

鑄の符號

R, 通例のもの, 盤型鑄等

LO, 通ひ孔廣きものにして座に肋を有しない, 球鑄, 蝶鑄等

パッキングの符號

a, 石棉又は石棉を主成分とせるパッキング

h, ハイドロリックパッキング (麻布及護謨の製品)

l, 麻

b, 青銅環パッキング

i, 鐵環パッキング

§ 1. ポンプ

液 體	材 料	鑄の種別	パッキン	備 考
無機物 元素及非金屬化合物				
鹽素瓦斯(乾燥)	AI			{60° B6 硫酸を減摩剤に用 ふ
鹽素水	E. EW. HR	R	a	{護謨鑄, 黒鉛入石棉パッキ ンク
過酸化水素水	AB	R		鐵を腐蝕する
硫化水素水	RF	R		
亞硫酸瓦斯	BF	R		
液態亞硫酸	AB	R		
鹽化硫黃	ペイント塗鐵			冷凍用 {ペイント中の油と結合して 保護膜を造る
無水アンモニア	AI	R	a	
チシアン	AI	R		極有毒
酸類				{鑄は石棉, 樹脂結合物, パッ キングは浸漬の石棉又は羊 毛
濃 鹽 酸	E. EW	R	a	{石棉及モネル組合せパッキ ンク
稀 鹽 酸	HR. MM	R	a	EW も可
亞硫酸(濃)	E. PB. MM	R		
"(稀)	AB	R	b	
硫酸(發煙)	RF	LO		
"(濃)	AI. SI. EW	LO	a	附屬物はアンチモニアル鉛
"(熱)	AI	R		
"60°B6(熱)	Pb	R		
"40°B6(熱)	HL. AB.	R		
"(稀)	MM. SI	LO	a	{木又は Sb-Pb 張鑄鐵, 亞鉛不可

液 體	材 料	鑄の種別	パッキン	備 考
硫酸(極稀)	B. HR	R	l	青銅又は護謨鑄
硝酸(濃)	Pb. SI. EW.	R	a	{硬鉛鑄, 鐵補強磁製渦巻 ポンプ, 護謨不可
"(稀)	AI. SI. AI	R	l	護謨質不可
炭酸水	RF	R		
青化水素酸	AI	R		
アルカリ類	AI	R		
アルカリ溶液				
"(極濃)	AI	R	h	{珐瑯は鑄鐵よりも浸蝕速か である
"(稀)	E	R		
"(鹽類を多量 に含むもの)	BF	R		
苛性曹達及苛性加 里	AI	R	a, l	{食鹽の存在する場合鐵は 不可
炭酸ナトリウム	AI	R	h	
重炭酸ナトリウム	AI	R		
アンモニア水	AI. Cl. SI	R	h	
重炭酸アンモニア	BF			鑄鐵は徐々に侵される
石灰乳	AI. MM	LO	l	
水酸化ストロンチ ウム	AB	LO		{蒸氣にて加熱し結晶の生成 を防ぐ
金屬鹽類				
食鹽	AB. MM	R	h	青銅又は護謨鑄
">30%	AB. MM	R	h	
海水	BF	R		
硫酸ナトリウム	AI	LO		
硫化ナトリウム	AI	R		
"(熱)	RF	R		
"(冷)	RF	R		
ハイドロサルファ イト	HL	R		Sb-Pb 張りの鐵
次亞硫酸ナトリウ ム	HL. Sb-Pb	R	a	{護謨鑄, ピストン環は Cu8, Sn1(亞鉛不含)の合金
青化ナトリウム	AI. SI	R	l	鐵冷硬鑄鐵, 又は木張鑄鐵 を腐蝕する
鹽化カリウム	AB	R		青銅最, 眞鉛, 鑄鐵之に次 ぐ硫酸鹽は鉛或は硬鉛と作 用しないが硝酸鹽は作用す る
硫酸カリウム	AB	R		
硫化カリウム	AI	R		
硝酸カリウム	AB	R		
青化カリウム	AI	R	l	{金, 銀, 鉛, 鐵, 亞鉛 SI と 作用する
鹽化アンモニウム	AI	R		
硫酸アンモニウム	AI	R		
硝酸アンモニウム	AI	R		
鹽化石灰	AI. SI	R		
漂白粉及 次亞鹽素酸石灰	E	LO		鑄は青銅, MM 又は護謨 殺菌劑

液 體	材 料	舞の種別	パッキン	備 考
鹽素酸石灰	AB.CI.Cu	R		{銅を最良とし AB. CI 之に次ぐ
硫酸石灰(石膏)	AB	LO		
苦汁	AB	R	h	{舞は青銅, エポナイト, モネル 温時に於て加水分解して 鹽酸を遊離する 不溶性鹽を析出する
鹽化マグネシウム	HL.SI	R	a	
(熱)				
酸鹽化マグネシウム	HL	R		
硫酸マグネシウム	AI	R		{鑄鐵, 眞鉛, 青銅を侵さない
鹽化バリウム	RF	R		
硝酸バリウム	RF	R		
硝酸ストロシチウム	AB	R		
鹽化第一鐵	HR.SI	R	l	{エポナイト(鹽素處理せる 護謨) 石棉主成分の盤舞 鐵舞
鹽化第二鐵(温)	EW		a	
”(冷)	SI		a	
硫酸第一鐵	AI	LO		發泡性 {通例硫酸を含む, 鑄鐵は 徐々に侵される
水酸化鐵	AB	R		
硫酸アルミニウム	BF	R		
明礬	SI.CI	R	a	
鹽化亞鉛	AI.SI.MM	R		水酸化亞鉛を析出す {硫酸カリウム又は硝酸カリ ウムに同じ 不安定にて空氣中にて酸化 せられる 護謨舞
鹽基性鹽化亞鉛	BF	R	a,l	
硫酸亞鉛	AB	R		
硝酸亞鉛	AB	R		
水酸化マンガン	AI	R		
四鹽化錫	SI.HR	R	a	
硫酸銅	AB.MM	R		銅最良, 鐵及鉛は侵蝕著しい {純銅, ニッケル鹽は總て同 じ 昇汞
硝酸銅	Cu			
鹽化ニッケル	Cu			
硫酸ニッケル	Cu			
鹽化第二水銀	AI	R		
無機物雜類				
泥漿	BF	LO		{吸込舞なき渦巻ポンプを可 とする
下水	BF.MM	LO	h	
鑛坑排水(酸性)	LB.B.MM. AM	R	h	{木又は硬鉛張鑄鐵, 若くは 鑄滓セメント張, 亞銅不可
有機物				
炭化水素及置換體				
メタン(沼氣)	RF	R		護謨不可 {金屬及コルク組合せパッキ ングも用ひられる 護謨不可
四鹽化炭素	RF.SI	R	a	
ベンゾール	AI	R	l	
トルオール	BF	R	a,l	
ベンジン	BF	R		

液 體	材 料	舞の種別	パッキン	備 考
有機酸類				
醋酸(濃)	E.SI.PB HL	R	h	鑄鐵を侵さない, 錫不可
”(稀)	E.SI.MM. HR.PB	R	h	總て普通の金屬類を侵する
乳酸	SI	R	a	{コルク若くは石棉とモネル との組合せパッキング
枸橼酸	RF.MM.AI HR.HL	R		
脂肪酸>55°C	AB.MM.AI	R		{ステアリン酸, パルミチン 酸, セロチン酸
タンニン酸	AB.BF	R	b	
エステル類, アルコ ール類及フェノール				
醋酸エチル	B			鉛又は亞鉛を含まないもの 同上
鹽化エチル	B			
沃化エチル	HL			
硫酸エチル	HL			
フタル酸エチル	B			鉛又は亞鉛を含まないもの
酒	AB.MM	R	l	
グリセリン	AB	R	b	
フェノール	AI	R		消毒用
石油關係品				
原揮發油	RF	LO		護謨不可
燈油	BF.I.RF	R	l	護謨不可
減摩油	RF.I	R		同上, 鐵球舞 護謨不可
パラフィン(温)	BF	R		舞面狭きもの
残滓重油	BF	LO		
ナフ	BF	R		
石炭タール關係品				
タール	AI	LO	i	{水中にタール及アンモニア の少量を溶せるもの
タールアンモニア	AI	R		
コールドタール油	AI	R	a,i	
アニリン水溶液	AI	R	a,h	
クレオソート油	AI	R	i	護謨不可
クレオソート	BF	R		同上
油關係品				
植物性油	AI	R		{護謨不可, 青銅を用ひること がある
亞麻仁油	AI.BF	LO	l	
菜種油	AI.BF	R	b	
グリース(温)	BF	R	b	
石鹼水	AI	R	l	
石鹼液	AI	LO	l	
石鹼ニゲル	AI	LO		
テレピン油	AI	R	i	護謨不可

液 體	材 料	瓣の種別	パッキン	備 考
樹豚脂(熔融)	ISI			
糖 油(温)	BF	R		護謨不可
糖 糖(濃)	AB	LO		
糖 糖(稀)	BF	R		
砂糖	BF.MM.I	LO	h	
甘蔗汁	BF.MM	R	h	
甜菜汁	BF.MM	LO		
糖漿	BF	LO		
製紙關係品				
パルプ(酸を含むもの)	PB.MM	LO	l	{青銅球瓣, アルカリ性又は中性の時は鐵
亞硫酸蒸着パルプ廢液	AB	R		濃
"	RF	R		稀
醸造關係品				
麥酒	B.PB	R	h	
ウイスキー	AB.R	R	b	
酵母汁	BF	LO		
麥芽汁	AB	R		
ホップ	BF	R		
醱	BF	LO		
食酢	AB.AM	R		錫張り青銅可
醸造工場廢液	HR.AI			
葡萄汁類	BF.MM	LO	l	
雜 荷	AB	R		鐵不可
血	B.MM.AI		b	ベークライト球瓣
牛乳	AB.MM.E	R		ソリドピストン
膠(熱)	BF.AI	LO	b	青銅球瓣
罐詰工場廢液	BF		b	ベークライト球瓣
尿酸	AB	R		
植物性染液	BF	R		

§2 貯 槽 類

材 名	用 途 其 他
アルミニウム	輕量にして多くの酸に耐へ比較的廉價である。動植物油、ワニス、人造皮革液、醫藥品及嗜好料類、香油、醋酸、乳酸、硝酸、グリセリン、石鹼液、オレイン酸、食酢、果實汁、シラップ類
珐 瑯 引 鐵	有機無機藥品の腐蝕を殆ど完全に防ぐことを得るが損傷し易く且つ高價なる缺點がある。果實汁、寫眞原液、諸種鹽類、有機藥品、染料、醫藥品、嗜好品、飲料、牛乳製品、血清、特に清潔と純粹とを必要とする場合。

材 名	用 途 其 他
木 材	適當なる構造のものであつても、鉛銅又はアルミニウムに勝ることはない。選擇に注意を要する。主として小型のものに使用せられる。
銅 板	水、油、溶劑、タール等に適する。●
耐 酸 煉 瓦	硫酸、硝酸、鹽酸、又は混合酸等に用ひる。
タイル張コンクリート	清淨を要求する場合、例へば寫眞用液、果實汁、紙の貯藏、パルプの漂白槽。
磁 器 又 は 硝 子	腐蝕性高き液に對し小器として用ひる。現今は 5,000 リットルまでの容量の器を製作するを得る。
鉛 張 り	強酸、明礬液、亞硫酸液等に用ひられる。純鉛(銅 0.04~0.08%, 銀 0.005~0.015%, 蒼鉛 <0.005%)は 60Bé の硫酸に温時に於ても耐へる。8% のアンチモニーを含有する硬鉛は耐酸度却つて少なく殊に高温にて弱い。
モネルメタル	染料、漂白液、果實汁、有機酸類、寫眞用液、諸鹽類溶液、稀薄酸液に適する。硝酸及強酸化劑溶液には使用しない。
護謨及エポナイト	普通金屬容器の内張りとして使用する。濃鹽酸、醋酸等の有機酸、其他腐蝕性鹽類溶液。
§3 瓣 又 は コ ッ ク 類	
鐵 又 は 銅	アルカリ類、動植物油、鑛油、工業用アルコール、ナフサ及其他の溶劑、漂白液、染液、パルプ、糖汁、石鹼廢液及其他の工場廢液、蒸氣、壓縮空氣又は真空管(以上鐵又は銅)。水(全部鐵製又は部分品眞鍮。但し水壓には高級なる鋼製瓣)。過熱蒸氣(鑄鋼又は軟鋼)液態アンモニア(鋼もどき)精製石油、石炭及木材乾溜、水性瓦斯等に於て生ずる瓦斯に對しては鐵製の大型ゲート瓣。
銅 及 眞 鍮 黃 銅	醋酸(純銅)眞鍮又は黃銅としては稀薄酸、タンニング、植物染料、アルコール、エーテル等一般に使用する。
モネルメタル	有機酸、アルカリ、鹽化錫、過酸化水素、染色液、糖汁、食鹽其他鹽類、過熱蒸氣。
アルミニウム	硫酸及硝酸の稀薄液、醋酸、油脂類、脂肪酸、食品、飲料、石鹼、グリセリン。但しアルカリ類に對して弱い。
木 材	弱酸、タンニング、植物染料、鹽酸に對しては磁器、エポナイトの次位にある。
鉛 張 鐵	硝酸、硫酸等の稀薄液。
硬 鉛	機械的強度を要しない場合上記と同じ目的に用ひられる。

材 名	用 途 其 他
エポナイト	鹽酸又は鹽素、醋酸、漂白液、染色液、食酢。但し低温の場合にのみ使用可能である。
磁 器	硝酸の凝縮器。
高 珪 素 鐵	硫酸、硝酸、醋酸、磷酸、ピクリン酸、酒石酸、酪酸、蔞酸、蟻酸、砒酸、硼酸、安息香酸、乳酸、青化水素酸、焦性没食子酸、明礬、鹽化アンモニウム、炭酸アンモニウム、アンモニア、鹽化カルシウム、青化物濃液、硫酸鐵、硫酸銅、四鹽化炭素、鹽化錫、鹽化亞鉛等。 但し鹽素、鹽酸、非化水素酸、珪非化水素酸、臭素、臭化物の濃液、鹽化鐵の濃液、鹽化硫黃、アルカリ濃液等には不適當である。

§4 蒸發器又は真空罐

液 體	器 壁	加 熱 管	備 考
水	鑄鐵又は銅	銅、銅、眞鍮	濃液にはニッケル加熱管を用ひる
苛性ソーダ	同上	木炭鐵、銅	
苛性カリ	同上	木炭鐵	珪那引は最後の濃縮に用ひる
ヘキサメチルテトラアミン	鑄鐵又は珪那引鐵	鑄鐵又は珪那引鐵	
食鹽	鑄鐵	銅、眞鍮、モネル	珪那引を用ひるこ とがある
磷酸ナトリウム	〃	木炭鐵	
硝酸	〃	銅	珪那引を用ひるこ とがある
鹽化カルシウム	〃	鍊鐵	
醋酸カルシウム	〃	銅	珪那引を用ひるこ とがある
硫酸マグネシウム	〃	木炭鐵又は銅	
硝酸アルミニウム	〃	アルミニウム	珪那引を用ひるこ とがある
明礬	硬鉛、鉛張鐵	硬鉛、鉛張鐵	
硫酸	鑄鐵、アルミニウム	銅又はモネル	珪那引を用ひるこ とがある
醋木	銅	銅	
酒石	硬鉛又は鉛張鐵	硬鉛又は鉛張鐵	中和して蒸詰める 場合は銅
乳	銅	銅	
ソーダバルブ廢液	鑄鐵	鍊鐵	珪那引鐵も用ひる
亞硫酸バルブ廢液	鑄鐵又は銅	鍊鐵	
タンニン抽出液	銅	銅、眞鍮、青銅	珪那引鐵も用ひる
コーヒーエキス	銅又はモネル	銅、眞鍮、モネル	
果 實 汁	銅、錫引銅	{同左、ニッケル、アルミニウム	珪那引鐵も用ひる
砂 糖	鑄鐵、銅、銅	鍊鐵、銅、銅	

液 體	器 壁	加 熱 管	備 考
牛 乳	鑄鐵又は銅	銅	{スキムミルクには 鐵又は銅
ゼ ラ チ ン	鑄鐵	銅又は眞鍮 同上又はニッケル、モネル	
グ リ セ リ ン	鑄鐵又は銅	銅	{過熱蒸氣管接手は 鑄鐵

§5 ポンプ類材料

1. 渦巻ポンプ材料

液 體	材 料	備 考
濃醋酸	鑄青銅、硬質ゴム、アルミニウム	遊離硫酸を含む
稀醋酸	硬質ゴム、青銅又は珪那引鐵	
アルコール	白青銅又は眞鍮	遊離硫酸を含む
明礬溶液	硬鉛又は青銅	
アンモニア水	全鐵	遊離硫酸を含む
アニリン	全鐵	
ベンゾール	全鐵	遊離硫酸を含む
ビール及麥芽汁	青銅	
甜菜汁	眞鍮又はモネルメダル	遊離硫酸を含む
鹽化カルシウム鹹水	全鐵又は耐酸鐵アリロン	
食鹽鹹水	青銅	遊離硫酸を含む
血液	青銅又はアルミニウム	
甘蔗汁	青銅又は眞鍮	遊離硫酸を含む
苛性ソーダ及加里	全鐵	
鹽素水	硬質ゴム、珪那引鐵、陶器	遊離硫酸を含む
晒粉液	硬質ゴム、珪那引鐵	
鹽化亞鉛	耐酸鐵	遊離硫酸を含む
枸橼酸	青銅、アルミニウム、硬鉛、エポナイト	
コールタール油類	全鐵	遊離硫酸を含む
二硫化炭素	鐵又は青銅	
クレオソート油	全鐵	遊離硫酸を含む
青化物の液	耐酸鐵、全鐵、耐酸陶器	
酒精蒸溜殘渣	青銅	遊離硫酸を含む
醋酸エチル	青銅 (鉛又は亞鉛を含まぬもの)	
鹽化エチル	青銅 (鉛又は亞鉛を含まぬもの)	遊離硫酸を含む
沃化エチル	硬鉛	
フタル酸エチル	青銅 (鉛又は亞鉛を含まぬもの)	遊離硫酸を含む
硫酸エチル	硬鉛	
脂肪酸液及熔融脂肪	全青銅、アルミニウム	遊離硫酸を含む

液	材	料	備 考	
鹽化第一鐵	硬質ゴム, 耐酸鐵		低温ならば耐酸鐵	
硫酸第二鐵	全 鐵			
鹽化第二鐵	耐酸陶器			
ガソリン	鐵			
純グリセリン	青 銅			
グリセリン液	アルミニウム, 青銅			
濃鹽酸	耐酸陶器, 硬質ゴム			
稀鹽酸	耐酸鐵, 硬質ゴム			
亞麻仁油	全 鐵			
鹽化マグネシウム	硬 鉛			
牛 乳	青銅, 珐瑯引鐵			掃除容易なる構造に すること
糖 蜜	青 銅			
ニッケル鹽溶液	純 銅			
濃硝酸	耐酸鐵, 鉛, 耐酸陶器 (鐵にて覆ふ)			
稀硝酸	耐酸鐵, 硬鉛, アルミニウム			
植物油	全 鐵			
石 油	全 鐵			
硝酸カリウム	全 鐵			
木醋液	耐酸鐵			
海 水	青銅, 眞鍮			
下 水	眞鍮, 青銅			
石鹼液	全 鐵		濃液の時は耐酸鐵	
炭酸ナトリウム	全 鐵			
次亞硫酸ナトリウム	鉛張鐵, 硬鉛			
過酸化水素	耐酸陶器			
バルブ用亞硫酸石灰	硬鉛, 磷青銅			
鹽化硫黃	鐵 (油を塗る)			
稀硫酸	硬鉛, 鉛張鐵, 耐酸鐵			
濃硫酸	耐酸鐵, 耐酸陶器			
濃亞硫酸	磷青銅, 珐瑯引鐵, 耐酸陶器			
稀亞硫酸	青 銅			
タンニン液	青銅, 眞鍮			
鹽化錫	耐酸鐵, 硬鉛			
食 醋	硬質ゴム, アルミニウム, 又は錫張			
木材バルブ	青銅			

2 往復ポンプ材料

液	材	料	舞	バックینگ
濃醋酸	硬質ゴム, 耐酸鐵, 磷青銅	青銅圓板		水
稀醋酸	硬質ゴム, 耐酸鐵, 磷青銅	青銅圓板		水
アルコール(不純)	青銅, モネルメタル	モネル圓板		麻

液	材	料	舞	バックینگ
明礬(硫酸を含む)	耐酸鐵, 鑄鐵		鐵圓板	石 綿
アンモニア水	耐酸鐵, 鑄鐵		鐵圓板	水
アニリン	全 鐵		鐵圓板	水
ベンゾール	全 鐵		鐵圓板	麻
ビール	磷青銅		青銅圓板	水
甜菜汁	青 銅		鐵圓板	水
鹽化カルシウム鹹水	耐酸鐵		青銅圓板, ゴム	水
甘蔗汁	鐵, 青銅張		青銅圓板	水
四鹽化炭素	耐酸鐵		鐵圓板	石 綿
苛性ソーダ及カリ	鐵		鐵圓板	石綿又は麻
鹽素水	硬質ゴム, 耐酸陶器		ゴ ム	石 綿
コールタール油	全 鐵		鐵圓板	鐵 環
クレオソート油	全 鐵		鐵圓板	鐵 環
青化物液	耐酸鐵		鐵圓板	麻
酒精蒸溜殘液	青 銅		青銅圓板	麻
鹽化第一鐵	耐酸鐵又は鐵		鐵圓板	麻
鹽化第二鐵(冷)	耐酸鐵		鐵圓板	石 綿
同上 (熱溶液)	耐酸陶器		石綿製品	石 綿
ガソリン	青銅張		青銅圓板	麻
膠	青銅, アルミニウム		青銅球	青銅環
グリセリン及石鹼廢液	青 銅		青銅圓板	青銅環
グリース	青銅張		青銅圓板	青銅環
稀鹽酸	硬質ゴム, モネルメタル		ゴム, モネ ルメタル	青銅で覆つた石綿
濃鹽酸	耐酸陶器		石綿, 樹脂 製品	石綿, 羊毛 (パラ フィンに没す)
乳 酸	耐酸鐵		モネル圓板	モネル著セコ ル, 石綿
石灰乳	鐵		鐵圓板	麻
亞麻仁油	青銅張		青銅圓板	麻
鹽化マグネシウム (熱)	耐酸鐵又は鐵		鐵圓板	石 綿
牛 乳	青 銅		青銅圓板	ピストン
鏡 油	青銅張		青銅圓板	青銅環
糖 蜜	青銅張		青銅球	青銅環
濃硝酸	耐酸鐵, 鉛		硬 鉛	石 綿
稀硝酸	鐵, 耐酸鐵, アルミニウム		鐵圓板	麻
植物油	青銅張		青銅圓板	青銅環
熔融パラフィン	青銅張		青銅球	青銅環
石 油	鐵		鐵 球	鐵 環
バルブ(酸を含む)	磷青銅		青銅球	麻
熔融樹脂	鐵, 耐酸鐵		鐵圓板	鐵 環
海 水	青銅張		ゴ ム	水
石 鹼	全 鐵		鐵圓板	麻
濃食鹽水	全 鐵		青銅板	水
炭酸ナトリウム	全 鐵		鐵圓板	水

液	材	料	辨	バックング
次亜硫酸ナトリウム	鉛張鐵		ゴム	石綿
濃硫酸	耐酸鐵又は鐵		鐵圓板	石綿
稀硫酸	鉛, 耐酸鐵		青銅圓板	石綿
極稀硫酸	青銅, 硬質ゴム		青銅又はゴム圓板	麻
亜硫酸	磷青銅		青銅圓板	青銅環
パルプ用亜硫酸液	磷青銅		青銅圓板	青銅環
タール	鐵		鐵球	鐵環
タンニン酸	青銅, 眞鍮		眞鍮圓板	眞鍮環
タンニンエキス	全青銅, 眞鍮		青銅圓板	麻
四鹽化錫	耐酸鐵, 硬質ゴム		ゴム	石綿
トルオール	青銅張		青銅圓板	麻
食酢	硬質ゴム, アルミニウム		青銅圓板, ゴム	麻
タール及アンモニア	全鐵		鐵圓板	鐵環
水	白青銅		青銅圓板	青銅環
葡萄酒	青銅張		青銅圓板, ゴム	麻
木精	青銅張		眞鍮球	錫, アルミニウム
酵母	全鐵		鐵圓板	石綿, 麻
鹽化亜鉛				

(5) 各種耐火物の性質

第1表 耐火物の高温に於ける侵蝕性

耐火物	成分	1000°—2000°C に於ける化學作用に対する抵抗性			
		鹽基性融劑	酸性融劑	空気による酸化作用	炭素又は還元性ガスによる還元作用
耐火粘土 (煨燒物)	珪酸アルミニウム	容易に作用する。特に珪酸の含有多量なる場合に著しい。	容易に作用しない。	作用しない。	1400°C 以下にては容易に還元せられない。
珪酸	SiO ₂	容易に熔解する。	弗化物を除いては作用しない。	作用しない。	1050°C にて極く僅かに還元せられる。1600°±50°C にて炭化物を作る。1840°±30°C にて速に作用せられる。

耐火物	成分	1000°—2000°C に於ける化學作用に対する抵抗性			
		鹽基性融劑	酸性融劑	空気による酸化作用	炭素又は還元性瓦斯による還元作用
アミルナ	Al ₂ O ₃	容易に作用する。熔融せるアルカリ, K ₂ S ₂ O ₇ , Na ₂ B ₄ O ₇ に可溶性にして強鹽基性融劑により作用せられる。石灰及セメントに對しては比較的強い。	容易に作用する。熔融せる珪酸及珪酸質融劑により作用せられる。	作用しない	熔融點附近にて無定形炭素により幾分作用せられ、1800°C にて徐々に炭化物を作る。250°C, 150 氣壓にて乾燥せる純 H ₂ により還元せられない。
マグネシア	MgO	作用しない	容易に作用する。1600°C にて耐火粘土と 1610°C にて珪石と作用する。	作用しない	1450° にて極僅に還元されるも炭化物を作らない。2000°C 以上にては速に還元せられる。
スピネル	MgO·Al ₂ O ₃	作用しない	容易に作用しない	作用しない	容易に還元せられない
クロム鐵	FeO·Cr ₂ O ₃	容易に作用しない。熔融せる重硫酸カリ及重硫酸ソーダにより分解せられる。高温に於ては CaO により作用せられる。熔融せる NaOH も亦侵蝕性がある。	容易に作用しない。熔融せる珪酸は媒熔作用がある。	作用しない	高温に於てクロム鐵 (Ferro-chrome) に還元せられる。
ジルコニア	ZrO ₂	作用しない。熔融せるシア化物及アルカリに對し抵抗性がある。	熔融せる弗化物により容易に作用せられる。	作用しない	高温に於て炭化物を作る。2400°C 以上にて此作用は著しい。
ジルコン	ZrO ₂ ·SiO ₂	鹽基性融劑により容易に作用せられない。硫化鐵, 螢石には容易に侵される。	容易に作用しない	作用しない	容易に還元しない

耐火物	成分	1000°-2000°C に於る化学作用に対する抵抗性			
		鹽基性融剤	酸性融剤	空気による酸化作用	炭素又は還元性瓦斯による還元作用
炭化珪素 (カーボ ランダ ム)	SiC	容易に作用する。熔融せるアルカリ及硫酸アルカリにより分解せられる。酸化剤の存在に於て1300°C にて珪酸ナトリウムにより分解せられる。種々の酸化物に対する作用温度下の如くである。 CuO-800°C. FeO-1300°C. NiO-1300°C. MnO-1360°C. CdO-1370°C. CaO及MgO-1000°C.	容易に作用しない。2000°C にてSiO ₂ と作用する。[熔融せるKClO ₃ 及KNO ₃ により侵蝕せられない]	1750°C 以上にて容易に酸化する。空气中 1000-1350°C にて僅かに酸化し 1500-1600°C にて生成せるSiO ₂ は酸化の進行を妨ぐCO ₂ は1800°C 以上にて作用し得べくCl ₂ は600°C にて侵蝕性がある。純O ₂ 中に1000°C に加熱せられるも酸化しない。	影響がない
炭素 (無定形 炭素製品)	C	高温度に於て熔融せる酸化物及炭素化合物を含む熔剤により酸化せられる。	高温度に酸化化する。	空气中 550°C にて幾分酸化せられる。	影響がない
黒鉛 (製品)	C	無定形炭素に比し酸化の度が弱い。	無定形炭素に比し作用せられる程度が少い。	空气中 640°C にて幾分酸化せられる。[Cl ₂ , Br ₂ , HCl の如き瓦斯により作用せられない]	影響がない
耐火性磁器	粘土, 長石, 珪石を主成分とする	徐々に作用する。	作用しない	作用しない	容易に還元せられない。

第2表 耐火物の主要物理性

耐火物	融点(°C)	比重	見掛密度	硬度	急熱急冷に対する抵抗性	磨擦に対する抵抗性
耐火粘土製品	1500-1750	2.62-2.75	1.8-2.05	6-7	強	強
珪酸(無水)				7		
			β-Quartz 1600-1670 Tridymite 1670 Cristobalite 1710	2.20-2.65		
珪酸 (熔融製品)	1700-1750				透明熔體 2.22 半透明熔體 2.07	甚強 強
珪石製品	1700-1750	2.30-2.50	1.55-1.92	7	赤熱以下にては弱, 赤熱以上にては甚だ強い	強
アルミナ	2050		α-Al ₂ O ₃ 3.93-4.01 β-Al ₂ O ₃ 3.03±.01	9		
アルミナ製品	1835-2000	3.6	2.6		強	強
マグネシア	2800		α-MgO 3.2 β-MgO 3.67-3.69	5		
マグネシア製品	2165-2800	3.44-3.60	2.60-2.75		弱	弱
スピネル	2135	5.37		8-9		
スピネル製品	1910-2117				強	強

耐火物	融点(°C)	比重	見掛密度	硬度	急熱急冷 に対する 抵抗性	磨擦に對 する抵抗 性
クロム鐵鍍	2180	4.3-4.5		5.5		
クロム鐵鍍製 品	2050附近	3.0-4.0	3.0-3.2		弱	強
ジルコニア	2720	4.75		6.5		
ジルコニア製 品	2563-2600		3.3		強	強
ジルコン	2550	4.5-4.6		7.5		
ジルコン製品					強	強
炭化珪素	2220(分解)	3.12-3.20		9-10		
炭化珪素製品	再結晶せる 製品は 2200°C 以 下にて軟化 しない。 主として結 合剤により 左右せられ るものであ つて普通製 品は 1400- 2000°C に て軟化する。		2.3(再結晶 品) 2.45-2.60		甚強	甚強
炭素(無定形) 製	2000°C 以 上にて速に 結晶する	1.7-2.0			甚強	強
黒鉛製品	4400°C 3900°C(1氣 壓)にて昇 華する	2.17-2.32	1.79	0.5-1.0	甚強	弱
耐火性磁器	1600-1750	2.24-2.35		6-7	強	強

第3表 耐火煉瓦の比較(其一)

試験項目	蠟石質			シャモット質			高礬土質		
	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	
主要 化学 成分	SiO ₂ %	63.2	59.6	55.0	46.6	44.0	41.8	35.2	34.9
	Al ₂ O ₃ %	31.6	37.2	42.4	51.7	52.3	51.8	62.7	64.0
	Fe ₂ O ₃ %	2.8	1.5	1.7	1.6	3.5	4.5	1.1	0.5
	CaO %	2.4	1.3	0.9	0.1	0.2	0.6	1.0	0.6
	MgO % etc.								
見掛比重	2.01	1.83	1.94	2.13	1.95	1.99	2.26	2.59	
氣孔率 %	24.7	29.9	28.1	15.9	20.7	21.5	—	—	
耐火度 {SK °C	31	33	34~35	36~37	35~36	37~38	37~38	38~39	
	1690	1730	1760	1810	1780	1830	1830	1865	
耐 壓 強 度	室温 kg/cm ₂	164	133	212	89	50	98	428	120
	800°C "	176	145	193	—	—	—	—	—
	1000°C "	524	344	268	—	—	—	—	—
	1200°C "	125	183	160	—	—	—	—	—
	1400°C "	20	35	37	—	—	—	—	—
kg/cm ² 荷 重化 軟試 験	軟化始發點 (ta) °C	1270	1340	1430	1350	1325	1360	1550	1470
	降伏點 (te) °C	1550	1570	1670	1670	1625	1600	1650	1690
	te-ta °C	280	230	240	320	300	240	100	220

第4表 耐火煉瓦の比較(其二)

試験項目	珪石質	蠟石質		シャモット質		高礬土質			
		(a)	(b)	(A)	(B)	アルマ ナイト	ムレツクス (A)	(B) 電鑄	
主要 學 化 成 分	SiO ₂ %	93.0	67.1	64.3	49.8	42.1	28.0	25.8	22.7
	Al ₂ O ₃ %	1.4	31.0	34.5	48.2	56.2	67.9	69.7	74.5
	Fe ₂ O ₃ %	2.7	1.7	1.5	2.2	2.0	3.4	3.5	2.0
	CaO %	2.4	2.6	2.7	2.8	2.8	3.0	3.2	3.8
耐 火 度	{SK °C	32	31	32	34	35	37	37	>38
		1710	1690	1710	1750	1770	1825	1825	>1850

試験項目	珪石質	蛭石質		シャモット質		高礬土質			
		(a)	(b)	(A)	(B)	ムレックス		電鑄	
						アルマ ナイト	(A)		(B)
比重	2.37 1.88	2.49 2.00	2.53 2.00	2.61 2.02	2.68 2.07	2.90 2.14	3.08 2.48	3.20 3.00	
気孔率 %	18.8	20.0	21.6	23.2	24.0	25.2	19.0	1.0	
吸水率 %	9.4	10.1	10.8	12.5	13.2	13.0	8.0	0.5	
耐圧強度 kg/cm ²	250	185	180	140	132	145	476	>1500	
耐熱急冷試験 (25% 圧縮)	軟化始発点 °C	1350	1020	1047	1140	1140	1200	1380	1400
	軟化点 °C	1540	1320	1350	1400	1415	1485	1610	1740
	軟化点の %	2.6	1.8	1.9	1.8	1.3	1.2	1.3	—
	圧縮率 %	—	—	—	—	—	—	—	—
	軟化終結点 °C	1640	1500	1520	1600	1600	1675	1700	—
急熱急冷回数	—	5	5	5	5	5	2	1	
試験剥落率 %	—	0	0	0	0	0	30	50	
膨脹率 % (1200°C)	11.2	0.65	0.62	0.70	0.27	0.62	0.55	0.65	
線膨脹係数 ($\alpha \times 10^6$) (20~1200°C)	9.3	5.5	5.5	5.8	5.9	5.2	4.7	5.4	

第5表 耐火煉瓦の比較 (其三)

	珪石質	シャモット質	クロム質	カーボランダム質	苦土質
比重	2.3~2.5	2.5~2.7	3.9~4.0	>3.0	3.3~3.6
容積	1.5~1.9	1.7~1.9	>3.0	1.5~1.7	2.4~2.7
空隙率 %	18~43	15~35	10~25	>38	24~30
耐圧強度 kg/cm ²	100~350	70~250	500~800	150~200	400~800
軟化始発点 °C	1450~1690	1130~1350	ca. 1400	1500 以上	1400~1600
半熔融體 °C	1480~1725	1410~1600	—	1600 °C	1490~1800
熔融点 °C	33~35	27~35	39~42	(から分解)	40~42
	1730~1770	1600~1700	1900~2050	し初む	1900~2100

	珪石質	シャモット質	クロム質	カーボランダム質	苦土質
線膨脹係数 ($\alpha \times 10^6$)	1.2~1.3 (0~1200°C)	0.16~0.57 (200~900°C)	0.9~1.1 (1500°C)	0.47 (200~900°C)	Ca. 1.6 (0~1430°C)
傳熱率 k × 10 ⁴ (cal/cm/ sec/°C)	100°C	9.6~24	9~12.5	>35	—
	200°C	13~26	12~14	>39	20~1000 °C
	400°C	16~28	16~18	—	>11
	600°C	17~32	18~22	—	>12
	800°C	18~35	21~24	—	平均 >13
	1000°C	18~43	25~40	>47	230~250 °C
1200°C	21~50	27~52	—	>14	
比熱	室温~200°C	0.219 ~0.237	0.204 ~0.225	>0.199	—
	~400°C	0.237 ~0.270	0.222 ~0.250	—	>0.190
	~600°C	0.245 ~0.222	0.236 ~0.278	—	>0.200
	~800°C	0.256 ~0.285	0.248 ~0.287	—	—
	~1000°C	0.262 ~0.288	0.260 ~0.298	—	—
	~1200°C	0.266 ~0.291	0.265 ~0.305	—	—

第6表 高熔融点の各種耐火物

(a) 酸化物, 珪酸鹽, 其他

名稱	化學式	成分割合 (%)	熔融点 (°C)
酸化トリウム	ThO ₂		3050 (2790, 2470)
マグネシア	MgO		2800
酸化ハフニウム	HfO ₂		2780
ジルコニア	ZrO ₂		2700 (2687, 2570)
石灰	CaO		2585 (2570)
酸化ベリリウム	BeO		2570 (2410, 2200)
酸化イットリウム	Y ₂ O ₃		2410 (2400)
クロム鐵鑛	FeO-Cr ₂ O ₃	{ FeO 33.2 % Cr ₂ O ₃ 67.8 %	2180 (1850)
スピネル	MgO-Al ₂ O ₃	{ MgO 28.3 % Al ₂ O ₃ 71.7 %	2135 (2000)
アルミナ	Al ₂ O ₃		2050 (2000)
酸化クロム	Cr ₂ O ₃		1990
酸化セリウム	CeO ₂		1950
ジルコシ	ZrO ₂ -SiO ₂	{ ZrO ₂ 60.2 % SiO ₂ 39.8 %	1900 (1800)

名 稱	化学式	成分割合(%)	熔 融 點 (°C)
ム ラ イ ト	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	$\begin{cases} Al_2O_3 & 71.8\% \\ SiO_2 & 28.2\% \end{cases}$	1880 (1816)
酸化タリウム	Ta_2O_5		1875
シリマナイト	$Al_2O_3 \cdot SiO_2$	$\begin{cases} Al_2O_3 & 62.9\% \\ SiO_2 & 37.1\% \end{cases}$	1850 (1825, 1826)
酸化ランタナム	La_2O_3		1840
炭化珪素	SiC		1840 (2240°C で解離)
メタカオリン (カオリン無水物)	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	$\begin{cases} Al_2O_3 & 46.7\% \\ SiO_2 & 53.3\% \end{cases}$	1770 (1755)
ルチル (金紅石)	SiO_2 TiO_2		1750 (1710) 1700

(b) 元素, 炭化物, 窒化物, 硼化物, その他

名 稱	化学式	熔融點 °C	名 稱	化学式	熔融點 °C
炭 素	C	3360 (3700)	混合炭化物	$4TaC + ZrC$	4205
ウオルフラム	W	3670		$4TaC + HfC$	4215
ルテニウム	Re	3440	窒化チタニウム	TiN	3220
炭化チルコニウム	ZrC	3805	窒化ジルコニウム	ZrN	3255
炭化ニオブウム	NbC	3770	窒化ハフニウム	HfN	3580
炭化モリブデン	Mo_2C	3960	窒化タンタラム	TaN	3360
炭化硼素	MoC	2965	炭化物 } 混合 窒化物 }	TaC	3645
炭化チタニウム	B_2C_3	2350		+TaN	
炭化ハフニウム	TiC	3410		TiC	3505
炭化タンタラム	HfC	4160		+TiN	
炭化タンタラム	TaC	4150	硼化チルコニウム	ZrB	3265
炭化タングステン	W_2C	3130	硼化ハフニウム	HfB	3335
	WC	3140	硼化タングステン	WB	3195

第7表 耐火セメント, モルタルの性質

(a) 化学成分

種別	記 號	灼熱減量 %	珪 酸 %	礬 土 %	酸化鐵 %	石灰 %	苦土 %	アルカリ 其他%
高 珪 酸 型	SS	3.75	87.70	4.08	1.12	0.14	0.04	2.2
	AT	4.10	79.20	12.84	1.36	0.03	0.02	2.4
	T III	4.97	75.84	14.89	0.23	0.73	0.24	3.1
	HT	6.53	68.66	16.26	2.60	1.25	0.92	3.7
	PE III	5.10	63.00	23.98	1.76	0.21	0.10	4.8
	T II	5.80	62.81	28.01	0.21	1.03	1.32	0.8
	T II	4.00	62.79	29.32	2.16	痕跡	痕跡	1.9

種別	記 號	灼熱減量 %	珪 酸 %	礬 土 %	酸化鐵 %	石灰 %	苦土 %	アルカリ 其他%
耐 火 粘 土 型	GR	3.67	52.97	40.94	0.04	0.48	痕跡	1.9
	PEI	6.08	52.75	37.85		0.56	0.41	2.4
	PYI	4.43	52.43	40.30		0.35	0.32	2.2
	SA	5.20	52.40	36.32	1.26	0.50	0.36	3.6
	PE II	7.15	47.50	39.30	3.29	0.33	0.65	1.8
	PE II	5.40	47.40	39.26	3.36	1.20	0.01	3.8
高 礬 土 型	PY II	8.38	39.10	48.75	0.21	0.80	0.33	2.4
	TI	4.02	33.01	59.52	0.83	0.71	0.46	0.7
	K II	1.04	32.12	62.25	1.21	0.89	0.27	2.2
	TI	2.50	32.08	62.11	2.06	0.10	0.12	1.1
	KI	0.79	28.50	69.62		0.78	0.28	—
KH	2.20	19.20	77.10	1.40	0.50	0.10	—	

(b) 比重, 粉末度, 混和水量

記號	比重	粉 末 度 (篩別, 殘渣)				水混和, 乾燥, 硬化		
		No. 65 >900M/ cm ² %	No. 65 ~115 900~2500 M/cm ² %	No. 115 ~170 2500~4900 M/cm ² %	No. 170 <4900 M/cm ² %	水量 %	減量率 %	日数 (日)
RE II	2.78	10.8	38.4	14.6	36.2	10.6	4.9	13
PY II	2.76	6.6	15.4	20.6	63.0	13.3	7.8	"
K II	3.00	25.2	21.4	10.6	42.2	13.1	10.7	4
TI	2.76	22.8	27.0	13.4	36.2	16.1	14.0	6
T II	2.55	31.2	20.2	8.6	40.0	13.3	11.8	7
T III	2.52	43.9	13.4	5.6	36.8	"	9.4	8

(c) 強度, 吸水率, 接合試験等

記 號	硬化強度 kg/cm ²	吸水率 (焼成後)			SK 18 1500°C 焼成物の外觀
		SK 6a 1200°C (%)	SK 15 1435°C (%)	SK 18 1500°C (%)	
AT	>80.0	3.4	3.4	熔融	細龜裂を生じ熔着する。
TI	7.3	14.1	14.6	15.9	龜裂を生じ接合しない。
T II	35.0	1.1	4.2	6.4	収縮多く裂罅を生ずる。
PE II	>80.0	7.6	4.1	1.5	大龜裂を生ずる。
PE III	"	1.1	1.1	熔融	氣泡, 裂罅を生じ熔着する。
KH	30.2	7.5	5.9	5.7	龜裂を生じ接合しない。
SA	>80.0	8.1	17.7	10.8	表面熔融し剥離し易い。
SS	28.3	20.4	9.7	3.5	細氣泡を生じ, 殆ど熔融する。

(d) 各種耐火セメントの配合と熔融點

調 合 物 明 細	熔 融 點	
	°C	SK
珪石粉 (80), 耐火粘土 (15), 糊料 (5)	1540	20~26
シャモット (75), 耐火粘土 (25)	1480	17
磁土焼粉 (85), 耐火粘土 (15)	1820	36~37
アルミナ粉 (80), 耐火粘土 (20)	1930	40~41
ディアスポル焼粉 (75), 耐火粘土 (25)	1730	33
ムライト粉 (75), 耐火粘土 (25)	1790	36
クロム鐵鱗 (60), 耐火粘土 (35), 水硝子 (5)	1540	20~26
クロム鐵鱗 (90), 耐火粘土 (5), 糊料 (5)	1930	40~41
ジルコニア粉 (70), ジルコニア微粉 (25), 水硝子 (5)	1760	34~36
炭化珪素 (85), 耐火粘土 (15)	1870	38~39
炭化珪素 (90), クロム鐵鱗 (5), 糊料 (5)	"	"
苦土煉瓦粉 (90), タール又はピッチ (10)	1800	36~37

ジルコニアセメント: ジルコニア微粉 (No. 200 篩通過物) を糊料, 耐火粘土等と水とで混捏する。

アランダムセメント: アランダム微粉 (No. 200 篩通過物) を糊料, 耐火粘土等と水とで混捏する。

カーボランダムセメント: カーボランダム粉 90~60 分, 耐火粘土 10~35 分石灰 0~5 分を混捏する。

又はカーボランダム粉 50~60 分, 耐火粘土 20~30 分, 水硝子 20~30 分を混捏する。

炭素質セメント: コークス, 木炭, 黒鉛粉等をタール又は軟性ピッチで混捏する (還元焔の場合のみ使用可能)。

(6) 各種窯業製品の性質

第 1 表 普通 (赤) 煉瓦の性状比較

(a) 各國の煉瓦の寸法

國 名	寸 法			國 名	寸 法		
	長さ	幅	厚さ		長さ	幅	厚さ
日 本	21.0	10.0	6.0	佛 蘭 西	22.0	11.1	6.0
獨 逸	25.0	12.0	6.5	瑞 典 (北 部)	30.5	14.5	7.5
"	25.2	12.2	6.9	" (南 部)	25.0	12.0	6.0
舊 埃 洪	29.0	14.0	6.5	諾 威 (北 部)	30.0	14.5	7.5
英 國 (北 部)	23.6	11.5	7.6	" (南 部)	25.0	12.0	6.0
" (南 部)	25.4	12.4	7.6	伊 太 利	22.9	14.0	6.0
瑞 西	25.0	12.0	6.0	西 班 牙	28.0	14.0	5.0
和 蘭	24.4	12.1	6.0	露 西 亞	29.2	13.0	7.0
白 耳 義	24.4	12.1	6.0	亞 米 利 加	20.5	10.0	6.0
丁 抹	22.0	10.0	5.2	墨 西 哥	26.0	13.0	6.5

(b) 本邦製煉瓦の寸法

等 級	長さ mm	幅 mm	厚さ mm
東京型標準寸法	225	110	60.0
關 東	上 燒 一 等	224.3	105.6
	" 二 等	225.0	107.4
	" 三 等	225.1	107.8
東 品	並 燒 一 等	228.6	109.2
	" 二 等	228.8	116.3
	" 三 等	228.8	110.6
關 西	上 燒 一 等	226.1	107.3
	" 二 等	226.0	107.8
	" 三 等	223.3	103.3
東 品	並 燒 一 等	227.6	108.3
	" 二 等	218.8	111.3
	" 三 等	231.5	113.2

(c) 本邦製煉瓦の試験成績

工場番號	等級	重量 (乾燥)	吸水率	耐壓強度
1	上 燒 一 等	2264g	15.7%	160.0kg/cm ²
	同 二 等	2279	15.7	213.2
	同 三 等	2277	14.5	224.4
	並 燒 一 等	2245	18.3	182.2
	同 二 等	2292	18.5	99.9
	同 三 等	2279	22.1	63.3
2	上 燒 一 等	2631	13.8	283.1
	同 二 等	2587	14.0	287.1
	同 三 等	2626	10.5	385.9
	並 燒 一 等	2626	16.6	208.6
	同 二 等	2611	17.2	151.8
	同 三 等	2551	18.8	138.3
3	上 燒 一 等	2662	10.6	221.9
	同 二 等	2470	12.5	219.5
	同 三 等	2452	12.8	231.7
	並 燒 一 等	2383	15.6	206.2
	同 二 等	2428	16.2	152.4
	同 三 等	2528	16.9	139.8
4	上 燒 一 等	2663	10.7	270.8
	同 二 等	2727	12.8	355.7
	同 三 等	2700	9.4	338.3
	並 燒 一 等	2672	10.3	284.1
	同 二 等	2758	11.7	212.4
	同 三 等	2708	12.7	174.9
5	上 燒 一 等	2562	10.0	224.0
	同 二 等	2592	10.2	211.8
	同 三 等	2629	6.2	303.5
	並 燒 一 等	2580	11.6	199.0
	同 二 等	2609	15.1	133.0
	同 三 等	2617	19.4	81.1
6	上 燒 一 等	2848	6.7	297.7
	同 二 等	2868	6.1	214.4
	同 三 等	2817	5.4	243.8
	並 燒 一 等	2891	8.9	206.6
	同 二 等	2866	11.5	108.9
	同 三 等	2896	16.2	92.0

(d) 各種煉瓦の比較

煉瓦の種別	1m ³ 積の重量		煉瓦の種別	1m ³ 積の重量	
	範圍	平均		範圍	平均
珪灰煉瓦	1700~1900	1800	多孔性空洞煉瓦	900~1100	1000
道煉瓦	1800~2000	1900	輕石煉瓦	900~1100	1000
普通煉瓦	1700~1900	1800	コルク煉瓦	500~700	600
空洞煉瓦	1250~1350	1300	セメント煉瓦	2000~2200	2100

	珪灰煉瓦		普通煉瓦	
	範圍	平均	範圍	平均
容積重 kg/l	1.75~1.81	1.78	1.60~2.00	1.84
比重	2.53~2.59	2.55	2.60~2.75	2.68
空隙率 %	67~79	70	55~75	69
吸水率 %	33~21	30	45~25	31
吸水率 %	12~17	14.5	6~18	13

煉瓦種別	成形法	重量 kg	水中浸漬日数と吸水率		
			1日	2日	3日
鍍洋煉瓦	手打 機械打	3.015	1.56%	1.71%	1.78%
		3.041	1.41	1.56	1.71
普通煉瓦	手打 機械打	2.601	12.98	13.36	13.63
		2.861	7.95	8.19	8.64

第2表 陶管の性状比較

作所 番 號	管 徑 尺	管厚 mm	重 量 kg	破壊荷重 kg	吸水率 %		
						管 徑 m	
某所購入格	—	0.50	0.152	18	14.1	1,100	8.3
	—	0.80	0.242	24	29.7	1,200	8.3
	—	1.00	0.303	27	41.1	1,300	8.3
	—	1.20	0.364	30	55.3	1,400	8.3
	—	1.50	0.455	36	88.6	1,600	8.3
	—	18	0.51	0.155	20	15.0	1,350
—	14	0.53	0.160	25	21.0	2,270	1.3

製作所 番 號	管 號	管 徑		管厚 mm	重 量 kg	破壊荷重 kg	吸水率 %
		尺	m				
(I)	7	0.76	0.230	30	37.0	2,350	2.1
	1	1.02	0.310	30	45.0	1,000	3.9
	2	1.02	0.310	32	52.0	1,600	1.4
	16	1.52	0.460	36	85.0	1,700	1.9
(II)	49	1.02	0.310	30	47.5	1,450	8.2
	48	1.02	0.310	30	47.5	1,600	8.0
	29	1.25	0.380	35	66.0	1,400	2.3
(III)	43	0.60	0.180	30	18.0	1,150	6.6
	42	0.79	0.240	25	30.0	△1,050	2.1
	41	0.83	0.250	25	32.0	1,200	1.6
	35	1.03	0.310	30	56.0	1,450	5.2
(IV)	28	0.43	0.130	18	12.0	1,150	2.6
	27	0.74	0.220	20	21.0	△1,000	1.8
(V)	22	0.76	0.230	30	41.0	1,500	2.4
	20	0.92	0.280	25	37.0	△1,000	2.3
	21	0.99	0.300	30	51.0	1,300	1.3
	19	1.45	0.400	33	71.0	△1,000	1.4
(VI)	25	0.53	0.160	16	13.0	△ 700	4.7
	24	0.79	0.240	20	27.0	△1,100	2.7

備考 △印ハ不良品；荷重試験：管の長さに沿ふ集合荷重；
吸水試験：24 時間水中浸漬

第 3 表 耐酸性磁器及炆器の性状

(a) 化學成分と吸水率、氣孔率

耐 酸 磁 器 耐 酸 炆 器	灼熱減量 %	珪酸 %	礬土 %	酸化鐵 %	アルカリ 及其他%	吸水率 %	氣孔率 %
耐 酸 磁 器	—	73.5	22.0	0.8	3.7	—	—
耐 酸 炆 器(獨逸製)	0.15	44.51	49.53	1.95	3.86	0.41	1.02
耐 酸 炆 器(瑞典製)	0.43	71.30	19.73	3.60	4.94	6.34	12.90
耐 酸 炆 器(米國製)	—	63.55	22.32	3.50	2.78	—	—
耐 酸 炆 器(本邦製)	0.42	74.96	20.56	2.35	1.71	2.73	5.86
耐 酸 炆 器	0.38	78.65	15.88	2.45	2.64	7.59	15.91
耐 酸 炆 器	0.30	74.36	17.25	2.85	5.24	6.24	12.96
耐 酸 炆 器	0.28	75.62	18.25	2.21	3.64	6.59	13.71
耐 酸 炆 器	0.25	74.08	21.15	1.55	3.02	8.27	16.73
耐 酸 炆 器	—	73.22	22.08	1.15	3.55	—	—
耐 酸 炆 器	—	71.95	22.91	1.05	4.09	—	—

耐 酸 陶 管(獨逸製)	耐 酸 陶 煉 瓦(")	耐 酸 陶 板(")	耐 酸 陶 管(英國製)	耐 酸 陶 煉 瓦(")	耐 酸 陶 板(")	耐 酸 陶 管(本邦製)	耐 酸 陶 煉 瓦(")	灼熱減量	珪酸	礬土	酸化鐵	アルカリ	石灰	苦土
								%	%	%	%	及其他%	%	%
—	—	—	—	—	—	—	—	57.87	23.99	5.06	10.28	2.80	痕跡	
—	—	—	—	—	—	—	—	67.04	20.05	4.00	5.18	2.72	1.01	
—	—	—	—	—	—	—	—	69.70	23.69	2.30	1.97	1.52	0.82	
—	—	—	—	—	—	—	—	53.16	36.14	8.00	1.65	1.05	痕跡	
—	—	—	—	—	—	—	—	59.23	26.32	8.53	5.92	痕跡	痕跡	
—	—	—	—	—	—	—	—	54.93	33.10	7.29	2.75	0.92	1.08	
—	—	—	—	—	—	—	—	65.29	23.41	5.55	3.69	2.06	痕跡	
—	—	—	—	—	—	—	—	71.63	14.13	0.87	6.70	4.20	2.47	

(b) 各種物理性

試 驗 項 目	耐 酸 磁 器	耐 酸 炆 器	備 考
比 重	2.3	2.4~2.5	
耐 壓 強 度 kg/cm ²	4,600	4,200~5,800	(鑄鐵約6,600)
抗 張 強 度 "	500	120~180	(鑄鐵約1,400)
抗 曲 強 度 "	750	450~600	
衝 擊 抗 曲 強 度 kg-cm/cm ²	1.9	2.0~3.0	
抗 捻 強 度 kg/cm ²	—	250~330	
強 性 係 數	—	5,400~6,800	
硬 度 (シヨアー)	100	60~65	(鑄鐵約 30)
熱 傳 導 率	2.5×10 ⁻³ cal/cm/sec/°C(K)	0.9~1.05 kcal/m/h/°C(λ)	
線 膨 脹 係 數 (α)	4.0×10 ⁻⁶	4.2~4.8×10 ⁻⁶	
比 熱	約 0.2	0.19~0.20	
耐 火 度	SK 26(1,580°C)	SK 26~SK 29(1,580~1,650°C)	

第 4 表 各種セメントの比較

(a) 各種セメント類の化學成分、水硬率、水硬係数の範圍

種 別 名	成 分 概 數 (成分合計 100%)			水 硬 率 CaO	水 硬 係 數 SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ CaO	
	珪酸	礬土	石灰			
氣 硬 性 石 灰	1~5	1~3	90~95	40~10	0.02~0.1	
水 硬 性 石 灰	(a) 水 硬 性 微 弱	15~20	1~5	75~85	10~5	0.1~0.2
	(b) 水 硬 性 顯 著	20~25	5~10	65~75	5~2.5	0.2~0.4
ポ ル ト ラ ン ド セ メ ン ト	23~28	8~12	62~68	2.5~1.7 (2.2~1.8)	0.4~0.6 (0.42~0.48)	
鐵 ポ ル ト ラ ン ド セ メ ン ト	25~28	10~14	58~64	1.7~1.5	0.6~0.7	
高 爐 セ メ ン ト	27~31	12~16	55~60	1.5~1.2	0.7~0.8	

種 別 名	成分概数 (4成分合計 100%)			水硬率 CaO	水硬係数 SiO ₂ +Al ₂ O ₃	
	珪酸	礬土 酸化鐵	石灰	SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	CaO	
ソリヂテット, ネオソリヂット	28~35%	10~15%	55~60%	1.5~1.2	0.7~0.8	
礬土セメント	8~10%	45~50%	40~45%	0.8~0.7	1.2~1.5	
天然セメント	(a)水硬性顯著	25~30%	10~15%	60~70%	1.7~0.7	0.6~1.5
	(b)水硬性微弱	30~35%	15~20%	50~60%	0.7~0.5	1.5~2.0
珪酸混合セメント	30~40%	7~10%	40~50%	0.9~0.7	1.1~1.5	
高 爐 鑛 滓	30~50%	15~20%	40~50%	0.7~0.5	1.5~1.8	
火山灰, 珪酸白土等	45~55%	35~45%	2~8%	0.3~	3.0~	

(b) 本邦製ポルトランドセメントの化學成分

古藪徳二: 化學工業資料, 昭和6年, 第4巻, 第4號, 40 を主とし其の後の報告を追加せるもの

年 次	灼熱減量	不溶解殘渣	珪酸	礬土	酸化鐵	石灰	苦土	無水硫酸	水硬率	珪酸率	活動係数	鐵率
明治	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
38 (1905)	5.01	0.77	22.24	5.41	2.43	60.68	1.85	1.36	2.02	2.84	4.11	2.22
39 (1906)	—	—	—	—	—	3.48	1.25	—	—	—	—	—
40 (1907)	3.57	0.40	20.71	7.40	2.29	61.84	2.04	1.23	2.03	2.14	2.80	3.23
41 (1908)	4.76	—	20.97	7.41	2.46	60.84	1.56	1.39	1.98	2.12	2.83	3.01
42 (1909)	2.71	0.47	21.65	7.14	2.71	61.07	1.46	1.47	1.94	2.20	3.03	2.63
43 (1910)	3.00	0.26	21.86	6.52	3.49	62.51	1.26	1.12	1.96	2.19	3.35	1.87
44 (1911)	2.68	0.16	23.58	5.37	2.87	61.57	1.69	1.61	1.93	2.86	4.39	1.87
45 (1912)	1.34	0.58	22.94	7.30	2.50	61.60	1.38	1.68	1.88	2.34	3.14	2.92
大正												
2 (1913)	2.30	0.18	20.82	7.53	2.29	63.03	1.31	1.40	2.06	2.12	2.76	3.29
3 (1914)	3.06	0.25	22.35	6.02	2.41	62.37	1.39	1.16	2.03	2.65	3.71	2.50
4 (1915)	1.73	—	21.23	6.96	3.03	62.16	1.59	1.23	1.99	2.13	3.05	2.30
5 (1916)	1.96	0.45	21.22	6.44	2.49	61.20	1.24	1.36	2.03	2.38	3.29	2.59
6 (1917)	—	—	—	—	—	1.23	1.35	—	—	—	—	—
7 (1918)	3.26	1.09	21.38	7.06	3.26	61.25	1.10	1.43	1.93	2.07	3.03	2.17
8 (1919)	2.18	0.40	21.59	7.86	3.09	62.23	1.15	1.63	1.91	1.97	2.75	2.55
9 (1920)	2.03	1.07	21.64	6.62	2.90	63.73	1.42	1.46	2.03	2.20	3.13	2.39
10 (1921)	1.69	0.32	21.98	7.20	2.46	61.44	1.72	1.39	1.94	2.28	3.05	2.93
11 (1922)	1.60	0.64	21.06	7.78	2.96	63.32	1.44	1.42	1.99	1.96	2.71	2.63
12 (1923)	1.75	0.41	23.21	6.52	2.75	63.50	1.43	1.26	1.95	2.50	3.56	2.37
13 (1924)	2.36	0.46	22.14	6.27	2.84	63.23	1.29	1.23	2.02	2.43	3.53	2.21
14 (1925)	1.94	0.40	22.06	5.48	2.97	62.69	1.70	1.22	2.05	2.61	4.03	1.85
15 (1926)	1.51	0.42	21.78	5.07	3.13	63.81	1.67	1.19	2.13	2.66	4.30	1.62

年 次	灼熱減量	不溶解殘渣	珪酸	礬土	酸化鐵	石灰	苦土	無水硫酸	水硬率	珪酸率	活動係数	鐵率
昭和	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
2 (1927)	1.22	0.32	22.02	5.72	2.99	63.49	1.59	1.35	2.06	2.53	3.85	1.91
3 (1928)	1.82	0.14	21.51	5.51	3.16	64.70	1.62	1.24	2.14	2.48	3.90	1.74
4 (1929)	1.54	0.22	22.10	4.96	3.14	64.16	1.81	1.17	2.12	2.73	4.46	1.58
5 (1930)	1.25	0.26	22.08	5.10	3.03	64.39	1.34	1.59	2.13	2.72	4.33	1.68
6 (1931)	1.28	0.19	22.25	5.09	3.20	64.66	1.74	1.29	2.12	2.68	4.38	1.59
7 (1932)	0.71	0.13	23.38	4.92	3.32	65.08	1.64	1.02	2.12	2.72	4.55	1.48
8 (1933)	0.81	0.27	22.20	4.91	3.05	65.01	1.91	1.00	2.15	2.79	4.52	1.61
9 (1934)	0.98	0.31	22.18	5.04	3.38	65.04	1.77	1.01	2.12	2.63	4.40	1.49
10 (1935)	0.76	0.26	21.73	5.16	3.31	65.36	1.78	1.01	2.16	2.57	4.21	1.56
11 (1936)	1.09	0.27	21.60	5.13	3.33	64.79	1.78	1.04	2.16	2.55	4.21	1.54
12 (1937)	0.81	0.13	22.38	4.94	3.33	64.48	1.57	1.11	2.10	2.71	4.53	1.48

(c) 獨逸の普通ポルトランドセメントの化學成分

G Haagemann: Zement, 1927, 16, 1562 を主とし追加せるもの

年 次	灼熱減量	不溶解殘渣	珪酸	礬土	酸化鐵	石灰	苦土	無水硫酸	水硬率	珪酸率	活動係数	鐵率
1903	—	—	22.22	7.39	3.00	63.14	1.56	1.66	1.92	2.14	3.00	2.46
1904	2.60	—	22.47	7.74	2.64	63.06	1.63	1.76	1.92	2.16	2.95	2.93
1905	2.66	—	22.38	7.83	2.51	63.15	1.79	1.75	1.92	2.16	2.85	3.12
1906	2.58	1.22	21.27	7.25	3.07	63.31	1.56	1.71	2.01	2.06	2.94	2.36
1907	2.87	1.75	20.56	7.37	3.24	62.74	1.63	1.72	2.01	1.94	2.79	2.27
1908	2.67	1.40	20.87	7.63	2.98	62.99	1.55	1.85	2.00	1.97	2.74	2.56
1909	2.52	0.91	21.29	7.64	2.72	63.47	1.53	1.77	2.02	2.06	2.79	2.84
1910	2.55	0.76	21.51	7.25	2.85	63.65	1.56	1.73	2.03	2.13	2.97	2.54
1911	2.52	0.78	21.44	7.04	2.91	63.74	1.63	1.67	2.03	2.16	3.05	2.42
1912	2.69	0.79	21.73	6.94	2.87	63.78	1.66	1.73	2.04	2.20	3.13	2.42
1913	2.58	0.70	21.54	6.91	2.84	63.80	1.63	1.78	2.04	2.20	3.09	2.43
1914	2.70	0.62	21.47	6.93	2.77	64.05	1.62	1.70	2.05	2.01	3.09	2.50
1915	2.90	0.55	21.65	6.82	2.85	64.11	1.65	1.75	2.05	2.24	3.18	2.39
1916	3.40	0.67	21.42	6.91	2.88	64.06	1.62	1.84	2.05	2.19	3.10	2.40
1917	2.99	0.74	21.37	7.01	2.80	64.07	1.65	1.81	2.05	2.18	3.05	2.50
1918	2.82	0.61	21.56	7.06	2.75	64.06	1.56	1.80	2.05	2.19	3.05	2.57
1919	3.36	0.90	21.47	7.18	2.75	63.57	1.62	2.00	2.03	2.16	2.99	2.61
1920	3.31	0.83	21.62	6.99	2.83	63.87	1.53	1.59	2.03	2.20	3.10	2.47
1921	3.17	0.91	21.54	6.94	2.84	63.96	1.54	1.88	2.05	2.20	3.10	2.46
1922	3.18	0.84	21.54	6.99	2.82	63.88	1.50	1.99	2.04	2.20	3.08	2.48
1923	3.28	0.96	21.37	7.22	2.76	63.88	1.45	1.89	2.03	2.14	2.96	2.62
1924	3.14	0.85	21.30	7.01	2.82	64.20	1.47	1.95	2.07	2.14	3.04	2.48
1925	3.15	0.78	21.23	6.59	2.93	64.58	1.57	1.71	2.06	2.27	3.22	2.25
1926	3.01	0.78	21.33	6.71	2.91	64.28	1.59	1.83	2.08	2.22	3.18	2.31
1927	3.02	0.60	21.90	7.08	2.52	64.59	1.45	1.71	2.05	2.22	3.15	2.81
1928	3.03	0.95	21.12	6.84	2.69	64.87	1.50	1.80	2.07	2.23	3.09	2.54
1929	3.13	0.71	21.33	6.92	2.57	64.74	1.49	1.78	2.03	2.25	3.08	2.69
1930	3.31	0.80	21.60	6.46	2.89	64.98	1.60	1.83	2.03	2.31	3.34	2.24

年次	灼熱減量	不溶解残渣	珪酸	礬土	酸化鐵	石灰	苦土	無水硫酸	水硬率	珪酸率	活動係數	鐵率
1931	3.27	1.09	20.86	6.20	2.67	64.88	1.49	1.84	2.11	2.35	3.36	2.32
1932	2.89	0.67	21.60	6.23	2.53	64.81	1.63	1.75	2.07	2.46	3.47	2.46
1933	2.84	0.60	21.25	6.43	2.53	65.05	1.71	1.66	2.15	2.42	3.31	2.54
1934	2.42	0.56	21.27	6.50	2.52	64.82	1.70	1.71	2.14	2.37	3.27	2.58
1935	2.41	0.56	21.22	6.24	2.41	65.29	1.85	1.67	2.18	2.45	3.40	2.59

