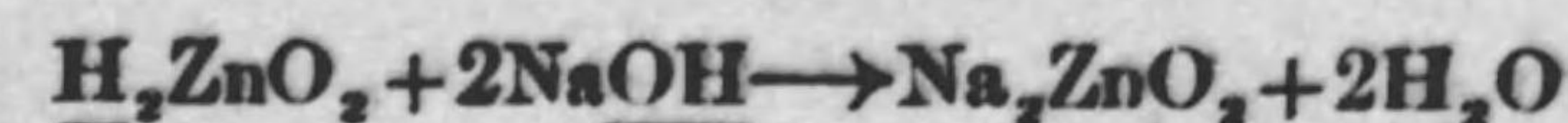
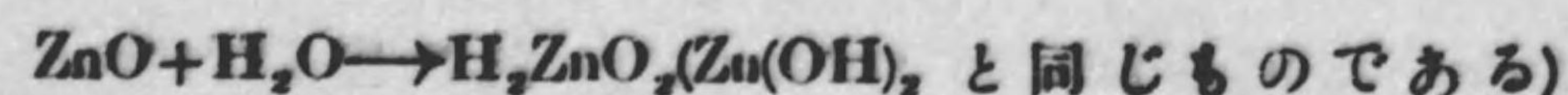
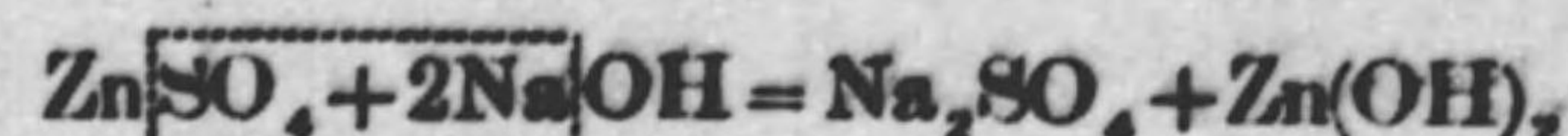


得たならば Al_2Cl_6 の式を, 130 附近の数を得たならば $AlCl_3$ の式を用ひるものである。

酸化物が酸に溶解する反応は簡単でわかり易いが、之がアルカリに溶解する時の反応は一すむづかしい。例へば ZnO がアルカリに溶解する反応に於ては、此酸化物が酸性酸化物として作用してゐるのであるから、先づ第一に此物が水と反応して ($NaOH$ の溶液を使用したのであるからそこには必ず $NaOH$ と水とがある) 酸を生成し、此酸がアルカリで中和されると考へるのである。此酸があまり普通の酸でないために、一すその化学式がわかりにくいものである。即ち



の如く考へるのである。硫酸亜鉛 ($ZnSO_4$) の水溶液に $NaOH$ の溶液を加へると白い沈澱がおこる。此の時の変化は

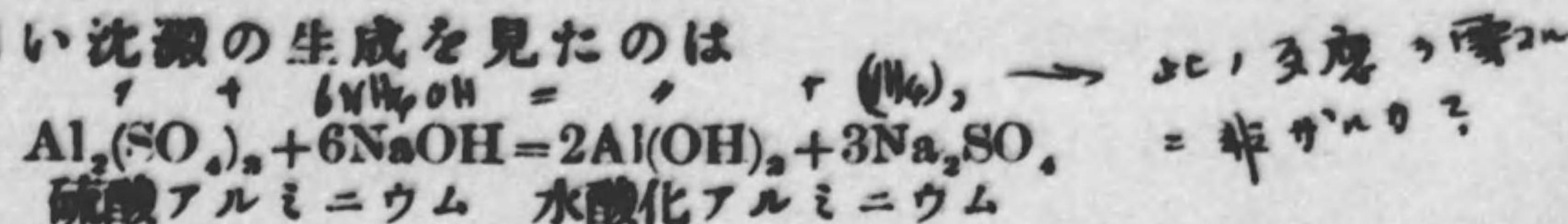


陽陰 陽陰

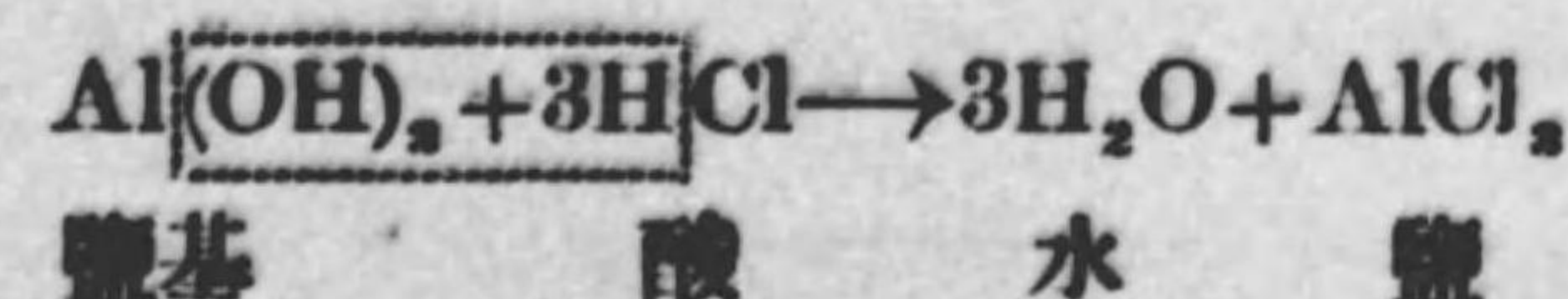
である。Zn の原子價は 2 であるから OH 2 個を要する、そこで $ZnSO_4$ 一分子に二分子の $NaOH$ を要する事になる。この白い沈澱の化学式は $Zn(OH)_2$ である。搦て此沈澱に HCl の如き酸を加へても直ちに溶解するし、又苛性ソーダの如き鹽基を加へても直ちに溶解する。そこで酸に溶解して鹽を生ずるといふ事はこの沈澱が一種の鹽基である事を示し、又アルカリに溶解するといふ事實はこのものが一種の酸なる事を示して居るのである。この沈澱の化学成分は常に一定で ZnO, H_2 であるがこのものが鹽基である事を示すためには $Zn(OH)_2$ の如く KOH に類似した式を

用ゐるのである。又これが一種の酸である事を示すためには H_2ZnO_2 の如く書いて置くと、此のものとアルカリとの作用が理解しやすくなるので、便利である。

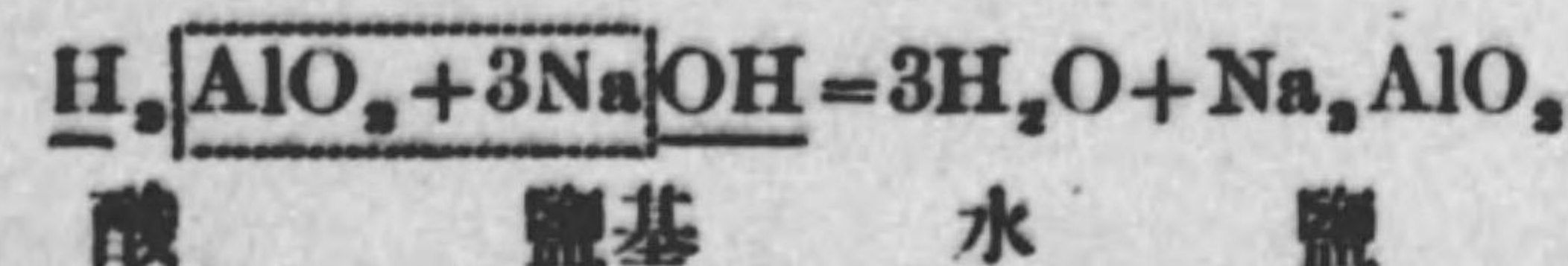
試験管に硫酸アルミニウム(アルミニウムを硫酸に溶解せしめて得たるもの)を少し入れ、それを水に溶解せしめ、此中へアンモニア水 (NH_3, OH) を加へると薄白い沈澱が生じてくる。此沈澱を大體に於て二つの部分に分ち、一方に $NaOH$ の溶液を加へて見る、又他方に鹽酸を加へる。何れの場合にも透明に溶解するのを見る。この三つの場合に如何なる變化が生じたかを考へて見よう。先づ第一に白い沈澱の生成を見たのは



である。Al の原子價は 3 であるから Al 1 個は OH 3 個と結合せねばならぬ。さて硫酸アルミニウム一分子の中には Al が 2 原子あるから OH が 6 個必要である、故に $6NaOH$ を要する事になる。此白き沈澱が HCl に溶解して鹽を生じたといふ事は此物が一種の鹽基である事を暗示してゐるから、之は次の如き中和反應



でなければならぬ。又此沈澱がアルカリに溶解したといふ現象はこれが一種の酸なるを暗示してゐる。そこで H_2AlO_2 の如く酸としての式を書いて見ると此反應がわかり易い。

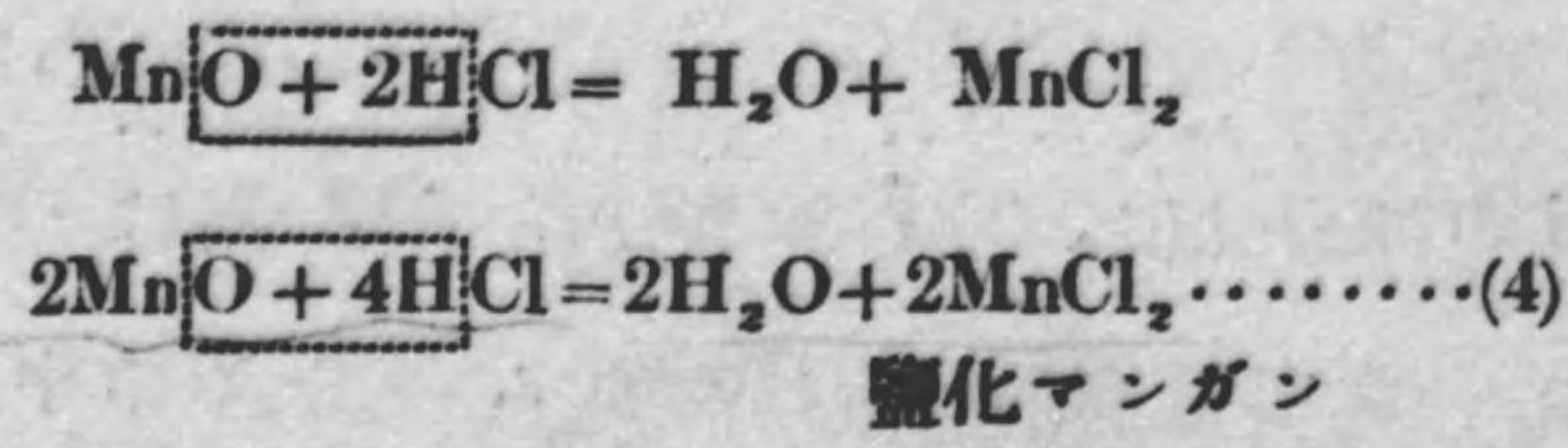


なほ反覆説明すれば、水酸化アルミニウムの化学成分は常に一定してゐる。これがアルカリに溶解する反應を考へる場合に水

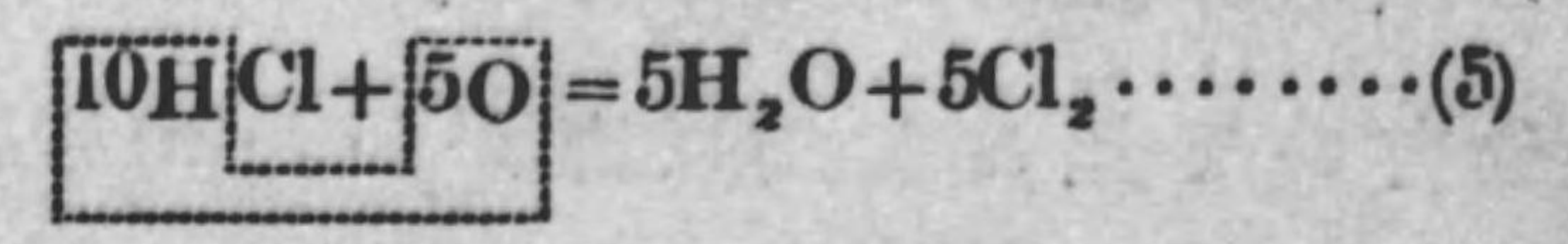
酸化アルミニウムを普通の鹽基の式なる $Al(OH)_3$ として示したのでは、此時の反應が理解し難い。但し酸として考へれば此酸の H と $NaOH$ の OH とより水を生成する中和反應が起らねばならぬ事となる、換言すれば酸の H が $NaOH$ の Na にて置換された鹽が生成するであらうといふ事が豫想せられるものである。

以上述べた事に依つて、私は ZnO Al_2O_3 の如き兩性酸化物、或は $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$ の如き兩性水酸化物の、酸又はアルカリに對する反應を諸君に充分理解せられる様に説明した積りである。

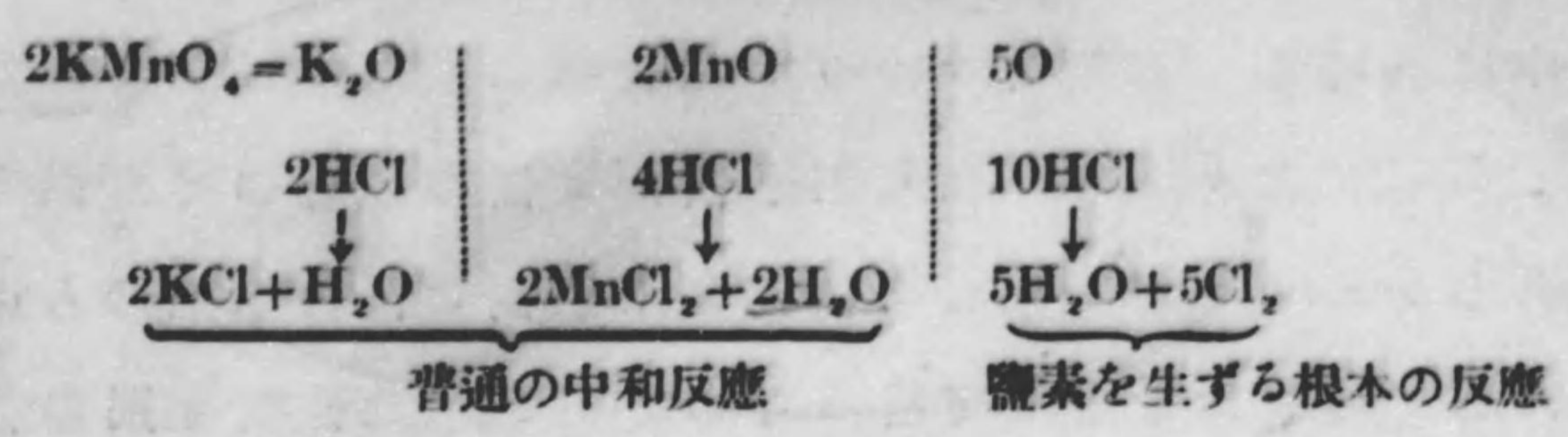
これから本論に戻る事にする。(2)の式に於て MnO なる部分は鹽基性酸化物であるから、 HCl とは中和反應を生ず可きである。



(2)式の最後の $5O$ の部分は何であるかといふに、これは、 $KMnO_4$ と共存する物質を酸化せしめる部分である。此の O が HCl 中の H と結合して H_2O となり鹽素を發生せしめる役目をなすものである。即ち(1)式の反應をなす最も重要な部分である。 $5O$ が HCl に作用する様に方程式をまとめるには H が 10個必要であるから $10HCl$ を要する、そこで(1)式の各項を 5倍せねばならぬ。



其處で、今迄述べた反應の結果を次の如く一つの表にて示すと理解しやすくなる。



此結果を一つの方程式にて示すには
 $2KMnO_4 + 16HCl = 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2 \dots\dots(6)$

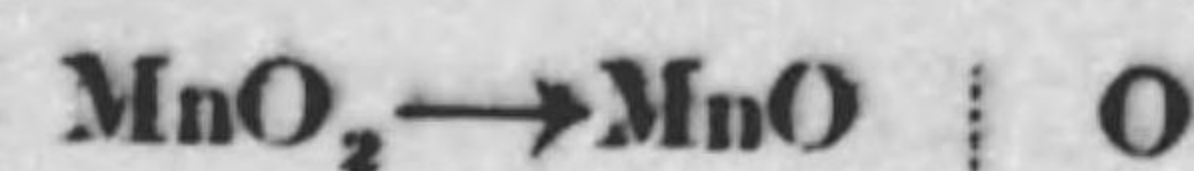
の如くなる事が一目してわかる。
 試験管に $KMnO_4$ を入れ此中へ鹽酸を加へれば、常温度に於て盛んに鹽素の發生するのを見る事が出来る。此時の變化は(6)式の如くであると單に器械的に述べたのでは化學の智識とはならぬのである。)

(2) 鹽素を作る時の化學變化 其の二

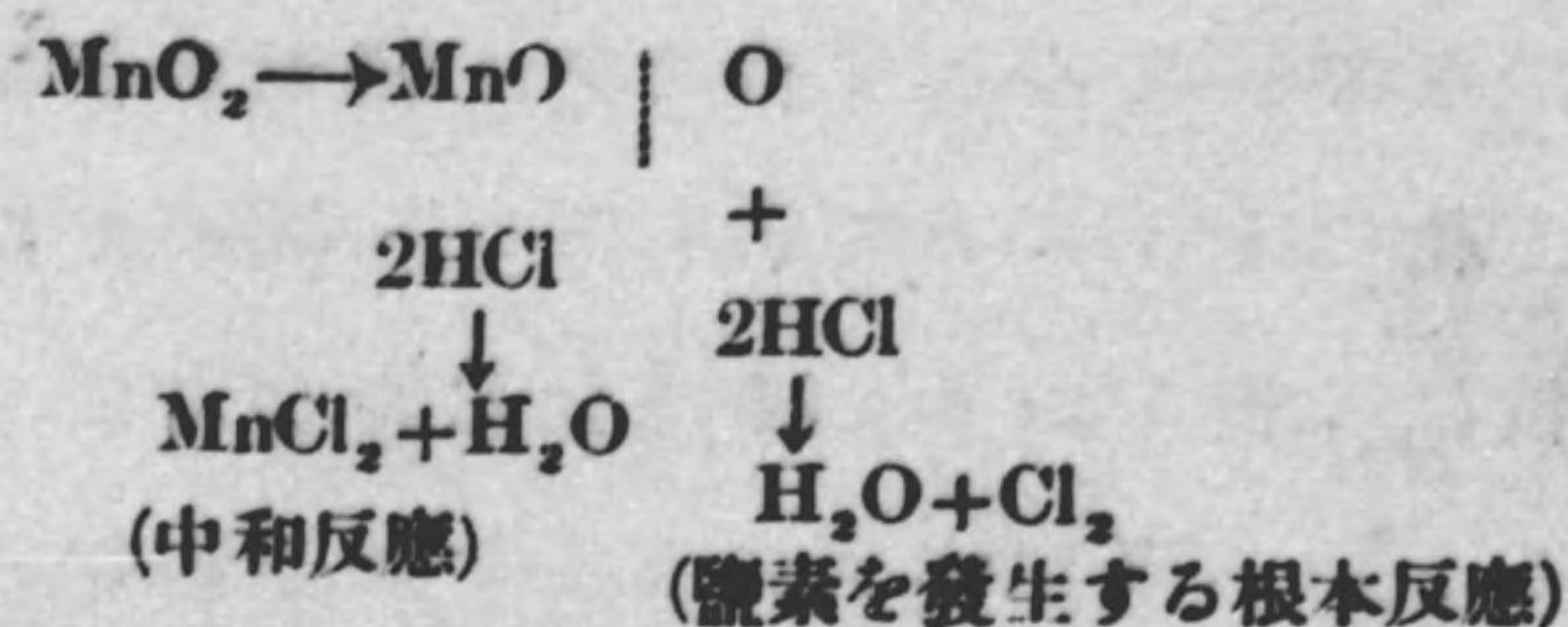
試験管に二酸化マンガン (MnO_2) といふものを少し入れて置き之に鹽酸を加へて少しく温めると鹽素の發生する事がわかる。此時の變化はどうなるであらうか。 MnO_2 に於て、マンガン (Mn) の原子價は 4 價である。{さて此化合物に於て Mn の原子價が 4 價であるといふ事は如何にしてわかるのか。二つの元素が結合して一つの化合物を作つて居る場合には、一方の元素に就いてその原子價×原子數と他の元素の原子價×原子數とが相等しくならねばならぬ。此事に就いては嘗て第一章に詳細に述べて置いたが或は諸君の中には忘れた人があるかも知れぬから再び一寸述べる事にした。 MnO_2 に於ては Mn の 1 原子が O の 2 原子と結合してゐる。O の原子價は 2 であるから $2 \times 2 = 4$ となる、そこで Mn の原子價は $4 + 1 = 4$ である事がわかる。}

マンガン化合物と酸(鹽酸又は硫酸の如き)とが一つの水溶液の

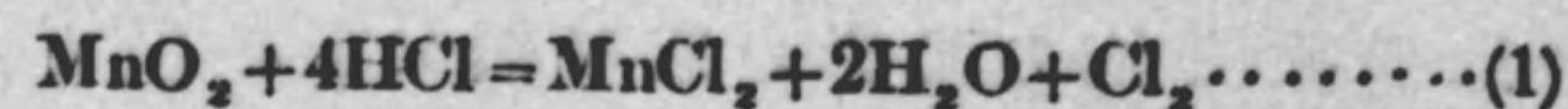
中に共存してゐる時(マンガン化合物に酸を加へた時の状態の事である)には、マンガンは其原子價が2價の状態の時が最も安定であるから、マンガン化合物は其の原子價2價の状態のものに移らんとする傾向を有して居るものである。此性質を別の言葉で云へば、 MnO_2 は MnO (此時のMnの原子價は2價である)とOとに分解する傾向を有するものである、と云ふ事になる。今酸素と化合する傾向のある物質を此酸化物に接觸させれば、此兩者は相反する様になるものである。二酸化マンガンの此性質を示すには次の如く分解的に記載するのである。



今之にHClを作用せしめれば MnO の部分は鹽基性酸化物であるからこゝに中和反應を生じ、Oの部分はHClの中のHと結合する。即ちHClを酸化して鹽素を生ずるのである。

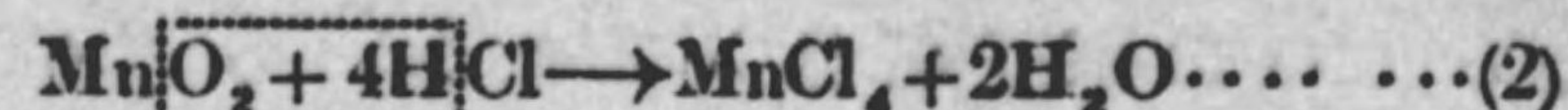


之を一つの方程式にて示すには



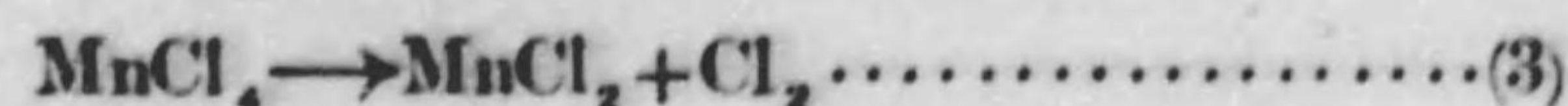
の如くなる。又此反應を次の様に考へてもよい。

MnO_2 の中にはOが2個あるから此のOと結合するためにはHが4個必要である、そこで次の反應を生ずる。



扱へ前にも述べたる様に、マンガン化合物の性質として、酸性溶液では原子價2價のマンガン化合物が安定である。 $MnCl_2$ に於て

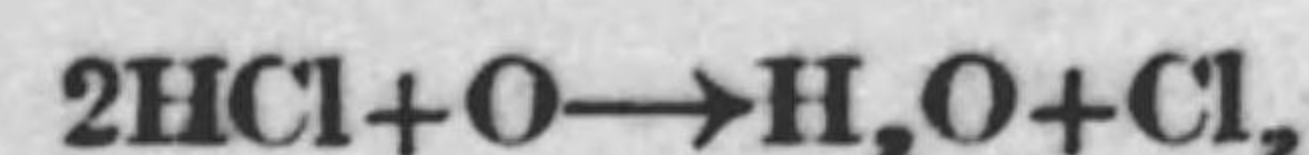
中に共存してはMnの原子價が4である(鹽素の原子價が1であるから)。そこで此化合物は次の如く分解する様になつてくる。



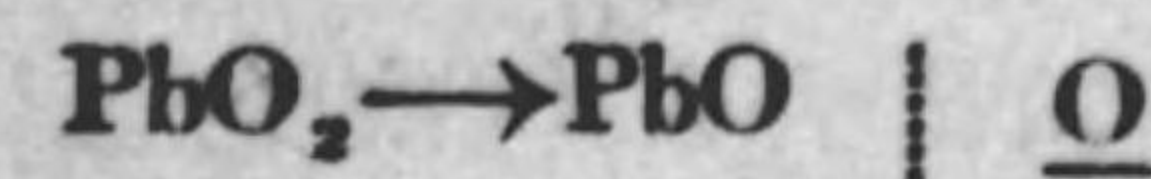
實驗として、二酸化マンガンに濃鹽酸を常温度に於て作用せしめる時には(2)の反應が起つて居る。此の混合物を温める時に(2)の反應によつて生成した $MnCl_4$ が分解して(3)の反應が起るのである。

二酸化マンガンと鹽酸とを作用せしめて鹽素を生ずるときの化學變化は(1)式の様であるといふ事を、器械的に記憶してゐるのと、其反應の内容順序までも追及し、吟味した上で理解してゐるのは、其化學智識に於て雲泥の差異がある。

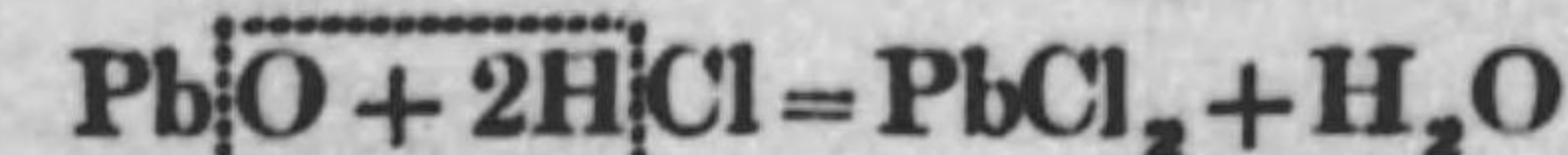
要するに鹽素を生ずる根本反應といふものは



である。鹽酸に酸素を失ひやすい傾向のある物質(酸化劑)を作用させれば常に鹽素を生ずるものである。必ずしも鹽酸と二酸化マンガンとに限つた事は無い。此處に PbO_2 (二酸化鉛)といふものがある。之にHClを作用せしめても鹽素が生じさうな氣持が諸君にするであらう。此時も PbO_2 を MnO_2 に類似して



の如く分解的に考へて見る。此 PbO にHClが作用して、



となり、Oが上の如くHClを酸化してこゝに鹽素を生ずるのである。此變化を一つの方程式にて示せば



の如くなり(1)式と極めて能く類似してゐる。

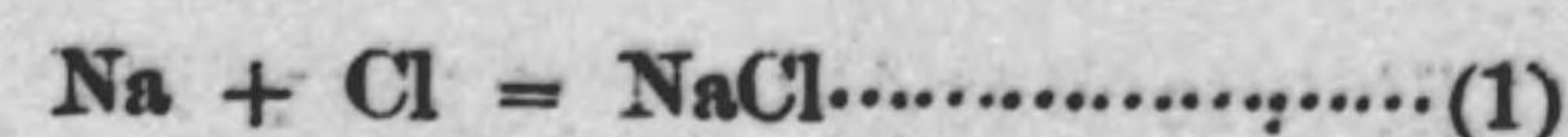
諸君が化学の實驗をする時に、鹽酸と酸化劑酸素を失ひやすい傾向ある物質(例へば KMnO_4 , MnO_2 , 硝酸、漂白粉、重クロム酸カリウム等)とが共存してゐる時には常に鹽素が生ずるのでは無いかといふ事に留意せねばならぬ。

(3) 鹽素の性質、鹽素と他の元素との化合物

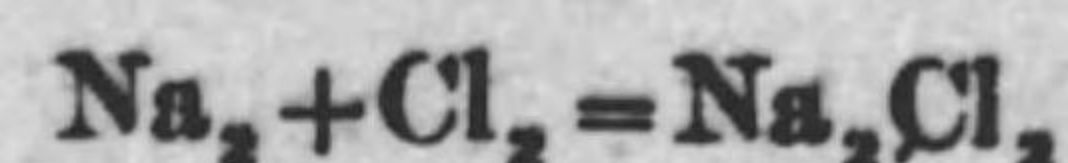
鹽素の性質として記憶して置かねばならぬ大切な事は、鹽素は他の物質と極めて化合し易いものである、といふ事實である。

(I) 鹽素を集めた硝子器の中へ、金屬ナトリウムの細片(金屬ナトリウムは石油の中に蓄へられて居るから、之を何かで挟み出し其表面について居る石油は、濾紙で壓して、なる可くきれいに除去した後小刀で之を小さく任意に切断して細片とする)を入れると直ちに化合するのを見る。此時ナトリウムは白いものに變化してしまふ。此の白いものは鹽化ナトリウムと稱するもので我等人類の生活に最も大切な食鹽である。

ナトリウム+鹽素=鹽化ナトリウム

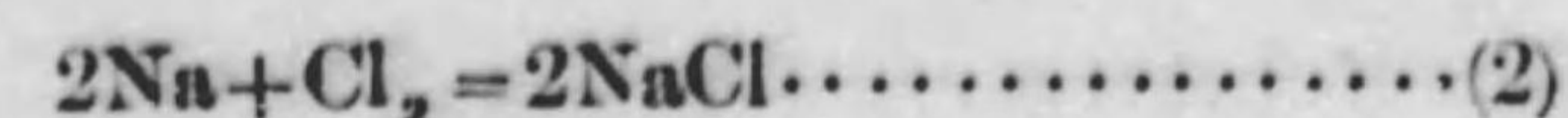


一寸脱線して説明して置き度い事がある。氣體が化學反應にあづかるときには、その化學式は分子式を用ゐるのを普通として居る。そこで鹽素一分子は二原子より成立して居るのであるからその分子式は Cl_2 である。ゆゑに上の方程式の各項を2倍して



といふ様に方程式を、私が化学を始めて學んだ頃には書いた事もあつた。併しナトリウムの分子式は Na であつて Na_2 ではない。ナトリウム一分子は一原子より成立してゐるからである。金屬

の多くは分子と原子とが相等しい。鹽化ナトリウムの分子式は NaCl であつて Na_2Cl_2 ではない。そこで此時の化學變化は



の如く書くのが正しい事になるのである。ナトリウムと鹽素とが化合して鹽化ナトリウムを生ずるものである、そして此變化の時ナトリウムと鹽素とはどういふ割合に化合するもので、どういふ割合に鹽化ナトリウムを生ずるものであるかといふ事、即ち何瓦のナトリウムは何瓦の鹽素と化合して何瓦の鹽化ナトリウムを生ずるかといふ事、換言すれば、反應する物質と生成物質間の數量の關係を、知るのには(1)式で充分である。(2)式について見れば(1)式では示す事の出來ない他の或意味を此式が暗に示してゐるものである事が解る。方程式の示してゐる深い、面白い化學上の意味等少しも考へる事なく、又時に其の意味も少しもわからず、にて、ナトリウムと鹽素との化學反應は(1)の方程式では間違つてゐるとか、又は(2)の式でなければならぬとか云うてゐる人がある。諸君我等は化學方程式といふものに使はれてゐては駄目です。

化學方程式を我等が使用す可きものである事を忘れてはならぬ。次に實際の問題によつて化學方程式の暗示してゐる意味を説明すると理解し易い。ナトリウム2.5瓦に鹽素を作用せしめて之を全部鹽化ナトリウムに變化せしめるのに (i) 何瓦の鹽素が必要であるか、又(ii) 此時の鹽素の容積(但し温度 0°C で其壓力は一氣壓とする)は幾何であるか。(iii) 此時何瓦の鹽化ナトリウムを生ずるか。反應に必要な鹽素の重量を x とすれば

$$x = 2.5 \times \frac{\text{Cl}(35.46)}{\text{Na}(23.00)} = 3.86 \text{瓦となる。}$$

此式に於て Cl , Na と書いたのには此等元素の原子量を代入す

ればよいのである。

此反應の時生成する鹽化ナトリウムの重量を y とすれば

$$y = 2.5 \times \frac{\text{NaCl}}{\text{Na}} = 6.35 \text{ 瓦}$$

となる。此式に於て Na と書いたのは Na の原子量の 23.00 を、NaCl と書いたのは NaCl の分子量即ち $23.00 + 35.46 = \underline{58.46}$ の数字を入れる事を意味してゐる。

此反應の時必要な鹽素瓦斯の容積を簡単に知るのには、(2)式が便利である。(2)式はナトリウム二原子と鹽素一分子とが反應する事を意味してゐる。之に重量の單位を付けていへば、ナトリウム二瓦原子量 (Na の原子量は 23 であるから 23 瓦は Na の一瓦原子量である、従つて $23 \text{ 瓦} \times 2 = \underline{46}$ 瓦は Na の二瓦原子量である) と鹽素一瓦分子量 (鹽素の分子量は $35.46 \times 2 = 70.92$ であるから 70.92 瓦は鹽素の一瓦分子量である) とが反應するものである事を示してゐる。氣體が化學反應にあづかる際、之を方程式にて示す場合に、其氣體を分子式を以て示して置くときは、反應に必要な其氣體の體積が直ちにわかるといふ便利があるものである。1 瓦分子量の氣體は其氣體の種類に關せず凡て 22.4 リットル (0°C 及び一氣壓のとき) の容積を有してゐる。此の事は嘗て反覆説明した重要な事項である。其處で (2) 式の意味はナトリウム二瓦原子量 (70.92 瓦) と鹽素一瓦分子量 (22.4 リットル 但し溫度 0°C で壓力は一氣壓の時) とが相反應する事を示してゐる。依つて 2.5 瓦のナトリウムと化合するに必要な鹽素の容積を z とすれば

$$z = 2.5 \text{ 瓦} \times \frac{22.400}{70.92 \text{ 瓦}} = 7.90 \text{ cc.}$$

1.217 liter

の如く簡単に鹽素の容積が求められる。

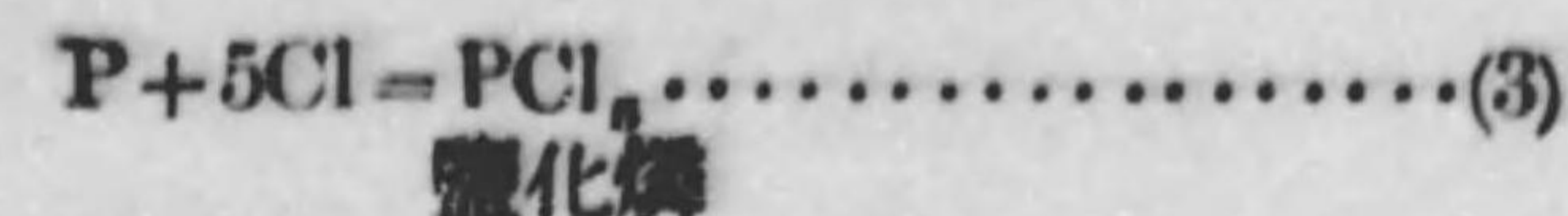
(1) の簡単な式によりて、鹽素の重量を求め、この重量と鹽素の分

子量とより、鹽素の容積を計算する事の出来るは勿論の事である。鹽素の分子量を暗記する必要はない、但しその分子式が Cl_2 であるといふ事は覚えておく必要がある。分子式さへ知つて居れば、原子量は本を見れば書いてあるから、これから直ちに分子量が計算出来る。分子量がわかれば之に瓦といふ重量の單位をつけただけの重量即ち一瓦分子量、の容積が 22.4 リットル (但し標準状態に於て) である事は確定して居る事實であるから、つまり氣體といふものは其種類が何であつても其重量と分子式の二つを知つて居れば常に其氣體の容積が計算して求められるわけである。又氣體の容積が與へられて居ればいつでも其重量がわかる。又氣體は其溫度と其壓力とに依りて著しく其容積を變化するものであるから氣體の容積幾何というただけでは無意味である。溫度何度壓力幾氣壓の時に其容積が幾何 cc. といふ可きである。此事については嘗て第一章に於て詳細に述べた。是非其章を反覆精讀して確實に理解して置く必要がある。

兎々も諸君に申上度い事は、化學方程式といふものは化學變化を我等によく理解せしめる方便として使用するものであるから、方程式を用ひなくとも化學變化がわかる場合には方程式で示す必要はない。諸君方程式に使用されない様に、方程式を我等が利用する様にして貰ひ度いのである。

(II). 鹽素を充せる硝子器の中へ黃燐の細片 (黃燐は水の中に著へられてある、之を何かではさんで水を入れた他の器へ移し水の中で小刀にて適當の大きさに切断し、濾紙で此細片を一寸軽く壓して水を取り去り直ちに此實驗に用ひる) を入れると直ちに化合して白煙を生ずる。これは鹽化燐といふものを生じたによる。

又化学者の研究の結果によつて、燐一原子と鹽素五原子との割合で結合する事がわかつた。此時の變化は



の方程式で示す事が出来る。

(3) 週期律表上の元素配列の位置によりて、其元素の鹽化物の化學式を推定する事

鹽化ナトリウム (NaCl), 鹽化燐 (PCl₅) の如く、鹽素と他の元素との化合物の事を鹽化物と稱して居る。鹽化物といふ事は鹽素と他の一種の元素との化合物の總稱であつて、或化合物の中に鹽素の外に他の種の元素が二種又はそれ以上含まれて居る場合には鹽化物とは云はない。例へば KClO₃ は鹽化物では無い、K, O の二種の元素を含むからである。鹽化物といふのは、又鹽酸の中の H を他の元素にて置換したるものとも見做す事が出来る。

此處に或元素がある。此元素と鹽素との化合物即ち鹽化物の化學式を、週期律表上の元素の位置により、大體に於て之を推定する御話をしよう。

週期律表上第一族の元素の鹽化物は MCl の化學式を有して居る。即ち其元素一原子と鹽素一原子とが化合するものである。例へば NaCl (鹽化ナトリウム), KCl (鹽化ナトリウム) の如きである。

週期律上第二族の鹽化物は MCl₂ の化學式を有して居る。即ち其元素一原子と鹽素二原子とが化合して居る。例へば

元素の名	鹽化物の名	鹽化物の化學式
マグネシウム (Mg)	鹽化マグネシウム	MgCl ₂
カルシウム (Ca)	鹽化カルシウム	CaCl ₂
ストロンチウム (Sr)	鹽化ストロンチウム	SrCl ₂

バリウム (Ba) 鹽化バリウム BaCl₂

週期律表上第三族の鹽化物は MCl₃ の化學式を有して居る。即ち其元素一原子と鹽素三原子とが化合する。例へば

元素の名	鹽化物の名	鹽化物の化學式
硼素 (B)	鹽化硼素	BCl ₃
アルミニウム (Al)	鹽化アルミニウム	AlCl ₃

週期律表上第四族の鹽化物は MCl₄ の化學式を有して居る。即ち其元素一原子と鹽素四原子とが化合する。例へば

元素の名	鹽化物の名	鹽化物の化學式
炭素 (C)	四鹽化炭素	CCl ₄
珪素 (Si)	四鹽化珪素	SiCl ₄
錫 (Sn)	四鹽化錫	SnCl ₄
鉛 (Pb)	四鹽化鉛	PbCl ₄

此族の鹽化物に就いて一寸説明して置かねばならぬ事がある。錫鉛の鹽化物には二種類ある、何故に二種類あるかといふ其理由は私にも解釋出来ない。

元素の名	原子價の低い方の鹽化物	原子價の高い方の鹽化物の化學式
錫	SnCl ₂	SnCl ₄
鉛	PbCl ₂	PbCl ₄

單に鹽化錫といつただけでは、鹽素と錫との化合物であるといふだけは明かであるが、其物の化學式は定まらない。鹽化錫に二種類存在するからである。そこで此二種類の鹽化錫を區別する命名法が必要である。SnCl₂ を第一鹽化錫、SnCl₄ を第二鹽化物といふのである。一般に一つの元素に就て二種の鹽化物が存在する時は、其原子價の低い方の化合物を第一と稱し、原子價の高い

方の化合物を第二と稱する事に化学者間の約束が成立してゐる。又此鹽化物を命名するのに、一分子の中に含有されて居る鹽素原子の数を附する事がある。例へば SnCl_2 に於ては一分子中に鹽素原子が2個含まれて居るから二鹽化錫といふのである。 SnCl_4 は四鹽化錫と稱するのである。例へば四鹽化炭素といへば此一分子の中には鹽素を4原子含むといふ事を意味して居るのである。此處に注意せねばならぬのは、第といふ字のある時と無い時とは、其物質の化學式が非常に異つてくる事である。第二鹽化錫といへば鹽化錫の中で錫の原子價の高い方の化合物即ち SnCl_4 を示し、第を除去して單に二鹽化錫といへば SnCl_2 の事になる。週期律第三族の鹽化物例へば鹽化アルミニウム AlCl_3 を命名するのに一分子中に鹽素が三つ含まれて居るから三鹽化アルミニウムと命名してもよささうに思はれるが、これは單に鹽化アルミニウムといふのである。何となれば、鹽化アルミニウムは常に一種類のみ存在するからである。一つの元素の鹽化物に一種類のみ存在する場合には、單に鹽化某とのみ命名する事になつてゐて、決して第一、第二、又は一分子中の鹽素の数を示す數等は附加しない事に化学者間で定められてゐるから、諸君此事を充分によく誤解ない様に理解して貰ひ度い。

ある元素の鹽化物が一種類のみであるか、又は幾種類あるかといふ事に就いては、これは記憶するより外に仕方が無い、ある元素の鹽化物の種類が幾つ有るべきかといふ事迄も學問としては推理的に出来るやうに努力し度いのであるが未だ今日に於ては此の事は推理的には出来ないから暗記するより仕方が無いのである。

次に週期律第五族の元素に就いて、此族の元素と鹽素との化合物を次に列記する。此族の鹽化物は MCl_3 が普通である。 MCl_5 の式のものもある。一つの元素で MCl_3 , MCl_5 の化學式を與ふべき二種類の鹽化物が存在してゐる場合には、原子價の低い方の化合物を第一と稱し、原子價の高い方を第二と稱する規約であるから、 MCl_3 は第一鹽化某、 MCl_5 は第二鹽化某と命名すべきである。或は一分子中の鹽素原子の数を附加して、 MCl_3 の事を三鹽化某、 MCl_5 の事を五鹽化某と命名してもよい。

元素の名	鹽化物の化學式
窒素 (N)	
磷 (P)	PCl_3 , PCl_5
砒素 (As)	AsCl_3 , AsCl_5
アンチモニー (Sb)	SbCl_3 , SbCl_5
蒼鉛 (Bi)	BiCl_3

鹽化磷というだけでは一定した物質を指示しない。何となれば鹽化磷に PCl_3 , PCl_5 の二種類が存在するからである。一つの元素の鹽化物に二種ある場合には必ず必ず、第一、第二といふ名を鹽化物の名の前に附するか又は鹽化物一分子中に含む鹽素原子の数をその名の前に附加することを忘れてはならぬ。例へば PCl_3 といふ鹽化物をよぶのには第二鹽化磷又は五鹽化磷、 PCl_5 をよぶのには第一鹽化磷又は三鹽化磷といはねばならぬ。

元素の名が與へられてを一つ一つ器械的に記憶するといふ事は随分苦しい事であるに相違ない。然しながら此鹽化物の化學式がごく僅かの事項を記憶してゐれば、之に基いて誘導の出来るものと

すれば化学の修學上まことに有益の事である。今迄述べた、週期律表上の第一族より第五族にいたる迄の元素の鹽化物の化學式をよく見るのに、鹽化物一分子中に含まれる鹽素原子の数は、其元素の属する週期律の族の番號の數と相等しいのである。故に其元素が週期律表の第何族に属するかといふ事さへ記憶してれば、直ちに此元素の鹽化物の化學式が求められる。例へば鹽化アルミニウムの化學式は如何であるかといふに、Al, アルミニウムは週期律表上の第三族であるから AlCl_3 といふ事がわかる。但し第四族、第五族に属する元素に於ては、二種の異なる原子價を示して居る鹽化物が存在する事があるから簡単に其鹽化物の化學式を定める事の出来ない場合がある、但し此場合でも其鹽化物の式に於て大體の方針はつくのである。

(4) 鹽素と水及びアルカリとの化學反應

鹽素と水及びアルカリとの化學反應は、化学を學ぶ人としては、是非必ず理解して置かねばならぬ基礎的の化學變化である。水の中へ鹽素を通ずると、水は鹽素を溶解して薄黄綠色の鹽素の臭氣のある溶液が出来る。どれ位水の中に鹽素が溶解するかといへば、常温度で其水の體積の2—3倍位の體積の鹽素が溶解する。鹽素が水に溶解する量は、水の温度の高低と、之を水中へ通ずる時の鹽素瓦斯の壓力とによつて著しく異なるものである。水の温度が高くなれば鹽素の溶解する量が減少してくる。即ち水の温度が低くなれば鹽素の溶解する量が増加するものである。水の温度を一定にして置けば、鹽素の水に溶解する量が一定するかといふに、必ずしも左様では無い。鹽素の壓力に依つて、水に溶解する鹽素の量を異にするのである。鹽素の水に溶解する量は、其鹽

素瓦斯の壓力に正比例するといふ事が知られて居る。例へば此處に1升の水があつて此中へ鹽素發生裝置(例へば二酸化マンガ
ンと鹽酸とより)よりの鹽素を盛んに通ずると暫らくすれば鹽素が飽和する様になる。次に此鹽素瓦斯1容積(一氣壓の壓力をもつて居る)と同じく一氣壓の壓力ある空氣2容積との混合瓦斯を多量に作つて置いて、之を1升の水の中へ通じて飽和せしめた時に於て、後者の水の中へ溶解して居る鹽素の重量は前者の水の中の鹽素の重量の約 $\frac{1}{3}$ である。これ後の鹽素の壓力は前の壓力の $\frac{1}{3}$ であるからである。

鹽素が水の中へ溶解して居る時、即ち鹽素水の中では鹽素は如何なる状態で水の中に存在して居るかといふに、其大部分は鹽素瓦斯のままで單に溶解して存在して居るが他の一部分は水と化學變化を起して、鹽酸と次亞鹽素酸(HClO)といふ二種の酸を生じて居る事が化学者の研究で明かとなつてをる。



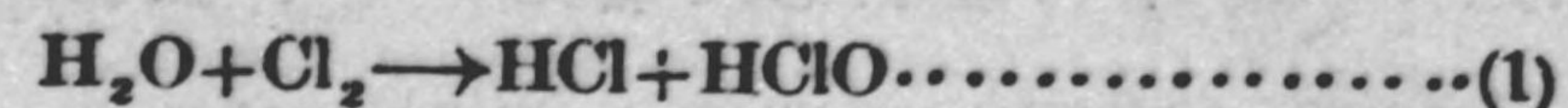
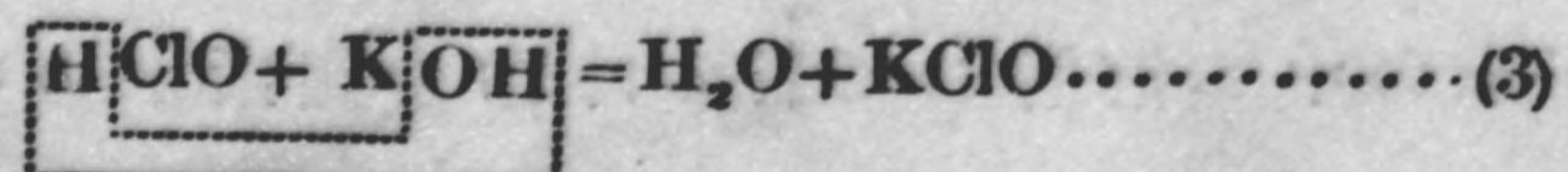
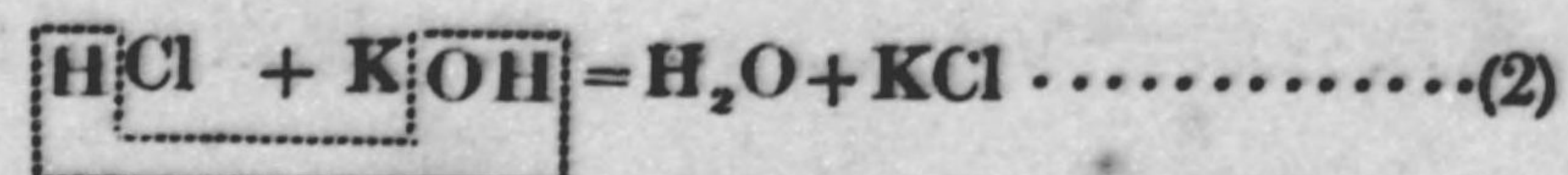
即ち鹽素を水に溶解した鹽素水は Cl_2 と其外少量の HCl , HClO の三者とそれに、水との混合物であると見做す事が出来る。

鹽素水の中へ赤インキを入れると直ちに漂白されて無色となるのを見る。之は(1)の反應により生じて居る HClO が、赤インキの中の色素を酸化せしめ、此色素の酸化されて出来た物質が無色のためである。



斯くの如く次亞鹽素酸(HClO)といふ酸は非常に他物を酸化する力が強いものである。之は $\text{HClO} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}$ の如くに分解する傾向が大であるからである。

苛性カリ又は苛性ソーダの固體を大豆の大きな試験管に入れこれに水5cc位を加へて溶解せしめ、この中へ一二分間鹽素瓦斯を通ずる事にする。此時如何なる反應を生ず可きかを考へて見よう。先づ第一に水と鹽素とが反應して(1)の方程式に示す様に HCl と HClO とを生じ、それから其處にあるアルカリによつて此等の酸が中和せられ、こゝに此等の酸の鹽が出来るであらうと思はれる。



この豫想によれば、KOH の水溶液に鹽素を通すれば KCl (HCl のカリウム鹽) と KClO (HClO のカリウム鹽) とを生ずる事になる。HClO の鹽が出来て居るか否かを試験するには次の如くすればよい。此溶液の一部を取て之に醋酸を加へて酸性となし次に此中へ醋酸鉛の溶液を數滴加へ此混合溶液を熱して煮沸せしめたと、褐色の沈澱 (PbO₂……二酸化鉛) を生ずれば HClO の鹽の存在してゐる證である。

扨て KOH の水溶液に鹽素を通する時の化學變化を一つの方程式にて示すにはこの(1)(2)(3)の各方程式を合併して方程式の左邊は左邊右邊は右邊と加へ、若し方程式の左右に同一の項がある時は之を消去すればよい。新しくして



の方程式を合理的に誘導する事が出来る。

欠

MISSING

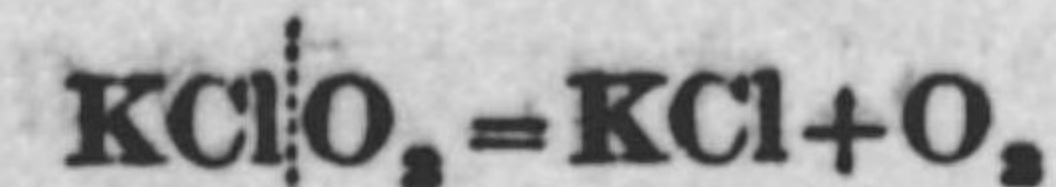
第七章

酸素族元素(酸素, 硫黄)

(1) 鹽素酸カリウムを熱して酸素を生ずる時の反應

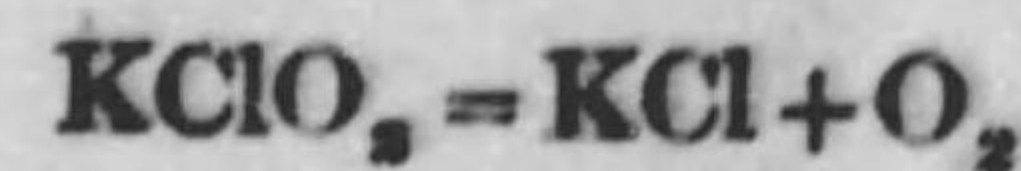
試験管に2瓦位の KClO_3 を取り、之を熱して融解せしめ、それから更に其温度を上昇せしめれば酸素が発生する様になるのを見る。それから暫時経過すれば酸素の発生が止んで来る。この時更に熱する温度を高めて試験管の底が殆んど融解する様になり始める位迄強熱すれば、再び酸素が発生し、更に加熱を続けければ酸素の発生は全く止むやうになる。冷却後之を水に溶解して此中へ硝酸銀の溶液を加へると直ちに白い沈澱の生ずるのを見る。そして此白い沈澱は HCl , NaCl , 等の溶液へ AgNO_3 を加へた時に起る白い沈澱に似て居るから AgCl の沈澱であると思はれる。さうすれば熱した後の試験管の中には KCl (AgNO_3 に対しては NaCl , HCl 等と同様に AgCl の沈澱を生ずる) が生成して居ると推定せねばならぬ。 KClO_3 を熱すると O_2 が発生して KCl が出来るといふ事が實際上判断せられる。此實驗の結果を方程式にて示すことは左程難かしくない。諸君自ら工夫して貰ひ度い。

此時の變化は

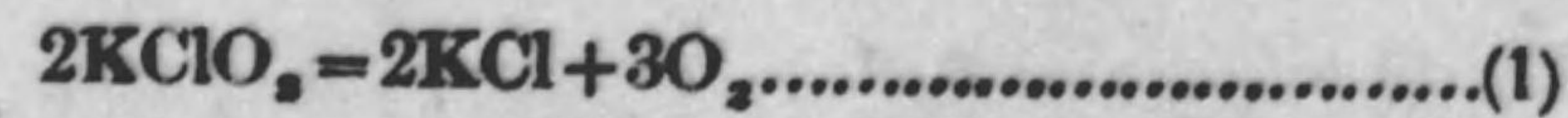


の様に一寸思はれる。後節で明瞭になる事であるが酸素と同じ元素より成立して居て、酸素と其性質の異つて居るオゾンといふ氣體がある。此オゾンといふ氣體は其一分子が3原子の酸素よ

り成立して居るものであるといふ事が研究されてをるので、その分子式は O_3 を以て示さねばならぬ。この方程式では、 $KClO_3$ を熱するとオゾンが生ずるといふ事を示す式となる。酸素が生ずるといふ事を示すには

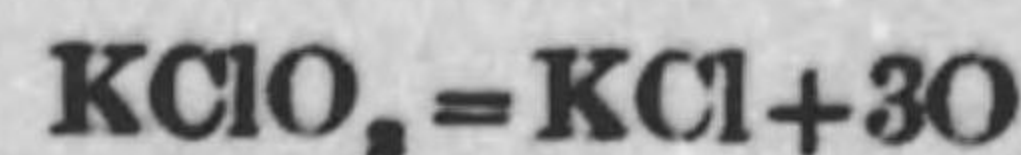


と書かねばならぬ。然し此式では酸素(O)の数が方程式の左と右とに於て相等しくなつて居らぬ。これを相等しくするためには、左の項を2倍して右の項の中 O_3 を3倍すればよい。



化学方程式を用ひて反応物質の重量の關係のみを知り度いと思ふ場合には、成る可く簡単な式を用ゐる方が便利でよい。

此等の變化は



の様を示してもよい。

問. $KClO_3$ 10瓦を完全に分解させれば、(1)何瓦の^{酸素}と何瓦の鹽化カリウムとを生ずるか、(2)此時生ずる鹽化カリウムを溶液となし之に $AgNO_3$ を過剰に加ふれば何瓦の鹽化銀を生ず可きかを計算せよ。

解 (1) 酸素の重量..... $10瓦 \times \frac{30(48)}{KClO_3(122.56)} = 3.92瓦$
 鹽化カリウムの重量..... $10瓦 \times \frac{KCl(74.56)}{KClO_3(122.56)} = 6.08瓦$
 (2) 鹽化銀の重量..... KCl の重量 $\times \frac{AgCl(143.32)}{KCl(74.56)} = 11.7瓦$

問. 酸素 2500c.c.(但し温度 $20^\circ C$, 其壓力 74.6 糎に於て)を作るには、何瓦の $KClO_3$ を要するかを計算せよ。

解. 標準狀態($0^\circ C$, 一氣壓)に於ける時の容積に先づ第一に改算せねばならぬ。

$$2500c.c. \times \frac{273}{(273+20)} \times \frac{74.6}{760} = 2286c.c.$$

の様になる。標準狀態で一瓦分子量の氣體(酸素では32瓦)は 22400 c.c. あるから、2286c.c. の目方は次式で求められる。

$$22400c.c. : 2286 = 32瓦 : x瓦 \quad x = 3.26瓦$$

酸素3原子量を得るのに $KClO_3$ 一分子量を要するから、酸素 3.26瓦を得るには何瓦の $KClO_3$ を要するかといふ正比例の式をたてればよい。

$$48瓦 : 3.26瓦 = 122.56瓦 : x瓦 \quad x = 8.33瓦$$

注意 酸素の容積よりその重量を求め次に $3O : KClO_3$ の關係より所要の $KClO_3$ の量を求めるのは化学を初めて學ぶ人には理解し易い方法であるが、も少し巧みな方法がある。(1)の方程式を少し深く考へればこの事がわかる。酸素の3瓦分子量即ち(22400×3)c.c.を造るには $KClO_3$ の2瓦分子量を要する。或容積の酸素を作るのには何瓦の $KClO_3$ を要す可きかといふ正比例式をたてればよい。

即ち $(22400 \times 3) : 2286 = (122.56 \times 2) : x$
 $\frac{\text{(酸素3瓦分子量の體積)}}{\text{(酸素3瓦分子量の體積)}} : \frac{\text{(與へられたる)}}{\text{(酸素の容積)}} = \frac{\text{(KClO}_3\text{の)}}{\text{(二瓦分子量)}} : \frac{\text{(所要のKClO}_3\text{)}}{\text{(の目方)}}$
 $x = 8.33瓦$

(2) 鹽素酸カリウム、二酸化マンガンの混合より酸素を得る反應

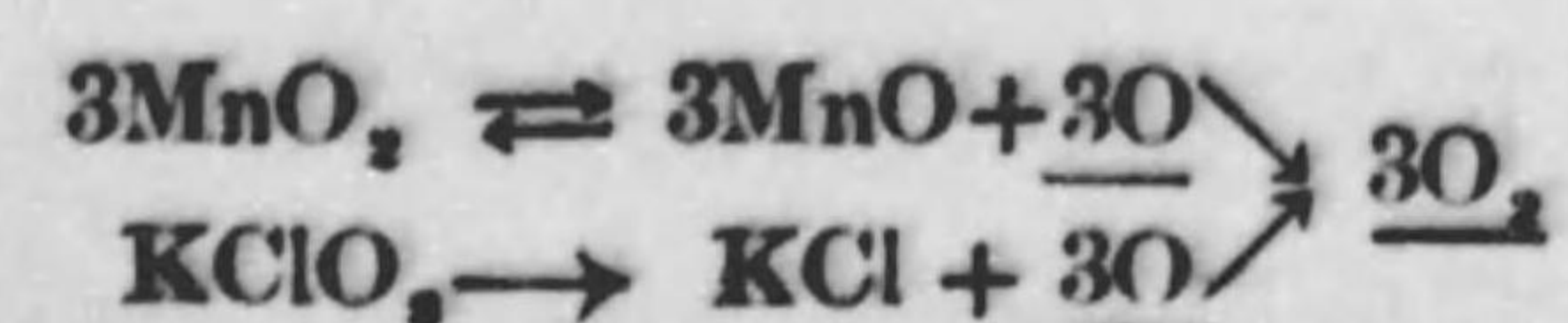
試験管に $KClO_3$ を2瓦位取り之を徐々に熱する時は $KClO_3$ が融解する様になる。此時熱することを中止してこの中へ手早く MnO_2 を少量加へる時は、烈しく酸素が発生する様になる。新様に MnO_2 を $KClO_3$ に混すれば、酸素は比較的低い温度で迅速に發生する様になるから化学實驗室に於て酸素を作る際に、又全國の

小学校、中学校、否世界中の學校で酸素に関する講義實驗をなすとき、皆此方法で作られて居る。此時二酸化マンガンは如何なる作用をなすために KClO_3 の分解反應を促進するのであるか、私の今日考て居る事を御話しよう。これは私が今日かく考へて居ると云ふのであつて、これが正しいか否かは明瞭でない。

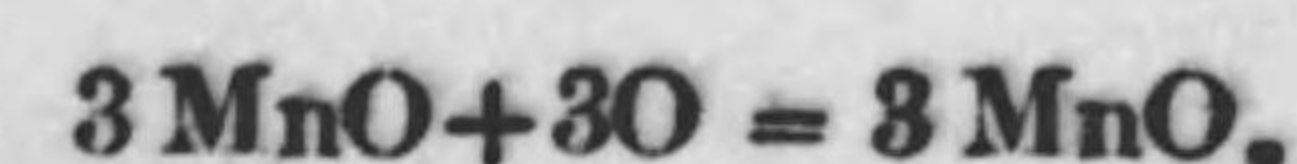
KClO_3 と MnO_2 との混合物を熱して酸素を發生せしめ、その發生の止んだ後冷却し、水を以て KCl を溶解し去り殘渣を検するに、 MnO_2 は反應の前後に於て其量に變化は無い。且又其化學成分も少しも變化して居らぬといふ事が化學者によつて研究されて居る。新様に反應の前後に於て、其量並びに成分に何等の變化をも生ずる事無くして反應を促進せしめる作用を接觸作用と云ひ、此作用を爲す物を接觸劑と稱して居る。 KClO_3 の分解して酸素を發生する反應に於いては、 MnO_2 が接觸作用をなしたのである。 MnO_2 は此反應の接觸劑である。此處に注意すべき事は、本反應に於て二酸化マンガンは、 KClO_3 の分解しつつある反應の中途に於ては變化があるか無いかといふ事である。反應の中途即ち反應しつつある間は、 MnO_2 は物理的にも化學的にも全く何等の變化も無くたゞ KClO_3 の分解を促進する役目のみを爲すものとは信ぜられない、必ずや反應の中途即ち KClO_3 が分解して O_2 を發生しつつある間に、 MnO_2 は或變化をなすであらうと考へられる。

MnO_2 は Mn の原子價低き酸化物と酸素とに分解する傾向を有して居ると考へられる(KClO_3 を熱して分解せしめる時の温度では)。簡單のために $\text{MnO}_2 \rightleftharpoons \text{MnO} + \text{O}$ と考へて置かう。次に KClO_3 も $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + 3\text{O}$ に分解する傾向を有して居る。此等の MnO_2 、 KClO_3 に於て將に分解せんとする状態にある酸素は、分解

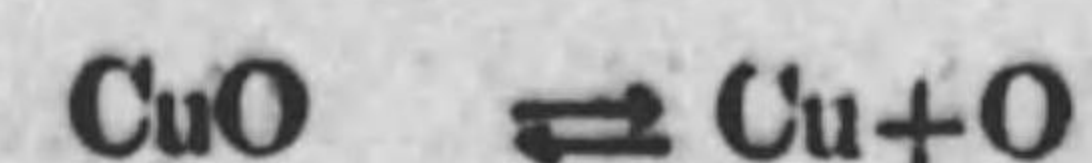
して氣體となる一段以前の状態で即ち原子状態の酸素である。原子状態にある酸素原子は互に結合して安定の状態即ち分子状態にならうとするのは自然の事であらう。其處で此兩者が先づ反應して

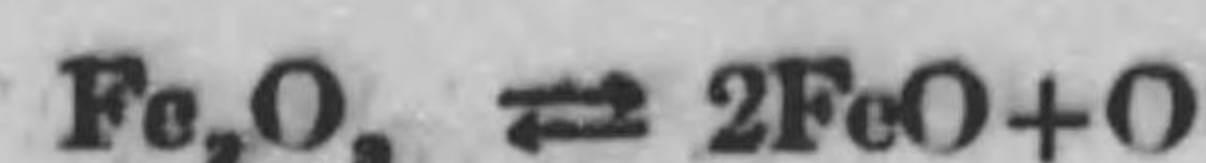


の如き變化を生ずるであらう。次に第二階段として此反應により還元せられた MnO は本反應によつて生ずる酸素のために、忽ち酸化せられて



の如く元の MnO_2 となるであらう。結局 $\text{MnO}_2 \rightleftharpoons \text{MnO} + \text{O}$ の反應を數回と無く、非常に多くの回数を反覆する事になる。反應後の結果に於ては KClO_3 のみが分解した事となつてゐる。 MnO_2 の化學成分及び其量に於ては變化無きを知る。新様に MnO_2 の反應の中途に於て循環的に作用するのであるから、 MnO_2 の粒子の大きさ等の如き物理的性質の變化は有り得る筈である。この私の考へ方に幾分の眞理ありと假定すれば、 KClO_3 の分解反應を接觸的に促進するものは、 MnO_2 に限る筈はない。或種の酸化物があつて、それよりも、更に原子價の低い酸化物と酸素とに分解する性質を有して居るものは凡て KClO_3 の分解して酸素を生ずるこの反應の接觸作用を爲す可きである。酸化銅(CuO)、酸化鉛(PbO_2)、第二酸化鐵(Fe_2O_3)等は何れも KClO_3 の分解反應に對して、 MnO_2 の如く接觸作用をなすものである事を簡單に實驗して見る事が出来る。





