

化合して水酸化アムモニウム HO_2NH_2 を生ずるに由れりアムモニヤ水は多くの場合に於て其の作用遙に苛性ソーダより微弱なりとす換言すれば水酸化アムモニウムは水酸化ナトリウムより弱きアルカリなり

生石灰 酸化カルシウム CaO 及び消石灰 水酸化カルシウム HO_2Ca 是の二物は通稱して石灰といふ生石灰は炭酸石灰(石灰石、貝殻等)を灼熱し炭酸を放出せしめて製す



白色の固體にして甚だ高き熱に逢ふも熔融することなし之に水を加ふれば盛に化合して水酸化カルシウム即ち消石灰と爲る(新鮮なる生石灰を皿に盛り少許の水を加へて此の實驗を試むべし)此の際頗る多量の熱を發し若し石灰の量多く水の量適度なる時は火を發するに至る而して此の變化の爲めに石灰は大に膨起して白色の粉末と爲る消石灰は僅に水に溶解するに過ぎず(大約水の千分二)と雖も其の溶液は分明にアルカリ性の反應を呈せり(石灰水に關する實驗は夙に諸子が行ひたる所なるべし)然れども其の餘に稀白なるが爲めに普通に使用するは水に

消石灰の任意量を混じて白濁乳狀の液と爲したる石灰乳なり石灰は苛性ソーダと其の化學作用相類したるものにして最も廉價なるアルカリとして化學工業上に使用せらるゝのみならずセメント、漆喰、モルタル等の原料として多量に使用せらる又重要な肥料の一に居るのみならず頗る有効の消毒劑にして多量に施用するを要する場合には廉價なるを以て最も適當なりとす其の漆喰等を凝固せしむるも肥料として有効なるも微菌を撲殺するも等しく其のアルカリ性に基づくものなり而るに石灰を空氣中に放置する時は次第に炭酸を吸收して炭酸カルシウムに變ずる(イ)の反對を以て久しきを經れば大に其の効用を減却するなり但し同所に在る石灰の量多き時は其の老廢に歸すること隨て遲しとす



即ちナトリウムとカルシウムが其の同伴を交換したるものなり
水酸化バリウム HO_2Ba は其の性消石灰に似たれども善く水に溶解するを以て化學實驗等に使用せらる通常含水結晶を爲せり

酸化マグネシウム MgO 水酸化マグネシウム HO_2Mg 酸化亜鉛

亜鉛華 ZnO 等 金屬マグネシウムを空氣中に於て強熱すれば燃焼して酸化マグネシウムと爲り白色灰狀の物質に變ず此の物は炭酸マグネシウム(白雲鑛)及び水酸化マグネシウムを灼熱して製するを得べし生石灰と同じく耐火性あるを以て防

熱の目的に使用せらるゝことありクロル・マグネシウムの溶液に苛性ソーダを加ふれば白色なる水酸化マグネシウムを沈澱す又酸化マグネシウムを水に浸漬すれば次第に之と化合して水酸化物と爲る此の物は微にアルカリ性あれども消石灰に比すれば頗る弱きアルカリなり又消石灰は之を熱するも容易に水分を放失することなきも水酸化マグネシウムは少しく強熱すれば酸化マグネシウムと爲る即ち



なる反應は温度の高低に由りて其の方向を反對にするなり

酸化亜鉛は炭酸亜鉛及び水酸化亜鉛を熱して造るを得べしと雖も白色の顔料として鉛白の代用品たる亜鉛華は亜鉛を強熱して發出する蒸氣を燃焼せしめて生ず

るものにして純白色の輕き粉末なり

酸化第二水銀 HgO はクロル第二水銀の溶液に苛性ソーダを加へて生ずる黄色の重

き沈澱なり此の場合には殆ど水酸化物を生ぜずして直に酸化物を生ずるは水酸化物の殊に不安定にして常温に於て既に容易に水分を失ふに由れり水銀を空氣中に於て熱すれば酸素を吸収して赤色の酸化第二水銀を生ず又黄色の酸化水銀を長時間四百度前後に熱すれば赤色に變ず右の二物か組成に於て一致するものにして其の差異は結晶形及び溶解度等の上在るものと想像せられたるも最近時の研究は二者全く同一にして其の色の差は結晶粒の大小に由ることを示せり

酸化第二銅 CuO は銅を空氣中に於て熱すれば生ずる黒色の物體なり水酸化第二銅

は第二銅鹽(クロル第二銅等)の溶液に苛性ソーダを加へて生ずる青色の沈澱なり苛性ソーダの過量と共に熱すれば水中に於ても既に水の一部を失ひて黒褐色に變ず

酸化鉛密陀 PbO は鉛を空氣中に於て熱して生ずる淡黄色の粉末なり玻璃、陶器の製造其の他種々なる用途に供せらる水酸化鉛は白色の粉末なり

酸化アルミニウム アルミナ又名礬土 Al_2O_3 酸化第一鐵 Fe_2O_3 等 酸化アルミ

ニウムは鋼玉として自然に存在す青玉、紅玉は其の微量の夾雜物に由りて着色せられたるものなりアルミニウム鹽(クロルアルミニウム等)の溶液にアムモニヤ水(苛性ソーダならば過量ならざる様注意すべし)を加ふれば白色膠狀の沈澱として水酸化アルミニウムを生ず其の組成は分明ならざるも $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ (n $Al_2O_3 + mH_2O$) なる公式に由りて表するを得べく且つ其のクロル化物の式より推論して假に $HOAl$ と認むるも妨なし之を熱すれば次第に水分を失ひて酸化アルミニウムに變ず其の至強の熱に逢ひたるものは酸類に熔解するの性を失ふ鋼玉等も亦酸に溶けず

酸化第二鐵は輝鐵、赤鐵等として多量に自然に存在す種々なる鐵の鹽類を空氣中に於て熱すれば概ね酸化第二鐵に變ず廉價なる赤色の顔料として使用せられ又研磨の用に供せらるゝ鐵丹は實に此の方法に由りて製するなりクロル第二鐵に苛性ソーダを加ふれば赤褐色なる水酸化鐵を生ず此の物の組成も亦水酸化アルミニウムに似たり含水酸化鐵及び代赭も亦主として水酸化鐵より成るも

のにして通常の鐵鏽も亦水酸化鐵なり

磁性酸化鐵 Fe_3O_4 は磁鐵鏽として多量に自然に産出するものにして鐵を空氣中に於て強熱するも亦此の酸化物を生ず此の物は鐵と同じく磁石に吸引せらるゝ性あり而して其の自然に存するものは所謂天然磁石を爲せり酸化第一鐵 FeO は甚だ酸化し易きものにして空氣中に於ては容易に酸化第二鐵に變ず

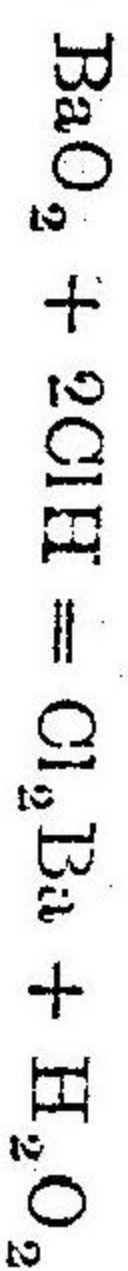
酸化第二錫 SnO_2 等 酸化第二錫は錫石として自然に産し錫の主要なる原礦なり錫を空氣中に於て久しく強熱すれば此の物を生ず白色の粉末なり錫石は其の結晶したるものにして物色を呈するは夾雜物に由れり

武酸化鉛 PbO_2 は鉛丹を硝酸にて所理すれば殘留する褐色の粉末なり鉛丹は畧る組成を有するものにして酸化鉛を空氣中に於て適度の溫度に熱すれば生ず美麗なる赤色結晶狀の粉末にして顔料として使用せられ又好良なる玻璃を造るに用ひらる

武酸化マンガン MnO_2 はマンガン鏽として多量に本邦に産す此の物は元來下等生物の作用に由りて海洋の水中より拆出せられたるものにして洋底に泥狀を爲して

多量に沈積せりマンガン鑛は其の地層の變動に由りて陸に移りたるものなりマンガン鑛の純粹なるは黒色の光輝ある纖維狀の結晶を爲せども通常は不純にして種々なる夾雜物を含み褐黒色の塊を爲せり此の物は曾て説示したるが如くクロルの製造に供用せられ又マンガン鐵(鐵)とマンガンの合金を作るに用ひらる之を強熱すれば酸素の一部分を放失すマンガンには尙ほ種々の酸化物あるも爰に説述するに違わらず

過酸化物、酸化バリウム BaOを空氣中に於て適度に熱すれば酸素を吸收して過酸化バリウム BaO₂ に變ず此の物を更に高き温度に熱すれば酸素の一半を放出して酸化バリウムの故態に變ず故に之に由りて空氣より純粹なる酸素を製取するを得べし過酸化バリウムの粉末を稀鹽酸に投ずれば溶解してクロル・バリウムと過酸化水素 H₂O₂ とを生ず



過酸化水素の濃厚なるものは粘稠なる無色の液體にして稍分解し易く温度少しく上昇すれば酸素を放出して水と爲る過酸化水素は水素の燃焼水の蒸發等に際

しても其の微量を生ずるものなり酸化力頗る盛にして能く漂白の作用を呈す其の水溶液は絹布其の他クロルの作用に堪へざる物質を漂白するに用ひらるアルカリ金屬元素及びアルカリ土金屬元素は皆過酸化物を造るものにして此等は孰れも酸に逢へば過酸化水素を生ず之に反して二酸化マンガ、二酸化鉛等は鹽酸に逢へばクロルを發生し過酸化水素を生ずることなし

水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛の如き種々なる水酸化物及び酸化物は奇性ソーダに逢へば容易に溶解す是れナトリウムが水酸化物の水素と置換して一種の鹽を生ずるに由れり水酸化亜鉛に就きて其の反應を例すれば左の如し



是等の化合物に就きては尙ほ後文に解説する所あるべし

第十七講 硫黃及び其の化合物

硫黃 符號 S 原子量三十二、分子式 S₂ 及び S₈。硫黃は火山地方に游離して存在するものにして本邦の如きは頗る其の産地に富めり殊に北海道及び硫黃島等の諸小嶋は多く之を産す硫黃は又種々なる金屬元素と化合し重要なる鑛物とし

て多量に存在す硫黄鐵礦、硫銅鐵、硫鉛鐵の如き是れなり硫黄は又種々なる化合物として有機體中にも微しく含有せらる

1100

自然に存在する硫黄は往々純清なる結晶を爲すとあり鷹の目硫黄の如き是れなり然れども多くは砂塵を混するを以て之を精製すること肝要なり其の方二種あり第一方は之を熔融し液狀の儘にて長時間放置するに在り砂塵等は悉く器底に沈降するを以て上澄液を瀉出すれば頗る純粹なるものを得るなり第二方は硫黄を強熱して蒸發せしめ其の蒸氣を巨大なる石室若くは煉瓦室に送りて冷却せしむるに在り室内の空氣尙は寒冷なるに當ては硫黄の蒸氣は之に觸れて細霧狀を爲して凝結す所謂硫黄華是れなり石室の温度上昇するに及んでは硫黄は液狀を爲して集溜す之を鑄て凝固せしめたるものは即ち普通の棒狀硫黄なり

硫黄は淡黄色の固體にして斜方錐形の結晶を爲し比重二・〇五なり其の小許を試験管に投し徐々に之を熱すれば熔融して透明なる黄色油狀の液と爲る其の熔融點は百十四度なり更に之を熱すれば次第に闇褐色と爲り粘稠の度を増し試験管を倒にするも流下せざるに至る然れども更に温度を高むれば再び稍流動し易きを

液と爲りて沸騰す其の沸騰點は四百四十六度なり硫黄の蒸氣は濃褐色を呈せり硫黄の蒸氣試験管の大半を満すに及んで銅線を其の中に降せば忽ち紅通す而して之を取り出せば黑色にして脆き硫化第一銅に變せるを看るべし高温にて於て硫黄は容易に金屬と化合するなり右の試験を了りたる後直に試験管中の硫黄尙は沸騰しつゝあるものを冷水中に注下すれば闇褐色にしてゴムの如き軟なる物質に變ず是れ亦硫黄の一變形なり之を放置すれば次第に凝固して黄色なる普通の硫黄に變ず又坩堝に於て硫黄を熔融し之を冷却して其の表面の少しく凝固するに至り表層を破りて尙ほ液狀を爲せる部分を注出すれば硫黄が褐黄色にして透明なる針結晶を爲せるを看るべし此の結晶は一斜系に屬し通常の硫黄とは全く其の形を異にして熔融點は百二十一度にして少しく前者より高く其の比重は一・九八にして少しく大なり斯の如く諸性質全く相異なるが故に假令其の差違は小なるも爰に生じたる一斜柱狀の硫黄は普通の斜方錐狀の硫黄とは全く別物質と認めざるべからず然れども之を放置すれば次第に通常の硫黄に變じ透明にして褐黄色なりし結晶は遂に不透明なる黄色に化するなり斯の如くなれば硫黄は少く

とも三種の異性單體を生ずるなり此の他にも尙ほ兩三種の異性硫黃あれども要
用の物に非ざれば畧せり孰の種類たるを問はず硫黃を空氣中に於て熱すれば青
色の炎を揚げ一種の惡臭を發して燃燒す硫黃純粹なる時は悉く燃ゆ去りて毫も
殘留物を止むることなし

硫黃は硫酸の原料として多量に供用せらるゝのみならず種々なる殺蟲若くは殺
菌劑を製するに用ひ又葡萄等に寄生する有害菌類を驅除するに使用せられ用途
頗る廣き物質にして年々輸出せらるゝ量亦少からず

硫黃の化合物は極めて重要なるもの少からず左に其の二三を説述す

硫化水素 分子式 SH_2 坩堝に於て鐵釘を強熱し之に硫黃塊を投入すれば盛に
化合して釘の熔融するを看るべし之を乾燥せる砂上若くは磁片上に注出すれば
黑色の塊を得べし此の物は普通の硫化鐵(第一鐵)にして之を適當なる大きに
破碎し炭酸の發生に使用したる如きフラスコに投し稀酸(硫酸若くは鹽酸)を注加
すれば盛に泡沸して腐敗したる鶏卵の如き惡臭ある無色の氣體を發出す此の氣
體を名づけて硫化水素といふ右に述べたる方法は硫化水素を發するが爲めに普

通に使用する所なり

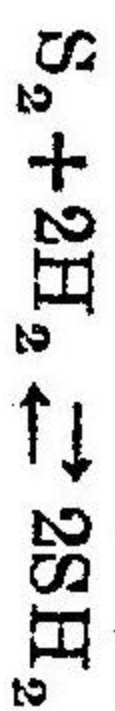
硫化水素は又種々なる方法に由りて製するを得べし例へば硫化アンチモン(普通
の硫アンチモン礦)の粒末に強鹽酸を注加して熱すれば硫化水素を發出しクロル
アンチモンの溶液を殘留す



此の方法は頗る純粹なる硫化水素を生ずるなり

諸子が硫化水素を製するに最も便利なる方法は硫黃を有機物と共に熱するにあ
り種々なる有機物を酸素(空氣)中に於て熱すれば有機物中に水素は酸素と化合し
て水を生じ炭素が往々木炭と爲りて殘留するが如く有機物を硫黃と共に熱すれ
ば其の水素は硫黃と結合し硫化水素と爲りて發出す而して炭素は他の成分と共に
黑色の物質と爲りて殘留す(炭化す)此の方法を行ふには木蠟、樹脂等を稍大なる
試験管若くは小フラスコに入れ適量の硫黃粉状ならざるを好とす(を)を加へ酒精燈
火にて熱し發出する所の氣體を捕集し若くは之に就きて實驗すべし
沸騰せる硫黃中に水素氣を送通し發出する所の氣體を檢すれば明に硫化水素の

悪臭を帯ぶるを見るべし又後に説示する種々なる方法に由りて容易に之を検出するを得べし此の實驗は硫化水素が其の名の如く硫黄と水素とより成ることを示せり又水素と硫黄の蒸氣とは如何に長く之を熱するとも化合するは一部分に過ぎず何となれば硫化水素を強熱すれば分解して硫黄と水素とを生ずるを以てなり



右の場合に於けるが如く分解の化成物が再び化合して元物質を生ずるは屢々看る所の反應にして斯の類の分解を名づけて解離○といふ
硫化水素を燃焼すれば青色の炎を揚げ硫黄を燃焼したる場合と同一の臭氣を發す若し酸素の供給不充分なる時は水素のみ酸化して水と爲り硫黄を游離するとあり硫化水素とクロルとの等容を混合すれば相反應して硫黄を游離しクロル水素を生ず是等の事實は皆硫化水素の組成を示すものなり
硫化水素は主として分拆術に使用せらるゝものにして種々なる金屬の鹽類は此の氣體に逢へば水に溶け難き沈澱を生ずるもの多し

硫酸銅、硝酸銀、硝酸鉛、若くはクロル第二水銀の水溶液に硫化水素を通すれば黑色の硫化物を沈澱す而して此等の沈澱は極めて稀薄なる溶液に於ても生ずるを以て硫化水素を用ふれば此等の金屬元素の極微量をも容易に檢出するを得べし又クロルアンチモンの溶液に於ては硫化水素は橙黄色の沈澱を生じクロル第二錫の溶液より黄色の沈澱を生ず故に沈澱の色に由りて幾分か金屬の何れなるかを判知し得るなり又クロル亞鉛の溶液に硫化水素を通すれば黄色なる硫化亞鉛を沈澱すれども其の量多からず亞鉛の大部分は依然として溶液中に残存す是れ此の反應に際して左の方程式に示すが如く



鹽酸を生じ鹽酸は硫化亞鉛に作用して硫化水素を發生しクロル亞鉛を再生せんとするを以て右の反應は完結する能はず中途にして息むなり若し苛性ソーダ或はアムモニヤ等を加へて此の際生じたる鹽酸を中和せば硫化水素の作用に由りて亞鉛をば悉く沈澱し得るなり之に反して硫化亞鉛に鹽酸の過量を注加すれば硫化亞鉛は悉く溶解するを以て若し鹽酸の過量に存する場合には如何に硫化水

素を通ずるも硫化亜鉛を沈澱することなきなり故に左の反應は倒行し得べきものにして

110*



亞鉛が硫化物となるかクロル化物となるかは全く硫化水素とクロル水素との水溶液中に於ける濃度に由るものなり通常の温度に於て水は其の體積三倍餘の硫化水素を吸収するに過ぎざれば其の水溶液中に於ける濃度は決して大なりといふを得ず且つ如何に硫化水素を通ずるも是より已上の量を吸収することなきが故に其の濃度を増加する能はざるなり而るにクロル水素は甚だ水に溶け易きを以て鹽酸の濃度は大小頗る任意なり且つ其の作用も硫化水素に比すれば頗る強きが故に比較的少量の游離鹽酸ある場合にも硫化水素は亞鉛を沈澱する能はざるべし鹽酸に代ふるに他の強き酸を以てするも其の結果同一なり又クロル第一鐵若しくは硫酸第一鐵(通常の綠礬)に就きて此の實驗を行ふも亦同様の結果を得べし此の際少しく沈澱する所の硫化第一鐵は黑色にして普通に硫化水素の發生に用ふる所と同一物質なり斯の如くなれば硫化水素に由りて沈澱せらるゝ硫化

物は酸類に溶解するものと溶解せざるものとに二大別するを得べく此の區別も亦金屬元素の檢出上に利用せらるゝなり而して此の相違の源因を稽査するに主として其の水に溶解する困難の度に在るが如し即ち硫化亞鉛、硫化第一鐵の如きは甚だ水に溶け難しと雖も尙ほ微に溶解するも硫化水銀、硫化銀、硫化鉛の如きは殆ど全く溶解せざるものと思考せらるゝなり右の例に徴して明なるが如く物質の溶解度、及び各物質の量は大に反應の上に影響するものなり

更に一例を擧ぐれば硫化アンチモンの粉末を強鹽酸と共に熱すれば硫化水素を發出してクロル・アンチモンを生じ常温に於てクロル・アンチモンの水溶液(鹽酸の過量を含める)に硫化水素を通ずれば硫化アンチモンを沈澱すると共に上文に説きたる如し此の反應は温度の高低に由りて其の方向を異にするものと云ふべし



今其の理由を考ふるに常温に於ては水は其の體積三倍餘の硫化水素を溶解するも温度の上昇するに隨て次第に其の量を減す而して沸騰するに及んでは殆ど全

く之を溶解することなし其の鹽酸液に於ける溶解度も亦同様なるべし故に常温に於ては反應液(クロルアンチモン溶液に硫化水素を通じたるもの)に於ける硫化水素の濃度は沸熱に於けるよりも遙に大なるべし故に沸熱に於ては硫化水素の量少きが故に一定時間内にクロルアンチモンを硫化アンチモンに變ずる量は甚だ微なるべく之に反してクロル水素の量は多きが故に同時間に硫化アンチモンをクロルアンチモンに變ずる量は多かるべし即ち兩反應の結果は差引硫化アンチモンを減じクロルアンチモンを増加することゝなる且つ硫化水素は隨て生ずれば隨て驅出(氣體として)せらるゝを以て極微量の外は液中に在りて反應に與かる能はざれば沸熱に於ては右の方程式に示すが如く反應は左より右へ完全に遂行せらるべき理なり之に反して常温に於ては硫化水素の吸収せらるゝ量多く其の硫化アンチモンの沈澱に由りて費消せらるゝや復直に吸収せらるゝを以て反應は右より左へ完全に遂行し得るなり此の一例に徴して温度の高低が如何に反應の上に影響するかの一斑を窺ひ知るべきなり

金屬元素の硫化物

金屬元素の硫化物中には重要なるもの少からざれども

學理上より詳細の解説を要するもの多からず○アルカリ金屬元素の硫化物は皆水に溶け易きものにして頗る多量の硫黄を含めるものあり肝硫黄と稱する藥劑の主成分は硫化カリウム(K_2S)及び硫酸カリウム(K_2SO_4)にして炭酸カリウムを硫黄と共に熔融して製するものなり○アルカリ土金屬元素の硫化物中一硫化カルシウム及び五硫化カルシウムは稍重要なるものなり前者はアルカリ製造の副産物として多量に生ずるものにして水に溶け難き白色の物體なり水及び空氣に觸るれば次第に酸化す石灰と硫黄末の過量とを湯にて煮る時は赤黄色の溶液を生じ其の中に多量の五硫化カルシウムを含めり是の物は皮膚病等の外用藥として頗る効あり一硫化カルシウム、ストロンシウム、及びバリウムの稍不純なるものは奇異なる性質ありて之を日光に曝したる後闇所に入れば螢光を發するを看る此の性質を利用して闇夜に標識と爲るべき物體例へば浮標等に施すべき塗料を製することあり所謂發光塗料是なり純粹なるアルカリ土金屬元素の硫化物は此の性質を呈することなきが故に之を其の夾雜物に歸せざるべからず然れども其の果して何物に由るかは未定の問題に屬せり○硫化亞鉛は稍多量に自然に存在する鑛物にし

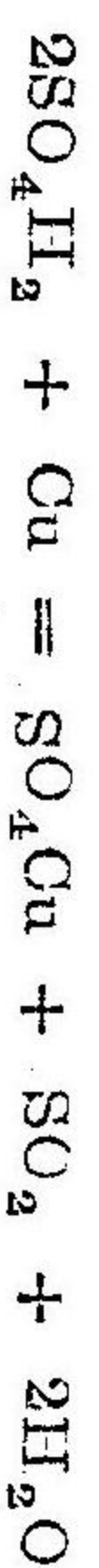
て亞鉛鍍の一なり通常種々なる夾雜物を含むが爲めに黒色の半金屬光を呈するも全く純粹なるは黄色透明の結晶體にして光線を屈折する力甚だ強し○硫化銅は硫化鐵と化合して黃銅鍍、硫銅鍍等の鍍物を爲し本邦に於ては所々に産せり是等は銅の最も重要な原鍍なり○二硫化鐵 FeS_2 は黃硫鐵鍍として甚だ多量に自然に産出す美麗なる黄色の金屬光を呈する結晶體にして頗る硬し空氣中に於て之を熱すれば硫黃を燃したる時と同一の氣體を發出し硫酸の製造に供用せらる而して此の際殘留する所の酸化第二鐵は現今に於ては好良なる製鐵の原料と爲れり故に黃硫鐵鍍も亦鐵の原鍍中に算すべきものなり二硫化鐵は又沼澤等に於て植物性の物質が腐敗するに當て生ずるものにして古代の沼澤に於て植物の變質したる石炭中にも亦黃硫鐵鍍を含めり石炭の灰中に鐵分多きは是が爲めなり又其の煙に惡臭あるも一部分は此の硫黃に歸せざるを得ず硫化第一鐵の製方は既に前に説きたるが此の物は下水等に於て動植物質の腐敗するに當て生ずるものにして汚渠の泥土が黒色を呈するは實に硫化第一鐵を含むに由れり而して之を空氣に觸れしむれば硫化第一鐵は容易に酸化して硫酸第一鐵と爲るを以て大

に其の色を減するなり又此等の泥を焼けば硫化第一鐵は酸化第二鐵に變ずるを以て赤色を呈すべし此の如く硫化第一鐵を生ずべき泥水中には通常多少硫化水素をも生じ其の惡臭を發するなり○硫化鉛 PbS は方鉛鍍として多量に自然に産出し鉛の主要なる原鍍なり穀子形の結晶を爲し銀様の金屬光を呈せり○硫化銀 Ag_2S は黒色の物體にして銀の主要なる原鍍の一なり○硫化第二水銀 Hg_2S は辰砂として自然に存在す紅色の結晶にして水銀の主なる原鍍なり第二水銀鹽類の溶液に硫化水素を通じて沈澱する硫化第二水銀は黒色にして無定形なり又水銀と硫黃未とを共に摩擦するも同じく黒色の粉末を生ず然れども之を壺中に投じ其の底を熱すれば硫化水銀は氣化して昇り壺の口を蓋へる鐵板に附着す斯の如く昇華したるものは美麗なる赤色を呈し之を搗碎すれば顔料として多量に使用せらるゝ通常の銀朱と爲るなり又黒色の硫化水銀に少許の硫黃を加へ苛性ソーダ液と共に振盪すること多時なれば美麗なる朱に變ず朱は其の色甚だ美なるのみならず空氣中に於て久しさを經るも毫も變色等の虞なきを以て殊に貴重せらる且つ水及び普通の酸(強硝酸と強鹽酸の混合物を除き)に溶解せざるを以て水銀化

合物なるに關らず殆んど毒性なし、純粹なる朱を空氣中に於て強熱すれば青色の炎を揚げて燃焼し、硫黄を燃したる際と同一の臭氣を發す而して同時に游離したる水銀は飛散し去るを以て燃焼後何物をも殘留せざるべし、若し殘留物あらば其の不純なるを知るべし、鐵丹(酸化第二鐵)鉛丹(酸化鉛)の一種等は最も屢々朱に混せらる。

亞硫酸 SO_2 又名無水亞硫酸

此の物は活火山より噴出せらるゝが故に自然に産出する物質中に算するを得べし、空氣中に於て硫黄を燃焼するに當て發出する惡臭の氣體は實に此の物なり、然れども此の場合には多量の窒素を混するを以て甚だ稀薄なるものを得るのみ、工業上に於ては常に此の方法を用ふれども小仕掛の實驗には不適當なり、又種々なる硫化金屬元素を燃焼するも同様なり、純酸素中にて硫黄を燃焼すれば殆ど純粹なる亞硫酸を生ずれども是亦製取方としては不便なるを免れず、通常實驗の爲めに此の氣體を製するには銅屑をフラスコに入れ、強硫酸を加へて之を熱す全く純粹なる亞硫酸の多量に發生するを看るべし、此の際の反應は畧左の方程式に示すが如し



此の氣體は甚だ水に溶け易きが故に下方置換に由りて捕集すべし

亞硫酸は噓を催すべき一種の刺戟臭ある無色の氣體にして氷點下八度に於て液化す、粉碎したる氷若くは雪に食鹽を混加すれば克く氷點下十五度の寒を起すが故に此の混合物中に試験管(乾燥したる)の大部分を埋め、コルクを以て軽く其の口を覆ひ、コルクを通過せる玻璃導管に由りて其の内に亞硫酸を送れば殆ど全く集溜して流動し易き無色の液と爲るを見るべし、此の液を滴下すれば忽ち氣化して發散す、且つ此の際蒸發熱を吸収するが爲めに大に寒を起すべし、全く無水なる亞硫酸は鐵等の金屬に作用することなきが故に一時は製氷の材料として使用せられたることあり、此の如く液化し易き氣體は稀なれども酸素、窒素、炭酸等の諸氣體が寒互の爲めに液化せらるる現象は頗る右の實驗に類せり、亞硫酸は燃焼を支ふる能はず、燭火を其の中に降せば忽ち消滅すべし、亞硫酸は漂白の作用を呈することあり、花の直下に於て硫黄を燃焼すれば花の褪白するを看るべし、此の事實は工業上に應用せらるゝことあり、麥莖の黄色を除去するが如き其の一例なり、その他

製糖製紙等に應用せらるゝことあり亞硫酸は又頗る殺菌の効あるを以て肉類の貯藏等に使用せらる

水は常温に於て其の體積四五十倍の亞硫酸を吸収す斯くて生じたる溶液は酸性の反應を呈し金屬元素の酸化物若くは水酸化物と反應して鹽類を生ず蓋し亞硫酸の水に溶解するや之と化合して亞硫酸水素を生ず



而して亞硫酸水素が酸化物若くは水酸化物と反應するなり例へば苛性ソーダを以て亞硫酸水素を中和すれば亞硫酸ナトリウムと水とを生ずるなり



亞硫酸鹽に鹽酸等の強酸を加ふれば氣體なる亞硫酸を發出すること恰も炭酸鹽に酸を注加すれば炭酸を發生するが如し是れ亞硫酸が甚だ微弱の酸なるに由れり亞硫酸鹽類中にも多少重要なるものなきにわらずと雖も爰に説述するに違わらず

硫酸 SO_4H_2 又名硫酸水素

種々なる酸類を製するには概ね硫酸の助を要する

のみならず他の諸物質の製造に於ても直接若くは間接に硫酸を要すること甚だ多し故に硫酸は化學的工藝に於ては最も重要なるものにして其の消費額は以て一國製造業の進否を卜すべしとの諺あるに至る
乾燥したる亞硫酸に酸素を混じ適度に熱したる白金粉若くは酸化第二鐵煉瓦等) 上に通ずれば二物化合して發煙性の液體を生ず



此の物は無水硫酸若くは三酸化硫黄と稱し之を水中に投ずれば劇しく化合して硫酸を生ず



工業上に於て硫酸を製するにも亦是と同様の反應に由ると雖も亞硫酸と酸素との化合を媒助するに白金粉等を使用せずして酸化窒素を用ふるなり
硫酸製造に使用する亞硫酸は本邦に於ては粗硫黄を燃焼して造る英國其の他歐米諸國に於ては主として黃硫鐵礦を燃焼して造る孰れの場合に於ても亞硫酸は過剰の酸素と共に進て巨大なる鉛室(鉛板を以て造りたる室なり)に入る其の途中

に硝酸發生装置(チリ硝石に硫酸を注加して硝酸を發出す)あり此の硝酸は亞硫酸と反應して硫酸及び酸化窒素と爲る



鉛室の天井より絶えず水蒸氣を送通す亞硫酸、酸素及び酸化窒素は水と共に反應して一種の化合物(ニトロソ硫酸)を生ず



而して此の化合物は更に過量の水に逢へば分解して酸素、酸化窒素、及び硫酸を生ず



右の兩變化は鉛室中に於て反覆して行はるゝが故に一定量の酸化窒素は殆ど無限量の亞硫酸を窒素及び水と化合せしめて硫酸と爲すなり鉛室内に於ては濃霧常に充滿せり是れ(甲)(乙)の反應相踵て起り無數なる硫酸の微粒を生ずるに由れり而して此等の微粒は鉛室の底に溜溜せる水中に落ちて(乙)の反應を完結す鉛室を謝出する氣體(多量の窒素に酸化窒素及び剩餘の酸素を混じたるもの)はゲールサク

ク塔と稱する方塔を通過せしむ此の塔はコーク(炭)を以て之を充し上部より絶えず濃硫酸を流下せしむるを以て酸化窒素及び酸素は之に逢ひ(乙)に反對せる反應に由りて其の中に吸収せらる斯の如くなれば空氣中に放失せらるゝ酸化窒素は小部分に過ぎざるなり硫黄爐硫黄を燃焼して亞硫酸を發生する爐と鉛室との間にグラブー塔と稱するものあり一種の煉瓦を以て之を填せりゲールサク塔に於て酸化窒素及び酸素を吸収したる濃硫酸と鉛室内に集溜したる稀硫酸とを其の上部より流下せしむるを以て二者混和する時復(乙)の反應を呈して酸化窒素を出す此の酸化窒素は硫黄爐より來れる熱氣と混じて鉛室に進入す且つ硫酸に混じたる水も亦此の熱の爲めに蒸發せらるゝを以てグラブー塔の下部より流出する硫酸は頗る濃厚にして直に種々なる工業に供用するを得べし更に濃厚なる硫酸を得んとらば先づ之を鉛鍋上に於て蒸發し最後に白金器中に於て熱して水分を去れば僅に百分の二乃至五の水分を含める強硫酸(普通の白硫酸)を得るなり右の方法に由りて製したる濃硫酸は無色粘稠なる油狀の液にして其の比重は一、八四なり之を熱すれば三百度已上に至り始めて沸騰す然れども是は單純なる沸

騰にあらすして主に水と無水硫酸とに分解して氣化するなり此の混合氣を冷却すれば又化合して硫酸と爲る故に硫酸は水其の他の液體と同じく蒸溜し得べしと雖も其の氣化したるものは單一の物質にあらざるなり

濃硫酸は其の化學作用頗る強く高温度に於て殊に然りとす通常の温度に於ても有機物は濃硫酸の作用に抗し得るもの少し熱を加ふれば容易に分解せられ硫酸も亦還元せられて亞硫酸と爲るる多し濃硫酸は通常の温度に於ては多く金屬に作用せず故に水分の吸収を豫防せば鐵器に於て濃硫酸を貯藏し運搬するを得べし高温度に於ては銀、鉛、銅等の諸金屬皆硫酸鹽と爲り亞硫酸を發生す其の化學變化は亞硫酸の製方に就きて示したるが如し白金及び黃金は能く沸硫酸の作用に抗し鐵も亦其の表面の薄層を除きては熱濃硫酸に侵さるゝことなし

