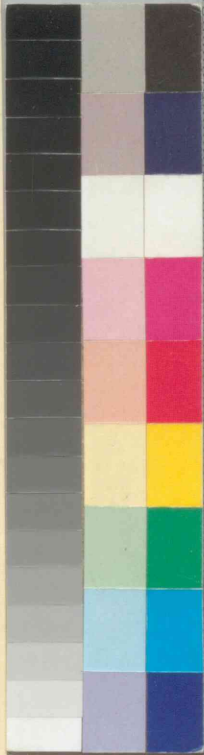


50202

教科書文庫

5
430
46-1947
25000
27226



廣東大學
雲分大
書化印校學

(2)

原書號第 號
430 類 520
第 27226 號
架 校友冊內

Handwritten notes:
Hans H. H. H.
Culler Culler
Nax Cull
Al. (Cull)
2. Al. Culler
3. Culler → Culler
log x



Faint handwritten notes and markings around the microscope illustration.

文 部 省

第二分冊目録

金属とその化合物 (83—143)

1. 鉄 83
(1) 鉄の製錬 (2) 鉄の化合物
2. 銅 93
(1) 銅の製錬 (2) 銅の化合物
3. 原子量・分子量 97
(1) 原子量 (2) 分子量 (3) 反応方程式の計算
4. 銀・金・水銀 102
(1) 銀とその化合物 (2) 写真の反応 (3) 銀めっき
(4) 金とその化合物 (5) 水銀
5. 鉛 109
(1) 鉛の性質・製錬 (2) 鉛の化合物
6. 電池 113
(1) イオン化傾向 (2) 電池 (3) 蓄電池
7. アルミニウム 120
(1) アルミニウムの性質 (3) アルミニウムの製錬
(3) 酸化アルミニウム (4) 明ばん (明礬)
8. 結晶系 127
9. カルシウム・マグネシウム・ナトリウム 132
(1) 炭酸カルシウム (2) 石こう(石膏) (3) 塩化カルシウム
(4) カーバイド (5) マグネシウムとその化合物
(6) ナトリウムと化合物 (7) えん色反応(焰色反応)
10. 合金 139
(1) 金属 (2) 合金の性質 (3) いろいろな合金

元素の週期律と元素の構造 (144—160)

金属とその化合物

1. 鉄

1. 鉄の製錬

地下資源のうちで最も重要なものの一つは鉄である。鉄は元素のままの状態で産出することは極めてまれであるが、化合物としては広く存在する。しかし、製鉄の原料として用いるのは、数種のきまった鉱石であって、それはおもに鉄の酸化物である。

鉄の需要が多いのは、いうまでもなく鉄材が他の金属材料に比べて、優れて強じんな性質をもっているからである。

実験 1 製鉄の原料として用いる赤鉄鉱 Fe_2O_3 、かっ鉄鉱 $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、磁鉄鉱 Fe_3O_4 の外観及び状態を比較観察せよ。

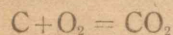
黄鉄鉱 FeS_2 は広く存在する鉱石であるが、製鉄には適しない。それは鉄の硫化物は酸化物に比べて製錬が困難であるばかりでなく、製品の中に硫黄分が残留するために、その性質が思わしくないためである。

鉄の製錬にはよう鉱炉(熔鉱炉)を用いる。よう鉱炉には高

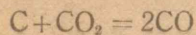
1) 砂や土や岩石が黄色・かっ色あるいは赤かっ色をしているのは、その中に含まれている鉄分のためである。

さ 30—40m, 幅 7—8m にも及ぶ巨大なものがある。炉の上方から鉄鉱とともにコークスと融剤（主として石灰石 CaCO_3 ）とを交互に層状に入れ、炉の下部から熱風を吹き込んで、混合物を熱する。

炉の中で起る変化は、はなはだ複雑であるが、まず下部でコークスが燃焼して一酸化炭素を生ずる。

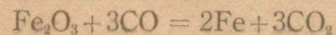


にしたがって炭酸ガスを生じ、これが更に赤熱の炭素と反応して

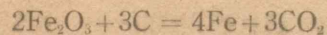


この気体が上昇すると、炉の中部で鉄鉱と作用してこれを還元す

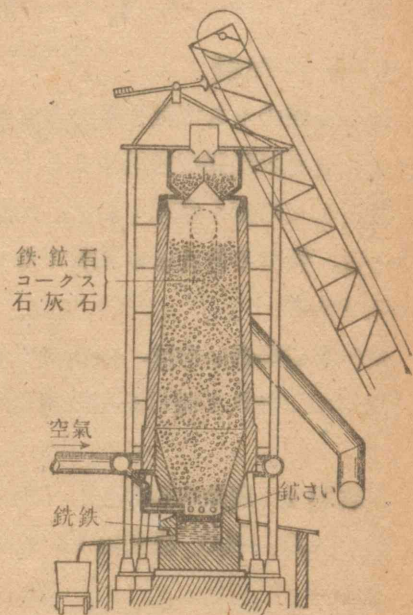
る。例えば次に示すような反応を起す。



炉の下部においては、炭素還元もあこなわれる。



還元によって遊離した鉄は、炭素とまじって炉の下部にたまる。これを炉の下の出口から流し出す。これが銑鉄であっ



て、その中には4%内外の炭素のほか、少量のけい素・マンガシ・硫黄・りんなどの不純物を含む。鉄石中のけい酸化合物は融剤と結合して比較的比重の小さなよう融物となり、とけた銑鉄の上部に浮かんで来る。これが鉄さい（鉄滓）である。

問1 よう鉄炉は連続的に操作し、内張りが破壊するまで中断してはならないという。何故であろうか。

銑鉄の成分を知るために次の実験をしてみよう。

実験2 一塊の銑鉄に塩酸を加えてみよ。発生する気体¹⁾のにおいに注意せよ。鉛糖紙を気体に接触させてみよ。又、その気体に点火してみよ。燃える気体は何であろうか。反応が終わってから塩酸に溶けずに残った物をこし分けよ。黒色の残留物は何か。

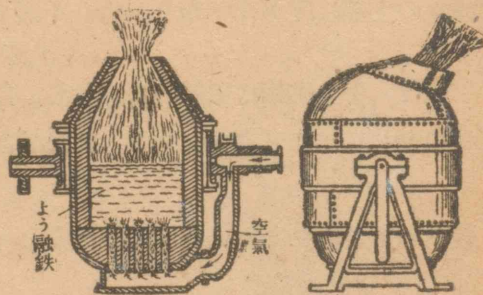
銑鉄は硬いがもろく、折り曲げることができない。不純物の含量が多いために、純鉄に比べて融点が低く、(約 1100—1200°) 鑄物の製造に適するので、鑄鉄とも呼ばれる。いろいろな機械・器具・日用品の製造などに用いられる。

われわれが実際に最も多く用いる鉄材は、弾性と強じん性

1) 鉛糖紙は紙にまく酸鉛の溶液をしみ込ませて作る。これが黒変するのは気体中に含まれる硫化水素のためである。

とに富む鋼であるが、それは次のようにして作られる。よう
鋳炉から出た熱い銑鉄を、無水けい酸で内張りした鉄製の轉
炉という炉に

入れ、下方か
ら高圧の空
気を吹き送
ってしゃく
熱する。こ
の時、銑鉄
の中に含ま
れている炭素



の他の不純物が燃焼し去る。この方法で炭素の含量 $0.5-2\%$
程度の物を得る。これが鋼である。

良質の鋼を作る目的に対しては、平炉法が適用されている。

鋼は炭素の含量によって性質の異なる物ができるばかりで
なく、いわゆる熱処理によって、いろいろな特性を與えるこ
とができる。次に、熱処理によって鋼の性質がどんなに変わ
るかを実験してみよう。

実験 3 ばね又は縫い針を赤熱して急に水の中に入れて
みよ。このように処理した針はもろくなり、たやすく折れ
ることがわかる。折れた所でガラスに傷をつけてみよ。又、
この処理をする前の物が、ガラスに傷をつけるかどうかを
験せ。

次に上のもろくなって硬さを増した物を再び熱して、今
度はそのまま放置し、冷えてから折り曲げてみよ。又、ガ
ラスに傷をつけることができるかどうかを験せ。

このようにいったん加熱した物は、急冷によって硬さが増
し、もろい物となるが、緩冷によって硬さが減り、柔軟な物
となる。急冷によって硬さの増した物を作る操作を焼き入れ
という。

しかしはじめに用いたばねのような弾性に富んだ物は、ど
うしてできるのであろうか。これにはまず焼き入れによって
硬さを増した物を、十分注意してあるきまった温度にまで熱
するのである。この操作を焼きもどしという。焼きもどしの際、
温度が高いほどその硬さともろさが減るが、望みの適当な
性質をもたせるためには、正しい焼きもどしの温度を見定め
ることが必要である。これには多くの研究と経験とが必要で
ある。鋼の特徴は、このような熱処理によって、その性質を
制御できるところにある。

鋼に比べて更に炭素の含量の少ない物を、鍊鉄又は鍛鉄という。これは銑鉄
を反射炉という炉に入れ、熱した空気を吹き込んで、不純物を酸化し去って作
る。鍊鉄は軟かく、しかも強じん¹⁾で、赤熱すると融ける前に軟かくなり、金づ
ちでたたけば延び、曲れば曲がる。この状態では、二つの塊を互に接合する
ことができる。これが即ちよう接である。鍊鉄は鉄板や鉄線の製作に適する。
鋼の中で軟鋼という物は、だいたい鍊鉄の性質をもっているので、今日では

1) その他の不純物の含量は比較的多い。

これが錬鉄の代わりに広く用いられている。

近時は炭素以外の元素を含むいろいろな鉄合金が作られている。その元素の種類や含量の相違により、又、熱処理の加減によっていろいろな優れた性質を與えることができるので、利用価値が高い。これらを総称して特殊鋼という。その数例を次の表に掲げる。

名 称	性 質	用 途
マンガン鋼 Mn 11-14%	強じんで切斷に抵抗性がある。	金庫・さく岩機の先端
ニッケル鋼 Ni 3-5%	耐腐しよく性・弾性がある。	橋・自動車の部分品
高速度鋼 W 1.5-2.0% Cr 12-14%	赤熱した状態で軟化しない。	金属切削用工具の製造
さびない鋼 Cr 12-14%	さびない。酸・アルカリに耐える。	自動車の冷却装置・台所用具・酸の容器
磁石鋼	磁化の状態を永く保つ。	耐久磁石
M. K. 鋼	Mn 15-30% Cr 0.5-1%	
K. S. 鋼	Co 30-35% W 6-8% Cr	

2. 鉄の化合物

実験 4 鉄線又は鉄粉を取り、き硫酸に溶解させよ。溶液をこし、静かに蒸発して、析出する淡緑色の結晶を観察せよ。

これは硫酸第一鉄 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の結晶であって、緑ばんともいう。緑ばんはインキの製造に利用される。

1) 鉄はその原子價が 2 である場合と、3 である場合とあって、原子價 2 の鉄の化合物を第一鉄化合物、原子價 3 の鉄の化合物を第二鉄化合物という。

実験 5 没食子酸約 0.1g を煮沸したての熱湯約 10cc に加え、よく振って溶かせ。緑ばん約 1g を同じく煮沸したての熱湯約 10cc に溶かせ。これらの二溶液を、一度煮沸した水約 100cc に混入せよ。混合液で白紙に文字を書き、数時間後あるいは一兩日後にその変化を見よ。

次に緑ばんから出発して、いろいろな鉄化合物を調べよう。

実験 6 緑ばんの水溶液にアルカリを加えよ。この時生ずる沈でんの色に注意せよ。この沈でんを試験管中でしばらく振りながらその色の変化を見よ。

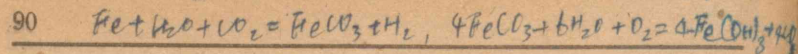
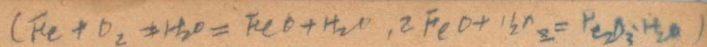
この実験において、最初に生じたばかりの白色の沈でんは $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の組成をもつもので、水酸化第一鉄という。これは空気中で次第に酸化して、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の組成をもつ赤かっ色の沈でんに変わる。これを水酸化第二鉄という。

問 2 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ から $\text{Fe}(\text{OH})_3$ への変化を反応方程式で表わせ。

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈でんを取って焼けば、赤かっ色の粉末を生ずる。これは酸化第二鉄 Fe_2O_3 である。

酸化第二鉄は赤鉄鉱やかっ鉄鉱の主成分をなしている。粉

1) 実際のインキでは、普通はじめに青色の染料を加えて着色しておく。



末状の物はべんがらといい、優れた顔料である。

鉄のさびる現象は身おかに見られることであるが、なかなか複雑なものである。赤さびの主成分は、いくらかの水分を含んだ酸化第二鉄であるから、これは空気と水とが同時に鉄に作用してできるものであろう。実際、空気が十分に乾燥していれば、さびはできない。又、空気中に炭酸ガスが多いと、さびのできるのが早められるという。鉄くぎを用いて、次の実験を試みよう。

実験 7 あらかじめよく沸騰した水を試験管に入れ、その中によくみがいた鉄くぎを入れ、せんをして保存する。これと比較のため、別の試験管に沸騰しない水を入れ、その中に鉄くぎを入れ、せんをして保存する。二、三日後、両者に現われる変化を比べてみよう。

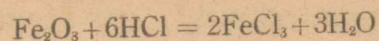
問 3 実験 7 の結果は、どのように説明すればよいか。

問 4 普通におこなわれている鉄のさび防ぎにはどんな方法があるか。
 $Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$ (四三酸化鉄の層を生成)

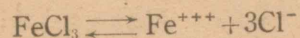
実験 8 (1) 赤さびの粉末又はべんがらをとり、塩酸に溶かしてみよう。

(2) 得た溶液にやや多量のマグネシウム粉末又は鉄粉を加えてのち、溶液をこしてみよう。

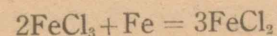
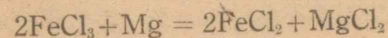
実験 8 の (1) における変化は次のように示される。