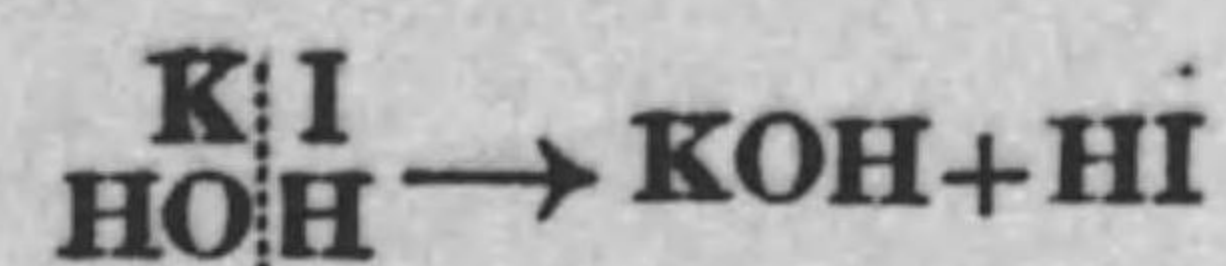
等の反応を反覆するからであらう。)

(3) オゾン(O₃)及び過酸化水素(H₂O₂)

同一の元素より成立して居つて、而して其性質の異なる不思議のものがある。今迄私は斯くの如きものに就いて化學の御話をした事は無い。今日御話しようと思ふオゾンといふのは酸素より成つて居るものであつて普通の酸素とは其性質の異なるものである。オゾン製造の方法及装置は之を省略する。中學校の化學の教科書には何れの本にも必ず書いてある。オゾンの性質として我等の是非記憶せねばならぬ肝要の點は(1)オゾンといふ氣體は常溫でも、分解して酸素に變らうとする傾向のあるものである。此性質あるがために、之に接觸する他の物に酸素を與へる作用をするものである。即ち他物を酸化する作用をなすのである。オゾンが酸化作用をなす時、オゾン分子中に含まれて居る全部の酸素が他の物を酸化するのに消費せられるか、又は其一部分の酸素が消費せられるものであるかといふ事に就て考慮せねばならぬ。

斯様の事はどうでもよいでは無いかといふのは、眞に化學といふ學問を味つて見ようと思ふ人ではない、形式に化學を學ぶ人のいふ事である。オゾン分子中の酸素の全部か又は其幾部分が酸化に有効であるかといふ事を大體に於て豫想する方法はあるまいか、オゾンが他の物を酸化するといふ性質はどこから來るのであるか。酸素に分解しようとする傾向があるからだ。O₃→O₂+Oの如く分解する傾向を有して居る。O₃は普通の酸素であるか

ら特に著しく酸化作用がある筈は無い。Oの部分が他物を酸化する作用をなすのである。丁度二酸化マンガンはMnO₂→MnO+Oの如く分解する傾向があるので、例へば之にHClを作用せしめればこのOが2HCl+O→H₂O+Cl₂の如くHClを酸化して鹽素を生ぜしめた事を諸君は確に記憶して居られるであらう。又過マンガン酸カリウムは2KMnO₄→K₂O+2MnO+5Oの様に、酸性の溶液に於ては分解する傾向を有して居るからこそ、之にHClを作用せしめた時10HCl+5O→5H₂O+5Cl₂の様に之を酸化したのである。此等の事は第六章(1)節に於て既に述べた事である。此等の智識より類推すればO₃一分子中酸化に有効なる酸素は1個ある事がわかる。例へば沃化カリウムの水溶液にオゾンを作用せしめれば、沃素を遊離し、それからオゾンは酸素となる事が知られて居る。此反應はオゾンの檢出反應として應用せられて居る。その時の反應を諸君が今迄の智識より推理的に誘導する事は一寸むづかしからう。KIといふものは、之を分解して考へて見るとKOHとHIとの中和によつて成立したものである。

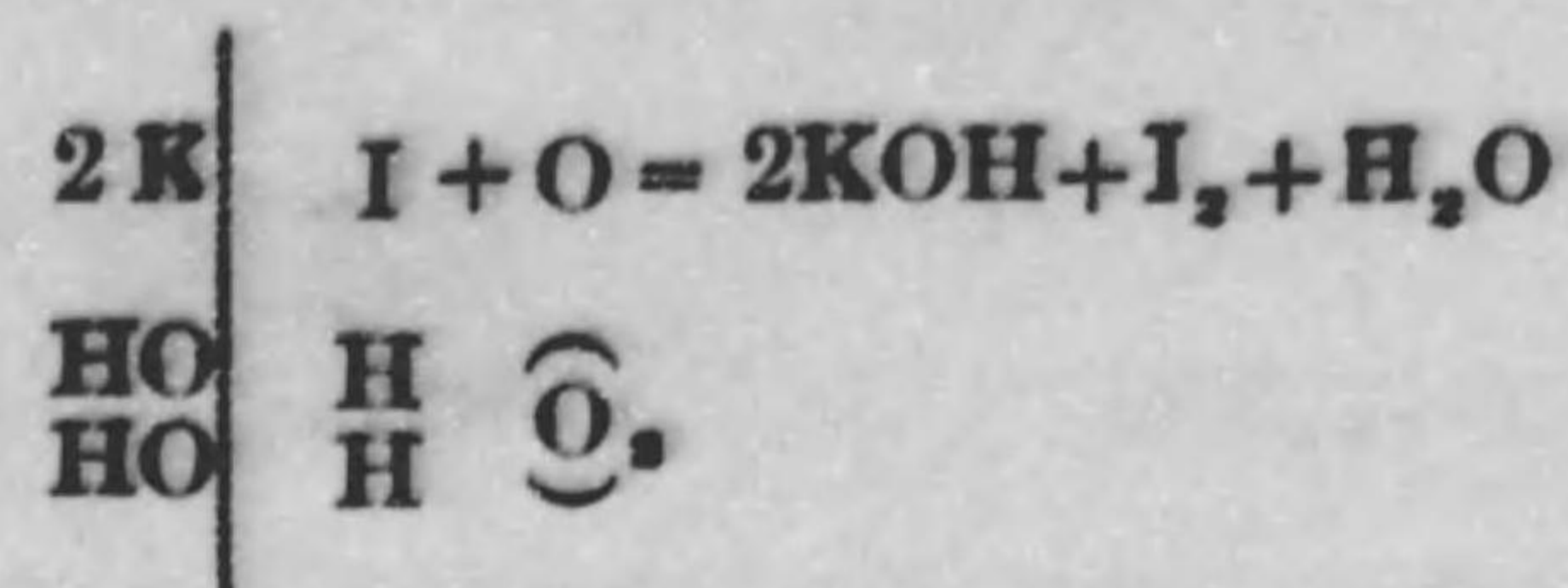


KIの水溶液の化學變化はKOHとHIとの混合物の化學反應と見做す事が出来る。そこでKIの溶液にO₃が作用するといふ事はこのHOKとHIの各々にO₃が作用すると同じである。

KOHにOが作用しても何等の變化はありさうにも思はれぬ。HIとOとは反應しさうに諸君は思はれるか如何であるか。HClですら分解しようとする傾向のあるOと反應したのである、且又HとIとの結合力はHとClとの結合力よりも遙に弱いのである。(第六章参照)。そこでHIがこのOによつて酸化せられるのは當

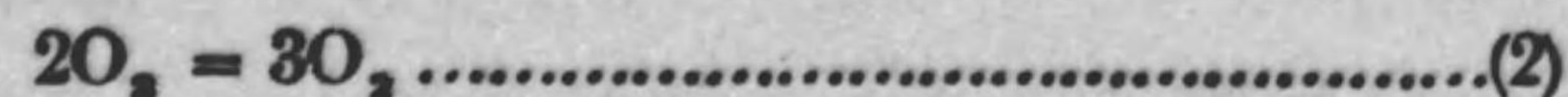
然の事である可きである。

根本的の反應..... $2\text{HI} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$



の化學方程式が KI 溶液とオゾンとを作用せしめた時の主要なる反應である可きである。

オゾンは熱すれば直ちに全部酸素に変化するものである。此の性質も記憶す可き事である。 $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2$ の變化を方程式にて示すためには左の方を2倍して右の方を3倍せねばならぬ。

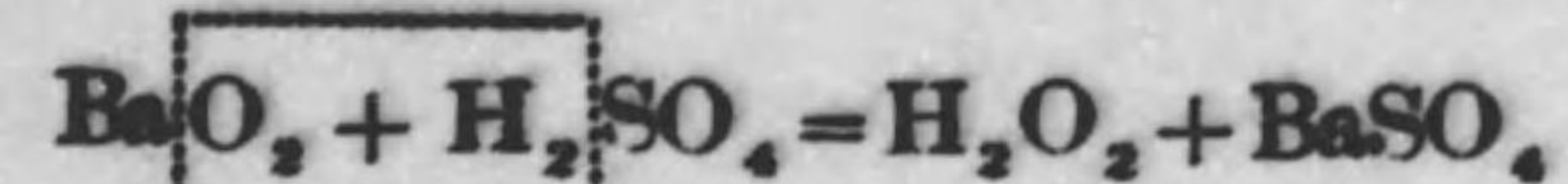


此式によれば、オゾン \rightarrow 酸素 の分解に於ては2容積のものが3容積となる、換言すればオゾンのみの時の容積を1とすれば分解後の容積は1.5となる事を示してゐる。氣體が化學反應にあづかる際、此氣體を分子式にて示すときは、其氣體の反應前後に於ける體積の關係を、以心傳心のうちに我々に悟らしめる便利がある。此事に就ては嘗て第一章に詳細に述べて置いた。其結果のみを云へば、化學方程式に於て氣體が反應にあづかる時は、同じ分子数のものは、同じ容積である、 n 分子のものは1分子のものの n 倍の體積を有して居る。(2)の方程式は2分子 \rightarrow 3分子となるを示して居るから2容積 \rightarrow 3容積となるを暗示するのである。

此次は過酸化水素のお話をする。オキシフルと稱して藥店に販賣せられてゐるものは H_2O_2 を含む水溶液である、普通そのオ

キシフル100瓦に對して3瓦の H_2O_2 を含ませてある。即ちオキシフルなるものは H_2O_2 の3%の水溶液である。過酸化水素の事を理解する爲には是非次の實驗を試みて貰ひ度い。試験管に過酸化バリウム (BaO_2) を1瓦位取り之に水を5c.c.位と稀硫酸を少許加へて振盪し暫時放置した後之を濾過すれば此濾液の中には H_2O_2 を含んでゐる。

此時の反應は



である。KIの澱粉溶液を H_2O_2 を含む溶液の中へ加へれば青變するのを見る。これは H_2O_2 が KI を酸化して I_2 (沃素) を遊離し、この I_2 が澱粉に作用するのに基因する。 H_2O_2 の有無を簡単に檢するには此方法に據る。KIに酸化劑(臭素、鹽素、オゾン、第二鹽化鐵、過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウム)等が作用すれば常に沃素を遊離するから此反應を以て H_2O_2 の確實なる檢出反應と見做す事は出来ない。重クロム酸カリウムの稀き溶液(1瓦位を100-200c.c.位の水に溶解せる割合のもの)を5c.c.位取り之を HCl 又は H_2SO_4 を以て弱酸性となし置き此中へ H_2O_2 を含む溶液を加へれば、極めて美しき紫青色を生ずる。この反應は過酸化水素の檢出反應として屢々應用されるものである。此紫青色を呈する物質は極めて不安定の化合物であつて、暫らく経てば分解して溶液は初めの重クロム酸カリウムの橙黄色となる。

オゾンは $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$ の傾向を有し、過酸化水素は $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ の傾向を有するものであるから此等が何れも相似たる酸化作用を呈する事を理解せられる。(KI溶液に對する O_3 及び H_2O_2 の反應は全く同様のものである)オゾンは酸素の酸化したものの過

酸化水素は酸化水素即ち水の酸化したもの、と見る事が出来る何れも面白い化合物である。

問. オゾン 1 リットル (0°C, 及び一気圧の時)は何瓦あるか。

解. オゾンの分子式は O_3 で其分子量は $3 \times 16 = 48$ である。オゾン 48 瓦は 1 瓦分子量で 22400 c.c. の容積を有す可きであるから

$$1 \text{ リットルの重量} \dots \dots \dots \frac{48}{22.4} = 2.14 \text{ 瓦}$$

(4) 硫化水素 (H_2S)

硫化水素といふ名だけを基礎として、此物の化学式が豫想が出来れば面白い。鹽化物と稱するのは (鹽素 + 或一種の元素) の化合物であつた。酸化水素と稱するのは酸化物の一種で、鹽素と水素との化合物であつた。硫化物と稱するのは 硫黄 + 或一種の元素の化合物である。硫化水素とは硫黄 + 水素の化合物である事がわかる。扱て此物の化学式はどうかといふに、硫黄は週期律表上 酸素と同族の元素であるから、硫化水素に相當する酸化水素即ち 酸素 + 水素の化合物の式に類似のものであらう。

酸化水素..... H_2O

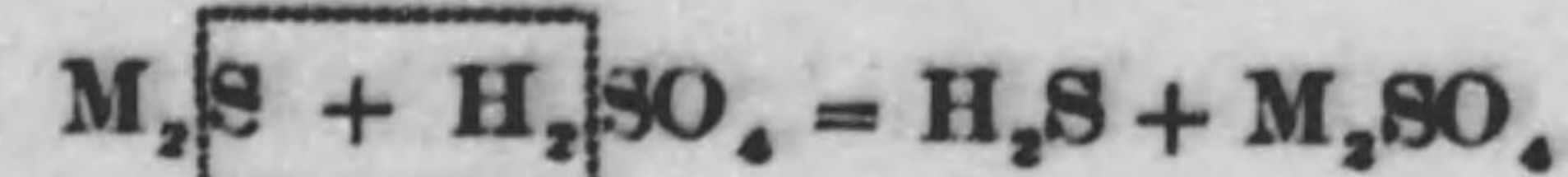
硫化水素..... H_2S

酸素は其原子價 2 である、硫黄も此時は同様にその原子價が 2 である。

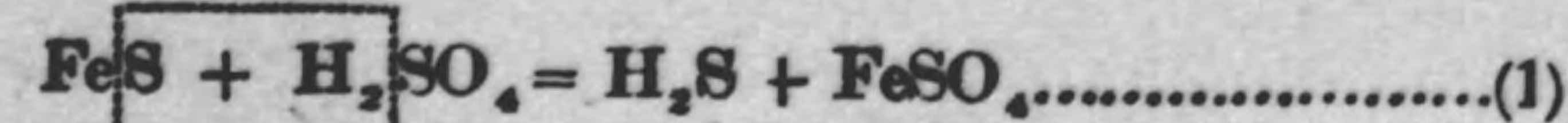
硫化水素といふものの性質だけが與へられてゐて、之より自分の智識を基礎としてその製法を誘導して見る事は、興味のある事である。HCl を作るには、 HCl の H を金属で置換したもの即ち鹽化物に H_2SO_4 を作用せしめた。この H_2SO_4 の中の H が鹽化物の中の金属と置換して HCl を生じたのである。(次式に於て M は原子價一價の金属を表はす)



之に類似して H_2S の H を金属で置換したもの即ち硫化物に H_2SO_4 を作用させれば、硫酸の中の H と硫化物中の金属とが置換されて H_2S を生ずるやうに思はれる。



HCl を製するには、鹽化物の中で最も其價の安いものを使用するのが經濟上得策であるので NaCl 原料としたのである。之に類似して H_2S 製造原料としての硫化物にも、最も其價の安いものを使用するのが得策である事に氣が付く。茲に云ふ硫化物とは硫黄 + 金属なる結合物である。金属の中で最も安いものを考へて見る。此安い金属と硫黄との化合物は之等の硫化物の中で最も安價であるに相違あるまい。鐵は金属の中で最も安い。硫黄と鐵との化合物即ち硫化鐵は之等の硫化物の中で最も其價が安いのである。其處で H_2S を製するには硫化鐵を用ひ之に硫酸を作用せしめてゐる。

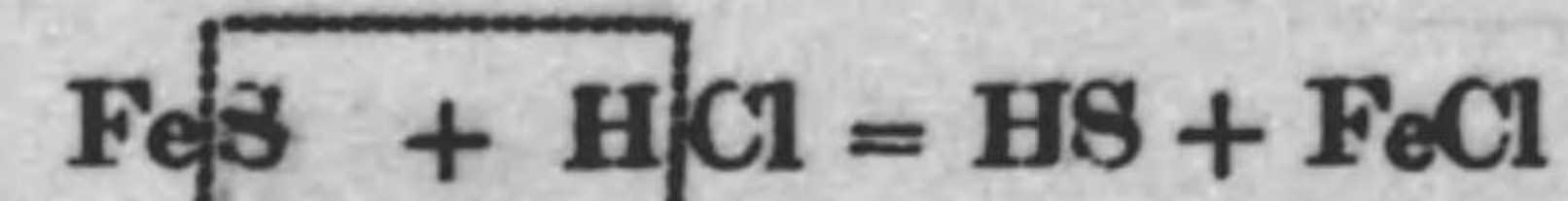


硫化鐵

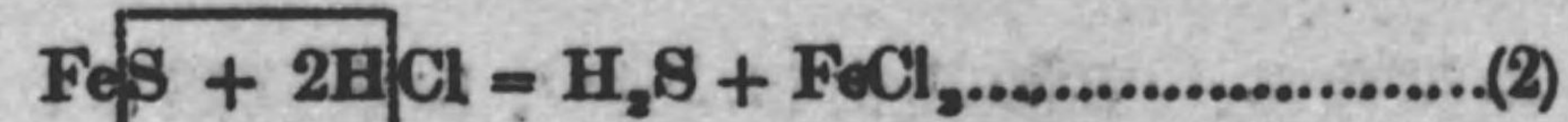
硫酸鐵

この實驗に於て、硫酸は濃硫酸を用ひたのでは H_2S の發生速度が非常に遅いから、稀硫酸を用ひて居る。普通の濃硫酸を 5 乃至 10 倍の容積の水で稀釋したのが適當である。何故濃硫酸の時は H_2S の發生が非常に遅いかといふに、(1) の反應によつて生成する硫酸鐵 ($FeSO_4$) が FeS の表面を掩うて、硫酸が FeS と直接接觸しない様になる。 FeS と H_2SO_4 との間に $FeSO_4$ の皮をかぶる事となるのである。この理由は、 $FeSO_4$ は濃硫酸には溶解し難いからである。稀い硫酸にすれば、(1) の反應によつて、兎に角硫化鐵の表

面に生成した FeSO_4 が稀 H_2SO_4 中の水に溶解し去つて硫化鐵の新しい表面が再び H_2SO_4 と接觸する様になるのである。亞鉛と硫酸とより水素を作る時も濃硫酸を用ひないで稀硫酸を使用したのは、之と全く同様の理由に基くのである。即ち亞鉛と硫酸との反応によつて生ずる硫酸亞鉛は濃硫酸には難溶性だから亞鉛の表面と掩うて、亞鉛と酸との接觸を妨げるけれど、稀硫酸ならば此硫酸亞鉛は容易に溶解し去られて、亞鉛の新しい表面と酸とが絶えず接觸する様になるからである。此事は曩に二章に於て御話した様に覚えて居る。(4)の反應の根本は FeS 中の Fe を H (硫酸の中) で置換して H_2S を生ずると云ふのである。 H_2S を $\text{FeS} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ の如く FeS より製するために之に作用せしむ可き酸は必ずしも H_2SO_4 でなければならぬか、他の酸では H_2S を生じないであらうか、若し生じないとすれば何故であるか等といふ疑問が生れて来る譯である。硫酸の代りに鹽酸を用ひても同様に H_2S を生ずる事がわかる。此時の反應は諸君自ら考へ出して見る必要がある。



の様な方程式を、 FeS と HCl とより H_2S を生ずる時の反應として示してもよい様に一寸は思はれる。元素と元素とが結合する時に何時でも一原子と一原子との割合で結合する場合ばかりならば化學變化は極めて簡單であるけれども、さうは行かぬ。SはH 2 原子と結合するものである、即ちSの原子價は2である。そこで FeS 一分子に對し HCl が二分子必要である可きである。其處で



鹽化鐵

の反應となるのである。

試験管に大豆粒大の硫化鐵をとり之に稀硫酸を作用せしめると、直ちに H_2S が發生して来る。 H_2S の發生が止んでから試験管内の溶液を蒸發皿に移し、これを蒸して溶液に吸収せられて居る H_2S を追出せば後には FeSO_4 の溶液が得られるのである。溶液を或程度迄蒸發して濃厚となした後、之を冷却すれば硫酸鐵の結晶が得られるものである。鐵は化合物に於て其原子價が二種ある。原子價2と3の場合である。 FeSO_4 なる化合物に於てはFeの原子價は2である、何となれば H_2SO_4 に於て H_2 の部分とFe 1 原子とが置換して居るからである。或元素に就て其原子價が二種ある時、原子價の低い方の化合物を第一、高い方の化合物を第二化合物と稱する事となつて居るのだから FeSO_4 は第一硫酸鐵又は硫酸第一鐵と稱するのが正しい。同様にして FeCl_2 は第一鹽化鐵又は鹽化第一鐵と稱するのが正しい。單に鹽化鐵といふてもその化學式は定まらぬ。諸君練習の爲、第二硫酸鐵と第二鹽化鐵の化學式を書いて見て下さい。Feの原子價3價の時の化合物が第二であるから、 H_2SO_4 中のHを3價の元素で置換するには、Hを6個とつて3價の元素を2個とればよい。そこで $3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の式を以て第二硫酸鐵とする。第二鹽化鐵は簡單である即ち FeCl_3 である。 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ なる化學式が與へられてゐて、之よりFeの原子價を推定して見よう。Feの部分についての原子價×原子數と、 (SO_4) なる部分についての原子價×原子數 (SO_4 の様な原子團のときに原子數といふのは一寸困るが、大體此意味は御了解の事とせう)とは相等しい筈である。然るに SO_4 なる原子團の原子價は2價であるから $2 \times 3 = 6$ となる、之をFeの原子數2

で割れば Fe の原子價がわかる。即ち $6+2=8$ となる。化合物の式の形を見れば、之を構成してゐる元素、又は原子團の原子價がわかる。又元素又は原子團の原子價が與へられて居れば此元素を含む化合物の化學式を誘導する事が出来るものである。此事は化學を學ぶ初めの人にとって、最も基礎的の重要な事であるから本講義の所々で機を見て之につき説明を反覆して居る。

私が化學を初めて學んだ頃に困つた事の一つは或る化合物と他の化合物とが反應する際に、如何にして之等を組合せたらよいかといふ事に迷つた事である。化合物は必ず陽陰の兩部分から成立つて居るもので、一方の陽と他方の陰とが結合する様に組合せればよい。金屬は陽の部分となし(Hは非金屬であるが化學反應としては金屬と同様に作用するから、之も陽の部分として取扱ふのである)非金屬を陰の部分と考へれば大體に於て間違は無い。

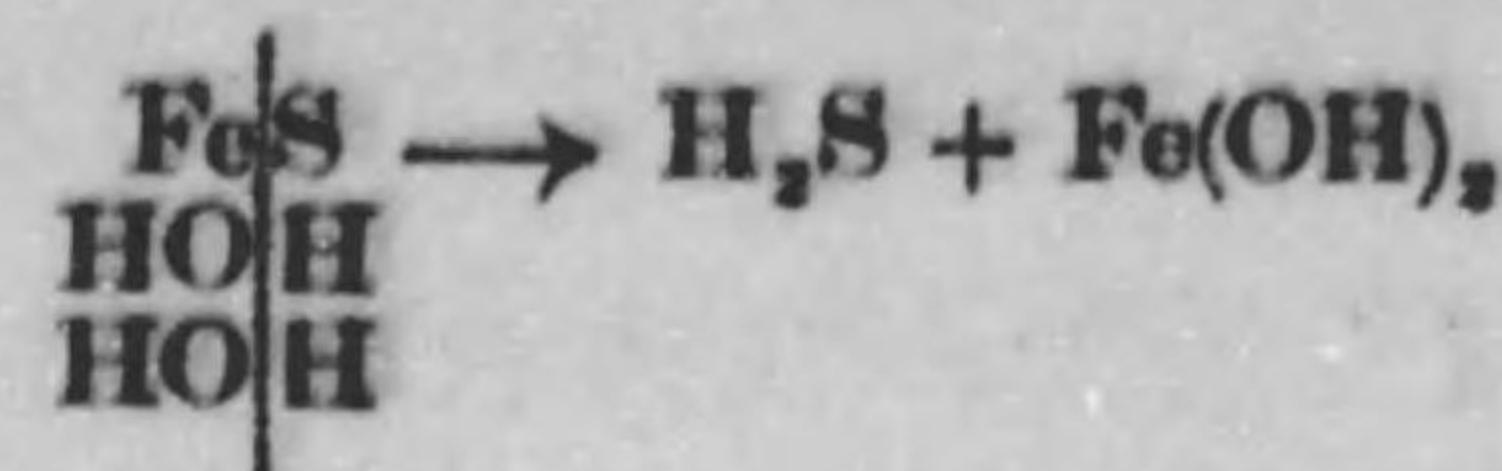


陽の部分と陰の部分の互に結合する数は、此等の原子價に依て定まるのである。即ち、陽の部分の原子價 \times 原子數 = 陰の部分の原子價 \times 原子數となる様に組合せるのである。元素の原子價を一つ一つ暗記する事は中々難かしい、但し週期律の表上に於ける元素の配判の位置によつて元素の原子價は定まつて居るから、その位置が分れば、此元素を含む化合物の化學式が決定せられるといふ事にもなるのである。斯くして多數の化合物の化學式を一つ一つ暗記する事無く、幾分なりとも推理的に導く事が出来れば化學を學ぶ人にとっては修學上相當に効果があると私は信じて居る。SO₂ の如く一元素でない、原子團の原子價は週期律表より

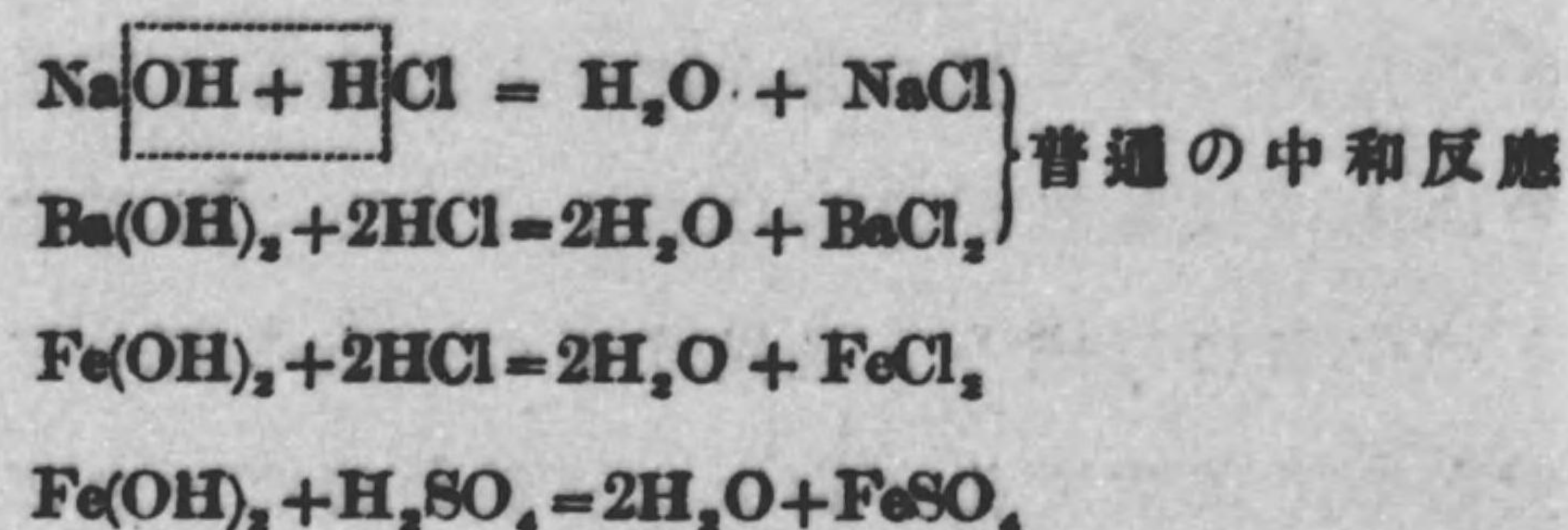
決定するといふ事は出来ない。

但しこれとて、此原子團を含む二三の化合物の化學式を知つて居れば容易に此原子價を見出す事が出来る。例へば H₂SO₄ の式より SO₂ の原子價は 2 なる事はすぐ分るであらう。又 H₃PO₄ (磷酸) なる化學式さへ與へられれば PO₄ なる原子團の原子價は 3 價である事がわかる。又 K₄Fe(CN)₆ といふ様なむづかしい化合物があつて、我等は未だ一度もこの化合物を見た事は無いとする。しかし後章に述べる方法によつて此化合物を構成して居る陽陰の兩部分が明瞭になり、之によつて K は陽の部分、Fe(CN)₆ は陰の部分となす事を知つたとする。さうすれば、K は週期律表上第一族元素であるからその原子價は 1 である。そこで Fe(CN)₆ なる原子團の原子價は $(1 \times 4) + 1 = 4$ である事がわかる。

(1) の反應を少し異なる方面より解釋して見よう。無機化合物といふものは其數が非常に多いけれども、酸、鹽基、それから酸と鹽基との中和にて成ると見做す事の出来る鹽の三者が根本的のものである。其處で化合物は、此三者の何れかの部類に屬するものと見る事の出来る場合が極めて多いのである。一見複雑な化學變化と雖も、此等簡單なる根本的のものに分解して考へて見ると比較的其變化が簡單なものとなる場合が多いのである。この見解によつて、この反應を解釋して見度い。FeS は次の如く 2 分子の H₂O を加へて見れば H₂S なる酸と Fe(OH)₂ なる鹽基との中和によつて成るものと見做す事が出来る。従つて FeS への或物質の作用は、FeS の成分なる H₂S と Fe(OH)₂ との各々へ此物質が作用したものと考へるのである。



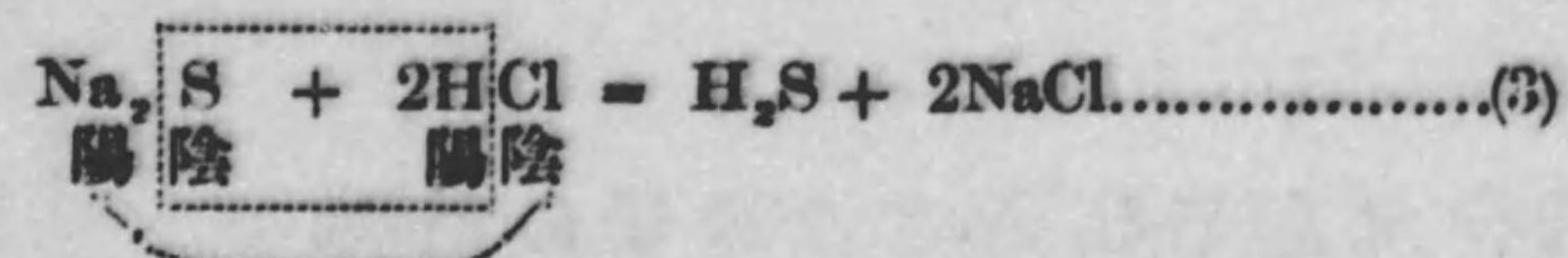
Fe(OH)₂ が鹽基であるといふ解釋が諸君には理解し難いであらうと思ふ。NaOH, KOH, Ba(OH)₂ の如く水によく溶解する OH を有する化合物は、其水溶液がアルカリ性反應を呈するから直ちに鹽基である事がわかる。Fe(OH)₂ は水には殆んど全く溶解しない従つて此水溶液はアルカリ性反應を呈しないから、今迄の我等の智識では鹽基であるとは考へ難い。然し此 Fe(OH)₂ に酸を加へると、酸の H と Fe(OH)₂ の OH とが結合して此酸の H を Fe にて置換したる鹽が出来るのである。この現象は普通の鹽基と酸との中和反應に於けると全く同様である。次に此事を式にて示す。



斯様な譯であるから此處に、金屬に OH のついた化合物があつて之に酸を作用させた時に、酸の中の H と此金屬とを置換した鹽が出来たならば、この OH のついた金屬化合物は鹽基と見做してよい。其處で我等は今日に於ては鹽基を、今迄の如く OH のついた金屬の化合物で赤い試験紙を青變する反應を呈するものであるといつた狭い定義を擴張して、一般に Fe(OH)₂ の如く金屬に OH の結合したもので且これが酸と作用して鹽をつくるもの、といふ事にする事が出来る。

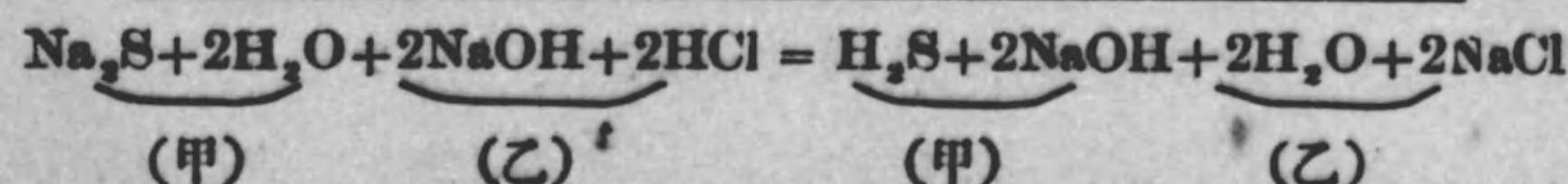
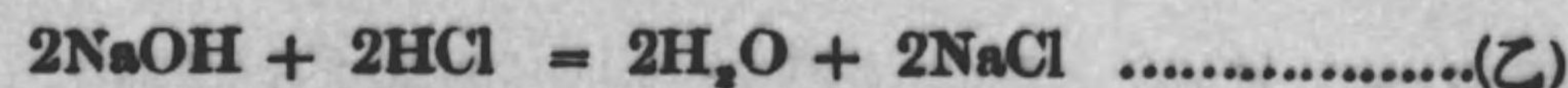
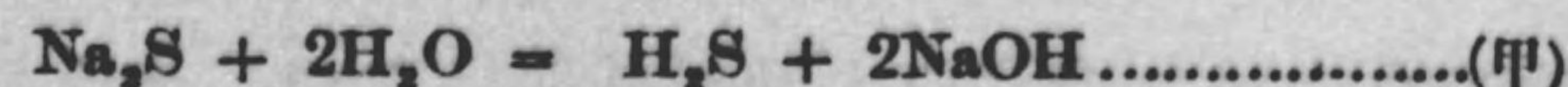
さて FeS に HCl 又は H₂SO₄ を加へて H₂S を發生する理由は、

FeS の成分なる Fe(OH)₂ と此等の酸とが中和して鹽を生ずるからである。FeS 以外の硫化物に酸を作用させた時も H₂S を生成せねばならぬ様に豫想せられる。例へば硫化ナトリウム (Na₂S) (H₂S は一種の酸である。此酸の中の H が Na で置換されたもの) に HCl を作用せしめたとすれば、

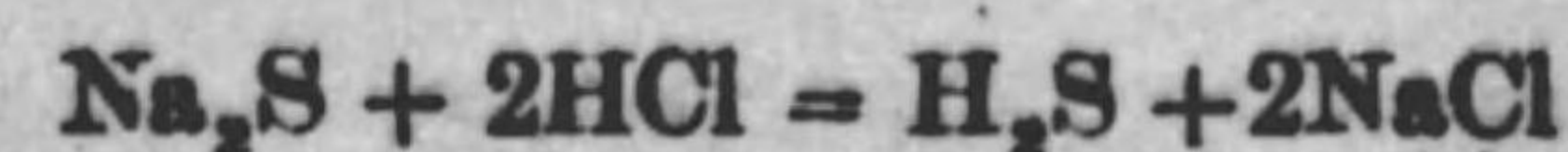


となる可きである。Na₂S を酸と鹽基との兩成分に分解して考へて見れば、之と酸との反應は尙更氣持よく理解せられる。一つの鹽があつて、之は如何なる酸と鹽基との中和で出来たものと見做す事が出来るかを知る面白い方法がある。即ちその鹽の中、金屬の部分(陽の部分)に OH を、非金屬の部分(陰の部分)に H をつけて見れば、すぐ鹽の成分なる酸と鹽基とが見出される。

例へば Na₂S なる鹽は $\begin{array}{c} \text{Na}_2\text{S} \\ \text{HOH} \\ \text{HOH} \end{array} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{NaOH}$ の如く、H₂S なる酸と NaOH なる鹽基とより成立するものである事がわかる。Na₂S に酸を加へれば Na₂S の成分たる NaOH の部分と此酸とが中和反應を起し、H₂S が生ずる様になるのである。



此方程式の中、左右にある同一の項を消去すれば



の式となる。斯様に化學反應といふものは、出来る限り其化合物を簡單なる成分に分解して考へて見ると其反應の根本が理解せ

られて氣持がよいのである。

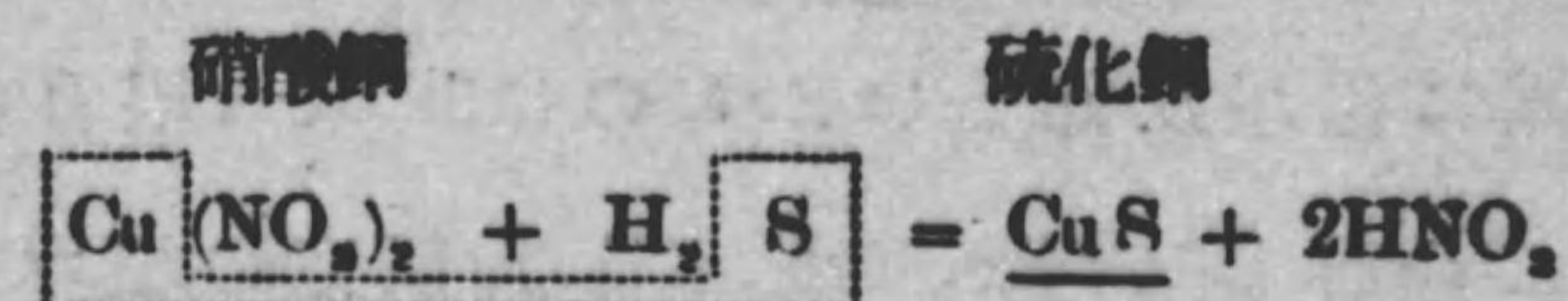
硫化物に酸を作用せしめれば何時でも H_2S を發生するかといふに、左様ではない。或硫化物は之に鹽酸又は硫酸を作用せしめると殆んど溶解しない、従つて H_2S を發生しない。何故或硫化物は酸に溶解し、又或硫化物は酸に不溶解であるかといふ理由に就ては後章に述べる積りである。

(5) 硫化水素の應用・定性分析の概要

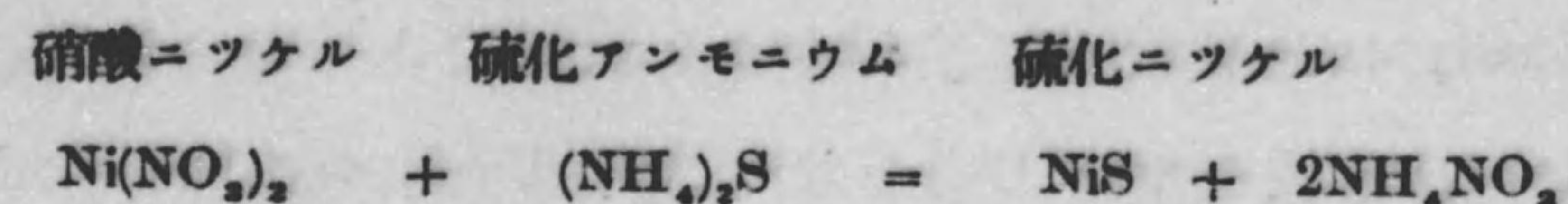
此處にある物質があつて、此物質の成分を定めるといふ事は化學上極めて重要な事である。此事を定性分析と稱して居る。此定性分析をなすに際し硫化水素は最も重要な役目をなすものである。今私は諸君に定性分析の根本を御話し、 H_2S が如何に此分析に重要な役目をなすかを述べようと思つて居る。先づ次の實驗を諸君自ら實行して見る必要がある。

硝酸銀、硝酸銅、硝酸ニッケル、硝酸カルシウム、硝酸カリウムの五種の固體、各々米粒位の大きさ丈を一つの試験管に取りこれに水 10 cc 位を加へて此等を溶解せしめ次に此中へ (I) 稀鹽酸を注意しつつ少量加へる。此時白い $AgCl$ の沈澱を直ちに生成する。暫時放置すると幾分溶液の上層が透明となつて來るから之に HCl を一滴加へて見る。若し沈澱を生成したならば更に HCl を加へ、其上澄液に HCl を加へても白濁を生成せざるに至らしめる。然る後にこの $AgCl$ の沈澱を含む溶液を濾紙を用ひて濾過し、

(II) 此濾液の中へ H_2S 瓦斯を數分間通するのである。此時稀黒色の沈澱を生ずる。之は硫化銅 (CuS) である。此時起る變化は



の方程式にて示す事が出来る。次に之を又別の新しい濾紙を用ひて濾過する。(III) 此濾液にアンモニア水を加へてアルカリ性となし、更に H_2S を一分間位通す。然るときは黒い沈澱 (NiS) の生成を見る。此時起る變化は

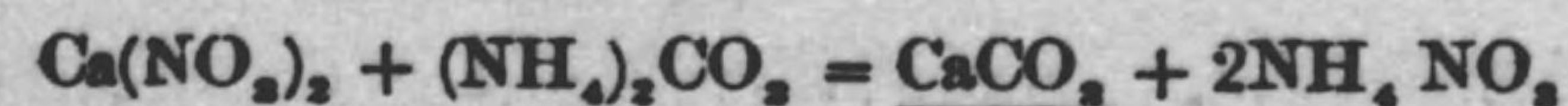


の方程式で示す事が出来る。アンモニア水 (NH_4OH) と H_2S と作用して硫化アンモニアといふものを生じ、之が $Ni(NO_3)_2$ と上の方程式に示す如く反應するのである。 NH_4OH は一種の鹽基であるから之と H_2S とを接觸せしめれば、 NH_4OH の中の OH と H_2S 中の H とが結合して水となる反應が起らねばならぬ。

硫化アンモニウム



(IV) NiS の沈澱を濾過し此濾液を一二分間煮沸して H_2S を追出したる後この中へ炭酸アンモニウム ($(NH_4)_2CO_3$) の濃溶液を數 cc 加へるのである。すると白い沈澱が生成する。これは炭酸カルシウム ($CaCO_3$) である。此時起る變化は次の通りである。



(V) $CaCO_3$ の沈澱を濾過した濾液の中には初め加へた KNO_3 が存在して居るのである。

斯くの如くして初め混合した 5 種の化合物中に含まれる金屬根を別々に分ける事が出来た譯である。(I) 數多の金屬化合物の中で、 Ag の如く HCl によつて沈澱を生ずるものは

Ag (銀), Hg (水銀), Pb (鉛) の三種類である。

Hg が化合物をなすとき、其原子價が 1 價の時と 2 價の時との

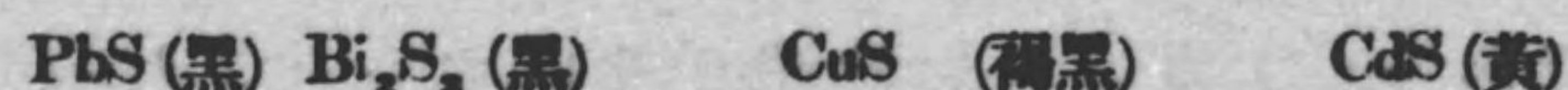
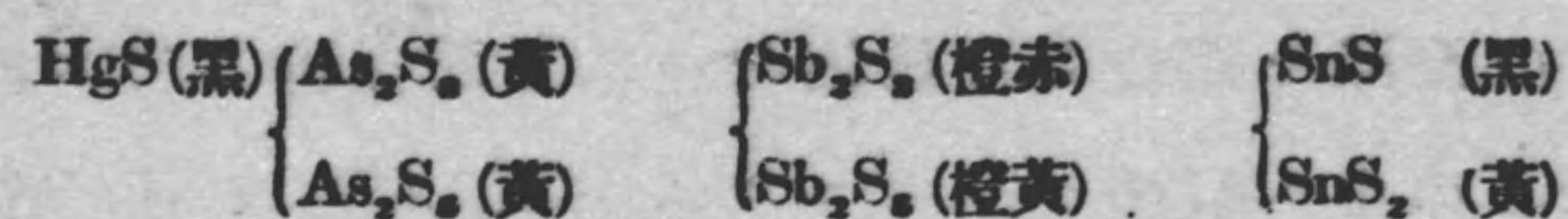
二種の化合物のある事が知られて居る。HClによつて沈澱を生ずるのは原子價1價の水銀化合物である。此等の金属を含む化合物を水に溶解し此中へHClを加へればAgCl, HgCl, PbCl₂等の沈澱を生成する。此等は何れもAgClの様に白色の沈澱である。此中PbCl₂は比較的水に溶解し易いものであるから、Pbの含有量の少ない溶液の中へHClを加へてもPbCl₂の沈澱を生成しない事がある。

(II) 溶液を酸性として置いて此中へH₂Sを通ずる時沈澱を生ずる金属はCuの外に次の數種がある。此等は何れも硫化物として沈澱をする。

(A) Hg^{II}(第二水銀), As(砒素), Sb(アンチモニー), Sn(錫)

(B) Pb(鉛), Bi(蒼鉛), Cu(銅), Cd(カドミウム)

此等硫化物の化學式と其の色とを次に書いて置く



Asはその原子價3の時と5の時との二種類の化合物がある。Sbも砒素と同様である。Snは其原子價2と4の二種類の化合物がある。

此等金属の中 (A)の列に記した金属の硫化物は、何れも硫化ソーダの溶液に溶解する。(B)の列の硫化物は硫化ソーダの溶液に不溶解である。(A)の列の金属を定性分析上、錫族元素、(B)の列の金属を銅族元素と稱してゐる。

(III) 溶液をアンモニアにてアルカリ性となし、此中へH₂Sを通ずる時沈澱を生ずる金属はNiの外に次の數種がある。

(A). Fe(鐵) Mn(マンガン) Ni(ニッケル) Co(コバルト)

(B). Cr(クロム) Al(アルミニウム) Zn(亜鉛)

此等金属の中CrとAlとはCr(OH)₃, Al(OH)₃の状態となつて沈澱し、他の金属は凡て硫化物となつて沈澱を生ずるものである。此等の硫化物の化學式は何れも皆MSの式であらはず事が出来る。Mは二價の金属を表はす。即ちこゝでは二價の金属だけが硫化物となつて沈澱して來るのである。

(A)の列に書いた金属を定性分析上、錳族、(B)の列の金属をアルミニウム族の金属と稱してゐる。此等金属を(A)(B)の二種に區別するのは次に記載する反應の相違に依る。此等金属化合物の水溶液の中へNaOHを加へれば何れも沈澱を生ずる。NaOHを更に過剰に加へれば(B)に記する金属化合物よりの沈澱は溶解する様になる。(A)よりの沈澱は此際過剰のNaOHには溶解しない。

(IV). (NH₄)₂CO₃を加へて沈澱を生ずるものは次の四種類の金属である。

Mg(マグネシウム), Ca(カルシウム), Sr(ストロンチウム)

Ba(バリウム)

この時生ずる沈澱の化學式はCaCO₃の化學式と同型のものでその色は何れも白い。

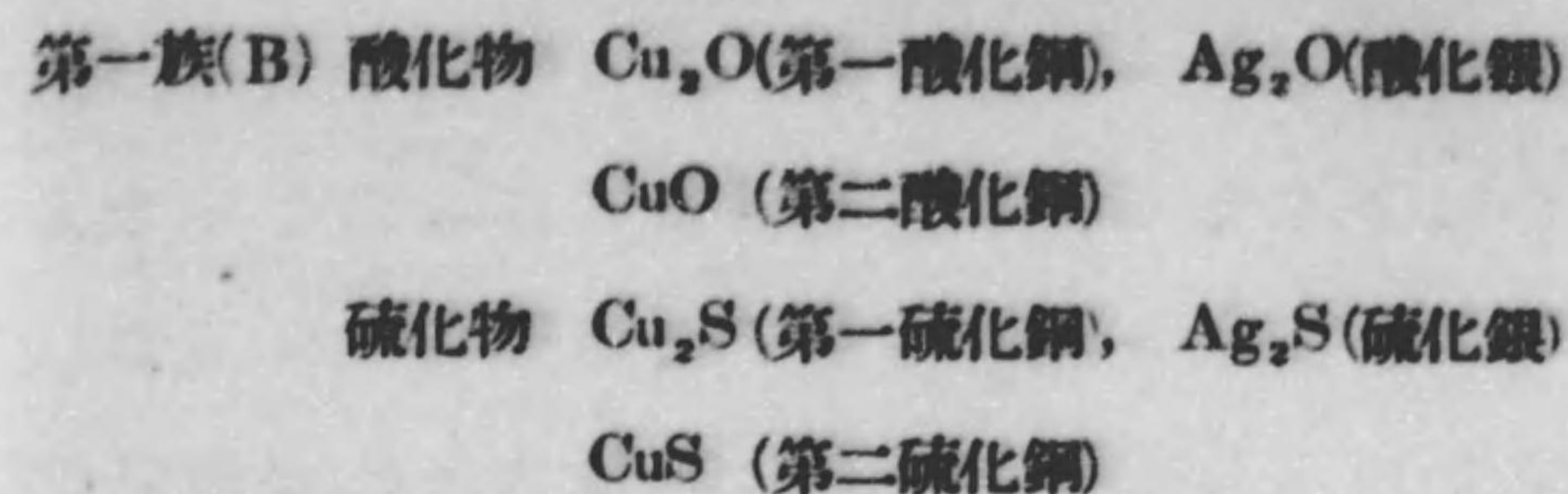
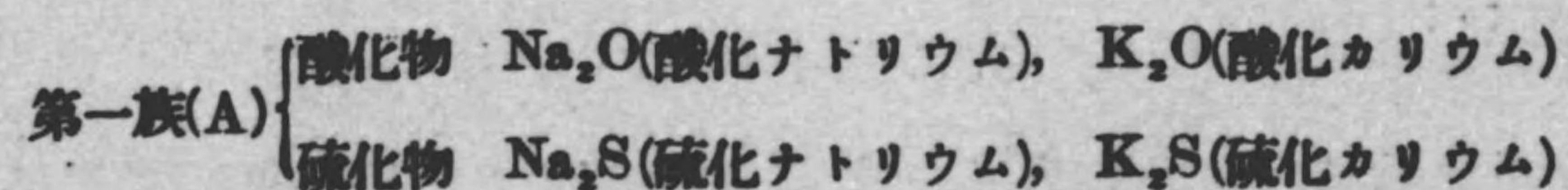
(V). Na(ナトリウム), K(カリウム)の化合物は以上の試薬によつて沈澱を生じないのである。

此處にある固体があつて此固体の中に如何なる金属を含んで居るかを檢するのには、先づ第一に適當な反應を利用してこの固体を溶液となすのである。次に此中へHClを加へて見る。若し白い沈澱が生成したならば、第一族元素の何れかが存在して居る

事がわかる。第一族の中の各々を分離し、検出する方法は此處に説明を省略する。HClを加へた時若し沈澱が生成しないならば第一族元素の中 Pbを除く他の二種の金属は存在して居ない事が明かとなる。HClによる沈澱あらば之を濾過し、此濾液に H_2S を通ずる此の時沈澱の生成無ければ第II族の金属は存在しない事となる。若し沈澱が生成したならば此沈澱を適當の方法で處理して第II族に屬する金属の各々を分離し之を検出する事が出来る。此時の沈澱の濾液を NH_4OH にてアルカリ性となし、之に H_2S を通ずるか又は $(NH_4)_2S$ を加へて沈澱生成の有無を検し、沈澱の生成ある時は適當の方法によつて之より第III族元素を分離、検出する事が出来る。此時の濾液に $(NH_4)_2CO_3$ を加へて第II族元素の有無を検する。沈澱あらば濾過し、その濾液についてKとNaとの有無を検するのである。新様な手續によつて其成分不明の物質中に如何なる金属を含んで居るかを決定する事が出来るものである。定性分析は化學を學ぶ上に於て基礎的の重要な實驗の部門である。

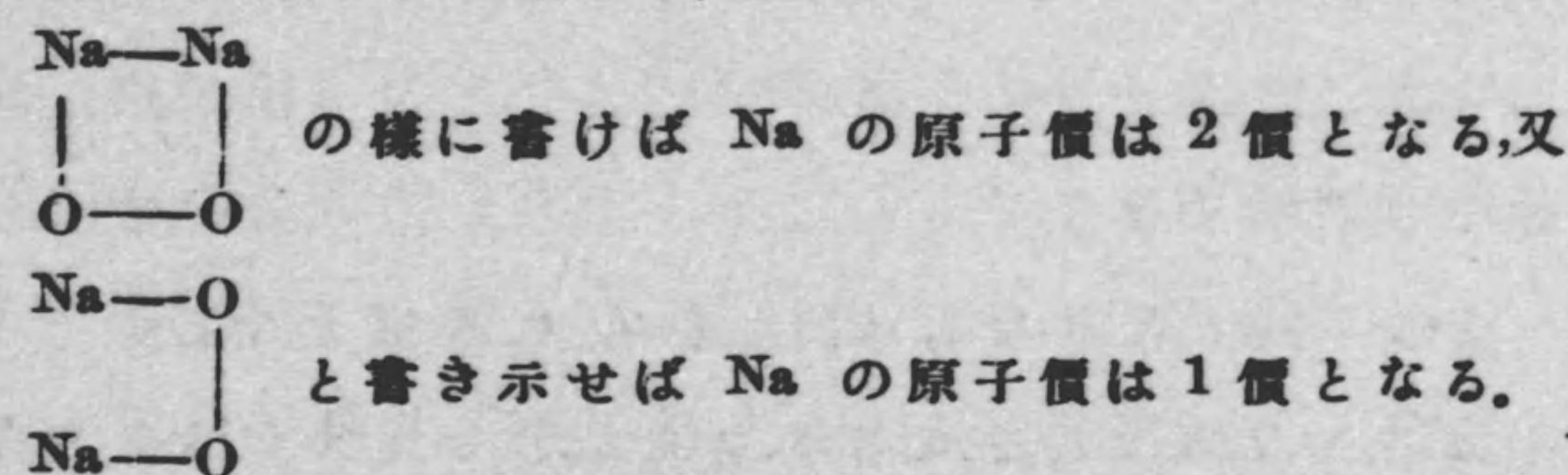
(6) 金属の酸化物及び硫化物の化學式の推定

或金属と酸素又は硫黄の化合物の化學式を暗記する事無く幾分なりとも之を推理的に誘導する事が出来るものとすば、我等が化學を學ぶ上に於て非常にらくである。週期律表の順序で御話しよう。第一族の元素に屬するNa, Kは其原子價は1であるから、此等元素が酸素と化合するときは、此等元素の2原子と酸素1原子とが結合す可きである。



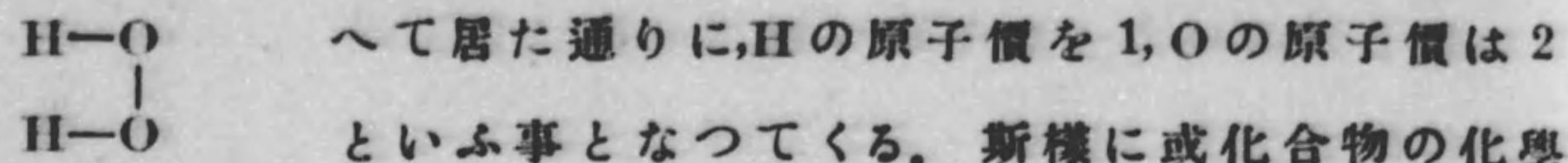
ナトリウムと酸素との化合物に Na_2O_2 (過酸化ナトリウム)と稱するものが知られて居る。

このものは酸素1原子とナトリウム1原子との割合に結合して居るから、Naの原子價とOの原子價とが相等しいといふ風に考へられる。Oの原子價を2價とすればNaの原子價は此場合には2價といふ事になる。一つの化合物に於て、その成分元素が結合して居る状態を、其元素の原子價をあらはす數だけの線を以て示したる式を構造式と云ふのであるが、之で Na_2O_2 の構造を示して見ると、式の書き方で、 Na_2O_2 に於けるNaの原子價は2價とも又1價とも見る事が出来る。



過酸化水素(H_2O_2)に於て、普通に考へればHとOとが結合する時の原子數が相等しいからHとOとの原子價は相等しいといふ事になる。そこでHの原子價を1とすればOの原子價が1となり、又Oの原子價を2とすればHの原子價が2となるので、原子價を定める時にどの元素を標準とするかといふ事に依つて其價は變つて来る。 H_2O に於てはHの原子價を1とすればOの原子價に2となる。之は我等が能く理解して居る點である。 H_2O_2 に

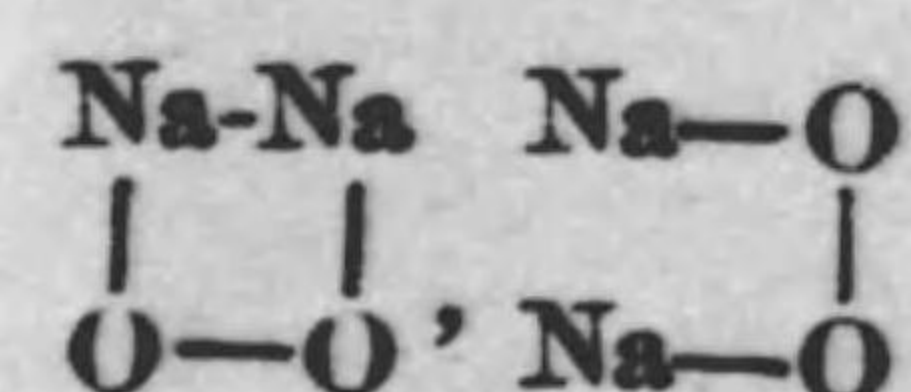
なると原子價を定めるのに一寸違ふのである。次の如く過酸化水素の構造式をかくときは H_2O に於けると同様に我等が今迄考



といふ事となつてくる。斯様に或化合物の化學式が與へられても、其構造式の書き方で其成分元素の原子價が異なる場合がある。其處である化學式が與へられて居ても、其成分元素の原子價は常に一定のものとは限らない。構造式の書き方で異つて來るから、どの原子價が正しいとか間違つて居るとかいふ事は、にはかに云へない場合がある。例へば Na_2O_2 に於ては、Oの原子價を2とすればNaのそれは2となる。但し上に書いた様にこの化合物の中でNa原子とO原子とが結合して居るものと考へると、Oを2價とすればNaは1個といふ事になるのである。(構造式は、實驗の結果で定められるものである)

原子價の話が出たから一寸脱線的ではあるが、御話し度い事がある。炭素と酸素との化合物にCOと CO_2 との二種が知られて居る。此時Oの原子價を2とし之を一定のものに見做せばCOに於けるCは2價となり、 CO_2 に於てはCは4價となるのである。元素と元素との結合より成る化合物に於て、其原子價を定める時には、其一方の元素の原子價は幾つであると定めて然る後他方の元素の原子價が定まるものである。若しCの原子價を4價とし此價は常に一定のものとする時はCOに於けるOの原子價は4價で、 CO_2 に於けるOは2價といふ事になる。元素の原子價は何を標準とするかといふ事によつて異つて來る譯である。標準とするものの元素の原子價が場合によつて變つたのでは他の元素の原子價は定められぬから、化學に於ては、此原子價の標準とする

元素の原子價は、常に一定であると思ふ事になつて居る。即ちOの原子價を2, Hの原子價を1と定める事となつて居る。此定め方で、COに於けるCの原子價は2價で CO_2 に於ては4價であるといふ事が安心して云へる様になる。 Na_2O に於てNaの原子價は1價で Na_2O_2 の場合には2價といふ事になる。但し後者の場合でも其構造式の書き方では、Naの原子價は1價である様にも書ける。元來この構造式なるものは、其物質の化學上の性質を無意識の間に知らせる爲のものである、従つて、構造式は其物質の性質を最も簡単に、以心傳心に吾人に知らせる暗號であるといふ事も出来る。故に實際其化合物の化學的性質を吟味した上でなければ、其構造式を定める事は出来ない。 Na_2O_2 の構造式をの何



れの式となす可きかは實驗上の事實に基づく可きものである。之以上に御話する事を中止して置く。

銅は原子價1價と2價との二種の化合物が知られて居る。斯様な場合に原子價の低い方の化合物を第一、高い方を第二化合物と稱して區別する。此事に就きては今迄數回と無く述べた事がある。

第二族(A)

	酸化マグ ネシウム	酸化カル シウム	酸化スト ロンチウム	酸化バリ ウム
酸化物	MgO	CaO	SrO	BaO
硫化物	MgS	CaS	SrS	BaS

第二族(B)

	酸化亜鉛	酸化カドミウム	第一酸化水銀
酸化物	ZnO	CdO	Hg ₂ O

			第二硫化水銀
			HgO
	硫化亜鉛	硫化カドミウム	第一硫化水銀
硫化物	ZnS	CdS	Hg ₂ S
			第二硫化水銀
			HgS

此種の元素に就き、水銀のみは原子價1價と2價の二種の化合物をつくるが他の元素の場合は何れも其原子價は2である。其原子價が2であるといふ事だけ與へられて居れば、此等金属の酸化物又は硫化物の化学式が諸君容易に推定出来るであらう。

第三族

	酸化硼素	酸化アルミニウム
酸化物	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
硫化物	—	—

此族元素の硫化物は知られて居ない。B(硼素)は非金属元素である。

第四族

	(二酸化炭素)	(二酸化硅素)	第二酸化錫	二酸化鉛
酸化物	CO ₂	SiO ₂	SnO ₂	PbO ₂
	(一酸化炭素)		第一酸化錫	一酸化鉛
	CO		SnO	PbO
	(二硫化炭素)		第二硫化錫	硫化鉛
硫化物	CS ₂		SnS ₂	PbS
			第一硫化錫	
			SnS	

此族元素の中炭素(C)と硅素(Si)とは非金属元素である。此の族元素は週期表上の第四族であるから其原子價は4であるのが普通であるが、SnとPbとについては其原子價4價以外のものもある。Snに就ては原子價の2と4の二種類知られてゐる。Pbに就てはその酸化物にPbO, Pb₂O₃, PbO₂等の三種類が知られてゐる。此等の酸化物を區別して命名するのに、第一、第二といふ名を附する事は出来ない。(化合物の種類に二種ある時は原子價の高低によつて第一、第二と區別する事は度々述べた事である) 其處で此等の酸化物を命名するのに、一分子中に含有せられるO原子の數とPb原子の數とがわかる様な命名法が採用されて居る。酸化鉛の頭に數字を二字附加して初めものは酸素の原子數を、後の數字は鉛の原子數を示す事となつて居る。PbO₂を命名するには、Oが2個Pbが1個であるから二酸化鉛となす可きである。一分子の中に或原子が1個含有されて居る時はこの一といふ字を省略する場合が多い。其處でPbO₂の事を二酸化鉛といふのである。Pb₂O₃は四三酸化鉛といふ。PbOは一酸化鉛といふて居る。(丁寧に云へば一一酸化鉛と云ふ可きである)

Pbの硫化物を見るに、PbOに相當するPbSは知られてゐるがPbO₂に相當するPbS₂は知られて居らぬ。

週期律表の第五族元素の酸素に對する原子價は、此族の番號を表はす數の5が普通であるが、此外3價のものも知られてゐる。

			第二酸化砒素	第二酸化アンチモニー	
酸化物	N ₂ O ₅	P ₂ O ₅	As ₂ O ₅	Sb ₂ O ₅	
			第一酸化砒素	第一酸化アンチモニー	
	N ₂ O ₃	P ₂ O ₃	As ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃

只今私は鉛の酸化物を例として酸化物の命名法を御話した。化学式だけ與へてある時に之を命名する事の出来るのも愉快な事である。N₂O₅なる化合物は未だ我等は學んだ事は無い。但しNは窒素を示して居る。其處で五二酸化窒素といふべきである。此五は酸素原子の数を、二は窒素原子の数を示すのである。N₂O₅は三二酸化窒素、P₂O₅は五二酸化磷、P₂O₃は三二酸化磷と稱する事が出来る。之より類推して他の酸化物又は硫化物を命名する事は容易であらう。

硫化物	—	—	第二硫化砒素 As ₂ S ₅	第二硫化ア ンチモニー Sb ₂ S ₅	
	—	—	第一硫化砒素 As ₂ S ₃	第一硫化ア ンチモニー Sb ₂ S ₃	Bi ₂ S ₃

窒素と磷とは非金属元素である。酸化物の式と硫化物の式とは實によく似てゐる。此處に或元素があつて、この元素の未知の酸化物又は硫化物の有すべき化学式が推定し得られるといふ事は愉快な事である。出来る限り僅少の事實を基礎として出来る限り多くの事項が推理し得られる様に努力するのが化学學修の要訣である。單に器械的に暗記するよりも幾分なりとも推理的に導く事の出来る事項が増加すれば、これ即ち幾分か教育的な方法といふ事が出来る譯である。週期律表上第一族より第五族にいたる迄は、其元素の屬する族の番號を表はす數と其原子價とが一致して居るので、其原子價を推定するのは實に容易である。一元素で二種の原子價を示すもの、又は週期律表上の族の番號からでは直ちに其原子價を推定し難きものは、是非之を暗記せねばならぬ。漸次化学教育法の進歩すると共に、この暗記する部分は出

来る限り少なくなるは明である。

週期律表上第八族元素の鐵(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)は其原子價2價と3價である。CoとNiは主として2價の化合物が多い。次に最も普通な酸化物と硫化物との式をあける。

	第一酸化鐵	酸化コバルト	酸化ニッケル
酸化物	FeO	CoO	NiO
	第二酸化鐵		
	Fe ₂ O ₃		
硫化物	硫化鐵	硫化コバルト	硫化ニッケル
	FeS	CoS	NiS

週期律表上第七族元素の中で金屬に屬する元素はマンガン(Mn)である。マンガンは數種類の原子價を示すものである。此中原子價の低い場合は、マンガンが金屬元素として作用する場合である。原子價2のときが最も普通である。尙この事については後章に於て述べる積りである。