硫酸は好んで水濕を吸収するものにして濃硫酸と水とを混和すれば頗る熱を發す稀硫酸は其の作用頗る濃硫酸と異なり常温に於ても能く鐵、亞鉛等を溶解して水素を發出す然れども温度の高低に論なく殆ど銀及び鉛に作用することなし其の有機物に於ける作用は濃硫酸の如く強からず然れども硫酸は常温に於ては殆

ど全く蒸發せざるが故に衣服書籍等に稀硫酸を滴すれば即時に顯著なる作用を呈することなしと雖も之を放置して久きを經れば其の作用を繼續するを以て遂に朽腐するに至る故に稀硫酸と雖も其の取扱には頗る注意せざるべからず

硫酸鹽 硫酸は同一の鹽基と反應して二種の鹽を造る例へば苛性カリ液一定量を取り之を二等分し其の一半に硫酸を加へて中和し此の際用ひたる硫酸の二倍を他の一半に加へ斯くして得たる二液を徐々に蒸發すれば前液に於ては斜方柱及び錐より成り外觀稍水晶に類したる無水の結晶體を生ず是れ SO_4K_2 なる分子式を有し普通に硫酸カリウムと稱するものなり後液に於ては薄き針狀の結晶體を生ず而して其の水溶液は強き酸性を呈せり其の分子式は SO_4HK にして硫酸カリウム水素若くは酸性硫酸カリウムと稱す斯の如く二種の鹽を生ずるは硫酸の一分子中に金屬元素に由りて置換せらるべき水素二原子ありて其の一原子のみ置換せられたるものと二原子共に置換せられたるものとあるべきを以てなり前者は通常酸性を呈するを以て之を酸性鹽と稱し後者は概ね中性なるが故に總じて中性鹽といふ硫酸の如く一分子中に金屬元素にて置換し得べき水素二原子

を有する酸を二鹽基酸と稱しクロル水素の如く金屬元素にて置換し得べき水素一原子を有するものを一鹽基酸と稱す

硫酸の鹽類には重要なるもの少からず硫酸ナトリウムは又芒硝と稱し食鹽より炭酸ソーダ若くは苛性ソーダを製するに當り中間物として造らるゝことあり常溫に於て其の水溶液より結晶するものは十分子の結晶水を含めり〇硫酸カルシウム CaSO_4 は多量に自然に存在するものにして其の無水なるは無水石膏と稱す、通常單に石膏と稱するは二分子の結晶水を含めるものにして其の結晶は常に一斜系に屬すと雖も其の外觀は種々にして束纖維狀を爲せるあり開劈面甚だ分明なる平板狀を爲せるあり又大理石に類したる細粒凝集狀を爲せるものは雪花石膏と稱し其の色純白にして質美なるが故に大理石に代用せらるゝことあり石膏を熱すれば容易に其の結晶水を失ひて細粉に變ず所謂燒石膏是れなり成るべく低き溫度に於て燒製したるものは水に逢へば暫時にして再び之と化合す今水と燒石膏とを混和して流動すべき程の軟泥狀と爲し之を膏りたる鑄型紙、竹、木、金屬等適宜の)に注入すれば三五分にして全く凝固して鑄型の形を最も細密に模寫した

る固塊を得べし而して石膏に對し水の割合多き時は生じたる固塊頗る軟にして之に反する時は稍硬きものを得べし諸子が常に使用する白墨は右の方法に由りて燒石膏より造りたるものにして其の最も軟なるものなり石膏は又種々なる物體を模造するに使用せらる其の方先づ物體の表面に蠟若くは膏を塗り之を外器中に置き石膏泥を注加して全く其の物體を埋め凝固するに及んで之を取り出し乾燥したる後注意して其の固塊を數片に分割し物體を取り出したる後再び石膏片を組み合はせば其の内部は正しく物體の形を模寫せる鑄型を得べし是に於て充分に油を吸収せしめたる後更に石膏泥を其の中に注入し凝固したる後其の鑄型を取り去れば新に得たる石膏塊は原物體と同大形にして細微の點に至るまで殆ど差異なきを看るべし是の方法は古代の製作に係る彫刻物等重要の物體を模寫するに用ひられ美術上等に於ける効用甚だ大なり又石膏は種々なる工藝例へば製陶鑄物等に於て鑄型を造るに用ひらるゝこと多し燒石膏は又塗料として使用せられ壁等の上塗を爲すに適せり石膏を燒製するに高溫度を用ふれば大に其の水と化合する速度を減ずるが故に凝固に長時間を要すと雖も之に由りて生

とたる固塊は頗る堅牢なるものを得べし、石膏は微しく水に溶解し其の海水中に存在する量頗る大なり鹹湖が涸竭して山鹽を生ずるに當ては先づ其の石膏を沈澱す是れ諸外國に於て石膏が常に山鹽と相伴ふて産出する所以にして山鹽に乏しき本邦に於ては石膏を産すること亦多からず○硫酸マグネシウム、舍利鹽と稱し下劑に使用するは即ち此の物にして水に溶け易き無色柱狀の結晶を爲し七分子の結晶水を含めり $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 他のマグネシウム鹽と均しく苦味を呈せり○硫酸亞鉛 SO_4Zn は稀硫酸に亞鉛を溶解して製するを得べし其の七分子の結晶水を含めるものは俗に皓礬と稱す多少殺菌の効ありて醫藥其の他に使用せらる○硫酸第一鐵 SO_4Fe は鐵を稀硫酸に溶解して製するを得べく又黃鐵礦の酸化に由りて生ず通常七分子の結晶水を含み他の第一鐵鹽と同じく淡綠色を呈せり此の物は俗に綠礬と稱し染色術等に於て多量に使用せらる○硫酸銅 SO_4Cu は通常五分子の結晶水を含めて三斜系に屬する板狀の結晶を爲し他の含水第二銅鹽と同じく美麗なる青色を呈せり俗に之を膽礬と稱す鍍銅其の他種々なる目的に使用せらる硫酸銅は硫酸鐵の酸化に由りて生ずるを得べく又銅を熱濃硫酸に溶解し

て造るを得べし○硫酸アルミニウム $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$ は成るべく鐵分を含有せざる白色の粘土を強硫酸と共に熱し生じたる固塊を水にて浸出し之を蒸發して製す右の方法に於ては鐵分其の他種々なる夾雜物を含むの懼あるを以て之を除去する爲めに特別の操作を要することあり硫酸アルミニウムは通常十八分子の結晶水を含み不分明なる白色の結晶を爲せるものにして其の水溶液は酸性の反應を有し酸甘味を呈し澁斂性あり製紙、染色術等に於て欠くべからざる要品なれば英獨等に於ては其の製産額頗る大なり○明礬は硫酸アルミニウム一分子と硫酸カリウム二分子の割合より成れる複鹽にして其の分子式は $\text{Al}(\text{SO}_4)_2\text{K} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ と看做すを得べし通常粗製の硫酸アルミニウムに適宜なるカリウム鹽を加へて製すカリウム鹽の最も普通に使用せらるゝはクロルカリウムなり蓋しクロルカリウムは硫酸鹽と反應して硫酸カリウムと爲り硫酸アルミニウムと結合し明礬と爲りて折出するなり明礬は常溫に於て之を溶解するには十倍乃至十五倍の水を要するものにして硫酸アルミニウムに比すれば其の溶解度甚だ小なり且つ最も結晶し易きを以て純粹に製取すること容易なり明礬は正八面體に結晶する透明無色の鹽

にして九十七度の温に於て熔融す故に之より已上の温度に於ては任意量の湯と混和す換言すれば其の溶解度は無限に大なり斯の如くなれば明礬の溶解度は温度の上昇に伴ひて甚しく増加するものにして五十度の水は十五度の水に比すれば能く數倍の明礬を溶解す是れ其の甚だ結晶せしめ易き所以なり明礬は水溶液に於ては硫酸アルミニウムと硫酸カリウムとに分解するを以て其の水溶液の反應及び味等は全く硫酸アルミニウムの水溶液に異ならず隨て明礬の用途は全く硫酸アルミニウムの用途と同一なり二十年前までは工業上に於ける明礬の需用は極めて多かりしかども化學の進歩に伴ひ硫酸アルミニウムが容易に純粹に製造せらるゝに及んで大に其の用途を狹窄せられ今日に於ては染色術等に於て特別に純粹なるアルミニウム鹽を要する場合にのみ使用せらるゝ火山の近傍に於ては明礬の原料たるべき硫酸アルミニウムと硫酸カリウムとを自然に含有する石あり是れ蓋し火山より發出する亞硫酸が酸化して硫酸と爲りアルミニウム及びカリウムを含有する岩石若くは粘土等に作用して生ずるものにして之を水にて浸出したる液を蒸發すれば明礬を得るなり本邦及びイタリヤ等に於ては古來此

の原料より明礬を製取せり

明礬の種類

アムモニヤ水を硫酸にて中和し之に硫酸アルミニウムの溶液

(明礬の水溶液にアムモニヤを加へて沈澱したる水酸化アルミニウムを洗滌し之を稀硫酸に溶解して製す)を加へて放置すれば正八面體を爲せる無色透明の結晶を得るなり是の物は毫もカリウムを含むことなきも其の性質は殆ど全く普通の明礬に異ならず其の結晶形の如きは全く同一なり之を名づけてアムモニウム明礬といふ其の分子式は $Al_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2 \cdot 12H_2O$ にして之を普通の明礬の分子式に比するにアムモニウム NH_4 を以てカリウム K に代へたるの相異なるのみ又硫酸ルビヂウム、硫酸シージウム等を硫酸アルミニウムと結合すれば此等の金屬元素を有する明礬を得るなり

獨りカリウムのみならずアルミニウムをも之に類したる他の金屬元素にて置換するを得るなり綠礬の溶液に硫酸と小許の硝酸とを加へて熱し之に硫酸カリウム(若くはアムモニウム)を加へて放置すれば淡紫色なる正八面體の結晶析出するを看るべし此の物は $Fe^{III}(SO_4)_2 \cdot K_2 \cdot 12H_2O$ なる式を有し鐵明礬といふ其の K を NH_4

にて置換したるものは鐵アルミニウム明礬なり又重クロム酸カリウムと稱する鹽を稀硫酸に溶解し數片の亞鉛を其の中に投じて放置すれば濃紫色にして殆ど黑色を呈せる正八面體の結晶を拆出す其の分子式は $\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ にしてクロム明礬と稱す此等の明礬は一般に $\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{M}' \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ なる式を有し M' 及び M'' の種々なるに係らず結晶形及び其の他の性質に於て相酷似するものなり斯の如く化學上の組成相類したるものは元素の異なるに係はらず同一の結晶形を呈するを異質同形の現象といひ學術上に於ては頗る興味多き事柄あり異質同形の諸物質の溶液を混和して之を蒸發せしむれば各種の物質は別々に結晶せずして混合物の結晶を生ずるなり例へば普通の明礬にクロム明礬を加へたる混合液を放置すれば淡紫色の八面體を析出するが如き是れなり又普通の明礬の飽和溶液中にクロム明礬の結晶を懸くれば其の結晶が次第に生長して紫黑色の核の上に透明なる層を被るを見るべく之に反して普通の明礬の結晶をクロム明礬の飽和溶液中に懸くれば紫黒層が次第に透明なる核を覆ふを見るべし結晶に由りて物質を純清にせんとするに當て異質同形の現象は頗る妨害を爲すものなり

硫酸の檢出

硫酸鹽類は最も普通に存在するものにして水に溶解するもの亦多ければ之が檢出方を知るは頗る重要な事とす硫酸鹽の水溶液にクロムバリウム(若くは他のバリウム鹽)の水溶液を加ふれば白色細粉狀の沈澱を生ず而して之に稀鹽酸若くは稀硝酸を注加するも沈澱は再び溶解することなし此の反應は硫酸鹽に特異なるものなれば之に由りて硫酸鹽の存在を確知し得べし且つ硫酸バリウム BaSO_4 は極めて水に溶け難きものなれば硫酸鹽甚だ微量なる場合にも能く之を檢出し得るなり硝酸鉛(其の他の鉛鹽)も亦硫酸鹽に逢へば白色の沈澱 SO_4Pb を生ず硫酸が游離して存在する場合には上記の沈澱を生ずるのみならず酸性の反應を呈し其の溶液に紙片を濡して之を熱すれば乾燥するに隨て紙が炭化する(黑色に變ずる)を見るべし

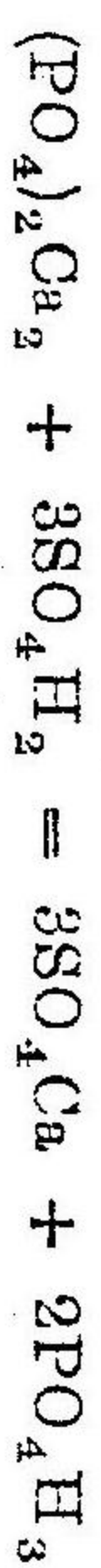
クロム酸鹽　クロム酸はクロム酸素及び水素より成り CrO_4H_2 なる分子式を有し硫酸の硫黄をクロムにて置換したるものと思考すべきのみならず其の性質に於ても多少硫酸と相類したるものあり重クロム酸カリウム $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ の濃溶液に過量の濃硫酸を加ふれば赤色の沈澱を生ず此の沈澱は無水硫酸に對比すべき

ものにして無水クロム酸と稱し CrO_3 なる式を有せり乾燥せる煉瓦若くは普通の瓦片上に此の沈澱を置くこと少時なれば附着せる硫酸は殆ど吸ひ去らるゝが故に稍純粹なる無水クロム酸を得べし而して之を水に溶解すれば橙黄色を呈しクロム酸の水溶液を生ずるなり無水クロム酸及びクロム酸は共に強烈なる酸化劑にして誤て皮膚に觸るれば直に黄褐色に汚染すべし又紙其の他の有機物に觸るるも黄褐色若くは綠色に變ずクロム酸の水溶液にアルカリを加へて中和すれば黄色の液を生じ之を蒸發すれば黄色の結晶を得べしクロム酸鹽の溶液に硝酸銀を加ふれば闇紅色の沈澱 CrO_4Ag_2 を生ず此の沈澱は硝酸に溶解し易し $\text{O} \cdot \text{重} \cdot \text{クロ} \cdot \text{ム} \cdot \text{酸} \cdot \text{ル} \cdot \text{リ} \cdot \text{ウ} \cdot \text{ム} \cdot \text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ はクロム酸カリウムに無水クロム酸の加りたるものと思考するを得べしクロム鐵 $\text{Cr}_2\text{O}_4\text{Fe}$ をアルカリと共に空氣中に於て灼熱して製するものにして橙黄色の美麗なる結晶を爲せり此の物は染色術其の他に於て用途多きものなれば藥舖に於て購求するを得べし然れども内服する時は頗る毒性あるが故に其の取扱には注意するを要す其の溶液に硫酸を加へたるものは強き酸化劑として使用せらる $\text{O} \cdot \text{クロ} \cdot \text{ム} \cdot \text{酸} \cdot \text{鉛} \cdot \text{O} \cdot \text{CrO}_4\text{Pb}$ は重クロム酸カリウムの溶液に鉛

糖醋酸鉛を加へ沈澱せしめて造るを得べし美麗なる黄色の粉末にして顔料として頗る有用なるものなり

第十八講 磷及び其の化合物

透明磷及び赤磷 磷は稍多量に存在する元素の一にして哺乳動物の骨格の主要成分を爲し其の他生物體の諸部分に其の微量を含み岩石及び其の壞崩に由りて生じたる土壤中にも亦常に其の少量を存せり而して孰れの場合に於ても磷と酸素及び金屬元素若くは他の元素とより爲れる磷酸化合物として存在せるなり
單體なる磷は稍多量に製出せらるゝものにして其の原料の重なるものは磷灰石、骨灰(骨を燒きて殘留せる灰等にして孰れも主として磷酸カルシウム PO_4Ca_2 より成れるものなり是等の原料を粉碎し之に硫酸を注加すれば左の反應に由りて磷酸と硫酸カルシウムとを生ず



水を以て之を處理し、燐酸を浸出し、之を蒸發して濃厚液と爲したる後炭末を加へて炭團の如き球を造り、適度の熱にて乾燥すれば、燐酸は水を失ひて、 P_2O_5 と爲る。是に於て之を磁性のレントルトに移し、烈火を以て熱すれば、炭素は、 P_2O_5 を還元して燐を游離す。



游離したる燐は無色の氣體として發出し、冷却器に至りて集溜す。

右の方法に由りて造りたる燐は無色透明の固體にして、四十四度に於て熔融して油狀の液と爲り、二百八十度に至れば沸騰す。燐の原子量は三十一なるに、其の蒸氣は水素より重きこと六十二倍なるが故に、其の分子量は百二十四ならざるべからず。隨て其の分子式は P_4 なり。燐は極めて燃焼し易きものにして、之を空氣中に置けば、徐々に燃焼し、闇處に於ては燐光を發す。是れ燐の名ある所以なり。加之空氣中に於ては自然に發火するの虞多きが故に、之を貯藏するは必ず水中に於てす。然れども水中に於て、殊に光線に暴露する時は、徐々に變化し、其の初め無色透明なりしもの次第に不透明となり、且つ其の表面には黄色乃至黑色の薄層を生ずるに至る唯

其の本然の性質は無色透明なるが故に、他の燐の種類と區別する爲めに、之を透明燐と呼ぶ。通常之を黃燐と稱するも、其の黄色は固有の性質に非ざるが故に、頗る不穩當なるを免れず。透明燐は甚だしき毒物にして、其の少量を内服するも、以て死に致るに足る。且つ日常之を取扱へる工人は、次第に其の毒を受け、髒骨の壞毀を病じ、もの多し、其の毒性より看るも、發火の危険より論ずるも、透明燐は工業品として、廣く使用せらるべきものに非ざるなり。而るに容易に之を變じて無毒安全の物と爲すを得るは、燐の應用上に於て最も重要なる事柄なりとす。

透明燐を密閉したる器中に於て、二百四五十度に熱すれば、二晝夜にして殆ど全く變じて、異性の物質と爲る之を號して赤燐といふ。赤燐は赤色不透明の物質にして、毫も毒性なく、之を内服するも、其の儘にして身體を通過す。且つ常溫に於ては、酸素と化合せざるが故に、之を貯ふるに水中に於てする等の煩なし。之を闇所に置くと、二百度内外に至らざれば、燐光を發することなし。熱して二百六十度に至れば、再び變じて透明燐と爲るを以て、盛に燃焼す。

燐寸 燐の主要なる用途は燐寸を製するに在り。此の物は現今に在ては、日常必須

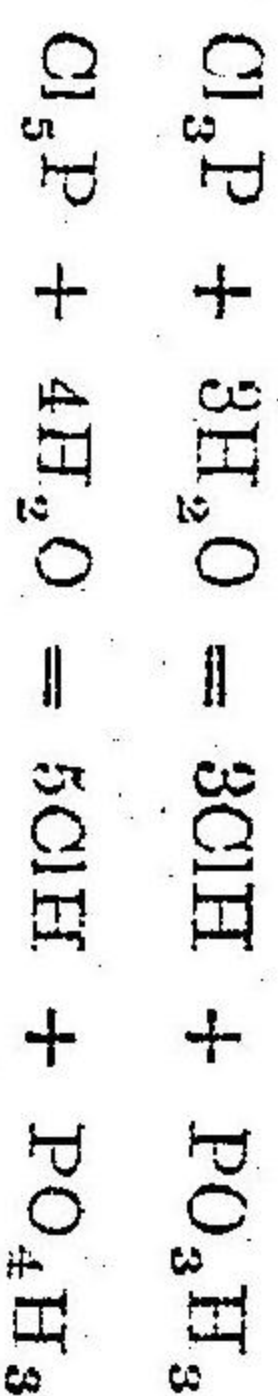
品の一にして小學の兒童に化學の効用を悟らしむるに最も適したるものなれば其の製作并に發火の作用に就きて少しく解説する所あるべし
 燐寸の外函及び木軸の製作は頗る機巧なる装置に由りて行はるゝものなれども全く器械的なるを以て之を省き先づ軸頭に附したる藥品に就きて一言せん其の成分は區々なりと雖も孰れも燃焼し易き物質と酸素を多量に放出する物質との調合物に糊を加へて固着せしめたるに過ぎず而して燃焼し易き物質として最も普通に使用せらるゝは硫黄及び硫化アンチモンなり又酸素を供給する爲めに使用せらるゝはクロル酸カリウムを第一とし重クロム酸カリウム、鉛丹、過酸化マンガラン等之に亞げり是等は單獨に使用せらるゝことあり又種々なる割合に調合せらるゝことあり次に論すべきは外函の兩側及び下面に塗布したる藥品なり是には必ず赤燐を以て主成分とし尙ほ摩擦を増加する爲めに砂若くは玻璃の細末を加へ且つ往々過酸化マンガラン末等を加ふることあり今燐寸の頭を以て外函の摩擦面を一擦すれば赤燐の微量は必ず其の頭の一處に附着すべし此の事實は發火せざる様燐寸の頭を以て軽く摩擦すれば容易に實驗するを得べし而して摩擦に

由りて發する熱は主として此の點に集まるが故に赤燐は變じて透明燐となりて引火す而して其の量は微なりと雖も燃焼の温度は高かるべきが故に可燃體と酸素供給體の混合物より成れる燐寸の頭の一處は直に發火し引て全頭に及び遂に木軸をも燃焼せしむるに至るなり已上は専ら安全燐寸に就きて説述したるものにして尙ほ右の外に黃燐製燐寸と稱するものあり是は軸頭に透明燐と酸素供給體との混合物を附したるものにして特別に調製せる摩擦面を要せず任意なる粗糙面にて一擦すれば直に發火するを以て一見甚だ便利なるが如しと雖も發火の容易なるに比例して火災の原因たるべき處多く且つ猛烈なる毒物を絶えず身邊に置くの危険なるは論辯を俟たずして明なり之を要するに黃燐製燐寸は多少の長所あるにもせよ甚だ不安全なるものなれば日常の用品としては斷じて排斥すべきものなり
燐化水素 分子式 PH_3 。此の物は透明燐を苛性ソーダと共に熱すれば生ずる（此の實驗は試みざるを宜とす）無色惡臭の氣體なり其の氣體比重は十七にして燐の原子量が三十一なることを示せり一方に於てはアムモニヤに比すべきものに

してヨード水素と化合して I_2PH_4 (ヨード・フオス・フオニウム)を生ず又一方に於ては硫化水素に比すべきものにして其の水素を金屬元素にて置換すれば磷化物を生ず然れども是等は孰れも重要ならざるを以て畧す

三三四

三クロル磷及び五クロル磷 Cl_3P 及び Cl_5P 透明磷の上に乾燥せるクロルを送通すれば自然に引火し綠色の炎を擧げて穩に燃燒す此の際クロルを供給すること不充分なれば無色透明の液を生ず是れ即ち三クロル磷なり又クロルの供給過多なれば淡黄色の固體を生ず即ち五クロル磷なり是等のクロル化物は磷が三價と爲り又五價と爲ることを示すものなり而して濕氣に逢へばクロル水素を發して甚しく發煙するものにして水中に投ずれば左の反應を呈し三クロル磷より亞磷酸を生じ五クロル磷より磷酸を生ず



斯の如く水と反應して酸を生ずるは非金屬元素のクロル化物の多數に共通の性質なり獨り水に作用するのみならず總ての水酸根を有する物體に逢ふも亦同様

の反應を呈するを以てクロル磷は化學の研究上頗る有用なるものなり

磷酸 PO_4H_3 磷を酸素若くは空氣中に於て燃燒すれば白色雪狀の粉末を生ず之を無水磷酸若くは五酸化磷といふ此の物は水分を吸収する力殊に大なるを以て諸物質を完全に乾燥するに最も効あり之を水に投ずれば熱鐵が水に逢ひたるが如き音して化合し終に磷酸の水溶液を生ず

磷酸は三鹽基の酸にして其の水素は悉く全金屬元素にて置換するを得べく又一部分金屬元素にて置換したるものあり左に最も重要な磷酸鹽二三を掲ぐ

磷酸ナトリウム水素 $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$ 此の物は磷酸に苛性ソーダを加へ殆ど中和せしめ其の溶液を蒸發すれば十二分子の水を含める無色の結晶として折出す此の物は複分解に由りて種々なる磷酸鹽を造るに使用せられ頗る重要な藥品なり○
 磷酸カルシウム $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}$ は鹽化カルシウムの水溶液にアモニヤ水を加へ之に磷酸ナトリウム水素を加ふれば白色の粉末として沈澱す此の物は水に溶け難きも酸類(微弱なるものにも)に逢へば容易に溶解す例へば鹽酸を用ひたる際の反應は左の如くなるべし



磷酸カルシウムは磷灰石其の他種々なる礦物の主成分にして哺乳動物の骨酪も亦多量に此の物質を含有せり骨酪の半量は水及び有機物より成るを以て之を灼熱すれば殆ど半量の灰分(所謂骨灰)を殘留す而して骨灰の八割餘は磷酸カルシウムにして其の餘は磷酸マグネシウム、炭酸カルシウム等より成れり磷酸カルシウムを不充分なる酸に溶解すれば其の溶液は磷酸カルシウム水素 $(PO_4)_2H_4Ca_3$ を含めり此の物は水に溶け易く之を蒸發すれば板狀の結晶として折出す

哺乳動物は其の骨酪を形成するが爲めに多量の磷酸を要するのみならず身體の諸部分、筋肉、血液、腦髓等孰れも多少の磷酸化合物を含有せざるなし磷酸が生活機能に必要なこと疑を容れず而して磷酸の供給は直接若くは間接に之を植物界に仰げること明なり植物體に在ても生活作用の盛に行はるゝ部分には多少の磷酸化合物を含有せざるなく殊に其の種子の如きも比較的に磷酸化合物に富めり而して植物は此等の磷酸を土壤より攝取すること勿論なり然れども土壤中に存する磷酸鹽の量は甚だ微量なるが故に年々米穀蔬菜を收穫して止まざれば遂に

土壤中に於ける磷酸を耗竭せしむるに至るべし是に於てか磷酸化合物を肥料として施すの必要起る此の目的に使用せらるゝ物品種々なりと雖も其の最も重要なものは骨粉(獸骨を粉砕したるもの)沈澱磷酸カルシウム(不純なる磷酸カルシウム)及び過磷酸カルシウムとす過磷酸カルシウムとは骨灰磷灰石等の粉末に硫酸を注加して製したる磷酸カルシウム水素と硫酸カルシウムとの混合物にして水に溶け易きを以て植物に吸収され易く其の効驗急速に顯はるゝものなり植物が磷酸カルシウムを攝取するには其の根より分泌する酸液に由りて之を溶解するの必要あるものにして過磷酸カルシウムに在りては幾分か此の操作を人工的に爲したるものなり人糞、尿等の如きも亦多少の磷酸鹽を含有するものにして此の事實も亦其の肥料としての價値を増加すること明なり

磷酸二分子より一分子の水を去れば $P_4O_{10}(PO_4H_3 \cdot H_2O)$ なる分子式を有する焦磷酸を生ず磷酸ナトリウム水素を強熱すれば其のナトリウム鹽 $P_4O_{10}Na_4$ を得べし又磷酸を強熱すれば一分子の水を失ひて異磷酸 $PO_3H(PO_4H_3 \cdot H_2O)$ を生ず無水磷酸を水に投ずれば先づ異磷酸を生じ更に水と化合して普通の磷酸に變ずる



磷酸カルシウムは磷灰石其の他種々なる鑛物の主成分にして哺乳動物の骨酪も亦多量に此の物質を含有せり骨酪の半量は水及び有機物より成るを以て之を灼熱すれば殆ど半量の灰分(所謂骨灰)を残留す而して骨灰の八割餘は磷酸カルシウムにして其の餘は磷酸マグネシウム、炭酸カルシウム等より成れり磷酸カルシウムを不充分なる酸に溶解すれば其の溶液は磷酸カルシウム水素 $(PO_4)_2H_4Ca_3$ を含めり此の物は水に溶け易く之を蒸發すれば板狀の結晶として折出す

哺乳動物は其の骨酪を形成するが爲めに多量の磷酸を要するのみならず身體の諸部分、筋肉、血液、腦髓等孰れも多少の磷酸化合物を含有せざるなし磷酸が生活機能に必要なこと疑を容れず而して磷酸の供給は直接若くは間接に之を植物界に仰げること明なり植物體に在ても生活作用の盛に行はるゝ部分には多少の磷酸化合物を含有せざるなく殊に其の種子の如きも比較的に磷酸化合物に富めり而して植物は此等の磷酸を土壤より攝取すること勿論なり然れども土壤中に存する磷酸鹽の量は甚だ微量なるが故に年々米穀蔬菜を收穫して止まざれば遂に

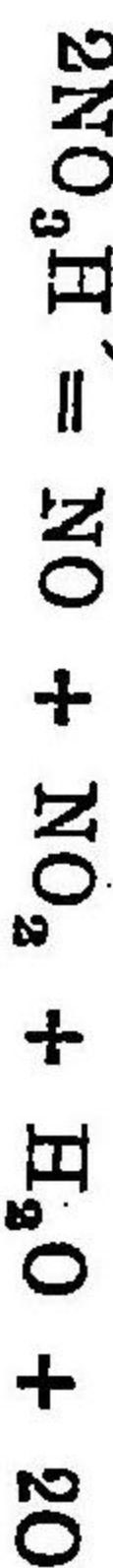
土壤中に於ける磷酸を耗竭せしむるに至るべし是に於てか磷酸化合物を肥料として施すの必要起る此の目的に使用せらるゝ物品種々なりと雖も其の最も重要なものは骨粉(獸骨を粉碎したるもの)沈澱磷酸カルシウム(不純なる磷酸カルシウム)及び過磷酸カルシウムとす過磷酸カルシウムとは骨灰、磷灰石等の粉末に硫酸を注加して製したる磷酸カルシウム水素と硫酸カルシウムとの混合物にして水に溶け易きを以て植物に吸收され易く其の効驗急速に顯はるゝものなり植物が磷酸カルシウムを攝取するには其の根より分泌する酸液に由りて之を溶解するの必要あるものにして過磷酸カルシウムに在りては幾分か此の操作を人工的に爲したるものなり人糞、尿等の如きも亦多少の磷酸鹽を含有するものにして此の事實も亦其の肥料としての價値を増加すること明なり

磷酸二分子より一分子の水を去れば $P_4O_{10}(2PO_4H_3 - H_2O)$ なる分子式を有する焦磷酸を生ず磷酸ナトリウム水素を強熱すれば其のナトリウム鹽 PO_4Na_4 を得べし又磷酸を強熱すれば一分子の水を失ひて異磷酸 $PO_3H(PO_4H_3 - H_2O)$ を生ず無水磷酸を水に投ずれば先づ異磷酸を生じ更に水と化合して普通の磷酸に變ずる

なり、異磷酸は蛋白質の水溶液に逢へば之を凝結せしむるの性あり
普通の磷酸より少量の酸素を有する亞磷酸 PO_2H_2 、次亞磷酸 PO_2H 、等あれども是
等は重要ならざれば畧す

第十九講 硝酸鹽

金屬に對する硝酸の作用 硝酸の製方及び其の性質は既に之を説きたり
又其の金屬に對する作用の一斑も既に之を述べたり本講に於ては種々なる硝酸
鹽に就きて講説せんとするに先り更に金屬に對する硝酸の作用を再説するの必
要あるを看る蓋し硝酸は濃稀に由りて大に其の作用を異にするものにして濃厚
なる時は容易に左の如き分解を爲して



酸素を發出するが故に其の酸化作用極めて盛なるものなり錫に濃硝酸を注加し
て熱すれば忽ち白色の粉末に變ず是れ異錫酸と稱するものにして含水酸化第二
錫なり此の物は鹽基性なきが故に過量の硝酸あるも之と化合する能はざるを以

て右の如き含水酸化物として殘留するなり

鉛に硝酸を加へたる場合にも第一の作用は酸化鉛 PbO_2 を生ずるに在ること殆ど
疑を容れずと雖も過量に存在する硝酸が直に之と化合するが故に變じて硝酸鉛
 $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ と爲るなり其の銀、水銀、銅等に對する作用も亦同様なるべし鐵に對して
は濃硝酸作用なし是れ蓋し其の上層を酸化するに止まり侵蝕作用が内部に及ば
ざるに因るならん稀硝酸の作用は稀鹽酸、稀硫酸等に相似たりと雖も



なる反應に由りて發出すべき水素が直に硝酸の他の部分を還元してアムモニヤ
等の物質を生ずるなり



稀鹽酸に溶解すべき金屬元素に對する稀硝酸の作用は凡て斯の如し唯アルミニ
ウムに對しては濃稀に論なく硝酸が殆ど全く作用せざるは奇と謂ふべし

硝酸鹽の通性 硝酸鹽は總て水に溶け易く沈澱を生ずべきものは一もある
ことなし然れども結晶し易きを以て概ね容易に純粋ならしむるを得べし其の鹽

類は無色(若くは白色)なるもの多く第二銀、銅の如き有色なる金屬元素の塩のみ色を呈せり硝酸鹽を灼熱すれば皆酸化窒素(若くは過酸化窒素)及び酸素を放出して酸化物(金屬元素の)を殘留す實に硝酸鹽は比較的分解し易きものの一なり

重要なる硝酸鹽 硝酸ナトリウム NaNO_3 此の物は普通にチリ硝石と稱し南亞米利加白露國アラバカ地方より最も多量に産出し世界各國に輸出せらる其の價頗る廉なるを以て工業上に使用せらる、硝酸并に硝酸鹽の主要なる原料なり又肥料として使用せらる白色の結晶體にして頗る水に溶け易し○硝酸カリウム KNO_3 此の物は通常硝石と稱す量も重要なる硝酸鹽の一なり現今に於ては主として硝酸ナトリウムより製せらる其の方硝酸ナトリウムの濃溶液とクロルカリウムの濃溶液とを混じて之を蒸發するに在り此の場合には食鹽先づ結晶と爲りて拆出するが故に之を除去すれば硝酸カリウムの濃溶液を殘留す而して之を冷却すれば多量に結晶として拆出するなり且つ之を純粹ならしむる爲めに更に湯に溶し冷却して再結晶せしむるを要す硝石は温度の高低に隨て甚しく其の溶解度を異にするが故に結晶方に由りて之を純粹にすること比較的容易なり硝石