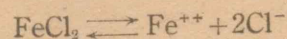
ここに生じた $FeCl_3$ は塩化第二鉄という塩で、黄色を呈し、水溶液では次のように電離する。



実験 8 の (2) における変化は、次のように示される。



ここに生じた $FeCl_2$ は塩化第一鉄という塩で、水溶液では次のように電離する。



Fe^{++} , Fe^{+++} で表わされるイオンをそれぞれ第一鉄イオン、第二鉄イオンという。両者はともに鉄原子であるが、それらのもつ電氣の量によって区別される。

塩化第一鉄の塩酸酸性溶液を空气中に放置すると、その色が次第に淡緑色から黄色に変わって来る。これは塩化第一鉄が塩化第二鉄に変わるためである。

実験 9 実験 8 で作った塩化第二鉄の溶液に、黄血カリの溶液を加えてみよう。

1) 黄血カリ (フェロシヤン化カリウム) は黄色の結晶をなし、その組成は $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ である。

この際現われる著しい青色の沈でんを紺青という。この反應は、第二鉄イオンについてはなほ鋭敏におこなわれるので、その検出に應用される。黄血カリを第一鉄イオンを含む溶液に加えると、白色の沈でんを生ずるので、第二鉄イオンの場合と區別することができる。

研究 1 土や岩石が黄色・かっ色・あるいは赤かっ色をしているのは、その中に含まれている鉄分のためである。種々の土について鉄分の存在を確かめてみよ。それにはどのようにすればよいであろうか。

ある種の有機酸の第二鉄塩（例えばくえん酸鉄アンモニウム）は光によって還元されて第一鉄塩になる。そこで前に学んだように第一鉄塩に赤血塩を作用させると青色になるから、この反應を利用して青写真を作ることができる。青写真は工作図面や土木建築設計図面などに廣く用いられる。

研究 2 青写真について調べよ。できれば各自感光紙を作って青写真を製作してみよ。

研究 3 インクの汚点はどうしたらよく抜けるだろうか。

1) この白色の沈でんは空氣に触れているうちに、次第に青色に変わって来る。又、第一鉄イオンは赤血カリ（フェリシアン化カリウム） $K_3Fe(CN)_6$ によって青色の沈でんを生ずる。

しゅう酸アンモニウム溶液又はしゅう酸のき薄溶液を用いて汚点をとってみよ。又、レモンじるを用いてみよ。インクに含まれている染料による汚点をとるにはどうしたらよいらうか。試みよ。

2. 銅

1. 銅の製錬

銅は地球上には割合に少ないのであるが、その製錬法がたやすいために、古代から人類に利用された。現代においてもますます需要の多い金属である。

問 1 銅の主要な用途について調べよ。

銅は自然界に元素の状態としても見られるが、資源として最も重要なのは黄銅鉱である。

実験 1 黄銅鉱の外観を観察せよ。黄鉄鉱と比べてその相違を調べよ。特に條こん色に注意せよ。



黄銅鉱は外観が金に似ているが、その條こん色によって明らかに區別される。金の條こん色は黄金色であるに反し、黄銅鉱では黒綠色

である。

次に黄銅鉱の成分を調べてみよう。

実験 2 黄銅鉱をこまかくくだき、その約 1g を硬質試験管に入れて強く熱せよ。上部の冷所に附着して来る淡黄色の物質に注意せよ。同時に発生する気体は何か。そのにおいに注意せよ。試験管の中の残さ(残渣)を取り出し、磁石を近づけてみよ。次にこれに濃硝酸を加えて煮沸したのち水で薄めて溶液をこし、アンモニヤ水を加えてアルカリ性にせよ。この沈でんをこし分け残さの色並びにろ液の色調に注意せよ。この残さは何か。

この実験において、まず黄銅鉱の中に硫黄が含まれていること、次に鉄が含まれていることがわかる。更に硝酸に溶かした溶液が青色を呈すること、最後にアンモニヤ水を加えてこした溶液が青らん色(青藍色)を呈することは、銅イオンの特徴反応であって、これによって原鉱石の中に銅が含まれていることを知る。したがって、黄銅鉱の成分としては S, Fe, Cu をあげることができる。

定量的な分析の結果によれば、黄銅鉱は硫化銅 Cu_2S と硫化鉄 FeS_2 とが結合したものであることがわかり、その組成は CuFeS_2 で表わされる。

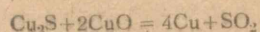
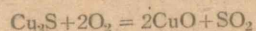
黄銅鉱から銅を製錬するには、鉄の場合とほぼ同様に、鉱石をコークス及び

融剤とともによう鉱炉に装てんし、下方から熱風を送る。この時の反応はたいたい次のようにおこなわれる。



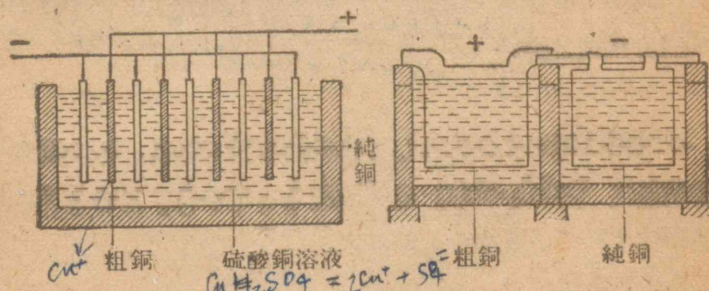
これによって硫化銅が生成し、いわゆるかわ(鍍)として沈む。又、鉄分は石灰や鉱石中にまじっている石英と反応して、鉄・カルシウムのけい酸塩となって浮かぶ。これをからみ(鍍)という。硫黄分は燃焼して亜硫酸ガスとなって放出する。

次により鉱炉から取り出したかわを一種の轉炉に入れて、空気を送ると激しく燃焼する。この時、次の変化がおこなわれて、銅が遊離する。



これが粗銅である。粗銅は約 99% の銅を含んでいる。

粗銅から純銅を作るには、電気製錬法を利用する。即ち粗銅板を陽極、薄い純銅板を陰極とし、硫酸銅溶液を電解液として電気分解をおこなう。この時、粗銅板から銅が溶けて Cu^{2+} となり、これが陰極の純銅板の表面で放電し、析出



する。同時に粗銅中に含まれていた不純物は、電解そう(電解槽)の底に残留する。これを陽極でい(陽極泥)とよぶ。この中には銀・金などが含まれているので、それらの金属を分離して利用している。

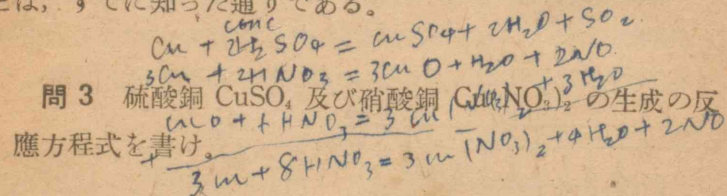
問 2 上の電気分解で、両極に起る反応を式で示せ。

2. 銅の化合物

銅は鉄と異なって、空気中に置いてもしびにくい。実際には、次第に表面が酸化されるのであるが、その酸化物の被膜ができる、これによってかえって内部が保護されるようになる。

銅屋根などにしばしば見られる緑色の物質は、俗に緑青といい、これは空気中の湿気と炭酸ガスとの作用によってできた物である。その組成は $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ である。

銅が鉄や亜鉛などと違い、塩酸や硫酸に対して丈夫であって、濃硫酸あるいは濃硝酸によってはじめて侵されることは、すでに知った通りである。



硫酸銅は銅の化合物として代表的な物である。その濃青色の結晶は $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の組成をもっている。このように結晶に含まれている水分を結晶水という。

実験3 硫酸銅の結晶を蒸発皿に入れ、注意しながら熱してみよ。その形が崩れるとともに色があせ、遂に無色の粉末となることに注意せよ。冷えてからこの粉末に水を一滴加えてみよ。

実験3において結晶水を失った粉末の無水硫酸銅は水分によって再び青色を呈する。これによって硫酸銅の結晶の青色は、結晶水が含まれているためであることがわかる。無水硫酸銅の粉末は、有機溶媒例えばアルコールなどに含まれる微量の水分の検出に利用する。

硫酸銅溶液に石灰乳を混合した液をボルドー液といい、植物にまく殺虫剤として使用される。

研究 塩化第二銅の濃溶液によくみがいた銅板を浸せば、その表面に塩化第一銅の被覆物ができる。銅板を流水で洗い、厚紙で作った型をその上にあてて日光にさらせ。どのような変化が起るか。
 $\text{Cu} + \text{CuCl}_2 \rightarrow 2\text{CuCl}$

3. 原子量・分子量

1. 原子量

先に物質が原子あるいは分子の微粒子からできていることを学んだ。又、物の実質の変化は結局原子と原子との組み合わせの変化にほかならないことを知った。そこで、もし各原子の重量がわかっているならば、実質の変化を数量的に取り扱うことができ、一層正確な考察をおこない得るであろうと思われる。原子は非常に小さな粒であるから、その実際の

1) 塩化第一銅は光によって変化する性質をもっている。光に当たった部分と、当たらない部分とを比較して観察せよ。

重量を測るといふことはむづかしい。しかしいろいろの元素について、原子の重量の比は、それらの元素を含む化合物の精密な分析をおこなうことによつて、定めることができる。

酸素は多くの元素と直接に化合する能力のある元素であるから、便宜上この元素を基準に選び、その1原子の重量の割合を16.0000と仮定する。この値を基準として各元素の原子の重量を表わしたものを原子量という。例えば、水素の原子量は1.0080、炭素の原子量は12.010である。

一般にある元素の原子量を決定するには、その元素を含む化合物の精密な分析が必要である。

原子量は原子の重量の比を表わすものであるから、元來無名数であるが、特にこれにグラム単位をつけてその物質のそれだけの量を考える場合、これをその元素の1グラム原子という。例えば酸素の16g、水素の1g、炭素の12gは、それぞれこれら元素の1グラム原子の概略値である。

2. 分子量

分子の重量もまた原子の場合と同様に比較的に定めることができる。酸素の1分子の重量を32.0000とし、これに準じて定めた他の分子の重量を表わしたものを分子量という。例えば概略値として窒素の分子量は28、炭酸ガスの分子量は44である。一般にある物質の分子量を決定するには、その物の蒸気の密度、あるいはそれを溶質とする溶液の沸点・融点な

どの測定が必要である。

分子量もまた原子量と同様に元來無名数であるが、特にこれにグラム単位をつけたものをグラム分子あるいはモルという。酸素の32g、窒素の28g、炭酸ガスの44gはそれぞれこれらの物質の1グラム分子(1モル)の概略値である。

さて、いかなる気体の1モルも 0° 、1気圧においては約22.4lの体積を有する。いかえれば、 0° 、1気圧における気体22.4lの有する重量は、その気体の分子量を表わす。それで、例えば炭酸ガス1lの重量は約1.98gであるから、その22.4lの重量は約44gとなり炭酸ガスの分子量は約44であるということになる。

ある物質の分子式がわかっているならば、その分子量はその分子を作っている各原子の原子量の和として算出できる。

例えば無水硫酸銅(CuSO_4)の分子量は $63.6+32+16 \times 4 = 159.6$ 、結晶硫酸銅($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)の分子量は $159.6+(2+16) \times 5 = 249.6$ である。

問1 水酸化鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 及び $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の分子量を計算せよ。

ある化合物の分子式がわかっており、且つ原子量表が備えてあれば、その化合物中の各元素の重量の百分率を算出することができる。

例えば塩化第二鉄において分子式は FeCl_2 であるから、

その分子量は $55.9 + 35.5 \times 3 = 162.4$ である。

故にこの中に含まれている鉄の百分率は $\frac{55.9}{162.4} \times 100 = 34.4$ (%)、塩素の百分率は $\frac{106.5}{162.4} \times 100 = 65.6$ (%) ということになる。

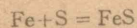
又、水について考えると、分子式は H_2O であるから、その分子量は $1.01 \times 2 + 16 = 18.02$ 、したがって、その中に含まれる水素の百分率は $\frac{2.02}{18.02} \times 100 = 11.2$ (%)、酸素の百分率は $\frac{16}{18.02} \times 100 = 88.9$ (%) となる。

問2 無水硫酸銅 $CuSO_4$ の中の各成分元素の重量百分率を計算せよ。

3. 反応方程式の計算

一般に各元素の原子記号は同時にその1グラム原子を表わし、各化合物の分子式は同時にその1グラム分子を表わすものとすれば、反応方程式によって反応に與る物質の間の量的関係を表わすことができる。

例えば鉄と硫黄との化合によって硫化鉄を生ずる場合の反応方程式



においては、鉄の1グラム原子 $56g$ と硫黄1グラム原子 $32g$ とが化合して硫化鉄の1グラム分子 $88g$ を生ずることが表わされている。又、亜鉛が硫酸と反応して水素を発生する場合の反応方程式

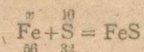


においては、亜鉛の1グラム原子 $65g$ と硫酸の1グラム分子 $98g$ とが反応して、硫酸亜鉛の1グラム分子 $161g$ と水素の1グラム分子 $2g$ が生ずること

が表わされている。

ある反応の反応方程式において、かような関係がわかっているれば、反応物質のある與えられた量からいくらの生成物質ができるかを、簡単な計算によって求めることができる。

例えば上記の硫化鉄生成の反応において、 $10g$ の硫黄を用いる時、これと完全に反応する鉄の重量、

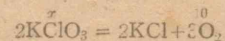


の比例関係によって、

$$\frac{x}{56} = \frac{10}{32} \quad x = 17.5(g)$$

である。したがって生成する FeS の重量は $10 + 17.5 = 27.5(g)$ である。

次に、塩素酸カリウムの分解によって酸素を作る場合 $10g$ の酸素を得るに必要な塩素酸カリウムのグラム数を計算してみよう。即ち



$$2(39 + 35.5 + 16 \times 3) = 245 \quad 3 \times (16 \times 2) = 96$$

比例の関係より

$$\frac{x}{245} = \frac{10}{96} \quad \therefore x = 25.5$$

即ち、塩素酸カリウム $25.5g$ を必要とする。

このような計算はしばしば実際において必要である。所要量の生産物質を得るためにいくらの原料物質が必要であるかということは、生産工業上重要な問題である。かような場合、生産工程における反応方程式がわかっているれば、計算によって答を求めることができる。しかし、工業上の実際においては、反応の経過が必ずしも反応方程式で示された通りには進まず、したがって計算量だけの生成物を得ることができない場合も少なくはない。この時は実際の生成物

