明礬) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
カリウムクロム明礬(クロム明礬) $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
カリウム第二鐵明礬(鐵明礬) $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
アンモニウム第二鐵明礬 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

〔参考〕 各種の明礬は凡て同一の結晶形をなす。

第九章

マグネシウム

1. マグネシウム Mg 二價

存在 ① 炭酸鹽及び珪酸鹽の形で地殻中に存在し、主な鑛石は

菱苦土鑛 $MgCO_3$, 白雲石 $MgCO_3 \cdot CaCO_3$

蛇紋岩 $Mg_3Si_2O_7$, 滑石 $H_2Mg_3Si_3O_{12}$,

石綿 $CaMg_3Si_4O_{12}$, 橄欖石 Mg_2SiO_4

② 海水中に僅かながら鹽化マグネシウム $MgCl_2$, 硫酸マグネシウム $MgSO_4$ として存在する。

③ 獨逸のスタッズフルトの鑛層中にはマグネシウムとカリウムを含む種々の鹽又は複鹽が存在し世界に於けるこれ等金屬の資源をなす。

カルナリット鑛 $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$

キーゼリット鑛 $MgSO_4 \cdot H_2O$

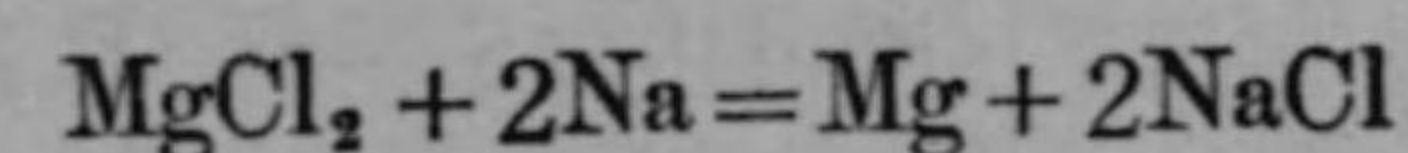
カイニット鑛 $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$

シエーニット鑛 $MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$

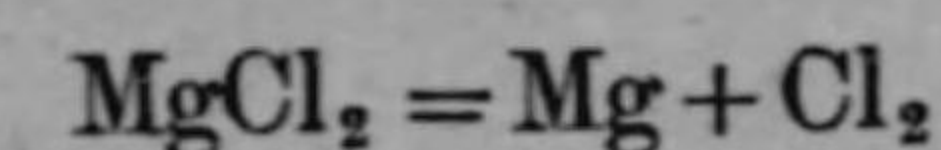
註——スタッズフルトの鑛層は太古に於て海水が堰止められて蒸發し(15000年の間と計算せられてゐる)海水中の鹽を残したものと考へ

られてゐる。この鑛層は大約250平方呎の地域に亘り、種々の鹽や複鹽を成分とする。その主成分は岩鹽、カルナリット鑛(厚さ20-50米)、カイニット鑛、シルピソ、キーゼリット等である。

製法 ① マグネシウムは酸素と甚だよく化合するから他の金屬の場合のやうに酸化マグネシウムを炭素で還元して製出することは出来ない。鹽化マグネシウムをナトリウム、カルシウム或はアルミニウムと共に熱すると還元によつて得られる。

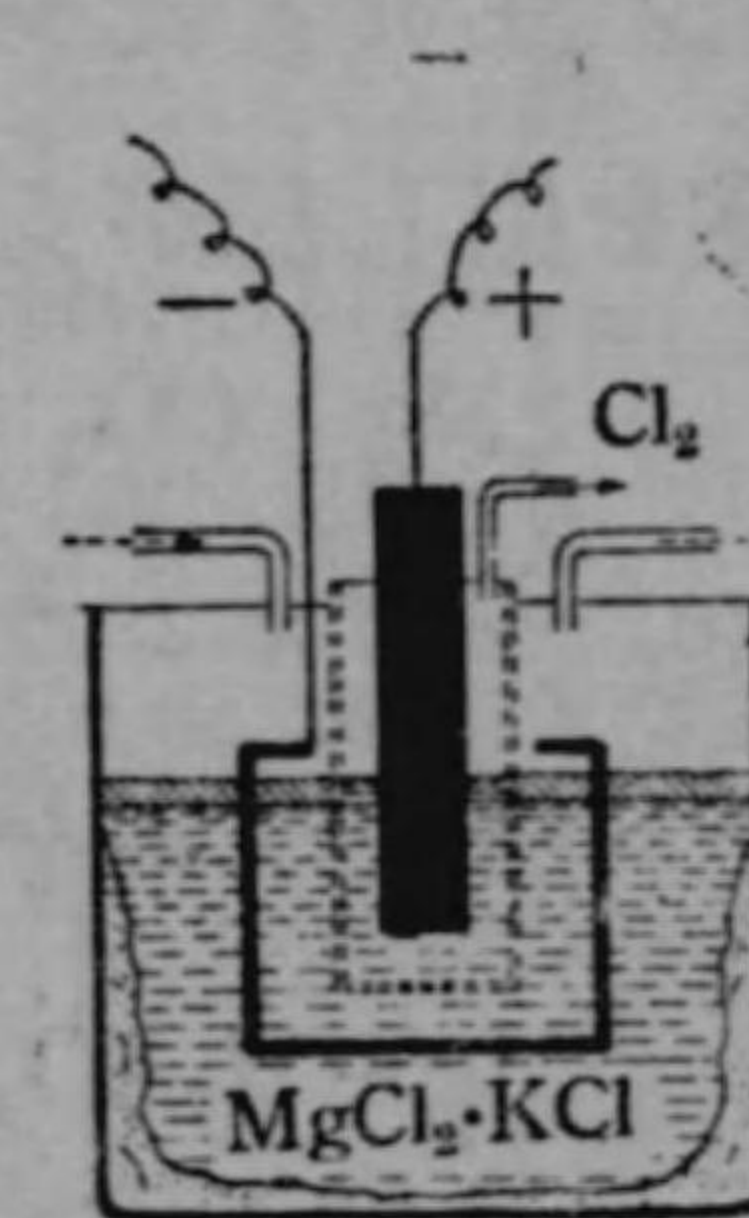


② カルナリット鑛 $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ から脱水し電氣爐で熔融しながら電氣分解を行ふと、陰極にマグネシウムを生じ陽極に鹽素を生ずる。



註——この製法に當り鐵製の坩堝を陰極とし、その中に石墨又はガスカーボン製の陽極を挿入する。又鹽化マグネシウムが存在する間は KCl の分解は起らない。たとへ起つたとしても $MgCl_2 + 2K \rightarrow 2KCl + Mg$ によりマグネシウムを生ぜしめる關係にあるからである。製品は線狀、紐狀、粉末等にする。

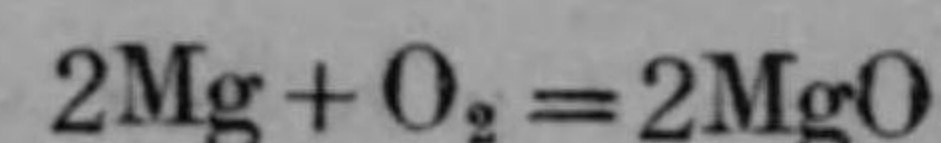
性質 ① 銀白色の輕金屬で、比重1.75である。延性、展性に富む。② 濕つた空氣中では表面に薄い白錆の曇りを生ずるが内部まで進捗はしない。③ マグネシウム



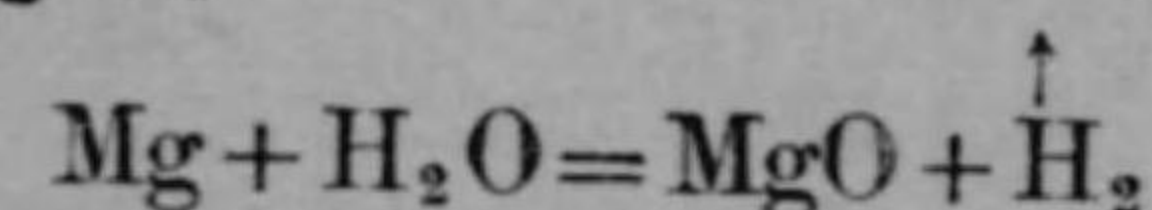
第126圖

熔融電解による
マグネシウムの製法

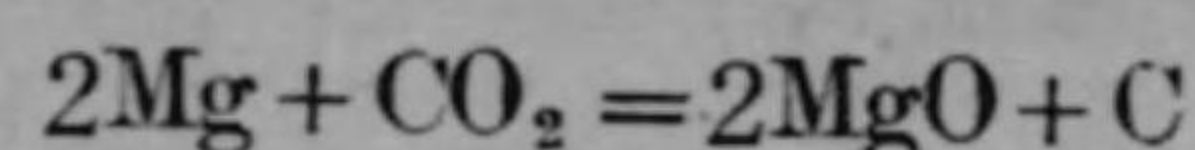
を空气中で熱すると盛に燃えて酸化マグネシウムに變る。この時化學線(莖外線のこと)に富む烈光を放つ。



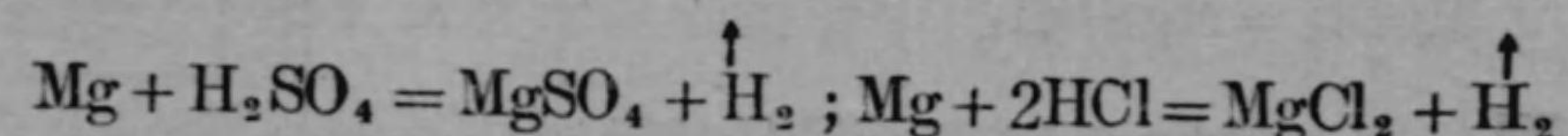
④ 常温では水と作用しないが、水を熱して沸騰させその蒸氣の中へ點火したマグネシウム紐を保つと燃え續け酸化マグネシウムを生ずる。同時に生ずる水素は直ちに燃える。



⑤ 點火したマグネシウム紐を炭酸ガスの中へ入れると媒を出しながら燃え續けて酸化マグネシウムに變る。



⑥ マグネシウムは稀硫酸又は稀鹽酸に溶けてマグネシウム鹽と水素を生ずる。



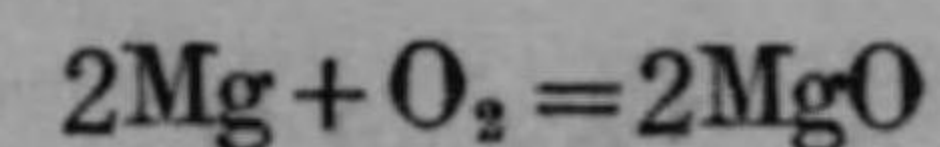
アルカリには作用されない。

用途 ① 還元劑となる。② 花火、照明彈等の製造原料とする。又マグネシウムと鹽素酸カリの混合物は夜間撮影のフラッシュに用ひられる。③ マグナリウム、デュラルミン等の輕合金の成分として重要である。

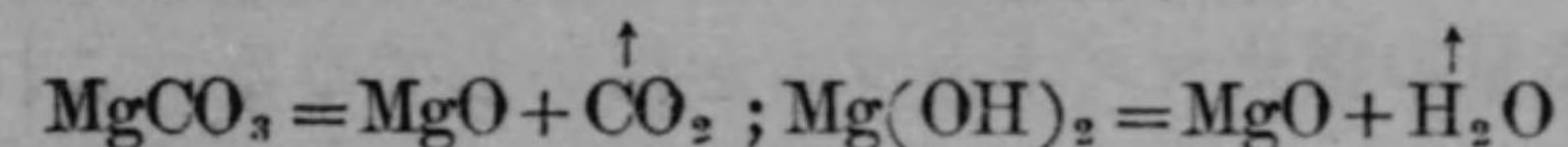
2. 酸化マグネシウム(苦土, マグネシア) MgO

製法 ① マグネシウムを空氣又は酸素中で燃やす時生

する。



② 炭酸マグネシウム又は水酸化マグネシウムを強熱すると分解して酸化マグネシウムを生ずる。



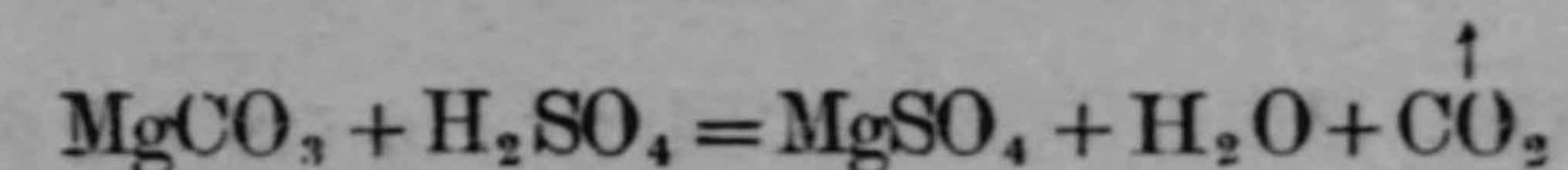
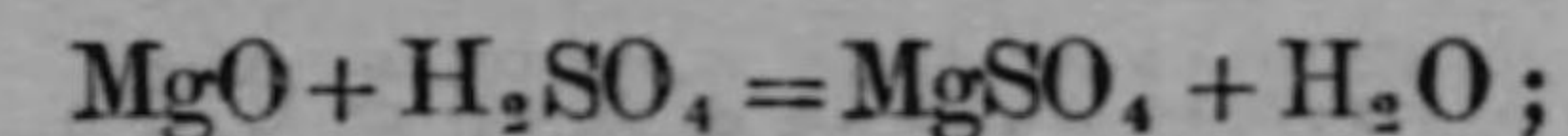
性質 白色の粉末で、水には溶けず、各種の酸に溶けてそれ等のマグネシウム鹽を造る。

用途 ① 醫藥上に中和劑とする。② 熱の不良導體で耐火性が強いから、蒸氣管の保熱包、耐火煉瓦や坩堝の製造等に用ひる。

3. 硫酸マグネシウム(瀉利鹽) $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

存在 海水中に僅かに含まれてゐる。又スタッズフルトの鑛層中の成分をなす。英國のエブソム温泉は多量の硫酸マグネシウムを含むので有名である。

製法 酸化マグネシウム又は炭酸マグネシウムに稀硫酸を作用させ、溶液中から結晶させる。



性質 無色の針狀結晶で、水によく溶ける。その水溶液は苦味を呈する。

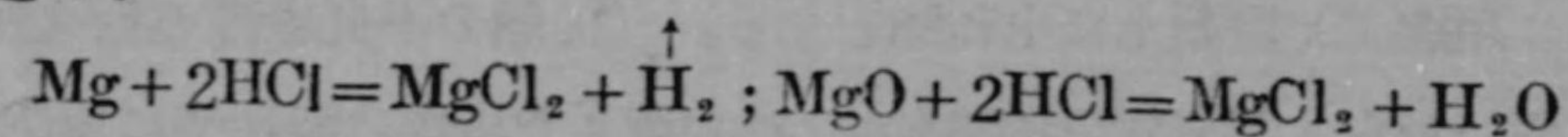
註——マグネシウムイオン Mg^{++} は苦味を呈するから、一般に可溶性のマグネシウム鹽は苦い。

用途 醫藥上に下劑とする。

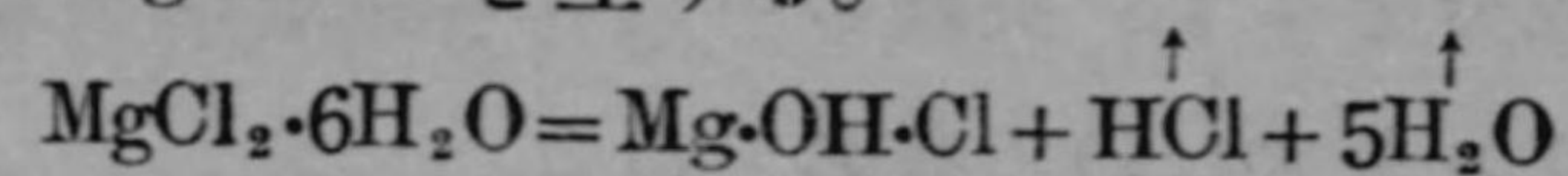
4. 鹽化マグネシウム $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

製法 ① 鹽田法により海水中から食鹽を採つた残りの母液は多量の鹽化マグネシウムを溶かしてゐる。これを苦汁(ニガリ)といふ。

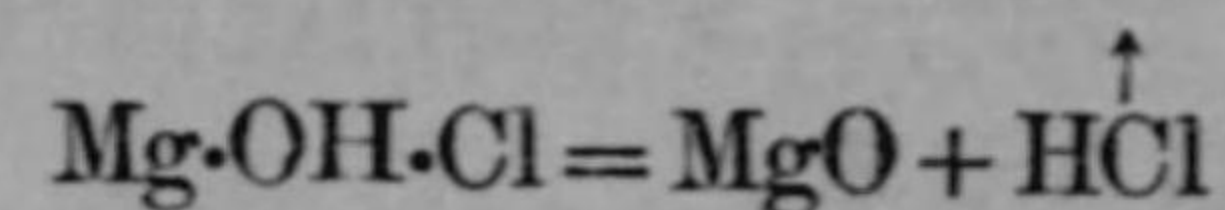
② マグネシウム又は酸化マグネシウムを鹽酸に溶かして造る。



性質 ① 無色の結晶である。潮解性が強い。② 水には極めてよく溶け、苦味を呈する。④ 結晶を熱しても無水物とはならない。水と反應して鹽基性鹽化マグネシウム $\text{Mg} \cdot \text{OH} \cdot \text{Cl}$ を生ずる。



これを更に強熱すると分解して酸化マグネシウムに變る。



⑤ 鹽化マグネシウムの溶液は蛋白質を凝固させる。

燒鹽と純粹な食鹽 粗製の食鹽は未だ鹽化マグネシウムを含んでゐるために潮解する。そこでこれを焼いて燒鹽にすると潮解しなくなる。然し、燒鹽は酸化マグネシウムを含んでゐるから純粹な食鹽ではない。

用途 紡績に用ひ(木綿に粘靱性を興へる爲)、又苦汁は豆腐の

製造に用ひる。

マグネシウム鹽の檢出法 マグネシウム鹽の溶液に NH_4Cl , NH_4OH , Na_2HPO_4 の溶液を加へると磷酸アンモニウムマグネシウム $\text{NH}_4 \cdot \text{Mg} \cdot \text{PO}_4$ の白色沈澱を生ずる。

第十章

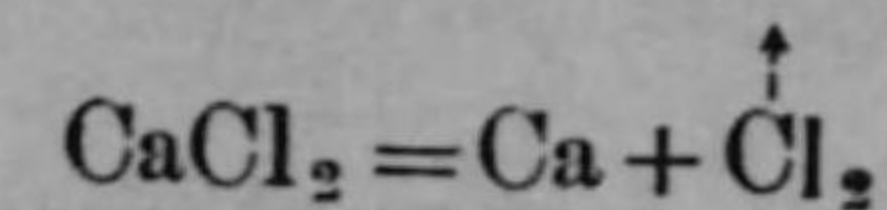
アルカリ土金属

1. カルシウム Ca 40 二價

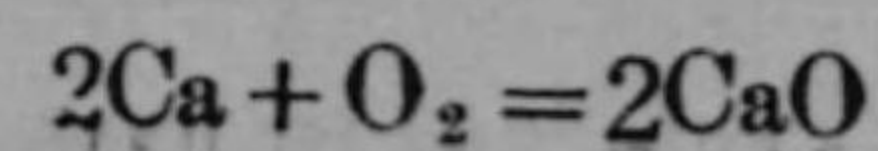
存在 ① カルシウムは地殻を構成する重要元素の一つであつて、廣く且多量に存在する。石灰石、大理石、白堊、鐘乳石、石筍、方解石、卵殻、貝殻、珊瑚等は何れも炭酸カルシウム CaCO_3 を主成分とする。その他珪酸カルシウム CaSiO_3 、石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、燐鑛石 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、螢石 CaF_2 等もある。

② 動物體の中にも含まれ特に骨の主成分は燐酸カルシウムである。植物體の成分としても重要である。

製法 鹽化カルシウムに螢石(融劑)を加へて熔融し電氣分解を行ふと陰極にカルシウムを生ずる。

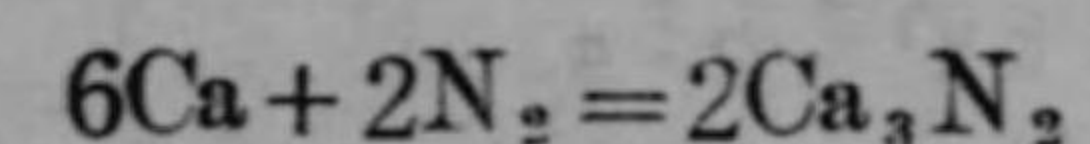


性質 ① 銀白色の金属で延性、展性があり、鉛よりも僅かに硬い。比重は 1.85、融點は 760°C である。② 空氣中では徐々に錆びる。點火すると黄赤色の焰を揚げて燃え酸化カルシウムに變る。

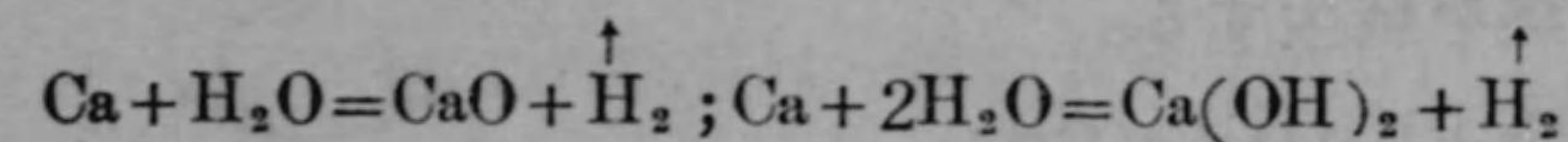


③ 鹽素とは常溫でも直接に化合して鹽化カルシウムを生ずる。 $\text{Ca} + \text{Cl}_2 = \text{CaCl}_2$

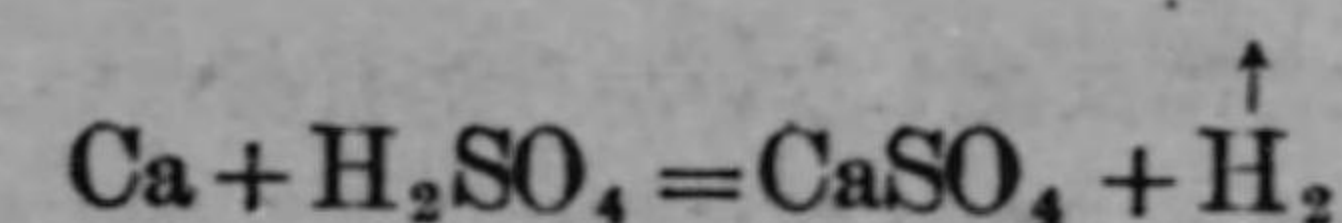
高溫度に於ては水素、炭素、窒素と直接に化合して夫々水化カルシウム、炭化カルシウム、窒化カルシウムを生ずる。 $\text{Ca} + \text{H}_2 = \text{CaH}_2$; $\text{Ca} + 2\text{C} = \text{CaC}_2$;



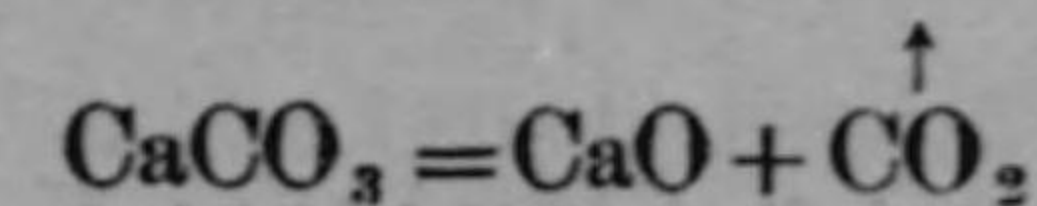
④ 水とは常溫でも激しく反應して水素を發生し酸化カルシウム或は水酸化カルシウムを生ずる。



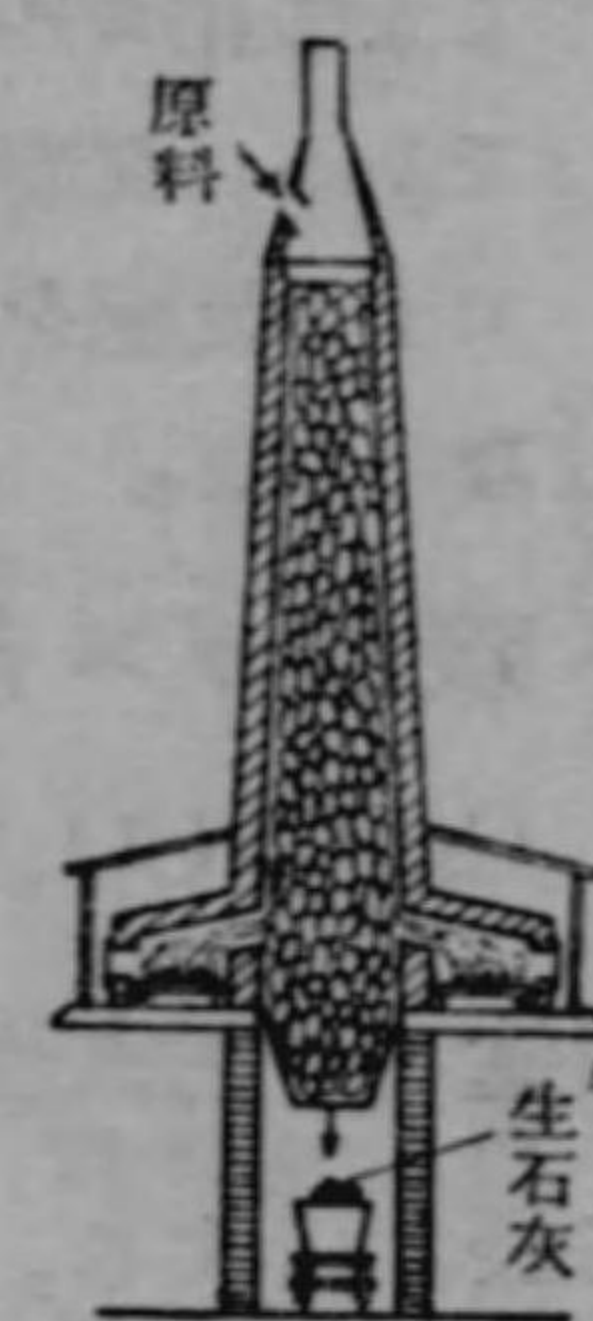
⑤ 稀硫酸とは水の場合よりも一層激しく反應して水素を發生し硫酸カルシウムを生ずる。

2. 酸化カルシウム(生石灰) CaO

製法 炭酸カルシウムを強熱すると分解して炭酸ガスを發生し後に酸化カルシウムが残る。



工業上では石灰窯の中に石灰石又は貝殻と石炭とを交互に積み重ねこれに點火して上記の分解を起させ、生石灰を造り炭酸ガスは水に吸はせて炭酸水



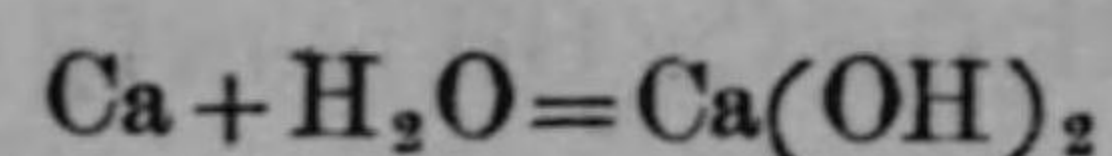
第127圖
石灰窯

とする。

性質 ① 白色無定形の脆い塊又は粉末をなし、融點は 2570°C である。② 生石灰の塊に酸水素焰を吹きつけると強烈な白色光を放つ。

註——昔はこれをドラモンド氏の石灰光と稱して幻燈等の光源に使用したものである。

③ 酸化カルシウムは水と化合して水酸化カルシウムに變る。この時多量の熱を發生する。



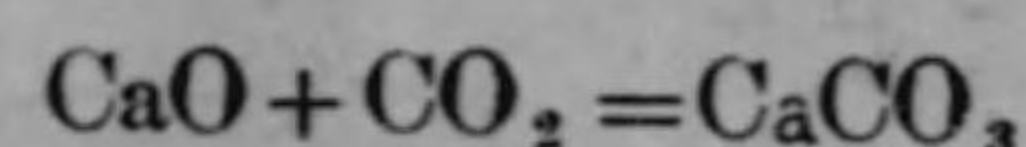
註——このやうに酸化カルシウムは水と活潑に反應するから生石灰といひ、これに反して水酸化カルシウムは最早や水とは反應しないから消石灰といふのである。又新しい生石灰を俵のまゝで軒下等に放置すると雨が懸つて上の反應を起し發熱により火災を起すことがあるから要心せねばならない。



第128圖

生石灰に水の反應

④ 炭酸ガスと化合して炭酸カルシウムに變る。

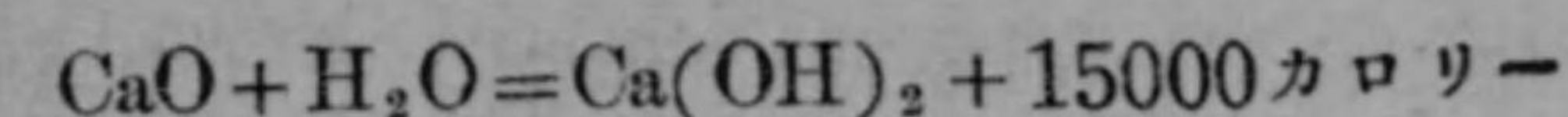


用途 ① 耐火性が強いから電氣爐、鎔鑄爐、坩堝等の高温装置の内張りにする。

② 脱水劑となり、又諸種のカルシウム化合物の製造原料となる。

發熱反應 熱量計の中で反應を起させ精密な測定を行つた結果によると生石灰が水と反應して消石灰を生ずる場合に生石灰の 1 モルに對し 15000 カロリーの割合で熱

の發生を伴ふ。これを合せて



で表はすことが出来る。

以上のやうに熱の發生を伴ふ反應を**發熱反應**といひ、生じた熱量を**反應熱**といふ。反應熱をも記入した化學方程式を**熱化學方程式**といふ。

一般に發熱反應は自然に起り易く或は一旦起つた後は外部から熱を供給せずともよく持續して完結する。又發熱反應によつて生じた物質は一般に安定である。

次に、反應熱が負なる場合即ち熱の吸収を伴ふ反應を**吸熱反應**といふ。一般に吸熱反應は外部から熱を供給するに非れば起り難く又持續しない。吸熱反應によつて生じた物質は一般に分解し易く中には甚だ爆發し易いものもある。

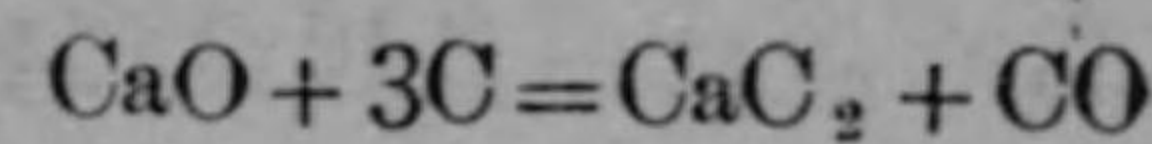
反應が何であるかにより反應熱を更に詳しく**化合熱**、**燃焼熱**等と呼ぶ。

例	$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 94300$	燃焼熱	正
	$\text{N} + \text{O} = \text{NO} - 21600$	化合熱	負
	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2 - 42000$	分解熱	負
	$\text{H}_2\text{SO}_4 + n \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 18000$	溶解熱	正
	$\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + 13700$	中和熱	正

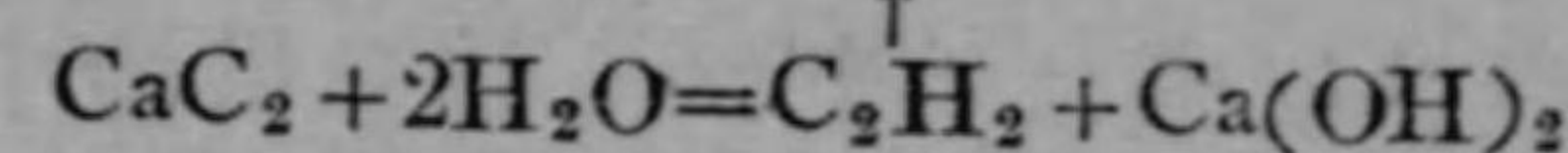
3. 炭化カルシウム CaC_2

註——一般に化合物の名称中の「カルシウム」は「石灰」と呼んでもよいから炭化石灰といふこともある。又英語名は Calcium Carbide であつて、Carbide とは炭化物といふ一般的名称であるが習慣上炭化カルシウムの俗名としてカーバイドともいふ。

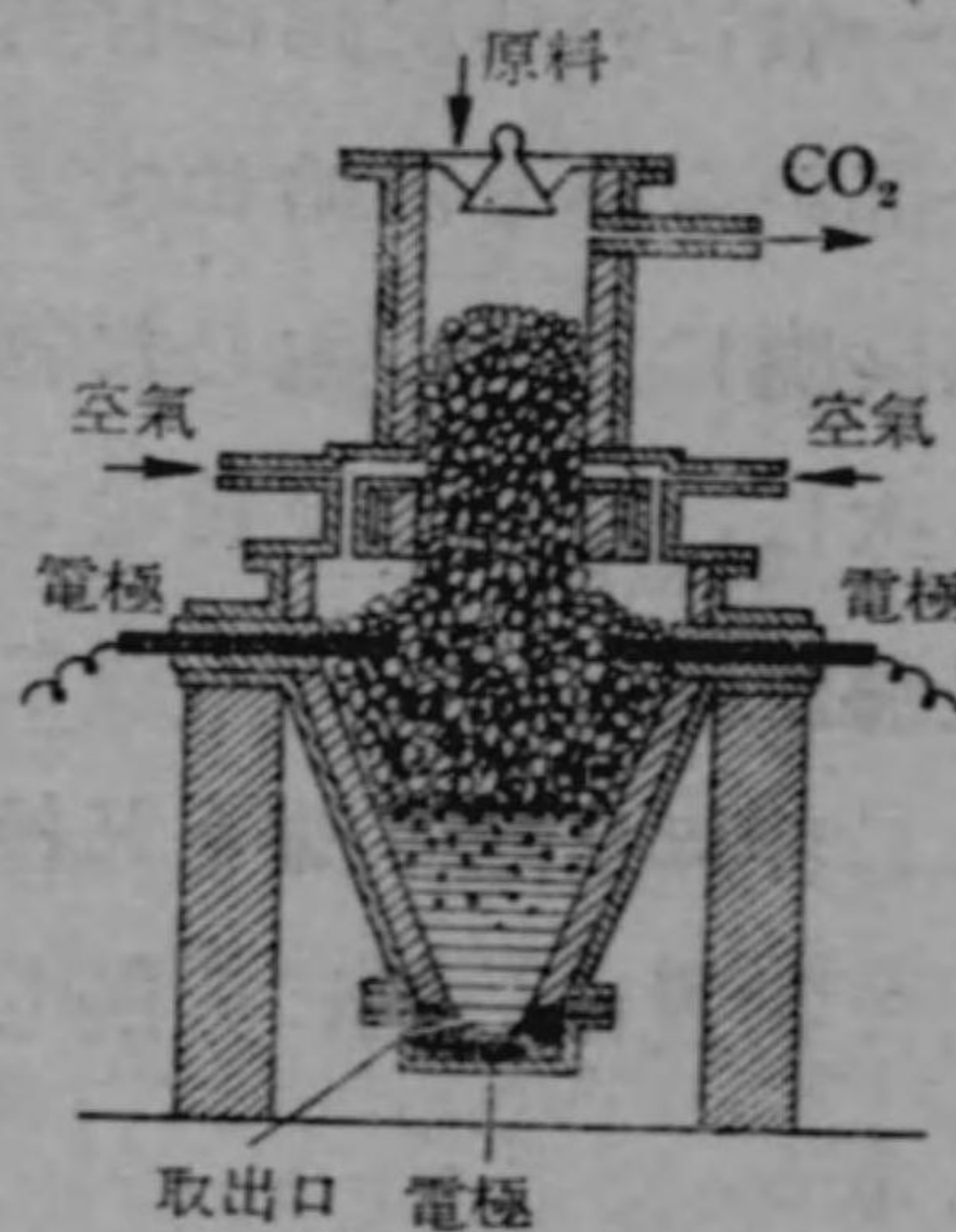
製法 石灰石と石炭の混合物を電気爐で強熱すると、石灰石の分解によつて生じた生石灰が炭素と反応して炭化カルシウムが熔融状態で得られる。



性質・用途 灰色を呈し甚だ硬い固体であつて、主にアセチレン C_2H_2 の製造に用ひられる。



註——市販のカーバイドは多量の不純物を含み、我國では純度75%は上等品の方である。カーバイドは容器を密封して保存しないと、空気中の水蒸氣と徐々に作用して次第に消石灰に變る。

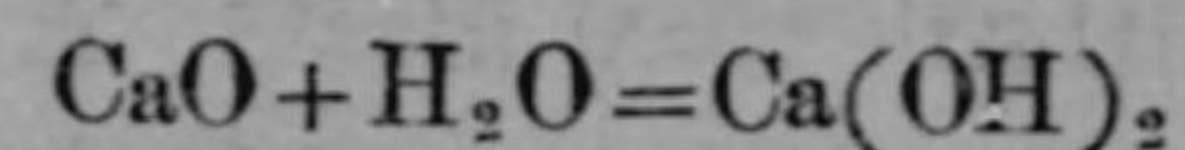


第129圖

カーバイドの製法

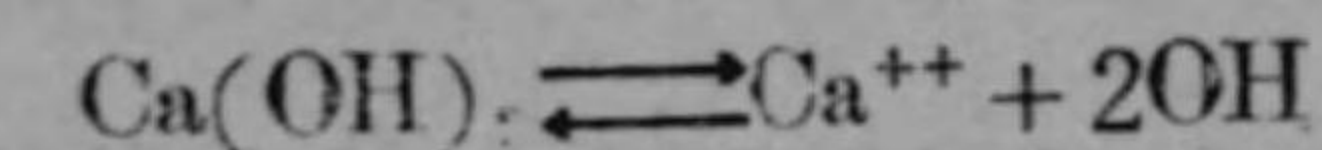
4. 水酸化カルシウム (消石灰) Ca(OH)_2

製法 生石灰に水を作用させて容易に造られる。

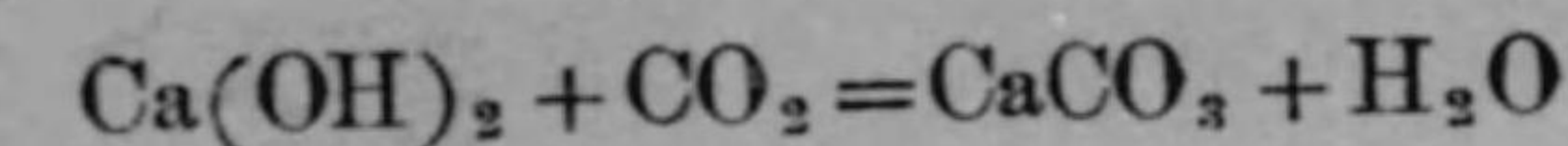


性質 ① 白色の粉末で、強熱すると水分を失つて生石灰になる。② 水にはあまりよく溶けない。又多くの固

體とは異り温度が高い程溶解度が小さい。消石灰に多量の水を加へて攪拌した後静置すると過剰の消石灰は器底に沈降し、上澄液は消石灰の飽和溶液をなす。これが石灰水であつて、次のやうに電離して弱アルカリ性反應を呈する。

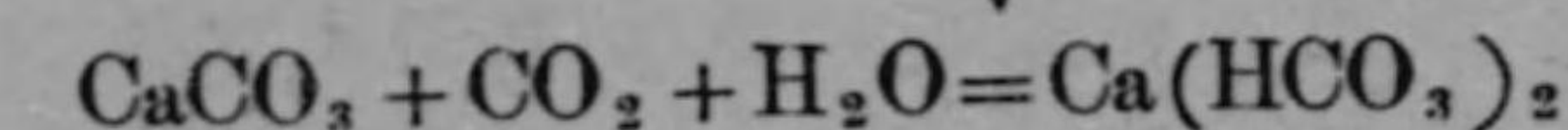
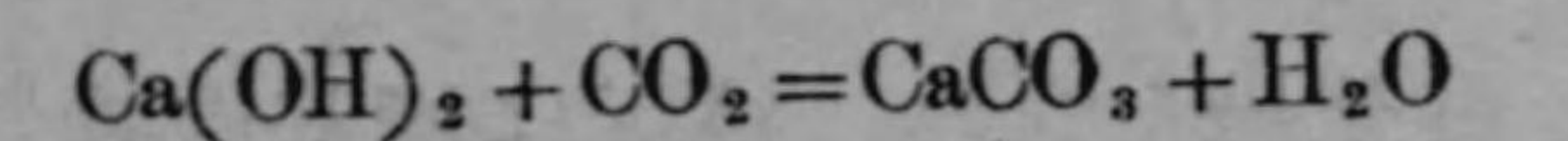


又消石灰を適量の水で煉つて泥状物にしたものを石灰乳といふ。③ 消石灰は炭酸ガスに觸れると炭酸カルシウムに變るが、一見何の變化もない。

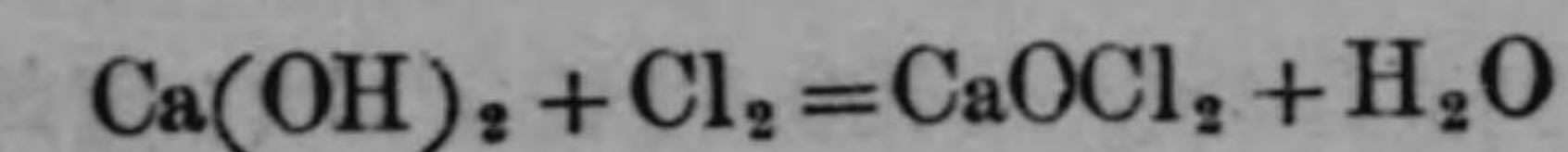


〔参考〕生石灰 CaO を空気中に放置すると先づ水蒸氣の作用で消石灰 Ca(OH)_2 になり、更にこれが炭酸ガスによつて炭酸石灰 CaCO_3 に變る。故に、生石灰、消石灰、カーバイド等の古いものは多かれ少なかれ炭酸石灰を含んでゐる。

④ 石灰水に炭酸ガスを通すと炭酸カルシウムが白色沈澱として得られる。これに更に引續いて過剰の炭酸ガスを通すと沈澱が消えて、酸性炭酸カルシウム $\text{Ca(HCO}_3)_2$ の透明液に變る。



⑤ 消石灰に鹽素を通じると漂白粉を得る。



用途 ① アンモニア、漂白粉、苛性ソーダ等の製造原料とする。
② モルタルの原料となる。③ 消毒剤とする。

モルタル 消石灰1と砂3の割合の混合物を水で煉つたものをモルタルといひ、土間の叩きや煉瓦の接合等に用ひる。モルタルが次第に硬化するのは成分中の消石灰が空気中の炭酸ガスを吸放して炭酸石灰に變り砂粒と密着して凝固するのによる。砂はモルタルの質を多孔性にする爲と消石灰の量を節約する爲に用ひるのである。

セメント

〔概説〕 1824 英人ジョゼフ・アズプデンがポルトランドセメントを發明して以來現今ではセメントは土木、建築上に廣く用ひられて居るが、その種類は甚だ多い。我國では主成分として珪酸、礬土、酸化鐵、石灰を含有する原料と或る一定の割合で親密に混和し、これを殆ど熔融するまで灼熱した後粉碎して細粉にしたものをポルトランドセメントと呼ぶことにしてゐる。而して3%以下の石膏の混在を許す外他物質を混合することは認められて居ない。

製法 セメントの製造原料としては粘土(或は油頁岩、高爐鑛滓)と石灰石とが必要である。前者は酸性物質であつて珪酸、礬土、酸化鐵を含み、後者は鹽基性物質であつてこれを熱すると石灰を残す。

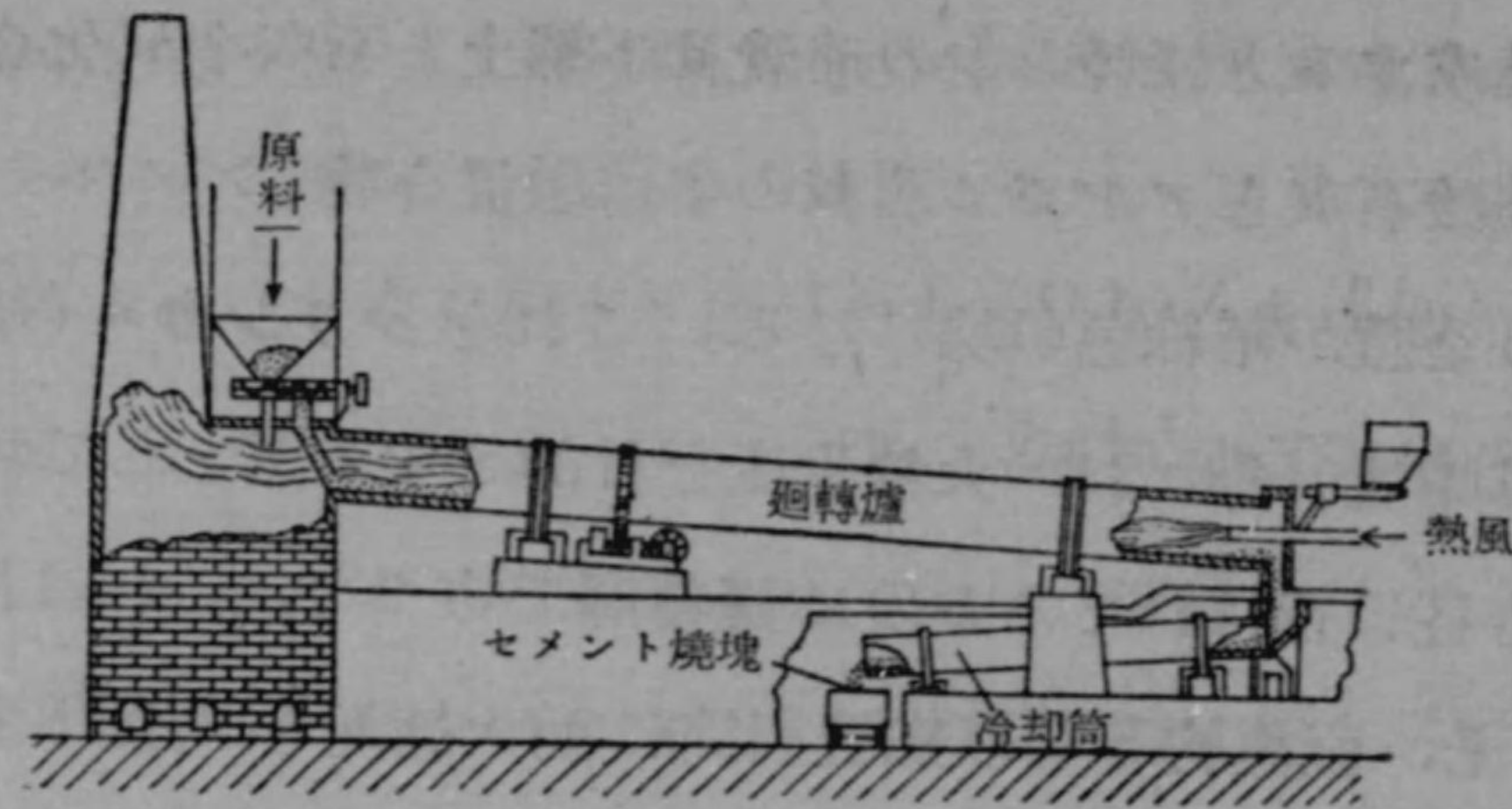
先づ原料を乾燥状態で、或は水を加へて泥狀物にして粉碎混合し次いでこの混合物を 1400—1450°C に強熱し

