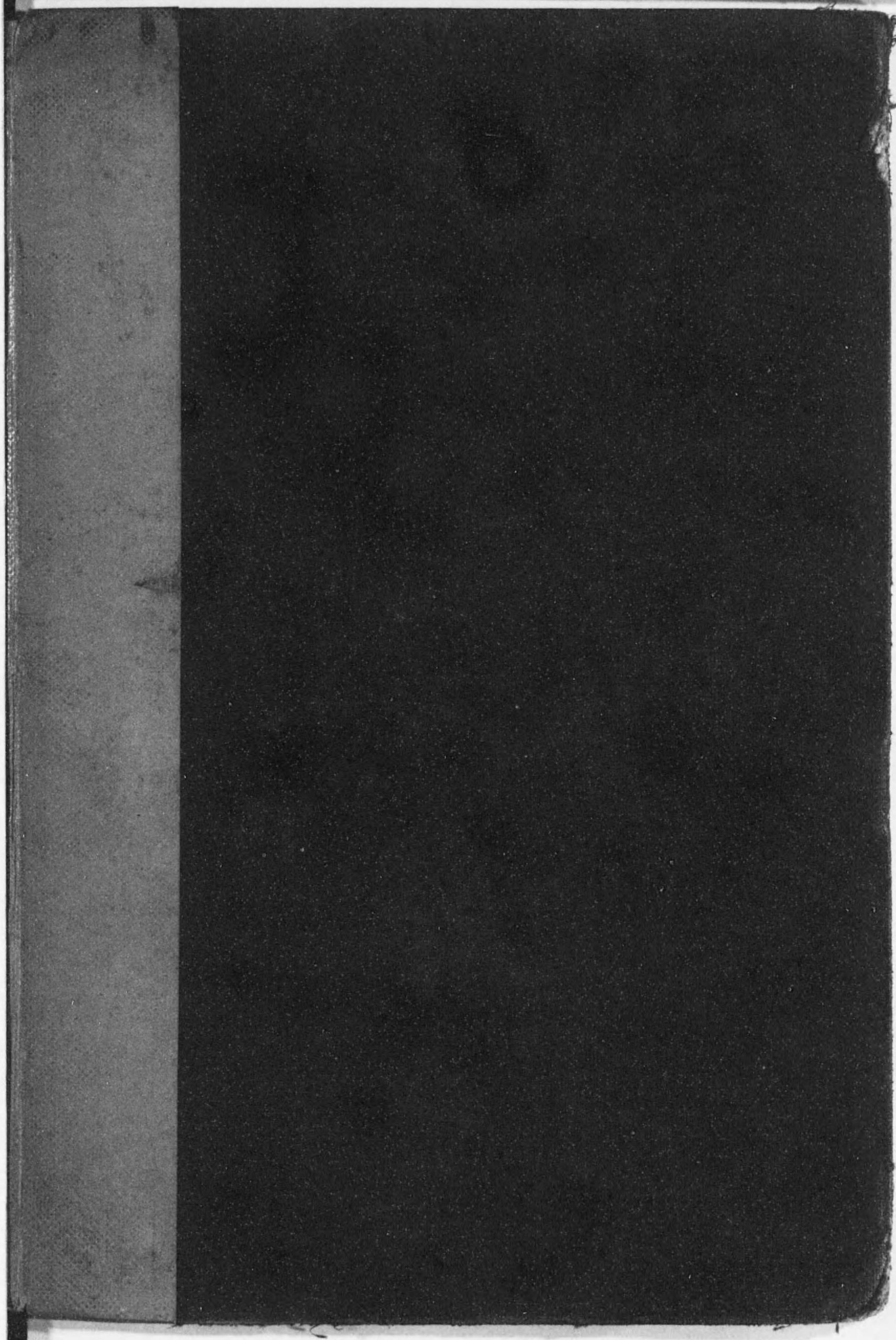




始



47
599

108

生物無機化學

理學士 東 恒 人 著



東京 株式會社金原商店 大阪



47-599h

序

生物界に於ける總ての化學變化を所謂 Vital force の作用に歸して満足したのは既に過去の時代となつた。斯のウェーラーが尿素の合成に成功を示して以來、無機化合物を出發點として、數多の複雑な有機化合物が人為的に合成され、又細胞或は組織内に於ける種々なる化學現象が、純化學的實驗の理論によつて巧みに説明し得た例も枚舉に違がない。斯くて今や生物化學と純正化學との交渉は益々頻繁となり、不可分の關係を示すに至つた。

茲に於て有機化學、又は理論化學の方面にあつては、生物化學を對象とした書籍も多く著されたが、之は當然の結果といふべきであらう。然るに無機化學の方面にあつては、無機化合物が醫藥として、肥料として、或は生物體の骨格組織等の成分として重要なるに拘らず、今尚ほ此種の書籍に乏しいことは遺憾の至りである。之は我邦のみならず歐米に於ても然りで、無機化學が無生物界との交渉深き爲、自然に閉却されたものと思はれるが、生物に關係する諸學科を學ぶものにとり、適當した無機化學書を得ることの必要は痛感さるゝ處で、著者が菲才をも省みず筆を執るに至つた所以も亦此點にある。

尙現今の無機化學書に於ては、理論化學の初歩を叙して其方面との連絡は充分であるが、無機化學と密接の關係にある有機化學の事項に至つては既に述ぶることが少く、此間の連絡に缺けた處があるのは否定し得ない。本書は此點にも留意し、書籍上に於ても無機、有機、生物なる化學の三部門の接近を計らんと企てたのである。

更に從來の化學書に於ては、各々特長を示すとはいへ、多數の物質に就て記載する關係上、讀者が單調に陥り易きは免れない、従てこの弊を一新することは目下の急務である。而して此時に當り斯のメンデレーフが學生に訓

へて「予は徒らに無数の事實を羅列してその記憶を強ひるものではない。ただ願ふ處は諸子が自ら多くの書を讀破して、自ら之を解剖し理解することにある」といつた言葉は味ふべきである。本書は茲に特殊の記述法を探り、記憶の整理を計ると共に、推理的に自ら思考しつゝ會得する習慣を養成せんことに勉めた。然るに執筆中適々此種の學習法が他にも稱へらるゝことを耳にするに及び、大に自ら意を強うすると同時に、銳意その目的に副はんことを期した。

本書は大約以上二つの主旨に基き、嚮に著はした「生物理論化學」の姉妹篇として編んだもので、醫學、藥學、農學等をはじめ、動植物學その他一般生物に關係する諸學科を學ぶ諸氏に對し、聊かにても參考となり得ば幸甚である。

然しながら化學の各部門に亘り、緊密なる連鎖を保たしめることは實際上極めて困難にて、殊に上記の如く適當の參考書に乏しき爲、中途蹉躕を來したことも一再でない。漸くにして稿成るに際し之を省みれば、其主旨の未だ徹底せざる憾はあるが、推敲の暇なき爲茲に上梓する次第で、不備誤謬の點に就ては識者の教を待つと共に、他日之が改訂補筆を期するものである。

昭和四年春

著者

凡例

1. 本書は讀者が既に化學の初歩を修めたものとして記述を進めた故、記載の順序等は從來の化學書と異なる處が多く、又主要事項にても單に記憶を新にする程度に止めたものがあり、尙ほ簡單なる術語の説明等に至つては之を省略したものも尠くない。

2. 有機化學、生物化學上に現るゝ主要なる無機化合物の性状、無機化學的反應等は、本書の主意に基き能ふ限り採録し相互の連絡を計つた。之に反して從來の無機化學書に詳述された理論化學に關する事項は、原則として之を専門の理論化學書に譲ることゝなし、^(*) 本書に於ては主要なる部分のみを簡單に記載し、理論そのものよりも寧ろその應用に重きを置き、本文の理解に便ならしむべく勉めた。

3. 各事項を記述するに當り、前後の關係を明かにする爲、參照の個所は其都度頁數を欄外に記して比較に便ならしめ、又反應式の如きは成るべく理解し易き形となして説明を加へたから、讀者は熟讀の上自ら充分に研究されんことを希望する。

4. 尙各自の研究に資する爲、類似物質、類似反應等の比較を試み、週期律表の利用法の如きは、隨時實例によつて説明を加へ、又未知物質の製法、性質等を推知する方法等も、その一端を掲げて參考に供した。

5. 本書中細字の部分と否とは、必ずしも内容に於て重要な程度を示すものではなく、寧ろ本文との關係の疎密を示すものといふべく、從て細字の部分は、讀者の都合により通讀の順序を變更し、必要を生じた際に之を熟讀する方法を採つても差支ない。

(*) 尙參考の爲に(理、化、)の記號を以て「生物理論化學」(第四版)の參照頁數を欄外に附記した。

目 次

第一章 緒 論 (1-7)

學習の目的	1	金屬と非金屬	4
元素の分類配列	4	週期律(その一)	5

第二章 稀有瓦斯族 (8-11)

ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、クセノン、ラドン	8
------------------------------	---

第三章 水 素 (12-19)

水素	12	原子量及び分子量	13
氣體の一般性(その一)	17		

第四章 ハロゲン族 (20-43)

A. 弗素、鹽素、臭素、沃素	21	酸、鹽基及び鹽の一般性(その一)	36
氣體の一般性(その二)	26	電解質と非電解質	36
弗化水素、鹽化水素、臭化水素、沃化水素	28	B. シヤン	37
次亜鹽素酸、亜鹽素酸、鹽素酸、過鹽素酸	32	シヤン化水素	38
同鹽類	34	シヤン酸	39
		原子價	40
		分子式	42

第五章 酸 素 族 (44-88)

A. 酸素	44	化學方程式(その一)	60
燃焼、呼吸作用	48	オゾン	61
非金屬酸化物の一般性	48	諸種の計算例	63
空氣	49	B. 硫黄	65
水	50	化學方程式(その二)	69
□ H ₂ O と關聯する化學變化	53	硫化水素	71
溶液の一般性	56	過酸化水素	73
液體の一般性	56	一鹽化硫黄	73
過酸化水素	57	非金屬鹽化物の一般性	73

無水亞硫酸.....74
 無水硫酸.....76
 亞硫酸及び其鹽類.....76
 硫酸.....78

第六章 窒素族 (89-145)

A. 窒素.....90
 アンモニヤ.....94
 ヒドロキシラミン.....97
 ヒドラヂン.....98
 アゾイミド.....100
 亞酸化窒素.....101
 次亞硝酸.....102
 酸化窒素.....102
 二酸化窒素.....103
 解離.....104
 三酸化窒素.....105
 亞硝酸.....105
 亞硝酸加里、亞硝酸曹達.....107
 イオン化傾向.....108
 五酸化窒素.....110
 硝酸.....110
 發煙硝酸.....113
 王水.....114
 週期律(その二).....114
 B. 磷.....118
 フォスフィン.....121
 液狀燐化水素.....122
 三鹽化磷、五鹽化磷.....123

第七章 炭素族 (146-164)

A. 炭素.....147
 火焰.....148
 炭化水素.....150
 四鹽化炭素.....151

發煙硫酸.....82
 當量、酸と鹽基との中和.....82
 C. セレン、テルル.....85
 酸化と還元.....86

オキシ鹽化磷.....124
 正磷酸.....126
 焦性磷酸、異性磷酸.....127
 亞磷酸、次亞磷酸.....128
 化學平衡.....129
 C. 砷素、アンチモン、蒼鉛.....131
 砷化水素、アンチモン化水素.....133
 三鹽化砷素、三鹽化アンチモン、
 三鹽化蒼鉛.....135
 五鹽化砷素、五鹽化アンチモン、
 五鹽化蒼鉛.....136
 三酸化砷素、三酸化アンチモン、
 三酸化蒼鉛.....137
 五酸化砷素、五酸化アンチモン、
 五酸化蒼鉛.....139
 正砷酸、正アンチモン酸.....139
 正亞砷酸.....140
 三硫化砷素、三硫化アンチモン、
 三硫化蒼鉛.....141
 五硫化砷素、五硫化アンチモン.....142
 膠質溶液.....142
 膠質溶液の一般性.....143
 硝酸蒼鉛.....145

一酸化炭素.....151
 二酸化炭素.....152
 炭酸.....154
 鹽化カルボニル.....155

硫化炭素.....156
 炭化珪素.....156
 B. 珪素.....156
 二酸化珪素.....158
 正珪酸、異性珪酸.....159
 硝子.....160

多珪酸類.....161
 C. 硼素.....161
 酸化硼素.....162
 正硼酸、焦性硼酸、異性硼酸.....163
 硼砂.....164

第八章 化學の研究法 (165-170)

推理的の研究.....165

第九章 アルカリ族 (171-204)

A. カリウム、ナトリウム.....172
 酸化ナトリウム、過酸化ナトリウ
 ム.....174
 金屬酸化物の一般性.....175
 水酸化ナトリウム、水酸化カリウ
 ム.....175
 金屬水酸化物の一般性.....177
 硫化加里、水硫化加里、多硫化加
 里.....178
 金屬硫化物の一般性.....179
 鹽化ナトリウム、鹽化カリウム.....180
 臭化ナトリウム、沃化ナトリウム
 臭化カリウム、沃化カリウム.....181
 金屬鹽化物の一般性.....182
 シアン化曹達、シアン化加里.....183
 硝酸ナトリウム、硝酸カリウム.....184
 硝酸鹽の一般性.....187
 亞硝酸曹達、亞硝酸加里.....187
 硫酸曹達、硫酸加里.....187
 硫酸鹽の一般性.....189

酸性硫酸曹達、酸性硫酸加里.....190
 炭酸加里、炭酸曹達.....191
 炭酸鹽の一般性.....194
 重炭酸曹達、重炭酸加里.....195
 第一磷酸曹達、第二磷酸曹達、第
 三磷酸曹達.....197
 B. リチウム.....198
 C. 鹽化アンモニウム.....199
 水酸化アンモニウム.....200
 硫化アンモニウム、多硫化アンモ
 ニウム.....200
 水酸化アンモニウム.....200
 硝酸アンモニウム.....201
 亞硝酸アンモニウム.....201
 硫酸アンモニウム.....201
 炭酸アンモニウム、一牛炭酸アン
 モニウム.....202
 酸性炭酸アンモニウム.....203
 磷酸アンモニウム曹達.....203

第十章 アルカリ土族 (205-223)

カルシウム、ストロンチウム、バ
 リウム.....205

酸化カルシウム、酸化ストロンチ
 ユム、酸化バリウム.....209

過酸化バリウム210
 水酸化カルシウム、水酸化ストロ
 ンチウム、水酸化バリウム211
 硫化カルシウム、硫化バリウム213
 水酸化カルシウム、水酸化バリウ
 ム214
 炭化石灰214
 炭窒化石灰215
 鹽化カルシウム、鹽化ストロンチ
 ウム、鹽化バリウム215
 弗化カルシウム216

第十一章 マグネシウム族 (224—235)

A. ベリリウム、マグネシウム224
 酸化マグネシウム227
 水酸化マグネシウム227
 鹽化マグネシウム227
 硫酸マグネシウム228
 炭酸マグネシウム229
 B. 亜鉛、カドミウム229

第十二章 アルミニウム族 (236—244)

アルミニウム236
 酸化アルミニウム238
 水酸化アルミニウム239
 鹽化アルミニウム240

第十三章 錫 族 (245—256)

A. 錫245
 酸化第一錫、水酸化第一錫247
 酸化第二錫248
 水酸化第二錫248
 錫酸249
 硫化第一錫249
 鹽化第一錫249
 鹽化第二錫250

クロール石灰216
 硝酸カルシウム、硝酸ストロンチ
 ウム、硝酸バリウム218
 硫酸カルシウム、硫酸ストロンチ
 ウム、硫酸バリウム218
 炭酸カルシウム、炭酸ストロンチ
 ウム、炭酸バリウム、及び夫等の
 酸性鹽220
 第三磷酸カルシウム、第二磷酸カ
 ルシウム、第一磷酸カルシウム221
 固體の一般性222

合金の一般性231
 酸化亜鉛、酸化カドミウム232
 水酸化亜鉛232
 硫化亜鉛、硫化カドミウム233
 鹽化亜鉛233
 硫酸亜鉛234
 炭酸亜鉛234

硫酸アルミニウム241
 明礬242
 珪酸アルミニウム242
 單體元素の一般分離法243

B. 鉛250
 酸化鉛252
 水酸化鉛253
 鉛丹253
 過酸化鉛254
 鹽化鉛254
 硫化鉛、硫酸第一鉛254
 炭酸鉛、鹽基性炭酸鉛255

第十四章 クローム族 (257—267)

A. クローム257
 鹽化クロム259
 酸化クロム260
 水酸化クロム260
 三酸化クロム260
 クロム酸加里261
 重クロム酸加里262

クロム酸鉛263
 硫酸クロム263
 B. モリブデン、ウオルフラム264
 三酸化モリブデン、三酸化ウオル
 フラム265
 正モリブデン酸、正ウオルフラム酸266
 モリブデン酸アンモニウム266

第十五章 鐵 族 (268—287)

A. マンガン269
 過酸化マンガン270
 マンガン酸加里271
 過マンガン酸加里271
 B. 鐵272
 酸化第二鐵277
 水酸化第二鐵278
 四三酸化鐵278
 鹽化第一鐵278
 鹽化第二鐵279

硫化第一鐵280
 硫酸第一鐵280
 硫酸第二鐵281
 炭酸鐵282
 鐵酸鹽282
 フェロシヤン化加里282
 フェリシヤン化加里283
 C. ニッケル、コバルト284
 鹽化コバルト286
 硫酸ニッケル287

第十六章 稀 元素類 (288—292)

A. 稀土類288
 B. チタン類290

C. ヴァナヂン類291

第十七章 銅 族 (293—318)

A. 銅293
 酸化第一銅296
 水酸化第二銅297
 硫化第一銅、硫化第二銅297
 鹽化第一銅298
 鹽化第二銅298
 硫酸銅299
 硝酸銅300
 鹽基性炭酸銅300
 B. 銀300

酸化第一銀、酸化第二銀303
 硫化銀304
 鹽化銀、臭化銀、沃化銀304
 シヤン化銀305
 硝酸銀306
 C. 水銀306
 酸化第一水銀、酸化第二水銀309
 硫化第二水銀310
 鹽化第一水銀310
 鹽化第二水銀312

鹽化水銀アンモニウム313	酸化第一金、酸化第二金316
硫酸第一水銀、硫酸第二水銀313	鹽化第一金、鹽化第二金317
硝酸第一水銀、硝酸第二水銀314	鹽化金水素酸317
D. 金314	シアン化第一金加里318
水酸化第一金、水酸化第二金316	

第十八章 白金族 (319-324)

A. 白金319	B. パラチウム、オスミウム、イリ ヂウム323
鹽化第一白金、鹽化第二白金321	四酸化オスミウム323
鹽化白金水素酸322	
シアン化白金バリウム322	

第十九章 放射性元素族 (325-337)

ラヂウム、トリウム、ウラン其他 325	トリウム330
放射性元素の一般性(その一) ...325	ウラン330
ラヂウム329	放射性元素の一般性(その二) ...331
ラドン330	

附 録

原子量表1	週期律表4
-------------	-------------

第一章 緒 論

學習の目的

現在に於て化學なる學問が如何に人生に貢獻してゐるか、又從て學問上如何に重要な位置にあるかに就ては今更述べる必要もあるまい。然し此化學を學ぶに當つて誰しも苦しむことは、多くの事實、殊に多くの物質の性質を記憶せねばならぬことで、之が爲に稍もすれば暗記的に陥り易く、學科そのものに對する興味を殺ぐことが甚だしいのは遺憾である。

今假に數多の事實を記憶することが、化學として最後の目的であるとすれば、之も亦止むを得ないことであらう。然し實際は之に反し、事實の記憶こそ化學の最初の目的で、かくて得られた智識に基いて數多の重要な事柄が導き出されることを知らねばならぬ。

今本章に於ては化學の全般に亘つて研究目的を述べやうとするのではない。たゞ卑近の一例として、その學習に當り無味乾燥を覚え易き各物質の性質に關する研究も、之が如何に多くの目的を有するかに就て列擧して見たい。而して一度此點に注目したならば、個々の事實もそれが各方面と密接な關係にあることを知り云ひ知れぬ味ひを覚え、又記載された事項が必ずしも無意義でないことを悟るであらう。

(1) 物質相互の識別 異なる物質は必ず異なる性質を示して居る。何となれば若し悉く性質を等しくするならば之を互に差別する點がなく、從て同物質

と認めねばならぬからである。故に宇宙間に存する無数の異物質は總て性質を異にする筈で、物質相互の識別は此點によつて行はれるから、之等各物質の性質の相違を比較することが重要なは當然といふべきであらう。

(2) 物質の分類 斯く無数の異物質が總て異なる性質を示す故、若し之等を一々研究する必要があるとすれば容易な業ではない。然し幸にして之等の物質間には互に或種の共通性が見出さるゝ故、之によつて幾多の物質を整理綜合し、極少數の種族に纏めることが出来る。化學上物質の分類はかゝる方法にて行はれたもので、無機物質を金屬と非金屬とに分ち、酸、鹽、鹽基等に分ち、或は酸素族、窒素族その他に分つが如きは其例である。

茲に於て同種族のものは互に或る共通性を示す故、その代表的物質の性質を知れば、之と同族の他物質の性質も類推され、研究の勞は大に省かれる。然し之と同時に同種族の各物質も或點に於ては異り、之によつて互に識別さるゝ故、此點は其物質の特性として擧げ得るであらう。斯く一の物質には種族としての共通性と、各個に就ての特異性とがある故、之等は注意して區別すべきである。

例 弗化水素、鹽化水素、臭化水素、沃化水素等は何れもハロゲン化水素として或は酸としての共通性を示すが、其安定度、化學作用その他の點に於ては夫々差異を示してゐる。

(3) 物質相互の分離(又は物質の精製) 化學上の操作中屢遭遇する事實は、二種又は夫れ以上の物質が混合したものを互に分離し、更に精製して純粹な物質を得ることである。而して此際採るべき方法は、相互物質の性質の相違によつて定まるもので、先づ之等の物質の性質を悉知して、その差異ある點を巧みに利用すれば必ず其目的が達せられる。

例 硫酸曹達(Na_2SO_4)と硫酸バリウム(BaSO_4)とは何れも固體であるが、その混合物より各々を分つ爲には、兩者の水に對する溶解度の差を利用し(Na_2SO_4 は溶け易く、 BaSO_4 は極めて溶け難い)、之に多量の水を加ふれば Na_2SO_4 のみ溶ける故、不溶解の部分を濾別すれば BaSO_4 が分離されるであらう。

次に濾液の部分は Na_2SO_4 と水と混合したものと見られるが、水が蒸發し易きに反して Na_2SO_4 は蒸發し難き性質の差を利用し、加熱によつて水のみを除けば

硫酸曹達の結晶が析出するであらう(但し此結晶は $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の形にて尙結晶水を含む故、無水の Na_2SO_4 を得るには更に此結晶を加熱する必要がある)

尙各イオンの性質の差により、相互のイオンを分つことも出来る。例へば硫酸イオン(SO_4^{2-})と鹽素イオン(Cl^-)とが共存する場合には、バリウム化合物を用ひて前者を不溶性の硫酸バリウム(BaSO_4)として沈澱せしむれば、液内に殘る Cl^- と分たれる。

斯く諸物質の溶解度、沸點、結氷點(又は融點)等の差は、相互の分離に當り屢利用され、又分析の際には識別法ともなる。尙種々の物質を反應せしむる際に、相互の物質を溶液状態として置くことは種々の點に於て便利であるが、此場合各物質の溶解度を知り適當の溶媒を選ぶことが必要である。從て之等の諸點も物質の性質として重要なものであることが知られやう。

(4) 他物質の製法性質の豫知 種々なる物質の性質を學ぶ間には自ら或種族の一般性が會得される故、之によつて同族の他物質の性質を豫知することが出来る。又同様に種々なる物質の化學變化を詳細に討究すれば、他の物質の製法を豫知することも出来る。殊に反應の一般式を知るに至れば此便宜は愈多くなるであらう。

例 鹽酸、硫酸、磷酸等の性質より酸類の一般性が知られ、弗素、鹽素、臭素等の性質よりハロゲン族の一般性が知らるる故、之によつて同種類の未知物質の性質も大體推定される。又硫黄を空氣中に燃して容易に亞硫酸ガスを得ることを知れば、次に亞硫酸ガスを製する際に此法をえ用し得べきことは直に想像される。

(5) 物質の利用法 各物質の性質を知れば其特性に應じて夫々利用の道が考案される。適材を適所に用ふることは應用化學一般の目的とする處であるが、之が爲には豫め夫等の物質に就て十分の智識を持たねば十分の効果は期待されない。

例 白金は殆ど總ての藥品に犯されぬ特性を示す故、化學の實驗用として電極其他坩堝等の器具となし、又觸媒としての作用は硫酸生成その他の反應に應用される。

又或物質の生理的作用を知れば、之を適當に醫療用とし、或は肥料、殺菌等の目的に供すべく、尙作用が強過ぎる場合には、同族の他の物質又はその化合物中にて作用弱きものを見出し、之を代用することも出来る。

(6) 取扱保存等の注意 或物質の性質を熟知することにより、始めて之を如何に取扱ふべきか、又は如何に保存すべきかを了解される。のみならず化学薬品による恐るべき災害の大部分は、取扱者がその物質に就ての智識不十分によつて生ずるものである。

例 ナトリウムが水と烈しく作用し、その結果發火し易いことを知れば、之を水に投ずる際特別の注意を要することが知られ、又その保存に當り、之と作用し難き石油中に貯へる理由も知られやう。

其他醫療用の薬品の如きは、其性質を知らずして保存した爲に變化してその效力を失ひ、或は猛毒性の物質を生じて思はぬ災害を來すことがある。

例 甘汞(Hg₂Cl₂)は下劑として用ひられるが、日光の作用にて徐々に變化し猛毒性の昇汞(HgCl₂)となる故、着色瓶に入れ密封して暗處に保存する必要がある。

尙毒物を飲んだ場合の手當法、爆發其他の場合の處置法等も、夫々其薬品の種類によつて異なるべきで、豫め夫等の性質を熟知しない限り適當の方法を採ることは出来ぬであらう。

斯く考ふれば、各物質の性質を研究することは、單に化學なる學科として必要なるに止まらず、あらゆる方面よりその智識を要求することが首肯される。之は恰も數學がその應用によつて各學科或は人生の各方面に密接の關係を保つと同様である。従て少くも科學に關した方面に活動する人々には、常識として或程度迄各物質の性質に慣れることは緊要といはねばならない。

元素の分類配列

金屬と非金屬

元素を大別して金屬と非金屬とに分つが、金屬には共通性が多く、例へば概ね固體にて、所謂金屬光澤を有し、電氣をよく導き、延性展性に富み、その他次に述べる様な性質を示すが、非金屬にはかかる性質に乏しく、尙全體としての共通性が少ない。

(水素化物) 金屬は一般に水素と化合し難く、又化合したとしても生じた水素化物は不安定で分解し易い。然るに非金屬は一般に水素と化合し易く、生じた水素化物は安定にて、氣體液體のものも多く揮發し易い(例アンモニヤ、硫化水素)。

(酸化物) 金屬と酸素との化合物は概ね固體で、之を水に投ずれば水と作用する

結果、後に述べる如き鹽基類を生ずる。之に反して非金屬と酸素との化合物は氣體又は液體が多く、水と作用すれば酸類を生ずる。

(兩性體) 尙元素の種類により、金屬の性と、非金屬の性とを共有するものがある。Al, Sn, Bi, As, Sb等はそれぞ之等を兩性元素(amphoterische Elemente; Amphoterische elements)と呼ぶ。

(週期律表の位置) 0及VIIIの兩族を除けば大體に於て表の左方には金屬元素、右方には非金屬元素、又中央部には兩者の中間たる兩性體が位する(次項参照)。

週 期 律 (その一)

總ての元素を原子量の順序に従て配列すれば、相互の元素の間に或る秩序ある一定の關係が認められる。即ち原子量の増加と共に元素の性質は漸次規則正しく變遷し、略、八番目毎に前と類似の性質を週期的に繰返すのである。此事實は1869年にメンデレーフ(Mendeleeff)が見出したもので、之を元素の週期律(periodisches Gesetz der Elemente; Periodic law of elements)と名づけ、その關係を表にて示したのが週期表である。

族 週期	O		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
			H 1.008															
第一短週期	He 4.00	Li 7.00	Be 9.01	B 10.81	C 12.01	N 14.01	O 16.00	F 19.00										
第二短週期	Ne 20.18	Na 22.99	Mg 24.31	Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.06	Cl 35.46										
第三長週期	Ar 39.95	K 39.10	Ca 40.08	Sc 45.1	Ti 48.1	V 51.0	Cr 52.0	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.93	Ni 58.71	Cu 63.55	Zn 65.37	Ga 69.72	Ge 72.64	As 74.92	Se 78.96	Br 79.90
第四長週期	Kr 83.80	Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.94	-	Ru 101.07	Rh 102.91	Pd 106.42	Ag 107.87	Cd 112.41	In 114.82	Sn 118.71	Sb 121.76	Te 127.60	I 126.91
第五長週期	Xe 131.29	Cs 132.91	Ba 137.33	稀土	Hf 178.6(?)	Ta 181.0	W 183.85	-	Os 190.23	Ir 192.22	Pt 195.08	Au 196.97	Hg 200.59	Tl 204.38	Pb 207.2	Bi 208.98	Po 209.0(?)	-
第六週期	Rn 222	-	Ra 226.0	Ac 227(?)	Th 232.04	Pa 231(?)	U 238.03											

即ち此表は彼の作つたものを基本として多少改良を加へたものであるが、

之を見れば最初の二横列(Hの列を除く)は規則正しく八番目毎に類似性の元素が配置されてゐる。即ち(*)

O	I	II	III	IV	V	VI	VII
He	Li	Be	B	C	N	O	F
Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl

右端より見て弗素(F)と鹽素(Cl)、酸素(O)と硫黄(S)、窒素(N)と磷(P)、炭素(C)と珪素(Si)等の如く、單體元素としても化合物としても、上下に列ぶ兩元素は極めて類似の性質を示すことが知られる。

更に第三以下の横列に於ては、之と少しく異り八番目毎の元素も幾分は類似するけれども、それよりも十を距てた十八番目の元素が更に類似する。

O	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III		
A	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	-	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In
X	Cs	Ba	-	Hf	Ta	W	-	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl

即ち之を見れば類似性を示す元素が何れも同じ縦の行に列び、例へばカルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)及びバリウム(Ba)の如き、銅(Cu)、銀(Ag)及び金(Au)の如き、或は亜鉛(Zn)、カドミウム(Cd)、及び水銀(Hg)等の如きは何れも酷似してゐる。

此事實を示す爲に、表で見る通り第三、第五、第七の三列にある元素は區劃の左側に記し、第四、第六、第八の三列にある元素は區劃の右側に記してある、(但し兩側の0及びVIIIに屬するものを除く)

斯く表に於て或數を距て、類似元素が週期的に配置さるゝ故、第一列に屬するものを第一週期の元素といひ、第二列に屬するものを第二週期の元素といふ、次に第三、第四列のものは一括して第三週期、同様に第五、第六列のものを一括して第四週期と呼ぶ。尙此内第一、第二は週期が短いから(各八素を含む)短週期といひ、第三、第四、第五は週期が長いから(各十八元素を含む)長週期と名づける。

以上の如く配列すれば、同じ縦の行には何れも類似の元素が列び、最も左の行にはヘリウム(He)、アルゴン(A)その他の所謂稀瓦斯元素、其次にはリチウム(Li)、ナトリウム(Na)其他のアルカリ金屬類が列び、更に右端より二

(*) 週期表参照の便宜の爲、前頁と同様の表を附録に掲ぐ。

行目には弗素(F)、鹽素(Cl)、臭素(Br)、沃素(J)等のハロゲン元素が列ぶ等は、その著しき例であらう。従て逆に此表の同じ縦行に位するものは同族種の元素と見做し得られ、之に0よりVIII迄の番號を附して第0族元素、第VIII族元素等とも呼んでゐる、而して今日化學上用ひらるゝ各元素の分類は概ねこの表を参考としたものである。

尙水素(H)のみは特殊元素として列外に置き、又鐵(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)等の第VIII族元素は互に類似性を示す故三元素を一括して配置してある。又第五週期の第三族に稀土とあるのは此邊に相互の原子量の差が極めて少い十數個の元素(稀土類元素)があつて之を一々普通に配置してはその性質と不一致を來す爲に便宜上こゝに纏めたものである。

尙二三の元素はその性質より考へて隣の元素と位置を取換へた方が適當な爲、原子量の順序とは逆に置かれたものもある(例 Ni と Co, A と K, Te と J 等、(表に於ては↔なる記號を附す)

本書も亦大體に於て此分類法によつて記載するが、同族各元素の類似性、原子量の増加に伴ふ性質の變化、等が如何に規則正しく示されてゐるか、従て又表としての價値が如何に大なるか等は章を追ふて順次に説明したい。尙後にも示す通り此表は化學の學習に當り常に参照すべきものであるから、各元素中比較的重要なものゝみを記した簡單な週期表を掲げ、参考の資に供する。

	O	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
		H							
1	He	-	-	B	C	N	O	F	
2	-	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
3	A	K	Ca	-	-	-	Cr	Mn	Fe Co Ni
		Cu	Zn	-	-	-	As	-	Br
4	-	-	Sr	-	-	-	Mo	-	- Pd
		Ag	Cd	-	Sn	Sb	-	J	
5	-	-	La	-	-	-	W	-	- Pt
		Au	Hg	-	Pb	Bi	-	-	
6	Rn	-	Ra	-	-	-	U		

第二章 稀有瓦斯族

(Edelgas; Rare gas)

ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、クセノン、ラドン

VII	O	I	(*)					
		H	元素	原子量	比重 (空気=1)	融 沸 点	原子 價	空気中含量
F	He	Li	ヘリウム	4.00	0.14	—, -269°	0	0.0005%
Cl	Ne	Na	ネオン	20.2	0.69	-253°, -233°	0	0.0015
Br	A	K	アルゴン	39.91	1.38	-188°, -186°	0	0.933
J	Kr	Rb	クリプトン	82.92	2.8	-169°, -151°	0	0.000005
	X	Cs	クセノン	130.2	4.4	-140°, -109°	0	0.0000006
	Rn	—	ラドン	222	7.7	-71°, -62°	0	—

週期表中第零族を占め、非金属の代表元素たるハロゲン族(第VII族)と、金属の代表元素たるアルカリ属(第I族)との中間に位し、金属、非金属何れの性質も示さず、且他の元素と全く化合しない點に於て特徴を示す。

ヘリウム He (Helium) ネオン Ne (Neon)
アルゴン A (Argon) クリプトン Kr (Krypton)
クセノン X (Xenon)

所在 何れも空気中に存在するが、その中で最も多量に含まるゝアルゴンさへも僅か 0.933%に過ぎず、その他は前の表に見らるゝ通り極めて微量なる故、一般に稀有瓦斯(Rare gas)、又は貴瓦斯(Edelgas; Noble gas)の名がある。

(*) 上記左側の表は週期表の一部にて、他族との關係を示す。

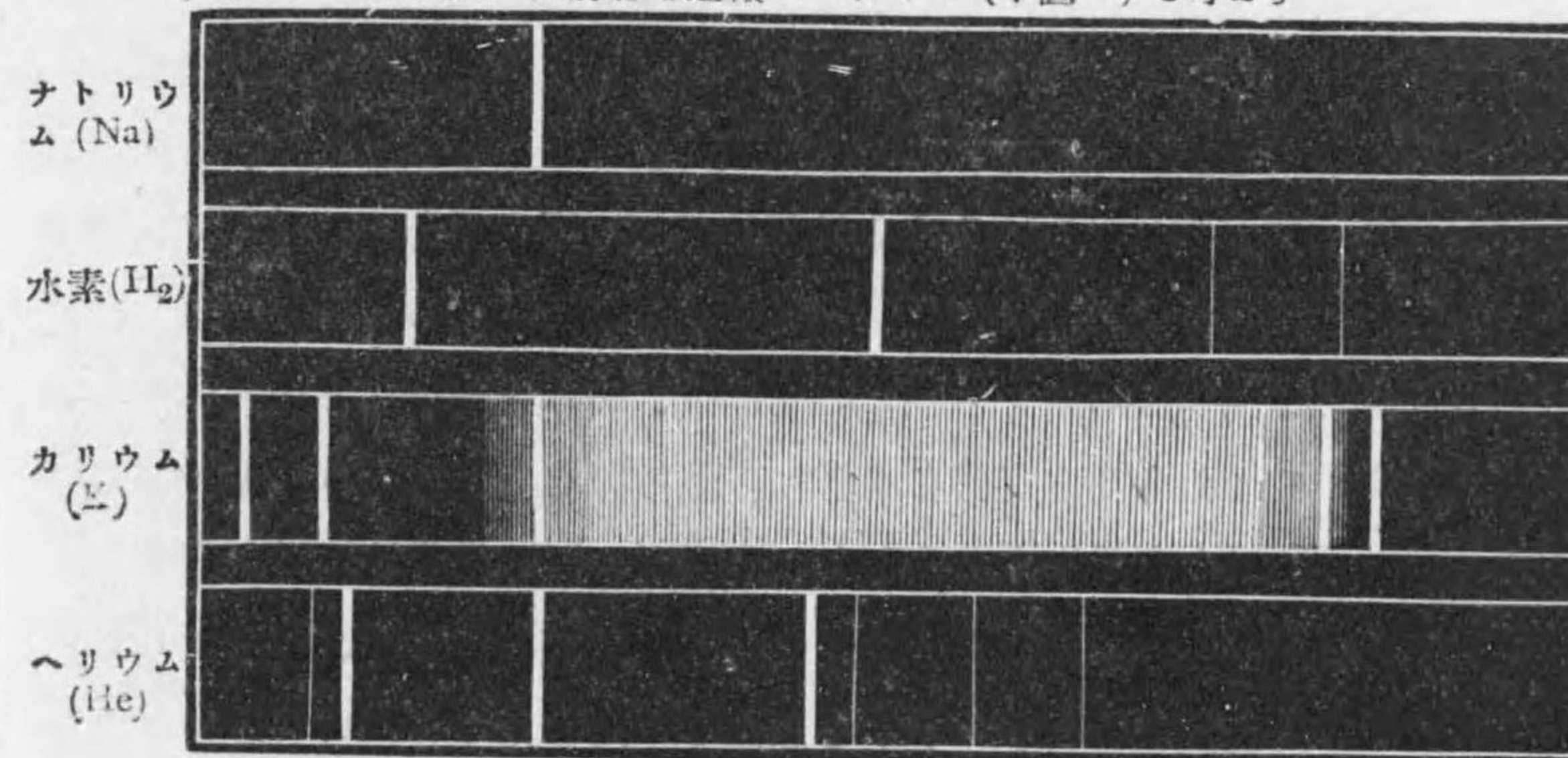
る。又アルゴン及びヘリウムは或種の礦物中に含まれ、殊にヘリウムは太陽の雰圍氣中に存在する爲太陽素とも呼ばれ、尙地球上にも天然瓦斯中に比較的多く含まれる。

性質 (形状液化) 何れも無色無臭の氣體にて液化し難く、殊にヘリウムは少くも -268° に冷さねば液化せず、その沸點は總ての氣體中にて最低を示す。又かくして得た液状ヘリウムは液體水素に次で最も軽く、水の約 1/8 に過ぎない(比重 0.122)。

(氣體の特性) 温度及び壓力の變化による體積の増減は極めて規則的で、氣體の通性たる $PV=RT$ の式に最もよくあてはまる(後述氣體の一般性の項参照)。(*)

(スペクトル) その氣體中にて電氣の火花を飛ばし、之より生ずるスペクトルを検すれば、各氣體共に夫々特有の輝いた色の線(即ち輝線スペクトル)を表はす故(下圖)、之等の微量と雖も検出し又は識別することが出来る。

スペクトル (Spectrum) 太陽の光、其他高熱した固體、氣體等より發する光がプリズムを通過すれば、光が分散して帶狀(高熱固體の場合)、又は線狀(高熱氣體の場合)の輝いた色線が現はれ、之をスペクトルと名づける。而して又後者を輝線スペクトル(下圖 Na, H₂, He) 前者を連續スペクトル(下圖 K)と呼ぶ。(**)



第一圖

尙太陽の場合は帶狀をなすが、その各處に無數の黒線が現はれる。之は一般に

(*) 理、化、p. 20

(**) p. 172

光源とプリズムとの間に、氣體、又は溶液等が存する時、或部分の光が吸収さるゝ爲に起るので、かゝる種類のことを吸収スペクトルと名づけてゐる。

(化合性) 貴ガス類はその特徴として他の如何なる元素とも化合せず(從て之等の元素の化合物は存在しない)。又水素(H_2)、酸素(O_2)等の一分子は常に二原子の結合にて成るに拘はらず、此族の元素分子は、總て一原子より成る。即ち同種の原子が結合する力さへもない。斯く化學作用が全くない爲に、氣球用ガスとして水素の如く爆發の危険なく、重さは水素の二倍を示すに拘らず其代用とせられる。

後にも述べる通り、各氣體の重量の比はその分子量の比に等しい。今水素とヘリウムとを比較するに、其原子量の比は1:4であるが、上記の通り水素は二原子が一分子を成すに反し、ヘリウムは1原子にて1分子を成す故、分子量は夫々2及び4となり、其比は $2:4=1:2$ となる。

(放射線との關係) ラヂウム其他放射性元素に現はるゝ α 線は(後述放射性元素の章参照)、ヘリウムが陽電氣を帯びて急激に發射されるものと云はれ、尙ラドンの如きはラヂウムが變化して生ずるもので相互の關係は極めて深い(從てラドンは放射性元素の章にて詳述する)。

識別 (1) スペクトル分析によりその微量をも知り得る故、普通にこの方法が用ひられる。

歴史 之等の元素が発見されたのは比較的新しいことであるが、その發見の経路が全く推理に基いてゐることは興味の深い事實である。彼のメンデレーフが週期律の表を提出した際に、金屬の代表的元素たるアルカリ族と、非金屬の代表的元素たるハロゲン族との間には、これを連絡する中間的元素の一族が存在するであらうと豫言して居た。然るにその後に至り Ramsay 及び Rayleigh 兩氏は偶ま空氣中より分離した窒素が、別に化學的に得た窒素に比較して極く僅かながら重いことを見出した。依て空氣中には、窒素よりも更に比重の大なる氣體が存在すべき事を想像し、遂に先づアルゴンを分離し(1894)、次で尙研究を續けた結果、ネオン、ヘリウム等をも發見するに至つた。之がメンデレーフの豫言後數年の事である。尙ほ之より以前(1868) Janssen

氏は太陽の寡圍氣のスペクトルを検して特殊の線を發見し、之を生ずる元素にヘリウム、或は太陽素の名を與へたが、當時この元素は地球上には見出されて居なかつた。然し其後放射性元素を含む礫石中に、ヘリウムを含む事が知られ、次で更に米國にては天然瓦斯中に多く含まるゝ事が發見さるゝに至つた。

備 考

(物質の主要性質) 個々の物質に就てその最も主要なる性質を知ることは必要である、即ち或る一の物質に就き假令數多の性質を知つたとしても、その最も重要なる性質(例へばその特徴となるべき性質、或は他方面に利用さるゝ性質等)を逸しては當を得たものといへない。從て其物質の性質中何れが最も重要なるかを識別して、之を特に記憶することが必要である。

例へば稀有ガス類に於て、之が全く化合作用を缺く點は他の物質に見られぬ處で、忘るべからざる性質である。又氣體中最も液化し難き點、特有のスペクトルを示す點等も之に次で特徴と見るべきであらう。之に反して一般に各物質の比重、沸點の如きは、其數値を悉く記憶することは殆ど不可能であり、實際に於ても特殊の場合を除いてはその概數を知れば充分なることが多い。

第三章 水 素

H₂ (Wasserstoff; *Hydrogen*)

O	I	II	元 素	原子量	比重(空気=1)	融 沸 點	原子價
	H		水 素	1.008	0.0695	-258.9, -252.8	1
He	Li	Be					

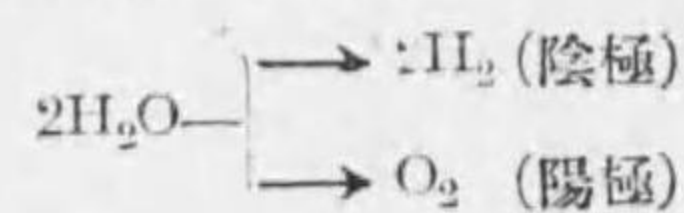
凡ての元素の中で最も原子量の小さなもので週期表に於て最初に位し、原子價1を示す爲に通常 Li, Na 等のアルカリ族の上に置かれるが、之と異なる點も多から特に之と分離して取扱はれてゐる。

所在 石油坑より出る天然瓦斯、火山の噴出氣等に含まるゝ故空氣中にも微量に存するが、氣體が軽い爲極めて高層の大氣中に比較的多く、尙ほ太陽、其他恒星の周圍氣中に多量に含まれる事は、スペクトル分析によつて知られてゐる。

一方化合物としては多量に存し、水は其の最も主要のものであるが、其他種々の元素の水素化物、或は水酸化物として存し、殊に大多數の有機化合物には之を含んでゐる。

製法 [遊離狀に天産する量が少いから、水素を含む化合物(例、酸、アルカリ等)を分解する外はない。而して多量に得る目的には自然界に豊富な水(H₂O)を用ふるのが最も適當してゐる]

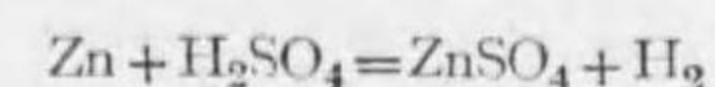
(I) 水の電解 水に電流を通じて分解すれば、陰極に水素を發生する(此の際僅め少量の酸を加へ電流の通過を容易くすれば分解が容易に行はれる)。



(II) 化學的の方法 種々なる金屬を常溫、又は高溫にて、酸、アルカリ、又は

水に作用せしむるものである。即ち

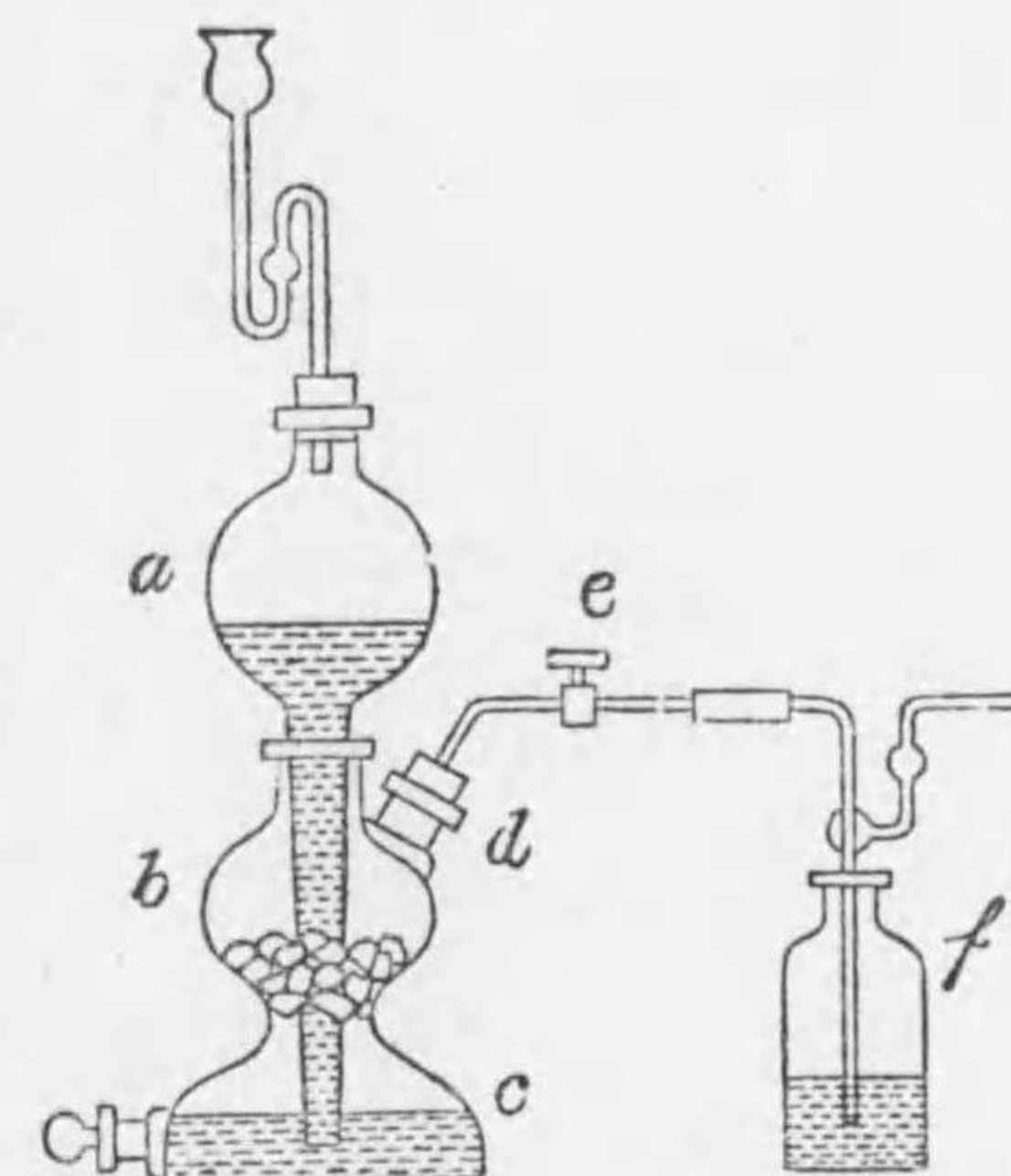
(a) 亞鉛、又は鐵に稀硫酸(又は稀鹽酸)を注ぐ。



後にも述べる通り、此他一般に水素よりイオン化傾向に富む金屬、例へば Na, K, Ca, Mg, Al 等を用ふれば同様に水素を發生する。

キツプの装置 (Kipp'scher Apparat; *Kipp's apparatus*)

水素、炭酸ガス、硫化水素等の發生装置として通常用ひられ、例へば水素ならば(b)に亞鉛粒を入れ、上部の漏斗管より稀硫酸を(c)に注げば、(b)の亞鉛に觸るゝと同時に水素を發生し(d)孔より出づる故、之を(f)なる濃硫酸中を通じて乾燥した後使用に供する。而して不要の場合に(e)なる括栓を閉づれば(b)に集る水素の壓力によつて稀硫酸の液面は低下し更に(a)迄押し上げられ、爲に亞鉛と硫酸とは離れて水素の發生は自然的に停止する。



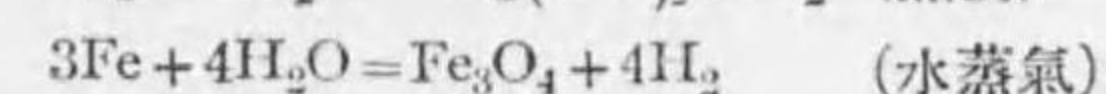
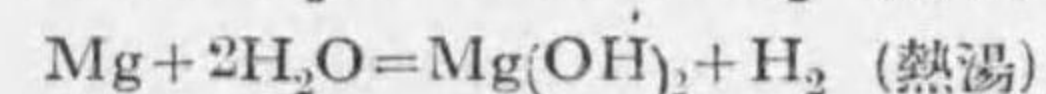
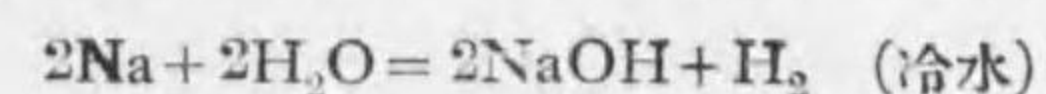
第 二 圖

(b) 亞鉛(又はアルミニウム、マグネシウム)に苛性アルカリを作用せしむ



(c) 又或種の金屬は夫々種々の溫度にて水を分解し水素を發生せしめる。

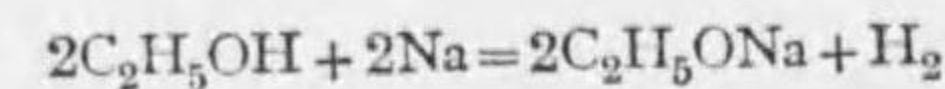
例へばナトリウムは常溫の水を、マグネシウム、アルミニウム等は熱湯を分解し、又鐵、亞鉛等は水蒸氣を分解する結果夫々水素を發生する。



以上(a)(b)(c)の内、(a)は實驗室にて少量に、(b)(c)は屢工業的に大規模に製

するに用ひられる。

其他種々なる有機化合物にナトリウムが作用して水素を發生する例も少くない。例へばエチルアルコールを用ふればナトリウムアルコール(Natriumalkoholat)の生成と共に水素を放つ。



性質 [週期表の最初に位する事實より、その原子量は各元素中最小なること、従てその原子は多種の原子中最も軽いことが直ちに知られる]

(形状比重) 無色無臭の氣體にて總ての物質中最も軽い(1立=0.0899瓦)、此點は特性として數ふべく種々なる氣體の比重單位となし、又嘗てはその原子量が一般原子量の單位(即ち1)とされた(現在は酸素16を單位とす、原子量分子量の項参照)。尙此特性により航空船の氣囊を充たすに用ひられる。

今参考の爲に水素一原子、一分子及び一立(0°1氣壓に於ける)の重量を示せば

$$1 \text{ 原子} = (H) = 1.663 \times 10^{-24} \text{ 瓦}$$

$$1 \text{ 分子} = (H_2) = 2 \times (1.663 \times 10^{-24}) \text{ 瓦}$$

$$1 \text{ 立} = N \times (H_2) = (2.705 \times 10^{22}) \times (2 \times 1.663 \times 10^{-24}) \text{ 瓦} \\ = 8.997 \times 10^{-2} \text{ 瓦} = 0.08997 \text{ 瓦}$$

(但 N は 1 立中に含まるゝ水素原子数を示す)

(擴散性) 氣體の擴散性は一般に分子量の小なるもの程著しく(分子量の平方根に反比例す)、従つて水素は總ての氣體中にて最もこの性質に富む。(*)

(金屬に吸はるゝ性質) 鐵、白金、パラヂウム等の薄板又は粉末は、此氣體を吸收する性質が著しく(之を吸藏性Occlusionといひパラヂウムの1容は960容の水素を吸藏す)、次でその金屬を熱すれば再びその水素が放出される。(此性質は後に述べる通り還元の際に觸媒として用ひられる)

(液化) 氣體の一般性として、強壓と冷却とにより液體、又は固體となるが、酸素、窒素等に比すれば著しく困難である。

(化學的一般性) 常溫に於ける遊離水素は一般に化學作用が不活潑で、化合力に富む鹽素すらも日光の下、或は加熱(600°以上)により漸く化合するに過ぎない。又酸素とも低溫では殆ど作用しないが、高溫に至れば化合し易くな

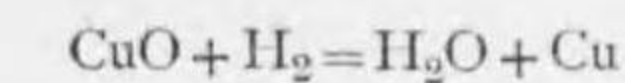
(*) p. 17

り、之に關聯して次の如き種々なる性質が現はれる。

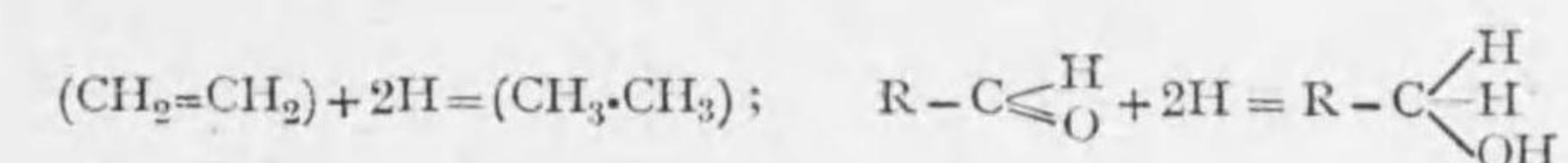
1. (爆發性) 純粹の水素に點火すれば、殆ど無色の焰を揚げて燃え、靜かに酸化されて水蒸氣となる。然し此際空氣又は酸素を混する時は、點火の際往々にして爆發的に化合する故、注意する必要がある。殊に水素2容積、酸素1容積の割合にて混じたものは此の性が著しき爲、特に爆鳴ガス(Knallgas Detonating gas)と呼ばれる。又白金海綿の如き特殊の物質が存在する場合には、比較的低温にても酸素と化合する。

2. (高温と烈光) 水素が燃える際には高熱を發し、殊に酸素との混合氣體を特殊装置にて點火した酸水素焰は約3000°の溫度に達する故、白金、石英の如き難熔のものを熔かすに用ひられる。又此の無色焰を石灰にあてると強き白光を放つ故 Drumond 光と稱へて種々の光源に用ひられる。

3. (還元作用) かく酸素と化合し易き故、他物質より酸素を奪ふ作用(即ち還元作用)がある。例へば酸化銅(CuO)を詰めた管を低熱し、之に水素を通すれば直ちに酸素を奪ひ銅を遊離する。



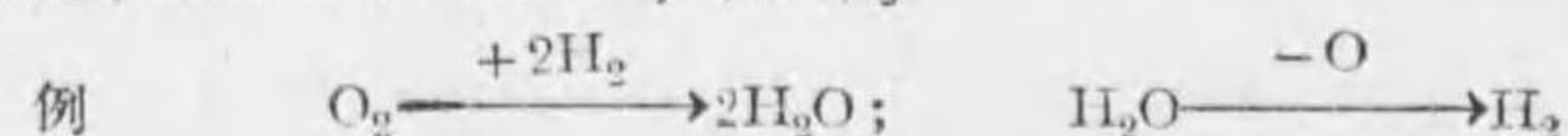
又有機化合物に於て、エチレン(CH₂=CH₂)、或はアルデヒド(R-C≡^HO)の如き不飽和化合物に水素を作用すれば、何れも次の如く反應してそれぞれエタン(CH₃·CH₃)或はアルコール(RCH₂OH)類を生ずる。



而して之等の作用は遊離狀の水素ガス(即ち分子狀のH₂の形のもの)よりも種々の製法の際に發生する瞬間に於ける水素(即ち發生機狀態(Nascierender Zustand; Nascent state)の水素と稱へ原子狀のHの形のもの)の方が著しい。又遊離狀のものでも白金海綿、パラヂウム黒、ニッケル粉等の特殊物質が存在する場合には作用が容易に行はれる。従て之等の性質は種々の場合に屢、利用されてゐる。

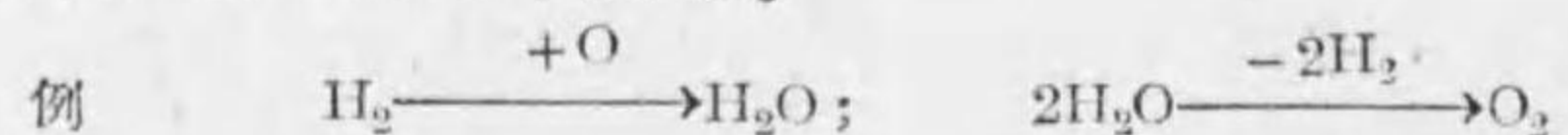
狹義の酸化と還元 或物質に水素を化合せしめ、又は之より酸素を除去する反

應を還元 (Reduktion; *Reduction*) といふ。

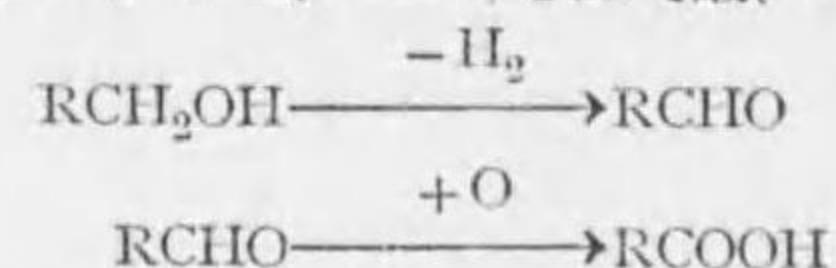


此場合酸素は水に、水は水素に還元されたといふ。

又還元と正反對に、或物質に酸素を化合せしめ、又は之より水素を除くことを酸化 (Oxydation; *Oxidation*) といふ。



此場合水素は水に、水は酸素に酸化されたといふ。尙有機化學にてアルコール (RC₂H₅OH) よりアルデヒド (RCHO) を經て酸 (RCOOH) となる變化も酸化反應である。



(水素の金屬性) 水素は普通非金屬に數へられるが、金屬としての性質も備へてゐる。例へば他の金屬と同じく陽電性のイオンとなり (他の非金屬、例へば鹽素等は陰電性のイオンとなる)、又他の非金屬元素と化合して水素化合物を作り (例、鹽化水素、硫化水素)、多少ながら電氣を導く性質 (金屬の一般性) も示す。 (*)

H の化合物

(原子價) 水素は他の元素と化合して酸類、鹽基類及び多數の有機化合物を生成するが、此際その原子價は例外なく常に 1 として作用する故、他の元素の原子價を定むる時の標準とされてゐる (原子價の項参照)。 (**)

(水素イオン) かゝる化合物の内、普通に酸類と呼ぶものゝ水溶液には、水素原子が帯電した状態、即ち所謂水素イオン (H⁺) の状態にて含まれ、酸としての一般性は此 H⁺ イオンによつて示さるゝのみならず、酸性度、其他酸の作用の強弱等は此イオンの多少に従ふ。又水酸イオン (OH⁻ イオン) と結合して水 (H₂O) の分子を作る性質がある (之等の詳細に就ては後に述べる)。

斯く種々なる化學作用を營む故生理的現象にも著しい影響を及ぼし、近來水素イオンの作用は特に注目さるゝに至つた。

識別 以上の性質中水素に特有のものは識別法として利用し得べきで、遊離状の水素 (H₂) が極めて軽い氣體なること、酸素と化合して水を作ること、

(*) p. 4

(**) p. 40

特に酸素との混合氣體に點火すれば爆發を示す事等によつてそれぞれ識別される。

氣體の一般性 (その一)

容積と温度外壓との關係 (*) 一般に氣體物質は温度の上昇、外壓の減少に従つて膨脹し、逆の場合 (即ち温度の降下、外壓の増加) には收縮する。而して此容積と温度、壓力との間の關係は次の如き法則に従ふ、今一定量の氣體をとり、其容積を V、外壓を P、又其時の絶對温度 (攝氏の温度に 273 を加へたもの) を T とすれば次式の如き關係がある。

$$PV = rT$$

(但し r は氣體の量及び P, V, T の單位が一定なる限り常に一定なる數を表はす)

從て今温度が一定なる場合には、此式に於る rT の積が一定となる故、PV = (一定) となり、P と V とは反比例する。

即ち「定温に於ては容積は外壓に反比例する」 (ボイルの定律 *Boylesches Gesetz*; *Boyles' law*)

又外壓が一定の場合には上式の變形たる $\frac{V}{T} = \frac{r}{P}$ なる式の右邊 $\frac{r}{P}$ の値が一定となる故、 $\frac{V}{T} = (\text{一定})$ となり、V と T とは正比例することが知られる。換言すれば「定壓の場合には容積は絶對温度に比例する」 (シャルルの定律 *Charlesches Gesetz*; *Charles' law*)

(但し嚴密に云へば、氣體中には多少此關係式に従ひ難いものもある。然し之とても壓力が低く温度が高き場合、云ひ換ふれば極めて稀薄なる状態に於ては殆んど完全に其關係を保つ。普通の状態にてヘリウムの如きは最もよく上の式にあてはまる例である。)

尙ほ液體物質にても、それが蒸氣状態をなす場合には概ね此式が適用される。

溶解量と温度外壓の關係 (**)

「一般に氣體物質が液體 (例へば水) に溶解する場合、其溶解量は温度の上昇に従つて減少する」此點は液體、固體等が温度の上昇と共に溶解量に増加を來すと反對である。

尙氣體に限り其溶解量は外壓の影響をも蒙り、一般に「外壓が加はれば溶解量は増加する」 (ヘンリーの定律 *Henry'sches Gesetz*; *Henry's law*)。

擴散性 (***)

二種の氣體を接觸する時は、程なく混合して何れの部分も均一の状態となる。此性質を擴散性 (*Diffusion*) と稱へるが、此場合「擴散する速度は氣體の分子量 (或は密度) の平方根に反比例する」。例へば水素と酸素との分子量の比は 1:16 なる故、其速度の比は 4:1 比となる (擴散の定律)。

(*) 理、化、p. 19—20

(**) 理、化、p. 7

(***) 理、化、p. 15

氣體の液化及び固化 氣體の物質は之を適當の低温度に保ちつゝ、壓力を加ふれば液體となり、更に進めば固體となる、此際冷却すべき温度は各氣體に就て一定の限界を示し、それ以上の温度では如何に壓力を加へても液化の現象は起らない。此時の温度を臨界温度 (kritische Temperatur; *Critical temperature*) と稱へ、此際加ふべき壓力を臨界壓 (kritischer Druck; *Critical pressure*) と稱へる。

原子量及び分子量

之は種々の點に於て重要な故少し詳しく説明を加へて見たい。既に知る通り原子、又は分子は極めて微小なる故肉眼にて見えず、從て又之を直接に秤することは到底出来ない。現在に於ては間接的に複雑な方法により漸く測り得たが(水素の項参照) 兎に角原子、又は分子そのもの、質量を測定するのは容易でない。然るに實際上には斯かる絶對的の質量よりも寧ろ之等異なる原子、又は分子の「質量の比」が判れば充分なることが多い。此要求に應じ、「或一種の原子、又は分子の質量を標準とし、之に對する各原子、又は分子の比較的質量を示したものが原子量(Atomgewicht; *Atomic weight*)、又は分子量(Molekulargewicht; *Molecular weight*)である」。

その標準として最初の頃は物質中で最も軽い水素をとり、その原子の質量を原子量の單位1とした。而して酸素原子の質量はその15.87倍なることが推定されたからその原子量は15.87と定められた。

處で斯く原子の質量比を定むる方法、云ひ換ふれば原子量の測定法を極く簡単に述べれば、今比較すべき元素と標準元素(此場合は水素)との化合物を成るべく多數に採り、精密な定量分析を行つた結果を比較して、兩元素の一原子同志が化合する重量比を推知するのである。然し一般に或る元素の水素化物は存在しないか、又あつても其数が少ない爲に(例へば金屬元素には水素化物は少ない)上の如く多數の水素化物を分析することは實際上困難が多い。之に反して酸化物は通常存在し、同元素にても種類が多い(例 窒素ならば N_2O , NO , NO_2 , N_2O_3 , N_2O_5 等)。

從て先づ其元素の酸化物を採り、その元素と酸素との重量比を測り、次に酸素と水素との重量比を求めて間接的に漸く目的を達するので、手数もかゝり、又測定の誤差も大くなり易い。茲に於て若しも此際標準として水素の代りに酸素を用ふるならばかゝる不便は免かれる。而して今酸素の原子量を16とすれば水素の値は1.008となり、舊來の原子量と相近く、在來の測定結果を一々改算する要もなく都合がよい。依て現在では専ら酸素の原子量16.00とすることに改められた。

次に酸素、水素の一分子は各二原子より成る故、原子量が定まればその二倍をとり之等の分子量が得られる。即ち酸素ならば $16.00 \times 2 = 32.00$ となり、之が各物質の分子量の標準となる。然し上の如く一分子中の組成が知られた場合はかく簡単に計算されるが、其他の場合には特に測定を行つて定めねばならぬ。(氣體の分子量測

定参照)。(*)

以上の説明に基き原子量、分子量の意義を簡単に述べれば、「酸素一原子の質量を16.00(或は一分子を32.00)とし、之を標準として他の原子、又は分子の比較的質量を示した数が、夫々原子量、又は分子量である(從て又酸素の $1/32$ の質量をもつ分子を假想しその分子の質量を1としても同様の結果となる)」。

問 題

1. 水素の物理性及び化學性中にて最も重要と認むるもの各一つ宛舉げよ。
2. 鐵、ナトリウム、硫酸及び水を用ひて水素を製し得べき諸種の方法を述べよ。(水素の製法を参照せよ)

(*) p. 27

第四章 ハロゲン族 (Halogen)

弗素 鹽素 臭素 沃素

VI	VII	O	元素	原子量	形状	融 沸 点	原子價
O	F	He	弗 素	19.00	氣 體	-223° -187°	1
S	Cl	Ne	鹽 素	35.457	氣 體	-102° -33.4°	1 (3, 5, 7)
Se	Br	A	臭 素	79.916	液 體	-7.3° 63°	1 (3, 5, 7)
Te	J	Kr	沃 素	126.932	固 體	113° 184°	1 (2, 5, 7)

週期表中第 VII 族にて酸素族に隣る位置を占め、代表的の非金属元素であるが、何れも類似の性質を示し共通の點も尠くない。

(一般性) 何れも有色の物質にて常温にては、氣體のもの、液體、固體のもの等状態を異にするが、化學性は何れも活潑で次の類似性を示す。

(化合性) 常温にては二原子を以て一分子を成し(X₂)、原子價 1 にて水素と化合し HX の形の強酸を生じ、また造鹽元素(Halogen)の名の如く金屬と直接化合して MX の形の鹽類を生ずる。

例	水素化物 (ハロゲン化水素 HX)	鹽 (ハロゲン化物 MX)
	HCl (鹽化水素)	KCl (鹽化加里)
	HBr (臭化水素)	NaCl (鹽化ナトリウム)
	HJ (沃化水素)	CaCl ₂ (鹽化カルシウム)

然し水素、金屬等との化合力は弗素が最も烈しく、原子量の増加と共に減少し沃素に至つては最も弱い。其他一般に非金属的の性質は此順序に従ひ弱くなる。之に反して金屬的の性質は此順序にて増加し、例へば酸素との化合力の如きは沃素が最も強く、弗素は最も弱い。(*)

(*) 尚ほ上表に示す通り、原子量増加と共に融沸點も漸次上昇する。

斯く四元素は何れも共通性を示すが、其内弗素のみは他の三元素と稍性質を異にする爲、之を區別して取扱ふことがある。

弗素 F₂ (Fluor; *Fluorine*)

鹽素 Cl₂ (Chlor; *Chlorine*)

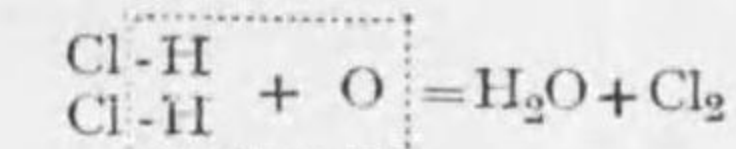
臭素 Br₂ (Brom; *Bromine*)

沃素 J₂ 又は I₂ (Jod; *Iodine*)

所在 化合性强き故遊離状態には天産しないが、化合物としては廣く産し、殊に Cl は食鹽の如き鹽化物として海水、岩鹽中に含まれる。尚 Br 及び J も化合物として海藻中に含有され、F は螢石、氷晶石等として産出する。

製法 [方法として最も簡單なのは、之等の水素化物(HX)より水素を除く、即ち HX の酸化によるもので、種々の方法が行はれてゐる。]

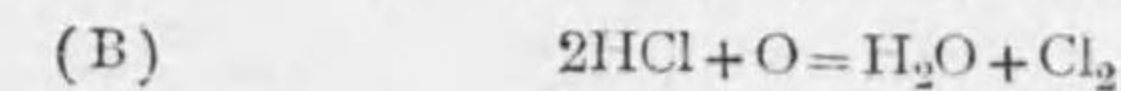
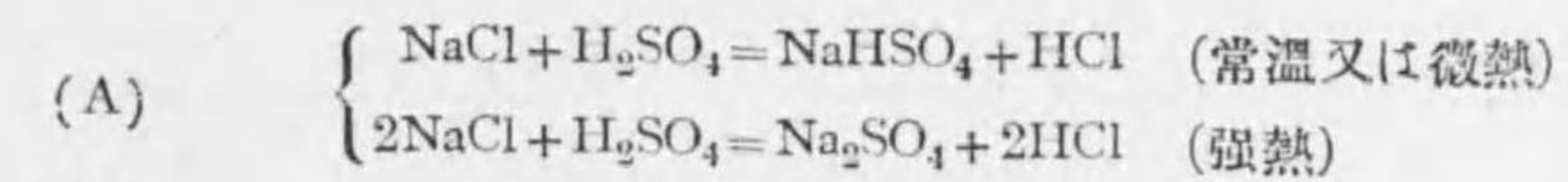
(I) 水素化物の酸化 (a) 鹽化水素(HCl)、臭化水素(HBr)等の水溶液に、適當の酸化劑、例へば二酸化マンガ (MnO₂)、重クロム酸加里(K₂Cr₂O₇) 又は過マンガ 酸加里 (KMnO₄) 等を加へて酸化すれば Cl 又は Br を發生する。



(b) Deacon 法 此 Cl の製法も亦同様の理に基き、先づ輕石の如き多孔性物質に硫酸銅、又は鹽化銅溶液を吸収せしめ、之を管に詰めて約 400° に熱しつゝ鹽化水素と空氣(又は酸素)との混合氣體を通すれば、HCl は接觸的に酸化されて Cl を發生する(工業的製法)。

(c) [更に上記の如く HCl, HBr 等を用ふる代りに、之等を生ずべき物質を用ひても差支ない。寧ろ實際的には此方法が屢々採用されてゐる]

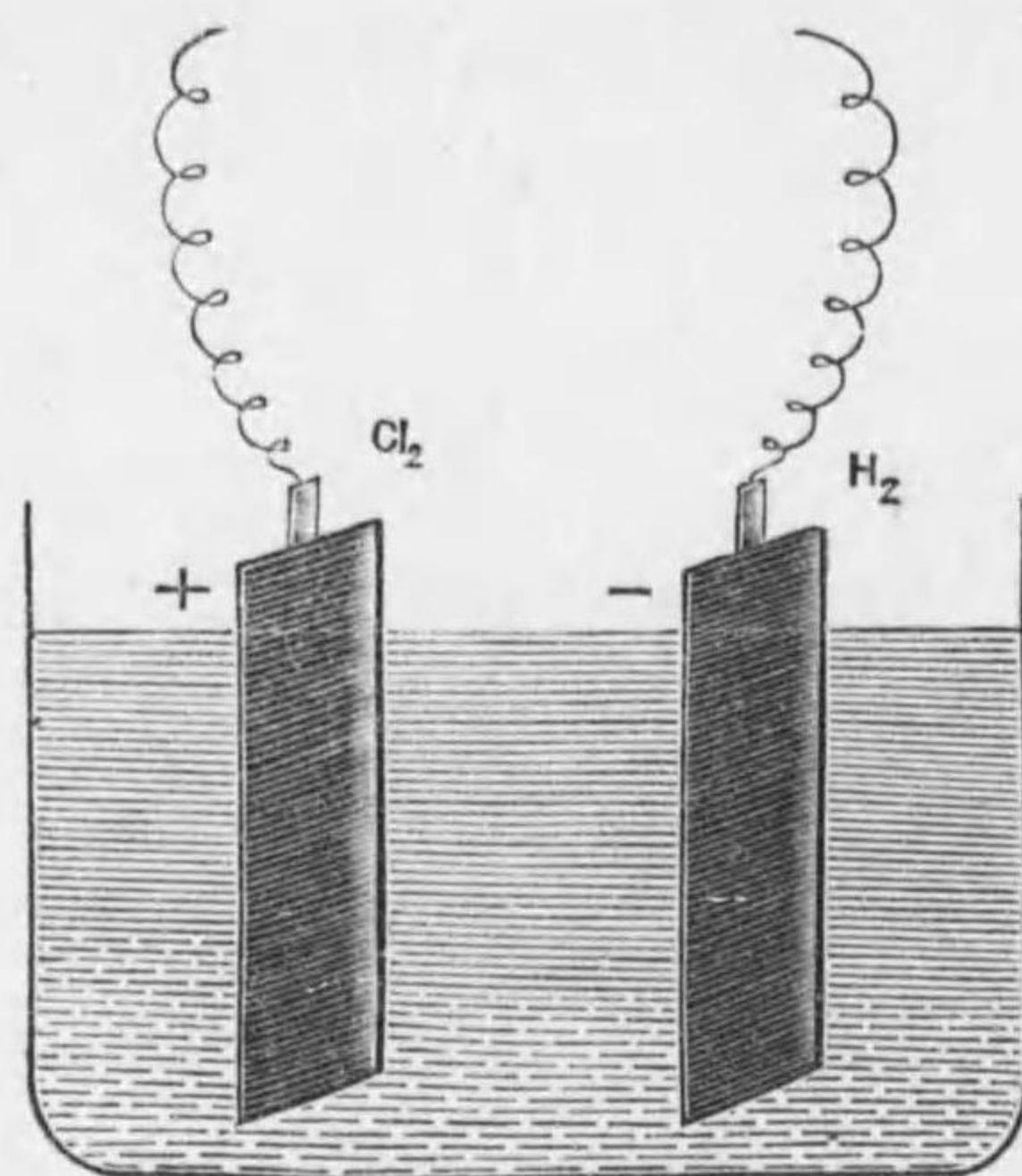
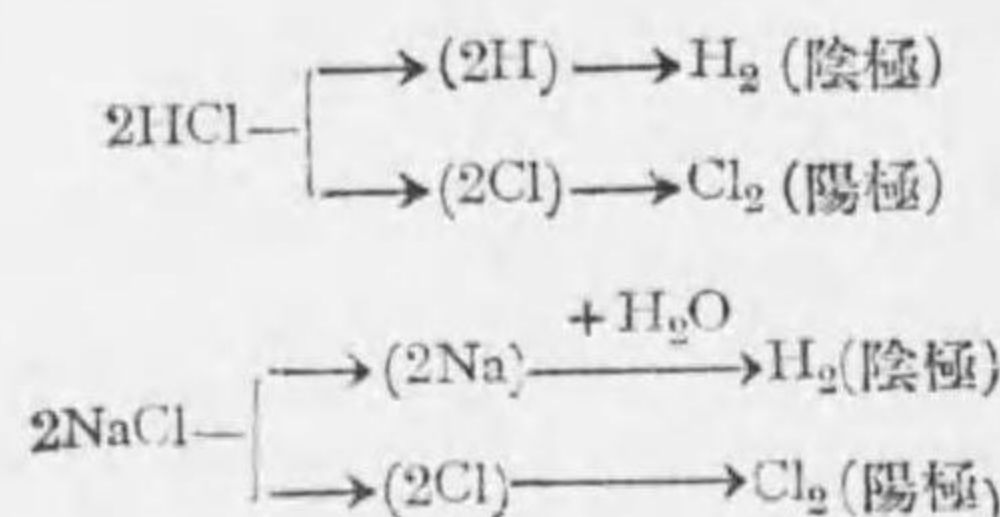
例へば食鹽に硫酸及び(a)に掲げた酸化劑の何れかを混じて加温すれば、次の如く先づ HCl を生じ(A)、次で之が酸化されて Cl を遊離する(B)。