は無色柱狀の結晶を爲し強熱すれば容易に酸素を發出す其の主要なる用途は火藥の製造に在り○硝酸カルシウム $\text{Ca(NO}_3)_2$ 此の物は土壤中に於て自然に生ずるものにして植物の榮養に關しては甚だ重要なるものなり純粹なるものは白色結晶狀の固體にして甚だ水に溶け易し○硝酸ストロンチウム及び硝酸バリウム $(\text{NO}_3)_2\text{Sr}$, $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ 共に白色の結晶體にして煙花等に使用せらる前者は炎に美麗なる赤色を附し後者は綠色を附す○硝酸銀 AgNO_3 白色板狀の結晶にして頗る水に溶け易し其の純粹なるものは光線的作用を受くると變色することなしと雖も塵埃等の如き有機物其の中に點入する時は黑色に變ず硝酸銀は寫眞術に於て必須の藥品なるのみならず醫術に於ても時としては殺菌劑として使用せられ又化學實驗上最も有用なる試薬にして種々なる酸類の檢出に供せらる○硝酸鉛 $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ 白色の結晶にして其の水溶液は甘味を呈して毒性あり染色術等に使用せらる其の他硝酸鹽の有用なるもの尙は多きも之を省く

火藥 通常火藥は硝石二分子、炭素三原子、硫黃一原子に近似したる割合を爲せる混合物なり其の實際の割合は火藥の類(軍用、遊獵用、濠開用等)に隨て一様ならず

と雖も其の間に大差なきものにして畧左表に示すが如し

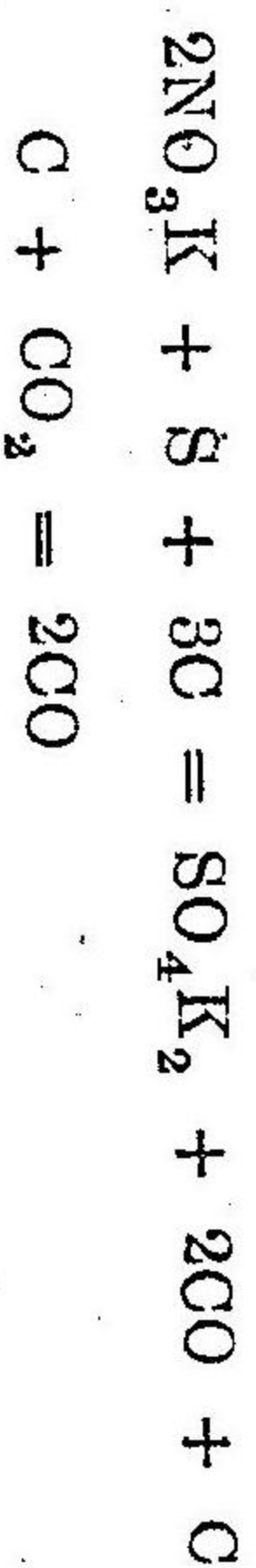
理論上の割合	硝石	木炭	硫黄	合計
七四 ^分 八	一三 ^分 三	一一 ^分 九	一〇〇	一〇〇
實際の割合	七五	一五	一〇	一〇〇

硝石は再三の結晶方に由りて充分に純粹にしたるものを使用せざるべからず何となれば食鹽等の如きクロル化物を含有する時は火薬をして吸濕性を有せしめ大に其の發火に害あればなり又廉價なるチリ硝石を以て之に代用する能はざるは其の水分を吸収して潮解するの性あるに由れり木炭は軟質の木を比較的低温度に熱して造りたるものを宜しとす硫黄も亦純粹なるを要す此の三成分は別々に之を搗碎して極微の粉末と爲したる後少量の水を加へて熟混し強壓を加へて固塊と爲す次に之を碎き篩を用ひて粒の大小に隨ひ數種に區別し粉末は再び前の操作を経るを要す遂に蒸氣熱に藉りと之を乾燥す又場合に由りては少許の石墨粉を加へて其の表面を磨くことあり雜穀商が小豆の表面を磨くが如き方法に由りて火薬の製造は全く機械的なれども要する所は成るべく化合物に近似した

る一様なる物質を造り出すに在り若し混和不充分にして諸成分の調合一様ならざる時は大に其の爆發の力を減少すといふ火薬の爆發は甚だ發火し易き硫黄と酸素を放出し易き硝石とが混在せるを以て微小の火花に接するも容易に燃焼するに由れり而して木炭の効用は主として酸素と化合して多量の氣體を發出するに在り此の際の化學的變化は畧左の方程式に由りて表出するを得べし



即ち生ずる所の氣體は主として窒素及び炭酸にして其の煙が一種の惡臭を呈するは硫化カリウムの存在するに由れり右の外硫化カリウムが幾分か酸化せられ硫酸カリウムと爲り炭酸の一部分が酸化炭素を爲ることあり即ち左の如き反應も幾分か同時に行はるゝものと認めざるべからず



是等の反應に由りて生ずる炭酸窒素及び酸化炭素の體積は火薬の體積に殆ど三百倍せり而して斯の如き多量の氣體が一時に狹隘なる銃筒内に發生するのみな

らず燃焼熱の爲めに其の温度頗る高きを思へば氣體の壓力が如何に強大なるかは容易に想見し得べき所にして其の至大の速度を彈丸に附與すること亦恠むに足らざるなり火藥は銃砲の發射其他軍事上の用に供せらるゝのみならず道路の開鑿鑛物の採掘等の爲めに岩石を崩壞即ち爆開するに用ひらるゝこと少からず即ち其の平和の事業上に於ける効用亦鮮少なからざるなり

通常の火藥の外に綿火藥、ダイナマイト若くは爆發セラヂン等種々の強烈なる爆發物少からず是等は概ね硝酸の化合物にして炭素水素を含めるものなり故に其の燃焼するに當ては炭酸若しくは酸化炭素水蒸氣及び窒素を生じ一時に多量の氣體を發出するに至ては火藥に異なることなし

窒素の循環 上文に於てチリ硝石が肥料として使用せらるゝことを説きたり植物に窒素を供給するの目的に出づるものにしてナトリウムを施すが爲めにあらざ(ナトリウムが肥料として無効なることは廉價なる食鹽を肥料とするものなきに徴して明白なり)而して植物が窒素を要するは其の生活機能盛なる葉種子等に於て多量窒素化合物を有するに由りて明なり諸子或は謂はん窒素は此の如く

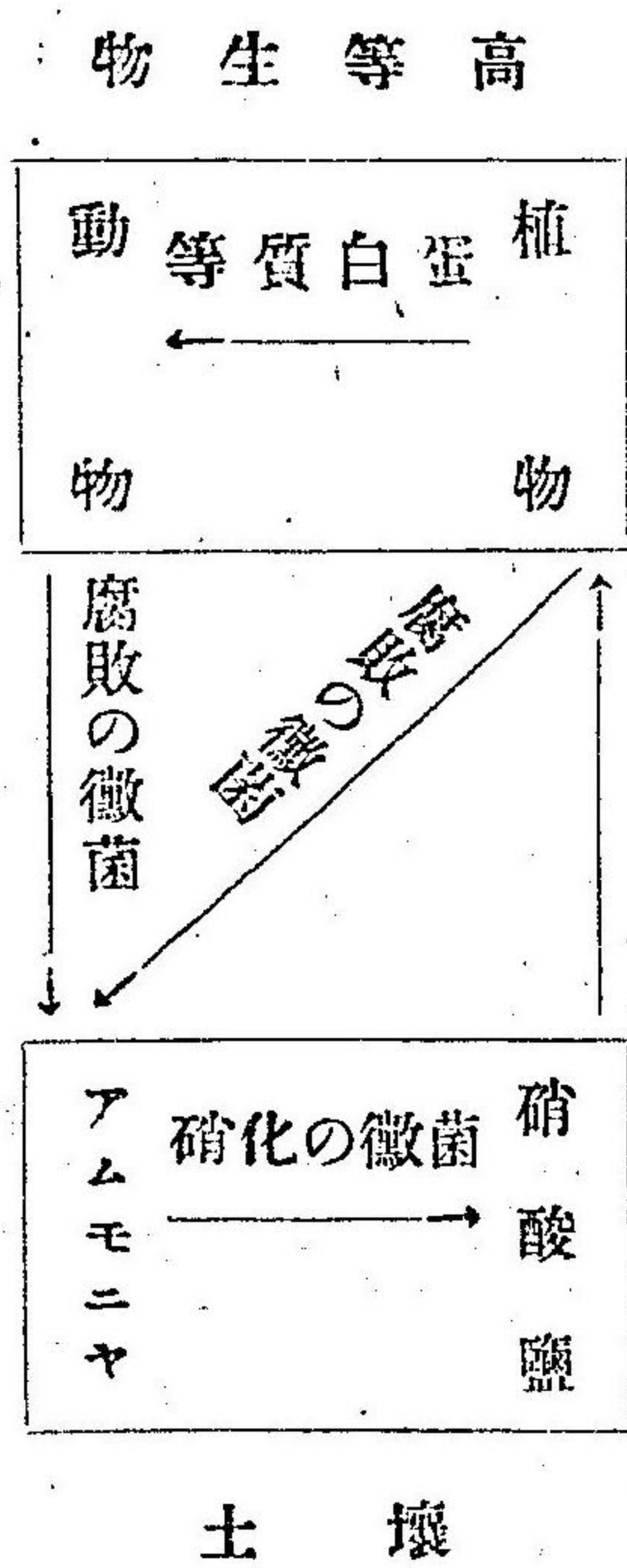
多量に空氣中に存在せり而るに植物は何故に之を攝取して其の榮養に資せざるかと是の疑問は一理なきにあらずと雖も窒素の化學的性質を忘却したるものなり窒素なる氣體は高温度に於ては或種類の金屬及び他の單體と化合することありも是れずら常温に於ては殆ど全く作用なし況や其の他の物に於ておや普通の化合物に對しては單體なる窒素は常温に於ては全く化學作用なきものと看做すを得べし故に特殊の除外例の外一般の植物は空氣より窒素を取りて之を化合物に變せんと欲するも能はざるなり斯の如く多量なる窒素は此等の植物の榮養に對しては殆んど全く無効なり之に反して化合物に於ける窒素は最も變化し易きものなり硝酸は容易に之を變じてアムモニヤと爲すを得べく又適當なる手續を用ふればアムモニヤを變じて硝酸と爲すを得べし硝酸は窒素の最も酸化したるものにしてアムモニヤは窒素が最多量の水素と結合したるものなり此の二者の中間に位する幾多の窒素化合物は容易に此の二者より製するを得べし是れ窒素化合物の甚だ變化し易き所以なり故に植物が硝酸鹽を得るや直に之を還元して恰も炭酸を還元するが如く其の榮養に必要な種々なる物質を造り得べきなり

而して植物の生育し得べき土壤に於ては常に他の窒素化合物より硝酸鹽を化成するの力あるを看るチリ硝石の利用今日の如く旺盛ならざりし時代に於ては硝石は主として一種の培養に由りて造られたるものなり其の方は氣孔多き石灰質の土壤に馬糞尿其の他種々なる有機物孰れも窒素化合物を含有すを加へて堆積し時々水を注ぎて放置するに在り一定時の後其の土を集め水を以て浸出すれば硝酸カルシウムの溶液を得べし而して之より硝酸カルシウムを得るは固より易々のみ(炭酸カリウム、硫酸カリウム等を加へ復分解に由りて)印度等に於ては今日に在ても尙ほ此の方に由りて多量の硝石を製せり又往時本邦に於ても人家の床下に在る土より硝石を造りたるも同様の理に由れり且つチリ硝石も亦此の類の作用に由りて成生せられたること殆ど疑を容れざるなり斯の如く土壤中に於て種々なる窒素化合物より硝酸を化成する作用を名づけて硝化といふ而して此の作用は土壤中に棲息せる微菌に由て行はるゝものなり若し土壤を熱して殺菌すれば全く硝化の力を失ふべし然れども此の微菌若くは其の芽胞は空氣中に浮游するが故に右の土壤も之を空氣中に置けば久からずして其の作用を回復すべし火

事場の土の如き其の的例なり硝化の微菌には數種ありて稍其の作用を異にせり孰れも極めて微細なるものにして多くは粒狀を爲せり此の微菌に於て殊に奇とすべきは其の生育に必要な炭素を有機物に取らずして炭酸若くは炭酸鹽に取るの一事なり即ち此の點に於ては高等植物と其の生理作用を同うするものと謂ふべし然れども硝化微菌は葉緑を有せざるが故に日光を吸収して之を利用する能はざれば其の生活に要するエネルギーの源に就きて疑あるが如しと雖も硝化は一種の酸化作用にして主としてアムモニヤを變じて硝酸と爲す($\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \parallel \text{NO}_3\text{H} + \text{OH}_2$)ものなれば此の變化に伴ふて發する多量のエネルギー(恰も燃燒熱の如し)を利用して生活を營めること明なり硝化の微菌は日光を忌むものなれば地の表面に發育することなく一二寸の深さに於て最も多く五六尺の深さに至れば殆ど存在せず其の作用に由り生ずる游離の硝酸は有害なるが故に生ずるに隨て之を中和すべき鹽基なるべからず通常土壤中には多量の炭酸カルシウムを含むが故に容易に炭酸を發出して硝酸カルシウムと爲るなり又硝化には多量の炭素を要するが故に土壤に氣孔多く空氣の自由に流通する所に於て其の作用殊に

盛なること勿論なり硝化作用に由りて生せられたる硝酸鹽は直に高等植物に吸
 收せらるゝが故に草木の繁茂せる場所に在ては土壤中に硝酸鹽を檢出すること
 極めて微量に過ぎず草木既に硝酸鹽を攝取し其の窒素を以て蛋白質其の他の窒
 素化合物を造り以て生活を營む草木を食餌とせる動物は又其の窒素化合物を取
 りて以て身體を組織し生命を保持するなり實に動物體の大部分は斯の如くして
 得たる蛋白質より成れり動物の死するや其の身體は種々なる微菌の侵す所と爲
 り其の窒素は概ねアムモニヤに變ずるなり動物は又生時に在ても尿と共に比較
 的多量の窒素化合物を排泄しつゝあるものにして其の主成分なる尿素も亦微菌
 の作用に由りて容易にアムモニヤに變ずるものなり植物の遺骸も亦腐敗微菌の
 作用に由りてするに當ては其の窒素の大部分をアムモニヤとして放失す而して
 斯の如くして生じたるアムモニヤの少量は直接に植物に吸収せらるゝと雖も其の
 大部分は硝化微菌の作用に由りて硝酸鹽に變じたる後植物の榮養に供せらるゝ
 なり之を概括すれば窒素は主として硝酸鹽として土壤より植物體に入り植物體
 に於て蛋白質の如き複雑なる窒素化合物と爲り以て動物體に入り更にアムモニ

ヤとして土壤に還り再び酸化せられて硝酸鹽と爲るなり此の變化を圖式にて示
 せば大畧左の如くなるべし



空氣は微量のアムモニヤを含有すと雖も之を炭酸に比する時は遙に微にして到
 底植物を榮養するに足らず故に窒素の循環に對しては空氣の作用は第二位已下
 に在るものと謂はざるべからず是れ窒素の循環が炭素の循環と大に其の趣きを
 異にする點にして之が爲めに窒素の循環は時として圓滑を欠き田圃等に於ける
 が如く窒素が米穀蔬菜若くは獸肉として間斷なく取り去らるゝ場所に於ては土
 壤中に於ける窒素欠乏し草木を榮養するに足らざるに至ることあるべし是れ即

ち地味の耗盡したるの一例にして之を補はんと欲せば窒素肥料を施さるべからず前に掲げたるチリ硝石の如きは其の一なり硫酸アモニウムも亦窒素肥料として使用せらるゝことあり糞尿其の乾餾油糟の如きも亦有效なる肥料にして頗る窒素に富めり植物體は窒素有すること頗る多ければ窒素肥料は比較的に多量を供給するの必要あるなり

荳科に屬する植物は空氣より游離の窒素を取りて之を窒素化合物に變ずるの作用ありと稱せらる若し果して然らんにハ蠶豆を栽培し其の稍生長するに及んで之を肥料と爲すの習慣は頗る事理に合したるものなり

第二十講 炭素及び其の化合物

木炭、石墨、金剛石 此の三物質は異性單體の最好例にして熱れも炭素より成り窒素中に於て強熱すれば燃燒して炭酸を生ず是等は單體としても頗る重要なものなれば左に其の性質を畧叙すべし

木炭は石を疊みて造れる實に於て木材を不完全に燃燒して製するを常とす木材

中の揮發分水素酸素等炭素の一部分と共に氣體と爲りて發出して燃燒し炭素の大部分は木炭として殘留するなり木材の質堅く燃燒の温度高き時は堅緻なる木炭を生じ之に反する時は輕鬆なる木炭を生ず木炭は最も好良なる燃料の一にして本邦に於ては其の産額頗る大なり木炭と同種の單體炭素にして其の形を異にするものは油煙なり此の物は油、樹脂等を空氣の供給不充分なる所に於て燃燒し昇登する煤煙を廻轉する金屬板に受けて捕集するものにして膠汁を以て煉り固めて乾燥すれば通常の墨と爲り亞麻仁油に投じて沸烹すれば活版用のインキと爲る油煙は又塗料として使用せらる獸物質の諸物を灼熱し製したる炭を獸炭と稱し獸骨を熱して造りたる骨炭といふ鹽酸を用ひて磷酸カルシウム等を溶出す是等は惡臭ある氣體及び種々の不純なる有機色素を吸着するの効あり今酒の如き有色液に獸炭を投じて充分に攪拌したる後之を濾過すれば殆ど全く無色の液を得るなり獸炭は砂糖其の他の有機物を純粹にするに頗る効あり

石墨は自然に礦物として産するものにして本邦に於ても紀伊、薩摩等之を出せり半金屬光ある黒色の固體にして頗る軟く之を以て紙上に書寫するを得べし能く

電氣及び熱を傳導す之を粘土に雜ねて坩堝を造れば熱の傳導度比較的大なるが故に能く温度の激變に耐ふ石墨は又鉛筆の心として廣く使用せらる石墨の粉末に粘土と水を混和して泥狀と爲し強壓を用ひて之を小孔より推し出せば細長き圓線を得べし之を乾燥したる後適度の温度にて灼けば即ち鉛筆の心と爲るなり而して灼熱の温度高ければ其の質堅くして細線を畫き若くは文字を畫するに適し灼熱の温度低ければ其の質軟にして畫學用に適するなり石墨は又鏡器を研磨するに用ゆる等用途多し

金剛石は印度、ブラジル及び喜望峯地方より産する貴重の寶石にして純良なるものは透明無色の結品にして光線の屈折率甚だ大なるが故に之を研磨すれば美麗なる光澤を有し裝飾と爲すに適せり硬度十にして諸物質中最も硬きもの、一なり其の色澤不良にして寶石と爲すに足らざるものは岩石を開鑿するに用ひられ小なるは玻璃を切るに使用せらる金剛石は近時人工的に製せらるゝに至りたるも尙ほ細微なる粉末の狀を爲せるを以て研磨用の外用途なしと雖も亦以て諸種の鑛物中殆ど人爲を以て製作し得ざるものなきを知るべし

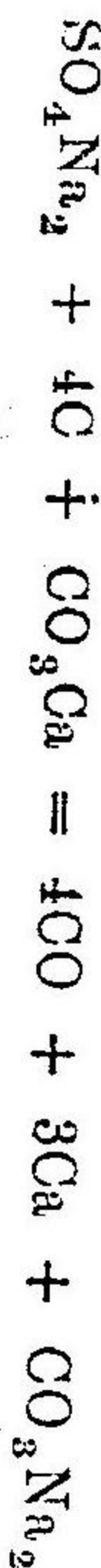
炭素と水素との化合物は有機物と共に講述すべければ爰には之を省く

炭酸鹽

炭酸水素 炭酸氣無水炭酸を水に溶解すれば所謂炭酸水(ソーダ水若くはラムネの如き)を生ず此の物は少しく酸列の味を有し弱き酸性に反應を呈せり

蓋し炭酸と水の各一分子が化合して炭酸水素 CO_2H_2 を生ずるなり此の酸は強きアルカリに逢へば直に反應して水と炭酸鹽とを造る彼の石灰水に炭酸を通ずれば炭酸カルシウムを沈澱したるが如き是なり炭酸水素は又種々なる酸に際して生ぜらるゝものにして麥酒の如き酒類及び種々なる漬物類は炭酸水素に由りて其の美味の幾分を得るものなれば之を空氣に露せば炭酸を失ふと同時に大に其の味を損するなり炭酸水素は極めて弱き酸なるのみならず容易に炭酸(無水炭酸)と水とに分解するものなれば炭酸鹽類に酸(醋)の如き弱き酸にてもを注げば直に泡沸して炭酸を放出す炭酸鹽は容易に此の反應に由りて檢知するを得べし左に最も重要な炭酸鹽二三を説述すべし○炭酸ナトリウム 炭酸は二鹽基酸なるが故に二種のナトリウム鹽 CO_3Na_2 及び CO_3HNa を造る前者は工業家の所謂炭酸曹達にして後者は俗に重炭酸曹達と稱するものなり而して其の學名は炭酸ナ

トリウム水素とす炭酸ナトリウムは工業上最も重要なものにして之を製造するに二方あり其の一はル・ブランク方と稱し殆ど百年前より行はれたるものにして其の大意は食鹽に硫酸を加へて熱し鹽化水素を驅出して硫酸ナトリウムとし更に之を石炭末(即ち炭素)及び石灰石(即ち炭酸カルシウム)と共に強熱して之を炭酸ナトリウムに變ずるに在り此等の變化を方程式にて表出すれば左の如し



第一の反應に於て生じたる鹽化水素は之を水に吸収せしめて鹽酸と爲す工業上に於ける鹽酸は皆此の製造の副産物なり第二の反應に於て生じたる硫化カルシウムは水に溶解し難きが故に容易に炭酸ナトリウムより分離するを得べし炭酸ナトリウムは通常十分子の水を含みて結晶し頗る水に溶け易くアルカリの味及び反應を呈せり其の無水なるは白色の粉末なり通常の曹達灰は無水炭酸ソーダの極めて不純なるものなり炭酸ナトリウム製造の第二方はアムモニヤ・ソーダ方若くはフルヴェー方と稱し食鹽の水溶液にアムモニヤを加へ之に炭酸を通ずるに

あり炭酸は水及びアムモニヤと化合して先づ炭酸アムモニウム水素を生ず



而して炭酸アムモニウム水素は食鹽と複分解に由りて重炭酸ソーダとクロル・アムモニウムとを生ず



重炭酸ソーダは稍水に溶解し難きが故に結晶狀を爲して多量に拆出す之を乾燥して熱すれば炭酸と水とを失ひて炭酸ソーダに變ず



此の際發出する炭酸は再び之を使用すること勿論にして(乙)の反應に於て生じたるクロル・アムモニウムは之を石灰と共に熱しアムモニヤと爲して反覆使用せらる又石灰は石灰石を灼熱して製するものにして其の發出する炭酸を利用するなり斯の如くなれば此の方に於ては食鹽、石灰石、及び石炭(熱を要するが故に)より炭酸ソーダを製するものにしてアムモニヤは媒助たるに過ぎざるなり此の方は殆ど三十年前より行はれ始めたるものなれども今日に於てはル・ブランク方よりも

廣く行はるゝに至れりアムモニヤソーダ方に由りて造りたる炭酸ソーダは殊に純粹なり重炭酸ソーダは白色結晶狀の粉末にして炭酸の原料として使用せられ又醫藥に用ひらるゝことあり○炭酸カリウム CO_3K_2 植物の體中には種々なる有機酸のカリウム鹽を含み之を焚燒すれば炭酸カリウムに變ずるを以て草木の灰は頗る炭酸カリウムに富めり而して通常洗濯等に使用する灰汁は不純なる炭酸カリウム溶液と看做すを得べし此の鹽は灰汁の蒸發に由りて製せらるゝのみならずルブランク方に由りクロルカリウムより製せらる其の反應は炭酸ナトリウム製造の際に異ならず炭酸カリウムは白色無水の細結晶を爲し極めて水に溶け易し玻璃、陶器、石鹼等の製造に於て炭酸ソーダに亞き重要なるものなり草木の灰は屢、肥料として使用せらる是れ其の炭酸カリウムを用ふるものにしてカリウムも亦動植物の生活に必要な元素の一なりカリウム化合物の土壤中に於ける量は固より尠からざるも多くは其の分解頗る困難なるが故に植物は充分に之を攝取する能はざる場合あるを以てカリウム鹽を肥料と爲すの必要を生ずるなり○炭酸カリウム CO_3Ca 此の物は方解石、大理石、石灰石等として最も多量に自然に

存在せり而してカルシウム鹽の溶液に炭酸ソーダ若くは炭酸アムモニウムを加ふれば白色の粉末として沈澱す大理石は器材として使用せられ又好良なる建築材なり石灰石は工業上に於ては炭酸及び石灰の原料にして殆ど總てのカルシウム鹽は間接に之より製せらる炭酸カリウムは純水に於ける溶解度極めて微なれども水が炭酸を含有する場合には稍溶解す是れ蓋し炭酸カリウム水素 $(\text{CO}_3)_2\text{H}_2\text{Ca}$ を生ずるに由るならん土中に於ては有機物の酸化等炭酸を生ずべき源因多ければ土砂の層を經過したる水は常に多少の炭酸を有せり且つ炭酸カリウムは到處に存在するものなれば井水は毎に少量の炭酸カリウムを含有せり而して之を沸煮するに及んでは炭酸は氣泡と爲りて發出するが故に炭酸カリウムも亦勢分離せざるを得ず藥罐等の内部に生ずる湯垢は實に此の如くして沈澱したるものにして主として炭酸カリウムより成れり(本邦に於ては井水が硫酸カリウムを含むこと稀なり)故に之を酸類(鹽酸若くは醋の如き)に投ずれば炭酸を放出して溶解するを看るべし河水は土地の表面をのみ流れたるもの多ければ炭酸を帶ぶること少く隨て炭酸カリウムを含む量多からずと雖も決して皆無なる

にはあらず雨水已外の自然水は皆多少の炭酸カルシウムを含むものと思惟せざるべからず而して此の事實は水の使用上に於て殊に自然の經濟に於て至大の關係を有するものなりカルシウム鹽を比較的少量に有する水を硬水といふ斯の如き水は飲料水としては差支なきも洗濯を爲すに當ては石鹼の幾分を徒費せしむるの損あり又染色術等に使用すれば不便多し蒸氣器に硬水を使用すれば鍋の内部に湯垢を生じて熱の傳導を妨ぐるのみならず蒸氣の發生を不規則ならしめ汽罐破裂の源因たることあり斯の如くなれば硬水を變じて軟水(カルシウム鹽を含むこと少き水)と爲すは最も有用なる事にして此の目的を達する最簡便の法は之に適量の石灰水を加ふるに在り是れ石灰が炭酸カルシウム水素と反應して水に溶け難き尋常の炭酸カルシウムと爲るを以てなり其の自然界の經濟に關係あるは種々なる動物が之を攝取して介殼骨格等を造るに由れり即ち有孔類の如き珊瑚蟲の如き軟體類の如き孰れも海水中に存する炭酸カルシウムを用ひて其の内外骨格を造るものなり而して此等の下等生物の遺骸が海底に沈積して石灰石に富める新地層を生じ地質學的なる桑蒼の變遷に由りて此等の石灰石層が陸地の一部

分を爲すに至るべし實に今日の陸上に於ける石灰石層は往古に於て右の如くして海底に形成せられたりと信すべき理由あるなり故に炭酸カルシウムは水と炭酸との媒助に由りて自然界を巡遊し礦物より生物に移り生物より又變じて礦物となり轉々窮り已むことなし唯其の輪廻に極めて悠久なる歲月を要するのみ有脊椎動物も亦炭酸カルシウムを利用すること少からず其の骨格は常に多少の炭酸カルシウムを混有し又鳥類の卵殼は炭酸カルシウムを含みて其の堅さを増す試に鶏卵殼に酸を注げば容易に此の事實を悟るべし炭酸カルシウムの成生に就きて頗る自然の經濟に影響すべしと思はるゝは地殼の大部分を成せる硅酸化合物が水空氣等の作用に由りて分解せらるゝに當りて其のカルシウム分が空氣中の炭酸と結合して炭酸カルシウムに變ずるの一事なり若し此の變化にして無限に繼續する時は生物界の流動資本たる炭酸は遂に悉く固定するに至るべく隨て生物の存在を許さざるに至るべきなり然れども之に反對せる作用も亦多少自然界に行はる特に人類が石灰を造りセメントを造るが如きは幾分か石灰石の炭酸を空氣中に放出し石灰をして硅酸と化合せしむるの結果を生ずるものなり○炭

酸鉛 CO_2Pb 硝酸鉛に炭酸ソーダを加ふれば白色の重き粉末なる炭酸鉛を沈澱す。此の物は又結晶狀の鹽物として自然に存在せり、白色の顔料として多量に使用せらるゝ。鉛白は鹽基性炭酸鉛にして炭酸鉛と水酸化鉛の化合物と見做すを得べし。之を製する方は薄き鉛板を巻き之を桶内に置き常溫より少しく高き溫度に於て醋の蒸氣及び空氣、炭酸等の作用を受けしむるに在り蓋し醋酸、酸素及び水蒸氣の三物質が鉛に作用して鹽基性炭酸鉛を生じ更に炭酸が之に作用して醋酸と更代し以て鉛白を生ずるなり。此の物は純白色を呈し頗る不透明なるものなれば顔料としては最も適當なるものなり然れども他の鉛化合物と同じく人身に害あるものなれば宜粉として之を顔面に塗抹するが如きは忌むべき事なり。通常世間に於て宜粉と稱するもの種々あり全く鉛白より成れるものあり是等は比重大なるを以て容易に判知するを得べし又全く澱粉より成れるものあり是等は軽くして全く無害なり又鉛白と澱粉とを種々なる割合に調合したるものあり。

二硫化炭素 CS_2 磁製管中に於て木炭を熾熱し之に硫黃の蒸氣を通ずれば二者化合して二硫化炭素を生ず。此の物は無色の硫動し易き液體にして四十六度に

於て沸騰し光線を屈折する力頗る大なり工業上に使用するものは種々なる他の硫黃化合物を含むを以て黄色を帯び惡臭を呈すれども純粹なるものは不快ならざる臭を呈せり其の毒性あると揮發性にして甚だ引火し易きとの爲めに使用上頗る注意を要す其の用途は主としてゴム(合羽等)に用ふるを溶解するに在り又油類を製取するにも使用せらるゝことあり。

シヤン及び其の化合物 炭素と窒素の各一原子が化合して甚だ造鹽素に類したる一種の根 CN を造る之を名づけてシヤンといふシヤン根二個相合して遊離したるシヤン氣 CN_2 を造ること恰も鹽素 Cl_2 等に於けるが如し此の物はシヤン第二水銀 $(\text{CN})_2\text{Hg}$ 若くはシヤン銀 CNAg を熱すれば發する無色の氣體にして稍水に溶け易く空氣中に於て燃焼し美麗なる紫色の炎を揚ぐ他のシヤン化合物と同じく頗る毒性あり其の化學作用は頗る鈍く鹽素等の比にあらず。○シヤン水素 CNH 黃血鹽(下に出す)に稀硫酸を加へて熱すれば其の稀溶液を溜出す又シヤンカリウム等に酸を加ふれば容易に發出す純粹なるシヤン水素は二十六度に於て沸騰するものなれば液體と氣體の中間に位するものといふべし一種の臭を呈し甚

しき猛毒にして純濃なるものは數滴にして立ろに人を殺すに足れり故に初學者は其の稀溶液の外試製すべからず稀薄なるもの及び氣體と雖も尙は頗る毒性あるが故に取扱には最も注意せざるべからず其の稀溶液は醫藥として使用せらる此の物は微弱なる酸にして鹽基に逢へば種々なる鹽を生ず俗に之を青酸と稱す

○シヤン・カリウム CN_2K 炭酸カリウムの存在する場合には高温度に於て窒素は直接に炭素と化合してシヤンと爲り更に炭酸カリウムに作用してシヤン・カリウムを生ず是れ蓋し製鐵爐中に於て此の化合物を副生する所以なり黃血鹽を強熱すれば鐵を分離して此の化合物を生ずシヤン・カリウムは白色の固體にして頗る水に溶け易く其の水溶液はアルカリ性の反應を呈せり鍍金術等に於て多量に使用せられ俗に青酸カリといふ毒物なれば取扱に注意するを要す工業用のシヤン・カリウムは炭酸カリウム等を含みて頗る不純なるものなり

○シヤン銀 CN_2Ag 硝酸銀の溶液にシヤン水素若くはシヤン・カリウムを加ふれば白色の沈澱を生ず此の物は極めて水に溶け難きもシヤン・カリウム液には容易に溶解す是れ左の複鹽を生



ずるに由れり之を銀シヤン・カリウムといふ此の物は鍍銀の用に供せらる鹽化銀等が容易にシヤン・カリウム液に溶解するは此の複鹽を生ずるに由れり獨り銀のみならず他の重金屬元素のシヤン化物も亦概ね水に溶け難きものなればシヤン・カリウムに逢へば直に溶解するは孰も複鹽を生ずるに由れり第二金シヤン・カリウム $\text{Au}(\text{CN})_2\text{K}$ は鍍金用に供せらる此等の複鹽中鐵化合物は殊に重要なるを以て別に之を説くべし

○黃血鹽即ち第一鐵シヤン・カリウム $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ 凝血、革屑等の如き含窒素有機物を鐵屑及び炭酸カリウムと共に鐵鍋中に於て強熱すれば複雑なる反應を起して黃血鹽を生ず此の物は水に溶解し結晶し易きを以て容易に精製するを得べし三分子の水を含み黄色の結晶を爲せり其の水溶液にクロル第二鐵の如き第二鐵鹽を加ふればベルリン青と稱する青色の沈澱を生ず此の物は $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\text{Fe}_4$ の如き組成を有し顔料として多量に使用せらる黃血鹽を強熱すれば鐵を分離してシヤン・カリウムを生ず工業上に於て使用せらるシヤン・カリウムは多く此の方に由りて製せらる故に黃血鹽は凡てのシヤン化合物の主要なる原料なり可溶性のシヤン化物は概ね劇毒なるに反し黃血鹽は毫も毒性なし