酸化物	一酸化マンガン MnO	二酸化マンガン MnO ₂
硫化物	硫化マンガン MnS	

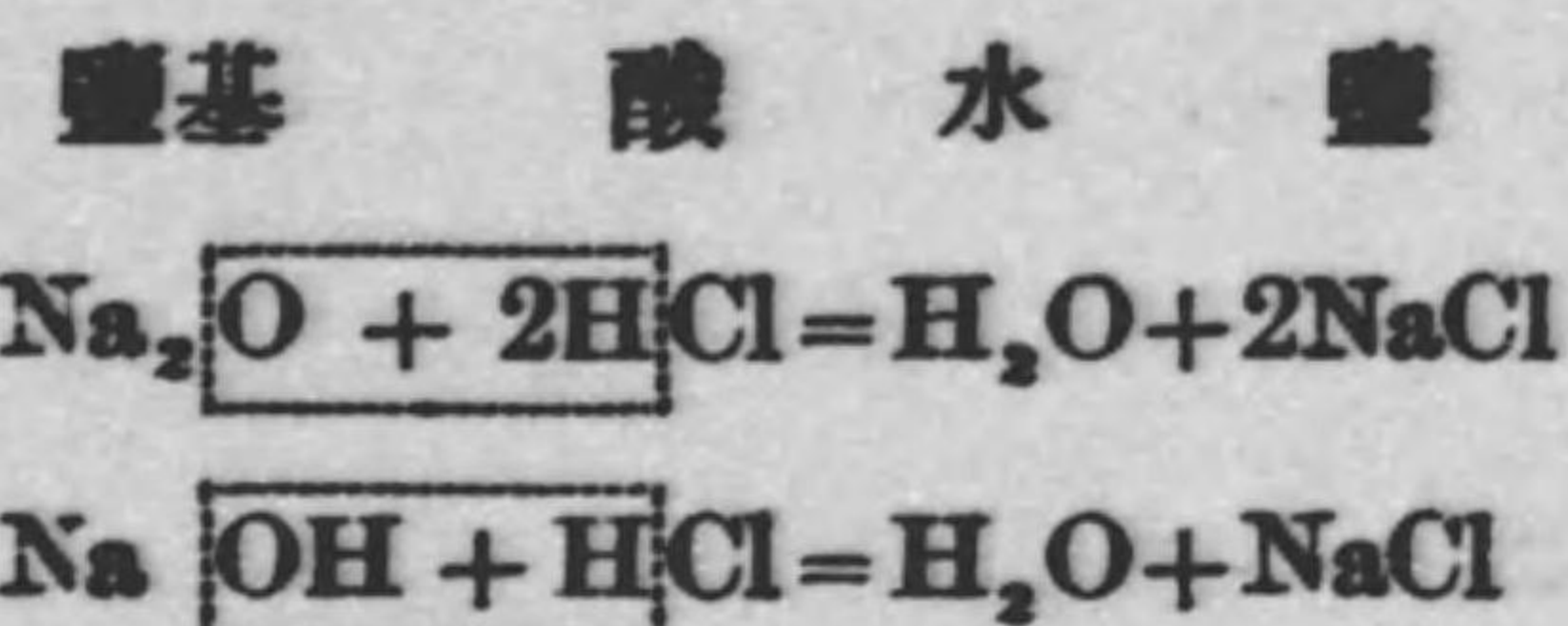
週期律表上第六族元素の中で金屬に屬する元素はクロム(Cr)である。クロムはマンガンの様に種々の階級の原子價を示すものである。此中原子價の低き場合は、クロムが金屬元素として作用する場合である。クロムの原子價は3價のときが最も普通である。硫化物は記憶する必要はない。

酸化物	Cr ₂ O ₃
硫化物	—

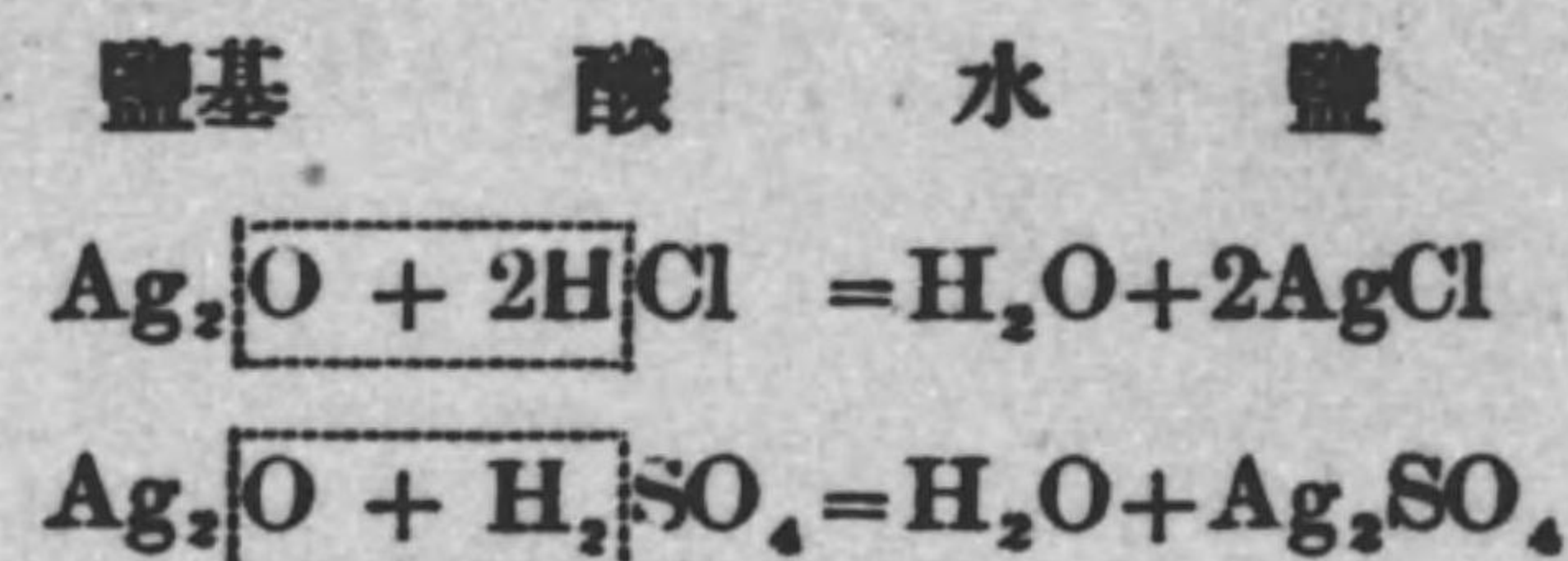
此等金属酸化物を通覧するに、金属の原子價 2 價の場合が最も多い事を知る。金属の原子價 3 價以上の酸化物は其種類極めて少いものである。

(7) 金属酸化物は鹽基性酸化物である

本節に於て、私が講義しようと思ふのは、金属酸化物は凡て鹽基性酸化物であるといふ事では十分に理解して貰はねばならぬ。週期律第一族元素(A)の Na を例にとつて説明しよう。この酸化物の Na_2O は、これに鹽酸を作用させれば

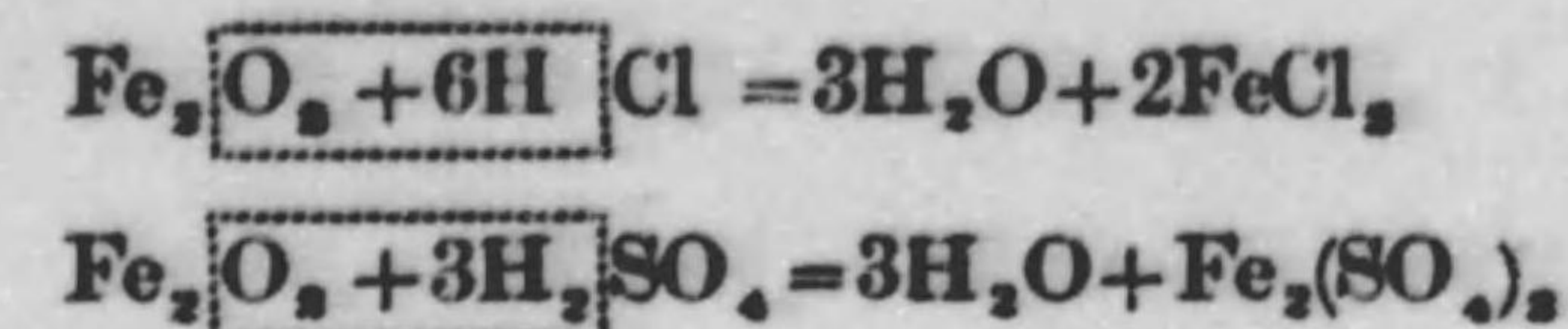


の方程式に示す様に中和して鹽を生成する。丁度 NaOH と HCl との反應に相似てゐる。 Na_2O は酸を中和するといふ點に於ては NaOH と同様の反應をする事がわかる。そこで之を鹽基(と同じ性質を呈する)酸化物、といふのを略して鹽基性酸化物と稱する。我等は第四章に於て酸と鹽基と中和して鹽を生ずる事を學んだ。酸と或酸化物が作用して鹽を生成するとすれば、この酸化物を鹽基性酸化物というてよい譯である。殆ど凡ての金属酸化物は酸と作用して鹽を生成するものであるから、此等は皆鹽基性酸化物だと云ふ事になる。實例によつて少し説明して見よう。例へば Ag_2O は鹽基(と同じ性質を呈する)酸化物である。何となれば



の反應を生ずるからである。鐵の酸化物たる Fe_2O_3 (第二酸化鐵)

と酸との作用は



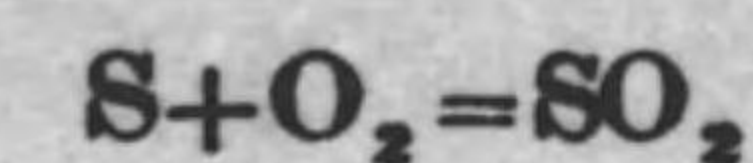
の方程式を以て示す事が出来る。金属酸化物と酸とはどう反應するかといへば、酸の H と其金属酸化物中の O とが結合して水となるものである。換言すれば、その酸の H を其金属を以て置換したる鹽が生成するものである。

(8) 硫黄と酸素との化合物、二酸化硫黄の製法

硫黄と酸素との化合物で大切なものは硫黄 1 原子に對し、酸素の 2 原子結合したものと、3 原子結合したものととの二つである。

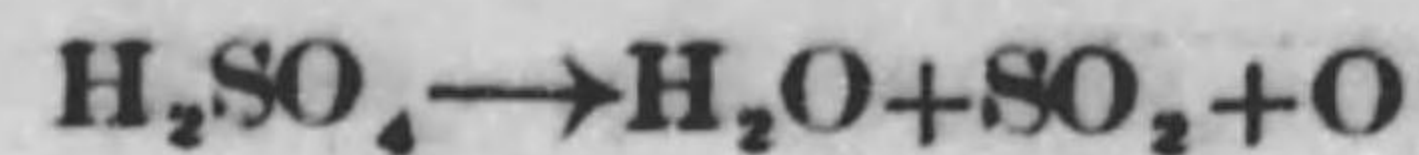


SO_2 は二酸化硫黄と稱すべきであるが單に二酸化硫黄と稱して居る。 SO_3 は三酸化硫黄と稱する。此等化合物に於ける硫黄の原子價は幾つであるかといふに、 SO_2 に於ては 4 で SO_3 に於ては 6 である。 H_2S なる化合物に於ては S の原子價は 2 價である。新様に硫黄の原子價は、酸素に對しては 4 と 6 で水素に對しては 2 である事がわかる。硫黄を空氣中で燃焼せしめるときは薄青い焰を生じ、同時に刺戟性の一種の臭氣を放つ事は何人でも知つて居る。之は硫黄が酸素と化合して



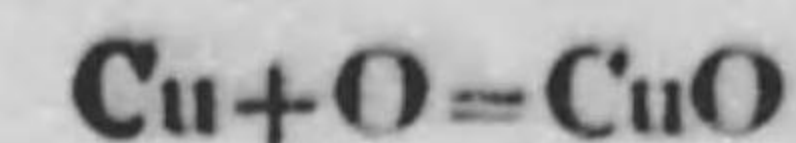
SO_2 を生じたからである。其臭氣は SO_2 の臭ひである。實驗室で之を作るには銅に濃硫酸を加へて熱すれば生ずるといふ事が何れの化學の本にも書いてある。此際如何なる化學變化を生ずるものであるかを考へて見よう。此反應を解釋するには先づ第一に硫酸の性質を知つて置く必要がある。硫酸といふ酸は之

を高い温度で(500°C以上)熱すると次の様に分解する事が研究されて居る。即ち水と二酸化硫黄と酸素とになるのである。

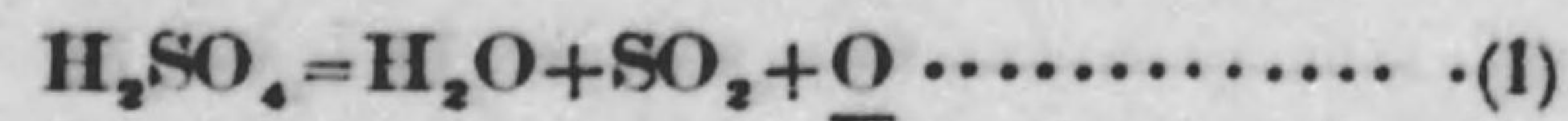


精確に何度で斯様な分解をなすかといふ温度に就ては私は覚えて居ない。假りに此温度を 500°C と假定しよう。500°C で此分解が明かに起るものとすれば、之より低い温度でも少しは分解するものと考へねばならぬ。更に低い温度でも微量ながら分解するものと考へられる譯である。分解する程度が非常に小であるとすれば我等は此事を實驗的に證明する事は出来ない。實驗的に證明する事が出来ないからといつて H₂SO₄ が斯様に分解するものでは絶対にないと解釋するのと、分解する傾向がある(極めて微量に分解して居る事を意味する)と解釋するのとは非常に化學的に其意味が異つて来る。宇宙間の現象は凡て連続的のものであつて非連続的のものでないといふ事は吾人の經驗して居る事である。然らば H₂SO₄ が假りに 500°C で明かに上の如き分解をするとすれば 499.9° → 499.8° ... 498° ... → 497° ... 300° ... 200° の如き低い温度に於ても絶対に分解しないと考へられないのである。諸君此私の解釋が眞理を含んで居るや否やを熟考して貰ひ度い。扱て今此反應により極めて微量に生成して居る酸素を適當の反應によつて直ちに除去するとしたならば、H₂SO₄ の分解反應は比較的低い温度に於ても容易に起る様にならねばならぬ。即ち H₂SO₄ より SO₂ を生ぜしめる事が出来る譯である。H₂SO₄ を原料として之より SO₂ を作るには酸素と容易に化合するものを H₂SO₄ に作用せしめればよいといふ事になる。扱て Cu は常温では酸素と化合する事が遅いけれども、温度が上昇する

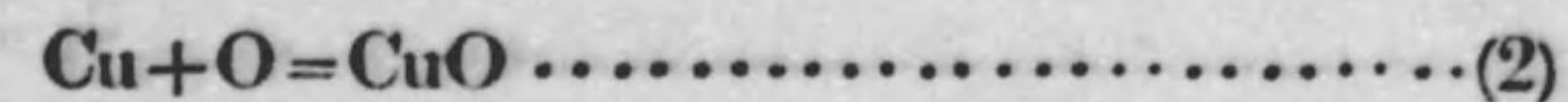
と容易に酸素と結合して



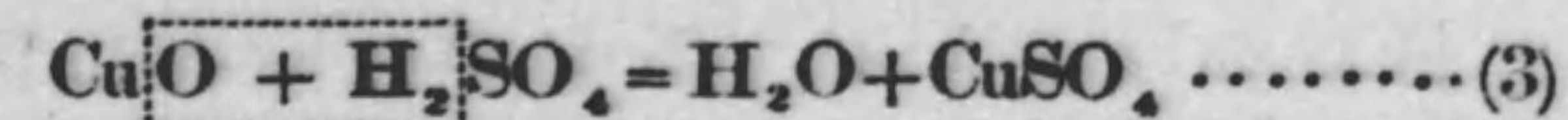
の反應を生ずるものである。其處で H₂SO₄ と Cu とを熱すれば第一階段の反應としては



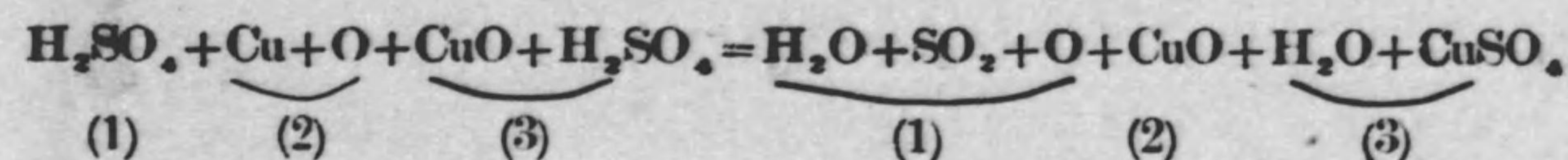
この O と、Cu とが結合して



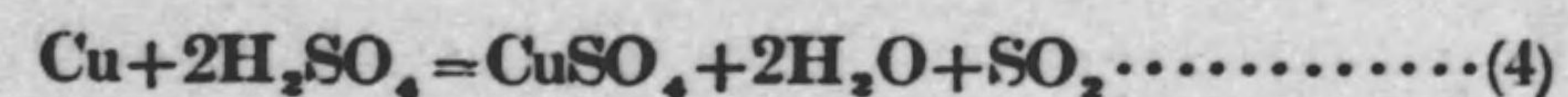
となり、次に此 CuO (酸化銅) が H₂SO₄ に溶解して



CuSO₄ となるのであらうと私は考へて居る。此三つの方程式の左邊は左邊、右邊は右邊と加へて、方程式の左右の同一項を消去すればよい。



を整理すれば



の方程式となる。之が Cu に H₂SO₄ を加へ之を熱して SO₂ 瓦斯を製する時に起る、主要なる反應を示すものである。此時起る化學變化は此外數種類あるであらうと思はれるが(4)がその主要なる反應である。一般に A と B とを作用せしめた時の化學變化といふものは極めて簡單なる場合は單一の方程式を以て示す事が出来るものであるが、物質の種類によつては一種類でなく二種三種、其外數種の化學反應が起り得るものである事を承知して貰ひ度い。我等化學を學ぶ人に取りては、此反應の中主要なるものは何であるか、此反應はどういふ順序に起るものであるか、といふ事を

生ずるといふだけの反応でも之を詳細に考へれば、金属にも種々あり、硫酸というても濃さの程度が種々ある、又温度にも種々ある。此等の種々の場合に起る反応を一々解釋するのは實に妙味のある點であるが、此書に於ては之を述べる事は出来ない。次に H₂S と SO₂ とに關する計算問題を練習しよう。

問. 15瓦の FeS に酸(鹽酸又は硫酸)を作用せしめ之を完全に溶解せしめたとすれば、此時發生する H₂S は何瓦あるか。且つ此時の容積は 150°C 及 1.5氣壓の時には幾何となるか。

解. FeS → H₂S の關係より H₂S の重量は……………

$$15 \text{ 瓦} \times \frac{\text{H}_2\text{S} (34.07)}{\text{FeS} (87.9)} = 5.8 \text{ 瓦}$$

H₂S の一瓦分子量即ち 34.07 瓦は 0°C 一氣壓にては 22400 c.c. の體積があるから 5.8瓦の體積は……………

$$5.8 \times \frac{22400}{\text{H}_2\text{S} (34.07)} = 3810 \text{ c.c. となる。}$$

與へられたる温度及壓力に於ては……………

$$3810 \times \frac{(273+15)}{273} \times \frac{1}{1.5} = 2780 \text{ c.c. となる。}$$

問. 1 瓦の銅を濃硫酸を以て完全に溶解せしめたとすれば、此時生ずる SO₂ の體積は 0°C 及 1 氣壓では幾何となるか。

解. Cu → SO₂ の關係より生ずる SO₂ の重量……………

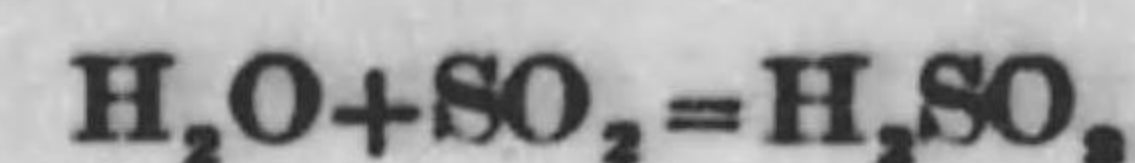
$$3.75 \text{ 瓦} \times \frac{\text{SO}_2 (64.06)}{\text{Cu} (63.57)} = 3.78 \text{ 瓦 となる。}$$

此體積は…………… $3.78 \times \frac{22400}{\text{SO}_2 (64.06)} = 132 \text{ c.c.}$

(9) 二酸化硫黄の性質

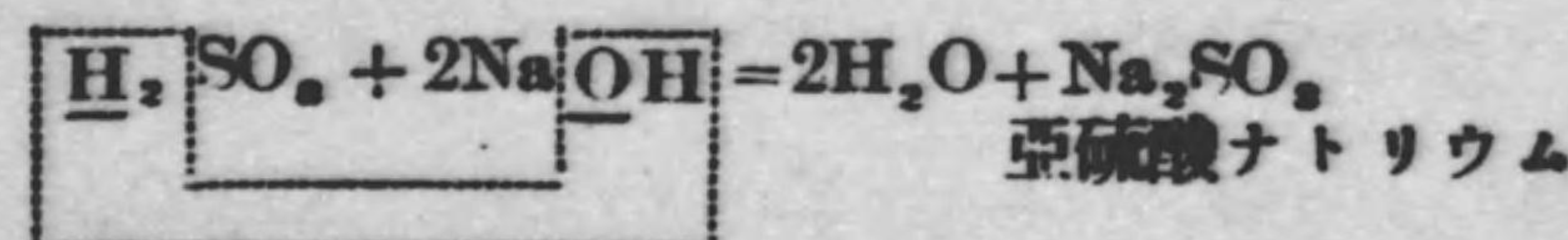
SO₂ 瓦斯は可なりよく水に溶解するものである。0°C で水は自分の體積の約 80 倍の容積の此瓦斯を溶解する。SO₂ の水に溶解した溶液を實驗室で亞硫酸水と稱して居る。此溶液の中で

SO₂ 瓦斯はどういふ状態になつて溶解して居るかといふに、その一部分は水と化學反應して



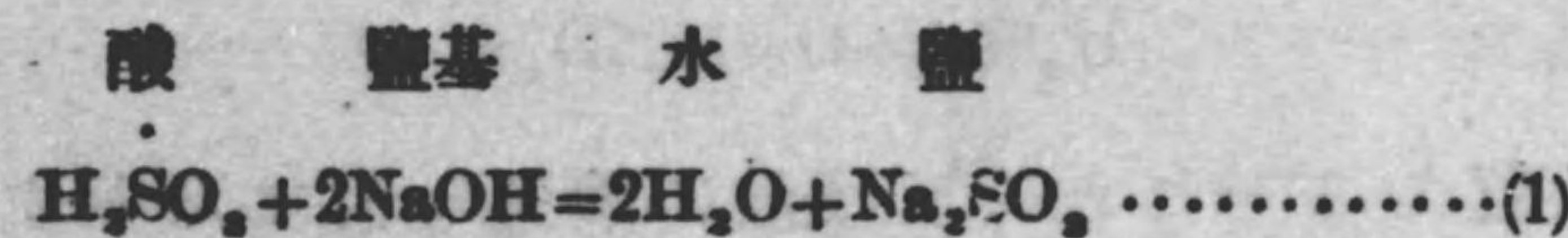
亞硫酸(H₂SO₃)となつて居り、他の部分は遊離の SO₂ 瓦斯の状態で物理的に溶解して居るものである。故に亞硫酸水は H₂O SO₂ H₂SO₃ の三つの部分から成立つて居るのである。

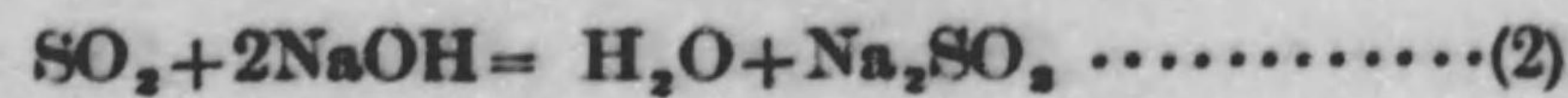
此亞硫酸水の中へ鹽基例へば NaOH を加へたとすれば酸と鹽基とは中和して鹽を生ず可きであるから



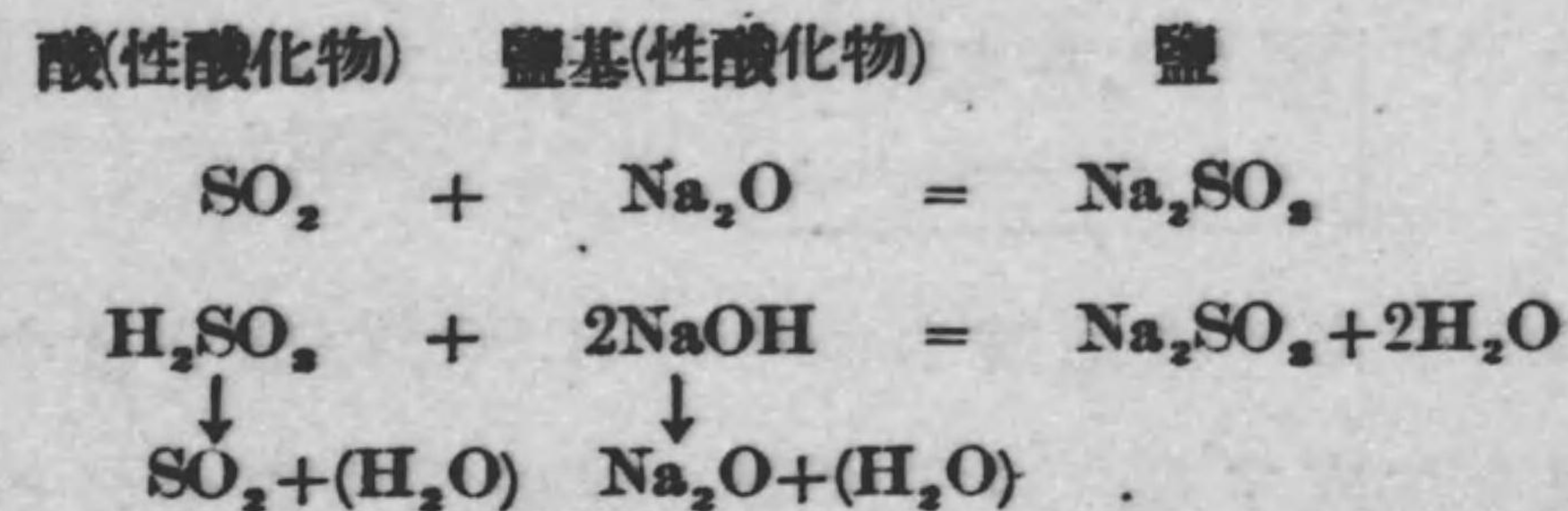
の方程式に示す如く、亞硫酸水の中の H₂SO₃ の部分は中和せられて亞硫酸鹽を生成する。さうすると、亞硫酸水の中の SO₂ の部分は水と反應して H₂SO₃ となる。此 H₂SO₃ は生成するや直ちに其周圍にある鹽基のために中和せられる。斯くの如き事を反覆して遂に亞硫酸水の中に遊離の SO₂ 瓦斯として存在して居た部分も全部鹽基との中和によつて亞硫酸鹽に移行してゆくものである。

SO₂ に水を作用させれば亞硫酸となるものであるから、SO₂ は一名無水亞硫酸とも稱して居る。鹽基例へば NaOH の溶液に SO₂ 瓦斯を作用させれば、H₂SO₃ を作用せしめたと同様に中和反應を生ずるものである。即ち SO₂ は鹽基に對しては、酸と同じ性質を呈する酸化物である事がわかる。斯様に酸の無水物と見做す事の出来る酸化物を酸性酸化物と稱して居る。





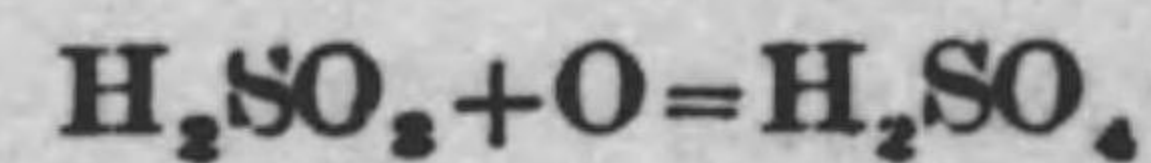
此(2)の化学方程式は直ちには理解し難いかも知れぬ。けれども、NaOHの水溶液の中へSO₂瓦斯を通ずれば、先づ第一階段としてSO₂と此溶液の中の水と反応してH₂SO₃を生じ、次に第二階段としてこのH₂SO₃がNaOHにて中和せられるものと解釋すれば理解されやすい。NaOHはNa₂Oなる鹽基性酸化物と水との反應で生成するものと見做す事が出来る(7節参照)から結局Na₂SO₃なる鹽はSO₂とNa₂Oとの作用で生成するものと考へてよい。



酸素を含んだ鹽類は例外無く酸性酸化物と鹽基性酸化物とより成立するものと見做す事が出来るものである。鹽といふものは酸と鹽基との中和で出来たものであるから、酸素を含有しない鹽であつても、何か簡単な酸鹽基の兩部分より成立するものと見做す事が出来ねばならぬ。例へばKCl, NaClの如きである。此等は鹽基性酸化物と鹽酸とより成立するものと見る事が出来る。此等の事は鹽の化学反應を解釋するのに基礎となる重要な事實であるから、十分に消化し吟味する事が必要である。

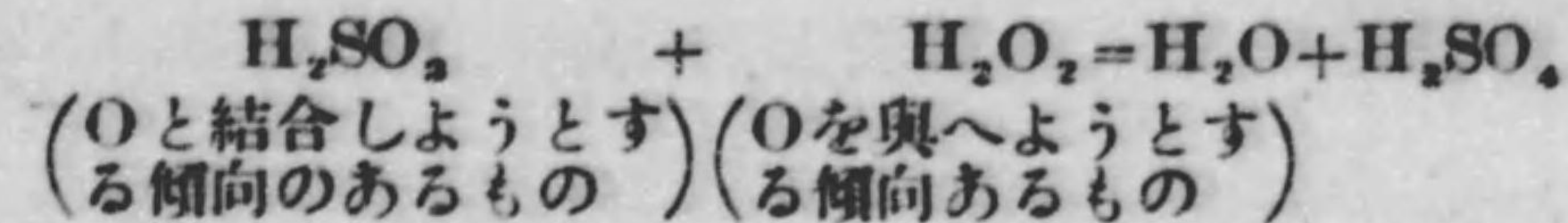
(10) 亞硫酸の性質

亞硫酸の性質として是非理解して置かねばならぬ事は、この酸は酸素に接觸すれば徐々に酸化されてH₂SO₄となる事である。



この性質あるがために亞硫酸に酸素を失はんとする傾向のあ

る物質を接觸せしめれば、兩者は互に反應する様になる。例へば亞硫酸水に過酸化水素を作用させると



の様に反應が起つてくる。

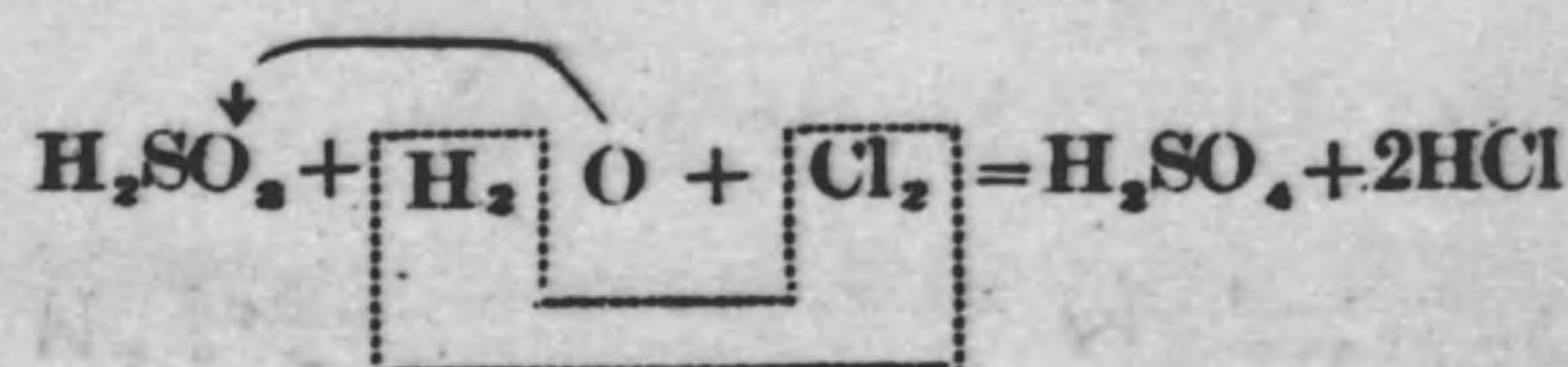
或物質に酸素が結合する事を酸化というて居る。之と正反對に或物質より酸素を除去する事を還元というて居る。されば甲と乙との化学反應に於て甲が酸化されたとすれば乙は還元されてるなければならぬ。酸化と還元とは一つの反應に於ては必ず同時に起らねばならぬ。上記の反應に於て、H₂SO₃は酸化され、H₂O₂は還元されたのである。H₂SO₃はH₂O₂の酸素を除去する作用をしたのであるから、之を還元したのである。又此事を他の言葉で云へば、H₂SO₃はH₂O₂のために酸化せられたのである。

亞硫酸水に酸素を作用せしめれば、如何なる反應を生ずると諸君は推理するか、暫らく考へて貰ひたい。斯様な反應を器械的に暗記して知つて居つたのでは化学學習の上に何の効果もない。宇宙間に起る化学變化は其種類が非常に多數であるから、一つ一つ之を断片的に暗記してゆくなどといふ事は興味の無い位の事ではなく、少からず苦しい事に相違あるまい。實に愚かな努力だと云はなければならぬ。化学に關する我等の常識より、甲と乙とは如何なる反應をなし得可きかといふ事が判断せられる様に、平素化学反應の解釋力を養成して置かねばならぬ。

甲の物質(亞硫酸)は酸素と化合し易き性質がある。乙の物質(鹽素)は酸素を他の物に與へ易き性質がある。其處でこの兩者を相接觸せしめるとすれば反應せずには居られまい。鹽素が酸素を

他の物に與へ易き性質、換言すれば他の物を酸化せしめる性質を有する事は嘗て酸素の講義をする際に述べた事である。水溶液中に於ては酸素瓦斯は水と接觸して $H_2O + Cl_2 \rightarrow HCl + HClO$ の反應を生ずる。この $HClO$ は非常に他物を酸化する力の強いものである。これは、その O を非常に失ひやすいからである。酸素の此性質を簡単に示すのには、 $H_2O + Cl_2 = 2HCl + O$ の如く分解する傾向のあるもので、この O が他の物に結合し易いのであると解釋してもよい。

其處で H_2SO_3 は O と結合し易いもの、酸素水は O を失ひやすいものであるから此兩者を相接觸せしめれば無論反應する事は明かである。



の反應を生ずる様に豫想せられる。之は實驗の結果と一致して居る。(1) 亞硫酸は(酸素のために)酸化せられ、酸素は(亞硫酸のために)還元せられた事になる。還元とは酸化の正反對の現象で、 O を或物質より除去せしめる反應である。其處で上の反應に於ては $H_2SO_3 \rightarrow H_2SO_4$ となり、誰にでも H_2SO_3 が酸化されたといふ事は直ちに分かる。 $Cl_2 \rightarrow HCl$ となる事を酸素が還元されたといふ事が一寸理解し難い。 Cl_2 より O を除去したのでは無いからだ。

酸化と還元とは同時に起らねばならぬといふ事は理解が出来た、さうして見ると Cl_2 が HCl となる事は之が還元された事になるのであるが、 O に關係が無い様に一寸見えるから理解し難い。此反應を丁寧に觀察すれば Cl_2 より O を除去されたと同じ意味の事がおこつて居る。 Cl_2 と H_2O との混合物から $\boxed{Cl_2 + H_2O} \rightarrow$

$2HCl + O$ となつて O が除去されて居るでは無いか。 H_2O を加へて考へればすぐわかる。

或反應に於て或物が酸化され、又は他のものが還元されたといふ事を、一寸見て理解し難い場合がある。斯様の時は其物質に H_2O を加へて、共に考へて見ればすぐわかる。銅を酸素と共に熱すれば $Cu + O \rightarrow CuO$ の如く Cu は酸化される。此酸化銅を熱して置いて之に水素を作用せしめれば、 $CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$ となり即ち CuO は H_2 の爲に還元せられる。斯様に O と H とは化學上正反對の作用をなすものである。酸化還元といふ言葉を次の様に H に對して述べる事も出来る。

酸化とは、ある物質より H を除去する(或物質に酸素を與へる、又は此物質が酸素と結合する)反應である。

還元とは、ある物質に H を與へる(ある物質より O を除去する)反應である。)

Cl_2 と H_2O との混合物、 H_2O 、 H_2O_2 、 O_3 等の様に自ら酸素を失はんとする傾向のある物質は、之に接觸する他の物質に酸素を與へる作用、即ち他の物を酸化する作用を呈しやすいものである。斯様なものを酸化剤と稱して居る。 H_2SO_3 の如く之に接觸する他の物より O を除去(換言すれば他の物を還元)する作用を呈しやすいものを還元剤と稱して居る。酸と鹽基とを相接觸せしめれば直ちに反應して酸性、アルカリ性の何れの性質をも示さない鹽を生ずる事は諸君のよく理解して居られる事である。酸化剤と還元剤とを相接觸せしめれば直ちに反應して、酸化剤でもない又還元剤でもない物質が生成するものである。我等が化學を學ぶうへに最も重要な事は、甲の物質と乙の物質とを作用させれば如

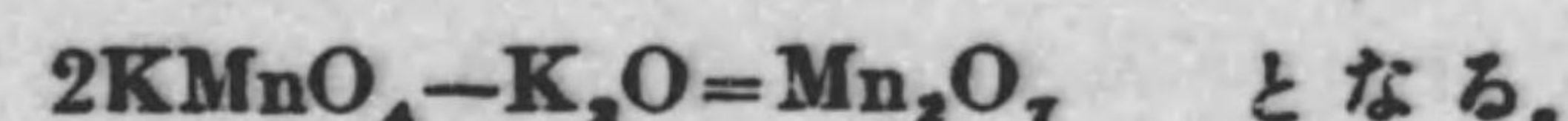
何なる變化を生ず可きやといふ事を、理解する事である。學問を學ぶのに、定義や規則の様なものにあまり拘泥してゐては學問の進歩に害がある。學問をなす爲に定義や規則を自由に活用するのはよいが、定義や規則に使用されては主客轉倒で遺憾である。

化學を學ぶ初步の人から私は往々、斯様の言葉の意味はどうであるか、此定義の説明はどうであるかといふ質問を度々うけ、其度毎に困つた事だと獨りで感じて居る。自然の化學現象を解釋するのが我等化學を學ぶ人の目的である。此目的を達する手段として場合によつては、定義や規則を使用すると都合のよい事があるから之を使用するのである。之を用ゐずとも化學現象が解釋が出来れば、必ずしも使用するには及ばないのである。

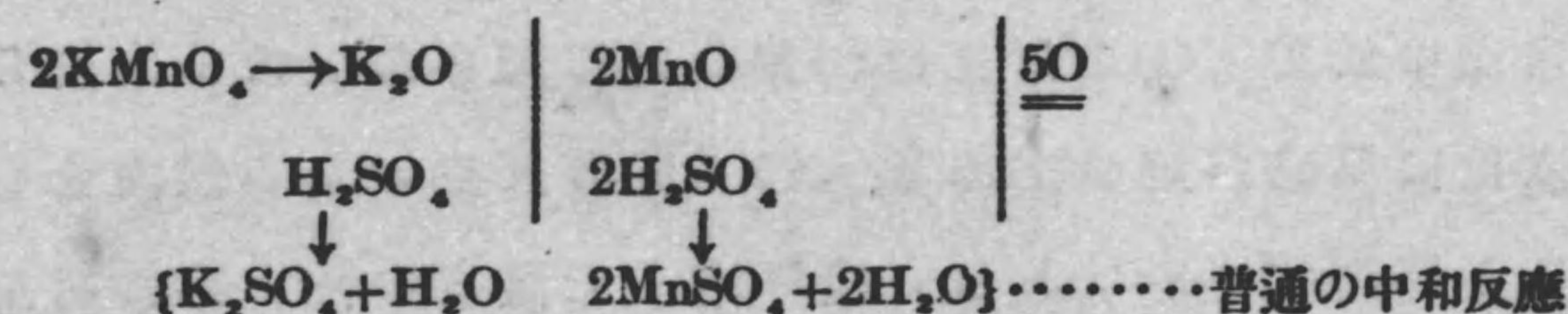
(11) 酸化劑と還元劑との反應

亞硫酸水の中へ過マンガン酸カリウムの溶液を加へると直ちに脱色して反應の起つた事がわかる。私は此時起る化學變化を諸君と共に吟味して見度い、そして他の化學反應を考へる時の参考とし度い。少しむづかしいであらうが、辛辛して此節を味つて貰ひ度い。此反應を解釋するには先づ第一に過マンガン酸カリウム溶液の性質を充分に理解する必要がある。過マンガン酸カリウムの固體を粉末となし、之を 0.1-0.2 瓦位試験管に取り、此中へ濃硫酸を 3-5c.c. 位加へ暫時放置するに何等著しい變化の起るのを見ない。之を極めて徐々に熱して見るのに、或る氣體が発生するのを見る。マッチのもえさし未だ赤い火の残つて居るものを、試験管の中へ挿入して見れば再びマッチは點火する様になる。之でこの氣體は酸素である事がわかる。次に漸次熱する温度を高めると試験管の中では種々の色の變化をして數分後に透明な

微に紫色を帯びた溶液となる。水の中へ此溶液を入れると薄桃色の溶液となる。此最後の状態は KMnO_4 中の Mn が硫酸マンガン (MnSO_4) となつたのである。過マンガン酸カリウムは酸素を含む鹽であるから、鹽基性酸化物と酸性酸化物とより成立するものと考へる事が出来る筈である。鹽基性酸化物又は酸性酸化物の何れか一つが知れて居れば、他の酸化物は自然に之を誘導する事が出来る。此鹽の場合には鹽基性酸化物は K_2O であるから、 KMnO_4 より K_2O を引けば酸性酸化物の式を見出す事が出来る。其處で KMnO_4 の 2 分子より K_2O を除去すれば



其處で KMnO_4 は K_2O なる鹽基性酸化物と Mn_2O_7 なる酸性酸化物とより成立するものと見做す事が出来る。マンガン化合物は凡て、酸性溶液の中では原子價 2 價の時が安定であるといふ事實があるのである。 KMnO_4 と HCl とより酸素を作る反應の際にも同様の事を述べて置いた筈である。其處で Mn_2O_7 なる酸化物に於ては Mn の原子價が 7 であるが、之が 2 價となるためには $\text{Mn}_2\text{O}_7 \rightarrow 2\text{MnO} + 5\text{O}$ の如く分解せねばならぬ。其處で KMnO_4 は次の如く分解的に考へる事が出来る。



K_2O , MnO の部分は鹽基性酸化物であるから、酸と中和反應を生じて鹽を生成す可きである。扱て $\underline{5\text{O}}$ の部分は酸素瓦斯となつて発生しさに思はれるのである。此等の部分的の知識を基礎として KMnO_4 と濃 H_2SO_4 との反應は次のやうになるわけで

ある。



試験管内に起る反応は(1)の式にて示す事が出来るであらうといふ事が推理的に誘導せられる。

扨てこれからの講義が一寸平易な様で實際は其意味が非常に深い所である。何とかして、その眞の意味を諸君に氣持よく消化せられる様に努力し度い。諸君も其積りでシンミリと考へて貰ひ度い。

(A)過マンガン酸カリウムと濃硫酸とを加へて熱すると(1)の方程式に示す如く KMnO_4 2分子量より5原子の酸素を發生するのである。

問 KMnO_4 10瓦と濃硫酸と共に熱すれば何瓦の酸素を發生するかを計算せよ。

$$\text{解} \quad \text{發生する酸素の重量} \cdots \cdots 10 \text{瓦} \times \frac{50(80)}{2\text{KMnO}_4(316)} = 2.53 \text{瓦}$$

化學反應の有様は、反應する物質の濃度又は其時の温度で異なる事は何人にも氣の付く事である。今 KMnO_4 と H_2SO_4 との混合物に於て、此等の濃度を小とした時、又其温度の低い時、換言すれば KMnO_4 の水溶液が H_2SO_4 で酸性となつて居る程度の如き場合、常温に於ても(1)の反應は、() 絶對的に起らないのでは無い、極めて微量に反應が起つてゐる。即ち(1)の反應の起る傾向をもつてゐると解釋す可きである。濃厚溶液で温度の高い時に明かに(1)の反應が起るのであるから、反應の速さこそ非常に小ではあらうが、此場合極めて痕跡の程度に(1)の反應が起つて居ると考へねばならぬ。

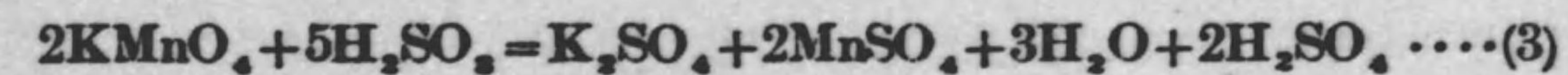
(B)次に亞硫酸は水溶液に於ては、既に諸君の御承知の通り

$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ の方程式に示す様に、酸素と除々に化合して H_2SO_4 となるものである。

(C)其處で、今 KMnO_4 の水溶液を H_2SO_4 にて酸性とした溶液の中へ、亞硫酸水を加へたとすれば、 KMnO_4 と H_2SO_3 との反應によつて生成し居る極めて極めて微量の酸素(勿論生成して居る酸素を検出する事は出来ないが、 H_2SO_3 と直ちに結合して、 $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ となる。其處で KMnO_4 と H_2SO_3 とは再び反應して痕跡の O を生ずる、これは又 H_2SO_3 によりて除去せられる。斯様の行程を短時間の中に數限り無い回数反覆する。遂に(1)の反應は完全に終了し、此時生ずる酸素は全部 H_2SO_3 を酸化して H_2SO_4 となすのに消費せられた事になる。



其處で此變化を一つの方程式を以て示すのには、(1)式と(2)式とを合併して方程式の左右同一項を消去すればよい、斯くして



の方程式が得られる。

KMnO_4 の水溶液を H_2SO_3 にて酸性となした時我等の室の温度位で(1)の反應が絶對的に起らないものならば、いかに O と結合しやすい物質(H_2SO_3 の如き)を之に共存せしめても、此等は決して互に反應する事は無いのである。 KMnO_4 の溶液を H_2SO_3 にて酸性とした時、事實一日や二日位の間では何等の變化をも認めない。然しこれは其反應してをる程度があまりに微量である爲、吾人が反應して居るかどうかが検出する事が出来ないからである。此混合溶液を數年間も放置したものは明かに、検出し得る程度に、 KMnO_4 の濃度の減少して居る事が證明されて居る。

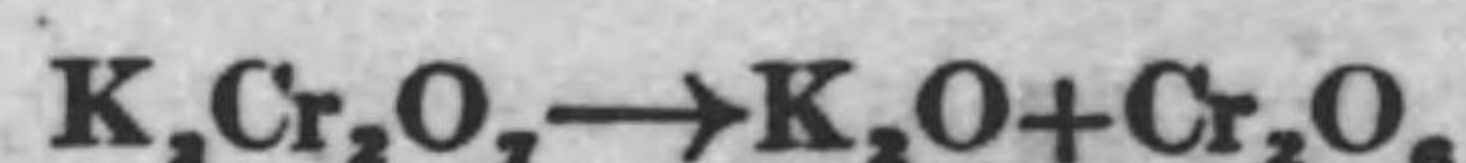
斯くの如く種々の化学反応に於て、其反応生成物の何れかを直ちに化学的に除去する方法を考案すれば、上例に示す様に其反応が進行する様になる場合が多いものである。尙ほ此事を他の實例を以て御話する。

硫酸酸性とした重クロム酸カリウム溶液の中へ SO₂ 瓦斯を作用させれば此等は直ちに反応するのを見る。此時起る變化は次の通りである、と多くの化学の本に書いてある。

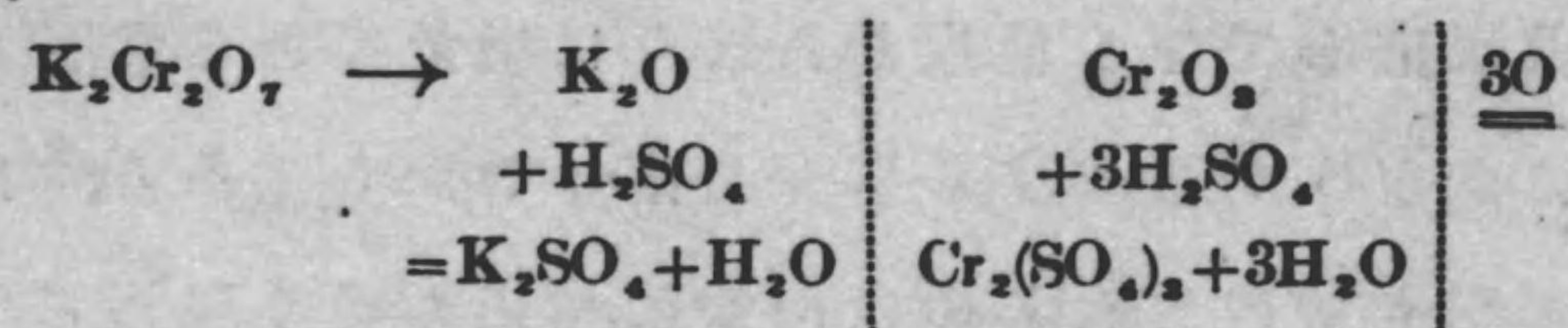


この反応の起る理由は、K₂Cr₂O₇ と H₂SO₄ とが作用して極めて微量の程度に酸素を生成して居るのである。即ち此兩者はかく反応する傾向を有して居る。其處でこの痕跡の酸素が H₂SO₃ によつて除去されるから、K₂Cr₂O₇ と H₂SO₄ との反応が容易に進行するものである。此等兩者が極めて微量の程度に於ても反応して酸素を生成して居るものならば、此等の濃度を大とし反応の温度を上昇せしめた時は、酸素瓦斯の生成を見ねばならぬ譯である。

K₂Cr₂O₇ を鹽基性酸性の兩酸化物に分解して見れば次のやうになる。

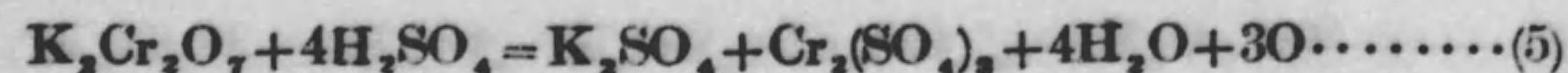


據てクロムは酸性溶液に於ては原子價 3 價の化合物が最も安定であつて、凡てのクロム化合物は此状態に移らんとする傾向を有して居るものである。此性質ある意味を含ませて



の如く分解して見る事が出来る。K₂O, Cr₂O₃ は何れも鹽基性酸

化物であるから、此等は H₂SO₄ と作用して硫酸鹽となる可きである。3O は氣體となつて發生するであらうと思はれる。此考によつて K₂Cr₂O₇ に濃硫酸を加へて熱する時の反応は

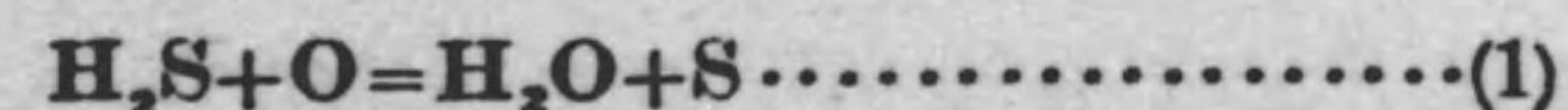


の如くなる。試験管に K₂Cr₂O₇ を少量取り之に濃硫酸を加へて熱すれば明かに酸素の發生を見る事が出来て、大體に於て此方程式の示す如く反応するであらうといふ事が考へられる。此反応が事實と一致する事は化学者によつて證明せられて居る事である。

K₂Cr₂O₇ の水溶液を H₂SO₄ にて酸性とする時に於ても、殆んど痕跡の程度に (5) の反応が起つて居ると考へねばならぬ。(但し實驗上證明は出来ない) 此痕跡の O が H₂SO₃ と忽ち化合する爲除去せられ、遂に (5) の反応が短時間の間に起る様になるものである。

(12) 還元劑としての硫化水素

H₂S は H₂SO₃ の様に、之に接觸する他の物質を還元する(他の物質より酸素を除去する)性質がある。之は H₂S が O と次の反応を起す傾向のあるのに基くものである。

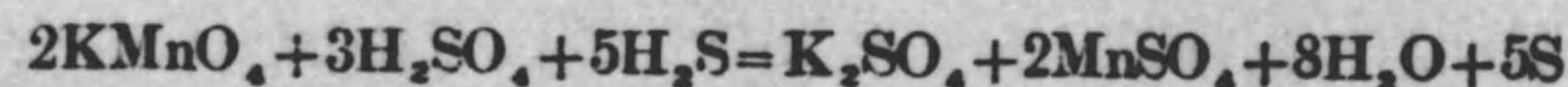
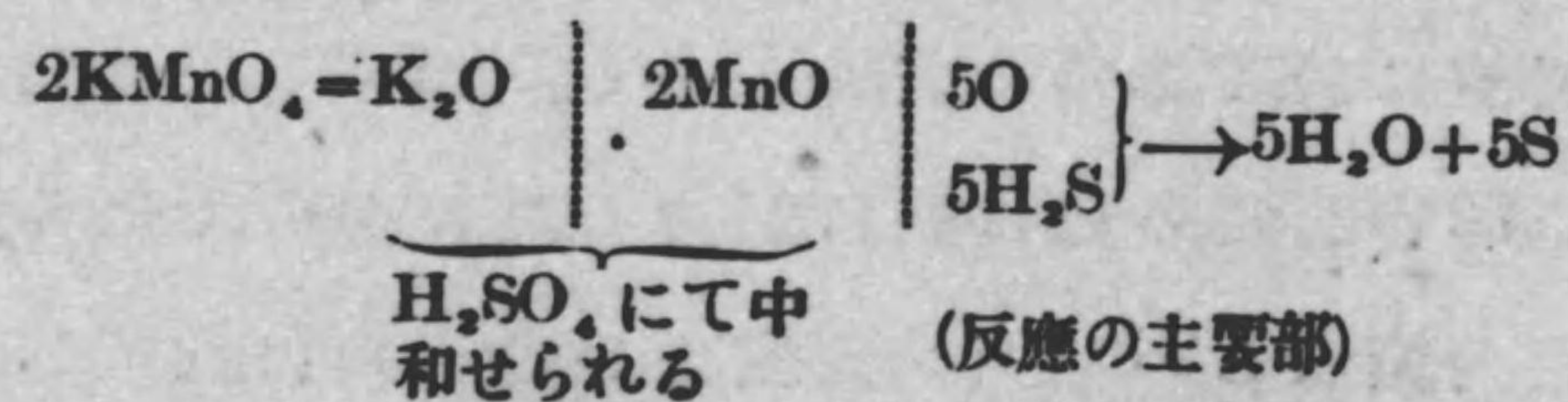


H₂S が酸素に接觸すれば (1) の作用を微量の程度に於ても生ずるものであるか否かといふ事を推理的に考へ出す方法はあるまいか。單に器械的に記憶した智識と推理的に誘き得た智識とはその價値に於て非常の差異がある。出来る限り化学的現象を推理的に解釋し得る様に共に努力し度いものである。週期律表上第七族元素なるハロゲン元素といふものは、此列に於て、上位(原子量の小)のものは下位(原子量の大的)のものよりも H(一般に金屬)との

結合力が大である事を嘗て學んだ事がある。之より類推して週期律表上第六族元素なる酸素族元素に於ても、此列の上位にあるOは下位にあるSよりもH(一般に金屬)との結合力はより大であらうと豫想する事が出来る。若しこの豫想が正しきものとすれば(1)の反應は起り得る譯である。實驗の結果、硫化水素を溶解して居る水溶液を空氣に接觸させる時は、極めて徐々にH₂SはOにより酸化せられてSの遊離するのを見る事が出来る。H₂Sに於てHとSとの結合力が極めて大であつて之がOに依つて作用されないものとすれば、H₂Sには決して他の物を還元する作用のあり得る筈は無い譯である。

硫酸で酸性としたKMnO₄の溶液にH₂S瓦斯を通じたとすれば、如何なる反應を生ず可きであらうかを判断して見度い。前節(1)の方程式を見て貰ひ度い。KMnO₄は酸性の溶液に於て、此式に示す様な反應をして殆ど痕跡の程度にOを生じて居るものである。このOがH₂Sと直ちに化合してH₂S+O→H₂O+Sの如く除去せられる。其處でKMnO₄と酸とは作用して引續き微量のOを生ずる、之は又直ちにH₂Sと化合して消費せられる。斯様の工程を數限りなく反覆して遂にKMnO₄と酸との反應が完了するに至るものである。

之を方程式にて示すには、次の如く分解的に考へると容易に分る。



となる事が面白く誘導せられるのである。

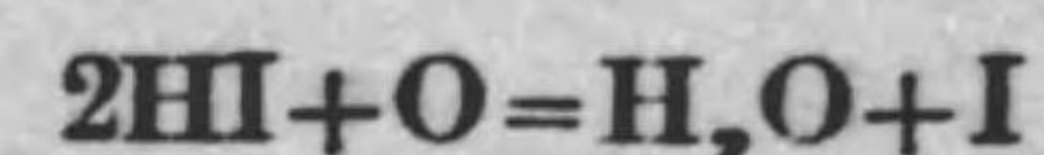
注意 以上述べた反應に就て少し諸君に注意して貰ひ度い點がある。KMnO₄とH₂SO₄とは水溶液に於て殆ど痕跡の程度に酸素を發生して居て、此微量の酸素とH₂S又はH₂SO₄とが直ちに反應する事を述べたのである。H₂S、H₂SO₄のどちらでも、KMnO₄と酸との反應によつて生ずる痕跡のOと直ちに化合するといふ事を諸君は少し不思議には考へないか。H₂S、H₂SO₄のどちらでも、これに酸素瓦斯を多量に接觸せしめても之と化合する速さは相當に遅いである。多量の酸素は痕跡の酸素よりも其反應の速さは大でなければならぬ様に考へられる。然るに事實は此普通の常識で判断した結果と正反對である。此處が眞理の存する微妙の點である。即ち、此處に反應によつて生じた痕跡の酸素は特に其酸化力が強いものである。其處で、人は斯様な特別の状態にて存する氣體に何とか名をつけ度いものである。即ち、この痕跡の氣體を發生期状態の氣體と稱して居る。

反應によつて生成して居るこの痕跡の氣體は、遊離の多量の氣體等とは比較にならぬ程度に特に化學的に反應する力が強いものであるといふ考を用ひて、二三の化學反應を説明して見よう。

過酸化水素、KMnO₄の水溶液をH₂SO₄にて酸性としたもの、K₂Cr₂O₇の水溶液を同様にして酸性としたもの、鹽素、臭素、~~酸素~~(此等三つのハロゲン^電は勿論水の存在する事を要する)等の酸化剤と、亞硫酸(SO₂瓦斯を水に作用せしめる時は直ちに亞硫酸を生ずる)、硫化水素、沃化水素等の還元剤との間の反應を諸君と共に考へて見よう。酸化剤は凡て例外無く、其水溶液内に於て痕跡の酸素瓦斯を反應によつて生じて居るものである。還元剤は凡て例外無

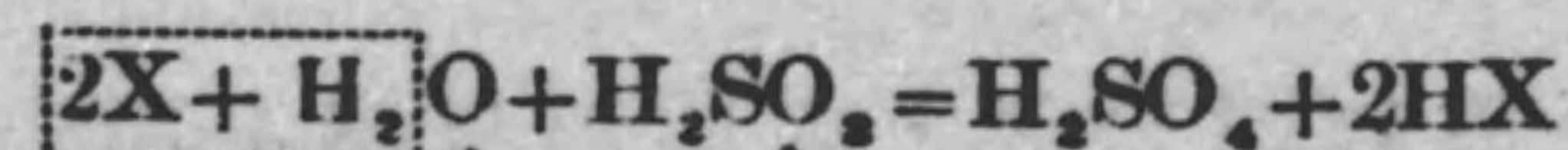
く、水溶液内に於て痕跡の水素瓦斯を反応によつて生じて居るものである。之を難かしい言葉を用ひて説明すれば、酸化剤は其水溶液に於て、發生期状態の酸素を、還元剤は其水溶液に於て發生期状態の水素を含んで居るものである。

扨て (I) H_2O_2 は其水溶液に於ては $H_2O_2 \rightarrow H_2O + O$ の如く微量の程度に反応が進行して、殆ど痕跡の程度に遊離状態の酸素瓦斯を含んで居る。(II) $KMnO_4$ 又は $K_2Cr_2O_7$ は酸性溶液に於て、此等のものと酸との反応により痕跡の酸素瓦斯を生じて居るものである事は既に述べた。(III) ハロゲン元素は水溶液に於て $H_2O + X_2 = 2HX + O$ (X は $Cl, Br,$ 等を示す) の如く極めて微量の程度に反応して、痕跡の酸素瓦斯を生成し之を保有して居る。其處で、此等の各酸化剤の場合に於ける此痕跡の酸素瓦斯が、普通の酸素瓦斯よりも著しく酸化力が強いために、此反応が容易に起るのである。



(沃素は HI の水溶液を酸化する事は勿論出来ないのである)

此等は其反応の根本を示したものであるが、實例として鹽素、臭素、沃素等のハロゲン元素類の水溶液に SO_2 瓦斯を通じたとき如何なる反応が起るかを方程式で示して見よう。第一階段として起る反応は、 SO_2 と H_2O とが反応して $SO_2 + H_2O = H_2SO_3$ の如く亞硫酸を生じ、次に此亞硫酸がハロゲンの爲に酸化せられて H_2SO_4 となるのである。

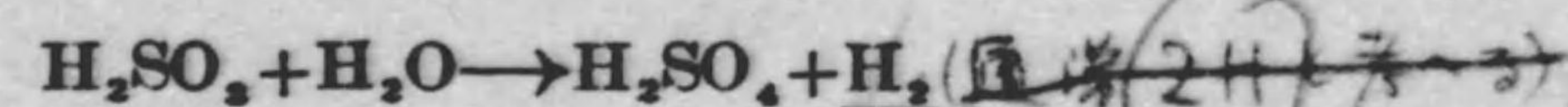


以上私は反応によつて痕跡に生成して居る酸素瓦斯は、其酸化力が強いといふ事を用ひて、この酸素が此等の還元剤を酸化する

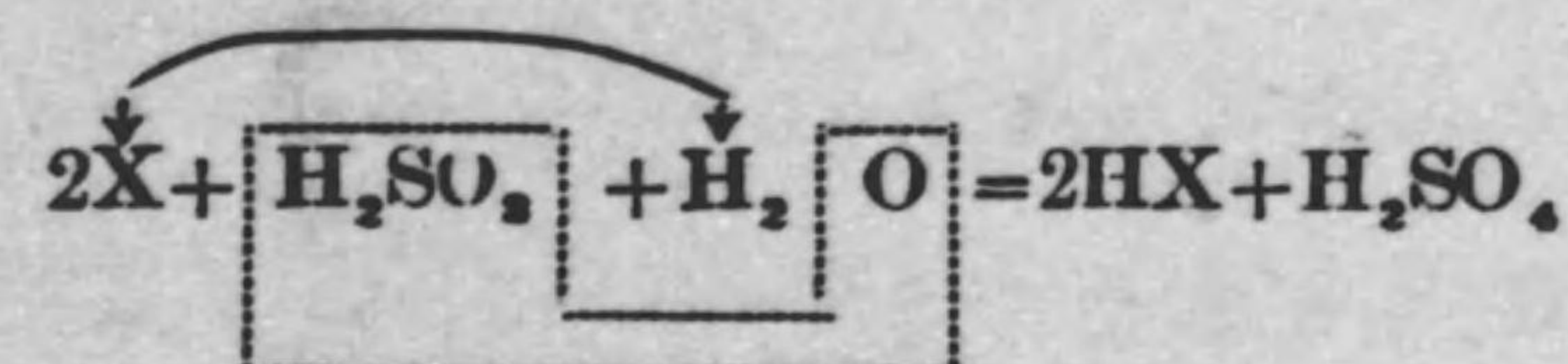
と解釋をした。諸君も其反応の内容が氣持よく理解せられた事と思つて居る。

次に私は少し他の解釋方法を用ひて見よう。此等の還元剤は水と反応して極めて微量の水素瓦斯を生成して居るものである。此水素瓦斯が他のものを還元する力は遊離の多量の水素瓦斯とは比較にならぬ程強大である。難かしい言葉を用ひて云へば、此等の還元剤は發生期状態の水素を生じて居る。此の水素が此等の酸化剤を還元するとして、此等の場合の反応を説明して見よう。

H_2SO_3 の水溶液に於ては之が水と反応して極めて微量の程度に次の反応を生じ痕跡の水素瓦斯を生成して居る。



又 H_2S も水溶液に於て極めて微量の程度に $H_2S \rightarrow H_2 + S$ の如く分解して、痕跡の水素瓦斯を生成して居る。此痕跡の水素が之に接觸する他物を還元すると解釋するのである。例へば亞硫酸・水とハロゲンとの反応は



の如く示す事が出来る様になる。

以上述べた反応の考へ方は私の考へた事であるが、諸君は決して私の考の通りに必ずしも見做ふ必要は無い。自分勝手に獨特の或考を出して見て(なる可く人のうけうりをしないで)、之に基いて推理して得た結果が多くの現象を統一的に簡単に説明が出来且此推理が實驗の結果と一致すればよいのである。何んでもよいから或考を出して見て、之に基いて、未知の化學變化を推理して得た結果が事實に近ければ近い程、其考は價值が増大してくる事