尚臭素を得るには海水を蒸發して食鹽を除いた母液を用ひ、沃素を得るには海藻を乾燥し之を燃いて得らるる灰(ケルプ Kelp と稱す)を用ひ、何れも上の如く

硫酸及酸化剤にて処理する。

(II) 電解法 鹽酸、又は食鹽等の水溶液に電流を通すれば、陽極に鹽素を發生し、陰極には副産物として水素が得られ、此方法は現今工業的にも用ひられる。

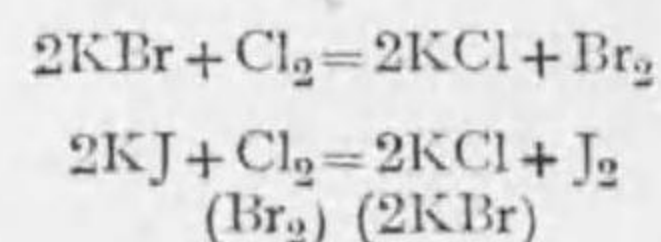


第三圖

此法は Br, J 等の製法にも利用されるが、殊に最も化合性に富む F の製造には之が唯一の方法で、無水の弗化水素に弗化加里を混じ、銅製の U 字管中にて電解すれば陽極に F が發生する。

(III) 置換法 [各元素の化合力の強弱を利用す(後述性質の項参照)]

即ち臭化物に Cl を作用すれば Br を發生し、沃化物に Cl 又は Br を作用すれば J を放つ故、夫々 Br, J 等の製法に利用される。



尙ほ之と同様に鹽化物に F を作用すれば Cl を得べきであるが、原料たる F が得難き故製法として適しない。

性質 [四元素は何れも類似し、ハロゲン族一般性の項に述べた共通的の性質を示すが、原子量の増加に従ひ F, Cl, Br, J の順序にて性質が推移することを注意せよ]

(形状) 何れも有色物質で強い刺戟臭を伴ひ(固体沃素を除く)、次の如き性状を示す。

	F	Cl	Br	J
形状	淡黄綠色氣體	黄綠色氣體	赤褐色液體	黒灰色金屬光澤固体
沸點 (氣)↔(液)	-187	< -33.6	< +59	< +184.4
融點 (液)↔(固)	-233	< -102	< -7.3	< +113

即ち臭素は液體物質であるが、非金属元素中にて常温で液状を呈するものは此外にはない(金属中にては水銀が唯一の液體元素である)。又沃素は常温にては固体であるが、熱すれば液化することなく直ちに蒸氣を發生し(昇華)、一種の不快臭を放つ。

(溶解度) Cl 及び Br は何れも多少水に溶け、その溶液を鹽素水、又は臭素水と呼ぶ(但し J は溶け難く、F は水と化學作用を起す)。又 F の外は、何れも酒精、エーテル、クロロフォルム、硫化炭素等に溶解し、かの沃度丁幾の如きは J を酒精に溶かした例である。

(一般的化學作用) 他の元素と何れも直接化合し易いが、その作用は F が最も著しく Cl, Br, J の順序にて弱まる。今之を比較すれば

	F	Cl	Br	J
原子量	19.0	< 35.46	< 79.92	< 126.93
一般化合性	酸素以外總ての元素と常温にて烈しく化合して弗化物となる(△)	> 酸素、窒素、炭素、イリヂウム等の外總ての元素と直接化合して鹽化物となる	> Cl に類するが之より作用弱し	> Cl, Br に類し更に作用弱し
水素に對し	常温にて爆發的に化合す	> 常温、殊に日光の作用により爆發的に化合す(△△)	> 同様の方法にて化合するが Cl 程著しくしない	> 白金海綿の接觸作用にて漸く化合す
酸素に對し	化合せず	< 化合力微弱	< 化合力弱し	< 化合力強し

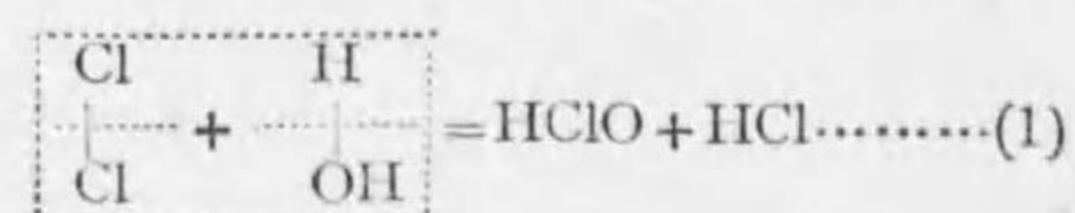
(△) 勿論稀ガス類は F, Cl 等とも化合せず。

(△△) 鹽素及び水素を等容積にて混じた氣體を鹽素爆鳴氣 (Chlor-knallgas; Chlorine detonating gas) といふ。

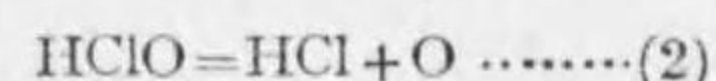
(水素との作用) 斯く原子量の小さなもの程化学作用は著しく、例へば F, Cl の如きは水素と爆発的に作用する。従て之に基いて次の如き種々なる特性を示す。

1. (酸化作用) 他の化合物と作用してその水素を奪ひ(酸化反応)、且つその結果として更に酸素を遊離せしむる時には、此酸素の作用と相俟つて強き酸化性を現はす。

例へば鹽素水は常温にてその一部が次の變化をなす爲に、少量の次亜鹽素酸 HClO を含むに至る。(同様に臭素水よりは HBrO を生ず)

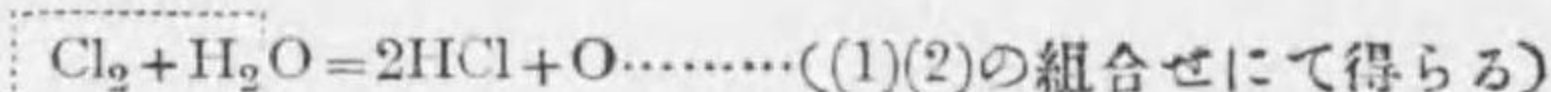


而して此 HClO を少しく温むるか、日光に曝せば直ちに分解して

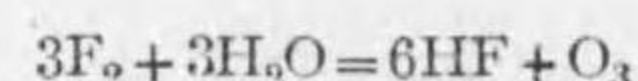


となり此際生ずる發生機の酸素は強き酸化作用を示す。

又始めより鹽素水を日光に曝せば、上記(1)(2)の兩反應が同時に行はるゝ結果直ちに酸素を發生する。



更に F は作用が著しいから、同様の反應が急激に行はれる爲生じた O は直ちにオゾンとなつて發生する。



2. (有機物に対する作用) 又種々の有機性物質に逢へば、以上の酸化作用によつて之を破壊し、植物性色素を脱色し、病菌を撲滅する(而して之等の作用も J に至れば著しく弱くなる)。依て遊離鹽素、又は之を消石灰に吸収せしめた漂白粉等は屢、殺菌消毒劑、漂白劑等に廣く用ひられる。

(酸素との作用) 斯く水素と作用し易きに反し、酸素とは一般に化合力が弱く、F の如きは全く作用しない。然し原子量の増加と共に化合し易くなり、J の如きは比較的安定な酸化物を作る。

(金屬其他との作用) 種々なる元素と直接化合し易く、例へば 磷、アンチ

モン、砒素、錫、蒼鉛等を粉状として Cl 氣中に投ずれば發火して化合し、且つ生じた化合物は安定にて容易に分解しない(之等の性質も F が最も著しく J は最も弱い)。

(ハロゲン相互の作用) ハロゲン元素相互の間にも化合が行はれ、例へば F の如きは Br, J と發火して反應し F₃J, F₃Br 等を生ずる。然し何れにしても生成物は一般に不安定で分解し易い(但し各元素の原子量の差著しき程(即ち化学性の差著しき程)化合し易く、その差が少いもの程化合し難きか、又は化合しても生成物が分解し易い)。

(置換) 以上の如く F, Cl, Br, J の順序にて化学作用が弱まる故、沃化物、臭化物等の水溶液に F, Cl 等を通ずれば之と置換する。即ち

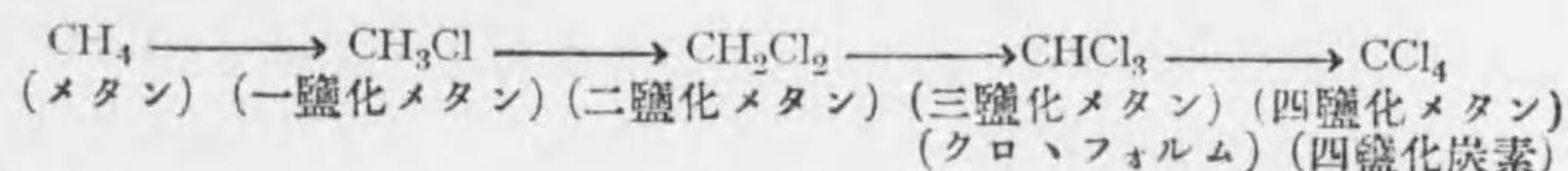
沃化物(KJ, HI 等)は……F, Cl, Br により弗化物、鹽化物、臭化物等となり沃素を遊離す。

臭化物(KBr, HBr 等)は……F, Cl により弗化物、鹽化物等となり臭素を遊離す。

故に沃素、臭素等の製法に之を作用することは既に述べた處である。

ハロゲン化 尙有機化合物にハロゲンを作用せしむれば、その水素を奪ふと同時に之と置換してハロゲン化合物を生ずる。

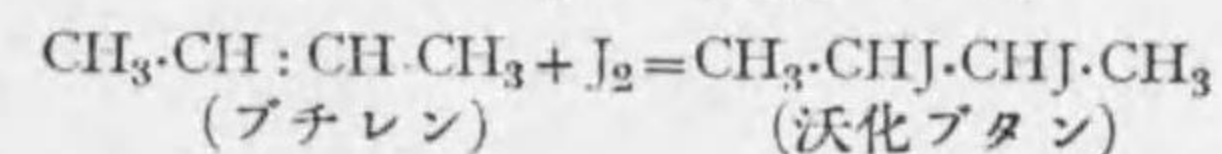
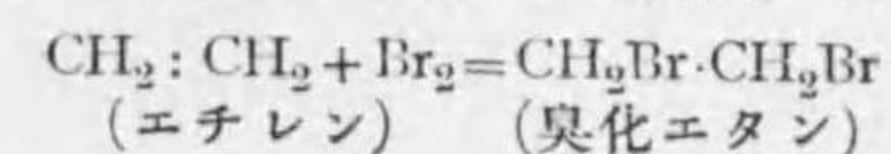
例へば $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ となり、更に作用を進むれば



となる。

而して斯かる反應を行ふ際には遊離のハロゲンを用ふるか、又は之を發生すべき物質(例、Cl ならば鹽酸と酸化劑との混液)を用ふる。

尙又ハロゲン元素が不飽和の化合物に附加してもハロゲン化合物を生ずる。



従て今例へば一定量の不飽和化合物を採り、之に附加する沃素の量を測れば二重結合の數を知り得、従て此種の化合物の識別法に利用される。

(生理的作用) [有機物を酸化する作用は、強烈な刺戟臭と相俟つて生物に害を與ふべきことが直ちに豫測される]、實際 J を除く他は何れも強き窒息性の刺戟臭を放ち(J もその蒸氣は同様)、之を吸へば呼吸器を害し皮膚粘膜炎

を犯す。殊に Br は微量にても眼にしみて涙を催さしめる故、Br 又はその化合物を戦時に催涙弾をして用ふることがある。

然し之等の物質は少量にても殺菌、消毒の作用を呈する故、飲料水の清浄 (Cl)、その他医療の目的に (Br、J)、屢、用ひられる。又その酸化性により化学上種々の酸化剤としても用ひられる。

(沃素其他の定量) 沃素溶液はチオ硫酸曹達 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 液にて脱色されるが、此性質を利用して J の定量を行ふ。之を沃素滴定法 (Jodometrie; Iodometry) といふ。

$$2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{J}_2 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaJ} \quad (\text{四チオン酸曹達})$$

一定容の沃素溶液を採り、濃度の知られたチオ硫酸曹達溶液を滴下すれば J の色は漸次褪色するが、然し之に一二滴の澱粉溶液を加ふれば、尙残れる J の爲濃青色を呈する。依て注意しつゝ更に試薬 (チオ硫酸曹達液) を滴下し、溶液が全く褪色する迄に要した試薬の量を知れば上の方程式により J の量を計算することが出来る。

尙此理を應用し Br 又は Cl を定量することも出来る。即ち之等の試料を過剰の沃化加里液に加ふれば、前記の置換作用により J が遊離する故、此 J の量を上の法にて定量すれば之に相當する Br 又は Cl の量が求められる。

識別 (1) 特殊の刺戟臭による。(2) 水素と直接化合し易く植物色素を脱色し易き故リトマス試験紙の如きを此ガスに觸れしめて検出し得る (F, Cl, Br) (3) 置換反應ある故、例へば臭化加里、沃化加里等の溶液に F, Cl 等を通ずれば Br, J 等を遊離して呈色する。

尙ハロゲン相互の識別法として参考とすべき性質は、F が酸素と化合せず、水素とは暗所にても激しく作用し、且つそのアルカリ鹽が水に溶解難きこと、或は J を沃化加里液に溶かしたものは澱粉液にて青藍色 (此際 Br ならば橙黄色) を呈すること等である。

氣體の一般性 (その二)

氣體の諸定律 多くは讀者の知れるもの故、此處には簡単に列記して見る。先づ氣體のみならず、液體、固體にも適用される定律より擧ぐれば

(1) 質量不變の定律 「如何なる化學變化が起らうとも、變化の前後に於ける物

質の總質量には増減がない」。

(2) 定比例の定律 「二種又はそれ以上の元素が化合物を生ずる際には、各元素は互に一定の質量比にて化合する」。

例、水素、酸素の化合によつて水を生じ、水素、窒素の化合にてアンモニヤを生ずる際に、各元素の作用する量は次の如く常に一定の比を示す。

(水の場合) 水素 : 酸素 = 1.008 : 8.00

(アンモニヤの場合) 水素 : 窒素 = 3.024 : 14.01

(3) 倍数比例の定律 「甲乙二元素を含む數種の化合物が存する場合には、甲元素の同一量に對して化合する乙元素の諸量は互に簡單なる比をなす」。

例、水素と酸素とを含む化合物たる水と過酸化水素に於て、酸素 (甲元素) の同一量、例へば 16 に對する水素の諸量は次の如く。

(水の場合) 酸素 : 水素 = 16 : 2.016

(過酸化水素の場合) 酸素 : 水素 = 32 : 2.016 = 16 : 1.008

從て此二つの場合に於ける水素 (乙元素) の比は 2 : 1 なる簡單なる比をなす。

次で氣體のみに適用される定律を擧ぐれば

(4) 氣體反應の定律 「氣體物質が互に作用する際には、各氣體の容積は簡單なる比をなす。尙生成する物質が氣體をなす時には、之と反應氣體との間にも容積の簡單なる比が成立する。」

例、水素と酸素より水蒸氣を生ずる際に於ける各容積比は

$(\text{H}_2) : (\text{O}_2) : (\text{H}_2\text{O}) = 2 : 1 : 2$

(但し此際反應の前後に於て、壓力又は温度の變化ある時は無論適用されない)

(5) ボイル及びシャルの定律 一般氣體の容積と温度、壓力との關係を示したもので $PV = rT$ の式にて表はされる (前述) (*)

而して實測の結果によれば、0° 1 氣壓の下にて、一瓦分子 (即ち分子量の數に瓦を附したもので、例へば酸素の 32 瓦、水素の 2.016 瓦等) の氣體は總て同容積を占め、約 22.41 立を示してゐる。

(6) アヴォガドローの定律 「同温度、同壓、同容積の各氣體は、總て同數の分子を含む」。之は最初は假説として述べられたのであるが、之によつて總ての氣體現象が巧みに説明され、又最近には實驗的の證明も行はれ、之を定律と見做して差支なきに至つた。(今精密な實驗結果によれば、0° 1 氣壓に於て 22.4 立の諸氣體中 (即ち 1 瓦分子中) には 6.062×10^{23} の分子が含まれるといふ)。

氣體の分子量測定 分子量なる語の意味に就ては既に述べたが、之を測定する方法は全くアヴォガドローの定律に基いてゐる。即ちその定律によれば、同温、同壓なる條件の下にては、同容積の氣體は總て同數の分子を含む。故に今同じ條件の下

(*) p. 17

にて、酸素と他の氣體とに就き同容積の重量を比較すれば、その比は云ふ迄もなく兩氣體一分子宛の比を示すこととなる。

従てこの際酸素の分子量を32とし、之に對する他の氣體は重量比を求めれば、その比の値は此氣體の分子量を示すべきである。

〔水素化物〕

ハロゲン元素は總て水素と化合する際に一價として作用し、HXの形のハロゲン化水素を作り、その相互の性質には類似點が多いから次に一括して説明を加へる。

弗化水素 HF (Fluorwasserstoff; *Hydrogen fluoride*)

鹽化水素 HCl (Chlorwasserstoff; *Hydrogen chloride*)

臭化水素 HBr (Bromwasserstoff; *Hydrogen bromide*)

沃化水素 HJ (Jodwasserstoff; *Hydrogen iodide*)

所在 何れも化學作用強き故天産することは少い。たゞHClのみは微量に火山の噴出氣中に含まれ、その他動物の胃液中に相當量含まれてゐる。

製法 〔分子式は何れもHXの形をなす故、一般のハロゲン化物MXを酸にて處理し金屬(M)と水素(H)とを置換すればよい〕

((HF, HClの製法) (I) ハロゲン鹽と濃硫酸より得る法 ハロゲン鹽類(例へばCaF₂, NaCl等)に濃硫酸を加ふれば、常溫、又は加溫の下にて上記の置換が行はれる。

例 HCl $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$ (常溫又は100°以下)

$2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ (加熱(300°)にて)

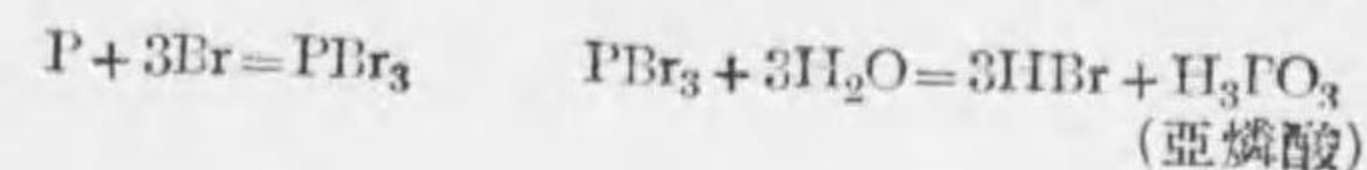
HF $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{HF}$

但し此際生ずるHFは硝子を犯す故、白金、又は鉛製の器具を用ふる必要がある。

((HBr, HJの製法) 然し上の方法はHBr, HJ等の製法には應用し難い。何となれば臭化物(又は沃化物)に硫酸を作用せしむれば、先づHBr(又はHJ)を生成するが、直ちに過剰の硫酸によつて分解する爲である。従て通常次の方法を探る。

(II) 赤磷と臭素(又は沃素)による法 赤磷を水中に投げ、次で徐々に臭素

(又は沃素)を加ふれば、次の如く三臭化磷(又は三沃化磷)を経て酸となる。



(III) 硫化水素と臭素(又は沃素)による法 之もHBr, HJの製法として用ひられるが、臭素水(又は沃素を水に投じたもの)に硫化水素ガスを通ずれば硫黄を遊離すると同時に酸を生ずる。



性質 (形状) HFを除く他何れも常溫にて無色の氣狀をなし、總て強き刺戟臭を放ち水には極めて溶け易い。(HFは液體であるが之も少しく温むれば氣體となる)、今之等を表にて比較すれば

	HF	HCl	HBr	HJ
形状(常溫)	無色液體	無色氣體	同	同
臭氣	強き刺戟臭	同	同	同
溶解度(氣體として 水1容に對し)	—	900容	> 600容	—
融點	-92.3°	> -111.4°	< -88.5°	< -50.8°
沸點	19.4°	> -83.7°	< -73°	< -35.5°
比重(空氣=1)	—	1.27	< 2.79	< 4.44

即ち原子量低き元素の水素化物程水に對する溶解度は大きく、融沸點、比重等は低い。(但HFのみは常に例外を示す)

(水溶液) その水溶液は何れも強き酸性を呈する爲、之に鹽化水素酸(又は鹽酸 *Salzsäure*; *Hydrochloric acid*) 臭化水素酸(*Bromwasserstoffsäure*; *Hydrobromic acid*)等の名稱が與へられてゐる。而してその溶液の比重は溶解量(或は濃度)に比例する故、その比重によつて表を用ひ濃度を簡単に求めることが出来る。

今HClに就て比重と濃度との關係を表示すれば

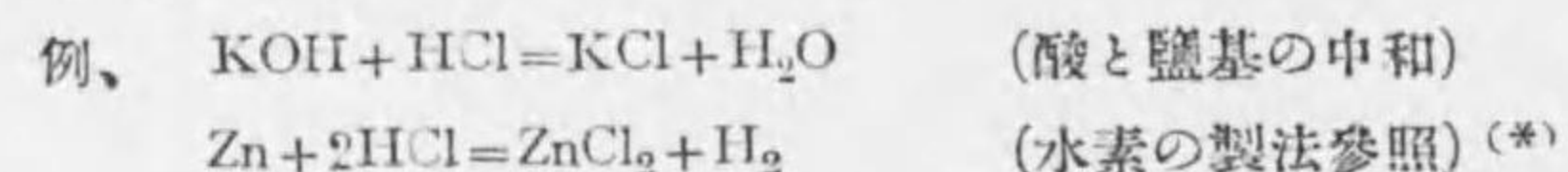
比重	濃度
1.050	10%
1.100	20%
1.155	30%
1.200	39%

HCl 溶液の最も濃厚なるものは約40%のHClを含む

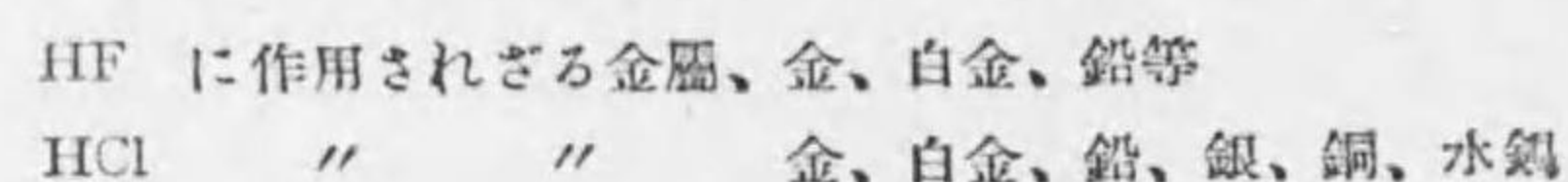
之等の水溶液を熱する場合に、濃厚なるものはハロゲン化水素(例へばHCl等)の氣體を放つて稀薄となり、又極めて稀薄なものは水の蒸發量が多くて濃厚となる爲に、何れも或一定濃度(例へばHClならば20.19%)の濃度に達して止まる。

(安定度) HFは容易に分解しないが、HCl, HBr, HIの順にて漸次不安定となり、殊にHBr, HI等は空氣中、特に日光の作用により臭素、又は沃素を遊離して着色する。

(化學作用) 何れも強酸として鹽基類を中和し、又種々の金屬(亞鉛、鐵等)を溶かして水素を發生し、同時にハロゲン化物を生ずる。



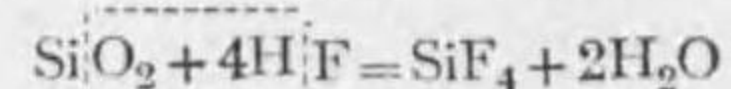
然し重金屬、例へば金、白金、鉛等は殆ど、或は全く作用されない。而して之等の作用はHF, HCl, HBr, HIの順にて次第に弱くなる。



(ハロゲンの遊離) 之等に酸化劑を作用せしむればハロゲン元素を遊離し例へば、HClを過マンガン酸加里、二酸化マンガン、重クロム酸加里等と混すれば、常溫、又は加熱の下に鹽素を發生する。(鹽素の製法)**)



(HFの特異性) 最も著しいのは硝子を腐蝕する性質で、元來硝子は無水硅酸(SiO_2)を主成分とし、強酸類に犯されぬ特性を有するが、たゞHFのみは之と作用して四弗化硅素なる氣體物質を生成する爲である。



(*) p. 13

(**) p. 21

從てHFの溶液を貯ふるに硝子器は用ひられないから、白金、鉛、或はグッタペルカ(Guttapercha)と呼ぶゴム質のもので製つた器を用ふる。然し又その腐蝕性を利用して硝子面に文字、目盛等を刻むに使用される。

(生理的作用) 何れも刺戟臭あり、且つ化學作用強く腐蝕性を示すが、適當に稀釋すれば醫療に供すべく、殊に稀鹽酸は胃液の分泌不十分なる時に服用される。

(用途) 夫々の有機ハロゲン化合物製造に用ひられるが、殊に鹽酸は鹽素、及び種々の色素製造に用ひられ、又實驗用の試薬として重要なものである。

識別 (1) 何れも強き刺戟性ある氣體にて(HFを除く)、(2) その溶液に酸化劑を加へて熱すればハロゲンを遊離し、(3) アンモニアにを浸した硝子棒を之に近づければ直ちに化合し、例へばHClならば鹽化アンモニウムの生成により白煙を生じ、(4) 溶液に硝酸銀溶液を加ふれば直ちにハロゲン銀の沈澱を生ずる。而して上記の沈澱(HFよりは沈澱を生ぜず)はハロゲンの種類により次の如く互に異なる故、之を區別することが出来る。

	AgCl	AgBr	AgI
沈澱の色	白色	淡黄色	黄色
日光にて	灰紫色	灰黄色	僅かに變化
溶解度	水に不溶、アンモニア水に溶解	水に不溶、濃アンモニア水に溶解	水、アンモニア水何れにも溶けず

尙HBr, HIの檢出に用ふる方法は、之に鹽素水を加へて微量のBr, 又はIを遊離せしめ、次でクロロフォルムを加へて振盪すれば、Brならば黄褐色、Iならば紫色を呈する。(尙後者は澱粉にて青色を呈す)

問題 鹽素と水素との混合氣體を光に曝せば化合して鹽化水素を生ずる。今Cl, H, HCl等の性質を参照しつゝ茲に生成したHClと、未反應の儘にて残留するCl及びHの混合氣體とを分離する方法を考へよ。

参考 三氣體の水に對する溶解度の差に注目せよ。

〔酸化物、酸水素化合物及び其鹽類〕

總て不安定な化合物で分解し易いが、ハロゲンの原子量増加と共に酸化物の安定度も増加する。又之が水と作用して生ずる酸の如きも一般に不安定で分解し易い。今代表的に鹽素の化合物を擧ぐれば

酸化物		酸水素化合物
Cl ₂ O (一酸化鹽素)	$\xrightarrow{+H_2O}$	2HClO (次亞鹽素酸)
Cl ₂ O ₃ (未知)	$\xrightarrow{+''}$	2HClO ₂ (亞鹽素酸)
ClO ₂ (二酸化鹽素)	$\xrightarrow{+''}$	2HClO ₃ (鹽素酸)
Cl ₂ O ₅ (未知)	$\xrightarrow{+''}$	2HClO ₃ (鹽素酸)
Cl ₂ O ₇ (七酸化鹽素)	$\xrightarrow{+''}$	2HClO ₄ (過鹽素酸)

其他臭素は酸化物を缺き HBrO, HBrO₃ のみ知られ、沃素は J₂O₄, J₂O₅ の酸化物及び HJO, HJO₃, H₅JO₆ 等の酸が知られてゐる。

而して酸化物には余り重要なものはなき故、酸に就て述べるが、各相當する化合物は類似性を示す故、主として鹽素の化合物を代表に採ることとする。

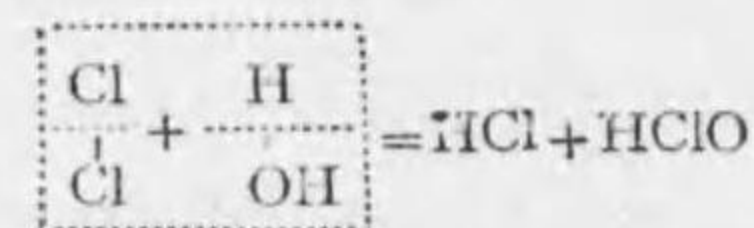
次亞鹽素酸 HClO (Unterchlorigesäure; *Hypochlorous acid*)

亞鹽素酸 HClO₂ (Chlorigesäure; *Chlorous acid*)

鹽素酸 HClO₃ (Chlorsäure; *Chloric acid*)

過鹽素酸 HClO₄ (Überchlorsäure; *Perchloric acid*)

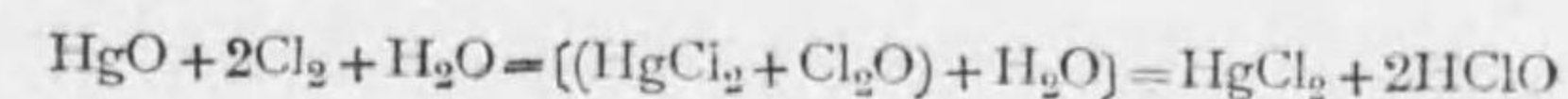
一般的製法 (I) ハロゲン又は其酸化物より得る法 ハロゲンを直接、又は間接に酸化物となし、之に水を作用せしむれば次亞鹽素酸 (又は次亞鹽素酸) が得られる。例へば、鹽素水を放置すれば次の如く水と作用して酸となる。(鹽素水の項参照) (*)



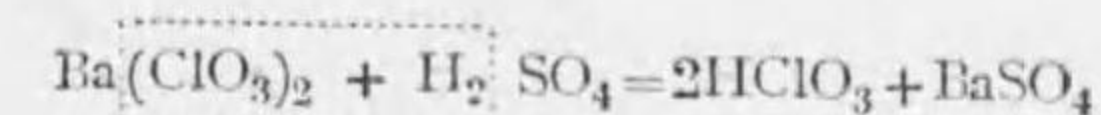
或は黄色酸化水銀を水中に浮べ、之に Cl ガスを通ずれば先づ Cl₂O を生じ、

(*) p. 24

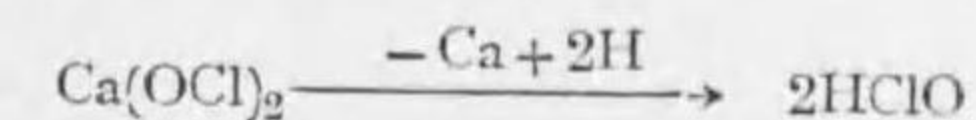
直ちに水と作用して酸となる。



(II) 鹽類より得る法 相當する鹽類を採り、之を硫酸、硼酸等の不揮發酸と熱して分解する。例へば、鹽素酸バリウム Ba(ClO₃)₂、過鹽素酸加里 (KClO₄) 等を硫酸にて分解すれば夫々 HClO₃, HClO₄ となり

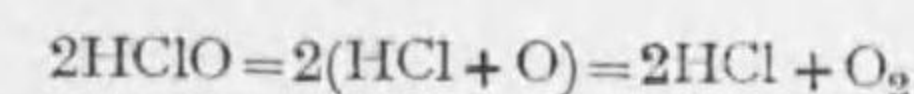


又漂白粉の水溶液 (即ち次亞鹽素酸カルシウム Ca(OCl)₂ を含む) に硼酸を加へて蒸溜すれば HClO 溶液が得られる。

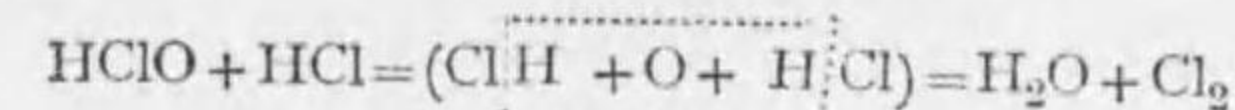


性質 (安定度) 過鹽素酸 (HClO₄) のみは不安定ながら純粹の状態にて得られるが (揮發し易き發煙性液體)、其他は何れも溶液としてのみ存在し、之を濃厚にすれば分解して鹽素又は酸素等を發する。

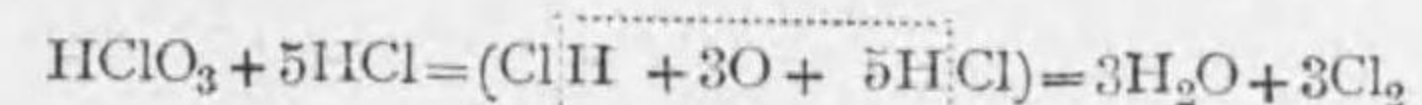
例へば HClO は最も不安定で (HCl + O) に分解し、殊に日光の下にて此反應が著しく、其結果酸素ガスを發生する。



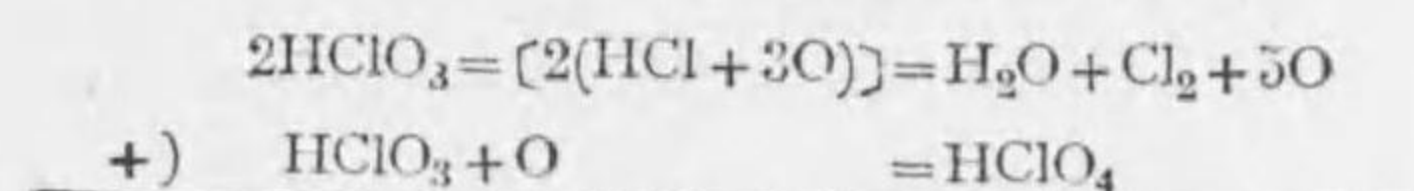
従て又鹽酸と混ずれば上記の O が HCl を分解する爲鹽素を發生する。



又鹽素酸 (HClO₃) に鹽酸を作用しても同様に鹽素を發生する。



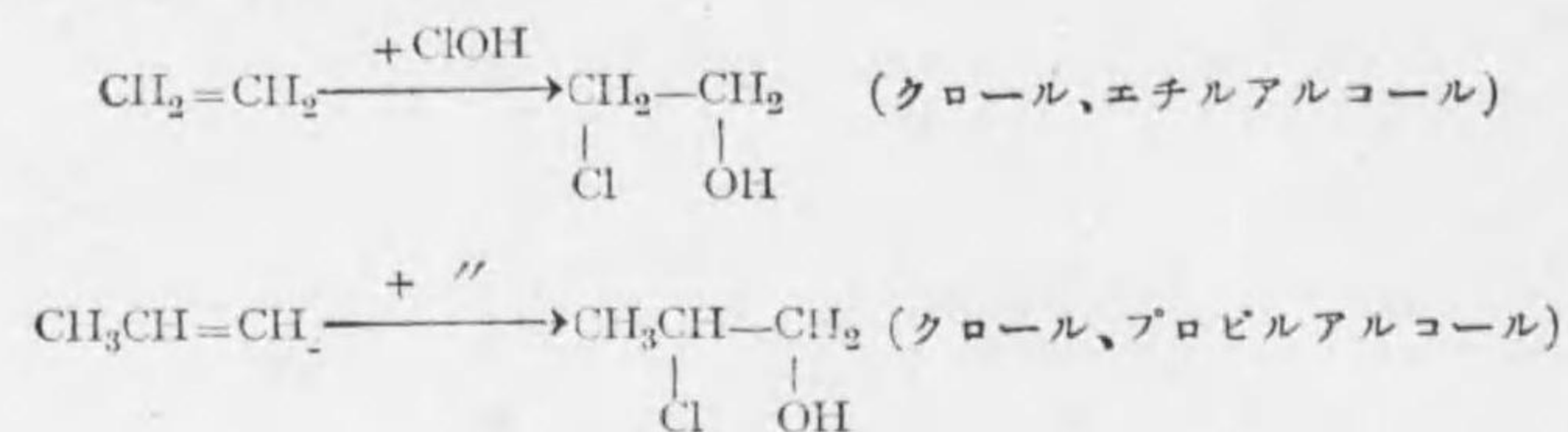
次に鹽素酸を常溫以上に温むれば、分解して (HCl + 3O) となり、その O が直ちに過量の HClO₃ を酸化して過鹽素酸を生成する。



(酸化作用) 斯く分解して O を放ち易き故、酸化或は漂白の作用が著しく、遊離酸として、又は其鹽類として此方面の用途が多い。而して鹽素水の作用

が HClO の作用に歸することは既に述べたが、又鹽素酸(水溶液)を燐、硫黄、酒精等の燃え易き物質に注げば爆發的に發火する。然し過鹽素酸は比較的安定な爲に酸化の作用も著しくない。

(HClO の特異性) 此物質はエチレン、プロピレン等の有機不飽和化合物と結合する性質がある。即ち



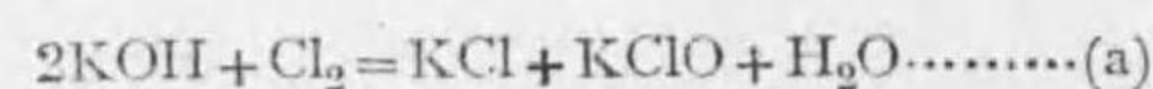
【鹽類】

上の如く遊離酸は不安定であるが、その鹽類は比較的安定にて屢實用にも供せられるから、今代表的に加里鹽を採り説明を加へる。

次亞鹽素酸加里	KClO (K-hypochlorit; <i>Pot. hypochlorite</i>)
亞鹽素酸加里	KClO ₂ (K-chlorit; <i>Pot. chlorite</i>)
鹽素酸加里	KClO ₃ (K-chlorat; <i>Pot. chlorate</i>)
過鹽素酸加里	KClO ₄ (K-perchlorat; <i>Pot. perchlorate</i>)

製法 [遊離酸を得る法と類似する故之を参照せよ]

(I) ハロゲン元素の單體(又はその酸化物)をアルカリ溶液に通ずる。而して此際稀きアルカリ液を低温にて用ふれば次亞鹽素酸鹽が得られる。

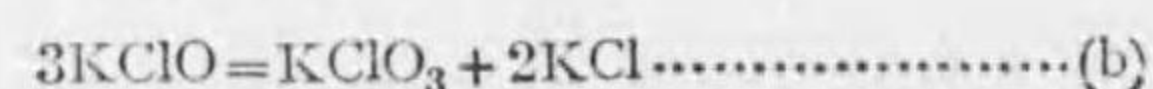


此式は鹽素水より HClO を得る反應($\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{HClO}$) (*) と同型である。何となれば此式の兩邊に H_2O を加ふれば

$$2\text{HOH} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$$

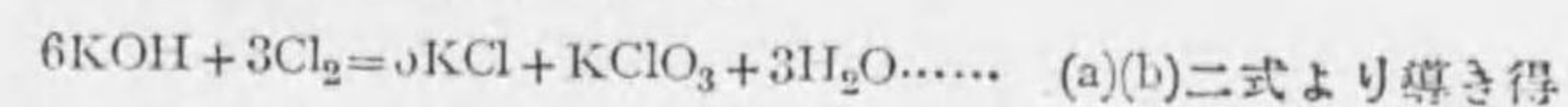
即ち上式(a)は此 HOH の代り KOH にを用いたものに相當する故である。

次で此 KClO 溶液を温むれば



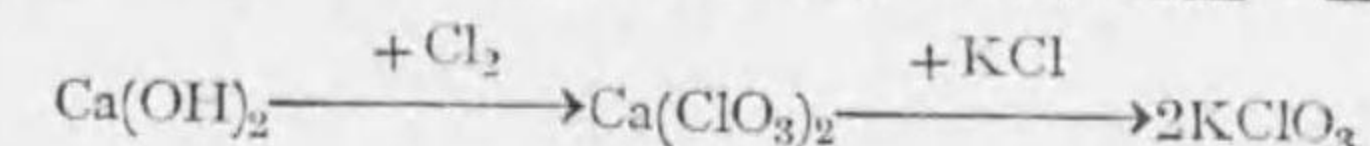
(*) p. 24

の反應にて鹽素酸加里となる。從て始めより、鹽素ガスを温アルカリ液の濃厚なものに通ずれば此物質が得られる。



尙之と同じ原理にて鹽化加里を電解すれば兩極に夫々 KOH 及び Cl を生ずる故(Clの製法)、此兩者を混ずれば適宜に KClO 又は KClO₃ を製ることが出来る。

(II) 置換による法 石灰乳を熱しつゝ之に Cl ガスを通じ、先づ次亞鹽素酸カルシウムとなし、次で之に鹽化加里を加へて加里鹽に置換する。

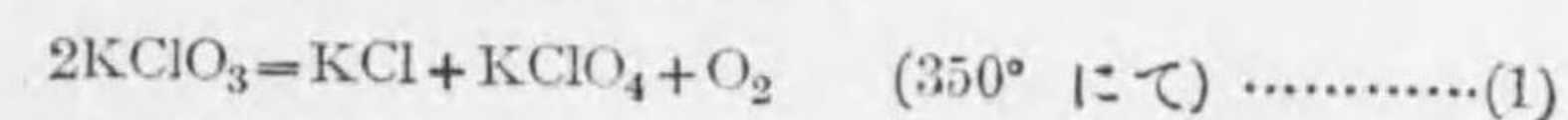


尙ほ此 KClO₃ を分離し、之を注意して熱すれば過鹽素酸鹽が得られる。(HClO₃ を加熱した時の反應を参照) (**)

性質 [何れも遊離酸の性質に類似する故比較せよ]

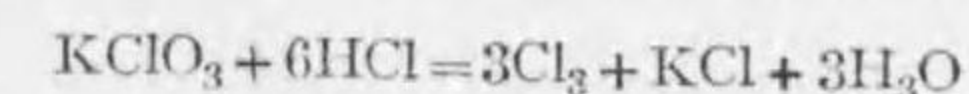
(形状、溶解度) 過鹽素酸加里(KClO₄)及び鹽素酸加里(KClO₃)は無色又は白色の結晶にて、一種の味を呈し、水には溶解し易い。然るに亞鹽素酸加里(KClO₂)及び次亞鹽素酸加里(KClO)は水溶液としてのみ存在し、濃縮すれば分解し易い。

(酸化作用) 之を熱すれば何れも O を放ち易く、(*) 急に熱すれば爆發を起す虞れがある。例へば鹽素酸加里ならば



故に此 KClO₃ は酸素の製法に供せられ、又強力な酸化劑、漂白劑として用途が廣い。又硫黄及び木炭と混じて摩擦すれば激しく發火する故爆藥として、或は煙火、マッチの原料として用ひられる。

(鹽酸の作用) 又 KClO₃ を鹽酸と熱すれば、HCl が酸化されて Cl を放つ故、その製法に用ひられる (HClO₃ と HCl との反應を参照)。(**)



(生理的作用) KClO₃ は鹽剝とも稱へ含嗽劑として用ひられるが、多量に

(*) p. 33

(**) p. 33

服すれば害がある。又殺菌、消毒作用もある故その目的に供せられる。

酸、鹽基及び鹽の一般性 (その一)

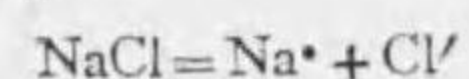
酸、鹽基、及び鹽が如何なるものかに就ては讀者の既に知る處であるから、今更茲に詳述する必要もなからうが、其記憶を新にする爲一般的の性質を表記すれば

	酸	鹽 基	鹽
味	一般に酸味あり	一般に灰汁様の味あり	無味、又は酸、鹽基と異なる味
リトマス試験紙	赤變す	青變す	變色せしめず
化學性	鹽基を中和し鹽を生ず	酸を中和し鹽を生ず	酸、鹽基の中和にて生ず
分子式	金屬と置換し得る水素原子を含む	非金屬と置換し得る水酸基(OH)を含む	酸類のHを金屬にて置換するか、鹽基のOHを酸基にて置換した形
例	HCl, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄	KOH, Ca(OH) ₂ , Al(OH) ₃	NaCl, KNO ₃ , CaSO ₄ , ZnCl ₂
水溶液	水素イオンを含む	水酸イオンを含む	—

而して酸に於ては金屬と置換し得るH原子の數に従ひ、一鹽基性酸、二鹽基性酸、三鹽基性酸と呼び、又之等のHを除いた残り即ち上の例にてCl, NO₃, SO₄, IO₄等を一般に酸基と名づける。同様に鹽基に於てはOH基の數に従ひ、夫々一酸性鹽基、二酸性鹽基等と名づける。

電解質と非電解質 (*)

一般に、酸、鹽、鹽基等の分子は水中にて一種の分解をなし、陽又は陰の電氣を帯びた所謂イオン (Ion) なる微粒子を生ずる。例へば食鹽ならば陽電性の Na イオンと陰電性の Cl イオンとを生ずる。



斯かる現象は電氣解離(又は略して電離 elektrolytische Dissoziation)と呼ばれ、此現象を呈すべき物質を一般に電解質 (Elektrolyt, *Electrolyte*) といひ、之を呈しない物質を非電解質 (Nicht-elektrolyt; *Non-electrolyte*) と呼ぶ。

強電解質と弱電解質 然し水中に溶けた電解質の分子は悉く電離してイオンに化するのでなく、一部は分子の儘で存在する。而して此電離を起す程度は電解質の種

(*) 理、化、p. 40—50

類、濃度、溫度等の如何によつて異なる故 (之を數量的に示したものを電離度といふがその説明は省略する)、(*) 同じ濃度溫度にて比較すれば、或物質は電離し易く、多量のイオンを生ずるに反し、或物質は電離し難く大部分は分子狀のままにて存する。依て之を區別する爲に前者を強電解質 (Starke Elektrolyt; *Strong electrolyte*) と云ひ後者を弱電解質 (Schwache Elekt.; *Weak elect.*) と云ふ。

例 強電解質 HCl, HNO₃, H₂SO₄; NaOH, KOH; NaCl, K₂SO₄
弱電解質 HCN, NH₄OH, (HOH)

電解質の作用 斯く電解質は溶液中にてイオン狀となる故、溶液狀態に於ける種々の作用は結局生じた各イオンの作用に歸する。即ち酸、鹽基の作用は此際生ずる H⁺又は OH⁻イオンの作用なること、鹽類例へば KCl の溶液の作用は K⁺イオン及び Cl⁻イオンの作用なることは種々なる點より證明されてゐる。

從て電離の結果多量のイオンを生ずべき強電解質の作用は弱電解質の作用よりも著しい。例へば HCl 及び HCN を等しい濃度にて比較するに、前者は強電解質なる故多量の H⁺イオンを生じ、後者よりも作用は遙かに強い。

シアン化合物 (青化物)

此種の化合物は何れも炭素及窒素より成るシアン基(CN)を含むが、其性質はハロゲン化物と類似し同型の分子式を示す。例へば今鹽化物と比較するに

Cl ₂ 鹽素	(CN) ₂ シアン
HCl 鹽化水素(鹽酸)	HCN シアン化水素(青酸)
KCl 鹽化加里	KCN シアン化加里 俗稱(青酸加里)
HClO 次亞鹽素酸	HCNO シアン酸
KClO 鹽素酸加里(鹽酸加里)	KCNO シアン酸加里

尙 CN 基はハロゲン原子と同じく一價の陰イオンとなり、且つ硝酸銀によつて白色沈澱 (AgCN) を生ずる(ハロゲンの章参照), (**)

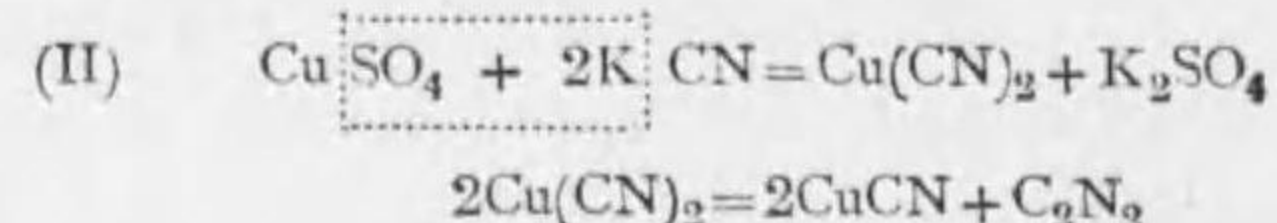
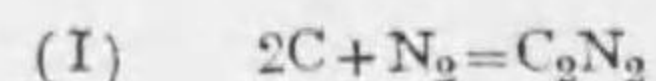
シアン (Cyan; *Cyanogen*) (CN)₂ 又は C₂N₂

製法 之はハロゲンと少しく趣を異にし、(I) 窒素氣中で炭素を電極として強電流を通じCとNとを直接化合せしむるか、又は(II) 硫酸銅溶液にシヤ

(*) 理、化、p. 47

(**) p. 31

ン化加里溶液を加へるか等の方法による。



性質 ハロゲン元素の如く氣體物質ではあるが、無色にて特殊の臭気がある。然し化學的の作用に至つてはハロゲンと類似し、例へば

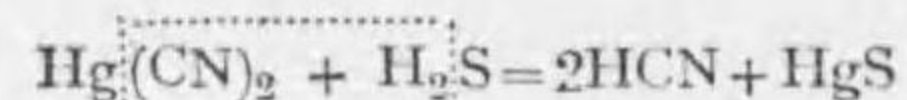
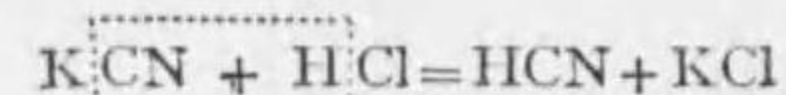
	シヤン	鹽素
カリウム	シヤンの氣中にて燃え KCN を生ず	鹽素の氣中にて燃え KCl を生ず
苛性加里液	液内にシヤンガスを通すれば KCN 及び KCNO (シヤン酸加里) を生ず	液内に Cl ガスを通すれば KCl 及び KClO (次亜鹽素酸加里) を生ず

(ハロゲンと異なる點) 點火すれば燃えて窒素と炭酸ガスに分解すること、及び甚だ有毒なること等である。

シヤン化水素 HCN (Cyanwasserstoff; *Hydrogen cyanide*)

青酸 (Blausäure; *Prussic acid*)

製法 [ハロゲン化物と同様とすればシヤン化物に硫酸を加へて生ずべきである] 實際 KCN の如きものに酸を作用せしめて製するが、此場合には H₂S の如き弱き酸を用ひても差支ない。



性質 (形状) 苦扁桃様の臭気ある無色の液體にて、少し温むれば氣化し易く(26.5)、冷せば固化し易い[-15°]。又水、エーテル、酒精等によく溶け、點火すれば桃色の焰を揚げて燃焼する。

(酸性度) HCl が強酸なるに對し、HCN は弱酸にて化學作用も著しく弱い。

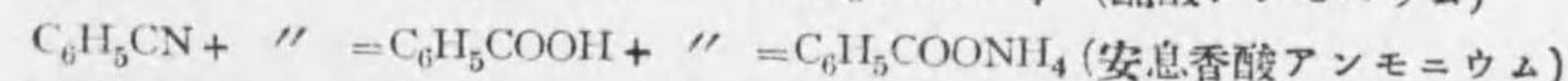
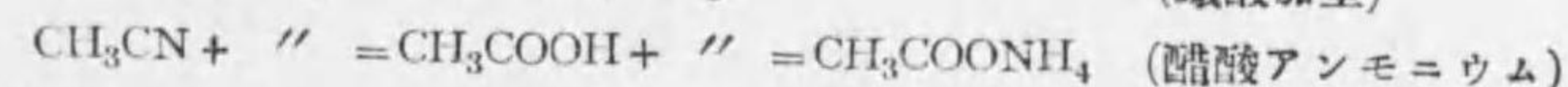
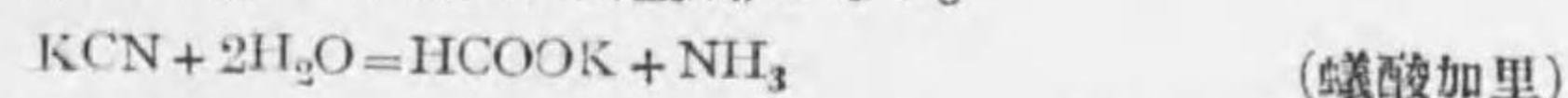
(生理的作用) 甚だ有毒にてその濃溶液は數滴にてよく人を斃す。然し之と同時にその稀薄溶液は特殊の醫藥に供せられる。

類型式と類似反應

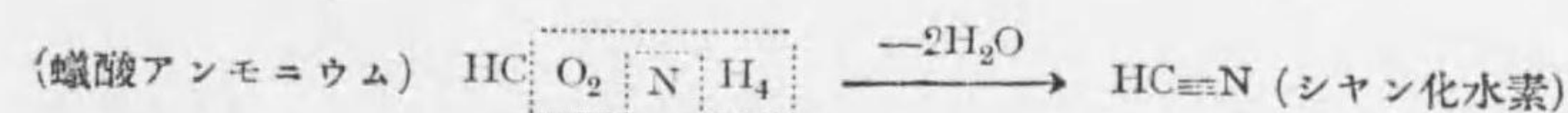
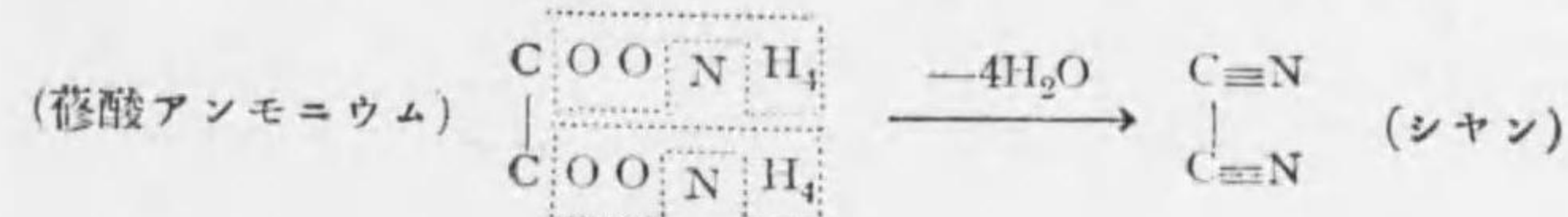
無機、有機の化合物中にて HCN と同型のものゝ挙げれば



無機化合物はシヤン化物といふが、之に相當する有機化合物は通常ニトリル (Nitril) の名で呼ばれてゐる。然しその作用は互に類似し、例へば加水分解すれば何れも相當する酸(又は其鹽類)となる。



之等の反應は何れもニトリル (又はシヤン化物) より有機酸を得るに應用される。又シヤン化物は種々の有機酸アンモニウム鹽より得られる。今その關係を記せば



斯くアンモニウム鹽の脱水により導かれ、又その逆反應も容易に行はるゝ故、C₂N₂ 又は HCN の構造は夫々上の如きものと考へられる。

シヤン酸 HCNO

(Cyansäure: *Cyanic acid*)

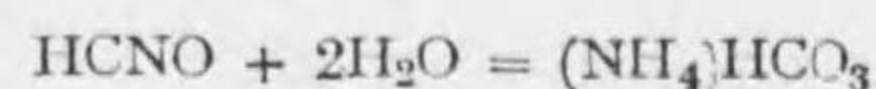
製法 [KClO より HClO を得ると同様に青化加里を酸化すれば相當鹽たるシヤン酸加里 (KCNO) となる]。然し遊離の酸を得るには、尿素を蒸溜し發生蒸氣を冷却する。



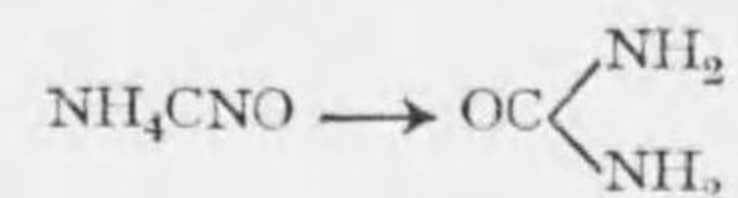
性質 [HClO は分解して Cl を放ち易いが、HCNO も亦變化し易い]。

揮發し易き液體にて強い酸性反應を呈するが、極めて不安定にて其水溶液

は酸性炭酸アンモニウムに変化する。



又そのアンモニウム鹽を放置すれば、漸次異性體たる尿素に變る。此事實は1828年に Wöhler が始めて研究發表したもので、無機物より有機物の合成が可能なることを知り得て、有機合成化學の上に新時代を劃したものである。



尙シヤン酸の構造は明かでないが、 $\text{H}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ 又は $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ と考へられる。

原子價

今鹽化水素、水、アンモニア、メタン等種々なる水素化合物の分子式を比較するに



即ち Cl 一原子は H の一原子と化合するに對し、O, N, C 等の一原子は夫々二三乃至四原子の H と化合する。従て之等の原子は水素に對して結合する能力が異なるものと見られ、之を示す爲に定めたものが原子價 (又は親和價) (Valenz; Valency) である。

原子價の定め方 今水素の原子價を單位、即ち一價と定め、次で或る元素一原子が結合し得る水素原子の數を以て其元素の原子價とするのである。例へば上の Cl の如く H の一原子と化合するものは一價とし、O, N, C の如く二、三、四原子と化合するものは夫々二、三、四價と定める。

又水素と直接化合物を生じない元素に於ては酸化物を探り、二價元素なる O と化合する状態より間接的に求める。例へば Na, Ca 等は O と化合して Na_2O , CaO なる酸化物を生ずる故、Na は一價、Ca は二價なることが知られる。又アルゴン、ヘリウム等の稀ガス類は、何れの元素とも化合しないから、その原子價は 0 と見做される。而して一般に週期表にては、同じ原子價のものは概ね同じ縦列に配置さるゝ故之を参照すれば記憶に便である。

尙之等の原子のみならず、原子團にも之に相當するものが考へられる。今その數例を擧ぐれば

$\text{NO}_3, \text{OH}, \text{NH}_4, \dots$	一價(例 $\text{HNO}_3, \text{NaOH}, \text{NH}_4\text{Cl}$)
$\text{SO}_4, \text{CO}_3, \dots$	二價(例 $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{CO}_3$)
PO_4, \dots	三價(例 H_3PO_4)

原子價の變移 然し元素の種類により原子價の一定しないものもある。例へば硫黄の如きは水素に對しては二價であるが(例 SH_2)、酸素に對しては四價、乃至六價(例 SO_2, SO_3)を示す。又鹽素の如きも水素に對しては一價(例 HCl)、酸素に對しては七價(例 Cl_2O_7)を示す。之を原子價の變移と名付けるが、水素は通常一價なる一定の原子價を示す故、原子價を定むる際に標準とする。

原子價相互の關係 多くの例に於て、はじめ偶數の原子價を示すものは、之が變移した場合にも偶數を示し(例 S ならば 2, 4, 6)、はじめ奇數なるものは、變移しても奇數の原子價を示す(例 N ならば 3, 5)。且つ之等の場合に、二種の原子價の和は 8 となるものが多い(例 S に於て $2+6=8$, N に於て $3+5=8$)。

原子價の陰陽性 H, Na, K, と Cl, NO_3 とは等しく一價の原子價を示し互に一原子宛結合して $\text{HCl}, \text{NaCl}, \text{KNO}_3$ の如き化合物を作るが、尙深く考ふれば互に少し趣を異にすることが知られる。即ち後にも述べる通り水溶液中でイオンとなる時に、H, Na, K 等は常に陽電性を帯び所謂陽イオンとなるに反し、Cl, NO_3 等は常に陰電性を帯び所謂陰イオンを生ずる。

一般に化合物はかゝる意味に於て陰陽兩性の元素(又は原子團)が結合して成立つものである。従て H, Na 等を陽性の一價原子(原子價(+1))と見れば、Cl, NO_3 は陰性の一價原子、又は原子團(原子價(-1))と見られる。而して大體に於て H 及び金屬元素は陽性原子價を示し、酸素その他の非金属元素は陰性原子價を示す。然し同一の元素にても數種の原子價を示す場合には、或時は陽性、或時は陰性を示すことがある。

例、S の原子價 SH_2 に於ては (-2) SO_3 に於ては (+6)
 SO_2 に於ては (+4)

従て通常 H と化合する元素は (-) の原子價、O と化合する元素は (+) の原子價を示すと見てよい。故に此見方に従へば $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HNO}_3$ 等の例よりして SO_4 基は (-2), NO_3 基は (-1) なることが知られる。

尙原子團の價数は式の形よりも求められる。即ち S を (+6), O を (-2) と見れば SO_4 基は $(+6)+4\times(-2)=(-2)$ となる。同様に NO_3 基ならば N が (+5) なる故 $(+5)+3\times(-2)=(-1)$ となるのである。(然し特殊の構造を有する物質には適用されない。例へば亞鹽素酸 HClO_2 の ClO_2 基 (-1) の如きは夫れで斯るゝ場合には特に構造式に就き調べる必要がある)。

尙ほ記憶すべきは原子價の陰陽性は必ずしも絶對的のものでないことで、通常陽性と見らるゝものが時に陰性を示すこともある。例へば $\text{Cl}_2\text{O}, \text{ClI}$ に於ける Cl(+1) $\text{NBr}_3, \text{NI}_3$ に於ける N(+3) の如きはそれである。(又此他にイオンの場合にも原子價と同様のものが考へられ、之をイオン價と呼ぶが茲には説明を省略する)。

分子式

分子式とは単に物質を簡単に示す記號に止まらず、次の如き種々なる意味を表はすものである。今 H_2O を例にとれば此物質は (1) 水素二原子と酸素一原子との結合にて成り、(2) 従て水素、酸素の重量比は 2×1.008 と 16.00 との比に等しく、(3) その分子量は $2 \times 1.008 + 16.00 = 18.008$ となり (4) 且又之が氣狀をなす場合には其一分子(即ち分子量の數に瓦を附したる重量)の容積は 0.1 氣壓にて 22.4 立を占むること等を表はしてゐる。

分子式と名稱との關係 化學の方面では物質の名稱と分子式とは相關聯して記憶せねばならぬ。簡単な化合物に於ては説明する迄もないが、一般に水素、及び金屬類の如き陽性元素(又は原子團)は後につけて呼ばれる。

例 鹽化水素 酸化銅 硫化鉛 硫酸鐵 硝酸銀

その他特殊の場合の命名法を擧ぐれば

例 1. 同一元素の酸化物、鹽化物等が二種以上ある場合には、其組成を明示する爲に、O 又は Cl の原子數を最初に置き、相手の元素の原子數を次に附加して呼ぶ(但し後の數字は屢省略することがある)。即ち

N_2O_3	三(二) 酸化窒素	PbO	一(一) 酸化鉛
N_2O_4	四(二) 酸化窒素	PbO_2	二(一) 酸化鉛
N_2O_5	五(二) 酸化窒素	Pb_3O_4	四三 酸化鉛

但 () を附した數字は屢々省略するを示す。

例 2. 酸類にては次の如く或主要のものを基本とし、之より O が一個二個少くなるに従つて夫々「亞」「次亞」の文字を附し、又 O が多いものは「過」の字を附する。

$HClO_4$	過鹽素酸	HNO_3	硝酸	H_3PO_4	磷酸
$HClO_3$	鹽素酸	HNO_2	亞硝酸	H_3PO_3	亞磷酸
$HClO_2$	亞鹽素酸	HNO	次亞硝酸	H_3PO_2	次亞磷酸
$HClO$	次亞鹽素酸				

注意 勿論例外もある、例へば H_2SO_4 (硫酸) に對し H_2SO_5 は過硫酸と呼ぶ(通常過一硫酸といふ)、過硫酸は他の式 ($H_2S_2O_8$) をとる(詳しくは硫酸の項を参照せよ)

例 3. 一の元素(主に金屬元素)が二種の原子價を示す際には、低い價にて化合するものに「第一」、高い價の方に「第二」の文字を附す。

$HgCl$	鹽化第一水銀 (Hg 一價)	$FeSO_4$	硫酸第一鐵 (Fe 二價)
$HgCl_2$	鹽化第二水銀 (Hg 二價)	$Fe_2(SO_4)_3$	硫酸第二鐵 (Fe 三價)

例 4. 或種の非金屬酸化物が水と作用して酸を生ずる際には、作用する水の量如何により組成を異にし、従て名稱を異にする。

$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$	正磷酸	$SiO_2 + 2H_2O = H_4SiO_4$	正硅酸
" + $2H_2O = H_4P_2O_7$	焦性磷酸	" + $H_2O = H_2SiO_3$	異性硅酸
" + $H_2O = 2HFO_3$	異性磷酸		

問題

- 鹽素と沃素との異なる點を列挙せよ。
- シアン化合物がハロゲン化合物と類似する點を述べよ。
- $HClO$ が酸化作用を呈する理由を述べよ。
- HBr の製法を問ふ。
- $KClO_3$ と $HClO_3$ との製法を並記せよ。
- 次の種々なる場合に於ける Mn の原子價を問ふ。
 MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_2O_7 , $HMnO_4$, H_2MnO_4

第五章 酸素族

(Sauerstoff; *Oxygen*)

酸素 硫黄 セレン テルル

V	VI	VII	元素	原子量	形状	比重(水=1)	融 沸 點	原子量
N	O	F	酸素	16.00	無色氣體	1.135(液狀)	-227°, -183°	2,(4)
P	S	Cl	硫黄	32.06	黄色固體	1.92—2.06	114.5°, 450°	2,(4, 6)
As	Se	Br	セレン	79.2	赤色固體	4.26—4.8	217°, 680°	2,(4, 6)
Sb	Te	J	テルル	127.5	黑色固體	6.25	452°, 1390°	2,(4, 6)

週期表の第六族にてハロゲン族と窒素族との中間に位し、同族の各元素は互に類似するが、殊に S, Se, Te の各性質が接近してゐる。例へばOを除く外何れも常温にて固體をなし、又總て同素體を有し、その原子價はその-2, +4, 及び+6の三種を示し、只酸素のみは通常-2(稀に4)を示す。

(原子量と性質との關係) 各元素は何れも非金属の特性を示すが、原子量の増加に従て稍金屬に近き性質を伴ふ。例へば何れも XH_2 の形の水素化物となるが、Hとの化合力はOが最も強く、S, Se, Teの順序に弱くなる、又酸化物(XO_2, XO_3)は水に逢つて酸(H_2XO_3, H_2XO_4)を生ずるが、之もSより得たものは強き酸性を示すに反し、Teより得たものは極めて酸性が弱い。

(A) 酸素 O_2 (Sauerstoff; *Oxygen*)

所在 遊離状にて空氣中約21%(容積にて)を占めるが、化合物としても、水を始めとして種々の酸化物、炭酸鹽、硫酸鹽、磷酸鹽等となり 鑛界に廣く存

在する。加之有機化合物は殆ど總てOを含み、從て動植物界にも主要成分として存在し、地球上の各元素中最も多量にて、全物質の約 $\frac{1}{2}$ に達する。

製法 [遊離して空氣中多量に存する故、之より得るか、又は種々なる酸化物を適宜の方法にて分解して得べきである]

(I) 酸化物より得る法 (a) 熱分解によるもの 酸素を放ち易き化合物、

例へば鹽素酸加里

($KClO_3$) 硝酸加里

(KNO_3)等を熱すれば

高温にして分解

して酸素を發生す

る。殊に此際二酸

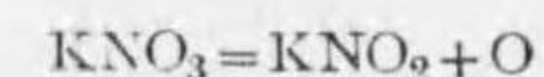
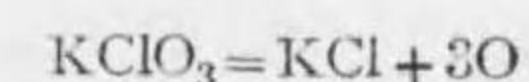
化マンガン MnO_2

の如きものを混す

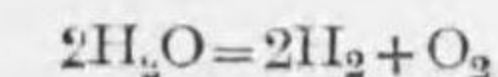
れば之が觸媒とし

て作用し比較的低

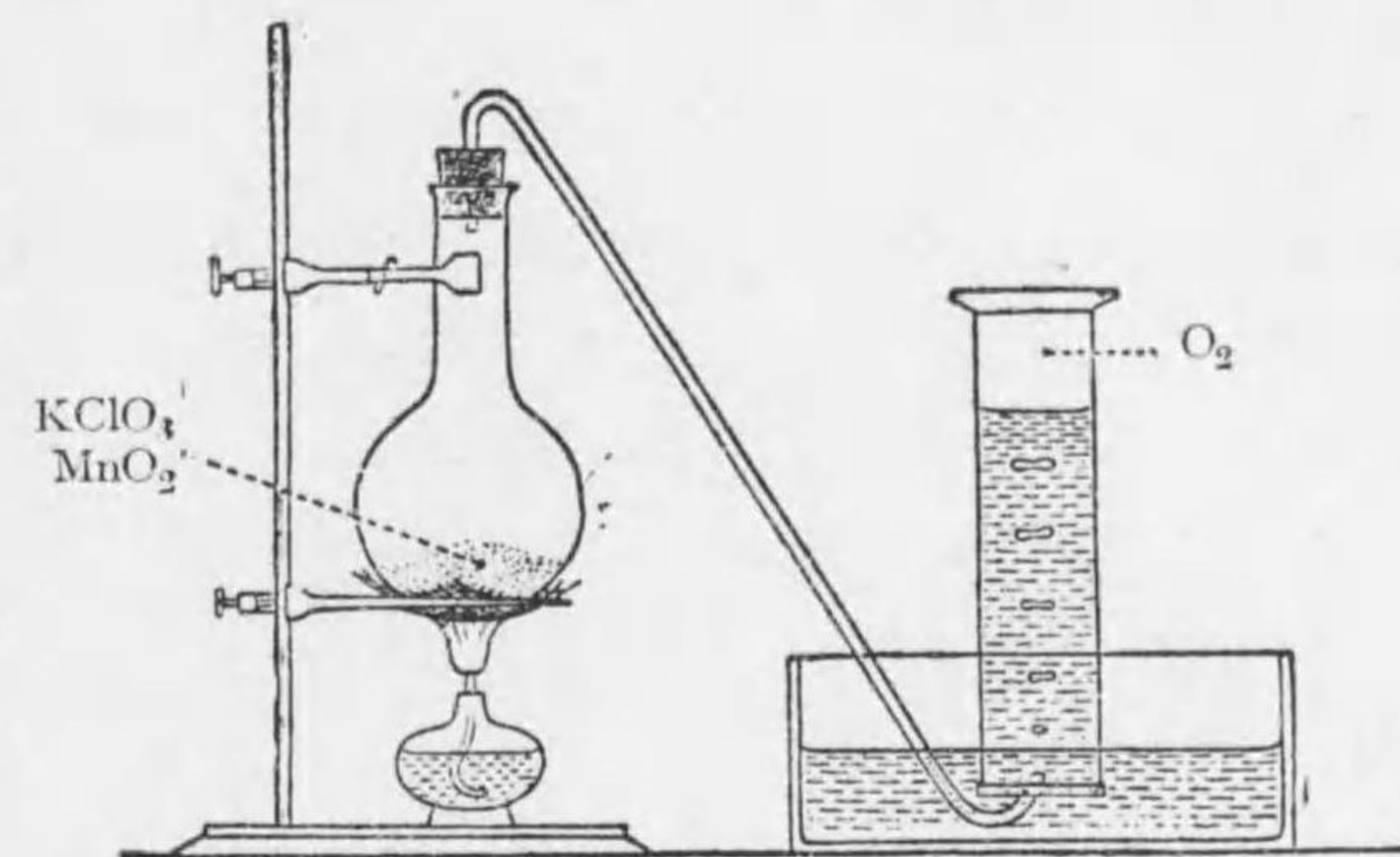
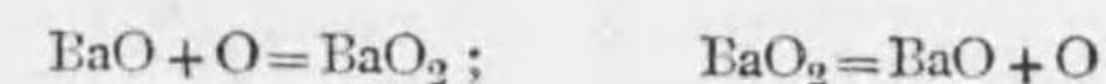
温にて分解が行はれる。(但し MnO_2 も高温にてはOを發生す)



(b) 水の電解 水に電流を通じ(通常予め少量の稀硫酸を加ふ)之を分解すれば、陰極にHを發生すると同時に陽極にはOを發生する。此方法は現時工業的に屢利用されてゐる。



(II) 空氣より分離する法 (a) 化學的 酸化バリウム(BaO)を高壓の下に熱すれば、空氣中のOと化合して過酸化バリウム(BaO_2)となる。次でその壓力を減ずれば、再びOを放ち BaO に復する。故に特殊の装置を用ひて此可逆的の兩反應を反覆すれば、空氣中よりOのみを分離することが出来る。



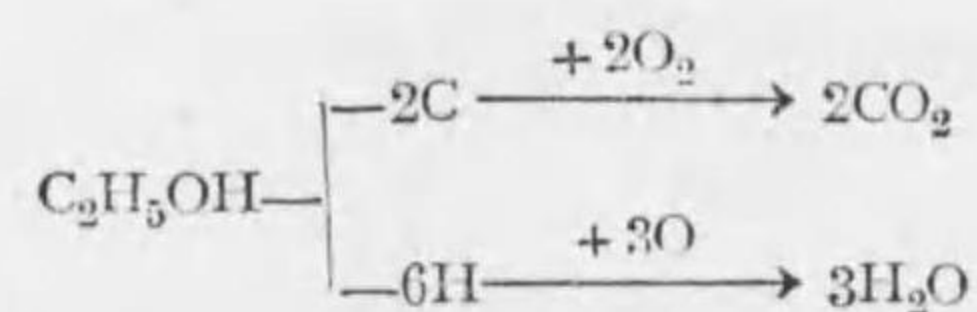
第四圖

(b) 物理的 高圧と寒冷によつて空気を液化すれば、その中には液状の窒素と酸素とを混するが、前者は沸點低き故、壓を減ずるか、溫度を上ぐるかすれば容易に氣化し、後に液状の酸素を多量に残す。依て此方法を利用して酸素の分離に供する。

性質 (形状、比重) 無色無味無臭の氣體にて、分子量 32 にて氣體水素(分子量約 2)の 16 倍の比重を有す (1 立 = 1.429 瓦)

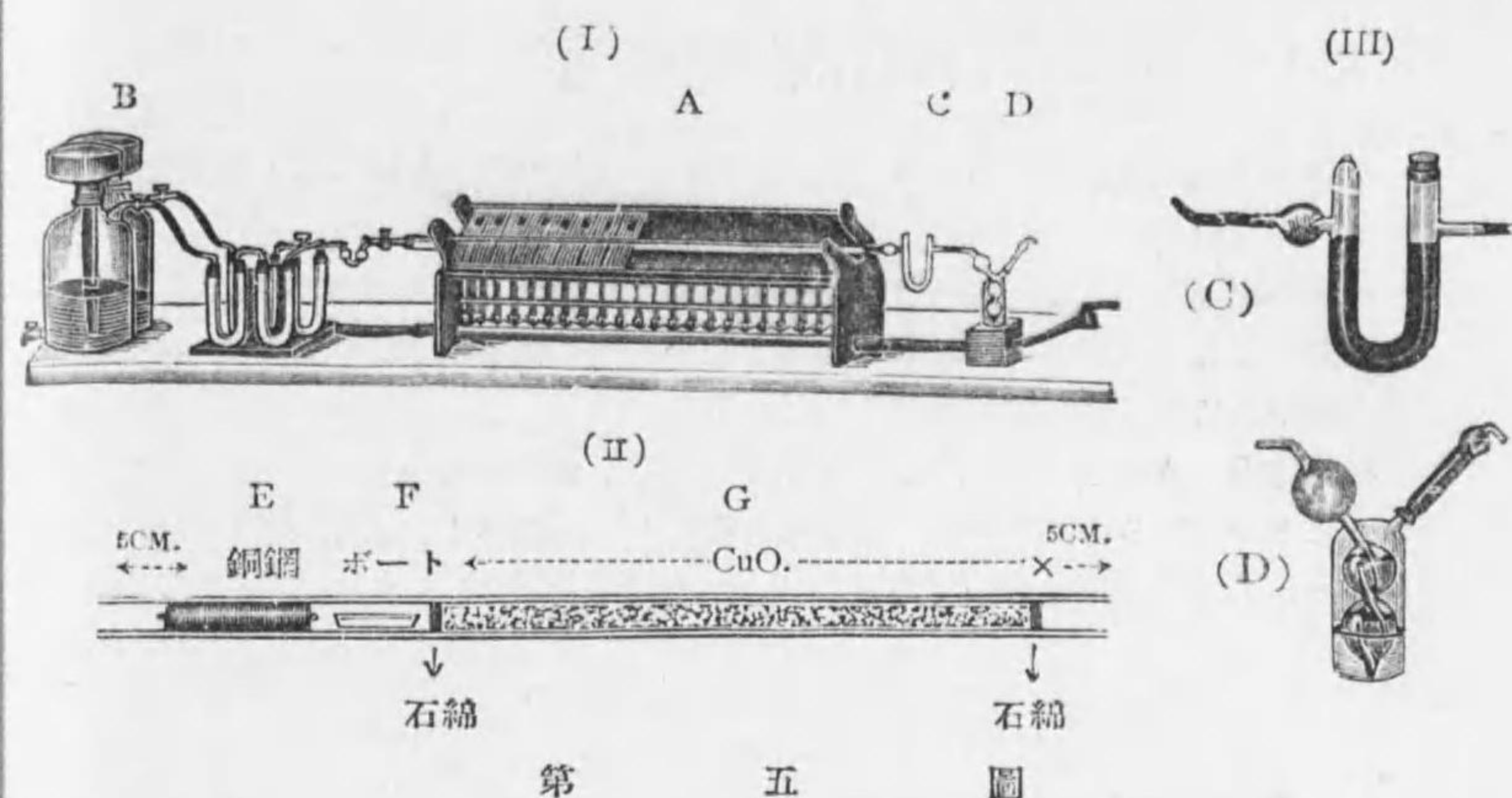
(液化固化) 氣體の通性として強壓 (50 氣壓)、及冷却 (-118°C) により淡青色の液體となり、更に冷せば固體となる。又氣體酸素は僅か水に溶解する。