○赤

血鹽第二鐵シヤン・カリウム $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ 。黃血鹽の溶液にクロルを通ずれば大に黄色の濃さを増すを看る而して之を蒸發すれば赤色柱狀の結晶を生ず是れ即ち赤血鹽なり此の際の反應左の如し



赤血鹽の溶液に第二鐵鹽を加ふれば褐色に變すれども沈澱を生ずるとなし然れども之に硫酸第一鐵若くは他の第一鐵鹽を加ふれば直に濃青色の沈澱を生ず故に黃血鹽及び赤血鹽を用ひて容易に第一鐵鹽と第二鐵鹽とを區別するを得べし
○シヤン酸鹽シヤン・カリウムを酸化鉛其の他の酸化金屬元素と共に熱すれば強き還元作用を呈して金屬を游離す而してシヤン・カリウムは酸化せられてシヤン酸カリウムと爲る



○チオシヤン酸カリウム CNSK シヤンカリウムに硫黃を加へて熱すれば容易に之と化合してチオシヤン酸カリウムを生ず此の物は極めて水に溶解易き白色の固體にして又ロダン・カリウムと稱するとありシヤン酸カリウムの酸素を硫黃にて置換したるものと思ふを得べし其の水溶液は第二鐵鹽に逢へば直に濃赤色を呈するも第一鐵鹽に對しては何等の變化をも顯さざるが故に此の試薬も亦兩種の鐵鹽を區別するに頗る有益なるものなり

第二十一講 硅酸化合物 附硼酸化合物

硅素 Si 。硅素は最も多量に存在する原素の一なれども其の自然に在るものは皆酸素と結合して硅酸若くは其の化合物を爲せり單體なる硅素を製するにはクロル硅素 Cl_4Si をナトリウムと共に熱して還元す褐色の粉末にして之を熔融すれば鐵灰色の結晶を爲す其の質甚だ硬く稍、金剛石に似たる點あり
フルオル硅素 H_2SiF_6 砂即ち硅酸末に螢石の粉末を混和し之に過量の強硫酸を加へて熱すれば無色の氣體を發出す此の物は即ちフルオル硅素にして其の成生の反應は左の如し



此の氣體は濕氣中に於ては甚しく發煙す是れ左の反應に由りて硅酸及び硅フル

オル水素を生ずるに由れり



フルオル硅素氣を水中に通ずるも亦同一の反應に由りて硅酸を分離しフルオル水素の水溶液を生ずフルオル水素は稍強き酸にして其の水素は金屬元素にて置換するを得べく之をカリウム鹽若くはバリウム鹽に加ふれば水に溶け難き沈澱を生ず、フルオル硅素は硅素が四價なることを示せり

硅酸 SiO_2 硅酸は最も多量に游離して存在するものにして岩石の主成分たる石英及び水晶、燧石、瑪瑙、玉髓等の如きは皆殆ど純粹なる硅酸より成れり又種々なる硅酸化合物は地殻の大部分を形成するものなり斯の如くなれば游離せる硅酸と化合物の硅酸とを合算せば其の重量は殆ど地殻の二分一に居れり而して硅酸の半は硅素なるを以て硅素の量は地殻の四分一に當るを知るべし硅酸は結晶狀及び無定形等種々なる状態を爲すも其の硬度は七にして以て玻璃を傷つくるに足れり又其の熔融點は甚だ高く酸水素炎を用ふるに非ざれば熔け難しフルオル水素を除く外如何なる酸に逢ふも溶解せらるゝとなし然れども苛性ソーダ若くは

苛性カリの濃溶液と共に熱すれば溶解す又炭酸ソーダ、炭酸カリウム等と共に熔融すれば炭酸を驅出して硅酸ナトリウム若くは硅酸カリウムを生ず

硅酸鹽 右の方法に由りて造りたる硅酸ナトリウム若くは硅酸カリウムは無定形の物質にして水に溶解するを得べし其の濃厚なる水溶液は水飴の如き粘稠なる透明の液にして比較的少量の硅酸を含有し $\text{Si}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ 若くは $\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{Na}_6$ の如き實驗式に相當せり之を名づけて水玻璃といふ人工石の製造其の他種々なる用途に供せらる殊に注意して製すれば略々 SiO_2Na_2 なる式に合する硅酸ナトリウムを造るを得べし而して其の水溶液にクロル・カルシウムを加ふれば SiO_2Ca なる硅酸カルシウムを沈澱す他の種々なる金屬元素の硅酸鹽も亦同様の方法に由りて造るを得べし是等は凡て水に溶け難き物質なり自然に存在する硅酸化合物は SiO_2 等の如き簡單なる組成を有するもの間之れありと雖も多くは頗る複雑なる組成を有せり例へば花崗石の如き岩石の一主成分たる長石は硅酸アルミニウム・カリウムにして實驗或は $\text{Si}_2\text{O}_7\text{Al}_2\text{K}$ なり且つアルミニウムの一部は通常第二鐵にて置換せられカリウムの一部分はナトリウム、カルシウム等にて置換せらる此の事

質を表するが爲めに Si_2O_3 (Al, Fe, K, Na, Ca) 等の如き式を用ふることより雲母 $Si_2O_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 4H_2O$ 角閃石 $SiO_3(Mg, Fe, Mn, Ca)$ の如きも亦岩石の主要なる成分なり

硅酸鹽はアルカリ金屬元素化合物を除きては孰れも水に溶解せざるものなるが鹽酸、硝酸の如き強き酸に對する反應に由りて之を二大別するを得べし即ちアルカリ土金屬元素若くは亞鉛、マグネシウム等の簡單なる硅酸鹽に於ては硅酸の割合に少なるものは皆容易に此等の強酸に溶解して硅酸を分離す之に反して硅酸の量甚だ多きもの及び多量のアルミニウムを含めるものは概ね酸に溶解し難し是等を分解するにはフルオル水素を用ふるか否らざれば炭酸ソーダと炭酸カリウムとの混合物と共に熔融するを要す此の操作に由り硅酸鹽は分解せられ水玻璃を生ずるを以て更に酸を加へて之を分解すること容易なり

玻璃 通常の玻璃は硅酸ナトリウムと硅酸カルシウムの混合物に過量の硅酸を加へて融和したるものと思ふを得べし而して硅酸の割合頗る多きが故に酸等の爲めに容易に侵さるゝことなし右の成分中カリウムを以てナトリウムの全部若くは一部分と置換し又鉛を以てカルシウムの全部若くは一部分と置換したるものあり即ち其の成分に隨て玻璃を分類すれば左の如し

石灰玻璃
ソーダ玻璃(普通の玻璃)
混合玻璃
鉛玻璃
カリ玻璃

石灰玻璃に在ては硅酸 SiO_2 の量は七割内外にして石灰一割乃至一割五分、酸化カリウム若くは酸化ナトリウム一割三四分なり尙ほ少量の酸化アルミニウム及び酸化鐵を含むを常とす且つ稀に稍多量の酸化アルミニウムを含有するものあり鉛玻璃に至ては硅酸の量稍少く四割半乃至五割半の間に出入し酸化鉛の量頗る多く三割已上四割半に達することあり而してアルカリの量は他の玻璃と異なることなく一割一二分を常とす玻璃製造の原料には下に列記する諸物質を使用す硅酸の原料として石英(硅石)、白砂、燧石等、石灰の原料として大理石、石灰石、カリの原料として炭酸カリウム、ソーダの原料として炭酸ソーダ、鉛の原料として丹、鉛白、密陀、アルミナの原料として長石等なり是等の原料は悉く之を細粉と爲し適當なる割合に混合するを要す玻璃を造るには先づ同質の玻璃の粉末を耐火性の坩堝に投じ強熱して熔融したる後次第に上記の混合粉末を加へて熔融せしむるなり此

の際炭酸鹽は孰れも炭酸を放出して硅酸鹽に變ず且つ鉛を多量に含有するものは最も熔融し易くカルシウムに富めるものは最も熔け難し而して一旦強熱を用ひて全く流動狀を爲さしめ以て泡沫を去りたる後少しく冷却して飴狀を呈せしめ以て器物の製作に供するなり其の方大別して二と爲すを得べし吹造鑄造是なりラムプのホヤ、フランスコ、燭等の如き吹造玻璃器の適例なり吹造にも型を使用することありラムプの油入、燭等の如きは型の中にて吹きて造りたるものなり普通の窓玻璃も亦吹きて造りたるものにして先づ太き圓筒を造り更に之を切り開き延して板と爲すなり鑄造は鑄型に飴狀の玻璃を押し入れて造るものにして玻璃皿鉢の如きは其の好例なり鏡に用ふる厚き玻璃板の如きも亦鑄造に係れり玻璃器は凡て高温度に於て製造するものなれば之を冷却するには最も注意せざるべからず何となれば其の冷却急劇若くは不一樣なる時は其の質脆弱にして用に堪へざるを以てなり故に新に製作したるものは之を熱灰中に埋め以て徐々に放冷し若くは特別の構造を有する室内に於て極めて緩徐に放熱せしむ

玻璃は其の種類に隨て用途を異にするものにして通常の器物及び窓板を造るに

はソーダ玻璃を使用す是等は少しく緑色を呈せり無色なるものを造るにはカリを混用す全く無色にして光澤多く美麗なる器物を造るには鉛玻璃を用ふ又光學用のプリズム、レンズ等を造るにも亦鉛玻璃を用ふること多し是れ其の光線を屈折する力殊に大なるを以てなり

玻璃に着色するには種々なる金属元素の酸化物を使用す例へば普通の紅玻璃は酸化第一銅を含める可溶性の玻璃を其の表面(一面若くは兩面)に敷きたるものなり黄色には酸化アンチモン、緑色には酸化第二銅、青色には酸化コバルト、紫色には酸化マンガン、白色若くは乳色なる磷酸カルシウム若くは二酸化錫を用ふ

エナメル 珐瑯 エナメルとは極めて熔融し易き着色玻璃にして多量の鉛と二酸化錫とを含有するを常とす之を金属面に敷くも剝落せざるが故に七寶等を造るに用ひらる南京玉はエナメルの近易なる例なり

磁器、陶器 硅酸化合物より成るものにして最も人生に切要なるものは陶磁器なり其の原料の主要なるものは陶土にして $\text{Si}_2\text{O}_7\text{Al}_2\text{H}_2\text{O}$ なる組成を有するを常とす然れども硅酸の量之より大なるもの往々之あり又アルミニウムの小部分を

第二鐵にて置換したるもの多し若し鐵の量多きに過ぐれば燃焼后赤褐色を呈するに至る又劣等なる粘土は有機物、硫化第一鐵等を含みて黝色を呈するものあり陶土及び不純の陶土と看做すべき粘土は空氣中の炭酸及び水分が岩石に作用し長石、雲母等を分解して生じたるものなり、陶土を強熱すれば水分を失ひて硬化すと雖も毫も熔融の傾なき普通の窯の熱度にてはが故に氣孔性にして脆弱なるを免れず其の氣孔を填塞して堅緻ならしめんと欲せば少しく熔融性を附するを要す此の目的に使用する物質を媒熔劑といひ長石、石灰石の如きは其の最も普通に用ひらるゝものなり蓋し石灰は硅酸と化合して可溶性なる硅酸カルシウムを生じ長石は比較的少量のカリウムを含みて強熱に逢へば容易に硝子様の物質に變ずるを以てなり陶土は又水分を含むを以て熱に逢へば之を放失して過度に收縮するの弊あり之を醫するが爲めに硅石砂若くは素燒の磁器破片を加ふ是等は皆濕潤せる陶土の粘性を減ずるを以て減粘劑の名あり陶土、媒熔劑及び減粘劑の極めて一樣なる混合を造るが爲めに悉く之を搗碎して最も細微なる粉末と爲し尙ほ粗粒を除去するか爲めに水簸したる後熱混するを要す斯の如く充分に練捏した

る土を用ひて種々なる器物を造るに轉轡細工、型細工、鑄込等の數方あり是等の方法は一日の閑を得ば製陶所に至り其の實際を目撃すべし頗る興味あり且つ利益する所多かるべし右の如く粘土に形を附するを塑造といふ此の手續を了れば日蔭に於て徐々に乾燥せしめたる後之を窯に入れて熱すれば所謂素燒を生ず素燒は其の質尙ほ疎なるが故に釉藥を其の表面に施すを要す釉藥は一種の玻璃にして磁器の表面に於て熔融し滑澤ある外被を生ずるものなり釉藥の成分及び割合は種々なりと雖も要する所は木地よりも稍熔融し易く且つ畧之と膨脹率を均くし剝落の虞なきにあり素燒に釉藥を施すには其の細末を水若くは灰汁に懸け其の中に素燒を浸すに在り素燒が水を吸ふと同時に釉藥の細末は一樣に其の表面を覆ふべし爰に於て之を乾燥したる後再び之を窯に入れて強熱すれば釉藥の全く熔融すると同時に木地も少しく熔融の傾を呈し半透明にして硬き物質と爲るなり磁器に藍色の模様を附するには吳須と稱し酸化コバルト及び酸化マンガンを含む顏料を用ひて塑造物に畫くを常とす釉藥を施すに及んで其の色鮮明に現出す此の方を名づけて染附といふ赤、綠等の彩色はエナメルと同質なる可熔

性の着色玻璃を以て畫くものにして之を釉藥の上に施し更に窯に入れ稍低き温度に於て熔着せしむ此の方を呼んで上繪といふ斯の如くなれば種々の彩色を施したる磁器を製するには三度之を窯に入れざるべからず粗悪なる陶器に至りては始めより釉藥を塗布して焼熱するとあり之を一度焼といふ陶磁器には種類甚だ多ければ爰に列擧するに違わらず土器、煉瓦、屋根瓦の如きは孰れも釉藥を加へざるものにして不純なる粘土を用ひて造るが故に強熱後は酸化第二鐵の爲めに赤色を呈せり獨り屋根瓦のみは通常低温度に於て製するが故に有機物の炭素殘留するを以て尙ほ灰色を呈するも更に強熱を経れば(火災等に由り)赤色に變ずるを看る

セメント セメントは其の種類多し普通のセメントの硬化したるものはポルトランド石の如き觀を呈するを以て原來ポルトランドセメントと稱すべきを邦人は畧して單にセメントと云ふなり之を製するに乾方、濕方の二方あるも要するに粘土と石灰(若くは石灰石)を熟混し灼熱したる後粉碎し空氣中に貯藏し幾分か濕氣及び炭酸を吸收せしめて風化したるものなり之に水を加ふれば次第に硬化

して石の如き物質と爲るセメントは空氣中に在るも水中に在ても均しく硬化するものにして久きを経れば愈其の硬度を増すものなり且つ之に多量の砂を加ふるも畧其の効用を減ずるとこなきを以て之を使用する費用比較的小なるを得是れ土木工事に於てセメントの需用日に増進する所以なり○漆喰は古來本邦に於て種々なる工事に使用したるものにして其の質セメントと相似たり其の製法甚だ簡單にして漆喰土と稱する一種の粘土と石灰とを適當なる割合に混じ水を加へて練捏するを以て足れり其の充分に硬化するには四五週の日を要するを以てセメントに比すれば甚だ遅緩なるを免れず且つ其の硬度も頗る劣れり唯價極めて低廉なるを以て廣く使用せらるゝなり漆喰は空氣中に於ても淡水中に在ても使用し得べしと雖も海水中に於ては次第に侵犯せらるゝを以て用に堪へずセメント及び漆喰の硬化する理由は不分明なるを免れずと雖も多分粘土中に於ける分解し易き硅酸アルミニウムが石灰と反應して硅酸カルシウム及びアルミナと石灰との化合物を造るに由るならん

玻璃磁器及びセメントは同じく硅酸を以て主要成分の一と爲すものなれども他

の成分に至では大に其の割合を異にせり玻璃に在ては特殊のものを除きてはアルミナを含むと甚だ少く石灰及びアルカリに富めり磁器に在ては多量のアルミナを含むも石灰及びアルカリの量甚だ少なりセメントに於てはアルミナ及び石灰に富むもカリウム若くはナトリウムは夾雜物として含有するに過ぎず本邦に於ける製作の有様を論ずれば陶磁器の燒製は數百年來頗る發達し現今に於ても或點に於ては歐米諸國に勝れるもの有り隨て年々海外に輸出する量亦少からず玻璃の製造は近年次第に進歩し廉價なる劣等品は之を輸出するに至りたるも其の品質よりいふも製作の巧拙より論ずるも尙ほ遙に歐米諸國に劣れり是れ蓋し玻璃製造は最も熟練せる工人を要すると本邦に於ては瓦斯燃料の使用未だ盛ならざるとに由るならん然れども本邦は頗る原料に富み一般窯業の進歩稍急なるが故に玻璃製造の如きも久からずして隆盛なるに至らんセメントは其の需用の甚だ多きに促されて頻年製造所の勃興を看るに至れり是等は孰も工場規模大にして歐米最新の學術を應用せるが故に製造品佳良にして多く英獨の産に譲らず而して之に由りて輸入を防ぎ得たること甚だ大なるのみならず特殊の場合には

之を隣邦に供給するに至れり是等の事實は以て本邦に於ける化學的工業か駭々として進歩しつゝあるを徴すべきなり

硼素 $B_{2}O_3$ 硼素は硼酸若くは其の他の化合物として自然に存在するものにして單體なる硼素は無水硼酸 B_2O_3 を金屬カリウムと共に熱し還元して製す褐色無定形の粉末にして酸素中に於て熱すれば容易に燃焼して無水硼酸と爲り空氣中に於ては無水硼酸の外に窒化硼素を生ず是れ高温度に於て硼素が容易に窒素と化合するに由れり硼素は又クロルと化合してクロル硼素 $BOCl_2$ を生ず其の分子成は硼素が三價元素なるを示せり

フルオル硼素 B_2O_3 無水硼酸に螢石末を混じ強流酸を加へて熱すれば無色の氣體としてフルオル硼素を發出す此の物は多量に水に吸収せらるゝと同時に分解せられてフルオル水素と硼酸とを生ず



フルオル水素の水溶液は酸性の反應を呈しアルカリ若くは他の金屬元素の水酸化物に逢へばフルオル化物 $[BF_4]^-$, $[BF_3]_2$ 等を生ず是等の反應は三價なる

硼素が四價なる硅酸と如何に相似たるかを示すものなり

硼酸 $B(O_3)_3$ 。硼酸は或火山地方の温泉中に存在するものにして伊多利亞、タスカニ地方より多量に之を産せり本邦の温泉中にも硼酸の微量を含めるものあり硼砂(下に出す)の水溶液に強硫酸(若くは他の強酸を加ふれば硼酸は板狀の結晶と爲りて折出す)の水溶液に於て殆ど二十倍の水に溶解す沸湯には頗る溶解し易し其の水溶液は極めて微弱なる酸性の反應を呈するに過ぎず之に青色試験紙を浸せば紫色に變ずること猶は炭酸水に於けるが如し且つ此の水溶液は無臭無味なりと雖も頗る殺菌の效あるが故に醫藥として使用せらるゝことあり

硼酸を熱すれば水を放失して無水硼酸に變ず此の物は容易に融けて玻璃の如き透明なる物質と爲る之に酸化金屬元素を加ふれば溶解して種々なる色を呈す酸化コバルトが青色、マンガが紫色、銅が綠色を呈するが如き是なり

硼砂 $B_2O_3 \cdot nH_2O$ 。硼砂は西藏、波斯其の他の地方に産するものにして米國カリフォル

ニアの湖水中にも多量に此の物を含める所あり十分子の結晶水を含み柱狀の結晶を爲す之を熱すれば水分を失ひ遂に熔融して玻璃狀の物質を爲す此の物は無

水硼酸と同じく酸化金屬元素を溶解する性あり金屬を鑲着するに硼砂を用ふるは其の能く銹を除去するを以てなり硼砂は又油藥の成分として使用せらるゝことあり其の水溶液はアルカリ性の反應を呈し防腐の効あり

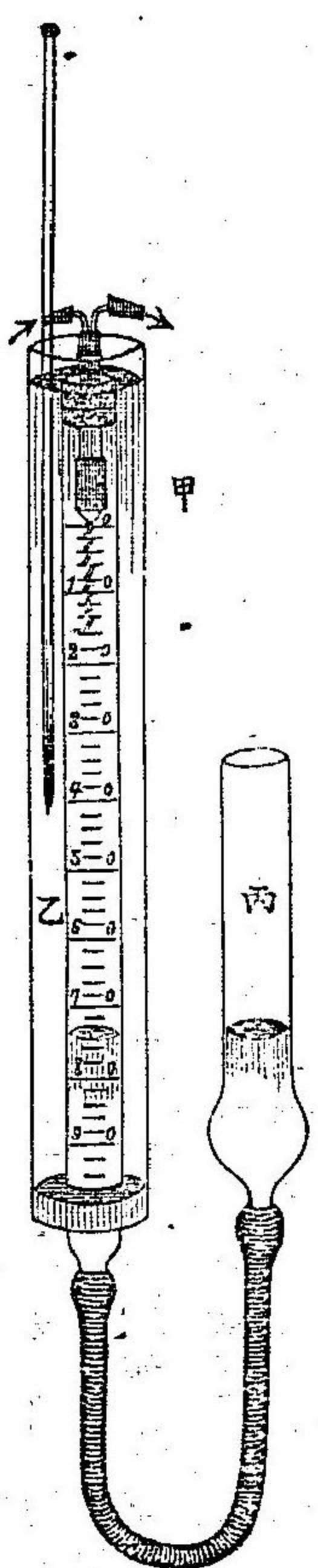
第二十二講 活動量の定律化學的平衡

化學的變化の速度 酸の水溶液にアルカリの水溶液を加ふれば直ちに反

應して中性の物質と爲る其の變化極めて迅速なるが故に吾人は其の進行を觀察する能はず又酸素一容と水素一容との混合物に點火すれば忽ち爆鳴して化合す此の場合には注意して之を觀察すれば火炎の進行を目撃するを得べしと雖も其の化合の速度を測るは極めて難事たるべし然れども化學的變化は必しも斯く急速なるものみにはあらず酸水二素の混合氣も之を適度の溫度に熱すれば頗る徐々に化合せしむるを得べし例へば四百四十六度(硫黃の沸騰點)に於ては酸水素混合氣が殆ど完全に化合するには數日を要するなり其の他進行の緩徐なる反應極めて多く其の類例枚舉するに遑わらず左に説述する所に徴して其の一斑を窺

知すべきなり

濃度と反應速度との關係 稀硫酸に過量の亞鉛を投じて水素を發生する實驗を行ひたる諸子は必ず次の事實を覺知したるならん即ち水素の發生が初には甚だ急速なるも反應が進行して游離硫酸の次第に減少するに隨て水素の發出漸く衰へ遂に酸の殆ど盡くるに及んでは水素の發出も亦極めて微々たるに終ることを此の事實は明に水素發生の速度が游離硫酸の濃度と密接の關係あるを示すものなり大理石を鹽酸に溶解して炭酸を發出するに當ても亦同様の現象を目撃すべし某化學者嘗て大理石の平板を鹽酸に浸して每一分時に發出する炭酸を測りたるに其の量が殆ど板の面積と酸の濃度との相乗積に比例することを發見せり



圖七十第

講者は數年前上圖に示すが如き装置を用ひて空氣中に於て燐の

酸化する速度を測りたることあり(甲)は試験管の下部に燐の圓管を巻きたるものにして間斷なく試験管内を流通せる水は燐を冷却し酸化の爲めに熱せらるゝことなからしむ(乙)は割度筒にして空氣の體積を測定するに適し(丙)は水を入れたる器にして(乙)内の水面は常に其の高さを均くせしむるが故に(乙)内の氣體は常に外氣と同一の壓力を有せり又(乙)筒を圍むに一定温度の水を以てす此の裝置を用ひて觀察したる酸素の減少と時間との關係は左表に示すが如し

時刻 (分)	時間 t	空氣の體積 (立方糎) 平均體積 V	酸素の體積 平均體積 α	酸素の平均の濃さ $\frac{\alpha}{V}$	酸素の減少 d	$\frac{1}{t} \frac{d}{\alpha}$
0	0	93.5	17.5			
10	10	90.5	14.5	.174	3.0	1.73
20	20	88.3	12.3	.150	2.2	1.47
30	30	86.3	10.3	.130	2.0	1.54
40	40	84.6	8.6	.111	1.7	1.53
60	60	81.9	5.9	.088	2.7	1.54
90	90	79.3	3.3	.057	2.6	1.52
8		76.0 (空素の體積)	0.			

右の實驗に於て磷は酸素と化合して磷酸、次磷酸及び少量の亞磷酸を生ずるもの如し而して是等の酸は霧狀を爲して次第に降下するが故に磷は常に新鮮にして平滑なる表面を呈せり且つ磷の減少極めて小なるを以て其の表面の廣さは殆ど全く變化なしと思考するを得べし空氣中に存在せし窒素(及びアルゴン)の體積は數日の後酸素の全く除去せられたるに及んで之を測定したるに七十六立方糎を得たり故に或時刻に於ける空氣の體積より右の體積を控除すれば直に酸素の體積を得べきなり二十分に於て測定したる空氣の體積は八十八、三立方糎にして三十分時に至れば減じて八十六、三立方糎と爲れり故に此の十分間に磷と化合したる酸素の量は正しく二立方糎なり而して此の時間に於ける空氣の平均の體積は八十七、三立方糎にして酸素の平均の體積は十一、三立方糎なるを以て純粹なる酸素の濃さを一とすれば右の空氣に於ける酸素の平均の濃さは〇、一三〇ならざるべからず又此の時間に於ては平均一分間に酸素の減少すること〇、二立方糎にして之を右の濃さにて除したる商は一、五四なり此の商の意味は磷を圍むに純粹なる酸素を以てすれば一分間毎に一、五四立方糎減少すべしといふに在り他の時

間に於て同様の商を求むるに復常に殆ど同一の數を得ること前表に示したるが如し唯零分より十分に至る間に於て此の商の少しく過大なるは化合の急なるが爲めに温度の少しく昇りたるに由るならん此の場合を除きて右の商が殆ど一定せるは一分時間に化合する酸素の量が其の濃さに比例することを明示するものとすべし

甚だ奇妙なるは純粹なる酸素が通常の濃さ(一氣壓の)を有する時は磷と化合せざることは是なり然れども其の壓力六百糎已下に至れば反應し二百糎已下に於ては其の濃度に比例して反應すること上記の實驗に示せるが如し此の奇異なる現象も近今の研究に由りて略々説明を得たるも爰に叙述し得べき限にあらす

規定濃度 氣體溶液等の濃度を表はすに種々なる方法あり何割何分と稱して溶質の量と溶媒の量との關係を示すが如き其の一なり然れども化學變化の講究に於ては物理學に於けると稍、其の趣きを異にし各物質の同一量を比較せずして其の一分子量に比例する量を比較すれば最も簡明なる關係を得易きが故に一リトルの體積中に各物質一瓦分子を含有する濃さを以て濃度の標準とし之を一規

定濃度といふ例へばクロル水素の分子量は三十六、五なるが故に百立方糎中に三、六五瓦のクロル水素を含めるは鹽酸の一規定液なり若し同體積中に七、三瓦を含めば二倍規定液にして〇、〇三六五瓦を含めば百分一規定液なり又零度一氣壓の時諸氣體の一瓦分子は孰れも二十二、四リトルの體積を有するが故に其の濃度は等しく〇、〇四四七規定なり

活動量の定律 過マンガン酸カリウムの水溶液は美麗なる濃紫色を呈し強き酸化作用あること前に説きたるが如し之に過量の蓚酸(酸化炭素の發生に用ひたる物質)を加ふれば蓚酸第一マンガンを生じ蓚酸の一部は酸化せられて無水炭酸と爲る



此の反應は常溫に於ては頗る徐々に行はるゝものにして混合液の色の減退するに由りて容易に反應の進行を測定し得べし今同形にして同容積なるフラスコ三個(假に百立方糎づゝとす)を取り甲には〇、〇二規定なる過マンガン酸カリウム溶液一立方糎を入れ水を加へて稀釋して百立方糎となす即ち其の濃度は〇、〇〇〇

二規定なり此の溶液は終始其の色を變せざるが故に比較の標準と爲すに適せり次に他の兩フラスコには過マンガン酸カリウムの溶液各二立方糎を入れ尙ほ乙には〇、五規定なる蓚酸の溶液を注加し丙には〇、二五規定なるを注加して各百立方糎と爲して攪拌し其の時刻を記すべし當初乙丙兩フラスコに於ける過マンガン酸カリウムの濃度は〇、〇〇〇四規定にして其の色は正に相均しく之を甲に比すれば甚だ濃きを覺ゆべし而るに乙の色は次第に減退し數分時の後に至れば正しく甲と相等しきに至るべし此の時に於て乙に於ける過マンガン酸カリウムの濃度は正しく半減したること明なり丙の色も亦次第に減退するも其の速度は遙に乙に劣り其の甲と同濃度に達するまでに要する時間を測定すれば殆ど正しく乙に倍するを見るべし即ち乙に於ける反應の速度は丙に二倍せること明なり蓋し乙に於ては蓚酸の量は過マンガン酸カリウムと反應するに必要な量の殆ど百四十倍にして丙に於ては殆ど七十倍なり故に反應の進行するに隨て少しく蓚酸を費消すと雖も之を其の全量に比すれば論ずるに足らざるを以て乙に於ける蓚酸の濃度は終始丙に於ける濃度に二倍すること明なり隨て過マンガン酸カリ

ウムの變化する速度は之に作用する蓆酸の濃さに比例するを知るべし
某化學者は蓆酸の過量に過マンガン酸カリウムを加へて其の變化する速さと時
間との關係を測定したるに左表に示すが如き成績を得たり

學 化 及 學 理 物

時間(分)	過マンガン酸カリウムの濃さ	反應の平均速度	反應の平均速度 平均濃度
0	1.000	.0242	.0258
5	.879	.0213	.0270
14	.687	.0149	.0253
27	.493	.0105	.0271
47	.283	.0054	.0237
68	.170		
8	0		平均 .0255

即ち過マンガン酸カリウムの平均濃度と反應の平均速度との比は孰れの時に於
ても殆ど一定せるを見るべし右の比が平均數〇二五五と少しく相異するは實驗
上の誤差に基づくこと疑なし換言すれば蓆酸の濃度が不變なる場合には反應の

學 化 及 學 理 物

速度は過マンガン酸カリウムの濃度に比例するなり之を前記の實驗の成績と連
合すれば次の結論に到達す過マンガン酸カリウム及び蓆酸反應の速度は其の時
刻に於ける兩物質の濃度に比例するなり

獨り右の場合に於けるのみならず總て兩物質反應の速度は各物質の現在の濃度
の相乗積に比例するものなり即ちC₁を甲物質の濃度としC₂を乙物質の濃度とし
Sを反應の速度とすれば此の事實は左の算式に由りて表出するを得べし

$$S = K C_1 C_2$$

Kは各物質の濃度に關係せざる定數にして之を反應速度の定數といふ若し當初
に於ける兩物質の濃さをA₁ A₂としtなる時刻までに變化したる濃度をx各物質
の一分子宛が作用する場合には此の量は甲乙共通なること明なりとすればtに
於ける反應の速度S_tは左の式に由りて算するを得べし

$$S_t = K (A_1 - x) (A_2 - x)$$

三種以上の物質が反應する場合に於ても其の算式は全く相似たり例へばクロル
酸カリウム、クロル第一鐵、クロル水素の三物質が左の如く

反應する場合には



$$S = K \frac{C_{\text{ClO}_2\text{K}} C_{\text{ClH}} C_{\text{Cl}_2\text{Fe}}}{C_{\text{ClK}}}$$

なる方程式が善く實驗と一致するなり $C_{\text{ClO}_2\text{K}}$ は或る時刻に於けるクロル酸カリウムの濃度にして其の他の記號も之に倣へり

一物質の活動量とは其の反應混合物に於ける濃度にして反應の速度は各物質の活動量の相乗積に比例せり此の最も重要な定律を名づけて活動量の定律といふ

温度の影響

稀酸と過マンガン酸カリウムの混合溶液に熱を加へて五六十

度に至れば反應極めて迅速となり殆ど其の速度を測定する能はず他の化學變化に於ても温度の上昇は著く其の速度を増進するを常とす是れ速に反應を完結せんと欲する時熱を加ふる所以なり $\ln K = \frac{E}{RT} + \text{const}$ なる式は孰れの温度にも適用すべきものなれども E は温度の進むに隨て甚しく増加す今日までの測定に依れば孰れの反應に於ても温度の上昇十度なる毎に K は二倍乃至三倍するを常とす故に零度に於て一時間を要する變化も三十度に於ては十分已内にて完結すべきなり

倒行反應

硫化物の條下に於て説きたるが如く硫化亞鉛に酸を加ふれば硫化水素を發出して亞鉛鹽の溶液を生じ亞鉛鹽の溶液に硫化水素を通すれば酸を游離して硫化亞鉛を沈澱す換言すれば



なる反應は右より左にも又左より右にも行はるゝものにして此の類の反應を總稱して倒行反應といひ前段に論じたるが如き不倒行反應と大に其の趣きを異にせり普通なる反應の大多數は倒行反應と看做すを得べく且つ倒行反應の理論的研究は不倒行反應に比すれば大に進歩せるものありて實用上に於けるのみならず學理上に於ても殊に興味多きものなり而して倒行反應は一般に



なる方程式に由りて表出するを得べし

化學的平衡

倒行反應は完全に結了することなく中道にして休止するもの

なり何となれば反應の果成物が復相互作用して反應前の物質を生せんとすればなり此の如く正逆兩反應が互に相償贖して其の進行を休止するを名づけて化學的平衡といふ右の如き平衡の觀念は獨り化學的反應に適用さるのみならず又之を物理的變化に應用するを得べし例へば百度に於ては一氣壓の水蒸氣と湯とは平衡の有様に在るなり

單相系と多相系 互に相互作用する物體の集合を名づけて系といふ例へば水と水蒸氣とが一所に在りて互に相互作用する時は此の兩物質は一系を爲せり而して一系を組み立つる諸物質が悉く固氣若くは液の一状態を爲せる時は之を單相系といひ二種若しくは三種の状態を爲せる時は之を多相系といふ例へば窒素、酸素等の氣體より成れる空氣は單相系にして上文の例に掲げたる硫化水素(氣體)硫化亞鉛(固體)亞鉛鹽の水溶液(液體)の三者より成れる一系は明に多相系なり一系を組成する物質中液狀を爲せるものは之を液相といひ氣狀を爲せるものは之を氣相といふ