の収量が計算量の何割に相当するかということを調べて、この方法の能率を知る手段とするのである。

問3 亜鉛に硫酸を作用させて1°, 1気圧において100lを占める水素を得るには何gの亜鉛を要するか。但し0°, 1気圧における水素1lの重量は0.09gである。

問4 25gのコークスが完全に燃焼する時に発生する炭酸ガスの25°, 1気圧における体積を求めよ。但しこのコークスは92%の炭素を含むものとする。又、25°, 1気圧において炭酸ガス1lの重量は1.93gである。

4. 銀・金・水銀

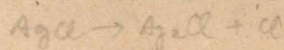
1. 銀とその化合物

銀は輝銀鉱 Ag_2S から製錬されるほか、鉛・銅・金に附帯して製錬される。

銀は比較的軟かく、展性・延性に富む金属である。又、すべての金属中で熱や電気の傳導が最もよい。古來器物の製作に珍重されるほか、写真術に欠くことのできないものである。

銀は塩酸や硫酸には溶解しないが、硝酸には溶解する。その溶液を蒸発すれば、板状のみごとな結晶ができる。これは硝酸銀 AgNO_3 で、銀の化合物中最も重要なものである。硝酸銀はよく水に溶け、その溶液を塩素イオンを含む溶液に加えると、塩化銀 AgCl の沈でんを生ずることはすでに学ん

だ。塩化銀の沈でんを作ってその特性を調べてみよう。



実験1 食塩水の少量を二本の試験管に取り、これにそれぞれ硝酸銀溶液を滴下して塩化銀の沈でんを作れ。一方の試験管は黒い紙で覆い、他方はそのままともに直射日光に数分間露出せよ。どんな変化が起るか。次に注意して両液のうわずみを銀だめの中へ流し出せ。

別にチオ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の溶液を用意し、これを両方の試験管に加えてよく振り、それらの変化を比較せよ。

実験1において、黒い紙で覆った試験管の塩化銀の沈でんはチオ硫酸ナトリウムによって溶解するが、光にさらされた塩化銀は灰色となり、その沈でんは一部分しか溶解しないことがわかるであろう。後に残る灰色の物質は銀の微粒である。

実験Iにおいて、食塩水の代わりに臭化カリウム KBr 又はヨウ化カリウム KI の溶液を用いても、同様に沈でんができる。それらはそれぞれ臭化銀 AgBr 、ヨウ化銀(沃化銀) AgI であって、ともに感光性があり、いずれもチオ硫酸ナトリウムに溶解する。

1) 銀の化合物は高價であるから、実験の廃液も捨ててはならない。そのために実験室には銀だめを用意しておく。

2) 俗にハイボと呼ぶ。

塩素 Cl, 臭素 Br 及びヨウ素 I はいづれも激しい反応性のある元素で、多くの元素と化合して塩を作る点においても類似の性質をもっているため、これらを一括してハロゲンと呼ぶ。又、AgCl, AgBr, AgI をハロゲン化銀と呼ぶ。

問 1 銀のさじを卵に使うと黒くなるのは何故か。

2. 写真の反応

今日写真に利用されているのは主として臭化銀である。次に写真の乾板を試作してみよう。

研究 1¹⁾ 試験管に約 3cc の水を取り、これに 0.5g の硝酸銀の結晶を加え、約 60° の温度に試験管ごと浸して振りながらよく溶かせ。

他の試験管に約 3cc の水を入れ、同様に温湯に浸してから 0.5g の臭化カリウムを加え、ガラス棒でかきまぜながら 2g の粉末状ゼラチンを少しずつ加えよ。

ゼラチンが溶けて十分に均質になったならば、これに温めた硝酸銀溶液をよくかきまぜながら少しずつ加えよ。このようにして、乳濁液が得られたならば、これを注意して十分に清浄にし、水平に置いたガラス板の上になるべく一様に塗布し、放置して固まらせよ。

1) この操作は暗室でおこなわれなければならない。

問 2 臭化銀を作る際、臭化カリウム 100g に対して硝酸銀の結晶何gを要するか。その反応方程式から算出せよ。

研究 2 研究 1 で試作した乾板又は市販の乾板あるいはフィルムを用いて、撮影をおこない、現像・定着・焼き付けの操作を試みよう。

現像液¹⁾の作用を知るために次の実験をおこなってみよう。

実験 2 実験 1 でおこなったように、二本の試験管に塩化銀の沈でんを作り、同じ条件で光にさらしてから、一方には現像液を加え、他方には加えないでよく。両者に同量のチオ硫酸ナトリウムの溶液を加え、遊離する銀粒の濃淡を比べてみよ。

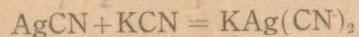
問 3 上の結果から、現像及び定着の理を考察せよ。

3. 銀めっき

硝酸銀溶液にシアン化カリウム²⁾ KCN の溶液を加えると、

- 1) 現像液としては、通常、焦性没食子酸・メトール・ヒドロキノン・ジアミドフェノールなどの溶液を用いる。
- 2) シアン化カリウムは猛毒のある物質であるから、取り扱いには十分注意しなければならない。

まずシアン化銀 AgCN の沈でんを生ずるが、これは過剰のシアン化カリウムによって再び溶解する。これは、



の反応によって水に溶けやすい銀シアン化カリウムという塩を生ずるためである。この溶液は銀めっきに利用される。即ちこの溶液を電解液とし、銀板を陽極、めっきすべき物を陰極として電気分解をおこなえば、陰極に銀が析出してめっきができる。

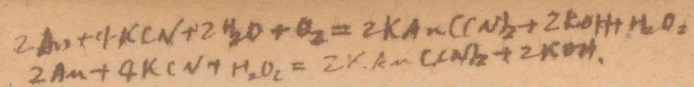
研究 3 銀めっきをする際、銀をきれいにめっきするためには、電流の強さやめっき液の濃さなどを、どのようにしたら最も好都合かを研究せよ。

さて電気分解においては、一般に

(1) 同じ電解質について、両極に析出する元素の重量は溶液を通過した電気量 (電流 \times 時間) に比例し、

(2) 同一電気量にによって析出される各種元素の重量は各元素の原子量に比例し、その原子價に反比例するという事実が証明されている。これを電気分解の法則 (ファラデーの法則) という。

硝酸銀溶液の電気分解においては、単位電気量 1 クーロン (1 アンペア \times 1 秒) によって 0.001118g の銀が陰極に析出する。銀の原子量は 107.88 であるから、1 グラム原子の銀を析



出するに要する電気量は $\frac{107.88}{0.001118} = 96500$ (クーロン) である。

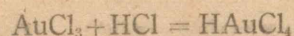
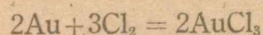
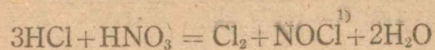
4. 金とその化合物

金は多くの場合元素のままの状態で産出し、通常石英中には含まれているか、又は砂金として砂れきの中にまじって産する。砂金から金を分離するには、金と他の鉱物との比重の差を利用する。即ち混合物を流水中で底の浅い台の上で洗い落とすと金が残留する。金は又、銅の電気製錬の際、陽極で (陽極泥) の中にも含まれているが、これを分離するには、まず陽極で金をシアン化ナトリウム NaCN で処理して金を溶かし出し、次にその溶液を電気分解して金を陰極に析出させる。

金は非常に密度が大きく、その値は 19.3g/cc である。すべての金属のうちで展性及び延性が最も大きく、これをはく (箔) とする場合、その厚さを凡そ $\frac{1}{10000}$ mm にまで薄くすることができる。金は又よく熱・電気を導く。貨幣や器物に用いるものは、普通いくらかの銅を配合したものである。

金は空気中の湿気や酸素によって変質しにくく、又、普通の酸によって侵されない。ハロゲンとは直接に化合する。濃塩酸と濃硝酸との混合物は王水と呼ばれるが、金を溶かす性質がある。これは金が次の反応によって生ずる塩素の作用で塩化金 AuCl_3 となり、これが更に塩酸と作用して、可溶性の塩化金酸 HAuCl_4 を作るためである。

1) 通常濃塩酸と濃硝酸とを体積比で 3:1 に混合する。



塩化金酸は水溶液で H^+ と AuCl_4^- とに電離しているが、溶液を蒸発かんこすれば、黄色の結晶として取り出される。

問4 金及び銀の類似点及び相違点を指摘せよ。

5. 水 銀

天然には鉱石の間より純水銀として産出することがあるが、多くはしん砂(辰砂) HgS となって産す。これを炉で焼いて亜硫酸ガスと水銀の蒸気とを生ぜしめ、これを冷却室に導き液化せしめる。

常温における唯一の液体金属で、常温においては変化しないが、高温においては酸化水銀となり、更に強熱すれば再び成分元素に分解する。湿った空気中では容易に酸化物皮膜を生ずる。

き薄の塩酸・硫酸には侵されないが、き硝酸には徐々に溶解する。又、ハロゲン・硫黄には容易に侵される。

水銀は水銀整流器・水銀燈・温度計・気圧計・医薬原料などに用いられる。

水銀塩の中で最も重要なものは昇こう(昇汞) HgCl_2 (塩化

1) 塩化=トロシルと呼ぶ。

第二水銀)である。これは無色の結晶で水・アルコール・エーテルなどに溶解する。毒薬で消毒などに用いられる。甘こう(甘汞) Hg_2Cl_2 (塩化第一水銀)は昇こうと違って水にとけにくく、毒性がない。緩下剤として用いる。

5. 鉛

1. 鉛の性質・製錬

実験1 鉛の薄片を小刀で切って硬さを調べ、その切り口の光沢を見よ。

鉛は密度が大きくて軟かく、比較的融けやすい金属である。新しい切り口は輝いた光沢をもつ。鉛は空気中で表面が酸化するが、この酸化物は銅の場合と同様に、表面を覆って内部が侵されるのを防ぐ働きをする。

問1 鉛が日常生活に利用されている例を挙げよ。

鉛のおもな鉱石は方鉛鉱である。その主成分は硫化鉛 PbS であるが、普通少量の銀を含んでいる。

方鉛鉱から鉛を製錬するには、いったんこれを焼いて酸化物とし、更らに炭素で還元する。

このように得た鉛は、しばしば少量の銀を含んでいるので、銀の製錬に用いる。より融した鉛により融した亜鉛をまぜてかきまぜると、亜鉛は上層に浮か

ぶ。この時、鉛の中に含まれている銀の一部分は亜鉛の中に溶け込む。これをレットトに入れて熱すると、亜鉛は蒸りゆうされて銀を含んだ残さが残る。この残さを浅い皿に入れて熱すると残さの中に含まれている鉛は酸化物となって分離し、後に銀が残る。

この時、銀とともに少量の金が残ることがある。その場合には濃硝酸で処理すると、銀は硝酸銀として溶け、金は変化を受けないで分離する。

実験 2 方鉛鉱の結晶形を観察し、色・光沢・硬さを調べよ。

2. 鉛の化合物

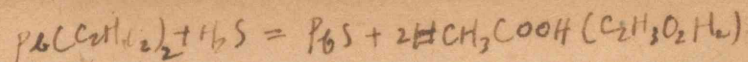
実験 3 鉛の小片に濃硝酸を加えよ。次にこれを水で薄め、熱してみよ。

問 2 実験 3 で発生する気体は何か。又、この際の反応方程式を書け。

鉛はき硝酸に溶けて硝酸鉛 $Pb(NO_3)_2$ を生ずる。これは水に可溶性の塩である。

1) 硬さは、次の十種の標準体を取り、これらと互にひっかいて傷ついた方が軟いときめる。

一度 滑石、二度 石こう、三度 方解石、四度 ほたる石、五度 リン灰石、六度 正長石、七度 石英、八度 黄玉、九度 コランダム、十度 金剛石。



実験 4 硝酸鉛の水溶液にき硫酸を加えてみよ。又、き塩酸を加えてみよ。それぞれの場合に生じた沈でんをこしてわけ、ちのちのちに温湯を注いでみよ。

ここに生じた白色の沈でんはそれぞれ、硫酸鉛 $PbSO_4$ 及び塩化鉛 $PbCl_2$ である。前者は水に非常に溶けにくい沈でんである。後者は冷水には溶けにくい、温湯には溶ける。鉛が硫酸や塩酸に溶けにくいのは、このためである。

硝酸鉛のほかにも水に溶けやすい鉛塩として重要な物は、さく酸鉛 $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$ である。これは一名鉛糖という。

実験 5 さく酸鉛の溶液に硫化水素を通じてみよ。又、クロム酸カリウム K_2CrO_4 の溶液を加えてみよ。

硫化水素を通じて生じた黒色沈でんは硫化鉛 PbS で、クロム酸カリウムの溶液を加えて生じた黄色沈でんはクロム酸鉛 $PbCrO_4$ である。これらの反応は Pb^{++} の特徴反応で、その検出に用いる。クロム酸鉛はクロム黄又は黄鉛といい、顔料として広く用いる。

硫化鉛を空気中で焼けば、酸化鉛 PbO という黄色の物質ができる。これは俗に密陀僧みつだそうという。これを空気中で更に長

1) 硫化水素 H_2S は硫化鉄 FeS にき塩酸又はき硫酸を注ぐ時発生する気体である。 $FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$

い時間熱すると、きれいな赤色の物質に変わる。これは Pb_3O_4 の組成をもち、鉛丹という。鉛丹は鉄のさびどめ塗料として有用である。

鉛はしばしば水道管として使用されるが、水によって侵されないであろうか。もし少しでも溶解するならば Pb^{++} は非常に有毒な物であるから、注意すべき問題である。

