

第三十八章

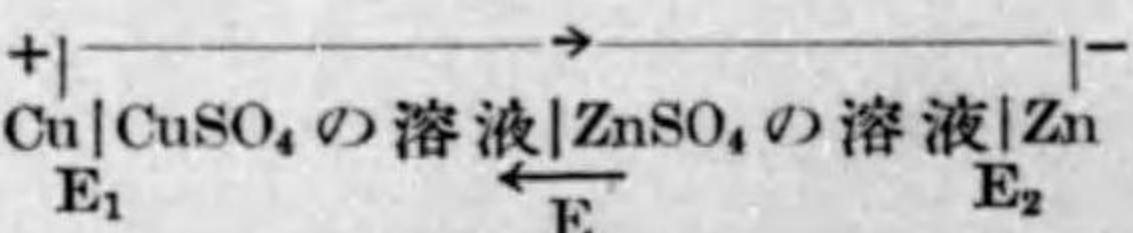
電池 分解電圧 分極 過電圧

1. 電池の電動力 (Electromotive force, elektromotorische Kraft (*f*))

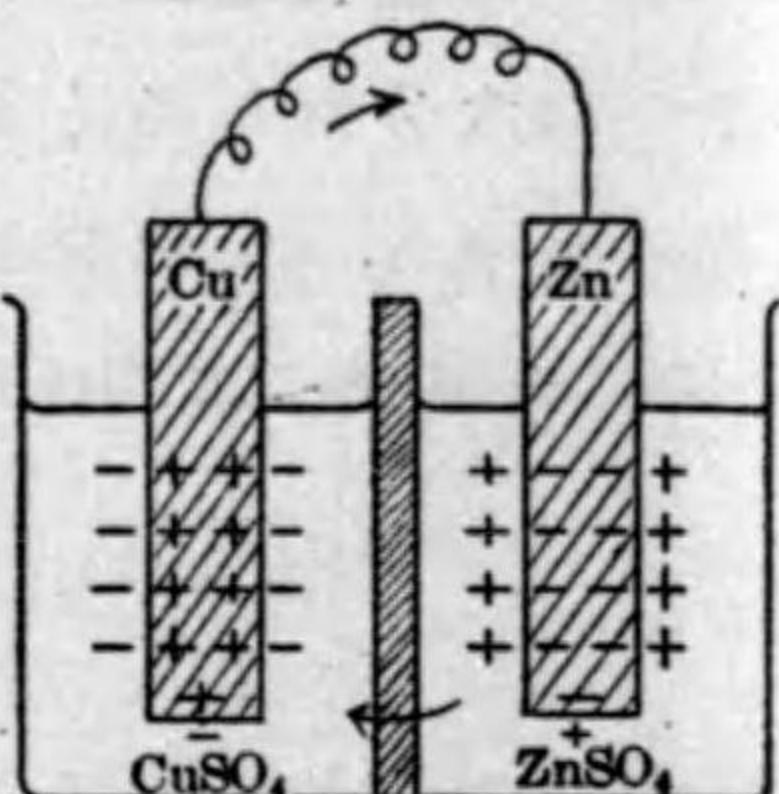
第二十九章II(289頁)に於て金屬又は非金屬元素とそのイオン間の電位差即ち極電位差に就て述べた。本章に於てはこれ等の極の組合せから成る電池の電動力に就て述べる。本章の學修には第二十九章IIをよく理解して置く必要がある。

電池の實例としてダニエル電池 (Daniell cell, Daniell-Element(*n*)) をと

ると、これは次の如き組合せから出來てゐる(第91圖)。

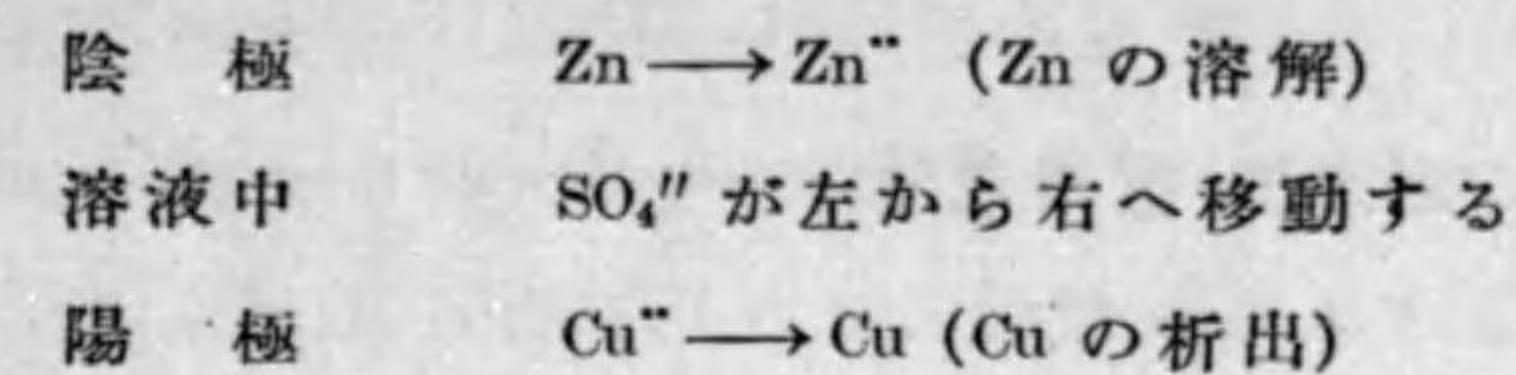


陽電氣の流れる方向を矢で示すと電池内では Zn から Cu の方向に流れ、電池外では Cu から Zn の方向へ流れる。從て Cu は電池の陽極で Zn はその陰極である。この電池の電動力は Cu と Cu⁺ 間の電位差 E_1 及び Zn と Zn⁺ 間の電位差 E_2 で定まる。その外に ZnSO₄ の溶液と CuSO₄ の溶液との接觸點で微小の電位差を生ずるがこれは目下考へないこととする。電池内

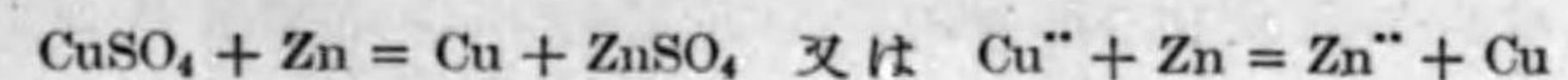


第 91 圖
ダニエル電池

で陽電氣の移動は次の反應による。



故に全體の電池反應としては 2F の電氣に就て



今各イオンの濃度を $[\text{Cu}^{+}]$, $[\text{Zn}^{+}]$ で示すと、銅極の電位差 E_1 及び亜鉛極の電位差 E_2 は夫々次式で與へられる(292頁参照)。

$$\begin{aligned} E_1 &= E^0 + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Cu}^{+}] = 0.34 + \frac{0.0002T}{2} \log[\text{Cu}^{+}] \\ &= 0.34 + 0.0001, T \log[\text{Cu}^{+}] \end{aligned}$$

$$E_2 = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Zn}^{+}] = -0.76 + 0.0001, T \log[\text{Zn}^{+}]$$

極電位差の符號のとり方の規約(293頁)を考へると、この場合に全電池の電動力 E は $E_1 - E_2$ で與へられる。

$$\begin{aligned} E &= E_1 - E_2 = 0.34 + 0.76 + 0.0001, T \log[\text{Cu}^{+}]/[\text{Zn}^{+}] \\ &= 1.10 + 0.0001, T \log[\text{Cu}^{+}]/[\text{Zn}^{+}] \end{aligned}$$

この式から明かに如くダニエル電池の電動力は $[\text{Zn}^{+}]$ が増加し $[\text{Cu}^{+}]$ が減少すると小となり、逆に $[\text{Cu}^{+}]$ が増加し $[\text{Zn}^{+}]$ が減少すると大となる。

この場合に注意すべきことは、各電極の極電位差 E_1 及び E_2 は既に述べた如く標準水素電極に基いて決定された規約的の値であるが、これ等の組合せて得た電池の電動力 E は常に絶對的の値であることがある。この電動力は上式の化學反應に相

當するものである。このことは總ての電池の場合に適用出来る。

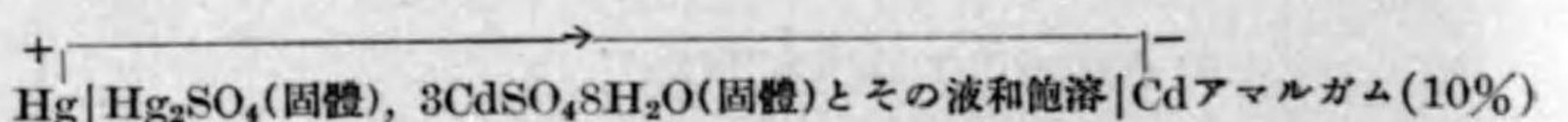
2. 電動力の測定法、標準電池(Standard cell, Normalelement(n))

多くの電池はダニエル電池と同様にその電動力は時とともに少し変化する(例へば $ZnSO_4$ 溶液と $CuSO_4$ 溶液との擴散混合等により)。かやうな缺點がなくその電動力を長く一定に維持し且溫度の變化による影響も少い

電池を標準電池と稱する。

現在用ひられてゐるものは

下記のカドミウム標準電池¹⁾である。その電動力は $20^{\circ}C$ で 1.0183 ボルトである(第92圖)。



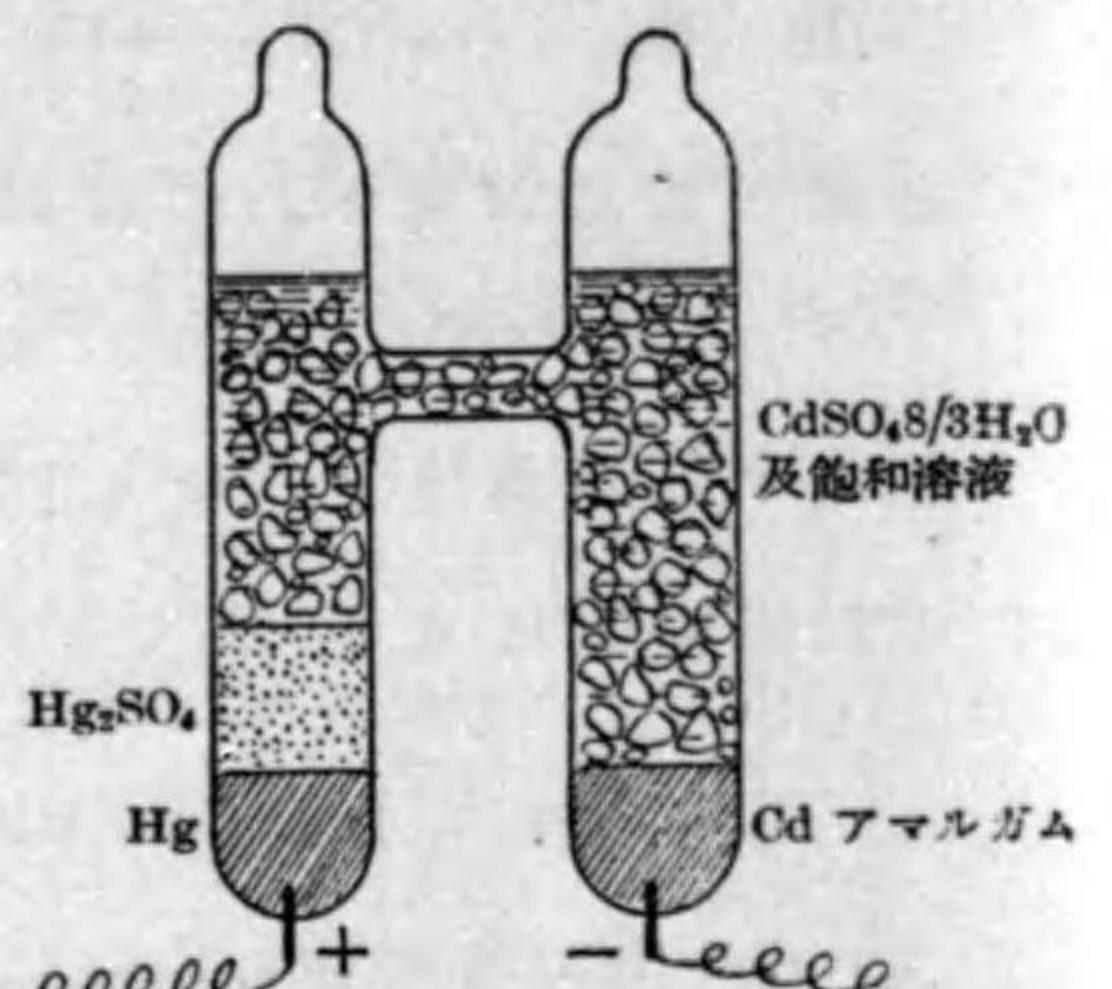
標準電池の電動力(ボルト)と溫度との關係は次式で示される

$$E_t = 1.0183 - 0.0000406(t - 20)$$

この電池内の化學反應は稍複雑である。

一般に電池の電動力を測定するには單にその兩極間にボルトメーターを挿入して測るのが普通であるが、これでは少しく

¹⁾ ウエ斯顿標準電池(Weston standard cell)ともいふ。



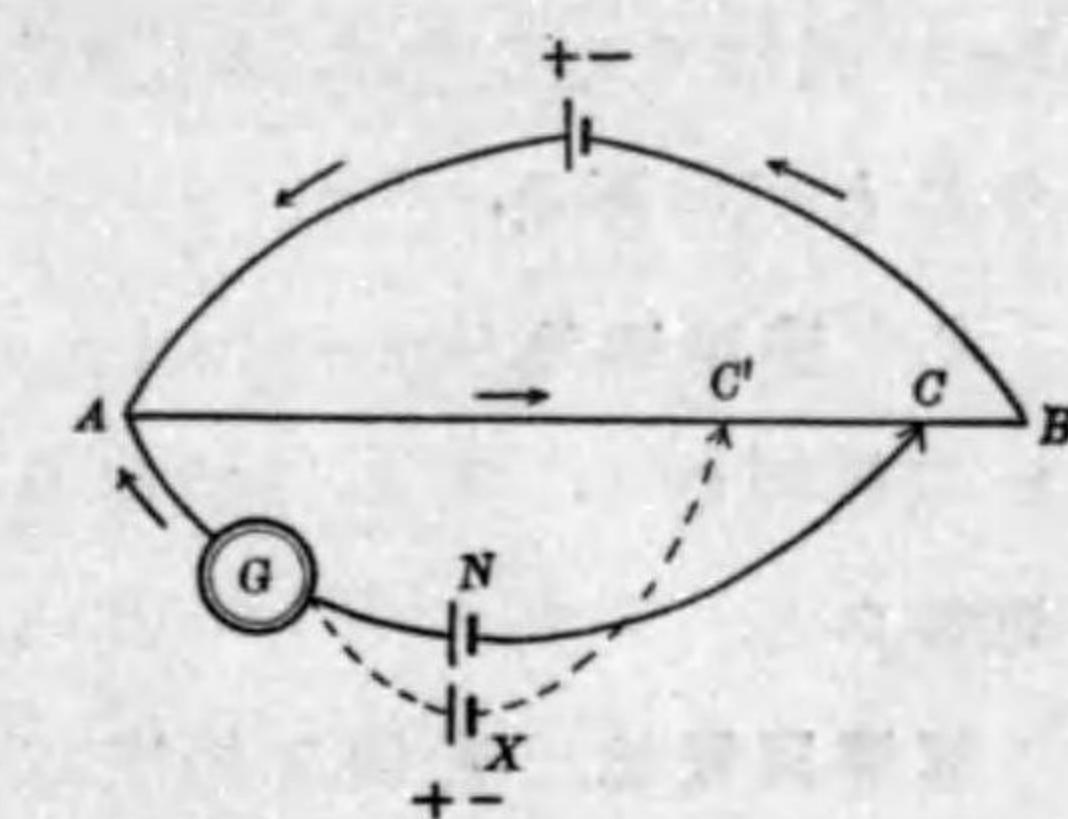
第92圖
カドミウム標準電池

2. 電動力の測定法

電流が流れるから眞の電動力を精確に測ることは出来ない。

次の如き償殺法(Compensation method, Kompensationsmethode(f))によると流れる電流は極めて小(10^{-9} アムペアの如き)で眞の電動力を精確に測り得る。²⁾ この方法の原理は次の如くである。

第93圖に於て AB は尺度を附した抵抗の一様な針金でその兩端は鉛蓄電池の兩極に繋がる。G は銳敏なガルヴァノメーター、N は標準電池でこれを G と圖の如く直列に連結する。連結線の先端 C は AB 線上を任意に滑動し得る。今接觸點を動かして G に少しも電流の通らないやうに加減する。この



第93圖
償殺法による電動力測定法原理

時の接觸點の位置を C とすると標準電池 N の電動力 E_N と蓄電池の電動力 E_B との比は次の如く與へられる。³⁾

$$E_N : E_B = AC : AB$$

從て

$$E_B = E_N \frac{AB}{AC} \quad (1)$$

次に標準電池 N の代りに電動力を測らんとする電池 X を同様に連結し(點線)再び接觸點を加減して G に電流の流れない位置を定める。この點を C' とすると X 電池の電動力 E_X は

¹⁾ 償却法ともいふ。

²⁾ 銳敏なガルヴァノメーターを用ひる。

³⁾ 物理電氣の部を参考せよ。

$$E_x : E_B = AC' : AB$$

$$E_x = E_B \frac{AC'}{AB} \quad (2)$$

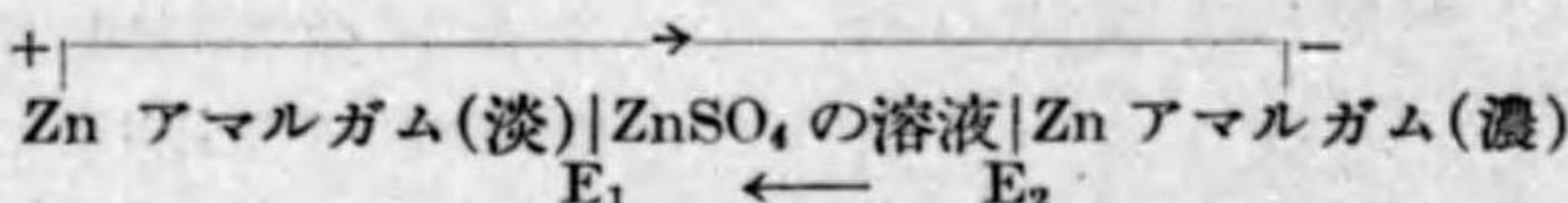
故に(1)(2)の間で E_B を消去して E_x は

$$E_x = E_N \frac{AC'}{AC}$$

E_N は既知であるから AC, AC' の長さを尺度で読めば E_x を知ることが出来る。

3. 濃淡電池 (Concentration cell, Konzentrationskette(f)). これには二種類ある。その一は極の濃淡電池で他はイオンの濃淡電池である。

極濃淡電池 實例を掲げると



濃い亜鉛アマルガム中の Zn の濃度を C_2 とし淡い亜鉛アマルガム中のそれを C_1 とすると、この電池の電動力 E は次式で計算される(292頁)。

$$E_1 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{zn^{\bullet\bullet}}}{P_1}, \quad E_2 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{zn^{\bullet\bullet}}}{P_2}$$

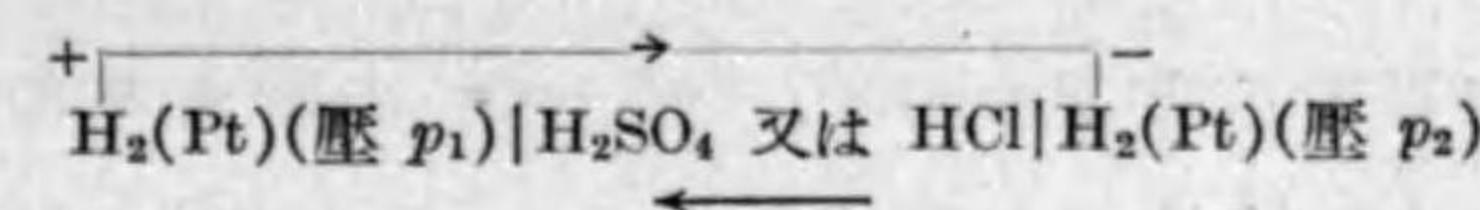
$p_{zn^{\bullet\bullet}}$ は Zn^{2+} の滲透圧, P_1, P_2 はアマルガム中の Zn の電離溶壓である。然るときは P_1, P_2 は夫々の濃度 C_1, C_2 に比例するから電池の電動力 E は

$$E = E_1 - E_2 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_2}{C_1} \quad (C_2 > C_1)$$

電池反応は濃アマルガムから Zn が溶け、稀薄アマルガムへ亜鉛は析出し、溶液の濃度には少しも變化がない、即ち $2F$ の電流

に就て $1g$ 原子の Zn が濃アマルガムから稀薄アマルガムへ移るのである。 $C_1 = C_2$ の時には上式より $E = 0$ で勿論電池は電動力を示さない。

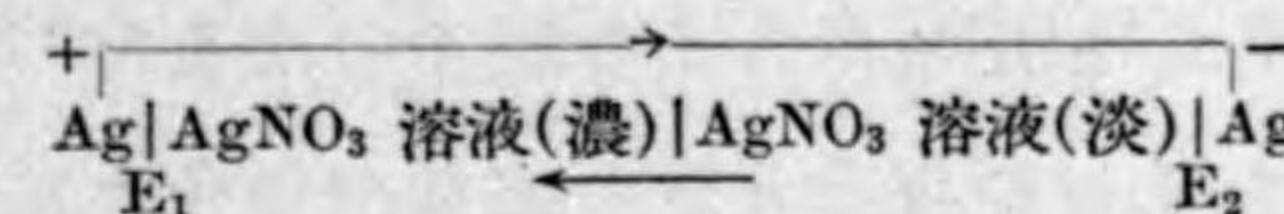
氣體電極の壓力の異なる場合にも極濃淡電池が成立する。例へば水素極の濃淡電池は



水素の壓に就て $p_2 > p_1$ とすると矢の如く電流は流れ、その電動力 E は上記と同様に次式で示される。

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

イオンの濃淡電池 例として Ag^+ の濃淡電池をとる。



即ちこの電池は濃度の異つた同一鹽の溶液に同じ金属を接したものである。濃溶液中の Ag^+ の濃度を C_1 とし、淡い溶液中のそれを C_2 とする即ち $C_1 > C_2$ 、然るときは夫々の極電位差は

$$E_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{p_1}{P_{Ag}}, \quad E_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{p_2}{P_{Ag}}$$

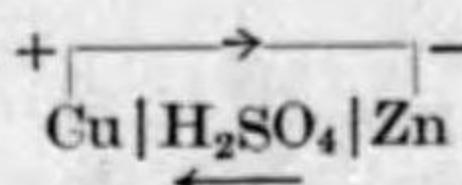
p_1, p_2 は濃淡兩溶液に於る Ag^+ の滲透圧、 P_{Ag} は Ag の電離溶壓である。電池の電動力 E は前記と同様にして

$$E = E_1 - E_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2} \quad (C_1 > C_2)$$

この場合には電流の通過により Ag は稀薄溶液中に溶け濃溶液から析出し、兩溶液は次第に濃度が等しくなる。 $C_1 = C_2$ と

なれば $E = 0$ で電池は働くなくなる。

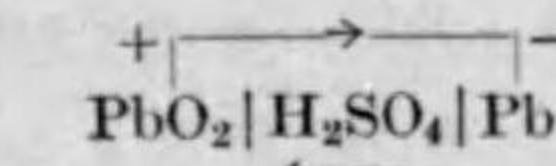
4. 可逆電池と不可逆電池¹⁾ 以上取扱つた電池では電池自らが作用し電流が流れて化學變化が行はれる。次に外から逆の方向に電圧を働かせて電流を流すと前と逆の化學變化が行はれて電池は元の状態に還り得る。例へばダニエル電池では電池が作用すると $Zn \rightarrow Zn^{+}$, $Cu^{+} \rightarrow Cu$ の変化が起り逆に銅から亜鉛の方へ溶液中を電流を流すと $Cu \rightarrow Cu^{+}$, $Zn^{+} \rightarrow Zn$ の変化が起つて元の状態に戻る。かかる種類の電池を可逆電池といふ。之に反してヴォルタ(Volta)電池の如きものでは電池



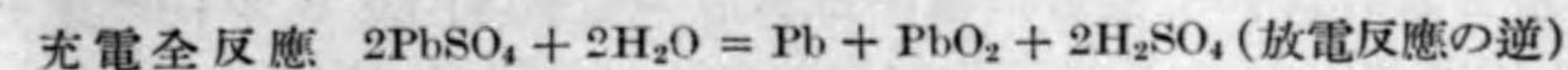
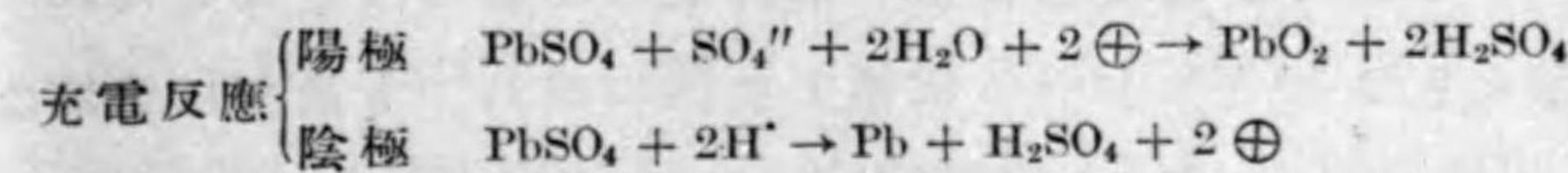
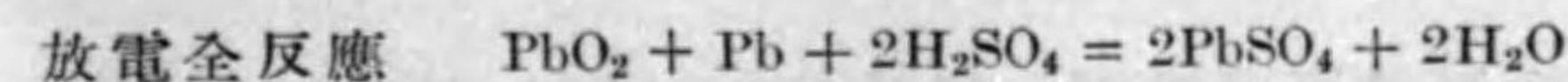
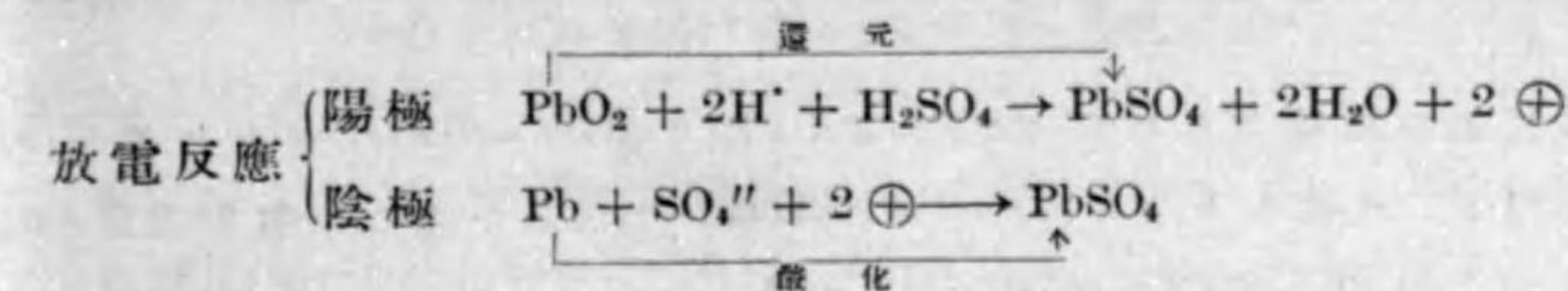
反応は $Zn \rightarrow Zn^{+}$, $2H^{+} \rightarrow H_2$ で逆に電圧を加へて電流を通すと $Cu \rightarrow Cu^{+}$, $2H^{+} \rightarrow H_2$ となるから元の状態には復帰しない。即ち電池が作用した放電の場合と逆の充電の場合とは反応が異つてゐる(可逆でない)。かかる電池を不可逆電池といふ。蓄電池として用ひられるものは可逆性の電池でなければならぬ。

5. 鉛蓄電池 (Lead accumulator, Bleiakkumulator(n)) 鉛蓄電池は最も廣く用ひられる蓄電池で一種の可逆電池である。充電により電氣エネルギーを化學エネルギーとして蓄へ、次にその化學エネルギーを消費して放電電流を得るわけである。構造は陰極の鉛板と陽極の二酸化鉛板(PbO_2)とを稀硫酸中に浸したもので、その電動力は約2ボルトである。

¹⁾ 可逆電池 (Reversible cell, umkehrbare Kette(f)), 不可逆電池 (Irreversible cell, nichtumkehrbare Kette(f))

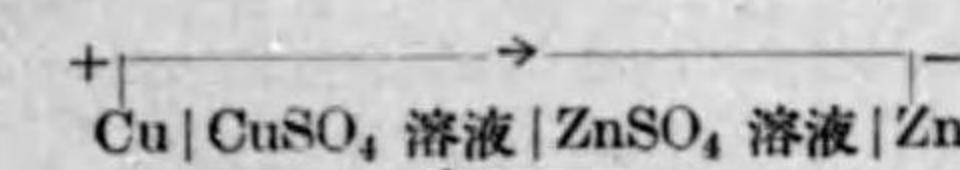


鉛蓄電池の化學變化は次の如くである。



6. 可逆電池による化學反応の親和力の決定 化學反応の親和力は反応に伴ふ遊離エネルギーの減少又は得られる最大有用仕事量で測られることを述べた(199頁)。これを實驗的に決定するには種々の方法があるが可逆電池を利用する方法は最も精確なものである。次にその一例に就て説明する。

硫酸銅の溶液に亜鉛を入れると銅を沈澱して硫酸亜鉛の溶液を生ずる。この反応は自然に起るから遊離エネルギーの減少を伴ふものなること明かである。然しひーカー中で行つた場合には單にエネルギーとしては熱を発生するだけで、この遊離エネルギーの減少を有用な仕事として得ることは出来ない。今この反応を前述せる如くダニエル電池として行はせると(可逆的方法で行はせたことになる)電氣エネルギーとしてこの遊離エネルギーの減少を利用し得るのである。

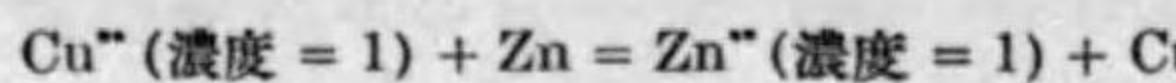


この電池の電動力 E は(387頁)。

$$\cdot E = 1.10 + 0.0001, T \log[Cu^{+}]/[Zn^{+}]$$

この電動力に於て $2F$ の電流が通ると考へると $2EF$ ボルト・クーロンの電氣エネルギーが得られこれが最大有用仕事量であつて

CuSO_4 (イオン濃度 $[\text{Cu}^{+}]$) + Zn = ZnSO_4 (イオン濃度 $[\text{Zn}^{+}]$) + Cu
なる反応の遊離エネルギーの減少に相當する。即ちこの反応の親和力を與へる。上式のイオン濃度を 1 と假定すると $[\text{Zn}^{+}] = [\text{Cu}^{+}] = 1$,



なる反応の親和力として $2E^\circ F = 2 \times 1.10 \times 96500 = 21230$ ボルト・クーロンを得る。1 ボルト・ファラデー = 23074 cal. であるからこの親和力は cal. 単位で $2 \times 1.10 \times 23074 = 50763$ cal. となる。

7. 分極, 分解電圧, 過電圧 稀硫酸に二個の白金板を入れて電解を行ふ場合に加へる電圧を次第に高めても最初は電流は殆ど通らない。然るに電圧がある一定値(約 1.67 ボルト)に達すると急に電流は通り出し各極で水素及び酸素を發生する。これは最初僅かの電解で出來た酸素と水素とが各極に附着して酸素水素電池を生じ、これの電動力が加へた電圧と逆に作用するからである。かくの如く電解の際に兩極に變化を生じるために逆の電動力を生ずることを分極 (Polarisation, Polarisation (f)) と稱する。

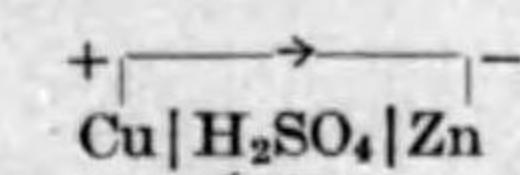
稀硫酸を電解して酸素水素を生ずるには理論上は酸素水素電池の電動力 1.23 ボルトを加へると十分であるが、實際の電解に於ては更に大なる電圧(1.67 ボルト)を必要とする。電解質溶液の電解の際に電解が行はれ始めるに必要な電圧を電解電圧又は分解電圧 (Decomposition voltage, Zersetzungsspannung(f)) と稱する。稀硫酸の白金に於る分解電圧は約 1.67 ボルトである。

上述の如く電解の際電極に於て氣體の發生する場合には理論上の標準極電位差から計算しただけの電圧では電解が行はれないで實際には更に大い電圧を要する。この電圧の理論値

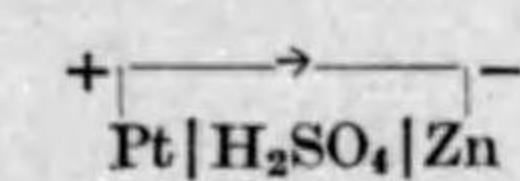
以上の超過量を過電圧 (Over voltage, Überspannung(f)) と稱する。過電圧は勿論發生する氣體の種類、電極の種類により異なる。次表は一規定の硫酸を種々の金属を陰極として用ひて水素を發生させる場合の過電圧を示す。

金 屬	Pt(平滑)	Ag	Ni	Cu	Sn	Pb	Zn	Hg
過電圧(ボルト)	0.09	0.15	0.21	0.23	0.53	0.64	0.70	0.78

純粹の亜鉛を硫酸中に入れても水素は發生し難い、これ Zn に於る水素の過電圧は上表の如く大であるからである。然るに硫酸銅の溶液を少量加へると速かに水素を發生する。これは Zn の上に Cu が析出し次の如き電池を作り水素は過電圧の小さい Cu 表面から放電發生するによる



硫酸銅を加へる代りに水素過電圧の小さい白金板を亜鉛に接觸させてもよい。白金表面から水素は發生する。



例題 1. 稀鹽酸に 1 気圧及び 0.5 気圧の水素電極を入れた電池の電動力は溫度 18°C で幾何なるか。

$\text{H}_2(1 \text{ 気圧}) | \text{稀鹽酸} | \text{H}_2(0.5 \text{ 気圧})$ これは水素極の濃淡電池である、故にその電動力は第 3 節の式 $E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_2}{p_1} = 0.0001 \times 291 \log 1/0.5 = 0.0291 \log 2 = 0.0088$ ボルト。

例題 2. ダニエル電池に於て Zn^{+} の濃度 0.1, Cu^{+} の濃度が 0.01 なると

きはその電動力は 18°C で幾何か。

第1節のダニエル電池の電動力の式 $E = 1.10 + 0.0001T \log \frac{[\text{Cu}^{+}]}{[\text{Zn}^{+}]}$ に於て $[\text{Cu}^{+}] = 0.01$, $[\text{Zn}^{+}] = 0.1$ と置くと $E = 1.10 + 0.0001 \times 291 \log (0.01/0.1) = 1.10 - 0.0291 = 1.071$ ボルト。

第三十九章

第六族及び第七族の重金属及びその化合物

I. 総 説

本章に於て述べる金属は第六族のクロム,モリブデン,タングステン,ウランと第七族のマンガンとで,これ等は特に酸を生ずる性質が著しいので造酸金属と稱する。

第 56 表

	元素名	原子番号	原子量	原子價	融點	比重
第六族	クロム Cr	24	52.01	+2, +3, +6	1765°	7.1
	モリブデン Mo	42	96.0	+2, +3, +4, +5, +6	2500	10.2
	タングステン W	74	184.0	+2, +3, +4, +5, +6	3370	19.1
	ウラン U	92	238.14	+3, +4, +6	~1300	18.7
第七族	マンガン Mn	25	54.93	+2, +3, +4, +6, +7	~1250	7.3

これ等の金属は鐵に類するもので何れも融解點が高い,殊にモリブデン及びタングステンの融解點は諸金属中最高に位する。

一般に低原子價の場合には酸化物の鹽基性が大でその鹽は鐵鹽と類似を示すが,高原子價の場合(+6價, マンガンは +6, +7 価)にはその酸化物は酸性著しく鹽基性は全くない。故に金属は陰イオンを作ること硫黃鹽素に類似する。第六族の Cr, Mo,

W, U に於ては硫酸鹽と同型の M_2RO_4 ($M = 1$ 値の金属, $R = Cr, Mo, W, U$) の如き鹽及び $M_2S_2O_7$ に相當する $M_2RO_4xRO_3$ の如き鹽も出来る。第七族のマンガンも +6 値として M_2MnO_4 を生じ、又 +7 値としては $MClO_4$ と同型の $MMnO_4$ なる鹽を作る。

II. クロム及びその化合物

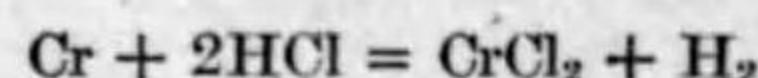
原子番號 = 24, 原子量 = 52.01, 原子價 = +2, +3, +6.