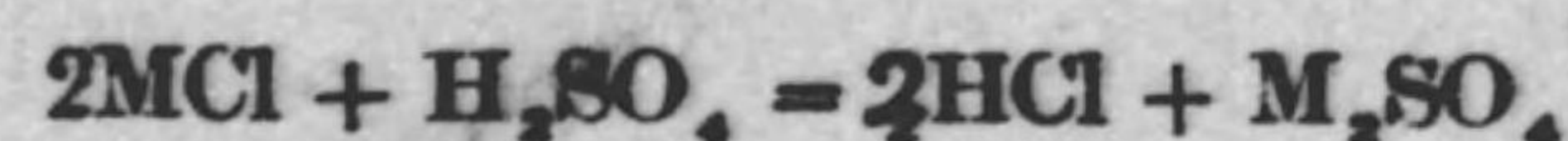
となる。特に難かしい理解し難い言葉を使用して見る事は化学の眞髓に觸れんと志す人の避くべき事である。定義や言葉は何でもよい、實際に於て甲と乙とを作用せしめれば如何なる反應を生ずるかといふ事が豫想が出来、そして、この豫想が實驗の結果と一致すればよいのである。

第八章

窒素族元素

(1) 硝酸、硝酸(HNO₃)を生ずる反應

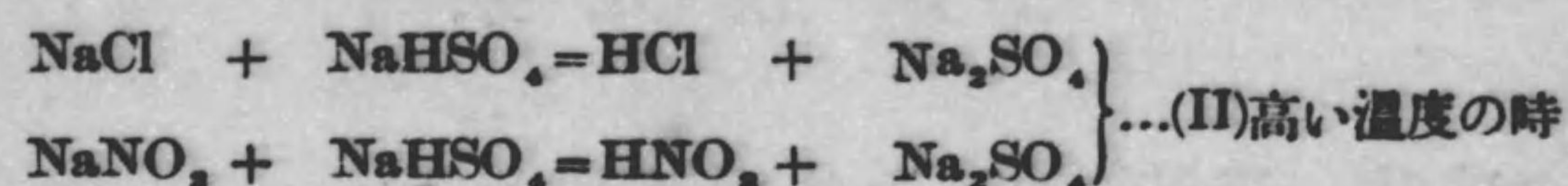
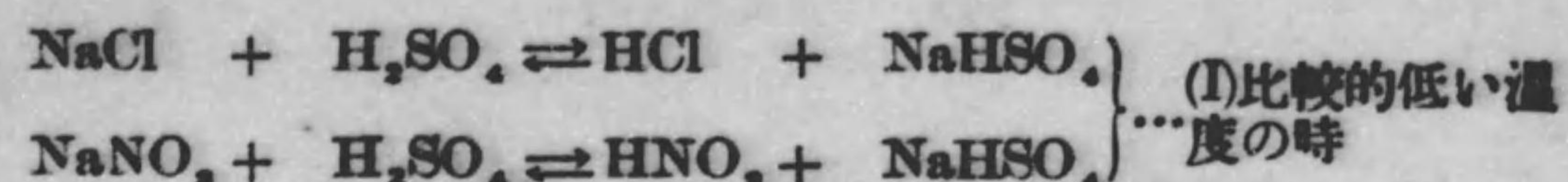
硝酸は我等が小學校の時代より學んだ酸である。之を製する方法を諸君の化学常識で考へ出して貰ひ度い。HClを作るのにはHClのHを金属にて置換したるもの、即ち鹽化物(鹽酸の鹽の事)にH₂SO₄を作用せしめた。此時MCl(鹽化物の一般式、Mは一價金属を表はす)中のMがH₂SO₄のHと置換せられた。



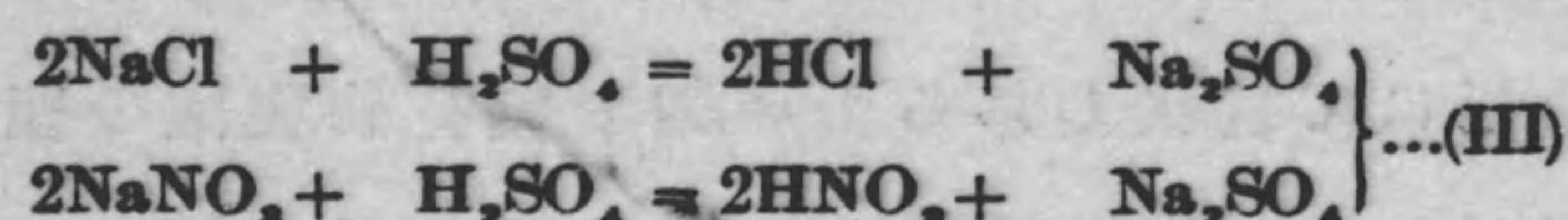
此事より類推してHNO₃の製法を考へて見るのに、HNO₃のHを金属にて置換したるもの、即ち硝酸鹽にH₂SO₄を作用せしめればH₂SO₄中のHと硝酸鹽中の金属とが置換せられてHNO₃が得られさうに思はれる。硝酸は化学上非常に用途の多い酸であるから、工業上之を製するには硝酸鹽の中で最も其價の安いものを使用するのが得策である。南米の智利に天然に非常に多量の硝酸ナトリウム(NaNO₃)が産出し居る。之を智利硝石と稱して、廉價であるから工業上硝酸製造の原料となすのである。勿論實驗室にて硝酸を得るにはHNO₃のHを金属にて置換したるものならば何んでもよい譯である。

NaClとH₂SO₄とよりHClを製する際、温度が低い時には、H₂SO₄の中のHの半分だけをNaにて置換する反應を生じたのである。残りのHをNaにて置換せしめるには高い温度を要したのであ

る。之に類似して、 NaNO_3 と H_2SO_4 との場合の反応が起るであらうと思はれる。



高い温度の時起る反応は結局 (I) と (II) との反応を合併した次の方程式にて示す事が出来る。



一定量の HNO_3 を得るのに、高温度にては H_2SO_4 の消費量が (I) の場合の半分量で事足りる様になるのである。但し (II) の反応を起さしめる温度では HNO_3 は分解する様になる。

實際、 180°C 位の温度で NaNO_3 と H_2SO_4 との混合を熱すれば HNO_3 が瓦斯體となつて發生するので逆反応は起らなくなる。この瓦斯を冷却すれば HNO_3 が液體の状態を得られる。工業上實際 HNO_3 を製造する時には、此程度で兩者の混合物を熱して居るのである。この時の反応は (I) 式で示される。

硝體と稱して商品になつてゐるのは其液體全部が HNO_3 ではない。 HNO_3 と H_2O との混合物である。この硝酸の中に幾何の HNO_3 を含んでゐるかを知つて置く必要がある。鹽酸の中に含まれる HCl の重量を知るには、その比重を測定し之により大體の HCl の含有量を知る事が出来た。これに就ては嘗て御話した事がある。之と同様に、硝酸溶液の比重を測定して此中に含まれる HNO_3 の量を知る事が出来る。化學の實驗の本には酸の比重と

其濃度との關係が表で示してあるから、必要の時に其表を見ればよい。次に参考の爲に硝酸の比重と其濃度との關係を少し記して置く。

硝酸の比重と其濃度との關係

比 重	1.10	1.20	1.30	1.40	1.45	1.47	1.52
100 瓦の液體の中に含む HNO_3 の瓦數	17.1	32.4	47.5	65.3	77.3	82.9	99.7
100cc 中に含む HNO_3 の瓦數	18.8	38.8	61.7	91.4	112	122	152
濃 度(規定)	2.98N	6.15N	9.8N	14.5N	17.8N	19.4N	24N

問 比重 1.47 の硝酸を、甲の商人は 500cc を 45 錢で賣つてゐる。又比重 1.30 の硝酸の同容積を 30 錢にてこの商人は賣つてゐる。(但し此等の硝酸は其純粹の程度に就ては相等しいとする) 何れの商人より硝酸を買ふ可きか。

解 我等が硝酸として金を支拂ふのは、硝酸の中に含まれてゐる水の爲では無く、 HNO_3 の爲である。或特殊の理由を除く外(特に濃厚なる硝酸を研究上必要とする事がある)、硝酸溶液の價はその中に含まれてゐる HNO_3 の量に比例すると見做してよい。比重 1.47 の硝酸に水を混じて比重 1.30 の硝酸とすれば何倍の容積の硝酸を生ずるかといふに、 $122 \div 61.7 = 1.98$ 倍となる。其處で甲の硝酸に水を加へて乙の硝酸とすれば $30 \text{ 錢} \times 1.98 = 60 \text{ 錢}$ の價となるわけである。外見上乙の硝酸は安い様に見えるが實は 500cc につき $60 \text{ 錢} - 45 \text{ 錢} = 15 \text{ 錢}$ だけ甲より高い割合となる。

問 硝酸アルミニウムに濃硫酸を加へ熱すれば如何なる反應を生ずるか。

解 アルミニウムは週期律表上第三族の元素であるから、其原子價は 3 である。其處で硝酸アルミニウムの化學式は 3 HNO_3

→Al(NO₃)₃でなければならぬ。



が此時の變化を示す式である。私が化學を初めて學んだ頃には、反應の方程式を立てる際、此等の物質の何分子宛が反應するかといふ事を定めるのに随分迷つたものである。Al原子に對しHが3原子必要である。其處でAl(NO₃)₃ 1分子に對し、H₂SO₄の $\frac{3}{2}$ 分子を要する事がわかる。Al(NO₃)₃ : $\frac{3}{2}$ H₂SO₄。方程式の中に分數があつては一寸取扱ひにくいから之が無い様にする。其爲には兩項を2倍すればよい。即ち 2Al(NO₃)₃ : 3 H₂SO₄ となるのである。

私が化學を初めて學んだ頃には、HNO₃を造る原料はNaNO₂又はKNO₂に限る様に思つてゐた。硝酸鹽とH₂SO₄とを作用せしめ之を熱すれば常にHNO₃が得られるものである事に氣が附かなかつたのである。

(2) 硝酸の性質、窒素と酸素との化合物

凡ての鹽基は水と鹽基性酸化物とより成立するものと見做す事が出来る。之に類似して酸素を含んで居る凡ての酸は水と無水酸(酸性酸化物)とより成立するものと見做す事が出来る。この事に就ては今迄何回と無く御話したことである。硝酸が酸素を含んで居る酸であるから、此見地によつて、水と無水酸とより成立するものと見做す事が出来ねばならぬ。然らば此硝酸の無水酸即ち無水硝酸と名づくべきものは如何なる化學式を有してゐるであらうか。實は私も化學を始めてより二十餘年を経過する今日迄に於て未だ此無水硝酸なるものを實際見た事は無い。

亞硫酸の化學式はH₂SO₃で之よりH₂Oを引き得られる

H₂SO₃ - H₂O → SO₂は無水亞硫酸である。之に類似して、HNO₃よりH₂Oを引けば無水硝酸の化學式を見出す事が出来さうなものである。HNO₃ 1分子よりH₂Oを1分子引く事は出来ない、Hの數が不足であるからだ。HNO₃ 2分子よりH₂O 1分子を引く事は出来る。そこで 2HNO₃ - H₂O → N₂O₅となる。このものが無水硝酸の化學式であらうと豫想される。此豫想は、化學者の研究した結果と全く一致してゐて面白い。此酸化物に於ては窒素の原子價は5價であるが、この外窒素の原子價が4價、3價、2價、1價の時の、4種類の窒素酸化物が何れも知られてゐるのである。若し左様とするならば此等の窒素酸化物の化學式を推定して見る事も一興ではあるまいか。窒素の酸化物の中で窒素の原子價4價の場合の化學式を考へて見る。酸素の原子價はいつでも2價であると定めてあるから、酸素2原子は酸素1原子と結合してゐる筈である。NO₂が此酸化物の有する化學式でなければならぬ。又窒素の原子價3價の酸化物の化學式を推定する事は一寸むづかしい。甲の元素(窒素)と乙の元素(酸素)とが互に化合するときの甲、乙の原子數を定める方針は今迄何回と無く説明した所であるが、甲の原子價×原子數=乙の原子價×原子數となる様に工夫すればよい。扨窒素の原子價が3と與へられてゐて、酸素の原子價は常に2價であるゆゑ、窒素の1原子と酸素の $1\frac{1}{2}$ 原子とが結合すれば、此等兩元素の原子價と原子數の積は何れも3となつて上式を満足するから N₂O₃が此酸化物の化學式であらうと一寸思はれる。化合物の1分子の中に其成分中元素の原子數が1原子以下の數を含むといふ事は不合理である。故に此式の兩邊を2倍して N₂O₃を以て此酸化物の化學式となす事が出来る。原

子價3のもの2原子と、原子價2のもの3原子とが結合する様にすれば原子價×原子数は兩元素に於て相等しくなる筈である。

窒素の酸化物の性質の比較

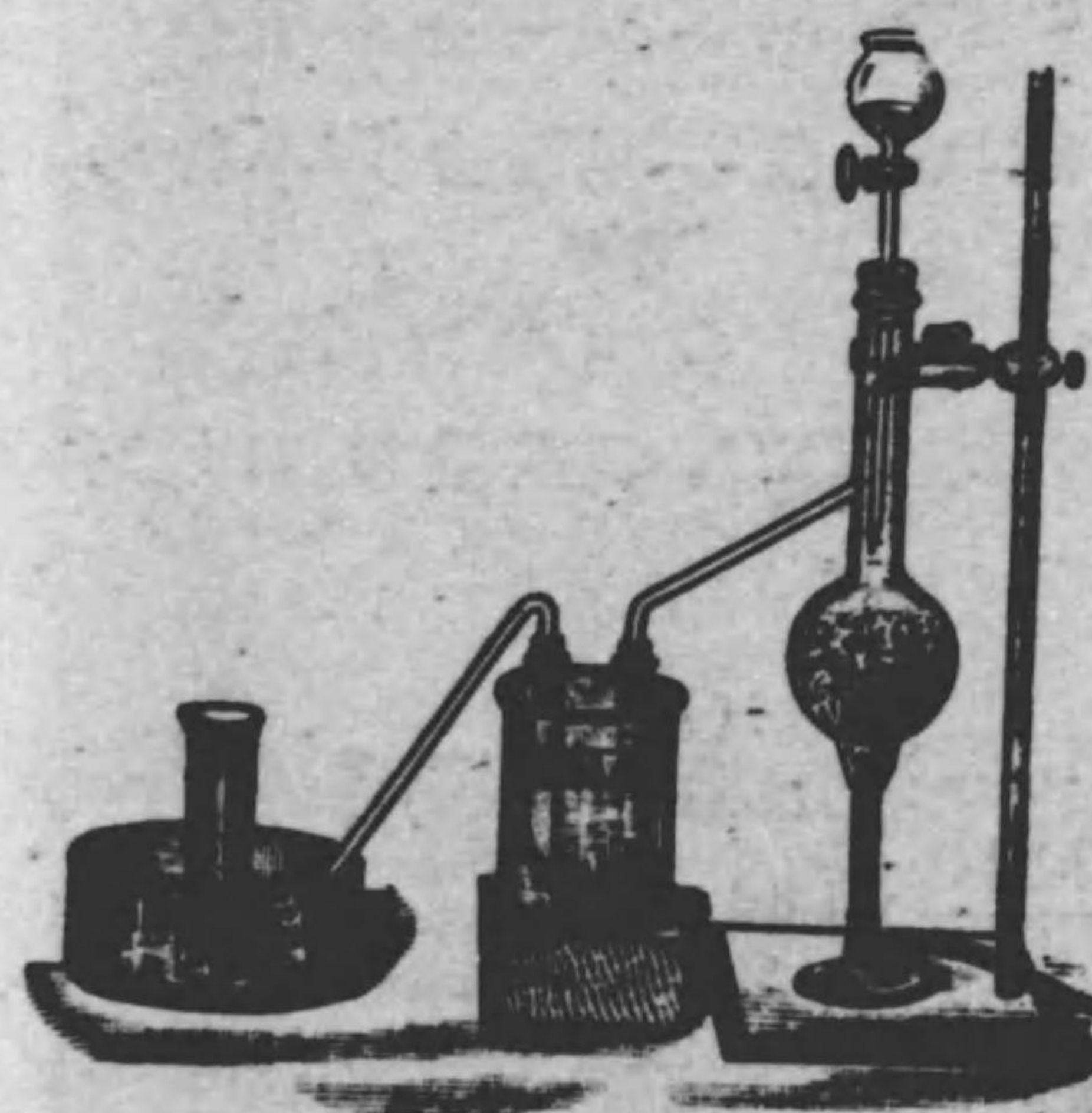
	N ₂ O	NO	N ₂ O ₃	NO ₂	N ₂ O ₅
常温に於ける状態	氣體	氣體	暗んど全く存在せず	液體又は氣體	固體
色	無色	無色		NO ₂ …黒褐色 N ₂ O ₃ …無色	白色
融解點	-108°C	-161°C	-111°C	-9°C	+30°C
沸騰點	-90°C	-150°C	-2°C	+26°C	+47°C
熱に對する性質	520°C位より分解を始める。900°Cになれば完全に分解してN ₂ とO ₂ となる。	1000°C位より微量にN ₂ とO ₂ とに分解を始める。	寒銅(氷と鹽)の温度にては青藍色の液體として存在する。氣體の状態にては直ちに暗んど全く分解してNOとNO ₂ との混合氣となる。但し此時痕跡のN ₂ O ₃ は残留する。 N ₂ O ₃ ⇌ NO + NO ₂ 混氣(水分)の痕跡も無い時は、N ₂ O ₃ は常温にて存在する茶褐色の氣體である。	140°C以上では2NO ₂ → 2NO + O ₂ の如く分解を始める。620°Cになれば、完全に分解する。	0°C以下では安定。常温度にても徐々に50°Cにて完全にN ₂ O ₅ → N ₂ O ₃ + O ₂ の如く分解する。
常温度に於て水との作用	水とは化學作用をなさない。0°Cで1容積の水は1.3容積のN ₂ Oを物理的に溶解する。	水とは化學作用をなさない。0°Cで1容積の水は0.074容積のNOを物理的に溶解する。		多量の水にNO ₂ を用せしめれば水と化學反應して2NO ₂ + H ₂ O = HNO ₂ + HNO ₃ となる。少量の水とNO ₂ とは3NO ₂ + H ₂ O = 2HNO ₂ + NOとなる。	
特別の性質		FeSO ₄ の溶液に容易に溶解して黒色の液となる。このものはFeO、NOといふ化合物であらうといふ事である。O ₂ と直ちに結合してNO ₂ となる。		-9°C以下に於て固體で無色である。-9°Cにて融解して液體となる時殆ど凡てはN ₂ O ₃ であつて少量のNO ₂ を含む。温度が昇るに従つてN ₂ O ₃ の部分を減じNO ₂ の部分を増す。液體は-9°Cにては殆ど無色(稍々茶色を呈す)。温度の昇るに従つて茶褐色を増す。氣體の形態ではN ₂ O ₃ とNO ₂ との混合物である。温度上昇すればNO ₂ を増し、140°Cにて完全にNO ₂ のみとなる。	

次に窒素の原子價2價の酸化物の化學式はN₂O₃となる可きである。次に窒素の原子價1價の酸化物の化學式はN₂O₅となる可きである。即ちN₂Oを以て此化合物の化學式とする事が出来る。

以上述べた四種の窒素酸化物即ちNO₂(二酸化窒素)、N₂O₃(三酸化窒素)NO(一酸化窒素と命名すべきであるが一といふ字を省略して單に酸化窒素)N₂O(二酸化窒素)はそれぞれ括弧の中に書いてある様に命名すべきであるといふ事は諸君は充分御了解なさる筈である。但しNO₂はOが2個、Nが1個であるから二酸化窒素と丁寧に云ふ可きであるが一を省略して二酸化窒素と命名してゐる。N₂Oに於てはありのままに二酸化窒素と稱してゐる。若し一といふ字を省略すればNO₂の名と同一となり混雜する様になる。我等の豫想した上の五種の窒素酸化物は何れも實際に存在してゐるものであつて、前に示す如き性質を有してゐるのである。この表は必要の時に讀めばよい暗記する必要はない。

(3) 硝酸の性質. 硝酸は何故酸化劑なりや

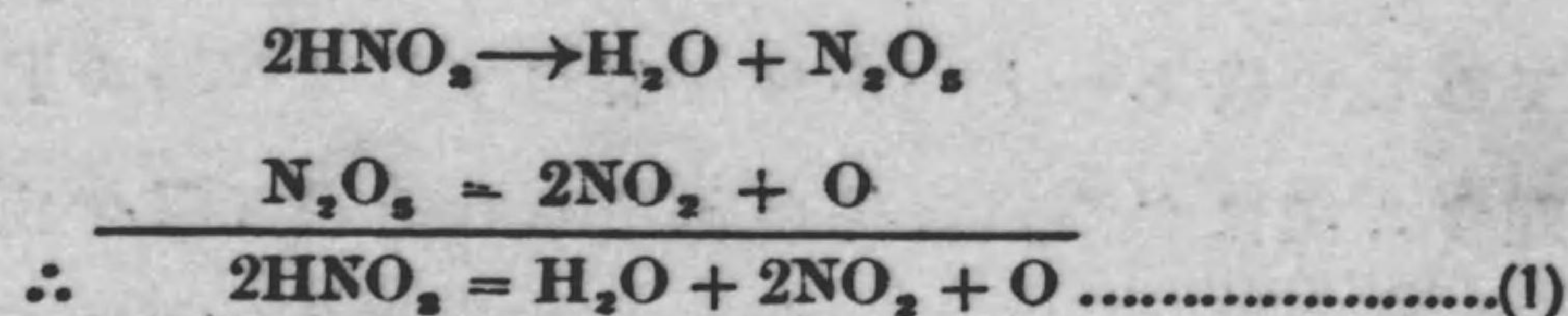
硝酸を熱すれば酸素と二酸化窒素の二つに分解するといふ事



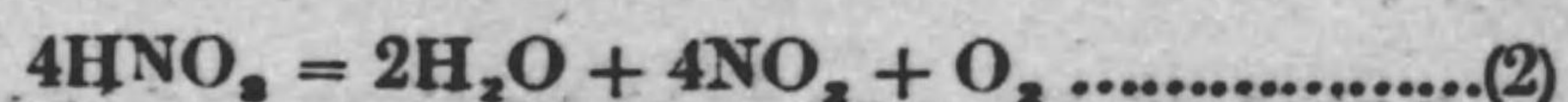
實は次の様にして實驗する事が出来る。左の圖に示す如く装置を作る。フラスコは普通の硝子ではなく、磁製のフラスコを用ゐる。其中へ煉瓦の破片か又は陶磁器の破片を入れて置いて、強く熱する。次に濃硝酸を一滴づつ、徐々に落下させる。中央のU字型の管は氷と食

鹽(寒劑)を以て充分に冷却する。左端には水を満した試験管又は硝子圓筒を倒に立てて置く。暫時の後中央のU字管の中へ帶黃褐色の液體が集り、左端の硝子圓筒内には無色の氣體が集る。此氣體は^{酸素}である事が試験出来る。中央のU字管に集まる液體は二酸化窒素(NO₂)である。このものは化學上面白い反應をなす物質であるが後に説明する事にする。

上の場合に起る變化は如何に解釋す可きであらうか。硝酸は前節で述べた様に $2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_5$ の如く水と無水硝酸とより成立するものと見做す事が出来る。この N₂O₅ が熱によつて O と NO₂ との二つに分解した事になると考へねばならぬ。



化學變化に於て氣體を示す時には、分子式を用ゐると便利が多い。此書き方に従へば(1)式の各項を2倍して



となる。

問. 比重 1.45 の硝酸 10c.c. を上記の實驗に使用したとすれば何瓦の酸素を生ずるか、又此酸素の容積は温度 23°C、壓力 74.8 厘の時幾何c.c.の容積となるかを計算せよ。

解. 實驗に供した硝酸中に含有される HNO₃ の重量は 112 瓦 $\times \frac{10}{100} = 11.2$ 瓦である。(259頁参照)

$$\text{分解して生ずる酸素の重量} \dots\dots\dots 11.2 \text{瓦} \times \frac{\text{O (16)}}{2\text{HNO}_3 (63 \times 2)} = 1.42 \text{瓦}$$

$$\text{0°C及び一氣壓の時の酸素の容積は} \dots\dots\dots \frac{22400}{32} \times 1.42 = 994 \text{c.c.}$$

$$\text{與へられたる條件の時の容積は} \dots\dots\dots 994 \text{c.c.} \times \frac{273+23}{273} \times \frac{76}{74.8} = 1093 \text{c.c.}$$

硝酸を熱すれば(2)の方程式に示す如く酸素瓦斯を發生するといふ事は實驗的に證明せられたのである。此事實に基き、硝酸は之に接觸する他の物質に酸素を與へやすい性質がある。即ち硝酸は酸化劑であるといふ事を諸君は推理し得られるであらうと私は信じて居る。反應によつて痕跡に生成して居る酸素瓦斯は之に接觸する他の物に酸素を與へやすい、即ち他の物を酸化しやすいといふ事に就て私は七章に於て詳細に述べて置いた。硝酸を熱して(2)の反應が容易に起るものならば、低い温度に於ても、其程度こそ極めて小なれ、必ずやこの反應を痕跡にても生じて居るものと見做すのが至當である。

濃硝酸を試験管に入れて置いた時、之が絶対に分解としてゐないと解釋するのと極めて微量ではあるが(但し實驗的には分解によつて生ずる酸素の存在を検出する事は出来ない、あつたとしても殆ど痕跡であるによる)、(2)式の如く分解してゐると解釋するのは、其結果に於ては雪泥の差異がある。硝酸が常温に於て絶対に(2)の如き分解をしないものならば、此酸に之に接觸する他の物に酸素を與へ易い性質のある筈は無いのである。斯くの如き論據から、硝酸は常温度でも痕跡に(2)式の示す如く分解して痕跡の酸素瓦斯を生じて居る爲、此酸が酸化劑としての作用を呈するものと云ふ事が推理せられる。此處に一つ大なる疑問が生じてくる。H₂SO₄ も高い温度で $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{O}$ の如く分解するではないか。然らば常温度で痕跡の酸素を生じて居る譯である。痕跡の酸素を生じて居るといふ事に就ては HNO₃ と似て居る。然るに硝酸は他の物を酸化せしめる性質があつて H₂SO₄ には此性質無きは何故なるか、といふ微妙な質問を生ずる譯であ

る。化学變化に興味を有する人は必ずかゝる質問を起さねばならぬ筈である。諸君此矛盾を如何にして説明す可きであらうか。高い温度といつても程度がある。又分解して酸素を生ずるといふ程度にも種々あらう。硫酸の場合には 401°C よりも遙に高い温度で分解を始める。 HNO_3 のときは 200°C 位の低い温度でも相當に大なる程度に分解を起すのである。其處で、常温度の時 HNO_3 の分解によつて生ずる酸素の濃度と、 $200^{\circ}\text{--}300^{\circ}\text{C}$ 位で H_2SO_4 の分解によつて生ずる酸素の濃度とが相接近してゐるであらうと私は今日考へてゐる。故に硝酸の常温度に於て、之に接觸する他の物を酸化しやすい程度と、硫酸の $200^{\circ}\text{--}300^{\circ}$ 位の温度のとき、他の物を酸化する程度とが似て居る事となるのである。

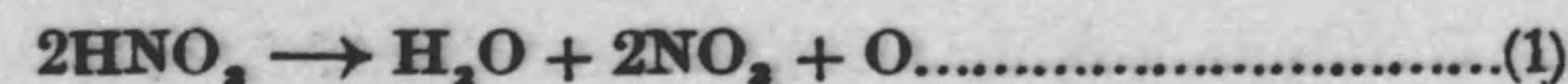
(4) 硝酸と金属との化学反応

濃硫酸と金属例へば銅とを、 $200^{\circ}\text{--}300^{\circ}$ 位に熱すれば H_2SO_4 の此温度にて既に分解して生じてゐる極めて微量の酸素(微量なるが爲にその存在は實驗的に證明する事は出来ないが、高温に於て明かに分解して O_2 と SO_2 とを生ずるといふ實驗結果に基き、之より推理して、より低温でも程度こそ小であつても分解してゐる事は事實であると断定するのが正しい) が銅を酸化して CuO となさしめる。そして H_2SO_4 は更に分解して又痕跡の酸素を生ずる。此酸素は再び銅と結合する。斯くの如き工程を非常に大なる回数反覆し遂に H_2SO_4 より SO_2 を發生する様になるものである。此事は既に述べた事である。

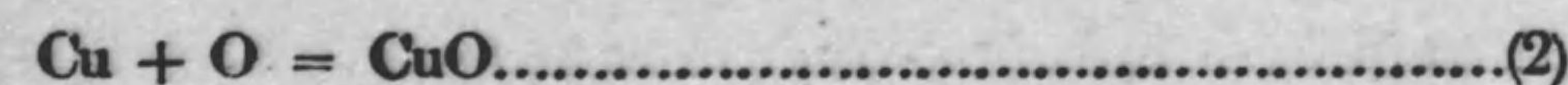
反應の意味に於て、 H_2SO_4 の金属(例へば銅)に對する作用と、 HNO_3 の金属に對する作用とは相似てゐる。然りとすれば H_2SO_4 の金属に對する反應と HNO_3 のそれとは同様に考へらる可きも

のである。

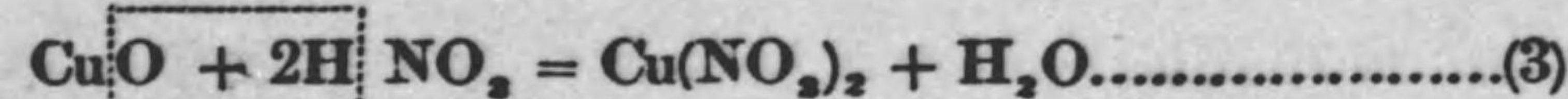
試験管の中へ濃硝酸を 5c.c. 位とり此中へ銅片を入れると、赤褐色の瓦斯を生成して銅は溶解し青色の溶液となるのを實驗して見る事が出来る。此赤褐色の氣體は、研究の結果 NO_2 であつて(3)節に於て述べた硝酸を熱して得たものと同一のものである事が證明せられる。此時起る反應は諸君容易に解釋する事が出来るであらう。先づ一番始めに起る反應は、 HNO_3 が常温度にて痕跡に分解し、こゝに生じた痕跡の酸素瓦斯



が銅と結合して之を酸化銅となすのである。

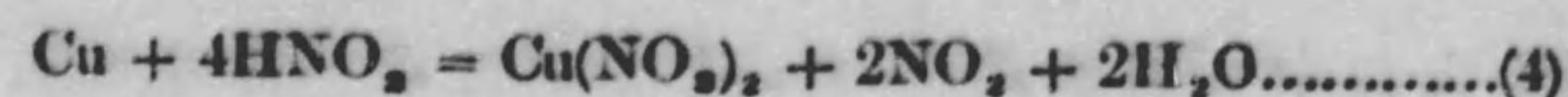


次に第二階段として起る反應はこの CuO が硝酸に溶解するのである。



新様にして HNO_3 が常温度に於て既に、自分自身痕跡に分解して生じたる此酸素瓦斯は、銅を酸化するために消費せられる。此結果として HNO_3 は更に痕跡ながら又(1)の式に示す分解をせねばならぬ。此時生ずる痕跡の酸素は、直ちにその傍にある銅を酸化する爲に消費せられる。新様の手續を何回となく、非常に莫大なる回数反覆して、其各の回数ごとに生じた痕跡の NO_2 は蓄積して、明かに瓦斯として認められる程度となるに至るものである。と、私は新様に考へて居るのである。さて、此試験管中に起つてゐる化学變化を一つの方程式にて示すには、(1)(2)(3)の各部分の反應式を方程式の左邊は左邊右邊は右邊で加へ、兩邊に同一項がある場合には之を消去すればよい。斯くして容易に次の方程式が得

られる。



要するに此反應の根本精神は硝酸自身が極めて微量の程度に分解して生じる遊離状態の酸素を化學反應によつて除去するにあるのである。痕跡の酸素を化學的に除去するのは必ずしもCuに限る筈は無い。此酸素と化合し易いものならば何でもCuと類似の反應をなす譯である。即ち酸素と化合し易い物質を濃硝酸に作用せしめれば常に(1)の反應によつて生ずるOが除去せられるからNO₂が生成される事になるべきである。

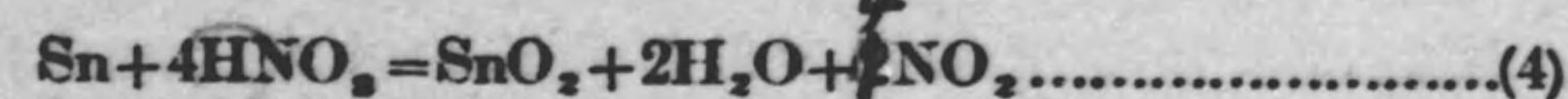
此考へ方が正しいか否かは實驗によつて確める事が出来る。實驗の結果と一致しない場合には初めの考へ方の正しくない事を示してゐる。又新しい考を出して見て、凡ての實驗結果に矛盾しない結果に到達すれば、此反應の根本的の考が正しいといふ事になる。或時代に正しいと思はれた考でも、數年と年を経過して新事實を統一的に解釋する事が出来ない様になつたならば其時には又別の考を提出せねばならぬ。新しくして漸次學問は進歩してゆくものである。

試験管に濃硝酸を5c.c.位取り此中へ錫(Sn)片を入れたとする。(1)の反應によつて痕跡に生成して居るOとSnとが結合してSnの酸化物を生成す可きである。扨て此處に我等は此反應を利用して今迄知らなかつた新らしい反應の解釋の仕方を一つ覺える事が出来る。錫は週期律表上第四族に屬する元素であつて酸素に對する原子價が2と4の二種の酸化物を作るものである。即ちSnOとSnO₂とである。そこでSnを酸素を與へやすい物質に接觸せしめたときは、SnOとなるか又は更に一段酸化せられたSnO₂と

なるかの問題である。諸君はどう判断せられるか。斯様のときは酸化の程度の進んだSnO₂となるものである。更に一つ記憶す可き事實はSnO₂は硝酸には難溶性である事である。原子價4價の金屬酸化物が硝酸に難溶解であるといふ事が錫のみに限る現象ならば興味は少ないが、之は一般的に適用される事であるから面白い。例へばPbO₂(二酸化鉛)、MnO₂等も硝酸には難溶性である。扨て

$2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 + \text{O}$ の如く痕跡の程度に分解して生成してゐる酸素が

$\text{Sn} + \text{O}_2 = \text{SnO}_2$ の如くSnを酸化してSnO₂となすため硝酸の分解反應が促進され、NO₂を生ずる様になる。之を一つの方程式にて示すには前の式の各項を2倍して後の式と合併すればよい。即ち次の方程式となる。



此度は銀を濃硝酸に作用せしめたとする。反應の内容は銅の場合と全く相等しい。但しAgは原子價が1價であるから反應生成物の化學式が異なるだけの事である。

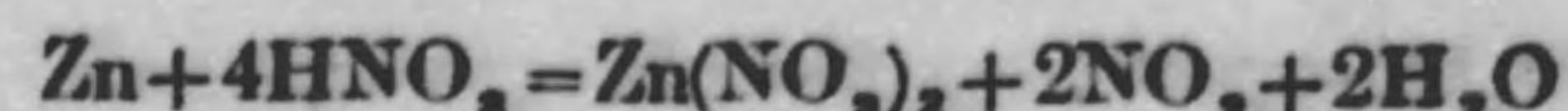
$2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 + \text{O}$ の反應によつて痕跡に生じてゐる酸素が

$2\text{Ag} + \text{O} = \text{Ag}_2\text{O}$ の如くAgを酸化し、之が其處にあるHNO₃に溶解して $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3 = 2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ となる。此等の式を整頓して



となる。此等の方程式は我等が化學常識より推理したものであるが能く實驗の結果と一致してゐる。亞鉛を濃硝酸に作用せし

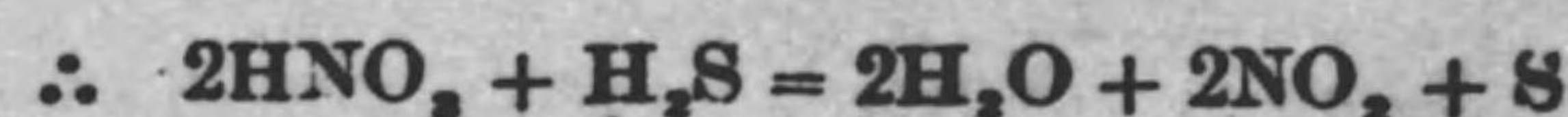
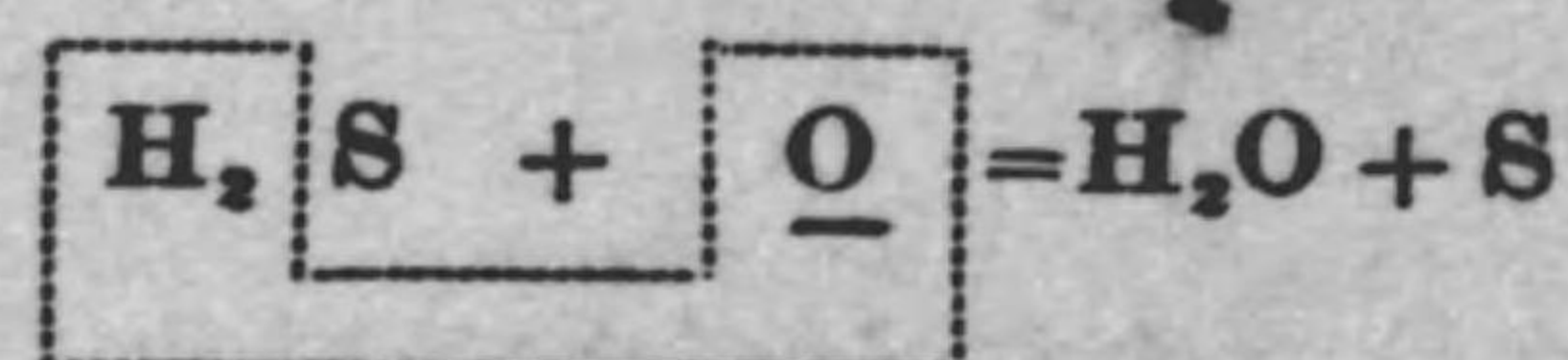
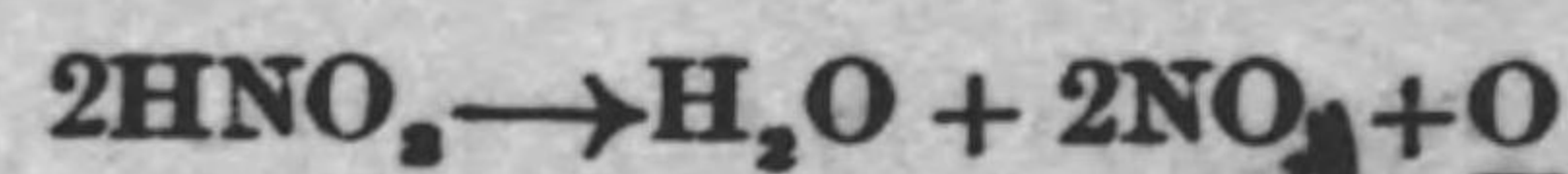
めたとすれば、亜鉛の原子價は2價で銅の時と相等しいから其化學方程式は同一の型となる様に推理せられる。



濃硝酸の中へ亜鉛を投ずれば、直ちに赤褐色の氣體を生じ銅の場合に類似の反應が起つてゐる様に思はれる。銅、錫、銀等に限らず、一般に金屬と濃硝酸の作用する時、硝酸中の酸素の一部は金屬を酸化して金屬の酸化物となし之は直ちに硝酸に溶解して硝酸鹽となり、硝酸中の窒素は NO_2 となるものである。以上は此際の主要なる部分の反應であつて、金屬の種類によつてそれぞれ多少反應の内容を異にしてゐる。此事に就ては本書の程度に於ては述べる事は出来ぬ。

問 濃硝酸中へ H_2S 瓦斯を通すれば如何なる反應を生ずるであらうか。

解 反應によつて生成してゐる痕跡の酸素は、之に接觸する他の物を酸化する力が強い事は我等はよく理解する事が出来た。據て HNO_3 自身が極めて微量の程度に分解して生成してゐる痕跡の酸素は酸化力が強いから H_2S を酸化しさうに思はれる。



試験管に濃硝酸を取り之に H_2S を通すれば、直ちに硫黄は白くなつて析出する。これと同時に NO_2 の生成を見る事が出来る。

(5) 稀硝酸と金屬との反應

試験管に、濃硝酸を4倍位の容積の水にて稀釋したものを 5c.c.

位取り、此中へ銅片を加へ暫時放置すれば反應を生ずる様になる。此時發生する氣體は、濃硝酸の場合に發生する氣體とは著しくその色を異にしてゐる。極めて微に茶褐色を帯びてゐる氣體である。此氣體を、水を充して水中に倒立した試験管の中へ通じて見ると、無色の氣體が集つてくる。この氣體を多量に集め、種々研究の結果、 NO の化學式を與ふべきものである事がわかつた。之を酸化窒素と稱してゐる。又、銅に濃硝酸を作用せしめる時發生する赤褐色の氣體(NO_2)を水を充して倒にした試験管の中へ通すると其大部分は水に吸収せられるのを見るが、暫時すると無色の氣體(NO)が集まつてくる様になる。此等の二實驗に得た無色の氣體(NO)に空氣を接觸せしめると直ちに赤褐色の氣體(NO_2)となるのを見る事が出来る。此等の實驗は化學上重要な地位を占めてゐる硝酸の化學作用を氣持よく理解する爲にも、是非諸君自ら實驗して此現象を觀察して置く必要がある。而して此反應の意味を攻究せねばならぬ。實驗する事無く紙の上だけで理解した化學は、實際の現象を解釋するに殆んどその效が無い。自ら實驗して見て、其現象をよく觀察した事は何時迄も記憶に残るものであつて、未知の事項を推理するのに極めて役立つものである。據てこれから、私は諸君と共に此時起つてゐる反應に就て考へて見度いのである。以上得たる實驗の結果は次の如く統一する事が出来るやうである。

I. NO_2 (銅と濃硝酸との作用によつて生ずる赤褐色の氣體)は水と化學變化をして NO を生ずる。

II. NO は酸素と直ちに化合して NO_2 となる。

私はこれから(1.)の現象の根本即ち NO_2 は水と作用して NO を

生ずる反応の内容を解釋しようと思ふ。少しむづかしいであらうが我慢して講義を聞いて貰ひたい。

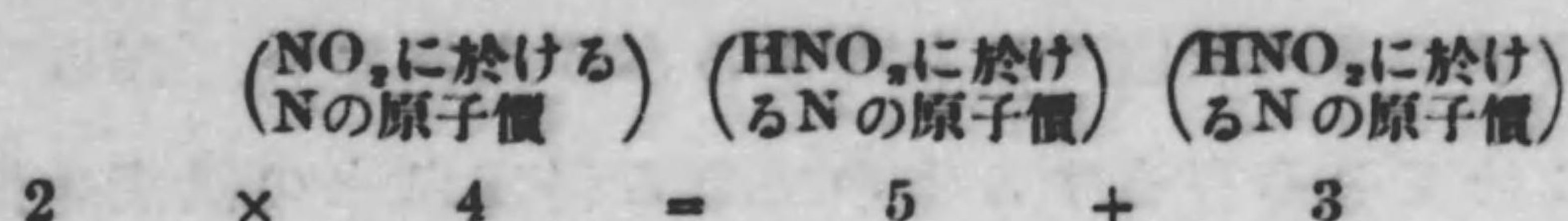
NO₂ 瓦斯を多量の水に作用せしめる時は、之と化學反應をなし硝酸と、亞硝酸(HNO₂)といふ酸とを生ずる事が知られて居る。



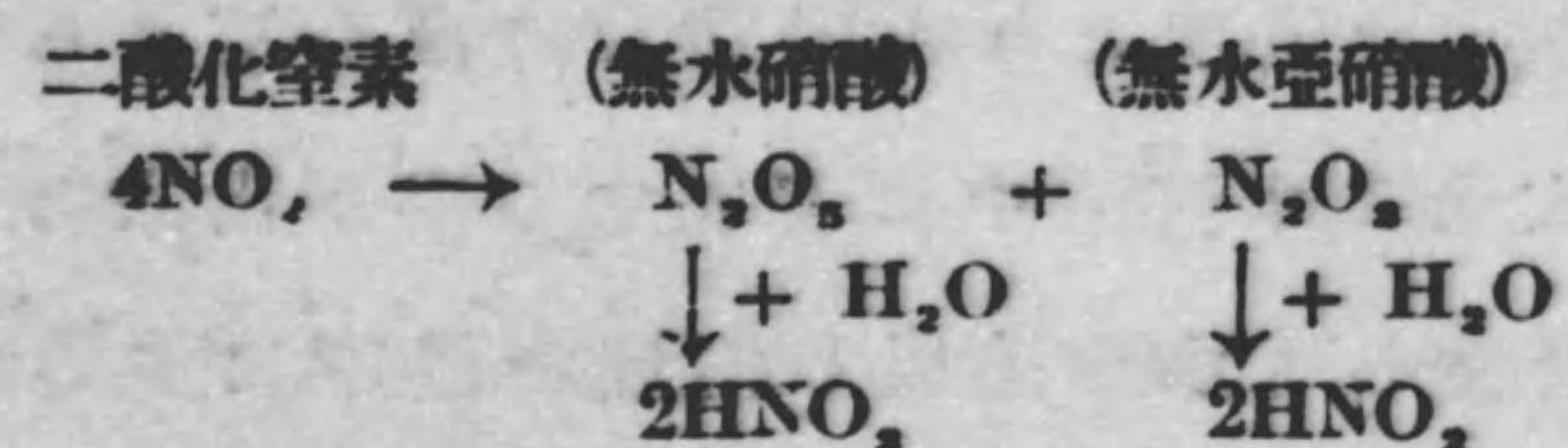
二酸化窒素 亞硝酸

本反應を推理的に導く事は私には出來ない。之は今日に於て私が學力不足の爲である。無機化學反應なるものは、凡て例外無く推理的に導く事の出來るものと私は信じて居る。その出來ないのは、未だ解釋する人の智識の不足してゐるのに基因するのであらうと思ふてゐるのである。本反應の結果を知つてゐて之を解釋するに止めて置く。本反應の解釋の仕方は他の化學反應を解釋する時の參考となる場合があるから、諸君は充分之を吟味して貰ひ度い。NO₂に於けるNの原子價は4價である。HNO₃に於けるNの原子價は何價であるか一寸解り難い。斯様な場合には之を其成分と見做される簡単な化合物に分解して考へるとすぐ解る。2HNO₃ → H₂O, N₂O₅の如く水と無水酸(酸性酸化物)とに分解して見る。N₂O₅に於けるNの原子價は明かに5價である。故にHNO₃に於けるNの原子價が5價である事がわかる。亞硝酸といふ酸は硝酸の様に普通の酸でないから、我等は慣れ難い。酸素を含む酸であるから水と無水酸(酸性酸化物)とに分解して考へる事が出來る筈である。2HNO₂ - H₂O → N₂O₃の如くして亞硝酸の無水物の化學式を誘導する事が出來る。N₂O₃は無水亞硝酸又は三二酸化窒素とも稱する事が出來るわけである。此酸化物に於けるNの原子價は3價である。従つてHNO₂に於けるN

の原子價は3價である。(1)の反應に於て反應前後の物質に於けるNの原子價の變化を考へて見ると中々興味がある。即ち

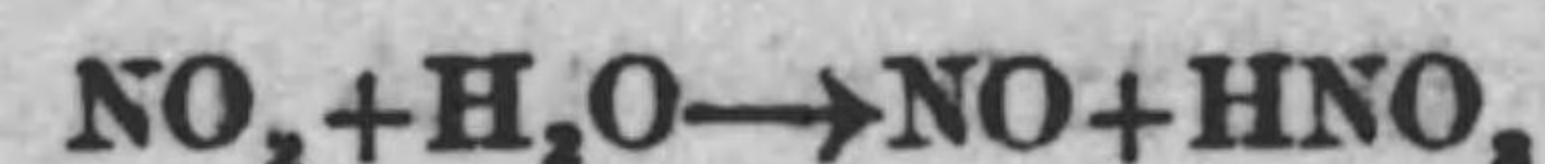


の如くNO₂は水と化學反應によつて、原子價の一段高い化合物と原子價の一段低い化合物とに變化した事になるのである。(1)の變化をNの酸化物の形で書いて見ると次の様に示す事が出來る。



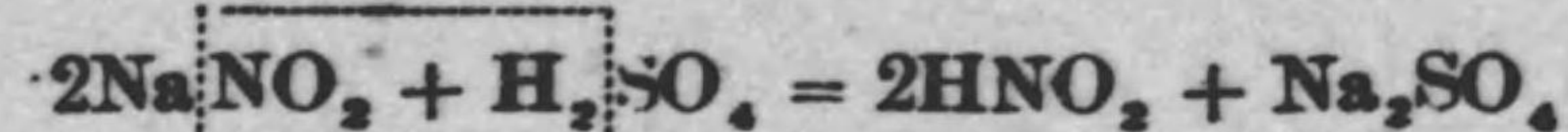
∴ 4NO₂ + 2H₂O = 2HNO₃ + 2HNO₂ となる可きである。此式の各項を2で割れば(1)の方程式となる。扱て此方程式に示す反應はNO₂に多量の水を作用させた場合である。NO₂に少量の水を作用させれば、これと異なる反應を生じて來る。多量の水とか少量の水とかいつたのでは、具體的の意味が理解し難い。多とか少とかいふ言葉は凡て比較的の意味である。NO₂とH₂Oとの量の比較によつて例へば1ccの水でもNO₂を極めて少量に作用させればこの1ccの水が多量の水といふ事になる。又例へば1石の水でもNO₂を非常に多量に此中へ通ずればNO₂の量によつては1石の水が少量の水といふ意味にもなる。之で諸君に本反應を解釋する上に於ての多量の水、少量の水といふ意味が明瞭に理解せられた事と私は思ふ。

NO₂に少量の水を作用せしめると次の式に示す如くNOとHNO₂となる。



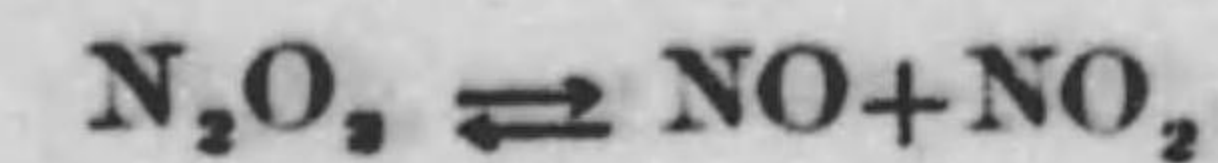
此反應を解釋するのに必要な知識は、亞硝酸といふ酸の性質を理解する事である。亞硝酸は極めて不安定の酸であつて、硝酸の如く濃厚な酸の状態では存在する事が出来ない。極めて稀薄の状態に於てのみ存在するものである程度以上の濃度の酸になれば直ちに NO と HNO₂ とに分解するものである。

その程度とは HNO₂ に就て幾何の濃度の事であるかといふに、勿論溶液の温度でも異なる筈であるが、大體 0°C の時 HNO₂ に就きて 0.1N である。此濃度よりも稀薄な時は分解する事無く HNO₂ の状態で安全に水溶液中に存在する事が出来るものである。若し此溶液を蒸發して水を追出し溶液を濃厚にするか、又は水の中で HNO₂ として 0.1N 以上生成する様な反應を用ひたとすれば HNO₂ は直ちに分解する様になる。例へば亞硝酸ナトリウム (NaNO₂) の水溶液を酸例へば硫酸を以て酸性にすれば、



の如く反應して亞硝酸を生ずる譯である。但初めの NaNO₂ 溶液の濃度によつて生成する HNO₂ の濃度が定まる事となる。此時生成する HNO₂ の濃度が此混合溶液に就て 0.1N 以上となる様な場合には HNO₂ は直ちに NO と HNO₂ とに分解するものである。勿論 HNO₂ 全部が分解してしまふ譯ではない、其一小部分は遊離の酸として存在する譯である。扨て亞硝酸が水溶液中で分解するとすれば、それはどういふ反應となる可きであらうかといふ事を御話しようと思ふ。この變化を解釋するためには無水亞硝酸 (N₂O₄) の性質を充分に理解して置く必要がある。N₂O₄ といふ窒素の酸化物は非常に水のきらひな酸化物である。極めて微量の水蒸氣(我等が今日は乾燥した日だといふ日も、空気中には多量に

水蒸氣を含んで居る) の存在に於ても直ちに殆んど凡てが分解して NO と NO₂ とになるもので



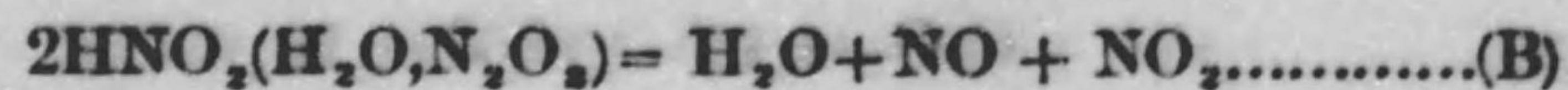
ある。痕跡の水蒸氣も存在しない場所では N₂O₄ は分解する事はないといふ事が研究され報告してある。従つて或特別の方法を以て痕跡の水蒸氣をも存在せしめない様にした場所に於てのみ N₂O₄ は氣體の状態で存在する事が出来るが、然らざる場合には氣體状態に於ては N₂O₄ といふものの存在は殆んど全く考へる事は出来ない。例へば N₂O₄ を造る反應を用ひたとしてもこゝに生じた N₂O₄ は直ちに殆んど凡てが分解して NO と NO₂ との混合氣體となるからである。勿論痕跡の N₂O₄ は氣體状態に於ても存在し得ると考へる事は出来るのである。

HNO₂ の性質がわかれば少量の水に NO₂ を作用せしめる時(水に比較的少量の NO₂ を作用せしめる場合)の化學反應を求める事は難事ではない。今假に此處に 100c.c. の水があると考へ、この中へ NO₂ 瓦斯を通じ、徐々に其量を増してゆく場合の化學反應を諸君と共に味つて見よう。先づ第一に NO₂ 瓦斯が水に接觸するや直ちに

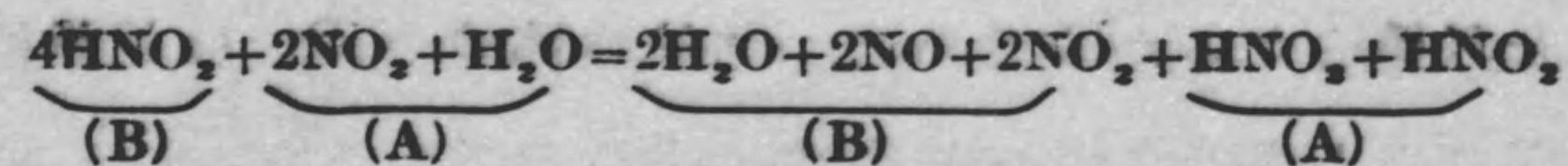


の反應を生ずる(初めは NO₂ の量が非常に小であるから此反應を生ず可きである)それから漸次 NO₂ の水に接觸する量が増加すれば、此溶液中に生成する HNO₂ の濃度が増加して来る。遂に HNO₂ として安定に存在し得る濃度以上に達する様になる譯である。さうなれば亞硝酸はその儘では居られない、分解せねばならぬ。(亞硝酸の性質)。亞硝酸が分解する際の反應は之が水と無水亞硝

酸とより成立するものと考へ、この無水亜硝酸が NO と NO₂ とに分解すると見做す可きである(無水亜硝酸の性質)。



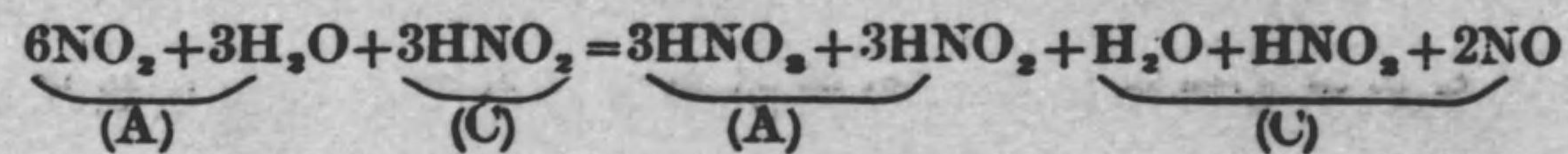
據て HNO₂ の分解によつて生じた NO₂ は其處にある水と反應して(A)の方程式に示す如く HNO₂ と HNO₂ とになる。終局に於て HNO₂ は分解して NO と HNO₂ とにならねばならぬ。従つて水に多量の NO₂ を作用せしめれば HNO₂ と NO とを生ずる事になるのである。此等の變化を化學方程式にて示すは難事でない。(B)の各項を2倍して(A)と合併すれば HNO₂ の分解する時の反應となるのである。



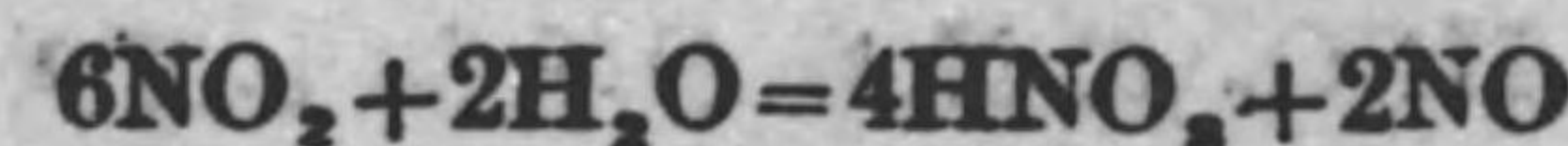
此方程式の兩邊から同一項を消去すれば HNO₂ が水溶液中で分解する時の反應は次の如くなる事がわかる。



之が理解が出来れば、水の中へ NO₂ を多量に作用せしめる時の反應は容易に求められる(A)の各項を3倍(Aの式で HNO₂ が1分子ある、Cの式で3分子あるからである)して得たものをCの式と合併すれば次のやうになる。



方程式の兩邊より同一項を消去すると



各項を2で割れば



となる。之が水の中へ多量の NO₂ を作用せしめる時換言すれば

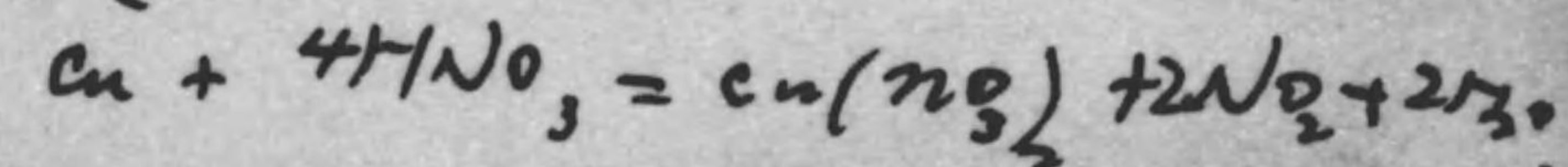
少量の水の中へ NO₂ を吸収せしめる時の反應である。

問. NaOH の溶液中へ NO₂ 瓦斯を通ずれば如何なる反應を生ず可きか。

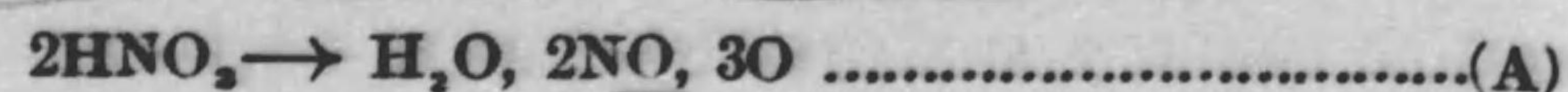
解 諸君は NaNO₃ と NaNO₂ との混合物を生ずると思ふか又は NaNO₂ のみを生成すると思ふか。NaOH 溶液の中にある水と NO₂ とが反應して(A)の方程式に示す如く HNO₂ と HNO₂ とを生ずる。此酸が直ちに其傍にある NaOH により中和せられて NaNO₂ と NaNO₃ とを生ず可きである。實驗の結果も此豫想通りである。HNO₂ は反應によつて生成するや否や直ちにアルカリにより中和せられるから遊離の亜硝酸としては存在しない従つて(C)の如く分解する機會が無い譯である。この考へ方が正しいとすれば NaOH の水溶液に NO₂ を通ずる時は NaNO₃ と NaNO₂ とを當量に生成す可きである。私は此事に就ては未だ自分で實驗して見た事は無い。

(6) 稀硝酸と金属との反應

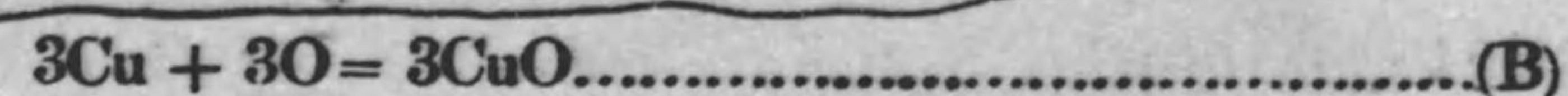
濃硝酸に銅を作用させれば NO₂ を生ずる事を見た。此事實は推理的にもかくある可き事であるを知つた。稀硝酸の場合には NO の發生するのを實驗上確かめた。何故に稀硝酸のときには NO を生ずるであらうか此理由を理解する必要がある。前節に於て詳細に述べた所であるが、NO₂ は水と反應して NO と HNO₂ とを生ずるのである。稀硝酸といふ事は HNO₂ と水との混合物といふ意味である。其處で銅に稀硝酸を作用させれば、先づ第一に銅と HNO₂ とが反應して(4)節(B)の方程式に示すが如く NO₂ を生ずるのである。次に第二階段としてこの NO₂ と硝酸の中の水とが作用して(5)節(D)の方程式に示すが如く NO と HNO₂ とを生



ずるのである。終局に於て銅に稀硝酸を作用せしめれば NO を生成するといふ結果になる。即ち其反應の内容は濃硝酸の時と同様に NO₂ を生ずるのであるが、これが水の爲に分解されて NO となるものである。又、反應の内容を追及しないで、稀硝酸が之に接觸する他の物質を酸化する時の化學變化の結果を考へる時には HNO₃ を次の如く分解して考へて見るが便利である。



硝酸は上の三者より成立するものであつて、この O が硝酸に接觸する物質を酸化せしめる役目をなす部分である。硝酸中の此酸素が他の物質と結合すれば、HNO₃ 自身は酸素を失うて(還元せられて) NO 瓦斯となる譯である。例へば Cu と稀 HNO₃ との反應に於ては先づ第一にこの O が Cu を酸化して CuO を生じ次にこの CuO が HNO₃ に溶解して硝酸鹽となるのである。



此等 A, B, C 三つの部分的の式を左邊は左邊、右邊は右邊と加へ、兩邊より同一項を消去すれば容易に



の方程式が得られる。之は銅に稀硝酸を作用せしめる時起る種々の反應の中主要なる反應である。銅の代りに銀を稀硝酸に作用せしめたとすれば、その反應の内容は銅の場合と全く同様である。諸君は容易に次の方程式を自ら誘導する事が出来ねばならぬ。



此式の各項を 2 で割て示してもよい。

化學者の精密な研究の結果によつて金屬と稀硝酸との作用に就ては次の事が明かに實驗的に證明されてゐる。銅に稀硝酸を作用せしめた時の主要なる反應は(1)式で示す事が出来る。但し此 NO の外に少量の N₂O, N₂ 等も含有されて居る。稀硝酸といふのは極めて非學問的の云ひ方である。一口に稀硝酸といつても HNO₃ の濃度にも種々ある譯である。HNO₃ の濃度が大きくなればなる程反應生成物としての NO₂ の量は増加し NO の量は減少して行く。極めて濃厚なる硝酸の時は殆んど全く NO₂ のみである。漸次 HNO₃ の濃度が小となるに従つて NO₂ の量を減じ NO を増殖し、3N 位の硝酸の時は殆んど NO₂ を含有しない様になる。銅と稀硝酸との反應というても事實に於ては、數種の化學方程式を以て示すべき數種類の反應が起つてゐるのである。諸君の中には或は今日迄は銅と稀硝酸とは NO のみを生ずるものと思つて居られた人があるかも知れん。此等數種の反應の中主に起る反應は何であるか、副の反應は何であるか、この重要な反應も、其反應の起る順序はどうであるかと段々と追及して考察するといふ事は中々興味のある事である。化學反應の内容を少しも追及し吟味する事無くして、Cu と HNO₃ との反應は本節の(1)式の如くであると我國に於ける學生の大部分は單に器械的に諸記して居るとの事である。誠に化學といふ學問に對し相濟まぬ次第である。