Pb^{++} は例え微量でも、それが長い期間にわたって次第に体内にたまると、非常な難症に陥る。

鉛に対する水の作用を調べてみよう。

実験 6 表面を紙やすりでよくみがいた鉛の薄片を数箇に切り、その一片を蒸りゅう水を入れた試験管の中に、他の一片を井戸水又は水道水を入れた試験管の中に入れ、せんをして数日間放置したのち、これらに起る変化を比較観察せよ。又、それぞれのうわずみを取り、硫化水素を通じて見よ。

問 3 実験 6 で蒸りゅう水の場合に見た白色の沈でんは何か。又、どのようにして生ずるか。そのうわずみに硫化水素を通す時、黒色の沈でんを生ずるわけを考えよ。

井戸水あるいは水道水によって、鉛はほとんど溶かし出されない。そのわけは、これらの水の中に含まれている CO_3^{--} 、

SO_4^{--} が、鉛と作用してその炭酸塩又は硫酸塩を作るためである。これらの塩は水に溶けにくいので、鉛の表面を覆い、内部の侵しよくを防ぐように働く。

問 4 水道管として新しい鉛管を用いる場合には、特に使用の当初において注意しなければならないという。そのわけを述べよ。

6. 電池

1. イオン化傾向

亜鉛や鉄や鉛は、薄い酸に溶解して水素を発生するのに、銅や銀ではこのような性質を示さないのは、どんな理由によるのであろうか。

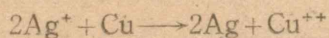
金属が酸に溶ける現象は、イオンの考えを基にすれば、次のように示される。



但し M を以って 2 價の金属を表わす。即ち、金属が酸により溶解して水素を発生するのは、金属原子と水素イオンとの間に、電荷の交換がおこなわれるためである。亜鉛や鉄では、この移動がおこなわれるが、銅や銀ではこれがおこなわれない。このことを多くの金属について調べてみると、それらがイオンになる傾向の大小には、一定の順位があることがわかる。この順位は、例えば次のような実験によって知られる。

実験 1 硝酸銀の溶液の中に、表面をみがいた銅線を入れよ。

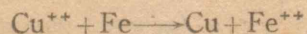
実験 1 において、銅線に附着した灰色の物質は銀である。それに対して、溶液が青く着色したのは、銅が溶けてイオンとなったためである。即ちこの際、



の反応が起って電気が銀から銅へ移る。

実験 2 硝酸銅の溶液の中に、みがいた鉄くぎを入れよ。

実験 2 において、鉄くぎの表面には銅が析出し、溶液の青色は幾分薄くなったことがわかるであろう。これは



の反応がおこなわれたためである。

上の二つの実験において、溶液中の硝酸イオンはなんら変化を受けないのであって、これらの実験に用いる塩類は必ずしも硝酸塩でなくてもよい。

このように鉄は銅に比べてイオンになりやすく、銅は銀に比べてイオンになりやすい。したがって鉄は銀に比べていっそうイオンになりやすい。このような順位は、他の任意の二つの金属についても比較できる。おもな金属について調べた結果、それらのイオン化傾向の順位は次のようである。

K Na Ca Mg Al Zn Fe

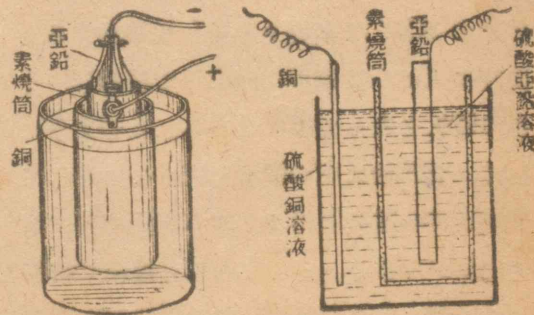
Sn Pb (H) Cu Hg Ag Au

この際水素を一つの金属と見なすならば、これは順位の中で Pb と Cu との間に置かれる。H より上位の金属は、酸と作用して水素を発生するが、それより下位のものは水素を発生しない。又、H より上位の多くの金属も、その排列の順位に従って酸に溶ける程度に難易がある。Na や K が水の中からさえも水素を発生することができるのは、そのイオン化傾向が非常に大きいためにはかならない。

2. 電池

金属のイオン化傾向に一定の順位があるという事実は、電流の源として用いる電池の作用と密接に関係している。今、硫酸銅電池についてこれを考察しよう。

実験 3 ガラス又は磁製の容器に、硫酸銅の溶液を入れる。別に小さな素焼の筒に硫酸亜鉛



1) 硫酸亜鉛溶液の代わりに硫酸を用いてみよ。

の溶液を入れ、そのままそれを硫酸銅の溶液の中にさし入れよ。硫酸亜鉛の溶液の中に亜鉛板を、硫酸銅の溶液の中に銅板をさし入れて、これを二つの極として外部の針金で結び、その間に豆電球又は電鈴をさし入れよ。

実験3で、豆電球がともりあるいは電鈴が鳴ることによって、電流が発生していることがわかるであろう。しばらくしてから観察すると、亜鉛はいくらか消耗しているのに対し、銅板にはその表面に新たに銅が析出していることがわかる。

この時、どうして電流が発生するのであろうか。

亜鉛はイオン化傾向が大きいために、同じ亜鉛イオンを含む溶液中において、

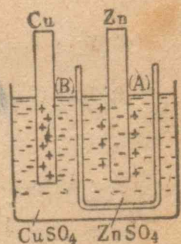


の変化によって、(A)の中の Zn^{++} の量を増加する。この結果、過剰の陽イオンを中和するために(B)

の中の SO_4^{--} は素焼きを通して移動する。

同時に Cu^{++} は銅板に向かって移動し、そこで電気を失ってCuとなる。このようにして、亜鉛極は正の電気を失うのに対して、銅極は正の電気を得る。即ち両極の間に電

位の差ができる。そこで両極を導線で結ぶと、その中に電流が通るが、それと同時に亜鉛極は更に溶解し、銅極には銅が析出する。又、溶液中ではイオンの移動がおこなわれ、ここ



に溶液と導線とを通して電流が流れる。そうして、亜鉛極が失うだけの電気が絶えず銅極によって補われ、亜鉛極が全部溶解するか、あるいは溶液中の Cu^{++} が全部析出してしまふまでは電流が通るのである。

両極を結ぶ導線中での電流の向きは、電池の陽極(銅極)から陰極(亜鉛極)に向かうときめる。電池の内部では溶液中を陰極から陽極に向かって電流が通る。

亜鉛と銅との組み合わせに限らず、イオン化傾向を異にする任意の二種の金属を、それぞれの塩の溶液に入れることによって、電池を作ることができる。

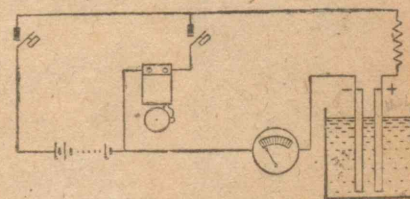
Dry Cell - 電解液の他物に吸収せらるる。膠筒で密封す。
+ (C, MnO₂ | NH₄Cl) Zn -

研究 乾電池の構造と機能を調べよ。古くなって豆電球のともらなくなった乾電池の充てん物に孔をあけ、ここから塩化アンモニウム溶液を注ぎこみ、しばらくして豆電球をともしてみよ。このことについて研究してみよ。

3. 蓄電池

実験4 ガラス又は磁製の容器に硫酸を入れ、これに

二枚の鉛板をさし入れ、それぞれ適当な電源につなげ。溶液中に電流が通ると同時に分解が起り、陰極板からは盛

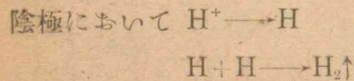
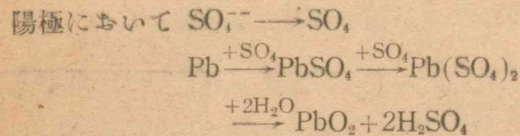


1) 電池, その他直流の電源。

んに水素が発生するのを見るであろう。この際、図に示すように適当な抵抗と電流計とを回路にさし入れて、電流計の針の動きを見ておく。しばらく電気分解を続けてから、開閉器を断って電気分解を中止すると同時に、電鈴をさし入れた別の回路を閉じる。電鈴が鳴ることによって新しい回路に電流が通ることを確かめ、同時に電流計の針の動く方向に注意せよ。

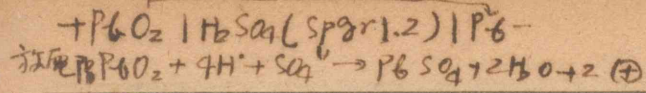
電鈴が鳴りやんで電流計の針が零点に復したら、その回路を断って再びはじめの回路を作り、電気分解をおこなえ。このような操作を繰り返しておこなってみよ。

この実験によって、電気分解と電池の作用とが、同じ装置で交互に反復しておこなわれることがわかったであろう。この現象は、次のように説明される。第一に電気分解がおこなわれる場合には、外部から電流を通すと、電極において次の変化が起る。



即ち陰極では H^+ が放電して H となり、これが水素ガスと

1) 抵抗をさし入れるのは、回路に過大の電流が通るのを防ぐためである。

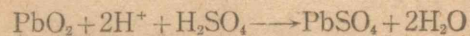


なって発生する。陽極では SO_4^{2-} が放電して中性の SO_4 となり、
 陰極では $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$
 が、これは直ちに極板の Pb と反応して $PbSO_4$ となり、

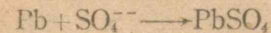
更に酸化して、遂に PbO_2 となる。そこで、一方の鉛板はそのままだになっているが、他方の鉛板はその表面が PbO_2 に変化する。 PbO_2 は過酸化鉛と呼び、暗かっ色を呈する。

電気分解によって、極板がこのような状態になった物は、電池としての機能を発揮する。即ち両極を針金で結べば、 PbO_2 の極板は電池としての陽極となり、 Pb の極板は陰極となり、その間に電流を通す。しかもその電流の方向は、電気分解の場合とちょうど反対の向きになる。この際

陽極において

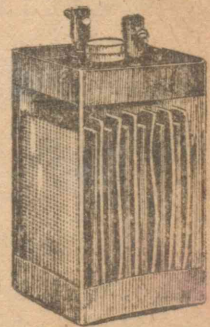
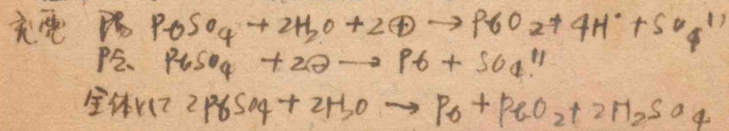


陰極において



の変化がおこなわれ、両極はいづれも硫酸鉛の状態になる。このようにして、両極が同じ状態となると同時に、電池としての働きを失う。これがいわゆる電池の放電である。

しかし、再び外部から電流を通して電気分解をおこなえば、陽極は酸化されて過酸化鉛となり、陰極は還元されて鉛にもどり、又、電池としての作用をする状態となる。これが即ち充電である。そう



して充電と放電とは可逆的にくり返しておこなうことができる。このような装置を蓄電池という。鉛蓄電池はその代表的なものである。

実際の鉛蓄電池では、あらかじめ一方の極板に鉛、他方の極板に過酸化鉛を用い、これらを硫酸（比重 1.25）の中に対立させてある。

Duralmin $\begin{matrix} Al & 95 \\ Cu & \\ Mg & 11 \end{matrix}$

7. アルミニウム

1. アルミニウムの性質

問1 アルミニウムは今日どんな方面に用いられているか。

propertan $\begin{cases} 軽 \\ 鋳造 \\ 電気 \\ 電機用材 \end{cases}$ $\begin{cases} 鋳造用 Al \text{ Home } 7021 \\ \text{electric} \\ \text{今迄} \\ Al \text{ powder } \dots \text{ 鋳材・電機用材} \end{cases}$

アルミニウムは、地殻の中に最も多く含まれている金属である。しかし、これが今日のように広く利用されるようになったのは、比較的新しいことである。それは、この金属の製錬法がむずかしかったからである。

O	50.7
Si	25.8
Al	7.3
Fe	4.2

実験1 一片のアルミニウムを取って、その表面をよく観察せよ。又、表面を少し小刀で削り取ってみよ。

馬蹄鉄, metal, oxide

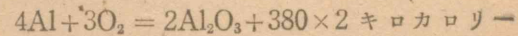
アルミニウムが空気中で丈夫であるのは、それが酸化されにくいためではなく、表面が酸化すると、その被膜によって内部への侵しよくが防がれるためである。

膜, Al_2O_3

腐蝕, H_2SO_4

実験2 アルミニウムの粉末をほのおの中に入れてみよう。

実験2で知られるように、アルミニウムは高温では激しく燃焼し、その際多量の熱を発生する。その結果できる酸化アルミニウム Al_2O_3 の1グラム分子即ち 102g について約 380 キロカロリーの熱を発生する。この熱量を反応方程式の中に入れて示せば、

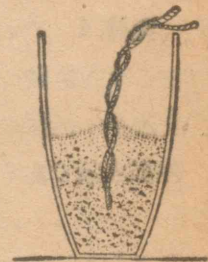


となる。

問2 アルミニウムはくが写真撮影のせん光電球（閃光電球）に用いられるわけを述べよ。

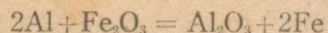
実験3 アルミニウムの粉末に酸化鉄の粉末を約 1:3 の割合にまぜ、るつぼの半分ぐらいまで入れよ。

まずこれを 100° 付近でよく乾燥してから耐火板の上に置き、るつぼの中にひも状マグネシウムを立ててこれに点火し、少し離れて観察せよ。反応が終わってから放置し、冷えたのち、るつぼの底に鉄の塊の残ることを見よ。