1. クロム (Chromium, Chrom(n)) Cr.

製法 酸化第二クロム Cr_2O_3 をテルミット法でアルミニウム粉と熱して還元すると金属クロムを得る。

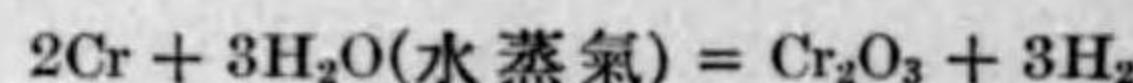


性質 金属クロムは鐵に類するが空氣中では酸化されない。酸には鐵と同じく水素を發して溶解するが濃硝酸には溶解



しない(鐵も同様)。濃硝酸で處理したものは他の酸にも不溶となる、この状態を金属の不働態 (Passive state, Passivität(f)) といふ。不働態の原因は十分明かにされてゐないが、多分不溶性金属酸化物の薄層を生ずるに因るものと考へられる。

クロムは鐵と同様に水蒸氣中で熱すると水素を生ずる。



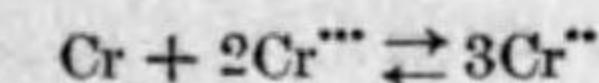
クロムはクロム鋼として不鏽鋼を作り又電熱線のニクロム線 (Nichrome, Nichrom(n)) はニッケルとクロムの合金である。又クロム鍍金にも用ゐられる。

クロムは +2 値として酸化第一クロム $[CrO]$, +3 値として酸

2. 酸化第二クロム

化第二クロム Cr_2O_3 及び +6 値として三酸化クロム CrO_3 なる酸化物及びそれに相當する化合物を生ずる。 CrO は鹽基性、 Cr_2O_3 は鹽基性であるが酸の性もある、 CrO_3 は酸性酸化物で SO_3 に對應する。

クロムはイオン化の場合 Cr^{+3} を生ずる、即ち

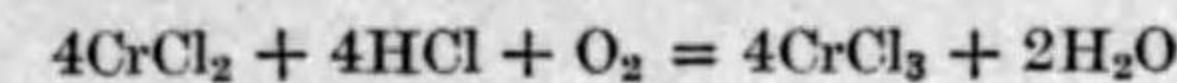


なる平衡は大に右方へ傾いてゐる。+6 値のクロムは陽イオンを生じない、 CrO_4^{2-} 又は $Cr_2O_7^{2-}$ の如き陰イオンを生ずる。

第一クロム化合物 (Chromous compounds, Chromoverbindungen(f))

$Cr = +2$ 値, イオン = Cr^{+2} (青色)

第一クロム化合物は容易に酸化されて第二クロム化合物 (Cr^{+3}) に變ぜんとする傾向が著しい。クロムを鹽酸に溶解して得られる鹽化第一クロムの溶液の如きは空氣中の酸素を吸収して速かに鹽化第二クロムに變化する。

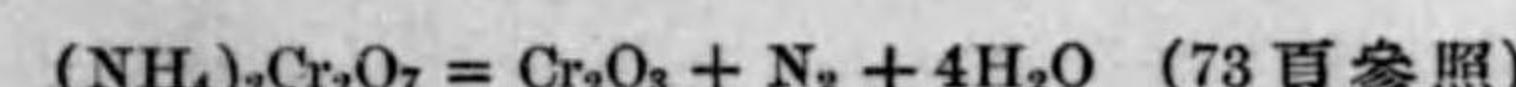
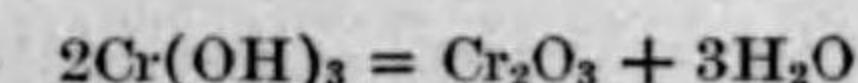


故に第一クロム鹽は有力な還元剤である。

第二クロム化合物 (Chromic compounds, Chromiverbindungen(f))

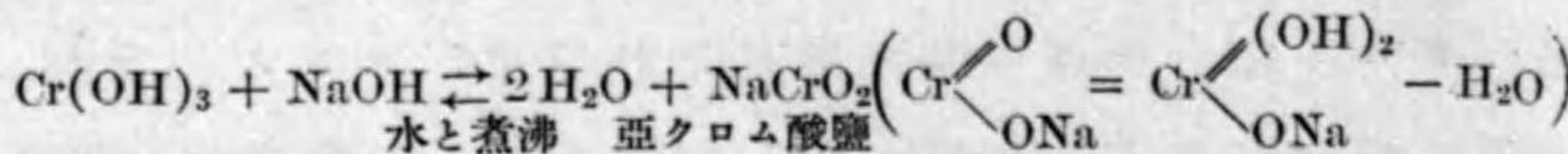
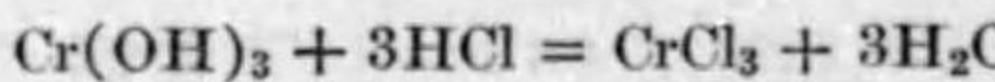
$Cr = +3$ 値, イオン = Cr^{+3} (紫色錯イオン綠色)

2. 酸化第二クロム (Chromic oxide, Chromoxyd(n)) Cr_2O_3 。酸化第二クロムは綠色粉末で顔料として用ゐられる。水酸化第二クロムを熱して脱水するか、又は重クロム酸アムモニウムを熱すると生ずる。



Cr_2O_3 は酸に溶解することは Fe_2O_3 に似てゐるが前者はアルカリ溶液にも可溶である。尤も高温に熱して得た Cr_2O_3 は酸にもアルカリにも溶解し難いかかる現象は一般に酸化物の性質である。 Al_2O_3 , Fe_2O_3 等も強熱したものは酸に中々溶け難い。 Cr_2O_3 は Fe_2O_3 に比して遙かに水素で還元し難い。

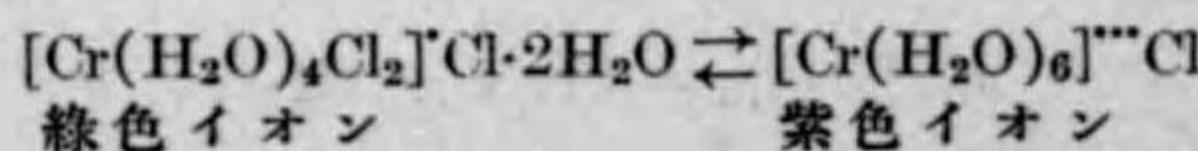
第二クロム鹽 (Cr^{+3}) の溶液にアムモニア又は苛性アルカリを加へると水酸化第二クロム (Chromic hydroxide, Chromihydroxyd (n)) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ の緑色沈澱を生ずる。その式は $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と考へられる。兩性化合物で酸又は苛性アルカリの過剰に溶解する



最後の反応は可逆で水を加へて熱するとアクロム酸鹽 (Chromite, Chromit (n)) は加水分解して再び $\text{Cr}(\text{OH})_3$ を沈澱する。この點 $\text{Al}(\text{OH})_3$ と異なるからこの反応は Cr^{+3} , Al^{+3} の分離に利用される(323頁)。

3. 鹽化第二クロム (Chromic chloride, Chromichlorid (n)) CrCl_3 , 鹽化第二クロムは金属クロムを熱して塩素を作用させると赤紫色の無水物として生ずる (AlCl_3 , FeCl_3 , SnCl_4 の製法と同様)。又 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ の塩酸溶液から緑色の結晶 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が得られる。

鈍化第二クロムの水溶液には緑色及び紫色の二種類あり、水溶液で次の平衡が成立する。

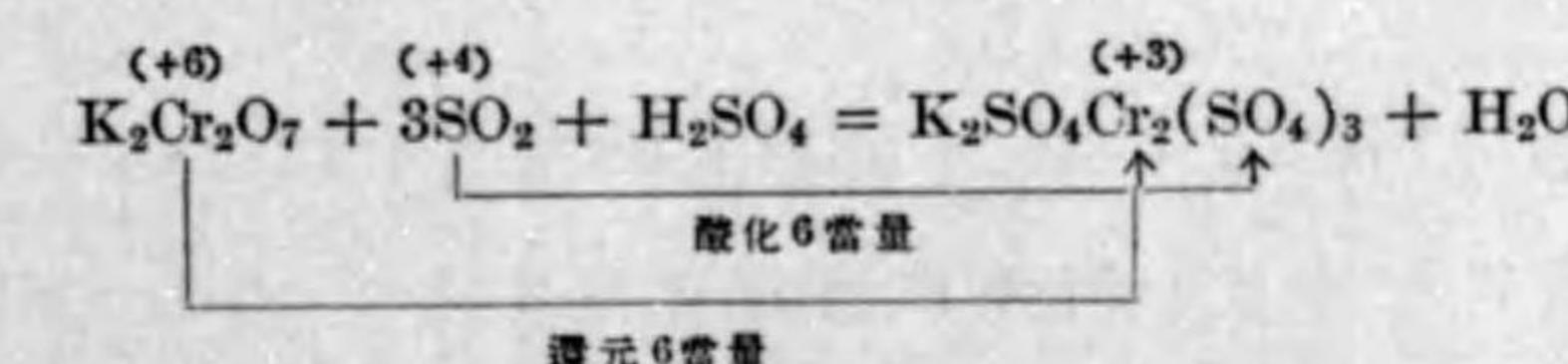


緑色溶液では鈍化第二クロムの三原子の Cl 中一原子のみが解

離し硝酸銀により 1 分子の AgCl を沈澱するが、紫色溶液では 3 原子總てが沈澱を生ずる。又固體の綠色化合物では $6\text{H}_2\text{O}$ の中 $2\text{H}_2\text{O}$ のみは失はれ易く、紫色化合物では $6\text{H}_2\text{O}$ 總てが失はれ難い、かかる事實から兩化合物に於る Cl 及び H_2O の錯根中に入つてゐる數を知ることが出来る(第四十二章頁参照)。

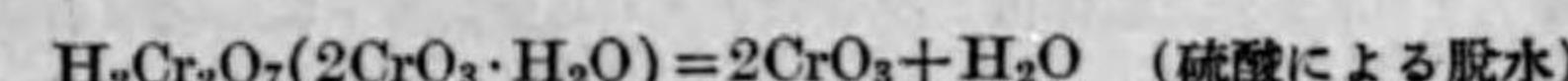
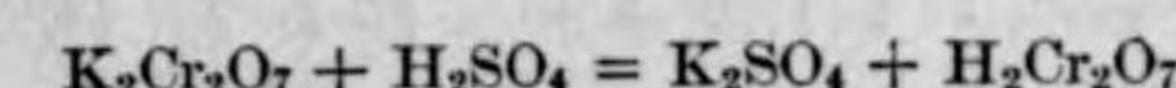
鈍化第二クロム溶液を亜鉛と塩酸で還元すると鈍化第一クロムの青色溶液を生ずる。

4. 硫酸第二クロム (Chromic sulphate, Chromisulfat (n)) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 。紫色の結晶でその溶液も紫色であるが熱すると綠色となる(説明は CrCl_3 の場合と略同様)。硫酸第二クロムは硫酸アルミニウム $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 及び硫酸第二鐵 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ と同様にクロム明礬の紫色結晶 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ を生ずる。クロム明礬は重クロム酸カリの硫酸水溶液を SO_2 で還元すると得られる。これはクロム酸鹽を第二クロム鹽に變化する一方法である。

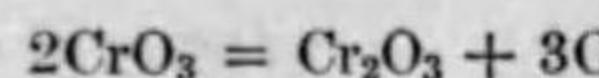


六價のクロム化合物

5. 三酸化クロム (無水クロム酸) (Chromic acid anhydride, Chromsäureanhydrid (n)) CrO_3 . $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}=\text{Cr} & \text{O} \end{array} \right)$ 三酸化クロムは赤色の結晶で重クロム酸カリに濃硫酸を加へると生ずる。



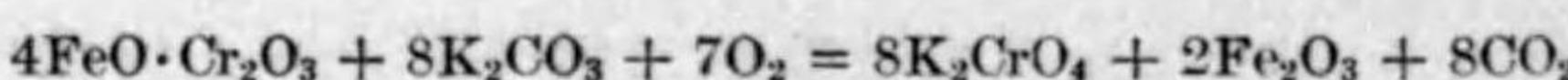
CrO_3 を熱すると Cr_2O_3 と酸素となる。



従て CrO_3 は強酸化剤である。¹⁾

6. クロム酸 (Chromic acid, Chromsäure(f)) H_2CrO_4 (

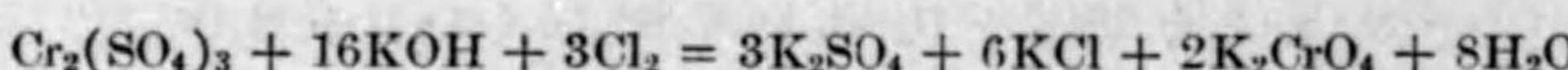
重クロム酸 (Bi(Di-) chromic acid, Dichromsäure(f)) $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ () 及びその鹽。この二酸とも水溶液としてのみ存する。クロム酸の普通の鹽はクロム酸カリ (K_2CrO_4) 又はソーダである。クロム酸アルカリ (Alkali chromate, Alkali-chromat(n)) は黄色の結晶で天然のクロム鐵礦 $\text{FeO}\text{Cr}_2\text{O}_3$ を炭酸アルカリと熔融するとき空氣中の酸素の酸化で生ずる。



生じた K_2CrO_4 を水で抽出して結晶を得る。

第二クロム鹽をクロム酸鹽に變化するには鹽素又は臭素と苛性アルカリ溶液で又は硝酸加里と熔融して酸化する。

例へば



クロム酸アルカリの溶液は黄色を呈する。これ CrO_4^{2-} の色である。 BaCrO_4 , PbCrO_4 等は不溶性黄色の沈澱で K_2CrO_4 の溶液に BaCl_2 又は $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 等を加へると沈澱する。 PbCrO_4 はクロム黃 (Chrome yellow, Chromgelb(n)) と稱し顔料とする。

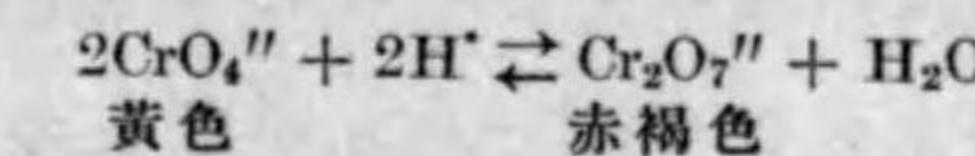
CrO_4^{2-} と $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ との平衡。クロム酸カリの溶液に硫酸を加へると溶液は赤褐色を呈し重クロム酸カリ (K-bichromate, K-

1) 重クロム酸加里と濃硫酸の混合物をクロム酸混液と稱し化學上硝子器具等の清潔剤として用ゐる。

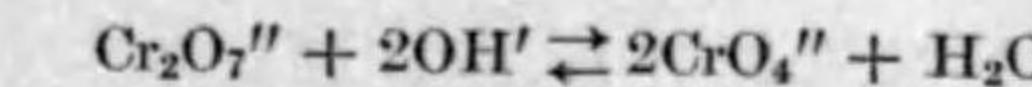
dichromat(n)) を生ずる。



又は

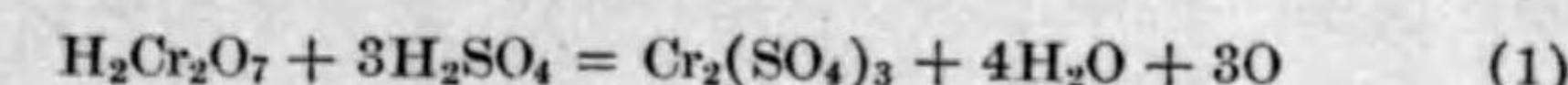


このイオン平衡は H^+ の量によつて左右へ移動する。酸性溶液では大に右へ移り $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ を多く生じ、逆にアルカリ性溶液では大に左へ移り CrO_4^{2-} を生成する。上式を $2\text{H}^+ + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ と組合せて次の如く書いても同じことである。

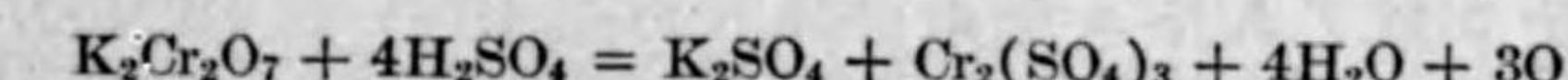


即ち $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ はアルカリ性溶液で不安定で CrO_4^{2-} が安定、又酸性溶液では $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ が安定で CrO_4^{2-} が不安定なることが分る。

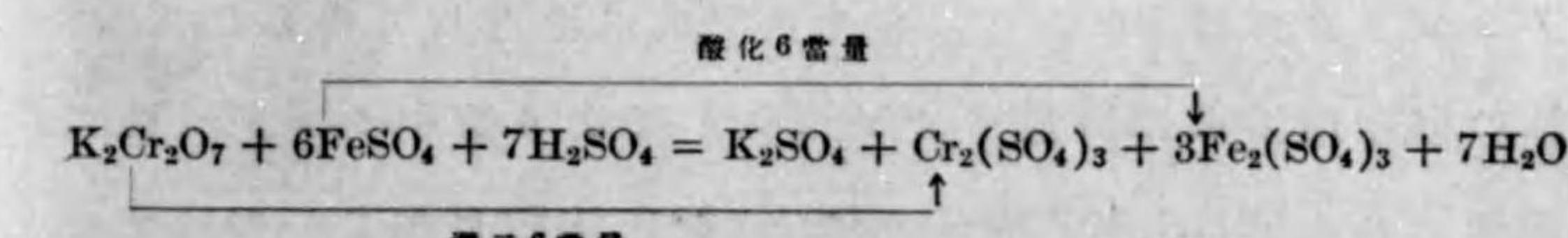
重クロム酸の酸化作用。重クロム酸は硫酸水溶液で次の如く分解する性質がある、故に強力な酸化剤である。



即ち $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1 分子が 6 當量の酸化を行ふ。遊離の $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の代りに重クロム酸カリと稀硫酸を用ゐるが普通である (69 頁参照)。

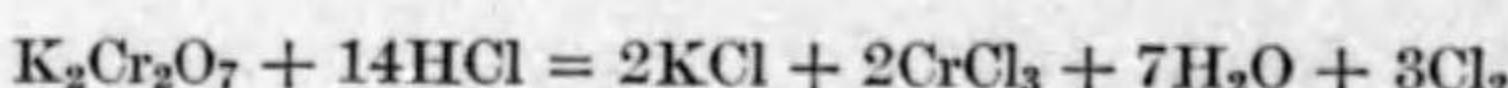


酸化の實例を掲げると硫酸第一鐵 FeSO_4 を酸化して硫酸第二鐵 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ とする (70 頁参照)。



又 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を鹽酸と熱すると鹽素を發生する。酸化は (1) 式

(硫酸の代りに塩酸)で行はれるから $6\text{HCl} \rightarrow 3\text{Cl}_2$ (6當量酸化)が起る, その他に 2CrCl_3 及び 2KCl を生ずるために 8HCl を必要とする故に合計 14HCl が反応する。この場合には硫酸はなくてよい若し硫酸があれば $6\text{HCl} \rightarrow 3\text{Cl}_2$ の酸化のみが起る。



CrO₄" 又は Cr₂O₇" の検出法 これ等の鹽の硫酸酸性溶液に H_2O_2 を加へると深青色の過クロム酸を生ずる。これはエーテルと振盪するとこれに溶解して稍安定に存在する。 H_2O_2 , $\text{CrO}_4"$, $\text{Cr}_2\text{O}_7"$ の検出法として鋭敏である(79頁)。

III. モリブデン, タングステン, ウラン及びその化合物

7. モリブデン, タングステン及びその化合物. モリブデン(Molybdenum, Molybdän(n)) Mo 及び タングステン(Tungsten, Wolfram(n)) W は最も普通の酸化物 MoO_3 , WO_3 をテルミット法でアルミニウムで還元して作る。 MoO_3 は酸性酸化物でモリブデン酸鹽(Molybdate, Molybdat(n))を生ずる, その普通のものはモリブデン酸アムモニウム($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}4\text{H}_2\text{O}$)で $3\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{MoO}_3$ なる酸の鹽である。この關係は重クロム酸($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{H}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{CrO}_3$)に類似するが更に複雑せるものである。モリブデン酸アンモニウムは MoO_3 をアムモニア水に溶解して得られる。これの強硝酸溶液は磷酸イオン PO_4''' により磷モリブデン酸アムモニウム($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_412\text{MoO}_36\text{H}_2\text{O}$)の黄色沈澱を生じこのイオンの検出に用ひられる(243頁)。

磷タンゲスタン酸 $\text{H}_3\text{PO}_412\text{WO}_318\text{H}_2\text{O}$ の溶液は蛋白質及びアルカリイドの沈澱剤として用ゐる。

8. ウラン及びその化合物 ウラン(Uranium, Uran(n)) は酸化物(UO_3 , U_3O_8)をテルミット法で還元して作る。 UO_3 は CrO_3 , MoO_3 , WO_3 と等しく酸性酸化物で、これより生ずる普通のウラン酸鹽(Uranate, Uranat(n))は $2\text{UO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{UO}_4$, $\text{UO}_3 = \text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$ なるウラン酸(Uranic acid Uransäure(f))に相當するものである。例へば $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ は黄色不溶性でウラン硝子の製造に用ひられる。

ウランの如く原子量の大なる金属では鹽基性が可なり大である。 UO_3 が水と化合して生ずると考へられる水酸化物 $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ($\text{UO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{UO}_4 = \text{UO}_2(\text{OH})_2$) は二酸鹽基として作用する。 (UO_2) なる基は2價の金属の如く作用しウラニル基(Uranyl, Uranyl)と稱する。硫酸鹽(UO_2SO_4), 硝酸鹽($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$)の如き固體の鹽を作り、溶液は $(\text{UO}_2)"$ なるカチオンを有する。ウラニル化合物は固體及び溶液で螢光を發する(331頁)。

ウランは放射性元素(433頁)である點で同属元素と異なる。

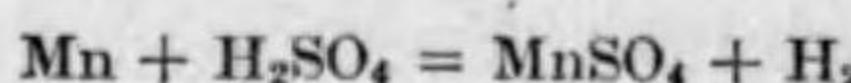
IV. マンガン及びその化合物

9. マンガン(Manganese, Mangan(n)) Mn.

原子番號 = 25, 原子量 = 54.93, 原子價 = +2, +3, +4, +6, +7.

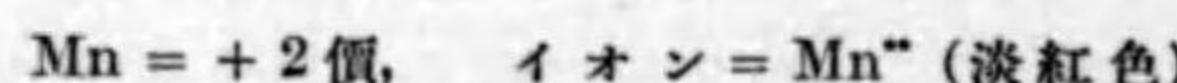
産出製法 マンガン鐵としては軟マンガン鐵 MnO_2 , 輝マンガン鐵 Mn_3O_4 及び菱マンガン鐵 MnCO_3 がある。金属マンガンは二酸化マンガン MnO_2 をテルミット法でアルミニウムで還元して得ることクロム等に同じ。

性質. マンガンは鐵に類する金属で鋼に加へてその硬度を増加する。電化列の位置より見て鐵よりも遙かにイオン化傾向は大である、故に稀鹽酸、稀硫酸に溶解して水素を發生し、第一マンガンイオン Mn^+ を生ずる。



マンガンの生ずる陽イオンとしては Mn^{+2} が最安定なイオンで酸性溶液で高原子価のマンガン化合物の還元の際には常にこのイオンを生ずる。マンガンは +2 値として第一マンガン化合物 MnX_2 ($X = 1$ 値の酸基), +3 値として第二マンガン化合物 MnX_3 を生ずる外 +4 値としては酸化物 MnO_2 を生ずる。 MnX_4 の如き鹽は不安定で分解し易い(100頁参照)。 MnX_3 も水溶液に於て加水分解し易く安定でない。又酸性酸化物 MnO_3 及び Mn_2O_7 より誘導せられる酸即ちマンガン酸 H_2MnO_4 , 過マンガン酸 HMnO_4 の鹽を生成する。

第一マンガン化合物 (Manganous compounds, Manganoverbindungen(f))

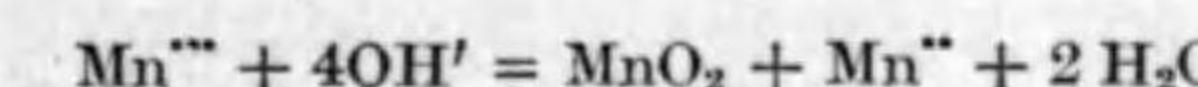


第一マンガン鹽 (Manganous salts, Manganosalze(n)) は最も安定なマンガン鹽である。その普通のものは硫酸マンガン $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 鹽化マンガン $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等である。何れも Mn^{+2} の色と同様淡紅色を有する。第一マンガン鹽の溶液に水酸化アルカリを加へると**水酸化第一マンガン** $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (即ち $\text{MnO}_{2n}\text{H}_2\text{O}$) の白色沈澱を生ずる。アムモニアによる沈澱は不完全で鹽化アムモニウムの存在に於ては沈澱を生じない、その理由は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の時と同一である(313頁)。この沈澱は空氣により容易に酸化されて**水酸化第二マンガン** $\text{Mn}(\text{OH})_3$ (即ち $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) となる。 Mn^{+2} は最安定のイオンであるが、その難溶性水酸化物(又は酸化物)は $\text{Mn}(\text{OH})_2$ よりも $\text{Mn}(\text{OH})_3$ 又は $\text{MnO}_{2n}\text{H}_2\text{O}$ の方が安定である。

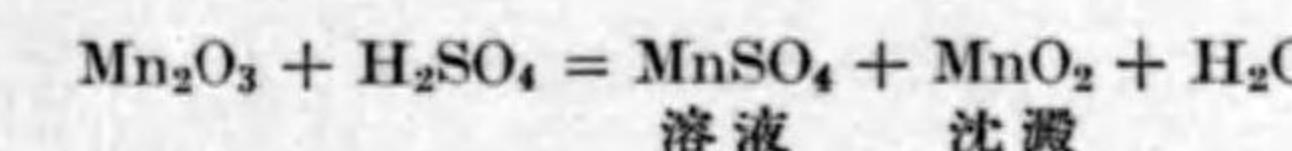
第一マンガン鹽の溶液に水酸化アルカリを加へると鮭肉色の沈澱として**硫化マンガン** MnS を生ずる。これは稀酸に溶解するから酸性溶液からは沈澱を生じない。

第二マンガン化合物 (Manganic compounds, Manganiverbindungen(f)) $\text{Mn} = +3$ 値, イオン = Mn^{+3} 及び**二酸化マンガン**。

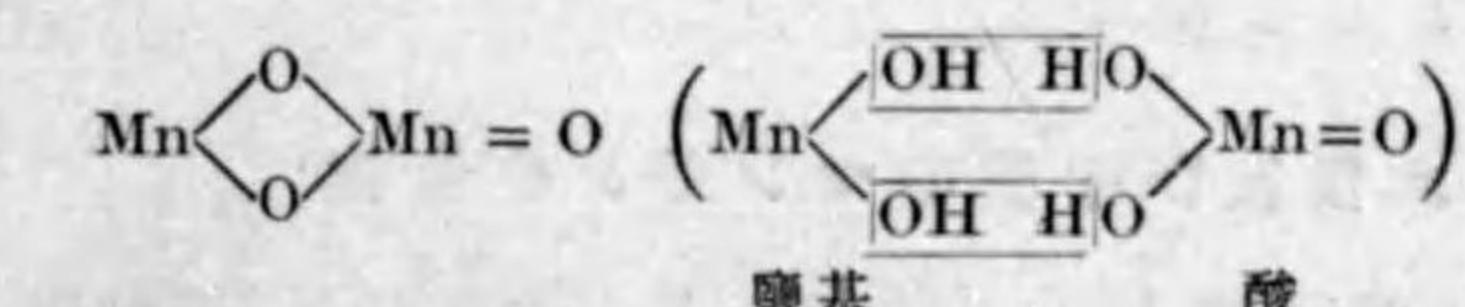
第二マンガン鹽 (Manganic salts, Manganisalze(n)) MnX_3 は水溶液で略完全に加水分解を行ふ(自働酸化還元)。



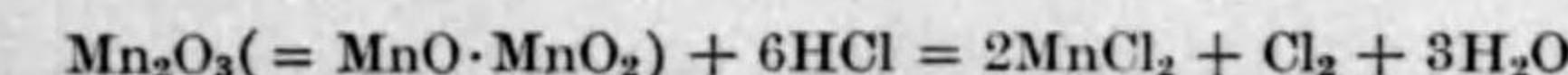
從て難溶性の酸化第二マンガン Mn_2O_3 のみが普通のものである。 Mn_2O_3 を稀硫酸で處理すると上の加水分解式と一致した次の反應を起す。



故に Mn_2O_3 は $\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$ として作用する。 MnO は鹽基性酸化物で MnO_2 は酸性酸化物である、故に Mn_2O_3 は H_2MnO_3 (亞マンガン酸)の Mn 鹽である ($\text{K}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3$ と同様に)。從てその構造式は

