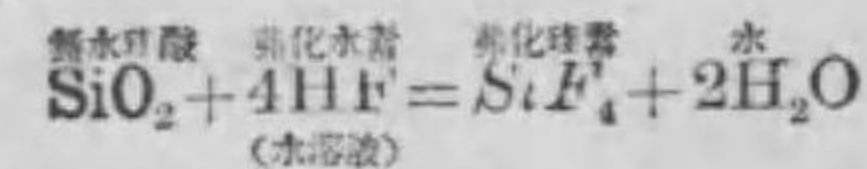


4. 弗化水素の性質 《物理的性質》弗化水素は無色發煙性の氣體にして、劇臭を有し、極めて有毒なり。其沸點は +19° にあるを以て夏時は氣狀をなすも、冬季に於て液狀をとる。而してその凝固點は -90° の低溫にあり。

《化學的性質》弗化水素は鹽化水素の如く良く水に溶解して鹽酸に對應する弗化水素酸を生ず。弗化水素酸の濃厚なるものは50%の弗化水素を含み、白金、鉛以外の諸金屬に作用して弗化物を生じ、水素を發生す。然れども其酸性は鹽酸に比して遙かに弱し。

弗化水素酸の最も重要なる特性は硝子を侵蝕するにあり。之れ硝子の主成分たる無水珪酸(SiO₂) が弗化水素と化合して弗化珪素と稱する氣體に變ずるによる。



然れども弗化水素は蠟或はゴムに作用せざるを以て、弗化水素酸はグッタペルカ⁽²⁾と稱する一種のゴムにて製せる壺に貯へらる。

グッタペルカ

5. 弗化水素の用途 弗化水素の硝子を溶解する性は廣硝子器(圓筒、ビュレット、ピベット、寒暖計)に度盛を刻するに利用せらる。勿論此操作は蠟の耐性と相待ちて行はるる所にして、先づ硝子の表面に薄く蠟(パラフィン)を施し、尖端を用ひて所要の線或は畫を刻み、その上に弗化水素酸を塗布すれば、蠟の掻き取られて硝子の露出せる部分は數分にして侵蝕せらるるが故に、⁽³⁾

(2) Guttapercha はスマトラ島に産する Gutta と稱する植物の傷口より滲出する乳狀物質を凝固せしめたる褐色の物質なり。

(3) 弗化水素酸の皮膚に觸れたるときは直にアムモニア水にて洗滌せざれば治癒し難き傷を生ずる虞れあり。

之を温めて熔融せる蠟を拭ひ去るなり。

弗化水素の化學實驗上に於ける用途は、普通の試薬に溶解せざる珪酸化合物の溶解にあり。

6. 摘要 弗素 F=19, 原子價 1, 分子式 F₂, 沸點 -187°, 融點 -233°, 液狀のもの比重 0.99.

分子式	名 稱	製 法	性 質	用 途
F ₂	弗 素 (Fluorine)	液狀 HF を電 解す。	淡黄色の氣體。 化合力元素中最も強烈 なり。	—
HF	弗化水素 (Hydrogen fluoride)	CaF ₂ を H ₂ SO ₄ にて分解す。	水に溶解して弗化水素 酸となり、SiO ₂ を溶解 す。	硝子の刻 度。珪酸 化合物の 溶解。

7. 問 題 1. 弗素の製法、性質を記せ。(154 頁)

2.* 弗化水素の製法及び用途を説明せよ。(155 頁)

3. 螢石 10 瓦より製し得べき弗化水素の重量及び體積を求む。

解 方程式 $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{HF}$ より容易に次の答を得。
78瓦 40瓦 22.4×2立
答 5.1瓦 5.7立。

第六節 ハロゲンの比較

1. ハロゲン 弗素、鹽素、臭素、沃素の四元素は上に述べ來りたる如く、其化學的の諸性質互に類似せるを以て、是等を一括

(*) ハロゲンは一名造鹽元素と稱す。是等は何れも食鹽に似たる化合物を造るにより此名あり。

してハロゲンと總稱す。今其等の共通なる性質を列挙すれば下の如し。

- (1) ハロゲンは何れも一價の非金属元素なり。
- (2) ハロゲンは何れも水素と直接に化合して、水素化合物 HF, HCl, HBr, HI を造る。是等は組成相類似するのみならず、何れも無色の氣體にして水に溶解易く、溶液は酸性反應を呈す。
- (3) ハロゲンは金属と直接に化合してハロゲン化物を造る。例へば其等のカリウム化合物 KF, KCl, KBr, KI は何れも食鹽に似たる可溶性の白色結晶なり。

2. **ハロゲンの比較** ハロゲンは以上の如く類似せる化學的性質を有すと雖も、之を仔細に比較するときは其間におのづから顯著なる差異なしとせず。是等の差異はその原子量と密接なる關係を有し、而かも原子量の増加につれて規則正しき變遷をなすを見る。其關係を比較すれば下の如し。

	弗素	鹽素	臭素	沃素
原子量.....	19	35.5	80	127
差.....		16.5	44	47

1. 物理的性質 (1) 状態 弗素は甚だ液化し難き氣體なれども、鹽素は液化し易く、臭素は液状をなし、沃素は固體なり。即ち沸點及び融點は原子量大なるもの程高し。

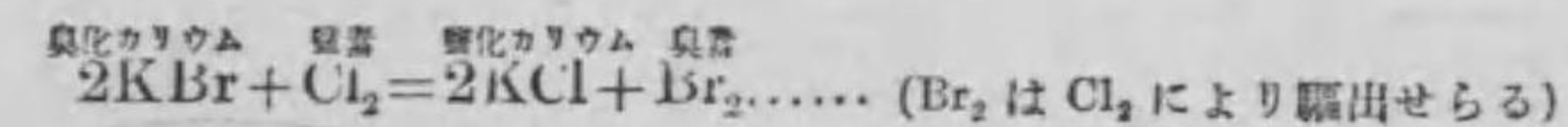
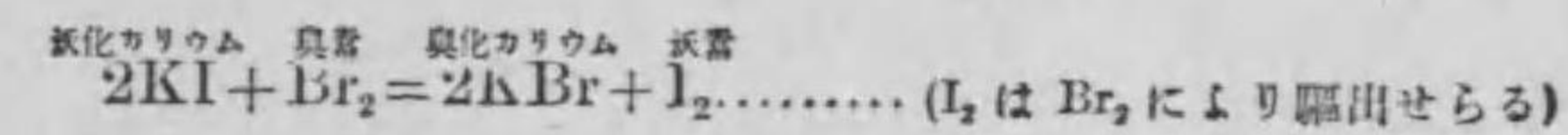
(ロ) 色 弗素は、淡黄綠色、鹽素は黄綠色、臭素は赤褐色、沃素は黒紫色にして、色は原子量の大きなるものほど濃厚なり。

(ハ) 比重 弗素及び鹽素(液狀のもの)、臭素、沃素の比重は 1.1, 1.6,

3.2, 5.0 の如く順次に増加す。

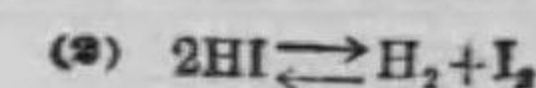
2. 化學的性質 (1) 水素化合物 ハロゲンの水素と化合する作用は原子量の増加するに隨ひ漸次強さを減ず。即ち弗素は冷暗所に於て猛烈に化合すと雖も、鹽素は日光又は熱の作用を受くるにあらざれば徐々に化合するのみ。臭素及び沃素に至つては、白金の接觸によらざれば完全なる化合をなすこと能はざるなり。従つて弗素は劇烈に水を分解すれど、鹽素は之を徐々に分解し、臭素には此作用なく、沃素の水素化合物は却つて自ら分解して水素を發生せんとする傾向を有す。

(ロ) 金属化合物 ハロゲンが金属と化合する作用も亦その原子量の増加に従ひて遞減し、原子量大なるハロゲンは原子量小なるハロゲンのために金属化合物中より驅出せらる。例へば



(ハ) 酸素化合物 ハロゲンが酸化物を生ずる傾向は一般に甚だ小なり。然れども原子量の大きなるは稍此傾向に富む。例へば弗素は酸化物を生ぜざるも、沃素の酸化物は可なり安定なり。

3. **弗素と他のハロゲン** 上の原子量の關係を一覽せば、鹽素と臭素との原子量の差は略臭素と沃素との原子量の差に等しきも、弗素と鹽素との原子量の差は大に異なりて前者の半ばにも足らざるを見る。此原子量間の關係はまた其化學的性質に



於ても表はる。即ち、

- (1) 鹽素, 臭素, 沃素の水素化合物 HCl , HBr , HI は液化し難き氣體にして, 其水溶液は強酸なるに, 弗素の水素化合物 HF は寒き時には液状をなし, 且水溶液は弱酸なること。
- (2) 鹽素, 臭素, 沃素は其金屬化合物例へばナトリウム化合物に硫酸と二酸化マンガンを働かしめて遊離するを得るも, 弗素の金屬化合物は此方法によりて分解し得ざるのみならず, 電流によるも分解すること能はず。
- (3) 鹽素, 臭素, 沃素の銀化合物 AgCl , AgBr , AgI は水に溶解せざる物質にして, カルシウム化合物 CaCl_2 , CaBr_2 , CaI_2 は可溶性なれども, 弗化物は之に反し, 銀化合物 AgF は可溶性にして, カルシウム化合物 CaF_2 は不溶性なること。

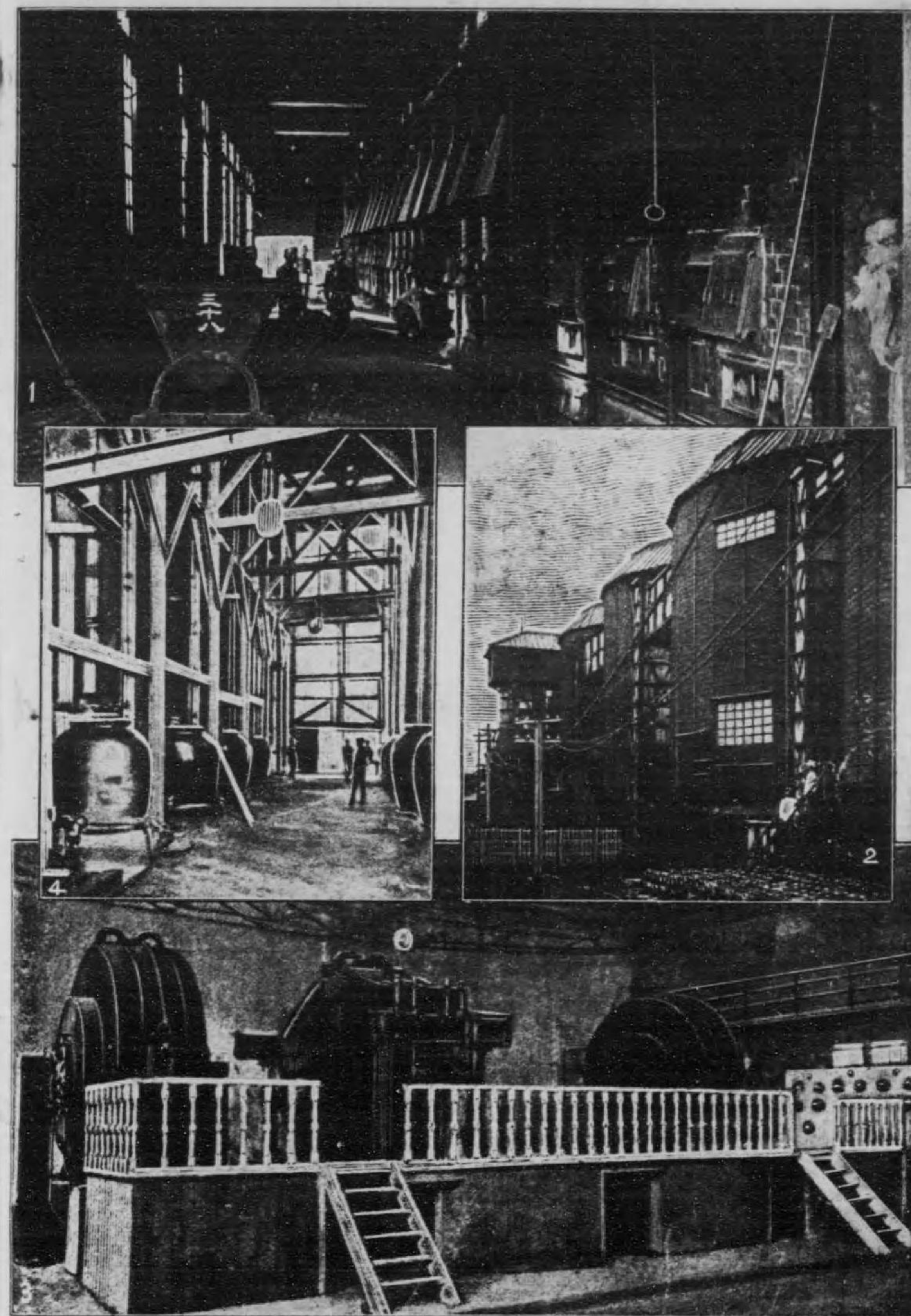
4. 摘要 ハロゲンの比較表

—	弗素	鹽素	臭素	沃素
原子量	19	35.5	80	127
分子式	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
色	淡黄, 綠	黄綠	赤褐	黒紫
比重	1.0 (液)	1.5 (液)	3.2 (液)	5.0 (固)
融點	-233°	-102°	-7°	116°
沸點	-187°	-34°	59°	184°
化合性	強烈	強	稍強	弱
水素化合物	$\text{HF}(\text{H}_2\text{F}_2)$ (弱酸)	HCl (強酸)	HBr (強酸)	HI (強酸)
銀化合物	AgF (可溶)	AgCl (白色)	AgBr (淡黄色)	AgI (黄色)

5. 問題 1.* ハロゲン元素及び其化合物の性質を比較せよ。 (157頁)

(*) 強酸とは酸性反應強く, 烈しく金屬に作用するをいふ。弱酸は之に反す。

硫酸及び硝酸製造



1. 硫黄或は黄鐵礦を燒きて無水亞硫酸を製する爐 .2 硫酸製造の鉛室
3. 空氣を燃して硝酸を製する電氣爐 4. 生じたる硝酸を凝縮する装置
(190頁, 206頁参照)

2. 弗素は如何なる點に於て他のハロゲンと異なるか。(159頁)
 3.* 造鹽元素中酸素及び水素に化合力強きものを挙げよ。

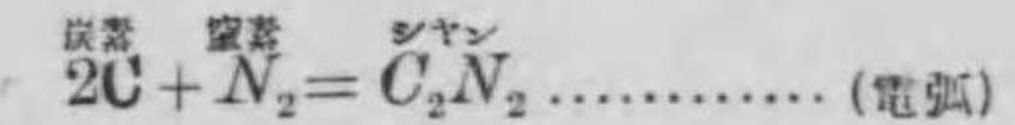
解 沃素は比較的に酸素と化合し易く、弗素は最も水素と化合し易し。

4. 臭化カリウムと沃化カリウムとを識別せよ。

解 (1) 各の溶液に硝酸銀溶液を加へ淡黄色の沈澱を生ずるものは臭化カリウムにして、黄色の沈澱を生ずるは沃化カリウムなり。
 (2) 各に硫酸と二酸化マンガンとを加へて熱するに、赤褐色の氣體を發するものは臭化カリウムにして、紫色の蒸氣を發するものは沃化カリウムなり。

第七節 シヤン~~ダ~~基 示性式

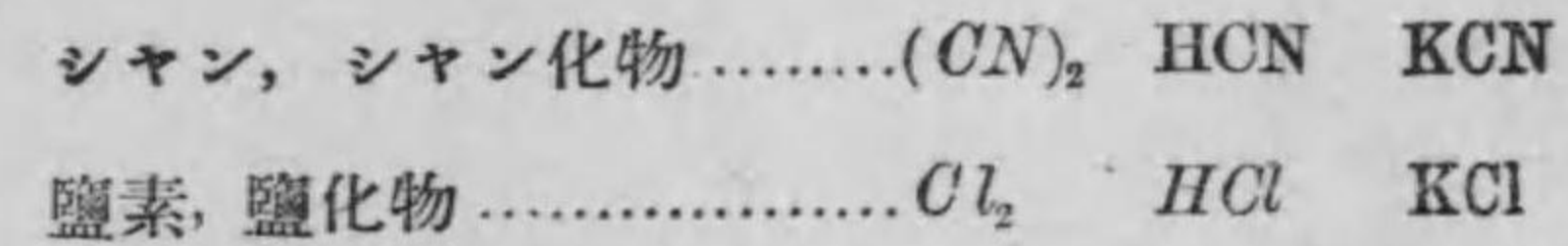
1. **シヤン** $[C_2N_2]$ 《生成》炭素は甚だ高き溫度に於ては窒素と化合して、シヤンと稱する特異の臭氣ある無色の氣體を生ず。



《性質》シヤンに點火すれば赤紫色の焰をあげて燃焼し、無水炭酸を生じて、窒素を遊離す。

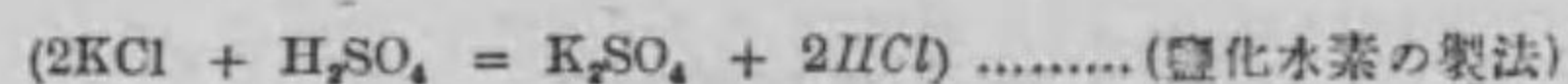
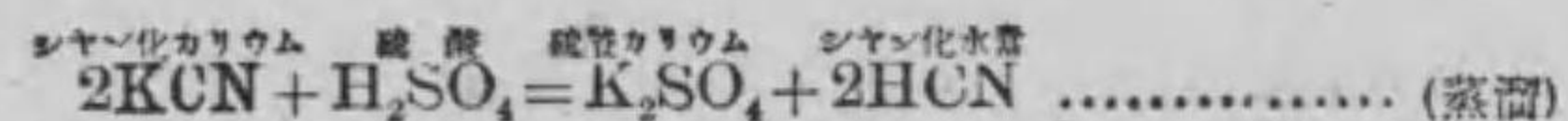


シヤンの化學的性質はハロゲン中殊に鹽素に酷似し、鹽化物に相當するシヤン化合物を生ず。例へば



2. **シヤン化水素** $[HCN]$ 《製法》シヤン化水素はシヤン

化カリウムと稱する白色の固體に硫酸を加へて熱し、蒸溜法によりて製せらる。



【性質】シアン化水素は鹽化水素に異なり、常温に於ては無色の液體をなし、27°にて沸騰し、-15°にて凝固す。其水溶液はシアン化水素酸、又は青酸と稱せらるる弱酸性の酸にして、甚だ有毒なり。是れ此物は血液の酸化作用を抑止する生理作用を呈するに因る。

【用途】シアン化水素の凡そ2%を含む水溶液は呼吸器病或は皮膚洗滌用として醫藥に供せらる。

3. 基 (定義) 化學變化に際し分離することなくして、一物質より他物質に移る、二種以上の元素より成れる元素の一團を

基と稱す。例へば上のシアン化水素製取の反應に於ける方程式に於て、(CN)なる元素の一團はK(CN)よりH(CN)に移り、(SO4)はH2(SO4)よりK2(SO4)に移るが故に、此二つは何れも基なり。而してCNをシアン基といひ、SO4を硫酸基といふ。

基は遊離し得べき物質にあらずして、唯單に其其を含む化合物が如何なる反應を呈すべきかを簡単に表けし所の一種の化學記號たるに過ぎざるなり。例へば化學式中にSO4基を有するもの水溶液は何れも鹽化バリウム (BaCl2) の水溶液に遇ひて白色沈澱

(1) シアン化水素は其鹽に青色化合物(フェロシアン化鐵)あるが故に其水溶液に青酸の名あり。

(2) 又は根ともいふ。

を生ずることを表はすが如し。

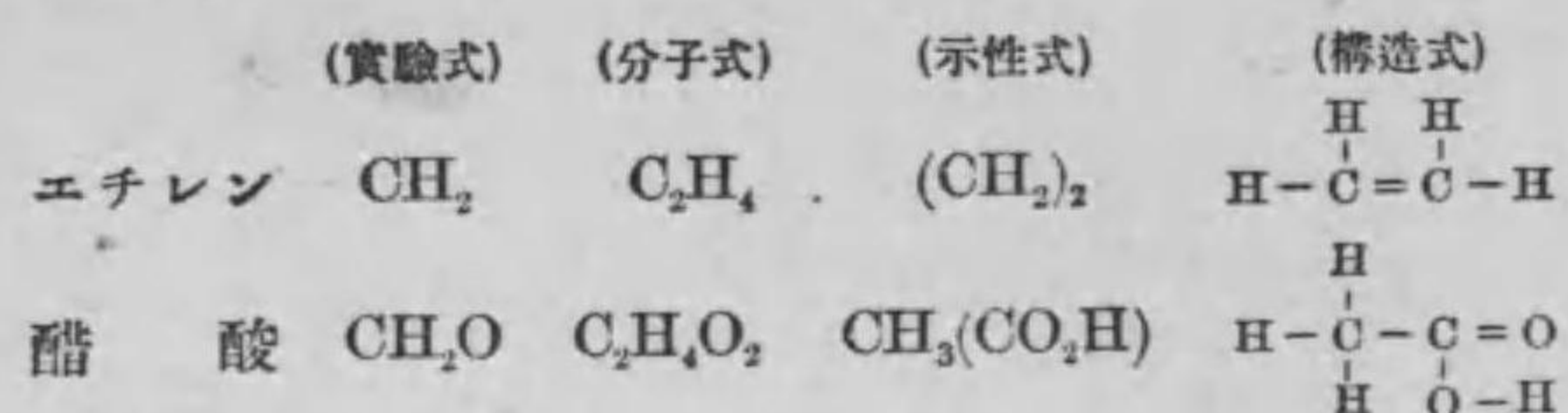
【基の價】基にも亦元素の原子價に相應する價あり。CN基はH(CN)の如く水素1原子量と化合するが故に1價にして、SO4はH2(SO4)により2價なるを知るを得べし。下に掲ぐる基は極めて重要なもののみなるを以て其記號及び價を記憶するを要す。

Table with columns: (名稱), (記號), (構造式). Lists various chemical groups like 1價の基 (水酸基, 硝酸基), 2價の基 (硫酸基, 亞硫酸基, 炭酸基), and 3價の基 (磷酸基, 硼酸基) with their respective symbols and structural diagrams.

4. 示性式 化學式に於て如何なる基が含まるるかを表は

す式を示性式と稱す。これ基は物質の呈すべき反應を表示せる記號たるを以て、此式を一見して略其性質を推知し得べければなり。例へば水の分子式はH2Oにして、其示性式はH(OH)なり。

凡そ一物質を分析して其組成を定むるを得ば、直に之を實驗式にて表はし、次に分子量を定めて分子式を求め、更に反應を検して後、之を示性式若しくは構造式にて表はすを常とす。かるが故に構造式は一物質の組成、分子量及び性質を示す最も完全なる化學式なりと知るべし。今一二の物質を例にとりて此四式を示すに次の如し。



5. 摘要 シアン基

分子式	名稱	製法	性質	用途
C ₂ N ₂	シアン (Cyanogen)	炭素と窒素とを高温にて化合せしむ。	可燃性の氣體。	—
HCN	シアン化水素 (Hydrogen Cyanide) (青酸)	KCN を H ₂ SO ₄ にて分解す。	無色、可溶性、有毒の液體。	醫藥。

定義

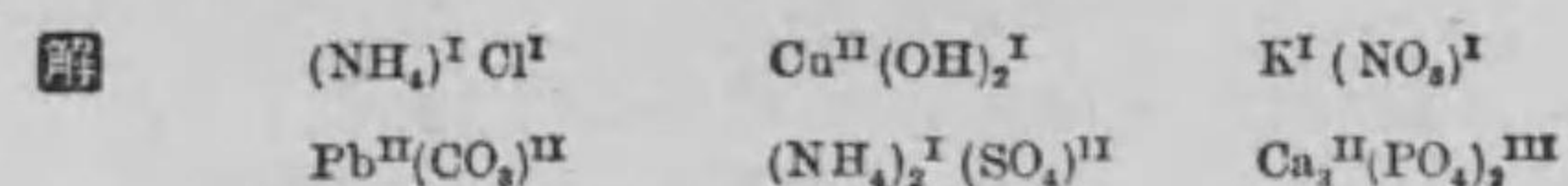
基(根) (Radical)	化學變化に際し分解することなくして一化合物より他の化合物に入る原子團なり。
示性式 (Rational formula)	如何なる基が含まるゝかを表はせる化學式をいふ。

6. 問題 1.* 實驗式、分子式、示性式、構造式の區別を説明すべし。 (111, 133, 163 頁)

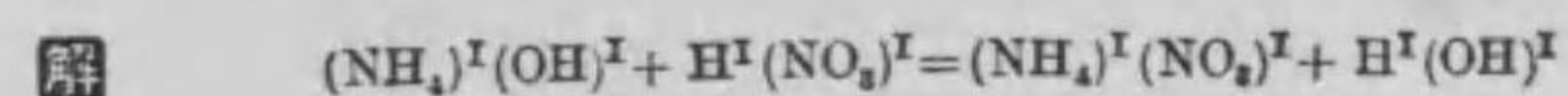
2.* 基とは何ぞ。 (162 頁)

3. 元素及び基の價を知りて次の各物質の化學式を作れ。

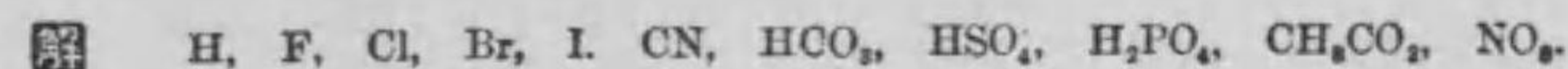
鹽化アムモニウム 水酸化銅 硝酸カリウム 炭酸鉛
硫酸アムモニウム 燐酸カルシウム



4. 水酸化アムモニウムに硝酸(HNO₃)を加ふれば、硝酸アムモニウムと水とを生ずることを方程式にて示せ。



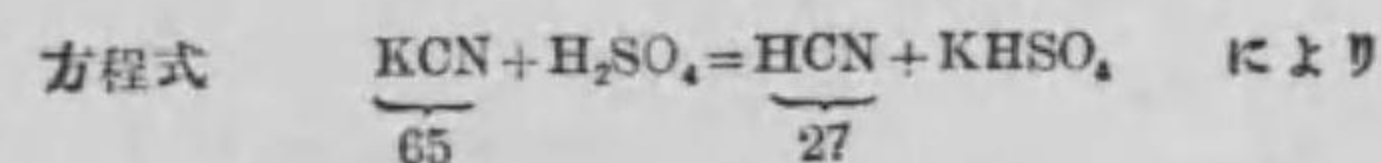
5. 一價の非金属及び一價の基を列挙せよ。



6.* 100 分中 2 分の HCN を含むシアン化水素の水溶液 250 瓦を得るには幾瓦のシアン化カリウムを要するか。

解 求むる水溶液中の HCN の量は

$$250 \text{瓦} \times \frac{2}{100} = 5 \text{瓦}$$

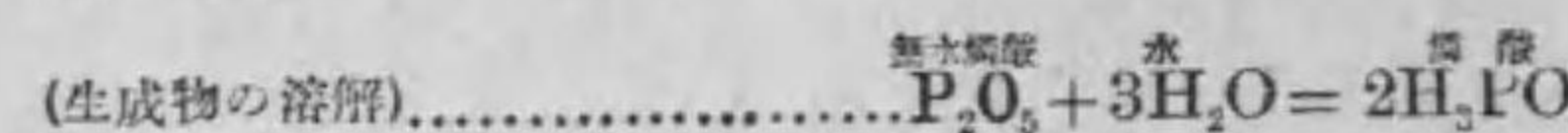
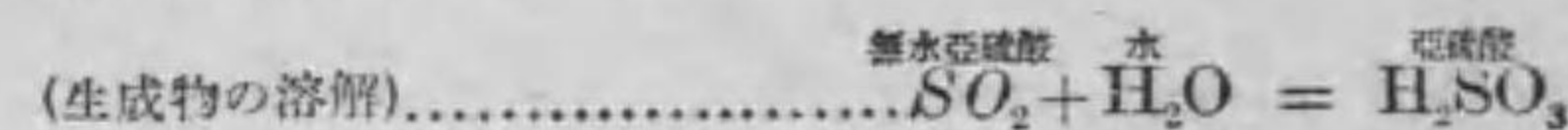
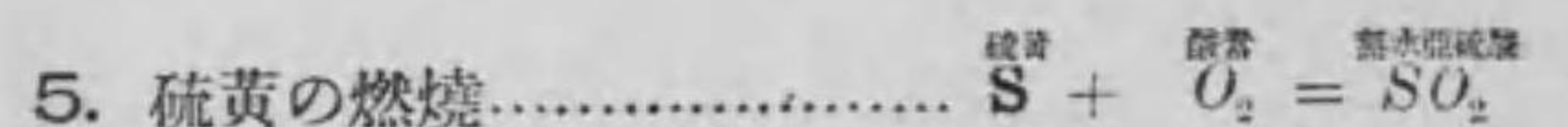
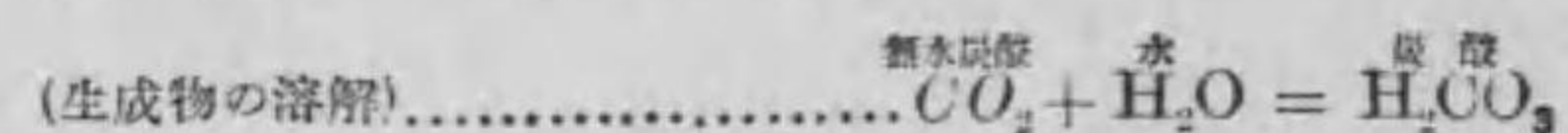
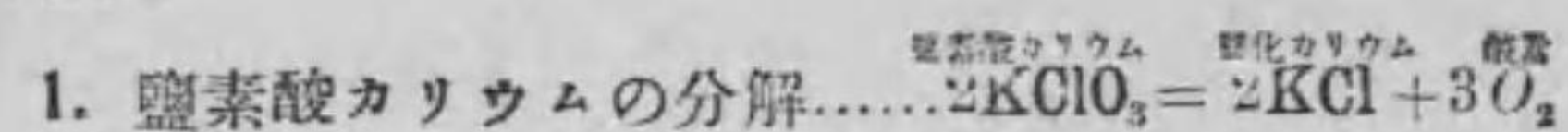


$$\text{KCN の量} = 5 \text{瓦} \times \frac{65}{27} = 12 \text{瓦} \quad \text{答 12 瓦}$$

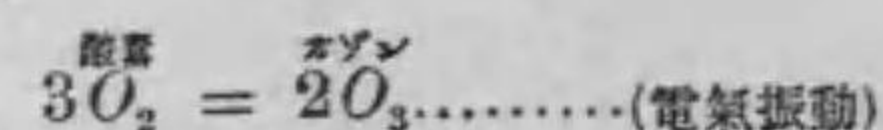
第二章 二價元素

第一節 酸素

1. **酸素** $【O_2】$ 酸素の反応を表はす主なる方程式は下の如し。

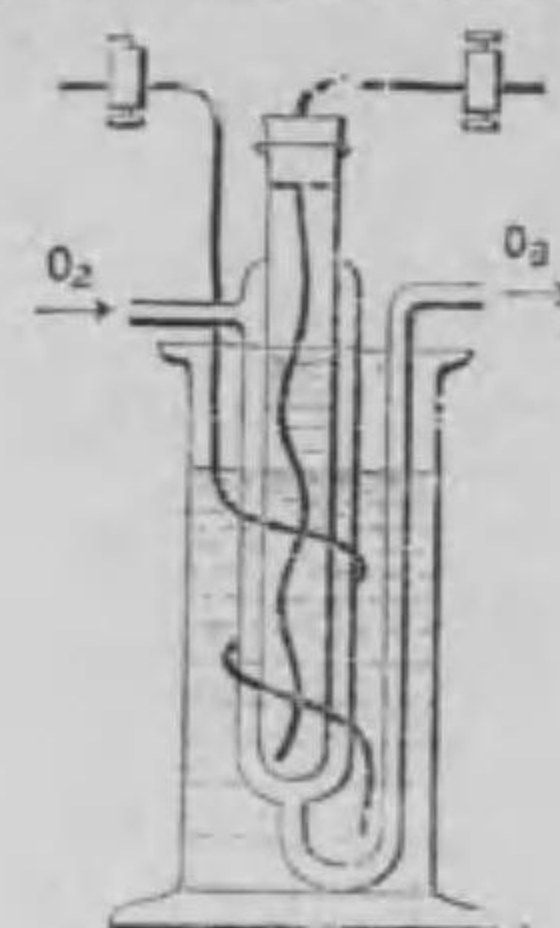


2. **オゾン** $【O_3】$ 《製法》酸素は電気振動の影響を受けオゾンと稱する物質に變ず。



(1) 酸素に関する詳細は第6頁を参照すべし。

(2) オゾンは臭の義なり。



第58圖—電気振動により酸素をオゾンに變ず。

第58圖の如く二重になれる管の内外にある稀硫酸に、感應コイル⁽¹⁾によりて起る一種の強烈なる電氣を與へつつある間は其二重の壁間に一種の電氣的變化を呈するを以て、此處に酸素を通ずれば其一部⁽²⁾はオゾンに變じ、酸素と混じて出て來る⁽³⁾。

《生成》オゾンは又、(1) 黄燐を半ば水に沈

め置くと、(2) 松杉の樹脂が酸化するとき、

(3) 水の蒸發するとき、(4) 弗素が水を分解す

るとき、(5) 過マンガン酸カリウムに濃硫酸を加ふるとき、(6) 雷

鳴の時などに於て生成するものにして、上の數種の場合は自然界

に絶えず行はるるがため、大氣は常に微量のオゾンを含有す。

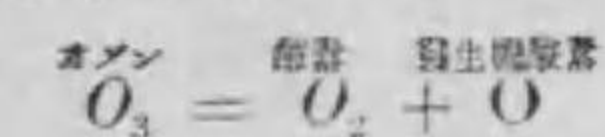
《物理的性質》オゾンは所謂なま臭き臭ひある無色の氣體にして、

僅かに水に溶解す。液狀空氣を以て之を冷却すれば、濃青色の液

狀オゾンに變ず。

《化學的性質》オゾンは酸化せらるべき物質の存在に於て、容易に酸

素と發生機⁽⁴⁾の酸素とに分解して、



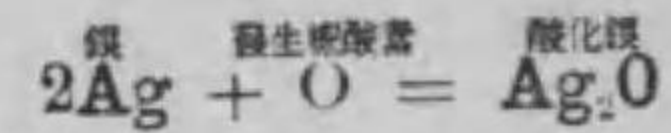
他物質を烈しく酸化す。例へば銀箔はオゾン中に於いて褐色の

(1) 感應コイルは電氣振動を生ぜしむる器械にして、兩極間の電位差は3000—6000ボルトなり。オゾン管の二重壁間に起る現象を又無聲の放電ともいふ。

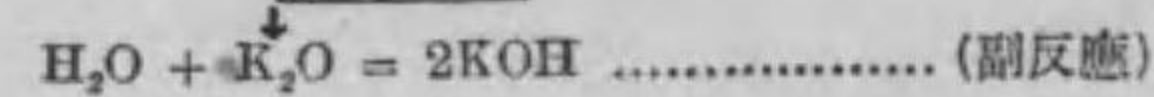
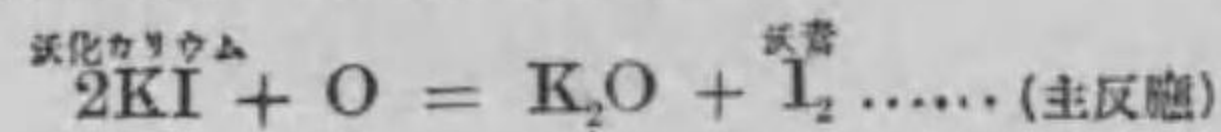
(2) 稀硫酸は電導體として用ひらるゝのみならず、此變化により發生する熱を吸收してオゾンの分解を防ぐ作用をなす。

(3) 發生機の酸素(O)とは原子の状態にある酸素なりと考へらる。而して原子は遊離し得るものにあらざるが故に直に他の原子と結合するなり。

酸化銀に變じ、



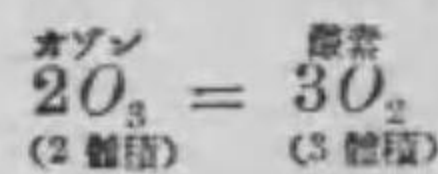
沃化カリウムは酸化せられて沃素を遊離す。



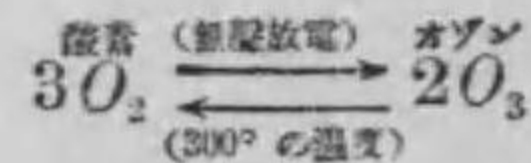
而して沃素は澱粉に遇ひて藍青色を呈するが故に、上の反應に基き沃化カリウムを混じたる澱粉にて濡せる紙はオゾンの鑑識に用ひらる。

《用途》オゾンは其強力なる酸化性を利用し、飲料水の殺菌、繊維及び澱粉の漂白、香油の製造等に使用せんがため、盛に電氣的方法によりて製出せらる。

3. **同素體** オゾンを 300° 以上に熱したる硝子管を通過せしむれば、悉く變じて酸素となる。



又オゾンは逆に酸素より製出せらるるが故に、



オゾンと酸素とは同一元素なること明らかなり。然るにオゾンは酸素に比し、密度に於て 1.5 倍大なるのみならず、化學作用も亦著しく強烈にして之を酸素と同物質なりとするを得ず。かく同一

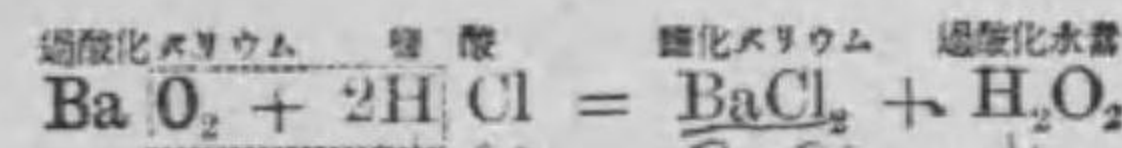
(*) 此紙を沃化加里澱粉紙と稱し、實驗室測候所に於て常にオゾンの検出に用ふ。
 (**) 此方法によるときは微菌は酸化して死滅し、且オゾンは酸素となりて逸出して何等有毒物を残さざるの利あり。

元素にして全く性質の異なるものを同素體と稱す。而して同素體の特徴は、

- (1) 其等が互に變遷し得らるること、
- (2) 其等の同一量を夫々他物質の同一量と反應せしむる時は何れも同じ物質の同一量を生ずること、

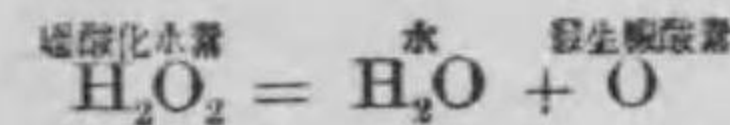
とにあり。オゾンと酸素とは上の如く互に變遷し得らるるのみならず、其一定量が他物質例へば炭素の一定量を酸化して無水炭酸の一定量を生ずること酸素に於けると等し。

4. **過酸化水素** $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 《製法》酸素と水素とは水の外、過酸化水素と稱する化合物を生ず。此物質は過酸化バリウムに稀鹽酸を作用せしめて製せらる。



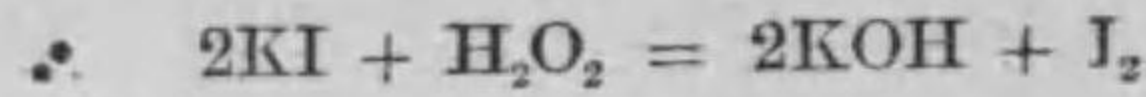
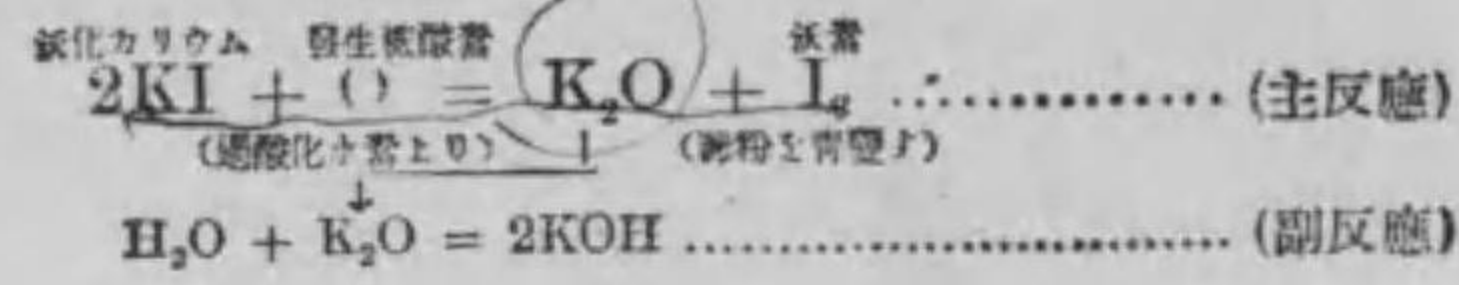
過酸化水素は又、水の蒸發によりて自然に生成するものなり。

《性質》過酸化水素は無色粘稠の液にして、1.5 の比重を有し、酸化せらるべき物質の存在するか、或は觸媒の作用によりて容易に酸素を放出す。

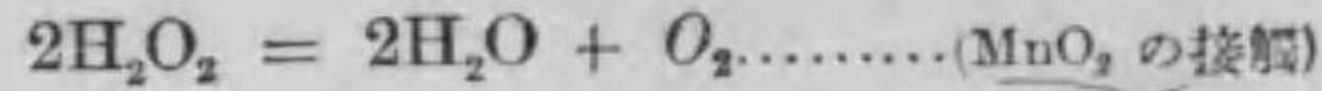


(*) オゾンは 3000° 以上に於て安定なる元素にして、酸素は常温に於て安定なる元素なり。
 (**) オゾンの酸素と性質を異にせるは其含有せる化學的エネルギーの量の多少にあり。
 (10) BaO は酸化バリウム、BaO₂ は過酸化バリウム。
 (11) 無水過酸化バリウムは硫酸に作用し難きにより、此變化には硫酸を用ふるは不可なり。

故に亦オゾンの如く沃化カリウム澱粉紙を青變し、



二酸化マンガンを逢ひて分解し、盛に酸素を發生す。



〔用途〕過酸化水素の用途はその發生機の酸素の酸化作用にあり。而も其液體なるがため取扱上の便あることに於て大にオゾンに優るのみならず、一方に於て漂白作用鹽素の如く強盛ならざるが故に、鹽素に耐へざる象牙、羽毛、海綿等の漂白に最も多量に供せらる。此目的に向つて過酸化水素は 30% 水溶液としてパラフエンを布ける硝子壇に貯へ、之を 3% に稀釋して使用するを常とす。此物は又黒變せる油繪の復色に用ひ、或は糖尿病、癩癩、皮膚病、創傷等に藥用す。又彼の所謂木綿晒しと稱し綿布を草原に擴げ、絶えず水を打ちて漂白せしむるは、水の蒸發により生成せる過酸化水素の漂白性を利用するに外ならず。

5. 摘要 酸素 O=16.00, 分子式 O₂, 原子價 2. 第 12 頁参照

(12) 此液は Perhydrol と稱せらる。
 (13) 壇内をパラフエンにて被ふは硝子が過酸化水素の分解を促す作用を防がんがためなり。
 (14) 油繪具の黒色 (SPb) に變じたるものを過酸化水素にて酸化して白色 (PbSO₄) とすなり。

分子式	名 稱	製 法	性 質	用 途
O ₂	酸 素	(12 頁)	—	—
O ₃	オゾン (Ozone)	酸素に電氣振動を作用せしむ。	殆んど無色の氣體。惡臭あり。酸化作用を呈す。	飲料水の消毒。
H ₂ O	水	(34 頁)	—	—
H ₂ O ₂	過酸化水素 (Hydrogen peroxide)	BaO ₂ を HCl にて分解す。	無色粘稠の液體。酸化作用強し。	色素の漂白。醫藥。

定 義

同素體 (Allotrope) 含有するエネルギーの量の異なるがため其性質を異にする元素をいふ。

6. 問題 1.* オゾンに就き知る所を記せ。 (166 頁)
 2.* 發生機の元素とは如何なるものか。 (54, 167 頁)
 3.* 同素體を説明せよ。 (169 頁)
 4.* 過酸化水素の製法性質用途を説明すべし。 (169 頁)
 5.* 16.5° 735 耗の時の水素 2.21 立を完全に燃焼せしむるに要する酸素は幾瓦の鹽素酸カリウムより得らるるか。

與へられたる水素の標準状況に於ける體積は

$$2.21 \text{ 立} \times \frac{735}{760} \times \frac{273}{273+16.5} = 2.0 \text{ 立}$$

故に之を水に變ずるに要する酸素は其 $\frac{1}{2}$ 體積、即ち 1 立なり。故に鹽素酸カリウムの量は

方程式 $2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$ により

$$245 \text{ 瓦} \quad 3 \times 22.4 \text{ 立}$$

$$245 \text{ 瓦} \times \frac{1}{22.4 \times 3} = 3.6 \quad \text{答 } 3.6 \text{ 瓦}$$

6. 100 c.c. の酸素に電氣振動を與へたるに其體積 99 c.c. に減じ、之をテレピン油に通じて生成せるオゾンを吸収せしめたるに、97 c.c. の酸素を残留せり。オゾンの分子式を作れ。

【解】 オゾンに変化せる體積 = 100c.c. - 97c.c. = 3c.c.

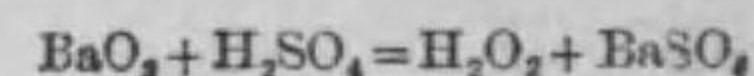
生じたるオゾンの體積 = 93c.c. - 97c.c. = 2c.c.

即ち 3c.c. の酸素は收縮して 2c.c. のオゾンに變じたるにより、オゾンの密度は酸素の $\frac{3}{2}$ 倍なり。故に

オゾンの分子量 = $32 \times \frac{3}{2} = 48 = 16 \times 3 = 0$ 。 答 O_3

7. 過酸化水素の 3% 溶液 200 瓦を製するに要する原料幾何。

【解】 200 瓦の溶液中には $200 \times 0.3 = 60$ 瓦の過酸化水素を含有するにより、次の方程式より二原料の重量を得。但し鹽酸の代りに硫酸を用ひたり。



答 過酸化バリウム 300 瓦, 硫酸 178 瓦。

第二節 硫 黃

1. 硫黃の物理的性質 【實驗式】 [S] 1. 固狀の硫黃

硫黃は常溫に於て黄色の脆弱なる塊をなし、極めて良好なる不電導體なり。故に之を毛布にて摩擦するときは容易に發電して、輕き物體を吸引する性を帯ぶるに至る。硫黃は水と振盪するも毫も溶解せざれども、硫化炭素には黄色を呈して容易に溶解す。而して硫黃は溫度の高低に従つて次の三種の同素體を成す。

【八面硫黃】硫黃の硫化炭素溶液を時計皿に移して放置するときは、硫化炭素は揮發して美麗なる黄色斜方八面體に結晶せる硫黃を残留す(有色結晶圖参照)。之を八面硫黃或は斜方錐硫黃と稱す。此物は 2.07 の比重、115° の融點を有し、硫黃の常溫に於ける最も

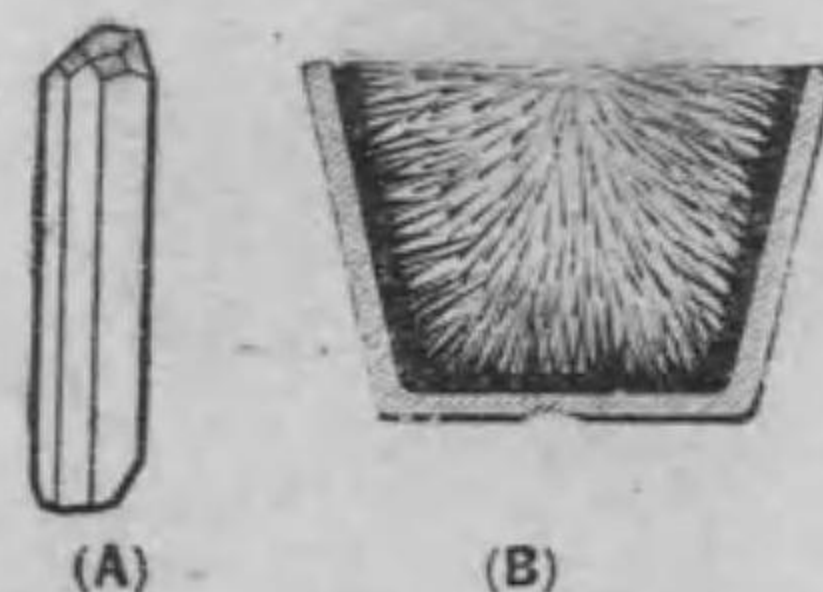


第 59 圖—硫黃の八面(斜方錐)結晶。

(1) 硫化炭素は其 $\frac{1}{2}$ 量の硫黃を溶解す。

安定なる形態なりとす。随つて硫黃の天然に産出するもの、及び永く放置せるものは何れも此形態を取る。八面硫黃を 95° 以上に熱すれば透明度を失ひ、稍暗色にして脆弱なる針狀結晶の形態に變ず。

【針狀硫黃】針狀硫黃は針狀に結晶(或は柱狀の結晶ともいふ)し、硫黃の高温に於て安定なる一形態なるが故に、熔融せる硫黃を凝固せしむるにあたり常に之を生成す。(2) よつて今硫黃を坩堝に入れて熔融し、放冷して其表面に生ずる皮膜が中央に於て合せんとするをうかべ、器を傾けて内部の硫黃を流出せしむるときは、坩堝の内壁に黄褐色針狀結晶の叢生するを見るべし(有色結晶圖参照)。此硫黃は單に結晶形に於て八面硫黃に異なるのみならず、かれ



第 60 圖—硫黃の針狀結晶 (A)、及びそれが坩堝に叢生する狀 (B)。(3)

よりも比重稍小にして (1.96)、融點稍高し (120°)。然れども此結晶は常溫に於ては不安定なるが爲め、放置すること久しきに亘れば、次第に破碎して小さき八面硫黃に變ず。

【ゴム狀硫黃】沸騰せる硫黃を急に冷却するときは、ゴム狀硫黃と稱せらるる彈性ある褐色の形態となる。その比重は 1.95 なり。此形態には定まれる融點なきが故に、熱すれば次第に粘稠を呈して

(2) 95° は八面硫黃と斜方硫黃との安定度の境なるが故に、此溫度は其遷移點と稱せらる。

(3) 坩堝内に針狀をなす硫黃は上圖 A の結晶を鑿き合はしたるものより成る。

七世塔の針狀硫黃



第61圖—沸騰せる硫黄を冷水に注ぎてゴム状硫黄を製す。

液状に變ず。ゴム状硫黄は常温に於て最も不安定なるを以て暫時にして彈性を失ひ、長時間の後には八面硫黄の黄色を呈するに至る。

2. 液状の硫黄 硫黄は其形態の何れたるを問はず、120°附近に於て流動し易き帶褐色の液體となり、更に温度を高むるに従ひて一旦著しく粘稠となり、次に再び流動し易き液に變じて沸騰を始む。かく温度の上昇に伴ひ内部摩擦を増加する液體は、他に多く其類を見ざるところなり。今是等の状態と温度との關係を見るに下の如し。

[温度]	(臨界) 120°	→ 250°	→ 300°	→ 445° (沸騰)
[状態]	流動し易し	粘性最大	流動し易し	氣化する
[色]	(黄色)	(褐色)	(黒褐色)	(黒褐色)

沸騰せる硫黄を冷却すれば、上の反對の順をとりて凝固し、針狀結晶を経て八面硫黄に復す。

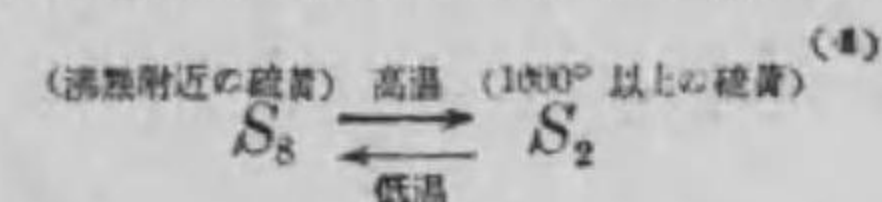
3. 氣状の硫黄 硫黄は 450° に於て黒褐色の蒸氣に變じ、其比重より測りたる分子量は 256 にして、分子式は

$$256 = 32 \times 8 = S_8$$

に相當するも、温度の上昇するに隨ひ氣體膨脹に關するシャルの定律の示す所よりも著しく膨脹し、1000° に至れば分子量は減じて 64 となる。故に其分子式は次の如く表はすを得べし。

$$64 = 32 \times 2 = S_2$$

これ比較的低温に於ける硫黄蒸氣が、温度の高まるに従つて解離するがためにして、其變化は略次の式にて記述せらる。

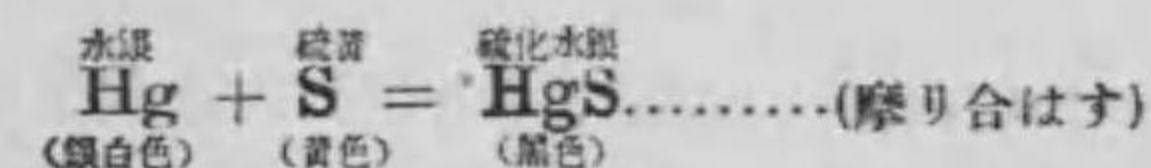


かく硫黄の分子式は其測定せし時の温度により異なるが故に、硫黄を表はすには單に實驗式 (即ち記號) S を用ふ。

2. 硫黄の化學的性質 【一般性】硫黄の化學的性質は概

して酸素に酷似し、常温に於て其作用著しからざるも、高温に至れば殆んど總ての元素と直接に化合して酸化物に相對する硫化物を生ず。

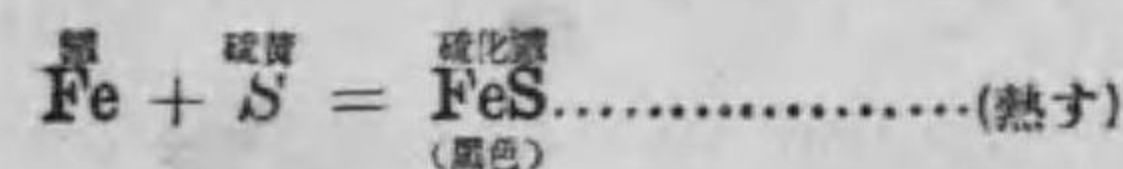
【水銀との化合】硫黄粉末を乳鉢にとれる水銀に混和し(重量比1:6)、乳棒を以て摩り合はすときは黑色の硫化水銀を生じ、



【銀との化合】銀も亦常温に於ても硫黄と化合して、黑色の硫化銀を生ず。

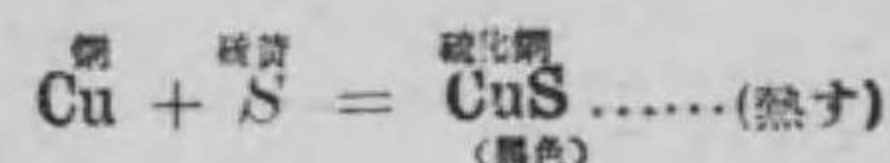


【鐵との化合】硫黄の高温に於ける化合力は甚だ強盛なるを以て、硫黄蒸氣中であつては往々諸物質の燃焼するを見る。今鐵粉と硫黄とを Fe:S の比に混じたるものを試験管に入れて熱すれば、鐵は烈光を放ちて燃焼し、黑色固狀の硫化鐵を生ず。

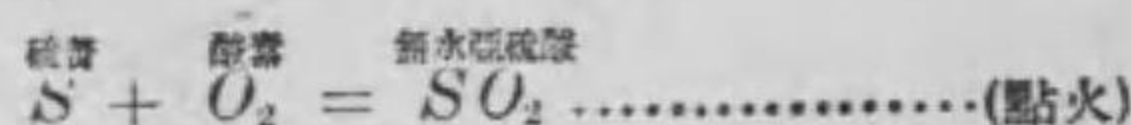


(4) 實際は S₈→S₆→S₄→S₂ の順を通る様なり。

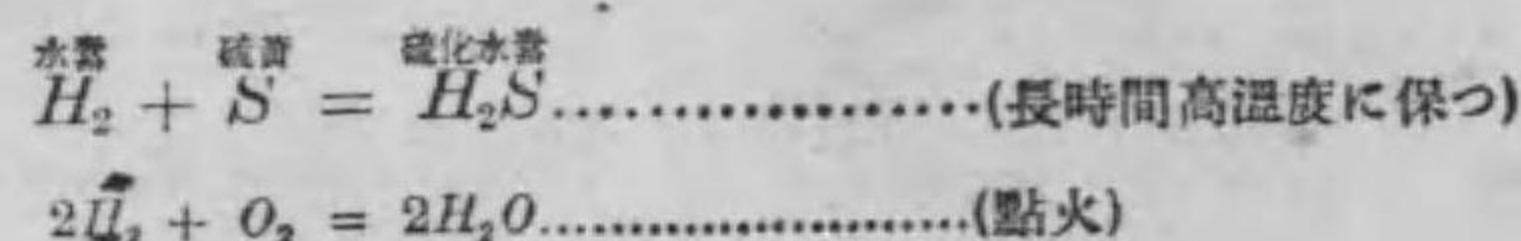
【銅との化合】硫黄の蒸氣中に銅(銅線或は銅粉)を入れるれば、直に燃焼して黑色脆弱の硫化銅に變ず。



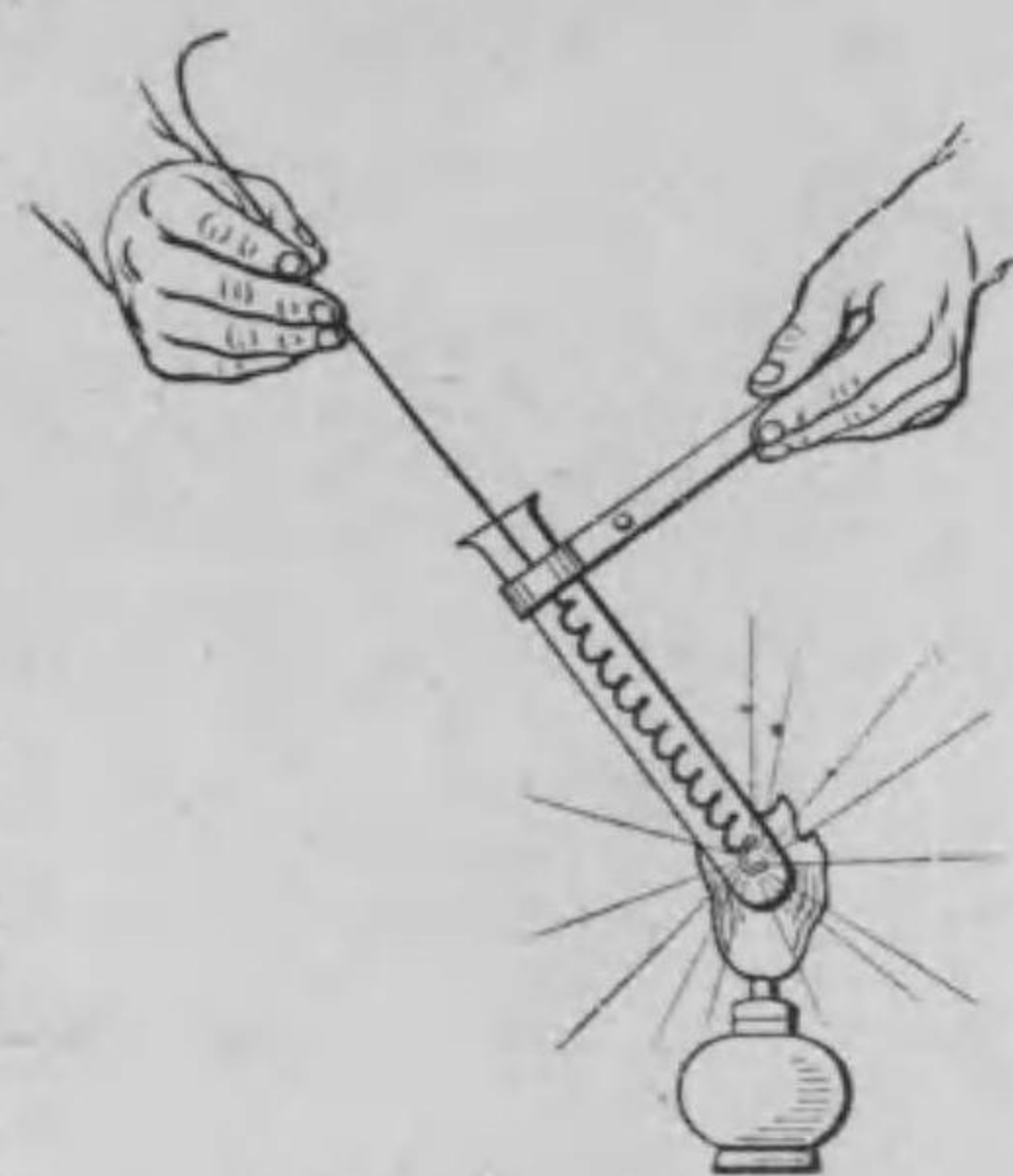
【酸化】硫黄の發火點は 260° 附近にあるが故に、融解して粘稠となれる硫黄(250°以上)は空氣に觸るるや忽ち青色の焰を揚げて燃焼し、無水亞硫酸と稱する惡臭の氣體に變ず。



【水素との化合】硫黄の酸素と異なるべき性質は、酸素は高温に於て極めて容易に水素と化合するに反し、硫黄は長時間高温に保つにあらざれば此反應を起さざるにあり。然れども其生成物たる硫化水素の分子式は、酸化水素即ち水の分子式に相對應す。



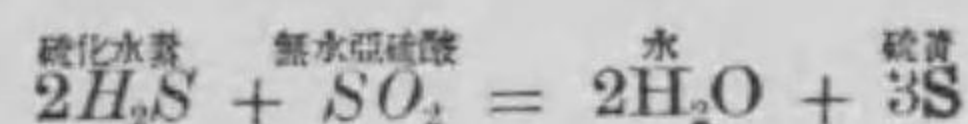
3. **硫黄の用途** 硫黄の主なる用途は、之を燃して無水亞硫酸となし、硫酸製造、麥酒樽或は船倉等の消毒及び漂白用となすにあり。なほ硫黄は可燃性を利用してマツチ、花火、火薬等の原料となし、金屬と化合せしめて硫化水銀(朱)、硫化鐵の製出に供



第 62 圖—硫黄の蒸氣中にて銅線を燃焼す。

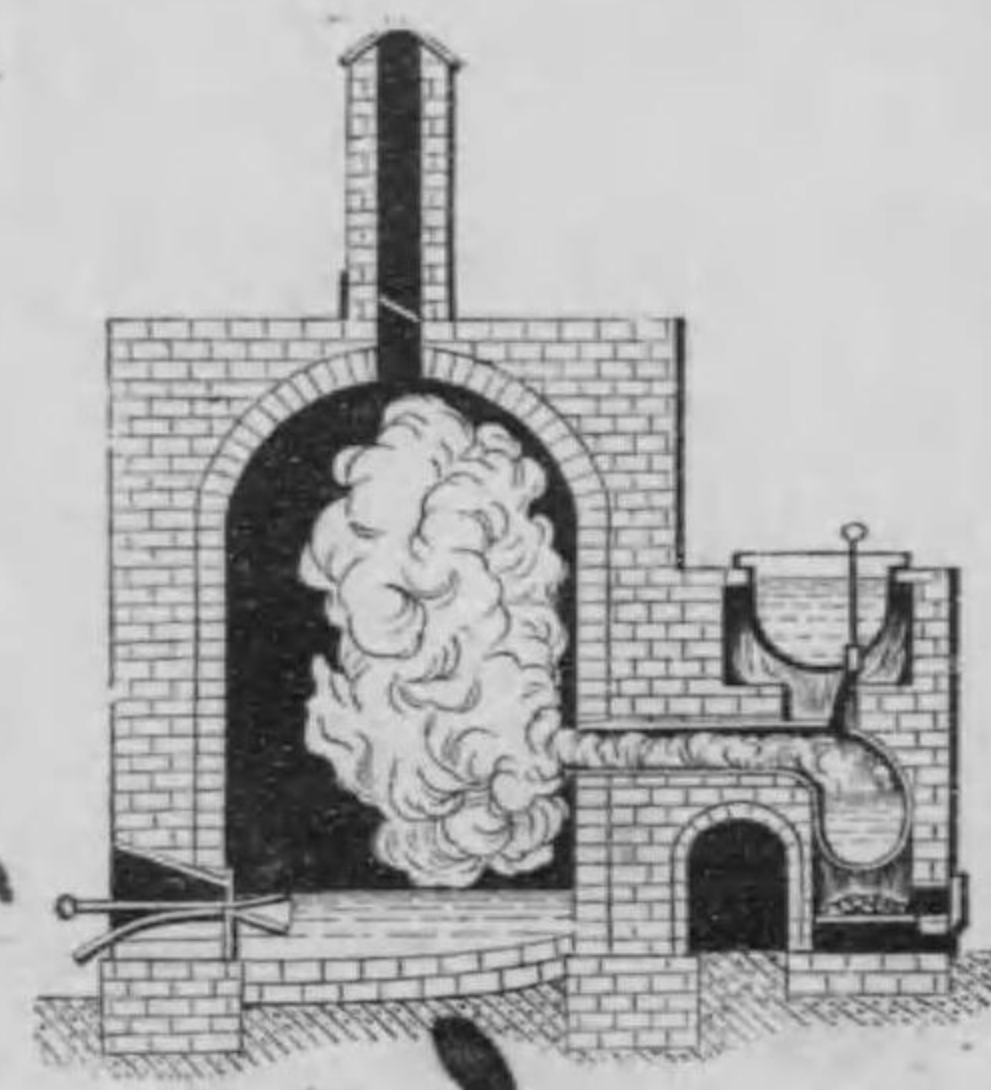
し、其物理的性質を應用し電氣器械の製作、彈性ゴム⁽³⁾の製造等に用ひらる。又粉末狀の硫黄は皮膚病に塗布し、或は緩かなる下劑として醫藥に用ふ。

4. **硫黄の産出** 硫黄は頗る金屬と化合し易き性を有するにより、銅(CuFeS₂)、銀(Ag₂S)、鐵(FeS₂)、亞鉛(ZnS)、鉛(PbS)、水銀(HgS)等の鑛石となり、又炭素、酸素、水素、窒素等と化合して、廣く生物體(蛋白質、芥子)を形成す。斯る化合し易き硫黄が高温なる火山地方に於て多量に遊離するは火口より噴出せる硫黄化合物なる硫化水素と無水亞硫酸とが互に相反應せる結果なりと推知せらる。



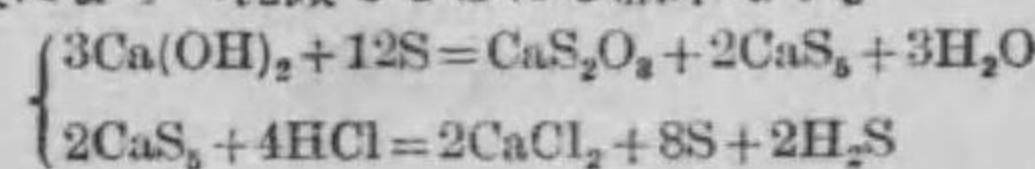
5. **硫黄の精製** 硫黄は火口に堆積せるものを採集し、

其熔融し易く、且氣化し易き性を利用して之を精製す。即ち先づ粗なる硫黄塊を積みて點火すれば、其一部の燃焼によりて發する熱の爲めに硫黄は融解して之に混ぜる土砂より分離するが故に、更に之を鐵製のレトルトに容れて強熱して氣化せしめ、其蒸氣を廣大なる煉瓦室に送り



第 63 圖—蒸溜法によりて硫黄を精製す。

(3) 外用には硫黄華を用ひ、内用には沈降硫黄を用ふ。後者は石灰水に溶解せる硫黄を鹽酸によりて沈澱せしめたる細末なり。



(4) 硫黄の主産地は本邦各地、伊太利シシリ-島等なり。

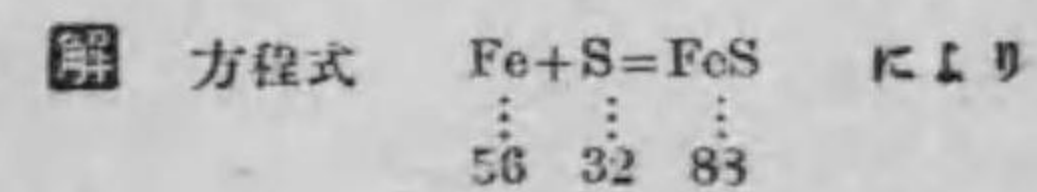
て冷却せしむ(第63圖)。此際壁面に凝固する細微なる硫黄末を名づけて硫黄華と稱す。然れども蒸溜室が硫黄の融點以上に温まりたる後は硫黄は液状をなして床上に溜まるが故に、之を木製の鑄型に注ぎて棒状を附與せしむ。かく製したる硫黄は主として八面硫黄と同性質を有す。⁽⁵⁾

6. 摘要 硫黄 S=32.07, 分子式 S₂→S₈, 原子價 2, 比重 2, 融點 113°—120°, 沸點 444.5°

同素體	結晶形	製法	色	比重	融點	安定度	溶解
八面硫黄	斜方八面體	溶液より品出	黄	2.07	115°	95°以下にて安定	CS ₂ に可溶
針狀硫黄	單斜方柱狀	融體より品出	黄褐	1.96	120°	95°—120°にて安定	同上
ゴム狀硫黄	無定形	融體の急冷	褐	1.95	不定	不安定	CS ₂ に不溶

分子式	名稱	製法	性質	用途
S ₂ →S ₈	硫黄 (Sulphur)	天然に存在す。	黄色の結晶。蒸氣は赤褐色。高温に於て酸素、金属と化合す。	無水亞硫酸、硫酸、硫化鐵、朱の製造。醫藥。電氣器械、ゴムの製造。

- 7. 問題**
- 1.* 硫黄の同素體をあげよ。(172頁)
 - 2.* 硫黄の性質及び用途を説明すべし。(172, 176頁)
 3. 100 瓦の硫化鐵を製するに要する原料各幾何。

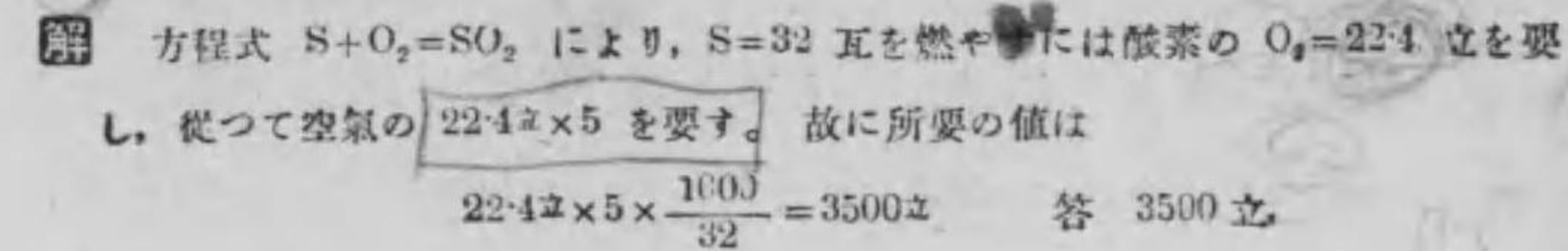


⁽⁵⁾ 硫黄は又 $3FeS_2 = Fe_3S_4 + 2S$ の如く黄鐵礦を熱して製す。

$$\begin{aligned} \text{鐵} & \dots\dots\dots 100 \text{瓦} \times \frac{56}{88} = 63.6 \text{瓦} \\ \text{硫黄} & \dots\dots\dots 100 \text{瓦} \times \frac{32}{88} = 36.4 \text{瓦} \end{aligned}$$

答 鐵 63.6 瓦, 硫黄 36.4 瓦

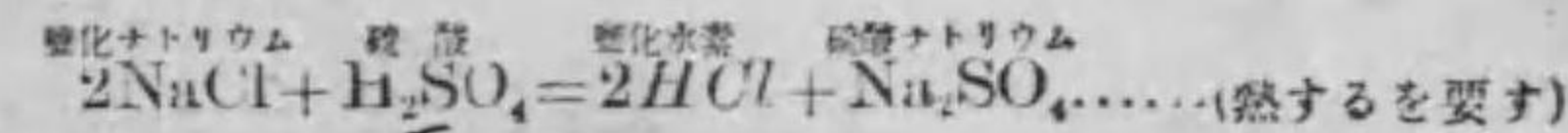
4.* 硫黄 1 キログラムを完全に燃焼するには標準状態に於ける空気が幾立を要するか。



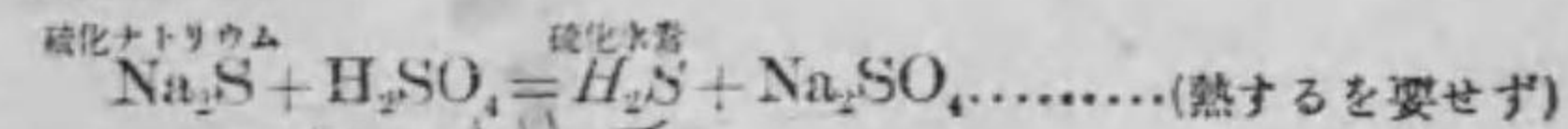
第三節 硫化水素 無水亞硫酸

1. 硫化水素の製法 【H₂S】硫黄と 1 價非金属との化合物中最も主要なるは水素化合物にして、之を硫化水素 (H₂S) と稱す。此物質は其成分元素の直接化合によりて生ぜしむること稍困難なるを以て(第 176 頁)、或る硫化金属に稀硫酸を作用せしめて製出す。この反應は鹽化金属に硫酸を作用せしめて鹽化水素を製出せし場合に類似す。即ち

(1) 鹽化水素の製取



(2) 硫化水素の製取



(3) 硫化水素の製取(實驗場)



⁽²⁾ 硫化金属中酸に可溶なるものは何れも此目的に適し、硫酸は濃硫酸を 5 乃至 7 倍重量の水にて薄めたるものを用ふ。

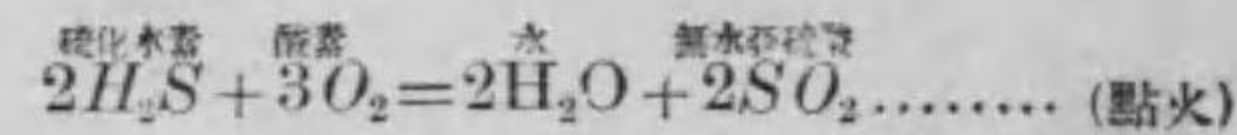
實際は上の第(3)の方程式に示す如く、硫化ナトリウムの代りに硫化鐵を用ふ。之れ後者の廉價なるに由るなり。

硫化水素を實驗用に供せんには、キップの装置(第22, 181頁)にて之れを製するを便なりとす。

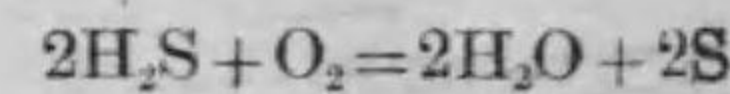
2. 硫化水素の性質 《性状》硫化水素は無色の氣體にして、腐卵の如き惡臭と甚だしき毒性とを有し、之を吸入すること暫時にして烈しき頭痛眩暈を催さしむ。此氣體の分子式は H_2S なるが故に、殆んど酸素と同じ密度を有するを知るべし。硫化水素も亦他の諸氣體の如く、冷却して液狀或は固狀に變ずるを得。

《溶解》硫化水素の溶解度はハロゲン化水素に比しては著しく小にして、水は其3倍體積の硫化水素を溶解するに過ぎず。此溶液は酸性反應を呈すれども、ハロゲン化水素の水溶液に比しては大に弱し。故に之を硫化水素水と稱し、硫化水素酸と稱せず。

《酸素と化合》硫化水素に點火するときは燃焼して、其硫黄成分は無水亞硫酸となり、水素成分は水となる。



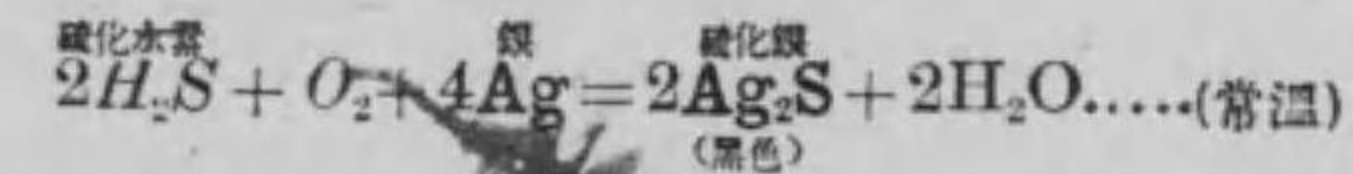
若し此場合に於て空氣の供給不十分なるか或は又硫化水素水が空氣中に放置せられて自然に酸化するときには、硫黄の一部は酸化せずして遊離析出すべし。^(*) 即ち、



(*) 即ち硫黄成分とするが故に腐敗して硫化水素を發生するなり。

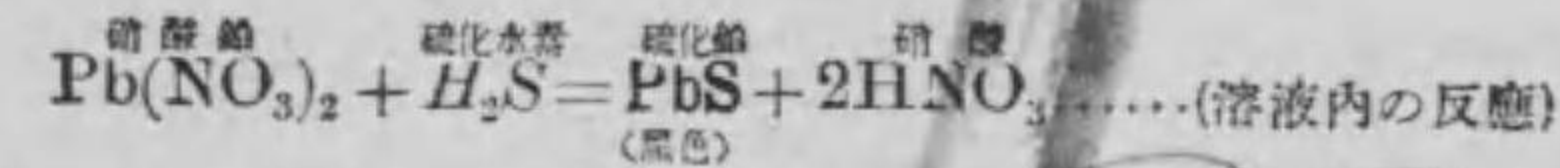
(*) 此ハロゲン化水素は、硫化マンガン或は酸素のために酸化せられてハロゲン化水素となりたり(181頁)。