(d) 本邦ポルトランドセメントの1:3-のモルタル強度
古藪徳二：化学工業資料，昭和6年，第4巻，第4號，40を主とし追加せるもの

年次	比重	粉末度 (殘渣)		凝結時間		抗張強度 (kg/cm ²)			耐壓強度 (kg/cm ²)		
		900目篩	4900目篩	始發	終結	3日	7日	28日	3日	7日	28日
		%	%	時分	時分						
明治37 (1904)	3.00	2.59	61.8	5-55	11-22	—	8.9	14.8	—	58.7	81.3
38 (1905)	2.99	0.94	29.0	5-12	10-06	—	13.4	17.0	—	120.0	194.0
39 (1906)	3.26	0.15	36.8	3-19	7-14	—	19.0	21.9	—	84.0	133.5
40 (1907)	3.05	0.67	24.8	4-01	9-07	—	15.9	21.7	—	—	149.6
41 (1908)	3.08	0.34	—	3-57	8-05	—	18.2	23.5	—	143.9	164.6
42 (1909)	3.08	0.21	19.7	3-44	6-53	—	17.8	23.0	—	115.5	176.5
43 (1910)	3.07	0.29	15.2	3-28	6-19	—	18.6	24.6	—	133.2	187.5
44 (1911)	3.01	0.54	9.2	3-30	6-37	—	20.5	24.6	—	131.8	167.6
45 (1912)	3.12	0.35	13.5	3-24	6-02	—	18.1	23.7	—	136.5	180.6
大正 2 (1913)	3.05	0.42	15.4	4-00	6-51	—	24.1	30.4	—	151.1	200.5
3 (1914)	3.06	0.37	12.6	2-48	5-32	—	22.8	29.7	—	197.1	229.7
4 (1915)	3.07	0.39	11.6	4-10	8-02	—	23.5	30.8	—	228.5	277.1
5 (1916)	3.04	0.29	6.7	2-39	5-26	—	27.2	35.6	—	229.0	299.0
6 (1917)	—	0.83	4.5	2-34	5-45	—	23.7	28.7	—	—	285.0
7 (1918)	3.15	0.37	9.0	2-13	5-35	—	25.0	32.2	—	134.1	185.4
8 (1919)	3.13	0.22	11.3	2-27	6-46	—	23.0	28.0	—	163.5	174.3
9 (1920)	3.09	0.41	7.2	3-35	7-26	—	23.1	29.4	—	121.1	193.4
10 (1921)	3.09	0.19	12.6	2-16	7-31	—	22.9	29.0	—	130.7	198.6
11 (1922)	3.10	0.25	12.0	2-16	7-55	—	24.2	25.5	—	159.6	223.5
12 (1922)	3.14	0.28	12.6	2-26	8-44	—	21.5	28.5	—	183.3	253.1
13 (1923)	3.13	0.31	13.1	2-27	7-54	—	25.7	31.7	—	182.8	234.5
14 (1924)	3.13	0.21	9.7	2-15	6-45	—	27.5	32.5	—	213.5	253.5
15 (1925)	3.13	0.16	7.0	2-14	6-02	—	31.6	37.0	—	245.3	316.0
昭和 2 (1927)	3.13	0.15	6.4	2-02	4-06	29.3	33.4	37.8	375	469	533
3 (1928)	3.14	—	4.8	1-55	3-03	29.2	32.9	39.2	367	482	569
4 (1929)	3.15	—	3.6	1-55	3-46	29.3	32.0	39.2	371	483	583
5 (1930)	3.11	—	3.8	2-15	4-05	25.5	29.5	36.5	356	471	581
6 (1931)	3.15	—	3.0	2-04	4-20	28.7	31.3	37.5	572	498	618
7 (1932)	3.11	—	2.7	1-58	3-44	31.1	33.8	38.9	367	515	606
8 (1933)	3.15	—	2.6	1-24	3-26	30.8	33.6	39.5	398	520	628
9 (1934)	3.15	—	2.6	1-58	3-29	31.9	33.8	39.4	431	525	640
10 (1935)	3.15	—	2.1	1-58	3-27	32.0	33.5	39.9	438	576	707
11 (1936)	3.14	—	2.8	2-00	3-15	33.0	37.6	43.0	407	556	687
12 (1937)	3.14	—	1.8	1-54	3-44	31.4	35.6	40.7	400	547	675

注意：大正15年と昭和2年との間の線は使用標準砂の變更を示す

(e) 獨逸のポルトランドセメントの1:3-モルタル強度
G. Haegemann: Zement, 1927, 16, 1562 を主とし追加せるもの

年次	抗張強度 (kg/cm ²)			耐壓強度 (kg/cm ²)			脆度係數		
	1週	4週	4週聯結	1週	4週	4週聯結	1週	4週	4週聯結
1903	—	21.8	—	—	243	—	—	11.1	—
1904	—	21.5	—	—	245	—	—	11.4	—
1905	—	21.6	—	—	247	—	—	11.4	—
1906	—	25.5	—	—	243	—	—	9.5	—
1907	—	22.8	—	—	251	—	—	10.5	—
1908	—	24.5	—	—	246	—	—	10.0	—
1909	—	25.4	34.9	198	289	351	—	11.4	8.8
1910	—	26.9	40.9	198	294	351	—	10.9	8.6
1911	—	27.4	40.7	208	299	360	—	10.9	8.8
1912	—	27.3	40.5	216	318	378	—	11.6	9.3
1913	21.5	27.3	40.6	217	312	377	10.1	11.4	9.3
1914	22.4	27.0	41.4	234	335	391	10.4	12.4	9.4
1915	23.5	28.6	43.3	241	358	418	10.2	12.5	9.7
1916	24.5	30.5	43.8	262	375	432	10.7	12.3	9.9
1917	22.5	27.9	40.5	244	345	403	10.8	12.4	9.9
1918	21.5	28.3	38.8	243	345	398	11.3	12.2	10.3
1919	21.0	26.8	40.4	223	319	380	10.3	11.9	9.4
1920	21.7	26.8	40.5	230	325	389	10.6	12.1	9.6
1921	21.4	27.5	41.0	234	335	399	10.9	12.2	9.7
1922	23.1	29.1	43.1	226	321	390	9.8	11.0	9.1
1923	20.7	26.5	39.9	217	296	372	10.5	11.2	9.3
1924	28.6	31.3	40.9	235	344	382	10.0	11.4	9.3
1925	25.1	31.3	41.7	267	370	438	10.6	11.8	10.5
1926	24.7	30.4	41.3	281	384	460	11.4	12.6	11.1
1927	27.3	32.4	41.9	308	413	478	11.3	12.8	11.4
1928	26.0	30.8	41.2	300	405	470	11.5	13.1	11.4
1929	24	30	42	298	409	475	12.4	13.6	11.3
1930	24	32	42	300	402	470	12.5	12.6	11.2
1931	26	30	41	300	402	473	11.5	13.4	11.5
1932	26	29	40	317	416	493	12.2	14.3	12.3
1933	26	30	40	310	402	478	11.9	13.4	12.0
1934	27	32	42	340	430	500	12.6	13.4	11.9
1935	29	34	43	360	466	538	12.4	13.7	12.5

注意：砂は獨逸標準砂使用；脆度係數と稱するのは同一材齡の耐壓強度と抗張強度との比である。

(i) 各國の高級セメントの強度規格

國別	強度の種別	高級セメントの強度(kg/cm ²)					普通セメントの強度(kg/cm ²)				
		2日	3日	7日	28日	聯結28日	2日	3日	7日	28日	聯結28日
獨逸	耐壓強度 抗張強度	—	250	—	400	500	—	—	185	275	350
埃太利	耐壓強度 抗張強度	220	—	400	—	—	130	—	220	—	—
瑞西	耐壓強度 抗張強度	—	325	500	650	—	—	—	330	325	—
チェッコ	耐壓強度 抗張強度	—	275	375	425	500	—	—	200	275	350
瑞典	耐壓強度 抗張強度	225	—	350	450	550	—	—	250	350	400
伊太利	耐壓強度 抗張強度	—	250	450	600	—	—	—	180	300	—
白耳義	耐壓強度 抗張強度	—	300	400	500	550	—	—	200	300	—
#	耐壓強度	1P 225	400	500	550	—	(1) 高強度ポルトランドセメント				
	抗張強度	1H 20	25	30	32		(2) 短期強度ポルトランドセメント				
佛國	耐壓強度	160	—	315	400	—	—	—	100	160	—
日本	耐壓強度 抗張強度	—	400	500	600	—	—	150	220	300	—

(g) 獨逸ゲーラー氏の高級セメントの強度限度
W. Gehler: Zementprotokoll, 1927~1928, 2

強度(kg/cm ²)	普通ポルトランドセメント	高級セメント	超高級セメント
N ₃ : 3日耐壓強度	0.5 × N ₂₈ = 175	0.6 × N ₂₈ = 330	0.75 × N ₂₈ = 562.5
N ₂₈ : 28日耐壓強度	N ₂₈ = 350	N ₂₈ = 550	N ₂₈ = 750
N ₃₆₅ : 365日耐壓強度	1.45 × N ₂₈ = 307.5	1.25 × N ₂₈ = 687.5	1.10 × N ₂₈ = 825
増進強度	0~3日間	毎日 60	毎日 120
	3~28日間	" 8	" 8
	28~365日間	" ½ = (0.50)	" ½ = (0.33)

(h) 獨逸高級ポルトランドセメントの物理性、強度

G. Haegemann: Zement, 1927, 16, 1562 を主とし追加したもの

試験項目	1925年	1926年	1927年	1928年	1929年	1930年	1931年	1932年	1933年	1934年	1935年
粉末度	900目篩%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	5,000 # %	4.5	4.8	4.8	5.7	4.3	4.0	3.1	2.7	3.0	3.0
	10,000 # %	12.4	13.3	14.2	15.7	11.9	12.2	10.8	10.6	—	—
凝結時間	始發(時-分)	2-45	3-20	2-54	3-16	3-54	3-44	4-22	4-00	3-30	3-00
	終結(時-分)	5-00	6-00	5-37	6-47	7-46	8-04	7-42	7-28	6-30	5-40
抗張強度(kg/cm ²)	3日	29.7	29.5	27.3	29.3	28	28	28	28	28	30
	7日	32.6	34.1	30.4	32.7	32	32	31	31	31	33
	28日	36.3	38.4	34.4	37.3	37	38	36	36	36	38
耐壓強度(kg/cm ²)	聯結28日	46.4	46.1	43.3	46.3	47	46	44	44	44	48
	3日	345	347	369	363	340	356	335	335	347	360
	7日	453	447	452	453	433	438	434	424	422	440
耐壓強度(kg/cm ²)	28日	556	542	551	552	542	551	536	526	528	530
	聯結28日	633	626	620	634	618	604	608	610	611	615
	28日	633	626	620	634	618	604	608	610	611	615

(i) 獨逸高級ポルトランドセメントの化學成分

G. Haegemann: Zement, 1927, 16, 1562 を主とし追加したもの

年次	灼熱減量	不溶解殘渣	珪酸	礬土	酸化鐵	石灰	苦土	無水硫酸	水硬率	珪酸率	活動係數	鐵率
1925	2.16	0.33	20.89	6.42	3.10	65.44	1.53	1.74	2.10	2.19	3.25	2.07
1926	1.79	0.20	21.13	6.59	2.81	65.51	1.11	1.84	2.15	2.25	3.20	2.35
1927	2.04	0.25	20.83	6.29	2.95	65.84	1.50	1.95	2.15	2.28	3.31	2.13
1928	2.78	0.34	20.99	6.90	2.36	65.40	1.52	2.05	2.11	2.34	3.04	2.92
1929	2.30	0.32	20.73	6.55	2.86	65.50	1.52	1.95	2.17	2.20	3.16	2.29
1930	2.83	0.28	20.95	6.55	2.52	65.92	1.46	2.03	2.19	2.31	3.20	2.60
1931	2.78	0.48	21.01	6.47	2.42	65.80	1.48	1.81	2.20	2.36	3.25	2.67
1932	2.92	0.37	20.92	6.22	2.45	65.67	1.78	1.92	2.22	2.41	3.36	2.54
1933	2.36	0.29	21.12	6.49	2.30	66.05	1.55	1.85	2.21	2.40	3.25	2.82
1934	2.02	0.21	20.88	6.30	2.46	66.01	1.69	2.06	2.23	2.38	3.32	2.56
1935	2.06	0.29	20.95	6.31	2.47	65.74	1.74	1.82	2.21	2.39	3.33	2.55

(j) 本邦高級ポルトランドセメントの物理性、強度

永井彰一郎：セメント界彙報，昭和11年，第340號を主とし追加したもの

試験項目	1932年	1933年	1934年	1935年	1936年	
粉末度 4900 目篩%	2.8	3.6	3.1	1.0	1.1	
比重	3.07	3.06	3.09	3.11	3.10	
凝結時間	始發(時-分)	2-40	2-55	1-53	2-01	1-58
	終結(時-分)	4-00	4-30	3-01	3-38	3-20
抗張強度 (kg/cm ²)	3日	39.7	36.1	37.8	35.8	34.1
	7日	40.4	40.9	42.2	37.2	39.2
	28日	41.0	41.9	43.8	43.2	42.5
	聯結 28日	50.5	48.6	52.9	49.5	50.0
耐壓強度 (kg/cm ²)	3日	487	467	484	437	437
	7日	631	569	563	575	569
	28日	688	667	643	641	646
	聯結 28日	783	688	684	718	718

(k) 本邦高級ポルトランドセメントの化學成分

永井彰一郎：セメント界彙報，昭和11年，第340號を主とし追加したもの

年次	灼熱減量 %	不溶解殘渣 %	珪酸 %	礬土 %	酸化鐵 %	石灰 %	苦土 %	無水硫酸 %	水硬率	珪酸率	活動係數	鐵率
1932	0.93	0.18	20.67	5.11	2.95	67.42	1.11	1.91	2.34	2.57	4.05	1.73
1933	1.21	0.38	20.26	5.63	2.61	66.18	1.13	1.96	2.32	2.46	3.60	2.16
1934	1.32	0.33	20.67	5.38	2.98	65.90	1.48	1.69	2.27	2.47	3.84	1.81
1935	1.65	0.34	21.34	5.29	2.49	66.28	0.92	1.46	2.27	2.74	4.03	2.12
1936	1.48	0.22	21.57	5.35	3.04	65.49	1.13	1.47	2.19	2.57	4.07	1.76

第5表 石灰の比較

(a) 石灰の分類と各國の石灰規格

名稱	富石灰	貧石灰	水硬性石灰		
			弱	中	強
等級	A	B	C 1	C 2	C 3
消化	急速，發熱大	緩(5分)	遅(5~60分)	非常に遅い	非常に遅く微粉砕を要する
消化後の膨脹	2~3倍	大	小	小	小
水中での凝結	—	—	20日以後浸水可能	15~20日以後浸水可能	2~4日以後浸水可能
本と混捏1年間放置後の状態	パテ位に固る	パテ位に固る	稍硬くなる	硬い石鹼位に固る	石の様に固る
多量の水に溶解せしめた殘渣	非常に少い	非常に少い	稍ある	大部分不溶	全部不溶
鹽酸に溶かした殘渣	非常に少い	非常に少い	稍ある	稍多い	多い
成分限度	>94% CaO+MgO	>70% CaO+MgO	>12% 粘土質	12~18% 粘土質	18~25% 粒土質
英國規格案	CaO+MgO >95% SiO ₂ +Al ₂ O ₃ — 1:3-石灰モルタルの抗張力(28日)	95~85% — —	>60% <15% —	>60% 15~25% >75lb/in ² (5.3kg/cm ²) (3日濕空中, 25日水中)	>60% 25~35% —
獨逸規格	氣硬性石灰 >28 lb/in ² (1日濕空中, 27日空氣中)	—	>28lb/in ² (21日濕空中, 7日水中)	75 lb/in ² (7日濕空中, 21日水中)	
瑞西規格	—	—	>85 lb/in ²	(7日濕空中, 25日水中)	
佛國規格	粘土/石灰の比 0~0.10		0.10~0.16	0.16~0.34	0.42~0.50
米國規格	CaO 高石灰質 苦土質 +MgO: >95% >95% CaO: >75% — MgO: >20% >20% CO ₂ : <10% <10% SiO ₂ +R ₂ O ₃ : <5% <5%		—	—	—
英國南阿	<6.5% SiO ₂		—	—	—
露西亞(名稱のみ)	肥石灰	貧石灰	弱水硬性	強水硬性	

(b) 石灰の化学成分

種別	S ₂ O ₂ %	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	CO ₂ , H ₂ O, 其他(灼熱 減量) %
富石灰(日本)	0.36	0.15	98.13	0.42	0.80
" "	0.08	0.14	97.50	2.04	0.70
" "	0.15	0.97	97.10	0.17	2.91
" "	0.05	0.45	97.10	0.98	2.66
" "	1.02	2.98	95.40	0.43	—
" "	1.00	1.80	94.70	0.40	2.08
" (獨逸)	0.20	0.52	97.08	0.40	1.66
" "	0.87	0.04	98.40	0.84	0.53
" "	1.53	0.66	95.68	0.07	1.70
" (米國)	0.18	0.26	98.44	0.98	0.32
" "	0.42	0.33	97.71	1.15	0.32
" "	1.14	0.17	95.66	0.76	3.00
" "	1.96	0.94	95.60	0.14	1.36
貧石灰	2.43	6.80	81.38	1.34	—
" "	5.80	1.72	89.80	1.27	1.31
" "	10.20	3.60	81.33	1.17	—
苦土質石灰	0.46	1.10	55.49	42.31	0.64
" "	0.36	3.94	59.44	35.45	0.62
" "	7.25	1.24	55.74	34.07	1.62
" "	1.09	1.74	81.33	13.42	1.92
" "	2.01	6.60	58.19	33.48	—
" "	2.32	6.03	72.40	15.23	3.36
" "	0.63	2.10	60.60	35.70	2.30
貝殻石灰	6.29	0.75	85.49	0.31	4.67

(7) 各種保温材料の性質

第1表 傳熱率の比較(其一)

	材 料 明 細	傳熱率(λ) kcal/m/h/°C
有 機 物	綿, 脱脂綿程度に軽くつめた場合	0.05
	綿, 充分固くつめた場合	0.18
	コルク, 壓縮した場合	0.054
	コルク, 建築用に固めた場合	0.06
	楡薄板	0.067
無 機 物	珪藻土, 水で固めて後乾燥した場合	0.06
	珪藻土, 石棉, 炭酸苦土等を混合した場合	0.06 ~ 0.10
	保温筒, 珪藻土を主材とした場合	0.073 ~ 0.078
	軽量石棉板	0.054
	斷熱板, 石棉板, 苦土等の重層物	0.051 ~ 0.057
	石棉紙	0.062 ~ 0.093
	石棉とマグネシア混合の場合	0.061 ~ 0.067

	材 料 明 細	傳熱率(λ) kcal/m/h/°C
無 機 物	石棉板	0.112 ~ 0.139
	石膏板, 建築用に成形した場合	0.10 ~ 0.15
	輕石板	0.20
	鍍滓板	0.30
	空洞煉瓦	0.33
	普通(赤)煉瓦 コンクリート	0.52 0.65 ~ 0.70

第2表 傳熱率の比較(其二)

品 名	25 mm の間に ある枚數	密 度 β g/cm ³	傳 熱 導 率		熱源温度 °C
			K: cal/cm/ sec °C	λ: kcal/ m/h/°C	
			× 10 ⁻⁴		
吉野紙	600	0.168	1.34	0.048	125
改良半紙	455	0.318	1.53	0.055	122
藁半紙	290	0.467	1.65	0.059	116
ハトロン紙	394	0.602	1.71	0.062	107
西の内原紙	164	0.274	1.73	0.062	118
新聞原紙	205	0.438	1.76	0.063	113
模造紙	415	0.900	2.45	0.088	93
馬糞紙	14	0.774	2.40	0.086	93
赤色吸取紙	70	0.465	1.90	0.068	108
ルーフィング原紙	32	0.412	1.80	0.065	105
ラシヤ入ルー フィニグ原紙	52	0.330	1.49	0.054	123
アスベスト紙	54	0.860	2.58	0.093	102
" "	118	0.460	1.72	0.062	134
ミルボード	2	1.19	4.64	0.167	77
" "	17	1.02	3.11	0.110	92
エーヤセル	品質 紙 製	0.117	1.92	0.069	111
" "		0.205	2.05	0.074	94
" "		0.149	2.06	0.074	86
" "		0.308	2.26	0.081	92
" "		(黑色塗料紙 アルミニウム 箔製(0.04 mm厚))	—	1.86	0.067
石綿紙	厚み 0.21 mm	0.457	1.72	0.062	134
" "	0.46	0.856	2.58	0.093	102
石綿板	1.47	1.015	3.11	0.112	92
" "	3.23	1.137	3.68	0.132	84
" "	7.15	1.140	3.86	0.139	84

品名	25mmの間に ある枚数	密度 β g/cm ³	熱傳導率		熱源温度 °C				
			K: cal/cm/ sec/°C	λ : kcal/ m/h/°C					
桐杉檜松 材材材材	25mmの間に ある枚数	密度 β g/cm ³	熱傳導率		熱源温度 °C				
			産地	木田張陰		0.254	2.22	0.080	98
			栃	秋山		0.341	2.26	0.096	85
			尾山	張陰		0.377	2.68	0.097	84
セロテックス	甘蔗殻纖維より 製板	0.240	1.75	0.093	108				
アルテックス	甘蔗絞粕より 製板	0.340	1.88	0.068	88				
ツンドラ板	棒太ツンドラ より製板	0.338	1.73	0.062	95				
フジテックス	紙製バルブより 製板	0.237	1.65	0.059	97				
トマテックス	(硬質) 製紙バルブ層よ り製板	0.434	1.99	0.072	88				
インシュライト	粗製バルブより 製板(硬質)	0.190	1.64	0.059	111				
アーキラックス	臺灣甘蔗の絞粕 より製板 (硬質)	0.336	1.83	0.067	112				
コルク板	粗粒品	0.238	1.60	0.058	112				
フェルト	一級品	0.226	1.59	0.057	99				
羊毛製	二級品	0.295	1.72	0.062	94				
牛毛製	三級品	0.135	1.42	0.051	111				
羊牛毛混製	四級品	0.141	1.35	0.049	114				
混綿製	羊毛製	0.157	1.42	0.051	121				
鐵道省冬服地	牛毛製	0.168	1.53	0.055	118				
マグネシア保温材	羊牛毛混製	0.128	1.58	0.057	117				
硝子綿	混綿製	0.136	1.42	0.051	105				
珪藻土保温材	鐵道省冬服地	0.139	1.41	0.051	105				
保温煉瓦	鐵道省冬服地	0.166	1.37	0.049	106				
シロセル	鐵道省冬服地	0.219	1.41	0.051	100				
シロセル 22	(マグネシア) 85%	0.210	1.65	0.059	94				
イソロライト	(石綿) 15%	0.217	1.60	0.061	128				
抗火石	—	0.180	1.45	0.052	118				
伊豆, 新島	—	0.226	1.62	0.058	119				
伊豆	珪藻土主材	0.526	2.09	0.075	114				

品名	25mmの間に ある枚数	密度 β g/cm ³	熱傳導率		熱源温度 °C
			K: cal/cm/ sec/°C	λ : kcal/ m/h/°C	
保温煉瓦	珪藻土主材 焼成品	0.67	2.55	0.092	101
第1號	〃	0.44	2.62	0.094	109
第2號	〃	0.63	2.84	0.102	97
第3號	〃	0.54	3.04	0.109	103
第4號	〃	0.62	3.25	0.117	100
第5號	〃	0.77	3.45	0.124	94
第6號	〃	0.60	4.09	0.147	85
セメント	純セメント硬 化物	2.10	13.10	0.472	67
セメントモルタル	1:3 砂入モルタ ル	—	13.68	0.493	67
〃	1:2 〃	—	13.78	0.605	66

第3表 傳熱率と使用範圍

品名	品種と形状	密度 ρ (g/cm ³)	熱傳導率 λ : (kcal/ m/h/°C)	最高使用 温度 °C
アスベストスポンジ	石綿薄層重疊板	0.142~0.277	0.042~0.054	400
フェルト	羊毛, 牛毛	0.139~0.166	0.049~0.051	120
コルク板	粒を粘着剤と壓縮 成形したもの	0.138~0.211	0.049~0.053	150
綿類	カボック及び綿	0.071~0.098	0.047~0.061	100
紙類	薄物重疊	0.168~0.467	0.048~0.063	100
バルサウッド	輕量木材	0.062~0.116	0.052~0.056	100
低温用保温板	輕量木材	0.119~0.238	0.053~0.060	100
シリケートコットン 板	シリケートコットン を加工せるもの	0.231~0.318	0.057~0.060	300
85% 炭酸マグネシ ウム	壓縮製板したもの	0.210~0.230	0.055~0.061	300
低温用保温板	硬質木材	0.240~0.434	0.062~0.072	100
石綿紙	厚さ 0.18~0.45 mm	0.457~0.836	0.062~0.093	350
紙類	厚物	0.395~0.900	0.065~0.088	100
珪藻土保温材	一級品	0.433~0.526	0.073~0.078	500
エーヤセル	石綿紙製	0.149~0.308	0.061~0.090	200
珪藻土保温材	二級品	0.462~0.705	0.080~0.107	500
アスベスト布	機關車罐胴保温用	0.300~0.510	0.076~0.117	250
木材	桐, 杉, 松, 檜	0.254~0.527	0.080~0.121	100
保温煉瓦	低温用及び高温用	0.300~0.650	0.064~0.125	600, 1300
石綿板	厚さ 1.25~6.55mm シルボード	1.015~1.140	0.120~0.139	600

第4表 保温煉瓦の比較

試験項目		(a) 市販品	(b) 市販品	(c) 試製品	(d) 試製品	(e) 天然石材
原料明細		珪藻土と 鍍洋綿	珪藻土と 鍍洋綿	珪藻土と 鍍洋綿	耐火粘土と ジャモット	抗火石
比重	真見掛	1.820	1.688	2.152	2.812	2.383
		0.720	0.710	0.762	2.050	0.626
気孔率 %		60.5	58.2	64.6	27.1	73.7
安全使用温度 °C		600~800	600~800	600~800	1200~1300	600~800
耐火度	SK °C	3a 1135	2a~3a 1130	1a 1105	34 1750	12 1350
	荷温重軟化度	5kg/cm ² , °C	630	600	500	1166
	10 " "	612	588	432	1125	688
	15 " "	562	570	—	1105	660
耐 壓 強 度	室温, kg/cm ²	39.9	31.1	6.6	244.4	19.7
	100°C "	30.7	35.4	6.5	222.2	20.9
	300°C "	33.8	21.3	8.9	204.9	19.6
	500°C "	26.5	22.0	8.0	192.3	16.9
	700°C "	48.7	28.0	10.3	366.9	14.8
	900°C "	57.1	23.5	33.3	347.3	17.7
	1000°C "	81.6	15.6	41.2	275.4	"
安全使用耐壓強度 kg/cm ²		35~70	20~30	7~40	250~350	15~20
傳熱率	100°C	—	0.0009	0.0009	0.0035	0.0008
	K: 500°C	—	0.0012	0.0012	"	0.0013
	cal/cm/sec/°C 900°C	—	0.0018	0.0013	0.0036	0.0032

(8) 電氣絶縁用窯業製品の比較

第1表 電氣的及機械的諸性質

(A) 電氣的性質

	誘電 率	力 率		力 率		
		測定周波数	測定周波数	測定周波数	測定周波数	
水晶 (結晶)	4.7	0.018	1,000 k.c. (λ = 300 m)	0.016	50,000 k.c. (λ = 6 m)	
" (熔融)	4.2	0.028	"	0.026	"	
雲母製品	7.0	0.017	"	0.016	"	
ス製 テア チット 品	Steatite	6.5	0.20	"	0.15	"
	Frequentite	6.0	0.10	"	0.06	"
	Isolantite	8.4	0.7	10(λ = 30,000m)	—	—
	Taidentite	4.1	0.3	"	0.12	7,500(λ = 40 m)
硝子 製品	Terex	5.5	0.6	"	0.23	4,000(λ = 75 m)
	曹達硝子	6.6	0.59	10,000(λ = 30 m)	—	—
磁器	5.3	0.55	1,000(λ = 300 m)	0.85	50,000(λ = 6 m)	

(B) 機械的性質

	ジ ン タ ー コ ル ン ド	ス テ ア チ ット	磁 器	陶 器
耐壓強度 kg/cm ²	5,100~6,200	8,000~9,200	4,500~5,500	5,800~7,900
抗張強度 "	ca. 350	550~750	240~520	160~250
彎曲強度 "	ca. 1,210	850~1,200	400~900	600~950
撓曲強度 kg/cm ²	—	ca. 500	250~500	200~230
彈性係数 kg/mm ²	ca. 2,350	ca. 10,000	ca. 8,000	4,200~5,600
衝撃彎曲強度 kg/cm ²	ca. 2.1	2.3~2.8	1.9~2.1	1.8~2.5
砂吹磨耗率 %	—	ca. 2.0	ca. 3.0	2.0~5.0

第2表 獨逸電氣工業協會 (VDE)

特 長	測定單位	試驗規格	第一類 硬質磁器 (粘土質物に富む緻密質素地) (a) 機械法 (b) 鑄込法 (c) 模型法		
			中間特性		
應用範圍			高壓及び低壓用碍子	低壓用押型 絶縁物 (高壓に 不適)	
1 組 織		VDE 0446/1929	緻密質	緻密質	緻密質
2 氣 孔 率			0	0	—
3 吸水率50氣壓, 1時間	重量増加%		0	0	0~0.5
4 比 重	g/cm ³		2.3~2.5	2.3~2.5	2.3~2.5
5 引張強度	施釉無釉 kg/cm ²	DKG	300~500 240~320	—	—
6 壓縮強度	施釉無釉 kg/cm ²	〃	4,000~5,500 4,000~4,500	4,000~5,500 4,000~4,500	3,000~4,000 3,000~3,500
7 曲げ強度	施釉無釉 kg/cm ²		900~1,000 400~800	900~1,000 400~800	600~700 300~600
8 衝擊曲げ強度	kgcm/cm ²		1.8~2.2	1.8~2.2	1.3~1.6
9 彈 性 率	kg/cm ²	DKG	0.7~0.2·10 ⁶	0.7~0.8·10 ⁶	1.7~0.8·10 ⁶
10 硬 度	Moh		7~8		
11 線 膨 脹 係 數 $\alpha(20\sim 100^\circ\text{C})$	$\frac{\text{mm}}{\text{m}^\circ\text{C}} \times 10^{-6}$	DKG	3.0~3.5	3.0~3.5	3.0~3.5
12 耐火度(軟化溫度) 耐 熔 性	°C	DKG	約 1,500°	約 1,500°	約 1,500°
13 化學藥品に對する抵抗性			室溫に於て總てのアルカリ		
14 絶緣耐力	50サイクル 10 ⁶ // kv/mm	VDE 303/1929	34~39	34~38	—
15 誘電率	50サイクル 10 ⁶ ~10 ⁷ // 誘導體力率	〃	5.0~6.5	5.0~6.5	—
	50サイクル 800 // 10 ⁶ ~10 ⁷ //	VDE 0303 VDE 0303	170~250	170~250	—
17 絶緣抵抗 (直 流)	20°C 200 // 300 // 400 // 500 // 600 //		70~120	70~120	—
	$\Omega\text{-cm}$		$> 10^{14}$ 1.6·10 ⁷ ~2.0·10 ⁹ 1.0·10 ⁸ ~4.0·10 ⁷ 1.8·10 ⁸ ~3.4·10 ⁸ 3.4·10 ⁸ ~4.5·10 ⁸ 1.0·10 ⁴ ~1.0·10 ⁵		
18 表面漏洩抵抗	比較指數 0~5	VDE 0302	4	4	4

及獨逸業業協會 (DKG) 規格

第二類 Steatite (珪酸苦土 に富む緻密質素地)		第三類 チタン化合物(金紅 石)を主とする素地		第四類 粘土質物及び Specksteinを 含む素地	第五類 粘土質物, 珪酸 苦土其の他の成 分を含む
(a) 普通	(b) 特殊素地	1	2		
損失角僅少, 寸法精密, 機械的強度大		誘電率大		膨脹係數小	耐熱性大
高壓及び低壓用碍子 特に高周波用		特に高周波用蓄電器		火花及び弧光 遮斷用	電熱用
緻密質	緻密質	緻密質	緻密質	緻密質	多孔質
0	0	0	0	0	—
0	0	0	0	0	—
2.6~2.8	2.6~2.8	3.9	3.6	2.2	1.6~2.5
550~ 850	550~950	300~600	300~500	260~360	90~160
8,500~ 9,500	9,000~10,000	6,000~ 12,000	3,000~ 5,000	2,800~5,000	500~2,000
1,200~ 1,400	1,400~1,600	1,000~ 1,500	900~ 1,500	500~850	150~400
3~5	4~5	2.8~3.3	2.5~3.0	1.8~2.2	1.0~1.9
0.9~1.1·10 ⁶	0.9~1.1·10 ⁶	1.1~1.3·10 ⁶	0.9~1.1·10 ⁶	0.9·10 ⁶	—
(石英 7, 黃玉 8)					
7~9	6.2~7.8	7~8	6~7	1.1	1.8~4.8
約 1,400°	約 1,400°	約 1,500°	約 1,500°	約 1,400°	約 1,400°~1,500°
窯業品は不燃性を有し 1,000°C 以上の溫度迄耐熱的である。 及び酸(弗酸を除く)に耐へる。					
20~30	35~45 25~27	10	15~20	20	—
5.5~6.5		80~88 70~88	40	5.0~5.5	—
25~30	10~15	—	—	200	—
15~20	9 3~5	300 3~15	100 6~20	40~70	—
6.0·10 ⁹	約 70 ¹²			1.2·10 ⁸ ~2.5·10 ⁹	3.2·10 ⁹ ~2.5·10 ¹¹
1.0·10 ⁹	2.5·10 ¹⁰ ~3.0·10 ¹⁰			9.0·10 ⁸ ~7.0·10 ⁷	1.0·10 ⁸ ~2.5·10 ⁹
7.0·10 ⁸	1.5·10 ⁹ ~1.9·10 ⁹	25.10 ⁸	12.10 ⁸	5.0·10 ⁸ ~5.6·10 ⁸	1.0·10 ⁷ ~1.6·10 ⁸
1.0·10 ⁸	1.5·10 ⁸ ~2.0·10 ⁸			7.6·10 ⁸ ~7.6·10 ⁸	1.5·10 ⁶ ~1.8·10 ⁷
3.0·10 ⁸	2.5·10 ⁷ ~3.3·10 ⁷			2.4·10 ⁸ ~2.3·10 ⁸	3.6·10 ⁵ ~3.1·10 ⁶
4	4	—	—	—	4

(9) 各種電熱體の比較

第1表 金屬抵抗材料

品名	主成分	比重	抗張強度 kg/mm ²	固有抵抗 ($\mu\Omega$ cm) (常溫)	固有抵抗 溫度係數 (1°C)	熱膨脹 係數 (1°C)
鑄鐵	Fe-C	7.1~7.3	12~26	57~114	—	$\times 10^{-3}$ 0.12
鋼	Fe-C	7.85	143	20.6	—	0.11
珪素鋼	Fe-Si(4.5%)	7.6	60	62.5	0.75	0.111
フェロニッケル	Fe-Ni(50%)	8.2	—	46	2.1	0.100
アンパー	Fe-Ni(36%)	8.12	98 (Ni25%)	75	2.0	0.009
タンゲステン鋼	Fe-W(5.5%)	8.05	—	20	—	0.095
ニクロム	Ni-Cr-(Fe)	8.15~8.4	60	100~110	0.03~0.4	0.116 ~0.2
洋銀	Ni-Zn-Cu	8.4~8.76	46~76	17~41	0.04	~0.38 0.184
マンガン	Cu-Mn	8.3~8.89	45~55	34~100	0.01	0.181
真鍮	Cu-Zn	8.38~8.5	35~56	5~8	1.4~2	0.17 ~0.195
コンスタンタン	Cu-Ni	8.9	49	47~50	0.02	0.152
アルドライ	Al-Si-Mg	2.7	35	3.17	3.6	0.23
デュラルミン	Al-Cu-Mg-Si	2.8	35	3.35	2.18	0.226
燐青銅	Cu-Sn-P	8.6	25~70	2~6	3~4	0.168
珪青銅	Cu-Su-Si	8.8	45~76	2~4	2.3~3.8	0.168

第2表 電熱線の化學成分

名 稱	固有抵抗 ($\mu\Omega$ cm)	主 成 分 (%)		
		Ni	Cr	Fe
クロメル A	104	78	20	1.3
クロメル C	109	62	11	25
ニクロム W	103	78	20	1
ギルビ A	110	62	12	26
ギルビ C	108	80	20	—
タイカロイ Ta	112	61	15	22
タイカロイ Tc	106	75	22	2.8
日本電熱線 第一號	100	55	17	24
日本電熱線 第二號	104	78	19	2.2
古河電熱線 第一號	109	70	17	12
古河電熱線 第二號	100~110	82	18	—
赤羽冶金線 第一號	105~120	64	11	25
赤羽冶金線 第二號	103	80	19	—
	110	65	18	17

第3表 非金屬抵抗材料(炭化珪素質發熱體)

名 稱	比重	比 熱	固有抵抗 (Ω cm)	膨脹係數 $\times 10^{-6}$	最高使 用溫度 °C
クオルチライト	2	0.2	—	—	—
シリット	2.96	0.2	4.5~12.2	5.6	1450
グローバー	—	—	—	—	1350~1500
エレマ	3.1	1.3	0.1~2.0	5.0	1450

(10) 各種木材の性状

第1表 各種木材の比重,含水率,吸水率,膨脹率比較

樹 種	心材 率	年輪 /3cm	比重	含水 率	吸 水 率			膨 脹 率											
					浸 水 日 數			板 目		柱 目		縦 目							
					10日	20日	30日	10日	30日	10日	31日	10日	30日						
針 葉 樹	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
カラ松	99	37.9	0.516	14.4	20.2	26.3	30.7	1.47	1.55	0.39	0.40	0	0	0.03					
トド松	100	10.5	0.389	13.4	26.1	28.9	30.7	3.08	3.08	0.97	1.00	0	0	0.03					
エゾ松	100	22.2	0.447	14.5	21.5	24.0	25.8	2.21	2.24	0.78	0.80	0.10	0.12						
檜	100	37.0	0.365	13.9	20.9	24.1	25.8	1.71	1.74	0.45	0.45	0.07	0.07						
杉	76	13.4	0.387	14.6	24.0	29.1	33.2	0.74	0.74	0.30	0.33	0.03	0.03						
赤松	35	10.8	0.524	14.0	45.3	48.1	49.1	3.49	3.49	1.90	1.90	0	0						
榎	100	27.5	0.513	13.5	25.0	29.1	31.4	0.99	1.09	0.42	0.53	0.05	0.10						
セバ	100	12.5	0.423	15.2	23.0	27.3	30.0	2.74	2.84	0.78	0.92	0.08	0.10						
平均				14.2			32.0		2.10		0.79		0.05						
闊 葉 樹																			
栓	100	20.3	0.518	12.5	21.8	29.1	32.5	4.78	5.34	1.93	2.22	0.17	0.25						
水	100	18.3	0.710	12.9	34.9	39.6	42.6	7.23	7.77	2.00	2.19	0.17	0.18						
槽	66	32.0	0.567	14.0	27.5	38.7	43.6	3.30	3.32	0.95	0.97	0.22	0.22						
地	100	39.0	0.525	13.4	27.7	32.9	36.3	2.45	2.67	1.27	1.46	0.25	0.30						
樺	100	24.0	0.419	13.5	20.1	25.7	28.4	2.96	3.28	1.65	1.79	0.15	0.20						
桂	16	—	0.630	—	29.2	34.9	38.4	5.21	5.23	1.56	1.53	0.10	0						
ナ																			
平均				13.3			44.3		4.62		1.69		0.19						
北 米 材																			
米松	100	7.0	0.463	11.9	28.9	33.7	37.4	3.48	3.70	1.68	2.02	0.03	0.02						
米榎	100	29.2	0.499	14.7	17.4	19.3	21.6	1.13	1.15	0.74	0.74	0.08	0.08						
米榎	100	27.2	0.497	14.8	23.7	25.1	26.3	1.90	1.91	0.84	0.84	0.08	0.08						
平均				13.8			28.4		2.25		1.20		0.06						

第2表 各種木材の強度比較

樹種	含水率 %	比重	弾性係数 kg/cm ²	抗曲強度 kg/cm ²	耐圧強度 kg/cm ²		抗張強度 kg/cm ²		抗剪強度 kg/cm ²	硬度 lb
					繊維に 平方	繊維に 直角	繊維に 平方	繊維に 直角		
杉	氣乾	0.43	86,800	462	300	33.0	251	—	53.0	—
	18.0	0.37	—	488	306	16.7	—	—	—	676
檜	氣乾	0.46	71,500	498	427	52.3	387	—	69.0	—
	19.4	0.45	—	764	357	35.7	—	—	—	770
赤松	氣乾	0.50	64,350	418	393	51.0	239	—	55.0	—
	16.4	0.62	—	810	468	46.3	—	—	—	805
落葉松	氣乾	0.57	77,200	508	505	60.0	780	—	81.0	—
	20.6	0.64	—	653	401	33.9	—	—	—	878
羅漢松	〃	0.48	122,500	450	369	38.1	329	—	51.0	—
	氣乾	0.57	66,700	528	470	51.1	468	—	76.0	—
樺	18.1	0.50	—	754	507	31.8	—	—	—	1,078
	氣乾	0.52	112,250	453	376	35.9	210	—	73.0	—
樺	19.4	0.51	—	457	398	28.5	—	—	—	828
	蝦夷松	0.38	—	658	360	33.8	—	—	—	804
椴	14.6	0.39	—	639	351	23.0	—	—	—	715
	米松	16.0	0.55	124,912	598	457	35.3	20.9	54.3	—
海岸松		0.48	89,090	533	367	40.3	—	18.8	48.5	—
Western hemlock	16.0	0.45	84,203	437	320	20.9	—	10.7	47.4	—
	16.1	0.51	—	772	458	27.4	—	—	—	1,152
Yellow cypress	16.0	0.45	79,418	522	329	25.0	—	27.0	45.6	—
	16.0	0.52	—	684	345	31.0	—	—	—	861
Western red cedar	16.0	0.35	72,761	406	291	23.8	—	11.6	42.4	—
	14.0	0.42	—	743	479	29.2	—	—	—	939
Port Olford cedar	16.0	0.50	—	734	392	41.6	—	41.2	76.0	—
	16.1	0.53	—	921	480	48.9	—	—	—	954

(注意: ⊗硬度の lb 数は徑 12.5 mm の鐵球を 4.7mm 壓入するに要する荷重で示すもの)

第3表 各種木材のアルカリ、鹽酸溶液抵抗性比較

樹種	アルカリ抵抗性 (6% NaOH 液中 30 日浸漬)			鹽酸抵抗性 (19% HCl 液中 30 日浸漬)			
	心材率 %	年輪數 3cmに就き	重量損失 率 %	心材率 %	年輪數 3cmに就き	重量損失 率 %	
針葉樹	エゾ松	100	18.0	2.83	100	27.2	9.51
	トド松	100	13.2	4.10	100	11.9	8.62
	杉	100	14.1	4.17	100	14.4	8.22
	赤松	100	21.6	5.19	100	20.5	12.55
	樺	100	12.0	5.50	100	6.8	15.40
	カラ松	60	78.0	6.01	100	25.2	14.23
	ヒバ	100	31.1	8.74	100	46.7	13.48
					100	38.9	9.81

樹種	アルカリ抵抗性 (6% NaOH 液中 30 日浸漬)			鹽酸抵抗性 (19% HCl 液中 30 日浸漬)			
	心材率 %	年輪數 3cmに就き	重量損失 率 %	心材率 %	年輪數 3cmに就き	重量損失 率 %	
闊葉樹	栓桂	100	21.6	6.89	100	24.9	22.28
	ブナ	100	20.4	8.75	100	21.9	15.46
	鹽地	100	22.8	13.81	100	20.0	21.33
	ミツヅ	100	38.4	9.34	100	26.0	22.58
	樺	100	40.6	16.24	100	6.3	25.76
北米材	米松	100	7.2	6.55	100	7.1	9.65
	米樺	100	19.2	4.22	100	9.1	17.59
	米檜	100	24.4	10.88	100	25.1	11.00
	米杉	100	45.0	11.69	100	23.0	10.15

第4表 各種木材の熱水處理と膨脹率比較

樹種	熱水處理別	比重 (氣乾)	氣乾時から飽和時に 至る間の膨脹率	
			板目 %	柁目 %
スギ	無處理	0.49	5.7	3.3
	煮沸	0.50	6.3	3.4
	蒸沸	0.49	5.8	3.6
ヒノキ	無處理	0.44	6.6	3.1
	煮沸	0.44	6.4	2.9
	蒸沸	0.44	6.4	3.0
セバ	無處理	0.38	8.8	3.7
	煮沸	0.37	8.5	3.2
	蒸沸	0.38	9.4	3.7
アカマツ	無處理	0.61	6.9	3.9
	煮沸	0.61	6.5	3.3
	蒸沸	0.60	6.3	3.2
カラマツ	無處理	0.61	7.6	3.4
	煮沸	0.61	5.6	1.6
	蒸沸	0.60	6.0	1.9

樹種	熱水処理別	比重 (氣乾)	氣乾時から飽濕時に至る間の膨脹率	
			板目%	柱目%
エゾマツ	無処理	0.41	9.0	3.4
	蒸煮	0.41	8.8	3.3
	沸煮	0.40	9.3	3.6
ナラ	無処理	0.79	12.5	3.9
	蒸煮	0.79	9.8	3.9
	沸煮	0.79	12.5	5.0
キリ	無処理	0.32	7.1	2.9
	蒸煮	0.32	6.4	2.3
	沸煮	0.31	6.5	2.5
ケヤキ	無処理	0.68	8.6	4.6
	蒸煮	0.70	7.4	4.0
	沸煮	0.69	8.2	4.3
ホノキ	無処理	0.47	6.5	4.0
	蒸煮	0.47	6.2	3.6
	沸煮	0.46	6.1	3.7
シラカシ	無処理	0.77	9.9	4.3
	蒸煮	0.77	8.8	3.8
	沸煮	0.77	8.9	3.7
シオジ	無処理	0.60	10.3	4.8
	蒸煮	0.60	8.8	4.2
	沸煮	0.61	11.1	5.0
トチ	無処理	0.48	5.3	2.4
	蒸煮	0.48	4.2	2.1
	沸煮	0.48	4.7	2.2

第5表 ベニア(合板)の比較

樹種	比重	平均含水率 %	壓縮強度 kg/cm ²		引張強度 kg/cm ²		割裂強度 樺を100として %	
			表面板の木目に平行	同直角	表面板の木目に平行	同直角		
シカバ	0.42	9.2	547	128	529	330	63	
ナラ	0.67	8.5	1,231	243	1,015	592	100	
ナラ	0.67	8.6	1,188	227	1,000	560	94	
ナカエ	0.64	9.5	806	177	518	323	85	
マホガニー(アフリカ)	0.68	8.0	1,200	257	783	502	114	
南洋材	0.52	12.7	620	154	413	290	—	
スプル	0.53	10.7	781	177	820	460	90	
ス	0.42	8.3	594	130	434	262	78	
ベニア枚数	厚さ mm						樺3枚合せを100として	
3	0.25~1.27	0.67	8.5	1,231	243	1,015	592	100
5	0.26~1.27	0.66	12.3	905	409	976	667	183
7	0.37~1.44	0.67	12.7	883	476	912	703	235
9	0.48~1.43	0.70	18.9	626	448	777	646	342

木材に関する日本標準規格 (JES 27)

第一章 總則

第一條 本規格は針葉樹の素材及主として建築に使用する製材に之を適用す
但し其の他の木材に之を準用することを得

第二章 材種及稱呼

第二條 材種は次の通り之を区分す

一、素材

(一)、穂付丸太 檢尺徑 6 cm 以上にして梢端を有するもの

(二)、丸太

1. 小丸太 檢尺徑 20 cm 未満のもの

2. 中丸太 檢尺徑 20 cm 以上 30 cm 未満のもの

3. 大丸太 檢尺徑 30 cm 以上のもの 但し檢尺徑 45 cm 以上のものは特大丸太と稱することを得

(三)、柚角 厚 6 cm 以上にして幅が厚の 3 倍未満のもの

1. 柚小角 幅 20 cm 未満のもの

2. 柚中角 幅 20 cm 以上 30 cm 未満のもの

3. 袖大角[幅 30cm 以上のもの]

二、製材

(一)、挽角厚 6cm 以上にして幅が厚の 3 倍未満のもの

1. 小角幅 20cm 未満のもの
2. 中角幅 20cm 以上 30cm 未満のもの
3. 大角幅 30cm 以上のもの

(二)、挽割厚 6cm 未満にして幅が厚の 3 倍未満のもの

1. 小割幅 6cm 未満のもの
2. 大割幅 6cm 以上のもの

(三)、板厚 6cm 未満にして幅が厚の 3 倍以上のもの 但し幅 12cm 以下のものは之を小幅板と稱することを得

1. 薄板厚 2cm 以下のもの
2. 厚板厚 2cm を超ゆるもの

(四)、盤厚 6cm 以上にして幅が厚の 3 倍以上のもの

第三條 木材の稱呼には前條の材種及第三章の標準寸法を併用す 但し場合に依り其の孰れかを省略することを得

第三章 標準寸法

第四條 木材の厚、幅又は徑の標準寸法は次表に依る

素 材	製 材					
	挽 角 挽 割	板			盤	
厚, 幅又は徑		厚, 幅	厚	厚		幅
穂付丸太及袖丸角 小角は 1cm の倍数と爲すことを得	1cm の倍数 但し中角及大角は 2cm, 小割は 0.2cm の倍数と爲すことを得	0.1cm の倍数	0.2cm の倍数	2cm の倍数 但し幅 12cm 以下のものは 1cm の倍数と爲すことを得	1cm の倍数	2cm の倍数

第五條 木材の長の標準寸法は 0.1m の倍数とす 但し穂付丸太に在りては 1m の倍数とす

第六條 主なる出来合品の標準寸法は次表に依るものとす

材種	厚	及	幅	単位 cm	長							
穂付丸太	6×7	6×8	6×9	6×10	6×11	6×12	6×13	6×14	6×15	6×16	6×17	1m / 倍数
小角	2×2	2×2.4	2×3	2.4×2.4	2.4×3	2.4×3.6	3×4	3×5	3×6	3×6	3×6	0.9m 又ハ
中角	3×3	3×3.6	3×4	3×4.6	4×4	4×4.6	4×5	4×5.6	4×6	4×6	4×6	0.95m / 倍数
大角	4×4	4×4.6	4×5	4×5.6	5×5	5×5.6	5×6	5×6.6	5×7	5×7.6	5×8	トラスコトフ
小割	0.7×0.7	0.7×1.0	0.7×1.4	0.7×1.8	0.7×2.0	0.7×2.2	0.7×2.4	0.7×2.6	0.7×2.8	0.7×3.0	0.7×3.2	トラス
大割	1.4×1.4	1.4×1.8	1.4×2.2	1.4×2.6	1.4×3.0	1.4×3.4	1.4×3.8	1.4×4.2	1.4×4.6	1.4×5.0	1.4×5.4	トラス
薄板	1.6×8	1.6×12	1.6×16	1.6×20	1.6×24	1.6×28	1.6×32	1.6×36	1.6×40	1.6×44	1.6×48	トラス
厚板	2×11	2×12	2×14	2×16	2×18	2×20	2×22	2×24	2×26	2×28	2×30	トラス
盤	2.4×12	2.4×14	2.4×16	2.4×18	2.4×20	2.4×22	2.4×24	2.4×26	2.4×28	2.4×30	2.4×32	トラス
厚板	3×12	3×14	3×16	3×18	3×20	3×22	3×24	3×26	3×28	3×30	3×32	トラス
盤	3.6×12	3.6×14	3.6×16	3.6×18	3.6×20	3.6×22	3.6×24	3.6×26	3.6×28	3.6×30	3.6×32	トラス

第七條 木材の寸法にして標準寸法を超ゆる端数を有するときは其の端数は之を認めず
尙穂付丸太に在りては徑 3cm 未満の部分の長は之を認めざるものとす
木材の長には適當なる延寸を附することを要す

第四章 缺點

第八條 木材の品等を區分するに用うる缺點は次の通り之を定む 但し延寸、トキン又はメド孔の部分に於けるものは之を缺點と看做さず
一、丸身

(一)、袖角、挽角及挽割

丸身は材の最小断面に於ける各邊の丸身厚の和の四邊の和に對する、百分率を以て之を表はす、材縁に於ける缺は丸身と看做す、丸身の等級は次の通りとす

等 級	丸 身
丸身無し	5% 以下のもの
丸身二割	20% 以下のもの
丸身四割	40% 以下のもの
丸身六割	60% 以下のもの
大丸身	60% を超ゆるもの

(二)、板及盤

丸身は材の最大丸身厚の材厚に對する百分率を以て之を表はす
丸身の等級は次の通りとす

等 級	丸 身
丸 身 無 し	10% 以下 の も の
丸 身 三 割	30% 以下 の も の
丸 身 六 割	60% 以下 の も の
大 丸 身	60% を 超 ゆ る も の

二、曲

曲は根張を含まざる内曲面の最大矢高が最小徑又は最小邊に對する百分率を以て之を表はし、5% 以下のものは曲なきものと看做し、20% 以下のものを小曲材、20% を超ゆるものを大曲材、二方面に 5% を超ゆる曲あるものを重曲材と稱す

三、木口割及目廻

木口割は割の長の材の長に對する百分率を以て、目廻は其の弧長の材の周圍に對する百分率を以て之を表はし各 5% 以下のものは木口割又は目廻なきものと看做す、木口割又は目廻にして材の同一端に 2箇以上あるものの長は其の最長のものに依り、兩端にあるものの長は各端に於ける最長のものの和に依る、引拔は木口割と看做す

四、節及に之に準ずべき缺點

(一)、節

節の大は其の長徑を以て之を表はす

製材に在りては抜ける虞なき死節は生節と看做し、抜節、腐節又は抜ける虞ある死節にして他面に通らざるものは各其の長徑の 1.5 倍の節と看做し、節の痕跡は缺點と看做さず

(二)、節に準ずべき缺點

1. 素材に於ける缺點

入皮、ヤ=壺、鳶斑又は材面に於ける缺にして其の長徑 3 cm を超ゆるものは各其の 1/2 の節と看做し、3 cm 以下のものは缺點と看做さず

腐、孔又は蟲喰は各其の長徑の 2 倍の節と看做す

2. 製材に於ける缺點

他面に通らざるシミ、入皮又はヤ=壺にして線狀を爲すものは各其の長の 1/5、斑紋狀を爲すものは各其の長の 1/2 の節と看做す 但し輕微にして目立たざる程度のもは之を缺點と看做さず
腐、鳶斑、孔、蟲喰又は材面に於ける缺にして他面に通らざるものは各其の長徑の 1.5 倍の節と看做す

五、重大なる缺點

(一)、素材に於ける缺點

アテ、腐、胴打、振レ、蟲喰、空洞又は入皮にして顯著なるもの

(二)、製材に於ける缺點

1. シミ、入皮、ヤ=壺、抜節、腐節、抜ける虞ある節、腐、鳶斑、孔、蟲喰又は材面に於ける缺にして他面に通れるもの、 2. アテ、振れ又は反りにして顯著なるもの、 3. 變色の顯著なるもの

第五章 品 等

第九條 素材の品等は節、木口割又は目廻の狀況に依り次の通り之を區分す

一、丸 太

品 等	節			木口割又は目廻
	徑 20 cm 未満の材	徑 30 cm 未満の材	徑 30 cm 以上の材	
一 等	四方無節又は三方無節にして他の一方に 1 cm を超ゆる節なきもの	四方無節又は三方無節にして他の一方に 1.5 cm を超ゆる節なきもの	四方無節又は三方無節にして他の一方に 2 cm を超ゆる節なきもの	10% 以下
二 等	三方無節又は隣接二方無節にして他の二方に 2 cm を超ゆる節なきもの	三方無節又は隣接二方無節にして他の二方に 3 cm を超ゆる節なきもの	三方無節又は隣接二方無節にして他の二方に 4 cm を超ゆる節なきもの	10% 以下
三 等	二方無節又は四方に 1 cm を超ゆる節なきもの	二方無節又は四方に 1.5 cm を超ゆる節なきもの	二方無節又は四方に 2 cm を超ゆる節なきもの	10% 以下
四 等	上記以外のもの	上記以外のもの	上記以外のもの	10% 以下

一、小曲材は一等を下し、大曲材及重曲材は二等を下す

二、二等に屬する三方無節材又は三等に屬する隣接二方無節材にして材の長 4 m に對し節の數 2 箇以内なるときは各一等を上す

三、二等を下すべき三等材料及一等以上を下すべき四等材料は之を四等材料の疵品とす

四、腐、胴打、入皮にして其の顯著なるもの又は 10% を超ゆる木口割、若は目廻を有するものは此等の缺點を有せざるものの屬する品等の疵品とす。

二、柚 角

柚角の品等は丸太に準ず 但し丸身に依り品等を区分する必要があるときは丸身の等級を併稱す

第十條 製材の品等は節、丸身、木口割、目廻、其の他の缺點の状況に依り次の通り之を区分す

一、挽 角

品等	節			丸身	木口割は目廻	其の他の缺點
	幅 20 cm 未満の材	幅 30 cm 未満の材	幅 30 cm 以上の材			
一 等	四方無節又は三方無節にして他の一方に 1 cm を超ゆる節なきもの	四方無節又は三方無節にして他の一方に 1.5 cm を超ゆる節なきもの	四方無節又は三方無節にして他の一方に 2 cm を超ゆる節なきもの	5% 以下	5% 以下	なきもの
二 等	三方無節又は隣接二方無節にして他の二方に 2 cm を超ゆる節なきもの	三方無節又は隣接二方無節にして他の二方に 3 cm を超ゆる節なきもの	三方無節又は隣接二方無節にして他の二方に 4 cm を超ゆる節なきもの	5% 以下	5% 以下	なきもの
三 等	二方無節又は四方に 1 cm を超ゆる節なきもの	二方無節又は四方に 1.5 cm を超ゆる節なきもの	二方無節又は四方に 2 cm を超ゆる節なきもの	5% 以下	5% 以下	なきもの
四 等	上記以外のもの	上記以外のもの	上記以上のもの	20% 以下	10% 以下	なきもの
次一等	一等に同じ	一等に同じ	一等に同じ	60% 以下	20% 以下	なきもの又は第八條第五

品等	節			丸身	木口割は目廻	其の他の缺點
	幅 20 cm 未満の材	幅 30 cm 未満の材	幅 30 cm 以上の材			
次二等	二等に同じ	二等に同じ	二等に同じ	60% 以下	20% 以下	疵(二)1.に掲げたる缺點の長徑5cm 未満のもの又は同條同號(二)3に掲げたる缺點のあるもの
次三等	三等に同じ	三等に同じ	三等に同じ	60% 以下	20% 以下	
次四等	四等に同じ	四等に同じ	四等に同じ	60% 以下	20% 以下	

一、小曲材は一等を下し、大曲材は二等を下す

二、二等に屬する三方無節材又は三等に屬する隣接二方無節材にして材の長 4 m に對し節の數 2 箇以内なるときは各一等を上すことを得

三、二等を下すべき三等材料及一等以上を下すべき四等材料は各之を四等材料の疵品とす

四、節の如何に拘らず次の各號の一に該當するものは之を疵品とす

1. 丸身 60% を超ゆるもの、
2. 木口割又は目廻 20% を超ゆるもの、
3. 第八條第五號(二) 1 に掲げたる缺點にして其の長徑 5 cm 以上のもの又は同條同號(二) 2 に掲げたる缺點

挽角の品等区分は必要あるときは大割に準ずることを得

二、挽 割

品等	節(長 4 m 基準、四面通算)		丸身	木口割は目廻	其の他の缺點
	小 割	大 割			
無 節	節なきもの	節なきもの	5% 以下	5% 以下	なきもの
上小節	1 m 以下の節 4 箇以内	1 cm 以下の節 6 箇以内	5% 以下	5% 以下	なきもの
小 節	2 cm 以下の節 4 以内	2 cm 以下の節 6 箇以内	5% 以下	5% 以下	なきもの
並	上記以外のもの	上記以外のもの	20% 以下	10% 以下	なきもの
次無節	無節に同じ	無節に同じ	60% 以下	20% 以下	なきもの又は第八條第五號(二) 1 に掲げたる缺點にして其の長徑
次上小節	上小節に同じ	上小節に同じ	60% 以下	20% 以下	

品 等	節(長 4m 基準, 四面通算)		丸 身	木 口 割 又は目廻	其の他の 缺 點
	小 割	大 割			
次 小 節	小節に同じ	小節に同じ	60% 以下	20% 以下	5cm未滿のもの又は同條同號(二)3に掲げたる缺點あるもの
次 並	並に同じ	並に同じ	60% 以下	20% 以下	

- 一、節の大きさが各品等に対し定められたる最大限の 1/2 以下なるときは 2 箇を以て、又 1/4 以下なるときは 4 箇を以て 1 箇と看做し計算することを得
- 二、小節材にして節の数が其の最大限の 1/2 以下なるときは上小節材に下すことを得
- 三、節の如何に拘らず次の各號の一に該當するものは之を疵品とす
 1. 丸身 60% を超ゆるもの、
 2. 木口割又は目廻 20% を超ゆるもの、
 3. 第八條第五號(二)1 に掲げたる缺點にして其の長徑 5cm 以上のもの又は同條同號(二)2 に掲げたる缺點

三、板 及 盤

品 等	節(長 2m 基準, 四面通算)			丸 身		木口割又は目廻		其の他の 欠 点
	幅 12cm 以下 / 材	幅 24cm 以下 / 材	幅 24cm 以下 / 材	幅 12cm 以下 / 材	幅 12cm 以下 / 材	幅 12cm 以下 / 材	幅 12cm 以下 / 材	
無 節	節ナキモノ	節ナキモノ	節ナキモノ	10% 以下	10% 以下	5% 以下	5% 以下	ナキモノ
上 小 節	1cm 以下 / 節 5 箇以内	1cm 以下 / 節 8 箇以内	1.5cm 以下 / 節 8 箇以内	10% 以下	10% 以下	5% 以下	5% 以下	ナキモノ
小 節	2cm 以下 / 節 7 箇以内	2cm 以下 / 節 8 箇以内	3cm 以下 / 節 8 箇以内	30% 以下	10% 以下	10% 以下	5% 以下	ナキモノ
並	上記以外 / モノ	上記以外 / モノ	上記以外 / モノ	30% 以下	30% 以下	10% 以下	10% 以下	ナキモノ
次 無 節	無節=同シ	無節=同シ	無節=同シ	60% 以下	60% 以下	20% 以下	20% 以下	ナキモノ
次 上 小 節	上小節=同シ	上小節=同シ	上小節=同シ	60% 以下	60% 以下	20% 以下	20% 以下	第八條第五號(二)1 に掲げたる缺點あり
次 小 節	小節=同シ	小節=同シ	小節=同シ	60% 以下	60% 以下	20% 以下	20% 以下	第八條第五號(二)1 に掲げたる缺點あり
次 並	並=同シ	並=同シ	並=同シ	60% 以下	60% 以下	20% 以下	20% 以下	第八條第五號(二)1 に掲げたる缺點あり

- 一、節の大きさが各品等に対し定められたる最大限の 1/2 以下なるときは 2 箇を以て、又 1/4 以下なるときは 4 箇を以て 1 箇と看做し計算することを得
- 二、小節材にして節の数が 2 箇以内なるときは上小節材に上すことを得但し幅 12cm 以下のものに在りては丸身、木口割又は目廻なきことを要す

- 三、幅 24cm を超ゆる並材に於て 4cm 以下の節 2 箇以内にして丸身、木口割又は目廻なきときは小節材に上すことを得
- 四、節の如何に拘らず次の各號の一に該當するものは之を疵品とす
 1. 丸身 60% を超ゆるもの
 2. 木口割又は目廻 20% を超ゆるもの
 3. 第八條第五號(二)1 に掲げたる缺點にして其の長徑 5cm 以上のもの又は同條同號(二)2 に掲げたる缺點

第十一條 製材は木理の狀況に依り柃目、板目及空目の 3 種に、樹心の有無に依り心持及心去の 2 種に、赤身の程度に依り次表の通り区分し前各條に定むる品等を併稱することを得

區 分	赤 身 の 程 度	備 考
赤	全部赤身のもの	挽角及挽割は木口の断面に依り板及盤は木表に依る
赤 勝	70% 以上赤身のもの	
交 り	上記以外のもの	

第十二條 製材の品等は丸身の等級を併稱して之を表はすことを得 此の場合に於ける品等には第十條に定めたる丸身に対する條件を適用せず

第 六 章 檢 尺 法

第十三條 長は延寸、トキン又はメド孔を除きて檢尺す

第十四條 丸太の太は檢尺徑を以て表はす

檢尺徑は長 6m 未滿の丸太に在りては長の檢尺内の最小部、長 6m 以上のものに在りては長の檢尺内の中央部の最小徑とす 但し檢尺部に於ける長徑及短徑の差が短徑の 20% を超ゆるときは其の平均數を檢尺徑とす

第十五條 穂付丸太の檢尺徑は元口より 1.3m の部分に於ける最小徑とす 但し檢尺部に於ける長徑及短徑の差が短徑の 20% を超ゆるときは其の平均數を以て檢尺徑とす

第十六條 軸角及製材の厚及幅の檢尺點は長の檢尺内の最小断面部とす

第 七 章 單 位

第十七條 木材の寸法及數量の單位は次の通り之を定む

1. 寸法の単位は幅、厚及徑に在りては cm、長に在りては m とす
2. 材積の単位は m³(立方メートル) とす 但し製材に在りては dms (立方デシメートル) を以て単位とすることを得