て焼成すると原料の中の珪酸及び礬土と石灰とが化合して珪酸石灰とアルミノ石灰の半熔融混合物(シンター)となり全體が暗綠色の塊になる。これを**クリンカー**(燒塊又は熔塊)といふ。大量生産を目的とする窯として現今最も盛に行はれてゐるのは廻轉窯であつて、これは長さ60米、直徑約3米の鐵製圓筒に耐火煉瓦を内張りしたものを僅かに傾斜させたものである。その上端から細末狀の原料を入れ下端から微粉炭又は重油等を壓縮空氣で吹きつけて燃焼させ、窯を徐々に廻轉させると原料は次第に下方へ轉落し最高温部で焼成せられる。

クリンカーを粉碎機にかけて極めて微細な粉末にすると此處に**セメント**を得る。その主成分は生石灰 CaO 、無水珪酸 SiO_2 、アルミナ Al_2O_3 である。セメントは通常木製の樽又は麻袋に入れて市場に送られる。

性質 セメントは灰白色の微粉末で、比重は3.05以上である。セメントの最も重要な性質は**水硬性**である。即ちセメントに水を加へて煉り、放置すると通常約10時間以内で凝結し、次いで長年月の間硬化し續ける。

用途 硬化の機構に就いては未だ定説はないがセメントの中の



第130圖 セメントの製法

珪酸カルシウム、アルミン酸カルシウムが水の作用で或不溶性化合物を生じ砂の間隙を充たすのによるらしい。

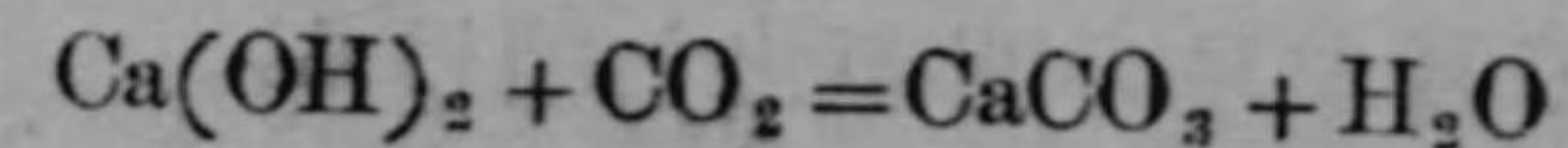
セメントに砂を混ぜ水で煉つたものを建築材料、土木工事の接合剤として盛に用ひる。

セメントに砂と小石を混ぜたものをコンクリート(混凝土)といひ、鉄線又は鉄棒を心にして所謂鉄筋混凝土や鉄骨混凝土として近代的建築その他の築工物とする。

5. 炭酸カルシウム $\text{CaCO}_3 = 100$

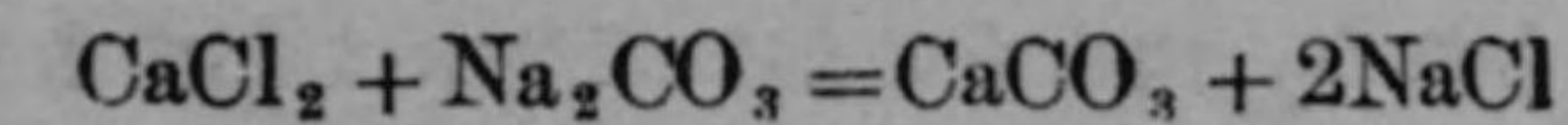
製法 ① 天然から良質の石灰石、大理石を採取するのも一法である。

② 消石灰又は石灰水に炭酸ガスを作用させる。

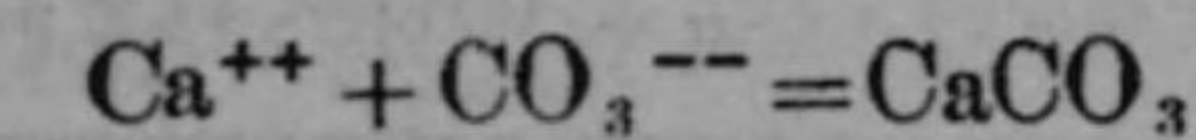


③ 一般にカルシウム鹽の溶液に炭酸鹽の溶液を注加す

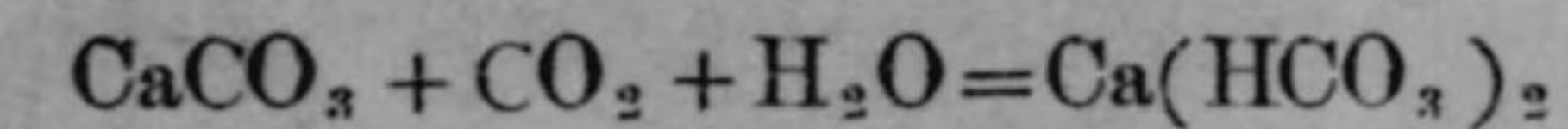
ると炭酸カルシウムの白色沈澱を得る。例へば鹽化カルシウムと炭酸ソーダとでは



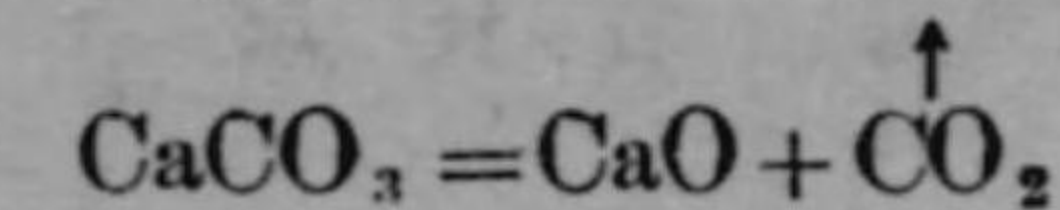
これをイオン方程式で表はすと



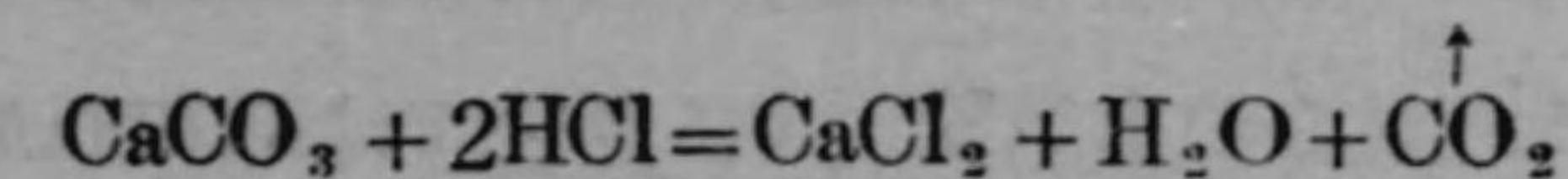
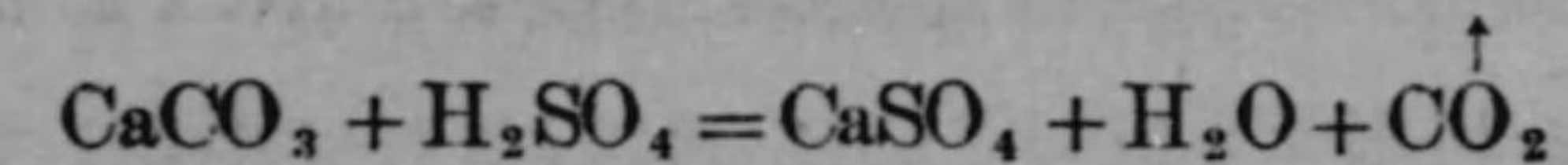
性質 ① 白色の結晶性の固体である。水には溶けない。炭酸ガスを含む水には溶けて酸性炭酸カルシウムの溶液となる。



③ 強熱すると分解して炭酸ガスを発生し生石灰に變る

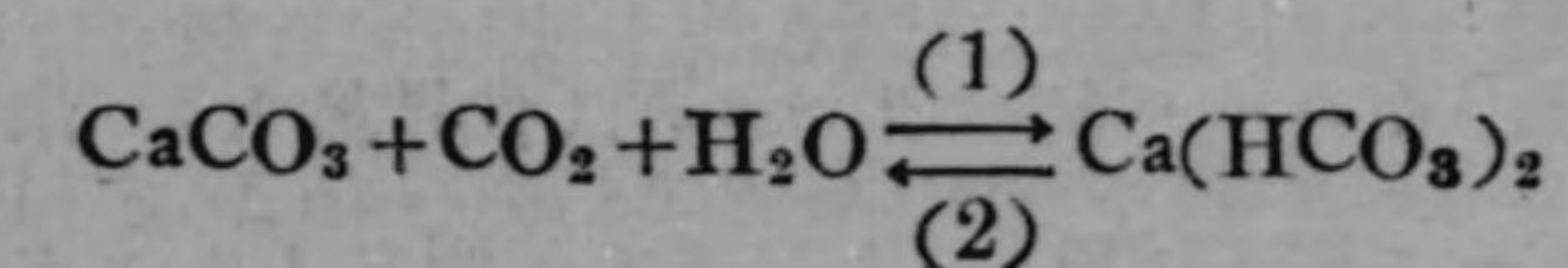


④ 稀硫酸又は鹽酸を注加すると炭酸ガスを発生し硫酸カルシウム及び鹽化カルシウムに變る。



用途 ① 良質の大理石は建築材料、彫刻材料等にし、粗悪なものは生石灰の製造原料とする。方解石は複屈折の現象を呈するから光學上でニコルのプリズム等にする。② 齒磨粉の成分とする。

石灰洞 炭酸カルシウムの溶解(1)及びその逆(2)を表はす方程式



は自然界に於て一つの大きい役割を演じてゐる。

地層が石灰岩 CaCO_3 又は白雲石 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ から成る地方では屢々石灰洞が見られる。雨水その他の天然水は必ず多少の炭酸ガスを溶かしてゐるから、これが地下水となつて石灰岩質の地層の間を潜る間には僅か宛ではあるが(1)により石灰岩を溶か

して酸性炭酸カルシウムを含むに至る。この腐蝕作用により長年月の間に地下水の通路は洞穴となりその中に浸流を生ずるに至る。これを石灰洞といひ、浸流は勿論酸性炭酸カルシウムを含む。



第131圖 石灰洞

酸性炭酸カルシウムを強熱するか或は減壓の下に置くと炭酸ガスを失ひ(2)により炭酸カルシウムに復る。石灰洞の天井から滲み出る水は地層の強壓から洞内の大氣壓に急減する爲に(2)により炭酸カルシウムを析出するからこの部分に石灰石が生長して下方に伸び鐘乳石となる。又この水が滴下する部分では石灰石が上方に成長し石筍となる。両者が上下から繋り合つて一本の石柱になることもある。

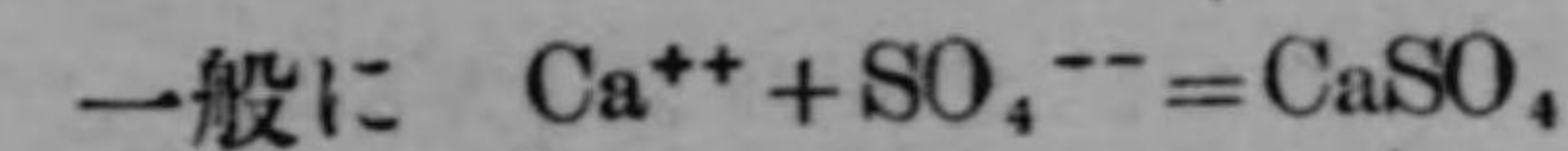
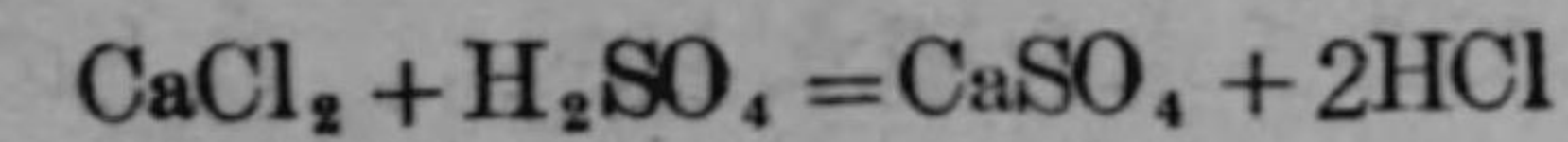
〔有名な石灰洞〕長門秋吉の秋芳洞(18町), 大正洞, 景清洞, 中尾洞, 肥後の神の瀬の岩戸, 伊豫の羅漢洞, 武蔵の橋立洞, 大龍, 上影森, 日原。

濠洲ゼノラン洞, キューバ島ベラメル洞(世界最大), 米國ケンタッキー州マンモス洞(12里), インディアナ州ワイキンドット洞

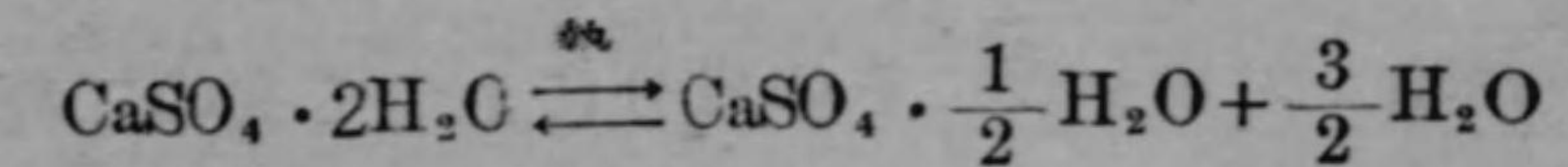
(9里), 埃太利アーデルスベルグ洞(2里), アブルス山脈中に多数ある。

6. 硫酸カルシウム(石膏) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

製法 鹽化カルシウムの溶液に稀硫酸を注下すると硫酸カルシウムを沈澱する。



性質 ① 石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ も無水硫酸カルシウム CaSO_4 も共に水には溶け難い。② 石膏を $120-140^\circ\text{C}$ に熱すると結晶水の $\frac{3}{4}$ を失つて焼石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ に變る。



焼石膏に水を加へて煉り泥狀物としたものを放置すると上の反應は逆に進行し再び石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ になり硬化する。石膏を 200°C 以上に熱すると結晶水全部を失ひ無水石膏(燒殺石膏) CaSO_4 に變り、これに水を加へても最早や結晶水を恢復しない。

用途 ① 焼石膏が硬化する際には僅かに膨脹するから、これを用ひて塑像, 標本, 齒等の



第132圖
石膏細工

型をとるにも又型の中に流し込むにも微細な凸凹を忠實に表はす特徴があり、諸種の型、模型、塑像等の製作や複製に用ひられる。

② 白墨の成分とし、又接合剤とする。

7. 硬水と軟水

硬水 カルシウム又はマグネシウムの可溶性鹽類を比較的の多量に溶かし込んである水を硬水といふ。以上の成分を含まない水を軟水といふ。

注意 純水は軟水であるが、軟水は必ずしも純水に限らない。食鹽水は軟水である。又海水が硬水であるのは NaCl を含んであることによるのではなく MgCl₂、CaSO₄ 等を含むことによるのである。又 CaCO₃ の沈殿で濁った水も硬水ではない。井戸、河水、泉水等多くの天然水は大抵硬水である。

硬水の種類 硬水を更にその成分によつて次の二種類に區別する。

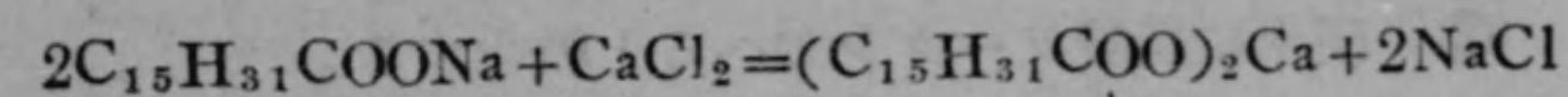
(1) **一時硬水** 重炭酸カルシウム Ca(HCO₃)₂ 又は重炭酸マグネシウム Mg(HCO₃)₂ を成分とする硬水をいひ、特別な薬品を加へずとも單に煮沸することにより容易に軟水に變るから一時的の硬水といふのである。

(2) **永久硬水** 鹽化カルシウム CaCl₂ 或は硫酸カルシウム CaSO₄ 又は鹽化マグネシウム MgCl₂ 或は硫酸マグネシウム MgSO₄ を成分とする硬水といひ、單に煮沸したのでは軟水に變らない。

硬水の特性 ① 硬水で石鹼を用ひると泡が立たず、石鹼を無用に徒費させる。これは石鹼の成分が硬水の成分と反應して凝固

物を造るからであつて、このやうにして硬水の成分を變化し去るまでは石鹼は洗濯の効を表はし得ないのである。

註 石鹼の成分は單一物ではないが、今その代表としてパルミチン酸ナトリウム C₁₅H₃₁COONa をとるに、これは鹽化カルシウムに對して次のやうに反應して水に不溶性のパルミチン酸カルシウムに變る。



② 硬水は染色用に不適當である。

③ 蒸氣機關に硬水を用ひると汽罐の破裂を誘因する危険がある。

註 硬水を用ひてゐる 長年の間には不溶性の Ca 鹽又は Mg 鹽が汽罐の内壁に生ずる。これを罐石又は湯垢といふ。鐵瓶の口を塞ぐのも同じものである。罐石は熱の不良導體であつて、汽罐の内部が冷たく外側が熱いやうな場合には剥落する。その結果はこの部分の水だけが特に熱に近くて強熱せられることになるから局部的に多量の過熱水蒸氣を發生し強壓を呈してその部から破裂を惹起するのである。



第13圖
罐石

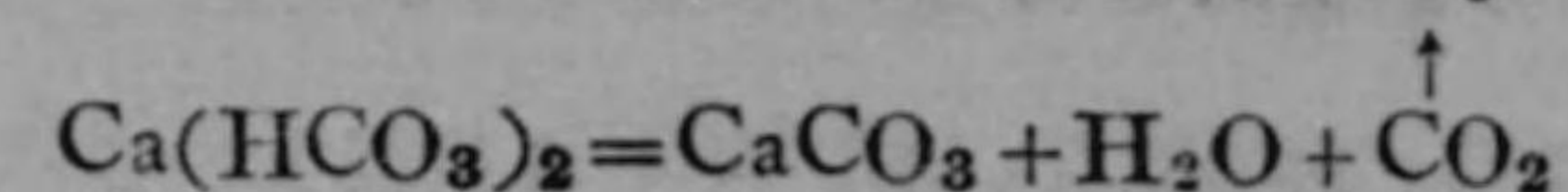
④ 清酒の醸造には特別な硬水が却つて愛用せられる。

硬水の軟化法 以上の理により家庭用、工業上には概して硬水は嫌はれ、従つて硬水を軟水に變へる必要が起り、その方法が大いに研究せられてゐる。

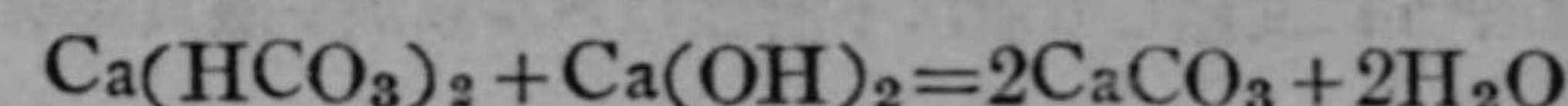
注意 以下述べる軟化法四種の中始めの二法は一時硬水に限り、後の二法は一時硬水と永久硬水の何れにも通用する。又 Ca 鹽で代表させ

る。

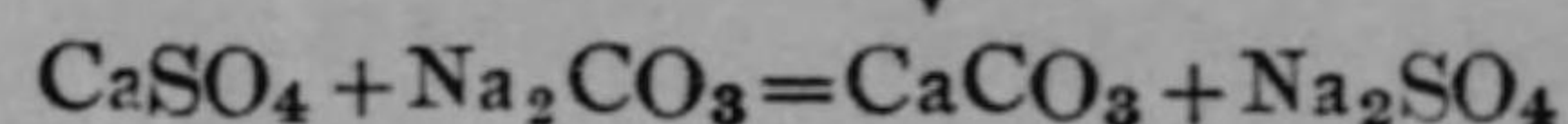
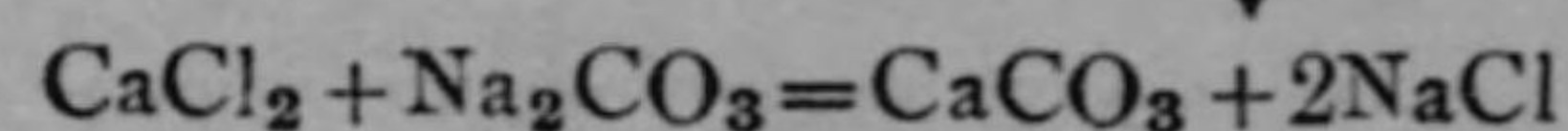
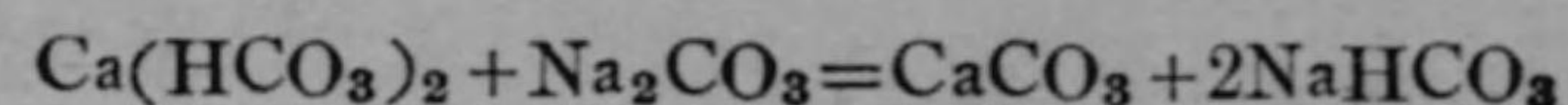
- ① 一時硬水は單に煮沸すれば軟化する。



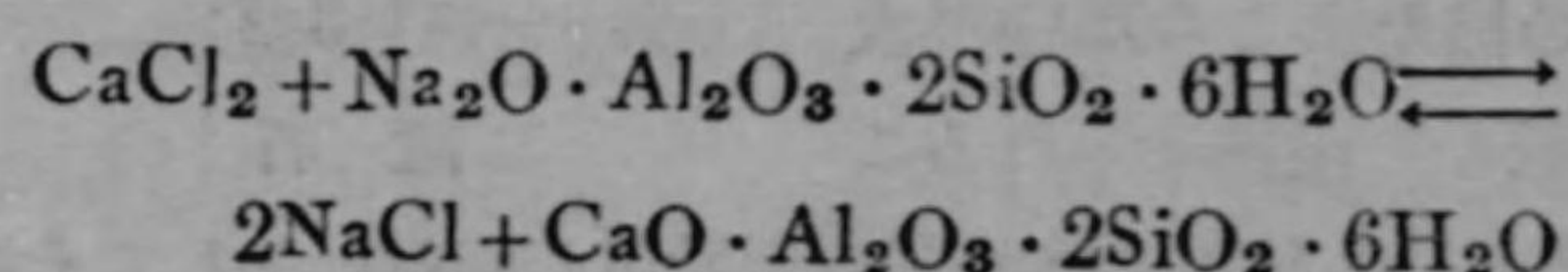
- ② 一時硬水に石灰乳を加へると軟化する。



- ③ 硬水に炭酸ソーダを加へると軟化する。



- ④ **パームチット** $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ といふ軟化剤がある。これを濾過装置の中に填めて硬水を潜らせると軟水を得る。これは次の反応により硬水中の Ca とパームチットの Na とが交換されるのに由る。



かくして濾過装置内のパームチットは次第に右邊のカルシウム鹽に變り軟化力を失ふから適時にこれを取り取して食鹽の飽和溶液中に浸して置くと上の逆反応によりパームチットを回復する。かくして繰返し使用することが出来る。

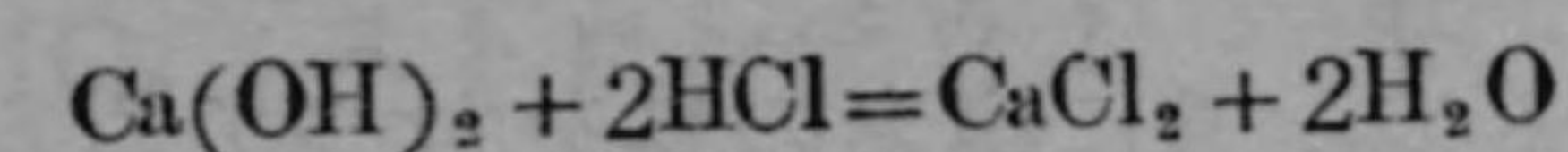
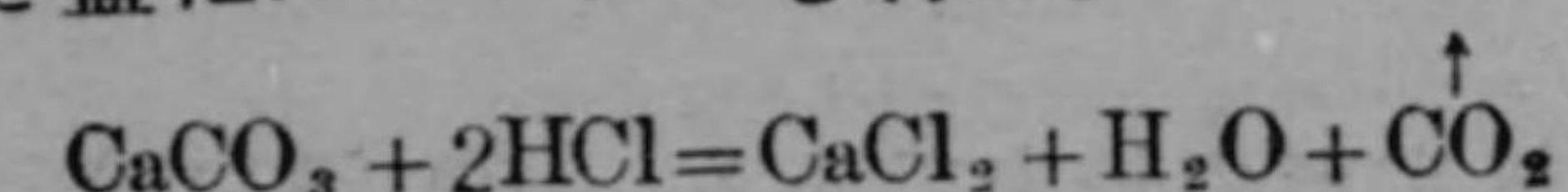
8. 鹽化カルシウム $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



第134圖

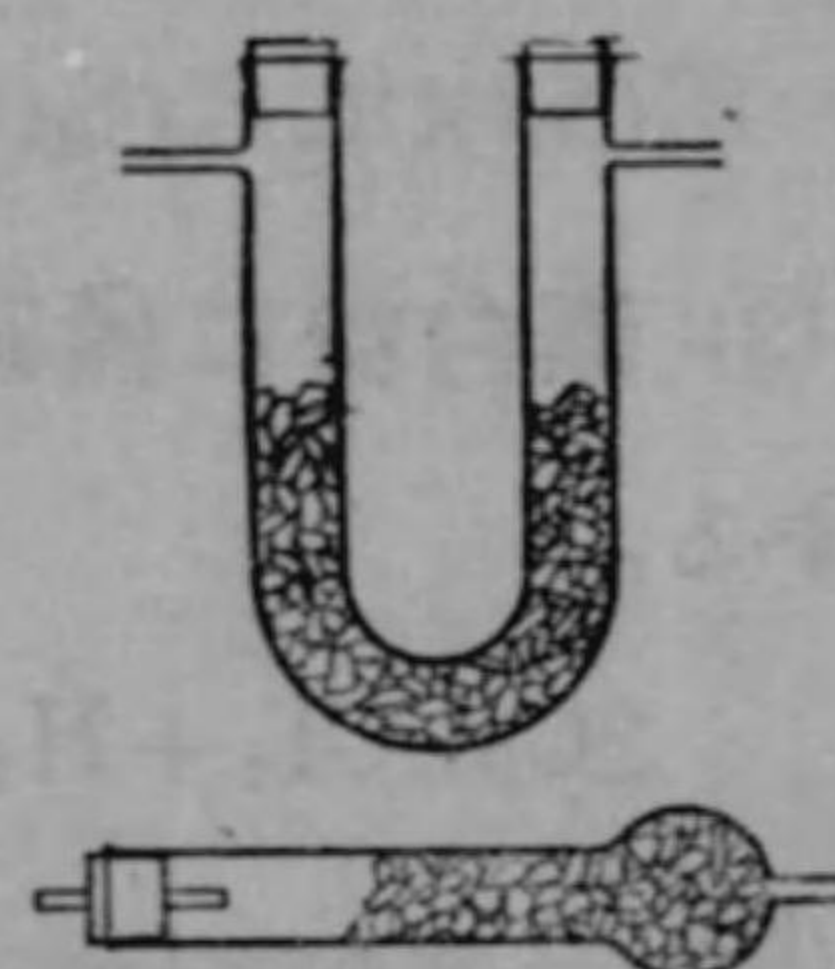
パームチット濾水器

製法 ① 炭酸カルシウム又は消石灰に鹽酸を作用させると鹽化カルシウムを得る。



② ソルベー法によつて炭酸ソーダを製造する時、副産物として得られる。

性質 ① 無色透明の結晶である。② 結晶鹽化カルシウム $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を熱すると、一旦は結晶水に溶けて溶液となり、遂に水鹽化カルシウム CaCl_2 の白色多孔性固體に變る。③ 無水物は潮解性強く、強力な吸濕剤として賞用せられる。

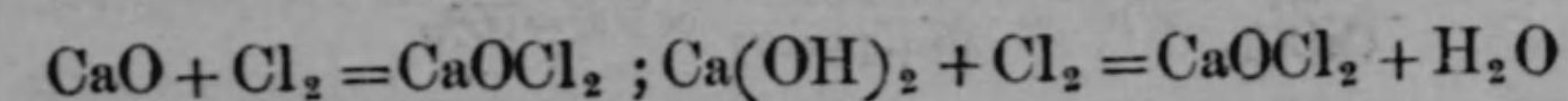


第135圖
乾燥器

用途 無水物は吸濕剤として水分の定量に用ひられ、又乾燥剤として氣體や液體の乾燥に用ひられる。然しアンモニアとは結合して $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ を造り、酒精とは結合して $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ を造るからこれ等を乾燥する爲には不適當である。

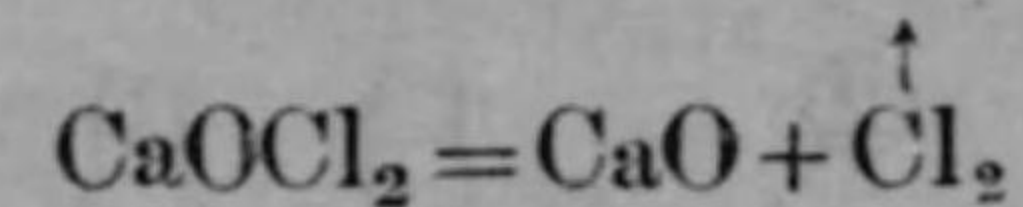
9. 漂白粉晒粉、クロールカルキ) CaOCl_2

製法 密閉した室の床上に生石灰又は消石灰を並べこれに鹽素を通じると吸収して漂白粉を生ずる。

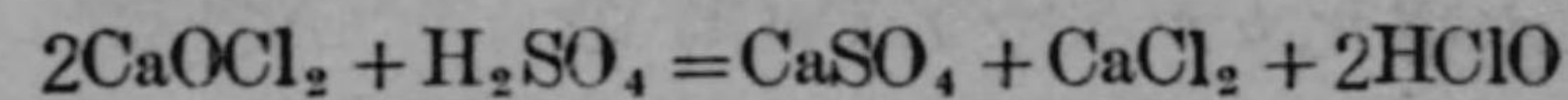


〔参考〕上記の反応は可逆的で、石灰は鹽素を吸ひ易く又失ひ易い。依つて漂白粉は鹽素を取扱に便利な固體の形で運搬する者と考へることが出来る。

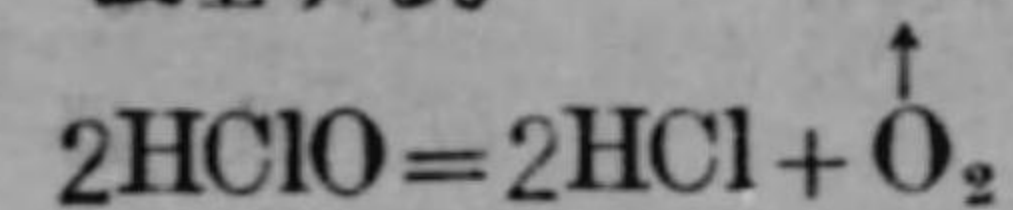
性質 ① 白色，無定形の粉末である。② 漂白粉の外観は生石灰に似てゐるが，常に鹽素の臭を放つてゐるから容易に區別せられる。これは次の分解によるのであつて，漂白粉が古くなると生石灰に變る傾向がある。



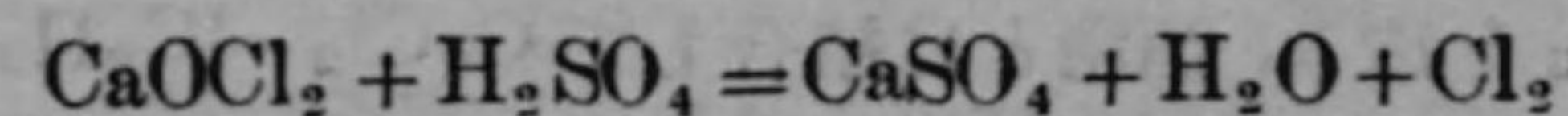
③ 漂白粉に稀硫酸を注加すると次亜鹽素酸 HClO を生ずる。



註——次亜鹽素酸は強い酸化劑である。日光に遭ふと分解して酸素を發生する。



④ 漂白粉に少々濃い稀硫酸を注加すと容易に鹽素を發生する。



この際に發生する鹽素を有効鹽素といひ，その量の多少によつて漂白粉の品質の良否を決める。有効鹽素の量は通常約 35% であつて，これは理論量の 62.5% に當る。

註——漂白粉中の鹽素の理論量は百分率で

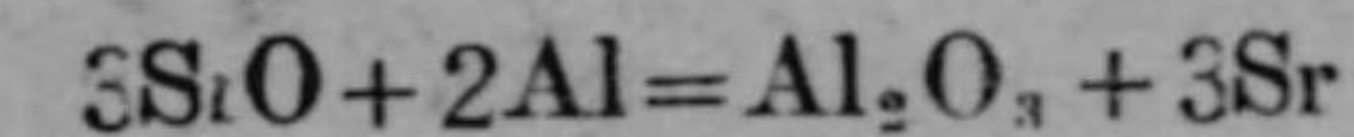
$$\frac{\text{Cl}_2}{\text{CaOCl}_2} \times 100 = \frac{71}{40+16+71} \times 100 = 56\%$$

用途 ① 木綿，麻，パルプ等の漂白劑とする。② 酸化劑であつて，防腐劑，殺菌劑になる。

10. ストロンチウム Sr 二價

存在 自然界に僅かではあるが廣く存在し，主なる鑛石は天青石 SrSO_4 ，ストロンチウム鑛 SrCO_3 である。

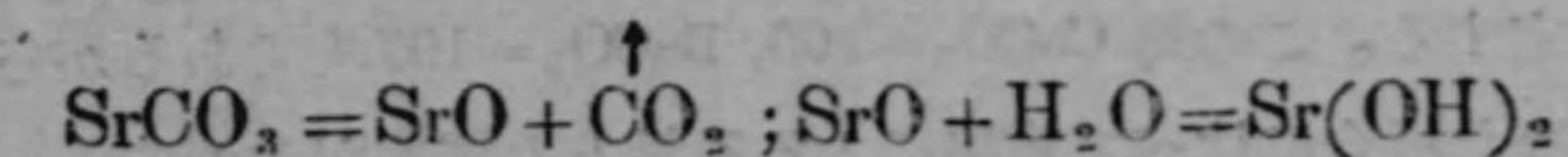
製法 酸化ストロンチウムにアルミニウム粉末を加へて 1000°C に熱する時生じ，これを冷やすと結晶として得られる。



性質 銀白色の比較的軟かい金属で，化學的性質はカルシウムに酷似してゐるが，カルシウムよりは少々不活潑である。

11. 水酸化ストロンチウム $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

製法 炭酸ストロンチウムを熱すると分解して酸化ストロンチウムを得，これに水を作用させると水酸化ストロンチウムを得る。



用途 蔗糖と結合して水に溶解難い化合物を造るから，製糖に際し粗糖を精製するのに用ひる。

12. バリウム Ba=137.4 二價

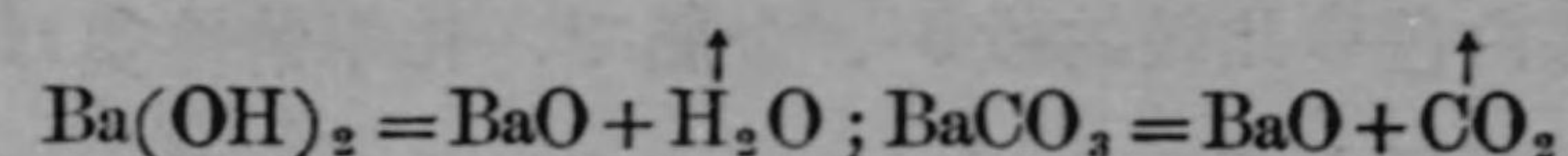
存在 主なる鉱石は重晶石 BaSO_4 、毒重石 BaCO_3 である。

製法 水酸化バリウム $\text{Ba}(\text{OH})_2$ を強熱して熔融し、電気分解して造る。

性質 カルシウムに酷似してゐるが一層不活潑である。

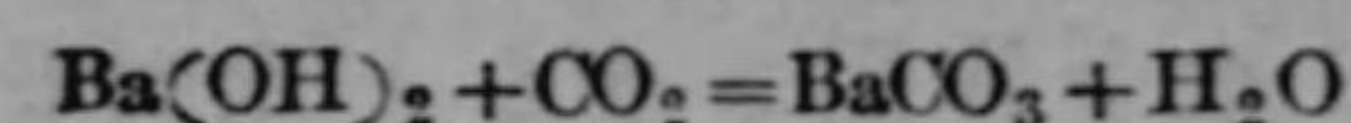
13. 酸化バリウム (重土) BaO

製法 水酸化バリウム又は炭酸バリウムを強熱すると分解して酸化バリウムを生ずる。



性質、用途 ① 白色の固体である。② 水と化合して水酸化バリウムに變る。 $\text{BaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2$ その水溶液を重土水といひ、石灰水によく似てゐるが、分子量が大きいから炭酸ガスの定量に當つては専ら重土水を用ひる。

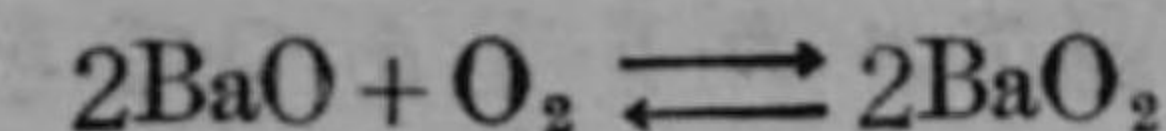
註—炭酸ガスを定量するにはこれを重土水と反應させ



によつて生じた炭酸バリウム BaCO_3 の重さを測り、これから CO_2 の量を算定する。この時 $\text{CaCO}_3 = 100$, $\text{BaCO}_3 = 197.4$ であるから石灰水を用ひた場合に比べて實驗による秤量上の誤差が半減する。

③ 酸化バリウムを酸素の中で 500°C に熱すると酸素と化合して過酸化バリウム BaO_2 に變り次にこれを 800°C

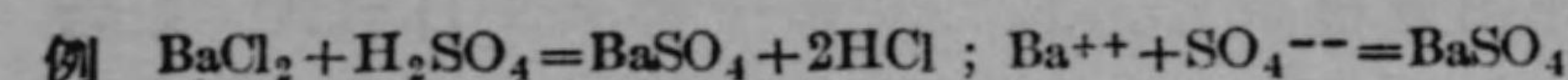
に熱すると分解して酸素を放ち酸化バリウムに復る。



この理を應用して空気中の酸素を吸収し、又これを分離させて酸素を製取することが出来る。

14. 硫酸バリウム BaSO_4

製法 重土水又はバリウム鹽の溶液に稀硫酸又は硫酸鹽の溶液を加へると硫酸バリウムの白色沈澱を生ずる。



註—この沈澱の生成は硫酸根の檢出法として已に述べた。又バリウムイオンの檢出法ともなる。

性質・用途 ① 白色の重い固体で、水や稀酸には溶けな。② 不變白又は永久白土といひ白色顔料として用ひる。硫化亜鉛(これも白色)との混合物をリトフオンといふ。これ等の白色顔料は毒性なく又硫化水素に遭つても黒變する虞はない。③ 洋紙、石鹼の製造に際し重量を増す爲に混入する。

15. アルカリ土金属の比較

共通點 ① 何れも、比重の小さい、銀白色の金属で、空気中では徐々に錆びる。

② 空気又は酸素の中で燃やすと酸化物に變る。これを水に溶かすと水酸化物になる。

③ 水とは少々活潑に反応して水素を発生し、後に水酸化物の溶液を残す。水酸化物は弱アルカリであつてその水溶液は弱アルカリ性反応を呈する。

④ 二價元素として化合物を造り、鹽の水溶液中では金属は二價の陽イオンとなる。

⑤ 鹽化物、臭化物、沃化物、硫化物、硝酸鹽は水に溶ける。硫酸鹽、炭酸鹽、磷酸鹽は水に溶けない。

⑥ 高温度に於ては水素、炭素、窒素等と直接に化合する。

〔實驗〕 鹽素酸カリウムの粉末と硫黄華に硝酸ストロンチウム $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 又は硝酸バリウム $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ の粉末を混和したものに點火すると、夫々紅色及び綠色の美しい焰を揚げて燃える。花火は全くこれと同理によるのである。

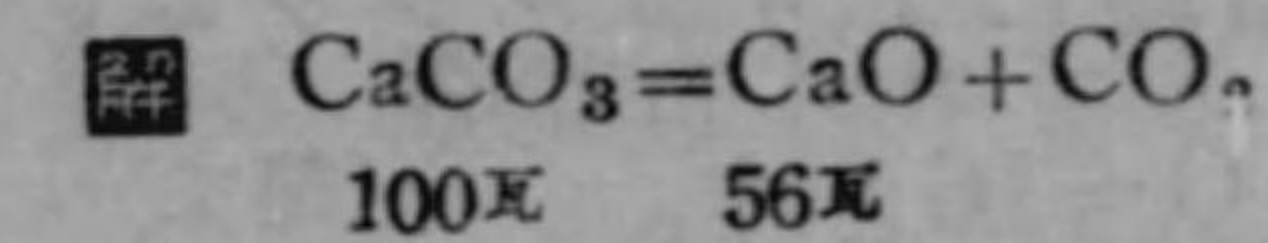
相違點

	Ca	Sr	Ba
① 原子番號	20	38	56
② 原子量	40.08	87.63	137.36
③ 比重	1.54	2.54	3.78
④ 融點 °C	810	800	850
⑤ 焰色反應	赤	紅	綠
⑥ 化學的活潑性	→ 不活潑となる		
⑦ 水酸化物のアルカリ性と溶解度	→ 減少		

— 問題 —

問 1. 95%の炭酸カルシウムを含有する石灰石を強熱して生石灰 10 瓦を得んとす。石灰石幾瓦を要するか。

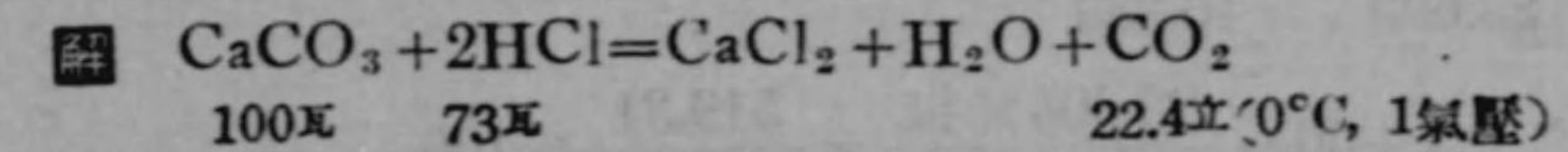
(米工)



$$10\text{瓦} \times \frac{100}{56} \times \frac{100}{95} = 18.8\text{瓦} \quad (\text{答})$$

問 2. 大理石 1 瓦分子あり。之に 5% 鹽酸溶液若干量を作用せしめ、發生し來れるガス體を集めその容積を 20°C 750 mm の下にて測定せしに 800 cc ありたり。然らばなほ大理石は幾瓦残れるか。又使用せし鹽酸溶液の量は幾瓦なりや。

(桐工)



20°, 750 mm の炭酸ガス 800 cc は 0°C, 760 mm の下には

$$800\text{cc} \times \frac{273}{293} \times \frac{750}{760} = 690\text{cc}$$

故に反應に費された大理石の量は

$$100\text{瓦} \times \frac{690}{22400} = 3.28\text{瓦}$$

故に残つた大理石の量は

$$100\text{瓦} - 3.28\text{瓦} = 96.72\text{瓦} \quad (\text{答})$$

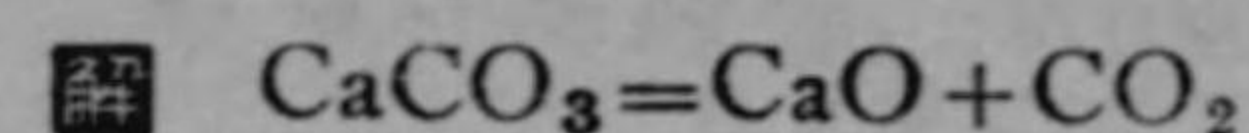
又反應に要した HCl の量は

$$73\text{瓦} \times \frac{690}{22400} = 2.4\text{瓦}$$

故に5%鹽酸の量は

$$2.4\text{瓦} \times \frac{100}{5} = 48\text{瓦} \quad (\text{答})$$

問 3. 23.605瓦の炭酸カルシウムより酸化カルシウム
13.219瓦を得たりといふ。此の實驗によりカルシウムの
原子量を計算せよ。但しC=12, O=16とす。 (熊工)



C=12, O=16 は既知として Ca=x とすれば

$$\frac{x+12+48}{23.605} = \frac{x+16}{13.219}$$

これからxを算出する計算法を初學者は往々にして拙劣な方法をとるから試みに器用な解き方を示さう。

加比の理により

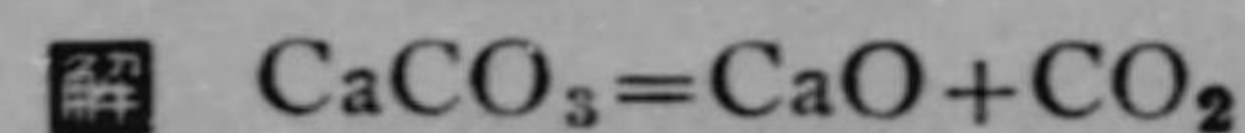
$$\frac{x+60}{23.605} = \frac{44}{10.386}$$

$$\therefore x+60 = \frac{23.605 \times 44}{10.386} = \frac{519.31}{5.193} \doteq 100$$

$$\therefore x=40 \quad (\text{答})$$

問 4. 不純なる石灰石5瓦を焼き2.66瓦の生石灰と標準状態に於て1.064立の炭酸ガスを得たりといふ。この石灰石中の炭酸カルシウムの量を百分率にて表はせ。

(熊工)



100瓦 56瓦 22.4立(0°C, 1氣壓)