此反應は硫黄と化合し易き物質、例へば銀の存在に於て一層容易に進行す。温泉場に於ける銀屏風、或は鶏卵の料理を取扱ふ銀匙の黑色に變ずるはこれがためなり。



硫化水素の屢々還元劑として用ひらるるは上の如く酸素と化合し易きに由るなり。

《硫化金屬の沈澱》硫化水素は或る鹽類の水溶液より硫化金屬を沈澱せしむ。例へば硝酸鉛の溶液に硫化水素を通ずれば、黑色の硫化鉛を沈澱するが如し。



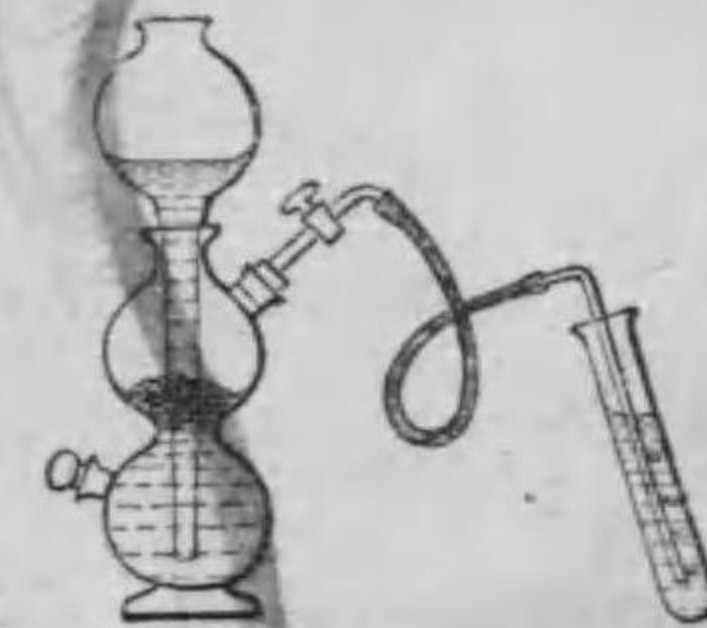
《鑑識》硫化水素は其臭氣と、鉛鹽を以て濕せる白紙を黒變すること(上の反應)とによりて鑑識せらる。

3. 硫化水素の分析上の用途

硫化水素が鹽類の溶液より硫化金屬を沈澱せしむる性質は金屬の鑑識に於て極めて緊要なることにして、硫化水素の用途は専ら此反應に基けり。次に數種の實例を示さんに、

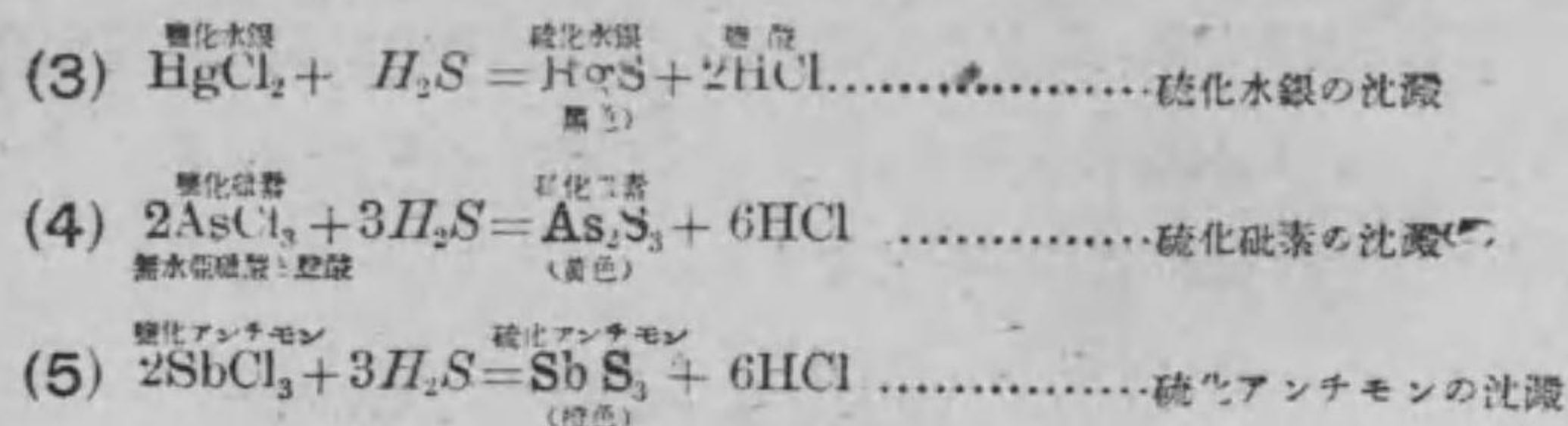
- (1) $2AgNO_3 + H_2S = Ag_2S + 2HNO_3 \dots\dots$ 硫化銀の沈澱 (黑色)
- (2) $CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4 \dots\dots$ 硫化銅の沈澱 (青色)

(*) 鉛白が温泉場にて黒變するは此種の反應なり。

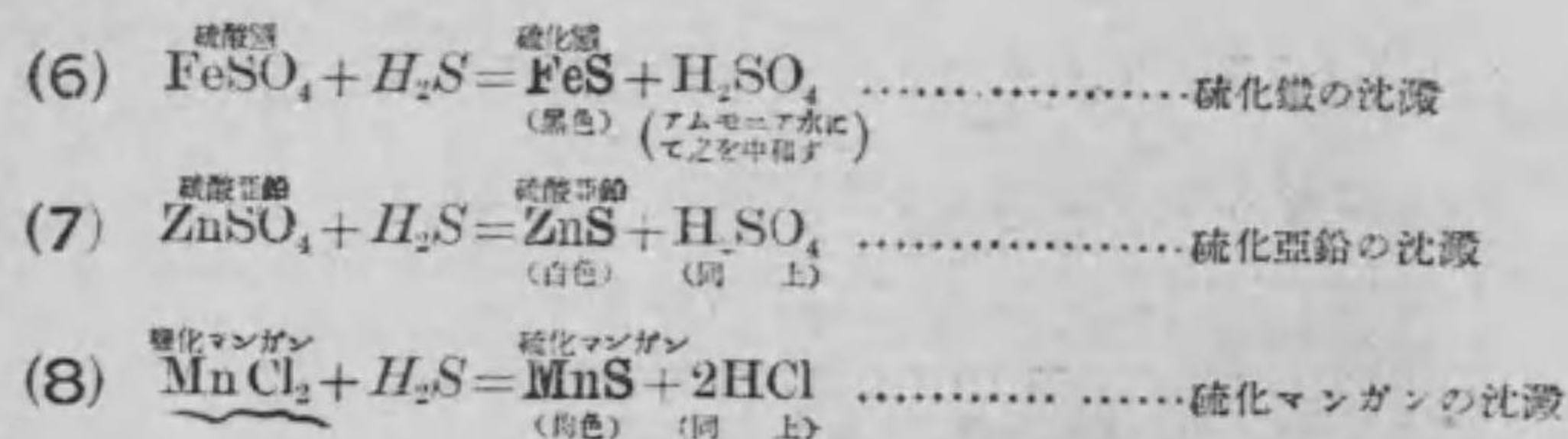


第64圖—鹽類溶液に硫化水素を通じて硫化金屬を沈澱せしむ。

鉛白の黒變



以上の諸反應に見る如く、鹽類の溶液に硫化水素を通ずれば硫化金属の外必ず酸(HNO₃, HCl等)を伴ひ生ずるを以て、若し生成すべき硫化金属にして酸に可溶なるものならんには勿論沈澱を生ずることなかるべし。鐵、亜鉛、マンガン等の硫化物は何れも後者に屬するを以て、之を沈澱せしめんには豫め溶液にアムモニア水を加へてアルカリ性となし以て反應に伴ひ生ずる酸を中和せしむるを要す。即ち、



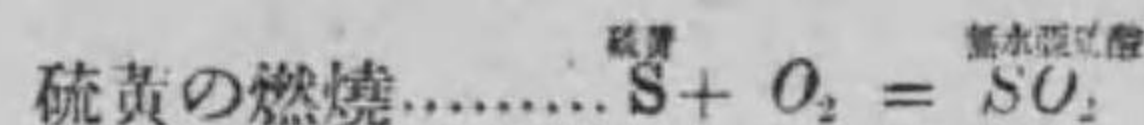
以上説く所により次の結論を得。

1. 硫化物が酸に不溶なる金属は其鹽類溶液中より硫化水素によりて沈澱(勿論硫化物として)せらる。
2. 硫化物が酸に可溶なる金属は其鹽類のアルカリ性溶液より硫化水素によりて沈澱(硫化物として)せらる。

○ 4. 無水亞硫酸の製法 【SO₂】 硫黄と2價非金属との化合物にSO₂及びSO₃なる組成を有する二種の酸化物あり。

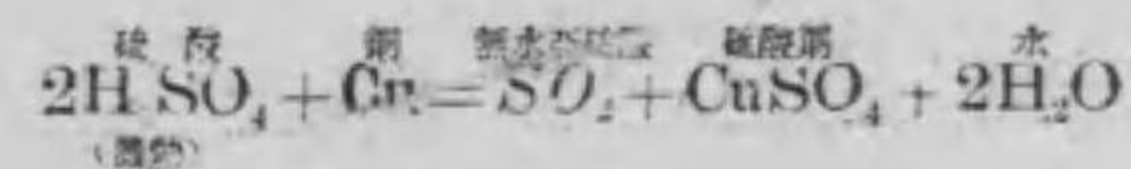
(5) 砒素、アンチモンは硫化水素に対し金属と同様の反應を呈す。

《硫黄の酸化により》硫黄或は硫化物が空氣中に於て燃焼するときは常に無水亞硫酸を生ず。



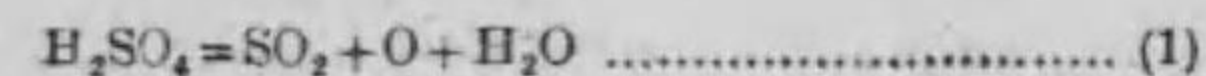
此二反應は何れも工業上大仕掛に行はる。

《硫酸の分解により》實驗室に於て無水亞硫酸を製する便法は銅を用ひて硫酸を分解するにあり。即ち濃硫酸に銅粒を加へて熱し、發生する無水亞硫酸を下方置換によりて捕集す(第51頁第35圖參照)。

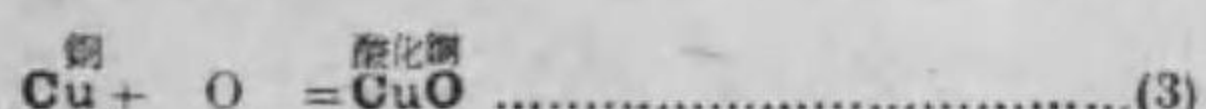
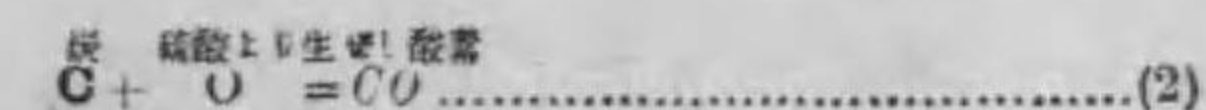


《上の變化の説明》濃硫酸が銅によりて分解せられて無水亞硫酸を發するは次の變化に基因するなり。

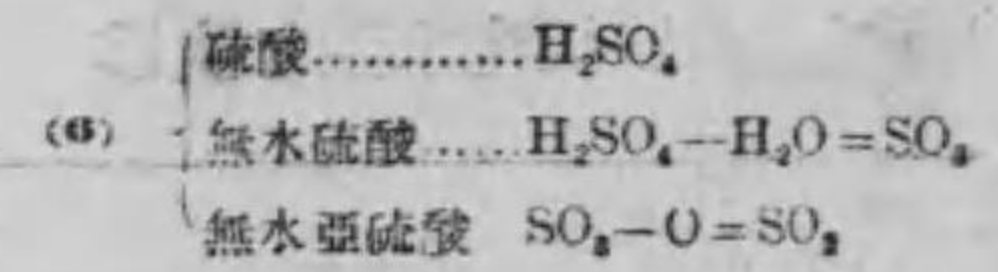
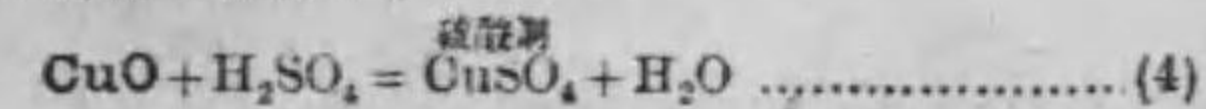
元來濃硫酸は高温に於ては無水亞硫酸と酸素と水とに分解せんとする傾向を有するものにして、



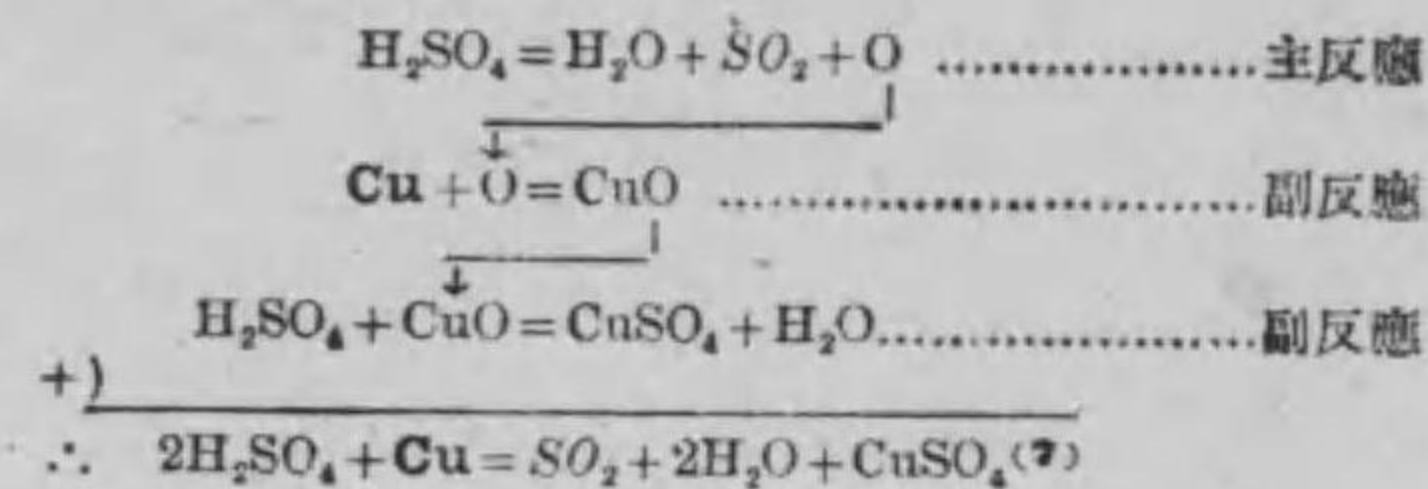
若し炭素或は銅の如き酸化せらるべき物質の存在するならば、此分解は一層容易に行はる。



故に濃硫酸に炭を加へて熱すれば(1)(2)の無水亞硫酸は酸化炭素を伴ふも、銅を用ふれば(1)(3)の生成せる酸化銅は揮發性なるを以て勿論氣體となりて發生することなく、直に硫酸の他の部分と化合す。

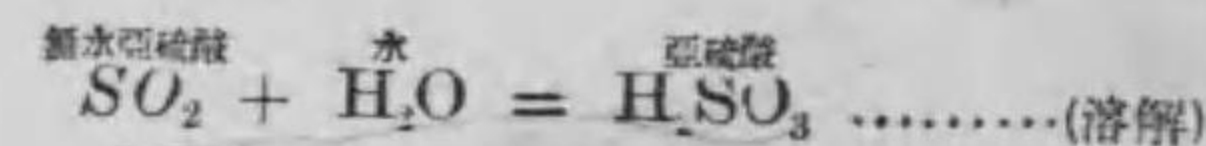


(1)(3)(4)の反應を纏むれば次の如し。



5. 無水亞硫酸の性質 《性状》無水亞硫酸は又、二酸化硫黄と稱せられ、SO₂なる分子式を以て表はさるべき、刺戟臭を有する無色の氣體にして、-8°に於て液化し、-73°に至り凝固して白雪狀に變ず。其液狀をなせるものは蒸發の際熱を吸収して-60°の低温を生ずるが故に、寒劑に使用せらる。

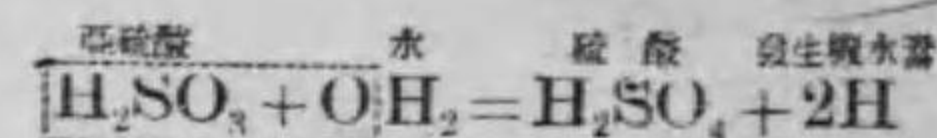
《溶解》無水亞硫酸を水に通ずれば、水1體積は此氣體の凡そ50體積を溶解し、強き酸性を呈する液を生ず。之れ亞硫酸と稱する物質を生ぜしが爲めなり。



而して、この亞硫酸は恰も炭酸の如く水溶液中に於てのみ存在し、熱すれば分解して無水亞硫酸を發生す。



《漂白作用》亞硫酸は水素と化合し易き物質の存在に於て、水を分解して硫酸となり、共存せる物質を水素化合物に變ぜしむ。

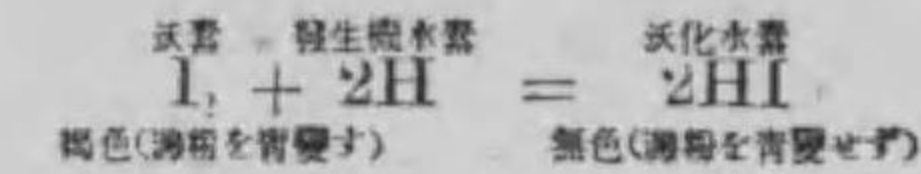


試みに沃素の水溶液に無水亞硫酸を通ずれば沃化水素を生じ。

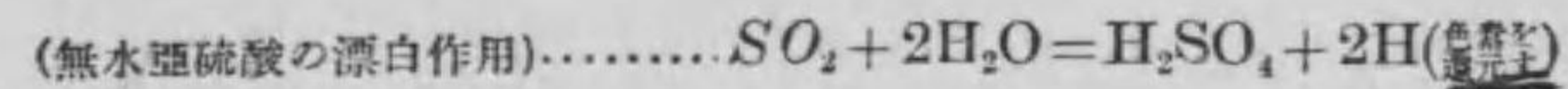
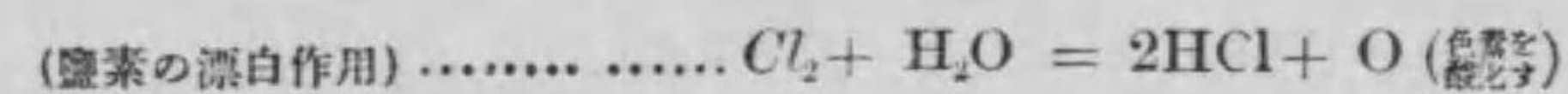
(7) 銅の代りに銀、水銀を用ふるも同様の反應を呈す。



第65圖一硫黄の燃焼により生ずる無水亞硫酸にて草花を褪せしむ。



濕へる植物性色素を無水亞硫酸の中に入れば還元せられて無色の化合物に變ず。故に無水亞硫酸は鹽素と同じく有効なる漂白劑なり。然れども其作用は上の如く發生機水素の還元に基づくにして、彼の發生機酸素の酸化に基づく鹽素の漂白作用と全然相反せり。



よつて無水亞硫酸にて漂白せる色素は水素を奪取する物質(Cl₂)は酸化劑(NO₂)に觸るときは忽ち復色し、空氣中に放置せらるること稍久しきに亘るも亦徐々に酸化せられて復色す。前の反應は漂白せしめたる赤色の草花を用ひて容易に試むるを得べく、後の反應は麥稈帽子に於て常に之を見る。

《生理作用》無水亞硫酸は烈しき毒性を有す。之れ恐らく上の還元作用によるるべし。無水亞硫酸の此性質は往々殺菌に利用せらるるも、反對に石炭の燃焼及び冶金工場に於ける鑛石(硫化物より成れる)の煅焼によりて生成せるものは農作物を枯死せしめ、人の健康を害すること大なり。

6. 無水亞硫酸の用途 無水亞硫酸は主に硫酸の製造及び鹽素漂白に耐へざる麥稈、布帛等の漂白に供し、又麥酒樽或

は船底の如き密閉し得べき場所の消毒、沃素酸ナトリウムより沃素を遊離せしむるに用ひ(第152頁)、又其液状をなせるは寒劑とす。

7. 摘要 硫化水素 融點 -86° , 沸點 -62° , 臨界温度 $+100^{\circ}$, 比重 1.19 (空氣=1)。無水亞硫酸 融點 -73° , 沸點 -8° , 比重 2.26 (空氣=1)。

分子式	名稱	製法	性質	用途
H_2S	硫化水素 (Hydrogen Sulphide)	FeS に H_2SO_4 (稀) を加ふ。	無色、(惡臭、有毒)の氣體。水に稍溶解し酸性を呈す。鹽類の溶液より硫化金屬を沈澱せしむ。	分析
SO_2	無水亞硫酸 (Sulphurous anhydride)	H_2SO_4 (濃、熱) を Cu を用ひて分解す。	無色刺戟臭有毒の氣體。水に稍溶解して酸性を呈す。液化し易し。還元性を有し漂白作用を呈す。	硫酸製造。沃素製造。漂白。消毒。寒劑。

- 8. 問題** 1.* 硫化水素の製法性質を述べよ。(179頁)
- 2.* 沃素が水素と化合する力は、硫黄が水素と化合する力より強しといふ。今沃素を水に入れ、之に硫化水素を通ずるときは如何なる反應を呈すべきか。
- 解** 沃素は沃化水素となり、硫黄を遊離す。
- $$I_2 + H_2S = 2HI + S$$
3. 鹽化鐵と鹽化銅との混合溶液中の銅と鐵とを分離せよ。
- 解** 溶液に硫化水素を通じて濾過すべし。この際銅の方は硫化銅となりて沈澱するが故に濾紙上に残り、濾液は鐵を含む。
- 4.* 無水亞硫酸の製法及び性質を示せ。(182頁)
- 5.* 硫黄を空氣中にて熱するとき、銅を濃硫酸と共に熱するときの反應を説け。(176頁, 183頁)

(*) 此問題は屢々入學試験問題として提出せられたるものなり。

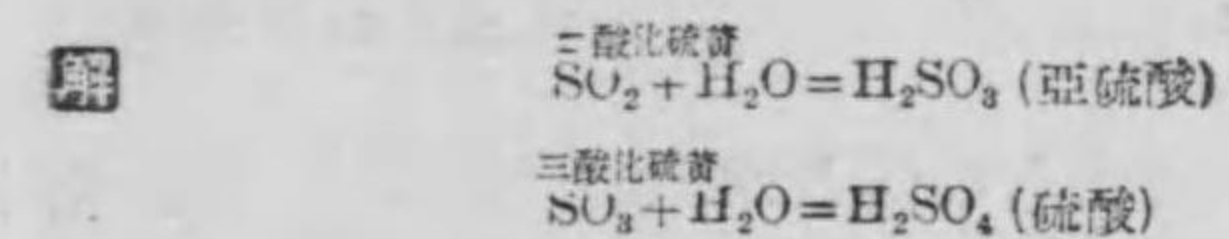
欠

2.* 硫黄の主要なる化合物四種をあげ各の分子式及び性質を述べよ。

解	(名稱)	(分子式)	(性 質)
(1)	硫化水素	H_2S	無色有臭の氣體にして、或鹽類の溶液より硫化金屬を沈澱せしむ。
(2)	無水亞硫酸	SO_2	無色刺戟臭の氣體にして、殺菌性を有し、又漂白性を有す。
(3)	硫酸	H_2SO_4	196頁を見るべし。
(4)	硫化鐵	FeS	黑色の塊にして、鹽酸に逢ひて硫化水素を發す。

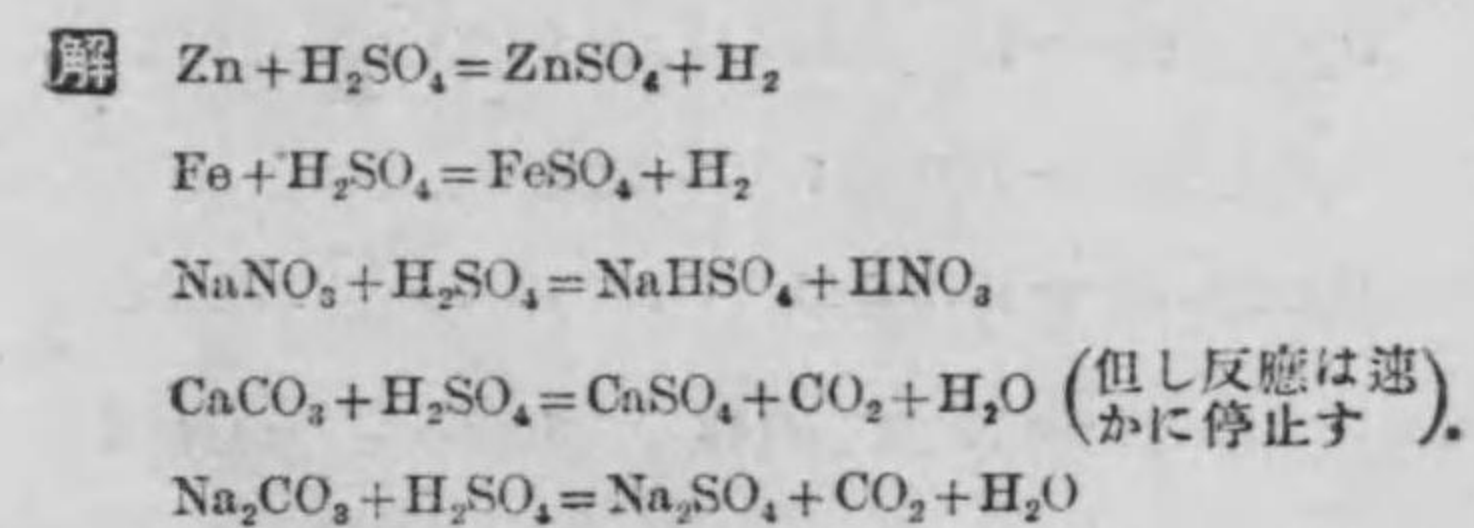
3.* 硫酸の用途の主なるものをあげよ。(195頁)

4.* 甲乙二個の試験管に水を入れ、甲には二酸化硫黄を通じ、乙には三酸化硫黄を通ぜり。各試験管に生じたる化合物の名稱記號及び生成反應を記せ。



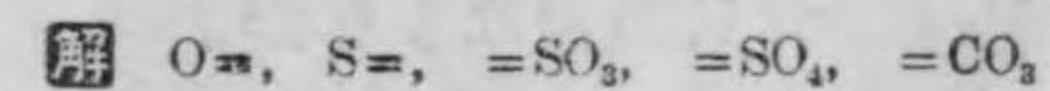
5.* 硫酸に次の各を加へたる反應方程式を示せ。

亞鉛 鐵 硝石 炭酸カルシウム 炭酸曹達



6.* 硫酸鹽は如何にして檢出せらるるか。(194頁)

7. 二價の非金屬及び基をあげよ。



8. 二價の非金屬元素の性質を比較せよ。

欠

	酸 素	硫 黄
記 號	O=16	S=32
分子式	O ₂	S ₂ →S ₈
状 態	氣體	固体
比 重	1.1 (液)	2.0 (固)
化合物	H ₂ O(液), CO ₂ (氣), CuO(固)	H ₂ S(氣), CS ₂ (液), CuS(固)

D.* 450瓦の硫酸を高温度に於て分解せば幾瓦の酸素を得べきか。

解 方程式 $\frac{2\text{H}_2\text{SO}_4}{2 \times 98} = \frac{2\text{H}_2\text{O}}{32} + \text{SO}_2 + \frac{\text{O}_2}{32}$ に示す如く分解す。

答 73.5 瓦

10. 100 分中 90 分の純硫黄を含有する硫黄鑛の 1 噸より幾噸の硫酸を製し得べきか。

解 S(32) → H₂SO₄(98) の関係を用ひ、1 噸の鑛石中にある 0.9 噸の硫黄より生ずる硫酸の量は

$$0.9 \times \frac{98}{32} = 2.76 \text{ 噸}$$

答 2.8 噸

11. 硫酸 100 瓦を用ひて製せらるべき水素, 硫化水素, 過酸化水素, 弗化水素, 硫酸ナトリウムは夫々幾瓦なるか。

- 解 (1) 水 素 $\text{H}_2\text{SO}_4=98 \rightarrow \text{H}_2=2 \therefore 100 \text{ 瓦} \times \frac{2}{98} = 2.01 \text{ 瓦}$
 (2) 過酸化水素 $\text{H}_2\text{SO}_4=98 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2=34 \therefore 100 \text{ 瓦} \times \frac{34}{98} = 34.7 \text{ 瓦}$
 (3) 硫化水素 $\text{H}_2\text{SO}_4=98 \rightarrow \text{H}_2\text{S}=34 \therefore \text{ ,, ,, ,,}$
 (4) 弗化水素 $\text{H}_2\text{SO}_4=98 \rightarrow 2\text{HF}=40 \therefore 100 \text{ 瓦} \times \frac{40}{98} = 40.8 \text{ 瓦}$
 (5) 硫酸ナトリウム $\text{H}_2\text{SO}_4=98 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4=142 \therefore 100 \text{ 瓦} \times \frac{142}{98} = 144.9 \text{ 瓦}$

12. 27.32% の H₂SO₄ を含む稀硫酸に亜鉛を加へて發生する水素を 74.25 糧の壓の時 16° の水上に捕集せしに 1033 c.c. の體積を占むるを見たり。使用せし稀硫酸の量幾何なりしか。

(16) 水上に捕集せる氣體の全壓は其氣體の壓と水蒸氣の壓との和なり。

解 方程式 $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ 瓦}} + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4 + \frac{\text{H}_2}{22.4 \text{ 立}}$

水の蒸氣壓力表によるに 16° の水の蒸氣壓は 1.35 糧なるが故に、此水素の壓は (74.25 糧 - 1.35 糧) なり。故に水素の標準狀況に於ける體積は

$$1033 \text{ c.c.} \times \frac{273}{273+16} \times \frac{76.00}{74.25-1.35} = 1017.3 \text{ c.c.}$$

而して標準狀況に於ける水素 22.4 立は純硫酸の 98 瓦或は與へられたる稀硫酸の $98 \text{ 瓦} \times \frac{100}{27.32}$ より得らるるにより、此量の水素を發するため用ふべき稀硫酸の量下の如し。

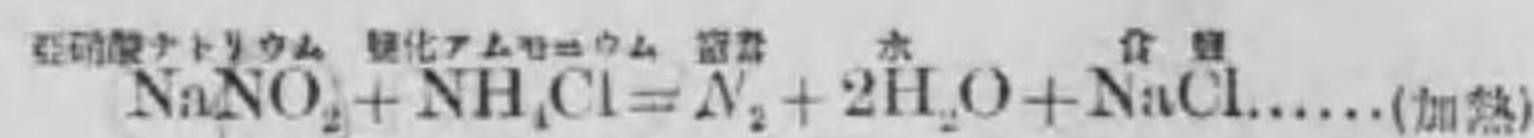
$$98 \text{ 瓦} \times \frac{100}{27.32} \times \frac{1.35 \times 1.0173}{22.4} = 1. \text{ 瓦}$$

答 15 瓦。

第三章 三價元素

第一節 窒素 アムモニア 窒素の酸化物

1. **窒素**⁽¹⁾ $[N_2]$ (製法) 1. 亜硝酸ナトリウムに鹽化アムモニウムを混じて熱す。



2. 燐を用ひて空氣の中より酸素を除去す。

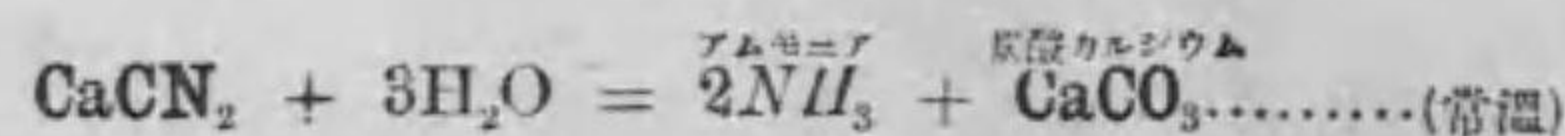
【性質】 1. 窒素は熱したるマグネシウムと化合して窒化マグネシウムを生ず。



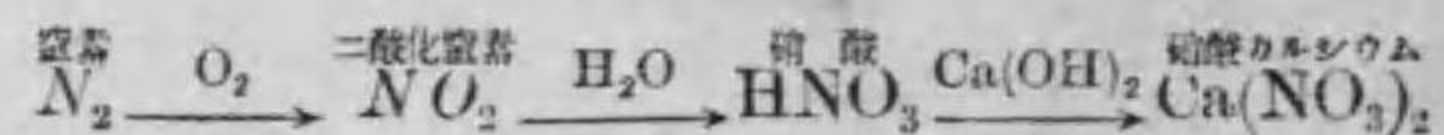
2. 窒素は熱したる炭化カルシウムに吸収せられカルシウムシアン-アミド(石灰窒素)を生ず。



之を水に投ずれば徐々に分解してアムモニアを發するが故に肥料となす。

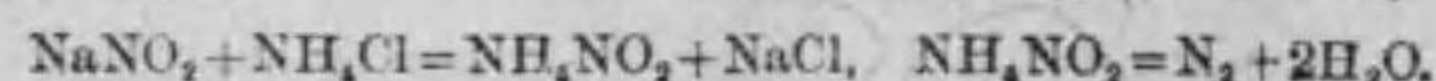


3. 窒素は電弧の溫度に於て燃焼して二酸化窒素となるが故に、之を石灰乳に導き硝酸カルシウムと稱する肥料を製す。⁽²⁾



(1) 窒素につき詳細は第14頁を参照すべし。

(2) 此際先づ亜硝酸アムモニウムを生じ、次に其物が分解するなり。



(3) 硝酸カルシウムは俗に諾威智利硝石と稱せらる。(451頁)

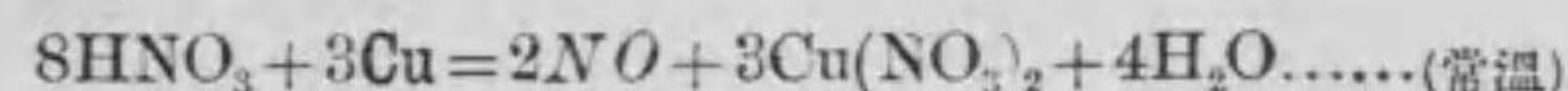
2. **アムモニア** $[NH_3]$ 窒素の水素化合物即ちアムモニア⁽⁴⁾に関する方程式次の如し。

1. 鹽化アムモニウムの熱解離... $NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl$
2. アムモニアの製取... $2NH_4Cl + CaO = 2NH_3 + CaCl_2 + H_2O$
3. アムモニアの溶解... $NH_3 + H_2O = NH_4OH$
4. 鹽化水素との化合... $NH_3 + HCl = NH_4Cl$
5. 硫酸との化合... $2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$

3. **酸化窒素**⁽⁵⁾ $[NO]$ (製法) 空氣に強烈なる電火を通ずれば窒素は燃焼して酸化窒素を生ずるも、



實驗室に於ては硝酸を銅にて分解せしむる方法によりて製取す。



此反應は加熱を待たずして盛に進行し、酸化窒素は可溶性の褐色氣體を夾雜して發出するが故に、之を水上に捕集するときは純粹なるものを得べし。

【性状】 酸化窒素 (NO=30) は略空氣と同じ密度を有する無色の氣體にして、僅かに水に溶解し、 -154° の低溫に於て液化す。

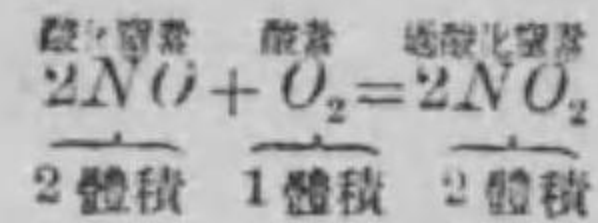
【酸素との反應】 酸化窒素の鋭敏なる反應の一は、常溫に於て酸素と直接に化合して褐色の過酸化窒素を生ずるにあり。

(4) アムモニアについては第61頁を見るべし。

(5) 窒素の酸化物には次の六種あり。

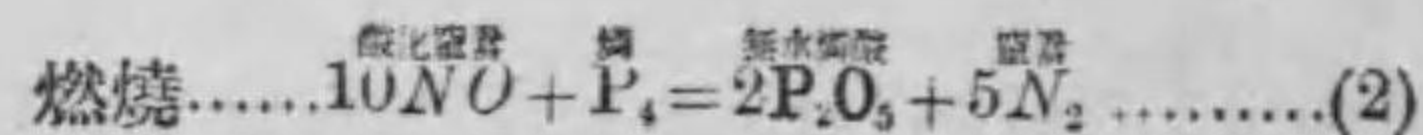
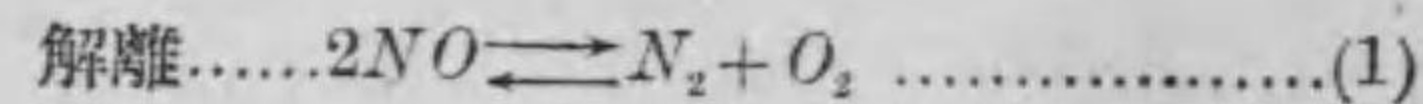


N_2O NO NO_2 N_2O_3 N_2O_4 N_2O_5



【硫酸第一鐵との反應】酸化窒素の鋭敏なる反應の今一つは硫酸第一鐵 (FeSO₄) の溶液に作用して暗褐色の分解し易き化合物 (3FeSO₄·2NO) を生ずるにあり。これ常に硝酸鹽の鑑識に用ひらるる反應にして、硝酸鹽溶液と濃硫酸の混合液上に静かに硫酸第一鐵溶液を加ふれば、前二者によりて生じたる酸化窒素は上層の硫酸第一鐵に作用して兩液層の境界に褐色輪の現出するを見るべし。

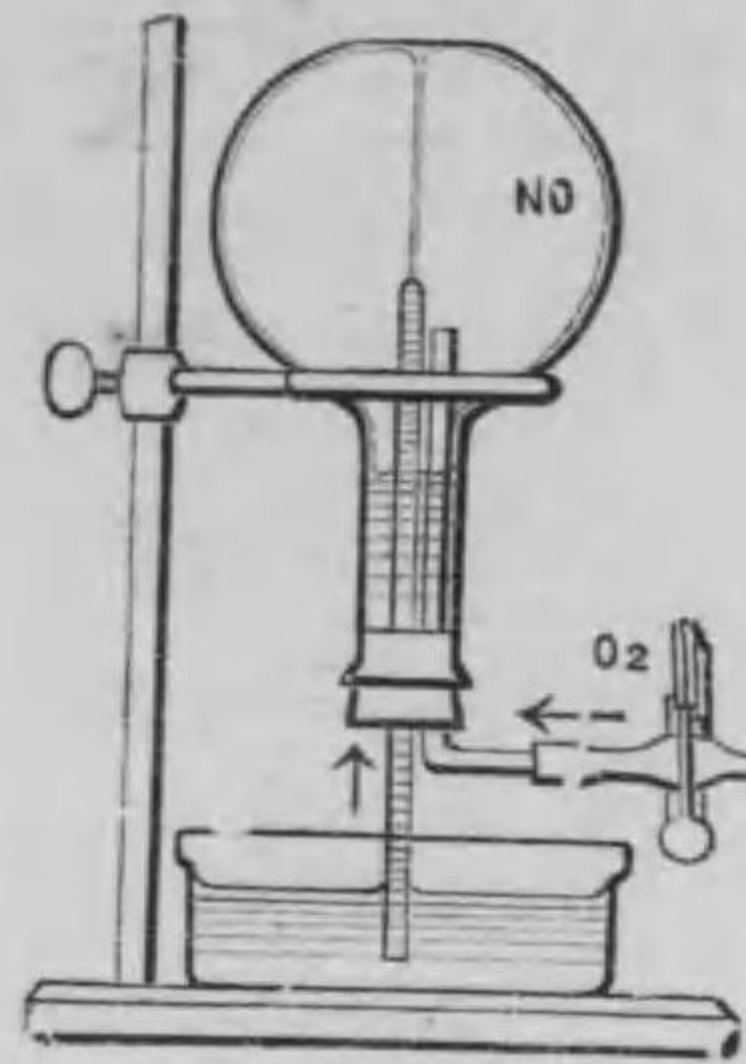
【分解】酸化窒素は支燃性を有せず。然れども頗る高温に於ては其成分に解離するが故に、燐の如き強力なる酸化性物質はなほ此中にて燃焼を持続して、窒素を遊離せしむ。



4. 過酸化窒素 【NO₂】**【製法】**過酸化窒素は酸化窒素の酸化によりて生成す。之を製取するには硝酸鉛を固体のまま強熱し、發生する氣體を冷却して液化せしむる法による。

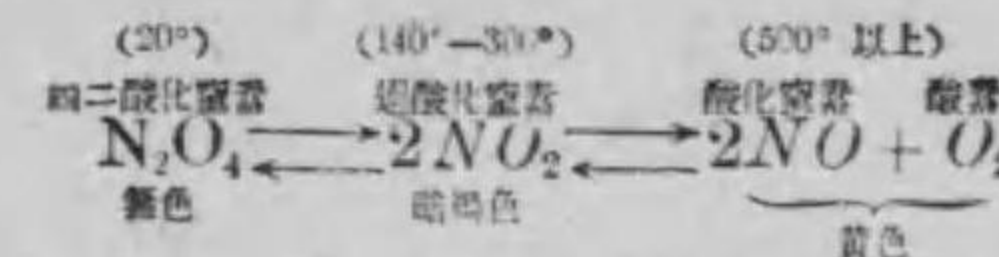


【熱するときの變化】過酸化窒素は濃褐色の氣體なれども、之を冷却

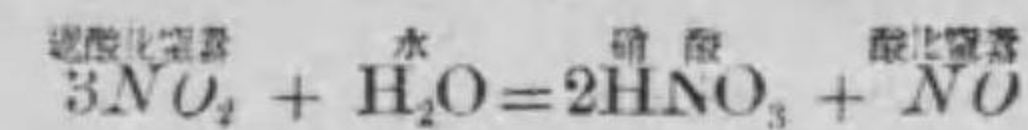


第 69 圖—酸化窒素に酸素を混ざるとき水に可溶性の過酸化窒素を生ずるを示す。

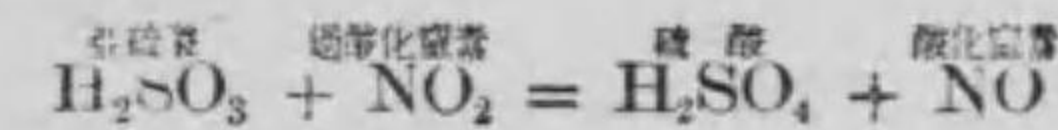
すれば漸次に淡色となり遂に無色の四二酸化窒素 N₂O₄ となりて液化し、又四二酸化窒素を熱すれば上の反對の現象を呈し 140° に於て悉く過酸化窒素に解離す。



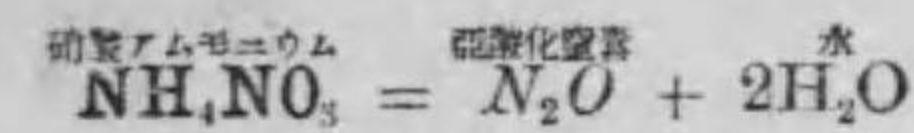
【水との反應】過酸化窒素はよく水に溶解して硝酸を生じ、酸化窒素を遊離す。酸化窒素製取に於て水を潜らして褐色の夾雜物即ち過酸化窒素を除去するは此反應によるなり (第 201 頁)。



【酸化作用】過酸化窒素は酸化せらるべき物質の存在に於て容易に他物質を酸化す。此反應は亞硫酸より硫酸を製するために使用せらるるところなり (第 189 頁)。



5. 亞酸化窒素 【N₂O】**【製法】**亞酸化窒素は硝酸アムモニウムを熱して得らるる無色の氣體にして、

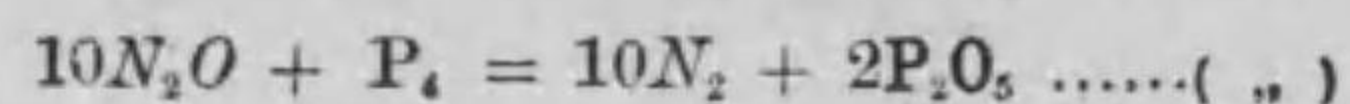
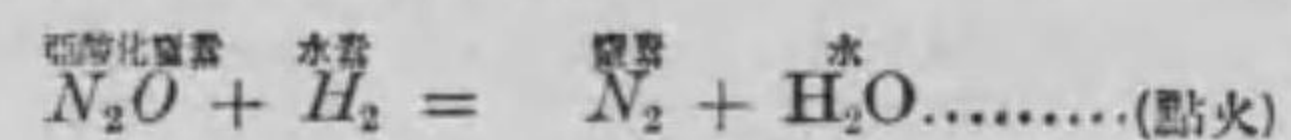


【性状】凡そ同體積の水に溶解するが故に、之を捕集するには温水と置換せしむるを要す。此氣體は過酸化窒素と異なり冷却するも容易に液化することなし。

(6) 四二酸化窒素の沸點 20° 融點 -12°。過酸化窒素は通常 NO₂ と N₂O₄ との混合物なり。

(7) 窒素の製法との比較 NH₄NO₂ = N₂ + 2H₂O(窒素)
NH₄NO₃ = N₂O + 2H₂O(亞酸化窒素)

【分解】亞酸化窒素は高温に於ては其酸素を遊離して強力なる酸化作用を呈するが故に、燐、木片、水素等は此中にて盛に燃焼すること恰も酸素中に於けると異ならず。



然れども常温に於ては毫も酸素を遊離せざるが故に、遊離酸素と異なり酸化窒素を褐色の過酸化窒素に變ぜしむることなし。これ亞酸化窒素を酸素と識別するに用ひらるる反應なり。

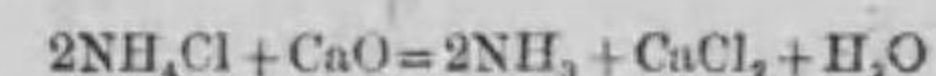
【生理作用】亞酸化窒素は稍甘味を帯び、之を吸入するときは神経系統を侵して麻醉作用を呈す。故に其極めて純粹なるものは屢々齒科醫用に使用せらる。此少量を吸入すればおのづから笑を催さしむるが故に、又笑氣の名あり。

6. 摘要 窒素 N=14.01

分子式	名稱	製法	性質	用途
N_2	窒素 (Nitrogen)	NH_4NO_3 を熱す。	(第 19 頁)	—
NH_3	アモニア (Ammonia)	NH_4Cl を CaO にて分解す。	(第 65 頁)	—
N_2O	亞酸化窒素 (一酸化窒素) (笑氣) (Nitrous oxide)	NH_4NO_2 を熱す。	沸點 -86° 。無色。有毒。 支燃性あり。	麻醉用。
NO	酸化窒素 (一酸化窒素) (Nitric oxide)	HNO_3 を Cu にて分解す。	沸點 -154° 。無色。酸化して NO_2 となる。	硫酸製造用。
NO_2	過酸化窒素 (二酸化窒素) (Nitrogen dioxide)	$Pb(NO_3)_2$ を熱して分解す。	沸點 20° 。褐色。可溶。	石灰乳に吸はして硝酸石灰を造る。

7. 問題 1.* アモニアの製法及び性狀を問ふ。

【解】製法……鹽化アモモニウムにアルカリを加へて熱す。アルカリには主に廉價なる生石灰を用ふ。



性質……無色刺戟臭の氣體、よく水に溶解しアルカリ性を呈す。

2.* 窒素の酸化物を列挙し、其製法性質を述べよ。(201 頁)

3.* 窒素の酸化物につき倍數比例の定律を説明せよ。

【解】 N_2O , NO , NO_2 に於て N_2 と化合する O の數は

N_2O , N_2O_2 , N_2O_4 即ち 1:2:4 の如く簡單なる整数比をなすを見る。

4. 標準狀況に於ける亞酸化窒素 1 立を製するに要する原料の重量如何。

【解】亞酸化窒素の $N_2O=22.4$ 立は硝酸アモモニウムの $NH_4NO_2=80$ 瓦より得らるるにより、所要の量は

$$80 \text{瓦} \div 22.4 = 3.57 \text{瓦} \quad \text{答 } 3.57 \text{瓦}$$

5. 酸化窒素 50 c.c. に酸素 30 c.c. を混ずれば結果如何。

【解】方程式 $2NO + O_2 = 2NO_2$ により



50 c.c. の酸化窒素は 25 c.c. の酸素と化合し 50 c.c. の過酸化窒素を生じ 5 c.c. の酸素を残す。

答 過酸化窒素 50 c.c. 酸素 5 c.c.

6. 27° の時に測れる過酸化窒素の分子量は 76 なり。此氣體は過酸化窒素と四二酸化窒素との各幾何を含むか。

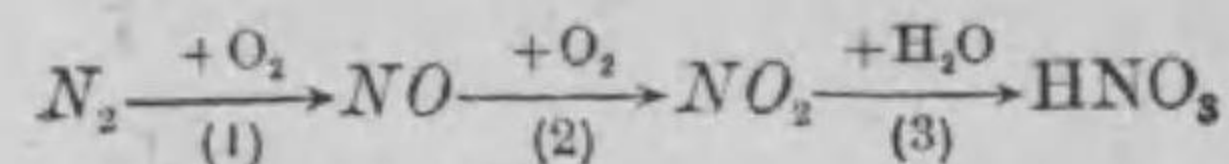
【解】 $N_2O_4=92$, $NO_2=46$ にして、今全體積中 N_2O_4 が x 體積、 NO_2 が $(1-x)$ 體積ありとせば次の式あり。

$$92x + 46(1-x) = 76 \quad \therefore x = 0.6, 1-x = 0.4$$

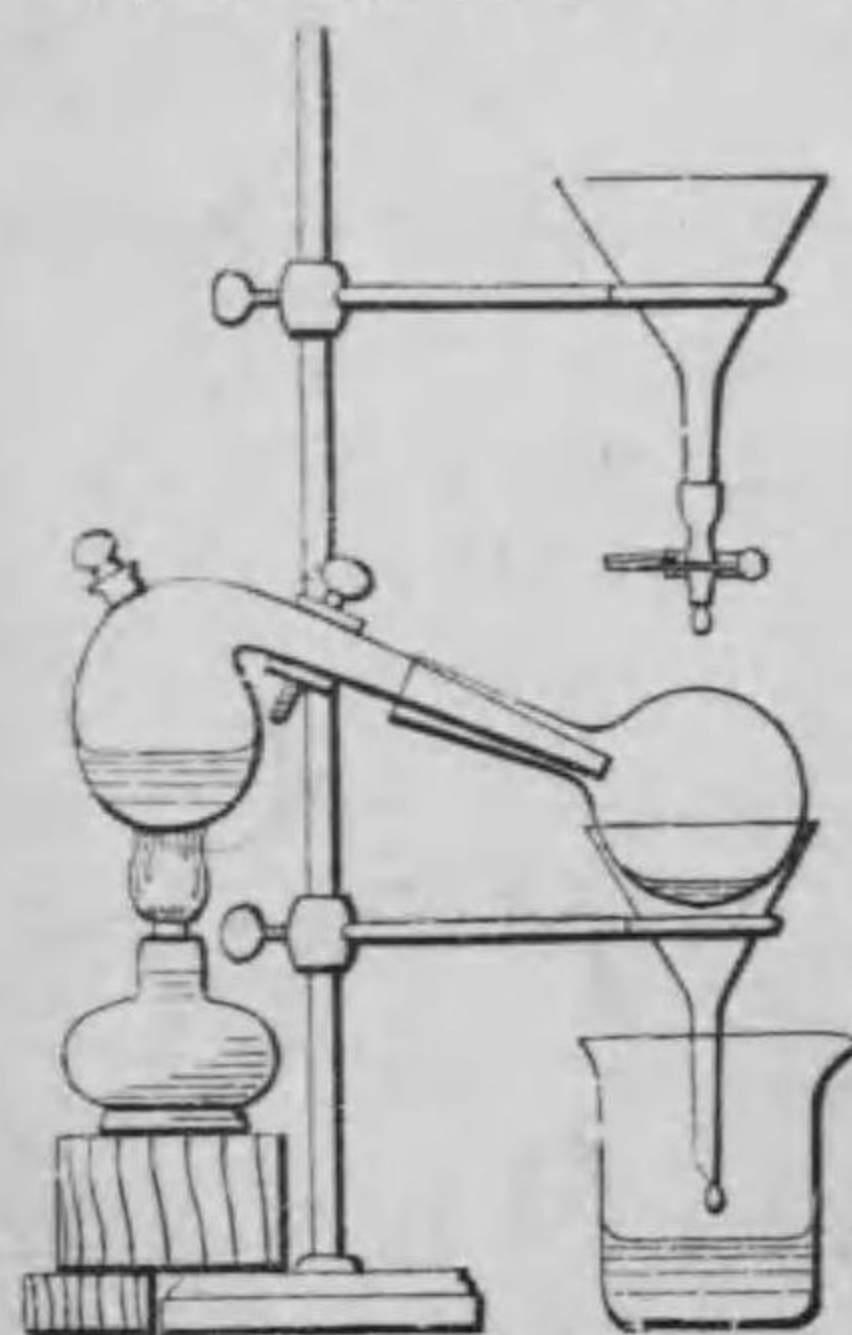
故に N_2O_4 と NO_2 との體積比は 3:2 (重量比は 3:1) なり。

第二節 硝酸

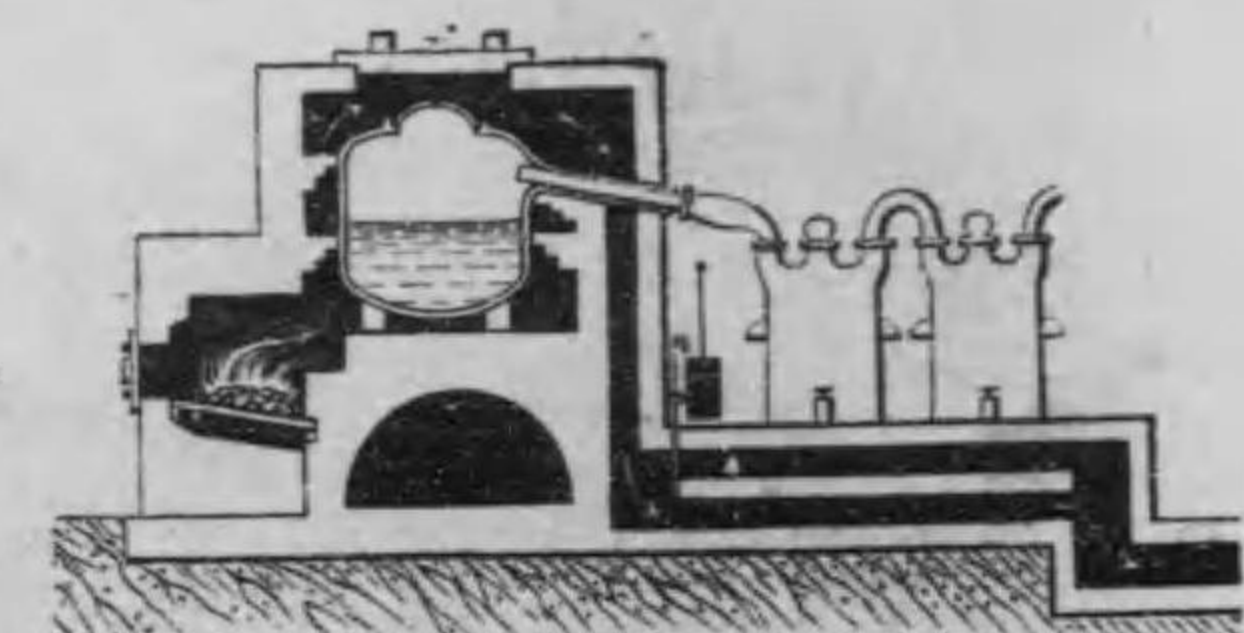
1. **硝酸の製法** 【HNO₃】(合成法) 空気に電弧を通じ、冷却せる後之を水に導くときは硝酸を生ず。



- (1) 電弧を通ずるとき $N_2 + O_2 = 2NO$
- (2) 冷却するとき $2NO + O_2 = 2NO_2$
- (3) 水に通ずるとき $3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$

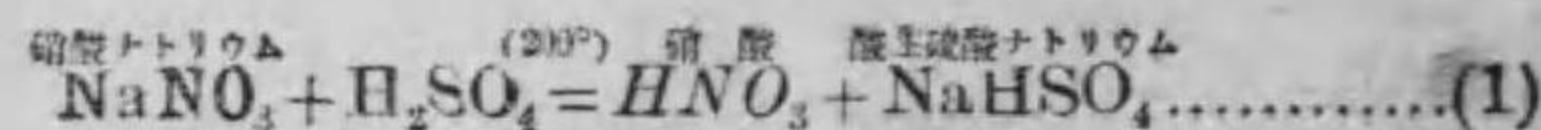


第70圖—チリ硝石と硫酸とより硝酸を製す。



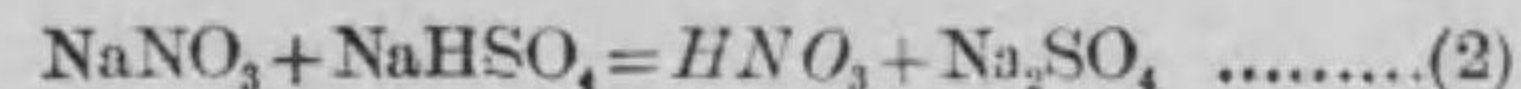
第71圖—工業的に硝酸を製す。

此反應は現今大仕掛に行はる。⁽¹⁾
 《硝酸鹽より》硝酸は通常硝酸ナトリウムに硫酸を加へて熱し、蒸溜法によりて製取せらる。⁽²⁾

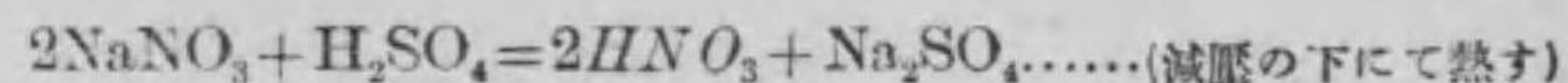


(1) 此變化は雷雨ノ霧空に起るにより、雨水は微量の硝酸を含むことあり。
 (2) 此物質は南米の智利秘露の境チリ地方に産す、故に又智利硝石の名あり。

高温に於ては此處に生ぜる酸性硫酸ナトリウムは更に硝酸ナトリウムに作用して次の如く硝酸を生ずべきも、



かかる温度に至れば生成する硝酸の分解を惹起する虞れあるを以て、此反應は只減壓の下に於て行はるのみ。(1)(2)を纏むれば、

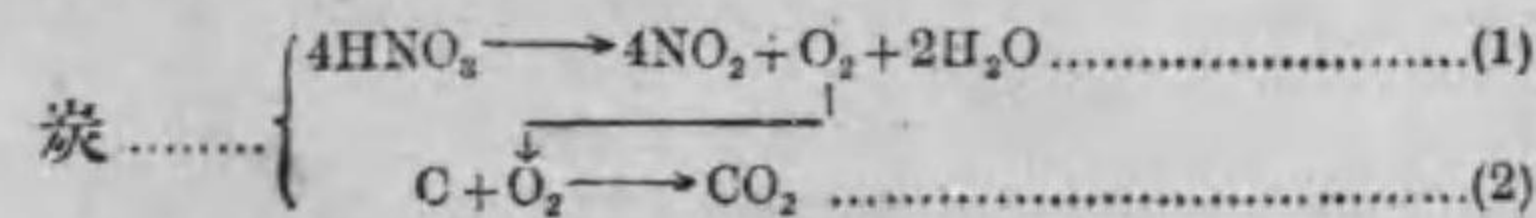


2. **硝酸の性質** 【性状】硝酸は1.56の比重ある揮發性の液體にして、86°にて沸騰し、-47°にて凝固す。其純粹なるものは無色なるべきも、通常日光を受けて分解生成せる過酸化窒素を含み黄褐色を呈す。過酸化窒素の多量を溶解せしめたる赤褐色の硝酸は發烟硝酸と稱し、普通の硝酸よりも強盛なる化學作用を呈す。

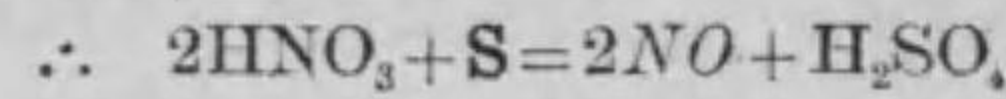
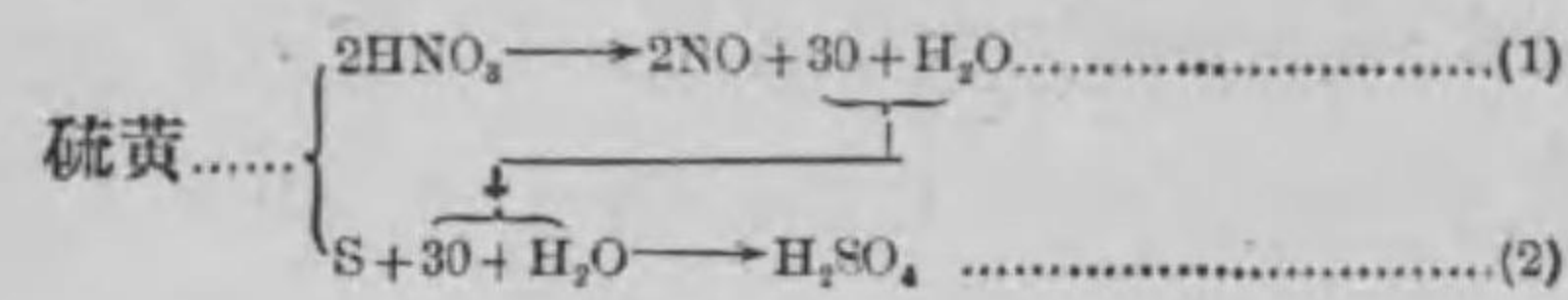
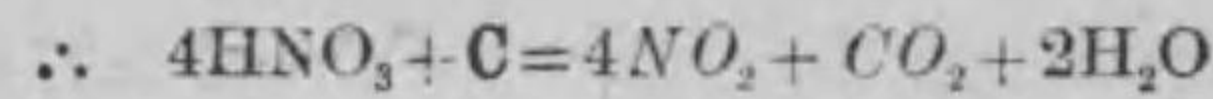
《酸化作用》硝酸を熱して260°以上に至らしむるときは悉く分解して酸素、過酸化窒素、水となる。⁽³⁾



斯く硝酸が容易に酸素を放出するは頗る注目すべき性質にして、硝酸の諸反應は概ね此酸素の酸化作用に基くものなり。例へば木炭或は硫黄を硝酸と共に熱すれば、是等は何れも酸化せられて無水炭酸或は硫酸となる。

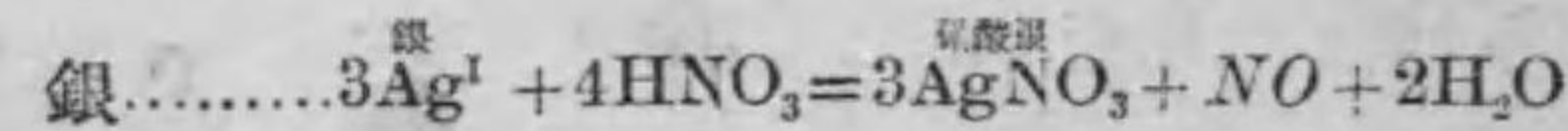
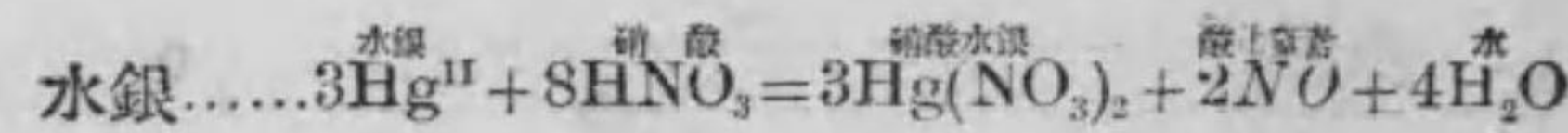
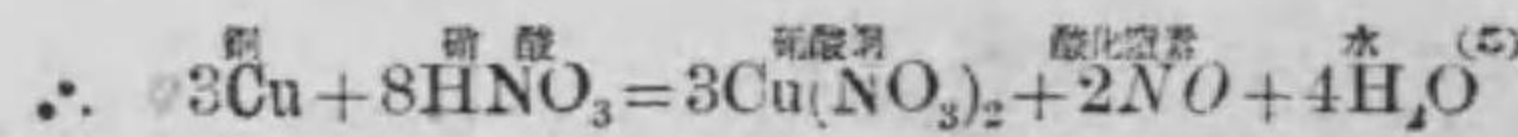
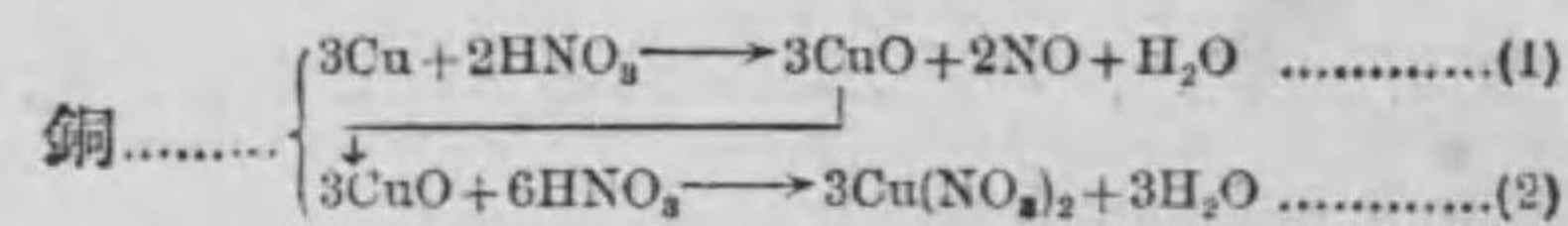


(3) 又 $2HNO_3 = 2NO + 3O + H_2O$ の分解を起すこともあり。此反應及び(1)の反應は硝酸の性質の大部分を表はすものなるが故に、よく記憶し置くべし。

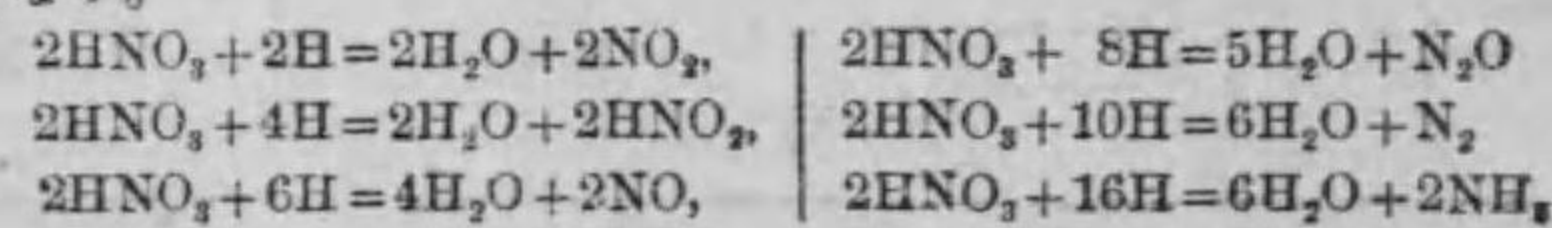


《腐蝕》硝酸が烈しく動植物質を侵すも亦、上の酸化作用の結果に外ならず。木材、藍を硝酸と共に煮るときは、或は糜爛し、或は褪色す。又皮膚、卵白、羽毛等の如き蛋白質を含む物質は硝酸に觸れて黄色に變ず。

《金屬との反應》(4) 硝酸は銅、銀、水銀等の金屬を酸化して酸に可溶性の酸化物に變ぜしむ。従つて生成せる酸化物は過量の硝酸に溶解して硝酸鹽に變じ、硝酸は還元して酸化窒素に變ず(第201頁)。例へば、

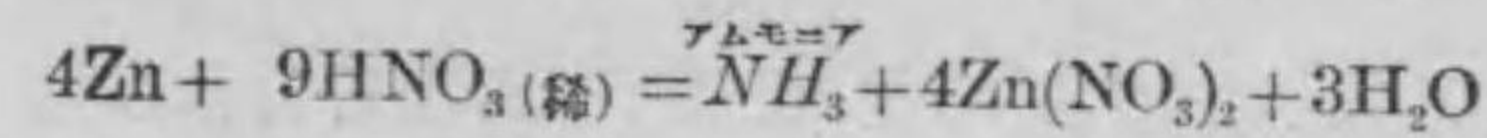
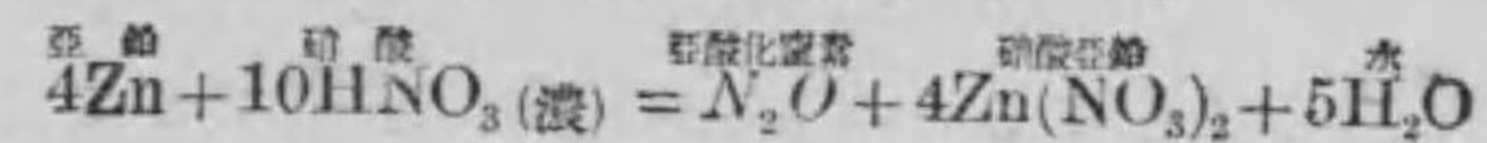


(4) 硝酸が金屬に對する變化は或は次の如く考ふるを得べし。即ち金屬は硝酸に作用して硝酸鹽となり、 $\text{Cu} + 2\text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}$ 、此際遊離せる水素は直に過量の硝酸に働きて還元作用を呈す。従つて實際の還元生成物には下の種類あるべきなり。

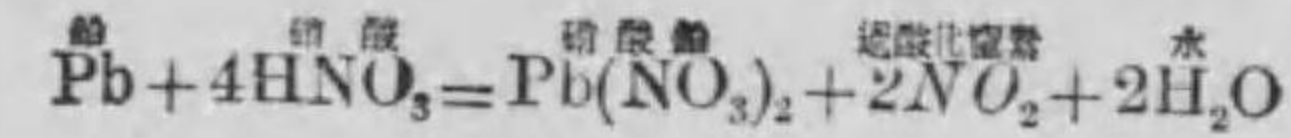


(5) 硝酸に金屬を加ふるとき反應漸次劇烈に進行するは生成せるNOの接觸に基きなり。

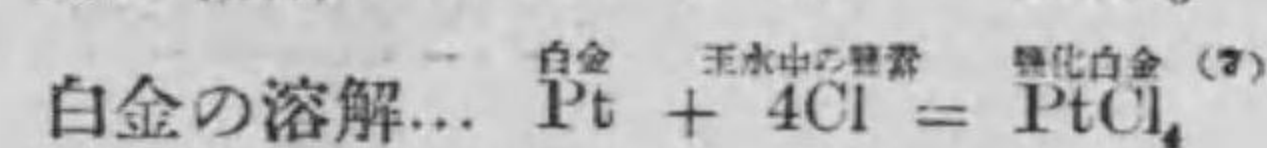
(ロ) 硝酸をば亞鉛、マグネシウムの如き硫酸、鹽酸等に溶解して水素を發せしむる金屬に作用せしむるときは、是等の金屬の硝酸鹽を生じ、同時に硝酸の一部は大に還元せられて亞酸化窒素(N_2O)或はアムモニア(NH_3)を生ず。例へば



(ハ) 硝酸は又鉛及び錫に作用するときは過酸化窒素を發す。



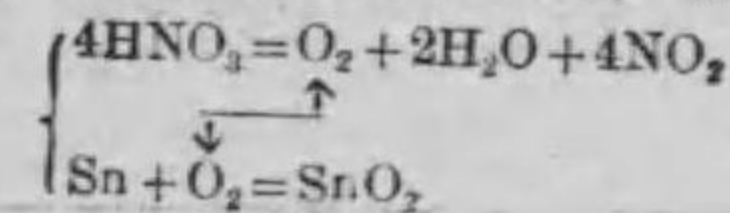
《王水》硝酸を用ひて鹽酸を酸化するときは、發生機の鹽素を遊離し、金、白金の如き普通の酸の何れにも溶解せざる金屬を水に可溶性の鹽化物に變ぜしむ。



斯く硝酸を混ぜる鹽酸を王水と稱す。蓋し金屬の王とせらるる金を溶解するに基けるなるべし。

《水との作用》硝酸は水に溶解して強酸性の液となる。而して濃硝酸と稱せらるるものも尙通常30%内外の水を含有するが故に、普通の硝酸には皆此反應あり。

(6) 此變化は硝酸の加熱分解の場合より直に導かる。



(7) 此溶液を蒸發結晶せしむれば夫々 $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl}$ 、 $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{HCl}$ を生ず。

3. 硝酸の用途 硝酸は銀、金、白金を溶解し鍍金に用ひらるる硝酸銀 (AgNO₃)、鹽化金 (HAuCl₄)、鹽化白金 (H₂PtCl₆) を造り、酸化性を利用してニトロ-グリセリン [C₃H₅(NO₃)₃]、綿火薬 [C₁₂H₁₄O₄(NO₃)₆]、ピクリン酸 [C₆H₇(NO₃)₃OH] 等の爆発剤を製し、又色素の原料として貴重なるニトロ-ベンゼンを製するに供せらる。其他尙醫藥として腐蝕藥、凍傷、肝臟病、黄疸等に用ひらるることあり。

4. 摘要 硝酸 沸點 86°, 融點 -47°, 比重 1.4 (68% のもの)。

分子式	名稱	製法	性質	用途
HNO ₃ II-O-N $\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$	硝酸 (Nitric acid)	硝酸ナトリウムに濃硫酸を加へて熱す。N ₂ を熱して NO ₂ となし H ₂ O に溶解す。	無色の液体。酸素を遊離して烈しく他物質を酸化す。金属を溶解して酸化窒素、過酸化窒素、亞酸化窒素、或はアムモニアを發す。	王水、酸化窒素、硝酸鹽、ニトログリセリン、ニトロセルローズ、アニリン等の製造。醫藥。

5. 問題 1.* 硝酸の製法及び其際の化學反應を方程式にて示せ。 (203頁)

2.* 硝酸の主なる性質と用途とを記せ。 (207頁)

3.* 次の術語の意義を説明せよ。

(イ) 硝化 (ロ) 昇華

【イ】 硝化とはアムモニア (NH₃) 或は其化合物が硝化ベテグラアの接觸作用を受け酸化せられて硝酸 (HNO₃) に變ずる化學變化なり。

【ロ】 昇華とは固體を熱して得たる蒸氣が冷却する際液體を生ぜずして直に固體に變ずる變化なり。

(*) 問題 (1)(2)(3) は幾度も提出せられたる入學試験問題なり。

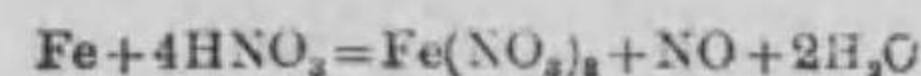
4.* 硝酸の所在を問ふ。

【解】 硝酸は雷鳴の際生成して空氣中にあり。又硝酸鹽としてナリ硝石 (NaNO₃) 及び硝石 (KNO₃) となりて產出す。

5.* 硝酸の次の物質に對する作用如何。

金 銀 銅 鉛 鐵 錫 硫黃

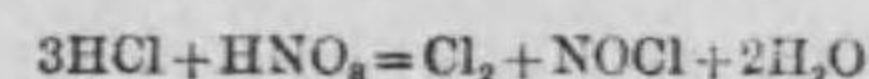
【解】 金には作用せず。鐵に溶解して硝酸第二鐵の外種々の窒素酸化物を生ず。



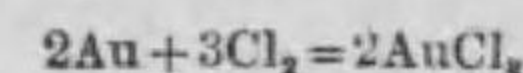
其他については 208 頁を見るべし。

6.* 鹽化水素酸及び硝酸は各單獨にて金に作用せざるに、王水となりては之を溶解する理由如何。

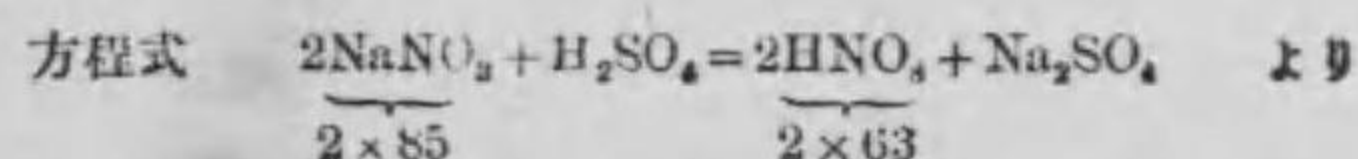
【解】 王水は濃鹽酸と濃硝酸とを 3:1 の體積比にて混じたる液にして、前者の鹽化水素が後者の硝酸の爲めに酸化せられて酸素を遊離し、



此酸素が金、白金と化合して之を可溶性の鹽化物に變ぜしむるに由る。



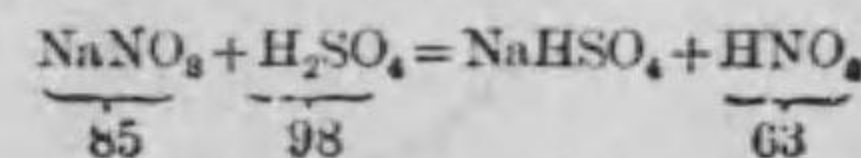
7.* 1 噸の智利硝石より 5 割の水を含む硝酸の幾噸を製し得べきか。



$$1 \text{噸} \times \frac{2 \times 63}{2 \times 85} \times \frac{1}{0.5} = 1.5 \text{噸} \quad \text{答 } 1.5 \text{噸}$$

8.* 100 瓦の純粹なる硝酸を得るにはナリ硝石及び 90% 硫酸各幾瓦を要するか。

【解】 硝酸を得るには次の變化を要す。



ナリ硝石..... 100瓦 × $\frac{85}{63}$ = 135瓦

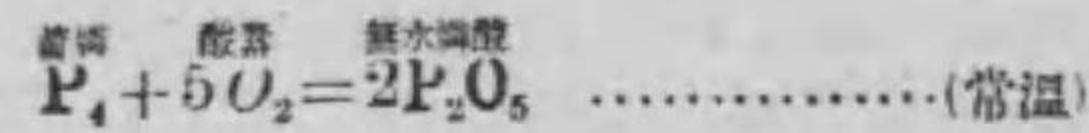
90% 硫酸..... 100瓦 × $\frac{98}{0.9} \times \frac{100}{90}$ = 173瓦

答 { 135 瓦
173 瓦

第三節 燐

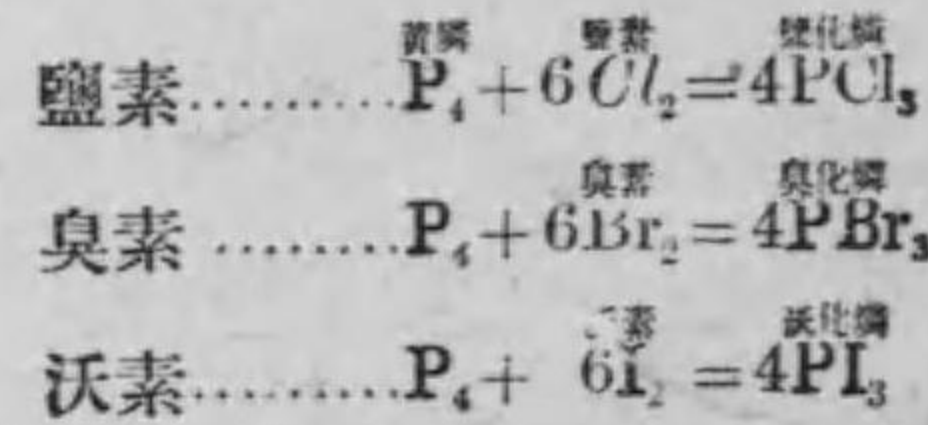
1. 黄燐の性質 $[P_4]$ (物理的性状) 黄燐は帯黄白色蠟状の元素にして又白燐とも稱せらる。比重 1.8, 水に不溶なれども二硫化炭素に溶解す。熱すれば 44° にて融解し, 290° に至り悪臭ある無色の氣體となる。其蒸氣密度は P_4 に相當す。