単位 cm 入数 板は枚、小割は本

長	寸法	0.7×4	0.7×12 0.7×14 0.7×16 0.7×18 0.7×20 0.7×22 0.7×24 0.7×26 0.7×28 0.7×30															
	入数	100	33 29 25 22 20 18 17 15 14 13															
長	寸法	0.9×4	0.9×6	0.9×12 0.9×14 0.9×16 0.9×18 0.9×20 0.9×22 0.9×24 0.9×26 0.9×28 0.9×30														
	入数	90	60	33 29 25 22 20 18 17 15 14 13														
長	寸法	1.1×4	1.1×6	1.1×12 1.1×14 1.1×16 1.1×18 1.1×20 1.1×22 1.1×24 1.1×26 1.1×28 1.1×30														
	入数	70	50	25 21 19 17 15 14 13 12 11 10														
長	寸法	1.2×6	1.2×12 1.2×14 1.2×16 1.2×18 1.2×20 1.2×22 1.2×24 1.2×26 1.2×28 1.2×30															
	入数	50	25 21 19 17 15 14 13 12 11 10															
長	寸法	1.4×12 1.4×14 1.4×16 1.4×18 1.4×20 1.4×22 1.4×24 1.4×26 1.4×28 1.4×30																
	入数	17 15 13 11 10 9 8 8 7 7																
長	寸法	1.6×9	1.6×12 1.6×14 1.6×16 1.6×18 1.6×20 1.6×22 1.6×24 1.6×26 1.6×28 1.6×30															
	入数	12	10 9 8 7 6 6 5 5 4 4															
長	寸法	1.8×11 1.8×12 1.8×14 1.8×16 1.8×18 1.8×20 1.8×22 1.8×24 1.8×26 1.8×28 1.8×30																
	入数	10 8 7 6 6 5 5 4 4 3 3																
長	寸法	2×11 2×12 2×14 2×16 2×18 2×20 2×22 2×24 2×26 2×28 2×30																
	入数	10 8 7 6 6 5 5 4 4 3 3																
長	寸法	2.4×12 2.4×14 2.4×16 2.4×18 2.4×20 2.4×22 2.4×24 2.4×26 2.4×28 2.4×30																
	入数	8 7 6 6 5 5 4 4 3 3																
長	寸法	3×12 3×14 3×16 3×18 3×20 3×22 3×24 3×26 3×28 3×30																
	入数	6 5 4 4 3 3 3 3 2 2																
長	寸法	3.6×12 3.6×14 3.6×16 3.6×18 3.6×20 3.6×22 3.6×24 3.6×26 3.6×28 3.6×30																
	入数	6 5 4 4 3 3 3 3 2 2																
小割	寸法	2×2	2×2.4	2×3														
	入数	50	40	35														
小割	寸法	2.4×2.4		2.4×3	2.4×3.6													
	入数	35		30	20													
小割	寸法	3×3		3×3.6	3×4	3×5												
	入数	20		16	16	12												
小割	寸法	3.6×3.6		3.6×4	3.6×4.6													
	入数	16		12	12													
小割	寸法	4×4		4×4.6	4×5													
	入数	12		10	10													
小割	寸法	4.6×4.6																
	入数	9																
小割	寸法	5×5																
	入数	8																

3. 木材の取引には小丸太、小角、大割及穂付丸太は本、板は枚又は束、小割は本又は束を以て単位とすることを得

4. 主なる出来合品の束の入数は次表に依るものとす

第八章 材積計算法

第十八條 材積計算法は次の通り之を定め之に用うる寸法は第三章標準寸法に依るものとす

1. 柚角及製材の材積は幅及厚の相乗積に長を乗じたるものとす
2. 丸太の材積は長 6m 未満のものに在りては檢尺徑に次表の定数を加へたるものの自乗の 8 割に長を乗じたるものとす、長 6m 以上のものに在りては檢尺徑の自乗の 8 割に長を乗じたるものとす

材長	2m 未満	3m 未満	4m 未満	5m 未満	6m 未満
定数	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0

3. 穂付丸太の材積を計算する場合には中央部の最小徑の自乗の 8 割に長を乗ずるものとす

第九章 標示

第十九條 捩角及結束したる製材には樹種、品等、寸法、數量及製材者名又は記號を表示するものとす

(11) 瀝青材料の性状比較

第 1 表 アスファルト類の各種性状比較

種別	商品名稱	針入度 25°C, 100 g 5 sec	比重の範圍 25°C	引火 點開 蓋式 °C	熔融點 環球式 °C	伸度 の 範圍 25°C, 5 cm/m	蒸發減 量 163°C, 50 g, 5hrs%	二硫化 炭素可 溶性分 (瀝青 全量に 對する %)	四鹽化 炭素可 溶性分 (瀝青 全量に 對する %)	固定 炭素 %
ア ス フ ア ル ト	5度	0~5	1.06~1.11	240+	75~ 120	0~3	0.3-	93+	81+	30-
	10	6~10	1.05~1.09	230+	70~85	2~15	0.4-	94+	96+	26-
	15	11~20	1.05~1.08	230+	60~80	8~50	0.4-	99+	99.5+	23-
	25	21~30	1.04~1.07	220+	54~70	100+	0.5-	99.5+	99.5+	22-
	35	31~40	1.04~1.06	"	50~56	100+	0.5-	"	"	20-
	45	41~50	1.03~1.06	"	48~54	"	0.6-	"	"	20-
	55	51~60	1.03~1.05	"	46~51	"	"	"	"	19-
	65	61~70	1.03~1.05	"	45~48	"	"	"	"	18-
	75	71~85	1.03~1.05	"	44~47	"	"	"	"	18-
	90	86~100	1.03~1.05	"	43~47	"	"	"	"	17-
ブ ロ ー ン ア ス フ ア ル ト	110	101~120	1.02~1.05	210+	40~44	"	0.8-	"	"	17-
	130	121~150	1.01~1.04	"	36~42	"	"	"	"	16-
	5	0~10	1.01~1.05	220+	100~ 150	0~3	0.5-	99.5+	99.5+	25-
	15	11~20	1.01~1.05	210+	65~ 120	1~8	"	"	"	23-
	25	21~30	1.01~1.05	"	60~ 100	2~15	"	"	"	20-
ア ス フ ア ル ト	35	31~40	1.00~1.03	"	55~80	3~90	0.7-	"	"	19-
	45	41~50	1.00~1.02	"	50~70	4~100+	"	"	"	18-

種別	商品名稱	針入度 25°C, 100 g 5 sec	比重の範圍 26°C	引火 點開 蓋式 °C	熔融式 環球式 °C	伸度 の 圍 25°C, 5 cm/m	蒸發減 圍 163°C, 50 g, 5hrs%	二硫化炭 素可溶性 分(瀝青 全量) %	四氯化炭 素可溶性 分(瀝青 全量) %	炭性瀝 青對 於 固定 炭素 %
S.P. プロ ソール ソール ソール	5	0~10	1.01~1.05	220+	110~ 150	0+	0.3-	99.5+	99.5+	23-
	15	11~20	1.01~1.05	210+	85~ 125	1+	0.4-	"	"	19-
	25	21~30	1.01~1.04	200+	75~ 100	2+	"	"	"	17-
	35	31~40	1.01~1.03	"	65~80	3+	0.5-	"	"	16-
	45	41~50	1.00~1.02	"	60~75	4+	"	"	"	15-
ミラ ソール	5	0~5	1.01~1.05	230+	125~ 150	—	1.5	99.5+	99.5+	25-
	10	6~10	1.01~1.05	220+	110~ 145	—	0.5	"	"	23-
石油 ビッチ	—	—	1.03~1.13	—	85~ 120	—	—	95+	95+	揮發分 70+
道路 油	1號	—	0.96-	50+	—	比粘度(エン ダラー式) 25°C, 10-	35-	99.5+	—	常溫 使用
	2	—	0.94~0.99	50+	—	" , 80~120	30-	"	—	"
	3	—	0.98+	100+	—	100°C, 10~60	5-	"	—	加溫 使用

第2表 撒布用乳劑の各種性状比較

項目 番號	1	2	3	4	5	6	7	8	9	現場 製造品
比重 d _{25°C} 25°C	1.007	1.007	1.016	1.007	1.010	1.011	1.007	1.010	1.006	1.006
比粘度 25°C	3.7	2.0	2.6	4.1	2.4	3.5	3.6	2.4	3.0	5.6
4°C	5.7	6.3	3.1	6.4	3.1	5.0	5.6	3.7	4.3	12.5
4°/25°の比	1.47	1.79	1.19	1.53	1.21	1.43	1.56	1.45	1.43	2.23
瀝青質殘留物 %	51.5	51.9	54.3	52.7	47.3	49.8	53.8	49.2	48.0	52.5
同上(針度 25°C)	149	126	135	149	132	165	159	159	126	139
性質(延性 15°C)	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100
貯藏安定度7日%	1.6	5.8	4.2	3.2	17.7	2.9	6.3	18.0	0.2	—
分解速度,分	34	30	36	38	28	40	29	43	—	40
被膜の狀態	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
低温安定度-5°C	良	不良	稍良	大に 體良 に	稍良	不良	概 して 均	稍良	良	—
外觀色合	黒褐色 均等	黒褐色 均等	黒褐色 均等	黒褐色 均等	—	均等	概 して 均	稍良 黒褐色 均等	—	黒褐色 粒子大

中 卷

實用化學便覽 中卷

目次

	頁
第1編 化學理論	1
1. 元素及び原子	1
2. 氣體運動論	11
3. 反應速度	28
4. 觸媒反應表	39
5. 化學平衡及び化學熱力學	49
6. 有機化學反應名表	90
7. 環狀化合物の名稱と位置表示法	106
第2編 化學實驗一般操作	110
1. 溫度の測定	110
2. 壓の測定	118
3. 流量の測定	121
4. 比重の測定	123
5. 粘度の測定	130
6. 沸點の測定	133
7. 融點の測定	134
8. 分子量測定法	136
9. 排氣	144
10. 加熱	145
11. 冷却	149
12. 攪拌	152
13. 濾過	153
14. 氣體容積の計算 附 氣壓計の補正	157
第3編 實驗室監理法	165
藥品の夾雜物及び貯藏法	165

爆発又は火災の危険ある薬品及び其取扱法	181
工業上遭遇し易い毒物	187
主なる有機溶剤の精製法	199
白金器具取扱上の注意	201
第4編 分析	204
第1章 一般操作	204
1. 試料の採取	204
2. 秤量	207
3. 分析実験に於ける諸操作	214
第2章 器具及試薬	222
1. 分析用ガラス器具	222
2. 試薬	227
第3章 定性分析	233
1. 乾式法に依る固体試料の豫備試験	233
2. 湿式定性分析	237
3. 検出し難い元素の特殊試験法	248
4. 主要な陽イオンの反応	248
5. 主要な陰イオンの反応	255
第4章 重量分析	258
1. 金属元素	258
2. 酸	262
第5章 容量分析	263
1. 計量器	263
2. 標準液	271
3. 中和滴定	275
4. 酸化還元滴定	281
(A) 過マンガン酸カリウムを用ふる方法	281
(B) 沃素定量法	284
5. 沈澱滴定	287
第6章 水素イオン濃度測定法	290

第7章 電解分析	298
第8章 電気滴定法	303
第9章 ガス分析	309
1. 定性ガス分析	309
2. 定量ガス分析	312
第10章 乾式試金	320
第11章 有機物の元素分析	324
第12章 分光分析	330
第13章 微量分析	336
1. 微量定性分析	336
2. 有機微量元素分析(ブレーグル法)	339
定量分析用諸表	359
重量分析係数表	359
容量分析當量表	364
分析略算表	369
第5編 応用X線工學	370
1. X線感作法	370
2. X線透過法	370
3. X線分光法	374
4. X線廻折法	379

(以 上)

目 次

100 第1章 緒言 100

101 第2章 元素の分類 101

102 第3章 元素の性質 102

103 第4章 元素の原子量 103

104 第5章 元素の原子番号 104

105 第6章 元素の周期律 105

106 第7章 元素の原子核 106

107 第8章 元素の放射線 107

108 第9章 元素の同位体 108

109 第10章 元素の化合物 109

110 第11章 元素の物理的性質 110

111 第12章 元素の化学的性質 111

112 第13章 元素の工業的用途 112

113 第14章 元素の生物学的用途 113

114 第15章 元素の天文学的用途 114

115 第16章 元素の地質学的用途 115

116 第17章 元素の医学的用途 116

117 第18章 元素の農學的用途 117

118 第19章 元素の工業的用途 118

119 第20章 元素の工業的用途 119

120 第21章 元素の工業的用途 120

121 第22章 元素の工業的用途 121

122 第23章 元素の工業的用途 122

123 第24章 元素の工業的用途 123

124 第25章 元素の工業的用途 124

125 第26章 元素の工業的用途 125

126 第27章 元素の工業的用途 126

127 第28章 元素の工業的用途 127

128 第29章 元素の工業的用途 128

129 第30章 元素の工業的用途 129

130 第31章 元素の工業的用途 130

131 第32章 元素の工業的用途 131

132 第33章 元素の工業的用途 132

133 第34章 元素の工業的用途 133

134 第35章 元素の工業的用途 134

135 第36章 元素の工業的用途 135

136 第37章 元素の工業的用途 136

137 第38章 元素の工業的用途 137

138 第39章 元素の工業的用途 138

139 第40章 元素の工業的用途 139

140 第41章 元素の工業的用途 140

141 第42章 元素の工業的用途 141

142 第43章 元素の工業的用途 142

143 第44章 元素の工業的用途 143

144 第45章 元素の工業的用途 144

145 第46章 元素の工業的用途 145

146 第47章 元素の工業的用途 146

147 第48章 元素の工業的用途 147

148 第49章 元素の工業的用途 148

149 第50章 元素の工業的用途 149

150 第51章 元素の工業的用途 150

151 第52章 元素の工業的用途 151

152 第53章 元素の工業的用途 152

153 第54章 元素の工業的用途 153

154 第55章 元素の工業的用途 154

155 第56章 元素の工業的用途 155

156 第57章 元素の工業的用途 156

157 第58章 元素の工業的用途 157

158 第59章 元素の工業的用途 158

159 第60章 元素の工業的用途 159

160 第61章 元素の工業的用途 160

161 第62章 元素の工業的用途 161

162 第63章 元素の工業的用途 162

163 第64章 元素の工業的用途 163

164 第65章 元素の工業的用途 164

165 第66章 元素の工業的用途 165

166 第67章 元素の工業的用途 166

167 第68章 元素の工業的用途 167

168 第69章 元素の工業的用途 168

169 第70章 元素の工業的用途 169

170 第71章 元素の工業的用途 170

171 第72章 元素の工業的用途 171

172 第73章 元素の工業的用途 172

173 第74章 元素の工業的用途 173

174 第75章 元素の工業的用途 174

175 第76章 元素の工業的用途 175

176 第77章 元素の工業的用途 176

177 第78章 元素の工業的用途 177

178 第79章 元素の工業的用途 178

179 第80章 元素の工業的用途 179

180 第81章 元素の工業的用途 180

181 第82章 元素の工業的用途 181

182 第83章 元素の工業的用途 182

183 第84章 元素の工業的用途 183

184 第85章 元素の工業的用途 184

185 第86章 元素の工業的用途 185

186 第87章 元素の工業的用途 186

187 第88章 元素の工業的用途 187

188 第89章 元素の工業的用途 188

189 第90章 元素の工業的用途 189

190 第91章 元素の工業的用途 190

191 第92章 元素の工業的用途 191

192 第93章 元素の工業的用途 192

193 第94章 元素の工業的用途 193

194 第95章 元素の工業的用途 194

195 第96章 元素の工業的用途 195

196 第97章 元素の工業的用途 196

197 第98章 元素の工業的用途 197

198 第99章 元素の工業的用途 198

199 第100章 元素の工業的用途 199

中 卷

第 1 編 化 學 理 論

1. 元素及び原子

(通し番號第[46]節)

元素を大體原子量の順に並べると、元素の諸性質が週期的に變化することは 1869 年にメンデレーフが発見した。斯様な表を **週期律表**と云ふ。メンデレーフの當時は未だ発見せられぬ元素も少くなかつたから、週期律表には處々に空位を置く必要があつた。其後空位の元素の多くのものが発見せられるし、表の作り方も改良された。第 3 頁に示した週期律表は近年普通に用ひられるものである。

此表の同じ縦の行に並んで居るものは同一の族 (Group) に屬するもので、其化學的性質は大體相類似し、ただ行の上下に依つて少し宛異つて居る。表の横の行に並んで居る元素を同一の列 (Series) にあると云ふ。

週期律に於ける元素の順番を其元素の**原子番號**と云ふ。之は後に述べる原子核の陽荷電の數と等しい。上記の週期律表では大體原子量の順に並べたのだが、例外として A と K, Co と Ni, Te と I, Th と Pa のときは原子量の大小の逆に並べてある。斯様にせぬと合理的に週期律的にならぬ。而して實際これらの元素の原子核の荷電は此週期律表の位置の通りになつて居り、原子量よりも原子番號の方が化學性質を規定する重要なものなることが判る。

元素は微粒子の多數の集合から成ると云ふ考は古くよりあり、其微粒子を原子と名づけて居た。原子の説は最初は假説の程度であつたが、今日に於ては原子の存在は確實なる事實である。

其原子の構造の研究に依れば、中心には陽電氣を帯びた原子核が存在し、其核をめぐつて若干の電子がそれぞれ特定の軌道を運行して居る。斯様な構造は最初長岡博士に依り假想せられたが、ラザフォード氏は一層確實にし、更にボーア氏は核外電子の軌道に就て量子論を適用して誠によく諸種のスペクトラの波長、元素週期律の成立などを説明し得、斯かる原子構造が確實と認

められた。尤も今日に於ては最初のボーアの原子模型では不充分的處があり、量子力學や波動力學の考が原子構造の理論に導入せられて一層完備せられんとして居る。

原子全體の(即ち核外の電子をも含めた)大きさは 10^{-8} cm程度であるが、中心の原子核は甚だ小さく、大きい原子核でも 10^{-12} cmの程度である。然し電子の質量は甚小さいので、原子全體の質量の殆全部は此原子核に存在する。而して此原子核の陽電氣の量はそれぞれの元素に特有で一定して居る。一つの電子の電量(4.818×10^{-10} 靜電單位)として計つて、例へば水素の原子核ならば1、酸素ならば8、アルミニウムならば13と云ふ風に定まつて居る。此原子核の陽荷電の数が**原子番號**である。これが週期律表に出て來る元素の順番と一致し、其原子及び元素の化學的性質を規定する根本的に重要な特徴である。何故ならば、原子の物理的及び化學的性質を定める直接のものは、原子核外の電子の配置であるけれども、それらの電子の数は電氣的中性の原子では原子核の陽電と當量であつて、従つて其電子の數や配列は原子核の陽荷電で定まるからである。それらの電子の配置は第4及び5頁に掲げてある。

原子核も亦構造を有し、其中には電子、プロトン(水素の原子核)、 α 粒子(ヘリウム原子核)の外、なほ中性子、陽電子が存在することが判り、これらの構造の研究が近年大に研究せられて居る。斯様に原子核の構造が複雑である爲、原子核の荷電量は等しいけれども其質量が異なるものがある。實際の元素は斯様な種々なる質量の原子の集合である。故に同一元素だが原子量が少し異なるものが存在する。所謂**同位元素**(Isotope)である。最初は鉛に於て發見せられたが、其後次第に多數が見出され、今日ではどの元素にも存在し得ることが判つた。近年殊に著名になつたものは重い水素であつて、通常の水素の質量の2倍であり(3倍のものも微量存在する)、此水素より成る水は所謂**重い水**である。

原子核は上述の様な構造を有するが、其構造が不安定であると、電子或は α 粒子などを放出して自然に崩壊して安定なる元素にならんとする。**放射性元素**は此種である。近年は原子核にエネルギーの大きい電子、 α 粒子、水素核、或は其他の粒子を衝突せしめて元素の**人工的崩壊**を行ふことが出來、既に諸種の元素が崩壊せられた。又時にはそれで出來た新元素が不安定で自然に放射線を出して更に崩壊するのがある。所謂人工ラヂウムは此種である。

符號の下の數字は常用原子量、
左の數字は原子番號

元素週期律表

族 週期	0		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	
1																			
2	2He 4.002	3Li 6.940			4Be 9.02		5B 10.82		6C 12.00		7N 14.008		8O 16.000		9F 19.00				
3	10Ne 20.18	11Na 22.997			12Mg 24.32		13Al 26.97		14Si 28.06		15P 31.02		16S 32.06		17Cl 35.457				
4	18Ar 39.94	19K 39.10			20Ca 40.08		21Sc 45.10		22Ti 47.90		23V 50.95		24Cr 52.01		25Mn 54.93		26Fe 55.84	27Co 58.94	28Ni 58.69
5	36Kr 83.7	37Rb 85.48			38Sr 87.63		39Y 88.92		40Zr 91.22		41Nb 92.91		42Mo 96.0		43Ma —		44Ru 101.7	45Rh 102.91	46Pd 106.7
6	54X 131.3	55Cs 132.91			56Ba 137.36		57La-71Lu —		72Hf 178.6		73Ta 180.88		74W 184.0		75Re 186.31		76Os 191.5	77Ir 193.1	78Pt 195.23
7	86Rn 222	87—			88Ra 226.05		89Ac (227)		90Th 232.12		91Pa (231)		92U 238.07						

稀土類元素

III	57La	58Ce	59Pr	60Nd	61Pm	62Sm	63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho	68Er	69Tm	70Yb	71Lu
57-71	138.92	140.13	140.92	144.27	—	150.43	152.0	156.9	159.2	162.46	163.5	167.64	169.4	173.04	175.0

放射線性元素

- 参考文献 St. Meyer u. E. Schweidler; Radioaktivität (1927)
 G. Kirsch: Geologie u. Radioaktivität (1928)
 E. Rutherford, J. Chadwick & C. D. Ellis: Radiations from Radioactive Substances (1931)
 G. Hevesy u. F. Paneth: Lehrbuch der Radioaktivität (1931)
 O. Hahn: Applied Radiochemistry (1936)
 吉村 恂: 放射性元素 (1930) (岩波講座)
 飯盛里安: 放射化学実験法 (1933) (共立社実験化学講座)

放射性元素の定義 或種元素は自然に放置する時、ヘリウム原子に相当するα線(α粒子), β線(電子), γ線(X線類似の放射線)等を放射し、次第に自身他の元素に變つて行く、之等の元素を放射性元素と稱し、その作用を放射能と言ふ。

分類 之等の元素に三つの系統、ウラン系、アクチニウム系、トリウム系がある。別にアルカリ金属のカリウムとルビヂウムがある。放射性元素と週期律表中の位置の關係は、α粒子を一つ放射すれば元素は原子量4を減じ週期律表中2つ左へ寄りβ線を放射すれば原子量に變化なく表中1つ右に移る。此關係を右の表に示す。

壞變率, 半衰期 放射性元素は次第に崩壊して他の元素に變化する。 N_0 を最初の1放射性元素の量(原子数)とし、 N_t をt時間後の量(原子数)とすれば、

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t}$$

λ を壞變率と言ふ。此式を微分すれば、

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N_0 e^{-\lambda t} = \lambda N_t$$

即ち單位時間に崩壊する原子数は其時に存在する原子数に比例することを示す。放射性元素の量が最初の量の $1/2$ に減する時をTとすれば上式より、

$$N_0/2 = N_0 e^{-\lambda T}, \text{ 故に } \lambda T = \ln 2 = 0.693,$$

$$T = \frac{0.693}{\lambda}, \text{ 又は } \frac{1}{\lambda} = 1.443 T = \tau$$

Tを半衰期と言ひ、 τ を平均壽命と言ふ。

互に連続的に生成關係を有する一系の各元素の壞變率を $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4 \dots$ と

し平衡に達したときの各元素の原子数を $N_1, N_2, N_3, N_4 \dots$ とすれば

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 = \lambda_3 N_3 = \lambda_4 N_4 = \dots$$

$$N_1 : N_2 : N_3 : N_4 : \dots = \frac{1}{\lambda_1} : \frac{1}{\lambda_2} : \frac{1}{\lambda_3} : \frac{1}{\lambda_4} : \dots$$

$$= \tau_1 : \tau_2 : \tau_3 : \tau_4 : \dots$$

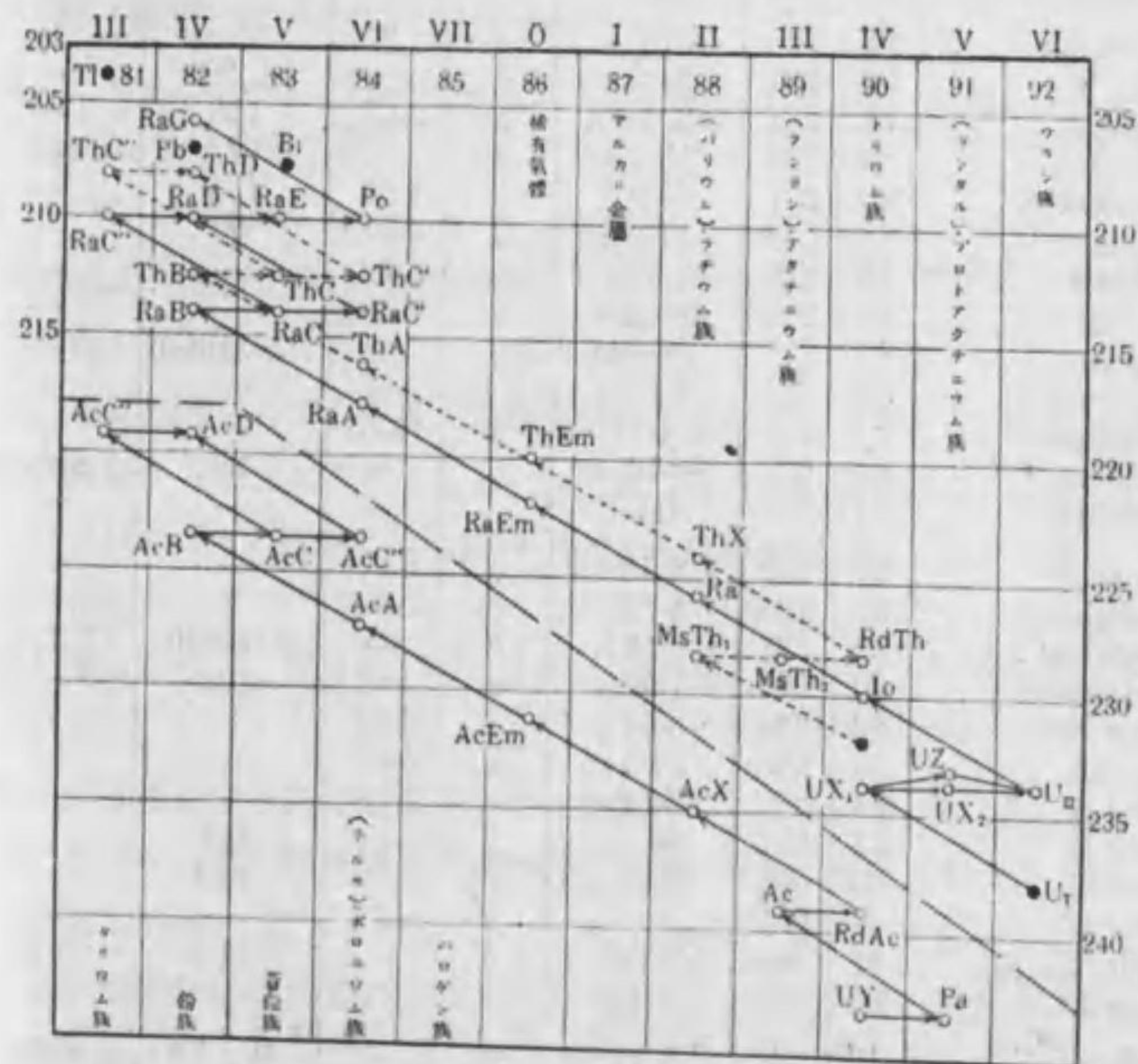
$$= T_1 : T_2 : T_3 : T_4 : \dots$$

即ち1つの系に於て平衡に在る各元素の量は其の半衰期に比例する。

α線の飛程 放射性物質は既に述べた様にα粒子を放射するが、其の初速度は元素に依つて異り、光の速度の $1/15$ 乃至 $1/28$ である。α粒子の到達距離を飛程と言ふ。 (R_α) にて表はす、單位cm) 飛程は媒體たる瓦斯の壓力に反比例し、溫度に正比例する。α線に依り通路にあたる瓦斯分子はイオン化されるが、1個のα粒子が空氣中で作るイオンの總數kは飛程に關係する。

$$k = k_0 R^3$$

k_0 は恒數で 6.76×10^4



放射性元素 (aは年,dは日,hは時間,mは分,sは秒)

元 素	原子番号	原子量 (プロトンの数)	半衰期 (T)	崩壊様式	飛程 R _α 15°C cm の空中にて	吸 收	
						β-線 μ cm ⁻¹ Al	γ-線 μ cm ⁻¹ Pb
Uran I	92	238	4.4. 10 ⁹ a	α	2.70	—	—
Uran X ₁	90	234	24.5 d	β	—	462	2.3
Uran X ₂	91	234	1.14 m	β	—	18	0.72
Uran II	92	234	3. 10 ⁵ a	α	3.2	—	—
Ionium	90	230	8.3. 10 ⁴ a	α	3.19	—	—
Radium	88	226	1590a	α	3.39	312	—
Radon	86	222	3.825 d	α	4.12	—	—
Radium A	84	218	3.05 m	α	4.72	—	—
Radium B	82	214	26.8 m	β	—	13,80,890	46;4.6;1.5
Radium C	83	214	19.7 m	α, β	4.1	13 u. 50	0.54
Radium C'	84	214	10 ⁻⁶ s	α	6.96	—	—
Radium C''	81	210	1.32 m	β	—	13	—
Radium D	82	210	22 a	β	—	5500	—
Radium E	83	210	5.0 d	β	—	45.5	—
Ra F (Polon.)	84	210	140 d	α	3.87	—	—
Radium G	82	206	stabil	—	—	—	—
Actinuran	92	235	4.10 ⁸ a	α	?	—	—
Uran Y	90	231	24.6 h	β	—	ca. 300	—
Protactin.	91	231	3.2. 10 ⁴ a	α	3.67	126	—
Actinium	89	227	13.5 a	β	—	?	—
Radioactin.	90	227	18.9 d	α	4.68	175	—
Actinium X	88	223	11.2 d	α	4.37	?	—
Actinon	86	219	3.92 s	α	5.79	—	—
Actinium A	84	215	0.002 s	α	6.58	—	—
Actinium B	82	211	36.0 m	β	—	ca. 1000	—
Actinium C	83	211	2.16 m	α, β	5.51	—	—
Actinium C'	84	211	ca. 5.10 ⁻⁷ s	α	(6.5)	—	—
Actinium C''	81	207	4.76 m	β	—	29	1.8 bis 4.2
Actinium D	82	207	stabil	—	—	—	—
Thorium	90	232	1.8. 10 ¹⁰ a	α	2.6	—	—
Mesothor 1	88	228	6.7 a	β	—	?	—
Mesothor 2	89	228	6.13 h	β	—	20 bis 40	11.3; 2.8;
Radiothor	90	228	1.90 a	α	4.02	420	[0.7
Thor X	88	224	3.64 p	α	4.35	—	—
Thoron	86	220	54.5 s	α	5.06	—	—
Thor A	84	216	0.14 s	α	5.68	—	—
Thor B	82	212	10.6 h	β	—	153	—
Thor C	83	212	60.5 m	α, β	4.78	14.4	—
Thor C'	84	212	10 ⁻¹¹ s	α	8.62	—	—
Thor C''	81	208	3.1 m	β	—	21.5	0.46
Thor D	82	208	stabil	—	—	—	—
Kalium	19	41	7.5. 10 ¹¹ a	β	—	49; 74	0.59
Rubidium	37	87	—	β	—	900; 190	—
Samarium	62	—	1.2.10 ⁻¹² a	α	1.13	—	—

吸収率, 平均到程 β線はα線よりも透過力大でありγ線は更に大である。即ち最初β線又はγ線の放射能を I₀ とし d なる層厚を通過した後の放射能を I とすれば $I = I_0 e^{-\mu d}$

此處に μ を吸収率と言ふ。 $I = \frac{I_0}{2}$ なる時の層厚 D を半減層厚と言ふ而して μ と D の間には次の關係がある。

$$\mu = \frac{\ln 2}{D} = \frac{0.693}{D} \text{ cm}^{-1} \text{ 又は } \frac{1}{\mu} = 1.443 D = \bar{d}$$

\bar{d} を平均到程と言ふ。

次に之等の値に關する表を第 8 頁に掲げる。

地殻中に於ける元素分布

参考文献。G. Tamman : Bemerkungen zur Geochemie, ZS. Geophysik 1 (1925) 23

G. Tamman : Zur Analyse des Erdinnern I. II., ZS. anorg. u. allg. Chem. 131 (1923) 96 ; 134 (1924) 269

H. S. Washington : The Chemical Composition of the Earth, Amer. J. Science 9. (1925) 351

I. u. W. Noddaek, Zs. anorg. u. allg. Chem. 225 (1935), 337

岡田家武 地球化學 (岩波講座)

諸元素が如何様に分布せられて地球を構成して居るか、又それらの諸元素の量の比は如何と言ふことは、地球化學の主要研究題目である。地球は同心球的の幾層から成立して居るらしい。勿論内部の方の諸層の成分は確實には言へないけれども、最中心の半徑約 3500 km の部分は隕石と似たる主として鐵族の金屬から成つて居るらしい。其次の約 1700 km の厚さは硫化鐵や酸化鐵を澤山含有して居るらしい。其外に 1200 km 位の主として珪酸鹽から成る層がある。

我々が直接成分を證明し得る部分は地表下 15 km より表面の岩石圈、水圈、氣圈であつて、岩石圈は重量で 93.06%, 水圈、氣圈は夫々 6.91%, 0.03% を占め全部で地球の 0.3% にしか當らない。此範圍で元素の含有量を重量百分率で示した値をその元素のクラーク數と言ふ。次に 90 個の元素のクラーク數を掲げる。

順位	元素	原子番号	クラーク数	順位	元素	原子番号	クラーク数	順位	元素	原子番号	クラーク数
1	O	8	49.5	31	Ce	58	2.2×10^{-3}	61	Cd	48	1×10^{-5}
2	Si	14	25.7	32	Pb	82	2×10^{-3}	62	I	53	7×10^{-6}
3	Al	13	7.5	33	Th	90	2×10^{-3}	63	II	61	$x \times 10^{-6}$
4	Fe	26	4.7	34	Nd	60	1.2×10^{-3}	64	Ag	47	4×10^{-6}
5	Ca	20	3.39	35	Co	27	1.2×10^{-3}	65	Bi	83	3×10^{-6}
6	Na	11	2.63	36	B	5	1×10^{-3}	66	Hg	80	3×10^{-6}
7	K	19	2.40	37	Mo	42	7.5×10^{-4}	67	Se	34	3×10^{-6}
8	Mg	12	1.93	38	Br	35	6×10^{-4}	68	In	49	9×10^{-7}
9	H	1	0.87	39	Sn	50	6×10^{-4}	69	He	2	8×10^{-7}
10	Ti	22	0.58	40	Be	4	5×10^{-4}	70	Ne	10	5×10^{-7}
11	Cl	17	0.19	41	La	57	5×10^{-4}	71	Au	79	1.5×10^{-7}
12	P	15	0.12	42	Sm	62	5×10^{-4}	72	Ga	31	1×10^{-7}
13	Mn	25	9×10^{-2}	43	Gd	64	5×10^{-4}	73	Tl	81	8×10^{-8}
14	C	6	8×10^{-2}	44	Dy	66	5×10^{-4}	74	Te	52	6×10^{-8}
15	S	16	6×10^{-2}	45	Yb	70	5×10^{-4}	75	Ge	32	2×10^{-8}
16	Ba	56	4×10^{-2}	46	As	33	4.5×10^{-4}	76	Kr	36	1.9×10^{-8}
17	Cr	24	3.3×10^{-2}	47	Er	68	4×10^{-4}	77	Pt	78	1.2×10^{-8}
18	N	7	3.0×10^{-2}	48	Pr	59	3.5×10^{-4}	78	Pd	46	6×10^{-9}
19	F	9	2.7×10^{-2}	49	A	18	3.5×10^{-4}	79	X	54	2.9×10^{-9}
20	Zr	40	2.3×10^{-2}	50	Lu	71	1×10^{-4}	80	Os	76	9×10^{-10}
21	Sr	38	2.0×10^{-2}	51	Sc	21	7.5×10^{-5}	81	Ir	77	5×10^{-10}
22	Ni	28	1.8×10^{-2}	52	Cs	55	7×10^{-5}	82	Re	75	$x \times 10^{-10}$
23	V	23	1.6×10^{-2}	53	Tb	65	7×10^{-5}	83	Rh	45	1×10^{-10}
24	Cu	29	1.0×10^{-2}	54	Ho	67	7×10^{-5}	84	Ru	44	3.6×10^{-11}
25	Y	39	7×10^{-3}	55	Tu	69	7×10^{-5}	85	Ma	43	$x \times 10^{-11}$
26	W	74	5×10^{-3}	56	Nb	41	6×10^{-5}	86	Ra	88	7×10^{-12}
27	Zn	30	4.5×10^{-3}	57	Sb	51	3×10^{-5}	87	Pa	91	1.6×10^{-12}
28	Li	3	4×10^{-3}	58	U	92	2×10^{-5}	88	Ac	89	2×10^{-15}
29	Rb	37	3.3×10^{-3}	59	Ta	73	2×10^{-5}	89	Po	84	1.6×10^{-15}
30	Hf	72	2.5×10^{-3}	60	Eu	63	1.4×10^{-5}	90	Rn	86	5×10^{-17}

これを更に気圏、水圏、岩石圏に分ければ。

気 圏			
N ₂	75.31 %	水 蒸 気	0.27 %
O ₂	22.95 %	CO ₂	0.04 %
稀 瓦 斯	1.43 %		
その中で稀瓦斯の成分の内訳は			
A	99.74 %	Kr	0.003 %
Ne	0.20 %	X	0.0003 %
He	0.06 %		

水 圏 (水を除く)			
Cl	55.29 %	Na	30.59 %
Br	0.19 %	K	1.11 %
SO ₄	7.69 %	Ca	1.20 %
CO ₃	0.21 %	Mg	3.72 %
岩 石 圏			
O	46.46 %	P	0.12 %
Si	27.61 %	Mn	0.09 %
Al	8.07 %	C	0.09 %
Fe	5.06 %	S	0.06 %
Ca	3.64 %	Cl	0.05 %
Na	2.75 %	Ba	0.04 %
K	2.58 %	F	0.03 %
Mg	2.07 %	Sr	0.02 %
Ti	0.62 %	其他	0.50 %
H	0.14 %		

2. 気 體 運 動 論

(通し番号第[47]節)

内容目次

- 気體運動論の特徴とその根本假定
- 壓力, 温度, 状態式
- 気體分子の運動と速度分布法則
- エネルギーの分布法則
- 気體の運動と變動現象
- 輸送現象, 熱傳導, 瀾散, 粘性
- 熱力學と気體運動論
- 気體運動論と量子論

参考書

- J. H. Jeans : The Dynamical Theory of Gases (1925)
 G. Jäger : Handbuch der Physik, Bd IX (1926)
 R. C. Tolman : Statistical Mechanics with Applications to Physics
 and Chemistry (1927)
 W. C. Lewis : A System of Physical Chemistry Vol. I. Kinetic Theory
 R. H. Fowler : Statistical Mechanics (1929)
 K. K. Darrow : Elementare Einführung in die Quantenstatistik (1933)

氣體運動論の特徴とその根本假定

熱に関する現象を取扱ふ方法には2つある。その1は所謂熱力学であつて、實驗的に得られた2つの法則、即熱力学の第1法則及第2法則を基礎として全く現象論的に議論を進めるものである。その2は此處に述べんとする氣體運動論であつて、先づ熱の機構に關して或假定を設け、原子論的に議論を進める方法である。第1の方法は議論の根本に假定を含まぬ點が強味であるが、或る程度以上に立ち入つた論を進める事が出来ない。第2の方法は相當論義の餘他のある假定の上に立つて居るが、斯くする事に依て實驗的にしか確められなかつた種々の法則を理論附ける事が出来るのみならず、更に不可逆現象その他の熱力學的に取扱へない問題に對しても解答を與へ得る利點がある。

氣體運動論はその名の示す如く氣體に關する部分が主體であつて、1856年 A. Krönig に依て創められ、その後 R. Clausius, C. Maxwell 等に依て著しく進展せられ、遂に L. Boltzmann (1844—1906) に依て大成せられたと云つて良い。併し今日では量子論と結び附いて氣體以外の粒子、例へば電子、光粒子 (Photon) 等にも擴張せらるるに至つた。

氣體論は根本に於て次の2つの假定の上に立つて居る。その第1は氣體は通常の力学に従ふ微粒子の集合より成るとする事であり、第2は熱は斯る微粒子の機械的運動の結果であるとする事である。更に取扱の便宜上附加的の假定として次の事柄を設ける。即上記の微粒子 (以下之を分子と呼ぶ) は平

滑、均質、完全弾性を有する剛體球で、分子相互間の力は兩者間の距離のみの函数であるが少しく離れば殆ど無視せられ、従つて分子は衝突せざる限り直進運動を成すものとする。特に分子の大きさ及びその相互間の力の無視せられる場合を理想氣體と見做すのである。

以上の如き假定の下に氣體運動論は之に運動學の法則を適用するのであるが、此處に極めて注意すべき事柄が起つて来る。それは分子の集合より成る系の状態を力學的に決定せんと欲しても、分子の數 (1 cc 中に約 10^{19} 個)、従つて系の自由度の甚だ大な事と、各分子の位置及速度に對する初始條件 (Initial Condition) を知らない事の爲に解決不可能である。之を實驗と對比して見ても、氣體の熱力學的状態は温度と壓力の2つを指定すれば決定せられ、斯くの如き多數の値を必要としない。即温度、壓力、エントロピー等は分子の集合の性質であつて粒子自身の性質ではない。依て之を力學的に解く事を断念し、確率論の扶を藉りて分子集合の示す性質を統計的に扱ふのである。此統計的取扱がまた氣體運動論の特徴の1つである。而して確率論が適用し得る爲には“1つの分子の速度は他の分子の速度とは無關係である”と云ふ假定、所謂“混沌状態 (State of Molecular Chaos)”なる假定をも必要とする。

物事を確率的に論ずる場合には因果的關係は成立しなくとも差支へないものである。従つて後に述べるエントロピーに關する事項に於ける如く、全く可逆的なるべき運動學の法則を適用した結果、非可逆現象が現はれても一向差支へないのである。何となれば可逆と云ふ性質は前の状態と後の状態の間に因果的關係を附ける爲に起る事であるが、此兩状態が全く無關係な場合には可逆と云ふ事は問題とならないからである。

壓力、温度、状態式

以上の如き假定の下に氣體運動論の立場から如何にして壓力、温度等の熱力學的の量が導き出されるかを先づ調べる必要がある。

a) 壓力 質量 m 、平均速度 \bar{c} を持つた1分子が器壁に垂直に衝突すれば彈性的に反撥されるから $2m\bar{c}$ の運動量の變化がある。然らば衝突に要する時間 t (勿論甚だ短い) で $2m\bar{c}$ を割つたものは、1分子が衝突する結果器壁が受ける力である。依て單位時間に壁に衝突する總ての分子に就きその

運動量の變化を加へ合せ、之を壁の面積で割つたものが器壁に作用する壓力を與へる。

今 n 個の分子が1邊 l なる正立方體中に閉ぢ込められて熱平衡にあるとする。分子の平均速度の大いさが \bar{c} でも、それは必ずしも常に器壁に垂直ではない。而して速度を立方體の3稜に平行な成分に分けて考へれば壁に壓力として作用するのは壁に垂直な速度成分のみである。此際壁に垂直でない速度成分はその壁との衝突に依て變化しないから、以後何時かの機會に立方體の別の壁に垂直に作用する筈である。立方體の壁は6個あるから、以上の點を考慮すれば全分子の $1/6$ だけが1つの壁に1様に垂直に作用すると考へて差支へない。然らば1つの壁、即ち l^2 の面積に1秒間に垂直に衝突する分子の数は $\frac{n}{6} \cdot \frac{\bar{c}}{l}$ で、それに依て起る運動量の變化は $2m\bar{c} \cdot \frac{n}{6} \cdot \frac{\bar{c}}{l} = \frac{nm\bar{c}^2}{3l}$ 、依て壓力 p は之を壁の面積 l^2 で割つたものに等しい。即ち

$$p = \frac{nm\bar{c}^2}{3l^3} = \frac{nm\bar{c}^2}{3V} \dots\dots\dots(1)$$

但 $V = l^3$ は容器の容積である。

b) 温度 1 mol 即ち N 個の分子より成る理想氣體の内部エネルギー U は分子の運動のエネルギー $Nm\bar{c}^2/2$ に等しくなければならない。但 N は Avogadro の恒數で 6.06×10^{23} である。然るに熱力學の方の事實として $(\partial U/\partial T)_v$ は恒容分子熱 C_v で、それは温度及體積に無關係に $3R/2$ である事が知られて居る。従つて

$$U = \int \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT = \frac{3}{2} RT + \text{常數} = \frac{Nm\bar{c}^2}{2}$$

分子の平均速度 \bar{c} の取り得る最低値は 0 であるから、之が絶対零度に對應するものと考へれば、上式の常數は 0 である。依て

$$3RT = Nm\bar{c}^2 \dots\dots\dots(2)$$

即ち氣體分子の平均運動エネルギーは絶対温度に比例する事を知る。

c) 氣體の状態式 (1) の n が特に N なる場合を考へれば (1) の中の V は分子容となる。之に (2) で示された $Nm\bar{c}^2$ を代入すれば直ちに次の關係を得る。即ち

$$pV = RT \dots\dots\dots(3)$$

是は熱力學で良く知られた理想氣體の状態式に他ならない。此式が導かれ

ば、Boyle 及 Gay-Lussac 等の法則も氣體論的に證明されたものと認める事が出来る。

同様の方針の下に、分子の大いさ及び分子相互間の引力を考慮に入れる時は有名な van der Waals の状態式を得る。是は

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \dots\dots\dots(4)$$

で表はされ、實在氣體に對しては (3) より一層良く適合するものである。此式中の a, b は氣體に依て定まる恒數で、 a は分子引力の爲に現はれ、 b は分子に大いさを考へた場合有効體積が減じたかの如く作用する爲に現はれるものである。分子の直徑を σ とすれば $b = 2N\pi\sigma^3/3$ の關係がある。又臨界状態の壓力を p_c 、温度を T_c 、容積を V_c とすれば、是等と a, b の間には次の關係がある。(臨界現象の項参照)

$$p_c = \frac{a}{27b^2}, T_c = \frac{1}{R} \cdot \frac{8a}{27b}, v_c = 3b \dots\dots\dots(5)$$

氣體分子の運動と速度分布法則

a. 速度の分布 氣體分子の速度は各分子に依て異り一様ではない。又1つの分子と雖も衝突その他の原因でその速度は絶えず變化する。併し熱平衡にある氣體に於ては、分子全體の中で或速度を有する分子の数が何%あるかと云ふ割合、所謂速度分布は温度さへ與へられれば一定であつて、衝突等に依て影響されない。

今速度の成分を u, v, w 、分子の總數を n とすれば、速度の成分が夫々 u と $u + du, v$ と $v + dv, w$ と $w + dw$ の間にある様な分子の數 dn は

$$dn = nf(u, v, w) du dv dw \dots\dots\dots(6)$$

なる形で表はされる。

$f(u, v, w)$ は u, v, w の函數で速度分布函數と呼ばれる。此函數の形は Maxwell, Boltzmann 等に依て次の如きものである事が證明された。

$$f(u, v, w) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(u^2 + v^2 + w^2)}{2kT}} \dots\dots\dots(7)$$

但此式に於て m は分子1個の質量、 T は絶対温度、 k は Boltzmann の恒數

を示す。 k は 1.381×10^{-16} erg/degree でガス恒数 R 及 Avogadro の恒数 N ($= 6.06 \times 10^{23}$) と $kN = R$ の関係にある。此式を **Maxwell の分布法則** と呼んで居る。

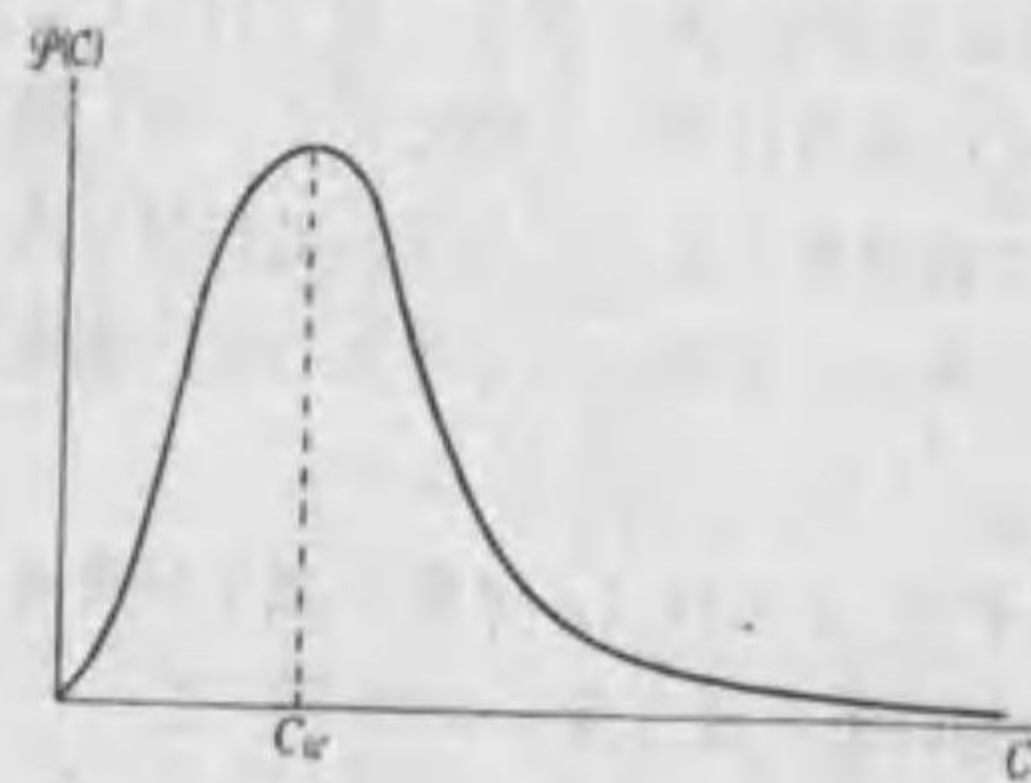
$u^2 + v^2 + w^2 = c^2$ と置けば, c は速度の大きさを示す。そこで速度の方向を問題とせず, その大きさのみを問題とすれば, 速度の大きさが c と $c + dc$ の間にある様な分子の数は $n\varphi(c)dc$ の形で表はされる。 $\varphi(c)$ は速度の大きさに對する分布函数である。(7) を極坐標に變形して $\varphi(c)$ を求めれば次の如くなる。

$$\varphi(c) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} c^2 e^{-\frac{mc^2}{2kT}} \dots\dots\dots(8)$$

此式中の記號の意味は (7) と同じである。

(6) より分る如く, (7) 又は (8) で示された分布函数の大きい時は, それに相當する速度を持つ分子の数は多い事になる。換言すれば $f(u, v, w)$ 又は $\varphi(c)$ は1つの分子が (u, v, w) 又は c なる速度を有する確率を示すものと見て良い。

第 1 圖



今1定温度に於ける c と $\varphi(c)$ との關係を (8) 式に従つて畫けば第1圖の様になる。之に依て見ると $\varphi(c)$ には1つの極大がある。 $\varphi(c)$ を極大にする c の値を c_w とすれば, 之は最も屢々現はれる可能性のある速度, 所謂最確速度である。此値は $d\varphi(c)/dc = 0$ を満足する c を求めれば得られる。即

$$c_w = \sqrt{2kT/m} = \sqrt{2RT/M}$$

但 M は分子量で, $mN = M$, $kN = R$ なる事に注意されたい。

此式に (3) の理想氣體の状態式 $pV = RT$ を適用すれば

$$c_w = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2pV}{M}} = \sqrt{\frac{2p}{\rho}} \dots\dots(9a)$$

但 ρ はガスの密度で M/V に等しいから上式が出て来る。

次に平均速度 \bar{c} 及び速度の2乗の平均値 \bar{c}^2 を求める。是等は一般の平均値を求める方法に依り (8) を用ひて次のものを計算すれば良い。

$$\bar{c} = \frac{\int_0^\infty c\varphi(c)dc}{\int_0^\infty \varphi(c)dc}, \quad \bar{c}^2 = \frac{\int_0^\infty c^2\varphi(c)dc}{\int_0^\infty \varphi(c)dc}$$

但分母は確率の性質上1に等しい。計算の結果は

$$\begin{aligned} \bar{c} &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} c_w = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2RT}{M}} \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2pV}{M}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2p}{\rho}} \dots\dots\dots(9b) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{c}^2 &= \frac{3kT}{m} = \frac{3}{2} c_w^2 = \frac{3RT}{M} \\ &= \frac{3pV}{M} = \frac{3p}{\rho} \dots\dots\dots(9c) \end{aligned}$$

即平均速度 \bar{c} は (9b) より見れば最確速度 c_w より少しく大きい。又(9c) より見れば速度の2乗の平均 \bar{c}^2 ($= \frac{3}{2} c_w^2$) は平均速度の2乗 \bar{c}^2 ($= \frac{4}{\pi} c_w^2$) より少しく大きい。而して是等の式から c_w, \bar{c}, \bar{c}^2 何れも分子の質量 m が小さく, 温度 T が高い程大となるのが知られる。第1表に (9b) より算出した \bar{c} の値を示した。之で見ると分子の平均速度は常温附近に於て一般に數百 m と云ふ大きな値である。

b) 衝突數

衝突と衝突の間は分子は直進運動を成し, 衝突に際しては摩擦の無い完全彈性球として作用するものとする。分子の速度は上述の如く色々あるから, 衝突數の正確な計算は稍複雑であるが, 簡単に次の如く考へても了解出来る。

第 1 表

氣體分子の平均速度,
平均自由行程及び大きさ

\bar{c} = 平均速度 cm/sec (0°)

L = 平均自由行程 cm (0°, 760 mm.)

Q = 0°, 760mm. に於けるガス 1cm³ 中に含まるゝ分子の總横断面積 cm²

σ = 分子直径 cm.

物 質	分子式	\bar{c}	L × 10 ⁸	Q × 10 ²	$\sigma \times 10^9$
アセトン.....	C ₃ H ₆ O	31560	163	1080	38
醋酸エチル.....	C ₄ H ₈ O ₂	25630	134	1250	42
エチルエーテル.....	C ₄ H ₁₀ O	27940	156	1125	48
エチルアルコール.....	C ₂ H ₅ O	35440	215	817	36
鹽化エチル.....	C ₂ H ₅ Cl	29940	210	838	—
エチレン.....	C ₂ H ₄	45420	345	510	36
臭化エチレン.....	C ₂ H ₄ Br ₂	17550	169	1039	—
沃化エチル.....	C ₂ H ₅ I	18820	226	779	—
蟻酸.....	CH ₂ O ₂	35450	198	888	—
アンモニア.....	NH ₃	58270	441	400	—
アルゴン.....	Ar	38080	635	276	28
ベンゾール.....	C ₆ H ₆	27220	138	1274	41
臭素.....	Br ₂	19090	—	—	—
鹽素.....	Cl ₂	28560	287	607	36
クロロフォルム.....	CHCl ₃	22010	167	1052	48
鹽化水素.....	HCl	39820	433	405	—
ヂシアン.....	(CN) ₂	33340	249	705	—
醋酸.....	C ₂ H ₄ O ₂	31040	152	1052	—
ヘリウム.....	He	120400	1798	98	19
沃素.....	I ₂	15150	—	—	—
二酸化炭素.....	CO ₂	36250	397	443	32
一酸化炭素.....	CO	45450	584	301	32
クリプトン.....	Kr	26410	487	361	32
空氣.....	—	44690	608	289	31
メタン.....	CH ₄	60060	493	358	—
メチルエーテル.....	C ₂ H ₆ O	35440	191	920	—
メチルアルコール.....	CH ₃ O	42490	327	539	—
鹽化メチル.....	CH ₃ Cl	33850	264	668	34
沃化メチル.....	CH ₃ I	20180	293	600	—
ネオン.....	Ne	53510	1258	140	23
プロピルアルコール.....	C ₃ H ₈ O	31030	310	799	—
水銀.....	Hg	17000	217	810	—
酸素.....	O ₂	42510	647	272	29
二硫化炭素.....	CS ₂	27560	201	874	—
硫化水素.....	H ₂ S	41190	375	469	—
無水亞硫酸.....	SO ₂	30040	290	606	—

物 質	分子式	\bar{c}	L × 10 ⁸	Q × 10 ²	$\sigma \times 10^9$
酸化窒素.....	NO	43900	570	309	29
亞酸化窒素.....	N ₂ O	36250	387	455	32
窒素.....	N ₂	45430	599	294	31
四氯化炭素.....	CCl ₄	19390	206	854	—
水蒸氣.....	H ₂ O	56650	404	435	26
水素.....	H ₂	169200	1123	157	23
キセノン.....	X	21080	350	510	35

半径 $\sigma/2$ で平均速度 \bar{c} なる球形分子 1 個は 1 秒に $\pi\sigma^2\bar{c}/4$ なる圓筒を空間に畫く。依て此圓筒に切觸する他の總ての分子は此分子と衝突を起す可能性を持つ。今前者を第 1 種の分子, 後者を第 2 種の分子と名づけて置けば, 斯る第 2 種の分子は半径が σ で長さ \bar{c} なる圓筒内にその中心を有するものである。此圓筒の體積は $\pi\sigma^2\bar{c}$ だから, 1cc 中の分子の數, 即ち密度を v とすれば, 此の中に在る第 2 種分子の數は $\pi\sigma^2\bar{c}v$ である。依て 1 個の第 1 種分子が第 2 種分子と 1 秒間に衝突する數は $\pi\sigma^2\bar{c}v$ である。單位體積中には斯る第 1 種分子は v 個あるから, 單位體積中で 1 秒間に起る全衝突數 Z は $\pi\sigma^2\bar{c}v^2$ の半分でないといけない。半分になる理由は此計算法では同一衝突を 2 度宛數へて居る事になるからである。 \bar{c} に (9b) を適用すれば Z は次の如くなる。

$$Z = \frac{\pi}{2} \sigma^2 v^2 \bar{c} = \pi \sigma^2 v^2 \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \dots\dots\dots(10)$$

以上は簡略な計算であつて, 正確な計算を行へば眞の衝突數は (10) の値の $\sqrt{2}$ 倍になるのであるが, 大綱に於ては誤りはない。

類似の考察から混合氣體に於ける衝突數が求められる。分子量 M_1, M_2 の 2 種類の氣體が混在し, その各の密度が v_1, v_2 直径が夫々 σ_1, σ_2 であれば, 單位體積中で毎秒是等兩氣體分子の間に起る衝突數 Z_{12} は次の如く表される。

$$Z_{12} = 2\pi \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \right)^2 v_1 v_2 \sqrt{\frac{2RT(M_1 + M_2)}{\pi M_1 M_2}} \dots\dots\dots(11)$$

(10), (11) に實際値を入れて見ると常溫, 常壓附近では 1cc 中で毎秒約 10²⁹ 回の衝突の起るのを知る。而して分子量 M は平方根で利いて來る上に, M の大きな分子は直径 σ も大きいのが普通であるから, 衝突數は分子の大きさに依て餘り差異を生じない。此事柄は反應速度などを考へる場合に意味のあ

る事である。

c) 平均自由行程 (Mean Free Path) 分子が一つの衝突と次の衝突との間に直進する距離を自由行程 (Free Path) と呼ぶ。1 回の衝突に依て必ず 1 對の自由行程が終結し、兩分子は新たな自由行程を踏み出す。而して 1cc 中に ν 個の分子がある場合は毎秒 (10) 式で示された Z 回の衝突があるから、之には $2Z$ 個の自由行程が附隨して居る。然るに分子の平均速度は (9b) の \bar{c} であるから、1 秒間に ν 個の分子が畫く總距離は $\nu\bar{c}$ で、之は上述の $2Z$ 個の自由行程の總和に等しくなければならない。従つて平均の自由行程 L は $\nu\bar{c}$ を $2Z$ で割つたものに等しい筈である。即ち

$$L = \nu\bar{c}/2Z = 1/\sqrt{2}\pi\nu\sigma^2 = 0.7071\dots/\pi\nu\sigma^2 \dots\dots(12)$$

(12) から明かな如く、平均自由行程は分子の直径 σ と、1cc 中の分子数 ν 、即ち氣體の密度のみに依て定まり、温度に關係しない事は注意を要する。第 1 表第 2 行に示す如く常温、常壓では L の値は 10^{-6} cm の桁で甚だ小であるが、稀薄ガスに於ては漸次大となり、 10^{-6} mm Hg の壓力に至れば L は數 cm 乃至數 m に達する。此の量は熱傳導、漏散等を論ずる場合に重要である。

エネルギーの分布法則

a) エネルギーの均等分配

(7) 式で示された Maxwell の速度分布法則を見ると、速度成分 u, v, w が全く對等の形に現はれて居るのを知る。従つて直接計算する迄も無く u^2, v^2, w^2 の平均値 $\bar{u}^2, \bar{v}^2, \bar{w}^2$ は互に等しい事が推定出来る。 $u^2+v^2+w^2=c^2$ であるから、 $\bar{u}^2, \bar{v}^2, \bar{w}^2$ は夫々 $\bar{c}^2/3$ に等しい。従つて 3 方向の運動エネルギーは互に等しく次の値を持つ。

$$m\bar{u}^2/2 = m\bar{v}^2/2 = m\bar{w}^2/2 = m\bar{c}^2/6 = kT/2 \dots\dots(13)$$

$m\bar{c}^2/6$ が $kT/2$ に等し事は (9c) より明かである。此事を分子の並進運動エネルギーが 3 自由度に均等に分配され、その値は $kT/2$ 宛であると稱する。但自由度とは分子の運動を完全に表現する爲に必要な獨立の運動方程式の数を云ふのである。例へば今考へた如き質點或は均質な球型分子では回轉を考へる必要がないから、その運動は x, y, z 3 方向の並進のみを考へれば足りる。依て之は 3 自由度を有すると稱する。然るに 2 原子分子の多くは亞鈴の如く 2 個の球形原子が 1 對固定して居ると考へられるので、その自由度は此原子

對の重心の並進運動に於て 3、原子對の中心線及びそれに直角な方向を軸とする回轉に夫々 1、合計 5 である。

氣體運動論の教へる所に依れば、上に述べた並進運動に限らず、運動の各自由度に對して常に 1 分子に就き $kT/2$ 宛のエネルギーが割り當てられるのである。例へば 2 原子分子では自由度が 5 であるから、1 分子の有するエネルギーは $5kT/2$ である。之をエネルギーの均等分配の法則 (Law of Equipartition of Energy) と云ふ。

b) 氣體の分子熱

以上の法則に依て f 個の自由度を有する分子 1 個のエネルギーは $f kT/2$ である。1 mol の氣體は $N=6.06 \times 10^{23}$ 個の分子より成るから、1 mol の氣體の有する内部エネルギー U は $f N kT/2 = f R T/2$ である。而して恒容分子熱 C_v は定義に依て $(\partial U/\partial T)_v$ であるから、 f 個の自由度を有する理想氣體の C_v は $fR/2$ 即ち約 $f \text{ cal}$ である。例へば單原子理想氣體では $f=3$ だから $C_v = 3 \text{ cal}$ 、2 原子分子より成る理想氣體では $f=5$ だから C_v は約 5 cal である。理想氣體の恒壓分子熱 C_p は C_v より R だけ大きいから、單原子氣體では C_p は約 5 cal、2 原子分子の氣體では約 7 cal となる。従つてその比 $\gamma = C_p/C_v$ は一般に $1+2/f$ であつて、單原子氣體では $5/3=1.66$ 、2 原子氣體では $7/5=1.40$ となるべきである。即ち理想氣體に近い氣體に於ては、その γ を測定する事に依て自由度 f が判明する事は注目すべき事である。

是等の關係は He, H₂, N₂ 等所謂永久ガスに於ては可なり良く當嵌るのを見るが、液化し易いガス又は低温に於けるガスに於ては漸次偏倚が大きくなる。第 2 表に若干の氣體の γ の値を示した。

第 2 表

氣體の恒壓比熱と恒容比熱の比 $\gamma = C_p/C_v$

氣體	γ	氣體	γ	氣體	γ	氣體	γ
He	1.63	K	1.64	N ₂	1.406	CO ₂	1.31
A	1.666	Hg	1.666	O ₂	1.398	NH ₃	1.32
Kr	1.666	H ₂	1.41	HCl	1.394	H ₂ S	1.34
Na	1.68						

c) Maxwell-Boltzmann のエネルギー分布法則

(7) 式で示された Maxwell の分布法則は外力の影響の無い分子の速度の分布のみに關するものであるが、外力の作用の下にある分子（併し分子相互間の作用は省略出来るものとする）に對して氣體論的計算を適用すれば更に一般化した分布法則を得る事が出来る。即今 1 分子のエネルギー E が適當に取つた分子の坐標 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_f$ の函数として

$$E = E(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_f)$$

の如く表はし得るならば、その分子の坐標が ϕ_1 と $\phi_1 + d\phi_1, \phi_2$ と $\phi_2 + d\phi_2, \dots, \phi_f$ と $\phi_f + d\phi_f$ の間にある確率は

$$C e^{-\frac{E(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_f)}{kT}} d\phi_1 d\phi_2 \dots d\phi_f \dots (14)$$

で表はされる。此式に於て k は既述の Boltzmann の恒數、 C も或恒數で、上式を $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_f$ の可能な總ての範圍に就て積分したものを確率の性質から 1 に等しいと置く事に依て決定される。

例へば外力の作用の下にある理想氣體では、分子のエネルギーは運動エネルギーの他に位置のエネルギーが加はる。速度成分を u, v, w とすれば、運動エネルギーは $m(u^2 + v^2 + w^2)/2$ である。又位置のエネルギーは一般に分子の位置の坐標 (x, y, z) の函数だから之を $V(x, y, z)$ で表はす事にする。然らば 1 分子の總エネルギー E は此兩者の和である。即

$$E = m(u^2 + v^2 + w^2)/2 + V(x, y, z) \dots (15)$$

従つて分布法則は (14) に於て ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 として u, v, w を取り、 ϕ_4, ϕ_5, ϕ_6 として x, y, z をとれば良い。依て次の形になる。

$$C e^{-\frac{m(u^2 + v^2 + w^2)}{2kT} - \frac{V(x, y, z)}{kT}} du dv dw dx dy dz \dots (16)$$

此式に於て特に $V(x, y, z) = 0$ と置けばそれは外力の作用しない場合であつて、(16) は (7) の Maxwell の分布法則と同一の形となるのを見る。又 (16) を u, v, w に就て夫々 $0 \sim \infty$ の間に積分してしまへば、 u, v, w に關する部分は或常數になつてしまふので、(16) は次の形になる筈である。

$$C' e^{-\frac{V(x, y, z)}{kT}} dx dy dz \dots (17)$$

C' は前の C とは異なる常數である。此式はある位置 (x, y, z) に於ける分子の存在する確率、即その點に於ける分子の密度を示すものである。依て之を

$v(x, y, z)$ で表はし、特に $V(x, y, z) = 0$ なる點の密度を v_0 で示せば、 v_0 は (17) に $V = 0$ と置く事に依り C' に等しいのを知る。依て

$$v(x, y, z) = v_0 e^{-\frac{V(x, y, z)}{kT}} \dots (18)$$

此形は外力の存在する時の密度の位置に依る變化、例へば重力の場にある空氣層の密度、電場内の電子の密度の變化等を調べるのに良く使はれる。

斯くの如く (14) は特別の場合として Maxwell の速度分布法則を含むもので、之よりも更に一般的な分布法則と云ふ事が出来る。而して化學平衡、反應速度その他の統計的な物理、化學現象にその應用の範圍が廣い。之を Maxwell-Boltzmann のエネルギー分布法則と呼んで居る。