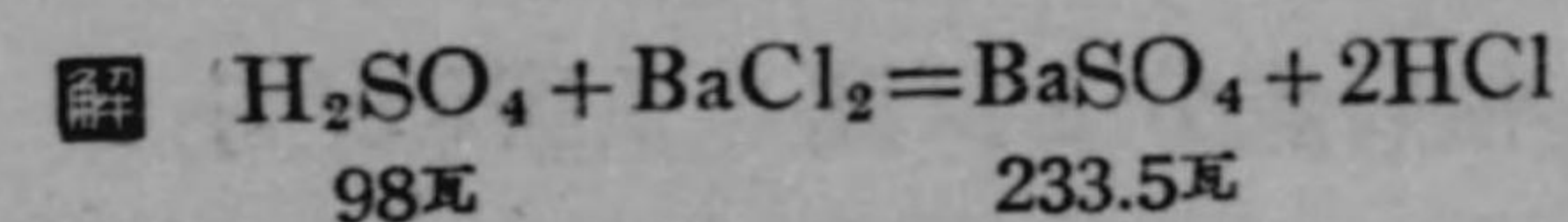
$$\frac{56}{2.66} \text{ と } \frac{22.4}{1.064} \text{ とは何れも } \frac{2800}{133} \text{ となつて等しい}$$

から原料中にはCaCO₃以外にはCaOを與へ易いCa鹽も、CO₂を出し易い炭酸鹽も存在せず不純物はCaCO₃とは化學的に縁遠いものばかりといふことが判る。故にCaO或はCO₂何れか一方のみを用ひて計算を進めればよい。

$$\left\{ 100\text{瓦} \times \frac{2.66}{56} \right\} \times \frac{100}{5} = 95\% \quad (\text{答})$$

問 5. 稀硫酸20ccをとり、之に鹽化バリウムを加へたるに硫酸バリウム2.335瓦を生じたり。この稀硫酸は幾パーセント溶液なるか。但し稀硫酸の比重を1とする。

(濱工)



$$\left\{ 98 \times \frac{2.335}{233.5} \right\} \times \frac{100}{20} = 49(\%) \quad (\text{答})$$

第十一章

アルカリ金属

1. ナトリウム Na=23 一價

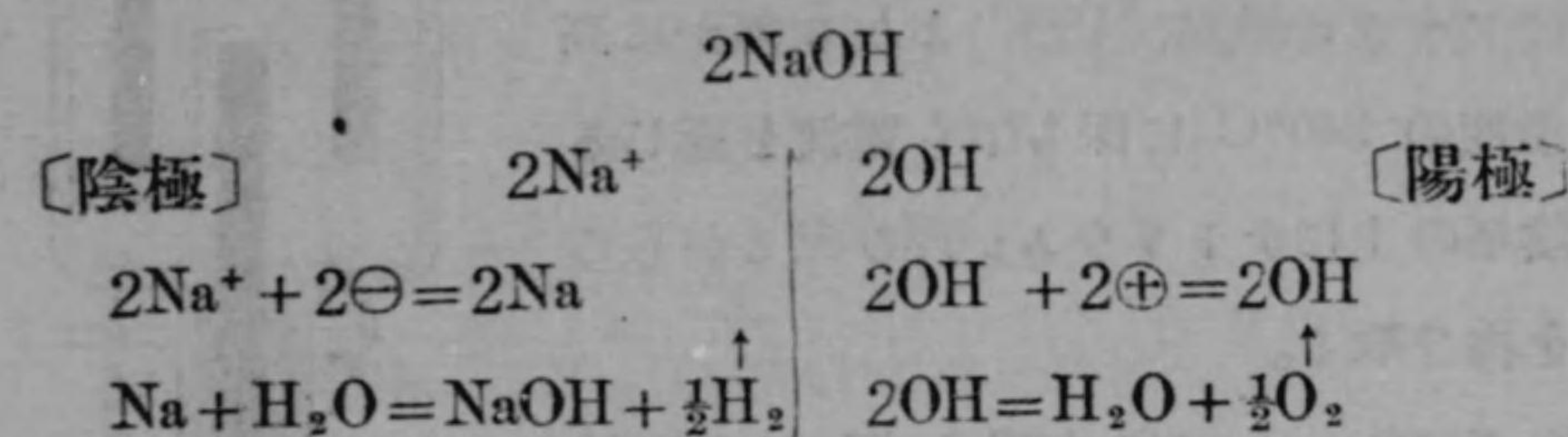
存在 ① ナトリウムは化合状態で地球上に廣く且多量に存在してゐる。殊に珪酸ナトリウムの形で火成岩の成分をなしてゐる。長年月間に風化が進むと珪酸ナトリウムは天然水の中に溶け出し他の成分と反応して鹽化ナトリウム、炭酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸ナトリウム等を生じ、湖水に入り又河に入る。かくて湖水でナトリウム鹽の沈澱が蓄積するに至り、又天變地異で堰止められた海水が蒸發して廣大な鑛層を生じたりする。

② 鹽化ナトリウム NaCl の形では海水中に平均 2.5% 含まれ、又獨逸、米國では岩鹽として多量に産出する。

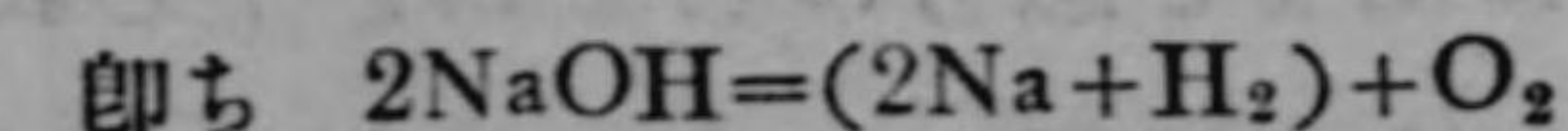
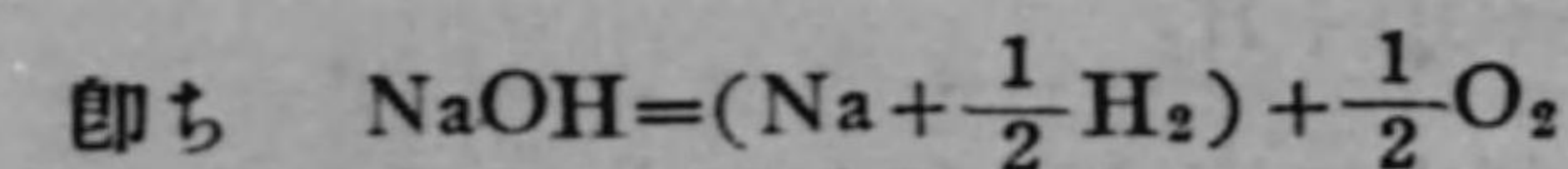
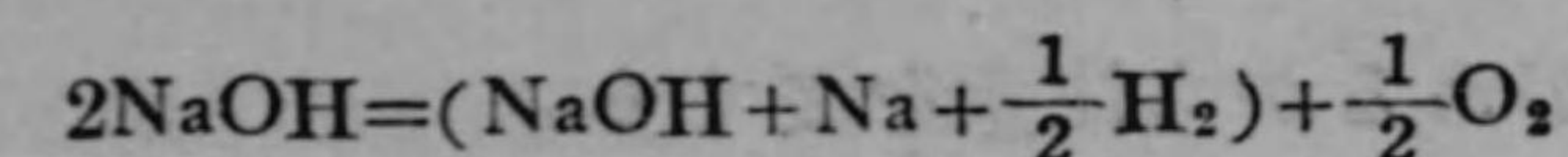
③ その他の主なる鑛石は斜長石 $\text{AlNaSi}_3\text{O}_8$ 、炭酸ソーダ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、智利硝石 NaNO_3 等がある。

④ ナトリウムは又動物體の中にも存在し、植物體殊に海岸に生育するものは比較的少量にナトリウム分を含んでゐる。

製法 ① 苛性ソーダを融熔しながら電氣分解すると陰極に金属ナトリウムを遊離する。



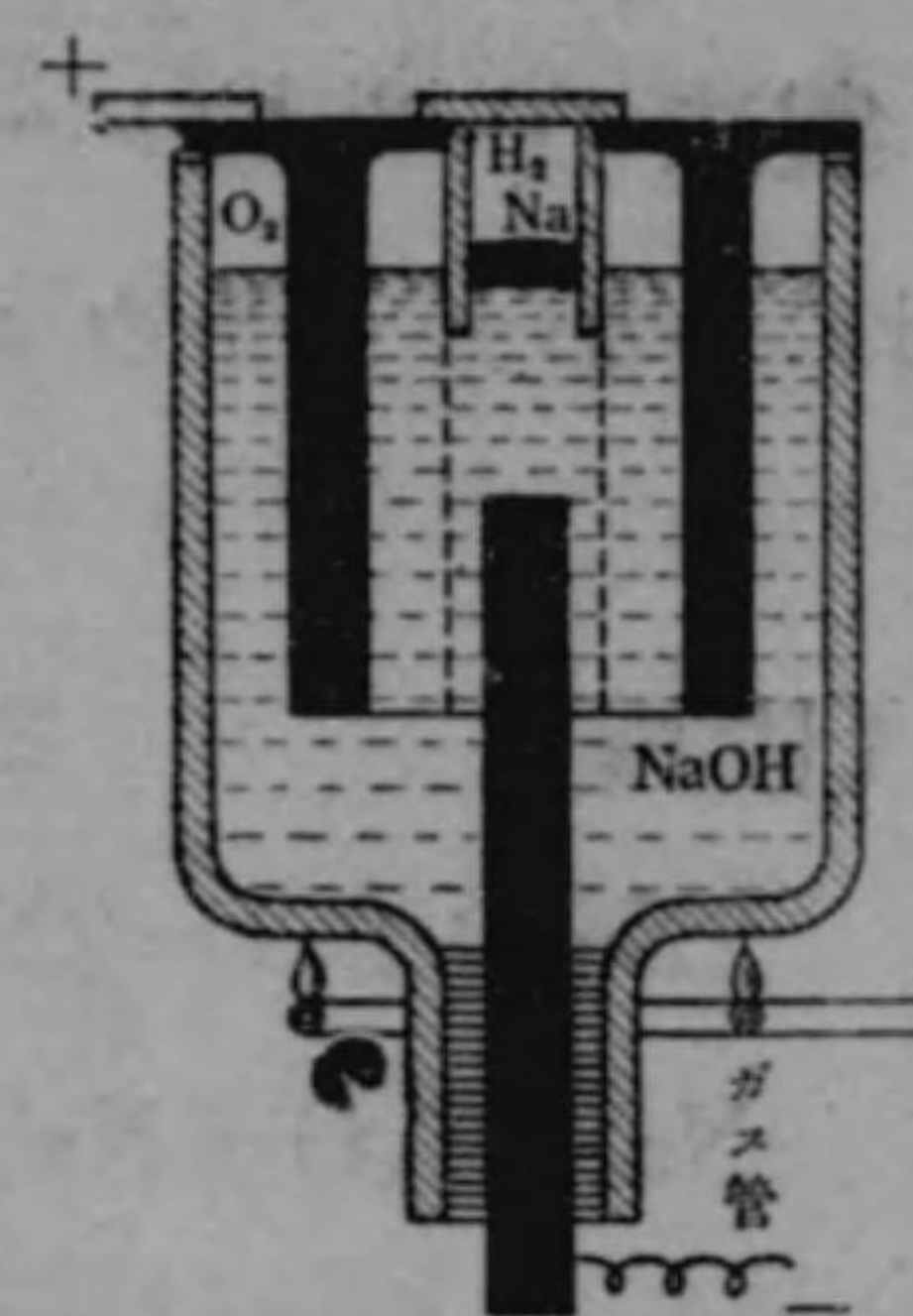
〔説明〕 最初水分のない NaOH を融融するのである。融融状態では電離してゐる。故に OH は陽極に引かれて電氣を中和し、OH になる。これは根であつて單獨に存在し得ないから直ちに分解して酸素を生ずる。Na⁺ は陰極で電氣を失ひ Na となるが、これはその儘遊離されない事情にある。それは折角最初に水分を絶つて居たのに陽極で水を生じてゐるからであつて、Na の一半はこの水と反応して NaOH に復り水素を生ずる。故に生成した Na の半分だけが遊離される。結局全體としての變化は



となり、陰極にナトリウムと水素とを生じ陽極に酸素を生ずる。

苛性ソーダの電氣分解によつてナトリウムを製出する方法は 1807 年英國のデビーが發明した。この方法を工業的に行ふには現今では専らカストナー式によつてゐる。ニッケル製の圓筒形容器を陽極とし、その中央底部から突出してゐる鐵棒を陰極とする。

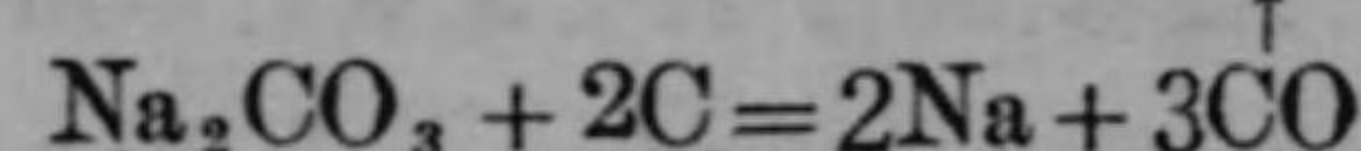
この電解槽の中に苛性ソーダの塊を入れ槽の下に設けた環状のガスバーナーで熱し、苛性ソーダの融点 318°C よりも僅かに高い温度の 340°C に保ち乍ら電流を通じると陰極の上にナトリウムが浮び出るからこれを掬ひ取る。



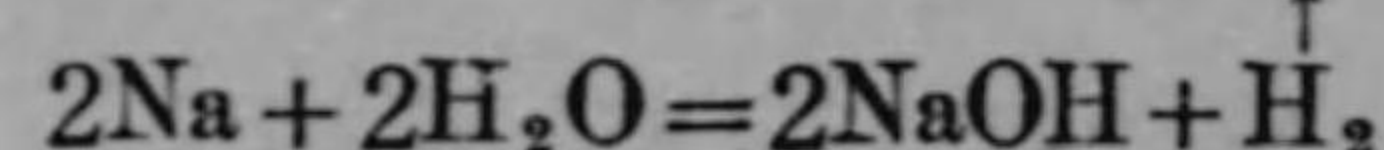
第136圖

熔融電解によるナトリウムの製法(カストナー式)

② 炭酸ソーダに木炭を混ぜて強熱するとナトリウムを得る。



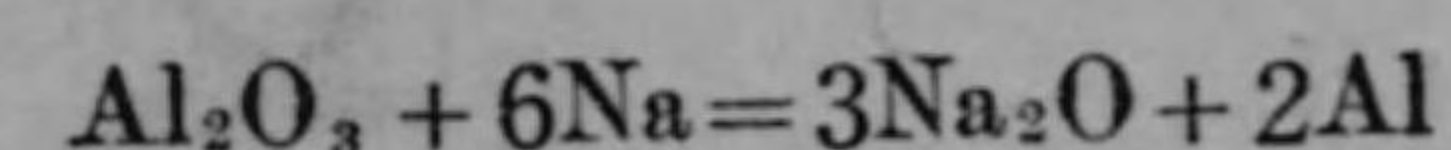
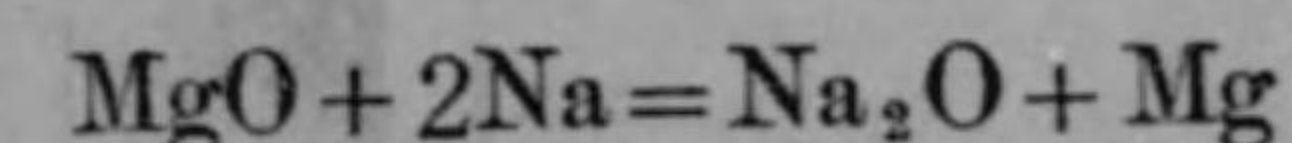
性質 ① ナトリウムは銀白色の光澤ある金属で、甚だ柔かく小刀で自由に切れる。② 比重は 0.97 であつて水上に浮ぶ。融点は 98°C である。③ ナトリウムを水中に投ずると激しく反応して水素を発生し苛性ソーダの溶液を残す。この時發熱を伴ひ、屢々水素に点火し爆發を惹起することがあるから注意を要する。



④ ナトリウムを空気に出すと忽ちにして銹を生じ表面が曇る。これは先づ空気中の濕氣のために酸化せられて NaOH となり、更に炭酸ガスのために Na_2CO_3 に變るのである。この故に多量のナトリウムは嚴封して保存し、少量ならば石油の中に浸けて保存する。

⑤ ナトリウムは非常に活潑な元素であつて、殆ど凡て

の非金属元素と直接に化合する。又多くの化合物と作用する。殊に金属の酸化物からその金属を遊離させる。マグネシウム、アルミニウム等は古くはこの方法で製出せられた。

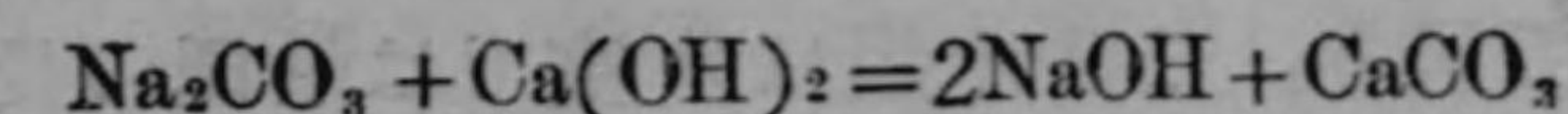


⑥ ナトリウムの小片(約0.5瓦)を乳鉢中の水銀(約500瓦)の中に投じて乳棒で擦ると両者は化合し、時としては火を發することがある。かくして約10瓦のナトリウムを少量宛化合させた後、放冷すると**ナトリウムアマルガム**が硬い、銀白色の固体として得られる。ナトリウムアマルガムに水を作用させると水素、苛性ソーダ、水銀を生じ、この反応は溫和に起る。

用途 ナトリウムアマルガムは水と併用して還元剤とし又有機化合物の合成、鑑識等に用ひられる。

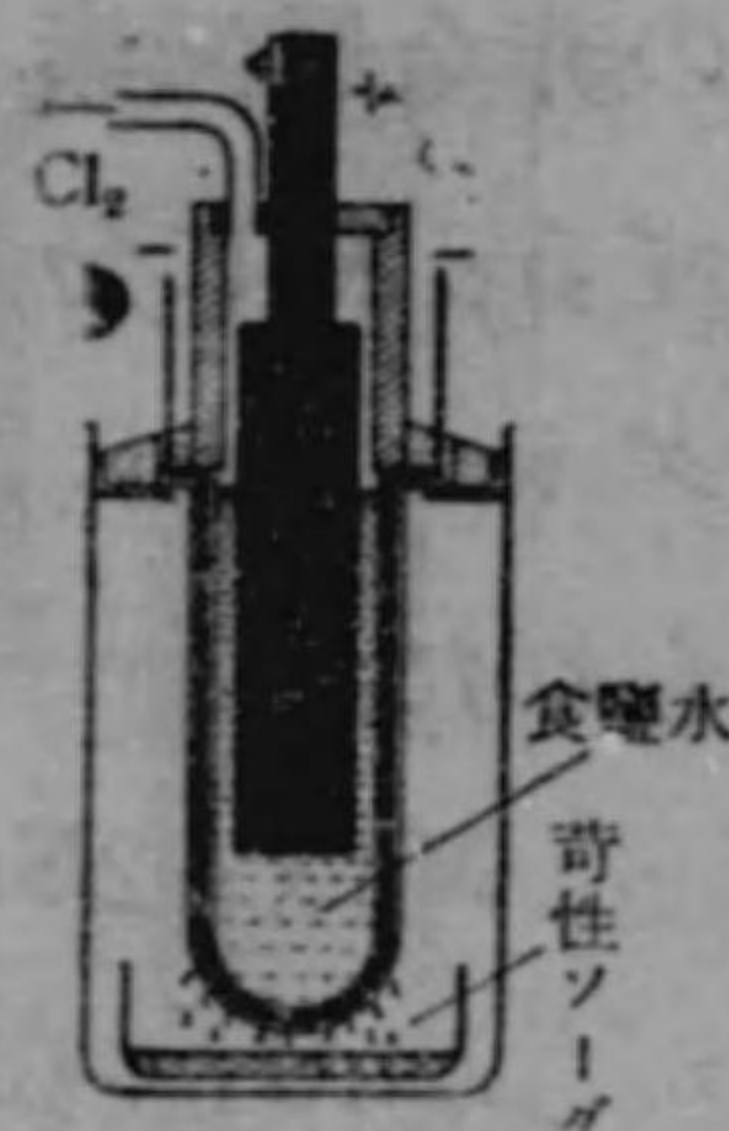
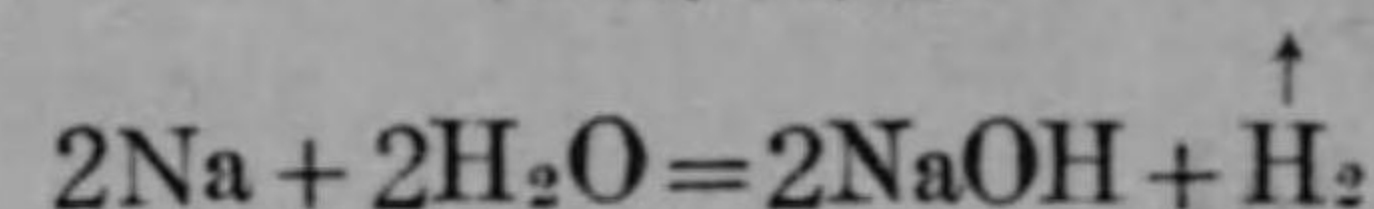
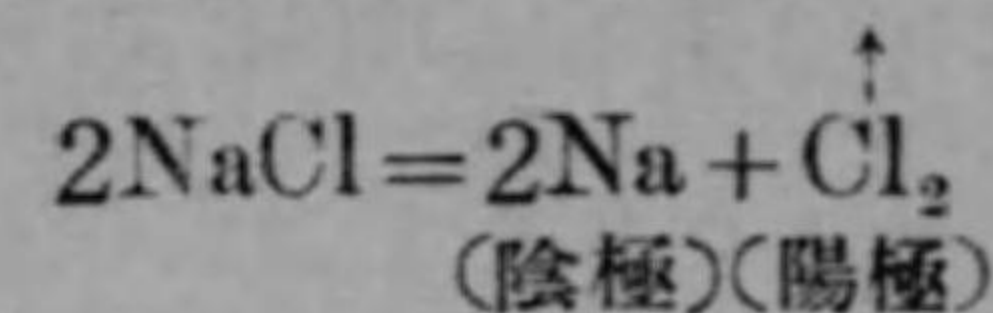
2. 水酸化ナトリウム(苛性ソーダ) $\text{NaOH} = 40$

製法 ① 炭酸ソーダの水溶液に消石灰を加へると苛性ソーダの水溶液を生ずる。



註——同時に生じた炭酸カルシウムの沈澱を除くために濾過し、濾液を鐵釜に入れて熱し水分を蒸發し去ると苛性ソーダの塊を得る。

② 食鹽の飽和溶液を電気分解すると、陰極にナトリウムを生じ、これが直ちに水と作用して苛性ソーダを生ずる。



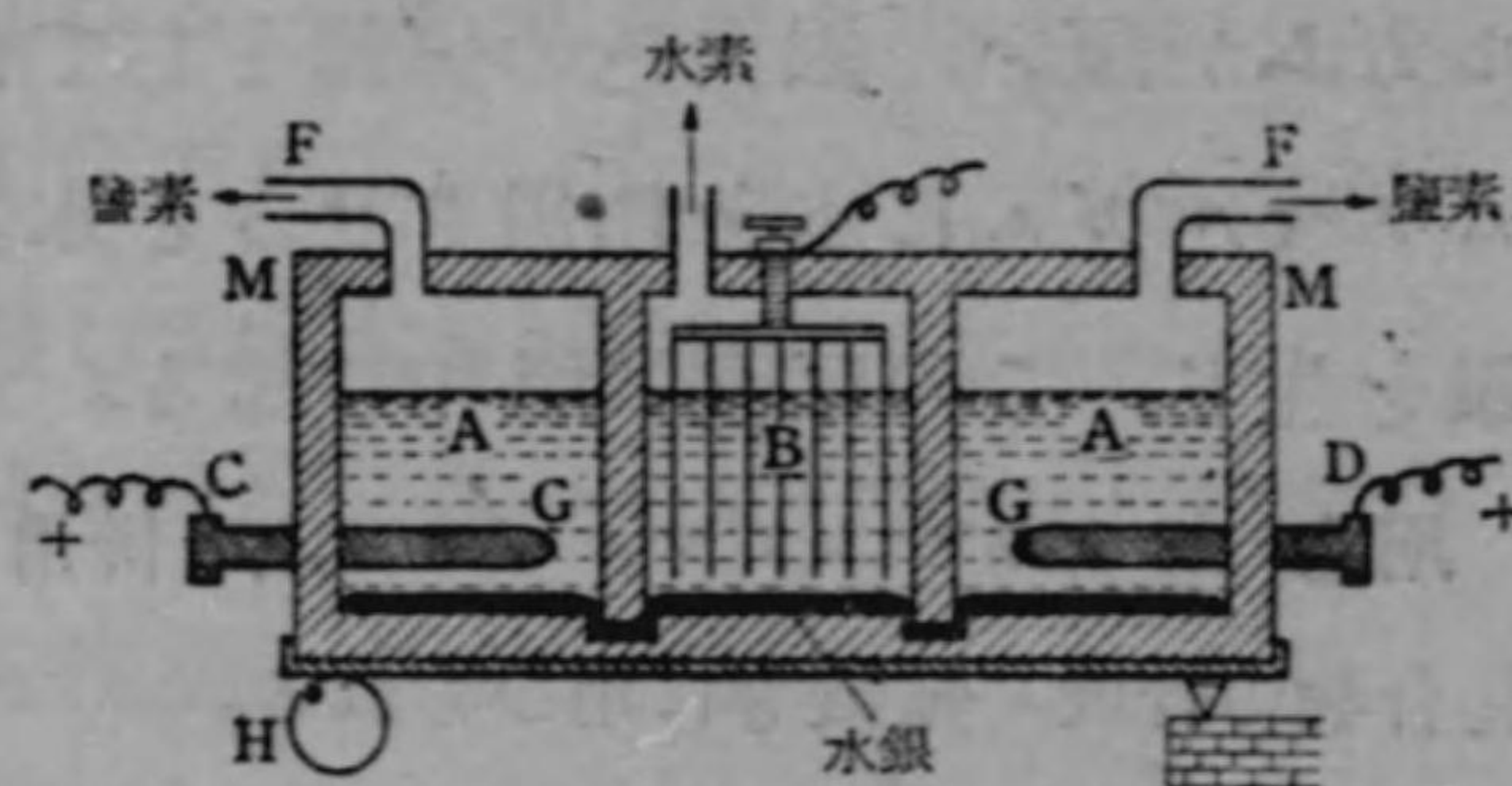
第137圖

苛性ソーダの製法

註——この反應で困難とするのは兩極の生成物を接觸させないことである。若し接觸する時は苛性ソーダと鹽素を生ずる代りに次亜鹽素酸ナトリウム NaClO 或は鹽素酸ナトリウム NaClO_3 を生じる。苛性ソーダと鹽素との接觸を絶つ爲の考案として通常行はれてゐる工業的方法に次の二法がある。

(1) 水銀法 電解

槽 MM を底部で相通する三室に仕切り左右兩室 A は全く同一の構造で同一の作用をする。



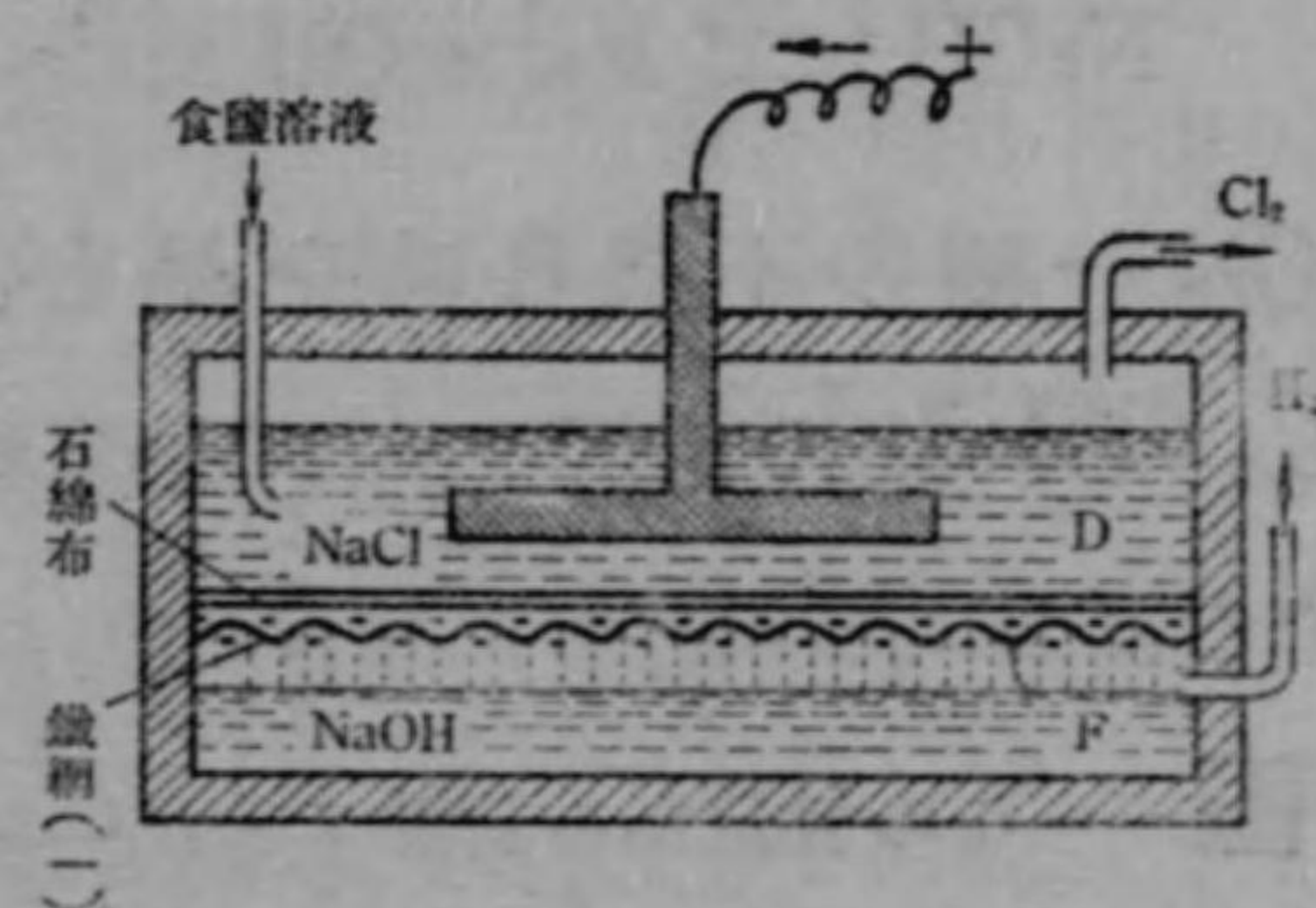
第138圖 水銀法

G は石墨棒から成る陽極で、B は鐵棒から成る陰極である。槽の底には水銀が入れてあり三室内を自由に流通し得るやうになつて居り、この水銀は A 室では陰極の役目をなし、B 室では陽極の役目をする。A 室に食鹽水を入れ、B 室に水を入れ、偏心盤の作用によつて槽の左端を

上下に揺り動かし乍ら、兩極の間に電流を通じると、A 室では NaCl の電気分解が起り、生じた鹽素は F の口から逃れ出で、Na は水銀に溶けてアマルガムになる。このアマルガムは B 室内へ流入し速かに水と反應して水素を發生し、 NaOH の溶液を生ずる。故に左右兩室では食鹽水を補給して鹽素を取り出し中央の室では水を補給して苛性ソーダ溶液と水素を得る。この方法の副産物として漂白粉は重要である。

(2) 隔膜法 鐵製の容器

そのものを陰極とし、その中に磁性酸化鐵の棒から成る陽極を挿入し、多孔性セメントの隔膜により兩者を分離してある。



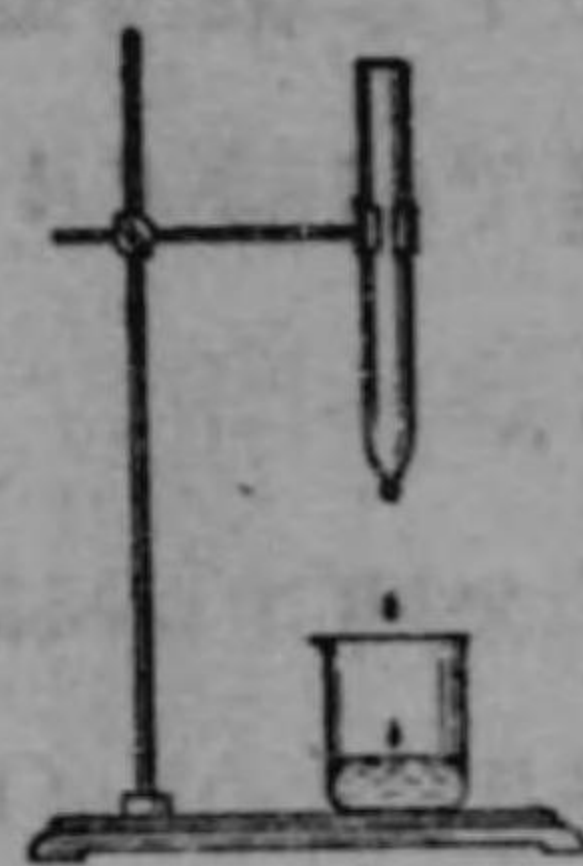
第139圖 隔膜法

この容器の中に食鹽水を

入れて電気分解を行ふと、陽極からは鹽素、陰極からは水素を生じ、陰極附近に生じた苛性ソーダは隔膜を通過し得ない。

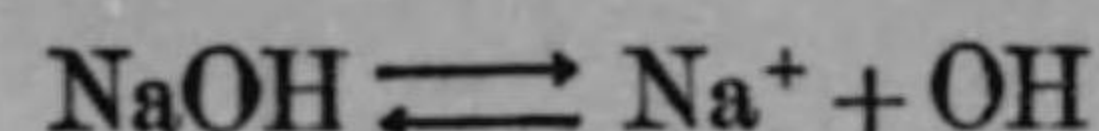
註——副産物として鹽素と水素が取れる。鹽素は漂白粉の製造原料となし、或は壓縮して鐵製ポンプに詰め市販に供する。水素も亦ポンプに詰め、輕氣球や酸水素焰等に利用する。又水素と鹽素を直接に化合させて殆ど純粹な鹽酸を製出する。

実験 食塩の電気分解 硝子槽の中に食塩の水溶液を入れフェノーフルタレイン数滴を加えて置く。その中に二枚の白金板を引離して入れ各々を電池の兩極に連結すると陰極の周圍だけが赤變する。



第140圖
苛性ソーダの潮解

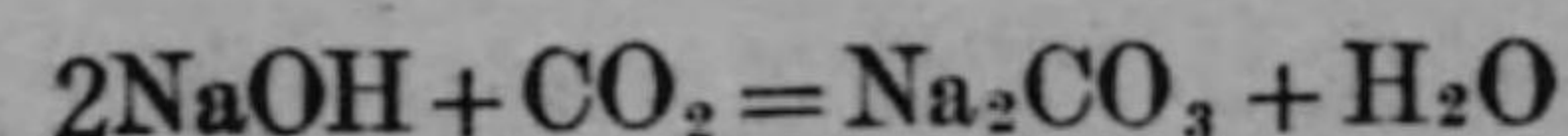
性質 ① 白色の不透明な脆い固体である。② 空気中では潮解性が強い。③ 水には甚だよく溶け、同時に多量の熱を發生する。水溶液は次の電離により強いアルカリ性反應を呈する。



④ 一種の不快感を呈し、動物質を著しく腐蝕する。それ故に苛性ソーダを皮膚に附けると滑脱の感を呈する。

註—この性質から苛性ソーダ Caustic Soda の名稱がつけられたのである。

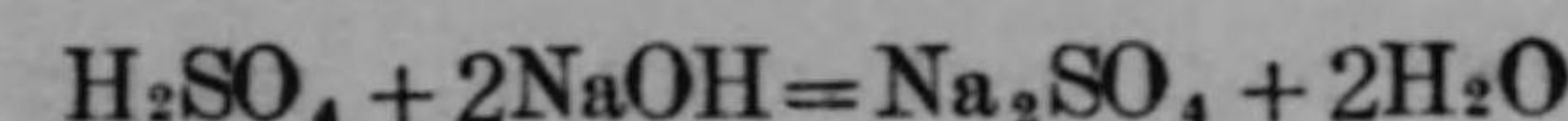
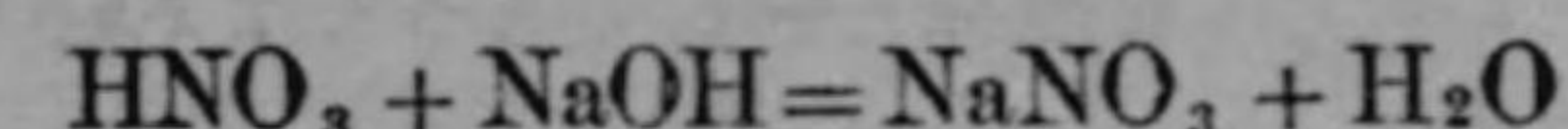
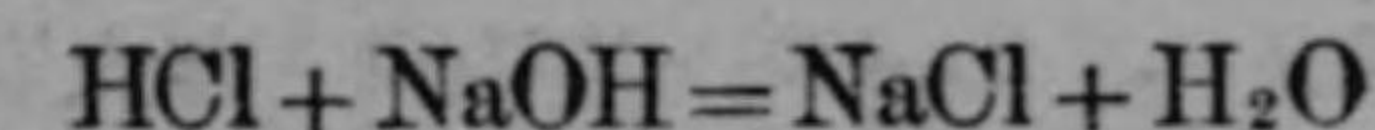
⑤ 苛性ソーダの溶液に炭酸ガスを通すとこれを溶かし炭酸ソーダを生ずる。



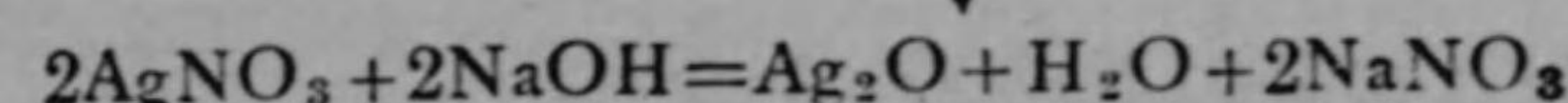
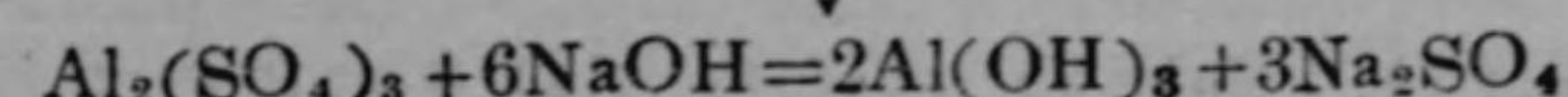
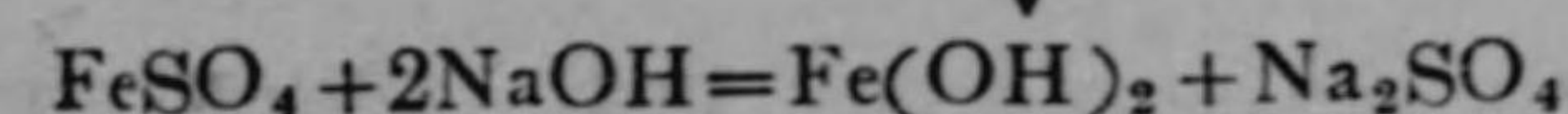
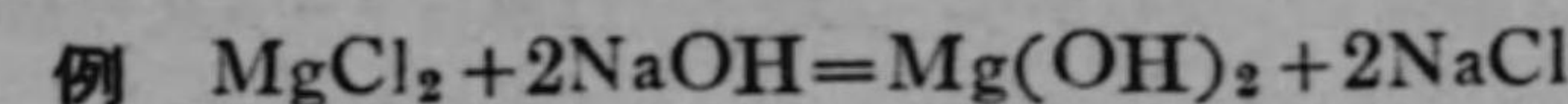
【参考】 苛性ソーダの固体を空氣中に放置すると一旦は H_2O を吸収して潮解するが、更に長時間の間には CO_2 を吸収して炭酸ソーダの白色固体に變る。

⑥ 白金、硝子、陶磁器は高温度に於ては苛性ソーダに作用せられ、腐蝕する。⑦ 苛性ソーダは代表的なアル

カリであつて、酸と中和して夫々の鹽を造る。鹽酸、硝酸、硫酸と中和して正鹽を生ずる反應式は次の通りである。



⑧ 各金属の鹽の水溶液を苛性ソーダ溶液を加へるとそれ等金属の水酸化物又は酸化物を沈澱する。



【参考】 金属の水酸化物即ち鹽基の水に対する溶解度を見るに

易溶 NaOH , KOH , (NH_4OH) (アルカリ金属の鹽基)

稍溶 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (アルカリ土金属の鹽基)

甚難溶 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$

不溶 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$

熱した時酸化物に變るもの $\text{Cu}(\text{OH})_2$

常温でも酸化物に變つて沈澱するもの $\text{Hg}(\text{OH})_2$, AgOH , $\text{Au}(\text{OH})_3$

用途 ① 實驗室では常備試薬となし、強アルカリとして用ひ、各種金属の水酸化物を製出するに用ひ、又炭酸ガスや亞硫酸ガスの吸収劑とする。② 工業上に於て炭酸ソーダ、石鹼、人絹等の製造や染色、製紙、油脂の精製等に多量に用ひられる。

3. 炭酸ナトリウム(炭酸ソーダ, 洗濯ソーダ, 曹達) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

註——炭酸ソーダには結晶炭酸ソーダ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ と無水炭酸ソーダ Na_2CO_3 がある。工業上に曹達灰と稱してゐるのは Na_2CO_3 の方である。

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 286$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106$ であるから、工業上で多量の炭酸ソーダを取扱ふ場合に、結晶炭酸ソーダの 286 甕を用ひても實効はその約半分の 106 甕の Na_2CO_3 にしか當らない。1 甕積のトラック 106 臺で運べるものを結晶水が附いてゐるばかりに 286 臺を要し、運賃が 2 倍以上になるから、工業上では専らソーダ灰の形にして取扱ふ。

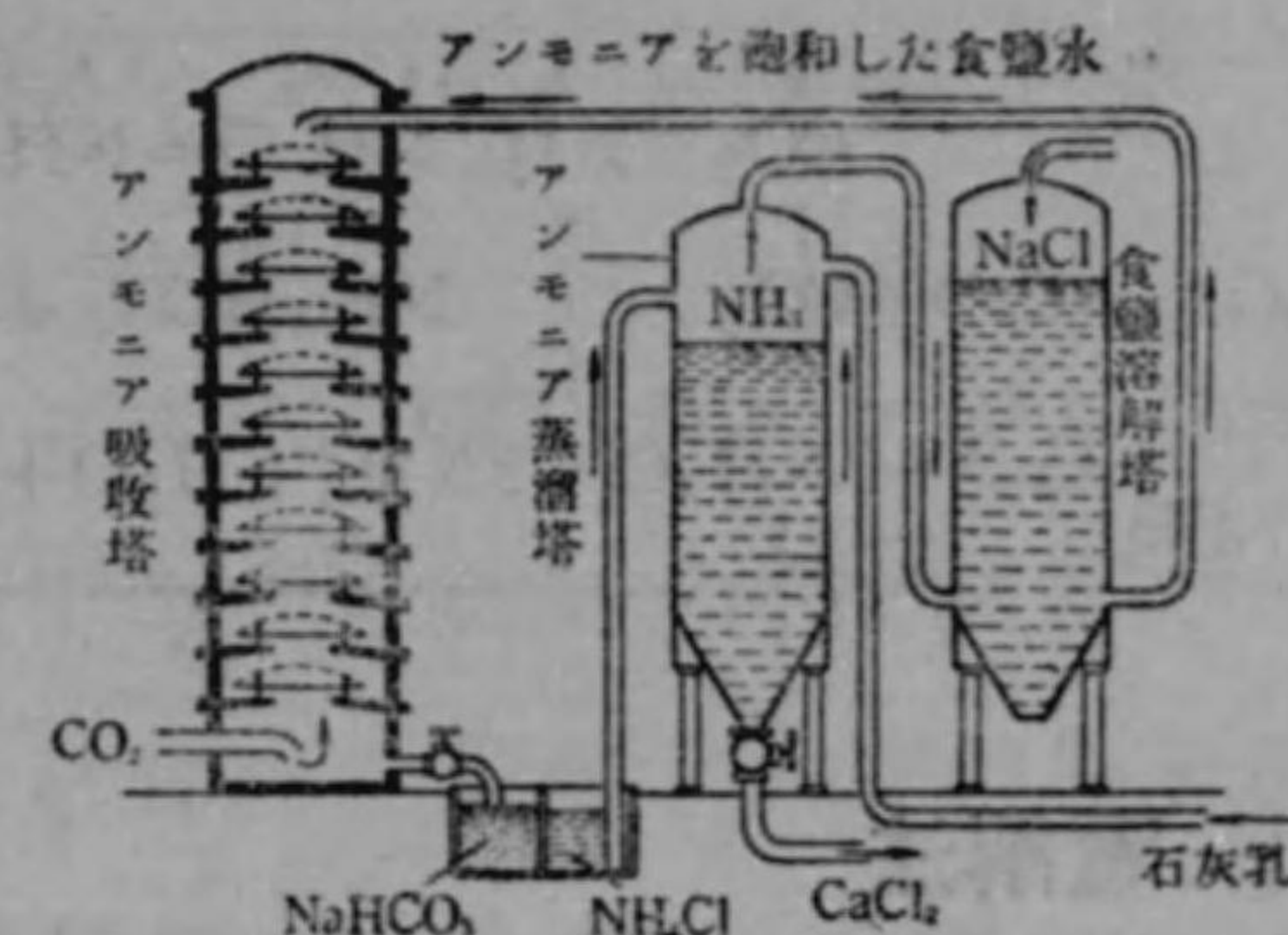
存在 ① アフリカのマガヂ湖, 北米, 蒙古等では天然ソーダ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶が採れる。