【酸素との化合力】黄燐の特性は極めて酸素と化合し易きにあり(第 8 頁)。之を空氣中に放置すれば常溫に於ても徐々に酸化して無水燐酸を生じ、



其際暗所にて認むるを得べき蒼白光を放つ。而して細微なるものに於ては此現象特に著しく(空氣と觸るる表面大なるが故に) 黄燐の二硫化炭素溶液にて濡せる紙は暫時にして發火す。其發火點は實に 60° の低溫にあり。通常黄燐を水中に貯ふるは空氣の接觸を遮斷して溫度の上昇するを防がん爲なり。

【ハロゲンとの化合】黄燐はハロゲンに觸るときに酸素の場合よりも急に化合し、暫時にして燃焼を始む。黄燐を鹽素中に下すか、或は沃素を以て被ひて之を試むるを得べし(第 53, 150 頁)。



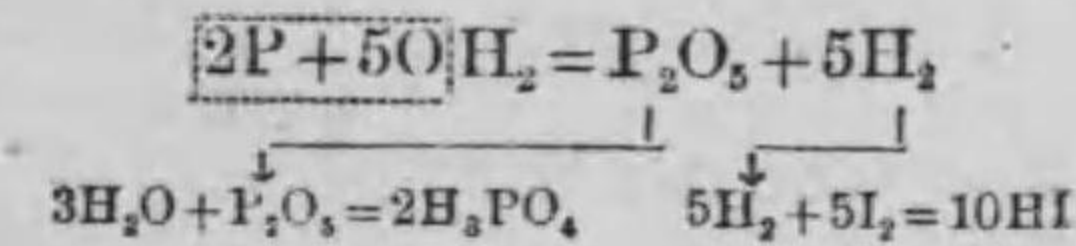
(1) 燐は 1669 年 Brand 氏の發見せし元素なり。
(2) 此際空氣の一部をオゾンに變ずるが故に黄燐は通常オゾン臭を放つ。

【赤燐との關係】黄燐を空氣に觸れしめずして 250° 附近に熱するときは其性質を一變して赤燐と稱する赤色粉末に變化す。

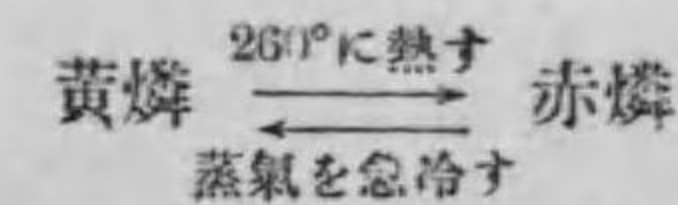
【生理作用】黄燐は極めて有毒にして、僅かに 0.05 瓦も劇烈なる生理作用を呈して心臟麻痺を起さしむ。燐の操作にあたる職工の如きは往々其蒸氣中毒を受けて不治の病患に陥ることあり。燐によりて受けたる火傷も甚だ治し難きが故に、此物質の取扱ひには細心なる注意を拂ふを要す。

2. 赤燐の性質 (性状) 赤燐は單に黄燐を熱して得らるる物質なれども、其性質は大に黄燐に異なれり。此物は暗赤色の粉末をなし、比重は黄燐より稍大に、二硫化炭素に溶解することなく、化學的性質も亦甚だ不活潑にして常溫に於て酸化せず、又殆んど毒性を有せざるなり。

【酸素の化合】赤燐を空氣中に於て 200° 以上に熱すれば、初めて發火し無水燐酸となる。赤燐はハロゲンと化合せず、ハロゲンの存在に於ては却つて水の酸素と化合してハロゲン化水素の生成を助く(第 152 頁)。即ち



【黄燐との關係】赤燐を 300° 以上に熱し其蒸氣を急に冷却せしむれば黄燐を生ず。



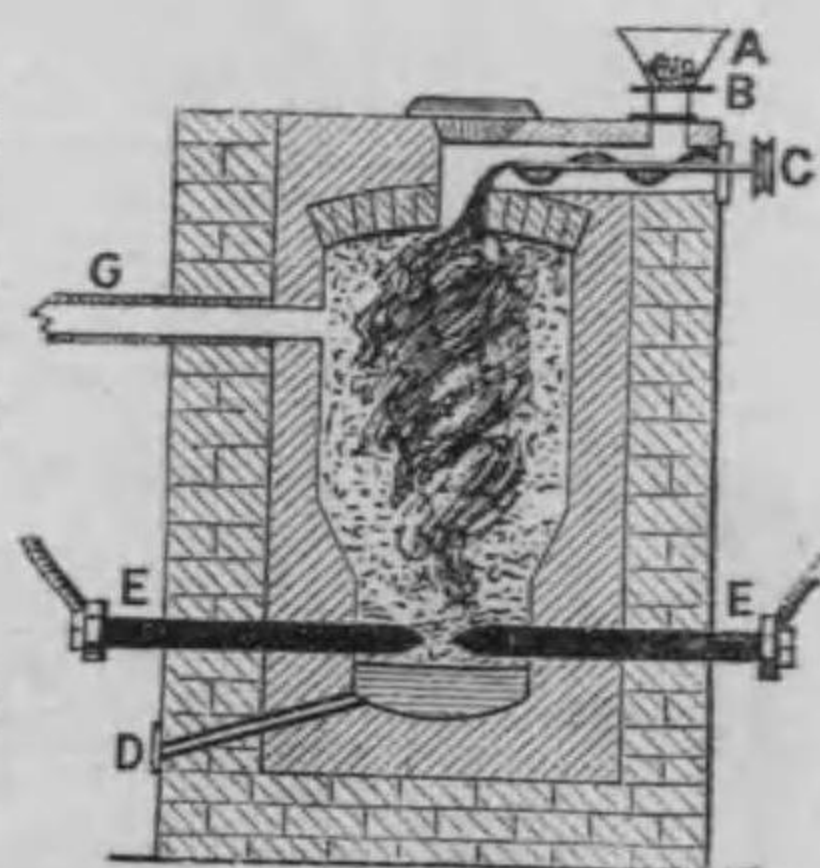
(2) 赤燐の潮解性あるは其中に混ざる P_2O_5 の吸濕性に基く。

故に黄燐と赤燐とは同種の元素にして、前者は後者に比し不安定なる形態なり。⁽⁴⁾

3. 燐の用途 燐の主なる用途はその發火性を利用してマッチを製造するにあり。然るに黄燐は性活潑に過ぐるがため、唯僅かに實驗用或は藥用となすの外、悉く此目的に適する赤燐に變ぜしむ。マッチは箱の側面に赤燐を糊着して發火劑となし、白楊樹にて造れる軸木の一端に硫黄、硫化アンチモンの如き可燃物と鹽素酸カリウム及び二酸化マンガンの如き酸化劑とを混じたるものを糊着せしめたるものにして、其軸頭を箱の側面に摩りつゝるときは、赤燐の少量はそれに附着し同時に摩擦熱のために發火して硫黄に點火するが故に、硫黄は鹽素酸カリウムより充分なる酸素の供給を得て燃焼を始め、更に軸木に點火して燃焼せしむるなり。

4. 燐の所在・製法 〔所在〕燐は天然に燐酸カルシウム $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ 、燐灰石 $[3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2]$ となりて動物の骨骼或は礬石を成す。

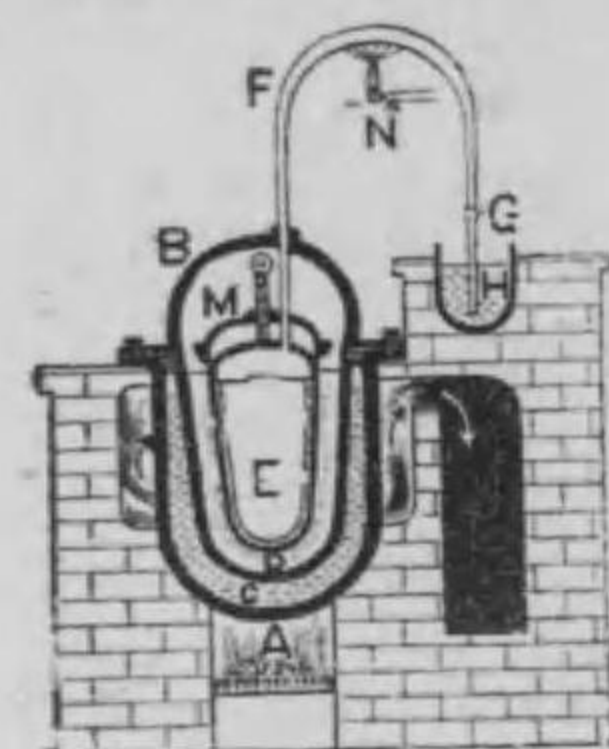
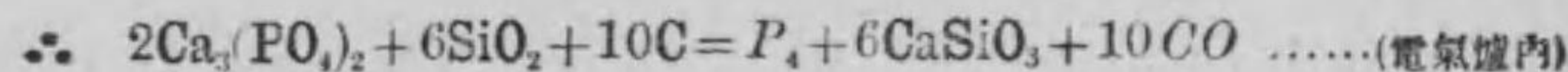
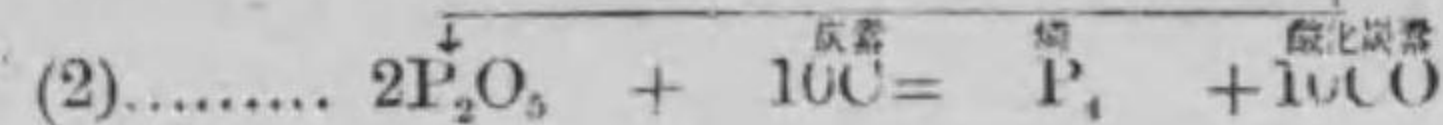
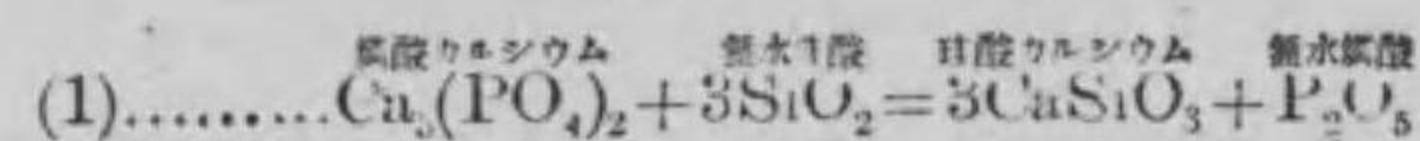
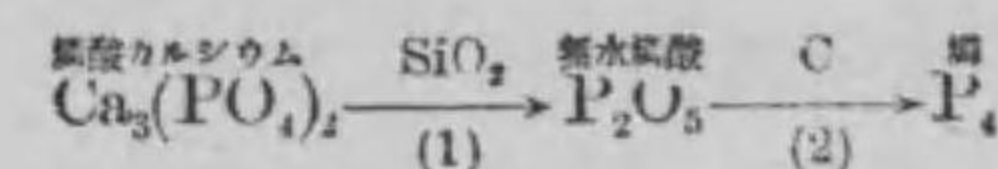
〔製法〕燐酸カルシウム(獸骨)を無水珪酸(砂)及び炭素(コークス)と共に電氣爐に於て強熱するときは燐を遊離す。



第72圖—燐を製する電氣爐。(5)

(4) 赤燐は黄燐と金屬燐との混合物にして、單純なる物質にあらざるが如し。故に之を黄燐の同素體と見做すこと能はず。

(5) 燐灰石と砂と木炭との混合物は漏斗 AB 廻轉螺旋 C を經て爐に入り、電極 EB 間の電弧に熱せられ、生成せる燐は酸化炭素と共に G より出づるが故に水中に導きて凝結せしむ。D は熔滓を出す口なり。



第73圖—黄燐を赤燐に變ずる罐。(6)

ここに發生する燐の蒸氣を水中に導きて液狀となし、型に注ぎて凝固せしむ。

黄燐を空氣を排除せる鑄鐵製の罐に入れて約10日間260°に保つときはその大部分は赤燐に變ずるが故に、之を二硫化炭素にて洗滌し變化せざりし黄燐を溶し去りて赤燐を精製す。

5. 摘要 黄燐 P=31.04, 分子式 P_4 . 比重 1.83, 融點 44°, 沸點 290°, 原子價 3 或は 5.

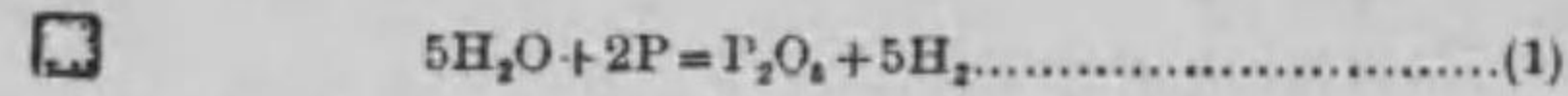
分子式	名稱	製法	性		質			用途	
P_4	燐 (Phosphorus)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を SiO_2, C と共に強熱して黄燐となし、更に 260° に熱して赤燐となす。 酸化炭素に	物理性	黄燐	赤燐	化學性	黄燐	赤燐	マッチ、醫藥、臭化水素、沃化水素、燐化水素の製造。
			性狀 比重 融點	黄白蠟狀 1.8 44°	赤色粉末 2.1 不熔	光 發火點 生理作用	發光す 60° 有毒	發光せず 230° 無毒	
			可溶 不溶		酸素との作用	酸化して無水燐酸を生ず。ハロゲンに於て水の酸素と化合す。			

6. 問題 1.* 燐の製法、性質を述べよ。(212, 215頁)

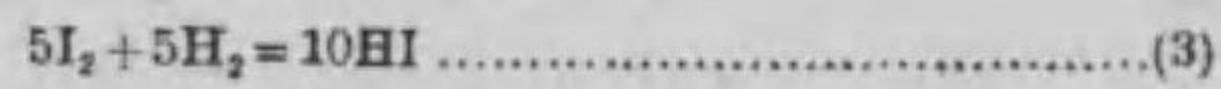
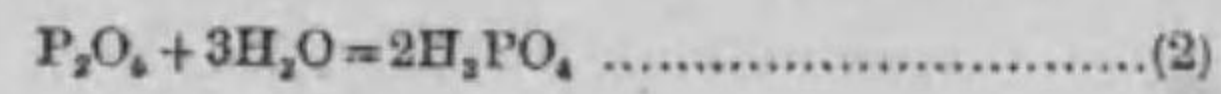
(6) E 黄燐を熱する罐, D 砂, C 白鐵, H 冷却器。

2.* 燐寸の發火作用を説明せよ。(214頁)

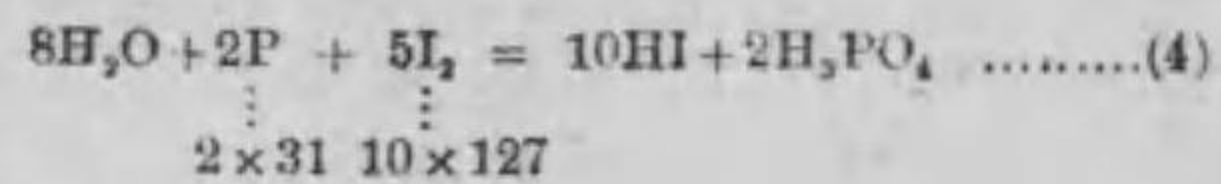
3. 沃素の存在に於て燐を用ひ水を分解して沃化水素を生ずる變化を説け。且沃素2瓦より沃化水素を製するには燐の量幾何。



P2O5はH2Oに溶解してH3PO4となり、5H2はI2に作用してHIとなる。



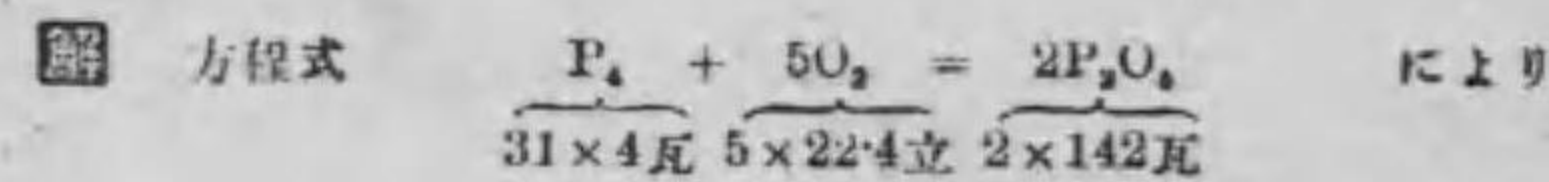
(1)(2)(3)の反應を一方程式にまとむれば



故に求むる燐の量は次の如し。

10 x 127 : 2 x 31 = 2瓦 : x瓦 ∴ x = 0.98瓦 答 0.98瓦

4.* 0°, 2氣壓の下にある酸素5立の内にて5瓦の燐を完全に燃焼せしむるとき、(a)生ずべき無水燐酸の重量、(b)残留すべき酸素の體積を計算せよ。



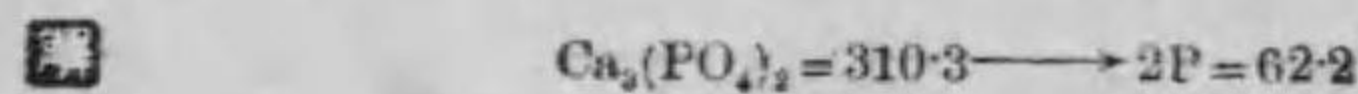
(a) 無水燐酸の重量 = 5瓦 x (2 x 142 / 31 x 4) = 11.4瓦

消費せる酸素の體積 = 5 x 22.4立 x (5 / 31 x 4) x (1/2) = 2.26立

(b) 残留せる酸素の體積 = 5立 - 2.26立 = 2.74立

答 11.4瓦 2.74立

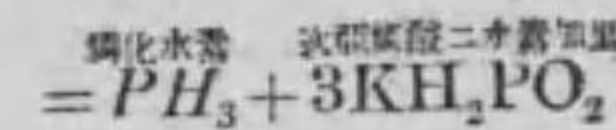
5. 骨灰の100瓦より得らるる燐の重量何程なるか。



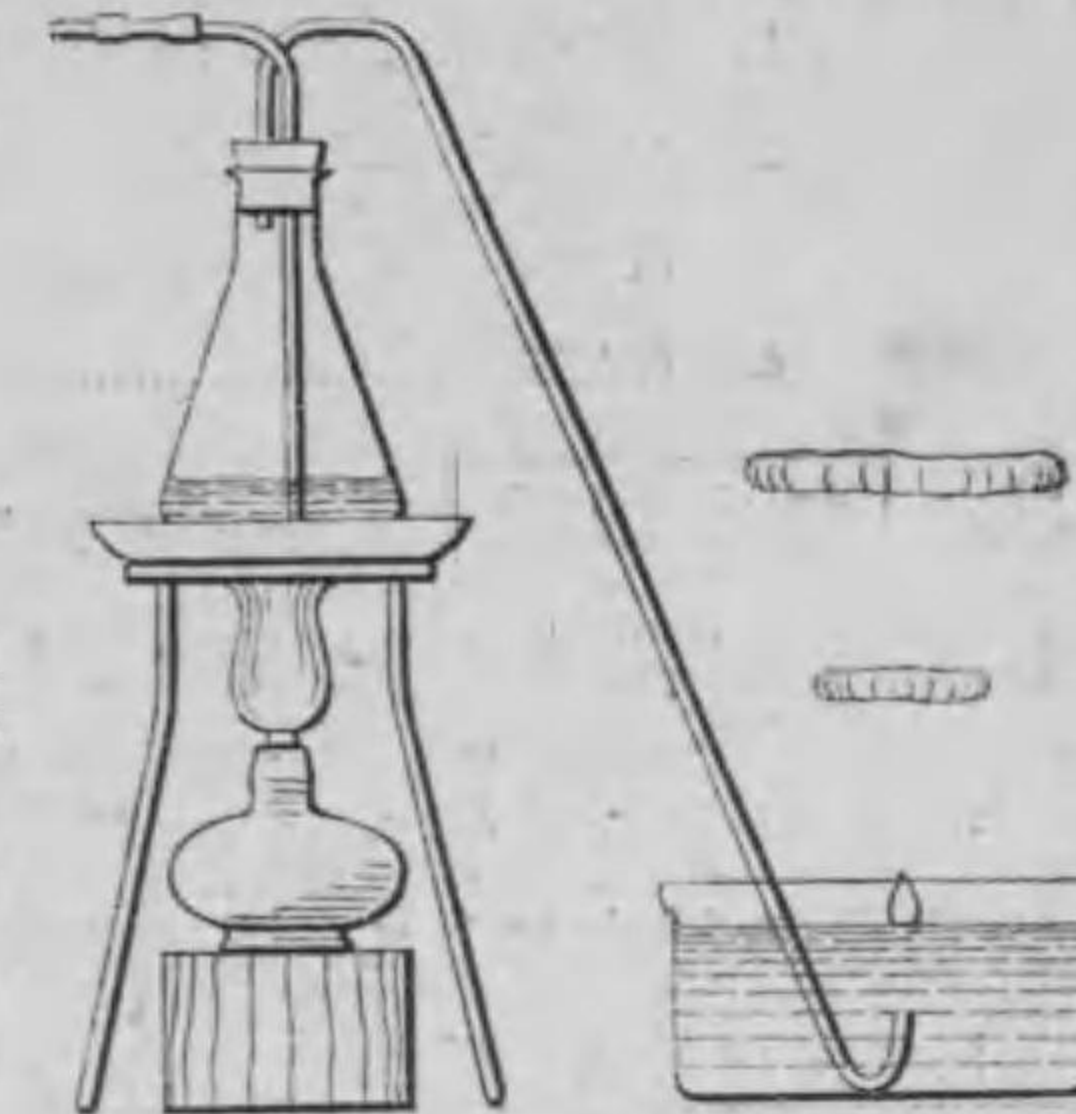
∴ 100瓦 x (62.2 / 310.3) = 20瓦 答 20瓦

第四節 燐の化合物

1. 燐化水素 [PH3] (製法) 苛性加里の濃厚なる水溶液に黄燐を投じて熱すれば、燐化水素を發生す。

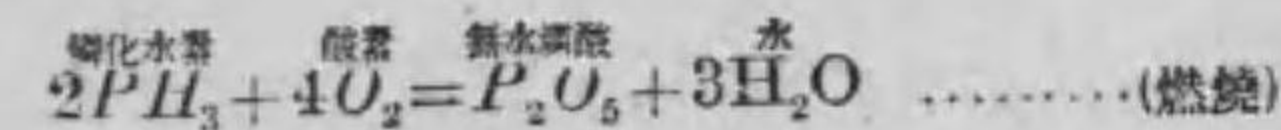


(性質) 燐化水素は無色、惡臭、猛毒性の氣體にして、これに類似せる組成を有するアムモニア(NH3)と異なり水に溶解し難く、又甚だ燃え易

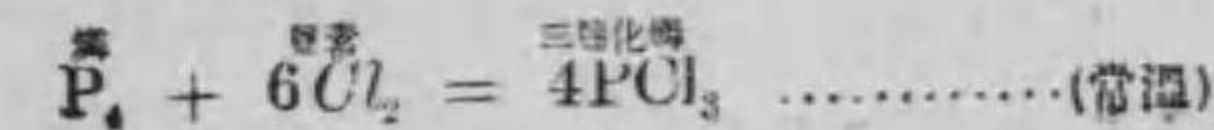


第74圖 燐化水素が燃えて白色の煙を生ず。

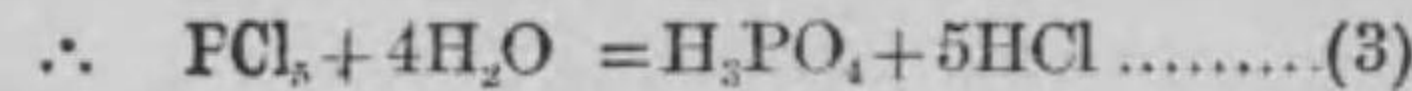
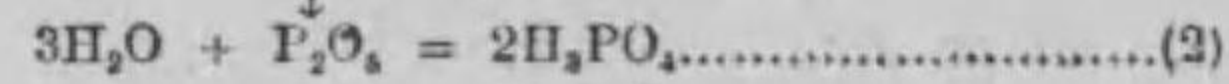
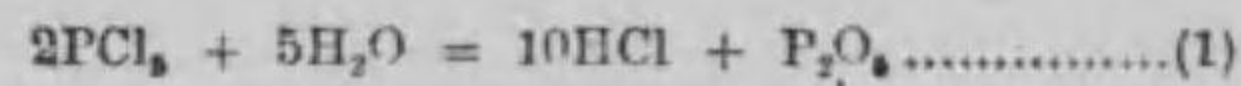
し。通常此物は製取に際して液狀自燃性の二四燐化水素(P2H4)を伴ふが故に、後者の發火につれて燃焼し無水燐酸の白煙に變ず。



2. 燐のハロゲン化物 燐は乾燥せる鹽素と化合し、鹽素の量少きときには無色液狀の三鹽化燐を生じ、多きときには淡黄綠色の固狀五鹽化燐を生ず。



鹽化燐は何れも水に溶解するときは、鹽酸と燐酸とに分解す。

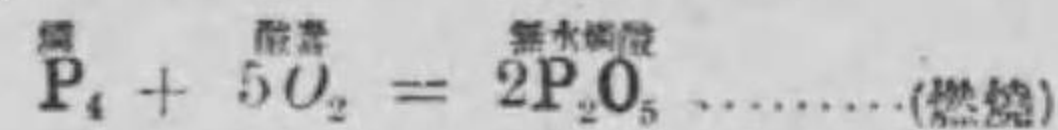


磷は何れも元素以外のハロゲンとも直接に化合して其等のハロゲン化磷を生ず。

1. 鹽化磷..... PCl_3 (無色液體) PCl_5 (淡黄綠色の固體)
2. 臭化磷..... PBr_3 (液體) PBr_5 (黄褐色の固體)
3. 沃化磷..... PF_3 (黄色固體) PF_5 (赤色結晶)
4. 弗化磷..... PF_3 (氣體)

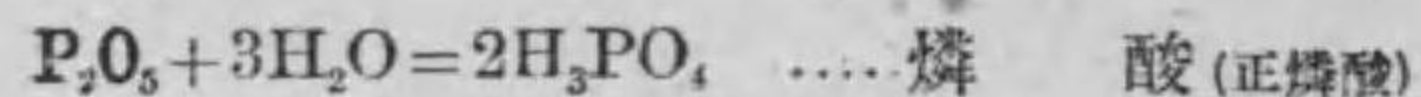
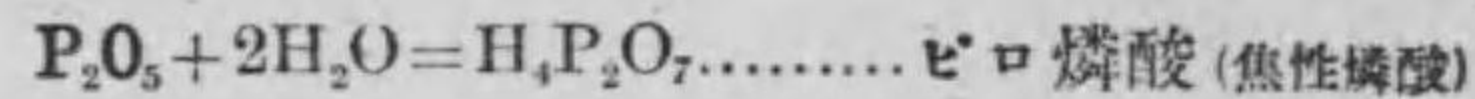
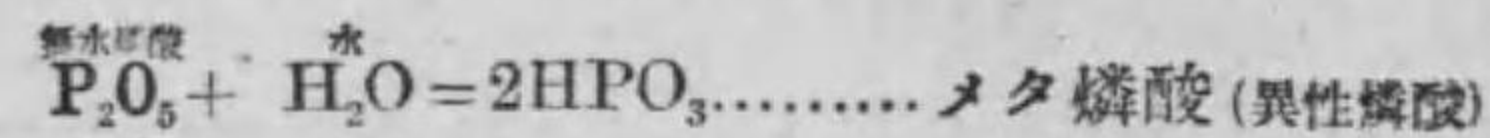
3. 無水磷酸 $[\text{P}_2\text{O}_5]$ (製法) 無水磷酸は一に五酸化磷とも

稱し、磷或は磷化合物の燃焼によりて生ずる。



【性質】白色の粉末にして、極めて吸濕性に富み空氣中の水蒸氣を吸収して液化し之に溶解す。かかる現象を潮解と稱す。而して

無水磷酸は水と化合して三種の磷酸を生ず(488 頁)。



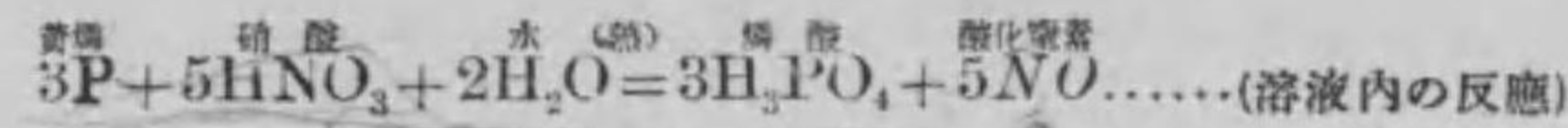
【用途】無水磷酸は吸濕性を利用し、鹽化カルシウムよりも一層強力なる乾燥劑として賞用せらる。

4. 磷酸 $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ (製法) 無水磷酸と水との化合物中、磷

酸は最も安定なるが故に、メタ磷酸及びピロ磷酸は時を経るに隨ひて此物に變ず。磷酸を多量に製取するには黄磷を、熱したる硝酸にて酸化せしむる法による。

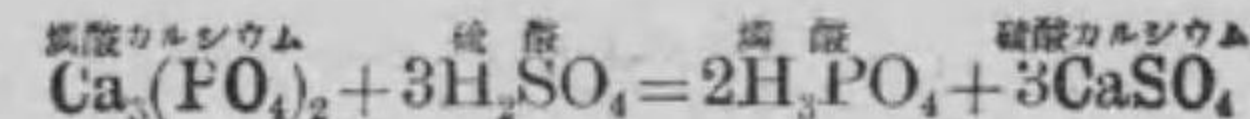
(1) $\text{PCl}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{HCl}$ の反應は劇烈に進行し多量の熱を發生す。

(2) H_3PO_4磷酸 H_2PO_4亞磷酸 H_2PO_3次亞磷酸



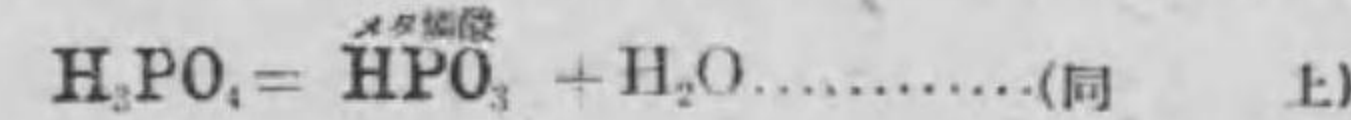
此溶液を冷却するときは磷酸の結晶を析出す。

磷酸は又磷酸カルシウムに硫酸を作用せしめ之を濾し分けて製せらる。



【性質】磷酸は硫酸、鹽酸と異なり固状をなせる酸にして42°の融點を有し、水に溶解して爽快なる酸味を有する液となる。

磷酸を熱すれば250°に於て水を失ひてピロ磷酸となり、更に強熱すればメタ磷酸に變ず。



【用途】磷酸は試藥となし、又窒扶斯の如き熱性諸病、骨症、内部出血等に醫用す。

5. 摘要 磷の化合物

分子式	名稱	製法	性質	用途
PH_3	磷化水素 (Phosphine)	P_4 を KOH の水溶液に投じて熱す。	無色、惡臭、有毒の氣體。極めて燃え易し。	—
PCl_2 PCl_3	鹽化磷 (Chloride of Phosphorus)	P_4 に Cl_2 を作用せしむ。	PCl_2 は液體、 PCl_3 は固體。水を吸収す。	奪水劑
P_2O_5	無水磷酸 (Phosphorus anhydride)	P_4 を燃焼す。	白色粉末にして吸濕性に富む。	吸濕用
H_3PO_4	磷酸 (正磷酸) (Phosphoric acid)	磷を硝酸にて酸化す。	固體なれど、水を吸ひて粘稠となる。快き酸味を有す。	醫藥試藥
HPO_3	メタ磷酸 (異性磷酸) (Meta-)	H_3PO_4 を熱す。	無色の固體	試藥
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	ピロ磷酸 (焦性磷酸) (Pyro-)	同上	同上	—

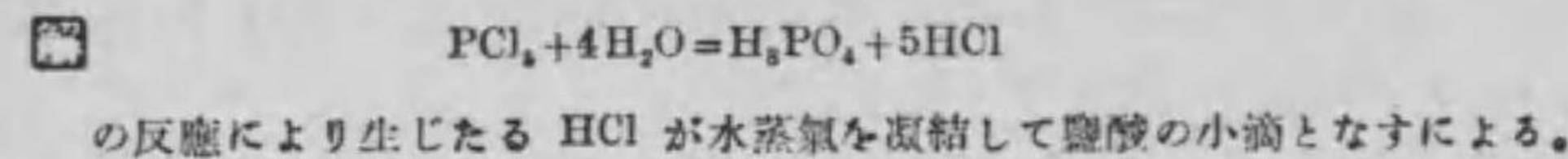
(3) 磷酸は酸性反應を呈すること、及び硝酸を加へたるモリブデン酸アムモニウム $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4]$ 水溶液と共に温むれば黄色沈澱 $[14\text{MoO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を生ずることにより鑑識せらる。

定 義

潮解 (Deliquescence) 固体が空气中の水分を吸収して之れに溶解する現象をいふ。之れ其固体の溶解して生ずべき溶液の蒸気圧が空气中の水蒸気平均圧より小なるに由る。

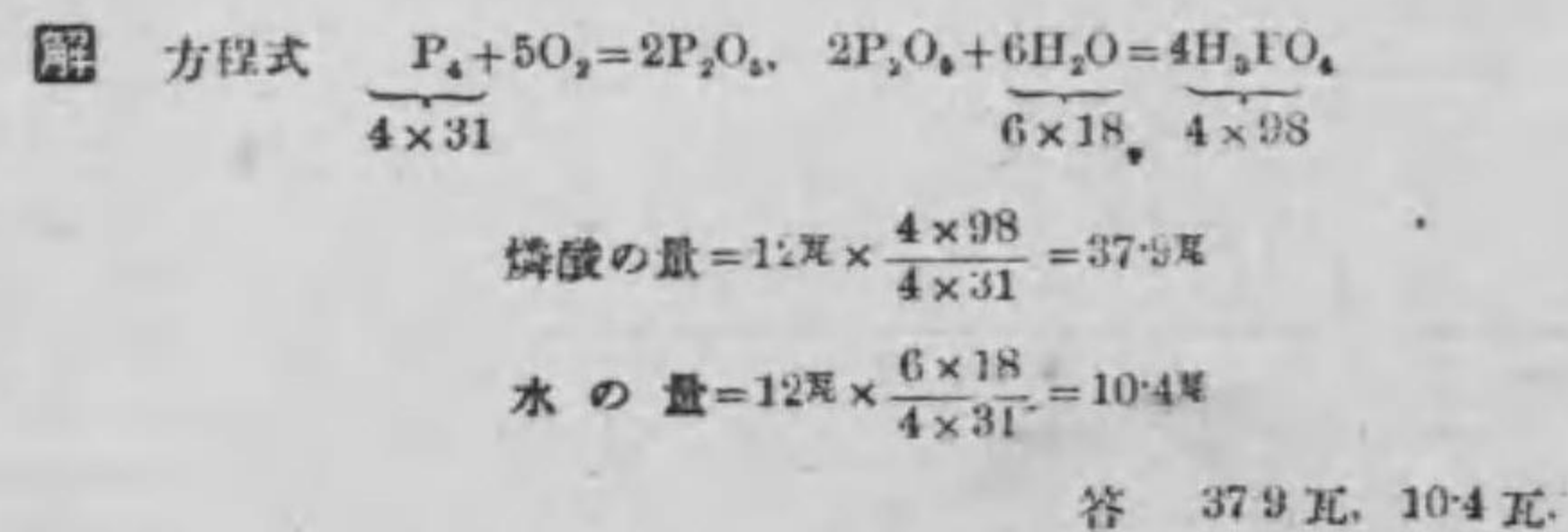
6. 問題 1.* 燐の水素化合物、鹽化物、酸化物につき製法性質を記せ。 (217 頁)

2. ハロゲン化燐が空气中にて發煙する理由を問ふ。



3.* 潮解性とは何ぞ。 (220 頁)

4. 12 瓦の燐より幾瓦の燐酸を生ずるか、又此際所要の水の量如何。



5. 燐化水素 10 立の重量及び其中に含まるる燐の量を求めよ。

解 $\text{PH}_3 = 34$ 瓦の體積は 22.4 立なるが故に、其 10 立の重量及び其中の燐の量次の如し。

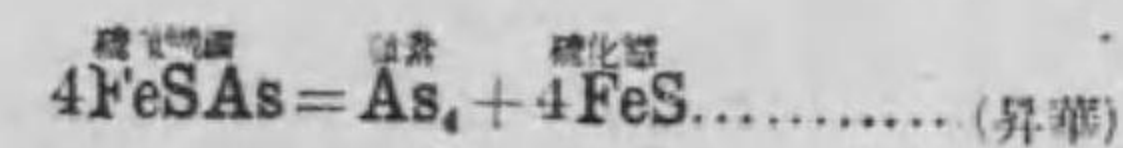
$$34 \text{瓦} \times \frac{10}{22.4} = 15.2 \text{瓦}, \quad 15.2 \text{瓦} \times \frac{31}{34} = 13 \text{瓦}$$

答 15.2 瓦, 13 瓦

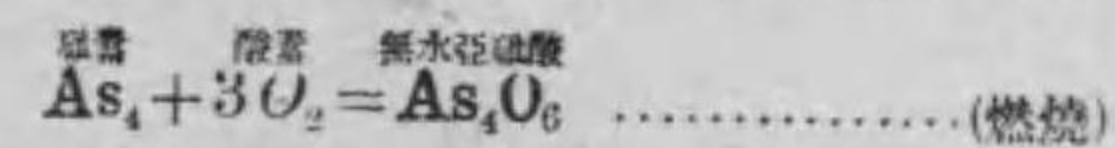
第五節 砒 素

1. 砒素 $[\text{As}_2]$ (同素體) 砒素も赤燐の如く不安定なるものと、安定なるものとの二種の形態を有す。不安定なる形態は砒素蒸氣の急冷によりて生ずる無定形の灰色塊にして、空气中に於て自然に酸化して蒜臭を放ち、又安定なる形態は菱面體に結晶する灰白色金屬様の物質なり。普通の砒素は通常後の形態を取る。

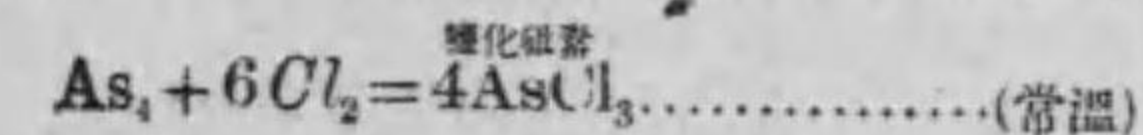
【蒸氣】砒素を空氣なき所にて熱すれば、融解せずして直に黃褐色の氣體に變ず。其密度より之に分子式 $300 = \text{As}_2$ を與ふ。かく砒素が容易に昇華する性質はその製取に利用せらるる所にして、砒硫鐵礦 (FeSAs) と稱する砒素の原礦を熱して砒素蒸氣を昇華せしむ。



【化合力】砒素を空氣に觸れしめて熱するときは、 180° に於て發火し、蒼白色の燐を擧げて燃燒して無水亞砒酸の白き煙を生ず。



又砒素は鹽素と化合して鹽化砒素を生ずること燐に同じ。

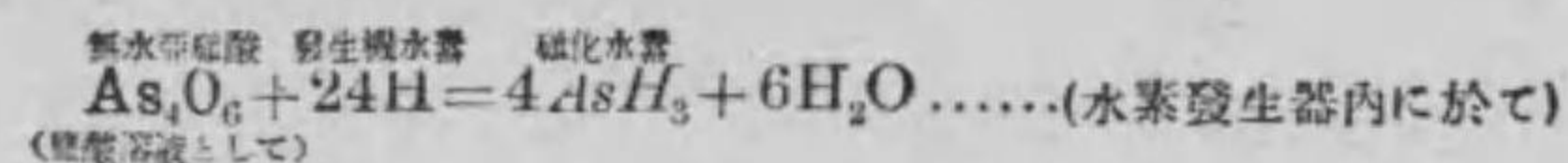


【合金】砒素は金屬に似たる性質を有し、金屬と化合し難けれども、よく之れと融合して金屬の硬度を増加せしむ。砒素と鉛との合金は銃丸として重要なものなり。

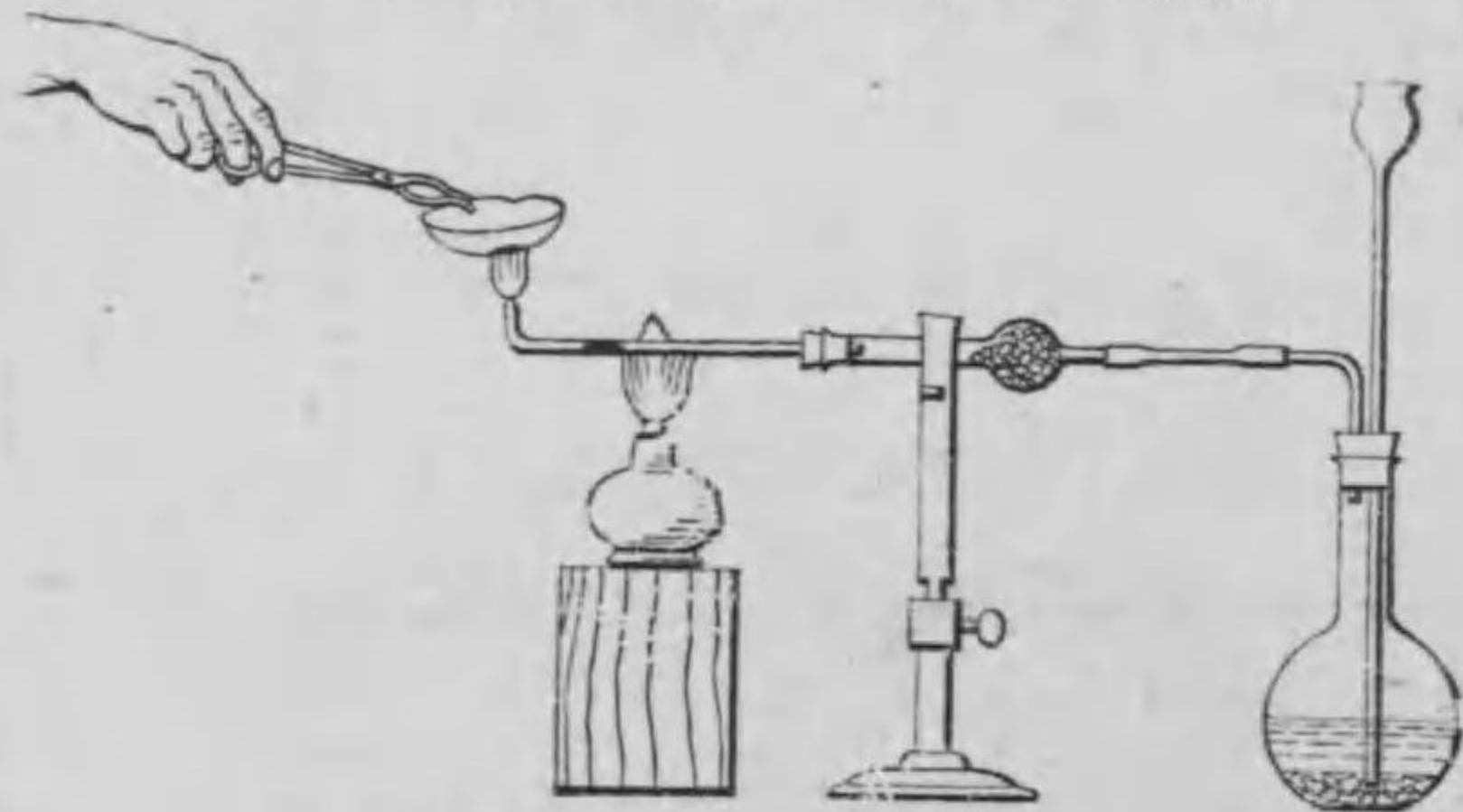
(*) 砒素は 13 世紀 Albertus Magnus 氏の發見せし元素なり。

(*) 砒素及びアンチモンは其性質金屬に類す。

2. **砒化水素** $[AsH_3]$ (製法) 無水亞砒酸の鹽酸溶液を水素發生器に注加するときは、砒化水素を生じ、水素と混じて發出す。其反應は略無水亞砒酸が發生機水素のために還元せられたるものと見做すを得るなり。



【性質】 砒化水素は蒜臭ある無色の氣體にして、極めて恐るべき毒性を有す。⁽⁴⁾ 冷却により固狀(融點 -110° , 沸點 -40°)に變ぜしむるを得べく、又赤熱せる管に通ずるときは分解して成分元素たる砒素と水素とに變ず。



第75圖—マルシユの砒素檢出法。

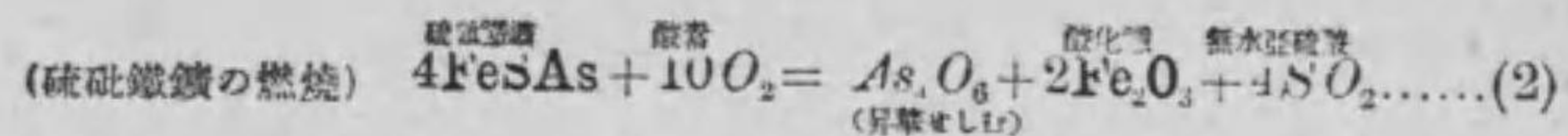
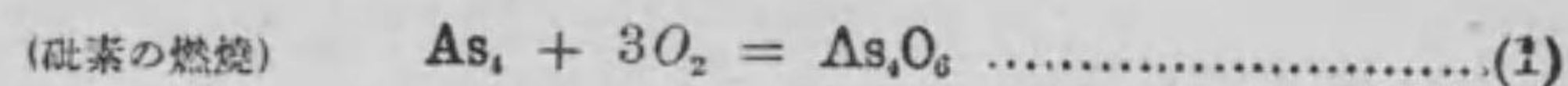
砒化水素に點火するときは蒼白色の焰を揚げて燃焼し、焰の内部の空氣の供給不充分なる部分に於ても亦上の分解を惹起するが故に、白色の磁器を挿入すれば其表面に砒素の汚點を析出すべし。

(3) $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + 2H$

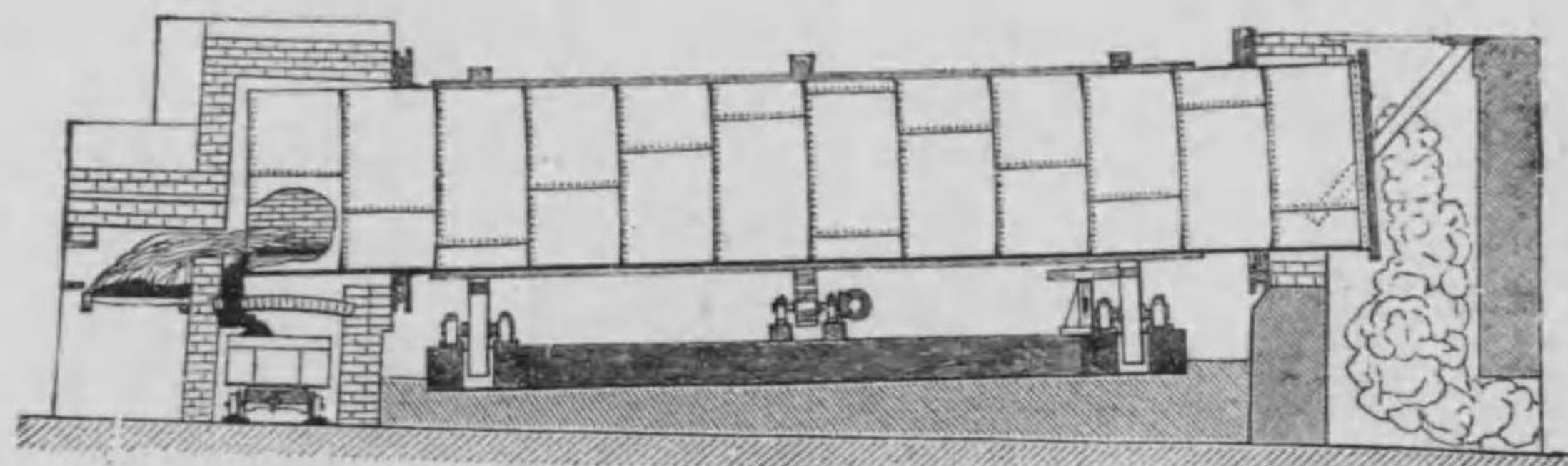
(4) AsH_3 は心臟を犯す作用を有し、Gehlen 氏は其研究中僅かに一氣泡を吸入せし爲めそれより九日の後斃れたり。

此汚點は砒素鏡と稱し、黃褐色にして漂白粉の溶液に溶解し去るを以て特徴とす。⁽⁵⁾ 此れ砒素の微量をも檢出し得る反應にして、名づけて ^{マルシユ} Marsh の檢出法と稱す。

3. **無水亞砒酸** $[As_2O_3]$ (製法) 無水亞砒酸は砒素或は砒素化合物の燃焼により生成す。

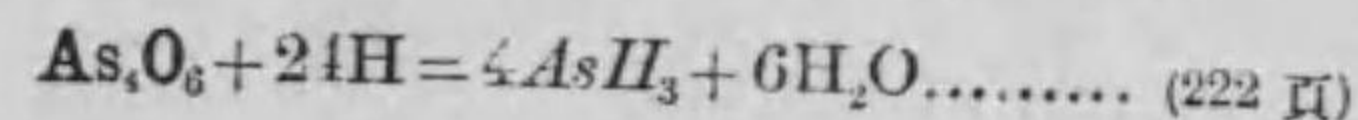


無水亞砒酸を多量に製するには通常後の反應を利用し、硫砒鐵鑛を煨焼(空氣を通じて 焼くこと)して無水亞砒酸を昇華せしめ、之を再昇華によりて精製す。



第76圖—硫砒鐵鑛を燒きて無水亞砒酸を大なる空筒内に昇華せしむ(工業的製法)。

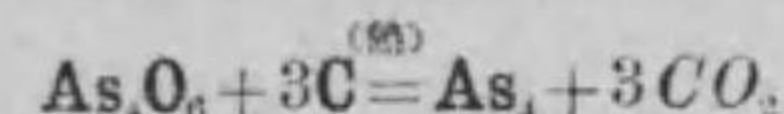
【性状】 無水亞砒酸は比重 3.7 の白色結晶狀の固體にして、熱すれば融解せずして氣化するにより又昇華性を有す。《還元》之を還元するに發生機の水素を以てすれば砒化水素を生じ、



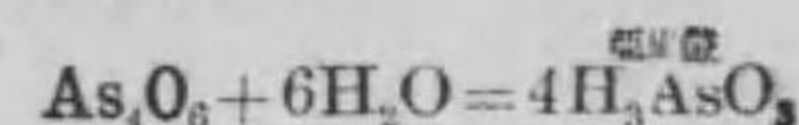
(5) $As_4 + 6CaOCl_2 = As_2O_3 + 6CaCl_2$

(6) 又亞砒酸、砒石、白砒などと俗稱す。

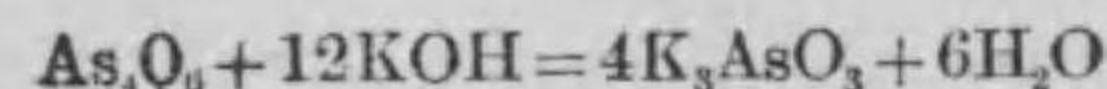
木炭末を以てすれば砒素を遊離す。



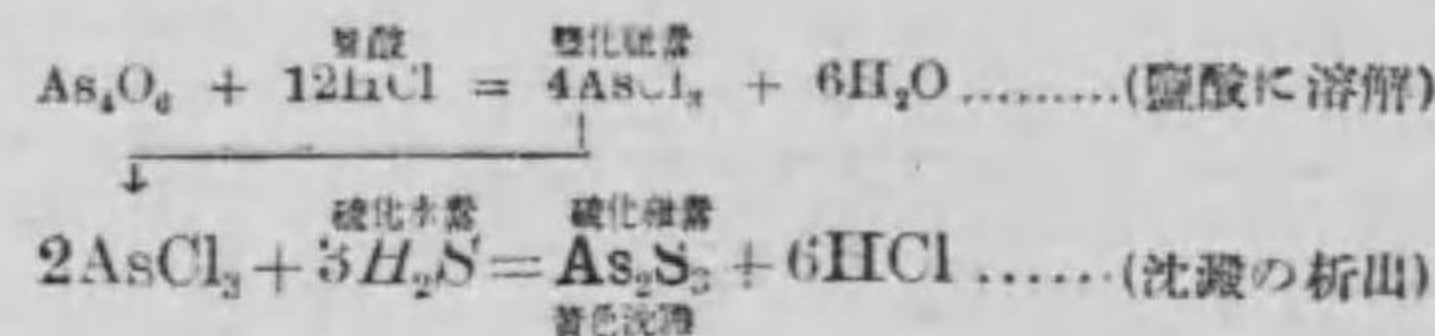
【溶解】無水亞砒酸は無水硫酸、無水磷酸等と異なり、僅かに水に溶解して弱酸性を呈する亞砒酸となり、



苛性加里に作用して亞砒酸カリウムを生ず。



又無水亞砒酸の鹽酸溶液は鹽化砒素を含み、硫化水素によりて黄色沈澱を生ず(第182頁)。



【生理作用】無水亞砒酸は猛烈なる毒作用を呈する物質にして、其0.05瓦を服するも血液循環に障礙を來して忽ち死に至らしむ^(*)。故に誤つて之を飲み下したる時は直に新に製せる水酸化第二鐵を服し可溶性の砒素化合物(H₃AsO₃, AsCl₃)をして不溶性の亞砒酸鐵(FeAsO₃)に變ぜしむるを要す。

【用途】無水亞砒酸は顔料の製造、硝子の脱色、染色、防腐に用ひ、醫藥として癌腫、齒髓腐蝕、皮膚病等に供す。

(*) 無水亞砒酸は砒化水素となしマルシェ法によりて検出せらる。
(**) 奥國スタイエルマルク州の山地の住民に無水亞砒酸を服用する習癖あり、これ身體強壯活潑となりてよく勞働に堪へ得る効ありといふにあり。



第77圖—無水亞砒酸に木炭末を混じて熱し砒素を昇華せしむ。

4. 爾餘の砒素化合物 主なるもの下の如し。

- (1) 二硫化砒素 [As₂S₂] (鷄冠石)—天然に産し、又硫黄を砒素と熔融して製す。紅色顔料となす。
- (2) 三二硫化砒素 [As₂S₃] (雄黄)—無水亞砒酸に硫黄を加へて熔融して製す、又天然に産す。黄色顔料となす。
- (3) 亞砒酸銅 [CuHAsO₃]-人工的に製せらるる美麗なる綠色顔料なり。
- (4) 砒酸 [H₃AsO₄]-磷酸 (H₃PO₄) に對應する物質にして、亞砒酸を硝酸にて酸化して製す。

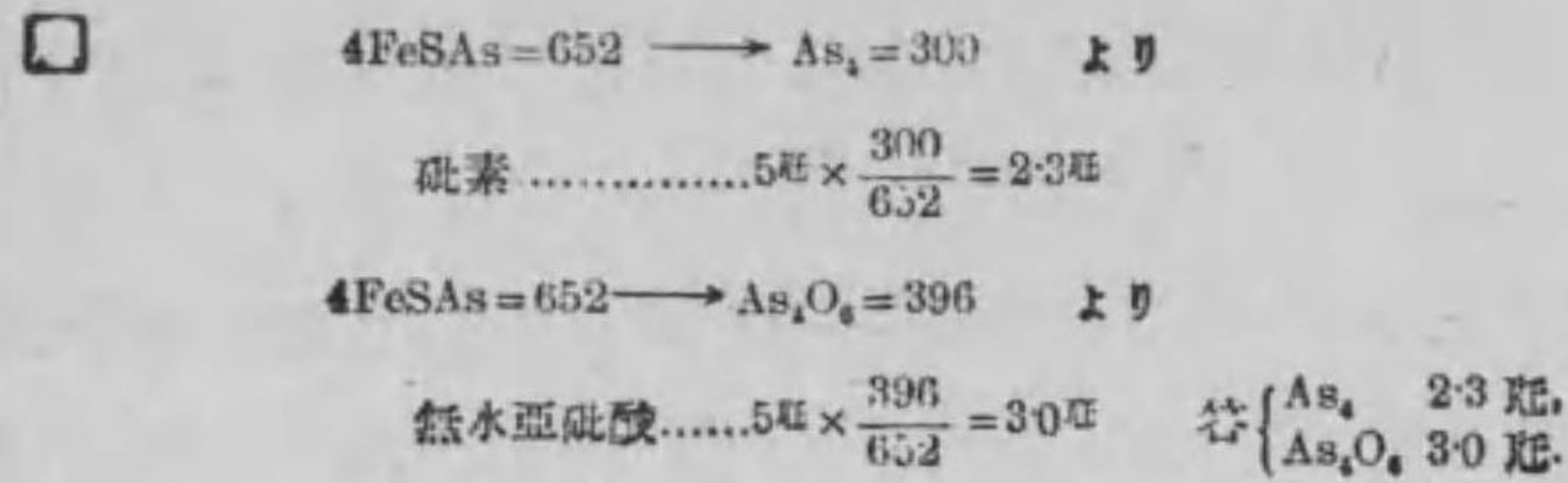
5. 摘要 砒素 As=74.96, 分子式 As₄, 原子價 3, 比重 5.7, 融點 480° 附近(強壓の下にて), 沸點 450°

分子式	名稱	製法	性質	用途
As ₄	砒素 (Arsenic)	FeAsSを熱してAs ₄ を昇華せしむ。	灰白色の固體。融點は沸點より低し。酸素及び鹽素と化合し易し。	鉛丸の製造。
AsH ₃	砒化水素 (Arsine)	As ₂ O ₃ の鹽酸溶液を發生機水素にて還元す。	無色、惡臭、猛毒の氣體。熱すれば分解して砒素を生ず。可燃性なり。	—
As ₂ O ₃	無水亞砒酸 (Arsenious anhydride) (亞砒酸、白砒、砒石)	FeAsSを燒きてAs ₂ O ₃ を昇華せしむ。	僅かに水に溶け、容易にKOH, HClに溶解して夫々K ₃ AsO ₃ , AsCl ₃ を生ず。	醫藥、染料。

6. 問題 1. 砒素の製法、用途を記せ。(221頁)

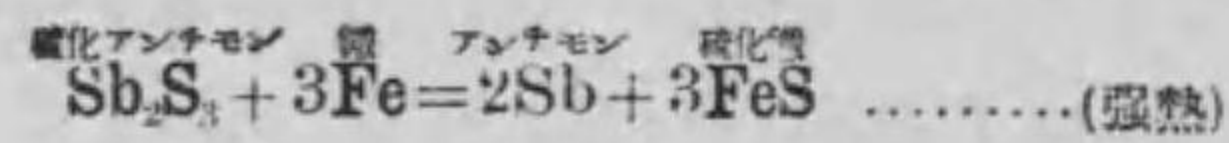
- 2.* 砒素の微量を検出する方法如何。(222頁)
- 3.* 無水亞砒酸の製法、性質、用途を記せ。(223頁)
4. 5 瓦の硫砒鐵礦を熱するときは幾何量の砒素を得るか。又之

を焼きて生ずる無水亞砒酸の量如何。

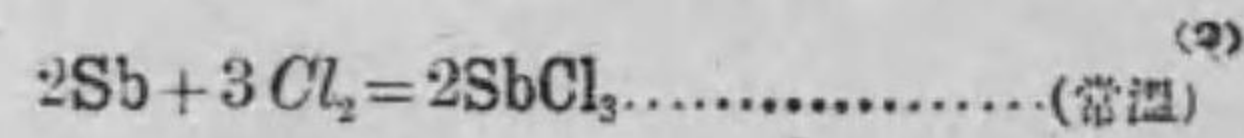


第六節 アンチモン

1. **アンチモン** **[Sb]** (製法) アンチモン⁽¹⁾は硫黄と化合し、硫化アンチモン $[\text{Sb}_2\text{S}_3]$ (輝安礦) となりて産出す。此礦石を鐵と共に熔融するときは、鐵は硫黄と化合して融解し難き硫化鐵となり、還元せるアンチモンは液状を成して前者と分離す。



【性質】アンチモンは砒素に似たる性質を有し、亦甚だ金屬に似たる諸性質を有す。アンチモンを鹽素中に撒下すれば火花を發しつゝ化合して鹽化アンチモンの白煙を生じ (53頁)。



強熱するときは燃焼して白色の酸化アンチモンを生ず。

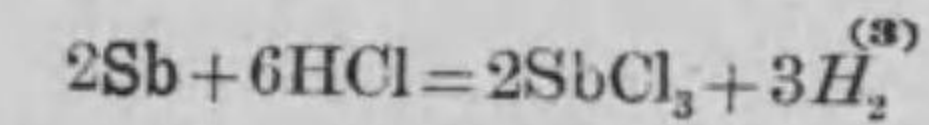


此元素の金屬性を有することは、(1) 金屬光澤ある灰白色を呈す

(1) 15世紀 Basilius Valentinus 氏はアンチモンの元素なることを明かにせり。

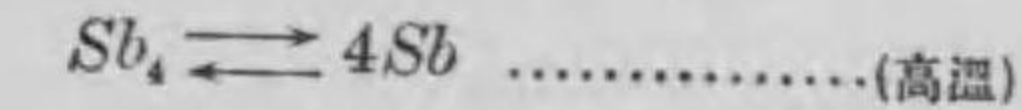
(2) 或は $2\text{Sb} + 5\text{Cl}_2 = 2\text{SbCl}_5$

ること、(2) 比重 6.8 に及ぶこと、(3) よく電氣を導くこと、(4) 熱したる濃鹽酸を分解して水素を驅出すること、



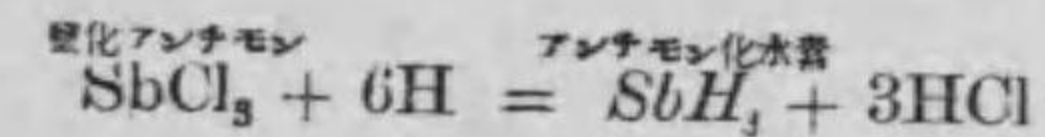
(5) 金屬と化合し難きこと等の諸性質に於て之を見る。

アンチモンは 630° にて融解し、 1300° の高温に至りて初めて氣化す。其蒸氣比重より定めたる分子量は Sb_4 にて表はさるるものより稍小なり。これ次の如き熱解離を起せるがためなるが如し。



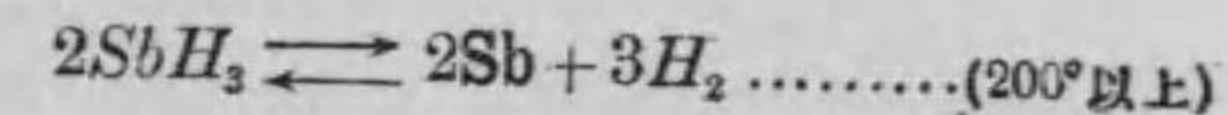
【用途】アンチモンに錫 (等量) と鉛 (2 倍量) とを混じて融合せしむるときは、頗る強靱にして且熔融し易く、又凝固に際し稍體積を膨脹する性質の合金となる。之れ活字の鑄造に供せらるる活字金にして、アンチモンの用途は主として此點にあり。

2. **アンチモン化水素** **[SbH₃]** (製法) 鹽化アンチモンを發生機の水素にて還元するときはアンチモン化水素を生ず。



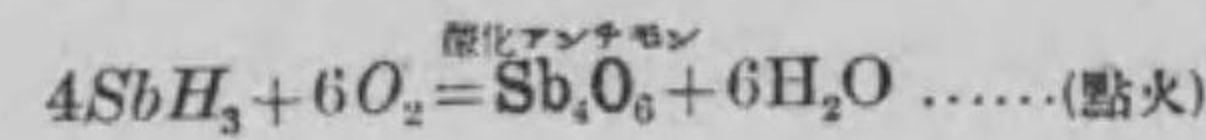
其方法は鹽化アンチモンを濃鹽酸に混じて水素發生器内に注入すること砒化水素の製法に異ならず (第 222 頁第 55 圖)。

【性質】アンチモン化水素は微臭を有する無色の氣體にして、冷却すれば液體^(-90° に於て)、又は固體^(-100° に於て)となり、 200° に熱すれば殆んど全部解離してアンチモンと水素とに變ず。



(3) $2\text{Sb} + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

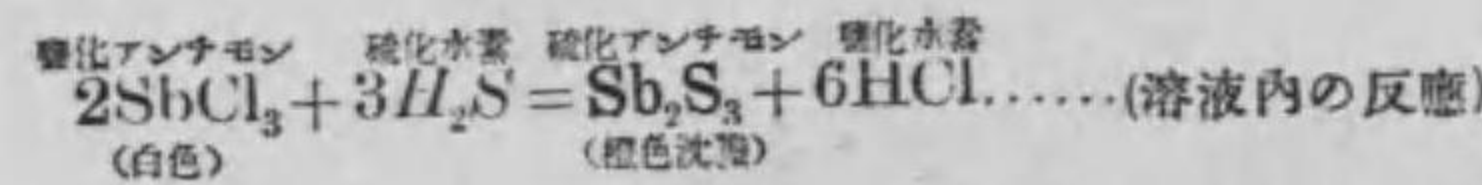
アンチモン化水素に点火するときは帯緑白色の焰を揚げて燃焼し、



空気の供給不十分なる焰の内部にては同時に上の熱解離を惹起せるを以て、茲に白き磁器を挿入すれば忽ちアンチモンの汚點を析出すべし。此汚點は甚だ砒素の汚點(第223頁)に似たれども、色黒きと、漂白粉の溶液に溶解せざるとにより後者と識別するを得べし。

3. 酸化アンチモン $[Sb_2O_3]$ 酸化アンチモンはアンチモンの燃焼によりて生ずる黄色の固體にして、昇華し易きこと及び水、鹽酸、苛性加里に對する反應等全く無水亞砒酸に似たり。此物質と酒石との化合物は吐酒石と稱する貴重なる吐劑なり。

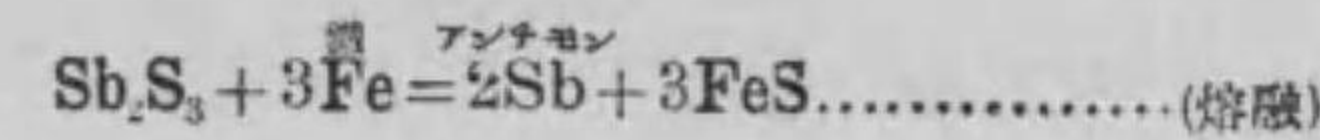
4. 硫化アンチモン $[Sb_2S_3]$ 《性状》硫化アンチモンは天然に産出する美麗なる銀灰色長針狀の結晶にして、又鹽化アンチモンの鹽酸溶液に硫化水素を通じて製せらる。



茲に生成せる硫化アンチモンは橙色を呈し一見天然産のものと全然異なるが如きも、之を熱すれば(200°以上)灰白色に變じ、又天然産の灰色の硫化アンチモンを熔融せしめ、急に冷して凝固せしめたるものを碎くときは、人造せるものの如き赤黄色を呈するが故に、上の二物質は全く同一物にして、従つて硫化アンチモンは二つの異なる形態を取るを知る。

(4) 伊豫市の川鐵山より産出す。

《用途》天然産の硫化アンチモンはアンチモンを製し、

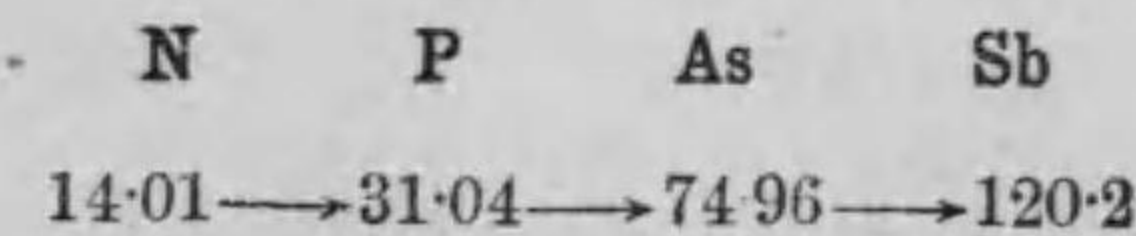


又マッチの可燃劑に用ひ、人造せる橙色のものは油繪、水彩畫等の顔料となし、 Sb_2S_5 なる組成を有する橙赤色の粉末は赤ゴムの製造或は祛痰藥に供す。

5. 摘要 アンチモン $Sb=120.2$, 分子式 Sb_2^3 , 原子價 3, 比重 6.7, 融點 630.6° , 沸點 1306°

分子式	名 稱	製 法	性 質	用 途
Sb_4P	アンチモン (Antimony)	Sb_2S_3 を鐵にて還元す。	灰白色、金屬性の固體。金屬と化合し難し。酸素、鹽素と化合し易し。	活字金。
SbH_3	アンチモン 化水素 (Stibine)	$SbCl_3$ 鹽酸溶液を水素にて還元す。	無色、微臭、可燃性の氣體。熱すれば分解してアンチモンを生ず。	—
Sb_2O_3	酸化アンチ モン (Antimony trioxide)	アンチモンを燃焼す。	黄白色の固體。	アンチモン化合物の原料。
Sb_2S_3	硫化アンチ モン (輝安鐵)	天然に産し、又アンチモン化合物の溶液に硫化水素を作用せしむ。	天然のものは銀灰色、人造のものは橙色の固體。	アンチモンの原料、顔料。

6. 窒素族元素 窒素、磷、砒素、アンチモンは互に相似たる諸性質を有する元素なるが故に、之を一括して窒素族の元素と稱す。其異同を比較すれば凡そ下の如し。



(1) 性状 窒素以外の三元素即ち燐、砒素、アンチモンは金属様の物質にして、何れも結晶形と無定形との二種の同素體を有す。その金属性は原子量の大なるに従ひ愈々増加す。

(2) 分子式 (N_2) , P_4 , As_4 , $(Sb \rightarrow)Sb_4$ の如く、一分子量の四原子量より成れるもの多し。

(3) 原子價 何れも 3 價, 5 價の二種の化合物を造る。

(4) ハロゲン化合物 ハロゲンと直接に化合して組成相似たる化合物を生じ、此化合物は水を吸収して分解す。但し窒素のみはハロゲンと直接に化合することなし。

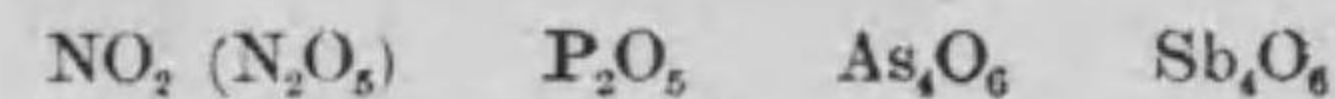


(5) 水素化合物 水素化合物は同様の形式を有し、



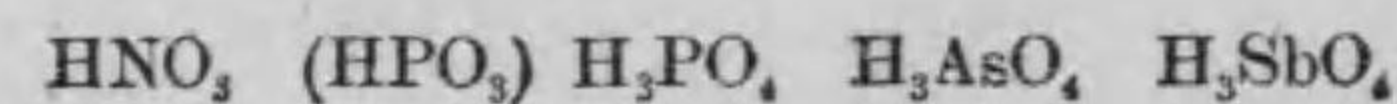
何れも臭氣ある無色可燃性の氣體なり。但アムモニアのみは稍燃焼し難く、又水に溶解してアルカリ性反應を呈す。是等の化合物の熱による分解は、原子量大なるものほど容易なり。

(6) 酸化物 組成略相似たる酸化物を生ず。



而して窒素の酸化物は水に溶解して強酸性を呈し、燐の酸化物は弱酸性を呈し、砒素及びアンチモンの酸化物は水に溶け難く、且鹽基として作用す。

(7) 酸 相似たる組成の酸を作り、上に述べたる如く初めの二つのみは酸性反應を呈す。



斯く窒素族四元素は物理的及び化學的に相類似し、その性質は原子量増加と共に多少變遷するものなり。

7. 問題 1.* アンチモンの製法、性質及び用途を記述せよ。 (226 頁)

2. アンチモン化合物を列挙し、その特性をあげよ。 (229 頁)

3. 窒素族元素の性質の類似せる點及び異なる點を述べよ。

解 230 頁を見るべし。

尙原子量と物理的性質との關係次の如し。

	N	P	As	Sb
原子量	14	31	75	120
比重	0.80 (液)	1.8-2.1	5.7	6.8
融點	—	44°	480°	450°
沸點	-194°	290°	630°	1300°
色	無	黄白-赤	灰白	灰白

4. 窒素が同族の他元素と異なる點如何。

解 (1) 液化し難きこと、

(2) 水素化合物は水に溶解してアルカリ性を呈すること、

(3) 酸化物は水に溶解して強酸性を呈すること、

(4) ハロゲン及び酸素と直接に化合せざることとなり。

5.* 次の氣體各二つをあげ、且其分子式を記せ。

(1) 無色, 無臭 (2) 無色, 有臭 (3) 有色, 有臭

解 (1) 酸素 窒素 (2) 硫化水素 アムモニア (3) 鹽素 過酸化窒素

6. 砒素化合物とアンチモン化合物とを區別する方法如何。

解 (1) 水素化合物に變じて點火し、燐中に挿入せる磁器に附着せる汚點の色及び漂白粉に對する反應を見ること (223, 228 頁)。

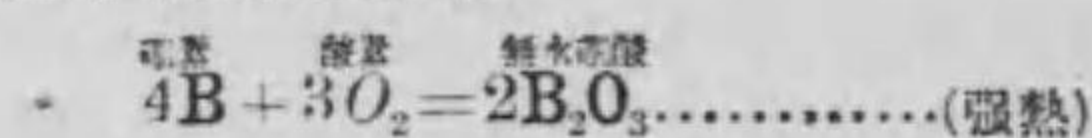
(2) 酸性溶液に硫化水素を通じて生じたる沈澱が黄色なれば砒素、橙色なればアンチモンなり。

7. 20%の不純物を有する輝安鑛より50庇のアンチモンを得んには、此鑛石の幾何を要するか。

【解】 方程式 $\frac{\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{Fe}}{3.6} = \frac{2\text{Sb} + 3\text{FeS}}{240}$ により
 $50\text{庇} \times \frac{336}{240} \times \frac{100}{80} = 87.5\text{庇}$ 答 87.5庇

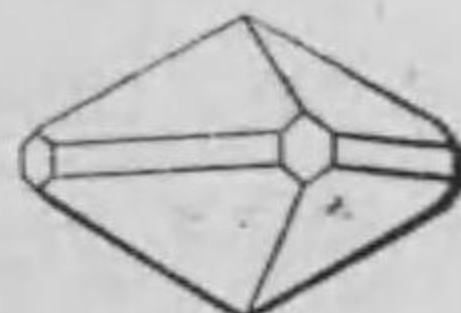
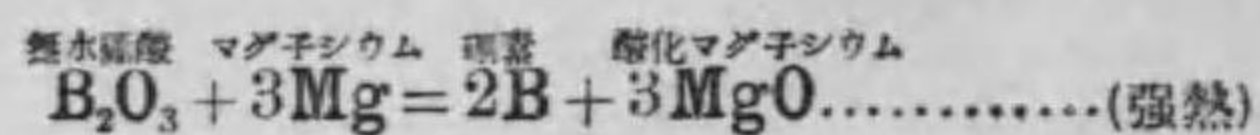
第七節 硼素

1. **硼素** **【B】** (性状) 硼素は黒褐色無定形の固體にして、比重2.5、結晶状及び無定形の同素體を有す。前者は其硬度金剛石に亞ぎ、又**硼素金剛石**の稱あり。硼素を空氣中に於て強熱すれば酸化して無水硼酸を生じ、



又鹽素に作用して鹽化硼素(BCl₃)となる。

【製法】硼素は無水硼酸をマグネシウム或はアルミニウム粉と共に熱して還元せしめて之を製す。



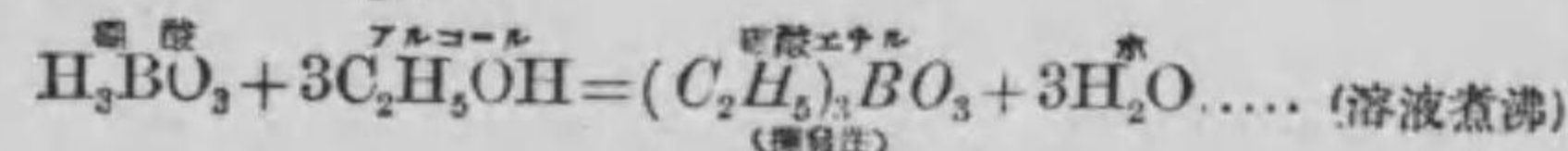
第75圖—硼素金剛石。

2. **硼酸** **【H₃BO₃】** (性状) 硼酸は亞磷酸(H₃PO₃)、亞砷酸(H₃AsO₃)に相當する組成を有する化合物にして、光輝ある鱗片状をなし、軟滑なる觸感を與ふ。

(1) 硼素は1808年Davy氏の發見にかゝる。
 (2) P^{III}(OH)₃=H₃PO₃, As^{III}(OH)₃=H₃AsO₃, B^{III}(OH)₃=H₃BO₃

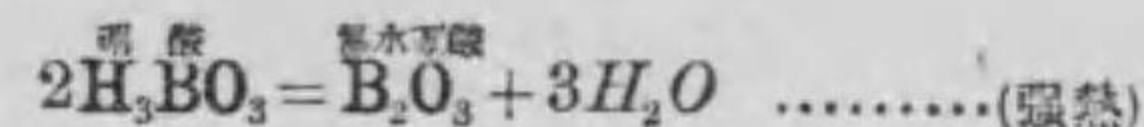
【溶解】此物は凡そ25倍重量の冷水、3倍重量の熱湯に溶解して弱酸性を呈し、良好なる殺菌性を有す。

【鑑識】硼酸のアルコール溶液を熱するときは硼酸エチルと稱する化合物を發生し、



之に點火すれば美麗なる綠色に緣取れる燐をあげて燃焼す。之れ硼酸及び其化合物の主要なる鑑識法なり。

【加熱】硼酸を固體のまゝ強熱すれば分解し、水を失ひて無水硼酸となる。

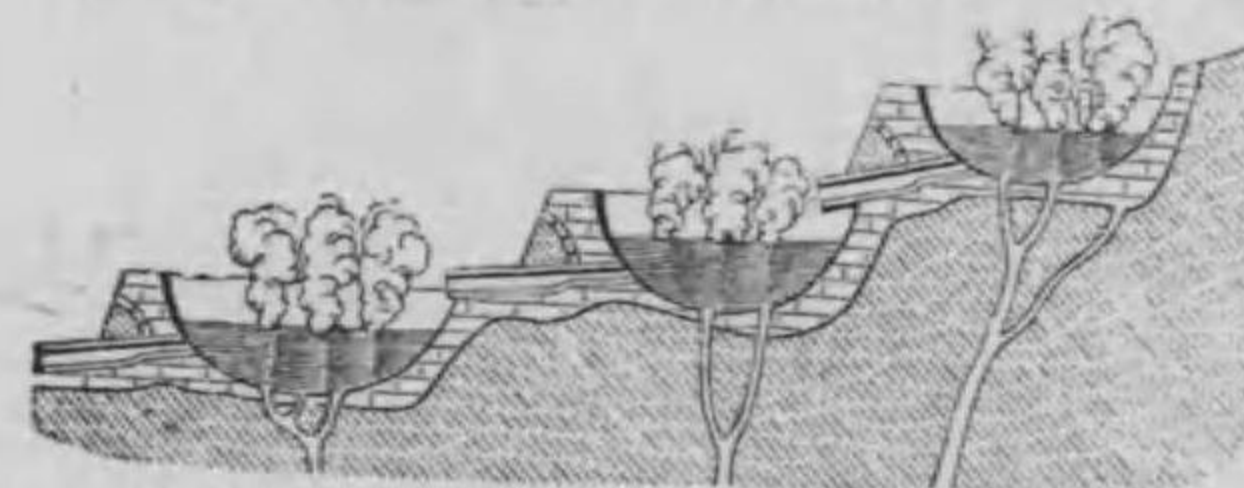


【用途】硼酸は毒性なき防腐劑として魚類の貯藏に多量に使用し、又吸入、含嗽、軟膏等の醫藥となす。



第76圖—硼酸エチルの燐色により硼素を鑑識す。

【製法】硼酸は伊太利タスカニ地方より噴出する水蒸氣中に含有せらるるを以て、此地方に於ては此水蒸氣を冷水に導きて凝結せしめ、其多量に硼酸を溶かせる水を鉛製蒸發皿に移し、地より噴出する水蒸氣の熱を利用して蒸發濃厚にしたる後、液を冷却して硼酸を結晶せしむ。

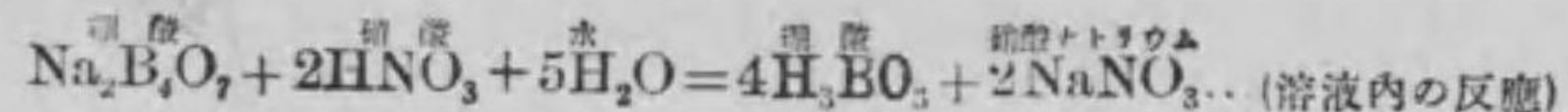


第77圖—地中より噴出する硼酸を集む。

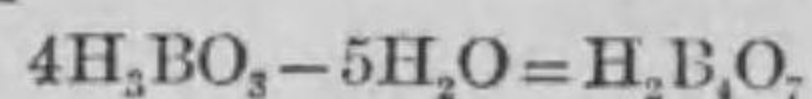
實驗室に於て純粹なる硼酸を得んには、硼砂の水溶液に硝酸を加へて一晝夜許放置し、析出する

(3) 硼酸は人體に無害なるや否やは疑はしきを以て我國にては魚類貯藏用に供することを禁止す。

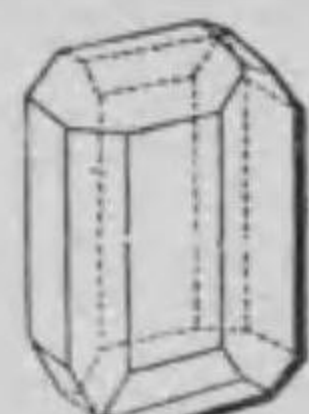
硼酸の結晶を集めて再結晶を行はしむ。



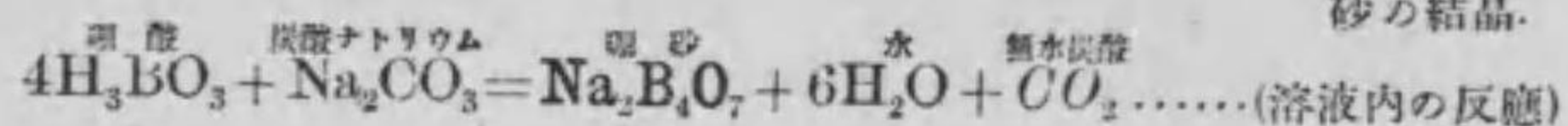
3. **硼砂** $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ 【製法】硼砂はピロ硼酸(218頁)



のナトリウム鹽 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ にして、硼酸の溶液に炭酸ナトリウムを加へて煮沸し、之を冷却するときは結晶となりて析出す。

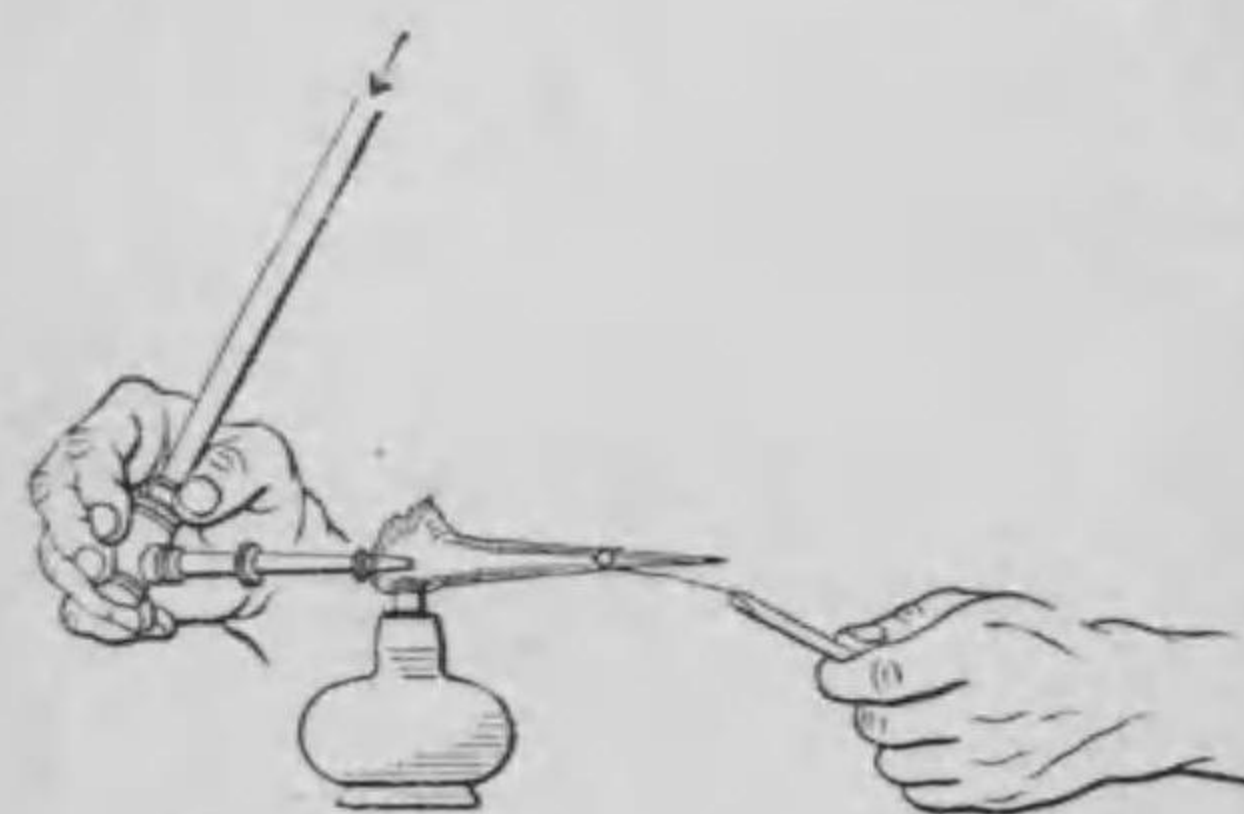


第78圖—硼砂の結晶。



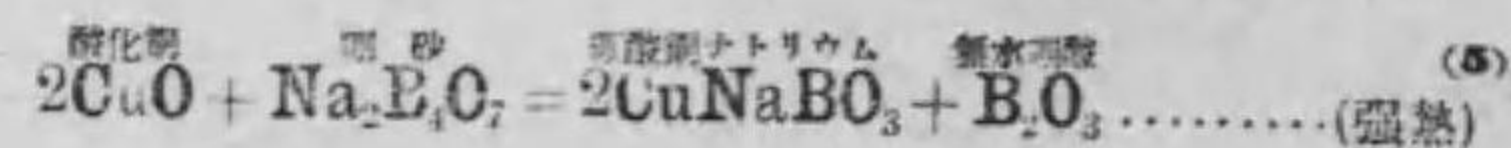
【性質】此物質は一斜稜柱狀の結晶をなし、冷水には7%、熱湯には50%を溶解し、微にアルカリ性の反応を呈す。

【硼砂球】硼砂を白金の小環に附けて強熱するときは、先づ其結晶水を放出して白色海綿狀に膨大し、次に熔融して無色硝子狀の小粒となる。之を硼砂球と稱す。熔融せる硼砂はよく酸化金属を熔融して着色する性を有し、而も其色は金属の種類によりて夫々異なれり。例へば之



第79圖—白金線の先端に硼砂球を造る。

を銅の化合物と共に熔融すれば、帶緑青色の硼酸銅ナトリウムを生ずるが如し。



(4) 苛性曹達を生成するによる(272頁)。

(5) 此變化は又下の如く考へらる。 $\text{CuO} + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 = \text{Cu}(\text{BO}_2)_2 + 2\text{NaBO}_2$

今硼砂球の反應中主なるものを示せば下の如し(着色反應圖参照)。

酸化金属	酸化燐	還元燐
銅	綠(熱), 青(冷)	無或は赤
コバルト	青	青
クロム	綠	綠
鐵	黃(熱), 褐(冷)	汚綠或はオリーブ
ニッケル	紫(熱), 黃褐(冷)	灰或は暗
マンガン	紫	灰或は暗
亜鉛, 鉛	無	無

【用途】硼砂の金属酸化物を溶解する性は、金属の鐵附或は鍛接に際しその接合面に挟みて銹を除去するに用ひられ、又酸化金属を溶解して着色する性は廣く金属の鑑識に供せらる。

4. **摘要** 硼素 B=11.0, 分子式 未知, 原子價 3, 比重 2.5.