(化合力) 常溫では著しくないが高温では化合力が強く、弗素を除く外殆ど總ての元素と化合して酸化物を作る(例、 H_2O , SO_2 , NO_2 等)。尙炭素、水素と化合して大多數の有機化合物(例、酒精 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) を生成するのみならず、之等が燃焼する時は分解した炭素、水素が空氣中の酸素と化合して炭酸ガス又は水を生ずる。



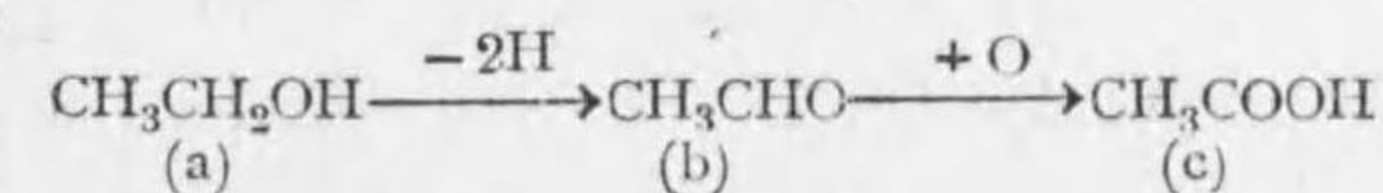
此反應は殊に酸化銅の如き觸媒物質の存在する時容易に行はれるから、有機化合物の元素分析に應用せらる。

元素分析 有機化合物の炭素及び水素を定量するには、次の (I) 圖の如き特殊の爐を用ふる。圖中(A)の部に横たはる硝子管は (II) 圖に示す通り網狀 (E) 及線狀 (G) の酸化銅 (CuO) を填めたもので、之に豫め磁製のボート (F) に入れて秤量した試料物質を挿入し、管の一端は酸素タンク (B) に連結して酸素氣流を通じながら、管を $300-500^{\circ}$ に熱しつゝ物質を燃焼すれば、試料中の水素は水となり、他端に附した鹽化カルシウム管 (C) に吸収せられ、又炭素は炭酸ガスとなつて、加里球 (D) 中の苛性加里液に吸収せられる。故に分析の前後に於て上記カルシウム管及び加里球を秤量すれば、その重量の増加によつて水及び炭酸ガスの生成量を知り、之より始めに存した炭素、及び水素の含量を計算することが出来る。尙 (III) 圖はカルシウム管 (C) 及び加里球 (D) を示したものである。



識別 [酸素と化合し易き特性を應用する] (1) マッチの余燼を此氣體中に入れば再び焔を揚げて燃える。(2) 焦性没食子酸(アルカリ溶液)の如きは此氣體中にて直ちに酸化されて褐黑色となる。

有機化學上の應用 酸素は種々なる酸化反應に利用されるが、その場合氣狀酸素を用ふる他に、酸素を發生すべき物質、即ち酸化劑を用ふることが多い。例へばエチルアルコール (a) を重クロム酸加里及び硫酸と加熱すれば、アセトアルデヒド (b) 或は醋酸 (c) を生ずるが如きはそれである。



此反應に於て (b) → (c) は O が結合する例であるが、(a) → (b) は H が除かるゝ例で、何れも酸化反應に屬する。故に一般に遊離酸素、又は酸化劑は有機化合物に O を附加し、又はその内の H を除く際に利用し得るものである。

酸素を含む有機化合物 其種類は極めて多いが、重なるものを擧ぐれば

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (エチルアルコール)	CH_3COOH (醋酸)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (フェノール)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (安息香酸)
CH_3CHO (アセトアルデヒド)	$\text{C}_2\text{H}_5>\text{O}$ (エチルエーテル)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (ベンツアルデヒド)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (葡萄糖等)
$\text{CH}_3>\text{CO}$ (アセトン)	$\text{C}_6\text{H}_6>\text{O}$ (フラン)

燃 燒、呼 吸 作 用

狭義の燃焼 或物質が空气中(又は酸素中)にて光と熱とを放ちつゝ酸素と化合する現象をいひ、此性質を有する物質を可燃體と呼ぶ。

廣義の燃焼 之は物質が一般に化學變化により光と熱とを發する現象を指し、必ずしも化合する相手は酸素たるを要しない。例へば水素、砒素、アンチモン等が酸素氣中にて發光するが如きはそれである。

呼吸作用 動植物が空气中より酸素を攝取し、体内の有機物を酸化して炭酸ガスと水とを生ずる作用で一種の緩漫なる燃焼とも云ふべく、此際發する熱のエネルギーを生物が利用するのである。

非金屬酸化物の一般性

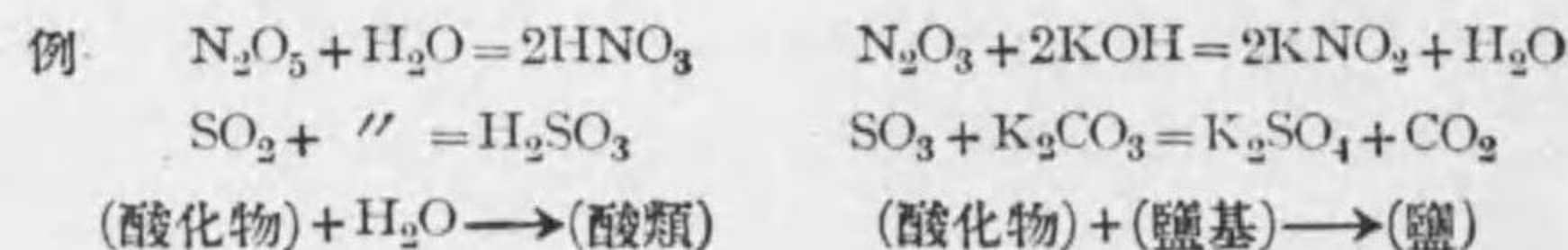
非金屬の酸化物にて主なものを次に掲ぐれば。

H ₂ O (水)	N ₂ O ₃ (三酸化窒素)	CO ₂ (二酸化炭素)
Cl ₂ O (酸化鹽素)	P ₂ O ₃ (" 燐)	SO ₂ (" 硫黄)
Br ₂ O (" 臭素)	As ₂ O ₃ (" 砒素)	SO ₃ (三酸化硫黄)
I ₂ O (" 沃素)	N ₂ O ₅ (五酸化窒素)	
	P ₂ O ₅ (" 燐)	

各元素と酸素との化合力 之等の化合物は何れも元素の直接化合にて製り得るが、各元素のOに対する化合力は自ら異り、その強弱の度は概して週期表の位置と關係を保つてゐる。即ち同族の元素を比較するに表に於てOに近く位する元素程化合力が弱く、之に遠ざかる程化合力が強い。

例へばハロゲン族に於てOに最も近い弗素は之と化合せず、鹽素は化合するが分解し易い。然し沃素となれば最も化合し易く、且つ生じた沃化物は餘程分解し難い。又窒素族にても大體に於てかゝる傾向を示す。

造酸性 之等の酸化物は何れも水と化合すれば酸性物質を生じ、又鹽基類に逢へば恰も酸の如く作用して鹽を作る。



IV	V	VI	VII
C	N	O	F
Si	P	S	Cl
Pb	As	Se	Br
Sn	Sb	Te	J

故に之等を酸性酸化物と稱へ非金屬の酸化物に特有の一般性である。從て逆にかゝる酸化物を作る元素を非金屬元素と定義することもある。

空 氣 (Luft; Air)

所在 地球上を包む空氣の量は殆ど無限といつてもよい。然し海面よりの高さによつてその密度を異にし、高處に於ては甚だ稀薄になる。

性質 [空氣は次の如く混合物なる爲、之に基き種々の性質が現はれる]、(成分) 主として窒素と酸素とより成り、外に微量のアルゴン族氣體及び炭酸ガス、水蒸氣を含む、今その割合を示せば

	重量比 (%)	容量比 (%)
窒 素	75.514	78.03
酸 素	23.147	20.99
アルゴン族元素	1.292	0.94
炭 酸 ガ ス	0.046	0.03

(重量、溶解性) 炭酸ガス、水蒸氣等を含めぬ空氣1立の重量は約 1.293gにて水の $\frac{1}{773}$ に相當し、水には僅かに溶解する(水1立に對し 2.11cc (N. T. P. に於て))

(生理作用) Oを含む爲め呼吸作用に必要なは誰しも知る處である。

(酸化作用) 之も亦Oの存在に基き、ナトリウム、燐等の金屬をはじめとし、その他空氣中にて酸化を蒙る物質は極めて多い。

(液化及び固化) 氣體の通性として強壓と寒冷によつて液體又は固體となすことが出来る。今一般に氣體を液化せしむる一例として次にその製法を述べれば

液體空氣の製法 最初空氣を壓縮した後、急に外壓を減すれば氣體の膨張と共に甚しき寒冷を生ずる。依てこの寒冷を利用して他の壓縮空氣を冷却し、再び外壓を急減すれば更に著しき寒冷を生ずる。此操作を機械的の装置にて繰返せば非常に低溫度となり遂に液化するに至る。又此液體のものを採り再び壓力を減じ

て急にその一部を氣化せしむれば、他の部分は更に冷却されて固化する。

(液體空氣の性質) 之は液體酸素及び液體窒素の混合液で、その割合は一定せず、殆ど無色の液體であるが層をなせば淡青色を呈する。

之が生成される場合に、OはNに比し液化溫度(沸點)が高い故に液化し易く、從て氣體空氣の場合よりも比較的少量にOが含まれる。又此液體を放置すれば同じ理由に基きNは低溫にて既に氣化し易い。從て製造後時を経るに從てNの含量は益減少し遂には殆ど液體酸素のみを含むに至る。

その沸點は組成により一定しないが大體 -190° 前後で、之によつて種々の氣體、液體を固化し得る故、寒劑として冷却用に供せられる。

液體空氣を用ひて種々の物質を冷却すれば面白い現象が見られる。例へばエーテル、アルコールの如き固化し難い液體も、液體空氣にて冷せば忽ち固體となり氷の如き外觀を呈し、又水銀は銀塊の如く固まる。更にゴム球、草花の如き有機質のものに此液體を注げば硬く且つ脆くなる爲に、之を打てば忽ち粉碎される。

〔水素化物〕

酸素の水素化物には、水 (H_2O) 及び過酸化水素 (H_2O_2) の二種がある。

水 H_2O (Wasser; Water)

所在 地球上の至る所に存在し、海水としては地球表面積の $\frac{3}{4}$ を覆ひ、天然水としては雨水、泉水、河水、海水、鑛泉等となり、或は雲霧として大氣中に浮び、結晶水として多くの鑛石中に存し、動植物の體內にも重要な成分として含まれてゐる。例へば人體重の約70%を占め、殊にクラゲ類の如きは殆んど99%以上を占む。

生成 水素と酸素との混合氣體に點火するか、或は水素を含む物質(例へば有機化合物)を酸素氣中にて燃焼する場合等に生成する。

性質 (溶解性) 最も重要な性質は他の物質を溶解し易い點で、代表的の溶媒として廣く利用されてゐる。從つて天然水は概ね多少の物質を溶解し、海水鑛泉等はその著しい例で、純粹なる水を之より得る爲には特に蒸溜を行つて精製する必要がある。

(形状、融沸點) 常溫にて液體であるが、 100° に熱すれば常壓にて氣化して水蒸氣となり、 0° に冷せば固化して氷となる。然し之等の溫度、殊に沸點は外壓の變化にて影響を蒙り、外壓が増せば上昇して 100° 以上となり、外壓が減すれば降下して 100° 以下となる。又他の物質を溶かした場合にも溫度の變化を示し、沸點は上昇し結氷點は降下する。而して之等の溫度の變化は溶解量に比例する。

沸點と氣壓との關係

(氣壓)	(沸點)	(氣壓)	(沸點)
$\frac{1}{3}$	40°	2	ca 110°
$\frac{1}{4}$	ca 68°	4	130°
$\frac{1}{2}$	ca 80°	8	150°
1	100°		

沸點、結氷點と溶液濃度との關係

(食鹽濃度)	(沸點)	(結氷點)
1.48	100.24	-0.862
3.1	100.5	-1.76
5.8	100.9	-3.3
19.4	103.5	—
39.5	108.5	—

但し濃度は 100 瓦の水中に溶けた食鹽の瓦數にて示す

(硬水と軟水) 天然水は種々の鹽類を溶存するが、その内カルシウム、マグネシウム等の炭酸鹽、又は硫酸鹽を多量に含むものを硬水 (Hartes Wasser; Hard Water)、含まざるものを軟水 (Weiches Wasser; Soft Water) と呼ぶ。硬水は石鹼を使用しても泡立たず、洗濯用として不利なるのみならず、蒸氣機關に用ふれば其内面に所謂鑛石を生じ、機關破裂の原因をなすことがある(尙炭酸カルシウムの項参照)。

(諸單位の標準) 尙水は最も手近に得られ、且つ純粹に得易き物質なる爲、理化學上の種々なる單位に標準として用ひられ、この意味に於て重要なものである。

水を直接の標準とする種々の理化學的單位を列挙す(但し何れも C. G. S. 單位)

にて)

1. 温度 常圧にて水が沸騰する温度を 100° とし、氷となる温度を 0° とし、その間を 100 等分したものが攝氏の 1 度である。又絶対温度とは此割合にて 0° 以下 273 度の點を 0° と定めた温度で、之も亦水が標準物質をなしてゐる。
2. 質量 攝氏 4° の水 1cc. が呈する質量を 1 瓦となす。
3. 密度 物質 1cc. の質量を瓦の数にて示したものであるが、上記の如く攝氏 4° の水 1cc. は 1 瓦なる故、此時の水の密度は 1 となり之亦標準單位をなす。
4. 比重 液體物質の比重は、同容積の水に對する重量比にて示す。
5. 熱量 水 1 瓦を熱して攝氏 15° より 16° とすに必要なる熱量を 1 カロリー (calorie) といふ。

(水の分解) 水蒸氣に高温度 (1200° 以上) を加へるか、或は電流を通ずる時は、分解してその成分たる水素及酸素を生ずる。従てこれは工業的に酸素、或は水素の製法として用ひられる。又或種の金屬を作用せしむれば、水素を發生して分解が起る。例へば水素の項にて述べた通り、ナトリウムは冷水を、マグネシウム、アルミニウム等は熱湯を、亞鉛、鐵等は水蒸氣を夫々分解する。

(結晶水、水化物) 又結晶水を含む物質を熱すれば水を失ひ無水物となるが、之は再び水と結合して元の形に戻る傾向を示す。例へば無水硫酸銅 (CuSO₄) は水を吸収して CuSO₄·5H₂O の形となる。故に此性質は屢、他物質を乾燥する目的に供せられる。尙物質が水に溶解する場合には、溶液中にて屢、水と化合して所謂水化物 (Hydrate) となつて存在する。

(水の電離) 水は普通に非電解質として取扱はれるが、嚴格に云へば多少は電離して H⁺ 及 OH⁻ の兩イオンに分れる。又逆に一般の酸と鹽基との中和反應は、酸より生ずる H⁺ と、鹽基より生ずる OH⁻ の兩イオンが結合して水 (H₂O) を生ずる反應に歸着する。(*)

(生理的作用) 水は動植物の成分として主要なもので、人體の如きも體重の 70% を占むることは既に述べたが、之が如何なる状態で存在するかといふに、先づ生物體を構成する細胞、組織等は所謂膠質狀をなすものであるが、之等は何れも所謂ヒドロゾル、又はヒドロゲルの形として多量の水を含む(膠

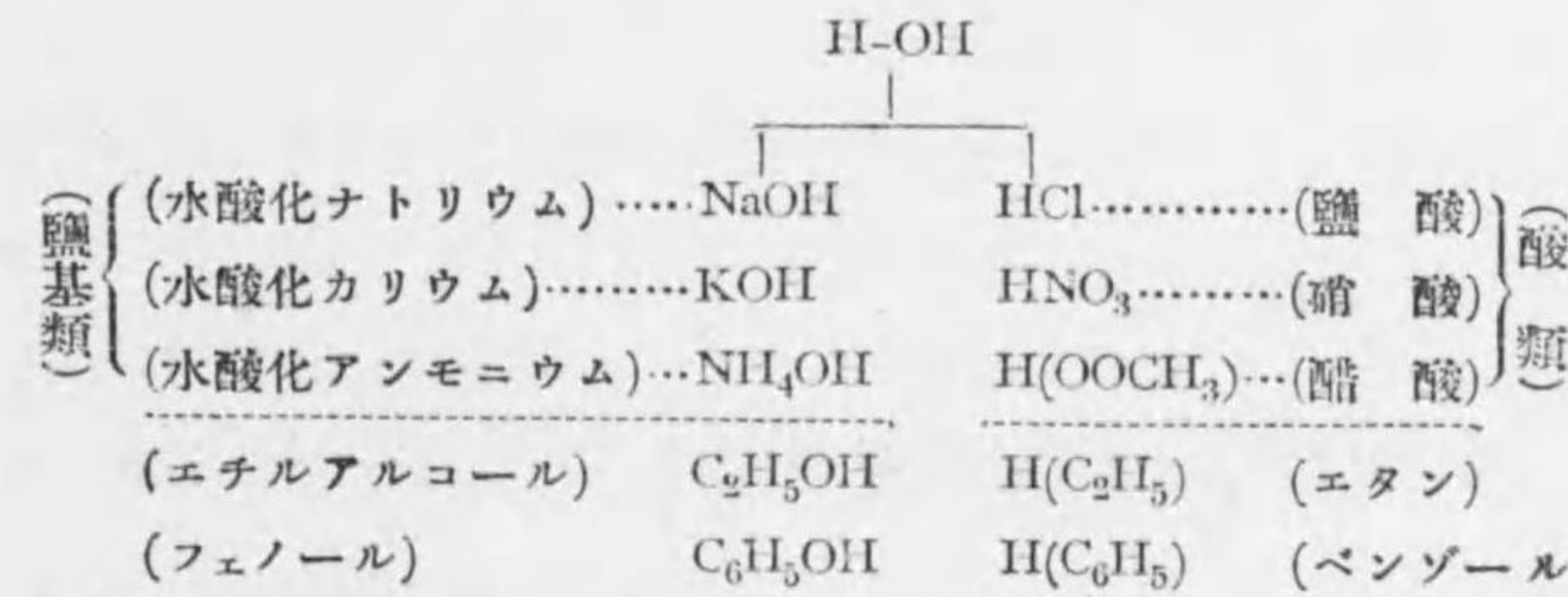
(*) p. 54

質溶液の項参照。*) また植物の汁液、動物の血液、消化液其他種々の體液等は、主に水溶液の形にて體内を循環する故、生活の諸現象は總て直接關接に水の助けをかりて行はれてゐる。尙水の比熱、融解熱、蒸發熱等が他の物質に比して大なる爲、外界の温度に激變があつても體内にては著しい影響を及ぼさず、よく寒暑に耐え得るものである。従つて生物は水の存在なくして生存するを得ず、我々の生活に最も缺くべからざる物質である。

識別 高温度、電氣の火花、又は金屬ナトリウム等の作用にて分解し、水素を發生せしむるも一の方法であるが、少量の場合に簡単に識別するには、無水硫酸銅 (白色) を加へ青色の (CuSO₄·5H₂O) を生成するか否かを見る。

類 型 式

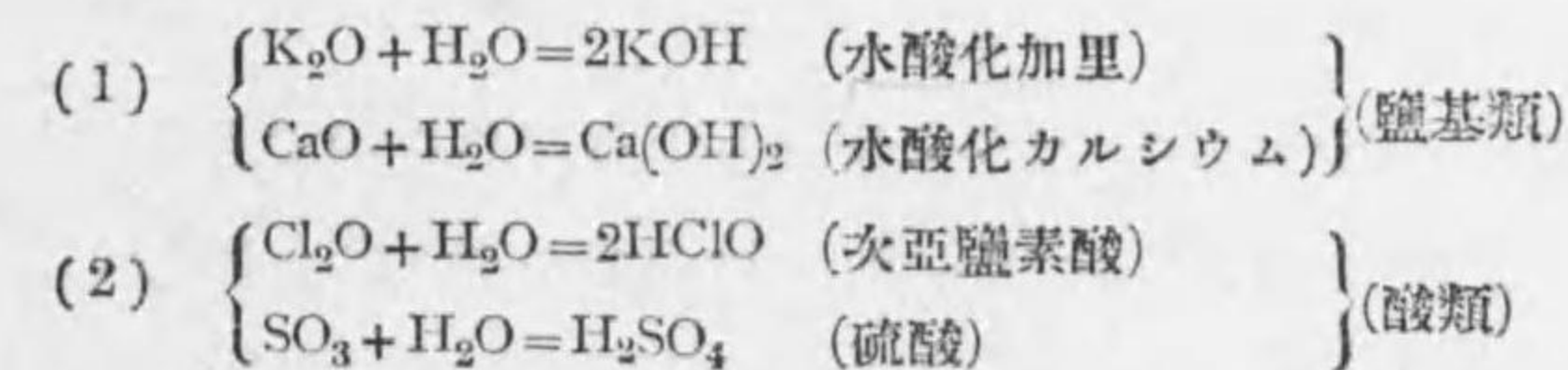
水 (H.OH) の H. 又は OH 基を他の元素、又は原子團にて置換した形の物質は種々あるが、其内無機化合物に屬するものは總て鹽基又は酸類なることに注意せよ。



即ち之により鹽基類は總て OH 基を有し、酸類は總て H を有することが示されてゐる。

H₂O と關聯する化學變化

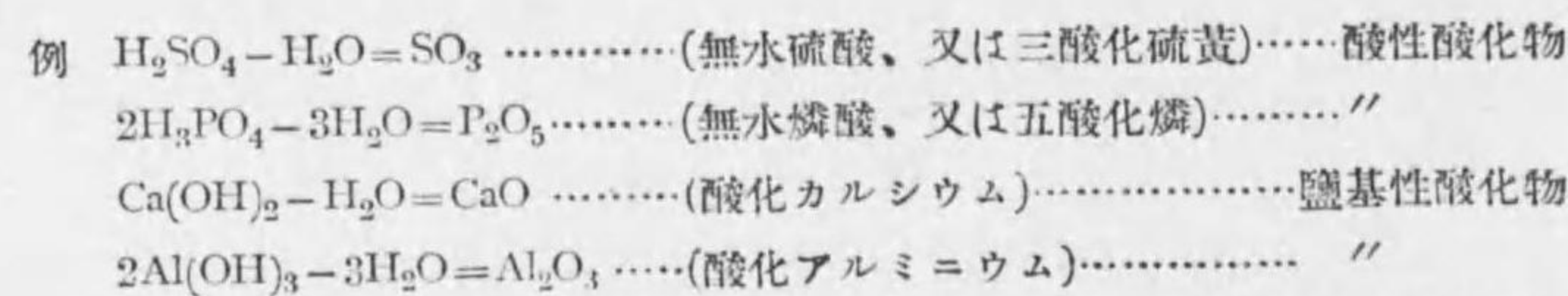
(H₂O と酸化物との關係) 今種々なる酸化物を探り、之に H₂O を作用すれば次の如く反應する。



(*) p. 143

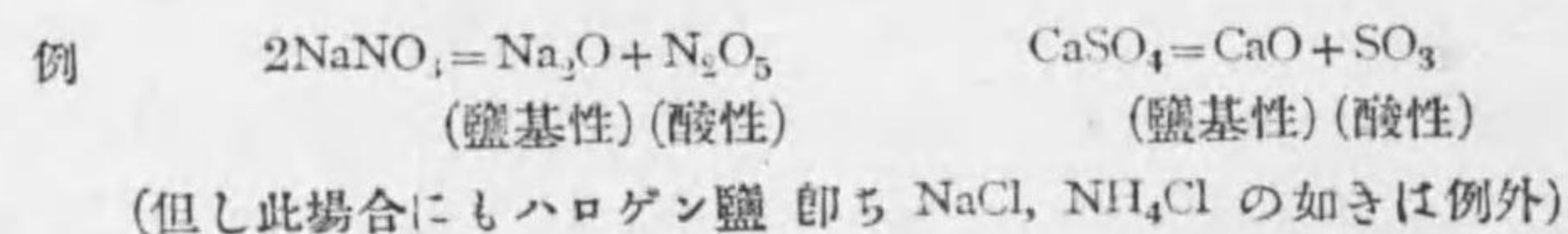
即ち或種のものよりは鹽基を生じ、或種のものよりは酸が生成する。而して前者は總て金屬の酸化物にて之を鹽基性酸化物(Basisches Oxyd; *Basic oxide*)と名づけ、又後者は總て非金屬の酸化物にて之を酸性酸化物 (Säureoxyd; *Acidic oxide*) と名づけてゐる。

又一般に酸類を適當の方法にて脱水すれば所謂無水酸 (Säureanhydrid; *Acid anhydride*) となるが、之はその形より知らるゝ如く酸性酸化物にて、同様にして鹽基を脱水して得るものは鹽基性酸化物に外ならない。



但し $NH_4OH - H_2O = NH_3$ に於て NH_3 は酸素を含まず。又 HCl の如きは之より脱水するを得ず、何れも例外とす。

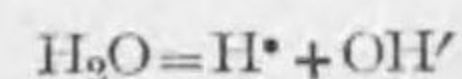
又之に對し鹽類は一般に酸性、及び鹽基性の兩酸化物が結合した形を示す。



(H_2O と H^+ OH' 兩イオンとの關係) 既に述べた通り水溶液に於て、總ての鹽基類は水酸イオン (OH') を、總ての酸類は水素イオン (H^+) を生じ、此兩者が中和する際の反應は、結局之等兩イオンより水を生ずる反應に歸着する。

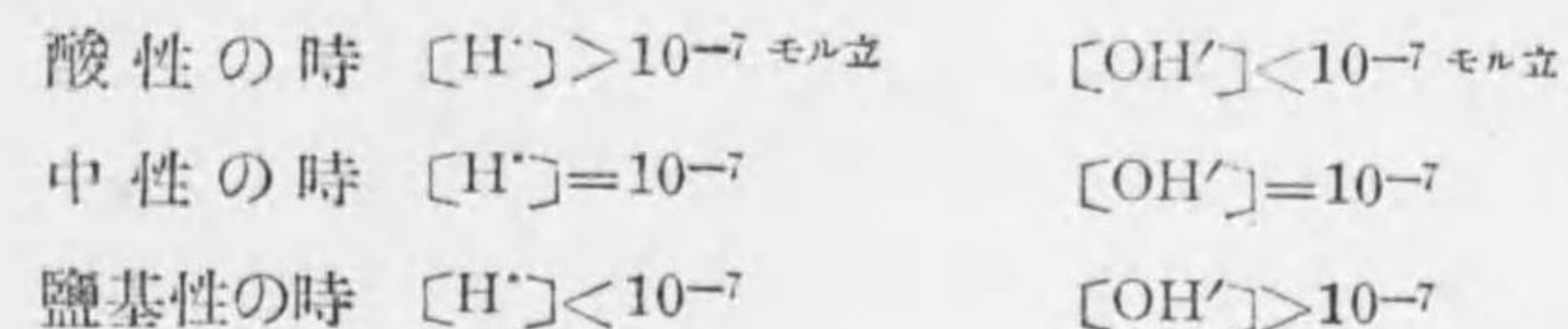


かく H^+ , OH' 兩イオンより H_2O を生成するが、之は可逆的の反應で H_2O は又兩イオンに分れる傾向を示す。即ち



從て通常の水も極めて僅かながら斯かる電離現象を示すものである。而して極純粹な水に於て電離した兩イオンの濃度を測るに、等しく $\frac{1}{10^7}$ モル立 (但し溫度 22°) を示してゐる。然るに今之に酸類を加へて液を酸性とすれば、

H^+ イオンの濃度は増すと同時に OH' イオン濃度は減じ、又鹽基類を加へて液を鹽基性とすれば、之と逆に OH' イオンの方が増して H^+ イオンは減少する。即ち之等の場合に於ける兩イオンの濃度を夫々 $[H^+]$ 及び $[OH']$ にて示して列記すれば



從て H^+ 、又は OH' のイオン濃度を示すことにより、液の酸性度、又は鹽基性度を表はし得るものである。

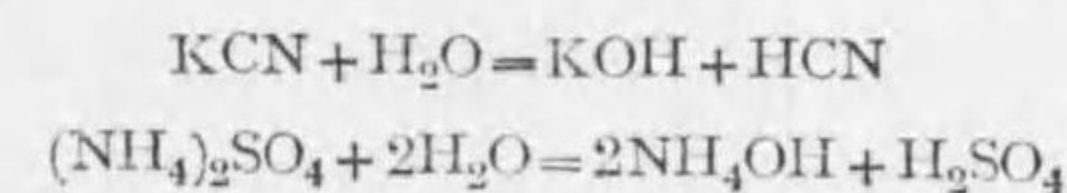
斯く液の種類により兩イオンの濃度に差異を呈するが、兩イオンの濃度の積は常に一定の値を示し、次の關係を保つてゐる。



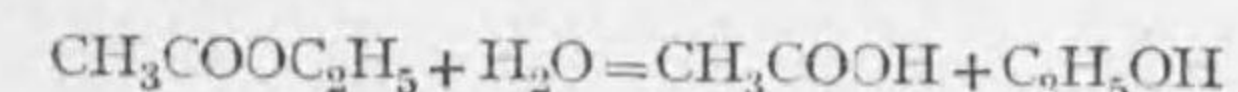
此値を水の電離恒數、又は水のイオン積と名づけ、理論化學、生物化學等に應用の廣い重要な恒數である。

尙之等に關する詳細なる記述は理論化學の域に屬する故茲には省略する。(*)

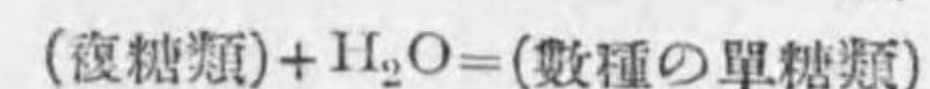
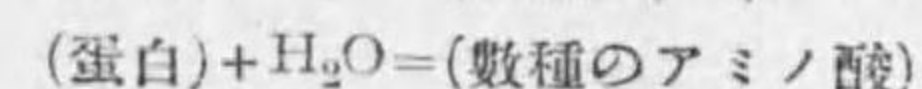
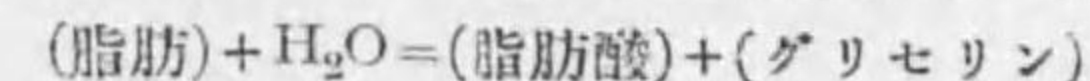
(加水分解) 或種の物質を水に投ずる時は、之に水が附加すると同時に分解を伴ふ反應、即ち加水分解 (Hydrolyse; *Hydrolysis*) が行はれる。例へばシヤン加里 (KCN)、硫酸アンモニウム ($(NH_4)_2SO_4$) の如き鹽類を水に溶かす時は



なる變化を示す。又有機化學にても之に相當する反應は屢々行はれ、エステル類の如きは分解して酸とアルコールとなる。

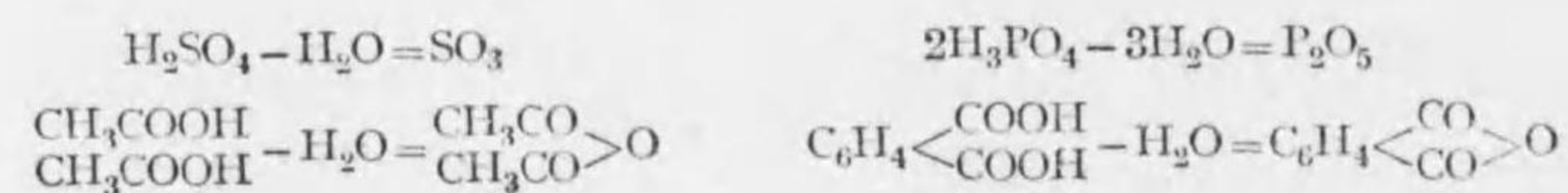


尙脂肪、蛋白、糖類等が分解するのは大部分此種の反應にて、酸、アルカリ、或は種々の酵素の作用によつて行はれ生物化學的に重要なものである。



(*) 理、化、P. 70

(脱水反應) 斯く或化合物に對し水の附加する反應と反對に、脱水の反應(Dehydration)も亦履行はれる。例へば硫酸(H_2SO_4)、磷酸(H_3PO_4)等を適當の方法にて脱水すれば、夫々無水硫酸(SO_3)、無水磷酸(P_2O_5)等の酸化物となるは勿論、有機酸に於ても醋酸(CH_3COOH)は無水醋酸($\begin{matrix} CH_3CO \\ \text{---} \\ CH_3CO \end{matrix} O$)となり、フタル酸($C_6H_4 \begin{matrix} \text{---} \\ \text{COOH} \\ \text{---} \\ \text{COOH} \end{matrix}$)は無水フタル酸($C_6H_4 \begin{matrix} \text{---} \\ CO \\ \text{---} \\ CO \end{matrix} O$)を生ずる。



尙有機物中には分子内より脱水する反應が屢見られ、エチルアルコールを濃硫酸と共に熱する時は水が除かる、結果エチレン又はエチルエーテルを生ずる。



溶液の一般性

溶解度(*) 既に述べた通り液體は他の物質を多少なり溶解して溶液(Lösung; Solution)を生ずるが、此際溶かす方の液體を溶媒(Lösungsmittel; Solvent)と呼び、溶かされる物質を溶質(Gelüster; Solute)と呼ぶ。而して溶媒100瓦中に溶解し得る溶質の極量を瓦で表はした數を、其物質の溶解度(Löslichkeit; Solubility)と名づける。例へば或溫度にて水100瓦中に食鹽が36瓦迄は溶解するとすれば、此時食鹽の水に對する溶解度は36と呼ぶ。(但し本書各論中の溶解度なる語は、かゝる嚴密の意味でなく、便宜上其物質の溶解量の大小、有無等を示した場合が多い)

沸點、結氷點 一般に純液體の沸點と、之に他の物質を溶かして溶液とした時の沸點とを比較するに、同壓の下ならば後の方が必ず前者よりも高い溫度を示す。即ち溶液に於ては純溶媒に比し沸點の上昇を示すものである。

次で此兩液の結氷點を比較するに、之は逆に溶液の方が必ず低き溫度を示し、溶液の結氷點は純溶媒に比し降下することが知られる。而して之等の上昇又は降下の程度は、溶質の量に正比例して増減するものである。(**)

液體の一般性

沸點と結氷點 液體物質の沸點(Siedepunkt; Boiling point)は外壓の如何によつて變化する。元來沸點は通常外壓一氣壓(常壓)の時の沸騰溫度にて表はすが、低壓の時には之よりも低く、高壓の時には之よりも高き溫度を示す(水の沸點の

(*) 理、化、p. 2

(**) p. 51 理、化 p. 28

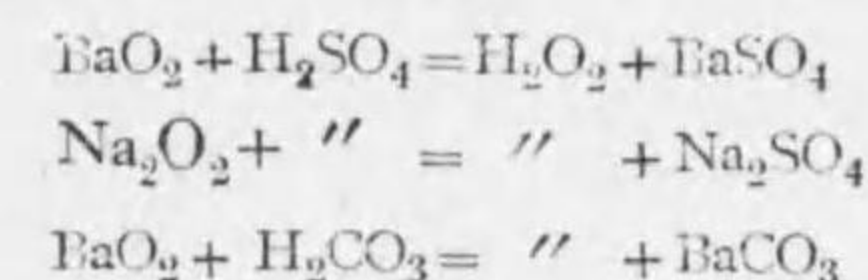
項参照)。從て常壓以外の場合には、必ず同時にその外壓を示す必要がある。之に反して液體の結氷點(Gefrierungspunkt; Freezing point)は外壓の影響を殆ど蒙らない。尙ほ此溫度は液體が固化する點であるが、茲に生じた固體が加熱されて再び液化する溫度を融解點(又は融點)(Schmelzpunkt; Melting point)といふ。而して物質が純淨なる場合には通常此二つの溫度は一致するが、混合物の場合には必しも一致しない。

溶解度 一つの液體が他の液體に溶け得る最大量、即ち飽和量は、固體の場合と同じく溫度の上昇と共に増加する。然し或る溫度にて此液體が飽和量以上に存在する場合には、其過量の分が溶けずして残り、その結果兩液は二層に分離する。例へば常溫にて水とエーテル、水とベンゾール等は屢此現象を呈する。

分配律 斯く二層に分れた甲乙兩液中に更に他の物質(固體又は液體)を加ふる場合には、此物質は兩液中に夫々溶解する。元より此際甲液中に溶ける量と、乙液中に溶ける量とは同一でないが、「その溶解量の比は常に一定の値を示す」。之を分配の定律、又は分配律(Verteilungsgesetz; Partition law)と名づける。

過酸化水素 H_2O_2 (Wasserstoffsperoxyd; Hydrogen peroxide)

製法 金屬過酸化物の分解 例へば過酸化バリウム、過酸化ナトリウム等に、稀硫酸、又は炭酸ガスを含む水(H_2CO_3 と見做し得)を作用すれば



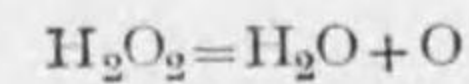
依て茲に生じた硫酸バリウム、又は硫酸曹達を分ち、殘液を低壓の下にて蒸溜すれば濃厚な水溶液として得られる。

性質 (形狀其他) 水(H_2O)に對して酸素一原子多く(H_2O_2)、外觀は水に類似するが粘潤性に富む液體で、多少苦味を呈し、また常壓にて熱すれば分解するが、低壓ならば分解せずして蒸溜される(沸點は 26mm の壓にて 68°)

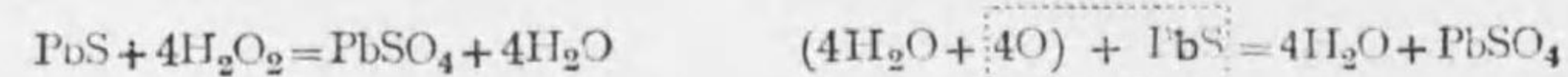
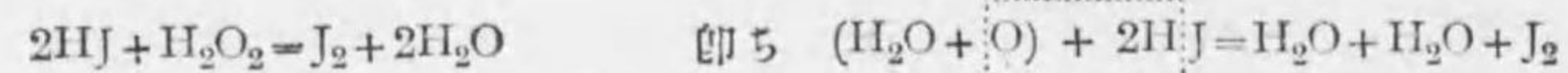
(溶解度) 水とは任意の割合で混和するが、エーテルには更に溶け易き故、水溶液よりエーテルにて浸出することが出来る。

(安定度) 過酸化物の通性として分解して酸素を放ち易く、普通に水溶液

として用ひられるが、その濃厚液を熱すればく烈しく分解し、又往々自然的に爆発を來す虞がある。尙稀薄溶液にても、粉狀の金、銀、白金等、或はパーオキシターゼ(Peroxydase)の如き酵素を加ふれば、之等が觸媒的に作用する爲盛に泡(即ち酸素)を放つて分解する。之等は何れも次の反應による。

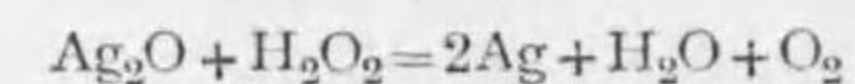
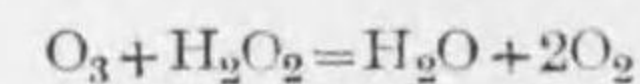


(酸化作用) 斯く分解の際に生ずる發生機の酸素は、強き酸化作用を呈する故、沃化水素酸、硫化水素等より沃素又は硫黄を遊離し、硫化鉛を變じて硫酸鉛となす。



従て種々の酸化劑として用ひ、殊に過マンガン酸加里の如き他の酸化劑と共に用ふれば作用が著しく、有機性色素を脱色し、漂白作用を呈する。而して此際漂白さるゝ物質の地質を害ふ虞がないから、羽毛、象牙等の漂白に用ひられる。又殺菌、消毒等の作用も示す故、醫療上にも廣く利用される(此目的には3%の溶液が通常用ひられる)。

(還元作用) 以上の如く酸化力は著しいが、同時に他の酸素を放ち易き物質に對しては却て還元作用を呈する、例へばオゾン還元して酸素に變じ、酸化銀(Ag_2O)を還元して銀(Ag)を遊離せしむる如きはそれである。

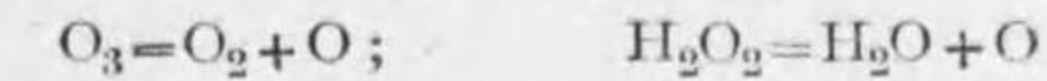


而して此際注意すべきは、反應の結果過酸化自身も、亦此上式にて見る通り還元されて水となることである。

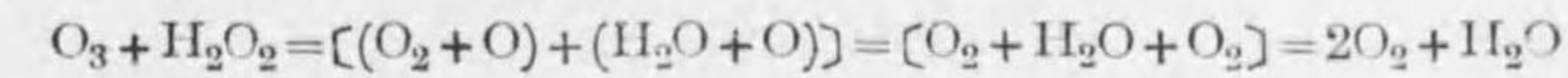
一般に或る反應に於て、甲物質が乙物質にて還元さるゝ際には、逆に乙物質は甲物質により酸化されるのが常である(後述酸化還元の項を参照)(*)。然るに上の事實は之に反し、甲乙兩物質共に還元されてゐるから、一見之等の場合と矛盾する様に思はれる。

(*) p. 86

然し實は此場合にも酸化還元は同時に行はれてゐるので、 H_2O_2 が極めてOを放ち易き爲に特殊の現象を示すのである。今オゾンと過酸化水素とに就て考ふるに、此兩者は何れも次の如き分解をなし易い。



従て此兩者を混する時は、 H_2O_2 より生ずる酸素原子が、 O_3 より生ずる酸素原子と結合し、安定な分子狀酸素(O_2)に變化する。即ち



故に此變化を $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2$ と見てこそ還元反應となるが、 $\text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$ と見れば猶ほ一種の酸化反應と數へ得るであらう。

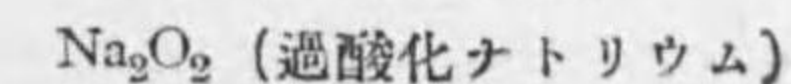
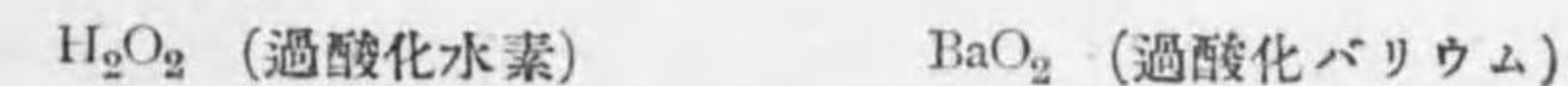
(H_2O_2 の安定劑) 以上の如く H_2O_2 は種々の觸媒によつて分解を促がされるが、又或種の物質は之を妨ぐる作用を示す。例へば磷酸、硫酸、タンニン酸、グリセリンの如きは夫れで、之等は H_2O_2 の分解を防ぐ目的にて屢、保存の際に少量混和される。尙一般にアルカリ性では分解し易く、酸性では比較的安定である。

斯く觸媒に二種あつて、或る反應を促進するものを正の觸媒(positive Katalysator)と稱し、之と逆に反應を妨害するものを負の觸媒(Negative Katalysator)と稱へる。

識別 [總て此物質の酸化性を利用したものである] (1) 水溶液に少量の沃化加里液、及び澱粉液を加ふれば、先づ前者を分解して生ずる沃度が、直ちに澱粉と作用して藍青色を呈する。(2) 水溶液に重クロム酸加里液、及び稀硫酸を少量宛加ふれば青色の過クロム酸(HCrO_5)を生ずるが、尙此呈色を明かに見る爲、之にエーテルを加へて振盪すればエーテル層に美しき藍色を呈する。(3) 又チタン酸を稀硫酸に溶かした無色液に、過酸化水素液を加ふれば、橙黄色乃至黄色を呈し、0.00001%の微量にても検出し得る。

類型式

過酸化水素(H_2O_2)の H_2 を他の金屬と置換したものは、總て過酸化物で互に類似の反應を呈する。



尙過酸化物としては、此他に過酸化窒素(NO_2)、過酸化銀(AgO)の如き形もあるが、之等は普通の酸化物(NO 或は Ag_2O)に酸素が更に結合したものである。

化学方程式 (その一)

化学方程式 (Chemische Gleichung; *Chemical equation*) が、或る反応による物質の化学的變化を簡単に表はすことは言ふ迄もないが、その他にも次の如き種々の意味を示すことを理解せねばならぬ。

化学方程式の意味 化学方程式は次の如き化学上の重要な定律に基いて成るものである。

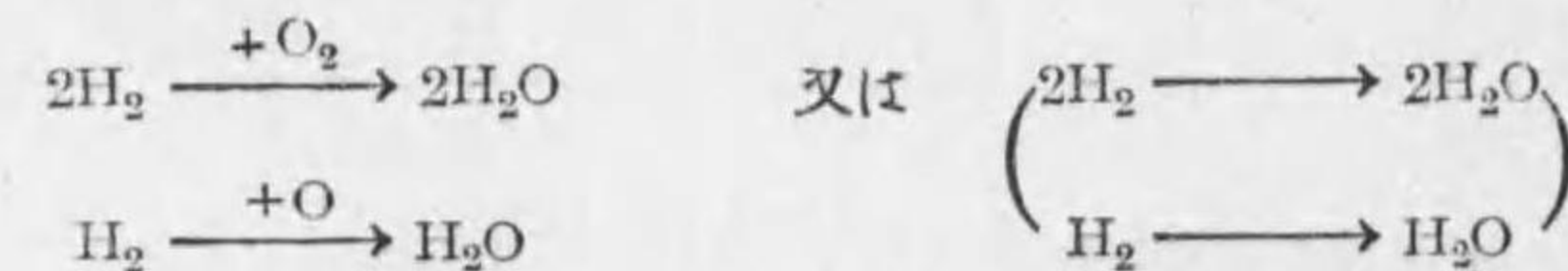
(1) 「反応の前後に於ける物質、及びその質量が不變なること (即ち物質及び質量不變の定律)」。例へば $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ に於て左邊に示す元素、並びにその原子数は、右邊のそれと等しくなければならぬ。若し差異があるとすれば此式には缺點があると認めてよい。

(2) 及び (3) 「反應物質 (及び生成物) 間には一定の重量比 (氣體ならば同時に容積比) を保つこと (即ち定比例の定律が氣體反應の定律)」。例へば上式に於て、水素と酸素とは $2 \times (2.016) : 2 \times (16.00)$ の重量比 (又は 2:1 の容積比) にて作用し、又酸素と生成物たる水蒸氣とは $(2 \times 16.00) : 2 \times (2.016 + 16.00)$ の重量比 (又は 1:2 の容積比) をなすことを示す。即ち方程式は反應物質相互間の數量的關係を表はすものである。

次で方程式に就て云ふべきことは、此式のみでは化学變化が加熱によつて生ずるか、冷却によつて生ずるか等に就ては示してゐない。又反應する物質が、氣體なるか、液體なるか等も通常は示してゐない。

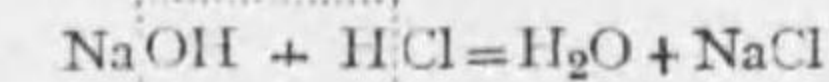
又此式は總て實驗の結果に基いて定められるもので、事實を知らぬ限り、數學的計算と同様の方法で、左邊の諸項より右邊を求めることは出来ない (但種々の經驗により推定することは出来るが、此際は必ず事實と一致するか否かを確める必要がある)

反應式の示し方 通常の化学方程式は上式の如き形であるが、反應の状態を明かにする爲に、他にも種々の記述法がある。今 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ なる式に於て、一方の物質 (例へば水素) のみの變化を表はす場合には、簡単に次の如く示すことが多い。

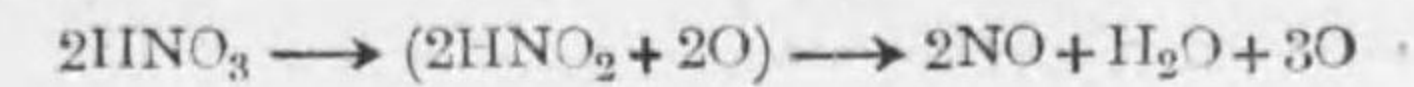


又反應の状態を明かにするために、括弧その他種々の記號を用ふることもある。例へば NaOH と HCl とが作用する際には、前者の OH と後者の H とが結合して H_2O 生ずると共に、残りの Na と Cl とは結合して NaCl を生ずる。従て之

を表はす爲に



とする。又 HNO_3 を加熱すれば、先づ分解して HNO_2 と O とを生じ、更に熱すれば HNO_2 が分解する結果 NO と H_2O と O とを生ずる。従て之を次の式にて示すことがある。



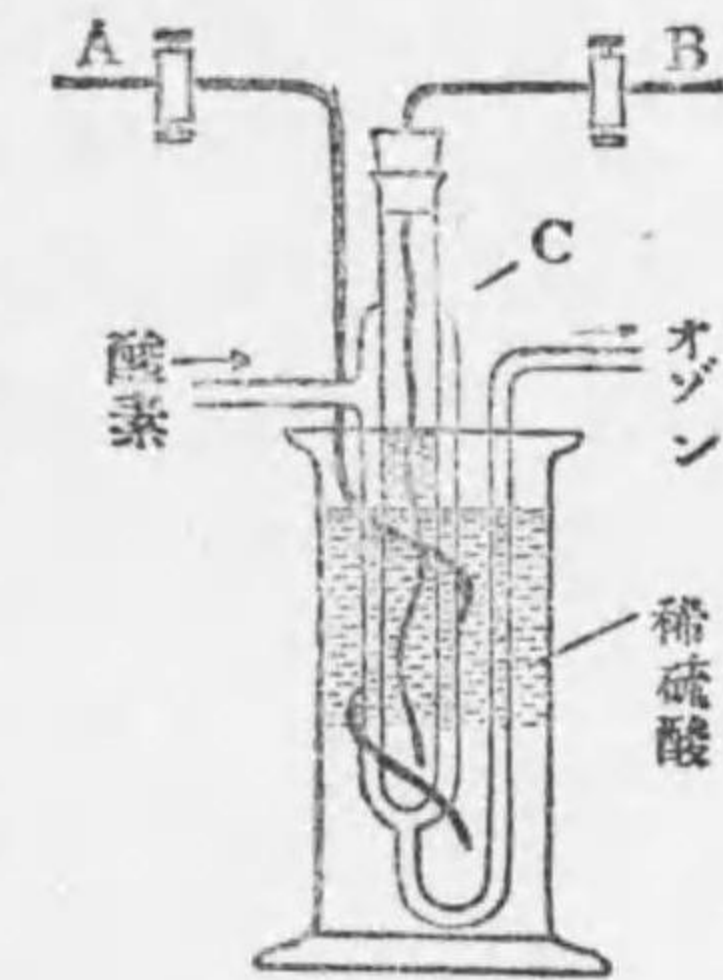
オゾン O_3 (Ozon; *Ozone*)

所在 大氣中微量に含まれ、殊に海邊や山間等の新鮮な空氣、或は雷鳴後の空氣中に多い。

製法 [$(\text{O}_2 + \text{O})$ なる組成故、酸素を適當に酸化すべきである]

(I) 物理的方法 乾いた空氣又は酸素中にて無聲放電を行ふ。

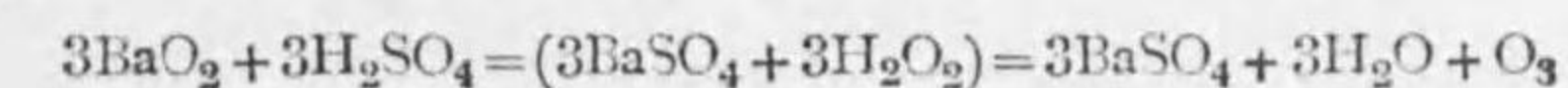
オゾン發生装置 圖の如き特殊の型をなす二重壁の硝子管 (C) を稀硫酸中に浸し、尙 C の内管には稀硫酸を盛り、外管には酸素を導く様にし、今内外の酸液中に挿入した二本の銅線に強力な感應電流を通じて無聲放電を行ふ時は、導入した酸素の一部はオゾンに化して他の孔より出る。實際に於ては此装置を數個連結して使用する。



第六圖

(II) 化学的方法 (a) 黄燐を濕つた空氣又は酸素氣中に放置すれば徐々に O_3 を生ずる。

(b) 過酸化物 (例へば過酸化バリウム) に冷濃硫酸を作用すれば、過酸化水素と共に少量の O_3 を生ずる。

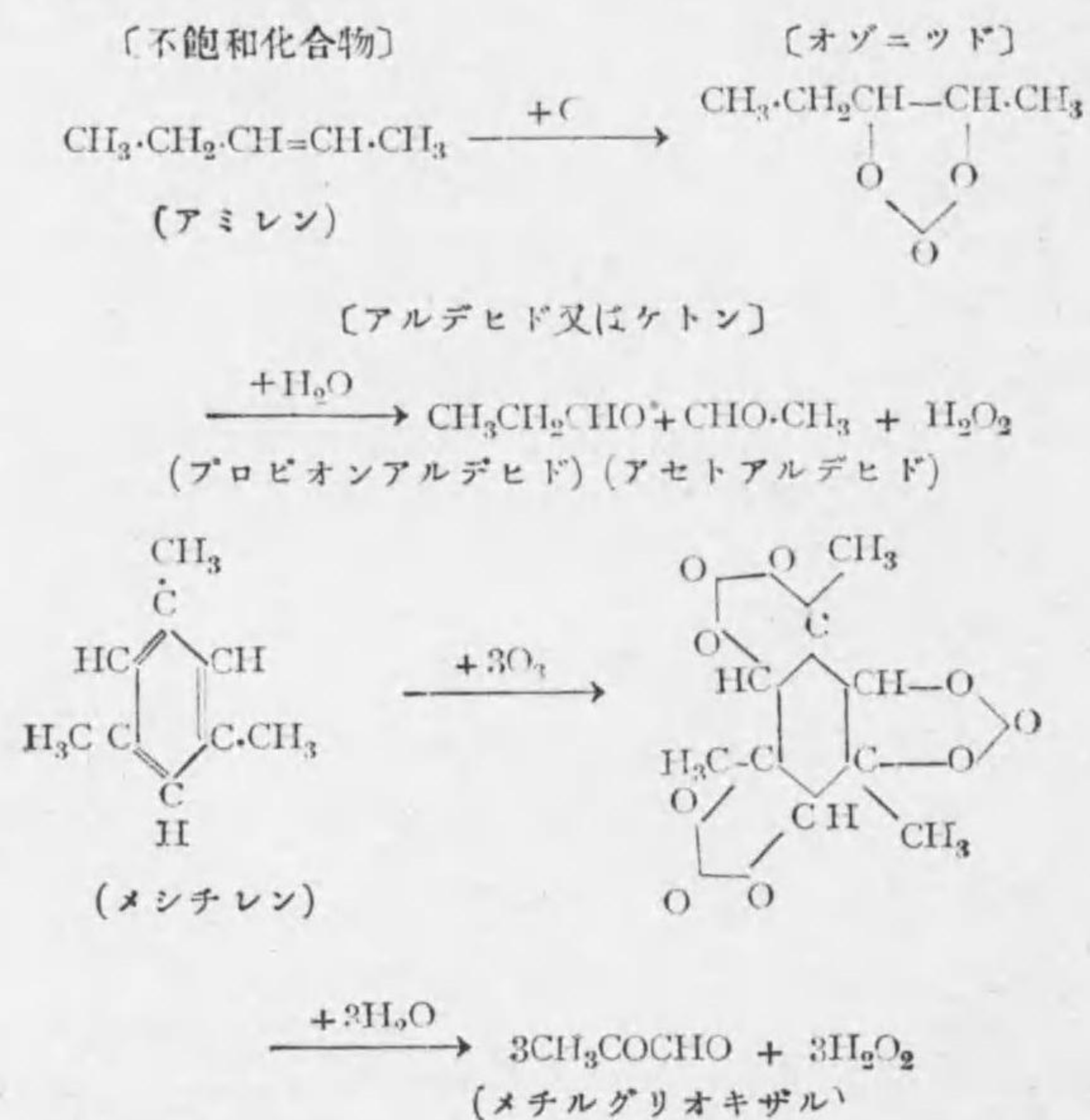


性質 (形状其他) 刺戟性の特臭ある無色氣體で、酸素と同じく加壓の下に冷せば液體となり青色を呈す。

(酸化作用) 酸素 (O_2) と同元素より成り (O_3)、所謂同素體をなすが、分解して O_2 となり易い ($\text{O}_3 = \text{O}_2 + \text{O}$)。此分解は常溫では徐ろに、加温すれば速か

に行はれ、發生機の酸素(O)を放つ故強い酸化作用を呈し、一般に H_2O_2 と類似した點が多い。例へば空氣中で酸化され難い銀の如きも直ちに黒色の酸化銀となり、硫化物の如きは硫酸鹽となる(例 $PbS \rightarrow PbSO_4$)。その他種々の物質に作用して酸化を営み、從て有機色素を脱色せしめ、又病菌を滅して空氣を清淨ならしむる故漂白劑、殺菌劑として用ひ、その他有機合成化學にて酸化劑として用ひられる。

(オゾニッド) 有機性の不飽和化合物(例 $RCH=CHR'$)、はオゾンの作用により二重結合の個所に O_3 が結合し所謂 Ozonid を作る。而してこのものは不安定にて屢、爆發性を呈し、尙水と共に加熱すれば分解してアルデヒド、又はケトンを生ずる。例へば

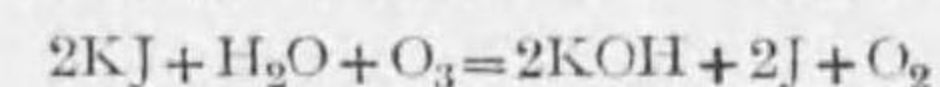


此性質はアルデヒド、又はケトン類の合成に應用され、又二重結合の位置を定むるに便なる故化學構造の決定法として重要なものである。

識別 〔その特性たる臭氣及び酸化性に注意すべきで、 H_2O_2 の識別法と類

似する。〕 (1) 臭氣によつて空氣中微量(五十萬分一迄)に存するを感知することが出来る。(2) 又 H_2O_2 の場合と同様に、沃化加里液及澱粉溶液で浸した紙(即ち沃化加里澱粉紙)をオゾンに觸るれば青藍色を呈す。

之は O_3 , H_2O_2 をはじめ一般に酸化作用ある物質に用ひ得る試験で、先づ KJ が酸化分解されて生ずる沃素が、澱粉によつて青變するものである。



(3) 更に O_3 特有なる呈色反應は、四メチル、p-アミドフェニル、メタンなる有機化合物の醋酸溶液を紫色に變ずること、此反應によれば他の酸化性物質、即ち NO_2 (黄色)、 ClBr (暗青色)、 H_2O_2 (呈色せず) 等との區別が出来る。

問題 過酸化水素とオゾンとの酸化的性質を比較せよ。

諸種の計算例

化學上に用ふる種々なる計算の中にて、主なるもの二三に就て少し述べて見たい。

氣體定律 $PV = rT$ の R の値を求むる計算 既に述べた通り、氣體の容積 (V) は外壓 (P) に比例し、絶對溫度 (T) に比例する。即ち此關係を數式にて示せば $PV = rT$ となり、r は氣體の量及び P, V, T の單位が一定なる限り、一定の値を示すことを述べた*)。依て今或氣體の一瓦分子を採り、P を氣壓單位にて、V を立にて又 T を絶對溫度にて表はした場合はこの値を計算して見やう。

先づ此状態に於ける r の値を R なる符號にて示せば、上式により $R = PV/T$ となるが、實測の結果によれば、多くの氣體はその 1 瓦分子 (例へば酸素 32g) をとり、攝氏の 0° 、即ち絶對溫度 273° (T) に於て、1 氣壓 (P) の下に 22.4 立の容積 (V) を示す、從て之等の値より R を求むれば

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{1 \times 22.4}{273} = 0.0821$$

となる、從て上式は書き直して $PV = 0.0821T$ としても差支ない。

元より此 R の値は P, V, T の單位が異れば變化する。例へば此場合に $P = 760\text{m.m.}$, $V = 22400\text{cc.}$, $T = 273$ とする時は計算の結果全く異なる R の値が得られるであらう。(讀者自ら計算を試みよ)

溫度壓力と氣體容積との關係 一般氣體はその 1 瓦分子を採る時上の關係式に従ふ故、任意の溫度、壓力の下にて占むる容積は $V = \frac{RT}{P}$ によつて直ちに求められる。

(*) p. 17

然し氣體の量が1瓦分子ならざる時、或はP, V, T等の單位が異なる時等にはRの値が不明なる故、斯く簡單にはVが求められない。此場合には或状態に於ける容積が知れておなければならぬ、例へば豫め $T_0=273$ (即ち攝氏 0°)、 $P_0=1$ 氣壓 (或は760m.m.) の状態にて其氣體が V_0 立 (又は V_0 cc) なることが知れておれば、次に T' , P' なる他の状態に於ける場合の容積 V' を求めることが出来る。何故ならば、此何れの状態に於ても氣體の一般性として $PV=rT$ の式は適合する故、之に代入すれば

$$P_0V_0=rT_0 \dots\dots\dots(1) \quad P'V'=rT' \dots\dots\dots(2)$$

の兩式が得られる(但し r と V' とは此際未知、 P_0, V_0, T_0 及 P', T' は既知)。故に(1)式より r を求め、之を(2)式に代入すれば

$$P'V' = \frac{P_0V_0}{T_0} \cdot T' \quad \text{從て} \quad V' = \frac{P_0V_0}{T_0} \cdot \frac{T'}{P'}$$

尙之を順序よく書き直せば

$$V' = V_0 \cdot \frac{P_0}{P'} \cdot \frac{T'}{T_0} \dots\dots\dots(3)$$

或は
$$= V_0 \cdot \frac{P_0}{P'} \cdot \frac{273+T'}{273+T_0} \quad (\text{但し} T_0 \text{は} T'; T_0 \text{に相當する攝氏溫度})$$

即ち此式によれば未知數 V' の値は容易に求めることが出来る。

例へば攝氏 17° 1氣壓の下に1立の容積を占むる氣體を 17° 2氣壓の状態となす時、示すべき容積を求むるに、此際上の(3)式に於て $T_0=273+0, P_0=1, V_0=1, T'=273+17, P'=2$ と置けば

$$V' = 1 \times \frac{1}{2} \times \frac{300}{273} = \frac{150}{273} = 0.55 \text{ 立弱}$$

斯かる計算は氣體に関する問題を取扱ふ場合に屢遭遇するものでその應用が廣い。尙(3)式は r の項を含まぬ故、氣體の量、或はP, V, Tの單位如何に係はらず利用し得るものである。

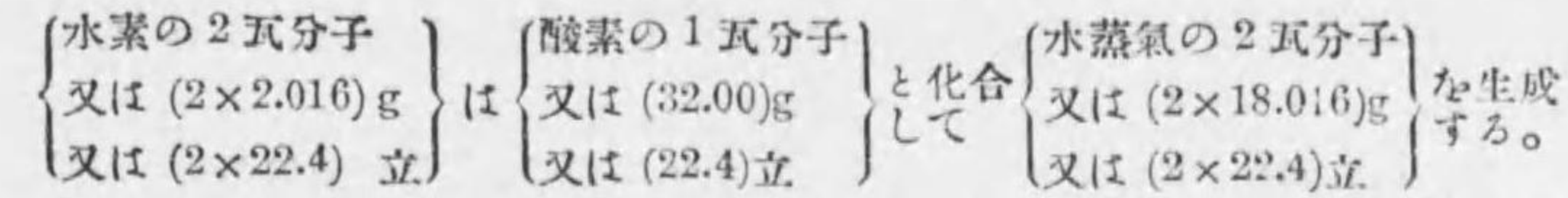
尙攝氏 17° といへば殆ど常溫に相當するが、實際の計算には上の如く 0° のものを常溫に屬らす場合が多く、從て $\frac{T'}{T_0}$ は $\frac{300}{273}$ 前後の値を示し、大約 $\frac{10}{9}$ に近い。故に概數を求むる際に此値を用ふれば計算が簡單となる。今上式に應用すれば

$$V' = 1 \times \frac{1}{2} \times \frac{10}{9} = \frac{5}{9} = 0.55 \text{ 立強}$$

となり、正しき値と大差はない。依て此方法に慣るれば、暗算にても概數が求められて便宜が多い。

方程式の計算 既に述べた通り化學方程式は單に化學反應による物質の變化を示すのみならず、物質相互の數量的關係をも示してある。

例へば $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ なる方程式に於ては



但し此内容積にて示す場合は 0° 1氣壓の下に限る。(只此例の如く反應物質が總て氣體なる時は、各氣體の容積が溫度壓力により同じ關係($PV=RT$)にて増減する故、任意の溫度壓力の場合にも適用される)。而して一般に任意量の(重量、又は容積にて)水素又は酸素を用ひても常に此割合にて反應する故、此際生すべき水蒸氣の量(重量、又は容積)を計算することが出来る。即ち今水素3瓦を用ひて生すべき水蒸氣の量(x瓦)を求むるに、上の關係より次の比例式が得られる。

$$2 \times 2.016 \text{ 瓦} : 3 \text{ 瓦} = 2 \times 18.016 \text{ 瓦} : x \text{ 瓦}$$

$$\therefore x = 3 \times \frac{2 \times 18.016}{2 \times 2.016} = 26.81 \text{ 瓦弱}$$

又此時の水蒸氣の容積y立(0° 1氣壓に於ける)を求むるに

$$2 \times 2.016 \text{ 瓦} : 3 \text{ 瓦} = 2 \times 22.4 \text{ 立} : y \text{ 立}$$

$$\therefore y = 3 \times \frac{2 \times 22.4}{2 \times 2.016} = 33.33 \text{ 立弱}$$

(注意) 實際の場合にx, y等は概數を知れば充分なることが多い。從て水素、水等の分子量を夫々2及び18となし、小數以下を略し計算を簡便ならしめる。今此法に従つたとすれば $x = 3 \times \frac{2 \times 18}{2 \times 2} = 27 \text{ 瓦}$ $y = 3 \times \frac{2 \times 22.4}{2} = 33.6 \text{ 立}$ となる。

尙上に得た容積は 0° 1氣壓の状況に於ける値なる故、之と異なる溫度、壓力の時の値を求むるには、前頁の(3)式により換算する必要がある。從て茲に得た容積に $\frac{10}{9}$ を乗ずれば、攝氏 17° (常溫)、1氣壓に於ける容積の概數が得られる。

(B) 硫黄 S (Schwefel; Sulphur)

所在 火山地方に遊離狀にて豊富に存在し、我國も亦世界で有數の硫黄産地として數へられてゐる。其他鑛泉中に含まれ硫黄泉をなし、尙ほ亞硫酸ガス(SO_2)或は硫化水素(H_2S)としても火山の噴出氣中に存し、又金屬と化合して硫化物、硫酸鹽の形として屢多量に産出する。その他硫黄は或種の蛋白類の中にも存し動植物の體内に含まれる。

製法 [天然に遊離して多量に産出する故、單に之を精製すれば足る。] 只此際精製の方法如何によつて種々の名稱のものが得られる。

- (1) 粗製硫黄 天然硫黄を熔融し土砂の如き夾雜物を除き、之を冷して凝固せしめたもの。
- (2) 硫黄華 粗製硫黄を熱して氣狀となし(昇華)、その蒸氣を廣き凝縮室に導いて急に冷し黄色の粉狀硫黄となしたるもの。
- (3) 精製硫黄 上記の硫黄は尙微量の硫酸、砒素化合物等を含む故、稀薄アンモニヤ水にて洗滌して之を除いたもの。
- (4) 沈降硫黄 上記の精製硫黄に水及び生石灰を加へて煮沸し、茲に得たアルカリ性の水溶液に鹽酸を加ふれば、乳狀に白濁すると共に微細な粉末として硫黄が沈澱する。

以上の中(1)(2)は工業用として、(2)(3)(4)は夫々適當の方法により 醫藥用に供する。

性質及用途 〔同族の酸素と比較して物理性は異なるが、化學性は類似の點が多い。〕 硫黄には種々の同素體があつて、多少性質を異にする故之を區別して説明する。

(結晶狀硫黄) 同素體中最も普通に存するもので、脆き黄色の結晶をなし、熱、電氣を導き難き故その絶縁體として屢、用ふる。又水及び酸には溶けぬがアルカリには溶け、酒精、エーテルには僅かに溶解し、更に硫化炭素(CS_2) 鹽化硫黄(S_2Cl_2)等にはよく溶解する故、之等に溶かしてゴムに加へその弾性を増すに用ひられる(之をゴムの和硫といふ)。

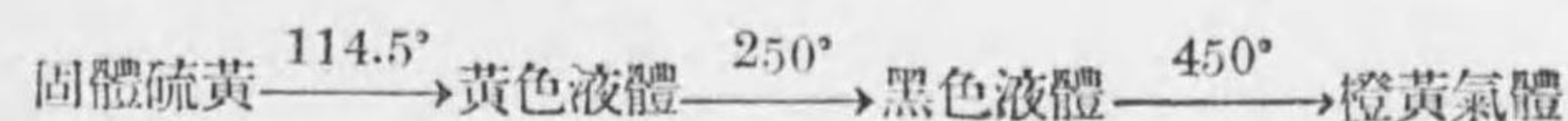
その CS_2 溶液を常溫に放置して生ずるものは斜方八面體の結晶をなし、天産するものと同形にて同素體中最も安定な形である(斜方系硫黄(S_α))。次に之を熱して熔融した後徐々に冷し、表面に薄皮を生ずる頃之に孔を穿つて内部の融液を流し出せば、その内壁に濃褐色針狀の結晶を附着する(單斜系硫黄(S_β))。

然し之は比較的不安定にて 100° 附近に長く保てば斜方系硫黄に變化する。

尙詳しくいへば、之等兩同素體の安定度は溫度に依て異り、 95.6° 以下にては斜方系 S_α が安定にて、それ以上にては單斜系 S_β が安定である。従て此溫度に於て兩者は互に變化するので、かゝる溫度を兩者の轉位點(Umwandlungspunkt; *Transition point*) と呼ぶ。

(液狀硫黄) 次に硫黄を熱して熔融(114.5°)すれば黄色の液體となるが、更

に熱すれば漸次黒色となり且粘性を増し、更に高温となれば再び粘性は減じて遂に沸騰し(450°)橙黄色の氣體となる。



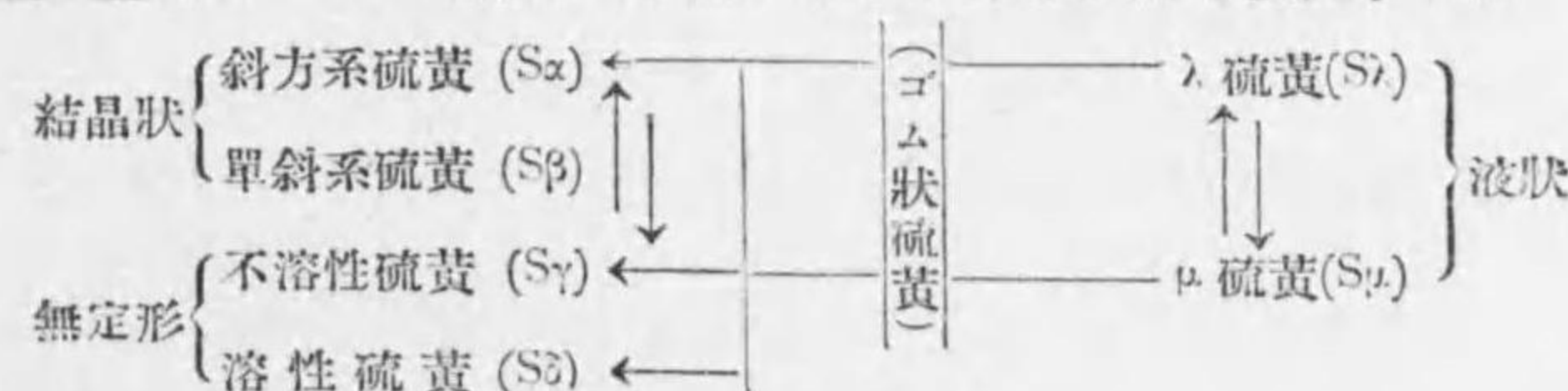
かゝる現象は、黄色流動性の λ 硫黄(S_λ)、及び褐色粘稠性の μ 硫黄(S_μ) なる二種のを混する爲で、融點附近の溫度にては S_λ を主とする故黄色であるが、之を熱すれば漸次 S_μ に變じて色と粘性を増し遂に最大に達する。然し更に高温となれば、 S_μ それ自身の粘性が次第に減少する爲、混合液全體の粘性も漸次減少するのである。

次に沸騰した液體硫黄を急に水中に投ずれば、褐色の弾性あるゴム狀硫黄となる。尙之を放置すれば大部分は黄色結晶となり、硫化炭素に溶けるが、不溶にて残る部分は粉狀にて無定形硫黄をなす。

尙詳しく云へば、液狀硫黄(S_μ) を急に冷せば S_λ の結晶に戻る暇なく、その儘兩者混じて固化しゴム狀となるが、放置すれば其内の S_λ は漸次結晶性の S_α 、及び無定形の S_β (溶性硫黄)となり、硫化炭素に溶解するに至る。然るに S_μ の方は結晶し難く無定形の不溶性硫黄(S_γ)を生ずる。

(無定形硫黄) 之を得るには種々の方法があるが、硫黄の酒精溶液を水に注げば硫化炭素に溶性の δ 硫黄(S_δ)を生じ、精製法(4)にて示した乳狀の沈降黄中には、硫化炭素に溶性の S_δ と、不溶性の S_γ との二種を含む。

(硫黄の同素體) 斯く硫黄には種々の形があるが之を表記すれば



一般に硫黄の分子式は S_x として示されてゐるが、上記の如き種々の同素體は夫々此 x の値を異にするものと考へられてゐる。例へば、 S_λ は S_8 、 S_μ は S_6 に相當し、更に高温となれば S_2 、 S 等に解離するものである。

(化學作用) 空氣中にて青色の焰を發して燃焼し、 O と化合して亞硫酸ガス(二酸化硫黄 SO_2) の強い刺戟臭を放つ。その他一般に化學作用は著しく、弗素、金、白金等二三の元素を除く外總ての元素と化合し、例へば鹽素、磷等

の非金属或は鐵、鉛、銀等の金屬類と化合して硫化物 (例、 S_2Cl_2 , P_2S_3 , FeS , PbS , Ag_2S)、を生ずることは、恰も同族の酸素が種々の酸化物を生ずるに匹敵する。

之等の化學性により炭素及び酸化劑 (KNO_3 又は $KClO_3$ 等)と混じて火藥、マツチ等の製造に用ひられ、硫酸の製造に供せられる。

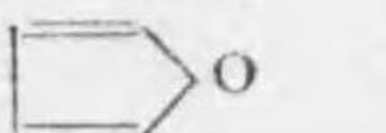
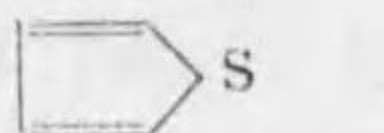
(生理作用) 生物體内に多量ではないが含硫化合物は廣く存在し、シスチン、システインの如きは頭髮の成分をなし、その他種々の蛋白質中に存し生理的にも缺くべからざる元素の一である。又醫藥としては主に皮膚病の治療に用ひられるが、かの硫黄泉がこの種の疾病に効果を呈するもその例で、又殺蟲劑としてもその用途が見出される。

識別 (1) 燃焼すれば青き焰と共に SO_2 の臭氣を放つ、(2) 又苛性曹達液と共に煮沸すれば Na_2S となり、之にニトロプルシッド、ナトリウム $Na[Fe(CN)_5NO]$ 溶液を滴下すれば藍紫色となる。尙此法は屢有機化合物中に含まる硫黄の定性試験として用ひられる。

即ち含硫有機化合物をナトリウムの塊と共に熱して之を水に投じ、その溶液にニトロプルシッドナトリウム液を加へて呈色を見る。尙此他に溶液にロゼン加里 ($KSCN$) 液を加へて赤色を呈する反應も屢用ひられる。又檢體を發煙硝酸と共に密閉管中にて熱すれば硫黄は酸化されて硫酸となる故、之に鹽化バリウムを加ふれば硫酸バリウムの白色沈澱を生ずる。

類 型 式

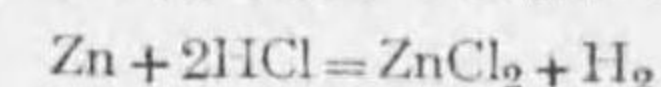
硫化物は酸化物と類似の點が多く、その構造式も概れ之に對應する。然し通常酸化物は之に H_2O が作用して酸又は鹽基を作るが硫化物は之に應ずる性質がない。次に有機化合物中硫黄を含むものと酸素を含むものとを比較すれば

酸素化合物		硫黄化合物	
$(C_2H_5)_2O$	(エチルエーテル)	$(C_2H_5)_2S$	(エチルチオエーテル)
CH_3OH	(メチルアルコール)	CH_3SH	(メチルチオアルコール、(メルカプタン))
$CO \begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{array}$	(尿素)	$CS \begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{array}$	(チオ尿素)
$CH_2-CH-COOH$ $ \quad $ $OH \quad NH_2$	(セリン)	$CH_2-CH-COOH$ $ \quad $ $SH \quad NH_2$	(システイン)
	(フラン)		(チオフェン)

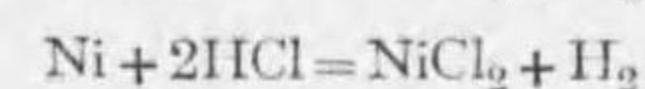
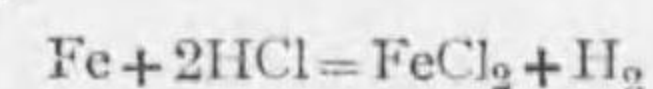
化學方程式 (その二)