氣體の運動と變動現象

熱平衡にある氣體が示す諸性質は甚だ多數の分子に就て平均し、更に時間的にも平均した結果であつて、總ての分子が如何なる瞬間にもその性質を有して居る譯ではない。例へば密度と云ふ性質を考へて見る。各氣體分子は平衡状態に於ても刻々にその位置を變じ且速度も同一でないから、各分子が常に一定の配置を保つて居るとは考へられない。従つてその密度も各瞬間毎に異なる筈である。但全分子が容器の 1 隅に集つてしまふと云ふ様な變則的な配置を生ずる確率は甚だ小さく、吾々が通常觀察する様な密度を示す確率が最も大きい。此事が熱平衡にある氣體の密度が一定なものとして觀察される理由である。斯くの如く氣體の性質はその平衡状態を中心として絶えず小さな變動を繰り返すもので、場合に依て此の影響が見逃せない事がある。此の様に平衡状態から少しく偏倚する爲に現はれる現象を變動現象 (Fluctuation) と呼び氣體運動論に於て取扱はれる問題である。

變動現象の最も有名なものは青空の色である。青空の色は空中の塵埃等に依ると考へる向もあるが Lord Rayleigh 等に依て大氣分子の密度の變動に依るものとして説明された。即大氣分子の配列は一様で無く變動の爲に密度に僅かのむらを生ずる。密度の異なる部分は光の屈折率が異なるから之に依て光波は散亂せられ短波光に富んで来る。斯る影響が厚い大氣層に依て著しく認められた結果が青空の色を與へるのである。氣體運動論の結果青空の色を觀察する事に依て Avogadro の恒數 N を求め得る。その値として Dember に

依り 6.45×10^{23} が得られた。

輸送現象, 熱傳導, 瀾散, 粘性

氣體に於ては温度, 密度等が一様でなければ分子運動の結果熱又は分子の移動が起る。是は即ち熱傳導及瀾散の現象である。又氣體中で物體が動けば氣體分子は之に追従して動かんとして漸次物體の接觸面から離れた分子迄も動く様になる。是は即ち氣體に内部摩擦即ち粘性がある事を示すもので、是も分子運動の結果、速度の異なる氣體分子の層の間で分子の混合が起る事に基因する。

斯くの如く分子運動の爲に熱傳導に於てはエネルギーが、瀾散に於ては質量が、粘性に於ては運動量が輸送せられるのを見る。此の様な現象を一般に輸送現象 (Transport Phenomena) と呼ぶ。是等の問題では分子の自由行程が重要な役目をする。

先づ氣體の瀾散係數 D は次式で示される事が證明出来る。

$$D = L\bar{c}/3 \dots\dots\dots(19)$$

L, \bar{c} は平均自由行程及平均速度である。2種の氣體の間に於ける瀾散の場合には、各氣體の L 及 \bar{c} を用ひれば夫々の D が得られる。

次に熱傳導係數 κ は次式で示される。

$$\kappa = fkc/6\sqrt{2}\pi\sigma^2 \dots\dots\dots(20)$$

但 f は分子の自由度, σ は直径, k は Boltzmann の恒數である。

次に粘性係數 η は Maxwell (1859) に依て次の如く與へられた。

$$\eta = m\bar{c}/3\sqrt{2}\pi\sigma^2 = v m \bar{c} L / 3 \text{ (12 式参照)} \dots\dots\dots(21)$$

(9b) に見る如く \bar{c} は壓力に無關係だから、一定温度では粘性係數は壓力に關係しないと云ふ注目すべき結果を生ずる。是は實際 1875 年に Kundt と Warburg に依て確められた。又 \bar{c} は \sqrt{T} に比例するが η は \sqrt{T} に比例しないで、寧ろ W. Sutherland の導いた式

$$\eta = 0.499 \bar{c} m / \sqrt{2} \pi \sigma^2 \left(1 + \frac{B}{T}\right) \text{ (B は常數)} \dots\dots\dots(21')$$

に良く従ふ。 \bar{c} は温度さへ與へれば定まるから、 η の測定から (21) に依て分子直径 σ 及平均自由行程 L が算出出来る。

(20) の κ と (21) の η の値から直ちに次の關係を得る。即

$$\kappa/\eta = fk/2m = C_v/m = c_v \dots\dots\dots(22)$$

但 C_v は恒容分子熱, c_v は恒容比熱である。是も甚だ注目すべき結果であるが事實とは完全に一致しない。實際は次の形で示される。

$$\kappa/\eta = K c_v \dots\dots\dots(22')$$

K は或係數で、單原子氣體では 2.5, 2 原子氣體では 1.9, 3 原子以上の多原子氣體では 1.75~1.5 である。第 3 表には κ, η の値及それから算出した平均速度 \bar{c} , 平均自由行程 L 及 K の値が掲げてある。

第 3 表

熱傳導係數 κ 及粘性係數 η

氣體	$\kappa \times 10^6$	$\eta \times 10^6$	C_v	K	\bar{c} cm/sec	$L \times 10^8$ cm
	(C. G. S. 單位で表す)					
He	336	189	0.746	2.4	120400	1800
A	39	210	0.0745	2.5	38100	640
H ₂	397	84	2.38	2.0	169200	1120
N ₂	57	167	0.177	1.9	45400	600
O ₂	57	193	0.155	1.9	42500	650
CO ₂	337	139	0.150	1.6	36300	400
CH ₄	715	103	0.405	1.7	60100	490
NH ₃	514	93	0.388	1.4	58300	440

熱力學と氣體運動論

熱力學第 2 法則の主體をなすものは所謂エントロピーなる量に関する事項である。此量は外界と熱の交渉のない系に於ては、非可逆變化が起る度に常に増加し、遂に平衡状態に達するに及んで極大になると云ふ性質がある。氣體論に於て此問題を如何に説明すべきかと云ふ事は、氣體運動論に於ける最大難關であつた。それは氣體運動論では分子は通常の力學に従ふ事を根本假定としてゐる。所が通常の力學を當籤めて得られる結果は總て可逆的であつて、エントロピーの示す如き非可逆的な性質を説明し得ぬものと考へられたからである。併し此の事柄は以下に述べる如く確率の概念に依て解決せられた。詳細な論を進める邊はないが次の如き考でも大體は了解出来るであら

う。

氣體の熱力學的状態が與へられると云ふ事は、その氣體を構成する分子の速度及位置の分布が與へられた事に相當する。然るに例へば速度の分布が與へられた事は、或速度 c を有する分子の数が總分子数の何%を占めるかと云ふ割合であつて、どの分子が c なる速度を持つかは問題にしないのである。例へば α, β, γ なる3個の分子中2個が c なる速度を持つと云ふ分布は、此2個が $(\alpha, \beta), (\beta, \gamma), (\gamma, \alpha)$ の組合せの何れでも良い。即今の速度分布を實現する方法は3つある事になる。同様な事が位置の分布に就ても云はれる。

斯くの如く、分子の速度及位置の分布が1つ與へられれば、それを實現する方法は1つで無く甚だ多數に存在する。此数を W とすれば、 W が大きい程その分布、即それに対応する熱力學状態の現はれる可能性が大きくなる。何となれば1つの分布の現はれる確率は、その分布を實現する方法の数 W に比例するからである。依て斯る性質を有する W をその状態の現はれる熱力學的確率と呼ぶ。然らば或系の状態が漸次安定な方へ移ると云ふ事は、その状態の現はれる確率 W が漸次増大する事を意味する。此處に於て W はエントロピー S と全く並行した性質を有する量である事が判明する。

理想氣體に於ては統計的考察に依て W の値を直接計算する事が出来る。是は Boltzmann の H-定理と呼ばれるものである。而して之を理想氣體のエントロピー S と比較すれば

$$S = k \ln W \quad (k \text{ は Boltzmann 恒数}) \dots\dots\dots(23)$$

である事を示す事が出来る。

併し次の如き考へに依て一般的に此關係を確定出来る。即2つの系のエントロピーを夫々 S_1, S_2 , 熱力學的確率を W_1, W_2 とすれば、此2つの系が同時に現はれるべき確率 W_{12} は獨立事象なるが故に $W_1 \cdot W_2$ の積で現はされる。一方兩系を合せ考へた時のエントロピー S_{12} は $S_1 + S_2$ の和である。依て今 $S = f(W)$ なる函数的關係の存在を假定すれば、上の事實より

$$S_1 = f(W_1), \quad S_2 = f(W_2), \quad S_{12} = f(W_{12})$$

且 $S_{12} = S_1 + S_2, \quad W_{12} = W_1 \cdot W_2$

故に之等より $f(W_1) + f(W_2) = f(W_1 \cdot W_2)$

此最後の關係を満す様な函数は對數函数に他ならないから、 $S = \text{常數} \times \ln W$ なる形でなければならぬ。(23)の關係を Boltzmann の等式と呼ぶ。

即氣體運動論に依ればエントロピーとは1つの状態の現はれる確率の對數に比例するものであつて、斷熱系のエントロピーが増大する一方であると云ふ事は、その系が漸次存在確率の大な状態、即ち安定な状態へ移りつつある爲であると解釋するのである。

氣體運動論と量子論

エネルギーの均等分配法則は振動する體系にも適用出来るので、固体の比熱及熱輻射に對して之の適用が試みられた。蓋し固体は原子が格子状に配置し、各原子は格子點を中心として振動して居るものと考へられる。又黒體からの熱輻射は黒體が無數の振動體、所謂調和振動子 (Harmonic Oscillator) より成り、その振動に應じてエネルギーが放射されると考へ得るからである。併し斯くして得た結果は高温に於ては比較的良く適合するが、低温では著しく事實に合はぬものであつた。

そして氣體運動論に種々の改訂或は擴張が試みられたが、近年に於ける量子論の發展に伴つて熱力學的確率 W の意味が量子論的に改訂せられ、遂に上の様な問題にも適合する様な2つの統計力學が生れた。而して特別の場合に於ては是等2つの統計力學は同一の結果となつて是迄の氣體論の結果に等しくなる事が證明せられた。

新しく生れた2つの統計力學の中の1つは Bose-Einstein の統計力學と呼ばれ、光粒子 (Photon), α 粒子等の集合、所謂量子論の方で云ふ對稱的な波動函数を有するものに適合するものである。之に従ふと (14) で表はされた Maxwell-Boltzmann の分布函数に對應するものが

$$1/Ae^{\frac{E}{kT}} - 1 \quad (A \text{ は或常數}) \dots\dots\dots(24)$$

で表はされる。今1つは Fermi-Dirac の統計力學と呼ばれ、電子、プロトン等の集合、所謂逆對稱的な波動函数を有するものに適合する。之に従へば分布函数は次の如くなる。

$$1/Ae^{\frac{E}{kT}} + 1 \quad (A \text{ は或常數}) \dots\dots\dots(24)$$

而して前者に依て熱輻射が、後者に依て多くの電子現象が良く説明せられる。實在の氣體は通常 Maxwell-Boltzmann の分布法則に良く従ふが著しく密度の高い場合、或は著しく温度が低い場合には、新しい2つの分布法則の

何れかに依らなければ充分でない。

因みに粒子の集合が何故に2つの種類に區別されて、夫々が別々の分布法則に従ふかと云ふ問題であるが、是は量子論で云ふ Pauli の排他原理等と密接な關係を有し、單に經驗的に知られた事實であつて之に理由を附する事は今の所不可能な問題である。

3. 反 應 速 度

(通し番號第[48]節)

均質系に於ける反應速度

均質系の化學反應の速度は反應に與る物質の濃度の變化の速さを以て測る、反應速度の基礎法則は質量作用の法則である。即ち或物質の濃度の變化は其時の其反應物質の濃度即ち、“作用量”に比例する、而して濃度は反應中逐次變化するが普通である(特別の場合には一定であることもある)。故に反應速度は亦絶えず變化するのが普通である。故に反應速度を精密に表はす爲には微分方程式を用ふる必要がある。然して反應經過は之を積分して表す。

反應に與る分子の數に依て一分子、二分子或は三分子反應等がある。三分子反應は極めて稀である。更に多分子反應になると殆ど認め得られない。一見一つの反應と思はれるものでも研究して見ると其實數箇の反應が階段的に起つて居る場合も亦少くない。而して其各階段が皆等しい反應速度恒數を有する様な例外的な場合は少い。普通各階段は異なる反應速度を持つてゐる従つて全體としての反應速度は、階段の内で最遅い反應速度に支配される。故に總體の反應結果より見て多分子反應と想像せられるも實は二分子反應なる如き場合も多い。

又之に反して A+B の如き實際二分子反應に於て、其一方例へば A の濃度が著しく大きい時は、反應の進行に伴ひ A の濃度の減少は目立たず、B の濃度の減少のみ見えて一分子反應と思はれる場合もあるであらう。水溶液にて起る水の與る反應例へば蔗糖の轉化(蔗糖+水=葡萄糖+果糖)、エステル加水分解(エステル+水=アルコール+酸)等その例で、水の濃度は通常殆ど一定と見て宜しく、これらの反應は恰も一分子反應かの如く見える。

一 分 子 反 應

反應の始まらうとする時、即ち $t=0$ の時に於ける作用する物質の量を A とし t 時間後に於て變化した量を X とすると、變化しないで居る量は $A-X$ である。質量作用の法則に依り反應速度 dX/dt は $(A-X)$ に比例するから

$$dX/dt = K(A-X) \dots\dots\dots(1)$$

之を積分すると $-\text{Ln}(A-X) = Kt + \text{const.}$ 但し const. は積分恒數。 $t=0$ の時は $X=0$ であるから $-\text{Ln}A = \text{const.}$ となる之を上式に代入して

$$K = \frac{1}{t} \text{Ln} \frac{A}{A-X} \dots\dots\dots(2)$$

常用對數にすれば

$$K = \frac{2.3026}{t} \text{Log} \frac{A}{A-X} \dots\dots\dots(3)$$

之は一分子反應を示す式である。

眞の一分子反應は稀である。次の例の水素イオンの觸媒作用による蔗糖の轉化は、上述の如く水の濃度が殆ど一定の爲に一分子反應と見ゆる所謂偽一分子反應である。觸媒として作用する H^+ は反應式の上には關係せず、たゞ轉化を促進せしめるに役立つ、蔗糖の轉化の反應速度は旋光計による旋光度の測定を以てする事が出来る。此の際注意すべき事は蔗糖は右旋性で轉化糖は左旋性であるから蔗糖の轉化は右旋性より漸次左旋性となる事である。今最初の右旋光度を α_0 とし蔗糖の全く消失した最後の旋光度を E とする、而して任意時間 t に於ける旋光度を α で示す時は、蔗糖最初の濃度は $\alpha_0 - E$ に比例し、時間 t に於てなほ存在する蔗糖の濃度は $\alpha - E$ に比例する、故に(2)式の $A/(A-X)$ の代りに $(\alpha_0 - E)/(\alpha - E)$ を用ゐる。次の結果は (Wilhelmy) (3) 式の成立するのを證明する。

t (分)	α	$\frac{1}{t} 2.3026 \text{Log} \frac{\alpha_0 - E}{\alpha - E}$	t (分)	α	$\frac{1}{t} 2.3026 \text{Log} \frac{\alpha_0 - E}{\alpha - E}$
0	46.75	—	75	33.25	0.00309
15	43.85	0.00314	90	30.75	0.00312
30	41.00	0.00306	105	28.25	0.00316
45	38.25	0.00309	120	26.00	0.00316
60	35.75	0.00306	∞	-18.70	0.0

平均 $K = 0.00310$

氣體反應の中には眞の一分子反應が存在する。反應する分子が他の分子の存在に影響せられずに自ら分解するのである。放射能物質の變化、活性化せられたる分子の自然の分解などは此種である。

氣體の分子は屢々活性化せられる。即ちエネルギーの大きい不安定な状態になる。そのエネルギーは種々の方法で得られる。一方法は適當波長の光を照射するにある。氣體分子の或ものは光のエネルギーを吸収して活性化する。又他の場合は他の分子と衝突してエネルギーを得て活性化せられる。斯くて活性化せられた分子は自ら自然に分解する。即ち自然の壽命があつて壽命が盡きると他物に関係なく活性化エネルギーを放散して他の物質に變化する。この自然の壽命が盡きる以前に他の分子に衝突して活性を失ふこともある。一方に活性分子が出来、他方にこれが分解して行き、両者が釣合ふ場合には平衡に到る。

例へば衝突で活性化する場合に於て、 n を氣體の全濃度とすると、

$$\text{活性分子の出来る速度} \quad k_1 \times n^2$$

活性分子が普通の分子と衝突して活性を失ふため

$$\text{活性分子の消滅する速度} \quad k_2 \times n \times n_a$$

(n_a は活性分子の濃度)

活性分子は自然に分解して行く速度 (1 分子反應) $k_3 n_a$ 平衡に達したときには

$$k_1 n^2 = k_2 n \cdot n_a + k_3 n_a$$

即ち

$$n_a = n \frac{k_1}{k_2 + \frac{k_3}{n}}$$

氣體の濃度が充分大きい (n が充分大きい) ときは、活性分子の出来る速度が充分早く、上式で分母の $\frac{k_3}{n}$ は k_2 に比して閉却してもよく、其氣體の分解速度は (n_a に比例するから) 上式に依り n に比例して、即ち 1 分子反應として顯れて来る。然るに、其氣體の濃度が餘り小さいと ($\frac{k_3}{n}$ は却て k_2 より大きく、充分 n が小さいと k_2 は $\frac{k_3}{n}$ に比して閉却し得る)、 n_a は $n^2 \frac{k_1}{k_3}$ に比例する。即ち其氣體の分解は 2 分子反應として出来る。其反應は衝突で活性分子が出来て其活性分子が一分子反應的に自然に分解するのではあるけれども

全體として見ると 2 分子反應として顯れるのである。次表の P_K は反應が 2 分子的になる壓である。

氣體の 1 分子反應の例

T_{abs} 反應が測定し得るほどの速度になる温度 (絶對温度で)

E 活性化エネルギー (1g 分子につき Kcal)

P_K 2 分子反應的の速度になる壓。

	T_{abs}	E_{Kcal}	P_K (mm 水銀柱)
$2 \text{NO}_2\text{Cl} = 2 \text{NO}_2 + \text{Cl}_2$	400	20.5	10 氣壓以上
$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_7 = \text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14}$	550	40.9	—
$\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3 = \text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$	600	51.2	—
$\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CH}_3 = \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$	700	58.5	350
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 = \text{CO} + 2 \text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_4$	700	53.0	150
$\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot\text{CHO} = \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6 + (\text{CH}_4 \text{ 等})$	800	54.0	150

二 分 子 反 應

二種の物質 A, B の最初の濃度を A 及び B とすれば、 t 時間後に於て濃度は $A-X$, $B-X$ になるから反應速度は次の様に表はされる。

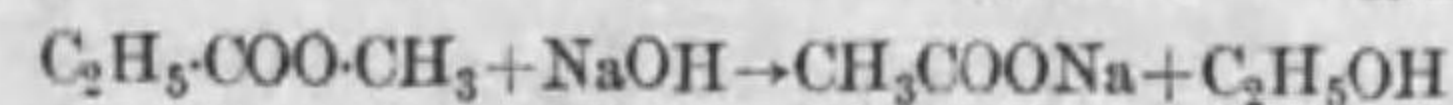
$$\frac{dX}{dt} = K(A-X)(B-X) \dots\dots\dots(4)$$

次に二つの場合に分けて考へる。

a) A と B が當量或は略當量に存在する時 $A=B$ とすれば $\frac{dX}{dt} = K(A-X)^2$ であり、之を積分し積分恒数を定めるため $t=0$ の時 $X=0$ なる条件を入れれば次の如くなる。

$$K = \frac{1}{t} \frac{X}{(A-X)A} \dots\dots\dots(5)$$

次の如き醋酸エチルが稀苛性曹達によりて鹼化せらるゝ場合を例にとる。



反應中の NaOH の量は滴定によりて測定する。

時間 (分)	存在せる NaOH(cc) (A-X)	變化せる平均 NaOH(cc) X	$\frac{1}{t} \frac{X}{(A-X)A}$
0.0	25.00	0.00	—
3.6	21.10	3.90	0.00215
7.5	18.25	6.75	0.00207
16.6	13.84	11.16	0.00205
29.7	10.45	14.55	0.00200
54.0	7.10	17.90	0.00204
95.5	4.60	20.40	0.00212
∞	0.48	24.52	—

平均 0.00207

b) 二つの作用する物質が當量ならざる時は(4)を直接積分し次を得る。

$$K = \frac{2.3026}{A-B} \frac{1}{t} \text{Log} \frac{(A-X)B}{(B-X)A} \dots\dots\dots(6)$$

此の式を用ひ上例より恒数 K を計算すれば 0.00200 なる値を得る。

前例にて厳密に言へば鹼化の作用を爲すものは苛性曹達では無く OH⁻ イオンであるから、此濃度を B に入れなくてはならないが、充分よく解離した苛性曹達の場合には其濃度を OH⁻ の濃度と見做す事が出来る。

分子運動論より見たる二分子反應

二分子間の反應は互に衝突する事に依つて起る。今 1cc 中に A 分子 n_1 個、B 分子 n_2 個あるとすると衝突回数は毎秒毎 cc 當り、

$$Z_0 = 2n_1n_2 \left(\frac{f_1+f_2}{2} \right)^2 \sqrt{2\pi RT(M_1+M_2)/M_1M_2} \dots(7)$$

f_1 及 f_2 は夫々 A, B 分子の半径, R は瓦斯恒数, T は絶対温度, M_1, M_2 は衝突する分子の g 分子数である。Z₀ は 0°C, 760 mm で約 10¹⁰ の程度の数である。

然し乍ら總ての衝突の際反應が起るものではないのである。そのことは氣體の種類に依つて衝突回数に大差なきに拘らず反應速度に著しい差のあることでも判るし、又温度の影響を見ても衝突回数は \sqrt{T} に比例するのに反應

速度は温度 10° の昇りにつき 2 倍 3 倍或はもつと急に増大することでも判る。

Arrhenius は此温度の大きい影響を研究して反應速度 k と温度 T (絶対温度) の關係が

$$\text{Ln } k = -E/RT + C \dots\dots\dots(8)$$

で表はされるとの説を出した。E は或一定の E なる値よりも大きいエネルギーを有する分子のみが反應に與るとし E を活性化熱と言ふ。2 分子反應の場合には、E_a 及び E_b なる運動エネルギーを有する 2 つの分子が衝突し E_a + E_b > E ならば反應が生ずるのである。

斯様な反應を起すに有效なる一組の分子の衝突の回数は次式で與へられる。

$$Z_a = 2n_1n_2 \left(\frac{f_1+f_2}{2} \right)^2 \sqrt{2\pi RT(M_1+M_2)/M_1M_2} e^{-E/RT} \dots\dots\dots(9)$$

$$\text{又は } \frac{Z_a}{N} = C_1C_2 \left[2N \left(\frac{f_1+f_2}{2} \right)^2 \sqrt{2\pi RT(M_1+M_2)/M_1M_2} e^{-E/RT} \right] \dots(10)$$

N は Avogadro の數, C₁ 及 C₂ は cc 當りの g 分子数で表はした濃度, $\frac{Z_a}{N}$ は効果ある毎秒衝突の全數を g 分子数で表はした數である。

(10) 式の括弧内の數は一實驗中は一定である。故に之を恒数として K と置けば(4)式が得られる。一定時間後には (C₁-X), (C₂-X) に濃度下る。

これに依りて温度の上昇が化學反應の速度を著しく促進する理由を知り得る。即ち各分子の運動のエネルギーが大きくなるから、化學變化に有效なる衝突 (E より大きいエネルギーの場合) の回数が急に増加する爲である。

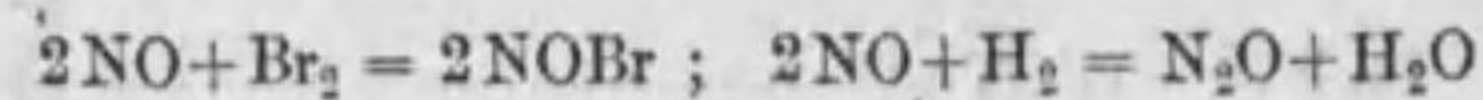
$$\text{衝突効率} = \frac{\text{活性分子衝突數}}{\text{衝突全數}} = \frac{\text{實驗で得た變化量}}{\text{衝突全數}} = \frac{U}{Z} = e^{-E/RT} = 10^{-E/4.6T}$$

この式の正しい事は HI の分解の例で證明し得た。E は 44 Kcal とすれば實驗値が計算とよく合ふ。その結果は次表の通りである。但し Z₀ は(7)式に依る衝突全數であり、U は實驗で得た變化量である。

T°	$\frac{Z_0}{N}$ mol/l.sec	變化量 K, 單位 g 分子/l 秒	衝突効率 (U/Z ₀)	e ^{-E/RT}
556	1.1·10 ¹¹	3.5·10 ⁻⁷	3.10 ⁻¹⁸	6.10 ⁻¹⁸
666	1.2·10 ¹¹	2.2·10 ⁻⁴	2.10 ⁻¹⁵	5.10 ⁻¹⁵
781	1.3·10 ¹¹	3.9·10 ⁻²	3.10 ⁻¹³	5.10 ⁻¹³

三 分 子 反 應

例へば次の諸反応がある。



氣體系に於て餘り壓が低くない時は3分子の同時衝突は屢々起る。この3分子衝突の回数は大氣壓の下に於て、2分子衝突の回数の1/1000位である。

3分子以上の反応は殆ど知られて居ない。また實際起りさうもないことである。

連 鎖 反 應

或反應でエネルギーに富んだ刺戟状態の分子、基、又は原子が先づ出来ると、この反應性に富むものが更に又反應する事がある。そのとき再び反應し易い物質を生ずると、此度の生成物も亦反應する。こゝういふ事が繰返され次々に反應が連續する種類の反應を連鎖反應といふ。鹽素と水素との光化學反應は好例で、他にも光化學反應に例が多いし、燃料ガス、水素、一酸化炭素、炭化水素等の燃焼にも見られる。

例へば鹽素と水素との混合ガスに適當波長の光を照射すると、鹽素が光のエネルギーを吸収して原子に解離する。



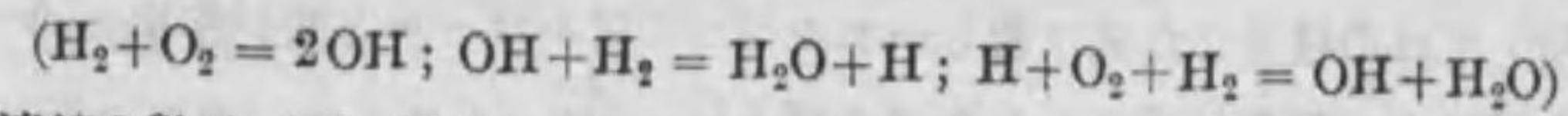
このCl原子は反應性が大きく、水素分子に作用して水素原子を出す。



この水素原子も亦反應性が大きく次の反應を起す



このCl, Hが繰返へし上述の反應を行ふから、僅の光を吸収しても多數のHClが生ずる(尤も此説明に多少の異論もある)。然しH, Clが互に化合してHClになつたり、或はCl₂, H₂に化合すれば、有力なH, Clの原子が消滅するから、その原子の與へる連鎖は切斷せられる。以上は光に依つて反應性の強いものが出来、連鎖反應の生じた例であるが、他の原因で反應性の強い分子、原子或は基の生ずるに依り連鎖反應の起ることもある。酸素水素混合ガスの爆發に於てはOH基とH原子が連鎖の役を爲すと云ふ。



連鎖の数は100, 1000, それ以上にも及ぶ事がある。H₂+Cl₂の光化學反應のときの如きは1光子の吸収で出来た1對のCl原子から10⁵程度のHCl分子が出来るのであるから、連鎖も随分長い。

かくの如く反應を喚起する物質の極僅な存在に依つて非常に多くの生成物の量になるのであるから、此反應を起す分子が破壊せられれば反應速度は遅くなる。而してこの肝要な分子の量が極めて少いから、僅かな不純物の存在で影響せられたり、或は物理的の條件で相當大きい影響を受けることがある。

不 完 全 反 應

これ迄に記述したものは化學反應が一方のみに進行し、且反應が殆ど完全に行はれるものに関してゐた。然し總ての均質系の反應は可逆のもので、今迄の例は平衡點が著しく一方に偏した場合である。然し測定し得る程度の速度で進行する可逆反應の場合に於てはその速度方程式は複雑となる。

a) 反應が一次にて可逆反應に於ける正逆二つの速度恒数をk及びk', 始めの濃度をA, 而してt時間後の變化した濃度をXとすれば純粋なAを使用した時、反應速度は次の様になる。

$$dX/dt = k(A-X) - k'X \dots\dots\dots(11)$$

今k/k'=Kと置いて積分すれば次の様な式が得られる。

$$\frac{1}{t} \text{Ln} \frac{KA}{K(A-X) - X} = k+k'$$

若しX₀を平衡に於ける反應生成物の量とする時はk(A-X₀)=k'X₀従つてK=X₀/(A-X₀); 故に

$$\frac{1}{t} \text{Ln} \frac{X_0}{X-X_0} = k+k' \dots\dots\dots(12)$$

b) 二分子反應にして當初A及びBが當量にあるときは速度は次の式によりて表される。

$$dX/dt = k(A-X)^2 - k'X^2 \dots\dots\dots(13)$$

エチルアルコール及び醋酸よりエステル生成の二分子反應に就ての平衡恒数はBerthelot及びGillesによつて測定され殆ど温度に關せずk/k'=K=4なる價を得た。

斯して此の積分した式は若し一モルづつアルコールと酸が作用し $A=1$ なる時は次の簡単な式として表はされる。

$$\frac{4}{3}(k-k') = \frac{1}{t} \text{Ln} \frac{2-X}{2-3X}$$

一般に適用し得る公式例へば當量でない A, B が反応する時の式は可成り複雑である。

不均質系に於ける反応速度

例へば物體が溶解する時の様に不均質系の反応では界面に於ける反応の速さに依つて模様が變る。若し界面に於ける化學反応の速度が充分速な時は全體の反応速度は其界面へ反応すべき物質が擴散して來たり、或は反應で生じた物質が其界面より擴散し去る其擴散の速さに依り左右せられる、之に反し擴散の速度は充分速であるが界面に於ける反應が比較的遅い時は全體の反應速度は此界面に於ける反應速度に支配される。此方の場合は比較的少い。

今固體が液に溶解する時の速度を例にとれば、其の固體の表面は常に飽和して其濃度 S である、それに對し液中の濃度を X とし界面に於ける擴散層の厚さを δ とすると濃度の傾斜は $\frac{S-X}{\delta}$ で

$$\text{溶解速度} = DA \frac{S-X}{\delta} \dots\dots\dots(14)$$

但し A は界面の廣さ、 D は擴散速度恒數。

斯の如き種類の反應に於てはよく攪拌して δ を小さくし擴散を助け温度を高くして D を大きくする程反應速度大である。

反應速度の變化

反應速度は既に述べた物質の性質、濃度及び温度の外に壓(氣體の場合)、溶媒の性質、光(光化學に於て)及び觸媒に影響されるものである。又氣體反應の際には容器壁の性質も影響を與へる。

壓は氣體の分子反應の際にのみ速度を變ずる如き影響を與へる。一分子反應に於ては(3)式より明かなる如く壓が n 倍になる時は A も X も共に n 倍になり K の値は變らない、二分子反應に對しては(5)式より壓が n 倍になる時は K も亦 n 倍になる。而して三分子反應の時に於ては壓の二乗に比例

して速度を増す。

溶媒の反應速度に對する著しい影響に就てはメンシユトキン氏が $(C_2H_5)_3N + C_2H_5I = (C_2H_5)_4NI$ なる反應に就て詳細な研究を試みた。即ちエチルアミン及び沃化エチルを種々の溶媒に溶かし密封管中で一定時間 $100^\circ C$ に熱した後生成物の量より反應速度を測定したものである。次の表は $100^\circ C$ に於ける種々の溶媒に對する反應恒數 K を表す。

ヘキサン	0.00018	クロール・ベンゾール	0.0231
ヘプタン	0.00024	アセトン	0.0608
ベンゾール	0.00584	メチル・アルコール	0.0516
キシロール	0.00287	エチル・アルコール	0.0366
エチル・エーテル	0.00076	アリル・アルコール	0.0433
エチル・アセテート	0.0223	ペンシル・アルコール	0.133

シアン酸アンモニアより尿素への轉位を見ると同容の純粹の水に於ける場合より 10% アセトンを含む水の時の方が五割速である。

反應速度に非常に影響を及ぼすものに觸媒作用がある。

觸媒作用とは化學反應に於て活性化エネルギーを引下げ、又は反應速度を増し、然も自身は何等變化を示さぬ第三物質の介在する現象作用を言ひ、かゝる物質を觸媒と言ふ。之に就いては次章に詳説されるので此處には省略する。

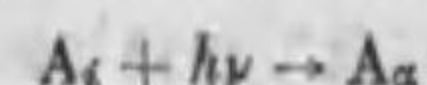
光化學反應

光の作用の下に起る反應を光化學反應と言ふ。この反應のエネルギーは専らグロタス、ドレパー (Grotthus-Draper) の定律に示される様に、反應物質の吸収する光に依り供給されるものである。

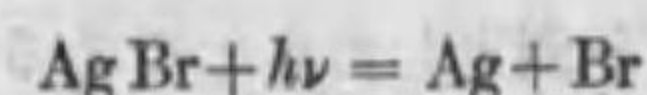
光化學反應を二大別すると、光のエネルギーを得て遊離エネルギー小なる原系より遊離エネルギー大なる生成系に移る光化學仕事蓄積反應と、一度遊離エネルギー大なる活性状態に移り、それから原系よりも遊離エネルギー小なる生成系に落ちる光化學接觸反應がある。後者は暗所でも起り得るが光の作用を得て接觸的に進行する。

アインシュタインの光化學當量の法則 此等兩反應の孰れにしても最初の過程は、反應を起す物質の 1 分子が 1 光量子 ($h\nu$ なるエネルギーを有す) を

吸収して低位の量子状態 i より高位の量子状態 a に移る、といふのがアインシュタインの光化学當量の法則であつて次の様に表はされる。



例へば臭化銀の光分解は



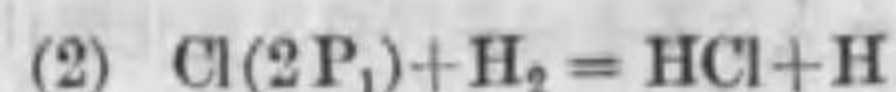
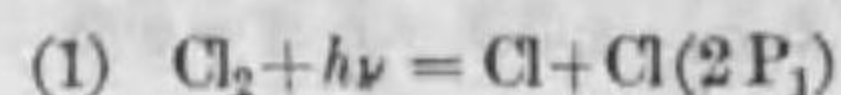
であるが、これは 4600 \AA より短波長の光量子を吸収して起る。

又 1 cal の放射線を吸収して變化する最初の生成物質(初期生成物)の g 分子数を p とすれば

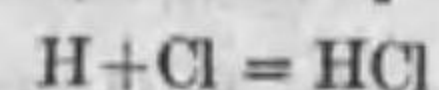
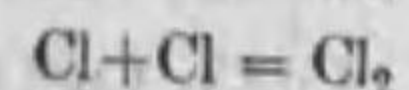
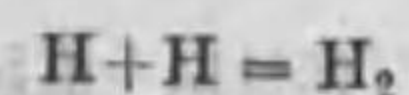
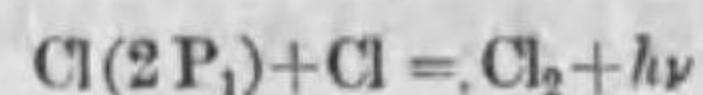
$$p = \frac{1}{h\nu} = \frac{4.186 \times 10^7}{Nh\nu} = \frac{\lambda}{28450} \text{ g 分子/cal}$$

此處に N はアボガドロの數であり、 λ は波長を μ 單位で表はしたものである。この式から判る通り振動數充分大であつて分子を充分高位の量子状態 a に移し得るものであれば長波長の光の方が同じカロリー當りの變化する分子數が多い。實際に於て 1 cal の吸収で φ 分子だけ變化したとすれば、 $\varphi/P = \gamma$ を光化学效率 (Güteverhältnis) と云ふ、理論的には γ は 1 になる筈である。又同じ事を別の言葉で言へば、 x 箇の光量子を吸収して實際には y 箇だけの分子が反應を起したとすると $r = y/x$ となる。實際には最終生成物は初期生成物と異なる場合もあり、其他の理由もあつて、光化学變化の中には γ が 1 より小さい場合も、又ずつと大きい場合もある。

連鎖反應 光化学反應は多くアインシュタインの法則の當嵌る初期反應にとどまらず初期反應生成物が更に化学反應を起し一般に非常に複雑になりこの法則が當嵌らぬ様な外見を呈する。これはそして前に述べた光化学接觸反應に多い。この最も著しい例は光の作用の下に鹽素と水素とが化合する現象でこれは次の 3 の反應が相次いで起る。(34 頁参照)。



最初 1 箇の光量子の吸収により $\text{Cl}(2P_1)$ が出來ると (2) と (3) の反應が連鎖的に起つて數百萬箇の HCl が出來て、 r は 10^6 にも及ぶ。而してこの連鎖反應は次の何れか 1 つの反應が起ると中絶せられる。



光化学反應と溫度 光化学反應の溫度係數は大抵の場合 1 より大である、即ち溫度上昇と共に反應速度は大となるが、普通の化学反應の 2~3 に比しては著しく小であつて 1~1.4 といふ程度である。

これは光の吸収によるエネルギーの供給が熱による供給に比して甚だ大きいからである。例へば氣體分子の平均運動のエネルギーが波長 4000 \AA の光量子 1 箇を吸収したのと同量の値を得るためには實に氣體を $30,000^\circ\text{C}$ に熱して初めて得られる。

長波長の光量子はエネルギーが少いから多少溫度による影響が大になると思はれるが果してボドアの鹽素爆鳴氣反應の溫度係數は次表の如く赤の方に行くに従つて大となる。

波 長	溫度係數
5500~5300 \AA	1.50
4900~4700	1.31
4600~4400	1.21
4000~3500	1.17

これによつて見ると赤外線又は熱線の光量子によつては溫度係數が通常の熱化学反應の場合の様に 2 になるのではあるまいかとも考へられるが、現在に於ては熱化学反應に於て放射線の供給するエネルギーは特殊の場合の外問題にならず普通分子の衝突によると考へるのを至當とする。

4. 觸 媒 反 應 表

(通し番號第 [49] 節)

反 應	I 酸 化	觸 媒
$\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$		NO
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$		Pt, V_2O_5 , AgVO_3 , CuO , Fe_2O_3 , Cr_2O_7 , $\text{CuO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$, CeO_2
$\text{H}_2\text{S} + \text{O} \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$		活性炭, Fe_2O_3 , MnO_2

$2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	活性炭+痕跡のアンモニア
$2\text{HCl} + \text{O} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_2\text{Cl}_2, \text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{MnCl}_2$
$\text{P}_4 + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{P}_2\text{O}_5 + 10\text{H}_2$	$\text{Cu}, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{ポーキサイト}, \text{活性炭}$
$\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	} $\text{Pt}, \text{Pt} + \text{Rd}, \text{Pt} + \text{Pd}, \text{Pt} + \text{Ir},$
$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	
	$\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{BeO}_2,$
	Fe (又は Co, Ni 又は之等金屬の酸化
	物) + $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{ThO}_2$ + 稀有金屬酸化物,
	マンガン酸鹽, クロム酸鹽, Fe 網
$\text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{SH}_2$	Fe_2O_3 又は Cr_2O_3 + 他金屬酸化物
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	$\text{Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3 (950^\circ), \text{Ni}$ (又は NiO) + MgO
	(又は CaO)
$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 = 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	$\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ 又は其酸化物, $\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ag},$
	$\text{Cu}, \text{V}_2\text{O}_5$
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$	Ni (又は Co, Pt) 網, Ni (又は NiO) +
	$\text{MgO}, \text{Ni} + \text{CeO}_2$ (又は ThO_2), Fe (又
	は Co, Ni) + 難還元性金屬酸化物, Fe
	(又は Co, Ni) + Cr (又は V , アルカ
	リ), Fe-Cr 合金, コークス
$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	CaO , 耐火物を擔物とせる Ni 又は $\text{Cu},$
	Co 又は Fe (其儘又は促進劑を有す)
飽和脂肪族炭化水素 \rightarrow 脂肪酸	(1) 氣相。 $\text{Cu}, \text{V}_2\text{O}_5, \text{NO}$, 燐酸鹽, 硼酸
	鹽
	(2) 液相。 $\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$ 等のステ
	アリン酸鹽, オレイン酸鹽, リノレン
	酸鹽, 樹脂酸鹽, 硼酸鹽及び燐酸鹽
	(何れも少量の H_2O の存在必要)
	$\text{NiO} + \text{CuO} + \text{Mn}$ 鹽; Cu -鹽類, グラウ
	パー鹽, 輕石, アスベスト

$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$	} (1) 氣相。 $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{MoO}_3, \text{ThO}_2, \text{ZnO} +$ Cr_2O_3
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3$	
$\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	
ベンゾール \rightarrow 林檎酸	(2) 液相。 Hg 及び Hg -化合物 (比較的
トルオール \rightarrow ベンズアルデヒド又は安息香酸	低温), MoO_3 (比較的高温)
	B 及び V の珪酸鹽, $\text{V}_2\text{O}_5 (400 \sim 450^\circ)$
	(1) 氣相。 $\text{V}_2\text{O}_5 (300^\circ), \text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3,$
	H_3PO_4 + 輕石, Cu 及び U のモリブ
	デン酸鹽 (400°), Bi 及び Zn のヴァナ
	チン酸鹽 (400°), $\text{MoO}_3, \text{UO}_2, \text{CuO} (400^\circ)$
	(2) 液相。 MnO_2 , 過マンガン酸鹽
ナフタリン \rightarrow 無水フタル酸	(1) 氣相。 $\text{V}_2\text{O}_5, \text{MoO}_3, \text{TiO}_2 (300 \sim$
	$400^\circ)$
	(2) 液相。 $\text{Hg} + \text{H}_2\text{SO}_4,$
アンスラセン \rightarrow アンスラキノン	$\text{V}_2\text{O}_5, \text{MoO}_3, \text{UO}_2, \text{CuO} (400^\circ)$
アンスラセン \rightarrow オキシ誘導體	硼酸, 硼酸 + HgO , Hg + 發煙硫酸,
	$\text{CeO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$
アセナフテン \rightarrow アセナフテンキノン	$\text{V}_2\text{O}_5 (400^\circ)$
フェナンスレン \rightarrow フェナンスレンキノン	$\text{V}_2\text{O}_5 (400^\circ)$
表面燃焼	耐火酸化物
脂肪族炭化水素 + $\text{O}_2 \rightarrow$ セラック様人	オレイン酸マンガン
$\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	[造樹脂] (1) 常温。 60% MnO_2 + 40% CuO
	(Hopkalit I), 50% MnO_2 + 30% CuO +
	15% Co_2O_3 + 5% Ag_2O (Hopkalit II)
	(2) 高温。 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_5, \text{CuO}$
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Co}_2\text{O}_3, \text{NiO}_2$ 又は之等の混
	合物 (凡て 500° , 壓力を加へると効果
	大), Co_2O_3 (又は Fe_2O_3) + Al_2O_3 +
	KOH
$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCHO}$	$\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Pt}, \text{Ag}, \text{Ru}$ 又は Pt + アスベ
	スト, $\text{Pt} + \text{Ag} (1:10,000, 420^\circ, \text{收量}$
	96%), $\text{ThO}_2 + \text{Cu}, \text{Cu} + \text{Ag}, \text{V}_2\text{O}_5$

$C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO$	Ag 網 (500°, 收量 90~93%), Ru 及び其化合物, V_2O_5 , UO_2 , MnO_3
$C_3H_7OH \rightarrow C_2H_5CHO$	Cu, Cu + 水蒸氣
$C_2H_5OH \rightarrow CH_3CO_2H$	黒炭, 褐炭, 泥炭, Ag
$C_2H_5OH \rightarrow CH_3COCH_3$	ZnO , MnO , Al_2O_3 , Cr_2O_3
脂肪族アルデヒド \rightarrow 脂肪酸	アルデヒドに相當する脂肪酸の Mn, Fe, Ni 鹽類
$CH_3CHO \rightarrow CH_3CO_2H$	(1) 氣相。Ag, V_2O_5 , UO_2 (2) 液相。 V_2O_5 , 醋酸 Ni 及び Mn, 蟻酸 Mn, 醋酸 Mn (凡て 70~80°, 加壓)
植物油の乾燥	Pb, Co, Mn, Ce 等の石鹼
アニリン + $NaClO_3 \rightarrow$ アニリン黒	V_2O_5 , CuS
ジメチルアニリン \rightarrow メチルグアイオレット	鹽化銅

II 水素添加

反 應	觸 媒
$C_2H_2 \rightarrow C_2H_4$	Ni + 輕石 (反應ガスを N_2 で薄める, 120~150°, 收量 100%)
$C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$	Ni (150°, 10% C_2H_4 を混する, 200°, 30 氣壓ならば C_2H_6 の收量 100%)
ベンゾール \rightarrow シクロヘキサン	Ni (160~190°)
ナフタリン \rightarrow テトラリン	Ni, Ni + Cu, Ni + Co (凡て 140~160°, 20~40 氣壓), アルカリ金屬
テトラリン \rightarrow デカリン	Ni, Fe, NiO + CuO (又は MnO), Pd, Pt
アンスラセン \rightarrow オクスラセン	Ni
フェナンスレン \rightarrow オクタンスレン	Ni
$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	Ni, NiC
$2CO + 4H_2 \rightarrow 2CH_4 + O_2$	Ni, Co, Fe
$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	Ni, Co, Fe, Ni + Al_2O_3 , Mo, W
$CO + H_2 \xrightarrow{\text{加壓}} CH_3OH$ $CO_2 + H_2 \xrightarrow{\text{加壓}}$	$ZnO + Cr_2O_3$, $MnO + Cr_2O_3$, $KCuO +$

$CO + H_2 \xrightarrow{\text{加壓}} CH_3OH$, 其他のアルコール, 飽和及び不飽和炭化水素等の混合物	Cr_2O_3 (又は ZnO , MnO), $ZnO + CrO_3 + Mn_2O_3$ アルカリを加へた第 8 族金屬, Ce, Cr, Mn, Mo, Ti, Zn 等の酸化物又は其混合物, Ni, Ag, Cu, Fe; Rb 又は Cs を加へた Fe, Fe 屬金屬の炭化物
$CO + 2H_2 \xrightarrow{\text{常壓}} \text{飽和炭化水素}$	Ni, Fe + Cu, Co + Cu, Co + ZnO , Ce + Cr, $ZnO + Cr_2O_3$, 少量のアルカリを加へた Fe 又は Co
$CO + H_2 \xrightarrow{\text{常壓}} \text{オレフィン系炭化水素}$	Co_2O_3 , CuO, MnO_2 , 少量のアルカリを加へた Fe, Ni + Zn
$CO + H_2 \xrightarrow{\text{加壓}} \text{各種炭化水素の混合物}$	Fe 酸化物 + アルカリ + W
$CO + H_2 \xrightarrow{\text{加壓}} \text{高級アルコール}$	少量のアルカリを加へた ZnO , MnO , Cr_2O_3 , CuO 及び其混合物
$CH_3CHO \rightarrow C_2H_5OH$	Ni + 輕石 (反應ガスに少量の O_2 を加へる, 150~160°), Cu (200°), Cu + アルカリ
クロトンアルデヒド \rightarrow ブチルアルデヒド	Cu + 水硝子, Ni (水蒸氣の存在に於て)
クロトンアルデヒド \rightarrow ブチルアルコール	Cu, Ni (水蒸氣の存在に於て), Cu + Ni
アルデヒド (又は ケトン) \rightarrow アルコール	Cu, Ni, Cu + 炭酸アルカリ; ZnO , MnO , CuO, MgO 等と Cr_2O_3 の混合物
$2CH_3CHO + 2H_2 \rightarrow (C_2H_5)_2O + H_2O$	Ni
エステル + $H_2 \rightarrow$ アルコール	Ni
脂肪酸エステル + $H_2 \xrightarrow{\text{加壓}} \text{脂肪族アルコール}$	クロム酸銅
安息香酸又はフタル酸 \rightarrow ベンズアルデヒド	Fe + Ce (又は Co, 其他)
石炭酸 \rightarrow シクロヘキサノール	Ni, Ni + Cu
$CS_2 + 2H_2 \rightarrow C + 2H_2S$	Ni, Fe, Co

有機硫黄化合物の水素添加	Mo, Co, W, Fe 等の硫化物 + Cr ₂ O ₃ 又は MoO ₃ , CoO, Cr ₂ O ₃ ; ZnO + Cr ₂ O ₃
油脂の水素添加	Ni, Pd, Ni + 軽石 (又は珪藻土, 活性炭), Ni + Al ₂ O ₃ , 脂肪酸の Ni 鹽
脂肪酸 ^(加壓) → 脂肪族アルコール	クロム酸銅
ニトロベンゼン → アニリン	(1) 氣相。Ni (250~300°, 收量 95~98%), Cu (200~220°), Fe, Co, Ag, Cd, Sn, Au, Pt, Pd; Ag (又は Au, Fe, Zn) + Cr ₂ O ₃ (又は MnO ₂) (2) 液相。Ni 又は Cu + 1% アルカリ (15 氣壓, 主生成物はアゾキシベンゼン, アゾベンゼン及びヒドラゾベンゼン)
石炭液化	MoO ₃ , Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CoO, WO ₃ 又は之等の混合物, Mo, W 等の硫化物, Fe, Co, Ni 等の炭化物, ヒドロアンストラセン

III 脱 水

反 應	觸 媒
C ₂ H ₅ OH → C ₂ H ₄	Al ₂ O ₃ (380~400°), ThO ₂ (又は WO ₃ , 350~400°), SiO ₂ , 酸性白土 (300~350°)
アルコール → オレフィン	Al ₂ O ₃ , ThO ₂ , SiO ₂ , WO ₃ , 燐酸, 硫酸, 珪酸等の Al 鹽, 無水鹽化物, 酸性白土
ブチレングリコール → ブタジエン	カオリン, 無水燐酸
HCONH ₂ → HCN	Fe, Mn, Ni, Al, Cu, ThO ₂ , Al ₂ O ₃ , ZnO
CO + NH ₃ → HCN + H ₂ O	Ca, Ti, Ce 等の酸化物又は其混合物, Al, Th, Ti, Zn 等の酸化物 (炭化物又は珪化物を摺體とす), Al ₂ O ₃ + ThO ₂ , Fe ₂ O ₃ + Na ₂ O, 活性炭
2CH ₃ OH → CH ₃ OCH ₃	Al ₂ O ₃
2C ₂ H ₅ OH → C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , 芳香族スルホン酸,

	酸性白土
カーボン酸 + アルコール → エステル	H ₂ SO ₄ , HCl, スルホン酸, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , 活性炭, TiO ₂ + ThO ₂
テルペン油 + 無水醋酸 → 醋酸イソボルニル	燐酸
セルローズ → アセチルセルローズ	H ₂ SO ₄ , スルホン酸
2CH ₃ CO ₂ H → CH ₃ COCH ₃ + CO ₂ + H ₂ O	Al ₂ O ₃ , ThO ₂ , UO ₂ , MnO; CaO + MgO, CaO (又は BaO) 又は其醋酸鹽, Zn 末 (250~280°), Cu (390~410°), ZnO (400°)
2CH ₃ CO ₂ H → (CH ₃ CO) ₂ O + H ₂ O	燐酸のアルカリ又はアルカリ土金屬鹽 (600~800°), 有機酸のアルカリ金屬鹽
2CH ₃ CO ₂ Na → (CH ₃ CO) ₂ O	鹽化硫黄と Sb, Sn, Fe 等の鹽化物との混合物
低級アルコール → 高級アルコール	アルカリ又はアルカリ土金屬のアルコールート又は酸化物
アルコール + NH ₃ → アミン	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , ThO ₂ , WO ₃ ; H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ 及び珪酸の Al 鹽, 無水鹽化物

IV 水和 加水分解 アルコール分解

反 應	觸 媒
C ₂ H ₂ → CH ₃ CHO	HgO + 稀硫酸 (65~80°), ZnO + Cr ₂ O ₃ 又は MoO ₃ , Fe ₂ O ₃ , MgO; アルカリ及びアルカリ土金屬酸化物
C ₂ H ₄ → C ₂ H ₅ OH	H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ ; Ag ₂ SO ₄ + H ₂ SO ₄ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , ThO ₂ , 珪酸鹽, 燐酸鹽, 硫酸鹽, ZnCl ₂ , CaCl ₂
エステル → 酸 + アルコール	アルカリ及びアルカリ土金屬の水酸化物, HCl, HBr, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , スルホン酸

脂肪→脂肪酸+グリセリン	H ₂ SO ₄ , スルホン酸, アルカリ及びアルカリ土金属の水酸化物, CaO+ZnO
澱粉→葡萄糖	HCl, H ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₃
纖維素→葡萄糖	40~42% HCl(30°), 5% H ₂ SO ₄ (加壓)
ハロゲン化アルキル→アルコール	NaOH, KOH, CaO, MgO, BaO, Al ₂ O ₃
C ₆ H ₅ CCl ₃ +2H ₂ O→C ₆ H ₅ CO ₂ H+3HCl	鐵粉, ZnCl ₂
エステル交換反應	HCl, H ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₃ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , アルカリ金属其他のアルコラート

V 脱水素

反 應	觸 媒
アルコール→アルデヒド	Cu, UO ₂ , MoO ₃ , ZnO, MgO, Al ₂ O ₃ , Cu+炭酸アルカリ
イソプロピルアルコール→アセトン	Ag, Cu+Zn, ZnS, CdS, Zn ₃ P ₂ , Cu+炭酸アルカリ
ボルネオール } イソボルネオール } →樟腦	Cu, 活性炭, Ni 又は Cu+少量のアルカリ又はアルカリ土金属酸化物又は NaNO ₃
メタン又は其他の炭化水素→C+H ₂	熔融した Cu, Ag, Mg, Ni; 粉状の Ni, Cr, Cu; MgO 又は Al ₂ O ₃ を擔體とした Fe, Co, Ni, Cu; コークス

VI 分解

反 應	觸 媒
重油のクラッキング	Fe ₂ O ₃ , MoO ₃ , WO ₃ , Cr ₂ O ₃ , CoO, AlCl ₃ , MoS ₃ , CoS, 熔融した Sn 又は Bi
パラフィン→低級炭化水素	活性炭
フタル酸又は其無水物→安息香酸+CO ₂	CuSO ₄ , 水蒸氣の存在に於ける Na ₂ CO ₃ 又は CaCO ₃
フタル酸又は其無水物→ベンゾール+2CO ₂	水蒸氣の存在に於ける CdO+Al ₂ O ₃

CH ₃ CH(OCOCH ₃) ₂ →(CH ₃ CO) ₂ O+CH ₃ CHO	Zn, ZnCl ₂ , 擔體につけた強酸類
CHCl ₂ CHCl ₂ →CHCl:CCl ₂ +HCl	Ca(OH) ₂ , BaCl ₂ , CaCl ₂ , FeCl ₃ , NiCl ₂ , CoCl ₂

VII 附加反應 縮合 重合 ハロゲン化

反 應	觸 媒
CO+Cl ₂ →COCl ₂	活性炭
SO ₂ +Cl ₂ →SO ₂ Cl ₂	活性炭, 黒鉛
C ₂ H ₂ +2Cl ₂ →C ₂ H ₂ Cl ₄	SbCl ₅ , FeCl ₃ , Fe ₂ O ₃ , Fe+S ₂ Cl ₂
C ₂ H ₄ +HCl→C ₂ H ₅ Cl	BiCl ₃ +アスベスト, FeCl ₃ , AlCl ₃ , Cu ₂ Cl ₂ , ZnCl ₂ , CoCl ₂
H ₂ +Cl ₂ →HCl	活性炭
C ₆ H ₆ +Cl ₂ →C ₆ H ₅ Cl+HCl	Fe+FeCl ₃ , AlCl ₃
CH ₃ CO ₂ H+Cl ₂ →CH ₂ ClCO ₂ H+HCl	P, I, S, 又は之等の混合物
CH ₂ :CH ₂ +H ₂ SO ₄ →CH ₃ CH ₂ :O-SO ₃ H	Ag ₂ SO ₄ , Fe·NH ₄ (SO ₄) ₂ , CuSO ₄
アンスラキノンのスルホン化	Hg 及び其鹽類
C ₂ H ₂ +NH ₃ →CH ₃ CN+H ₂	ThO ₂ , ZrO ₂ , ポーキサイト, パーム チット, 褐鐵鑛 (350~380°) を用ひる と CH ₃ CN の他にピリヂン, ピロー ル等を生成する
C ₂ H ₂ +H ₂ S→チオフエン	Al ₂ O ₃ (425~450°), チオフエンの他にメ チルチオフエン, メルカプタン等を生 成する, Fe ₂ O ₃ (300~350°), FeS, CoS
C ₂ H ₂ →高級炭化水素	活性炭又はシリカゲル (640~650°), TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Cu, Fe, Ni
オレフィン (例へば C ₂ H ₄)→高級炭化水素	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , BF ₃ +少量の Ni (常温, 100 氣壓), AlCl ₃ , SnCl ₄ , SbCl ₃ , Cu ₂ Cl ₂ , HgCl ₂ , アルカリ土金属の酸化物, コ ークス
CO+NH ₃ →HCONH ₂	CaO, Fe ₂ O ₃ 又は Al ₂ O ₃ +粘土; Ce, Ti, Th, Zr 等の酸化物

$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$	Fe + Al ₂ O ₃ + アルカリ, Fe + Mo (又は W, Mn, Cr)
$CaC_2 + N_2 \rightleftharpoons CaCN_2 + C$	KOH, K ₂ CO ₃ , CaCl ₂ , CaCN ₂ , NaCl
$Na_2CO_3 + C + N_2 \rightarrow NaCN$	Fe
CH ₃ CHO → パラアルデヒド	稀硫酸 (低温)
CH ₃ CHO → メタアルデヒド	HCl, SO ₂ , 鹽酸ヒドラジン, 鹽酸尿素 (何れも低温)
CH ₃ CHO → アルドール	アルカリ, HCl, ZnCl ₂ (何れも低温)
$2CH_3CHO \rightarrow CH_3CO_2C_2H_5$	Al のアルコラート
HCHO + 石炭酸 → 人造樹脂	K ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃ , (NH ₄) ₂ CO ₃ , 硼砂, Na ₃ PO ₄ , 珪酸アルカリ, ヒドロキシルアミン, アミン類, ピリヂン
鹽化ベンゾイル + ベンゾール → ベンゾフェノン	AlCl ₃ , FeCl ₃
ベンゾール + CO → ベンズアルデヒド	Cu ₂ Cl ₂ 又は HCl の存在に於ける AlCl ₃
無水フタル酸 + ベンゾール → アントラキノン	AlCl ₃
不飽和化合物の重合	過酸化ベンゾイル
ブタジエン → 人造ゴム	過酸化ベンゾイル, Na

参考書

- Ullmann: Encyklopädie der technischen Chemie. 1932
 Chemiker-Kalender. 1936
 Perry: Chemical Engineer's Handbook. 1934
 Sabatier: La catalyse dans la chimie organique. 1920
 Rideal and Taylor: Catalysis in Theory and Practice. 1926
 Green: Industrial Catalysis. 1929
 Brückner: Katalytische Reaktion in der organisch-chemischen Industrie. 1929
 Ellis: Hydrogenation of Organic Substances. 1930
 Hilditch: Catalytic Processes in Applied Chemistry. 1929

5. 化學平衡及び化學熱力學

(通し番號第 [50] 節)

参考書

- M. Planck: Thermodynamik
 G. N. Lewis & M. Randall: Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances (1923)
 J. R. Partington: Chemical Thermodynamics
 片山正夫: 化學本論
 J. Eggert: Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung (1929)
 W. C. Lewis: A System of Physical Chemistry Vol II. Thermodynamics
 A-Eucken: Grundriss der physikalischen Chemie IV. Aufl. (1934)

(I) 化學平衡

温度, 壓力その他の外的條件を一定に保つた場合, 或一つの化學系に於て理論上最早何等の化學變化も起り得なくなつた場合を平衡に在ると稱する。

此處に理論上と特に断はつた所以は, 實際上或は見掛け上變化しなくなつても, それが眞の平衡でない事が往々にしてあるからである。例へば常温で暗所に置いた水素と酸素の當量混合氣體は, その儘では何時間放置しても變化しない。併し之は眞の平衡状態では無く, 之に白金黒の如き接觸劑等を作作用させれば直ちに爆發的に化合して殆ど全部が水となり, 觀察し得ぬ程度の微量の水素と酸素を残して眞の平衡状態に達する。従つて, 多くの化學反應は充分長時間を經過すれば平衡状態に達するのが普通であるが, 逆に長時間を經過したからと云つてその状態が平衡状態に達して居るとは必ずしも云へないのである。

見掛上反應が進行しなくなつたと云ふ事は, その反應系の正反應と逆反應の速度が等しくなつた事を意味する。然るに平衡状態と云ふものは後述する如く, 熱力學の立場から見て最も可能性の多い状態を意味するものである。反應速度の問題は熱力學とは別問題であるから, 理論上は化學變化の速度を云々して平衡状態を定義する事は出来ない。即温度, 壓力等の條件が與へら

れた場合、一つの反応系の取り得る平衡状態は唯一つであつて、反応を何れの側から開始するか、或は反応時間、接觸剤等の存在等に依て左右されないものでなければならない。

併し實際問題としてはやはり變化の停止した所を捉へて平衡状態の觀察を爲さざるを得ない。而して此場合平衡を亂さぬ様に反応系の壓、電導度、吸收スペクトル等の物理的性質を利用して觀察するのが賢明である。化學的方法で觀察を行ふ場合は、先づ平衡状態に在る系をその平衡状態が變化せぬ様にして觀察に便利な状態に持ち來さねばならない。例へば高温のものならば之を急冷して低温に持ち來し、低温に於ける反應速度の小さな事を利用して分析試料を採取する如き方法を取るのである。

(II) 化學平衡の種類

一つの物質があり、その如何なる部分を探るも物理的及化學的性質の同一なるとき、之を均質系と云ふ。例へば單一物質より成り部分的の不規則性を持たぬ氣體、液體、固體或は完全に混和せる氣體又は溶液の如きである。均質系に於て行はれる平衡を均質系平衡と云ふ。之に屬するものは氣體及び溶液中の反應に於ける平衡が主要なるものである。例へば H_2 , N_2 , NH_3 間の平衡、エステルの上化、電解質の電離など此種のものである。

均質系に非ざる系を不均質系と云ふ。これには單一物質であるが部分的に性質の異なる如き場合もあり、又各種物質内には夫々部分的の不規則性はないが、性質を異にする2種以上の物質が互に界面を以て境せられて混在する如き場合もある。而して同一物質内に於ける部分的不規則性は適當な方法で除き得るから主として問題になるのは後の場合である。此後の場合に於て此系の中で均質なる部分を夫々相と呼ぶ。而して此各相の間に平衡が成立する時は之を異相平衡と呼ぶ。單一物質より成るが部分的不規則のある爲に不均質なる如き系は平衡に達すれば必ず均質系となる。従つて不均質系平衡と異相平衡とは同意義に解して良い。

相の種類には氣相、液相、固相があるが、氣相は常に1種類しか存在しないのに反し、液相、固相は數種が共存出来る。不均質系平衡には水と水蒸氣の如く氣相—液相の間のもの、固態鹽化アンモニウムと HCl 及 NH_3 の蒸氣の如き氣相—固相、水とベンゾールの如き液相—液相、水と固態食鹽の如き液相—固相、單斜硫黃と斜方硫黃の如き固相—固相間の平衡、及び之等の

組合さつた一層複雑なもの等が可能である。

(III) 熱力學と平衡の條件

化學平衡を嚴密に論ずるには熱力學に依らねばならない。依て此處には熱力學的に見た平衡の條件と、それに關聯した熱力學的諸函數の性質の概略を述べる。

(a) 平衡の條件

先づ外界と全く熱の交渉の無い系、所謂斷熱系に於ける平衡の條件は、その系のエントロピー S が極大である事である。今これを説明する前に少しくエントロピーに就て説明する必要がある。

エントロピーとは次の如き意味の量である。或均質系が或状態に在る時、少しの状態變化でその内部エネルギー U が dU だけ増加し、同時に容積 V が dV だけ増加したとする。この時その系自身の温度が T 、壓力が P であるとすれば、この系のエントロピー S の増加 dS は

$$dS = \frac{dU + PdV}{T}$$

で定義せられる。従つてこの系の或状態 A に於けるエントロピー S_A を基準とすれば、他の状態 B に於けるエントロピー S_B は

$$S_B = S_A + \int_A^B \frac{dU + PdV}{T}$$

で示される。 U , P , V , T は系の状態が與へられれば定まる量であるから、 S も亦状態のみに依て定まる量であつて如何なる経路を経てその状態に達したかと云ふ事には無關係である。

そこで變化の可逆、不可逆とエントロピー變化との關係を調べて見る。或一つの系が周圍から熱量 Q を取り、それに依て内部エネルギーを dU だけ増加し且周圍に仕事 W を爲したとする。然らば熱力學第1法則に依りこの際の變化が可逆なるか不可逆なるかに關らず常に次の關係が成立する。

$$Q = dU + W \dots\dots\dots(7)$$

然るにこの時周圍に爲した仕事 W は、可逆變化ならばこの時の $P \cdot dV$ (P は系自身の壓力、 dV は容積増加) に等しいが、不可逆ならば $P \cdot dV$ より少ない。何となればこの系が膨脹して周圍に對して仕事を爲し得る爲には周圍の壓力 P' は系自身の壓力 P に等しいかそれより小であるを要する。 $P' = P$ の

時は膨脹は可逆で $P \cdot dV = W$ なる事は明かである。又 $P' < P$ ならば膨脹は不可逆で周圍に爲した仕事 $W (= P' \cdot dV)$ は $P \cdot dV$ より小さい。従つて一般に

$$W \leq P \cdot dV$$

又は前掲の諸式を参照して

$$Q = dU + W \leq dU + P \cdot dV = T \cdot dS$$

即ち

$$Q/T \leq dS \dots\dots\dots(5)$$

即ち一つの系が或變化をなした際に起るエントロピー變化 dS は、その變化の際にその系が吸収した熱量 Q を T で除したのより一般に大であつて、變化が可逆的な時にのみ等しくなる。これは熱力學第2法則を數量的に表したものに他ならない。