② 海草灰は多量の Na_2CO_3 を含む。

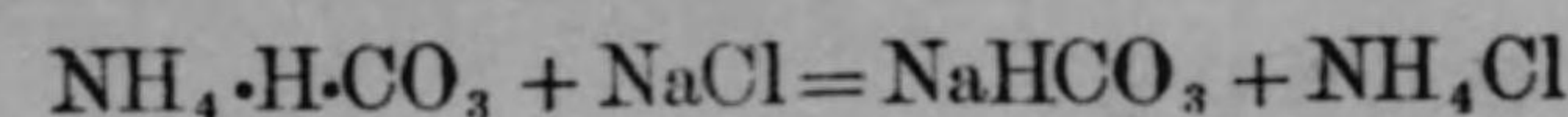
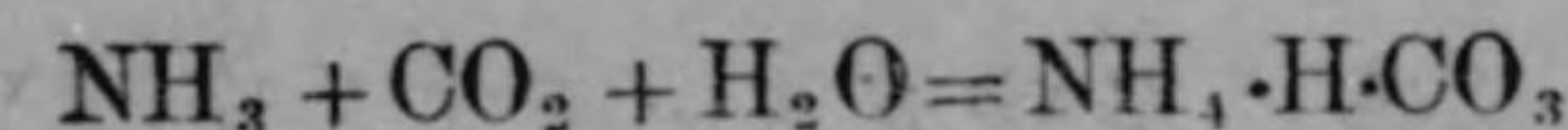
製法〔小歴史〕往時歐洲各國では専ら天然産のソーダ及び海草灰から得たものを用ひてゐたが、佛蘭西革命に際しナポレオンは歐洲の港に對し英米の船舶の出入を拒んだ爲、ソーダ輸入の途が杜絶した。そこで 1775 年佛國科學アカデミーでは 10 萬フランの懸賞金を賭して、海水中から殆ど無盡蔵に得られる食鹽を原料としてソーダを製造する方法を募集した。これに當選したのは佛國のルブランであつた。(1794 年) ルブラン法は 1860 年頃までは盛に行はれたが、1861 年白耳義のソルベーが優秀な新法を發明し、現今ではルブラン法は全く行はれず、ソルベー法又は電解法が行はれてゐる。因にルブランは一生涯を通じて赤貧に終り遂に自殺したのに對し、ソルベーはこの發明の爲に一代にして百萬長者となつたといふのは皮肉な對照と言はねばならない。

① ソルベーのアンモニア・ソーダ法

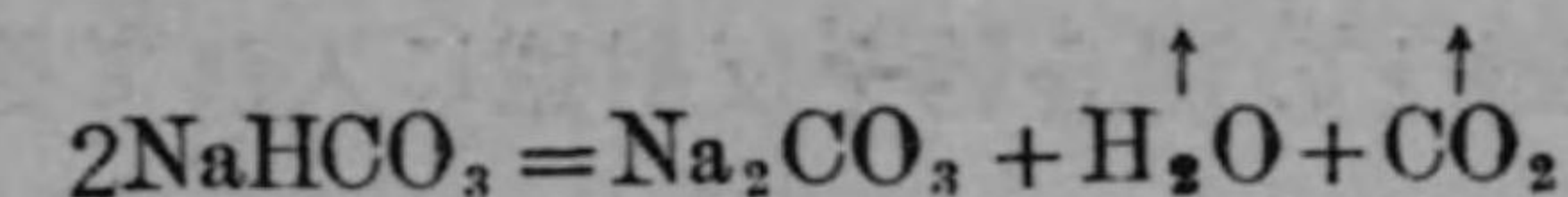
(i) アンモニアを食鹽の濃冷溶液に通して飽和させ、これに加壓の下に炭酸ガスを通すと重炭酸ソーダの沈澱を生ずる。(重炭酸ソーダは水に難溶である。)



第141圖 ソルベー法

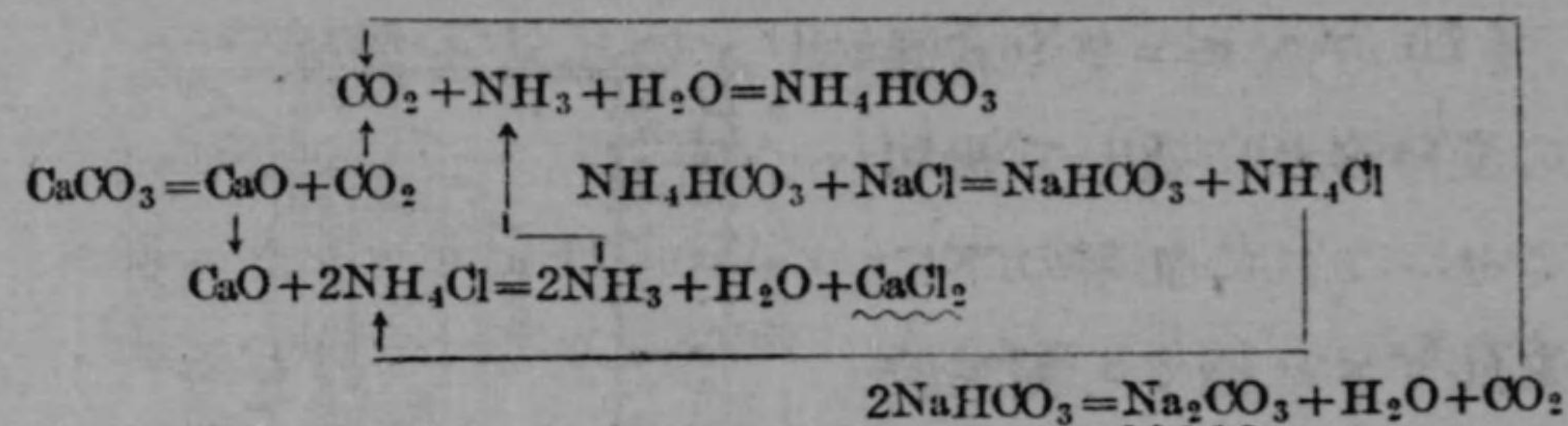


(ii) 重炭酸ソーダを焼くと分解して炭酸ソーダを生ずる。



註——ソルベー法は操作の精密を要するが、工程に無駄がなく、副産物を巧みに循環させ利用して原料とする點が優れてゐる。製品は 99% 以上の純度で、副産物は殆どなく、唯鹽化カルシウムがある。

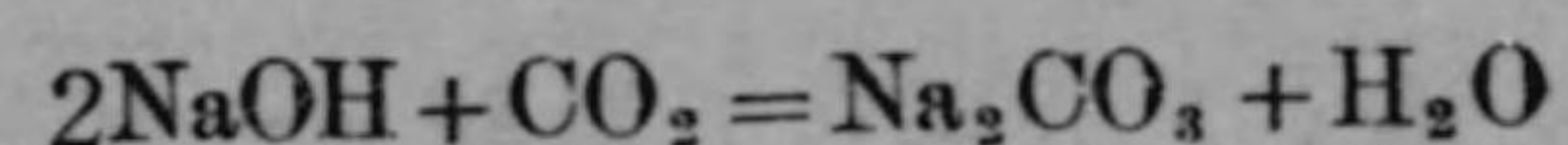
鹽化アンモニウム及び硫酸アンモニウムに石灰乳を混ぜたものを温めてアンモニアを發生させる。このアンモニアを食鹽水の中に吸収させてアンモニア鹹水を造る。又石灰爐と重曹煨燒爐によつて炭酸ガスを發生させる。さて大なる中和塔内に上方からアンモニア鹹水を注ぎ、下方から炭酸ガスを壓入すると反應によつて重曹の沈澱を生ずる。よつて液を濾過して重曹と鹽化アンモニウム溶液に分離する。原料が如何に變化しまた循環するかを化學方程式で系統圖示すると次の通りである。



② 電解法

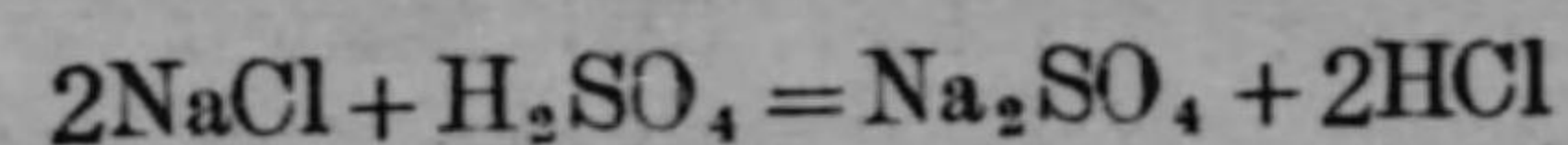
(i) 食鹽水を水銀法或は隔膜法により電氣分解して苛性ソーダを製出する。

(ii) 苛性ソーダの水溶液に炭酸ガスを通すと炭酸ソーダを得るから、結晶させる。

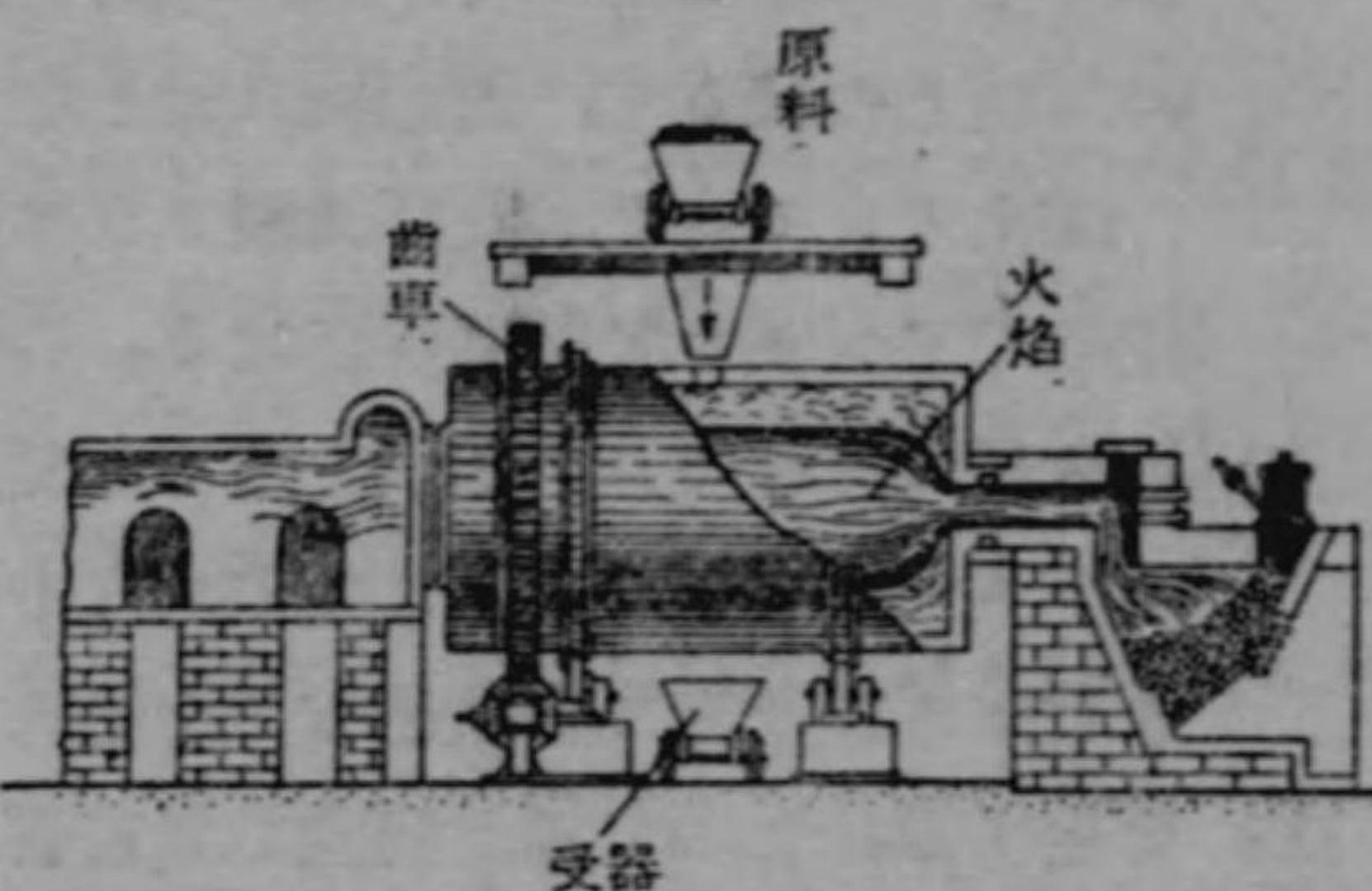


③ ルブラン法

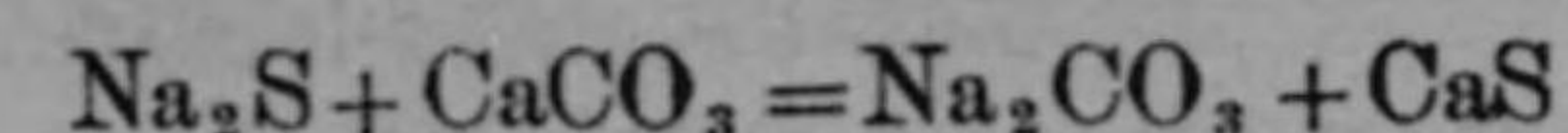
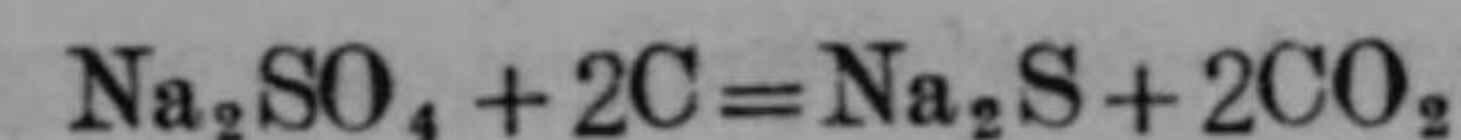
(i) 食鹽と鉛室硫酸との混合物を反射爐に入れて強熱すると硫酸ソーダを得る。



(ii) 黒灰爐といふ特殊な廻轉爐の中に硫酸ソーダ、石炭、石灰石を混入し、火焰によつて強熱すると炭酸ソーダを生ずる。



第142圖
黒灰爐



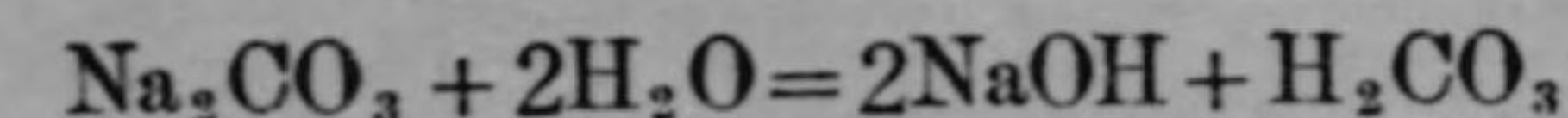
この時の生成物は炭酸ソーダ45%、硫化カルシウム30%生石灰等から成る黒色の塊であつて黒灰と呼ばれる。

(iii) 黒灰を容れた槽に水を容れて炭酸ソーダのみを溶かし取り、この溶液を蒸發乾涸すると無水炭酸ソーダ Na_2CO_3 を得る。これがソーダ灰である。更にこれを水に溶かして再び結晶させると少々純粹な結晶炭酸ソーダ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を得る。

註——ルブラン法は歴大な工場を要し、操作に手数を要し、製品の純度が十分でない。然し、副産物として鹽素、鹽酸、漂白粉、鹽素酸カリ、芒硝、ハイボ等多種の物質が得られるから、炭酸ソーダの製法としては優れてゐないにも拘はらず最近まで廢れてしまはなかつたのである。

性質 ① 無水炭酸ソーダは白色の固體で、結晶炭酸ソーダは無色の結晶である。② 結晶炭酸ソーダを空氣中に放置すると風解し、結晶水を失つて無水物に變る。

③ 水にはよく溶け、溶液内では加水分解の結果アルカリ性反應を呈する。

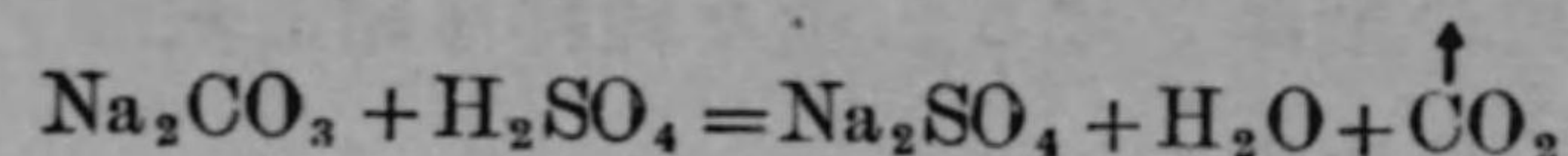
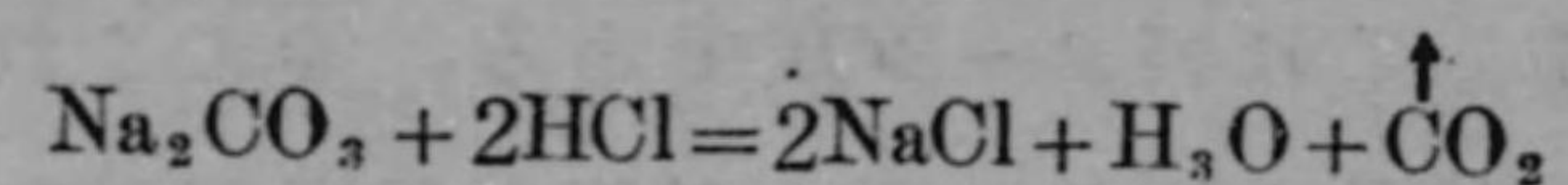


註——この故に炭酸ソーダを緩アルカリといひ、アルカリの一種と見做すことがある。

〔參考〕 一般に強さ(電離度)の相違が甚だしい酸と鹽基との中和によつ

て生じた鹽は水溶液内で加水分解をして酸性反應或はアルカリ性反應を呈する。強酸と弱鹽基とから生じた鹽であるために水溶液中で酸性反應を呈するものには硫酸銅 CuSO_4 、硫酸アルミニウム $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ がある。弱酸と強アルカリとから生じアルカリ性反應を呈する鹽は炭酸ソーダ Na_2CO_3 、重炭酸ソーダ NaHCO_3 、珪酸ソーダ Na_2SiO_3 、硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、シアン化カリ KCN 、パルミチン酸ナトリウム $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$ 等である。

④ 炭酸ソーダに鹽酸を注ぐと容易に反應して炭酸ガスを生ずる。

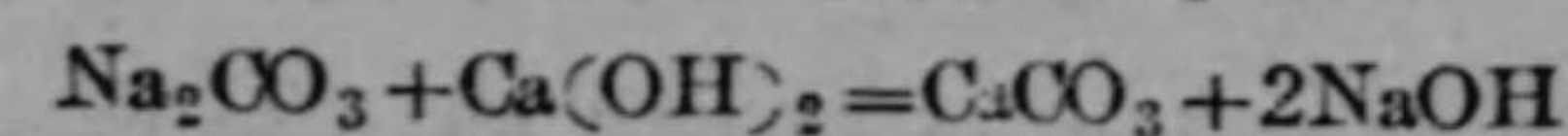
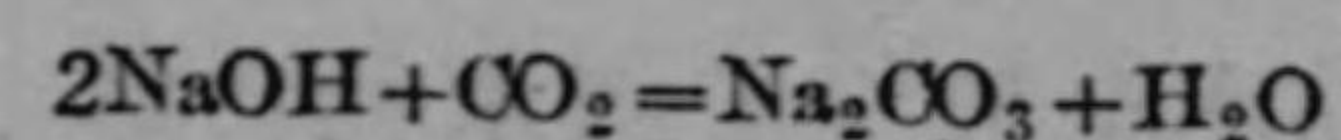


註——一般に金属の炭酸鹽に酸を注ぐと CO_2 を發生する。

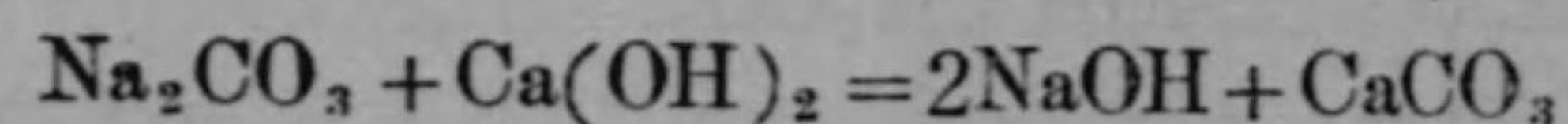
用途 ① 試薬とし、大規模の洗濯に用ひる。② 苛性ソーダを始め諸種のナトリウム鹽の製造に供せられ、又硝子、石鹼、粉末石鹼等の製造原料となる。

注意 苛性ソーダ及び炭酸ソーダを原料とする工業を曹達工業と呼んでゐるが、この方面では両者は殆ど同一の物質と考へ得る程である。

即ち容易に互に變換させることが出来る。



曹達灰の苛性化 曹達灰に石灰乳を加へて煮沸すると苛性ソーダを生ずる。

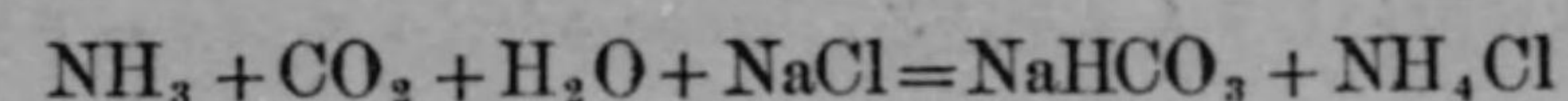


反應後炭酸石灰を濾別し、真空蒸發を行つて濃縮し、更に強熱で蒸發熔融させ製品を鐵罐に汲み入れる。

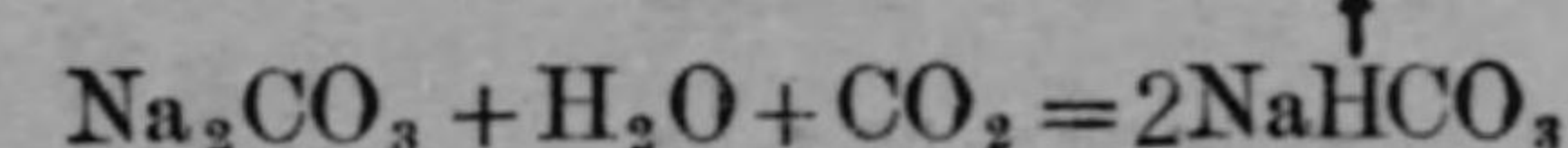
〔参考〕 1928年の世界のアルカリ産額は曹達灰として400萬噸で、晒粉は50萬噸である。我國の曹達灰需要は12萬噸で、その中4萬噸が内地で製造せれる。晒粉の消費は4萬噸である。

4. 重炭酸ソーダ(重曹, 炭酸水素ナトリウム, 酸性炭酸ナトリウム) NaHCO_3

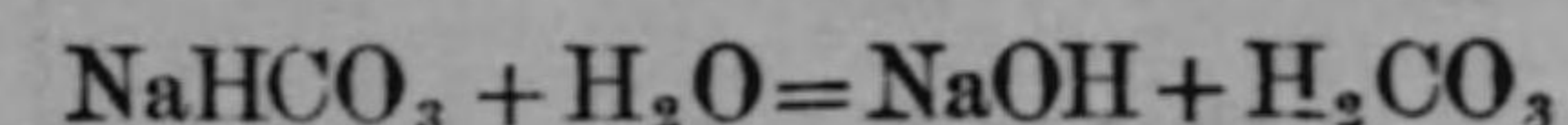
製法 ① ソルベーのアンモニアソーダ法に於て中間生成物として得られる。



② 炭酸ソーダの濃溶液に炭酸ガスを通すと重炭酸ソーダが沈澱として得られる。

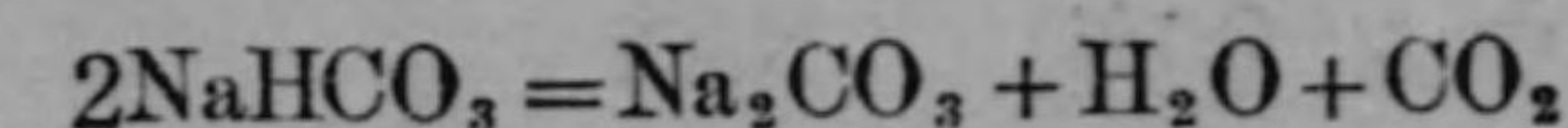


性質 ① 白色の粉末である。② 水には溶け難い。僅かに溶けた部分は加水分解の結果弱アルカリ性反應を呈する。

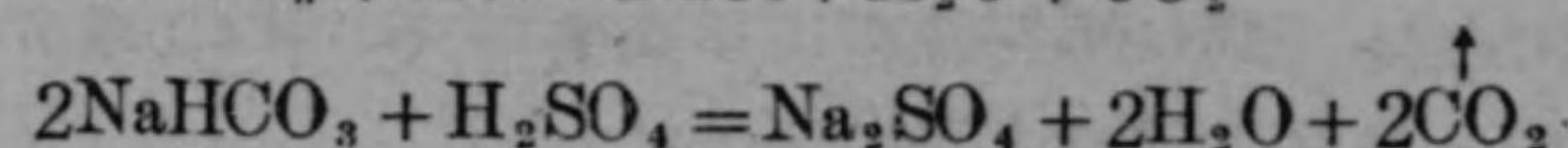
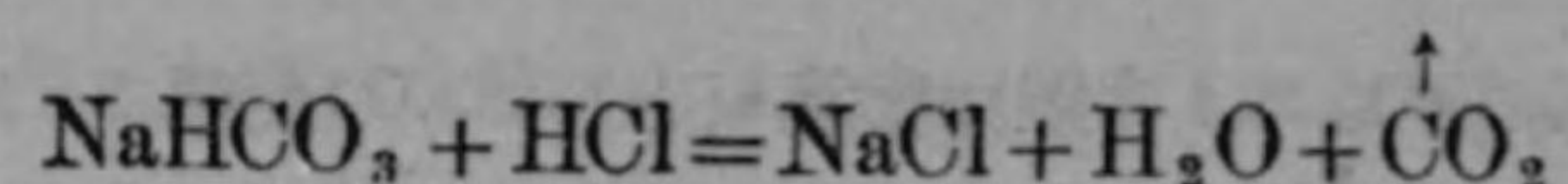


註——この性質は、酸性鹽であるにも拘はずアルカリ性反應を呈するといふ著しい異例である。

③ 重曹を熱すると分解して炭酸ガスを發生し、後に炭酸ソーダを残す。

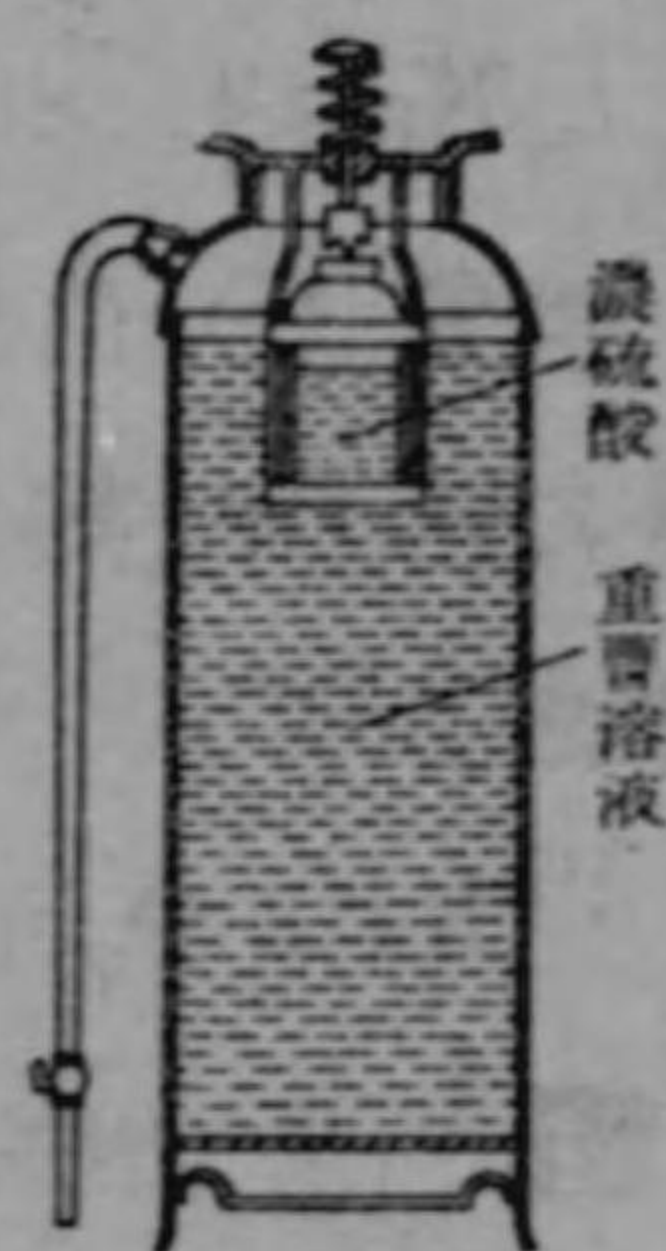


④ 重曹又はその水溶液に鹽酸又は硫酸を注加すると盛に炭酸ガスを發生する。



用途 ① 中和剤となり、医療上に健胃剤とする。② 重曹に酒石酸と澱粉を加へてパン焼粉 (baking powder) を造る。(これをパンの原料の中に混ぜて焼くと重曹と酒石酸との作用で炭酸ガスを生ずる爲に膨れ上る。澱粉は保存中に炭酸ガスを生ずることを防ぐ爲に混ぜるのである。) ③ 重曹に砂糖と酒石酸又は枸橼酸を加へて水に溶かしラムネを造る。lemon ade (レモンエード) レモンの搾り汁がら變じて凡て果物汁を lemonade (レモネード) と呼ぶやうになり、これが訛つてラムネとなつたのである。

④ 重曹消火器に用ひる。今日では四鹽化炭素 CCl_4 に壓倒せられ重曹消火器を設備してゐる所をあまり見掛けないうである。鐵製圓筒の中に重曹の濃溶液が容れてありその上に濃硫酸を入れた罫がある。「すは、發火」といふ時には蓋を強く押すか、廻轉させると濃硫酸の罫が破れて反應によつて生じた炭酸ガスの壓力で水が噴出するのである。



第143圖
重曹消火器

5. 鹽化ナトリウム(食鹽) NaCl

存在 ① 海洋中に殆ど無盡藏である。平均約 2.5% の割合で含まれてゐるが、太洋よりも内海では濃い。

② 獨逸のスタツスフルト、英國のシエシヤイヤー、ガリシアのウイーリツカでは岩鹽 NaCl の結晶を産出する。又米國のシラキユースでは食鹽の飽和溶液が地下水として汲み取られ、トロナ湖では食鹽の結晶が氷雪状となつて湖面に生ずるといふ。

製法 ① 海水を原料として食鹽を採る。その採取法はその土地の氣候風土に應じて種々に異なる。

(i) 鹽田法 (瀬戸内海) 海濱に鹽田として細砂を敷き詰めた田を造り、畦水のやうにして引込んだ海水を鹽田に撒布して置くと日光の直射と風の作用とで水分が蒸發し去り砂に食鹽の結晶が附着するに至る。

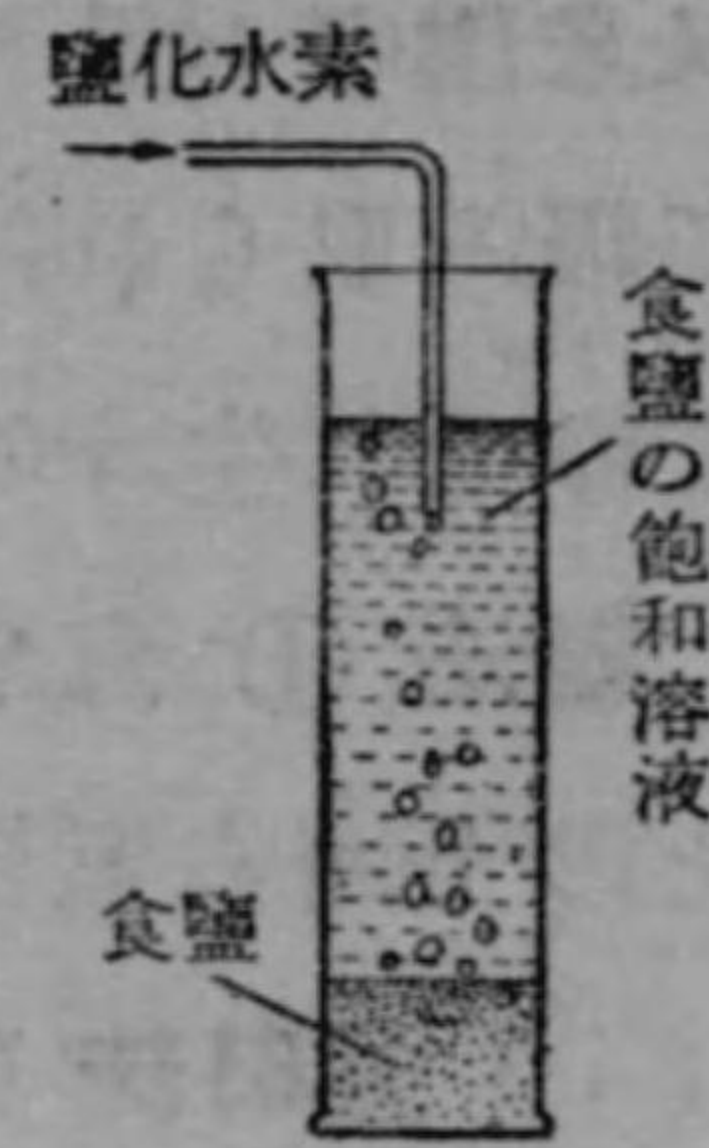
この砂を掻き集めて一種の筧に入れ、これを池に持ち來り海水を用ひて食鹽分を溶かし去る。この液を鐵釜に入れて熱するか或は減壓により蒸發させると粗製の食鹽を得る。これを數回に亘り再結晶して稍純粹な食鹽の結晶とする。この時残つた母液を苦汁といひ多量の鹽化マグネシウムを含んでゐる。

(ii) 天日法 (臺灣, 朝鮮, 關東州, 青島) 海濱に大きい平地を設けその中に海水を汲み入れて天日の直射と風の作用に委せて置くと水分が蒸發し去り食鹽の結晶が残る。

(iii) 氷結法 (寒帶地方) 海水を容器に入れ氷結させると、氷は純水だけで造られるから後に残る液は食鹽の濃

溶液となる。これを釜に入れて熱し水分を蒸発し去ると食鹽を得る。

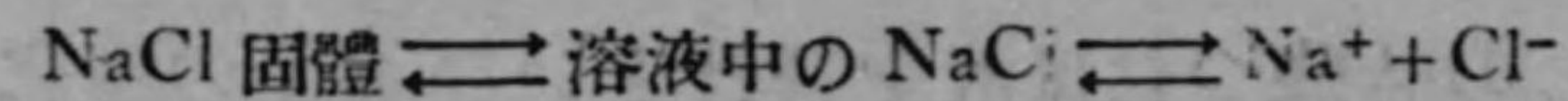
(iv) 風乾法 (歐洲大陸) 海岸に大きい平池を造り、その上に櫓を築く。池内に入れた海水を風車の作用で櫓の上に上げ池中に滴下させると落下の途中で水分は蒸発する。この操作を繰返すと食鹽の濃溶液を得る。



第144圖
食鹽の鹽析

② 鹽析の理 によつて極めて純粋な食鹽を製出することを得る。即ち食鹽の飽和溶液中に引き續いて鹽化水素を通じてみると、やがて溶液中で雪が降るやうに食鹽の小結晶が沈降し器底に溜る。

〔説明〕 食鹽の飽和溶液に就いては固體と溶液の平衡と、溶液内の電離平衡とが次のやうに關聯してゐる。



此處へ鹽化水素を送り込むと $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ なる電離により Cl^- イオンの量が増すから上記の平衡は左方へ進行し NaCl の一部が液液中から析出するのである。この現象を鹽析といひ、これに類似の現象をも鹽析といふ。(石鹼の製法参照)

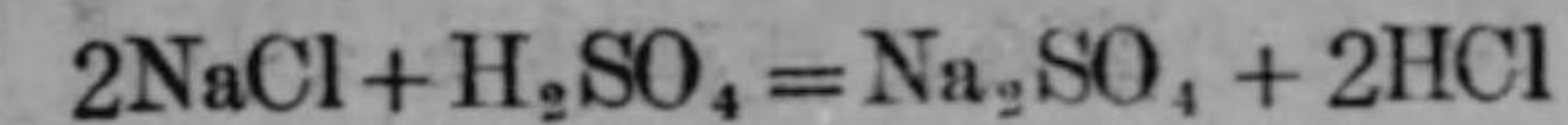
性質 ① 食鹽は無色、立方體の結晶で、鹹味を呈し、比重は 2.17 である ② 水にはかなりよく溶けるが、溶解

度は 0°C で 36, 100°C で 39 であるから、冷水を用ひても熱湯を用ひても溶け方に大差ない。

用途 ① 苛性ソーダ、炭酸ソーダ、鹽素、鹽酸、漂白粉等の製造原料として重要である。② 食鹽と氷との混合物は最も普通な冷寒剤として用ひられ、 -21°C の低温度を生ずる。③ 調味料となし、又味噌、醬油の製造原料となる。又防腐の効があり、野菜や魚肉等の鹽漬に用ひる。

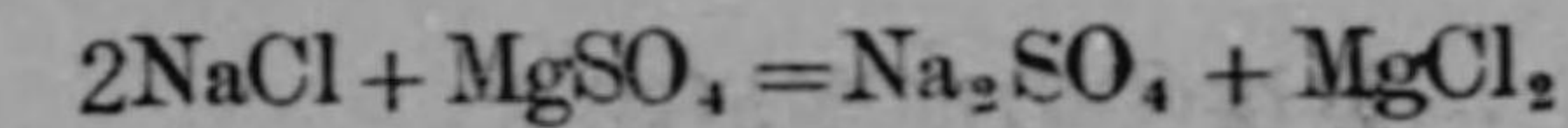
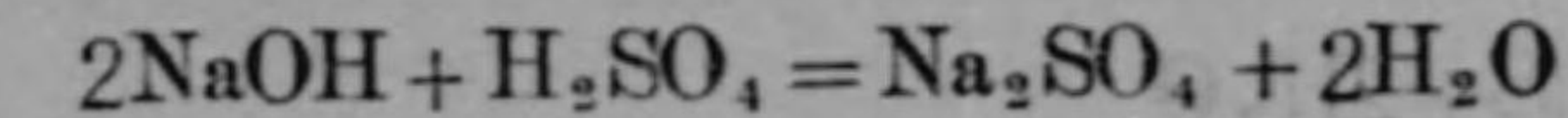
6. 硫酸ナトリウム(芒硝) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

製法 ① 食鹽に濃硫酸を加へるとき得られる。



註——この反應は硫酸ナトリウムの製法ともなるし又鹽酸の製法ともなる。ルブラン法の第一段の反應である。

② 苛性ソーダと硫酸との中和、或は任意のナトリウム鹽と任意の硫酸鹽との複分解によつて生ずる。



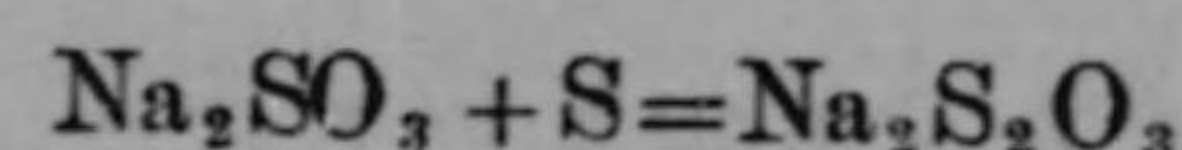
性質 無色の結晶で、水によく溶ける。

用途 ① ルブラン法による炭酸ソーダの製造、及び硝子の製造に原料として用ひる。② 醫藥上に下劑とする。

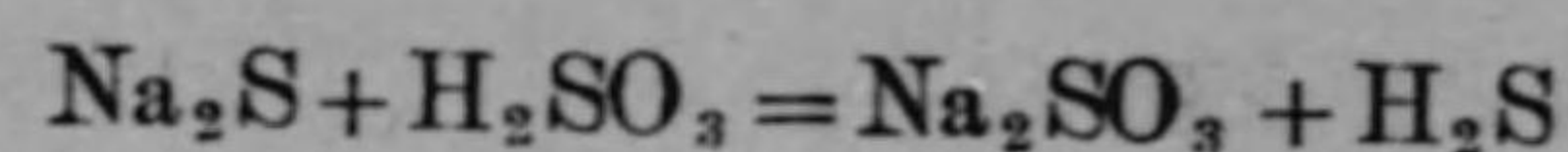
7. チオ硫酸ナトリウム(次亞硫酸ソーダ、ハイポ) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

註—チオといふのは硫黄の謂である。硫酸ソーダ Na_2SO_4 のO一つをSで置換したもの $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}$ 即ち $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ であるからチオ硫酸ソーダと呼ぶのである。これを俗間誤つて次亜硫酸ソーダと稱し通用してゐるが、眞の次亜硫酸ソーダは Na_2SO_2 に當る化合物である。誤名の英名が Sodium hyposulphite である所からハイボと稱するに至つて誤に之をかけるが、これが通用してゐるのだから理屈を捏ねずにハイボと呼ばねばなるまい。

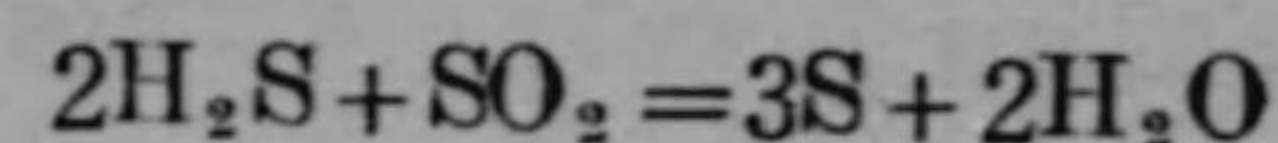
製法 ① 亜硫酸ソーダの溶液に過量の硫黄華を加へて煮沸するとチオ硫酸ソーダを生じ、濾過の後濃縮して放冷すると $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の結晶を得る。



② 硫化ナトリウム Na_2S の溶液に亜硫酸ガスを通じるとハイボを生ずる。この時は先づ

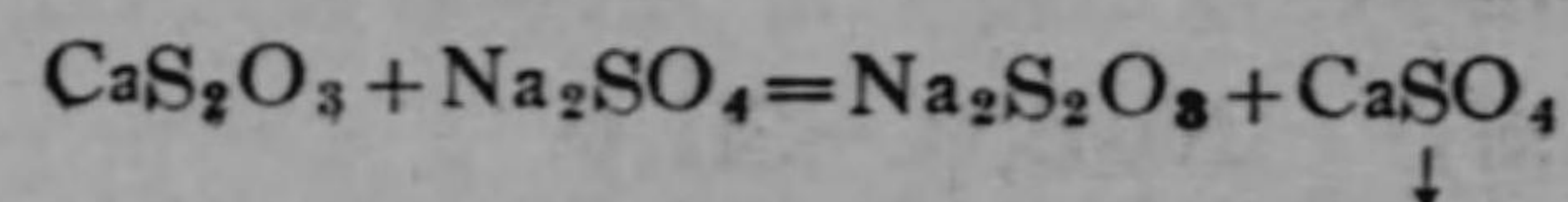


によつて亜硫酸ソーダ Na_2SO_3 を生じ、更に亜硫酸ガスを通してゐると



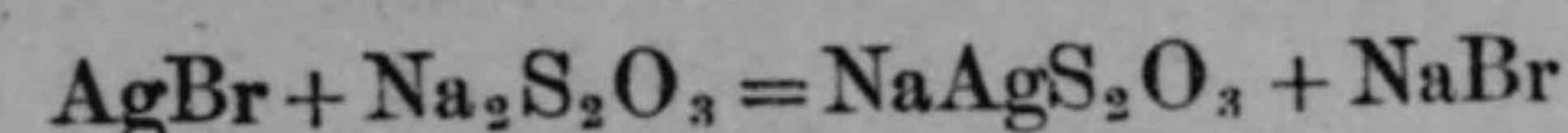
によつて硫黄を生じ、製法①の反応が起る。

③ ルブラン法の副産物の硫化カルシウム CaS を空氣中に放置すると酸化してチオ硫酸カルシウム CaS_2O_3 になる。これに硫酸ソーダを作用させるとチオ硫酸ナトリウムを得る。

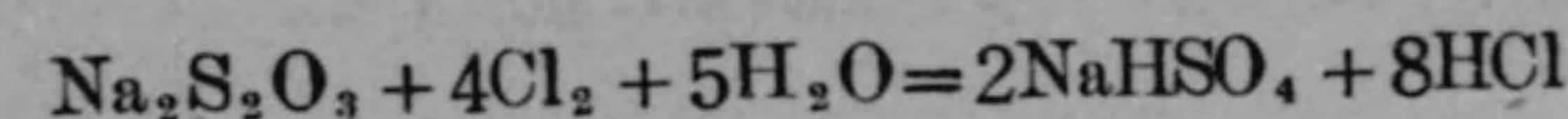


性質用途 ① 無色の結晶で、水殊に温水には極めてよく溶ける。その溶液は過飽和の現象をよく現はす。

② ハイボの溶液は臭化銀又は鹽化銀を溶かして水に溶けないチオ硫酸銀ナトリウムに變へる。寫眞術の定着はこの理を應用したものである。

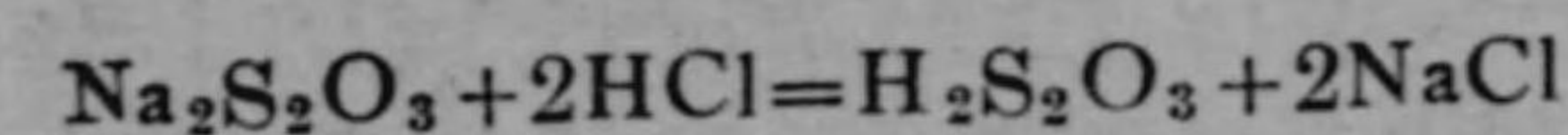


③ ハイボの溶液は鹽素(又は臭素)と反應して次の變化を易す。

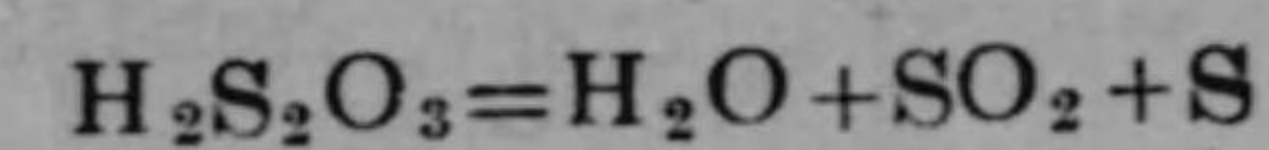


↓
 絲布を漂白粉又は鹽素で漂白した後にはこの理によつて鹽素を除去する。

検出法 ハイボの溶液に稀鹽酸又は稀硫酸を加へると先づ亜硫酸ガスを發生し暫時の後硫黄が黄色の濁りとして生ずる。これは

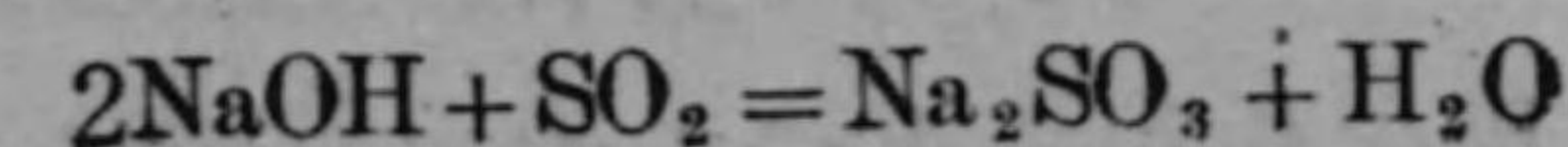


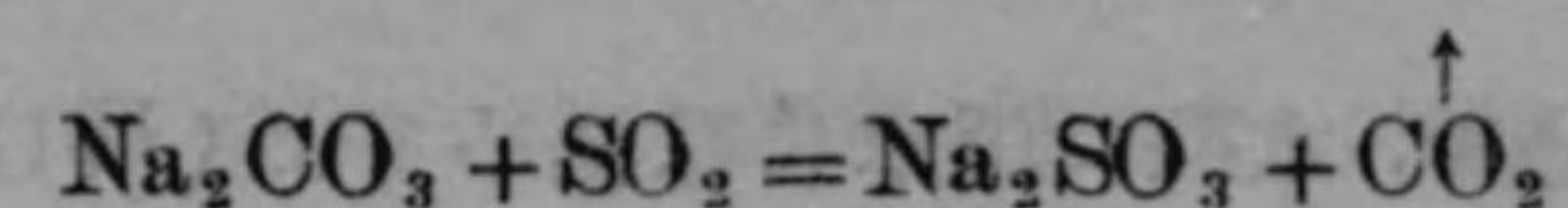
なる複分解によつて生じたチオ硫酸が、自然に分解して硫黄を生ずるのによる。



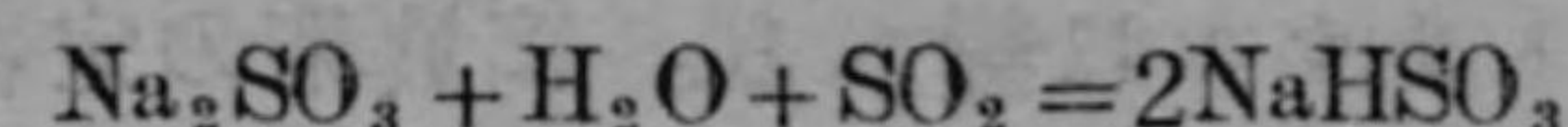
8. 亜硫酸ソーダ $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