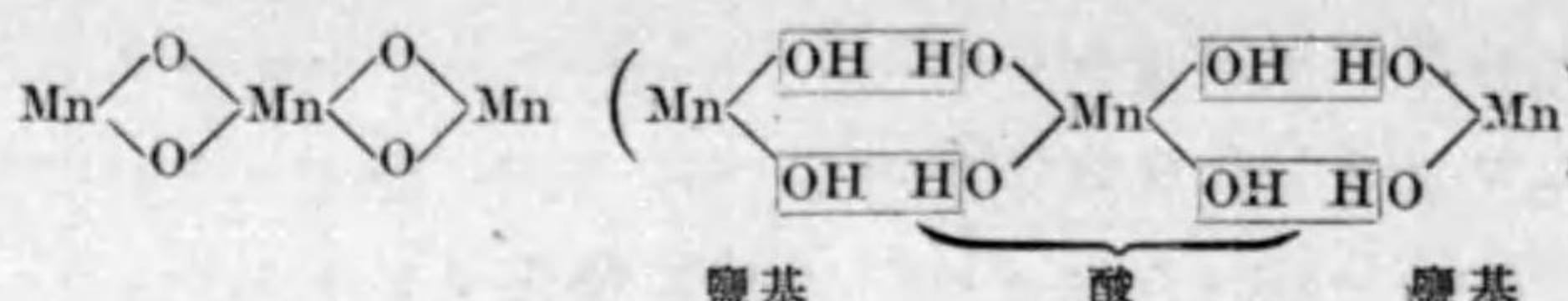


鹽酸が作用すれば MnCl_2 を生じ Cl_2 を発生することも理解出来る。



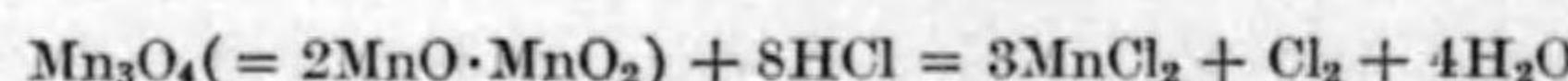
四三酸化マンガン (Mangano-Manganic oxide, Manganomanganoxyd(n)) Mn_3O_4 は空氣中で他の酸化物を強熱した場合に生ずる。

る高溫で安定な酸化物である。これは反應上は $2\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$ と考へるとよい。その構造式は次の如くである。

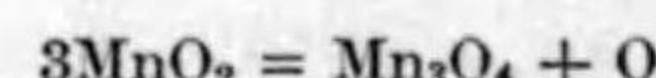


即ちこれも亞マンガン酸 H_4MnO_4 ($= \text{H}_2\text{MnO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) のマンガン鹽である。

鹽酸が Mn_3O_4 に作用すると Mn_2O_3 の時と類似して



二酸化マンガン (Mangan dioxide, Mangandioxyd) MnO_2 は軟マンガン鐵とし産し黒色の粉末で強熱すると酸素を發生する。



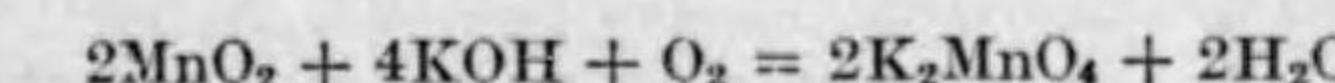
酸化剤として用ひられ鹽酸と熱すると Cl_2 を發生する(100頁)。 MnO_2 が接觸作用を行ふ實例は過酸化水素の分解(79頁), 鹽素酸カリの分解(20頁)等がある。

MnO_2 は過マンガン酸カリ製造の原料として又鹽素の製造, 乾電池の材料として用ゐる。

六價及び七價のマンガン化合物。

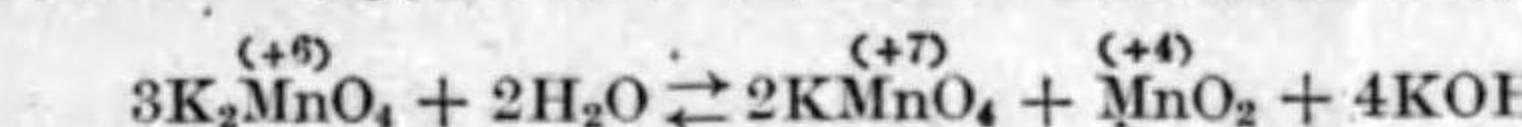
+6價のマンガンは MnO_3 (存在しない)に相當するマンガン酸 H_2MnO_4 の鹽を生ずる, 但その酸は存在しない。 **マンガン酸カリ** (K-manganate, K-manganat(*n*)) KMnO_4 ($\begin{array}{c} \text{KO} \\ | \\ \text{Mn} \\ | \\ \text{O} \end{array}$) は最も普通の鹽である。 K_2MnO_4 は綠色の固體でそのイオン MnO_4'' も綠色である。 MnO_2 を苛性カリと空氣の作用の下で熔融すると生ずる。硝酸カリの如き酸化剤を加へると酸化は一層容易である。

ある。

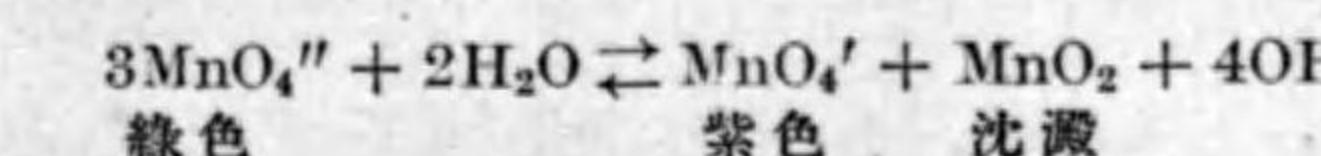


この反應は MnO_2 は酸性酸化物であるから最初 $2\text{MnO}_2 + 4\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{MnO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ の反應が起り亞マンガン酸鹽を生じ, 次でこれの酸化が起ると見るべきである。 $2\text{K}_2\text{MnO}_3 + \text{O}_2 = 2\text{K}_2\text{MnO}_4$ 。

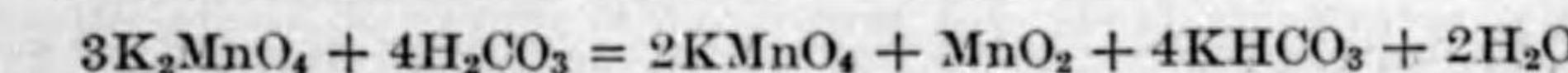
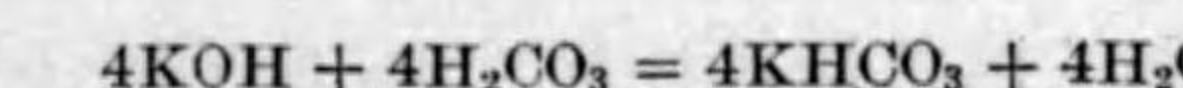
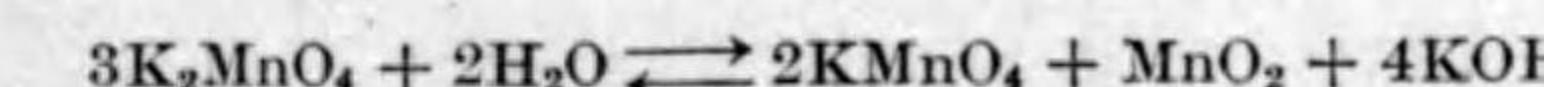
マンガン酸鹽と過マンgan酸鹽との平衡。 K_2MnO_4 の溶液は強アルカリ性で安定で中性又は酸性では過マンgan酸カリの紫色溶液と二酸化マンganの沈澱とを生ずる, 即ち次の加水分解平衡はこの變化を示す(K_2MnO_4 の自働酸化還元反應)¹⁾.



又は

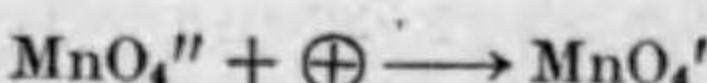


H' を加へて OH' を中和すると反應は右へ移り易い。 K_2MnO_4 溶液に CO_2 を通すとよく行はれる。稀硫酸, 稀硝酸を加へても同様である。

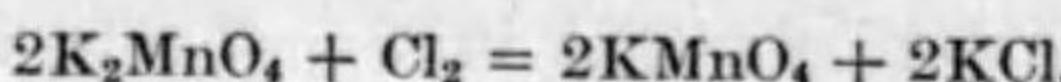


過マンgan酸カリ (K-permanganate, K-permanganat(*n*)) KMnO_4 ($\begin{array}{c} \text{KO} \\ | \\ \text{Mn} \\ | \\ \text{O} \end{array}$) KMnO_4 は黒紫色の結晶で工業的には上記の方法により MnO_2 から K_2MnO_4 を作り, その溶液を電解的に酸化する。

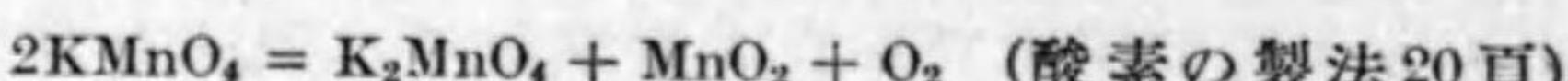
1) $\text{MnO}_2 \xrightleftharpoons[2\text{當量の還元}]{(+6)} 3\text{K}_2\text{MnO}_4 \xrightleftharpoons[2\text{當量の酸化}]{(+7)} 2\text{KMnO}_4$



又古い方法では塩素で酸化する、即ち $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}' + 2\oplus$ のイオン化力を用ゐる。

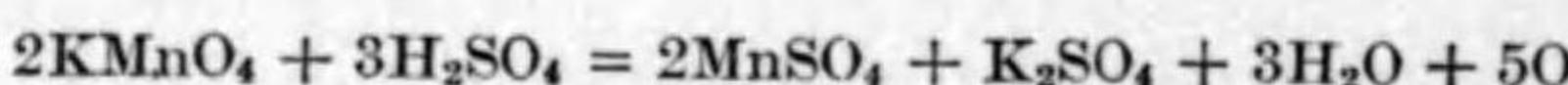


過マンガン酸カリは有力な酸化剤で分析化學上及び有機化學上大に用ひられる。これを熱すると次の分解を起す。

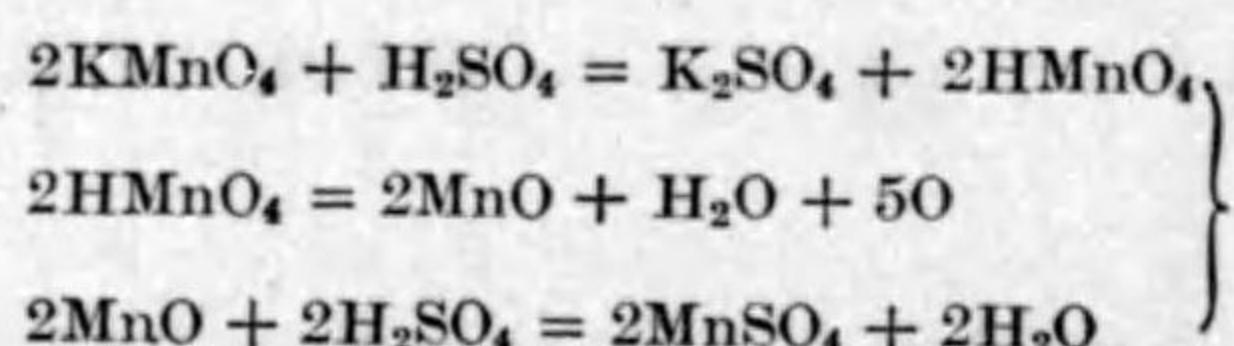


KMnO_4 の酸化作用は酸性溶液に於るとアルカリ性溶液で行はれるとにより酸化の當量數を異にする。

酸性溶液に於る酸化。 これは普通稀硫酸酸性で行はれる。



この反應は H_2SO_4 と KMnO_4 とで先づ過マンガン酸 HMnO_4 が遊離しこれが分解して酸化作用をなすと見てよい。



上式から明かな如く酸性溶液に於ては 2 分子の KMnO_4 は 10 當量の酸化作用を行ふ。

この酸化反應で生ずる Mn'' は稀薄溶液では殆ど色がないから、丁度酸化の終點に於て MnO_4' の紫色が脱色する。故にこの脱色により反應の完結點を知ることが出来、 MnO_4' が一種の指示薬の用をなす。この酸化反應は容量分析に於て應用が廣い。

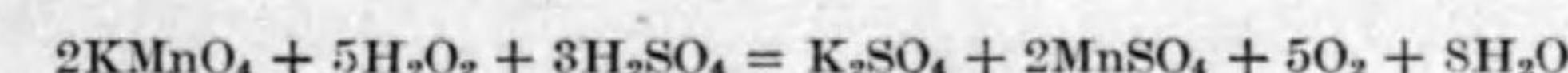
1 規定 (1N) の KMnO_4 溶液はその酸化當量から考へて $\frac{2}{10} \text{KMnO}_4 = \frac{\text{KMnO}_4}{5} \text{g}$ 即ち $158.03/5 = 31.606 \text{ g}$ を 1 立に溶解した溶

液である。

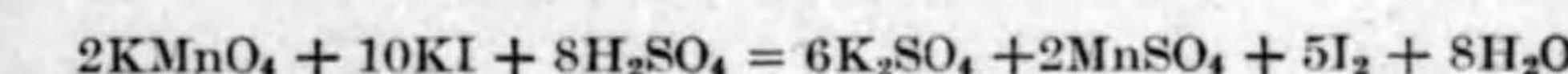
酸化の實例。 硫酸第一鐵の酸化. $\text{FeSO}_4(\text{Fe}^{++}) \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{Fe}^{+++})$ には 1 當量の酸化力を要する。故に 2KMnO_4 は 10FeSO_4 を酸化することが出来る。從て



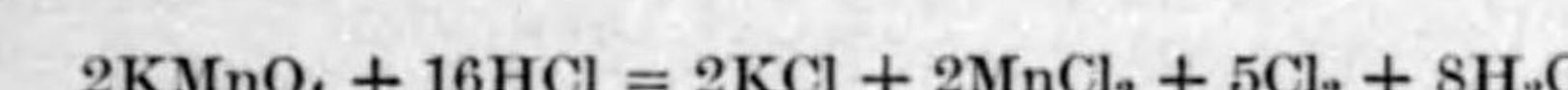
過酸化水素の酸化. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ で 2 當量の酸化力を要する故に 2KMnO_4 により $5\text{H}_2\text{O}_2$ を酸化し得る (80 頁参照)。



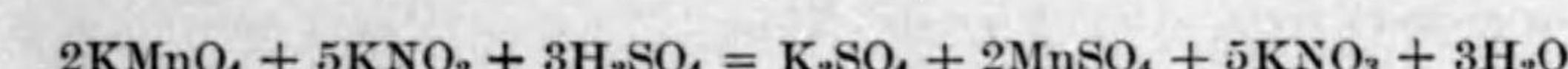
沃化カリの酸化 $2\text{KI} \rightarrow \text{I}_2$ で 2 當量の酸化力を要する。故に 2KMnO_4 で 10KI が酸化される (71 頁参照)。



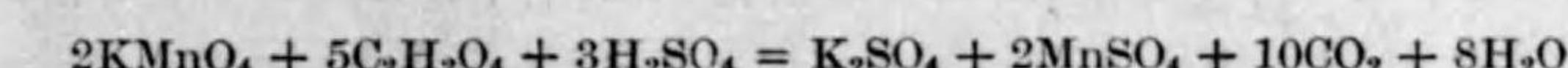
鹽酸の酸化. 上例と同様に 2KMnO_4 は 10HCl を酸化し得る。若し H_2SO_4 を加へない場合には $3\text{H}_2\text{SO}_4$ の代りに更に 6HCl を要する (100 頁参照)。



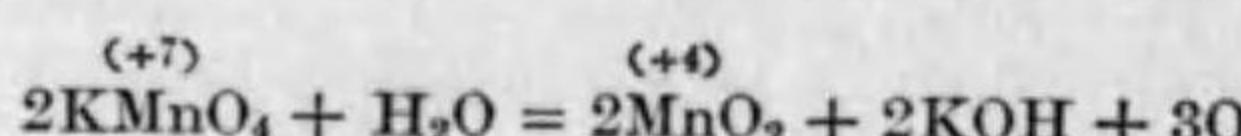
亞硝酸鹽の酸化. $\text{KNO}_2 \rightarrow \text{KNO}_3$ で 2 當量の酸化力を要する。故に 2KMnO_4 で 5KNO_2 を酸化し得る。



蔥酸の酸化. 蔥酸 $\text{HOOC-COOH} \xrightarrow{\text{O}} \text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$ で 2 當量の酸化であるから 2KMnO_4 で 5 分子の蔥酸が酸化される。

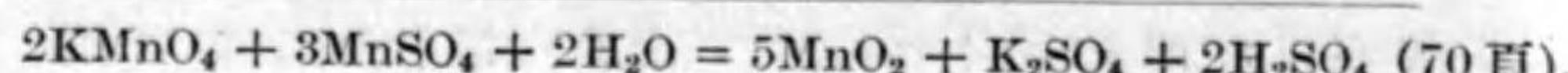
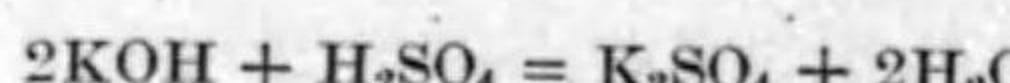
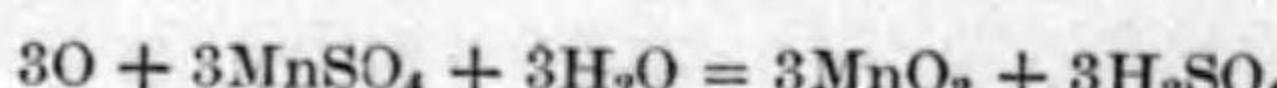
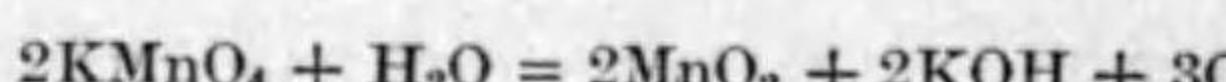


アルカリ性溶液に於る酸化. この場合の酸化は次の式で行はれる。



即ち 2KMnO_4 が 6 当量の酸化を行ふ。

マンガンイオン (Mn^{+2}) の酸化。 KMnO_4 溶液に MnSO_4 溶液を加へると $\text{MnSO}_4 \rightarrow \text{MnO}_2$ の酸化が起り MnO_2 を沈澱する。これは 2 当量の酸化を要するから 2KMnO_4 で 3MnSO_4 が酸化される。

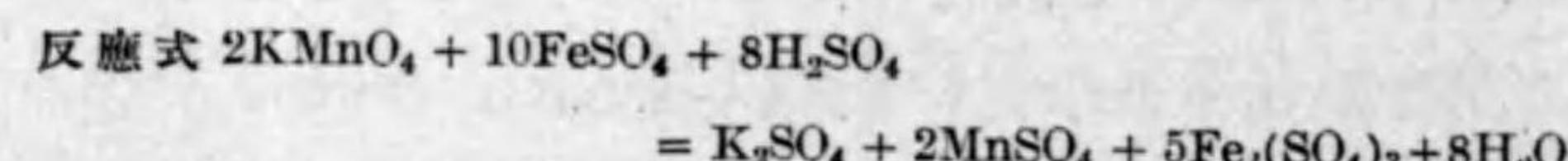


例題 1. 25.6 cc の過酸化水素水溶液を硫酸酸性とし 0.6432 N の KMnO_4 溶液で滴定した時 45.9 cc を要した。水溶液 1 立中の過酸化水素の g 数を求む。

反応式 $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, 1 N の KMnO_4 溶液 ($\frac{2\text{KMnO}_4}{10}$) の 1000 cc で $\frac{\text{H}_2\text{O}_2}{2} = \frac{34}{2} = 17$ g の H_2O_2 を酸化し得る故に 0.6432 N KMnO_4 45.9 cc で酸化し得る量は

$$\frac{17 \times 0.6432 \times 45.9}{1000} \text{ 故に 1 立中には } \frac{17 \times 0.6432 \times 45.9 \times 1000}{1000 \times 25.6} = 19.6 \text{ g}$$

例題 2. 硫酸鐵 (FeSO_4) 0.484 g を含む水溶液を硫酸酸性とし或る濃度の KMnO_4 溶液で滴定した時 25.8 cc を要した。 KMnO_4 溶液は幾規定か。



故に 1 N の KMnO_4 1000 cc は $\text{FeSO}_4 = 152$ g を酸化し得る、従てその 25.8 cc は $\frac{152 \times 25.8}{1000}$ g の FeSO_4 を酸化する。目下の KMnO_4 溶液の規定度を xN とすると KMnO_4 の規定度と酸化される FeSO_4 の量とは比例するから

$$1:x = \frac{152 \times 25.8}{1000} : 0.484 \quad x = \frac{1000 \times 0.484}{152 \times 25.8} = 0.1234 \text{ N.}$$

第四十章

第八族の重金属(鐵屬)及びその化合物

I. 總 説

第八族重金属中鐵族に属するものは鐵, コバルト, ニッケルの三つである。

第 57 表

元素	原子番號	原子量	原子價	融點	比重
鐵 Fe	26	55.84	+ 2, + 3	1530°	7.86
コバルト Co	27	58.94	+ 2, + 3	1490	8.8
ニッケル Ni	28	58.69	+ 2, + 3	1455	8.8

これ等の三元素はその外観, 原子量, 高融點, 比重, 原子價の關係に於て相互に類似してゐる。又何れも強磁性を有する點で他の金属と異なる。イオン化傾向は鐵最も大で他の二つはこれに次ぐ。何れもイオン化の場合には 2 値のイオンを生ずる。コバルト, ニッケルの 3 値の單鹽及び單イオンは不安定である。錯化合物を生じ易い點もこの族の一特色である。

II. 鐵及びその化合物

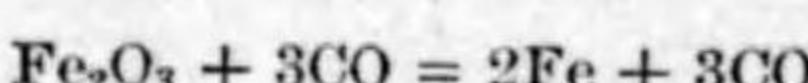
鐵 (Iron. Eisen(n)) Fe

原子番號 = 26, 原子量 = 55.84, 原子價 = + 2, + 3.

1. 產出及び冶金。鐵は隕石中に存する。製鐵に用ひられ

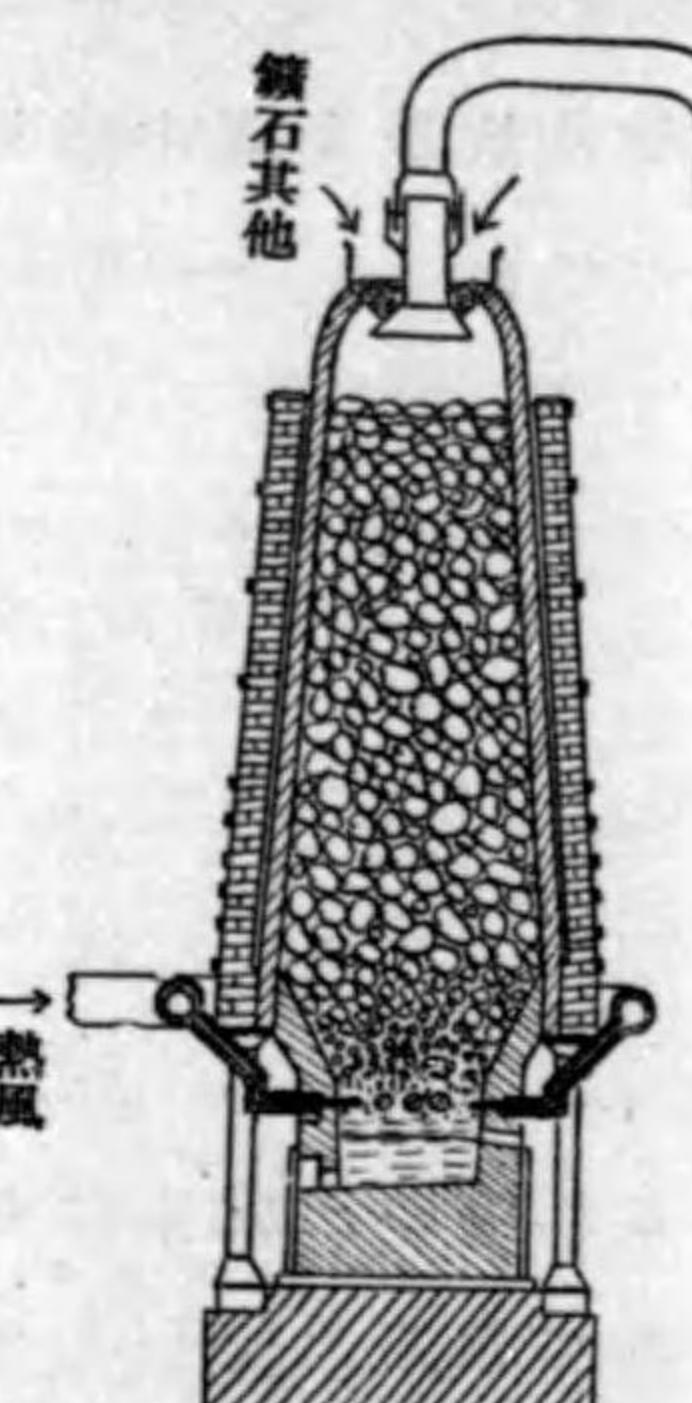
る主なる礦石は酸化物で赤鐵礦 Fe_2O_3 , 褐鐵礦 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 磁鐵礦 Fe_3O_4 等である。

酸化鐵とコークス及び熔融剤の石灰石とを熔鑄爐の上部より入れ下から熱風を送る。コークスは燃えて CO_2 を生じこれは高溫に於て炭に作用して CO となり、これが酸化鐵を還元して鐵を生ずる。石灰石の分解で生じた CaO は礦石中の酸性酸化物 SiO_2 と化合して珪酸石灰 CaSiO_3 として熔融し、これは熔融した鐵の上に層をなす、これ等を別々に流し出す(第 94 圖)。



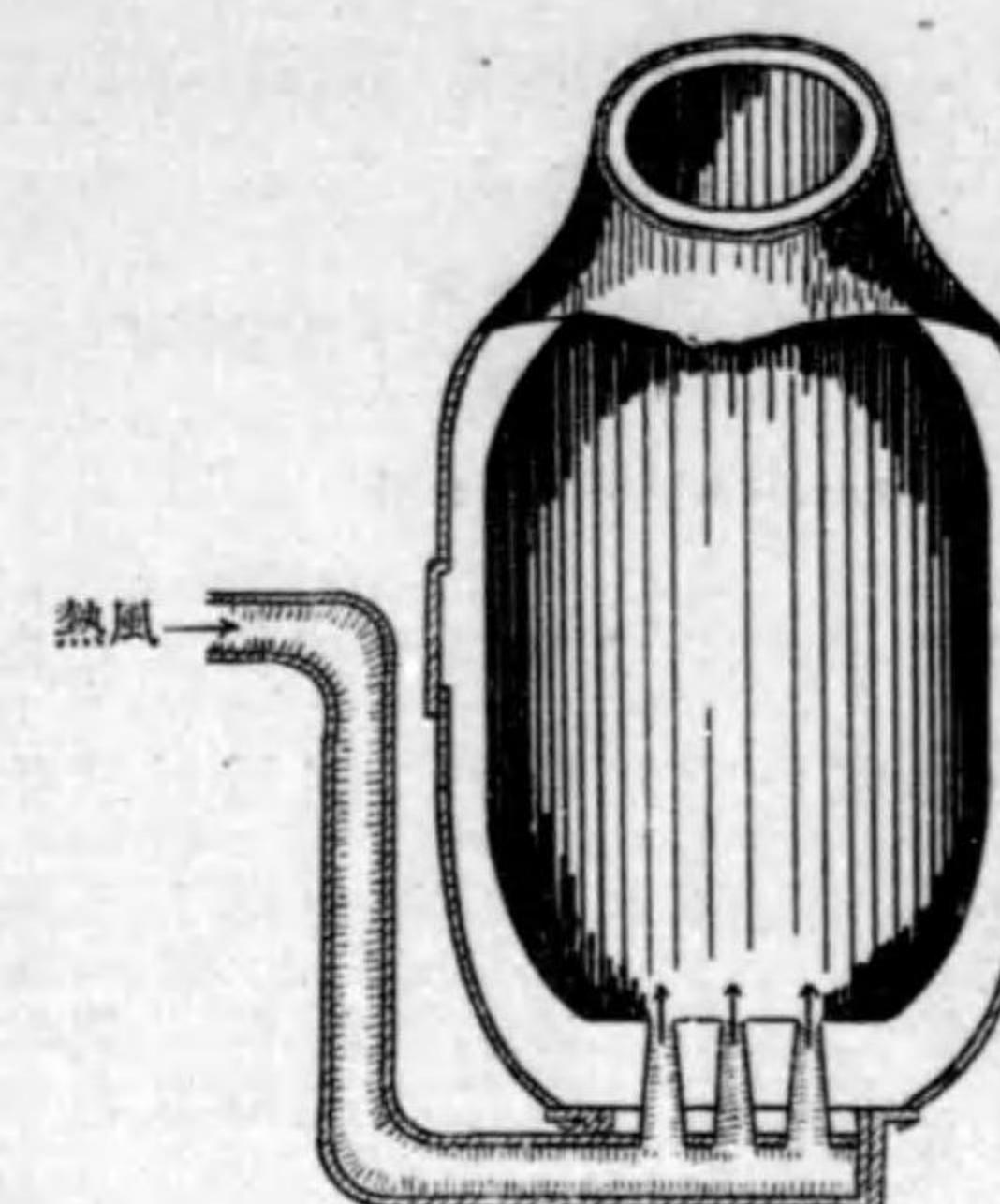
2. 銑鐵 (Pig iron, Roheisen(*n*)). 鍛鐵 (Wrought iron, Schmiedeeisen(*n*)) 及び鋼 (Steel, Stahl(*n*)). 以上の如くして

得たものは銑鐵又は鑄鐵 (Cast iron, Gusseisen(*n*)) と稱し、炭素 1.6-4% 及び少量の磷、硫黃、珪素を含む。これから鍛鐵 (炭素 0.2% 以下)を得るには脱炭操作を行ふ。即ち銑鐵を反射爐で熔融し空氣を通じて酸化すると、炭素その他の不純分が酸化して除かれる。更に又鋼 (炭素 0.5-1.6%) を得るにはベセマー轉爐 (Bessemer converter, Bessemerbirne(*f*)) 又はジーメンス・マルチン平爐 (Siemens-Martin open hearth) を用ゐる。ベセマー法では熔融し



第 94 圖
製鐵熔鑄爐

た銑鐵を廻轉し得る西洋梨形の爐 (第 95 圖)に入れ空氣を吹き込んで不純分を酸化し、これに炭素、マンガンを多く含む鐵を加へて生じた酸化鐵を還元し炭素の含量を適當のものとする。平爐法では銑鐵、鐵屑、鐵鑄の混合物を發生爐ガス (261 頁)と空氣とを通じて熔融し炭素その他を酸化して除き、最後に前同様マンガン鐵を加へて酸化物を還元する。



第 95 圖
ベセマー轉爐

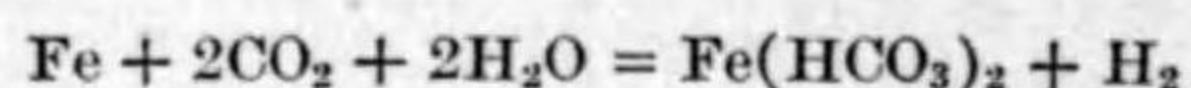
3. 鐵の性質。銑鐵は硬いが脆く融解點が割合に低いから鑄造に用ゐられる。鍛鐵は純鐵に最も近いもので軟かく熔融し難い、延性及び延性がある。鋼は最も多くの鐵器具等を作るに用ゐられ延性延性が大である。鋼を 800°C 附近に熱して急冷すると硬度を増し又脆さも増加する。この操作を焼入れ (Tempering, Härtung (*f*))) といふ。又一旦焼入れを行つたものを再び熱して徐々に冷却すると強さを増す。かかる操作を焼戻し (Annealing, Anlassen(*n*))) といふ。焼入れ焼戻しを適當に行つて種々の性質の鋼が作られる。

常成分の炭素の外に種々の元素を特に多く加へると鋼に特別の性質を與へることが出来る。夫々の用途によりかかる

特種鋼が多く作られてゐる。數種のものを示すと

クロム鋼	不錆
ニッケル鋼(インヴァル, Invar)	膨脹係数小
ニッケル・クロム鋼	耐酸, 化學上の器具製作
クロム・タンクスチタン鋼 クロム・モリブデン鋼	高速度鋼 高溫にて硬度を維持する 高速度工具の製作
コバルト・タンクスチタン鋼	永久磁石の製作

鐵はイオン化傾向が相當大であるから種々の物質と作用し易い、空氣中で燃焼すると四三酸化鐵 Fe_3O_4 となる。又空氣と濕氣及び炭酸ガスの作用により鏽を生ずる、これは主として水酸化第二鐵 $Fe(OH)_3$ である。鏽は鐵を保護しないから鐵は次第に腐蝕される。

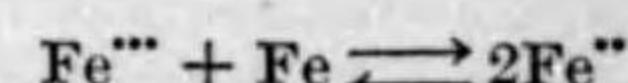


鐵は稀鹽酸、稀硫酸に容易に溶解して水素を發生する。



稀硝酸には NO 及びその還元生成物を生ずるが(228頁)濃硝酸では不働態となる(398頁)。

鐵は +2 價として第一化合物 FeX_2 (X = 1 價の酸基)及び +3 價として第二化合物 FeX_3 を作る、從て Fe^{+2} 及び Fe^{+3} の兩イオンを生ずる。