扱次に最初の斷熱系に於ける變化に戻る事にする。斷熱系では吸熱がないから $Q = 0$ である。従つて上式より

$$dS \geq 0$$

即ち斷熱系に於て自然に變化が起れば S は増大する一方で、 S は減少する事はない。従つて最早自然に變化する能力の無い場合、即ち平衡状態に於ては S は極大に達して居なければならない。即ち今此系の状態を僅かに變化せしめた時に起るエントロピーの變化を ΔS とすれば、平衡状態、即ち S が極大に達して居る時は(數學に於ける極大を與へる條件から)

$$\Delta S = 0 \dots\dots\dots(1)$$

でなければならない。

次に恒溫、恒容に於ける平衡に於ては後述する如く次式で定義された A なる量が極小でなければならない。

$$A = U - TS \dots\dots\dots(2)$$

但 U は系の内部エネルギー、 T は絶對溫度、 S はエントロピーである。此 A なる量を恒溫遊離エネルギーと呼ぶ。 A が極小なる事から次式が成立する。

$$\Delta A = 0 \dots\dots\dots(3)$$

最後に恒溫、恒壓に於ける平衡に於ては後述する如く次式で定義された F なる量が極小でなければならない。

$$F = U - TS + P \cdot V = H - TS \dots\dots\dots(4)$$

$$H = U + P \cdot V \dots\dots\dots(5)$$

但 P は此系の壓力、 V は容積である。此 F を恒溫、恒壓遊離エネルギー、 H を熱含量* (Heat Content) と呼ぶ。 F が極小なる爲には

$$\Delta F = 0 \dots\dots\dots(6)$$

でなければならない。

(3), (6) の關係は次の如くして證明せられる。今此系が外部より受取つた熱量を Q 、外部へ爲した仕事を W とすれば、前掲の (7) 式に依り系の内部エネルギーの増加 ΔU は

$$\Delta U = Q - W \dots\dots\dots(7)$$

然るに第2法則に依れば此時の系のエントロピーの増加 ΔS は、此時の吸熱 Q と次の關係にある。(前掲の (8) 参照)

$$T \cdot \Delta S \geq Q \dots\dots\dots(8)$$

但等式は此變化が可逆的な場合に、不等式は不可逆的な場合に成立する。(8) を (7) に代入すれば

$$\Delta U \leq T \cdot \Delta S - W \dots\dots\dots(9)$$

そこで恒溫、恒容に於ける變化を考へると、此時は外部に仕事をしないから $W = 0$ である。依て (9) は次の如くなる。

$$\Delta U - T \cdot \Delta S \leq 0$$

此式の左邊は (2) より明かな如く、 T が一定なる時の ΔA に等しい。

$$\therefore \Delta A = \Delta U - T \cdot \Delta S \leq 0 \dots\dots\dots(10)$$

次に恒溫、恒壓に於ける變化に於ては、周圍に對して爲す仕事は $P \cdot \Delta V$ である。依て (9) は次の如く表はされる。

$$\Delta U - T \cdot \Delta S + P \cdot \Delta V \leq 0$$

然るに此左邊は (4) より明かな如く、 T, P が一定なる場合の F の變化 ΔF に等しい。(4) 式に於ける P は此系自身の壓であり、今茲に周圍に對して爲される仕事を $P \cdot \Delta V$ とするときの P は周圍の壓である。然し周圍に對してな

* A, F, H 等の呼稱に就ては古來種類が甚だ多く一定して居ない。例へば A は遊離エネルギー、自由エネルギー、熱力學第1ポテンシャル、 F は熱力學ポテンシャル、熱力學第2ポテンシャル、 H はエンタルピー、Gibbs の熱函數等とも呼ばれる。

す膨脹の仕事が常に可逆的であると假定すれば、兩者の P は等しいと見て宜しい。依て

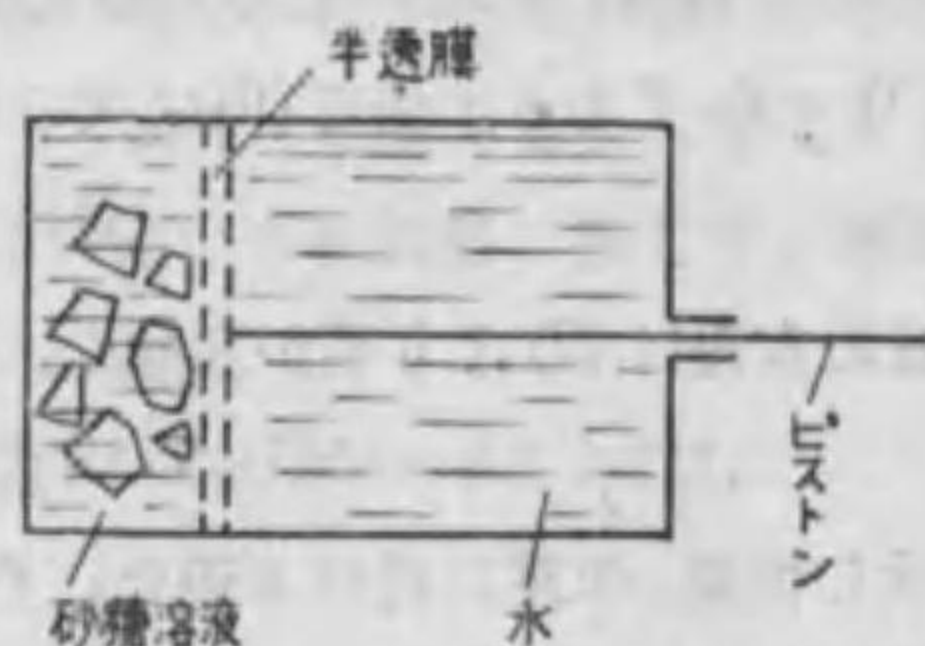
$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S + P \cdot \Delta V \leq 0 \dots\dots\dots(11)$$

(10) 及び (11) の關係から次の事が結論される。即ち A (恒溫, 恒容の場合) 或は F (恒溫, 恒壓の場合) なる量は、其系に自然に變化が起るとき減少する一方で増加する事はない。従つて最早自然に變化すると云ふ能力の無くなつた場合には A 又は F は極小、従つて ΔA 又は ΔF は零でなければならない。これは (3) 及び (6) に與へられた平衡の條件に他ならない。

(b) 遊離エネルギーと仕事, 化學親和力

次に A, F 等と利用し得べき仕事との關係を述べる。(9) に於ける外部に對して成す仕事 W は一般に 2 部分に分けて考へ得る。その一は化學變化の結果系の體積が膨脹し、その爲に必然的に周圍に對して爲さねばならぬ仕事である。これは體積變化を ΔV , 外壓を P とすれば $P \cdot \Delta V$ で表はされ、他の用途には有効に使用出来ないものである。他は周圍に對する仕事以外の事に有効に爲し得る仕事で、We で表はす事にする。例へば 1Atm の下で砂糖を水に溶解すれば生じた砂糖溶液はもとの砂糖と水の容積よりも若干容積が増加するから 1Atm の外壓に對して仕事を

した譯であるが吾々は之を他の目的に利用出来ない。これは無効仕事 $P \cdot \Delta V$ である。然るに右圖の如く砂糖を半透膜 (水を通過するが砂糖を通過せぬ膜) を隔てて水と接せしめれば、砂糖溶液は薄まらんとして水を吸ひ込み膜は漸次右に移



動する。依て此半透膜をピストンとして働かせれば吾々は砂糖が溶解する事に依り前記の $P \cdot \Delta V$ 以外に有効なる外仕事 We を得る。斯くの如く (9) 式の W は無効外仕事 $P \cdot \Delta V$ と有効外仕事 We の和を以て表はされる。即ち

$$W = P \cdot \Delta V + We \dots\dots\dots(12)$$

依て (9) は次の如く書改める事が出来る。

$$-(\Delta U - T \cdot \Delta S + P \cdot \Delta V) \geq We \dots\dots\dots(13)$$

恒溫, 恒容では $\Delta V = 0$ だから此式の左邊は (2) と比較すれば ΔA に等しい。

$$\therefore -\Delta F \geq We \text{ (恒溫, 恒壓)} \dots\dots\dots(14)$$

恒溫, 恒壓に於ては此式の左邊は (4) に依り $-\Delta F$ に等しい。

$$\therefore -\Delta F \geq We \text{ (恒溫, 恒熱)} \dots\dots\dots(15)$$

(14), (15) に於て等式は可逆變化の場合に、不等式は不可逆變化の場合に成立する。然らば吾々が化學變化に際して有効に利用し得る仕事 We は A の減少高 $-\Delta A$ (恒溫, 恒容の時) 或は F の減少高 $-\Delta F$ (恒溫, 恒壓の時) より大ではあり得ない。特に可逆變化の時のみ之と等しくなり得るのを見る。

平衡状態に於ては $-\Delta A$ 又は $-\Delta F$ は 0 であるから、平衡を維持しつつ變化せしめれば有効外仕事は得られない、例へば水とその飽和蒸氣は平衡にある。従つて水に蒸發潜熱を與へてその飽和蒸氣壓の下に水蒸氣に變じても有効外仕事は得られない。一寸考へるとこの時の膨脹の仕事は有効外仕事の様であるが、又實際使へない事はないが、これは前述の砂糖が溶ける時の膨脹と同じ意味のもので有効外仕事とは稱しないのである。又「平衡状態を維持しつつ變化せしめる」と云ふ意味に注意を要する。これは熱の加へ方や膨脹のさせ方を極めて徐々に行はせる事 (外界の溫度又は壓力と平衡を保ちつつ變化させる), 所謂可逆的とは意味がちがふ。二つの系 A, B が互に平衡状態にある時、平衡状態を亂さずに A 系を B 系に變ずる (又はその逆) 事を意味するのである。即この理由に依て、飽和溶液より溶質を晶出せしめる場合、沸點に於て液を蒸發する場合等は何れも遊離エネルギー變化は 0 で、従つて有効外仕事は得られないのである。

以上を要約すれば次の如くなる。即恒溫遊離エネルギー A 或は恒溫, 恒壓遊離エネルギー F は常に減少せんとする傾向を有し、その減少高が大きい程外部に對して爲し得べき有効仕事量大きい。斯る意味から或化學變化に際して現はれる A 又は F の減少高を、その變化に對する最大有効仕事又は化學親和力と呼ぶ。然らば平衡状態は親和力の 0 の時に他ならない。

(c) 遊離エネルギーに對する溫度, 壓力の影響

熱力學の計算結果に依れば A, F には實用上屢々使はれる次の如き關係式がある。これ等に於て例へば $(\partial F / \partial T)_P$ は壓力一定の下に F を溫度に就き微分した事を意味する。

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_T = -P \dots\dots\dots(16)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T = V \dots \dots \dots (17)$$

即ち A 及び F なる遊離エネルギーが温度の上昇で何程變ずるかの割合(温度係数)がエントロピーであり, 又恒温に於て壓を増加したときの F の増加の割合が丁度其系の容積となり, 又其系の壓は容積收縮に際する A の増加の割合になる。

(16), (17) を夫々 (2) 及 (4) に適用すれば次の關係を得る。

$$A = U + T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v \dots \dots \dots (18)$$

$$F = U + P \cdot V + T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p = H + T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p \dots \dots (19)$$

(18), (19) は Gibbs-Helmholtz の方程式と呼ばれて居る。之等の兩邊を T^2 で割つて變形すれば容易に次の形になるのを知る。

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T}\right)_v = -\frac{U}{T^2} \dots \dots \dots (20)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T}\right)_p = -\frac{U+PV}{T^2} = -\frac{H}{T^2} \dots \dots \dots (21)$$

U 或は H の定義 ((5) 式参照) から明かな如く, 或化學變化に際しての U 又は H の減少 $-\Delta U$ 又は $-\Delta H$ は夫々恒容反應熱 Q_v 及恒壓反應熱 Q_p (共に發熱を正とす) に等しい。(18) 及 (19) に依れば遊離エネルギーの減少 $-\Delta A$ 又は $-\Delta F$ は $-\Delta U$ 又は $-\Delta H$ とは同一でない。即遊離エネルギーの減少高, 換言すれば或化學變化に際して得らるべき最大有効仕事量は反應熱とは等しくない。唯絶對零度及びその附近に於てのみ等しくなる(後述の Nernst の熱定理参照)。

(19) は起電力測定から恒壓反應熱, 遊離エネルギー變化, エントロピー變化を求めるのに重要な關係である。それは電池の起電力は有効外仕事従つて遊離エネルギー變化 ΔF に比例するものである。然らば $(\partial F/\partial T)_p$ は起電力の温度係数を意味し, この値は比較的容易に測定し得る。従つて起電力とその温度係数を測れば, $\Delta F, \Delta H, (\partial F/\partial T)_p$ 等が總て判明する。

(20), (21) 等も後述する如く平衡恒数の温度係数の算出その他の計算に屢々使はれる重要な關係である。

(d) 遊離エネルギーと濃度, 活量

或一つの物質の分子遊離エネルギー F は温度及壓力に關係するのみならず, その物質の濃度にも關係する。理想氣體の混合したもの, 或は極めて稀薄な溶液に對しては F は次式で示される事が證明されてゐる。

$$F = F^\circ(P, T) + RT \ln C \dots \dots \dots (22)$$

但 C はその物質の濃度, $F^\circ(P, T)$ は物質の種類, 温度, 壓力及濃度の單位の取り方に依て定まり, 濃度には依らない量(即ち濃度 C が變つても F° は變らぬ)である。即 F° は一定温度, 一定壓力の下に於ては物質に依て定まつた恒数で, 標準遊離エネルギーと呼ばれる。

理想氣體或は稀薄溶液以外の一般の場合には (22) はその儘は成立しない。併濃度 C に適當な補正を施して形式的に (22) が一般の場合にも適用出来る様に擴張する事が出来る。今斯くの如く濃度に補正を施したものを a で表せば一般に次式が成立する。

$$F = F^\circ(P, T) + RT \ln a \dots \dots \dots (22a)$$

此の a なる量をその物質の活量 (Activity) と呼び, 熱力學的に補正せられた濃度を意味する。従つて活量は濃度と並行するが, 完全には之と一致しない。併し濃度が小となるに従つて活量と濃度との距りは小となり, 無限に稀薄となれば遂に一致すべきである。何となれば, 充分稀薄な状態では (22) と (22a) とは一致すべきであるからである。そこで

$$a = \gamma C \dots \dots \dots (23)$$

と置いて見れば, γ は補正係数であつて濃度に依て異なるが, 充分稀薄になれば 1 となる性質を有する。之を活量係数 (Activity Coefficient) と云ふ。此値は稀薄な強電解質溶液等に於ては理論的に算出されて居るが, 一般には實測に依り決定する必要がある。

(23) 式より明かな如く, 活量は濃度と同一の單位を用ひて表はさるべきものである。従つて例へば充分稀薄な状態では, 活量として分子率, mol/l で表はした濃度等の何れを用ひても差支へない。但注意すべきは同一状態の同一物質でも活量の單位の取り方に依て標準遊離エネルギー F° の値を異にする事である。併一度活量の表はし方を定めた以上は F° は活量に依らない値である事は何れの場合も變りがない。

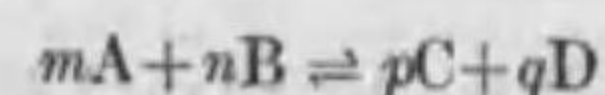
又濃度と比例する量は總て活量に代用し得る。例へば理想氣體の混合物に

於ては分壓を、稀薄溶液に於ては分滲透壓を用ひて良い。但之等の場合には F° の値が濃度を用ひた場合と異なる事は勿論であるが、それ以外に F° は温度のみの函数となり壓力に關係しなくなる事に注意を要する。それは分壓は濃度と全壓力との積に比例するから、 F° の中の壓力に關する項が分壓即活量を示す項の方へ移行するからである。

凝相(即固相又は液相)をなす單一物質では温度、壓力に依る容積の變化が微小だから、濃度と云ふ事柄を考慮する必要がない。従つて(22a)式から活量に關する項を除外して置て良い。此事は又次の如く考へても良い。即斯る場合にはその物質の濃度は一定と考へられるから單位を適當に選んでその活量を1に取つたと考へるのである。

〔IV〕 均質系の平衡、質量作用の定律

均質系の平衡を支配する基本的な法則は質量作用の定律である。即ち簡單なる例に就て云へば此定律は次の如く云ひ表はされる。今一定温度、一定壓力の下に氣態物質 A, B, C, D の間に



なる平衡が成立して居たとする。然らば

$$\frac{C_A^p \cdot C_B^q}{C_A^m \cdot C_B^n} = K \quad (C_A, C_B \text{ 等は夫々の物質の濃度を示す})$$

で示された値 K は温度、壓力が變らない限り一定であつて、A, B, C, D 等の濃度には依らない。例へば上記の平衡が成立して居る所へ更に A 物質を若干添加したとすれば、反應は右方に向つて進み C 及び D が若干生成された後再び平衡に達するであらう。この時の A, B, C, D の濃度は最初とは異つたものとなるに違ひないが、それ等より造つた K なる値は最初と變りがない。但温度及び壓力は一定に保たれて居なければならぬ。この法則を質量作用の定律 (Law of Mass Action) と呼び、 K を平衡恒數 (Equilibrium Constant) と云ふ。これは 1867 年に Guldberg 及 Waage が反應速度論より誘導し、その後 10 年を経て Gibbs, van't Hoff 等が熱力學的に證明したものである。均質系平衡の數量的計算には常に必要な法則である。

以上のことを前章に述べた化學平衡の條件と、遊離エネルギーに關する諸性質とを利用してよく説明しよう。

今反應系が一定温度、一定壓力の下で平衡を保つて居るとする。特に恒溫、

恒壓の平衡に限定した所以は、此種の平衡が實際上最も多いからで、恒溫、恒容の平衡も平衡條件として(6)の代りに(3)を使へば同様に論じ得るものである。

そこで此均質系化學平衡が一般に次式で示される如きものであるとする。

$$l_1 L_1 + l_2 L_2 + \dots \rightleftharpoons r_1 R_1 + r_2 R_2 + \dots \quad (24)$$

此處に $L_1, L_2, \dots, R_1, R_2, \dots$ 等は平衡に與る物質で $l_1, l_2, \dots, r_1, r_2, \dots$ 等は夫々の物質の mol 數である。例へば $3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ に於ては $L_1 = H_2, L_2 = N_2, R_1 = NH_3$ である。

恒溫、恒壓の平衡であるから平衡條件としては(6)の $\Delta F = 0$ を用ひる。即恒溫、恒壓の下に(24)の左邊の物質を夫々微少量 $\Delta l_1, \Delta l_2, \dots, \text{mol}$ だけ反應させて、右邊の物質が夫々微少量 $\Delta r_1, \Delta r_2, \dots, \text{mol}$ だけ生成されたとすれば、(6)に依て此の時の遊離エネルギー變化 ΔF は 0 でなければならぬ。従つて次式が成立つ。

$$\Delta F = (F_{R_1} \Delta r_1 + F_{R_2} \Delta r_2 + \dots) - (F_{L_1} \Delta l_1 + F_{L_2} \Delta l_2 + \dots) = 0$$

但 F_{R_1}, F_{L_1}, \dots 等は夫々語尾に記した物質の分子遊離エネルギーである。然るに $\Delta l_1, \Delta r_1, \dots$ 等は如何に微少量であつても、その相互の割合は必ず(24)に示された l_1, r_1, \dots 等の比と同一でなければならぬ。即

$$\Delta l_1 / l_1 = \Delta l_2 / l_2 = \dots = \Delta r_1 / r_1 = \Delta r_2 / r_2 = \dots$$

依て上式は $\Delta l_1, \Delta r_1, \dots$ の代りに l_1, r_1, \dots 自身で置き換へて良い。

$$\Delta F = (r_1 F_{R_1} + r_2 F_{R_2} + \dots) - (l_1 F_{L_1} + l_2 F_{L_2} + \dots) = 0 \quad (25)$$

此式に於て F_{R_1}, F_{L_1} 等に夫々(22a)の關係を適用すれば次式を得る。

$$\ln \frac{a_{R_1}^{r_1} \cdot a_{R_2}^{r_2} \cdot \dots}{a_{L_1}^{l_1} \cdot a_{L_2}^{l_2} \cdot \dots} = - \frac{(r_1 F_{R_1}^\circ + r_2 F_{R_2}^\circ + \dots) - (l_1 F_{L_1}^\circ + l_2 F_{L_2}^\circ + \dots)}{RT} \quad (26)$$

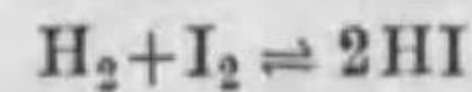
但 a_{L_1}, a_{R_1} 等は L_1, R_1 等の活量を、 $F_{L_1}^\circ, F_{R_1}^\circ$ 等は L_1, R_1 等の標準遊離エネルギーを示す。既に述べた如く此式の右邊は恒溫、恒壓の下では定まつた値で、各物質の活量とは無關係な値である。従つて左邊も亦恒値でなければならぬ。依て

$$\frac{a_{R_1}^{r_1} \cdot a_{R_2}^{r_2} \cdot \dots}{a_{L_1}^{l_1} \cdot a_{L_2}^{l_2} \cdot \dots} = K_{T,P} \quad (27)$$

と置けば、 $K_{T,P}$ は温度及壓力のみに依て定まる恒數でなければならぬ。此 $K_{T,P}$ を恒壓平衡恒數と呼ぶ。

(27) に於ても前に述べたと同様に活量の単位は何でも良く、氣體の時は分壓を用ひても差支へ無い。但之等の活量の取り方の如何に應じて、 $K_{T,P}$ の値が夫々異なる事に注意を要する。全く同様の所論に依て恒温、恒容の平衡に對しても(27)と同一形の關係式が成立し、且同様の性質を有する事を證明出来る。此時の平衡恒數 $K_{T,V}$ を恒容平衡恒數と云ふ。

(27) は質量作用の定律を最も一般的に表はしたものである。下にその應用の一例を擧げる。



なる氣相均質系平衡は容積の變化が無いから $K_{T,V}$ と $K_{T,P}$ とは等しい。之を單に K と置かう。又活量として濃度 C を用ひても分壓 P を用ひても平衡恒數は同一である。何となれば濃度 C と分壓 P とは比例するから $C = kP$ と置けば

$$K = \frac{C_{\text{HI}}^2}{C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2}} = \frac{k^2 P_{\text{HI}}^2}{k P_{\text{H}_2} \cdot k P_{\text{I}_2}} = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}}$$

$P_{\text{HI}}, P_{\text{H}_2}, P_{\text{I}_2}$ 等を實測して K の値は 448°C にて 50 なる事が知られて居る。今此體度に於て V l の容器中に a mol の H_2 ガスと b mol の I_2 蒸氣とを混合して平衡に達せしめた場合の HI の濃度は幾何になるかを計算して見やう。此場合の x mol の H_2 とそれと同量の I_2 が化合して $2x$ mol の HI を生じて平衡に達したとすれば、平衡状態に於ける各成分の濃度は次の如くである。

$$C_{\text{H}_2} = (a-x)/V, C_{\text{I}_2} = (b-x)/V, C_{\text{HI}} = 2x/V$$

従つて質量作用の定律より次式が成立する。

$$\frac{C_{\text{HI}}^2}{C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2}} = \frac{(2x)^2}{(a-x)(b-x)} = K = 50$$

依て a, b が與へられれば此關係から HI の濃度 x が求められる。次表は色々の a, b を與へた場合の x の計算値が實測値と良く一致する事を示して居る。

H_2 (a mol)	I_2 (b mol)	HI (2x mol)	
		計算値	實測値
20.57	5.22	10.19	10.22
20.53	25.43	34.96	34.72
20.41	52.80	38.01	39.68
19.99	100.98	39.22	39.62

上表より見る如く、 I_2 の量を増加すれば HI の量は増加する。是は(27)より見て明かな如く、分母の一方或は兩方が増加すれば分子も之に應じて増加

しなければならぬ爲である。

【V】 均質系平衡に関する測定値

主要な氣體反應の平衡恒數を次表に掲げる。表に於て T は絶対温度を示す。 K_p は活量として壓を用ひた場合の平衡恒數で、式中の各物質の分壓 p は atm の單位で表はす。

K_c は濃度を用ひた場合で單位としては mol/l を用ひる。單に K を以て示したものは分子數の變化を伴はぬ場合で、物質の活量として分壓、濃度の何れを用ひても良く、又その單位が何であつても良い。

以下に本表を用ひた計算の 1 例としてアンモニア合成の場合を示す。今 1 mol の N_2 と 3 mol の H_2 とを混合し、系の全壓力を P atm, 温度を T° に保つて平衡に達せしめたものとする。この時添加した窒素の中 x mol だけが化合してアンモニアに變化したとすれば、 $\text{N}_2, \text{H}_2, \text{NH}_3$ の mol 數は夫々 $1-x, 3-3x, 2x$, である。依て各物質の分壓は大體次の値に等しい。

$$p_{\text{N}_2} = P(1-x)/(4-2x), p_{\text{H}_2} = P(3-3x)/(4-2x), p_{\text{NH}_3} = P2x/(4-2x)$$

依て之を表中の平衡恒數の式に代入すれば次の關係を得る。

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{N}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{3/2}} = \frac{2x(4-2x)}{P(3-3x)^{3/2}(1-x)^{1/2}}$$

$$= \frac{2098.2}{T} - 2.509 \log T - 1.006 \times 10^{-4} T + 1.859 \times 10^{-7} T^2 + 2.10$$

この式に依て N_2 と H_2 を 1:3 の割合に混合した場合、窒素のアンモニアへの變換率 x , 反應温度 T , 反應壓力 P との間の關係が完全に決定される。換言すれば x, T, P の中の任意の 2 つを指定すれば容易に他が算出される。以下に 500°C ($T=773$) 及び 1000°C ($T=1273$) に於て平衡に達せしめた場合、窒素の變換率を夫々 1% ($x=0.01$), 10% ($x=0.1$), 50% ($x=0.5$) ならしめる爲に使用すべき壓を示す。因みに 500°C , 1000°C に於ける平衡恒數 K_p は上式より夫々 4.348×10^{-3} , 1.36×10^{-4} と算出される。

變換率	1% ($x=0.01$)	10% ($x=0.1$)	50% ($x=0.5$)
500°C	$P = 3.6 \text{ atm}$	41.5 atm	532 atm
1000°C	115	1327	16980

この結果からアンモニア合成には比較的低温で高壓を使用する所以が明かになる。但適當な觸媒が必要である。

反 應	平 衡 式	平 衡 恒 數
$2H_2 \rightleftharpoons H_2$	$K_p = \frac{p^2_H}{p_{H_2}}$	$\log K_p = \frac{-19700}{T} + 4.89$
$2Cl \rightleftharpoons Cl_2$	$K_p = \frac{p^2_{Cl}}{p_{Cl_2}}$	$\log K_p = \frac{-12600}{T} + 0.535 \log T + 4.090$
$2Br \rightleftharpoons Br_2$	$K_p = \frac{p^2_{Br}}{p_{Br_2}}$	$\log K_p = \frac{-10100}{T} + 1.75 \log T - 4.09 \times 10^{-4}T + 4.726 \times 10^{-8}T^2 - 0.054$
$2I \rightleftharpoons I_2$	$K_p = \frac{p^2_I}{p_{I_2}}$	$\log K_p = \frac{-7550}{T} + 1.75 \log T - 4.09 \times 10^{-4}T + 4.726 \times 10^{-8}T^2 - 0.440$
$Cl_2 + H_2 \rightleftharpoons 2HCl$	$K = \frac{[H_2][Cl_2]}{[HCl]^2}$	$\log K = \frac{-9586}{T} + 0.440 \log T - 2.16$ (壓に無關係)
$Br_2 + H_2 \rightleftharpoons 2HBr$	$K = \frac{[H_2][Br_2]}{[HBr]^2}$	$\log K = \frac{-5223}{T} + 0.553 \log T - 2.72$ "
$I_2 + H_2 \rightleftharpoons 2HI$	$K = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2}$	$\log K = \frac{-540.4}{T} + 0.503 \log T - 2.35$ "
$2Cl_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4HCl + O_2$	$K_p = \frac{p^4_{HCl} p^2_{O_2}}{p^2_{Cl_2} p^2_{H_2O}}$	$\log K_p = \frac{5750}{T} - 2.136 \log T - 8.57 \times 10^{-4}T + 6.83 \times 10^{-8}T^2 + 0.296$
$CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$	$K_p = \frac{p_{CO} p_{Cl_2}}{p_{COCl_2}}$	$\log K_p = \frac{-5020}{T} + 1.75 \log T + 1.158$
$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$	$K_c = \frac{[H_2]^2 [O_2]}{[H_2O]^2}$	$\log K_c = \frac{-24900}{T} + 1.335 \log T - 9.65 \cdot 10^{-5}T + 1.37 \times 10^{-7}T^2 - 6.65$ $\times 10^{-11}T^3 + 1.907 \times 10^{-15}T^5 - 1.08$

反 應	平 衡 式	平 衡 恒 數
$2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$	$K_c = \frac{[CO]^2 [O_2]}{[CO_2]^2}$	$\log K_c = \frac{-29500}{T} + 1.75 \log T - 1.215 \times 10^{-5}T + 1.35 \times 10^{-7}T^2 + 3.29$
$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$	$K = \frac{[H_2O][CO]}{[CO_2][H_2]}$	$\log K = \frac{-2203.24}{T} - 5.1588 \times 10^{-5}T - 2.5426 \times 10^{-7}T^2 + 7.4617$ $\times 10^{-11}T^3 + 2.3$
$S_2 + 2H_2 \rightleftharpoons 2H_2S$	$K_p = \frac{p^2_{H_2S}}{p_{S_2} p^2_{H_2}}$	$\left\{ \begin{array}{l} t^{\circ}C = 750 \quad 830 \quad 945 \quad 1065 \quad 1132 \\ K_p \times 10^4 = 0.89 \quad 3.8 \quad 24.5 \quad 118 \quad 260 \end{array} \right.$
$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$	$K_c = \frac{[SO_2]^2 [O_2]}{[SO_3]^2}$	$\left\{ \begin{array}{l} \log K_c = \frac{-10373}{T} - 2.222 \log T + 14.585 \\ t^{\circ}C = 528 \quad 627 \quad 727 \quad 832 \quad 897 \\ K_c \times 10^2 = 1.55 \times 10^{-3} \quad 3.16 \times 10^{-2} \quad 3.54 \times 10^{-1} \quad 2.80 \quad 8.16 \end{array} \right.$
$SO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4$	$K_c = \frac{[H_2O][SO_3]}{[H_2SO_4]}$	$\log K_c = \frac{-5000}{T} + 0.75 \log T - 5.7 \times 10^{-4}T + 4.086$
$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$	$K_p = \frac{p^2_{NO} p_{O_2}}{p^2_{NO_2}}$	$\log K_p = \frac{-5749}{T} + 1.70 \log T - 5 \times 10^{-4}T + 2.839$
$2NO \rightleftharpoons N_2 + O_2$	$K = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]}$	$\left\{ \begin{array}{l} \log \sqrt{K} = \log 0.0249 - 2.148 \frac{2200 - T}{T}, \log K = -\frac{9425}{T} + 1.63 \\ t^{\circ}C = 1227 \quad 1727 \quad 2227 \quad 2727 \\ 10^3 \sqrt{K_c} = 2.48 \quad 15.3 \quad 45.5 \quad 93.0 \end{array} \right.$
$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$	$K_p = \frac{p^2_{NO_2}}{p_{N_2O_4}}$	$\log K_p = \frac{-2692}{T} + 1.75 \log T - 4.83 \times 10^{-3}T + 7.144 \times 10^{-6}T^2 + 3.062$
$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$	$K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3}$	$\log K_p = \frac{2098.2}{T} - 2.509 \log T - 1.006 \times 10^{-4}T + 1.859 \times 10^{-7}T^2 + 2.10$
$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$	$K_p = \frac{p_{CH_4}}{p_C p_{H_2}^2}$	$\left\{ \begin{array}{l} t^{\circ}C = 480 \quad 580 \quad 680 \quad 760 \quad 880 \\ \log K_p = 0.6905 \quad 0.9629 - 1 \quad 0.3922 - 1 \quad 0.0476 - 1 \quad 0.5751 - 2 \end{array} \right.$

(VI) 平衡恒数に対する温度、壓力及び容積の影響

平衡恒数は實驗に依つて定められる。然し乍ら又直接の其實驗を行はずとも他の數値よりも導き得る。

例へば(26)及(27)より見られる如く平衡恒数 $K_{T,P}$ は標準遊離エネルギーと次の關係にある。依て反應に參與する各成分の標準分子遊離エネルギーが既知ならば、 ΔF° が計算出來、 $K_{T,P}$ が算出出来る。

$$\ln K_{T,P} = \frac{(r_1 F^\circ_{R_1} + r_2 F^\circ_{R_2} + \dots) - (l_1 F^\circ_{L_1} + l_2 F^\circ_{L_2} + \dots)}{RT} = -\frac{\Delta F^\circ}{RT} \dots\dots(28)$$

又平衡恒数の温度係數及び壓力係數に就ては次の關係の成立つ事が證明出来る。即ち恒壓平衡恒数 $K_{T,P}$ に對し

$$\frac{\partial}{\partial T} (\ln K_{T,P})_P = -\frac{Q_P}{RT^2} \dots\dots(29a)$$

$$\frac{\partial}{\partial P} (\ln K_{T,P})_T = -\frac{\Delta V}{RT} \dots\dots(29b)$$

同様に恒容平衡恒数 $K_{T,V}$ に對し

$$\frac{\partial}{\partial T} (\ln K_{T,V})_V = -\frac{Q_V}{RT^2} \dots\dots(30a)$$

$$\frac{\partial}{\partial V} (\ln K_{T,V})_T = \frac{\Delta P}{RT} \dots\dots(30b)$$

(29a) 及 (30a) に於ける Q_P 及 Q_V は夫々前述の恒壓反應熱及び恒容反應熱に等しく、何れも發熱を正に取る必要がある。又 (29b) の ΔV 及び (30b) の ΔP は夫々その反應に際して現はれる容積及壓力の變化で、何れも増加する場合を正に取る必要がある。

これ等の關係式は皆同様にして證明出来る。例へば (29a) は次の如くして導かれる。即 (22a) を (24) の如き化學變化に對して適用すれば

$$\Delta F = \Delta F^\circ + RT \ln(a_{R_1}^{r_1} \cdot a_{R_2}^{r_2} \cdot \dots / a_{L_1}^{l_1} \cdot a_{L_2}^{l_2} \cdot \dots)$$

然るに (26) 及び (27) に依て ΔF° は $-RT \ln K_{P,T}$ に等しい。依て

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} (\Delta F) &= -R \ln K_{P,T} - RT \frac{\partial}{\partial T} \ln K_{P,T} + R \ln(a_{R_1}^{r_1} \cdot a_{R_2}^{r_2} \cdot \dots / a_{L_1}^{l_1} \cdot a_{L_2}^{l_2} \cdot \dots) \\ &= \frac{\Delta F}{T} - RT \frac{\partial}{\partial T} \ln K_{P,T} \end{aligned}$$

故に

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln K_{P,T} = \frac{\Delta F}{RT^2} - \frac{1}{RT} \frac{\partial \Delta F}{\partial T} = -\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta F}{T} \right)$$

これに (21) を適用すれば

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln K_{P,T} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

然るに H の減少高 $-\Delta H$ は恒壓反應熱 Q_P であるから之を入れると (29a) を得る。他も類似の方法で求め得る。

(29a) 乃至 (30b) に於て $Q_P, Q_V, \Delta V, \Delta P$ 等を夫々常用の單位で表はし、且自然對數を常用對數に改めれば次の如くなる。

$$\frac{\partial}{\partial T} (\log_{10} K_{T,P})_P = -1.161 \frac{Q_P \text{ cal}}{T^2} \dots\dots(29c)$$

此式に依り 1°C 上昇した場合の恒壓平衡恒数の變化を計算し得る。右邊の T は絕對溫度で表はす必要がある。 Q_P は恒壓反應熱で發熱を正とし cal で表はす。

$$\frac{\partial}{\partial P} (\log_{10} K_{T,P})_T = -0.02807 \frac{\Delta V \text{ cc}}{T} \dots\dots(29d)$$

此式は壓力が 1 atm 増加した場合の恒壓平衡恒数の變化を示す。右邊の T は絕對溫度を以て表はし、 ΔV は化學變化に依て起る體積の増加で cc で表はす必要がある。

$$\frac{\partial}{\partial T} (\log_{10} K_{T,V})_V = -1.161 \frac{Q_V \text{ cal}}{T^2} \dots\dots(30c)$$

此式に依り 1°C の上昇に依て起る恒容平衡恒数の變化が計算出来る。 Q_V は恒容反應熱で發熱を正とし cal で表はし、 T は絕對溫度を以て表はす。

$$\frac{\partial}{\partial V} (\log_{10} K_{T,V})_T = 28.07 \frac{\Delta P \text{ atm}}{T} \dots\dots(30d)$$

此式に依り容積が 1 l 増加した時の恒容平衡恒数の變化が計算される。 ΔP は化學變化に依て起る壓力増加で atm で表はし、 T は絕對溫度で表はす。(29a) 乃至 (30d) に依て温度、壓力、容積等の變化に依て平衡が如何に移動するかを知る事が出来る。

先づ温度の影響を見るに、發熱反應に於ては (29a) 及 (30a) に於て ΔH 又

は ΔU は正であるから $\partial \ln K / \partial T < 0$, 従つて温度は上昇すれば平衡恒数 K は小となり平衡は原系の方へ移動する。この事は恒壓の反応でも恒容の反応でも同様である。逆に吸熱反応では温度を上げるほど平衡は生成系の方へ傾く。一例を挙げれば $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO - 43,200 \text{ cal}$ なる吸熱反応では 1604°C では平衡に於ける NO の濃度が 0.42% に過ぎないが、 2402°C では 2.23% に増加する。

次に圧の影響を見やう。例へば 1 気圧に於て平衡にあるものを 3 気圧にすれば平衡関係がどうなるかと云ふ問題である。恒壓で反応するとき容積の増加 (ΔV が正) する場合 (氣體の關係する反応ならば氣體分子の数の増す反応の場合) は (29b) に見る如く圧を高めれば K は減少し平衡は原系に傾く。之に反し恒壓で反応するとき容積の減少 (ΔV が負) する ($N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ の如き) 場合は此逆であつて、圧を高める程平衡は生成系の方へ傾く。これアンモニア合成に高壓を使用する所以である。

次に恒容反応に於ける容積の影響に就て見やう。一定容積内で反応を行はせた場合に圧の増加する (ΔP が正) 様な反応 (氣體の關與する反応ならば氣體分子の数の増加する反応) では (30b) より見る如く容積を増せば K は増加し、平衡は生成系の方に傾く。例へば $NH_3 \rightleftharpoons 3H_2 + N_2$ では、 NH_3 が恒容の下に分解すれば圧は増加する。依て系の容積を増加すれば NH_3 の分解は促進される。

(29a)–(30b) は Le Chatelier-Braun の平衡移動の法則 (一名あまのじやくの原理) を定量的に表現したものに他ならない。何となれば此法則は平衡状態を決定すべき外界の條件が變化すれば、平衡状態は此變化を打消す如き方向に移動する事を教へるからである。

[VII] 不均質系の平衡, 相律

(a) 不均質系に於ける平衡條件 さきに [III] (a) に述べた平衡條件 (1), (3), (6) は何れも均質系, 不均質系の如何に拘らず成立する。特に (6) を不均質系に應用すれば平衡條件を次の如く言ひ表はす事が出来る。即恒温, 恒壓の下に數種の物質が數個の相に分布せられて互に平衡を保つ時はその中の任意の 1 物質を採つて考へると、その物質の分子遊離エネルギー F は何れの相に於ても同一でなければならぬ。例へば或温度の飽和食鹽水は固態食鹽と平衡を保つて存在し得る。此時には固態食鹽と水溶液中の食鹽とは其分子遊

離エネルギーは互に相等しく、又水に就ては食鹽溶液中の水と、溶液の上部空間にある水蒸氣の水との分子遊離エネルギーも互に相等しくなければならない。

(b) 不均質系の自由度 不均質系の状態は温度, 壓力, 各相に於ける各物質の濃度の比が定めれば決定せられる。従つて之等を不均質系平衡を定める變數に採る事が出来る。而して之等の變數の中, 平衡状態を決定する爲に吾々が任意に指定し得る變數の種類を自由度と稱する。例へば純粋なる水と水蒸氣が共存する系に於ては温度は任意に指定し得る。併し温度を一つ指定すれば (例へば 15°C と云ふ様に) それに應じて純水の水蒸氣張力は決定せられ、斯くして液相及氣相の壓力, 濃度は確定する。従つて温度を指定した後はもはや他の變數を任意に指定する譯には行かない。依て此場合の自由度は 1 であると稱する。

然るに此處に苛性カリ水溶液があるとする。而して温度を例へば 15°C と指定しても未だ平衡状態を決定するに至らない。苛性カリの濃度に應じて水蒸氣張力が異なるからである。故に温度の他にほ苛性カリの濃度を指定 (例へば 20% と云ふ様に) しなければならぬ。それを指定すれば水蒸氣張力も定まり (15°C で KOH 20% ならば水蒸氣張力 11.1 mm 水銀柱) 全體が決定する。苛性カリの濃度を指定する代りに壓を指定することも出来る。それに依つて其壓に應じた苛性カリ濃度が定まる (例へば 15°C で 9 mm 水銀柱ならば KOH は 40% と云ふ様に)。即ち指定し得るものは温度と濃度の二つか、温度と壓の二つか、或は濃度と壓の二つかであつて、これらを指定すれば温度, 濃度, 壓が皆決定する。此例では自由度が二つである。

(c) 獨立成分數 上記の不均質系の状態を定める自由度を算出するに當つては平衡に關與する物質の数が重要である事は云ふ迄もない。併し此際存在する物質全部の数が問題となるのではなく、次に述べる所謂獨立成分の数が重要な量となるのである。

獨立成分の數とは獨立的にその濃度を變じ得る物質の數を云ひ、而もその濃度を變へる事に依て系内の何れの相の組成の變化も完全に表はし得る様なものを云ふ。従つて平衡に關與する物質の中で、或物質と常に一定の割合を保つて變化する如き他の物質は獨立成分ではない。何となれば後者の濃度の變化は前者の變化に對して獨立的でないからである。又問題はいつれの成

分を獨立成分と考へるかと思ふことではなく、獨立成分數がいくつかと云ふことにある。

獨立成分數 N を算出する最良の方法は次の如くである。即先づ平衡に關與する總ての物質を數へ擧げた後、此の數からそれ等の間を數量的に聯絡する關係式の數を引き去つたものを獨立成分の數 N とする。例へば NH_4Cl を加熱すれば一部分解離して HCl と NH_3 を生ずる。此時は $N=1$ である。其譯は次の如くである。此平衡に關與する物質の數は NH_4Cl , HCl , NH_3 の 3 である。併し解離の際の濃度變化は $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$ が示す如く、最初純粹の NH_4Cl を用ひれば解離で生じた HCl と NH_3 の量は常に等量で、従つて NH_3 と HCl とは常に同一の濃度變化を行ふ。即ち NH_3 と HCl とは獨立成分數としては二つではなく一つである。即ち此數量的關係で一つが差引かれる。更に $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$ に於て解離した NH_4Cl と出來た $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ との間が一つの數量的關係で結ばれて居るから之で更に一つが差引かれる。結局獨立成分數 N は 1 になる。然るに此系に若干の NH_3 或は HCl を添加したものは獨立成分數 N は 2 となる。何となれば此場合は最早 HCl と NH_3 とは等量ではない。従つて兩者の濃度變化は獨立となるからである。

(d) 相律 不均質系の自由度は獨立成分及び相の數に依て規定せられる。即ち相の數を ϕ , 獨立成分の數を N とすれば自由度 f は次の關係で表はされる。

$$f = N + 2 - \phi \dots\dots\dots(31)$$

次に其理由を記さう。此系の状態を定める變數の數は $2+(N-1)\phi$ である。何となれば先づ温度と壓力とで二つある。次に或一つの相には N 個の獨立成分が存在し得るからその相の組成を示すには N 個の成分の濃度を指定する必要がある。然るに濃度は或一つの成分の量を規準に取り、他の成分のこれに対する割合を以て表はせば充分であるから、一つの相の組成は $(N-1)$ 個の變數で示す事が出来る。斯る相が ϕ だけあるから之に依て $(N-1)\phi$ の變數を生ずる。依て變數は合計 $2+(N-1)\phi$ になる。

然るに本節の最初に述べた不均質系の平衡條件から、任意の一物質の分子遊離エネルギーは總ての相 (ϕ 個ある) に於て相等しい。此の爲に $(\phi-1)$ 個の關係式を生ずるが、成分が N 個あるから $(\phi-1)N$ の條件が出來て来る。

即ち $2+(N-1)\phi$ の變數に對し $(\phi-1)N$ の條件即ち制限が存在するから此兩者の差は自由に指定し得る變數の數、即ち系の自由度 f に等しい。

$$\begin{aligned} \therefore f &= \{2+(N-1)\phi\} - (\phi-1)N \\ &= N + 2 - \phi \end{aligned}$$

此關係を相律と云ひ、1878 年に W. Gibbs が熱力學的に導いたものである。此定律は其後多數の人々に依て各方面に應用せられたが、就中鹽類結晶、金相學、岩漿論等への貢獻は大きい。實に化學に於ける一大法則と言ふべきものである。

[VIII] 相律に依る不均質系平衡の分類

自由度 f は負になり得ないから (13) 式に依れば相の數 ϕ は $N+2$ より大になり得ない。併し存在し得る相の數は獨立成分の數 N と共に大になり得る事が了解出来る。經驗に依れば氣相は常に 1 種しか無く、液相は成分の數以上には存在しない。然るに固相は同一物質でも多數に存する。例へば氷の如きは 5 種類も知られて居る。以下成分の數に依て存在し得る相の數とその組合せを分類して見る。自由度 1 のを一變系と云ひ、自由度のないのを不變系と云ふ。

(a) 1 成分系 $N=1$, 故に $f=3-\phi$, 即ち相の數は最大 3 である。次表に於て G, L, S は夫々氣相, 液相, 固相を示す。

A (1 相の場合) (均質 2 變系)	B (2 相の場合) (不均質 1 變系)	C (3 相の場合) (不均質不變系)
1. G	1. G+L (液體の氣化)	1. G+L+S
2. L	2. G+S (固體の昇華)	2. G+S ₁ +S ₂
3. S	3. L+S (固體の熔融)	3. L+S ₁ +S ₂
	4. S ₁ +S ₂ (固體の轉移)	4. S ₁ +S ₂ +S ₃

(b) 2 成分系 $N=2$, $f=4-\phi$, 即ち相數は最大 4 である。

A (1 相の場合) (均質 3 變系)	B (2 相の場合) (不均質 2 變系)	C (3 相の場合) (不均質 1 變系)	D (4 相の場合) (不均質不變系)
1. G	1. G+L	1. G+L+S	1. G+L ₁ +L ₂ +S
2. L	2. G+S	2. G+L ₁ +L ₂	2. G+L+S ₁ +S ₂
3. S	3. L ₁ +L ₂	3. G+S ₁ +S ₂	3. G+S ₁ +S ₂ +S ₃
	4. L+S	4. L ₁ +L ₂ +S	4. L ₁ +L ₂ +S ₁ +S ₂

5. S_1+S_2 5. $L+S_1+S_2$ 5. $L+S_1+S_2+S_3$
 6. $S_1+S_2+S_3$ 6. $S_1+S_2+S_3+S_4$

(c) 3成分系以上 3成分系にては相の数は最大5, それ以上はNが1つ増す毎にφも1つ宛増加す。此場合に如何なる相が共存し得るかは全く組合せの問題で, 必要に応じて容易に求める事が出来る。併しその組合せの数は甚だ大となるので, それを一々此處に記す事は省略する。

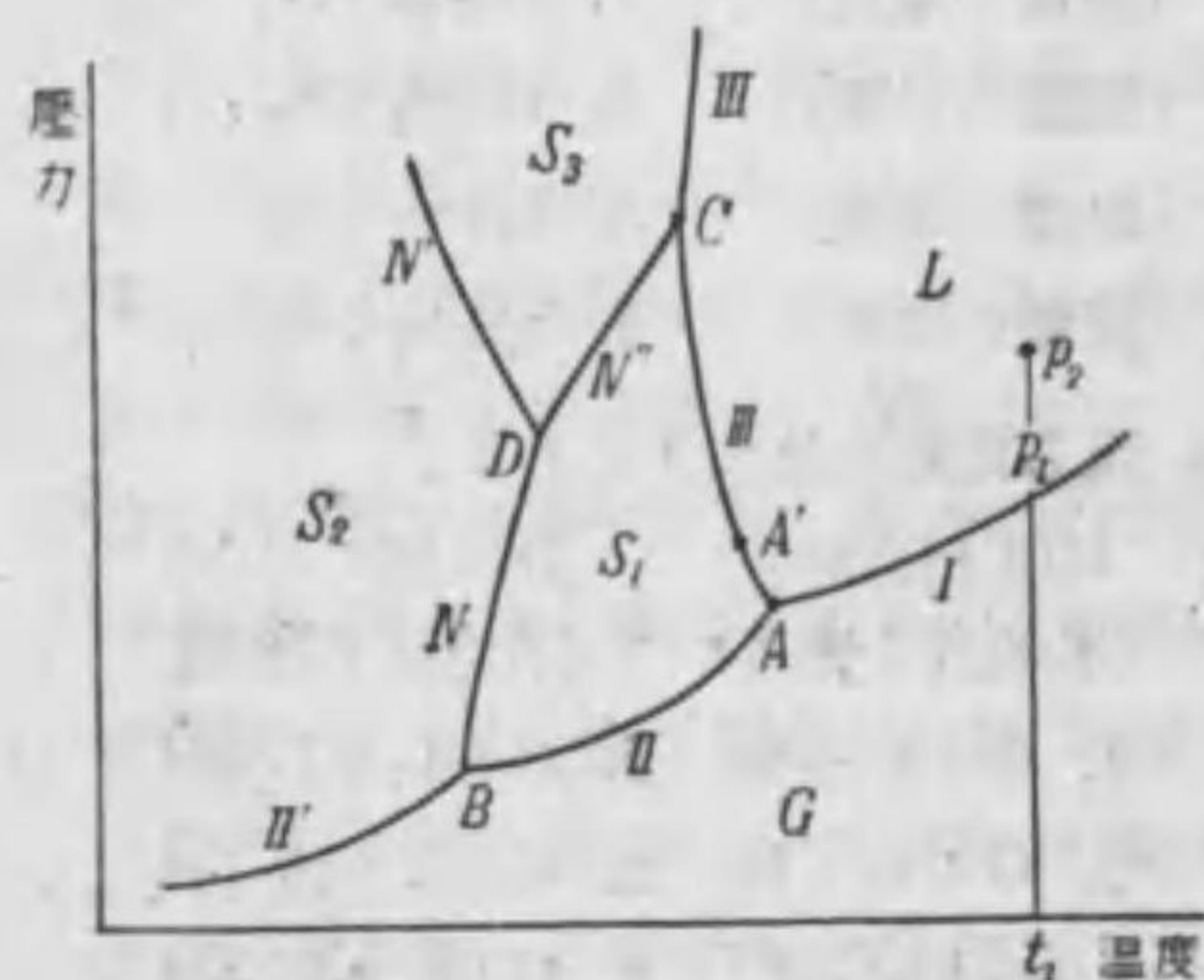
(IX) 不均質系平衡の圖示, 平衡状態圖

不均質系の状態を示す變數, 即ち温度, 壓力及各獨立成分の濃度を坐標軸に採れば, 此空間 (一般にはN+1次元, 但Nは獨立成分數) 内の1點は1つの状態を代表する。

而して不變系では温度, 壓力, 濃度等總ての變數の値が定まつて居るから, 此空間内の1點で表はされる。

1變系では變數の中の1つ, 例へば温度は任意に指定し得。而して此變數1つを色々に變へるに應じて他の總ての變數が定まつて來るから, 空間内の1曲線で表はし得る。斯くして順次自由度が大になるに従つてその系を表現する領域は面積, 或は體積と云ふ様に次數が高くなつて行く。斯くの如くN成分系に於てはそれに屬する總ての場合を點, 曲線, 面積, 體積等としてN+1次の空間内に圖示する事が出来る。此の様にして不均質系平衡を圖示したものを状態圖と呼ぶ。

例へば1成分系では濃度を考へる必要ないから, 温度, 壓力の2つを變數



第1圖 1成分系の状態圖

にとつて2次元空間即平面内に圖示し得る。その最も一般の場合を第1圖に示した。圖に於てG, L, S_1, S_2, S_3 は夫々氣相, 液相, 固相1, 固相2, 固相3のみが存在する領域で, 此領域内では夫々温度と壓力を任意に指定し得る。即2變系で前の1成分系の分類表に於てA, の1, 2, 3の場合を示して居る。

次にIなる曲線はLとGの2

相が共存する場合を示す。今温度を例へば t_1 と指定すれば壓力(蒸氣壓)が P_1 と決定せられ, 此時壓力を P_1 より大なる P_2 にすれば氣相は凝縮して消失しLなる液相の領域に移る事を示す。即ちIは蒸氣壓曲線であつて1變系を示し, 前表のB.1に相當する。同様の考察に依り, II, II'は S_1 及 S_2 の昇華曲線でB.2に相當し, III, III'は S_1, S_3 の融解曲線でB.3に當り, IV, IV', IV''は夫々 $S_1, S_2; S_2, S_3; S_3, S_1$ 間の轉移曲線でB.4に相當する事が了解出来る。融解, 轉移等の温度に對しては一般に壓力の影響が少いから, III, III', IV, IV', IV''等は垂直に近いのが普通である。

次にAなる點はL, G, S_1 の共存する點で, 温度も壓力も確定し不變系をなす。即是は前表のC.1に相當し, S_1 の眞の融點を示す。例へば水と氷と水蒸氣が平衡を保つて共存し得るのは $+0.007^\circ\text{C}$, 4.6mmHgに限られる。 0°C は1atmの下に於ける氷の融點で圖に於けるA'の如き點に相當し眞の融點ではない。同様の考察に依れば, B點は S_1, S_2, G が共存しC.2に相當し, C點はC.3, D點はC.4に相當するのが了解出来る。

次に2成分系を完全に表はすには, 温度, 壓力及び2成分の濃度の比の3つの變數を要し, 3次元の空間となる。3次元空間は取扱に不便なので通常は温度又は壓力の一方を一定にして, 組成と壓力又は温度との關係を平面上に圖示する。即第2圖a及bの如く縦軸に温度又は壓力をとり, 横軸上の一



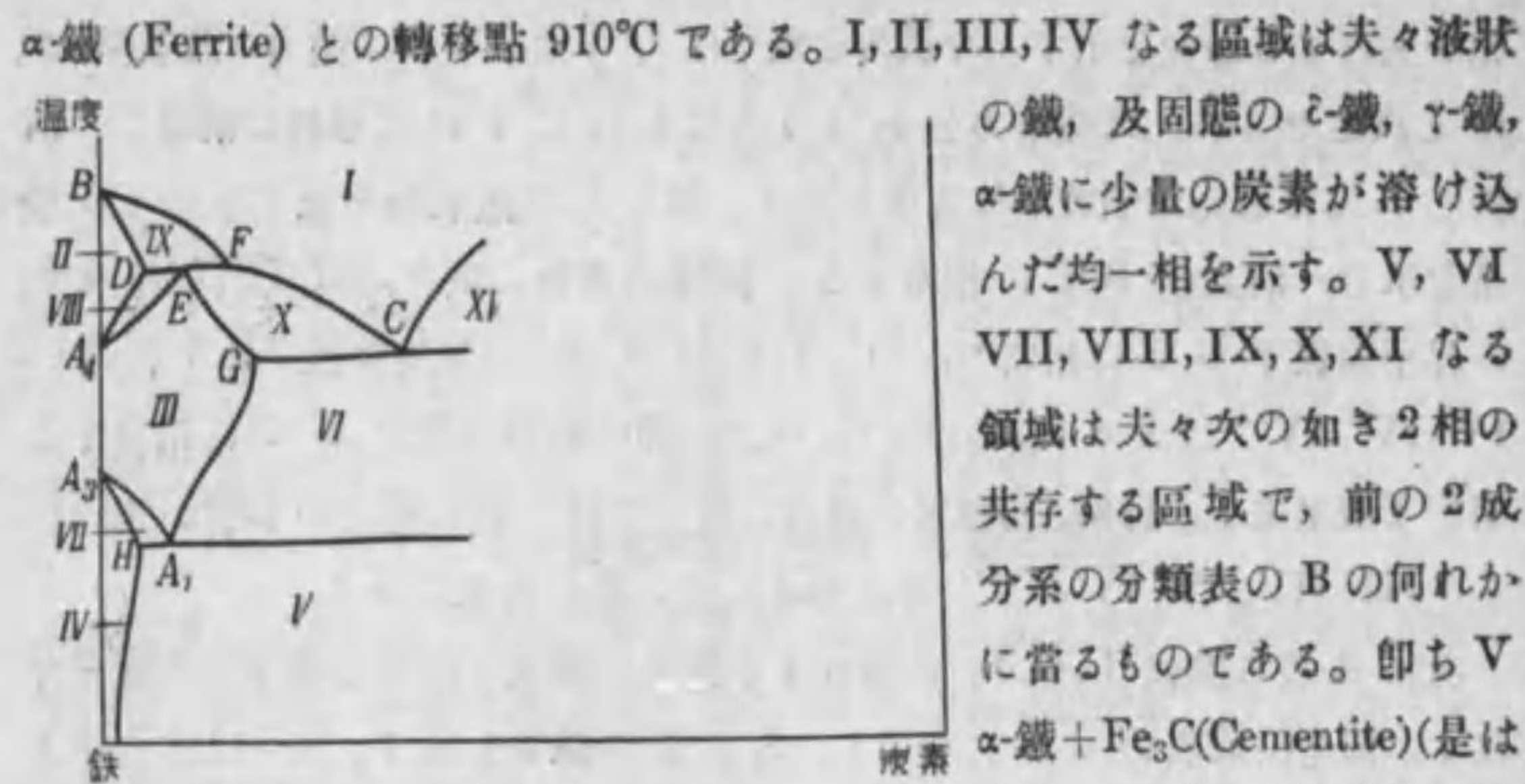
第2圖 a

第2圖 b

點xで組成を表はす。但 \bar{B}_x を以てA成分の量を, \bar{A}_x を以てB成分の量を示し, その和が常に一定になる様にとつてある。壓力或は温度の何れか一つを一定にしてあるので, 斯る表現法では不變系(前の分類表のD)を表はす事は出来ない。

既に2成分系でも相の組合せの数は甚だ多く, その上二つの液體又は固體の間には溶解度に制限のある場合や, 化合物を造る場合があるので複雑である。此處には全部の場合を説明する紙數がないから, 一例として有名な鐵-炭素系の状態圖を掲げ少しく説明を加へる事にする。

第3圖に於てBは面心立方格子の δ -鐵の融點 1530°C , A_1 は δ -鐵と體心立方格子の γ -鐵 (Austenite) との轉移點 1400°C , A_3 は γ -鐵と面心立方格子の

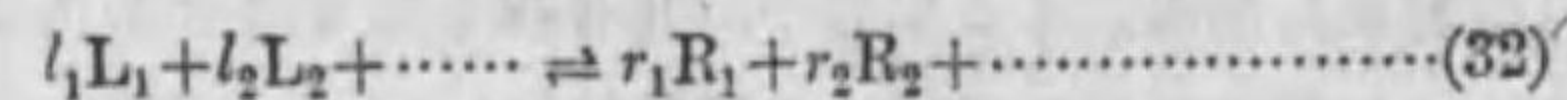


第 3 圖 鐵—炭素系狀態圖

3 成分系以上では 3 角柱の坐標その他を用ひて圖示出来るが, 一般に圖示は相當困難であり, 且研究も不充分であるから省略する。

(X) 不均質系平衡に於ける數量的關係

不均質系平衡に於ても平衡の條件は均質系に於けると全く同一である事は既に述べた。即ち恒溫, 恒壓の下に於ては (6) の $\Delta F = 0$ が平衡の條件である。之を適用した結果 (27) の質量作用の定律と同様な關係式が得られる。今不均質系平衡が次の如き 1 つの反應式を以て表はされたとする。



此場合 (24) の均質系と異なる點は此平衡に關與する物質が二つ又はそれ以上の異つた相に存在する事である。然る時は此平衡に關し次の諸關係が成立する事を證明出来る。

$$\frac{a_{R_1}^{r_1} \cdot a_{R_2}^{r_2} \cdot \dots}{a_{L_1}^{l_1} \cdot a_{L_2}^{l_2} \cdot \dots} = K_{T,P} \quad (33a)$$

$$\frac{d}{dT} (\ln K_{T,P})_P = -\frac{Q_P}{RT^2} \quad (33b)$$

$$\frac{d}{dP} (\ln K_{T,P})_T = -\frac{\Delta V}{RT} \quad (33c)$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{a_1, a_2, \dots} = -\frac{Q_P}{T \cdot \Delta V} \quad (33d)$$

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{a_1, a_2, \dots} = -\frac{T \cdot \Delta V}{Q_P} \quad (33e)$$

$$\left(\frac{dT}{da_i}\right)_P = -\frac{RT^2}{Q_P} \cdot \frac{v_i}{a_i} \quad (33f)$$

$$\left(\frac{dP}{da_i}\right)_T = -\frac{RT}{\Delta V} \cdot \frac{v_i}{a_i} \quad (33g)$$

以上 (33a) 乃至 (33g) は不均質平衡に於ける數量的關係を示す基礎式である。以下各式の記號の意味を説明する。

(33a) に於て a_{R_1}, a_{L_1} 等は夫々語尾に記した物質の活量で, $K_{T,P}$ は平衡恒數である。活量の單位の取り方に關する注意は前に活量の項で述べた事がそのまゝ此處にも適用出来る。即ち稀薄な氣體, 又は溶液では活量として分壓又は濃度を用ひて良く, 凝相をなす純物質の活量は 1 に取つて良い。(33b) に於て Q_P は恒壓反應熱で發熱を正にする必要がある。(33c) に於て ΔV は反應に依る體積の變化で, 膨脹する場合を正にとる必要がある。(33d) 及 (33e) は總ての物質の活量を夫々一定に保つた場合に平衡壓力が溫度に依て如何に變るか, 及平衡溫度が壓力に依て如何に變るかを示したものである。 $Q_P, \Delta V$ の意味は前と同じである。(33f) 及 (33g) は反應系中の i 種の物質の活量 a_i が變化した爲に平衡溫度或は平衡壓力が如何に變化するかを示す。 v_i は i 種物質の反應に與る mol 數で i 種の物質が原系に屬する時は負, 生成系に屬する時は正とする。

以上の諸式を不均質系平衡に適用するに當つては, 先づ問題にして居る平衡が如何なる反應式を以て表はされるかをはつきりと定めなければならない。次にそれに従つて $Q_P, \Delta V, v_i$ 等の符號を誤らぬ様に決定する必要がある。以下數個の重要な場合に適用した結果を述べる。

(a) 蒸気圧, 解離圧, 溶解度, 分配律等及それ等に対する温度及壓力の影響
 是等には (33a), (33b), (33c) 等を適用する。例へば水と水蒸氣の平衡は $H_2O_{液} \rightleftharpoons H_2O_{氣}$, 固態炭酸カルシウムの熱解離は $CaCO_3_{固} \rightleftharpoons CaO_{固} + CO_2_{氣}$, 食鹽水と固態食鹽の平衡は $NaCl_{固} \rightleftharpoons NaCl_{液}$, 水と4鹽化炭素に於ける臭素の分配は $Br_2_{水} \rightleftharpoons Br_2_{CCl_4}$ で示される。之に對し (33a) を適用すれば夫々次の比が一定でなければならない。即ち $P_{H_2O(氣)}/a_{H_2O(液)}$, $P_{CO_2} \cdot a_{CaO}/a_{CaCO_3}$, $a_{NaCl(液)}/a_{NaCl(固)}$, $a_{Br_2(CCl_4)}/a_{Br_2(水)}$ 。是等に於て $a_{H_2O(液)}$, a_{CaO} , a_{CaCO_3} , $a_{NaCl(固)}$, 等は既述の理由に依り 1 に取つて良い。従つて與へられた温度, 壓力の下に於ては水の蒸氣壓 P_{H_2O} , 固態 $CaCO_3$ の解離壓 P_{CO_2} , 食鹽の溶解度 $a_{NaCl(液)}$, 臭素の分配係數 $a_{Br_2(CCl_4)}/a_{Br_2(H_2O)}$ は夫々一定であると云ふ事になる。

又是等の平衡値が温度で如何に變るかは (33b) で求められる。例へば水の蒸發, 固態 $CaCO_3$ の熱解離, 食鹽の水に於ける溶解等何れも吸熱變化であるから, Q_p は負で上記の P_{H_2O} , P_{CO_2} , $a_{NaCl(液)}$ 等は温度が上昇すれば大になるのが了解出来る。此事はまた (33d) を利用しても同様に説明される。

又外壓との關係は (33c) で示される。例へば大氣壓下に於ける水と水蒸氣の平衡に於ける如く, 水に水蒸氣以外のガスで壓力を加へた時水蒸氣張力が如何に變化するかを調べて見る。(33c) に於て $\Delta V = V_{水蒸氣} - V_{水}$ であるが, $a_{H_2O(氣)}$ として蒸氣壓を用ひたから水蒸氣に關する項は除外されて $\Delta V = -V_{水}$ となる。依て $d \ln P_{H_2O(氣)}/dP = V_{H_2O(液)}/RT$ となる。此右邊は常に正であるから, 外壓を増せば水蒸氣張力は増大する。之は水に限らず一般の液體に就て成立する事柄である。 $CaCO_3$ の熱解離に於ては $\Delta V = V_{CaO} - V_{CaCO_3} = -20cc$ であるから, $d \ln P_{CO_2}/dP = 20/RT$ でやはり外壓を加へると少しく解離壓を増加する。

(b) 融點, 轉移點等の平衡點に對する外壓の影響 (33e) を利用する。例へば氷と水の平衡 $H_2O_{液} \rightleftharpoons H_2O_{固}$ に於ては $a_{H_2O(固)}$, $a_{H_2O(液)}$ は共に一定であるから, (33e) が適用せられ, 此の時の T は氷點を意味する。 Q_p は凝固熱で正であるが, ΔV も正である。何となれば水の場合は凝固に依り體積の膨脹を伴ふからである。然らば dT/dP は結局負となり, 壓力が加はれば融點は降下する。その程度は右邊に夫々の數値を代入すれば算出出来る。例へば水又は氷自身の蒸氣壓の下に於ける融點(氷點)は $+0.007^\circ C$ で, その時の壓は 4.6 mm である。然るに 1 atm の下に於ける融點は $0^\circ C$ で少しく低下して

居る。多くの物質では凝固熱が正で, ΔV は負(凝固に依り收縮)であるから壓力を増せば融點は少しく昇り, 水の場合とは反對である。全く同様な事が轉移點, 共融點その他の平衡點に對して成立する。