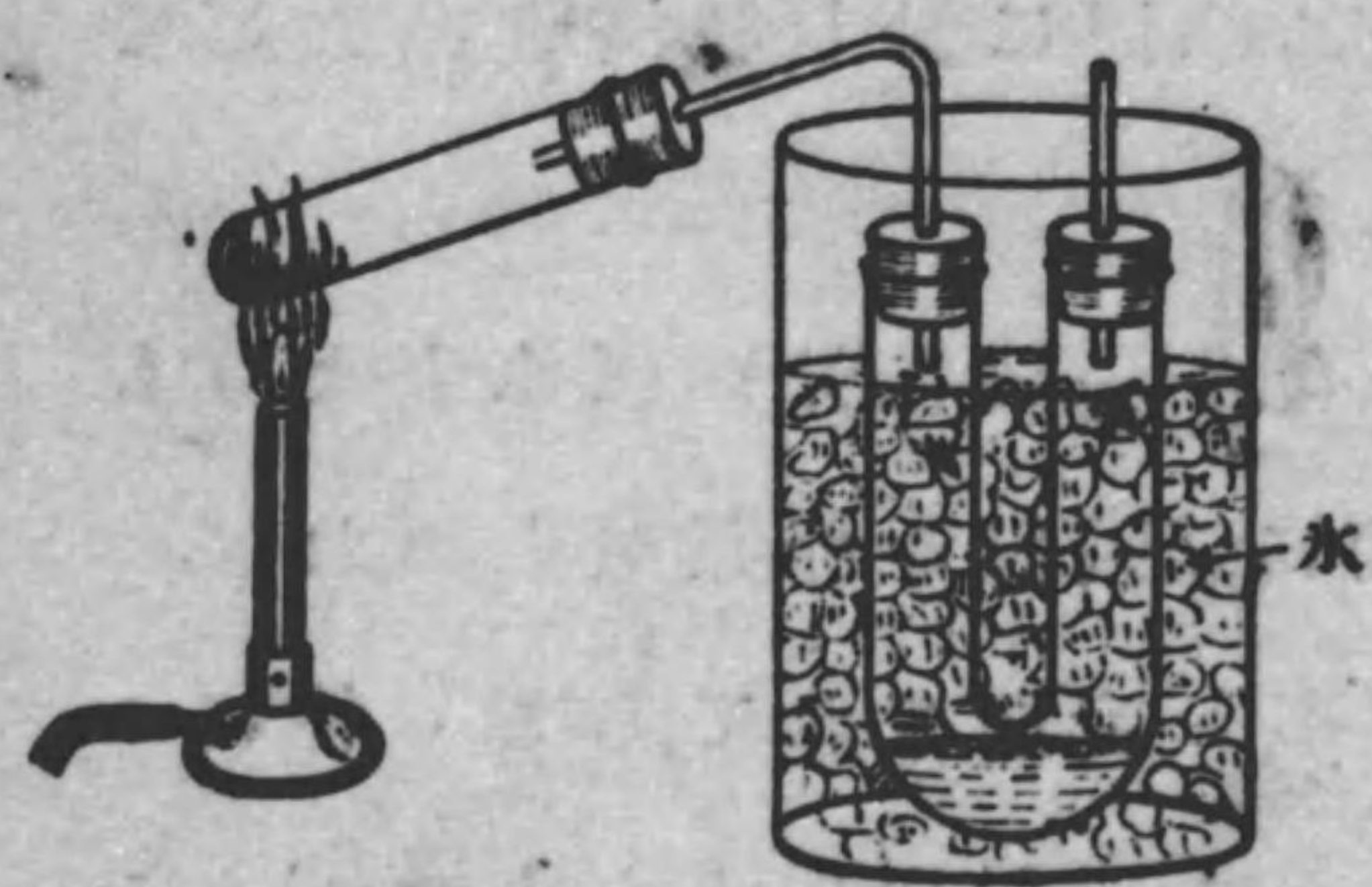
マグネシウム、亜鉛、錫等の如き金屬(一般に云へば水素よりもイオン化傾向の大なる金屬は全部)に稀硝酸を作用せしめれば、NO の外に N₂O を多量に生成する事も證明されてゐる。特にイオン化傾向の大なる金屬ほど(鐵よりも亜鉛、亜鉛よりもマグネシ

ウム) $\text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ の如く、 HNO_3 の還元程度により多く進んだ物質をより多く含む様になるものである。次の実験は簡単で一す興味がある。試験管に別々にマダオンウム、亜鉛、アルミニウム、錫、銅、銀を少し宛入れ、之に稀硝酸濃硝酸を4倍容積位の水で稀釋したものを加へ數分間反應せしめた後各の試験管中の物質の一部を取り、この中へ NaOH の濃溶液を加へて強アルカリ性となし、次にネスラー氏試薬を加へると明かに褐色の沈澱を生じ、金属と HNO_3 との反應によつて NH_3 の生成してゐる事を示すのである。但し銅銀の如く水素よりもイオン化傾向の小なる金属の時には何れも例外無く NH_3 の生成は無いのである。

ネスラー氏の試薬は次の様にして作る事が出来る。昇汞 (HgCl_2) の水溶液に KI の溶液を注意して加へると赤い沈澱 (HgI_2) が生じて来る。沈澱を濾紙を用ひて濾過し水にて二三四回其沈澱を洗滌し次に KI の溶液の中へ此沈澱を移し入るれば $\text{HgI}_2 + 2\text{KI} = \text{K}_2\text{HgI}_4$ の反應によつて透明な溶液となる。此溶液の中へ KOH の濃溶液を加へて強アルカリ性となしたものである。

(7) NO_2 及び NO の性質、硝酸鹽を熱する時の反應

此等の化學的性質に就ては前節に於て詳細に述べて置いた。 NO_2 を簡単に製するには、實驗室では昔から硝酸鹽 ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) を熱



してゐる。こゝに發生する氣體を寒劑で冷却すると、微に茶黄色を帯びた液體として之が得られる。 NO_2 の物理的性質に就ては一す誤解しやすい點があるから、此處に之を注意して置く事にす

る。 NO_2 は -9°C で氷結して、微に茶色を帯びた固體である。更に温度を下降せしめれば無色の固體となる。 -9°C で融解する時は稍々茶色を帯びた液體である。漸次此液體の温度が上昇すると、その茶色の濃さが増加する。 26°C で沸騰する様になる。氣體の色は茶褐色を帯びて居る。之より温度を上昇させれば此茶褐色の濃さが増し 100°C 位になると暗黒赤色となる。段々と温度を上昇させると 140°C 位迄は其色が益々濃厚となつてくる。 140°C より其温度を上昇させれば、其色は逆に漸次稀薄となり 620°C 位の温度では全く無色となるものである。 140°C 以上に於ては $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ の分解を始め、 620°C にて此分解が完全に行はれるといふ事が研究されてゐる。

NO 瓦斯2容積と O_2 瓦斯1容積との割合に、高温度 (620°C 以上) で混じた氣體を漸次其温度を下降せしめたとする。さうすると 620°C より少し低い温度になれば此等の瓦斯の一小部分は化合して、 $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ を生ずる爲に此混合氣體の色が茶褐色を帯びて来る。漸次其温度を下降して 140°C となる迄はその色の濃さは漸次増加してくる。 140°C 以下に於ては、再びその氣體の色が稍々稀薄となる。即ち 140°C に於て此氣體の色は最大の濃さを示す。

斯様に温度の昇降によつて $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ の反應は左右何れの方角にも進み得るものである。斯様の反應の式において、左から右へ進む反應を正反應、反對に右から左へ進むのを逆反應といふ。斯くの如く正逆反應何れの方角にも進み得る反應を可逆反應と稱してゐる。之を示すにはこの記號を用ひるのである。

NO_2 を 140°C より以下にすれば、その色の濃さは漸次稀薄とな

り遂に殆ど無色となる。26°Cにて液化し -9°Cで氷結する様になる。初めNO₂を低い温度(-9°C以下)より漸次140°C迄熱して行つたときの色の濃さの變化の有様と、140°Cより漸次冷却して-9°C以下になした時の變化の有様とを見るに、何れの方向よりするも、其温度さへ一定すればNO₂瓦斯の色の濃さは一定である。化学者の研究によれば、140°Cの温度(氣體の色の最も濃厚の時)ではこの氣體の組成は、分子量測定の結果NO₂の式に一致してゐる。-9°C及夫以下では分子量測定の結果N₂O₄の式に一致してゐる。N₂O₄は無色であつてNO₂は深赤褐である。140°Cより-9°Cの中間の温度に於てはN₂O₄と此半分の分子量のNO₂との混合物である。即ちN₂O₄ ⇌ 2NO₂の如き可逆反應をなすもので、温度の低い時はN₂O₄のみ存在し(-9°C以下)、之より温度が上昇すればN₂O₄分子の一部分は上の如く解離する様になる。温度の上昇と共に其解離の程度は大となり、140°Cでは完全に解離するものである。液體の状態に於てNO₂といふものは存在しない。此時はN₂O₄である。-9°Cより26°C迄の間に於て二酸化窒素の液體の黄色を帯びて居るのは、無色のN₂O₄の液體の中に之の解離によつて生じたNO₂(有色)が溶解して居るからである。

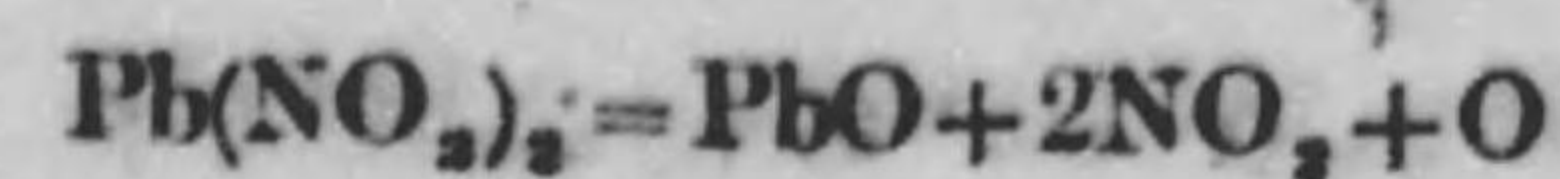
私の講義で二酸化窒素の化學反應を取扱ふ時に、成時はN₂O₄、又他の時はNO₂の式を用ひるのは複雑であるから、常に簡単な式のNO₂を以て此等を代表する事にした。單に我等が二酸化窒素(又は一名過酸化窒素ともいふ)といつた時は、NO₂、N₂O₄の混合物を總稱して云ふのである。その實驗の時の物理的條件によりてNO₂のみの時もある、又N₂O₄のみの時もある。又此等の混合物の事を示す場合もある。例へば過酸化窒素の凝固點(-9°C)以下

の温度に於て我等が過酸化窒素といへばN₂O₄のみの事を示すのであつて、温度が-9°Cより140°Cの間に於ては、此等の混合物を示す事となり、又140°C以上の温度で過酸化窒素といへば、NO₂のみを示すのである。

過酸化窒素と水との反應は重要な反應である。此事に就いては既に詳細に述べた。

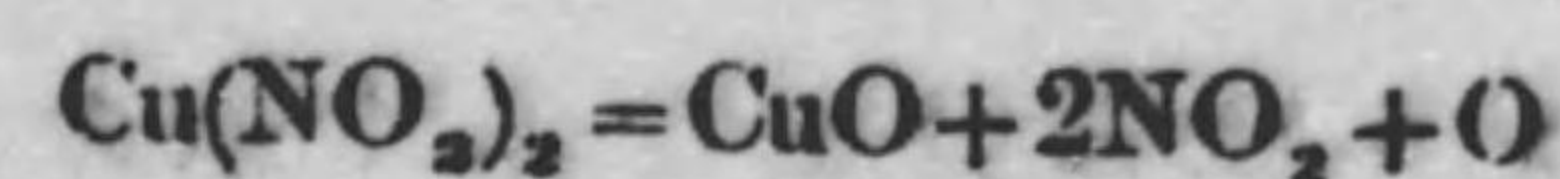
アルカリ及びアルカリ土類金屬を除く他の金屬の硝酸鹽を熱すれば常に其金屬の酸化物とNO₂とを生ずるものである。この事は化學上相當に注意すべき價值のある事である。NO₂の實驗室に於ける製法として何れの化學の本にも硝酸鉛を使用する事が書いてあるが、必ずしも之の必要は無い。金屬の硝酸鹽を熱してNO₂を得るときの反應を解釋して見よう。例へばPb(NO₃)₂を例にとれば、之は酸素を^含む鹽であるから、鹽基性酸化物(金屬酸化物)と酸性酸化物(非金屬酸化物)との二つより成立するものと見做す事が出来る。即ちPb(NO₃)₂ → PbO, N₂O₄の如く分解的に考へるのである。斯の如く金屬、非金屬の兩酸化物に分解して見る事の出来ない人があると困る。それはHNO₃を其成分に分解して見る時の考へ方をよく理解して居れば何でもない。HNO₃に於ける酸性酸化物の式を見出すには2HNO₃ - H₂O = N₂O₄の如くして容易に之を求める事が出来た。硝酸鉛はHNO₃のHをPbにて置換したものであるからPb(NO₃)₂よりPbの酸化物の式を引き去ればよい。硝酸鉛の式に於ける鉛の原子價は2價であるから鉛の酸化物の化學式はPbOである。其處でPb(NO₃)₂ - PbO = N₂O₄の如くして酸性酸化物の化學式を求める事が出来る。扱てN₂O₄は容易にN₂O₄ → 2NO₂ + Oの如く分解する性

質のある化合物である。其處で $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ を熱する時の反應は

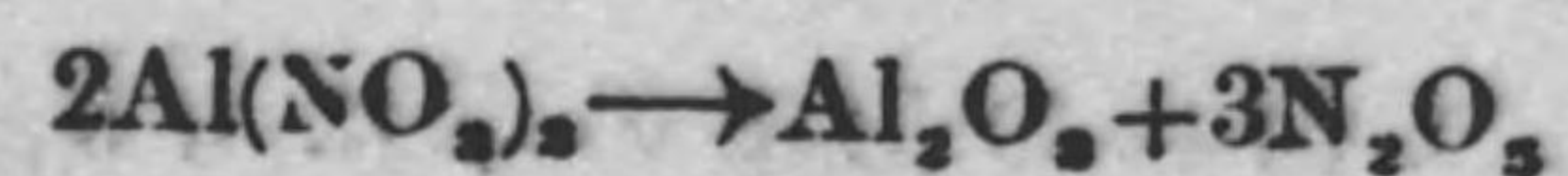


の如く Pb の酸化物と二酸化窒素と酸素とを生ずるであらうと、化學常識から判断せられる。これ位の事は諸君私の説明を俟たずに推理の出来る様になつて貰ひ度いものである。

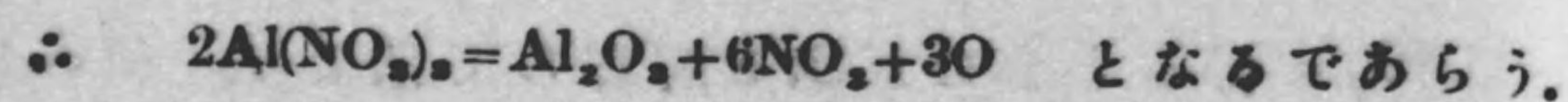
次に硝酸銅を熱したとすれば、先づ



の如き反應を生ずるであらう。又他の硝酸鹽例へば硝酸アルミニウムを熱したとすれば



の如く金屬、非金屬の兩酸化物に分解して考へて見て

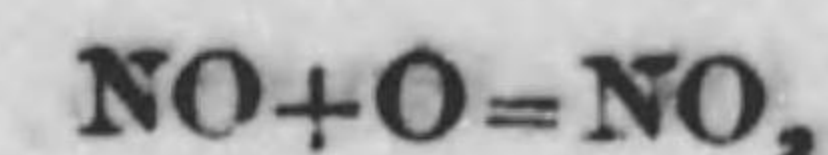


硝酸鹽(但しアルカリ及びアルカリ土類金屬を除く)を熱すれば何時でも此種の反應を生ずるから、此性質を我等が化學の實驗をなす時に應用して非常に利益のある事がある。例へばある實驗をなすのに酸化ニッケル(NiO)を1瓦位必要の事があるとする。實驗室に此物が無い時はどうすればよいか。自分の爲さんとする實驗を止めるのも残念である。新様の場合には硝酸ニッケルを熱すればよいのである。即ち



の反應にて簡単に NiO を作る事が出来る。若し實驗室に硝酸ニッケルが無い時は諸君は如何にするか。ニッケルを硝酸に溶解すれば容易に硝酸ニッケルを作る事が出来るではないか。化學の實驗をなす時に或金屬の酸化物を要する場合には、其金屬の硝酸鹽を熱すれば容易にその酸化物が得られるのである。

NO (酸化窒素)の性質として最も重要な、常に化學を學ばんと志す人の一日も忘れてはならぬ性質は何であるかといふに、此氣體は酸素と接觸すると直ちに結合して二酸化窒素となる性質である。



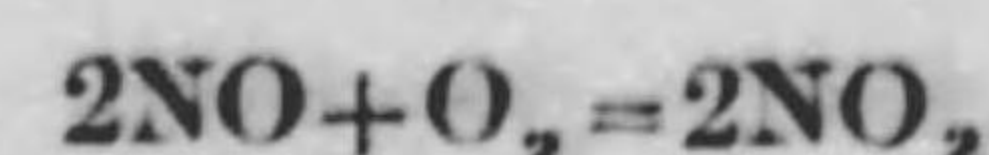
此反應は常溫度に於て兩瓦斯を相接觸せしめる時直ちに起るものである。銅に稀硝酸を作用せしめて試験管の中へ集めた無色の NO が、空氣に接觸する時直ちに赤變したのは NO と空氣中の酸素とが直ちに結合して NO_2 を生成した爲である。

溫度が 620°C 以上になると此兩氣體は相反應せぬ。これ此溫度に於ては $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ の如く分解するに基くのである。故に NO と O とが化合して NO_2 となるのは、なる可く低い溫度である事が必要である。

化學變化に關係する物質の重量の關係を知る目的、又は、單に如何なる變化が起るかを知る位の目的には、氣體を示すのに必ずしも分子式を用ひなくとも濟む場合が多い。但し氣體の反應する時の容積の關係を知るのには、是非此反應にあづかる氣體を分子式にて示す必要がある。例へば上記の反應に於て、氣體の分子式を用ひて此反應を示したとすれば、容積の關係を器械的にす諸記る必要なく、直ちに推定し得られるの得策がある。實に愉快である。上の酸素を示すのに O_2 の式を用ふる。

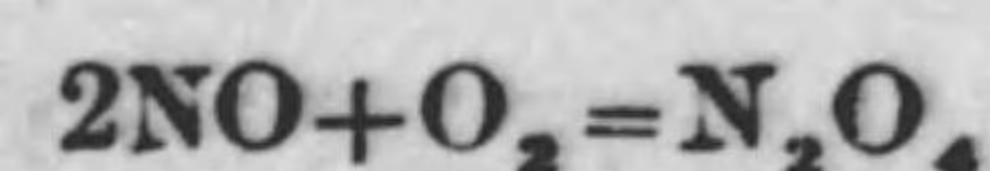
實驗の時の溫度の高低によりて、二酸化窒素を示すのに NO_2 とすべきか、又は N_2O_5 とすべきか、又は NO_2 と N_2O_5 の混合物となすべきかを判断する必要がある。諸君私の今いうて居る意味は充分に御了解になつてゐられる事と思つて居る。例へば此等兩

氣體を反應せしめる時の温度が 140°C (NO_2 のみ存在し、 N_2O_4 は存在しない温度)位であつたとすれば、



の式となる。即ち2容の二酸化窒素と1容の酸素とが化合して2容の酸化窒素の生ずる事がすぐわかる。

又實驗の時の温度が例へば 30°C 位としよう。此温度に於ては NO_2 、 N_2O_4 の両者が共存するから方程式を一目した丈では、直ちには容積の關係を知る事が出来ない。何となれば二酸化窒素が N_2O_4 のみとすれば



の式となり、2容の酸化窒素と1容の酸素とより1容の二酸化窒素を生成する事となる。即ち反應に必要な NO の容積は酸素の容積の2倍容積である。又生成する二酸化窒素の容積は實驗に使用した酸素と同容積である事がわかる。

酸化窒素といふ氣體は、窒素の酸化物の中で、熱に對して最も安定の化合物である。前に述べた N_2O_4 は 50°C 位で直ちに分解して NO_2 と O_2 とになる。又 NO_2 は 140°C 以上より分解をはじめ 620°C 位では完全に NO と O_2 とに分解する。 NO は 1000°C 以下にては分解しない。 1000°C より少し上の温度では微量に分解して N_2 と O_2 とになる。温度が上昇する程其成分元素に分解する程度が大となる。 3000°C 位の高温に熱すれば大部分は分解するも、尙ほ少部分は NO のままで残留するとの事である。

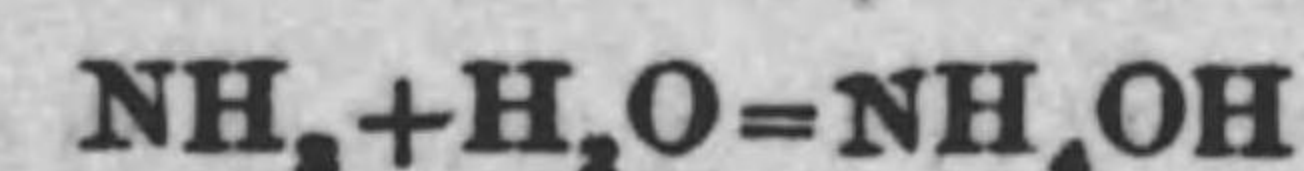
窒素と酸素との化合物に N_2O といふのがある。化學の基礎教育の教材としては必要のものでないから私は此講義を止めたのであるが此物も 900°C 位で完全に N_2 と O_2 とに分解すると本に

書いてある。即ち窒素の酸化物の中で NO は熱に對し最も抵抗の大なるものである。

NO と O_2 とが直ちに結合して NO_2 となる反應は、前にも云つた様に NO の性質の中最も重要であるから、これだけは忘れぬ様繰返して御願して置く。

(8) アンモニア (NH_3)

我等が小學校の時に、鹽化アンモニウムと消石灰との混合物を熱すればアンモニアを生ずる事を習つた。此氣體は非常によく水に吸収される。今日迄知られて居る氣體の中でアンモニア程水によく溶解するものは他にない。 0°C に於て水は其容積の1300倍のアンモニア瓦斯を溶解せしめるとの事である。水に非常によく溶解する氣體といふものは、何れも例外無く、水の中に單に物理的に溶解するものではなくて、其氣體の大部分は水と化學變化をなして存在して居る。他の一部分は氣體として單に物理的に溶解して居るものである。此氣體の水と化合して居る部分を或化學變化によつて除去したとすれば、其物理的に溶解して居る部分が水と直ちに化學變化を起す様になる。此事を反覆するから、結局その氣體が水と全部化合して存在して居たと同一の結果になるものである。アンモニア瓦斯を水に溶解した液の中へ赤いリトマス試験紙を入れると青變するのを見る。このアルカリ性反應はどうして生ずるであらうか。化合物の中に OH を含むものがなければ、アルカリ性反應は呈しない筈であるのに、之は水とアンモニアとが化合して



の方程式に示す如く水酸化アンモニウム (NH_4OH)を生じた爲で

ある。水にアンモニア瓦斯を溶解せしめた溶液はアンモニア瓦斯の臭がある。之は水の中に物理的に溶解してゐるアンモニア瓦斯の臭であつて、 NH_4OH の臭では無い。市場にアンモニア水と稱して販賣されてゐるのはアンモニア瓦斯を水に吸収せしめたものである。このアンモニア水の比重によつて、其中のアンモニアの含有量を著しく異にしてゐる。我等がアンモニア水を商人より買ふ時には其比重を測定して見て、その中に含有せられてゐる NH_3 の量を判断する必要がある。

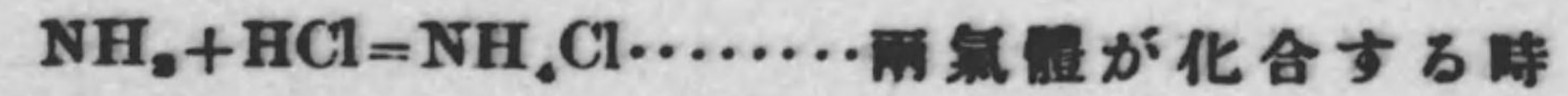
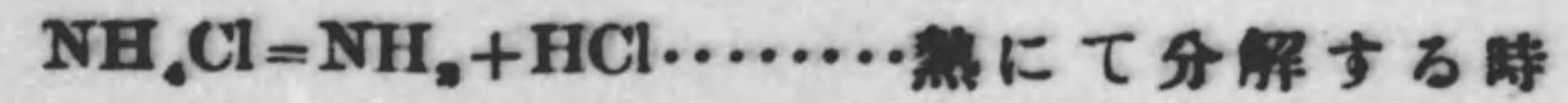
例へば次の表に示す如く比重 0.88 のアンモニア水は比重 0.96 のアンモニア水よりも約 3 倍以上多量に NH_3 を含有してゐるのであるから、若し同一量のアンモニア水の價が一方が 3 倍であつても其眞の價は相等しいといふ事になる。鹽酸硝酸硫酸アンモニア水等を買ふ時には必ず其比重を測つて見てその中に含有せられて居る有効成分の量の大小を判断する事が肝要である。

アンモニア水の比重と其濃度との關係

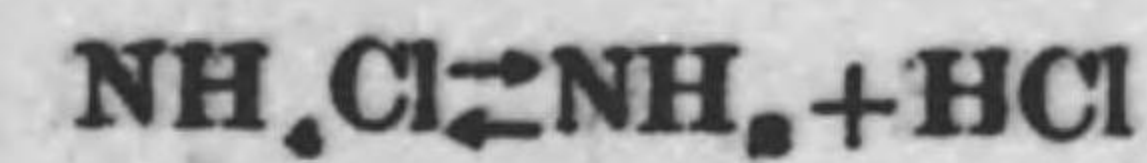
比 重	0.98	0.96	0.92	0.90	0.88
100c.c.中に含有せられる NH_3 の瓦數	4.7	9.5	20	25.5	31
溶液の濃度(規定)	2.8	5.6	11.7	14.4	18

乾燥せる試験管の中へ鹽化アンモニウムの固體を 1—2 瓦位入れて之を極めて除々に熱する。其試験管の口のところへ水で濕した赤いリトマス試験紙を觸れしめると青變するのを見る。又アンモニア瓦斯の臭氣を認める事が出来る。更に試験管を熱する事を續ければ、青いリトマス試験紙を赤變する様になつて何か酸性のものが發生した事がわかる。研究の結果、此時起る反應は NH_4Cl が熱によつて分解して NH_3 と HCl とになる事が明かとな

つた。 NH_3 は HCl よりも軽いから早く飛散するのである。アンモニア水の瓶の栓を取り之を鹽酸の瓶の栓をとつたものの傍へ近づけるときは直ちに白煙を生ずるのを見る。之は NH_3 と HCl とが化合して NH_4Cl となつた爲である。 NH_4Cl なるものは高い温度では NH_3 と HCl との兩氣體に分解するし又低い温度では此等の二つの氣體は化合して元の NH_4Cl を生ずる事を知るのである。此等の反應は次の如く方程式にて示す事が出来る。

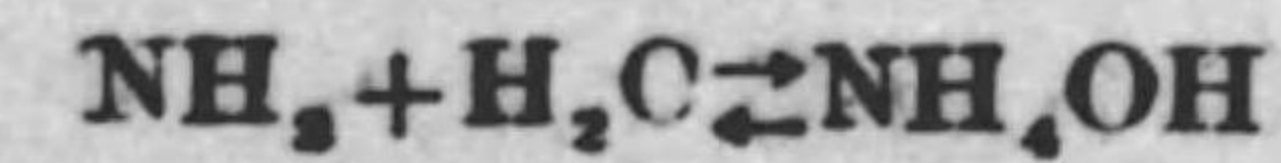


之を、一つの方程式に此二つの意味を含ませて示すのには如何にすればよいであらうか。



の如く示せばよい。之も可逆反應である。化學には可逆反應が相當に多い。

アンモニアと水とを接觸せしめれば結合して水酸化アンモニウムとなる。又水酸化アンモニウムの中では全部 NH_4OH では無く一部 NH_3 と H_2O とに分解してゐて、此 NH_3 瓦斯は物理的に水に溶解してゐるのであるから、之を



の如く示す事も出来る。

鹽化アンモニウムの如く、熱によりて其成分の部分に分解する現象を熱分解と稱して居る。

(9) アンモニアを製する時の反應

小學校中學校其他至るところの學校で、アンモニアを實驗室にて作るには、鹽化アンモニウムと消石灰の混合物を熱する事にな

2/27
 2/19
 2/19
 2/19

とならねばならぬ。

問 硫酸アムモニア(一般にアムモニウム鹽)と NaOH(一般に鹽基)との水溶液を混じ、之を熱すれば如何なる反應を生ずるであらうか。

解 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の如く NH_4OH と H_2SO_4 との混合

物であると見做す事が出来る。此成分の一なる H_2SO_4 を NaOH にて中和して除去すれば NH_4OH の部分がのこる。熱すれば、之が分解して NH_3 と H_2O となり、 NH_3 は瓦斯として溶液より外へ出る様になるであらう。實驗の結果も此豫想通りである。

(10) 窒素の循環、空中窒素の固定法

これから私は窒素なる元素は絶えず動物、植物、礦物界の三界を循環してゐるものであるといふ事と、近來世界各國で研究を開始せられてゐる空中窒素の固定法といふ事に就てその概要を御話し度いと思ふ。私は化學を二十餘年も専門に學んでゐるものではあるが、應用化學方面は全く其知識が無いから私の此化學の講義中、應用方面の記事はあまり信用しないで貰ひ度い。

吾々人間及其他の動物が生存を續けてゆくには食物を要する。その食物の中に蛋白質を含有して居る事は絶対に必要である。蛋白質を含有しない食物を攝つて居ればその動物は必ず死に至るであらう。此蛋白質なるものは窒素(その外、炭素、酸素、水素等)を含む複雑な有機化合物である。動物は此物を其食物の一部として攝取し、之を基として細胞質、その他各種の體成分を造り上げてゆく。だから、その體內には各種の複雑な窒素化合物(主として蛋白質類)が存在して居る譯である。動物が死ぬと或時間後、そ

の體が腐敗し體內に含まる・蛋白質類は分解して其中の窒素と水素とは、天然の微妙な作用によつて遂に NH_3 に變化すると云ふ事である。此 NH_3 の一部は空氣中に飛散する。他の部分は土壤中に入り、そこで或種の細菌の媒介により、空氣中の酸素の爲に酸化されて HNO_2 となり、この HNO_2 は、又酸化されて HNO_3 となると云ふ事である。この HNO_2 や HNO_3 は酸であるから生成するや否や直ちに其一部は NH_3 と化合して硝酸アムモニア、又は亞硝酸アムモニア等の状態となり、或は土壤中の鹽基性物質と結合して、種々の硝酸鹽、亞硝酸鹽となつて存在するであらう。植物は其根より、土壤中の硝酸鹽、亞硝酸鹽、アムモニウム鹽等を吸収し、その體內では、此等窒素の無機化合物を微妙な作用で窒素を含む有機化合物に變ずるのである。斯様にして植物は土壤中より攝取した無機の窒素化合物をもつてその體を構成する資となすのである。又種々の動物は、此植物を食物として自分の營養となす。かくして窒素は動物、植物、礦物の三界を循環して居るものである。實に靈妙な、この天然の作用には、驚異を感ぜずには居られない。此處に我等が化學を學ぶ人として注意すべき點は次の事である。即ち、窒素は動物、植物の體內に於ては炭素、酸素、水素等と結合した複雑な有機化合物をなして居る、然るに礦物界に於ては、簡單な無機化合物となつて存在して居る事である。又動物は其體內で窒素を含む無機化合物を變化せしめて、之を窒素を含む有機化合物となす作用を営む事は出来ない。然るに植物は、土壤中より吸収した窒素の無機化合物を複雑な有機化合物に變化せしめる作用を営むものである。

斯様な譯であるから、人間が此世の中で生存して行く爲にも、是

非とも其食物となる可き植物を生成せしめねばならぬ。植物を生成せしめるには、其根へ植物の吸収し得る状態のNを含む無機化合物を供給せねばならぬ。如何に窒素を含んでゐる化合物であつても水に溶解しない状態にあるものは、之を植物の根に與へても吸収されないから、植物の肥料となす事は出来ないわけである。植物に供給す可き窒素肥料といふのは水に可溶性の状態にあるNの無機化合物であつて、硝酸、亜硝酸、アンモニアの鹽は此目的に叶ふものである。

窒素は動植物の三界を上述の如く循環してゐるものであるが、植物の肥料となる可き窒素、換言すれば、植物の根より吸収され得る状態にある土壤中のNの量は時と共に漸次減少してゆくものであるから、人工的に此不足を補ふ事が必要になつてくる。天然の窒素肥料としては南米智利に非常に多量の NaNO_3 が大なる鑛層を爲して産出して居るのであるが、これとて漸次硝酸硝石等の製造原料又は肥料等に消費せられる故幾年か後には全く盡きる時期に達する筈である。其處で適當なる方法によつて、天然の作用をかりる事無く人工的に窒素を含む無機化合物を製造する方法を工夫するのは化学者のつとめで又此事は國家的の大問題となつて來るのである。

幸に窒素は空気中には殆ど無限に多量に存在してゐるから、此無限のNを原料として之を水に可溶性の窒素化合物に変化せしめようと世界の化学者達がこゝへ着目したのである。

此事を空中窒素の固定法と稱するのであつて、最近世界の化学者の注意する所となつてゐる。我國でも6—7年前より政府の臨時窒素研究所といふのが設立されて、此空中窒素の固定法に就て

研究をしてゐるのである。研究着目の要旨は、如何にして最も經濟的に空気中の窒素を硝酸、アンモニア等の鹽に変化せしめる事が出来るかといふ點にある。

次に植物の吸収し得る状態にある土壤中の窒素化合物は漸次減少しつつあるといふ事の御話をする。動植物の空気中又は土壤の中で腐敗して生ずる NH_3 の一部分は空気中へ飛散する。又此 NH_3 が土壤中にて $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$ の階段を経て變化する際、ある特種の細菌の作用によつて生ずる HNO_2 の一部分より、 N_2 を遊離状態として空気中に飛散せしめる不思議な作用が行はれる。

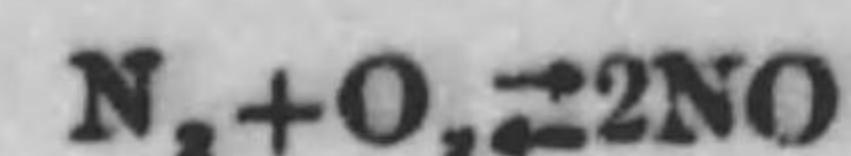
この二作用によつて窒素は漸次土壤より減少して來る。天然に、雷のために空気中のNとOと水とから硝酸又は亜硝酸が生成される(此理由は次節で述べる)。此等の酸と土壤から空気中へ飛散した NH_3 とは中和して此等の酸の鹽となり降雨の際土壤に集まる様になる。此天然の作用により増加するNの無機化合物は、耕作地に於て植物の根より吸収するNの無機化合物の量よりも遙に小であるといふ事が経験せられてゐるのである。此等の理由によつて植物の吸収し得る状態にある窒素化合物は漸次耕作地に於ては減少するものである。

(11) 空中窒素の固定法 取州大試、1947年7月

現今知られて居る主な方法に三種類あるが、此處にはその二種だけを説明する。次の二方法の中第一番目のものは最も多く行はれるもので、化学反應としても中々面白い。

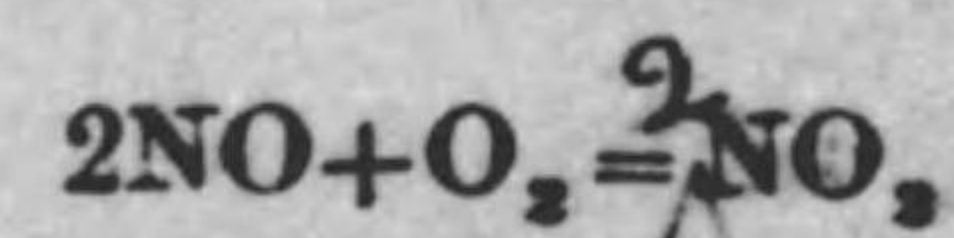
(I) 空気と電氣熱を利用して高温度(3000°C 位)に熱するのである、さうすると空気中の窒素と酸素との一部分は化合して酸化窒素となるものである。熱する温度が高ければ高い程NOの生成

量が大である事が知られてゐる。



大部分の N_2 と O_2 とは化合しないで、もとの儘で存在して居る。初めに存在する N_2 と O_2 の量、生成する NO の量、と反応の際の温度との間には面白い一定の関係があるが、此處には述べる事は出来ない。

それから此混合氣體を徐々に冷却すると折角生成した NO の一部分が分解して N_2 と O_2 とになる事が見出されてゐる。若し徐々に 1000°C 位迄冷却すれば殆んど全部の NO はその成分に分解してしまふのである。(此處に面白い理由があるが、それは省略する) 其處で出来る限り急遽に冷却するのである。さうすれば 3000°C の高温度で生成した NO が殆んど分解せず其儘で残留して居るものである。冷却した時、この混合瓦斯の温度がもしも 620° (NO_2 の NO と O とに完全に分解する時の温度) 以上であつたとすれば、生成した NO と始めより空氣中に存在する O とは化學變化を起す事は出来ない(262 頁参照) である、けれども其混合瓦斯の温度が 620° よりも遙に低い場合には、 NO の性質として最も重要な



の反應が起らねばならぬ。新機な譯であるから空氣を極めて高温度に電氣熱を利用して熱し、 NO を生成せしめ、之を急に冷却せしめる。さうすると生成した NO と、始めより空氣中に存在してゐた O とが直ちに化合して NO_2 になるから、適當の裝置によつて此混合氣體に水を接觸せしめるのである。

すると第 276 頁に述べた如く $\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NO} + \text{HNO}_3$ の反應に

よつて NO と HNO_3 とを生ずる様になる。此 NO は再び空氣に接觸させれば直ちに NO_2 となす事が出来るから、此操作を反覆すれば初め高温度で生成した NO の殆んど全部が HNO_3 に變化する事になるのである。

又新しくして得た NO_2 を含む混合氣體を、水の代りにアルカリの溶液に接觸せしめたとすれば、硝酸鹽と亞硝酸鹽とを生成す可きである。工業上にはアルカリとして消石灰を使用する事があるさうである。此時は $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ と $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ との混合物が得られる。之等は水に可溶性の化合物であるから直ちに窒素肥料として用ひられる。私がさきに NO , NO_2 等の性質に就て丁寧に解釋して置いた理由の一は諸君に本節の方法による空中窒素固定法の基く意味をよく理解して貰ふ爲であつたのである。

(II) 窒素瓦斯と水素瓦斯とを或温度に於て高壓力を加へて置いて接觸せしめると、 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ の反應で NH_3 を生ずるとの事が本に書いてある。新しくして得たる NH_3 を酸例へば硫酸に吸収させれば硫酸アンモニアとなるから、直ちに窒素肥料とする事が出来る。又この NH_3 をある接觸劑の共存に於て適當の温度のもとに酸素に觸れしめれば



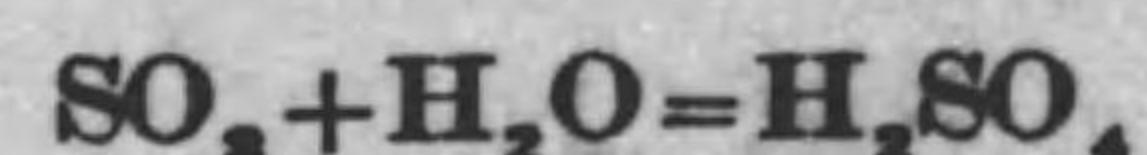
の如くして NO を生ずるから、この NO に空氣を混じ NO_2 となし、次に水を作川せしめて HNO_3 となす事も出来る。

(12) 硫酸を製する時の反應

一國の化學工業の發達の程度は硫酸の消費量に比例すると迄云はれて居る位其用途廣き重要な酸であるが故に、之を製造する反應に就ても能く研究されて居る。中等學校の教科書等に鉛室

硫酸製造の反應としてニトロシル硫酸等といふむづかしい化合物が記載してある様であるが私は是等を省略し硫酸といふものは如何なる反應を用ひたならば出來得るものであるかといふ反應の根本に就て諸君に御話し度いと思ふ。鉛室内の硫酸製造反應に就ての詳細及び之に關する私の考は拙著高等教育無機化學の基礎(内田老鶴園發行)中に述べて置いた。

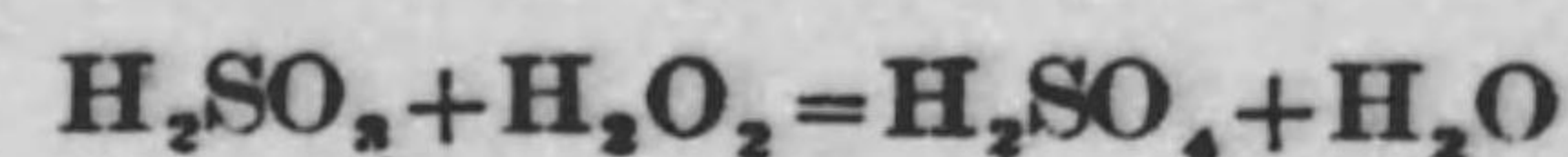
硫酸は水素硫黄酸素の三元素の化合物であるから硫黄を原料として之を製造すべきであるといふ事は何人にも考へ得られる事であらう。硫黄は火山國である本邦各地に多量に天然に産出してゐる。硫黄は諸君の御承知の通り空氣中で燃焼して極めて容易に $S+O_2=SO_2$ の反應によつて無水亞硫酸となるものである。如何に酸素を多量に硫黄に接觸せしめても無水硫酸(SO_3)を生成はしないのである。一寸考へると S を酸素中で燃焼せしめれば SO_2 となり更に $SO_2+O=SO_3$ の如く化合して SO_3 即ち無水硫酸となりさうに思はれるのである。若し此反應が起るものならば、硫酸製造といふ事は極めて簡單となる譯である。何となれば斯くして得たる SO_3 を水に吸収せしめれば



の如く H_2SO_4 を得られると思はれるからである。事實に於て S は O と容易に直接結合して SO_2 を生成するものではあるが SO_3 を生じないのである。其處で如何なる工夫をすれば $SO_2+O=SO_3$ の反應を起させる事が出來るかといふ事が化學者の頭腦を要する點である。

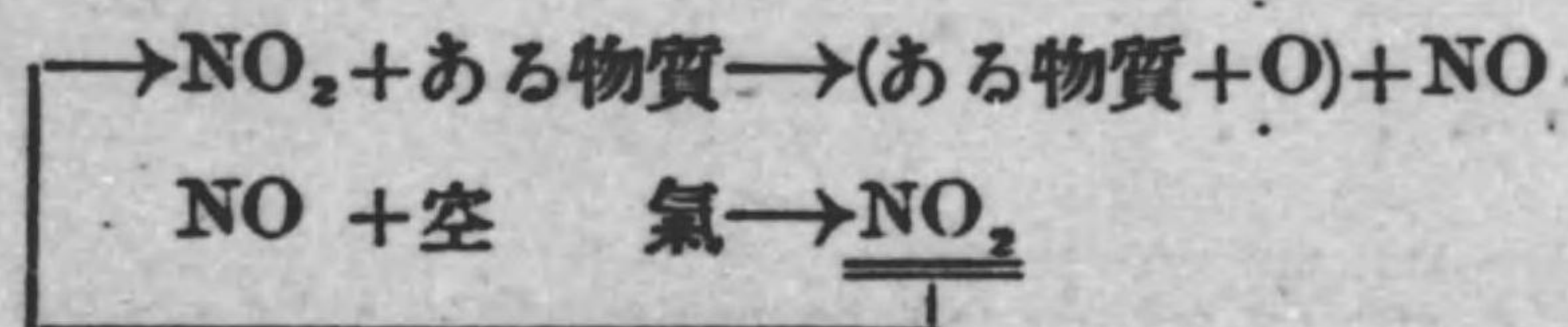
S を燃焼させれば SO_2 となり、之に水を作用させれば H_2SO_4 となるから、 $H_2SO_4+O=H_2SO_4$ の反應が急に出來る様に工夫すれば

よい。酸化劑を H_2SO_4 に作用せしめればよいでは無いかと一寸思はれる。實驗室の試験管の中で H_2SO_4 を H_2SO_4 に變化させるには、之でよいが工業的に大仕掛に多量の H_2SO_4 を製造すると云ふ場合には、最も經濟的に、 H_2SO_4 の出來る様な方法を工夫する必要があるのである。 H_2SO_4 の中へ鹽素瓦斯を通じて H_2SO_4 (と HCl) が出來る。又 H_2SO_4 に過酸化水素を作用させれば



の反應で H_2SO_4 は出來る。但し初めの反應では H_2SO_4 の中に HCl が混じて居る。後の反應では水の外何も混合するものは無いから都合がよい様に思はれる。 H_2O_2 は高價であるから此方法は試験管内の反應としては面白いが實際の問題としては適用する事は勿論出來ない。

如何にすればよろしきか諸君少し考へて貰ひ度い。此處にある物質があつて、其物は容易にこれに接觸するものに酸素を與へ、而して後自分が又空氣中の酸素をとつて元の物にかへる様な性質を有するとする。 H_2SO_4 と空氣との混合物の中へかゝる物質を作用せしめたとすれば、其物質の一定量を以て無限に H_2SO_4 を H_2SO_4 となすことが出來る筈である。扨て我等が今迄學んだ化合物の中で斯様な性質を有して居る物質が幸にあるのである。 NO_2 である。 NO_2 は之に接觸する物質に O を與へて自分は NO となり、之は再び O と化合して元の NO_2 に還るのである。

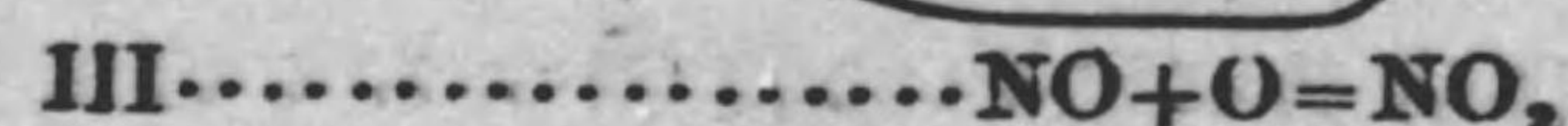
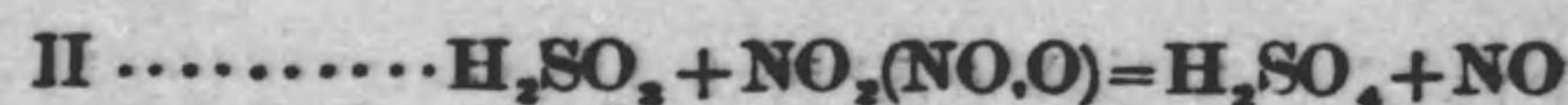
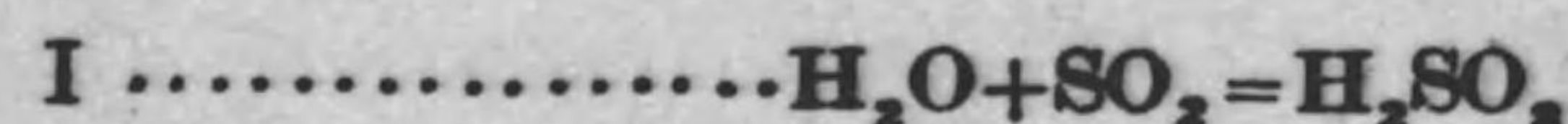


其處で SO_2 瓦斯と水と空氣(酸素)と NO_2 瓦斯の四つのもを夫々作用させれば、一定量の NO_2 を用ひて、 SO_2 を無限に H_2SO_4 に變

化させる事が出来る譯で、非常に巧な考である。

此等四つの物を作用せしめる場所には H_2SO_4 に犯され難い器具を使用する必要がある。硝子は H_2SO_4 に犯されないが破損し易いから困る。金属の中で H_2SO_4 に犯され難いものには金、白金等があるが不廉である、その外には先づ鉛である。鉛は稀硫酸には犯され難いが濃硫酸と共に熱すると非常に犯されやすくなる、但し濃硫酸でも其温度が低いと犯される程度は少ない。其處で鉛で此等を反応させる大きな室を作る。この鉛製の大きな室の中で此等の四つの物を接觸せしめるのである。

さうすると此室の中で一番始めに起る化學反應は、 SO_2 と H_2O と作用して、 H_2SO_3 となる反應で、第二番目には



NO_2 が H_2SO_3 を酸化して H_2SO_4 となし自分は還元されて NO となる。第三番目に此 NO が空気中の酸素と結合して元の NO_2 となるのである。此 NO_2 は再び H_2SO_3 を酸化せしめる第二番目の反應に反覆使用する事が出来る。かくして一定量の NO_2 を以て、無限量の H_2SO_3 を H_2SO_4 とする事が出来る譯である。實際としては鉛室内の NO_2 の量は減少してくる。これは H_2SO_3 が NO_2 を吸収するからである。

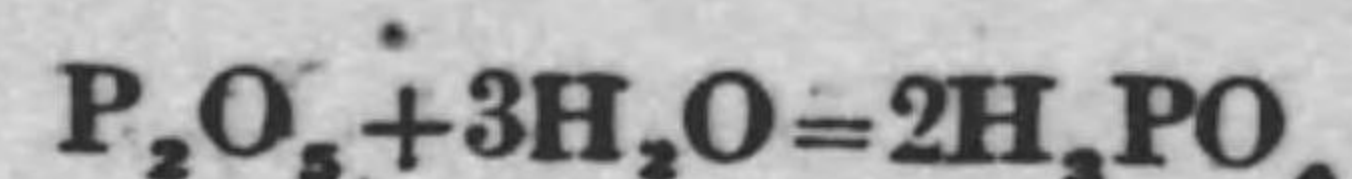
(13) 燐燐の鑽石より燐を製する時の反應

我國はマッチの製造で名高い。マッチの主要原料は燐と鹽素酸カリウムとであるから、我國に於てこの燐を製造するといふ事

は重要な化學工業の一であるといふ事である。故に私は諸君と共にこれから燐の鑽石より燐を遊離せしめる時の反應に就て考へて見度いと思ふのである。この話をする前に燐の性質を知つて置く必要がある。燐には黄燐と赤燐との二種がある。小學校で我等が空気中に酸素と窒素といふ二つの氣體があるといふ事を習うた時の實驗に、先生が使用された燐は黄燐である。黄燐は非常に燃焼しやすいもので非常に危険であるから必ず水の中に貯藏する様にしてある。我等の日常使用してゐるマッチの原料には此黄燐は使用してない、空気中にてさう容易に火がつく様では危険であるから。赤燐といふのは外見上煉瓦の様な赤い色をしてゐて粉末状となつてゐる。此燐は空気中に置いても普通の温度では酸素と化合しないもので、之を取扱ふ時に危険はない。普通のマッチには此赤燐が原料となつてゐる。猫イラズといふ薬があるが之には黄燐が入つてゐるといふ事を私は人より聞いてゐる。黄燐も赤燐も其外見と其性質は異なるが、之が何れも同一の元素であるといふ事については差異はない。かくの如く同一元素より成立してゐて其性質の異なるものを同素體と稱してゐる。化學には新様なものが他にもある。ダイヤモンド、普通鉛筆の心に作られてゐる石墨、それから炭等は何れも炭素といふ元素より成立してゐて其性質は異つてゐる。此等は同素體の好例である。オゾン (O_3) と酸素 (O_2) も同素體の例である。之に就ては既に前に御話した事がある。

燐が空気中で燃焼すると白い煙を生成する。此物質の化學式は P_2O_5 である事が研究されてゐる。どういふ様に此酸化物に命名したらばよいか。酸化燐と云ふとする。之では酸素と燐と

の化合物であるといふだけの事で斯様な酸化物が数種存在する場合には單に酸化磷と云つただけでは其化學式は定まらぬ。一分子の中に酸素5原子、磷2原子を含むといふ事を、その名で示す方法が便利である。其處で五二酸化磷と稱するのである。普通五酸化磷と稱して居る様である。此五二酸化磷は水に容易に溶解する。その溶液は青いリトマス試験紙を赤變する、即ち酸が生成してゐる事がわかる。どういふ反應が起るであらうか。これは平易な様でむづかしい。中等學校程度の化學としては、此時 H_2PO_4 といふ化學式の酸が出来るものと理解して貰へば充分である。此酸は磷酸である。そこで此式は兎に角暗記して貰ひ度い。此時起る反應を推理的に誘導する事はむづかしいから、 P_2O_5 を水に溶解すれば H_2PO_4 といふ酸が出来るといふ事を暗記して貰ふより他に方法は無い。



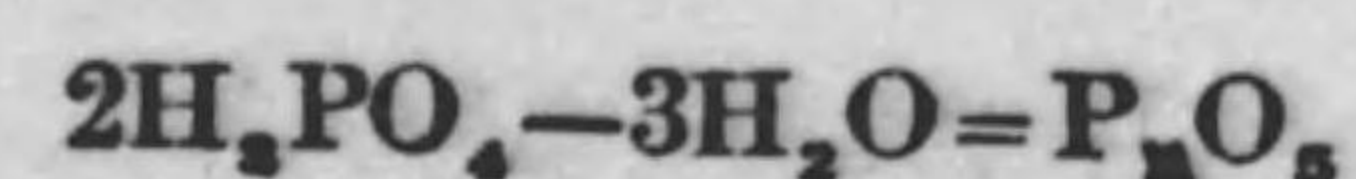
P_2O_5 1分子中にはPが2原子あるし、 H_2PO_4 は一分子中1原子のPを含むから、 P_2O_5 1分子より2分子の H_2PO_4 を生成せねばならぬ。 H_2PO_4 2分子中にはHが6原子含まれてゐるから $3H_2O$ を要する事となる。酸素を含んでゐる酸は凡て無水酸(一名酸性狀化物)と水とより成立するものと見做す事が出来る。それでは磷酸の無水酸即ち無水磷酸の化學式はどうなる可きか、之を考へ出す事はむづかしくない。酸の中より H_2O を引く事の出来るだけ引いて見れば無水酸の化學式が得られる。しかも、新しく求めた酸化物の化學式は、實際その酸の無水物を實驗上製造して之より實驗的に定められた化學式と全く一致するから面白い。

H_2PO_4 より H_2O を引けば $H_2PO_4 - H_2O = HPO_3$ となつてくる。

(このものの化學式は HNO_3 と似てゐる、PとNとが異なるだけの事である)。次に HPO_3 より更に H_2O を引く事は出来ないから、 HPO_3 を2倍したものより H_2O を引くのである。



新しくして P_2O_5 といふものが得られる。之は無水磷酸の化學式である。 H_2PO_4 の中にはHが3あるから之より H_2O を引くには H_2PO_4 を2倍して $3H_2O$ を引けばよい事になる。

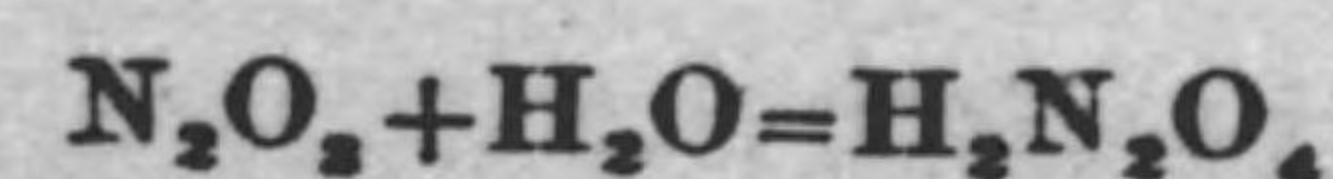


硫酸の無水物即ち無水硫酸の化學式を推理的に誘導して見よう。 $H_2SO_4 - H_2O = SO_3$ となる。即ち SO_3 は無水硫酸である。無水亞硝酸の化學式はどうであらうか、一寸私も忘れた。然し此化學式を導き出す事は知つてゐる。 $2HNO_2 - H_2O = N_2O_3$ 即 N_2O_3 が之の式である。逆に無水酸の式を知つて居て酸の式を導き出す事も出来る場合が多いが、此時は之が一寸むづかしい事もある。

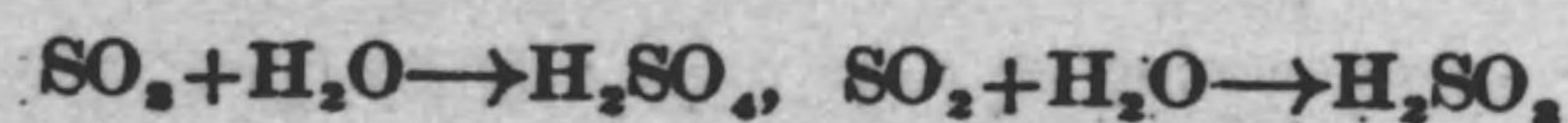
酸 - 水 = 無水酸

無水酸 + 水 = 酸

の関係のみでは直ちに無水酸の化學式より酸の式を見出す事が出来ない場合がある。例へば無水亞硝酸の式に水を加へるとしても何分子加へてよいかわからぬ。



この $H_2N_2O_4$ が亞硝酸と思はれるが、實は此式を2で割らねばならぬ、即 $H_2N_2O_4 \div 2 = HNO_2$ とすべきである。



などは無水酸の式から直ちに酸の式を見出す事の出来る場合である。

(14) 磷酸及びその鹽

磷酸の化學式は H_3PO_4 である。此酸の中のHを金屬、例へばNaにて置換するとすれば次の三種類の鹽が考へられる。

NaH_2PO_4 ……第一磷酸ナトリウム(H 1箇のみを金屬にて置換せるもの)

Na_2HPO_4 ……第二 ” ” (H 2箇を金屬にて置換せるもの)

Na_3PO_4 ……第三 ” ” (H全部を金屬にて置換せるもの)

事實此等三種類の磷酸ナトリウムが知られて居るのである。

H_2SO_4 の如く酸の一分子中にH 2箇を含んで居る時には、このHを金屬にて置換する時に生ずる鹽は、二種類あつた。 $NaHSO_4$ 、 Na_2SO_4 の如くである。之に類似して H_3PO_4 の如く一分子中にH 3箇を含んで居る酸の鹽には三種類存在すべきである。私が化學を初めて學んだ頃には、磷酸ナトリウムといふものは一種類であると思ふてゐた。鹽化ナトリウムと云へば $NaCl$ の一種類しか無いと同様に考へた事がある。然るに磷酸ナトリウムには三種類もあるから磷酸ナトリウムといつただけでは其何れであるかが少しも判らない。そこで此等三種の鹽を夫々區別して命名する事が必要である。 H_3PO_4 の中のH 1箇を金屬にて置換したものを第一磷酸鹽と稱してゐる。H 2箇を金屬にて置換したものを第二、H全部を金屬にて置換したものを第三磷酸鹽と稱する事となつてゐる。三種の磷酸ナトリウムの中で第二磷酸ナトリウムが最も製造しやすく、最も化學上に於ける用途の廣いものである。普通單に磷酸ナトリウムと稱して居るのは此第二鹽の事である。そこで我等が磷酸ナトリウムを商人へ注文する様な時には、其名の次に一々化學式を書いて置くと間違が無い。

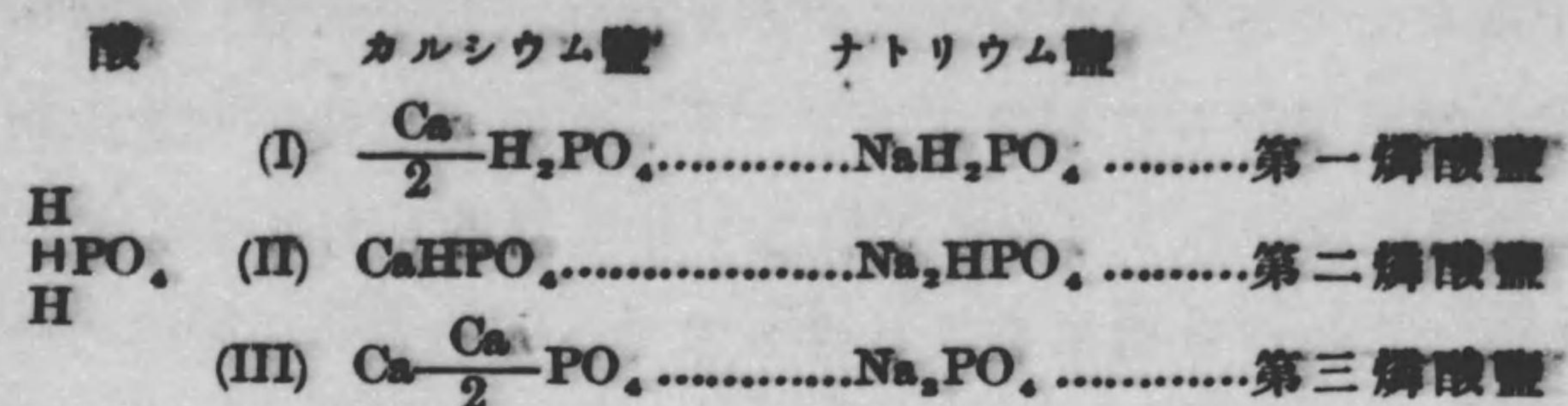
磷酸鹽即ち磷酸のHを金屬にて置換したものには上の如く三

種類考へられる譯であるが、この三種類の磷酸鹽を考へる事と、それが實在してゐるか否かと云ふ事とは別問題である。學問上三種類の磷酸鹽が存在し得ると考へられるのに、事實今日迄は例へば2種類しか知れて居らぬと云ふやうな場合もあるであらう。すると更に他の一種も存在し得る譯であるから、一つ研究して此未知の磷酸鹽を製造して見ようといふやうな心が浮び出ないものであらうか。かういふ場合初めより無方針で居ると、之を上如く系統的に考へてゆくのは、將來に於ける學問の進歩に對して非常に大なる差異を生ずるものである。諸君私の述べて居る此意味を充分御了解でせうか。更に例について御話しよう。 NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 の二種類の化學式を有する磷酸ナトリウムが今日迄知られてゐたと假定しよう。其時化學上無方針で居る場合には、更に他の種の磷酸ナトリウムの存否について研究して見ようといふ様な考は恐らく起らないであらう。但し今日私が述べた如く、磷酸の化學式は H_3PO_4 であるから磷酸ナトリウムは三種類存在し得べきである。故に上の二つの外にH全部を金屬で置換した Na_3PO_4 なる化學式を有する磷酸ナトリウムが存在せねばならぬ筈であるといふ考が出るから、忍耐と熱心とを以て Na_3PO_4 を新しく作る方法を種々に工夫しようといふ勇氣が浮び出る筈である。外見上同一に見ゆる事にも、系統的に考へた事と無方針で居る場合とは將來の學問の進歩に對し非常なる差異を來すものである。

問 三種類の磷酸カルシウムの式を誘導せよ。

解 カルシウム (Ca) は週期律表上第二族の元素であるからその原子價が2である。そこで酸のHをCaにて置換せしめるに

はH 1箇とCa $\frac{1}{2}$ 箇即ち $\frac{Ca}{2}$ とが置換する譯である。



の如くして三種類の磷酸カルシウム式を導く事が出来た。擧て一分子の中にある元素の1原子以下を含むといふ事は有り得可からざる事であるから例へば $\frac{Ca}{2}H_2PO_4$ に於て此式の中の元素の各々を2倍して $Ca(H_2PO_4)_2$ と書くのである。 $CaH_2P_2O_8$ と書く事も出来るが此書き方では此物質は H_2PO_4 なる酸のH 1箇をCaにて置換した第一磷酸鹽であると云ふ事が一目した丈で理解しがたい。同じく式を書くのなら式の形を見ただけで此物質の化学的の関係迄も暗示する様に示すのが便利である。 $Ca(H_2PO_4)_2$

とかけば、Ca は原子價2であるから、此鹽の元の酸の化学式は $H_2(H_2PO_4)_2$ 即ち H_2PO_4 である事が直ちに理解されるだけでなく H_2PO_4 中のH1箇をCaにて置換した鹽である事がわかる。次に(III)の $Ca\frac{Ca}{2}PO_4$ に就ても同様に、各の元素を2倍して $Ca_2Ca(PO_4)_2$ 即ち $Ca_3(PO_4)_2$ となる。之は第三磷酸カルシウムである。 H_2PO_4 のHを全部カルシウムにて置換した鹽である事がわかる。普通單に磷酸カルシウムと稱するのは第三磷酸カルシウムの事である。

問 磷酸アルミニウムは理論上、幾種類存在し得可きであるか、又此物質の化学式を推定せよ。

價 磷酸の化学式は H_2PO_4 である、(I) このH 1箇をAlにて置換したものの化学式は $\frac{Al}{3}H_2PO_4$ である。Alは週期律表上第三族に属する元素であるから其原子價は3である。そこでH 1原子

とAlの $\frac{1}{3}$ 原子とが置換する割合となる譯である。此式の中の各の元素を3倍して $Al(H_2PO_4)_3$ の式を得る。これは第一磷酸鹽である。(II) H 2箇をAlで置換して $H\frac{Al}{3}$, $\frac{Al}{3}PO_4$ の式が得られる。此各を3倍して $Al_2(HPO_4)_3$ の式となる。之は第二磷酸鹽である。(III) H全部をAlにて置換して $\frac{Al}{3}$, $\frac{Al}{3}$, $\frac{Al}{3}PO_4$ の式を得る。各を3倍して $AlPO_4$ となる。これは第三磷酸アルミニウムの式である。又 H_2PO_4 中のH全部をAlで置換すれば、 $AlPO_4$ の式がすぐ求められる。Alは原子價3であるから此1原子はH 3原子に相當するからである。

アルカリ金属を除く他の金属につき、單に磷酸鹽と稱する場合には常に第三磷酸鹽の事を示すものである。或酸のHを金属にて置換したるもの、即ち其酸の鹽の化学式は多くの場合推理的に導く事の出来るものである。酸の化学式と其金属は週期律表上第何族に属するか、と云ふ事とを知つて居ればよい。

少し此事を諸君と共に練習して見よう。磷酸バリウムの化学式はどうであるか。バリウムはカルシウムと同様に週期律表上第二族に属する。其處で其原子價は2である。 H_2PO_4 のHを原子價2の金属で置換するには、 H_2PO_4 の全體を2倍して $(H_2PO_4)_2$ として見る。此Hを金属にて置換すると考へればわかり易い。H六原子を置換するには原子價2の金属3原子を要する。いつもいふ事であるが、甲の元素を乙の元素で置換する場合には原子價×原子数が甲、乙に於て相等しくなる様にすればよい。今甲をHとし乙をBaとすれば、甲の原子價×原子数=乙の原子價×原子数となす事が必要であるから。

この原子数 $= \frac{\text{甲の原子價} \times \text{原子数}}{\text{乙の原子價}} = \frac{1 \times 6}{2} = 3$ となる。 燐酸バリウム