アルミニウムは酸素と結合する力が非常に強く、酸化鉄の

ように安定な他の金属の酸化物からも、その酸素を奪い取って金属を遊離する性質がある。即ち、



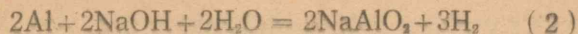
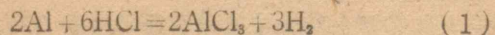
しかもこの反応には酸化アルミニウム1グラム分子につき、約200キロカロリーの熱を発生するので、反応が起ると非常に高温度を生じ、生成した鉄はよう融する。アルミニウムと酸化鉄との混合物をテルミットという。テルミットは鉄のよう接に用いる。

問3 54gのアルミニウム粉末から上の反応を起すに必要な混合物を作るには、酸化鉄の粉末をどれだけまぜればよいか。

次にアルミニウムに対する酸や塩基の作用を調べてみよう。

実験4 アルミニウムの小片を二本の試験管に取り、一方にはき塩酸、他方にはか性ソーダの溶液を加えてみよう。反応が不活ばつな場合には、少し温めてみよう。発生する気体が水素であることを確かめよう。

このように、アルミニウムはき塩酸にもか性ソーダにも溶解し、水素を発生する。その反応は次のように表わされる。



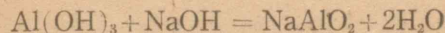
(1)の反応で生成するのは塩化アルミニウムであり、(2)の反応で生成する物はアルミン酸ナトリウムと呼ばれる。いずれも水に可溶性の塩である。このように酸にもアルカリにも溶解するという性質は、アルミニウムのほかに亜鉛・すずなどにおいても見られる。 両れえ素。

アルミニウムをしゅう酸(蓚酸)溶液中で電解酸化し、その表面に酸化物の被膜を作ったものがアルマイトである。

実験5 実験4で作った塩化アルミニウムの溶液の一部に、アンモニア水を加えよ。又、他の一部にか性ソーダの溶液を加えよ。いずれの場合にも綿のような白色の沈でんが現われるであろう。か性ソーダの場合は、いったん生成した沈でんが、過剰のか性ソーダによって再び溶解することに注意せよ。

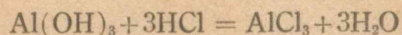
実験5において見られる白色の沈でんは、水酸化アルミニウム $\text{Al}(\text{OH})_3$ である。この沈でん反応はアルミニウムの検出に應用される。

又、この沈でんが過剰のか性ソーダによって溶解するのは、次の反応による。



即ち水酸化アルミニウムはそれ自身弱い塩基であるにかか

わらず、か性ソーダのような強い塩基に対しては、むしろ酸のように反応してアルミン酸ナトリウムを作る。又、水酸化アルミニウムは塩酸に溶ける。これは、塩酸のような強酸に対しては塩基として反応するためである。



このような性質を両性的であるという。

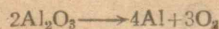
2. アルミニウムの製錬

自然界に鉱石として産出するボーキサイト $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は、アルミニウム製錬の最も重要な資源である。

ボーキサイトの資源はわが國には、めづまれていない。

ボーキサイトをか焼(煨焼)、粉碎したのち、か性ソーダを作用させ、アルミニウム分を可溶性のアルミン酸ナトリウムとする。この際、鉱石中に含まれる鉄の酸化物は、アルカリに溶けないために分離する。アルミン酸ナトリウムの溶液を水で薄めて水酸化アルミニウムを洗いでさせ、これを回轉炉に入れてか焼すると、ほとんど純粹に近い酸化アルミニウムの粉末が得られる。これをアルミナという。

アルミナ Al_2O_3 を電解するに、高温度で溶融している氷晶石 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ とともに入れ、アルミニウム板の外筒の中にどろ状炭素質を詰めた物を陽極とし、炉材を陰極として電気分解する。この時炉の中では、次の反応が起つて、アルミニウムは陰極に析出する。



近時、アルミニウムの需要が激増するに伴ってボーキサイトのほかにも、ばん土けつ岩(礫土頁岩)・明ばん石などの資源を利用することが研究され、且つ実施されている。

1) 熱して灰状にすること。

ばん土けつ岩からアルミナを作るには、これを磁鉄鉱及びコークスとともに電気炉で熱し、けい酸分を除いて不純のアルミナを分離し、これに塩素を通じて更に不純物を除く。

又、明ばん石からアルミナを作るには、原鉱を粉碎して焼き、アンモニヤ水を加えて分解して生ずる不純のアルミナを精製する。

3. 酸化アルミニウム

水酸化アルミニウムを熱すると水を失って無定形の酸化アルミニウム Al_2O_3 となる。天然に産する鑽玉はこれの純粹の結晶で、ルビーは酸化クロムを含み、サファイヤは酸化チタン及び酸化鉄を含み、金剛砂は酸化鉄を含んでいる。

4. 明ばん(明礬)

アルミニウムの化合物として重要なものは明ばんである。次に明ばんの結晶を作ってみよう。

実験 6 約 10g の硫酸カリウム K_2SO_4 の結晶を、ビーカーの中でなるべく少量の温湯に溶かし、濃い溶液を作れ。次に約 38g の硫酸アルミニウム $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ を少量の温湯に溶かし、これを前の溶液に加え放置せよ。生成した明ばんの結晶を観察せよ。

明ばんの組成は $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ であるが、これは二種の塩が結晶水とともに結合したものである。これを水に溶かした溶液の中には、 Al^{+++} 、 K^+ 及び SO_4^{-} のイオンが

存在する。このように二種の塩からできていて、しかも水溶液中で各成分塩のイオンに電離するような物を複塩という。

明ばんの成分元素の中で、Al を他の 3 價の原子 Fe, Cr で置き換えた物、あるいは K を他の 1 價の原子團 NH_4 で置き換えた物は、いずれも同じ結晶形をとる。

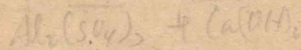
アンモニウム明ばん $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

鉄明ばん $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

クロム明ばん $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

明ばんは染色の際に媒染剤として利用される。又、濁り水の清澄剤としても用いられる。

実験 7 三箇のびんを取り、(イ)(ロ)(ハ)と符号を付ける。(イ)(ロ)に濁り水を満たし、(ハ)に清水を入れる。(イ)及び(ハ)に約 25cc の明ばん水を加え、よく振り、更にこれらに約 25cc の石灰水を加えてよく混合せよ。数時間又は次の実験の時まで静かに放置し、それぞれの変化を比較観察せよ。



問 4 実験 7 で、明ばんと石灰水との間の反応によって水酸化アルミニウムの綿状沈殿ができることを、反応方程式で示せ。

問 5 明ばんの清澄作用は、どうしておこなわれるものであるかを考察せよ。

1号期

8. 結 晶 系

明ばんは硫黄などと同じくみごとに結晶することを知ったが、次に大きな結晶を作って、その形について詳しく調べてみよう。

研究 (1) 小さなビーカーの中に $20-25^\circ$ の明ばんの飽和溶液を作り、そのまま静かに一晝夜放置せよ。

(2) ビーカーの底にできたこまかな結晶の中で、なるべく大きくて形の整った物をピンセットで取り出し、これに細い糸を結び付けよ。



(3) 500cc ほどのビーカーに (1) で作ったのと同じ飽和溶液を満ちし、その中に (2) で用意した結晶を図のようにつりさげよ。ごみのはいらぬようにおおいをし、放置して冷却し、溶液が自然に蒸発するに任せよ。この時結晶は次第に成長するのである。

(4) 毎日一回結晶を取り出し、ビーカーには原液と同じ飽和溶液を追加して元の量にし、再び結晶をつるして、

1) この温度は室温によって多少加減する必要があるが、夏季ならば $30-35^\circ$ ぐらいが適当である。

2) 冬季はできるだけ保温装置を施して、徐々に冷すことが必要である。

次第にその生成するのを待つ。この際、もし八面体の面に平行して他の面が現われたり、あるいはくぼみを生じたり、又は小結晶が面に着成したりするならば、それを小刀で削り、あるいはど石でみがき減らし、一つの大きな八面体の結晶を作るように努めよ。一週間もすれば相当に大きな結晶が得られるであろう。

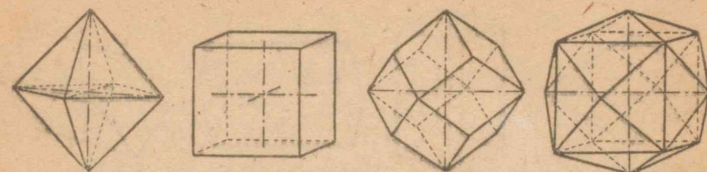
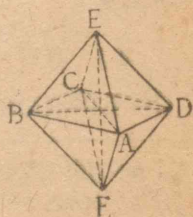
上のようにして作った明ばん(明礬)の結晶を調べてみると、それが正八面体であることがわかる。即ちこの正八面体の結晶について、正四辺形の各切断面の対角線は、下の図の AC, BD 及び EF のように、互に直交し、且つ同じ長さである。このようなものを結晶軸という。

したがって明ばんの結晶は、互に直交する等長の三軸を備えている。

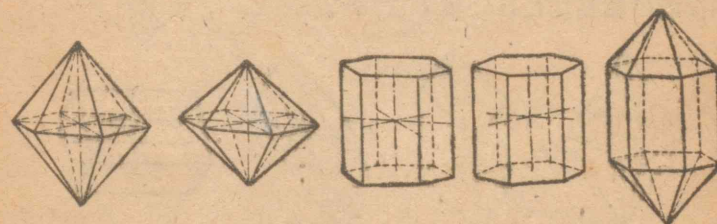
食塩の結晶や方鉛鉱の結晶について同様に調べてみれば、これらは明ばんと違った外形(立方体)をしているが、互に直交する等長の三軸を備えている点において、全く明ばんと同様であることがわかるであろう。

結晶はその軸要素によって、次の六種の結晶系に区別される。

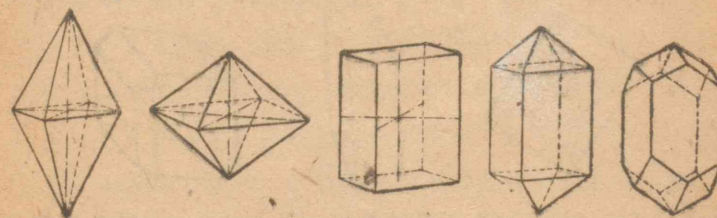
(1) 等軸晶系 互に直交する等しい長さの三軸をもつもの。明ばん・食塩・方鉛鉱はこれに属する。



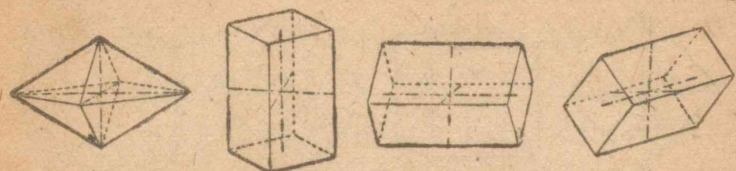
(2) 六方晶系 等しい長さの三軸が一平面内において互に 60° で交わり、異なる長さの一軸が、これらに直交するもの。水晶・りん灰石はこれに属する。



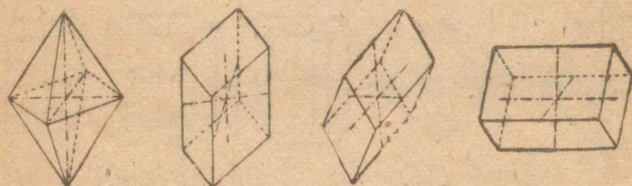
(3) 正方晶系 互に直交する三軸のうち、三軸は等長、一軸は異なる長さのもの。しゃく石(錫石)はこれに属する。



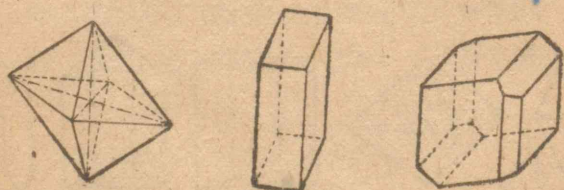
(4) 斜方晶系 互に直交する三軸のすべてが、その長さを異にするもの。斜方硫黄・かんらん石(橄欖石)はこれに属する。



(5) 単斜晶系 三軸のうち二軸は互に直交し、他の一軸は、はじめの一軸には直交し、もう一つの軸に対しては斜交して、いずれもその長さを異にするもの。単斜硫黄・石こう・正長石の結晶はこれに属する。



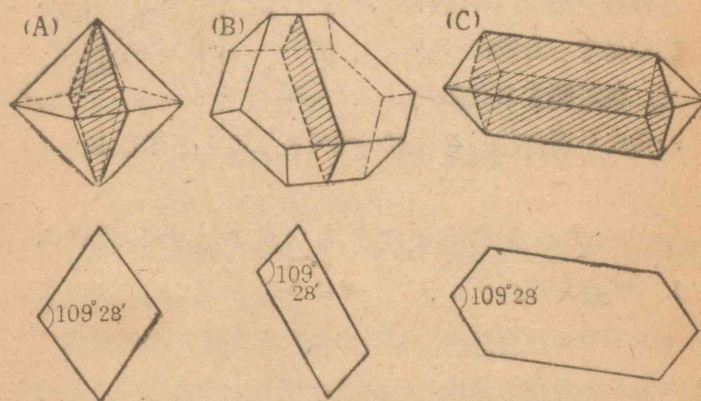
(6) 三斜晶系 三軸とも互に斜交し、且つその長さを異にするもの。硫酸銅・斜長石の結晶はこれに属する。



すべての天然又は人工の結晶は、以上の六つの結晶系のいずれかに属する。

天然及び人工の結晶は、たとえ同じ物質からできた結晶でも、それが生成する時の周囲の状況によって、その形が必ず

れも常に正しくできているとは限らない。例えば、明ばんの結晶は、正しく完全に成長するならば、図の(A)のように正八面体になるが、しばしば図の(B)(C)のようにある面が著しく発達して、異様な晶相を呈することがある。このような