の平衡は完全に右方へ移つてゐる。從て鐵がイオン化の際に Fe^{+2} を生ずる。

第一鐵化合物 (Ferrous compounds, Ferroverbindungen(f))

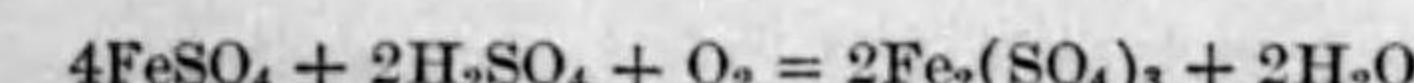


第一鐵化合物は容易に酸化されて第二鐵化合物に變る、同様に第一鐵イオン Fe^{+2} も空氣その他の酸化剤で酸化されて第二鐵イオン Fe^{+3} に變り易い。故に Fe^{+2} は還元力があり還元剤として用ゐられる。

4. 酸化第一鐵 (Ferrous oxide, Eisenoxydul(n)) FeO 。酸化第一鐵は酸化第二鐵 Fe_2O_3 を適當に CO で還元する際生ずる黒色粉末で容易に酸化される。第一鐵鹽の溶液に空氣を斷つて苛性アルカリを加へると **水酸化第一鐵** (Ferrous hydroxide, Ferrohydroxyd(n)) $Fe(OH)_2(FeOnH_2O)$ の白色沈澱を生ずるが、空氣中では速かに酸化されて綠黑色の沈澱 $Fe_3O_4nH_2O$ を生ずる。これは更に酸化されて水酸化第二鐵の褐色沈澱となる。

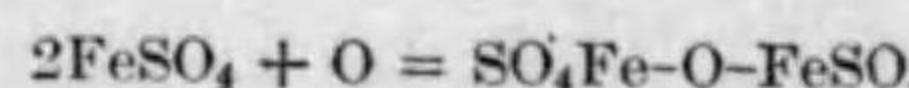


5. 第一鐵鹽。鹽化第一鐵 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, 硫酸第一鐵 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (綠礬)¹⁾ は鐵を鹽酸又は硫酸に溶解して生ずる綠色の結晶で、後者は第一鐵鹽中最も普通のものである。硫酸アムモニウムと綠色の複鹽 (Mohr's salt, Mohrsches salz(n)) $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ を生ずる。第一鐵鹽は酸性溶液で空氣で徐々に酸化されて第二鐵鹽となる。

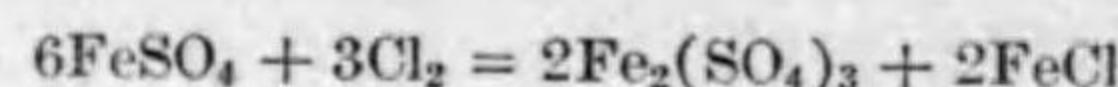


中性溶液又は固體が酸化される場合には不溶性の鹽基性鹽となる。

¹⁾ 緑礬 (Green vitriol, Eisenvitriol(n))



第一鐵鹽溶液は酸化剤の鹽素、臭素、過マンガン酸カリ(酸性)等で酸化は容易に行はれる(411頁)。

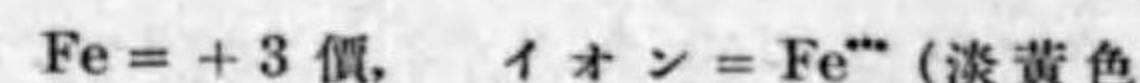


FeSO_4 溶液は NO を吸收して FeSO_4NO を生じ暗褐色を呈する(219頁)。

硫化第一鐵 FeS は鐵粉と硫黃とを強熱すると激しく反應して生ずる黒色の固塊である。又 Fe^{++} の溶液に硫化アムモニウムを加へると沈澱として得られる。稀酸に可溶で H_2S の製造に用ゐる(169頁)。

炭酸第一鐵 FeCO_3 は菱鐵礦として産し、炭酸ガス含有の自然水に重炭酸鹽 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ として稍溶解し(CaCO_3 , BaCO_3 と同じ), その水溶液が空氣中で酸化されると $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を沈澱する。

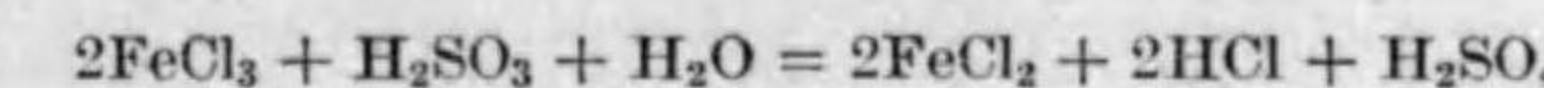
第二鐵化合物 (Ferrie compounds, Ferriverbindungen(f))



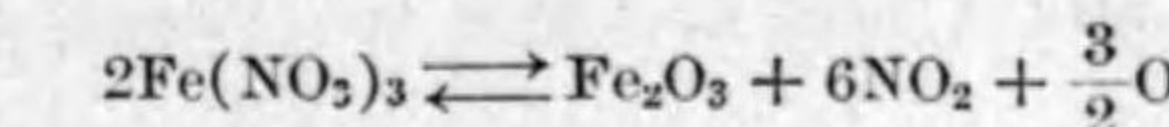
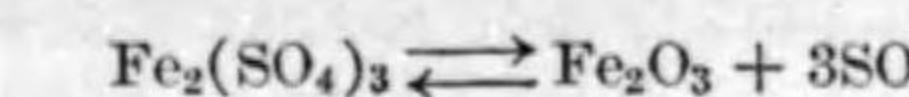
原子價の増加に伴ひ 3 價の鐵の鹽基性は餘り著しくない。故に可溶性第二鐵鹽は水溶液で多少加水分解を行ひ(この點 Al に類似する)常に酸性を示し黃色乃至褐色を呈する溶液を熱すると更に著しくなる。この色は水酸化第二鐵の膠状溶液の色で Fe^{++} の本來の色ではない。故に硫酸又は硝酸を加へて酸性を大にすると加水分解は減じ色も大に減退する。 Fe^{++} 自らは僅かに着色せるものと考へられる。

第二鐵鹽溶液(即ち Fe^{++})は還元剤で還元されて第一鐵鹽(即と Fe^{+})となる。例へば SO_2 により又は亞鉛と硫酸で還元される。

6. 酸化物 酸化第二鐵



6. 酸化物 酸化第二鐵 (Ferric oxide, Eisenoxyd(n)) Fe_2O_3 は水酸化鐵又は第二鐵鹽(酸素酸鹽)を空氣中で熱すると分解して生ずる赤褐色の粉末である。



Fe_2O_3 はベンガラと稱し顔料として用ひられる。水酸化第二鐵 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ は第二鐵鹽溶液に苛性アルカリ又はアムモニアを加へて生ずる赤褐色の凝膠状沈澱である。鹽化第二鐵の稀薄溶液を煮沸すると加水分解により $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の赤色膠状溶液が得られ透析により鹽酸を除き得る(281頁)。

四三酸化鐵 (Ferroso-ferric oxide, Eisenoxyduloxyd(n)) Fe_3O_4 は磁鐵礦として產する。鐵に赤熱に於て水蒸氣を作用させた時(24頁), 又他の酸化物を空氣中で強熱する時に生ずる。 Fe_3O_4 は $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の如く作用する。これを酸に溶解すると第一、第二鐵鹽を生成する。 FeO に比して Fe_2O_3 は酸性が大であるから $\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O} = \text{HFeO}_2$ は一の酸として作用し亞鐵酸といふ。 Fe_3O_4 は HFeO_2 と鹽基の $\text{Fe}(\text{OH})_2$ との鹽と見得る。即ち $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$ (亞鐵酸第一鐵) その式は $\text{Fe} \begin{array}{c} \text{O}-\text{Fe}=\text{O} \\ | \\ \text{O}-\text{Fe}=\text{O} \end{array}$

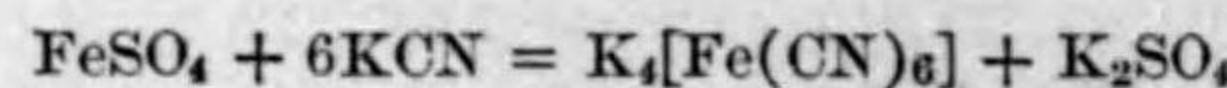
7. 第二鐵鹽 塩化第二鐵 FeCl_3 は熱した鐵に Cl_2 を作用させて得る暗褐色の粉末である。又鹽化第一鐵の溶液を Cl_2 で酸化するか、水酸化第二鐵を鹽酸に溶解した溶液からは黃褐色

の結晶 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が得られる。水には溶解し易くその水溶液は加水分解で酸性反応を呈し黄褐色を示す。この色は一部分は膠状 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ により、又一部分は不電離 FeCl_3 による。

硫酸第二鐵 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ は酸化第二鐵を硫酸に溶解して生じ、鐵明礬 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ を作ること $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ に同じ。

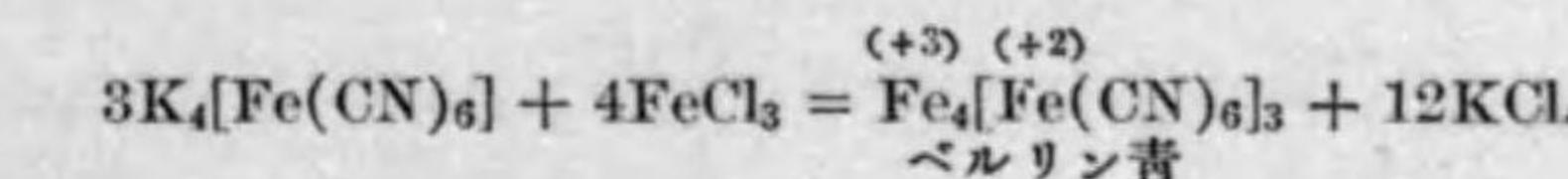
8. 鐵の錯化合物 鐵の作る錯化合物中主要なものは鐵がシアン基($-\text{CN}$)と結合して生ずる鐵シアン錯鹽である。これ等の鹽に於て Fe は錯陰イオン中にあり、その溶液は鐵イオンの反応を呈しない。

フェロシアン化カリウム(黃血鹽)¹⁾ (*K-ferrocyanide, K-ferrocyanid(n)*) $\overset{(+2)}{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 2價の鐵の單鹽(FeSO_4 の如き)は酸化し易く安定でないが、黃血鹽の如き錯鹽は安定である。一般に單鹽としては得難く又は不安定なものが錯鹽としては安定度を増加して得られることは屢々ある。この場合にも $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ は得難いが KCN との錯鹽として黃血鹽が生成する。黃血鹽は現今では工業的に石炭ガス中のシアンガス(CN_2)、シアン化水素(HCN)を利用し、ガス精製の副産物として製せられる。硫酸第一鐵の溶液にシアン化カリを十分に加へると次の反応で黃血鹽を生ずる。



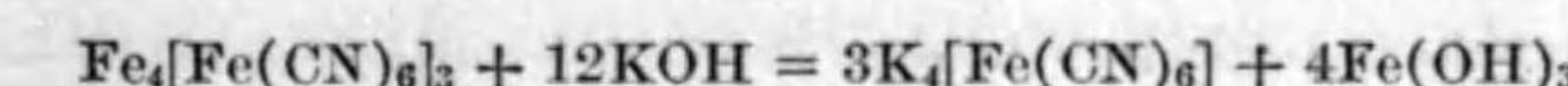
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ はフェロシアンイオンと稱しその重金屬鹽は水に不溶である。 Fe^{2+} に對して藍色のフェロシアン化第二鐵(ペルリン青) (*Prussian blue, Berliner Blau(n)*) の沈澱を生ずる。

¹⁾ 黃血鹽 (*Yellow prussiate of potash, gelbes Blutlaugensalz(n)*).



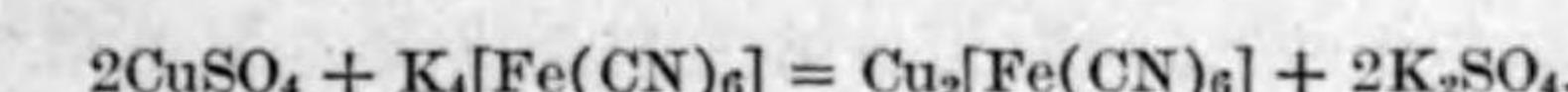
この反応は Fe^{3+} の検出に用ひられる。 Fe^{2+} に對しては白色沈澱 $\overset{(+2)}{\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]}$ を生ずる。この沈澱は空氣中で錯基外の Fe^{2+} の酸化により漸次ペルリン青に變る。

フェロシアン化第二鐵は酸に對しては安定であるが、水酸化アルカリ、アムモニアにより水酸化第二鐵を沈澱しフェロシアン化カリを生ずる。これはペルリン青が少しく溶解して $4\text{Fe}^{3+} + 3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ を生じ、これに OH^- を加へると $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が非常に溶解し難いから沈澱するによる。

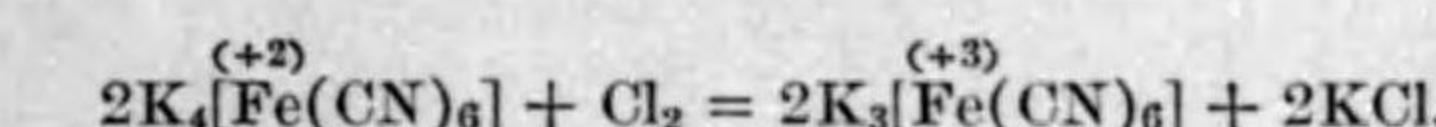


從て又酸性とするとペルリン青を沈澱する。

フェロシアン化銅 $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の沈澱は赤褐色で半透性を有し滲透壓の研究に利用される(84頁)。

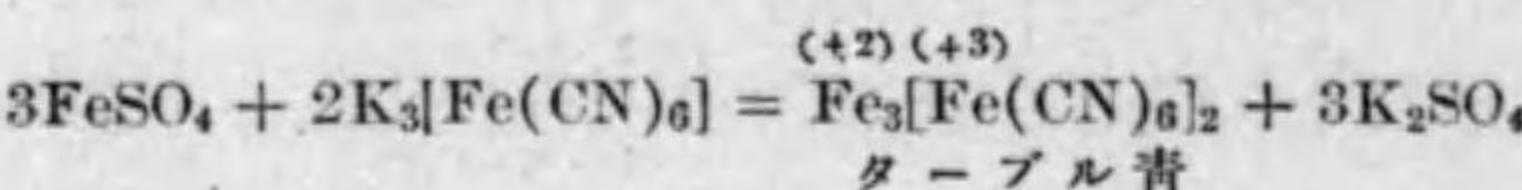


フェリシアン化カリウム(赤血鹽)¹⁾ (*K-ferricyanide, K-ferricyanid(n)*) $\overset{(+3)}{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]}$ 。赤血鹽は黃血鹽溶液を鹽素、臭素等で酸化すると出來る。

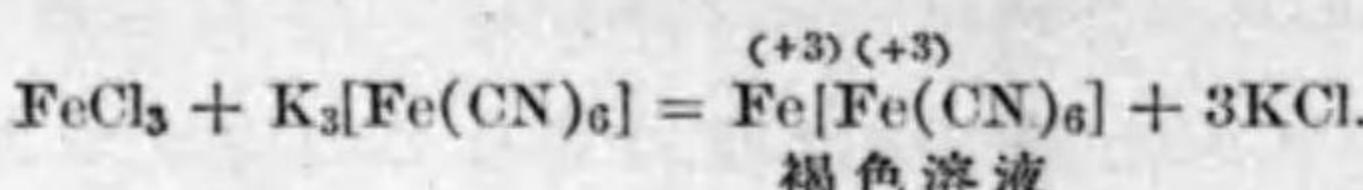


赤血鹽は暗赤色の結晶でその水溶液は不安定で徐々に變化する。フェリシアンイオン $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ は Fe^{2+} に對してフェリシアン化第一鐵(ターブル青) (*Turnbull's blue, Turnbulls Blau(n)*) の青色沈澱を生ずる、これは Fe^{2+} の検出に用ひられる。

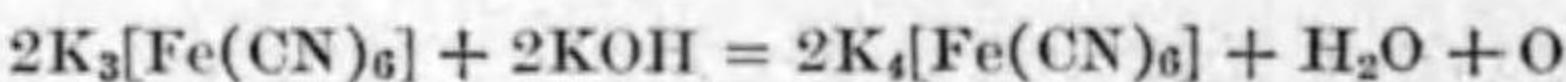
¹⁾ 赤血鹽 (*Red prussiate of potash, rotes Blutlaugensalz(n)*).



この沈澱は空氣で酸化されてペルリン青に變る。赤血鹽は $\text{Fe}^{''}$ に對しては溶液が褐色となるだけである。



フェリシアン化カリはアルカリ性溶液で酸化作用を行ふ、即ち錯基内の $\overset{(+3)}{\text{Fe}}$ が $\overset{(+2)}{\text{Fe}}$ となり黃血鹽を生じ二分子で二當量の酸化を行ふ。



ニトロブルシド・ナトリウム (Na-nitroprusside, Nitroprussidnatrium (*n*)) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

黃血鹽に硝酸を作用させると錯基中の $\overset{(2)}{\text{Fe}}$ が $\overset{(3)}{\text{Fe}}$ に酸化され同時に (CN) 基が一つの (NO) 基で置換され $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$ が出来る。これに Na_2CO_3 を作用させてナトリウム鹽に變へる。この鹽はルビー赤色の結晶でその溶液はアルカリ硫化物(アルカリ性溶液中の $\text{S}^{''}$)に對して紫色を呈する故に $\text{S}^{''}$ の検出に用ゐられる。 H_2S では反應を呈しない。

III. コバルト, ニッケル及びその化合物

コバルト及びその化合物

コバルト (Cobalt, Kobalt(*n*)) Co .

原子番號 = 27, 原子量 = 58.94, 原子價 = +2, +3.

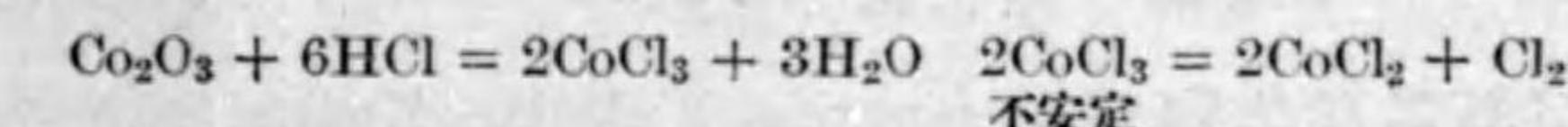
コバルトは輝コバルト礦 CoAsS 及び砒コバルト礦 CoAs_2 として產する。これ等を燒いて生じた四三酸化コバルト Co_3O_4

を炭又は水素で還元して金屬を得る。

コバルトは空氣中で酸化しない。その磁性は鐵よりも遙かに弱い然しコバルトを多量に含んだ銅は特に磁性を長く保存する(416頁)。鹽酸, 硫酸には溶解困難であるが硝酸には容易に溶解する。その反應は大體銅と同様である(227頁)。

コバルトは酸化物として**第一酸化物** (Cobaltous oxide, Kobaltoxyd(*n*)) CoO , **第二酸化物** (Cobaltic oxide, kobaltioxyd(*n*)) Co_2O_3 及び**四三酸化物** Co_3O_4 を生ずる。 $\text{Co}^{''}$ の溶液に苛性アルカリを加へると**水酸化物** $\text{Co}(\text{OH})_2$ (CoOnH_2O)を沈澱する。これをアルカリの存在で Cl_2 又は Br_2 で酸化すると黒色の $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を生ずる。 $2\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{NaCl}$. Co_3O_4 は反應上 $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$ と見るべきである(419頁 Fe_3O_4 参照)。

コバルト鹽は**第一鹽** CoX_2 ($X = 1$ 價の酸基)のみ安定で**第二鹽** CoX_3 は加水分解し易い。從てイオンは $\text{Co}^{''}$ のみが存し紅色を有する。從て Co_2O_3 に鹽酸が作用すると Cl_2 を發生する。



第一コバルト鹽 (Cobaltous salts, Kobaltosalze(*n*)) **鹽化物** CoCl_2

$6\text{H}_2\text{O}$ は赤色の結晶で熱すると脱水して青色となる。これは又空氣中の湿氣を吸收して赤色となる故に隱見墨として用ゐられる。硫酸鹽 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ は暗紅色の結晶で $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と同形である。硫化コバルト CoS は $\text{Co}^{''}$ の溶液に硫化アルカリを加へて生ずる黒色の沈澱で稀酸に可溶である。

第二コバルト鹽(Cobaltic salts, Kobaltisalze(*n*))の單鹽は不安定であるが多くの安定な錯鹽を作る。亞硝酸第二コバルトカリ $K_3[Co(NO_2)_6]$ は不溶性の黃色粉末である。第二コバルト鹽はアムモニアと多くのアムミン錯鹽を作る(第四十二章錯化合物参照428頁)。

ニッケル及びその化合物

ニッケル(Nickel, Nickel (*m* 又は *n*) Ni.

原子番號 = 28, 原子量 = 58.69, 原子價 = +2, +3.

ニッケルは珪ニッケル鑛(Ni, Mg 硅酸鹽)及び硫化物(Ni, Cu, Fe)S等として產する。硫化物は熔融處理により酸化物としこれを炭で還元して金屬とする。ニッケルは80°C位で常壓のCOと化合してニッケルカルボニル $Ni(CO)_4$ を作る(259頁)。これを200°C附近に熱すると分解してNiを生ずる、この方法でコバルトと分離精製し得る。

ニッケルの酸に対する作用はコバルトと同じ(前頁)。

酸化物としては**第一酸化物**(Nickelous oxide, Nickeloxydul(*n*)) NiO 及び**第二酸化物**(Nickelic oxide, Nickeloxyd(*n*)) Ni_2O_3 を生ずる。 NiO のみが鹽基性を有し安定な鹽を作る。Ni⁺は綠色を有する。Ni⁺の溶液に苛性アルカリを加へると**水酸化物** $Ni(OH)_2(NiO \cdot nH_2O)$ を沈澱する。これをアルカリの存在で鹽素又は臭素で酸化するとコバルトと同様に $Ni_2O_3 \cdot nH_2O$ の黒色沈澱となる。

主なる**ニッケル鹽** $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 。これ等の含水鹽は總てNi⁺と同様に綠色を呈する。**硫化ニッケル** NiS は黒色の沈澱で CoS と同様に生成する。

第四十一章

第八族の重金属(白金屬)及びその化合物

白金族元素は下表の示す六金屬で輕白金族と重白金族とに分類する。總て遊離狀態に於てのみ產出する。これ金と同様に最陰性の金屬であるから化合物は極めて分解し易く還元され易いためである。

第58表

	元 素	原子番號	原 子 量	原 子 價	融 點	比 重
輕 白 金 屬	ルテニウム Ru	44	101.7	+4, +6, +7.	>1950°	12.26
	ロヂウム Rh	45	102.91	+3.	1970	12.3
	バラヂウム Pd	46	106.7	+2, +4.	1550	11.5
重 白 金 屬	オスミウム Os	76	191.5	+4, +6, +8.	2500	22.48
	イリヂウム Ir	77	193.1	+3, +4, +6.	2350	22.4
	白金 Pt	78	195.23	+2, +4.	1771	21.4

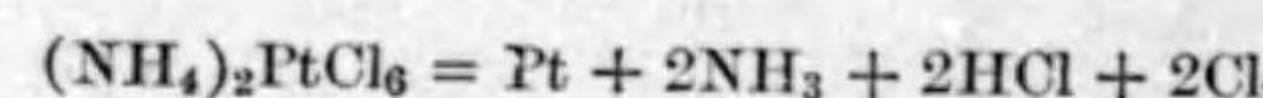
白金族元素は化學上反應が類似し、產出の場合にも相互に合金として又は混合して存しこれ等の分離は中々複雜せる操作を必要とする。

1. **白金及びその化合物** 白金(Platinum, Platin(*n*))は展性延性があり又多くの化學藥品に對して高溫に於ても作用され難いから化學用堵塞性皿その他を作るに用ゐる。然し高溫で苛性アルカリ、シアン化物、硫化アルカリ等により蝕される、故にこ

れ等を白金器中で熔融することは許されない。又鉛、錫等も白金と低融點の合金を生ずるから、これ等の化合物を白金器中で濾紙とともに熱することは出来ない。又還元焰で白金器を熱すると高溫で炭素と結合する故に蝕される。

白金は高溫で氣體を吸着する性質がある。白金が氣體反応の觸媒として用ひられるのはこの性質に大に關係する(白金の氣體反應接觸作用の實例183, 227頁)。この場合に白金の表面の大いもの即ち分散度の大なるものが特に作用が著しいことは勿論である、故に次の如き種々のものが用ひられる。

白金海綿(Platinum sponge, Platinschwamm(*m*)) 鹽化白金酸アムモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ (後出)を熱すると容易に分解して灰色海綿状白金を生ずる。



白金石綿(Platinum asbestos, Platinasbest(*m*)) これは鹽化白金酸 (H_2PtCl_6) 溶液を石綿に浸し乾燥後強熱して灰色白金が石綿に附着したものである。

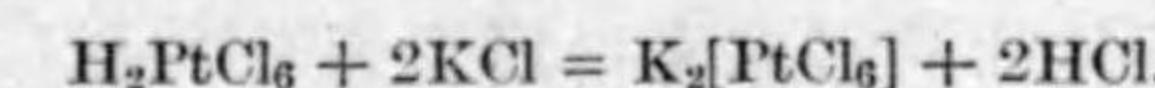
白金黒(Platinum black, Platinmohr(*m*)) 鹽化白金酸溶液を亜鉛その他の還元剤で還元して得られる黒色粉末である。又還元剤の代りに溶液を白金陰極で電解すると黒色の光澤ある白金が附着する。これが**白金黒附白金**である(水素電極293頁)。

コロイド白金(280頁)。

白金鹽 白金の鹽としては+4價の白金鹽が安全である。白金は普通の酸には溶解しないが王水に溶解して(反應228頁)。

鹽化白金酸(Chloroplatinic acid, Chloroplatinsäure(*f*)) 又は**白金鹽化**

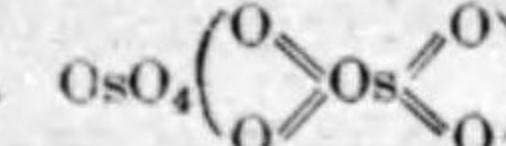
水素酸(Platinechlorwasserstoffsäure(*f*))と稱する酸 H_2PtCl_6 を生ずる。この溶液から赤褐色の結晶 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が得られる。普通これを單に鹽化白金と稱する。この酸の鹽 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ 等は水に不溶である。故に K^+ 又は NH_4^+ 等の検出に用ひられる。



2. 他の白金族元素及びその化合物概説。

金屬ロヂウム(Rhodium, Rhodium(*n*)) 10%と白金 90%よりなる合金は白金・ロヂウム熱電對として高溫度(1500°C位迄)の測定に用ゐる。

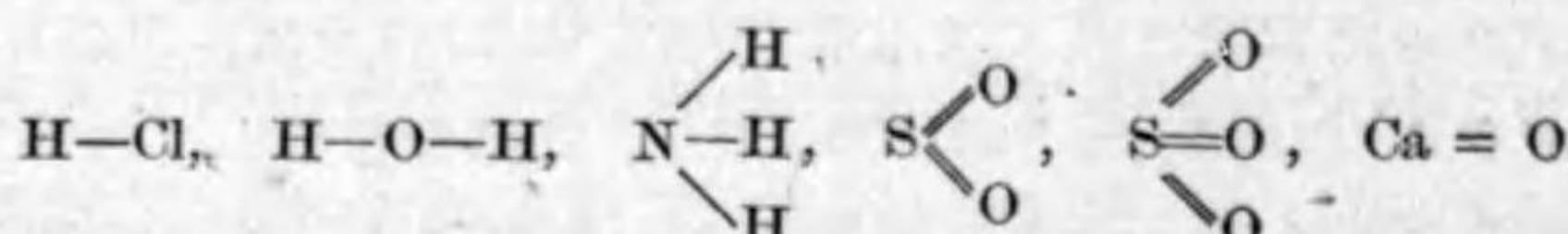
バラヂウム(Palladium, Palladium(*n*))は氣體を吸收して固溶體を生ずる性が白金よりも著しい、特に水素をよく吸收する。この水素は還元性が大であるから水素還元の際にバラヂウム海綿、バラヂウム黒等が觸媒として用ひられる。水素は又高溫でバラヂウムを透過する性が著しい。

オスミウム(Osmium, Osmium(*n*))は白金族中最も酸化し易く、酸素中で400°C位に熱すると四酸化オスミウム OsO_4 となり+8價の最高原子價を示す。これは固體であるが揮發性大で又酸性酸化物でないことは Mn, Cr 等の高級酸化物の酸性なることに比して注意すべきである。オスミウムはイリドスミンとしてイリヂウムとの合金をなして天產し、この合金は化學試薬に對して不變で硬いから萬年筆のペン先につける。

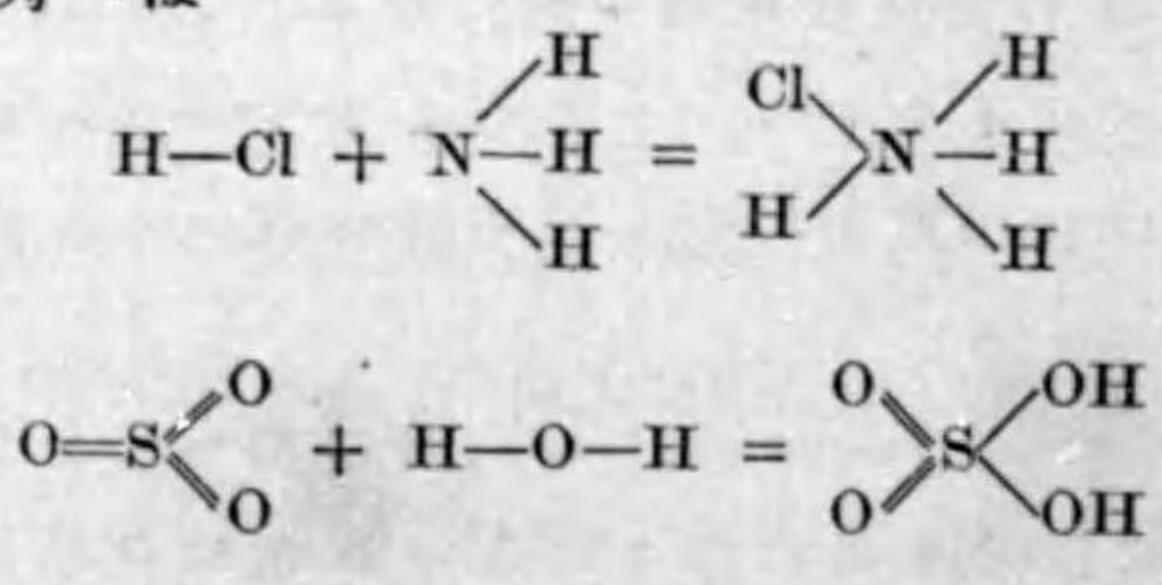
イリヂウム(Iridium, Iridium(*n*))は白金に加へて合金を作るとその硬度を増し又薬品に對する抵抗力も大となる、故に化學器具その他にこの合金を用ゐる。

第四十二章 錯化合物論

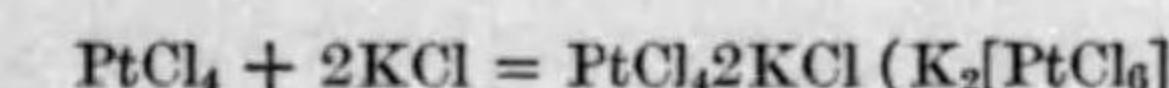
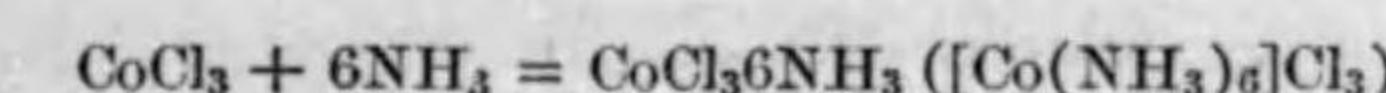
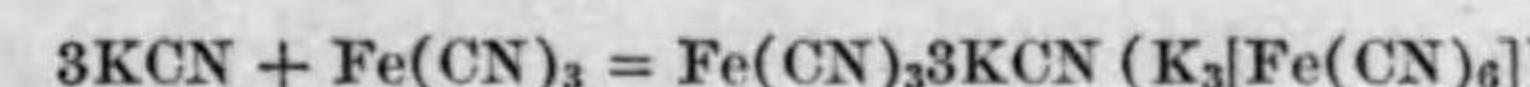
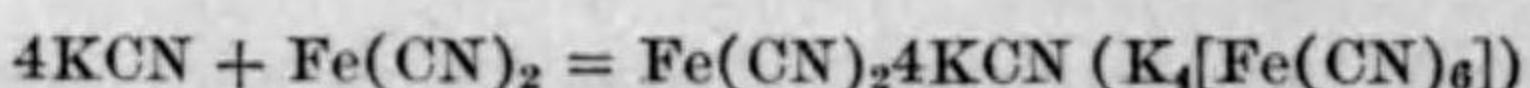
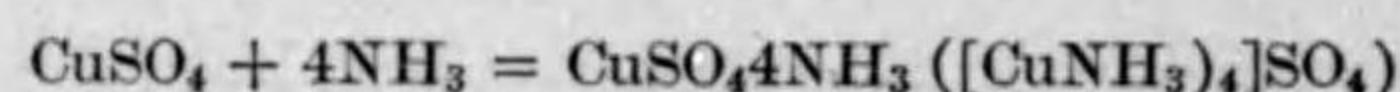
1. 錯化合物 (Complex compound; Komplexverbindung(f)) 元素の原子價は直接又は間接に水素の原子價を 1 として定められ (16 頁), 二元素が化合する場合には常に相互の原子價間に當量の關係が維持されてゐる, 例へば



これ迄取扱つた原子價はかかる性質のもので,これを主原子價 (Primary valency, primäre Valenz(f))と稱する. 然しこれ等の化合物は更に相互の分子間に化合が起り新化合物を生じ得る. この場合に化合は次の例の如く主原子價の考へだけでよく説明し得る. 例へば



然るにかくの如き主原子價のみを以てしては説明することの出來ない化合が起る場合がある, 所謂錯化合物生成の場合である. 數種の例を示すと



これ等の化合物に於る原子結合の狀態は主原子價の考へのみでは示すことが頗る困難である. かかる化合物は何れも既に述べ來つた如く括弧内に示した如き化學式を有し, その性質はこれの構成に與かる成分化合物と全く異り, その水溶液に於ては新しいイオンを生ずる. かかる化合物を錯化合物といふ. 錯化合物の構造を明かにしたものが Werner (ウェルナー) の提出せる配位説である.