多相系の物理的平衡 化學的平衡を論ずるに先ち多相系の物理的平衡の

一二を解説し置くを便利とす溶解の現象是なり(一)氣體が水其の他の液體に溶解するに當ては所謂ヘンリーの定律に従ふものにして此の定律は左の如く宣言するを得べし

液體に溶解せる氣體の濃度と游離せる氣體の濃度とは一定の比を爲すものなり

例へば零度の時水は壓力の多少に關らず其の體積に四、四倍せる硫化水素を吸収す一氣壓の場合には他の氣體に於けると同じく游離せる硫化水素氣の濃度は〇・四四七規定なれば其の飽和水溶液の濃度は、一九七規定なり若し硫化水素氣の壓力半減すれば其の濃度隨て半減す而して水溶液の濃度も亦半減し其の比は常に一定なるべし今〇を以て溶液に於ける硫化水素の濃度を表しCを以て氣狀なる硫化水素の濃度を表すれば右の關係は次の方程式に示すが如し

$$\frac{C}{P} = \frac{P \times .197}{P \times .0447} = 4.4 \quad (P \text{ は任意の壓力なり})$$

此の定律は他の氣體の混在する場合にも適合するものなり例へば零度一氣壓の

時一容の硫化水素が三容の空氣と混合せる場合には硫化水素の壓力は四分一氣壓に過ぎず隨て其の濃度は $\frac{1}{4}$ にして此の混合氣に接せる水溶液に於ては硫化水素の濃度 $\frac{1}{4}$ 規定なるべし

右の如き氣體の飽和水溶液は平衡の狀態に在るものと思考せざるべからず蓋し游離氣體の濃度増加する時は其の水中に入らんとする傾向は其の濃度に比例して増加するものにして溶解せられたる氣體が空中に逸出せんとする傾向も亦其の濃度に比例するものなり故に一定の壓力を有する硫化水素が一定の速度を以て水に溶解するものとせば其の飽和水溶液は又同一の速度を以て硫化水素を放出し彼此正しく相償贖するなり而して水溶液が未だ飽和の域に達せざるに當ては溶解の速度は放出の速度に勝るを以て硫化水素は吸収せらるべく之に反して一定の壓力の許に於て飽和せられたる水溶液が之より壓力小なる硫化水素氣中に移さるゝ時は其の氣體の幾分を放出し再び平衡の狀態に達すべきなり今規定濃度の硫化水素氣が一秒時間に一平方糎の水面に吸収せらるゝ量を cs とすれば c なる濃度を有する硫化水素の吸収せらるゝ速度は cs ならざるべからず又一規定濃度の水溶

液か其の表面一平方糎より一秒時間に放出する氣體の量を s とすれば濃度 c なる硫化水素水溶液か其の氣體を放出する速度は cs なること明なり而して水か硫化水素を以て飽和せられたる場合には此の兩速度相均しきが故に

$$cs = cs \quad \therefore \frac{c}{s} = \frac{s}{c} = K$$

s は吸収速度の定數にして S は放出速度の定數なり而して吸收率 K は此の兩定數の比に等きを知るべし

s 及び S は共に温度に隨て變化するものなり而して同一なる温度の上昇に伴ひ S の増加は s の増加より大なるが故に K は温度の上昇するに隨て減少す
 固體の水に溶解して飽和溶液を造るも亦物理的平衡の一例にして氣體の溶解に比すれば其の現象稍簡單なりとす何となれば此の場合には溶液のみ其の濃度を變じ得るも固體は其の濃度を増減すべき理なければなり今一規定濃度の砂糖溶液より一秒時間毎に固形砂糖の表面一平方糎に結晶して附着する砂糖の量を s (結晶速度の定數)とし其の溶液の濃度を C とすれば其の結晶の速度は CS なるべし而して一秒時間に固形砂糖の表面一平方糎より水に溶出する量を s' (溶解速度の定數)

とすれば飽和溶液に於ては

$$s \parallel S \quad \therefore C = \frac{s}{S} = K$$

ならざる換言すれば飽和溶液の濃度即ち溶解度は溶解速度の定數と結晶速度の定數の比にして一定の温度に於ては一定ならざるべからず s は S よりも温度の變化に伴ふて増減すること多きを常とすれば C は温度の上昇するに隨て増加するもの多し

蒸發の現象も亦同様に論ずるを得べし s を水の蒸發速度の定數(水面一平方糎より一秒時間に蒸發する量とし S を一規定濃度の水蒸氣が一秒時間に一平方糎の水面に溜附する量溜集速度の定數とすれば水蒸氣と水との平衡を得たる場合には $s \parallel S$ のなるべからず即ち溶解の場合と全く同様の關係を得るなり近時の研究は溶解と蒸發とが最も相類似せる現象にして一方に於て確定し得たる結果は之を他の一方に推及し得べきことを示せり水に接觸せる水蒸氣が達し得べき最大濃度は $\frac{s}{S}$ にして温度の上昇に伴ふて大に増加するものなり

多相系の物理的平衡に就きて特筆すべきは平衡の状態が各相の濃度に由りて維持せられ其の量に關係せざること是なり

多相系の化學的平衡一堅牢なる鐵器中に密閉して之を強熱すれば大理石は分解せずして熔融せしむるを得べし蓋し開きたる器に於て大理石を熟灼するに當て容易に分解するは



なる反應に於て炭酸が生ずるに隨て散逸し去るを以てなり若し其の器を密閉せば決して完全に分解する能はず何となれば生じたる石灰は再び炭酸と化合して炭酸カルシウムを再生すべければなり故に炭酸カルシウムと其の分解生成物との間には一定の平衡状態を現すべし即ち炭酸が石灰に吸収せらるゝ速度は炭酸の濃度に比例すべきを以て分解の進行するに隨て炭酸の濃度を増加し遂に化合の速度が分解の速度と同一なるに至るべきなり分解の速度の定數は温度の上昇に隨て増加すると化合の速度の定數より急なれば温度の上進すると共に平衡を維持するに必要な炭酸の濃度は増加すべし隨て其の器壁に呈する壓力も亦増

加すべきなり

水蒸氣を強熱せる鐵上に通すれば水素を發出して磁性酸化鐵と生じ酸化鐵上に水素を通すれば鐵を再生して水蒸氣を生ず故に密閉器中に於ては



なる倒行反應は遂に平衡の狀態に達すべし而して固體の表面には鐵と酸化鐵の混合物を生じ、水素と水蒸氣は一定の比を爲すべきなり佛國の有名なる化學者デヅ[#]ユの實驗に據れば四百四十度に於ては水蒸氣の濃度は殆ど水素の六分一に當れり而して此割合は水蒸氣の稀濃に由りて變ずることなかりき
固體と氣體との間に於ける平衡の狀態は氣體の濃度に由りて定まるものにして固體の分量及び割合は何等の影響を及ぼさざるなり化學者は此の事實に由り固體の活動量は一定不變なりといふ

多相系の化學的平衡二

食鹽の濃溶液に強硫酸を加へて之を温むればクロル水素を發出す若し一定温度に於て密閉器中に右の實驗を行へばクロル水素の壓力か一定の強さを呈するに及んで平衡の狀態に達すべし何となれば硫酸か

クロルナトリウムに作用してクロル水素を生ずると同時にクロル水素は硫酸ナトリウムに作用してクロルナトリウムを再生すべければなり

硫酸第一鐵の溶液に酸化窒素を通すれば盛に吸収せられ其の溶液は黒褐色に變ず此の變化は蓋し第一鐵鹽が酸化窒素と化合するに由れり此の溶液より酸化窒素を取り出すに二種の方法あり之に熱を加ふれば温度の上昇するに隨ひ次第に酸化窒素を發出す而して液上に於ける酸化窒素の壓力常に一氣壓なる時は一定の温度に於て溶液は一定量の酸化窒素を上記の化合物として含有するなり次に液上に於ける酸化窒素を抽出し其の壓力を減すれば溶液内の酸化窒素も亦減少す而して之を抽出して已まざれば遂に溶液より全く酸化窒素を除去し得べきなり斯の如くなれば右の酸化窒素溶液は一定の温度に於ては溶液中に含有する酸化窒素の濃度と之に接觸せる游離酸化窒素の濃度との間に一定の比あること猶は氣體と其の水溶液とに於けるが如し此の現象は氣體と液體間に於ける化學的平衡の好例といふべし第一鐵鹽の濃度愈大なれば其の酸化窒素を吸収すること愈多し而して第一鐵鹽はクロル化物を用ふるも硫酸鹽を用ふるも其の結果殆ど

同様なり

多相系の化學的平衡^三

ろれば白色の粉末なる蓚酸カルシウムを沈澱して鹽酸を游離すること次の方程式に示すが如し



而るに蓚酸カルシウムの粉末を取り之に鹽酸を加ふれば直に溶解す故に此の反應は倒行すべきものにして完全に結了するを得ず一種の平衡状態に達すべきを以て蓚酸カルシウムを濾過すれば濾液中には尙ほ鹽化カルシウム、蓚酸及び鹽酸を存すべし而して蓚酸カルシウムは甚だ水に溶け難きを以て其の量極めて微なるを知るべし今右の濾液に蓚酸を加ふれば更に蓚酸カルシウムを沈澱すべし之に鹽酸を加ふれば再び溶解す蓚酸と鹽酸の注加を反覆施行すれば蓚酸カルシウムの沈澱と溶解とは幾回にても任意に繰回すを得べし但鹽酸を過量に加へざる様注意するを要す今 C_1 を以てクロル・カルシウムの濃度として C_2 を蓚酸の濃度とすれば蓚酸カルシウム生成の速度は左の如くなるべし

$$S_1 = K_1 C_1 C_2$$

K_1 は右の反應は速度の定數なり蓚酸カルシウムが右の溶液中に於ける濃度は其の溶解度に由りて定まるものにして一定の温度に於ては一定不變なり何となれば蓚酸カルシウムの結晶が同時に存在する已上は其の溶液は常に飽和し在るべきを以てなり今其の濃度を表するに C_4 を以てす次に鹽酸の濃度を表するに C_3 を以てすれば蓚酸カルシウム溶解の速度 S_2 は左の如くなるべし

$$S_2 = K_2 C_3 C_4$$

S_1 が S_2 と相償ふに及んで右の倒行反應は平衡の状態に達せざるべからず故に此の場合には

$$\frac{C_1 C_2}{C_3 C_4} = \frac{K_2}{K_1} = K$$

K は兩反應速度の定數の比なれば一定温度に於ては是亦定數ならざるべからず且つ C_4 も亦一定不變なるが故に

$$\frac{C_1 C_2}{C_3} = C^4 K$$

換言すれば平衡の状態に於てはクロル・カルシウムと蓆酸との濃度の相乗積と鹽酸の濃度との比は一定ならざるべからず故にクロル・カルシウム若くは蓆酸の濃度を増加せば蓆酸カルシウムを生ずる量は同時に之を溶解する量より大なるを以て右の方程式の左邊に於ける數は右邊に於ける數より大なるに至るべし故に平衡の状態を破り蓆酸カルシウムの沈澱を生じ C_1 及び C_2 の價が右の方程式に合するに至りて已むなり又鹽酸を注加して C_3 を増加したる場合には蓆酸カルシウムが溶解せらるゝを以て C_3 を減少し $C_1 C_2$ を増加するを以て又右の方程式に合するに至りて止むなり

硫化物の條下に於て論じたるが如く硫酸亞鉛の水溶液に硫化水素を通じたる場合には左の倒行反應を呈す



而して物理的平衡に就きて説きたるが如く氣狀なる硫化水素の濃度一定なる時

は水溶液に於ける硫化水素の濃度も亦一定なるものなり且つ水溶解に於ける硫化亞鉛の濃度は其の溶解度に由りて定まるものなれば是亦一定不變なりといふべし故に平衡の状態を示せる左の方程式に於て

$$\frac{C_{SH_2} C_{SO_4 Zn}}{C_{SO_4 H_2} C_{SZn}} = K$$

C_{SH_2} 及び C_{SZn} は定數なるが故に

$$\frac{C_{SO_4 Zn}}{C_{SO_4 H_2}} = \frac{C_{SZn}}{C_{SH_2}} K = \text{定數}$$

硫化水素を通じたる後に残留する硫酸亞鉛の濃度と之に由りて生じたる游離硫酸の濃度とは硫酸亞鉛の原溶液の濃度如何に關らず常に一定の比を爲すべき筈にして實驗の結果は殆ど此の推論と一致せり硫酸銅液に硫化水素を通じたる場合には平衡の方程式は

$$\frac{C_{SO_4 Cu}}{C_{SO_4 H_2}} = \frac{C_{Cu}}{C_{SH_2}} K$$

にしてKは前の場合と零同様の價を有すべきも硫化銅の溶解度は硫化亜鉛に比すれば頗る小なるが故に C_{Cu} は C_{Zn} より小なれば残留する硫酸銅の濃度は硫酸亜鉛の濃度より遙に小ならざるべからず換言すれば硫酸銅は硫化水素に由りて殆ど完全に沈澱せらるべきなり

此等の沈澱に於ける熱の影響も亦右の平衡方程式に由りて容易に理解するを得べし例へば硫化亜鉛の溶解度は他の固體の溶解度と同じく温度の上昇するに隨て増加すべし故に C_{Zn} は温度と共に増進す之に反して硫化水素の濃度 C_{H_2S} は温度の上昇に伴ふて減少すること前に説きたるが如し隨て

$$\frac{C_{SO_4Zn}}{C_{SO_4H_2}} = \frac{C_{Zn}}{C_{H_2S}} K$$

なる方程式の右側は大に増加すべきを以て硫酸亜鉛の濃度を増加せざるべからず換言すれば温度上進するに隨ひ硫化水素が亜鉛を沈澱すること愈不完全なるべく硫酸が硫化亜鉛を溶解する作用は愈盛に行はるべきなり是等の議論は他の酸類及び他の硫化物にも推及し得べきこと勿論なり(硫化アンチモニと鹽酸の關

係の如きはなり) 多相系の化學的平衡は最も重要な問題にして諸物質の製造方法及び分拆術の如きも此の理論に由り初めて正常なる解釋を得るもの多し然れども次講に於て説述する電氣解離の現象を會得するに非ざれば充分に此の應用を解すること難かるべし

單相系の化學的平衡 一 チオシヤン酸カリウムの十分一規定溶液三容とクロル第二鐵の十分一規定液溶一容とを混和すれば血紅色を呈す是れチオシヤン酸第二鐵が溶液中に生成するに由れり其の反應は左の如し



即ち兩溶液は右の方程式に示せる割合に混和したるものなり然れども其の反應が完全に行はれ居らざることは容易に實驗するを得べし今右の混合溶液を三分し其の一は比較の爲め其の儘に保存し其の一にチオシヤン酸カリウムの濃溶液(例へば規定液)少許を加へ残れる一にクロル第二鐵の濃溶液少許を加ふべし而して此の三者を比較するにチオシヤン酸カリウムを加ふるも第二鐵鹽を加ふるも

共に著く液の色を増すを見るべし即ち孰れの試薬を過量に加ふるもチオシヤン酸第二鐵の生成を増進すること明なり此の事實は化學的平衡の方程式に由りて容易に解明するを得べし

$$\frac{C_{\text{ONSi}} C_{\text{Cl, Fe}}}{C_{\text{OIK}} C_{(\text{ONS})_2, \text{Fe}}} = K = \text{定數}$$

なる方程式に於て C_{ONSi} を増加するも $C_{\text{Cl, Fe}}$ を増加するも均しく $C_{(\text{ONS})_2, \text{Fe}}$ を増加すべきこと明なり(勿論此の場合には同時に C_{OIK} をも増加すべきなり)而して別にクロルカリウム(濃溶液若くは固體)を加へて C_{OIK} を増加せば $C_{(\text{ONS})_2, \text{Fe}}$ を減じ混合溶液の色を稀薄ならしむべきは必然の理にして容易に實驗するを得べし故に右の混合溶液に於てはチオシヤン酸カリウム、クロルカリウム、チオシヤン酸第二鐵及びクロル第二鐵の四物質が化學的平衡の状態に在ること明なり而して此の場合には液状の一相のみなるが故に單相系の化學的平衡を爲せるものなり

單相系の化學的平衡二 ヨードは百八十四度に至り沸騰す故に四百四十四度硫黃の沸點に於ては氣體なること勿論なり今ヨードと水素とを玻璃管内に密

閉し之を長時間四百四十度に熱すれば其の一部分化合してヨード水素を生ず然れどもヨードの過量に存在する場合にも水素をば悉くヨード水素と爲す能はず又ヨードの不足なる場合にも悉く自からヨード水素に變ずる能はざるなり故に



も亦一種の倒行反應にして其の進行不完全にして休止するものなること明なりヨードと水素とを過不及なく使用したる場合には七割二分は化合し二割八分は其の儘に残留す又純粹なるヨード水素を四百四十度に熱すれば其の二割八分は分解してヨード及び水素となり七割二分のみ其の儘に残留するなり故に單體より始むるも化合物より始むるも遂に同一なる平衡の状態に達すること明なり右の反應式は又左の如く書するを得べし



而してヨード水素の一分子が他の一分子に作用すること恰もヨードの一分子が水素の一分子に作用するに異ならざれば其の平衡の方程式は

三〇六

$$\frac{C_{H_2} C_{H_2}}{C_{H_2} C_{H_2}} = \frac{C_{H_2} C_{H_2}}{C_{H_2} C_{H_2}} = K$$

上記の實驗數に於ては $C_{H_2} = C_{H_2}$ 及び $\frac{C_{H_2}}{C_{H_2}} = \frac{.28}{2 \times .72}$ として

$$K = \frac{C_{H_2} C_{H_2}}{C_{H_2} C_{H_2}} = \left(\frac{.28}{C_{H_2}} \right)^2 = \left(\frac{.28}{1.44} \right)^2 = .038$$

水素及びヨードを種々なる割合に使用して得たる結果も亦右に掲げたるKの價より推算したる所と善く一致するなり

離解 ヨード水素を熱すれば其の一部分に解して水素及びヨードを生ずと雖も此等の單體は再び化合してヨード水素を生せんとするなり此の如く分解の化成分物が直に化合して元物質を生成し得べき分解を稱して離解といふ前に多相系の化學的平衡の一例として掲げたる炭酸カルシウムの分解の如きも亦離解の好例たり其の他此の現象の實例として舉示すべきもの極めて多し水蒸氣は高温(千度以上)に於ては酸素と水素とに離解し炭酸は高温に於ては酸化炭素と酸素

とに離解す是等の事實は如何なる方法を用ふるも吾人が燃焼に由りて到達し得べき最高温度には一定の限あることを示せり何となれば化合も分解も共に温度の上昇に伴ふて其の速度を増進するものなれども化合の速度は比較的低温に於て著しく増進し分解の速度は高温に至るに及んでは化合の速度より一層急劇に増進するものなれば甚だ高き温度に於ては分解の速度は化合の速度に超過せざるべからず而して化合に由りて熱を發するものとせば分解に由りて同量の熱を吸收すること勿論なれば化合の速度が分解の速度と正に相均しき時は熱の發生若くは吸収なきこと明なり故に右の兩速度が相平均する温度が燃焼に由りて到達し得べき最高温度なるを知るべし更に近易なる離解の例二三を舉ぐれば水酸化アモニウムを熱すれば硫化水素とアモニヤとに分解し之を冷却すれば復化合して元の固體を生ずるが如き瀘砂を熱すればクロル水素とアモニヤとに分解し冷却すれば復た化合するが如き硫酸を沸騰すれば水蒸氣と三酸化硫黄とに分れ集溜すれば復化合して硫酸と爲るが如き皆な離解の好例なり特に屢々目撃せらるゝは風化の現象にして炭酸ソーダの含水物を乾燥せる空氣中に置け

學 化 及 學 理 物

ば次第に結晶水を失ひて白色の粉末に變ず然れども之を濕氣中に置けば復水分を吸収して元の結晶體に變ずるなり換言すれば空氣中の水蒸氣の濃度が一定量より小なれば此等の結晶は水分を失ふものにして一定の溫度に於ては一定度の濃さを有する水蒸氣と平衡の状態に在るものなり斯の如くなれば此の類の結晶體を眞空若くは全く乾燥せる空氣中に置けば直ちに水蒸氣を發出し上記の濃度に達するに至て已む而して此の蒸氣が呈する一定の壓力を稱して解離の壓力といふ一定の溫度に於ては炭酸カルシウムより發出する炭酸氣の壓力亦一定なるべきは上文に論じたるが如し是れ亦一種の解離の壓力なり

單相系に於ける解離の現象も亦屢目撃する所にして過酸化窒素の解離の如きは其の最も充分に研究せられたるものなり過酸化窒素は二十六度に於ては集溜して黃褐色の液體と爲り零下十度に於ては凝固して殆ど白色の固體と爲るものにして二十六度以上に在りては其の氣體の色は黃褐色を呈し溫度の上昇するに隨て其の色愈濃厚と成る且つ氣體の密度より其の分子量を計算するに一氣壓の時

は百五十度以上に於ては NO_2 なる式に相當し二十六度近くに於ては殆ど N_2O_4 なる式に相當せり而して其の中間に於ては NO_2 なる分子が N_2O_4 なる分子と共に存在するものと思考せざるゝなり又同一の溫度に於て實驗すれば壓力小にして隨て濃度小なる時は NO_2 に近似し濃度が壓力の増加に由りて増加するに隨て NO_2 なる分子は次第に増加するなり換言すれば氣體の稀薄と爲るに伴ふて N_2O_4 なる分子が解離して NO_2 の二分子と爲るなり



P(壓力 糝)	Δ (氣體比重)	V(體積)	a (解離度實驗)	a (解離度計算數)
0	1.590(計算)	∞	—	1.000
26.80	1.656(實驗)	1437.	.912	.921
93.75	1.788(“)	382.1	.778	.785
182.69	1.894(“)	185.4	.679	.672
261.37	1.943(“)	116.5	.596	.604
497.75	2.144(“)	64.8	.483	.481
	3.180(計算)	0	—	0

學 化 及 學 理 物

右の表は某化學者が四十九七度の溫度の時種々なる壓力の許に於て過酸化窒素の氣體比重(空氣を標準として)を測定して得たる成績を示せり第三行に於けるVは左の式に隨て計算したるものにして九十二瓦の過酸化窒素の體積を表せり

$$V = \frac{92}{\Delta \times 28.93} \times \frac{760}{P} \times \frac{273 + 49.7}{273} \times 22.4 \text{ リットル}$$

二八九三は空氣の平均分子量にして之に Δ を乗ずれば實驗の狀況に於ける過酸化窒素(N_2O_4 及 N_2O_2 の混合物)の平均分子量を得るなり第四行に掲げたる解離度は元來 N_2O_4 なりし過酸化窒素の幾割が解離して N_2O_2 と爲りたるかを示すものなり即ち N_2O_4 一瓦分子中(一)瓦分子は N_2O_4 として殘存しa瓦分子は分解して N_2O_2 の2a瓦分子と爲りたるものなり斯の如くなれば元來一分子なりしものが増加して(1+a)分子となりたる譯にて平均の分子量は夫れ丈け減少すべきなり故にaは左の式に由りて容易に氣體比重より算出するを得べし

$$\Delta \times 28.93 \times (1+a) = 92 (\text{N}_2\text{O}_4) \quad \therefore a = \frac{92}{\Delta \times 28.93} - 1$$

Vなる體積中に存する N_2O_4 は(1-a)瓦分子にして其の濃度は $\frac{(1-a)}{V}$ なり又同體積中に在る N_2O_2 は2aにして其の濃度は $\frac{2a}{V}$ なり今K₁を以て N_2O_4 二分子が化合して N_2O_4 と爲る速度の定數としK₂を以て N_2O_4 か N_2O_2 に分解する速度の定數とすれば其の化學的平衡の方程式は左の如くなるべし

$$\frac{\text{C}_2\text{NO}_2}{\text{ON}_2\text{O}_4} = \frac{\left(\frac{2a}{V}\right)^2}{\frac{(1-a)}{V}} = \frac{K_2}{K_1} \quad \therefore \frac{4a^2}{1-a} = \frac{K_2}{K_1} V = KV$$

右の方程式に於てKは解離の定數と稱し理論化學に於ては最も重要なものなり而して上記の實驗によりKを算出すれば平均〇〇二九八を得るなり而して既にKを知れば任意なる體積を有する過酸化窒素の解離度を計算すること容易なり即ち其の算式は左の如し

$$a = \frac{1}{8} (\sqrt{KV^2 + 16KV} - KV)$$

K = 0.298として種々なるVの價に就きて解離度を計算したる數は前表第五行に

掲ぐるが如し而して計算數と實驗數とが善く一致するは化學的平衡に關する推論の正當なるを證するものなり

第二十三講 溶液論及び電氣解離

滲透壓力 予輩は物理學に於て滲透壓力が如何に重要な現象なるかを論述せり而して此の現象は溶液に於ける諸物質の化學的講究に援助を與ふると一にして足らず何となれば滲透壓力は恰も氣體壓力と同一の定律に隨ふものにして氣體の壓力を測定して其の分子量を知り得るが如く溶液の滲透壓力に由りて溶質の分子量を推定し得ればなり(物理學第二十三講を参照すべし)

氣體の定律が總て $PV = RT$ なる式に由りて表出せらるゝが如く溶液の滲透壓力に關する定律も亦同一の式に由りて表出せらる而して特に奇異なるはRなる定數か(氣體及び溶質の一瓦分子に就きて)同一の價を有する事はれなり一立方糎を以てVの單位とし水銀柱一糎を以てPの單位とすればR = 62400なること物理學に於て説きたるが如し若し一氣壓を以て壓力の單位とし一リトルを以て體積

の單位とせばRは七十六萬分一に減せざるべからず即ちR = 0.821と爲るべし又一氣壓の壓力は一〇三三瓦重に相當するが故に瓦重を以て壓力の單位とせばR = 0.821 × 10.33 × 1000 = 84300と爲る此場合にはRの單位は瓦重糎にして溫度壓力及び體積の何たるに論なく溫度の一度上昇するに當て一瓦分子の氣體が膨脹するが爲めに成し得る仕事の量は八萬四千八百瓦重糎なり然るに四萬二千八百瓦重糎は熱量一カロリに相當するが故にRは一九八カロリに當れり故に精密を要せざる場合にはR = 200とすることも差支なかるべし此の定數は液體の滲透壓力にも其の儘應用し得べきものにして一瓦分子の溶質を含有する溶液の溫度一度上昇するが爲めに溶液が成し得る仕事は殆ど二カロリの熱量と相等しきなり

滲透壓の直接測定は頗る困難なるが故に之に由りて直に分子量を測定し得ず然れども生物細胞を使用して種々なる溶質の等滲透壓溶液の濃さを測定せば之に由りて各溶質の分子量を知るを得べし何となれば分子量は濃さと相比例すべきを以てなり此の方法も亦甚だ不便なるが故に實際多く用ひらるゝことなし普通

に化學實驗に使用せらるゝは左の二方なり

結氷點の降下 既に論じたるが如く溶液の滲透壓力は其の結氷點の降下に比例するものにして ΔT を結氷點降下とし P を滲透壓力とし T を溶媒の結氷點とし L を其の一千瓦の熔融の潜熱とし S を溶液の密度(稀薄溶液に於ては溶媒の密度に均しと假定するも差支なかるべし)とすれば此等諸量の關係は左の如し

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{P}{LS}$$

此の方程式は熱力學の第二の原理より直に演繹し得べきものなれども其の演繹の方法は爰に解説するを得ず水の密度は一なるが故に水溶液のみに就きて論ずるに當ては S を省くを得べし而して $P = \frac{RT}{V}$ なるが故に右の方程式は左の如く變ずるを得べし

$$\Delta T \frac{1}{V} \frac{RT^2}{L} = \frac{1}{V} \frac{2T^2}{L} = C \frac{2T^2}{L}$$

V は溶質一瓦分子を有する溶液の體積にして濃度に反比例するものなれば之を

稱して稀薄度といふ而して右の式に於ける $\frac{1}{V}$ は即ち濃度 C に均しきなり一規定溶液に於ては濃度一なり且つ水を溶媒としたる場合には

$$T = 273 \quad 1 = 80000 \text{ カロリ}$$

なるが故に溶質の何たるを問はず一規定溶液に在りては結氷點の降下一、八六度なり

$$\Delta T = \frac{2 \times 273^2}{80000} = 1.86$$

アルコール、エーテル、砂糖其の他殆ど無數なる有機物の水溶液を此の方法に由りて試験したるに其の結果は殆ど全く右の推論と符合せり無機物中に在りてもシヤン第二水銀、クロル第二水銀の如きは其の水溶液の結氷點能く此の數に合せり然れども強き酸類アルカリ類及び鹽類は一般に右の式に由りて計算したるより遙に大なる結氷點の降下を示せり

沸騰點の上昇 此の方法も亦屢諸物質の分子量測定に使用せらる而して ΔT を沸騰點の上昇とし T_1 を溶媒の沸騰點とし L_1 を其の一研の蒸發熱とし S を其の

密度とすれば其の關係は左の如し

$$\Delta T = C \frac{2T_1^2}{L_1 S}$$

Cは温度の昇降に伴ひSに比例して増減するものなれば水溶液の濃度を測定するに常温に於てしたりとせばSは一として右の式より省くを得べし而して

$$F_1 = 373. \quad L_1 = 536000 \text{ カロリ}$$

なるが故に

$$\Delta T = C \times 0.52$$

と爲る即ち一規定水溶液の沸騰點の上昇は僅に〇.五二度なり數多なる有機物及びシヤン第二水銀等の如き無機物に於ては此の計算數は善く實驗と一致せり然れども酸アルカリ及び鹽類に於ては大に之に反するものあり

左に種々なる物質の一規定水溶液に於ける結氷點降下及び沸騰點上昇の例を示す但し是等の測定は概ね十餘年前佛國の化學者ラウルの行ひたる所にして研究の方法今日の如く精巧ならざるが故に其の成績も亦甚だ精密ならずと雖も尙ほ

學 化 及 學 理 物

其の一斑を窺ふに足るべきなり

溶 質	結氷點降下	沸騰點上昇
アプロホプ C_2H_6O	1.73	.93
尿 素 CON_2H_4	1.72	.92
葡萄糖 $C_6H_{12}O_6$	1.93	1.03
蔗 糖 $C_{12}H_{22}O_{11}$	1.85	1.00
クロル第二水銀 Cl_2Hg	1.85	1.00
シヤン第二水銀 $(CN)_2Hg$	1.76	.94
クロル水素 ClH	3.91	2.10
苛性ソーダ $HONa$	3.62	1.95
食 鹽 $CINa$	3.51	1.89
硝 石 NO_3K	3.40	1.86
クロルカルシウム Cl_2Ca	4.99	2.68

右の表に於てiとしたるは實驗上測定したる結氷點の降下若くは沸騰點の上昇

學 化 及 學 理 物

を理論數一、八六及び〇、五二にて除したる商にして溶質の一分が幾分子の如く作用するかを示すものなり結氷點降下に由りて算出したる i の價が略、沸騰點上昇より算出したるものと一致することは前表を一見すれば明白なるべし而してアルコール、尿素、糖類の如き有機物及び水銀鹽にありては一分子が略、一分子として作用するを視るべし i が少しく一より異なるは主として實驗上の誤差に由るならん而るに食鹽、苛性ソーダ、硝石等に在りては一分子は一分子半乃至二分子の作用を爲すを看る(クロル水素の一分子が二分子以上の作用を爲すが如き結果を得たるは實驗上の誤差なること疑を容れず)而してクロル・カルシウムに至りては一分子にして殆ど三分子に近き働きを爲すを看るなり

電氣分解

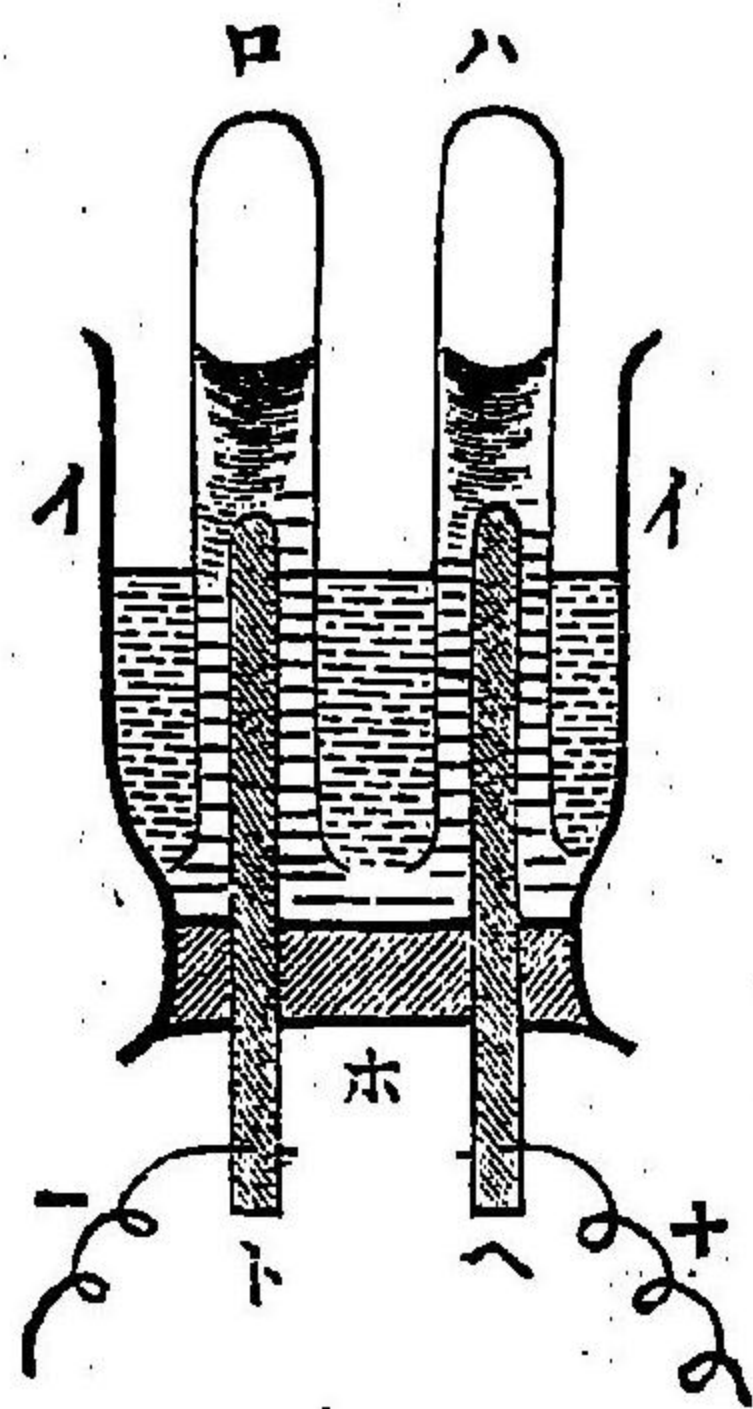
クロル水素の分子式が Cl_2 なることは明白なる證據ありて毫も疑を存すべき餘地なし而して普通の意味に於ては最も安定なる化合物の一なれば水溶液と爲るとも容易に分解すべしと思はれず而るに其の一分子は水溶液に於ては殆ど二分子の如く作用すること前段に説きたるが如しクロル水素の一分子が如何に分解せば二分子の如く作用するを得べきかは是れ一時理化學者の頭を痛