化學方程式が如何なる意味を示すかに就ては既に説明したが^{*}、此處には逆に或反應の事實を知る時、之を方程式にて示す方法に就て述べて見たい。

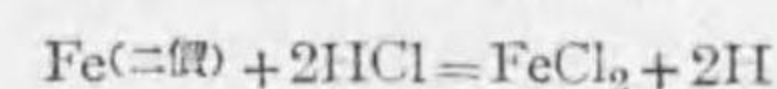
方程式の記述法 化學の方程式は單に反應の事實をそのまま書き連れたもの故、實驗上の事實を離れては全くその價値がない。然し多くの反應に慣れば、之等の事實が知られぬ場合にも、一般的反應により推測を下すことは出来る。例へば、亜鉛と鹽酸とより水素を發する反應が次の如きことを知れば



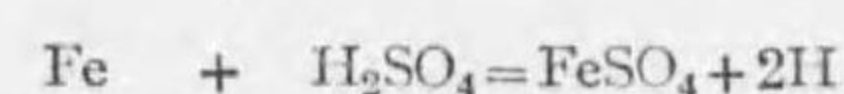
一般に亜鉛と同じき二價の金屬、例へば鐵、ニッケル等が鹽酸と作用する反應も直ちに推知される。



若し二價以外の金屬を用ふるならば、之に従つて HCl の分子數 (或は係數) に差異が現はれる。即ち

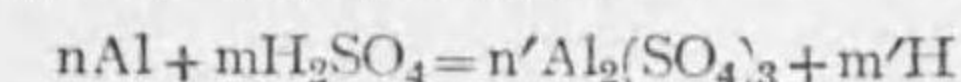


次に一價の酸 HCl の代りに二價の酸たる H_2SO_4 を用ふるならば、上式の HCl の處に $\frac{1}{2} H_2SO_4$ を代入し、若し係數其他が分數となる時は各項を2倍すればよい。



斯くして一般の化學的變化を知りさへすれば、原子價 (又は酸價) を考へて容易に種々なる反應の方程式を求めることが出来る。

方程式の係數を求むる法 上の Al と H_2SO_4 との反應に於て、各項の係數は又次の方法でも求められる。今各項の係數を n, m, n', m' (何れも未知) とすれば



而して前に述べた通り、化學方程式は質量不變の定律に従つて示さるゝ故、式の兩邊に於て各原子數に増減があつてはならない。故に之に適合する様に各係數を定むべきで、先づ Al に就き考ふるれば左邊には n 原子、右邊には $2n'$ 原子を含む、従て此二つは等しいものと見なければならぬ。依て

(*) p. 60

$$n = 2n' \dots\dots\dots(1)$$

同様に H, S 等に就て考ふれば

$$2m = m' \dots\dots\dots(2)$$

$$m = 3n' \dots\dots\dots(3)$$

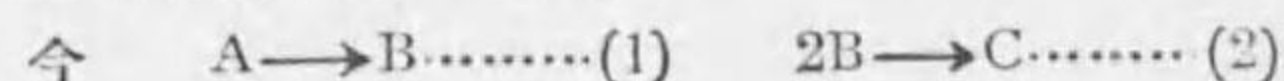
従て(3)の兩邊を2倍し之に(2), (1)を入るれば、 $6n' = m' = 3n \dots\dots\dots(4)$ となり、 n', m', n 相互の關係が知られる。

故に若し $n' = 1$ と置くならば(4)の式により $m' = 6$ $n = 2$ となり、従て(1)より $n' = \frac{1}{2}n = 1$, 又(2)より $m = \frac{m'}{2} = 3$ が得られる。依て最初の式は

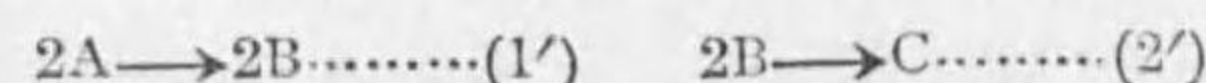


となり、嚮の式と同様になる(但し此際始めの $n' = 1$ は任意に採つたのであるが、若し之によつて他の係数が分数となる場合には、之を避くる様に値を變へねばならぬ。又最後に得た化學式に於て兩邊の係數に公約數が見出さるゝ場合には之を約して成るべく簡單な形とする必要がある)。

二個以上の方程式を纏むる法 化學方程式の中には極めて複雑な形のものも多くない。然し之は多くの場合、二種、又はそれ以上の反應が連続的に行はるゝ結果、種々の物質を生ずる爲に式の形も複雑となるので、之を機械的に記憶するのは無味乾燥である。然し此場合途中に起る種々の反應を一々別の方程式にて示せば、反應の經過も理解され、興味も湧いて來る、而も之等の諸式を組合すれば複雑な式も容易に導かるゝ故便利である。依て茲には連續する二つの反應式を纏めて一つの式となす法を述べたい。

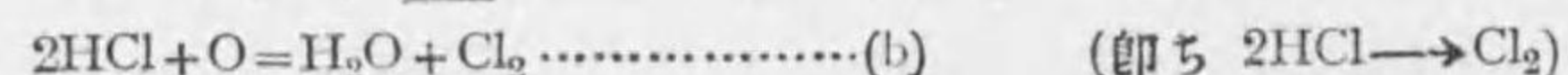


なる二つの變化が連続的に起るとする。此場合(2)式に於けるBなる物質はAより生成する故、2Bを得るには2Aを用ひねばならぬ。即ち



の如く(1)の兩邊を2倍すれば、(1'), (2')兩式にてBの係數が等しくなる故、之を簡単に $2A \rightarrow C$ と記して差支ない譯である。

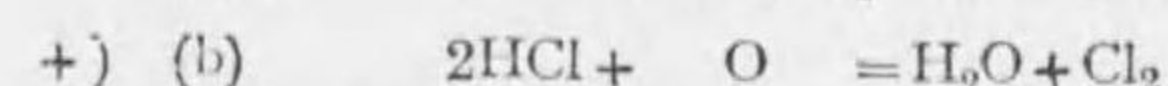
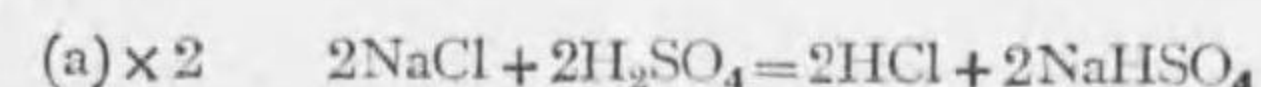
今實例にて示せば、食鹽と硫酸及び酸化劑の混合物を熱して鹽素を生ずる場合の反應式は



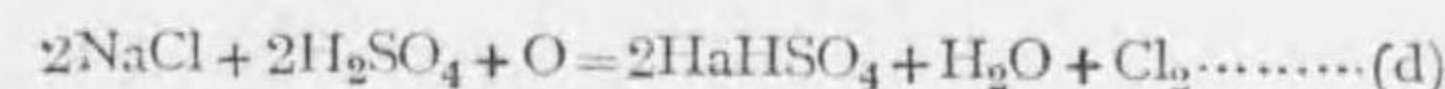
依て兩式に於て HCl の係數を等しくする爲に(a)の兩邊を2倍すれば、之を一式に纏めることが出來て、 $2NaCl \rightarrow Cl_2$ なることは直ちに知られる。尙進んでその完全な方程式で求むるには次の方法を探る。

先づ上の如く HCl の係數を等しくする爲、(a)を2倍し、之と(b)との左邊右邊

を各々加へる、即ち



然るに此(c)に於て2HClは左右兩邊共通なる故、之を互に消去することが出来る。従て



即ち此式は(a)(b)兩式を一に纏めた式で、兩反應によつて生ずる變化を示すものである。

[水素化合物]

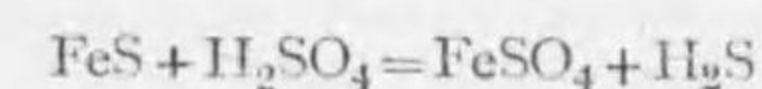
酸素の水素化合物として H_2O 及 H_2O_2 の二種あるが如く、硫黄にも H_2S 及び H_2S_2 の二種が知られてゐる。

硫化水素 H_2S (Schwefelwasserstoff; *Hydrogen sulphide*)

所在 火山の噴氣中、硫黄泉等に存し、或は含硫有機物の腐敗にて生ず。

製法 [金屬の硫化物 (H_2S) のMを水素(H)で置換するか、或はSが化合性強き故Hと直接に化合せしめる]、即ち

(I) 金屬硫化物の置換 硫化第一鐵(又は三硫化アンチモンの如き硫化物)に稀硫酸(又は稀鹽酸)を作用せしめ、Fe(又はSb)とHとの置換を行ふ。



但し FeS より得るものは往々 AsH_3 を含み不純であるが、精製した Sb_2S_3 を用ふれば純粹に得られる。 $Sb_2S_3 + 3H_2SO_4 = 3H_2S + Sb_2(SO_4)_3$

(II) 硫黄と水素との直接化合 硫黄を熱して蒸氣となし、之に水素を通じ兩物質を氣態狀にて化合せしめる。

性質用途 (形狀溶解度) 腐敗した卵に類する惡臭を放つ無色氣體にて、少しく水に溶けて硫化水素水となり弱い酸性を呈する。之は $H_2S \rightarrow 2H^+ + S^{2-}$ なる電離が行はれる結果である。

尙之を放置すれば徐々に酸化され、水素は H_2O となり硫黄を析出する。殊に硝酸、クロム酸の如き酸化劑を加ふれば直ちにこの分解を起す故、自身は

又還元剤として用ひられる。

(重金属に対する作用) 特性として重金属、又はその鹽類の水溶液にこの氣體を通ずれば、直ちに金属硫化物が沈澱する。例へば硝酸銀溶液は黒色の Ag_2S を、カドミウム鹽は黄色の CdS を、醋酸鉛は黒色の PbS を夫々沈澱する故、化學分析上等金属の檢出法として重要な反應で此方面の用途が廣い。

(生理的作用) 生物に對して有毒作用を呈し、神經中樞、殊に呼吸中樞の麻痺を起す。尙血色素(ヘモグロビン)と化合して硫化ヘモグロビンとなる。

識別 (1) 空氣中微量に存する場合にもその特異臭によつて識別される。(2) 尙確實な反應としては醋酸鉛の溶液に浸した紙片に觸るれば黒色(硫化鉛)となる。

類 型 式	
H_2S (硫化水素)	PbS (硫化鉛)
Na_2S (硫化ナトリウム)	CaS (硫化カルシウム)
Ag_2S (硫化銀)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ (エチルチオエーテル)
As_2S_3 (硫化砒素)	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$ (メチルチオエーテル)

何れも硫化物にて、其内金属の硫化物は多く金属鹽の溶液に H_2S を通ずれば類似の反應にて生成し、各々特異の呈色を示すものが多い。但金属の種類により溶液が酸性のみに沈澱するものと、鹽基性のみに沈澱するものがある。今種々の金属鹽に就て之等を列記すれば

金属鹽	反應式	硫化物(色)
1. 水銀	$\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{HgS} + 2\text{HCl}$	硫化第二水銀 (黒色)
2. 第一銅	$\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{CuS} + 2\text{HCl}$	硫化第二銅 (")
3. カドミウム	$\text{CdCl}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{CdS} + 2\text{HCl}$	硫化カドミウム (黄色)
4. マンガン	$\text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{MnS} + 2\text{HCl}$	硫化マンガン (肉紅)
5. 亜鉛	$\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{ZnS} + 2\text{HCl}$	硫化亜鉛 (白色)
6. 第一鐵	$\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{FeS} + 2\text{HCl}$	硫化第一鐵 (黒色)
7. ナトリウム	$2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{S} + 2\text{HCl}$	硫化ナトリウム (黄色)
8. カリウム	$2\text{KCl} + \text{H}_2\text{S} = \text{K}_2\text{S} + 2\text{HCl}$	硫化カリウム (")

此内 1, 2, 3 の金属鹽は酸性、中性、鹽基性何れにても沈澱し、
4, 5, 6 " 鹽基性溶液にて 沈澱し
7, 8 " 沈澱を生ぜず

問題 今上記の 1 より 8 迄の各金属鹽が混在する溶液を採り、之に鹽酸を加へた後 H_2S 氣體を通ずる時生ずる沈澱中には如何なる硫化物を含むか、又其沈澱を濾別して得た濾液にアンモニヤ水を加へて弱鹽基性となし、之に再び H_2S を通じて生ずる沈澱中には如何なる硫化物を含むか。

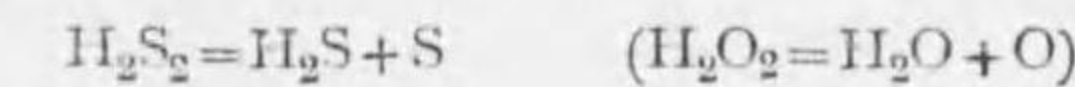
参考 上記の表により直ちに推察されるであらう。尙之等の操作は化學分析に於て、金属イオンの檢出法の一部として通常用ひられ實用上重要な故、餘裕あらば適當の化學定性分析書を参考として自ら研究せよ。

過硫化水素 H_2S_2 (Wasserstoffdisulfid; Hydrogen persulphide)

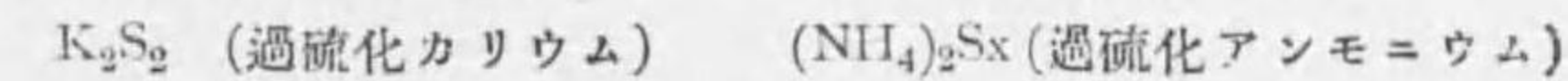
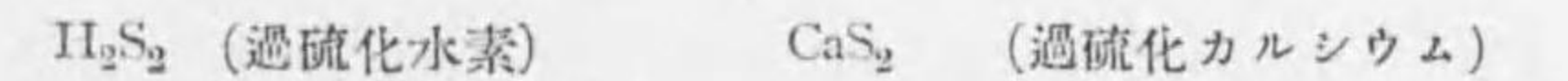
製法性質 過酸化水素が過氧化物(M_2O_2)より得られたと同じく、過硫化物(M_2S_2 例へば過硫化カルシウム)を酸にて分解する。



重き油狀液にて過酸化水素よりも分解し易く、其結果 H_2S 及び S となる。



類 型 式



以上は總て過硫化物に屬し分解して S を析出し易い。

[ハロゲン化物]

S の原子價が 2, 4 等なる爲、ハロゲン化物は多數存在するが一般に不安定にて、例へば鹽化物ならば S_2Cl_2 , SCl_2 , SCl_4 等の内(1)の他は余り重要でない。

一硫化硫黃 S_2Cl_2 (Schwefelchlorür; Sulphur monochloride)

製法性質 元素の直接化合により、熔融した硫黃に鹽素を通じて製し、刺戟性の惡臭ある帶赤黄色の液體にて水を加ふれば分解し易い。

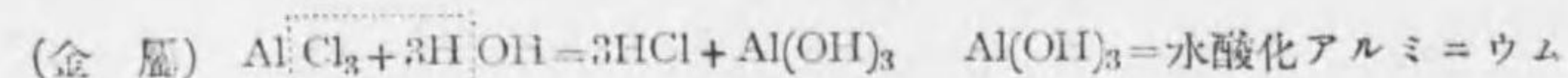
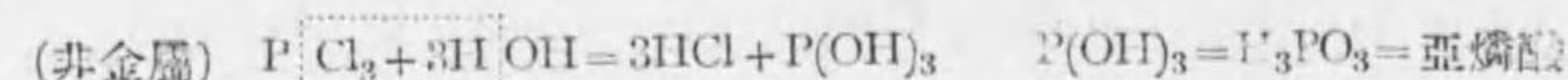
その特性として硫黃を溶し易く、之を利用してゴムの和硫に供する。

非金属鹽化物の一般性

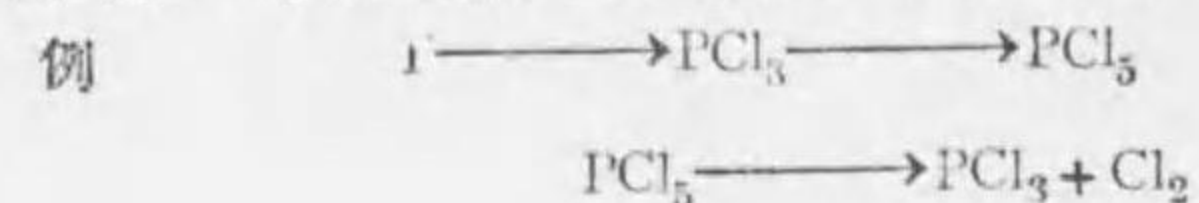
製法 非金属元素は一般に Cl ガスと直接に化合して鹽化物となり易く、之を

製法となし得る場合が多い(たゞ C, N, O 及びアルゴン族元素等は此方法にて得られず)。又金屬元素中にて Sb, Bi, Al, Zn の如きは直接化合を行ひ易い。

性質 非金属の鹽化物は常温にて氣狀、液狀、固狀等をなすが、何れも他の化合物に比して揮發し易く、且水には溶け易く、その結果分解して HCl と、その元素の水酸化合物たる酸を生成する(之に反して金屬鹽化物ならば鹽基を生ず)



時としては同じ元素で二種の鹽化物が存在することもある(例 PCl_3 及び PCl_5)。此場合には高い原子價を示す方が比較的製り難く、又生じたとしても不安定にて、熱すれば Cl を放ち低き原子價のものに變り易い。



〔酸化物及び酸類〕

主なる酸化物は四種存在するが、何れも非金属酸化物の特性として之に水が附加すれば相當する酸を生成する。

酸 化 物		酸 類
SO (未知)	$\xrightarrow{+\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}}$	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (チオ硫酸)
S ₂ O ₃ (無水次亞硫酸)	$\xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}}$	(HSO ₂) ₂ (次亞硫酸)
SO ₂ (無水亞硫酸)	$\xrightarrow{\quad}$	H ₂ SO ₃ (亞硫酸)
SO ₃ (無水硫酸)	$\xrightarrow{\quad}$	H ₂ SO ₄ (硫酸)
	$\xrightarrow{+\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}}$	H ₂ S ₂ O ₇ (焦性硫酸)
S ₂ O ₇ (無水過硫酸)	$\xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}}$	H ₂ S ₂ O ₈ (過硫酸)

尙其他酸類としては種類多く、H₂SO₅ (過一硫酸)、H₂S₂O₆ (二チオン酸)、H₂S₃O₆ (三チオン酸)、H₂S₄O₆ (四チオン酸)等がある。

無水亞硫酸 SO₂ (Schwefligesäureanhydrid;
Sulphurous acid anhydride)

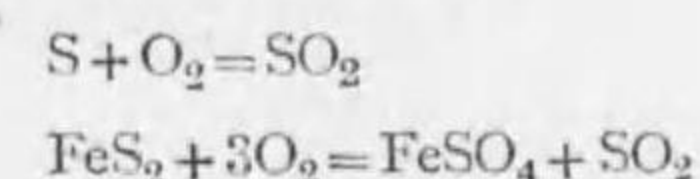
(二酸化硫黃) (Schwefeldioxyd; *Sulphur dioxide*)

(亞硫酸ガス) (Schwefligesäuregas; *Sulphurous acid gas*)

所在 火山の噴氣中に含まれ、又屢、其附近には多量に噴出する所がある。

製法 〔恰も炭素、又はその化合物を空氣中に燃やせば CO₂ を放つ如く、硫黃又はその化合物を空氣中で燃やせば SO₂ となる。又金屬により硫酸を分解して製することも出来る。〕

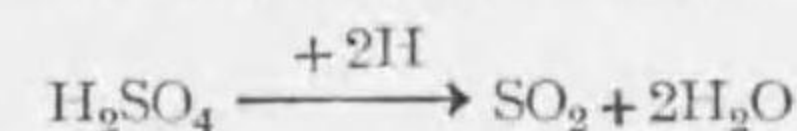
(I) 硫黃又は硫化物の加熱 硫黃を燃やし、又は硫化物(例、黄鐵礦 FeS₂)を空氣中にて熱すれば容易に得られる。



(II) 硫酸の還元分解 銅を濃硫酸と熱する法で専ら實驗室にて用ひられる。



此際の變化は先づ Cu と H₂SO₄ とにて水素を發生し、之が H₂SO₄ を還元するものと見られ、實際に硫酸を木炭と熱して還元分解する方法もある。



性質 (形状溶解度) 刺戟性の無色氣體にて水に溶け易く、水と化合して亞硫酸を生成する故その水溶液が得られる。

(還元性) SO₂ は O と化合し易く、殊に熱した白金海綿上に其混合氣體を通すれば、直ちに化合して無水硫酸(SO₃)となる。又クロム酸、過マンガン酸加里等の如き O を放ち易い物質に逢へば、自身は SO₃ に變化すると共に之等を還元する、その他一般に他物を還元する性に富む故、有機色素を褪色せしむる外種々の漂白作用を示す。従て還元劑、漂白劑として、或は室内の消毒用として廣く用ひられる。又斯く無水硫酸(SO₃)となり易い性質は、硫酸の製造と關聯して重要な用途を示す。

鹽素の漂白は酸化作用によるが、無水亞硫酸の漂白は還元作用に歸すべきことを注意せよ。而して鹽素程作用が激烈でない爲に屢利用されるが長時日の間には復色する缺點がある。

(生理的作用) 有害の氣體にて之を吸へば烈しく咳を發し咽喉を痛める。尙滅菌消毒の作用がある故この方面にも用ひられる。

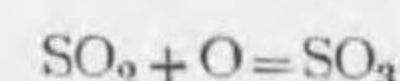
識別 上の特性により推察される通り (1) 刺激性の特臭により (2) 又その還元作用により識別する (即ち沃素酸加里 KJO_3 液より沃素を遊離せしむる故、之に澱粉溶液を加へて青變するか否かを見る。)

無水硫酸 SO_3 (Schwefelsäureanhydrid;
Sulphuric acid anhydride)

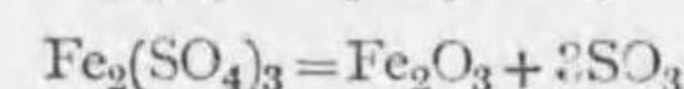
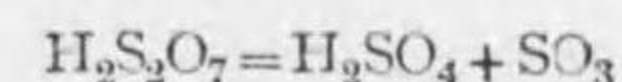
(三酸化硫黄) (Schwefeltrioxyd; *Sulphur trioxide*)

製法 $[(SO_2+O)$ の組成を示す故 SO_2 の酸化にて得べく、又無水硫酸の名の如く $(H_2SO_4-H_2O)$ なる故、硫酸の脱水にて得べきことが推察される。]

(I) 乾燥した SO_2 及び O_2 (又は空気) の混合氣體を熱した白金海綿上に通じ、その接觸作用によつて化合せしめる。



(II) 硫酸鹽の加熱分解 硫酸の脱水は製法として困難なる故、通常は發煙硫酸、或は硫酸第二鐵を熱して分解せしめる。



性質用途 (形状) 製法 (I) にて得たものは常温にて無色の流動し易き液體であるが、之を冷せば氷狀の塊となる (氷狀無水硫酸)。然るに之を長く放置するか、又は製法 (II) にて得たものは、石綿の如き絹様光澤ある結晶となり (石綿狀無水硫酸)、之を熱すれば昇華する。

(化學的作用) 無水酸として水との化合力強く、水に投ずれば一種の音を發し且つ熱を放ち溶けて硫酸となり、濕氣中にも發煙する。従て硫酸 (又は發煙硫酸) の製造に用ひられ工業上重要なものである。又多くの有機化合物より水を奪つて分解する、但し之等の作用も石綿狀のものは著しく劣る。

亞硫酸及び其鹽類 H_2SO_3 (Schweflige Säure;
Sulphurous acid)

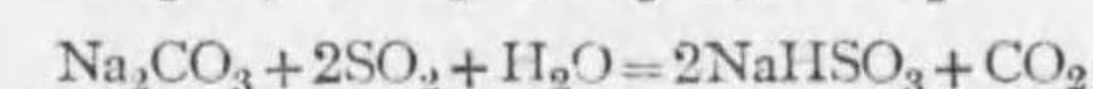
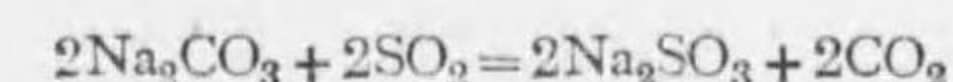
製法性質 [同型式の炭酸 H_2CO_3 に類し遊離酸は分離されない。]

分解し易き故遊離しては存在せず、ただ SO_2 の水溶液中に含まるゝことは恰も炭酸が CO_2 水溶液中に含まるゝと同様である。然しその鹽類は存在し、亞硫酸曹達 (Na_2SO_3) 酸性亞硫酸曹達 ($NaHSO_3$) 等は其の例である。

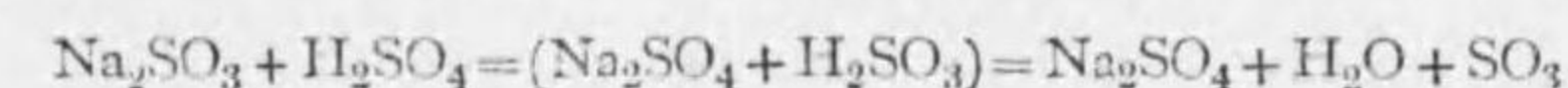
(亞硫酸曹達) Na_2SO_3 (Natriumsulfit; *Sodium sulphite*)

(酸性亞硫酸曹達) $NaHSO_3$ (Natriumbisulfit; *Sodium bisulphite*)

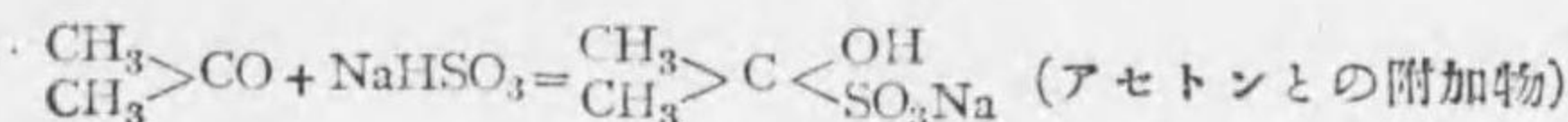
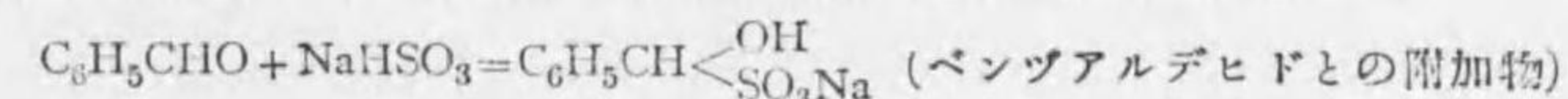
製法 亞硫酸が水中に SO_2 を通じて得らるる如く、炭酸曹達液に SO_2 を通ずれば之等のものが得られる。



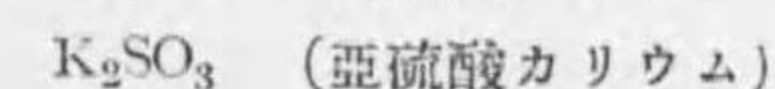
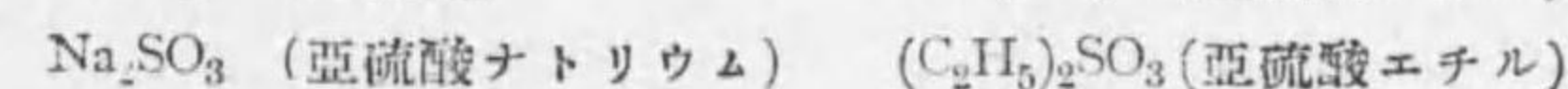
性質 共に無色の結晶にて水に溶解易く、大氣中にて徐々に酸化され硫酸鹽となる。従て弱き還元作用を呈し、寫眞現像液の酸化を防ぐに用ふる。又酸により分解して SO_2 を發生する故、其製法の際に屢々實驗室に使用する。



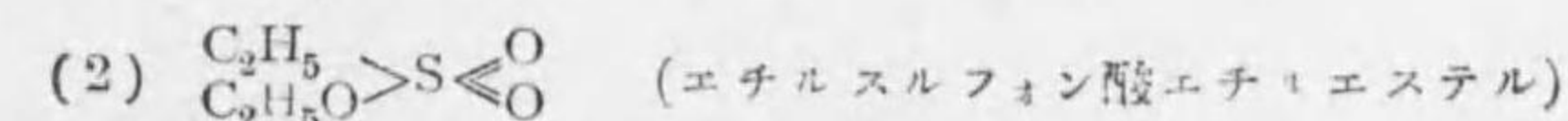
尙酸性亞硫酸鹽は、有機化合物たるアルデヒド、ケトン類と結合し、結晶性の附加化合物を生ずる爲に、之等の分離檢出又は精製に屢々利用される。



類型式



上の如く有機化合物たる亞硫酸エステル ($(CH_3)_2SO_3$, $(C_2H_5)_2SO_3$ 等も類似式を示すが、その異性體にはスルフォ化合物 (例へば $C_6H_5SO_3H$, $C_2H_5SO_3C_2H_5$) と呼ぶものがある。然し之は少しくその構造を異にする。今之を比較すれば



即ち (1) は C_2H_5 基が二つながら O を隔て、 S に連るに反し、(2) には一方の C_2H_5 は直接に S に接する故その反應も稍異なる。又此式より推して遊離せる亞硫酸及スルフォンの酸の構造は $\begin{matrix} HO \\ | \\ HO \end{matrix} > S=O$ 及 $\begin{matrix} H \\ | \\ HO \end{matrix} > S \begin{matrix} O \\ // \\ O \end{matrix}$ と見做すことが出来る。

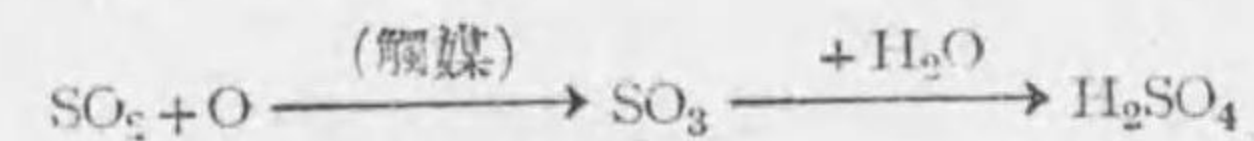
硫酸 H_2SO_4 (Schwefelsäure; Sulphuric acid)

所在 鑛泉中微量に遊離して存することもあるが、化合力強き爲普通は硫酸鹽として存在し、地殻の主成分をなす。

製法 [分子式より推定すれば、(1) 無水硫酸(SO_3)に水を作用せしむるか、(2) 鹽酸硝酸が鹽化物、硝酸鹽と酸にて得らるる如く、硫酸鹽からも得られる様に思はれる。然し製法としては専ら(1)の方法が用ひられ、(2)の反應は實際上起り得ず。従て製法とはならぬ]

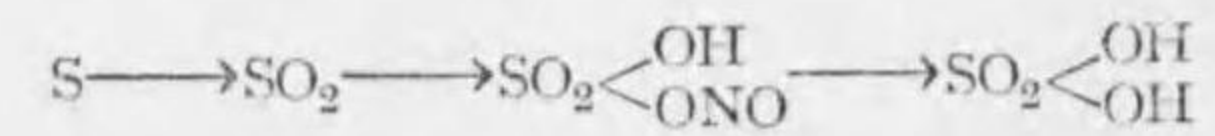
現在工業的に主として次の二つの方法が行はれてゐる。

(I) 接觸法 (Kontaktverfahren; Contact process) 此法は近來行はるゝもので、硫化鐵(例へば黄鐵鑛)を燒いて發生せしめた無水亞硫酸と、酸素(又は空氣)との混合氣體を適當の觸媒によつて化合せしめて無水硫酸に變じ、之に水を加へて硫酸となすのである。



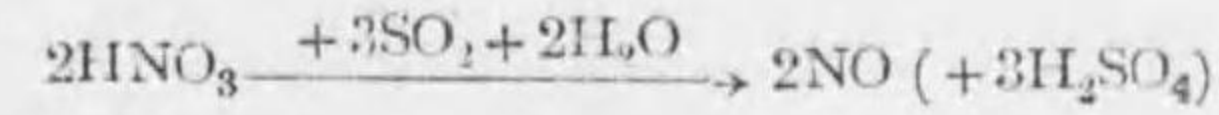
此の際觸媒としては白金海綿が最もよいが、高價なる故實際工業的には酸化鐵、酸化クロム等も用ひられてゐる。此方法によれば比較的操作が簡單で純粹のものが得られる。

(II) 鉛室法 (Bleikammerverfahren; Lead chamber process) 此法は古くより用ひられたもので今尙行はれてゐる。反應の原理は硫黃又は黄鐵鑛を燃して得た SO_2 を、酸化窒素の接觸作用によつて酸化すれば同時に水蒸氣も作用し、中間物たるニトロシル硫酸を経て H_2SO_4 となるのであるが、之等の反應は次に述べる通りの廣大なる鉛室中に行はるゝ故此名が與へられてゐる。

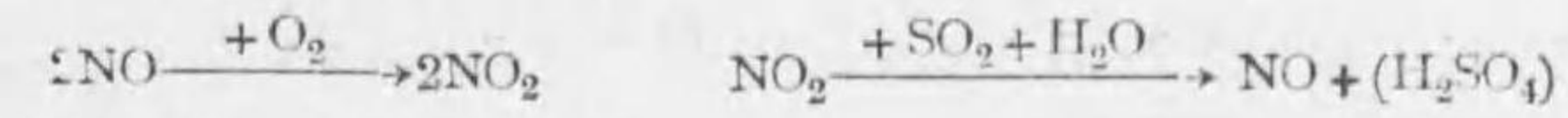


而して此際の際の反應は極めて複雑に行はれるもので、種々の説が稱へられてゐるが、大體に於て次の如きものと思はれる。

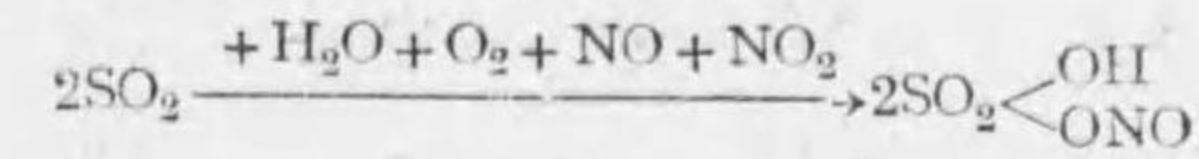
(1) 觸媒たる酸化窒素が硝酸より生ずる反應



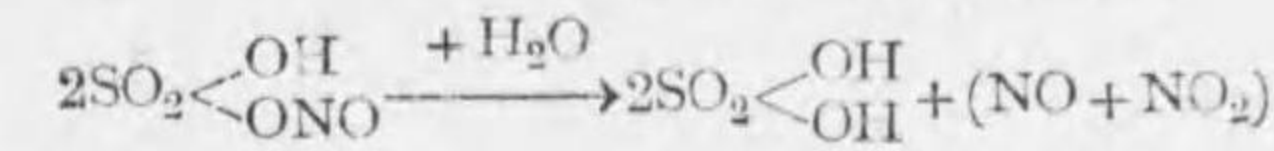
(2) 酸化窒素の觸媒反應(可逆反應)



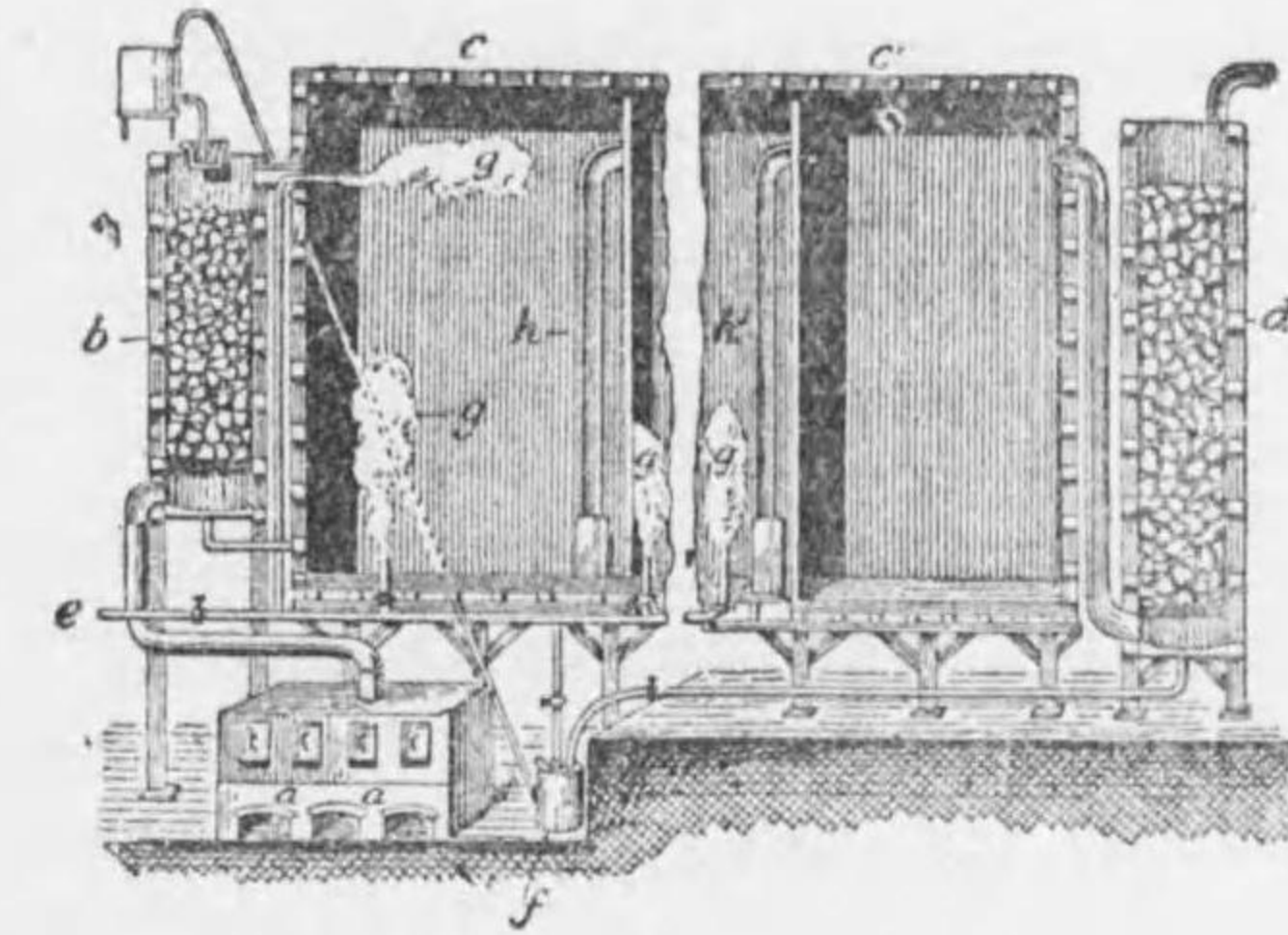
(3) 中間物ニトロシル硫酸の生成



(4) 中間物ニトロシル硫酸の分解による硫酸生成



次の圖は硫酸製造装置の模型であるが、燃燒爐(a, a)、鉛室(c, c')、グローバー塔(b) (Gloverturn; Glover tower)、ゲー、ルサック塔(d) (Gay-Lussac-turm)より成る。



第七圖

先づ燃燒爐にて硫黃、又は黄鐵鑛を燒き、生じた SO_2 は途中の硝酸發生器より得る HNO_3 蒸氣を

伴ひ、グローバー塔を経て(此塔内の説明は後述)鉛室に入る。之は容積 200-400 立方メートルの廣大な室二乃至四個より成り、その壁は H_2SO_4 に堪ふる純鉛板で張つたもので、此中にて前述(3)及び(4)の主反應を行ひ H_2SO_4 を生成する。

次で鉛室より出る廢氣體はゲー、ルサック塔に入る。此塔は鉛製の圓筒状をなし、内部に耐酸性物質を詰め、上部より濃 H_2SO_4 を滴下す(此 H_2SO_4 はグローバー塔底部に溜るものを用ふ)斯くて此濃 H_2SO_4 は鉛室よりの氣體(SO_2 , NO_2 等を含む)に觸れて之等を捕集し、大氣中に逃るゝを防ぐ。

而して此等の下部に溜る硫酸(ニトロシル硫酸とNの酸化物を含む)、及び鉛室に生成した稀硫酸(鉛室硫酸と呼ぶ、約 67%)は(f)器に集り、更に壓搾空氣にてグローバー塔に押し上げ、塔の上部より滴下せしめる(此塔はゲー、ルサック塔と殆ど同様の構造にて耐酸性物質を詰める)。斯くすれば塔の下部より来る SO_2 , HNO_3 等の高温氣體と接觸し、水分を失ひ幾分濃厚となり、且又Nの酸化物は硫酸と分離する爲、80%附近の濃 H_2SO_4 となつて塔の下部に溜る。一方生じた NO_2 等の酸化物は更に SO_2 等と共に鉛室に入り觸媒作用を繰返す。

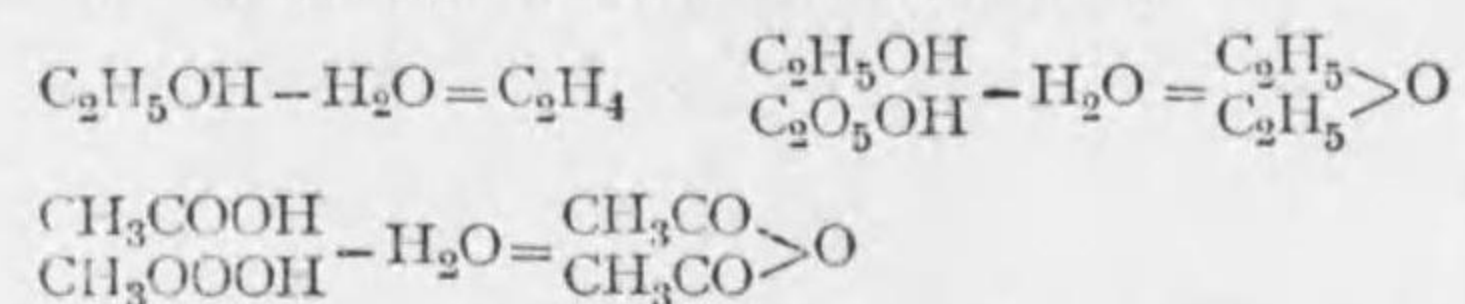
性質用途 (形状容解変) 無色無臭の重き油状液をなし、水とは任意の割合にて混るが、同時に多量の熱を發して硝子器を破損することがある。

而して硫酸の濃度により一定の比重を示す故、屢々その比重を以て濃度を示す。

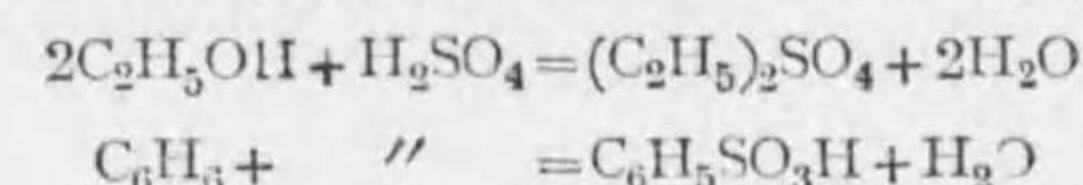
(水との作用) 水を吸収する性質に富む故、乾燥器 (Desiccator) 中に入れ種々の物質を乾燥するに用ふるのみならず、有機物中のH及OをH₂Oの形として奪ひ、炭素を残し黒變せしめる。

比 重	濃 度
1.8385	99.31
1.820	90.05
1.735	80.26
1.60	68.70
1.400	50.11

又硫酸の脱水作用は合子内の水をも奪ふ故、有機化學にも屢應用せられ、エチレン、エーテル、無水醋酸等の製法は此例である。



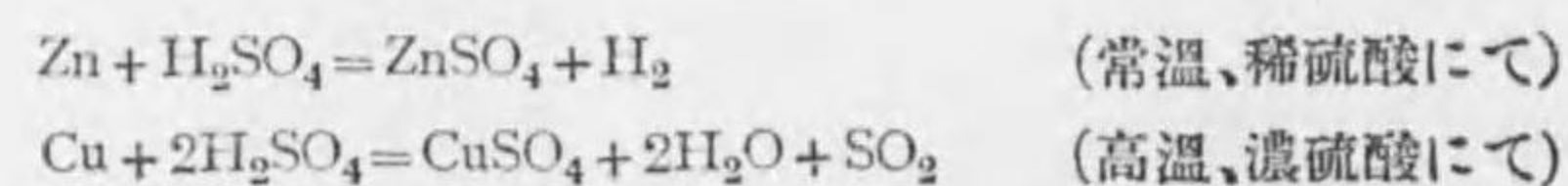
然しその稀薄なものは却つて鹽酸と同じく加水分解を行はしむる故、エステル、糖類、その他蛋白質等の分解に廣く用ひられてゐる。又アルコール、ベンゾール等に作用すればアルキル硫酸、又はスルホン酸を生ずる。



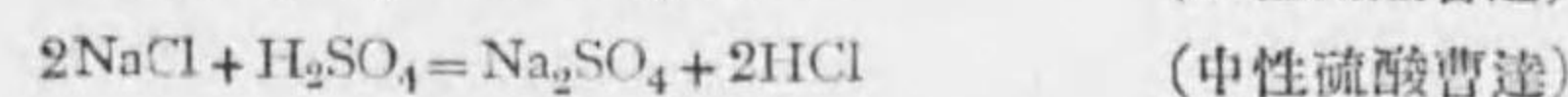
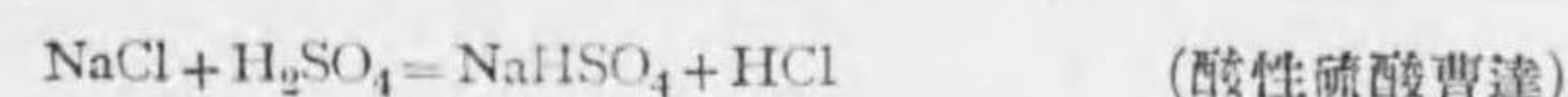
故に種々の有機合成化學に於てその應用が廣く、殊にスルホン化合物の如きは、色素の原料となる故その製造に利用される。

硫酸の稀いものは蒸發により次第に濃厚となし得るが、その極限は98.5%を示す。

(金屬との作用) 酸としての作用が強い爲に、鉛、金、白金等を除く外殆ど總ての金屬と作用して硫酸鹽を作る。而して此際冷稀硫酸ならばHを發するが、熱強硫酸を用ふれば一旦生じたHが更に硫酸を分解する爲SO₂を發生するに至る。



(鹽との作用) 又種々の鹽と作用して硫酸鹽となるが、此際硫酸は二鹽基性酸なる故、一般に中性鹽及酸性鹽の二種を生ずる。



(用途) 斯く種々の化學作用強き故、硫酸鹽の製造、又は上記諸氣體の製造に用ひらるゝのみならず、現今重要な工業藥品として知られた鹽酸、硝酸、磷酸等をはじめ、苛性アルカリ、炭酸アルカリ等の製法は總て直接又は間接に硫酸の作用に歸すべく、其他醫藥としても又化學實驗の試薬としても缺くべからざるものである。

(生理的作用) 濃硫酸を皮膚に觸るれば「ヒブクレ」を生じ、植物性纖維を犯して之を破壊する故取扱に注意を要する。又土壌中には硫酸鹽の含量多く、Na₂SO₄、CaSO₄等は主なるもので、植物の發育に對し直接間接に影響し、肥料の如きも多くは硫酸鹽の形をなし、硫安((NH₄)₂SO₄)、過磷酸石灰(CaSO₄とCaH₂PO₄との混合物)等の如きはその例である。

(硫酸イオンの識別法) 硫酸(及硫酸鹽)は水溶液にてSO₄''イオンを生じ、Ba'' Ca'' Pb''等のイオンによつて白色難溶性の硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸鉛等を生ずる。



從て檢出法としては(1)鹽化バリウム溶液により、又は(2)醋酸鉛溶液にて白色の沈澱を生ずるか否かを見ればよい。(尙難溶性の硫酸鹽は先づNa₂CO₃と共に熔融して可溶性のNa₂SO₄に變じ、その酸性溶液をとりて上の試験を行ふ。)

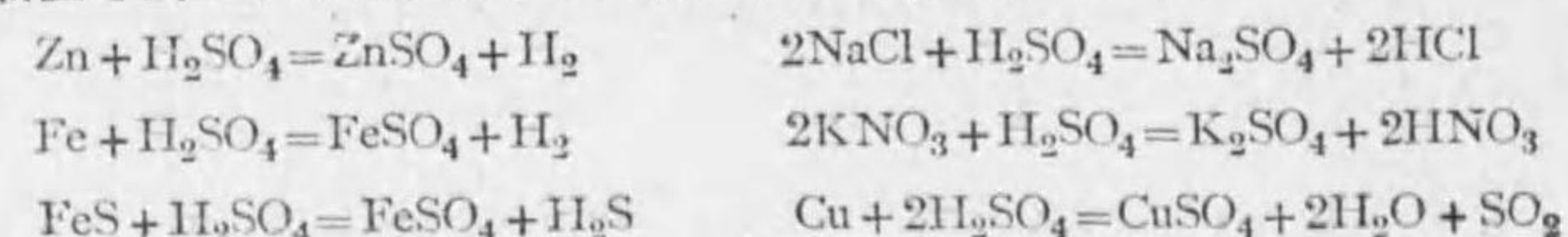
類型式と類似互應

H ₂ SO ₄ (硫酸)	(C ₂ H ₅) ₂ SO ₄ (エチル硫酸)
H ₂ SeO ₄ (セレン酸)	(CH ₃) ₂ SO ₄ (メチル硫酸)
Na ₂ SO ₄ (硫酸曹達)	
CaSO ₄ (硫酸カルシウム)	
FeSO ₄ (硫酸鐵)	
Al ₂ (SO ₄) ₃ (硫酸アルミニウム)	

上記の内無機化合物は何れも強電解質に屬し、水溶液にてSO₄''イオンを生ずる故Ba''イオンにて白色沈澱を生ずる、たゞ(C₂H₅)₂SO₄の如き有機化合物にて

はイオン化する量が多い。

又之等の鹽類は金屬或はその化合物に硫酸を作用する時生成し、尙その際要種々の氣體を發生する故、之等の製法に用ひられる。例へば



發煙硫酸 主に $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (Rauchende Schwefelsäure ;
Fuming sulphuric acid)

焦性硫酸

製法 [分子式を書き換ふれば ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$) となる故、製法も自ら推察される] 即ち硫化鐵を焼き、又は接觸法によつて得た SO_3 を、濃硫酸に飽和せしめたものである。

性質 [吸濕性强き H_2SO_4 と SO_3 との化合物にて、其性は益強められる] (形状其他) 多くは褐色の油狀液にて硫酸に類するが、空氣中の濕氣に逢ひ著しく發煙する故この名がある。組成は主として $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ を示し、 0° 以下に冷せばその結晶を析出する。

(化學性) 概して硫酸に類するがそれよりも作用が烈しく、且吸濕性に富み脱水の作用が著しく、又一般の化學性は硫酸に優る。従てスルフォ化合物その他有機合成に用ひられ、引いては色素の製造に重要な藥品である。

當量 鹽と鹽基との中和

元素の當量 HCl , H_2SO_4 の如き酸類の水素原子を金屬にて置換する際には、

Na, K の如き一價金屬ならば 其一原子はHの一原子と置換し、
Ca, Zn, Mg の如き二價金屬ならば 其一原子はHの二原子と置換し、
Al, Cr の如き三價金屬ならば 其一原子はHの三原子と置換する。

故に逆にHの一原子に對して、Na, 等は1原子、Ca, 等は $\frac{1}{2}$ 原子、Al, 等は $\frac{1}{3}$ 原子が作用する割合となる。従てHの1瓦原子(原子量の數に瓦を附したものを、即ち1.008瓦)に對してNaの1瓦原子(即ち 1×23.00 瓦)、Caの $\frac{1}{2}$ 瓦原子(即ち $\frac{1}{2} \times 40.07$ 瓦) Alの $\frac{1}{3}$ 瓦原子(即ち $\frac{1}{3} \times 26.97$ 瓦)が作用して置換が行はれる(更に換

言すれば、之等の金屬を夫々上記の量宛酸類(例へば HCl , H_2SO_4)に充分に作用せしむれば、常に1.008瓦のHを發生する筈である。)

故に之等の諸量は互に相當する量と見做されるから、之を互に當量(Equivalanz; *Equivalent*)であるといふ。一般に各元素の原子量とその原子價で除した諸量は互に當量である(従て原子價が二種以上ある元素には、當量も二種以上考へ得る譯である)。

$$\begin{array}{ll} \text{例、 Na} \cdots \cdots \frac{23.00}{1} = 23.00 & \text{Zn} \cdots \cdots \frac{65.38}{2} = 32.69 \\ \text{Sn}_{(二價)} \cdots \cdots \frac{118.70}{2} = 59.35 & \text{Sn}_{(四價)} \cdots \cdots \frac{118.70}{4} = 29.68 \end{array}$$

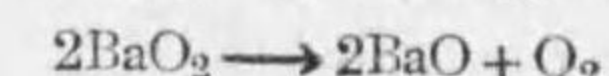
尙當量の數に瓦を附したものを、特に瓦當量と名づけてある。例へばNaの瓦當量は23.00瓦といふが如きである。

イオンの當量 以上は元素の當量であるが、之と同じ考へ方はイオンの場合にも適用される。即ちイオンとなる原子(又は原子團)の原子量をイオン價にて除したものをイオン當量と云ふ。

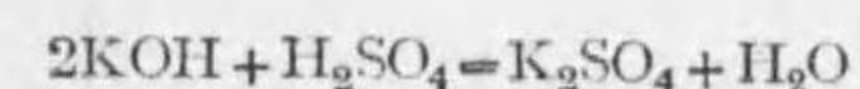
茲に興味ある事實は、一般に電解質の溶液を電解する際に、同量の電氣を用ひて析出する金屬、又は氣體の量は各當量の比に等しいことである。

例へば水素1瓦を析出せしむべき電氣量を用ふれば、銀ならば108瓦、銅(二價)ならば31.8瓦を析出せしめることが出来る(ファラデーの電解定律*)。又之等の事實より察して、互に當量なるイオンは、總て同量の電氣量を荷ふものと考へられてある。

化合物の當量 尙同じ考へは化合物にも適用される。例へば過酸化バリウムを分解すれば、その二分子より酸素一分子を生ずる。即ち



従て此場合 2BaO_2 と O_2 (又は 2BaO) とは相當する量である。又苛性加里を硫酸にて中和する際には



従て H_2SO_4 と 2KOH も亦相當する量である、依て當量なる語を之等にも適用し、此際 BaO_2 の338.74量(2×169.37)と O_2 の32量、或は KOH の56.1量と H_2SO_4 の49.04量($\frac{1}{2} \times 98.08$)とは夫々當量であるといふ。

此内殊に酸、鹽基の當量なる語は屢用ふるが、之は通常夫等の分子量を酸價又は鹽基價にて除した價に相當する。今之を列記すれば

酸又は鹽基	酸又は鹽基價	分子量	當量
HCl	1價	36.47	36.47
H_2SO_4	2	98.08	49.04

(*) 理化 p. 147

H ₃ PO ₄	3	98.05	32.68
KOH	1	56.11	56.11
NH ₄ OH	1	35.05	35.05
Ca(OH) ₂	2	74.09	37.04

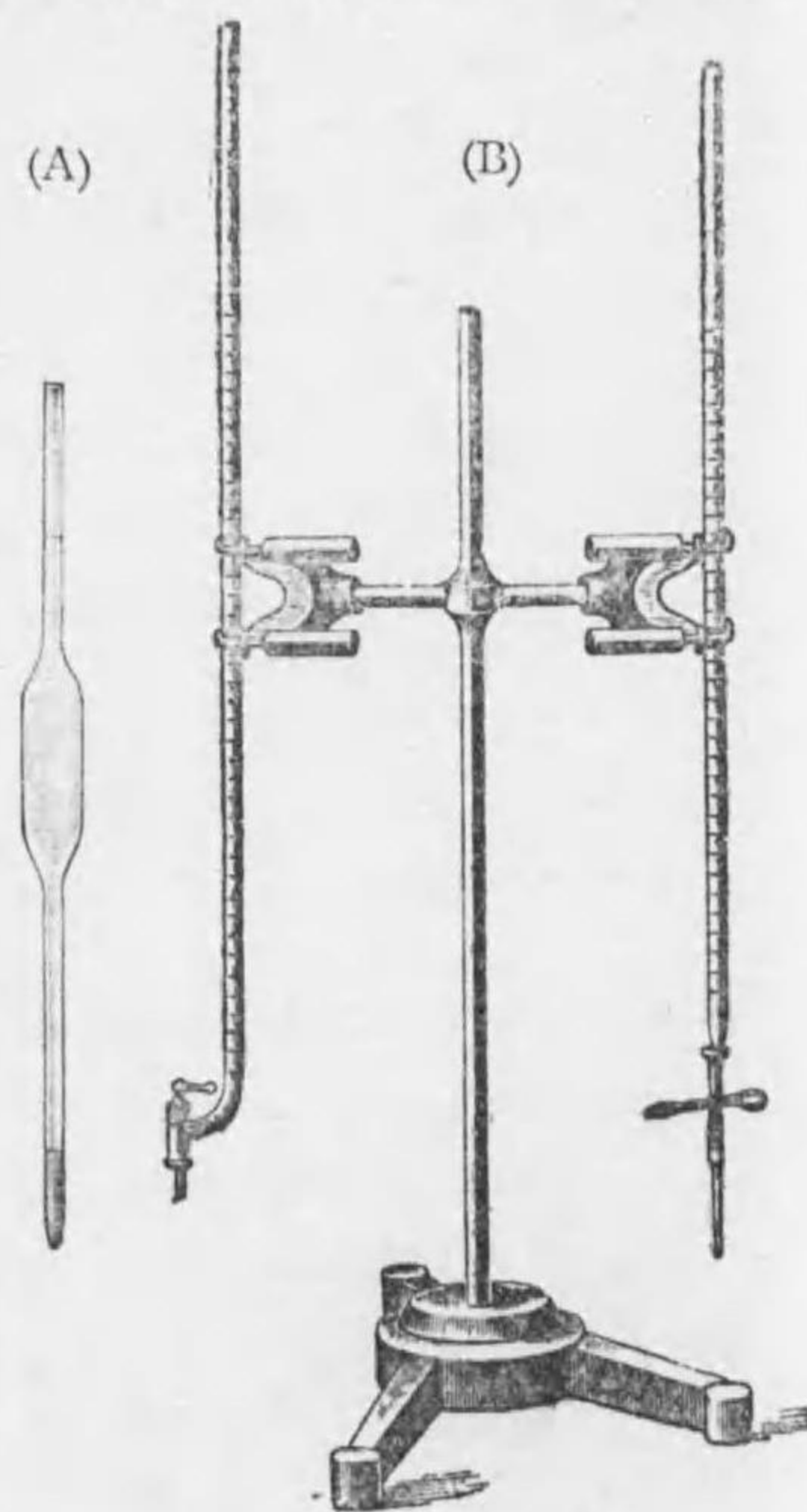
當量濃度 溶液の濃度を表はす方法は種々あるが、當量濃度 (äquivalente Konzentration; *Equivalent concentration*) といふのは化学上屢用ひられてゐる。即ち之は濃度を當量の數で示す法で、酸、又は鹽基の1瓦當量を採り、之に水を加へて一立となした溶液の濃度を規定液 (1 Normallösung; *1 Normal solution*) と名づけ (1N なる記號にて示す)、其標準とするものである。従て若し同容積中に $\frac{1}{10}$ 瓦當量を含むならば $\frac{1}{10}$ 規定液といひ、 $(\frac{1}{10})N$ 又は $N/10$ なる記號で示すのである。

かゝる濃度の表はし方をすれば、同じ濃度の酸と鹽基との溶液を取れば、同容積中に互に當量の酸、及び鹽基を含む故、同容を混すれば完全に中和する。又酸の濃度が鹽基濃度の二倍なる時は、一容の酸液に對し二容の鹽基液を用ふれば中和する。一般に此場合の濃度と容積とは反比例の關係を保つ。即ち今酸、鹽基の濃度を C 及び c 、之が中和に要する容積を V 及び v とすれば

$$C : c = v : V \quad \text{或は} \quad CV = cv$$

となる。

酸鹽基の高定法 一般に酸、又は鹽基の濃度を知らるには、以上の理論により次の如き滴定法 (Titrierung; *Titration*) によつてゐる。即ちビベット (右圖A) を用ひて一定容量の試験液 (例へば濃度未知の酸溶液) を採り、之に指示薬としてリトマス液 (又はフェノルフタレイン液) の如きを一二滴加へ、次で目盛管 (ビュレット、右圖B) より濃度既知の鹽基溶液 (標準液) を滴下すれば、正しく中和する際に指示薬の變色が生ずるであらう (即ち此際リトマス液ならば赤より青へ、



第八圖

フェノルフタレインならば無色より紅色に變ずる)。故に此時迄に用ひた標準液の容量を目盛によつて讀めば、上の式に従て試験液の濃度を求めることが出来る。即ち今試験液、標準液の當量濃度を C 及び c 、中和に用ひた容量を V 、及び v とすれば

$$CV = cv$$

なる故、未知なる試験液濃度 (C) は $C = \frac{cv}{V}$ によつて求められる

計算例 濃度未知の苛性曹達液 50cc を採つてフェノルフタレイン二滴を加へ、之に二規定鹽酸を滴下するに、35cc を加へた時に變色したとすれば、此場合 $C = \text{未知}$ $V = 50$, $c = 2$, $v = 35$ なる故上の式より

$$C \times 50 = 2 \times 35$$

$$\therefore C = \frac{2 \times 35}{50} = 1.4 \text{ (規定液)}$$

又濃度が知れたならば、その容積の中に含む苛性曹達の量も容易く求められる。即ち苛性曹達の當量は 40 にて、此溶液の濃度は上の計算により 1.4 規定液なる故、その1立 (1000cc) 中には 40×1.4 の苛性曹達を含むべきである。従てその 50cc 中の含量 (x) は次の比例式より求められる。

$$1000 : 50 = (40 \times 1.4) : x$$

$$\therefore x = \frac{50 \times 40 \times 1.4}{1000} = 2.8 \text{ 瓦}$$

なることが知られる。

(C) セレン Se (Selen, *Selenium*)

テルル Te (Tellur, *Tellurium*)

所在 Se は金属又は硫黄と化合して少量ながら廣く存在し、殊に黄鐵礦、黄銅礦等に含まれる。従て之等の礦石を用ひ硫酸を製する際に酸化物として分離される、一方 Te も亦金属と化合して存するが其量は極めて少い。

性質 [硫黄と類似點が多く、同素體を有し、同型の化合物を生ずるが、原子量の増加に伴ひ次第に金属性を呈するに至る]

(同素體) 共に有色固體で無定形又は結晶状をなし、種々の同素體がある。

1. 硝子状セレン	赤色無定形硝子様	比重 4.28
2. 赤色結晶セレン	暗赤色結晶	4.47
3. 金属状セレン	灰色結晶	4.8

1. 非金属状テルル	黒色	6.0
2. 金属状テルル	白色結晶	6.3

(電氣に對し) 金属状セレン、及びテルルは硫黄と異りよく電氣を導く。而してその電導度は光に曝された場合に著しく増加する故、寫眞の電送に近來利用される。

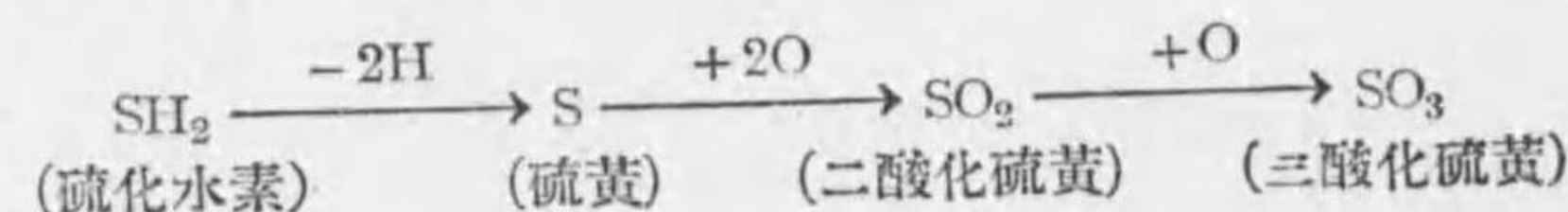
(化學性) 硫黄と略、同様に空氣中に燃せば何れも青煙を揚げて酸化物(SeO_2 , 又は TeO_2)となる(此際 Se は惡臭を放つが、Te は臭氣なし)。尙金属類と化合してセレン化物、テルル化合物等を生じ、其他次の如く S 化合物に相當する種々の化合物を作る。(表の中にて X=S, Se, Te)

	硫 黄	セレン	テルル
例 (水素化物)	H_2S	H_2Se	H_2Te
(酸化物)	SO_2	SeO_2	TeO_2
(亞 X 酸)	H_2SO_3	H_2SeO_3	H_2TeO_3
(X 酸)	H_2SO_4	H_2SeO_4	H_2TeO_4

酸 化 と 還 元

酸化及び還元なる語は種々の意味に用ひられる故、之を順次に説明する。先づ酸化に就ていふに、

第一は、「或る物質に酸素を附加するか、又は之より水素を除去する場合」で、之は嚮に述べた狹義の酸化で、(*)例へば次の式に於て、左より右に進む反應は總て此種の酸化である。



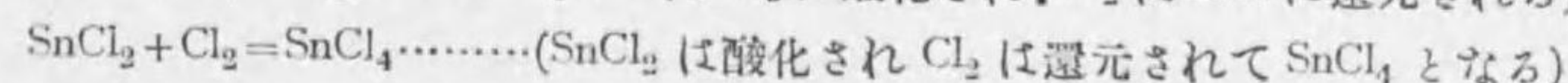
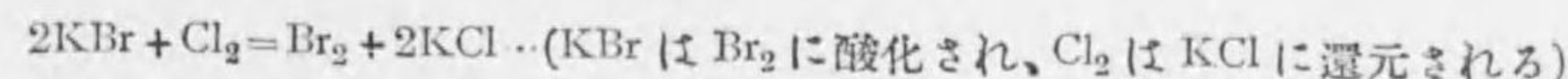
従て逆に右より左に進む反應は還元反應である。

第二は、「或物質に酸素のみならず、一般に陰性元素(又は原子團)が附加する場合、又は或物質より水素のみならず、一般に陽性元素(又は原子團)が除去される場合」を酸化といひ、第一の意味を擴張したもので、其逆の反應を還元といふ。例へば

(*) p. 15



此二つの例は、O 又は S なる陰性元素が附加する故、此場合 Na は酸化されたといはれる(1)の場合は前記の例にても直ちに知られる)、又之に對して O 又は S より見れば、Na なる陽性元素が附加したから、Na により還元されたといふことが出来る。尙異なる例を擧ぐれば



一般に、「甲物質が乙物質に酸化される場合には、逆に乙物質は甲物質により還元されたことになり、此種の酸化と還元とは常に相伴ふものである」(*)

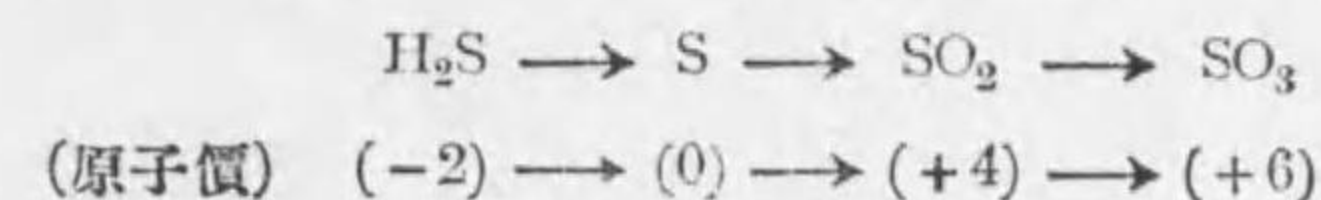
第三は、「或物質(又はイオン)に陽電氣が附加する場合、又は陰電氣が除かる場合を酸化といひ、その逆の場合を還元といふ」。例へば、ある金属が一價、又は二價の陽イオンとなり、或は二價の陽イオンが三價となる等は、何れも陽電氣が附加する場合で、又二價の陰イオンが一價のイオンとなり、或は遊離の元素となるのは、何れも陰電氣が除かる場合で、之等の變化は何れも酸化反應と呼ぶことが出来る。



即ち云ひ換ふれば、「陽の原子價が増し、又は陰の原子價が減する場合」を酸化と呼ぶのである。

此見方は稍意味が不明瞭の様に見えるが、第一第二の例も結局總てこの内に包含される故、之は最も廣義なる酸化(又は還元)反應の定義と見做すことが出来る。

例へば第一の SH_2 より SO_3 となる反應に於て、S の原子價の變化は



尤も之等の例は第一、第二の見方でも解釋されるが、更に複雑な場合、例へば、(1)黄血鹽 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ が赤血鹽 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ となる變化は、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{\cdot\cdot\cdot} \longrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{\cdot}$ にて酸化反應なること、或は (2)後にイオン化傾向の項にて

(*) p. 58

述べる通り、鉛鹽の溶液中に亜鉛を浸す時に鉛の析出するのは、 $Pb^{2+} + Zn = Zn^{2+} + Pb$ なる故、Zn は酸化され、Pb は還元されたと云ひ得べきこと、或は (3)酸化剤、還元剤の如き一定の物質を用ひずとも、電氣の作用にて酸化、又は還元を行ひ得ること等は、此第三の見方によつて容易に解釋される。従て此見方を充分に理解するならば、之を總ての酸化還元に適用し得るのである。

問題

1. 水素 3 瓦を用ひ之を完全に水に變ずる爲には何瓦の酸素を要すべきか。但し分子量 $H_2=2$ $O_2=32$ とす
2. 水素 800cc を用ひ之を完全に水に變ずるには幾ccの酸素を要すべきか(但し同温同壓にて)。
参考 1 及び 2 は、化學方程式(その一)の項を参照(P. 60)
3. 0° 1 氣壓の下に 500cc を占むる氣體を、同壓の下にて 20° に齎せば幾ccとなるべきか。
4. 10° 720mm に於て 850cc を占むる酸素は、之を 20° 760mm.となす時幾ccを示すべきか。
参考 3 及び 4 は、諸種の計算例の項を参照(P. 64)
5. 濃度未知の苛性曹達液 30cc を採り、之を $\frac{1}{2}$ 規定硫酸にて中和せるにその 25cc 要せり。檢液の濃度如何。
参考 5.6.7. は酸と鹽基との中和の項参照(P. 84)
6. 上記の結果より檢液 30cc 中に含まるゝ苛性曹達の量を計算せよ。
7. 2N の鹽酸 18cc を中和するに 1.5N の苛性加里液幾ccを要すべきか。

CTI

第六章 窒素族 (Stickstoff; Nitrogen)

窒素 磷 砷素 アンチモン 蒼鉛

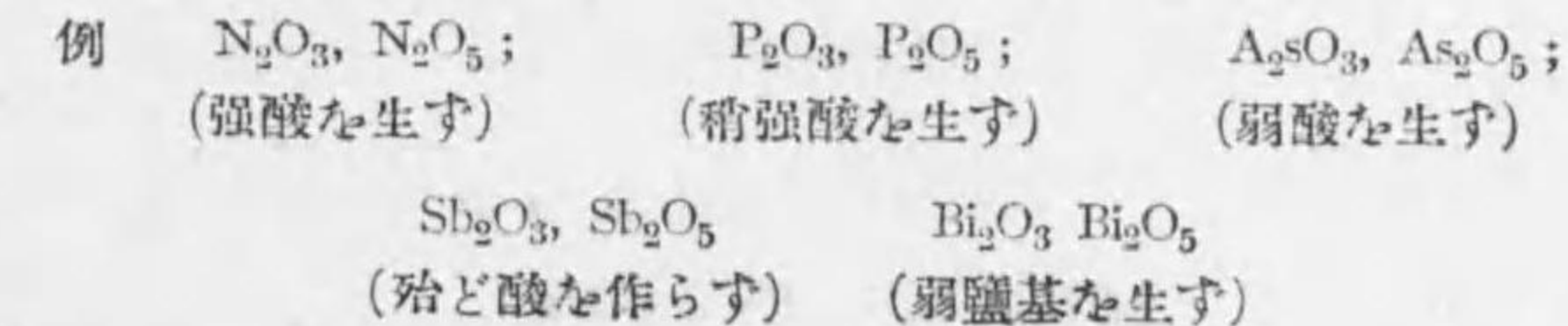
IV	V	VI	元素	原子量	比重(水=1)	融 沸 點	原子價
C	N	O	窒 素	14.008	0.79 (液體)	-210.5° ; -195.5°	3, 5
Si	P	S	磷	31.027	1.83-2.1	44° ; 290°	3, 5
Ge	As	Se	砷 素	74.96	5.73	480° ; —	3, 5
Sn	Sb	Te	アンチモン	121.77	6.7	629° ; 1440°	3, 5
Pb	Bi	—	蒼 鉛	209.00	9.32	269° ; 1420°	3, 5

週期表の第五族にて炭素族と酸素族との中間に位し同族の各元素は何れも -3 及び +5 の原子價を示し、他の同一元素と概ね二種類宛の化合物を作る。



(原子量と性質との關係) 酸素族と同じく原子量の最も低い窒素は氣體をなし、且つ著しく非金属の特性を示すが、之に次ぐ元素は總て固體にて、原子量の増加と共に非金属性を失ひ、殊に蒼鉛の如きは金屬の部に數へらるゝ程である。

従てその水素化物 (XH_3) は原子量高きもの程分解し易く、又酸化物 (X_2O_3 , X_2O_5) が水と作用して生ずる酸の性質も此順序にて弱くなる。



又窒素を除いては金屬元素と同じく夫々硫化物 (X_2S_3 , X_2S_5) を生成する。



(A) 窒素 N_2 (Stickstoff; *Nitrogen*)

所在 遊離の状態にて空気の主成分をなし、化合物としては硝酸鹽、アンモニウム鹽等となつて存在し、その他生物界に蛋白質、アルカロイド等重要なる成分として多量に分布されて居る。

製法 〔遊離して多量に存する空気より分離する法と、窒素化合物を分解する法との二種が考へられる。〕

(空気より分離する法) 古くより種々の方法が行はれて居る。即ち

(I) 液化による法 (a) 空気を高壓の下に冷却して得た液體空気は、其中に液狀の窒素及び酸素を含む。而して窒素の氣化する溫度(-195.5°)は酸素のそれ(-183°)よりも低い爲に、窒素の方が氣化し易い。従つて今溫度を上ぐれば(又は壓力を減すれば)、窒素のみ氣體となつて飛散する故、之を集むれば窒素を多く含む氣體が得られる。

(b) 液體空氣中に氣體狀の空氣を吹込めば、後者中の酸素が液化すると共に、前者中の窒素は氣化する故、茲に液狀酸素と氣狀窒素を得て之を分離することが出来る。

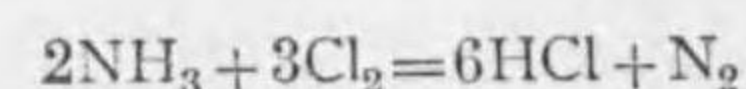
(II) 加熱による法 (a) 硝子器中に空氣を充し此中にて燐を燃せば、酸素は之と化合して五酸化燐(P_2O_5)となり窒素を残留する。

(b) 又管中に銅片を充して強熱し、管の一端より空氣を通すれば酸素は酸化銅(CuO)となり、残りの窒素が他の端より出る。以上(I)(II)の諸法にて得たものは猶ほ何れもアルゴン其他を含み純粹とは云ひ難い。

(化合物より得る法) (I) 亞硝酸鹽の熱分解 亞硝酸アンモニウム(即ち NH_4NO_2)を熱すれば、次の如く分解して純粹の窒素が得られる。



(II) NH_3 と Cl との作用 アンモニア水中に Cl ガスを通ずる。



性質 (形状其他) 無色無臭の氣體にて空気より僅かに軽く(比重 0.968),

加壓冷却にて液體又は固體となる(融點 -214° ; 沸點 -195.5°)。又酸素と異り他物の燃焼を助けず、又動物は此氣中には窒息する故、此名が與へられてゐる。

(一般化學作用) 遊離状態には至つて不活潑で、常溫にては殆ど總ての物質と作用しない。従て空氣中にて酸化され易い物質を保存する際に、屢、此氣體を満した器を用ふる。又その化合物にしても不安定なものが多く、窒化物、硝酸鹽、ニトロ化物等の如きは何れも加熱により爆發的に分解する。

(窒化物) 然し高温にては種々の元素と直接化合し、殊にカルシウム、マグネシウム、アルミニウム等の金屬とは比較的容易に化合し窒化物となり、又水素とも加壓の下に強熱すれば化合してアンモニヤとなる。



(化合物の特性) 化合物としては種々の特徴を示し、用途も廣い。例へば上記硝酸鹽、ニトロ化物等は爆藥の原料となり、硝酸、アンモニヤ等は激しい化學性を呈し、アニリン色素、アゾ色素等は有機染料となり、蛋白質、アミノ酸、アルカロイド等は生物界に重要な作用を営む。従て窒素は之等を得る直接間接の原料として需要が頗る多い。

空中窒素の固定 故に近來窒素を空氣中より分離して之を利用し易き形に變ふること、即ち空中窒素の固定なる問題は工業上盛に研究せられ、既に幾多の方法が實行されてゐる。今其主なるものを擧ぐれば