2. Werner の配位説 (Coordination Theory, Koordinationstheorie (f)) Werner によると原子の化合能はその主原子價の外に副原子價 (Secondary valency, Nebenvalenz(f)) としても現れ得る. 上記の如き錯化合物を生ずるは銅, 鐵, コバルト, 白金等の原子の主原子價は元のままであるが, 更にその副原子價が作用し, これにより數個の原子又は分子がこれ等の金屬原子と特別の結合をすることに基くものである. Werner の最もよく研究したコバルトアムミン (Cobaltic ammine, Kobaltiammin(n)) に就て例をとると $\text{CoCl}_36\text{NH}_3$ に於ては Co が中心原子をなし, その周囲に 6NH_3 分子が配位し副原子價により結合し, 3Cl は主原子價で Co と結合する. 即ちこの化合物の構造を上の考へに基き $[\text{Co} \vdots (\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ で示した. 故にかかる錯化合物を又配位化合物 (Coordination compound, Koordinationsverbindung(f)) ともいひ, 中心原子の周囲に配位される原子又は分子の數を配位數 (Coor-

dination number, Koordinationszahl(*f*)といふ。この場合 3 倍のコバルトは常に 6 個の配位数を有する。上記の錯鹽の式は電離が $[Co(NH_3)_6]^{3+} + 3Cl^-$ の如く行はれることを示すものである。

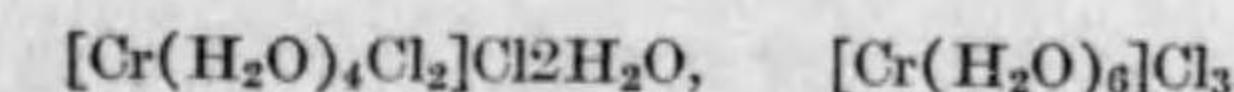
又 $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ の如き錯化合物もある。これは實驗結果に基き配位説で $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ の如き構造が與へられる。この式では $3Cl$ の中一は錯基中にありイオンとしての反応を呈しない事實をよく示してゐる。錯基 $[Co(NH_3)_5Cl]^{3+}$ に於ては Cl は主原子價で $5(NH_3)$ は副原子價で Co に結合してゐるわけであるが、かくの如く錯基を構成した以上は主副兩原子價の區別を設けず、全部六個が一様に Co に配位してゐるものと考へてよいのである。

4 値の白金は配位數 6 を取る。今 $PtCl_4 \cdot 2NH_3$ の如きものを考へると、これは非電解質でその水溶液の電氣傳導度は零である、故に $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ で示される。

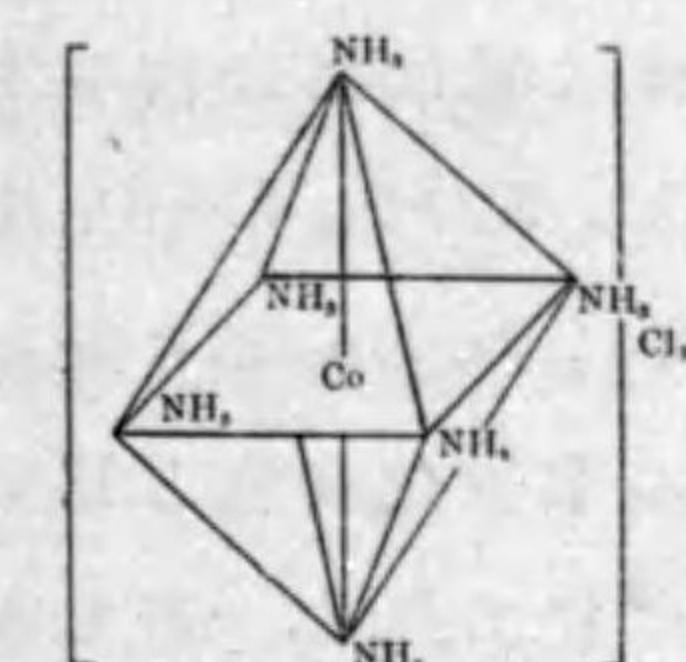
かくの如き配位説で銅アムモニア錯鹽、銀錯鹽、黃血鹽、赤血鹽、鹽化白金錯鹽等の錯イオンを示すと次の如くである。

錯 基	中心原子の原子價	配位數
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$[Ag(CN)_2]'$	$Ag +1$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$Cu +2$	4
$[Fe(CN)_6]^{4-}$ (フェロシアン基)	$Fe +2$	6
$[Fe(CN)_6]^{3-}$ (フェリシアン基)	$Fe +3$	6
$[PtCl_6]^{4-}$	$Pt +4$	6

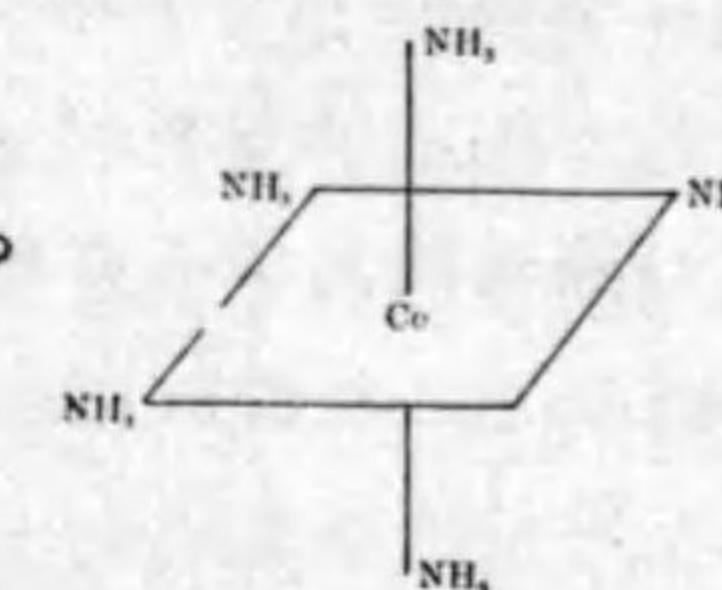
3 値のクロムは 3 値の Co と同様配位數 6 をとり錯化合物を生じ易い、その例は既述の $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ である(400頁)。



3. 幾何異性體 (Geometrical isomer, geometrisches Isomer(*n*)) 配位數 6 の錯化合物は頗る多い。Werner はこれに立體的構造を與へ正八面體の各頂點に配位基が位し中心原子がその中央に位するとして示した。例へば $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ は第 96, 97 圖の如く示される。



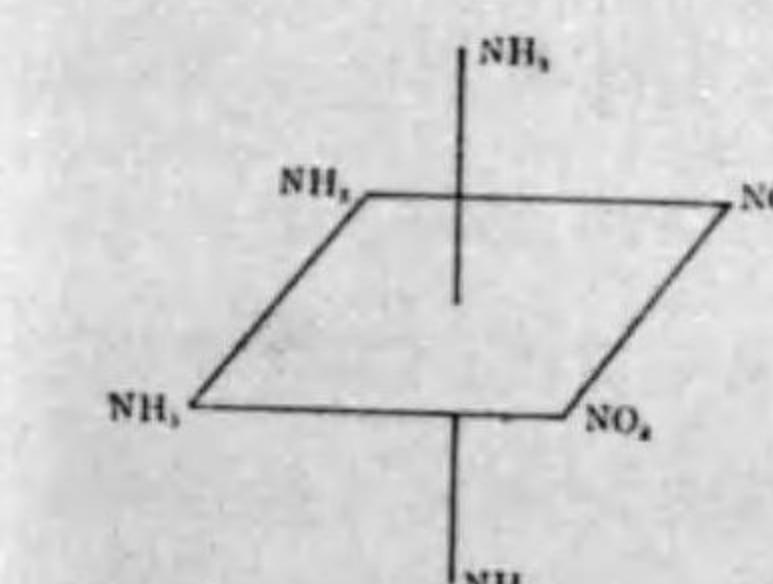
錯基のみを普通右の
如く簡単に表はす



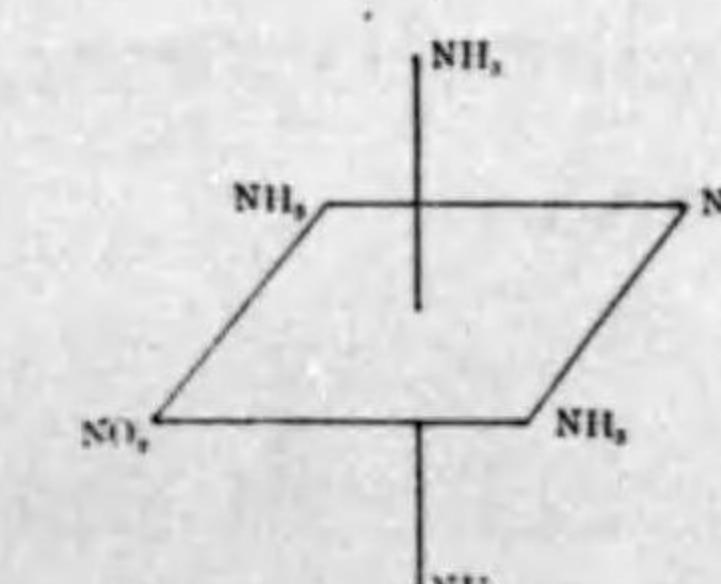
第 96 圖

第 97 圖

然るときは $[M_{ba}^{ab}]$ (M は中心原子, a, b は配位基) の如き錯基を有する化合物では理論上幾何異性體を生ずべきである。例へば $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]X$ ($X = 1$ 値の酸基) では第 98, 99 圖に示す如く NO_2 基が相隣れる場合と相隔たれる場合との二つの幾何異性體を生ずることとなる。



シス形 (Cis-form)
第 98 圖

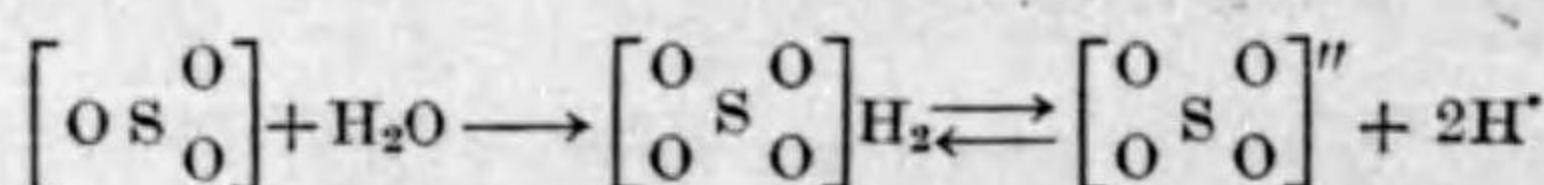
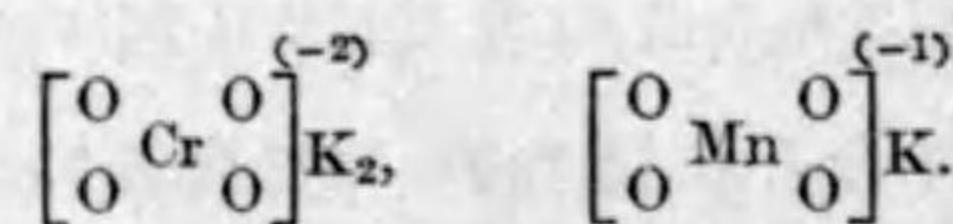
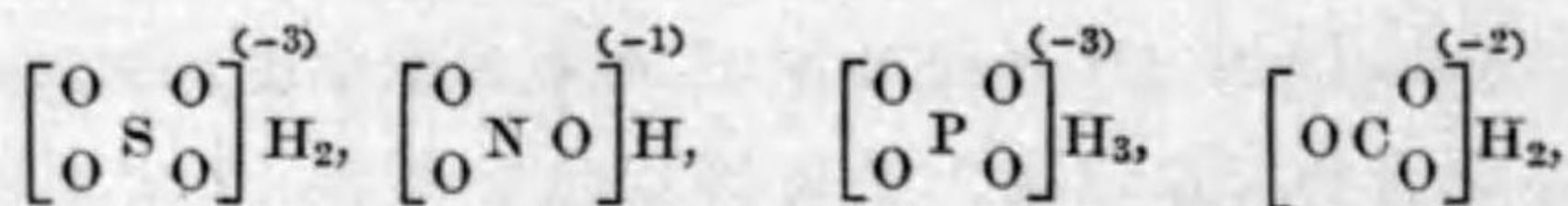


トランス形 (Trans-form)
第 99 圖

實際に二つの異性體が得られ、その性質はよく上式で説明さ

れるのである。これ等の事實更に進んでは光學的異性體生成の現象等をもよく説明し得るので Werner の説の重要なことが分る。

4. 配位説の擴張。 以上の配位説の考へを廣く應用すると一般に無機化合物の構造を示す上に極めて重要な結果を得る。既に主原子價の飽和した SO_3 と H_2O とが化合して H_2SO_4 を生ずることを $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ の生ずる場合と同様に配位化合物の生成と考へる。即ち H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , H_2CO_3 , K_2CrO_4 , KMnO_4 等多數の酸素酸及びその鹽の如きは S, N, P, C, Cr, Mn 等を夫々中心原子とし、酸素がそれに配位せる一種の配位化合物と見てよい。その配位數は夫々中心原子の種類に従て異なる。即ち次の如く示され得る。

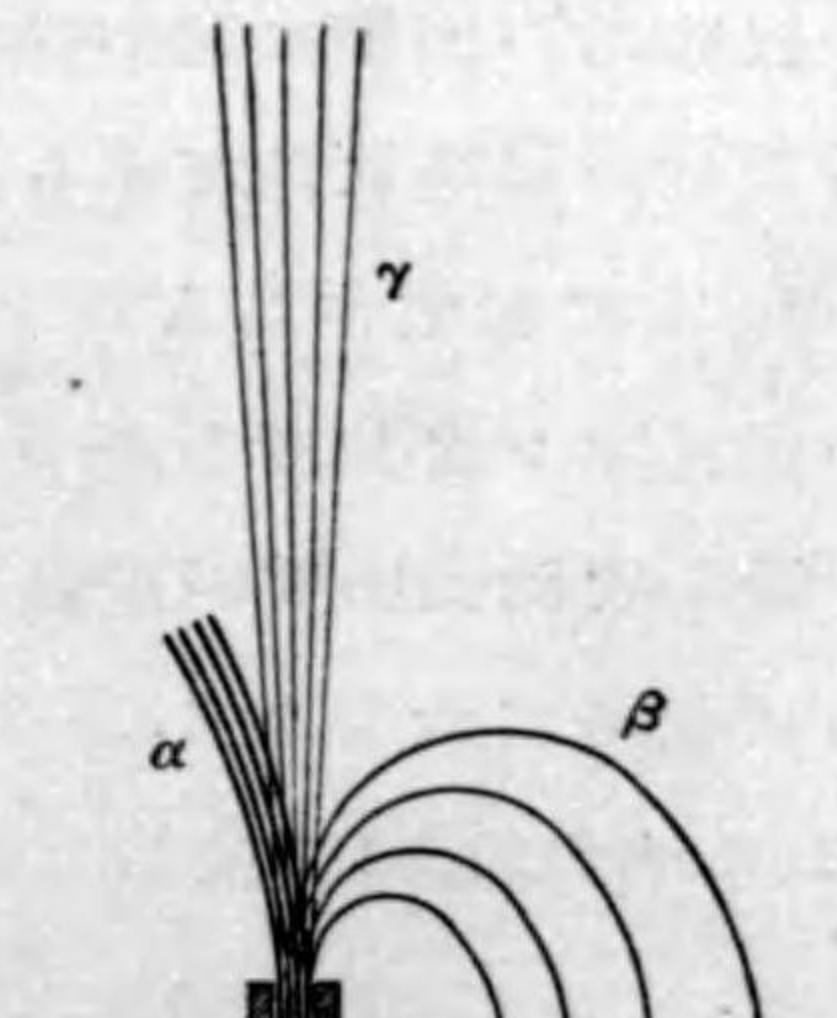


第四十三章

放 射 性 元 素¹⁾

1. 放射能、放射性元素の發見 1896年佛國の Becquerel(ベクレル)はウラン化合物がX線に類する一種の輻射線を出し、これは寫眞乾板を感光させ、周囲の空氣をイオン化し、又物質を透過する力のあることを發見した。かかる作用を放射能 (Radioactivity, Radioaktivität(*f*)) と稱し、放射能を示す物質を放射性物質といふ。1898年 Curie 夫人(キュリー)はウランの原礦ビッチブレンド (Pitchblende) から遙かに強力な放射能を有する二元素を發見した。その一は化學的性質が蒼鉛に類するものでボロニウム²⁾ (Polonium) と名づけ、他はバリウムに酷似するものでラヂウム (Radium, Radium(*n*)) と命名した。ラヂウムの放射能はウランの約二百萬倍にも相當する。

2. 放射線の種類 放射性元素の放射能の強さは元素の種類により異なるが、元素の化合狀態や溫度等には無關係である。放射線が電場及び磁場の作用を受けた場合に呈する性質の相違によ



第 100 圖
 α , β , γ 線の放射

¹⁾ 本章の記述に就ては物理の講義を参照せよ。

²⁾ 記號 Po, Radium F(RaF) と同一物である。

りこれを α, β, γ の三種類に區別する。第100圖の如く鉛の小箱中にラヂウム化合物を入れ、磁場を放射線と直角に即ち紙面の前方から後方へ作用させたとすると、 α 線は左方へ稍曲り、 β 線は強く右方へ曲り、 γ 線は少しも磁場の作用を受けない。これにより α 線は陽電荷を、 β 線は陰電荷を有し、又 γ 線は中性なることが分る。

その他の研究の結果 α 線は二つの電子を失つたヘリウム原子即ち2價のヘリウムイオン(He^{++})なることが明かにされた。その放射の速度は非常に大で光の速度($3 \times 10^{10} \text{ cm/sec.}$)の $1/10$ に迄達し得る。然し物質を透過する力は他の線に比して弱い。

ラヂウムより生ずる α, β, γ 線の透過力は約 $1:100:10000$ の比である。 α 線はイオンを生ぜしめる力は最も強いが、空氣中では容易に吸收されるから或距離以上ではこの力を示さない。

β 線は光の速度に近い速さで放射される電子そのもので、真空管放電の場合に陰極から發する陰極線(Cathode ray, Kathodenstrahl(m))に相當するものである。 β 線の透過力は α 線よりも強いがイオンを生ぜしめる力は弱い。

γ 線は放射性物質が β 線を出す場合にのみ生ずるもので、透過力は極めて大である。これは陰極線が對陰極(Anticathode, Antikathode(f))に衝突して出すX線と同様の短波長の電磁波である。

3. 放射性元素の崩壊 放射性元素は α 線又は β 線を放射して崩壊し他の放射性元素に變り、これは又更に同様の變化を行ひ次の元素に移る。かくして最後には放射能のない元素に

至る。かかる放射性元素の崩壊系統をその最初の母體の種類によりウラン系統、アクチニウム系統、トリウム系統の三種に分つ。各系統に於る崩壊順序及び放射線の種類、半衰期(後出)等を示すと第59表の如くである。

崩壊速度 放射性元素の崩壊速度はその元素の原子數に比例し、一次反應の型式で行はれる。故に原子數を N とすると

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N.$$

λ は比例恒数でこれを放射能恒数^①又は崩壊恒数^②といふ。上式を積分すると

$$\ln N = -\lambda t + \text{const.}$$

$t = 0$ の時の N を N_0 で示すと $\text{const.} = \ln N_0$ 故に

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t, \text{ 又は } N = N_0 \times e^{-\lambda t}.$$

放射性元素の半分が崩壊するに要する時間 τ は $N/N_0 = \frac{1}{2}$ であるから次式で與へられる。この τ を半衰期(Half value period, Halbwertsperiode(f))と稱する。

$$\tau = \frac{-\ln \frac{1}{2}}{\lambda} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0.693}{\lambda}$$

^① 放射能恒数 (Radioactive constant, radioaktive Konstante(f)).

^② 崩壊恒数 (Disintegration constant, Zerfallskonstante(f)).

第 59 表 放射性元素崩壊系統

1. ウラン及びラヂウム系統

元 素	記 號	原子番號	原子量	放 射 線	半 衰 期
Uranium I	UI	92	238	α	4.5×10^9 年
Uranium X ₁	UX ₁	90	234	β	23.8 日
Uranium X ₂	UX ₂	91	234	β (γ)	1.15 分
Uranium II	UII	92	234	α	2×10^6 年
Ionium	Io	90	230	α	7.6×10^4 年
Radium	Ra	88	226	α ($\beta + \gamma$)	1600 年
Radon	Rn	86	222	α	3.82 日
Radium A	Ra A	84	218	α	3 分
Radium B	Ra B	82	214	β (γ)	26.8 分
Radium C	Ra C	83	214	β (99.97%), γ	19.5 分
Radium C'	Ra C'	84	214	α	10^{-8} 秒
Radium D	Ra D	82	210	β , γ	25 年
Radium E	Ra E	83	210	β , γ	4.85 日
Radium F (Polonium)	Ra F	84	210	α (γ)	136 日
Radium G (Uranium lead)	Ra G	82	206	—	無限
Radium C	Ra C	83	214	α (0.03%)	
Radium C''	Ra C''	81	210	β	1.32 分

2. アクチニウム系統

元 素	記 號	原子番號	放 射 線	半 衰 期
Uranium Y	UY	90	β	24.6 時
Protoactinium	Pa	91	α	3×10^4 年 (?)
Actinium	Ac	89	—	13.4 年

元 素	記 號	原子番號	放 射 線	半 衰 期
Radioactinium	Rd Ac	90	α (β)	19.5 日
Actinium X	Ac X	88	α	11.4 日
Actinon	An	86	α	3.9 秒
Actinium A	Ac A	84	α	2×10^3 秒
Actinium B	Ac B	82	β , γ	36.1 分
Actinium C	Ac C	83	α (99.68%)	2.15 分
Actinium C''	Ac C''	81	β , γ	4.71 分
Actinium D	Ac D	82	—	無限
Actinium C'	Ac C'	84	α	5×10^{-3} 秒

3. トリウム系統

元 素	記 號	原子番號	原子量	放 射 線	半 衰 期
Thorium	Th	90	232	α	1.65×10^{10} 年
Mesothorium I	MsTh I	88	228	—	6.7 年
Mesothorium II	MsTh II	89	228	β , γ	6.2 時
Radiothorium	RaTh	90	228	α (β)	1.9 年
Thorium X	ThX	88	224	α	3.64 日
Thoron	Tn	86	220	α	54.5 秒
Thorium A	Th A	84	216	α	0.14 秒
Thorium B	Th B	82	212	β , γ	10.6 時
Thorium C	Th C	83	212	β (65%)	60.8 分
Thorium C'	Th C'	84	212	α	10^{-11} 秒
Thorium D (Thorium lead)	Th D	82	208	—	無限
Thorium C	Th C	83	212	α (35%)	—
Thorium C''	Th C''	81	208	β , γ	3.2 分

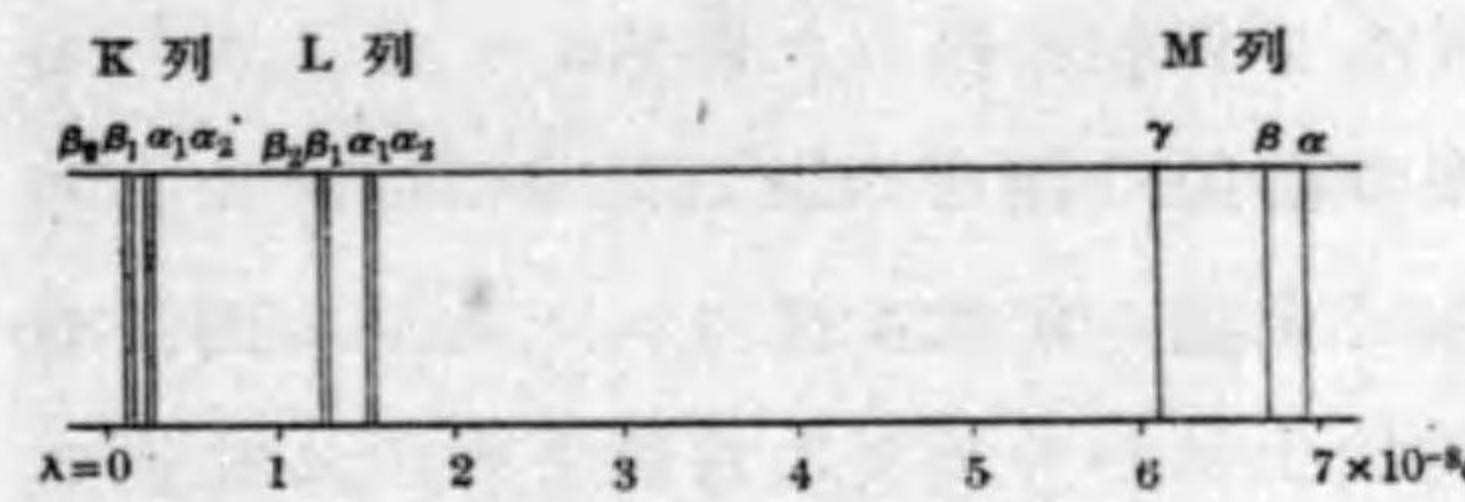
4. 變位律 (Displacement law, Verschiebungsgesetz(n)) 上表に示されてゐる様に放射性元素の崩壊に於て α 線 (He^{++}) を放射すると、元素の原子量は 4だけ減じ同時に原子核の陽電荷を 2 個失ふから、生成する元素の原子番号は 2だけ小となる。即ち週期律表に於て母體元素よりも二族だけ低い位置へ戻る。例へば 84番の RaA が α 線を出すと 82番の RaB を生ずる。

又元素が β 線 (核の電子) を出すときは原子核は陽電荷を 1 個増加するがその原子量には變化はない。故に生成元素は同原子量のもので唯その原子番号が 1だけ大きくなる。即ち週期律表で一族だけ高い位置のものを生ずる(例 RaD と RaE)。これ等の關係は Fajans(獨) 及び Soddy(英) により各獨立に發見された法則で、これを **變位律** と稱へてゐる。この結果放射性元素の崩壊系統に於てその原子量を同うし、原子番号の異なる多數の元素が存し得る(上表原子量と原子番号を比較せよ)。かくの如く同じ原子番号を有し從て週期律表中同一の位置を占めるが、その原子量を異にする元素を **同位元素** (Isotope, Isotop(n)) といふ。同位元素は放射性元素に限らない、普通の元素にも非常に多いことは次章に述べる。

第四十四章

原子の構造概説¹⁾

1. 原子番号 Moseley の法則 真空管に於る放電の際に陰極から出る陰極線(電子)をある元素又はその化合物を有する對陰極に當てると、その元素に特有な一定の波長の X 線が放射される。これを示性 X 線と稱する。今結晶體を廻折格子としてこの X 線のスペクトルを作ると各元素に特有の K列、L列、M列等のスペクトル線群を與へる(第 101 圖)。

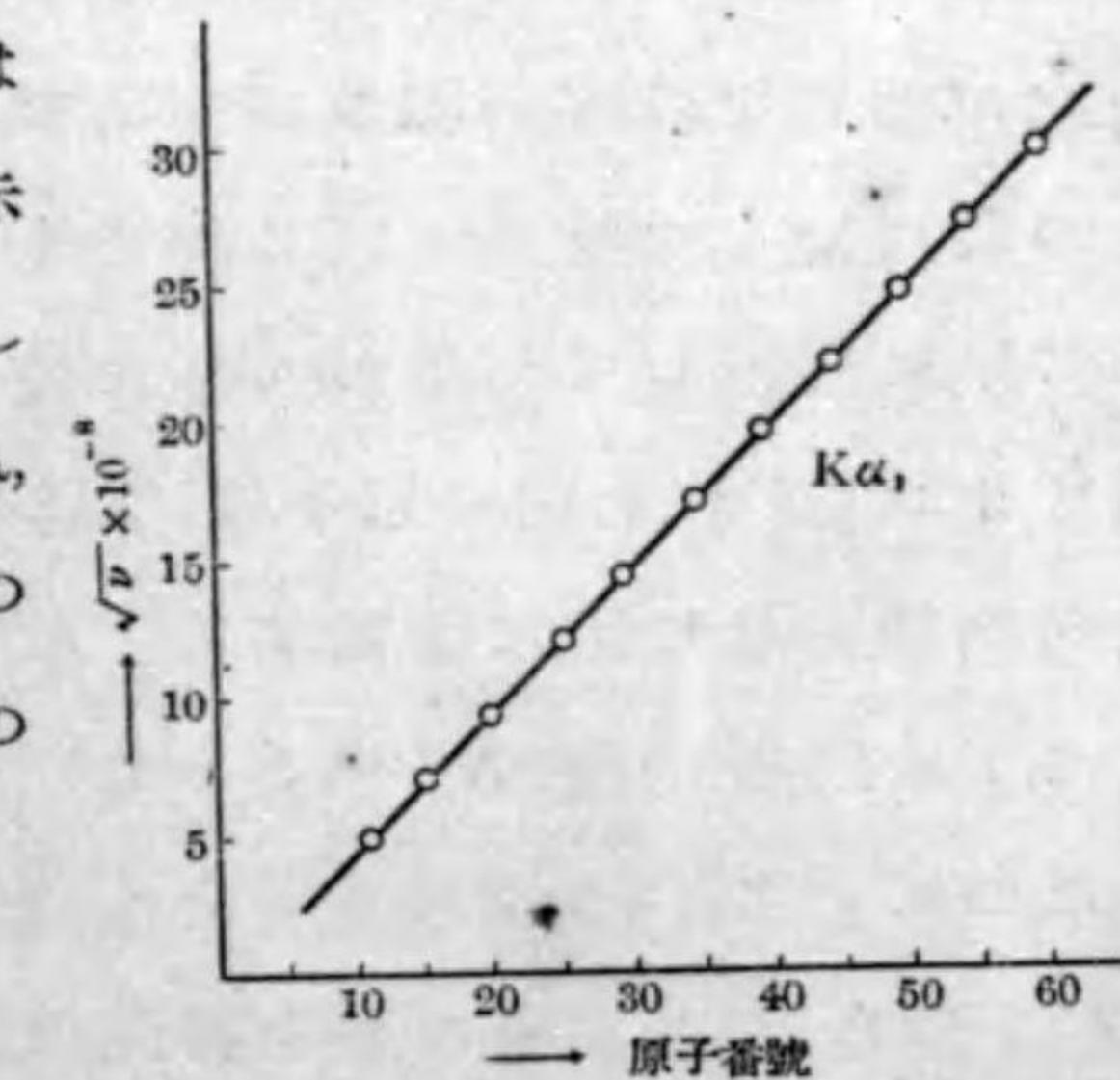


第 101 圖
タングステンの X 線スペクトル

Moseley(モーズレー)(英)は 1913 年種々の元素に就て示性 X 線スペクトルを研究した結果、その振動數 $\nu (= 1/\lambda$, 波長の逆數) とその元素の原子番号 (Z) との間に次の關係あることを發見した。

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = A(Z - b)^2$$

茲に A , b は X 線の型に關す



第 102 圖

¹⁾ 本章は化學的見地から述べることとした、詳細は物理の講義を參照せよ。

る恒数である。例へば K 列 α_1 線に就ては $A = 2.47 \times 10^{15}$, $b = 1$ である。故に波長 λ を測定すると元素の原子番号を知ることが出来る。