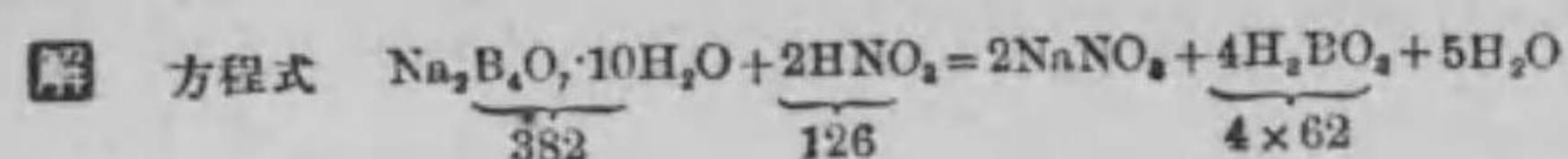
分子式	名稱	製法	性質	用途
B ₂	硼素 (Boron)	B ₂ O ₃ を Mg にて還元す。	黒褐色の硬き固体にして、二種の同素體あり。	—
H ₃ BO ₃	硼酸 (Boric acid)	天然に産す。硼砂を硝酸にて分解す。	白色鱗狀結晶。水溶液は弱酸性を呈し、殺菌性を有す。硼酸エステルは褐色は綠色なり。	防腐劑。醫藥。
Na ₂ B ₄ O ₇ (10H ₂ O)	硼砂 (Borax)	硼酸に炭酸曹達を作用せしむ。	無色結晶。酸化金属と融合して着色す。	分析用。硼酸製造。防腐劑。

5. **問題** 1. 硼酸の製法、性質、用途を記せ。(232頁)

2.* 硼砂の所在製法を説明し、且主要なる性質を述べよ。

【解】所在……北米合衆國。其他は234頁を見るべし。

3. 1000瓦の硼砂より得べき硼酸の重量を求む。



より求むべし。

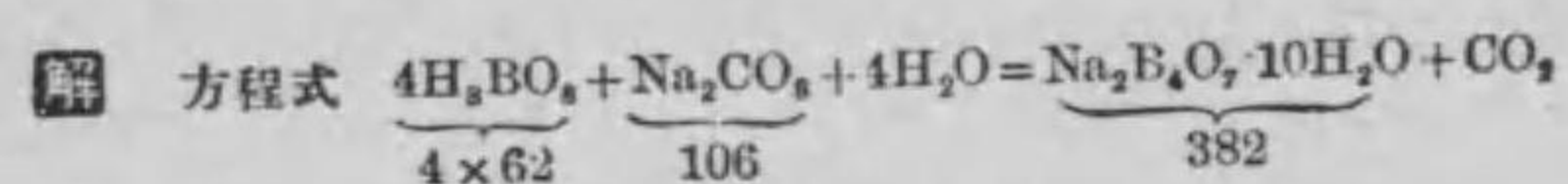
答 649 瓦

4. 純粋なる硼酸 100 瓦を得んには硼砂及び 55% 濃度の硝酸各幾瓦を要するか。

解 前問の方程式より次の結果を得。

答 硼砂 154 瓦, 硝酸 92 瓦。

5. 硼酸の 1 瓦より得らるべき硼砂の重量, 及び此反應に要する炭酸ナトリウムの重量如何。



に於ける重量関係を用ひて次の答を得べし。

答 硼砂 1.54 瓦, 炭酸ナトリウム 0.43 瓦。

第四章 四價元素

第一節 炭素

1. 炭素の物理的性質 【C】炭素は甚だ物理的性質を異

にせる三種の形態を有す。金剛石, 石墨, 無定形炭素これなり。

1. 無定形炭素 《特性》炭素の無定形をなすものは, 何れも比重及び硬度小なる而も燃焼し易き黒色の固體にして, 電導性に乏しく, 《加熱》酸素に觸れざる様にして強熱すれば, 灰色にして金屬光を帯ぶるに至り, 同時に比重, 硬度, 電導性も亦著しく増加し, 3500° の高温に於て初めて融解し, 且氣化する。

《溶解》炭素は強酸, 強アルカリに溶解することなく, 唯融解せる鐵が凡そ 5% の炭素を溶解するのみ。

《製取》炭素はその不揮發性を利用し, 炭素化合物を強熱分解して揮發分を除きて製せらる。此變化を炭化と稱す。

《種類》無定形炭素は製取に供せられたる材料に従つて各特性を有する次の數種に分たる。

油煙 油煙は炭素の水素化合物が空氣の供給不完全なる燃焼によりて生ずる最も純粹に近き無定形炭素にして純黒色を呈す。油を加へて印刷用インキとなし, 膠にて固めて墨を作り, 又砂糖蜜と練りて靴墨を製するに用ひらる。



第 80 圖—木質を熱して炭化せしむ。



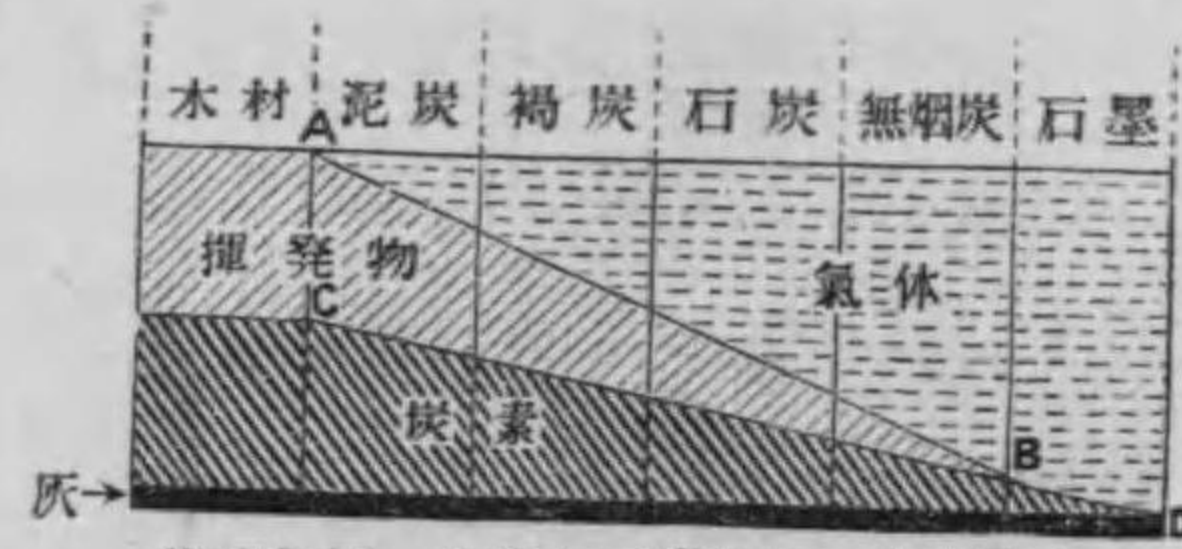
第81圖—水銀上に捕集せる氣體が燒きたての木炭に吸着せらるゝを示す。

木炭 木炭は木材を強熱し、其成分たる水素、酸素を炭素の一部と共に揮發性化合物として飛散せしめて得たる多孔質の無定形炭素にして、よく氣體を吸收する特性を有す。木炭の一定體積に吸收せらるる氣體の體積は、

アムモニア	171 ⁽¹⁾	酸化炭素	21
エチレン	71	酸素	18
無水炭酸	68	窒素	15

木炭が斯くの如く自己の體積に數倍せる氣體を吸收し得るは、氣體が其表面に於て多少液化するが爲めにして、木炭の多孔質にして表面積大なることは此作用をして愈々顯著ならしむるに外ならず。かく固體が其表面に他物質を吸引する性を吸着作用と稱す。木炭の此性質は屢々惡臭ある氣體の吸收に利用せらる。

獸炭 水中に存在する物質を吸着するに一層良好なるは獸炭(骨炭)と稱する多孔質の塊にして、牛馬等の骨を空氣なき所に熱して炭化せしめて製し、炭素の外、骨の主成分たる磷酸カルシウムを含む。之を更に鹽酸に浸して夾雜せる磷酸カルシウムを溶解せしむる時は極めて良質の獸炭となる。獸炭の用途は専ら粗製の砂糖



第82圖—木質と石炭とにつき炭素と揮發分の割合を示す。(2)

(1) 木炭が氣體を吸着する量は元の木の種類により多少異なれり。又吸着せらるる物質は組成の複雑なるもの程容易なり。
(2) 1瓦のアムモニアを吸着するには50米平方の面積を要す。
(3) AB線上の氣體は木質が石炭に變ずる間に失はるる氣體なり。

汁に溶存する色素を吸着せしめて之を漂白するにあり。

石炭 石炭は太古の植物が地中に埋没し、強壓を受けつつ炭化したる不純の炭素にして、多量の土を混じ、水素、酸素、窒素及び硫黄成分を含む。(4) その主なる用途は燃料たるにあり。

コークス(骸炭) これ石炭を強熱して一層炭化の度を進めたる灰色金屬様光澤ある炭素にして、燃焼の際焔を生ずることなく、従つて甚だ高温度を得るに適すること、及び耐性ありて酸類に侵されざるを特性とす。故に鑄造及び冶金用、或は氣體洗滌塔内に充たすに用ひらる(58, 190頁)。

瓦斯炭 此物は石炭瓦斯の分解によりて生じたる炭素にして、無定形炭素の中最も緻密なるが故に、比重大に、且電導性を有す。従つて電池、電燈、電氣爐等の電極として用ひらる。

2. 石墨 《性質》石墨は又黒鉛とも稱す。黒灰色にして金屬様の光澤ある六角形の結晶をなし、比重2.2, 次の重要なる特性を有す。即ち

- (1) 容易に平滑なる鱗片狀に分裂すること、
- (2) 電氣の良導體なること、
- (3) 燃焼し難きこと是れなり。

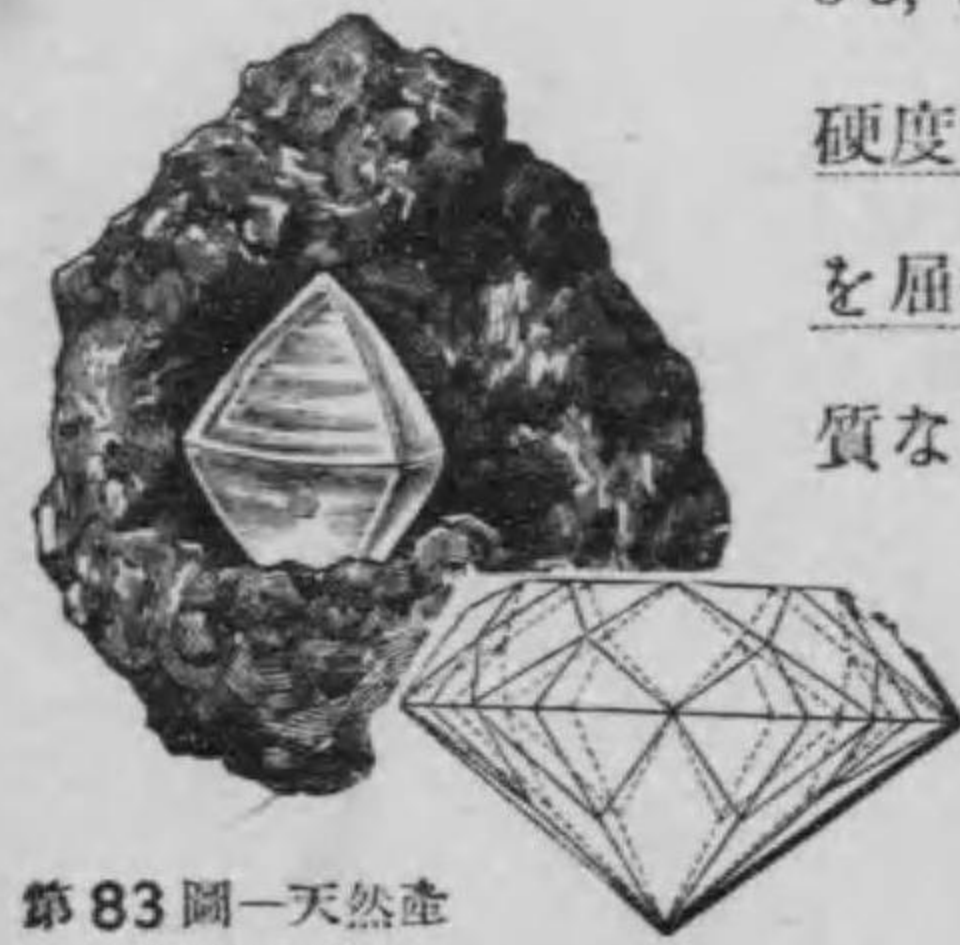
第一の性質は機械の減摩擦劑、鉛筆の製造に用ひ、第二の性質

(4) 石炭の分析例 炭素72.6%, 酸素12.2%, 水素5.4%, 窒素1.3%, 硫黄0.7%, 水6.5%, 灰0.3%。
(5) 鉛筆は石墨に粘土を加へて燒きたるものにして、粘土多くして燒きの温度高き程硬きものを得。増埒用の石墨も亦多量に粘土を混ず。

は電鑄術に於て蠟の鑄型に電導性を附與するために供し、第三の性質はストーブの外面に塗りにて鐵の酸化を防ぎ、又坩堝を製作するに利用せらる。

〔製法〕石墨は天然に産出する物質なりと雖も、熔融せる鐵に溶解せしめたる無定形炭素(コークスの如きもの)は鐵の冷却凝固に際し壓迫せられて石墨に變ずる性質を利用して之を人造す。然れども工業上大規模に行はるる製法はコークスと石灰との混合物を電氣爐にて強熱するにあり。⁽⁶⁾此際石灰(即ち酸化カルシウムCaO)は先づ炭化カルシウム(CaC₂)に變じ、次にカルシウムは蒸發し去りて石墨を殘留す。

3. 金剛石 ⁽⁷⁾〔性質〕金剛石は無色透明の八面體結晶にして、比重3.5、石墨と異なりて全く電導性を缺く。



第83圖—天然産の金剛石(左)、及び磨き上げたもの(右)。

硬度の物質中最も大なること及びよく光を屈折する性あることは最も重要なる性質なり。従つて此物質は硝子を切り、鋼を削り、岩石を穿ち、又寶石を磨くために用ひ、之を適當なる形に磨き上げる時は、よく光を反射分散して美麗なる光彩を

放つが故に、寶石として貴重せらる。

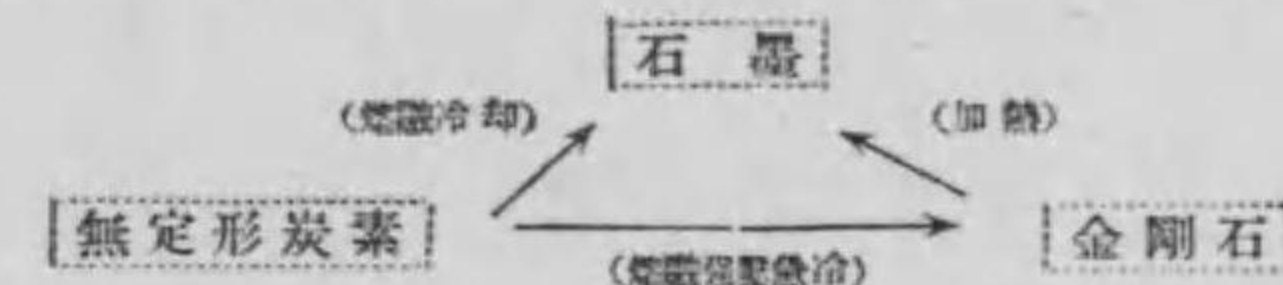
(6) 無定形炭素に3%の金屬酸化物を加へたるものを砂糖水にて固め、之を炭末中に埋め、炭化珪素にて被ひたる後、電流にて強熱す。

(7) 金剛石は硝子より比重大なること、X線を透過せしむることによりて區別せらる。

〔製法〕金剛石は極めて稀に天然に岩石の中に發見せらるのみ。之れ恐らく炭素が岩石間にあつて強壓を受けて生成せるものなるべし。之を人工的に製するには多量に炭を溶解せしめたる熱鐵を水に投じて急に冷却せしむるにあり。此際鐵の凝固につれ溶解せる炭素は強壓を受けて金剛石に變ずるが故に、鹽酸を用ひて鐵を溶解して之を採集するを得べし。然れども生成せる結晶は直徑僅かに數十分の一耗に過ぎざる顯微鏡的の大きたるに過ぎず。

4. 同素體相互の關係 以上述べたる無定形炭素、石墨、金剛石はその性狀大に異なれりと雖も、

(1) 無定形炭素を石墨或は金剛石に變化せしめ得ること、



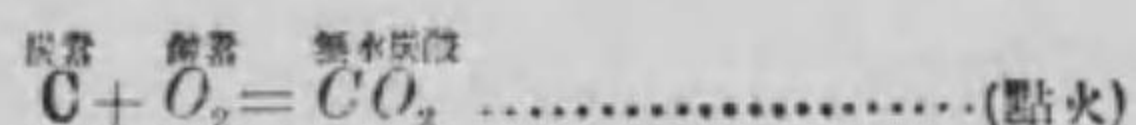
(2) 是等の等量が酸素中にて燃ゆるときは等量の無水炭酸を生ずること、

により相互に同素體なるを知る。而して是等の三物質の中最も多くエネルギーを有するは無定形状態の炭素にして最も少なきは金剛石なり。従つて金剛石は炭素の最も安定なる形態なりといふを得べきなり。

2. 炭素の化學的性質 ⁽⁸⁾〔耐性〕炭素は化學的に頗る安定

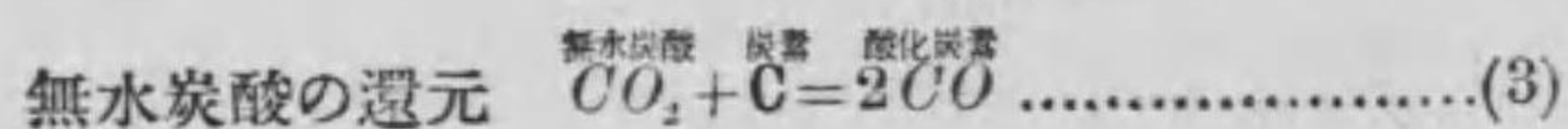
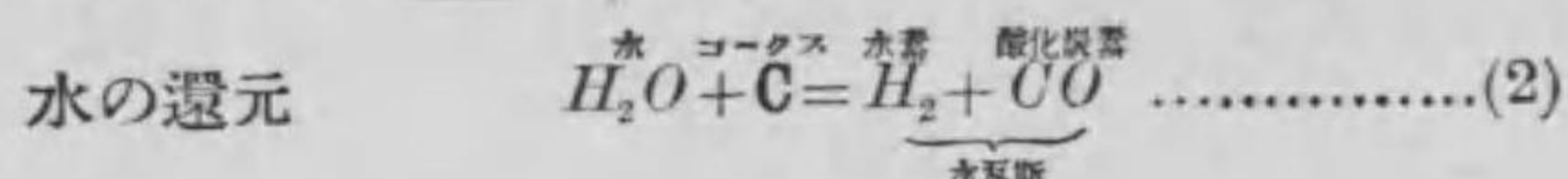
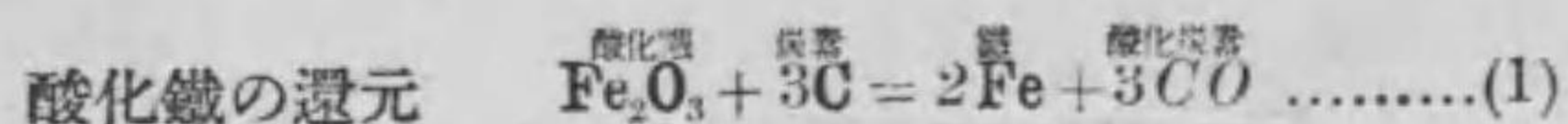
なる物質にして、常溫に於ては弗素を除くの外他の元素及び化合物の作用を受くることなし。木柵、電柱等の下部に油煙を塗るか或はわざと焦して炭化せしむる如き、瓦斯炭を電池の極板として用ふる如きは此耐性を利用せしに外ならず。

《酸化》然れども炭素は高温に於ては容易に酸素と化合して無水炭酸を生ず。



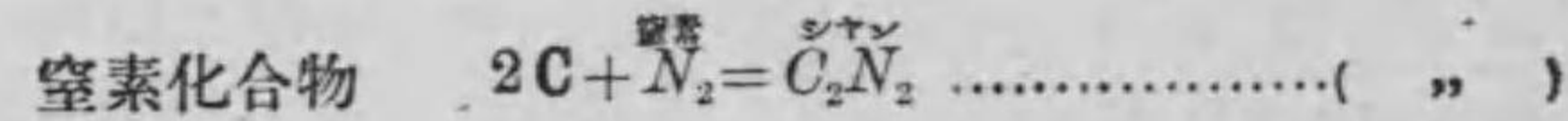
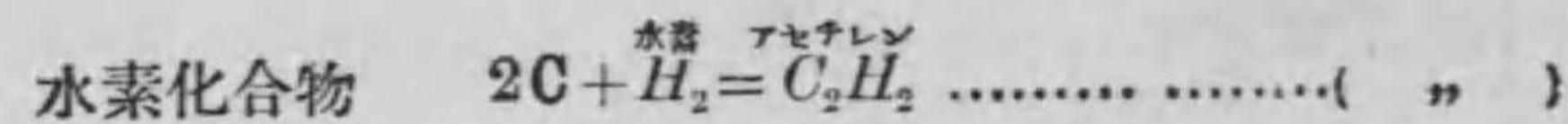
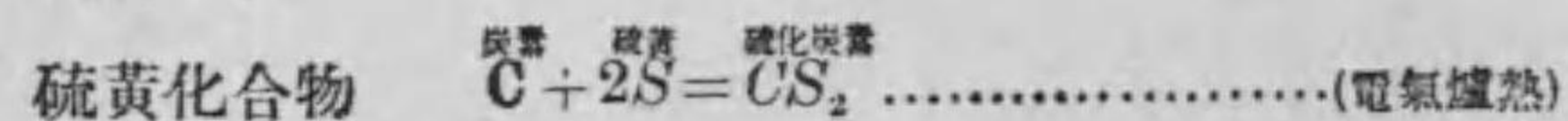
此際多量の熱エネルギーを放出す。其量炭素1瓦につき8000カロリーに及ぶ。

《還元》炭素のかく高温に於て酸化し易き性質は直にその強力なる還元剤たるを想定せしむ。而して勿論此際還元せらるべき物質の固体たり、液体たり、又氣體たるを問はざるなり。即ち



上の反應(1)(2)は何れも大規模に行はる。(2)の反應によりて生じたる水素と酸化炭素との混合物は水瓦斯の名を以て燃料に供せらる。

《他の元素との化合》炭素は又電弧の高温に於て硫黄、水素、窒素と直接に化合す。



(8) 軟木 300°, 石炭 330°, 木炭 360°, コークス 700°

(9) コークスを赤熱し水蒸氣を通じて多量に製造せらる。もし其温度低くときは次の反應を起すが故に結果良好ならず。C + 2H2O = CO2 + 2H2

炭素の水素化合物は上のアセチレンの外其種類數百種に上る。かく炭素の水素と種々異なる重量比を以て化合物を生ずるは頗る注目すべき化學的性質の一なり。

3. 摘要 炭素 C=12.00, 分子式 未知, 原子價 4, 比重 1-3.5, 融點 3500° 位。

Table with 4 columns: 種類, 製法, 性質, 用途. Rows include 金刚石 (Diamond), 石墨 (Graphite), and 無定形炭素 (Amorphous Carbon).

定 義

炭化 (Carbonisation) 炭素化合物が熱せられて分解し揮發物を逸散して炭素を残す變化なり。

4. 問題 1.* 単體の炭素につきて説明せよ。(上表)

2.* 炭素の化學的性質を詳述すべし。(241頁)

3.* 炭素と硫黄との二元素を比較せよ。

- 似たる點 1. 何れも數種と同素體を有すること。 2. 高温度に於て酸化して組成及び性質の似たる CO2, SO2 を生ずること。

(10) 硬度表 (1) 滑石 (2) 石膏 (3) 方解石 (4) 螢石 (5) 磷灰石 (6) 正長石 (7) 水晶 (8) 黄玉石 (9) 銷玉石 (10) 金刚石

- 昇れる點 1. 常溫に於ては兩元素とも固體なれど、硫黄は 500° 以下にて氣化し、炭素は 3000° の高温に非ざれば揮發せざること。
2. 兩元素とも水に不溶なるも、硫黄は硫化炭素に可溶、炭素は僅かに鐵に溶解するのみなること。
3. 原子量 C=12, S=32, 原子價 C^{IV}, S^{II, III, IV} なること。

4.* 酸化還元は同時に起る現象なることを説け。

解 金屬酸化物に炭素を加へて熱すれば、炭素は酸化し、金屬は還元す。

$$\text{CuO} + \text{C} = \text{Cu} + \text{CO}$$

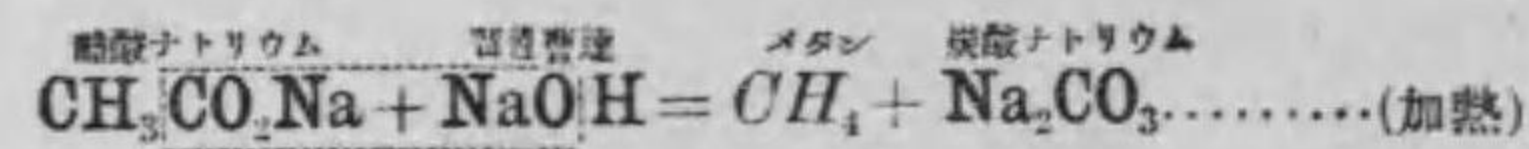
5.* コークスの冶金上重要な理由如何。

解 揮發性の成分を含まざるを以て、酸化により生ずる熱は石炭の場合に於ける如く揮發性物質を生ずるに費さることなきが故に高温度の熱を生じ、従つて所望の化學變化の速度を大ならしむればなり。

第二節 炭素化合物

1. **メタン** $[\text{CH}_4]$ (沼氣) 《生成》メタンは植物質が水底に於てバクテリアの分解作用を受けて生成し、その名の示す如く沼澤に存し、又石油井、石炭坑より噴出す。⁽¹⁾

《製法》之を製出するには醋酸ナトリウムと稱する化合物を苛性曹達と共に熱して分解し、發生する氣體を水上に捕集するにあり。



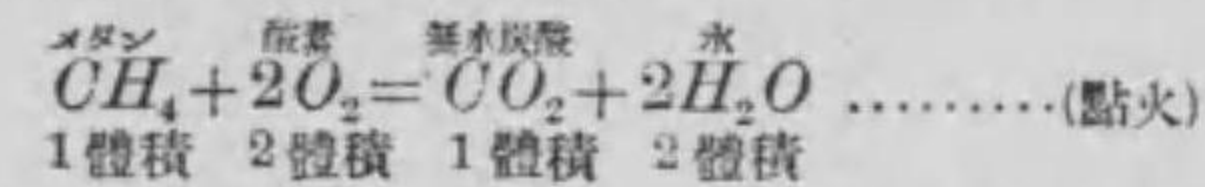
此反應を進行せしむるには甚だ高温度を要すと雖も、使用する苛

(1) 水底より發せる氣體は主にメタンと無水炭酸との混合物なり。石炭坑の割れ目よりメタンの 80% を含む氣體を噴出することあり。

性曹達を消石灰に吸収せしめ所謂曹達石灰として用ふるときは混合物は熔融せざるが故に實驗には大に便利なり。

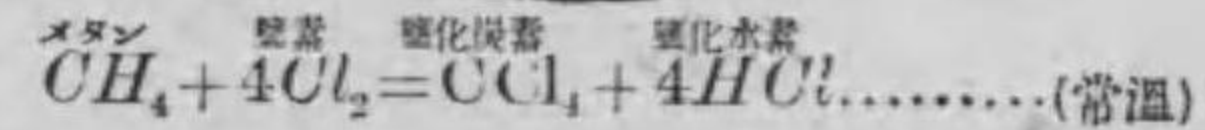
《性狀》メタンは不溶性の無色、無臭、無味の氣體にして、 CH_4 なる分子式にて示さるべき組成と比重とを有す。即ち炭素と水素とは 3:1 の重量比をなし、その密度は 1 立につき 0.72 瓦⁽²⁾にして空気の $\frac{1}{2}$ に相當す。

《酸化》メタンに點火すれば淡青色の焰を擧げて燃焼し、其成分たる炭素は無水炭酸となり水素は水となる。炭素、水素或は其他酸素を含む化合物の燃焼果生物は常にかく無水炭酸と水なり。

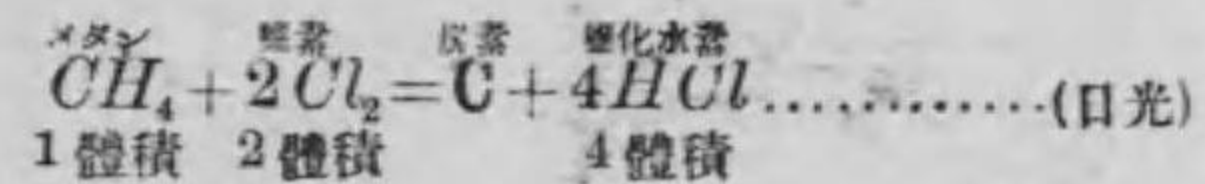


而して上の方程式に示す如く、メタンに 2 倍體積の酸素或は 10 倍體積の空氣を混じたるものに點火するときは、燃焼は瞬時に完結して猛烈なる爆發を惹起す。これ往々石炭坑内に慘害を呈する所の變化なり。⁽³⁾

《鹽素との作用》今メタンに作用せしむるに常溫に於ける鹽素を以てすれば、水素成分は徐々に鹽素と置換し、



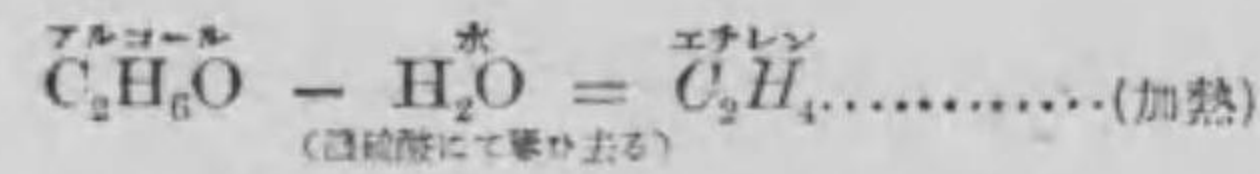
2 倍體積の鹽素を混じて日光に曝すときは爆發を起して炭素を遊離す。



(2) $\text{CH}_4 = 16$ 瓦 (22.4 立)

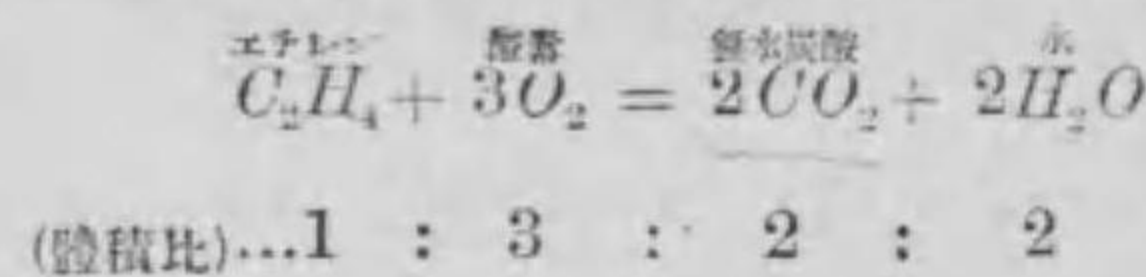
(3) メタンに 6-14 倍體積の空氣を混ざるものは爆發す。石炭坑にては黄鐵礦等の自然發火が爆發の原因となることあり。

2. **エチレン** $[C_2H_4]$ (生油氣) 《製法》エチレンはアルコールより、熱濃硫酸の作用により水の成分を奪取して製出せらる。

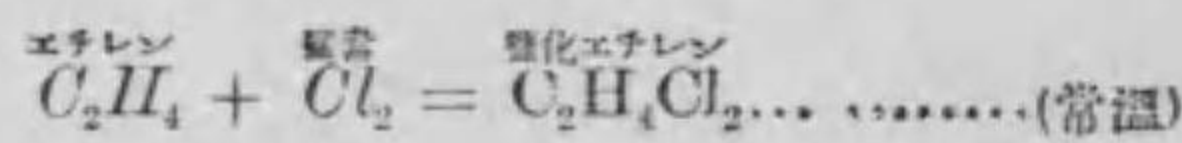


《性状》此氣體は無色にして、一種の甘き臭氣を有し、僅かに水に溶解す。

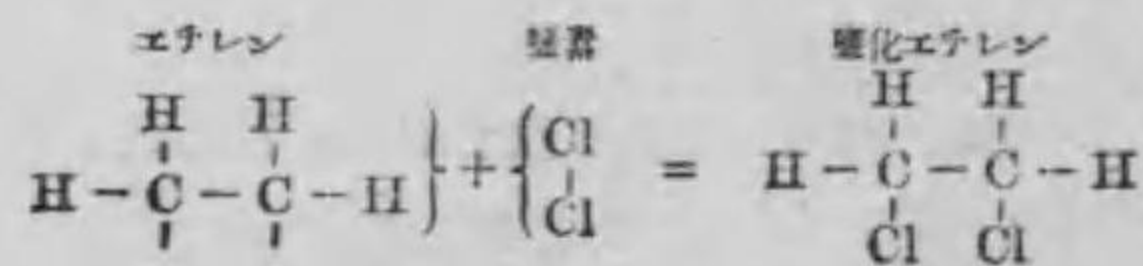
《酸化》之に点火すればメタンよりも光輝ある焰をあげて燃焼し、又酸素若しくは空氣と爆發性の混合物を生ず。



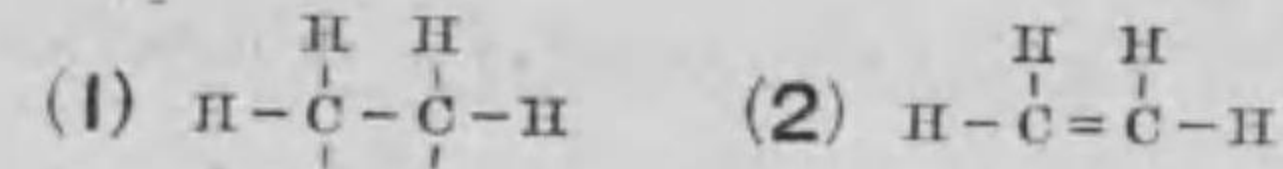
《鹽素との反応》エチレンの鹽素に對する反應はメタンの場合とは著しく異なれり。即ちメタンはその水素の一部或は全部を鹽素にて置換したる化合物を生じたるに反し、エチレンは直接に之と化合して鹽化エチレンと稱する油狀物質を生成す。生油氣の名稱は蓋し此性質に基けり。



《構造式》上の反應に於てエチレンが鹽素を添加するはエチレンに尙ほ化合力の餘裕あるを示すものにして、かゝる物質を不飽和化合物と稱し、メタンの如き此性質なき飽和化合物と區別す。而して此反應は次の如く構造式を用ひて明かに示すを得るなり。

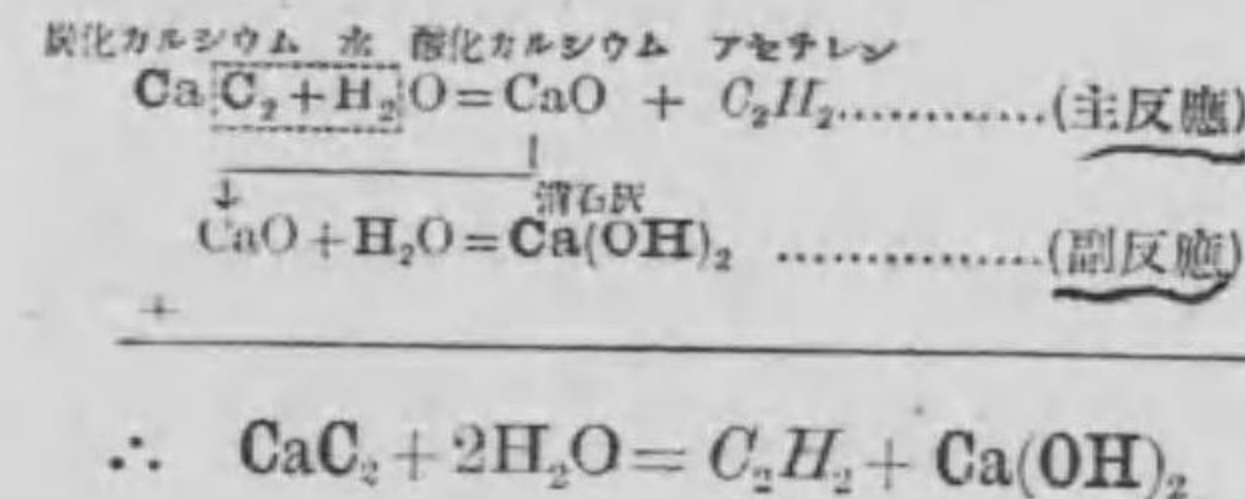


實際エチレンに於てはその不飽和を表はす結合手を下の(1)の如く遊離せしむることなく、(2)の如く二原子間を二線にて結合せしめて表出するを常とす。



斯る結合を二重結合と稱す。炭素原子間の二重結合は不飽和を表はす一の記號なり。

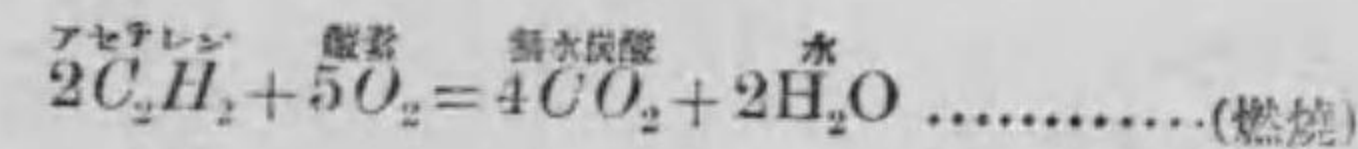
3. **アセチレン** $[C_2H_2]$ 《製法》炭化カルシウム^(*)を水にて濡すときは、次の變化を起してアセチレンを發生す。



《性状》アセチレンは無色の氣體にして、その純粹なるものは無臭なるべきも、通常炭化カルシウムに夾雜する所の燐化カルシウムより生成せる燐化水素を混有し、従つて蒜臭を放ち、頗る有毒なり。

第87圖—アセチレンを製し点火して燃焼せしむ。

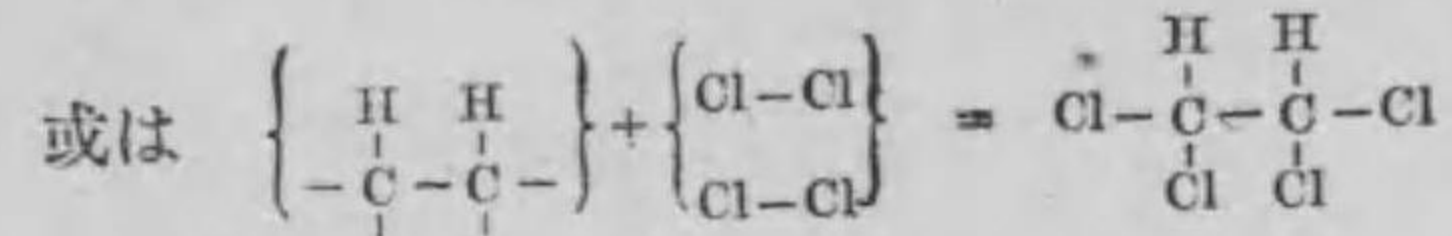
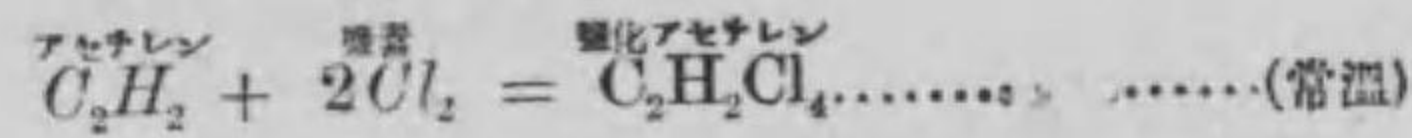
《酸化》アセチレンに点火すれば多量の煤煙をあげて燃焼すれども、特別なる火口によりて空氣の供給を充分ならしむれば完全に酸化して甚だ強き白色の光を放つ (第87圖)。



(*) 炭化カルシウムの分子式は其成分元素の原子價より推定し $Ca_2^{II}C^{IV}$ と書くべからず。又此物質は俗にカーバイドと稱し石灰とコークスとより製せらる。
 $CaO + 3C = CaC_2 + CO \dots\dots\dots$ 電氣爐熱 (452頁)

故に此焰は幻燈の光源、自轉車用燈等となし、又酸水素吹管によりて造りたる酸素=Aセチレン焰はその温度酸水素焰に匹敵するより、後者と同様の目的に使用せらる。

〔鹽素との反應〕アセチレンは鹽素を添加して鹽化アセチレンを生ずること、エチレンの作用に似たり。



〔構造式〕故にアセチレンも亦不飽和の化合物にして、その構造式には $H-C \equiv C-H$ を與ふ。

4. 酸化炭素 【CO】炭素の酸化物には酸化炭素及び無水炭酸の二種あり。是等の性質は既に(第37頁)詳述せるを以て、こゝにはその主要なる反應のみを示すに止めん。

- 1. 蟻酸より製取 $CH_2O_2 - H_2O = CO$ (熱濃硫酸にて)
- 2. 酸化炭素の燃焼 $2CO + O_2 = 2CO_2$
- 3. 還元作用 $3CO + Fe_2O_3 = 2Fe + 3CO_2$

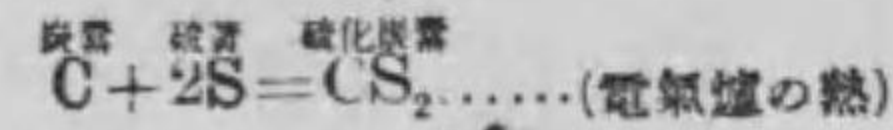
5. 無水炭酸 【CO₂】主なる反應方程式次の如し。

- 1. 石灰石の分解 $CaCO_3 + 2HCl = CO_2 + CaCl_2 + H_2O$
- 2. 炭酸曹達の分解 $Na_2CO_3 + H_2SO_4 = CO_2 + Na_2SO_4 + H_2O$
- 3. 重曹の分解 $2NaHCO_3 + C_4H_6O_6 = 2CO_2 + C_4H_4O_6Na_2 + 2H_2O$

⑤(5) アセチレンを銅製瓦斯管に燃焼させると爆発性の化合物(C₂H₂)を生ずる虞あり。

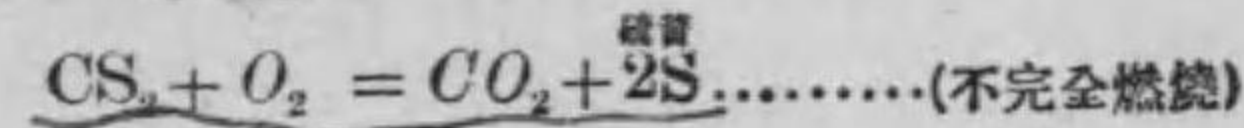
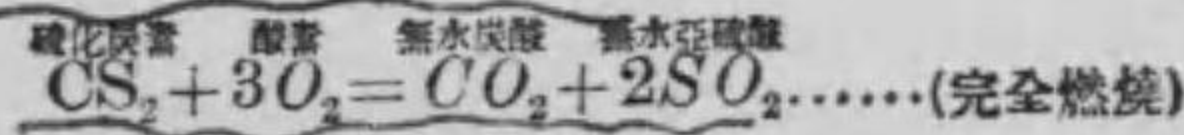
- 4. 水に溶解す $H_2O + CO_2 = H_2CO_3$
- 5. 石灰水を白濁す $Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$
- 6. 苛性加里に吸収 $2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O$

6. 硫化炭素 【CS₂】(二硫化炭素)〔製法〕硫化炭素はコークスと硫黄とを電気爐に於て強熱して製す。



〔性状〕二硫化炭素は1.3の比重ある流動し易き無色の液體にして、容易に揮發して不快の臭氣を放つ。之れ硫化炭素に夾雜せる或硫黄化合物の發する臭ひなり。

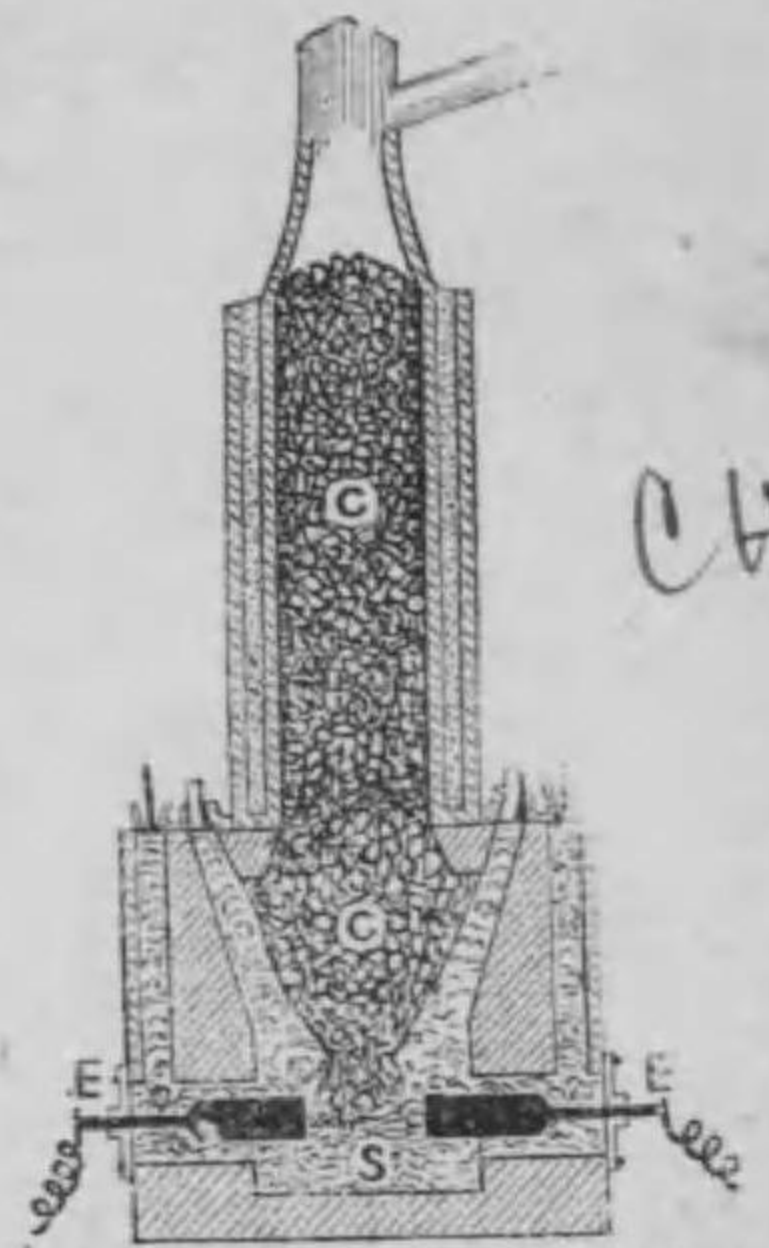
〔酸化〕硫化炭素に點火すれば青色の焰をあげて燃焼し、無水亞硫酸と無水炭酸とを生ず。然れども空氣の供給不十分なるに於ては此際硫黄を析出す。



〔用途〕硫化炭素の貴重なる性質は

- (1) 光を屈折分散する性質の強きこと、
- (2) 燐、硫黄、沃素等の元素、脂肪、ゴム等の化合物を溶解すること、

之れなり。而して硫化炭素の化學上の用途は主として此第二の性質を應用するにあり。



第88圖—硫化炭素を製する電気爐。(E)電極、(S)硫黄、(C)炭素。

7. **シヤン** $[C_2N_2]$ 炭素を電極として窒素中に放電するときはシヤンと稱する氣體を生成すること、及び此物質の化學的性質の鹽素に類似すること等は既に説きたる所なり (第161頁)。

8. **摘要** 炭素化合物

分子式	名稱	製法	性質	用途
CH_4 H H-C-H H	メタン (沼氣) (Methane)	CH_3CO_2Na に NaOH を加へ て熱す。	無色無臭の氣體。可燃性 あり。其水素成分は鹽素 により置換せらる。	燃料。
C_2H_4 H H H-C=C-H	エチレン (生油氣) (Ethylene)	C_2H_5O より硫 酸にて奪水す。	無色無臭の氣體。可燃性 あり。鹽素を添加して油 狀に變ず。	燃料。
C_2H_2 H-C≡C-H	アセチレン (Acetylene)	CaC_2 に H_2O を 加ふ。	無色、惡臭(不純物のため) の氣體。よく燃え、その 際光輝ある煙を生ず。鹽 素を添加す。	燃料。 酸素=アセ チレン燭用。
CO	酸化炭素 (一酸化炭素) (Carbon monoxide)	蟻酸を濃硫酸に より奪水して分 解す。	無色、無臭、有毒の氣體。 可燃性あり。還元作用を 呈す。	燃料。 還元劑。
CO_2	無水炭酸 (二酸化炭素) (Carbon dioxide)	炭酸カルシウム を鹽酸にて分解 す。	無色、無臭。可燃性なし。 水に溶解し、石灰水を白 濁す。	清涼飲料。 消火器用。
CS_2	硫化炭素 (二硫化炭素) (Carbon bisulphide)	硫黄を炭素と化 合せしむ。	無色、揮發性の液體。光 の屈折率大。硫黄、燐、沃 素等を溶解す。	溶媒。 光の器械。
C_2N_2	シヤン	炭素と窒素とを 化合せしむ。	無色有毒の氣體。 可燃性あり。	—

定 義

不飽和化合物 (Unsaturated Compound)	化合物中その中に含まれる各元素の結合力の満足せられざるものなり。不飽和化合物は直接に他の元素或は化合物と化合し得。
飽和化合物 (Saturated Compound)	化合物中その中に含まれる各元素の結合力の満足せられたるものなり。飽和化合物はその中の成分を置換するを得るも直接に他物質と化合することなし。

9. **問題**⁽⁶⁾ 1.* メタン、エチレン、アセチレンについて述べよ。 (244頁)

2.* 普通知らるる氣狀炭化水素(炭素と水素との化合物のことなり)三種をあげ、其の名稱分子式、燃焼の際起る變化の方程式を示せ。 (244頁)

3.* 石炭坑に於ける爆發は如何にして起るか、其主因をなす物質の名稱及び化學式を記せ。 (245頁)

4.* メタン、エチレン、アセチレンにつき倍數比例の定律を説明すべし。

解 メタン、エチレン、アセチレンの分子式は夫々 CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 、即ち炭素1原子量Cと化合する水素の原子量数は H_4 , H_2 , H にして、4:2:1の如く簡單なる整數比をなすなり。

5.* 二硫化炭素の製法性質用途如何。 (249頁)

6.* メタン160瓦が15°1.3氣壓にて有する體積を算出せよ。

解 $CH_4=16$ よりメタン16瓦の體積は標準狀況に於て22.4立を占むるを知るが故に、求むる値は次の如し。

$$22.4 \times \frac{160}{16} \times \frac{1}{1.3} \times \frac{273+15}{273} = 182 \text{ 立} \quad \text{答 } 182 \text{ 立}$$

7.* 壓760托、溫度17°のとき58c.c.のメタンあり。之を爆發せしむるには空氣幾c.c.を要するか。

(6) 炭素の問題については第42, 47頁を見るべし。

解 58 c.c. が標準状況にて占むる體積は

$$58 \text{ c.c.} \times \frac{273}{273+17} = 54.6 \text{ c.c.}$$

にして、方程式 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ に示す如く、メタンを爆發せしむるに、その2倍體積の酸素或は10倍體積の空氣を要するが故に、所要の量は $54.6 \times 10 \text{ c.c.}$ なり。 答 546 c.c.

8.* 炭化カルシウム 32 瓦を水に投じて得らるるアセチレンの體積を標準状況の下にて測れ。

解 方程式 $\frac{\text{CaC}_2}{64 \text{ 瓦}} + 2\text{H}_2\text{O} = \frac{\text{C}_2\text{H}_2}{22.4 \text{ 立}} + \text{Ca(OH)}_2$ より求むべし。

答 11.2 立

9.* 炭素 36 瓦を完全に燃焼せしむるに要する酸素の體積は、750 耗、10° に於て幾立なるか。又この際生ずる無水炭酸と同體積の無水炭酸は幾瓦の石灰石と 20% 鹽酸とより得らるるか。

解 方程式 $\frac{\text{C}}{12 \text{ 瓦}} + \frac{\text{O}_2}{22.4 \text{ 立}} = \frac{\text{CO}_2}{44 \text{ 瓦}}$ より

36 瓦の炭素を完全に燃焼せしむる酸素は標準状況に於て 22.4×3 立にして、與へられたる状況に改算せば

$$22.4 \times 3 \times \frac{760}{750} \times \frac{273+10}{273} = 70.6 \text{ 立}$$

而して生成する無水炭酸は 44 瓦 $\times 3$ なるにより、

方程式 $\frac{\text{CaCO}_3}{100 \text{ 瓦}} + \frac{2\text{HCl}}{73 \text{ 瓦}} = \frac{\text{CaCl}_2}{44 \text{ 瓦}} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ により

所要の石灰石は 300 瓦、鹽酸は 73 瓦 $\times 3 \times 5$ なり。

答 70.6 立、1095 瓦。

10.* 炭化カルシウム 450 瓦を取り之に水を加ふるときは、15° 75 糎に於ける幾立のアセチレンを得べきか。

解 前問の方程式により 450 瓦の炭化カルシウムを原料として得らるるアセチレンの標準状況に於ける體積は

$$22.4 \text{ 立} \times \frac{450}{64} = 157.5 \text{ 立}$$

之を所要の状況に改算せば

$$157.5 \text{ 立} \times \frac{273+15}{273} \times \frac{760}{750} = 168 \text{ 立} \quad \text{答 168 立}$$

11.* 或室の空氣 5 立を取りその中の無水炭酸を石灰水に吸収せしめたるに 0.007 瓦の炭酸カルシウムを得たりと云ふ。此空氣中に於ける無水炭酸の容積百分率を求めよ。

解 方程式 $\frac{\text{Ca(OH)}_2}{22.4 \text{ 立}} + \frac{\text{CO}_2}{100.07 \text{ 瓦}} = \frac{\text{CaCO}_3}{100.07 \text{ 瓦}} + \text{H}_2\text{O}$ により

0.007 瓦の炭酸カルシウムを生ずべき無水炭酸の體積は

$$22.4 \text{ 立} \times \frac{0.007}{100.07} = 0.001567 \text{ 立}$$

故にその百分率は

$$\frac{0.001567}{5} \times 100 = 0.031\% \quad \text{答 0.031\%}$$

第三節 石炭瓦斯 焰

1. **石炭瓦斯の性質** 《組成》石炭瓦斯は主として水素、メタン、酸化炭素より成れる混合物にして、その體積組成は通例凡そ下の如し。

- | | |
|--------------------------------|-------------------|
| (1) 水素 (H ₂) 50% | (3) 酸化炭素 (CO) 10% |
| (2) メタン (CH ₄) 30% | (4) エチレン等 10% |

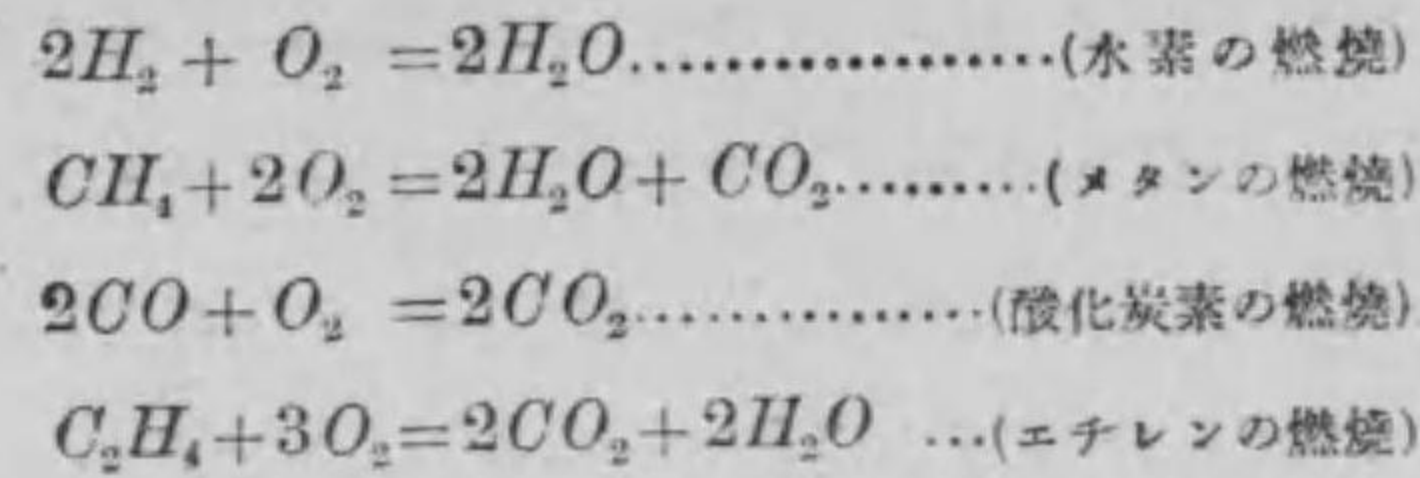
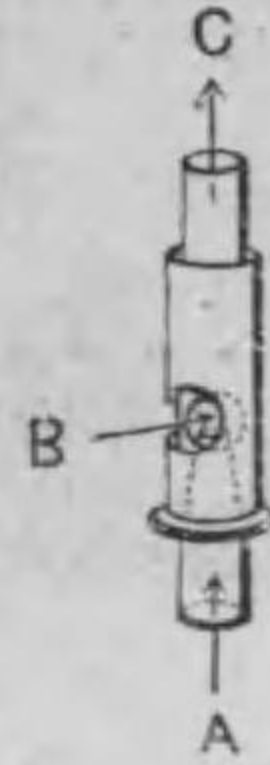
この組成より算出せる 1 立の重量は

$$\frac{\text{水素} \quad \text{メタン} \quad \text{酸化炭素} \quad \text{エチレン}}{0.09 \text{ 瓦} \times 50 + 0.72 \text{ 瓦} \times 30 + 1.25 \text{ 瓦} \times 10 + 1.25 \text{ 瓦} \times 10}{50 + 30 + 10 + 10} = 0.5 \text{ 瓦}$$

にして、空氣の密度の半ばにも足らざるを見る。

《燃焼》石炭瓦斯を組成する氣體は何れも既に學びたる如く可燃

性の氣體なるが故に、之に點火するときは酸化して無水炭酸と水とに變じ、同時に多量の熱を發生す。⁽¹⁾

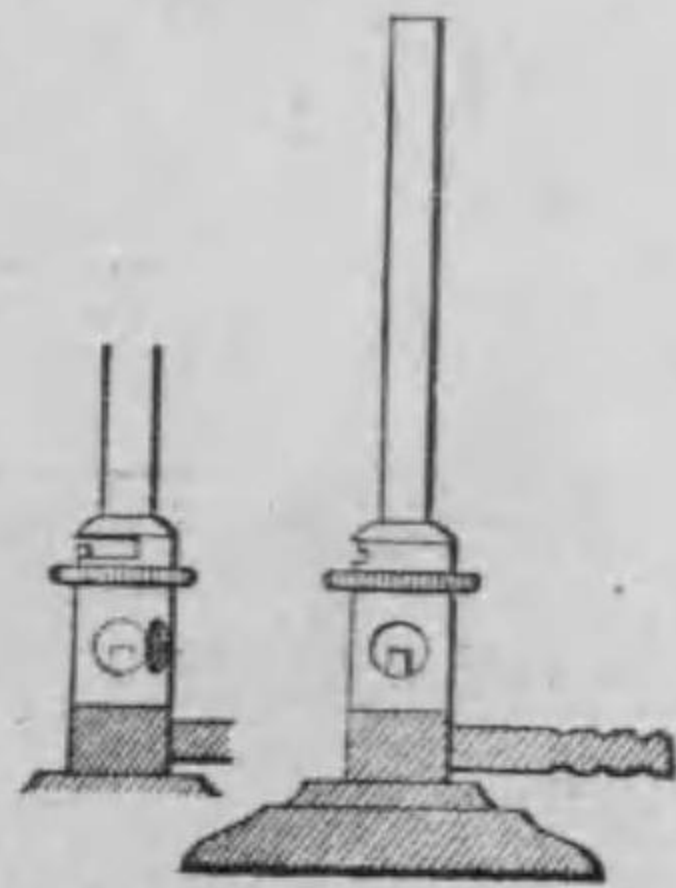


〔用途〕石炭瓦斯をして上の燃焼を完全に起さしめんに、豫め之に適量の空氣を混ぜし

第89圖—石炭瓦斯を完全に燃す火口。
(A) 瓦斯口, (B) 空氣口, (C) 點火口。

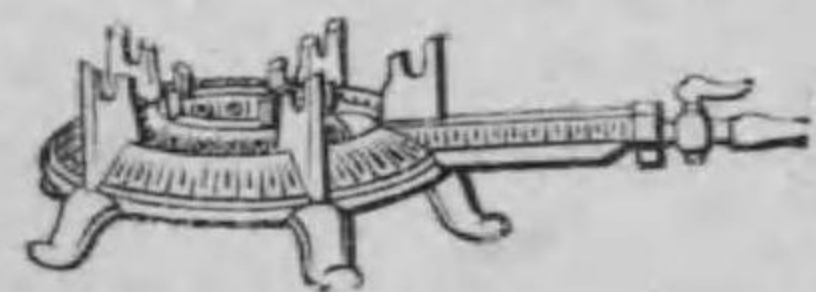
ひるを要す。これがために用ひらるる火口は第89圖の如く一管と其外側を廻る短管と

より成り、兩管の側面の小孔(B)を一致せしめ、底部の管(A)より瓦斯を噴出せしむるときは管内の壓に減少を來すがため空氣は(B)孔より流入し瓦斯に混じて管の上口(C)より流出するが故に、ここに點火すれば光輝無き燐を揚げて燃焼すべし。而して管内に流入せしむべき空氣の量は外側の短管を廻はして自由に調節するを得るなり。



第90圖—實驗室用ブンゼン燈。

實驗場にて加熱用に供せらるるブンゼン燈



第91圖—瓦斯用七輪。

ン燈は上の火口の直立せるものにして(第90圖)、家庭に於て燈火用に供せらるるものは概ね之を倒立せしめ(第92圖)、又厨

(1) 1立の石炭瓦斯の燃焼により、1立の水の溫度を5°だけ高むるに要する熱を得。
(2) 此燈口は1855年 Robert Bunsen 氏の工夫せし所なり。

房用焜爐は之を横臥せしめたるものなり(第91圖)。

2. 石炭瓦斯の製法

石炭は炭素の外、少量の水素、酸素、窒素、硫黄の諸成分を含有し、(第239頁)之を空氣を絶ちて強熱する時は是等の成分は揮發性の物質に變じて發出するを以て、

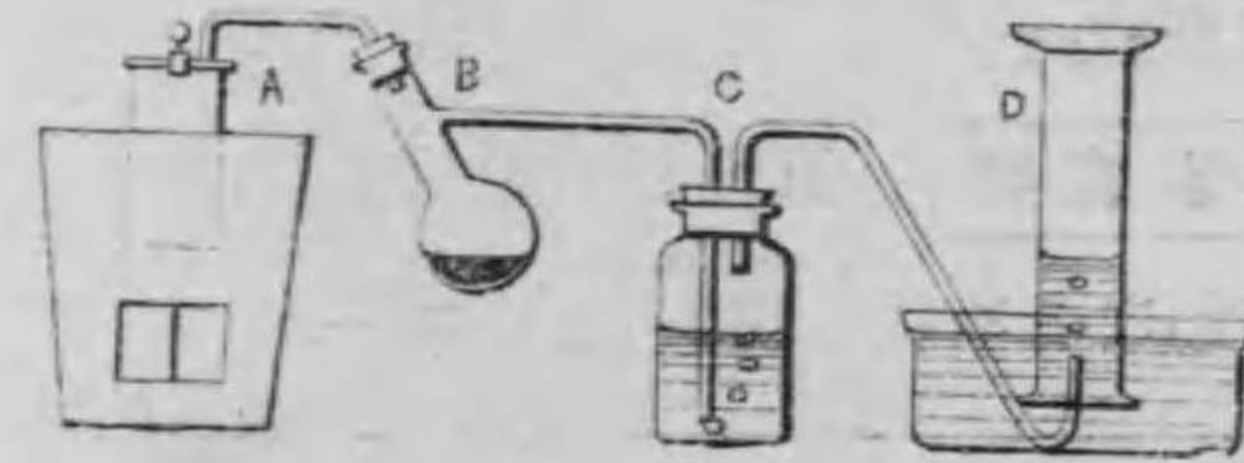
- (1) 常溫に於て液狀をなすべき物質 (タール類),
- (2) 燃焼し難きか或は燃焼せざる物質 (アムモニア, 無水炭酸),
- (3) 燃焼果生物の有毒なるべき物質 (硫化水素, 硫化炭素),



第92圖—瓦斯燈(下方)及びマントル(上方)。

を除去して精製せるものは、上に述べたる組成を有する石炭瓦斯なり。

〔製法〕實驗室に於て石炭瓦斯を製せんには、第93圖の如く石炭の粉末を磁製或は鐵製のレトルト(A)に入れて炭火にて強熱し、發生する氣體を先づ空虚なる硝子壺(B)に導きて冷却せしめ、次に水(C)を潛らして洗滌したる後、水上(D)に捕集すべし。此際