ましめたる問題なり然るに瑞典の化學者アルレニウス氏が水溶液に於て斯の如き異常の働きを爲す物質は孰れも電流に由りて分解せらるゝものなることに着目し有名なる電氣解離説を唱導するに及んで此の問題は頓に解釋せられたるのみならず化學上に於ける種々なる問題も乃を迎へて解くるに至れり而して電氣學上化學に關する事柄は甚だ明瞭なるに至れり其の電池等に關する事は物理學に於て之を説くべく電氣解離の學説は本講に於て之を説明すべし而して本論に入るに先ち電氣分解の現象に就きて少しく講説せざるべからず

能く電流を傳導する物質に二大別あり一は金屬の如く自から變化せずして電流を通過せしむるものにして之を第一種の傳導體といひ一は電流を通過せしむるが爲めに化學的に分解せらるゝものにして之を第二種の傳導體若くは電氣分解質といふ熔融したる鹽類及び酸アルカリ、鹽類等の水溶液之に屬せり(鹽類をアルコール等に溶解したるものも亦能く電流を通過せしむれども爰に論述すべき限りにあらず)水は極めて純粹なる時は其の傳導度甚だ小なるものなりアルコール、エーテル等の如き中性なる有機物は單純なる有様にて亦水溶液としても殆ど

電流を通ずること能はず電氣分解質の水溶液に在ても溶質の種類に隨ひ其の傳
導度に種々の差等あり硝酸鹽酸の如き強酸苛性ソーダ水酸化バリウムの如き強
アルカリ及び此の類の酸若くは鹽基より成れる鹽類の水溶液は一般に傳導度大
なるものなり之に反してシヤン水素の如き弱酸アムモニヤの如き弱き鹽基の水
溶液は其の傳導度一般に小なり

鹽酸に電流を通ずれば陰極に於て水素を發出し陽極に於てクロルを發出す此の
實驗は第二十一圖に示すが如き裝置に由りて行ふを得べし(イ)は其の底に二個の



第二十一圖

孔を穿ちたる玻璃器廣口壺の底を去
り其口をコルクにて塞ぎ之に二個の
孔を穿ちたるものを代用するも可
なり但しコルクの内面には充分にバラ
フィンを塗抹するを要すにして(ハ)ト
なる二個の瓦斯炭棒を挿入し鹽酸を
充したる試験管(イ)を以て之を覆ふ

(イ)器にも亦鹽酸を盛るを要す是等の鹽酸にはリトマス其の他の色素を加へて少
しく着色し置くを便とす若し多量の食鹽若くはクロル・カルシウムを加ふれば鹽
酸は稀薄なるものにて可なり(今ト)を陰電極例へばダニエル電池の亞鉛板に連
絡し(ハ)を陽極に連絡すれば水素は(ト)より發出す而して(ハ)よりは當初暫時の間は
氣體を發出することなしと雖も色素の褪白するに由りてクロルの發生するを知
るべし此の氣體は水に於ける溶解度稍大なるが故に當初は殆ど全く吸收せらるゝ
と雖も其の週圍に於ける溶液が飽和せらるゝに及んでは徐々に氣體として發出
し暫時にして其の發出の速度は水素の速度と相匹敵するに至る此の實驗に於て
クロル水素が電流の爲めにクロルと水素とに分解せられたること明なり

電氣分解の定律 右の如く電氣分解質に電流を通ずれば必ず兩部分に分解
せられ其の一は陽極に現はれ一は陰極に現はる而して其の量は各反應量に比例
するなり前の例に於て水素とクロルとが全く均一なる速度を以て發出したるが
如き是れなり

稀硫酸に電流を通ずれば陽極に於ては酸素を發出し陰極に於ては水素を發出す

今稀硫酸を満したる電氣分解器第八圖二個を連接し之に電流を通ずれば兩器に於て發出する水素の量が正に相均しき看るべし故に右の如く連接したる分解器を通過する電氣の量は孰れの器に於ても全く相均しきを知るべし次に第二十二圖に示すが如く三個の電氣分解器を取り(甲)に鹽酸(乙)に稀硫酸(丙)にアムモニヤ水少

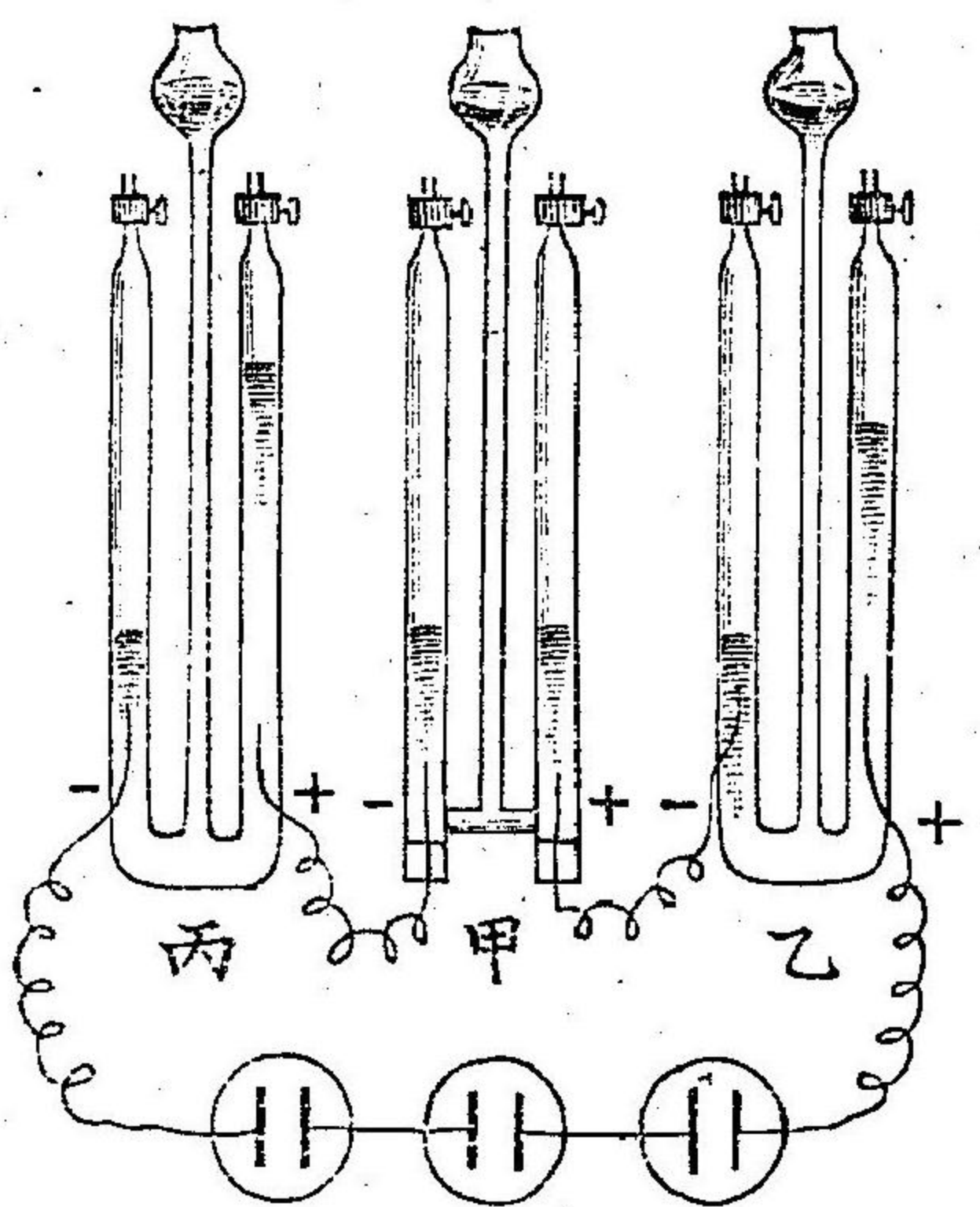


圖 二 十 二 第

しく硫酸アムモニウムを加へたるを入れ之を連絡して電流を通ずれば孰れに在ても陰極より發する水素は全く同量なるべし而るに(丙)に於て陽極より發する窒素の體積は正しく水素の三分一(乙)に於て發する酸素は正しく水素の半なるを看るべし且つ若し假すに時間を以てせば(甲)に於て發するクロルは遂に水素と相均しきに至るべきなり今同量の電氣に由りて分解せられたるクロル酸

素及び窒素の量を比較するに正に其の等價量に比例するを看るなり故に各物質の一等價量を分解するが爲めに同量の電氣の通過を要すること明なり此の定律はファラデーの電氣分解の定律と稱し最も重要なものなり

鹽類の電氣分解 赤色リトマスを以て着色したる食鹽の水溶液に電流を通ずれば陽極に於てはクロルを發出し陰極に於ては水素を發出すると同時に苛性ソーダを生ず蓋し陰極に在ては先づナトリウムを游離するも直に水に作用して水素と苛性ソーダとに變じたるなり此の推論の正當なることは溶融せる食鹽に電流を通ずればクロルとナトリウムを生じ溶融せるクロル銀に電流を通ずればクロルと銀とを生ずるを以て知るべし
硫酸ナトリウムの水溶液に電流を通ずれば陰極に於ては前の場合と同じく苛性ソーダと水素とを生じ陽極に於ては硫酸と酸素とを生ず而して此の際生じたる水素と酸素との量は連接せる分解器に於て稀硫酸より發出したる分量と同一なり果して然らば硫酸ナトリウムの水溶液を通過したる電流は稀硫酸を通過したる場合に比すれば二倍の分解を爲したるものと謂はざるべからず然れども是れ

明にファラデーの定律に背けるものなり故に此の場合に於ては電氣分解の當初の果成物が水に作用して水素及び酸素を生じたるものといはざるべからず即ち SO_4Na_2 が SO_4 と 2Na とに分解し後者は水に作用して水素と苛性ソーダを生じ前者は水に作用して硫酸と酸素とを生じたることを疑なし



往時に在ては硫酸ナトリウムの如き鹽は無水酸 SO_3 の如きが酸化金屬元素 Na_2O の如きと化合して生じたるものと信せられたり而して此の論を主張せし人は曰く電流は鹽を其の成分に分解するものにして無水酸は水と化合して酸と爲り酸化金屬元素は水と化合してアルカリと爲る水素と酸素との發出は是れ別に水が分解せられたるものなりと然れども此の議論は明にファラデーの定律に撞着するを思はざりしなり

(尙は電氣分解の應用は後に説述すべし)

電氣解離 電氣分解質は水溶液に於て皆多少異常の作用を爲すものなり前に説きたるが如く結水點の降下及び沸騰點の上昇に由りて之を検するにクロル水

素苛性ソーダの如き物質の一分子は水溶液に於ては殆ど二分子の如き作用を爲すものにして其の電氣傳導度は甚だ大なりシヤン水素若くはアムモニヤの如く傳導度極めて小なる物質は其の滲透壓力も亦殆ど通常の物質に異ならざるなり而して蔗糖アルコール等の如く水溶液として殆ど全く傳導性なきものは其の滲透壓力は全く $PV = RT$ なる式に由りて計算したる所に合せり是の如くなれば溶液の性質と電氣傳導度との關係は最も親密なるを知るべし而してクロル水素の如き物質の一分子が水溶液に於ては殆ど全く分解して二分子と爲るものと假定すれば容易に其の異常の滲透壓力を呈することを了解し得べし隨てシヤン水素アムモニヤの如きは其の水溶液に在て甚だ僅に解離せるものと思考せざるべからず且つ斯く假定すれば電氣分解の現象をも容易に解明し得るなり
鹽酸に電流を通すれば水素は陰電極(陰電氣を有する極)より發出す而して斯く發出せる水素は毫も電氣を帶ぶることなし故に水素の溶液中に在るや陽電氣を帶びて陰極に到着し其の陽電氣と極の陰電氣と相中和して水素は全く電氣を失ひ通常の水素として發出すること明なり而してクロルは陰電氣を帶びて陽極に到

り茲に其の電氣を失ひて普通の游離クロルと爲ること論を俟たず然れども兩極が如何に遠隔なるも之を溶液に浸せば直に電氣を通ずるが故に水素が陽極より其の電氣を得て之を陰極に輸致したるに非ざること明白なりクロルに在ても亦然り故に水素は電氣を通ずるに先ちて既に陽電氣を帯びて游離し居らざるべからずクロルに在りても亦同様なり而して陽電氣を帯びたる水素は陽極の爲めに排斥せられ却て陰極の爲めに牽引せらるゝを以て勢陰極に向て進まざるを得ず同様の理に由りてクロルは陽極に向ひて進むべきなり斯の如くなれば電氣分解質は實際電氣を通過せしむるにあらずして自己の有する電氣を以て兩極に於ける電氣を中和するものなり

右の如く一物質が陰陽の電氣を有する兩部分に解離する現象を名づけて電氣解離といふ

イオン クロル水素の一分子は水溶液に於ては殆ど二分子の作用を爲すものなり故に其の解離は



にあらずして



からざるべからず陽電氣を帯びたる水素原子を水素イオンといひ陰電氣を帯びたるクロル原子をクロルイオンといふ之に由て類推すれば硝酸ナトリウムは硝酸イオン NO_3^- とナトリウムイオン Na^+ とに解離し鹽化アムモニウムはクロルイオン Cl^- とアムモニウムイオン NH_4^+ とに解離すること疑を容れず即ちイオンとは電氣を帯びたる原子若くは原子團の總稱にして其の陽電氣を帯ぶるを陽イオンといひ陰電氣を帯ぶるを陰イオンといふ又其の一原子より成れるを單イオンと呼び原子團より成れるを複イオンといふ Cl_2 の如きは單イオンにして NO_3 、 NH_4 の如きは複イオンなり

イオンには又一價二價等の別あり Cl^- 、 NO_3^- 、 Na^+ 、 NH_4^+ 等の如きは其の各個が帯ぶる所の電氣の量水素イオン H^+ と相均しければ孰れも一價イオンなりクロル・カルシウム Cl_2Ca の解離するに當てはクロルイオンの數はカルシウムイオンの數に倍するも其の帯ぶる所の電氣の量は相匹敵せざるべからず故にカルシウムイオン

は水素イオンに二倍せる陽電氣を有すること明なり即ち二價のイオンにして之を表するには C_{Ca}^{++} を以てす同様の理に由り硫酸イオン SO_4^{--} 、亞鉛イオン Zn^{++} 等皆二價なり凡てイオンの價は其の原子價に均し

解離度

食鹽の一規定水溶液の結氷點降下は前に掲げたる表に徴すれば三、五一度にして之を非解離質の一規定溶液に於ける結氷點降下の二、八八倍に當れり故に百分子の食鹽は一規定水溶液に於ては通常の物質百八十八分子と同一の作用を呈するなり而るに食鹽の一分子はクロル・イオンとナトリウム・イオンとの二個に解離すべきを以て食鹽百分子中八十八分子は解離し其の餘の十二分子は $ClNa$ の儘にて殘存するとせば正に右の數に合すべし即ち一規定水溶液に於ける食鹽の解離度は八割八分なり鹽酸、硝酸、硝石、クロル・アムモニウム等の如き普通の鹽類の解離度も殆ど相似たりクロル・カルシウムの一規定液の結氷點は零下四、九九度にして一、八六度の二、六八倍に當れり而るにクロル・カルシウムの一分子は解離して三個のイオンとなるが故に其の解離度は八割四分あり

結氷點降下若くは沸點上昇の如きは解離度を測定するの最良方にあらず最も精

確に之を推定するの方は溶液の電氣傳導度を測定するにあり蓋し溶液に於ける電氣の傳導は游離イオンに由りて行はるゝものにして解離度愈大なれば傳導度愈大なるべきを以てなり

解離度と稀薄度との關係

溶液を稀薄にすれば其の解離度増加するとは電氣傳導度のみならず結氷點の降下、沸點の上昇等に由りても充分に徴證せられたる事實にして二者の關係は活動量の定律に由りて分明に解釋するを得べし何となれば電氣解離は一種の平衡の状態にして解離に由りて生じたる陰陽のイオンは復た化合して元物質を再生せんとすればなり今鹽酸等の如く一分子が二個のイオンに分解するものに就きて此の關係を論せば左の如くなるべし

此の場合には陰イオンと陽イオンとは同一の濃度を有せり C_1 を以て此の濃度を表し C_2 を以て解離せざる溶質の濃度を表せば右の平衡の状態は左の方程式に合すべし

$$\frac{C_1^2}{C_2} = \frac{k_2}{k_1} = K$$

k_2 は溶質が分解する速度の定數にして k_1 はイオンが化合して溶質を再生する速度の定數なり而して兩數の比は即ち解離の定數にして過酸化窒素の解離に就きて論じたと同一の意味を有せり今 α を以て解離度とすれば

$$\frac{C_1^2}{C_1} = \frac{\left(\frac{\alpha}{v}\right)^2}{1-\alpha} = K$$

$$\therefore \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = K \cdot v.$$

稀薄度 v 及び解離度 α の價を知れば K を推定し得べく K の價を知れば任意なる稀薄度に於ける解離度を算出すること容易なり即ち

$$\alpha = \frac{1}{2} [K^2 v^2 + 4Kv] - Kv$$

にして V の増加するに隨て α も亦増加すること明なり強き酸類、アルカリ類及び普通の鹽類は稀薄度一リトルなる時は解離度八九割なれども稀薄度千リトルに至れば孰も殆ど完全に解離するなり又水酸化アムモニウムの如きは一規定液に於ては解離度甚だ小にして一分に過ぎざるも稀薄度千リトルに達すれば解離度

も亦二三割に達するなり斯の如く濃溶液に於て解離度殊に小なるものは稀薄するに當て解離度の増加殊に顯著なりとす此等の事實は上に擧げたる方程式の示す所と全く一致するなり

解離度と温度との關係 水溶液に於ける電氣解離の度は温度の變化に伴

ふて増減すること甚だ少きを常とす而して之を概言すれば温度の上昇するに隨て解離度次第に減少す此の事實は前講に於て説述したる熱解離の現象と大に其の趣を異にするが如しと雖も蓋し主として温度の上昇に伴ひ電氣に對する水の性質に變化を來すに由るものにして解離の速度減少するが爲めにあらざるなり

イオンの性質 イオンが水溶液中に游離して存在すとせば水溶液の性質はイオンの性質を示さるべからず例へば酸類の水溶液は孰れも酸味を呈せり而して酸類は皆水素化合物にして水溶液中に在りては解離して水素イオンを生ずるものなり鹽酸が Cl^- と H^+ とを生じ硫酸が SO_4^{2-} と H^+ 二個を生ずるが如き是なり且つ酸類に共通なるものは水素のみにして他の成分は全く相異なり故に總ての酸類に共通なる性質は水素イオンの性質ならざるべからず即ち彼の酸味は水

素イオンの性質なること明なり斯のなくなれば吾人は味覺に由りて酸の解離度を推定するを得べし例へば通常の食醋中に含有する酸は醋酸と稱し頗る弱き酸にして其の半規定水溶液(殆ど食醋の濃さ)の解離度は僅に千分の六に過ぎず隨て其の水素イオンの濃度は僅に、〇〇三規定なり既に説きたるが如く鹽酸は解離度甚だ大にして一規定液に於ても八九割に達し百リトル以上の稀薄液に於ては殆ど完全に解離し居れりと認定し得べきを以て濃度、〇〇三規定なる鹽酸液は通常の食醋と其の酸味を同うすべきなり濃鹽酸の濃度は大略十規定にして一滴は殆ど、〇五立方厘なれば一リトルの水に濃鹽酸六滴を加へたるものは其の酸味殆ど食醋と匹敵すべきなり又灰汁の如き一種の味はアルカリ類の水溶液に共通なるものにしてアルカリは皆解離して水酸イオン OH^- を生ずるものなれば右の味は水酸イオンの性質なること論を俟たず又鉛の鹽は陰イオンの何たるに論なく甘味を呈するを以て其の甘味は鉛イオン Pb^{2+} の性質あるを知るべし尙ほ各種のイオンの味に就きては論すべきこと多きも右にて其の一斑を知るを得べし

第二銅の鹽類の稀薄水溶液は孰れも青色を呈せり故に第二銅イオン Cu^{2+} の色青

さを知るべし之に反して解離せざる第二銅化合物の色は種々なり例へば酸化第二銅及び硫化第二銅は黒色を呈しクロル第二銅は黄色を呈し第一鐵シヤン第二銅は褐紫色を呈せるが如き是なり其他第一鐵鹽の稀薄溶液は凡て綠色を呈しコバルト鹽類の稀薄溶液が桃紅色を呈するが如き皆其の游離イオンの色なること明なり陰性イオンも亦各固有の色を呈するものにしてクロム酸鹽は水溶液に在ては總て黄色を呈し過マンガン酸鹽は孰れも同一の紫色を呈するが如き是なり又無色のイオン甚だ多しクロル、ブロム、ヨードの如きは單體としては有色なれどもイオンとして孰も無色なることは其の鹽類の稀薄水溶液が無色なるを以て知るべし硫酸硝酸等のイオンも亦然り陽性イオンに在てはナトリウム、カリウム、アムモニウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム等の如き孰れも無色なり此の外鹽類の水溶液の性質は其のイオンの性質の和と認むべきもの少からず此の事實も亦游離イオン存在の證左と看做すべきなり

イオンと反應との關係 溶液中に於て急速の反應を呈するものは皆電氣分解質なり換言すれば電氣分解を爲し居らざる物質は溶液中に於て急速の反應

を爲す能はざるなり有機化學を論ずるに至りて明なるが如くアルコール類は凡て水酸根を有するものなれども電氣解離を爲して水酸イオンを遊離するものにあらず故に其の化學作用は極めて鈍く金屬元素の水酸化物と同日の談にあらず之に反して苛性ソーダの如きは通常の溶液に於て八九割までも解離するが故に其の水溶液に於ける水酸イオンの濃度は頗る大ならざるべからず是れ其の能く皮膚を糜爛する等の強作用を呈し又重金屬元素の水溶液より水酸化物を沈澱せしむる所以なり水素化合物は皆酸の反應作用を呈するものにあらず種々なる有機物は概ね多量の水素を含めども絶えて酸の如き働きなし是れ其の水素が解離して游離イオンと爲る能はざるに由れり酸とは水素イオンを生ずべき物體の總稱にして酸の作用とは即ち水素イオンの作用なること明なりクロル化合物中に在ても食鹽、鹽酸、クロル・カルシウム等の如きは其の水溶液に硝酸銀を加ふれば直にクロル銀を沈澱す是れクロルイオンの游離して存在するに由れりクロル酸カリウムの水溶液は右の如く硝酸銀に反應する能はず是れクロル酸イオン ClO_3^- であるもクロルイオンなきに由れり是の如く元素が複イオン中に没却せられて其の

單イオンとしての性質を呈せざることを屢之あり第一鐵シヤン・カリウム(黃血鹽)の水溶液は毫も鐵の反應を呈することなし是れ鐵が $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。(第一鐵シヤン・イオン)中に埋没せられ Fe^{+3} イオン固有の作用を呈する能はざるに由れり

解離度と反應の強さ 酸の味と解離度との關係は既に前段に述べたるが如し酸味は蓋し水素イオンが一種の化學作用を呈するに伴ふて起る感覺なるべし故に水素イオン愈濃厚なれば酸の化學作用亦愈強烈なるべし且つ單に活動量の定律より論ずるも亦然らざるを得ざるなり、〇〇三規定なる鹽酸が炭酸カルシウムを溶解する速さは半規定の醋酸に均しかるべし又其の亞鉛、鐵等を溶解する速さも同一なるべきなり硫酸は鹽酸に比すれば稍弱き酸にして半規定液に於ては其の解離度五割に過ぎず元來硫酸は二鹽基酸なれば其の一分子は二個の水素イオンを生じ得るを以て硫酸の半規定液は鹽酸の一規定液と其の作用を均くすべき筈なれども鹽酸の一規定液は八九割まで解離し居るを以て一規定鹽酸液の作用の強さは半規定の硫酸液に二倍するなり斯の如くなれば酸の強さは水素イオンの濃さに比例するものにして水素イオンの濃さは解離度に比例するが故に

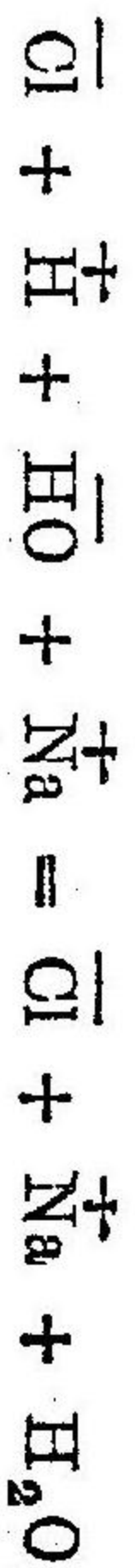
近來酸の強弱を判定するには其の解離の定數Kを用ふることゝ爲れりアムモニヤ水に於ける水酸化アムモニウムの解離度は之を苛性ソーダ等に比すれば甚だ小なり隨てアムモニヤ水に於ける水酸イオンの濃度小なるが故に其のアルカリ性は微弱ならざるを得す其の他孰の化合物に在ても反應の遲速強弱は主として解離度の大小如何に由りて定まるものなり

酸とアルカリの中和

水が極めて微に水素イオンと水酸イオンとに解離し居ることは種々なる研究に由りて殆ど確定せられたりと認むるを得べし然れども其の解離度極めて微小なるが故に通常の場合には全く解離し居らずと思考するも差支なきなり酸とアルカリとが相中和するは實に水の解離度甚だ微なるに由らずんばあらず何となれば酸の水素イオンとアルカリの水酸イオンとは並立する能はざるものにして其の相逢ふや直に化合して水を生ぜざるべからざるを以てなり即ち水と其のイオンとの平衡の状態は左の式に由りて表され

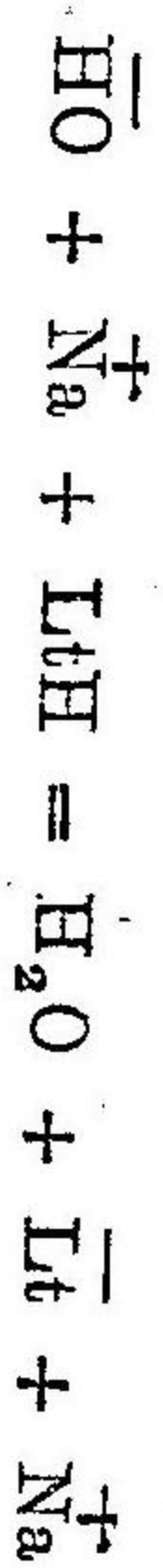


水溶液に於ては C_{H_2O} は一定量にして頗る大ならざるべからず然るにKは極めて微なるが故に C_{H^+} 若くは C_{OH^-} が殆ど零となるまで H^+ と OH^- との化合は進行せざるべからず換言すれば酸若くはアルカリの全く竭くるに非ざれば中和作用は已まざるなり苛性ソーダ及び鹽酸の如く解離度大なる酸とアルカリとに在ては他のイオンは殆ど中和の反應に關係せざるなり即ち



酸若くはアルカリの一方が解離度小なる場合にも中和は完全に遂行せらる例へばアムモニヤ水に鹽酸を加へたる場合に於て水酸化アムモニウムの解離甚だ不充分なるも水酸イオンの消滅するに隨て殘留せる水酸化アムモニウムも亦解離すべきを以てなり

リトマスを用ひて酸性若くはアルカリ性を檢するは化合物とイオンとが色を異にせる事實を應用したるものなりリトマスは極めて弱性の有機酸にして陰イオン HCl^- と水素イオンとに解離し得るものなり HCl^- なる化合物の色は赤色にして HCl^- なる陰イオンは青色を呈せりリトマスをアルカリに加ふれば左の如く



三三八

H⁺イオンを生ずるを以て青色を呈し右の青色液に酸を加ふればH⁺を再生するを以て赤色を呈するなり而して赤色リトマスにも青色リトマスにも反応せざる液は水酸イオン若くは水素イオンを含有せざるものなり
 酸化銅酸化亜鉛の如き鹽基が酸に溶解して之を中和することは次の如く解説するを得べし酸化銅の一部分は水と結合して水酸化銅 (HO)₂Cu を造り水酸化銅の一小部分が水に溶解して多少解離し銅イオンと水酸イオンを生ず是等のイオンは極めて稀薄なるが故に通常の方法に由りて檢知し得ずと雖も其の液中に存在することは毫も疑を容れず殊に清淨なる水を銅器に盛りて暫時放置すれば一種の金屬臭味を呈するは幾分か酸化銅の溶解して銅イオンを生じたるに職由せずんばあらず而して水酸化銅の水中に於ける濃度は多相系の平衡に就きて論じたるが如く其の溶解度に由りて限らるゝものにして水酸イオン銅イオン及び解離せずして水中に存する水酸化銅は實に左の方程式に示すが如き關係を爲せり



而してC_{2H₃O²⁻}は不變量なれば方程式の左側も亦不變量ならざるべからず然るに酸即ち水素イオンを加ふればC_{HO}は殆ど零と爲るが故にC_{Cu}は甚だ大ならざるべからず而してC_{Cu}を増さんとすれば水酸化銅は更に解離せざるべからず之が爲めにC_{CO₃}を減するを以て固體の水酸化銅は溶解せざるべからず是等の變化は水素イオン若くは固體なる水酸化銅が全く竭盡するまで繼續して行はるゝこと明なり

炭酸カルシウムの如き物質が酸類に溶解することも同様に解明するを得べし炭酸水素は極めて弱き酸なれば其の解離度甚だ小なるものなり且つ炭酸水素は容易に二酸化炭素CO₂と水とに解離し二酸化炭素は氣體として逃出するが故に炭酸鹽は酸類の爲めに完全に溶解せらるゝなり

第二十四講 熱化學一斑

熱化學の現象は頗る電氣解離の學說と密接の關係を有するものあるのみならず

化學變化とエネルギーとの關係に就きて明瞭なる觀念を得るに必要なれば爰に其の一斑を説くべし

總熱量不變の定律

熱の發出は殆ど常に化學變化に伴ふものなり空氣中に於ける通常の燃焼の如き金屬と非金屬單體との化合の如き酸と鹽基との中和の如き孰れか熱を發せざる、且つ熱を發する量愈々多ければ其の化學變化は愈々盛に行はるゝを常とす然れども熱を吸收する反應なきにわらず特に高温度に於て其の例を看ると多し

或物質が他の物質に變する徑路は種々なるべきも其の間に發出する熱量の總和は常に一定不變なるものなり此の定律はエネルギー不滅の原理を熱化學に應用したるに過ぎざれば獨立したる定律と稱し難きも極めて重要にして有益なるものなり例へばクロル水及び亞鉛の三物質を用ひてクロル亞鉛の稀溶液を造るに左の二方に由るを得べし(第一粒狀亞鉛を水中に置き之にクロルを通ずれば亞鉛は溶解せられて多量の熱を發す即ち一瓦分子のクロル亞鉛水溶液を造るに當て發出する熱量は十一萬二千五百カロリなり此の事實は左の式に由りて表出する

を得べし



水とは多量の水の畧符にして既に水の量充分に大なる已上は其の量に多少の變更あるも殆ど發熱量に影響するとなし例へばクロル亞鉛一瓦分子に對し五リトルの水を用ふるも十リトルを用ふるも殆ど同一の熱量を發するなり又 $\text{Cl}_2 \cdot \text{Zn} \cdot \text{水}$ はクロル亞鉛一瓦分子を多量の水に溶したりとの畧符なり(第二先づクロルを水素と化合せしめてクロル水素と爲し之を多量の水に溶して稀鹽酸と爲し其の中に亞鉛を投ずれば水素を發出してクロル亞鉛の稀薄液を生ず而して始に用ひたる水素は終に發出せらるゝが故に唯一種の媒介物たるのみにて最終の果成物に入らざるなり此等の化學變化に際して發する熱量左の如し