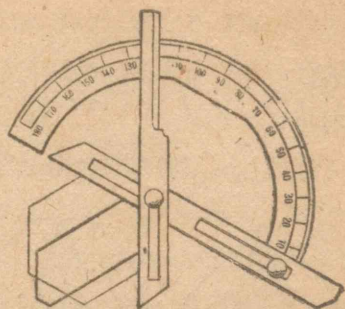
場合には、前に述べたような方法で軸要素を見出し、それが何晶系に属するかを定めることはむづかしい。しかしつごうのよいことには、外形はどんなに変わっていても、同一の物質からできた結晶では、相対する二面間の角度は一定している。したがって、このことを手掛りにして正しい形に作り直して軸関係を調べ、それぞれの面の性質を見るならば、その結晶系を定めることができる。

面角を測るには測角器を用いる。

問1 方鉛鉱が等軸晶系に属するという事は、どうす

れば確認されるか。

実験 前節の実験6
又は研究で作った明ばん結晶の中で、多少外形の異なった物について、相對應する二面間の角度を測定し、それが一定であることを確かめよ。



9. カルシウム・マグネシウム・ナトリウム

1. 炭酸カルシウム

カルシウムは自然界に相当多量に存在する金属元素である。われわれの身体を構成している金属元素のうちで、その量の最も多いものである。
phosphates 骨格

自然界には普通に炭酸カルシウム CaCO_3 として産出する。しばしば厚い地層として存在する石灰石の主成分は、炭酸カルシウムである。大理石は石灰岩のうちみがいて美しい石材となし得るものをいい、不純物のために着色しているものが多い。方解石はほとんど純粋な炭酸カルシウムである。その結晶は六方晶系に属し、著しい複屈折を示すの



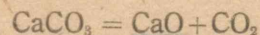
- 1) 複六角すいの面が一つおきに交差したもの。
- 2) 物体に入射した光線が二つの方向の屈折光線に分かれる現象をいう。

で、光学器械の製作に利用される。又、貝がらや卵のからも炭酸カルシウムを主成分とする。
石灰セメント 骨油+糖 白炭

(CaCO_3) 、角質

問1 上に挙げた物質が、いずれも炭酸塩であることはどうしてわかるか。

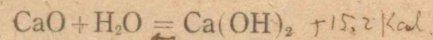
炭酸カルシウムは酸によってたやすく炭酸ガスを放出するばかりでなく、これを強熱しても放出する。



ここに同時に生成する酸化カルシウム CaO は白色の物質で、通常生石灰と呼ぶ。

実験1 蒸発皿に生石灰の小塊を二、三箇入れ、湯を注いでみよ。

このように生石灰に水を加えると、激しく化合して水酸化カルシウム Ca(OH)_2 ができる。



水酸化カルシウムは通常消石灰ともいい、かなり強い塩基であるが、水にはごくわずか (0.2%) しか溶けない。この飽和溶液のうわずみが、石灰水である。

消石灰に砂などをまぜてどろ状にしたものが、しっくいであって、壁塗りに用いられる。消石灰は空気中の炭酸ガスを

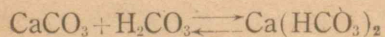
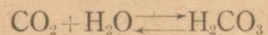
吸収し、炭酸カルシウムを生じて硬化する。



問2 しっくい壁のすでに乾いた新築の家に人が住むと、壁に湿気が出るのは何故であろうか。又、どうすれば壁を早く乾燥し、且つ硬くすることができるであろうか。

実験2 石灰水に炭酸ガスを通じ、沈んでんができたなら更に炭酸ガスを通ぜよ。できた澄明な溶液を煮沸してみよ。

この実験の結果は、水に溶けにくい炭酸カルシウムが炭酸と化合して溶けやすい重炭酸カルシウム $\text{Ca(HCO}_3)_2$ となり、その反応が熱によって逆行したものと考えればわかるであろう。これを反応方程式で示せば次のようである。



問3 石灰どう(石灰洞)において、石じゅん(石筍)や鐘乳石のできるわけを、上の反応を基として説明せよ。

2. 石こう(石膏)

自然に産出する石こうは $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の組成を有する。単斜晶系に属する透明なひし形の結晶として、あるいは時に絹糸光沢を有する糸状の結晶として現われ、割合に軟らかで、

もろくないのが特徴である。

石こうを焼くと、約 120° で結晶水の $\frac{3}{4}$ 量が放出され、結晶形が崩れて粉末となる。これがいわゆる焼き石こう $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ である。これに適当量の水を加えてねったのり状物質は、しばらく放置すると固化し、更に乾燥すると、いっそう硬くなる。のり状物質は著しく塑性をもち、且つ硬化する際膨脹するので、塑像の製作に用いる。

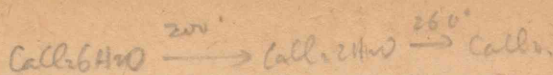


実験3 のり状の石こうを二枚の貨幣の間にはさんで型を取ってみよ。

石こうを 200° 付近で長時間熱すると、全く結晶水を失って水を加えても再び結晶しなくなる。このような状態になったものを、焼き過ぎ石こうという。

問4 石こうの硬化としっくいの硬化とについて、比較考察せよ。

硫酸カルシウムもまた水に溶けにくい塩であるが、多くの鉱泉は多少これを含んでいる。鉱泉の中から、石こうの結晶が析出することは珍しくない。



3. 塩化カルシウム

炭酸カルシウムは塩酸に溶解し、塩化カルシウム CaCl_2 の溶液を生成する。塩化カルシウムは水に溶けやすい塩で、六分子の水とともに結晶する。結晶水のない塩化カルシウムは、強く湿気を吸収する性質があるので、乾燥剤として用いる。

4. カーバイド

生石灰又は石灰石をコークスとともに電気炉で熱するとカーバイド (CaC_2) ができる。市販のものは灰色の塊で、水にあうとアセチレンを生ずる。 $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2$

問5 今までに知ったいくつかの乾燥剤について、それらの特徴を比較せよ。

5. マグネシウムとその化合物

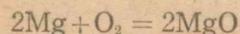
マグネシウムもまた自然界に比較的多く存在する金属元素である。自然界に産するマグネシウム化合物中、最も広く分布しているのは炭酸マグネシウム MgCO_3 で、これをりょう苦土鉱(菱苦土鉱)という。山岳地方に蓄積する白雲石という岩石は、炭酸カルシウム・炭酸マグネシウムの複塩 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ である。海水から食塩を結晶させた残りの母液即ちにがりは、約2% 塩化マグネシウム MgCl_2 を含む。

金属マグネシウムを得るには、無水の塩化マグネシウムを

よう融して電気分解する。

マグネシウムは純金属としてよりは、いわゆる軽合金の材料として近時ますますその重要性が認められて来た。

マグネシウムは高温で激しく燃焼し、強烈な光を出す。



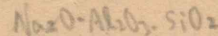
この反応では酸化マグネシウム1グラム分子につき、144キロカロリーの熱を発生する。

問6 マグネシウムの燃焼に際して、強烈な光を発するわけを考察せよ。

酸化マグネシウムは軽い白色の粉末で、水と化合して水酸化マグネシウム $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を作る。水酸化マグネシウムは水酸化カルシウムよりもいっそう水に溶けにくい塩基である。

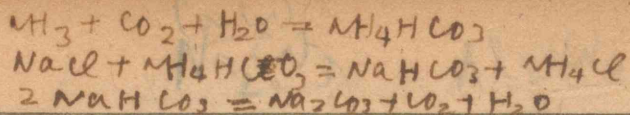
、鉱泉や井戸水などで石けんのよくきかない水のあることは、われわれの経験するところである。これらの水はだいたいその中に比較的多くの Ca^{++} 又は Mg^{++} を含んでいて、硬水と呼ばれる。これに対して、天然水でも、例えば雨水のように石けんのよくきくものは、軟水と呼ばれる。

硬水はこれを煮沸することによって軟化できるものと、煮沸しても軟化しないものがある。後者を軟化するには、これを炭酸ソーダ又はパーマシットで処理すればよい。



研究1 洗たくに不向きの水はどんな水か。自分の身ち

1) この際融剤として、塩化カリウム又は塩化ナトリウムをまぜる。



かにこのような水しかない時には、これをどう処理して洗たく水として使用するのが最も効果的であるかを研究せよ。

6. ナトリウムの化合物

ナトリウムの化合物については、先に食塩やか性ソーダなどについて学んだが、なお他のものについて調べよう。

食塩の飽和溶液にアンモニヤを飽和させ、これに炭酸ガスを通ずると重炭酸ソーダ NaHCO_3 が沈んでくるから、これを集めて熱すれば、炭酸ソーダ Na_2CO_3 が得られる。この方法をアンモニヤ・ソーダ法という。これは石けんやガラスの製造に必要である。

又、重炭酸ソーダ(重そり)は白色の粉末で熱するか、又は酸を加えれば炭酸ガスを発生する。消火器・医薬・清涼飲料・パン焼きのふくらまし粉などに用いられる。

ナトリウム硝酸 NaNO_3 は硝石や硝酸の製造、窒素肥料などの用途がある。

ほう硝(芒硝) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ は空气中に放置すると、結晶水を失って白色の粉末になる。このような現象を風解という。

7. えん色反応(焰色反応)

アルカリ金属やアルカリ土類金属の化合物を、白金線の先端にその微量を付けてアルコール又は石炭ガスのごときほのおの中に入れると、ほのおはその金属特有の色を呈する。これをえん色反応という。これは金属によって表に示すように、

- 1) ナトリウム・カリウム・リチウム・ルビヂウムなどの一類をいう。
- 2) カルシウム・ストロンチウム・バリウムなどの一類をいう。

リチウム	ナトリウム	カリウム	カルシウム	ストロンチウム	バリウム
赤	黄	赤	紫	だいだい	真紅
					淡緑

特有の色を現わすから金属の識別に用いられる。

実験4 既知の化合物につきえん色反応を試みよ。

研究2 灰じゅうその他についてえん色反応を試みよ。

10. 合金

1. 金属

われわれの周囲には鉄・銅・鉛・アルミニウムなどの金属が重要な使命を果たしている。このほか日常接する金属には、亜鉛・ニッケル・すず・クロム・水銀などがあり、又、貴金属として白金・金・銀などがある。

これらのうち、水銀以外の金属はすべて常温では固体である。金属は一般に融点・沸点が高く、延性・展性に富んでいて、金属特有の光沢をもち、熱や電気をよく導く。このような性質のほか、金属の酸化物は水と反応して塩基を作り、又、酸に作用されて塩を作る。それらは水に溶解すると金属の陽イオンを電解する。

金属の諸性質の順序

強じん性	鋼	ニッケル	白金	銅	銀	金	アルミニウム	亜鉛	すず	鉛
展性	金	銀	アルミニウム	銅	すず	白金	鉛	亜鉛	鉄	ニッケル
延性	金	銀	白金	アルミニウム	鉄	ニッケル	鋼	亜鉛	すず	鉛
硬さ	鋼	ニッケル	白金	銅	アルミニウム	すず	亜鉛	金	銀	鉛

2. 合金の性質

先に鉄の性質がその中に含まれる他の物質、特に炭素の量によって支配されることを知った。一般に一つの金属は、これに他の金属又は非金属を加えることによって、著しくその性質を変えるものである。例えば、銅は優れて電気をよく導くものであるが、これに亜鉛を加えた黄銅は、純銅に比べて

- ① $\frac{1}{2}$ 程度しか電気を導かない。アルミニウムは軽いが、余り強
- ② じんでない欠点をもっている。しかし、これに少量の銅・マンガ
- ③ ンガン・マグネシウムなどを加えて作ったジュラルミンは、
- ④ はなはだ強じんである。

このような事実を應用すれば、適当な金属の組み合わせによって、いろいろな特性をもつ物を作ることができる。これが合金であって、今日では多くの金属は純金属として用いるよりも、合金の材料として用いる方がはるかに多い。今日作られている合金は数千種に及ぶが、その研究の前途はなお非常に有望である。実験室で合金を試作することは容易でないが、次に簡単な場合について合金の実験を試みよう。

実験 1 鉛とすずとをほぼ同量(2—3g)取り、これを磁製のるつぼに入れて熱し、内容物を融かせ。よう融物を木片上の穴の中に流し出し、冷却して固まってから、その硬

1) よう融物の酸化を防ぐため、上方に少量(0.5g以下)の炭酸ナトリウムの粉末をさん布せよ。

さ・融点などを調べよ。それらの性質を各成分金属の性質と比較せよ。

ここにできた物は鉛とすずとの合金(はんだ)であって、その性質はいずれの成分金属よりも硬さは増し、融点は低いことがわかる。

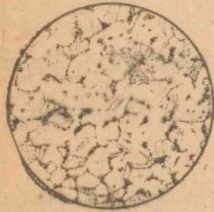
この実験で見たように、合金は二種又は数種の金属¹⁾を熱して、いったんいっしょに融かし、均質な混合物を作り、これを放冷して固まらせて作る。この際各金属は、凝固する時にはっきりと層に分かれることがなく、全体として均質にまじり合うか、あるいは微結晶の入り乱れた構造をとる。鋼は炭素を一成分とする一種の合金である。鋼で見られるように、合金の性質はその成分の配合ばかりでなく、熱処理の如何によっても影響される。

合金については、その組織を調べることが重要であるが、それには小さな塊を切断して断面をよくみがき、且つ組織をわかりよくするために薄い酸で腐し²⁾よくする。このように処理した切断面を反射顕微鏡によって直接観察するか、あるいは写真にとって調べる。

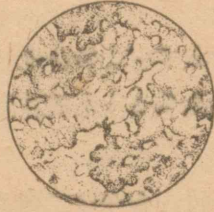
1) 炭素・けい素などの非金属を含むこともある。

2) 腐しよく剤の例 鉄鋼……ピクリン酸のアルコール溶液
真鍮……塩化第二鉄の塩酸溶液

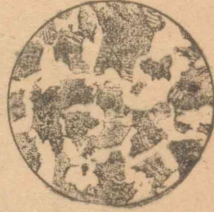
実験 2 反射顕微鏡を用いて二、三の合金の表面の組織を観察せよ。



黄銅



青銅



鋼

3. いろいろな合金

主要な金属の合金については下表の通りである。

合金	成分	性質	用途
銅の合金			
黄銅	Cu, Zn	強じん性	器具類
青銅	Cu, Sn, Zn, Pb	鑄造に適す	銅像・置物
りん青銅	Cu, Sn, P	硬度大	機械部分品
マンガン青銅	Cu, Sn, Mn	腐しよく抵抗大	船の推進器 機械の軸
鉛の合金			
活字金	Pb, Sb, Sn	鑄造しやすく、固まる時収縮率小	活字
はんだ	Pb, Sn	融けやすく、硬い	金属の接合材
ヒューズ	Pb, Sb, Sn	融点が高い	電気器具などの安全装置
ニッケルの合金			
洋銀	Cu, Zn, Ni	腐しよく抵抗大	汽車・自動車の器具