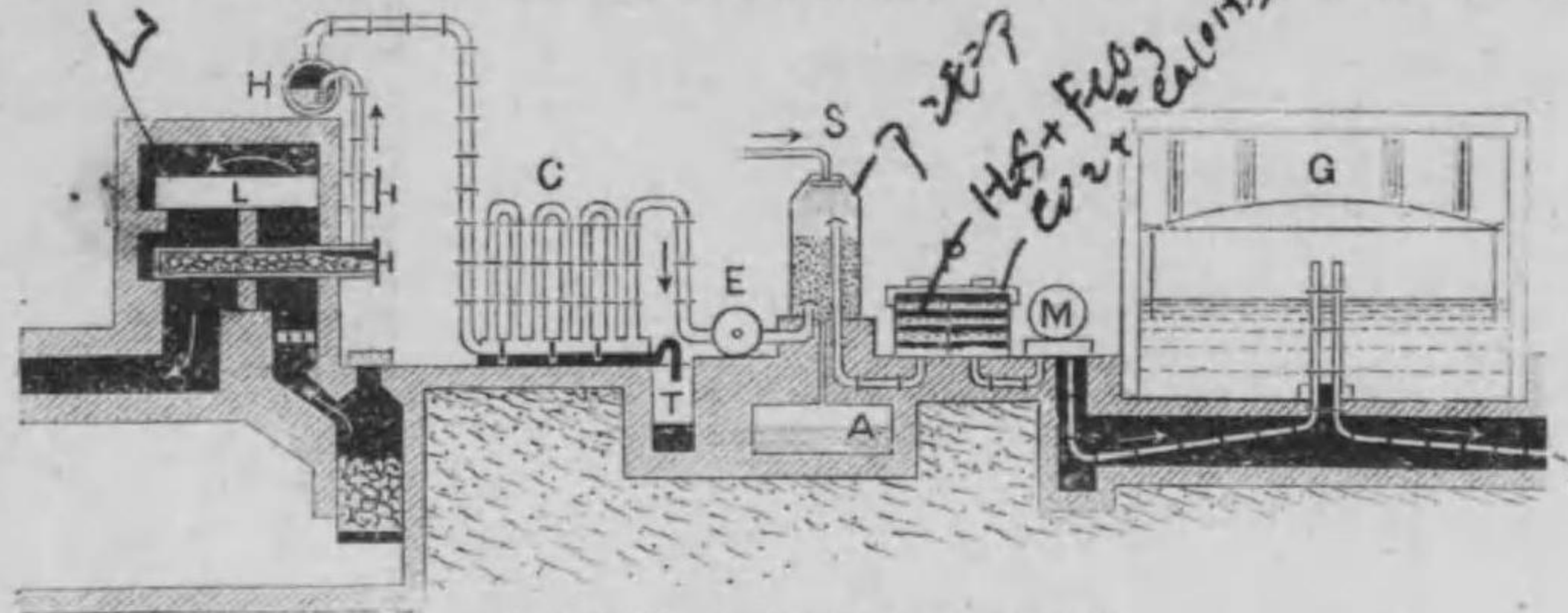


第93圖—實驗室に於て石炭瓦斯を製す。

(A)にはコークスを殘し、(B)には黑色のタール液を凝結するを見るべく、又洗滌液(C)を分ち之に石灰水、硝酸鉛、ネスレ

ル試薬を加ふる時は夫々白色、黒色、褐色を呈するによりて含有する無水炭酸、硫化水素、アムモニアを検出するを得べし。

【工業上の装置】次圖に示せるは大規模に之を製造する装置なり。



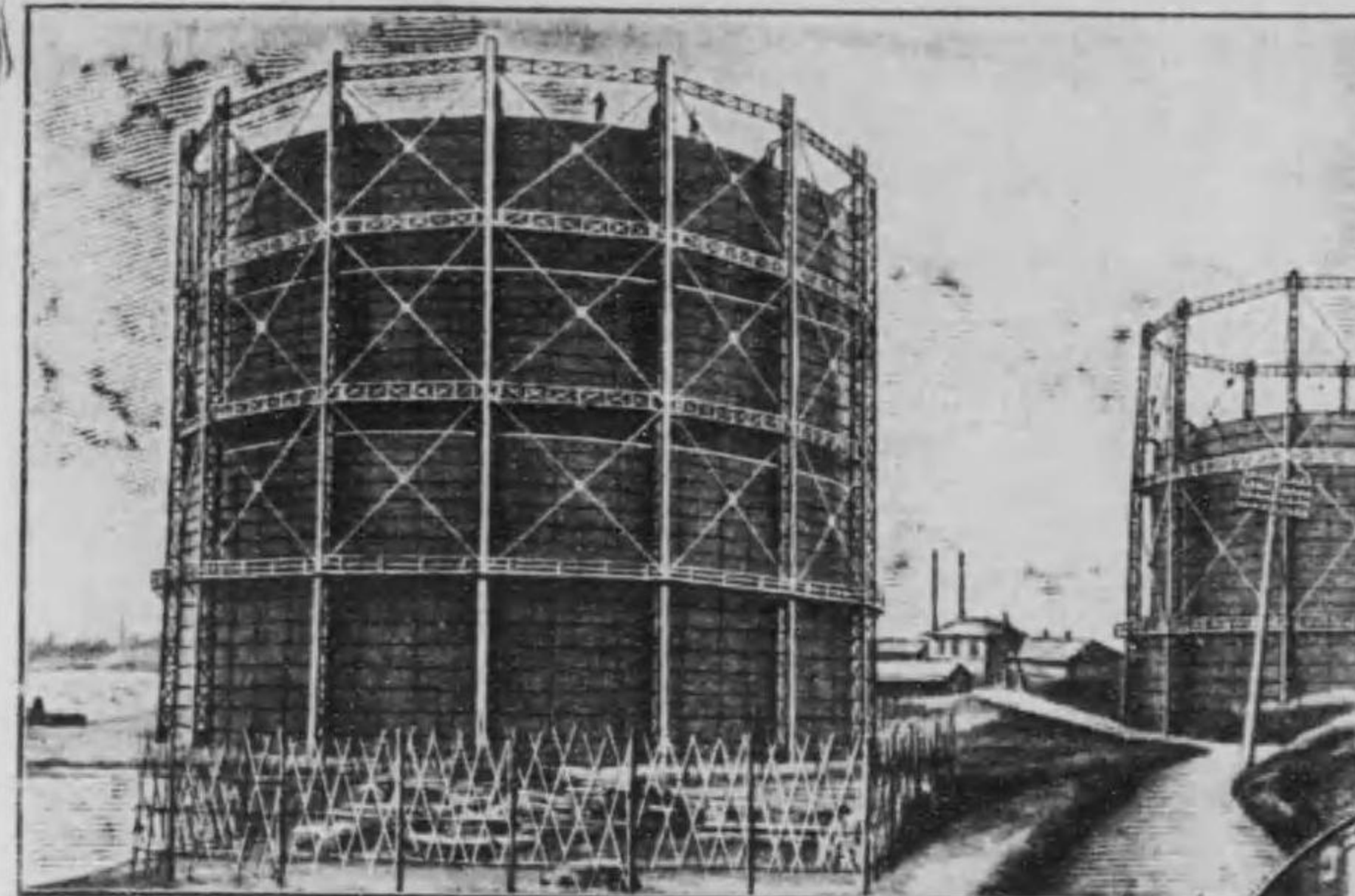
第94圖—石炭瓦斯の工業的製造。

- L. 粘土製レトルト—石炭を入れて強熱すれば、揮發性物質を發出して、コークスを残す。
- H. 水平管—水を半ば入れて水平に支へたる管にして、數個のレトルトより來る氣體は其中の水を潜りてタールの大部を析出し、瓦斯はCに入る。
- C. 冷却器—大氣に曝露せる鐵管にして、瓦斯は此中を通過しつゝ管壁に冷却し、主として炭化水素より成れるタールを析出す。
- E. ポンプ—瓦斯をレトルトの方より吸ひ、洗滌塔の方へ壓送す。
- S. 洗滌塔—コークスを充たし其上部より水を流して絶えず之を水にて濡さしむ。瓦斯中のアムモニアは此水に溶解せらる。
- P. 清淨器—數個の架を設けて酸化鐵と消石灰とを入れ、硫化水素、無水炭酸を吸收せしむ。瓦斯は計量器Mを経てGに入る。
- G. 瓦斯溜—大なる鐵製の貯槽にして、ここより瓦斯を鐵管により需用者に供給す。瓦斯の壓力は凡そ77 糎位なり。

3. 石炭瓦斯製造の副産物 石炭瓦斯製造工業に於ては、石炭瓦斯の外、數多の有用なる物質を副生す。コークスはレ

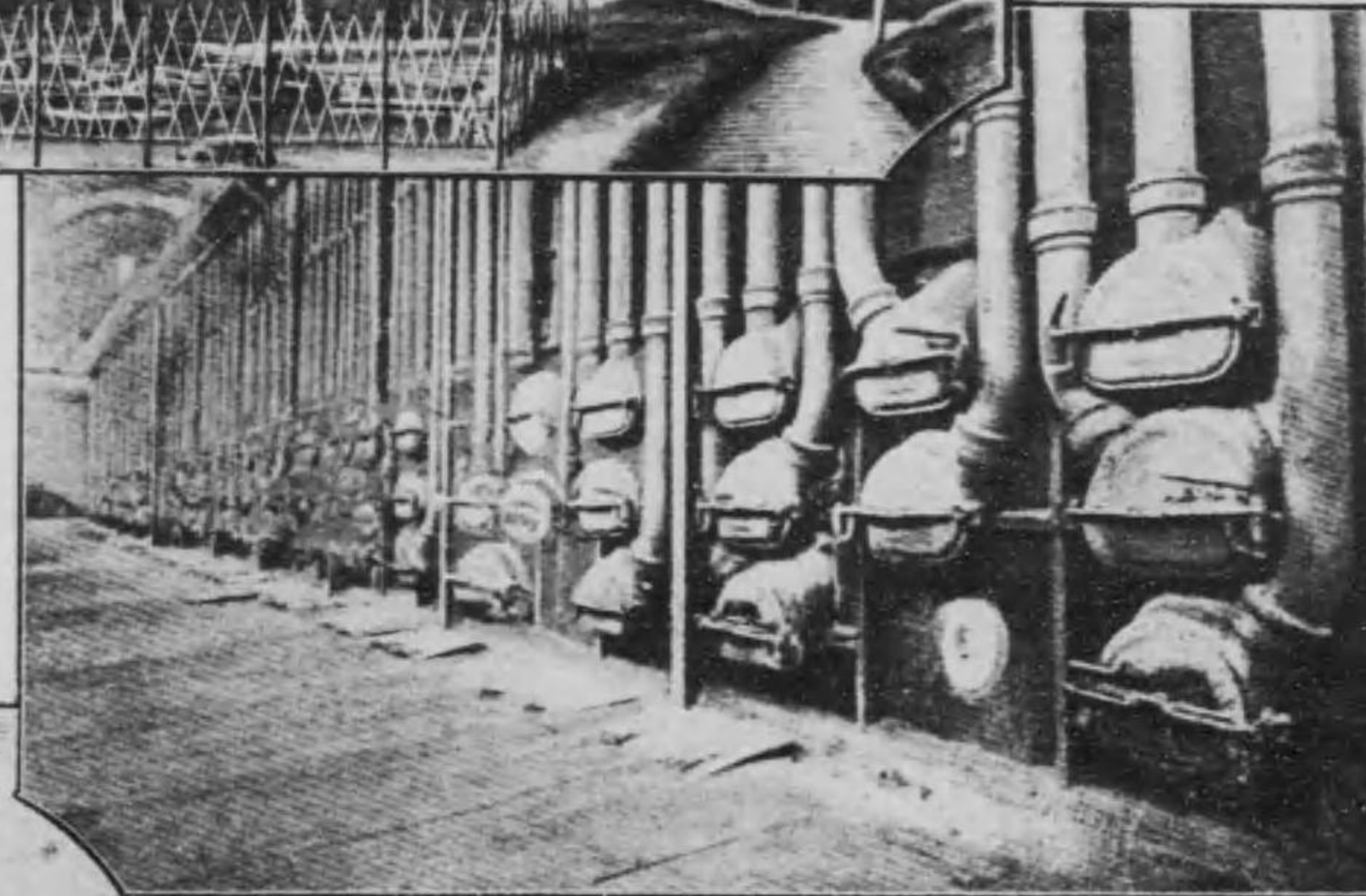
(*) 一噸の石炭より製せらるる量=石炭瓦斯 13000 立方尺 (18% 重量), コークス 1140 斤 (68% 重量), 瓦斯液 5 升 (9% 重量), 無水炭酸 2.5 升 (5% 重量)。

石炭の乾溜

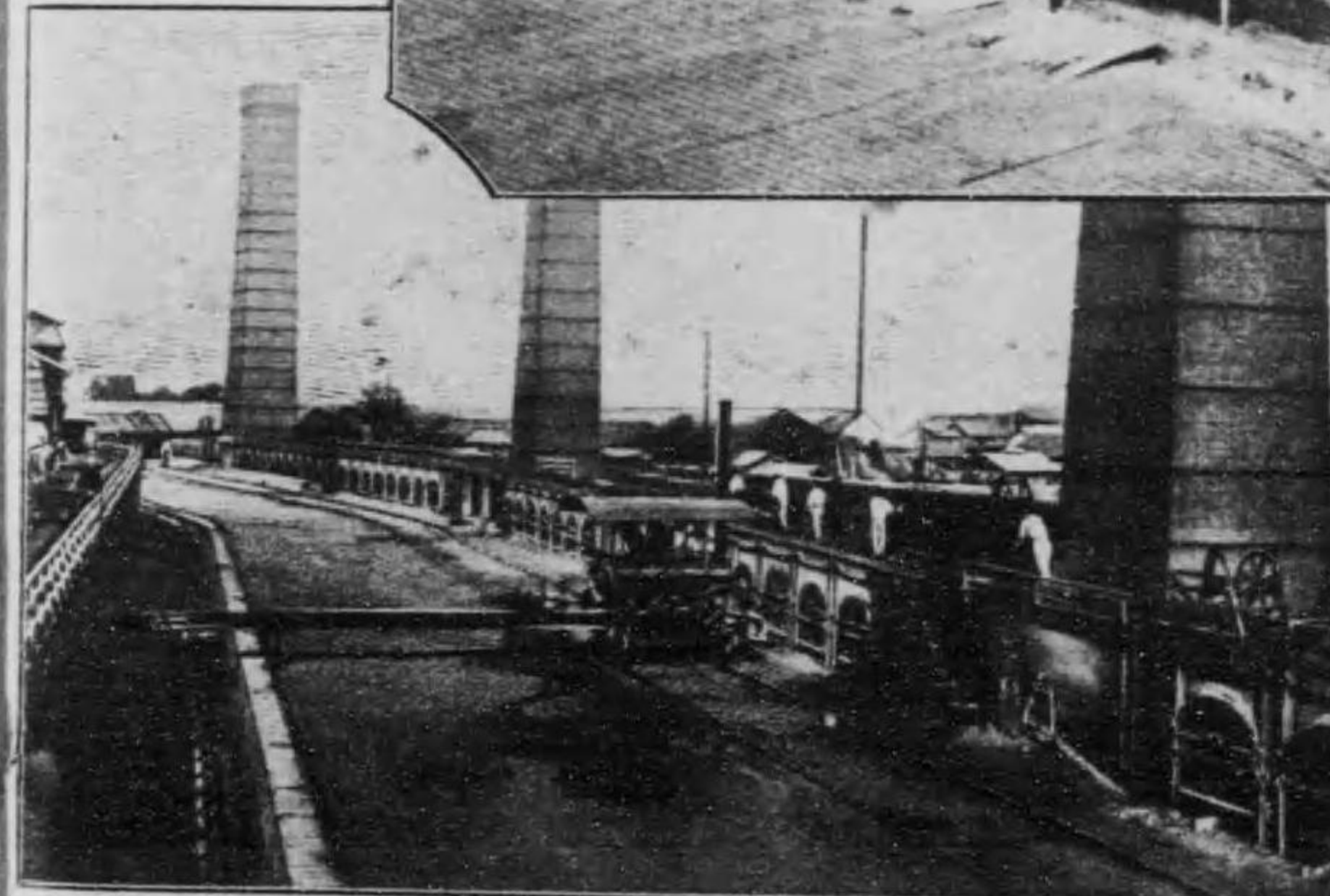


石炭瓦斯貯槽

石炭を熱して石炭瓦斯を製する乾溜器



石炭を熱してコークスを製造する爐

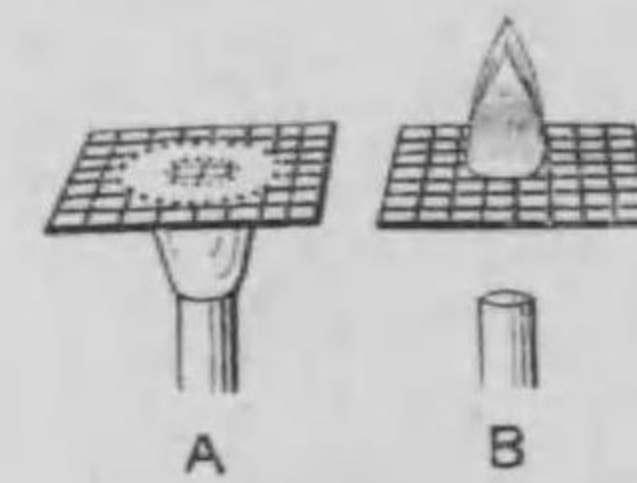


(256頁参照)

トルトに残留する所の揮發性物質を含まざる炭素にして、高熱を要する燃料に用ひられ、瓦斯炭は揮發せし炭化水素より分解析出せし炭素塊にして、電極に使はれ、石炭タールは鮮麗なる色素、有用なる藥品の主要なる原料となり、アムモニア液はアムモニア、鹽化アムモニウム、硫酸アムモニウム等の製造に供せらる。

4. 焰の生成 (焰) 焰は氣體の燃焼に際して表はるる現象

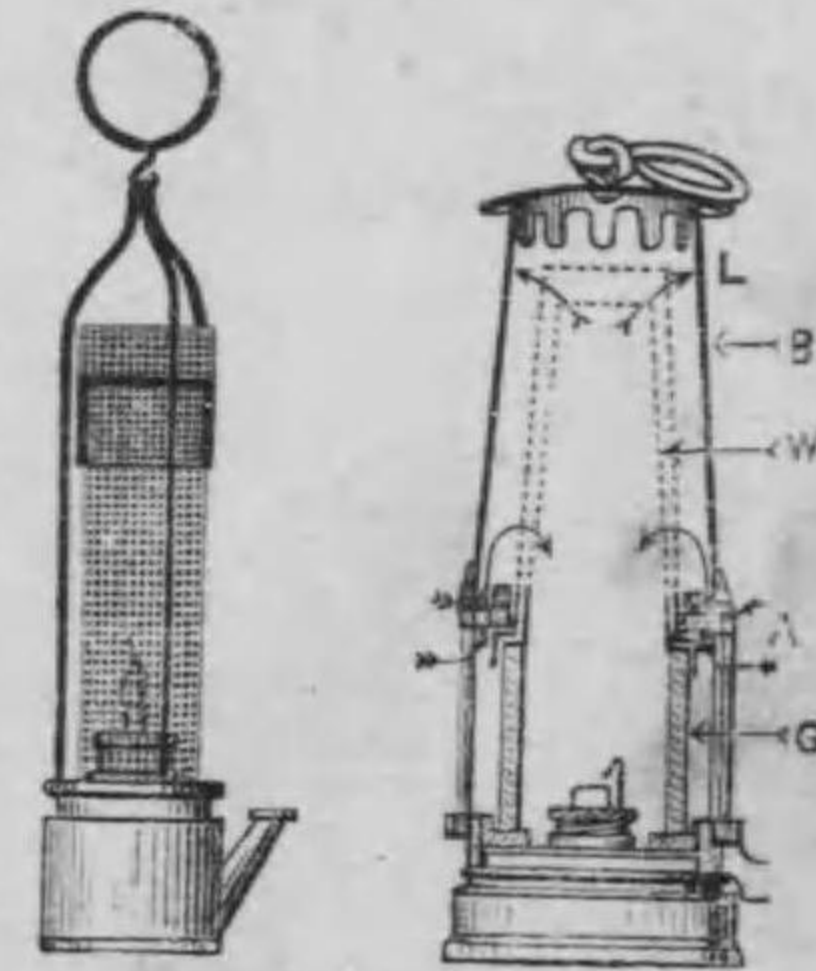
にして、石炭瓦斯、水素等の氣體に點火するときは直に焰を生じ、石油、酒精等の液體、或は硫黄、蠟の如き固體と雖も、燃焼により



第95圖一 焰の一部を金網にて冷却す。

發生する熱の爲め氣化せしめらるべき物質ならば、亦同じく焰を生ず。然れどもコークス、鐵の如きは沸點甚だ高くして燃焼熱が尙之を氣化するに足らざるを以て、焰を生ぜざるなり。而して燃焼は其物質の發火

點以上に熱せらるる時に限り起るものなるが故に(第11頁)、もし其物質を冷却して發火點以下に至らしむるときは、たとひ如何に多量の酸素の供給あるも勿論焰の生成することなかるべきなり。吾人が通常焰を吹き消すは冷たき氣流を送りて之を冷却せしむるがためなり。而して又焰を遮るに金網を以てすれば、焰の熱は金網を傳ひて周圍に



第96圖一 安全燈。舊式(左) 新式(右)。G 硝子, W 金網。

に焰をなせる物質は發火點以下に冷却せらるるを以

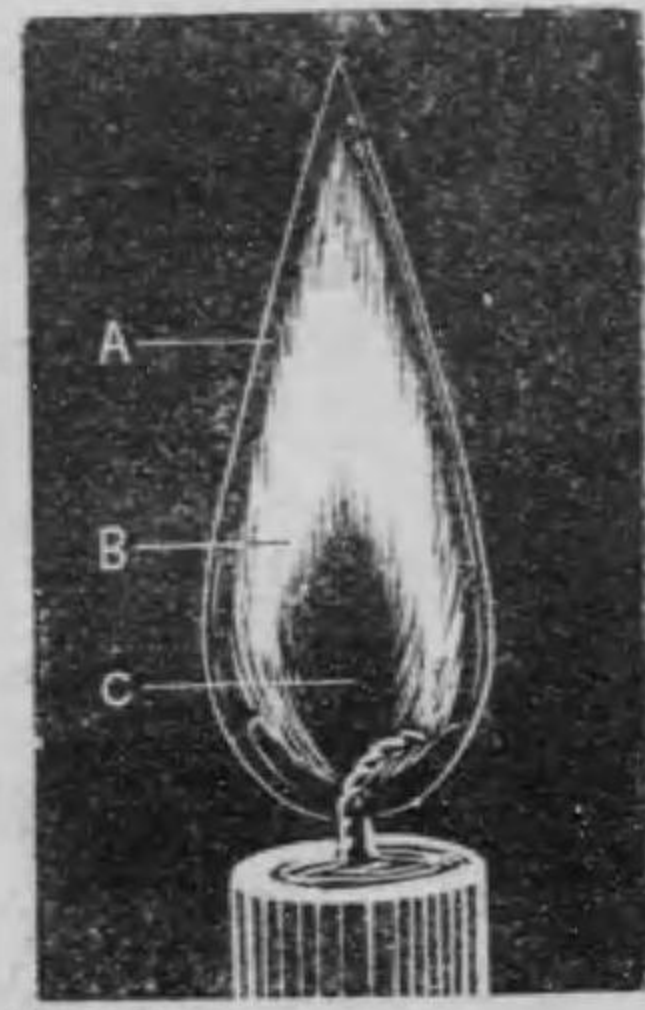
て金網の目が比較的粗なるに拘はず之を越えて燭の成立することとなるべし。^(*)

〔安全燈〕同様の理由はメタンの如き爆発性氣體の生ずる炭坑に於ける燈火に應用せらるる所にして、金網にて取り囲みたる燈火は之を爆発性氣體の存する場所に持ち行くも、只其内に於て輕微なる爆聲を發して警戒を與ふるに止まり、周囲の氣體を爆發せしむること無し。かるが故に之を名づけて安全燈といふ。

5. 燭の構造 石炭瓦斯の燭(光輝あるもの)、蠟燭の焰等は焰心、内焰、外焰の三部分より成る。

(1) 焰心は焰の中心をなせる無色透明なる部分にして、將に燃燒せんとする可燃性の氣體より成り、蠟燭にあつては此氣體は燃燒熱のために氣化したる蠟の蒸氣なり。

(2) 内焰は焰心を包みて最も光輝を發する所の焰の主要部分に



第97圖—燭の構造。
(A) 外焰, (B) 内焰,
(C) 焰心。

して、焰心より來れる可燃性氣體(主に炭素水素の化合物)の分解を起し、水素は燃燒し、遊離せる炭素は灼熱せらる。故に此部分は熱せられたる炭素のために強力なる還元作用を呈す。由つて又還元焰の稱あり。石炭瓦斯に空氣を混じて燃燒せしむる場合にも、内焰に於て析出せる炭素は不完全に酸化して、酸化炭素となりて還元作用を呈す。

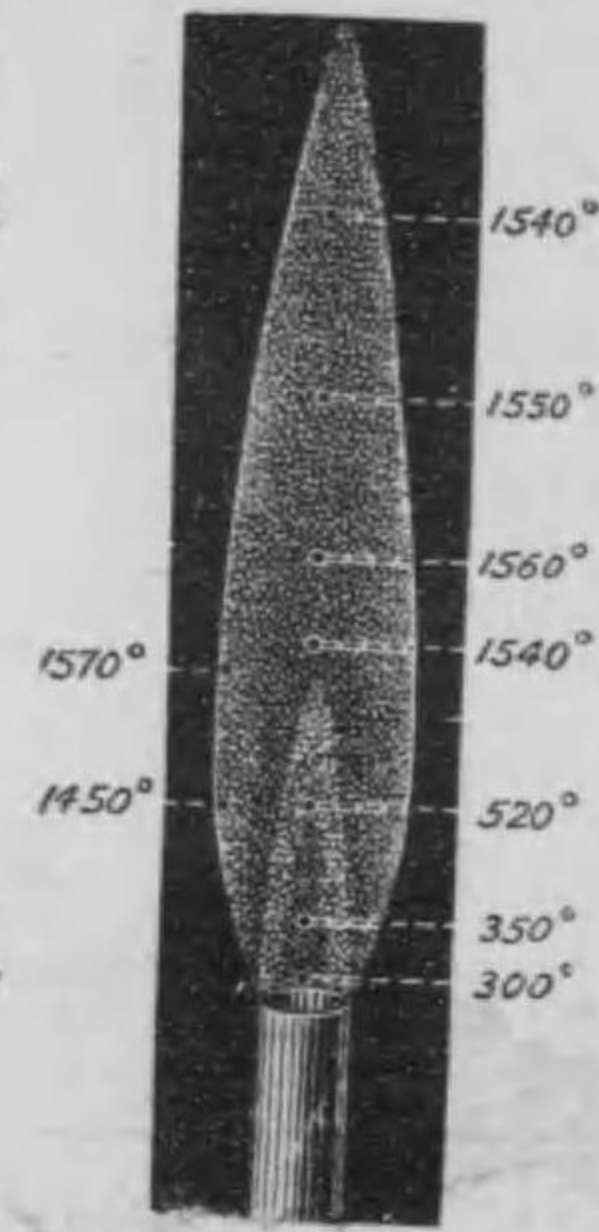
(3) 外焰は焰の最も外部を包める光輝な

(*) アセチレン燈, 瓦斯燈には其瓦斯口に近き管内に金網を張りて燭の管内に侵入するを防ぐ。

き部分にして、空氣の供給充分なるがため燃燒は完全に行はれ、内焰より來れる炭素も亦酸化して無水炭酸となる。此部分は強熱せられたる空氣を含みて酸化作用を呈するを以て、又酸化焰の名あり。

6. 燭の光 凡そ固體を灼熱するときは光を放ち、灼熱する温度高きに従つて發する光も亦強きは、白金線を順次燭火、酒精燈焰、吹管焰、酸水素燭中に入れて熱して之を試むるを得べし。是により焰の光を強からしむるためには、次の條件を満足せしめざるべからざるを知るべし。

1. 焰の中に固體の存すること。
2. 焰の温度高きこと。
3. 焰を成せる氣體の密度大なること(即ち燭の中に多量の固體あること)。



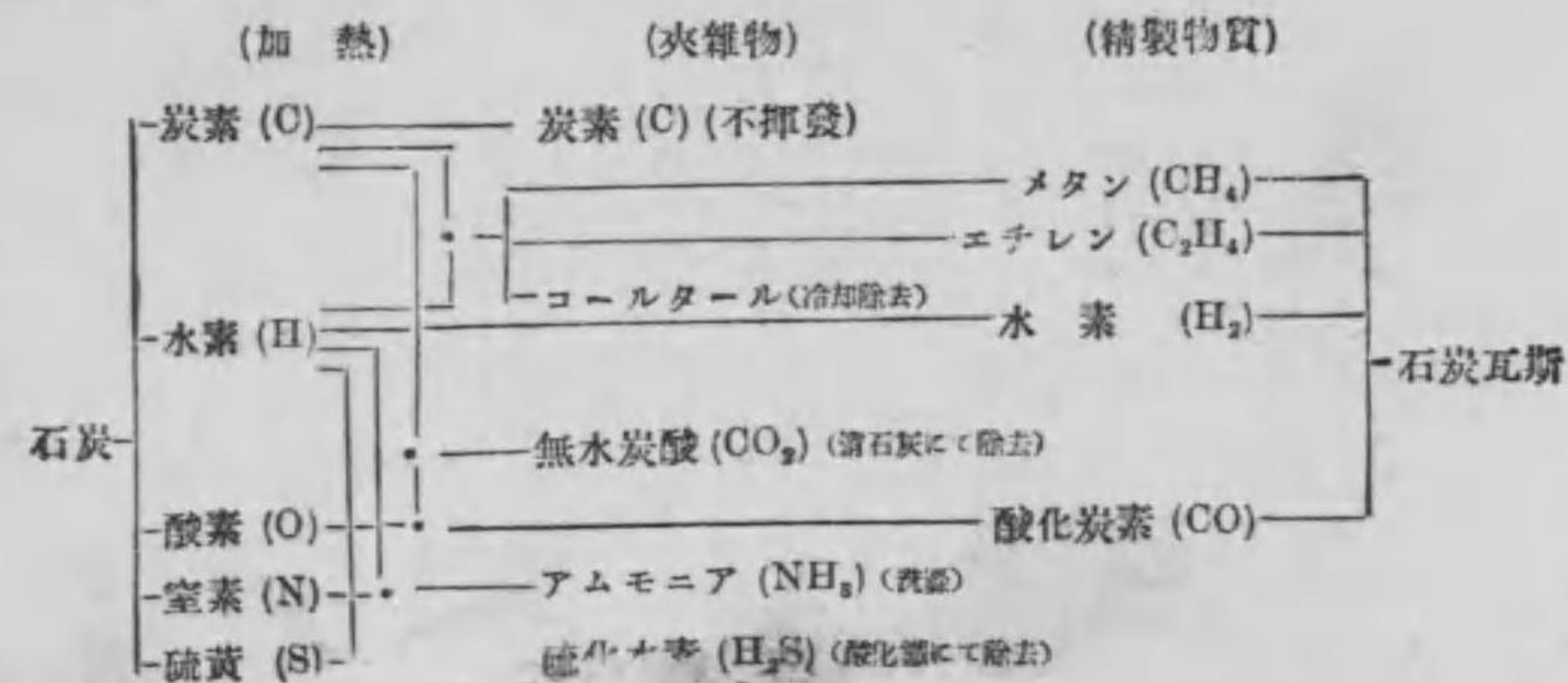
第98圖—ブンゼン燈に於ける燭の温度。

例へば 燭火の光は蠟をなせる氣體の分解に由りて生じたる炭素が熱せられて發する光にして、若し之を酸素中に下すときは燃燒急劇となりて温度の上昇を來すがため著しく光輝を増加するを見る(第8頁)。又アセチレン焰が燭火より光輝著しきは前者の酸化が後者よりは急速に行はれて温度高きがためなり。而して若し壓縮せるアセチレンに點火すれば愈強き光輝を發するを見る。

吾人の燈用に供する光は概ね炭素の發する光なるか、或は酸化金屬の發する光に外ならず。燭火を初め、石油燈、白熱電燈、弧燈

は之を熱するに燃焼熱によると電流によるとの差異こそあれ何れも炭素(C)の發する光なるは一にして、撮影用のマグネシウム燈、幻燈用の石灰燈(第25頁)、石炭瓦斯用の白熱套の光は夫々酸化マグネシウム(MgO)、酸化カルシウム(CaO)、酸化トリウム(ThO₂)と酸化セル(Ce₂O₃)のごとき酸化金属の發する光に屬するなり。⁽⁶⁾

7. 摘要 石炭瓦斯の製造



義

燭 (flame)	燭は氣體の燃焼によりて生ずる現象にして、燭心、内燭、外燭の三部より成る。
燭の光	燭の光は其内に存する灼熱せられたる固体の發する光なり。

8. 問題 1.* 燭の構造及び其發光する理由を説明せよ。

(258頁)

(5) 白熱套は硝酸トリウムに硝酸セルの100分の1を混じたる液中に木綿製のマントルを浸して製せられ、發見者 Auer von Welsbach 氏の名に因みアウエル套といふ。此酸化トリウムと酸化セルとの混合物は石炭瓦斯の酸化を助くる觸媒の作用をも呈して燭の温度を上らしむ。

(6) タングステン電球及び水銀燈は金属の光を利用せる新光源なり。

2.* 消し炭の熾り易きは何故なるか。

解 質粗にして酸化する表面多きこと、熱の傳導度少なきことによる。

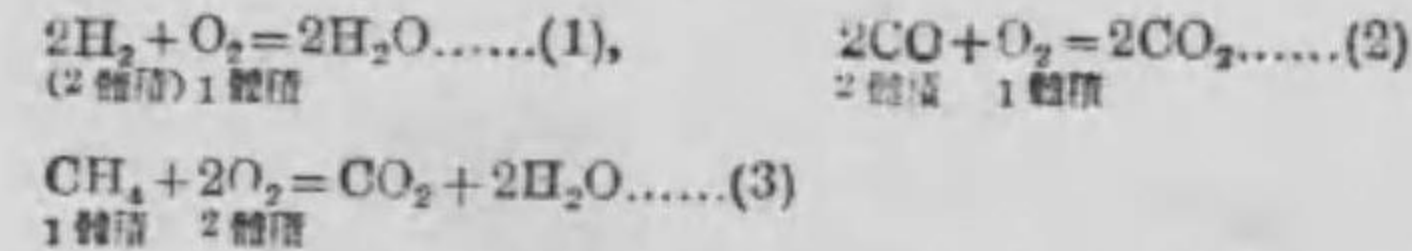
3.* 燭火は吹き消すことを得れど、炭火は吹く程益熾におこるは何故なるか。

解 燭火に於ては燭は吹き亂されて冷却し容易に發火點以下に冷却するも、炭火に於てはさることなく酸素の供給を得て盛に起る。

4.* 次の組成を有する氣體 100 立方呎を燃焼するに空氣幾立方呎を要するか。

水素 29.0%, 酸化炭素 11.0%, メタン 2.0%
無水炭酸 16.0%, 窒素 4.2%.

解 無水炭酸と窒素とは燃焼に與からず。而して次の方程式により



水素を燃焼するに要するは、

酸化炭素 " " = 11.0立

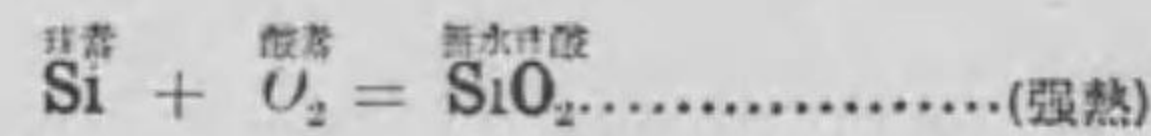
メタン " " = 2.0立方呎 × 2 = 4.0立方呎 (+)

∴ 與へられたる 100 立方呎を燃焼するに要する酸素 = 24.0立方呎
而して空氣は $\frac{1}{5}$ 體積の酸素を含むにより所要の空氣の體積は

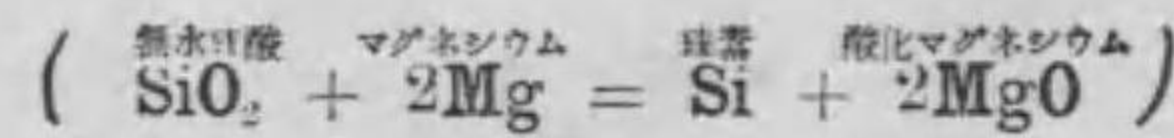
$$24.0 \text{ 立方呎} \times 5 = 120.0 \text{ 立方呎} \quad \text{答 } 120 \text{ 立方呎}$$

第四節 珪素

1. **珪素** **【Si】** ⁽¹⁾《性狀》珪素は通常褐色の粉末状をなせる元素なれども、熔融せしめたるものを冷却すれば鐵灰色の光澤ある結晶に變ず。此二種は珪素の同素體と見るべきものなり。而して結晶珪素は空氣中にて強熱するも變化せざれど、無定形珪素は不完全に燃焼して無水珪酸となる。



《製法》無水珪酸即ち天然産の石英をマグネシウムと共に強熱して還元せしむるときは珪素を遊離す。



而して生成せる珪素は酸に不溶なるにより、上の果生物を鹽酸に投じ之に夾雜せる酸化マグネシウム⁽²⁾を溶解せしむ。

《所在》珪素は酸化物及び鹽類として岩石、土砂を成し極めて廣く礦物界に存在すること、恰も炭素の植物界に於けるに似たり。従つて其自然界に於ける總量は實に酸素に次ぎて多量なりとす。

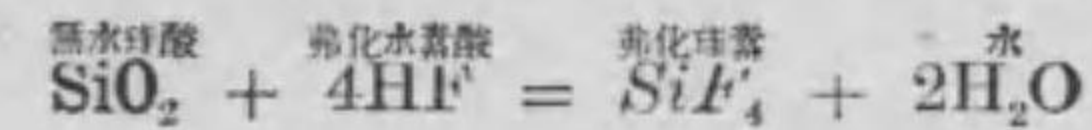
2. **無水珪酸** **【SiO₂】** 《性狀》天然に産する純粹なる無水珪酸は所謂水晶と稱せらるる無色透明六方柱の結晶にして、比重⁽³⁾

(1) 珪素は 1823 年 Berzelius 氏初めて之を製せり。
 (2) $\text{MgO} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 (3) マンガン化合物を含むものは紫水晶にして、炭素を含むものは煙水晶なり。



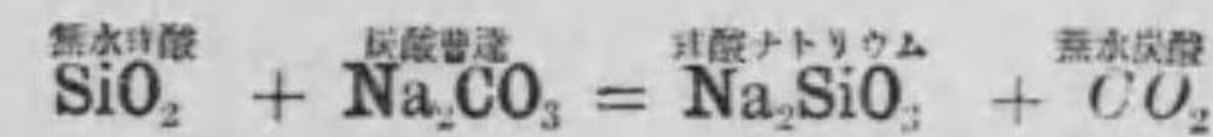
第 99 圖—無水珪酸の結晶。

2.6, 質硬く、よく光を屈折するが故に寶石及び眼鏡を作るに用ひらる。然れども人工的に製出せるものは白色の無定形粉末をなすを常とす。《加熱》無水珪酸は硝子よりは一層融解し難きのみならず熱に對する膨脹率も甚だ小なる特性を有するがため、之を電氣爐にて融解せしめて製せる試験管、坩堝、ビーカー等はよく高熱に耐へ、且溫度の激變によるも破損することなきを以て實驗室に於て貴重せらる。《化學性》無水珪酸は又耐性ありて之を溶解する物質は殆んど弗化水素の水溶液に限らる (第 156 頁)。



《所在》無水珪酸は水晶の外、無定形の所謂石英となりて岩石の主成分をなし、崩壊して砂となる。瑪瑙、燧石、蛋白石も亦多少水を含有する無水珪酸なり。而して此物質は又竹幹、木賊、稻等の纖維内に貯へられ、或は海底に堆積して珪藻土と稱せらるる地層をなすことあり。

3. **水硝子** **【Na₂SiO₃】** ⁽⁴⁾《製法》無水珪酸を炭酸曹達と共に熔融するときは略次式にて表はさるべき反應を起し、



これに水を加へて煮沸するときは粘稠なる液體となる。之を水硝子と稱す。

《用途》水硝子は器物、布等に塗りて乾かし耐火性ある硝子様の皮

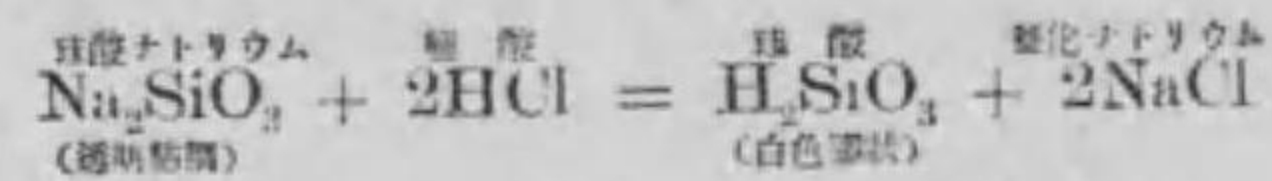
(4) 普通の水ガラスは Na₂SiO₃ よりも尙 SiO₂ の割合多し。

水晶、瑪瑙、燧石、蛋白石、竹幹、木賊、稻等の纖維内に貯へられ、或は海底に堆積して珪藻土と稱せらるる地層をなすことあり。

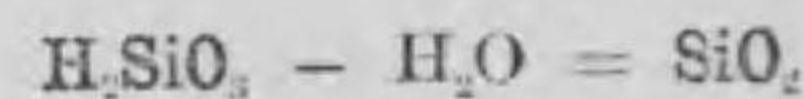
膜を造るに用ひ、又其水溶液が次の如く分解してアルカリ性反應を呈するを利用して劣等なる石鹼に混合す。



4. 珪酸 $[\text{H}_2\text{SiO}_3]$ (製法) 水硝子に鹽酸を加ふれば略次の反應を起して、珪酸を遊離す。



(性質) 珪酸は白色の膠狀塊にして、水に溶解し難く、之を乾燥すれば水を失ひて無水珪酸に變ず。

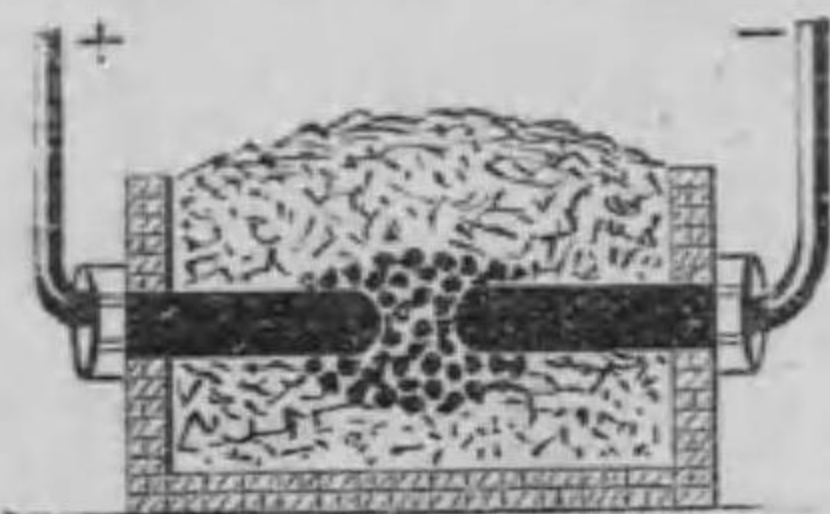


故に珪酸の化學式 H_2SiO_3 は珪酸鹽より推定せられたるものにして、直接に決定したるにはあらず。珪酸は天然に於てナトリウム鹽、アルミニウム鹽となりて地殻を形成す。

5. 炭化珪素 $[\text{SiC}]$ [カーボランダム] (製法) 石英にコークスを混じ電氣爐に於て強熱(3500°)するときは炭化珪素を生ず。



(性質) 炭化珪素は金屬光澤を有する綠褐色(不純物のために)の結晶にして、硬度 9.5 に及び實に金剛石に亞ぎて堅きが故に、鋸紙、硝子切、砥石等の製作に廣く用ひらる。



第 100 圖—カーボランダムを製する電氣爐。

(5) 無水珪酸と珪酸とを混同すべからず。
(6) 1871 年 Acheson 氏之を創製せり。

6. 摘要 珪素 Si=28.3, 分子式未知, 原子價 4.

分子式	名 稱	製 法	性 質	用 途
Si?	珪 素 (Silicon)	SiO ₂ を Mg に還元す。	褐色にして、二種の同素體あり。	—
SiO ₂	無水珪酸 (Silicic anhydride)	天然に存す。	無色透明の結晶。屈折率大、膨脹率小、融點高し。化學的耐性ありて非化水素酸に溶解するのみ。炭酸鹽と融合して硝子を作る。	寶石、レンズ、實驗用具、硝子、炭化珪素の製造等。
SiC	炭化珪素 (カーボランダム) (Carborundum)	SiO ₂ を C と共に強熱す。	紫黑色の硬き固體。	研磨用。
H ₂ SiO ₃	珪 酸 (Silicic acid)	珪酸ナトリウム(水硝子)に鹽酸を加ふ。	白色不溶性の固體。	—
Na ₂ SiO ₃	珪酸ナトリウム (Natrium Silicate)	SiO ₂ に Na ₂ CO ₃ を加へて熱す。	水に溶解し、水硝子となる。アルカリ反應を呈す。	石鹼、防火布の製造等。

7. 問題 1.* 珪素, 無水珪酸, カーボランダム, 水硝子につき知る所を記せ。

2. 珪素と炭素との性質の類似の點をあげよ。(256 頁)

- 答 (1) 固體にして結晶形及び無定形の同素體あること。
 (2) 熔融し難く、又氣化し難きこと。
 (3) 化學的耐性に富み、容易に藥品の作用を受けざること。
 (4) 原子價 4 にして、相似たる組成の化合物を作ること、即ち
 CH₄ (氣), CF₄ (氣), CO₂ (氣), H₂CO₃ (液?)
 SiH₄ (氣), SiF₄ (氣), SiO₂ (固), H₂SiO₃ (固)

第二 溶液

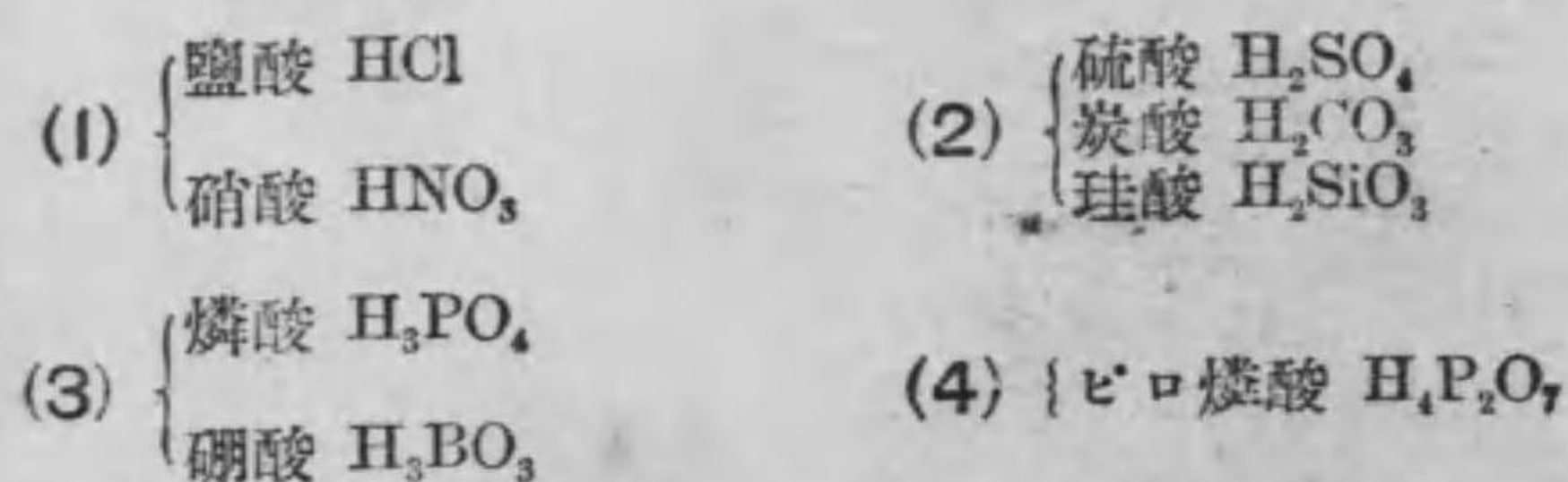
第一章 酸 鹽基 鹽 中和

第一節 酸 鹽基 鹽

1. **酸の性質** 酸と稱する物質には鹽化水素の如き氣狀のものあり、硫酸の如き液狀のものあり、又硼酸の如き固狀のものありと雖も、其水溶液⁽¹⁾は何れも共通の性質を有す。即ち、

1. 酸味を有すること、
2. リトマス⁽²⁾を赤變すること、即ち酸性反應を早すること、
3. マグネシウムに遇ひ水素⁽³⁾を發すること。

而して是等の通性の由て來る所を索めんがため、既に説明せる酸の組成を通覽するに、

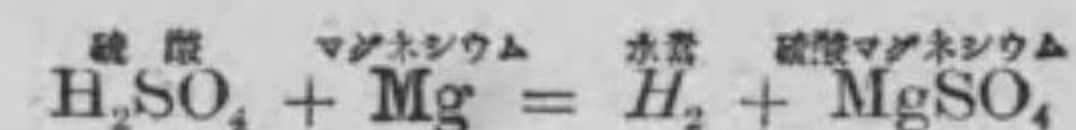


上の如く酸は何れも水素を含める化合物にして之にマグネシウム

(1) 水溶液を表はすには溶解せる物質の分子式の右にaqなる附號を記すを便とす。例へば鹽酸を HClaq と記すが如し。aq は aqua 略にて水の義なり。

(2) 此水素が酸の他部に働きて水素以外の氣體 (SO₂, NO₂, NH₃ 等) を發するものもあり。

を加ふれば水素を發生し其代りにマグネシウムの入れる化合物を生ず。例へば、



故に、酸とは金屬により置換せられ得べき水素を含む化合物なるを知る。

2. **酸の種類** 《鹽基度》酸は其組成の形式上より區別し、分子式中に含まるる所の、金屬と置換し得べき水素の原子數に應じ⁽⁴⁾て、一鹽基酸、二鹽基酸、三鹽基酸等と名づけ、二鹽基以上の酸を多鹽基酸と總稱し、又此鹽基性を表はす數を酸の鹽基度と呼ぶ。例へば前に擧げたる鹽酸、硫酸、磷酸、ピロ燐酸は夫々一鹽基酸乃至四鹽基酸にして、其等の鹽基度は 1, 2, 3, 4 なるが如し。

《強弱》酸は又其酸性の強弱により、強酸と弱酸とに分つ。強酸はマグネシウムの如き金屬に烈しく作用して盛に水素を遊離せしむるも、弱酸は其作用遙かに弱し。而して其區別は酸の種類によりて定めらるるものにして、酸の濃淡に應じて定むるものにはあらざるなり。例へば鹽酸は其濃さ如何に拘はらず強酸とし、醋酸は常に弱酸と見做さるるが如し。酸を其強弱を標準として分てば凡そ下の如し。

強酸……鹽酸、硝酸、硫酸、

弱酸… 磷酸、醋酸、炭酸、硫化水素水

(4) 醋酸 C₂H₃O₂ は分子式中水素 4 原子を含めども、金屬にて置換し得る水素は 1 原子に限らるるが故に一鹽基性酸にして、之を示性式 CH₃CO₂H にて記すを便とす。

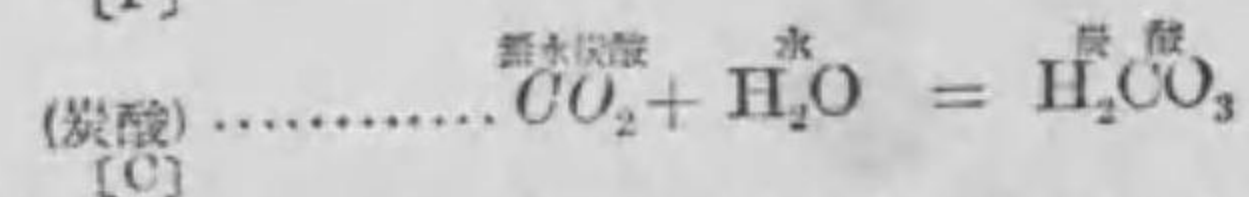
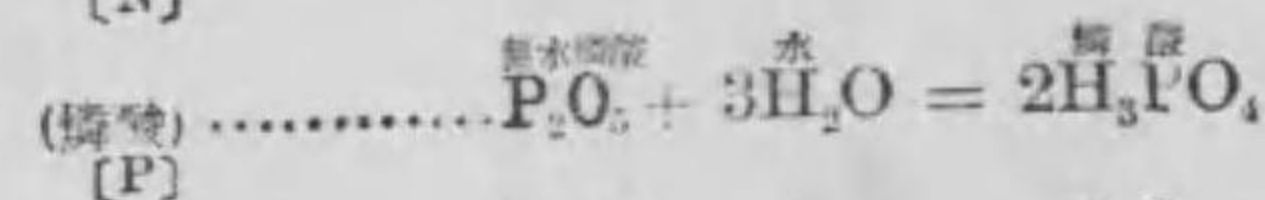
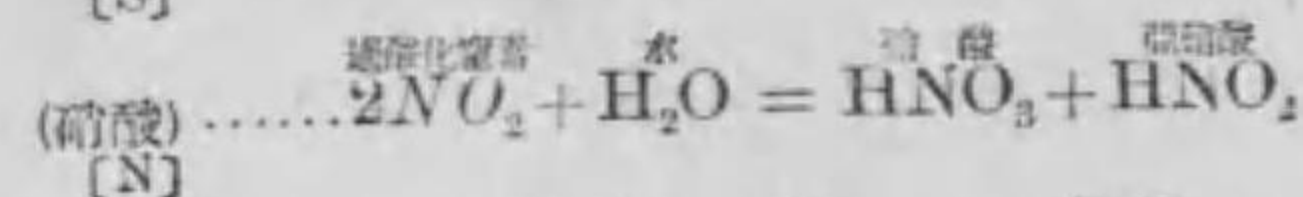
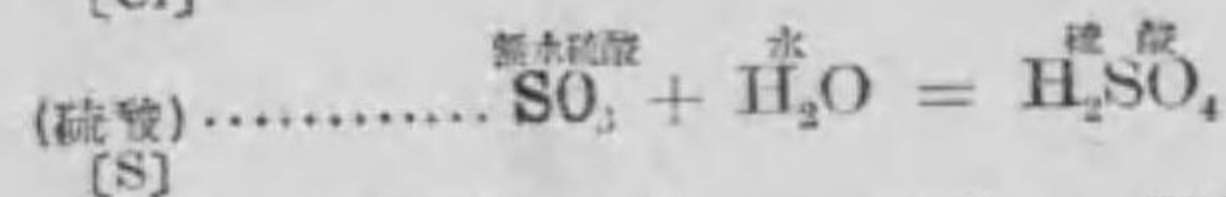
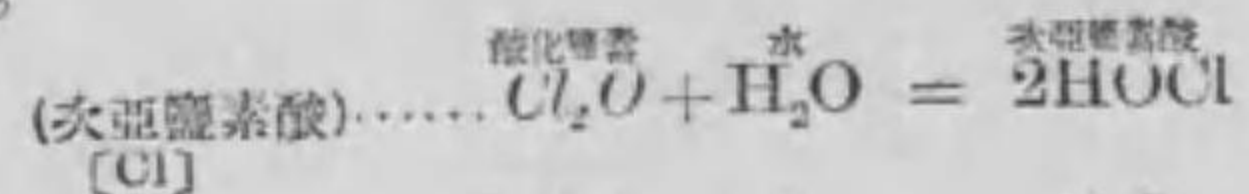
3. 酸の製法

酸を製する方法頗る多様なるが如しと雖も、別ちて次の二つとすることを得。

- (1) 無水酸を水に溶解せしむること、
- (2) 鹽を他の酸にて分解すること、

是れなり。

《無水酸の溶解》非金屬を酸化物となして水に溶解せしむれば、容易に酸を生ず。

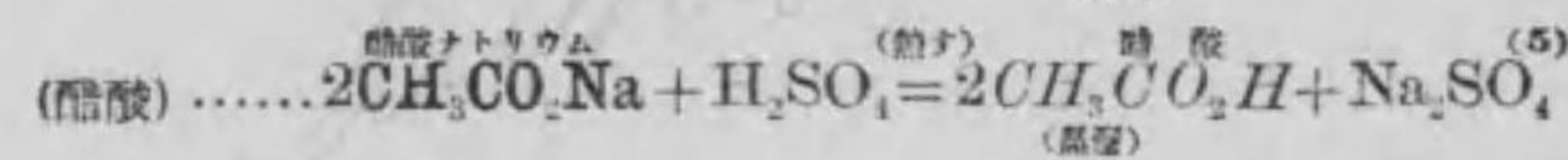
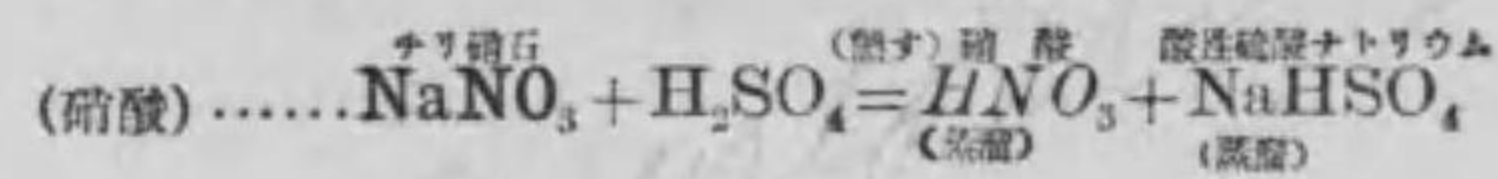
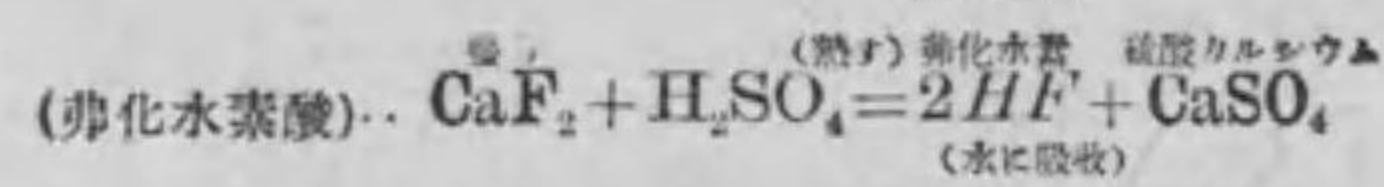
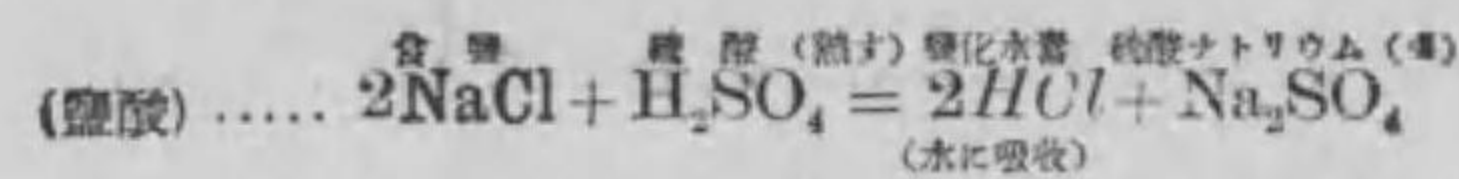


非金屬の酸化物に無水酸又は酸性酸化物の名あるはかく水と化合して酸を生ずるがためなり。

《鹽より製取》酸を得る普通の方法は、鹽に他の酸を作用せしむるにあり。而して此處に生ずる酸を分別するに、

- (1) 其揮發性を利用する法、
- (2) 水に溶解する性を利用する法、
- (3) 水に溶解せざる性を利用する法の三つあり。

(4) 鹽酸、弗化水素酸、硝酸、醋酸等は其等の鹽に不揮發性なる硫酸を加へて熱し、發生せる酸を蒸溜せしむるか、或は水に吸収せしむ。

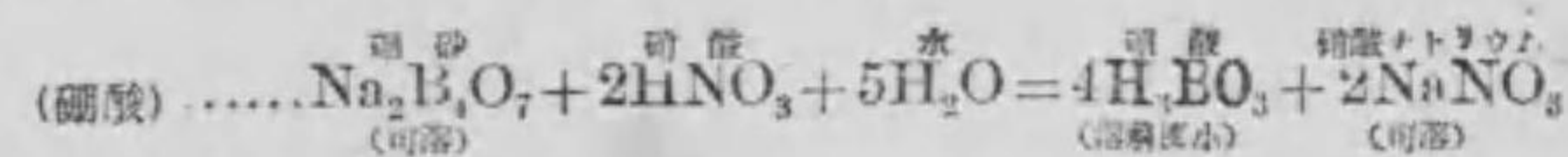


(ロ) 磷酸は水に溶解し易き性を利用し、濾過法によりて分別す。

此種の反應は有機酸の製取に常に行はるる處なり。



(ハ) 硼酸は冷水に僅かに溶解するのみなるが故に、硼酸ナトリウムを硝酸にて分解して沈澱せしむ。



4. 鹽基の性質

鹽基と稱せらるる物質は何れも金屬の水酸化物にして、下の通性を有す。

- 1. 酸と化合して鹽と水とを生ずること。
- 2. 水溶液はアルカリ性反應を呈すること。

第二の性質は勿論水に溶解する鹽基に特有の反應にして、此鹽基をば特にアルカリと稱するなり(第64頁)。鹽基に屬する普通なる物質は、

(4) HCl は氣體なるが故に之を水に吸収せしむ。
 (5) 炭酸鹽、鹽素酸鹽は其酸を遊離するも直に分解を起す。

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4, \quad 2\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HCl} + 3\text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$$

$$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$$

 (6) (NH₃) 基は恰も金屬の如き化學性を有し鹽基を造る。

- (1) 苛性曹達..... NaOH..... (可溶)
- 苛性加里..... KOH..... (")
- 水酸化アムモニウム NH₄OH⁽⁴⁾..... (")
- (2) 水酸化バリウム..... Ba(OH)₂..... (可溶)
- 水酸化カルシウム... Ca(OH)₂..... (稍溶解)
- 水酸化銅..... Cu(OH)₂..... (不溶)
- (3) 水酸化アルミニウム Al(OH)₃..... (不溶)
- 水酸化鐵..... Fe(OH)₃..... (")
- 水酸化蒼鉛..... Bi(OH)₃..... (")

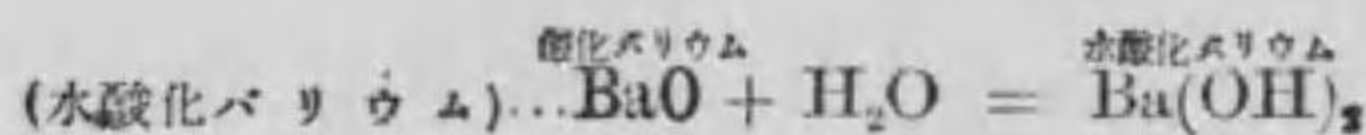
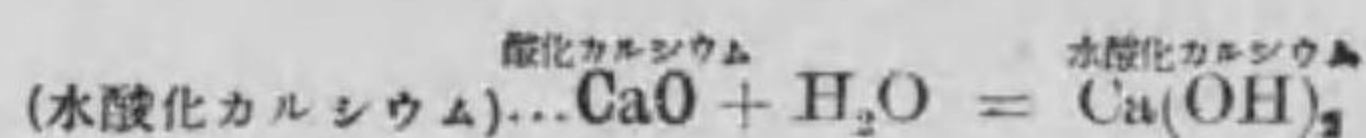
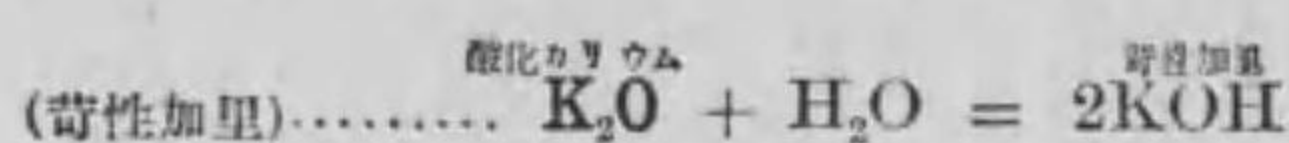
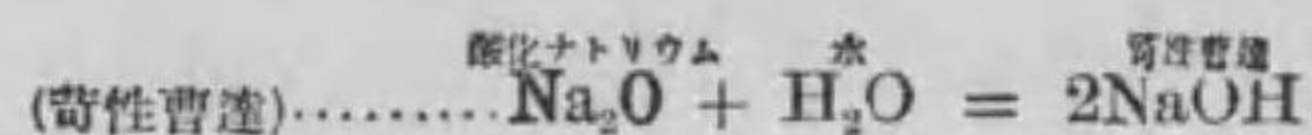
5. **鹽基の種類** 《酸度》鹽基も亦酸の如く組成の形式上により分類し、一分子式中に含まるる水酸基の數に應じて夫々一二三酸鹽基といひ、是等の數を鹽基の酸度といふ。上に挙げたる鹽基中(1)(2)(3)にまとめたものは夫々 1, 2, 3 酸鹽基の例なり。

《強弱》鹽基は又其水溶液の呈するアルカリ性の強弱によりて分類すること、酸の場合に似たり。苛性曹達、苛性加里、水酸化バリウム(重土水)、水酸化カルシウム(石灰水)は強鹽基に屬し、水酸化アムモニウム(アムモニア水)は弱鹽基に屬す。

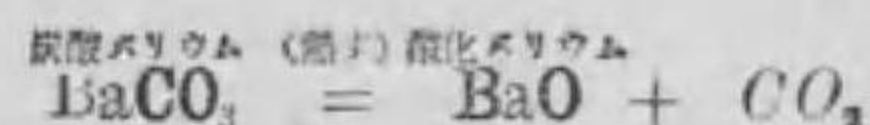
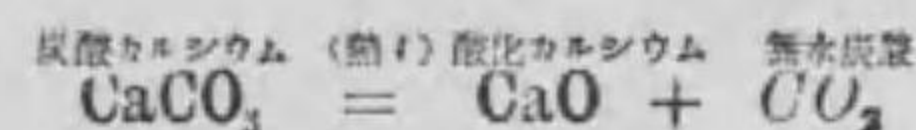
6. **鹽基の製法** 鹽基を製するにも亦酸の如く、

- (1) 酸化物の溶解, (2) 鹽の分解,
- の二法あり。

《酸化物の溶解》金屬の酸化物は水と化合して鹽基を生ず。故に鹽基性酸化物とも云ふ。されど此反應は略輕金屬に限られ重金屬の酸化物には水と直接に反應を呈するものなし。

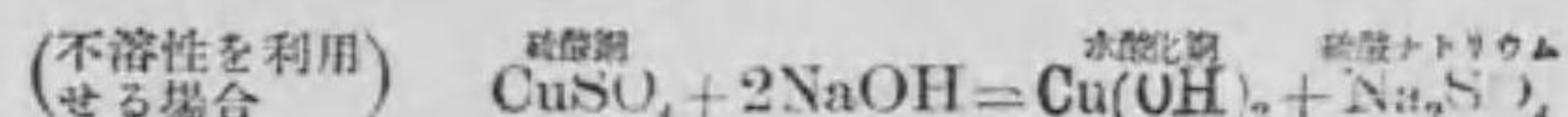
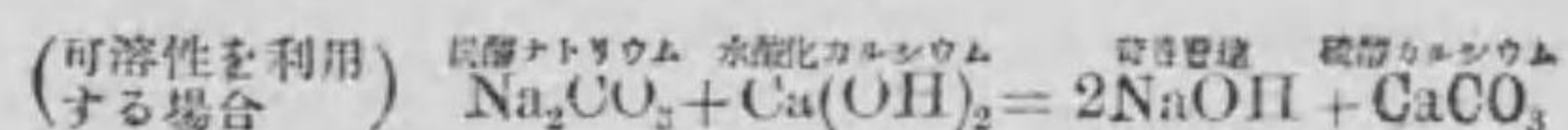


《鹽の分解》(イ) カルシウム及びバリウムの炭酸鹽は強熱によりて分解し、無水炭酸を失ひて酸化金屬を残すが故に、



此生成物を水に投じて鹽基となすを得べし。

(ロ) 水に溶解し易き鹽にあつては之に他のアルカリを作用せしめ、而して生ぜる鹽基の溶解するか或は溶解せざるかの性質を利用して、夫々共存する物質より分つ。

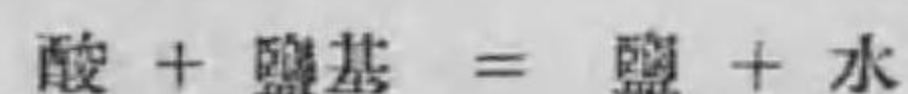


7. **鹽の性質** 《鹽》鹽とは酸の水素の一部又は全部を金屬

にて置換したる組成を有する物質の總稱にして、次の通性を有す。

1. 多くは不揮發性固體にして、一定の結晶をなすこと。
2. 水溶液は僅かの例外を除き、何れも中性反應を呈すること。

《加水分解》鹽は酸と鹽基との化合によりて生ずる物質なるが故に、

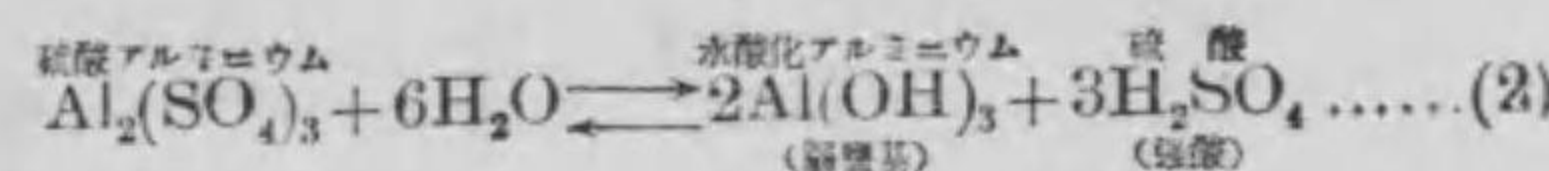
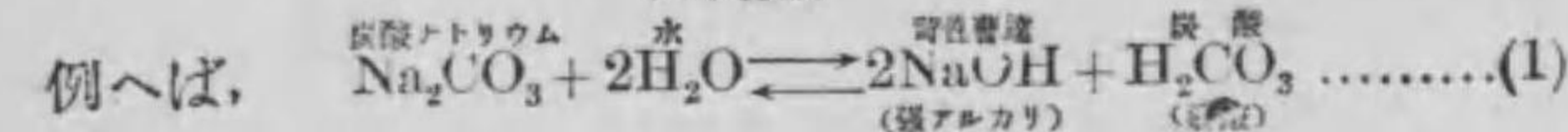
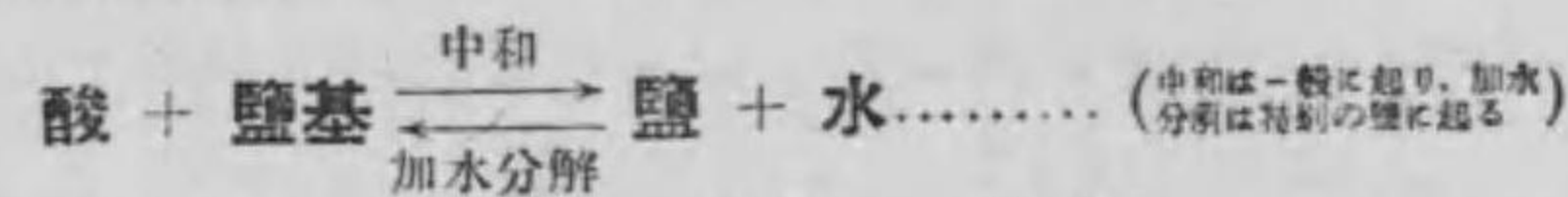


(7) 揮發する鹽 NH₄Cl (乾きたるもの), HgCl₂ 等。

鹽の水溶液の中性反應を呈するは當然なるべきも、或る數種の鹽には幾分か水と化合して酸と鹽基とに分解するものあり。



斯く鹽が水に溶解し、同時に之と化合して鹽基と酸とに分解する變化を加水分解と稱す。故に其中和との關係は、



(1) 反應に於ては生成せるアルカリは酸より強きが故に、其結果アルカリ性を呈し、(2) 反應に於ては反對に酸の方アルカリより強きが故に、酸性反應を呈す。もし生成すべき酸とアルカリとにして同等の強さのものならんには必ず中性の反應を呈すべし、即ち加水分解することなし。故に加水分解する鹽は強酸と弱鹽基、若しくは弱酸と強鹽基との中和により生ぜしものならざるべからざるなり。

8. 鹽の種類 鹽は其組成の形式上より區別し、三種類に分つ。酸性鹽、正鹽、鹽基性鹽是れなり。

(1) 酸性鹽 酸中金屬にて置換し得べき水素の一部を金屬にて置換し、從つて尙幾らかの酸特有の水素を含むものを酸性鹽と稱し、之を呼ぶに鹽の名稱に「酸性」なる語を冠するものとす。され

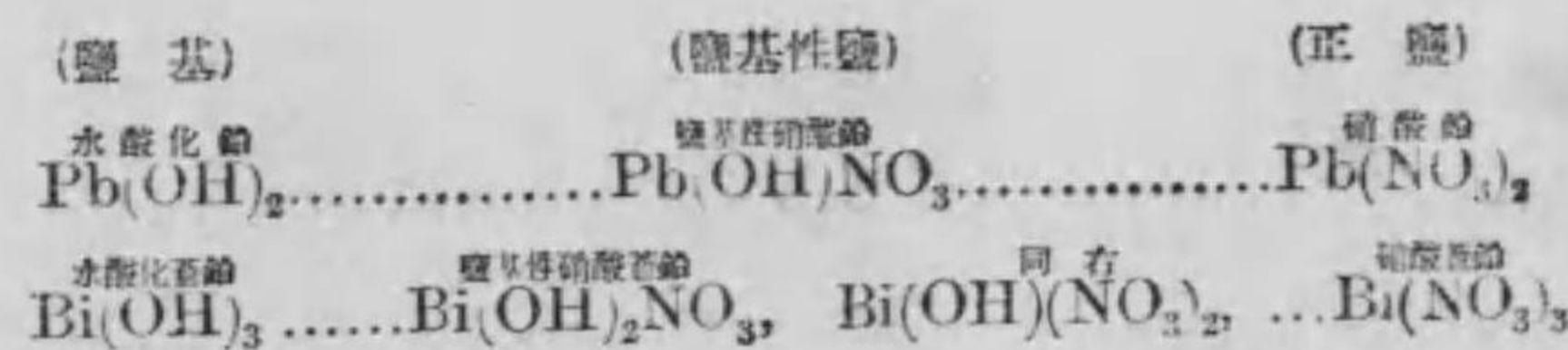
(*) 酸、鹽基の兩方共弱きときに生ずる鹽も亦加水分解す。
(*) 又「酸性」の代りに「重」なる語を用ふることもあり、重碳酸曹達 NaHCO_3 の如し。

ば其分子式中酸特有の水素一原子を含む鹽酸(HCl)、硝酸(HNO_3)、醋酸($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$)の如き一鹽基酸には酸性鹽なく、硫酸(H_2SO_4)、炭酸(H_2CO_3)の如き二鹽基酸には各一種の酸性鹽即ち酸性硫酸ナトリウム(NaHSO_4)、酸性炭酸ナトリウム(NaHCO_3)を生じ、磷酸(H_3PO_4)の如き三鹽基酸には二種の酸性鹽、即ち磷酸二水素ナトリウム(NaH_2PO_4)、磷酸水素二ナトリウム(Na_2HPO_4)を生ずべきなり。

(2) 正鹽 酸の特有の水素が悉く金屬にて置換せる鹽を正鹽(或は中性鹽)といひ、之を呼ぶに單に其鹽の名稱を以てし、「正」(或は中性)の語を省略するを常とす。硝酸ナトリウム(NaNO_3)、硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)、磷酸ナトリウム(Na_3PO_4)は何れも正鹽の例なり。

(3) 鹽基性鹽 多鹽基酸が其水素の一部を金屬にて置換せる鹽を造る如く、二酸鹽基以上の所謂多酸鹽基も亦其水酸基の一部を酸の基にて置換したる鹽を生ずるを得べし。かかる鹽を鹽基性鹽と稱し、鹽の名稱に「鹽基性」の語を冠して表はすものとす。

例へば、



茲に注意すべきは酸性鹽、正鹽、鹽基性鹽の三種は上に述べたる如くその組成の形式上よりの分類にして、其反應を言ひ表はしたるものにあらざることを之れなり。例へば正鹽にして酸性反應或は

アルカリ性反応を呈するものあるは、彼の加水分解の諸例に見るも明かなるべく、酸性鹽の中にも酸性のもの、中性のもの、或はアルカリ性のものあり。⁽¹⁰⁾又鹽基性鹽と雖も必ずしもアルカリ性反応を呈するにあらざるなり。

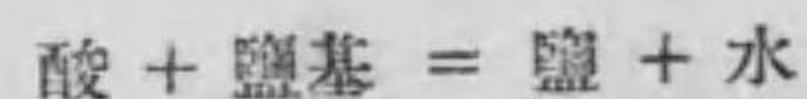
9. 鹽の製法 鹽を製するに通常三種の方法あり。

- 1. 中和。
- 2. 揮發物を生ずるに由る複分解。
- 3. 不溶物を生ずるに由る複分解。

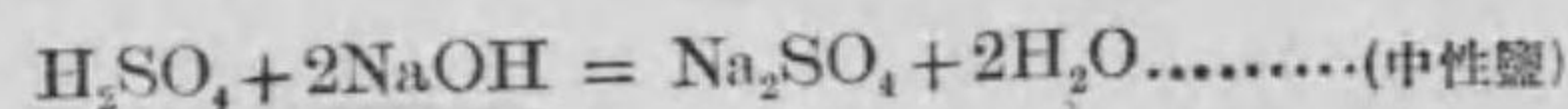
是れなり。

(1) 中和に由りて鹽を製する場合

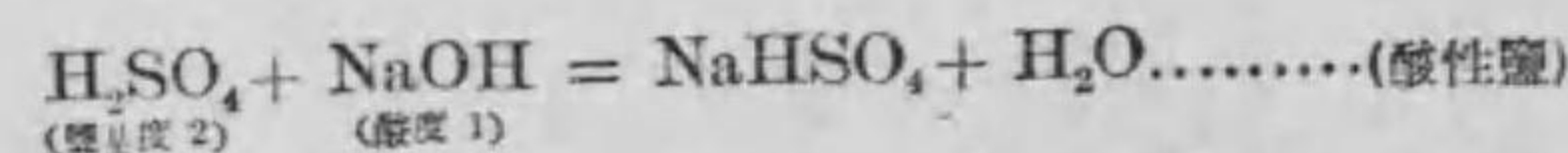
《酸と鹽基とより》酸に鹽基を作用せしむるときは、中和して鹽と水とを生ず。



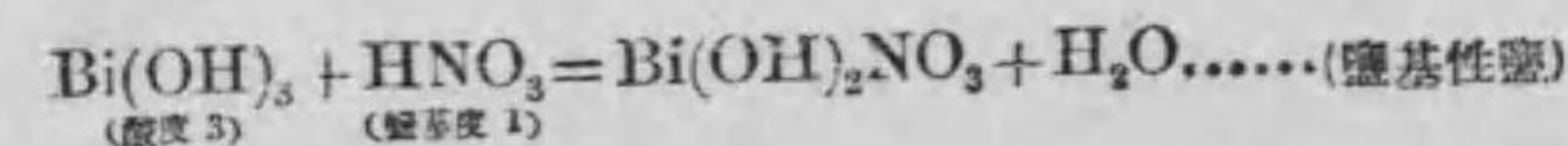
此際酸に丁度之を中和するだけの鹽基を加ふれば中性鹽を生じ、



多鹽基酸に、之を中和するに足らざる程の量の、酸度小なる鹽基を作用せしむれば酸性鹽を生じ、

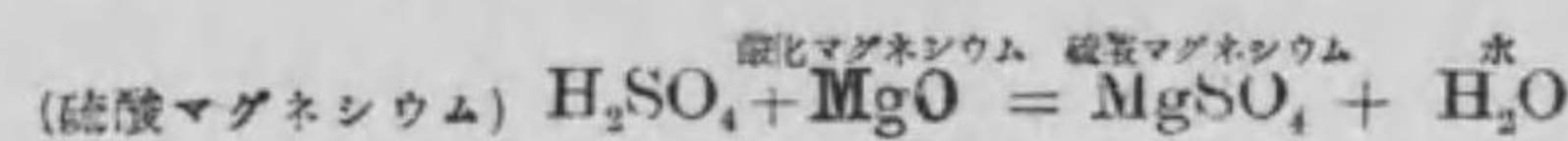
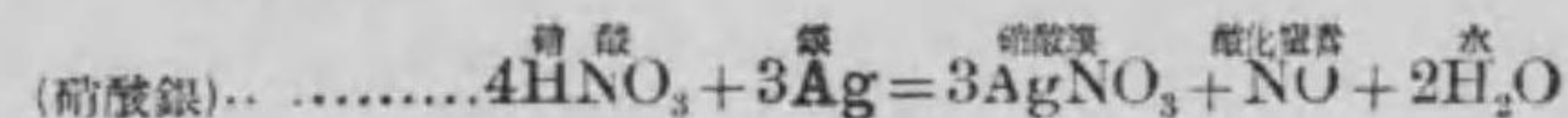


多酸鹽基に、之を中和するに足らざる量の、鹽基度小なる酸を加ふれば鹽基性鹽となる。

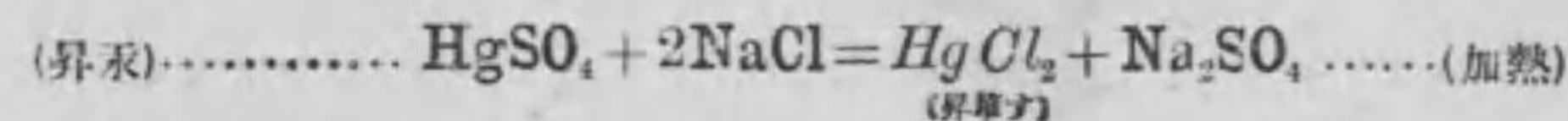
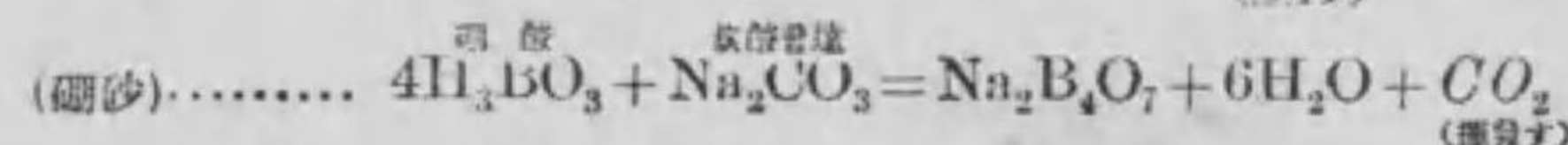
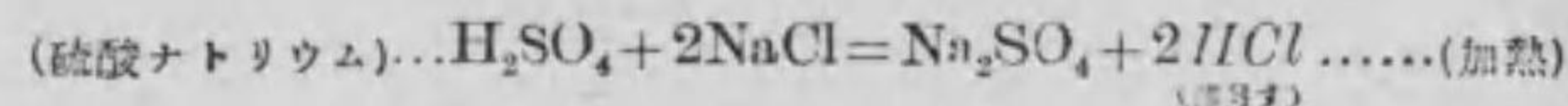