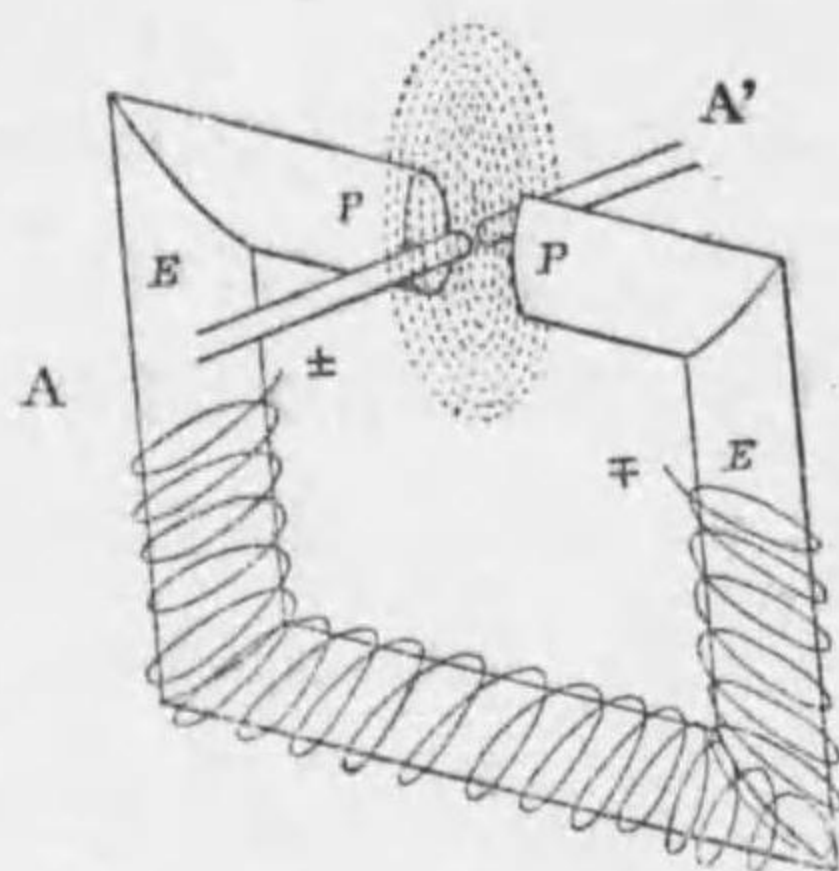
(I) バクテリアによる法 荳科植物の根部にある根瘤バクテリアは空氣中の窒素を攝取し、一種の蛋白に變じて保存する故、之を利用するもので古くより用ひられてゐるが、多くは生成物を其まゝにて肥料に供する。

(II) 電氣的方法 近時行はるゝもので種々なる方法がある。

(a) 空氣を水素と混じ適度の高壓と高温の下に觸媒を用ひて化合せしめアンモニアとなし、或は金屬、又は其化合物を高温の下にて窒化物となし、之を過熱水蒸氣にて分解して同様にアンモニアの形となす。

(b) 或は窒素と酸素(又は空気)との混合氣體を電弧の高温度に觸れしむれば、先づ化合して酸化窒素(NO)となり、直ちに空氣中のOと結合し過酸化窒素(NO₂)を生ずる故、之を水に通ずれば硝酸(HNO₃)と酸化窒素(NO)となる(NO₂の項参照)。(*)

之には種々の方法があるが下圖に示すものはその一で、Birkeland 及び Eyde 氏の考案に成る。之は銅管二本(A, A')を電極となして強力の電流を送り、此際管内には冷水を通じて温度の上昇を防ぐ様に装置し、一方此電極の方向と直角に強大な電磁石を置き、之に交流電氣を通じてその磁極が瞬間毎に變化する様にすれば、銅極間に生ずる電弧は擴大されて圖の如く圓板状をなす故、廣き範圍に亘り窒素、酸素の混合氣體に接し、化合の効果を增大せしむるものである。



第九圖

斯くしてアンモニヤ、又は硝酸の形として得られた窒素は、之を種々のアンモニウム鹽、又は硝酸鹽製造の原料とするのである。

(生理作用) 遊離狀の窒素は前記の如く荳科植物の細菌類が攝取する外、一般の生物體には殆ど必要がない。之に反して化合物としては極めて重要で、植物は種々の形として窒素化合物を攝取し、體內にて之を蛋白質に變じ、又動物は之を直接關接に植物より得て、生物の主要なる組成成分を形成する。従て植物の肥料として窒素化合物は缺くべからざるもので、アンモニウム鹽、硝酸鹽等は所謂窒素肥料として常に用ひられる。

識別 [遊離窒素は他の物質と異り、化學的に不活性なる點を特徴とする故、之を識別法に利用する] 即ち、(1) Hの如く可燃性、爆發性なく、(2) Oの如く助燃性なき故、H₂O等と識別し得るが、元來Nには特殊の反應に乏しいから、特に之を決定すべき簡単な方法は少い。

(化合物中のN檢出法) 然し化合物となれば前の如く種々なる特性を示す

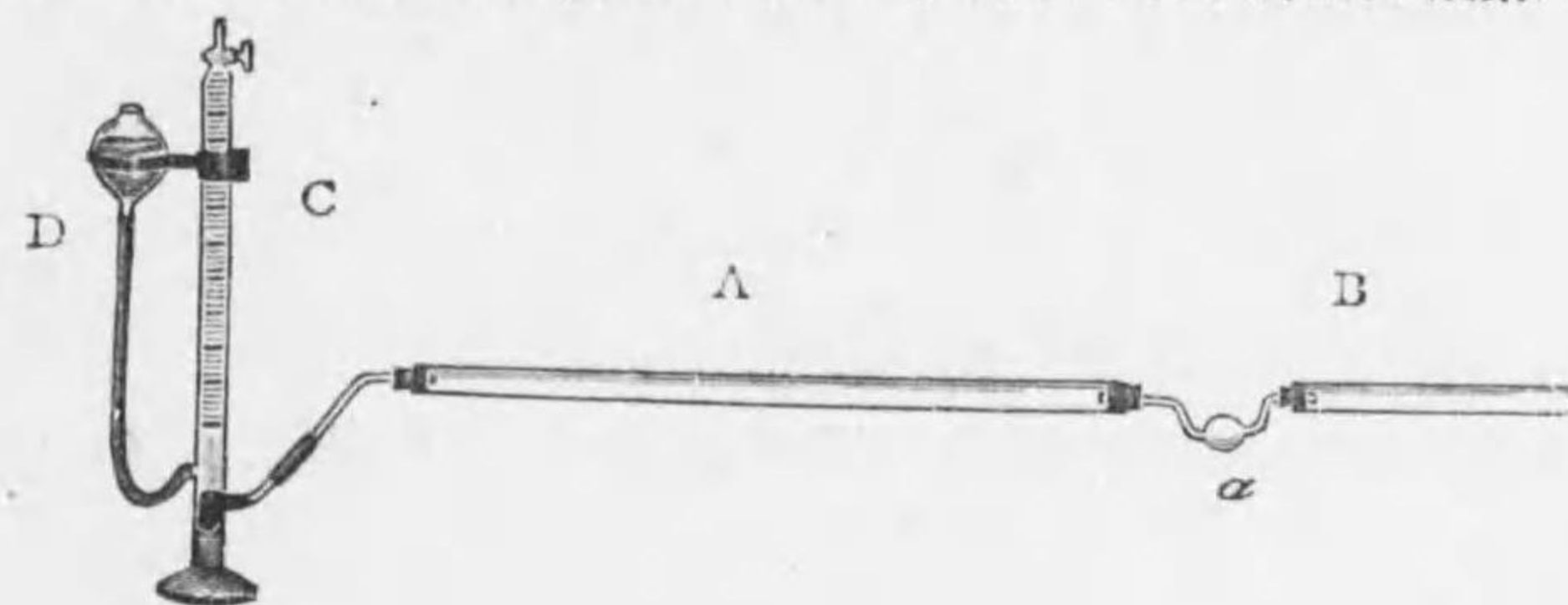
(*) p. 104

故、之等により容易に檢出することが出来る。今その一例として有機窒素化合物に於て、一般にNの檢出法として用ひらるゝものを述べる。

(1) 試料に曹達石灰を混じて加熱すれば、分解してアンモニヤを發生する故、その臭氣により、又は濕したリトマス試験紙によつて檢す。(2) 試料を金屬ナトリウムと共に熱して熔融した後之を水に投じ(此際CN化合物に變ず)其水溶液に硫酸第一鐵、及び鹽化錳の溶液を順次に加へて温めた後、HClを加へて酸性となせば青色の沈澱伯林青が得られる。

Nの定量法 有機化合物の元素分析に於てNを定量する一二の法を述べる。

(I) デュマの法 (Methode von Dumas) 下圖に於て酸化銅を填めた硝子管(A)中に秤量した試料物質を入れ、(B)に滿した重碳酸曹達を加熱して得らるゝ炭酸ガスを以て管内の空氣を置換した後、(A)管を熱すれば、酸化銅の酸素により試料

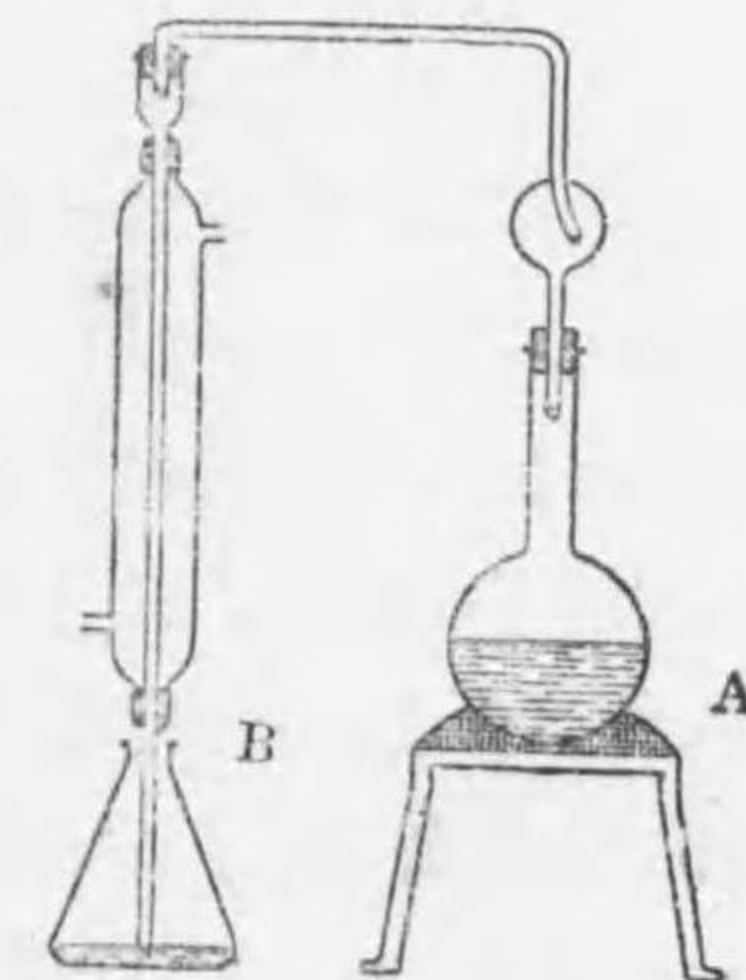


第十圖

は燃焼して窒素と炭酸ガス及び水となる。

依て之を濃苛性加里を滿したアゾトメーター(C)中通すれば、炭酸ガス及び水は之に吸收せられ、窒素のみ氣泡となつて器の上部に集まる。依てその容積を目盛にて讀み、温度、壓力等の補正をなし、之を重量に換算すれば、最初の試料中の窒素の含量が知られる。

(II) ケールダールの法 (Methode von Kjeldahl) 前法に比して操作が簡單なる故、殊に生物化學の方面に用ひられる。方法としては豫め秤量した試料を濃硫酸と共に熱して分解すれば、先づ遊離するアンモニヤは直ちに硫酸アンモニヤに變化する。依て之を右圖(a)の如きフラスコに入れ、更に過剰の



第十一圖

苛性加里を加へアルカリ性となして蒸溜すれば、再びアンモニヤを遊離する故、之を既知濃度一定容の酸(b)に吸収せしめ、其後滴定法を行へば發生したアンモニヤの量を知り得、從て計算により之をNの量に換算することが出来る。

含窒素化合物

無機、有機の主なもの掲ぐ。

(硝酸鹽) KNO_3	(硝酸加里)	(アミノ酸)	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	(アラニン)
NaNO_3	(硝酸曹達)		$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	(フェニルアラニン)
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	(硝酸鉛)	(=トロ化合物)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	(ニトロベンゾール)
(亜硝酸鹽) KNO_2	(亜硝酸加里)	(アゾ化合物)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NNC}_6\text{H}_5$	(アゾベンゾール)
NaNO_2	(曹達)			
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$	(アミル)	(環状化合物)	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}$	(ピリジン)
(アミン類) CH_3NH_2	(メチルアミン)			
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	(二メチルアミン)			
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	(アニリン)			

〔水素化物〕

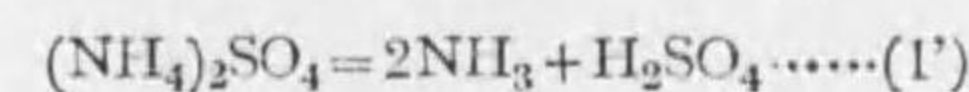
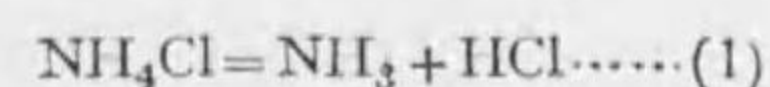
窒素の水素化物として、アンモニヤ(NH_3)、ヒドラヂン(N_2H_4)、アゾイミ F(N_3H) 等がある。

アンモニア NH_3 (Ammoniak; Ammonia)

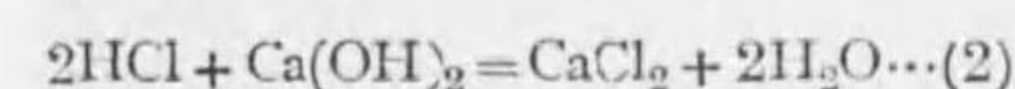
所在 大氣中に微量に存し、又有機物が腐敗する際にも生成する故、天然水、或は土壤中に少量存することがある。

製法 〔分子式を變形して $(\text{N}+3\text{H})$ と見ればNとHとの直接化合にて得べく、只だNの不活性なる爲高温その他特殊の方法を採るべきことは想像される(製法(II)参照)。又一方アンモニウム鹽の一般性を知れば、その加熱によつて得べきことが豫想される(製法(I)参照)。但し此際 NH_3 と同時に酸を生ずる故、適當の方法にて之を除くか、固定するかせねばならぬ。〕

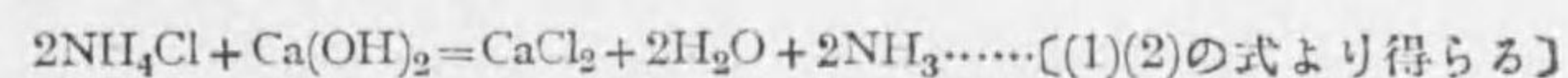
(I) アンモニウム鹽の熱分解 一般にアンモニウム鹽(例、鹽化アンモニウム、硫酸アンモニウム等)を熱すれば分解して NH_3 の氣體を發生する。



然し此際生ずる鹽酸(HCl)、硫酸(H_2SO_4)を固定する爲に、豫め之と化合し易き鹽基類(NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 等)を加へ置けば反應は容易に行はれる。例へば



故に實驗室にて簡単に製するには、鹽化アンモニウムを消石灰との混合物を加熱する方法を採る。

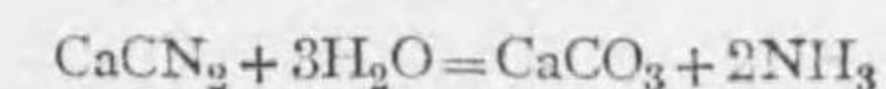
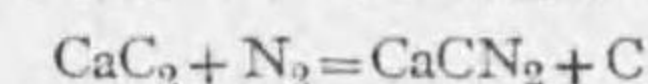


又種々の含窒素有機化合物を熱しても同様に NH_3 を發生する故、かの石炭ガス製造の際等には副産し、工業的に多量に得られてゐる。

(II) 空中窒素を變化せしむる法 先づ空氣より窒素を遊離せしめ之を次の方法により直接、又は間接にアンモニアに變ずる(空中窒素固定の項参照)

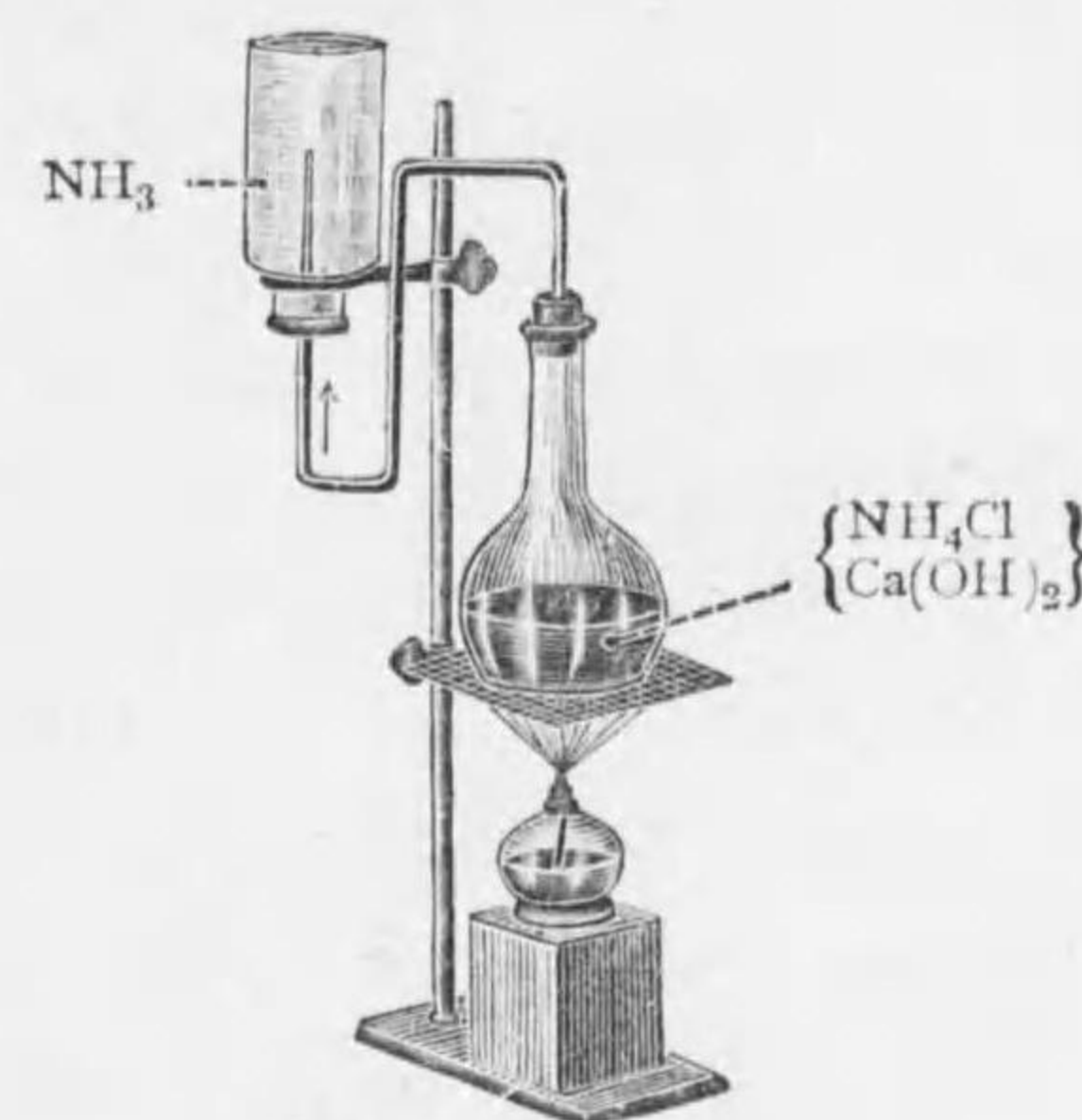
(a) 直接法 純粹なN及びHの混合氣體を約200氣壓の高壓の下に、熱したウラニウム又はオスミウムを滿せる爐中(500—700°C)を通すれば、之等の接觸作用によりその一部(3—7%)は化合してアンモニアとなる(Haber法)。

(b) 間接法 先づ窒素を含む中間化合物を作る法で、始め炭化石灰(CaC_2)を圓筒に充し加壓(2—4氣壓)の下に高熱し(約1000°C)、之にNを通すれば窒化石灰(CaCN_2)となる故、次で之を過熱水蒸氣にて分解する。



性質用途 (形狀比重) 強刺激性の特臭ある無色の氣體にて空氣より遙かに軽い(比重 0.589)。

(液體アンモニヤ) 常溫にても少しく加壓すれば液狀となる(20°Cにて8.8氣壓)此液體アンモニヤ(沸點-33.7°)は加温又は減壓によつて再び氣化す



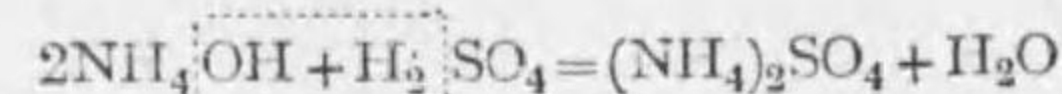
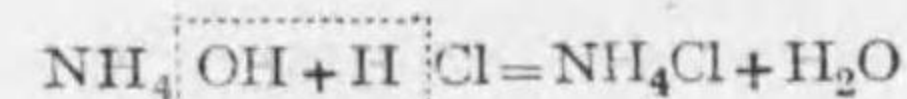
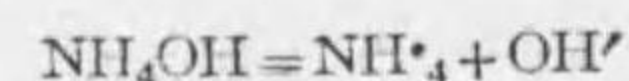
第十二圖

る際に、多量の熱を吸収する故、その周囲を著しく冷却し、此性質は製氷、或は冷蔵庫の冷却等に利用される。

(アンモニア水) 氣體 NH_3 は水に甚だ溶解易く 0°C にて水 1 容に對し約 1300 容)、之をアンモニア水と呼ぶが NH_3 の溶解量多き溶液程その比重は次の如く減少する。従て逆に溶液の比重を測れば表によつてアンモニアの含量を知ることも出来る。

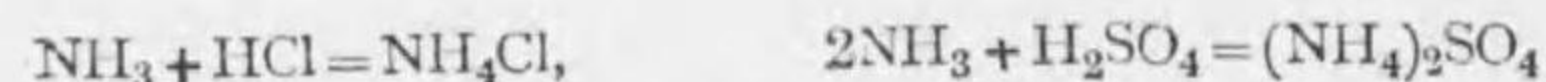
アンモニア含量	比重
10%	0.960
20	0.926
35	0.882

又此溶液中にては組成は變化して NH_4OH (水酸化アンモニウム即ち $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$) の形となつて存在し、赤色のリトマス試験紙を青變し(又黄色の薑黄紙を褐色に變じ)、他の酸を加ふれば之と化合してアンモニウム鹽を生ずる等、すべて鹽基性の反應を呈する。故に溶液中にて NH_4OH は更に次の如く解離して OH^- イオンを含むものと見られる。



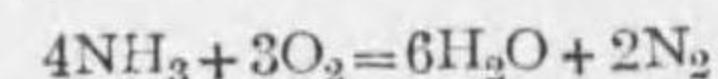
尙アンモニア水を熱すれば NH_3 を發散する。従て NH_4OH なる化合物は、水溶液として知らるゝのみである。

(酸の作用) 更に又氣狀の NH_3 も亦直接に他の酸と化合してアンモニウム鹽となる。



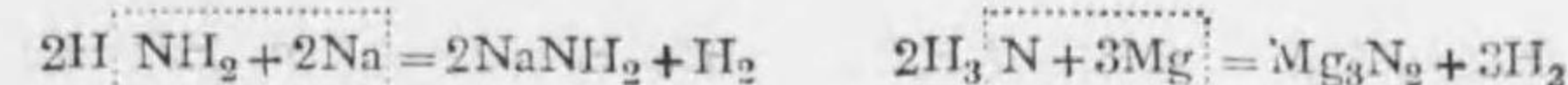
即ち之等の際にも (NH_4) は常に一團となり、所謂アンモニウム基として化合に參與し、その鹽類はアルカリ鹽に類似の性質を示す。

(酸素との作用) 尙ほ NH_3 は他物の燃焼を保つ性質はないが、酸素氣中にては自ら燃焼して黄色の焰を發し、 N_2 及び H_2O に分解する。



(金屬との作用) 或種の金屬、例へば Na, Mg, の如きを NH_3 氣中にて熱すれば、H を置換して之と化合しナトリウムアミド (NaNH_2)、又は窒化マグ

ネシウム (MgN_2) 等となる。

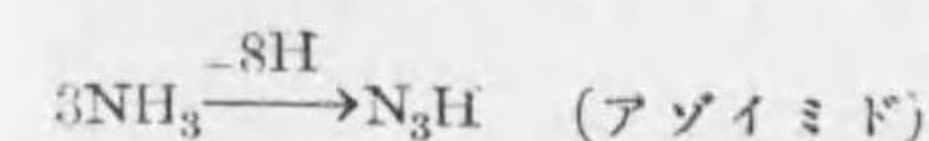


(生理的作用) 氣體としても溶液狀としても強刺激臭を有し著しく粘膜を害し、殊に後者は苛性アルカリに類似の作用を呈するが之よりも作用は弱く、その稀釋したものは毒蟲に刺された場合(其毒液中には多くは蟻酸其他の酸性物質を含む)之を中和するに用ひられる。

識別 (1) その特臭によつて容易に識別される。(2) 濃鹽酸にて濕した硝子棒を近づぐれば NH_4Cl の白烟を生ずる。(3) 水溶液中に存するものは、之に Nessler の試薬(後述)を加ふればその量の多少により黄褐色となり、又は赤褐色の沈澱を生ずる。此方法は甚だ鋭敏にて飲料水中に含まるゝ痕跡のアンモニアも検出される。

[アンモニアの酸化誘導體]

アンモニアを種々の方法にて酸化すれば夫々次の如き化合物が誘導される。



今之等の諸物質に就て順次説明を加へたい。

ヒドロキシラミン NH_2OH (Hydroxylamin)

製法 [分子式より見れば ($\text{NH}_3 + \text{O}$) であるが、 NH_3 の酸化にては製り難き故、全く他の方法による。] 即ち

錫と鹽酸との作用によつて生ずる發生機の水素を利用し、硝酸、又は酸化窒素を還元する。



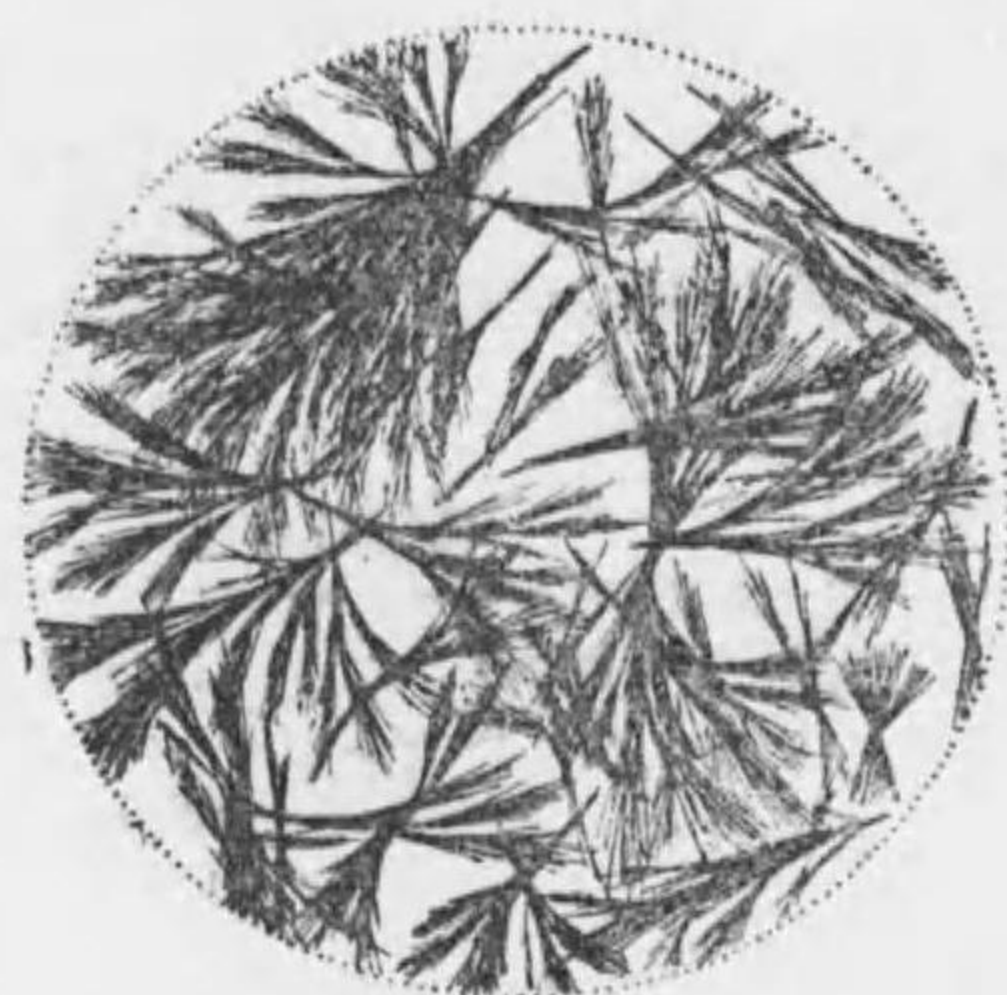
但し斯くして得るものは未だ不純なる故、種々なる操作を施して精製せねばならぬ(方法省略)

性質 [前述の如く NH_3 に O が附加した形、或は NH_3 の H 一個を OH にて置換した形で、 NH_3 とは類似の點が尠くない]

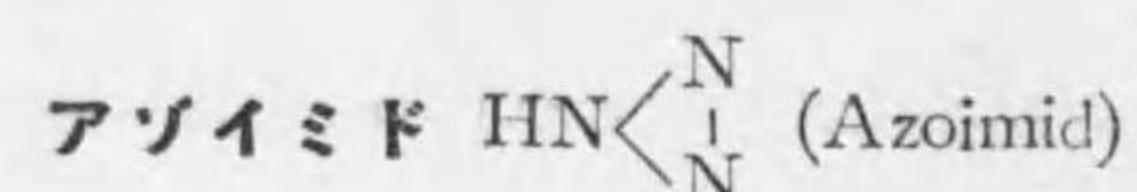
(形状溶解度) NH_3 と少し異り無色無臭の潮解性結晶をなすが、水、酒精

斯の獨逸の有機化學者 E. Fischer は糖類の研究に従事して大に此方面を開拓したが、これは最初に彼の發見したヒドラジン誘導體を武器とし、アルデヒド性を示す糖類に結合せしめてその構造、性質等を明かにしたものである。

右圖はその一例として葡萄糖 (Glucose) にフェニル、ヒドラジン二分子が結合した形のグルコサゾン (Glucosazone) の結晶を示したものである。



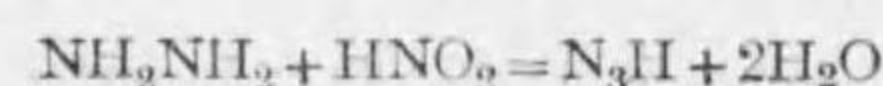
第 十 三 圖



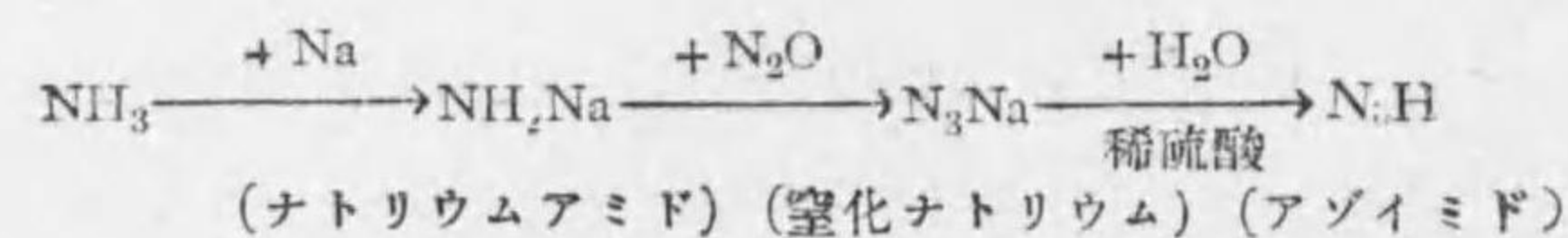
(窒化水素酸) $\text{N} \equiv \text{N} = \text{NH}$ (Stickstoffwasserstoffsäure; *Hydrazoic acid*)

製法 [類似の構造を示すヒドラジン ($\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$)、又はアンモニヤ (NH_3) より得られる]

(I) ヒドラジンより得る法 NH_2NH_2 の水溶液に亜硝酸を作用せしめる。



(II) アンモニヤより得る法 NH_3 にナトリウム、亜酸化窒素及び稀硫酸を順次に作用せしむれば次の如く一二中の間物質を経て此物質となる(方法省略)



性質用途 (形状溶解度) 特異の悪臭を伴ふ無色流動性の液體にて、水、酒精には溶け易い。

(酸としての性質) 前記の各水素化物と異りその水溶液は酸性を呈し、多くの金屬(例へば鐵、亜鉛、マグネシウム等)は溶解して水素と放つ故、窒化水素酸とも呼ばれる。其他種々の點に於て鹽酸に類し、例へばアンモニヤにて白霧を生じ(NH_4N_3)、硝酸銀によつて白色の沈澱(AgN_3)を生ずる。

(爆發性) 元來此物質、及びその誘導體は不安定で、熱すば爆發的に分解する故、その窒化鉛 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ の如きは爆發藥として用ひられる。

識別 上記の反應は鹽酸と紛はしいが、此場合生ずる NH_4N_3 、 AgN_3 の如きは何れも爆發性を呈する故直ちに識別される。

〔ハロゲン化物〕

窒素はハロゲン元素と化合し、鹽化窒素 (NCl_3)、臭化窒素 (NBr_3)、沃化窒素 (NI_3) 等を作るが、之等は何れも有色油狀物質(但 NI_3 は固體)にて甚だ爆發し易き故、取扱に注意を要する。

又鹽素及び酸素を含む化合物としては鹽化ニトロシル NOCl がある。之は王水中に生成するものと考へられてゐる(其項参照)(*)

〔酸化物及びその酸〕

窒素には次の如き種々の酸化物あり、又之等は水と作用して水素酸素化合物、即ち酸となる。

酸 化 物		酸
N_2O (亞酸化窒素) (無水次亞硝酸)	$\xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}}$	$(\text{HNO})_2$ (次亞硝酸)
NO (酸化窒素) 又は N_2O_2		
NO_2 (二酸化窒素) 又は N_2O_4		
N_2O_3 (三(二)酸化窒素) (無水亞硝酸)	$\xrightarrow{+''}$	2HNO_2 (亞硝酸)
N_2O_5 (五(二)酸化窒素) (無水硝酸)	$\xrightarrow{+''}$	2HNO_3 (硝酸)

亞酸化窒素 N_2O (Stickstoffoxydül; *Nitrous oxide*)

(無水次亞硝酸) (笑氣) (Lachgas; *Laughing gas*)

製法 N_2 が亞硝酸アンモニウム (NH_4NO_2) より得られる様に、硝酸アンモニウム (NH_4NO_3) を熱すれば N_2O が得られる。



性質 (形状溶解度) 無色無臭の氣體にて水に稍溶解する。

(加熱) 強熱すれば分解して酸素を放つ故、マッチの余燼を再び燃やし、

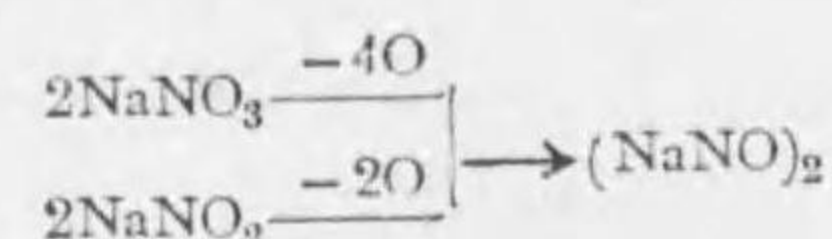
(*) p. 114

又燐、硫黄の如きは烈しき光を放つて燃える等、純粹の酸素と類似性を示す。

(生理的作用) 此氣體を吸へば頭痛を感じ、顔面に軽い痙攣を起して笑ふ様な表情を示す爲に、笑氣とも呼ばれてゐる。然し多量に吸へば麻酔に陥り従て嘗ては齒科の治療に應用したこともある。

次亜硝酸 (HNO)₂ (Untersalpetersäure; Hyponitrous acid)

製法 [組成より見れば無水次亜硝酸(亞酸化窒素)に水を作用した形(N₂O+H₂O)であるが此法では得られず] 通常硝酸鹽、又は亞硝酸鹽をナトリウムにて還元すればその鹽が得られる。

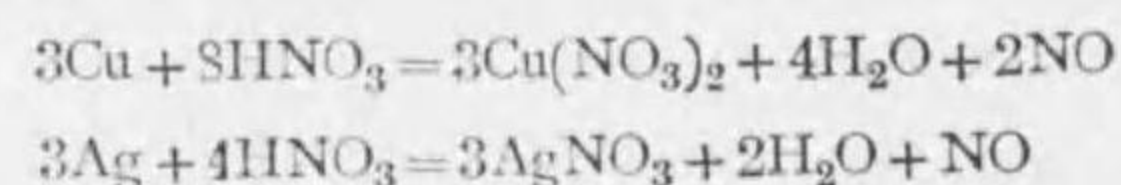


性質 爆發性の結晶で水に溶け易く、此水溶液を温むれば無水酸(N₂O)に變化する。

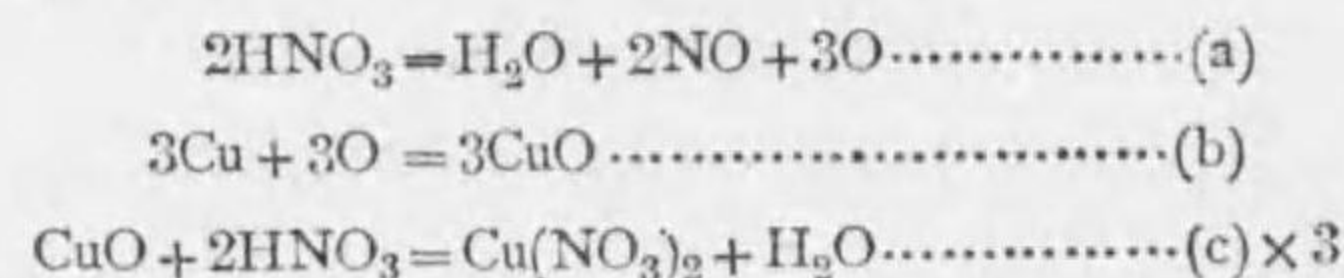
酸化窒素 NO 又は N₂O₂ (Stickstoffoxyd; Nitrous oxide)

製法 [硝酸又は亞硝酸の分解(即ち-NO₃ 又は -NO₂ 基の分解)による。]

(I) 銅片(又は銀片)に稀硝酸を作用せしめる。

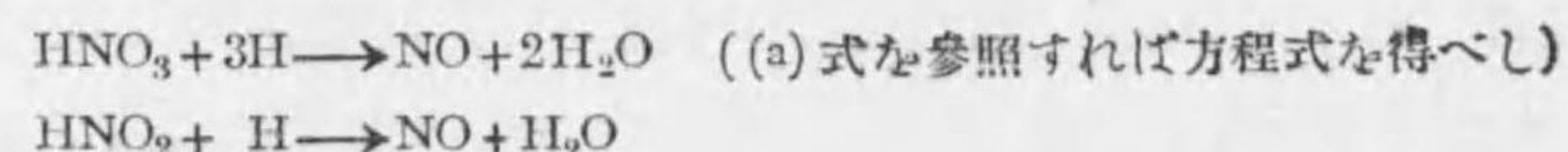


此式は複雑に見えるが、後に示す通り(a)稀硝酸は一部分解してOを放ち(硝酸の項参照)、(*) (b)之が銅を酸化して酸化銅を生じ、(c)次で之が硝酸に溶解して硝酸銅並びにNOを生じ、此三反應が連続的に進行するものと見られるから、今此三種の反應を式にて示し、之を組合すれば



従て $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$

(II) 硝酸鹽(又は亞硝酸鹽)を還元分解する(通常硫酸第一鐵と硫酸にて)。此方法によれば純粹のものが得られる。



(*) p. 111

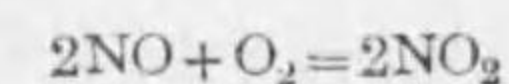
性質 (形状溶解度) 無色無臭の氣體にて、水には僅か溶け、硫酸第一鐵溶液に吸はれ易く暗褐色の液となる。

(安定度) N₂Oに比し分解し難く、酸素を放つ量も少き故、燭火を燃す力に乏しい。寧ろ空氣中にし酸素と化合して二酸化窒素(赤褐色の異臭ある氣體となり易く(2NO+O₂=2NO₂), 此點は識別法に利用される。

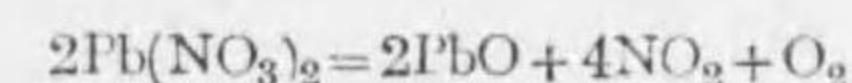
二酸化窒素(過酸化窒素) NO₂ (Stickstoffdioxyd;

Nitrogen dioxide) 又は N₂O₄

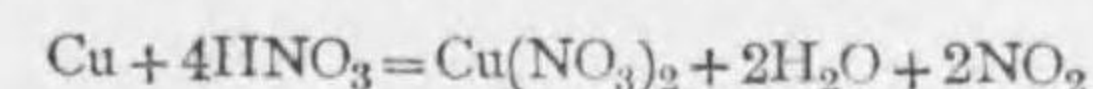
製法 (I) [(NO+O)の式より豫想さるゝ如く] 酸化窒素と酸素(又は空氣)とを混化して化合せしめる。



(II) 硝酸鹽の熱分解(-NO₃の分解) 或種の硝酸鹽(例へば硝酸鉛)を加熱すれば次の如く分解してNO₂を生ずる。



尙ほ此他に濃硝酸を金屬(例へば銅)にて分解しても得らる。



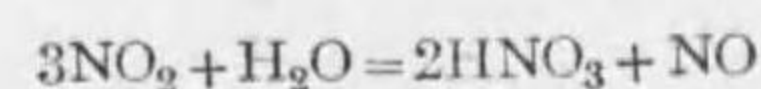
(但し稀硝酸を用ふれば生成するNO₂は分解してNOとなり(NO₂=NO+O)前頁NOの項に記した式となる)

性質 (温度による變化) 刺戟性の臭氣ある赤褐色の氣體であるが、熱すれば次第に濃色となり、150°では殆ど完全にNO₂の組成に相當する。然るに之を冷却すれば逆に色は稀くなり、遂には無色の結晶をなし(-20°)、N₂O₄の組成を示すに至る。即ち此物質は温度の如何により、次の如く可逆的に變化するものである。



従てその中間の温度、例へば常温にてはNO₂及N₂O₄が混合して存在する。

(化學作用) 分解すればNO₂=NO+Oとなる故強き酸化力を有し、沃化物より沃素を遊離せしめ、又水と作用して硝酸と酸化窒素とを生ずる。



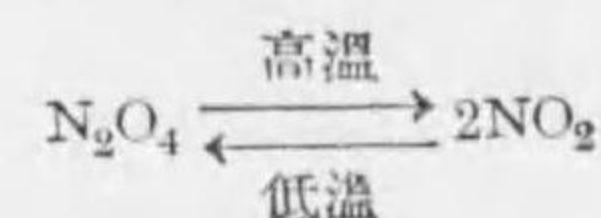
此分解は硫酸製造の際に、觸媒として用ふるN酸化物の變化の一部を示すものである。

(生理的作用) 酸化力の爲に皮膚を犯し腐蝕性を呈する。

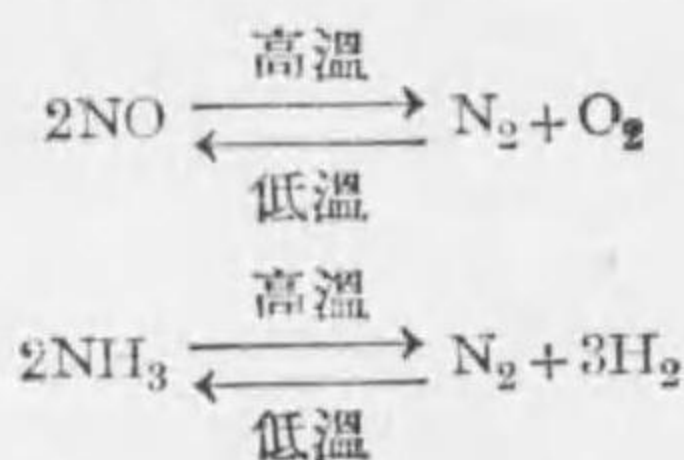
解 離

上の如く過酸化窒素は低温にて N_2O_4 の形をなすが、温度の上昇と共に一種の分解を行ひ 2NO_2 に變化する。斯く一の分子が外界の影響、即ち熱、電氣、壓力等により二種以上の分子に分解することを解離 (Dissoziation; Dissociation) といひ、上の如く熱によつて起る解離を熱解離と名付ける。

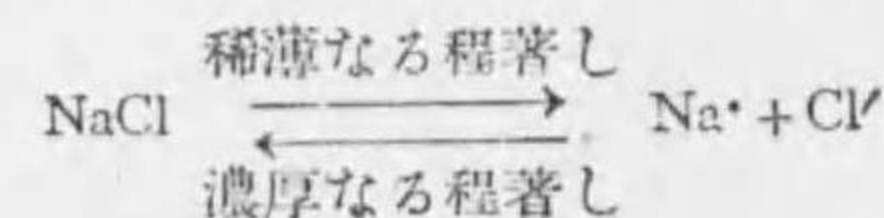
一般に解離の現象は、その原因が去れば再び元の状態に復するを常とし、之を會合 (Assoziation) といひ、例へば加熱により一旦生じた 2NO_2 は、冷却によつて始めの N_2O_4 に復する。即ち之等の變化は可逆的のものである。



一般に物質は高温 (又は低壓) の下にては解離して簡単な物質となり、逆に低温 (又は高壓) の下にては會合して複雑な物質を生ずる傾向を示してゐる。



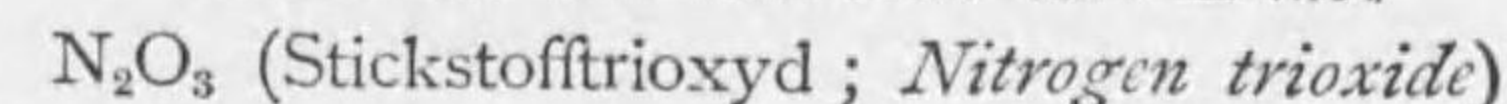
電氣解離 (電離) 既に述べた通り、一般に電解質は水溶液中でイオンの状態となるが、之も一種の解離現象である。従て其變化は可逆的であるが、此場合の解離は水の存在により起るもの故、何かの方法で水を除き溶液を濃厚にすれば、その解離の程度は減少すべきである。通常此程度を示す爲に、溶液中にて電離した量と、電解質の總量との比を以て示す電離度の如きも、上の理により液が濃厚なる程力小にて、稀薄溶液となる程大なる値を表はしてゐる。



尙電離度に関する事項は理論化學書の記述に譲る。(*)

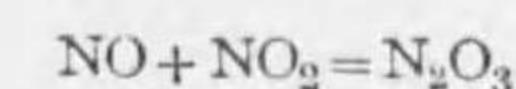
(*) 理化 p. 47

三酸化窒素 (三二酸化窒素) (無水亞硝酸)



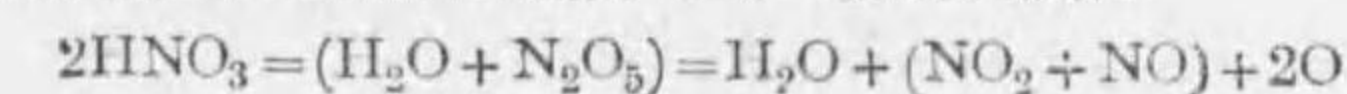
製法 [分子式より ($\text{NO} + \text{NO}_2$)、或は ($2\text{HNO}_2 - \text{H}_2\text{O}$) とすれば、自らその製法が豫測される] 即ち

(I) 酸化窒素と二酸化窒素との混合氣體を -20° に冷せば得られる。

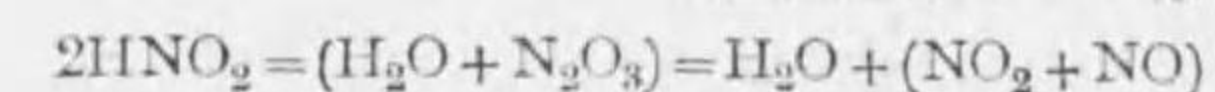


(II) 硝酸、亞硝酸の分解 硝酸を澱粉と熱して還元するか、或は亞硝酸曹達液に濃硫酸を加へるかに依て先づ NO と NO_2 との混合氣體を作り、次で之を上如く冷却してもよい。

此際硝酸、又は亞硝酸を熱する時の分解反應は

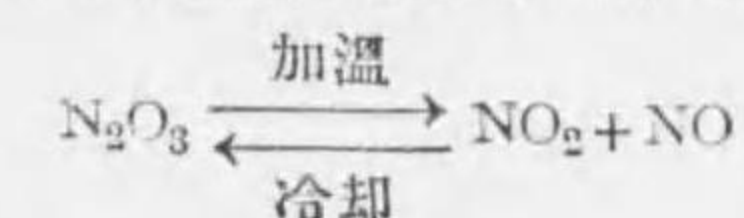


(此際生ずる O を澱粉にて還元す)

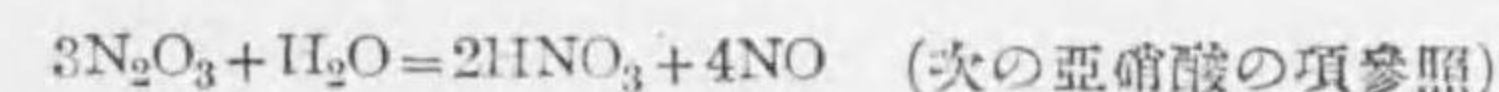


(亞硝酸曹達と H_2SO_4 とにより先づ HNO_2 を生ず)

性質 (解離現象) 至つて分解し易き爲常温にては存在せず、 -20° 以下にては青色の重き液をなすが、温度を加ふれば徐々に分解して NO の氣體を放ち、二酸化窒素 (NO_2) の黄色液を残留する。即ち此反應は可逆的にて



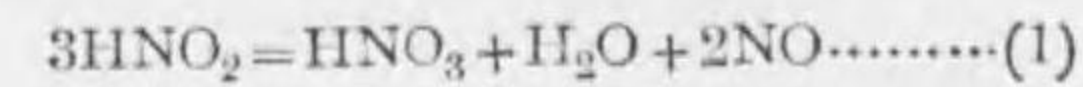
(安定度) 無水酸なる故、多量の水に逢へば之と作用して稀き亞硝酸溶液となるが、少し濃厚にすれば常温にて分解し易くなり、酸化窒素を發生し、溶液中には硝酸を生ずる。



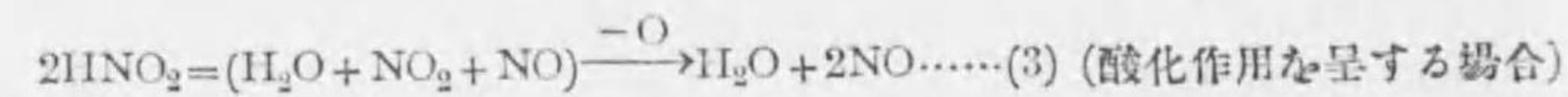
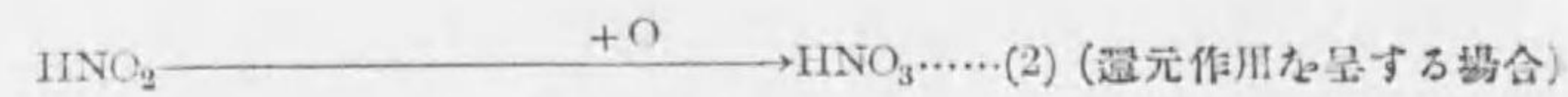
亞硝酸 HNO_2 (Salpetrigesäure ; Nitrous acid)

製法 [分子式は ($\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$)、又は ($\text{HNO}_3 - \text{O}$) なる故直ちに豫測される] 即ち N_2O_3 の製法に従ひ、澱粉 (又は亞砒酸) と硝酸により先づ ($\text{NO} + \text{NO}_2$) の混合氣體を得之を水に通すれば HNO_2 の水溶液となる。

性質 (安定度) 極めて分解し易き爲遊離状態には得られないが、その水溶液は青く、之を温むれば分解する。(但し其鹽類は安定)。



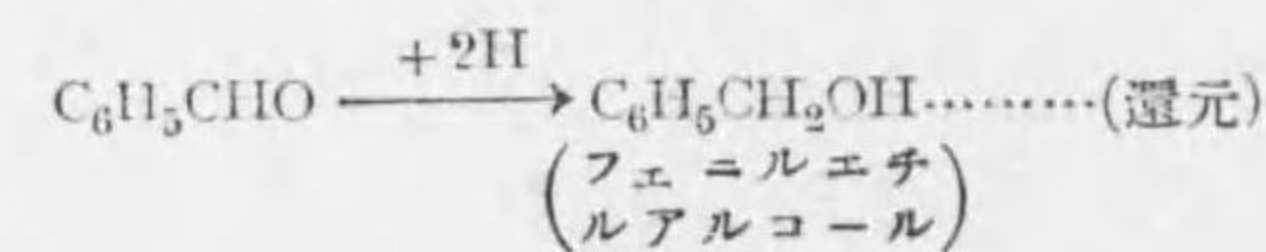
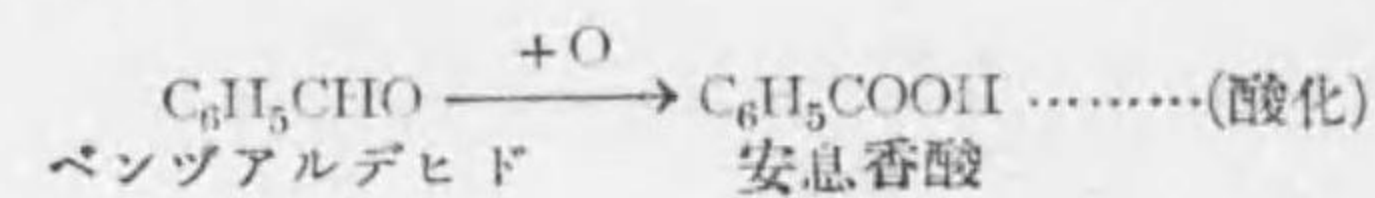
(還元及び酸化作用) 他の物質より酸素を奪ひ硝酸に變じ易き爲に還元作用を呈し、例へば過マンガン酸鹽の溶液を(酸性にて)脱色する。然し又之と同時に酸化作用も示し、例へば沃化物の如きに逢へばその沃度を遊離せしめる。



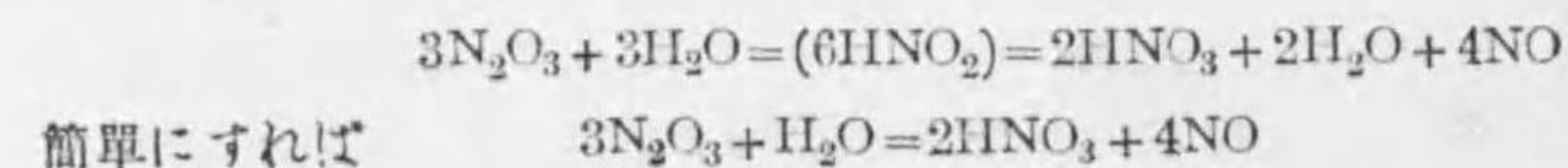
即ち上に示した(1)式の反應は、之等(2)(3)の兩式より導かれる故、亞硝酸の一部は酸化し一部は還元されたものと見做される。

類似反應

a. 斯く同一の物質が酸化と還元とを同時に受ける例は外にも見られるが、今有機化學に於ける Cannizzaro の反應と呼べる、ものは之に相當する。即ちアルデヒド類は強アルカリの作用により、一部酸化されて酸となり、一部は還元されてアルコールを生ずる。



b. 次に(1)式の反應より考ふれば、前頁の N_2O_3 が水に對する作用が容易に導かれる。即ち嚮に示した通り $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_2$ なる故、之を3倍し(1)と組合すれば



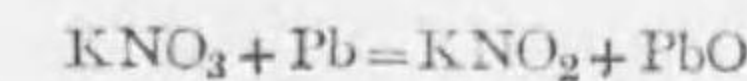
〔亞硝酸の鹽類〕

亞硝酸が不安定なるに反し其の鹽類は概ね安定にて、就中アルカリ鹽は主要なものである。

亞硝酸加里 KNO_2 (K-nitrit; *Pot. nitrite*)

亞硝酸曹達 NaNO_2 (Na-nitrit; *Sod. nitrite*)

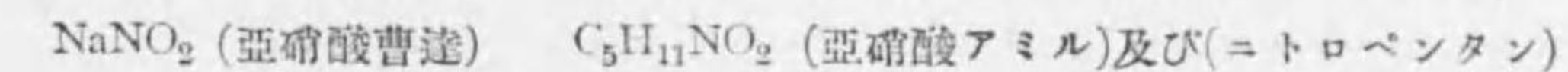
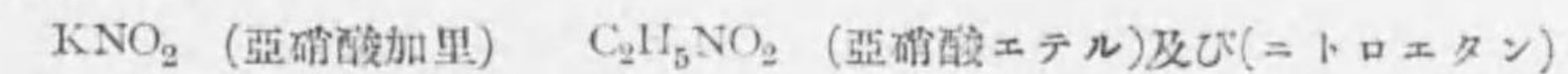
製法 硝酸鹽(即ち硝石 KNO_3 , 又は智利硝石 NaNO_3) を鉛と共に熱して還元する。



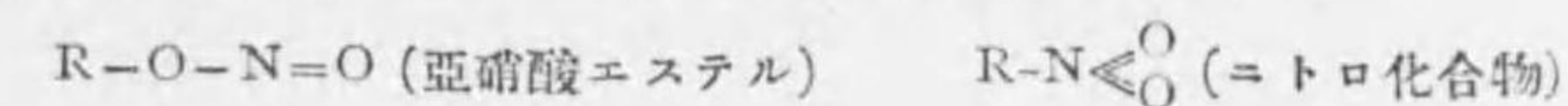
性質 (形状安定度) 無色の結晶で、亞硝酸鹽の一般性としてよく水に溶解、空氣中にて潮解し易く、且つ空氣中の酸素と化合して硝酸鹽となり易い。また酸に逢へば HNO_2 を放ち、一般の化學作用も之に類する處が多い。普通は苛性アルカリの如く型に入れて棒状をして販賣され、分析化學、合成化學等に屢應用される。(下記参照)

類型式

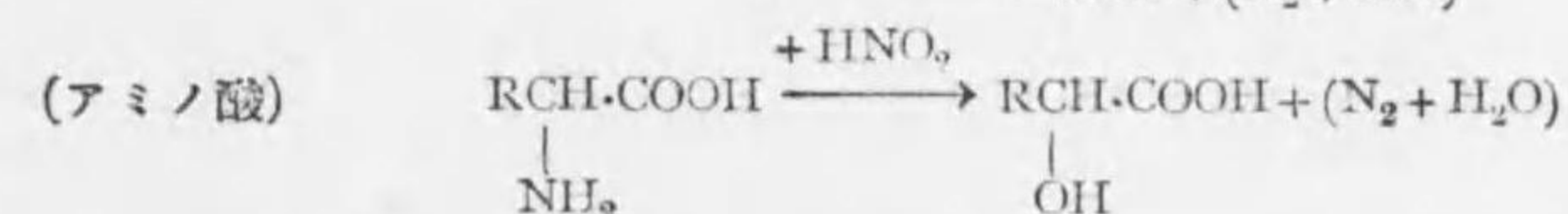
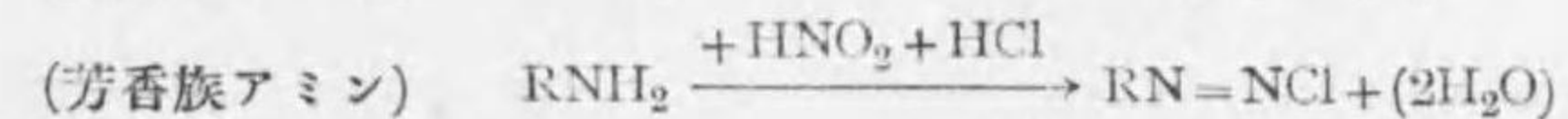
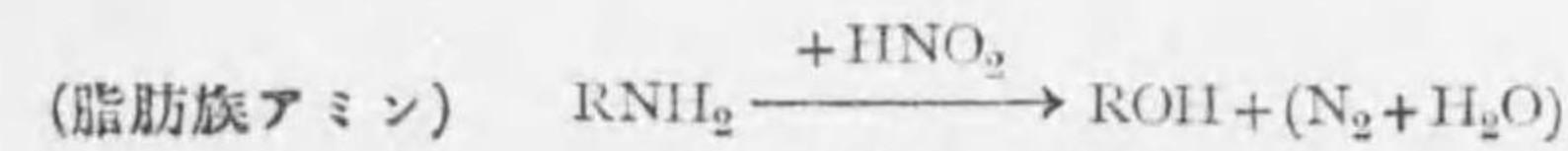
HNO_2 の H を金屬(又はアルキル)にて置換すれば亞硝酸鹽(又はエステル)が得られる。



斯く有機化合物の方は二種の異性體が存在する。即ち亞硝酸エステル及びニトロ化合物が夫れで、兩者は構造に於て次の如き差異を示す。



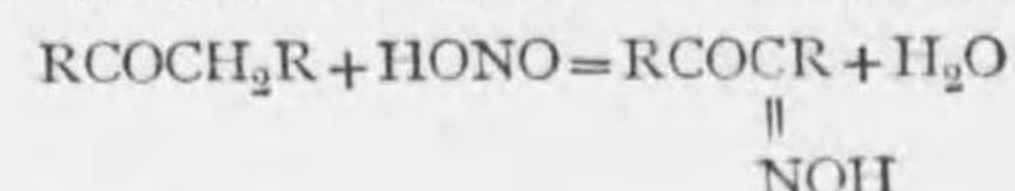
尙有機化學に於てアミン類、アミノ酸等の NH_2 基は、 HNO_2 (又は NaNO_2 及び H_2SO_4) の作用により、 $-\text{N}=\text{N}-$ 基(アゾ基)を経て、又は直接に OH 基となる。



故に之等の物質の合成に利用せられ、又反應の結果遊離する窒素を定量すれば最初用いたアミノ酸の量が知られる。此法はアミノ體窒素の定量法として生物化學

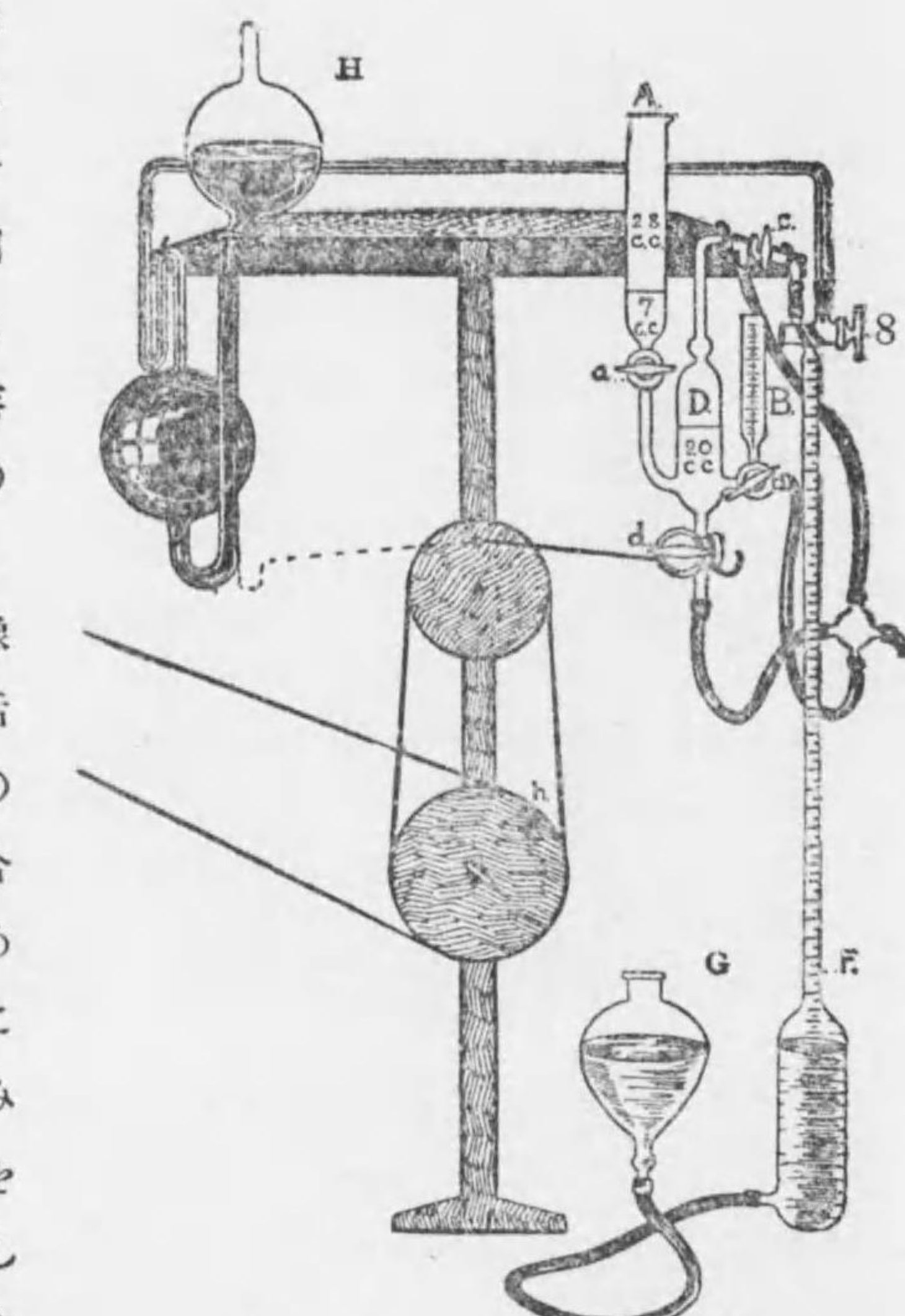
に於て屢用ひられてゐる。(Van Slyke の法、下記)

又 RCOCH₂R の如きケトン類は HNO₂ (又は C₆H₁₁NO₂) にて次の如き isocitroso 化合物を作る性質がある故、その合成にも用ひられる。



Van Slyke の法 構造操作法に関する詳しいことは略するが、要點は D の部分に先づ A よりは醋酸と亞硝酸曹達液を入れ、次で B よりは定量すべきアミノ酸溶液の一定容を入れ、兩者の混合によつて生ずる窒素、及び酸化窒素 NO を F (豫め水を満す) に導いた後、活栓 C を閉ぢ f を開いて G の部を上下すれば、上の混合氣作中で NO のみは H にある過マンガン酸加里溶液に吸収され、最後に窒素のみが F に残る故、その容積を讀み溫度氣壓の補正をなして、始めのアミノ酸の量を換算して求めるのである。

尚此操作は豫め器内の空氣を水又は NO 等にて置換して行ひ、反應の際には h なる圓板をモーターにて廻し D の部を振盪し反應を完全ならしめる。



第十四圖

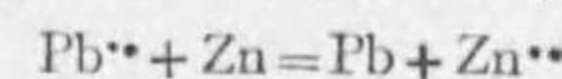
イオン化傾向

金屬を水中に浸す時は、その一部が溶けてイオンとなる傾向があつて、之をイ

オン化傾向と名づける (Ionisationsvermögen)。而して金屬の種類によりこの傾向に大小がある爲、次の如き現象が見られる。今醋酸鉛の溶液中に亞鉛板を吊して放置すれば、亞鉛のイオン化する傾向が鉛の夫れより大なる爲に、亞鉛は溶液中の鉛イオン (Pb⁺⁺) より陽電氣を奪ひ、自らイオン (Zn⁺⁺) となつて水中に溶け、一方の鉛は電氣を失ふ結果、イオンより金屬狀(又は原子狀)に變じ、亞鉛板の表面に樹枝狀となつて附着する。之を式にて示せば



第十五圖



その他鐵片を銅鹽溶液中に浸せば、鐵は溶けて代りに銅が析出し、亞鉛を稀硫酸に投ずれば亞鉛は溶けて、酸の方の H⁺ イオンは氣體水素 (H₂) として發生するが如き、何れも前者が後者よりもイオン化し易きによつて起る現象である。

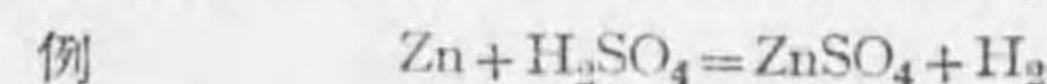
今金屬のイオン化傾向を大小の順に並べたものを、イオン化列と名づける。次に之を掲ぐれば

- K, Na, Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Al, Cr, Cd, Fe, Co, Ni,
 Sn, Pb, H Cu, Sb, Bi, Hg, Ag, Pt, Au

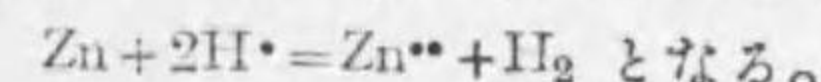
(記憶に便なる爲互に類似した金屬の一群は下線を施す)

上の配列は單にイオン化傾向の大小に従つて列べたものであるが、之が各金屬元素の性質と或る關係を保つことは面白い事實で、恰も單に原子量の大小に従て配列した週期表が、元素の主要な性質を示すのと同じ關係にある。従てこの順序を記憶すれば種々の場合に便なることが多い。今二三の例に就て説明を試みたい。

酸に対する作用 上の序列中 H より左に位する金屬に酸を作用せしむれば之と置換して金屬鹽を生じ、同時に水素を發生する。



之は Zn のイオン化傾向が H のそれより大なる爲で之をイオン式にて示せば



又 H より右に位する金屬、例へば Cu, Hg, Ag 等に至れば、酸との作用は困難となり HCl, 冷 H₂SO₄ 等に作用されず、たゞ濃 H₂SO₄, HNO₃ 等には漸く作用されるが、此場合も H は通常發生しない。

水を分解する作用 序列中最も左にある K, Na, Ca 等は、冷水を分解して水素ガスを放つ。然るに Mg, Al となれば熱湯でなければ分解しないし、又 Fe の如きものは、之を赤熱してその上に水蒸氣を通すれば漸く分解して H₂ を放つ、更に之より右に位する金屬は全く水を分解せず、寧ろ逆に夫等の酸化物は H の作用により金屬と水を生ずる。



被酸化性 金属が酸化され易い程度も亦此序列と一致する。(廣義の酸化還元の項参照) (*) 例へば最も左の K, Na, Ca, Ba 等は空気中にて直ちに酸化物となるが, Zn, Mg, Al の如きは比較的變化され難く、又最も右に位する Au, Pt 等は全く酸化物を作らない。

又他物を還元する性質は之と全く逆にて、K, Na 等は著しく、Ca, Zn, Fe 等は之に次ぎ、Au, Pt 等には殆ど認められない。

五酸化窒素 (五二酸化窒素) N_2O_5 (Stickstoffpentoxyd; Nitrogen pentoxid.)