今諸元素に就て $\sqrt{\nu}$ を縦軸にとり Z を横軸にとつて兩者の關係を示すと第102圖の如くよく Moseley の法則の成立することを示してゐる。この場合に原子番号の代りに原子量を用ふると、かくの如き規則正しい直線は得られない。

2. 原子番号と原子の構造 週期律上元素の位置を決定する原子番号は上述の如く元素の示性X線スペクトルと關係するのみでなく、原子の構造上極めて重要な意義を有する數値である。

原子の構造は現今 Rutherford(ラザフォード)及び Bohr(ボア)等により次の如く考へられてゐる。原子はその質量の殆ど全部を有し且陽性に帶電した體積の小さい原子核とその周囲を一定の軌道を以て廻轉してゐる數個の電子とから成るもので、その状は恰も太陽系に於る如きものである。原子核は全體として陽に帶電してゐるが、これは幾つかのプロトンと稱する水素イオン(H^+)(水素の原子核)の過剰と電子の幾個かから出来、結局全體として陽に帶電する。この陽核の周囲にある電子の數は丁度陽核の過剰プロトン數に等しく原子全體として中性となつてゐる。プロトンの質量は酸素原子の質量を 16 とするとき 1.0073 である。元素の原子番号は陽核の有する陽電荷の過剰數に等しく從て又周囲を廻轉する電子の數に等しい。

原子の質量は實際上核の質量に等しく、核の質量は又プロト

ンの質量の和に略等しい。¹⁾ 故に各元素はその核中に原子量に最も近い整數だけのプロトンを有することとなる。例へば原子量 23、原子番号 11 の Na は 23 のプロトンと $23 - 11 = 12$ の電子とからなる陽核と、その周囲にある 11 の電子とから出來てゐる。又原子量 127、原子番号 53 の沃素では陽核は 127 のプロトンと $127 - 53 = 74$ の電子とから成り、外に 53 の電子がこれを取り卷いてゐる。一般にいふと原子量 A (最も近い整數で示した)、原子番号 Z なる元素の原子は A 個のプロトンと (A - Z) 個の電子とよりなる陽核とこれを取り囲む Z 個の電子とから成るものである。水素原子は最も簡単な構造を有し 1 個のプロトンの核と 1 個の電子とより成る。

3. 原子價電子 (Valency electron, Valenzelektron(n)) 核の周囲を廻轉する電子の排列はその軌道の性質によつて幾つかの層に分たれる。然るときは最も安定な電子排列の状態は化學的に不活性な不働氣體の原子の場合に成立する。その電子排列は次の如くである。

$$\begin{aligned} & \text{He (2), Ne (2, 8), Ar (2, 8, 8), Kr (2, 8, 18, 8),} \\ & \text{Xe (2, 8, 18, 18, 8).} \end{aligned}$$

最外層の電子は He 以外は何れも 8 個である、この最外層の電子が元素の原子價を決定するものでこれを原子價電子と稱する。

最外層の電子が 8 個の場合には最安定で、これは減ずる傾向も又増加する傾向もない故に不働氣體は原子價を示さない。

¹⁾ 數個のプロトンが電子とともに原子核を構成する場合には多量のエネルギーを出し、その質量を僅かに減ずるのである。

今周期律の2, 3, 4周期の元素に就てその電子排列の状態を示すと次表の如くである。

第60表

族 列	0	I	II	III	IV	V	VI	VII
2	He (2)	Li (2, 1)	Be (2, 2)	B (2, 3)	C (2, 4)	N (2, 5)	O (2, 6)	F (2, 7)
3	Ne (2, 8)	Na (2, 8, 1)	Mg (2, 8, 2)	Al (2, 8, 3)	Si (2, 8, 4)	P (2, 8, 5)	S (2, 8, 6)	Cl (2, 8, 7)
4	Ar (2, 8, 8)	K (2, 8, 8, 1)	Ca (2, 8, 8, 2)	Sc (2, 8, 8, 3)	Ti (2, 8, 8, 4)	V (2, 8, 8, 5)	Cr (2, 8, 8, 6)	Mn (2, 8, 8, 7)

この排列によつて元素の原子價が説明され得る。例へば硫黄は外層電子6個を有するが、これは更に2個の電子を外からとつて次の安定系Ar状態の排列に移らんとする傾向がある。故に硫黄は-2價を示す(S²⁻の生成)。又一方で餘分の6個を失ふとNe(2, 8)の排列となる。従て又+6價(SO₃)を示す性質もある。同様にして塩素は-1價及び+7價を示す性質のあることが分る。金属元素のNaは餘分の1個の電子を放出してNe型となる傾向が大で+1價を示す、同様にMgも+2價を示す。然し第三族迄の陽性金属元素では8個に不足だけの電子を外から取つて安定型となる性質はない、故に負の原子價を示すことはないのである。

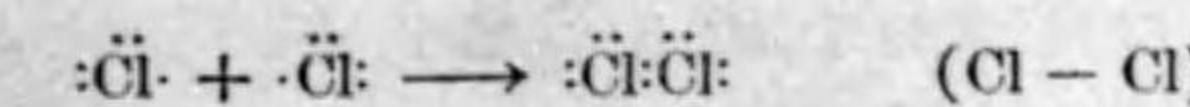
4. 原子の結合 上述の電子論的考へによると二原子が結合する場合の原子價には二種類ある。その一は電子を餘分に有する原子から電子の不足せる原子へ不足数だけの電子を完全に與へて相互に安定な8個の最外層電子排列をとる場合で

ある。例へばCl(2, 8, 7)は1個の電子を不足してゐる、これにNa(2, 8, 1)が作用するとNaは1個餘分の電子を有するから、これをClに與へてNaClの結合を生ずる。従てNaはNa⁺にClはCl⁻となる、この結合を次の如く示す。



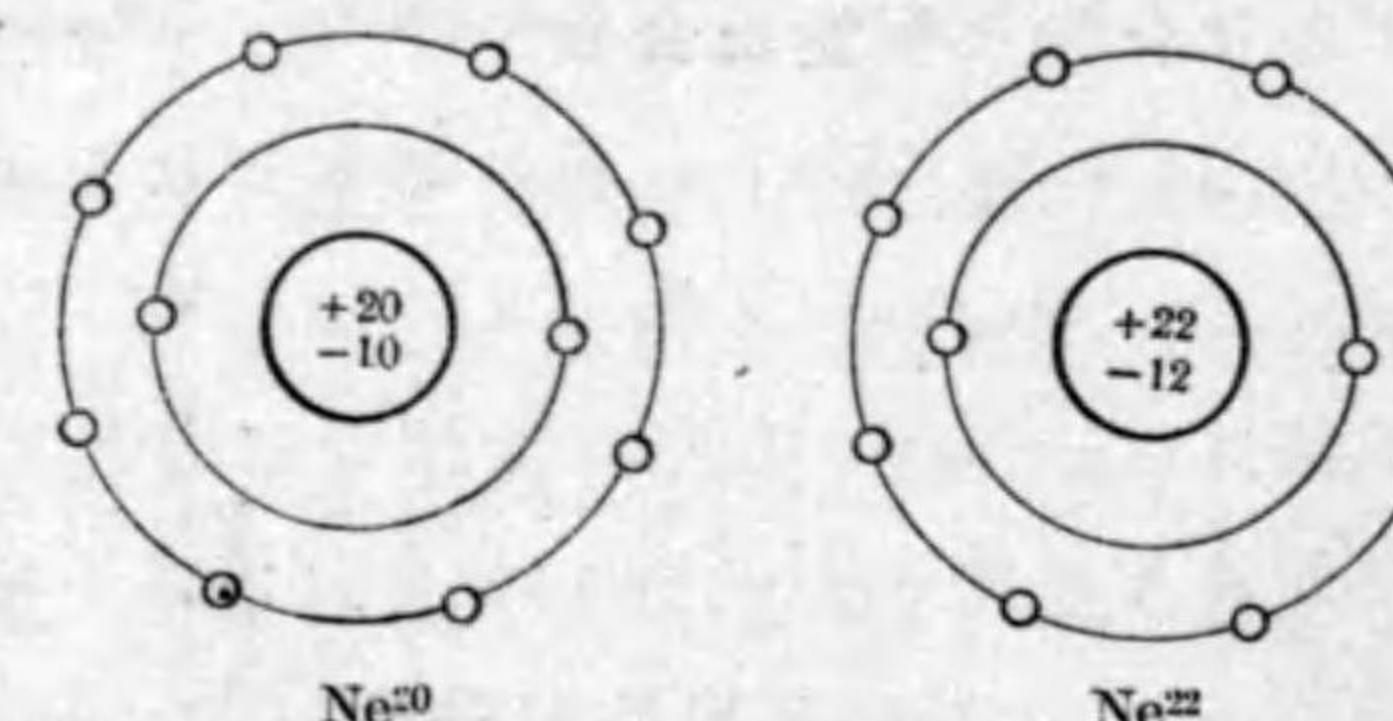
かかる結合はNa⁺とCl⁻との間の静電氣的引力によるもので、これを電氣原子價(Electrovalency, Elektrovalenz(f))といひかかる結合による化合物を極性化合物(Polar compound, polare Verbindung(f))と稱する。NaClの如き電解質はその典型的のものである。

第二の原子價はCl-Cl, O=Oの如き結合の場合で、電子を不足せる二原子が相互に電子を共有して安定な電子排列をとる場合の原子價である。これを相跨原子價(Covalency, Kovalenz(f))と稱する。かかる物質は非極性物質(Non-polar substance, nichtpolare Substanz(f))で電解質ではない。



5. 同位元素 前章に於て放射性元素に就て同位元素の生ずることを述べたが、放射性の無い普通の元素に於ても同位元素が多數知れてゐる。これ等の存在はThomson(トムソン)により工夫された陽線分析法をAston(アストン)が改良した質量ス

ベクトン分析(Mass spectrum analysis, Massenspektrumanalyse(f))で決定された。同位元素を原子構造論から見ると同位元素の原子は陽核内のプロトン及び電子の数だけを異にするものであつて、核内の過剰陽電荷数は異なるものである。従て周囲の電子数には何等の差異はない。このプロトンの数を質量数(Mass number, Massenzahl(f))¹³と稱する。例へばネオンには質量数20と22との同位元素がある、これを Ne^{20} , Ne^{22} の如く記す。更に具體的に表はすと第103圖の如くである。



第 103 圖

かくの如く Ne^{20} , Ne^{22} は等しくネオン原子であつて核の電荷(過剰陽電荷)は同一である。故に同じ原子とは核の電荷の等しい原子を意味する、これに基いて元素の定義を厳密に下し得る。

元素の定義 元素とは等しい核電荷を有する原子より成る物質である。

原子の化學的性質は主として周囲の電子の数及びその排列によるのである。故に同位元素の性質は全く同じであつて化

質量数は又元素の原子量に最も近い整数に相當する(141頁参照)。

學的方法ではこれを分けることは不可能である。同位元素とは同一元素で質量の異なる重いものと軽いものとあるわけであるから質量に關係した性質の差は現れる、從て氣體の同位元素の場合にはその擴散速度の差を利用して(27頁)これを分つことも出来る。

同位元素を表示すると第61表の如くである。

第 61 表

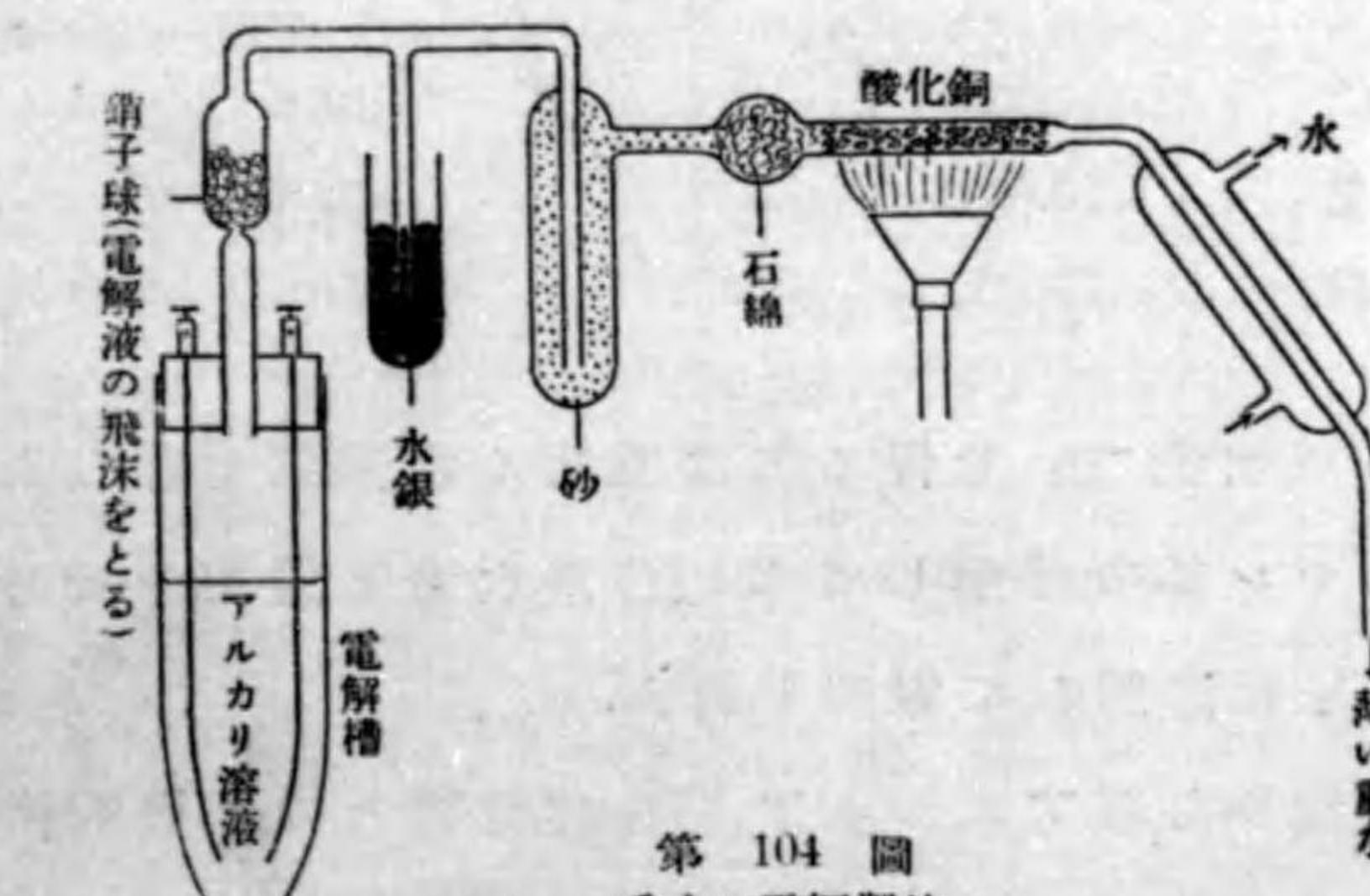
原子番号	元素	原子量	同位元素の質量数	原子番号	元素	原子量	同位元素の質量数
1	H	1.0078	1, 2, (3)	19	K	39.096	39, 41
2	He	4.002	4	20	Ca	40.08	40, 42, 43, 44
3	Li	6.940	6, 7	21	Sc	45.10	45
4	Be	9.02	8(?), 9	22	Ti	47.90	46, 47, 48, 49, 50
5	B	10.82	10, 11	23	V	50.95	51
6	C	12.000	12,	24	Cr	52.01	50, 52, 53, 54
7	N	14.008	14, 15	25	Mn	54.93	55
8	O	16.000	16, 17, 18	26	Fe	55.84	54, 56
9	F	19.000	19	27	Co	58.94	59
10	Ne	20.183	20, 21, 22	28	Ni	58.69	58, 60, 61, 62
11	Na	22.997	23	29	Cu	63.57	63, 65
12	Mg	24.32	24, 25, 26	30	Zn	65.38	64, 66, 67, 68, 70
13	Al	26.97	27	31	Ga	69.72	69, 71
14	Si	28.06	28, 29, 30	32	Ge	72.60	70, 72, 73, 74, 76
15	P	31.02	31	33	As	74.91	75
16	S	32.06	32, 33, 34	34	Se	78.96	74, 76, 77, 78, 80, 82
17	Cl	35.457	35, 37	35	Br	79.916	79, 81
18	Ar	39.944	36, 38, 40	36	Kr	83.7	78, 80, 82, 83, 84, 86

原子番号	元素	原子量	同位元素の質量数	原子番号	元素	原子量	同位元素の質量数
37	Rb	85.44	85, 87	62	Sm	150.43	144, 147, 148, 149, 150, 152, 154
38	Sr	87.63	86, 87, 88	63	Eu	152.0	151, 153
39	Y	88.92	89	64	Gd	157.3	155, 156, 157, 158, 160
40	Zr	91.22	90, 91, 92, 94, 96	65	Tb	159.2	159
41	Nb	92.91	93	66	Dy	162.46	161, 162, 163, 164
42	Mo	96.0	92, 94, 95, 96, 97, 98, 100	67	Ho	163.5	165
44	Ru	101.7	96, 98(?), 99, 100, 101, 102, 104	68	Er	167.64	166, 167, 168, 170
45	Rh	102.91	103	69	Tm	169.4	169
47	Ag	107.88	107, 109	70	Yb	173.04	171, 172, 173, 174, 176
48	Cd	112.41	106, 108, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116	71	Lu	175.0	175
49	In	114.76	113, 115	72	Hf	178.6	176, 177, 178, 179, 180
50	Sn	118.70	112, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 124	73	Ta	181.4	181
51	Sb	121.76	121, 123	74	W	184.0	182, 183, 184, 186
52	Te	127.61	122, 123, 124, 125, 126, 127(?), 128, 130	75	Re	186.31	185, 187
53	I	126.92	127	76	Os	191.5	186, 187, 188, 189, 190, 192
54	X	131.3	124, 126, 128, 129, 130, 131, 132, 134, 136	80	Hg	200.61	196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204
55	Cs	132.91	133	81	Tl	204.39	203, 205
56	Ba	137.36	135, 136, 137, 138	82	Pb	207.22	203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210
57	La	138.92	139	83	Bi	209.00	209
58	Ce	140.13	140, 142	90	Th	232.12	232
59	Pr	140.92	141	92	U	238.14	238
60	Nd	144.27	142, 143, 144, 145, 146				

6. 重水素(Heavy hydrogen, schwerer Wasserstoff(*n*)) D₂ 及び重水(Heavy water, schweres Wasser(*n*)) D₂O.

重水素 従来水素には同位元素は存在しないものと考へられた。重水素の發見は 1931 年米國の Urey(ュレー)等によつてなされた。液體水素を分溜すると輕水素は蒸發し易いから殘液は重水素に富む、この重水素に富む氣體に就てその輝線スペクトルを精密に検した結果發見されるに至つたのである。

重水素は現在 Deuterium(デュテリアム)と稱するから重水素原子はその頭字をとつて D の記號で示すか、又は質量數が 2 であるから H² と表はし輕水素を H¹(質量數 = 1)と示す。重水素の原子量は O = 16 として D = 2.1363 で輕水素のそれは H¹ = 1.007775 である。普通の水素中には平均 D:H¹ = 1:5000 の割合(原子比)で D₂ と H₂¹ とが混合してゐるのみならず總ての水



第 104 圖
重水の電解製法

爆鳴氣を熟した酸化銅上に通じて水となし薄い重水として回収する。
砂は爆鳴氣の爆發の電解槽への傳播防止の役をなす。

素化合物中の D と H¹との比も上と同様である。重水素を得る最良の方法は先づ重水を作るにある。

重水 D₂O 普通の水の中には 1/5000(分子比)だけ重水 D₂O が

含まれてゐる。重水に富んだ水を得る方法には種々あるが現在最良の方法は苛性ソーダの水溶液を電解するにある。陰極で放電発生する水素は H_2^1 に富み從て溶液中には次第に重水 D_2O が増加する。濃厚な重水を得るには多量の水¹⁾ をとり稀苛性ソーダの溶液を作り電解を反復する必要がある。かくして得た最後の小量の溶液を炭酸ガスでアルカリを Na_2CO_3 とし、これを熱して蒸溜すると濃厚な重水(90%以上等の)又は純重水が得られる(第104圖)。

次に重水と常水との物理的恒数の差異を示す。

第62表

	常水	重水
比重(25°C)	1.0000	1.1079
融點	0.00°C	+3.8°C
沸點	100°C	101.42°C

重水から重水素 D_2 を得るには重水の水蒸気を熱した銛又はタンクステン等で分解して(24頁)重水素を遊離させる、或は重水に K_2CO_3 を溶解して電解を行ふ。

重塩化水素 DCl 、重アムモニア ND_3 、其他種々の無機有機化合物が作られ、反応が研究されてゐる。

1) 苛性ソーダの電解で水素を製してゐる工場の古い電解液は普通の水よりも少しく重水に富んでゐる、故にこれを最初の電解液として用ふると電解濃縮の手数や電力が大に省ける。

附録

第1表

物理的恒数表

絶対零度	-273.13°C
理想氣體 1g 分子の體積 (0°C, 760mm) 1 モル中の分子數 (Avogadro の 恒数) N	22.412 立
	6.06×10^{23}
氣體恒数 R(1 モル)	0.8205 リットル、氣壓/度 83.13×10^6 エルグ/度 8.309 ジュール/度 1.986 カロリー/度
酸素の質量 (0°, 760 mm)	1.429 g/立
水の最大密度 (1 気圧にて)	0.999973 g/cc
標準重力 (1g に就て)	980.665 ダイン
銀の電氣化學當量	1.11800×10^{-3} g/クーロン
Faraday の恒数 (1當量)	96494 クーロン
電氣量子(電子の電荷) e	1.591×10^{-19} クーロン = 4.774×10^{-10} 静電單位
電子の質量 m	8.9999×10^{-28} g
電子の半徑	約 2×10^{-13} cm
真空中の光の速度	2.9985×10^{10} cm/秒

第2表

エネルギー換算表

	エルグ	ジュール*	g カロリー	リットル氣壓
1 g カロリー	4.186×10^7	4.1842	1	0.04130
1 エルグ	1	0.9995×10^{-7}	0.02389×10^{-6}	987×10^{-12}
1 ジュール*	1.0005×10^7	1	0.2390	0.00987
1 リットル氣壓	1013.3×10^6	101.3	24.205	1

* 國際協定ジュール=ワット秒。

第 3 表

電離恒數表(溫度 25°C)

物質	分子式	K ₁	K ₂	K ₃
水	H ₂ O	1×10 ⁻¹⁴ (K _w)		
無機酸類				
過酸化水素	H ₂ O ₂	1.6×10 ⁻¹²		
弗化水素酸 (稀薄溶液)	HF	8×10 ⁻⁴		
次亜塩素酸	HCIO	4×10 ⁻⁸		
硫化水素	H ₂ S	5.7×10 ⁻⁸	1.2×10 ⁻¹⁵	
亞硫酸	H ₂ SO ₃	1.7×10 ⁻²	1×10 ⁻⁷	
硫酸	H ₂ SO ₄		1×10 ⁻²	
亞硝酸	HNO ₂	5×10 ⁻⁴		
磷酸	H ₃ PO ₄	8×10 ⁻³	7×10 ⁻⁸	5×10 ⁻¹³
亞砒酸	H ₃ AsO ₃	6×10 ⁻¹⁰		
砒酸	H ₃ AsO ₄	5×10 ⁻³	8×10 ⁻⁸	
炭酸	H ₂ CO ₃	3×10 ⁻⁷	4×10 ⁻¹¹	
シアソ化水素	HCN	7×10 ⁻¹⁰		
硼酸	H ₃ BO ₃	6×10 ⁻¹⁰		
無機アルカリ類				
アムモニア	NH ₃	1.8×10 ⁻⁵	(NH ₄ OH ⇌ NH ₄ ⁺ +OH ⁻)	
ヒドラゼン	N ₂ H ₄	1.5×10 ⁻⁶	(N ₂ H ₄ H ₂ O ⇌ N ₂ H ₅ ⁺ +OH ⁻)	
ヒドロキシルアミン	NH ₂ OH	1×10 ⁻⁸	(HONH ₂ H ₂ O ⇌ HONH ₃ ⁺ +OH ⁻)	

第 4 表

標準極電位差表 E°(ボルト)(E°_(H₂↔2H⁺)= 0, 溫度 25°C)
(電化列)

電極	E°	電極	E°	電極	E°
K K ⁺	-2.92	Fe Fe ²⁺	-0.43	Hg Hg ₂ ²⁺	+0.80
Ba Ba ²⁺	-2.90	Cd Cd ²⁺	-0.40	Ag Ag ⁺	+0.80
Ca Ca ²⁺	-2.85	Co Co ²⁺	-0.28	Au Au ⁺	+1.50
Na Na ⁺	-2.71	Ni Ni ²⁺	-0.25	O ₂ OH ⁻ (1 気圧)	+0.41
Sr Sr ²⁺	-2.7	Sn Sn ²⁺	-0.14	S S ²⁻	-0.51
Mg Mg ²⁺	-1.55	Pb Pb ²⁺	-0.13	I ₂ (固) I ⁻	+0.54
Mn Mn ²⁺	-1.0	H ₂ H ⁺ (1 気圧)	+0.0	Br ₂ (液) Br ⁻	+1.07
H ₂ OH ⁻	-0.81	Cu Cu ²⁺	+0.34	Cl ₂ Cl ⁻ (1 気圧)	+1.36
Zn Zn ²⁺	-0.76	Cu Cu ⁺	+0.52	F ₂ F ⁻ (1 気圧)	+2.85

第 5 表

溶解積表(溫度約 25°C)

物質	溶解積	數值	物質	溶解積	數值
AgCl	[Ag ⁺][Cl ⁻]	2×10 ⁻¹⁰	Ag ₂ O	[Ag ⁺][OH ⁻] ²	2×10 ⁻⁸
AgBr	[Ag ⁺][Br ⁻]	5×10 ⁻¹³	Fe(OH) ₂	[Fe ²⁺][OH ⁻] ²	5×10 ⁻²¹
AgI	[Ag ⁺][I ⁻]	1×10 ⁻¹⁶	Fe(OH) ₃	[Fe ³⁺][OH ⁻] ³	1.2×10 ⁻³⁸
CuCl	[Cu ²⁺][Cl ⁻]	1×10 ⁻⁶	HgO	[Hg ²⁺][OH ⁻] ²	1.4×10 ⁻²⁶
CuBr	[Cu ²⁺][Br ⁻]	4.1×10 ⁻⁸	Mg(OH) ₂	[Mg ²⁺][OH ⁻] ²	5×10 ⁻¹²
CuI	[Cu ²⁺][I ⁻]	5×10 ⁻¹²	Mn(OH) ₂	[Mn ²⁺][OH ⁻] ²	4×10 ⁻¹⁴
Hg ₂ Cl ₂	[Hg ₂ ²⁺][Cl ⁻] ²	1.2×10 ⁻¹⁸	PbO	[Pb ²⁺][OH ⁻] ²	8.7×10 ⁻¹⁶
Hg ₂ Br ₂	[Hg ₂ ²⁺][Br ⁻] ²	5.5×10 ⁻²³	Zn(OH) ₂	[Zn ²⁺][OH ⁻] ²	1.8×10 ⁻¹⁴
Hg ₂ I ₂	[Hg ₂ ²⁺][I ⁻] ²	5×10 ⁻²⁹	Ag ₂ S	[Ag ⁺][S ²⁻] ²	6×10 ⁻⁵²
PbCl ₂	[Pb ²⁺][Cl ⁻] ²	5.9×10 ⁻⁵	CdS	[Cd ²⁺][S ²⁻] ²	1×10 ⁻³⁰
PbBr ₂	[Pb ²⁺][Br ⁻] ²	2×10 ⁻⁵	CoS	[Co ²⁺][S ²⁻] ²	3×10 ⁻²⁶
PbI ₂	[Pb ²⁺][I ⁻] ²	1.3×10 ⁻⁸	CuS	[Cu ²⁺][S ²⁻] ²	8.5×10 ⁻⁴⁵
			FeS	[Fe ²⁺][S ²⁻] ²	1×10 ⁻¹⁸

物質	溶解積	數値	物質	溶解積	數値
HgS	[Hg ⁺][S ²⁻]	4×10^{-54}	CaCO ₃	[Ca ²⁺][CO ₃ ²⁻]	6×10^{-9}
MnS	[Mn ²⁺][S ²⁻]	1.4×10^{-15}	MgCO ₃	[Mg ²⁺][CO ₃ ²⁻]	1×10^{-5}
NiS	[Ni ²⁺][S ²⁻]	1.4×10^{-24}	PbCO ₃	[Pb ²⁺][CO ₃ ²⁻]	3.3×10^{-14}
PbS	[Pb ²⁺][S ²⁻]	1×10^{-29}	Ag ₂ CrO ₄	[Ag ⁺][CrO ₄ ²⁻]	2×10^{-12}
ZnS	[Zn ²⁺][S ²⁻]	1×10^{-24}	Ag ₂ Cr ₂ O ₇	[Ag ⁺][CrO ₄ ²⁻] ₂	2×10^{-7}
BaSO ₄	[Ba ²⁺][SO ₄ ²⁻]	1×10^{-10}	BaCrO ₄	[Ba ²⁺][CrO ₄ ²⁻]	2×10^{-10}
CaSO ₄	[Ca ²⁺][SO ₄ ²⁻]	6.1×10^{-5}	FbCrO ₄	[Pb ²⁺][CrO ₄ ²⁻]	1.8×10^{-14}
PbSO ₄	[Pb ²⁺][SO ₄ ²⁻]	1×10^{-8}	AgCN	[Ag ⁺][CN ⁻]	2×10^{-12}
Ag ₂ CO ₃	[Ag ⁺][CO ₃ ²⁻]	8.2×10^{-12}	CaC ₂ O ₄	[Ca ²⁺][C ₂ O ₄ ²⁻]	2×10^{-9}
BaCO ₃	[Ba ²⁺][CO ₃ ²⁻]	8×10^{-9}			

第 6 表

規定溶液表 (g 當量 / 立)

酸類	
鹽酸	$\frac{HCl}{1} = 36.468 g$
硫酸	$\frac{H_2SO_4}{2} = \frac{98.09}{2} = 49.045 g$
硝酸	$\frac{HNO_3}{1} = 63.02 g$
醋酸	$\frac{CH_3CO_2H}{1} = 60.03 g$
草酸	$\frac{C_2O_4H_2}{2} = \frac{90.018}{2} = 45.009 g$ $= 63.025 g (C_2O_4H_22H_2O)$

アルカリ類

苛性ソーダ	$\frac{NaOH}{1} = 40.008 g$
苛性カリ	$\frac{KOH}{1} = 56.11 g$
重土水	$\frac{Ba(OH)_2}{2} = \frac{171.386}{2} = 85.693 g$

炭酸ソーダ	$\frac{Na_2CO_3}{2} = \frac{106.00}{2} = 53.00 g$
炭酸カリ	$\frac{K_2CO_3}{2} = \frac{138.20}{2} = 69.10 g$
アムモニア	$\frac{NH_3}{1} = 17.032 g$
沃素	$\frac{I_2}{2} = \frac{2 \times 126.92}{2} = 126.92 g$
チオ硫酸ソーダ	$\frac{Na_2S_2O_3}{1} = 158.21 g$ $= 248.22 g (Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$
重クロム酸カリ	$\frac{K_2Cr_2O_7}{6} = \frac{294.22}{6} = 49.037 g$
過マンガン酸カリ (酸性にて)	$\frac{2KMnO_4}{10} = \frac{2 \times 158.03}{10} = 31.606 g$
硫酸第一鐵	$\frac{FeSO_4}{1} = 151.91 g$ $= 278.02 g (FeSO_4 \cdot 7H_2O)$

各章の本文記事に関する問題¹⁾

第一章、第二章 1, 8 頁

1. 元素とは何ぞや(註. 第44章の定義をも考へよ).
2. 化合物と混合物との差異.

第三章 11 頁

1. 原子の意義.
2. 窒素分子が少くとも二原子よりなることは如何なる化學的事實により知るか.
3. 原子量及び分子量の意義. グラム原子, グラム分子の意義.
4. 原子價に就て知る所を記せ(註. 第44章の記事も参照).
5. 元素の當量及び化合物の當量の意義. (註. 化合物の當量も元素の當量と同一標準に基く. 規定濃度参照).

第四章 18 頁

1. 實驗室に於る酸素の製法を説明せよ.
2. 熱を加へずして酸素を發生する實例を述べよ.
3. 水素の普通の製法五種を記せ.
4. 水を加へるのみで水素を發生する金屬水に侵されずアルカリ液で水素を發生する金屬水に浸されず酸を加へるとき水素を發生する金屬各二種宛を擧げ, その水素發生の反應を化學方程式で示せ, 但金屬は悉く異なるものを用ひよ.
5. 水素を純粹に得る方法を述べよ.
6. 化學上使用される nascent の意義を説明し, nascent 水素及び酸素の參與する反應を示せ.

¹⁾ 問題は便宜上各章に分類したが必要の場合には全部の章の記事を参考引用せよ.

第五章, 第六章 29, 37 頁

1. Gas constant の意義.
2. 理想氣體の意義.
3. 一般氣體が Boyle 及び Gay-Lussac の定律に完全に従はざる理由.
4. Avogadro の恒數.
5. van der Waals の式の意義.

第七章 41 頁

1. 純水の水素イオンの濃度如何. 純水の容易に得難き理由.
2. 水化物の意義.