(c) 添加物の平衡温度, 平衡壓力に對する影響 添加物に依る沸點の上昇, 氷點の降下の如き現象は (33f) に依り解かれる。例へば水の沸點では平衡は $H_2O_{液} \rightleftharpoons H_2O_{氣}$ であつて, 純水に少量の鹽類等を溶かせば水の活量は少しく減少し, 沸點が變化する。従つて (33f) 式に於て a_i は $H_2O_{液}$ の活量を意味し 1 であり, 又 v_i は $H_2O_{液}$ が原系の物質だから -1 である。而して Q_p は蒸發熱で負であるから, 結局 $dT/da_{H_2O(液)}$ は負の値である。然るに純水に少量の溶質 S を溶かした爲に溶質の活量が da_S だけ増加したとすれば $da_S = -da_{H_2O(液)}$ である。依て dT/da_S は正となる。即ち溶質 S の活量が少しく増加すれば沸點は上昇する事を示す。上昇の割合は Q_p, T 等に夫々の値を入れれば求められる。溶質の活量の單位を mol/Kg H_2O に取れば, 溶質 1 mol に就て沸點は 0.516° だけ上昇する事になる。これ即ち水の沸點の分子上昇と稱せられるものである。氷點降下は T を氷點に, Q_p を融解熱に取れば全く同様に論じられる。その他轉移點, 共融點等に對しても同様である。

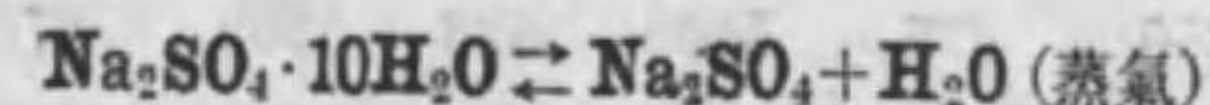
次に (33g) を用ひれば略々今と同様にして添加物に依る蒸氣壓降下が算出される。即ち上記の場合を例に取れば $dP_{H_2O(氣)}/da_S = -RT/\Delta V$ で, ΔV は蒸發に依り膨脹するから正である。従つて dP/da_S は負となり溶質が溶けると蒸氣壓は下る。

[XI] 不均質系平衡に關する測定値

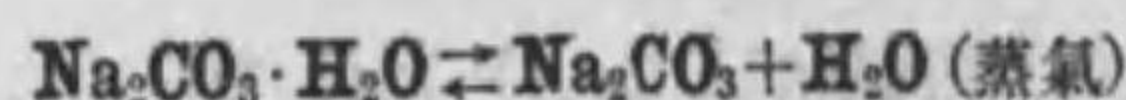
次表に不均質系平衡に關する測定値の中で固體の示す解離壓及び2種の液體に於ける分配係數を示した。蒸氣壓, 溶解度等の平衡値は別に記載があるから此處には掲げない。又平衡に對する温度, 壓力, 添加物質等の影響を示す値の中, 液體溶媒の分子沸點上昇と分子氷點降下を掲げてある。不均質系平衡の状態圖は此處に記す紙數がないから Landolt の表その他を参照されたい。

(a) 平 衡 壓

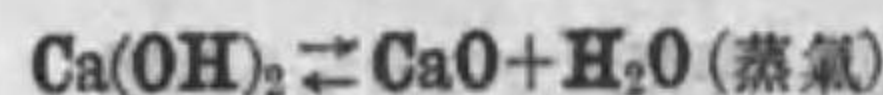
含水鹽の水蒸氣壓 (mmHg)



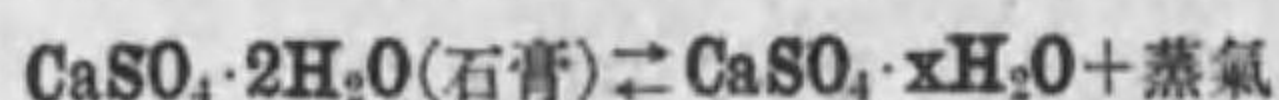
t°C =	0	9	15	20	25	27	29.5	32.4
p =	2.77	5.24	9.12	12.5	18.1	21.0	25.0	30.8



t°C =	30	50	70	90	100
p =	8.4	34.4	119.9	364.0	605.4



t°C =	300	320.7	330	340.6	349.7	390.7	421.3	444
p =	2.7	5.4	7.4	10.5	14.2	46.9	101.3	175.4

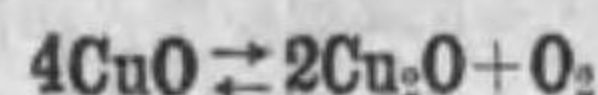


t°C		= 15	30	50	70	90	105
p 石膏 $\rightarrow \text{CaSO}_4$ (天然硬石膏)	= 8.4	24	143	—	—	—	—
p " " " (人造 ")	= 7	19.4	108	185	—	—	—
p " " " $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	= 4.2	12.7	91.4	161	440	888	—

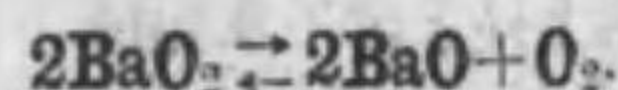
水和物の蒸氣壓はこの最後の例に示す如くただ原系の物質によりてのみ定まるものでなく生成系の種類にも因る。この事は又次の表中にも見る。

鹽	水和物	t°C	pmm Hg	鹽	水和物	t°C	pmm Hg
Na_2HPO_4	$12\text{aq} \rightleftharpoons 7\text{aq}$	25	18.0	MgSO_4	$2\text{aq} \rightleftharpoons 6\text{aq}$	15	4.9
K_2CO_3	$1.5\text{aq} \rightleftharpoons 0\text{aq}$	25	1.1	MgSO_4	$7\text{aq} \rightleftharpoons 6\text{aq}$	31	18.7
CaO	$1\text{aq} \rightleftharpoons 0\text{aq}$	25	0.8	ZnSO_4	$7\text{aq} \rightleftharpoons 6\text{aq}$	18	8.4
BaCl_2	$2\text{aq} \rightleftharpoons 1\text{aq}$	25	5.3	ZnSO_4	$7\text{aq} \rightleftharpoons 6\text{aq}$	30	21.4
CuSO_4	$5\text{aq} \rightleftharpoons 3\text{aq}$	25	7.6	$\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$	$12\text{aq} \rightleftharpoons ?\text{aq}$	50	27.5
FeSO_4	$7\text{aq} \rightleftharpoons 6\text{aq}$	30.7	21.8	$\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$	$12\text{aq} \rightleftharpoons ?\text{aq}$	98	558.0
FeSO_4	$7\text{aq} \rightleftharpoons 6\text{aq}$	46.6	59.6	$\text{Al}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$	$12\text{aq} \rightleftharpoons ?\text{aq}$	50	21.0

酸化物の酸素蒸氣壓 (mmHg)



t°C =	900	950	1000	1050	1100 ¹⁾
p =	12.6	37.5	97.2	239	557

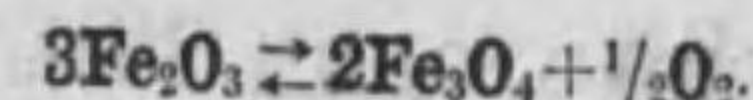


t°C =	525	555	650	720	750	775	790
p =	20	25	65	210	340	510	690



t°C =	450	475	500	525	550	575	600
p =	10.5	24	52	111	223	422	850

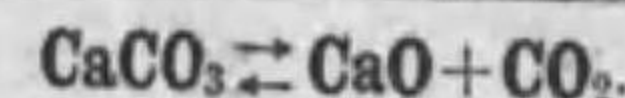
1) 1080°の際 Cu_2O は熔融する。



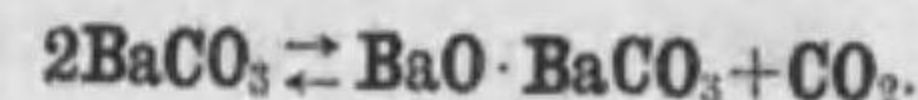
Fe_2O_3 の解離の際生成する Fe_3O_4 は Fe_2O_3 と混晶を示すもので此混晶は $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ として認め得、 FeO の含有量が異なる際の酸素蒸氣は次の表にて示す。

%FeO =	0.90	2.71	9.1	18.4	23.1	31.0 (= Fe_3O_4)
p(1100°) =	0.37	0.17	0.10	0.085	0.069	< 0.005
p(1200°) =	5.0	3.0	2.15	1.55	1.27	< 0.04

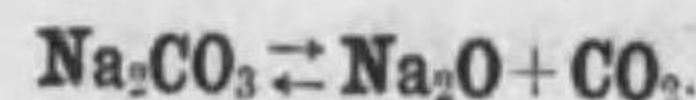
炭酸鹽の二酸化炭素蒸氣壓 (mmHg)



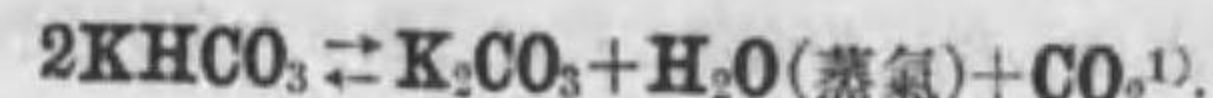
t°C =	400	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000
p =	0.01	0.11	0.57	2.35	8.2	25.3	68	168	373	773	1490	2710



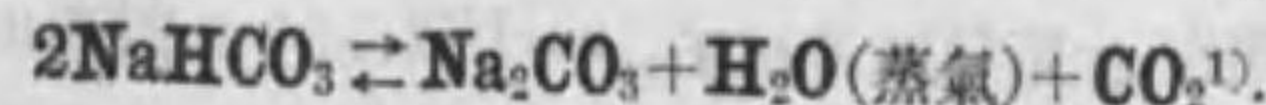
t°C =	915	950	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350
p =	0.4	0.9	2.7	4.8	17.7	42	92	192	382	735



t°C =	660	765	857	920	975
p =	1.7	2.9	3.9	4.6	5.7

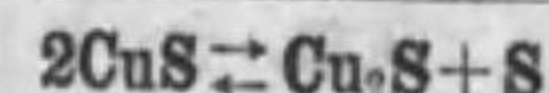


t°C =	70	80	90	100	110	120	130	140	150
p($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) =	7.3	13.9	25.7	46.0	79.8	135	222	356	358

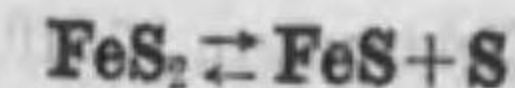


t°C =	30	50	70	90	100	110
p($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) =	6.2	30.0	120.4	414.3	731.1	1252.6

硫化物の硫黄蒸氣壓 (mmHg)

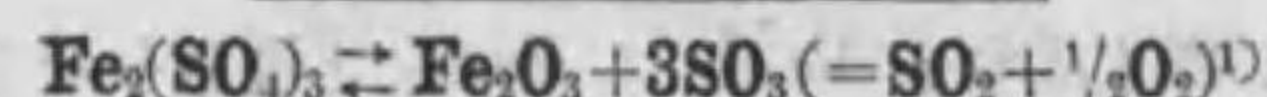


t°C =	400	410	434	450	460	475	485	490
p =	1.5	2.7	11.2	31	55	170	393	510



t°C =	575	595	610	625	635	645	655	665	672	680
p =	0.75	3.5	13.5	36.3	61.0	106.5	168	251	343	518

1) 氣體中に於ける H_2O , CO_2 の量の比は約 1:1 である。

硫酸鐵の SO₃ 氣壓 (mmHg)

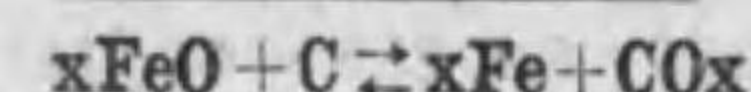
t°C = 520	550	570	600	630	650	669	689	710	720
p = 2	6	10	26	60	107	180	316	578	736

窒 素 氣 壓 (mmHg)



t°C = 950	1000	1050	1100	1150	1200
p = 5.0	10.0	20.9	43.7	96.2	183.5

(龜山, 岡, 工化. 34 (1931), 890.)

CO-CO₂ 氣壓 (mmHg)

t°C = 543	582	614	633	648	658
p = 40	100	200	300	400	500
t°C = 667	673	680			
p = 600	700	800			

(b) 分 配 係 數

次表は完全には混合しない2液體に於ける第3物質の分配係数を示す。表に於て例へば最初の水とエーテルに於けるアルコールの分配に就て説明すれば、I 及び II なる縦行の下に記した數字は夫々水及びエーテル相に於けるアルコールの濃度を g 當量/l で示す。r=I/II はその兩濃度の比で分配係數に相當する。他の場合も總てこれに準じ、I はいつも2液體中の左側の物質を、II は右側の物質を示し、r は I/II を示すものとする。I, II の行に於ける値を活量でとれば r は濃度に無關係に一定になる筈であるが、そうでないから多少變化する。殊に溶解して電離、會合等を起す物質では濃度に依る r の變化が著しい。分配係數に關する詳細は次の文献参照の事。

W. Herz : Der Verteilungssatz, Stuttgart, 1909

W. Herz, A. Kurzer : Z. Elektrochem., 1910, 16, 240, 869

Landolt-Bernstein : Physikalisch-Chemische Tabellen, Hw. I. 743, Eg. I. 296, Eg. IIa 462

1) この値は又 SO₃ の解離生成物の分壓をも含む。

水 (I) 及びエーテル (II)

I II r(=I/II)

エチルアルコール (25°C)

0.252	0.356	0.707
1.496	2.448	0.611
2.215	4.118	0.538

醋 酸 (25°C)

(I に於て電離, II に於て2分子會合)

0.01323	0.006097	2.17
0.06654	0.03110	2.14
0.3265	0.1624	2.01
1.2600	0.7413	1.70

蓚 酸 (11°C)

0.451	0.0455	9.9
1.05	0.115	9.1

酒石酸 (27°C)

0.427	0.0016	268
1.625	0.0070	233

安息香酸 (10°C)

0.0009	0.0639	0.0141
0.00249	0.226	0.0110

フォルムアルデヒド (20°C)

0.0582	0.0063	9.2
--------	--------	-----

トリメチルアミン (20°C)

0.0444	0.0178	2.4
--------	--------	-----

硝酸 (水中で電離)

0.117	0.00211	55.6
0.531	0.0242	21.9
1.77	0.354	5.01
4.98	3.43	1.45

昇 汞 (25°C)

0.190	0.4152	0.46
-------	--------	------

水 (I) 及びベンゾール (II)

I II r(=I/II)

エチルアルコール (25°C)

0.867	0.824	1.04
3.467	2.852	1.22
5.677	4.195	1.35

アセトン (25°C)

0.2200	0.2065	1.066
0.9185	0.8967	1.024
2.2167	2.3947	0.926

醋酸 (25°C, ベンゾール中で2分子會合)

0.5793	0.0159	36.5
1.3821	0.0554	25.0
3.2984	0.2555	12.9
6.9974	0.9053	7.73

トリメチルアミン (25°C)

0.0584	0.0295	1.98
1.1135	0.5681	1.90

フェノール (25°C, ベンゾール中で2分子會合)

0.0272	0.062	0.44
0.1013	0.279	0.36
0.5299	6.487	0.08

ピリチン (25°C)

0.00780	0.0208	0.388
---------	--------	-------

水 (I) とクロロフォルム (II)

I II r(=I/II)

アセトン (25°C)

0.0320	0.168	0.190
0.145	0.676	0.215
0.493	1.98	0.249

(次頁左欄へ續ク)

1.01	3.96	0.331	1.0461	9.346	0.1119
	醋 酸 (25°C)		フエノール (25°C, CCl ₄ 中で會合)		
0.405	0.0231	17.5	0.0247	0.0605	0.41
0.727	0.0583	12.5	0.0722	0.140	0.52
1.188	0.1351	8.8	1.47	0.489	3.01
2.056	0.3493	5.9	2.49	0.525	4.74
	ベンジルアルコール		アンモニア (25°C)		
	(25°C, クロロフォルム 中で 2 分子會合)		0.00787	1.73	0.0045
0.0737	0.254	0.286	0.0464	6.86	0.0068
0.247	1.85	0.133	0.0735	8.59	0.0086
0.436	5.43	0.080		臭 素 (25°C)	
	アンモニア (25°C)		0.1949	0.00853	22.7
0.000715	0.00002625	25.7	1.2171	0.05300	22.9
0.04425	0.00165	26.2	3.9880	0.13132	30.3
	沃 素 (25°C)			二硫化炭素 (I) と水 (II)	
0.00025	0.0338	0.00741	I	II	r(=I/II)
0.00120	0.1546	0.00775	0.0041	0.678	0.0061
0.00242	0.3207	0.00725	.0129	1.37	0.0094
	四硫化炭素 (I) と水 (II)		0.3429	9.692	0.0354
	I	II	r(=I/II)	フエノール (25°C, CS ₂ 中で會合)	
	メチルアルコール (25°C)		0.0297	0.0515	0.58
0.0097	0.406	0.0239	0.414	0.330	1.25
.0553	1.477	0.0239	4.02	0.502	8.00
	アセトン (25°C, CCl ₄ 中で 2 分子會合)			臭 素 (25°C)	
0.0833	0.186	0.45	0.775	0.01015	76.4
0.514	1.01	0.51	4.0625	0.05194	78.2
2.10	2.87	0.73			
	醋酸 (25°C, CCl ₄ 中で會合)				
0.0096	0.684	0.0141			
0.0450	1.691	0.0266			

(右欄上へ續ク)

エチルアルコール(I)と二硫化炭素(II)			グリセリン(I)とエーテル(II)		
I	II	r(=I/II)	I	II	r(=I/II)
	沃 素			沃 素 (30°C)	
0.0486	0.0209	2.33	0.00544	0.0272	0.20
0.0929	0.0251	3.69			

(c) 溶媒の分子沸點上昇 E

1 mol の溶質を 1000 g の溶媒に溶解した時生ずる沸點上昇 E°C は、沸點を t°C, 溶媒 1g の蒸發熱を W cal/g とすれば次式で示される。但溶質は溶媒に溶解した際、解離、會合、溶媒と化學變化等を起さぬとする。

$$E = 1.986(273.1+t)/1000 W$$

溶 媒	沸點 t°C	蒸發熱 W cal/g	E°C	
			實測値	計算値
水	100	539.1	0.521	0.513
アンモニア	-33.46	341	0.31	0.33
液態亞硫酸ガス	-10	95.3	1.45	1.44
2 硫化炭素	46.3	86.7	2.29	2.34
4 鹽化炭素	77.0	46.4	4.66	5.25
フラスゲン	8.2	54.2	2.9	—
水 銀	357	67.8	11.4	11.6
メチルアルコール	67	267.5	0.84	0.86
エチル "	77.4	201.9	1.04	1.208
n-ピロピル "	97.3	162.6	1.73	1.68
n-ブチル "	104.6	138.4	1.94	2.05
エチルエーテル	34.0	86.1	1.83	2.18
アセトン	56.0	122.1	1.48	1.76
蟻 酸	101	120.4	2.4	2.25
醋 酸	118.5	97.05	3.07	3.14
クロロフォルム	60.14	58.8	3.66	3.75

鹽化メチル	12.5	83.07	1.95	—
ベンゾール	79.2	94.5	2.58	2.61
ナフタリン	218	82.6	5.80	—
シクロヘキサン	81.5	87.3	2.75	2.86
デカリン	191.7	71.0	5.76	6.04
フェノール	182.1	114.3	3.60	—
アニリン	184.3	113.9	3.69	3.65
ニトロベンゾール	210.9	88.3	5.27	—
樟 腦	204	74.2	6.09	—
チオキサン	100.8	86.2	3.2	3.22
ピリジン	115.8	104.0	2.687	2.888
キノリン	232	95.1	5.33	—

(d) 溶媒の分子氷點降下 E

1 mol の溶質を 1000 g の溶媒に溶解した時生ずる氷點降下 E は凝固點を $t^{\circ}\text{C}$ 、溶媒 1 g の凝固熱を $W \text{ cal/g}$ とすれば次式で示される。但溶質は解離、會合、溶媒と化學變化等を起さぬとする。

$$E = 1.986(273.1+t)/1000 W$$

溶 媒	凝固點 $t^{\circ}\text{C}$	凝固熱 $W \text{ cal/g}$	E $^{\circ}\text{C}$	
			實測値	計算値
水	0	79.67	1.853	1.859
アンモニア	-77.7	81.5	0.97	0.92
鹽化水素	-112	10.34	4.98	—
臭 素	-7.32	16.19	8.31	8.64
硫 黄(單斜)	114.5	14	21.3	—
食 鹽	799.3	12.5	18.0	18.5
硝酸カリウム	334.5	47.4	14	15.5
2 硫化炭素	-82.3	18.9	3.83	—
4 鹽化炭素	-24.7	41.1	29.8	—
醋 酸	16.65	46.7	3.9	3.57

ベンゾール	5.4	30.4	5.10	5.07
アニリン	-5.96	20.95	5.87	6.76
シクロヘキサン	6.2	7.70	20.2	—
ナフタリン	80.1	35.5	6.90	6.98
β -ナフトール	121	27.4	11.25	—
樟 腦	178	8.45	48.5	47.8
チオキサン	11.0	34	4.8	—
ピリジン	-40	21.7	4.97	—

(XII) 平衡恒数の計算, ネルンストの熱定理

(a) ネルンストの熱定理 一つの化學變化に際して現はれる遊離エネルギーの變化と反應熱とは理論上は等しくないが(第 19 式参照), 常溫又はそれ以下の低溫では此両者が甚だ近い事が多い。古く Berthelot 及 Thomsen が「化學反應は最大なる熱量を發生せんとする方向に進む」との理論を出した。若し此説の通りならば遊離エネルギー變化と反應熱とは一致する筈であるが, 既述の様に兩者の間に差があり, 此説は一般には適用出来ない。然し此説が適用出来る場合も亦決して少くない。それは遊離エネルギー變化と反應熱との間の差が少いことを意味する。恒壓反應熱(發熱を正とす)は $-\Delta H$ であるが, 絶對零度($T=0$)に於ては(4)より明かなるが如く, $(-\Delta H)_{T=0}$ は $(-\Delta F)_{T=0}$ ($-\Delta F$ は遊離エネルギーの減少)と全く等しい。然し絶對零度でなくとも其附近ならば, $-\Delta H$ と $-\Delta F$ との兩者が極めて相近いことが, 上の實驗上の事實より推定せられる。この實驗上の事實を數量的に表はせば次の如くなる。即ち恒壓反應熱は $-\Delta H$ であるが絶對零度の極く近くに於ける恒壓反應熱は $(-\Delta H)_{T=0} + \left[\frac{d}{dT} (-\Delta H) \right]_{T=0} \cdot dT$ で示される。同様に絶對零度の極く附近に於ける遊離エネルギー變化は $(-\Delta F)_{T=0} + \left[\frac{d}{dT} (-\Delta F) \right]_{T=0} \cdot dT$ で示される。而して上述の事實からこの兩者は殆ど相等しくなければならない。即ち

$$(-\Delta H)_{T=0} + \left[\frac{d}{dT} (-\Delta H) \right]_{T=0} \cdot dT = (-\Delta F)_{T=0} + \left[\frac{d}{dT} (-\Delta F) \right]_{T=0} \cdot dT$$

然るに今述べた如く, 絶對零度に於ては $-\Delta H$ と $-\Delta F$ とは嚴密に等しい(此事は Berthelot-Thomsen の原理とは無關係である)。即ち $(-\Delta H)_{T=0} =$

$(-\Delta F)_{T=0}$ である。この関係を上式に適用すれば容易に次の関係を得る。

$$\left[\frac{d}{dT}(-\Delta H) \right]_{T=0} = \left[\frac{d}{dT}(-\Delta F) \right]_{T=0}$$

或は書き換へて

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{d\Delta H}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{d\Delta F}{dT} \dots\dots\dots(34a)$$

恒容反応熱 $-\Delta U$ を用ひて同様の考察をすれば (34a) に對應して次の関係を得る。但し ΔA は恒温遊離エネルギーの變化である。

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{d\Delta U}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{d\Delta A}{dT} \dots\dots\dots(34b)$$

即ち反應熱と遊離エネルギー變化とは絶対零度に於て同一の温度係数を有する。此關係は最初 Nernst が導いたもので溶相を含まぬ凝相のみに適用せられ、氣體には當嵌らない。それは氣體に於ては $d\Delta F/dT$ 等が $T=0$ に於て有限な値とならないからである。此關係式を Nernst の熱定理又は熱力學の第3法則と呼んで居る。

(34a) 或は (34b) は「絶対零度の附近では反應熱と遊離エネルギー變化とが殆ど相等しい」と云ふ經驗的事實を數量的に表現したものであつて、決して單なる數式の取扱ひのみから産れるものではない。即ちネルンストの熱定理の本質は全く上述の經驗的事實に存し、しかも此事實は熱力學第1法則或は第2法則とは別個の内容を持つて居る。これが熱力學の第3法則と呼ばれる所以である。

反應熱 Q を温度 T に就て展開出来るものと假定し、それに (34) の關係を適用すれば、更に次の如き種々の關係式を導く事が出来る。

$$(1) \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{d\Delta F}{dT} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = 0 \dots\dots\dots(35a)$$

即 $T=0$ に於ては $d\Delta F/dT$ と dQ/dT は等しいのみならず共に零である。換言すれば ΔF 又は Q と温度との關係を示す曲線は $T=0$ に於て切線を共有し、その切線は温度の軸に平行である。

$$(2) \quad \lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S) = 0 \dots\dots\dots(35b)$$

即絶対零度で凝相をなす物質間に化學變化が起つてもエントロピーの變化はない。

$$(3) \quad \Delta C_P = 0, \Delta C_V = 0 \dots\dots\dots(35c)$$

即絶対零度で凝相をなす物質間に化學變化が起つても、恒壓比熱、恒容比熱共に變化しない。

Planck は (35b) の關係を更に進めて次の如き説を提唱した。即凝相をなす物質系では絶対零度に於てそのエントロピーの變化が零であるのみならず、各物質のエントロピーの値自身が 0 であると云ふのである。斯くの如く假定を擴張すれば (35c) も比熱の變化が 0 であるのみならず、各物質の比熱自身が $T=0$ に於て 0 になると云ふ結果を得る。即ち

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \dots\dots\dots(33a)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_P = 0, \lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0 \dots\dots\dots(36b)$$

(34) 乃至 (36) は何れも (34) を基礎として導かれるものであるが、屢々之等を一括して Nernst の熱定理と呼ぶ事がある。

(b) 平衡數の算出、化學恒數 (29a), (31a) 又は (33b) の平衡恒數の温度係數を示す式

$$\frac{d}{dT} \ln K = -\frac{Q}{RT^2}$$

を積分すれば

$$\ln K = -\int \frac{Q}{RT^2} dT + I = \frac{Q}{RT} - \int \frac{\Delta C}{RT} dT + I \dots\dots(37)$$

になる。此式に於て Q は反應熱(發熱を正とす)を、 ΔC は原系と生成系との熱容量の差を、 I は積分恒數を示す。之に依て任意の温度の平衡恒數 K を計算する事は、 $Q, \Delta C$ 等が知られただけでは出来ない。それは未知の積分恒數 I が存在する爲である。併し或一つの温度 T_1 に於ける平衡恒數の實測値 K_1 が知られて居れば、他の温度 T_2 に於ける平衡數 K_2 は上式の積分を T_1 と T_2 の間に行ふ事に依て次の如く求められる。

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{1}{R} \left(\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} \right) - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C}{RT} dT$$

即 T_1 及 T_2 に於ける反應熱 Q_1, Q_2 とその温度範圍に於ける反應物質の熱容量が分れば、 K_1 と比較した K_2 の値が求められる。

然るに前記の Nernst の熱定理を利用すれば平衡の實測を1つも行ふ事無

しに測熱値のみから 平衡恒数の値が計算される便利がある。化学平衡を一般に (均質系でも不均質系でも可) (33) と同じく



で示せば平衡恒数は次式で示される事を知つた。(27) 及 (33a) 参照)

$$K = \frac{a_{R_1}^{r_1} \cdot a_{R_2}^{r_2} \cdot \dots}{a_{L_1}^{l_1} \cdot a_{L_2}^{l_2} \cdot \dots}$$

此時凝相をなす純物質の活量 a は 1 にとつて置く。そこで此變化を次の如き別の途を辿つて行はせた場合を考へて見る。

先づ今の反應溫度 T に於て氣相をなす原系中の物質を凝相に變へる。それには氣相物質をその溫度に於て 其の凝相が示す 蒸氣壓迄膨脹又は壓縮せしめた後凝相と接觸しつつ 凝縮せしめれば良い。之に依て原系の現質は全部凝相となるから、之全體を 絕對零度迄冷却せしめ、凝相の儘之等を 反應せしめて生成系の物質に變ずる。斯くして得られた 凝相状態をなす生成系の物質を溫度 T 迄暖め、必要な物質のみを前に述べたと 逆の手續に依て氣相に變へる。斯くして 原系→生成系なる變化は終了するが、此際現はれる 遊離エネルギー變化は直接反應せしめた場合と等しく、やはり 0 でなければならぬ。間接に變化せしめた場合、絕對零度で凝相の儘原系より生成系に變ずる操作に於ては Nernst の熱定理が適用せられ、その時の エントロピーの變化は 0 になる。此條件を考慮しつつ 直接變化及間接變化の場合の 遊離エネルギー變化を計算して 之を對比すれば結局平衡恒数に對して 次の關係を導く事が出来る。

$$\ln K = \frac{Q}{RT} + \int_0^T \frac{\Delta C}{RT} dT + I \dots \dots \dots (38)$$

但 $\Delta C = (r_1C_{R_1} + r_2C_{R_2} + \dots) - (l_1C_{L_1} + l_2C_{L_2} + \dots) \dots (38a)$

$$I = (r_1i_{R_1} + r_2i_{R_2} + \dots)_{氣} - (l_1i_{L_1} + l_2i_{L_2} + \dots)_{氣} \dots (38b)$$

此式で平衡恒数 K は生成系の物質の活量を分子に取る。 Q は反應熱で發熱を正とする。 ΔC は生成系の熱容量より 原系の熱容量を引いたものを示す。最後の I は (37) の I と同一物であるが (38b) に示す如く 各氣態物質に固有な量の代数和として表はされる。即次に述べる如く 氣體分子には夫々特有な恒数 i が存在し、 I は生成系中の 氣態物質の i の總和から、原系中の 氣態物質の i の總和を引いたものになる。

然らば i なる量は何を意味するであらうか。次にこれを説明する。凝相をなす物質の蒸氣壓の溫度係数は (33b) を適用して次式で示される。(之を Clausius-Clapeyron の式と呼ぶ)

$$\frac{d}{dT} \ln P = \frac{L}{RT^2} \quad (L \text{ は蒸發熱, 正とす})$$

之を積分すれば (此時にも Nernst の熱定量が必要である)

$$\ln P = -\frac{L}{RT} + \int_0^T \frac{\Delta C_p}{RT} dT + i$$

を得る。 ΔC_p は氣相と凝相の恒壓比熱の差である。 i は積分恒数で蒸氣壓測定より實驗的に求められる。此値が上述の i と同一物で各氣體に就て定まつたものである。之を氣體の化學恒数と呼ぶ。然らば (38) の I は生成系と原系とに於ける氣體物質の化學恒数差を表はして居る。(37) と (38) は一見何等變る所が無い様であるが、 I が斯の如く 化學恒数の代数和として表はし得る事は Nernst の定理に依て始めて可能になるのである。

化學恒数 i の値は (38) に於ける活量の單位の取り方等に依て異つて来る。(38) を實驗計算に使用易くする爲に Nernst は次の 3 つの省略を行つて近似式を呈出した。即第 1 に (38a) の ΔC を計算するに當り總ての氣體の分子熱は溫度に無關係に 3.5 であるとし、次に之に依て 起る誤差を少とする爲に化學恒数 i に夫々適當の補正を加へた。斯くの如く補正した上に、(38) の左邊の自然對数を常用對数に變へ、且平衡恒数 K の中に現はれる氣體の活量を atm を單位とした壓力で示した場合の化學恒数 C を常用化學恒数と云ふ。之に對して前記の i を眞の化學恒数と呼ぶ。常用化學恒数は別表に見る如く大體 3 前後で氣體の種類に依り餘り差がない。依て之の未知の氣體に對しては 3 と置ても大した誤はない。常用化學恒数 C を用ひれば Nernst の近似式は次の如くなる。

$$\log_{10} K_P = \frac{Q}{4.579T} + 1.75\nu \log_{10} T + \Sigma C \dots \dots \dots (39)$$

但 K_P に於ては atm の單位で壓を取り、生成系が分子、原系が分母、 Q は常溫に於ける反應熱で cal 示し、發熱を正とする。 T は絕對溫度、 $\nu = (r_1 + r_2 + \dots)_{氣} - (l_1 + l_2 + \dots)_{氣}$ は氣體分子數の増加を示す。 $\Sigma C = (r_1C_{R_1} + r_2C_{R_2} + \dots)_{氣} - (l_1C_{L_1} + l_2C_{L_2} + \dots)_{氣}$ は常用化學恒数の増加を意味する。

(39) は平衡の近似的計算を行ふ場合に甚だ便利である。例へば $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2 - 42,520 \text{ cal}$ に於ては $K_P = P_{\text{CO}_2}$ (固相物質の活量は1と置く), $Q = -42,520$, 氣體は CO_2 のみだから $\nu = 1$, $\sum C$ は C_{CO_2} のみで 3.2 である。之を用ひると

$$\log_{10} P_{\text{CO}_2} = -\frac{42,520}{4,579T} + 1.75 \log_{10} T + 3.3$$

之より P_{CO_2} が 1 atm ($\log_{10} P = 0$) 即になる温度 T_1 を求めると 1091° となる。他の炭酸鹽に就て同様の計算を行ひ、實測と比較すれば次の如くになり大體正しい結果を示す。

	Ag_2CO_3	PbCO_3	MnCO_3	CaCO_3	SrCO_3	
Qcal	-20060	-22580	-23500	-42520	-55770	
T_1	實測	498	575	約 600	1176	1428
	計算	548	610	632	1091	1403

Nernst の熱定理、絶對零度に於けるエントロピー、化學恒數等の諸問題はその後量子論と密接な關係のある事が明かとなり、多くの人々に依て研究された。

$T=0$ に於て凝相のエントロピーが0であると云ふ事は結晶體に於てはその比熱が T^3 に比例して低温で急激に小となる事から正しい事が承認されて居る。併し液體又は溶體等で常に正しいかどうかは未だ疑問である。又 $T=0$ に於ける凝相間の反應ではエントロピー變化が無いと云ふ (35b) の關係も、多原子分子の内部構造迄考へると必ずしも常に正しいものではない事が明かとなつた。例へば $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ に於ては $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = \frac{3}{4} R \ln 3$ であつて0ではない。

化學恒數は各氣體に特有であると述べたが、各氣體の特性と如何なる關係にあるかは近時の量子理論の進展に依て明かとなつた。例へば内部状態を全く考慮する必要のない單原子氣體では眞の化學恒數 i は次式で與へられる。

$$i_T = \ln \frac{G(2\pi)^{3/2} k^3}{h^3 N^3} + \frac{3}{2} \ln M = -1.587 + \frac{3}{2} \log_{10} M \dots (40)$$

此處に k は Boltzmann の恒數, N は Avogadro の恒數, h は Planck の恒數, M は分子量, G は Statistical Weight と呼ばれる量で、例へば最も簡單な氣

體である電子ガス又はプロトンガスでは $G=2$ である。此處に掲げた i_T は分子の並進運動のみに起因するものであるが、多原子分子等では此の他に、分子の回轉、振動、電子状態の多重性、原子核のスピン等色々の要素が關係して來る。

例へば2原子分子では上記の i_T 以外に回轉に依る部分 i_R , 振動に依る部分 i_V が附加されて次の形をとる。

$$i = i_T + i_R + i_V$$

但

$$i_R = \ln \frac{G \cdot 8\pi^3 J k}{S \cdot h^2} = 38.40 + \log_{10} J + \log_{10} \frac{G}{S} \dots (41)$$

$$i_V = \ln \frac{G \cdot k}{h \nu_0} = -0.155 + \log_{10} \nu_0 + \log_{10} G \dots (42)$$

これ等の式に於て J は2原子分子の慣性能率, ν_0 は2原子分子の基礎振動數, S は Number of Symmetry と呼ばれる量で、例へば HCl では、1, O_2 では2である。その他の記號の意味は(40)に於けると同様である。2原子分子以上の多原子分子でも類似の關係があるが複雑であるから省略する。

次表の眞の化學恒數に於ける計算値と云ふのは之等の式から算出した値である。

眞の化學恒數 i (蒸氣壓の單位を atm に取り、常用對數を用ひた場合)

氣體	A	H	Na	K	Hg	Zn	Pb	Cl	
i	計算値	0.813	-1.132	0.756	1.10	1.866	1.135	1.887	1.44
	實測値	0.79	-1.09	0.70	1.13	1.83	1.10	1.8	1.44
氣體	Br	I	H_2	N_2	O_2	NO	CO	S_2	
i	計算値	1.87	2.17	-3.722	-0.777	0.530	0.479	-0.16	-
	實測値	2.03	2.21	-3.68	-0.16	0.55	-0.55	-0.07	1.08
氣體	Cl_2	Br_2	I_2	HCl	HI	NH_3	H_2O	CO_2	
i	計算値	1.352	2.467	3.031	-0.419	0.608	-	-	-
	實測値	1.66	2.59	3.08	-0.49	0.65	-1.66	-1.91	0.73

常用化學恒數 C

He	0.6	CO	3.5	H_2O	3.6	CH_4	3.8
H_2	1.6	NO	3.5	H_2S	3.0	CHCl_3	3.2

N ₂	2.6	N ₂ O	3.3	CS ₂	3.1	CCl ₄	3.1
O ₂	2.8	HCl	3.0	SO ₂	3.3	C ₂ H ₆	2.6
Cl ₂	3.2	HBr	3.2	CO ₂	3.2	C ₂ H ₄	2.8
Br ₂	3.2	HI	3.4	NH ₃	3.3	C ₂ H ₂	3.2
I ₂	3.9	HCN	3.2	SO ₃	2.9	C ₆ H ₆	3.0

6. 有機化学反応名表

(通し番号第[51]節)

(外国名 ABC 順)

アブデルハルデン反応 (Abderhalden)。アミノ酸、ポリペプチド、ペプトン等の検出反応。試料をトリケヒドロインデン (ニンヒドリン) 水溶液と共に煮沸すれば青色を呈する。ニンヒドリン反応とも云ふ。

アクレ・ローゼンハイム反応 (Acree-Rosenheim)。蛋白質及びトリプトファンの検出反応。試料に稀薄フォルムアルデヒド溶液を加へ次に濃硫酸を静に注加すれば両液の境界に紫色の環を生ずる。

アダムキーウィッツ・ホブキンス・コール反応 (Adamkiewicz-Hopkins-Cole)。蛋白質の呈色反応。試料にグリオキサール酸を加へ次に濃硫酸を加へると青紫色を呈する。トリプトファンも此反応陽性。

アルドール縮合 (Aldol)。2分子のアルデヒドがアルカリ又は酸の存在に於て1分子のアルドールを生成する反応。例へば



アルカミン轉位 (Alkamine)。アルカミンのアシル基置換體のアシル基は酸性に於てはアルコールに、アルカリ性に於てはアミンに結合する。



アルメン反応 (Almen)。還元糖の検出反応。アルカリ性に於ける Bi イオンの還元による。

アンデルソン反応 (Anderson)。芳香族第一アミンの鹽酸鹽とクロロ白金酸との複鹽 $2\text{RNH}_2\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4$ を水と共に加熱すれば $\text{RNH}_2\cdot\text{PtCl}_4$ 型の複鹽となる。

アンゲリ・リミニ反応 (Angeli-Rimini)。アルデヒドの検出反応。ニトロヒド

ロキシル酸ナトリウム及び其他 :NOH 基を有する物質はアルデヒドと作用しヒドロキサム酸を形成する。此酸は鹽化第二鐵又は醋酸銅に依り特有の呈色反応を現はす。

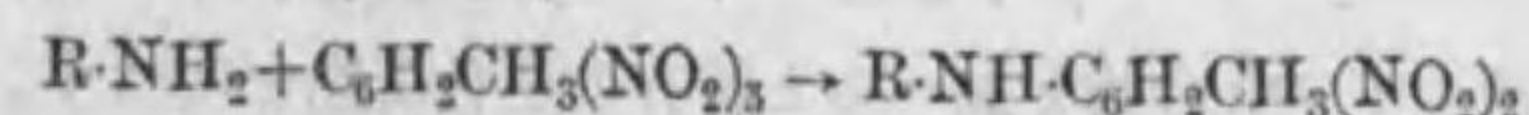
アームストロング・ウィンの法則 (Armstrong-Wynne)。モノスルホン酸ナフタリンを更にスルホン化する時第二のスルホン基はオルト、パラ又はベリ位置には入らない。

バンベルガー反応 (Bamberger)。オルト-キノン又は 1,2-チゲトンの検出反応。試料をアルコールに溶解し空気を遮断して1滴の苛性ソーダ溶液を加へると赤から黒に至る種々の呈色反応を現はす。之を空气中で振盪すれば褪色する。

バルビエ・ロカン分解 (Barbier-Loquin)。カーボン酸メチルエステル又はケトンに CH_3MgI を作用させると第三アルコールを生じ次いで不飽和炭化水素となる。

バルフォード反応 (Barfoed)。還元糖の検出反応。試料をバルフォード液 (一定濃度の醋酸銅水溶液に醋酸を加へたもの) と共に加熱すれば Cu_2O の沈澱を生ずる。

バルガー・トッチン反応 (Barger-Tutin)。第一アミンは γ -トリニトロトルオールと次の様に反応する。



バイヤーの法 (Bayer)。-OH 基を有する物質を亜鉛末と共に蒸留すれば OH は H に還元せられる。

バイヤー反応 (Bayer)。二重結合の検出反応。不飽和酸のアルカリ溶液に KMnO_4 溶液の1滴を加へると直に褪色し $\text{Mn}(\text{OH})_2$ の沈澱を生ずる。

ボードゥアン反応 (Beaudouin)。胡麻油の検出反応。試料 5c.c. に等容の鹽酸 ($d=1.19$) を加へ次に2滴のボードゥアン液 (フルフロールの1%アルコール溶液) を加へ振盪すれば酸層は赤色を呈する。

ベックマンの法 (Beckmann)。アルコールを重クロム酸カリと硫酸との混合物を以て酸化すればアルデヒド又はケトンとなる。

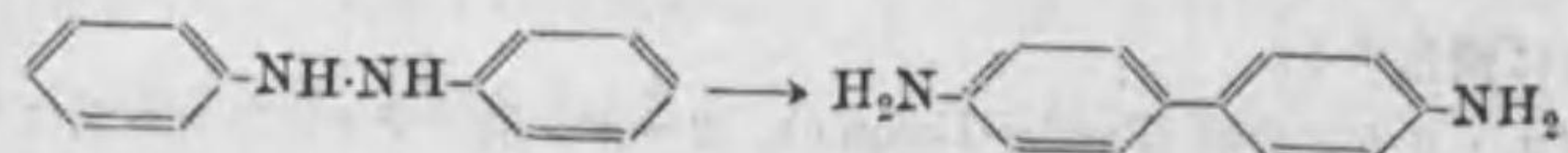
ベックマン轉位 (Beckmann)。オキシムを無水エーテルに溶解し五鹽化磷を加へると窒素と炭素との間の結合に變化を起し酸アミド又はニトリルを生成する。ケトン又はアルデヒドの構造決定又はオキシムの配置決定に

利用せられる。

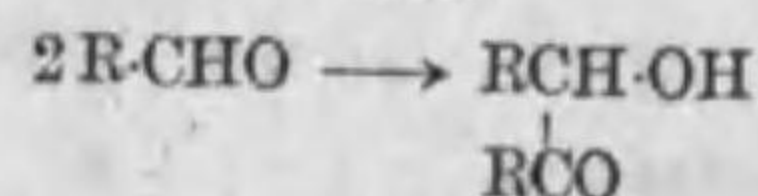
バイルシュタイン反応 (Beilstein)。有機化合物に結合したハロゲンの検出反応。白金に焼きつけた CuO に試料を塗り始めにアンセン燈の内焰、次に外焰中に入れると緑色又は青色を呈する。

ベネチクト反応 (Benedict)。還元糖の検出反応。試料をベネチクト液 (一定濃度のくえん酸ナトリウムと Na_2CO_3 との水溶液に CuSO_4 を加へたもの) と共に加熱すれば糖の濃度により種々に着色した沈澱を生ずる。

ベンジチン轉位 (Benzidine)。ヒドラゾベンゾールを稀鹽酸を以て処理すればベンジチンとなる。



ベンゾイン縮合 (Benzoin)。2分子の芳香族アルデヒドが KCN の存在に於て縮合してベンゾインを生成する反応。

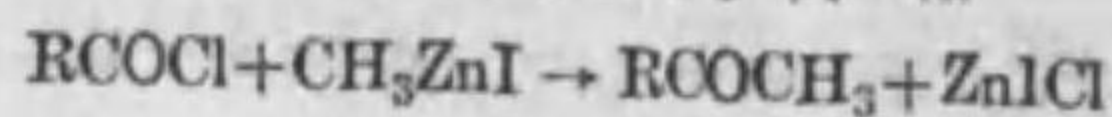


ベルテローの法 (Berthelot)。有機化合物特に -OH 基の還元法。過剰の沃化水素酸と共に封管中で 275° で10時間加熱する。

ビッター反応 (Bittó)。アルデヒド又はケトンの検出反応。アルカリの存在に於て芳香族ニトロ化合物を加へると特有の呈色反応を現はす。

ゼウレット反応 (Biuret)。-CO-NH₂ 基を有する物質 (例へばゼウレット, NH₂-CO-NH-CO-NH₂) の検出反応。試料に多量の苛性ソーダ溶液と少量の硫酸銅溶液を加へると紫色を呈する。

ブレイズ反応 (Blaise)。CH₃ZnI, C₂H₅ZnI の様な Zn の化合物を用ひて行ふ反応。ケトンの合成等に應用せられる。例へば



ボコヴェスコ反応 (Bocovesco)。-OH 基の検出反応。試料の水溶液にモリアデン酸 (15g) の濃硫酸 (85g, 85°C) 溶液を静に加へると二層の境界は青紫色を呈する。

ボーン・シュミット反応 (Bohn-Schmidt)。アンスラキノン又はヒドロアンスラキノン誘導體に -OH 基を導入する反応。例へばアンスラキノンを硼酸の存在の下に發煙硫酸を以て酸化すればキノザリンを生ずる。

ブーヴェール・ブラン反応 (Bouveault-Blanc)。カーボン酸エステルを金屬ナトリウムと無水アルコールを以て還元すれば相當するアルコールとなる。

ブフナー・クルチウス反応 (Buchner-Curtius)。二重結合又は三重結合にシアノメタンが附加しピラゾール誘導體を生成する。

ビューロフ反応 (Bilow)。ヒドラジドの検出反応。試料の濃硫酸溶液に種々の酸化剤を加へると赤から青紫色に至る種々の呈色反応を現はす。

カンニツァロ反応 (Cannizzaro)。フォルムアルデヒド及び三置換アセトアルデヒド、芳香族アルデヒド等の H を含まない C に直結するアルデヒド基を持つアルデヒドはアルカリの作用により相當する酸とアルコールとを同時に生成する。

カーピラミン反応又はカーバミン反応 (Carbylamine, carbamine)。第一アミンをクロロフォルム及び酒精性カリと共に加熱すれば悪臭あるカーバミンを生成し第一アミン又はクロロフォルムの検出に用ひられる。

チャンセル反応 (Chancel)。第二アルコールの検出反応。第二アルコールは HNO₃ により酸性のニトロアルキルを與へ特有の K 又は Ag 鹽を作る。之に反し第一アルコールは中性のエステルを與へる。

チャッタウエー反応 (Chatterway)。フェニルヒドラジンの検出反応。試料の水溶液にアンモニア性第一銅溶液、次に苛性カリ溶液を加へ加熱すれば銅鏡を生ずる。

クライゼンの方法 (Claisen)。ナトリウムエチラートの存在に於て -CO 基を含む物質に蟻酸エステルを作用せしめオキシメチレン化合物を得る方法。例へば樟腦からオキシメチレン樟腦を得る。

クライゼン反応 (Claisen)。2分子の異なるアルデヒド又はケトンにアルカリの存在に於て縮合させ新しいアルデヒド又はケトンを合成する。例へばベンズアルデヒドとアセトアルデヒドから桂皮アルデヒドを得る。

クライゼン縮合 (Claisen)。ゴイテルの合成 (後掲) に同じ。

クラウス反応 (Claus)。アンスラキノンの検出反応。試料とナトリウムアマalgam とを混じ無水アルコール中に投ずれば緑色となる。之を空氣と接觸させて振盪すれば再び無色となる。

クレメンゼン反応 (Clemmensen)。亜鉛末と鹽酸を以て処理すればアルデヒド又はケトンの -CO 基は -CH₂ に迄還元せられる。

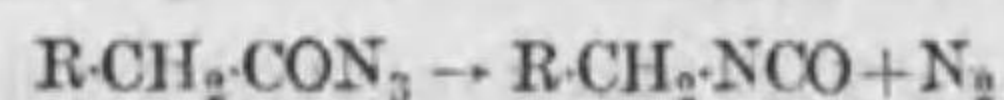
コール反応 (Cole)。還元糖の検出反応。試料を炭酸ナトリウム溶液、グリセリン及び硫酸銅溶液と共に加熱すれば Cu_2O の沈澱を生ずる。

クロスレー・ルスールの法 (Crossley-Le Sueur)。脂肪族カーボン酸の分解法。 α -プロモカーボン酸とし次にチエチルアニリン又はキノリンと共に加熱すればアクリル酸誘導体となる。

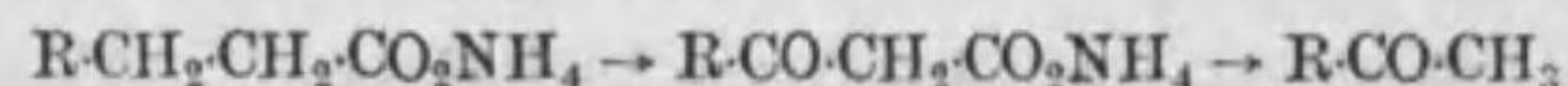
クラム・ブラウンの法則 (Crum-Brown)。ベンゾール核の置換基に結合せる H が直接酸化により OH となり得る場合は第二の置換はメタの位置に起り然らざる場合はオルト又はパラの位置に起る。

クルチウス反応 (Curtius)。酸アジド (R-CON_3) に水又はアルコールを作用させるとアミン又はウレタンとなる。

クルチウス転位 (Curtius)。アセトアジド誘導体を加熱する時はイソシアン酸誘導体となる。



ダーキン反応 (Dakin)。脂肪酸のアンモニウム鹽を 3% の H_2O_2 と共に蒸溜すればケトンを生ずる。



ドニゲ反応 (Denigès)。エチレン系炭化水素は硫酸水銀と結合して $\text{R}'\text{-(O)}\text{<Hg>SO}_4$ 型の特有の化合物を興へる。第三アルコールは容易にエチレン系炭化水素となるから之も亦此反応がある。

チフェニリン転位 (Diphenylene)。ベンジチン転位 (前掲) 又はセミチン転位 (後掲) の際常に多少のチフェニリン鹽基の生成を伴ふ。之をチフェニリン転位と云ふ。

デアナー反応 (Doebner)。アルデヒドの検出反応。アルデヒドとピルグァン酸と β -ナフチルアミンの各 1 モル宛をエーテル又はアルコール溶液中で反応させる時は一定の融點を有する α -アルキル- β -ナフトシンコニン酸を生成する。

ダンスタン反応 (Dunstan)。グリセリンの検出反応。硼砂水溶液をフェノールフタレインで着色させ之に試料を滴下し無色とした後煮沸すれば再び着色する。

エールリッヒ反応 (Ehrlich)。ウロビリノーゲン及びインドールの検出反応。試料にエールリッヒ液 (一定濃度の p-チメチルアミノベンズアルデヒド

のアルコール溶液に鹽酸を加へたもの) を加へると前者は紫色、後者は赤色を呈する。

エールリッヒ・ヘルター反応 (Ehrlich-Herter)。活性の $-\text{CH}_2$ 基はナフトキノンスルホン酸ナトリウム (又はカリウム) と作用し著しく着色した特有の化合物を興へる。

エールリッヒ・ザックス反応 (Ehrlich-Sachs)。活性の $-\text{CH}_2$ 基は p-ニトロソチメチルアニリン又は類似の芳香族ニトロソ化合物と作用してアゾメチンを興へる。

エタールの合成 (Étard)。ベンゾール核に結合したメチル基を鹽化クロミルを以て酸化すればアルデヒド基となる。

フェーダー反応 (Feder)。アルデヒド特にフォルムアルデヒドの検出反応。 Na_2SO_3 と NaOH の存在に於て HgCl_2 を加へると金屬水銀を析出する。

フェーリング反応 (Fehling)。還元糖の検出反応。フェーリング液 (一定濃度の硫酸銅溶液、ロッセル鹽溶液、苛性ソーダ溶液の混液) により Cu_2O の沈澱を生ずる。

フィッシャーのエステル法 (Fischer)。アミノ酸の單離法。アミノ酸の混合物をエステルとし之を分別真空蒸溜に附する。

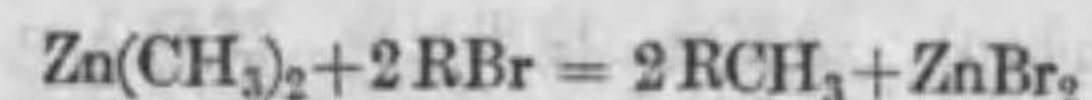
フィッシャー・ペンツォルト反応 (Fischer-Penzoldt)。アルデヒドの検出反応。試料を稀アルカリ溶液に入れ之に 1 片のナトリウムアマルガムを加へ次にチアゾベンゾールスルホン酸のアルカリ溶液を加へると 10~20 分後赤紫色を呈する。

フィッチヒの合成 (Fittig)。ハロゲン化アルキルと芳香族ハロゲン化物とを金屬ナトリウムを以て縮合させるとアルキルベンゾール誘導体が得られる。

フォーキン・ウィルシュテッターの還元法 (Fokin-Willstätter)。白金黒又はパラチウム黒を觸媒とし常温常壓の下に有機化合物の水素添加を行ふ。

フォーリン反応 (Folin)。尿酸の検出反応。試料に炭酸ナトリウムの飽和溶液を加へ次にフォーリン液 (一定濃度のタングステン酸ナトリウム溶液と正磷酸溶液の混液) を加へると青色を呈する。

フラン克蘭ド反応 (Frankland)。アルキル亜鉛による炭化水素其他の合成。例へば



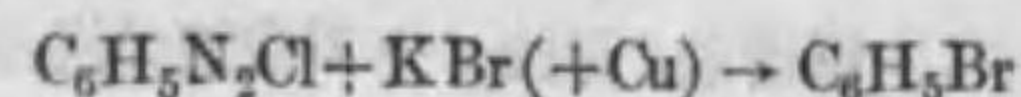
フリーデル・クラフツ反応 (Friedel-Crafts)。ハロゲン化アルキル、酸塩化物又はオレフィン類と芳香族炭化水素とを無水の AlCl_3 又は FeCl_3 の存在に於て縮合させるとアルキルベンゾール誘導体を得られる。

フリードレンダーのキノリン合成 (Friedländer)。o-アミノベンズアルデヒドはアルデヒド、ケトン又は類似の化合物と縮合してキノリン誘導体と成る。

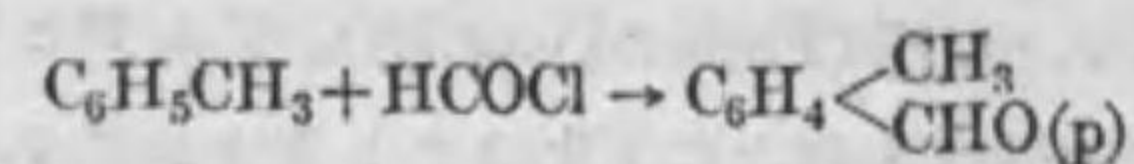
フリース転位 (Fries)。フェノールエステル及びフェノールエーテルは無水の AlCl_3 の存在に於て $120\sim 150^\circ$ で夫々 o- 又は p- アシルフェノール及びアルキルフェノールとなる。

ガブリエール反応 (Gabriel)。ハロゲン化アルキルとフタルイミドカリウムとを作用させるとフタルイミドアルキルを得、之を酸で加水分解すれば第一アミンが得られる。

ガッターマンのチアゾ反応 (Gattermann)。チアゾ化合物をハロゲン化塩と沈降金属銅で分解する法。例へば



ガッターマン・コッホのアルデヒド合成 (Gattermann-Koch)。 Cu_2Cl_2 の存在に於ては CO と HCl との混合物は蟻酸塩化物の様に作用し芳香族炭化水素と縮合して (AlCl_3 の存在に於て) アルデヒドと成る。例へば



ゲルハルト反応 (Gerhardt)。アセト酢酸の検出反応。試料に鹽化第二鉄溶液を滴下すれば赤色を呈し、之を煮沸すれば再び褪色する。

ゴイテルの合成 (Geuther)。2分子の酢酸エステルが金属ナトリウムの存在の下で縮合してアセト酢酸エステルと成る。クライゼン縮合とも云ふ。

グリース反応 (Griess)。チアゾ化合物の溶液を無水メチルアルコール又はエチルアルコールと共に沸騰させるとチアゾ基は H と置換し同時にアルコールは夫々相當するアルデヒドとなる。

グリニャール反応 (Grignard)。ハロゲン化アルキル又は芳香族ハロゲン化合物と Mg とを無水エーテル内で作用させて得られるグリニャール試薬を用ひて行ふ反応。アルコール、ケトン、アルデヒド、酸等の合成に廣く應用せられる。

ハルフェン反応 (Halphen)。綿實油の検出反応。試料とハルフェン試薬 (二硫

化炭素に 1% の硫黄を溶解したものとアミルアルコールとの等容を混じ湯浴上に 30 分間加熱すれば赤色を呈する。

ハンチの合成 (Hantzsch)。β の位置に 2 箇の $-\text{CO}$ 基を有する脂肪族化合物とアルデヒド及びアンモニアを縮合させるとチヒドロピリチン誘導体となり次に之を酸化すればピリチン誘導体を得られる。

ハリエスの法 (Harries)。二重結合にオゾン作用せしめオゾンドとし次に之を加水分解して酸及びアルデヒドとして元の化合物の構造を決定する。

ヘルフェリッヒ反応 (Helferich)。-OH 基の検出反応。無水のピリチン-アルコール混液にトリフェニルクロルメタンを加へトリフェニルカルピノールエーテルを生成させる。

ヘル反応 (Hell)。第一アルコールの検出反応。ソーダ石灰と共に加熱すれば相當するカーボン酸となり、次で CO_2 を失ひ炭化水素となる。

ヘル・ウレッヒ反応 (Hell-Urech)。第三アルコールの検出反応。純粋な CS_2 中で Br_2 を作用させると發生機の酸素を生じ之が CS_2 を酸化して H_2SO_4 を生成する。

ヘラー反応 (Heller)。アルブミン及びグロブリンの検出反応。濃硝酸に等容の試料を静に加へると兩液の境界に白色環を生ずる。

ヘンリー反応 (Henry)。第三アルコールと第一及び第二アルコールとを區別する反応。酢酸エステルを作り之を常温に於て發煙鹽酸で處理すれば第三アルコールは $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C}-\text{Cl}$ 型の化合物を生成する。

ヒンスベルグ反応 (Hinsberg)。ベンゾールスルフェクロリドは苛性カリの存在に於て第一アミンと作用し過剰の KOH に可溶のスルファミドを生ずる。第二アミンは KOH にも酸にも不溶のスルファミドを生じ第三アミンは反應しない。

ホーファー・メスト反応 (Hofer-Moest)。 NaClO_3 , Na_2SO_4 , KHCO_3 , K_2CO_3 等の存在に於て酢酸ナトリウムを電解する時はメチルアルコールを生成する。コルベ反応 (後掲) 参照。

ホーフマン轉移 (Hofmann)。(1) カーボン酸アミドに Cl_2 又は Br_2 とアルカリ、若くは次亜鹽素酸鹽又は次亜臭素酸鹽を作用させると第一アミンを生ずる。(2) 鹽酸メチルアニリンを 300° に加熱すれば p-トルイチンを生ずる。

ホーフマンのアミン分解 (Hofmann)。アミンを徹底的にメチル化し次に

- Ag₂(OH)₂ を以て処理すれば二重結合を有する化合物が得られる。
- ホーフマン反応 (Hofmann)。ハロゲン化アルキルに酒精性アンモニアを作用させると第一、第二、第三アミン及び第四アンモニウム鹽の混合物が得られる。
- ホブキンス反応 (Hopkins)。乳酸の検出反応。試料に濃硫酸 5c.c., 硫酸銅の飽和溶液 3 滴を加へ 100° に 5 分間加熱後冷却しチオフェンの 2% アルコール溶液の 2 滴を加へ再び 100° に加熱すれば赤色を呈する。
- ヘーシュ・ハウベンのケトン合成 (Hösch-Houben)。多價フェノール特にメタの位置に 2 箇の OH を有するものはニトリルと反応してケチイミドを生成する。之を加水熱解すればケトンが得られる。
- イール反応 (Ihl)。アルデヒドの検出反応。試料にピロールのアルコール溶液、次に鹽酸を加へると濃赤色を呈する。
- インドフェニン反応 (Indophenin)。チオフェンの検出反応。試料にイサチン及び濃硫酸を加へ振盪すればインドフェニンを生成し青色を呈する。
- イパチエフの法 (Ipatiew)。金屬酸化物例へば NiO を觸媒とし高温高壓に於て水素を以て有機化合物を還元する法。
- ジャッフ反応 (Jaffe)。クリアチニン検出反応。試料に飽和尿酸溶液と 10% NaOH 溶液を加へると黄色を呈する。
- ジャロシエンコ反応 (Jaroschenko)。第一アルコールの検出反応。PCl₃ と作用せしめ分解せずして蒸溜し得るアルキル燐酸クロル無水物 RCH₂O·PCl₂ を生成せしめる。
- キリアニの法 (Kiliani)。次の過程によりアルドースから炭素原子 1 箇丈多いアルドースを得る方法。
 $-\text{CHO} \rightarrow -\text{CH}(\text{OH})\text{CN} \rightarrow -\text{CH}(\text{OH})\text{COOH} \rightarrow -\text{CH}(\text{OH})-\text{CHO}$
- クネヴェナゲル反応 (Knoevenagel)。アンモニア、チエチルアミン、ピペリジン、アニリン等を縮合劑としアルデヒドを他のアルデヒド又はケトンと縮合させる反応。
- コルベ反応 (Kolbe)。カーボン酸鹽の電解に依り炭化水素を得る反応。例へば醋酸ナトリウムからエタンが得られる。ホーフマン・メスト反応参照。
- コルベ・シュミット反応 (Kolbe-Schmidt)。フェノールのアルカリ鹽を炭酸ガスを通じ乍ら 140° 以上に加熱すればフェノールカーボン酸を生ずる。

- コノワーロフ反応 (Knowalow)。第一及び第二ニトロ基の検出反応。試料を少量の KOH と共に振盪した後水に溶解しエーテルを加へ次に 1 滴の FeCl₃ 溶液を加へるとエーテル層は赤又は褐色を呈する。
- クラフト反応 (Krafft)。脂肪族カーボン酸を醋酸バリウムと共に蒸溜すれば RCH₂COCH₃ 型のケトンとなり次に之を酸化すれば RCO₂H と CH₃CO₂H とに分解する。
- ラッセヌア反応 (Lassaigne)。有機化合物に結合した窒素の検出反応。試料を金屬ナトリウムと共に熔融した後水で抽出し CN' の検出を行ふ。
- ラウト反応 (Lauth)。芳香族アミンは稀薄醋酸と過酸化鉛とにより夫々特有の呈色反応を現はす。
- リーベンス反応 (Liebens)。CH₃CHOH- 又は CH₃CO- 基を有する化合物は沃度とアルカリによりヨードフェルムを生成するから之により検出又は定量することが出来る。
- リーベルマン反応 (Liebermann)。キノン類の検出反応。試料を 1~2 滴のアルカリ溶液に溶解し少量の水と亞鉛末を加へ煮沸すれば深赤色を呈する。
- リーベルマンのニトロソ反応 (Liebermann)。ニトロソ基の検出反応。試料と石炭酸との混合物に濃硫酸を加へると深青色を呈する。之を水中に投ずれば赤色となり次にアルカリ性とすれば再び青色となる。
- リーベルマン・バーハード反応 (Liebermann-Burhard)。コレステリンの呈色反応。試料をクロロフォルムに溶解し数滴の無水醋酸を加へ次に濃硫酸を加へると時間の経過するに従ひ順次赤、青、綠色となる。
- リーベルマン・コスタネキの法則 (Liebermann-Kostanecki)。オルトの位置に 2 箇の -OH 基を有するフェノール類の中 OH に對しオルトの位置にカーボニル基を有するもののみが有用なる媒染染料を作る。
- マルコニコフの法則 (Markonikoff)。ハロゲン化オレフィンにハロゲン化水素が附加する時はハロゲン原子は同一の炭素原子に結合する。
- モームネ反応 (Maumené)。50c.c. の植物油に 10c.c. の濃硫酸を加へる時の温度上昇が 70°C 以上なる時は乾性油存在の證であり 70° 以下ならば全部不乾性油である。
- メンヂウス反応 (Mendius)。ニトリルを無水アルコールと金屬ナトリウムを以て還元すれば第一アミンとなる。

- マイヤー・ロッヘル反応 (V. Meyer-Locher)。第一及び第二アルコールの検出反応。アルコールを沃化物とし亜硝酸銀と共に蒸溜し溜出物を濃苛性カリ溶液に溶解した KNO_2 と共に振盪した後酸性とすれば第一アルコールの場合は暗赤色、第二アルコールの場合は青色又は青緑色を呈する。
- ミハエル反応 (Michael)。 R-CH:CH-X 又は R-C:C-X 型の不飽和化合物はアセト酢酸エステル又はマロン酸エステルのナトリウム鹽と容易に附加化合物を作る。
- ミロン反応 (Millon)。蛋白質の呈色反応。試料を亜硝酸を含む硝酸に溶解した水銀鹽と共に煮沸すれば赤褐色沈澱を生成する。
- モーリッシュ反応 (Molisch)。葡萄糖の検出反応。試料に α -ナフトールのアルコール溶液、次に濃硫酸を加へると紫色を呈する。
- メルネル反応 (Mörner)。チロシンの検出反応。試料にフォルムアルデヒドの稀薄溶液と濃硫酸の混合物を加へると緑色を呈する。
- ムルダー反応 (Mulder)。還元糖の検出反応。試料にスルファインジゴ酸ナトリウムと無水の炭酸ナトリウムを加へ加熱すれば青色が緑色に變じ次に紫、赤、黄と變じ之を空氣中で振盪すれば再び青色となる。
- ムレキシド反応 (Murexide)。尿酸の検出反応。試料に数滴の濃硝酸を加へ湯浴上に蒸發乾固し之に稀薄アンモニア水を加へるとムレキシドを生じ赤紫色を呈する。次に之に少量の苛性ソーダを加へると青紫色となる。
- ネルソン反応 (Nelson)。インドール又はスカトールの検出反応。試料にグアニリンのアルコール溶液、次に濃鹽酸を加へると黄色を呈する。
- ネスラー反応 (Nessler)。ネスラー試薬(一定濃度の沃化カリと昇汞とのアルカリ溶液)とアルデヒドとアンモニアの3者の共存により赤褐色沈澱を生成する。
- ノイバウエル反応 (Neubauer)。二重結合又は三重結合の検出反応。 OsO_4 により速に黒色を呈する。飽和化合物は長時間變化がない。
- ニンヒドリン反応 (Ninhydrine)。アブデルハルデン反応(前掲)に同じ。
- ネルチング反応 (Nörting)。芳香族オキシ酸の検出反応。 m -又は p -オキシ酸のアニリドはジメチルアニリンと POCl_3 によりオーラミン系色素を與へ、 o -オキシ酸アニリドはマラカイトグリーン系色素を與へる。
- ニーランデル反応 (Nylander)。還元糖の検出反応。試料をニーランデル試薬(一定量のロッシュル鹽と鹽基性硝酸蒼鉛とを稀薄苛性ソーダ溶液に溶解