の式は $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ の事がわかる。 此式を導くのに、カルシウムの第三燐酸鹽の式を求める時にやつた様に、Baは原子價 2 であるから $\frac{\text{Ba}}{2}$ が H1 箇に相當する。 そこで $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ba} \frac{\text{Ba}}{2} \text{PO}_4$ となり各元素を 2 倍して $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ としてもよいのである。 上の二つの方法の外に、いゝ考へ方があれば、それでもよい譯である。 兎も角諸君自身の理解し易い方法で充分、正確に徹底的に理解し消化して貰ひ度い。 之で、或酸の鹽の化學式と云へば、直ぐ自由に推定する事の出来る様にして置く必要がある。 私は本講義中今迄何回となく同様の事を反覆説明した積りである。 何とかして諸君に徹底的に理解して貰ひ度いからである。 化學では何といつても、酸鹽基鹽は基礎的のものである。 其鹽の化學式が殆ど全く暗記する必要なく、推理的に導く事が出来るといふ事は愉快である。 原子價 2 の金屬の燐酸鹽の化學式はいつでも $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$ である。 又原子價の 3 價の金屬の燐酸鹽は MPO_4 であるとすぐ導き出せなくてはならぬ。 此式などを、まだ暗記などしようとする様では駄目である。 原子價 4 價又はそれ以上の燐酸鹽は存在するものではない。 此の理由は省く。

鹽の化學式を求めるのには金屬の原子價を知つて置く必要があるが、それには週期律の表を應用すればこれを暗記する勞を非常に省く事が出来る。 又一つの金屬で數種類の原子價を示す場合があるからこれを一一暗記するのは困難であるが、こゝに金屬はその原子價が 4 價又はそれ以上の場合には酸根と結合して鹽

を生成しないものであつて、1 價、2 價、3 價の場合に限り、安定な鹽を生成するものであるといふ事を、理由は兎に角としてよく知つて置いて貰ひ度いのである。 例へば週期律表上第四族の錫には原子價 2 と 4 の二つの場合がある。 そこで燐酸錫の化學式はどうなるかといふに錫の原子價 2 と 4 の兩種の場合の鹽がある等と迷ふ必要は無い。 安心して原子價 2 の時に錫は安定なる鹽をつくる事となるから $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ の式を以て燐酸錫の化學式となす事が出来る。 燐酸鐵の化學式はどうであるか。 鐵は週期律第八族の元素であつて、原子價 2 と 3 との二種の場合がある。 其處で燐酸鐵というても、鐵の原子價 2 の時と 3 の時との兩種の場合がある譯である。 即ち、2 價の時は $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、3 價の時は Al の場合と同様に FePO_4 となるわけである。 前者は燐酸第一鐵、後者は燐酸第二鐵と命名すればよいのである。

燐酸クロムの化學式はどうであらうか、私も未だこの化合物を見た事は無い。 クロムは週期律表上第六族に屬して居るが、之が金屬として作用する時には其原子價は Al や Fe (第二鐵) と同様に 3 價である。 其處で CrPO_4 が求むる式であらうと推定する事が出来る。 實驗の結果も此豫想と全く一致してゐて面白い。 自分が見た事も無い物質の化學式が化學常識で判断が出来るのであるから愉快である。

(15) 燐の鑛石より燐を製造する時の化學反應

本題の燐を製造する方法なるものが化學の基礎教育として必要な教材といふ譯で無いが、此時起る化學反應の考へ方が化學反應の解釋力を養成するのに都合のよい教材であるから之を述べるのである。 故に諸君は燐の鑛石より燐を製造する方法を知る

といふ事に重きを置かないで、此時起る反応をシムリと味つて貰ひ度いのである。

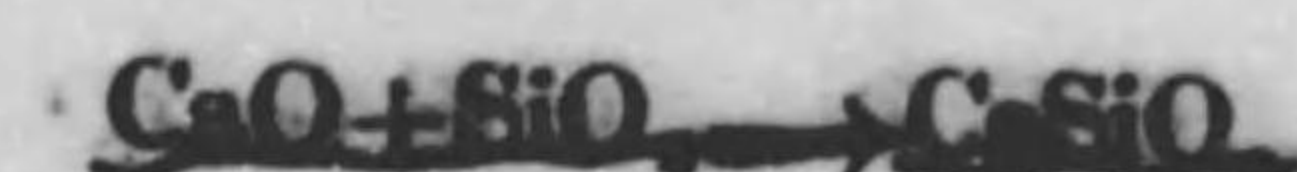
天然に存在して居る磷が化合物を磷の製造原料となすは勿論である。磷の磷石中最も廣く存在するものは磷灰石で其主成分は $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、即ち磷酸カルシウムである。之より磷を遊離せしめる方法を自ら考へ出す爲先づこれを金屬酸化物(鹽基性酸化物)と非金属酸化物(酸性酸化物)との二つの成分にわけて考へて見る。金屬の方の酸化物の式はどうであらうか。Caは原子價2であるからCaOである。 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 一分子中にCaが3原子含まれてゐるから此一分子より3CaOを引き去れば非金属酸化物(酸性酸化物)の式が求められるわけである。即ち



∴ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow 3\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5$ となる。この式より $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の成分なる二種の酸化物が一目でわかる事になる。

此の $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ よりPのみを遊離せしめるにはどうすればよいか。CaOと容易に化合するものを考へる。これを磷灰石と共に處理すればCaOは除去せられて P_2O_5 が残る事になる。次に、 P_2O_5 より磷を得るには酸素と化合し易い物例へば炭素(炭素は酸素に対する結合カ非常に大で、CO、又は CO_2 などの化合物をつくる)と共に熱すれば磷を遊離せしめ得るであらうと思はれる。先のCaOは金屬酸化物であるからこれを除去するには適當な非金属酸化物即ち酸性酸化物と共に高温度に熱すればよいと思はれる。鹽基性酸化物と酸性酸化物とは、アルカリと酸と同様の關係にある。此等は容易に結合して鹽を生ずると思はれるからである。工業上に於ては非金属元素の酸化物として其原料の安量

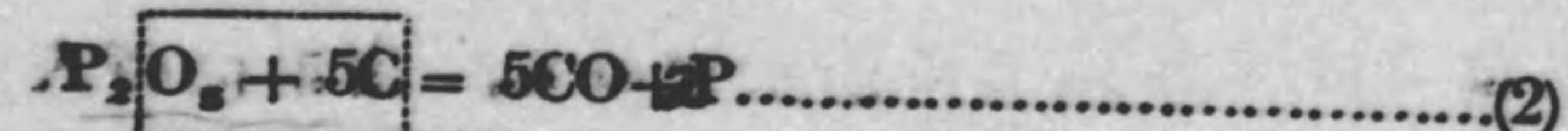
なるものを選ぶ必要上天然の砂を用ひて居る。砂の主成分は SiO_2 (無水珪酸、これについては後章に述べる)でこれとCaOとを強熱すれば、



の如く珪酸カルシウムを得可きである。其處で磷酸と SiO_2 (砂)とを高温で熱すれば此時の主反應は上記の方針により容易に導く事が出来る。即ち



次にこの P_2O_5 よりPを得るには之を(コークス)主成分炭素と共に熱する。新しくすれば磷は氣體となつて出て来るから、之を適當の裝置で冷却し固體となすのである。



若し初めより磷灰石砂、コークスの三者を混じて熱すれば第一階段として(1)の反應起り次に第二階段として(2)の反應が起るからその結果は、この(1)(2)兩式を合併整理(之は諸君直ちに出来るでせう)した



の如くなる譯である。新しく私共が今こゝに推理的に考へ出した方法によつて實際Pを製造してゐるとの事である。

(16) 窒素族元素の概要

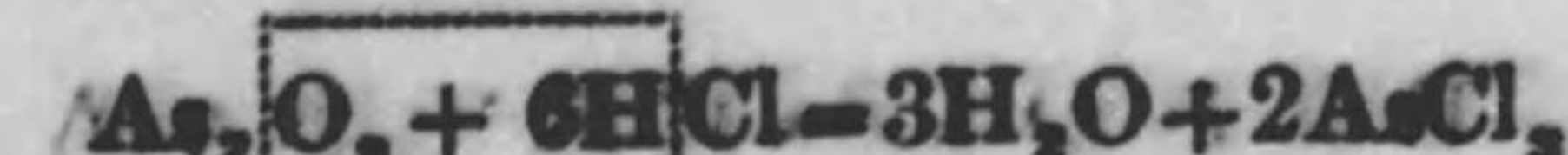
本章に於て私は窒素と磷の對話をした。これは週期律表上第五族に屬する元素である。この外此族に屬する元素には砒素 (As)、アンチモニー (Sb)、釷鉛 (Bi) の三種類がある。窒素族元素とは、N, P, As, Sb, Bi の五つをいふのである。此等は私が此處へ書いた順序に正確に記憶して貰ひ度い。此順序を曖昧に記憶する

様な事ではむしろ記憶しない方がよい。此族の元素に就て化学上注目すべき面白い事がある。NとPとは純然たる非金属である。As, Sbは金属,非金属の両性を帯びて居る。Biは殆んど全く金属性の元素である。即ち此族の元素は上位より下位に至る(即ち原子量増加の順)に従つて,漸次非金属性を減じ,金属性を増して来る。AsとSbとは,Sbの方がAsよりも金属性が多く,非金属性が少ない。SbとBiとは,Sbの方が非金属性がより多く,金属性が少ないのである。Biに至つては非金属性が殆んど無いのである。以上の事は簡単な述べ方であるが此意味を十分に理解しておく必要がある。一つの元素が金属性であるとか非金属性であるとかいふ事は如何にして定められるものであるかを知らねばならぬ。最も簡単なのは其外見上の観察である。窒素は何人が見ても金属とは思はれぬ。金属では無い即ち非金属元素である。アンチモニー、蒼鉛何れも外見上は金属であつて非金属では無い。此事は化学的で無い。外見上よりの簡単な観察が化学上の意味と一致する場合が多いものである。化学上金属性の元素であるといふ意味は,その酸化物が酸に作用して鹽を生成するといふ事である。少し難かしく云へば,元素の酸化物が鹽基性酸化物である場合には,其元素は金属であるといふのである。又或元素の酸化物が酸性酸化物である場合には,其元素は非金属であるといふのである。平易に説明すれば,或元素の酸化物が鹽基に溶解して鹽を生成するならば,この元素は非金属であるといふのである。又これが酸と作用して鹽をつくり,同時に鹽基にも作用して鹽をつくと云ふ様な場合もある。同一元素でかくの如き兩種の反応となす場合には,この元素は金属であるか非金属であるかといふに,金属で

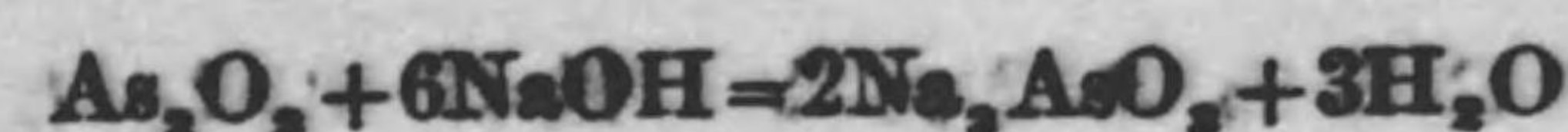
あるし,又非金属でもある。依て之を(金属,非金属の)両性(を有して居る)元素と稱する。上の如く或元素が金属,非金属の何れであるかは化学的には其酸化物の性質で判断するのである。之は化学上基礎的の重要な事であるから,形式的で無く,言葉等に拘泥しないで,眞の底から自分の智識となる様に努力しておいて貰ひ度いのである。私も諸君に徹底的に此意味を理解し,消化せしめる爲に諸所に於て反覆説明した積りである。此處に磷といふ元素がある。これは金属か非金属か何れなるや。其酸化物の性質を検すればよい。其酸化物に P_2O_5 がある。之は水に溶解して磷酸(H_3PO_4)といふ酸になるのである。故に P_2O_5 は酸(を造る)性(のある)酸化物である。従つてPは非金属である。此處にナトリウムといふ元素がある。此酸化物に Na_2O といふものがある。之を水に溶解すると水酸化ナトリウム($NaOH$)といふ鹽基が出来る。故に Na_2O は鹽基(を造る)性(を有する)酸化物である。或元素の酸化物が水に溶解し難い場合には,此酸化物が酸性,鹽基性の何れであるかを判断するには如何にすべきであらうか。酸は鹽基と作用して鹽をつくるものである。鹽基と作用して鹽をつくる酸化物ならばこれは酸性酸化物である可きである。又或酸化物が酸と作用して鹽をつくる場合には,之を鹽基性酸化物といふのである。新様な譯であるから此處にある酸化物があつて,これが酸と作用して鹽をつくるならば鹽基性酸化物である,鹽基と作用して鹽をつくるならばそれは酸性酸化物である,と判断するのである。

此族の元素中, NとPとは外見上も,又化学的にも明かに非金属である。此等の酸化物は水と作用して硝酸,磷酸の如き酸をつ

くるからである。Asは金属、非金属の両性を有して居る元素である。何となれば此酸化物に As_2O_3 (無水亜砒酸)といふものがある。之をHClと作用させれば、



の様に鹽をつくる。但し此反応は非常におこり難いものである。従つて此酸化物は鹽基性酸化物としての性質が弱い事になる。言葉をかへて説明すれば Asは金属性が弱いといふ事になる。又試験管に As_2O_3 の少量をとり、之にNaOHの溶液を加へると容易に溶解する。此時の反応は嘗つて述べた事



がある。即ち鹽基と作用して鹽をつくるから As_2O_3 は酸性酸化物である。従つてAsは非金属元素である事を暗示する。即ちAsは両性元素であるが非金属としての性質の方が強いといふ事になる。

アンチモニーの酸化物に Sb_2O_3 がある。これはHCl、NaOHの両者に溶解して鹽を生成するといふ事は As_2O_3 の場合と同様であるから両性元素である。但し Sb_2O_3 とHClとの反応は As_2O_3 とHClとの反応に比し遙に起りやすい。



依つてSbはAsよりも、その金属性が強いといふ事を以て心算の中に吾人に知らしてをるのである。

銻の酸化物に Bi_2O_3 がある。これはHClに極めて溶解しやすい。



但しNaOHには殆ど全く溶解しない。此事實は、Biは金属で

あつて非金属性が殆んど全く無いといふ事を示すものである。

現今迄の講義で、此族元素の上位のNは非金属で、最下位のBiは金属で、中間のAs、Sbは金属、非金属の両性を有して居る。即ち其原子量を増すに従つて非金属より金属に移るものであるといふ事を述べた。此事實が此族元素の總括としては着目すべき要點である。

これから私は此族元素の化合物の化學式と其性質の概要を極めて簡単に述べて置きたい。

元素の名	窒素(N)	磷(P)	砒素(As)	アンチモニー(Sb)	銻(Bi)	
水素化合物	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	—	
酸素化合物	原子價5の時	N_2O_5	P_2O_5	As_2O_5	Sb_2O_5	—
	原子價3の時	N_2O_3	P_2O_3	As_2O_3	Sb_2O_3	Bi_2O_3

此族元素と水素との結合力は原子量を増すに従つて漸次弱くなつてくる。NとHとの結合力は最も強く、BiとHとの結合力は非常に弱い。このBiとHとの化合物は今日迄未だ知れて居らぬ。 NH_3 は此等水素化合物中最も重要であつて、又最も安定なものである。 PH_3 のPとHの結合力は NH_3 のNとHの結合力より弱い。 AsH_3 に於ては、AsとHとの結合力はPとHとの結合力よりも更に弱い。 SbH_3 は AsH_3 よりも更に不安定な化合物で分解しやすいと推定せられる。事實此豫想通りで面白い。

酸素化合物には原子價5のときと3の時の二つの場合がある。 N_2O_5 、 N_2O_3 、 P_2O_5 等については述べて置いた。 P_2O_5 は覺える必要はない。 As_2O_5 は無水亜砒酸(無水亜硝酸 N_2O_5 より類推して)といふ可きである。俗に之を單に亜砒酸と稱してゐる。これは間違である。此酸化物は猛毒である。0.005瓦以上を飲めば死

に至るといふ事である。が使用法によつては有益の事もある。極めて少量を人體に用ふれば疲勞を軽くし又は皮膚を美麗にするといふ事が本に書いてある。但し如何に少量と雖も醫藥學の知識なくして勝手に之を使用する事は嚴禁である。As₂O₃は又害蟲等を撲滅するのに用ひられるとの事である。

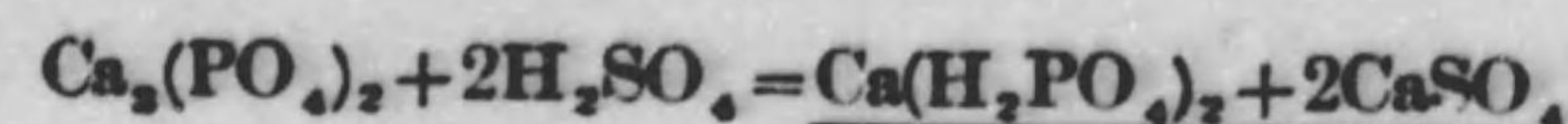
N₂O₅は無水硝酸であつて之に相當する酸は硝酸で、HNO₃の化學式を有し、N₂O₃は無水亞硝酸で之に相當する酸は亞硝酸、HNO₂の化學式を有してゐる。P₂O₅は無水磷酸で、相當する酸は磷酸、其の化學式はHPO₃で無くH₂PO₄である。P₂O₃は無水亞磷酸といふ可きである、相當する酸の化學式はH₂PO₃である。之に類似してAs₂O₅は無水砒酸で、相當する酸の化學式はH₂AsO₄であらう。又As₂O₃は無水亞砒酸で、亞砒酸の化學式はH₂AsO₃であらう。此推定は事實と一致してゐる。

(17) 過磷酸肥料、及び磷の循環

農作物が生育するには其體を構成する元素を地中又は大氣中より吸収せねばならぬ。地中よりは可溶性の状態でのその根によりて吸収される。磷は農作物の生長に必要缺く可からざる元素であるから、磷の化合物を植物に與へねばならぬ。

天然に産する磷の化合物は主として第三磷^酸カルシウムCa₃(PO₄)₂で此物は水に溶解しないものであるから、之を土壤に與へても植物はその根より之を吸収する事は出来ない。故に植物が其根より吸収する事の出来る状態即ち水に溶解する状態にCa₃(PO₄)₂を變化せしめる必要がある。第一磷酸カルシウム、Ca(H₂PO₄)₂は水に可溶性であるから之を與へれば其根は容易に之を吸収する事が出来るのである。此事が過磷酸肥料製造の原

理である天然に産するCa₃(PO₄)₂に之が第一鹽なるCa(H₂PO₄)₂となる様に、計算量の硫酸を加へて放置するのである。其時の混合する割合は次の方程式によりて求められる。



此方程式の右邊にあるCa(H₂PO₄)₂とCaSO₄との混合物を過磷酸肥料というてゐる。農作物に必要なものはCa(H₂PO₄)₂のみである。

私は窒素の動植物の三界を循環する事を御話した。これに類似して磷も此三界を循環してゐる。先づ動物が植物を食物とする。植物中のP化合物は動物の體内に移つてゆく。動物の骨、歯等の硬き組織の部分の構成にはCa₃(PO₄)₂は極めて重要なものであるといふ事である。動物が死んで土壤内で腐敗すると、其骨の中にある磷酸カルシウムの部分は土壤中に入るのである。之を人間が人工的に化學作用を施して水に溶解する状態の磷酸カルシウムと變じて、植物の根に與へる。植物は之を吸収して其生長の資となすのである。

第九章

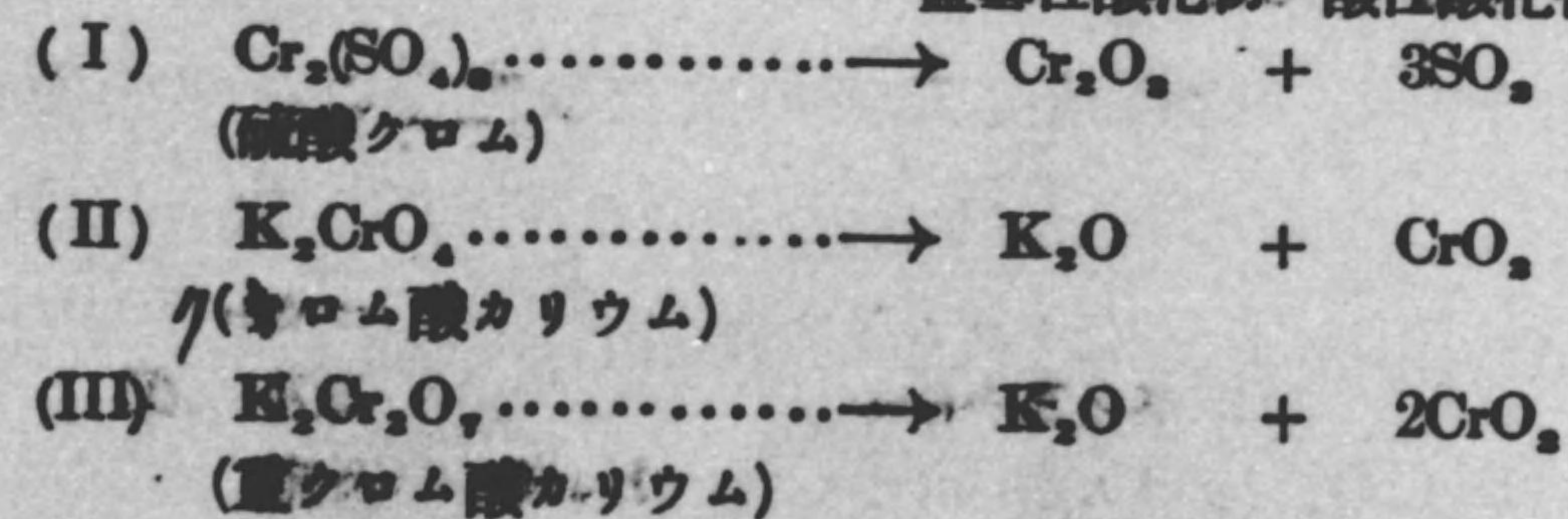
クロム及びマンガンの化合物

(1) クロム、マンガン化合物の総論

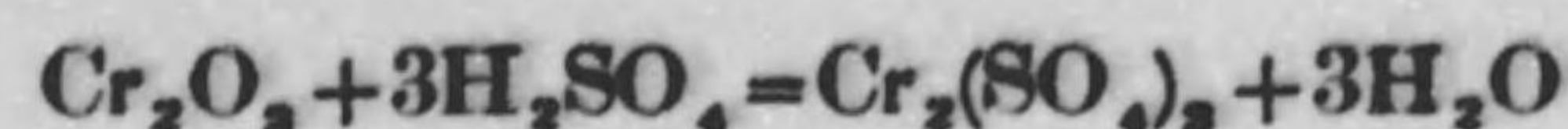
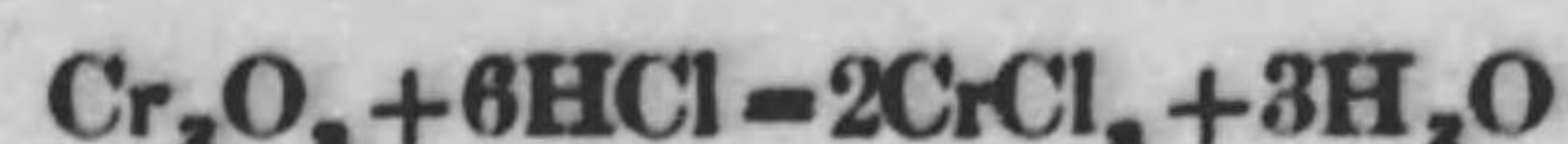
クロムは週期律の表上第六族に属し、硫黄と同じ族の元素である。マンガンは第七族に属し、ハロゲン元素と同じ族の元素である。クロム及びマンガンは何れも金属元素であるのに、非金属元素の硫黄や酸素等と同じ族に属するといふ事は注意すべき面白い点である。此等兩元素は其化合物に於て原子價の低い時は金属元素として、原子價の高い場合には非金属元素として作用する。或元素が金属であるか、非金属であるかは、化學的には其元素の酸化物の性質を検する事によつて決定せられると云ふ事に就ては前章に於て詳細に述べて置いた。即ち酸化物が鹽基性酸化物のときは、此元素は金属であつて、酸化物が酸性酸化物の場合には、此元素は非金属である。

此處に $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 K_2CrO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ といふ三つのクロム化合物がある。此等は何れも酸素を含む鹽であるから、之を鹽基性、酸性の兩種の酸化物より成立するものと見做す事が出来る筈である。

鹽基性酸化物 酸性酸化物：



硫酸クロムの水溶液に NH_4OH , 又は NaOH を加へると緑色の沈澱を生ずる。これは $\text{Cr}(\text{OH})_3$ である、之を熱すると Cr_2O_3 が得られる。此酸化物は HCl 又は H_2SO_4 に溶解して、

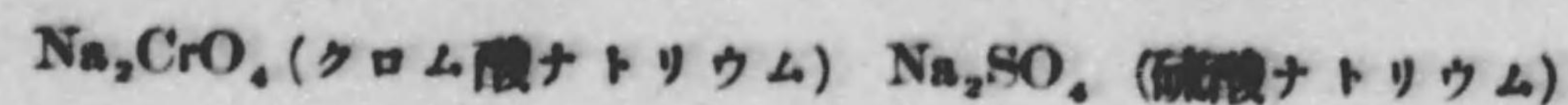
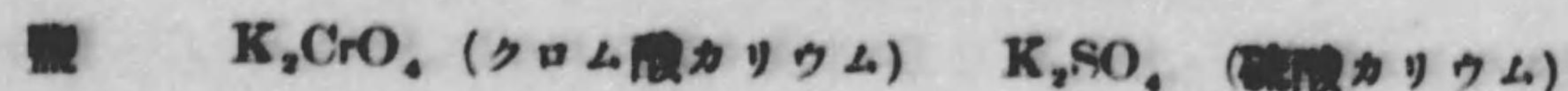
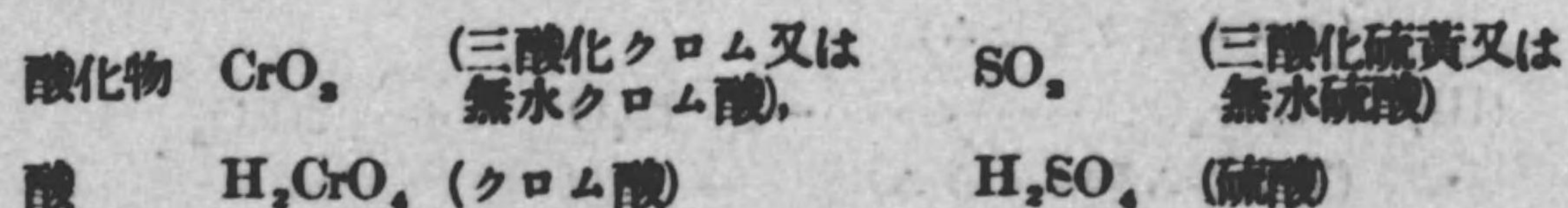


の方程式に示す様に CrCl_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ の如き鹽を生ずる。即ち Cr_2O_3 は鹽基性酸化物である。そこで硫酸クロムに於けるクロムは金属元素として作用してゐる事になる。

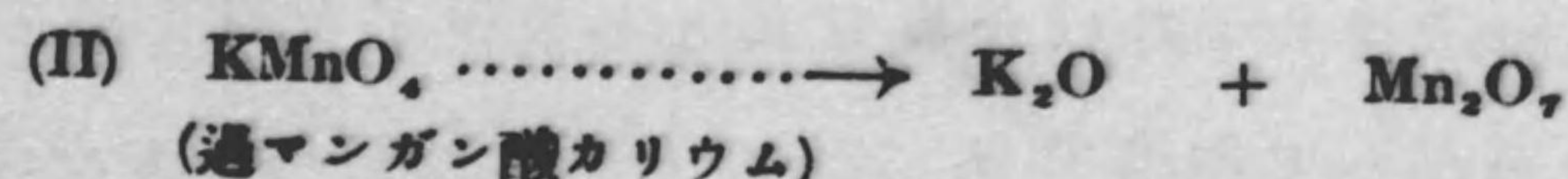
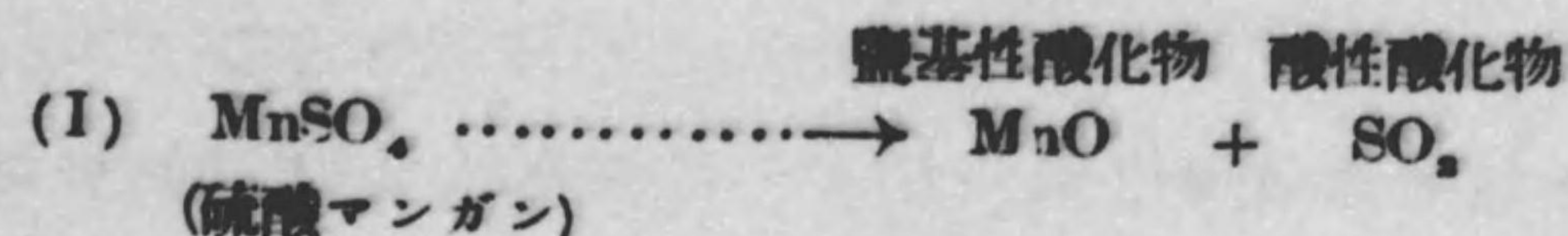
試験管に重クロム酸カリウム ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) の濃厚水溶液を作り、この中へ濃 H_2SO_4 を加へると赤色の綺麗な沈澱を生ずる。これは CrO_3 である。此酸化物を水に溶解すれば著しき酸性を呈する。之に苛性カリの水溶液を加へると次の方程式に示す様に中和反應を起す。



即ち CrO_3 は酸性酸化物である。同じクロムの酸化物でありながら原子價の低い Cr_2O_3 の方は鹽基性酸化物で原子價の高い CrO_3 の方は酸性酸化物である。クロムは鐵の様な金属でありながら、硫黄の如き非金属と週期律表上同族に属するといふのは、其原子價が6價の化合物に於ては、硫黄の化合物と其化學式が似て居るからである。次に此等元素の酸化物、鹽の化學式をならべて見る。



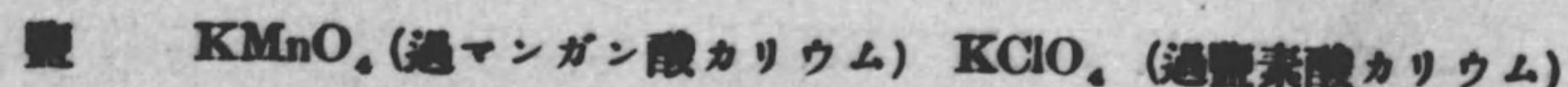
マンガン化合物に於ても前に述べた様に、クロムの化合物に於けると同様、原子價の低い時は金属元素、原子價の高い時は非金属元素として作用する。例へば



の如く、 MnO は鹽基性酸化物である。 Mn_2O_7 に於ては酸性酸化物である、即ち KMnO_4 に於ては Mn は非金属元素として作用してゐるのである。

マンガンがハロゲンと週期律表上同族に属するといふのは、マンガンの原子價7價の場合に、ハロゲンの化合物と其化學式が相似て居る點があるからである。

今鹽素とマンガンとに就て此等の酸化物、鹽の化學式を比較して見よう。



中等教育の化學の程度では、此等化合物の中 KMnO_4 を除く他のものは無理に覚えて置く必要はない。但、クロム、マンガンの何れも其原子價の低い場合は金属元素として作用し、原子價の高い場合は非金属元素として作用するといふ事は、充分に自分の智識となる迄消化しおいて貰ひ度いのである。

クロムとマンガンの化学に於て、一日も忘れてはならぬ重要な事項は次の諸項 (I—VII) である。諸君はよく之を吟味し、正確に理解、記憶して置いて頂かねばならぬ。

*I. クロム化合物中重要なものは、其原子價の3と6の場合である。原子價3の時は金属元素として作用し、原子價6の時は非金属元素として作用する。

*II. マンガン化合物中重要なものは、其原子價の2と7の場合である。原子價2の時は金属元素として作用し、原子價7の時は非金属元素として作用する。

*III. 凡てのクロム化合物は之をアルカリと共に強熱すれば原子價6價のクロム化合物即ちクロム酸鹽に変化するものである。クロム酸鹽を酸性とすれば重クロム酸鹽となる。之をアルカリ性とすればクロム酸鹽に戻る。

*IV. 凡てのマンガン化合物は之をアルカリと共に強熱すれば原子價7價のマンガン化合物即ちマンガン酸鹽に変化する。此マンガン酸鹽は之を酸性にすれば原子價7のマンガン化合物即ち過マンガン酸鹽に変化する。

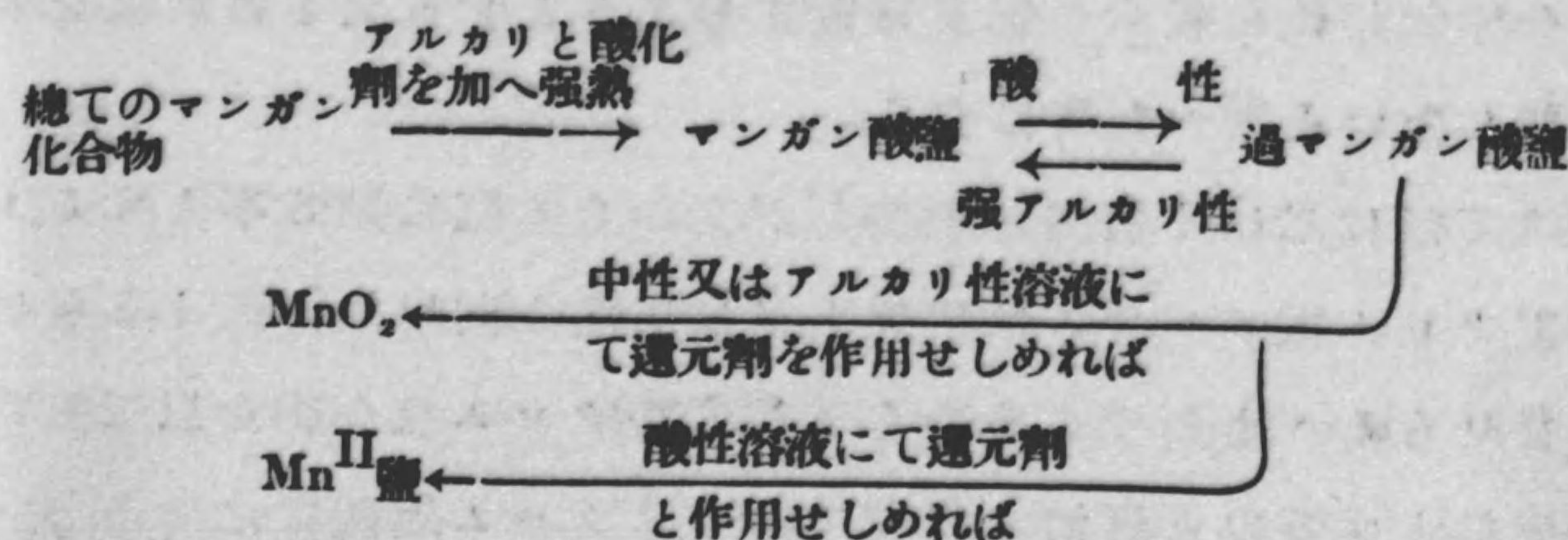
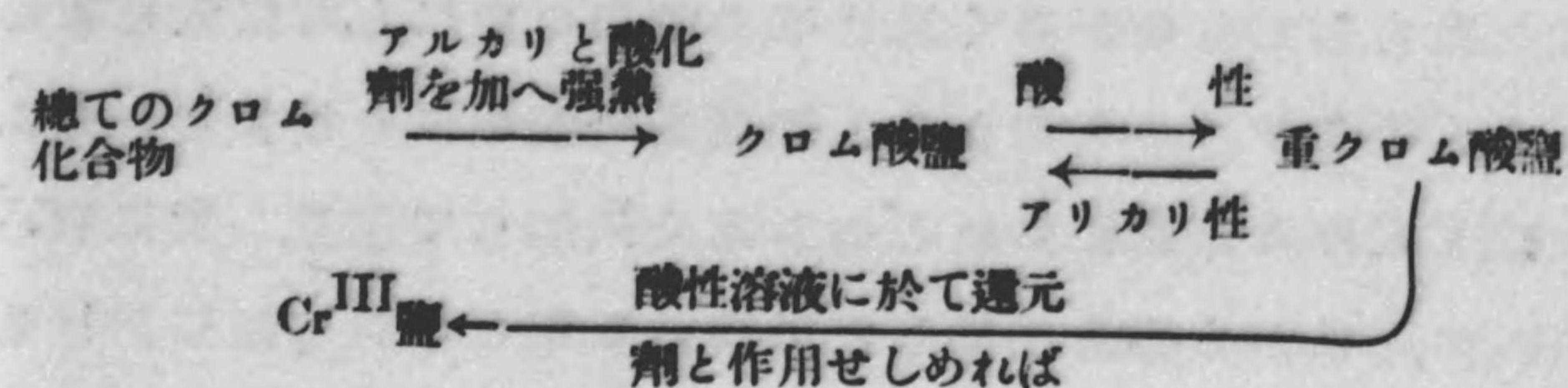
V. クロム化合物中最も重要なものは重クロム酸カリウムで、マンガン化合物中最も重要なものは過マンガン酸カリウムである。此等の水溶液を硫酸で酸性としたものは、實驗室に於て、酸化剤として屢々使用せられる。

VI. マンガン化合物は酸性溶液に於ては其原子價2の時が最も安定である。クロム化合物は酸性溶液に於ては其原子價3の時が最も安定である。

*VII. 過マンガン酸カリウムは中性又はアルカリ性溶液に於て、

之に還元剤を作用せしめれば、マンガンの原子價4の化合物、即ち MnO_2 となる。

*以上述べた事を次の如く表にて示すとわかり易い。



以上述べた事はクロム、及マンガン化合物を取扱ふ時に、基礎となる知識である。私は此等の事を諸君に一層よく理解して貰ふ爲に、實例を以て之からお話をしよう。

(2) 重クロム酸カリウムを製する時の反應、及其應用

例へば重クロム酸カリウムの製法を理解すると云ふ事に就ても、(I)本を見て、之を機械的に記憶して居るのと(II)本を見て、其際の反應の根本を考へ、之を理解するのと(III)本を見ない前に、化学常識よりその製法を考へ出す、のとは結果に於ては同様に見えるが、その化学的知識の價値には非常な差異がある。(I)に就ては、私は殆んど其化学的價値を認める事は出来ない。今日我國の學生の大部分は、此(I)に屬して居るやうである。近來特に甚だしいのは、受験生の爲に、暗記を奨励する様な化学の参考書類が、澤山出

履されて居る事である。此等の爲學生はどの位毒され化學と言ふ學問はどの位認まれて居るか知れないのである。中等學校の化學の教科書を見ても、全然推理を離れた暗記的な傾向の、不用意な記載をしたものが多く、又化學の教師の中にも、茲に意を用ひない人もあるやうで、化學と言ふ學問を暗記的に教授すると云ふ傾向は、まだ々々非常に多いと云ふ事を承知して居る。實に寒心に堪へぬ。私が本書を公にした動機は、我國の中等學校に於ける此化學教授法の根本の謬りを改正しようとする天下の輿論を喚び起したいと考へた所に在る。

さて話は思はず横道へ走つたが、之から本題に歸る事とする。

重クロム酸カリウムは學術上、又は工業上其用途が廣く、多量に消費せらるゝものであるから、天然産のクロム化合物を以て製造の原料とするのが經濟上得策である。クロム鐵礦は之である。このものは鐵の酸化物と、クロムの酸化物とから成り立ち、 $FeO + Cr_2O_3$ の組成を持つてゐる。重クロム酸カリウムを製するのに必要なのは Cr_2O_3 の部分であつて、 FeO の部分は必要はない。そこで、此 $K_2Cr_2O_7$ を得る反應の根本は、 $Cr_2O_3 \rightarrow K_2Cr_2O_7$ に變化せしめるにある。但し此時一つ記憶し置くべき重要な事がある。それは第(1)節(III)の事項である。クロム化合物より重クロム酸鹽を得るには、先づ第一に(A)中間體としてクロム酸鹽を作らねばならぬ。然る後(B)之を酸性とするのである。

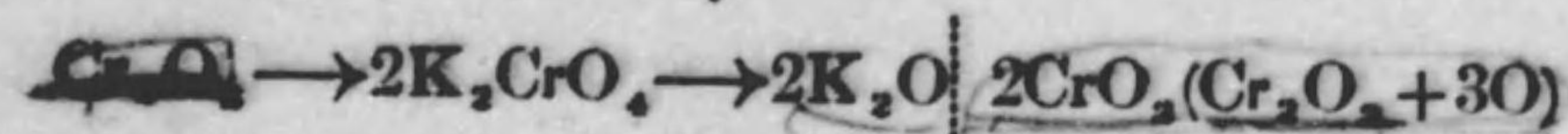
酸性

即ち $Cr_2O_3 \rightarrow K_2CrO_4 \xrightarrow{\text{酸性}} K_2Cr_2O_7$ の行程を要する。

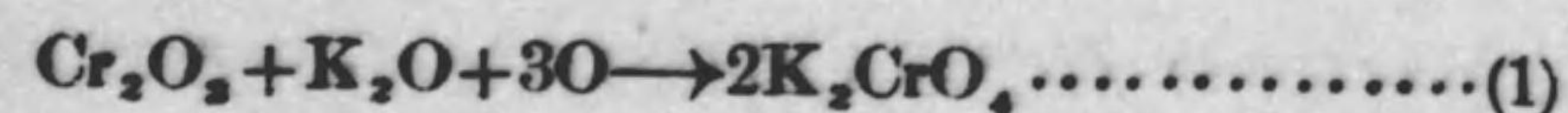
K_2CrO_4 を鹽基性・酸性の兩酸化物に分解して見れば次のやうになる。



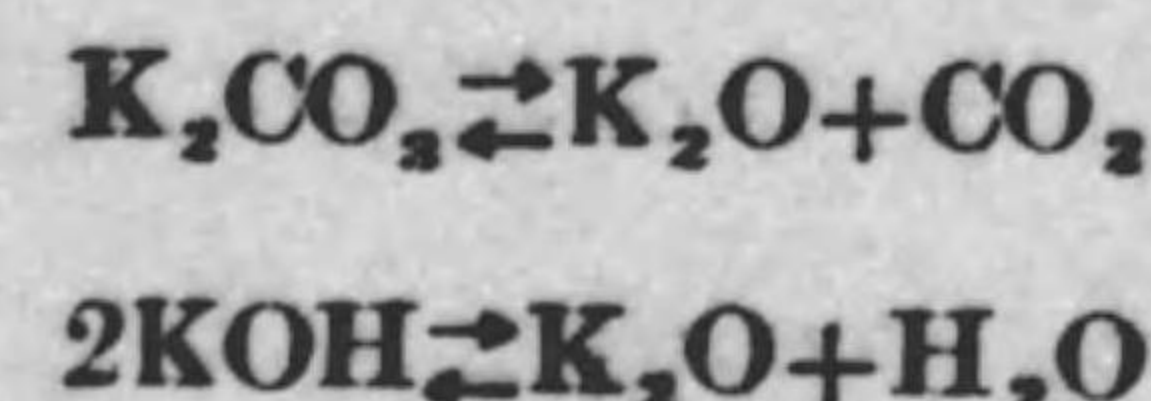
(A) Cr_2O_3 を K_2CrO_4 に變化せしめるには、如何なる成分を添加する必要があるであらうか。 Cr_2O_3 一分子は K_2CrO_4 の二分子を生ずるに充分なるCrを含有する事がわかる。



∴ Cr_2O_3 に K_2O と O とを供給すれば K_2CrO_4 を得可きである事が理解せられるのである。故に反應の主要部分は、次のやうになる。

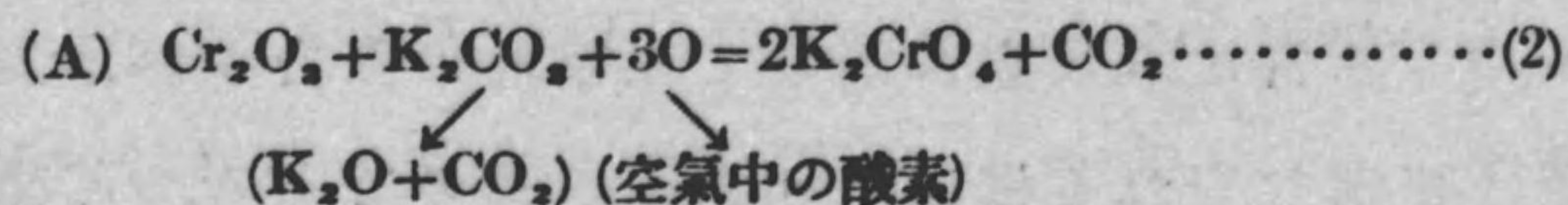


K_2O を供給するにはどうすればよろしいか。相當に考慮を要する點である。 K_2CO_3 又は KOH は高温度では極めて微量ながら次の如く分解して K_2O を生成してゐる。



此 K_2O を適當なる反應によつて化學的に除去すれば益々此分解反應は催進せられる様になりさうなものである。其處で、今 K_2CO_3, Cr_2O_3 の二者を混じ之を空氣中に強熱すれば、 K_2CO_3 の分解によつて痕跡に生成してゐる K_2O と空氣中の O とが Cr_2O_3 と結合して(1)の反應を生ずる様にならぬであらうか。(1)式の $3O$ は空氣中の酸素より供給せられる。此考へ通りにゆくかどうかは實驗によつて確かめねばならぬ。 K_2CO_3 又は KOH の如きものを強熱するのに硝子器具を使用する事は出来ない、少し温度を高めれば硝子が融解してしまふ様になる。(A)鐵又はニッケルの坩堝の中に Cr_2O_3 を米粒大位取り此中へ K_2CO_3 を大豆大位加へ之を混

じて K_2CO_3 が融解する程度位迄熱し尙數分間加熱を繼續した後冷却し 5c.c. 位水を加へてみると黄色の溶液が得られるのを見る、これ K_2CrO_4 生成の證である。即ち我等の豫想が實驗と一致してゐる。(1)式の O を供給するのに空氣中の酸素を利用するよりも、熱する時分解して酸素を發生する物質を共存せしめる方が(1)の反應が早く起る様になる。實驗室では $KClO_3$ を用ゐる。又簡單に反應の要領のみを理解するには次の如くするがよい。(B) 試験管にクロムの化合物(但し $K_2CrO_4, K_2Cr_2O_7$ を除く)例へば硫酸クロムを米粒位取り(普通の實驗室には硫酸クロム $Cr_2(SO_4)_3$ 、又はクロム明礬 $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ は必ずあるであらう)、此中へ KOH の固體を 1 瓦位と $KClO_3$ を米粒大位加へ注意して熱すると KOH が融解する様になる。二三分此状態を保たしめ冷却後水を加へて見れば黄色の溶液が得られる。これはクロム酸カリウムの生成して居る證據である。此等の場合に起る反應の方程式は諸君の知識で自ら誘導する事が出来さうなものである。



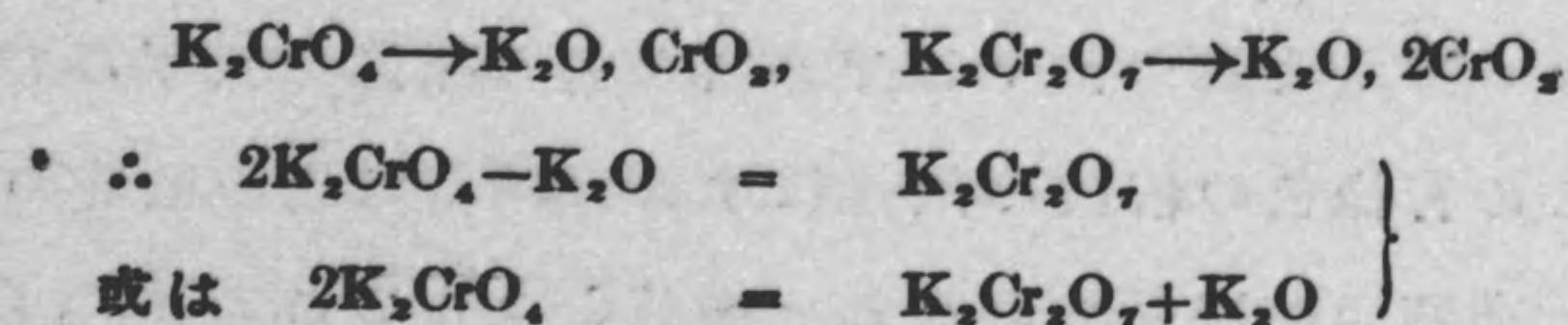
(B)の場合の反應を諸君と共に解釋して見よう。

$Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow Cr_2O_3 + 3SO_3$ の如く鹽基性、酸性の兩酸化物より成立するものと見做す事が出来る。此 Cr_2O_3 の部分と、 KOH の中の K_2O の部分と $KClO_3$ の O の部分とが結合して(1)の反應を生ずる。硫酸クロム中の SO_3 の部分は無水硫酸であるから KOH と中和して K_2SO_4 となる可きである。又 KOH の成分たる H_2O は水蒸氣となつて空氣中へ飛散する。

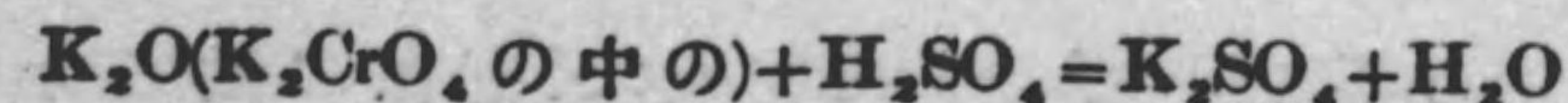
斯くしてクロム酸鹽を造り、之を酸性にして重クロム酸鹽に變

化せしめる。酸性とするには、その價の安い酸を利用するのが得策である。 H_2SO_4 が酸の中で最もその價が安いから之を實際使用してゐる。 HCl を用ひれば $K_2Cr_2O_7$ は酸化劑であるから、 HCl と反應する様になる。 HNO_3 は其價が高いから不經濟となる。それで工業上こゝには、硝酸を用ひないのである。

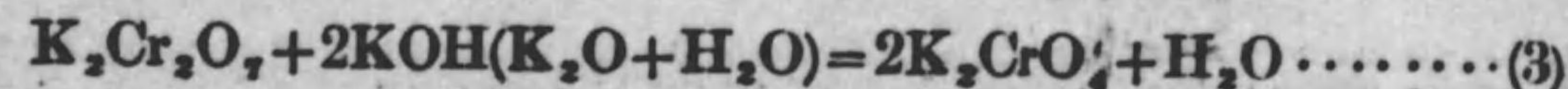
*クロム酸鹽が酸の作用によつて重クロム酸鹽に變じ、又重クロム酸鹽にアルカリを作用せしめれば直ちにクロム酸鹽に變ずるといふ事は化學實驗室に於て屢々遭遇する反應である。此反應を推理的に誘導する事は私には出来ぬ。之は今日未だ私の知識の不足せる結果であつて決して無機化學なる學問が諸記的のものなるが爲ではないのである。處で次の様な考へ方もクロム酸鹽と重クロム酸鹽との關係を理解するのに、幾分の便利はあるであらう。



K_2CrO_4 の 2 分子より K_2O を除去する如き反應を適用すれば $K_2Cr_2O_7$ となる事がわかる。 K_2O を除去する爲に酸(H_2SO_4)を使用するのである。即ち



其處で $2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O \dots\dots(2)$ の反應となる。又 $K_2Cr_2O_7$ に K_2O を加へれば K_2CrO_4 の 2 分子を生ずる關係にある。 K_2O を加へる爲に KOH を用ひるのである。($2KOH = K_2O + H_2O$)



の反応とならねばならぬ。

(3) 過マンガン酸カリウムを製する時の反応

マンガン化合物中最も重要なものは過マンガン酸カリウムである。今迄私の講義に此物質の反応に就て諸所に述べた事は諸君既に御承知である。化学の基礎教育の見地から、此物質の化学変化をなす時の反応の解釋は、化学常識を養成するのに最も都合のよいものである。

試験管に二酸化マンガンの粉末、米粒位の容積を入れ、之にKOH 1瓦とKClO₃米粒位を混じて熱するとKOHが融解する様になる。一二分融解の状態を保たしめた後冷却すると黒青色の塊を得る。此中へ水を10cc位加へて暫時振盪すれば青緑色の美しい溶液が得られる。此色はマンガン酸カリウム(K₂MnO₄)の色である。クロム酸カリウムの色は黄色であつた、同じ化学式でもクロムとマンガンと異つただけで非常な色の相違を生ずるものらしい。この青緑色の溶液を酸性にすれば深紫赤色の溶液即ち過マンガン酸鹽の溶液が得られる。酸性とするのにH₂SO₄、HNO₃の如き酸を加へてもよし、又CO₂瓦斯を此溶液の中へ通じてもよい。以上はKMnO₄の工業上の製法を簡単に試験管の中で試みたのである。今諸君の試験管内に起つてゐる反応を出来る限り深く考へて見る事が必要である。本反応は二段に分けて考へると便利である。

(I) MnO₂よりK₂MnO₄を得る迄の反応。

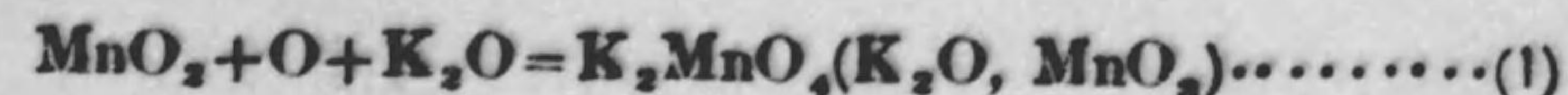
(II) K₂MnO₄の溶液を酸性としてKMnO₄を得る反応。

この(II)の反応に就ては私もよく理解して居らぬ。讀者諸君の中に適當な解釋を考へられた人は是非私に知らせて貰ひ度い。

よきしるやま!!

(I)の反応はCr₂O₃よりK₂CrO₄を得た時の反応とその行程は殆んど全く同様であるから此反応を理解するのは容易である。

K₂MnO₄はK₂Oなる鹽基性酸化物と、MnO₂なる酸性酸化物との二つの部分より成立するものと見做すことが出来る。其處でMnO₂→K₂MnO₄となす爲にはK₂OとOとを供給する必要がある事がわかる。即ち



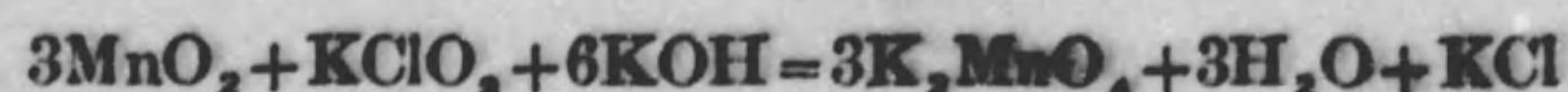
K₂Oを供給する爲に、K₂CO₃、又はKOHを用ひる。K₂Oなる化合物を直接に作用せしめても勿論差支は無い。たゞK₂Oは其價が高い。學問として反應の根本を理解すると云ふのに、實驗の材料を吝んだり、之を撰ぶに躊躇したりするのは、全く意味をなさぬ事であるが、過マンガン酸カリウムの如く非常に多量に用途のある化合物は、出来る限り安價な材料で安價に製出する事が必要であるため、工業上K₂Oの如き化合物を原料として使用するのは經濟上の關係から不適當であると云ふ事になる。

Oを供給するためにKClO₃を使用したのである。KClO₃は温度の高いときはKCl+3Oの如く分解するから此Oが酸化作用をなすのである。必ずしもKClO₃に限る必要は無い。高温度でOを放ち易くて其價の安いものならば何でもよい。KNO₃もKNO₂+Oの如く分解する傾向を有して居るから此Oを供給する目的に使用する事が出来る。空氣中の酸素も其温度が高くなれば相當に酸化力が増すから此Oを與へるために代用が出来る筈である。其處で、MnO₂とKOHとを空氣に接觸せしめて酸化剤を用ひる事無く強熱してもK₂MnO₄が得られる。之で諸君はMnO₂→K₂MnO₄となす反應の意味は充分に御了解になつた事とて

思ふ。之を一つの方程式にて示して見よう。(A) $2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, (B) $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + 3\text{O}$ の関係にあるから



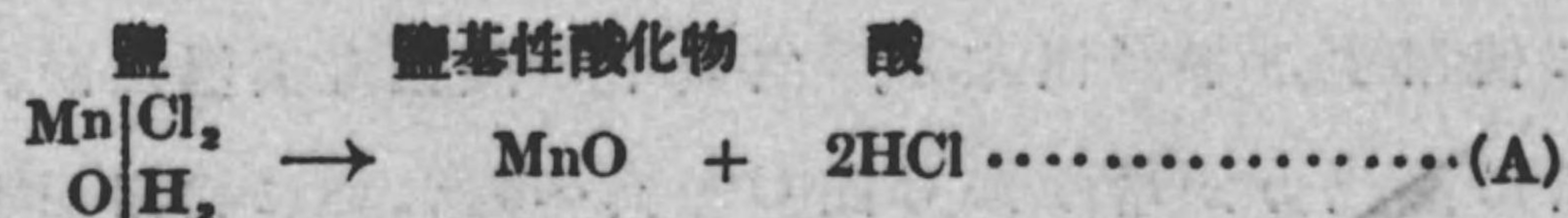
の如くなる事がすぐわかる。此各項を3倍して



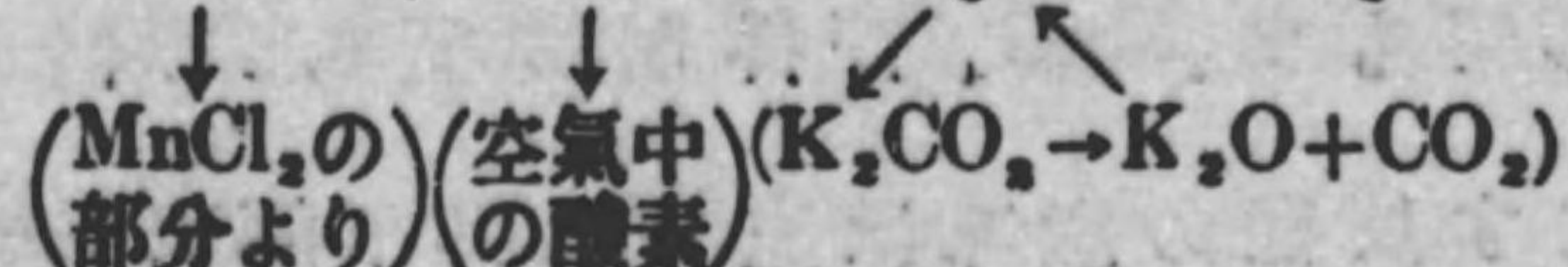
の如く示してもよい。化学變化は其變化の内容を追及する事が肝要である。方程式の係数等は拘泥す可きで無い。

*問 鹽化マンガン (MnCl_2), K_2CO_3 , の二つの混合物を空氣中にて強熱する時如何なる變化を生ずるか。

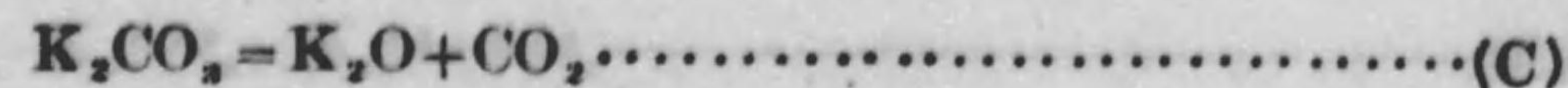
*解 凡てのマンガン化合物をアルカリと共に空氣中にて(又は酸化剤の存在に於て)強熱すれば例外無くマンガン酸鹽となる事を嘗て述べて置いた。此事はマンガン化合物の反應としては注意す可き主要のものである。 MnCl_2 の中の Mn の部分, K_2CO_3 の中の K_2O の部分, 空氣中の酸素の三者が結合して K_2MnO_4 となることは直感せられる。この反應の根本を考へるに、一寸困難の點がある。それは MnCl_2 を鹽基性、酸性の兩酸化物に分解して見る事がむづかしい、酸素を含まぬ鹽であるからである。酸素を含有しない鹽でも、鹽でさへあれば凡て鹽基性、酸性の兩酸化物に相當する部分に分解が出来る。次の如く H_2O を一寸加へて考へて見るとよくわかる。



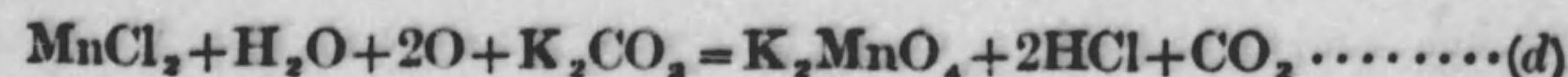
反應の主要部分は



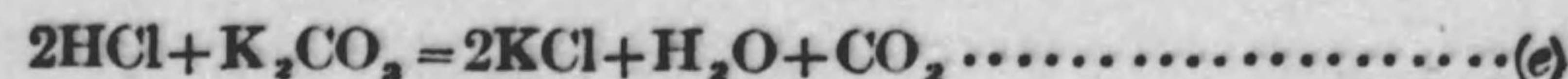
ある。



の関係にあるから、 MnCl_2 に H_2O を附加して考へたとすれば次のやうになる。



新しく假想的に考へて得た反應生成物の HCl は K_2CO_3 の共存に於ては直ちに中和さる可きである。

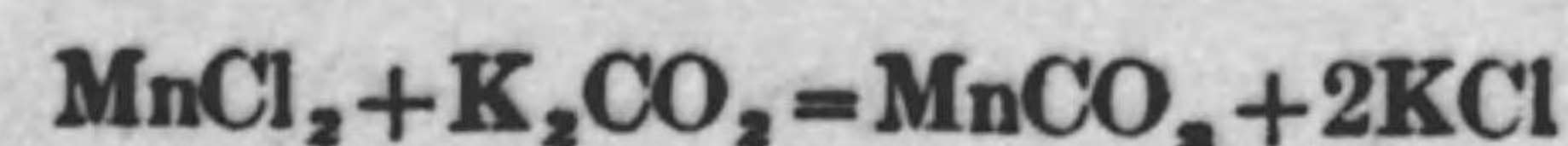


其處でこの (d), (e) の兩反應を合併すれば



或は又次の如く考へて見る事も出来る。

MnCl_2 と K_2CO_3 と反應して、



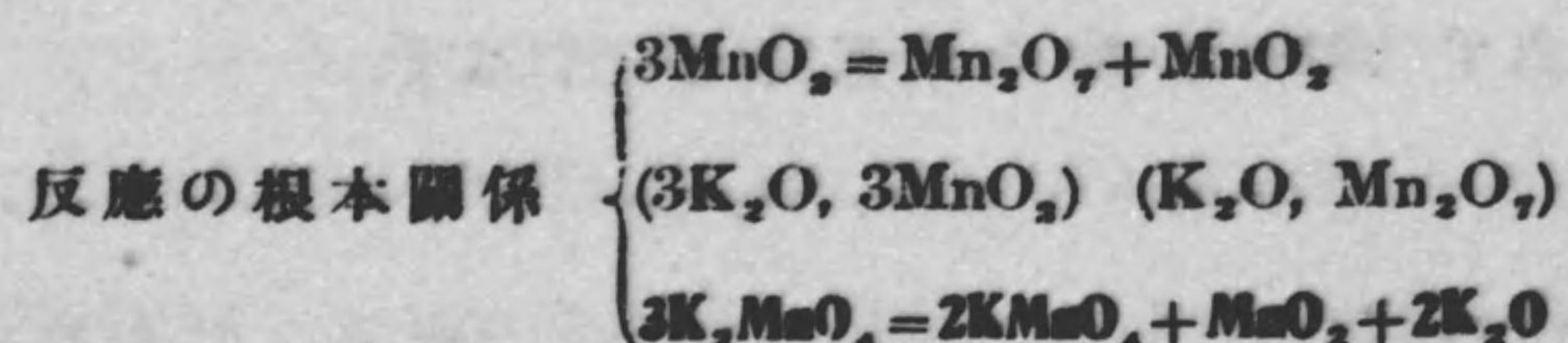
の如くなり、この MnCO_3 が熱にて MnO と CO_2 とに分解し、 MnO の部分が(B)の反應に消費せられるものと考へてもよい。

K_2MnO_4 の溶液を酸性とする時 KMnO_4 となる反應を考へて見よう。化学反應の常識より此變化が起り得可きであるといふ事を推理的に誘導する事は今の私には出来ない。之も未だ私の化学知識が不足して居る事を示してゐる。實驗の結果 $\text{K}_2\text{MnO}_4 \xrightarrow{\text{酸性として}} \text{KMnO}_4$ なる事を知つてゐて、此事實と一致する様に幾分の解釋を加へて見るに過ぎぬ。

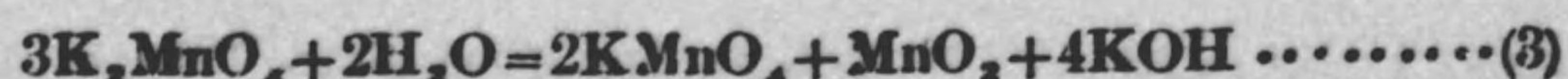


の兩式で示す如く、此反應の主要部分は $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_7$ である。即ち MnO_2 の部分が他より酸素を附加する事なくして Mn_2O_7 になるといふのであるから、 MnO_2 の一部は之よりも酸素を少なく

含む化合物に変化せねばならぬ譯である。即ち自分自身で一部分は酸化し、一部分は還元するのである。斯様な例は今迄にも述べた事がある。NO₂を水に溶解すると一部酸化されてHNO₃、一部は還元されてHNO₂となる。此時の窒素の原子價はNO₂に於ては4價で、HNO₃は5價、HNO₂に於ては3價である。MnO₂→Mn₂O₇の反應が他よりOの供給なくして起るといふ點が妙味のある所である。2MnO₂→Mn₂O₇となるにもOが1個不足する。3MnO₂→Mn₂O₇+MnO₂となれば丁度都合がよい。