コンスタンタン	Ni, Cu	電気抵抗大	電気抵抗線
ニクロム	Ni, Cr, Mn, Fe	電気抵抗大	電熱器・電気炉
軽合金			
アルミニウム青銅	Al, Cu	強じん性	装飾品・器具
マグネシウム	Al, Mg	硬度、強じん性大	航空機・自動車用材料
ジュラルミン	Al, Cu, Mn, Mg		
エレクトロン	Mg, Al, Zn, Mn	軽い、硬度大	／＼
水銀の合金			
銅アマルガム	Hg, Cu	容易に固くなる	金属・陶器の接合材
すず・カドミニウム・パラジウムのアマルガム			歯科医用充てん材

研究 自動車の各部分に用いてある合金と、これらの特性について調べよ。

元素の週期律と元素の構造

われわれは今までに、少数の主要な元素とその化合物について学んで来た。又、多くの実験によって箇々の現象や事実に対する知識を得たのであるが、更に、これらに対する理解を深めるためには、全体を統一するような原則を学ばねばならない。その原則として最も重要なものは元素の週期律とよばれるものである。

さて、元素の中にはその反応性、化合物のつくり方などにおいて互に類似しているいくつかの団体(又は族)がある。例えばナトリウムはリチウム(Li)・カリウム(K)・ルビジウム(Rb)・セシウム(Cs)とともにアルカリ金属とよばれる一つの族をつくり、又、塩素にはこれによく似たふっ素(弗素)・臭素・よう素(沃素)などとともにハロゲンとよばれる一族をつくっている。アルカリ金属はナトリウムによって代表されるように、

- (1) 水と反応して水素を放出し、
- (2) その水酸化物は水に溶けて強いアルカリ性を呈する。
- (3) この金属の塩はほとんどすべて水に溶ける。
- (4) これらの金属はいずれも原子價1で、1價の陽イオンをつくる。などの共通性をもっている。

又、ハロゲン元素は

- (1) いずれも激しい反応性を持ち、アルカリ金属と化合すれば、食塩 NaCl で代表されるような塩をつくる。

- (2) その原子價は1で、1價の陰イオンをつくるなどの共通性をもっている。

○金・銀及び銅の三元素は、銅族元素という一族をなしており、カルシウムは、ストロンチウム・バリウムなどとともにアルカリ土金属という一族をなしている。

このように、元素がいくつかの族に分類されるということは、次の事実によっていっそう明らかに示される。今、元素を(水素を除いて)その原子量の順序に配列してみると、次に示されるように、ある定まった週期をもって類似の元素がく

He	Li	Be	B	C	N	O	F
Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
A	K	Ca				

り返し現われて来る。即ち、途中に7箇の元素をはさんで、Liの次にNa、その次にK というようにアルカリ金属が現われる。同様にFの次にCl、Mgの次にCaが現われる。最初の列のHe(ヘリウム)・Ne(ネオン)・A(アルゴン)はけうガス(稀有ガス)とよばれる一族をなしている。このように、多くの元素を配列してみると、はじめは8番目ごとに同族の元素が現われるのであるが、やがてその週期が変わって、Clの次にこれと同様のBrが現われるまで、あるいはKの次にこれと同族のRbが現われるまでには、各々途中に18箇の元素が存在する。以下同様の長週期がくり返される。このようにして、約90種の元素は、いくつかの族に分類される。この方法

によってつくられた元素の分類表が、元素の週期律表とよばれるものであり、ロシアの化学者メンデレーフ(Mendeleef)によってはじめて作られたので、メンデレーフの表ともよばれている。

週期	列	第一族	第二族	第三族	第四族	第五族	第六族	第七族	第八族	第零族	
		R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RH ₄ RO ₂	RH ₃ R ₂ O ₃	RH ₂ RO ₃	RH R ₂ O ₇	RO ₄		
I	1	H ₁								He ₂	
II	2	Li ₃	Be ₄	B ₅	C ₆	N ₇	O ₈	F ₉		Ne ₁₀	
III	3	Na ₁₁	Mg ₁₂	Al ₁₃	Si ₁₄	P ₁₅	S ₁₆	Cl ₁₇		A ₁₈	
IV	4	K ₁₉	Ca ₂₀	Sc ₂₁	Ti ₂₂	V ₂₃	Cr ₂₄	Mn ₂₅	Fe ₂₆	Co ₂₇	Ni ₂₈
	5	Cu ₂₉	Zn ₃₀	Ga ₃₁	Ge ₃₂	As ₃₃	Se ₃₄	Br ₃₅			Kr ₃₆
V	6	Rb ₃₇	Sr ₃₈	Y ₃₉	Zr ₄₀	Nb ₄₁	Mo ₄₂	Ma ₄₃	Ru ₄₄	Rh ₄₅	Rd ₄₆
	7	Ag ₄₇	Cd ₄₈	In ₄₉	Sn ₅₀	Sb ₅₁	Te ₅₂	I ₅₃			Xe ₅₄
VI	8	Cs ₅₅	Ba ₅₆	キ土類 ₅₇₋₇₁	Hf ₇₂	Ta ₇₃	W ₇₄	Re ₇₅	Os ₇₆	Ir ₇₇	Pt ₇₈
	9	Au ₇₉	Hg ₈₀		Pb ₈₂	Bi ₈₃	Po ₈₄				Rn ₈₆
VII	10		Ra ₈₈	Ac ₈₉	Th ₉₀	Pa ₉₁	U ₉₂				

lanfan

La ₅₇	Ce ₅₈	Pr ₅₉	Nd ₆₀	Il ₆₁	Sm ₆₂	Eu ₆₃	Gd ₆₄
Tb ₆₅	Dy ₆₆	Ho ₆₇	Er ₆₈	Tm ₆₉	Yb ₇₀	Lu ₇₁	

tailor

この表において、横の列に、IからVIIに至る7箇の週期があり、縦の行に第一族から第零族に至る9箇の族があって、この間に水素HからウランUまで92箇の元素が配置される。この配列順に従って各原子に番号を附してある。これを原子番号という。第一週期には第一族H、第零族にHe(ヘリウム)の二元素があるのみであるが、第二週期及び第三週期にはそれぞれLi(リチウム)よりNe(ネオン)あるいはNaよりA(アルゴン)に至る8元素がある。これまでは短週期であるが、第四週期以下は長週期はうつる。第四週期にはKよりKr(クリプトン)までの18元素が含まれ、第五週期にはRb(ルビジウム)よりXe(キセノン)までの18元素が含まれる。次の第六週期はCs(セシウム)にはじまってRn(ラドン)に終る32元素を含む。この32元素の中でLa(ランタン)よりLu(ルテシウム)までの15元素は、キ土類とよばれる相互に非常によく似た同族元素であって、みな第三族に配属されるべきものであるが、これらは便宜上本表の欄外に示されている。最後に第七週期はおそらく長週期であろうが、未知元素(87番)にはじまってU(ウラン)に終わっている。

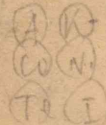
各族には上下に類似元素が同じ行に並ぶように配置されているが、第四週期以下においては長週期となるために、上下に全く類似のものが現われるまでに、その間、上の短週期の諸元素と完全に上下に重ねて配置することのできないいくつかの元素が存在する。しかし、それらも長週期においては、

① Li Na K の族
② Cu Ag Au の族

それぞれ同族を形成するために、第一族より第七族までの各族には、左右にずれて配置された二つの族が存在することになる。例えば、第一族には、Li・Na・K などのアルカリ金属の族と、Cu・Ag・Au の族があり、第二族には Ca・Sr・Ba の族のほか、Zn・Cd・Hg の族がある。そして第八族の元素は、長週期において、はじめて現われるものであり、しかも Fe・Co・Ni・Ru・Rh・Pd 及び Os・Ir・Pt というように各週期に三箇あて類似の元素が配属している。

さて、この表における各元素の順位はだいたいにおいて原子量の順位と合致しているけれども、A と K, Co と Ni, 及び Te と I との三箇所においては原子番号の順位と原子量の順位とが逆になっている。しかし、もしこれらの場合に、原子量の順位を固守して配列するならば、同族に類似元素が配属するというこの表の根本の意味が失われてしまうであろう。例えば、A (アルゴン) を K (カリウム) の代わりに第一族をもってくるということは、この表の立場から全く無意味なことである。なお、原子番号 85 及び 87 の二元素は、今なおその存在が確認されない未発見元素であるが、これらに相当する表の位置は空にしてある。もし、かりにこの位置をあげずに順おくり元素を並べるならば、やはりこの表の根本の意味が失われてしまうであろう。

メンデレエフがはじめて週期律表を作成した時(1869年)には、当時なお未発見の元素が多数あって、その表の中には多



③

③ モンズル カイニツト、サマルスキー石及びは千萬の...
...に億の...程に...といはれて 149

くの空位が設けられていた。彼はこれらの空位に来るべき未発見元素の性質を、これと同族あるいは近接の既知元素の性質に基いて推測し、こまかい点まで予言したのであるが、のちになってこの予言に的中する元素が実際に発見された。例えば第三族の Ga (ガリウム) はメンデレエフがエカアルミニウム (アルミニウムに似ているという意味で) と仮称した元素であり、その性質が予言されていたのであるが、次に示されるようにその予言は見事に的中した。

ガリウムの性質	予 言	実 際
原 子 量	約 69	69.0
融 点	低	30.1°
比 重	約 5.9	5.93
空 気 の 作 用	な し	赤熱状態でわずかに酸化する
水 対 する 作 用	赤熱状態で分解する	高温度において分解する

このような事実は、メンデレエフの週期律表の価値を一般に認めさせるに、非常に有効であった。

問 将来 85 番及び 87 番元素が発見されるとすれば、それらはどんな性質のものであろうか。推測してみよ。

次に各族の名称とその元素の特徴について簡単に述べよう。第一族にはアルカリ金属 (Li・Na・K・Rb・Cs) 及び銅族 (Cu・Ag・Au) がある。この二つの族のうち一方は軽金属、

ヴァージニア Virginium 原子番号 87
原子番号 87 の元素は、カリウムが果てに重い放射性
放射線を有するといはれてゐる。その放射線は赤熱状態の
若石 (ウラン) には不十分と少い濃度とを有する (つまり) やさしく

他方は重金属であって、この間に差別があるが、両者とも原子價が1で、1價の陽イオンをつくることにおいては互に似ている。これらの元素の酸化物は表の上部に示されているように R_2O (R を金属元素とする) の式で表わされる。なお第一族には水素が配属されている。水素は通常非金属元素と考えられているのであるが、1價の陽イオン (H^+) をつくることや、酸の中の水素原子が金属原子によって置き換えられることを思い浮かべるならば、これを第一族に入れる理由がうなずかれよう。

○第二族にはアルカリ土金属 (Ca · Sr · Ba · Ra) 及び亜鉛族 (Zn · Cd · Hg) がある。このほかにベリリウム (Be) 及びマグネシウムがあるが、これらは上の二つの族の中間的性質をもっているので、中央の位置に記してある。第二族の元素はいずれもその原子價が2で、2價の陽イオンをつくる。その酸化物の式は一般に RO で示される。

○第三族には、非金属元素のほう素 (硼素) のほか、土族とよばれる一族 (Al · Sc · Y 及びき土類を含む) 及びガリウム族 (Ga · In · Tl) がある。いずれも原子價3の元素で、その酸化物は R_2O_3 で示される。

○第四族には炭素・けい素のほかにチタン族 (Ti · Zr · Hf · Tn) 及びすず族 (Ge · Sn · Pb) がある。いずれも原子價4の元素で、 RO_2 で示される酸化物、 RH_4 で示される水素化合物をつくる。

第五族にはバナジウム族 (V · Nb · Ta · Pa) 及び窒素族 (N · P · As · Sb · Bi) がある。窒素族では窒素及びりんは非金属であるが、ヒ素 (砒素) As は半ば金属的性質をもち、アンチモン及びそう鉛 (蒼鉛) は、すずあるいは鉛に似た金属である。この元素の原子價は3又は5で、酸化物は R_2O_5 、水素化合物は RH_3 の式をもっている。

第六族にはクロム族 (Cr · Mo · W · U) 及び硫黄族 (O · S · Se · Te · Po) がある。硫黄族ではセレン及びテルルは半ば金属的の性質をもつ。又、ポロニウムはウラン・ラジウムなどと同じく放射性元素である。この族の原子價は2又は6でその水素化合物は RH_2 、酸化物は RO_3 の式をもっている。

第七族にはマンガン族 (Mn · Ma · Re) 及びハロゲン族 (F · Cl · Br · I) がある。ハロゲン族において、ふっ素からよう素になるに従って、その性質が次第に変わるが、いずれも非金属元素であり、金属元素と劇しく化合する。この族の元素の原子價は1又は7で、その酸化物は R_2O_7 、水素化合物は RH で示される。

第八族には鉄族 (Fe · Co · Ni) 及び白金族 (Ru · Rh · Pd · Os · Ir · Pt) の9元素がある。いずれも融点の高い金属である。白金族元素は産出量の少ない貴金属である。この族の元素の最高の原子價は8でその酸化物は RO_8 で與えられる。