- したもの)と共に加熱すれば金屬蒼鉛の黒色沈澱を生ずる。
- オーバーミューラー反応 (Obermüller)。コレステリンの検出反応。熔融した試料にプロピオンアルデヒドを加へ冷却すれば次々と青、緑、黄、褐赤色を呈する。
- パウル・スキタの法 (Paal-Skita)。膠狀の白金又はパラジウムを觸媒とし常圧の下に有機化合物に水素添加を行ふ法。
- パウリ反応 (Pauly)。蛋白質の呈色反応。チロシン及びヒスチチンを含む蛋白質にソーダ溶液を加へるとチアゾベンゾールスルホン酸を生成し赤色となり、之を酸性とすれば黄赤色となる。
- パーキン反応 (Perkin)。無水醋酸の存在に於てベンズアルデヒドに醋酸ナトリウムを作用させると桂皮酸を生成する。此の反応は一般に芳香族カーボン酸又は其ラク톤の合成に應用せられる。
- ピナコリン轉位 (Pinacoline)。ピナコンを冷濃硫酸で處理すればピナコリンとなる。 $\text{RR'CO(OH)-CR''R'''}(\text{OH}) \rightarrow \text{R-CO-CR''R'''}$ 。
- ピナコン縮合 (Pinacone)。ケトンに沃度、マグネシウム又は醋酸と亞鉛の様な弱い還元剤を作用させるとピナコンを生成する。
- ピオトロフスキー反応 (Piotrowski)。ピウレット(前掲)反応に同じ。
- ボンツィオの法 (Ponzo)。脂肪族カーボン酸の分解法。先づ α -ブロムカーボン酸とし次に α -ヨードカーボン酸とし之を苛性アルカリで飽和酸とし次にチオキシ酸とし過マンガン酸カリウムで酸化すれば醋酸と元の酸よりも炭素原子2箇丈少いカーボン酸が得られる。
- レフォルマトスキー反応 (Reformatsky)。亞鉛の存在に於てアセトンとヨード醋酸エステルとを縮合せしめ β -オキシイソ吉草酸エステルを得る反応。
- ライマー・チーマン反応 (Reimer-Tiemann)。アルカリの存在に於てフェノールとクロロフォルムを縮合せるとフェノールアルデヒドが得られる。
- レトロピナコリン轉位 (Retropinacoline)。 $\text{RR'R''C-CHR'''(OH)}$ 型のアルコールを鹽化アセチルと共に封管内で 200° に加熱するか又は醋酸に溶解した沃度を加へ煮沸すれば RR'C:CR''R''' 型の不飽和化合物となる。
- ローデ反応 (Rhode)。蛋白質の検出反応。試料に濃硫酸次にジメチルアミノベンズアルデヒドを加へると紫色を呈する。
- ローゼンムンドの法 (Rosenmund)。硫酸バリウムを擔體としたパラジウムを

- 觸媒とし液相に於て酸鹽化物を還元しアルデヒドを得る法。
 ロッセン轉位 (Rossen)。ヒドロキシラミン酸誘導體をアルカリと共に加温すればイソシアン酸誘導體となる。 $R\cdot CO\cdot NH(OH)\rightarrow RNCO$
 ルッフの法 (Ruff)。アルドースの酸化分解により炭素原子1箇丈少いアルドースを得る法。 $-CHOH\cdot CHO\rightarrow -CHOH\cdot CO_2H\rightarrow -CO\cdot CO_2H\rightarrow -CHO$ 。
 サバチエ・サンドランの法 (Sabatier-Senderens)。銅、コバルト、ニッケル等の還元金屬を觸媒とし高温で有機化合物の水素添加を行ふ法。
 サバチエ・サンドラン反應 (Sabatier-Senderens)。300° に加熱した還元銅上を第一、第二又は第三アルコールを通す時は夫々アルデヒド、ケトン又は不飽和炭化水素を生成する。
 ザルコフスキー反應 (Salkowski)。コレステリンの檢出反應。試料をクロロフォルムに溶解し濃硫酸を加へて振盪すればクロロフォルム層は赤色、硫酸層は黄色 (綠色螢光を發す) を呈する。
 ザンドマイヤー反應 (Sandmeyer)。芳香族ジアゾ化合物を第一銅鹽で分解しハロゲン化フェニル誘導體を得る反應。
 シフ反應 (Schiff)。アルデヒドの檢出反應。フクシン水溶液に亞硫酸ガスを通じ無色としたものを試料に加へると再び赤色を呈する。
 ショール・ベルチ反應 (Sohll-Bertsch)。メタの位置に OH を有しパラの位置が空位のフェノールに雷酸と鹽酸を作用させるとアルドキシムの鹽酸鹽を與へる。
 ショッテン・バウマン反應 (Schotten-Baumann)。苛性ソーダ溶液の存在に於てアミン又はアルコールに酸鹽化物を作用させるとアシル誘導體が得られる。
 セリワノフ反應 (Seliwanoff)。果糖の檢出反應。試料をセリワノフ試薬 (稀鹽酸に一定量のレゾルシンを溶解したもの) と共に加熱すればアルコールに可溶の赤色沈澱を生ずる。
 セミチン轉位 (Semidine)。ベンチジン轉位 (前掲) に際しヒドラゾベンゾールがパラの位置に置換基を有する時はオルト又はパラセミチンを生ずる。
 セミヒドロベンゾイン轉位 (Semihydrobenzoine)。RR'/C(OH)-CHR''(OH) 型のグリコールを稀硫酸と共に加熱すれば RR'/R''CCHO 型のアルデヒドとなる。

- セミピナコリン脱アンモニア (Semipinacoline deamination)。RR'/C(OH)-CH₂·NH₂ 型のアミノアルコールに亞硝酸を作用させると R·CO-CH₂R' 型のケトンとなる。
 セミピナコリン轉位 (Semipinacoline)。RR'/C(OH)-CHR''(OH) 型のグリコールを冷濃硫酸で處理すれば RCO-CHR'R'' 型のケトンとなる。
 シーグフリード反應 (Siegfried)。脂肪族アミノ酸はアルカリ又はアルカリ土類金屬水酸化物の存在に於て炭酸ガスと作用しカーバミノカーボン酸鹽を與へる。
 シモン反應 (Simon)。第一及び第二アミンの檢出反應。試料にアセトアルデヒド、次にニトロプルシドナトリウム溶液を加へると夫々赤及び青色を呈する。
 スクラウプ反應 (Skraup)。ピリジン又はキノリンの α-オキシ又は α-カーボキシ誘導體の檢出反應。試料に硫酸鐵又はモール鹽溶液を加へると黄赤色又は赤色の沈澱を生ずる。
 スクラウプのキノリン合成 (Skraup)。アニリン又は其誘導體をニトロベンゾールの存在に於てグリセリンと縮合させる時はキノリン又は其誘導體を生成する。
 スマイルス反應 (Smiles)。芳香族スルフィン酸の檢出反應。試料を濃硫酸に溶解し1滴のフェネトール (又はアニソール) を加へると青色を呈し、過剰のフェネトールに依り再び無色となる。
 ステファン反應 (Stephan)。無水フタル酸は適當な溶剤中で湯浴温度に於て第一アルコールと作用し1時間後には定量的に酸性エステルを與へ第二アルコールとは極めて少量のエステルを作り第三アルコールとは全く作用しない。
 ストレッカー反應 (Strecker)。シアンヒドリンにアンモニアを作用させるとアミノ酸を生成する。
 ストッファーの法則 (Stuffer)。2箇の SO₂ が隣り合つた炭素原子に結合したスルホン類は容易に鹼化せられる。
 ソープ反應 (Thorpe)。2箇の異なる化合物又は同一化合物内の2箇の -CN 基がナトリウムエチラートの存在に於て縮合する反應。例へば、 $C_2H_5CO_2\cdot CH_2\cdot CN + HCNa(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \rightarrow C_2H_5CO_2\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CN(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$

チシェンコ反応 (Tischenko)。アルミニウムアルコラートを觸媒とし(ハロゲン化合物を促進剤として加へ) 2分子のアルデヒドを縮合せしめエステルを得る反応。例へば、 $2\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

トールンス反応 (Tollens)。(1) アルデヒド及びケトンの検出反応。試料にアンモニア性硝酸銀溶液を加へると銀鏡を生ずる。(2) ベントース又はフルフロールの検出反応。試料に等容の鹽酸を加へ一片のフロログルシンを加へて加温すれば赤色を呈し、之を冷却すれば褐色沈澱を生ずる。

トタニ反応 (Totani)。ヒスチジンの検出反応。試料の鹽酸鹽溶液に炭酸ソーダ次にチアゾベンゾールスルフェン酸溶液を加へると暗赤色を呈し之を鹽酸酸性となせば橙色、次に亜鉛末で還元しアンモニアで鹽基性となれば黄金色となる。

トラウベ反応 (Traube)。-CO の隣の -CH₂、-CH₃、及び -CH 基等はナトリウムエチラートの存在に於て NO と激しく作用し酸性の窒素化合物を與へる。

トロンマー反応 (Trommer)。還元糖の検出反応。沈降水酸化銅と共に加熱すれば Cu₂O の沈澱を生成する。

チュガエフ反応 (Tschugaeff)。-OH 基は沃化メチルマグネシウムにより定量的に CH₄ を生成するから之に依り其の検出又は定量をなすことが出来る。

ウルマン反応 (Ullmann)。フェノールを苛性ソーダの存在に於てチメチル硫酸と作用させてメチルエステルとする。

ヴィニル脱水 (Vinyl dehydration)。RR'/C(OH)-CHR''(OH) 型のグリコールを稀硫酸と共に加熱するか又は冷濃硫酸を以て處理すれば RR'/CH-COR'' 型のケトンとなる。

フェール反応 (Vohl)。有機化合物に結合した硫黄の検出反応。金属ナトリウムと共に熔融したものの水の抽出液につき常法に依り S²⁻ の検出を行ふ。

フェールレンダー反応 (Vorländer)。1分子のアルデヒドは2分子の 5,5-チメチルヒドロレゾルシンと縮合し水に不溶性の沈澱を生成しアルデヒドの検出又は定量に利用せられる。

ワルデン反轉 (Walden)。一の光學的活性物質から他の光學的活性物質を得る場合、使用する試薬の種類により最後に得られる物質の活性の符號が異なつて來る現象。

ワラッハ反応 (Wallach)。α-オキシ酸又は其エステルを無水クロラールと共に封管中で 100~160° に加熱すればクロラリドを與へる。

ウェールマン反応 (Weermann)。α-オキシ酸の検出反応。次の過程によりヒドラゾニルカーボン酸アミドとし検出する。 $\text{R-CHOH-CONH}_2 \rightarrow \text{R-CHOHN:CO} \rightarrow \text{RCHO} + \text{HNCO}$, $2\text{HNCO} + \text{H}_2\text{N-NH}_2 = \text{H}_2\text{N-CO-NH-NH-CO-NH}_2$

ワイル反応 (Weyl)。クリアチニン検出反応。試料に新鮮なニトロプルシドナトリウム溶液を加へ苛性ソーダで正しく中和すれば赤色、之を煮沸すれば黄色、次に醋酸酸性として加熱すれば綠色となり青色沈澱を生ずる。

ウィスリセヌス反応 (Wislicenus)。活性メチレン基の H はナトリウムエチラートの存在に於て沃化アルキルと作用しアルキル基と置換せられる。

ウィットのクリソイヂンの法則 (Witt)。2箇の OH がメタの位置にあるフェノール類はチアゾ化合物と作用してチアゾ色素を生成するけれどもオルト又はパラの位置にあるものはチアゾ色素を生成しない。

ヴォルフ・キッシュネルの法 (Wolff-Kischner)。アルデヒド又はケトンのヒドラゾン又はセミカーバゾンナトリウムエチラートと共に加熱し飽和炭化水素に還元する法。

ヴルツ反応 (Wurtz)。2分子のハロゲン化アルキルを金属ナトリウムの存在に於て縮合させると脂肪族炭化水素を與へる。

キサントプロテイン反応 (Xanthoprotein)。蛋白質の検出反応。試料に濃硝酸を加へると黄色を呈する。

ヤングの法 (Young)。低級脂肪族アルコールの脱水にベンゾール其他の水に不溶の溶剤を加へて蒸溜する法。

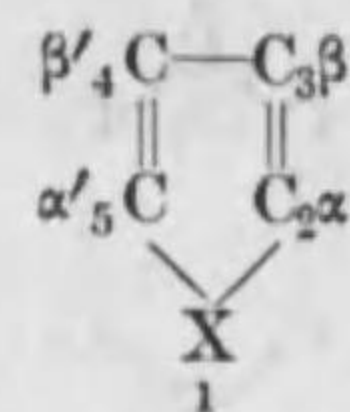
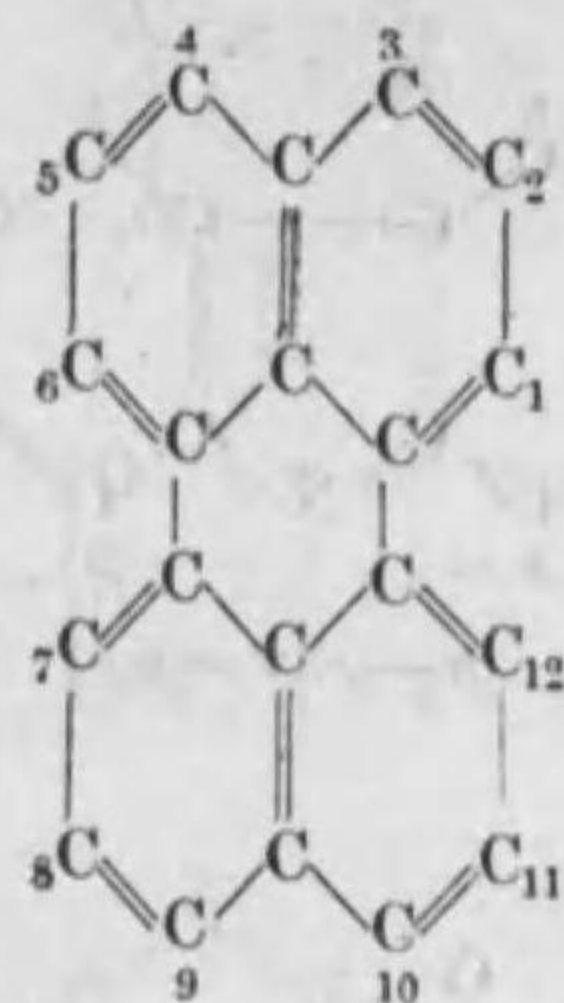
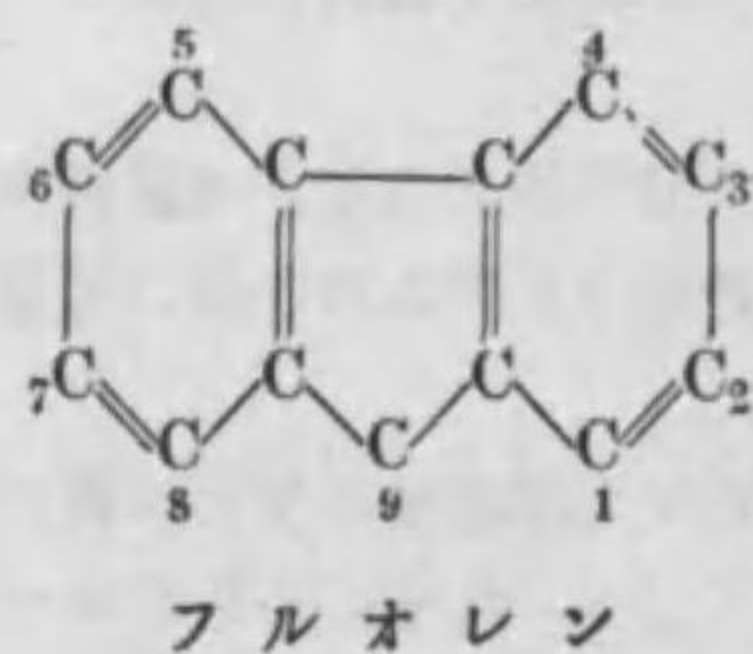
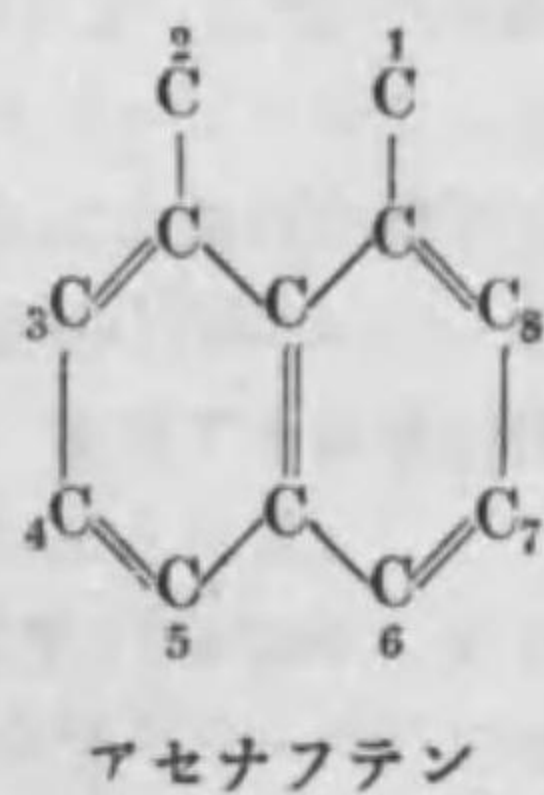
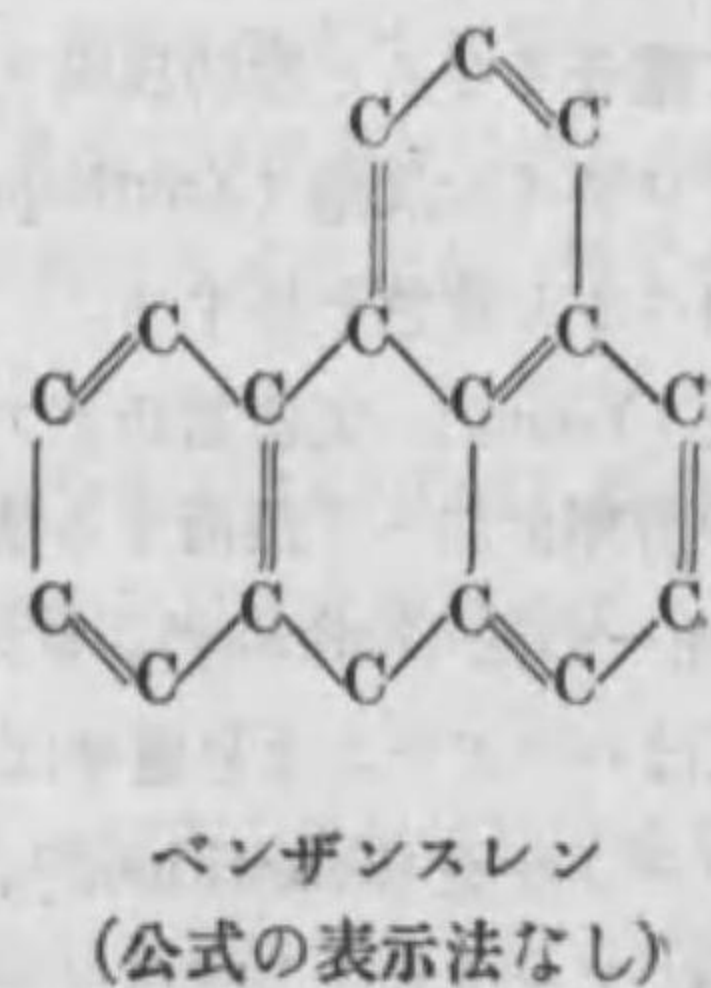
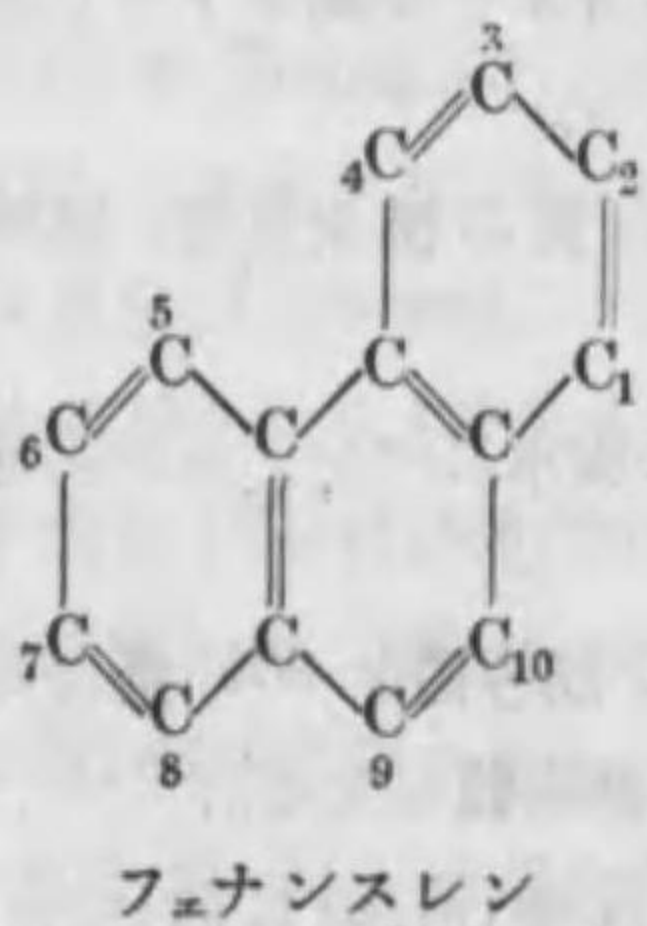
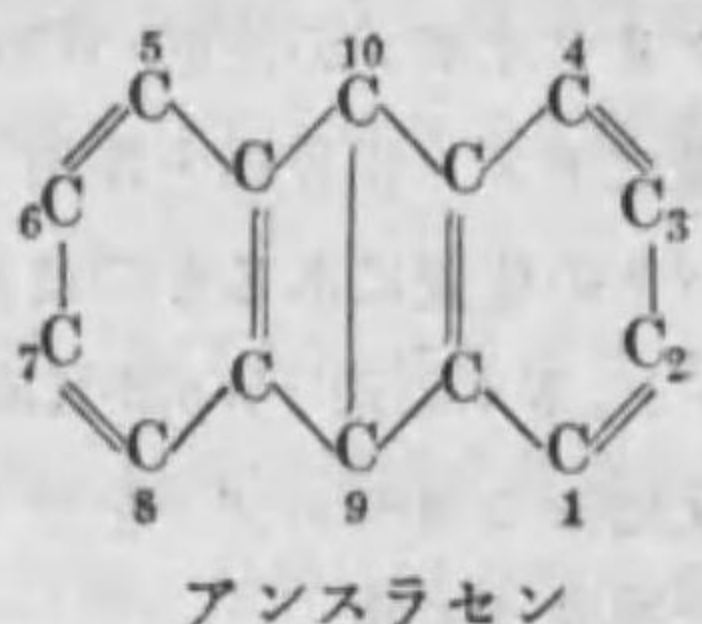
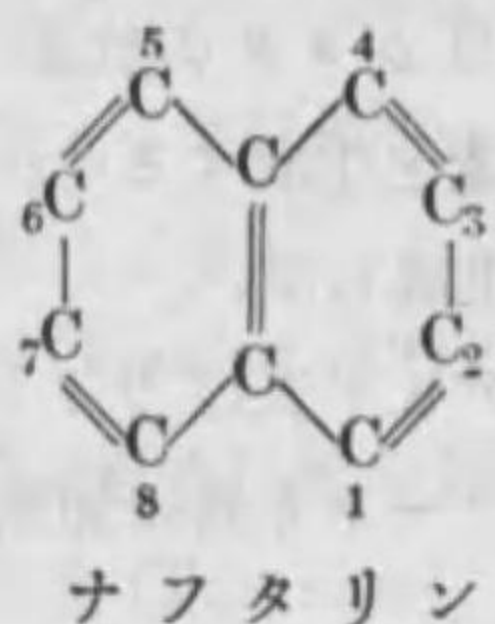
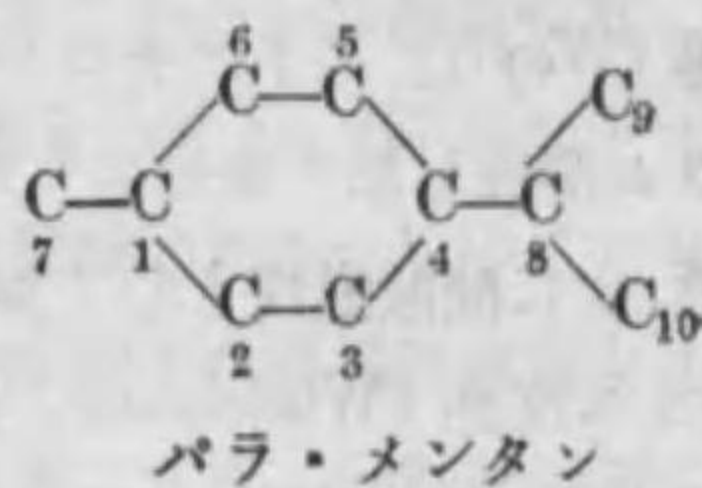
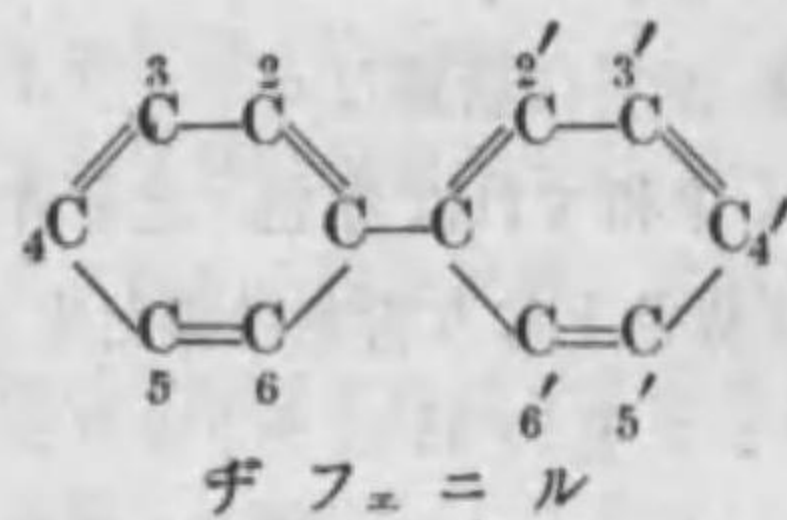
ツェリンスキーの法 (Zelinsky)。シクロヘキサン誘導體を 300° 邊に加熱した白金又はパラジウム上を通せばベンゾール誘導體となる。

ツェレウィチノフ反応 (Zerewitinoff)。チュガエフ反応(前掲)に同じ。

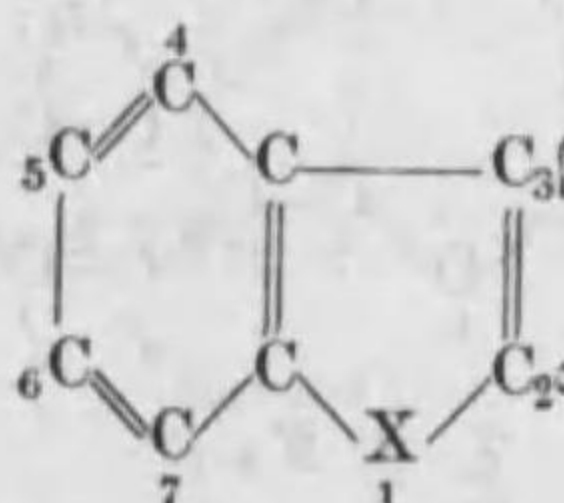
(附記。アルカロイド検出反応、生化学に於ける種々の呈色反応及び一般定量法の名稱は省略した)

7. 環状化合物の名称と位置表示法

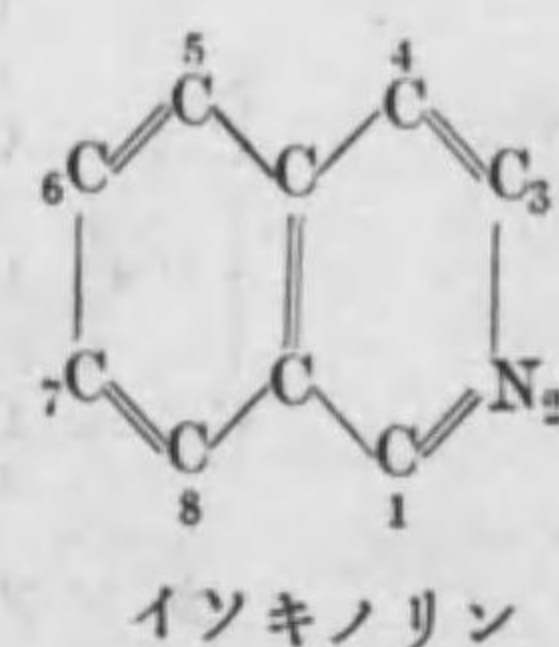
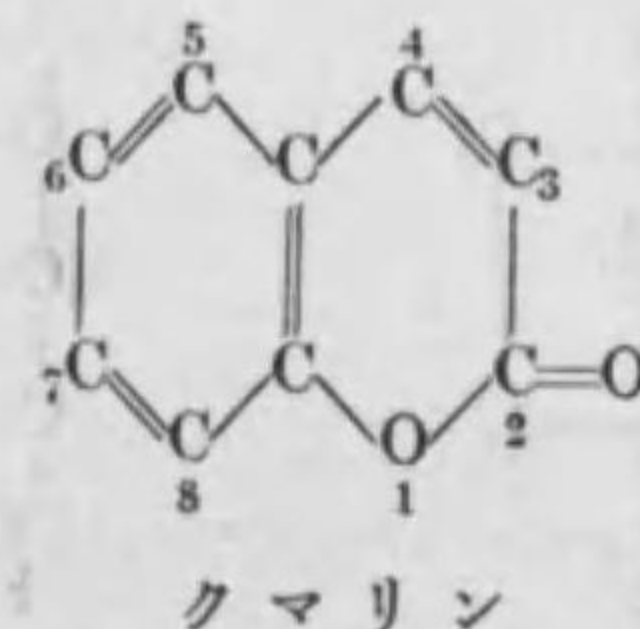
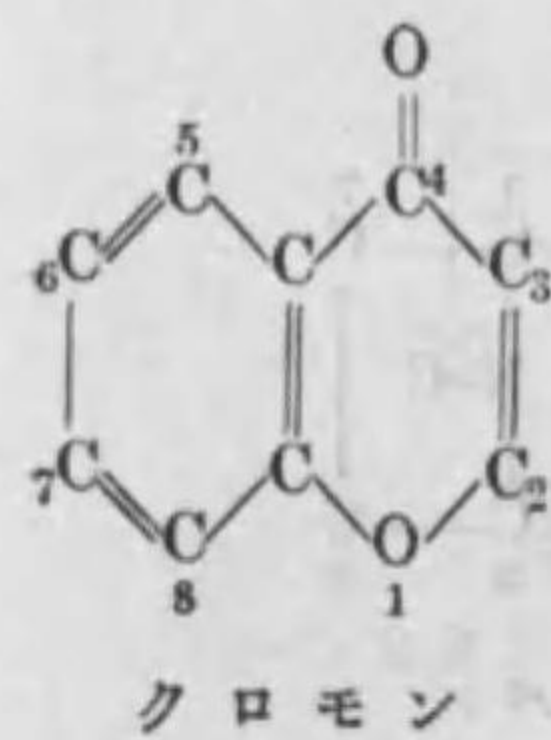
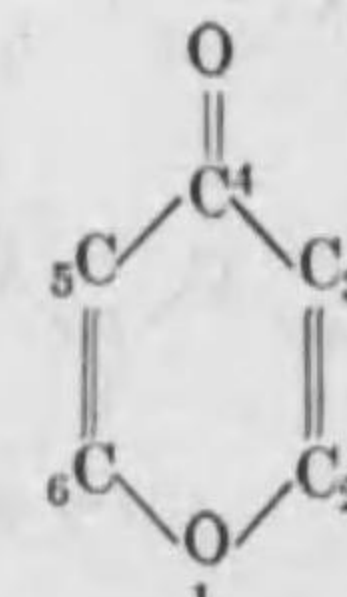
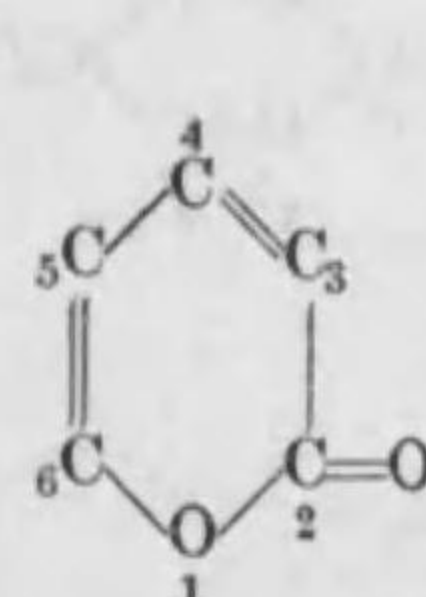
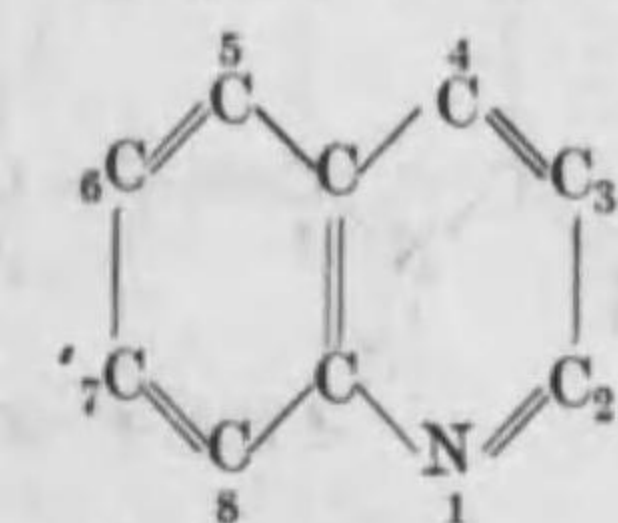
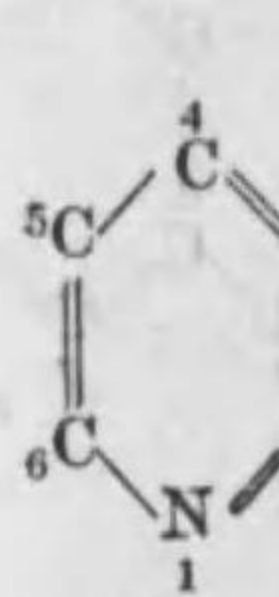
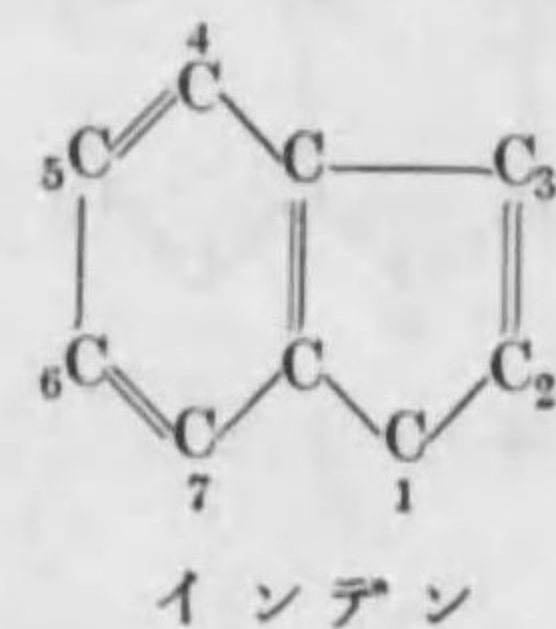
(通し番号第[52]節)

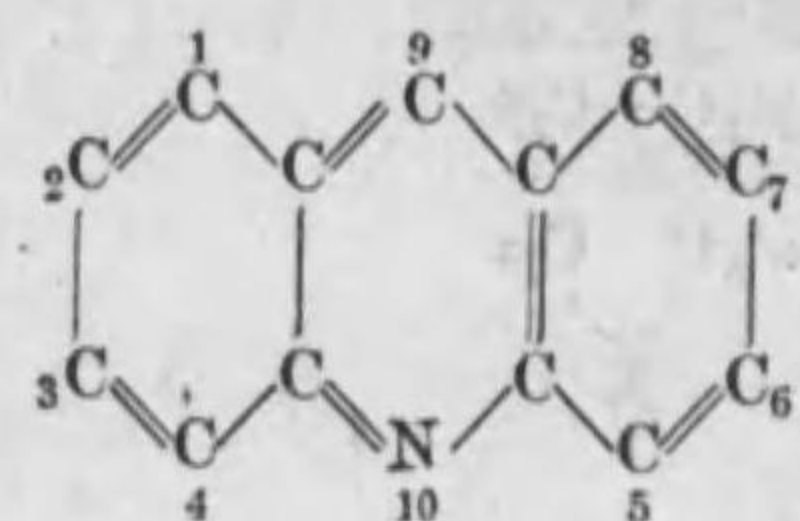


X = { O : フラン
S : チオフェン
NH : ピロール

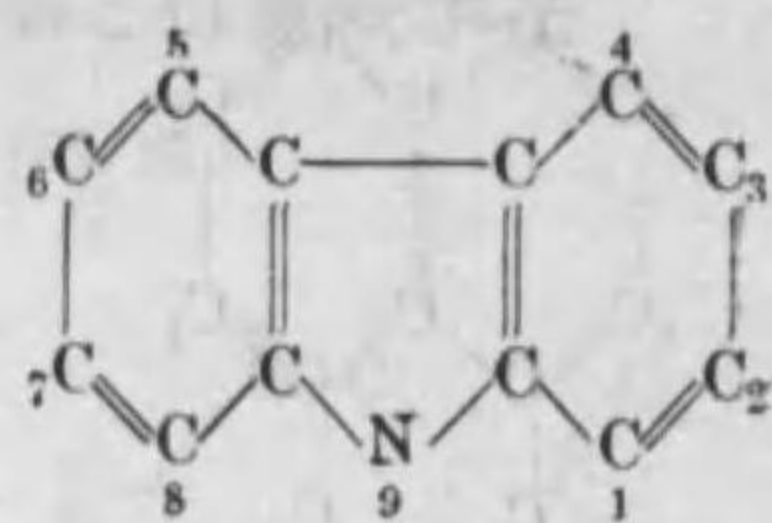


X = { O : クマロン
S : チオナフテン
NH : インドール

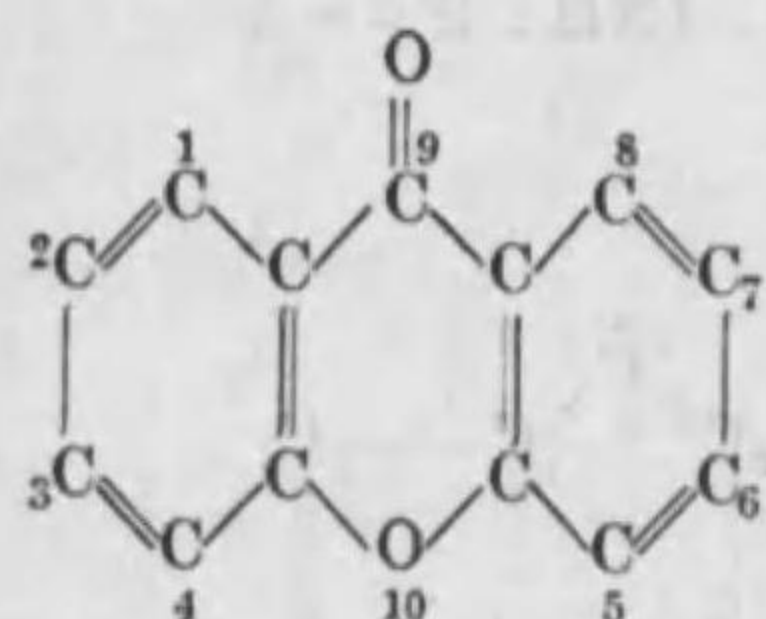




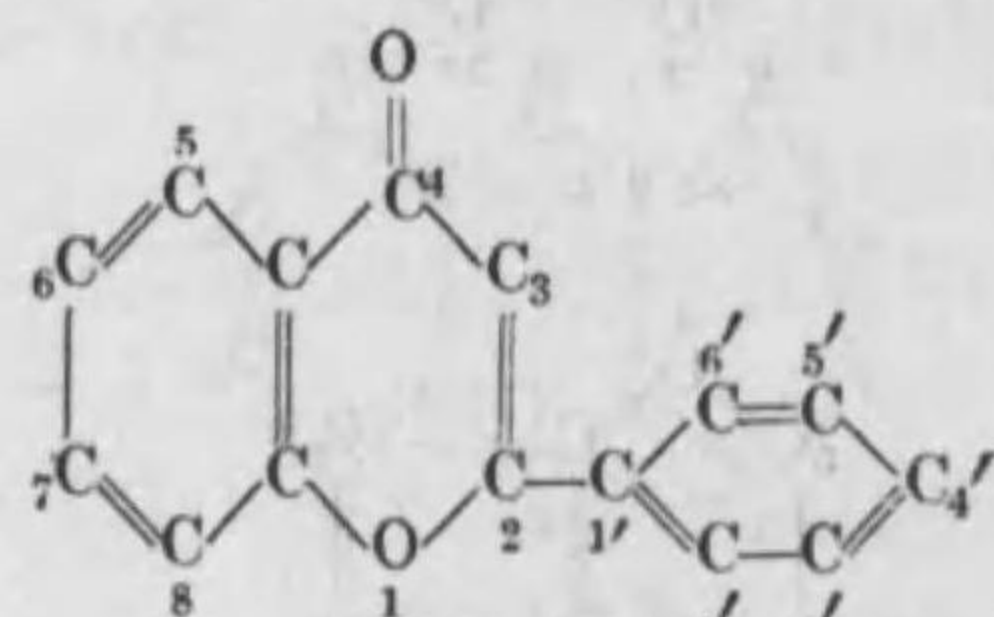
アクリチン



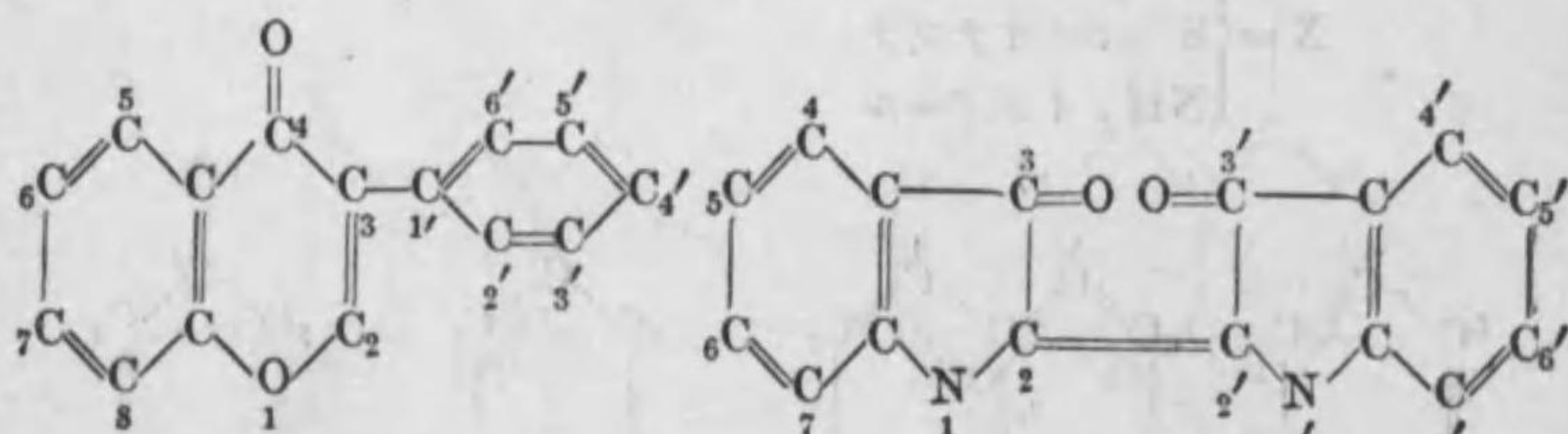
カーバゾール



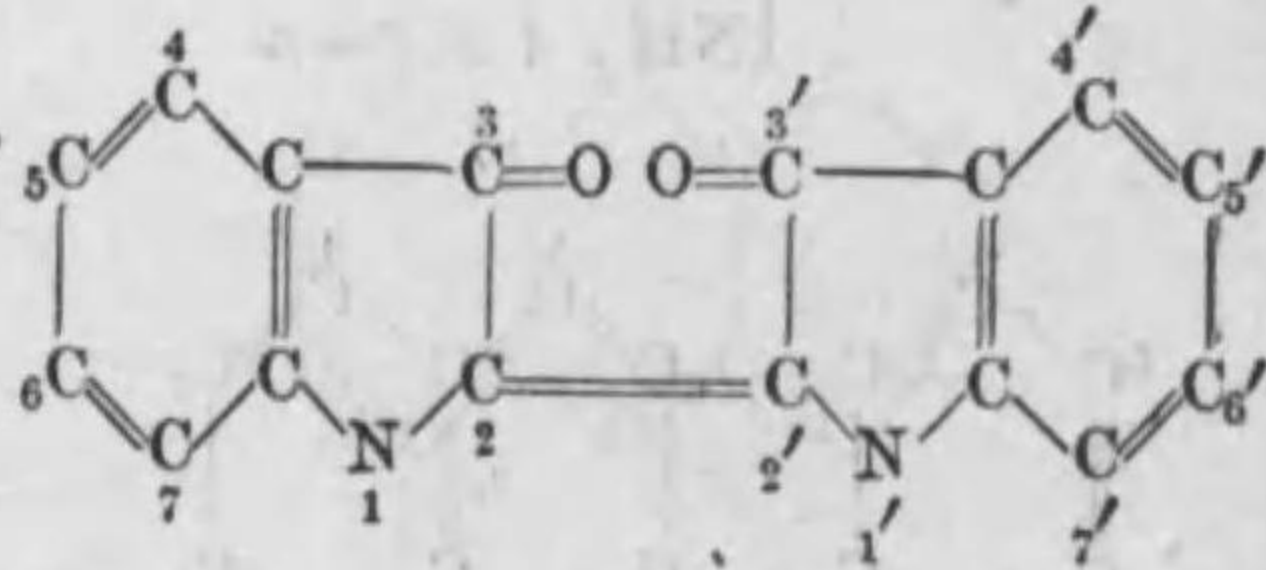
キサントン



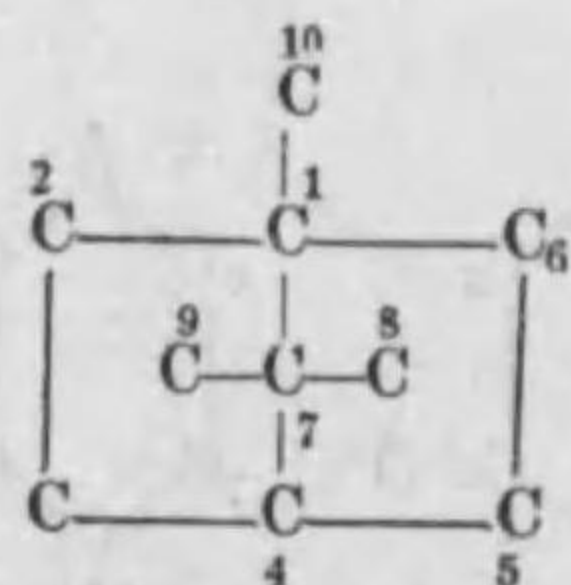
フラグザン



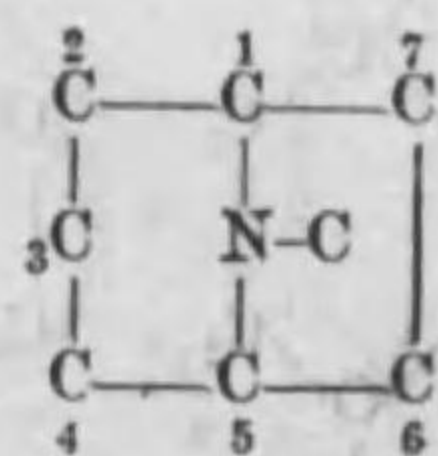
イソフラグザン



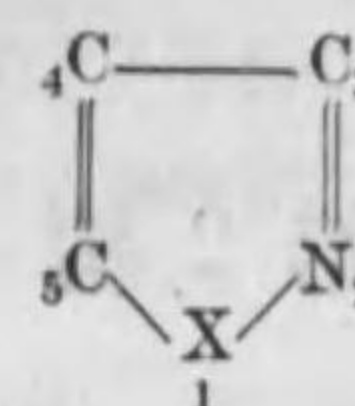
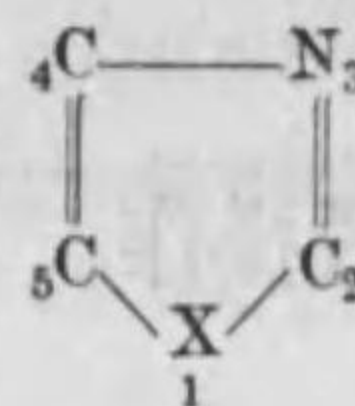
インヂゴ



カンファン

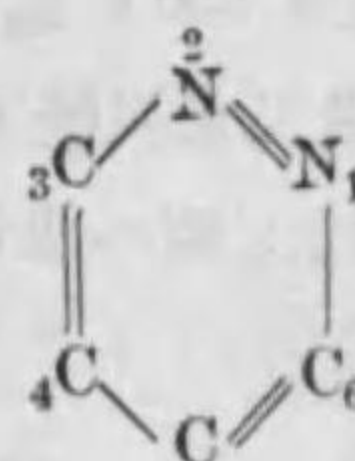


トロパン

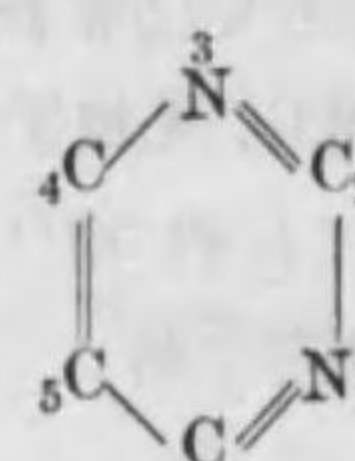


X = { O : オキサゾール
S : チアゾール
NH : イミダゾール

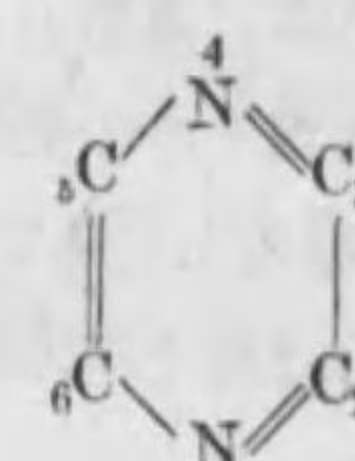
X = { O : イソキサゾール
NH : ピラゾール



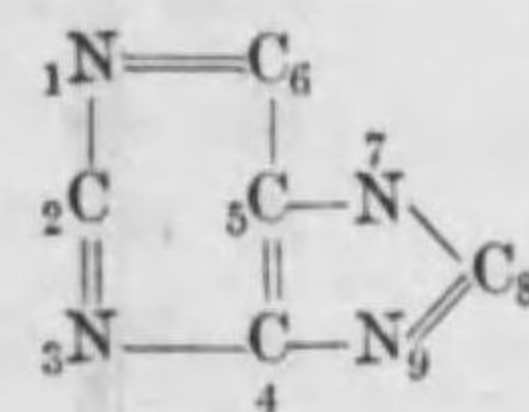
ピリダジン



ピリミチン

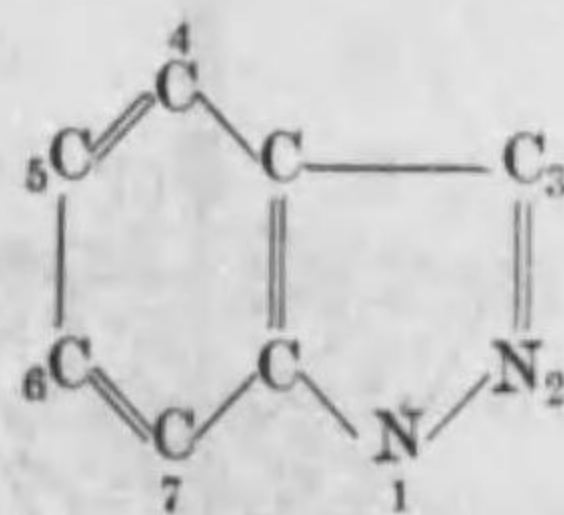
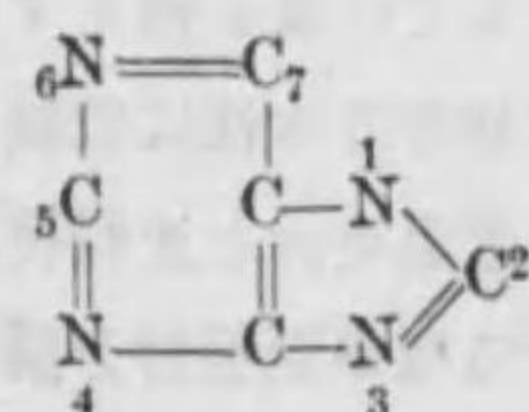


ピラジン

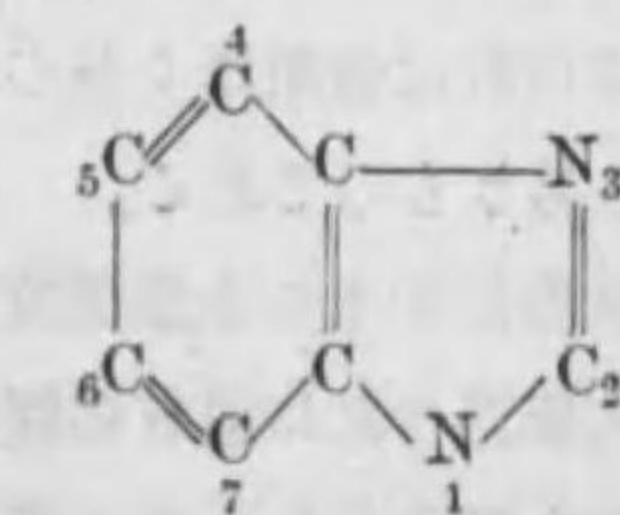


プリン

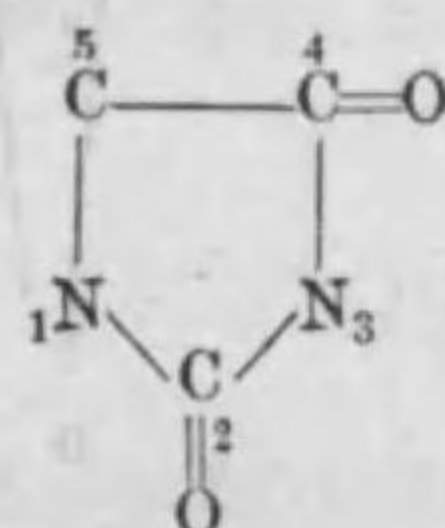
又は



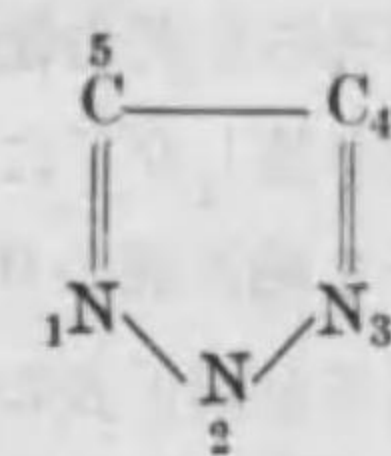
インダゾール



ベンズイミダゾール



ヒダントイン



トリアゾール

第 2 編 化學實驗一般操作

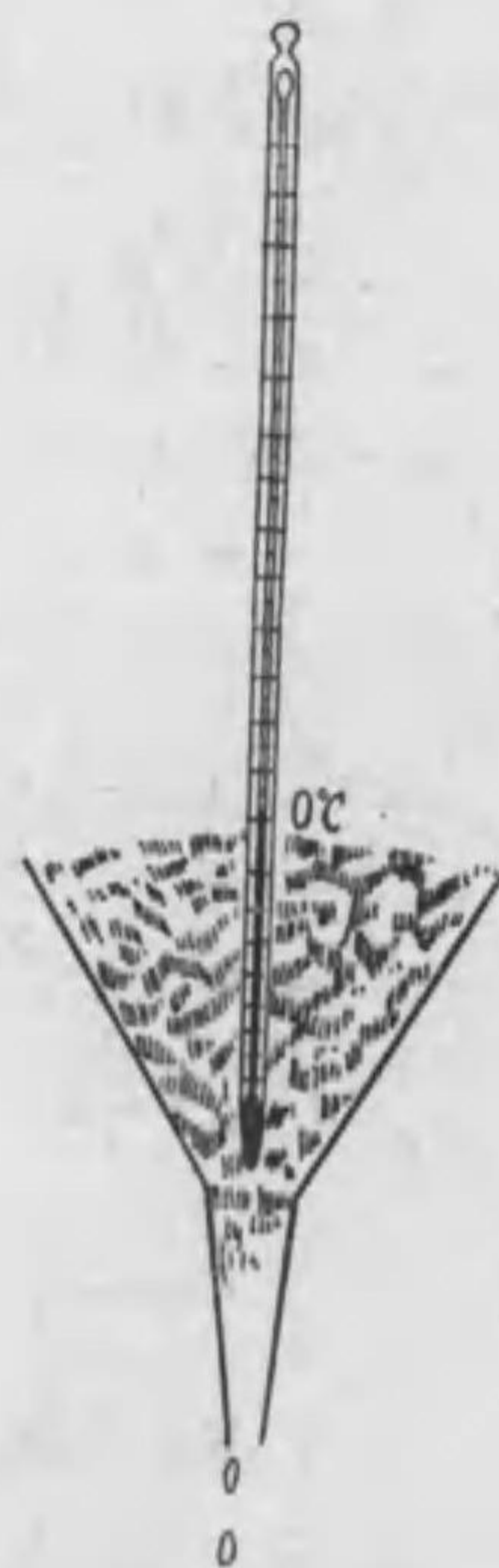
(通し番號第 [53] 節)

1. 温度の測定

水銀温度計 最も廣く温度の測定に使用せらるゝものは水銀温度計である。其使用範圍は通常のものにありては零下約 30° より 350°C 迄なるも特に融點高き硼珪ガラスの如きを使用し、毛細管内に窒素又は炭酸ガスを凡そ 20 氣壓にて壓入したものに於ては約 550°C 迄の測定に耐へ更に熔融石英で作つたものは凡そ 750°C 迄の測定に利用し得られる。

水銀温度計の示度は概して正確でないから使用に際しては豫め補正する必要がある。最も簡便なる方法は信頼し得る檢定所に於て水素温度計と比較檢定せる補正表の附屬せる標準温度計を購入し之と比較するのであつて獨逸の Physikalisch Technische Reichsanstalt (P. T. R.) 檢定の標準温度計は信用厚く且つ本邦に於て最も求め易きものである。

然し標準温度計もまた水銀温度計の一種であつて水銀温度計に通有な經年變化なる現象があり製作後年と共に其示度を變ずるもの故 P. T. R. の補正表に更に補正を施す必要がある。其方法は標準温度計を用ひて氷點を檢し 0°C に相當する示度を讀み附屬せる補正表の 0°C の補正值との差を求め其差を補正表の各温度の補正值に加へるのである。氷點を檢するには右の圖の如く純粹なる氷を碎いて大



型漏斗に盛り之に温度計の零度のすぐ下迄埋め 10 分位の後温度計を軽く叩いて示度を讀む。標準温度計なき場合には種々の純物質の定點と比較して補正すべきである。次に定點の數例を示さう。

	定點 (°C)	壓の補正
水銀の融點	-38.87	
四鹽化炭素の融點	-22.9	
水の氷點	0.000	
硫酸ナトリウム10水鹽の轉移點	32.384	
水の沸點	100.00	+0.0367(P-760) -0.000023(P-760) ²
ナフタリンの沸點	217.96	+0.2075(t+273.1)·log ₁₀ (P/760)
錫の融點	231.85	
ベンゾフェノンの沸點	305.9	+0.194(t+273.1)·log ₁₀ (P/760)
カドミウムの融點	320.9	
鉛の融點	327.4	
亞鉛の融點	419.45	
硫黃の沸點	444.60	+0.0909(P-760) -0.000048(P-760) ²
アンチモンの融點	630.5	
銀の融點	960.5	
金の融點	1063	

但し P は補正時の氣壓を水銀の mm にて表はしたものである。水銀温度計は垂直の位置で且全浸 (Total immersion) の時にのみ正しい示度を與へるのであるから水銀柱の 1 部が測定すべき温度の媒質外に現はれて居る場合には露出部補正 (Correction for emergent stem) を必要とする。其補正值は温度計を作るガラスの種類に依つても異なるが通常温度計に於ては次式にて計算する。

$$\Delta t = \frac{n(t-t')}{600}$$

但し Δt は補正值, t は讀みの温度, t' は温度計の露出部の接觸せる外氣の温度 (詳しく言へば媒質外に露出せる水銀の中點の温度であつて他の温度計を

用ひて測定する), n は露出部の水銀柱の示度数を表はす。

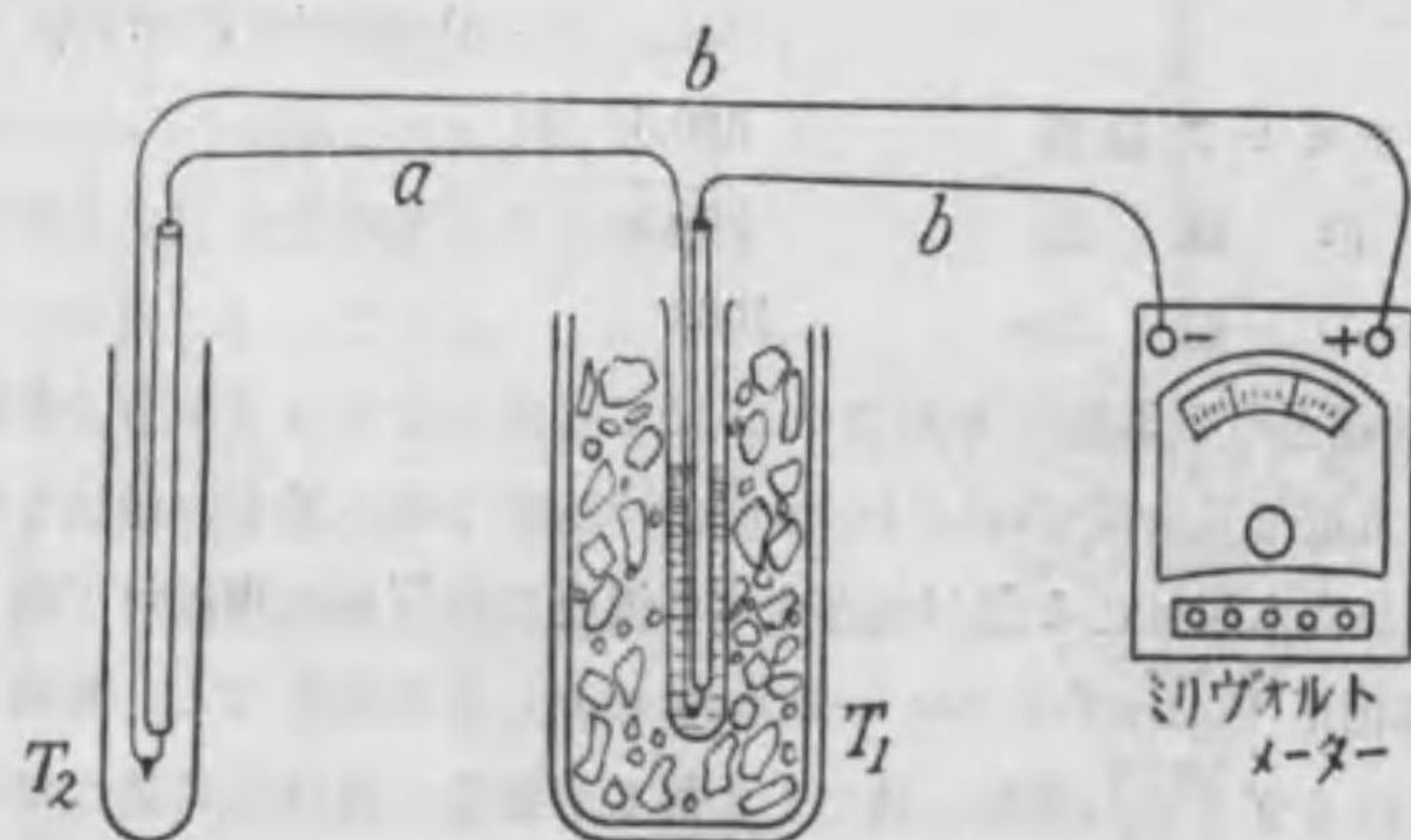
次にエナ・ノルマルガラス製温度計の露出部補正表を掲げる。

水銀柱露出部分に対する温度計示度の補正表

$t-t' = 10^{\circ}$	20°	40°	50°	60°	80°	100°	120°
$n=10$	0.02	0.03	0.06	0.08	0.10	0.13	0.16
20	0.03	0.06	0.13	0.16	0.19	0.26	0.32
40	0.06	0.13	0.26	0.32	0.38	0.51	0.64
60	0.10	0.19	0.38	0.48	0.58	0.76	0.96
80	0.13	0.26	0.51	0.64	0.77	1.02	1.28
100	0.16	0.32	0.64	0.80	0.96	1.28	1.60
120	0.19	0.38	0.77	0.96	1.15	1.54	1.92
140	0.22	0.45	0.90	1.12	1.34	1.79	2.24
160	0.26	0.51	1.02	1.28	1.54	2.05	2.56
180	0.29	0.58	1.15	1.44	1.73	2.30	2.88
200	0.32	0.64	1.28	1.60	1.92	2.56	3.20