となる様に推理せられる。此 K₂O の部分は水の存在に於ては KOH となる可きである。其處で K₂MnO₄ は水溶液に於て次の如く分解する傾向のあるものらしい。



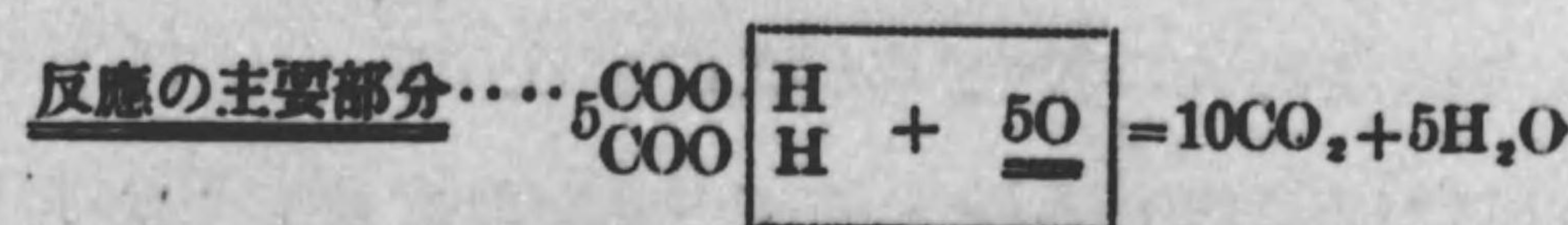
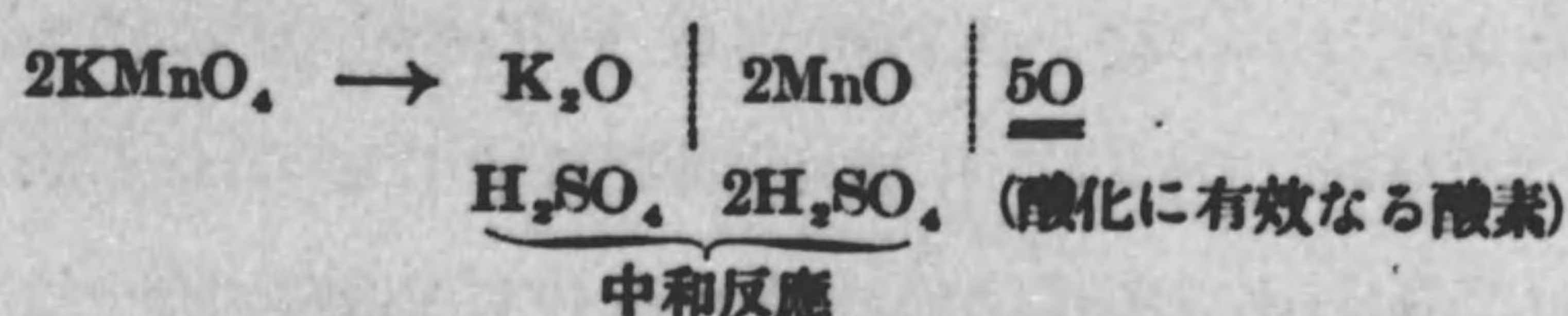
(此理由が私にはわからない。K₂MnO₄ は水溶液に於て K₂MnO₄+2H₂O=2KOH+H₂MnO₄ の如く一部分加水分解して遊離の H₂MnO₄ (マンガン酸) を生成してゐる。之が不安定である爲に 3H₂MnO₄=2HMnO₄+MnO₂ の如く分解するであらうと理窟はつくが、それでは何故 H₂MnO₄ がかくの如く分解するかと問はれたときに、明確に答へる事は出来ない。H₂MnO₄ の性質によるといふより外に方法はない。此變化を解剖して、なるほど斯くの如き變化が起らねばならぬといふ事が推理的に誘導されてこそ、眞に此變化は徹底的に解釋されたといふ事になる。)

上式(3)の反應生成物なる KOH を適當の方法で除去すれば反

應は右へ進行するのである。アルカリであるから酸を加へればよいわけである。即ち K₂MnO₄ の溶液を酸性として KMnO₄ の得られる反應の機作といふものは、第一階段として先づ K₂MnO₄ と水とが反應して(3)の反應を極微に生じ、第二階段として此反應生成物たる KOH と酸とが中和する。之で(3)の反應は益々右へ進行する様になる。H₂SO₄ にて酸性とすれば KOH+H₂SO₄→K₂SO₄ を生成し、CO₂ を過剰に通ずれば KOH+CO₂→KHCO₃ となる。

*4) KMnO₄ の化學分析に於ける應用

試験管に米粒大位の萘酸の結晶 (COOH)₂·2H₂O を取り、之を 5c.c. 位の水に溶解せしめ、更に濃硫酸を一二滴加へて酸性となし、少し温めて置いて、此中へ過マンガン酸カリウムの水溶液を一二滴加へると暫時の後後者の溶液の色が消えるのを見る。更に徐々に此溶液を加へると直ちに脱色するのを見る。或程度加へると最早脱色しない様になる。此時は兩者の反應の完了した事を知らせるものである。今の試験管内に起つた反應は KMnO₄ の化學分析上に應用せられる反應を理解するのに基礎となるものである。KMnO₄ の酸性溶液に於ては、其 2 分子より酸化に有效なる酸素が 5 原子生ずる、此酸素が之に接觸する物質を酸化するのである。此事は今迄諸處に於て話した筈である。



$$\therefore 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\frac{\text{COOH}}{\text{COOH}} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \dots (1)$$
 の反應となる可き事が推理せられる。今諸君の實驗した此反應も其儘では何等面白い關係を求める事は出来ないが、之を利用すれば與へられた KMnO_4 溶液の幾何 c.c. の中に幾何瓦の KMnO_4 を含んで居るかといふ事、換言すれば、濃度未知の KMnO_4 溶液の濃度を定める事が出来るから面白いのである。又與へられたる蓚酸溶液の濃度も決定する事が出来るものである。此事は丁度酸の濃度既知の溶液を以て與へられたるアルカリ溶液の濃度を決定し、又はアルカリの濃度既知の溶液を以て濃度未知の酸の溶液の濃度を定める事と極めてよく相似てゐる。

今蓚酸の濃度既知の溶液を用ひて、與へられた KMnO_4 の溶液中に含まる、 KMnO_4 の量を定める方法を御話しよう。

實驗 蓚酸の結晶を 0.6303 瓦だけ正確に秤量して、之を 100 c.c. のメスフラスコに取り先づ少量の水を加へて溶解せしめ尙水を加へて全容積を 100 c.c. とする。又別に過マンガン酸カリウムの結晶 0.3161 瓦を正確に秤量して、同じく 100 c.c. のメスフラスコの中で溶解せしめ全容積を 100 c.c. とする。ビュレットの中へ此 KMnO_4 の溶液を入れて置く。今 100—200 c.c. 位のビーカーを用意し、此中へビベットを以て此蓚酸溶液を 10 c.c. 丁寧に取り、之を水で稀釋して 50 c.c. 位となし、之に稀硫酸(濃硫酸 1 容を、水 5 容位で稀釋したもの) 5 c.c. 位を入れ、此溶液を 70°—80° 位に温め、それからビュレットより KMnO_4 の溶液を徐々に滴下せしめる。實驗の始めは KMnO_4 溶液の色が消えるのに相當時間を要するもが暫らくすれば直ちに脱色する様になる。新しくして KMnO_4 に依つて極めて微に着色する程度迄加へる。此實驗に要した KMnO_4

の容積が 9.93 c.c. であつたとする。今この KMnO_4 溶液の濃度が未知のものとして、此實驗の結果より、其濃度を計算して見よう。

計算 10 c.c. の蓚酸溶液中に含まれてゐる $\frac{\text{COOH}}{\text{COOH}} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の重量は 0.06303 瓦である。此蓚酸と反應する KMnO_4 の重量(x)は(1)の方程式より計算する事が出来る。蓚酸の結晶には 2 分子の結晶水が含まれてゐるから此結晶蓚酸一瓦分子量即ち 126.06 瓦と純蓚酸(結晶水を含まぬ)の一瓦分子量即ち 90.026 瓦とは還元作用は相等しい事に注意せねばならぬ。

蓚酸の 5 分子量と反應する KMnO_4 の量は 2 分子量である。蓚酸の 0.06303 瓦と反應する KMnO_4 の量は幾何であるか、といふ正比例の式をつくれればよい。

$$x = 0.06303 \times \frac{2\text{KMnO}_4 (2 \times 158.03)}{5\frac{\text{COOH}}{\text{COOH}} \cdot 2\text{H}_2\text{O} (5 \times 126.058)} = 0.03161$$

即ちこの KMnO_4 溶液 9.98 c.c. の中に 0.03161 瓦の KMnO_4 を含む事がわかる。

容量分析をなす時には溶液の濃度が極めて簡単な計算によつて求められる様な方法が工夫せられてゐる。上記の計算方法は其意味はわかりやすいが計算が少々面倒である。容量分析に於て酸化剤に還元剤を作用させる時には此中何れか一方の濃度を知つてゐる他のものの濃度を決定する方法が利用せられてゐる。1000 c.c. の溶液の中に酸化に有効なる酸素の $\frac{1}{2}$ 瓦原子量を含むだけの酸化剤を溶解した溶液を 1 規定液と稱してゐる。

還元剤の 1 規定液とは 1000 c.c. の溶液中に水素 1 瓦原子量と相等しき還元作用をなすだけの還元剤を含むものをいうてゐる。新様にして溶液の濃度のあらわし方を定めて置けば



の関係により、酸化剤のそれと、同じ濃度の還元剤の溶液とは、相
等しき容積を以て互に過不足無く反応する事となるの得策がある。

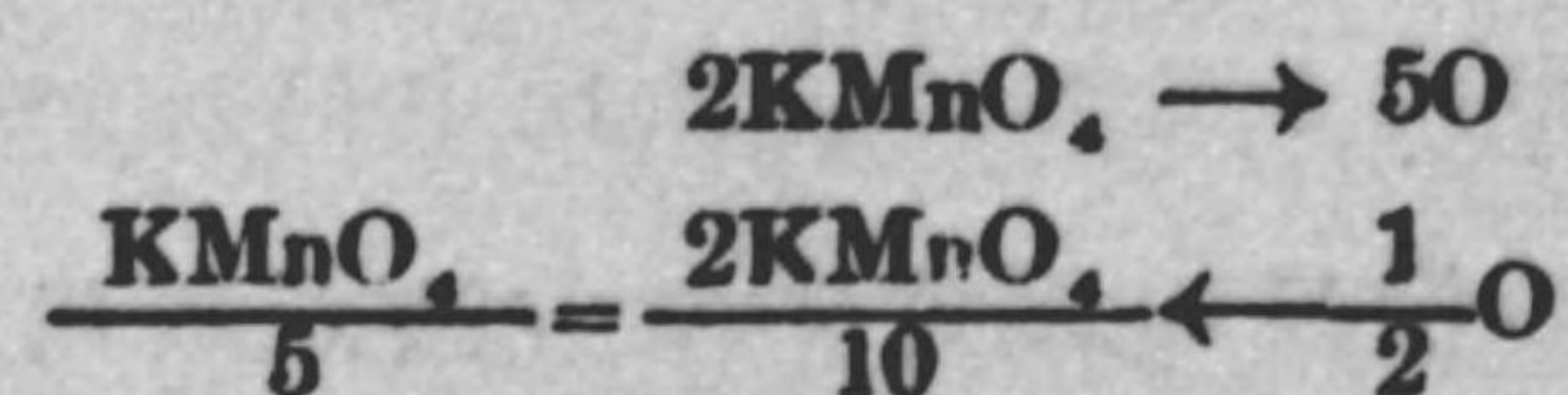
酸化剤の1規定溶液2c.c.と還元剤の $\frac{1}{2}$ 規定溶液4c.c.とは丁度
過不足無く反応する様になる。一般的に云へば酸化剤の濃度を
Nとし、還元剤の濃度をN'とし、前者のVc.c.と後者のV'c.c.とが過不
足無く反応したとすれば

$$NV = N'V'$$

の関係が成立するから、實驗に供した兩者の容積と、何れか一方の
濃度さへ知れて居れば、他の溶液の濃度が極めて簡単に求められ
る。吳々も注意したい點は、酸化剤還元剤の溶液の濃度を示すに
は必ず、上に述べた規定を以て表はす事が必要だと云ふ事である。

問. KMnO_4 の 0.3161 瓦を 100 c.c. に溶解した溶液は何規定溶液
なるか。

解. KMnO_4 は其 2 分子中に酸化に有効なる酸素 5 原子を含
んでゐる。其處で酸化に有効なる酸素の $\frac{1}{2}$ 原子を含む KMnO_4 の
量は $\frac{2\text{KMnO}_4}{10}$ 分子でなければならぬ。



の関係によつて 1000 c.c. 中に $\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$ 、即ち $(\frac{1}{5} \times 158.03)$ 瓦の KMnO_4
を含む溶液は 1N である。此問題の溶液は 1000 c.c. 中に 3.161 瓦
を含む。其處で此溶液の濃度は $3.161 + (\frac{1}{5} \times 158.03) = \frac{1}{10}\text{N}$ となる。

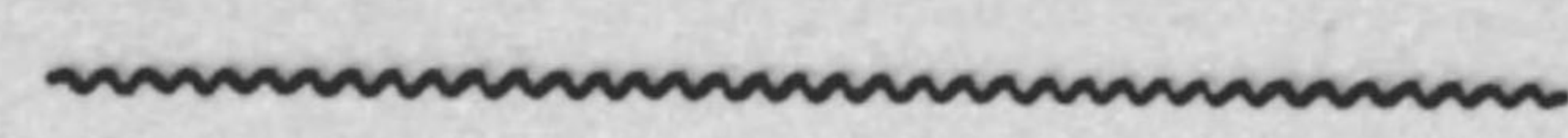
問. 萘酸の結晶 0.6303 瓦を 100 c.c. に溶解した溶液の還元剤と
しての濃度は何規定であるか。

解. $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}$ の関係にあるから、萘酸の一分子量は還
元に有効なる水素を 2 原子含んでゐる、其處で 1000 c.c. の中に $\frac{1}{2}$
 $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array} \cdot 2\text{H}_2\text{O} (\frac{1}{2} \times 126.06 \text{ 瓦})$ の萘酸の結晶を含んでゐるものは 1N
である。此問題の萘酸溶液 1000 c.c. 中には 6.303 瓦の結晶を含むか
ら

$$6.303 + \frac{1}{2} \times 126.06 = \frac{1}{10}$$

即ち此溶液の濃度は $\frac{1}{10}\text{N}$ である。

3



第十章

炭素, 珪素, 炭素及び窒素を含む

化合物及び硼素

(1) 炭素と酸素との化合物

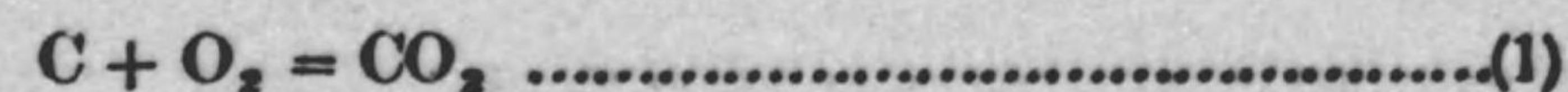
次の二種が知られてゐる。

CO 一酸化炭素 CO₂ 二酸化炭素

炭素一原子と酸素一原子との割合に化合したものを一酸化炭素と稱し、炭素一原子と酸素二原子との割合に化合したものを二酸化炭素と稱する。後者は無水炭酸とも稱してゐる。炭素と酸素とを作用せしめれば、此等の化合物が出来るとは何人でも想像が出来る。如何なる條件の時に CO を生じ又如何なる條件のときに CO₂ を生ずるものであらうか。CO と CO₂ とはどんな関係をもつてゐるものであらうか。

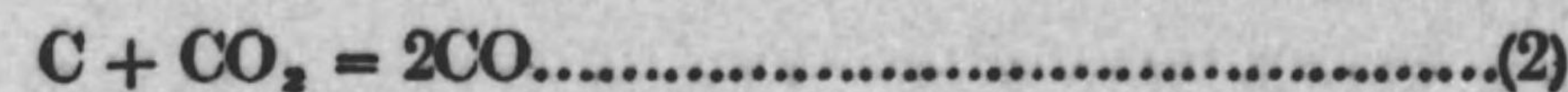
CO も CO₂ も此等は何れも氣體である。CO は猛毒であつて之を少量動物が吸入しても死にいたるものである。此氣體は無臭であるから室内に此氣體があつても臭氣では其存在を検する事は出来ない。石炭瓦斯の中には相當量に CO を混じてゐるから、石炭瓦斯は有毒である。CO₂ は有毒でない。同じく C と O との二元素より成立してゐる此等元素の化合する時の割合が異なるだけの事で一方のものは猛毒他は無害であるといふ事は、不思議の現象である。

CO といふ氣體は之を酸素と共に熱すれば直ちに化合して CO₂ となるものである。空氣中には酸素があるから CO を空氣中で熱すれば CO₂ となるのは當然の事である。炭素と空氣(酸素)とがあつて、その温度が相當に高い時には CO か又は CO₂ を必ず生成するものである。酸素(空氣)が餘計にある場合には主として CO₂ のみを生成し、その量が制限せられてゐる様な場合には CO のみを主として生成するものと思つてよろしい。實例について、どういふ場合に CO 或は CO₂ を生成するかといふ事を諸君が理解せられる様にお話し度い。例へば今硝子管の中に炭(主成分は炭素)があると、之を外より赤熱して置いて此中へ空氣を絶えず外より通じこゝに生ずる氣體を他へ誘導する様の装置にすれば炭素は酸素と化合して



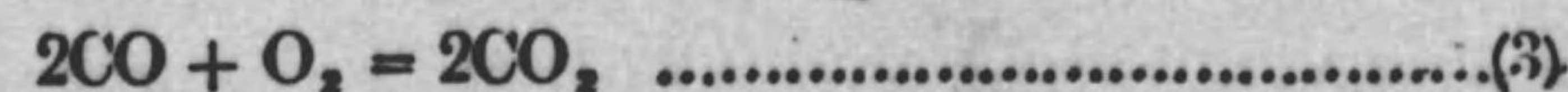
となり、時間が経つにつれて硝子管内の炭の量は減少してゆき遂には全く無くなる様になる。此實驗に於ては空氣(酸素)の量に制限がないから CO₂ のみを生ずるのである。又炭を入れた硝子管の兩端を密封して置いて此管全體を赤熱するとしたならば、管中には CO のみを生じてゐて、CO₂ は存在しないのである。(空氣は N₂ と O₂ との混合物であるから、管内に N₂ の存在する事は無論である)。空氣の量が制限されてゐるからである。

炭を赤熱して置いて此中へ CO₂ 瓦斯を通ずると



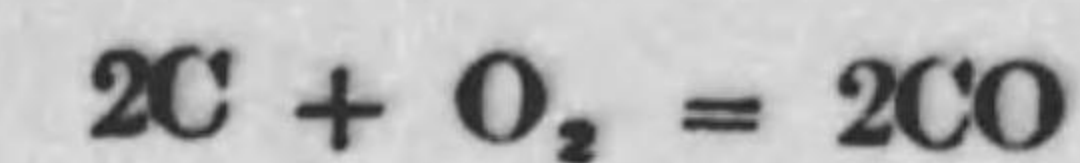
の方程式に示す如く、CO を生ずるものである。

又 CO を酸素と共に熱すれば



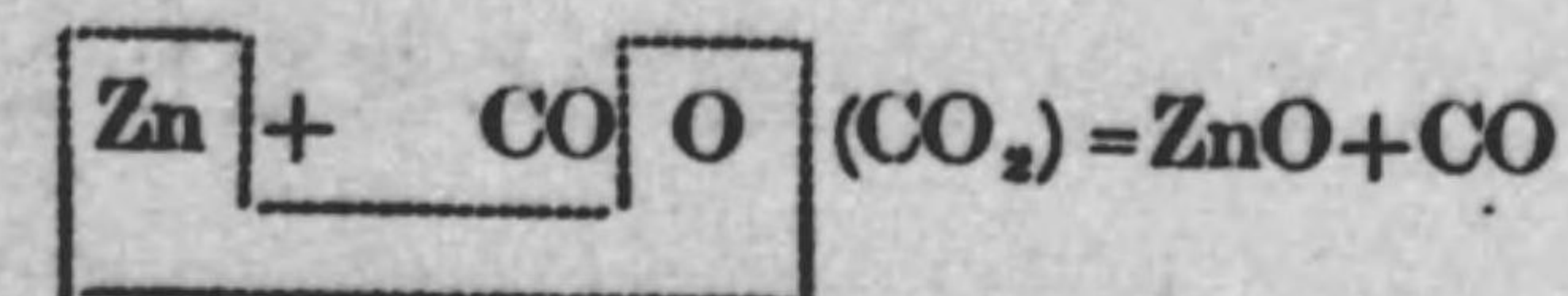
の如く CO₂ を生ずるものである。此等の事は實驗上確かめられてゐる。

我等日常の生活に於て、火鉢や七輪で炭(主成分は炭素)を焚く、炭は空氣中で赤熱せられ、そこに CO₂ を生じてゐる。之は何人もよく知つてゐる現象である。此反應の内容は第一階段として先づ炭素と空氣中の酸素とが化合し



の反應によつて CO を生成する。若し此時空氣の量が制限せられてゐれば CO は其儘で在る筈であるけれども、空氣の量に制限は無いから、第二階段として此 CO が O₂ と化合して(3)の反應により CO₂ を生ずるのでは無からうかと私は思つてゐる。

(2)の反應は赤熱の温度では C が CO₂ の中の O と結合するといふ事を示してゐるが、此變化は C に限る反應であらうか。赤熱の温度で酸素と化合し易いものならば何でも CO₂ 中の酸素を奪つて CO となすのではなからうか。既に諸君の御承知の通りに金屬は空氣中で熱すると酸素と化合して其金屬の酸化物を生成するものである。其處で CO₂ と金屬(Cの代りに)とを赤熱すれば(2)と類似の反應が起るのではあるまいかと豫想せられる。硝子管の中へ亞鉛の粉末を置き一方より CO₂ を通じつつ、これを熱する時は



の如く CO を生ずる。

(2) 還元劑としての炭素

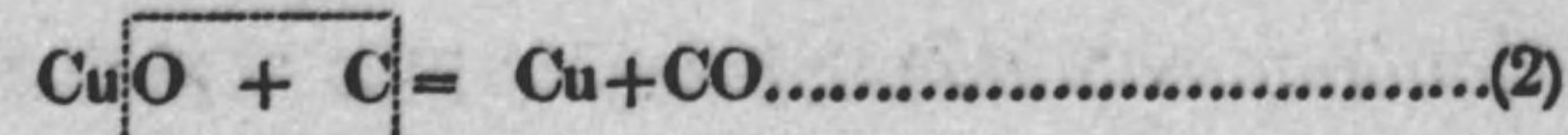
上に述べたやうに C 又は CO は赤熱の温度に於て容易に酸素

と化合するばかりでなく、或酸化物(CO₂に限らず)其他種々の酸素化合物の中から其酸素を奪取する性質があるから金属の酸化物より酸素を除去するのに應用せられる。此事は金属の礦石より金属を遊離せしめる方法即ち冶金術に於て利用せられる極めて重要な反應である。例へば酸化銅と炭とを混じて熱すれば

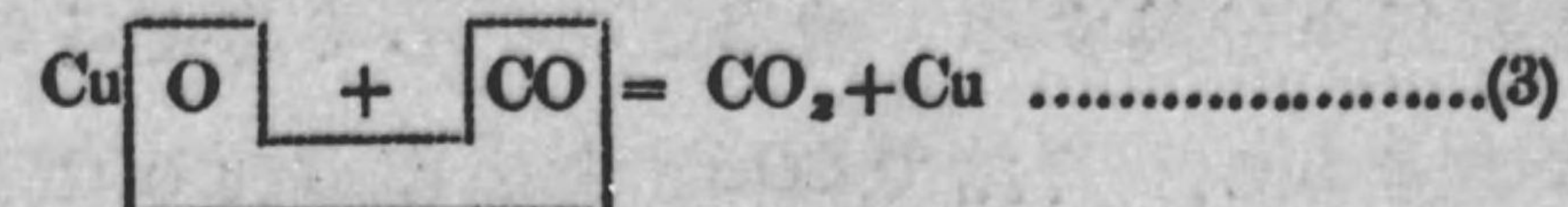


となつて金属銅が得られる。この反應に於て炭素の酸化物はCO又はCO₂の何れであるかは簡單には云ふ事は出来ない。要は、CuO中のOが除去せられてCuが得られるといふ事が理解されればよいのである。扱て更に一段深くこの反應を考へて此時生成する氣體はCOかCO₂の何れなるかを判別して見よう。

第一階段の反應としては、



の反應が起ると私は思うてゐる。次にCuOとCとの混合物の割合に於て、若しCuOが過剰にある場合には

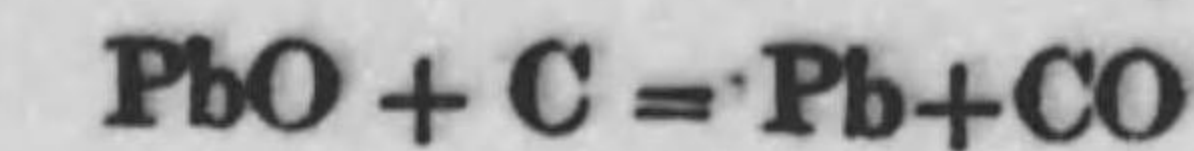


の反應が起らねばならぬ筈である。何となればCOはO₂と赤熱の温度で容易に化合してCO₂となる性質を有するからである。又此混合物の中でCの方が過剰にある場合には(3)の反應によつて生じたCO₂とCとが反應して(1)節(2)の反應によりCOを生ず可きである。

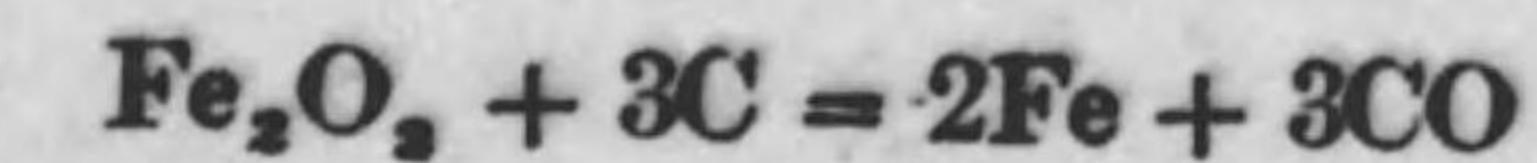
諸君が金属酸化物と炭とを赤熱して金属の得られてゐる反應を解釋する時には、常に私が此處に述べた様な關係が存在するものであつて簡單な一つの方程式を以て此際の化學變化を示す事

は出来ないといふ事を承知して置かねばならぬ。此事を諸君に充分に理解しておいて貰ひ、簡單の爲に、金属酸化物と炭との赤熱の温度に於ける反應を(2)式の如くして示す事とする。

鉛と酸素との化合物、例へばPbOをCと共に熱すれば

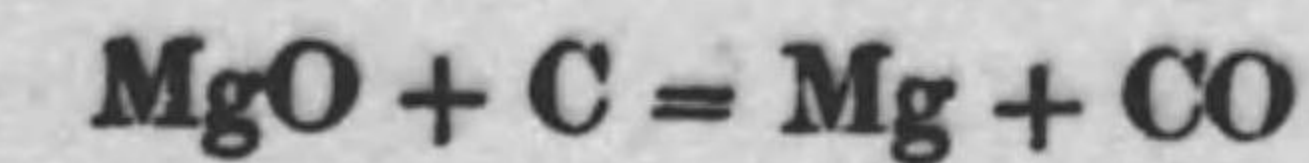


となる。又鐵と酸素との化合物例へばFe₂O₃(第二酸化鐵)とCと共に熱すれば

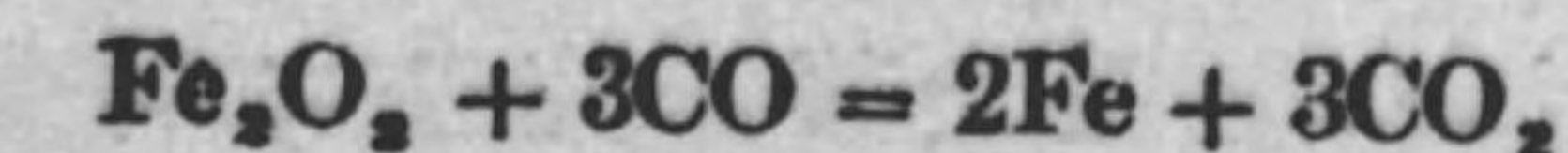
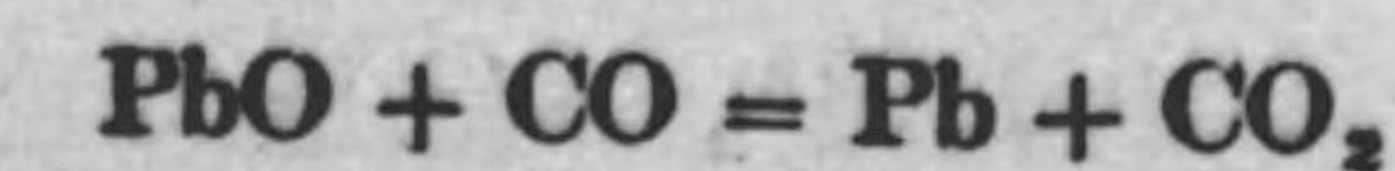


の如く何れの及應も同じ型の方程式を以て示す事が出来る。

酸化マグネシウム(MgO)と炭とを赤熱すれば



の如く反應して此酸化物よりマグネシウムが得られる様に一寸豫想せられるが、實驗の結果によれば此反應は少しも起らないのである。此理由はMgとOとの結合する力がCとOとの結合力よりも大であるからである。なほ之に類似する現象に就ては後章に於て述べる積りである。COも高温度に於てはO₂と容易に結合してCO₂となる性質があるから、金属酸化物より酸素を除去するのに用ふる事が出来る。金属酸化物を赤熱して置いて、之にCOを作用させれば、

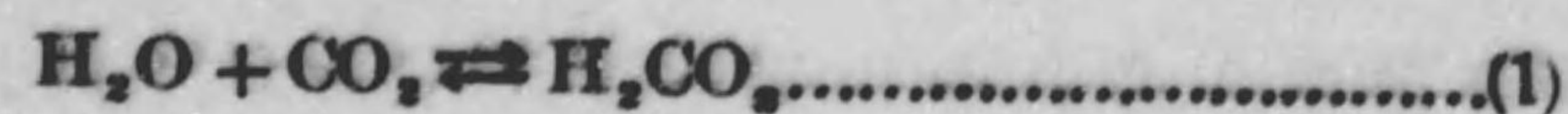


の反應を起させる事が出来る。

(3) 炭酸及び炭酸鹽

水の中へCO₂瓦斯を通じたものは、青いリトマス試験紙を稍赤變し極めて微に酸性を呈するのを見る。此水溶液には一種の酸

の生成した事がわかる。CO₂を吸収した、この水溶液を沸騰させればCO₂は外へ逃れ去つて溶液は最早試験紙を變色せしめない。此時の反應は次の通りである。



此時生ずる酸を炭酸(H₂CO₃)と稱してゐる。水は常温では自分の體積と略同容積のCO₂瓦斯を吸収溶解せしめるものである。此溶液の中でCO₂はどういふ状態になつて存在して居るかといへば、一部分は水と化合して炭酸(H₂CO₃)となつてゐる、又他の一部分は氣體のまま物理的に溶解してゐるのである。此溶液を熱するとH₂CO₃の部分は凡て分解してH₂OとCO₂となり、液中のCO₂は悉く外へ逃れる様になる。水の中へSO₂瓦斯を吸収せしめた時其一部分はH₂Oと化合してH₂SO₃となり、他の部分は物理的にSO₂瓦斯として溶解してゐるものである事を述べた。此現象に似てゐる。

私が化學を初めて學んだ頃には、炭酸と云へば鹽酸か硫酸の様に濃厚なものを得る事が出来るものと思つてゐた事がある。處がこのH₂CO₃は非常に稀薄な溶液の時に於てのみその液中に存在しうるものである。只今御話した様に水はそれと同じ體積のCO₂瓦斯を吸収するに過ぎない。しかも、こゝに吸収されたCO₂の一部分のみが溶液中にてH₂CO₃の状態が存在して居るものであるが、假に吸収された氣體全部が完全に炭酸となるものと考へて見て此炭酸溶液の酸の濃度を、参考の爲に一寸計算して見よう。CO₂が水の中へ吸収されても水の容積は殆んど變化はない。今1000c.c.の水の中に1000c.c.のCO₂が溶解したとする。このCO₂の重量を求めて見る。0°C 一氣壓とすれば1瓦分子量の氣體即ち

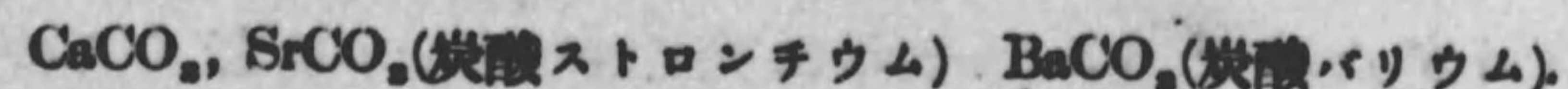
CO₂の44瓦は22400c.c.の體積を有するのであるから1000c.c.は $\frac{44}{22.4}$ = 1.96瓦と云ふ事になる。そこで1.96 + 44(CO₂の分子量) = 0.445モルの炭酸溶液となる事がわかる。或溶液の中で、H₂CO₃が生成する様な反應を我等が用ひたとすれば、炭酸は極めて稀薄な溶液の状態に於てのみ存在するものであるから、こゝに生成した殆ど凡ての炭酸は分解して漸次CO₂となつて外へ逃れ去るのである。

炭酸はその一分子の中に二原子のHを含んでゐる。此水素原子の一個を金屬にて置換したものと、その全部を金屬にて置換したものと二種の鹽類が知られてゐる。一つの酸の中の水素原子の一部分を金屬にて置換した鹽類を酸性鹽と稱し、その全部を置換したるものを正鹽と稱する。

正 鹽	酸性鹽
Na ₂ CO ₃ (炭酸ナトリウム)	NaHCO ₃ (酸性炭酸ナトリウム又は重炭酸ナトリウム)
K ₂ CO ₃ (炭酸カリウム)	KHCO ₃ (酸性炭酸カリウム又は重炭酸カリウム)
CaCO ₃ (炭酸カルシウム)	$\frac{\text{Ca}}{2}\text{HCO}_3$ 即 Ca(HCO ₃) ₂ (酸性炭酸カルシウム)

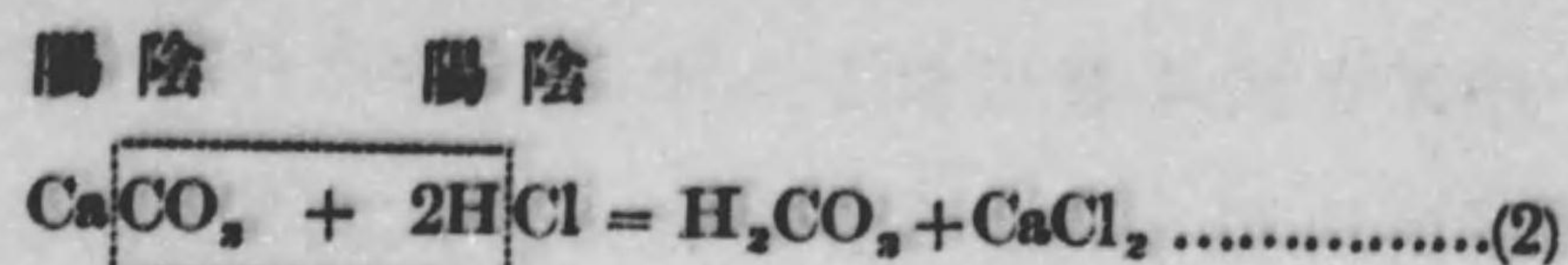
正鹽を命名するには特別の名を附けない事になつてゐる。例へば單に炭酸ナトリウムといへばNa₂CO₃の事を示すのである。酸性鹽を命名するには上に示す如く酸性又は重といふ字を附する事となつてゐる。

或種の炭酸鹽は天然に産出してゐるものである。週期律第二族に屬するアルカリ土類金屬の炭酸鹽などは其例である。

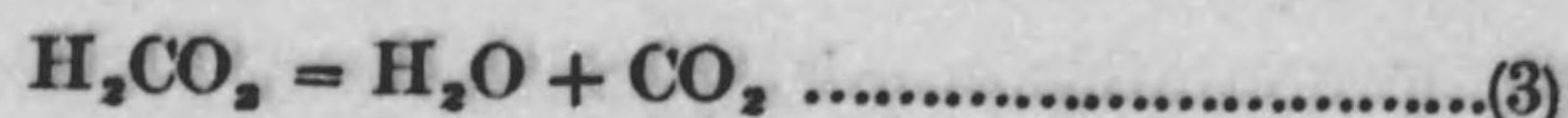


此等の炭酸鹽は何れも水には極めて溶解し難いものであるが酸(硫酸を除く)には溶解する。我等のよく知つてゐる大理石、又は卵殻、貝殻等の主成分はCaCO₃である。之に酸例へば鹽酸を作用

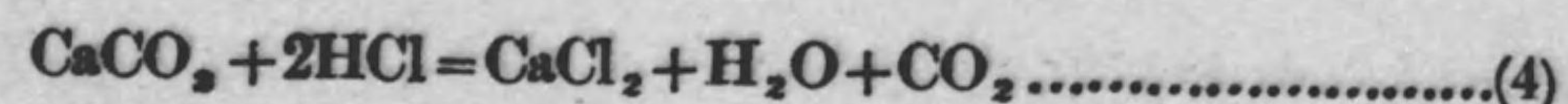
させれば、第一階段として(2)式に示す如く、



炭酸 鹽化カルシウム



CaCO₃ の中のCaと酸の中のHとが置換されてH₂CO₃を生ずる。此酸は生成するや否や直ちに分解してH₂OとCO₂となる。其處で此變化を一つの方程式で示すには(2)と(3)式とを合併して方程式の左右兩邊より同一項を消去すればよい。



問. 温度20°, 壓力74.5 厘の時5リットルのCO₂を造るには何瓦のCaCO₃を要するか。

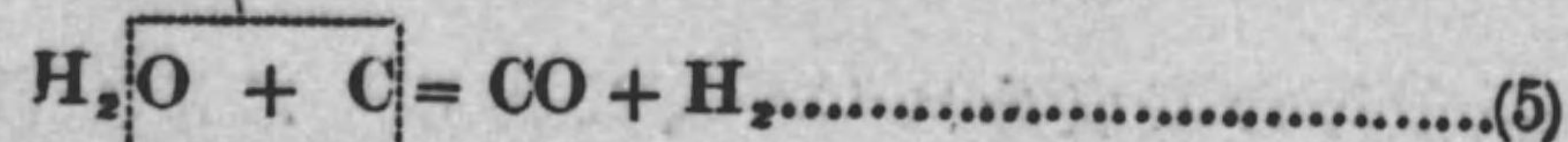
解. 與へられたる條件の下に於ける瓦斯の容積を0°, 一氣壓の時の容積に改算すれば

$$5 \times \frac{273}{273+20} \times \frac{74.5}{76} = 4.56 \text{ リットルとなる。}$$

(4)の方程式の示す如く一瓦分子量のCO₂を得るのに一瓦分子量のCaCO₃を要する。其處で

$$\begin{aligned} 22.400 : 4.56 &= \text{CaCO}_3 : x \\ x &= \text{CaCO}_3(100.07) \times \frac{4.56}{22.400} = 20.4 \text{ 瓦} \dots\dots\dots(\text{答}) \end{aligned}$$

序でに一寸説明して置くが、COなる瓦斯が酸素と化合する時に多量の熱を發生するので工業上燃料用の瓦斯としてこれを多量に使用する事がある。それは純粹のCOでは無く、COとH₂との混合氣體である。炭を熱して置いて之に水蒸氣を作用せしめれば



の方程式に示す如く一酸化炭素と水素との混合氣體が得られる。之を工業上、水瓦斯と稱してゐる。此混合氣體が空氣中で燃焼すればCOはCO₂となり、H₂はH₂Oとなり此兩反應とも多量の熱を發生するから此熱を利用するのである。

問. 2瓦の炭素より幾何容積の水瓦斯が得られるか。(但し0°, 及び一氣壓とする)

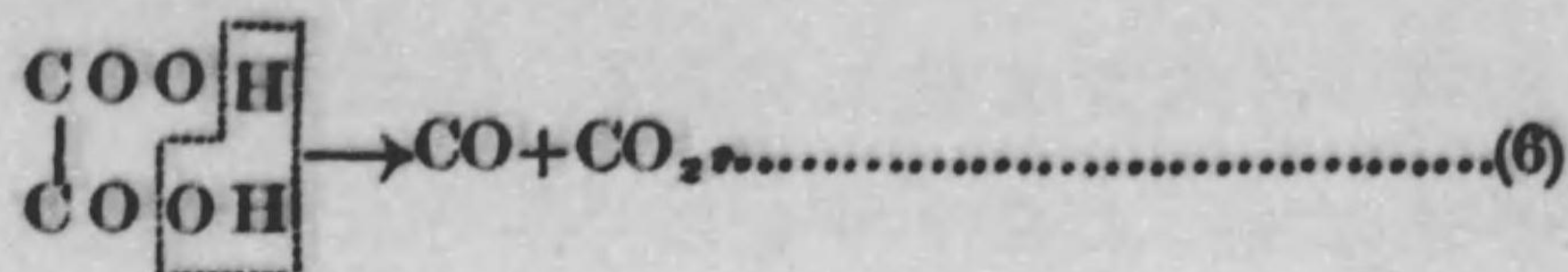
解. (5)の方程式より、炭素一原子量からCOの一分子量とH₂の一分子量が得られる事がわかる。即ち混合瓦斯の二分子量が得られる。言葉を換へて云へば、炭素一瓦原子量(12.005瓦)より混合氣體の二瓦分子量(體積は22.4リットル×2)が得られる。故に炭素の2瓦よりは

$$12.005 : 2 = (22.4 \times 2) : x, x = 7.46 \text{ リットル}$$

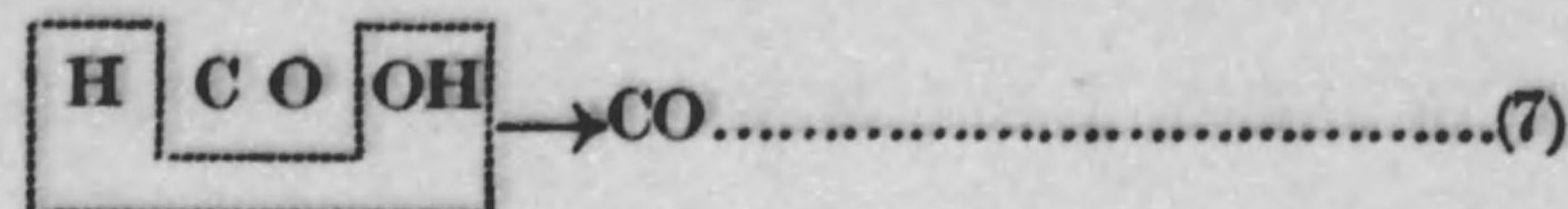
の混合瓦斯が得られる。

實驗室でCOを簡単に製するには、碳酸(H₂C₂O₄·2H₂O)に濃硫酸を加へて熱する。此時COとCO₂瓦斯との混合物が得られる。此混合氣體をNaOHの水溶液の中を通過せしめるとCO₂はNaOHによつて吸收されるからCOばかりが得られる様になる。碳酸の代りに蟻酸(HCOOH)を使用すればCOのみを生成するから都合がよい。此反應に於てH₂SO₄がどんな作用をなすものであるかといふ事に注意するのは少々興味がある。H₂SO₄は此時此等の物質と化學變化をなすのでは無い。單に此等の物質の成分よりHとOとをH₂Oの割合に除去する作用をなすのである。碳酸一分子には2分子の結晶水がついてゐる。之は反應には直接何等の関係も無い。

羧酸

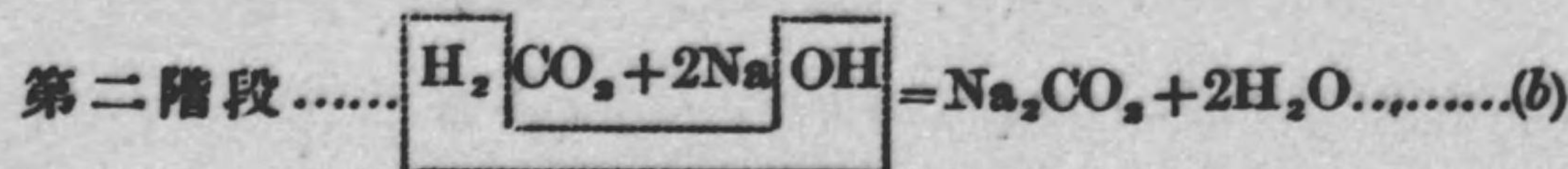
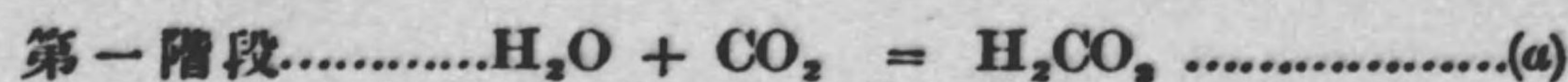


蟻酸

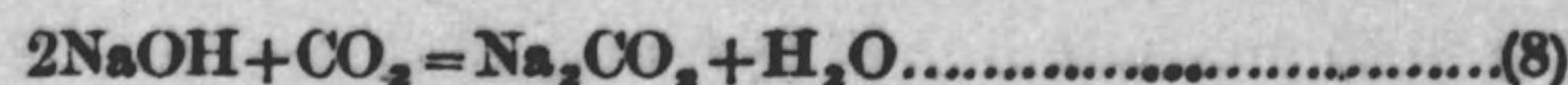


(4) 鹽基と CO₂ との反應

NaOH の水溶液の中へ CO₂ を通すと如何なる變化が起るかといへば、先づ第一階段として此溶液の中の H₂O と CO₂ とが作用して H₂CO₃ となり、第二階段として、この H₂CO₃ が NaOH によつて中和せられるのである。



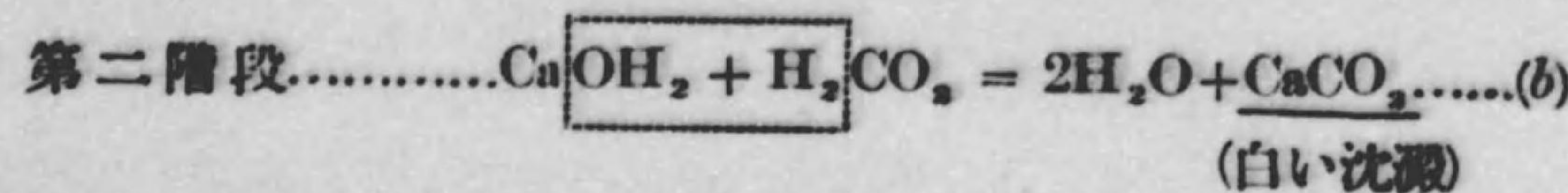
此等の二方程式を合併して方程式の兩邊より同一項を消去すれば



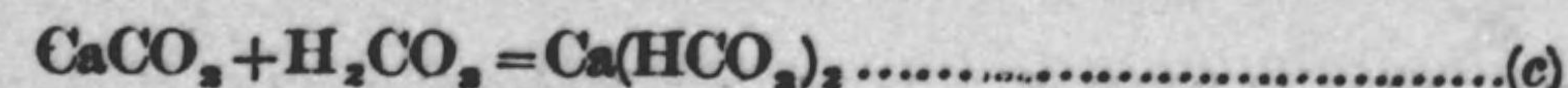
となる。單に、NaOH の溶液に CO₂ を通する時の變化は(8)である、と書いたのでは其反應の内容を理解する事は出来ない。斯様に化學反應は出来る限りその變化の内容にたちいつて考へる様に爲す可きものである。

CO₂ の有無を検する方法として、我等が小學校の時に習つた事であるが、消石灰の水溶液の中へ試験す可き氣體を通ずる。こゝに白濁を生ずれば CO₂ の存在してゐた事になる。此時 CO₂ を長く通ずれば初め生じた白い沈澱が溶解する様になる。新しくして得た透明な溶液を煮沸すれば再び白濁を生ずる。これより私は

此時起る反應を解釋して見ようと思ふ。先づ第一に消石灰の中の水と CO₂ とが反應して H₂CO₃ を生じ、次いで之が消石灰に依つて中和せられるのである。



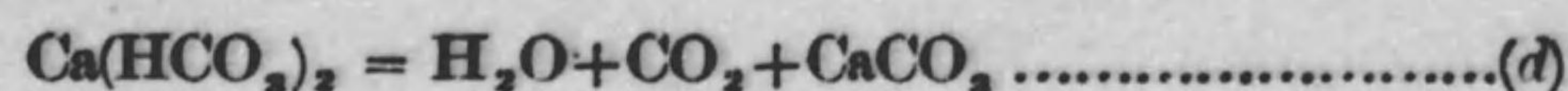
消石灰の成分は Ca(OH)₂ であるから NaOH の様に一種の鹽基である。故に上(b)の酸との中和の反應を起すべきである。此中和反應によつて生成した CaCO₃ は水に難溶解性であるが故に沈澱となつて溶液より析出したのである。CaCO₃ の沈澱を含んでゐる水溶液の中へ更に CO₂ を通ずれば面白い反應が起る。即ち CaCO₃ と H₂CO₃ とが反應して H₂CO₃ の中の H 1 個を Ca にて置換したる鹽 $\text{H} - \frac{\text{Ca}}{2} - \text{CO}_3$ が出来るのである。Ca の原子價は 2 價であるから H 1 原子と置換するには Ca の $\frac{1}{2}$ 原子を要する。



$\text{H} - \frac{\text{Ca}}{2} - \text{CO}_3$ は 2 倍して Ca(HCO₃)₂ と書くべきである事は既に御話しておいた。此鹽は何と諸君命名す可きか。酸性炭酸カルシウムと稱すべきである。此實驗結果より判斷するに、此酸性鹽は水には溶解し易いものであるといふ事がわかる。CaCO₃ を含む水溶液に CO₂ を作用せしめる時の反應が單に(c)式であると、機械的に取扱つたのと、其反應の内容を上記の如く追及してシンミリと考へて見たのとは、化學上の智識として、又化學學習の效果に於て、共に非常な差異がある。

さて次に透明となつた溶液を熱する時再び白濁を生ずるのはどういふ譯かを考へて見よう。

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ なるものを H_2CO_3 と CaCO_3 との結合物なりと考へて見る。之を熱すれば H_2CO_3 の部分は分解して H_2O と CO_2 とになり、 CO_2 の部分は溶液外へ逃れ去る結果として CaCO_3 を残留する様になる。 CaCO_3 は水に溶解し難いから沈澱となつて現はれるのである。此時の變化は

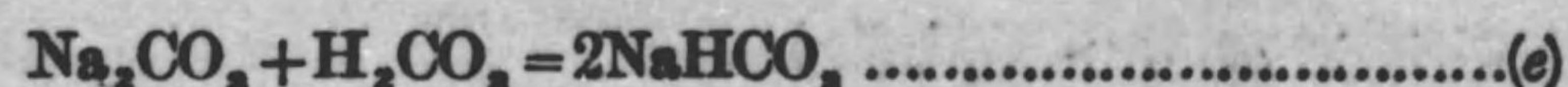


の如くなるのである。(c)と(d)とを相對照して暫時考へて貰ひ度い。

カルシウムの水酸化物なる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に限らず、一般にアルカリ土類金属の水酸化物 ($\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$) に CO_2 を作用せしめれば初め MCO_3 を沈澱し、之に更に CO_2 を通すれば此 MCO_3 は H_2CO_3 に溶解して $\text{M}(\text{HCO}_3)_2$ なる鹽を生成する爲溶液は透明となる。此透明の溶液を熱すれば CO_2 を失ひて再び MCO_3 を沈澱する様になる。こゝに M はアルカリ土類金属を示す。

諸君此所に炭酸鹽の水に對する溶解度に關し注意す可き價値のある面白い事がある。それは、週期律第二族のアルカリ土類金属に於ては H_2CO_3 の H 全部を金属にて置換したる正鹽 (MCO_3) は水に不溶解であつて酸性鹽 ($\text{H}\frac{\text{M}}{2}\text{CO}_3$ 即ち $\text{M}(\text{HCO}_3)_2$) は可溶性である。然るに週期律第一族のアルカリ金属に於ては、之と正反對であつて正鹽なる M_2CO_3 は可溶性であつて、酸性鹽なる MHCO_3 は水に稍々溶解し難いといふ點である。(Mは金属を現はす。アルカリ土族では二價、アルカリ族では一價である)。

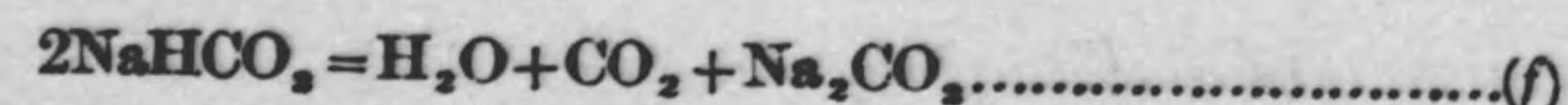
NaOH の水溶液の中へ CO_2 を通ずると Na_2CO_3 を生成する。更に CO_2 を長く通ずれば(c)の式と同型の反應を生ずる。



NaHCO_3 は比較的水に溶解し難いから NaOH の比較的濃厚な溶液を用ひて長く CO_2 を通すれば NaHCO_3 を沈澱する様になるのである。 NaHCO_3 の水溶液を熱すると如何なる變化を生ずるであらうか。諸君此反應を推理的に誘導して貰ひ度い。

此反應の考へ方は(d)の場合と全く同様である。

$2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3$ と分解的に考へる。この H_2CO_3 の部分が熱によりて分解し、その CO_2 を失ふから、遂に Na_2CO_3 が残る様になるのである。此反應を完了せしめるには非常に長い時間を要する。



(f) は NaHCO_3 の水溶液を煮沸する時の反應であるが、此固體を熱する時 ($300^\circ - 400^\circ$) は短時間でこの(f)の反應を生ずるといふ事が研究されてゐる。

(5) 炭素及び珪素の地球上に於ける分布

炭素は凡ての動物、植物體を構成するのに絶対に必要なる元素であつて、炭素を含有しない動物體又は植物體は一つも無いのである。炭素と同族元素たる珪素は、礦物界を構成する主要なる元素であつて、地球上には、酸素に次いで多量に存在する元素である。炭素は遊離の状態では天然にダイヤモンド(純粹なる炭素である)石炭その他として産出してゐる。珪素は遊離の状態では天然に産出しない、酸素と結合した無水珪酸 SiO_2 の状態にては天然に多量に存在するものである。例へば水晶は純粹なる SiO_2 である。海濱に存在する白き砂の主なる成分は之である。地殻を構成する岩石、土の主成分は何れも珪酸の化合物である。

(6) 天然に産する珪酸鹽

無機化学上、酸素を含んだ酸は、何れも例外なく或元素の酸化物と水との化合物であると見做す事が出来る。次に今迄我等が學んだ酸に就いて書いて見る。

酸	酸化物	水
H_2SO_3 (亞硫酸)	SO_2	H_2O
H_2SO_4 (硫酸)	SO_3	"
HNO_3 (硝酸)	N_2O_5	"
HNO_2 (亞硝酸)	N_2O_3	"
H_3PO_4 (磷酸)	P_2O_5	$3H_2O$
H_2CO_3 (炭酸)	CO_2	H_2O

此事を一般的に示すときは $xMO + yH_2O$ となる。MO は酸化物を示す。x, y は任意の整数である。此處に書いた酸に就ては x, y も何れも 1 のものが多い。磷酸に就ては $x=1, y=3$ である。天然に産する珪酸鹽は、 $xSiO_2 + yH_2O$ なる化學式を以て示す事の出来る假想的の酸の鹽と見做す事が出来るのである。此假想的の酸の水素原子を金屬で置換したものである。今實例を以て此事を御話し度い。

鹽石の名	組成	假想的の珪酸の組成
橄欖石	$Mg_2SiO_4 (2MgO, SiO_2)$	$SiO_2, 2H_2O$
柘榴石	$Ca_3Al_2Si_2O_{12} (3CaO, Al_2O_3, 3SiO_2)$	$3SiO_2, 6H_2O$
石綿	$Mg_3Ca(SiO_3)_4 (3MgO, CaO, 4SiO_2)$	$4SiO_2, 4H_2O$
正長石	$KAlSi_3O_8 (1/2K_2O, 1/2Al_2O_3, 3SiO_2)$	$3SiO_2, 2H_2O$

珪素は、週期律表上第四族に屬し、炭素と同族元素である。其酸化物は SiO_2 の化學式を有する一種のみ存在してゐる。之は同族元素の C の酸化物たる CO_2 と其化學式が似てゐる。C の時には

CO_2 の外に CO が知られてゐるが、珪素の場合には SiO といふ化合物は知られて居ない。炭素の時は CO_2 に相當する H_2CO_3 の化學式を有する炭酸といふ酸が知られてゐて、此酸の鹽は天然に産出してゐる。珪素の場合にも SiO_2 に相當する H_2SiO_3 なる化學式を有する珪酸が存在しうに思はれるが、此酸を造る事は非常に困難である。我等は之を知る必要は無い。但し珪素の時は SiO_2 の x 分子と H_2O の y 分子とよりなるものと見做す事の出来る假想的の複雑なる珪酸に、相當する鹽は天然には存在してゐるのである。例へば天然に産する正長石といふ鹽物がある。其成分は $KAlSi_3O_8$ と本に記載してある。此式を見ただけでは單にその組成を知るだけの事で他の化學上の關係等は何もわからない。此式の中の金屬原子を H で置き換へてみれば $HH_3Si_3O_8$ 、即ち $H_4Si_3O_8$ なる化學式を有する珪酸となる。正長石はこの酸の鹽と見做す事が出来る。此酸より H_2O を引けるだけ引いて見れば $H_4Si_3O_8 - 2H_2O = Si_3O_8 = 3SiO_2$ となる。其處で正長石は $3SiO_2, 2H_2O$ なる組成を有する假想的の珪酸の鹽である事がわかる。

橄欖石の組成は Mg_2SiO_4 である。これは H_2SiO_3 なる珪酸のマグネシウム鹽と考へられる。此珪酸は $SiO_2, 2H_2O$ の組成を有してゐる。

かくの如く天然に産出してゐる珪酸鹽は、種々の組成を有する珪酸の鹽と見做す事が出来る。

(6) 硝子

硝子は種類によつて其成分を異にしてゐる。板硝子の成分は大約、 $(Na_2O, CaO, 6SiO_2)$ である。化學實驗に使用する硝子器具は此板硝子の組成中の Na_2O を K_2O で置換した $(K_2O, CaO, 6SiO_2)$

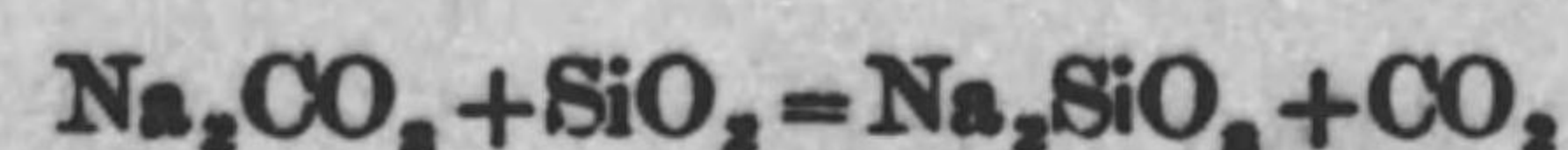
の組成を有する硝子で作られてある。之を加里硝子と稱してゐる。又光學器械に使用してゐるレンズやプリズム等を作る硝子は加里硝子の CaO の代りに鉛の酸化物 PbO を含むもので $K_2O, PbO, 6SiO_2$ の組成をもつてゐる。

今硝子を造る方法を諸君と共に考へて見よう。例へば板硝子を造らうとするには、其成分であるナトリウムの酸化物 (Na_2O) と CaO, SiO_2 の三者を適當の割合に混じて之を強熱すれば硝子が得られさうにも一寸思はれる。硝子は極めて需要の多いものであるから、之を製するには、其原料は出来る限り安價のものを使用せねばならぬ。そこで硝子の成分たる Na_2O の原料として Na_2CO_3 を CaO の原料には $CaCO_3$ を SiO_2 の原料としては白砂 (主成分は SiO_2) を用ゐる。此三者を適當の割合に混じて強熱すれば融解する様になる。かくして硝子が出来るわけである。

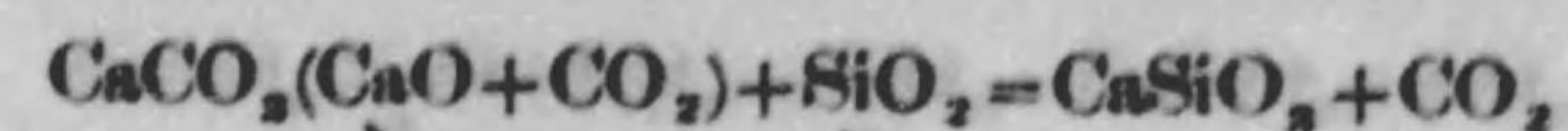
Na_2CO_3 のみを強熱しても、分解して Na_2O を生じないのである。 SiO_2 と共に熱すると分解する様になる。即ち $Na_2CO_3 \rightarrow Na_2O + CO_2$ の如く鹽基性酸化物と酸性酸化物とに分解するのである。この Na_2O なる鹽基性酸化物と SiO_2 なる酸性酸化物とが赤熱の温度に於て化合して



の如く Na_2CO_3 に相當する H_2SiO_3 の鹽、 Na_2SiO_3 を生成するので Na_2CO_3 の分解が益々起る様になるのである。そこで硝子製造の際に於ける Na_2CO_3 と SiO_2 との反應は



の如くなる可きである。又これに類似して $CaCO_3$ と SiO_2 との反應は



となるであらうと豫想せられる。此豫想は事實と一致してゐる。其處で板硝子は珪酸ナトリウム (Na_2SiO_3)、珪酸カルシウム ($CaSiO_3$)、及び無水珪酸 (SiO_2) の三者より成立するものである事がわかる。

一般に云へば硝子は 1 價金屬 (K, Na の如き) の珪酸鹽と、2 價金屬 (Ca, Sr, Ba, Pb) 等の珪酸鹽とより成立するものと見做す事が出来る。従つて之を製するには此等金屬の酸化物、水酸化物又は炭酸鹽の何れかと、 SiO_2 とを混じて之を強熱すればよいのである。例へば加里硝子を造るには K の原料として KOH, K_2CO_3 の中の何れかと、Ca の原料として $CaO, CaCO_3$ の中の何れかと、 SiO_2 とを混じ之を強熱すればよい。但、 KOH は其價が高いから工業上硝子の製造原料となすには適しない。

(7) 炭素及び窒素を含む化合物

(1) シヤン化カリウム (KCN)、シヤン化水素 (HCN)

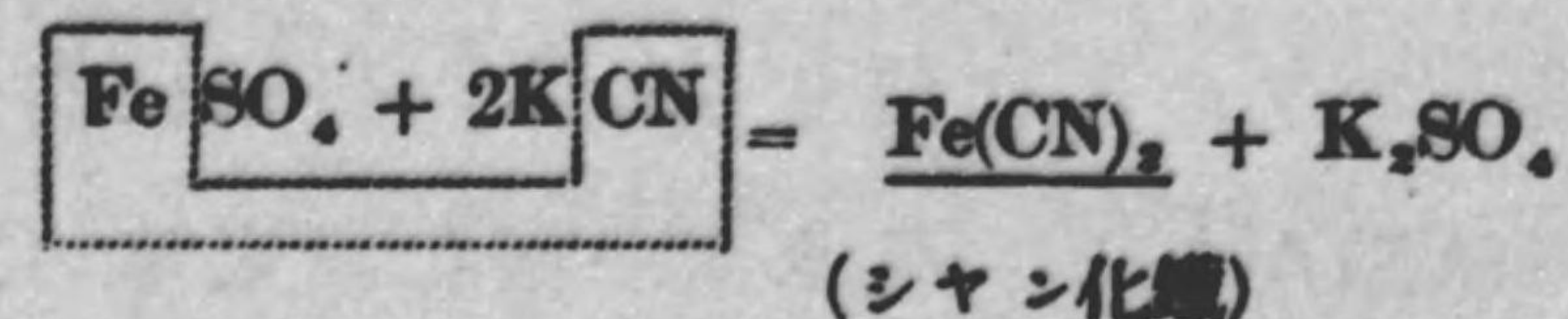
シヤン化カリウムは無機化學上重要な化合物の一つである。金を含む鑛石より金を取り出すのに多量に使用せられてゐる。その他金、銀の鍍金等にも使用される。窒素を含む有機化合物例へば皮革、爪等の如きものを金屬カリウムと共に熱して融解せしめる時は、此ものが得られる。

シヤン化カリウムに硫酸濃硫酸を同容積の水を以て稀釋したるもの)を加へて生ずるものを、鹽化カルシウムを充せる U 字管の中を通して水分を除去し、寒劑で冷却すればシヤン化水素の液體が得られると本に書いてある。私は未だ此實驗を爲した事が無い。此液體の沸騰點は一氣壓のときに 25° である。此時の反應は鹽化物に對する硫酸の作用に類似してゐる。

溶解し難いものは殆んど無い。これだけ記憶してゐれば、 KCNS 、 KCNO 等が水に溶解しやすいか否かはすぐ判断がつく。アルカリ金属アルカリ土類金属を除けば、他の金属のシアン化物は、例外無く凡て水に溶解し難いものである。之だけの簡単な記述ではあるが之に依つて、シアン化物を取扱ふ時にこれが水に溶解するかしないかの見當がついて便利である。