(10) 酸性鹽中 HNaSO₄ は酸性、NH₄HCO₃ は中性、Na₂HPO₄ はアルカリ性(メチルオレンジには殆んど中性)を呈す。

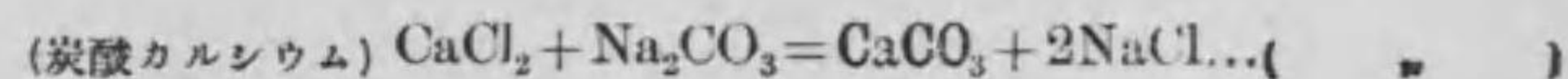
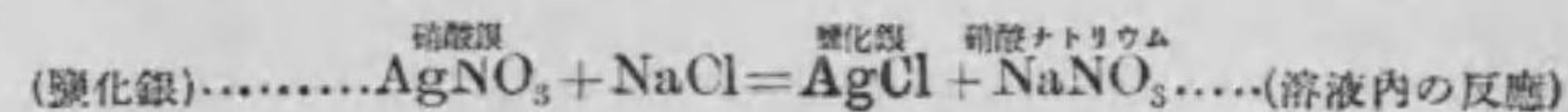
《酸と金屬或は其酸化物とより》酸に金屬又は金屬の酸化物を加へて鹽を製することあり。



(2) 揮發物を生ずるに由る複分解 酸又は鹽に或る鹽を作用せしめて他の鹽を製する方法にして、硫酸ナトリウム、硼砂又は昇汞を製する場合の如きは其好例たり。



(3) 不溶物を生ずるに由る複分解 一種の鹽に他の鹽を作用せしめて、第三の鹽を製するに用ひらるる方法なり。例へば



10. 摘要 酸 鹽基 鹽

	酸 (Acid)	鹽基 (Base)	鹽 (Salt)
定 義	金屬によりて置換し得べき水素を含む化合物。 H-[酸根]	金屬の水酸化物にして、酸を中和して鹽を生ずる化合物。 [金屬]-OH	酸の水素(一部或は全部)を金屬にて置換せる化合物。 [金屬]-[酸根]
通 性	酸味を有し、酸性反應を呈し、金屬により水素を發す。	酸を中和し、水溶液はアルカリ性反應を呈す。	結晶性の揮發し難き固体にして、水溶液は概ね中性なり。

種 類	(1) 分子式中の酸特有の水素の数即ち鹽基度により數鹽基酸に分つ。 (2) 酸性反應の強弱により強酸、弱酸に分つ。	(1) 分子式中の水酸基の数即ち酸度に應じ、數酸性鹽基に分つ。 (2) 可溶性の鹽基は其アルカリ性反應の強弱によりて強鹽基、弱鹽基に分つ。	分子式中酸特有の水素あるものは酸性鹽、水酸基あるものは鹽基性鹽、然らざるものは正鹽なり。
製 法	(1) 非金属酸化物を水に溶解す。 (2) 鹽を他の酸にて分解す。	(1) 金属酸化物を水に溶解す。 (2) 鹽を熱して金属の酸化物となし水に溶かすか、或は鹽の溶液に他の鹽基を加ふ。	(1) 中和。 (2) 揮發物を生ずるによる複分解。 (3) 不溶物を生ずるによる複分解。

定 義

加水分解 (Hydro- lysis)	鹽が水と反應して酸と鹽基とに分解することなり。(狹義) 物質一モルが水と反應して二モル以上に分解することなり。(廣義)
---------------------------	--

11. 問 題 1.* 酸、鹽基、鹽に夫々共通なる性質を挙げよ。 (275 頁)

2.* 酸、鹽基、鹽の各種類を説明せよ。 (276 頁)

3.* 次の語を解け。 (267 頁)

一鹽基性酸、鹽基度、酸度、無水酸、酸性、アルカリ、鹽基。

4.* 酸と鹽基と鹽とを簡単に識別する法如何。

解 リトマス、フェノルフタレン或はメチルオレンジに對する反應を見るべし。

5.* 加水分解を例につき詳述せよ。 (272 頁)

6.* 金属の酸化物と非金属の酸化物とに於て如何なる差異ありや、各例三個をあげて説明せよ。

解 金属の酸化物は水と化合して鹽基となり、水と化合せざるものもよく酸を中和して鹽と水とを生ず。故に之を弱酸性酸化物と稱す。又非金属の酸化物は水

8月迄

欠

欠

276-289 130 指し示す。

溶液の性質

第二章 溶液の性質

第一節 溶液の濃度

1. **溶液** 物質が液体に混じて全部均一なる性質を有する液体を生ずる現象を溶解といふ。此際溶解せる物質を溶質、溶解せしめたる液体を溶媒、溶質が溶媒に溶解せる液を溶液と名づく。例へば食鹽を水に入るときは食鹽は溶解して其形を失ひ、全部一様に鹹味を有する溶液を生ず。この場合に食鹽は溶質にして、水は溶媒なり。

溶液の名稱は溶質の名に溶媒の名を續けて之を表はし、食鹽の水溶液、沃素のアルコール溶液等の如く呼ぶを常とす。而して溶質の種類は甚だ多かるべきも溶媒の種類はさ程多からず。水、アルコール、エーテル、ベンゼン、揮發油等は普通に用ひらるる溶媒なり。是等の中、水は最も普通の溶媒なるが故に、水溶液を單に溶液と稱すること多し。

2. **濃度の單位** 溶液を成せる溶媒と溶質との量の關係を表はすに濃度なる語を以てす。通常使用せらるる單位の取り方には下の三通りあり。

(1) **パーセント(%)** 溶液100量(重量)中に含まるる溶質の量を以て表はしたる濃度は所謂パーセント(百分率)にして、符號%

(*) 溶質が液体なる場合即ち二液の混合に於ては、其多量に存する方を溶媒とし、少量の方を溶質とす。

にて表はさる。例へば 10% 苛性曹達溶液とは其溶液 100 瓦中、10 瓦の苛性曹達を含む濃さのものなり。

(2) **モル規定液(Moi)** 溶液 1 立中に溶解せる溶質の量を其瓦分子数(即ちモル数)を以て表はしたる濃度をモル規定液と稱し、1 立中 1 モルを溶存せるものを単位に取りて 1 モル溶液といふ。稀硫酸 1 立中純硫酸の 1 モル=98 瓦を含むものは 1 モル溶液にして、5 モルを含むものは 5 モル溶液なり。

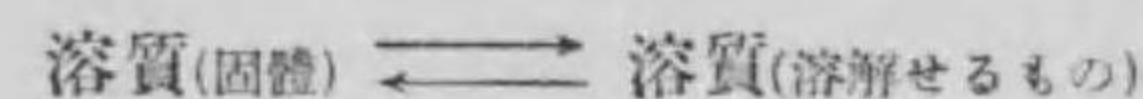
(3) **規定(N)** 溶液 1 立中に溶存する溶質の量を其溶質の瓦當量数を単位として表はしたる濃度を規定と稱す(第 279 頁)。従つて鹽酸(HCl)、苛性曹達(NaOH)の如く 1 モルと 1 瓦當量と等しき物質に於ては、モルにて表はしたる濃度と規定にて表はしたる濃度とは同一なるも、硫酸、消石灰の如き 1 モルが 2 瓦當量より成れる物質の 1 モル溶液は 2 規定溶液に相當するなり。

(4) **稀釋度(D)** 濃度を表はすに上の如く溶液の單位量中に含まるる溶質の量を以てする代りに、溶質の單位量(1 モル或は 1 瓦當量)が幾立の溶液中に含まるべきかを表はす數を以てすることあり。かかる場合には濃度と呼ばずして之を稀釋度と稱す。例へば濃度 5 モル規定の溶液にあつては、溶質の 1 モルは $\frac{1}{5}$ 立の溶液中に存すべきか故に、此稀釋度は $\frac{1}{5}$ なるが如し。故に濃度は稀釋度の逆數なるを知る。

$$\frac{1}{\text{濃度(モル)}} = \text{稀釋度}^{(2)}$$

3. 飽和溶液 《飽和》溶液の濃度は限なく増加し得らることなく、溶質の種類と、溶媒の性質とによりて常に定まれるもの

にして(但し一定の温度に於て)、此最大の濃度を有する溶液を名づけて**飽和溶液**といふ(第 294 頁の定義参照)。従つて濃度が最大の値に達せざる溶液は不飽和溶液なり。かるが故に飽和溶液中に固體の存在するあらば、其固體は、溶解して存在する部分と次の如く平衡を保つべく、



更に之に溶媒を加へて溶液の濃度を小ならしめんとすれば固體は更に溶解して溶液を飽和せしめ、又適當の方法によりて溶媒を除く(蒸發)ときは、溶解せる溶質は固體となりて析出すべし。而して析出する固體は此際概ね固有の結晶を形成し、其結晶が往々溶質と水との化合物なることあり。例へば炭酸ナトリウムの結晶は $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、硼砂の結晶は $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ なるが如し。是等の結晶を熱すれば水分を放出して結晶形を崩壊す。斯の如く結晶を形成するに必要な水を結晶水^(*)と稱す。

《過飽和》固體の存在せざる飽和溶液より水分を去るときは時として固體を析出することなくして、濃度更に大なる溶液となることあり。これ過飽和溶液と稱せらるる頗る不安定の状態にある溶液にして、若し之に溶質の小結晶を投ずれば、忽ちにして多量の結晶を生成すべし。過飽和溶液は又飽和溶液を冷却して得らるべきが故に、高温度にて飽和せるチオ硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)溶液を冷却して容易に過飽和の状態を實驗するを得べし。

4. 溶解度 《定義》飽和溶液に於ける溶媒 100 量中に溶解せる溶質の量を其溶質の溶解度といふ。例へば水 100 瓦は明礬の

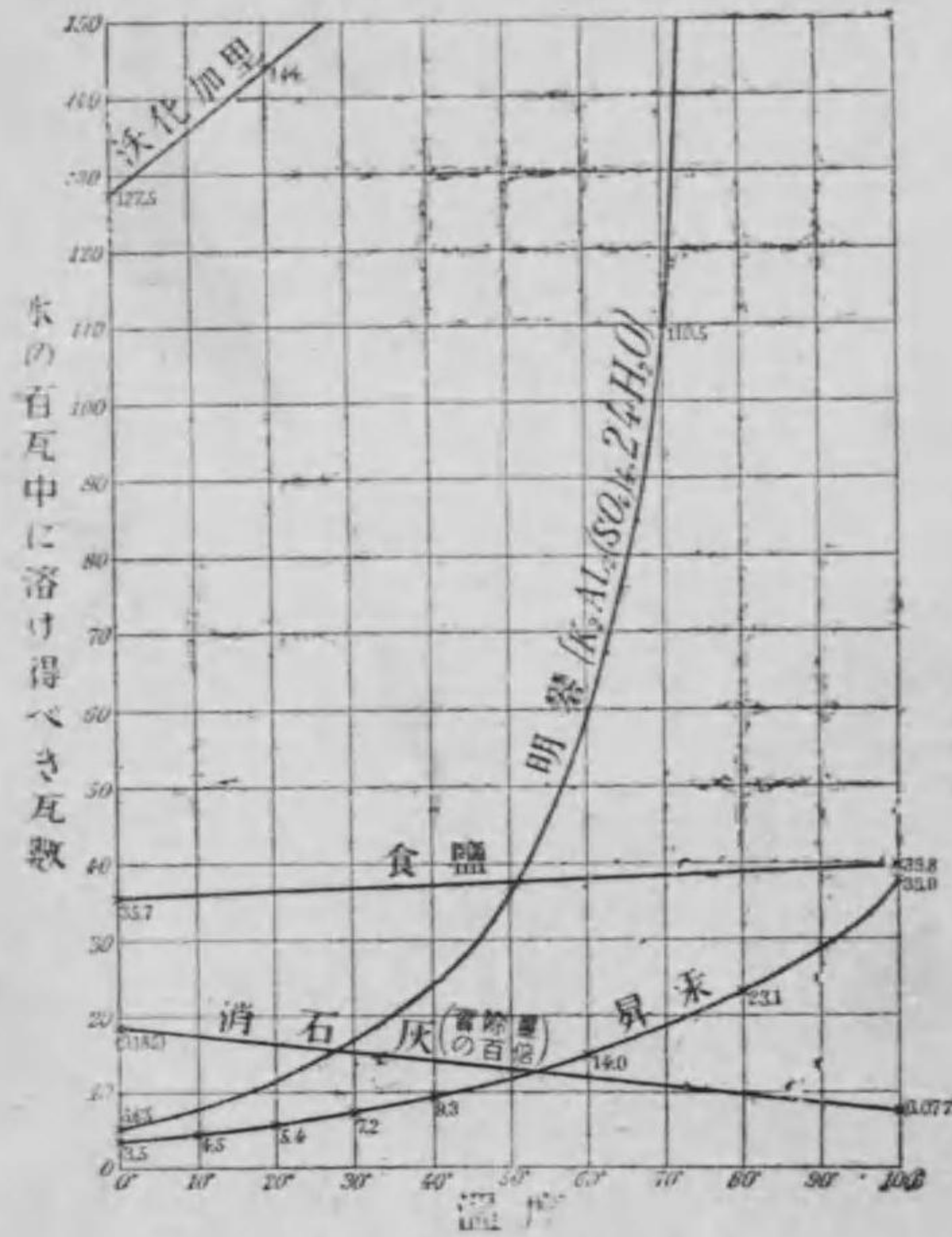
(*) 結晶水を含まざる結晶も多し、 NaCl 、 H_3BO_3 、 SiO_2 の如きこれなり。

10 瓦を溶解して飽和するを以てその溶解度は 10 なるが如し。

《温度との関係》然れども溶解度は溶媒の温度の高低に著しく左右せらるるものにして、固体の溶解度は概ね溶媒の温度の高きほど大なるものなり。例へば水の温度と昇汞の溶解度との関係は

【水の温度】.....	0°	10°	20°	30°	40°	60°	80°	100°
【溶解度】.....	3.5	4.5	5.4	7.2	9.3	14.0	23.1	38.0

従つて溶解度を表はすには必ず溶媒の温度を明かにし置くを要す。



第 103 圖—溶解度曲線

の二直線上の温度及び溶解度に相應する二點に於ける垂線の交點を以て表はし、種々の温度に於て求めたる是等の諸點をなるべく

す。

《溶解度曲線》溶解度がかく温度の高低により變ずる有様は之を表にするよりは圖に示すを大に便なりとす。これがためには直角に交はる二直線を、其交點を起りとして等分し、一方の直線の目盛に温度を記し他方の直線の目盛に溶解度を記し、一物質の溶解度は上

急なる曲り目なき曲線を以て連ねて一の曲線となすべし。之を溶解度の曲線と稱す。第 103 圖に示せるもの即ちこれなり。

《應用》溶解度と温度との關係をかく一の曲線を以て圖示する時は、

- (1) 溶解度が温度の昇降に従ひて如何に變ずるかを一見し得ること、
- (2) 實測せざりし温度に於ける溶解度を推知し得ること、
- (3) 數種物質の溶解度曲線の相互關係より是等を分別する方法を講ずるを得ること等、

の便あるものなり。例へば上の圖表により明礬の溶解度は温度の上昇により著しく増加するに、消石灰の溶解度は却つて減少するを知るべく、或は 50° に於ける昇汞の飽和溶液を製せんため水 100 瓦に加ふべき昇汞の量は 12 瓦なるを見出し得べく、或は又明礬と昇汞との混合物を分別せんには明礬の高温度に於ける溶解度の昇汞に優るを利用し、先づ溶液を蒸發して昇汞を結晶せしめ、次に液を冷却して明礬を結晶せしむるが如きこれなり。

《液體及び氣體の溶解度》溶質が液體なるときの溶解度と温度との關係は甚だ複雑なれども大體に於ては大なる差異なしと見做すを得。氣體を溶質としたる場合には溶解度は温度の上昇により大に減少し、又壓の増加するに従ひ益増加するものにして(第 83 頁)、溶解度の表はし方には 0°, 1 氣壓に於ける溶質(氣體)の體積の、溶媒の體積に對する比を用ふるを常とす。例へばアムモニアの溶解度は 0°

(*) 或温度迄溶解度増加し夫れ以上の温度にては却つて減少するものあり。硫酸ナトリウムの如き其一例なり。

の水には其 1300 倍體積, 20° の水には 700 倍體積なるが如し。^(*)

5. 摘 要 定 義

溶 液 (Solution)	溶質が溶媒に溶解して生じたる液體を溶液といふ。
濃 度 (Concentration)	溶液をなせる溶媒と溶質との量の關係を表はす語を濃度と稱す。 % (溶液 100 重量中の溶質の重量), モル規定液 (溶液 1 立中の溶質のモル數), 規定 (溶液 1 立中の溶質の瓦當量數) の三通りの單位は普通用ひらるゝものなり。
稀 釋 度 (Dilution)	モル規定にて表はしたる濃度の逆數を稀釋度と稱す。即ち溶質 1 モルの占むる體積を立にて表はしたる數なり。
飽 和 溶 液 (Saturated Solution) 不 過 (Un-Per-)	一定の溫度に於て溶質と接して溶液が最大の濃度を有するときは之を飽和溶液といひ、然らざるものを不飽和溶液といふ。又最大の濃度を超越して不安定の状態にあるものを過飽和溶液と稱す。
溶 解 度 (Solubility)	飽和溶液に於ける溶媒 100 量中に溶解せる溶質の量を溶解度と稱す。

6. 問 題 1*. 食鹽 2 瓦を水に溶解して 100c.c. としたときの濃度を求めよ。

解 食鹽 1 モル溶液は 1000c.c. 中食鹽の NaCl=58.5 瓦を含み、與へられたる食鹽水は 100c.c. 中食鹽の 20 瓦を含むべきにより、其濃度は
 $20 \text{瓦} \div 58.5 \text{瓦} = 0.34 (\text{モル})$ 答 0.34 モル

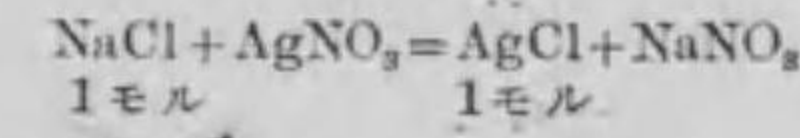
2*. 濃度 0.5 なる硝酸銀溶液 25c.c. 中には幾瓦の銀を含有するか。

解 硝酸銀 AgNO₃ の 1 瓦分子中銀 Ag=108 瓦を含むにより、硝酸銀溶液 25c.c. 中の銀の量は
 $108 \text{瓦} \times 0.5 \times 0.025 = 1.35 \text{瓦}$ 答 1.35 瓦

(*) 氣體の溶解度を表はすに 1c.c. の液體中に溶解せる氣體の體積を 0°, 76 厘壓の時に直したるものを用ふること多し。此値を氣體の吸收率と稱す。

3*. 食鹽水あり、其中より 20c.c. を取り硝酸銀の溶液を十分に注ぎたるに 0.5 瓦の白色沈澱を生じたりとせば、食鹽水の濃度及び其 100c.c. 中に含まるる食鹽の重量如何。

解 食鹽と硝酸銀とを混ざるときは次の反應により白色の鹽化銀を沈澱す。



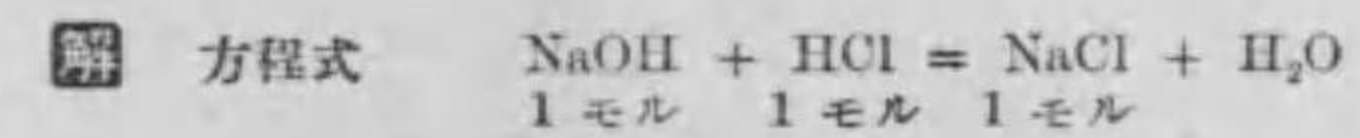
而して AgCl=143.5 瓦より、鹽化銀の 0.5 瓦は其 (0.5+143.5) モルに相當し、又方程式により鹽化銀 1 モルは食鹽の 1 モルより生ずること明かなるが故に之れ又後者の 20c.c. 中にあるモル數なり。故に其 100c.c. 中の量は次の如し。

$$\frac{0.5}{143.5} \times \frac{1000}{20} = 0.17 \text{モル}$$

従つて其 100c.c. 中に含まるゝ重量は NaCl=58.5 より、

$$58.5 \text{瓦} \times 0.17 \times \frac{1}{10} = 10 \text{瓦} \quad \text{答 } 0.17 \text{モル } \frac{12}{10} \text{瓦}$$

4*. 苛性曹達 1 モル溶液 2 立あり。之を 1 モル鹽酸を以て中和するとき幾モルの食鹽溶液を得るか。又此食鹽の量如何。



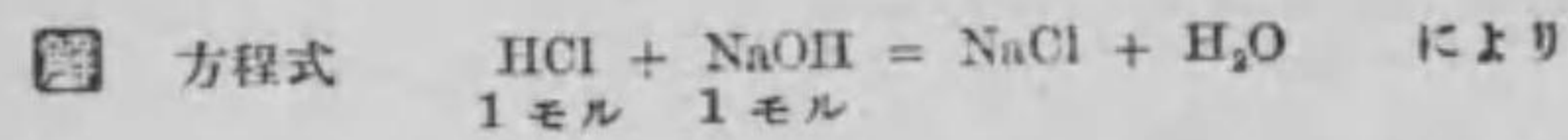
1 モル苛性曹達の 2 立中には NaOH の 2 モルを含み、之を中和するには 1 モル鹽酸 2 立を要し、よつて生ずる食鹽の量は 2 モル即ち 2NaCl=117 瓦なり。而して食鹽 2 モルは苛性曹達と鹽酸との體積の和なる 4 立中に含まるゝが故に、1 立中に含まるゝ量即ち濃度は $\frac{1}{2}$ モルなり。 答 $\frac{1}{2}$ モル 117 瓦

5*. 稀硫酸 50c.c. を中和するに濃度 2 モルの苛性曹達液 20c.c. を要したり。稀硫酸の稀釋度を計算せよ。

解 方程式 $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ より硫酸 1 瓦分子は苛性曹達の 2 瓦分子と當量なるが故に 2 モルの苛性曹達液 20c.c. は 1 モルの稀硫酸 20c.c. と當量なり。而して此量の純硫酸は與へられたる稀硫酸 50c.c. 中に含まるゝ答なるが故に後者は前者より (50÷20) 倍に薄めらる。故に稀釋度は 2.5 なり。

答 2.5

6.* 濃度 1 モルの苛性曹達液にて鹽酸 10 瓦を中和するに其 50c.c. を要したり。此鹽酸中の鹽化水素の百分率を求む。



1 モルの苛性曹達 50c.c. を中和するに 1 モル鹽酸の 50c.c. を要し、此鹽化水素は鹽酸の 10 瓦中に含有せらる。故に $\text{HCl} = 36.5$ あり

$$36.5 \times \frac{50}{1000} \times \frac{1}{10} \times 100 = 18.25\%$$

答 18.25%

第二節 溶液の氷點と沸點

1. 氷點降下と沸點上昇 1. 定義 溶液の一通性は溶質が溶媒の氷點及び沸點に及ぼす影響にして、一般に溶質を溶存する溶媒は其固有の氷點に冷却するも凝固せず、又熱して固有の沸點に至らしむるも沸騰を始めざるものなり。⁽¹⁾ 斯かる現象を溶液の氷點降下及び沸點上昇と稱す。

2. 定律 溶液の氷點降下或は沸點上昇の度合は溶液の濃度と密接なる關係を有し、比較的稀薄なる溶液に於ては次の定律に隨ふ。⁽²⁾

(1) 同一溶媒の一定量に同一物質を溶解するときは、其氷點降下或は沸點の上昇は溶質の重量に比例す。

(1) 溶液の沸點が溶媒の沸點より高きは溶液の蒸氣壓が純溶媒の蒸氣壓より小なるに由る。これ溶質の分子が溶媒の分子を吸引して蒸發を妨ぐるがためなり。

(2) 此關係は 1882 年 Raoult 氏の發見にかゝる。

(2) 同一溶媒の一定量に異種物質の等モル數を溶解するときは、其等の氷點降下或は沸點上昇は溶質の種類に關せず同一なり。

例へば水 100 瓦に蔗糖 1 瓦を溶解せる溶液の氷點は零下 0.054°, 沸點は百度以上 0.015° にして、2 瓦を溶解せるものにあつては氷點の降下も、沸點の上昇も上の 2 倍なり(定律 1)。又水 100 瓦に蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} = 342$) 1 瓦即ち $\frac{1}{342}$ モルを溶解せるものと葡萄糖 (葡萄糖 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 180$) の $\frac{1}{342}$ モル即ち $180 \times \frac{1}{342} = 0.526$ 瓦を溶解せるものとは、溶質の重量に於て大に差異あるに拘はらず何れも零下 0.054° に於て凝固し、百度以上 0.015° に於て沸騰するが如し(定律 2)。

3. 分子降下と分子上昇 或溶媒の 100 瓦に任意溶質の 1 モルを溶解したる溶液の氷點降下、又は沸點上昇を、上の稀薄溶液の場合より推算したる値を名づけて此溶媒の氷點の分子降下又は沸點の分子上昇と稱す。⁽³⁾ 此値は同一溶媒に就ては勿論恒數^(定まれば)なれども、溶媒の種類によりては異なること下の表に示すが如し。

(3) 比較的稀薄なる溶液に於て溶媒 100 瓦に溶解せる溶質が P 瓦なるときの氷點降下が t° ならば $\frac{t}{P}$ を分子降下と云ふなり。

(4) 氷點降下、沸點上昇の定律は上に設ける如く稀薄溶液に限り成立するものにして、溶媒 100 瓦に實際溶質の 1 モルを溶解したる如き濃厚なる溶液は此定律に適合せず、而して溶液の濃厚なる程此恒數の値は減少するを見る。

2πr

$$r = 3.1416$$

西島

	氷點降下	沸點昇上
水 (H ₂ O)	18.5°	5.2°
アルコール (C ₂ H ₅ O)	—	11.5°
糖 酸 (C ₂ H ₄ O ₂)	38.6°	25.3°
ベンゼン (C ₆ H ₆)	50.0°	26.7°
石 炭 酸 (C ₆ H ₆ O)	75.0°	30.4°

此恒数を用ふれば任意濃度の溶液の氷點を算出するを得べし。
例へば蔗糖 2.5 瓦を水 50 瓦に溶解せるものにあつては、

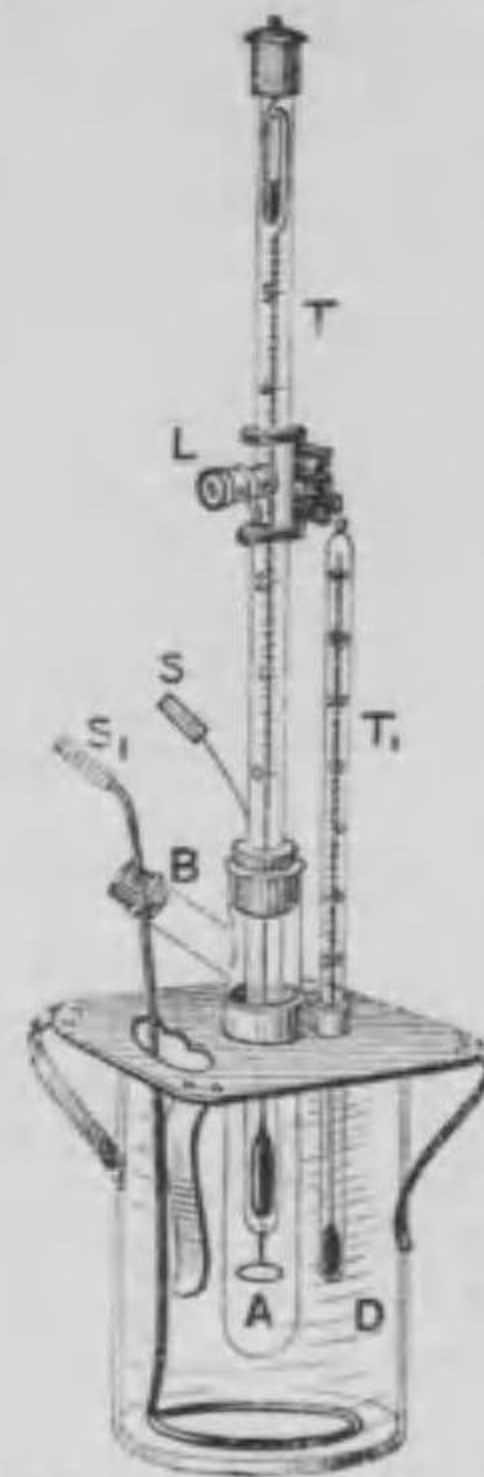
$$\begin{aligned} & \text{蔗糖 1 モル } C_{12}H_{22}O_{11} = 342 \text{ 瓦} \\ \therefore \text{蔗糖 2.5 瓦} &= \frac{2.5}{342} \text{ モル} \end{aligned}$$

にして、これが水の 50 瓦中に溶存するを以て、後者の 100 瓦に溶存すべき前者のモル数は、上の 2 倍なり。故に水の恒数 18.5° と 5.2° とより、所要の値は次の如し。

$$\text{氷點} = -18.5^\circ \times \frac{2.5}{342} \times \frac{100}{50} = -0.28^\circ$$

$$\text{沸點} = 100^\circ + 5.2^\circ \times \frac{2.5}{342} \times \frac{100}{50} = 100.08^\circ$$

2. 分子量の測定 溶液の氷點の分子降下と沸點の分子昇上とは溶媒の種類によりて定まれる値を取り夫れに溶存する溶質の種類には無關係なることは、引いて分子量未知の物質(溶質)に推し及ぼすも誤りたる結果を齎らすこと無かるべし。故に若し恒数の知られたる溶媒 100 瓦中に分子量未知の物質一定量(五單位にて調りたる)を溶かして其氷點降下を實測し、次に其氷點を分子降下の度数だけ降すに要すべき此物質の重量を算出するときは、之れ即ち分子量なるべきなり。氷點の降下を測る代りに沸點の昇上



第 104 圖 同一溶液の氷點降下を測る。
A... 溶液を入るる器。
D... 寒劑。
T, T₁... 寒度計。
S, S₁... 攪拌器。

を測るも亦同様なり。氣化せしめ難き物質の分子量はこの方法によりて定めらるるを常とす(第 92 頁)。例へば葡萄糖の 0.15 瓦を水 50 瓦に溶解せしめたる溶液の氷點が水の氷點 0° より低きこと 0.032° なるを測定し得たりとせば、此溶液の氷點を水の氷點の分子降下恒数 18.5° だけ降すに要すべき葡萄糖の重量は

$$0.15 \times \frac{18.5}{0.032}$$

なるべく(定律 1)、従つて水 100 瓦中に含まるべき量はこの $\frac{100}{50}$ 倍にして、之れ葡萄糖の 1 モルならざるべからず(定律 2)、故に

$$\text{葡萄糖 1 モル} = 0.15 \times \frac{18.5}{0.032} \times \frac{100}{50} = 178^\circ$$

$$\therefore \text{分子量} = 178 \quad [\text{但し實際の値 } 180]$$

溶液の氷點或は沸點法に依りて得たる分子量は常に概數にして精密なるものにあらずとも、斯かる事實は毫も分子量測定上の價値を損するものには非らざるなり。何となれば元來分子量は分子式を定むる爲めに必要なる數なるに、分子式は常に實驗式の整數倍を以て表はさるべき性質のものにして(第 100 頁)、一方實驗式は組成より直に求めらるべきが故に、既に組成知られ従つて實驗式の知られたる物質にあつては、分子式を定むる爲めに必要なる

之ヲ讀ム

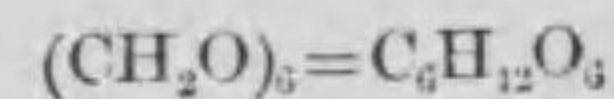
11

分子量は、精密に実験式の表はす量(式中原子量の和)の整数倍に等しからずとも、其整数倍に近き数にて充分なるべければなり。例へば葡萄糖の実験式は CH_2O にして、上の方法により求めたる分子量は 178 なるが故に。

$$(\text{CH}_2\text{O})_n = (12 + 2 + 16) \times n = 178$$

$$\therefore n = \frac{178}{30} = 5.9^{(5)}$$

n は整数なるべき性質の数なるにより之を 6 とすべく、従つて分子式は下の如く表はさる。



3. 摘要 定律 定義

溶液の氷点と沸点	溶液の氷点の降下及び沸点の昇上は溶媒の種類と溶液の濃度(溶媒一定重量中の溶質のモル数)とにより定まり、溶質の種類に關せず。
溶液の恒数	溶媒 100 瓦に溶質の 1 モルを溶解したる溶液と純溶媒との氷点相互の差、或は沸点相互の差を(其稀薄溶液の場合より推算したる値)氷点の分子降下、沸点の分子昇上といふ。
分子量測定	分子量 = $\left(\frac{\text{溶媒 100 瓦中に溶解せしめたる溶質の瓦数}}{\text{氷点降下或は沸点昇上}} \right) \times \frac{\text{溶媒の恒数}}{\text{氷点降下或は沸点昇上}}$

4. 問題 1. 物質の水に対する溶解度と温度との關係につき例をあげて知れる所を述べよ。(291 頁)

2. 砂糖 4.8 瓦を 100c.c. の水に溶かし其氷点を測りて -0.265° を得たり。砂糖の分子量の概数を求む。

(5) 此方法にて得たる分子量(178)は實際の分子量(180)に近き数なるを以て一般に n の小数部分は常に 9 或は 0 に近し、 n を繰上げ或は切捨るを得。

解 水 100c.c. を 100 瓦と見做し、分子量を M とせば

$$4.8 : M = 0.265 : 19 \quad \therefore M = 344$$

答 344

3. 沃素 2 瓦をアルコール 50 瓦中に溶解し、其沸点を測りしに 0.18° の昇上を見たり。溶媒の沸点の分子昇上を求む。

解 此溶液にてはアルコール 100 瓦中沃素の 4 瓦を含む割合にして、且 I_2 の 254 なるが故に、求むる値は

$$0.18^\circ \times \frac{254}{4} = 11.4^\circ \quad \text{答 } 11.4^\circ$$

4. 過酸化水素の組成は水素 6%、酸素 94% にして、其 3% 水溶液の氷点は -1.7° なり。この分子式如何。

解 実験式は $\frac{6}{1} : \frac{94}{16} = 1 : 1 = \text{HO}$ にして、又此溶液は水 97 瓦中過酸化水素の 3 瓦を含むにより水 100 瓦中に含まるべき量は $3 \times \frac{100}{97}$ にして、水の恒数 19 より其分子量は

$$3 \times \frac{100}{97} \times \frac{19}{1.7} = 34.5 \text{ 瓦}$$

故に $(\text{HO}) \times n$ 即ち $(1+16) \times n = 34.5$ より $n=2$ を得べく、分子式は H_2O_2 なり。

答 H_2O_2

第三節 溶質の電離

1. 酸・アルカリ・鹽の通性 酸、鹽基、鹽の水溶液は他物質例へば砂糖の水溶液とは大に性質を異にする點あり。即ち、

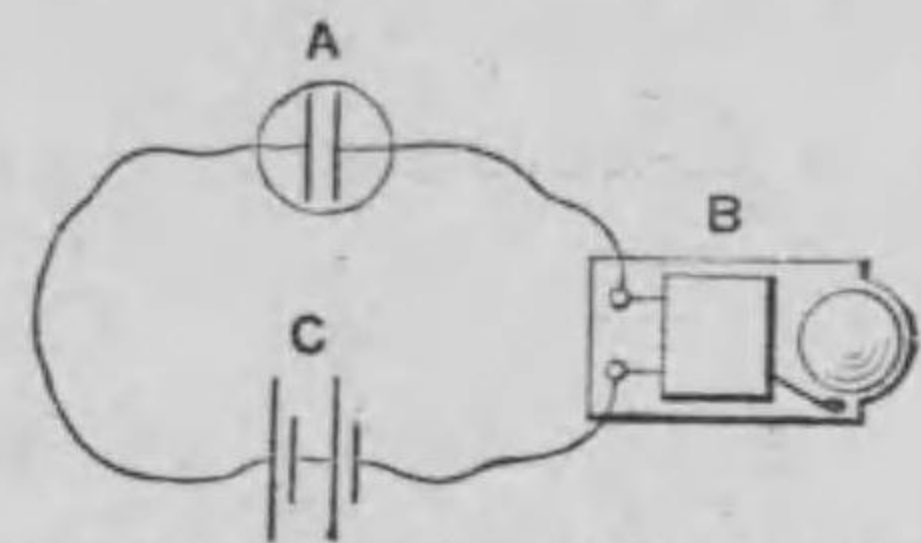
(1) 酸、鹽基、鹽の稀薄なる水溶液の氷点降下若しくは沸点昇上は、同濃度の他物質の水溶液に於ける値より著しく大なること、

- (2) 酸、鹽基、鹽の水溶液の多くは他物質の水溶液と異なり、よく電流を通過せしめ、且同時に多少分解すること、
- (3) 同一の元素或は基を含む酸、鹽基、鹽の水溶液は、夫と化合する他の元素或は基の何たるに拘はらず何れも同一の反應を呈すること、

之なり。例へば鹽化水素の水溶液即ち鹽酸の氷點降下は同じ濃度(水100瓦に溶けたる溶質のモル數等しきもの)の砂糖水の氷點降下に凡そ2倍し(性質の第1)、又電池と電鈴とを連結せる電極を純水に浸し之に鹽化水素を溶解せし

む(或は鹽酸を加ふるも可なり)る時は、電鈴は忽ち鳴り初めて鹽酸の電導體なることを示すべく、同時に電極の表面より盛に鹽化水素の分解による氣泡を發生するを見るべし(性質の第2)。猶ほ又 HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄ の如き同一成分 H を有せる化合物の水溶液は、他の成分が夫々 Cl, NO₃, SO₄, PO₄ の如く全然異なるに拘はらず何れも酸性反應を呈し、HCl, NaCl, NH₄Cl の如き鹽化物は其一成分が H, Na, NH₄ の如く異なるに拘はらず何れも硝酸銀 (AgNO₃) の水溶液に逢ひて日光に感じ易き白色の沈澱 (AgCl) を生ずるが如きこれなり(性質の第3)。

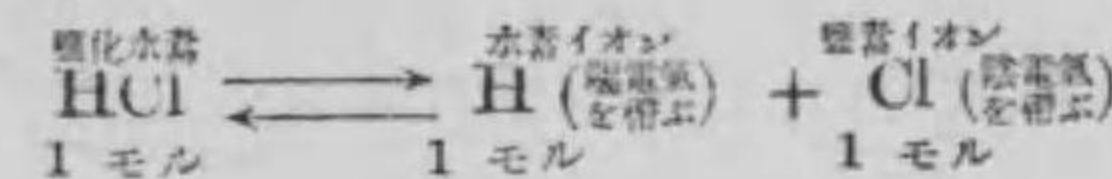
2. 電 離 (電離) 以上の事實を説明せんがため酸、鹽基、鹽は水に溶解するや獨立せる二部分に解離し、其解離生成せる一部分は陽電氣を帶び他の部分は陰電氣を帶ぶるものと考へらる。



第105圖—電解質の水溶液が電流を通過することを試む。

A...電解質の水溶液を入れたる器。 B...電鈴。 C...電池。

今鹽化水素1モルを比較的少量の水に溶解せば、殆んど全部解離して陽電氣を帶ぶる水素1モルと、陰電氣を帶ぶる鹽素1モルとを生ずるが故に、



つまり2モルの物質を含むこととなり、従つて氷點降下に對しては2モルの影響を與へ、又此解離生成せる所の陽電氣を帶びたる水素は酸性反應を呈し、陰電氣を帶びたる鹽素が硝酸銀を白濁せしむる反應を呈するなり。而して鹽酸の電流を導くも亦此帶電せる物質の移動に由るなり。

斯く溶質が水溶液中にあつて電氣を帶びたる部分に解離することを電離といひ、溶質の電離せる部分をイオンといふ。而して酸、アルカリ、鹽の如き電離する物質を電解質と總稱す。

《電離する度合》電解質の水に溶解して電離せる部分は、溶質全部にあらずして、一般に電離する割合は

- (1) 溶質の種類, (2) 溶液の濃度

により著しく異なるものなるが故に、電離生成せるイオン全量の溶質全量に對する比を以て電離の割合を表はし之を溶質の電離度と稱す。同濃度の溶液中に於ける溶質の電離度を比較的稀薄なる溶液に就て比較するに鹽類は概ねよく電離し(8割に及ぶ^(*))、酸にあつては鹽酸、硝酸、硫酸、アルカリにあつては苛性曹達、苛性加里、水酸化カルシウム等はよく電離する電解質の例なり。

(*) 電離は電氣的解離の略にして、電解質とは電氣的解離をなす物質(或は電氣分解し得らるゝ物質)の略なり。

3. **イオン** 《定義》前項に於て電解質の水溶液中に於ける解離生成物にイオンなる名稱を附し來りしが、イオンとは又水溶液中にあつて各獨立の反應を呈する酸アルカリ或は鹽の部分にして、何れも陽又は陰に帶電する物質なりと云ふを得べし。

〔特性〕從つてイオンの特性は、又下の如く表出せらる。

- (1) イオンは遊離元素と全然性質を異にするのみならず、水溶液中に於てのみ存在し、且必ず他の反對に帶電せるイオンと對をなして共存すること……(元素との差異)
- (2) イオンは化合物の通常成分の如くそれと共存する他の成分(即ち共存イオン)の影響を受くることなく、常に獨立の作用を呈すること……(化合物の成分との差異)

例へば鹽酸中に存在する鹽化水素の電離により生じたる水素イオンは水素氣體と全く異なり、水素は僅かに水に溶解するに過ぎざるに、水素イオンは水中にのみ存在してリトマス⁽²⁾を赤變する特性を有し、また鹽素イオンは鹽素氣體の臭氣も、色も、漂白作用もなく、却つて硝酸銀を白濁する性質を有するが如し。而して水素或は鹽素は各單獨にて水に溶存し得るも、其等のイオンとなれるものは必ず對となるべきイオンを伴ひ、決して單獨には存在せざるなり。上のイオンの第二特性は極めて緊要なるものにして、普通の化合物例へば HCl, H₂O 中の H は其結合する相手の Cl 或は O

(2) イオンの必ず對をなして存在することはイオン檢出上大に注意すべきことなり。

(3) 1 瓦當量の物質がイオンとなりて帶ぶる電氣量は 96540 クーロム なり、これアンペアの強さの電流を一晝夜通ずるとき通過する電氣量なり。

の影響を受け其性質はもとより得て知るべからずと雖も、H イオンは共存イオンの Cl イオンたると、NO₃ イオンたるとを問はず常に獨立の特性を逞ふするものなり。

〔表し方〕イオンは夫れを造れる元素名、若しくは基名にイオンなる語を附加して水素イオン、水酸イオン等の如く呼び、又其帶電の種類により陽イオンと陰イオンとに分つ。而して其等の記號としてイオンを成せる元素記號若しくは基の記號の右肩に、其原子價若しくは基の價に應じて、陽電氣及び陰電氣の一定量を代表せる符號・及び' を附し以て其名稱と組成と電氣量とを示すものとす。

〔實例〕今非金屬元素並に基より成れるイオンの主要なるものにつき記號及び特有反應を擧ぐれば次の如し。

イオン名	記號	色	特有反應	電解質の例
水素イオン	H ⁺	無	リトマスを赤變す。	HCl
アモニウムイオン	NH ₄ ⁺	無	ネスレル試薬を黄變す。	NH ₄ Cl
鹽素イオン	Cl ⁻	無	硝酸銀水溶液を白濁す。	HCl
臭素イオン	Br ⁻	無	.. 淡黄色に濁らす。	KBr
沃素イオン	I ⁻	無	.. 黄濁す。	KI
水酸イオン	OH ⁻	無	リトマスを青變す。	NaOH
硝酸イオン	NO ₃ ⁻	無	濃硝酸と混合液と硝酸銀一量との液滴間に黄色輪を生ず。	HNO ₃
硫黄イオン	S ²⁻	無	硝酸鉛溶液を黒變す。	H ₂ S
硫酸イオン	SO ₄ ²⁻	無	鹽化バリウムを白濁す。	H ₂ SO ₄
炭酸イオン	CO ₃ ²⁻	無	石灰水を白濁す。	H ₂ CO ₃
砒素イオン	As ³⁻ (…)	無	硫化水素により黄變す。	AsCl ₃
アンチモン=イオン	Sb ³⁻ (…)	無	.. 橙色に變ず。	SbCl ₃
磷酸イオン	PO ₄ ³⁻	無	モリブデン酸アモニウム液を黄變す。	H ₃ PO ₄

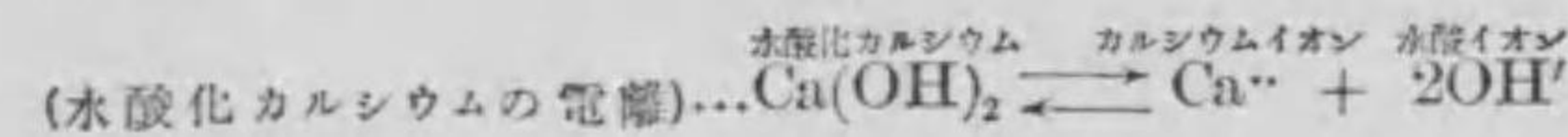
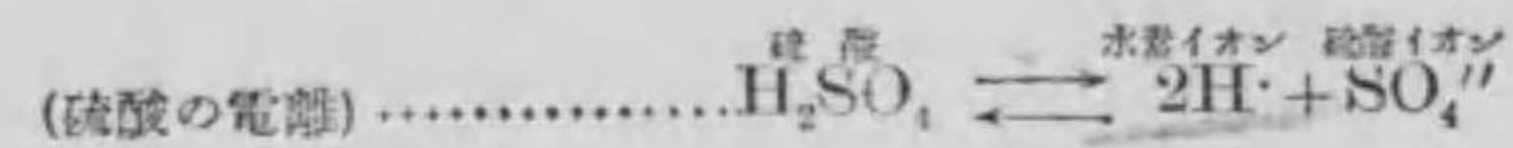
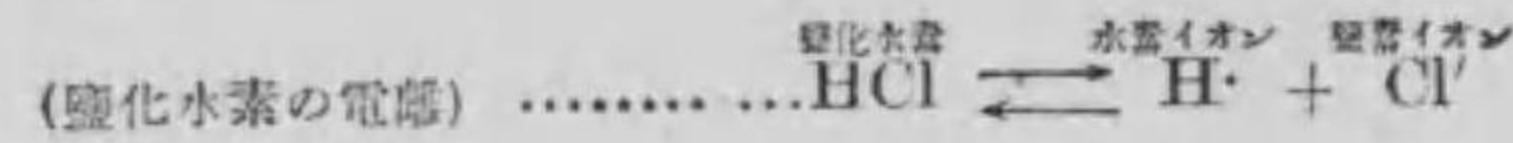
(4) 基は遊離することなきもそのイオンとなれるものは遊離して水溶液中に存す。

高田 水

冊

○ 上の表に見ゆる如く非金属元素及び基は概ね陰イオンとなり、水素及び金属は常に陽イオンとなる。

〔電離方程式〕電解質の電離状態は次の如く方程式を用ひて示すものとす。



電離方程式を作るにつき特に注意すべきは、イオンの電氣は毫も外部より加はりたるにあらずして、電氣を帯びざる電解質の解離によりて新に生じたるものなるが故に、水溶液中に於ける陽電氣の總量は必ず陰電氣の總量に等しかるべきこと是なり。換言せば溶液中イオンの荷ふ・と'との數は相等しかるべきなり。例へば上式中鹽酸の電離により生じたる・及び'の數は何れも1にして硫酸にあつては2なるが如し。

4. 摘要 定義

電解質 (Electrolyte)	酸、アルカリ、鹽の如く水に溶解してイオンに解離する物質を云ふ。
イオン (Ion)	水溶液中にあつて獨立の反應を呈する電解質の部分にして、何れも陽或は陰に帶電するものを云ふ。
電離 (Electrolytic Dissociation)	電解質がイオンに解離することを云ふ。

(5) 2H⁺ は 2(H⁺) の意にして H 及び . の 2 倍を表はせるものなり。

5. 問題 1.* 電離及び電離度とは如何。 (302 頁)

2.* イオン及びイオン説を述べよ。

〔解〕イオンとは電氣を帯びて水溶液中に存する原子或は原子團にして其溶液中に共存する物質の何たるに關はず常に獨立の反應を呈するものを云ふ。H⁺、OH⁻の如し。(注意) イオン説も電離説も同じことをいふなり。

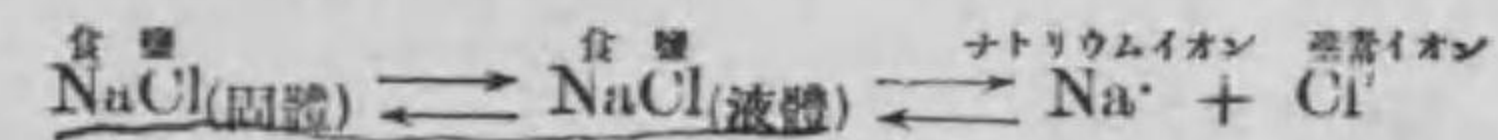
3.* 鹽酸、硫酸、食鹽、苛性曹達等の水溶液の氷點降下は、同じ濃度の砂糖水溶液の氷點降下より大なる理由如何。 (302 頁)

4.* 主要なる非金属電解質の電離方程式を示し、且イオン特有反應を示すべし。 (305 頁)

第四節 溶液内の反應

1. **イオン平衡** 1. 一種の電解質 電解質例へば食鹽

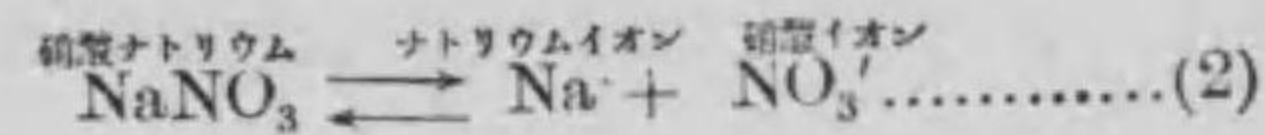
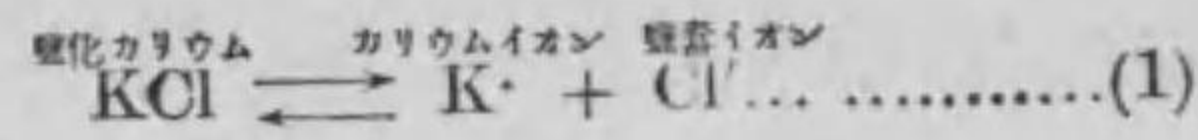
鹽を水に投ずれば漸次溶解し、飽和の状態に達すれば固體の食鹽は溶解せる食鹽と平衡を保ち、又溶解せる部分は一部分電離してイオンとなり電離せざる部分との間に平衡を保つ。即ち



従つて若し此平衡に於ける Cl⁻ を除去するときは、之を補はんがため溶解せる食鹽は新に電離し、引いて固體食鹽の溶解を促すべし。

2. 二種の電解質 水に二種の電解質を溶解せしめたる場合の平衡を究めんため、鹽化カリウムと硝酸ナトリウムとの混合溶液を製したりとせん。此溶液中には二種の溶質 (KCl, NaNO₃) 及

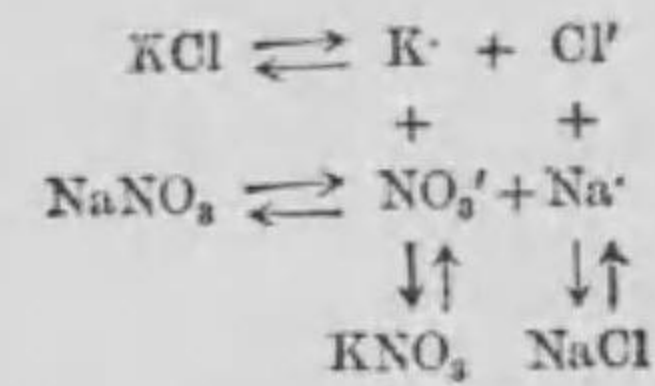
び其等の電離により生じたる四種のイオン (K⁺, Cl⁻, Na⁺, NO₃⁻),



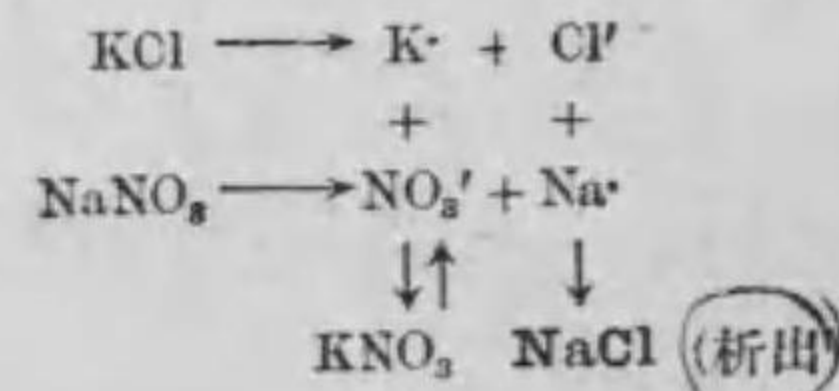
と、是等イオンの化合によりて成れる二種の新電解質 (KNO₃, NaCl), 即ち



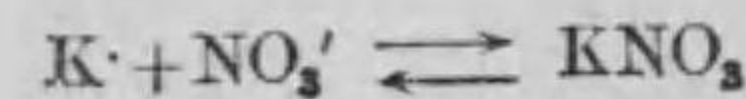
との八種の物質共存して一の平衡を保つべく、其關係は下の式にて表はすを得べし。



(1) 平衡を破る場合の一 今假りに此平衡に於て任意の一物質例へば NaCl を除去するとき其反應の進行する有様を考察せんに、NaCl の除かるるに従ひ Na⁺ は Cl⁻ と結合して其缺を補ふが故に、更に此二種のイオンを補はんがために KCl 及び NaNO₃ の電離を促し、反應は次第に次の矢を以て示すが如き方向に進行し、

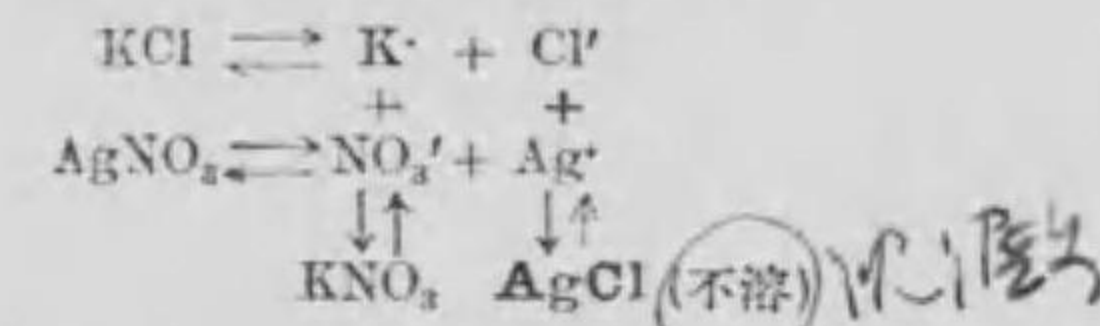


遂には最初用ひたる二物質 KCl, NaNO₃ は悉く消失し、溶液中には唯 K⁺ と NO₃⁻ と KNO₃ とが平衡をなすのみとなる。即ち



故に若しこの最後の溶液を蒸發して水を除かば KNO₃ の固體を得べきなり。此方法は硝酸ナトリウム (NaNO₃) と鹽化カリウム (KCl) とより工業的に硝酸カリウム (KNO₃) を製するに用ひらるる反應にして、生成せる食鹽 (NaCl) は共存する諸物質中過き水には最も溶解し難き性を利用して除去せらるるなり。

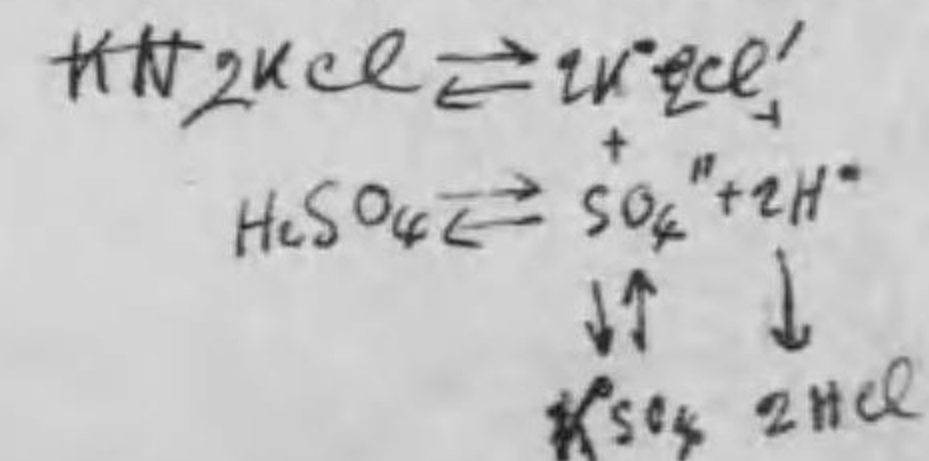
(ロ) 平衡を破る場合の二 上の反應に於て若し硝酸ナトリウム (KNO₃) に代ふるに硝酸銀 AgNO₃ を以てするときは次の式に示さるる如く溶液中に共存すべき八物質中、

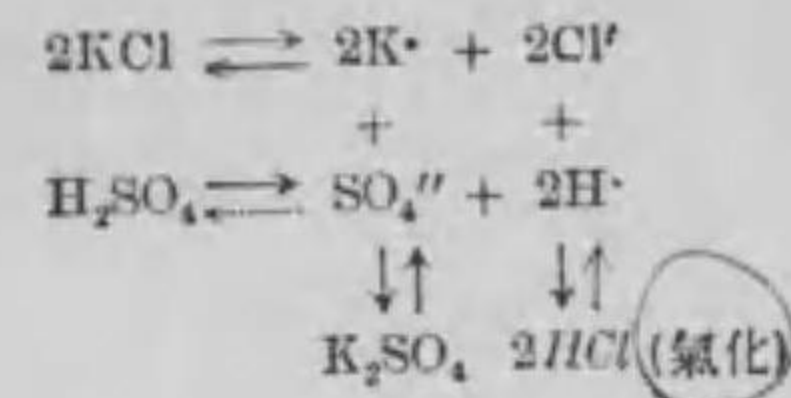


鹽化銀 AgCl は水に溶解せざるが故に忽ち沈澱して平衡外に除去せられ、ために反應は實線にて示す矢の方向に進行して結局溶液中には KNO₃ 及び其イオン K⁺, NO₃⁻ のみを含むに至る。此反應は可溶性の銀鹽或は鹽化物の鑑識に用ひらるる處なり。

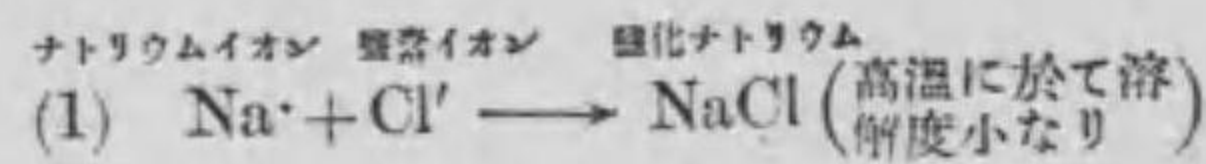
(ハ) 平衡を破る場合の三 二種電解質の混合溶液中其平衡を破りて反應を終結せしむるには常に反應物質の一を反應外に驅出するを要するが、驅出するには必ずしも上の二例に於ける如く沈澱法を用ふるを要せざるなり。鹽化カリウムに濃硫酸 (H₂SO₄) を加へて熱すれば、次の平衡式中鹽化水素 (HCl) は最も揮發し易きが故に氣體となりて驅出せられ、従つて反應は次の式中實線の矢にて示せる方向に進行す。之れ即ち鹽化水素の製取法なり。

(*) HCl 製取には NaCl を用ひたるも、KCl にて同様の目的を達せらるること勿論なり。





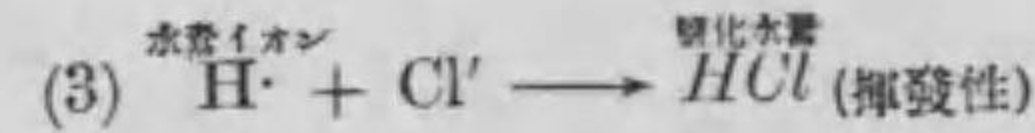
2. **イオン反応** 以上の所論によりて溶液内に於ける二種電解質間の化学反応は電離せざる部分の變化にあらずして、實に電離生成せるイオン間の反應なるを知るを得たり。繰り返して云へば前項第一例に示せる鹽化カリウムと硝酸ナトリウムとの反應に於ては、先づ鹽素イオンとナトリウムイオンを鹽化ナトリウムに變じて除去し、



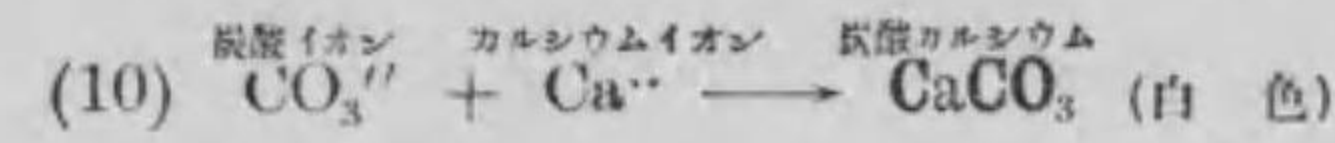
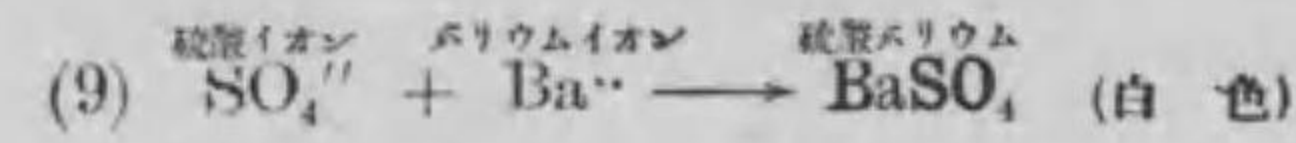
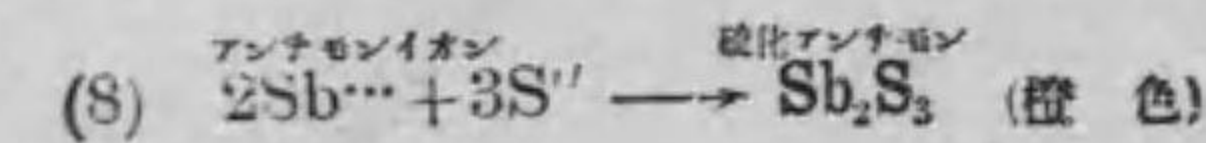
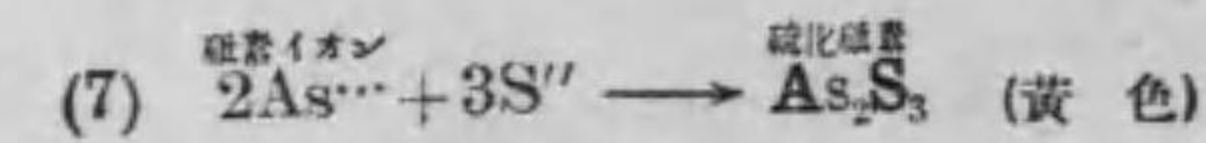
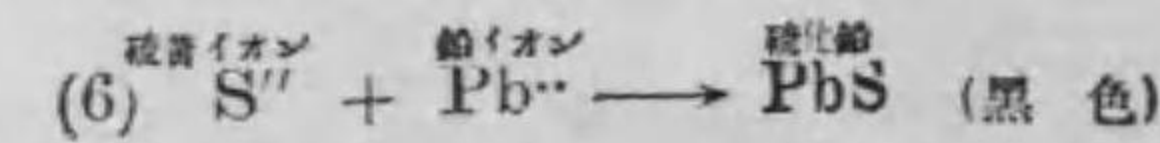
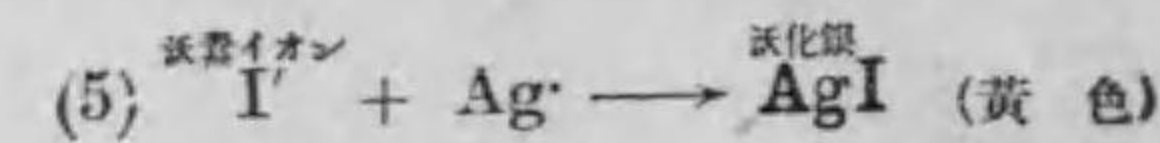
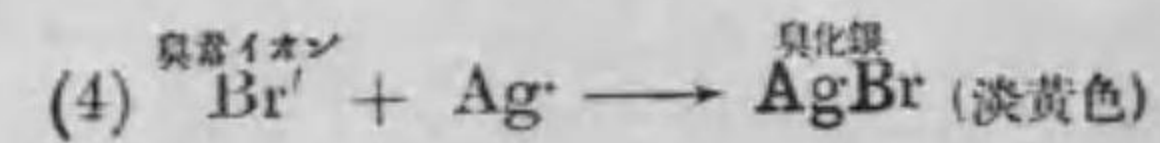
第二例は鹽素イオンと銀イオンとが鹽化銀を沈澱する反應にして、



第三例は鹽素イオンを水素イオンと化合せしめて揮發性の鹽化水素を生成せしむる反應たるなり。



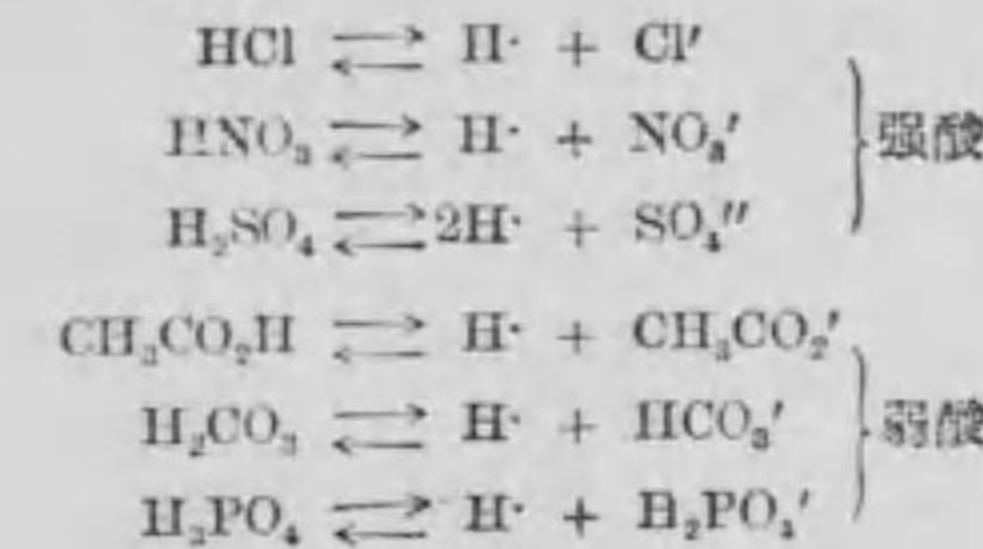
隨て第 305 頁に擧げたるイオンの特性としての反應も亦勿論イオン間の反應たるを推知すべく、其等のイオン方程式は下の如し。



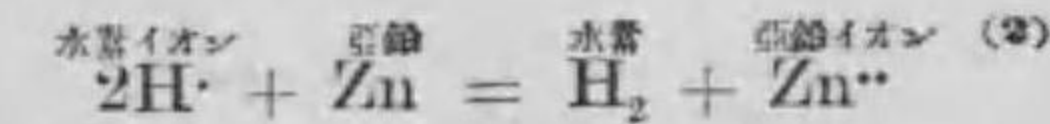
斯く二種イオンが化合して沈澱を析出する反應は、常にイオンの鑑識に用ひらるる所なり。

3. **酸・アルカリ中和** 1. **酸** 酸とは水に溶解して水素イオン H⁺ を生ずる物質のことにして、其酸味を有し、リトマス

を赤變し、且つ金屬を溶解し水素を發生するは皆此 H⁺ の作用たるなり。試みに酸の電離方程式を擧ぐれば、



の如く何れも水素イオン H⁺ を生じ、金屬に觸るれば其荷へる電氣を失ひて水素氣體となる。

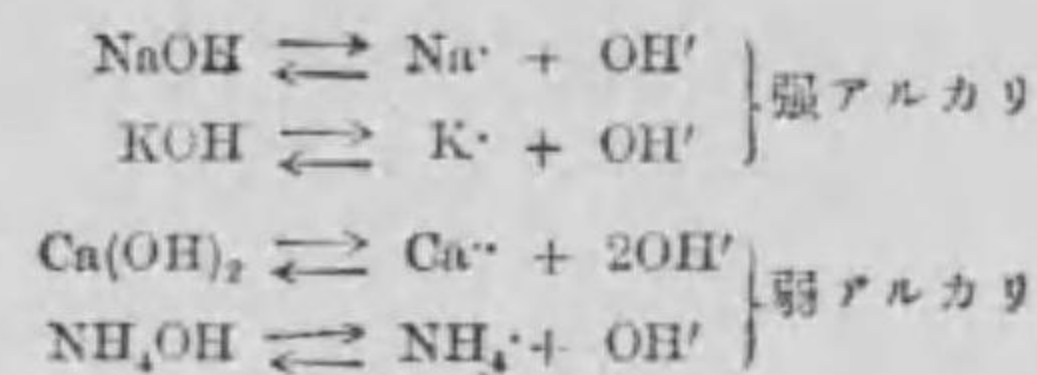


酸の特性は H⁺ の作用によるものなりとせば、H⁺ の濃度大なる酸は強酸なるべく、小なる酸は弱酸なるべし。而して濃度(規定)等しき諸種の酸の一定體積中に合まるる水素イオンの量は其酸の電離度の大小によるものなるに由り、強酸とは電離度大なる酸にして、弱酸とは電離度の小なる酸なること明かなるべし。一規定の鹽酸、硝酸、硫酸の電離度は何れも比較的大にして 0.8—0.6 に及

(2) 2HCl + Zn = H₂ + ZnCl₂

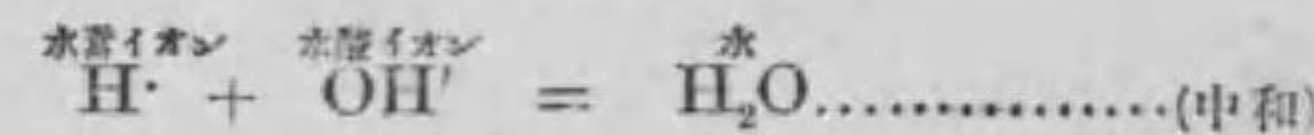
ぶも、醋酸、炭酸、硼酸にては何れも小にして僅かに 0.005 に過ぎざるものは酸の強弱の度に著しき懸隔あることを推知せしむるに足るべし。

2. アルカリ アルカリ性反応は水酸イオン OH' の呈する反応にして、従つて水に溶解して此イオンを生ずる物質は何れもアルカリなり。

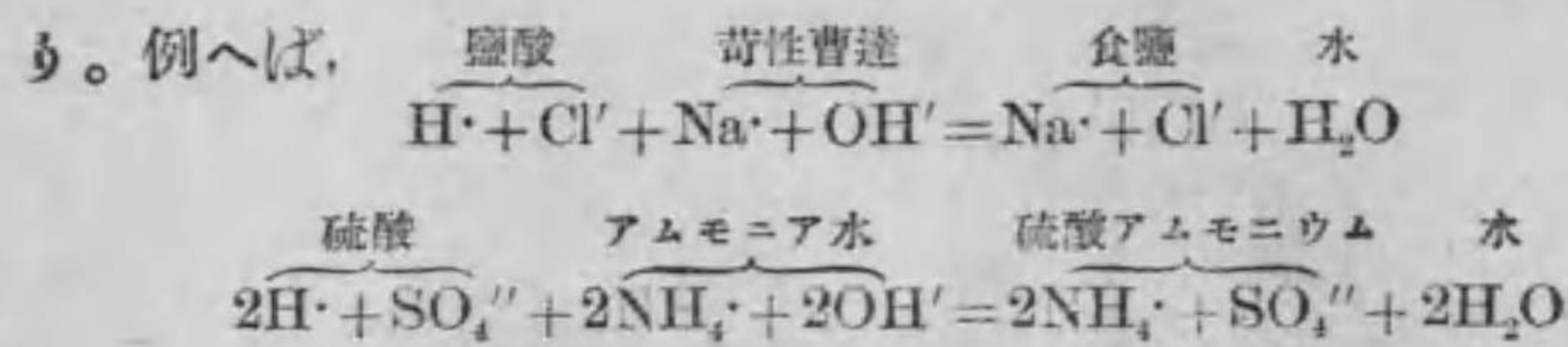


アルカリに於ても亦其強弱は OH' の濃度の大小に由るが故に、従つて其電離度の大小に關するものなること酸の場合に異ならず。

3. 中和 水素イオンは水酸イオンに出逢ひ電離せざる水を生ず。これ水素イオンを含む物質即ち酸と、水酸イオンを含む物質即ちアルカリとを混ずるとき、其酸性並にアルカリ性を失ひて中性に變ずる所謂中和の化學反應なりとす。

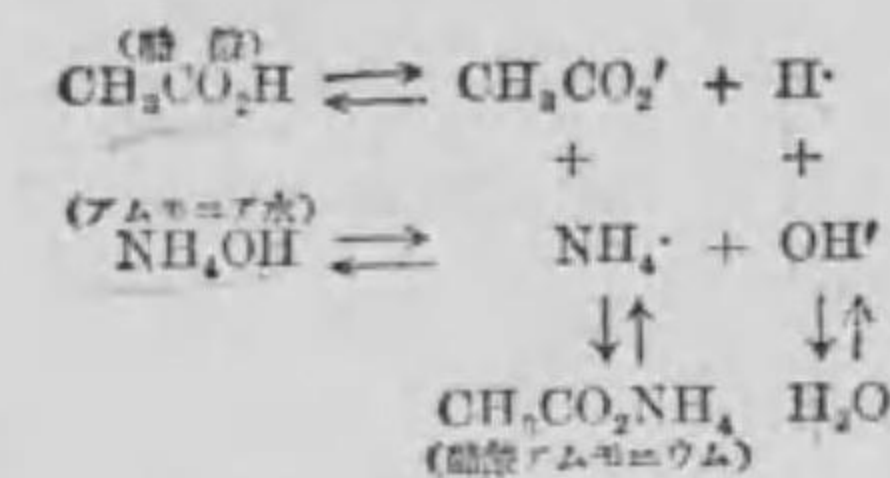


而して此際酸及びアルカリに於て H⁽³⁾ 或は OH' と對をなせし他のイオンは、多くは變化せずして溶液中に存在す。これ即ち鹽なり。

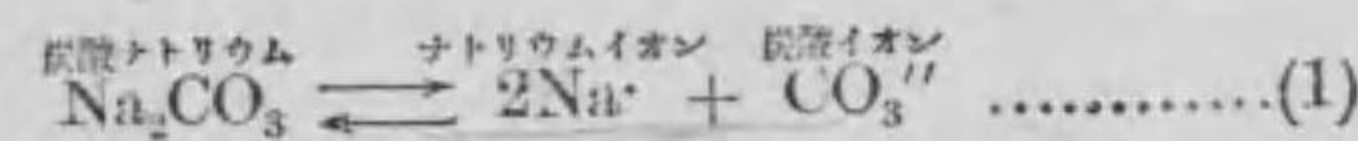


(3) $\text{H}^+ + \text{OH}' = \text{H}_2\text{O} + 13.8 \text{ カロリー}$
 (4) H^+ , OH' と對をなせしイオンが中和の際直に化合することあり。例へば石灰水に無水炭酸を通ずる際の如し。 $2\text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{--} + \text{Ca}^{++} + 2\text{OH}' = \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

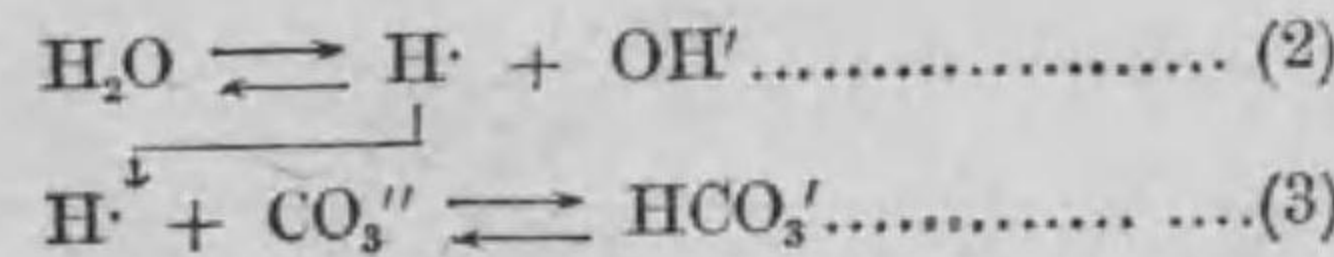
電離度小なる酸即ち弱酸を、電離度小なるアルカリ即ち弱アルカリにて中和する場合には、溶液中に電離して存在する H⁽⁴⁾ と OH' とが化合するのみにあらず、中和の進行するにつれ次第に未解離の部分の電離を促し、遂には酸及びアルカリの全部が鹽と水とに變ずるなり。此關係は次の平衡方程式を一見して容易に理解し得らるべきなり。



4. 鹽の加水分解 酸と鹽基とが強弱に著しき差異ある場合に生成せる鹽の加水分解する事實は、(第 272 頁) イオン反應によりて明かに説明するを得べし。例へば炭酸ナトリウムと稱する鹽は溶液中にあつて大部分電離して、Na⁽⁵⁾ と CO₃⁽⁵⁾ とを生ずべきも、



炭酸 (H₂CO₃) は元來弱酸にして電離し難きが故に、ここに生ずべき CO₃⁽⁵⁾ は直に極めて僅かに電離せる水の水素イオンを取りて電離度小なる HCO₃⁽⁵⁾ となる。