(無水硝酸) (Salpetersäureanhydrid; Nitric acid anhydride)

製法 [無水酸にて $(2\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O})$ の形なる故、硝酸(又は其鹽)を適當の方法で脱水すべきである]

(I) 硝酸の脱水 濃硝酸に五酸化磷を加へて蒸溜す。



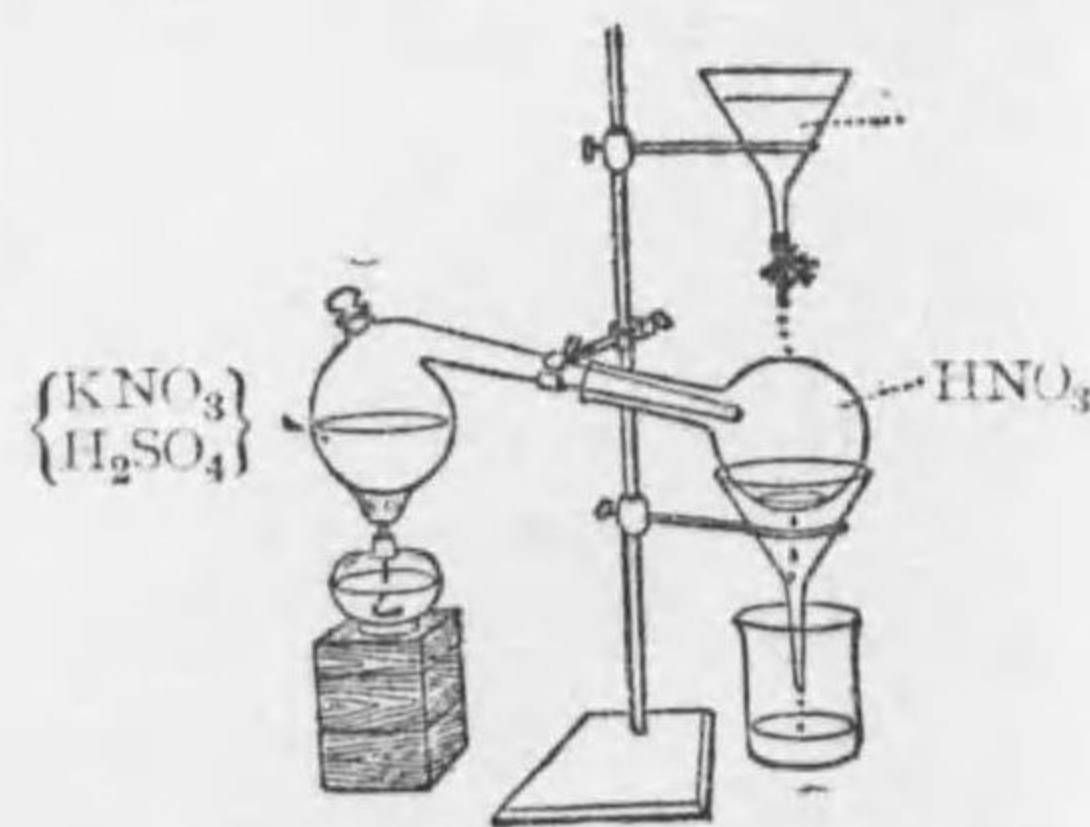
性質 [N_2O_5 参照] (**)(安定度) 低温にては無色の結晶をなすが、 30° にて融けて濃黄色の液體となり、約 50° にて氣化すると共に一部は分解する。常温にても不安定にて屢爆發的に分解し $(\text{N}_2\text{O}_5 = \text{NO}_2 + \text{NO} + 2\text{O})$ 、又水と作用すれば硝酸となる $(\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3)$ 。

硝酸 HNO_3 (Salpetersäure; Nitric acid)

所在 作用し易き故遊離状態には存しないが、鹽類としては加里鹽(硝石)、曹達鹽(智利硝石)、カルシウム鹽等として多く天産する。

製法 [分子式より $(\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O})$ なる法も考へられるが、普通は硝酸鹽(MNO_3)の M を H にて置換する法が簡便で、又空中窒素を利用する法も近來行はれてゐる。]

(I) 硝酸鹽の酸分解 硝酸加里



第十六圖

(*) p. 87

(**) 105

(硝石)、又は硝酸曹達(智利硝石)を硫酸にて分解する。



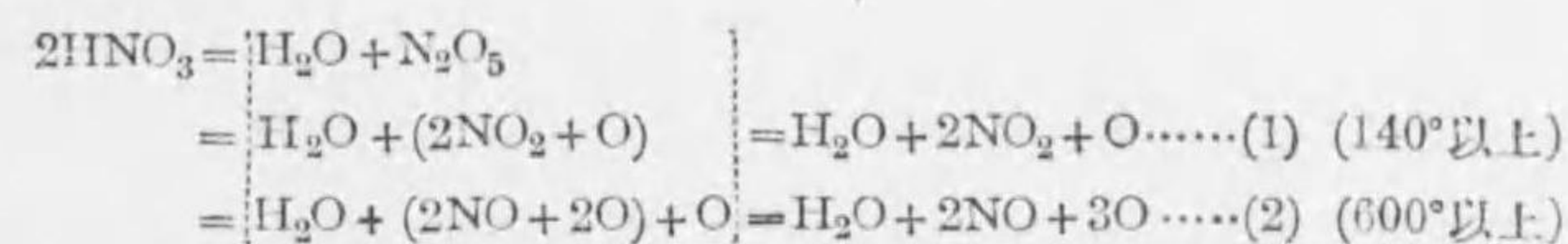
(此際高温に過ぐれば、生じた HNO_3 は更に硫酸と作用して分解する。)

(II) 空氣窒素の酸化 窒素の項にて述べた方法により、空氣中の窒素を固定して NO_2 又は NH_3 となし、 NO_2 はそのまま水に吸収せしめ $(3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO})$ 、 NH_3 は白金の接觸作用を利用して夫々 HNO_3 に變化せしめる $(2\text{NH}_3 + 4\text{O}_2 = 2\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O})$ 。

性質 (形状、溶解度) 刺戟性の臭氣を伴ふ發煙性の無色液で、水に溶け易く、其溶液の比重は濃度の増加と共に増加するが、之等の溶液を蒸發すれば常に 68% の溶液(沸點 120°)となる。

比 重	HNO_3 含量%
1.20	32.39
1.40	65.30
1.52	99.67

(分解性) HNO_3 を加熱すれば温度の如何に従て次の如く分解する。



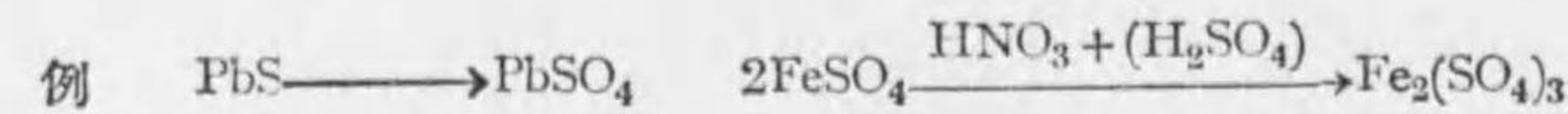
(1) の反應は HNO_3 を日光に曝す時、或は常温にても酸が濃厚なる時等には部分的に行はれ(O と共に NO_2 を生じ赤褐色を呈す)、又一方稀硝酸の場合には更に (2) の如き分解進行はれるものと見られる。(O と共に NO を生じ色の變化なし)

鑿に Cu を HNO_3 に作用した時、酸が濃厚なれば NO_2 を生じ、稀薄なれば NO を發生することを述べたが、それは此理に基くのである。 $(\text{NO}_2$ 並に NO の製法参照) (*)

(酸化性) 斯く O を放ち易き故強酸化劑として用ひられ、硫黄、磷、その他非金属元素(F, Cl, N を除く)は殆ど總て酸化されて酸となり、同時に HNO_3 自身は還元される結果 NO_2 又時としては NH_3 に迄變化する。

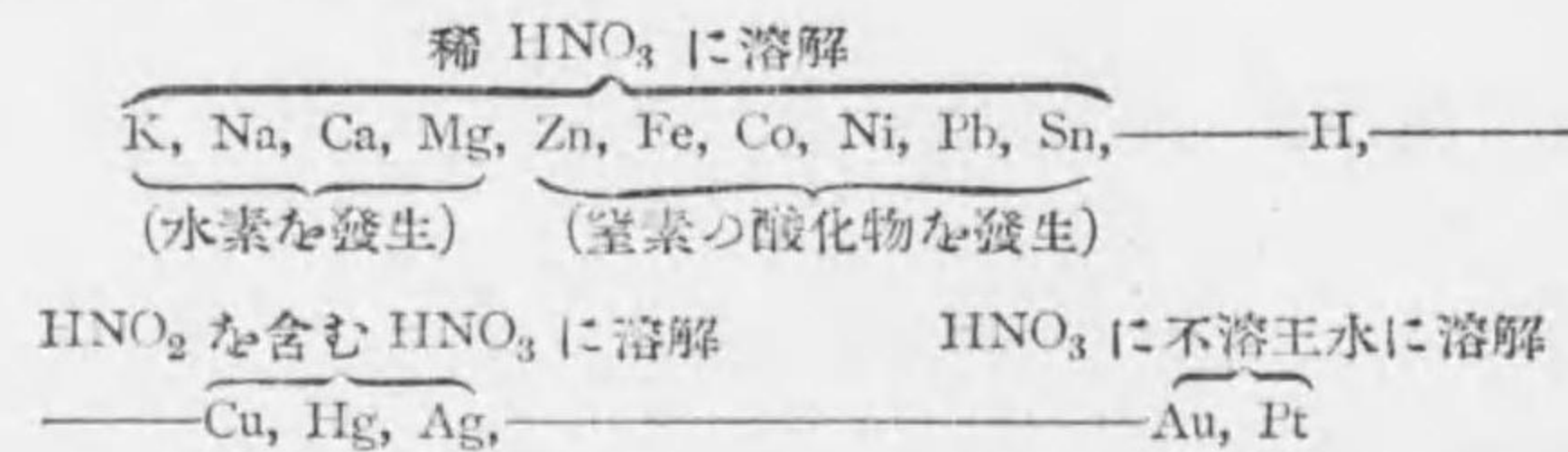
又鹽類に對しても同様にて、金属硫化物と熱すれば硫酸鹽を生じ $(\text{MS} \rightarrow \text{MSO}_4)$ 、第一鐵鹽と熱すれば第二鐵鹽を生ずる $(\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+})$

(*) p. 102 及 103



(金属との作用) HNO_3 は強酸として、及び酸化剤として作用する故複雑であるが、アルカリ土、マグネシウム族を始め、鐵、鉛等一般に水素よりもイオン化傾向大なる金属は稀 HNO_3 にて容易に硝酸鹽となり溶解する。之に反して水素よりもイオン化傾向大なる金属は溶解難くなり(例、銅、銀、水銀、但し HNO_2 を含むものには溶解)、金、白金等に至つては全く作用されない。(但し HCl との混合物、即ち王水には溶解す)。

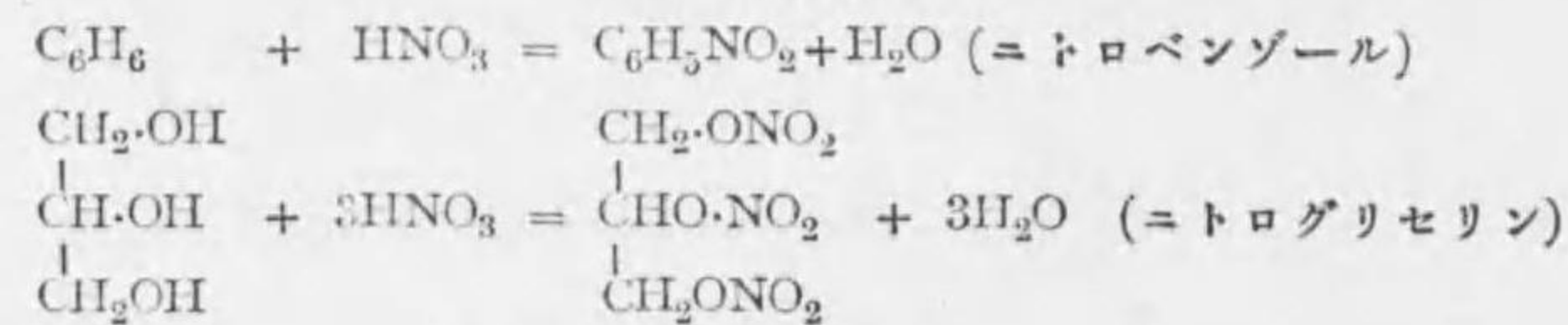
今イオン化列を掲げて之を表示すれば



(生理作用) 有機物に對しても作用強く、皮膚に觸るれば濃厚なものは之を腐蝕し、稀薄なものも其部分を黄色に染める。之はその蛋白に作用して特有の黄色の Xanthoprotein 酸を生ずる爲である。而して局法硝酸は 25% の純硝酸を含み、その腐蝕作用は治療に供す。

(用途) 多くの有機化合物は硝酸によつてニトロ化合物に變ずる故、夫等の合成に屢用ひられる。かのニトロベンゾール(アニリンの原料)、ニトロセルローズ、又はニトログリセリン(爆薬、人造絹絲の原料)等はその例で、何れも工業上、軍事上に甚だ重要である。尙其他酸化剤となし、或は多くの硝酸鹽を製し、硫酸製造の觸媒となし、又化學實驗に重要な試薬として用ひられる。

ニトロ化合物



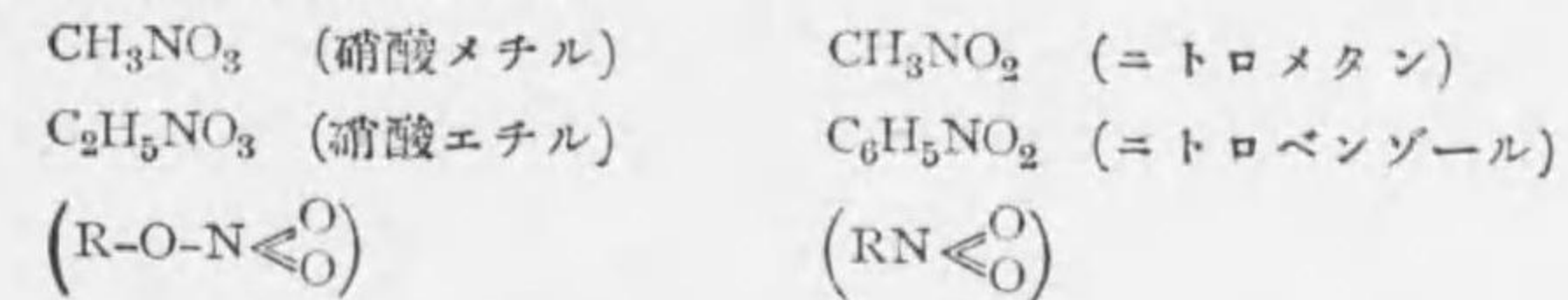
類 型 式

HNO_3 の H を金属にて置換すれば種々の硝酸鹽が得られる(硝酸鹽の一般性はアルカリ金属の章に譲る)

HNO_3 (硝 酸)

$NaNO_3$ (硝酸曹達)	$Ca(NO_3)_2$ (硝酸カルシウム)
KNO_3 (硝酸加里)	$Cu(NO_3)_2$ (硝酸銅)
NH_4NO_3 (硝酸アンモニウム)	$Pb(NO_3)_2$ (硝酸鉛)
$AgNO_3$ (硝酸銀)	

尙有機化合物として RNO_3 (硝酸エステル) も同型をなすが、加熱によつて分解し易く、硝酸を作用せしめて得るものは通常前記のニトロ化合物である。今夫等の分子式及び構造式を比較すれば



問題 硝酸を適當の温度又は濃度にて、次の諸物質に作用せしむる際發生すべき氣體物質を挙げよ、

1. 亜鉛
2. 食鹽
3. 食鹽と二酸化マンガ、
4. 銅
5. 硝石(硝酸加里)

又更に余裕あらば、此際の反應式を列記して之を比較せよ。

發煙硝酸 (Rauchende Salpetersäure; *Fuming nitric acid*)

製法 (I) 硝酸アルカリと硫酸とを用ひて硝酸を作る際に、温度を高くすれば ($220^\circ C$) 一旦生じた HNO_3 の一部は分解して NO_2 となる爲 ($2HNO_3 = H_2O + 2NO_2 + O$)、(*) 之を含む硝酸が得られる。之が發煙硝酸である。

(II) 濃硝酸に澱粉を加へて一部還元すれば、同様に NO_2 を含む硝酸となる。

性質 (組成、形状) 上の如く過酸化窒素を含む硝酸をいひ、一定の組成を示さず、空氣中にて赤黄色の烟を放つ故此名が與へられてゐる。

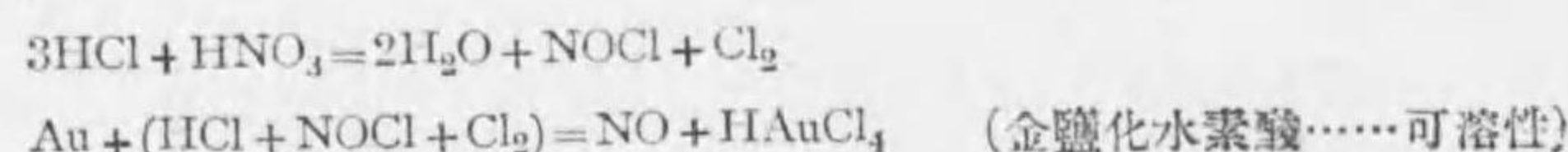
(化學作用) 硝酸に類して一層その作用が強く、有機物のニトロ化合物を製する場合に濃 HNO_3 よりも有効で、化學實驗に、又工業上に重要な用途がある。

(*) p. 111

王 水 (Königswasser ; *Aqua regia*)

製法性質 HCl と HNO₃ との混合溶液であるが、通常濃 HCl 3 容と濃 HNO₃ 1 容とを混合して用ひてゐる。

此液は次の反応によつて生ずる鹽化ニトロシル (NOCl) を含み、其特徴としては、HCl, HNO₃, H₂SO₄ その他の強酸類に犯されぬ金、白金、パラヂウム の如き貴金屬類に作用して、能く之を溶かす性質がある (王水の名は之より起る)。之はその中に存する NOCl その他が作用して、可溶性の物質を作る爲である。



週 期 律 (その二)

諸元素の性質と週期表との關係

各元素の性質が週期表と密接な關係にあることは、以上各章の記載にて明かであるが、今之を一括して重要な點を説明したい(週期表を参照せよ)。

(原子價) 各元素が鹽素又は酸素の如き陰性元素に對する原子價は、表の第零族より右に進むに従て増加し、何れも陽性を示す、今第二週期の元素を例にとれば

族	0	I	II	III	IV	V	VI	VII
元 素	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
鹽化物	—	NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	SiCl ₄	PCl ₅	—	—
酸化物	—	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇
原子價	(0)	(+1)	(+2)	(+3)	(+4)	(+5)	(+6)	(+7)

斯く一般に酸素、鹽素に對する原子價は、族の番號と一致を示すものである。

之に反して水素の如き陽性元素に對する原子價は、表の右に進むに従ひ減少し、何れも陰性を示す (尤も第零族より 第四族迄の元素は、普通に水素と化合物を作らない)。

族	0	I	II	III	IV	V	VI	VII
元 素	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
水素化物	—	—	—	—	SiH ₄	PH ₃	SH ₂	ClH
原子價	—	—	—	—	(-4)	(-3)	(-2)	(-1)

上記(-4)、(-3)等は陰性原子價の四價、三價等を示したものであるが、之等を代數的に負數と見れば、鹽素、酸素の場合と同様に表の右に進む程増加することになる。

(同族の類似性) 以上の關係は他の週期の元素にも見られる。従て同じ縦の行には等しい原子價の元素が配列さるゝことになる故、同型の化合物を生じ、而も之等相互の性質は極めて類似する。依て同一族中の何れか一元素の性質を知れば、他の元素のそれを推知し得る便がある。只次の如く一般に原子量の増加に伴ひ (即ち行の下方となるに従ひ)、種々の性質が規則的に推移すべきことは豫め注意せねばならない。

元素 (X)	(同 型 化 合 物)	(X の 化 學 作 用)	(HX の 化 學 作 用)	(HX の 安 定 度)		
F	HF	KF	CaF ₂	強	強	大
Cl	HCl	KCl	CaCl ₂	↓	↓	↓
Br	HBr	KBr	CaBr ₂	↓	↓	↓
J	HJ	KJ	CaJ ₂	弱	弱	小

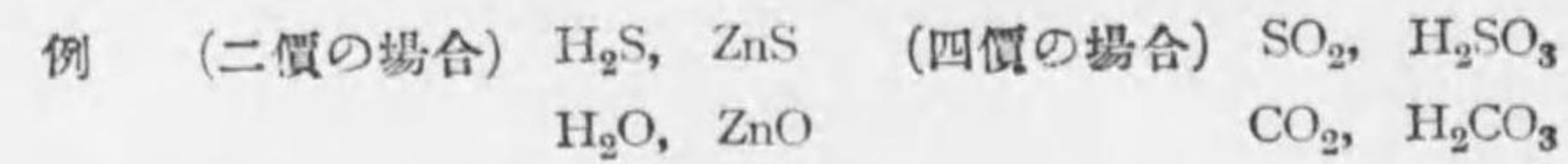
尚ほ縦行の位置により夫々特殊の性質を示し、例へば 0 及び VIII の兩族を除けば、表の兩端 (即ち I のアルカリ族及び VII のハロゲン族) には化學作用強き元素が列び、中央部に近き程作用の弱い元素が列んでゐる。又 I 族より IV 族迄の元素が概ね固體をなすに對し、V 族より VII 族迄及び 0 族の元素には液體、氣體のものが多し。

又或る場合には、表中の斜め隣りの元素が互に類似する。故に之も注目すべき點である。例へば Li と Mg, Be と Al 等の如きで、之を列記すれば

I	II	III	IV	I	II	IV	V
Li	Be	B	O	Ag	Cd	Sn	Sb
Na	Mg	Al	Si	Au	Hg	Pb	Bi

又同一元素にて二種、又はそれ以上の原子價を有する際には、原子價の如何により化學性を異にし、例へば硫黃の如き、二價の場合には酸素(二價)と

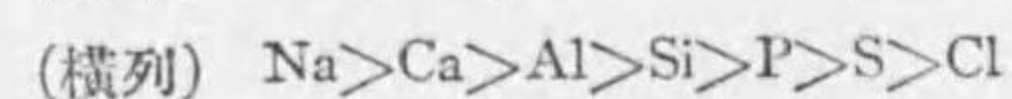
類似性を示すが、四價の場合には寧ろ炭素(四價)と類似する。



従て原子價と化學性との間には密接な關係があることも推察される。

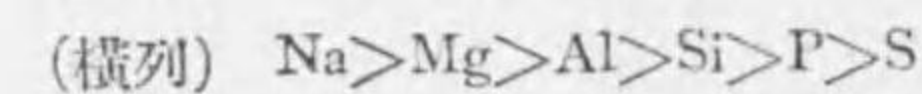
(週期表中の位置による性質の推移) 前記の如く、同じ縦行(即ち同族元素)にていへば、表の下方にある元素程金屬性が増加する。又同じ横の列(即ち同週期)にていへば、左より右に進むに従て金屬性は減少して非金屬の性は増し、また酸化物の鹽基性は減退して、同時に酸化物の酸性は漸次増大する。例へば最左側のI族(即ちアルカリ族)は最も金屬性に富み、最右側のVII族(即ちハロゲン族)は最も非金屬性に富む。(但し之等の場合に0及VIIIの兩族は除外して考ふ)

例 金屬性の大小



換言すれば表の縦行に於ては下方に位する程、横列に於ては左方に位するもの程、元素としての陽性度が強く、之に反するものは元素としての陰性度が弱いことになる。従て酸素、鹽素の如き陰性元素に對する化合力の大小の如きも、次の例の如く表中の配列と順序が一致する。

例 陰性元素に對する化合力の大小



尙短週期と長週期に就ても同様の關係が示されてゐる。即ち第一週、第二週(何れも短週期)に於ては、前述の如く第I族のリチウム、ナトリウム(Li, Na)等が最も金屬性に富み、之より右するに従て次第に非金屬を示し、第VII族弗素、鹽素(F, Cl)等に至り最も非金屬性が強い、然るに第三週(長週期)に於ては第I族のカリウム(K)が最も金屬性に富み、第VII族のマンガン(Mn)迄漸次金屬性の減少することに變りはないが、此傾向は次の列迄繼續し銅、亜鉛(Cu, Zn)等の順にて進み、遂に此長週期の最後たるBrに至つて止む。第四

週以下も亦同様である。

即ち長週期に於ては多數の元素を含むが、短週期の場合と全く同様の傾向を示すことが知られる。

(過去に於ける週期表の利用) 此表中には隨所に空欄が一を施して残されてゐる。之は尙今日は未發見であるが、その個所を充たすべき元素は將來見出さるべきを豫想したもので、最初 Mendelejeff が此表を提出した當時は更に今よりも空欄の個所が多かつた。例へば其頃はカルシウム(Ca)とチタン(Ti)との間に位すべき元素は知られてゐなかつた。然し氏は其周圍の元素の性質より推測して、此未知元素の原子量が約44なること、及び其他の物理的、化學的の性質を豫言した。然るに程なくしてスカンジウム(Sc)なる新元素が發見され、その性質は悉く此豫言と符合した。

又此表は元來原子量の順序に配列したものであるが、その配列後各元素の性質を比較した結果、順序が逆になつてゐるらしく思はれるのが數個所あつた。そこで其後精密な原子量測定を行つた結果、從來の値が誤りであつたことを發見するに至つた。(然し精密な測定にも拘らず猶ほ逆の順序を示す爲、止むを得ず表に於ては逆に位置せしめたものもある。前述)^(*)

斯く元素に週期性があり、原子量とその性質との間に密接な關係があることは、全く之等の元素の原子構造より起る現象であつて、最近の物理學は此方面の研究に異常の發達を示し、之によつて化學の基礎的智識が漸く明かとなつて來た。之と同時に週期表の示す處も次第に解釋せられ、一方新に發見された事實を説明する資料ともなつた。

兎に角週期表は、過去に於ても、又將來に於ても深い暗示を與ふるものであり、又現在に於て化學を學ぶ者にとり種々有力な手引を示すものといはねばならない。

(週期律表の缺點) 以上述べた處により、此表を利用すれば種々の便宜を得ることが知られた。然し此表とても未だ完全なものとは云ひ難く、不合理と思はるゝ點も尠くない。例へば多くの元素中には、表に挿入すべき適當の

(*) p. 7

位置のないものがある。かの水素の如きは一價の陽性元素で、無機化合物中のNa, K等と容易に置換し得る爲、本表では第I族のアルカリ金屬の上に置いてあるが、一方第VII族のハロゲン元素とも類似し、同じく氣體物質であり、又有機化合物中の鹽素、臭素(Cl, Br)等と容易に置換し得る故、弗素(F)の上に位せしめる學者もある。

又バリウム Ba (原子量 137) とハフニウム Hf (原子量約 180) との間には、稀土類元素と呼び原子量の極めて接近した 15 程の元素あるが、之等は何れも等しい原子價を示し、其他の性質もよく類似する爲、通常の排列は困難なる結果一個の欄に之等全部を挿入することを餘義なくされてゐる。

尙ほ此外ラヂウム、トリウム (Ra, Th) 等を含む放射性元素中には、化學性は全く等しくし、たゞ原子量のみを異にする元素(所謂同位元素)が數多ある。之等も亦排列に苦しむ例であるが、通常原子量の差はあつても同一元素と見做して同じ欄に排置してゐる。

従て嚴密に考ふれば此表の内には不合理の點もある爲に、之を改良すべく種々異つた形式の週期表が發表されてゐる。然し何れも一得一失は免かれぬ爲、最も簡單にて、又歴史的な Mendelejeff の表に基いたもの(本書に掲げたもの)が今尙ほ行はれてゐる。元より今後物理、化學の進歩すると共に、此表も次第に形を改めるであらうが、今日の處では未だ完全の形式に達してゐないといふのが事實であらう。

斯かる特殊の點に就ては幾分の短所があるにもせよ、前述の如き數多の長所を示す故、學問上の價値は大なるものといはねばならない。従て讀者が化學の學習に際して此表を巧みに利用し、智識の消化と記憶の整理とを計るならば、得る處は必ずや大なるものがあらう。

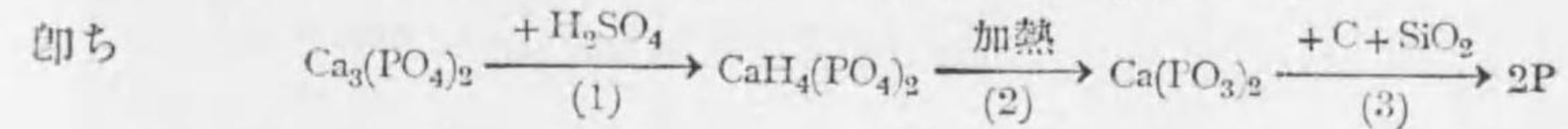
(B) 磷 P (Phosphor; *Phosphorus*)

所在 空氣中にて酸化し易き故遊離状態では天産しないが、磷灰土、磷灰石

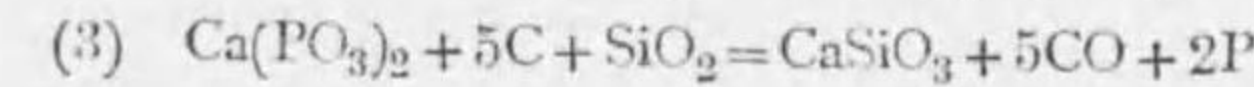
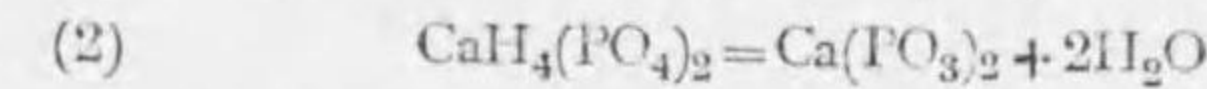
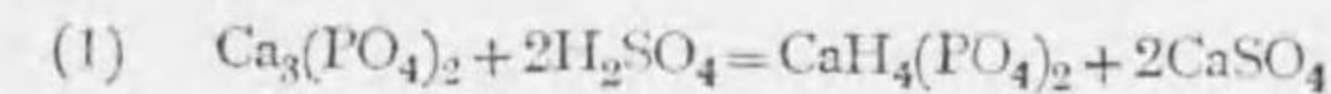
等の磷酸鹽 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ として多量に産出し、又極少量には土壤中に廣く存在する。尙動植物の體內にも存し、殊に動物の組織骨格中に含まれる。

製法 [天産多き磷灰石を適當に分解すべきことは直ちに推察される]

(I) 化學的方法 動物の骨を焼いて得た骨灰、又は磷灰石(何れも磷酸石灰を主成分とす)を濃硫酸と共に温め、先づ酸性磷酸カルシウムとなし(1)、次にその溶液を蒸發し更に微熱すれば異性磷酸カルシウムとなる(2)、その後之に炭末(C)及び石英砂(SiO_2)を混じて熱すれば磷を溜出する(3)



尙之を詳しく記せば



(II) 電氣的方法 近來行はれるもので磷酸石灰に炭末及び石英末を混じ、電氣爐にて高熱すれば、上の反應が一時に行はれ遊離状態の磷を溜出する。

以上の諸法にて得たものは何れも粗製品にて不純物を含む故、更に精製し型に入れて棒状として販賣される。

性質 [窒素と同族であるが、同元素が氣體なるに對し之は固體を示し、其他の性質に於ても異なる點が多い。]

(同素體) 主なるものは黄磷又は白磷(*weisser Phosphor; yellow phosphorus*)と赤磷(*roter Phosphor; Red phosphorus*)との二種で互に性質を異にする。

(物理性) 今之を表にて比較すれば

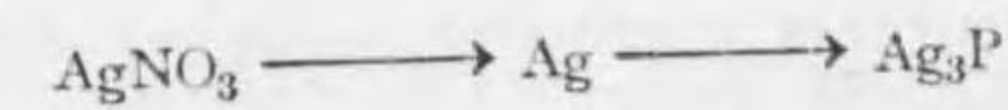
	黄 磷	赤 磷
形 状	無色又は淡黄色蠟状の結晶性固體	赤褐色の粉末
比 重	1.84	2.11
熔 點	44.3°	容易に熔けず
溶 解 度	水、酒精、エーテルに不溶 硫化炭素に溶解	同 硫化炭素にも不溶
電氣に對し	不導體	多少之を導く

(化學性) 大體に於て黄磷は化學性烈しく、赤磷は之に及ばない。即ち黄磷の方が化學的エネルギーを多量に含むものと考へられる。之も亦表を以て比較すれば

	黄 磷	赤 磷
一般化學作用	極めて作用烈しく、N、C 以外の元素とは直接に化合す	化合力弱く他の元素と容易には化合せず
酸素との作用	殊に強烈 (空氣中にて白煙を揚ぐ)	烈しからず (空氣中にて徐々に酸化)
燐 光	暗處にて蒼白く光る	光を放たず
發 火	摩擦、微温等にて發火す (發火點 34°)	容易に發火せず (發火點 260°)
還 元 性	著 し	著しからず
毒 性	猛 毒	毒性少し

(黄磷の特異性) 以上の如く黄磷は種々なる特異性を示し、例へば

- (酸素との作用) 極めて酸素と化合し易き故自然に空氣中にて發化し易く、常に水中に保存する必要がある。殊に摩擦、或は手の温度にて燃えて五酸化磷 (P_2O_5) となり、同時にオゾンを發生する故その特臭を感じる。尙特有の燐光は酸化が徐々に行はれる際に生ずるものと考へられる (燐の檢出法)。
- (還元性) 斯く酸素と化合し易き故、他物質を還元する力が強く、例へば金屬鹽と作用すれば之を還元して金屬を遊離せしめ (燐の檢出法)、或は金屬の磷化物を生成する。即ち硝酸銀を例にとれば之を遊離銀となし、進んで磷化銀を生成する。



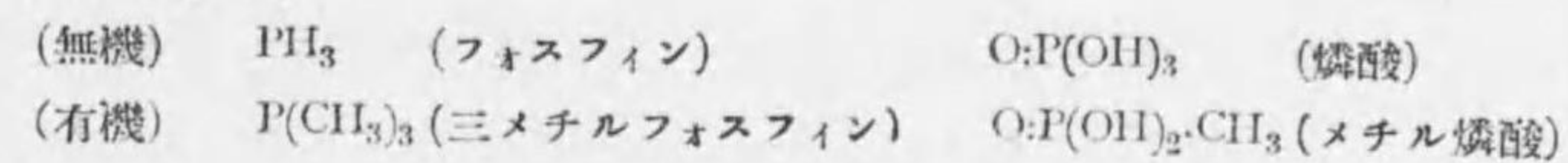
- (生理的作用) 極めて毒性が烈しく内服すれば數時間にて斃れ、又長時間に亘つてその蒸氣を呼吸するマッチ工場の職員の如きは、齒齦を犯され中毒状態に陥る危険がある。従てその取扱に際しては、發火の點と共に充分注意すべきである。

上の如く遊離状態にては毒性を示すに拘らず、化合物としては生物に缺くべ

からざる要素で、無機磷酸鹽 (主に磷酸石灰) として動物の骨格を成し、種々の有機化合物 (例へばレシチン、ニュークレイン、フィテリン等) として神經細胞、卵子、その他一般細胞の核中に含まれる。殊に植物體には無機磷酸鹽としてよりもかゝる種類の有機質として多く存在し、就中その種實中に多量に含まれてゐる。

合成化學に於ける燐の應用 種々なる反應の際に、觸媒として用ふることがある。例へば沃化水素、クロール酸等の合成に、少量の赤磷を加へて反應を促すが如きはそれである。

燐を含む有機化合物 無機化合物に相當する一二の例を擧げる。然し比較的重要なものは少い。



[水素化合物]

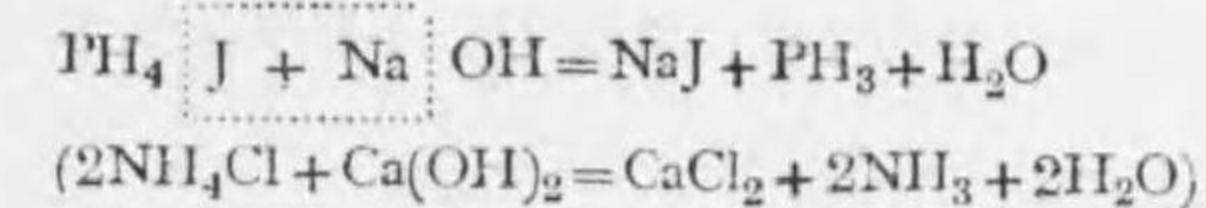
窒素の化合物と類似性を示すものが多い。今之を比較すれば

P	N
PH_3 (氣狀磷化水素、フォスフィン)	NH_3 (アンモニヤ)
P_2H_4 (液狀磷化水素)	N_2H_4 (ヒドラチン)
$(P_2H)_n$ (固狀磷化水素)	—
PH_4Cl (鹽化フォスフォニウム)	NH_4Cl (鹽化アンモニウム)

フォスフィン (氣狀磷化水素) PH_3 (Phosphin; *Phosphine*)

製法 (I) [次の如く NH_3 と同様の方法にて得られる] (*) 即ち

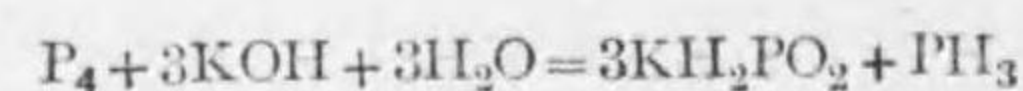
- 元素の直接化合 赤磷を水素氣流中にて微熱すれば直接化合する。
- PH_4X とアルカリの作用 鹽化アンモニウムと水酸化カルシウムとの作用にて NH_3 を發生する如く、沃化フォスフォニウムに苛性アルカリの濃溶液を滴下すれば PH_3 が發生する。



(*) p. 94

然し通常は此他に次の如き方法が用ひられる。

(II) 燐とアルカリの作用. 燐に苛性アルカリの濃溶液を加へ、豫め器内の空気を除き之を窒素、又は炭酸ガス等の氣體で置換した後、徐ろに熱する。



但し此際一部は反応が更に進行して液状燐化水素(P₂H₄)及び水素を副生する爲、自然に發火し(P₂H₄が自燃性なるによる)環狀の白煙を生ずる。

性質 [NH₃と類似性を示すが、之よりも化學性弱く、分解し易い]

(物理性) 無色の氣體にて腐魚の惡臭を放ち、毒性を示し水に溶け難い。

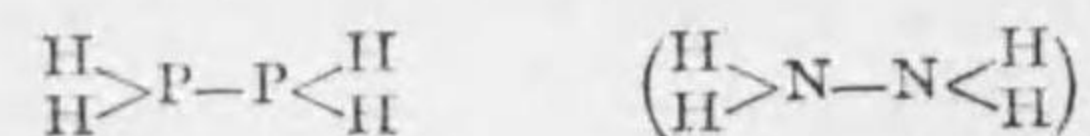
(化學性) NH₃よりも尙弱鹽基性であるが、ハロゲン化水素と作用すればアモニウム(-NH₄)化合物に相當するフォスフォニウム(-PH₄)化合物を生ずる。



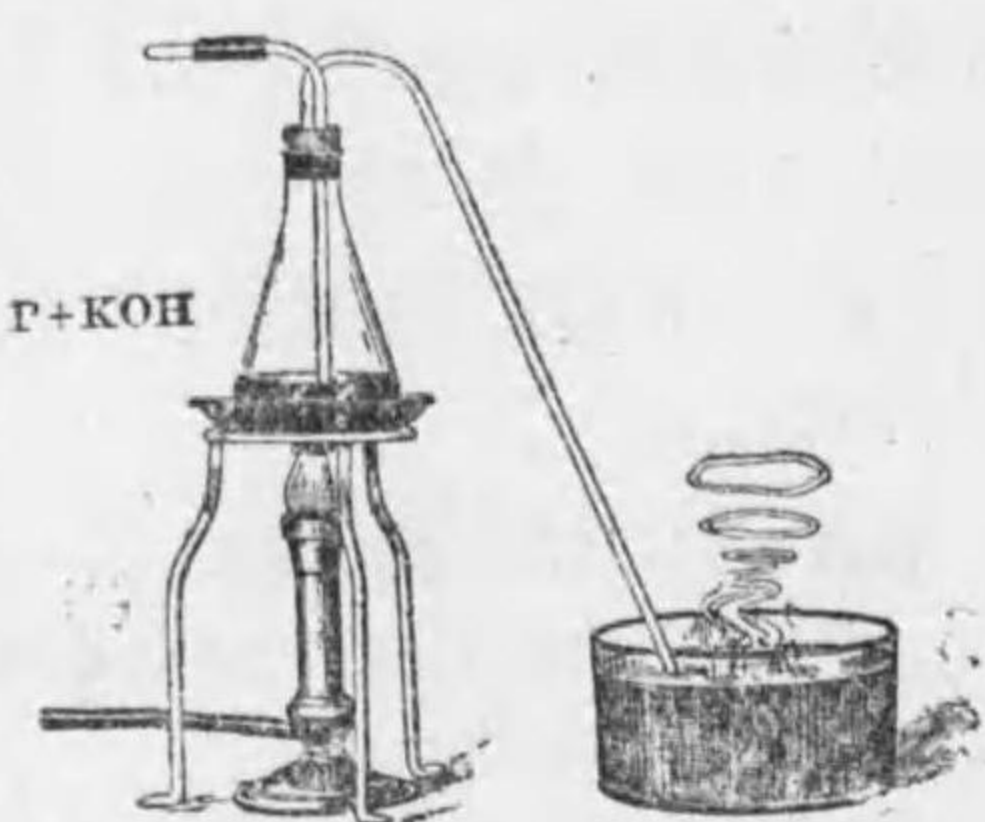
然し此種の化合物は何れも不安定で、少しく温むれば分解し易い(その中にて沃化物は最も安定)。又 PH₃はNH₃よりも分解し易く、その結果Hを生じて還元性を呈する(例へば硝酸銀、又は硫酸銅の溶液より銀、銅及びその燐酸鹽を沈澱せしめる)。

液状燐化水素 P₂H₄

N化合物のヒドラジン(N₂H₄)に相當し、次の如き構造をもつと考へられる。



製法、性質 燐とアルカリによつて PH₃を得る際に副生し、無色の液體にて水に溶け難く、不安定にて分解すれば氣狀(PH₃)及び固狀(P₂H₄)xの燐化水素を生ずる。



第十七圖

[ハロゲン化物]

窒素のハロゲン化物は甚だ不安定であつたが、燐は稍安定でPX₃及びPX₅なる兩種の化合物を生ずる。今その内最も安定にて、且最も主要なる鹽化物に就き代表的に記述する。

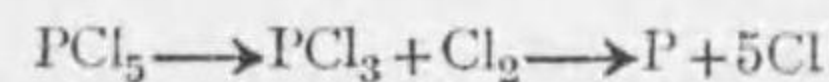
三鹽化燐 PCl₃ (Phosphortrichlorid; Phosphorus trichloride)

五鹽化燐 PCl₅ (Phosphorpentachlorid; Phosphorus pentachloride)

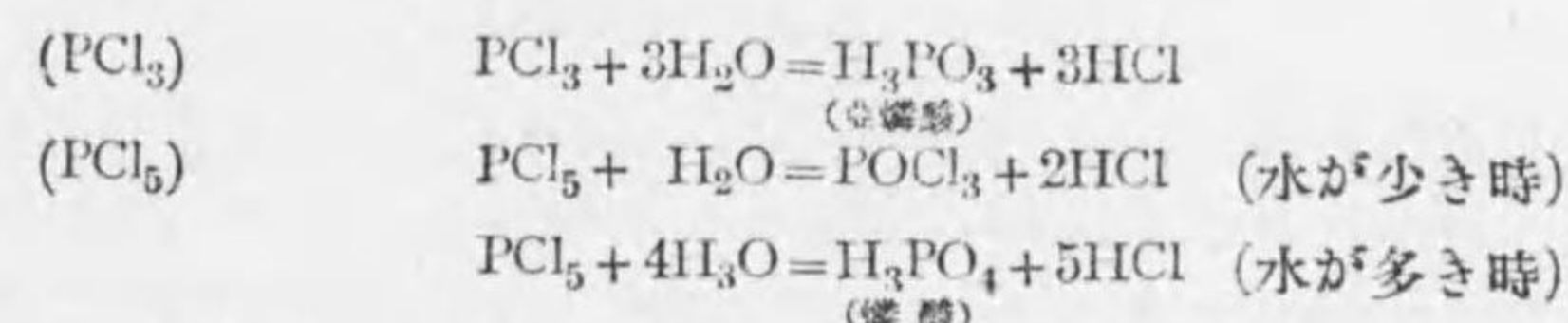
製法 [ClとPとの化合力大なる點より推して、兩元素を直接化合すべきことが豫想される] 實際にも之を製法として採用する。

性質 (形狀) 何れも特異の刺激臭ある發煙性物質であるが、PCl₃は液體、PCl₅は結晶塊をなし、100°以下にては熔融することなく昇華する。

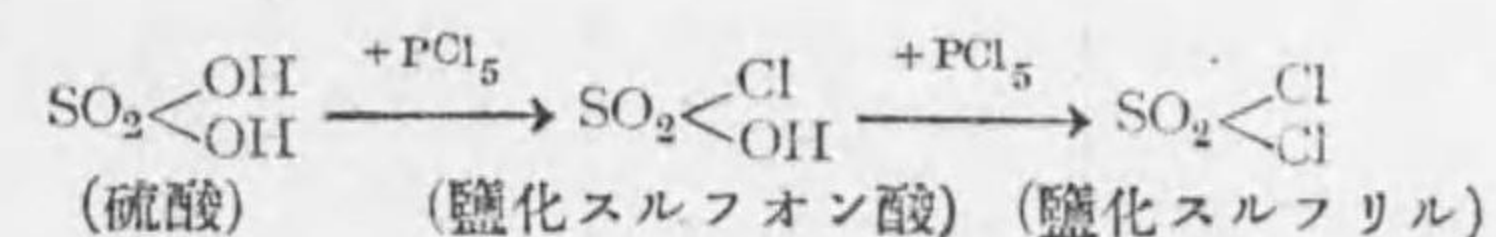
(加熱) PCl₅を加熱すればPCl₃とCl₂とに分解し、更に熱すれば全部解離する。



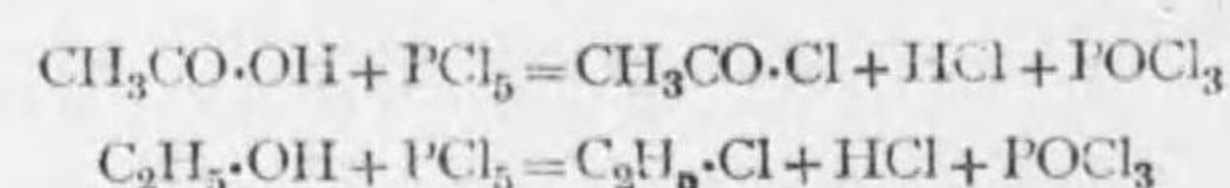
(水の作用) 何れも水を加ふれば烈しく作用して、亞燐酸、又は燐酸を生成する。



尙 PCl₅は一般に水酸基(OH)を含む化合物に作用し、之をClと置換する性質がある(上の反應もH·HO→HClの置換が行はれたものと見做してよい)。例へば硫酸に作用する時は、PCl₅の多少により1個乃至2個のOHが置換される。



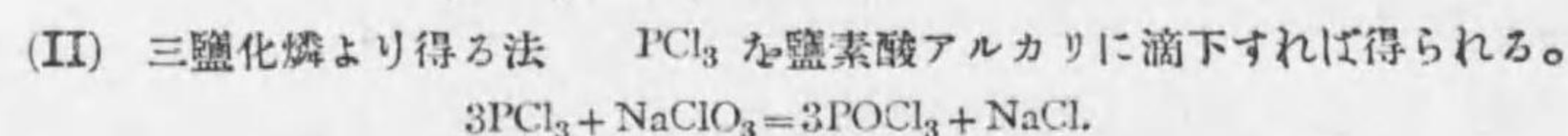
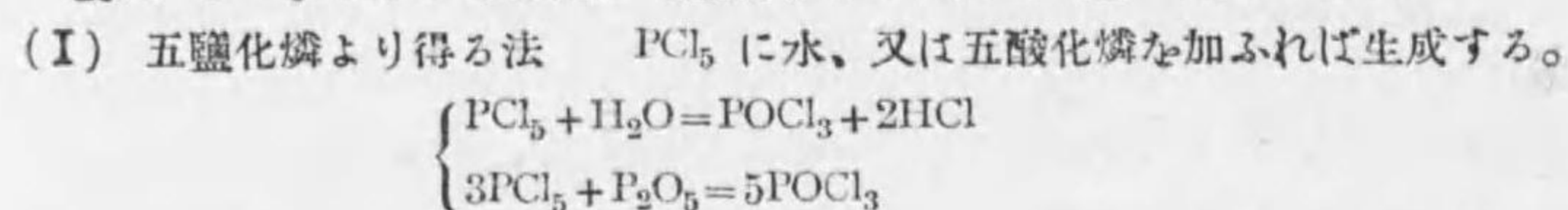
又同様の變化は有機化合物にても行はるゝ故、未知物質の構造式を決定する際に屢試みられ、その他合成反應として利用される。例へば醋酸よりは鹽化アセチルを生じ、エチルアルコールよりは鹽化エチルが生成される。



之等の場合に注意すべきは、常に反応の結果鹽酸及びオキシ鹽化磷(POCl_3)を副生する點にある。

オキシ鹽化磷 POCl_3 (Phosphoroxychlorid; *Phosphorus oxychloride*)

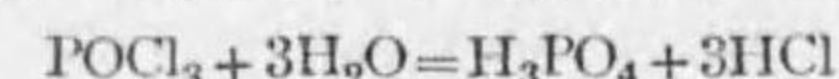
製法 $[\text{PCl}_5$ と水との作用にて生成することは上に述べた處である]



性質 $[\text{五鹽化磷に類似の性質を示し、従て水との作用が著しい}]$

(形状) 三鹽化磷に似た臭氣をもつ無色の氣體をなす。

(水の作用) 濕氣に逢ひて發煙し、水と激しく作用して磷酸を生ずる。



従て PCl_5 と同じく水酸基ある化合物に作用して鹽化物を作る故、有機化學上にも應用ひられる。

〔酸化物及び酸類〕

N と同型の酸化物を生じ、又之等に水を作用すれば、その量の多少により次の如き種々の酸を生成する。

酸 化 物		酸 類
(P_2O_3) (未知)	$\xrightarrow{+3\text{H}_2\text{O}}$	$2\text{H}_3\text{PO}_2$ (次 亞 磷 酸)
P_2O_3 (三酸化磷)	$\xrightarrow{+3\text{H}_2\text{O}}$	$2\text{H}_3\text{PO}_3$ (正 亞 磷 酸)
	$\xrightarrow{+2\text{H}_2\text{O}}$	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ (焦 性 ")
	$\xrightarrow{+ \text{H}_2\text{O}}$	2HPO_2 (異 性 ")
P_2O_4 (四酸化磷)	$\xrightarrow{+2\text{H}_2\text{O}}$	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ (次 磷 酸)
	$\xrightarrow{+3\text{H}_2\text{O}}$	$2\text{H}_3\text{PO}_4$ (正 磷 酸)
P_2O_5 (五酸化磷)	$\xrightarrow{+2\text{H}_2\text{O}}$	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (焦 性 ")
	$\xrightarrow{+ \text{H}_2\text{O}}$	2HPO_3 (異 性 ")

尙此他に H_2PO_3 (次磷酸)、 H_3PO_5 (過一磷酸) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$ (過二磷酸)等が存在する。

三酸化磷 P_2O_3 (Phosphortrioxyd; *Phosphorus trioxide*)

五酸化磷 P_2O_5 (Phosphorpentoxyd; *Phosphorus pentoxide*)

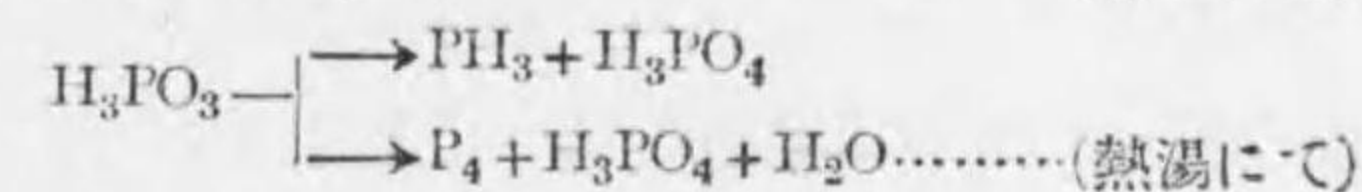
製法 $[\text{P}$ は O と化合し易き故、元素の直接化合によつて得べきことが豫想される] 即ち實際に於ても、磷を乾燥した空氣中にて不完全に燃やせば P_2O_3 を生じ、充分に燃やせば P_2O_5 となる。

性質 $[\text{N}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_5$ は氣體であつたが、之等は何れも固體をなす]

(形状) P_2O_3 は雪白色の結晶にて蒜様の惡臭を放つが、少しく温むれば液化する(22.5)。又 P_2O_5 は白色輕鬆の粉末をなし無臭であるが、通常 P_2O_3 を含む爲に多少惡臭を放つ。

(兩者の關係) P_2O_3 を大氣中にて $50-60^\circ$ に熱すれば發火し P_2O_5 に變ずる。

(水の作用) P_2O_3 は冷水に徐々に溶解亞磷酸となり、熱湯には激しく作用し、磷化水素及び赤磷を遊離して磷酸となる。



又 P_2O_5 は極めて吸濕性に富み、乾燥劑、脱水劑として最も強力のものである。従て水に逢へば一種の音を發して溶解し異性磷酸となり、更に之を煮沸すれば正磷酸となる。

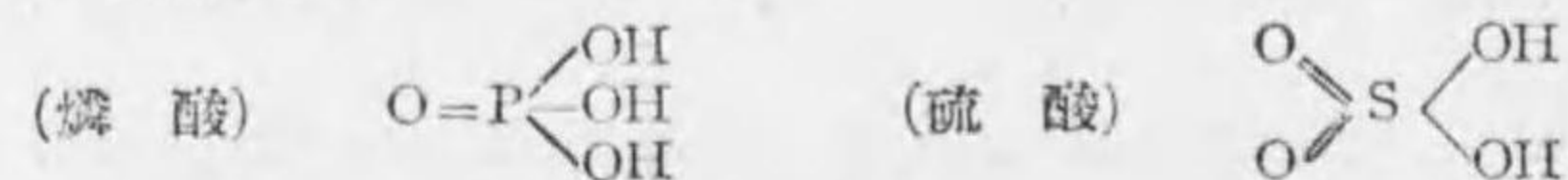


P_2O_5 のかかる脱水作用は他の化合物にも及ぶ故、種々の反應に應用せられ、例へば硝酸より無水硝酸を得、又有機化學方面にては醋酸より無水醋酸を、酒精よりはエチレンを得るに用ひられる。



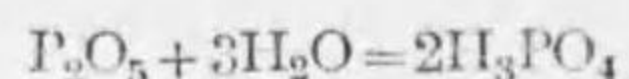
正磷酸 H_3PO_4 (orthophosphorsäure; *ortho Phosphoric acid*)

單に之を磷酸とも稱へるが、其構造式は次の如く考へられる。今比較の爲に硫酸の式と對照すれば

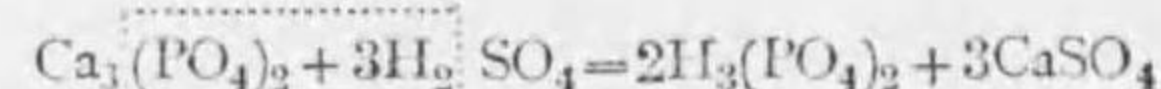


製法 [常法の如く相當する無水酸、即ち酸化物に水を作用せしむるか、硫酸の如き強酸を用ひて磷酸鹽 (M_3PO_4 の M を H に置換すれば得らるべく、製法としても之等の方法が行はれてゐる。]

(I) 無水酸より得る法 無水磷酸、即ち五酸化磷に多量の水を加へて煮沸すれば溶液として得られる。

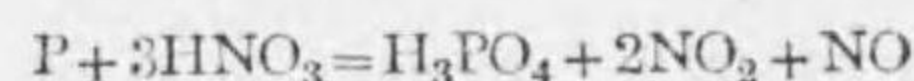


(II) 磷酸鹽より得る法 骨灰、即ち磷酸のカルシウム鹽に硫酸を加へて分解する。



然し尙此他にも通常用ひられるのは次の方法である。

(III) 磷より得る法 黄磷に硝酸を加へて熱する。



性質 [酸性度は相當強いが、硫酸、硝酸に比すれば弱い爲に、化學作用も總て之に劣る。]

(形状) 無臭の結晶であるが、熱すれば溶けて液状となり易い(熔點 38.6)。

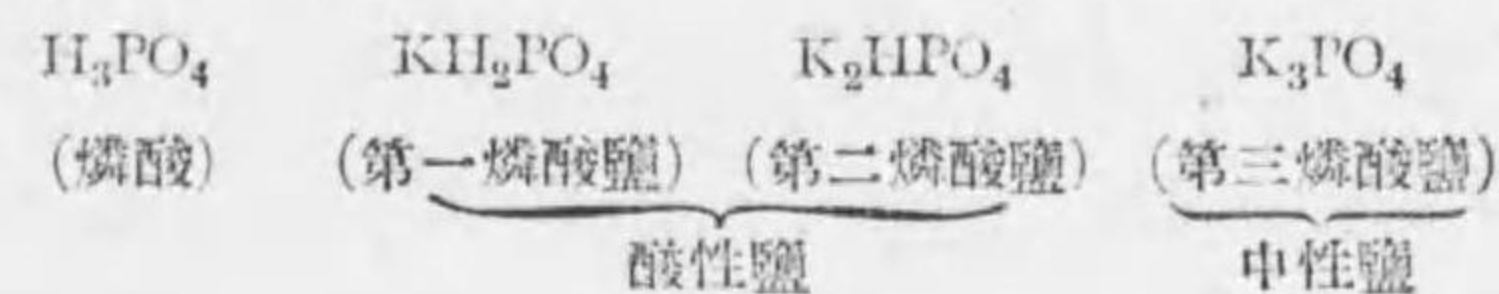
(水の作用) 空氣中にて潮解し易く、水によく溶けて強酸性の液を生ずる。

(酸性度) 然しその酸性は HCl, H_2SO_4 , HNO_3 に比すれば遙かに弱く、從てアルカリに對する作用も著しくはない。今 $1/10$ 規定溶液に於ける種々なる酸の解離度を比較すれば

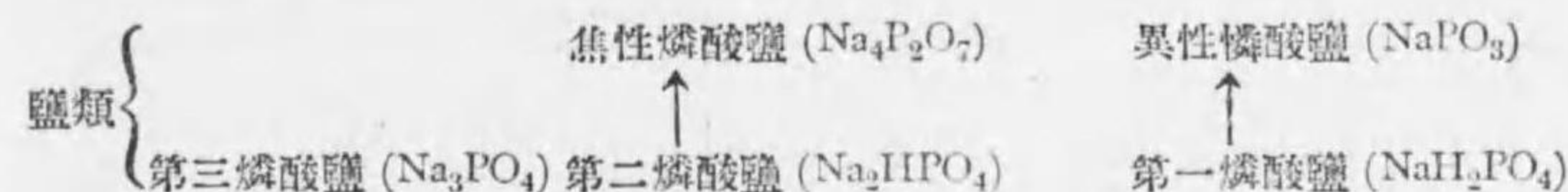
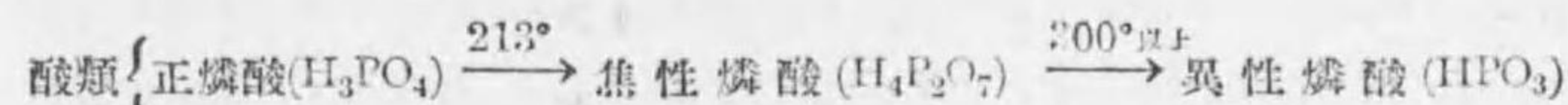
HCl,	HNO_3	H_2SO_4	H_3PO_4	CH_3COOH
0.92	0.92	0.61	0.27	0.013

(鹽類) 又分子式にて知らるゝ如く三鹽基性酸なる故、こゝに生ずる鹽類

は次の三種を示し、Hの置換された數に應じて夫々第一、第二、第三鹽と名づけて區別する。



(異性及び焦性磷酸との關係) 之等の酸又はその鹽類は正磷酸(又はその鹽類)を熱する時に得られるが、この關係を表にて示せば



(生理的作用) 磷が生物に對し重要な要素であることは既に述べたが、植物は之を土壤より通常無機、又は有機の磷酸鹽として攝取し又此形で保存し、或は動物に供給することが多い(例、磷酸カルシウム $Ca_3(PO_4)_2$ 、或は有機の磷酸鹽としてフィチン酸 $C_6H_6(H_2PO_4)_6$ の如きは最も簡単な形をなす例である)。

焦性磷酸 (ピロ磷酸) $H_4P_2O_7$

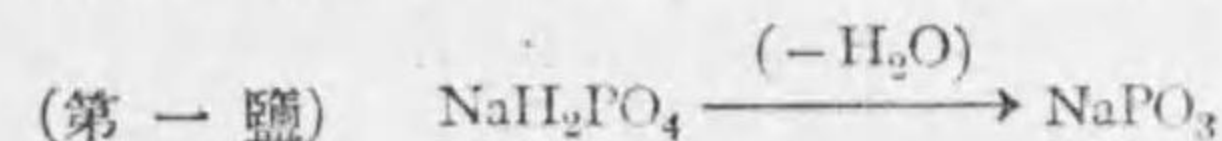
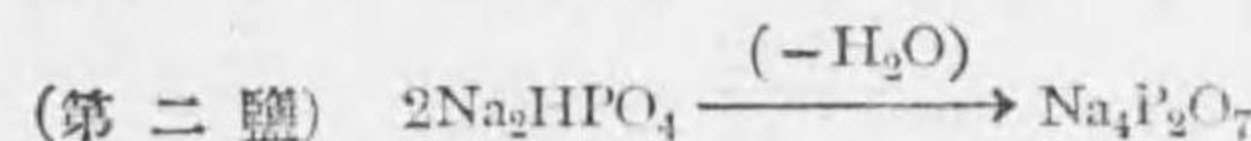
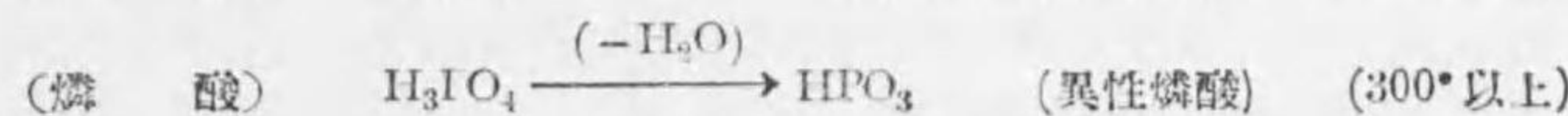
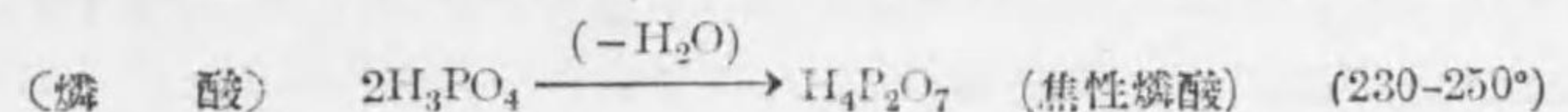
(Pyrophosphorsäure; *Pyrophosphoric acid*)

異性磷酸 (メタ磷酸) HPO_3

(Metaphosphorsäure; *Metaphosphoric acid*)

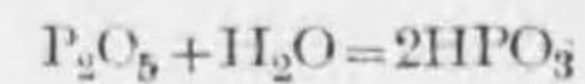
製法 [磷酸の項及び五酸化磷の項参照] (*)

(I) 磷酸又は其鹽類を適度に熱すれば 之等の酸(又は其鹽類)が得られる。



(*) p. 125 及 126

(II) 異性磷酸または五酸化磷を水に投ずる時にも得られる。



性質 [互に類似し且つ H_3PO_4 との関係も深いことは製法に依ても知る]

(形状) 何れも軟い固体であるが、前者は白色不透明の結晶塊で、後者は硝子状無定形の塊をなす。

(水に對して) 何れも溶け易く酸性を呈し、之を熱すれば磷酸に變ずる。

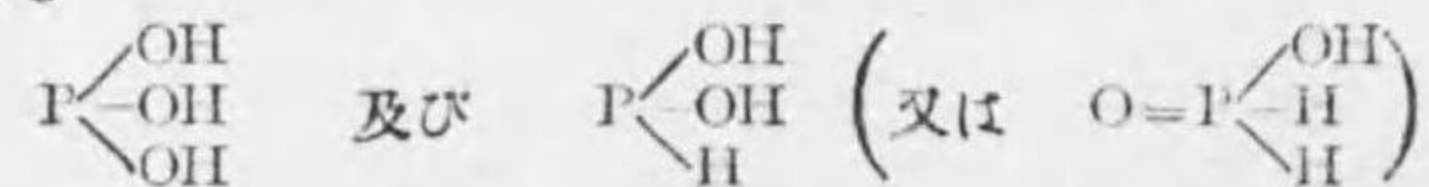
(兩者及磷酸との比較) 上の如く相々類似するのみならず、磷酸との関係も深いから、種々の性質に於て三者相似たる點が多い。今その異同を比較すれば

	$H_4P_2O_7$	HPO_3	H_3PO_4
磷酸に變化する性質	常溫にては殆んど變化なし	常溫にて徐々に變化す	—
蛋白質に對して	之を凝固せず	之を凝固す	之を凝固す
硝酸銀溶液にて	白色の結晶質沈澱 $Ag_4P_2O_7$	白色の膠狀沈澱 $AgPO_3$	黄色の沈澱 Ag_3PO_4
鹽化カルシウム溶液 (又は鹽化バリウム溶液)	沈澱なし	白色の鹽を沈澱す	白色沈澱

亞 磷 酸 H_3PO_3 (Orthophosphorigesäure; *Orthophosphorous acid*)

次亞磷酸 H_3PO_2 (Unterphosphorigesäure; *Hypophosphorous acid*)

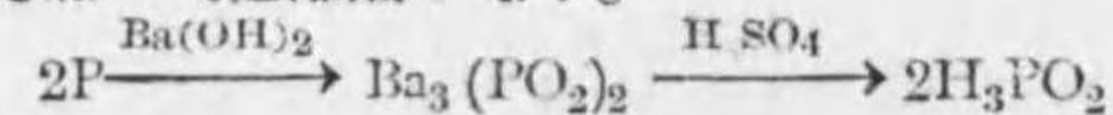
之等は正亞磷酸又は正次亞磷酸と稱すべきもので、構造式は夫々次の如きものと考へられる。



製法 (I) 黄磷より得る法

(a) (H_3PO_3) 黄磷を水中にて約 50°C に温めて溶かし、之に鹽素ガスを通すれば三鹽化磷を経てこのものを生ず $\text{P} \xrightarrow{+3\text{Cl}} \text{PCl}_3 \xrightarrow{+3\text{H}_2\text{O}} \text{P}(\text{OH})_3$

(b) (H_3PO_2) 黄磷をバリタ水溶液 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ と煮沸すればそのバリウム鹽を生ずる故、之に硫酸を加へて遊離酸となす。



(II) 酸化磷より得る法 H_3PO_3 は又三酸化磷を冷水に作用せしめても得られる $\text{P}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_3$

性質 [亞硫酸、亞硝酸が、硫酸、硝酸に比し不安定にて、又還元性あることを想起せよ]

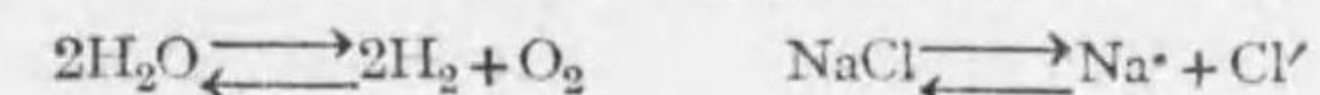
(形状其他) 何れも潮解性の無色結晶であるが、不安定にて加熱すれば空氣中の酸素を吸ひ磷酸に變ずる、又水に溶け易くその溶液は酸性を呈する。



(還元性) 斯く O と化合し易き故他の物質を還元する力が強く、金、銀、水銀等の鹽類より金屬を遊離する (識別法に用ふ)。

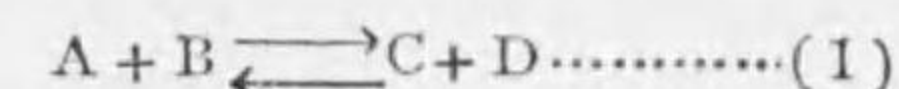
化學平衡 (*)

可逆反應 水が分解して水素、酸素となり、食鹽が水溶液中にて $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ 兩イオンとなるが如き反應は何れも可逆的で、通常次の式に示される。



其他の化學反應も程度の差こそあれ總て可逆的で、今 \rightarrow に進む反應を正反應とすれば、 \leftarrow に進むものは逆反應と見做される。而して一般に一の正反應が進行するに従て逆反應が現はれ、生成物質が増すに従て此反應は愈々促され、同時に正反應は妨げられる。故に或程度に至れば正逆の兩反應が互に妨害し合ふ爲、何れの反應も認められなくなる。即ち此場合は正逆の反應が釣合の状態にある結果で、この状態を化學平衡 (Chemische Gleichgewicht; *Chemical equilibrium*) と名づける。

質量作用の定律 化學平衡は一般の可逆反應に必ず見られる状態であるが、今次の如き



なる可逆反應があつたとして、その A, B, C, D なる物質の濃度を夫々 [A], [B], [C], [D] とすれば、此反應が平衡の状態に達した場合には次の如き量的關係を保つものである。

$$\frac{[\text{C}][\text{D}]}{[\text{A}][\text{B}]} = K = (\text{一定})$$

即ち「或一の反應に於ては反應する各物質の濃度の積と、生成する各物質の濃度の積とは、或一定の比を示すものである」(但し温度壓力が一定の場合)。之は質量作用の定律 (Gesetz der Massenwirkung; *Law of Mass action*) と呼ばれ、理論化學の基礎となるべき重要な定律であるが、詳しい説明は茲に省略し、只之より導かる、結論の一二を擧げる。

化學平衡と一般反應 (1) 式の如き可逆反應が平衡状態に達した際に、「若し反應物質 A, 又は B が増すか、生成物質 C 又は D の量が減するかすれば、正反

(*) 理化 p. 58—59

應が促されて更に變化が進行し、又之と逆の場合には逆反應が進行する。

例へば密閉器中で亜鉛に硫酸を作用せしむるに、最初は激しく水素を發生するが、程なく停止する。之は次の可逆反應にて平衡状態に達する爲である。



然るに今その器を開き生成する水素を外に逃す時は(上記の C 物質が減少する場合に相當)、正反應たる \rightarrow に進む變化が促がされ、更に水素の發生は繼續する。又此際何かの方法にて ZnSO_4 を除去しても、猶同様に H_2 の發生を續けることが出来る(上記 D 物質の減ずる場合に相當)

故に或反應により成る可く多量の物質を製る爲には、此際生成する物質(例へば C, D) 中の何れかを分離して反應系の外に移すべきである。

例 有機化學に於て酸(RCOOH) とアルコール($\text{R}'\text{OH}$) を作用せしむれば、次の反應によりエステルを生ずる。

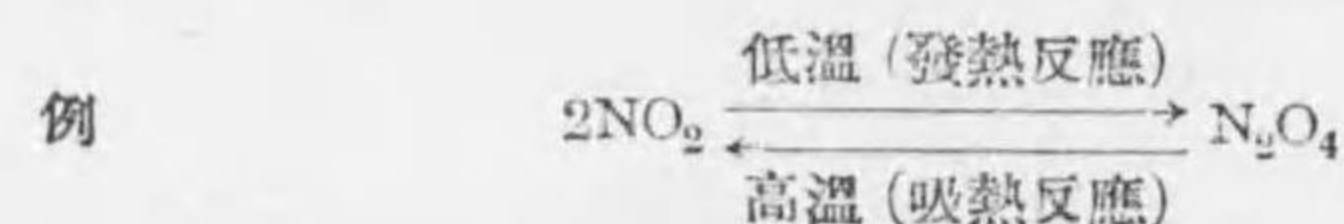


此際若し脱水劑を加へて一方に生ずる H_2O を除けば逆反應は起り得ず、從て正反應のみ進行してエステルの生成量を増すことが出来る。

以上は反應の際の溫度壓力等が不變の場合であるが、若し之等外圍の状態に變化ある場合にはその影響も蒙るべきである。

平衡状態と溫度壓力の變化 「一般に或反應が行はるゝ時熱を發生する場合(即ち發熱反應)にては、低温なる程反應は容易となり、又逆に「熱を吸收する場合(即ち吸熱反應)にては高温なる程反應が容易となる」

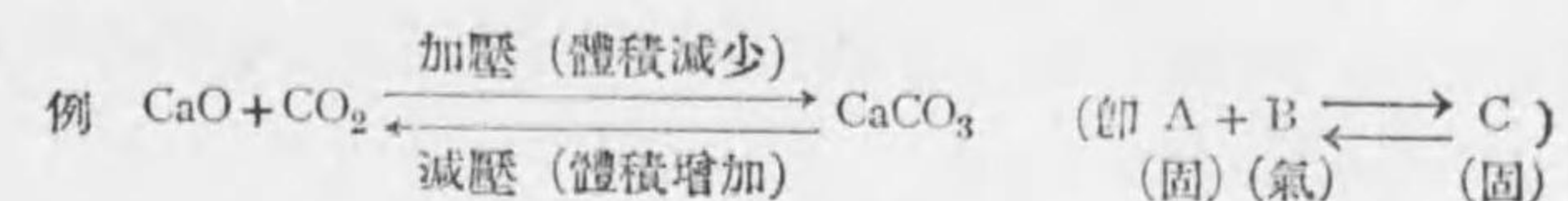
而して一般に正反應に於て發熱するならば、逆反應にては吸熱する。從て此場合低温にすれば正反應が促され、高温にすれば逆反應が促される。



(但し溫度の變化により他の變化を誘起する場合には上の如く簡單ではない)

又氣體が反應に與る場合には、此他に外壓の影響も著しい。

今(1)式 $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$ に於て、A, B が氣體、C, D が固體とすれば、正反應が進む時は反應系全體としての體積は減少し(氣體 \rightarrow 固體なる故)、逆反應が進む時は之と反對に體積は増加する(固體 \rightarrow 氣體なる故)。依て若し今斯かる兩反應が平衡状態にある際、「之に外壓を加ふれば體積の減少する反應即ち正反應が促がされ」、逆に外壓を減すれば逆反應が促される。



但し此際 C, D, も氣體にて、且反應の前後に於て反應系全體に體積の變化なき時は(例 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$)、逆反應も同様に促がされ、平衡状態に變化はない。

砒 素 As. (Arsen; *Arsenic*)

(C) **アンチモン** Sb. (Antimon; *Antimony*)

蒼 鉛 Bi (Wismut; *Bismuth*)

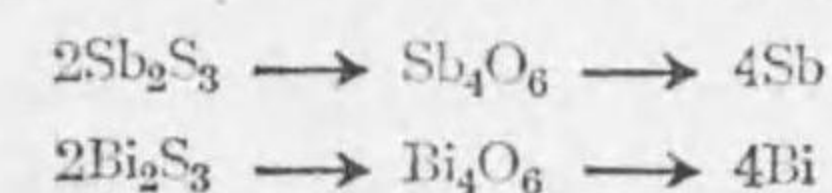
所在 何れも遊離状態にて(殊に Bi 多し)、或は酸化物として多少天産するが、多くは硫化物として産出される。

例 (酸化物) 白砒 As_2O_3 蒼鉛華 Bi_2O_3
(硫化物) 鷄冠石 As_2S_3 石黄又は雄黄 As_2S_5 毒砂 FeAsS
硫安礦 Sb_2S_3 輝蒼鉛礦 Bi_2S_3

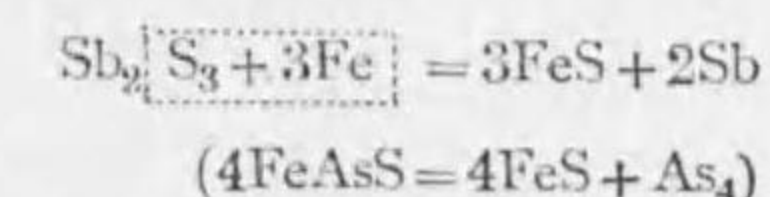
製法 [一般法としては次の如く酸化物はそのままにて、硫化物は先づ加熱により酸化物に變じた後炭素にて還元する]。

(I) 酸化物より得る法、例へば無水亞砒酸(白砒)を炭末と共に灼熱す。

(II) 硫化物より得る法 (a) 礦石を空氣中にて加熱して先づ酸化物となし、次で(I)の方法により之に木炭末を加へて加熱還元する。



(b) 硫安礦(Sb_2S_3)の如きを鐵屑と共に熱すれば、アンチモンは熔けて遊離する(又毒砂の如く始めより鐵を含むものは單に之を乾溜すればよい)。



(III) 遊離状態のものより得る法、Bi の如きは遊離して産出する故、單に之を加熱熔融して精製すればよい。

性質 [互に類似し多少金屬的の性質を帯びるが、殊に原子量大なる Bi が

最も著しい (形状) 何れも金属光澤ある結晶體をなし、蒼鉛を除いては何れも無定形の同素體がある。

	砒 素	アンチモン	蒼 鉛
色 澤	鋼灰色の金属光澤	青白色の金属光澤	帯紅白色の金属光澤
形 状	黄色六面體結晶及び 黑色ガラス様無定形	斜方六面體結晶及び 褐色無定形	結晶性 —

(電導性) 何れも多少電導性を示すが、就中金属性に富む Bi が最も著しい。

(他の元素との作用) 何れも常温にて酸化しないが (Bi は多少變化す)、熱すれば青白き煙を揚げて燃え三酸化物 (X₂O₃) となり、又粉状のものを鹽素氣中に投ずれば、發火燃焼して三鹽化物 (XCl₃) となる。

(酸との作用) 稀薄な HCl, H₂SO₄ には犯されないが、HNO₃ には烈しく作用されて種々なる酸化物 (X₂O₃, X₂O₄, X₂O₅ 等) を生ずる。然し之等の作用は As → Sb → Bi の順序にて弱くなる。

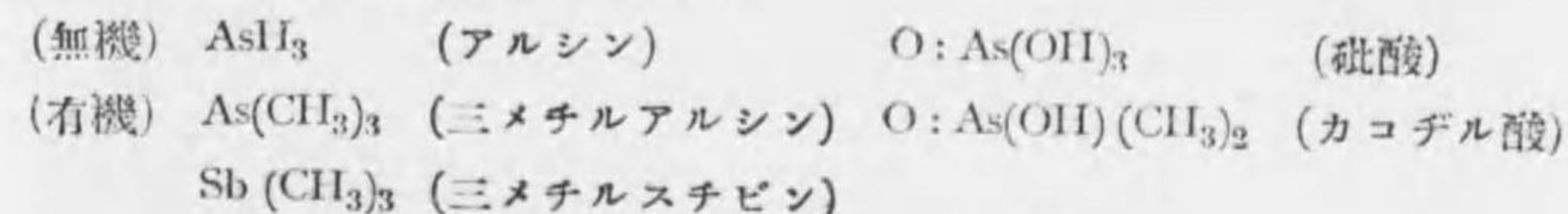
(生理的作用) As, 及びその化合物は猛烈な毒性を示し、例へば無水亞砒酸 (As₂O₃) の如きは極少量を服用しても激しき中毒を起し死に至る。之に反して Sb にはかゝる毒性なく、Bi は化合物として醫藥に供せらる。尙 As も極微量に反覆して用ふれば種々の醫治作用を呈する故、醫藥として用ひられる。

(合金) 何れも重要な合金を生じその特性によつて夫々の用途が廣い。今その主なるものを擧ぐれば、

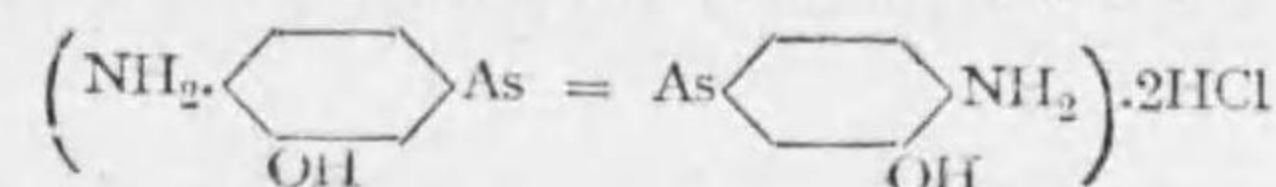
	As	Sb	Bi
組 成	(狩獵用散彈) As : Pb 0.3 : 100	活字金 Sb : Pb 1 : 4	ローズ可溶性 ウツド可溶性 Bi · Pb : Sn Bi : Pb : Sn : Cd " 1 : 1 4 : 2 : 1 : 1
特 性	鉛の硬度を増す	熔融状のものが 固化する際に容 積を増す	極めて溶解點低し 〔9.30〕 〔6.50〕

就中 Bi の合金は熱湯の温度にて溶解する故、電線のフェーズ、蒸氣機關の安全瓣等に利用される。

砒素その世の有機化合物 砒素、アンチモン等も亦磷と同様に、その無機化合物に相當するものが得られる。例へば



尙其他 As の有機化合物は近時盛に研究せられ、醫藥として用ひらるゝものも多い。かの再歸熱、微毒等の治療藥として知られたサルバルサン (Salvarsan) の如きもその一で、次の如き構造式及び化學的名稱を有するものである。



3,3'-diamino-4,4'-dihydroxyarsenobenzolhydrochlorid

〔水素化物〕

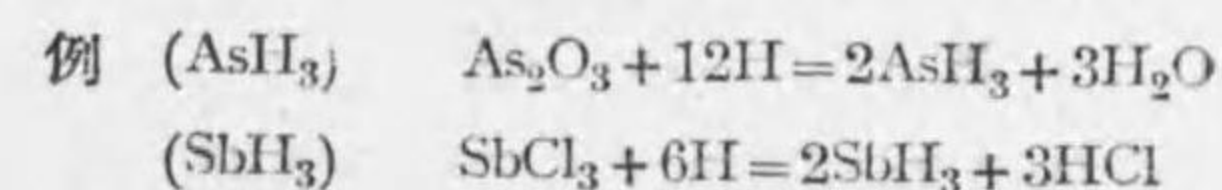
之等の元素が金属的の性質を有する結果水素との化合力は弱く、又化合したのも稍分解し易い傾向を示し、殊に Bi の水素化合物に至つては容易に得難い。

砒 化 水 素 (アルシン) AsH₃ (Arsin; *Arsine*)

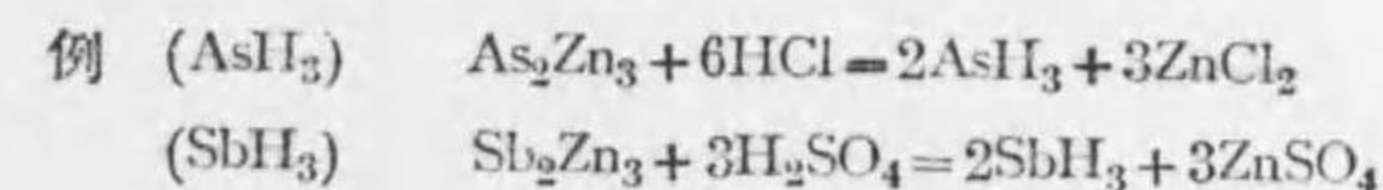
アンチモン化水素 (ステイビン) SbH₃ (Stibin; *Stibine*)

製法 〔磷化水素に相當するが、As, Sb 等が金属性を帯び水素と化合し難くなる故、同様の方法は適用し難い〕

(I) 化合物の還元 酸化物、又は鹽化物の溶液をとり、之を發生機の水素にて還元する (但し得たるものは水素を多量に含む)