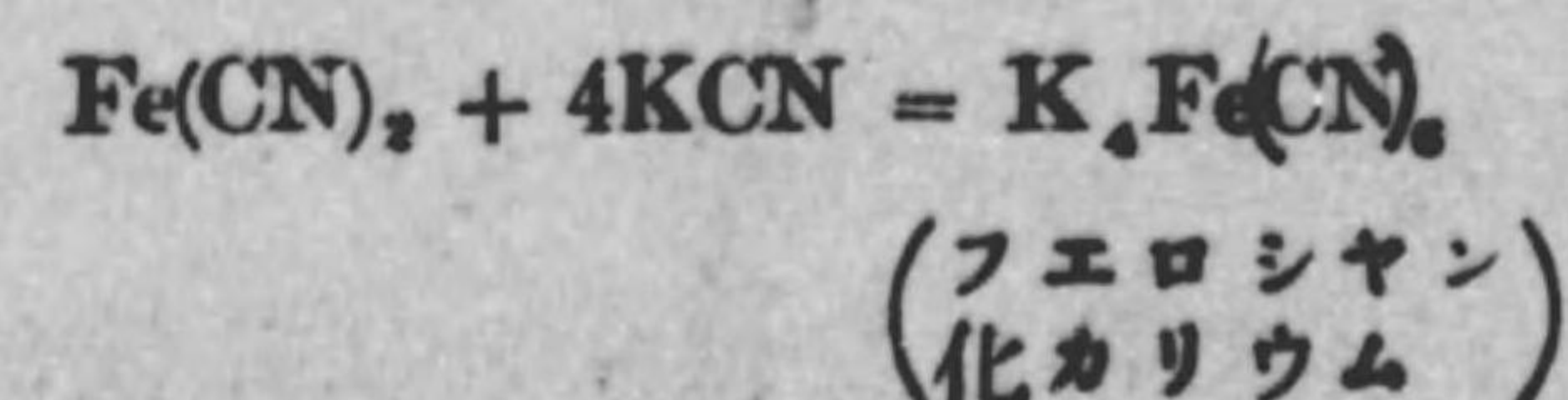
(III) フェロシアン化カリウム, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$; フェリシアン化カリウム, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。

第一硫酸鐵の水溶液とシアン化カリウムの水溶液を作用せしめればどんな變化が起ると思はれるか、一つ判断して貰ひ度い。



の如き反應が起りさうに思はれる。この $\text{Fe}(\text{CN})_2$ はシアン化鐵といつて、水に溶解しないものであらう。従つて此の時沈澱となつて生ずるに相違あるまい。實驗の結果は此豫想と一致してゐて面白い。

試験管に FeSO_4 の溶液を取り、此中へ KCN の溶液を注意して徐々に加へると $\text{Fe}(\text{CN})_2$ の沈澱が生成する。これに更に KCN 溶液を加へて行くとこの沈澱が溶解する様になつてくる。何かそこに新しい變化が起つた事にすぐ氣がつく。此時の變化を推理的に誘導する事はむづかしい。諸君はこの反應を暗記する必要は決してないのである。



この時 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ なる化學式を有するものが生成したのであ

る。この化合物はシアン化鐵とシアン化カリウムとの二つの化合物が結合して成立したものである。

この化合物に於て鐵の原子價は幾何であらうか、斯様な質問が出ると一寸困るものである。之をその成分に分解して考へて見ればすぐわかる。 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \rightarrow 4\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$ の關係にあつて、 $\text{Fe}(\text{CN})_2$ に於ては Fe の原子價は 2 價である。故に此化合物に於ける Fe の原子價は 2 價であると断定するのである。

同 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ なる化合物がある、これはフェリシアン化カリウムと稱してゐる。此化合物に於て鐵の原子價は幾何であるか。

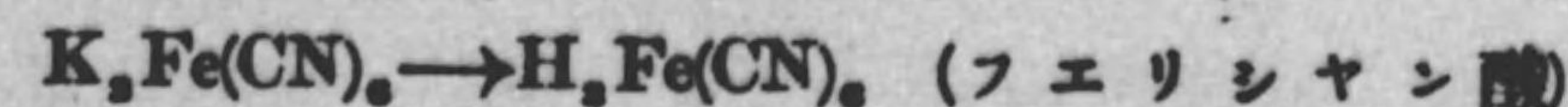
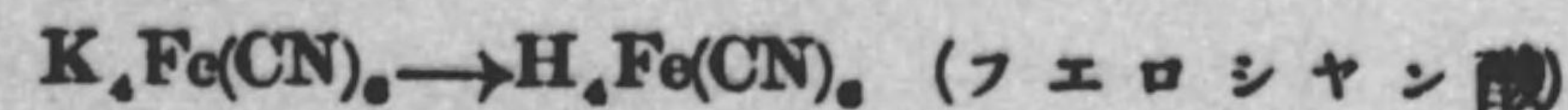
解 此化合物を簡單なる化合物に分解して考へて見ればわかる。



の如く分解して考へられる。據て $\text{Fe}(\text{CN})_3$ に於ては鐵の原子價は 3 價である。其處で與へられたる化合物、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ に於ける鐵の原子價は 3 價であると断定してよい。

フェロシアン化カリウムは黄色を呈してゐる化合物であるから之を一名黄血鹽と稱してゐる。又フェリシアン化カリウムの方は赤色を呈してゐるから、之を赤血鹽と稱してゐる。此等の鹽は次の如き酸のカリウム鹽と見做す事が出来る。

鹽 酸



フェロシアン酸、フェリシアン酸等の鹽類 (此等の酸の H を金属にて置換したもの) に就ては、アルカリ金属及びアルカリ土類金属を除く他の金属鹽は凡て水に難溶解である。これだけの事

ではあるが、之をよく記憶して置くと化学実験をなす上に良い都合のよい事がある。

KCNS , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ は何れも鐵を検出する時使用せられるものである。

(8) 硼素及び其化合物

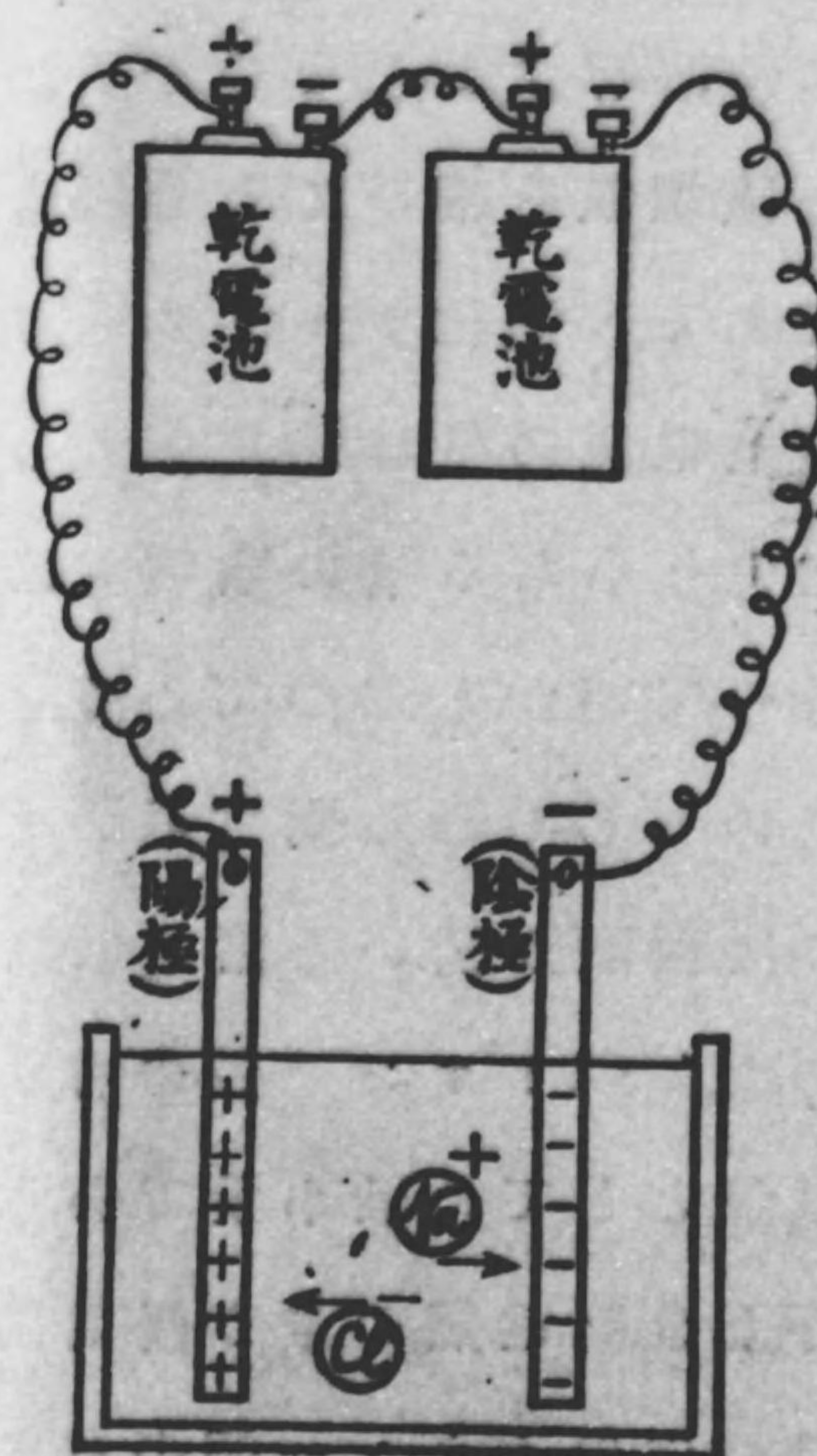
硼素の化合物の中で精々大切なものは硼酸 (H_3BO_3) と硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) との二つである。

第十一章

電 離

(1) 電 離

ビーカーの中へ砂糖又はアルコール等を水に溶解した溶液を入れ、此中へ二枚の銅板を置き圖に示す如く、乾電池に連続しても



電流は此溶液の中を通らない。又蒸餾水のみを用ひて此実験を試みるに矢張り電流は少しも通らない。然るに、此水の中へ食鹽を少し加へると電流が通過する様になる。一方の銅板 (電池の亜鉛板の部分即ち外の部分と連結せる) の上からは氣體の發生してゐるのを見る。他方の銅板 (電池の中央部の部分に連結せる) の附近は青色を呈する様になる。此氣體の發生してゐる方の銅板を陰極(-)と稱し青色となる銅板の方を陽極(+)と稱す

る。此後の銅板の代りに白金板又は白金線を用ひれば、溶液は青くならないで、極の附近が薄い緑黄色となり、暫時の後鹽素瓦斯の發生してゐる事が其特有の臭氣でわかる。陰極より發生してゐる氣體を集めて之を試験するのに水素である事がわかる。

ビーカーの中へ食鹽の固體のみを入れ、此中へ銅板を挿入して

電池に連結しても、電流は全く通過しない。水だけでも全く電氣を傳導しない。此二つを混合して水溶液とすれば、始めて電氣を傳導する様になつて來るのである。

酸鹽基鹽等の水溶液は何れも例外無く電氣を傳導するものである。斯くの如きものを電解質と稱してゐる。砂糖、アルコール、其他有機化合物の多數のものは水溶液に於て電氣を傳導しない。

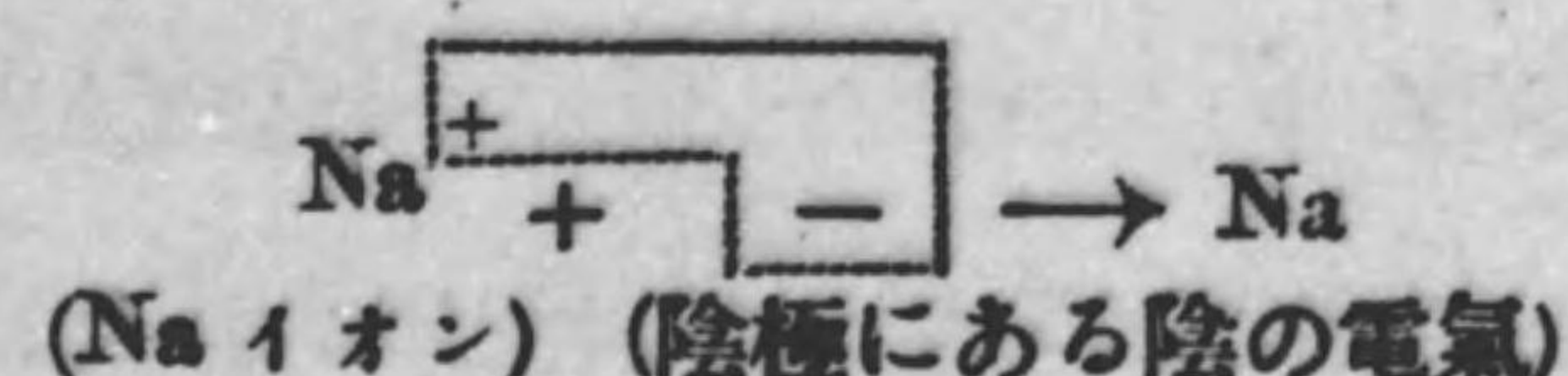
これから食鹽の水溶液が電氣を傳導する有様について御話し度いと思ふ。

食鹽即ち鹽化ナトリウム (NaCl) を水に溶解すると、その分子は陽電氣を帯びてゐるナトリウム原子と陰電氣を帯びてゐる鹽素原子との二種類の粒子に分れるものである。鹽化ナトリウムの水溶液に於て、鹽素一原子の有してゐる陰電氣の量は、陰電氣としての量の中で最小なるものであつて、之より小なる量の陰電氣は存在しないと云ふ事が學者の研究によつて明かとなつてゐる。同様に此溶液に於て、ナトリウム一原子の有してゐる陽電氣の量は、陽電氣の最小量である。(電氣の量には極限が無いと諸君は思ふかも知れぬ、然し最小限度があるものだ。Clイオン一個の有する電氣量と相等しき陰電氣の量が陰電氣としての最小量である。Naイオン一個の有する電氣量と相等しき陽電氣の量が陽電氣の最小量である。一般に云へば原子價 n 價のイオン一個の有する電氣量は、此等 (Na 又は Cl) のイオンの有する電氣量の n 倍である) 此最小量の陽電氣を帯びてゐるナトリウム原子を式で示すのに、 Na^+ 又は Na^\cdot の記號を、最小量の陰電氣を帯びてゐる鹽素原子を式で示すのに、 Cl^- 、又は Cl^\cdot の記號を用ひる事となつてゐる。

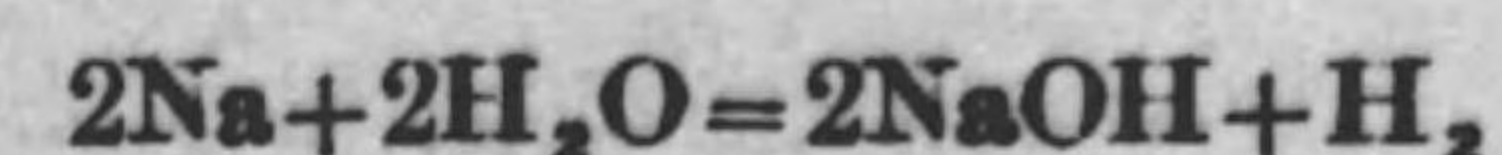
Na^+ をナトリウムイオン、 Cl^- を鹽素イオンと稱する。電解質

の水溶液の中では此電解質の分子は陽電氣を帯びてゐる微粒子(陽イオンと稱する)と、陰電氣を帯びてゐる微粒子(陰イオン)とにわかれるものである。此事を電氣的解離又は電離と稱してゐる。

今鹽化ナトリウムの水溶液の中へ銅板を置く。之を電池に連結するや否や、直ちに Na^+ は或一定の速度を以て陽極(+極とも云ふ)より陰極(-極とも云ふ)の方向へ移動するものである。同種の電氣は互に相反撥し、異種の電氣は互に吸引し合ふから、斯くの如き方向にイオンが移動する様になる。かくて、 Na^+ は陰極に至り、此處に存在する一の電氣と中和して金屬ナトリウム Na となる。



水溶液内に於て陽電氣を帯びてゐる Na 原子が、其電氣を失へば、Na 原子となるべきである。ナトリウムは分子と原子と同一のものである。そこで、Na イオンが電氣を失へば普通の金屬ナトリウムの微粒子となる可きである。この金屬ナトリウムに水を作用せしめれば



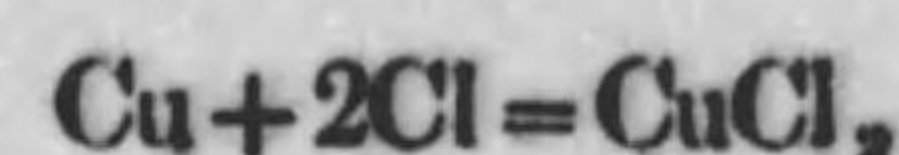
の如く反應して水酸化ナトリウムと水素とを生ずる事は我等はよく知つてゐる。其處で陰極に於て Na^+ がその電荷を失うて Na となれば直ちに其處にある水と作用して上の如く反應し、 H_2 と NaOH とを生ず可きである。實驗の結果は此通りになつてゐる。陰極附近へフェノールフタレンを一滴加へれば直ちに赤變するから、アルカリの生成してゐる事がわかる。

Cl^- も Na^+ と同様に或一定の速度を以て (Na^+ の速度と Cl^- の速度とは同一でない) 陰極より陽極の方向に移動する。そして陽

極に存在する陽電氣と Cl イオンの有してゐる陰電氣とが中和して Cl イオンは Cl 原子となるのである。斯くの如くイオンが電極に於て、其帯びてゐる電氣を失ふ事を放電するというてゐる。



陽極は銅板であるから、銅と此鹽素原子とが忽ち反應して次の方程式に示すが如く鹽化銅を生ずる。



陽極附近の青色となつたのは、銅鹽の溶解した事を示してゐる。

陽極に白金板を使用した場合には、白金は鹽素と反應しない。

此場合、鹽素イオンの放電によつて生じた鹽素原子はどうなると諸君は思はれるか。鹽素瓦斯の一分子は鹽素二原子より成立してゐるものである。其處で放電に依つて生じた鹽素原子は二個結合して鹽素分子となり、普通の鹽素瓦斯として陽極附近に蓄積される様になるのである。



鹽素は此鹽化ナトリウムの溶液に飽和する迄溶解し、それ以上蓄積されると鹽素瓦斯として陽極より發生する様になる。

其處で再び元へ戻つて、鹽化ナトリウムの水溶液が電氣を傳導する有様を御話する。NaCl の水溶液中の Na⁺ は陽極より陰極の方向へ移動して陰極に至り、此處の陰電氣と Na⁺ の有する陽電氣とが中和する。かうなれば、Na⁺ 一個が有する + 電氣と相等しき量の一電氣(陰極に存在してゐる)が陰極に於て失はれる譯である。其處で電池内より一電氣が此陰極に流れて來て、失はれただけの一電氣を補充する。次に溶液中の Cl⁻ は、陰極より陽極の方向へ

移動して陽極にいたり、此極に存在してゐる陽電氣と Cl⁻ の陰電氣とが中和する。其處で Cl⁻ 一個が有する一電氣と相等しき量の + 電氣(陽極に存在してゐる)が陽極で失はれる様になり、電池内より之と同量の + 電氣が流れて來て、これを補充するのである。即ち NaCl 水溶液内の Na イオンは正電氣を運搬して陽極より陰極へ移動し、Cl イオンは負電氣を運搬して陰極より陽極へ移動するし、斯くの如くして電池の陽極にある + 電氣は陰極に、又電池の陰極にある一電氣は陽極に傳導せられる。

電流が甲より乙へ流れたといふ事は、+ 電氣が甲より乙へ移動した事である。又言葉をかへて云へば、一電氣が乙より甲へ移動したと云ふのと同じ事になるのである。電池の極に帯電してゐる電氣が、イオンの有する反對の電氣との中和によつて失はれたものは、電池内より補充せられる。この電氣エネルギーの根源は何であるかといへば、電池内にある物質間に起る化學變化によつて生ずる化學エネルギーである。これが電氣エネルギーに變ずるのである。電解質の水溶液内へ電流を通ずれば、必ずこのものは或分解をなすものである。この現象を電解というて居る。

(2) 電解質の水溶液を電解する時の化學變化

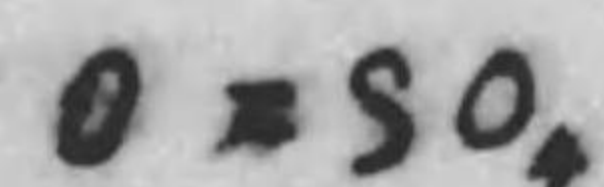
次に私は電解質の水溶液に於てこれがイオンにわかれてゐる状態即ち電離状態及び電解の時、兩極附近に於て起る化學變化に就いて御話し度いと思ふ。次に述べんとする電解反應に於ては、電極は白金の如く試薬に使されないものを用ひたる場合である。

1 鹽酸の電解

鹽酸は其溶液の中で $\text{HCl} \rightarrow \text{H} + \text{Cl}'$ の如く電離してゐる。水素イオン (H) は陽極より陰極の方向に移動し、陰極に於て放電して

水素原子となる。これは忽ち其二個が結合して、 $H+H\rightarrow H_2$ 、即ち水素瓦斯となるものである。かくして陰極に於ては水素瓦斯を生ずる。鹽素イオン (Cl') は陰極より陽極の方向に移動し、陰極に於て放電して鹽素原子となり、之は生成するや否や直ちに其二個が結合して、 $Cl+Cl\rightarrow Cl_2$ 、鹽素瓦斯となるものである。かくして陰極に於ては鹽素瓦斯が発生する。

II 硫酸の電解

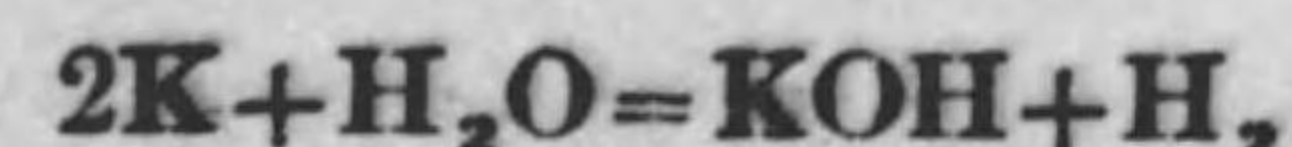


硫酸は其溶液の中で $H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4''$ の如くわかれてゐる。 SO_4 なる原子團一個は Cl' の有する陰電氣の2倍を有してゐる。電解質が水溶液中でイオンにわかれる時に、陽イオンの有してゐる陽電氣の量と陰イオンの有してゐる陰電氣の量とは相等しいものである。故に電解質の水溶液は、電氣的には中性である。

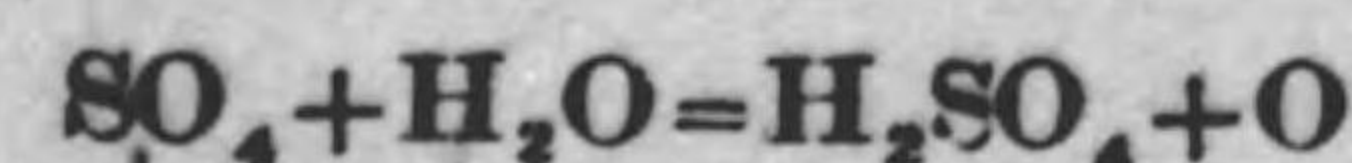
H_2SO_4 中の SO_4 なる原子團一個は水素二原子と結合してゐるからその原子價は2價である。其處で之がイオンとなる時は2單位の陰電氣 SO_4'' を帯びる様になる。又例へば鹽化バリウム ($BaCl_2$) は其水溶液に於ては $BaCl_2 \rightarrow Ba^{++} + 2Cl'$ の如くイオンにわかれる。 $BaCl_2$ に於て、 Ba は其原子價が2であるから之がイオンとなる時は2單位の陽電氣を帯びる様になる。一般に、化合物が水溶液中に於てイオンに解離する時には其化合物内の原子又は原子團は其原子價と相等しい數だけの單位の電氣を帯びる様になる。簡単な化合物に於て金屬の部分は陽電氣を、非金屬の部分は陰電氣を帯びる様になる。 Ba は金屬であるから陽電氣を帯びる様になるのである。

イオンが簡単な一種の元素より成る時には、之が放電する時電極に於て起る化學變化は極めて簡單である。次に實例で説明を

する。例へば水素イオンが放電する時は $H^+ \rightarrow H \rightarrow H_2$ の階段を経て水素瓦斯となり、鹽素イオンが放電する時は $Cl' \rightarrow Cl \rightarrow Cl_2$ の階段を経て鹽素瓦斯となる。イオンの放電によつて得た元素が水と反應する性質のものである場合には、これが放電するや否や直ちに水と反應するものであるから、此事を忘れてはならぬ。例へば鹽化ナトリウム溶液を電解する時御話した様に、ナトリウムイオンが放電する時は $Na^+ \rightarrow Na$ となり、この Na は水と直ちに反應する。カリウムイオンが放電する時は $K^+ \rightarrow K$ となる。 K は Na と同じ様に水と接觸すれば水素とアルカリとを生ずる。

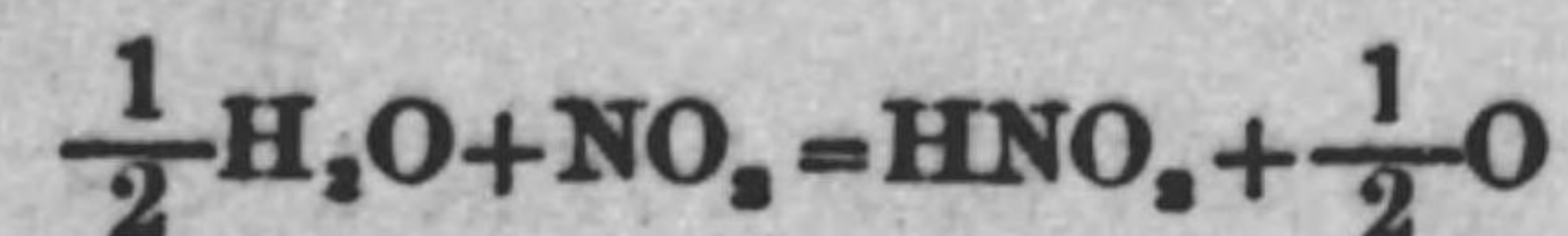


イオンとなつてゐる原子團が放電するとき起る變化は稍々、むづかしい。陰電氣を帯びてゐる原子團が放電する時には電極に於て酸素瓦斯が発生する場合が多い。例へば硫酸を電解すれば SO_4'' は陽極で放電して SO_4 となる。 SO_4 といふものは遊離しては存在しないのである。このものは直ちに水と反應して



の方程式に示す如く H_2SO_4 と酸素とを生ずる。酸素は水に溶解する程度の小なるものであるから電解後間もなく之が瓦斯となつて陽極から發生するのを見る事が出来る。

硝酸は水溶液中では $HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3'$ の如くわかれてゐる。これを電解すれば NO_3' は陰極より陽極へ移動し、陽極に於て放電して $NO_3' \rightarrow NO_3$ となり、これは直ちに其處にある水と反應して



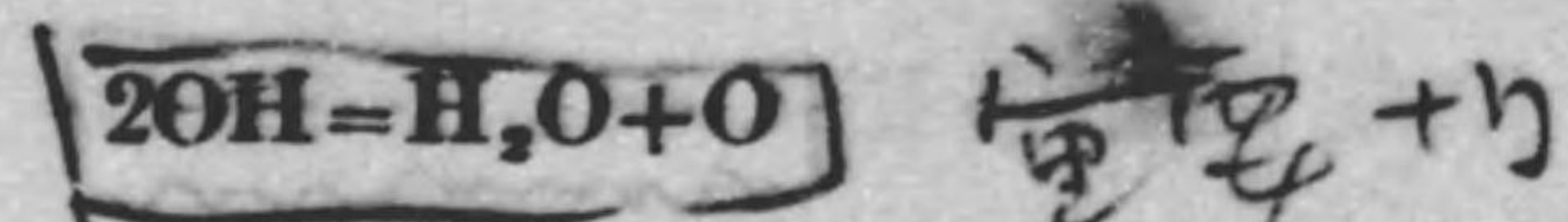
の方程式に示すが如く硝酸と酸素とを生ずるのである。

硫酸又は硝酸の溶液を電解するとき、陰極に於て放電する水素

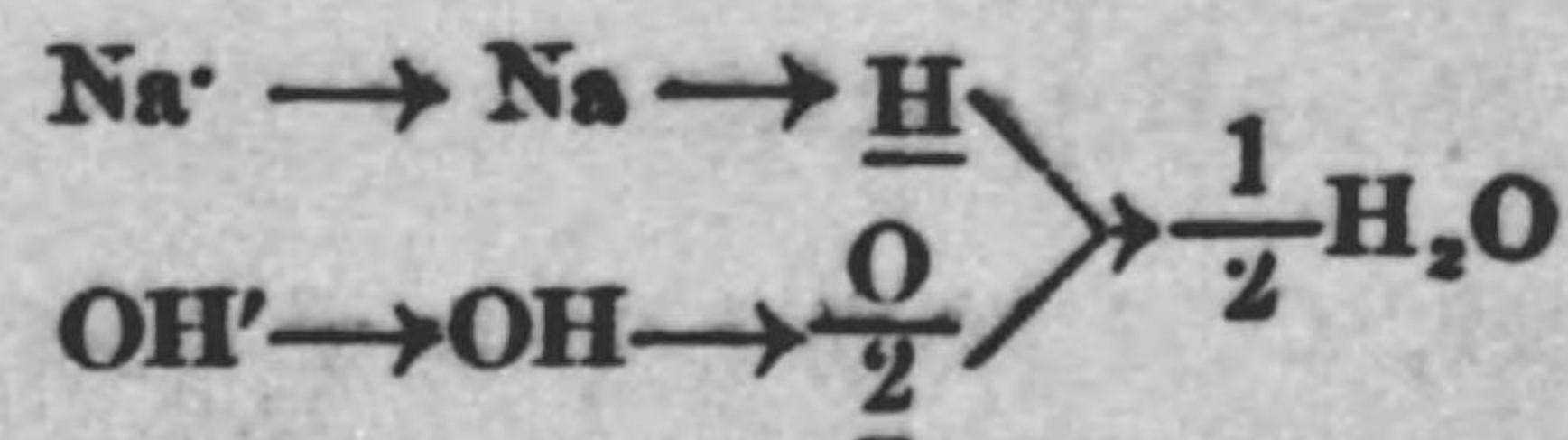
の量と陽極に於て發生する酸素の量との關係については諸君之を注意して見る必要がある。發生する水素と酸素の量は此等が丁度過不足なく化合する時の割合に等しくなつてゐる。即ち水素二原子量(2H)にたいし酸素一原子量(O)の割合になつてゐるのである。

III 苛性ソーダ溶液の電解

NaOH は水溶液に於て $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ の如くわかれてゐる。此溶液を電解すれば Na^+ は陰極で放電して Na となり、これが水と反應して水素を生ずる事は明かな事である。 OH^- は陽極で放電して OH となる。このものは單獨には存在する事の出来ないものである。生成するや否や其二分子が直ちに結合して、



の如く反應し、新しくして陽極には酸素を生ずるのである。陰極に發生する H_2 の量と陽極に發生するこの O_2 の量とは、丁度此等が過不足なく相結合し得る割合になつてゐる。



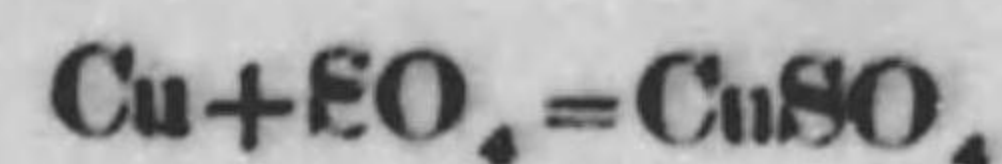
IV 硫酸銅溶液の電解

CuSO_4 は水溶液に於て、 $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ の如く分れてゐる。この溶液を電解すれば陰極では銅イオンが放電して $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$ 金属の銅となつて析出する。 SO_4^{2-} は陽極で放電して $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SO}_3$ となり、この者は單獨にては存在出来ぬから直ちに水と反應して、 $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}$ の如く硫酸と酸素とを生じ、後者は氣體となつて極より外へ逃れ去る。電極に於て析出する Cu と O との量は此等が化合する時の割合に等しい。即ち $\text{Cu} + \text{O} \rightarrow \text{CuO}$ の

例へば、 Cu は陽極、 H_2SO_4 と O とは陰極で析出する。
 $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}$
 電解の時は、 H_2 が陰極で、 O_2 が陽極で析出する。

なる割合となつてゐる。

この實驗に於て陽極に、白金又は炭素の如く試薬に侵されないものでなく、例へば銅板を用ひたとすれば、 SO_4^{2-} が放電して SO_3 となるや、これは水と反應する前に、直ちに極の銅と反應して



の如く之を溶解して硫酸銅となる。

V 電解質の水溶液を電解する時の反應の總括

電解質の電離狀態及電解の時の反應を理解するには、之を酸鹽基鹽の三種にわけて考へて見ると都合がよい。

(1) 酸に於ては何れも H^+ を有し H を除く他の部分は陰イオンとなるものである。次に今迄學んだ普通の酸と其電離狀態とを示して見る。

酸	電離狀態
鹽 酸	$\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
硝 酸	$\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$
亞 硝 酸	$\text{HNO}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$
硫 酸	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
亞 硫 酸	$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$
炭 酸	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$
硫化水素(酸)	$\text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$

SO_3 , SO_4 , CO_3 等の原子價、及び S 原子の原子價は何れも 2 價であるから、此等イオン一個の帯びてゐる電氣量は、2 單位の電氣量である。

單一なる元素よりなる陰イオン(例へば Cl^- , S^{2-} の如き)の部分は陽極に於て放電すれば元素として極に析出する。若し電極が此

元素と化合する性質を有する場合にはイオンが放電しても元素として析出しないで、其極と反応する様になる。

二種の元素より成る陰イオン(例へばNO₃['], SO₄[']の如き)の部分が放電すれば遊離の酸と酸素とを生ずるものである。若し電極が此酸に侵される性質のものである場合には、酸素を発生しないで其酸の鹽が出来る。

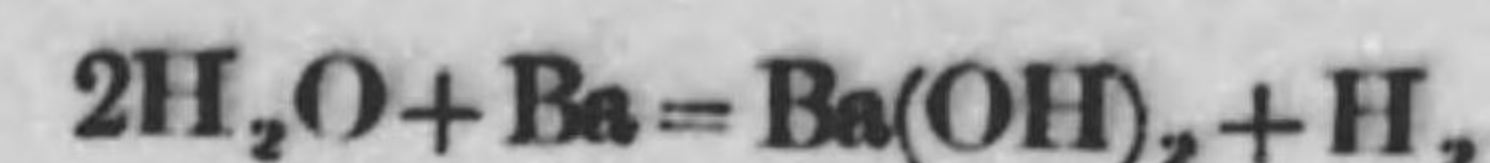
陰イオン	放電後の状態	電極に於ける反応
NO ₃ [']	NO ₂	NO ₂ + 1/2 H ₂ O = HNO ₂ + 1/2 O
NO ₂ [']	NO ₂	NO ₂ + 1/2 H ₂ O = HNO ₂ + 1/2 O
SO ₄ [']	SO ₃	SO ₃ + H ₂ O = H ₂ SO ₃ + O
SO ₃ [']	SO ₃	SO ₃ + H ₂ O = H ₂ SO ₃ + O
CO ₃ [']	CO ₂	CO ₂ + H ₂ O = H ₂ CO ₃ + O

例へば白金、又は炭素を電極として硝酸カリウムの溶液を電解したとすれば、陽極に於ては硝酸と酸素とを生じ、酸素は氣體となつて極より外へ逃れ去る。若し銅を電極に使用したとすればNO₃[']の放電によつて生ずるNO₂は忽ちCu + 2NO₂ = Cu(NO₂)₂の反応によつて銅を溶解する様になる。

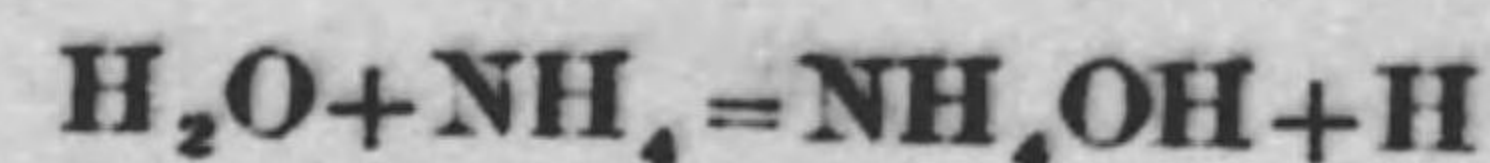
(2) 鹽基に於ては何れもOH[']を有し、電解の時の反応は何れもNaOH溶液の電解の場合と似てゐる。陰極では水素を、陽極では酸素を生ずる。

苛性ソーダ	NaOH → Na ['] + OH [']
苛性カリ	KOH → K ['] + OH [']
水酸化アンモニウム	NH ₄ OH → NH ₄ ['] + OH [']
水酸化バリウム	Ba(OH) ₂ → Ba ['] + 2OH [']
水酸化カルシウム	Ca(OH) ₂ → Ca ['] + 2OH [']

金屬の部分は何れも陽イオンとなつてゐる。此等を電解すれば陰極に於ては常に水素と初めの鹽基とを生じ、陽極では酸素を生ずる。例へば水酸化バリウムの溶液を電解したとすれば、陰極に於てはBa['] → Baとなり、このBaは直ちに水と反応して



の如くBa(OH)₂とH₂とを生ずる。アンモニア水を電解したとすれば、陰極に於てはNH₄['] → NH₃となり、このNH₃基は直ちに水と反応して



の如く初めの鹽基とHとを生ずる。

(3) 次に二三種の鹽の水溶液に於ける電離状態を記す。

鹽の名	電離
炭酸ナトリウム	Na ₂ CO ₃ → 2Na ['] + CO ₃ [']
鹽化アルミニウム	AlCl ₃ → Al ['] + 3Cl [']
硫酸アルミニウム	Al ₂ (SO ₄) ₃ → 2Al ['] + 3SO ₄ [']
硝酸ニッケル	Ni(NO ₃) ₂ → Ni ['] + 2NO ₃ [']
硫酸第一鐵	FeSO ₄ → Fe ['] + SO ₄ [']
過マンガン酸カリウム	KMnO ₄ → K ['] + MnO ₄ [']
重クロム酸カリウム	K ₂ Cr ₂ O ₇ → 2K ['] + Cr ₂ O ₇ [']
黃血鹽	K ₄ Fe(CN) ₆ → 4K ['] + Fe(CN) ₆ [']
赤血鹽	K ₃ Fe(CN) ₆ → 3K ['] + Fe(CN) ₆ [']

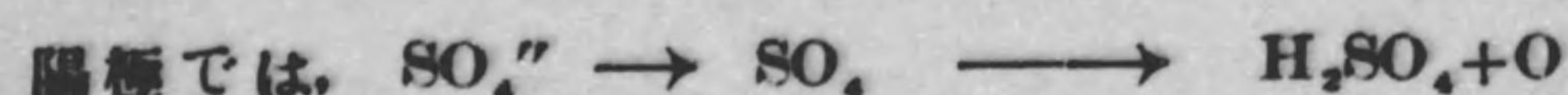
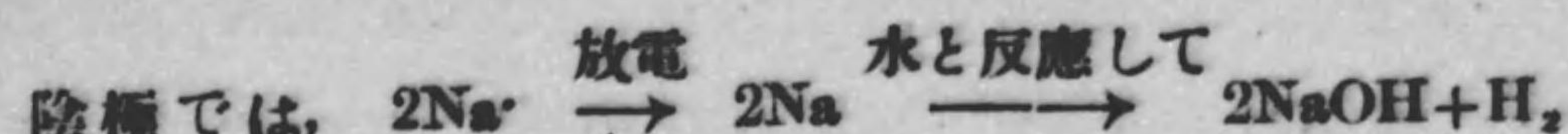
鹽類を電解する時、陰極に於て起る化學變化は次の通りである。

アルカリ金屬(Na, K), 又はアルカリ土類金屬(Ca, Sr, Ba)の鹽類は、水素と鹽基とを生ずる。其他の金屬鹽の場合には、僅に金屬を析出する。

陽極に於ける變化は、酸の電解の時陽の極に於ける變化と相等しい。

問. 硫酸ナトリウム溶液を電解する時兩極に於て如何なる反應を生ずるか。

解. 硫酸ナトリウムは $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ の如く電離してゐる。

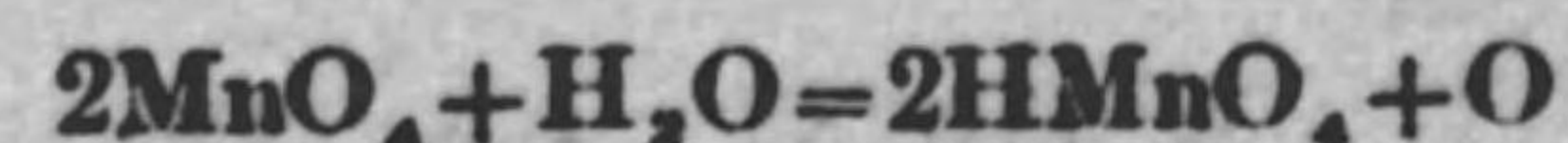


此時兩極に生ずる酸とアルカリとの量は、丁度此等が過不足なく相反應する量である。又、兩極で發生する水素と酸素とについて見ても、矢張り同様の割合になつてゐる。斯くの如く電解の時兩極に於て析出する物質、又は生成する物質は常に此等が化合する時の割合になつてゐる事は極めて興味深い關係と云ふべきである。 Na_2SO_4 の溶液の電解をつづければ陽極の部分は H_2SO_4 のみとなり、極陰の方は NaOH のみとなる。

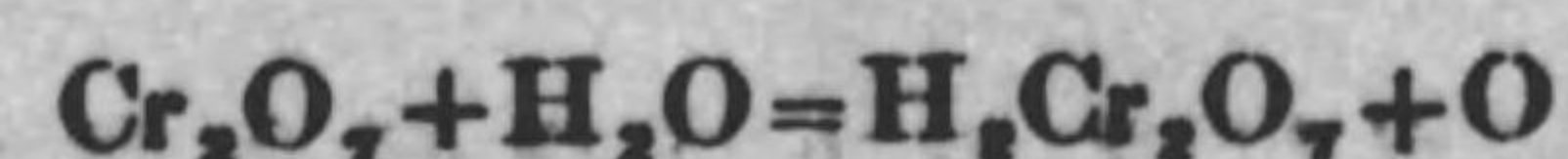
問. KMnO_4 、及び $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液を電解する時兩極に於て起る變化如何。

解. 何れも陰極に於ては $\text{K}^+ \rightarrow \text{K}$ となり、 $2\text{K} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KOH} + \text{H}_2$ の如く水素を生ずる。

陽極では、 $\text{MnO}_4^- \xrightarrow{\text{放電}} \text{MnO}_2$ となり、これは直ちに水と反應して



$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \xrightarrow{\text{放電}} \text{Cr}_2\text{O}_3$ となり、



の如く遊離の酸と酸素とを生ずる。 Na_2SO_4 の電解のときと同様に電極に於て生成する酸の量と鹽基の量とは是等が化合する。

時の割合になつてゐる。又陰極に發生する水素と、陽極に發生する酸素との量も此等が化合する時の割合になつてゐる。

(4) 今迄は酸鹽基、鹽の水溶液を電解する時、兩極に於て起る變化に就いて御話をしたが、此等は水溶液に於て電離して陰陽の二種のイオンとなつてゐる。これに電流を通ずれば、一方のイオンは他のイオンに關係なく獨立に、陰イオンは陰極より陽極へ、又陽イオンは陽極より陰極へ、それぞれ移動して陰イオンは陽極で、又陽イオンは陰極で、放電するものである。電解質を種々に區別しないでも、如何なる陽イオンは陰極で如何なる變化をするものであるか、又どんな陰イオンは陽極でどんな變化をするものであるかといふ事を理解すれば、如何なる電解質を電解する時でも、實際の極に於ける化學變化を容易に解釋する事が出来る譯である。次に此事を御話する。

金屬は一般に陽イオンとなるものであつて週期律第一族に屬するアルカリ金屬のイオン (Na^+ , K^+)、第二族のアルカリ土類金屬のイオン (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) は放電して鹽基と水素とを生じ、水素は電極より外へ逃れ去る。其他の金屬で陽イオンとなつてゐるものは、之が放電すれば金屬となつて電極に附着する。(之は、アルカリ金屬及アルカリ土類金屬は水と反應し、他の金屬は反應しないからである)

非金屬は一般に陰イオンとなる。是等が放電すれば元素となる。但し電極がこの元素に侵される場合にはそこに第二次の反應が起る事は勿論である。非金屬で一種の元素より成る陰イオンの種類は極めて少なく、ハロゲン元素と硫黄位のものである。

ハロゲン元素の中弗素イオンは放電すれば弗素となり、これは

直ちに水と反応して酸素を生ずる。



此時放電する弗素の量と、發生する酸素の量との關係を注意して貰ひ度い。

$2F \rightarrow O$ の關係である。即ち弗素の二原子量と酸素の一原子量の關係である。 $2F$ と O とは相當してゐる量であるから、之を當量というてゐる。即ち元素の原子量を其原子價で割つたものが當量となるのである。 F の原子價は1で、 O の原子價は2であるから F の1原子量と O の $\frac{1}{2}$ 原子量とは當量になる。

其他の陰イオンは2種又は2種以上の元素の一團より成つてゐる。即ち原子團である。此等が放電すれば、殆ど凡ての場合に遊離酸を極の附近に生じ、酸素をその極より發生するものである。

之を要するに、多くの電解質は之を電解すれば、電極に於て酸素と水素とを發生するものである事がわかる。この水素と酸素との量は是等が過不足なく化合する時の割合になつてゐる。即ち當量の割合である。

我等が化學を初めて習つた頃、水は水素2容積と酸素1容積との割合から成るものであると云ふ事を學ぶ時に、水の中へ少量の H_2SO_4 を加へた事を思ひ出すのである。これは水のみでは電氣を傳導しないので、電流を流れしめる爲に H_2SO_4 を加へたのである。 H_2SO_4 中の H^+ イオンは陽電氣を、 SO_4^{2-} イオンは陰電氣を、夫々反對の方向に運搬するのである。之に電流を通ずれば、時間と共に陰極附近に於ける SO_4^{2-} の量は減少してくる(陰極の方へ移動するから)即ち H_2SO_4 の量が減少して來る。遂には H_2SO_4 が無くなる様になる。それから陽極附近には SO_4^{2-} の量が増加し

てくる。即ち H_2SO_4 の量が増加してくる。其理由は SO_4^{2-} の放電にて H_2SO_4 と O とを生じ O は極から外へ逃れ去るけれど、 H_2SO_4 はそのまゝに殘留するからである。但し此溶液全體としては H_2SO_4 の量は、電解前後に於て全く同一である。故に表面上は水のみが電解したと同じ結果になるのである。此場合に陽極に於て $SO_4^{2-} \rightarrow SO_2$ を生ずるから、普通の金屬電を極としたのでは、この SO_2 が H_2O と反應して H_2SO_4 と O とになる前に、其電極と作用して之を溶解する様になるため酸素を發生しなくなる。白金や炭素棒の如く酸に侵されぬものが若し實驗室にない場合には此水の電解實驗が出来ない事となる。それでは面白くない。銅やニッケルは何處にもある。之を電極として水の電解實驗を行つて見度い。水の中へ加へる電解質に何を擇んだらよいであらうか。 Na_2CO_3 , $NaOH$, KOH の如きものを用ひたとすれば、陽極に生ずるものは金屬と作用しないから、酸素を生ずるのである。私は苛性ソーダ、又は水酸化バリウム等の溶液を、ニッケルの板を電極として電解し、水素と酸素とを發生せしめ、實驗に使用してゐる。ニッケル板の無い時は銅板を使用してもよい。

(3) 電解質を電解する時、溶液を通過する電氣量と電極に析出する物質の量との關係。ファラデー氏の法則

電解に関するファラデー氏の法則は二つの部分より成立してゐる。第一の部分は溶液を通過する電氣量と、電極へ析出する物質の量との關係を教へるものである。第二の部分は、同一の電氣量にたいし、極に析出する物質の量の相互の關係を教へるものである。次に實例を以て此法則を御話しようと思ふ。

ファラデー氏は英國の人で、立志傳中の人として青年の鑑とすべき一大偉人である。



Michael Faraday.

十二歳の時デーヴィ (Davy) 氏の化學助手となり、1827年には同氏の後任として皇立研究所の教授となつた。電解に関する法則を発見したのは四十二歳の時であつた。氏は實驗的研究家の模範と稱せられ、名聲後世に垂る。實に立志傳中の人として、青年の鑑とすべき一大偉人である。1867年逝去せらる。

ファラデー氏は次の如き簡単な裝置を用ひて、硫酸銅溶液の電解實驗を行ひ、陰極に析出する銅の重量と、この電解中溶液を通過した電氣の量との關係を定めたのである。電氣の量は、電流計の針の示してゐる電流の強さと、電解實驗の時間とからわかる。物理學で諸君は既に御承知の事であらうと思ふ。1アンペアの電流が1秒間流れた時の電氣量を1クーロンと稱してゐる。aアンペアの電流がn秒間流れたとすれば其時の電氣量はanクーロンとなる。例へば、1アンペアの電流が一日間即ち正味24時間流れたとすれば其時の電氣量は幾何クーロンとなるかといふに、1

日を秒に改算した數にアンペアの數を乗ればよい。即ち
 $1 \times 24 \times 60 \times 60 = 86400$ クーロンの電氣量となる。

陰極に析出する銅の目方は、電解前の電極の目方と電解後の電極の目方との差によつて、之を正確に定める事が出来る。又電解の時間は正確なる押止時計によつて定められる。電解中の電流の強さは、正確なる電流計によつてわかる。此實驗中電流計の針が一定の位置を示す様に、即ち電流の強さが一定となつてゐる様に、電路中の抵抗を適當に調節するのである。

かくすれば陰極に析出する銅の重量と、此時溶液を通過した電氣量とが決定せられる。極めて熱心に極めて正確に數回と無く此實驗を反覆すれば、正確に析出する銅の重量と電氣量との關係がわかる筈である。ファラデー氏は此實驗を數回反覆せられて、析出する銅の重量は、溶液中を流れる電氣量に正比例する事を見出した。即ち電氣量が2倍となれば析出する銅の目方も2倍となるのである。この實驗にて求めたる銅の重量と電氣量との關係を、實驗で得た數字のままで表示したのでは、我等の注意を引く可き面白い關係とはならない。化學上、一原子量とか一分子量とかいふ量について表はしたものは一般的で且、他のものと比較する時に便利な量である。其處で此銅の量と電氣量との關係を、教育的となす爲に、一瓦原子量の銅を析出するに要す可き電氣量として計算してみると、次の價を得るのである。Cuの原子量は63.57であるから一瓦原子量即ち63.57瓦の銅を析出するに要する電氣量は 2×96540 クーロンとなるのである。

次に硫酸銅の代りに硝酸銀の溶液を電解して、陰極に析出する銀の重量と、此溶液を通過する電氣量との關係を求めた。此時の

實驗に依つて得た數を基礎として銀一瓦原子量即ち 107.88 瓦を出するに要する電氣量を計算すれば 96540 クーロンとなるのである。鹽化アルミニウムの溶液を電解して陰極に析出する Al の重量と電解中溶液を通過した電氣量とを實驗的に確定し次に一瓦原子量の Al 即ちその 27.1 瓦が析出するに要する電氣量を求めれば 3×96540 クーロンとなるのである。諸君は此結果を得た時如何に解釋せられるか。以上の結果を一括すれば次の様になる。一瓦原子量の金屬を、其金屬の鹽類の水溶液より電氣分解によつて析出せしめるには $n \times 96540$ クーロンの電氣量を要する事となるのである。この n は銀の時は 1, Cu の時は 2, Al の時は 3 である。即ち n は其元素の原子價を表はしてゐるのである。原子量 ÷ 原子價 (n) は當量であるから、以上の結果は次の様に云ふ事も出来る。一般に 1 瓦當量 の金屬を析出せしめるには 96540 クーロンの電氣量を要する、といふ事になるのである。

尙 Faraday 氏は上記の電解實驗に於て陽極に析出する物質の量と、電氣量との關係をも注意して吟味したのである。硫酸銅の場合には陽極に O_2 が發生する。酸素の重量を直接に測定する事は、簡單ではない。陽極より發生する氣體を凡て集め、其容積を測定するのである。氣體は其溫度、壓力、容積の三者が與へられてゐれば、之よりその重量は直ちに計算によつて求める事が出来る。新しくして酸素の重量を求め、次に酸素の一瓦原子量即ち 16 瓦を析出せしむるに要する電氣量を計算して 2×96540 クーロンといふ價を得たのである。陽極に於ても陰極に於けると同じ様に、一瓦原子量の物質を析出せしめるのに $n \times 96540$ クーロンの電氣量を要する事が決定せられたのである。(n は原子價) 其他多

くの電解質の水溶液に電流を通じ、陰陽の兩極に析出する物質の重量と、電解中溶液を通過した電氣量との關係を實驗して、何れも例外なく、一瓦原子量の物質を析出せしめるのに、 $n \times 96540$ クーロンの電氣量を要する事が決定せられたのである。此事實を他の言葉で云へば、一瓦當量の物質が析出するのに 96540 クーロンの電氣量を要するといふ事になるのである。此事は Faraday 氏の非常に熱心な研究の結果實驗的に發見せられた事實であつてこれを Faraday の第一法則と稱し、諸君が更に進んで化學を學ぶ上に基礎となる重要な法則である。一つの現象であつても、之を觀る人之を取扱かふ人の腦力と熱心の如何によつては其與ふる影響暗示に雲泥の差がある。我等が林檎の樹から落ちるのを見ても萬有引力の法則は夢にも考へられない。ニュートンにとつてこそ此法則を發見する動機となつたのである。

Faraday 氏の此實驗的に得た法則は之を應用して電解實驗中通過した電氣量を正確に決定するのに利用せられる。又與へられたる電流計の正否を検する事も出来る譯である。電氣量を正確に測定するのは比較的簡單である。即ちある電解實驗に於て此電路の間に硫酸銅を入れた容器を置き此中へ二枚の銅板を吊すのである。そして實驗前に陰極となる方の銅板の目方を秤つて置き實驗後再び此銅板を秤量すれば、その増量より此實驗中に析出した銅の重量がわかる。銅の重量を W 瓦とし通過した電氣量をクーロンとすれば、

$$\frac{\text{Cu}}{2} : W = 96540 \text{ クーロン} : x \text{ クーロン}$$

此式を解きて x を求めるのである。此式に於て $\frac{\text{Cu}}{2}$ と記したのは銅の原子量の $\frac{1}{2}$ を示す數である。即ち銅の一瓦當量が析出す

るのには 96540 クーロンを要するといふ事実と、析出する銅の重量は通過する電氣量に比例するといふ事を應用したものである。硝酸銀の溶液を電解して析出する銀の重量を測定て之より電氣量を定める方法も常に利用せられてゐる。即ちビーカーの中へ硝酸銀の溶液を入れ此中へ白金板を吊して之れを陰極とし、陽極には銀板を用ひる。電解中此陰極に析出した銀の重量を測定すれば

$$\text{Ag} : W = 96540 : x$$

の式で通過した電氣量(x)を定める事が出来る。此式で Ag と書いたのは銀の原子量即ち 107.83 を示し、W は析出せし銀の重量を瓦にて示したる数である。

問 硫酸銅の溶液を 0.25 アンペアの一定なる電流にて、1 時間電解した。(甲)兩極とも銅板を使用せる場合。(乙)陽極に白金板を使用せる場合に就き、陰極へ析出する銅の重量と、陽極へ析出する酸素の重量とを計算せよ。

解 先づ電解中通過した電氣量は $0.25 \times 60 \times 60 = 900$ クーロンとなる。其處で 96540 クーロンについては銅が一瓦當量(63.57瓦+2)析出するが、與へられたクーロンでは幾何瓦の銅が析出す可きであるかといふ正比例の式をつくれればよい。

$$96540 : 900 = \frac{63.57}{2} : x \quad x = 0.296 \text{ 瓦}$$

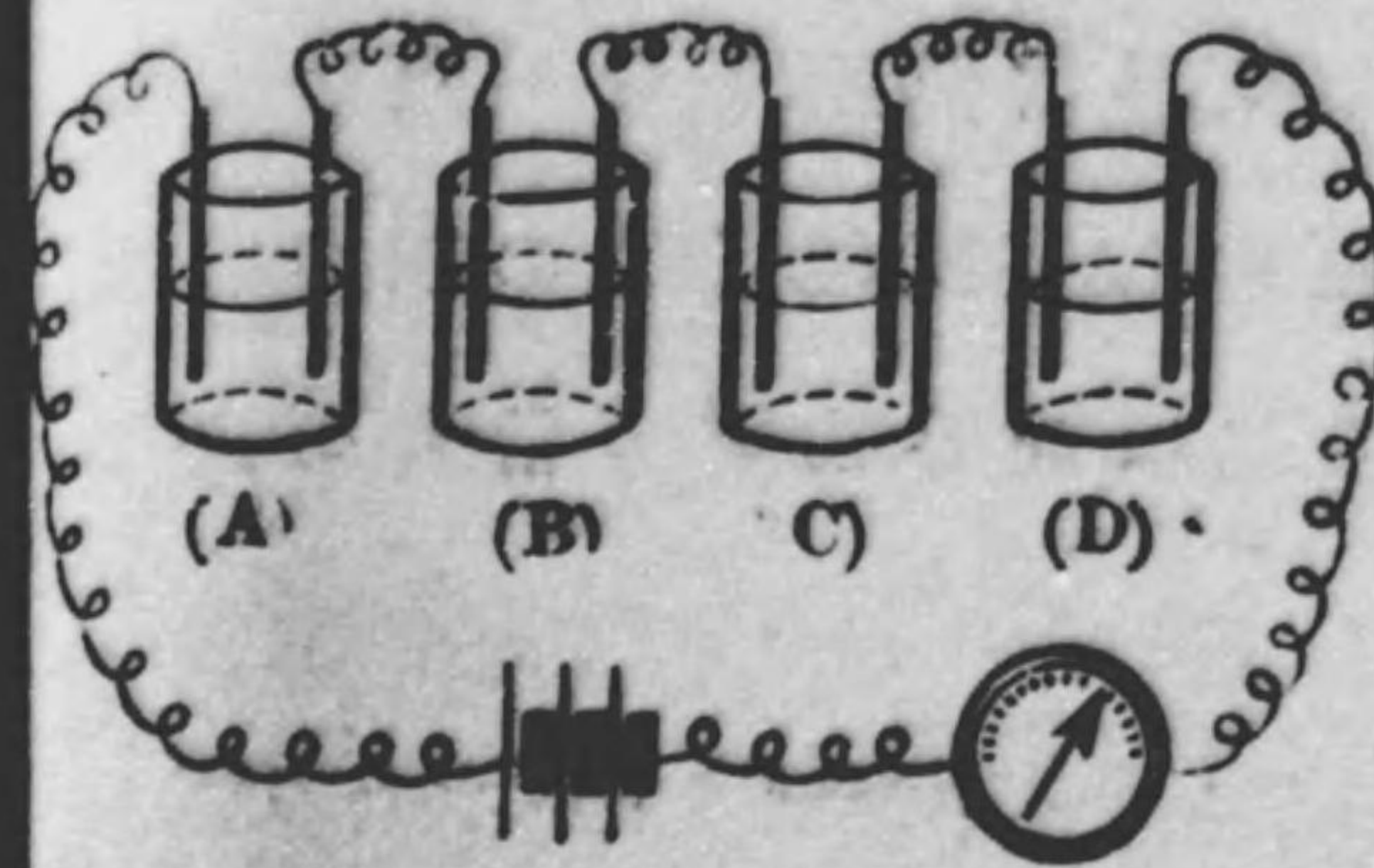
となる。(甲)、(乙)何れの場合にも陰極に析出する銅の量は勿論同一であるが、陽極に析出する酸素の量は非常に異なる。甲の場合には陽極には酸素を發生しない。銅が溶解するからである。この場合には、SO₂ の放電による SO₂ は白金と作用がないから、直ちに水と反應して酸素を生ずる。

$$96540 : 900 = \frac{16}{2} : x$$

の式で酸素の量が求められる。x = 0.0746瓦となる。

問 硫酸銅(A)、硝酸銀(B)、鹽化アルミニウム(C)、鹽酸(D)の四つの溶液をそれぞれ別の容器に入れ白金を電極として四個行 (Series) に連結し之に電流を通じた。此時電流の強さは 0.029 アンペアで電解の時間は 1 時間 25 分とする。各の容器の陽陰兩極に析出する物質の名と其重量とを求めよ。

解 先づ第一に電氣量を計算せねばならぬ。電流の強さはアンペアを用ひ、時間は秒を用ひ、此



等に乗すれば電氣量がクーロンとなる。1 時 25 分を秒に直すと 5100 秒となる。其處で電氣量は $0.029 \times 5100 = 147.9$ クーロン

となる。

96540 クーロンの電氣量が電解質の溶液を通過すれば、1 瓦當量の物質が電極(陰陽の兩極にて)にて析出するのであるから、147.9 クーロンの電氣量によつては何瓦當量の物質が析出す可きであるかといふに

$$96540 : 147.9 = 1 : x, \quad x = 0.00153 \text{ 瓦當量となる。}$$

- (A) (陰極)銅..... $\frac{\text{Cu}}{2} \times 0.00153 = 0.0486 \text{ 瓦}$
- (陽極)酸素..... $\frac{0}{2} \times 0.00153 = 0.0122 \text{ ,,}$
- (B) (陰極)銀..... $\text{Ag} \times 0.00153 = 0.145 \text{ ,,}$
- (C) (陰極)アルミニウム..... $\frac{\text{Al}}{3} \times 0.00153 = 0.0138 \text{ ,,}$
- (陽極)鹽素..... $\text{Cl} \times 0.00153 = 0.0543 \text{ ,,}$
- (D) (陰極)水素..... $\text{H} \times 0.00153 = 0.00154 \text{ ,,}$

瓦を以て
とせよ

アアアア-のオ

は別を表す

ものこしては

此等の式に於て化學記號を用ひたものは此等元素の原子量を示したのである。(B)の陽極より發生する酸素の量は勿論(A)の陽極より發生する量に相等しい。又(D)の陽極より發生する鹽素の量は(C)より發生する鹽素の量に相等しい。

Faradayの第二法則は、私は既に諸君の氣の附かぬ間に御話してゐる。即ち電解の際電極に於て、イオンが放電して元素となつて析出する場合、又は此時此處に析出したものが更に水と反應して或物質を生じた場合、そのいづれに於ても、同一電氣量にたいして電極に析出する物質の量は其物質の化學當量(原子量÷原子價)に比例するのである。例へばこの問題の(A),(B),(C),(D)の四つの容器に於て、電極に析出する物質の量の比は此等物質の當量の比になつてゐるのを見る。即ち

$$\begin{aligned} & \text{(銅の量):酸素の量):(銀の量):(アルミニウムの量):(鹽素の量):(水素の量)} \\ & \frac{\text{Cu}}{2} : \frac{0}{2} : \text{Ag} : \frac{\text{Al}}{3} : \text{Cl} : \text{H} \\ & \frac{63.57}{2} : \frac{16}{2} : 107.88 : \frac{27.1}{3} : 35.46 : 1.008 \end{aligned}$$

の通りである。諸君シンミリと此事を自ら吟味して充分應用の出来る様に消化して置く必要がある。

(4) 電離度

酸鹽基鹽等の水溶液が電氣を傳導するのは、此解離によつて生じてゐる陰陽イオンが電氣を導く役目を爲すに基くものである事を御話した。此等は水溶液に於て、其物質の分子の全部がイオンにわかれてゐるであらうか、又はその一部分がイオンにわかれてゐるであらうか、又電解質の種類によつて其分子がイオンにわかれる程度が異なるものであらうか、又同一の物質に就いても溶液の濃い時と稀薄の時とによつてイオンにわかれる程度が異

ふものかどうか。此等の事に就て今日は御話し度いと思ふ。

電解質の種類によつて、イオンにわかれてゐる程度は著しく異なるものである。又溶液中では、電解質の全部がイオンに分れて居るとは限らない。溶液が稀薄となればなる程イオンにわかれる程度を増加するものであつて凡ての電解質は之をある程度に稀釋すれば其物質の分子は全部イオンにわかれるものである。但し電解質の種類によつて、分子が全部イオンにわかれる爲に稀釋すべき程度は著しく異つてゐる。電解質の水溶液に於て其分子がイオンにわかれてゐる程度を示すのに電離度又は解離度といふ言葉を用ひて居る。電離度1といふ事は電解質の分子全部がイオンにわかれてゐる事をいふのである。電離度0.5、或は0.1などと云へば、夫々其分子の5割或は1割がイオンにわかれてゐる事を示す。尙電離度といふ事の意義を充分能く理解する爲に次の問題を解く事にする。

問 此處に鹽化ナトリウムの水溶液が1c.c.ある。此溶液の電離度は0.8であるとする。然らば此溶液中に存するNa⁺の數、Cl⁻の數及びNaCl分子の數は各々幾何であるか。但し初め此溶液中にあつたNaClの分子數を100と假定する。

解 Na⁺の數とCl⁻の數とは相等しい。NaClの分子が二つにわかれるからである。

$$\text{Na}^+ \text{の數} = \text{Cl}^- \text{の數} \dots\dots\dots 100 \times 0.8 = 80 \text{ となる。}$$

$$\text{電離して居ない NaCl 分子の數} \dots\dots 100 \times (1 - 0.8) = 20 \text{ となる。}$$

電解質の電離度を示すにαといふ記號を用ひる。今此溶液内のNaClの初めの分子數をnとすれば、

$$\text{Na}^+ \text{の數} = \text{Cl}^- \text{の數} \dots\dots\dots n \times \alpha,$$