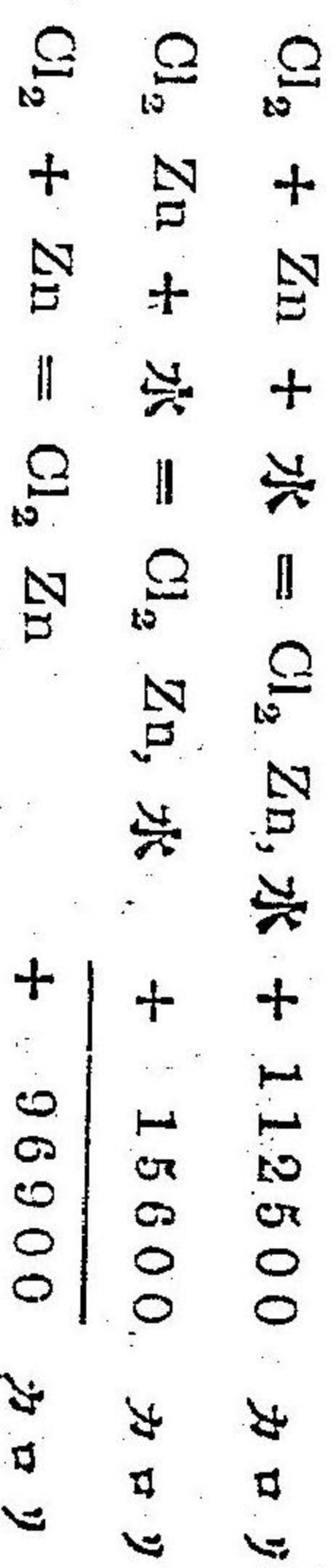


$$\hline 112,800 \text{ カロリ}$$

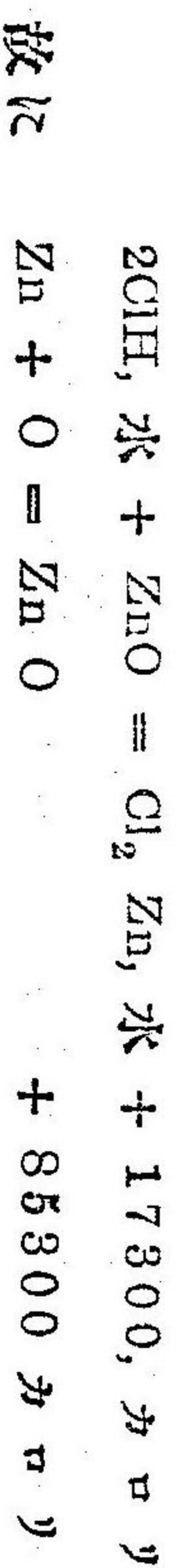
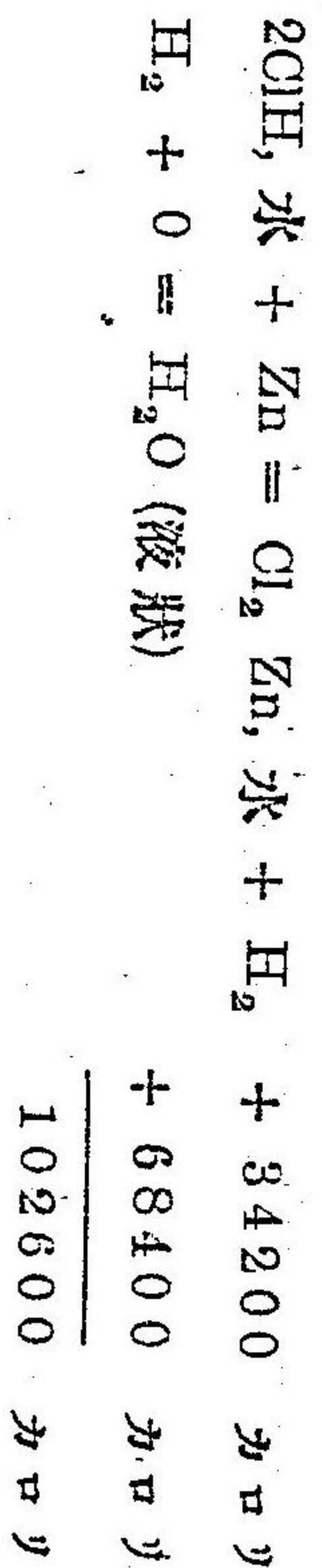
右の三段の變化の熱量を總計すれば十一萬二千八百カロリにして一段の變化に於て發したる十一萬二千五百カロリと殆ど全く一致せり而して少許の差異は實驗の誤差に出でたると論を俟たず

反應熱の推定

右の定律を應用すれば直接に測定し難き反應熱(化學變化に伴ふて發出する熱量)を推定し得るなり例へば無水なるクロル亞鉛一瓦分子量を多量の水に溶解すれば一萬六千五百カロリの熱を發す故にクロルと亞鉛が化合して無水クロル亞鉛を生ずるに際して發する熱量は左の如く推定するを得べし

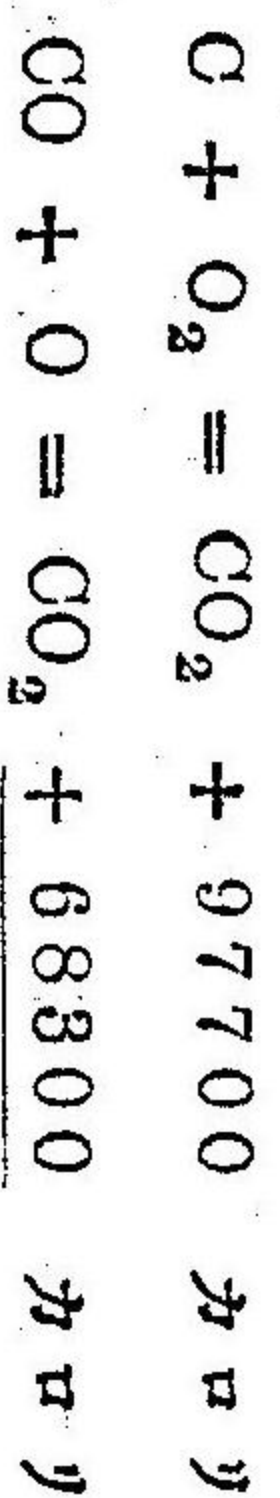


又亞鉛を燃焼して酸化亞鉛と爲すに當り發する熱量は左の如く推算し得べし



亞鉛を鹽酸に溶解して其の熱量を測り更に此の反應に於て發出する水素を燃焼して其の熱量を測定し此の二量を合したるものは亞鉛酸素及び稀鹽酸の三物質を用ひてクロル亞鉛の稀溶液を造るに當て發する熱量なれば先づ亞鉛を酸化して酸化亞鉛と爲し更に酸化亞鉛を稀鹽酸に溶解するに當て發する熱量の和に均しからざるべからず故に前の熱量の合計より稀鹽酸と酸化亞鉛の中和熱を減ずれば亞鉛を酸化するに當て發せる熱量を得べきと明なり直接の測定は此の燃焼熱が八萬五千九百カロリなるを示し殆ど推算と一致せり

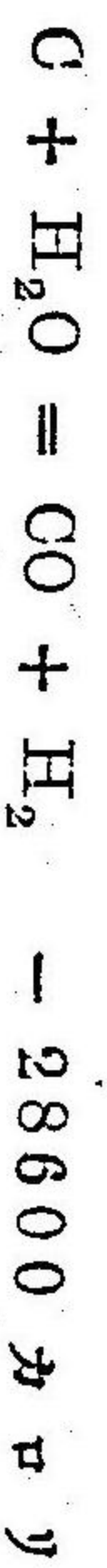
炭素(木炭)と酸素とか化合して酸化炭素を生ずる生成熱は木炭及び酸化炭素の燃焼熱より推算するを得べし何となれば炭素を酸化して直に炭酸と爲すも先づ之を酸化炭素に變じ更に炭酸に變ずるも發出する熱量は同一なるべければなり





斯の如く十二瓦の炭素を酸化炭素に變するに當て二萬九千四百カロリの熱を發出するが故にプロデュースー瓦斯の製造は外より熱を加へざるも窯は高温を保ちて自然に進行し得るなり

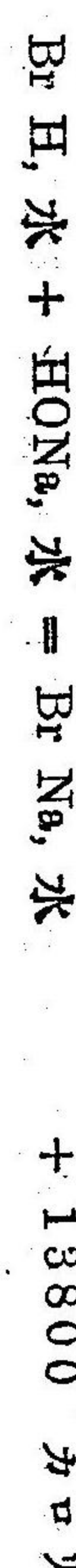
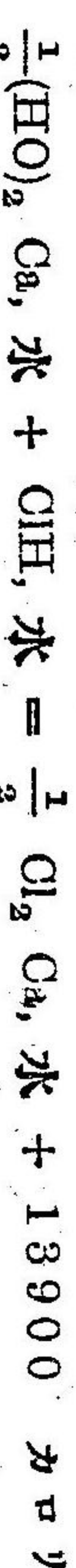
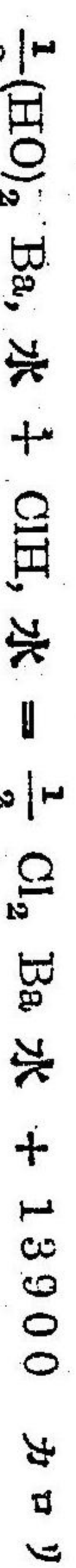
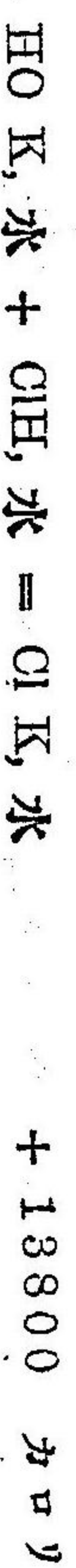
強熱せる炭素に水蒸氣を作用せしむれば水素と酸化炭素との混合氣(所謂水瓦斯)を生ず此の反應に際して發出若くは吸収する熱量は容易に推定するを得べし何となれば水蒸氣が先づ分解せられて酸素と水素とを生ずるが爲めに若干の熱量を吸収し更に酸素が炭素と化合するが爲めに前記の熱を發するを以て其の差が水瓦斯製造に伴ふて出入する熱量なるを知るべし



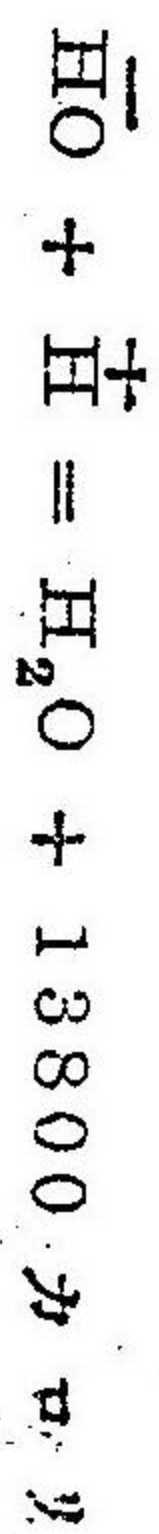
故に一瓦分子の酸化炭素と水素とを生ずるに當て二萬八千六百カロリの熱量を吸収す隨て水瓦斯を製造するには別に燃料を費して熱を與へざるべからず

燃燒熱 種々なる燃料が充分に酸化するに當て發出する熱量即ち燃燒熱は燃料の應用上極めて肝要なるものにして工業家の注意すべき所なり又吾人の體温及び總ての生活のエネルギーは直接若くは間接に食物の燃燒熱より來るものなれば是亦非常に重要なものなれども爰に細説すべき限にあらず

中和熱 酸と鹽基との相中和するに當て發する熱量(即ち中和熱)は理論上頗る重要なものなり今強き酸及び強きアルカリの稀薄水溶液の中和熱を比較するに酸及び鹽基の何たるに論なく殆ど一致するを見るなり



此の結果は實に電氣解離説の豫期する所にして毫も恠むに足らざるなり何となれば強き酸及びアルカリの稀薄溶液に於ては解離は殆ど完全なるが故に且つ生成する所の鹽も亦殆ど完全に解離するが故に酸と鹽基の何たるに論なく中和とは水素イオンと水酸イオンとが化合して水を作る現象に過ぎず而して此の化合に由りて發出する熱量が大約一萬三千八百カリなるを知るべし換言すれば水一瓦分子を解離せしむるには外より此の熱量を加ふるを要するなり



之に反して解離不十分なる酸と鹽基とが相中和するに當て發出する熱量は一萬三千八百カリより多きとあり又少きとあり例へばフルオル水素の二分一規定液と苛性ソーダの二分一規定液と相中和する時は一萬六千三百カリの熱を發す今 a を以て右の溶液に於けるフルオル水素の解離度とし假に苛性ソーダ及びフルオルナトリウムを以て完全に解離せるものと看做せば左の方程式を得



一萬六千三百カリと一萬三千八百カリの差二千五百カリは $(1-a)$ 瓦分子の

フルオル水素が解離するに當て發する熱量なり電氣傳導度よりフルオル水素の二分一規定液の解離度を測定すれば殆ど〇・〇六なるが故に一瓦分子のフルオル水素がフルオルイオンと水素イオンとに解離するに當ては二千六百五十カリの熱を發するを知るべし

又稀鹽酸を二分一規定アムモニヤ水に加へたる場合には



アムモニヤ水に於ては幾分かアムモニヤ NH_3 が其の儘に存在すべしと雖も假に悉く水と化合せりと假定すれば a は〇・〇六なるが故に千六百カリ(13800 - 12200)は一瓦分子の水酸化アムモニウムが水酸イオンとアムモニウムイオンに解離するに當て發出する熱量なりと想像するを得べし

種々なる鹽の稀薄なる溶液を混合するに當て沈澱を生ずるとき時は通常熱を發出し若くは吸収するとなし此の事實も亦電氣解離の説に由りて容易に説明するを得べし何となれば鹽類は通常解離度大なるものにして稀薄なる溶液に於ては孰も殆ど全く解離せるを以て混合後に於ても各イオンが游離して存在すると

は毫も混合前に異ならず隨て混合の爲めに何等の化學變化をも喚起する事なく固より之が爲めに熱を發出し若くは吸收すべき理なければなり多價の金屬元素を有する鹽類及び多鹽基酸の鹽類は解離度小なるもの少からざれば是等は沈澱を生ぜざる場合にも尙ほ多少右の通則に反するとあるを免れず

第二十五講 週期律 一班

元素の分類 元素を金屬元素と非金屬元素に分つは頗る便利なる分類なるも或場合には頗る不分明なるを免れず炭素も石墨の形を爲せる時は半金屬光を呈し電氣の傳導度亦少なからず故に其の物理的性質より論ずれば稍金屬に傾けるものといふべし又テル、砒素等に至りては其の金屬性更に分明なるものあり故に單體として金屬の性質を有具するを以て判別の眼目とせば是等の元素は金屬元素中に編入せらるべきなり之に反して單に化學上の性質より論ずれば此等の諸元素は酸水二素と化合して酸を生ずるのみならずクロル化物は水に分解され易き等非金属元素通有の性質を有するが故に化學者は之を非金屬元素中に置くを常

とす錫も亦同様に分類せらるゝとあり之に反してアルミニウムはアルミ酸鹽を造り又其のクロル化物等が水に分解され易きに係はらず常に金屬元素中に組み入れらる斯の如くなれば金屬元素と非金屬元素との區分は甚だ不明瞭なるを免れず而るに電氣解離説を利用し陽性單イオンを造るを以て金屬元素たるの標準と爲せば少くとも觀念上に於ては右の區分を明確ならしめ得るなり而して其の陽性若くは陰性複イオンを造るとは此の分類方に於ては之を論ずるを要せざるなり金屬元素が陽性單イオンを造る難易は主として之を其の金屬の水に於ける溶解度の多少に歸す蓋し金屬の水に溶くるや必ず陽電氣を攝取して陽イオンと爲る之と同時に金屬は陰電氣を攝取すべし而して兩性電氣の吸引力は金屬の溶解を妨ぐべきなり若し金屬の溶解度甚だ大なる時は其の陰電氣が或密度を超ゆる時は水は解離せられ水素イオンが其の陽電氣を金屬に與へ氣體と爲りて發出するを以て金屬は水酸化物となりて溶解し得べきなりカリウム、ナトリウム等の如く陽イオンを生ずる傾向多き金屬か能く水を分解するは之か爲めなり又重金屬に此の作用なきは其の水に於ける溶解度甚だ小なるが爲めなるべし白金、黃金

等に至りては其の傾向更に少く甚だ還元し易きも尙は能く陽性單イオンとして存在し得るなり錫アンチモンの如きは陽性單イオンたる傾向少しと雖も容易に還元せられずして却て陰性複イオンに變ずるものなり

元素族

造鹽素を説くに當りて稍詳細に述べたるが如く三四の元素其の化學的性質に於て甚だ相類し明に一族を爲せるものあり今更近易なる例を擧ぐれば

亞鉛族

マグネシウム Mg=24.

亞鉛 Zn=65.

カドミウム Cd=112

磷族

磷 P=31.

砒素 As=75

アンチモン Sb=120

硫黄族

硫黄 S=32

セレン Se=78

テール Te=128

造鹽素族

クロール Cl=35.5

ブロム Br=80

ヨード I=127

カリウム族

カリウム K=39

ルビヂウム Rb=85

セシウム Cs=133

カルシウム族

カルシウム Ca=40

ストロンチウム Sr=87

バリウム Ba=137

是等の六族を通覽するに一族内諸元素の化學性質は最も相近似せるものにして其の一を知れば以て他を推知し得べきなり而して其の性質に多少の差異あるも次第を爲して變化し中間の原子量を有するものは單體として又化合物としての

總ての性質が他の二元素の中間に位すると造鹽素中のプロムに就きて説きたるが如し又一族中に在ては原子量の増加するに隨て一般に單體より陽性單イオンに變ずる傾向を増し陰性單イオンと爲る傾向を減するが如し又一族中に於ける原子量の差が殆ど同一にして四十已上五十の間に在りて多くは四十五六より七八の間を出入するは特に奇といふべし

原子量と元素の性質との關係

磷 P=31 硫黄 S=32 クロール Cl=35.5

此の三元素を比較するに其の間に最も面白い關係あるを看るなり右の順序は原子量の順序にして磷と硫黄との中間に位すべき原子量を有する元素は未だ發見せられざるのみならず硫黄とクロールとの中間に在るべき元素も亦未知なる故に原子量に隨て次第すれば硫黄は磷の次に位しクロールは又硫黄の次に位するなり而して其の化學的性質も亦右の順序に従へり即ち其の水素化合物 PH_3, SH_2, ClH を比較するに磷は三價、硫黄は二價、クロールは一價なるを看る又磷化水素は極めて微弱なる鹽基として作用し硫化水素は微弱なる酸にしてクロール水素は強き酸なり又其の最も安定なる酸素酸を列擧すれば磷酸 $PO(OH)_3$ 、硫酸 $SO_2(OH)_2$ 、過ク

ロル酸 $\text{ClO}_3(\text{OH})$ にして磷酸は稍弱き三鹽基酸、硫酸は稍強き二鹽基酸、過クロル酸は最も強き一鹽基酸なり更に此等の酸に於ける原子價を按ずるに磷は五價、硫黄は六價、クロルは七價にして P_2O_5 , SO_3 , Cl_2O_7 なる酸化物と相對せり其の他尚ほ種々なる化合物に就きて比較するも三元素の關係常に整然たるものあるを看るべく同様の關係は又砒素 $\text{As} \parallel 75$ 、セレン $\text{Se} \parallel 79$ 、ブロム $\text{Br} \parallel 80$ なる三元素の間にも存するを看る

實に此の如き整然たる關係は此等諸族の間のみならず一般に諸元素の間に存立するなり今ナトリウム $\text{Na} \parallel 23$ よりクロル $\text{Cl} \parallel 35.5$ までの諸元素を原子量の順に列すれば此の斷定の妄ならざるを知るべし

ナトリウム	マグネシウム	アルミニウム	硅素	磷	硫黄	クロル
$\text{Na} = 23$	$\text{Mg} = 24$	$\text{Al} = 27$	$\text{Si} = 28$	$\text{P} = 31$	$\text{S} = 32$	$\text{Cl} = 35.5$

ナトリウムは一價、マグネシウムは二價、アルミニウムは三價、硅素は四價、磷は五價、若くは三價、硫黄は六價、若くは四價、若くは二價、クロルは七價、若くは五價、若くは三價、若くは一價にして原子價が規則正しき次第を爲せるを看るべし次にナトリウ

ムは顯著なる金屬素にして陽性單イオンを造る傾向最も強く而して複イオンを造ることなし其の水酸化物は強アルカリ性を呈せりマグネシウムは陽性單イオンを造る傾向ナトリウムの如く強からざるも亦分明なる金屬元素にして殆ど複イオンを造ることなし其の水酸化物は少しくアルカリ性を示せりアルミニウムに至りては陽性單イオンを造る傾向強からざるを以て其の鹽類は皆多少水の爲めに分解せらる而してアルミ酸イオン AlO_2^- の如き複イオンを造ることあり即ち其の性質は幾分か非金屬元素に傾けるものあり其の水酸化物は中性なり硅素は陽性單イオンを造ることなしと雖も硅酸イオン及び硅フルオル $\text{Si} \parallel \text{H}_6$ の如き陰性複イオンを生ず其の水酸化物は中性なれどもアルカリに溶解す硅素は分明に非金屬元素なり磷、硫黄及び鹽素は分明なる非金屬元素にして磷は殆ど陰性單イオンと爲る能はず酸素と共に陰性複イオンを造るも強きものにはあらず硫黄は陰性イオンと爲ることあるべきも其の傾向少し酸素と共に種々なる陰性複イオンを造り頗る強きものありクロルハ陰性單イオンに變ずる傾向強く其の酸は強きもの多し此の如くなればナトリウムよりクロルに至るまで七元素の性質は其の原

し第四期はルビヂウム $Rb = 85$ よりヨード $I = 127$ に至る十六元素にしてモリブデン $MO = 96$ の次に一元素を脱せると殆ど疑なし第五期已下は未発見の元素多くして分明ならずと雖もセシウムよりセルまでの四元素は第五期に屬しイテルビウムより蒼鉛までの十一元素は第六期に屬すると疑を容れず

前表に於てリチウムよりフルオルまでを第一列と稱しナトリウムよりクロルまでを第二列といふカリウムよりコバルトまでを第三列といひ其の他に準ず即ち第一及び第二列は各一期を爲すを以て之を短期と稱し已下は二列にて一期を爲すを以て之を長期といふ又堅の行に列記せる元素を一群といふリチウム、ナトリウム、カリウム、銅、ルビヂウム、銀、セシウム、黄金は共に一價(若くは一價として作用するとある)金屬元素にして之を總括して第一群といひベリルリウムより水銀に至る八元素は二價の金屬元素にして之を第二群といふ其の他推知すべし一群中の諸元素は一般に同價にして其の化學的性質相類するも奇列に在る諸元素と偶列に在る諸元素とは相異の點少なからず然れども同群にして同じく奇列に在る元素及び同じく偶列に在る元素は其の關係殊に親密なり第一群に於てカリウム、ル

ビヂウム及びセシウムが共に偶列に在りて銅、銀及び黄金が共に奇列に在るが如き第二群に於てマグネシウム、亜鉛、カドシウムが共に奇列に在りてカルシウム、ストロチウム、バリウムが共に偶列に在るが如き是なり其の他前に擧げたる諸族に就きて之を週期表に徴するに其の皆然るを知るべし

又諸元素の性質は列に於ても群に於ても次第に變遷するものなれば元素に缺位あるに當ては其の前後左右に位する諸元素の性質より其の如何なる元素なるかを推知し得べきなり週期律の発見者の一人なるメンデレニフがガリウム、ゲルマニウム、スカンヂウムの性質を豫言し其の発見せらるゝに及んで一々事實に合したるが如き是なり

週期律は諸元素間の複雑なる關係を最も明瞭に示すものにして此の表を利用すれば二三十の普通なる諸元素(本講義に説きたるが如き)の性質を悉知すれば之に由りて稀有なる諸元素の性質をも推知し得べく又諸元素の分類に就きて大に助を與ふるものにして頗る有益なる概括と認めざるべからず然れども別に學理上の根柢あるにあらず且つ最も密接なる元素間の關係を没却するとあれば週期律を

以て正確不變の分類方と認むべからざると勿論なり例へば第二鐵とアルミニウムとは其の化學的性質特に相似たるものなれども右の表に於ては全然隔離せるが如き是れなり

第二十六講 有機化學 其の一

有機物 有機物とは炭素を含有する化合物の總稱にして酸化炭素炭酸及び炭酸鹽類の如き最も簡單なる化合物のみ便利の爲め無機物中に編入するを常とするの如く炭素化合物を他の諸元素の化合物と區別するは理論上截然たる差異あるにあらざると雖も炭素化合物の數は非常に多く其の分類并に研究の方法頗る他に異なるを以てなり且つ吾人の食物の如き衣服の如き皆炭素化合物なるを以て實用上より論ずるも有機物は最も吾人に切要なるもの多し故に炭素化合物を論ずる有機化學は殊に諸子の潛心講修すべき所なり

有機物の成分 有機物は其の種類非常に多く千を以て數ふべし而も其の多數は比較的少數の元素より成れり石油等の如く炭水二素より成れるものあり砂糖澱粉等の如く炭水酸三元素より成るもの最も多く右の外尙は窒素を含めるもの頗る多し硫黄を含めるもの亦少からず而して人工に由りて造りたる有機物中には造鹽素を含むもの少しとせず其の他金屬元素の如きに至りては有機酸の酸

の鹽類を造る外多く有機物中に存在するとなし

有機物の分拆 斯の如く有機物の成分は甚だ少數なれば之を分拆する方法亦頗る簡單なり即ち之を熱すれば往々炭化して炭素を殘留するを以て其の炭素を含めるを知るべく且つ同時に水分を放出するは水素を含有するを示すなり揮發性の物體は之を酸化銅と共に熱すれば炭素は炭酸となり水素は水となりて發出すべし窒素を含有する物質は之を強熱すれば往々羽を焼くが如き臭を發す又之を苛性ソーダ液と共に熱すればアムモニヤを發出するとあり又其の乾燥せるものを金屬ナトリウムの小片と共に強熱すれば必ずシアン化物を生ずるを以て此の反應に徴して確に窒素を檢出するを得べし

有機物の定量分拆は第四講の第十二圖に示せるが如き裝置に由りて行ふものにして燃焼を完全ならしむるが爲めに強熱せる酸化銅を使用す而して一定量の有機物中に含有する炭素及び水素の量は生じたる炭酸及び水の量より容易に推定するを得べし窒素を測定するには種々の方法あるも其の最も信據すべきは有機物を酸化銅に混じ炭酸氣流中にて燃焼し發出する氣體窒素を捕集して其の量を

測定するに在り他の諸元素の測定法は特に之を解説する必要なかるべし唯一言すべきは酸素が直接に測定せらるゝとなく常に用ひたる有機物と他の諸成分との差より計算せらるゝと是なり

エナルアルコール 又名酒精 盛に清酒を沸騰して其の蒸氣に點火すれば少時青色の炎を擧げて燃焼するを看るべし是れ清酒がアルコール即ち酒精を含有するの證にして其の燃焼が暫時にして遏止するは酒精分が初に蒸發し容易に竭盡するを以てなり若し清酒をフラスコに盛り之を冷却器に接続し其の體積八九分一を蒸溜し溜出液を檢せば酒精の臭と苛烈の味とを呈すべく之を小盃に注出して點火すれば能く燃焼するを看るべし此の實驗に由りて諸子は稍水分を含有する酒精を製し得たるなり更に濃厚なるものを得んと欲せば再び之を蒸溜して其の最初に溜出する部分を捕集するを要す此の類の蒸溜方を分溜と名づけ沸點を異にせる液體を混合物より分別するに用ひらる分溜方を反覆施行すれば終に殆ど無水なる酒精を得べし工業上に於て多量に酒精を製出するには高價なる清酒を用ふるとなく甘藷馬鈴薯大麥等を醸して造れる濁醪を以て原料と爲し蒸溜

器は稍複雑なる構造を有し數十回の分溜を順序正しく同時に行ひ得る如く爲せり酒精は流動し易き無色の液體にして一種の臭氣と苛烈の味とを呈し七十八三度に於て沸騰し其の凝固點は零下百三十度なり十五度の時〇七九三の密度を有せり水とは任意なる割合を以て混合す水を含有する量愈多ければ其の比重愈大なり通常の酒精は一割四分の水を含みボームの驗液器に於て四十度を標せり(比重〇八三に當る)

種々なる酒類は皆多少の酒精を含有し酒精の重なる用途も亦是に在り今普通なる酒類の含有せる酒精分を列擧すれば左の如し

麥酒 三分乃至七分

葡萄酒 七分乃至一割五分

清酒 一割二分乃至一割五分

耐燒ブランデーコニャック等 三割乃至五割

燒酎等の如く多量に酒精を含有する液は直に醸造し得べからざるが故に醪を蒸溜して製するを常とす濃厚なる酒精を内服すれば怖るべき中毒症を呈するとわ

り其の稀薄なるものは好良なる興奮劑にして其の適量を老人虛弱者及び勞働後疲勞せる人等に與ふれば元氣を恢復する効ありと雖も居常其の過量を飲用すれば強壯者と雖も身心共に害するを免れず懼れざるべけんや濃厚なる酒精は工業上にも頗る重要な物質にして樹脂類を溶解してワニス假漆を造るに用ひ又種々なる有機物の溶媒として用途廣し而るに酒類は種々なる理由ありて頗る重税を賦課せられ酒精も亦混成酒の主要成分なるが故に重税を免る能はず然れども有機物に關する化學的工業に於ては酒精は一種の必須品なるが故に此の重税の爲めに此等の工業を阻害する虞あるを以て酒精に惡臭味を附し飲用に適せざらしめたるものを世に變性酒精と稱し免稅す本邦に於ては一割の石油若くは粗木精を加へて變性する規定なり斯の如き酒精は水にて稀釋するも決して飲用に適せざるも工業上に於ては純粹なる酒精と殆ど同様に使用し得るなり

エチルアルコール即ち酒精の分子式は分拆の結果及び其の氣體比重より容易に推定し得べく正しく C_2H_5O なる式に叶へり而して簡單なる反應に由りてエチル

アルコールより種々なる化合物を造るを得べし其の二三を左に説述せん
 エナル、アルコールの誘導體 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 濃厚なる酒精にクロル亜鉛を溶解し之にクロル水素氣を通すれば甘き快美の臭ある一種の氣體を發出す而して之を冷却氷等を用ひてすれば無色の流動し易き液體と爲る此の物は即ちクロル、エナルにしてクロル亜鉛は反應の爲めに變化するとなし故に此の際の化學變化は左の如く表すを得べし

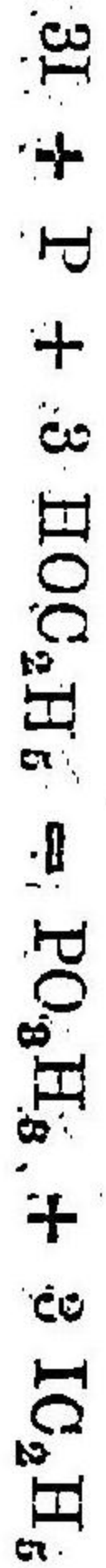


若しエナル、アルコールを以て一種の水酸化物と看做せば右の反應は恰も鹽酸を以て苛性ソーダを中和したるに比すべし



即ち C_2H_5 なる原子團は一價根の如く作用するものにして之を號してエナルといふ而してエナル、アルコールは之を水酸化エナルと看做すべきなり酒精にクロル燐を加ふるも亦クロル、エナルを生ずるは益、以て此の斷定の正しさを證するも

の C_2H_5 べし
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2$ 此の物は七十二度に於て沸騰する重き液體にして新に造りたるものは無色なれども通常少しくヨードを游離し褐色を呈せり之を製するに酒精に赤燐及びヨードを加へて熱するを常とす蓋しヨードは先づ燐と反應してヨード燐を生じ更に此の物がアルコールに作用してヨードエナルを生ずるならん



プロム、エナルは其の性質凡てクロル、エナルとヨード、エナルとの中間に位せるものなり

硝酸エナル $\text{NO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 毫も亞硝酸を含まざる純粹の硝酸を酒精に加へて蒸溜すれば硝酸エナルを得べし此の物は八十七度に於て沸騰する無色の液體にして急に

加熱し若くは衝撃を加ふれば劇烈なる爆發を爲す蓋し酸素を放出し易き硝酸根と酸化し易き炭水素とを同一分子内に含めるを以てなり此の物は怖るべき危険

物なれば猥に試製すべからず

硫酸エチルは $SO_4(C_2H_5)_2$ 硫酸銀をヨードエチルと共に玻璃管中に密閉して暖むると多時なれば左の反應に由りて硫酸エチルを生ず



硫酸エチルは無色油狀の液體にして前文に掲げたる二三のエチル化合物と同じく水に溶け難く稍薄荷の如き臭あり沸點は二百八度なり硫酸エチル及び硝酸エチルを苛性カリ(酒精に溶したるを用ふれば反應稍迅速なり)と共に熱すれば硫酸カリウム及び硝酸カリウムを生じエチルアルコールを再生す



其の反應恰も苛性カリの硝酸銀等に作用するに似たり唯エチル化合物は電氣分解質にあらず其の解離度假に解離すると思考するも亦極めて小なるべきを以て反應は甚だ遅緩なるを免れず

エチル硫酸水素 $C_2H_5SO_4H$ 酒精に濃硫酸を注加すれば其の一部分は變じてエチル硫酸水素と爲る



之に水を加へて稀釋し炭酸カルシウムを加へて中和すれば硫酸は悉く硫酸カルシウムと爲りて沈澱するを以て之を濾し去ればエチル硫酸カルシウムの水溶液を得べく之を蒸發すれば容易に結晶す而して炭酸カリウムを加ふれば炭酸カルシウムを沈澱しエチル硫酸カリウムの溶液を得べし此の物はヨードエチルと同じく種々なるエチル化合物を造るに用ひらる此等の鹽類の水溶液中にはエチル硫酸イオン $[C_2H_5SO_4]^-$ があると疑を容れず而も其の比較的安定なるはエチル根が容易に硫酸根より解離せざるに由れりエチル硫酸鉛の水溶液に硫化水素を通ずれば硫化鉛を沈澱しエチル硫酸水素を游離す此の物は水溶液中に於て徐々にエチルアルコールと硫酸とに解離するが故に純粹に製取し難しと雖も上文の例に徴して明なるが如く稍強き一鹽基酸なり

エチル酸化ナトリウム C_2H_5ONa 金屬ナトリウムを濃純酒精に投ずれば水素を發出して溶解すると恰も之を水に投じたる場合の如し唯其の作用稍緩慢なるのみ而して其の溶液を蒸發すれば白色の固體を殘留す是れ即ちエチル酸化ナト

リウムなり

$\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$
 エチルエーテル $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 此の物は通常單にエーテルと稱す揮發性に富み三

十五度に於て沸騰する無色の液體にして佳快の臭あり甚だ流動し易く水には少
 しく溶解するに過ぎず比重は殆ど0.7なり溶媒として使用せられ又醫藥に供せ
 らる甚だ引火し易ければ之を取扱ふ際には火焰に接近せざる様注意すべしエチ
 ルエーテルはエチル酸化ナトリウムをヨードエチルと共に熱して製するを得べ
 し