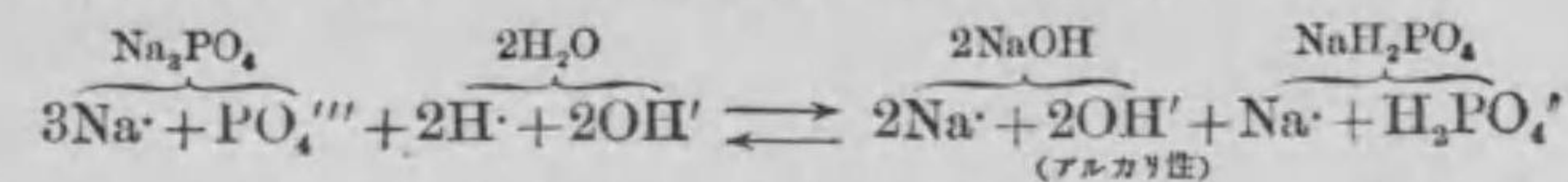
従つて水は愈電離して OH' の濃度を増加し、遂に溶液をしてアル

(5) H₂CO₃ が完全に電離せば $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{--}$ となるべし。従つて $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3'$ は電離度小なる状態なり。

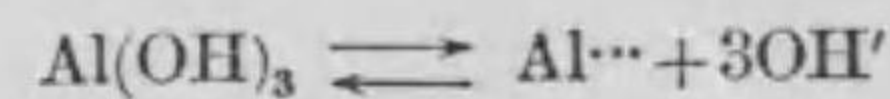
カリ性反応を呈するに至らしむ。此三つの反応(1)(2)(3)を一方程式にまとむれば次の如し。



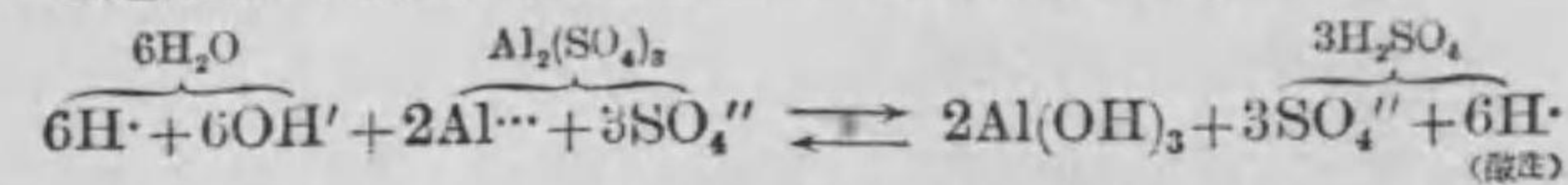
同様に磷酸ナトリウムの加水分解をも表すを得べし。



又、硫酸アルミニウムを溶質としたる場合にはこの鹽を造るべき水酸化アルミニウムは電離し難き物質なるにより、硫酸アルミニウムの電離によりて生ずべきアルミニウム=イオン



は水の水酸イオンと化合して水酸化アルミニウムを生じ、水素イオンを遊離して酸性の反応を呈するに至らしむ。即ち、



是により、鹽の加水分解を惹起する原因は其鹽を生成せし酸若しくは鹽基の一方が著しく他より電離度小なること(或は双方とも弱きこと)なるを知るべし(第272頁)。

5. 摘 要 イオン反応

酸アルカリ及び 其強弱	酸とは水溶液中にあつて H ⁺ を含むもの、アルカリとは OH ⁻ を含むものなり。従つて其強弱は是等イオンの濃度の大小に基づく。
----------------	---

(*) 電離度大なる酸、アルカリより成れる鹽例へば Na₂SO₄ にあつては Na₂SO₄ ⇌ 2Na⁺ + SO₄²⁻ により生ずるイオンは變化せずして水中に存在し得べし。何となれば NaOH、H₂SO₄ はよく電離して Na⁺、SO₄²⁻ を生じ得る性を有すればなり。故に加水分解することなし。

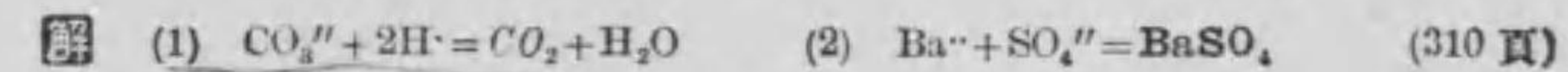
中 和	中和とは酸の H ⁺ とアルカリの OH ⁻ と化合して電離せざる H ₂ O を生ずることなり。
加 水 分 解	鹽の加水分解は其鹽を生成せし酸或は鹽基の電離度小なるものなるときに起る。
イオン反応	溶液内に於ける溶質間の反応は一般にイオン間に行はる。

6. 問 題 1.* 酸及び鹽基の溶液中に於ける状態を示し、且其強弱を説明せよ。(311 頁)

2.* 中和及び加水分解とは如何なる化學變化なりや。(312, 313 頁)

3.* 次の反應をイオン式にて記せ。

(1) 炭酸曹達と稀鹽酸, (2) 酸化バリウムと稀硫酸



4.* 硝酸ナトリウムと鹽化カリウムとより硝酸カリウムを製する方法を説明せよ。

解 兩者の混合溶液を熱して蒸發し析出する食鹽を掬ひ去り、後溶液を冷却して硝酸カリウムを結晶せしむ。其理論は308頁に詳なり。

5.* 主なる非金属イオンのイオン反應を方程式にて示せ。(310 頁)

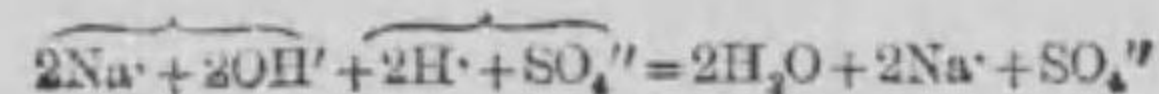
6.* 鹽酸は硫酸より強き酸なりといふは何故か。

解 同濃度の鹽酸は硫酸より多く電離して比較的少量に水素(H⁺)を生ずるによる。

7.* 苛性曹達液を以て稀硫酸を中和する際に於ける反應をイオン式を用ひて説明せよ。

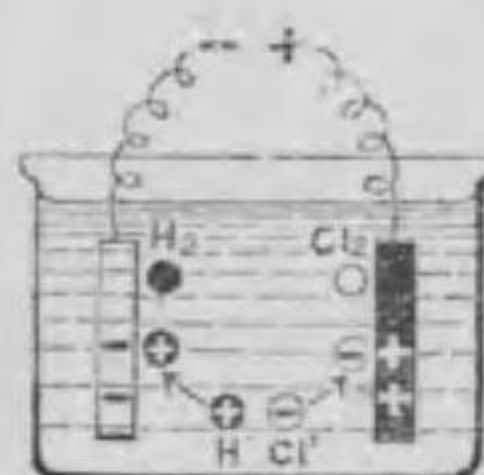
解 苛性曹達液中に於ける苛性曹達は $\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ に電離するが故に、之れが稀硫酸に出逢ふときは後者のイオン中 $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ 水素イオン H⁺ は前者の水酸イオン OH⁻ と兩立せざるを以て直に不解離の水を生じ $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$

溶液中には前者のナトリウム=イオン Na^+ と後者の硫酸イオン SO_4^{2-} とを存す。之を一式に纏むれば下の如し。



第五節 溶質の電解

1. **電解** 電流によりて溶液中の溶質が分解する現象を電解と稱す。電解質は溶液中に於ては陰陽の兩イオンに解離するが故に、此中に浸せる電極を夫々電池の陽極及び陰極に連絡する



第106圖—HClの電解を示す。

ときは、電極の電氣とイオンの電氣との引斥作用の結果陰イオンは陽極に移動して極板に接し自ら荷へる電氣を中和せられてイオン性を失ふがため遊離状態の元素となり、陽イオンは陰極に移動し同様に電氣を失ひて遊離元素

に變ず。随つて茲に遊離生成せる元素が

- (1) 水に不溶性の氣體なれば直に發生し、
- (2) 固體なれば沈澱し(電極の物質上に)、
- (3) 電極を作れる物質或は水に作用するものなれば勿論ここに第二の化學變化を伴ひ生ずべきなり。若し
- (4) イオンが元素にあらずして基より成るときは電極に於て其

(1) 電極とは電流が電解質に入る部分のことにして、上の106圖右をAnode(陽極)、左をCathode(陰極)といひ、そこに移動する物質を夫々Anion(陰イオン)、Cation(陽イオン)と稱す。

帶電を失ふとき直に分解するか、或は電極又は其周囲の物質に作用するものとす。

而して一方電池より來る電極の電氣は斯く絶えずイオンの電氣によりて中和せらるるが故に、之を補はんため陰陽の兩電氣は常に電池より流出し針金を傳ふて電極に達すべきなり。之れ電解質が電流を通ずと考へらるる所以なり(第303頁)。

2. **電解の例** 數種の例につき電解の化學變化を説かん。但し之に使用せし電流は比較的電壓の高きもの(3ボルト以上)なるときの反應なり。

(1) 水に不溶性の氣體を生ずる場合 鹽化水素の濃厚なる水溶液を白金を電極として電解するとき、陰極より水素を發し陽極より鹽素を發す。之れ溶液中の鹽化水素は次の電離をなすにより、



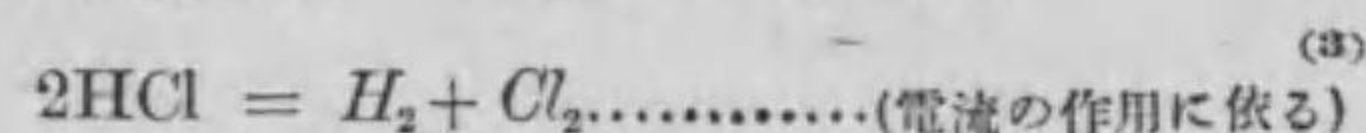
電池より陰極に流入する陰電氣は、陽電氣を荷ふ水素イオン (H^+) を吸引し其陽電氣を中和して水素のイオン性を失はしめ、陽極に

(2) 電壓が2ボルト前後の時に起る反應次の如し。水は僅かながらも電離して

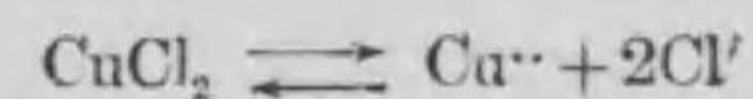


となる。(1)之れに鹽酸、硫酸の如き酸を加へて電解せば陰極に於て水及び酸の H^+ が放電して H_2 となり、陽極に於ては水の OH^- が酸の Cl^- 或 SO_4^{2-} よりも放電し易きを以て OH^- となり、同時に分解して O_2 を發生す。(2)又苛性曹達、苛性加里の如きアルカリ溶液を電解せば陰極の H^+ は Na^+ 或は K^+ よりも容易に放電して H_2 となり、陽極の OH^- (水或はアルカリの)は放電の結果酸素を發生す。(3)硫酸ナトリウム溶液を電解するも前同様に水の H^+ と OH^- とが放電して陰極より水素を發し陽極より酸素を發す。而して此際陰極には OH^- の過量を残してアルカリを呈し、陽極には H^+ を残して酸性反應を呈す。かるが故に上の電解は其實何れも水の電解に他ならざるなり。

流入する陽電氣は陰電氣を荷ふ鹽素イオン(Cl⁻)を吸引し同じく其陰電氣を中和してイオン性を失はしむるに由る。かくて游離せる水素及び鹽素は水には餘り溶けざるが故に、氣體となりて發出するなり。此化學變化を一の式にて表はせば、



(2) 電極に固體を析出する場合 鹽化銅の水溶液は次の如く鹽素イオンと銅イオンとを含む。



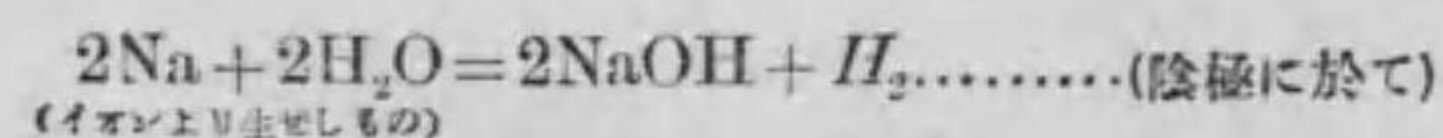
故に之れに電流を通ずるときは陰極の電氣は陽電氣を荷ふ銅イオン(Cu⁺⁺)を吸引して其電氣を中和するため、銅は金屬となりて陰極上に析出す。而して陽極より鹽素を發生すること前に異ならず。



(3) 生成物が水に作用する場合 鹽化ナトリウムの水溶液

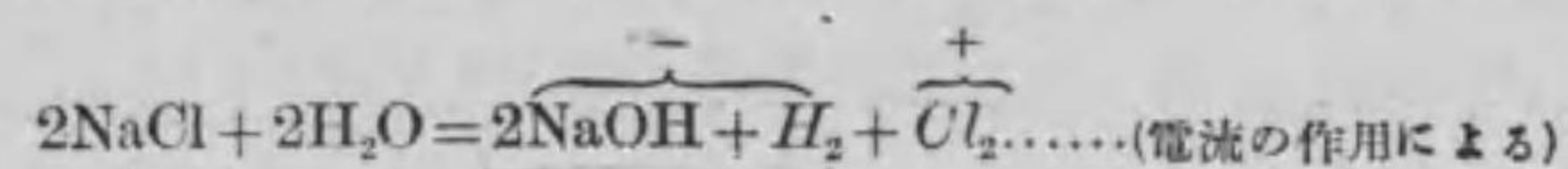


に電流を通ずるときは、ナトリウムイオン(Na⁺)は陰極に移動して荷へる電氣を失ひ金屬ナトリウム(Na)に變ずべきも、此物は直に水に作用して水素を游離せしむ。



而して陽極に於ける生成物は前と同じく鹽素なり。故に鹽化ナトリウム水溶液の電解方程式は

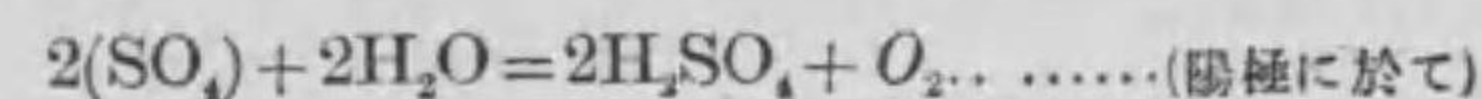
(a) 此變化は反對に右方より左方に進行し HCl を生成するものなるが故に、上の如く電氣エネルギーにより完結せしむるなり。



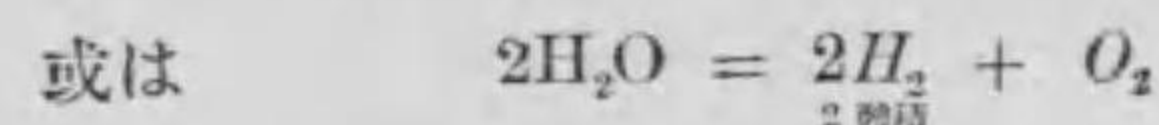
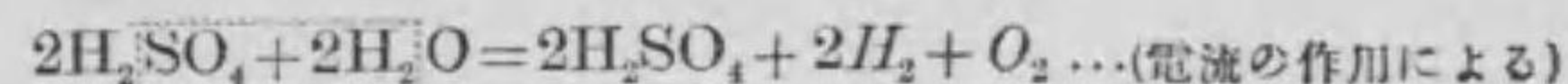
(4) 基が溶質の成分なる場合 (イ) 硫酸を電解するときは陰極より水素を發生し、陽極より酸素を發す(第32頁)。之れ硫酸の電離生成物たる



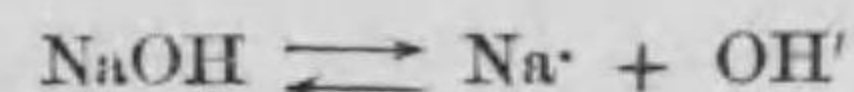
H⁺ が陰極に移動して H₂ となり、又 SO₄⁻⁻ は陽極に移動して SO₄ となるべきも基は游離し得るものにあらざるが故に、直に電極の水を分解して硫酸となり酸素を游離せしむるなり。



故に其反應方程式は



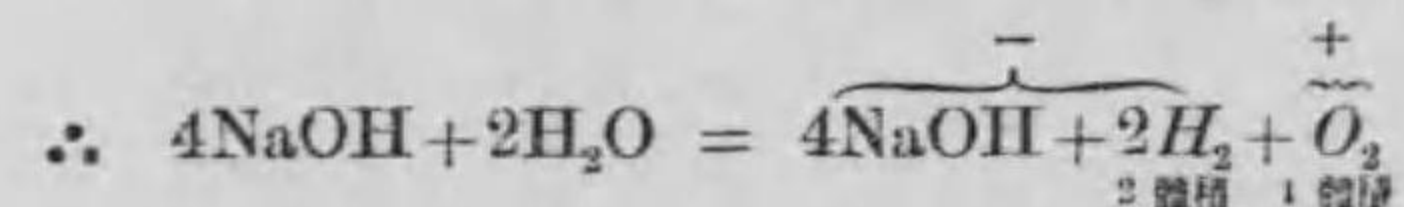
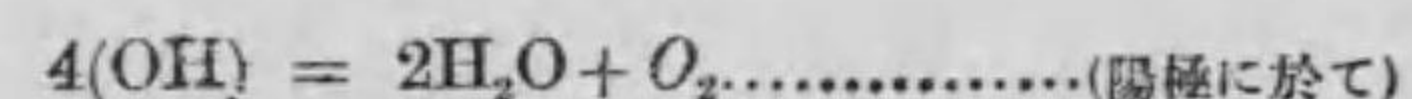
(ロ) 苛性曹達溶液を電解するときには、其電離生成物たる二種イオンの中



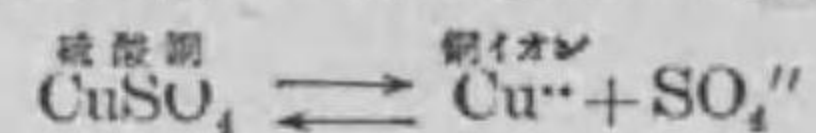
Na⁺ は陰極に移動し Na となり、従つて水を分解して水素を發生せしめ、



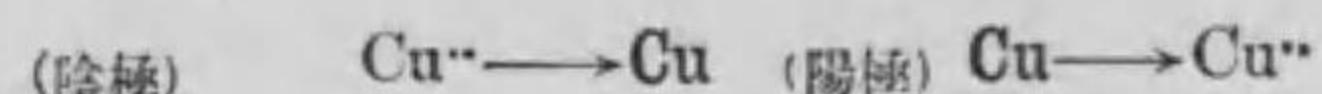
OH⁻ は陽極に移動して OH 基となるも直に分裂して酸素と水とに變ず。



(ハ) 硫酸銅水溶液を銅板を電極として電解せば溶液中に存する



Cu^{2+} は Cu となりて陰極に附着し、 SO_4^{2-} は SO_4 となり電極を作れる銅に作用して CuSO_4 を再生す。即ち



されば此變化は陽極の銅が溶解し陰極に移りて析出するものと考えふるを得べし。之れ不純銅の精製に供用せらるる反應なり。

(電極の物質)以上の諸電解に於て見る如く電極はイオンより析出せし種種の物質の接觸する部分なるが故に、ここには甚だ化學的耐性ある物質を使用するの必要あるを見るべし。是れ炭素或は白金が常に電極に作らるる所以なり。

3. 電解の定律 イオンの一瓦當量は其種類に關せず一定量の電氣を帶び、電池より供給せらるる電氣のために其荷へる帶電を中和せらるるときは遊離元素となりて析出するものなるが故に、

(1) 電流によりて放電するイオンの量は電解質に供給する電氣の總量に比例し、

(2) 同量の電氣によりて放電するイオンの量は其元素の瓦當量に比例すべきなり。

之をファラデーの定律と名づく。(4) イオン1瓦當量の帶ぶる電氣量は96540クーロムにして(第304頁)、従つて之だけの電氣量によりて析出する元素の量は、水素 $\text{H}=1.008$ 瓦、ナトリウム $\text{Na}=23.00$

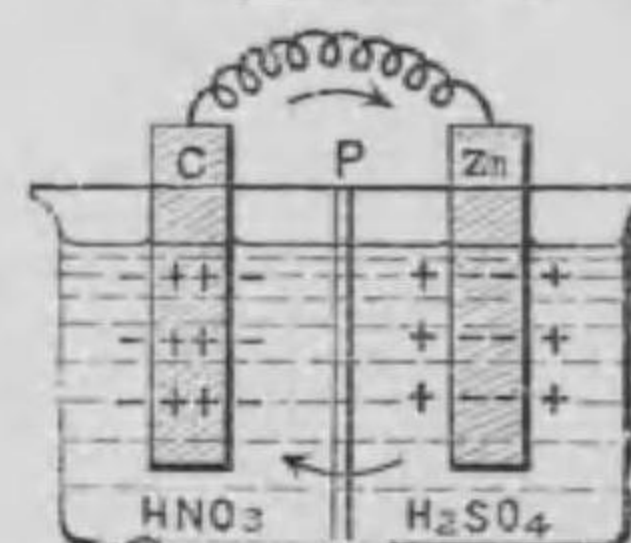
(4) 1833年 Faraday 氏の發見せし處なり。

瓦なるべきなり。而して電流の強さの單位によれば毎秒1クーロムの電氣の流るる電流を1アンペアの強さと定めらるるを以て、元素1瓦當量を析出するには1アンペアの電流を96540秒間通ずるか或は n アンペアの電流を $(96540 \div n)$ 秒間通ずべきなり。この計算によりて一定の強さの電流のために一定時間に析出すべき物質の量を求むるを得。例へば10アンペアの電流を5分間稀硫酸に通ずるとき、發生すべき水素の量を x 瓦とすれば、

$$96540(9-000) : 10 \times 5 \times 60(9-000) = 1.008 \text{瓦} : x \text{瓦}$$

$$\therefore x = 0.031 \text{瓦}$$

4. 電池 電池はイオンの帶ぶる電氣を針金を傳ふて移動する電流に變ずる装置にして、今稀硫酸



第107圖-電池。

中に亜鉛棒と炭素棒とを對立せしむるときは、亜鉛はイオン化せんとする傾向に富むを以て自ら陽電氣を帶びて溶液に入り、



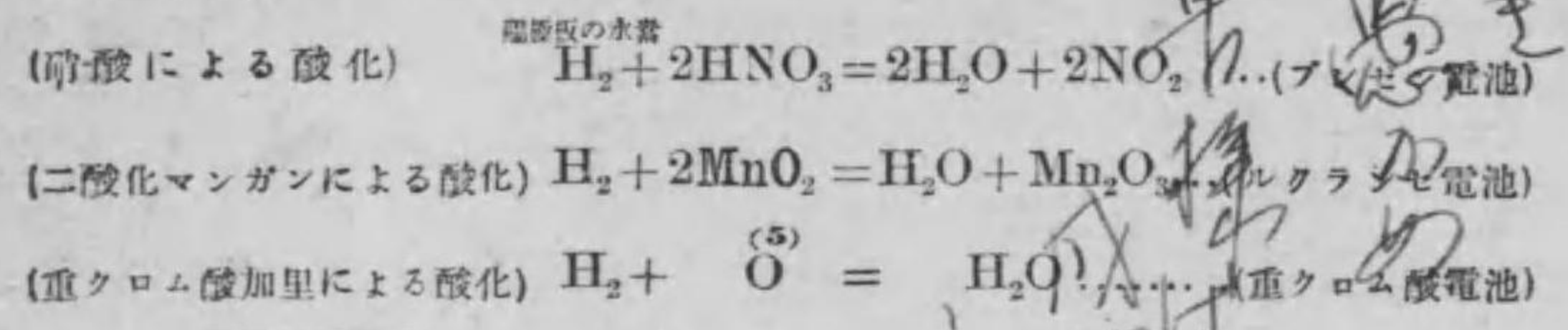
従て亜鉛棒に之に對應する陰電氣を生じ、又此際溶液中に入れる亜鉛イオン(Zn^{2+})は硫酸の電離によりて生じたる水素イオン(H^+)を溶液より驅逐するがため、水素は炭素棒の表面に至りて析出し、



これに其荷へる陽電氣を附與す。よつて此炭素棒と亜鉛棒とを針金を用ひて連結すれば電氣は之を傳ひて前者より後者に移動すべ

9P 164 2P 331P
322-331P
T10

し。之れ即ち電流なり。然れども炭素棒の表面に析出する水素は其量の増加するに従ひ再び溶解して水素イオンとなり従つて炭素棒に陰電氣を附與するが如き變化をなすが故に、絶えず此水素を酸化して除去するを要す。通常其酸化劑として炭素棒の周圍に充たすべき物質は硝酸(第107圖)、二酸化マンガ、重クロム酸加里等なりとす。



5. 摘要 定義 定律

電解 (Electrolysis)	電流により電解質の分解する現象を電解と云ふ。
電解生成物	電極に析出する電解生成物は其性質に従つて或は元素狀をなし、或は電極又は溶媒に作用して第二の化學變化を惹起す。
電解の定律	電解生成物の量は電氣の總量、並びに元素の瓦當量に比例す。

6. 問題 1.* 稀硫酸、苛性曹達、食鹽水溶液の各に電流を通ずるときの化學變化如何。(318 頁)
- 2.* 電解に関するファラデーの定律を述べよ。(320 頁)
- 3.* 白金極を用ひて硫酸ナトリウムの水溶液に電流を通ずる際、其兩極に起る化學變化を説明せよ。

解 硫酸ナトリウムは電離して Na^+ と $SO_4^{(2-)}$ とを生ずるが故に、

$$Na_2SO_4 \rightleftharpoons 2Na^+ + SO_4^{(2-)}$$

電流の作用により Na^+ は陰極に移動して金屬ナトリウムとなるや直に水を分解

(5) $K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = 3O + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2H_2O$

欠

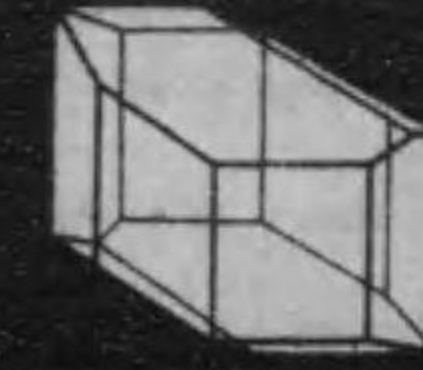
有色の結晶



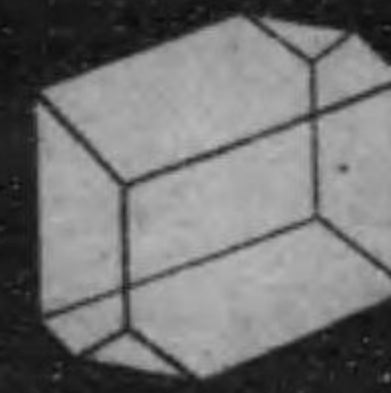
S



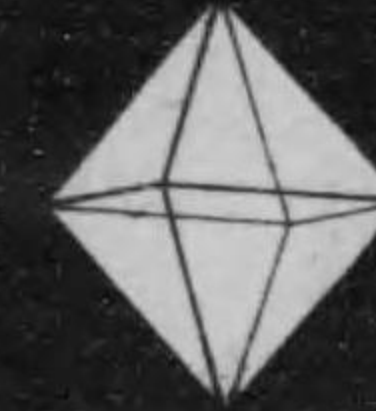
S



$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



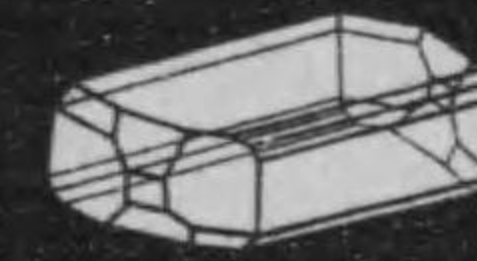
$\text{FeK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$



$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$



K_2CrO_4



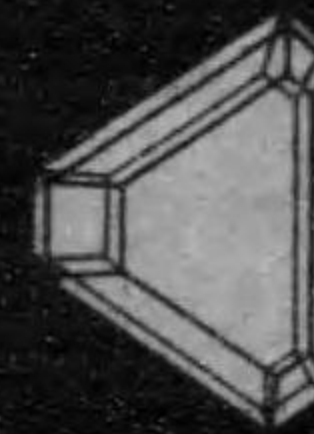
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



KMnO_4

$\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



NiCl_2



$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



CoSO_4

欠

有色の結晶



S



S



$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



$\text{FeK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$



$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$



K_2CrO_4



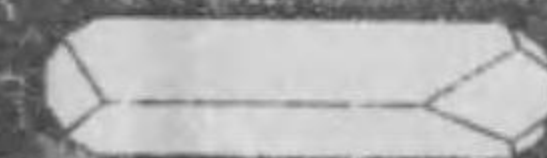
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



$\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$



$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



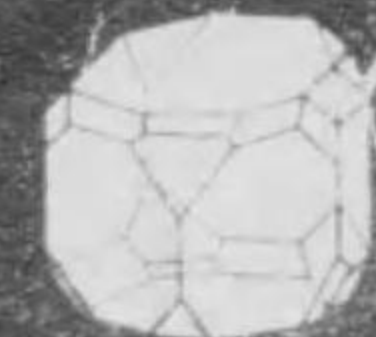
KMnO_4



NiCl_2



$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



CoSO_4

欠

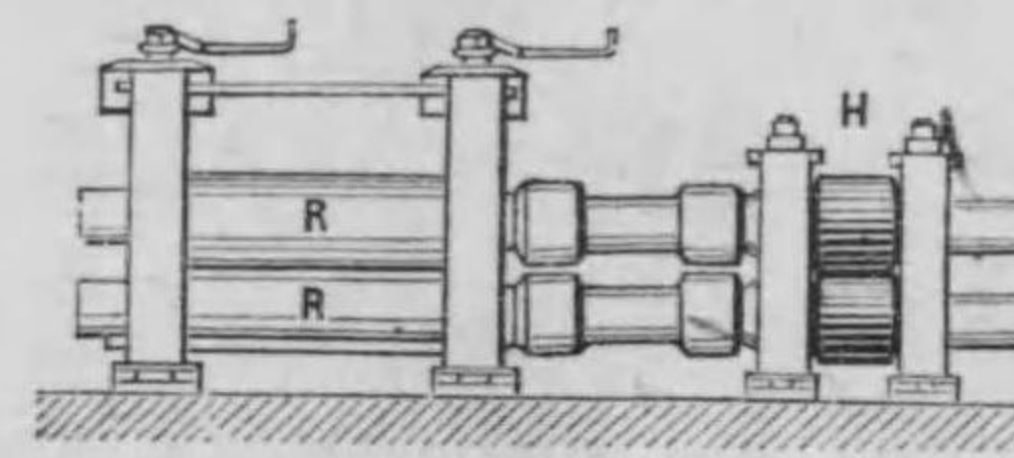
第三篇

金屬

總說

1. **金屬元素の物理的通性** 吾等の呼んで金屬と稱するものは概ね次の物理的性質を備ふるものなり。

1. **外觀** 金屬元素の多くは灰白色の固體をなし、^(*)その磨きたる表面は良く光を反射して美麗なる金屬光澤を呈す。

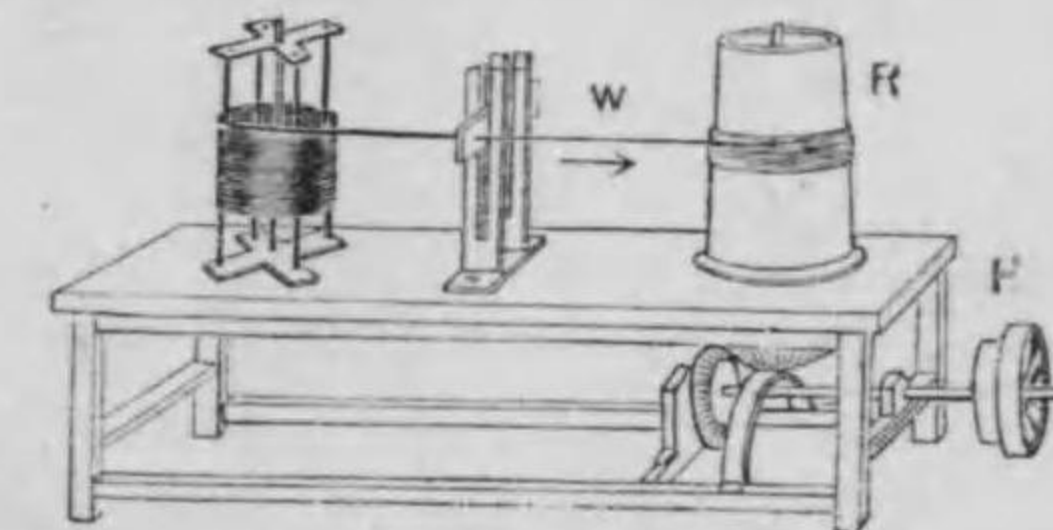


第108圖—板金を製するロール(R).

2. **展延性** 金屬元素の多くはロールを用ふるか或は鎚撃して薄き箔に展ぶるを得べく、又細孔より引き出して細き針金に引き延ばすを得べし。

而して其針金は皆牽引に耐ふる性即ち強靱性を有す。

3. **傳導性** 金屬元素は何れも極めて良く熱を傳導せしめ、且良く電氣をも傳導せしむるものなり。



第109圖—針金を製する装置。H 把手、W 針金、R 針金を捲く筒

4. **融合性** 金屬元素はその熔融せるものを混合するときは冷却凝固せる後も尙均一なる

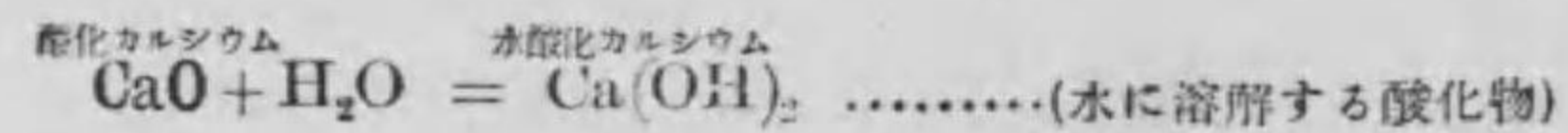
(*) 水銀は常溫に於て液狀をなす。金は黃色、銅は黃赤色を呈す。

性質を有する所謂合金となる。合金は之を成せる諸金屬よりは硬くして熔け易く、展延性傳導性を減じ化學的耐性を増すを常とす。

2. 金屬元素の化學的通性 金屬元素と非金屬元素とを區別するに足る化學的通性を擧ぐれば下の如し。

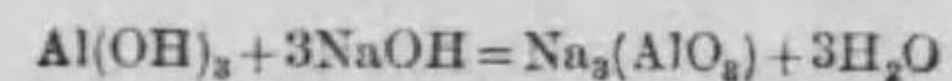
1. イオン 金屬元素は水溶液中に於て單獨にては必ず陽イオンを成すものなり。例へば銅の鹽類は水溶液中に於て電離して銅イオン(Cu⁺)なる陽イオンを生ずるが如し。一般に金屬化合物の水溶液内に於ける反應は何れも其金屬イオンの性質に基くものなるが故に、金屬の化學は金屬イオンの諸性質を明かにするを以て其目的の大部を達せるものといふべきなり。

2. 酸化物の鹽基性 金屬元素の酸化物は水に溶解して鹽基を作り、溶解せざるものも亦酸を中和して鹽を生ず(270頁)。之れ非金屬元素の酸化物が水に溶解して酸を造り或はアルカリを中和して鹽を生ずる(268頁)と全然相反せる性質なりとす。例へば



3. 化合力 金屬元素は相互に化合し難く、又水素とも化合し難し(第105頁)。故に金屬化合物の成分の一は概ね水素以外の非金屬元素或は基にして、酸素、硫黄、酸の基等其主なるものなり。

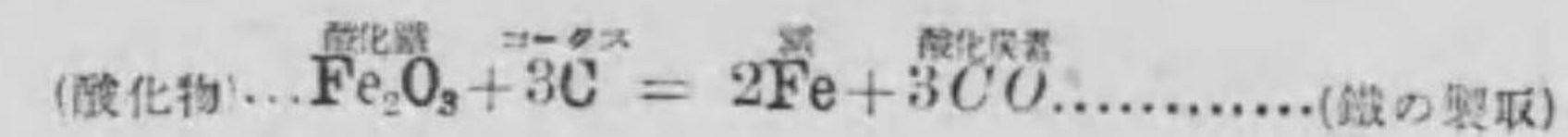
(2) 金屬の水酸化物にして Al(OH)3 の如く鹽基を中和して鹽を造るものもあり。



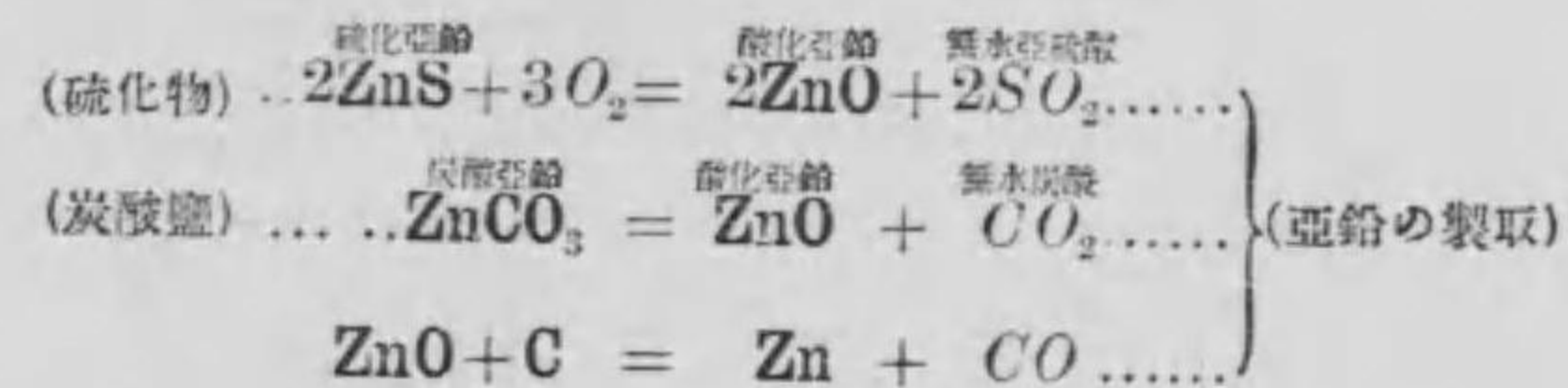
(3) Cl, NO2, CO2, SO2, CH3CO2, PO4 等。

3. 金屬元素の製法 金屬元素は上の如き化合性を有するがため、天然に於ても亦(1)遊離するか、(2)酸化物、(3)硫化物、(4)鹽類となりて産出す。是等の鑛石より金屬を製煉する方法を冶金と稱し、大別して還元法及び電解法の二つとなすを得。

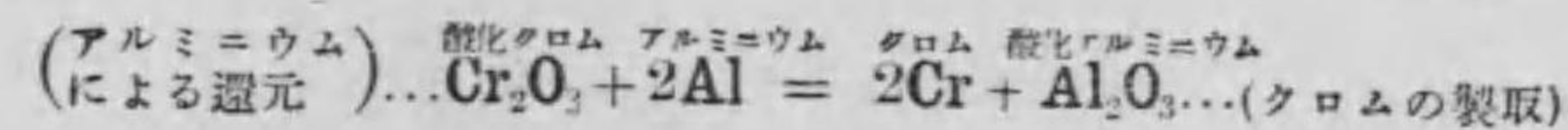
1. 還元法 金屬の酸化物となりて産出するものは之を炭素と共に強熱して還元せしむるを常とす。例へば



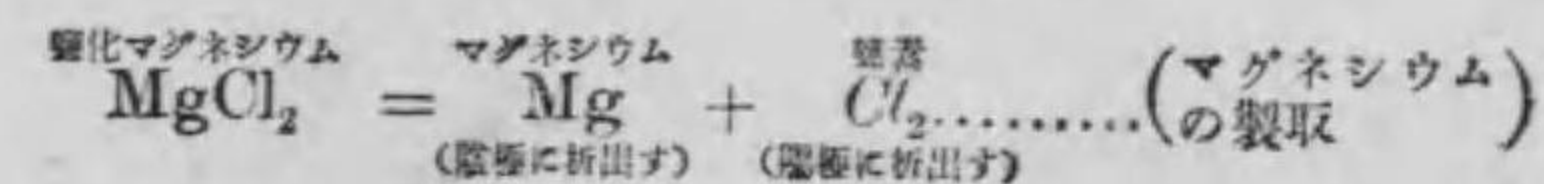
硫化物及び炭酸鹽は之を空氣中に於て灼熱するときは、前者は酸化し、後者は分解して何れも酸化物に變ずるを以て、亦炭素によりて還元せしむることを得べし。



然れども金屬の酸化物には極めて安定にして、炭素によるも還元するを得ざるものあり。是等は炭素の代りに強熱せるマグネシウム或はアルミニウムを用ひて還元を目的を達するを得べし。



2. 電解法 金屬の鹽化物或は水酸化物は之を電氣爐に入れ強力なる電流を通じて分解せしむ。此際鑛石は先づ熔融して液體となり、次に電解して陰極に金屬を析出す。



4. **金屬元素の分類** 金屬元素は其化學的性質に基づいて下の如く分類するを便とす。

- (1) (イ) 金 族……金 白金 } 何れも稀薄なる鹽酸、硫酸に溶解することなし。
- (ロ) 銅 族……銀 水銀 銅
- (2) (イ) 鐵 族……鐵 クロム マンガン } 概ね稀薄なる鹽酸、硫酸に溶解す。
- ニッケル コバルト
- (ロ) 錫 族……錫 鉛 蒼鉛
- (ハ) 亞鉛及び土族…亞鉛 マグネシウム
- アルミニウム
- (3) (イ) アルカリ土族…カルシウム ストロニウム } 何れも水に溶解す。
- チウム バリウム
- (ロ) アルカリ族……ナトリウム カリウム

5. **摘 要** 金屬元素と非金屬元素との比較

	金 屬	非 金 屬
1. 状態	概ね金屬光澤を有する灰白色の固體をなす。	状態一定せず。
2. 展 延 性	概ね展延性、強靱性あり。	是等の性質なし。
3. 傳 導 性	熱、電氣の良導體なり。	概ね不導體なり。
4. 融 合 性 (以上物理性)	多くは互に融合して合金をなす。	—
5. 化 合 性	相互に化合し難く、又水素と化合し難し。	相互に化合し、よく水素化合物をも造る。
6. 酸 化 物	酸化物は鹽基性なり。	酸化物は酸性なり。
7. 鹽 化 物	鹽化物は安定なり。	鹽化物は不安定にして、水に溶解するときは分解す。
8. イ オ ン (以上化學性)	單獨にては陽イオンとなる。	單獨にて多くは陰イオンを造る。

6. **問 題** 1.* 金屬と非金屬とを區別せよ。(上表)

2.* 金屬の主要なる物理的通性及び化學的通性を挙げよ。(331頁)

第 一 金 屬 の 一

第一章 金 族 (王水の外他の酸類に侵されず)

第一節 金

1. **金の性質** 【Au】⁽¹⁾《物理的性質》金は金屬中白金に次ぎて重き金屬元素にして、其平滑なる表面は特異の黄色と美麗なる光澤とを發し、細微なる粉末は褐黑色を呈す。これ普通の寫眞畫に見る所なり。

金は頗る柔軟にして金屬の中最も展延性に富み、良く器械的操作に耐ふるがため、鎚撃して厚さ僅かに 0.0001 耗の薄箔となすを得べし。斯る金箔は半透明にして綠色の光を透過せしむ。又 1 瓦の金は 4000 米の針金に延長せしむるを得といふ。

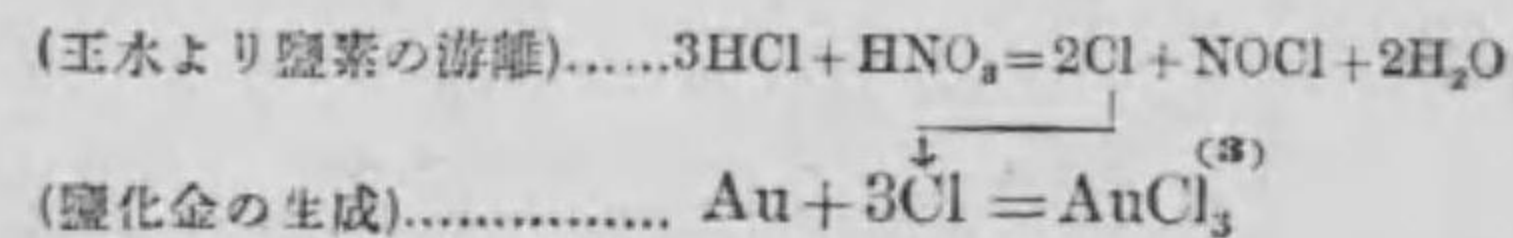
金は質餘りに柔軟に過ぐるがため單獨にては器物の製作に適せず。隨て實用に供する金は通常銅の合金となし以て其硬度を増加せしむるを常とす。而してその品位を表はすに合金 24 量中に含まるる純金の量を以てし、名づけて「金」或はカラットと稱す。例へば 24 金とは純金のことにして、18 金とは 18/24 の金を含む合金のことなるが如し。金の合金には其他赤銅^{しやくどう}とて金に 10—100

(1) 金は古くより世に知られたる金屬にして、古の化學者は之を太陽と呼び⊙にて表はせり(101頁)。金の産地は埃國、トランスバール、墨國、我邦佐渡等なり。

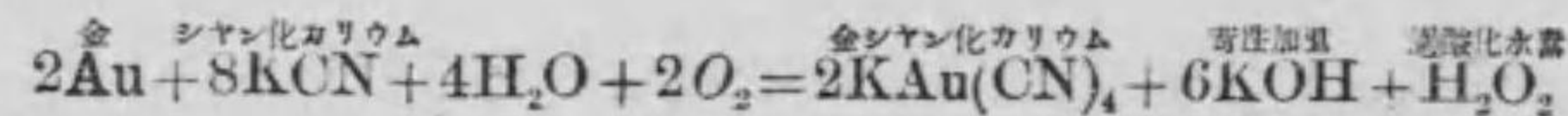
倍量の銅を混じ、且其表面を紫黒色に變ぜしめたるものあり。⁽²⁾

金は融解し難く、約1000°に熱すれば初めて綠色の液體となり、電氣爐の高温に於て氣化して紫色の蒸氣に變ず。

【化學的性質】金は頗る化學的耐性に富み、如何なる高温に於ても酸素と化合することなく、又鹽酸、硝酸、硫酸の如き強き酸類にも、苛性曹達、苛性加里の如き強きアルカリにも毫も侵蝕せらるることなし。之れ貴金屬の名を得たる所以なり。然れども鹽素には徐々に作用せられて鹽化物となり、王水中に於ける發生機鹽素(鹽酸を硝酸にて酸化して製せる)を以てすれば、極めて容易に鹽化物に變じて溶解す(第209頁)。



金は又空氣中の酸素の補助作用を受けシヤン化カリウムの溶液に溶解す。



【用途】金の美麗なる黄色を呈する性は、之を板狀(金盃、時計側、メタル)、箔狀(屏風、建築用)、粉狀(蒔繪、上繪)及び溶液(鍍金液、寫真用)として廣く裝飾品の製造に利用せらる。⁽⁴⁾

2. 金イオン $[\text{Au}^{+++}]$ 金イオンは黄色にして、銀イオン⁽⁵⁾

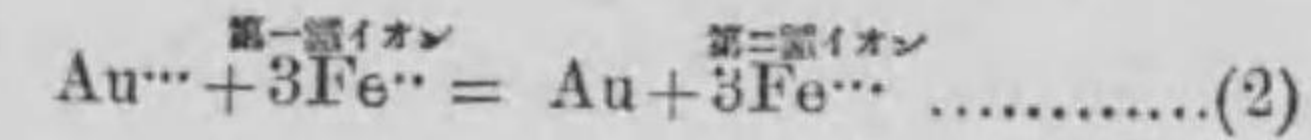
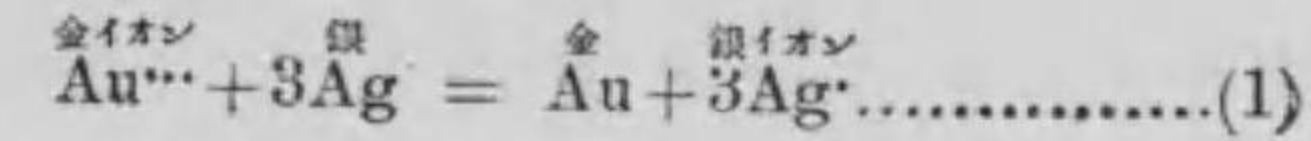
⁽²⁾ 赤銅は赤褐色の合金にして、表面に硫化ナトリウムを塗りにて暖め、銅を黒色の硫化銅となしたるものなり。

⁽³⁾ 生成せる AuCl_3 は更に HCl と化合す。 $\text{AuCl}_3 + \text{HCl} = \text{HAuCl}_4$

⁽⁴⁾ 金は價格の單位とし一匁を五圓と定む。我國の金貨は一匁の銅を含む。

⁽⁵⁾ 金鹽の溶液は Au^{+++} の外比較的少量の AuCl_4^- を含む(別圖溶液の色参照)。

(Ag^+)、又は第一鐵イオン(Fe^{++})に逢ふ時は其電荷を奪はれて金屬狀の金に變じ、黒紫色をなして析出す。



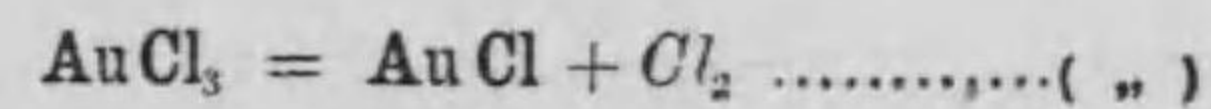
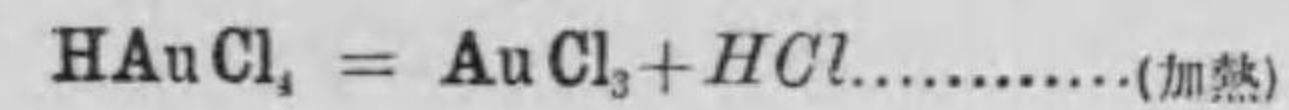
斯く或金屬イオンが他の金屬により其電荷を奪はるるは前者のイオン化傾向が後者よりも小なるが爲めなり。上の反應(1)は寫眞の鍍金に用ひ(第351頁)、反應(2)は金化合物の鑑識に用ふ。⁽⁶⁾

3. 金鹽化水素酸 $[\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 金を溶かせる王水

を蒸發すれば、鹽化金(AuCl_3)は鹽化水素(HCl)と化合し、 $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl}$ 即ち HAuCl_4 なる組成を有する黄赤色の結晶となりて析出す(第336頁)。之れを金鹽化水素酸と稱す。此物を苛性曹達にて中和すれば鹽化金ナトリウム $[\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ なる黄色の結晶を得べし。

金鹽化水素酸及び其ナトリウム鹽は寫眞印畫の鍍金用となし、又器具の鍍金に多量に供せらるる金シヤン化カリウムの製造に用ふ。

【第一化合物、第二化合物】金鹽化水素酸を熱すれば、鹽化水素を放散して AuCl_3 となり、更に強熱すれば鹽素を失ひて AuCl に變ず。



茲に生成せる二種の鹽化金の組成を比較するに、

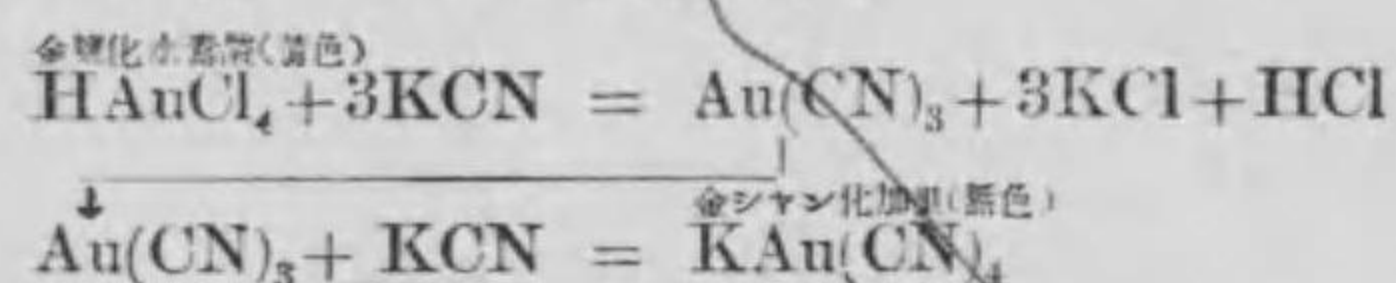
⁽⁶⁾ $\text{AuCl}_3 + 3\text{FeSO}_4 = \text{Au} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3$



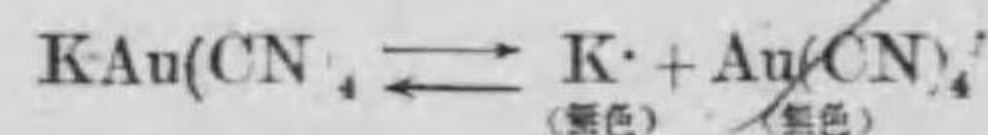
(1) に於ては金は1價として作用し、(2) に於ては3價として作用するを見る。斯く金属元素が其原子價を異にせる二種の化合物を生ずる時には、其原子價の小なる方の化合物を第一化合物と稱し、大なる方の化合物を第二化合物と稱す。⁽⁷⁾ AuCl は鹽化第一金にして、AuCl₃ は鹽化第二金なり。

4. **金シヤン化カリウム** [KAu(CN)₄ · 1½H₂O] (製法) 金

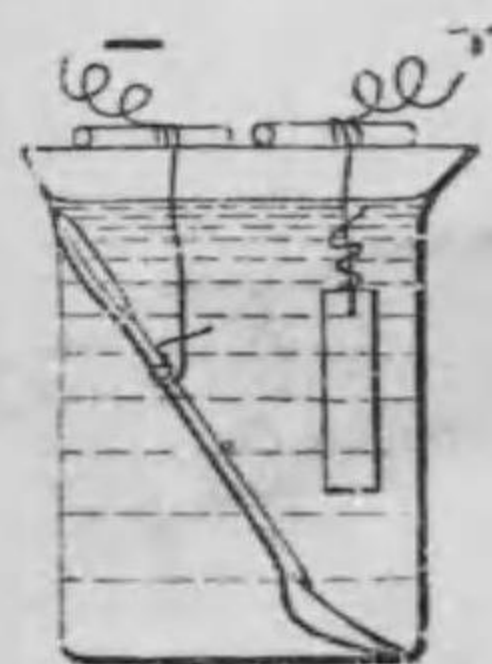
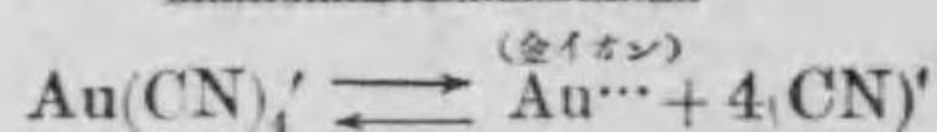
鹽化水素酸の水溶液にシヤン化カリウムの溶液を加へて之を蒸發すれば金シヤン化カリウムを得べし。



【性質】金シヤン化カリウムは板状の無色結晶をなし、よく水に溶けてカリウム=イオンと金シヤン=イオンとに電離し、



而して此金シヤン=イオンは更に又僅かながらも



第110圖—鍍金—

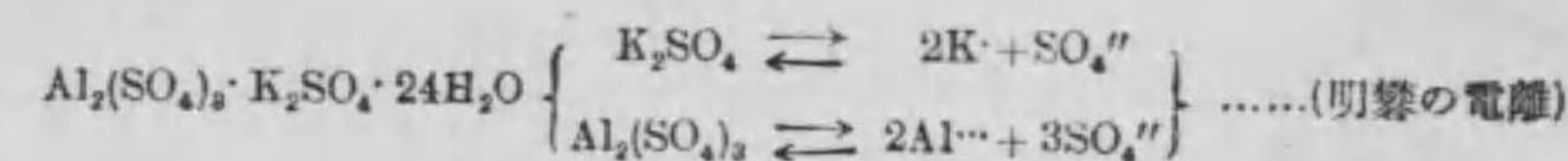
の如く電離して金イオンを生ずるが故に、之に金属製の物體を浸して陰極となし、別に金板を浸して陽極として電流を通ずれば、金イオンは陰極に於て放電し金となりて物體の表に析出す。之れ即ち鍍金法なり。而して陽極に析出

(7) 第一化合物、第二化合物の第一、第二なる語は原子價の1價2價とは関係なきことに注意すべし。

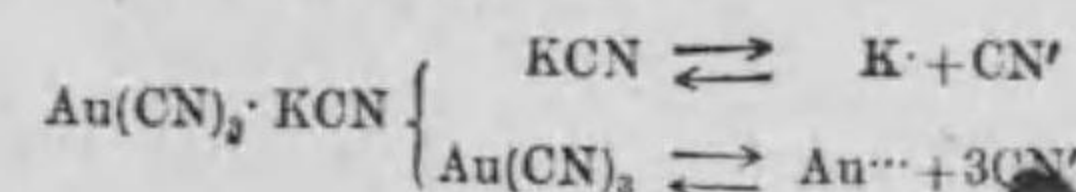
すべきシヤン基は直に金板に作用して之を溶解せしむ。⁽⁸⁾

5. **複鹽・錯鹽** 金シヤン化カリウム [KAu(CN)₄] はシヤン

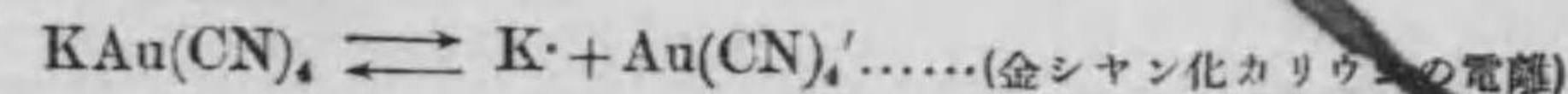
化水素酸[HCN]の二つの鹽、即ちシヤン化カリウム[KCN]とシヤン化金[Au(CN)₃]との結合せる如き組成[Au(CN)₃ · KCN]を有し、又明礬[Al₂(SO₄)₃ · K₂SO₄ · 24H₂O]と稱する物質は硫酸の鹽なる硫酸カリウム[K₂SO₄]と硫酸アルミニウム[Al₂(SO₄)₃]との結合せる如き組成を有す。斯く二種の鹽の化合せる如き組成を有する鹽を複鹽と名づけ、之に對し普通の鹽を單鹽と名づく。而して複鹽の中、明礬は水に溶解するときは單鹽に分解し、從つて其溶液は各單鹽のイオンを含むも、



金シヤン化カリウムは溶液内に於て



の如く單鹽のイオンに電離することなく、下の如くCN[·]とAu^{III}とは結合して金シヤン=イオンなる新イオンを生ず。



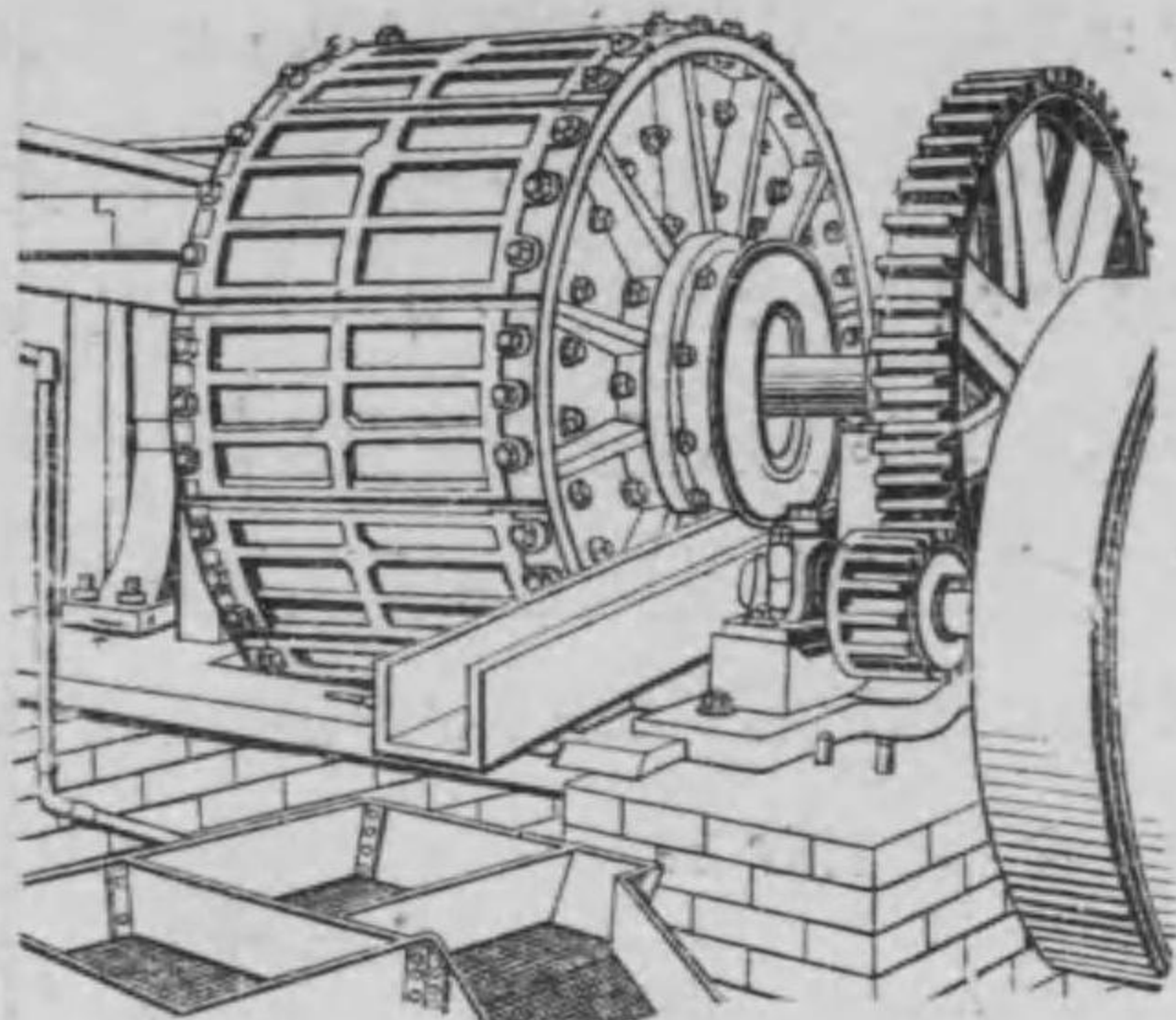
斯く二種のイオンの化合して生じたる新イオンを錯イオンと稱し、⁽⁹⁾ 金シヤン化カリウムの如き水に溶解して錯イオンに電離する複鹽を特に錯鹽と稱す。

(8) 實際鍍金液には KCN のみを用ふれば可なり。何となれば陽極の金板は之に溶解して KAu(CN)₄ を生ずればなり。又鍍金に HAuCl₄ を用ふる時は Au^{III} の濃度大なるため粗なる金粒を析出するがため色黒紫色にして且剥離し易し。

(9) OH[·], NO₃[·], SO₄[·]等は錯イオンにあらず。之れ O, N 等はイオン化せざるによる。

6. 金の精煉 金は化学的耐性あるがため天然に於ても常に遊離して存在するが故に、夾雑せる土砂を除去して精製す。而して其方法は金粒の大小に応じて次の一を選ぶ。

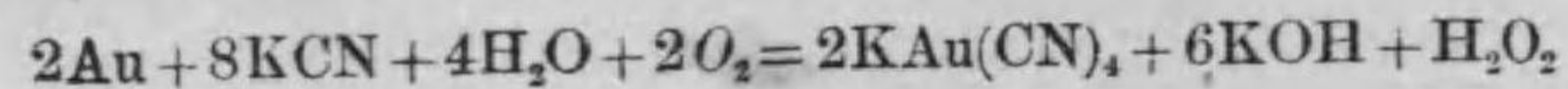
(1) **淘汰法 金粒**
の稍大なる場合には金の比重の土砂に凡そ6倍するを利用す。即ち金を含める土砂を流水中に投ずれば比重の小さき土砂は流れ去り、比重大なる金は水底に沈澱するを以て之を集むるなり。



第111圖-混汞装置(廻轉せる圓筒には鑛石と水銀とを容る)

(2) **混汞法** 金粒稍小なれば金鑛を水銀中にて破碎して金を水銀に溶解せしむ(第111圖), それを土砂より分ちたる後, レトルトに移して強熱すれば, 水銀は蒸發して金を残留す。

(3) **青化法** 金粒細微なるときは粉碎せる金鑛をシヤン化カリウムの稀薄溶液中に投じ, 空氣を通じて金を溶解せしめ(第336頁),



此溶液を鉛を電極として電解し, 陰極の表面に析出せる金を捕集す。之れ金の電気青化製煉法と稱して最も廣く行はるる方法なり。

(10) 金と鉛とを分つには灰吹法(353頁)による。又 $\text{KAu}(\text{CN})_4$ を電解する代りに其溶液に Zn を投じて金を析出せしむることあり。

7. 摘要 金 $\text{Au}=197.2$, 原子價 1, 3(変態), 比重 19.3, 融點 1063.4° , 沸點 2530° .

化学式	名 稱	製 法	性 質	用 途
Au	金 (Gold)	比重による法。 水銀或は KCN に溶解せしむる法。	美麗なる黄色を呈す。耐性あり, 酸素, 酸, アルカリに作用せられず。王水, シヤン化カリウム溶液に溶解す。	裝飾用。
Au^{+++}	金イオン (Auric-ion)	金鹽の溶解。	黄色。硫酸第一鐵により還元せらる。	—
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	金シヤン=イオン (Auri-Cyanion)	Au^{+++} に CN^- を加ふ。	無 色	—
$\text{HAuCl}_4 \cdot (4\text{H}_2\text{O})$	金鹽化水素酸 (Hydrochloroauric acid)	金の王水溶液を蒸發結晶せしむ。	水に溶解して黄色の液となる。	鍍金用。金化合物の原料。
$\text{NaAuCl}_4 \cdot (2\text{H}_2\text{O})$	鹽化金ナトリウム (Sodium Hydrochloroaurate)	HAuCl_4 を NaOH にて中和す。	黄白色可溶性の結晶。	鍍金用。
AuCl	鹽化第一金 (Aurous Chloride)	HAuCl_4 を強熱す。	黄白色不溶性の粉末。	—
AuCl_2	鹽化第二金 (Auric Chloride)	HAuCl_4 を微熱す。	褐色可溶性の結晶。	—
$\text{KAu}(\text{CN})_4 \cdot (1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$	金シヤン化加里 (Potassium Auri-cyanide)	HAuCl_4 に KCN を加ふ。	無色可溶性結晶。	鍍金用。

定 義

第一化合物 (-ous Compound)	一元素が原子價を異にする二種の化合物を造るときには其原子價小なる方の化合物を第一化合物といひ, 大なる方の化合物を第二化合物といふ。
第二化合物 (-ic Compound)	
複 鹽 (Double Salt)	二種の鹽の化合せる如き組成を有する鹽にして, 固體としてのみ存在し, 水溶液は單鹽の各イオンを含むものをいふ。而して其溶解度は組成せる各單鹽よりは小なり。
錯イオン (Complex Ion)	二種のイオンの結合により成れる新イオンをいふ。
錯 鹽 (Complex Salt)	水に溶解して錯イオンを生ずる鹽をいふ。

8. 問題 1. 我國の金貨の品位は幾カラットなるか。

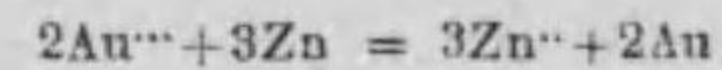
解 我國の金貨は全量の9割の金を含むが故に其品位は
24×0.9=21.6 カラット 答 21.6 カラット

2.* 金と銀と銅との合金より、金を分つには如何にするか。

解 硝酸に投ずれば銀及び銅は溶解し、金を残す。

3.* 金鹽の水溶液に亜鉛を投じ置かば、如何なる變化を起すか。

解 金鹽の水溶液は多少金イオンを含み、亜鉛は金よりイオン化し易きが故に、金イオンを金に変ぜしめて自らは亜鉛イオンに變ず。



此變化は金鹽の盡くる迄繼續す。

4.* 金鹽の鑑識法及び其際の反應を方程式にて表はせ。(337 頁)

5. 鍍金法及び其化學反應如何。(338 頁)

6.* 金屬の第一鹽類及び第二鹽類とは如何。(337 頁)

7. 寫眞用鹽化金 (HAuCl₄·4H₂O) 10 瓦中の金の量如何。

答 4.9 瓦

第二節 白金

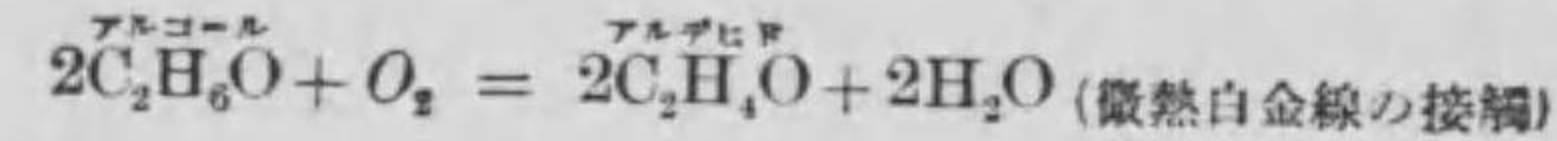
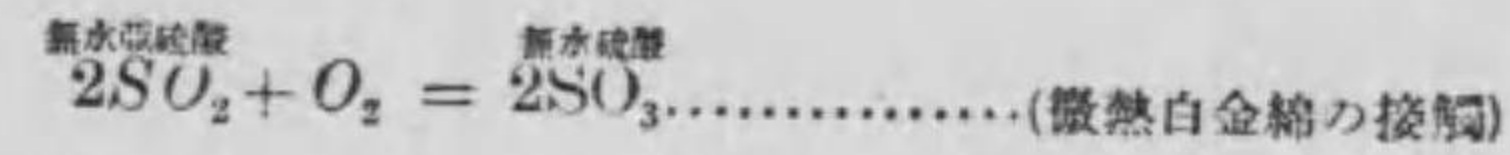
1. 白金の性質 【Pt】 (性狀) 白金は重き灰白色の金屬元素にして、比重は普通の元素中の主位を占む。質粘硬なりと雖も、赤熱に於ては著しく軟化し容易に接合或は延長するに適し、白金線の細きものには其徑僅かに1耗の5000分の1なるものあり。其融點は1750°の高温にあるが故に、酸水素焰を用ふるにあ

(1) 白金は1700年代に發見せられ Debray 氏始めて工業的に製出せり。
(2) イリヂウムは22.4の比重を有し、物質中最も重く、白金は之に亞ぐ。

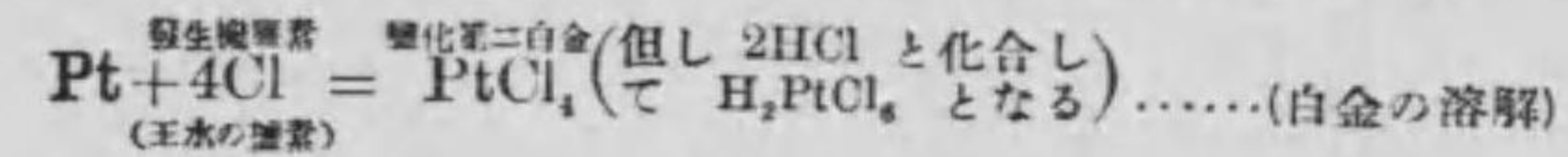
らざれば融解せしむること能はず。白金の熱に對する膨脹率は硝子の膨脹率に等し。

白金にイリヂウムと稱する金屬を融合せしめて合金となすときは極めて耐性に富む強硬の質となる。

〔接觸作用〕白金は強き接觸作用を呈し、無水亞硫酸を酸化して無水硫酸となし(第189頁)、アルコールを酸化してアルデヒド(579頁)に變ぜしむ。



〔化學性〕白金の化學的の諸性質は甚だ金に類し、酸素とは如何なる狀況に於ても直接に化合することなく、又濃厚なる酸類の作用をも受くることなしと雖も、王水に溶解して鹽化物に變ず。



而して白金の金と異なるは後者よりは熔融せる苛性アルカリに稍著しく侵蝕せらるるにあり。

〔用途〕白金は耐熱及び耐酸の特性あるのみならず、金よりも質硬く合金にせずともよく器具の製作に適するが故に、學術上及び工業上の用途は大に金に優る。即ち

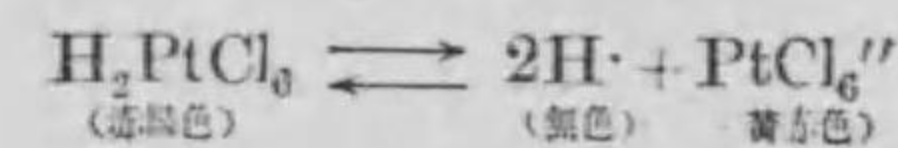
- (1) 耐酸性を利用して廣く坩堝、蒸發皿、電極等を製し、
(2) 耐熱性を利用して實驗用の白金板、白金線となし、

(3) 白金綿(質粗なるもの)、白金黒(微細なる粉末)は殊に接觸作用強し。而して粗なる白金は自己の體積の800倍の酸素を吸收す。白金の酸化的接觸作用を呈するは此吸收せる酸素の作用によるならん。

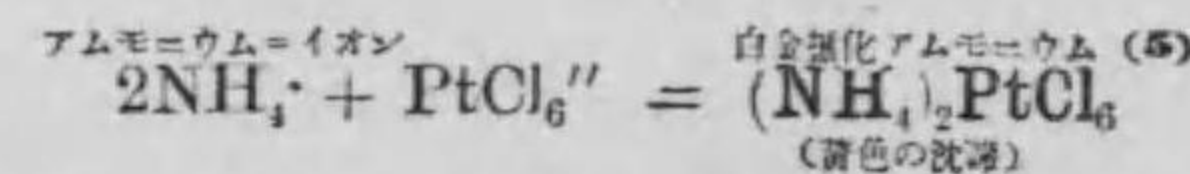
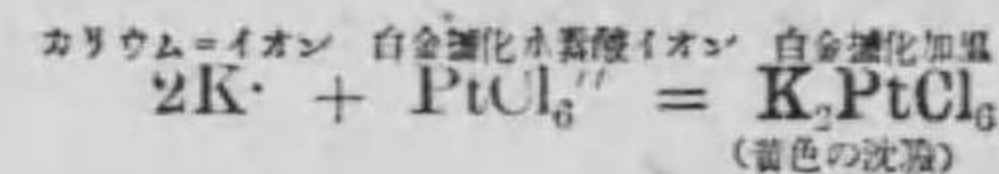
- (3) 高温に於ても酸化せざるがため感應コイル, 電鈴等の火花を發する接觸面を覆ふに用ひ,
- (4) 硝子と膨脹率を等しくする性は白熱電球の炭素線を球外の導線に連絡するに用ひ,
- (5) 海綿状なせるものは多量に硫酸製造に於ける觸媒となし,
- (6) 白金とイリヂウムとの合金は重くして硬く磨滅の虞れなきにより分銅, 尺度, ペン先等の製作に用ひらる。

2. **白金鹽化水素酸** $[H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O]$ (製法) 白金の王水溶液を蒸發するとき, $PtCl_4$ は $2HCl$ と化合して白金鹽化水素酸 (H_2PtCl_6) の赤褐色の結晶となりて析出す。

〔性質〕 此物はよく水に溶解し (別圖溶液の色参照),



溶液中に存在する H^+ は酸性反應を呈し, $PtCl_6^{2-}$ なる錯イオンは K^+ 或は NH_4^+ に逢ひて黄色の沈澱となる。⁽⁴⁾

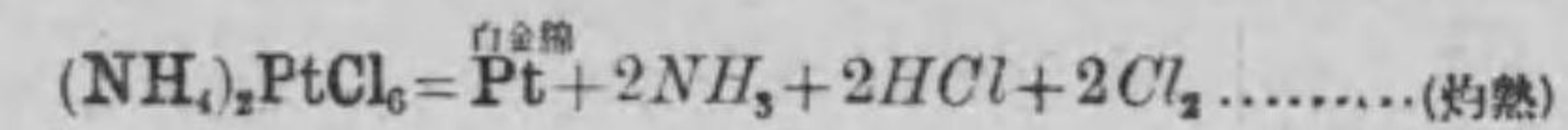


これ常に可溶性のカリウム鹽及びアムモニウム鹽の鑑識に用ひらるる反應なりとす。茲に生成せる白金鹽化カリウム $[K_2PtCl_6]$ は寫真用となし, 白金鹽化アムモニウム $[(NH_4)_2PtCl_6]$ は燒きて白金綿を製するに用ひらる。

(4) K^+ は可溶性のカリウム鹽より生じ, NH_4^+ は可溶性のアムモニウム鹽より生ず。

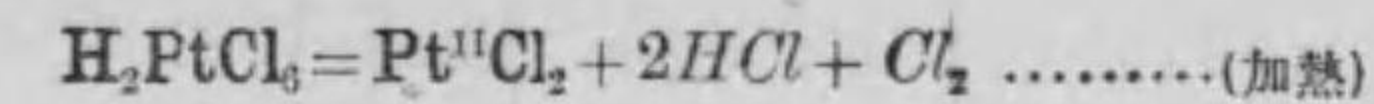
(5) $2KCl + H_2PtCl_6 = K_2PtCl_6 + 2HCl$

$2NH_4Cl + H_2PtCl_6 = (NH_4)_2PtCl_6 + 2HCl$



〔用途〕 白金鹽化水素酸は白金鍍用, 分析用となし, 又白金鹽化カリウム, 白金綿, 白金黒 (白金鹽化水素酸液中に亜鉛を投じて得らる) の製造に供す。

3. **シヤン化白金バリウム** $[BaPt(CN)_4 \cdot 4H_2O]$ (製法) 白金鹽化水素酸を固體のまま 300° に熱して鹽化第一白金となし,

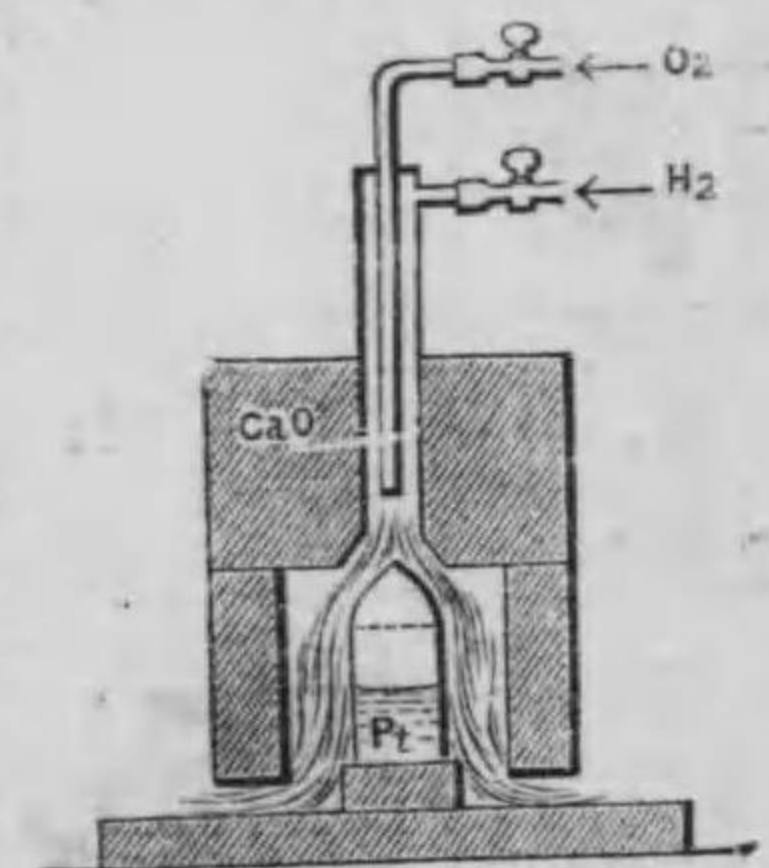


之を炭酸バリウム ($BaCO_3$) と共に熱湯に投じて泥状となし, 更に之にシヤン化水素 (HCN) を通ずるときは, シヤン化白金バリウムを生成す。

〔性質〕 シヤン化白金バリウムは美麗なる黄色に結晶せる錯鹽にして, X線, 陰極線, ラヂウム線の如き眼に見えざる放射線を眼に見ゆる光に變ぜしむる特性を有するが爲め, 紙上に塗布し螢光板の名を以て是等の放射線の檢出に使用せらる。

4. **白金の製煉** 白金は其化學的耐性に基き天然に遊離

状態をなして産出するを以て, 赤金と同じく淘汰法によりて採集す (第340頁)。されど合金 (主としてイ) となりて産出するものは, 先づ之を王水に溶解して H_2PtCl_6 となし, 次に NH_4Cl を加へて沈澱せる $(NH_4)_2PtCl_6$ を集め, 坩堝に投じて強熱し, 更に酸水素燐によりて熔融せしめて塊状に變ぜしむ。



第112圖—白金を熔融する壺。

(6) 白金の産地はウラル山, ブラジル, 秘魯, 墨國, 濠洲等なり。

5. 摘要 白金 Pt=195.2, 原子價 2, 4(不定), 比重 21.4, 融點 1750°
沸點 2450°.