製法 苛性ソーダ又は炭酸ソーダの溶液に亜硫酸ガスを通すと亜硫酸ソーダを生ずる。

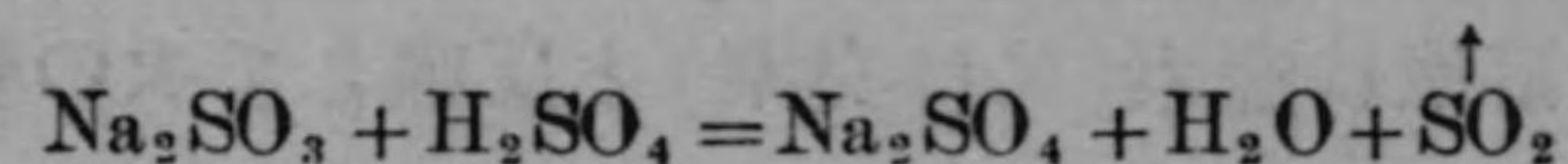




性質 ① 無色の結晶である。② その溶液に過剰の亜硫酸ガスを通すと酸性亜硫酸ソーダに變る。



③ 溶液に稀硫酸を注下すると容易に亜硫酸ガスを發生する。



用途 還元剤、漂白剤となる。寫眞術に應用する。

9. 硝酸ナトリウム(智利硝石) NaNO_3

性質 ① 無色の結晶で、水によく溶ける。② 吸濕性がある。(故に火薬の原料にはならない。)

用途 ① 硝酸の製造原料とする。② 窒素肥料とする。

存在 南米智利國では西經 70° の子午線に沿ふて南緯 $19-26^\circ$ の間延長 670 軒の地域に亘り智利硝石の大鑛脈がある。その主成分は NaNO_3 80% で外に NaCl , Na_2SO_4 , CaSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, KNO_3 , MgCl_2 , $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ 等を含む。

10. カリウム(ポツタシウム) $\text{K}=39$ 一價

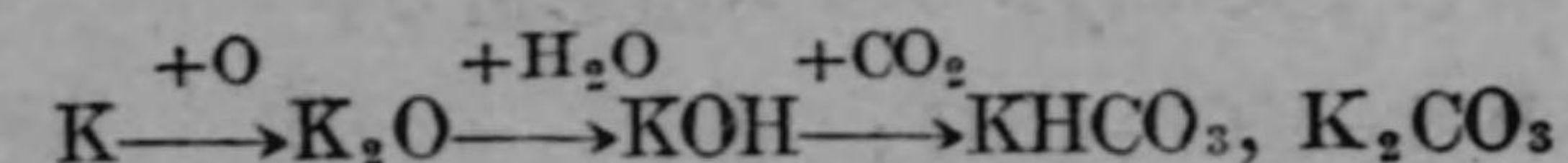
存在 ① 珪酸カルシウムとして廣く岩石、土壤の成分をなし、長年月の間に風化作用によつて水に可溶性の形

となり植物體に吸収せられてその養分となる。従つて植物體を焼いて得る木灰の中には炭酸カリ K_2CO_3 の形で稍々多量に含まれてゐる。

② 獨逸のスタッズフルトの鑛層の中にはシルビン(加里石鹽鑛) KCl , カルナリット鑛 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, シェーニット $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, カイニット $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, キーゼリット $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等として産出し、世界に於ける各種のカリウム鹽の主要原料をなしてゐる。

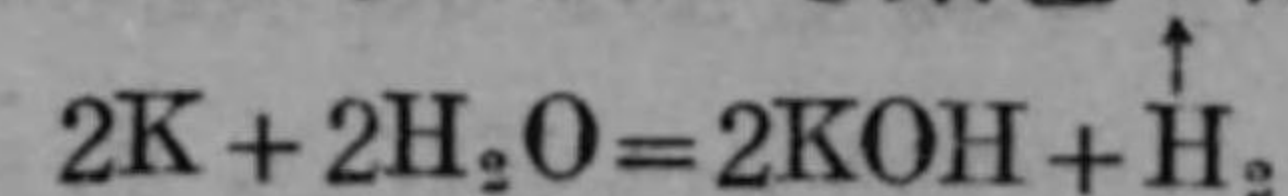
[参考] 海草灰の中には Na_2CO_3 が含まれ、草木灰の中には K_2CO_3 が含まれてゐる。謂はば Na は海のもの、K は陸のものといふことになる。Na 化合物は殆ど凡て海水中の NaCl を原料として作られるに對し、K 化合物はその原料をスタッズフルトに求める。故に一般に K 化合物は Na 化合物に比べて遙かに高價である。K と Na の相對應する化合物の性状は酷似して居り、概して K の化合物の方が活潑である。故にどちらでもよい場合には廉價な Na の化合物が用ひられる。

製法、性質 (Na の場合と殆ど同様である。性質上次の諸點を異にする。) ① 銀紫色の軟かい金属で、比重は 0.87 である。② 濕つた空氣中では忽ちにして KOH 或は KHCO_3 に變る爲直ちに光澤を失ふ。



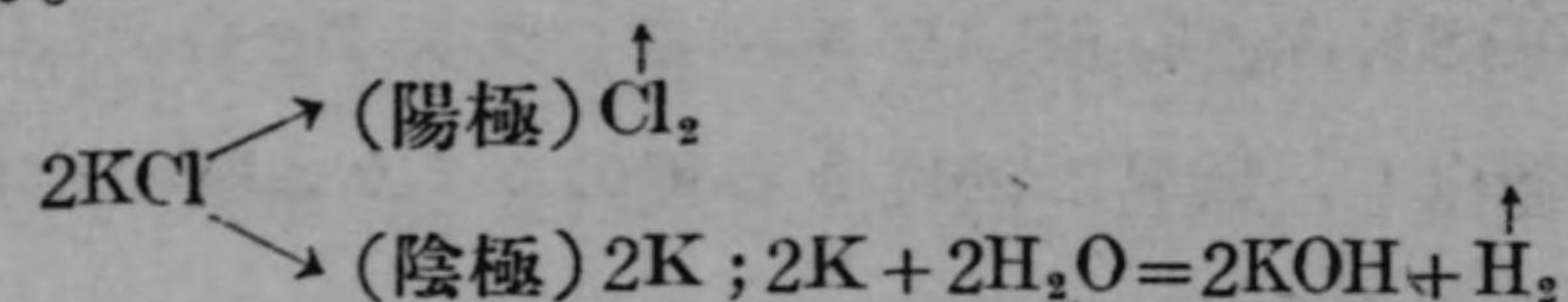
③ 水に作用して水素を發生するが、この作用はナトリウムの場合よりも一般と激烈である。即ち反應熱の爲に

水素は直ちに發火し紫色の焰を揚げて燃える。

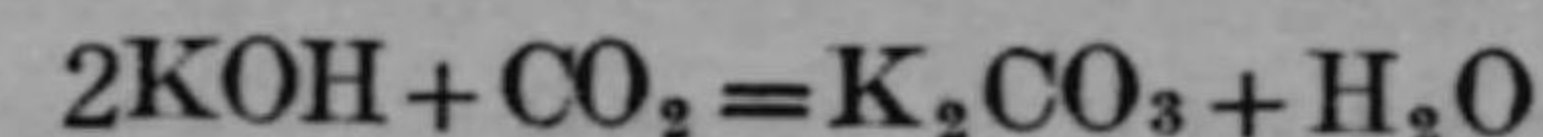


11. 水酸化カリウム(苛性加里) KOH=56

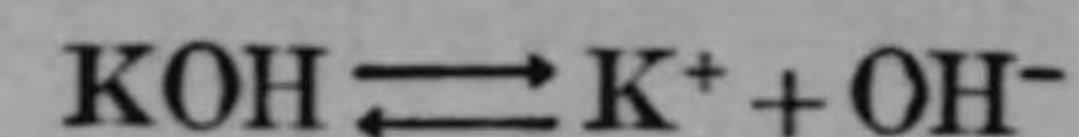
製法 水酸化ナトリウムの場合と類似の方法で製出される。現在は主として KCl の水溶液を電氣分解して製出する。



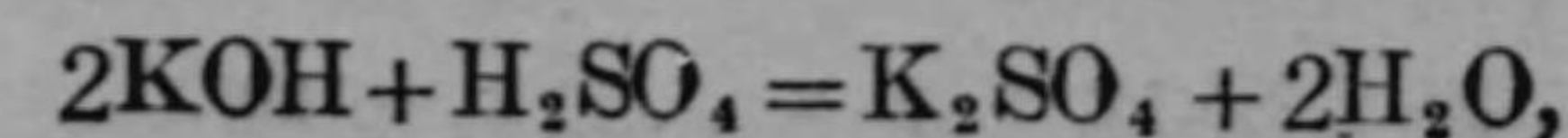
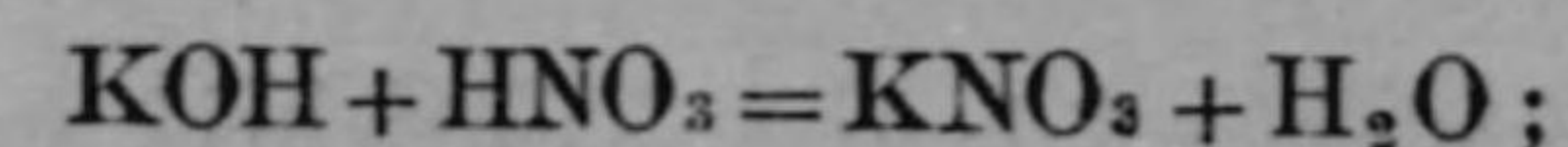
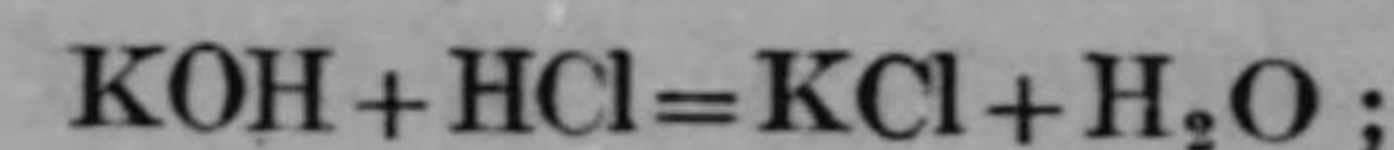
性質 ① 白色不透明の脆い固體であつて、化學的に NaOH よりも活潑である。② 潮解性が強い。③ 炭酸ガスと化合して炭酸カリウムに變る。



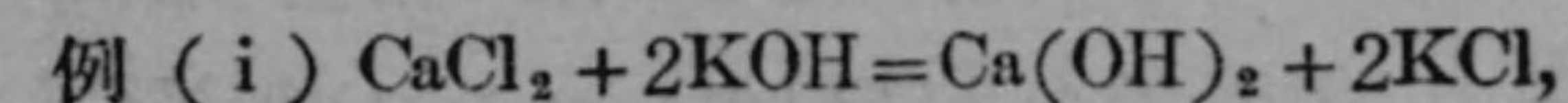
④ 水に甚だよく溶け、この時發熱を伴ふ。その水溶液内では次のやうに強く電離し強アルカリ性反應を呈する。



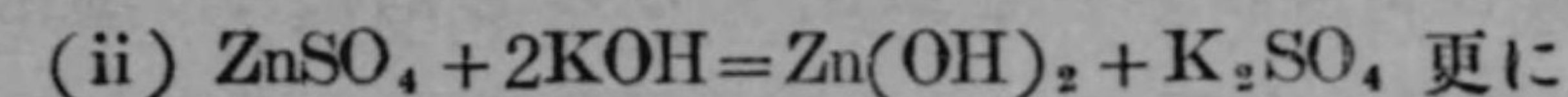
- ⑤ 有機物質を腐蝕し、手に附けると滑脱の感を呈する。
- ⑥ 高温度では白金、硝子、陶磁器等をも腐蝕する。
- ⑦ 酸と中和して夫々のカリウム鹽を造る。



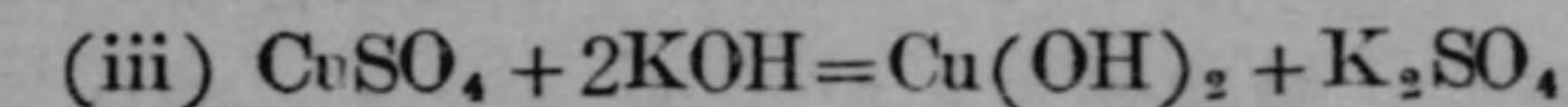
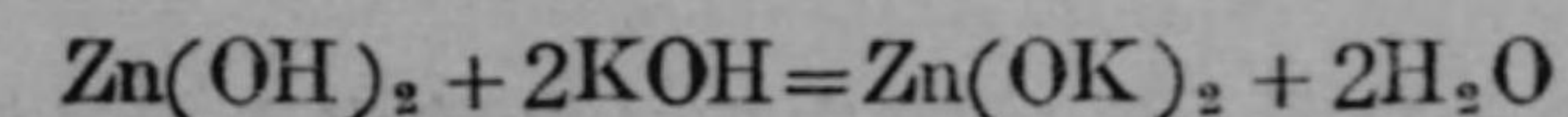
⑧ 金属鹽の溶液と作用してそれ等金属の水酸化物を生ずる。



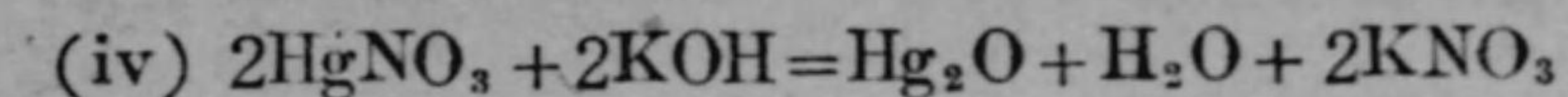
Ca(OH)₂ は可溶



Zn(OH)₂ に作用して可溶性の錯鹽を作る。



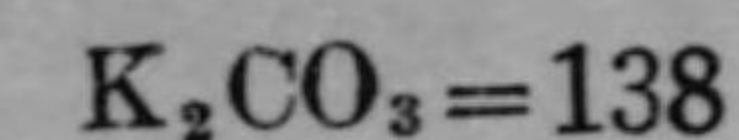
水酸化物を沈澱



酸化物を沈澱

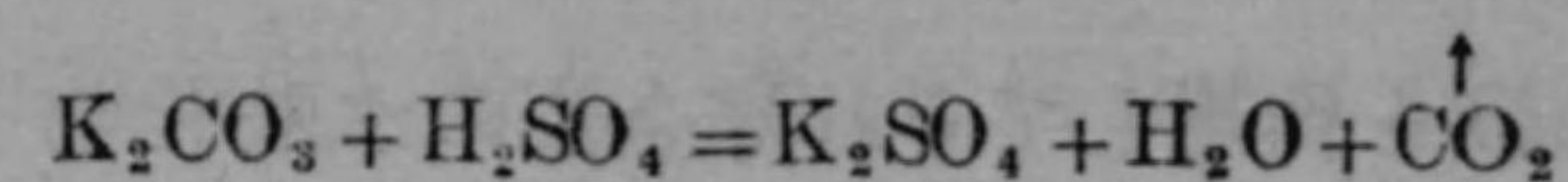
用途 ① 化學實驗上に強アルカリとして用ひ、又定量分析で炭酸ガスの吸収劑とする。② 加里石鹼の製造、染色術に用ひる。

12. 炭酸カリウム(炭酸加里, 加里)



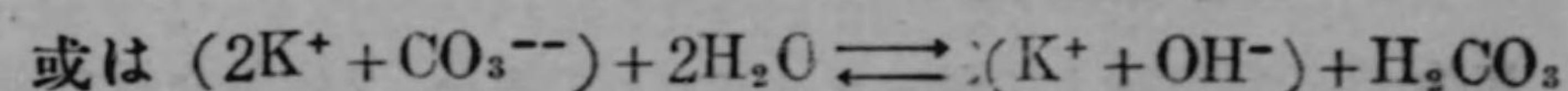
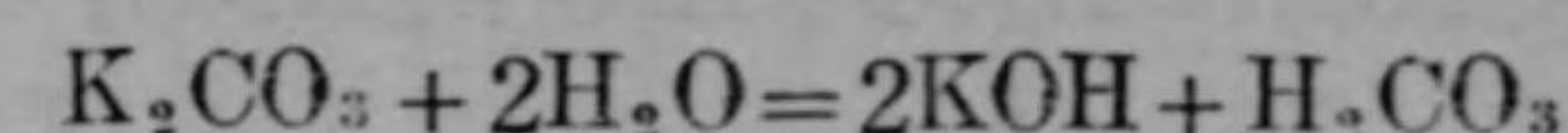
存在 木灰の成分をなす。従つて灰汁の中に含まれてゐる。俗に謂ふ「アク」は全く K₂CO₃ のアルカリ性によるのである。

實驗 適量の木灰に水を加へて攪拌し、濾過すると少々透明な溶液を得る。これを煮詰めて放冷すると K₂CO₃ の結晶を析出する。又上の溶液に稀硫酸を注下すると盛に氣泡を生ずる。これは次式によつて炭酸ガスを發生するのによる。



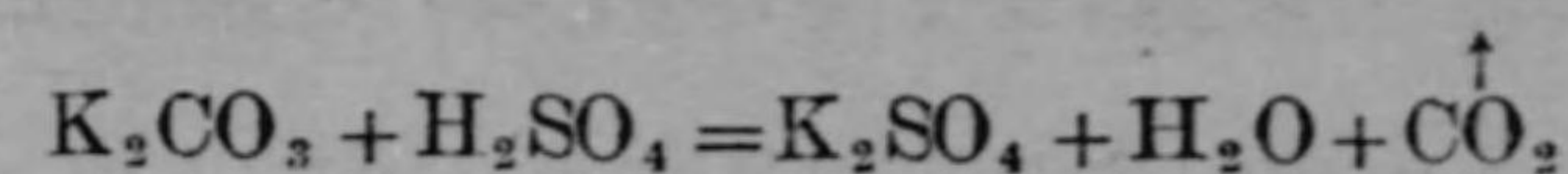
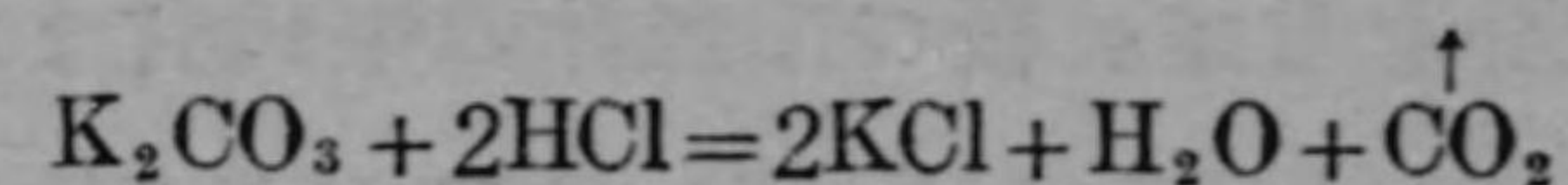
製法 ① 木灰汁，又は製糖に際し甜菜，糖蜜の醱酵母液の残渣，羊毛の洗液等から製出せられる。② NaClを原料として Na_2CO_3 を製出するのと同様に，鹽化カリ KCl を原料としてソルベー法，電解法により工業的に製出せられる。

性質 ① 無色の結晶 ② 空気中では炭酸曹達が風解するのとは反対に潮解性である。③ 水によく溶け，その水溶液は加水分解の結果アルカリ性反応を呈する。



註—この様な反応がある故を以て K_2CO_3 ， Na_2CO_3 等は中性鹽であるにも拘はらずアルカリの一種と見做されてゐる。KOH，NaOH，等を強アルカリといふのに対し，緩アルカリと稱してゐる。

④ 稀酸に遭ふと先づ複分解が起り，これによつて生じた炭酸が直ちに分解して炭酸ガスを發生する。

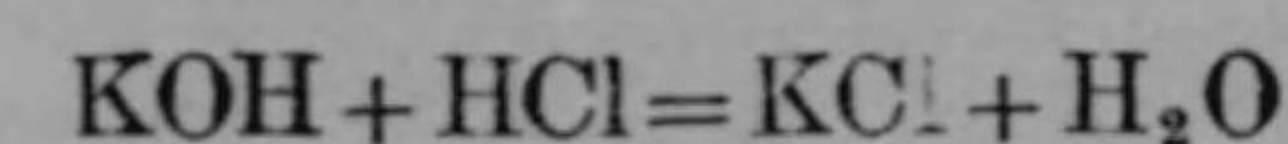


用途 ① 化學實驗上にアルカリ性の試薬とし又乾燥劑とする。
② 各種のカリウム化合物，殊に加里石鹼，加里硝子等の製造原料とする。

13. 鹽化カリウム KCl=74.5

製法 ① シルビン KCl を再結晶するか，又はカルナリット鑛 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を水に溶かしその溶液を濃縮して KCl を結晶として析出させる。

② 苛性加里と鹽酸との中和によつて生ずる。



性質 NaCl と同じく無色，立方體の結晶で水によく溶ける。食鹽とは異り温度が上るに従つて溶解度を著しく増加する。

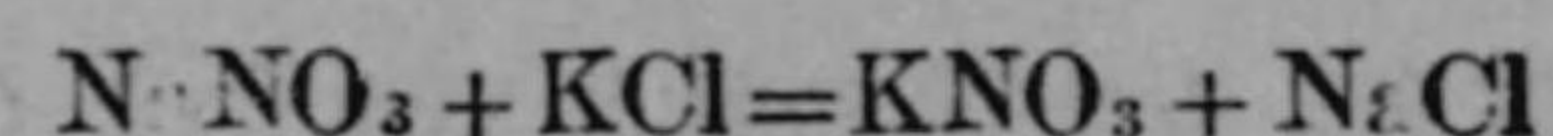
用途 各種のカリウム化合物及び加里肥料を製造すべき重要な原料である。

14. 硝酸カリウム(硝石) $\text{KNO}_3=101$

土壤中の硝酸鹽 硝石は含窒素有機物が硝化バクテリアの作用を受けて分解する時に生じ，土壤中に汎く存在する。又雷電の作用によつて大氣中に生じた NO は結局 HNO_3 又は HNO_2 となり極めて稀薄ながら雨滴の中に含まれて地表面に降り來る量は莫大なものである。この HNO_3 は珪酸加里等と作用して KNO_3 を造る。以上二つの作用は相俟つて土壤中に硝石その他の硝酸鹽を供給しこれ等が植物の營養分として吸収せられる。

〔参考〕 我國で農家で自家用にする堆肥なるものがある。これは糞、馬糞、汚土等を盛り上げて放置するのであつて、腐敗によつて生じた NH_3 が硝化バクテリアの作用で HNO_3 に變り土中の K 分と化合して KNO_3 を生ずるもので、十分熟成せる時には盛土の表面に KNO_3 の微細な結晶が眞白く附着してゐる程である。

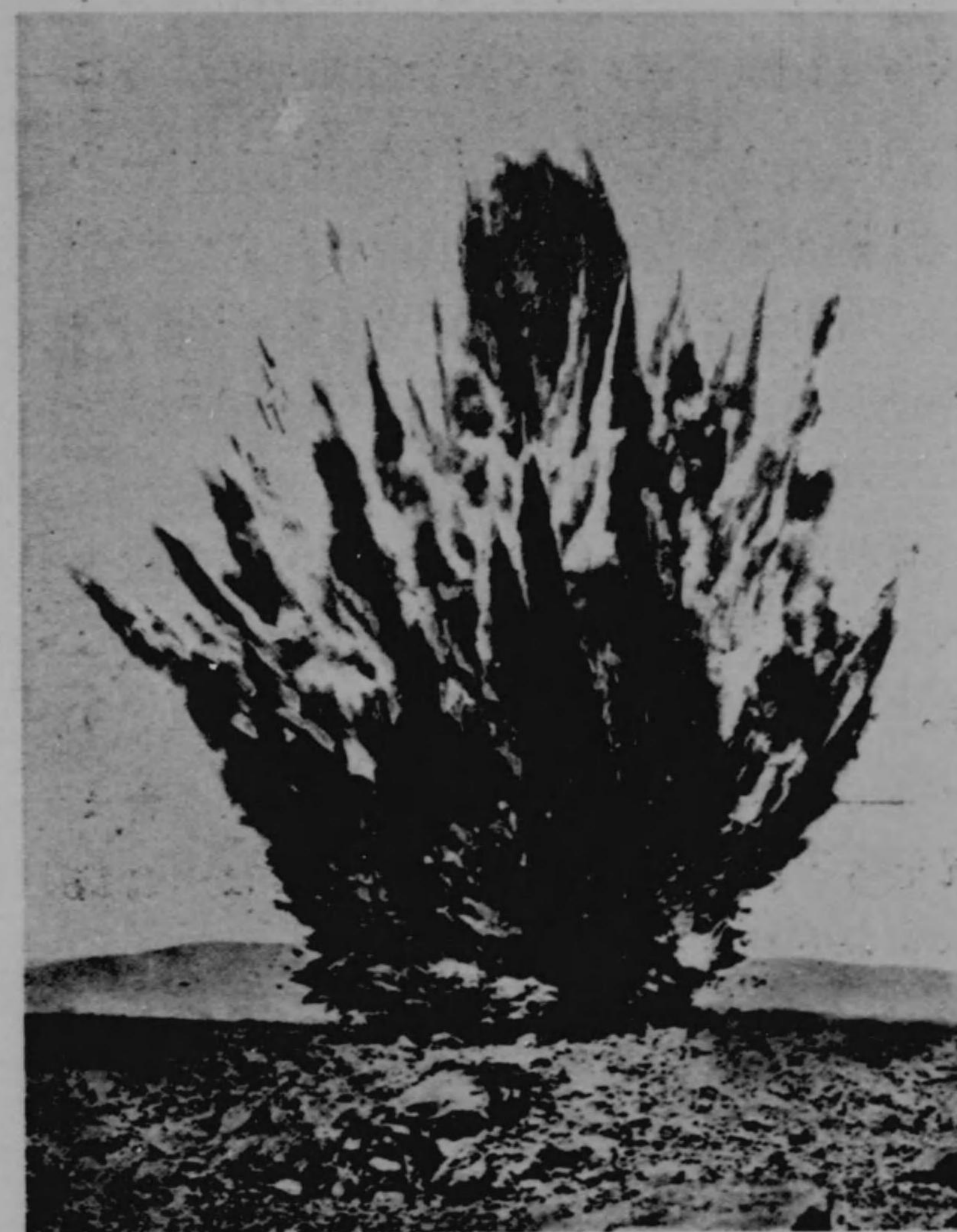
製法 ① 南米智利からの智利硝石に獨逸スタツスフルトからの鹽化カリを加へて混溶液となし煮沸すると硝石と食鹽との混合溶液を得る。



反應が終つた後に溶液を加熱して水分を蒸發させ濃縮すると先づ食鹽の大半は沈澱する。次に上澄液を取つて放冷すると硝石の結晶を略純粹に析出する。

〔説明〕 反應によつて生じた KNO_3 と NaCl とは共に水に可溶であつて濾過や蒸溜によつて分別することが出来ない。幸ひに兩者の溶解度曲線は大いに傾向を異にするのでこの點を利用して所謂分別結晶法を行ふのである。即ち食鹽の方は温度が上つても殆ど溶解度を増さないから、溶液を熱して水分を蒸發させると先づ飽和状態に達しその後は結晶として析出するのである。この間硝石の方は溶媒が減つても温度が上つてゐる爲に溶解度を著しく増してゐるので不飽和の状態に在りよく溶け込んでゐる。そこで温度を下げると食鹽の方は一向感じないが硝石の方では溶解度が急降下して忽ちにして飽和状態となり盛に結晶を析出するのである

② 現今では空中窒素の固定を應用して大規模に硝石を製出する。即ちハーバー法により空中窒素からアンモニ



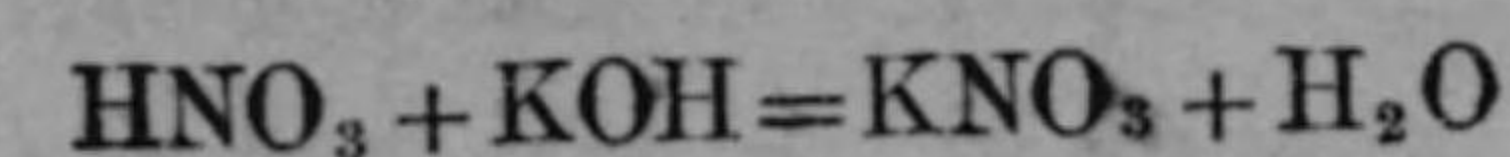
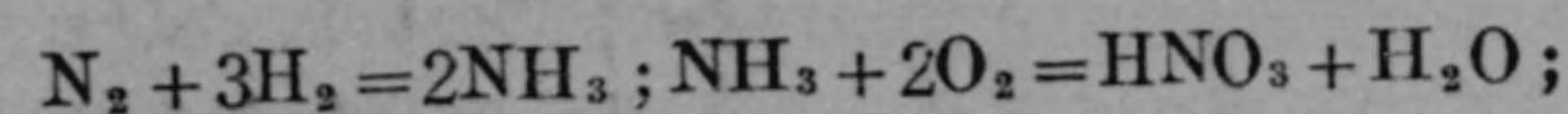
爆破による智利硝石の採取

南米智利、秘露などで、窒素肥料として大切な硝酸ソーダを多量に産出する。特に智利に多いので智利硝石と俗名がついたが、これは1825年に発見されたもので、南緯18°30'から26°に亘る長さ5.0軒の地域(海抜1000米から1500米)に厚さ2.3米の層をなしてゐる。

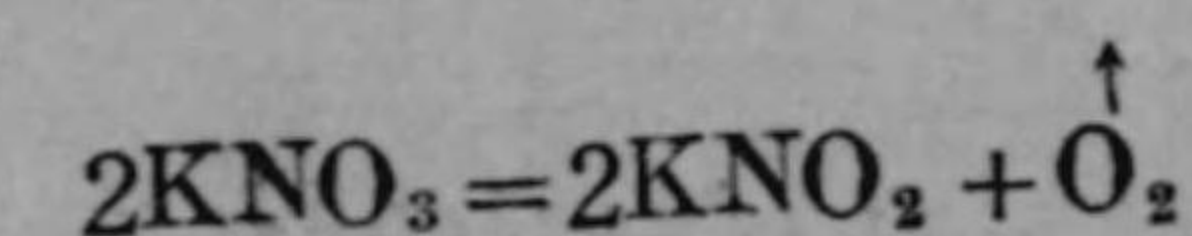
智利國はこの硝石の爲に年に數億圓の収入がありそれが政府の重要な歳入源をなす。智利硝石は他の多くの礦物と同様カリツセといふ粗礦の中に17~75%の割に含まれてゐるのであるが、その成因には1.鳥糞説2.電流説3.海草説の三つがある。

採掘には先づ地下に直徑50糎位の竪穴を掘り硝石の層をつきぬけて粘土の層まで達したならば子供をその中に入らせ穴の底の粘土を掘出して適當な洞穴を造る。これに20~50 疋の火薬をつめて爆發させると附近25米四方位の硝石層全部が露れる。

アを造り、これをオストワルド法によつて硝酸に變へ、更にこれを苛性加里で中和して硝石を得る。



性質 ① 無色の柱狀結晶であつて、冷水には僅かに溶けるに過ぎないが温度が上るに従つて加速度的に溶解度を増す。② 硝石を熱すると先づ熔融して透明液となり次いで酸素を放ち、後に亞硝酸カリウムを残す。



實驗 試験管に $\frac{1}{4}$ 程硝石をとりこれを熱して熔融状となし、この中に燐寸の軸木を投入すると發火して燃え去る。又棒狀硫黄の一片を入れて熱し続けると白色の烈光を放つて猛烈に燃燒する。

用途 ① 酸化劑、融劑等にする。② 硝石栽培(堆肥)を行ひ窒素肥料及び加里肥料とする。③ 黑色火薬、硝酸の製造原料となる。

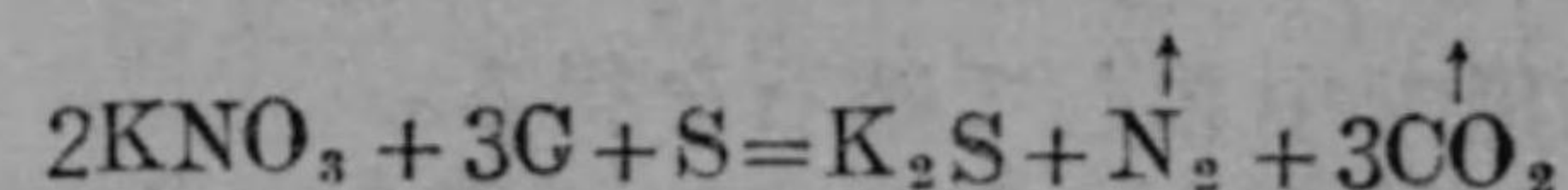
黑色火薬 古くから用ひられた火薬であつて約50年前までは何れの用途にも専らこれを用ひたが今日では打上花火や狩獵に用ひられる程度である。硝石粉(白色)、炭粉(黑色)、硫黄粉(黄色)の混合物であつて外觀は名稱の通り黑色である。これに點火すると穏やかに燃えるが



第145圖

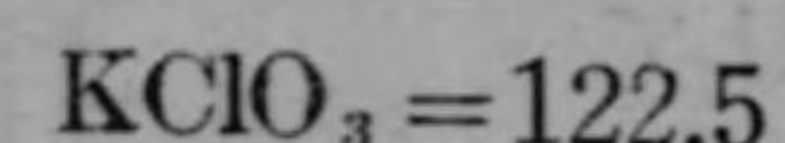
熔融した硝石の中で硫黄を燃やす實驗

急熱又は打撃により爆発する。

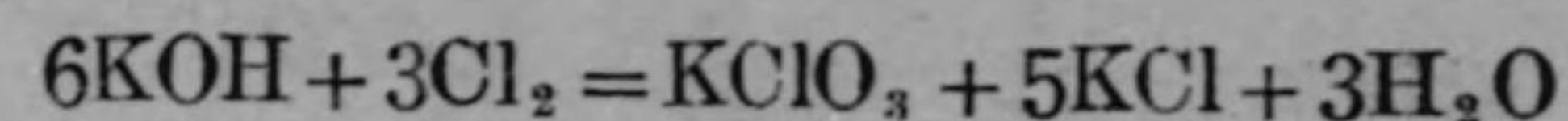


この反応式の左邊から黒色火薬の百分重量組成を算出すると〔硝石 75:炭素 13.2, 硫黄 11.8〕となるが、実際上は最も強力なものの調合として〔75:15:10〕を用ひてゐる。又鑛山や土工の爆破用には爆破力に差支ない限り廉價なものを望むから高價な硝石を減じ大約〔硝石 70%, 木炭 15%, 硫黄 15%〕とする。

15. 鹽素酸カリウム(鹽酸加里又は塩剝)



製法 ① 苛性加里の濃熱溶液に鹽素を通じると鹽素酸カリウムと鹽化カリウムとの混合溶液を得る。



この溶液を濃縮して放冷すると溶解度の小さい鹽素酸カリウムが先きに結晶として析出する。

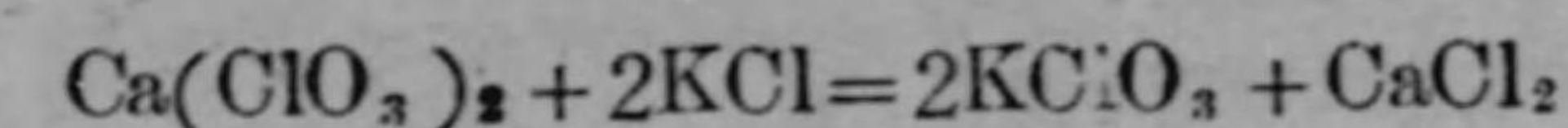
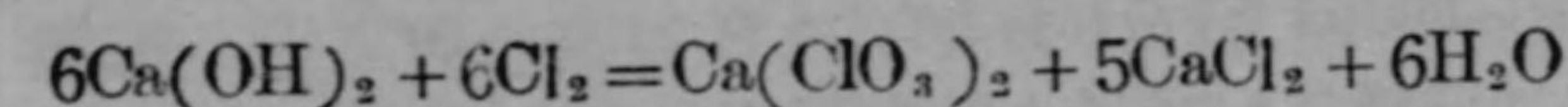
註—① この場合も生成物が兩方共水に溶けるから溶解度の相異を利用し分別結晶法を適用して純粋な鹽素酸カリウムを得るのである。

② 最初の苛性加里の溶液が冷たいと KClO_3 を生ぜず、次亞鹽素酸カリウム KClO を生ずる。参考までに過鹽素酸カリウム KClO_4 、鹽素酸カリウム KClO_3 、亞鹽素酸カリウム KClO_2 、次亞鹽素酸カリウム KClO 、鹽化カリウム KCl 等がある。

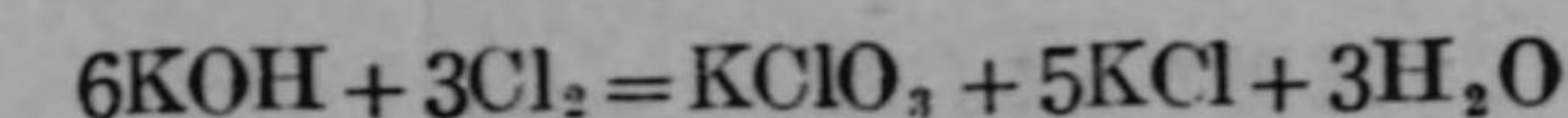
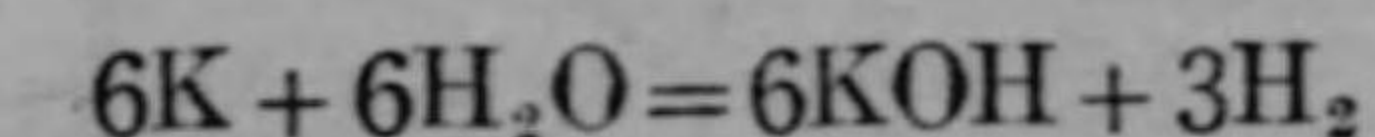
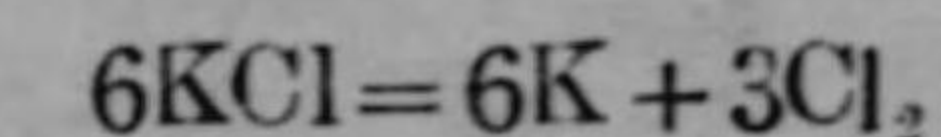
注意 上記の製法によると 6KOH から目的物たる KClO_3 は僅か1分

子しか生じない割合であつて、 5KCl は KOH の製造原料たるものであるから、 K に就いて見るに $\frac{1}{6}$ を有効に使用し残りの $\frac{5}{6}$ は無効となる譯である。この様なことは收支相償ふことを必要條件とする工業的製法に於ては忍び難いことである。故に次の製法によつて經濟を計る。

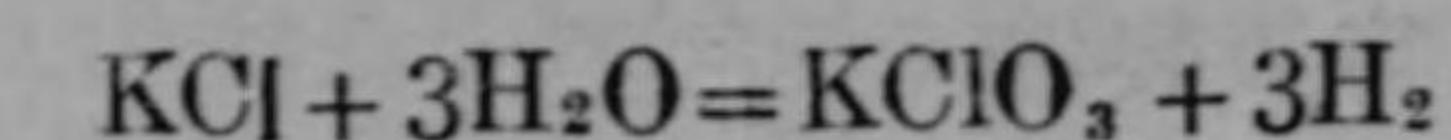
② 工業上では石灰乳に鹽素を通じて鹽素酸カルシウムを造り、餘分の石灰乳を濾し去つた後、殘液に鹽化カリウムを加へて濃縮し、鹽素酸カリウムの沈澱を得る。この方法によると KCl 中の K を悉く有効に使用することが出来る。



③ 鹽化カリウムの水溶液を $60-70^\circ\text{C}$ に熱したものを電氣分解し、兩極の生成物を直ちに反應させると製法1と同理により鹽素酸カリウムを生ずる。



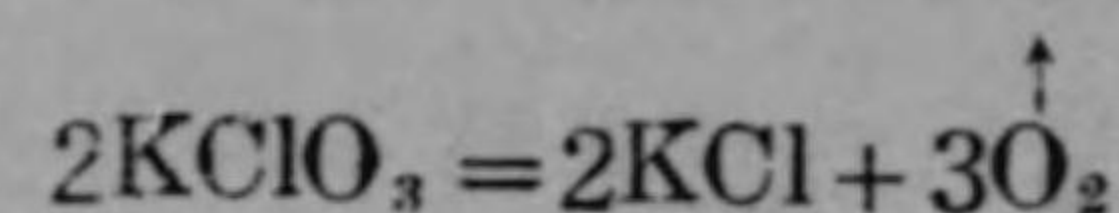
この三つの化學方程式を邊々相加へると結局



になる。

註—この製法では一見依然として K の $\frac{1}{6}$ しか有効に使用しない様に思はれるが、實は KCl を原料とするから電力を消費することにより K は完全に有効に使用されることになる。

性質 ① 無色の板状結晶である。② 冷水には甚だ溶解難く、熱湯には少々溶ける。③ 鹽素酸カリウムを熱すると分解して酸素を発生し、後に鹽化カリウムを残す。



實驗 ① 鹽素酸カリウムの粉末少量を地面の上に盛り、黄磷を二硫化炭素に溶かした濃溶液をこれに注いで、打撃すると、猛然と爆發する。

この實驗は危険であるから遠方から打撃する方法を講じなければならない。② 鹽素酸カリウムの粉末に硫黄粉又は木炭粉を混ぜ、乾燥器で十分乾燥させたものを紙片に包み鐵の上で叩くと爆發する。

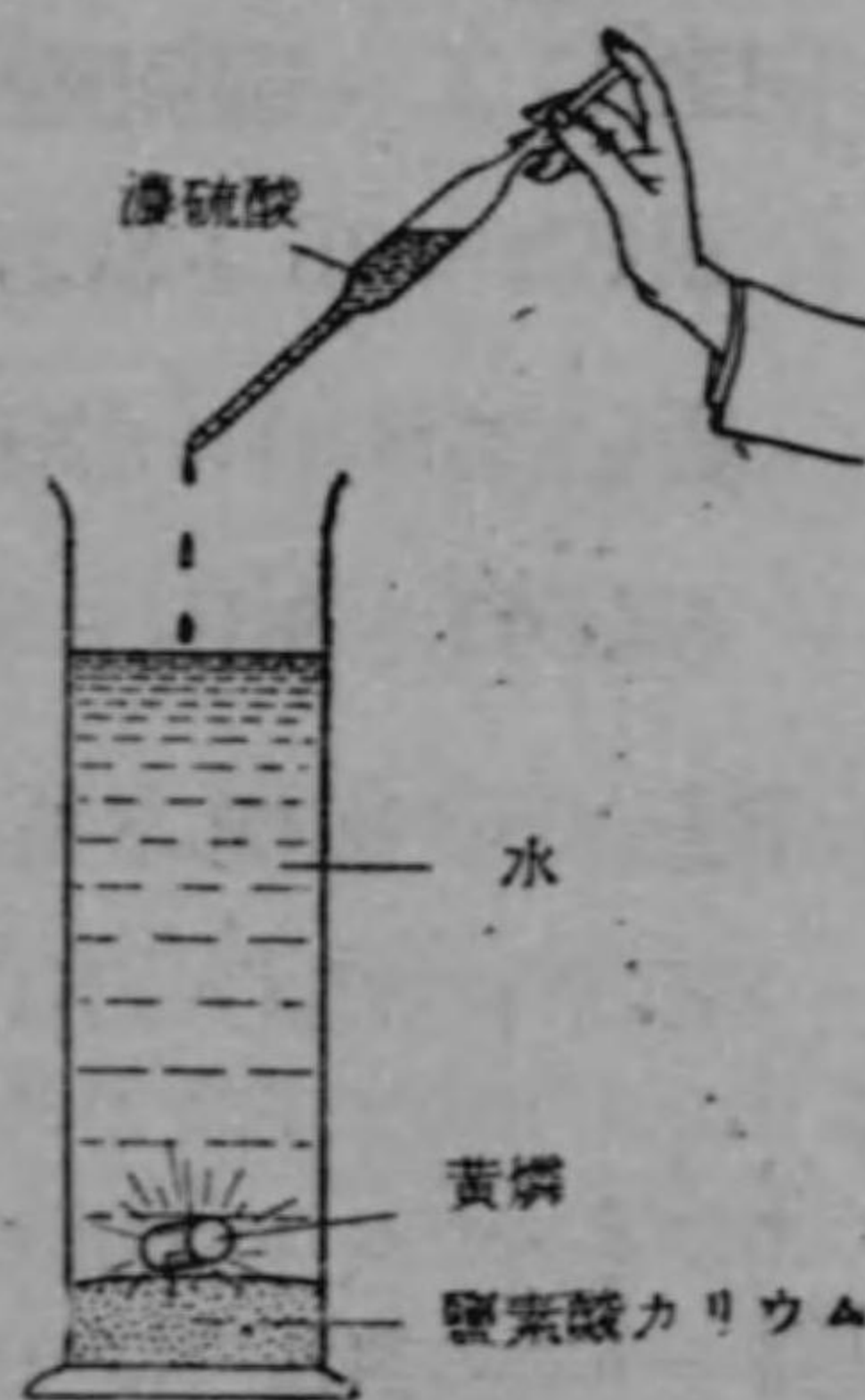
③ 鹽素酸カリウムの粉末に砂糖を混和したものにビベットから濃硫酸を注加すると發火し激しく燃焼する。④ 容量1立位の刻度圓筒の中に水を満たし、その底に鹽素酸カリウムを沈積させ、その中に黄磷の小片を入れて置き、これにビベットにより濃硫酸を注ぐと黄磷は水中なるにも拘らず火を發して燃える。

用途 ① 酸化劑として重要である。② 二酸化マンガンを觸媒として酸素の製出に用ひる。燐寸、爆發藥、花火等の製造原料とする。③ 含嗽劑とする。

〔参考〕 ナトリウム Natrium (羅典語名) の英語名はソヂウム Sodium であつて、ソーダ曹達といふ語が生れた。同様にカリウム Kalium からカリ、加里なる語が作られ、又その英語



第146圖
鹽素酸カリウムと砂糖と濃硫酸による發火。



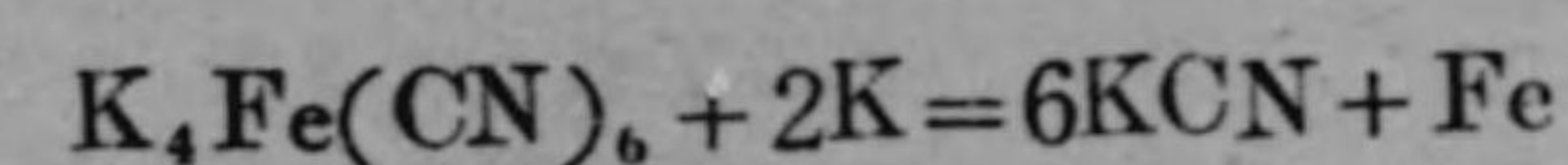
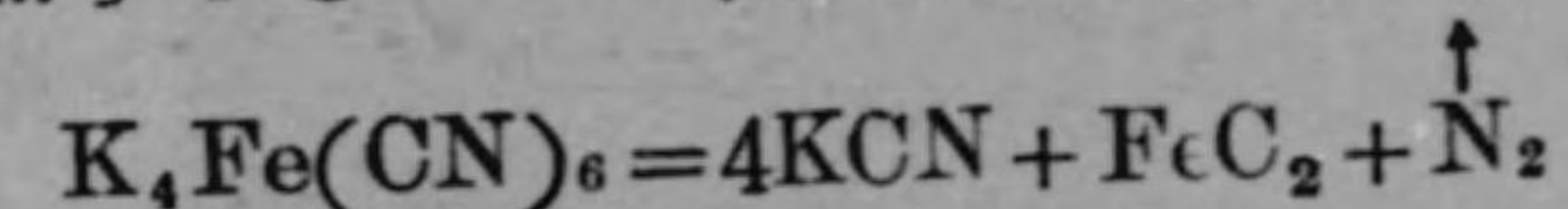
第147圖
水中で黄磷を燃やす實驗

名ポタツシウム Potassium からポツなる語が作られた。従つて化合物の名稱中にあるナトリウム、カリウムは凡て曹達、加里で置き換えられてもよい。例へば炭酸ナトリウムを炭酸曹達、鹽化カリウムを鹽化加里と呼ぶが如きである。特に「曹達」「加里」といふ場合には炭酸曹達及び炭酸加里を指してゐる。又藥劑師の方では鹽酸カリウムを鹽ホツ(鹽剝)といひ、沃化加里、臭化加里を夫々沃剝、臭剝と呼んでゐる。

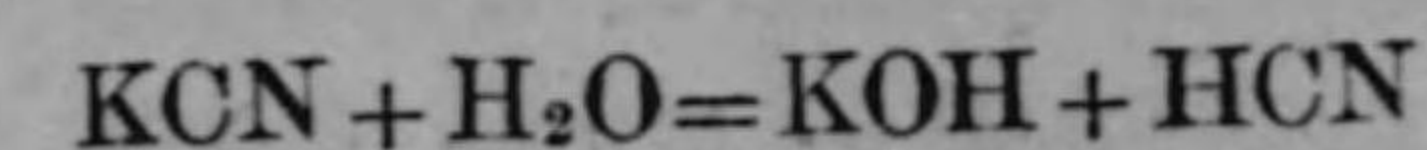
16. シアン化カリウム(青化加里) KCN=65

注意 坊間には誤つて青酸加里と呼んでゐるが眞の青酸加里はシアン酸カリウム KCN で全く別物である。

製法 黄血鹽を熱するか、又はこれにカリウムを加へて熱するとシアン化カリウムを生ずる。



性質 ① 白色の硬い結晶體である。② 強い潮解性を有する。③ 水にはよく溶ける。その水溶液は加水分解の結果アルカリ性反應を呈する。



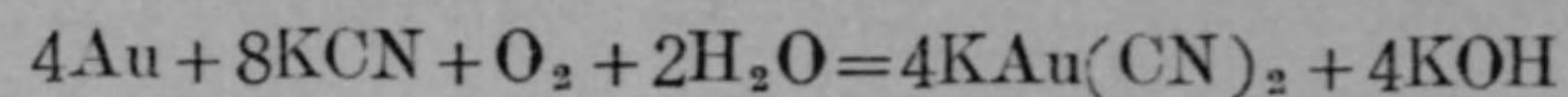
註——シアン化水素 HCN は弱酸で、KOH は強アルカリであるから、同じく1分子宛の割合に生じてても電離度が異り OH⁻ イオンは H⁺ イオンよりも過剰となる。

④ 猛毒である。⑤ 鐵、金、銀、白金のシアン化物と結合して錯鹽を造る。

例 黄血鹽 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、赤血鹽 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、第一金シ

アン化カリウム $\text{KAu}(\text{CN})_2$, 銀シアン化カリウム
 $\text{KAg}(\text{CN})_2$, 第二白金シアン化カリウム $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_6$.