此の反應はエチルエーテルが酸化エチルなることを明示するものなり

通常エーテルを造る方は下の如し濃酒精と強硫酸とを殆ど等容に混和し之を熱
 して百三十度乃至百四十度に至れば沸騰す是に於て徐々に酒精を流入せしめ沸
 液の温度をして終始上記の制限内に在らしむれば酒精は間斷なくエーテルに變
 じ水と共に溜出し受器に入りて二層を爲す此の變化を最も簡單に表出すれば左

の如く



單に酒精をエーテルと水とに分解したるに過ぎず而して硫酸の量は反應の進行
 に關せず殆ど減少するとなきが故に一見硫酸は單に接觸作用を呈するに似たり
 然れども硫酸と酒精とが互に反應してエチル硫酸水素を生ずるとは前文に説き
 たるが如し故に此の場合に於ても中間物として此の物質を生成せると疑なし而
 してエーテルの生成はアルコールがエチル硫酸水素に作用する結果ならざるべ
 からず



斯の如く再生せられたる硫酸が再び酒精に作用してエチル硫酸水素と水とを生
 ず是れ同一の硫酸が殆ど限なく其の作用を繼續する所以なり
 エチルエーテルにクロル水素を通じて放置すれば次第に反應してクロルエチル
 と水とを生ず



此變化は酸化銀等にクロル水素と作用せしめたる場合に比すべく又以てエーテルの酸化物なるを知るべきなり

上文に列記せる種々の化合物は皆エチル根を有するものにして此の根が分解せずして一種の化合物より他の化合物に移ることの甚だ容易なるを看るべし有機物に在ては此の類の根殊に多し故に有名なる化学者リービヒは有機化学を以て複根の化学なりと稱せしとありエチルの如き有機根を總稱してアルキールと云ふメチル、アルコール、又名木精 木材を鐵製のレトルトに投じて乾溜すれば瓦斯を發し水液及びタールを溜出し木炭を殘留す瓦斯は燃料として使用しタールはクレオソート等の藥品を製取するに用ふ而して水液は醋酸及び木精を含有するを以て石灰を投して醋酸を中和したる後之を蒸溜し更に溜出液を反覆分溜すれば稍濃厚なる木精を得べし此の物は尙ほアセトン及び不快の臭味あるタール質を含めり之を精製して全く純粹のメチル、アルコールと爲すには稍複雑なる操作を要す

純粹なるメチル、アルコールは六十四度に於て沸騰する無色の液體にして其の臭

味及び可燃性、生理的作用等共に甚だエチル、アルコールに似たり水とは任意なる割合に混和す木精は主に溶媒として使用せられ又フォルム、アルデヒド等を製するに用ふメチル、アルコールの分子式は C_2H_5O にして之に金屬ナトリウムを投ずればメチル酸化ナトリウム CH_3ONa を生じ之にクロル水素を作用せしむればクロル、メチル $ClCH_3$ を生ず故に CH_3 なる原子團をメチル根と稱すればメチル、アルコールは水酸化メチルなると明なり

メチル、アルコールの誘導體 種々なるエチル化合物を酒精より製し得るが如く種々なるメチル化合物を木精より製し得るなり而して其の製方殆ど同一なるのみならずメチル化合物がエチル化合物に酷似するは猶ほ木精の酒精に於けるが如きなり今種々なるメチル化合物の性質を掲げてエチル化合物と相對比す

エチル化合物	分子式	沸點	比重	メチル化合物	分子式	沸點	比重
クロル、エチル	ClC_2H_5	12.0	.92	クロル、メチル	$ClCH_3$	-24.0	.95
ブロム、エチル	BrC_2H_5	39.0	1.47	ブロム、メチル	$BrCH_3$	13.0	1.73
ヨード、エチル	IC_2H_5	72.0	1.94	ヨード、メチル	IOH_3	44.0	2.29

硝酸エチル	$\text{NO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	87°	1.11	硝酸メチル	NO_2CH_3	66°	1.20
硫酸エチル	$\text{SO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	208°	1.28	硫酸メチル	$\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2$	188°	1.33
エチル・エーテル	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	85°	70	メチル・エーテル	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	-23°	—

右の表を通覧するにメチル化合物は其の沸點孰れもエチル化合物より底く其の比重は却て之より大なり他のメチル及びエチル化合物に於ても亦常に同様の關係を存せり

異質體 メチル・エーテルとエチル・アルコールとは其の分子式共に $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ なれども沸點其の他の性質全々相異にして別種の物質なると論を俟たず斯の如く同一の分子式を有する異種の物體を異質體といふ有機物中に在ては其の類例極めて多し

アセト、アルデヒド $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 此の物は酒精を穩に酸化すれば生ず酒精燈火上に白金螺旋を掛け其の赤熱するに及んで火を吹き消せば殊異なる窒息性の臭を發すべし而して白金線は依然として高溫度を維持す是れアルコールの蒸氣が穩に酸化してアセト、アルデヒドを生ずるに由れり此の物は低溫度に於てクロム酸混

合液(稀硫酸に重クロム酸カリウムを溶したるもの)にアルコールを加へて酸化せしむれば生ず揮發し易き無色の液體にして水に溶け易しアセト、アルデヒドは種種面白き反應を呈せり濃厚なるアルデヒドに強硫酸一滴を加ふれば大に熱を發してバラ、アルデヒドに變ず此の物は佳快の臭ある無色の液體にして沸點は遙にアルデヒドより高く其の分子式は $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ にして正しくアセト、アルデヒドの三倍なり斯の如く一物質に數倍せる分子式を有するものを其の異量體といふアルデヒドは又アムモニヤ、シヤン、シヤン水素、亞硫酸水素ナトリウム等と直接に化合す、アルデヒドは還元作用強し硝酸銀溶液に注意してアムモニヤを加へ始に生じたる沈澱の再び溶解するを度とし之にアルデヒド少量を加へて温むれば銀は還元せられ器壁に美麗なる鏡を生ずるを看るべしアルデヒドは容易に酸化して醋酸に變ずるなり

醋酸 醋酸は食酢の主成分にして酢は酒類の醱酵によりて造るを得べし蓋し微菌の作用に由り酒中のアルコールが空氣より來れる酸素の爲めに酸化せられて醋酸に變ずるなり又白金粉を媒助物とし以て酒精の蒸氣と空氣との混合物を反

應せしめて醋酸を造るを得べし工業上に使用する醋酸の大部分は謂ゆる木醋にして木材を乾溜して發出せる水液中に含有する醋酸を濃厚にしたるものなり其の方石灰を投じて醋酸カルシウムを造り其の溶液を蒸發して水分と共に木精等を驅出し殘留する固體を適度に熱してタール質を除去して得たる不純醋酸カルシウムに硫酸を加へ蒸溜して濃醋酸を製するにあり純濃なる醋酸は無色の液体にして亞硫酸に似たる臭を發す十七度に於て凝固し百十八度に於て沸騰す比重は少しく水より大なり水とは任意なる割合に混和し其の水溶液は酸味を呈し總て酸の性質を備ふれども其の作用稍弱く頗る弱き一鹽基酸にして其の鹽類中には有用なるもの少からず醋酸の分子式は $C_2H_4O_2$ なり

醋酸ナトリウム $C_2H_3O_2Na$ は炭酸ソーダ若くは硫酸ナトリウムヲ醋酸カルシウム液に加へて製する鹽にして水に溶け易き白色の固體なり通常三分子の結晶水を含めり醋酸カルシウム $(C_2H_3O_2)_2Ca$ は上記の方法によりて製する白色の固體にして水に溶け易く工業上に於ては醋酸イオンの原料として多量に使用せらる。醋酸鉛 $(C_2H_3O_2)_2Pb$ 粗製醋酸に酸化鉛を溶解して造る其の味頗る甘きを以て鉛糖の

名あり三分子の水を含みて結晶す精良なる他の醋酸鹽を複分解によりて製取せんする場合には多く使用せらる。醋酸アルミニウム $(C_2H_3O_2)_3Al$ は硫酸アルミニウムに醋酸カルシウム若くは醋酸鉛をて加へて製す此の物は水溶液として知らるゝみにして其の固體を製するを得ず何となれば之を蒸發すれば加水分解を爲して醋酸の一部を放出し白色なる水酸化醋酸アルミニウムを沈澱すればなり

$$(C_2H_3O_2)_3Al + 2H_2O = (C_2H_3O_2)(HO)_2Al + 2C_2H_3O_2H$$

醋酸アルミニウムは多量に媒染劑として使用せらる。醋酸第二鐵 $(C_2H_3O_2)_2Fe$ 醋酸鹽の溶液に第二鐵鹽を加ふれば濃赤褐色を呈す是れ醋酸第二鐵なる化合物の色なり蓋し醋酸イオンは弱イオンにして第二鐵イオンも亦弱イオンなれば其の化合物は解離度小なるを以て稍稀薄なる溶液に於ても化合物の色を呈するなり而して之を熱すればアルミニウム鹽と同しく加水分解を爲して黄褐色なる水酸化醋酸第二鐵を沈澱す此等の反應は醋酸を検出するに用ひらるゝとわり醋酸第二鐵は硫酸第二鐵に鉛糖を加へて造り媒染劑として使用す婦人が涅齒に使用する鐵漿は鐵を酢に溶して造りたるものにして醋酸第一鐵と醋酸第二鐵の混合溶液

なり

醋酸の誘道體

クロル・アセチル $C_2H_3O_2Cl$ 純粹なる醋酸にクロル・アセチルを加へて蒸發すれば左の反應を呈してクロル・アセチルを生ず



此の物は五十六度に於て沸騰する無色の液體にして濕氣中に在ては甚しく發煙し水に逢へば直に鹽酸と醋酸とに變ず



此等の反應は醋酸が一種の水酸化物たるを示すものにして $C_2H_3O_2$ なる原子團は醋酸よりクロル・アセチルに移りたるものと謂はざるべからず此の根を稱してアセチルといふ無水醋酸は醋酸に無水磷酸を作用せしめ若しくは醋酸とクロル・アセチルとの反應に由りて造る

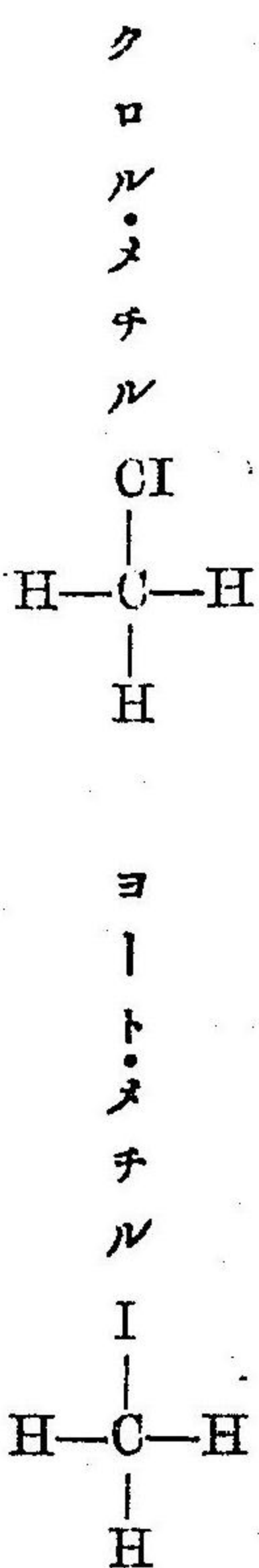


此の物は無色油狀の液體にして百卅七度に於て沸騰す其の生成の反應に徴すれ

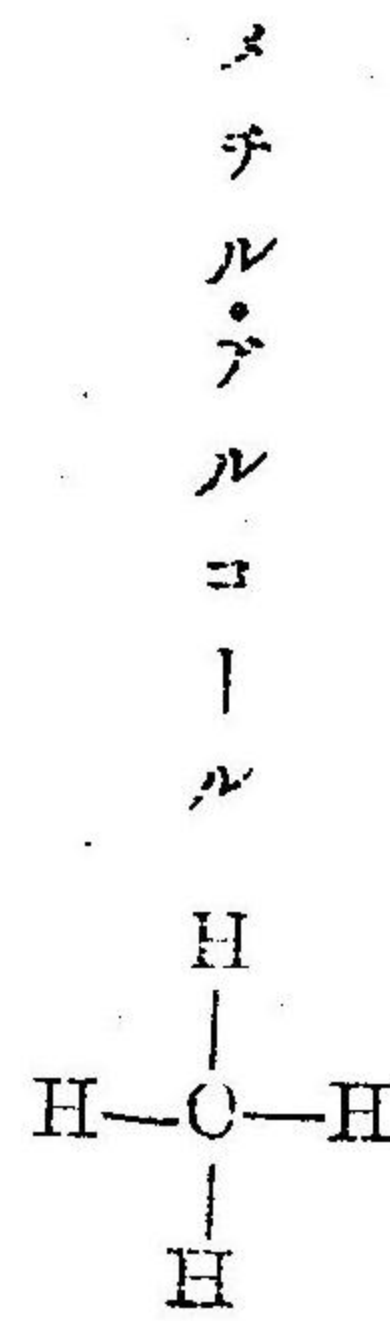
ば酸化アセチルなると論を俟たず之を水に投ずれば次第に溶解し化合して醋酸となると恰も無水無機酸が水と化合して酸を生ずるが如し

有機物の構造式

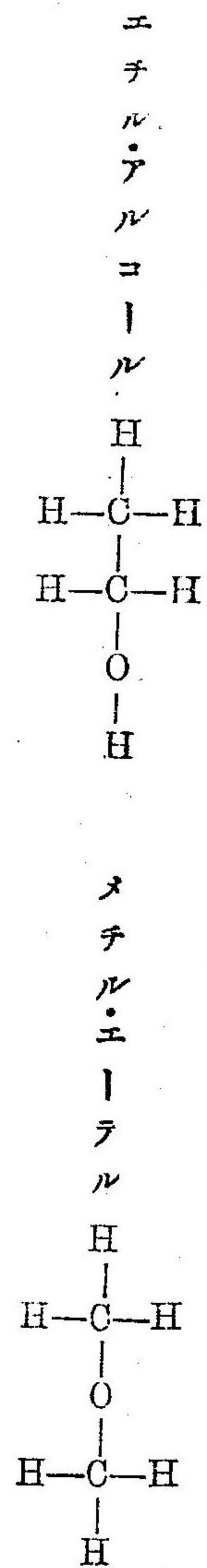
上文に於て種々なる化合物中に有機根あることを解示したりと雖も其の原子が如何にして連結せらるゝかに至りては未だ之を説明せざりしなり既に無機物を講ずるに當て説きたるが如く水素及び造鹽素は一價酸素は二價、炭素は四價なれば極めて簡單なる有機物に就きては直に其の構造式即ち各原子結合の有様を示せる式を書き下し得るなり例へばクロル・メチルに於ては一價なる水素及びクロルは直接に二原子以上結合すると無ければ孰れも炭素原子と結合せると明なり故に其の構造或は左の如くならざるべからず



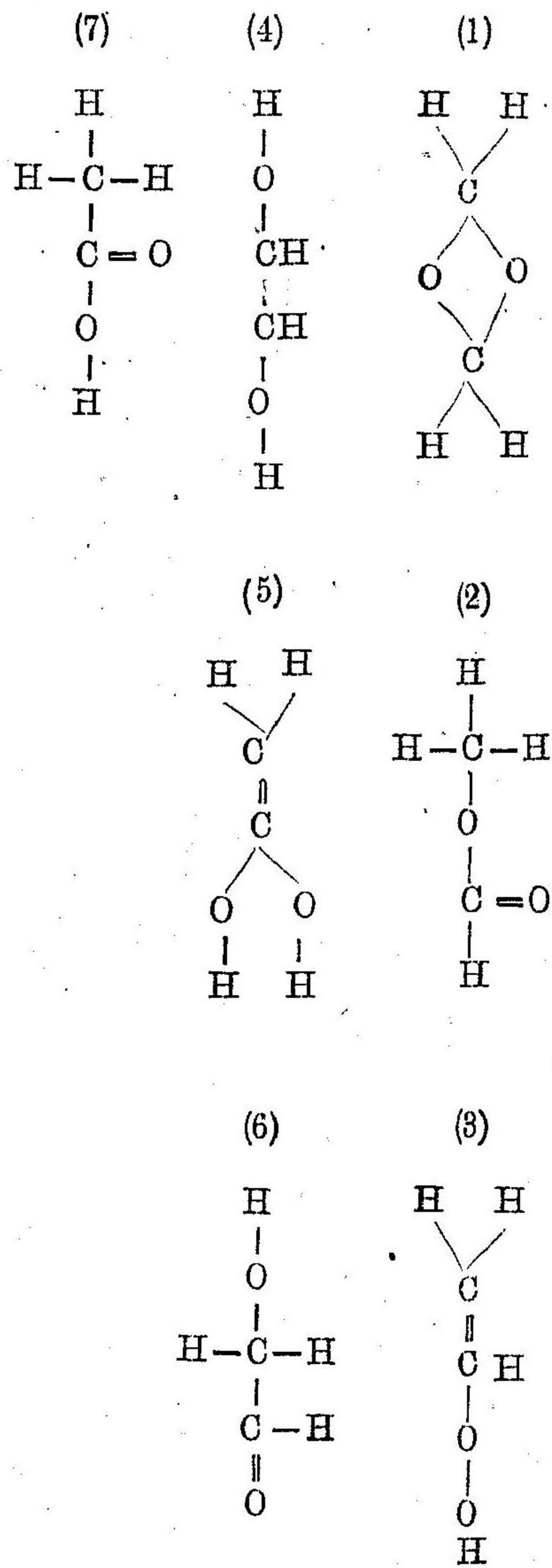
メチル・アルコールは一個の水酸根を有し此の根は酸素に由りて炭素に結合せると明なれば其の構造式は左の如くならざるべからず



メチル・エーテルとエチル・アルコールが異質體なるとは前に説きたるが如し而るに其の構造或は全く相異にして能く二物質を甄別し得るなり即ちエチル・アルコールは水酸化物なるが故に酸素原子は一方に於ては炭素原子と結合し一方に於ては水素原子と結合し居らざるべからず隨て一分子中に存する二個の炭素原子は互に結合し居ると明なり之に反してメチル・エーテルは一種の酸化物にして酸素が兩メチル根と化合し居るものなれば兩炭素原子は酸素原子に由りて連結せらるゝものと思考せざるを得ず故に此の兩物質の構造式は左の如くならざるべからず



既にエチル・アルコールの構造式を知れば他のエチル化合物の構造式を定むること容易なり何となれば是等は皆其の水酸根を他の根若くは原子にて置換したるに過ぎればなり
 醋酸の構造式を推定するは右の如く容易ならず單に原子價の關係より論ずれば $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ なる分子式に對して左の如く七種の構造式を與ふるを得べし



然れどもクロル・アセチルの生成及び水との反應に徴して明なるが如く醋酸は一

個唯一個の水酸根を有するものなり故に(1)(2)(3)(4)(5)は其の構造式に非ざると明
なり而して(3)(6)(7)中孰を正當とすべきかは更に醋酸の反應に徴して推定せざる
べからず例へば醋酸ナトリウムを水酸化ナトリウムと共に熱すれば多量に沼氣
を發出し炭酸ナトリウムを残留す



沼氣に於ては四原子の水素直接に炭素原子に結合せると勿論なり故に水素一原
子は苛性ソーダより來れりとするも其の他は豫め一原子の炭素を結合し居らざ
るべからず又炭酸ナトリウムに於ける三原子の酸素中一原子は苛性ソーダより
來れりとするれば他の二原子は豫め一原子の炭素に結合し居らざるべからず此の
二條件を備ふるものは(7)のみにして(6)に於ては酸素は二原子の炭素に分割せら
れ(3)に於ては水素分割せらる故に(7)を以て醋酸の構造式と認めざるを得ず且つ
此の構造式を用ふれば醋酸の總ての反應及び生成方を最も明瞭に表出するを得
べく之に悖れる反應は未だ嘗て發見せられざるなり

既に醋酸の構造式を知れば之と密接の關係ある諸物質の構造式は容易に推定す

るを得べし例へばクロルアセチルは醋酸の水酸根をクロルにて置換したるもの
にして無水醋酸は之を酸素にて置換したるものなれば其の構造式は左の如くな
るべし



アセトアルデヒドはエチルアルコールと醋酸との中間に位するものにして其の
構造式が左の如くなるは殆ど疑を容れず



即ちアセチル水素と看做すべきなり而して其の酸化せられて醋酸と爲るは水酸
根を以て水素と置換するに過ぎざるなり

有機物の構造式は總て右に述べたるが如き尋究方に由りて推定するものにして
決して漫然原子價の關係のみより定め得べきにあらず構造式は物質の生成方を

示すものなれば其の過去を表出すといふべく又其の反應を示すものなれば未來を表出すといふべし而して物質の諸性質は其の構造式と最も密接の關係を有し構造式を知れば以て其の性質を知り得べきが故に構造式は其の現在を表出するものといふべし即ち構造式は三時に亘り物質を代表するものにして最も好良なる標式と謂ふべきなり

メチル。アルコールの酸化誘導體 エチル。アルコールを酸化してアセト。アルデヒド及び醋酸を生じたるが如くメチル。アルコールを酸化すればホルム。アルデヒド及び蟻酸を生ずるなりメチル。アルコールの蒸氣に空氣を混じ之を熱したる白金粉上に通すれば眼鼻を刺戟する一種の氣體を生ず是れ即ちホルム。アルデヒドにして最も有効なる殺菌劑なり其の水溶液も亦防腐藥として使用せらるる分子式は CH_3O にして構造式は $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ なる疑なしアセト。アルデヒドと同じく還元作用盛にして能く銀アムモニヤ溶液より鏡を生ず而して其の酸化果成物は蟻酸なり此の物は CH_2O_2 なる分子式及び $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ なる構造式を有し刺戟性の惡臭ある無色の液體にして沸點は百度なり蟻の體中には此の酸を有するを以て蟻酸の名あり

り蜂毒の整毒は此の物質の作用に係れりといふ其の性質頗る醋酸に似たりと雖も稍酸化し易き點に於て大に之と異なり即ち蟻酸を銀鹽等と共に煮れば銀を還元し蟻酸は酸化せられて炭酸と爲るなり

同族體 ホモログ メチル。アルコールの誘導體及び之に對するエチル。アルコールの誘導體を比較するに其の性質は甚だ相類し而して其の分子式の差は常に CH_2 なるを見る

エチル。アルコール	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	メチル。アルコール	CH_3OH
クロル。エケル	ClC_2H_5	クロル。メチル	ClOH_3
アセト。アルデヒド	$\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H}$	ホルム。アルデヒド	HCO_2H
醋酸	$\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{OH}$	蟻酸	HCO_2OH

右の如く分子式の差 CH_2 若くは其の倍數にして性質及び構造式相似たる化合物を同族體といふ即ちメチル。アルコールはエチル。アルコールと同族體にして共に $\text{O}-\text{O}-\text{H}$ なる原子團を有しホルム。アルデヒドはアセト。アルデヒドと同族體にして共に $\text{O}-\text{O}-\text{H}$ なる原子團を有せり有機物中に在ては是の類の同族體極めて多

し次講に於て其の最も重要なものを畧説せん

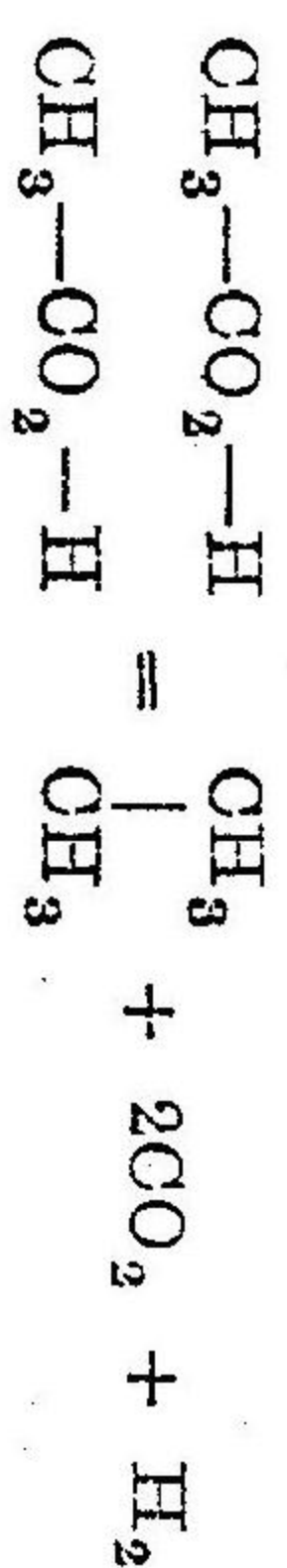
第二十七講 有機化學其の二

沼氣 又名メタン C_2H_6 沼氣は池沼等の泥中に於て木葉其の他種々なる有機物が腐敗するに當て發出するものにして池沼の泥を攪擾すれば其の氣泡と爲りて昇騰するを看るべし是を捕集するに無色の氣體にして點火すれば青色微光の燐を擧げて燃ゆ右の氣體は勿論純粹なる沼氣にあらずして窒素炭酸等を混せり前に説きたるが如く醋酸ナトリウム(無水)を苛性ソーダ苛性ソーダと石灰の混合物を用ふれば更に好し共に固體なるを要すと共に熱すれば稍純粹なる沼氣を容易に製取するを得べし此の氣體は水素より重きと僅に入倍にして最も輕き氣體の一なり甚だ安定なる化合物にして強熱するも分解するとなくクロルに逢ふも直射の日光を受くるに非ざれば反應せず然れども之に空氣を混じて點火すれば甚しく爆發す石炭坑に於ては往々此の氣體を發生するとあるが故に換氣方不充分なる時は次第に坑内に集積し爆發性混合物を造るに至るとあり而して炭坑の火

學化及學理物

災は此の氣體に源因すると多し

エタン C_2H_6 此の氣體は醋酸若くは醋酸ナトリウムの水溶液を電氣分解すれば造るを得べし醋酸を用ひたる場合には陰極より水素を發し陽極よりエタンと炭酸との混合物を發出す此の分解は醋酸の構造式より容易に領解するを得べし即ち醋酸は水素イオンと醋酸イオンとに解離し醋酸イオン陽極に至りて炭酸とメチルとに分解し二個のメチルが化合してエタンを生ずるなり

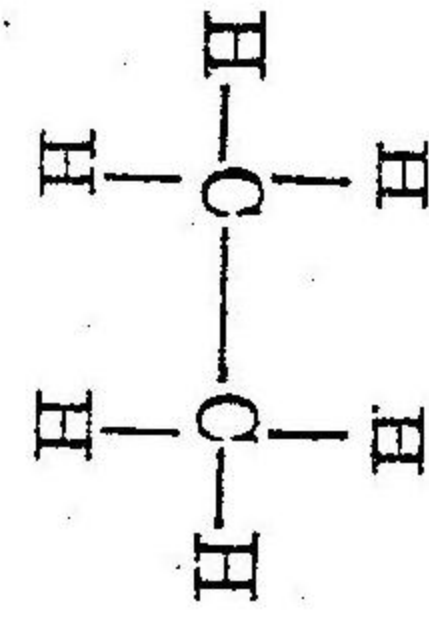


又ヨードエチルをヨード水素の濃溶液と共に熱すればヨードを游離してエタンを生ず



エタンは其の性質甚だ沼氣に類したる氣體にして空氣中に於ては青色微光の焰を擧げて燃焼す其の構造式は其の生成法に徴して明なるが如く

學化及學理物



ならざるべからず即ち沼氣の水素一原子をメチルにて置換したるものといふべし

石油 石油は種々なる炭化水素の混合物にして古代生物の遺骸が地層中に於て分解するに當て其の揮發分が集溜して生成したるものなり本邦に於ては越後、遠江、信濃等に之を産す特に越後に於ては石油を含蓄せる地層の幅員頗る廣し海外に在ては北米合衆國ペンシルヴァニア及び露領バクを以て石油産地の最とす而して全世界に於て消費する石油の大部分は此の兩地方より供給せり石油は井を穿ちて吸み取るものにして其の深さ數千尺に達するとあり原油は黒褐色にして反射光には綠色を呈す之より種々有用なる物質を製取するには主として分溜方に由り左の如く分つを常とす

沸點

三十度已上 百五十度已下 揮發油

百五十度已上 三百度已下 燈用石油

三百度已上 三百六十度已下 重石油

此等の諸油は一定の沸點を有するとなく或溫度の間に昇降するものなれば混合物にして單純なる化學種にあらざると勿論なり

燈用石油は元來無色の液なるも微量の夾雜物を含むが爲めに往々帶黃色にして反射光には微紫色を呈するとあり水には殆ど溶解せず又殆ど水分を吸収することなし低溫度に於て揮發し易き石油は引火點低ければ使用上危険多し是れ燈用石油には百五十度已上に於て溜出する部分のみを採用する所以なり又三百度已上に於て溜出する部分は粘性甚だ大なるが故に燈心に由りて上昇すると速ならざれば充分の光輝を發する能はざるなり

重石油を冷却すれば半透明にして純白色なる蠟狀の物質を拆出す即ち固形パラフィン(又單にパラフィンと稱し或は石蠟と呼ぶ)にして其の熔融點は四十五度乃至七十度の間に在りて蠟燭の製造等に使用せらる又重石油より固形パラフィンを去り

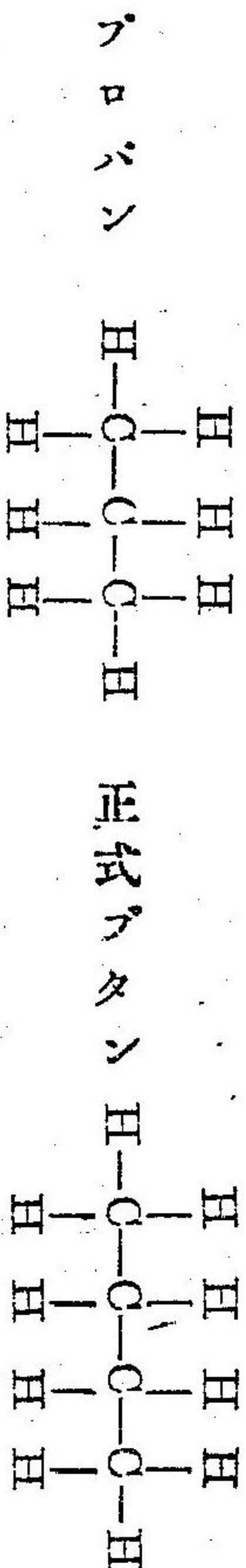
たるものは鑛油と稱し器械の摩擦を減する爲めに用ひらるグゼリンは固形パラフィンと鑛油の中間に位するものにして常温に於て半固狀を呈し膏藥等に使用せらる

揮發油も亦更に之を分溜して數種に別ち各用途あり九十度已下に於て溜出する部分は脂油類を浸出する等の場合に溶媒として使用せらる
石油を蒸溜し去りたる殘滓はピッチ又はチャンと稱し黒色樹脂狀の物質にして主として炭化水素より成れり塗料等として使用せらる自然に産出する瀝青も亦多少ピッチに類したる物質なり

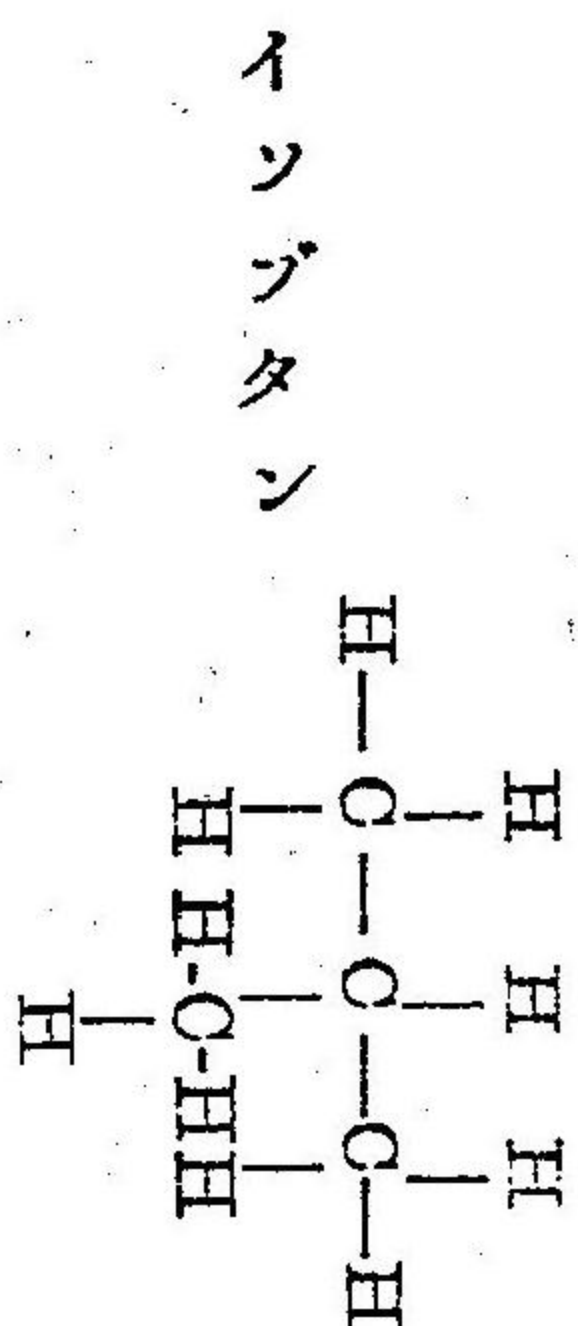
パラフィン族 石油地方に於ては往々可燃性の氣體を發出するとあり現に越後に於ては之を石油精製の燃料に供せり又米國に於ては自然瓦斯の使用に依りて製鐵、玻璃製造等の大工業を喚起したる地方あり而して新に汲み出せる石油を放置すれば同様の氣體次第に逃出す是等の氣體は主として左の四物質より成れり



此等の分子式を比較するに CH_2 を以て増加するものにして同族體なると明なり而して沼氣より始まり(一)回にして C_2H_6 、(二)回にして C_3H_8 、(三)回にして C_4H_{10} なる物質に達するなり而して其の構造式は左の如くなるべし



C_4H_{10} なる分子式を有するものは右の正式ブタンのみにあらずして更にイソブタンと稱するものあり即ちプロパンの中央の炭素原子に附着せる水素をメチルにて置換したるものにして其の構造式左の如し



一分子中に於ける炭素原子の數増加するに隨ひ右の如き異質體の數は甚しく増