化學式	名稱	製法	性質	用途
Pt	白金 (Platinum)	淘汰法によるか、合金中の白金を王水に溶かして分つ。	粘硬にして比重大。耐熱性、耐酸性、展延性に富む。接觸作用を呈す。王水に溶解す。	觸媒。分銅、尺度用。坩堝、蒸發皿、白金線、電極の製造。白金鹽製造。
PtCl ₄ "	鹽化白金イオン (Chloro-platinic Ion)	Pt を王水に溶解す。	黄褐色にして、K、NH ₄ により沈澱す。	—
H ₂ PtCl ₆ (6H ₂ O)	白金鹽化水素酸 (Chloro-platinic Acid)	白金を王水に溶解して蒸發す。	赤黄色可溶性の結晶。溶液は PtCl ₄ " を含む。	分析用。鍍金用。白金化合物の原料。
K ₂ PtCl ₆	白金鹽化カリウム (Potassium Platino-chloride)	H ₂ PtCl ₆ + KCl	黄色の結晶。冷水に不溶。	白金寫眞用。
(NH ₄) ₂ PtCl ₆	白金鹽化アムモニウム (Ammonium Platino-chloride)	H ₂ PtCl ₆ + NH ₄ Cl	黄色の結晶。冷水に不溶。灼熱すれば綿狀白金を残す。	白金綿の原料。
BaPt(CN) ₄ (4H ₂ O)	シヤン化白金バリウム (Barium Platino-cyanide)	PtCl ₂ + BaCO ₃ + HCN	黄色の結晶。螢光を呈す。	螢光板。

6. 問題 1. 白金の製煉法及び性質用途を記せ。(上表)

2. 白金製 1 匁の分銅の體積如何。

解 白金の比重より其 1 c.c. の重量は 21.4 瓦なるを知るが故に、1000 瓦の體積は $1000 \div 21.4 = 46.7$ c.c. なり。 答 46.7 c.c.

3. 海綿白金 10 瓦を製するに要する白金鹽化アムモニウムの重量を求む。 答 22.8 瓦

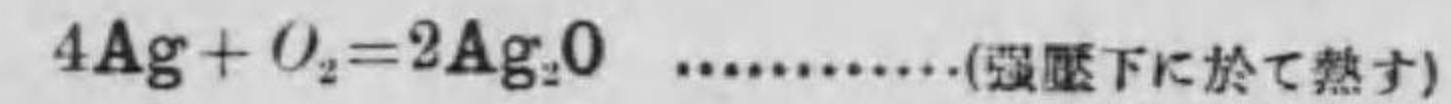
第二章 銅 族 (鹽酸に不溶。硝酸、熱濃硫酸に可溶)

第一節 銀

1. 銀の性質 [Ag] 《物理的性質》銀は灰白色にして美麗なる光澤を呈し、其微細なる粉末は暗褐色なり。質柔軟にして展延性は略金に次ぎ、厚さ 0.0002 耗の箔となすを得べく、1 瓦は 2000 米の針金に延ばすを得。而して熱及び電氣を導く性に富むこと實に物質中第一位にあり。銀は頗る高温に於て融解し、酸水素燐により青綠色の蒸氣に變ず。

銀は通常其 $\frac{1}{4}$ 量の銅を融合して硬度を増加せしめ以て裝飾品を造る。而して銅の量が銀の 2 倍以上に及ぶものを四分一と名づく。

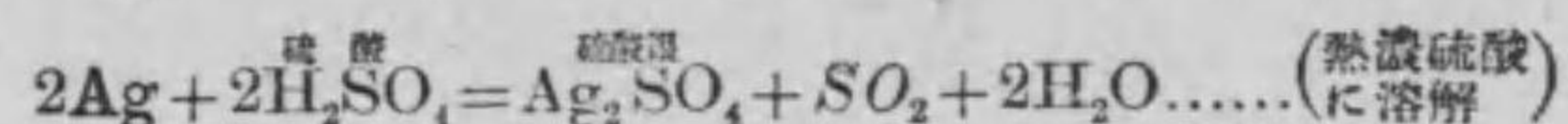
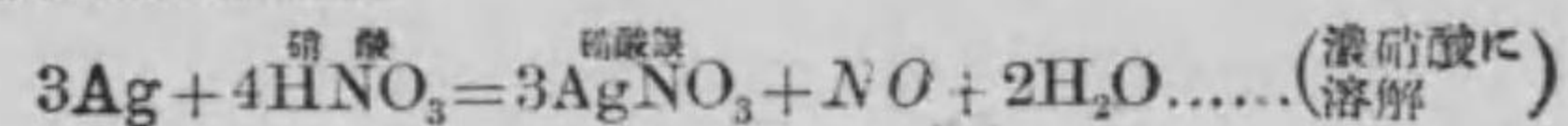
《化學的性質》銀は化學的耐性に富み、空氣中にて強熱するも尙酸化することなし。然れども強壓せる空氣中に於て熱するか或はオゾンを作用せしむれば褐色の酸化銀に變じ、硫黄と化合して黑色の硫化銀となる。



銀は稀薄なる酸類に溶解せず。之れ水素よりはイオン化し難く、從つて酸の水素イオンを驅出して自らイオン化し能はざるに

(*) 銀は古代より知られたる金屬にして、古の化學者は之に月()の符號を與へたり(101 頁)。蓋し其色澤が月の如き蒼白きを意義せしならんか。

よる。⁽²⁾然れども濃厚なる硝酸或は硫酸の如き酸化作用を呈する酸類に容易に溶解するは、

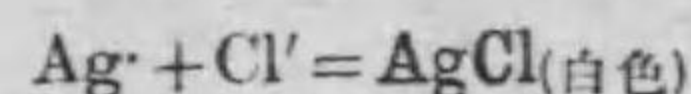


銀が先づ酸化せられて酸化銀となり、而して之が過剰の酸に溶解するが爲めなり⁽³⁾(第193頁, 208頁)。

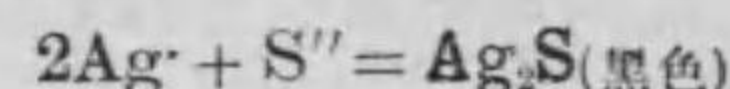
銀は又熔融せる苛性アルカリに抗すること大に白金に優る。

《用途》銀は色澤の美にして耐性に富むがため、最も廣く裝飾の目的に用ひ、或は苛性アルカリ用の蒸發皿を製し、又多量に硝酸銀に變じて種々の目的に供す(第349頁)。

2. **銀イオン** $[\text{Ag}^+]$ 銀イオンは無色にして其特性は鹽素イオンに遇ひ白色の鹽化銀を沈澱すること、



硫黄イオン^(硫化水素による)に作用せられて黑色の硫化銀を沈澱すること、

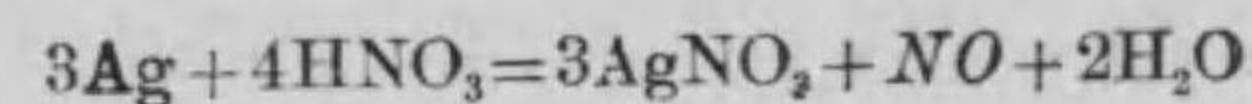


有機物の存在に於て日光の作用を受くるときは還元して黒褐色の金属銀を遊離すること等なり。而して此物は蛋白質を凝固せしむるがため生物に對して烈しき毒性を呈す。されど人體内に於ては多量に存する鹽素イオン(食鹽)によりて不溶性に變じ、其作用大に制限せらる。

⁽²⁾ 銀がもし水素よりイオン化し易ければ $2\text{Ag} + 2\text{H}^+ = 2\text{Ag} + \text{H}_2$ の反應を起すべきなり。

⁽³⁾ $\begin{cases} 6\text{Ag} + 2\text{HNO}_3 = 3\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O} \\ \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3 = 2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \end{cases} \quad \begin{cases} 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ag}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \\ \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \end{cases}$

3. **硝酸銀** $[\text{AgNO}_3]$ 《製法》銀を硝酸に溶解せしめ、其溶液を蒸發するときは硝酸銀の結晶を析出⁽⁴⁾す。

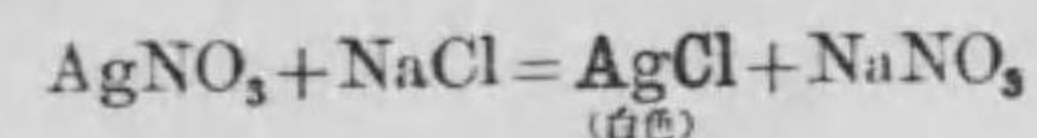


《性質》硝酸銀は無色透明の結晶をなし、極めてよく水に溶解す^(常温にて其半量の水に溶解す)。其溶液は銀イオンを含むがため、

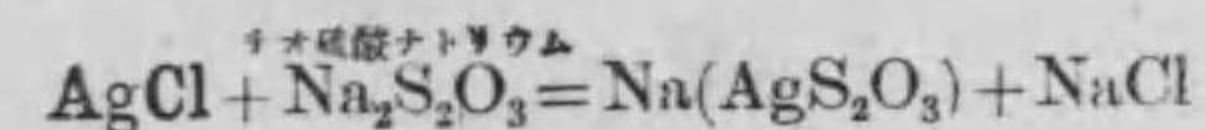


實驗室に於ては試薬となし、又多量にハロゲン化銀 $(\text{AgCl}, \text{AgBr})$ 、シアン化銀 (AgCN) の製造に供し、醫術に於ては腐蝕劑、殺菌劑として咽喉炎、胃腸病、點眼等に用ふ。

4. **鹽化銀** $[\text{AgCl}]$ 《製法》硝酸銀の水溶液に食鹽の水溶液を加ふれば、鹽化銀の白色沈澱を生ず。



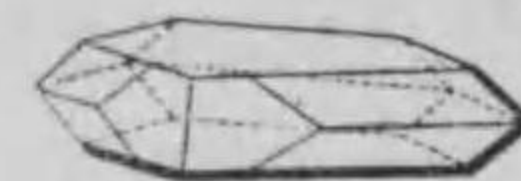
《性質》鹽化銀は強き酸類にも溶解せざれども、アムモニア水或はチオ硫酸ナトリウムの溶液には容易に溶解す(第141頁)。



鹽化銀を日光に晒すときは分解して黒紫色に變ず。之れ恐らく亞

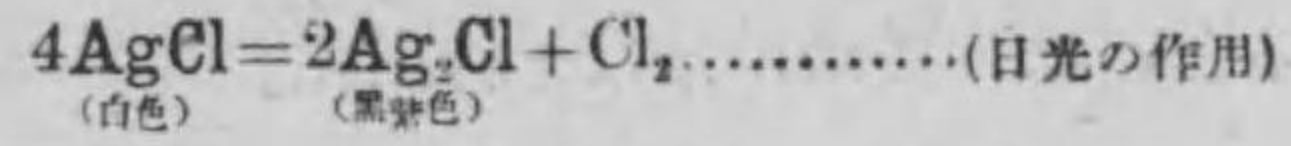
⁽⁴⁾ 通常の銀は銅を混ざるに由り、之を硝酸に溶解せしむれば、硝酸銀 AgNO_3 の外に硝酸銅 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を生ず。之を精製せんがため液を蒸發乾固して赤熱に保つときは $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ のみは分解して不溶性の CuO に變ずるが故に、水を加へて硝酸銀を溶解せしめ、再び之を結晶せしむ。

⁽⁵⁾ 結晶形及び其大きさは溶媒の種類、溶液冷却の緩急等により異なれり。本書に於ては溶媒として水を用ひたる時普通に生ずる結晶を示せり。而して其大きさは概ね擴大せるものなり。



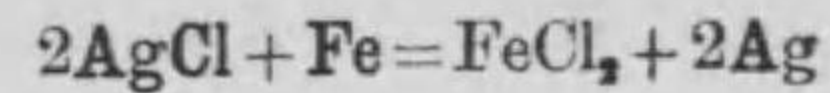
第113圖—硝酸銀の結晶⁽⁵⁾

鹽化銀 (Ag₂Cl) を生じたるによるならん。



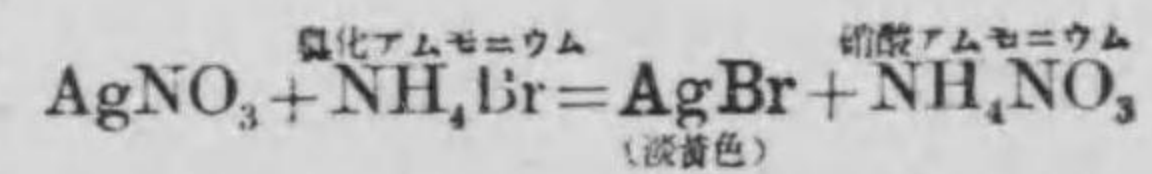
而して此際有機物の共存するあらば、生成せる鹽素は之に吸収せらるるが爲め上の反應は一層容易に進行す。此性質は寫真術に用ひらるる所なり。

鹽化銀は水に不溶性なるも、之に稀薄なる酸を加へて泥狀となし鐵を投じて放置する時は、銀は還元し灰白色の微粒となりて析出し、同時に鐵は可溶性の鹽化鐵となる。

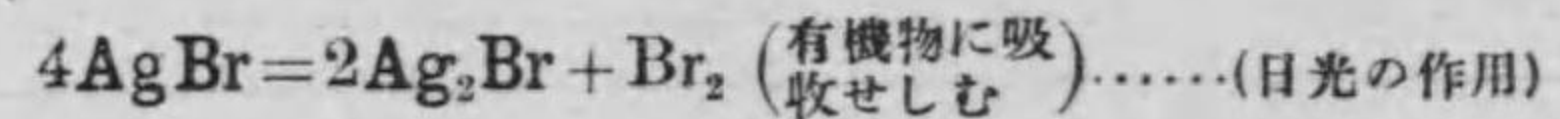


之れ常に化合せる銀を遊離せしむるに用ひらるる方法なり。

5. **臭化銀・寫真** 《臭化銀》硝酸銀の溶液は可溶性の臭化物例へば臭化アムモニウムの溶液に逢ひ淡黄色の臭化銀 (AgBr) の沈澱を析出す。



臭化銀も亦甚だ鹽化銀に似たる化學的性質を有し、チオ硫酸ナトリウムの溶液には容易に溶解し、又極めて鋭敏に日光に作用せらる。而して此際亞臭化銀 (Ag₂Br) に還元せらるるものの如し。



【寫真】寫真用の乾板(^板乾板)は、此感光性著しき臭化銀を透明なる膠(有機物)にて、平滑なる硝子面に糊着せしめたるものにして、之を寫真機内に装置し、レンズにより生ずる物體の實像を此上に投射せしむれば、光の強き處は著しく還元し、弱き所は還元せらるゝこと少きか或は全く變化せざるべし。之れ撮影の際に於ける化學變化なり。次に此乾板を還元作用を呈する物質例へば焦性沒食子酸 [C₆H₄(OH)₂] の溶液に浸すと

寫 真 畫



陰 畫

(黒きは實物の白き部分白きは實物の黒き部分)



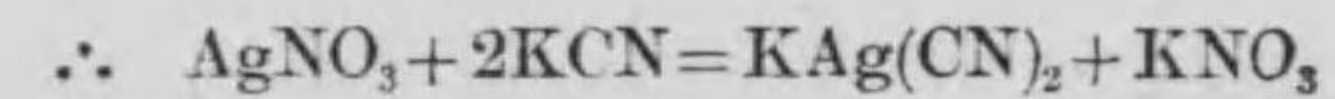
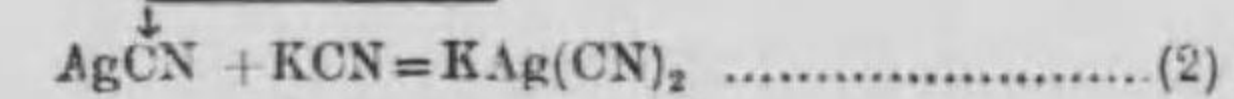
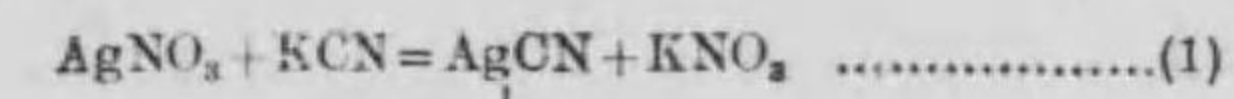
陽 畫

(實物と明暗を同じくす)

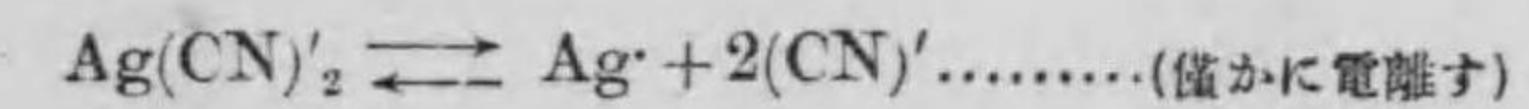
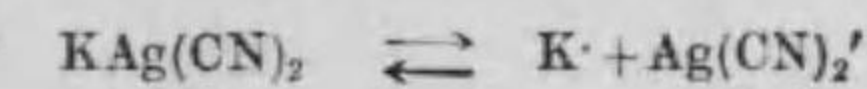
(350参照)

は、還元せる亞臭化銀は愈還元して黒褐色の銀の微粒となるも⁽⁶⁾、光を受けざりし臭化銀は作用せられざるが故に後者をチオ硫酸ナトリウムの溶液にて溶解して除き去る⁽⁶⁾。此操作を経たる乾板は透明なる膠の中に黒褐色不透明の銀粒の含まるるのみにして、其銀粒の量は光の強かりし部分に於ては密にして、暗黒なりし部分に於て粗なるべきが故に、畢竟實物の白き處は黒く、實物の黒き處は白く(透明に)現るべし。之を陰畫と名付く。別に臭化銀を布ける感光紙を取り、之に陰畫を押し當て、光に曝したる後、此紙を前の如く順次還元劑及びチオ硫酸ナトリウムにて處理すれば、黒色の銀粒より成れる陽畫即ち寫眞を得。之れ所謂プロマイド寫眞なり。而して感光紙として臭化銀の代りに鹽化銀を布けるものを以てせば褐色の銀粒⁽⁷⁾より成れる寫眞となる。之を金鹽の溶液に浸して鍍金せるものは普通の寫眞にして、白金鹽に浸して白金鍍を施せるものは白金寫眞なり。

6. **銀シヤン化カリウム** $[\text{KAg}(\text{CN})_2]$ (製法)硝酸銀溶液にシヤン化カリウムを加ふるときは先づ白色のシヤン化銀を沈澱すれども、更に其過量を加ふれば沈澱は再び溶解して銀シヤン化カリウムを生ず。



〔性質〕銀シヤン化カリウムは専ら銀鍍に用ひらるる白色結晶性の錯鹽にして、銀板を陽極とし金屬製の物體を陰極として此溶液を電解すれば、物體の表面は緻密なる銀の薄層にて鍍せらる。これ



に由りて微量に存する Ag^+ の放電するが爲めなり⁽⁸⁾ (第338頁)。

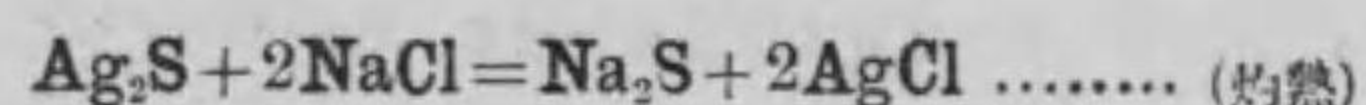
(6) $\text{AgBr} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}(\text{AgS}_2\text{O}_3) + \text{NaBr}$

(7) 寫眞の鍍金 $\text{Au}^{+++} + 3\text{Ag} = \text{Au} + 3\text{Ag}$

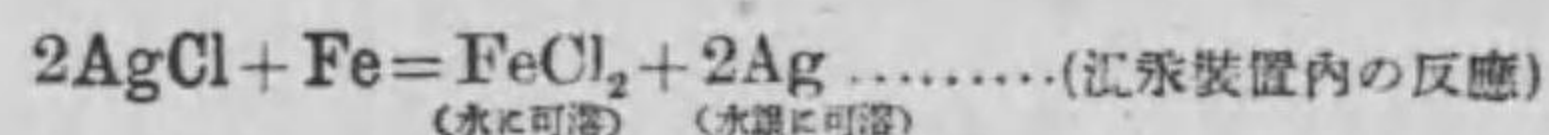
(8) AgNO_3 溶液は Ag^+ の濃度大なるため鍍銀に適せず。

7. 銀の冶金 【所在】銀は稀に遊離して産出することあるも、概ね硫化銀 Ag_2S (硫銀礦と稱し、八面體に結晶す⁽⁹⁾) となりて産出す。

【混汞製法】硫化銀より銀を遊離するには先づ之を食鹽と共に燒きて鹽化銀に變じ、



次に鐵屑、水銀及び水と共に混汞装置(第111圖)に移すときは、鐵は鹽化銀より鹽素を奪取して可溶性の鹽化鐵となり、還元せる銀は水銀に溶解す。



故に之を分ち取り強熱して水銀を蒸發せしむ。

【灰吹製法】硫化銀は往々硫化鉛(方鉛礦)に伴ひて産出するが故に、方鉛礦より製せる鉛は比較的少量の銀を含み、屢々銀の原料に供せらる。此合金より銀を分離するには先づ之を熔融し徐々に冷却して結晶する鉛を掬ひ去り、此操作を反覆して得たる銀に富める



第114圖—灰吹爐。
A. 石炭 B. 鼓風口
C. 骨灰床。

鉛を骨灰を布きて多孔質にせる小反射爐の床上に置き續々空氣を吹送して灼熱する時は、鉛は酸化して酸化鉛(PbO)の粉末となり過半は熔融して流出し一部は床に吸收せられ一部

は吹き去らる。而して銀は高温に於ても酸化せざるが故に依然と

(9) 銀の産地=獨逸フライベルヒ、露國のウラル山、墨國、我邦生野等。又自然銀にして百瓦の目方あるものあり。

(10) $Ag_2S + H_2 = 2Ag + SO_2$ の變化により銀を生ず。

して床上に残留す。これ灰吹法と稱せらるる冶金法にして、彼の金の電氣青化製煉法に於ける鉛も亦此法によりて除去せらる。

8. 摘要 銀 $Ag=107.88$, 原子價 1, 比重 10.5 融點 960° , 沸點 1300° 附近。

化學式	名稱	製法	性質	用途
Ag	銀 (Silver)	1. 硫化銀を還元す。 $Ag_2S \xrightarrow{NaCl} AgCl \xrightarrow{Fe} Ag$ 2. 灰吹法—Pb を PbO として Ag より分つ。	展延性大。熱、電氣の良導體。 空氣中に於て熱するも酸化せず。鹽酸に不溶。オゾン、硝酸、熱硫酸に侵さる。	裝飾品、銀箱、蒸發皿、銀化合物。
Ag ⁺	銀イオン	銀鹽の溶解。	無色。有毒。Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , S ²⁻ により沈澱す。	醫藥、試藥。
Ag(CN) ₂ ⁻	銀シヤン=イオン	Ag ⁺ に CN ⁻ を加ふ。	無色。	—
AgNO ₃	硝酸銀 (Silver Nitrate)	Ag を HNO ₃ に溶解す。	無色可溶性結晶。Ag ⁺ を生ず。	Ag ⁺ 及び銀化合物の主要原料。
AgCl	鹽化銀 (Silver Chloride)	Ag ⁺ に Cl ⁻ を加ふ。	白色不溶性。日光により Ag ₂ Cl となる。Fe により Ag となる。アモニア水及び Na ₂ S ₂ O ₃ に可溶。	寫眞用。
AgBr	臭化銀 (Silver Bromide)	Ag ⁺ に Br ⁻ を加ふ。	黄色不溶性。日光に感じ還元され易き Ag ₂ Br となる。Na ₂ S ₂ O ₃ に可溶。	寫眞用。
K-Ag(CN) ₂	銀シヤン化カリウム (Potassium Silver-cyanide)	硝酸銀にシヤン化カリウムを加ふ。	白色可溶性の錯鹽。Ag(CN) ₂ ⁻ を生ず。	鍍銀用。

9. 問題 1.* 銀の冶金法及び性質を記せ。(353頁)

2.* 主要なる銀鹽の名稱、分子式、用途如何。(上の表)

3.* ハロゲン鹽の水溶液に硝酸銀の水溶液を加へたときに起る
 反應及び其生成物の性質を記せ。 (349頁)

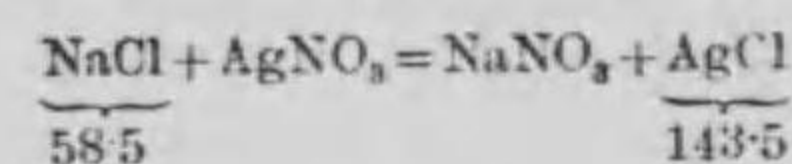
4.* 貴金属の名稱と符號とを列記し、且これに通有なる特性を
 示せ。

解 白金 Pt, 金 Au, 銀 Ag.

1. 上の三金属は空气中に於て熱するも酸化せず。
2. 白金と金とは王水以外の酸類に侵されず。

5.* 食鹽水あり、其 20 瓦を取り之に硝酸銀液を充分に注ぎたる
 に 0.5 瓦の白色沈澱を生じたりといふ。此食鹽水の 100 瓦中に
 含まるる食鹽の重量を問ふ。

解 食鹽と硝酸銀とは次の如く反應して鹽化銀を生ずるにより



鹽化銀 0.5 瓦を生ずべき食鹽の量は $0.5 \text{瓦} \times \frac{58.5}{143.5}$ にして、これ 20 瓦の食鹽水
 中に含まるる量なり。故に其 100 瓦中の含量は

$$0.5 \text{瓦} \times \frac{58.5}{143.5} \times \frac{100}{20} = 1.02 \text{瓦} \qquad \text{答 } 1.02 \text{瓦}$$

6.* 50 錢銀貨 0.5 瓦を硝酸に溶解し、之に鹽酸を注ぎて 0.52 瓦の
 鹽化銀を得たりといふ。此銀貨の各成分を百分率にて表はせ。

解 銀の量 $\dots\dots 0.52 \text{瓦} \times \frac{\text{Ag}}{\text{AgCl}} = 0.52 \text{瓦} \times \frac{107.5}{143.0} = 0.39 \text{瓦}$

$$\therefore (0.39 \div 0.5) \times 100 = 78\%$$

銅の量 $\dots\dots 100 - 78 = 22\% \qquad \text{答 } \text{銀 } 78\% \text{ 銅 } 22\%$

7. 50 瓦の銀より幾瓦の硝酸銀を得べきか。又此際 45% 硝酸幾
 瓦を要するか。

解 方程式 $\frac{3\text{Ag} + 4\text{HNO}_3 = 3\text{AgNO}_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}}{3 \times 108 \quad 4 \times 63 \quad 3 \times 170} \quad \text{よ } \text{p}$

$$\text{硝酸銀} \dots\dots 5 \text{瓦} \times \frac{3 \times 170}{3 \times 108} = 78.7 \text{瓦}$$

$$\text{硝酸} \dots\dots 5 \text{瓦} \times \frac{4 \times 63}{3 \times 108} \times \frac{100}{45} = 86.4 \text{瓦}$$

答 硝酸銀 78.7 瓦, 硝酸 86.4 瓦.

8. 100 瓦の硝酸銀より鹽化銀の幾瓦を得べきか。又之に要する
 2 規定鹽酸の體積如何。

解 方程式 $\frac{\text{AgNO}_3 + \text{HCl} = \text{AgCl} + \text{HNO}_3}{170 \qquad \qquad \qquad 143.6} \quad \text{より}$

$$\text{鹽化銀の量} = 100 \text{瓦} \times \frac{143.6}{170} = 84.4 \text{瓦}$$

又硝酸銀 170 瓦即ち 1 モルを鹽化銀に變ずる鹽化水素は上の方程式により 1 モ
 ルにして、此量は 2 規定鹽酸の 500 c.c. 中に含まるべきが故に、硝酸銀の 100 瓦
 を鹽化銀に變化せしむるに要する鹽酸の體積は

$$500 \text{ c.c.} \times \frac{100}{170} = 294 \text{ c.c.}$$

答 84.4 瓦, 294 c.c.

9. 硝酸銀 5 瓦を溶解せる液を取り、之を悉く臭化銀となさんには
 幾瓦の臭化カリウムを要するか。

解 方程式 $\frac{\text{AgNO}_3 + \text{KBr} = \text{AgBr} + \text{KNO}_3}{170 \qquad \qquad \qquad 119} \quad \text{より求むべし。}$

答 3.5 瓦

10. 鹽化銀鑛を分析して 74.2% の純銀を得たりせば、此鑛石中
 に含まるる鹽化銀は全鑛石の幾%に相當するか。

解 74.2 瓦の銀は鹽化銀の

$$74.2 \text{瓦} \times \frac{\text{AgCl}}{\text{Ag}} = 74.2 \text{瓦} \times \frac{108 + 35.5}{108} = 98.6 \text{瓦}$$

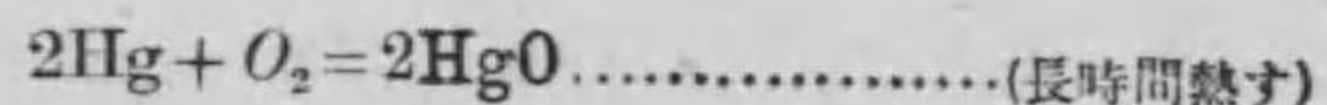
中に含まれ、此量の鹽化銀は鑛石 100 瓦中に含まるべきにより、求むる割合は
 98.6% なり。

答 98.6%

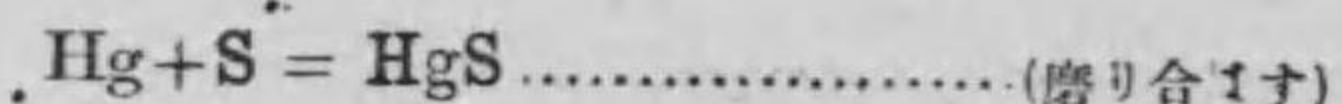
第二節 水 銀

1. **水 銀** 【Hg】⁽¹⁾《物理的性質》水銀は常温に於ける唯一の液状金属元素にして、比重 13.6、温度の昇降に對し規則正しき膨脹收縮をなし、-39.4° に冷却すれば銀様の固体となり、358° に熱すれば沸騰して極めて有毒の無色氣體に變ず。其蒸氣比重より定めたる分子式は Hg にして、從つて水銀は多くの非金属元素と異なり一分子量は一原子量より成れることを知る。之れ獨り水銀に限らず、多くの他の金属に於ても亦屢々見る所なり。水銀は又金属に對する溶媒にして、よく金、銀、錫、ナトリウム等を溶解して合金となる。かかる水銀の合金をアマルガムと總稱す。

《化學的性質》水銀は温度の高低に拘はらず酸化し難きこと銀に似たり。されど長時間(數日間) 高温(300°) に保つときは初めて赤色の酸化水銀を生じ、

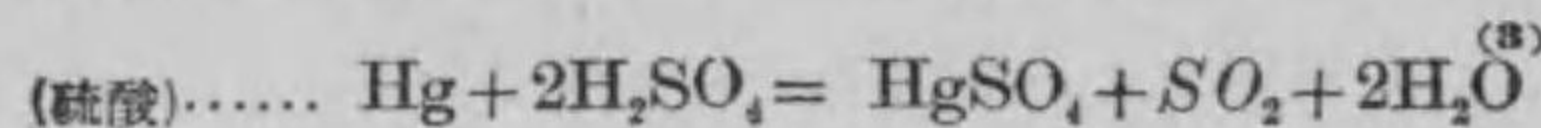
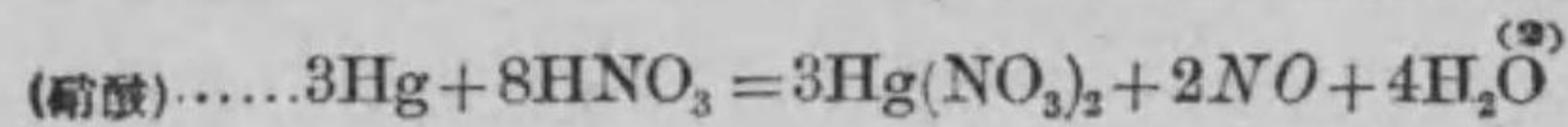


硫黄とは常温に於ても容易に化合して硫化物を生ず。



水銀は水素よりイオン化し難きにより酸類に對する反應は全く銀の場合に同じ。即ち鹽酸に溶解することなく、硝酸及び熱したる濃硫酸の如き酸化作用を呈する酸類には溶解す。

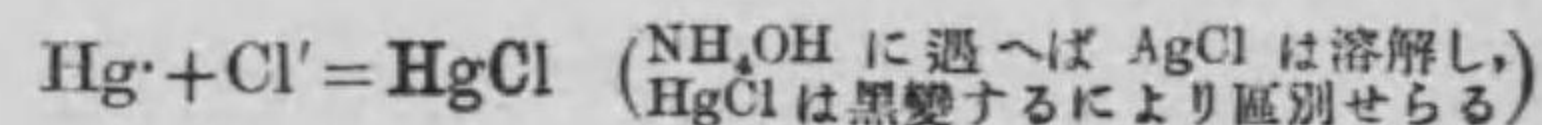
(1) 水銀を辰砂より製する法は西曆前 300 年 Theophrast 氏之を記録中に述べたり。然れども其金属なるを確認せしは 1700 年代にあり。古の化學者は之れに異なる記號を與へたり。



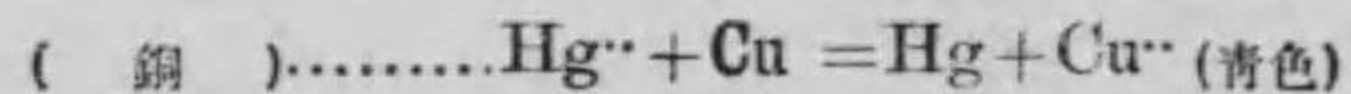
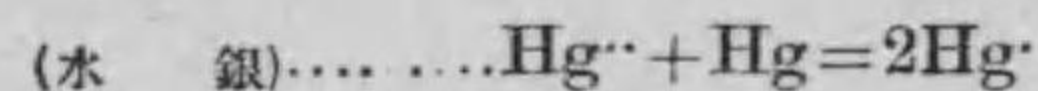
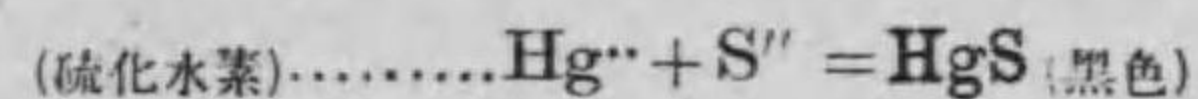
水銀は二種の原子價を有し二系統の化合物を作る。其一價なる第一化合物は不安定にして、2 價なる第二化合物は安定なり。

《用途》水銀の液状をなすこと、比重著大なること、化學的耐性あること等は、廣く晴雨計、寒暖計、實驗用の諸器械に利用せられ、又金属を溶解してアマルガムを生ずる性質は金、銀の製煉及び錫、亞鉛或はナトリウムのアマルガムを製するに用ひらる。而して水銀は又種々の水銀化合物に變じて實用に供す。

2. **水銀イオン** 【Hg⁺】【Hg²⁺】 水銀イオンは何れも無色にして猛毒なり。而して第一水銀イオン(Hg⁺)は恰も銀イオン(Ag⁺)の如く鹽素イオン(Cl⁻)に逢ひて白色の鹽化第一水銀を沈澱す。



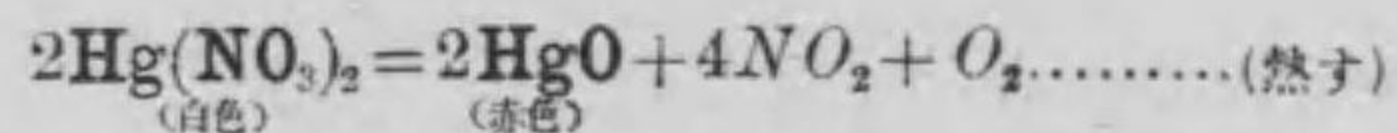
第一水銀イオン(Hg⁺)を硝酸にて酸化するときは變じて第二水銀イオン(Hg²⁺)となる。第二水銀イオンは鹽素イオンにより沈澱を生ぜざるを以て容易に前者と區別せらる。而して之に硫化水素を通ずれば黑色沈澱を生じ、水銀を作用せしむれば第一水銀鹽となり、銅を加ふれば溶液より驅出せられて水銀を析出す。



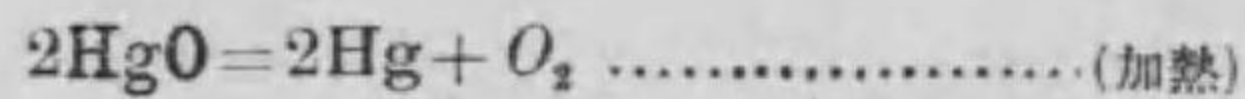
(2) $3\text{Hg} + 2\text{HNO}_3 = 3\text{HgO} + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ (3) $\text{Hg} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HgO} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 $2\text{HNO}_3 + \text{HgO} = \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HgO} = \text{HgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

《廣義の酸化及び還元》HgがHg⁺となり、更にHg²⁺に變ずる如き、陽のイオン價を増加する變化を一般に酸化と稱し、反對にHg²⁺がHg⁺或はHgとなる如き陽イオン價を減少する變化を還元と稱す。隨て又I⁻がIに變ずる如き陰イオン價の減少する變化は酸化にして、IがI⁻に變ずる如き陰イオン價の増加は還元なり。

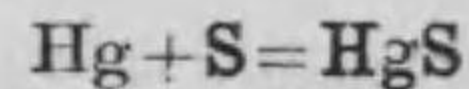
3. **酸化第二水銀** [HgO] 《製法》酸化第二水銀は水銀を硝酸に溶解して製せらるべき硝酸第二水銀を穩かに熱して之を製す。



《性質》酸化第二水銀は赤色の重き粉末にして、強熱するときは分解して水銀と酸素とに變ず(第9頁)。



4. **硫化第二水銀** [HgS] 《製法》水銀と硫黄との混合物を擦り合すときは黒色の硫化第二水銀を生じ、之を昇華すれば鮮赤色に變ず。

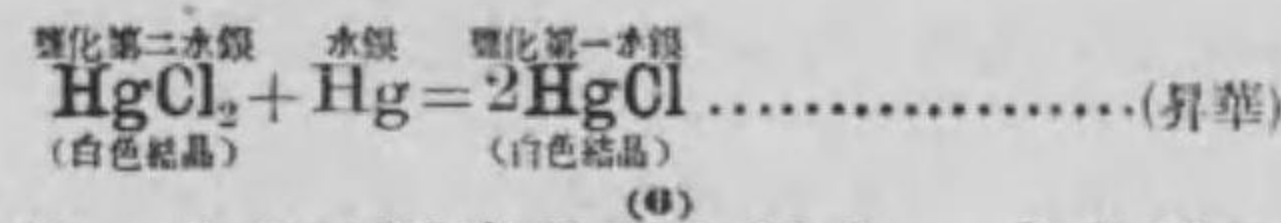


《性質》硫化第二水銀は俗に謂ふ朱にして、色鮮かにして且極めて安定なる物質なるが故に(王水は之を溶解す)貴重なる顔料として用途大に廣し。⁽⁵⁾ 一般に顔料とは不透明、不溶性の色素より成り、良く物體の地質を覆ひ隠くすことを得べきものの總稱にして、通例其固着劑には膠、樹脂、乾性油等を用ふ。

(4) 又 Hg²⁺+S²⁻=H₂S により製せらる。
(5) 朱には屢々鉛丹(酸化鉛)を混ざるものあり。鉛丹は硝酸によりて黒褐色に變ずるが故に容易に朱と誤別せらる。

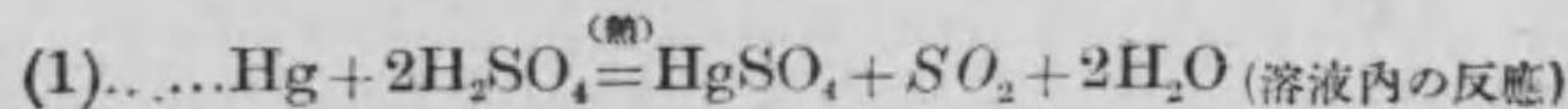
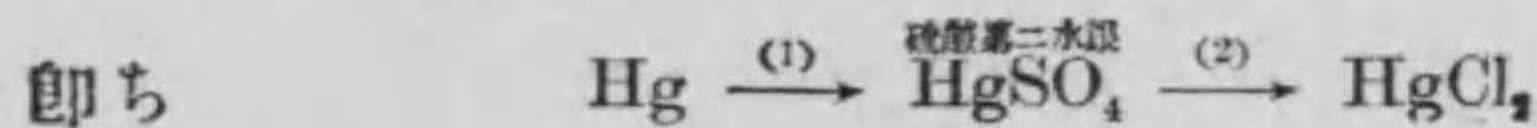
《所在》硫化第二水銀は暗赤色六角形の結晶をなして天然に産出す。これ所謂辰砂にして水銀及び其化合物の主要なる原料たり。

5. **鹽化第一水銀** [HgCl] 《製法》鹽化第一水銀はHg⁺にCl⁻を加ふるときに生ずれども、鹽化第二水銀を水銀と共に熱して昇華して製出するを常とす。



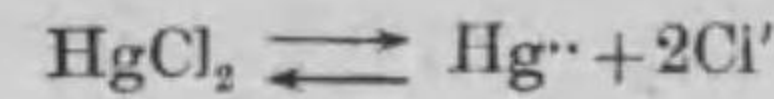
《性質》鹽化第一水銀は通常甘汞と稱す。白色結晶をなし、殆んど水に溶解せざるが故に水銀イオン(Hg⁺)の毒作用を呈すること少なく、下劑、利尿劑として醫藥に賞用せらる。然れども日光に觸る時は上の逆反應を起して猛毒性の鹽化第二水銀を生ずる虞れあるを以て注意して暗所に貯ふるを要す。

6. **鹽化第二水銀** [HgCl₂] 《製法》鹽化第二水銀を製するには水銀を硫酸に溶かし其溶液を蒸發せしめて得たる硫酸第二水銀に食鹽を加へて昇華せしむ⁽⁷⁾。



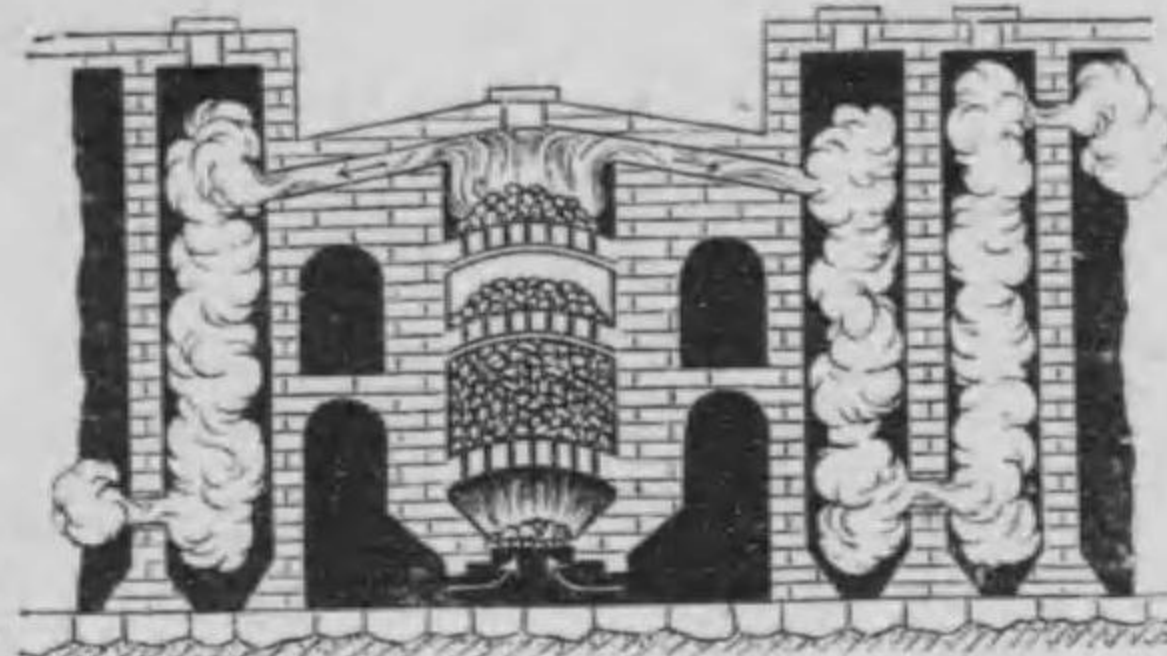
《性質》鹽化第二水銀は昇汞又は猛汞とも稱す。冷水に對する溶解度は凡そ6、その溶液は第二水銀イオンを含みて

(6) 汞とは水銀のことなり。
(7) 水銀は鹽酸に溶解せざるを以て下の反應(1)の起らざること注意すべし。
{ (1).....Hg + 2HCl = HgCl₂ + H₂..... 進行せず、
(2).....HgO + 2HCl = HgCl₂ + H₂O..... 進行す。



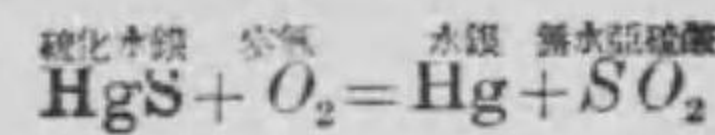
猛毒作用を呈し、二萬倍の稀薄溶液も病菌の發育を防止し、二千倍に至れば完全に之れを撲滅せしむ。之れ重金属イオンの通性なる蛋白質を凝固せしむる作用に基くなり。されば卵蛋白は屢々其解毒に利用せらる。^(*)

7. **水銀の冶金** 水銀は沸點に近き高温度に於ては却て



第115圖—辰砂を焼き生成せる水銀を蒸溜す。

其酸化物より遊離するが故に、辰砂を空气中にて燃燒せしむれば、



.....(煅燒)

の如く直に水銀を遊離するを以て、之を冷き空室に導きて液化せしむ。

8. **摘要** 水銀 Hg=200.6, 分子式 Hg, 原子價 1 價⁽¹⁾ 2 價⁽²⁾, 比重 13.6, 融點 -38.85°, 沸點 357.5°.

化學式	名稱	製法	性質	用途
Hg	水銀 (Mercury)	H ₂ S を燒きて製す。	液狀, 比重大, 耐性, 溶解性あり。酸化し難く, 硝酸, 熱濃硫酸に可溶。	寒暖計, 晴雨計, 理化學器械, 金の冶金, アマルガム, 醫藥, 化合物
Hg ⁺ Hg ²⁺	第一水銀=イオン (Mercurous Ion) 第二水銀=イオン (Mercuric Ion)	鹽類の溶解。	Hg ⁺ は Cl ⁻ により HgCl を沈澱し, Hg ²⁺ は S ²⁻ により HgS を沈澱す。何れも有毒にして, Cu により還元す。	殺菌劑。

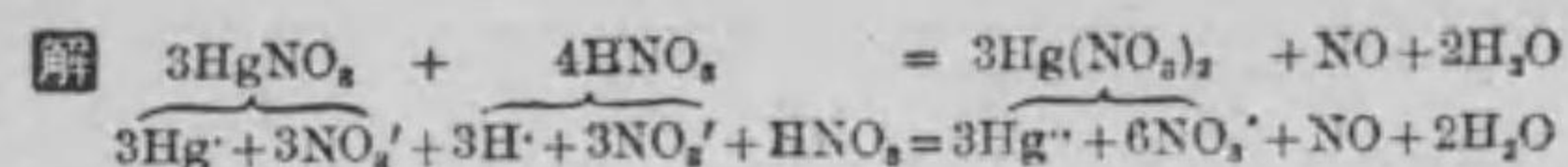
(*) 昇汞は昇華せる水銀化合物の意, 猛汞は猛毒なる水銀化合物の意。
(2) 水銀の産地 埃國イドリヤ, 西班牙アルマデン, 米國カリホルニヤ, 我國阿波。

HgO	酸化第二水銀 (Mercuric Oxide)	硝酸第二水銀 Hg(NO ₃) ₂ を熱す。	赤色不溶性の粉末。熱すれば分解す。	酸素製取, 醫藥。
HgS	硫化第二水銀 (朱) (Mercuric Sulphide)	水銀と硫黄とを研和し, 昇華す。	赤色不溶性の粉末。	顔料。
HgCl	鹽化第一水銀 (甘汞) (Mercurous Chloride)	鹽化第二水銀を水銀と昇華す。	白色不溶性の粉末。	利尿劑, 下劑。
HgCl ₂	鹽化第二水銀 (昇汞/猛汞) (Mercuric Chloride)	水銀を硫酸鹽とし, 食鹽と共に昇華す。	可溶性の結晶。Hg ⁺ を生ず。	殺菌劑, 甘汞の原料。
Hg(NO ₃) ₂	硝酸第二水銀 (Mercuric Nitrate)	水銀を硝酸に溶解す。	水に溶解す。	酸化水銀の原料。

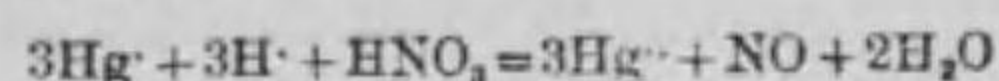
定 義

酸化 (Oxidation) 還元 (Reduction)	陽イオン價を増加するを酸化と稱し, 陽イオンを減ずるを還元と稱す。陰イオン價については此反對なり (廣義)。(狭義のは第 27 頁)。
顔料 (Pigment) 染料 (Dyestuff)	不透明不溶性の色素にして良く物體の地質を覆ひ隠くことを得べきものを顔料といひ, 可溶性の色素にして染色に適するものは染料なり。

9. **問題**
- 1.* 水銀の製法, 性質, 用途如何。 (361 頁)
 - 2.* 酸化水銀の製法, 性質を説明せよ。 (359 頁)
 - 3.* 水銀の鹽化物の名稱, 分子式, 用途を問ふ。 (360 頁)
 4. 昇汞と甘汞とは其成分元素を等しくするに一は猛毒にして, 一は内服し得る理由, 及び昇汞の解毒法を述べよ。 (360 頁)
 5. 第一水銀イオンを酸化すれば第二水銀イオンを生ずることをイオン方程式にて示せ。

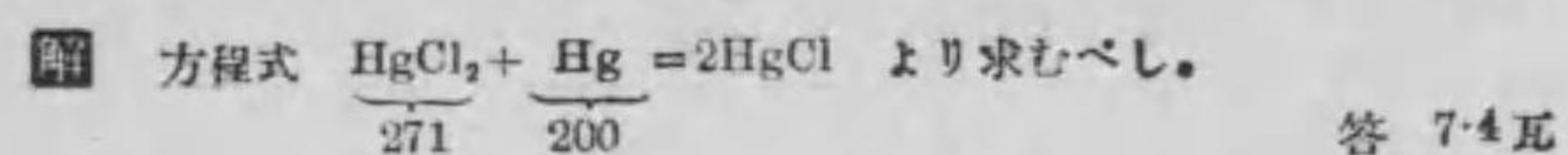


両邊より反應せざる物質を消去すれば、



即ち Hg' は H' より電氣を奪ひて Hg' となり、H は HNO₃ に酸化せられて H₂O となる。

6. 昇汞 10 瓦を甘汞に變ずるに幾瓦の水銀を要するか。



7. 2000 倍に稀釋したる昇汞水 5 立を作るには幾瓦の昇汞を要するか。又これだけの昇汞は幾瓦の水銀を含むか。

解 此昇汞水は其 2000 瓦中に昇汞 1 瓦を含むべきが故に、5 立即ち 5000 瓦中には 2.5 瓦を含み、其水銀の量は

$$2.5 \text{ 瓦} \times \frac{\text{Hg}}{\text{HgCl}_2} = 2.5 \text{ 瓦} \times \frac{200}{271} = 1.85 \text{ 瓦}$$

答 昇汞 2.5 瓦 水銀 1.85 瓦

8.* 昇汞百分の一モル水溶液 50 c.c. 中に含まるる鹽素の重量を求む。

解 昇汞 1 モル HgCl₂ 中鹽素 Cl₂=71 瓦を含むにより與へられたる溶液中にあ
る鹽素は

$$71 \text{ 瓦} \times \frac{1}{100} \times \frac{50}{1000} = 0.0355 \text{ 瓦} \quad \text{答} \quad 0.0355 \text{ 瓦}$$

9. 昇汞は鹽素と水銀との化合物にして、其分子量 271 なることより其分子式を作れ。

解 求むる分子式を Hg_xCl_y とせば Hg=200, Cl=35.5 より次の式を得。
$$200x + 35.5y = 271$$

x, y は整数なるべきにより x=1 とせば y=2 となる。 答 HgCl₂

10. 辰砂 20 瓦より得らるる水銀の量を求む。 答 17.2 瓦

11.* 50.4 瓦の酸化水銀を熱して得べき酸素の體積は幾立なるかを算出せよ。 答 261 立

12. 水銀 100 瓦を硫黄の 20 瓦と共に熱するとき生ずる硫化水銀の量を求む。 答 116 瓦

第三節 銅

1. **銅の物理的性質** 【Cu】⁽¹⁾ (性状)銅は稍多量に遊離して産出するに由り、金、銀と共に古くより知られたる金属にして、新に磨きたる表面は他の金属に見ざる特異の帶赤黄色を呈するも、久しからずして暗色の酸化物の薄層に被はれて通常見る所の銅色に變ず。銅の實用に供せらるる主要なる性質は

- (1) 展延性に富み、且強靱にして、器械的操作に適すること。
- (2) 電氣の極めて良好なる導體なること(電導性は鐵より⁽²⁾は 6 倍程大なり)。
- (3) 融解し難く(融點 1050°)、且化學的耐性に富むこと。
- (4) 重要なる諸性質を有する合金を造ること。⁽³⁾

〔用途〕銅はロールに掛け板に展べて建築材料となし、針金に引き延ばして電氣工業に用ひ、鎚撃により銅器或は銅箔を造り、又多量に合金に變ぜしむ。⁽⁴⁾

⁽¹⁾ 銅は太古より知られ銅器時代は石器時代に次ぎて來れり。古の化學は之に早(金星)の符號を與へたり。

⁽²⁾ 産銅額の二分の一は眞鍮を製し、四分の一は銅線となし、残り四分の一は器具を製するに用ふ。

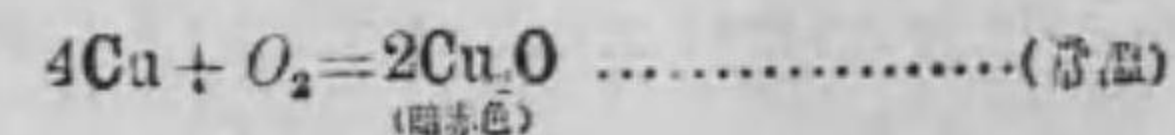
⁽³⁾ 融解せる銅は凝固に際し多少體積の收縮を伴ふが故に鑄造に適せず。依つて銅器は専ら鎚撃によりて製するなり。銅はかかる器械的操作を経る毎に著しく硬度を増加して脆弱に變ずれども、之を微赤熱に至らしむれば再び展延性を回復するを得。

(合金)銅は諸金屬中最も多様な合金を生ず。其主なるもの次の如し。

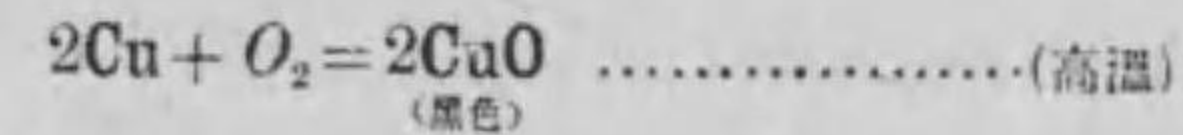
名 稱	組 成	特 性	用 途
黄銅 (真 鍍)	銅 2, 亜鉛 1.	美なる黄色を呈し, 強靱にして, 展延性に富み, 且鑄造に適す。	諸器具の製作, 建築用。
青銅 (唐 金)	銅 4, 錫 1.	赤褐色にして, 硬く, 鑄造に適す。	器具, 裝飾品, 銅像の製造。
白銅	銅 3, ニッケル 1.	白色にして硬し。	貨幣を製す。
赤銅	銅 95, 銀 4, 金 1.	赤色なれども, 其表面を硫化して黒變せしめたるものは色雅なり。	裝飾用。
四分一	銅 3, 銀 1.	銀色を帯び, 耐性あり。	裝飾用。
洋銀	銅 2, ニッケル 1, 亜鉛 1.	銀色を帯び, 質硬し。	裝飾用。
アルミ銅	銅 9, アルミニウム 1.	黄金色を帯び, 強靱にして, 展延性に富む。	裝飾品を作る。
含磷青銅	銅 9, 錫 1, 磷少量	強靱にして, 質頗る堅し。	機械の製作。
含珪素青銅	銅 9, 錫 1, 珪素少量	電導性に富む。	電話線。

2. 銅の化學的性質 《原子價》銅は 1 價及び 2 價の二種の化合物を造る。而して二價なる第二化合物の安定なること水銀に同じ。

(酸素) 銅を空氣中に放置するときは, 表面に酸化第一銅 (Cu₂O) の暗色の薄層を生じ,

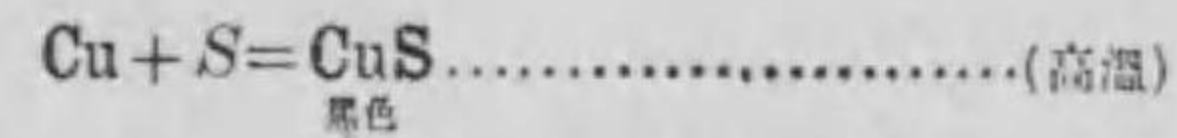


強熱するときは, 速かに酸化第二銅 (CuO) を生じて黑色を呈す。

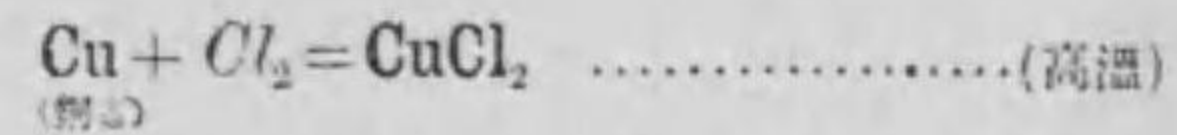


又濕りたる空氣中に於て久しきを経るときは, 俗に綠青と稱する鹽基性炭酸銅 [CuCO₃·Cu(OH)₂] を生成す。

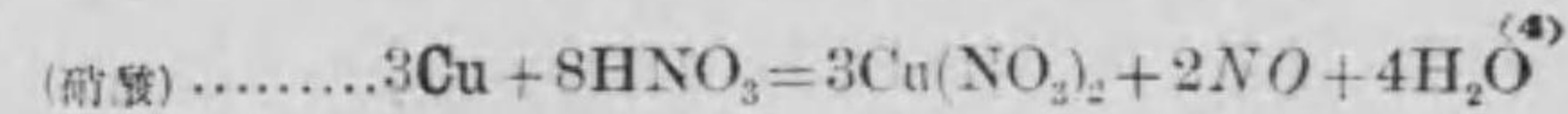
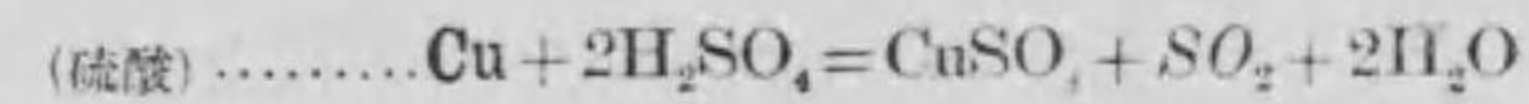
(硫黄, 鹽素) 銅は硫黄の蒸氣内に於て, 烈しく燃焼して黑色の硫化銅に變じ (第 176 頁),



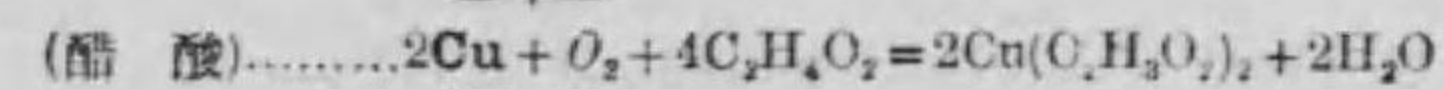
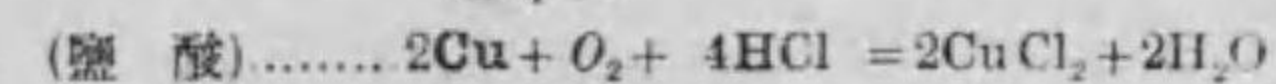
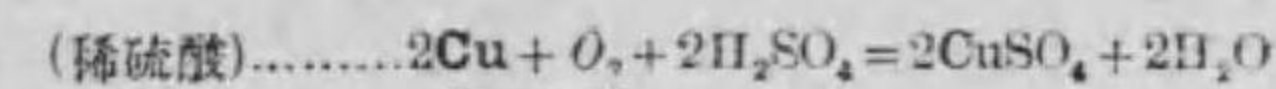
鹽素内に於て亦燃焼して鹽化第二銅を生ず (第 141 頁)。



(酸) 銅の水素イオンに對する反應は全く上に説きたる銀, 水銀に同じ。即ち銅は鹽酸或は稀硫酸に溶解せざれども, 硝酸若しくは熱したる濃硫酸に溶解して銅鹽を生ず。



銅は又空氣の接觸の自由なるに於ては鹽酸, 稀硫酸, 醋酸の如き酸化作用を呈せざる酸類にも溶解す。之れ銅が先づ空氣中の酸素により酸化せられて酸に可溶性の酸化銅を生ずるに由る。



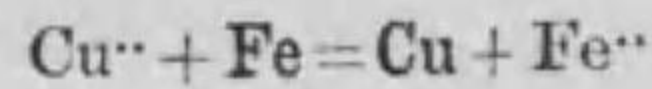
銅の食器に酢(醋酸)を容るとき有毒なる銅化合物を生ずる虞あるは上の反應に基くなり。



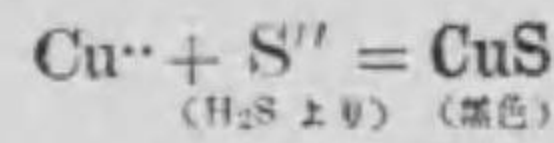
3. 銅イオン $[Cu^{2+}]$ $[Cu^{+}]$ は稀なり 銅イオンは

(1) 青色にして (着色圖参照), 烈しき毒性を有し, 強力なる殺菌作用を呈す。之に

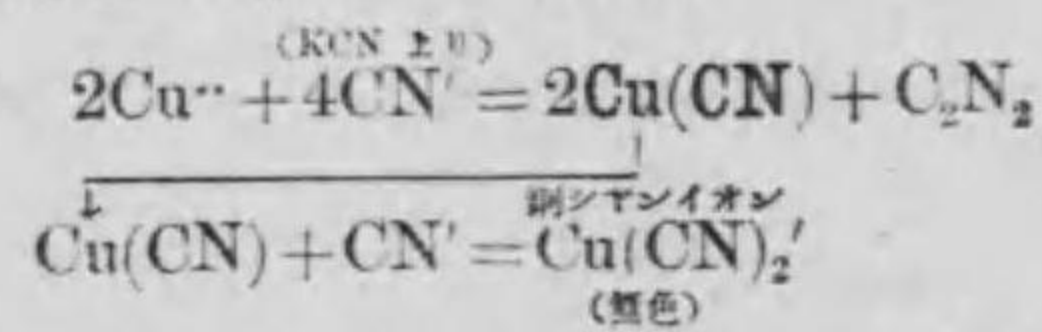
(2) 鐵片を浸すときは還元せられて金属銅を析出し,



(3) 硫化水素を通ずれば黑色の硫化銅を沈澱し,



(4) シアン化カリウムの過量に逢ひ銅シアンと稱する無色の錯イオンとなり,



(5) アムモニア水に逢ひ深青色の錯イオン $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ を含むを生ず。

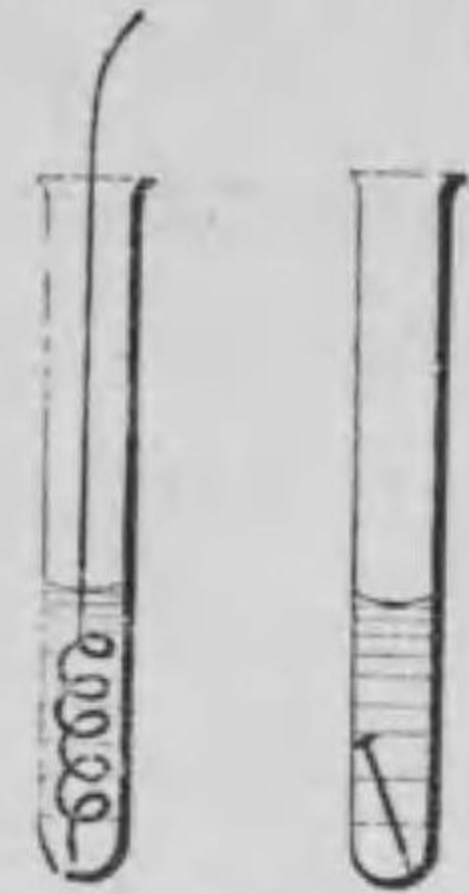
是等の諸反應は何れも銅鹽の檢出に利用せらるる處なり。

4. 銅の酸化物 $[Cu_2O]$ $[CuO]$ 酸化第一銅 $[Cu_2O]$ は

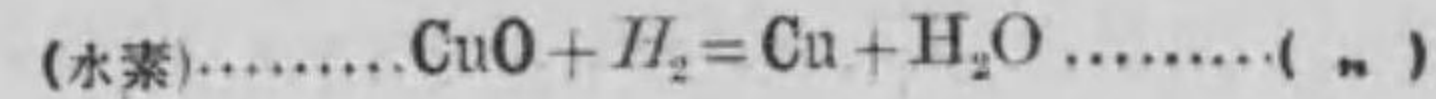
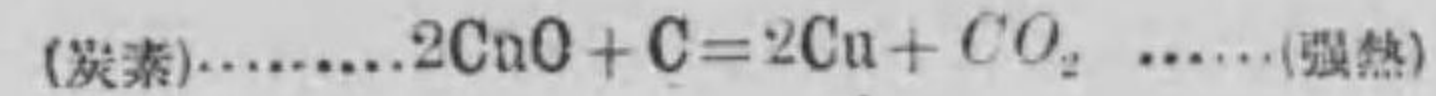
褐赤色の粉末にして, 銅の比較的低温に於ける酸化によりて生じ, 又天然に赤銅礦となりて産出す。

酸化第二銅 $[CuO]$ は銅の赤熱に於ける酸化生成物にして, 黑色の脆き塊状或は粉末状をなし, 炭素若しくは水素と共に熱すれば容易に還元して銅を析出す。

(5) 銅は水銀よりイオン化し易きに由り水銀イオンを還元し銅線の表面に水銀の附着するを見る。 $2Hg^{+} + Cu = 2Hg + Cu^{2+}$



第116圖—
(左) 硝酸水銀溶液に銅線を浸す。(5)
(右) 硫酸銅溶液に鐵釘を浸す。

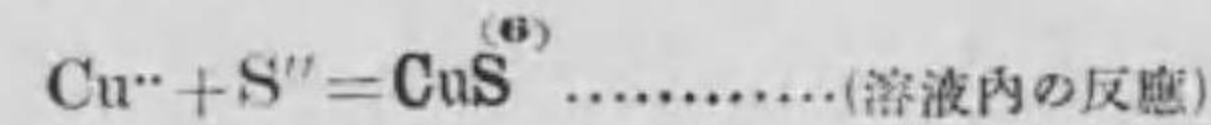


此反應に基き酸化銅は屢々有機物中の炭素及び水素を酸化するための酸化剤として用ひらる。

5. 銅の硫化物 $[Cu_2S]$ $[CuS]$ 硫化第一銅 $[Cu_2S]$ は

天然に於ては硫銅礦と呼ばれる淡黑色柱状結晶の鑛石として産出し, 硫化鐵 (Fe_2S_3) と化合して産するものは黄銅礦 $(Cu_2S \cdot Fe_2S_3)$ 即ち $CuFeS_2$ と稱する黄色の光輝ある結晶をなす。此二物質は銅の主要なる原料なり。

硫化第二銅 $[CuS]$ は銅と硫黄, 或は銅イオンと硫黄イオンとの化合によりて生ずる黑色不溶性の物質なり。

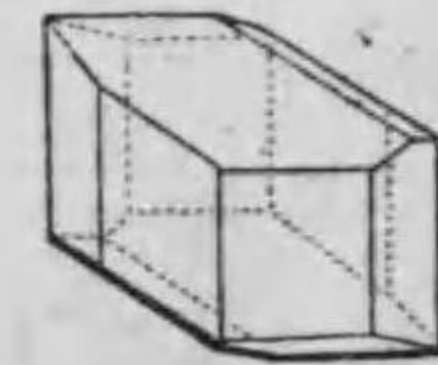
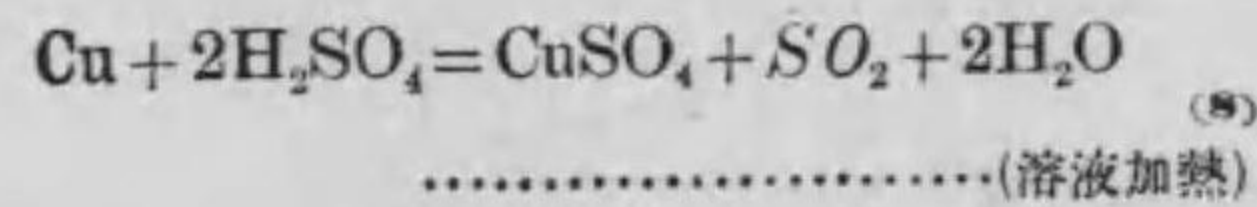


6. 硫酸銅 $[CuSO_4 \cdot 5H_2O]$ (製法) 硫酸銅は硫銅礦を空氣

中に於て徐々に焼き, 其酸化生成物を水を以て浸出して多量に工業的に製し,



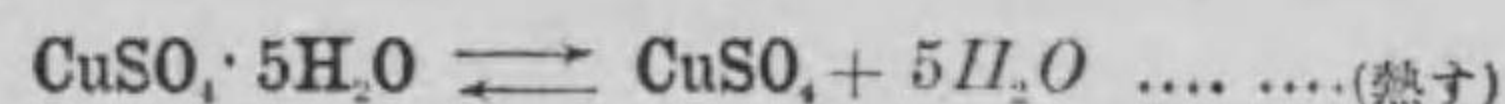
實驗室に於ては銅を濃硫酸に溶かして製す。



(性質) 溶液より析出せる硫酸銅は5水鹽の青 第117圖—硫酸銅の結晶 (青色)

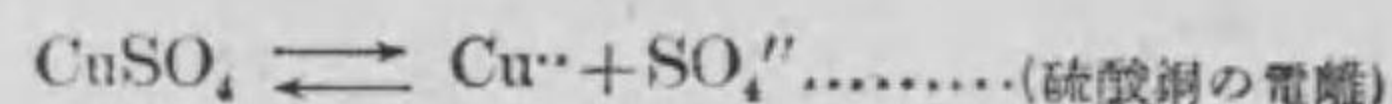
(6) $CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4$
(7) 硫酸第二銅を單に硫酸銅といふ。
(8) 此反應は無水亞硫酸を製する目的に用ひらる (183頁)。

色稜柱状の結晶をなし、俗に膽礬⁽⁹⁾と稱せらる(青色固)。之を熱すれば^(200°以上)結晶水を放出して、白色の粉末となる。此物を無水硫酸銅と名づく。

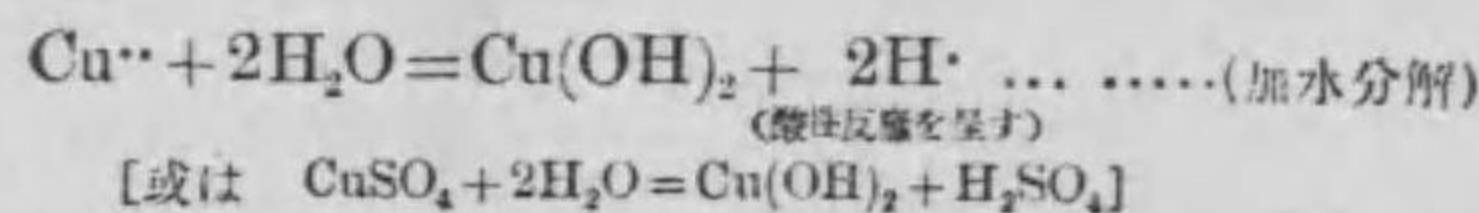


かく含水の有色結晶は概ね結晶水を失ふときは其結晶形を崩壊するのみならず、且其特殊の色をも失ふものなり⁽¹⁰⁾。無水硫酸銅は強き吸濕性を有するがため、屢々アルコール中の水分を吸収せしむるに應用せらる。

結晶硫酸銅はよく水に溶解し^(溶解度は10°の時35, 100°の時200)て、青色の銅イオンを生じ、

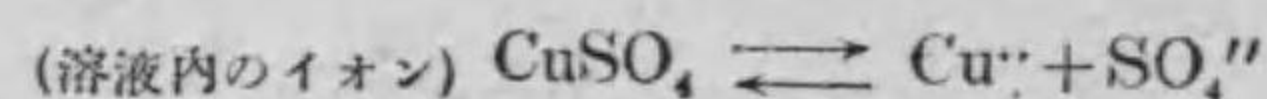


同時に僅かに加水分解して酸性を呈す。



【用途】硫酸銅は銅化合物中最も有用なるものにして、電池、電鍍用、顔料の製造、木材の防腐用に供し、又催吐劑、腐蝕殺菌劑としての醫藥たり。

7. 電 鍍 硫酸銅の溶液を銅を電極として電解するとき、陽極の銅は溶解し、陰極に銅を析出す。

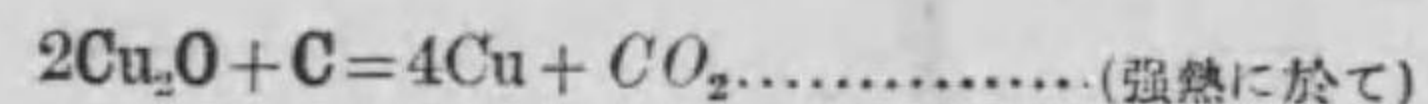


9) 礬とは或硫酸鹽の總稱なり。

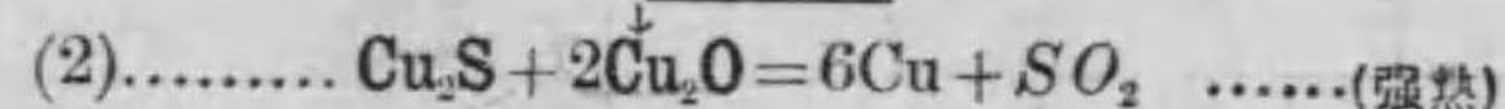
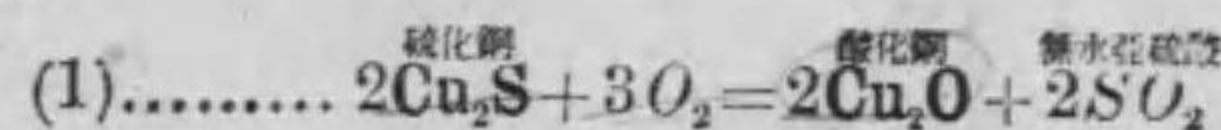
10) コバルトの酸化物は結晶水を失ひて却て青色となる。

故に陰極に電導性物質に書畫を刻せる型を用ふれば其表面に緻密なる銅の層を生ずべく、長時間の後相當の厚さを有するに至りて之を型より剝離するときは、型と凹凸相反せる書畫を表はせる印刷用銅版を得べし。之れ恰も電流に由り低温度に於て銅版を鑄造するに異ならざるが故に、此方法を電鑄法と稱す。電鑄用の型には石墨を布けるグッタベルカ又は低温にて融解する合金^(第420頁ウツド金)を以てし、先づ木板に所要の書畫を刻み、此上に前者を壓しつくるか或は後者を熔かし込みて書畫を移し取り、而して電鑄終りたる後には熱して之を軟化し又は融解して銅版より除き去るなり⁽¹¹⁾。

8. 銅の冶金 自然銅は其量多からず⁽¹²⁾。銅の鑛石中主要なるは黄銅鑛(Cu₂S · Fe₂S₃)、硫銅鑛(Cu₂S)、赤銅鑛(Cu₂O)にして、赤銅鑛よりは之をコークスと共に熱して容易に銅を得べく、



硫銅鑛は先づ之に空氣を通じて焼き、次に空氣を絶ちて強熱するときは、最初に生成せる酸化銅は未だ變化せざる硫化銅に作用して銅を遊離す。



黄銅鑛(Cu₂S · Fe₂S₃)より銅を製するには、先づ鑛石を煨焼して鐵を酸化せしめ、之を無水珪酸[SiO₂(砂)]と共に熔融し易き珪酸鐵

(11) 本書挿圖の原版は何れも電鑄によりて造りたるものなり。又銅鑄を行はんにハ Cu²⁺ の濃度小なる KCu(CN)₂ の溶液を用ふるを可とす。

(12) 銅は自然銅、リウラル、埃國等より産し、銅鑛は北米、智利、漆洲、足尾、別子より産す。