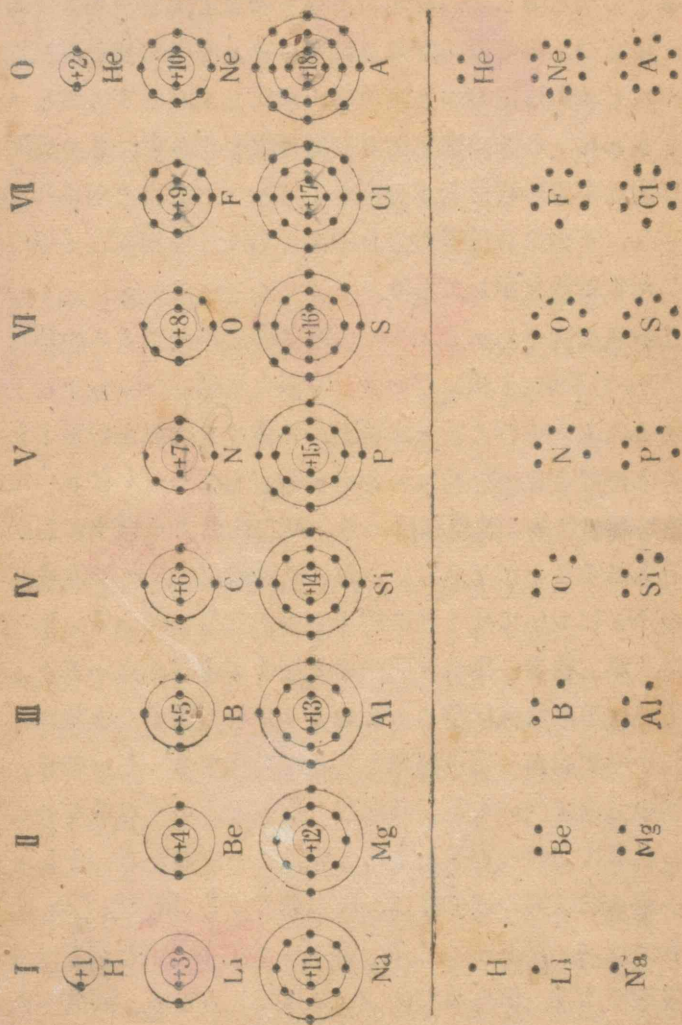
最後に第零族元素はけうガスとよばれる。いずれも空気中に微量含まれている氣體である。その中でラドン (Rn) はラ

ジウムと関係のある放射性元素で、しばしば天然ガスや鉱泉の中などにはいつている。この族の元素は他元素と結合して化合物をつくる能力がない。したがってその原子價は0である。第零族という語は、この原子價の零であることに由来している。

問 週期律表において非金属元素と金属元素の分布状態を調べよ。

週期律表において同族の元素がある一定の週期をもつてくり返し現われるという事実は、物質の本性に関して根本的な問題を提供したのであるが、この問題は原子に対するわれわれの知識が深まるに従って解明されてきた。次にその概観を述べよう。

今までわれわれは、原子は物質の最小の要素と考えてきたが、近時の研究の結果、原子もまたそれ自身ある構造をもっていることが明らかになった。即ち、原子は中心部にある核と、その周りに散在する電子（エレクトロン）の一群とから成立している。そして核は電氣的に正の電荷をもち、電子は負の電荷をもつ。又、週期律表において各元素の原子の順位を表わす番号数は、核の陽電荷数に等しい。且つ電氣的に中性の原子は、その核の陽電荷をちょうど中和するだけの電子をもっていなければならないから、原子番号は又、原子のも



つ電子の数と等しい。そしてこれらの電子は核の周りにおいて、いくつかの軌道に配属される。今、その有様を、週期律表のはじめの短週期の元素について記してみよう。但し+は核を表わし、わきの数字はその電荷数を表わす。又、周囲の同じ円は電子の軌道を示し、電子はその上の点で示されている。又、下方には原子番号を中心として、外側の電子のみを記した表示法を示してある。

この模型図でわかるように、電子の数が増加するに伴って、電子の軌道が、核に近い方から数えて第一、第二、第三というようにふえて行く。しかも第一軌道は2箇以上の電子を含むことができないために、3箇の電子をもつ Li においては1箇の電子は第二軌道にはいる。第二軌道は8箇までしか電子を入れることができない。故にこの軌道は Ne で完成し、次の Na においては1箇の電子が第三軌道にはいる。第三軌道には第二軌道の場合と同様に8箇まで電子がはいると、次の電子は第四軌道に移る。このようにして電子の増加に伴ない、その配置が一定の週期をもって変化する。その結果、同じ族の元素について電子の配置をみると、いずれもその最外側の軌道に同数の電子をもっていることがわかる。そして、その電子数は第一族では1、第二族では2、第三族では3、第四族では4、第五族では5、第六族では6、第七族では7、第八族では8、第九族では2(又は3)となる。同族の元素がその反応力や化合物のつくり方において互に似ているのは、

結局それらの原子が同じ電子配置の外側軌道をもっているためである。実際に、ある原子の他の原子に対する結合作用、いいかえれば、その原子價の作用は主としてその原子の外側電子の働きによるのであって、外側軌道における電子配置の類似しているものは、同じような結合作用を示すのである。

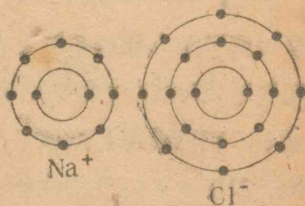
さて、ある種の原子では、その外側電子が時に應じて、容易に原子から離れることがある。この時、原子の核は何らの変化を受けないために、原子全体としては正の電荷が過剰となり、正に荷電した原子、即ち陽イオンができる。例えば、Na 原子はその外側軌道の1箇の電子を失って、一價の陽イオン Na^+ となる。又、Mg 原子はその外側の2箇の電子を失って、2價の陽イオン Mg^{++} となる。これに反して、ある種の原子では、外側に他から電子をよびよせて、全体として負に荷電した原子、即ち陰イオンとなるものがある。例えば Cl 原子は外側に1箇の電子をもらい受けて一價の陰イオン Cl^- となり、S 原子は、外側に2箇の電子をもらい受けて2價の陰イオン S^{--} をつくる。週期律の中央から左側にある元素は、概して電子を失って陽イオンをつくりやすく、右側にある元素は他から電子をもらって陰イオンをつくりやすい。前者を電氣的陽性の元素、後者を電氣的陰性の元素とよぶ。金属元素は概して電氣的陽性であり、非金属は電氣的陰性である。アルカリ金属は最も強い電氣的陽性元素であり、それと反対の位置にあるハロゲン元素は最も強い電氣的陰性元素である。

カリウムと塩素の電子配列
 K 2. 8. 8. 1 Cl 2. 8. 7
 K⁺ 2. 8. 8 Cl⁻ 2. 8. 8 } Ar の atom 構造を例

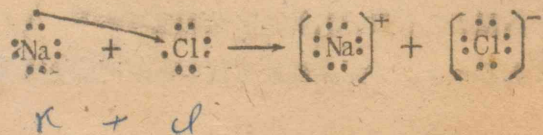
中間に位する C・Si はその性質がいずれにもかたよらず、中間の性質をもっている。C 原子は陽イオンもつくりず、陰イオンもつくらない。

Na 原子が外側から1箇の電子を失って Na⁺ イオンになるとその電子構造は、次に示すように、原子番号において1だけ順位の若い Ne 原子の電子構造と一致する。又、Cl 原子が外側

側に1箇の電子をもらって Cl⁻ イオンとなると、その電子構造は、これより1だけ順位の進んだ A 原子の電子構造と同じくなる。又、Ca 原子が Ca⁺⁺ イオンとなる時は、その原子構造はこれより2だけ順位の少ない A 原子と同じになり、S 原子が S⁻⁻ イオンとなる時は、これより2だけ順位の進んだ A 原子と同じくなる。このように電氣的陽性の原子が陽イオンとなり、あるいは電氣的陰性の元素が陰イオンとなる場合には、それらは外側において電子の取り捨てをおこなって、自分と近接しているけうガスの電子構造をとるのである。

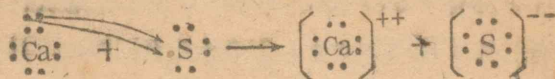


今、Na 原子と Cl 原子とが接近する時は、一方は1箇の電子を供給し、他方はこれを受けて、ここに電子の授受がおこなわれ、ともにイオンになる。この両イオンの間には電氣力が



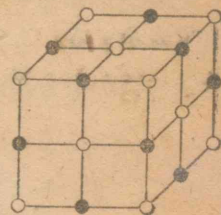
作用して互に引き合って結合し、NaCl の分子をつくる。

Ca 原子と S 原子との間にも同様な結合がおこなわれる。



このような原子間の結合をイオン結合という。

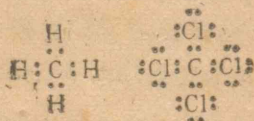
一般に無機物的の塩とよばれるものは、陽性の金属元素の原子と陰性の非金属元素の原子（あるいは陰性の原子團）との結合によって生ずるものであって、イオン結合をなしている。なおこれらの塩は概して結晶の状態をなしているのであるが、その結晶においては、正負のイオンが互に規則正しく配置して空間的に一つの格子状構造をつくっている。例えば食塩においては次図に示すように、塩素イオン (○) とナトリウムイオン (●) とが交互に結合して、立方体の格子をつくり、この格子が四方に発達して結晶をつくりあげる。同様のことは硫化カルシウム CaS などの結晶においても認められる。



われわれは先に、食塩のような化合物が水に溶けると、イオンに分かれる(電離の現象)ことを学んだが、それはその結晶が水の中で壊されて、互に結合している Na⁺ と Cl⁻ とが、ばらばらになって水の分子集團の中に入りまじることにはほかならない。その溶液に二つの電極を入れると、Na⁺ は陰極に、Cl⁻ は陽極にひかれ、それらは各極板のところで電荷を中和

され原子として遊離する。これが電氣分解の現象である。

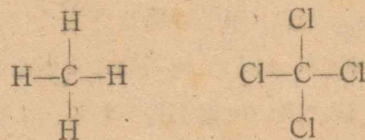
さて、C原子のようにイオンとなりにくいものは、どうして他の原子と結合するのであろうか。C原子は電氣的正のH原子と結合してCH₄(メタン)をつくと同時に、電氣的負のCl原子と結合してCCl₄(四塩化炭素)をつくる。これらの場合の原子間の結合はイオンの形成によっては説明しがたい。しかし、この場合も結合をつかさどるのは原子の外側電子であって、次のように考えられる。今、C原子の外側電子は4箇あるが、その各電子が、H原子の1箇の外側電子と交渉して、1対の組電子をつくとすれば、1箇のC原子に対して4箇の水素原子が配合させることになり、C原子を中心として次のような電子の配置がおこなわれる。便宜上電子を点で表示する。このようにしてできる原子の集團がメタンの分子にほかならない。



又、同じように、もしCl原子においてはその外側電子7箇の中の1箇が、C原子の1箇の電子と1対の組電子をつくとすれば、1箇のC電子の周りに4箇のCl原子が配合されるであろう。

このようにして、一方の原子からの電子と他方の原子からの電子が、互に組み合っ一対をつくることによって両者の

間に結合が起る。このような結合を名附けて電子対結合という。しかも、一対の電子によって原子價1の結合が表わされるのであるから、C原子の場合は、他の原子の電子と対をつくり得る電子が4箇あるために、その原子價は4となるのである。われわれがメタンや四塩化炭素の分子の構造を、



のように書くことがあるのは、上記の電子対結合の表現を簡易化したものと考えてよい。

水溶液中で電離を起さない化合物。ことに多くの有機化合物の分子では、原子間の結合は、概してこのような電子対の形成によっておこなわれる。

多くの化合物について調べれば、原子間の結合は、だいたいイオン結合と電子対結合の二つの型に分かれるが、しかし、中には両者の中間とみなされるようなものもある。

最後に、注意すべきことは、第零族のけうガスの原子は、いずれもその外側に8箇の電子をもっていることである。8箇の電子の軌道は極めて安定であって、その中から電子を放出することもなく、他から電子をよびよせることもない。且つ又、それら8箇の電子は、その軌道の中で2箇ずつが対をつくっていて、どの一つも他の原子の電子と対をつくる余力をもっていない。そのために、けうガスの原子はイオン結合

にも、電子対結合にもあずからない。即ちこれらは他の原子と反応し、化合物をつくる能力にかけている。そればかりでなく、同じ原子同志が結合して、 H_2 や O_2 のような分子をつくることもないので、これらの気体では、原子が単独のまま、自由に行動している。

以上に述べたように、原子の構造を考えに入れると、元素とその化合物の性質に対して統一的な見解を得ることができ、われわれの物質観に強い地盤が得られる。しかも原子の構造に対する知識は、今日においては、単なる仮想ではなく、多くの実験と理論とによって支持されている。

問 1 塩素とアルゴンとカリウムは週期律表において順次に並んでいる。しかも塩素は活ばつな非金属元素、アルゴンは全く不活ばつな元素、カリウムは活ばつな金属元素である。その理由を説明せよ。

問 2 金属元素と非金属元素の差異を、その原子構造の上から考察せよ。

問 3 多くの元素の中で炭素は特に他の諸元素と多種類の化合物をつくる。その理由を考察せよ。

問 4 塩化カリウム KCl における原子の結合を電子配置によって示せ。

問 5 水 H_2O ・アンモニヤ NH_3 ・炭酸ガス CO_2 ・硫酸 H_2SO_4 ・アルコール C_2H_5OH の分子の電子配置を示せ。

化 学

(2)

昭和 22 年 6 月 30 日印刷 同日鑿刻印刷
昭和 22 年 7 月 4 日発行 同日鑿刻発行

(定價 2 円 90 銭)

[昭和 22 年 7 月 4 日 文部省検査済]

著作権所有

APPROVED BY MINISTRY
OF EDUCATION
(DATE June 30, 1947)

著 作 兼
発 行 者

文 部 省

東京都中央区銀座一丁目五番地

鑿 刻
発 行 者

大日本圖書株式會社
代表者 佐久間長吉郎

東京都新宿区市谷加賀町一丁目十二番地

印 刷 者

大日本印刷株式會社
代表者 佐久間長吉郎

東京都中央区銀座一丁目五番地

発 行 所

大日本圖書株式會社



430
520
校友