⑥ シアン化カリウムの水溶液は酸素又は空気が共存する時は金, 銀を溶かす。



用途 ① 鍍金液, 鍍銀液を造るのに用ひる。② 金, 銀の冶金に於て青化法に用ひる。③ 第一白金シアン化バリウム $\text{BaPt}(\text{CN})_4$ は X 線用蛍光板の蛍光剤として用ひる。

17. 焰色反応

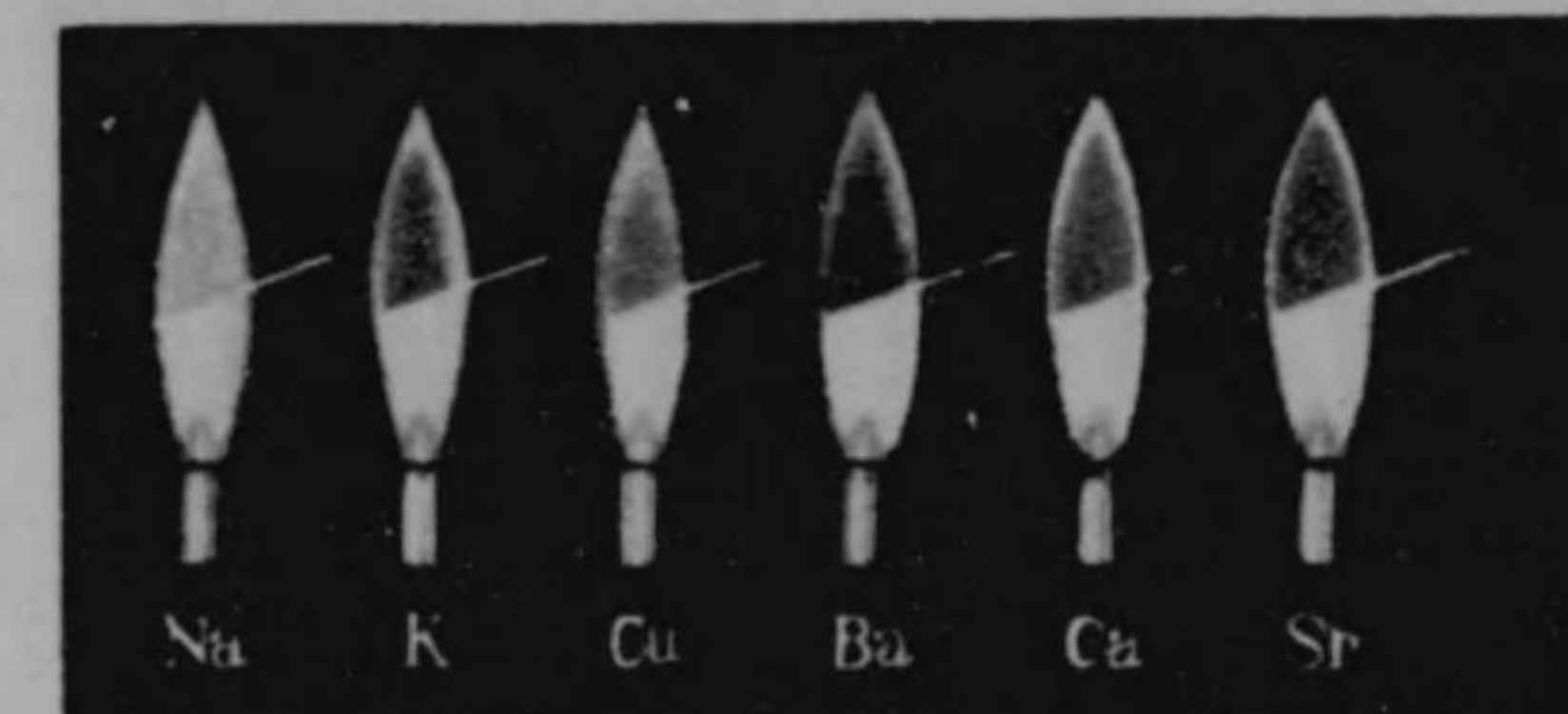
金属の鹽の溶液中に白金線を浸しこれをブンゼン焰の中で強熱すると焰に着色する。この時の焰色は各金属に応じて夫々特有な色を呈するから, この実験によつて金属を鑑識することを得る。これを焰色反応といふ。

注意 1. ブンゼン燈の淡青色の焰が着色するのは, 金属鹽がこの焰の中で氣化しその蒸氣が焰色反応を呈するのである。故に鹽化物, 硝酸鹽等の揮發性の鹽を用ひて實驗すべく金属自身, 酸化物, 硫酸鹽, 炭酸鹽等は一般には不適當である。

注意 2. 主なる金属の焰色を示すに, 銅(緑), カルシウム(赤), ストロンチウム(紅), バリウム(緑), ナトリウム(黄), カリウム(紫)

注意 3. 焰色反応は肉眼的で定性的である。一層精密に決定的に金属の鑑識を行ふにはスペクトル分析を應用するに如くはない。

18. アルカリ金属の比較



焰色反応



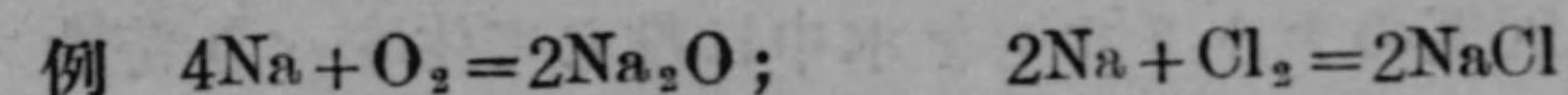
兩國の打上げ花火 (現代(上)と明治時代(下))

東京隅田川兩國橋の上下にて毎年八月一日若くはその前後に花火を打揚げ納涼の客を呼ぶことを兩國の川開といふ。沿岸の茶屋その他の家々は棧敷を構へ提燈を吊し川は無数の遊山船にて水面を蔽ふ。有名なる玉屋、鍵屋の花火師は花火を打揚げ又仕掛花火とて水上に彩火の樓閣を現はし硝煙の車輪を旋らす。此の事は延寶より盛に行はれ五月二十八日より八月二十八日までを兩國夕涼の期と定め此間夜見世等御免にて花火等の催しが毎夜あつたといふ。

火薬の成分は在來の洋火では
青火(鹽剝 40, 乳糖 30, 硫酸銅 10), 紅火 鹽剝 20, 硝酸ストロンチウム 20, 乳糖 10) 黄火 鹽剝 30, 石灰 20, 糖 10) 緑火(鹽剝 180, 甘汞 70, セルラック 30) 又は(硝酸バリウム 48, 硫黄 16, 錫 4, 桐炭 1) 紫色(鹽剝 24, 硝酸ストロンチウム 15, 硫黄 20, 硫酸銅 5)

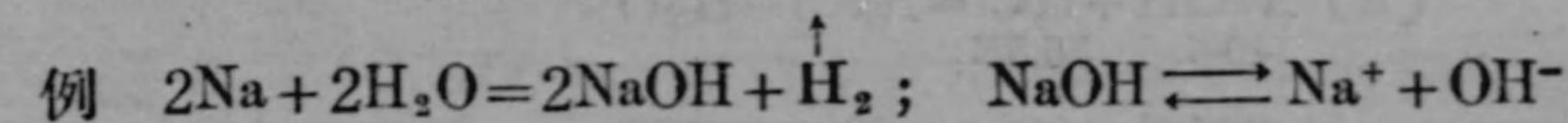
ナトリウム Na, カリウム K, ルビヂウム Rb, セシウム Cs, リチウム Li の五元素を總稱してアルカリ金屬といふ。

〔共通な性質〕① 何れも銀白色の軟い金屬で、比重が小さくて輕金屬に屬す。空氣に觸れると忽ちにして、銹を生ずる。② 化學的には諸金屬中最も活潑で、他の種々の元素と直接に化合し、酸素及びハロゲンとは特によく化合する。



③ 一價元素として化合物を造り、鹽の水溶液は電離して一價の陽イオンを生ずる。例 $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

④ アルカリ金屬は常溫に於て水と作用して水素を發生し水酸化物を造る。それ等の水酸化物は凡て水によく溶けて強アルカリ性反應を呈する。



註——アルカリ金屬の水酸化物は凡てアルカリである。この故を以てアルカリ金屬といふ名稱をつけたのである。

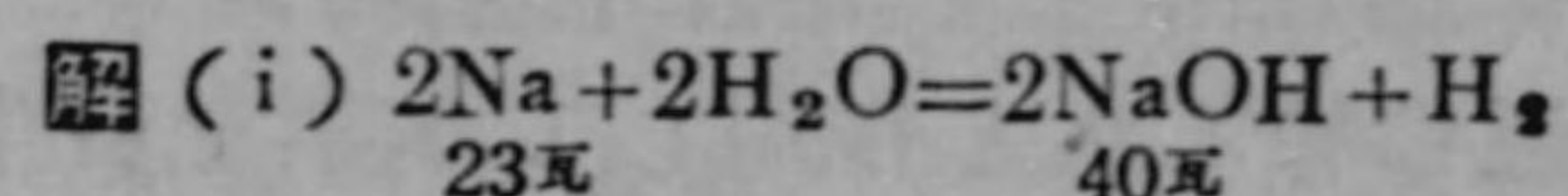
⑤ 重炭酸鹽と鹽素酸鹽とが難溶なのを除いてはアルカリ金屬の鹽類は凡て水によく溶ける。

〔性質上の相違〕

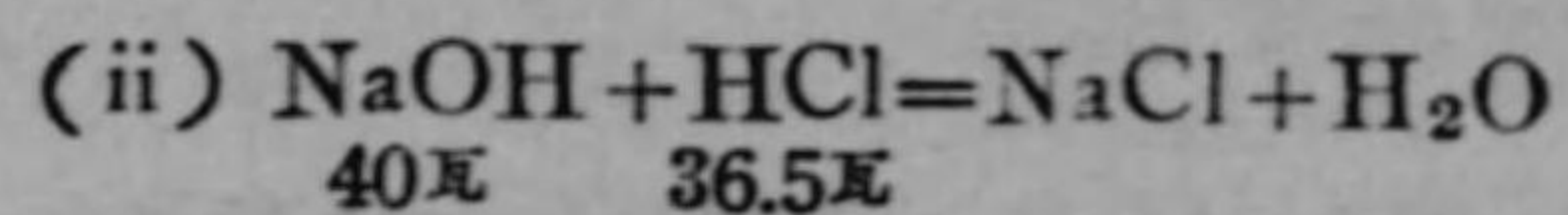
	Li	Na	K	Rb	Cs
(1) 原子番号	3	11	19	37	55
(2) 原子量	6.94	22.997	39.10	85.44	132.81
(3) 比重	0.534	0.971	0.870	1.532	1.87
(4) 融点	186	97.5	63.0	38	26.4
(5) 焰色反応	赤	黄	紫	赤	青
(6) 化学的性質	活潑→(程度を増す)				

—— 問題 ——

問 1. 20瓦のナトリウムを水中に投じて生ずべき苛性ソーダは幾瓦なるか。またこの苛性ソーダを中和するには5%の鹽酸幾瓦を要するか。(東師)

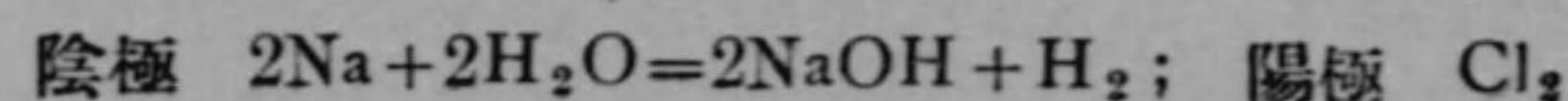
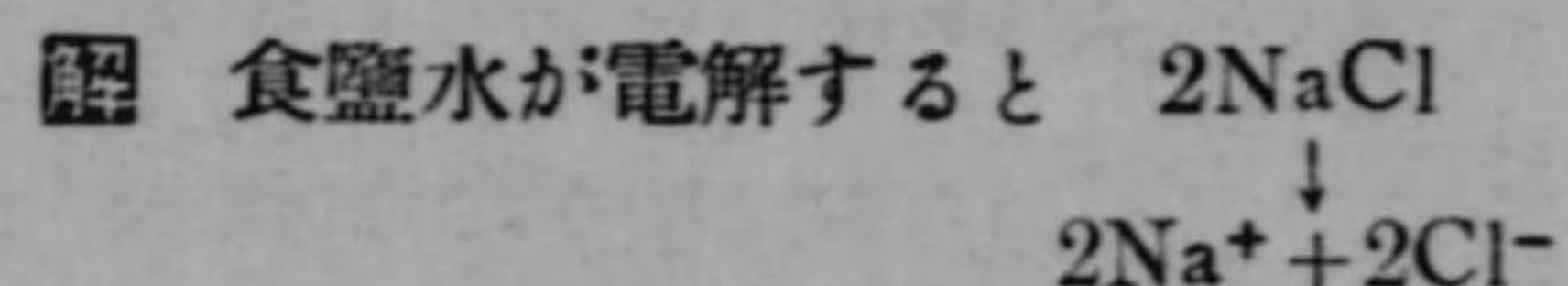


$$40\text{瓦} \times \frac{20}{23} = 34.78\text{瓦} \quad (\text{答})$$

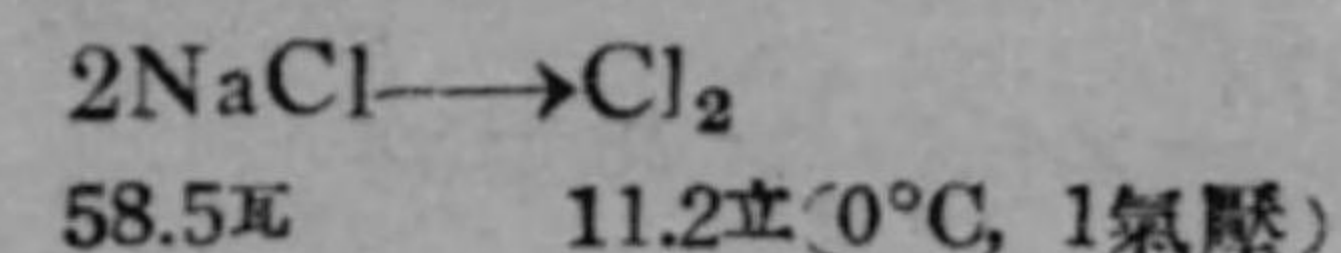


$$\frac{36.5\text{瓦}}{40} \times \left(40 \times \frac{20}{23}\right) \times \frac{100}{5} = 634.8\text{瓦} \quad (\text{答})$$

問 2. 30%の食鹽水(比重1.4)1立を電解して得らるゝ氣體を25°Cにて10立の眞鍮容器に充す時は幾氣壓となるか。(慶大)



一次的産物のみを考へることに解釋すると



この食鹽水1立の重さは1400瓦で、その中に含まれて居るNaClの量は

$$1400\text{瓦} \times \frac{30}{100} = 420\text{瓦}$$

これから電解によつて生ずるCl₂の體積は0°C, 1氣壓の下に

$$11.2\text{立} \times \frac{420}{58.5}$$

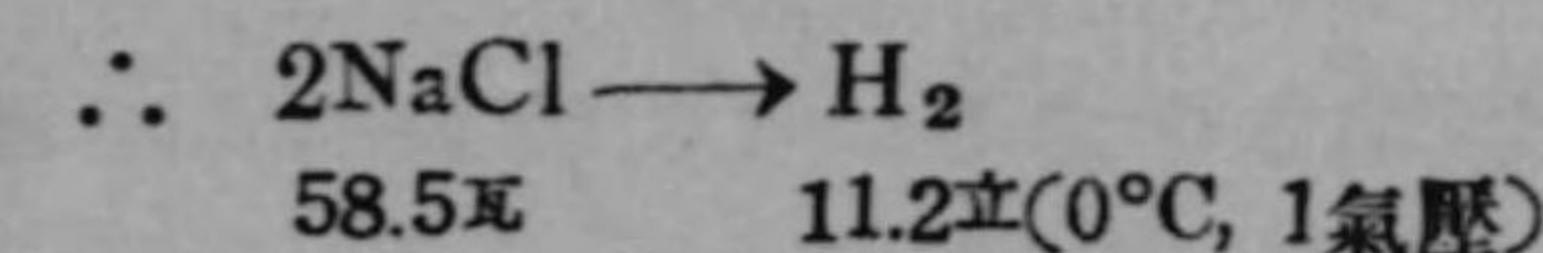
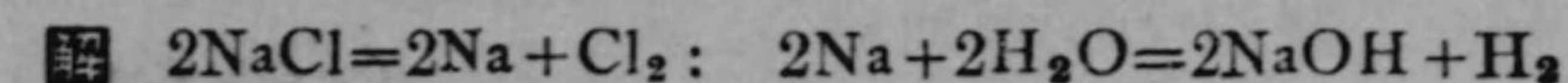
これを25°C, 10立の容器に入れた時呈する壓力をP氣壓とすると

$$\frac{1 \times \left(11.2 \times \frac{420}{58.5}\right)}{273} = \frac{P \times 10}{298} \quad \therefore P = 8.8(\text{氣壓}) \quad (\text{答})$$

註——若し二次的産物をも考慮に入れCl₂とH₂の混合物を考へるならば壓力はこの2倍の17.6氣壓である。

尙、際限なく電流を通ずればNaClが費ひ果された後はNaOHの水溶液の電氣分解即ち水の電氣分解となり兩極から酸素と水素を發生し續けるがこれは本問題で考へるには及ばない。

問 3. 17°C, 750 mmの時1立方メートルの水素を食鹽水の電氣分解によりて得たり。幾瓦の食鹽が分解せられたるか。(桐工)



17°C, 750 mmに於ける水素1立方メートルは0°C, 760 mmに於ては

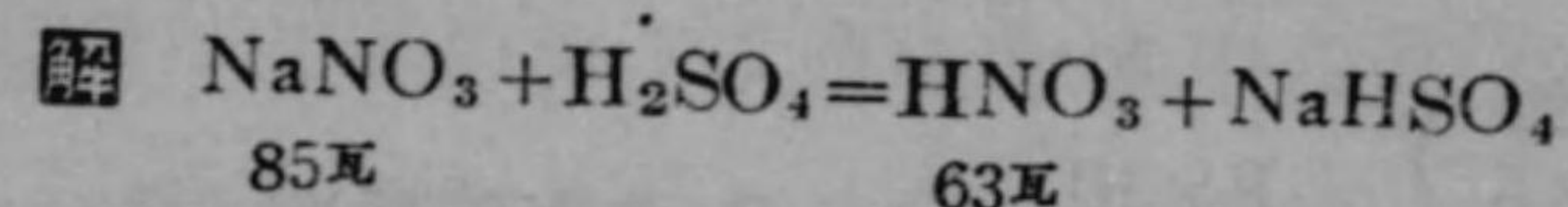
$$1000\text{立} \times \frac{273}{290} \times \frac{750}{760}$$

故に求める NaCl の量は

$$\frac{58.5\text{瓦}}{11.2} \times \left\{ 1000 \times \frac{273}{290} \times \frac{75}{76} \right\} = 4852.3\text{瓦}$$

$$= 4.85\text{瓦} \quad (\text{答})$$

問 4. 不純な智利硝石あり、その 60 瓦より生ずる硝酸を全部水に溶解せしめて水溶液 1 立を得たり。今その 20 cc を中和するに 1 規定の水酸化ナトリウム溶液 13.2 cc を要したり。この不純智利硝石中に含む硝酸ナトリウムの百分率を求め。 (桐工)



硝酸の水溶液の濃度は $1 \text{ 規定} \times \frac{13.2}{20} = 0.66 \text{ 規定}$

その 1 立中に含まれる HNO₃ の量は $63\text{瓦} \times 0.66$

これを生ずるに要した NaNO₃ の量は

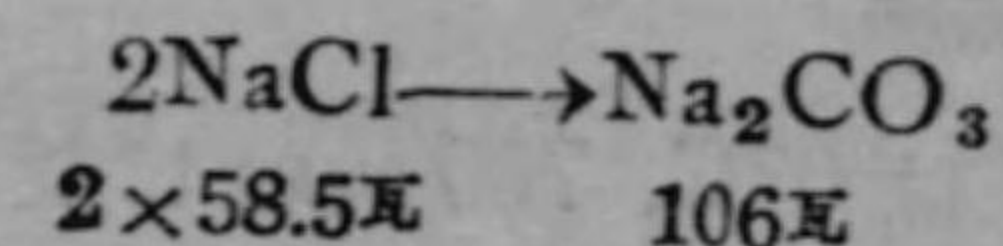
$$\frac{85\text{瓦}}{63} \times (63 \times 0.66) = 56.1\text{瓦}$$

故に與へられた智利硝石の純度は

$$\frac{56.1}{60} \times 100 = 93.5\% \quad (\text{答})$$

問 5. 食鹽 NaCl 100 瓦より何瓦の炭酸ソーダを得らるべきか。 (水産)(廣師)

製法の奈何を問はず



$$106\text{瓦} \times \frac{100}{2 \times 58.5} = 90.6\text{瓦} \quad (\text{答})$$

問 6. 結晶炭酸ソーダ 5.72 瓦を含む約 40 cc の水溶液を中和するに 2 規定硫酸液 20 cc を要せり。結晶炭酸ソーダの化學式を問ふ。 (島農)

無水の炭酸ソーダの分子式が Na₂CO₃ なることは既知であつて本問題では幾分子の結晶水を含むかを尋ねてゐるのである。溶液約 40 cc が 2 N 硫酸 20 cc と中和する故濃さは約 1 N である。故に溶液 1 立中に含む結晶炭酸ソーダの量は $5.72\text{瓦} \times \frac{1000}{40}$ は $\frac{1}{2}$ 分子量に當る。故に結晶炭酸ソーダ Na₂CO₃ · x H₂O の分子量は

$$5.72 \times \frac{100}{40} \times 2 = 286$$

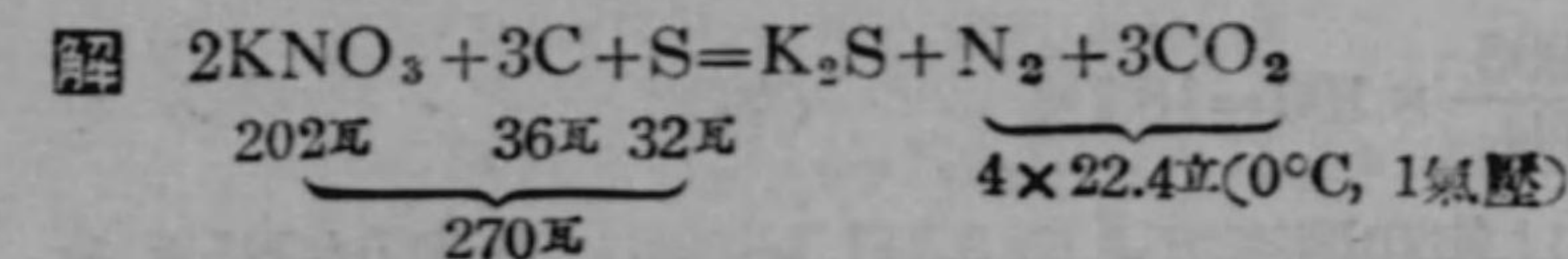
然るに Na₂CO₃ = 23×2 + 12 + 16×3 = 106

故に 1 分子量中の結晶水の量は 180 即ち 10H₂O である。

故に結晶炭酸ソーダの分子式は Na₂CO₃ · 10 H₂O である。

註——偶々 180 と出たが、約 40 cc とあるからこの数が H₂O = 18 の他の整数倍よりも 18 倍に最も近いことが解りさへすれば十分である。

問 7. 1 立の器内で黒色火薬 54 瓦が爆發し温度が 2000°C になつたとすれば幾氣壓を呈するか。



黒色火薬 54 瓦の爆發によつて生ずる氣體の體積は 0°C, 1 氣壓の下には

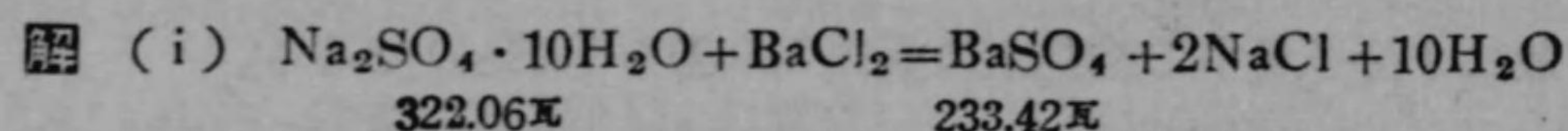
$$89.6\text{立} \times \frac{54}{270} \text{ を占むべきである。故に求める壓力を } P \text{ 氣壓と}$$

すればボイル・シヤールの法則により

$$\frac{1 \times \left\{ 89.6 \times \frac{54}{270} \right\}}{273} = \frac{P \times 1}{2273} \therefore P = 118.4 \text{ (気圧) (答)}$$

問 8. 芒硝 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 30 瓦を 12.5°C の水 100 cc (比重 0.9995) に入れ加熱攪拌して完全に溶解してから之をもとの温度に迄冷却したのに若干の芒硝は再結晶析出した。その上澄液の 5 cc (重さ 5.341 瓦) をとり、之に過剰の鹽化バリウムを加へて生ずる硫酸バリウムの沈澱を秤量したのに 0.7024 瓦あつた。芒硝の溶解度、上澄液の濃度及び再結晶した芒硝の重さは夫々幾瓦であるか。

(八高)



上澄液 5 cc 中の芒硝 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) の量は

$$322.06 \text{ 瓦} \times \frac{0.7024}{233.42} = 0.9995 \text{ 瓦} \equiv 0.00301 \text{ モル}$$

故にその濃度は $0.00301 \text{ モル} \times \frac{1000}{5} = 0.60 \text{ モル}$ (答)

$= 1.20 \text{ 規定}$ (答)

%濃度は $\frac{0.9995}{5.341} \times 100 = 18.7\%$ (答)

(ii) 上澄液は飽和溶液でその 5.341 瓦の中に芒硝 0.9995 瓦を含む故に水の量は $5.341 \text{ 瓦} - 0.9995 \text{ 瓦} = 4.3415 \text{ 瓦}$

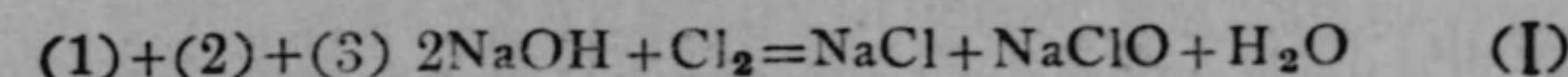
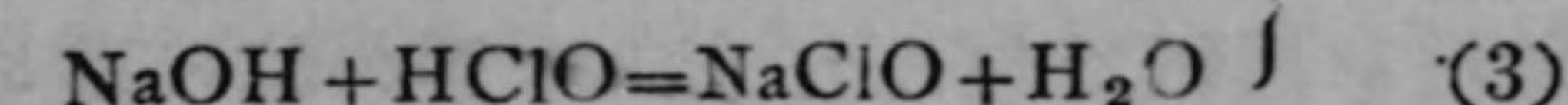
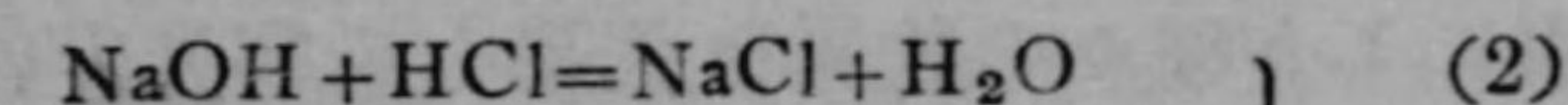
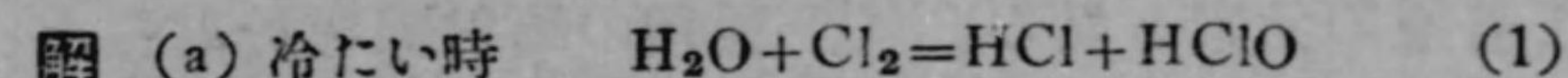
故に 12.5°C に於ける芒硝の溶解度は $\frac{0.9995}{4.3415} \times 100 = 20.3$ (答)

(iii) 以上の操作中に於て蒸發により水分が失はれることはなかつたものとして計算を進める。

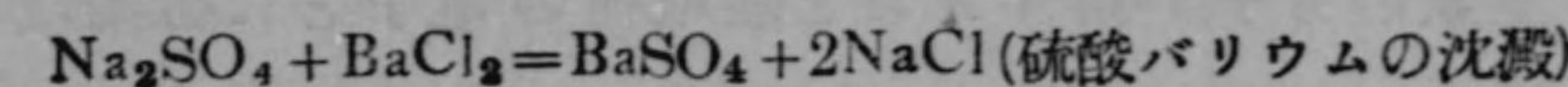
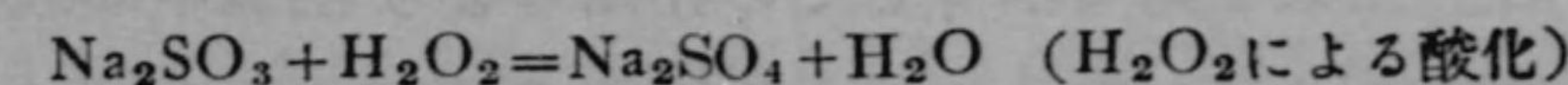
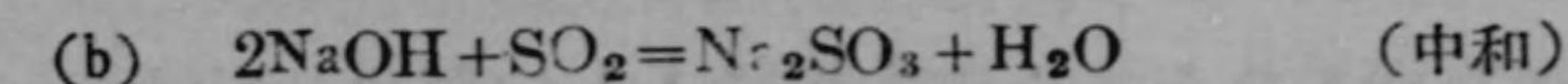
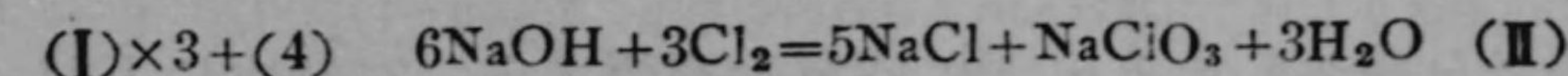
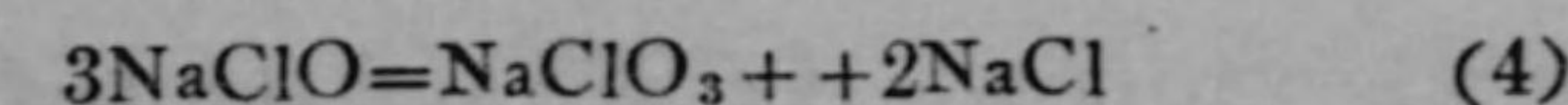
上澄液 5 cc 中の芒硝の量は 0.9995 瓦なる故、始め加へた水 100 cc に對する芒硝の量は $0.9995 \text{ 瓦} \times \frac{100}{5} = 19.99 \text{ 瓦}$

故に再結晶による析出量は $30 \text{ 瓦} - 19.99 \text{ 瓦} = 10.01 \text{ 瓦}$ (答)

問 9. (a) 苛性曹達の冷水溶液に鹽素を通じ、次に之を熱する時は如何なる反應が起るか。是等二段の反應を方程式にて示せ。(b) 苛性曹達の冷水溶液に (i) 亞硫酸ガスを通じ次に (ii) この中に過酸化水素の水溶液を加へ更に (iii) この中に鹽化バリウムの水溶液を加ふる時は各反應を方程式にて示せ。(東工)



熱した時



↓

第十二章

放射性元素、原子の構造

1. 放射性元素、放射能

ウラニウム(238)、トリウム(232)、アクチニウム、ラヂウム(226)を始め数多の高原子量の元素は単體であると化合状態であるとの別なく次の諸性質を具へて居ることに於て普通の元素と異なる。① 數種の輻射線を放射しその作用により種々の物質を透過して寫眞の乾板に感光する。乾板を黒紙で包んだり、木製の枠に藏めたり、鐵の箱の中に隠してもラヂウム等の近所に置くと感光する。相當に厚い鉛板によつてのみよくその作用を遮断することを得る。② 近所に持ち來された他の物質に燐光又は螢光を發せしめる。③ 空氣を電離する。空氣中に上記の一元素を持ち來るとその作用により空氣中の酸素又は窒素の分子が陽イオンと陰電荷の電子とに分離するので本來電氣の絶縁體である空氣が電氣傳導性を持つことになる。このことは金箔驗電器の兩叉を同種に帶電させて開いたものを持ち來れば直ちに閉ぢるので解る。④ 常に原子から周圍へ向つて熱を放散する。

以上の諸性質を放射能といひ、放射能を有する元素を放射性元素といふ。

〔參考〕 原子番號 82番の鉛までが平凡な元素で、83番の釷鉛 Bi から 92番のウラニウムまでの諸元素が放射性元素である。然し同番でも同位元素なるものがあるから放射性元素の總數は原子番號から考へたよりも遙かに多數である。

〔小歴史〕 眞空放電現象の研究中 1895年獨逸の Röntgen (レントゲン、日本ではレントゲンとも呼ぶ)によつて紫外線よりも短波長の所謂 X線 (エツキス光線と呼んではいけない。可視光線と本質的に同じエーテル波又は電磁波ではあるが已に眼に見えないもので光線ではない。骨骼等を見る爲に X線を用ひるが、見えるのはそれによつて生じた螢光である。)が發見せられた。この X線は光線に對して不透明な物質を雜作なく透過し驚くべき透過力を持つてゐる。上記の放射能の中寫眞乾板への感光、燐光、螢光、空氣の電離等の諸性質は抑も X線について見られた。その後巴里の物理學者 Becquerel はウラニウム化合物が黒紙又は金屬板を透過して乾板に感光し又金箔驗電器の電荷を放電せしめることを發見し、ウラニウムの原礦からは X線に類似した透過力の強い輻射線が放射せられることを認めた。續いて 1898年巴里の物理學者 Curie 夫妻は埃國ヨアヒムスタール産のウラニウム鑛石 Pitch blende 瀝青ウラン鑛に就いて研究中、主成分のウラニウム以外にこれよりも遙かに放射能の強烈な新元素二つを發見しこれ等に Radium 及び Polonium と命名した。ラヂウムとは放射能 Radioactivity に因み、又ポロニウムとはキューリー夫人の生國が Poland なることに因んで命名したものである。

因みにキューリー氏は巴里ソルボンネ大學物理學教授であつて街頭の事故により無慘にも横死し、その椅子を直ちにキューリー夫人が繼承し天晴れ世界的閥秀物理學者としてよくその地位を保ちラヂウムの研究によりノーベル賞をさへ獲得したのである。

2. 放射線

放射性元素に放射能といふ特殊の性質があるのはそれらから絶えず**放射線**と呼ばれるものを放出してゐるのに起因する。

〔説明〕放射線とは何であるか。兎に角放射性元素から四方に向つて放射状に發出する或物である。それは後に説明する様に三種のものから成る。その或物は粒子であり、他のものはエーテル波動である。丁度彈丸が動く徑路が彈道になる様なもので、粒子であつても線となり得るのである。中心から圓周へ向つて計つた距離を凡て Radius 半徑といひ、中心から凡ての半徑の方向へ發出することを放射状 radial といひ、輻射を Radiation といふ。無線放送を Radio broad-casting といふのも電波の傳播狀況が同様になつてゐるからのことであり、Radioactivity, Radium 等皆同じ語源から作られた語である。

詳細な研究の結果によるに放射線には α 線、 β 線、 γ 線の三種類があり、 α 線は α 粒子即ちヘリウム原子の二價陽イオン He^{++} が大きい速さで運動するものであり、 β 線は β 粒子即ち電子(勿論陰電子)が光速度に近い莫大な速さで運動するものであり、 γ 線は X 線よりも更に短波長のエーテル波(電磁波)が光速度を以て運動するものであつてこれだけは粒子性ではなく電荷を帯びてゐない。然し三種の放射線は何れも莫大なエネルギーを有し、物

質を透過する性質が強く、放射能を呈することに於ては共通である。

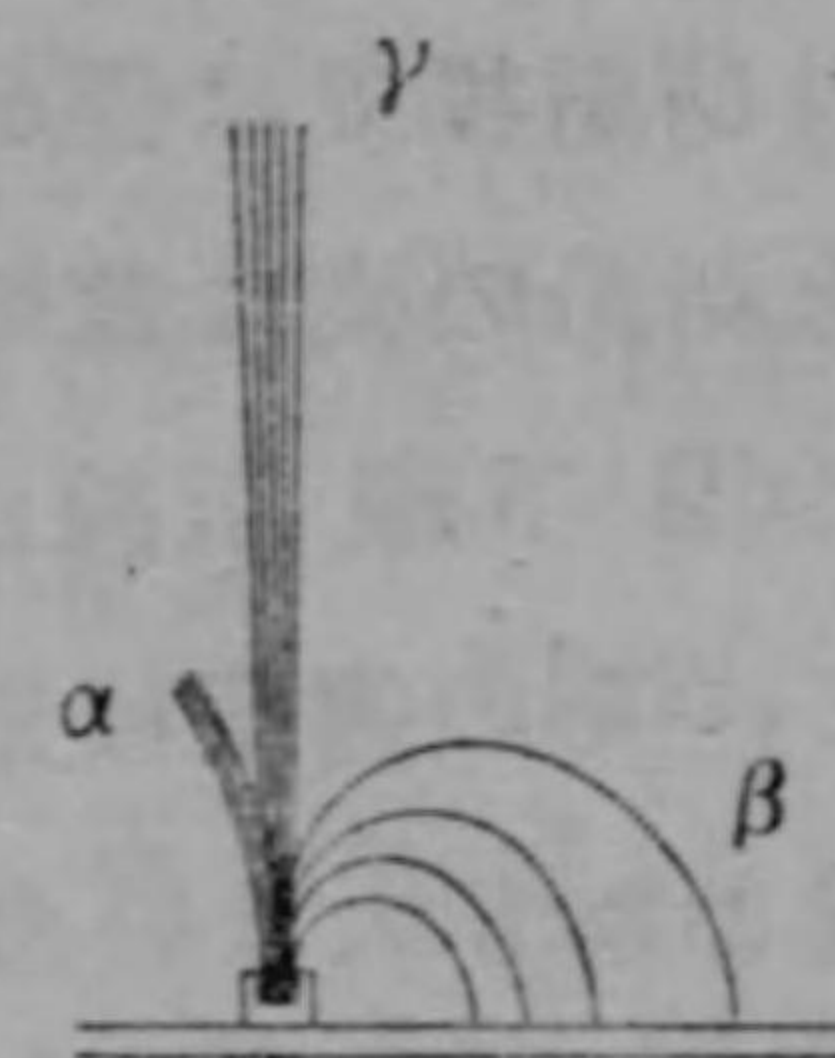
〔實驗的事實〕今放射性元素例へばラヂウムを鉛の小函の中に入れ一方(圖の上方)に細孔を穿けて置くとこの細孔から放射線が直線状で放射する。その放射が途切れるやうな憂は絶対にない。

次に紙面の上から下へ向ふ磁場を作用させると放射線の中帯電粒子から成る α 線と β 線とはフレミングの左手の規則に従つて

その進路を曲げる。圖に於て左方へ曲るものは α 線であり、右方へ曲るものは β 線であり、偏倚を受けず元の方向へ進むものは γ 線である。小函の周圍に乾板を繞らして置けば寫眞によつて以上の偏倚を見ることが出来る。 β 線は α 線に比べて速さが餘程速いからこの點だけから見ると β 線よりも α 線の方が曲り方が酷い筈である。それにも拘はらず β 線の方が曲り方が酷いのは β 粒子が α 粒子に比べて遙かに質量が小さいことによる。

(1) α 線 α 線を放射する物質を薄い硝子管の中に封入しこれを厚い硝子管の中に保つと α 線は薄い硝子管を透過するが厚い硝子管を透過し得ないで遮止せられる。豫め二管の中間部を真空にして置くとこの中に氣體が溜り、分析の結果ヘリウムであることが知られる。

α 線は粒子から成る。 α 粒子はヘリウム原子が陽電荷



第126圖

三種の放射線に對する磁場の作用

二つを帯びたものであつて, 光速度の大約 $\frac{1}{15}$ の速さ(毎秒 2×10^9 種)で運動する。透過力は比較的に小さく電場及び磁場では僅かに方向を變へる。空気を電離し, 又硫化亞鉛の膜に當つて螢光を發する。

(2) β 線 β 線は β 粒子からなる。 β 粒子は電子であつて, その速度は光速度に甚だ接近してゐる。透過力は α 線よりも大きい。磁場の作用で著しく偏倚する。

(3) γ 線 X線よりも更に短波長のエーテル波(電磁波)である。透過力は非常に大きく厚さ數種の鉛板をも通過する。電場及び磁場の作用によつて偏倚せず。

線	α 線	β 線	γ 線
(1)本體	ヘリウム原子の二價陽イオン(He ⁺⁺)	電子(-)	X線よりも短波長のエーテル波
(2)質量	4 H	$\frac{H}{1840}$	無し
(3)速さ	光速度の7%	光速度の33-99%	光速度
(4)透過力	弱 10	中 10 ³	強 10 ⁵
(5)磁場の作用	弱 偏 倚	反對方向に強偏倚	無し
(6)真空放電との類似	陽極線に當る	陰極線	X線