第八章 48 頁

1. 元素の週期律表を略記し, これが無機化學上如何に重要なかを述べよ.
2. 下記の諸元素より同族のものを選み各群に分類せよ. H, Ca, Li, O, Ba, Cl, C, K, Sn, Sr, Br, N, Si, P, Cs, S, Rb, Zn, Bi, I.
3. 何故にマンガンは週期律表に於て鹽素と同じ族に編入されるか.
4. 原子容の意義.
5. 同形體の意義.

第九章 58 頁

1. 酸化還元を例を擧げて説明せよ.
2. 酸化剤及び還元剤に就て知る所を述べよ.
3. 酸化還元の一般的定義を擧げ, 酸素水素が直接關與せざる酸化及び還元反應を例示せよ.
4. 實驗式分子式構造式に就て.

第十章 75 頁

1. オゾンの酸化作用を述べよ.

2. 過酸化水素の製法、性質及び用途を問ふ。
3. 過酸化水素が酸化剤として作用する場合と還元剤として作用する場合とを例示せよ。

第十一章 81 頁

1. 渗透圧の意義。
2. van't Hoff の溶液論の要旨を述べよ。
3. 稀薄溶液に於る分子量測定の原理を簡単に記せ。

第十二章、第十三章 96, 109 頁

1. ハロゲン元素の物理的及び化學的性質を比較せよ。
2. 實驗室に於る鹽素の製法を説明し、反應を化學方程式にて示せ。
3. 次の氣體を生ずる反應の機構を説明し、この氣體を得る他の類似反應を案出せよ。 $MnO_2 + HCl \rightarrow Cl_2$
4. 鹽素の酸化作用を例を以て説明せよ。
5. 他のハロゲンを夾雜せる沃素の精製法。
6. 沃化水素の還元作用を述べよ。
7. 沃化水素の實驗室的製法及びその反應式を記せ。
8. 沃化カリの水溶液に鹽素を長く通すとき順次如何なる現象を呈し、如何なる化學變化を起すか。（註：色の變化及び133頁の沃素酸生成反應をも考へよ）。
9. 實驗室に於る乾燥鹽酸ガスの製法。
10. 食鹽より鹽化水素を得る場合に硝酸を用ひずして硫酸を用ゐる理由。（註：硝酸及び硫酸の性質を考へよ）。
11. 濃鹽酸及び稀鹽酸を蒸發する場合の現象を問ふ。

第十四章 115 頁

1. 例を以て可逆反應を説明せよ。
2. $A + B \rightleftharpoons C + D$ なる反應が平衡狀態にあるとき A, B, C, D の間に

- 如何なる關係が成立するか。
3. 化學平衡を説明せよ。
4. 平衡恒數の意義。
5. 可逆反應に及ぼす壓力及び溫度の影響を例を以て説明せよ。
6. 次の各反應の平衡狀態に對する溫度及び壓力の影響を定性的に述べよ。 $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2 - 12.9 \text{ kcal}$, $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2 + 6.1 \text{ kcal}$, $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2 - 30.8 \text{ kcal}$.
7. 水蒸氣と鐵とより水素を製する化學反應の平衡につき説明せよ。
8. 解離の意義。（註：熱解離及び電離）。
9. Le Chatelier-Brown の定律を例に就て説明せよ。

第十五章 124 頁

1. ハロゲン元素と酸素との主なる化合物の分子式。
2. 次亞鹽素酸の主なる性質に就て記せ。
3. 鹽素の加水分解に就て述べよ。
4. 鹽素水に炭酸カルシウムを作用させる時の變化。（註：鹽素水の加水分解を考へ鹽酸は強酸で次亞鹽素酸は炭酸よりも弱酸である）。
5. 漂白粉の製法及びその漂白作用を説明せよ。
6. 鹽素を苛性アルカリ溶液に通ずる時如何なる反應を生ずるか。（註：冷時及び熱時の反應を考へよ）。
7. 不溶性電極を用ひて食鹽水溶液を電解する時、次の場合に夫々如何なる變化を生ずるか。（a）兩極間に多孔性隔膜を置くとき。（b）溫度を低く保ち兩極生成物を混ざるとき、（c）溫度を高く保ち兩極生成物を混ざるとき。
8. 鹽化カリより鹽素酸カリを製する原理を述べよ。
9. 鹽素酸カリを熱したる時の變化により生ずる物質を夫々識別する方法。

第十六章 134 頁

1. 電離説を略説せよ。

2. 次の語の意義を問ふ。電解質、當量導度、稀釋律、電氣化學當量。
3. 鹽類水溶液の電離度決定法を問ふ。
4. 電解質の水溶液が非電解質の水溶液と異なる性質を列舉せよ。
5. 鹽類水溶液の蒸氣壓に就て知る所を記せ。
6. 次の諸酸をその酸の強弱に從て列記せよ。
醋酸、磷酸、鹽酸、硝酸、硫酸、炭酸。
7. 加水分解を例を擧げて説明せよ。
8. 電離平衡は次の影響により如何に移動するか、その理由を述べよ。
(a) 稀釋度の増減。 (b) 共通イオンの存在。
9. 正鹽、酸性鹽を説明せよ。

第十七章 151頁

1. 中和の意義を問ふ。
2. 酸及びアルカリ定量に就て述べよ。
3. pHの意義を問ふ。

第十八章 157頁

1. 硫黃の結晶同素體に就て述べよ。
2. 調度の變化による硫黃の性状の變化を問ふ。
3. 次の語の意義を問ふ。相、成分、自由度、不均一系、轉移點。
4. 相律に就て説明せよ。
5. 水の三態の變化を相律的に論ぜよ。

第十九章 168頁

1. 硫化水素の製法に就て。
2. 硫化水素の還元作用を例を以て述べよ。
3. S²⁻の検出法(註第384, 422頁参照)。
4. 例を以て溶解積を説明せよ。

5. KClO₄の飽和溶液に KCl の飽和溶液を加へると生ずる現象を記し、その所以を説明せよ。(註: 溶解積に對する共通イオンの影響)。
6. 醋酸銀の濃厚水溶液に硝酸銀又は醋酸ソーダを加へると醋酸銀を沈澱することを説明せよ。
7. 食鹽の飽和水溶液に鹽化水素を通すときは如何なる現象を呈するか。
8. 常温に於て 3 規定の鹽酸に硫化鐵は溶解するが硫化銅は溶解しない。この差異を説明せよ。

第二十章 178頁

1. 實驗室的亞硫酸ガスの製法及びその反應式を示せ。
2. 銅と濃硫酸より亞硫酸ガスを生ずる反應の機構及び類似反應を示せ。
3. SO₂ 又は亞硫酸の酸化作用を實例にて示せ。
4. 硫酸の製造法及びその用途に就て述べよ。
5. SO₂ より無水硫酸を得る方法に就て。
6. SO₂ 又は亞硫酸の還元反應を例を以て説明せよ。
7. SO₂ による漂白作用を説明せよ。
8. 硫酸の酸化作用を説明し、反應を方程式にて示せ。
9. 濃硫酸が熱に對して安定にして不揮發性なることは化學上如何なる場合に利用されるか。實例を示せ。
10. 硫酸鹽の検出法及び SO₄²⁻ の除去法に就て記せ。
11. ニトロシル硫酸を生ずる反應を記せ。
12. チオ硫酸ナトリウムの製法を反應式にて示せ。
13. 硫黃酸素及びナトリウムを含む化合物五種の分子式及び名稱を記せ。

第二十一章 193頁

1. 次の語の意義を説明せよ。發熱化合物、吸熱化合物、稀釋熱、電離熱、溶解熱。

2. Hess の定律及びその應用に就て説明せよ.
3. 強酸と強塩基の中和熱は 13700 cal. なるに弗化水素水溶液の中和熱は 16270 cal. である. この差異は何に基くかを説明せよ.
4. 化學親和力の意義を述べ親和力を表はすに如何なる尺度を用ふべきかを説明せよ.

第二十二章 202 頁

1. 空氣の組成に就て知る所を述べよ.
2. 窒素酸素, 炭酸ガス, 水蒸氣の混合物を各成分に分離する方法を述べよ.
3. 空氣より各成分を純粹に得る方法を問ふ.
4. 自然界に於る窒素の循環に就て記せ.
5. 窒素を純粹に得る方法を述べ化學方程式を記せ.

第二十三章 211 頁

1. 實驗室に於るアムモニアの製法に就て記せ. 又これを乾燥する方法如何.
2. 工業的アムモニアの製法を述べよ.
3. 空中窒素を利用してアムモニアを得る方法を述べよ.
4. 窒素, 水素, アムモニアの混合物より各成分を分離する方法を述べよ. 又如何なる方法により各々を定量し得るか.
5. 微量のアムモニアの検出法及びその反應を記せ.
6. アムモニアの還元作用を實例に就て示せ.
7. ヒドロキシルアミンの化學式とその反應二つを示せ.

第二十四章 217 頁

1. 窒素の酸化物の製法及び性質を記せ.
2. 酸化窒素の酸化作用を實例にて示せ.
3. 過酸化窒素を一氣壓に於て常温より漸次高溫に熱した場合にそ

の過程に如何なる變化を生じ如何なる體積變化を起すか.

4. 亜硝酸の主なる性質を記せ. *H₂S HT*
5. 亜硝酸アルカリの固體に濃硫酸を加へると如何なる反應を生ずるか.
6. 無水亜砒酸に硝酸を加へて蒸發した場合の反應.
7. 亜硝酸鹽の検出法に就て記せ.
8. 硝酸の製法三種を述べよ.
9. 硝酸の酸化作用は如何なる化學的機構に原因するか.
10. 硝酸の銅及び亞鉛に對する反應の差異を説明せよ.
11. 硝酸の還元により生ずる物質の名稱化學式を列舉し, その中三つに就て還元の方法を述べよ.

第二十五章 230 頁

1. 骨粉より磷を製する法を述べよ. (註. 骨粉は磷酸石灰).
2. 次の語の意義を例を以て説明せよ. Monotropy, Enantiotropy.
3. 磷を空氣中に放置するとき如何なる變化を生ずるか.
4. 磷及び砒素の検出法を述べよ.
5. 五鹽化磷を空氣中に置くときの變化を述べよ. (註. 空氣中の水分の作用).
6. 赤磷より正磷酸を得る方法及びその化學方程式を記せ.
7. 磷酸鹽水溶液の主なる反應を記せ. (註. 鹽の加水分解も考ふるを要す).
8. 磷酸及びその鹽類の種類を擧げ, その特性を記せ.
9. 磷酸の水溶液に苛性ソーダ溶液を加ふる時の反應を説明せよ.
10. PO₄³⁻ の検出法を述べよ.

第二十六章 246 頁

1. 化學反應速度に及ぼす諸因子につき夫々例を擧げて説明せよ. (註. 溫度, 濃度(又は壓), 觸媒).

2. 一次反応に於る速度恒数を求める式を導け。
3. 一次反応の意義を實例に就て説明せよ。
4. 沢化水素の熱分解の反応次數如何、反応速度式を書け。
5. 一次反応の速度は $dx/dt = k(a - x)$ にて示さる。然るときは $x = a(1 - e^{-kt})$ なることを證せよ。
6. 触媒に就て知る所を述べよ。
7. 自触作用を實例を以て説明せよ。
8. 化學平衡に對する触媒の作用に就て述べよ。
9. 接触作用を利用する工業上有用なる化學反応を三個列示しその際用ふる触媒を示せ。

第二十七章 255頁

1. 炭素硫黄硝石よりなる混合物の各成分を分離採集する方法を述べよ。
2. 木炭とアムモニア氣との間に如何なる變化を生ずるか。(註: 第28章285頁参照)。
3. 一酸化炭素の製法及び主なる性質を述べよ。
4. ホスゲンに就て知る所を記せ。
5. 炭酸ガスを得る方法4種を記しその反応を化學方程式にて示せ。
6. 炭酸ガスの酸化作用を實例を以て示せ。
7. H_2S と CO_2 との混合物を分離し兩者を別々に定量する方法を述べよ。
8. CO , CO_2 , N_2 , O_2 の混合物より各成分を定量する方法を述べよ。
9. 次の物質の用途を問ふ。炭酸ガス、二硫化炭素、炭化石灰。
10. CNS' の検出法を問ふ。
11. 石炭ガスの主成分を問ふ。水性ガスの生成に就て記せ。
12. 木炭に酸素を通すとき起る變化は溫度により如何なる差異あるか。
13. 線香の燃える現象を記述しその火が一端より次第に他端に及ぶ

- 理由を説明せよ。
14. 火焰の構造に就て知る所を述べよ。
15. 石英を溶液とし更にこれを珪酸として回収する方法を説明せよ。
16. ガラスの化學成分を問ふ。
17. 硼砂より硼酸を得る方法を化學方程式にて示せ。
18. 硼砂球反応に就て説明せよ。

第二十八章 276頁

19. 次の語の意義を問ふ。膠質と晶質、可逆性コロイド、不可逆性コロイド、Tyndall 現象、Brown 運動、電氣泳動、鹽析、保護膠質、透析、吸着。
20. Emulsoid と Suspensoid の著しき差異を記せ。
21. 膠質を分類し各特性を述べよ。
22. 活性炭素とは如何なるものか、その應用に就て記せ。(註: 炭素の項も参照せよ)。

第二十九章 287頁

1. 元素を金屬元素と非金屬元素とに分類する標準は何か、又金屬元素とも非金屬元素とも見られる元素あらば例に就てその理由を述べよ。
2. 電離溶壓の意義を説明せよ。
3. 硝酸銀及び硝酸鉛の混合溶液に亜鉛を入れたる場合に如何なる變化を生ずるかを説明せよ。(註: 電化列参照)。
4. 次の元素を空氣中で強熱した場合に如何なる反応を生ずるか。Na, Mg, Fe, Ag, Sn, Sb, Co, B. (註: 各元素の項参照)。
5. Ni, Mg, Zn を稀鹽酸に溶解し易き順序に列べよ。又これ等を苛性アルカリ溶液で處理した場合に如何なる變化を生ずるか。(註: 電化列参照各項参照)。
6. 種々なる金屬をその鐵石より採取する方法を總括的に説明せよ。

7. 次の金属をイオン化傾向の順に列べ主に生ずるイオンの形を示せ。 Fe, Cu, Sn, Pb, Hg, Mn, Ni

第三十章 297頁

1. 過酸化ソーダの製法及び用途を問ふ。
2. 苛性ソーダの製法を述べよ。
3. 海水中の主成分を問ふ。
4. 鹽化ナトリウム及び芒硝の溶解度と温度との関係を問ふ。
5. 硫酸ナトリウム水溶液の電解により生ずる物質を記せ。
6. 炭酸ソーダの工業的製法及びその反応式を記せ。
7. アムモニア・ソーダ法の原理を説明し、その原料、製品、副産物、廢物等を記せ。
8. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を灼熱するとき生ずる變化を化學方程式にて示せ。
(註：階段的脱水無水鹽の熱解離)。
9. Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaCl , Na_2S の水溶液はリトマスに對して中性なりやアルカリ性なりや、その理由をも記せ。
10. 硫化水素と苛性ソーダ溶液よりなるべく純粹の硫化ナトリウム溶液を得る方法如何。
11. 木炭の灰の化學成分を問ふ。
12. 金屬カリウムを空氣中に放置すると如何なる化學變化を生ずるか。
13. 智利硝石より硝酸カリウムを製する方法を述べよ。
14. 複分解を二三の例を以て説明せよ。
15. 鹽化アムモニウムを熱した場合の反応を問ふ。
16. 焰色反應とは何ぞ。

第三十一章 310頁

1. 高度の真空を得るために加熱せる金屬カルシウムを用ゐることありその理由を問ふ。
(註：酸素、窒素と Ca との反応を考へよ)。

2. Ca^{+2} の検出法及び除去法を問ふ。
3. ポートラントセメントの化學成分に就て。
4. 水の硬度に就て述べよ。
5. 炭酸カルシウムと多量の炭素とを混合し空氣の供給を絶つて常温より漸次温度を上げ遂に 2000° 以上に達したとすると其操作中に順次如何なる物質を生ずるか。その化學變化を説明せよ。
(註：炭素の項参照)。
6. Ba^{+2} の検出法及び除去法を問ふ。
7. アルカリ及びアルカリ土金属の特性を記せ。
8. マグネシウムと水蒸氣との反応を記せ。
9. Mg^{+2} の検出法を問ふ。
10. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を灼熱したるときの反応式を問ふ。
11. MgSO_4 溶液にアムモニアを加へ白色沈澱を生じ、これに鹽化アムモニウムを加へると溶解する。この變化を説明せよ。

第三十二章 322頁

1. アルミニウムの製法とその原理を述べよ。
2. アルミニウムの鹽酸及び苛性アルカリに對する反応を化學方程式にて示せ。
3. 鹽化アルミニウムの溶液は次の場合に如何なる變化をなすか。
(a) 苛性ソーダを加へる。 (b) アムモニア水を加へる。
4. 明礬の製法を化學式にて示せ。
5. 明礬の水溶液に苛性カリ溶液又は硫化アムモニウム溶液を加へた場合の變化を化學方程式で示せ。
6. 粘土の成分に就て記せ。

第三十三章 328頁

1. 光化學反應を例を以て説明せよ。
2. 融光及び磷光に就て知る所を記せ。

第三十四章 332頁

1. 黄銅鑛を原料とする銅冶金の化學變化の大要を反應式で説明せよ.
2. $Cu^{+2} \rightarrow Cu$ を容易に行はせる方法を簡単に記せ.
3. 銅と硝酸、鹽酸、硫酸との反應を説明し化學方程式にて反應を示せ.
4. 眞鎧及び白銅の成分如何.
5. 硫酸銅溶液と苛性アルカリ溶液とヒドロキシルアミンとを混ざるとき如何なる變化を生ずるか. (註. ヒドロキシルアミン参照).
6. 硫酸銅溶液にアムモニア水を次第に加へ行くときの反應を化學方程式を以て説明せよ.
7. 粗製鉛より銀を抽出する方法を述べよ.
8. 銀に次の酸の濃稀熱冷溶液を夫々加へる時起り得る反應を述べ、主要變化を化學方程式にて示せ. (a) 鹽酸, (b) 硝酸, (c) 硫酸.
9. 銀鹽の検出反應. Cl^- の検出及び除去法に就て記せ.
10. $AgBr$ の用途一つを挙げその應用の所以を説明せよ.
11. 寫眞の感光現像定着の化學變化を説明せよ.
12. 硝酸銀に對する次の物質の反應を説明せよ. a. 食鹽, b. 磷酸ソーダ(第三鹽), c. シアン化カリ, d. 苛性カリ.
13. 金の採集冶金法に就て記せ.
14. 金を王水に溶解する場合の反應を記せ.

第三十五章 347頁

1. 次の語の意義を例を以て説明せよ. 風化、潮解、固溶體、混晶、含冰晶、冰晶點、共融點、共融混合物.
2. $CaCO_3$ の高溫に於る解離を相律より説明せよ.
3. 鹽化アムモニウムの解離を相律より説明せよ.
4. 100° に保てる空氣浴中に $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ を入れたときここに起る變化の順序を相律的に説明せよ. (註. 脱水の階段と水蒸氣壓との關係を考察せよ. 空氣浴は空氣を恒温に保つ裝置但大氣と通す).

5. 硫酸ソーダの結晶($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$)を大氣中に置くときは表面が白色に變る、又鹽化石灰($CaCl_2 \cdot 6H_2O$)を同じく大氣中に放置すると溶液となる. この二つの現象を説明せよ.
6. 蔗酸の稀薄水溶液を恒温で蒸發して無水物を得る迄の水蒸氣壓の變化を吟味せよ但蔗酸の水化物は $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ のみである.
7. 二成分系に於る共融體固溶體化合物生成の狀態圖を示し現象を簡単に説明せよ.
8. 熔融せる或物質を徐々に冷却する際固化し始めたときより全く固化し終る迄溫度一定なることを認めた. この物質は單一な物質といひ得るかもし單一でない場合には如何なる時に上の如き現象を呈するか例を挙げて説明せよ.
9. 食鹽と氷とから寒剤の得られる理由を相律的に説明せよ.
10. 食鹽の不飽和溶液を徐々に冷却するとき順次如何なる變化が起るか曲線を以て相律により説明せよ.
11. 二成分系に於る液相と氣相との平衡を論ぜよ.
12. 分溜に就て説明せよ.
13. エチルアルコホルと水との混合物を常壓で分別蒸溜しても純アルコホルは得られないその理由を述べよ. 又純エチルアルコホルを得るには如何にすべきか.
14. ある化學組成不明の液體をビーカーに入れブンゼン燈で熱するときビーカー中に起る現象を組織的に記述せよ.
15. Henry の定律に就て述べよ.

第三十六章 364頁

1. 鹽化亞鉛水溶液は次の場合に如何なる變化を起すか. (a) 苛性ソーダ溶液を加へるとき, (b) アムモニア水を加へるとき.
2. 亞鉛及び水銀イオンの検出法を記せ.
3. 酸化水銀を熱して酸素を發する變化の過程を説明せよ.
4. 甘汞を生ずる反應を述べよ.

5. ネスラー液は何の検出に用ゐるか。
6. 升汞の水溶液に塩化第一錫を加へて行くときの反応を式で示し且生成物の名稱を記せ。

第三十七章 374頁

1. 第一錫鹽と第二錫鹽との化學性の異同を述べ如何にして相互に變じ得べきか又これを検出する方法を述べよ。
2. 第一錫鹽の還元作用を例に就て説明し反応を化學方程式で示せ。
3. 方鉛鑄より鉛を製する方法及び粗製鉛中の銀を回収する方法を述べよ。
4. Pb^{2+} の検出法を記せ。
5. 朱及び鉛丹の成分を記し、兩者の混合物より鉛丹を検出する法を述べよ。(註. 朱は稀硝酸に不溶)。
6. 塩化蒼鉛に水を加へたときの反応式を示し該反応が可逆性なることを如何なる實驗により知り得るか。

第三十八章 386頁

1. Nernst の電池に關する理論を略述せよ。
2. 憲殺法による電池電動力の測定原理を述べよ。
3. ダニエル電池に就き電動力發現の理由を説明せよ。
4. 濃淡電池に就て知る所を記せ。
5. 硫酸銅 1 モルを含有する水溶液を鉛板を陽極とし銅板を陰極として電氣分解を行ふときは如何なる現象を呈するか。(註. 陽極にて不溶性 $PbSO_4$ の生成)。
6. 分極作用を述べよ。

第三十九章 397頁

1. クロム鹽の検出法を問ふ。
2. クロム鐵鑄より重クロム酸カリを製する法を記し、その反応を化學方程式にて示せ。

3. 重クロム酸カリの酸性溶液に於る酸化作用を説明し實例を擧げ反応を化學方程式にて示せ。
4. 不働態に就て述べよ。
5. クロム鹽をクロム酸鹽に又クロム酸鹽をクロム鹽に變する方法を實例に就て化學方程式にて示せ。
6. 二酸化マンガンを空氣中で苛性カリと熔融するときは何を生ずるか、又その生成物を水に溶解稀釋するときは如何なる變化が起るか各反応を化學方程式で説明せよ。
7. 過マンガン酸カリの工業的製法を述べよ。
8. 酸性及びアルカリ性溶液に於る過マンガン酸カリの酸化作用を説明し酸化を實例に就て化學方程式で示せ。

第四十章, 第四十一章 413頁

1. 大氣中に於る鐵の腐蝕作用(錯の生成)を説明せよ。
2. 鐵の化學的性質を述べよ。
3. Fe^{3+} 及び Fe^{2+} の検出反応を説明し化學方程式にて示せ。
4. 鋼鐵の主成分の名稱を問ふ。
5. 水酸化第一鐵を空氣中に放置する時の變化を述べよ。
6. 第一鐵鹽と第二鐵鹽との化學的性質の異同を述べ如何にして相互に變じ得べきか。
7. ニトロブルシドナトリウムは何の検出に用ゐるか。
8. Fe^{3+} の酸化作用, Fe^{2+} の還元作用を例に就て化學方程式で示せ。
9. ニッケルに就て知る所を述べよ。
10. Ni^{2+} の検出法を問ふ。

第四十二章, 第四十三章, 第四十四章 428, 433, 439頁

1. 配位説を略述せよ。
2. 錯鹽に就て例を以て説明せよ。
3. 配位化合物の意義を問ふ。

4. 放射性物質に關して知る所を略記せよ。
5. 次の語の意義を説明せよ。放射能、同位元素、原子番號、價電子(原子價電子)。
6. 原子の構造に就て知る所を述べよ。
7. 元素の週期律と原子構造との關係を略述せよ。

欠

計算問題¹⁾

氣體に関する問題

(第五章(29頁)参照)

欠

1. 壓力750 mm の水素を有する 500 cc の容器と壓力10 mm の酸素を有する 2000 cc の容器とを相通せしめるときは混合氣體の最後の壓力如何。答. 158 mm.
2. 標準狀態に於る空氣の比重(水を單位とする)の近似値を擧げ且その理由を説明せよ。(註. 空氣は $4N_2 + O_2$ より成る。酸素22.4立は32 g の重さを有する)。答. 0.00128.
3. 空氣中の窒素酸素アルゴンの體積百分率は夫々 78, 21, 1 である。
(a) 空氣1立の重量, (b) 空氣中の窒素酸素アルゴンの重量百分率を計算せよ。但窒素酸素アルゴンの原子量は夫々 14, 16, 40 とす。
答. (a) 1.293 g, (b) N_2 75.4%, O_2 23.2%, Ar 1.4%.
4. 水を電解して得た酸素水素の混合氣體 40 g を 17°C で 60 立のガス貯めに入れるときその中の酸素水素の分壓は何程か。
答. H_2 0.88 気壓 O_2 0.44 気壓。
5. 次の成分を有する發生爐ガスあり、その1立方メートルを燃焼させるには何程の空氣(標準狀態)を要するか。 $CO = 23.7\%$, $H_2 = 6.5\%$, $CH_4 = 1.9\%$, $CO_2 = 5.3\%$, $N_2 = 62.6\%$. (體積百分率)。
答. 燃燒に要する酸素合計 189 立故に空氣は $189 \times 5 = 945$ 立を要する。
6. 壓力1氣壓10°Cに於て體積14立方メートルの水素あり、これに空氣を加へて燃燒により酸素を除き丁度アムモニアを合成し得る混合ガス($3H_2 + N_2$)を作らんとす。
(a) 1氣壓10°Cに於て所要空氣の體積を問ふ。
(b) 0°Cに於て14立方メートルとしたる時混合ガスの示す壓力を求む。
答. (a) 空氣 5 立方m. (b) 1.10 気壓。
7. 標準狀態の空氣 7450 cc を 80°C にある沃素の上に導き次に Na_2CO_3

¹⁾ 問題は主として屬する部門に分類して掲げたが、これが解答には他章の知識を必要とするものもある。

溶液に通じこの溶液から 3.055 g の沃化銀を得た。この場合の大気圧を 759.6 mm とし 80°C に於る沃素の蒸氣壓を計算せよ。

答. 14.6 mm.

(註. 沃素上を通つた空氣は 80°C の沃素蒸氣で飽和せるものである。故に沃素蒸氣で飽和せる 7450 cc (標準狀態で) の空氣中の沃素より AgI を 3.055 g 得たのである。I₂ 1 g 分子の蒸氣が標準狀態で存すると假定すると 22.4 立を占める。沃素蒸氣と空氣の壓とを加へたものが大気圧 759.6 mm である。)

8. 酸素 21 容と窒素 79 容からなる氣體混合物あり。0°C, 760 mm に於てこれを水に溶解する時に水中に溶解せる酸素窒素の百分率を求む。但 0°C に於る酸素窒素の吸收係數(358 頁)は夫々 0.0489 及び 0.0235 とす。
- 答. 酸素 35.61%, 窒素 64.39%.

濃度、溶液に関する問題

(第十一章(81 頁)参照)

1. 15°C に於て 2.31% のアムモニア水溶液は比重 0.99 である。この溶液の濃度は 1 立につき幾モルなるか。
答. 1.34 モル。
2. 10% の硫酸の比重は 1.07 である。今この硫酸に水を加へて 0.1N 硫酸 1 立を作るには硫酸と水とを幾 cc 宛混すべきか。但稀釋の際に體積の變化はないものと假定する。
答. 10% 硫酸 45.8cc, 水 954.2cc.
3. 0.5012N の溶液と 0.1078 N の溶液とを混じて 0.200 N 溶液 1 立を作るには各々を幾 cc 宛混すべきか。
答. 0.1078 N 766 cc; 0.5012 N 234 cc.
4. 10°C に於て尿素の溶液の滲透壓は 500 mm であつた。この溶液の體積を十倍に稀釋した場合の滲透壓は 15° で何程か。
答. 50.9 mm.
5. 次の數値から二硫化炭素中に於る硫黄の分子の形を定めよ。二硫化炭素 17.79 g 中に硫黄 0.2096 g を溶解せる溶液の沸點は 46.307°C

で二硫化炭素の沸點は 46.20°C である。沸點の分子上昇は 2.37° (溶媒 1000 g に就ての) とす。

答. S₈.

6. 2.0579 g の沃素を 30.14 g のエーテルに溶解せる溶液の沸點上昇は 0.566° である。沸點の分子上昇を 2.11° として沃素の分子量及び分子式を求む。
答. 分子量 254.5, 分子式 I₂.
7. 24°C に於て蔗糖溶液の滲透壓は 2.51 気圧である。この溶液の濃度を求む。
答. 0.103 モル/立.

解離平衡に関する問題

(第十四章(115 頁)参照)

1. a モルの沃素と 1 モルの水素の混合氣體が反応して x モルの沃化水素を生じ平衡にあるとすると x は次式で與へられることを示せ。K は 2HI ⇌ H₂ + I₂ の平衡恒數とす。

$$x = \frac{-1 - a + \sqrt{a^2 + 2a + 1 + 4a(4K - 1)}}{(4K - 1)}$$

2. t°C に於て水素の 21 モルと塩素の 40.66 モルとを Vcc の容器に入れ平衡に達した後塩化水素 38 モルを生じた平衡恒數 (H₂ + Cl₂ ⇌ 2HCl) を計算せよ。
答. K = 33.33.
3. 絶對溫度 400°K に於て 40 立の容器中に氣體(AB) の 1 モルがあり、AB ⇌ A + B に從て 2% 解離すとすると全壓は幾何となるか。又解離恒數 K_c(濃度單位) 及び K_p(分壓單位) を計算せよ。
答. 全壓 = 0.837 気圧 K_c = 0.00001, K_p = 0.000335(氣壓).
4. 純アムモニアガスを 1 気圧 327°C に長く加熱して解離平衡状態に達せしめる時はその中のアムモニアガスの量は體積に於て全體の 8.7% である。この溫度に於る平衡恒數(K_p)を求む。
答. K_p = 0.103(氣壓單位).
5. 酸素と窒素の同體積を混じて加熱する時ある溫度に於てその全體積中 0.024 体積の酸化窒素を生じた。若し空氣をこの溫度に熱すると生ずる酸化窒素の百分率は幾何か。但空氣は酸素 20 容、窒

- 素 80 容の混合物なりとす。 答. 0.96%.
6. 70°C, 1 気圧の時に過酸化窒素は 65% 解離する。同一状況に於る 10g の過酸化窒素は幾立の體積を有するか。 答. 5.05 立。
7. 26°C に於て過酸化窒素の氣體比重は水素の 38 倍であるといふ。この中に於ける N_2O_4 と NO_2 の重量比を問ふ。 答. 重量比 $N_2O_4 : NO_2 = 15 : 4$.
8. 2g の五塩化磷を真空とせる 200cc の容器に入れ 200°C に熱した。解離恒数 $K_c = 0.00793$ なる時解離度 x ($PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$) を求む。 答. $x = 0.332$.