上式或は上表にて求めたる補正値を測定温度に加算して眞の温度とする。

熱電対温度計 2種の金属の接合点は起電力の起因をなすものであつて起電力の大きさは金属の種類と温度とに因つて異なる。此起電力と温度との関係を用ひて作られたる温度計が即ち熱電対温度計である。次の圖に於て a 及 b は



相異なる針金である。二つの接合点の中 T_1 を 0°C に保つ。其の爲には圖の如く接合点 T_1 を變壓器用油を充たした試験管に入れ周囲より水で冷却して 0°C ならしめる。針金は接合点以外にて接觸することの無い様にする爲に一方の針金を細いガラス管に収めるが可い。特に温度高き場合には磁製管を用ふべ

く低温の場合ならばガラス管或はゴム管を用ふるも差支へない。さて T_2 の接合点をば 0°C 以外の或温度に保つ時は起電力を生ずるを以て其をミリヴォルトメーターにて測ることが出来る。斯く T_1 を 0°C に在らしむれば起電力は T_2 接合点の温度に左右せられるのであるから此温度を變ずればミリヴォルトメーターの指針も其につれて位置を變ずる。同時に T_2 の温度を正確な温度計(氣體温度計)を挿入して測定すれば如何なる温度の時ミリヴォルトメーターの針の振れが幾何なるかを知り得るを以て温度と針の振れを圖に表はすことが出来る。若し氣體温度計を用ひて T_2 の温度を知り得ない場合には既述の標準温度即ち定點を利用すべきである。起電力と温度との関係が上記の如くして圖に示されたならば其熱電對とミリヴォルトメーターを使用する場合起電力を読み温度を知り得べきであるが更によいのは後記する熱電對の標準温度表を利用すべきである。

市販の熱電對にはミリヴォルトメーターが附屬し後者の目盛に温度を示せるものがある。斯るものにあつては直接温度を読み得る便あるも使用の際には必ず其熱電對と其ミリヴォルトメーターを一組として使用しなければならない。若し熱電對を毀損せる時は全く同質のものを求めて使用する必要のあることは勿論である。

熱電對として組合はすべき2金属には色々のものがある。比較的溫度低き時は銅—コンスタンタン(銅、ニッケル合金の1種)を使用するを便とする。此熱電對は感度高く -200°C 附近より凡そ 700°C 迄の温度を測定し得られる。其以上の温度では金属が酸化を起すので使用に堪へない。斯る高温度にてはルシテリーの高温計即ち白金—白金ロヂウム熱電對を使用するがよい。之は純粹なる白金線と白金90%、ロヂウム10%より成る合金の針金を融着せしめたるものであつて 300°C 以上凡そ 1600°C 迄の温度の測定に適する。但し其感度は銅—コンスタンタンに比すれば遜色がある。

銅—コンスタンタンの如く主要部分が銅線より成るものにあつては前の圖に示した如く、それを直にミリヴォルトメーターに接続し得るが白金—白金ロヂウムの如き高價なる金属を用ひる場合には成るべく長い線を使用することを避くべきである。因て線の接続を次の圖に示したやうにする。即ち A, B, C の3の接点があり、其中 A と C とは同じ温度例へば 0°C に保ち B を温度を測定すべき處に挿入すべきである。

其他の金屬線の組合せとしては鐵—コンスタンタン, クロメル—アルメル



(何れもニッケルの合金), 白金—白金(87%
%)ロヂウム(13%)等がある。其中鐵—
コンスタンタン熱電對及クロメル—
アルメル熱電對は0°Cより1200°C附近迄,
白金—白金(87%)ロヂウム(13%)熱電
對は凡そ1600°C迄測定し得られる。

熱電對の標準溫度表 次に示す諸表は熱電對の起電力と溫度との關係を精
密に示す標準曲線を表はすから補正曲線と併用すれば與へられたる熱電對の
起電力測定値より溫度を知るに好都合である。補正曲線は與へられたる熱電
對に就て3或は4個の定點を測定して先づ曲線を描き置き或既知溫度に對し
て其曲線より得られる起電力 E (即ち其熱電對を使用する時其溫度にて測定
せらるべき起電力) と同溫度につき下表にて讀みたる標準起電力 E' との差
 ΔE を標準起電力 E' に對して點綴せるものである。因て或溫度に對する補
正起電力は測定せる起電力に相當する ΔE を補正曲線より求め、之を測定せ
る起電力より代數的に減じて得らるべきである。而して其補正起電力より下
表にて溫度を知る事が出来る。但し熱電對の冷接合點は必ず0°Cに保つべき
である。尙下表の數字は起電力をミリヴォルトにて表はせるものである。

白金—白金(90%)ロヂウム(10%)熱電對
標準範圍 630°—1033°C; 利用範圍0°—1754°C

°C	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
0°	0.00	0.06	0.11	0.17	0.24	0.30	0.36	0.43	0.50	0.57
100°	0.64	0.72	0.79	0.87	0.95	1.02	1.10	1.18	1.26	1.35
200°	1.43	1.52	1.60	1.69	1.78	1.86	1.95	2.04	2.13	2.22
300°	2.31	2.40	2.50	2.59	2.68	2.77	2.87	2.96	3.05	3.15
400°	3.24	3.34	3.44	3.53	3.63	3.73	3.82	3.92	4.02	4.12
500°	4.22	4.31	4.41	4.51	4.61	4.71	4.82	4.92	5.02	5.12
600°	5.22	5.32	5.43	5.53	5.63	5.74	5.84	5.94	6.05	6.16
700°	6.26	6.37	6.47	6.58	6.68	6.79	6.89	7.00	7.11	7.22
800°	7.33	7.44	7.55	7.66	7.77	7.88	7.99	8.10	8.21	8.32
900°	8.43	8.54	8.66	8.77	8.89	9.00	9.11	9.22	9.34	9.46

1000°	9.57	9.68	9.80	9.92	10.03	10.15	10.27	10.38	10.50	10.62
1100°	10.74	10.86	10.98	11.10	11.21	11.33	11.45	11.57	11.69	11.81
1200°	11.93	12.05	12.17	12.29	12.41	12.53	12.65	12.77	12.89	13.01
1300°	13.13	13.25	13.37	13.49	13.61	13.73	13.85	13.97	14.09	14.21
1400°	14.33	14.45	14.58	14.70	14.82	14.94	15.06	15.19	15.31	15.43
1500°	15.55	15.67	15.79	15.91	16.03	16.15	16.27	16.39	16.51	16.63
1600°	16.75	16.87	16.99	17.11	17.23	17.35	17.47	17.59	17.71	17.83
1700°	17.95	18.07	18.19	18.31	18.43	18.55

クロメル—アルメル熱電對

°C	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
0°	0.00	0.41	0.82	1.23	1.65	2.07	2.48	2.90	3.32	3.73
100°	4.15	4.56	4.98	5.39	5.79	6.19	6.59	6.99	7.39	7.79
200°	8.19	8.60	9.00	9.41	9.82	10.23	10.64	11.05	11.46	11.87
300°	12.29	12.70	13.12	13.54	13.96	14.38	14.79	15.21	15.63	16.06
400°	16.48	16.91	17.33	17.75	18.18	18.60	19.03	19.45	19.88	20.31
500°	20.74	21.17	21.59	22.02	22.44	22.87	23.30	23.73	24.15	24.58
600°	25.00	25.42	25.85	26.27	26.69	27.12	27.55	27.96	28.37	28.79
700°	29.21	29.62	30.03	30.44	30.85	31.26	31.66	32.07	32.47	32.88
800°	33.28	33.68	34.08	34.48	34.88	35.27	35.66	36.06	36.46	36.85
900°	37.25	37.64	38.04	38.43	38.82	39.21	39.60	39.99	40.37	40.75
1000°	41.13	41.51	41.89	42.26	42.64	43.01	43.38	43.75	44.12	44.48
1100°	44.85	45.21	45.57	45.93	46.29	46.65	47.01	47.36	47.71	48.07
1200°	48.43

銅—コンスタンタン熱電對

°C	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
-200°	-5.53	-5.68	-5.83
-100°	-3.35	-3.62	-3.89	-4.14	-4.38	-4.60	-4.82	-5.02	-5.20	-5.37
-0°	0.00	-0.38	-0.75	-1.11	-1.47	-1.81	-2.14	-2.46	-2.77	-3.06
+0°	0.00	0.40	0.81	1.23	1.65	2.08	2.51	2.95	3.39	3.84
100°	4.30	4.76	5.23	5.71	6.20	6.70	7.20	7.71	8.22	8.74
200°	9.27	9.81	10.36	10.91	11.47	12.03	12.60	13.16	13.73	14.31

300°	14.89	15.47	16.06	16.65	17.24	17.84	18.44	19.04	19.65	20.25
白金—白金 (87%) ロヂウム (13%) 熱電對										
°C	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
0°	0.00	0.06	0.12	0.18	0.25	0.31	0.38	0.45	0.52	0.60
100°	0.67	0.75	0.83	0.90	0.99	1.07	1.15	1.23	1.32	1.40
200°	1.49	1.58	1.67	1.76	1.85	1.94	2.03	2.12	2.21	2.30
300°	2.40	2.49	2.59	2.68	2.77	2.87	2.98	3.08	3.19	3.29
400°	3.40	3.51	3.61	3.72	3.82	3.93	4.04	4.15	4.25	4.36
500°	4.47	4.58	4.69	4.81	4.92	5.03	5.14	5.26	5.37	5.49
600°	5.60	5.72	5.83	5.95	6.06	6.18	6.30	6.42	6.53	6.65
700°	6.77	6.89	7.01	7.13	7.25	7.37	7.49	7.62	7.74	7.87
800°	7.99	8.12	8.24	8.37	8.49	8.62	8.75	8.88	9.00	9.13
900°	9.26	9.39	9.52	9.66	9.79	9.92	10.05	10.18	10.32	10.45
1000°	10.58	10.72	10.85	10.99	11.21	11.26	11.40	11.54	11.67	11.81
1100°	11.95	12.09	12.23	12.38	12.52	12.66	12.80	12.94	13.09	13.23
1200°	13.37	13.52	13.66	13.81	13.95	14.10	14.25	14.40	14.54	14.69
1300°	14.84	14.99	15.14	15.30	15.45	15.60	15.75	15.90	16.06	16.21
1400°	16.36	16.52	16.67	16.83	16.98	17.14	17.30	17.46	17.61	17.77
1500°	17.93	18.09	18.25	18.42	18.58	18.74	18.90	19.06	19.23	19.39
1600°	19.55	19.71	19.88	20.04	20.21	20.37

鐵—コンスタンタン熱電對

°C	0°	50°	°C	0°	50°
0°	0.00	2.61	700°	39.19	42.33
100°	5.28	8.01	800°	45.48	48.66
200°	10.77	13.54	900°	51.83	55.00
300°	16.30	19.06	1000°	58.17	61.33
400°	21.83	24.61	1100°	64.50	67.67
500°	27.41	30.24	1200°	70.84	...
600°	33.13	36.11

電氣抵抗溫度計 純粹な白金を用ひる電氣抵抗溫度計は各國にて基準溫度計として採用せられて居り、其電氣抵抗が溫度に依り如何に變ずるかは善く

研究せられて居る。純粹なる白金線は容易に購入し得られ溫度計の製作に専門家を煩はす迄もなく溫度計の取扱ひは氣體溫度計の如き厄介さもなく溫度の精密測定に必要缺くべからざるものである。

使用白金線の大きさは 1/20 mm 乃至 1/5 mm であつて全抵抗は常溫に於て數オームより數十オーム迄のものを選び細長く十字形に組合せた雲母又は圓筒形の磁製管に巻付けて作り線の兩端は 2 本づゝの細い金、銀又は銅線に接続し、此 2 對の銅線の中、1 對は抵抗線に電流を通ずる爲に用ひられ他の 1 對によつて抵抗線兩端間の抵抗の値を電位計を用ひる方法にて測定するものである。

此の様に作つた溫度計は其儘使用し得るもガラス管又は石英ガラス管内に納め金屬線の酸化を防止し濕氣の影響を無くする爲に窒素ガス等を封入するを普通とする。白金線の電氣抵抗は他の諸金屬同様に溫度と共に増すものであつて、今 0°C に於ける白金線の抵抗を R_0 とし t °C に於ける夫れを R_t とせば 0°C 以上に於ては溫度と抵抗との關係は次の實驗式に依つて與へられる。

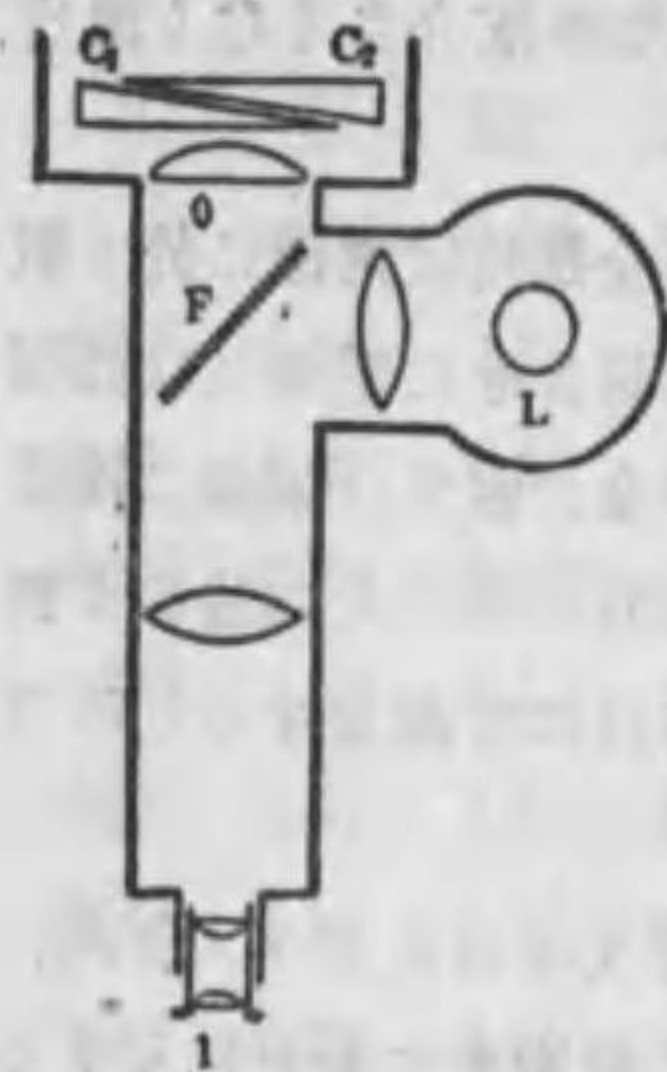
$$R_t = R_0(1 + at + \beta t^2)$$

但し a 及 β は恒數である。之に依つて電氣抵抗は精密に溫度を測るべき方法を與へること明かである。此の溫度計を用ひる測定装置は稍々複雑であるが -200°C より 500°C の間に於ては極めて正確に溫度を測定し得られる(松井元太郎氏及神原周氏、工業化學雜誌、昭和 5, 33, 1156, 1162; 昭和 7, 35, 453)。

輻射高溫計 熱源より發する輻射エネルギーは溫度の上昇と共に増加するもので、完全なる暗黒體にあつては全輻射エネルギーは物體の絕對溫度の 4 乗に正比例する。輻射溫度計は此理を利用したもので其便利なる點は物體に何等接觸する事なくして溫度の測定をなし得るにある。フェリー氏 (Féry) 溫度計にあつては反射鏡の焦點に起電力の大なる熱電對を置き高溫度の物體よりの輻射を此上に反射集中せしめ、發生する起電力を測定し豫め溫度と起電力との關係を求めて置いて溫度を知るものである。此溫度計にあつては發熱體の大きさと溫度計との距離には一定の制限があつて小なる發熱體ほど近寄つて測定する事を要する。

光學溫度計 之は高溫體より發する輻射を標準燈火の光と比較し其光度によつて溫度を定めるものである。フェリー氏光學溫度計にあつては圖の如く

望遠鏡に側管を設け此中に醋酸アミルの標準ランプを置きレンズによつて鏡F上に其像を生ぜしめ、次でC₁C₂なる楔形黒色ガラスの厚さを適當に加減し同じく鏡F上に生ずる高温體の像の明るさが標準ランプの像の夫と一致するに至らしめるにあり楔形ガラスの位置と温度との關係を豫め知つて温度を知るものである。ホルボーン・カールバウム(Holborn Kurlbaum) 光學溫度計にあつては望遠鏡の對物鏡の結像點に炭素線電球を置き高温體の像と炭素線とが相重なるやうに調節せる後電球に電流を通じ高温體の像と同じ明るさに熱するのであつて若し物體の方明るい時は電燈線は黒く電燈線の方が明るい時は輝いて見える。豫め高温體の既知温度と電流との關係を知つて置けば檢體の温度を求め得られる。



2. 壓の測定

氣壓の測定 大氣壓は一般に氣壓計によつて測定する。水銀氣壓計は大氣壓に對し純粹なる水銀柱を釣合せたものであつて水銀溜の液面上の水銀柱の高さを測り大氣壓を知るものである。因て氣壓計内の水銀柱上の空間はトリチュリーの真空でなければならない。氣壓計は常に垂直なる位置にあらしむるを要し壁に固定するよりも壁に懸垂せしむるを善とし日光の直射を避け且成るべく熱の影響の少なき壁を選ぶべきである。

水銀氣壓計にはサイフォン型及フォルタン(Fortin)型の2型がある。普通實驗室に於て使用せらるゝは何れも下圖に示したるフォルタン型であつて、之に依つて氣壓を測るには(1)先づ氣壓計に附屬せる溫度計にて氣温を讀み(2)水銀溜の水銀面を調節して溜の上方に固定されたる象牙製の突起物の尖端に接觸せしめ(3)水銀柱のメニスカスの最高部の高さを遊尺(Vernier)の助けを藉りて讀む。

斯の如くして得たる値を0°Cの水銀柱が緯度45°Cの海面上にて示すべき値に換算する事を要する。

先づ實測値を0°Cに換算するには次の式を用ひる。

$$l_0 = l(1 - 0.000182t + \beta)$$

但し l は實測値、 t は溫度計にて讀みたる氣温、 β は物指を造れる物質の膨脹係數である。物指がガラス製なれば β は 0.000008 にして黄銅(眞鍮)製なれば 0.000019 である。

從てガラス製或は黄銅製の物指にて高さを讀む時は上式は夫々次の如くなる。

$$\text{ガラス製物指の場合 } l_0 = l(1 - 0.000174t)$$

$$\text{黄銅製物指の場合 } l_0 = l(1 - 0.000163t)$$

更に重力の値は處に依つて異なるを以て其補正を必要とする。蓋し重力に依て水銀の比重を變ずるからである。而して之が補正は次の如くなる。

$$1 - 0.0026 \cos \varphi - 0.0000002 H$$

但し φ は測定地の緯度、 H は m にて表はせる其土地の海面よりの高さである。然しながら上の補正值の第3項は測定地が海面より甚だ高からざる限り無視するも妨げない。次に 0.0026 $\cos \varphi$ なる値を本邦主要都市に就て見ると次の様である。

都市	0.0026 $\cos \varphi$	都市	0.0026 $\cos \varphi$
札幌	0.000175	京都	0.000888
青森	0.000378	大阪、神戸	0.000916
仙臺	0.000606	福岡	0.001009
東京	0.000834	金澤	0.000754
横濱	0.000851	京城	0.000668
名古屋	0.000855	臺北	0.001669

因て以上を纏めて補正式を作れば次の如くなる。但し物指は黄銅製である。

$$b = l(1 - 0.000163t)(1 - 0.0026 \cos \varphi - 0.0000002 H)$$

括弧を去り小なる數を捨てれば次の如くなる。

$$b = l(1 - 0.000163t - 0.0026 \cos \varphi - 0.0000002 H)$$

正しい氣壓は此式に依て計算すべきである。測定地が東京ならば前述の如く式の最後の項は無視するも妨げがないから次の式が得られる。

$$b = l(1 - 0.000163t - 0.000834)$$

一般的なる壓の測定 實驗室に於て測定すべき壓は1氣壓を下り或は1氣壓を超ゆること大ならざるが普通であるから多くの場合水銀柱を用ひる。



1 気圧以下の圧を測定する場合に最も多く使用せらるゝは圖の如くガラス管を U 字型に曲げて其の中に水銀を充たしたものであつて管の兩脚の水銀面の水平差によつて壓を知るものである。水平差を測る物指としてはガラス鏡の面に目盛を施したものを使用するがよい。更に正確に水平差を知らうとするにはカセットメーターを使用すべきである。

それ程の正確さを要求せず簡単に壓を知らんと欲する場合には次圖の如き壓計を使用するが便利である。即ち U 字管の 1 端は閉ぢられ、常態に於ては水銀は閉ぢたる管を完全に充填せるものであつて此壓計を氣壓を測らうとする器に接続すれば水銀は閉ぢたる管を降下し他の管に上り其處に水銀面の水平差を示すを以て附屬せる物指にて讀む。物指は可動式であるから一方の水銀のメニスカスに物指の零を合はせれば他方の水銀メニスカスの水平差は直に讀み取り得られる。此壓計は 100~



150 mm 以下の壓の測定に適し減壓蒸溜、真空蒸溜等の場合減壓の程度を知るのに便利である。

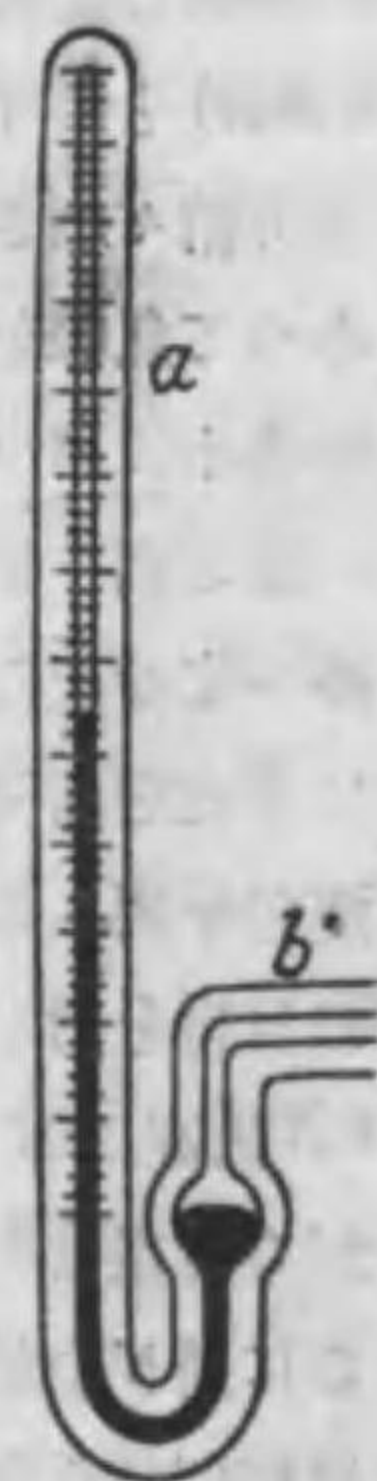
更に 1 mm の 1/1000 前後の極めて小なる壓を測定せんとする場合にはマクロード (McLeod) の壓計が至便である。其構造は左圖の如く A を壓を測定すべき器に繋ぎ G なる水銀溜を徐々に持ち上げて水銀をして D に入らしめ遂に F の毛細管に附した目盛に達せしめる。此時當然 C 管にも水銀は上昇する。然して若し A に連結せる容器の内部が完全な真空である時は F 管と C 管の水銀メニスカスは同一水平線にあるべく之に反し完全な真空にあらざる時は F 管内の水銀メニスカスは C 管内の夫れより下方に来る。蓋し斯かる場合には D 球内にも微量の氣體が存在し、其氣體は水銀に依つて F 管内に壓縮せられるからである。因て若し D 球の内容が 100 cc であつて F 毛細管の目盛が丁度 0.1 cc なる様に刻まれたものとし、水銀



溜を圖の位置より次第に上に持ち上げて丁度水銀メニスカスが F 管の 0.1 cc の目盛に達したとすれば氣體の定律によつて $P \times 100 = P' \times 0.1$ なる關係がある。但し P は最初の D 球内の氣體壓換言すれば測らうとする器内の壓 P' は 100 cc の氣體が 0.1 cc に壓縮せられたる時の壓である。因て上の式より $P' = 1000 \times P$ となる、詰り最後の壓は最初の壓の 1000 倍に相當する。従て此時 (100 cc の氣體が 0.1 cc に壓縮された時) C 管内の水銀メニスカスが 0.1 cc の目盛よりも 5 mm だけ上位にあり且 C 管内の水銀面に働く壓 P を無視するものとすれば F の毛細管内の壓縮氣體の壓 P' は水銀柱の 5 mm に相當する壓である。而して P' は最初の壓 P の 1000 倍なるを以て P は水銀柱の 5/1000 mm なるを知る。因て此壓計に於ては F 管の水銀メニスカスを 0.1 cc の目盛に一致せしめた時 C 管の水銀メニスカスの水平差を mm 單位にて讀み 1/1000 を乗すれば直に求めんとする壓を知り得られる。水平差を讀む爲には mm 單位の物指が附屬して居る。若し D 球の容積を更に大ならしむればより以上小なる壓をも容易に測定し得られる。

1 気圧以上數氣壓迄の壓を測らうとする場合に用ひ得べき簡単な装置には右圖の如きものがある。即ち肉厚のガラス毛細管 a に空氣、水素等を詰め水銀にて封じたるものであつて b 部を測らうとする器に繋ぎ a 部の水銀メニスカスの位置によつて壓を讀む。但し a 部に封ぜられた氣體の容積と壓の關係は豫め知り置くを要する。次に空氣及水素の 25°C に於ける其關係を示す。

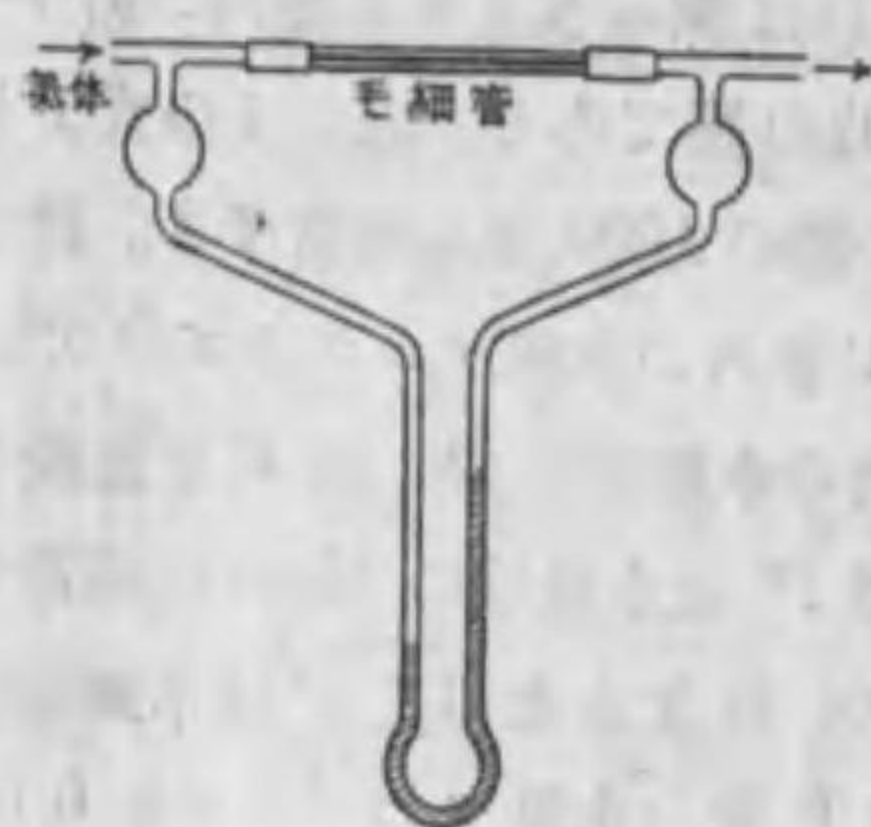
壓 (氣壓)	25°C に於ける容積	
	空氣	水素
1	1.0000	1.0000
5	0.1997	0.2005
10	0.0997	0.1006
20	0.0497	0.0506
30	0.0331	0.0340



3. 流量の測定

氣體流速計 氣體の流れる速さを測り或は一定の速さを以て氣體を流す場

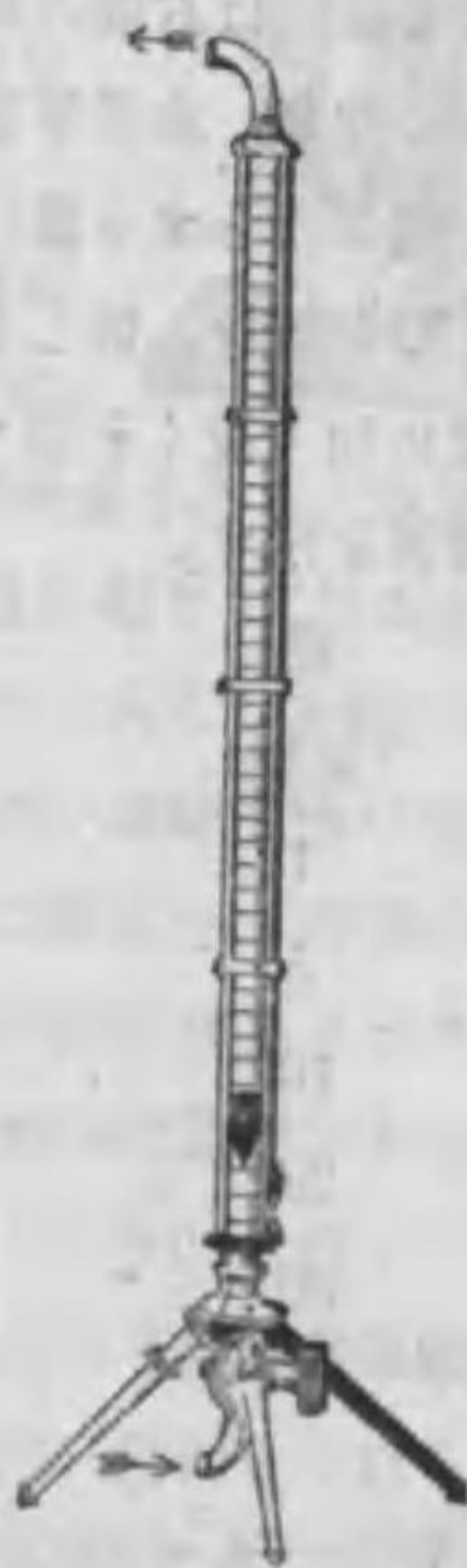
合に氣體流速計を使用する。實驗室に於て用ひられる最も簡單なるものを次



圖に示す。詰り氣體の通路に毛細管を挿み其前後に於ける壓の差を附屬せる壓計の液面の水平差に依つて測るものである。壓計に使用する液體は氣體と反應を起さぬものでなければならぬ。普通の氣體ならば重油を用ひるが可い。毛細管は内徑を異にする數種を用意し氣體の速さに依つて取換へるのが便である。此装置を使用する場合には夫々の毛細管に就て流速と壓差の關係を決定し1分間に流るゝ氣體の容積と流速計の

液面の差を一つの曲線にて表はして置くが可い。但し斯る曲線は氣體の種類に依つて變るのであるから夫々の氣體に就て曲線を作つて置かなければならぬ。

氣體の流速を測る他の装置には次の圖に示したるロータメーター (Rotameter) と稱するものがある。之は上方稍々太く下方稍々細きガラス管に軽い浮標を収めたものであつて氣體を下方より流入せしめれば浮標は流速の大小に因つて或は高く或は低く吹き上げられて一定の高さを保つ。流速不定なれば浮標の高さも亦一定せずして絶えず上下に動く。浮標が直立して管内を昇る爲には共に螺旋狀の溝を刻み回轉運動を與へるやう工夫せられて居る。ガラス管には目盛を附し最も小なる型のもは1時間に最低0.5最高10lの流速の測定が可能である。然しながら目盛は一定の氣體に就てのみ正しい値を與へるに過ぎず氣體が異なるにつれて目盛も亦異ならなければならない。従て各種の氣體の流速を1個のロータメーターにて正確に知り得られぬことは明かであつて唯大體の流速を知る目的又は流速が一定なるや否やを知る爲に使用せられる。



液體流速計 ラーベの流速計は右圖の如きものであつて圓錐形金屬管と目盛を施したガラス圓筒とより成り其内部に浮標が置かれて居る。液體が此中を矢の方向に流れるに従ひ浮標は流速に應じて位置を變ずるのであるから之をガラス管の目盛で讀むものである。



4. 比重の測定

液體の比重 液體の比重を測定する場合工業的には主として比重計或は浮秤 (Hydrometer) を使用し學術的には主に比重瓶又はピクノメーターを用ひる。また時にウェストフェール天秤を利用することもある。

比重計 比重計は其種類極めて多く直接比重を讀み得るものゝ外特殊の目盛を附したのものもある。後者の中重要なものを挙げれば酒精比重計 (Alcoholometer), ボーメ比重計, ブリックス比重計, パーリング比重計, トワドル比重計等がある。何れを用ひても指定せられた温度に於て測らうとする液體中に比重計を液面上に現はるゝ頸部を濡らさぬやう靜かに懸游せしめ液面切線を透視しつゝ頸部の目盛りを讀むものである。次には上記の特殊の比重計に就て簡単に記す。

酒精比重計はエチルアルコール水溶液の比重を測定する爲に作られたるものであつて其目盛は直にアルコールの容積100分率を示すものである。

ボーメ比重計には水より重い液體の比重を測るものと、水より軽い液體を測るものとあり、前者は本來10%の鹽化ナトリウム水溶液の比重を10°とし純水の夫れを0°とし其間を10等分せる目盛を以て全系に附したるものである。又水より軽い液體に用ひるものは本來12.5°Cにて水9g中に1gの鹽化ナトリウムを溶したる溶液の比重を0°とし純水のそれを10°とし其間を10等分せる度を以て表はしたものである。然るに現今は各種規定のボーメ比重計があり、其等の讀みと眞の比重の間には夫々次の關係がある。

	標準温度	水より重い液體	水より軽い液體
日本法定ボーメ	15°C	$d = \frac{144.3}{144.3 - n}$	$d = \frac{144.3}{144.3 + n}$
ラショナル型ボーメ	15°C	$d = \frac{144.3}{144.3 - n}$	$d = \frac{144.3}{144.3 + n}$

米國標準局公定ホーメ	60°F	$d = \frac{145}{145-n}$	$d = \frac{140}{130+n}$
米國石油組合協定ホーメ (A. P. I. Scale)	60°F	—	$d = \frac{141.5}{131.5+n}$

但し d は比重, n はホーメ比重計の読みである。

ブリックス比重計は蔗糖溶液の比重測定に使用せられ其目盛は直に蔗糖の溶液中の%を示すものである。測定は比重計に明記せられたる温度に於てするを要する。

パーリング比重計は主として歐洲に於て使用せらるる糖液比重計であつて目盛は事實上ブリックスと同様である。

トワドル比重計は水よりも重い液體に使用し其讀みに5を乗じ1000に加へたるものが水を1000とせる場合の比重を表はすやうに目盛を定めたものである。従て讀みと比重との關係は次の如くである。

$$d = 1 + 0.005n$$

測定は15°Cの温度に於てすべきである。

ウェストファール天秤



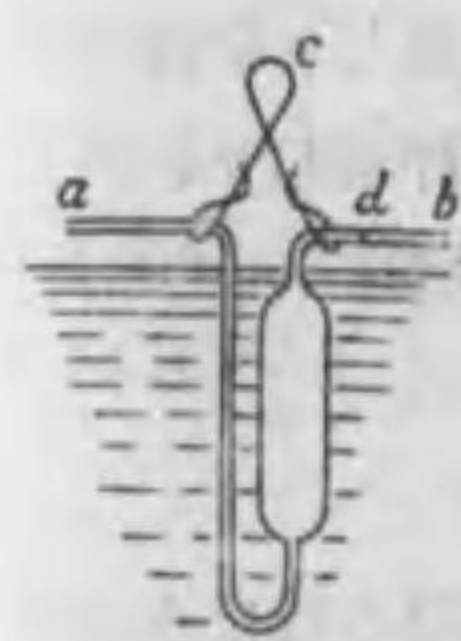
1種の天秤であつて其桿の一方は10等分に目盛を附し其先端には温度計を兼ねたガラス錘を懸ける。桿の他端に指針あり之を調節して指針が零點の上下等距離を動く様にしたる後錘を15°Cの水中に沈下せしめ桿の最端に最大のライダーを懸け桿が水平なる様に調節する。ライダーは桿の1區分につき0.1gのもの2個, 0.01g, 0.001gのもの各々1個がある。15°Cの試料をガラス圓筒に入れ清掃せる錘を之に沈下せしめ之を桿の鉤に懸垂せしめる。桿は上方に動くを以て指針をして零點を指示せしむる様に上記ライダーを動かし、斯くして桿上のライダーの目盛より直に比重(d_{15}^{20})を求め得られる。

比重瓶及ピクノメーター 比重計及ウェストファール天秤は多量の液體を必要とし且正確なる測定値を得難きを以て學術上の目的には比重瓶又はピクノメーターが利用せられる。

次圖に示したのは比重瓶の1例であつて此中に測らうとする液體を充たし

之を恒温槽に約20分間浸し栓の細孔より溢れ出る液を善く拭き去つて恒温槽より取出し秤量する。豫め水に就て同様な實驗を行ひ水の温度と其重量を明にすれば容易に瓶の容積を知ることが出来る。斯くして定温定容積の液體の重量が明かとなるが故に其液體の密度を求め得られる。

次圖はオストワルド・ピクノメーターであつて少量の液體を用ひ早く且精密に比重測定が行ひ得られる。bにゴム管を附して靜に吸ひaより水を充たし恒温槽中に10~20分間懸



垂しaの口に濾紙の小片を觸れしめて水を吸収させ他端の水面をしてdの線に一致せしめる。斯くして恒温槽より取出し外部を乾きたる布にてよく拭き秤量する。其重量を W_w とすれば此器の内容積(aよりdの線に至る迄の) V は $(W_w - W')/d_w$ に等しい。但し W' は水を充さざる前の此器の重量にして d_w は此測定温度に於ける水の密度である。

次に所要液體に就て全く同様な操作を繰返し此器に充たされたる其液の重量 W を知る時は此測定時の温度に於ける其液の比重 d は次の式に依つて求め得られる。

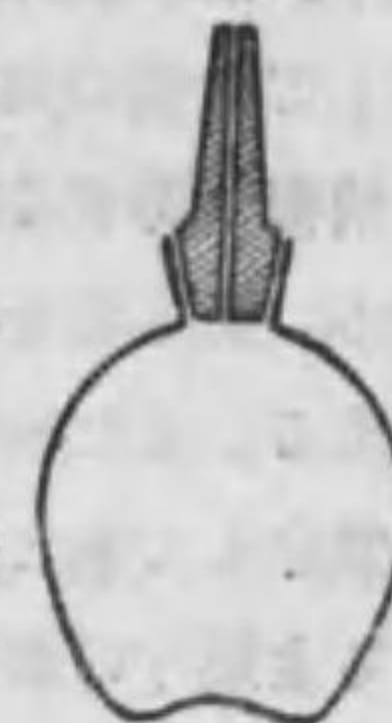
$$d = \frac{W - W'}{V} = \frac{W - W'}{W_w - W'} d_w$$

極めて正確な比重を求めようとする場合に於ては空氣の浮力に對する補正を必要とするのは明かである。

固體の比重 物體を秤量し其重量を W とする。次に物體を細い絲にて縛り天秤皿の上方の鉤に垂し重量を測定し其値を G とする。更に物體の下方より一定温度の水を充たしたるビーカーを持ち上げて靜に物體を水中に浸せしめ水中に於ける物體の重量を測定し g とする。此時ビーカーの下には天秤皿を跨いて而も皿に觸れない小形の臺を用ひるのがよい。然る時は物體の密度は次式にて求め得られる。但し式中の d_w は其温度に於ける水の密度である。

$$d = \frac{W}{G - g} d_w$$

水中にて秤量する場合には物體に空氣泡の附着することが多い。斯る場合にはビーカーに温水を入れ之に物體を浸し全體を減壓乾燥器に移し空氣を排



除すれば水は沸騰し同時に物體に附着せる空氣胞も追出されるを以て其儘冷却して前掲の如く秤量する。

精密を要する場合には吊下げた糸の水に浸した部分に対する補正を必要とする。斯る場合には白金線を使用する。蓋し白金線の比重は既知であるからである。また物體が水より軽く水面に浮く場合には比重既知の金屬片を結び全體をして水より重からしめて上記實驗を行ふべきである。此時計算上に於ける金屬片の取扱ひは上記白金線の補正と同様である。

固體が粉末状をなす時は既述の比重瓶を利用する。其重量を a とし其に固體を入れた時の重量を b とし次で之に水を充たし恒溫にて秤量し c を得たとする。次に瓶より固體及水を排除し水のみを充たし恒溫にて秤量し g を得た時は固體の密度は次の式にて計算し得られる。

$$d = \frac{(b-a)d_w}{b+g-a-c}$$

但し d_w は恒溫に於ける水の密度である。固體が水に可溶性なる時は水以外の液體を用ひる必要がある。

氣體の密度

デュマ氏法 氣體の密度を最も精密に測るにはデュマ氏法を用ひる。圖の如き 50 乃至 200 cc の内容を有するガラス球を取り磨合せコックにはラムゼー・グリース (ワセリン 8, パラフィン 1, 生ゴム 16 の割合に熔融せる黒褐色の粘質物) を施し氣密ならしめ秤量後水を充たし恒溫槽に浸し水溫を恒溫槽の溫度に一致せしめコックを閉じコックより上にある水を紙然りにて吸取りコックを開き恒溫槽より取出し外側をよく拭ひ秤量する。球の重量を w g, 水を充たした時の重量を W g, 其溫度の水の密度を d とせば球の容積 V は次の式から求め得られる。

$$V = \frac{W-w+0.0012(W-w)}{d} = \frac{1.0012(W-w)}{d}$$

但し 1.0012 は空氣 1cc の重量である。

次で水流ポンプに依つて球内の水を排除し更に減壓して空氣を除き再び空氣を供給することを幾回となく繰返へして内部を充分乾かし然る後真空ポンプに繋ぎ真空として秤量する。其重量を a g とする。其時此球を恒溫槽中に



沈め、密度を測らんとする氣體の容器及真空ポンプに連絡せるガラス管につなぎ先づ真空ポンプを動かして球内を可及的高度の真空として真空ポンプへの連絡を絶つと共に氣體の容器に通ずるコックを開いて氣體を球に充たす。球内の氣體壓は 1 氣壓以上ならしむるを要する。暫時の後球のコックを瞬間的に閉閉して球内の壓を大氣壓に等しからしめ氣壓計を讀みて其壓を知り球を恒溫槽より取出し善く拭ひ秤量する。此重量を G g とせば氣體の密度は次の如くなる。

$$D = \frac{G-a}{V}$$

但し此密度は測定時の溫度及大氣壓下に於ける 1cc の質量である。因て之を 0°C 及 1 氣壓下に於ける密度 (D') に換算するには次の如くする。

$$D' = D \times \frac{(273.2+t) \times 760}{273.2 \times p}$$

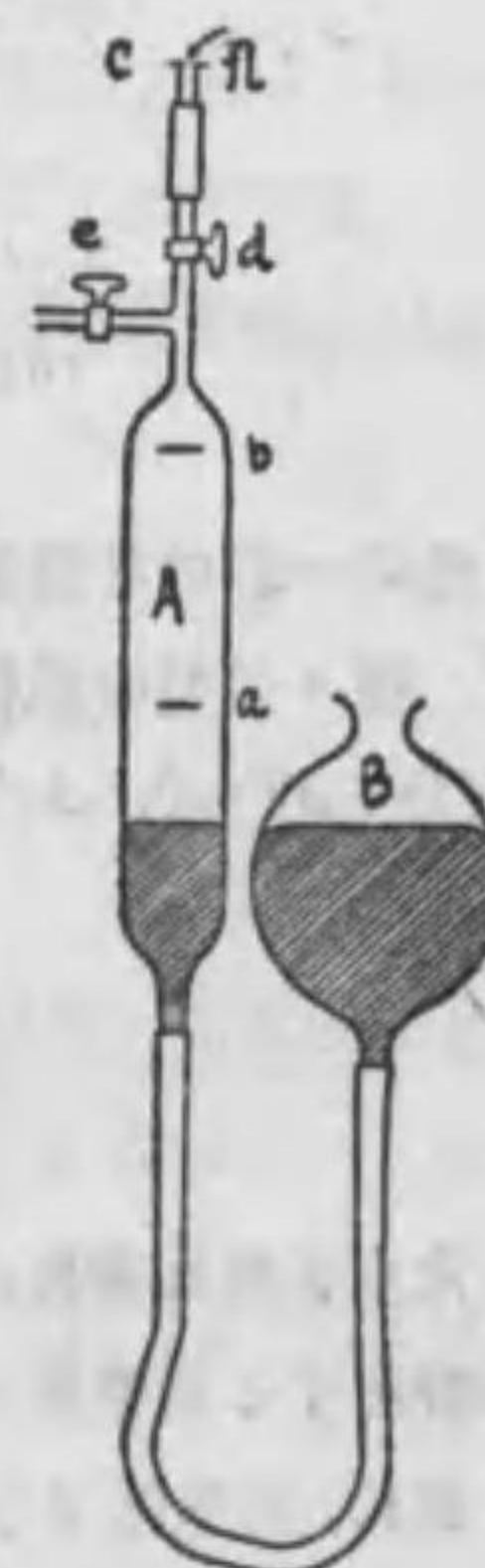
但し p は大氣壓を水銀の mm にて表はしたものである。

流出速度法 之に要する装置を次に示す。容器 A には a, b の 2 線が附せられ其頂部 c には白金板に小孔を穿つたものが附屬して居る。先づ水銀溜 B を持ち上げて A 内の氣體を一掃し次で d のコックを閉じ e を開き既知密度 (d_1) の氣體例へば酸素、炭酸ガスの如きを e より A に入らしめて e を閉ぢる。此時 B を b 線上よりも高い一定の位置に固定する。此時 A 内の水銀面は b 線以下にあるを要する。其時 d を開いて氣體を c の小孔を通して流出せしめ水銀面が a より b 線に至る時間を秒時計にて讀む (t_1)。更に密度 (d_2) を知らんとする氣體を取り同操作に依りて時間 t_2 を測定する。然る時は

$$\frac{t_1}{t_2} = \sqrt{\frac{d_1}{d_2}}$$

$$\therefore d_2 = \left(\frac{t_2}{t_1}\right)^2 d_1$$

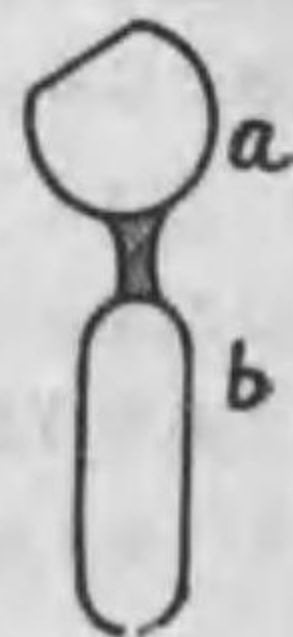
に依つて欲する氣體の密度 d_2 を求め得られる。



重水の密度測定法

重水中の同位元素濃度を知る爲に簡単で而も正確な方法は比重の測定である。特に比較的稀薄な重水の濃度を知るには浮沈子の理を應用した浮秤計が多く用ひられてゐる。浮秤計の原理、現在使用される型使用上の特質を述べる。

浮秤計の原理。今便宜上右圖の様な浮秤計を考へる。aは可撓性ガラス膜を有する浮子で下部に試料重水出入の爲の細孔を有する容器bを接続してある。bに重水を入れて外壓を適宜加減して水中で浮きも沈みもしない位置に置いたとする。



然らば $pv + g = \rho'V$

ρ : b 中の試料重水の密度 (重水素原子百分率 $x\%$)

ρ' : 外側の水の密度 (重水素原子百分率 $x'\%$)

v : 試料容器の體積 V : 浮秤の體積 g : 浮秤計の質量

今試料重水の密度を同位元素濃度を増して $(d\rho)_{T,P}$ だけ變化したとすると

$$(d\rho)_{T,P} = \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_{T,P} \cdot dx = -\alpha \Delta P - \beta \Delta T + \gamma dx'$$

$$\text{但し } \alpha = \frac{\partial(\rho'V)}{\partial P} - \frac{\partial(pv)}{\partial P}; \quad \beta = \frac{\partial(\rho'V)}{\partial T} - \frac{\partial(pv)}{\partial T}; \quad \gamma = \frac{V}{v} \frac{\partial \rho'}{\partial x'}$$

此の一般的な關係式から、外圍の條件並びに浮秤計の構造を適宜に定めれば、種々の型の浮秤計が考へられる。

(I) $\Delta T=0, \Delta x'=0$ 恒温で外側の水の密度を一定とすれば

$$(d\rho)_{T,P} = \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_{T,P} dx = -\alpha \Delta P$$

常水と既知密度の液 (例へば鹽化カリウム水溶液 0.5N) とについて浮秤計の静止する對應壓の差 ΔP を測定して α を求めて置けば未知濃度の重水につき逆に、對應壓 $\Delta P'$ と α から常に $(d\rho)_{T,P}$ が算出出来る。 $d\rho$ と重水素濃度 dx との關係は Lewis, Luten 兩氏により 25°C に於て實驗的に求められてゐる。

0°C に換算すると

$$dx = 10.60 (d\rho) - 11.09 (d\rho)^2$$

(II) 試料重水容器を浮秤計に附けないで外側に試料水のある場合 (pv の項を除く)

(a) $\Delta T=0$ 恒温に於て外側の水の同位元素濃度を $\Delta x'$ だけ増したとす

$$\text{ると } \alpha \Delta P = +V \Delta x' \quad \alpha = \frac{\partial(\rho'V)}{\partial P}$$

この場合も既知密度の液につき静止位置の對應壓から $\frac{\alpha}{V}$ なる恒数を求めて置けば (I) と全く同様になる。

(b) $\Delta P=0$ 大氣壓の下で温度を變化して釣合を求める方法である。

$$\beta \Delta T = V \Delta x' \quad \beta = \frac{\partial(\rho'V)}{\partial T} = \frac{V \partial \rho'}{\partial T} + \rho' \frac{\partial V}{\partial T}$$

常水中で浮子の静止する温度が T である時これを試料重水に入れると浮いてしまふから温度を昇して密度をさげてやらねばならぬ。 T' に於て静止したとする。 $T' - T = \Delta T$ なる温度上昇による密度減少の外に浮子の熱膨脹があるから、これを補正すると

$$\Delta T' = \Delta T + \frac{\partial V}{V \partial T} \Delta T \quad \text{即ち } \frac{\partial \rho'}{\partial T} \Delta T' = \Delta x'$$

常水について $\Delta T'$ に相當する密度差を求めればそれが試料重水の密度増加を與へるものである。常水の密度表を用ひるのであるから $\frac{\partial \rho'}{\partial T}$ のなるべく小

なる低温に於て測定する方が $\Delta T'$ が大となり有利である。 $\frac{\partial V}{V \partial T} / \frac{\partial \rho'}{\partial T}$ は石英製の浮秤を用ひて $\left(\frac{5}{700} \right)_{25^\circ\text{C}}$ 位である。

實際使用に關して

(I) Polanyi, Gillilan (Z. phys. Chem. 166, 1933, 254) の考案せるもの

を其の後岡本, 進藤が改良した(日化, 57, 1935, 609)。試料重水が10~15 mg 程度の微量で測定出来る。攝氏零度に於て $\frac{1^\circ}{10}$ 以下の温度変化なれば $\Delta\rho$ は 5×10^{-6} まで重水素原子百分率 0.01% まで正確にきめられる。測り得る最高濃度は5~6%位。浮子の感度 α は試料水容器の小なる程 $\frac{\partial V}{\partial P}$ の大なる程よい。之れも大體限度があつて $\alpha = 5 \times 10^{-5} \text{ Hg cm}^{-1}$ 程度が使用に便利



である。小孔よりの重水の漏散は甚だ僅かであるが実験的に $\log \Delta\rho = -Dt + \text{const}$ といふ、密度変化 $\Delta\rho$ と時間 t との関係が求められてゐるから測定中の漏散による誤差に對して補正が加へられる。

浮秤計の製作使用法の詳細は前記論文を参照されたい。

(II) (a) 虎石, 大内兩氏により考案應用された。(日化, 56, (1935), 1325) 一個の浮秤計による測定域を廣くする爲に下垂體の重さを適宜取り換へ得る様にした。密度測定の正確度は(I)と大差がない。

この浮秤計は重水に限らず一般に濃度變化又は物理的状況變化による微少な密度變化の測定に應用し得る。詳細は前出論文参照。

(b) 此の浮秤計の原理は古く Richards 等により密度測定に用ひられた。浮秤はなるべく熱膨脹係数の小さい石英硝子製がよい。8°C 附近で $\frac{1}{10}^\circ\text{C}$ の温度差に對する密度變化は 7×10^{-6} 位であるから試料水の温度差を $\frac{1}{10}^\circ\text{C}$ 以下に一定に保ち得れば充分に前記の浮秤程度の正確さが得られる。更に微少な重水濃度の測定に對しては原田(日化, 56, 1935, 811)参照。

いづれの型の浮秤も製作後永年の間に多少その平衡位置に變化がある。

濃厚なる重水濃度はオストワルド氏ピクノメーターで測定出来る。微量なれば(I)型の浮秤計の容器のみを使用して微量天秤で測定出来る。

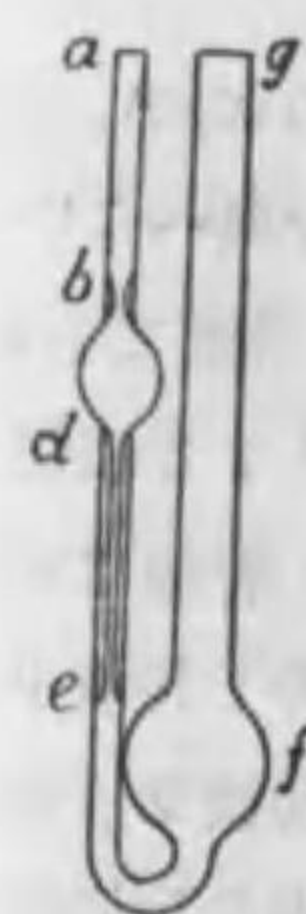
重水の密度測定に關する詳細なる文獻は千谷, 「重水と重水素」を参照するとよい。

5. 粘度の測定

オストワルド型粘度計 液體粘度の測定には最も多くオストワルド氏の粘度計を使用する。本來液體が細長い管を流れる場合其容積 v はポアズユの法則として知られてゐる次の式に依り與へられる。

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

但し p は管の入口の壓, r は管の半径, l は其長さ, t は v 容積の流出に要する時間, η は粘度係數である。因て上式を用ひれば C. G. S. 單位の粘度係數 η を計算し得るが實際之を行ふことは容易でない。一方實際的には必ずしも C. G. S. 單位の粘度係數を知る必要なく水の如き標準液體に比較せる比粘度



(Relative viscosity) を測定せば足る場合が多い。左圖のオストワルド粘度計は斯る目的に使用せられる。

圖に於て d, e は毛細管にして b と d に線が刻まれて居る。一定容積の液體を g より f に加へ a にゴム管を附して液體を b 線以上に吸ひ上げ自然に其へッドにより流下せしめ液面が b 線より d 線に下る迄の時間を秒時計にて測定する。斯る測定を先づ水に就て行ひ次で粘度計を清洗乾燥して粘度を知らんとする液體に就て全く同操作を繰返へす。液體の流下はへッドに因るを以て常に液體の等容積を取れば p は液體の比重に比例する。今水の粘度係數を η_w , 比重を d_w , 流下時間を t_w とし測らんとする液體のそれを夫々 η, d, t とせば上の式より次の如く比粘度が得られる。

$$\frac{\eta}{\eta_w} = \frac{d t}{d_w t_w}$$

因て上記の如くにして流下時間を測定する外液體の比重を實驗温度に於て測定すればよい。

粘度計の容量は如何様にも造り得るが流下時間が2分以下なるは宜しからず、普通毛細管は直径 0.5 mm, 長さ 10 cm 位とし b 線及 d 線間の容積は 2~5 cc を適當とする。特に粘潤なる液に於ては毛細管の徑を大ならしめるを要する。

オストワルド粘度計が恒温にて一定不變の寸法を有し且水が純粹なる時は

何回水の流下時間を測定するも一定値が得られる筈であるが毛細管の径の小なるものを使用する時は一定値が得られぬことがある。其原因には次の4が数へらる。(a) 水中に浮遊せる固形分による毛細管内の液体流下阻止、(b) 洗滌液の溶解作用による毛細管内壁の變化、(c) 温度のヒステリシス及 (d) ガスを溶解せる水に依る毛細管の汚染である。斯る點を考慮してウ・シパーン及ウィリアムス氏 (Washburn and Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 1913, 35, 737) が熔融石英を用ひオストワルド粘度計を改良せるものがある。

オストワルド粘度計の原理に基づき且簡単に取扱ひ得るものにフォーゲル・オサーグ (Vogel and Osaug) の粘度計がある。主として鑛油工業に利用せられる。其外エングラウ (Engler), レッドウッド (Redwood) 及セーボルト (Saybolt) の粘度計も互に極て善く類似せるものである。

然るに親媒コロイド (Lyophilic colloid) の溶液に於ては上記のボアス・ユの定律成立せずしてオストワルド型粘度計にて測定するも一定値を與へない。斯る場合には落球式粘度計或はクーエット粘度計を使用するのが普通である。

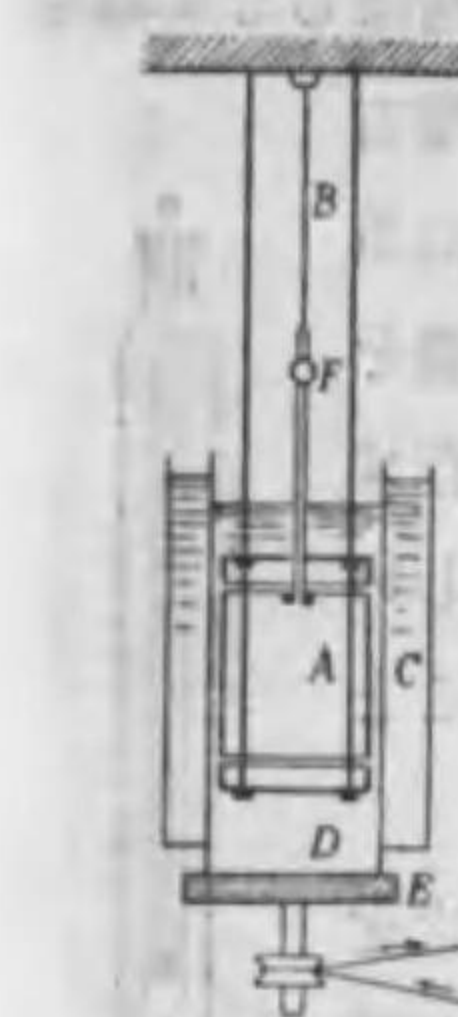
落球式粘度計 之は半径及比重の明かなる球を粘度を知らんとする液体内に於て一定の高さを落下せしめて落下時間を測定する装置である。普通は或距離を隔て、線を施したる直立ガラス圓筒に液体を充たし恒温に於て其液中に球を落下せしめ線間の距離を落下する時間を測るものにて、最初標準液体に就て測定し次で目的とする液体に就て全く同條件の下に同一操作を繰返へす。今兩液体の粘度を η_1, η_2 , 密度を d_1, d_2 , 落下時間を t_1, t_2 とし球の密度を d_s とせば比粘度は次の式に依りて得られる (Gibson and Jacobs, *J. Chem. Soc.*, 1920, 117, 473)。

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_s - d_1}{d_s - d_2} \cdot \frac{t_1}{t_2}$$

球は球入軸承 (Ball bearing) の鋼球を用ひるが可い。從て粘度の大ならざる液には不適當である。猶此粘度計の主要部をなすガラス圓筒の内径は落下せしむる球の10倍よりも小であつてはならぬ。

此装置に依る測定は容易なるを以て工業的の目的に使用せられる。

クーエット粘度計 此粘度計は次の圖に示せるが如き構造を有し液体をD圓筒に入れ、Cには水を入れて温度の調節をなす。D圓筒は同轉臺E上に据えられて居るからEを一定の速さを以て同轉する時はD内の液体も亦振



れんとし更に此運動は其中心に下垂されたるAの中空圓筒に傳はるを以てBなる針金も或角度だけ振れる。因て其振れをFの鏡によりて観測するものである。

D圓筒の同轉角速度を w としFの振れの角度を θ とせば與へられたる液体にありては θ と w とは比例する。而して其比が液体の粘度 η に比例するを以て

$$\eta = k \frac{\theta}{w}$$

となる。 k は比例恒数にして装置が與へらるれば一定なるべき値である。

6. 沸點の測定

融點は壓の影響を受くること少きも液体の沸點は之に反して壓に依つて可なりの相違を來たすものである。例へば水の沸點は大氣壓が760mmより770mmに變するにつれて100°Cより100.36°Cとなる。水以外の液体に於ては其影響は更に著しいものがある。從て沸點の測定をなす場合には壓を一定に保つ特殊の装置を用ひざる限り精密に大氣壓を測定し置くことを忘れてはならない。

沸騰しつゝある液体は過熱の傾向あるを以て其中に溫度計を挿入して溫度を読む時は其液体の正しい沸點よりも少しく高い溫度を示すことが多い。突沸の現象を起す場合に殊にさうである。因て斯る誤差より免れしめんが爲には液体をして極めて沸騰し易からしむる状態に置くと共に溫度計を沸騰液中に挿入することを避けて沸騰液飛沫の達せざる液面上に懸垂して蒸氣の溫度を測定するが可い。それと同時に液体を加熱するガス焰も適當に調節して靜に沸騰を繼續せしめる注意を必要とし且溫度計の水銀柱は總て蒸氣を以て包まれるやうにすべきである。從て斯る測定には餘り長い溫度計を使用すべからざるは明かである。

最も精密なる沸點を測定せんとせば次圖に示したるカールバウムの沸騰管を使用するが可い。此装置に於ては蒸氣は外管と内管の間を上昇し更に内管を溫度計に觸れつゝ下降する。而して此管は溫度計を読み得る細隙を設けたるアスベストの層を以て包み外部よりの冷却を阻止する。

次に液體をして沸騰し易からしめんが爲にはガラス管を引延ばして1端を閉ぢたる細管を液體內に倒立するか又は清潔なる素焼片、柘榴石或は白金板の四面體等を液中加入すべきである。白金は高價なる爲に多くの場合銀板の四面體又は銅板に金鍍金せる四面體を代用する。斯る物體を液中加入時は其等に吸着されて存する空氣の層と液體との界面に氣泡を發生して沸騰を容易ならしめる。但し斯る物體も同じ物を連日使用する時は其効果を失ふことが多い。

また時には螺旋狀に卷いた白金線を器底に置いて電氣的に之を加熱し沸騰せしめて好結果を收めることもある。固より液體が電氣の良導體ならざる場合にのみ用ひ得るものである。

上記の如く沸騰せる液面上の蒸氣の溫度を測定する方法は純粹なる液體にのみ用ひ得るものであつて溶液の沸點は斯る方法に據りて測定することは出来ない。何となれば揮發性溶質を溶かせる溶液が沸騰して生ずる蒸氣は溶媒の蒸氣であるから其蒸氣の溫度は溶媒の沸點を示すに外ならない。因て斯る場合には後記コッレル式裝置(沸點法に依る分子量測定法参照)を用ふるが便である。



7. 融點の測定

固體が加熱に依りて昇華せず又は分解せざる時に呈する融點は固體の純粹度を檢し或は化合物を決定する場合の基準となるものなるが故に其測定は有機化學實驗に於て常に用ひられる處である。融點は理論的には兎も角實際的には大氣壓の變化の影響を受けざるを以て沸點測定の場合の如く大氣壓に留意するの煩ひがない。

粉末狀の固體試料をばガラス管を引延ばして作れる下方の閉ぢたる毛細管に入れて底部に落付かしめたる後溫度計にゴム絲又は白金細線にて縛つて固定し次の圖に示した如く浴中に挿入する。

浴には最も多く濃硫酸を用ふるも時にワセリン又はグリセリンを用ひることもある。250°乃至370°Cの溫度にて測定せんとする時は濃硫酸に30%の硫酸カリウムを加ふべきである。斯る混合物は常溫に於て固體をなすを以て加熱は可及的に徐々に行ふを要する。370°C以上の溫度を要する際には熔融

鹽化亞鉛を使用するがよい。硝酸ナトリウム及硝酸カリウムの等混合物も高溫に於ける測定に浴に適して居る。浴の溫度は各部均一なるを要し、其爲には圖の如きティール氏の器を使用するを便とする。

浴の加熱は靜に行ふべく浴の攪拌は充分なるを要する。殊に融點附近に於て然りである。加熱はガス燭を用ひても電熱を用ひても妨げはない。測定者は絶えず溫度計を監視すべく漸次溫度が上昇して試料が融解の兆を示したる時の溫度を讀みて融點とする。試料が純粹なる時は融け始めて1°C以内に融解を完了する。溫度は溫度計の露出部補正を必要とする。測定者と裝置との間には硝子障を設くるが安全である。

最も精密なる測定をなさんとせば大なる浴を使用し機械的裝置に依りて自動攪拌をなすべきである。融點に近接するに従ひ浴の溫度上昇は5分間に凡そ1°Cなるを可しとする。數回繰返し測定する場合には浴の溫度が前回測定の融點よりも10~15°C下降せる時新しい試料と取換へるべきである。

夾雜物の混在は物體の融點を變ずるものにて多くの場合融點は降下する。因て2物體が同じ融點を有する時其等が化學的に同一物なりや否やを確めんとせば兩者の混合物に就て融點を測定すべきである。若し融點に何等變化なき時は兩者は同一化學種に屬するものと認めることが出来る。

物體の融點は固相及液相の平衡溫度なるが故に兩者の共存する限り一定溫度(融點又は凝固點)を維持すべき筈である。金屬の融點は屢々此理を利用して測定する。即ち電氣爐中のるつばに測定すべき金屬を入れ熱電對を挿入して金屬を熔融せしめた後放冷して徐々に冷却せしめる。1分毎に熱電對に連結せるミリヴォルトメーターにて溫度を讀みて記録し時間と溫度との關係を圖に描く時は右圖の