3. 放射性元素の三系統

放射性元素は多數あるが何れも α 粒子或は β 粒子を放射する毎に逐次別な元素に變脱し最後に鉛の一種になるまでこの變脱を續ける。

ウラニウム U を母體とするウラニウム系, アクチニウム Ac を母體とするアクチニウム系, トリウム Th を母體とするトリウム系の三系統に大別せられる。

次にウラニウム系統及び各元素が變脱するに際し放射する放射線の種類と各元素の半減期とを示す。

ウラニウム系

元素名	元素記號	放射線	半減期
ウラニウム I	UI	α	4.5×10^9 年
ウラニウム X ₁	UX ₁	β, γ	23.8日
ウラニウム X ₂	UX ₂	β, γ	1.15分
ウラニウム II	UII	α	2×10^6 年
イオニウム	Io	α	9×10^4 年
ウラニウム Y	UY		24.6時
ラヂウム	Ra	α	1580年
ラヂウムエマネーション	RaEm	α	3.85日
ラヂウム A	RaA	α	3.05分
ラヂウム B	RaB	β, γ	26.8分
ラヂウム C	RaC	β, γ	19.5分
ラヂウム C'	RaC'	α	10^{-6} 秒
ラヂウム C''	RaC''	β, γ	1.32分
ラヂウム D	RaD	β, γ	16年
ラヂウム E	RaE	β, γ	4.85日
ラヂウム F (ポロニウム)	RaF	α	136.5日
ラヂウム G (ラヂウム鉛)	RaG		∞

註1. —ラヂウムはウラニウム系の一員である。又ウラニウムIIからウラニウムYが分派し、プロトアクチニウムを経てアクチニウムになることが知られてゐるから、アクチニウム系はウラニウム系の分流と見做すことが出来る。

註2. —放射性元素の一塊の中にはその原子が無数に存在することは勿論である。それ等の中の一小部分が變脱して次の元素に變つて行く譯である。それ故に一定の時間内に原子全數の中の幾%が變脱するかによつてその元素の壽命が決まる。放射能は現存する原子數に比例するから、任意の時から測つて放射能が半減した時には原子の總數も半減して居る。放射能が半減するに要する時間を半減期といひ、その大きさは元素により、甚だしい相違がある。

4. ラヂウム Ra=226 二價

存在 ピッチブレンド鑛, カルノタイト鑛等の中に微量(一千万分の一)に含まれてゐる。地殻, 太洋の中にも極微量ながら汎く存在する。

[参考1] 發見當時は専ら鹽化ラヂウム RaCl_2 , 臭化ラヂウム RaBr_2 の形で造られ, ラヂウムそのものを遊離することを得なかつた。名前と同様に化學的性質までもバリウムと酷似し, 天然にも共存してゐるので純粹に分離することが甚だ困難なのである。現今でも俗にラヂウムと稱してゐるものは概ね臭化ラヂウムである。

[参考2] ラヂウムは甚だ高價であつて, 1庇の價格が大約170圓である。従つて1瓦は17萬圓である。東郷元帥の咽喉癌の治療の爲に用ひられたラヂウムの價格が30萬圓であるといふことを聞いたが, これとても僅か2瓦である。何處かの學校で商人にラヂウム1封度を注文したといふ笑話があるが現今世界中で持ち合せて居るラヂウムを皆集めてもそれだけは無いだらうし, 假りにあつたとしたらその價値は幾何となるか。

製法 1912年にラヂウムは始めて遊離せられた。それには白金イリヂウムの合金を陽極とし, 水銀を陰極として, 熔融狀の臭化ラヂウムを電氣分解し, 次いで水銀のみを蒸溜し去るのである。

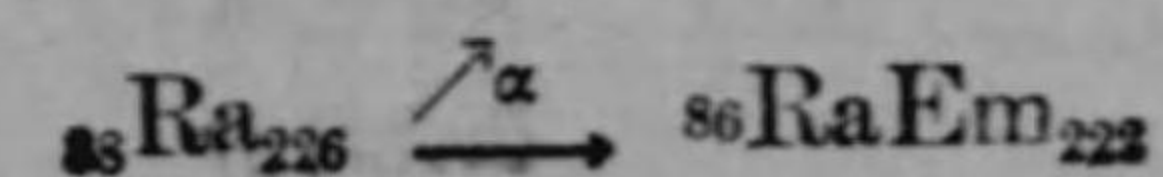
性質 ① 銀白色の, 重い金屬で, 化學的性質はアルカリ土金屬殊にバリウムに酷似してゐる。② 甚だしい毒性がある。③ 放射能が甚だ強く, ウラニウムの約100萬倍と稱せられてゐる。(i) 寫眞の乾板に感光作用を呈する。

(ii) 硫化亞鉛 ZnS , 硫化カルシウム CaS , 白金シアン化バリウム $\text{BaPt}(\text{CN})_4$, 金剛石, 螢石等に螢光を發せしめる。

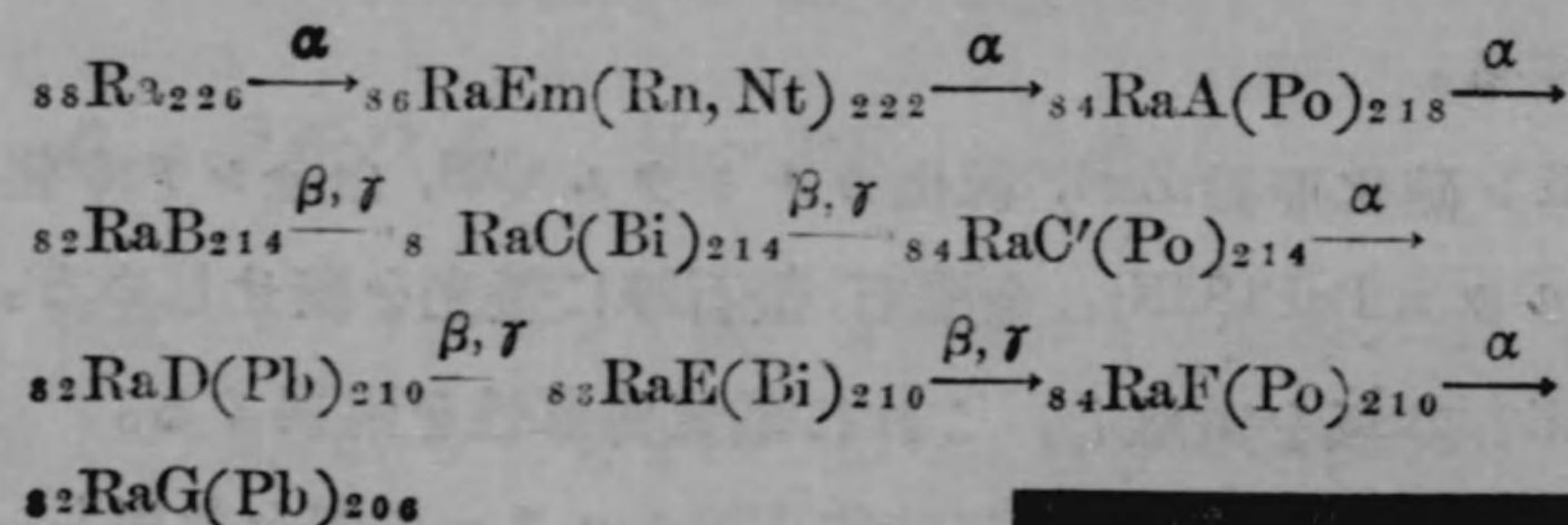
(iii) 空氣を電離し, これに電氣傳導性を附與する。

(iiii) ラヂウム1瓦は毎時約130カロリーの熱を放出し, その溫度は常に周圍よりも約 1.5°C 高い。1瓦のラヂウムがその放射能を半減するまで(1580年懸つて)に放出する總熱量は1000億カロリーであつて實に石炭200噸の燃焼によつて生ずる熱量に等しいと計算される。

④ ラヂウム原子は α 粒子を放射してこれよりも原子量が4だけ少なく原子番號が二番だけ若い放射性元素, ラヂウムエマネーション(ラヂウムエマナチオン)になる。



ラヂウムエマネーションを縮めてラドン Rn といふ。又低温度に保つと液化し光輝ある濃青色を呈するからニトン(輝くもの) Nt ともいふ。このものは空気中の稀有氣體元素のヘリウム, アルゴン等と同属の氣體元素であつて所謂ラヂウム温泉はこのニトンを溶有してゐるのである。ニトンから更に逐次 α 粒子, β 粒子を放射して原子量の小さい不安定な放射性元素に變り最後に鉛の一種になつて放射能を失ふものとされてゐる。



用途 臭化ラヂウムは醫療上に癌の治療に用ひられ, 又所謂ラヂウム温泉も醫療上の効がある。何れも透過力の強い γ 線が肉體組織の深部に達して作用を表はすのによる。夜光時計は臭化ラヂウムと發光體を針や數字に充填したもので α 線の螢光作用の應用である。



第149圖
夜光時計

5. 原子の構造

〔小歴史〕 約半世紀前までは物質を構成する窮極的要素は原子であるとし, 原子の不可分割性が強調せられた。最近電氣の本性に關する知識が微細な點まで明確になるに至つて原子の不可分割性は疑問となつて來た。19世紀の末英國の J.J. トムソンは原子は質量と電氣とを併有する體系であつて陰電氣の場の中に陽電氣が何個か靜止してゐるものと考へた。この靜的原子模型は事實を隔ること未だ遙かであつて, その後1911年に至り我國の長岡半太郎博士及び英國のラザフォードにより期せずして同一の動的原子模型が考案せられた。この考へによると原子の中心に陽電氣を帯びた原子核があり原子の質量は殆ど全部此處に集注され, その周りを陰電氣を帯びた微粒子原も電子が圓形の軌道を描き乍ら動いてゐる。この電子を遊星電子といふ。その中に英國の青年物理學者モーズレーは各元素の發する光のスペクトルに就いて研究した結果元素には原子量よりも一層本質的な特性として原子番號なるものが考へられることを示した。1913年丁抹のボアは遊星電子の軌道を橢圓形と考へ, 量子論の考へを用ひて原子の構造を説明し且原子から發出するスペクトルの現象を巧妙に説明した。ボアの說では最も簡単な水素原子の場合に就いてはスペクトルの現象を殆ど完全に説明し得たが, 他の複雑な元素の場合に就いては(原子番號二番のヘリウムの場合でさへ) 完全に説明することを得なかつた。それでもボアはノーベル賞を獲得し又實にそれだけの價値があつたのである。その後獨逸のゾンマフェルトは遊星電子の軌

道を扁平の度合を異にする種々の楕圓と考へることによつて多くのスペクトル現象を満足に説明して、彼も亦ノーベル受賞者となつた。

然し乍ら此處に注意すべきことは以上述べたものは凡て原子構造を説明する爲に考案した原子模型であつて、模型は飽くまで模型であつて構造そのものを表はしてゐるのではない。現今量子論の立場では遊星電子が原子核の周りに週期的に動いてゐると考へたものを原子模型とし軌道の形を具體的に表はすことを避けてゐる。これは一見非焦點的に退化したかの觀があるが實はそれだけ眞實性を強め、従つてこの様な考へ方から得られる結論は一段と信頼するに足るのである。

原子は中心にある原子核とその周圍を運行する遊星電子とから成る。原子核の構造は元素によつて夫々異なるが、原子核の質量及び陽電荷の数によつて各元素が特性づけられるのである。

(1) 原子核は大きさが 10^{-18} 糎程度の陽電性の微粒子であつて原子全體としての質量は此處に集注してゐると考へてよい。原子核の質量は水素原子核の場合に 1.66×10^{-24} 瓦であり、他の元素の原子核の質量はこれに各々の原子量を乗じたものである。

原子核の有する陽電荷の数を以てその元素の原子番号といふ。原子番号は水素1番に始まりウラニウム92番に終る。

(2) 遊星電子は唯一種類の普通の電子のみから成る。その半徑は 10^{-13} 糎の程度であり、その質量は 9×10^{-28} 瓦即ち水素原子核の $\frac{1}{1840}$ に當る。電子が原子核の引力圏内に束縛せられてその周圍を廻轉する状態に置かれた場合にこれは原子の構成要素となり

遊星電子と呼ばれるのである。普通の状態では遊星電子の数は原子番号に等しい。電子の出入が起りこれよりも増し又は減つた時に原子は陰イオン又は陽イオンになるのである。

(3) 原子全體として見ればその質量は原子核に集注し又普通の状態では原子核の陽電荷と遊星電子の陰電荷の總數とが等しいから原子全體としては電氣を帯びてゐないことになる。原子全體としての半徑は 10^{-8} 糎の程度である。

注意 以上の通りで元素の特性は質の相異ではなく量の相違にまで發展してゐるのである。

【参考1】 原子は凡て原子核といふ極めて小さい微粒子 (直徑 10^{-18} 糎の程度) の周りにそれよりも10萬倍大の電子 (直徑 10^{-13} 糎の程度) 何箇かゝその大さのまた10萬倍の距離 (10^{-8} 糎の程度) を保ち乍ら彈丸よりも速い速さで走つてゐるもので實質的には原子全體は殆ど空虛と見られる。空虛なものが原子の形を造るかといふに遊星電子が莫大な速さで廻轉してゐることを忘れてはいけない。飛行機のプロペラは一枚の板に過ぎないが速かに廻轉してゐる結果一見一枚の圓板であつてその中に他物の進入を許さない。原子の場合は廻轉が空間的であり且遙かに迅速であるから内部は完全に密實であるかの様に安全堅固である。

【参考2】 原子番号は1番から92番までである。又、同位元素なるものを別に考へると元素の種類は92種よりも多いことになる。

【参考3】 原子核の構造を究明することこそ現今科學者の最大の願望の一つであり、又その爲に絶大なる努力が拂はれてゐる。原子核を構成する要素こそは現今考へられ得る物質構成の窮極微粒子である。この微粒子として認められて來たものはプロトンと電子とであつて、物質界はこの二元から成るものと考へられてゐたが、最近に至りこの外に中性子、陽子、重子等が考へられることになり物質の一元化は逆に五元となつてゐる。

陽子 (プロトン) 水素原子核のことである。半徑 10^{-18} 糎の程度、質

量は 1.66×10^{-24} 瓦でこれは原子量 1 に相当する。その上に陽電荷 1 個 (4.77×10^{-10} 静電単位) を持つてゐる。

中性子 (ニュートロン) 大き、質量はプロトンと同一で唯帯電してゐないことが異なる。

重子 (デウテロン) 重水素の原子核で、質量は原子量 2 に當り陽電荷 1 個を帯びてゐる。

電子 (エレクトロン) 半径 10^{-13} 極の程度で、質量は 9×10^{-28} 瓦即ちプロトンの $\frac{1}{1840}$ であるから、原子構造を論ずるに當つては 0 と見做すことが出来る。陰電荷 1 個を帯びてゐる。否、實はこれが電氣の方の元素なのである。

陽電子 (ポジトロン) 電子の陰電荷が陽電荷に代つたものである。

以上の五元體に對し左下には帶電量、右下には原子量を附して記號で表はすと次の様になる。

陽子	${}_1\text{H}_1$	P
中性子	${}_0\text{H}_1$	N
重子	${}_1\text{D}_2$	D
電子	$-1e_0$	e
陽電子	${}_1e_0$	p

[参考 4] 原子番号 2 番のヘリウムの原子核 ${}_2\text{He}_4$ の構造として古くはプロトン 4 個と電子 2 個から成る様に考へられてゐたが今日では次の様に色々に假定してもよい譯でその中何れが正しいかは實驗的に決定せらるべきものである。

$$\begin{aligned} {}_2\text{He}_4 &= 4\text{P} + 2e \\ &= 2\text{P} + 2\text{N} \\ &= 4\text{N} + 2p \\ &= 2\text{D} \quad \text{等} \end{aligned}$$

中性子を基本體と考へると陽子は中性子と陽電子とから成ると考へられ、又陽子を基本體と考へると中性子は陽子と電子とから成ることになる。中性子の發見以來原子核が陽子と中性子とから成るとして原子構造を説

明しようとする企てが十分の意味を持つことになつた。(陽子と電子から成るとするよりもこの方が便利である。) ${}_1\text{H}_1$ から ${}_{18}\text{Ar}_{36}$ まではこの様にして説明せられる。 ${}_{17}\text{Cl}_{37}$ 以上の重い原子核を陽子と中性子のみから成るとして説明することは困難でその上に電子をも考慮に入れねばならぬらしい。

水素の原子模型 水素は原子番号 1 番であつてその原子核はプロトン (陽電荷 1 個, 原子量 1) で、その周りに唯一個の遊星電子が廻轉してゐる。

ヘリウムの原子模型 原子番号は 2 番である。原子核は陽電荷 2 個を有し原子量 4 を有し、その周圍に遊星電子 2 個が廻轉して居る。

酸素の原子模型 原子核は陽電荷 8 個を有し原子量 16 を有す。故に陽電子 8 個と中性子 8 個とから成ると考へるのが便利である。以前は陽子 16 個と電子 8 個とから成ると考へられた。遊星電子は 8 個である。

ウラニウムの原子模型 最も複雑な 92 番のウラニウムの原子核は陽子と中性子と併せて 238 個を有しその他に電子をも含んでゐるが差引するに陽電荷数が 92 で、原子量が 238 である。その周圍を廻轉する遊星電子の数は 92 個である。

原子價の説明 元素の種類はその原子核の構造によつて特性づけられるのであるが元素の化學的性質は原子核に關係なく遊星電子の數によるものといふことが出来る。

假りに遊星電子の軌道は圓形として、この圓形軌道は幾重にも考へられる。内側から第一の軌道の上にもみ遊

星電子を有する原子は水素(1個)とヘリウム(2個)とであつて、この軌道は電子2個で飽和する。第一軌道上に2個の外に第二軌道の上にも遊星電子を有するものは ${}_{3}\text{Li}$ 2,1個; ${}_{4}\text{Be}$ 2,2; ${}_{5}\text{B}$ 2,3; ${}_{6}\text{C}$ 2,4; ${}_{7}\text{N}$ 2,5; ${}_{8}\text{O}$ 2,6; ${}_{9}\text{F}$ 2,7; ${}_{10}\text{Ne}$ 2,8であつて、ネオンに於て始めて第二軌道は飽和してゐる。

水素原子は遊星電子を失つて一價の陽イオンになる傾向があるから一價原子として作用する。逆に外界から電子1個を餘分にとつて一價の陰イオンになることも考へられるが事實と合はない。ヘリウム原子では第一軌道に2個の遊星電子が飽和してゐるから、これを悉く失ふか、この上更に何個かの電子を加へることが考へられるが何れも事實上起らない。即ちヘリウムは通常はイオンになる傾向は全くなくて、原子價は0で化學的に不活潑である。リチウムでは第二軌道の遊星電子1個を失つて一價の陽イオンになる傾向があり、更に7個を足して飽和させ七價の陰イオンになるとは考へぬがよい。全く同様にしてBeは二價の陽イオン、酸素は二價の陰イオン、弗素は一價の陰イオンになる。ネオンはまたヘリウムと同じく原子價0で化學的に不活潑である。

異種の原子は1個宛又は1個と2個或は2個と3個とで結合して化合物の1分子を造るがこの時各原子内の最

外軌道上の遊星電子の数の和が8となる様に結合して安定な分子を造る。その機構は次の様に説明することが出来る。例へば ${}_{19}\text{K}_{39}$ の遊星電子の数は2,8,8,1で第四軌道の1個を失ひ一價の陽イオン K^+ になる傾向がある。

${}_{17}\text{Cl}_{35}$ では2,8,7で第三軌道へ外界から更に1個を取り入れて一價陰イオン Cl^- になる傾向がある。故にカリウムイオンと鹽素イオンは電氣力で相吸引して結合し安定な KCl の1分子を形成すると考へられる。

同様にして水素原子2個と酸素原子1個とで化合して水の分子を生ずることも満足に説明せられる。

原子の最外軌道上の遊星電子を原子價電子といふ。

〔参考〕 以上はボアの動的原子模型によつて説明したのであるが、化學的性質を説明するに當つてはラングミュアは靜的模型即ち立方體の隅に電子を位置せしめようとする八隅説の方が便利であると主張してゐる。

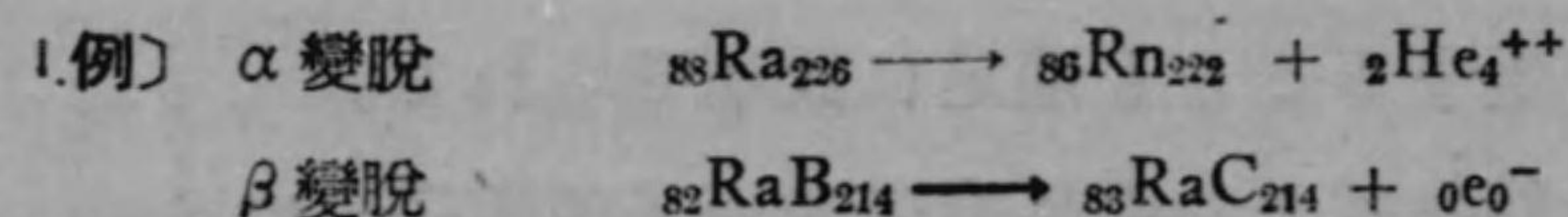
6. 放射性元素の崩壊

放射性元素が α 線, β 線, γ 線を放射して次から次へと異つた元素に變つて行くことを放射性元素の崩壊又は變脱といふ。その結果は次第に原子量の小さい元素に移行し、遂に鉛になつて放射能を全く失ひ安定な普通の元素になる譯である。

α 變脱 或る放射性元素の1原子から α 粒子が1個飛

び出すと原子量が4だけ減する。又この α 粒子は原子核から飛び出すのであるからその陽電荷が2だけ減り、従つて原子番号が2だけ若い新元素に變る。即ち α 變脱により週期表に於て二位だけ上位の元素に變る。

β 變脱 原子の原子核から β 粒子1個が飛び出すと原子量に變化はないが、原子核の陽電荷が1だけ増したことになる従つて原子番号が1だけ老いた新元素に變る。即ち β 變脱により週期表に於て一位だけ下位の元素に變る。



注意 (1) 放射性元素の變脱による崩壊といふ現象がある以上、元素の不生不滅といふことは成り立たないことになつた。これにより人工的に新元素を製造することが約束され又元素は原子核をさへ破壊すれば滅亡して他の元素に變るのである。以上の現象を元素進化論といふ人もあつた様だが、寧ろ元素の退化論といふべきである。因に往時慾の皮の突張つた鍊金學者は賤金屬から金を造り出さうとして苦心したものであるが大自然はその逆を行き貴重なるラヂウム等の放射性元素から賤金屬の鉛を得て満足してゐる様に思はれる。

(2) 元素の崩壊は原子核に關する現象であるから原子が單獨であらうと化合状であらうと無關係である。又甚だしい高温度又は低温度にしても崩壊なる現象が促進せられたり阻止せられたりしない。

(3) 原子内の遊星電子は溶解、加熱、電壓等の作用により比較的簡單に出入するものである。その結果として原子は電氣的に中性な状態から陽イオン又は陰イオンに變るだけであつて、原子核内には何等の變化をも起してゐないから、之は電離であつて變脱ではなく、従つて原子番号

や原子量の變化を來すことはない。

(4) 原子核から一度に或は數次に亘り α 粒子1個と β 粒子2個とが放射されると原子量は4だけ減り原子番号は不變である。この變脱によつて生じた新元素は週期表に於て元の元素と同じ位置を占める、即ち同位元素を生ずるのである。

7. 同位元素(イソトープ)

原子番号が同一で原子量が相異なる二元素を同位元素といふ。同位元素は週期表中同一の位置を占める。

注意 1. 同位元素の相違の原因は原子核中の質量の相異に在るのであつて、遊星電子の數や分布状態は全く同一であるから、如何なる化學的方法を以てしても二つの同位元素を識別又は分離することは不可能である。

参考 英國のアストンは質量分光器によつて同位元素を分離した。これは検査すべき元素を陽極線となしその進路を電場で曲げ更に又磁場の作用によつて反對方向に曲げ、同じ原子量の原子から成る陽極線粒子は速さが異つても皆同一の焦點に集注し、原子量の異なる原子は別な焦點に集る装置であつて各焦點の位置を寫眞に撮影して識別し且その原子量を判定するのである。

注意 2. 放射性元素に於て原子核が α 粒子1個と β 粒子2個とを失ふと原子量が4だけ小さい同位元素に變る。

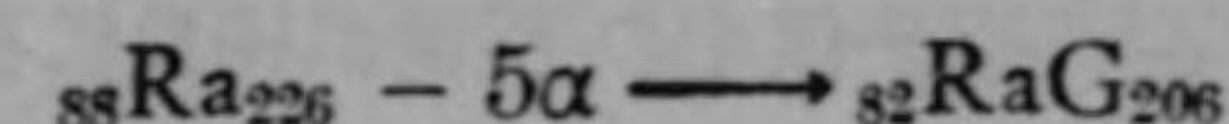
例1 原子番号1番の水素 ${}_1\text{H}_1$ と重水素 ${}_1\text{D}_2$ とは同位元素である。

例2 17番の鹽素には原子量35のものと37のもので二種の同位元素がある。何れの原子も遊星電子は同じく17個であるが、前者の原子核が陽子17個と中性子18個とから成るものとすれば、

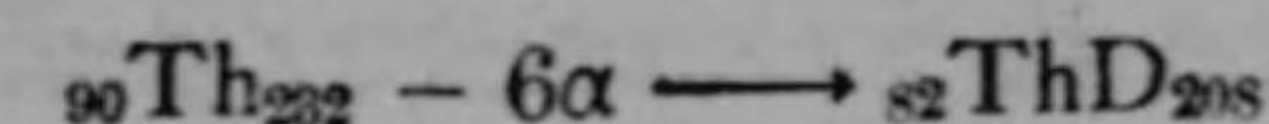
後者の原子核は陽子 17個と中性子 20個から成ると考へられる。この故に兩原子核は陽電荷数は共に 17 であつても原子量が 35 と 37 で異なる。普通の鹽素は單體でも化合物でも凡てこの同位元素が大約 3:1 の割合で混合したものであつてその平均原子量は 35.46 となつてゐる。

〔例 3〕 ${}_{84}\text{RaA}_{218}$, ${}_{84}\text{RaC}'_{214}$, ${}_{84}\text{RaF}_{210}$ は何れも原子番號 84 の同位元素である。

〔例 4〕 ラヂウム原子は 5 回の α 變脱により原子量 206 のラヂウム鉛を生ずる。



又トリウム原子は 6 回の α 變脱により原子量 208 のトリウム鉛を生ずる。



この二種の鉛は同位元素であり、この外にも鉛の同位元素は數種ありそれ等の混合物が普通の鉛である。

〔参考〕 同位元素は決して稀有なものではない。殆んど凡ての元素に就いて同位元素は見られ、同位元素を持たない方が却つて少ない程である。19世紀の初め英國のプラウトは凡ての元素は水素から成るといふ假説を提唱した。原子量が整数とならず端數を持つことはこの假説を否定する結果となつたが同位元素を考へることによりプラウトの假説は新しい形で蘇生した。即ち凡ての元素は陽子及び中性子から成ると言へる。原子量が端數を持つてゐるのは凡て原子量が整数なる同位元素幾種かの混合物であることに起因する。



第三篇

有機化合物

第一章

總論

1. 有機化合物

大氣、太洋、地殼等汎ゆる無生物體を構成する物質を無機物質といふのに對し、動植物體の汎ゆる部分を構成する物質を**有機化合物**といふ。謂はゞ有機化學は動植物界に關する化學である。

註— Organism とは組織であり、組織的體系であり、有機體である。動植物體が即ち有機體の一つである。その最も原始的なものは動物と植物の境目の微生物である。以上を凡て Organism といつて居るから、有機體の成分に關する化學を Organic chemistry 有機化學と呼び、之に對して無機化學 inorganic chemistry なる語が生れた譯であり、無機といふ語は場合によつては礦物と同意に用ひられてゐる。

古くは有機化合物は動植物體の中で生活機能即ち生活力(vital force)の神秘的な作用によつてのみ造られるもの

で、決して人工的には造り得ないものと信せられてゐた。然るに1828年獨逸のウエーラーは全然無機の物質のみを原料として有機化合物の尿素を合成することに成功した。その後各種の有機化合物が續々と人造せられるに至つたので、最早や無機と有機の區別は解消するに至つた。唯歴史を尊重する意味に於て、慣習上、便宜上有機化合物、有機化學なる語が今日も尙行はれてゐるが、實は炭素を主體とする化合物と呼ぶのが適切である。然しこの様な呼び方をしてゐる人はない様である。

註—炭素、炭酸ガス、一酸化炭素、金屬の炭酸鹽、シアン化物等は便宜上無機化合物の方へ編入せられてゐる。

〔參考〕 酒精、砂糖、脂肪その他多くの有機化合物は古くから知られ直接間接に動植物體から得られた。然しそれ等の成分に就いてはあまり研究されなかつた。佛蘭西のラボアジエ(1743-94)は如何に多種多様なりと雖も植物體の成分は凡て炭素、水素、酸素から成り、これを燃やせば必ず水と炭酸ガスを生ずることを明示した。又動物質には以上三元素の他に窒素及び時としては磷、硫黄を含むことを明らかにした。

注意 以下有機化合物に就いて勉強するに當り、必ずその物質は天然の何等かの動物質又は植物質から得られることに氣付くであらう。

有機化合物の成分元素

有機化合物はその絶對成分として炭素を含むことは勿論であるが、この外に水素又は水素と酸素とを含むものが多く、尙窒素、磷、硫黄、金屬元素を含むものもある。

2. 有機化合物の通有性

① 空氣を絶つて熱すると分解せられるものが多く、その結果は炭化して炭素を残留する。この様な變化を乾溜又は破壊蒸溜といふ。

② 空氣中で燃やすと必ず水 H_2O と炭酸ガス CO_2 とを生ずる。

③ 多くは強酸、又は強アルカリの作用によつて破壊せられる。

④ 濃硫酸(脱水劑)を加へて熱すると炭化する。

⑤ 有機の酸や鹽基は水に溶けても電離度が甚だ小さくて無機のものとは比較にならない程の弱酸又は弱アルカリである。

⑥ 互に性質が類似し且漸進的に異なる一群の化合物が存在する場合が屢々ある。それ等の化合物の分子式は唯一つの一般式で纏められる。

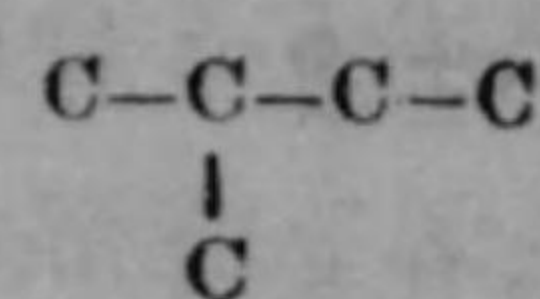
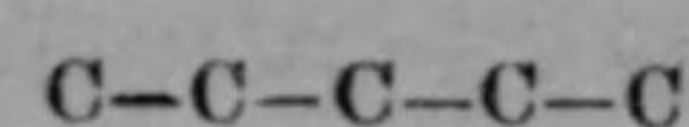
⑦ 異性體なるものが甚だ多い。

3. 有機化合物の構造式

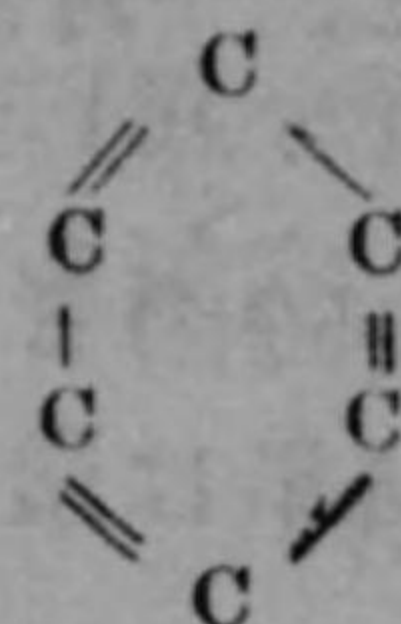
有機化合物の構造式に於ては一貫して炭素原子のみで骨格を造りこれに對して他の元素の原子又は基が附いてゐる。炭素原子は常に四價原子として作用し、その連結

の仕方には開いたものと閉じたもの即ち鎖状と環状との二種がある。

鎖状とは二個以上の炭素原子が連結して一本の鎖の形をな



鎖状



環状

すか或は途中から一つ或は二つ以上の枝を出し何れにしても少くとも二つの端を持つ様に連結することである。

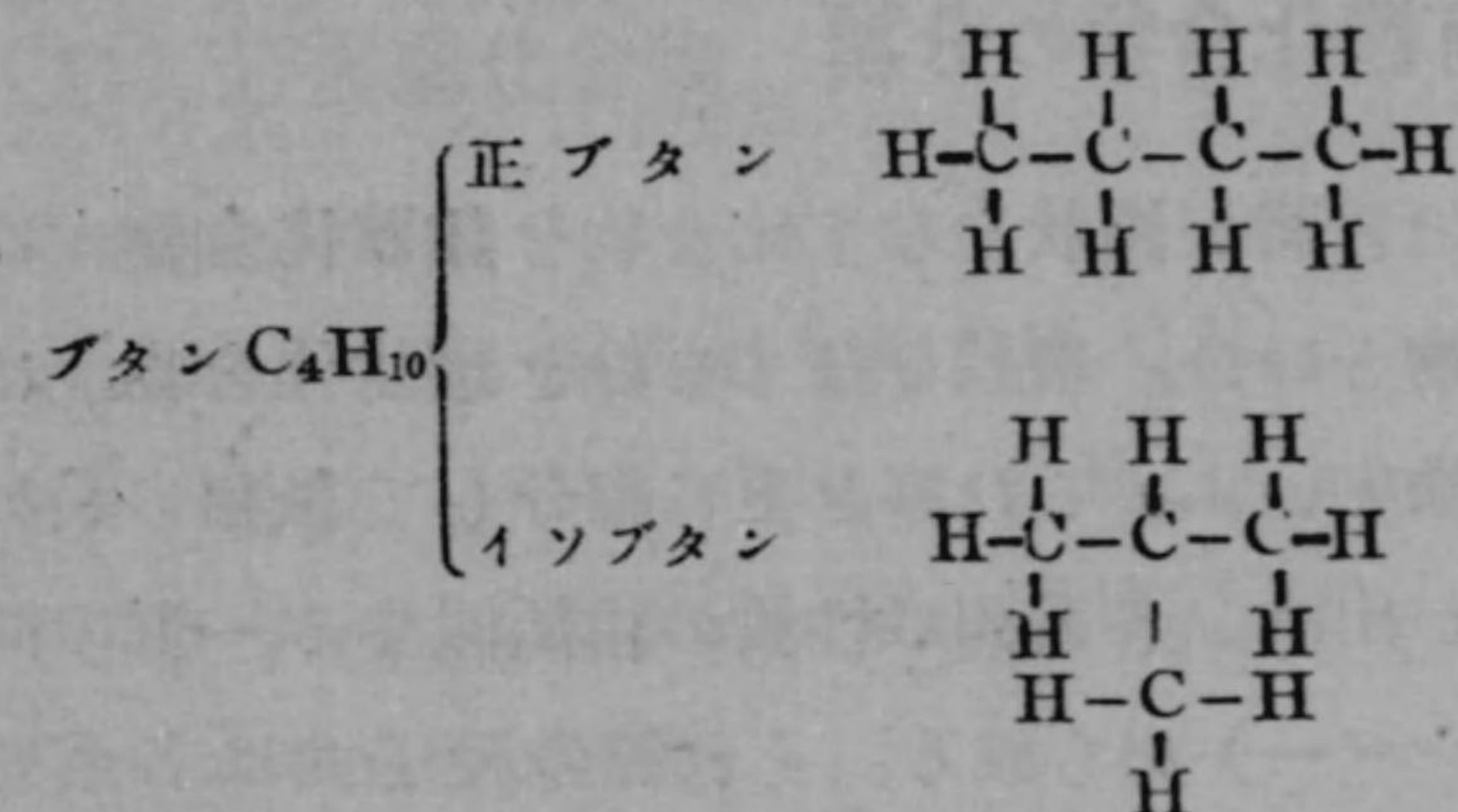
環状とは通常炭素原子6個が連結して閉じた環状をなし端を現はさないものを基本體とする。習慣上6個の炭素原子を龜甲形の六角形の頂點に配置する。この様な環が二つ、三つ或はそれ以上も連結して一段と複雑な骨格を造ることもあり、又、鎖状と環状とが組合せになつた場合もある。

以上の連結法によつて造られた多種多様の骨格に對して炭素原子の原子價の残つた部分を悉く水素原子と連結せしめて生じた化合物が炭化水素であつて、その水素の一部の代りに水酸基、ハロゲン、アルキル基、アミド基、ニトロ基、ヒドロキシル基等種々の元素又は基を以て置換することが出来るから有機化合物の種類は想像以上に多數に上るのである。

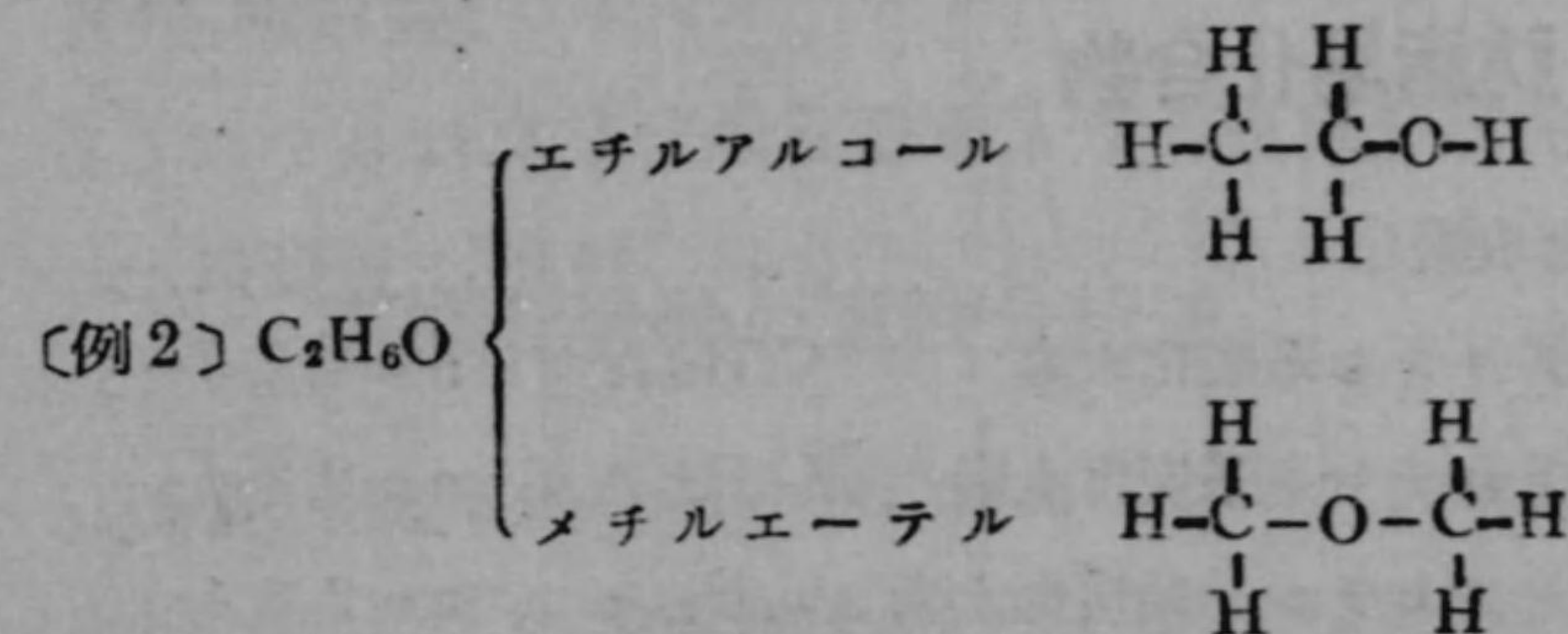
〔参考〕 有機化合物の總數は20萬種類以上に達すると稱せられてゐるが之に對して無機化合物の數は遙かに少數である。

異性體 構造式を異にし従つて物理的及び化學的の諸性質を異にする別個の二つの化合物に於て分子式が同一なる時兩者は互に異性體であるといふ。

〔例1〕 メタン系の炭化水素に於てブタン C_4H_{10} 以上の高級メンバーでは炭素の骨格が一本筋の鎖状となるか、枝を出すかによつて構造式が異り次に記す様に高級なもの程多數の異性體を有する。



ペンタン C_5H_{12} 3, へキサン C_6H_{14} 5, へブタン C_7H_{16} 9,
オクタン C_8H_{18} 18, ノナン C_9H_{20} 35, デカン $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ 72;
 $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ 159, $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ 355, $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ 802



〔例3〕 $C_6H_{12}O_6$

葡萄糖 $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot C(OH)H \cdot CHOH \cdot CHO$

果糖 $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot C(OH)H \cdot CO \cdot CH_2OH$

〔例4〕 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 蔗糖, 麥芽糖, 乳糖

〔例5〕 $C_{10}H_{16}$ 樟腦系の環状炭化水素ピネン, リモネン, カンフ
エン

4. 有機化合物の分類

構造式の骨格が鎖状をなす化合物を鎖状化合物或は脂肪属化合物といひ, 環状をなすものを環状化合物或は芳香属化合物といふ。これ等を更に細分して數種の系列に分つことが出来, 各系列は性質の相類似する一群の同系列體(メンバー)から成る。それ等の分子式は各系列に就き一定の公式で表はされる。この分子式の公式を一般式といふ。一般式に於てnの價を1又は2から始めて相繼ぐ自然數を當て嵌めると各メンバーの分子式を得る。

〔A〕脂肪属化合物

(1) 炭化水素

(i) メタン系炭化水素 C_nH_{2n+2} $n=1, 2, 3 \dots$

(ii) エチレン系炭化水素 C_nH_{2n} $n=2, 3, 4 \dots$

(iii) アセチレン系炭化水素 C_nH_{2n-2} $n=2, 3, 4 \dots$

(2) アルコール類 $C_nH_{2n+1}OH$ $n=1, 2, 3 \dots$

(3) エーテル類 $C_nH_{2n+1} \cdot O \cdot C_mH_{2m+1}$ $n, m=1, 2, 3 \dots$

(4) アルデヒド類 $C_nH_{2n+1} \cdot CHO$ $n=0, 1, 2 \dots$

(5) 脂肪酸 $C_nH_{2n+1} \cdot COOH$ $n=0, 1, 2 \dots$

(6) エステル類 $C_nH_{2n+1} COO \cdot C_mH_{2m+1}$ $\begin{cases} n=0, 1, 2 \dots \\ m=1, 2, 3 \dots \end{cases}$

(7) 炭水化物 $C_m(H_2O)_n$ $\begin{cases} m=6 \\ n=6 \end{cases}$ 或は $\begin{cases} m=12 \\ n=11 \end{cases}$

〔B〕芳香属化合物

(1) 炭化水素

(i) ベンゼン系炭化水素 $C_6H_5 \cdot C_nH_{2n+1}$ $n=0, 1, 2 \dots$

$C_6H_4 \cdot C_nH_{2n+1} \cdot C_mH_{2m+1}$ $n, m=0, 1, 2 \dots$

(ii) テルペン類炭化水素 $(C_5H_8)_n$

(2) ベンゼンの誘導體

C_6H_6 のH何個かを C_nH_{2n+1} , OH, ハロゲン, NH_2 等で置換したもの,

(3) アルカロイド 複雑な含窒素鹽基性化合物

(4) 蛋白質

アミノ酸を成分とする複雑な含窒素化合物

5. 有機化合物の定性分析法

分析 或る化合物の中に何んな元素が含まれてゐるかを檢べることを定性分析といひ, 何んな元素が何んな割合

合で含まれてゐるかを検べることを**定量分析**といふ。

〔1〕**有機物なることの檢證** 可檢物質を白金板の上に載せて下から熱して見るに、焰を揚げて燃え去るか、又は膨れ上り黒塊を残し更に之を強熱する時消え去るかならば有機化合物と斷定してもよい。萬一可檢物質が無機化合物であつたら上の様に處理しても概ね残渣を生ずるものである。これに對して無機化學の定性分析法を施す。

〔2〕**炭素の檢出** 可檢物質を單に熱するか又は濃硫酸を加へて熱する時炭化すれば炭素を含んでゐたことに間違ひはない。この反應が起らなくても、黑色酸化銅を加へて熱する時炭酸ガスを發生し、石灰水を白濁させる時は炭素が含まれてゐたのである。

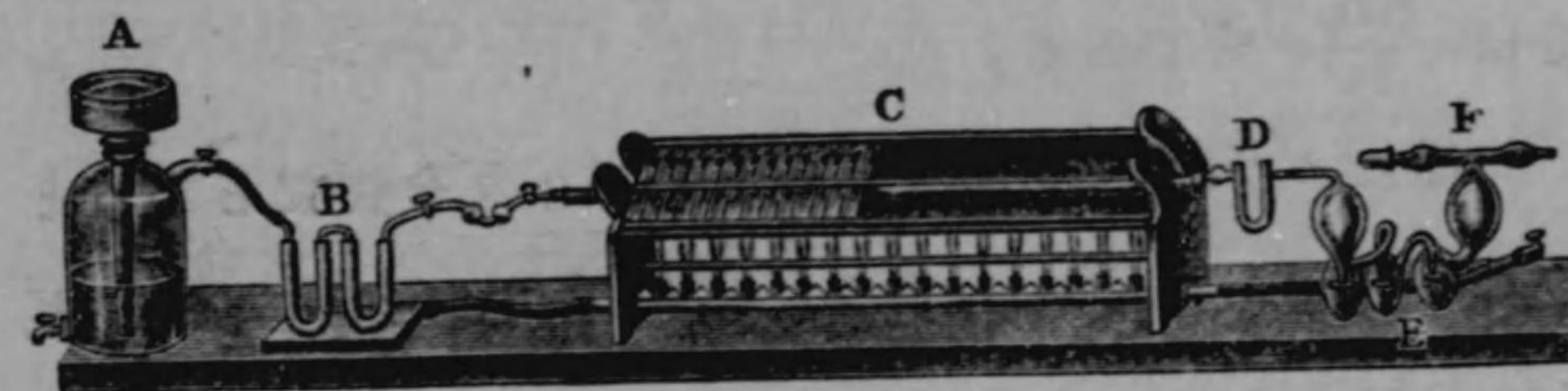
〔3〕**水素の檢出** 可檢物質を完全に乾燥させた後に黑色酸化銅を混ぜて熱すると水蒸氣を生ずるからこれを冷所に觸れしめると水滴を生ずる。生じた水が微量で不明瞭な場合には鹽化カルシウム管に吸収させ前後の秤量により重さの増したことで見る。

〔4〕**窒素の檢出** 可檢物質を熱する時惡臭を放つ場合が多い。又はソーダ石灰(消石灰と炭酸ソーダとの混合物)を加へて熱するとアンモニアを發生するからこれを赤色リトマス試験紙又はネスレル氏試薬で検査する。

〔5〕**硫黄及び磷の檢出** 可檢物質を白金板の上に載せ炭酸カリと硝石とを混ぜて灼熱するか或は單に濃硝酸を加へて熱すると硫黄は硫酸に、磷は磷酸に變るからこれ等の檢出法を行ふ。

〔6〕**酸素の檢出** 有機化合物中の酸素を検出することは出来ない。

6. 有機化合物の定量分析法(元素分析)