電解質溶液に関する問題

(第十六章(134頁), 第十九章(168頁), 第二十九章(287頁)参照)

1. 水の電解により水素を製しポンプに填充せんとす。20°C, 150 気圧にて 20 立の水素を得るには幾アムペア時の電気量を要するか。 答. 6660 アムペア時。
2. 稀硫酸の水溶液を電解して水素ガスを作らんとす。今電極は何れも白金を用ひ電流 5 アムペアを通じた。27°C, 1 気圧の下で 1 立の水素を得んには幾時間要するか。 答. 26.13 分。
3. 水素と酸素とを作る電解槽に 10000 アムペアを送り水の電解を行ふ場合に電解槽の水位を一定に保つために補給すべき蒸溜水は理論上 1 時間に幾リットルの割なるか。但電流能率は 100% として計算する。 答. 3.36 立。
4. 硝酸銀溶液に 1 時間 1.7 アムペアの電流を通じた時 10.68 g の鹽が電解した電流効率を求む。 答. 99.1%.
5. 水 100g 中に塩化ナトリウム 0.4388g を溶解せる溶液の沸點は 100.074°C である。この溶液中に於ける塩化ナトリウムの見掛けの分子量及び電離度を計算せよ。 答. 見掛けの分子量 30.83, $\alpha = 0.896$.
6. 0°C に於る純水の蒸氣壓は 4.62 mm で 100g の水に 2.21g の塩化カ

- ルシウムを溶解せる溶液の蒸氣壓は 4.583 mm である。この溶液中の塩化カルシウムの見掛けの分子量及び電離度を計算せよ。 答. 見掛けの分子量 49.67, $\alpha = 0.62$.
7. 25°C に於て 14.87g の臭化カリを 1 立中に溶解せる溶液に於て鹽は 82% 電離してゐる。その滲透壓を計算せよ。 答. 5.56 気圧。
8. 18°C に於て 5% の塩化ナトリウム溶液の蒸氣壓を計算せよ。但純水の蒸氣壓は 15.33 mm で塩化ナトリウムは 69.7% 電離せるものとす。 答. 14.92 mm.
9. 水 100g 中に蔗糖 ($C_{12}H_{22}O_{11}$) 1.0328g を含む溶液の冰點は -0.056°C で水 100g 中に塩化ナトリウム 0.3667g を含む溶液の冰點は -0.2207°C である。この溶液に於ける塩化ナトリウムの電離度を求む。 答. $\alpha = 0.898$.
10. 25°C に於て醋酸の電離恒数は 1.8×10^{-5} である。0.1 規定の醋酸水溶液は幾パーセント電離するか。 答. 1.34%.
11. 塩化アムモニウムの加水分解度は 1 に對して無視し得る程度である。 NH_4OH の電離恒数 $K_b = 2.3 \times 10^{-5}$, 水の電離恒数 $K_w = 1 \times 10^{-14}$ とするとき塩化アムモニウムの 1 モル/立溶液の水素イオンの濃度を計算せよ。 答. 2.1×10^{-5} .
12. 25°C に於て 0.1 モルの醋酸ソーダ溶液は 0.008% 加水分解する。生じた苛性ソーダ及び醋酸ソーダは完全に電離せるものと假定し水の電離恒数を算出せよ。但醋酸の電離恒数は 1.8×10^{-5} とす。 答. 1.15×10^{-14} .
13. 0.1% 臭化カリの水溶液に一滴の硝酸銀溶液を加へた時, かすかに白濁した。この溶液中に於ける銀イオンの濃度を測定せるに 6×10^{-11} モル/立である。純水 1 立中には幾 g の臭化銀を溶解し得べきか。 答. 1.33×10^{-4} g/立.
14. 炭酸バリウムの水に對する溶解度は 25°C に於て 0.018 g/立 である。同溫度に於て 0.01 モルの水酸化バリウム溶液に對する炭酸バリウムの溶解度は幾 g/立 か。但總て完全電離を假定す。

答. 0.000164 g/立.

15. 濃度 1 モル/立の硫酸亜鉛は 18°C に於て 11.4% 電離してゐる。この溶液と亜鉛間の電位差を求む。但亜鉛の標準極電位差は -0.76 ボルトである。

答. -0.79 ボルト。

熱化學に関する問題

(第二十一章(193頁)参照)

1. アルミニウムの稀鹽酸に於る溶解熱は Al 1 モルに就て 119880 cal., 又鹽素水素及び水から稀鹽酸の生成熱は 39315 cal. である。鹽化アルミニウムの溶解熱が 76845 cal. なるときは無水鹽化アルミニウムの生成熱を求む。又 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の中和熱が 55920 cal. なるとき $\text{Al}(\text{OH})_3$ の生成熱如何。但水の生成熱を 68360 cal. とする。

答. AlCl_3 の生成熱 160980 cal., $\text{Al}(\text{OH})_3$ の生成熱 269040 cal.

2. 次の數値を用ひ $(\text{H}_2) + [\text{I}_2] = 2(\text{HI})$ なる反應を計算せよ。

1. $(\text{HI}) + \text{aq.} = \text{H}\text{Iaq.} + 19201 \text{ cal.}$
2. $\text{KOH}\text{aq.} + \text{H}\text{Iaq.} = \text{K}\text{Iaq.} + 13567 \text{ cal.}$
3. $\text{K}\text{Iaq.} + \frac{1}{2}(\text{Cl}_2) = [\text{I}] + \text{KCl}\text{aq.} + 26209 \text{ cal.}$
4. $\text{KOH}\text{aq.} + \text{HCl}\text{aq.} = \text{KCl}\text{aq.} + 13740 \text{ cal.}$
5. $\frac{1}{2}(\text{H}_2) + \frac{1}{2}(\text{Cl}_2) = (\text{HCl}) + 22000 \text{ cal.}$
6. $(\text{HCl}) + \text{aq.} = \text{HCl}\text{aq.} + 17315 \text{ cal.}$

答. -11844 cal.

3. 恒温の下で 2g の水素が燃焼して 17°C で液體の水を生ずる熱は $Q_p = 68.36 \text{ kcal.}$ である。この燃焼を恒容で行つた場合の發熱量を求む。

答. $Q_v = 67.50 \text{ kcal.}$

4. 1g の NH_3 に十分の酸素を混じ一氣圧の下で燃焼させ窒素と水となすとき 5326 cal. の熱を發生する。又 1g の酸素に十分な水素を混じ一氣圧の下で燃焼させ水となすとき 4275 cal. の發熱がある。一氣圧下に於けるアムモニア氣 1g の生成熱を求む。 答. 709 cal.

5. 一酸化炭素 1 立方メートル(標準狀態)を炭酸ガスに燃燒する場

合に發生する熱量を算出せよ。但固體炭素 1kg. を炭酸ガスに燃燒する時の熱量は 8080 kcal. で又これを一酸化炭素に燃燒する時の熱量は 2420 kcal. である。

答. 3032 kcal.

6. 金屬ナトリウム 10g, 酸化ナトリウム (Na_2O) 20g は多量の水に溶解するとき夫々 18800 cal. 及び 20400 cal. の熱量を發する。これから酸化ナトリウム 1 分子の生成熱を計算せよ。但水の分子生成熱は 68000 cal. とする。

答. 91240 cal.

分析に関する問題

(第十七章(151頁), 第二十章(178頁), 第三十四章(332頁), 第三十九章(397頁)参照)

1. 水酸化ナトリウム 12g を中和するに鹽酸及び硫酸の規定液各幾 cc を要するか。

答. 鹽酸硫酸共に 300cc.

2. 炭酸カルシウム 1g を 50cc の鹽酸に溶解し、生じた液を中和するに苛性ソーダ溶液 27.5cc を要す。又この鹽酸 10cc を中和するに前記苛性ソーダ溶液 9.5cc を要す。兩液の濃度各々如何。

答. 鹽酸 0.95 N, 苛性ソーダ 1 N.

3. 硫酸の溶液 1cc ありこれに過剰の鹽化バリウムを加へた時 0.05837 g の硫酸バリウムを得た。この硫酸の規定度を求む。

答. 0.5 N.

4. 炭酸カルシウムを含む試料 0.200g を水に浮べこれを 0.1 N の硫酸 45cc で處理し、生じた炭酸ガスを驅出した後残れる酸を滴定した時 0.1 N の苛性ソーダ溶液 6.45cc を要した。試料中の炭酸カルシウムの百分率を求む。

答. 96.4 %.

5. 二酸化マンガンを含む試料あり、これに過剰の鹽酸を加へて全部を反應せしめ、生じた鹽素を全部沃化カリ溶液に導き沃素を遊離させる。この沃素を滴定するに 0.1016 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 25.40cc を要した。試料中の二酸化マンガンの重量を求む。

答. 0.112g.

6. 青化カリ(KCN)の水溶液50ccをとり0.1N硝酸銀溶液を滴下するに最初生ずる沈澱は直ちに消失するが、その38.5ccを加へたとき始めて永続的白濁を生じた。この青化カリ溶液100cc中の青化カリのg数を求む。

答. 1.002g.

(註. 永続的白濁を生じ出す點は $2\text{KCN} + \text{AgNO}_3 = \text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{KNO}_3$ の反応に相當する)。

7. 鹽化銀と臭化銀の混合物1gあり、これは0.6635gの銀を生ずる。この混合物中に於る鹽素及び臭素の量を求む。

答. 鹽素0.1237g, 臭素0.2128g.

8. 重クロム酸カリ溶液1ccが0.005gの鐵に相當するやうに1立の溶液を作るには幾gの重クロム酸カリを要するか。答. 4.39g.

9. Stasは銀104.139gから119.608gの硫化銀を得、又硫酸銀60.251gから41.692gの銀を得た。酸素の原子量を16とすると硫黃及び銀の原子量如何。(註. 硫化銀及び硫酸銀の分子式は知れるものとす)。

答. S=32.05, Ag=107.89.

索引

ア

亞アンチモン酸	245
亞鉛	365
亞鉛華(亞鉛白)	366
亞鉛酸鹽	381
亞クロム酸鹽	400
亞酸化窒素	217, 250
亞酸化銅	335
亞硝酸	220-222
亞硝酸アムモニウム	204
亞硝酸アルカリ	221, 306
亞硝酸コバルト・カリ	424
亞錫酸鹽	377
亞鐵酸	419
亞砒酸	243
亞マンガン酸鹽	407, 408
亞硫酸及其鹽	181, 182
亞硫酸ガス	179-182
亞磷酸	111, 237, 238
アクチニウム	435, 436
アマルガム	369
アムモニア	211-215
アムモニウム鹽	307, 308
アムモニアソーダ法	303, 304
アンチモン	233, 234
アンチモン化水素	235, 236
アルカリ金屬	297
アルカリ土金属	310
アルゴン	209, 210
アルコゾル	277
アルミナ	324
アルミニウム	322-324
アルミン酸鹽	323

イ

イオン化熱	196
イオンの濃淡電池	391
一酸化鹽素	125
一酸化炭素	258-261
一時硬度	318
一成分系の多相平衡	162-167
一分子(一次)反応	246-248
イリヂウム	427
イリドスミン	427
イングアル	416
陰イオン	134
陰極(電解の)	134
陰性元素	52

ウ

Victor Meyer 蒸氣密度測定法	35
ウェストン標準電池	388
Werner の配位説	429-432
Wood の合金	385
ウラニル化合物	331, 405
ウラン	404, 433, 436
ウラン硝子	405
ウラン酸鹽	405

エ

永久硬度	319
液體空氣	208
鹽化亞鉛	367
鹽化アムモニウム	163, 211, 307

- 鹽化アルミニウム 326
 鹽化カルシウム 316
 鹽化カルボニル 103, 260
 鹽化金 345
 鹽化銀 341-343
 鹽化コバルト 423
 鹽化サルフリル 103
 鹽化水素 109-113
 鹽化蒼鉛 385
 鹽化第一水銀 370
 鹽化第一錫 372, 377, 378
 鹽化第一鐵 417
 鹽化第一銅 335
 鹽化第二クロム 400, 401
 鹽化第二水銀 371, 372
 鹽化第二錫 379
 鹽化第二鐵 419, 420
 鹽化第二銅 101, 337
 鹽化ナトリウム 300, 301
 鹽化鉛 383
 鹽化ニッケル 424
 鹽化ニトロシル 228
 鹽化白金 427
 鹽化白金酸 426, 427
 鹽化マグネシウム 311, 313
 鹽基 145
 鹽析 282
 鹽酸 112
 鹽素 99-103
 鹽素酸及其鹽 129-131
 鹽素水 102
 鹽素爆鳴氣 101
 鉛室結晶 185
 鉛室法 184, 185
 鉛室硫酸 185
 鉛丹 381, 382
 鉛糖 384
 鉛白 384
 焰色反應 298
- 才**
- 黃血鹽 420-423
 王水 228
 Ostwald の稀釋律 141-143
 Ostwald 法 227
 オスミウム 427
 オゾン 75-77, 250
 オルト磷酸 239-243
 黃燐 230-232
- 力**
- 可逆膠質 281
 可逆電池 392-394
 可逆反應 116-123
 加水分解 147-150
 化學, 化學變化 1, 2
 化學式 58, 59
 化學親和力 199, 200, 393
 化學當量 15, 16
 化學平衡 116-123, 162-167, 347-363
 化學方程式 65-74
 化合物 3, 5, 6
 過鹽素酸及其鹽 131, 132
 過酸化水素 77-80
 過酸化窒素 222-225
 過酸化ナトリウム 298-299
 過酸化バリウム 78, 320
 過電壓 394, 395
 過マンガン酸及其鹽 70-72, 80, 100, 409-412
 鉛室法 178, 188
 解離 116-123, 347-351
 解離恒數 117
 活字金 234

- 活性炭 257, 283, 285
 活性窒素 205
 カドミウム 368
 カドミウム標準電池 388
 カラット 344
 カリウム 305
 カルシウム 315
 カルボニル化合物 259
 硝子 272, 273
 Caro 氏酸 178, 188
 還元, 還元劑 26, 60-63
 甘汞 370
 完全氣體 34, 37
 鑽石 318
 合水晶 352, 353
 γ 線 433, 434
- キ**
- 氣體の擴散 27
 氣體恒數 30, 39
 氣體の狀性式 30, 31
 氣體の通性 29-36
 氣體反應の定律 10
 氣體分子運動說 37-40
 稀釋度 83
 稀釋熱 195
 稀釋律 141-144
 稀土類元素 327
 稀薄溶液の理論 81-95
 稀有氣體 208-210
 規定濃度, 規定液 82
 起寒劑 353
 キセノン 209
 逆原子價 53
 吸收係數 358
 吸着 282-286
 吸熱化合物 195
- ケ**
- 螢光 331
 珪酸 270-272
 珪酸アルミニウム 326, 327
 珪酸ソーダ 270-272
 珪弗化水素酸 270
 珪素 269
 Gay-Lussac の定律 29
 Gay-Lussac 塔 184, 185
 ゲル 278

- 原子..... 11
 原子價..... 16-17, 50-53, 63, 64, 443
 原子價電子..... 441-443
 原子核..... 17, 440, 441, 444
 原子の構造..... 17, 439-446
 原子説..... 11
 原子熱..... 55, 56
 原子番號..... 17, 439-441
 原子容..... 55
 原子量..... 13-15
 元素..... 3-5, 444
 元素の週期律..... 48-57
 限外顯微鏡..... 278
 懸濁液..... 278
- ニ**
- 銅..... 414, 415
 光化學..... 328-331
 光氣..... 103, 260
 五鹽化燐（砒素, アンチモン）..... 236, 237
 五酸化砒素..... 244
 五酸化沃素..... 133
 五酸化燐..... 239
 五硫化アンチモン..... 245
 五硫化砒素..... 245
 膠質..... 276
 膠質化學..... 276-286
 硬水, 硬度..... 318
 構造式..... 59
 高速度鋼..... 416
 皓礬..... 367
 互變二形..... 159
 光明丹..... 381
 ゴム硫黃..... 160
 固溶體..... 357, 358
 金剛石..... 255, 256
 混合物..... 6, 7

- 混晶..... 357
 コバルト..... 422, 423
 コバルトアムミン..... 429-431
- サ**
- 錯化合物論..... 428-432
 醋酸鉛..... 384
 三鹽化燐（砒素, アンチモン）..... 236, 237
 三臭化燐, 三沃化燐..... 111, 236
 三酸化アンチモン..... 244, 245
 三酸化クロム..... 401, 402
 三酸化窒素..... 220
 三酸化砒素..... 243, 244
 三酸化硫黃..... 182-184
 三酸化燐..... 238
 三硫化砒素..... 245, 281
 三硫化アンチモン..... 245
 酸..... 145, 146
 酸鹽化燐..... 237
 酸化, 酸化剤..... 21, 60-63
 酸化亞鉛..... 366
 酸アルミニウム..... 324
 酸化カルシウム..... 315
 酸化銀..... 341
 酸化コバルト..... 423
 酸化第一鐵..... 417
 酸化第一銅..... 335
 酸化第二クロム..... 399, 400
 酸化第二水銀..... 371
 酸化第二錫..... 378
 酸化第二鐵..... 419
 酸化第二銅..... 336, 337
 酸化窒素..... 218, 219
 酸化鉛..... 381
 酸化ニッケル..... 424
 酸化マグネシウム..... 312, 313
 酸素..... 18-22

- 酸素酸の命名法..... 125
 酸の無水物..... 126
 酸性弗化カリ..... 98
 晒粉..... 101, 128
- シ**
- 四鹽化炭素..... 257, 258
 四酸化オスミウム..... 427
 四酸化窒素..... 222-225
 四三酸化鐵..... 419
 四三碘化鉛..... 381, 382
 四三酸化マンガン..... 407, 408
 四チオン酸..... 178, 190
 四硼酸..... 274
 次亞鹽素酸及其鹽..... 102, 103, 126-129
 次亞臭素酸及其鹽..... 106, 127
 次亞硝酸..... 217, 218
 次亞硫酸..... 189
 次亞磷酸..... 234, 238
 次硝酸蒼鉛..... 385
 次磷酸..... 238, 239
 シアン, シアン化合物..... 267-269
 シアン化銀..... 343, 344
 シアン化法..... 339, 344
 指示薬..... 151, 153-156
 自觸反應..... 253
 自働酸化還元の原理..... 72
 自由度..... 164
 失透..... 273
 質量作用の定律..... 117
 質量數..... 444
 質量不變の定律..... 8
 實驗式..... 58
 實在氣體..... 34, 39
 寫眞術..... 342, 343
 滉利鹽..... 314
 弱電解質..... 135
- 朱..... 373
 臭化銀..... 341-343
 臭化水素..... 109-113
 臭素..... 104-106
 臭素酸及其鹽..... 132
 重クロム酸及其鹽..... 69, 70, 402-404
 重クロム酸アムモニウム..... 73, 74, 399
 重水, 重水素..... 446-448
 週期律..... 48-57
 主原子價..... 428
 收着..... 282-286
 消和, 消石灰..... 315
 升華..... 105, 307
 升汞..... 371, 372
 笑氣..... 218
 硝酸..... 68, 69, 225-228
 硝酸アムモニウム..... 217
 硝酸カリウム..... 306
 硝酸銀..... 343
 硝酸蒼鉛..... 385
 硝酸第一水銀..... 371
 硝酸ナトリウム..... 303
 硝酸鉛..... 223, 384
 硝酸ニッケル..... 424
 晶質..... 276
 焦性硫酸..... 183, 184
 鐘銅..... 376
 蒸氣壓降下..... 86-90, 93, 94
 蒸氣密度の測定..... 34-36
 蒸溜..... 360-362
 シリカ..... 270
 親水ゾル..... 277, 281, 282
 親溶ゾル..... 277
 親和力..... 199, 200, 393
 辰砂..... 378
 渗透壓..... 83-88

ス

- 水銀..... 368-370
 水酸化鉛..... 366
 水酸化アムモニウム..... 214, 307
 水酸化アルミニウム..... 324, 325
 水酸化カリウム..... 306
 水酸化カルシウム..... 315, 316
 水酸化クロム(第二)..... 400
 水酸化コバルト..... 423
 水酸化蒼鉛..... 385
 水酸化錫..... 377, 378, 379
 水酸化ストロンチウム..... 319
 水酸化鐵(第一)..... 417
 水酸化鐵(第二)..... 281, 419
 水酸化銅..... 337
 水酸化ナトリウム..... 299, 300
 水酸化鉛..... 381
 水酸化ニッケル..... 424
 水酸化バリウム..... 319
 水酸化マグネシウム..... 313
 水酸化マンガン..... 406
 水性ガス..... 261
 水素..... 22-28
 水素指示..... 153, 154
 水素電極..... 293
 錫..... 375-377
 錫酸..... 379
 ストロンチウム..... 319
 スペクトル..... 328, 329, 439

セ

- 正規原子價..... 53
 正触媒..... 20
 正錫酸..... 379
 正磷酸..... 239-243
 成分..... 162-164

- 生成熱..... 194
 生石灰..... 315
 青銅..... 376
 赤血鹽..... 421, 422
 赤鱗..... 231
 石膏..... 316
 階變二形..... 231
 石灰水, 石灰乳..... 316
 石炭ガス..... 261
 石墨..... 255, 256
 接觸反應..... 20, 252, 253
 接觸法..... 183
 セメント..... 317, 318
 セレン..... 157
 銑鐵..... 414

ソ

- 相..... 162
 相律..... 162-167
 相跨原子價..... 443
 蒼鉛..... 384, 385
 疎水ゾル..... 277-281
 疎溶ゾル..... 277
 速度恒數..... 116
 ソーダ石灰..... 316
 ソーダ油液..... 300
 ゾル..... 277
 総熱量不變の定律..... 198, 199
 Solvay 法..... 303, 304

タ

- Dalton の分壓の定律..... 32, 33
 ダニエル電池..... 386, 387
 ターンブル青..... 421
 タングステン..... 404
 多チオン酸..... 178
 多分子(多次)反應..... 251

- 炭化珪素..... 258
 炭化石灰..... 258
 炭酸..... 264
 炭酸アムモニウム..... 308
 炭酸ガス..... 261-264
 炭酸カルシウム..... 317, 350, 351
 炭酸第一鐵..... 418
 炭酸ナトリウム..... 303, 304
 炭酸鉛..... 384
 炭酸マグネシウム..... 314
 炭素..... 255-258
 單體..... 3
 鐵..... 414
 膽礬..... 337

チ

- L'eacon 法..... 101
 Dulong-Petit の定律..... 55, 56
 Dumas 蒸氣密度測定法..... 35
 中和..... 147
 中和滴定..... 151-156
 中和熱..... 196
 チオシアノ酸鹽..... 268
 チオ硫酸..... 189, 190
 室素..... 203-206
 潮解..... 347, 348
 Tyndall 現象..... 278

テ

- 定比例の定律..... 8, 9
 鐵..... 413-416
 鐵明礬..... 326
 テルミット法..... 323
 テルル..... 157
 轉移點..... 159
 電解質..... 134
 電解質水溶液の理論..... 134-150

ト

- 吐酒石..... 263
 當量..... 15, 16
 當量傳導度..... 140
 陶磁器, 陶土..... 327
 透折..... 276
 同位元素..... 438, 443-448
 同形の定律..... 56, 57
 同素體..... 77
 銅..... 68, 69, 179, 180, 333-335
 銅アムモニア錯鹽..... 338
 特種銅..... 415, 416
 トタン..... 365
 トリアゾ水素酸..... 211
 トリウム..... 435, 437
 Dry ice..... 263

ナ

- ナトリウム..... 297, 298
 鉛..... 379-381
 鉛酸鹽..... 383
 鉛蓄電池..... 392
 軟水..... 318
 軟マンガン鐵..... 405

ニ

- ニクロム線 398
 ニ酸化鹽素 131
 ニ酸化珪素 270
 ニ酸化炭素 261-264
 ニ酸化窒素 222-225, 250
 ニ酸化鉛 382, 383
 ニ酸化マンガン 408
 ニ酸化硫黄 179-182
 ニ成分系の多相平衡 347-362
 ニチオン酸 178
 ニツケル 424
 ニツケルカルボニル 259, 424
 ニトロシル硫酸 184, 185
 ニトロフルシドナトリウム 422
 ニ分子(二次)反応 248-251
 乳濁質 281
 ニ硫化炭素 257
 ニ硫化砒素 245

木

- ネオン 209
 Nessler 試薬 215, 372
 熱解離 116
 熱化學 193-201
 燃 燒 21, 264-267
 燃燒熱 195
 燃素說 206
 粘 土 327

ノ

- 濃淡電池 390, 391
 濃 度 81, 82
 配位化合物 429

- 配位數 429
 配位説 429-432
 倍數比例の定律 9, 10
 灰吹法 340
 白 金 281, 425, 426
 白金鹽化水素酸 426, 427
 白金海綿, 白金石綿, 白金黑 426
 白 燐 230-232
 發煙硝酸 226
 發煙硫酸 183
 發火點 22, 264, 265
 發生機狀態 26
 發生爐ガス 261
 發熱化合物 195
 發熱反應 193
 Haber-Bosch 法 213
 ハロゲン化銀 341-343
 ハロゲン化水素 109-114
 ハロゲン元素 96-108
 ハロゲンの酸化物及酸素酸 124-133
 バームチット 319
 バラデウム 427
 バリウム 319
 Parkes 法 340
 Pattingson 法 339, 340
 反應速度 115, 246-254
 反應熱 194-197
 半衰期 435
 半透膜 83, 84
 攝 土 324
- ビ
- 非金屬元素 5, 287
 非極性原子價 443
 非電解質 134
 比色計 330
 比傳導度 140

- 硫化水素 235, 236
 硫 酸 244
 硫 素 233
 ヒドロキシルアミン 215, 216
 ヒドラゼン 211
 ヒドロゾル 277
 ビベット 151
 ブュレット 151
 ピロ硫酸 244
 ピロ硫酸 183, 184
 ピロ硫酸鹽 186
 ピロ磷酸 239, 240, 242, 243
 氷晶點 352-354
 氷點降下 93-95
 漂白粉 101, 128
 標準極電位差 291-295
 標準電池 388
 β 線 433, 434
- フ
- 不可逆膠質 278
 不可逆電池 392
 不可逆反應 116
 不均一系の平衡 121, 162-167, 347-363
 不銹鋼 398
 不動氣體 209
 不動態 398, 416
 風 化 303, 347
 負觸媒 20
 Bredig の電弧法 281
 Brown 運動 279
 Faraday の定律 135, 136
 Freundlich の恒温吸着式 283-286
 Phlogiston 説 206
 van der Waals の式 39, 40
 複 鹽 326
 複分解 204
- 副原子價 429
 輻 射 328
 弗化珪素 269, 270
 弗化水素 109-114
 弗 素 97-99
 物質, 物體 1
 物理變化 2
 沸點上昇 89-93
 フェーリング溶液 216
 フェリシアン化カリウム 421, 422
 ベルリン青 420
 フェロシアン化カリウム 420, 421
 フェロシアン化銅 84, 421
 プロトン 17, 440, 441
 分解電壓 394
 分 極 394
 分散相, 分散媒 277
 分子, 分子說 12
 分子式 59
 分子傳導度 140
 分子量 14
 分配律, 分配係數 107, 108
- ヘ
- Beer の法則 329
 Bessemer 法 414, 415
 ベンガラ 419
 Henry の定律 358, 359
 Hess の定律 198
 ヘリウム 209
 變位律 438
- ホ
- Boyle の定律 29, 38
 ボーキサイト 322
 芒 硝 301-303
 砲 金 376

保護膠質	282
硼 酸	273, 274
硼 砂	274
硼砂球反応	274, 275
硼 素	273
放射性元素	433-438
放射能	433
放射能恒数(崩壊恒数)	435
ホスゲン	260
焰	265-267
ポートランドセメント	317
ボロニウム	433
マ	
マグネシア混液	243
マグネシウム	311, 312
Marsh 法	236
マンガン	405, 406
マンガン酸鹽	71, 72, 408-410
ミ	
水	41-47
水の状態圖	44-47, 165
水の電解	18, 22
水の電離	146, 147
水ガス	24, 261
水硝子	270
密陀僧	381
Mitscherlich 同形の定律	56, 57
Mitscherlich の鑑定法	232
ム	
無機化合物の分類	6
無水亞硫酸	243, 244
無水亞硫酸	179-182
無水クロム酸	401
無水酸	126
ヌ	
無水炭酸	261-264
無水硫酸	182-184
無定形炭素	257
無定形硫黃	160
ヌ	
メタ錫酸	379
メタ硫酸	244
メタ硼酸	274
メタ磷酸	239, 242, 243
モ	
Moseley の法則	439, 440
モリブデン	404
モル (Mol)	14
Mohr 鹽	417
ヤ	
焼入れ, 焼戻し	415
焼殺石膏	317
燒石膏	316
ユ	
硫 黃	157-161, 165-167
硫黃の酸化物及酸素酸	178-190
ヨ	
陽イオン	134
陽性元素	52
沃化カリウム	106
沃化銀	341, 342
沃化水素	109-114, 118-123, 250
沃化第一銅	336
沃化第二水銀	372
沃 素	104-108
沃素酸及其鹽	132, 133
沃素定量法	190-192

溶解積の理論	171-177
溶解度	351, 352, 358, 359
溶解熱	195, 196
ラ	
Raoult の定律	86-88
ラヂウム	433-438
Lambert の法則	329
リ	
理想氣體	34, 37
兩性元素	54, 287
硫化亞鉛	367
硫化アムモニウム	171
硫化コバルト	423
硫化水素	168-171, 173-176
硫化第一錫	378
硫化第一鐵	418
硫化第二水銀	373
硫化第二錫	379
硫化銅	173, 174, 338
硫化ナトリウム	303
硫化鉛	383, 384
硫化ニッケル	424
硫化マンガン	407
硫 酸	183-187
硫酸亞鉛	367
硫酸アルミニウム	326
硫酸カルシウム	316, 317
硫酸コバルト	423
ル	
Le Blanc 法	304
Le Chatelier の定律	122, 123
ロ	
鐵	376
Loschmidt の恒數	39
Rose の合金	385
ロダンカリウム	268
ロヂウム	427

昭和十一年十一月五日印刷
昭和十一年十一月八日發行

版權所有



著者 石川總雄

東京市日本橋區大傳馬町一丁目四
發行兼
印刷者 内田作藏

無機化學
定價金四圓二拾錢

發行所

内田老鶴園

東京市日本橋區大傳馬町一丁目四
振替東京一二一四六番
電話茅場町五五九一番

大日本印刷株式會社印刷

原子量表 (1936)

記號	元素名	原子量	原番	記號	元素名	原子量
Ag	銀	107.880	7	N	窒素	14.008
Al	アルミニウム	26.97	11	Na	ナトリウム	22.997
Ar	アルゴン	39.944	41	Nb	ニオビウム	92.91
As	砒素	74.91	60	Nd	ネオヂム	144.27
Au	金	197.2	10	Ne	ネオン	20.183
B	硼	10.82	28	Ni	ニッケル	58.69
Ba	バリウム	137.36	8	O	酸素	16.0000
Be	ベリリウム	9.02	76	Os	オスミウム	191.5
Bi	蒼鉛	209.00	15	P	燐鉛	31.02
Br	溴素	79.916	82	Pb	バラヂウム	207.22
C	カルシウム	12.00	46	Pd	プラセオヂム	106.7
Ca	カルミウム	40.08	59	Pr	白金	140.92
Cd	セリウム	112.41	78	Pt	ラヂウム	195.23
Ce	セラニウム	140.13	88	Ra	ルビヂウム	226.05
Cl	コバルト	35.457	37	Re	レニウム	85.44
Cr	クロム	58.94	75	Rh	ロヂウム	186.31
Cs	セシウム	52.01	45	Rn	ラドン	102.91
Dy	銅	132.91	86	S	ルテニウム	222
Er	ヂスプロシウム	63.57	16	Sb	硫黄	101.7
Eu	エルビウム	162.46	51	Sc	アンチモン	32.06
F	ユーロビウム	167.64	21	Se	スカンデウム	121.76
Fe	ヨウ	152.0	34	Si	セレン	45.10
Ga	ガリウム	19.00	14	Sm	珪素	78.96
Gd	ガドリニウム	55.84	62	Sn	サマリウム	28.06
Ge	ゲルマニウム	69.72	50	Sr	錫	150.43
H	水素	157.3	38	Ta	ストロンチウム	118.70
He	ヘリウム	72.60	65	Tb	タンタル	87.63
Hf	ハフニウム	1.0078	36	Te	テルビウム	180.88
Hg	水銀	4.002	65	Th	テルル	159.2
Ho	ホルミウム	178.6	52	Ti	トリウム	127.61
In	インヂウム	200.61	90	Tl	チタン	232.12
Ir	イリヂウム	163.5	22	Tm	タリウム	47.90
I	沃素	114.76	81	U	ツリウム	204.39
K	カリウム	193.1	69	V	ウラン	169.4
La	クリプトン	126.92	92	W	ヴァナデイン	238.14
Li	ランタン	39.096	23	Xe	タンガステン	50.95
Lu	リチウム	83.7	74	Y	キセノン	184.0
Mg	ルテシウム	138.92	54	Yb	イツトリウム	131.30
Mn	マグネシウム	6.940	39	Zn	イッテルビウム	88.92
Mo	マンガン	175.0	70	Zr	亜鉛	173.04
	モリブデン	24.32	30		ジルコニウム	65.38
		54.93	40			91.22
		96.0				

元素の周期律表

族	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	O
週期	a	b	a	b	a	b	a	b	
1	1 H								2 He
	1.0078								4.002
2	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F		10 Ne
	6.940	9.02	10.82	12.00	14.008	16.000	19.00		20.183
3	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl		18 Ar
	22.987	24.32	26.97	28.06	31.02	32.06	35.457		39.944
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn		26 Fe
	39.996	40.08	45.10	47.90	50.95	52.01	54.93		27 Co
	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br		28 Ni
	63.57	65.38	69.72	72.60	74.91	78.96	79.916		58.69
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Ma		36 Kr
	85.44	87.63	88.92	91.22	92.91	96.0	—		83.7
	47 Ag	48 Cd	49 In	114.76	118.70	51 Sb	52 Te		
	107.880	112.41				121.76	127.61		
6	55 Cs	56 Ba	57—71 超重元素	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re		44 Ru
	132.91	137.36		178.6	180.88	184.0	186.31		45 Rh
	79 Au	80 Hg	81 Tl	204.39	207.22	209.0	209.0		46 Pd
	197.2	200.61							47 Os
7	87—	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	92 U		48 Pt
		226.05	—	232.12	—	238.14	238.14		49 Ir
									50—71

稀土類元素

III	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Eu	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
57—71	138.92	140.13	140.92	144.27	—	150.43	152.0	157.3	159.2	162.46	163.5	167.64	169.4	173.04	175.0

179

210611

30.7.16

435-176a



1200500742940

終