(II) 合金に酸の作用 亞鉛の如きものとの合金に、稀い硫酸 (又は鹽酸) を作用せしめる (此法によれば純粹のものが得られる)。

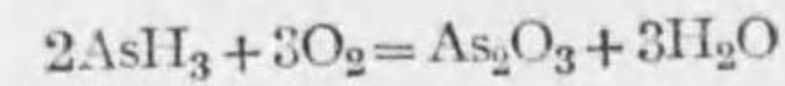


性質 〔PH₃ と類似性が多い。之を参照せよ〕 (*)

(形状) 何れも惡臭ある無色の氣體にて毒性を示し、殊に AsH₃ は猛毒性を呈する。

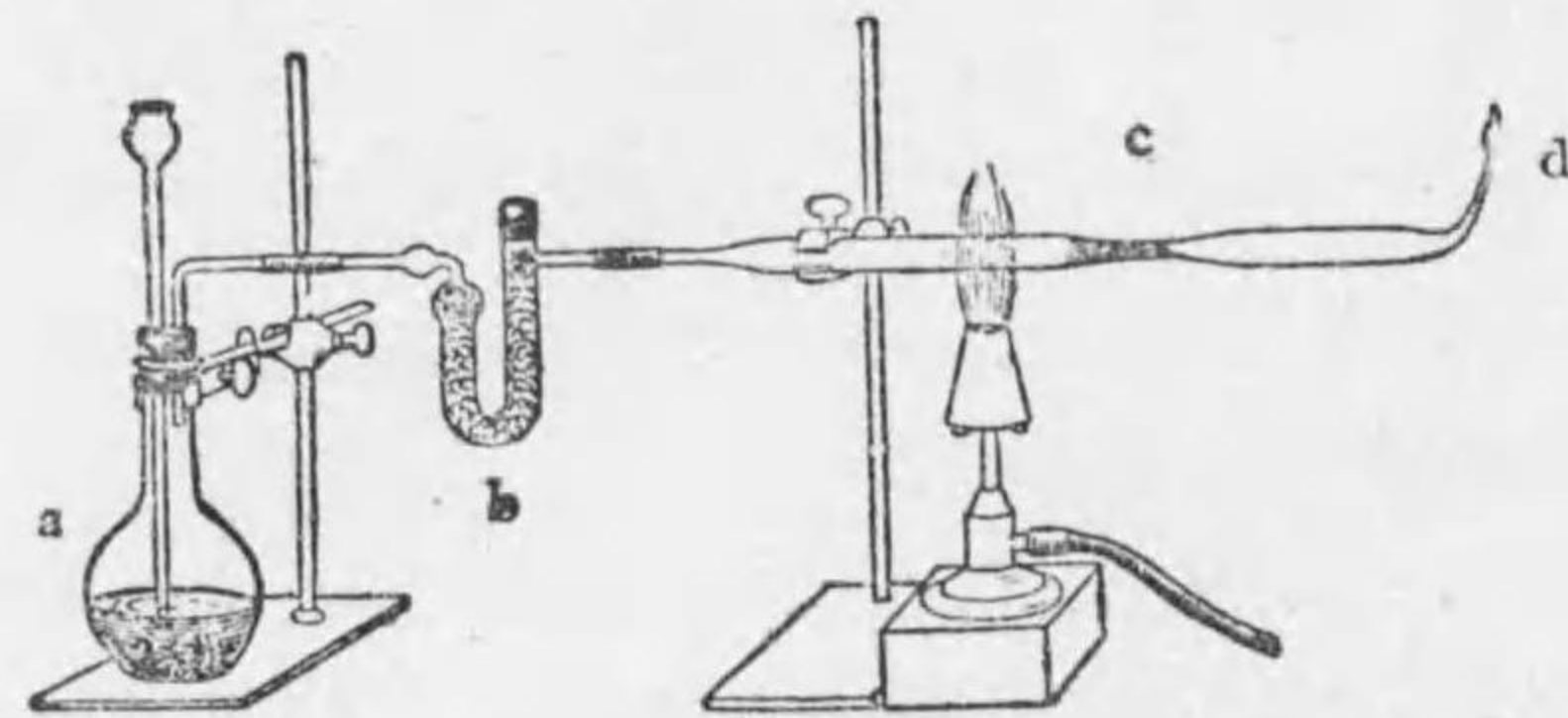
(*) p. 121

(点火) 空氣中にて点火すれば AsH_3 は蒼白色、 SbH_3 は帶綠色の焰を揚げて燃え、酸化物に變化する。



又此の氣體を硝子管に通じ、管を熱すればその部分にて成分に分解し、As (又はSb) を遊離する故管は黑色を呈す。又上に生じた焰を冷き磁器の面に當つれば同様にしてその面に黑色の光澤ある斑點を生ずる。之を砒素鏡と名づけるが、之等の反應は微量にても現はれるから、檢出法として用ひられる。

マルシュ氏の砒素檢出法 次の如き装置を用ひガス發生器(a)には亞鉛及び稀硫酸を入れて水素を發生せしめ、次で砒素、又はその化合物を含む物質を溶液状として之に加ふれば、こゝに砒素水素を發生する。故に之を鹽化カルシウム (b) にて乾燥し、熱した硝子管の部分に導けば、こゝに黑色の砒素を遊離する (c)。尙又硝子管の尖端(d)に点火すれば青白き焰を放ち、又其焰に磁器の皿を觸るれば、砒素鏡はこゝにも現はれる。



第十八圖

(As と Sb との識別) 同様の現象はSbにても現はれるが、次の如き差異によつて互に識別することが出来る。

	砒 素 鏡	アンチモン鏡
鏡の色澤	帶褐黒にて強き光澤あり	純黒色にて光澤少し
次亞鹽素酸曹達溶液にて	溶け易し	不 溶
硫化水素にて	鏡を温めつゝ H_2S を通ずれば黄色	鏡を温めつゝ H_2S を通ずれば橙黄又は褐色

〔鹽 化 物〕

As, Sb, Bi 等は三價及び五價にて作用する故、三鹽化物 (XCl_3) 及び五鹽化物 (XCl_5) の二種を生ずる。

三 鹽 化 砒 素 AsCl_3 (Arsenrichlorid; *Arsenic trichloride*)

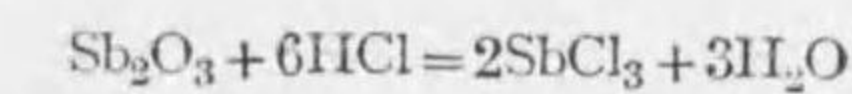
三鹽化アンチモン SbCl_3 (Antimontrichlorid; *Antimony trichloride*)

三 鹽 化 蒼 鉛 BiCl_3 (Wismuttrichlorid; *Bismutn trichloride*)

製法 [As, Sb 等は Cl 氣中で燃えて直接化合する故、之を利用するも一法であるし、又 Sb, Bi は金屬性を呈する故、その鹽化物を得る法に従ひ、HCl を作用せしむるも一法と考へられる]

(I) 元素の直接化合 As, Sb 等に乾燥した Cl_2 ガスを通すればよい。殊に夫等の粉末を Cl 氣中に投ずれば、燃焼と同時に三鹽化物となる。

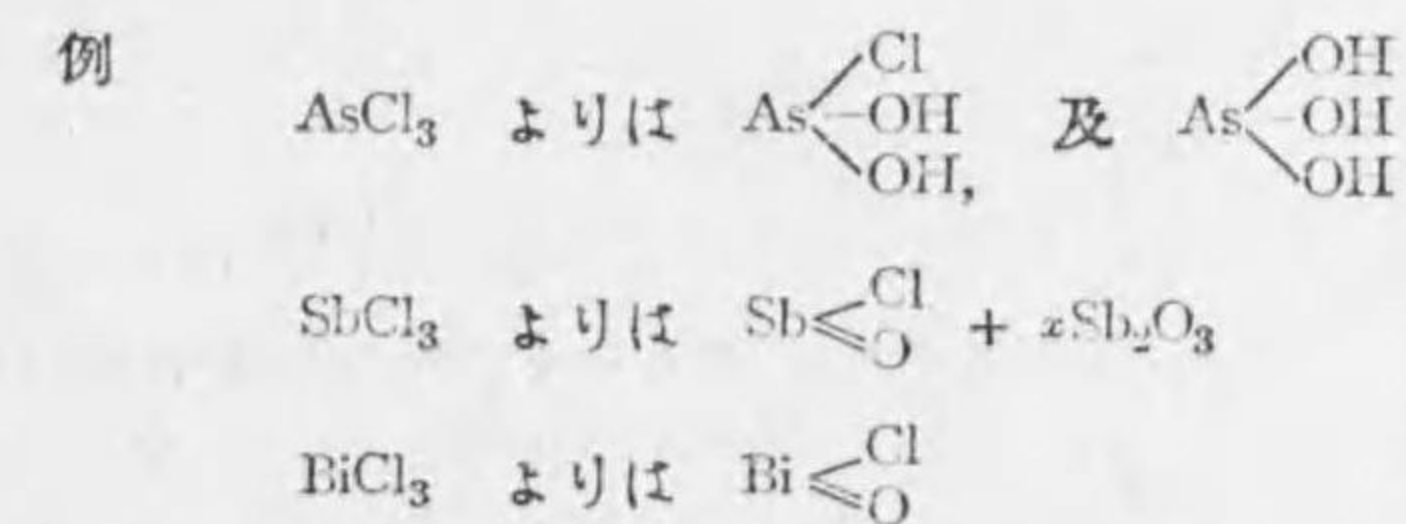
(II) 鹽酸の作用 As は HCl に作用されぬが、Sb, Bi 等は作用されてその三鹽化物となる。然し製法としては之等の酸化物 (例へば Sb_2O_3 , Bi_2O_3)、又は硫化物 (例へば Sb_2S_3) 等に HCl を加へる (但し Bi_2O_3 の場合には HCl に溶け難き故王水を用ふる)。



性質 [PCl_3 の項参照] (*)

(形状其他) AsCl_3 は無色發煙性の液状 (-18°C にて固化し毒性あり) であるが、 SbCl_3 及び BiCl_3 は何れも白色潮解性の固體にて、濕氣を吸へば牛酪様となる故、アンチモン酪 (又は蒼鉛酪) の名稱がある。

(水の作用) 水を加ふれば何れも白色の沈澱となるが、之は水の量の多少に従ひ種々の組成を示す。



(*) p. 123

五 鹽 化 砒 素 $AsCl_5$ (Arsenpentachlorid; *Arsenicpenyachloride*)

五 鹽 化 ア ン チ モ ン $SbCl_5$ (Antimonpentachlorid; *Antimony pentachloride*)

五 鹽 化 蒼 鉛 $BiCl_5$ (Wismutpentachlorid; *Bismuth pentachloride*)

製法 [分子式より $(X+5Cl)$ 、又は (XCl_3+Cl_2) と考ふれば、直ちに製法が推定される。] 而して実際には熔融した三鹽化物(即 XCl_3)に Cl_2 ガスを通じて得られる。

性質 [PCl_5 の項参照] (*)

(形状) PCl_5 は液體であつたが、之は無色(又は淡黄色)の悪臭ある液體で、少し冷せば固體となる($-6^{\circ}C$)。

(水の作用) 空氣中にて濕氣を吸ひ發烟し、水とは烈しく作用し、その量の多少により種々なる組成を示す(三鹽化物参照)。

(加熱) 分解して $AsCl_3$ と Cl_2 、又は $SbCl_3$ と Cl_2 等となることは、 PCl_5 の場合と同様にて、此際發生する Cl_2 を利用し有機反應にて鹽素化するに屢用られる。

類 型 式

(XCl_3) (三鹽化物)	(XCl_5) (五鹽化物)
NCl_3 (" 窒素)	—
PCl_5 (" 磷)	PCl_5 (" 磷)
$AsCl_3$ (" 砒素)	$AsCl_5$ (" 砒素)
$SbCl_3$ (" アンチモン)	$SbCl_5$ (" アンチモン)
$BiCl_3$ (" 蒼鉛)	$BiCl_5$ (" 蒼鉛)

何れも悪臭を有し、水に溶解易くその他の性質と互に類似し、 XCl_3 に Cl_2 を作用して XCl_5 とす。

[酸化物及び酸類]

Xが三價及五價を示す故、酸化物としても三酸化物(X_2O_3)及び五酸化物(X_2O_5)の二種があり、又之に水が作用すれば夫々種々の酸を生成する。(Pの酸化物の項参照) (**)

(*) p. 123

(**) p. 124

酸化物		Asの酸類	Sbの酸類	Biの酸類	酸の名稱
X_2O_3 (三酸化X)	+ $3H_2O$	$2H_3AsO_3$	$2H_3SbO_3$	—	(正亞X酸)
	+ $2H_2O$	$H_4As_2O_5$	—	—	(焦性亞X酸)
	+ H_2O	$2HAsO_2$	$2HSbO_2$	—	(異性亞X酸)
X_2O_5 (五酸化X)	+ $3H_2O$	$2H_3AsO_4$	$2H_3SbO_4$	—	(正X酸)
	+ $2H_2O$	$H_4As_2O_7$	$H_4Sb_2O_7$	—	(焦性X酸)
	+ H_2O	$2HAsO_3$	$2HSbO_3$	$2HBiO_3$	(異性X酸)

三 酸 化 砒 素 (無 水 亞 砒 酸)

三 酸 化 ア ン チ モ ン (無 水 亞 ア ン チ モ ン 酸)

三 酸 化 蒼 鉛 (無 水 亞 蒼 鉛 酸)

As_2O_3 又は As_2O_5 (Ars-trioxyd; *Ars. trioxide*)

Sb_2O_3 又は Sb_2O_5 (Ant-trioxyd; *Ant. trioxide*)

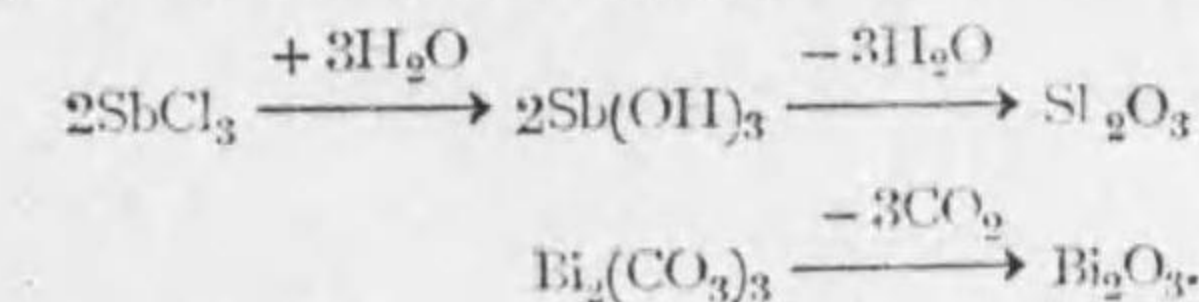
Bi_2O_3 (Wis-trioxyd; *Bis. trioxide*)

所在 天然に存在し、 As_2O_3 は白砒石として、 Sb_2O_3 は方アンチモン礦、アンチモン華として、 Bi_2O_3 は蒼鉛華として産出する。

製法 [($2X+3O$) なる故、元素そのもの、又は酸化され易き化合物を酸素中にて加熱する法が考へられる。] (P_2O_5 の項参照) (*)]

(I) 元素の加熱酸化 何れも遊離元素(又はその礦石)を空氣中にて熱する。(尙 HNO_3 にて酸化する法もある。)

(II) 化合物の加熱酸化 Sb_2O_3 は $SbCl_3$ を水に作用せしめて得た水酸化物 $Sb(OH)_3$ を煮沸して、又 Bi_2O_3 は炭酸鹽 $Bi_2(CO_3)_3$ を焼いて夫々得られる。



性質 [P_2O_5 の項参照] *

(共通性) 何れも白色の固體にて熱すれば昇華、比重より測定した結果に

(*) p. 125

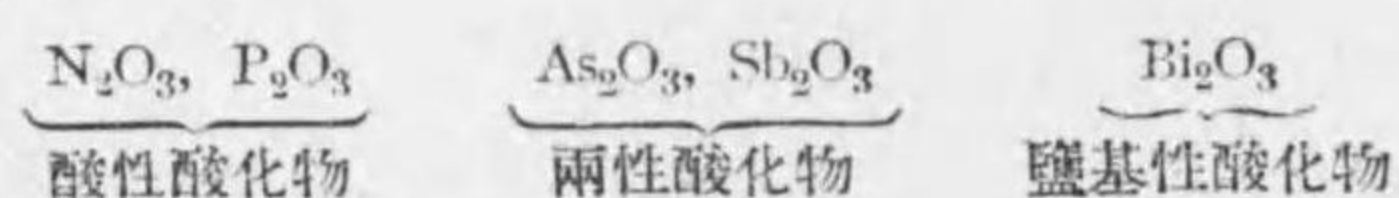
よれば、其分子式は $(X_2O_3)_2$ 、即ち X_4O_6 を示す。又 As 及び Sb の化合物は何れも同素體を有する。

(同素體) As_2O_3 及び Sb_2O_3 には次の如く三種の同素體があつて、種々の形を有するが、周囲の状況により互に變移する。

	As_2O_3	Sb_2O_3
(i) 無晶形	As 又は As_2O_3 を昇華する際に生ず 稍透明の白色硝子様の塊、 濕氣を吸へば漸次 (ii) に變ず	Sb を灼熱して酸化する際に生ず 白色の粉末
(ii) 等軸結晶形	(i) を徐々に 100° に加熱す 又は HCl に溶かし蒸發して 放置す 光輝ある正八面體の結晶	(方アンチモン燐) として産す 又は (i) を加熱昇華 光輝ある正八面體結晶
(iii) 單斜結晶形	(i) を高温 (200° 以上) に熱す 然し更に高温 (400° 以上) に 上せば再び (i) に復る	(i) を加熱昇華す 柱状をなす (例アンチモン 華)

然るに Bi_2O_3 にはかかる同素體がなく、黄色の重き結晶末をなす。

(溶解度等) As_2O_3 は僅か水に溶けて正亞砒酸を生じ、弱酸性を呈するが、 Sb_2O_3 及び Bi_2O_3 は殆ど溶解せず。又他の酸、鹽基等に對する作用より見て、 As_2O_3 及び Sb_2O_3 は兩性酸化物の性質を示すに反し、 Bi_2O_3 となれば鹽基性酸化物の性質を示す。



(As_2O_3 の特異性) As の化合物中にて最も毒性の強いもので、人間に對する致死量は僅かに 0.06 瓦といはれてゐるが、その極微量は醫藥として用ひられる。尙此毒性を利用して殺蟲劑、殺鼠劑等にも供する。

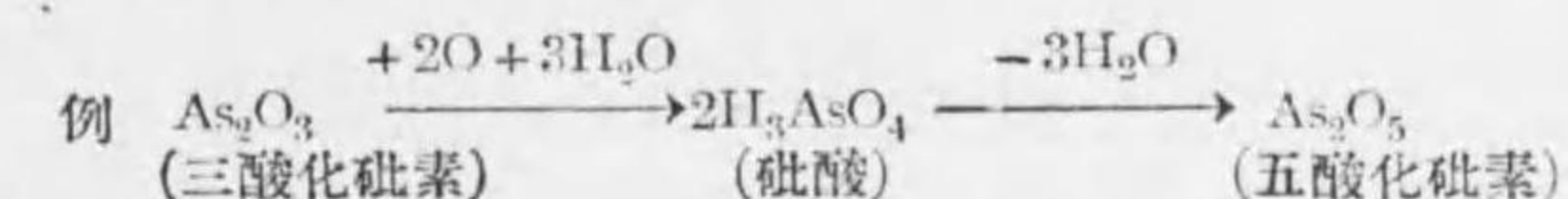
(温度と組成との關係) 無水亞砒酸又は無水亞アンチモン酸を加熱して蒸氣狀となし、その蒸氣密度より分子量を計算するに、約 $1000'$ 以下にては $(As_2O_3)_2$ 又は $(Sb_2O_3)_2$ の組成に相當し、更に高温 (約 2000°) に至れば解離して As_2O_3 及び Sb_2O_3 の組成を示す (従て As_4O_6 , Sb_4O_6 の式も使用される)。

五酸化砒素 (無水砒酸) As_2O_5 (Ars-pentoxyd; *Ars. pentoxide*)

五酸化アンチモン Sb_2O_5 (Ant-pentoxyd; *Ant. pentoxide*)

五酸化蒼鉛 Bi_2O_5 (Wism-pentoxyd; *Bism. pentoxide*)

製法 [P_2O_5 と異り元素の直接化合にては、三酸化物に止り五酸化物とならず] 依て三酸化物 X_2O_3 を濃 HNO_3 にて酸化し、之を水にて稀めて先づ H_3XO_4 なる酸を作り、之を加熱脱水して五酸化物となす。



性質 As_2O_5 は白色潮解性の固體、 Sb_2O_5 は淡黄色の粉末、 Bi_2O_5 は暗褐色の粉末にて、何れも熱すれば分解して X_2O_3 或は X_2O_4 の酸化物となり易い。

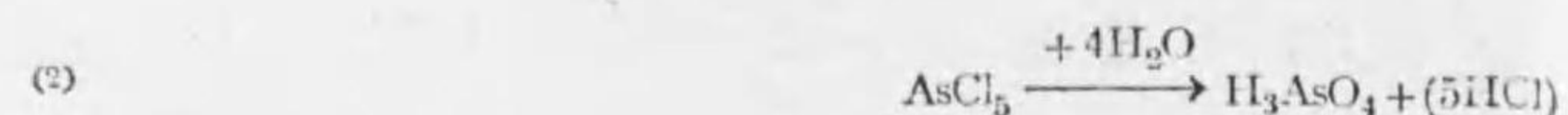
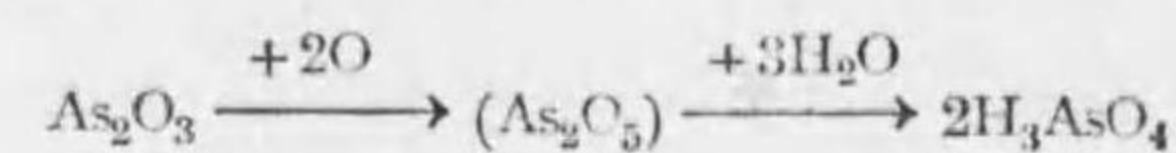
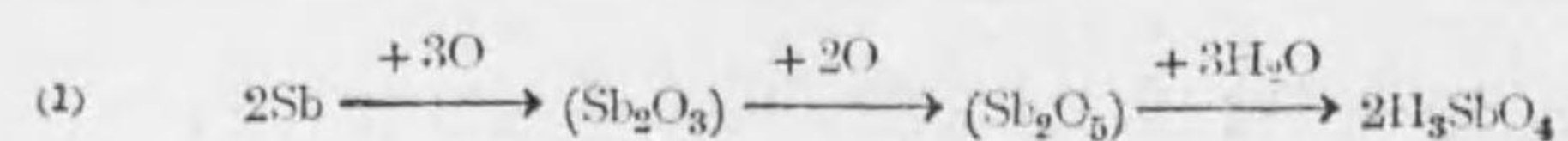
正砒酸 H_3AsO_4 (Orthoarsensäure; *ortho-Arsenic acid*)

正アンチモン酸 H_3SbO_4 (Orthoantimonsäure; *o-Antimonic acid*)

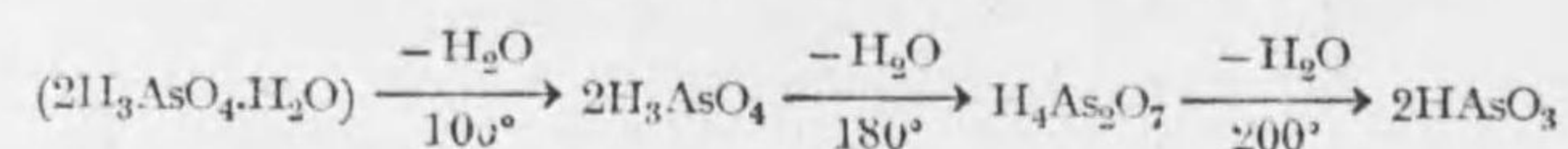
何れも單に砒酸、アンチモン酸等と呼ばれ H_3PO_4 に相當し、此他に焦性砒酸及び異性砒酸等も存在する。

製法性質 [何れも H_3PO_4 と類似した點が多いが、たゞ H_3BiO_4 のみは稍趣を異にする]

	H_3AsO_4	H_3SbO_4	H_3PO_4
製法	(I) 遊離元素又は酸化物を HNO_3 (又は王水) にて作用 ⁽¹⁾ (II) 五鹽化物に水を作用 ⁽²⁾		(I) 同 (II) 同
形状	無色又は白色固體 (但 H_3BiO_4 は赤色)		無色結晶潮解性
溶解度	水、硝酸に難溶	鹽酸、苛性加里に溶解	水に溶け易し
加熱	低熱にて焦性酸、高熱にて異性酸となる		同
鹽類	アルカリ鹽の外概ね水に不溶		同



(加熱) 表の如く加熱により變化するが、之を詳しく述べれば



(結晶性砒酸) (針状砒酸) (焦性砒酸) (異性砒酸)

識別 表の如くアルカリ鹽を除いては概ね不溶性なる故、此性質は砒酸又はその無水物等の検出に利用される。即ち

- (1) 硝酸銀にて 赤褐色の銀鹽を沈澱
- (2) モリブデン酸アンモニウムにて 黄色結晶の沈澱
- (3) マグネシヤ合劑(*)にて 白色の $(\text{NH}_4\text{Mg})\text{AsO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ を沈澱

正亞砒酸 H_3AsO_3 (ortho Arsenigensäure; *o*-Arsenous acid)

單に亞砒酸と呼ばれ他に焦性、異性の二種がある(アンチモンは異性酸のみ)

製法 [三酸化砒に加水して得べきである] 實際三酸化砒素、即ち無水亞砒酸の水溶液中に之を含むが、遊離状態には得難く鹽類としてのみ存する。

性質 [磷酸と亞磷酸との關係を参照せよ]**

(還元性) 酸化して砒酸(H_3AsO_4)に變り易き故、他の物質に對しては還元作用を呈する。

(鹽類の溶解度) アルカリ鹽の他一般に不溶性である。従て誤て激毒性の無水亞砒酸の如きを服用した際に、直ちに之が不溶性鹽に變ずる方法を探れば、体内に吸収されることを防ぎ得られる。

例へば、硫酸第二鐵($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)及び酸化マグネシウム(MgO)を水にて練り糊状となしたものを用ふれば、不溶性の亞砒酸鹽を生ずる。

(*) p. 229

(**) p. 126 及 129

類 型 式

	(N)	(P)	(As)	(Sb)
正 酸	—	H_3PO_3 (亞磷酸)	H_3AsO_3	—
焦 性 酸	—	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_5$	—
異 性 酸	HNO_2	HPO_2	HAsO_2	HSbO_2

[硫 化 物]

酸化物に相當して次の如き硫化物がある。

二 硫 化 X	As_2S_2	—	Bi_2S_2
三 硫 化 X	As_2S_3	Sb_2S_3	Bi_2S_3
五 硫 化 X	As_2S_5	Sb_2S_5	—

三 硫 化 砒 素 As_2S_3 (Ars-tisulfid; *Ars. trisulphide*)

三 硫 化 アンチモン Sb_2S_3 (Ant-tisulfid; *Ant. trisulphide*)

三 硫 化 蒼 鉛 Bi_2S_3 (Wism-tisulfid; *Bism. trisulphide*)

所在 As, Sb, Bi の礦石として多量に産出する。

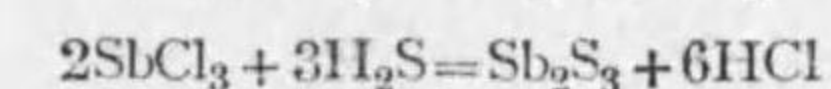
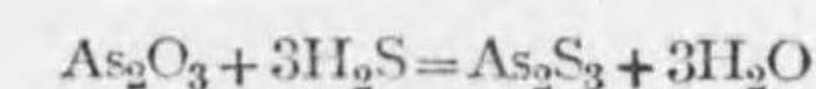
例 As_2S_3 雄黄又は石黄(黄色光澤ある結晶)

Sb_2S_3 輝安鑛(銀白色柱状の大結晶)

Bi_2S_3 輝蒼鉛鑛(灰白色光澤ある結晶)

製法 斯く天産するが、人工的に得る場合には次の方法を探る。

(I) 硫化水素を用ふる法 三酸化砒、三硫化物等の水溶液(鹽酸々性)に、硫化水素ガスを通すれば夫々の沈澱が得られる。



此際溶液が酸性ならざる時は、生ずる As_2S_3 は沈澱せずしてコロイド状をなす故、その製法に利用される。然し之に酸を加ふれば直ちに沈澱する。

(II) 硫黄と加熱して得る法 白砒(As_2O_3)又はアンチモン、蒼鉛等に適量の硫黄を加へて熱する(此方法にて黑色硫化アンチモンが得られる)。

性質 (形状溶解度) 何れも有色の結晶、又は粉末をなし、水、及び稀HClに溶けない。然しその他の藥品に對する溶解度は互に多少異なる。

	As ₂ S ₃	Sb ₂ S ₃	Bi ₂ S ₃
色	黄色	赤褐又は黒色	褐 黒 色
溶解度	H ₂ O, HCl に不溶 KOH, K ₂ CO ₃ , K ₂ S, KSH に溶解	稀HCl, (NH ₄) ₂ CO ₃ に不溶 濃HCl, KOH, (NH ₄) ₂ S に溶解	稀HCl, KOH, (NH ₄) ₂ S に不溶 濃HCl, HNO ₃ に溶解

(各特異性) 上の如く各々色を異にする故、As, Sb, Bi 各元素の化合物を識別する際、その水溶液に H₂S を通じ生ずる硫化物の沈澱の色を検する。

(用途) Sb₂S₃ はマツチの製造、ゴム類の着色等に用ひられる。

五 硫 化 砒 素 As₂S₃ (Ars-pentasulfid; *Ars. pentasulphide*)

五 硫 化 ア ン チ モ ン Sb₂S₃ (Ant-pentasulfid; *Ant. pentasulphide*)

製法 通常次の如き方法が用ひられる。

(As₂S₃) 三硫化砒素を硫黄と熔融するか、砒酸の酸性溶液に H₂S を通ず。

(Sb₂S₃) 硫アンチモン酸曹達 (シュリッペ氏鹽 Na₃SbS₄) を硫酸にて處理すれば分解されて之を生ずる。

性質 (形状、溶解度) 何れも橙黄色の粉末にて、水、鹽酸に溶けないが、硫化アンモニウム液には溶解する。

(安定度) Sb₂S₃ は大氣及び日光の下にて徐々に分解し、Sb₂O₃ 及び Sb₂S₅ となり、熱すれば更に分解してSを遊離する。

膠 質 溶 液 (*)

前記の通り無水亞砒酸の純水溶液に H₂S を通じて得らるゝ As₂S₃ は沈澱することなく、只纔かに液が黄色を呈するのみである。然し此液を硝子器にとり暗室中にて側面より一條の強き光を當つれば、光の通路に當る液の部分は特に輝き、又此部を顯微鏡にて覗へば微細なる粒子が輝くのを見得るであらう

而して此現象は As₂S₃ が極微細な粒子として液内に散在する爲に起るもので、その他 S, Ag, Au 等の如き物質も、特殊の方法により此種の溶液をなすことが出来る。又膠、寒天、澱粉等生物界に存す多くの無定形の物質も、水中にある時は

(*) 理化 p. 97—101

微粒子として存する爲に上の如き種類の溶液となる。斯かる溶液を通常膠質溶液 (kolloidale Lösung; *Colloidal solution*) といひ、その中に存する微粒の物質を膠質又はコロイド (Kolloid; *Colloid*) と呼ぶ。

而して通常の鹽類等の溶液と、以上の膠質溶液とは、動植物性の皮膜を透して擴散する性質の差異によつて區別される。即ち鹽類の溶液を膀胱膜中に充し、之を水中に吊す時は、溶質たる鹽類は漸次膀胱膜を通過して外に移行するが、膠質溶液を同様にしても、中に含まるゝ膠質は膜を通過しない。故に此性を利用し膠質のみを鹽類と分離することが出来る。以上の如き操作を透析 (Dialyse; *Dialysis*) といふ、又此際鹽類その他の如く、一般に動植物膜を自由に通すものは晶質 (Krystalloid; *Crystalloid*) と呼ぶ、膠質の名に對照せしめる。

然し晶質と膠質との區別は劃然たるものでなく、食鹽、砂糖の如く通常は晶質としての性質を示すものも、特殊の方法により膠質性を呈せしめることが出来る。蓋し同じ物質でもそれが極めて細かく、即ち分子状として溶液中にある時は普通溶液の性を表はし、且皮膜を通過するが、之が稍粗大な粒子 (粗大といつても猶その粒子の直徑は 10⁻¹—10⁻⁹ m.m. の程度に過ぎない) として溶液中にある時は、膠質溶液の性を示し、且皮膜を通過しなくなる。従て之等の名稱は物質の状態の差異 (或は粒子の大小) によつて起るものと見るべきである。

次に寒天、膠等の濃厚な膠質溶液を作り、之を冷却すれば凝固して半固體となるが、かゝる膠質をゲル (Gel) と稱し、之に對して初めて溶液状のものをゾル (Sol) と稱へる。As₂S₃ の膠質溶液の如きはゾルに屬するが、此種のものにはゲルを生じない。尙膠質粒子が之等の例の如く水中に分散する時はヒドロゾル、ヒドロゲルといひ、若しアルコール中に分散する時はアルコゾル、アルコゲル等といふ。

膠質溶液の一般性 (*)

一般の膠質溶液は、其中に散在する微粒子が固體なるものと、液體、又は半固體なるものとに大別され、前者を懸濁液 (Suspensoid)、後者を乳濁液 (Emusoid) といふ。例へば As₂S₃, S, 金、銀等の膠質液は前者に屬し、珪酸、膠、寒天その他多くの動植物性のもの、膠質液は後者に屬する。而して此兩者は製法、性質等が多少異なる故に區別して取扱はれる。

製法 (I) 懸濁液の場合 種々ある故一二の實例に就て述ぶ。

1. AgCl の如き不溶性鹽 AgNO₃ の溶液に少量のゼラチン (乳狀膠質) を加へ置き、之に NaCl 溶液を加ふる時は、生成する AgCl が沈澱とならずして微粒子となり液内に散布される。(As₂S₃ は前述)

2. 金、銀の如き金屬類 之等の金屬線を水中に浸して兩極となし、之に電流

(*) 理化 p. 102—124

を通じて水中にて放電せしむれば、陰極より金属の微粒子が飛び水中に分散する。
(II) 乳濁液の場合 1. 寒天、ゼラチン、膠等 之等は天然に産するもので之に水を加へて温むればゾルとなり、又その濃厚液を冷せばゲルとなる。

2. 珪酸類 珪酸曹達の稀薄溶液に HCl を加ふれば、遊離した珪酸は乳濁して膠質溶液となり、之を透析すれば混在する NaCl と分つことが出来る。

性質 懸濁液と乳濁液とにて多少趣を異にするが、一般性としては、

1. (Tyndall 現象) 前記の如く膠質液を強き光に當つる時、粒子の輝く現象は普通に Tyndall 現象と呼び、度外顕微鏡と稱ふる特殊の顕微鏡は之を利用したもので、膠質研究に屢用ひられる。

2. (透析) 前記の如く膠質は動植物性の皮膜を通過しない。之は生物の生活現象と關聯して重要な性質である。

3. (呈色) 多くの懸濁液、例へば金の膠質液の如きは、中にある膠質粒子の大小によつて、赤、紫等の美しい色彩を呈する。従てその色の如何により、逆に粒子の大きさを推測することも出来る、又乳濁液は斯かる色を呈しないが、多くは乳濁する特徴がある。

4. (粘度) 普通溶液に比して一般に粘稠性に富み、特に乳濁液に於て著しい。

5. (粒子の電気性) 膠質粒子は多く陰電性、又は陽電性を帯び、その溶液に電流を通すれば、前者は陽極に、後者は陰極に向ふことは、恰も陰陽のイオンと同様の現象を示す。之を膠質の電氣的移動 (Kataphoresis; *Cataphoresis*) といふ。

6. (膠質粒子の沈澱) 膠質液に電解質 (例 NaCl, HCl, K₂SO₄ 等) の溶液を加ふれば沈澱を生ずる。之等は電解質より生ずるイオンの作用により、膠質粒の帯電が中和され、微細な粒子が互に集合して粗大となり、沈澱するに至るのである。而して乳濁液に於ては、又單に加熱によつても、此現象が起り沈澱するものが多い。従て之等を總括すれば、膠質溶液は次の如き種々なる場合に沈澱を生ずる。

例 As₂S₃ の膠質液に HCl を加ふる時

金 の " NaCl "

豆の蛋白の " 稀NaOH "

卵蛋白の " を加熱する時等

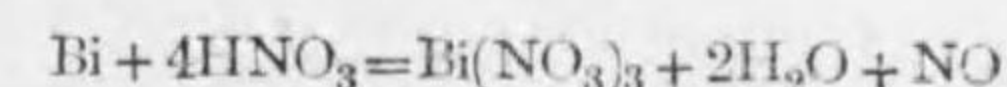
尙膠質は生物化學の方面と密接な關係を有し、生物體内の組織細胞等は、殆ど總て膠質よりなるといつても過言ではない程で、體内の物理、化學的變化は、膠質の研究によつて漸く明かとなつたものが多い。従て余暇あらば此方面は他の參考書により自ら研究すべきである。

〔蒼鉛の鹽類〕

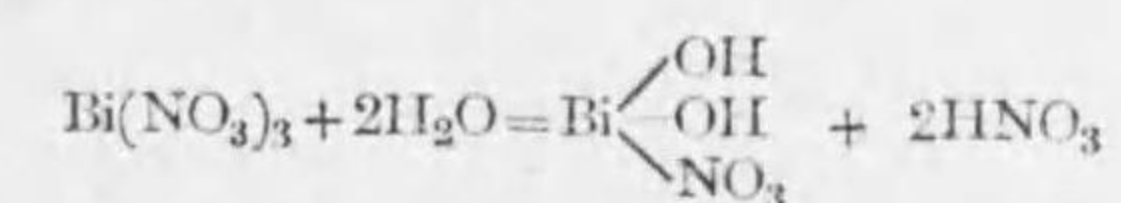
蒼鉛は金属性を帯ぶる故、他の金属鹽に相當する鹽を生成する。

硝酸蒼鉛 Bi(NO₃)₃

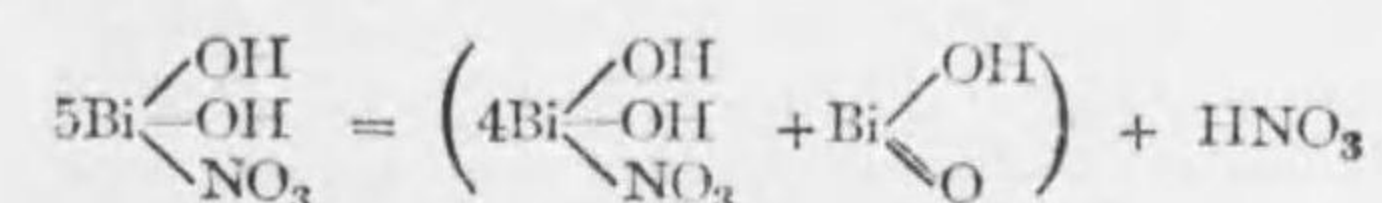
製法 蒼鉛に硝酸を加へて熱する。



性質 (形状、溶解度) 無色の結晶にて少量の水、又は硝酸、醋酸等に溶解易い。然しこの溶液に多量の水を加ふれば鹽基性鹽を生ずる爲に白濁する(此性質は Sb との識別に利用す)



更に多量の水を加ふれば、遂に次の如きものに變化する。之を次硝酸蒼鉛と名づけて下痢止めに用ふる。



(然し此組成は製法の差異により多少相異して一定しない)。

問 題

一般に同族元素中の代表的性質は、週期律表の縦行中にて第一位よりも第二位に位する元素に最も著しく現はれるといふ。今窒素族に於てNよりPが代表的なる點を指摘せよ。

參考 同族の各元素に就き單體としての形状化學性、化合物の形状、化學性等に就て比較研究せよ。尙同様の事實はハロゲン族、酸素族乃至後に述べる炭素族等にも認められる。

第七章 炭素族

及び硼素

(Kohlenstoff; Carbon)

炭素 珪素 ゲルマニウム 硼素

III	IV	V	元 素	原子量	比 重 (結晶) (無結晶)		融 點	原子價
B	C	N	炭 素	12.00	3.52	1.9	3500° 以上	4
Al	Si	P	珪 素	28.06	2.49	2.35	1500°	4
Ga	Ge	As	ゲルマニウム	72.60	5.46	—	948°	2,4
In	Sn	Sb	硼 素	10.82	2.5	—	2300°	3
	Pb							

週期表中第四族にて窒素族とアルミニウム族の間に在り、且つ表の中央に位する爲、陰性元素と化合すると共に陽性元素とも化合し得る便があつて何れも原子價 ±4 を以て類似の化合物を作る。又極めて融點が高く、化學的の抵抗力に富む。

例 CO₂ CH₄ CCl₄ 等
SiO₂ SiH₄ SiCl₄

三元素中 Ge は産出が稀で重要でないが、炭素は遊離狀、又は化合物として、殊に有機化合物として多く、從て動植物界に廣く存在する。一方珪素は岩石の主成分をなし礦物界に廣く存在する(全元素の 1/4 を占め酸素に次ぎ最も多量に存する元素である)。斯く同族にある炭素と珪素とが動植礦三界に亘り豊富に含まるゝは興味あることである。

尙硼素は第三族に位するが、その性質は種々の點に於て炭素族に類する故、

茲に加へて説明する。只原子價が +3 なる故、化合物の型式は異なる。

(A) 炭素 C (Kohlenstoff; Carbon)

所在 遊離狀にて天然に金剛石、石墨、石炭等の形として産し、化合物としては二酸化炭素、炭酸鹽等を始め各種の有機化合物として存し、その他動植物の主要なる成分として廣く分布されてゐる。

性質 (同素體の共通性) 炭素には金剛石、石墨(又は黒鉛)及び無定形炭素等三種の同素體がある。何れも常溫にて固體をなし強熱によつて熔融せず(3500° に至る迄)、又如何なる藥品によつても溶解することなく、化學的の抵抗力が極めて強い。

又何れも空氣又は酸素中にて燃やせば二酸化炭素となる。尙常溫では F とのみ化合するが、高温では O, H, S, N, Si 其他種々の金屬と化合する。

(同素體相互の特性) 斯く共通性を有するが、また比重、硬度、形狀、電導性、その他の點に於て異なる處も尠くない。之を次に表示すれば

	金 剛 石	石 墨	無定形炭素
比 重	3.5—3.55	2.0—2.23	1.5—2.3
硬 度	10 (礦物中最も硬し)	2 (滑石に次ぐ軟き礦石)	—
形 狀	主に正八面體 無色透明	六方晶形 黒色光澤	無 定 形 黒 色
熱 電 氣	不良導體	良導體	—
其 他	光を屈折する力強し	紙面に磨れば黒色を呈す	燃え易し

(特性と用途) 依てその特性に従ひ各用途を異にし、例へば金剛石は光を屈折する力強く、光澤を放つ故、寶石として用ひられ、夾雜物を含むものもその硬き點を利用して硝子切り、鑿岩機の尖端等に用ふる。又石墨は黒色の痕を残す點、及び燃焼し難き點よりして、粘土と混じて鉛筆の心となし、又は耐火坩堝の製造に用ひられる。尙油と混じて機械の磨擦を防ぎ、金屬の鏽止

となし、電導性を利して炭素電極に用ひられる。最後に無定形のものとして、木炭、石炭の如きは燃料となし、煤は墨、印刷用インキの製造に用ひ、骨炭、獸炭等は他の氣體の吸収、色素の脱色等に用ひられる。

同素體相互の關係 (金剛石) 電氣爐中にて鐵を 3000° 附近に熱して熔融し、之に砂糖を焼いて得た純粹の炭素(無定形)を飽和せしめた後、急に冷せば外部は固化する故、内部の熔融液は高壓を受けつゝ漸次に冷却する。此際炭素の一部は微細な金剛石に化して結晶する (Moissan 氏の法)。之が人造金剛石であるが、極めて小なる爲實用には供し難い。

(石墨) 骸炭、又は木炭(何れも無定形炭素)を同様に鐵と共に電氣爐中にて強熱すれば、天然のものに類似の品が得られる (Acheson 氏法)。又金剛石をラヂウムの放射線に長時間曝せば、その部分は石墨に變化するといふ。

無定形炭素の種類 その數は極めて多いが、之を天然品と人工品とに分類することが出来る。(炭素含量)

天産品	石炭	(植物性) 無煙炭 (光澤ある黒色塊、火力強く煙少し)	90-96%
		瀝青炭 (燭長く蒸氣汽罐用、石炭ガス製造用)	75-90
		褐炭 (炭素量少く火力強からず)	60-75
		泥炭 (沼地等の植物が稍炭化せるもの)	53-60
		(木纖維)	(51-53)
人工品	(植物性)	骸炭 (石炭乾溜の際残留するもの、多孔質にて火力強く燃料用)	
	瓦斯炭 (" " 器壁に附着す、質硬く電氣を導く、電極用)		
	煉炭 (粉炭を粘着劑にて固めたもの、燃料用)		
	木炭 (木材を蒸焼にしたもの、燃料及び氣體吸収用)		
	煤 (炭素に富む有機物を不完全燃焼せしめたもの、墨、印刷インキ製造用)		
	(動物性)	骨炭 (牛馬の骨を脱脂し、之を蒸焼にしたもの、多孔質にて氣體色素等を吸収す)	
	獸炭 (" " ")		

火 燭

可燃性の氣體(例、水素)、高熱により可燃氣體を生ずべき物質(例、硫黄、磷、或は脂肪、樹脂)等は 燃焼の際に燭を放つが、かゝる性質なき物質は、燃焼により赤

熱さるゝのみで燭を放たない。

而してその燭の中に不揮發性物質を含む時は、之が赤熱さるゝ爲に光が強い。例へば酒精と石油とは何れも可燃性の液體であるが、燭の中に炭素粒を含むことが前者には少く、後者には多い爲、前者は殆ど無色燭を放つに反し、後者は光輝ある燭を發する。

然し無色燭も之に不揮發性の固體を入れば屢強い光を與へる。例へば酸水素燭中に生石灰を入れ(所謂ドラモンド光)、瓦斯燈にマントルを用ふるが如きは此理に基く。

燭の構造 蠟燭の燭は次の三部分より成る。

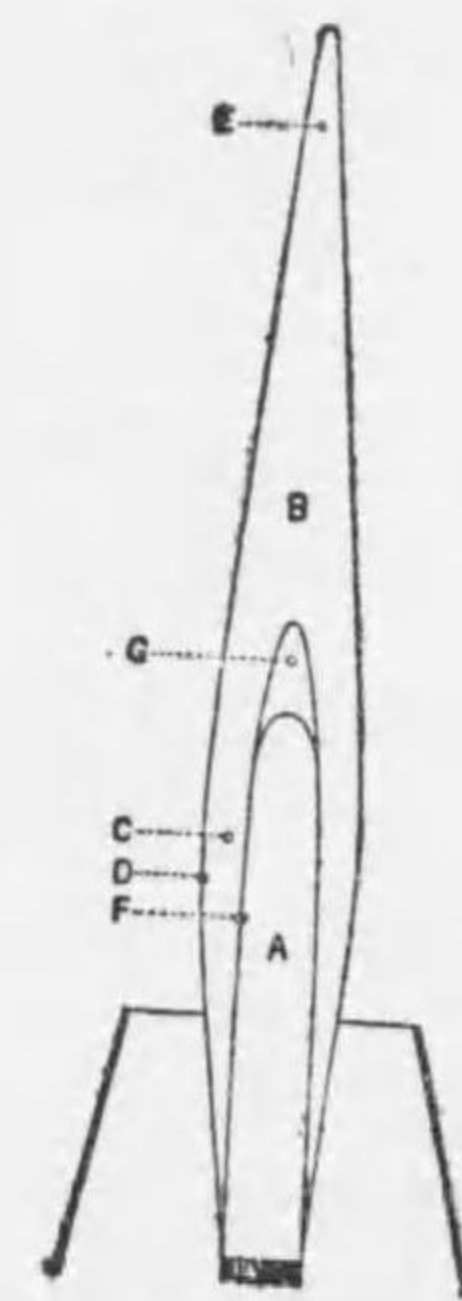
(1) 燭心 最も内部の暗い部分で、蠟が熱の爲に熔融分解して生じた可燃性氣體より成り、尙未だ殆ど燃焼しない爲に温度も低く光も亦弱い。

(2) 内燭 燭心の外部を包む部分で、此邊にて漸くその氣體は不完全に燃え、其結果生じた炭素粒が此部分にて赤熱されて、強い光を放つのである(燭中最も明るき部分にて温度は稍高い)。

此燭は強熱された炭素を多く含む故、還元力が強く、酸化銅の如きを此中に挿入すれば還元されて金屬銅を遊離する。従て之を還元燭とも名づける。

(3) 外燭 最も外部の空氣に接する部分で、炭素は完全に燃える故、光は弱いが温度は最も高く、又此部には多少熱せられた空氣が混在する故酸化性を示し、銅の如き金屬を觸るれば酸化銅に變化する。従て此部分を酸化燭とも呼ぶ。

以上の如き構造は、石炭ガスを燃ふるブンゼン燈にも見られるが、此場合は燈の構造上多量の空氣が火燭の内部に供給される爲、多少その趣を異にしてゐる。(*) 即ち此場合は殆ど燭心の部分を缺き、圖に於て A は内燭、即ち還元燭にて、殊にその上部 G は還元力が著しい。又 B は外燭、即ち酸化燭にて E の部分は酸化性が著しい。尙蠟燭の場合と異りその温度は G に於て最も高く(1550° 以上)、之より上部、例へば E は稍低くなり(約 1540°)、又 C、D 等の部分も殆ど變りはない(1450°-1570°)。然るに G の下部、即ち内燭の部分に至れば著しく温度が下り、例へば F 附近にては 500° 又はそれ以下となる。従て熱を利用する際に燭の内部(例へば A、F の部分)に熱すべき物體を挿入することは却て不利なるは直ちに首肯されるであらう。




第十九圖

(*) 但し之は空氣を充分に供給する場合の燭(無色燭)にて、空氣の供給量少き場合の燭(黄色燭)は、蠟燭の燭と殆ど構造に差異がない。

〔水素化物〕

炭化水素 (Kohlenwasserstoff; *Hydrocarbon*)

その数は極めて多く、通常は有機化合物として取扱はれてゐるが、今その主なるもの數種を擧ぐれば

名 稱	分 子 式	構 造 式
エ タ ン	C ₂ H ₆	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{HC} - \text{CH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
エ チ レ ン	C ₂ H ₄	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
ア セ チ レ ン	C ₂ H ₂	HC≡CH
ベ ン ゾ ー ル	C ₆ H ₆	$\begin{array}{c} \text{HC} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} \quad \text{CH} \end{array}$
ナ フ タ リ ン	C ₁₀ H ₈	

尙之等の物質中Hの一原子、又は數原子が、ハロゲン (例へば Cl)、水酸基 (OH)、カルボキシル基(COOH)、アミン基(NH₂)等にて置換さるれば夫々ハロゲンアルキル、アルコール、酸、アミン等を生じ、數多の有機化合物の基本となるべき物質で、その詳細は有機化學にて説明さるゝ故こゝには省略する。

一般的性質 種類により氣、液、固體をなすが、何れも大氣中にて燃え易くその結果 CO₂ 及び H₂O を生ずる。

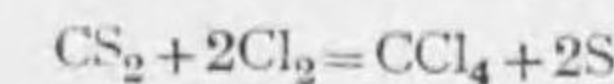
〔ハロゲン化物〕

炭素は原子價 4 なる故一般に CX₄ の形の化合物を作る。

即ち CCl₄ (四塩化炭素) CBr₄ (四臭化炭素)
 , CI₄ (四沃化炭素)

四鹽化炭素 CCl₄ (Tetrachlorkohlenstoff; *Carbon tetrachloride*)

製法 [Clは化合力に富むが、Cに對しては結合力が弱い故、之等を直接化合せしむることは出来ない] 依て硫化炭素 (CS₂ 液體) に鹽素ガスを通じ、SとClとの置換を行はしめる(但此際通常觸媒として (SbCl₃) を添加する)。



性質 (形状、溶解度) 沸點低き (77°) 無色の液體にて一種の異臭を放ち、水に溶けずして二層をなすが、酒精、エーテル等には溶けてよく混和する。

(他物の溶解性) ゴム、硫黄等普通の溶媒に溶け難い物質をよく溶解する故、この種の溶媒として屢、用ひられる。而して二硫化炭素と異り、毒性少く、且引火性なきを特長とする (故に近時消火器にも之を用ひたものがある)

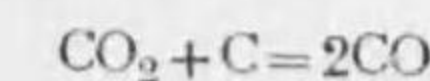
〔酸化物及びその酸〕

酸 化 物		酸
CO (一酸化炭素)		HCO ₂ H (蟻酸)
CO ₂ (二酸化炭素)	$\xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}}$	H ₂ CO ₃ (炭酸)

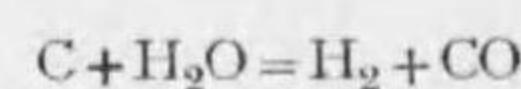
一酸化炭素 (酸化炭素) CO (Kohlenmonoxyd; *Carbon monoxide*)

製法 [分子式の變形により (C+O) とすれば元素を直接化合せしむる方法が知られ、又 (CO₂-O) とすれば CO₂ の還元にて得べきことが知られる (此他にも種々製法あり下記参照)]

(I) CO₂ の還元 空氣の供給不十分なる場所にて、赤熱した炭に二酸化炭素が作用する時生成する。之は炭素による還元作用と見るべく、高温(1050°)にて殊にこの變化は著しい。

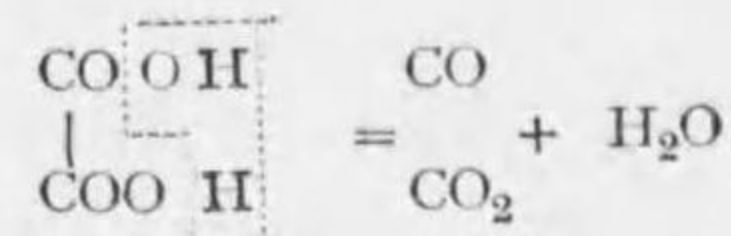


(II) CとH₂Oの作用 赤熱した骸炭上に水蒸氣を通すれば、次の如き反應により水素との混合氣體として得られる。



此混合氣體を特に水瓦斯 (Wassergas; *Water gas*) と稱へ、工業上に燃料として屢、多量に用ひられる。

(III) 炭素化合物の分解 砒酸の如きものに濃硫酸を加へて熱すれば、分解して CO_2 と共に生成する。



性質 (形状等) 無色無臭の氣體にて、水には殆んど溶けない。

(燃焼) 點火すれば青白き焔を揚げて燃え二酸化炭素となる。殊に水素との混合氣體たる水ガスは、此際高温を發する故燃料に供せられる。

(還元性) 從て高温にては強き還元性を呈し、種々なる金屬酸化物より金屬を遊離せしめる故、金屬精煉用として廣く用ひられる。

(生理的作用) 甚だ有毒にて、此氣體を吸へば血液中のヘモグロビン (血色素) は直ちに化合してカーボニルヘモグロビンを生じ、血液としての作用を失ふに至る。此反應は極めて微量にも行はれる故、逆に酸化炭素の檢出法としても用ひられる。尙石炭ガスが有毒なもの其内に含まるゝ CO (約 12%) の作用によるといはれてゐる。

二酸化炭素 CO_2 (無水炭酸、炭酸ガス)

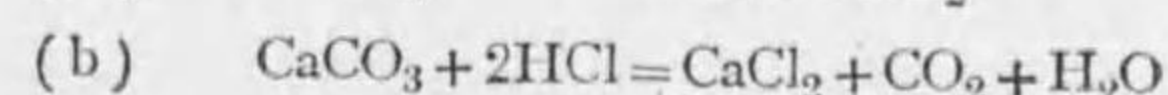
(Kohlendioxyd; *Carbon dioxide*)

所在 遊離狀として大氣中、火山の噴出氣中等に存し、又鑛泉中にも多量に含まれる(炭酸泉) 尙炭素、又は其化合物を燃焼する際、或は醗酵、呼吸作用の際等にも多量に生成される。

製法 [($C + O_2$) なる故炭素を燃して得べく、又炭酸鹽よりも適當の方法にて得べきことが考へられる]。

(I) 炭素、又は炭素化合物の酸化 炭素の燃焼により、或は炭素化物と酸化劑との作用にて得られるが、製品は多く不純なる故實際には次の法を行ふ。

(II) 炭酸鹽の分解 炭酸鹽 (主に $CaCO_3$) を (a) 加熱するか、又は (b) 之に酸類を注ぎて分解せしめる (右圖)。

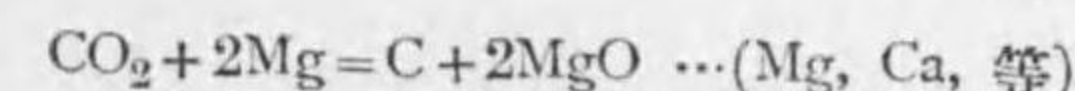
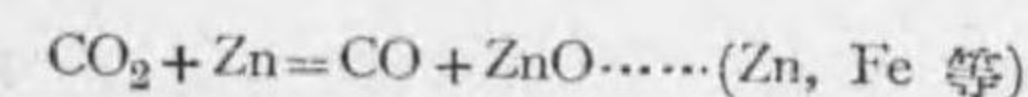


性質 (形状、溶解度) 微かに刺戟臭ある無色の氣體にて空氣より重く (1.5 倍)、同容の水に溶解し、その溶液は清涼な味を呈し (依て清涼飲料水に用ふ) 弱い酸性を呈する。之は炭酸 (H_2CO_3) を生ずる爲である。

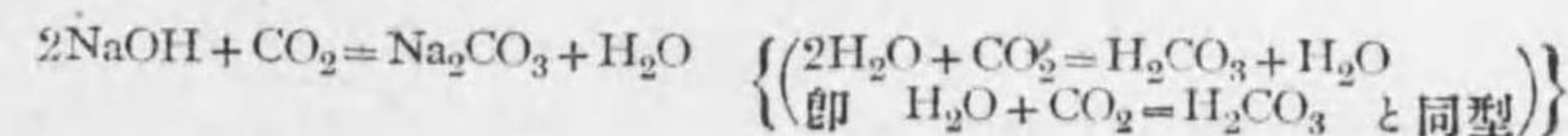
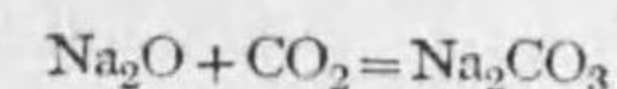
(液化) 液化し易き氣體にて、 0° の下に 35 氣壓を加ふれば液狀となり、その一部を急に氣化すれば、残りの部分は更に冷却さるゝ爲、固化して雪狀となる。

(可燃性等) 燃焼の果成物なる故、最早可燃性、及び保燃性を缺く故、之を消火用に應用し、又一般に酸化性なき故發火し易き物質、或は他の酸化し易き物質は此ガスを満した器に保存する。

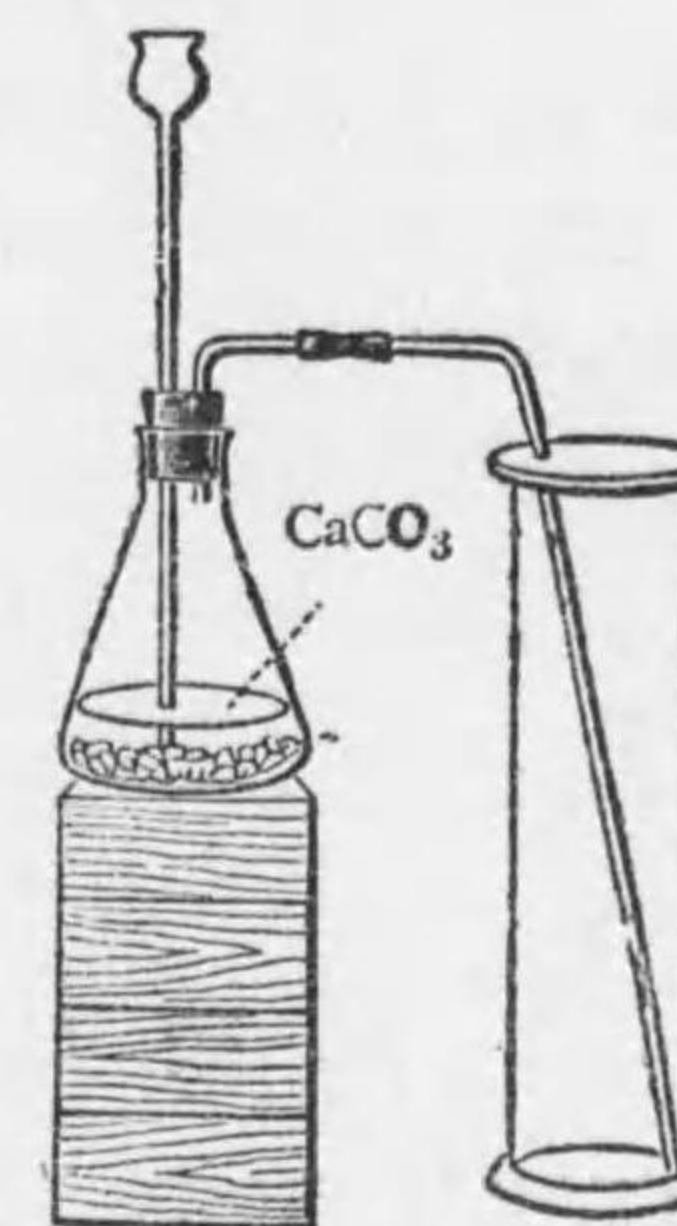
(高温に於ける酸化作用) かく常温では甚だ安定な化合物で分解し難いが、高温にて、殊に化學作用強き金屬と共に熱すれば、その分解によつて生ずる酸素により酸化作用をなす ($CO_2 \rightarrow CO + O \rightarrow C + 2O$)。



(金屬酸化物に對し) 種々の金屬の酸化物 (M_2O)、又は水酸化物 (MOH) と化合すれば炭酸鹽となる。殊にアルカリ、アルカリ土金屬類のものは常温にて容易に反應する。



(有機の元素分析に於て、炭素化合物より生じた CO_2 を、苛性加里液に吸は

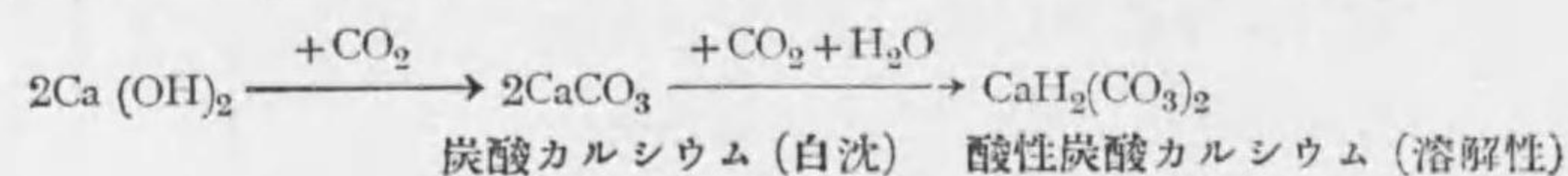


第二十圖

せて定量することは既に記した處である。*)

(生理的作用) 動物は此氣中にて窒息する故、多量に之を含む場所、例へば古井戸、穴倉等に立入る際には充分なる注意を必要とする。

識別 (1) その溶液は酸性を呈し、リトマス試験紙を赤變し、(2) バリタ水、又は石灰水中に此氣體を通ずれば、先づ白色の沈澱 (BaCO₃ 又は CaCO₃) を生じ、更に過剰を通ずれば再び溶解する、之は次の反應による。



炭酸 H₂CO₃ (Kohlensäure; *Carbonic acid*)

製法性質 [H₂SO₄ と類似點が多い。その項参照]**)

二酸化炭素の水溶液中に含まれるが、濃縮すれば CO₂ を發散して分解する故純粹の状態では得られない。

(酸性) 弱き酸性を呈し、二鹽基性酸としてアルカリと作用する。

(鹽類) 斯く遊離酸は不安定であるが種々の鹽類を生じ (炭酸鹽)、アルカリ鹽、アルカリ土鹽等は重要なものである。(その詳細は金屬の章に譲る)

例 Na₂CO₃ (炭酸ナトリウム) CaCO₃ (炭酸カルシウム)
 K₂CO₃ (炭酸カリウム) BaCO₃ (炭酸バリウム)

類型式

無水炭酸と無水亞硫酸とは分子式が相似たる外、種々の共通點を示してゐる、尙之と少しく趣きを異にするが次項に示す硫化炭素も同型式を有する故之等の性質を比較して見る。

	CO ₂	SO ₂	CS ₂
形 狀	無色氣體	"	無色の液體
水 溶 液	酸 性 中にH ₂ CO ₃ を含む	" H ₂ SO ₃ を含む	水に難溶性、 相當する酸なし
鹽 類	Na ₂ CO ₃ , CaCO ₃ 等	Na ₂ SO ₃ , CaSO ₃ 等	

[カルボニル化合物]

炭素と酸素の結合より成るカルボニル基 (CO) は、次の如く無機有機の種々な

(*) p. 46

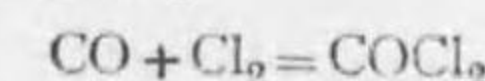
(**) p. 77

る化合物に含まれてゐる。

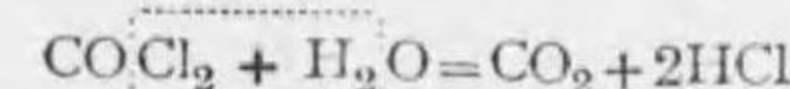
(無機化合物)	(有機化合物)
CO:Cl ₂ (鹽化カルボニル)	CH ₃ -CO-Cl 鹽化アセチル……(酸鹽化物)
CO:S (硫化カルボニル)	CH ₃ -CO-CH ₃ アセトン……(ケトン類)
CO:O (二酸化炭素)	CH ₃ -CO-H アセトアルデヒド……(アルデヒド類)
Ni(CO) ₄ (ニッケルカルボニル)	CH ₃ -CO-OH 醋酸……(有機酸類)
Fe(CO) ₅ (鐵カルボニル)	

鹽化カルボニル (フオスゲン) COCl₂ (Karbonylchlorid, Phosgen; *Phosgene*)

製法 [分子式を變形して (CO+Cl₂) とすれば、その製法が豫想される] 一酸化炭素と鹽素との兩氣體を同容に混じ、之を日光に曝すか、熱した骨炭に觸れしむれば化合反應が起る。



性質 (形狀溶解度) 窒息性の臭氣ある無色の氣體にて、水には容易に溶けて同時に二酸化炭素と鹽酸に分解する。



(生理的作用) 極めて毒性ある爲、戰時毒ガスとして使用される。

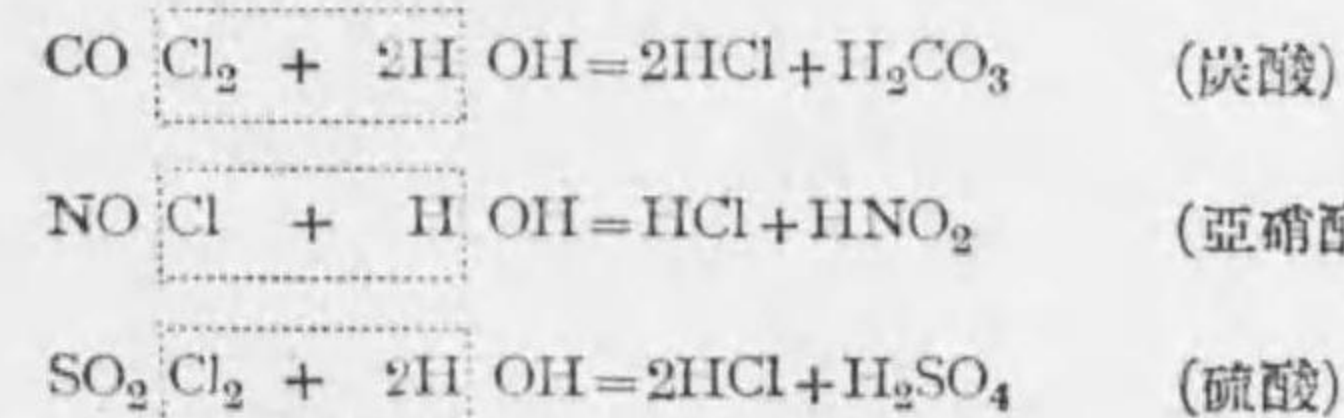
(有機化學の應用) 尙有機化學に於てハロゲン化反應に應用される。

類型式

COCl₂ と同型の化合物は他の元素にも生じ、今其數例を擧ぐれば

COCl ₂ (鹽化カルボニル)	SOCl ₂ (鹽化チオニル)
NOCl (// ニトロシル)	SO ₂ Cl ₂ (// スルフリル)
POCl ₃ (// フオスフォリル)	

而して之等は何れも類似性を示し、水と反應し易く、その結果分解して二種の酸 (一は HCl) となる。例へば



硫化炭素 (二硫化炭素) (Schwefelkohlenstoff; *Carbon disulphide*)

製法 赤熱した木炭上に硫黄の蒸氣を通すれば之を生成する。

性質 [CO₂ の O を S に置換したものであるが、類似性は比較的少い]

(形状光學性) 特殊の悪臭ある無色の液體にて揮發し易く(沸點 46)、光線を屈折する力が強い故、レンズ等に用ひられる。

(溶解度) 水には難溶であるが、純酒精、エーテル、揮發油等によく溶ける

(他物の溶解性) 又特殊の物質、例へば樹脂、脂肪、ゴム、燐、硫黄等をよく溶かす故、その溶劑として用途が廣い(稍 CCl₄ に類似) (*)

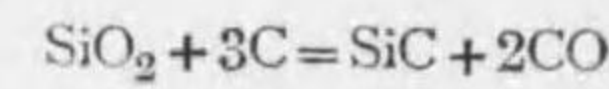
(引火性) 然し CCl₄ と異り引火し易く、酸素との混合物は往々にして爆發する故、火氣に注意する必要がある。

(生理的作用) 有毒であるが、一方殺蟲劑として穀類倉庫の燻蒸に用ふる。

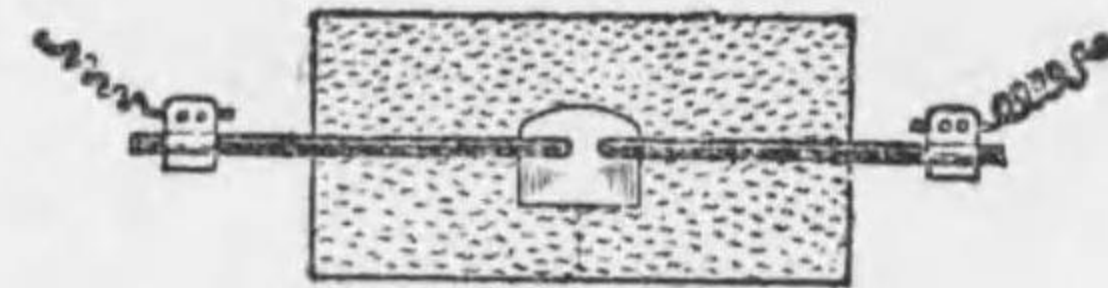
炭化珪素 (カーボランダム) SiC

(Siliciumcarbid; *Silicon carbide* Karborundum)

製法 砂 (SiO₂)、骸炭 (C) 及び鋸屑の混合物を電氣爐にて高熱 (3500°C) する。



性質 (形状、硬度) 純なるものは無色透明であるが、通常 C を含み黒色の光澤ある結晶をなし、極めて硬き (9.5) を特長とする故



第二十一圖

紙ヤスリ、その他の研磨用に供せられる。

(熱、藥品に對し) 熱によく耐え、高熱にて熔融又は分解せず。又殆ど總ての藥品に犯されず、たゞアルカリと熔融すれば分解する。

(B) 珪素 Si (Silicium; Silicon)

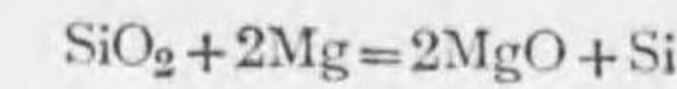
所在 炭素と異り遊離狀にては天産しない。然し酸化物 (SiO₂)、珪酸鹽 (例へば CaSiO₃) としては地球上廣く且つ多量に存在する (全元素中 25% 以上を占む)、而して同族の炭素が動植物の主成分をなすに對して、珪素が岩石土壤

(*) p. 151

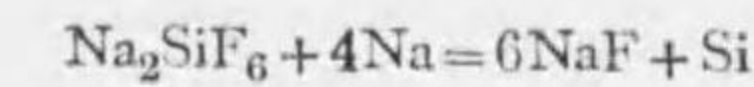
等礦物の主成分をなすは既に述べた處である。

製法 [(SiO₂-O₂) と見れば酸化珪素の還元にて得べきことが考へられる]

(I) 酸化珪素の還元 石英砂は主として SiO₂ より成るが、之をマグネシウム末と共に高熱して強力の還元を行へば Si を遊離する。



(II) 珪素化合物の還元 珪弗化ナトリウムを金屬ナトリウムと熱して同様に還元する。



性質 [同素體を有し、藥品に對する抵抗強く同族の炭素と類似する] (**)

(同素體) 無晶形と結晶形との二種あるが、その形状、熱又は藥品に對する作用等に於て次の如き差異を示す。

	無 晶 形	結 晶 形
形 狀	褐色無定形粉末	灰黒色光澤ある等軸八面體結晶
加熱により	大氣中に燃え SiO ₂ となる	大氣中に燃えず
HF により	容易に溶解し SiF ₄ となる	溶解せず (HF と HNO ₃ との溶液に溶解)

(同素體の共通性) (他の元素との作用) 何れも F と常溫にて熱を發して化合するが、他のハロゲン元素とは赤熱の際に化合するに過ぎない。又高熱にては N 又は種々の金屬とも化合して珪化物となる (例 Si₃N₄, Fe₂Si, Cu₂Si 等)

(強酸の作用) 強酸、例へば HCl, HNO₃, H₂SO₄ 等に犯されず、極めて強固な物質であるが、たゞ HF (弗化水素酸) のみに作用されて氣狀の SiF₄ となるを特性とする。

珪素の有機化合物 同族の炭素は有機化合物として重要な地位を占めるが、珪素も亦之と類似の化合物を作る。然し之等は最近に至つて合成的に得られたので、天然には殆んど存在せず、また現今知られた種類も未だ數多くない。

例 CH ₄	(メタン)	SiH ₄	(珪化水素)
CCl ₄	(四鹽化メタン)	SiF ₄	(弗化珪素)
C(CH ₃) ₄	(四メチルメタン)	Si(CH ₃) ₄	(四メチル珪素)
C ₆ H ₅ COOH	(安息香酸)	C ₆ H ₅ SiOOH	(珪安息香酸)

(*) p. 147

問題 炭素と珪素に共通なる特性を比較せよ。

〔酸化物及び酸類〕

炭素と同様の化合物を生ずるが CO に相當するものを欠き、常に原子價 4 にて作用する。

酸 化 物		酸
SiO ₂ (二酸化珪素)	+2H ₂ O →	H ₄ SiO ₄ (正珪酸)
	+H ₂ O →	H ₂ SiO ₃ (異性珪酸)
	+nH ₂ O →	H _{2n} SiO _{n+2} (多珪酸)

二酸化珪素 (無水珪酸) SiO₂ (Kieselsäureanhydrid;
Silicic acid anhydride)

珪 土 (Silica)

所在 結晶状(例、水晶)、又は無晶状(石英、その他蛋白石、瑪瑙等)として殆ど純粹に存し、又砂岩等の主成分となり、地殻上廣く且つ多量に存在する、又植物中には禾本科類、例へば竹、木賊等に多く含まれ、動物の羽毛、鱗、骨、齒等にて含まれ、或は珪藻、其他の堆積にて生ずる珪藻土としても存在する。

製法 天然に得らるゝ故、特に製する必要もないが、珪酸を灼熱しても生成される。

性質 [CO₂ が氣體にて同素體なきに反し、SiO₂ は固體にて同素體を有し、その他の性質に於ても異なる點が多い] (*)

(同素體) 結晶形のものは無色にて、天然に水晶として産するが、微量の不純物を含めば着色する(例、紫水晶、煙水晶)。又無定形ものは半透明にて石英等の形にて産し、海岸の白砂は主として之を含む。

(加熱) 何れも熱によつて變化せず熔融し難く、酸水素焰により、又は電氣爐の溫度にて漸く溶解しガラス様となる。之を冷して得たものを石英硝子(Quartzglas) と稱し、硝子の代用とするが、溫度の急變により破壊することなき故、試験管坩堝等に製られる。

(*) p. 152

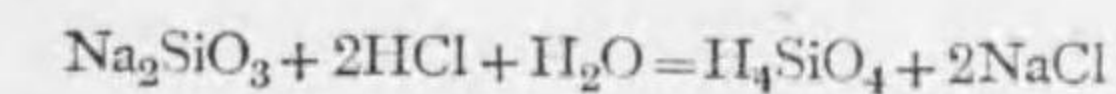
(物理性) 上の性質は石英硝子の膨脹率が極めて小なる爲に現はれるのであるが、尙硝子より硬く、且つ硝子に比して紫外線を吸収する量が極めて少い爲に、光學器械に屢用ひられる。

(酸アルカリに對して) Si と同じく HF を除く外の強酸類に犯されぬ長所を示すが、アルカリと煮沸すれば珪酸アルカリとなつて多少溶解する。

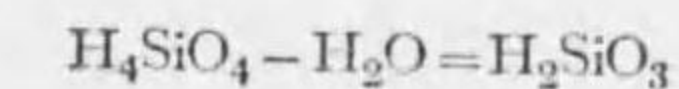
正珪酸 K₄SiO₄ (Orthokieselsäure; Orthosilicic acid)

異性珪酸 H₂SiO₃ (Metokieselsäure; Metasilicic acid)