第150圖 元素分析の装置

A 酸素溜 B, D, F 鹽化カルシウム管
C 燃燒爐(中に硬硝子管がある) E 加里球

注意 可檢物質は炭素、水素、酸素の三元素から成る場合に限る。

先づ可檢物質の一定少量を取り、その重さ a 瓦を秤る。これに黑色酸化銅の粉末をよく混和したものを硬硝子管の中に入れ、燃燒爐 C の中に入れ管内には乾いた酸素を通じ乍ら強熱する。これにより可檢物質中の炭素は悉く炭酸ガスとなり、水素は悉く水蒸氣となる。故に豫め硬硝子管に鹽化カルシウム管 D (U字管の中に粒狀の無水

鹽化カルシウムを入れたもの)と加里球 E (苛性カリの濃溶液を容れこの中へ氣體を通じる装置)とを連ねて置くと、水蒸氣は鹽化カルシウムに吸収せられ、炭酸ガスは苛性カリ溶液に吸収される。

實驗の前後に於て鹽化カルシウム管の重さを秤りその増量として p 瓦を得たとすると、これは發生した H_2O の重さに等しい。故に $p \times \frac{2H}{H_2O}$ 瓦即ち $\frac{1}{9} p$ 瓦は可檢物質 a 瓦中の H の量である。故に H の含有量は百分組成では $\frac{100p}{9a}$ % である。

同様にカリ球の重さの増量として q 瓦を得たとするとこれは發生した CO_2 の重さに等しい。故に $q \times \frac{C}{CO_2}$ 瓦即ち $\frac{3}{11} q$ 瓦は可檢物質 a 瓦中の C の量であつて、C の含有量は $\frac{300q}{11a}$ % である。

酸素の含有量を直接に測る方法はない。空氣中の酸素と可檢物質中の酸素とを區別することが出来ないからである。故に他の凡ての成分元素の百分率の和を 100 から引いたものを以て酸素の百分率とする。

上の場合に $\frac{100}{a} \times \left(a - \frac{p}{9} - \frac{3q}{11} \right)$ % である。

7. 分子式の決定法

分子式と實驗式 化合物の 1 分子の組成を元素符號を用ひて表はした式を分子式といふ。換言すると 1 分子はどんな元素の原子何個づつから成るかを示す式である。これに對して 1 分子中の成分元素の原子數の比を表はす式を**實驗式**といふ。

〔参考〕 實驗式より分子式が詳しく、分子式よりも示性式、示性式よりも構造式の方が詳しいことになる。

元素分析の結果物質の組成を知る。その數は可檢物質 1,100 又は任意數に對する何れであつても差支ない。成分元素の含有率を表はすこの數を夫々各元素の原子量で割ると成分元素の原子數の連比を得る。これを適當に切上げ切捨てして最も簡単な整數比にし、實驗式を書く。別に氣體比重の測定或は氷點降下の測定から分子量の概略の値を見出す。これにより上に得た實驗式を原子數の比を變へないで分子量を表はす様に直すと分子式を得る。

〔例題〕 炭素、酸素、水素から成る化合物 0.6240 瓦を燃焼せしめて炭酸ガス 0.9152 瓦、水 0.3744 瓦を得た。分子量は 60 である。その分子式と名稱を問ふ。 (廣高師)

解 化合物 0.6240 に對する成分元素の組成は

$$C \quad 0.9152 \times \frac{3}{11} = 0.2496$$

$$H \quad 0.3744 \times \frac{1}{9} = 0.0416$$

$$\text{O} \quad 0.6240 - (0.2496 + 0.0416) = 0.3328$$

これ等の數を各元素の原子量で割ると

$$\text{C} \quad 0.2496 \div 12 = 0.0208$$

$$\text{H} \quad 0.0416 \div 1 = 0.0416$$

$$\text{O} \quad 0.3328 \div 16 = 0.0208$$

即ち成分元素の原子數の比は

$$\text{C}1 : \text{H}2 : \text{O}1$$

故に實驗式は CH_2O である。

この實驗式中の原子量の總和は $12+2+16=30$ であつて、分子量 60 の $\frac{1}{2}$ であるから、分子式は $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ と推定される。この化合物は醋酸である。

—— 問 題 ——

問 1. 或有機酸あり、その組成は C 39.98%, H 6.72%, O 53.30% にしてその蒸氣密度は酸素に對し 1.875 なりといふ。この物質の實驗式、分子式及び名稱を問ふ。

(鹿農)

解 (i) 各成分元素の百分率を各々の原子量で割ると 1 分子中の原子數の比を得る。

$$\text{C} \frac{39.98}{12} = 3.33 \quad \text{H} \frac{6.72}{1} = 6.72 \quad \text{O} \frac{53.30}{16} = 3.33$$

この比率を簡単な整数比に直すと 1 : 2 : 1 となる故

實驗式は CH_2O

(ii) 酸素に對する蒸氣密度の 32 倍は分子量である。

$$1.875 \times 32 = 60$$

然るに $\text{CH}_2\text{O} = 12 + 2 + 16 = 30$

故に分子式は $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$

(iii) この分子式を CH_3COOH と書き直されるからこの物質は多分醋酸であらう。

問 2. 炭素、酸素、水素から成る化合物 10.00 瓦を充分に酸化せしに無水炭酸 20.001 瓦、水 8.181 瓦を得た。次に此の化合物の 0.2 瓦を氣壓 75 厘のとき 200°C で氣化せしめたのに 89.4 cc の體積を占めたといふ。分子式を求めよ。

解 (O₂ 20.001 瓦中の C の量は

$$20.001 \text{瓦} \times \frac{\text{C}}{\text{CO}_2} = 20.001 \text{瓦} \times \frac{12}{44} = 5.455 \text{瓦}$$

H₂O 8.181 瓦中の H の量は

$$8.181 \text{瓦} \times \frac{2\text{H}}{\text{H}_2\text{O}} = 8.181 \text{瓦} \times \frac{2}{18} = 0.909$$

故にこの化合物 10 瓦中の各元素の量は

$$\text{C} 5.455 \text{瓦}, \text{H} 0.909 \text{瓦}, \text{O} 10 \text{瓦} - (5.455 \text{瓦} + 0.909 \text{瓦}) = 3.636 \text{瓦}$$

故に原子數の比は

$$\text{C} \frac{5.455}{12} = 0.4545, \text{H} \frac{0.909}{1} = 0.909, \text{O} \frac{3.636}{16} = 0.22725$$

即ち 2 : 4 : 1 故に實驗式は $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ でその原子量の和 44 となる。

$$\text{分子量は} \frac{0.2}{89.4 \times \frac{273}{473} \times \frac{75}{76}} \times 22400 = 88$$

故に分子式は $C_4H_8O_2$

問 3. 酸素に對する蒸氣密度 1.875 なる或有機酸 1.958 瓦を完全に燃焼して 2.872 瓦の炭酸ガスと 1.175 瓦の水とを得たり。この酸の分子式を求めよ。(鹿農)

解 分子量は $1.875 \times 32 = 60$

この有機酸 1.958 瓦中の

$$C \quad 2.872 \text{瓦} \times \frac{3}{11} = 0.7832 \text{瓦}$$

$$H \quad 1.175 \text{瓦} \times \frac{1}{9} = 0.1305 \text{瓦}$$

残りは O $1.958 \text{瓦} - (0.7832 \text{瓦} + 0.1305 \text{瓦}) = 1.0443 \text{瓦}$

$$\begin{aligned} \text{原子数の比} \quad & \frac{0.7832}{12} : \frac{0.1305}{1} : \frac{1.0443}{16} \\ & = 0.0653 : 0.1305 : 0.0653 \\ & = 1 : 2 : 1 \end{aligned}$$

故に實驗式は CH_2O

その原子量の和は 30

故に分子式は $C_2H_4O_2$

問 4. 或る有機酸 0.360 瓦を完全に燃焼して 0.528 瓦の炭酸ガスと 0.216 瓦の水とを得た。次にこの酸 0.225 瓦を熱して蒸氣に變じその容積を標準状態に換算せるに 84cc あつたといふ。

この酸の分子式を求めよ。(廣師)

解 有機酸 0.360 瓦中の C の量 $0.528 \text{瓦} \times \frac{3}{11} = 0.144 \text{瓦}$

$$H \text{ の量 } 0.216 \text{瓦} \times \frac{1}{9} = 0.024 \text{瓦}$$

$$\text{残餘は O の量 } 0.360 \text{瓦} - (0.144 \text{瓦} + 0.024 \text{瓦}) = 0.192 \text{瓦}$$

$$\begin{aligned} \text{成分原子数の比} \quad & \frac{0.144}{12} : \frac{0.024}{1} : \frac{0.192}{16} = 0.012 : 0.024 : 0.012 \\ & = 1 : 2 : 1 \end{aligned}$$

故に實驗式は CH_2O , その原子量の和は 30

$$\text{又分子量は (22.4 立の質量から) } 0.225 \times \frac{22400}{84} = 60$$

故に分子式は $C_2H_4O_2$

第二章

脂肪属の炭化水素

1. メタン系炭化水素(パラフィン類)

〔一般式〕 C_nH_{2n+2} $n=1, 2, 3, \dots$

〔メンバー〕 CH_4 メタン, C_2H_6 エタン, C_3H_8 プロパン, C_4H_{10} ブタン(以上は常温で気体), C_5H_{12} ペンタン, C_6H_{14} ヘキサン, C_7H_{16} ヘプタン, C_8H_{18} オクタン, C_9H_{20} ノナン, $C_{10}H_{22}$ デカン ($C_{16}H_{34}$ までは常温で液体), $C_{17}H_{36}$ 以上は常温で固体で $C_{60}H_{122}$ の边まで知られてゐる。

註——一般に一般式中の n の値が大きい程そのメンバーは高級であるといふ。 n が小さい程低级といふ。

〔通有性〕 飽和化合物であるから、化学的に不活潑であつて安定である。強い酸やアルカリ等に會つても作用せられない。

〔飽和, 不飽和〕 構造式中相隣る二つの原子が各々原子價一價分だけの結合手を遊ばせてゐる時には兩原子の結合を二重に表はし、これを二重結合といふ。同様にして三重結合も考へられる。二重結合或は三重結合を有する

化合物を不飽和化合物といひ、このやうな化合物は不飽和の個所を開いて一重となし容易に他の元素又は根と結合して所謂添加をなす性質がある。二重結合や三重結合を有せず成分元素の原子價が凡て一重結合をなすものを飽和化合物といひ、これ等は他の元素と結合する餘地がないから化学的に不活潑である。

〔アルキル基〕 メタン系炭化水素から構造式中の一端の水素原子を除いた残りの部分是一个の基をなしこれ等をアルキル基と總稱する。その中始めの五つを記憶すれば大抵間に合ふ。

$-CH_3$ メチル基, $-C_2H_5$ エチル基, $-C_3H_7$ プロピル基, $-C_4H_9$ ブチル基, $-C_5H_{11}$ ペンチル基又はアミル基。

2. エチレン系炭化水素(オレフィン類)

〔一般式〕 C_nH_{2n} $n=2, 3, 4, 5, \dots$

〔メンバー〕 C_2H_4 エチレン, C_3H_6 プロピレン, C_4H_8 ブチレン, C_5H_{10} ペンチレン又はアミレン, C_6H_{12} ヘキシレン(以上は常温で気体), C_7H_{14} ヘプチレン, C_8H_{16} オクチレン, C_9H_{18} ノニレン, $C_{10}H_{20}$ デカチレン等

〔特性〕 構造式中に二重結合を1個有するため水素、ハロゲン元素等と容易に直線結合(添加)する。

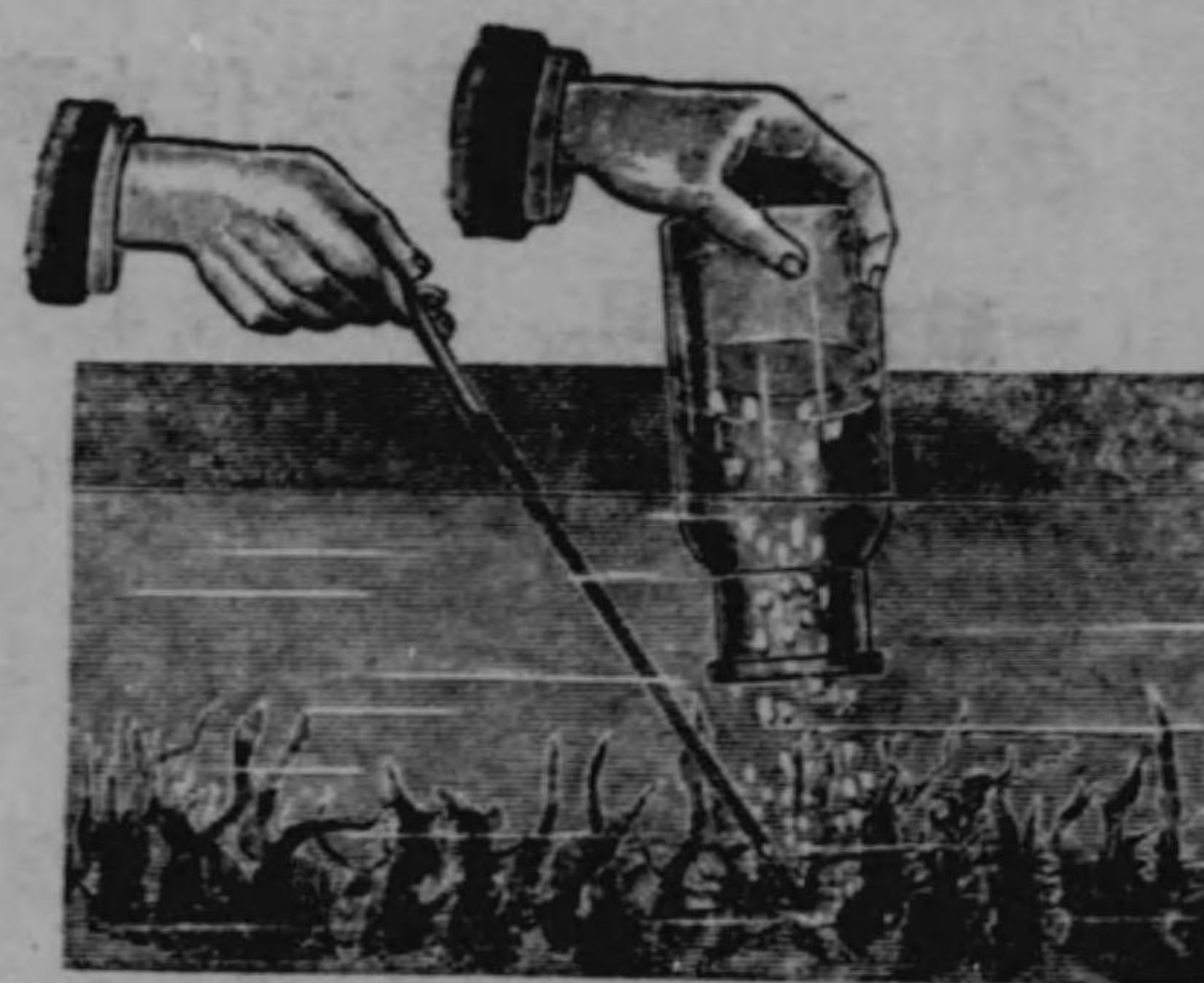
3. アセチレン系炭化水素

〔一般式〕 C_nH_{2n-2} $n=2, 3, 4, 5 \dots$ 註——エチレン系及びアセチレン系の炭化水素には $n=1$ に相当するメンバーは無く、 $n=2$ に始まる。〔メンバー〕 C_2H_2 アセチレン、 C_3H_4 アリレン、 C_4H_6 クロトニレン等。

〔特性〕構造式中に三重結合を1個有する不飽和化合物であるから、この部に水素又は他の元素を添加して二重結合或は飽和となし、エチレン系又はメタン系の炭化水素自身或はそれ等の置換體を生ずる。

4. メタン(沼氣) $CH_4=16$

存在 ① 沼、澤、田圃の溜り水、下水溜等に氣泡として存在する。この故に沼氣の名がある。一般に植物性の有機物質が水底で腐敗する時に生ずる。



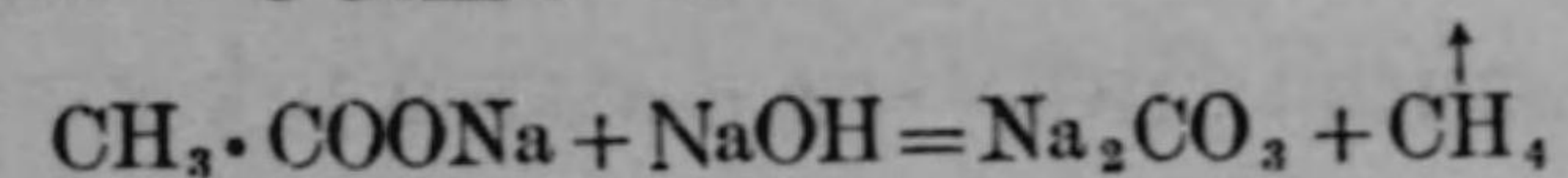
第151圖 沼氣の採取

〔参考〕メタン瓦斯發生器として臺所で生じた野菜類の切れ端を投入して置けばメタンを發生する装置がありこれを炊事用の燃料とする。

② メタンは水素と共に石炭ガスの主要成分であつて、含有量は大約水素50%、メタンで30%ある。③ 石油地方ではメタンその他の氣狀炭化水素から成る所謂天然ガスが發生し、燃料として用ひられる。④ 炭坑内で石炭を採掘するに随つてメタンを生じ、屢々爆發の慘事を惹起する。

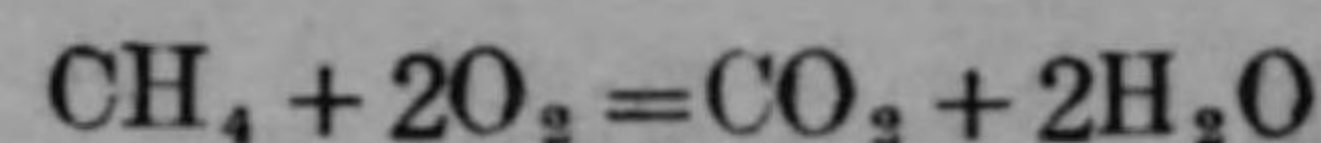
〔参考〕炭坑内には強力な扇風機を備へ常に換氣の徹底を期してゐる。爆發するものはメタンガスだけでなく、石炭の微細な粉末が空中に浮遊して居てこれも危険なものである。英國のデビーは炭坑主から依頼を受けるや間もなく安全燈を發明し炭坑爆發の災害を激減せしめた世界への恩人である。因に安全燈は熱傳導の良い銅網を被せたカンテラであつて周圍のガスが發火點に達することを防止し、且萬一この銅網を取り外すと直ちに火が消える仕掛になつてゐる。

製法 ① 炭素は $1200^{\circ}C$ では水素と直接化合してメタンを生ずる。 $C+2H_2=CH_4$ ② 醋酸ナトリウムにソーダ石灰(苛性ソーダと生石灰との混合物)を加へて強熱するとメタンを發生する。



③ 炭化アルミニウムに水を注加するとメタンを發生する。 $C_3Al_4 + 12H_2O = 3\overset{\uparrow}{CH_4} + 4Al(OH)_3$

性質 ① 無色、無味、無臭の氣體で、1立の質量は0.717瓦である。水には溶けないが、酒精には溶ける。② メタンに點火すると淡青色の焰を揚げて燃える。

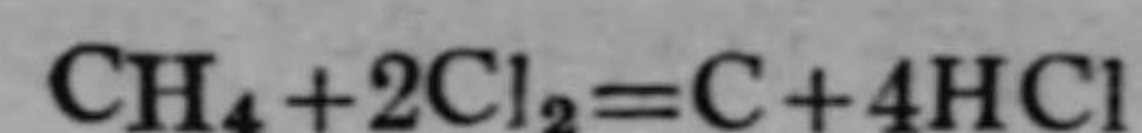


③ メタン1容と酸素2容の混合気をメタン爆鳴気といひ、これに点火すると激しく爆発する。

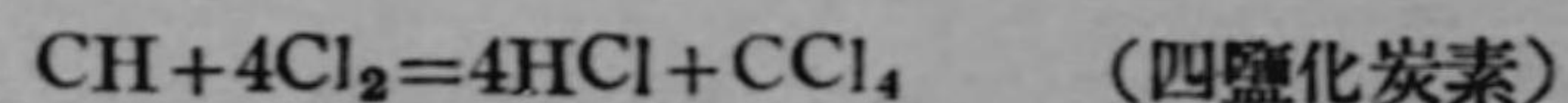
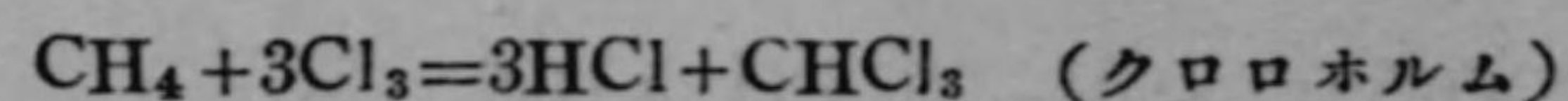
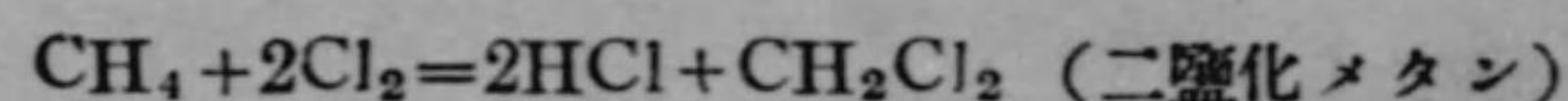
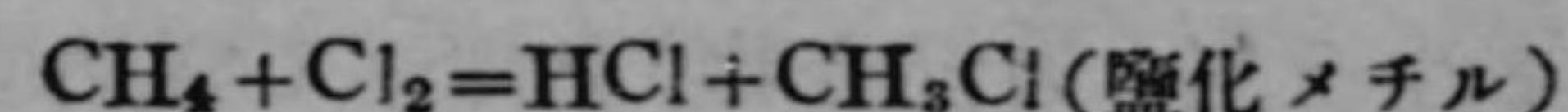
註——爆発の化学方程式は上記の燃焼の化学方程式と同一である。メタンと酸素又は空気との混合物は概ね点火によつて爆発するが、上記の割合の時最も猛烈に起る。

④ 飽和化合物である爲めに化学的に甚だ不活潑であつて臭素、苛性カリ、硝酸、硫酸、過マンガン酸カリ、重クロム酸カリ等と作用しない。鹽素とは作用して水素と置換する。

〔例〕メタンと鹽素とは暗所では化合しないが、メタン1容と鹽素2容との混合物を直射日光に曝すと爆発が起り炭素を残す。



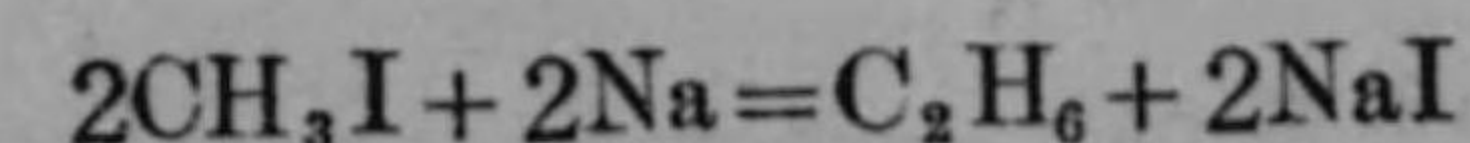
散光では爆発はしないが次の四つの鹽素置換體を生ずる。



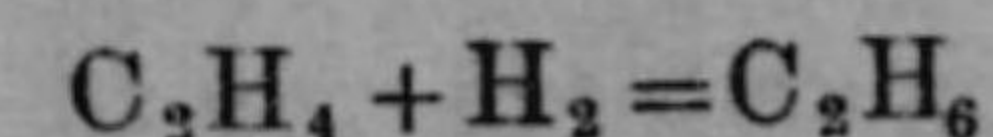
5. エタン C_2H_6

存在 メタンと共に石油地方の天然ガスの成分をなす。

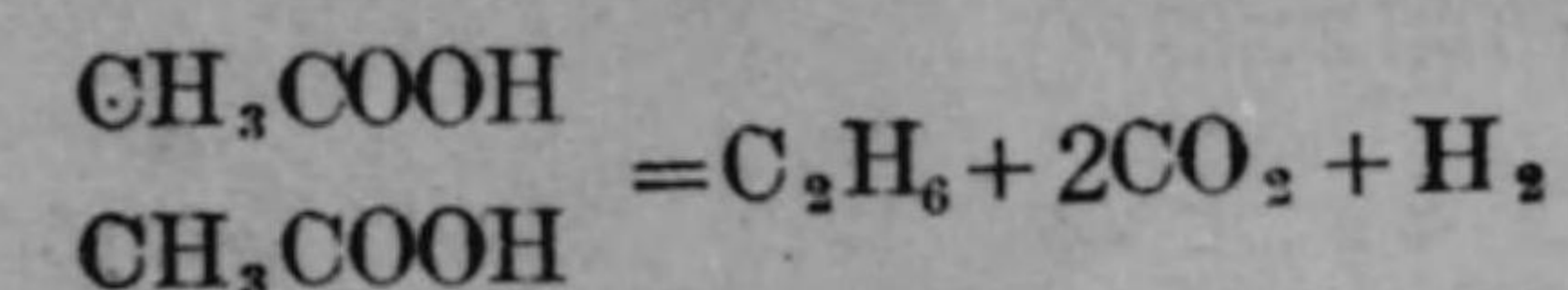
製法 ① 沃化メチルのエーテル溶液にナトリウムを作用させる。



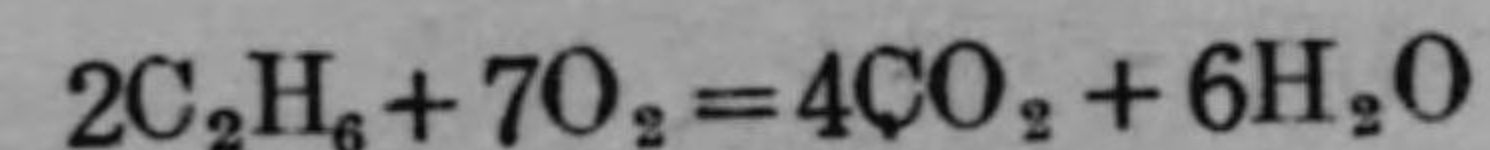
② エチレンと水素とは白金黒の接觸作用により常温でも化合してメタンを生ずる。



③ 醋酸の稀薄溶液を電気分解すると陽極にエタンと炭酸ガスを發生し陰極に水素を發生する。



性質 ① エタンは無色、無味の氣體で、46氣壓の下には4°Cで液化する。水には不溶、酒精には僅かに溶ける。② エタンに点火すると淡青色の焰を揚げて燃える。又空氣或は酸素との混合物に点火すると爆発する。



③ 化学的に甚だ安定であつて、常温ではアルカリ、硝酸、硫酸、臭素、酸化剤等の作用を受けない。鹽素と混合して日光に當てると $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, C_2HCl_5 , C_2Cl_6 等の置換體を生ずる。

6. 鑛油(石油)

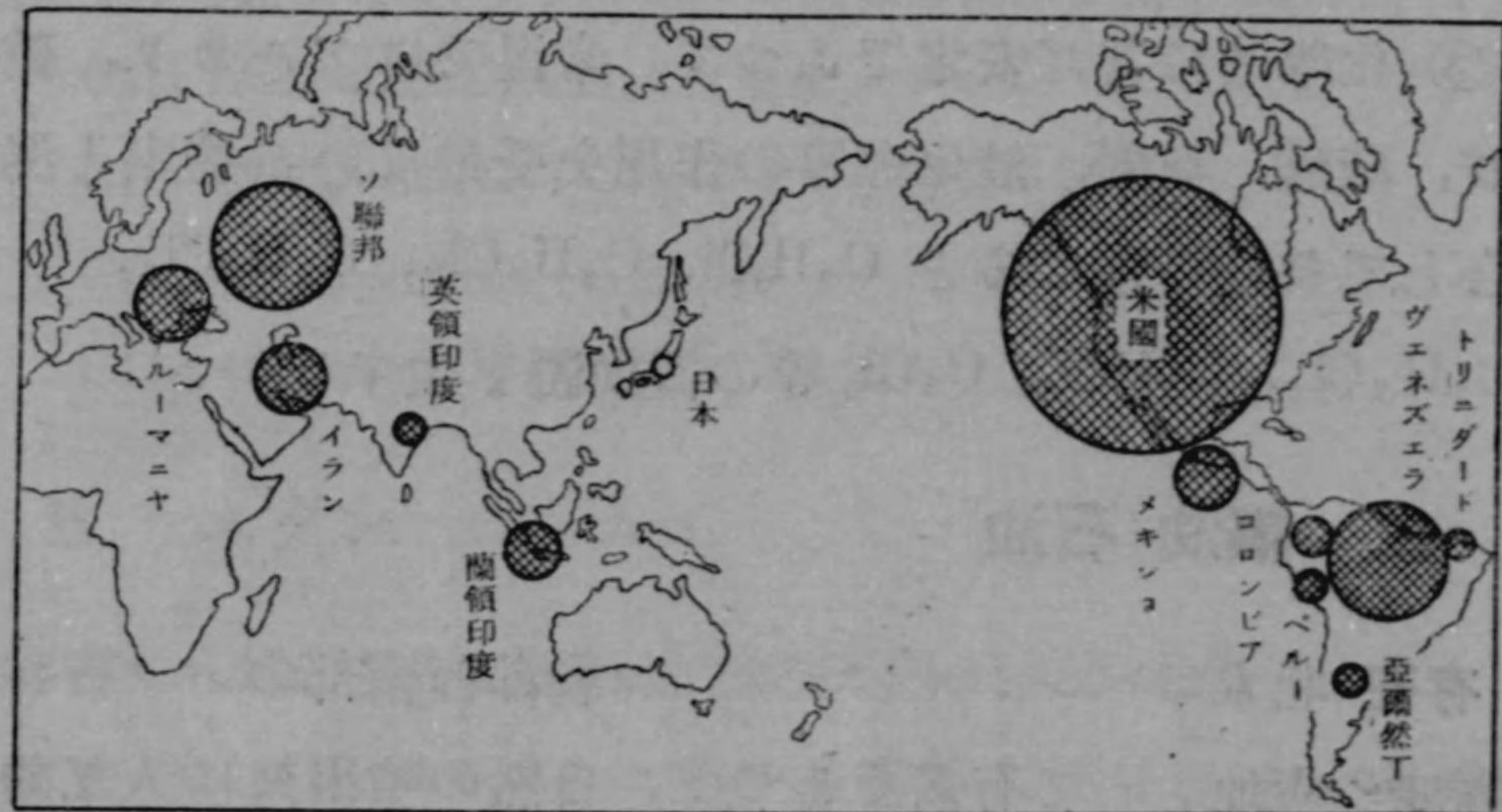
存在 北米のペンシルバニア、ソ聯邦西南部のバクーは鑛油の産地として有名であつて、自然の噴出又は人工的穿孔により汲み取る。

註—— 鑛油の産額は米國が世界第一位で世界總産額の約60%を占め、ロシア、ベネズエラこれに次ぐ。我が國の産額は世界總産額の約0.12%に過ぎず、樺太、北海道、秋田、新潟、臺灣等から産出する。

天然ガス 石油地方では自然又は人工穿孔により所謂天然ガスが強壓を以て噴出する。その組成は一定しないが、通常多量のメタンと水素とを含み他に少量のパラフィン系その他の氣狀炭化水素をも含む。自家用となし、又諸種の工業上動力機關の燃料とする。



第152圖
鑛油層



第 153 圖 世界に於ける鑛油の分布



蘭印ボルネオ東部サンガサンガ油田

石油は地質學上主に石炭紀層及び第三紀層中に現存す。米國東部の石油は石炭紀層より湧出し、バクー、日本、南洋諸島、米國西部の石油は第三紀層中より産出する。

採油法の中アメリカ式鑿井法では重量の大きい鐵杵の尖端に鐵錐を付し地盤を衝撃して掘進するに隨ひ鐵管を挿入し以て油層に達せしめる。櫓臺(Derrick)は方錐形で方12尺の堅固な木材の上に建てる。抗井を掘進するには腕木の一端に鑿井用具を懸垂し蒸氣機關からの動力によつて大車輪を廻轉し腕木に上下動を起させ鑿井錐で地下を衝撃し順次掘進する。油井の深さは通常300米位である。鑿井に成功して油層に達する時は出油し往々強大なる壓力で櫓上に噴油することもあるが通例は鐵管内に湛油する。

石油の成分 石油とは液狀及び固狀の炭化水素の混合物である。採掘した儘の原油は水よりも軽く、その成分と色調は一定しないが、一般には暗黄色、暗褐色乃至黒褐色の液體で、反射光で見ると綠色を呈する。米油はパラフィン類の炭化水素から成り、露油は環狀パラフィン類といふ他種の炭化水素から成る。

石油の成因 石油の成因に就いては確定した學説はないが、大別して次の二つの異つた學説がある。**有機源説**によると太古の海洋動物、魚類、海藻等が地殼の下層部で破壊蒸溜を蒙つて生じたとし、**無機源説**によると地殼内で炭化金屬と水との作用で石油を生じたとする。

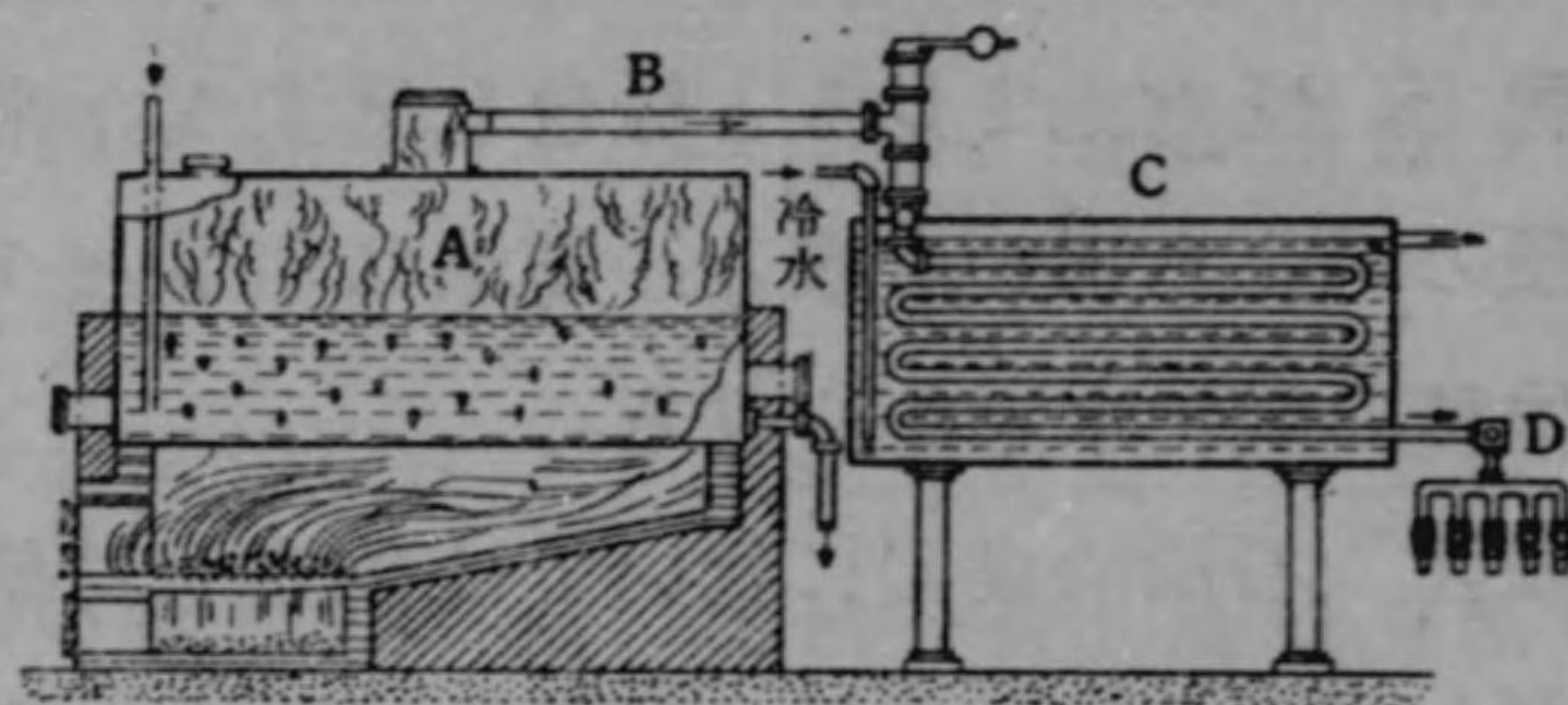
分溜 沸點が異なる二種の液體の混合物を各沸點の中間の溫度に保つと沸點の低い方の液體だけが氣化するからこれを冷却し乍ら別の容器に導くと液化する。このやうにして二種の液體を分離することを得る。この方法を**分溜**又は**分別蒸溜**といふ。

註1 — 唯一回の分溜では溜出した方も殘溜した方も共に純粹とは行かない。そこで必要に應じて何回でも繰返して分溜すれば略々完全に分別することを得る。

註2 — 沸點が互に異なる多數の液體が混合してゐる場合には一つの溫度で分溜したのでは二つの部分(何れも混合物)に分別し得るのみである。故に少し宛異なる各種の溫度で分溜を行へば沸點が一定の範圍内の液體のみの混合物を集めることが出来る。この意味で**劃溫蒸**

溜ともいふ。

7. 石油の分溜



第154圖 石油の分溜装置

石油は燈用，燃料等種々の目的に利用せられる。原油は甚だ揮発性の強い炭化水素を含み又高温度に熱しても揮発しない高級炭化水素をも含むから，その儘では使用せられない。通常原油を大きい鐵釜に入れ割温蒸溜に附して各種の目的に適ふ分溜生成物を製造する。

(1) 原油 地中から汲み取つた儘の石曲を原油といふ。

(2) 揮發油 次のものの總稱である。

(i) 石油エーテル (沸點 $40-70^{\circ}\text{C}$) (成分 C_5H_{12} , C_6H_{14}) 樹脂，脂肪，ゴム等の溶媒となり，汚點抜きに用ひられる。

(ii) ガソリン，ペンチン ($70-90^{\circ}\text{C}$) (C_6H_{14} , C_7H_{16}) 自動車，飛行機等の發動機の燃料として重要である。

(iii) リグロイン，輕石油，($80-120^{\circ}\text{C}$) (C_7H_{16} , C_8H_{18}) 無色，流動性の液體で石油發動機用の燃料とし，又樹脂，脂肪，ゴム等の溶媒とする。

(iv) 洗滌油 ($120-150^{\circ}\text{C}$) (C_8H_{18} , C_9H_{20}) 溶媒となるからドライクリーニングに用ひ，又假漆の製造に當りテレピン油に代用することがある。

(3) 燈油，ケロシン ($150-300^{\circ}\text{C}$) (C_9H_{20} , $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$) 燈用，石油發動機用燃料，石油焔爐用燃料とする。

(4) 重油 (300°C 以上) 汽車，汽船，軍艦等のディーゼル機關の燃料として重要である。又重油を減壓の下に分溜して次の諸物質に分離する。

(i) 石蠟油 (パラフィン油)，機械油 機械の減摩劑とする。

(ii) 石蠟 (パラフィン) ($\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ 以上) 無色の，半結晶性の蠟狀物質でエーテルに溶けるが，水には溶けない。融點は成分により異り $45-65^{\circ}\text{C}$ である。電氣の絶縁體とし，主に西洋蠟燭の製造原料とする。

(iii) ワセリン ($\text{C}_{17}\text{H}_{36}-\text{C}_{21}\text{H}_{44}$) 重油の分溜に際して残溜する白色半透明の粘體であつて，防銹劑，膏藥に用ひる。

(5) 石油ピッチ (石油瀝青) 原油の分溜に際して最後に残溜する黒色の粘體であつて煉炭の製造原料，電氣の絶縁體として用ひる。

オゾケライト (土蠟) 石油地方に天然に産する固形パラフィンのことであつてガリシア，ルーマニアに産出する。

アスファルト 石油地方に天然に産するピッチであつて専ら道路の舗装に用ひる。

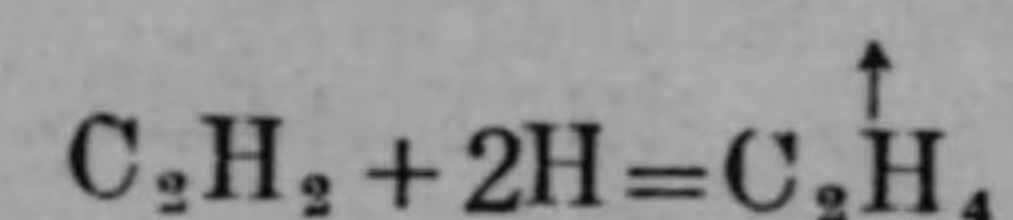
クラツキング 重油或は燈油を鐵釜に入れ強壓を加へ乍ら熱するとその一部分が分解して，低級な炭化水素を生ずる。この操作をクラツキング (熱分解法) といひ原料よりも高價な揮發油を得る。

引火點 液體を熱して徐々にその温度を上げると氣化によつて生じたその液體の蒸氣が自然に燃え始める。この時の温度をその液體の引火點といふ。

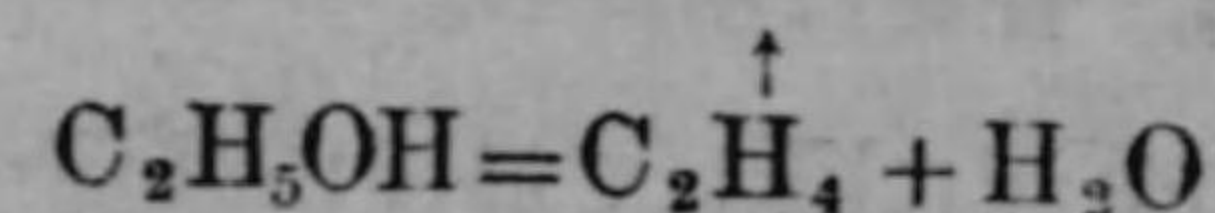
8. エチレン C_2H_4

存在 多くの有機物を乾溜する時に生ず。石炭ガスの中には約60%含まれ、その焰が光輝を呈するのは主にエチレンによる。

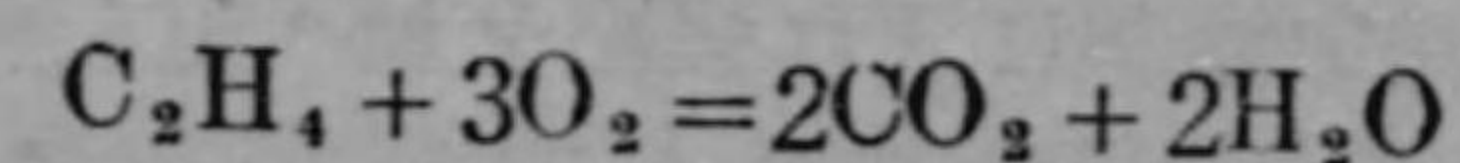
製法 ① アセチレンに發生機の水素を作用させるとエチレンを得る。



② 酒精に濃硫酸(又は五酸化磷)を加へて熱するとエチレンを得る。(濃硫酸は脱水劑として作用する。)

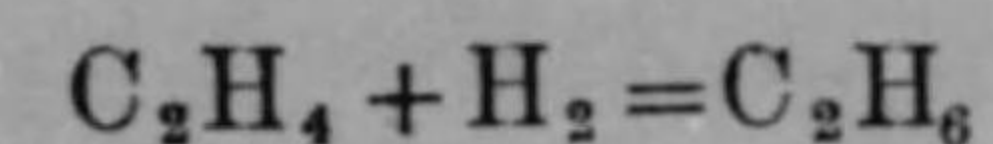


性質 ① 無色の氣體で一種特有の香を有し、60氣壓の下には10°Cで液化する。② 水には殆ど溶けず、酒精、エーテルにはよく溶ける。③ 點火すると甚だ光輝ある焰を揚げて燃える。酸素又は空氣とは爆發性混合氣を生ずる。

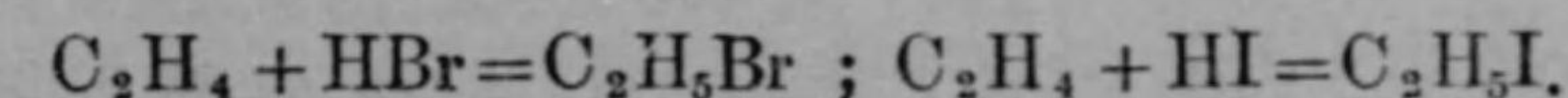


④ エチレンの化學的性質はパラフィン類のそれと大い

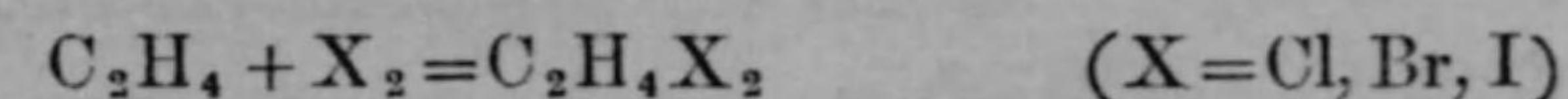
に異り、水素とは高温度では直接に化合し(白金黒が存在すれば常温で)エタンに變る。



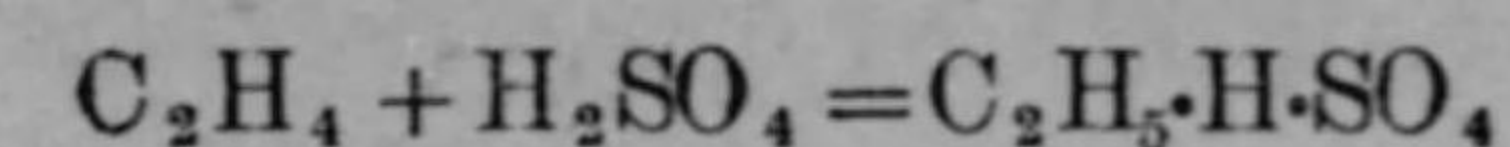
鹽酸とは化合しないが100°Cで臭化水素酸及び沃化水素酸と化合し夫々臭化エチル及び沃化エチルを生ずる。



ハロゲンとは直接に化合する。



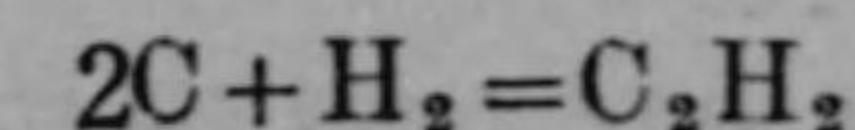
硫酸に吸収せられ硫酸水素エチルを生ずる。



9. アセチレン C_2H_2

存在 石炭ガスの中に約0.06%含まれてゐる。

製法 ① 硝子球の中で炭素兩極の間に電弧を作りこれに水素を送るとアセチレンを生ずる。



註——アセチレンに水素を添加するとエチレンを生じ、エチレンは容易に酒精に變へられる。更に酒精から無數の有機化合物を造られる故に上のやうに炭素と水素とからアセチレンを合成することは種々の意味から重要なことである。

② 炭化カルシウム(俗にカーバイドといひ、甚だ硬い灰色の結晶性固體である)に水を注ぐと發熱を伴ひ乍ら