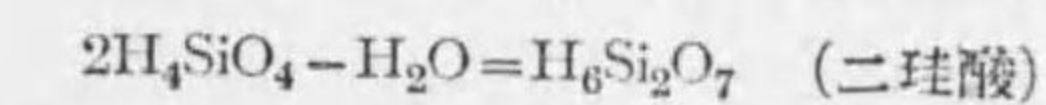
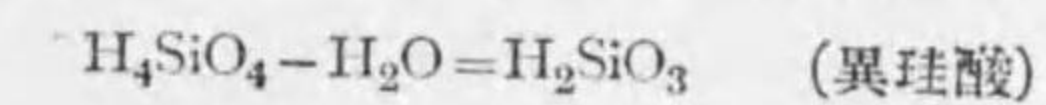
製法 異性珪酸アルカリの水溶液に、HCl を加へて分解すれば正酸を得るが、生じたものは膠質性なる故、之を膀胱膜の如きを用ひ、透析法により分離する(膠質の項参照) (*)



斯くて得た溶液を蒸發するか、又は正珪酸を硫酸にて乾燥すれば異性酸に變化する。



性質 (正酸の形狀) 膠状をなし所謂ヒドロゾル (Hydrosol) 又はヒドロゲル (Hydrogel) の状態にて存在し、一は溶液様、一は凝固した寒天状をなす。之を乾燥すれば水を失ひ異性珪酸、或は多珪酸類に變化する。



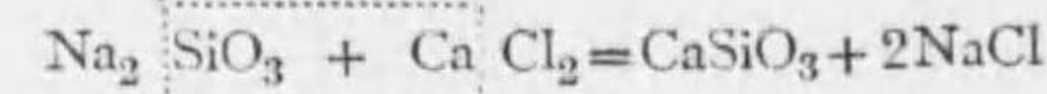
(異性酸の形狀と性質) 白色の粉末にて、熱すれば水を失ひて SiO₂ となる(恰も H₂CO₃ を加熱して CO₂ を放つに相當す)。

珪酸の鹽類

(珪酸アルカリ K₂SiO₃, Na₂SiO₃ 等) 主に異性酸のアルカリ鹽 (H₂SiO₃) にて、石英末に炭酸アルカリ、及炭末を混じて熱すれば得られるが、硝子様の半固體をなし、その濃水溶液を水硝子 (Wasserglas) と稱へ、防火塗料、粘着劑、水硝子綑帶等に用ひられる。

(*) p. 143

(珪酸カルシウム CaSiO_3) 天然にも産するが、水ガラスの水溶液に CaCl_2 溶液を加ふれば白色の沈澱となる。



或は白砂を炭酸石灰と共に 熔融しても得られる。白色の粉末、又は塊にて水に溶けず酸に逢へば分解し易い。

(硝子) 珪酸アルカリ、珪酸カルシウム等は硝子の主成分をなす(次の項参照)

(珪酸マグネシウム MgSiO_3) 種々の岩石中の成分をなし、例へば石綿($\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$)、或は最も軟き(硬度 1) 鉱物の一つなる滑石 ($\text{Mg}_3\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$) 等は脂肪様の触感を有するが、同時に熱、薬品に對して抵抗力が強く、化學實驗上、工業上に用途が廣い。

硝子

製法 種類によつて原料、及び製法を異にするが、大體に於て石英末(SiO_2)、炭酸カルシウム、炭酸アルカリ等を混じ、耐火性の大なる 坩堝にて熱熔し、之を冷却せしめたものである。

一般的性質 (組成) 大體珪酸カルシウム (CaSiO_3)、及び珪酸アルカリ (Na_2SiO_3) の熔合した組成を示す。

(酸アルカリに對し) 一般に薬品に對する抵抗力が強く、爲に化學器具その他工業的の用途も廣い。然し強アルカリには僅少なから溶解する。

(物理、化學性) その特性としては、透明なること、屈折率大なること、一般に熱、薬品に對して抵抗力強きこと等が擧げられる。

(種類) 原料、及び方法の差により種々のものがあつて、夫々特性を示す故、その用途も之によつて異なる。

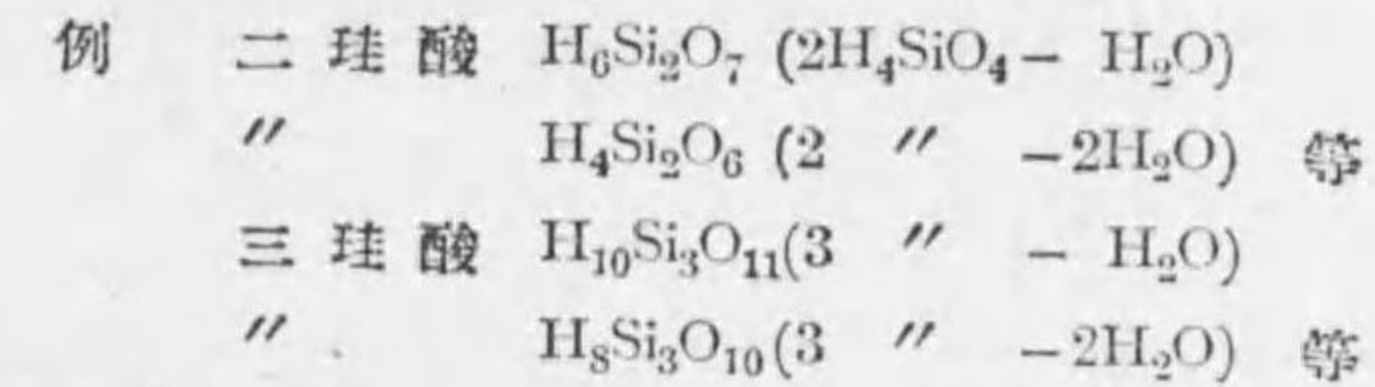
	曹達硝子	加里硝子	硬質硝子
原料	石英砂、石灰石及炭酸曹達又は硫酸曹達	左記の炭酸曹達の代りに炭酸加里を用ふ。	無水珪酸、酸化硼素、酸化亜鉛その他少量の酸化アルミニウム等(エナ硝子、パイレックス硝子)

性質	最も普通のガラスの性質を示す。熔融し易く細工に適するが、水、酸等に犯され易き缺點あり。	熔融温度高く、薬品に犯され難い。	甚だ熔け難く、又薬品にも抵抗力が強い。
用途	窓硝子、壺等の製造	化學實驗用具の製造	特殊の化學實驗用器の製造

	色硝子	琺瑯質	鉛硝子
原料	普通硝子原料中に適當の酸化金属を加ふ。	曹達硝子に酸化錫、磷酸石灰、硫酸重土等を熔和す	石英砂、酸化鉛、炭酸アルカリ
性質	酸化コバルトを含めば濃青色、酸化第二鐵を含めば赤色、銅、金の鹽は赤色(ルビー硝子)	陶器様の光澤あり、鐵と等しき膨脹率を有す	熔點が低く、光線の屈折率が大きい。但し薬品に犯され易い
用途	裝飾品、器具類	七寶燒の如き裝飾品、鐵器の鍍止	裝飾用として模造寶石製造、電球、レンズの製造等(クラウン硝子、フリント硝子)

多珪酸類 ($m\text{H}_4\text{SiO}_4 - n\text{H}_2\text{O}$)

數分子の正珪酸より、一分子、又はそれ以上の水を除いた形で、之に含まる、Si の原子数に従ひ、二珪酸、三珪酸等と稱へる。



何れも遊離状態には存しないが鹽類として礦物中に含まれ廣く天産する。

(C) 硼素 B (Bor; *Boron*)

所在 遊離状態には天産しないが、化合物としては硼酸、及びその鹽類となつて火山地方に産する。

製法 (酸化物の還元) [珪素をその酸化物より得ると同じ方法を用ふ]
 無水硼酸 (B_2O_3) を金属 Na と共に熱すれば無晶形硼素を生じ、又此際 Al の粉末と共に熔融すれば冷却と同時に結晶性の硼素を析出する。

性質 (同素體) 一は無晶形にて帯緑褐の粉末をなし、一は結晶形にて微黄色を呈する。而して後者は次の如く熱、薬品等に對する抵抗力が前者よりも大きい。

	無 晶 形	結 晶 形
加熱により	烈しき光を放つて燃え B ₂ O ₃ となる。	大氣中にて變化なし
薬品により	王水、HNO ₃ 、H ₂ SO ₄ 等の強酸により硼酸 (H ₃ BO ₃) となる	強酸に犯されず

尙結晶形のもは硬度大にて、光線の屈折力に富み、何れも金剛石に匹敵する。

(化學作用) 何れも Cl 氣中にて熱すれば鹽化硼素 (BCl₃) となり、苛性アルカリと熔融すれば硼酸アルカリとなる。

〔水素化物及びハロゲン化物〕

B は非金属と金屬との中間に位する故、水素化物 (BH₃) 及び鹽化物 (BCl₃) 等を生成するが余り重要でない。

〔酸化物及びその酸〕

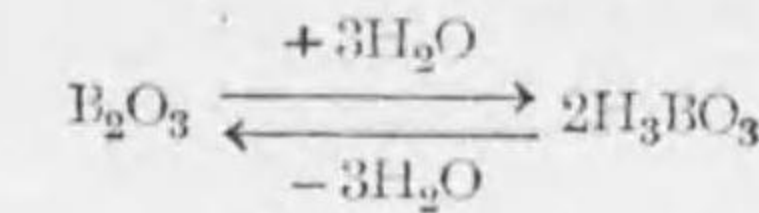
酸素とは三價にて化合して酸化物を生じ、又之に相當する酸を生ずる。

酸 化 物		酸
B ₂ O ₃ 三酸化硼素 (無水硼酸)	$\xrightarrow{+3H_2O}$	2H ₃ BO ₃ (正 硼 酸)
	$\xrightarrow{+\frac{1}{2}H_2O}$	$\frac{1}{2}H_2B_4O_7$ (焦 性 硼 酸)
	$\xrightarrow{+H_2O}$	2HBO ₂ (異 性 硼 酸)
	$\xrightarrow{+H_2O+2O}$	2HBO ₃ (過 硼 酸)

酸化硼素 B₂O₃ (Bortrioxyd; *Boron trioxide*)
(無水硼酸) (Borsäureanhydrid; *Boric acid anhydride*)

製法性質 硼素を大氣中にて燃やすか、硼酸を灼熱する際に生じ、無色透

明の脆き塊にて潮解性が著しく、自ら硼酸に變化し易い。



正 硼 酸 H₃BO₃ (Borsäure; *Boric acid*)

焦 性 硼 酸 H₂B₄O₇ (Pyroborsäure, *Fyroboric acid*)

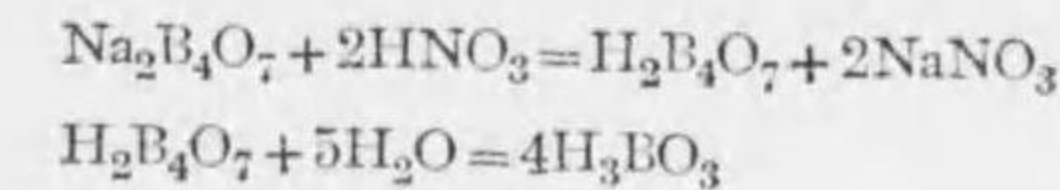
異 性 硼 酸 HBO₂ (Metaborsäure *Metaboric acid*)

正硼酸は普通單に硼酸と稱へられるが、今は主として之に就て述べる。

所在 遊離狀に正硼酸として、又は焦性酸の Na 鹽 (即ち硼砂) として火山地方に産し、殊に水蒸氣と伴ひ地殻より噴出する。伊太利はその産地として最も名高い。

製法 (I) 天産の硼酸を精製する法 上記の地方にてはその蒸氣を水中に導いて硼酸の飽和溶液を得、之を蒸發して得た結晶を更に再結晶によつて精製する。

(II) 硼砂より得る法 硼砂の熱濃溶液に硝酸を加ふれば、次の如く焦性硼酸を経て硼酸に變ずる故、之を冷却すればその結晶を析出する。



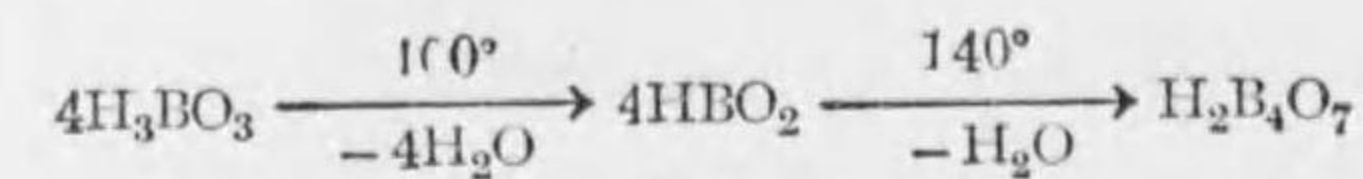
性質 (形狀) 眞珠様の光澤ある白色の鱗片狀結晶をなし、脂様の滑かな觸感を與へる。

(溶解度其他) 冷水には稍溶け難いが、熱湯にはよく溶解し (約 30%)、その溶液は弱き酸性を呈する。

又酒精、リグロイン等にもよく溶け、その酒精溶液に點火すれば美しき綠色の焰を揚げて燃える故、檢出法に用ひられる。

(生理的作用) 強き防腐力ある故、飲食物の防腐劑となす外、醫療上には含嗽用をはじめ種々の用に供し、又分析用、工業用としても熔劑その他に用ひられる。

(他の酸との關係) 正硼酸を熱すれば異性酸を経て焦性酸に變化する。



(異性、及び焦性硼酸) 何れも白色の粉末にて、水に溶かせば正硼酸に變化する。然るに通常硼酸鹽と稱するものは殆ど焦性酸の鹽類にて、硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) はその主なる例である。

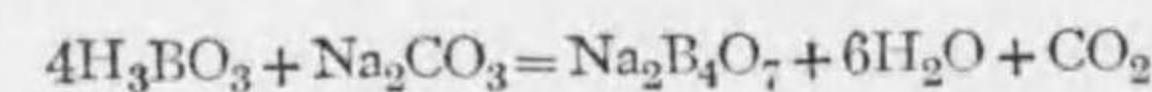
[硼酸の鹽類]

硼酸ナトリウム(硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)、過硼酸ナトリウム(NaBO_3)、過酸化硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_8$) 等がある。

硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (Borax, Borax)

所在 天然に地殻より水蒸氣と共に噴出することがある。

製法 硼酸を炭酸曹達にて中和すれば、 Na_3BO_3 とならず $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ となる。



性質 (形状溶解度) 光澤ある無色の結晶にて、稍水に溶けて微アルカリ性を呈する。

(加熱) 結晶形のもの ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) を熱すれば、先づ膨脹して結晶水を失ふ(假製硼砂)。次で更に熱して熔融せしめた後、之を冷せば無色透明の硝子様の塊となる(硼砂硝子)。

(硼砂球) 故に今白金線の端を曲けて輪を作り、之に硼砂の一片を載せて熱し、先づ上の如き硝子様の小球(之を硼砂球 Boraxperle; Borax bead と稱へる)を生ぜしめ、次に之を酸化金属、又はその鹽と共に熔融すれば、金属の種類に従ひ特有の色を現はす(燐鹽球に類似)。(*)

例、	酸化銅ならば	熱時綠色	冷時 青色	} 何れも酸化燐にて
	酸化鐵ならば	褐色	黄色	

故に化學分析に於て各金属の識別に利用される(硼砂球試験法)、又此性質は金属の鐵付けに際し、鍍を熔し去る爲に屢、利用される。

(生理的作用) 硼酸と同様にて含嗽・塗布用或は防腐劑として供せられる。

(*) p. 203

第八章 化學の研究法

推理的の研究

無機化學に於て、各物質の性質を知ることが如何なる目的であるか、又如何に重要であるかに就ては既に記した處である(緒論學習の目的の項参照)。(*) 然るに之を學習するに當つて、多くの人々は化學書の内容を消化することなく、殆ど全く機械的の暗記法を試みてゐる。斯くては學科としての興味が湧かう筈はなく、土を嚙むが如き味ひを覚えるのは當然であらう。

誰しも數學の解式を暗記することの愚なるは知つてゐる。處が化學も亦同様でその學習に當り、少しく頭腦を動かすならば、物質相互の間に存する理論、法則等が會得され、恰も數學の式を解くと同じく、可成りの程度迄未知の事實を推理の力で豫知することが出来る。従て斯かる學習法を探るならば、單に興味を以て化學なる學問に接し得るのみならず、その記憶は容易で且つ永久的である。

又世の化學者が未知の物質を研究する場合も全く同様で、既知のあらゆる事實より目的物質の性質を推理的に豫想し、之に相當した處理法を考へて實驗を試み、その分離精製等を行ふのであつて、その實驗結果が豫想と一致すれば、他人の知り得ない深き喜を感じるのである。

元より讀者の學習する處は總て化學界に於ては既知物質のみであるが、若し讀者が、恰も化學者が新なる物質に接すると同じ様に、推理の力を利用しつゝ、瑣細の問題にも研究的の態度を以て對するならば、自ら得る處も多く、云ひ知れぬ興味を覚えるに至るであらう。

(*) p. 1

然らば如何なる方法にて推理力を利用すべきであらうか。之には別段定まつた方法はない、従て各自の経験により適當の方法を選ぶべきである。然し今茲にその手引として主なる事項に就て少しく述べて見たい。

1. 所在 之は或程度迄化學性に關聯し、化合力強き物質、變化し易き物質等は特別の事情なき限り天産しない。何となれば、斯かる物質は自然界にて直ちに化合、又は分解して、より安定な形に變化する爲である。

例、磷、ナトリウム、カリウム等の如き元素は、酸素と化合して酸化物となり、次で又水と作用して酸、又は鹽基となり、或は更に變じて鹽類となり、安定状態となつて始めて止む、従て以上の元素は遊離状態に天産せず、磷酸鹽、アルカリ鹽として存在することとなる。

2. 製法 ある物質を得んとする場合に、若し特に之が多量に天産するならば、單に之を精製すれば十分であるが、通常は他の物質を原料とし、之を變化せしめねばならない。然るに此際若し目的物質を得べき方法が種々ある場合には、其内で次の要件を最もよく満したものが製法として用ひられるであらう。

(a) 原料が容易に(又は廉價に)得らるること。 之は別段説明の必要もあるまい。

例、水素を得るには種々の金屬(例、Zn, Fe, Mg, Al 等)に酸を作用せしむればよい。然るに Mg, Al 等は高價なる爲實用には不適で、通常 Zn 又は Fe が用ひらるることになり製法は自ら限定される。

(b) 反應中、及び反應後の操作が成るべく簡單なること。 反應に際して特殊の装置を要せず、加熱、加壓等の操作が少く、且短時間に容易く行はれるもの程製法に適するはいふ迄もない。又反應後に於ける分離、精製に就ても全く同様である。

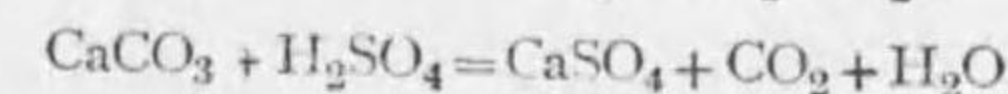
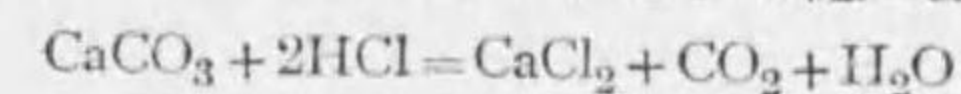
但し實驗室にて目的物質の少量を簡単に得る場合と、工業的に多量を經濟的に得る場合とは、自ら多少製法を異にする。

例、水素の製法として上記の方法は主に實驗室で用ふるものであるが、工業的となれば水の電解其他の方法も實用として多量生産に適してゐる。

(c) 副反應を成可く伴はざること。 即ち反應によつて目的以外の物質が同時に生成されることは、生産物の收量を減ずるのみならず、反應後之等を分離するに手数を要し、又完全に分離し難い事も屢々ある。

例、水素の製法に際し Zn に HCl 及び H_2SO_4 を作用する場合を比較するに、前者にては發生する水素と共に HCl の蒸氣を伴ふ故、先づアルカリ液を通過せしめて之を除く必要がある。然るに後者は H_2SO_4 が揮發し難き酸なる故、かゝる必要がなく手数が省略される。

之に反して炭酸カルシウム ($CaCO_3$) と酸とによつて CO_2 を製する場合には、通常 H_2SO_4 よりも HCl を使用する。之は反應の生成物が次の如く



となり、HCl より生ずる $CaCl_2$ は水に溶解性なるに反し、 H_2SO_4 より生ずる $CaSO_4$ は不溶性にて沈澱する爲、操作上に困難を來すからである。

又副生物が目的の生成物と互に反應し易き場合にも、上と同様に收量を減じ、且つ分離精製を困難ならしむる故、かゝる方法も出來得る限り避ける必要がある。

3. 性質及び製法 之は物質の種類により千種萬様であるが、之も亦少しく考ふれば或程度迄は豫想することが出来る。以下少しく之に就いて述べて見度い。

(a) 分子式より推知する法 分子式はその物質の組成を示すものであるが、之を種々の形に分割して考ふれば、種々参考となる事が多い。而して分割の方法は任意であるが、自ら次の如きものが便利であらう。

(i) 安定なるものと然らざるものとに分つ法。 例へば H_2O_2 , BaO_2 の如き過酸化物は、之を安定なる酸化物と酸素との和と見做して $(H_2O + O)$, $(BaO + O)$ に分つ。然る時は之等の化合物に、熱藥品等を作用すれば安定なる酸化物と酸素に分解し易く、その結果として同時に酸化作用を營むべきことも豫想される。

又逆に適當の方法をとれば酸化物に酸素を化合せしめて過酸化物をつくり得る事も豫想される。

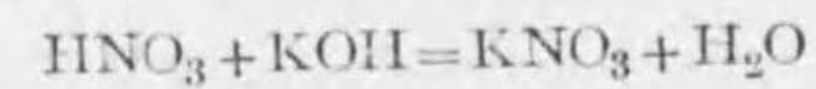
(ii) 電解質ならば各イオンに分つこと。 電解質は溶液内にて必ず陰陽二種のイオンに分れ、之が各々特殊の作用を呈し、その物質の性質を表はす。故に分

子式を之等のイオンに相當する様分割すれば、性質、並びに製法の豫測が簡単に得られやう。

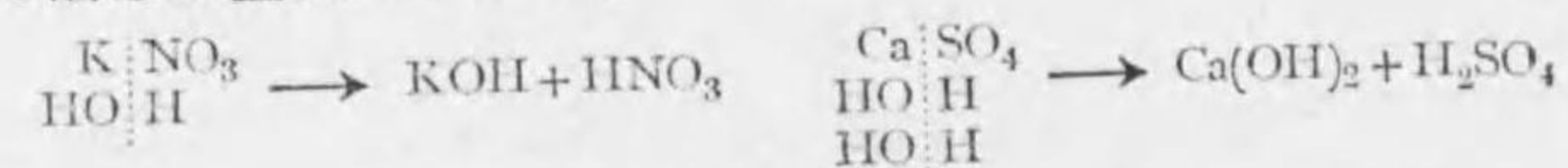
例へば、食鹽 (NaCl) ならば (Na⁺+Cl⁻) と見做す時、Na⁺ 及び Cl⁻ のイオンとしての一般性より溶液内に於ける NaCl の性質は殆んど完全に知ることが出来る。

(iii) 酸、鹽基ならば酸化物と水とに分つ。總て酸、又は鹽基は酸化物が水と作用して生ずる故、かゝる形に分割するのの一法である。例へば H₂SO₄ は (SO₃+H₂O) となし、Ca(OH)₂ は (CaO+H₂O) となす。かくすれば之等の酸、鹽基類の製法は直ちに豫測されるであらう。(但し HCl 其他のハロゲン化水素酸に於ては此方法が用ひられない)。

(iv) 鹽類ならば之を生成する酸と鹽基とに分つ。一般に鹽類は酸、及び鹽基の中和によつて生じ、例へば KNO₃ は



故に逆に鹽の分子式に、一乃至數分子の H₂O を加へ次の如く分割すれば容易にもとの酸、及び鹽基が得られる。



従つてかく分割する事により、此鹽の製法が知らるゝのみならず、性質の點に於てもかなりの程度まで豫測が與へられる。

鹽類は又一般に鹽基性、及び酸性酸化物の結合した形で例へば、



故にかゝる分割法にてもある程度まで製法、性質が知られる。然し (2) の反應は通常見られるが、(1) の反應は特殊の場合の外見られぬから、製法の豫想としては適當しない。寧ろ通常はその酸化物に H₂O を加へた形 (即ち鹽基と酸) にて作用せしむる故、結局前に述べた方法と全く同一となる。(又鹽化物の如く鹽ではあるが O を含まぬものには此方法は適用されない)。

(b) 物質の種類により推知する法 數多の物質は性質の異同に基いて種々分類されてゐる。従て逆にある物質が如何なる種類に屬するかを知られば、之によつて大體の性質を察する事が出来る。例へばそれが金屬ならば金屬としての特性を示すべく、非金属ならば非金属の共通性を示すであらう。又ハロゲン族なるか、酸素族なるか、或はアルカリ族なるかを知られば、更に之等の族としての一般性を示す事が判り、更に酸なるか、鹽、鹽基なるか、硫化物、酸化物なるかを知られば従て各共通的の特性が知られる。

例 燐ならば非金属、窒素族等の一般性を示し、硫酸カルシウムならば硫酸鹽、アルカリ土族、及び鹽としての一般性を示す。

同様にして同族の化合物、又は同型式の化合物の性質より、或物質の性質、或は反應を推知することも出来る。

例 マグネシウムの鹽化物、硫酸鹽、炭酸鹽等の性質、反應等を知れば、同族の亞鉛の鹽化物、硫酸鹽、炭酸鹽等の性質、反應等は容易に推察される。

然し既述の通り各物質は、必ず特異の點を有する故、上記の一般性と共に其特異性を考慮すべきは勿論である。而してかゝる推理に際して、週期律表、イオン化傾向列等は尤も参考となるのである。

(c) 理論化學の應用 或物質に一の性質があれば、之に伴ひ必然的に起る諸性質がある。例へば一の物質が、氣體ならば、氣體としての種々な一般性を示すべく、液體ならば液體の共通性を示すであらう。かゝる關係は殊に理論化學に於て主として研究されるが、此方面の知識は未知物質の性質を推するに當り大なる資料を與ふるものである。

又ある物質に潮解性ありといへば、必ずや水には溶解易きことが豫想され、酸素との化合力に富むといへば、他の物質に對しては還元性を呈し、且つ之に關聯する諸反應を示すべきことが推測される。

尙一般物質の性質中の主なものに就ては、既に定律として述べられたものもあるが、然し定律とは行かぬ迄も、多くの事實より推して確からしく思はるゝ事實は、假説として述べられてゐる。假説は定律と異り實驗的の證明を缺く故、之を直ちに眞とすることは出来ないが、之を基として他の多くの事實が巧みに説明さるゝならば、假説としての價値が次第に増すので、かのアヴォガドロの假説の如きは著しい例であらう。

而して讀者が化學に關する多くの事實を知るに従ひ、書物には記載してなくとも、數多の事實より歸納して、或種の法則なり、或は常に關聯する諸性質なりを見出すことがあるであらうが、其場合には之を讀者自らの假説として

進んで之が特殊の例にのみ適用されるものか、或は一般的に適用し得るものかを確むべきで、その適用範囲が廣ければ廣い程、その假説は眞に近い事が知られ、自ら益することが多いであらう。

4. 識別法 之は各物質の特性を利用するもの故、夫等物質の性質を充分に知れば之より自ら判断し得る場合が多い。然し各物質には族として、或は酸、鹽、鹽基等としての一般性と、個々の物質としての特異性とを有する故、先づ酸なるか、鹽基なるか、或はハロゲン族なるか、酸素族なるか等を夫等の代表的反應によつて定めた後、その狭き範囲に於て相互の識別を行ふのが普通である。

以上述べた方法によつて未知物質の性質を推定し、或は一の假説をたて、未知の事實を予想することは、興味もあり、又學習上にも重要であるが、茲に注意すべきことは、斯くて得られたものは結局自己の推定であり、予想であつて、それが果して眞であるか否かは保し難い。故に此際更に進んでその眞否を確めることは是非必要である。而して之が爲には自ら實驗を試みるのが最上の方法であるが、よしそれが不可能の場合にても、参考の書籍或は文献を調査してその解決を求め、豫想が事實と一致すればよし、若し之に反した場合には、更にその理由を探索すべきである。かゝる研究の方法は單純なると複雑なるとの差こそあれ、現在に於ける化學の大家も常に行ひつゝあるもので、讀者自ら研究的の態度で進む爲には是非試むべき方法である。元より最初は勞多くして得る處少きを感じるあらうが、本書の各部分に示した参考資料を熟讀玩味すれば、その方法を會得するのも困難ではないと思ふ。要するに從來の機械的暗記の愚を避けて自ら思考しつゝ、消化しつゝ學習すべく、然らば興味は自ら油然として湧き出づるであらう。

第九章 アルカリ族

(Alkali; *Alkali*)

リチウム ナトリウム カリウム
ルビヂウム セシウム

O	I	II	元 素	原子量	比 重	融 沸 點	原子量
He	Li	Be	リチウム	6.94	0.534	186° 1400°	1
Ne	Na	Mg	ナトリウム	22.997	0.974	97.6° 878°	1
A	K	Ca	カリウム	39.096	0.865	62.5° 758°	1
Kr	Rb	Sr	ルビヂウム	85.44	1.522	38.5° 696°	1
X	Cs	Ba	セシウム	132.81	1.88	26.5° 670°	1

週期表中第一族に屬し、稀瓦斯族とアルカリ土族との中間に位する。各元素は金屬の代表的性質を帶び、次の如く互に類似の性質を示してゐる。

(一般的性質) 何れも軟い金屬で、比重は極めて小さく(Li, Na, Kは1以下即ち水より軽い)、水銀を除いては金屬中最も低き融點を示し(Csの如きは最も著しい)、従てその沸點も比較的低い。

又化學作用は何れも烈しく、酸素と化合し易き爲空氣では遊離狀に保存し難く、水に投ずれば烈しく作用して強鹽基性の水酸化物となり、同時にHを發生し、又金屬或は其化合物を無色の焰に觸るれば特殊の焰色反應を示す。尙此種の金屬の化合物は何れも白色の固體にて、殆ど總て水に溶解する。(只Liの炭酸鹽、磷酸鹽、及び特殊の化合物等に例外を見るのみ)

(同族間の特異性) 斯く何れも類似性を示すが、原子量の増加と共に多少

性質は推移し、表に見る通り比重は増し、融點沸點等は低下する。其他酸素水等に對する作用、水酸化物の鹽基度等も亦原子量の増加と共に増大する。尙精しくいへばその性質の異同により次の如く二種に分類することが出来る

(a) Li, Na (b) K, Rb, Cs

而して(a)は幾分第二族の Mg に類した性質を示す。

カリウム K (Kalium; *Potassium*)

ナトリウム Na (Natrium; *Sodium*)

所在 何れも化合力に富む故遊離状態には天産せず、總て化合物として地殻中或は海水鑛泉中に存在する。

例 (珪酸鹽) 長石類 KAlSi_3O_8 等
 (鹽化物) シルヴェイン KCl 食鹽 NaCl
 (硝酸鹽) 硝石 KNO_3 智利硝石 NaNO_3
 (硫酸鹽) 硫酸アルカリ $\text{K}_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_4$

その他動植物中にも化合物として存在し、殊に陸生植物は K 鹽を、海生植物は Na 鹽を多く含む。

製法 (I) 還元法 炭酸アルカリ (又は苛性アルカリ) を炭末又はマグネシウム等の還元劑と共に加熱する。



(II) 電解法 苛性アルカリ (又は鹽化物、シアン化物等) を電氣爐にて熱し、熔融状態にて電解する。

性質 [アルカリ金屬の一般性によりその形状、比重、融沸點、焰色反應、酸素、水に對する作用等が推察される]

(形状比重) 何れも鉛白色の光澤ある軟い金屬でナイフにて容易に切断され、その比重は 1 以下にて水よりも軽い (Na=0.974, K=0.865)

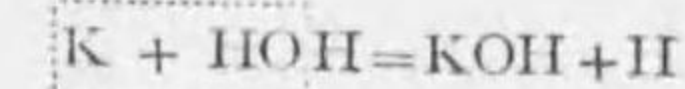
(融沸點) 何れも 100° 以下にて熔融し (融點 Na=97.6°, K=62.5°)、沸點も從て他の金屬よりも低く、高熱にて蒸氣となり易い (沸點 Na=878° K=758°)

(焰色反應) 融點以上に熱すれば特有の焰 (Na は黄色、K は紫色) を揚げ

且つ無色のガス焰にも同様の呈色を與へる。此性質は之等の化合物にも現はる、故、檢出法として用ひ得ることは既に述べた處である。

(酸素、水素の作用) 極めて活潑な元素で O と化合し易く、空氣中にて直ちに酸化されて光澤を失ふ。又高温にては H と化合して水素化物 (NaH 等) となるが、之は不安定にて分解し易い。

(水の作用) 又濕氣を吸収して發熱し自然發火の虞れがある故、通常石油中に貯へて之を防ぐ。從て水に投ずれば烈しく作用し、水を分解して水素を發生し (水素の製法參照) (*) 之に伴ふ發熱のために屢發火する。



斯くして得たものは苛性カリ (又は苛性曹達) の水溶液にて、強アルカリ性を呈する。

(ハロゲン其他の作用) 一般に烈しく作用し、F, Cl 等とは高熱を發して NaF, NaCl 等に化し、Br, J とともに加熱の下に能く化合する。尙 P, S とともに高温にて直接化合するが、只 N, C とは化合しない。

(生理的作用) 少量ながら何れも生物に缺くべからざる要素で、主に植物は K を要するに對し、動物は Na を要することは面白い現象である。而して植物體内で K が如何なる作用をなかは尙明瞭でないが、炭水化物、蛋白質等の生成に必要であるらしく思はれてゐる。故に此成分を補ふべく屢加里肥料として磷酸加里の如き形にて供給する。

又動物に必要な Na は多く NaCl として攝取され、血液中の一成分となり、一部は HCl に變じ胃液に含まる、その他酸性炭酸曹達 (NaHCO_3)、酸性磷酸曹達 (Na_2HPO_4) の形として呼吸作用、或は種々の調節作用に與る。而して生物體内にて之等の化合物はイオン状態に存する故、以上の作用は結局 K^+ 又は Na^+ のイオンの作用なるは云ふ迄もない。

Na, K の化合物

(溶解度識別法等) Na 及 K は常に一價として化合し、酸化物、硫化物そ

(*) p. 13

の他種々の重要な鹽類を作るが、何れも水に溶解易く、水中にて Na⁺ 又は K⁺ のイオンを生ずる。然し之等のイオンを識別すべき呈色反應、沈澱反應は余り多くない。之は反應の結果生ずべき K 又は Na の化合物は總て無色で且溶解し易い爲である。

たゞ既述の焰色反應は極めて鋭敏で、K は $1/10,000$ 匙、Na ならば $1/14,000,000$ 耗の微量でも呈色する故、その檢出法に用ひられる。又之等は特有のスペクトル線を示す故、之にても識別される (スペクトルの圖参照) (*)

〔酸化物及水酸化物〕

水素の酸化物に H₂O 及び H₂O₂ の二種あつたが、その H を金屬で置換した形の Na₂O, K₂O (酸化物) 及び Na₂O₂, K₂O₂ (過酸化物) の二種がある。今 Na 化合物のみを代表的に説明する。

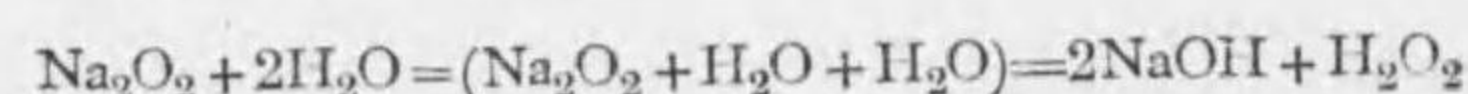
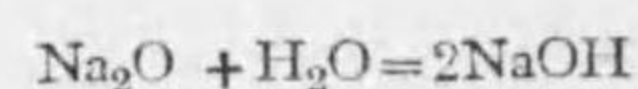
酸化ナトリウム Na₂O (Na-oxyd; *Sod. oxide*)

過酸化ナトリウム Na₂O₂ (Na-peroxyd; *Sod. peroxide*)

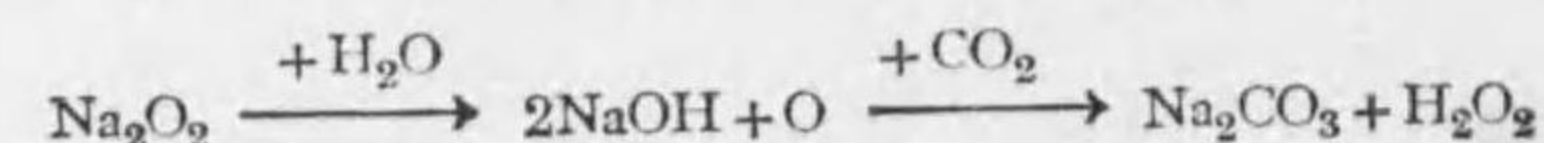
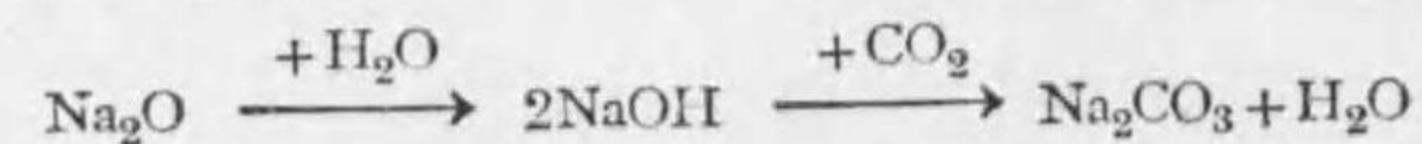
製法 [Na が酸化し易き故、加熱にて容易に得べきことが推察される] 實際 Na を空氣中にて低熱すれば Na₂O を生じ、又充分に CO₂ 及び H₂O を除いた空氣中にて稍高熱すれば Na₂O₂ となる。

性質 (形状) Na₂O は白色、Na₂O₂ は淡黄色の固體にて、至つて潮解し易い。

(水的作用) 水に投ずれば發熱して溶解し、何れも苛性曹達を生ずるが、殊に後者は同時に發生する O により過酸化水素を副生する。



(CO₂ の作用) 大氣中の CO₂ 及び水分を吸ひ、炭酸ナトリウムとなり易い。之は上の如く生じた NaOH が CO₂ と作用するものと見られる。

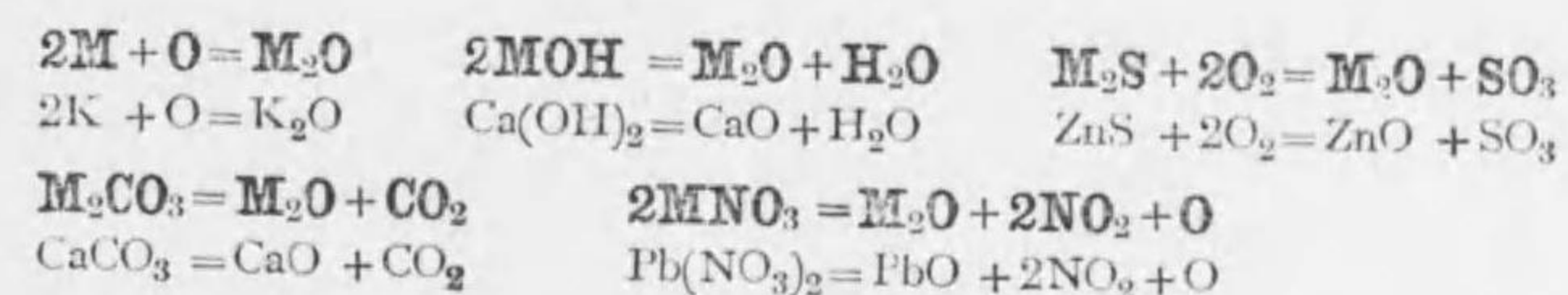


(*) p. 9

(酸化作用) 過酸化物に就て特記すべきは、此種の物質の一般性として酸素を放ち易く、水溶液を熱するか、稀酸を加ふれば O 又は H₂O₂ を生ずる (H₂O₂ の製法) (*)。従て強い酸化力を有し、酸化劑として用ふるが、C, P, S, (或は有機物) の如き可燃性の物質と混ずれば爆發し易い。然し適度に加ふれば H₂O₂ の如く織物の漂白劑ともなすことが出来る。

金屬酸化物の一般性

製法 金屬、又は其水酸化物、硫化物、炭酸鹽、硝酸鹽等を空氣 (又は酸素) 中にて加熱す。

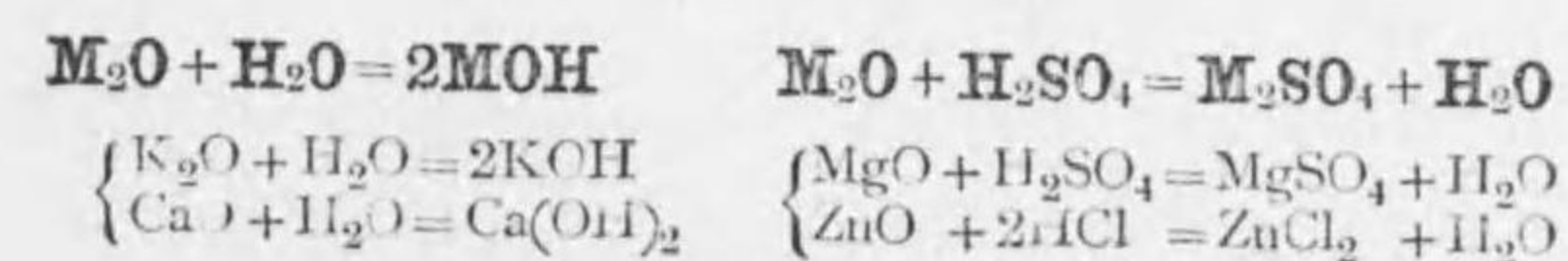


性質 (1) 一般に固體物質で中には極めて高い融解點を示すものがある (例へば CaO, Al₂O₃)

(2) 金屬の種類により酸化物の安定度に相異がある。その順序は大體に於てイオン化列に平行し、その傾向の大なるもの程安定にて分解し難い。

例 Na₂O, CaO > CuO, HgO > Ag₂O > Au, Pt
(容易に分解せず) (高熱にて分解) (微熱にて分解) (始めより結合せず)

(3) 水に溶かせば水酸化物を生じ鹽基性液となり、又酸類と作用して鹽を作る (故に鹽基性酸化物の名がある)



而して一般に原子價低き金屬の酸化物程水に溶解易く、且その鹽基性が著しい。

例 NaOH > Ca(OH)₂ > Al(OH)₃ > Sn(OH)₄

水酸化ナトリウム NaOH (Na-hydroxyd, *Sod. hydroxide*)

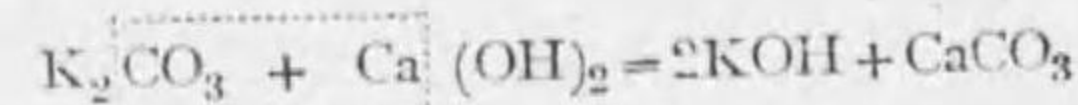
水酸化カリウム KOH (K-hydroxyd; *Pot. hydroxide*)

(苛性曹達及び苛性加里)

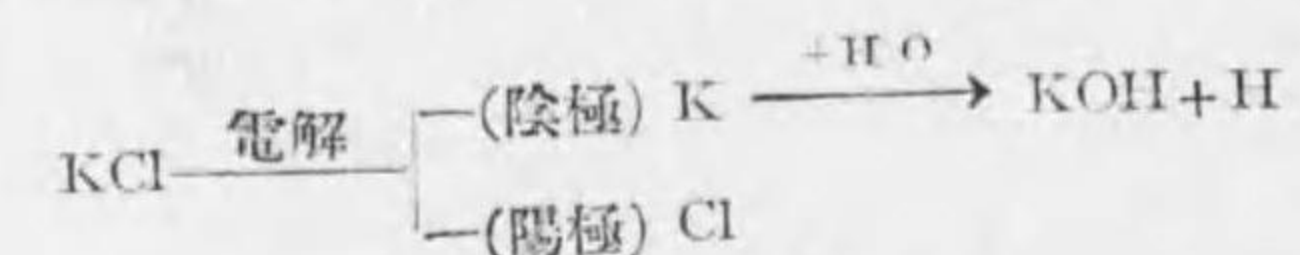
(*) p. 57

製法 [水酸化物の一般製法として ($M_2O + H_2O$) を採るも一法であるが、此種の酸化物 (M_2O) は不廉なる故、工業的製法には不適當で、寧ろ ($M' + OH'$) と見てアルカリ化合物と水酸化物との反應中適當のものを選ぶべきである。又 Cl の製法を参照すれば電解法も可能性あることが察せられる。]

(I) アルカリ鹽と水酸化物との作用 炭酸アルカリの水溶液に、石灰乳 ($Ca(OH)_2$) を加へて煮沸す。



(II) 鹽化アルカリの電解 KCl 又は NaCl の水溶液中に電流を通ずれば、既に知る如く水素、鹽素を發生すると共に苛性アルカリ溶液が得られる。



斯かる (I) (II) の方法で得た水溶液を銀製の器で蒸發し(他の金屬にては腐蝕の虞あり)、更に熱して熔解せしめ、棒状の鑄型に入れて市販に供する(棒状苛性アルカリ)。尙之を酒精に溶して精製したものを酒精製苛性アルカリと稱へる。

性質 [アルカリの一般性及び酸化物の性質を参照して形狀、溶解性、 H_2O 、 CO_2 に対する作用、鹽基性等を察せよ] (*)

(形狀、溶解度) 白色の結晶をなすが潮解性にて極めて水に溶解易く(例水 100 に対し、K は 160, Na は 300 以上(但し 80° に於て)、又稍酒精にも溶解る。

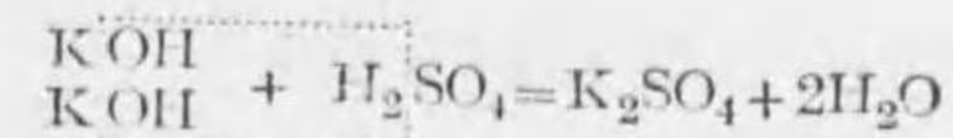
(H_2O 及び CO_2 の作用) 大氣中にて濕氣及び炭酸ガスを吸ひ易く、次第に炭酸鹽となる。



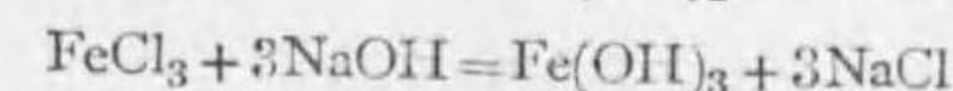
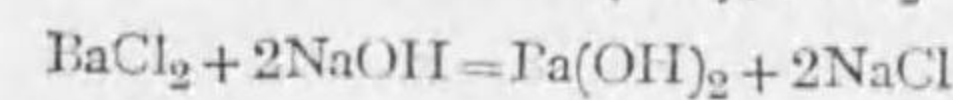
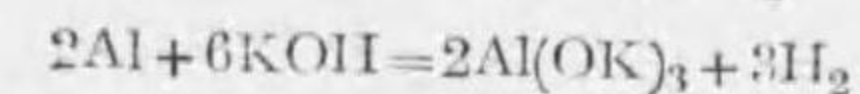
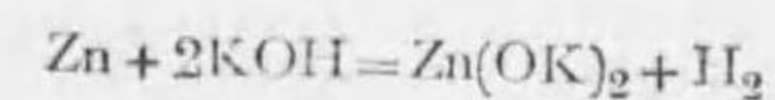
從て大氣中より之等を吸收する目的に供す、又有機化合物の元素分析にて生成した CO_2 を定量するには此性質を利用する。

(鹽基としての性質) 水に投ずれば發熱して溶解し、之をカリ鹼液、又はナトロン鹼液 (Kalilauge 又は Natronlauge) と呼ぶ。此物は強鹽基性を呈し多量の OH' イオンを生じ、酸とは著しく發熱して化合しアルカリ鹽を作り、

(*) p. 171 及 174

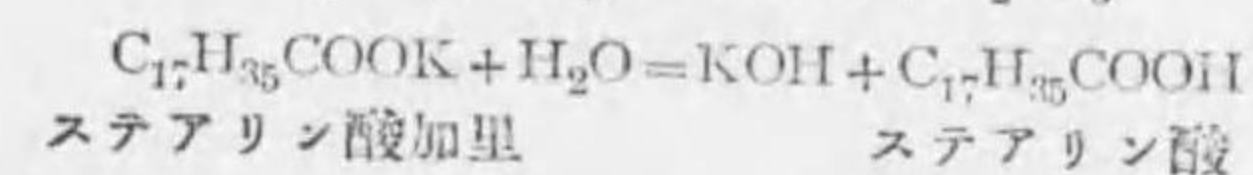
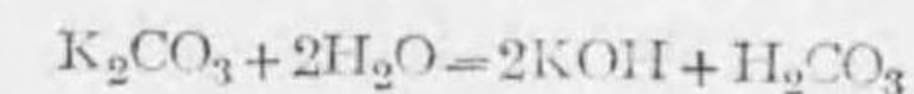


尙此物は腐蝕性が強く、種々の金屬、又はその化合物に作用して水酸化物となし (Al, Zn 等は同時に H を放つ)、白金の如き貴金屬も固體の苛性アルカリと熱すれば腐蝕される。



又酒精に溶けたものは酒精加里 (Alkoholisches Kali) と呼ばれ、屢、有機合成化學に水溶液と同様の目的に供せられる。

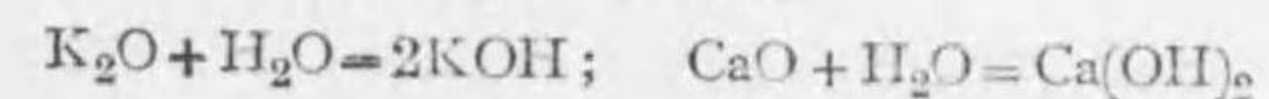
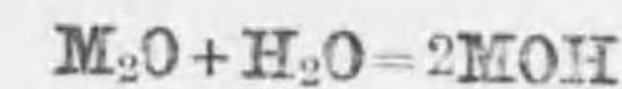
(生理的作用) 強鹽基なる故生物體に對しても強き腐蝕作用を呈し、殊に動物性の皮膜に對して作用が著しい故取扱に注意を要する。而して弱酸のアルカリ鹽(例炭酸鹽、磷酸鹽、有機脂肪酸鹽)は水溶液にて加水分解の結果多少の KOH 又は NaOH を生ずるが故に、之等も亦同様の作用を呈する。



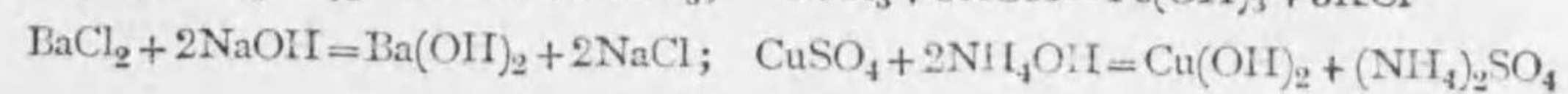
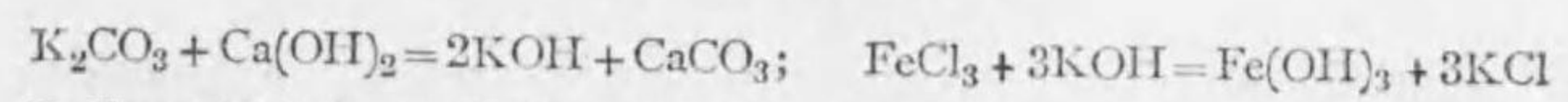
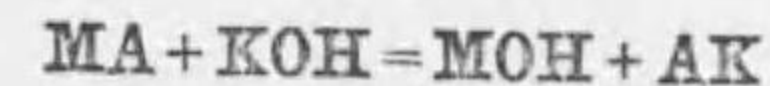
ステアリン酸加里 ステアリン酸

金屬水酸化物の一般性

製法 (1) 金屬の酸化物を水に作用せしめる。

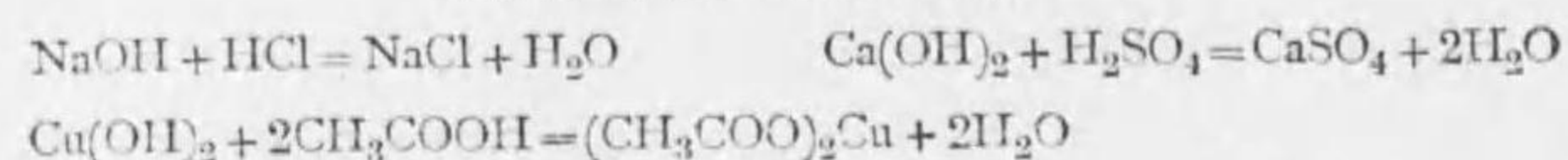
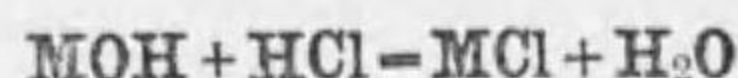


(2) 金屬鹽 MA (例、鹽化物、炭酸鹽、硫酸鹽、硝酸鹽等) の溶液に KOH, NH_4OH , $Ca(OH)_2$ の如き鹽基類を加ふ。

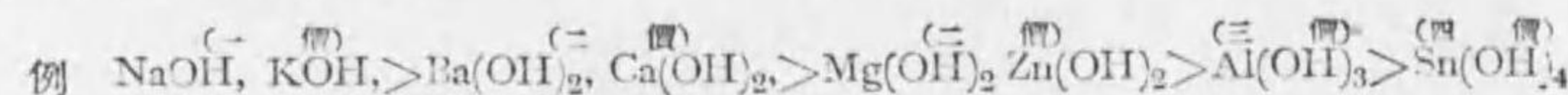


性質 (1) 通常固體をなし、アルカリ、及アルカリ土族を除いては水に難溶のものが多く、製法(2)により生成したものは屢、絮状沈澱をなす。

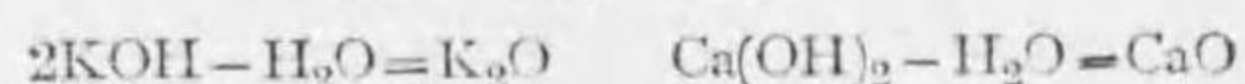
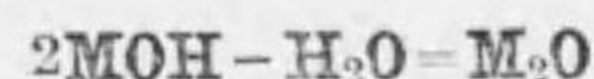
(2) 水溶液は鹽基性を呈し、酸を中和して鹽を生成する。



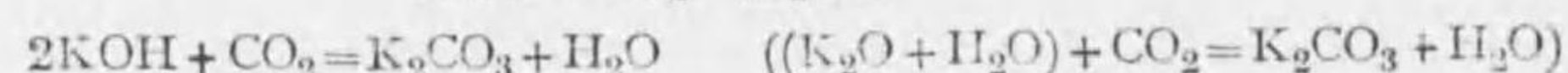
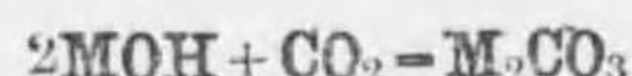
(3) 水酸化物 (MOH) の溶解度及び鹽基度は、一般にその金屬 (M) の原子價が低きもの程大にて、高きもの程小となる傾向を示す。



(4) 加熱すれば水を失ひ酸化物となる。



(5) CO₂ を吸ひ炭酸鹽となるが、此變化は原子價低きもの程著しき傾向を示す。



(6) アルカリ、及びアルカリ土族の水酸化物は、金屬又はその鹽化物、炭酸鹽、硫酸鹽、硝酸等 (MA) と作用して夫等の水酸化物 (MOH) となる (製法 (2) 参照)

[硫化物及び水硫化物]

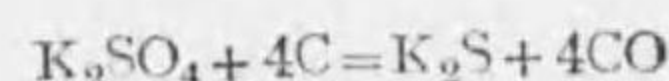
酸化物 (M₂O)、水酸化物 (MOH) に對應し、硫化物 (M₂S) 及び水硫化物 (MSH) があり、その他多硫化物も種々存在する。今 K 化合物を代表にとつて説明する。

硫化加里 K₂S (K-sulfid; Pot. sulphide)

水硫化加里 KSH (K-hydrosulfid; Pot. hydrosulphide)

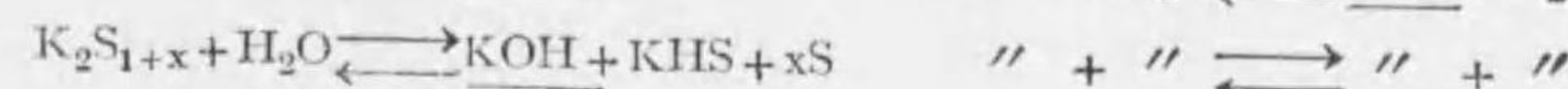
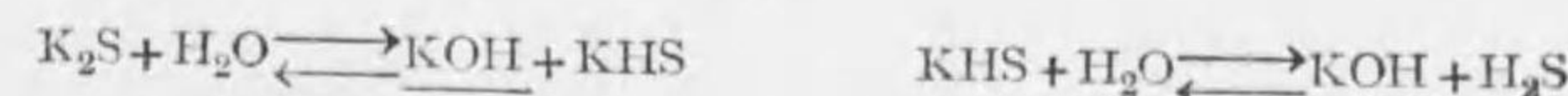
多硫化加里 K₂S_{x+1} (K-polysulfid; Pot. Polysulphide)

製法 K₂S は硫酸鹽の還元により、KSH は苛性加里液に H₂S を通じて得られる。

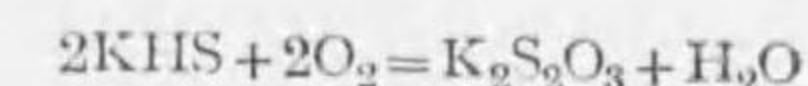
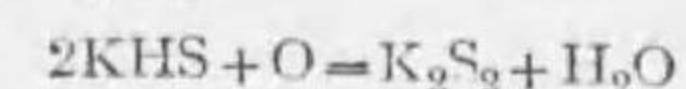


性質 (形状、溶解度) K₂S, KSH は何れも無色の結晶、多硫化加里はその組成 (K₂S₃, K₂S₄, K₂S₅) により黄色、乃至赤色の塊をなし、何れも水に容易く

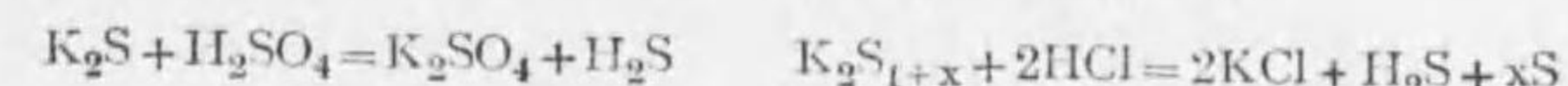
溶解し、アルカリ性の液となる。之は次の如き加水分解 (可逆反應) がある爲である。



又之等の水溶液は空氣中の酸素に觸れて黄色の K₂S₂ 或は更に進み無色のチオ硫酸鹽となる。

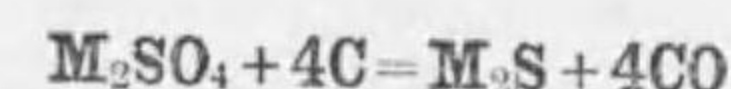


(酸の作用) K₂S は酸により H₂S を發生する。例へば

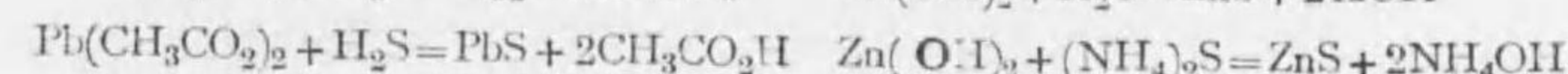


金屬硫化物の一般性

製法 (1) アルカリ及びアルカリ土族の硫酸鹽を炭末と熱して還元する。



(2) 金屬鹽の水溶液に H₂S のガスを通じ、(又は Na₂S, K₂S, (NH₄)₂S 等の水溶液を加へて) 沈澱せしめる。(但し中性又は稀酸性にて)



性質 (1) 何れも固體にて、種類により水又は稀酸に對する溶解度を異にする。

例 K₂S, Na₂S, CaS, BaS.....(水に溶解)

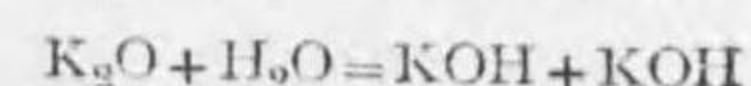
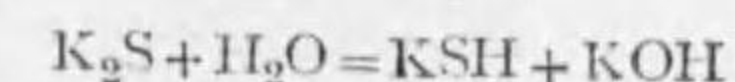
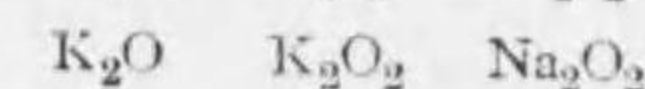
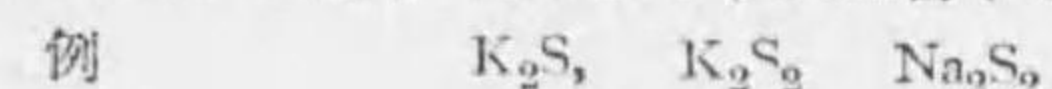
ZnS, MnS, FeS, NiS, CoS,(水に不溶、稀酸に溶解)

CdS, PbS, SnS, Bi₂S₃, Sb₂S₃, CuS, HgS, Ag₂S.....(水、稀酸に不溶)

(2) 種々特有の呈色を示す故、分析上識別法に利用される。

例 Ag₂S, PbS, FeS 等は黑色、CdS は黄色、ZnS は白色、

(3) 酸化物と類似の點が多く、又相當する過硫化物を生ずる。

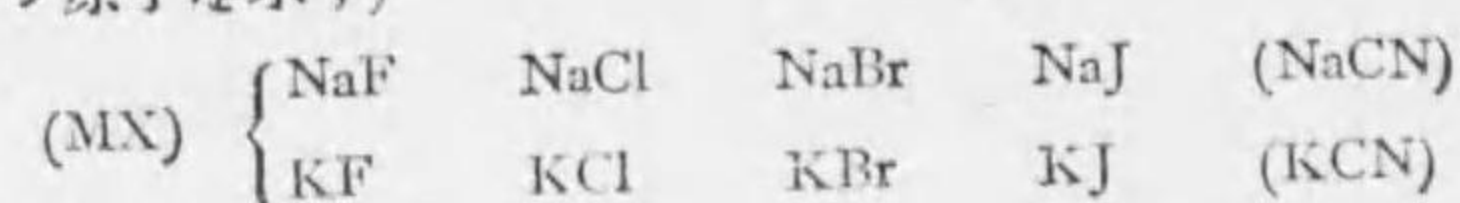


(4) 酸化すれば硫酸鹽に變化する。



〔ハロゲン化物〕

總て MX なる分子式を示すが、その主なるものを擧ぐれば(但 M = 一價金屬、X はハロゲン原子を示す)



鹽化ナトリウム NaCl (Na-chlorid; *Sod. chloride*)

(食鹽) (Kochsalz; *Table salt*)

鹽化カリウム KCl (K-chlorid; *Pot. chloride*)

所在 地層中、又は海水(2.6%) 鑛泉中に多量に含まれ、その他動植物中にも存在する。

岩鹽 NaCl, Sylvin KCl, Karnalit $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

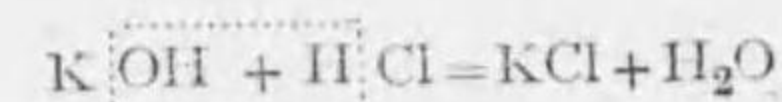
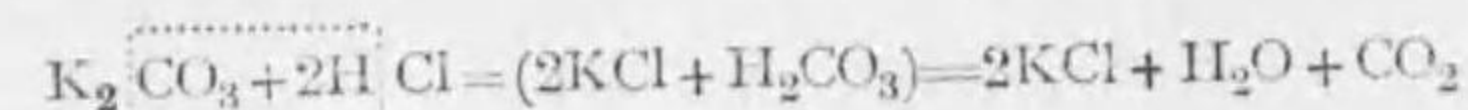
製法 〔天産多き故之を單に精製すれば足るが、又分子式を (M' + X') に分ち、之に H_2O , H_2CO_3 等を加へて考ふれば (MOH + HX), 或は ($\text{M}_2\text{CO}_3 + 2\text{HX}$) となり、種々の生成法が推察される。〕

(I) 天産品の精製 海水より或は地層中より得た粗品を精製する。

(a) 海水より得る法 海水を鹽田に導き太陽熱にて蒸發し、之を集めて少量の水に溶かして濃厚液となし(寒地にては結水によつて濃縮する法もある)、之を火熱にて蒸發して結晶せしめる。斯くて得たものは尙ほ鹽化マグネシウム(にがり)等を含む故、更に之を水に溶かし再結晶を繰返して純粹にする。

(b) 岩鹽として出るものは屢、殆ど純粹の状態で産し精製を要しない。然し普通には之を水に溶かして再結晶せしめる。

(II) アルカリ化合物の置換 KCl は天産もするが NaCl 程多くないから、主として炭酸加里、又は苛性加里を HCl にて中和して製する。



性質 (形狀、溶解性) アルカリ金屬鹽化物の一般性として鹹味ある正立方體の結晶をなし、水には溶けるがたゞ溶解度に就き NaCl と KCl との異なる

點は、温度の上昇と共に後者は溶解度を増すに反し、前者は殆ど變化を示さぬことである(右表参照)。

(溶液の結氷點) 稀薄溶液を冷却すれば、0°以下に至り次第に氷を析出すると共に、液は濃厚となり氷點は更に降下し、遂に或濃度に至れば NaCl 又は KCl の水化物として凝固

	NaCl	KCl
0°	35.52	27.6
50°	36.98	42.8
100°	39.61	56.6

する ($\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は -21.2° KCl は -9.0°)。斯く食鹽は水の結氷點を著しく低下する故寒劑として種々のものを冷却するに利用される。

(電解) 水溶液を電解すれば既述の如く Cl 及び H を發生すると共に、苛性アルカリを生ずる (Cl, H 或は NaOH の製法参照) (*)

(生理的作用) 食鹽が動物に必要なものは云ふ迄もないが、その多くは血液中に存在し、又 0.9% の食鹽溶液は生理的食鹽水 (physiologische Kochsalzlösung) と呼び、血液の作用を補ふに適し醫療上に屢、用ひられる。然るに鹽化加里は動物に必要なのみならず寧ろ毒作用を呈すること、及び植物に於ては却て重要なこと等は興味深き事實である。

(用途) 上に述べた外、NaCl は鹽酸、炭酸曹達、及び其他の Na 化合物を、又 KCl は硝石、炭酸加里、鹽素酸加里等 K 化合物の製造に用ひられる。

臭化ナトリウム (臭曹) NaBr

沃化ナトリウム (沃曹) NaJ

臭化カリウム (臭剝) KBr

沃化カリウム (沃剝) KJ

注意 臭剝、沃剝に對して鹽剝の名があるが、その化學的成分は KCl ならずして KClO_3 なるを記憶せよ。(**)

製法性質 〔NaCl, KCl と同様にして得べきである〕

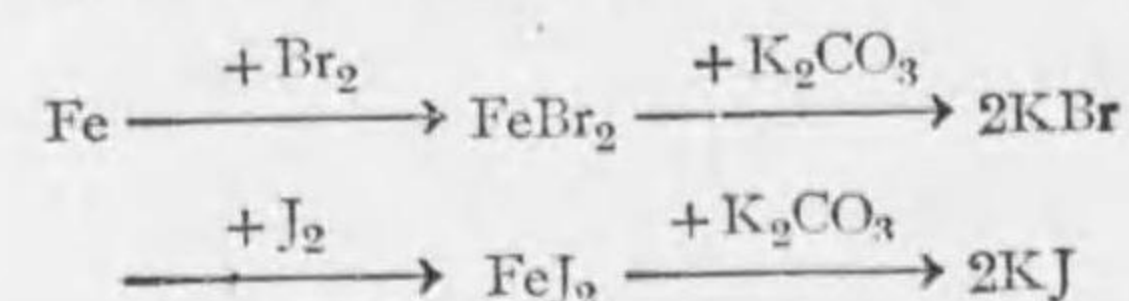
然し實際には HBr, HJ 等が不廉なる故製法としては次の如き法を探る。

(I) 臭化鐵より得る法 鐵粉を臭素水(又は J を水に浮したのもの)に加へ、

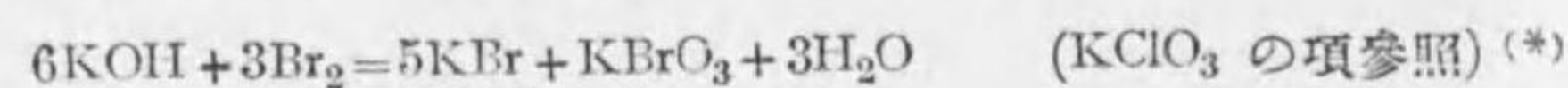
(*) p. 193

(**) p. 35

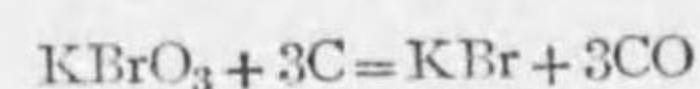
化成した臭化鐵に炭酸加里(又は曹達)を作用せしめる。



(II) 苛性アルカリより得る法 苛性加里溶液に臭素を加ふれば



又同時に生ずる KBrO_3 (臭素酸加里) は更に炭末と熱して還元する。



性質 (形状、溶解性) 何れも KCl に似て無色正立方體の結晶をなし、水に溶け易いが尙ほ酒精にも溶解する。又 KJ の水溶液は水に難溶の沃素を溶かし、所謂沃度沃度加里溶液を作る性質がある。

(安定度) KCl に比し不安定で、殊に KJ は分解し易く、大氣中で濕氣、日光の作用により徐々に沃度を遊離し、黄色を呈するに至る。

(生理的作用と用途) 何れも作用は鹽化物よりも弱い、臭化物は神經性の疾患に對して鎮靜作用を呈し、沃化物は皮膚病、腺病に對し局所の刺戟を促がし、共に醫藥として屢用ひられる。

有機化合物 以上の作用は、結局溶液内にて解離生成する Br^- 、又は I^- イオンの作用に歸するが、その強さを緩和する爲に種々の有機化合物の形としても用ひられる。ブromラール、プロモコール等はその例である。

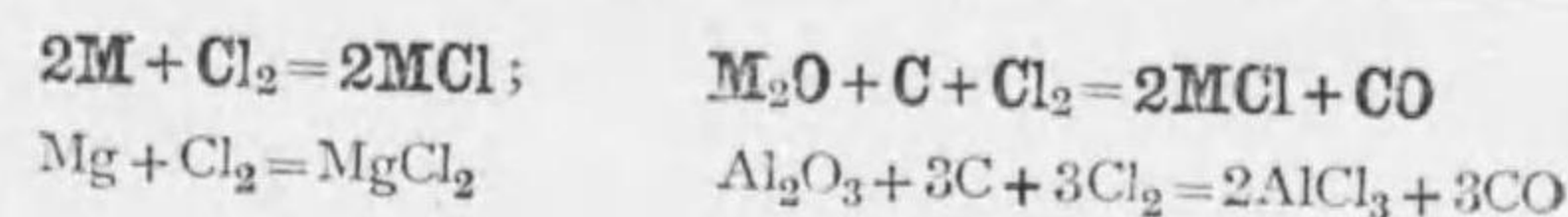
識別 $[\text{KCl}, \text{KBr}, \text{KJ}]$ 等は何れも K が共通なる故、之等の差異は結局 Cl^- , Br^- , I^- の差異に歸し、従つハロゲンの項にて述べた試験法を用ふればよい。

即ち (1) 之等の溶液に硝酸銀液を加ふれば、何れもハロゲン銀を沈澱し各呈色を異にする。(2) 又その安定度を比較するに、 $\text{KCl} > \text{KBr} > \text{KJ}$ の順にて沃化物は最も分解し易く、その結果 I^- を遊離する故之を澱粉溶液にて檢することが出来る。

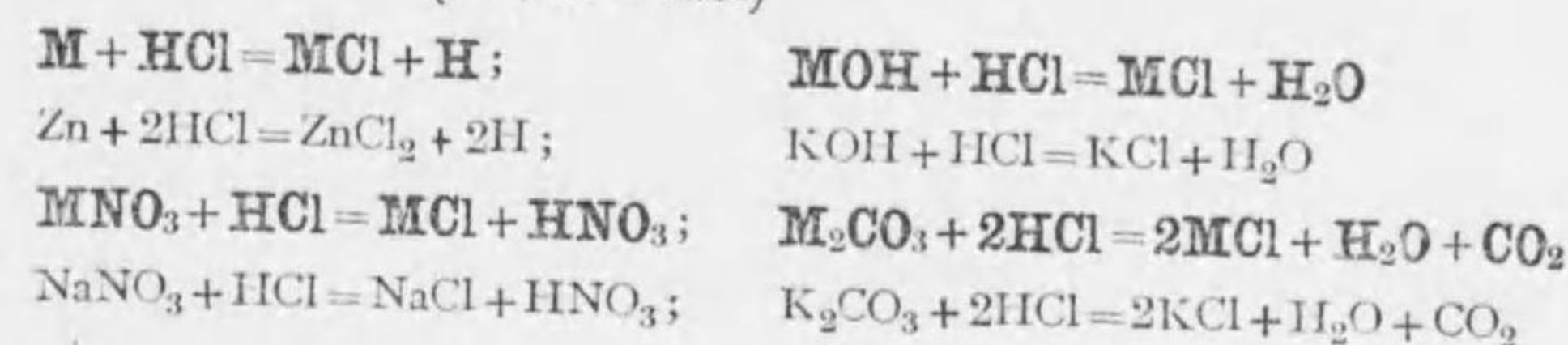
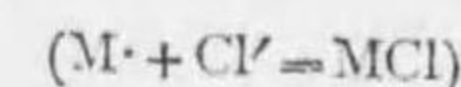
金屬鹽化物の一般性

製法 (1) 金屬(又は其酸化物に炭素を混じたるもの)を赤熱しつゝ、之に Cl ガスを通す。

(*) p. 35



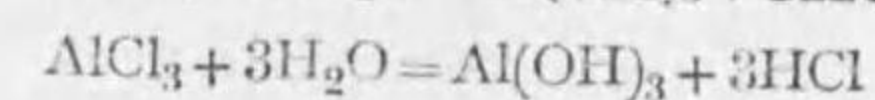
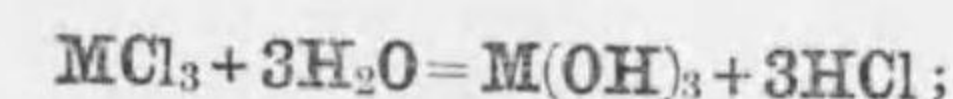
(2) 金屬又はその水酸化物、硝酸鹽、炭酸鹽等に鹽酸を作用せしめる。



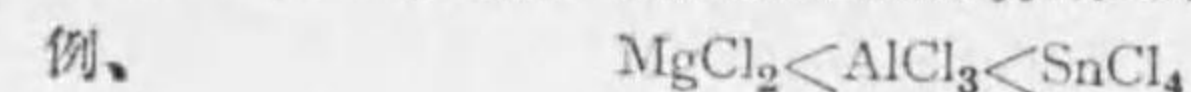
(3) 元素が二種の原子價を示す時は、低級のものに上の法にて得易く、之に Cl ガスを通すれば高級のものが得られる。又貴金屬類は王水の作用にて先づ鹽化金屬酸 (H_mMCl_n) となし、之を適當に熱して分解する。

性質 (1) 一般に白色の固體にて結晶水を含むものが多く、之を熱しても酸化物を伴ひ純粹の無水物は得られず。(例、 $2\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{MgO}$) 更に熱すれば多少揮發する。

(2) 鹽化物は他の鹽(例、硝酸鹽、硫酸鹽、炭酸鹽)に比して極めて水に溶け易く(その固體も多くは潮解性)、且つアルカリ、アルカリ土の鹽化物を除いては既ぬ水中にて加水分解をなす。



(3) 而して原子價高き金屬の鹽化物程加水分解の程度が著しい。

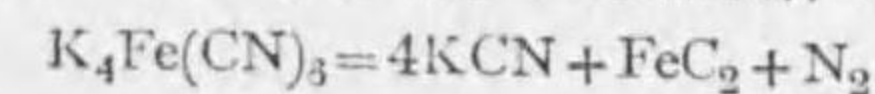


シアン化曹達 (Natriumcyanid; *Sod. cyanide*)

シアン化加里 (Kaliumcyanid; *Pot. cyanide*)

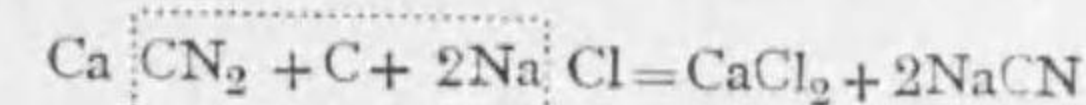
シアン化物中最も普通のもので俗に青酸曹達、青酸加里とも呼ばれる。

製法 $[\text{KCl}]$ 等と異なり] 黃血鹽を強熱分解し、之を酒精にて浸出する。



尙青酸に KOH を作用するか $\text{HCN} + \text{KOH} = \text{KCN} + \text{H}_2\text{O}$

或は炭窒化石灰を食鹽、炭素と共に熔融しても得られる。



性質 $[\text{KCl}, \text{NaCl}]$ と類似性が多い。然し多少異なる點もある。(*)

(形状溶解度) 極く水に溶け易く潮解性を示す。而してその水溶液は加水

(*) p. 180