

燃える角砂糖を化学する

Ver.1.0.0

鹿島 長次

(2017.2)

目次

1. まえがき	3
人類を発展させた火を使いこなす文明	3
著名な化学の啓蒙書「ロウソクの科学」	4
燃焼は酸化反応	5
2. 火付けと火消しの理屈は同じ	9
火付けの工夫	9
燃焼の3要素	10
空気のない所でも煙が立つ	11
燃焼は出会いの反応	12
戦争の引金となった空気から火薬を作る技術	14
恋愛の成就を困難にする高い障壁	17
火熾しの極意	20
火消しはいなせな兄ィの仕事	22
火の本質は燃焼熱	27
水素は果たして環境に優しいか	31
3. 錆びるも燃えるもみな酸化と還元	36
原子内に電子を拘束している静電引力	36
周囲の電子の数で決まる原子の性質	38
電圧で表す酸化剤の能力	42
トタン板と使い捨てカイロ	45
王水は最も強力な酸化剤？	48
銀写真も青写真も光による酸化・還元反応	50
電子の遣り取りを利用した電池	52
電気分解は発電所の力を借りた酸化・還元反応	54
電気エネルギーを貯蔵する電池	57
4. 生体内の酸化と還元	62
元素の酸化の状態を示す酸化数	62
水の分解で作られるブドウ糖	65
酸素無しで棲息する太古の生物	68
ブドウ糖を酸化しても火傷しない生物の工夫	71
酵母から横領したお酒	74
排気ガスで膨らましたパン	76

お酢はお酒の失敗作.....	78
美味しさが増す青魚の干物.....	80
アミノ酸の一種チロシンの酸化を抑えて美白.....	82
5. 酸化・還元反応なくしては成り立たない日常生活.....	86
地球の酸化と生物の進化.....	86
文明を生み出した酸化・還元反応.....	88
原子間に電流が流れる酸化・還元反応.....	90
索引.....	94
別表 1	101
別表 2	130

1. まえがき

人類を発展させた火を使いこなす文明

約 38 億年前に地球上に誕生した生物は種々の変遷を経て数えきれない種類の動物や植物に進化してきました。それらの中で人類は象ほどには大きくありませんし、キリンほどには背が高くありません。虎は千里を走るといわれ、鯨は北極海から南氷洋まで泳いでゆきます。ハヤブサのように速く移動できませんし、猿ほどには木登りが得意ではありませんし、犬ほどには匂いを嗅ぎ分けられませんし、フクロウのように闇夜で見ることができません。ましてや人類は空を飛ぶ能力も、水の中に住むこともできません。このように多くの動物に比較しても、人類は特段に秀でた能力を備えたわけではありませんが、霊長類と名乗って最も高等に進化した生物と思いががっています。

人類が言語や文字や道具や農耕などの文明を持っているために霊長類と名乗って威張っていますが、小鳥の四十雀が言語を使って情報交換をしていると聞いたことがありますし、猿は種々の道具を用います。しかし、多くの動物が山火事の折にはただ逃げ惑うのに対して、人類は火を熾して寒さを凌ぎ、襲ってくる動物の攻撃を防ぎ、山を焼いて農耕に利用してきました。焚火の火を利用して銅を精錬し、青銅製の精巧な道具を作ることができましたから、獰猛な獣も敏捷な鳥類も人類の餌食にすることができました。さらに、高温の火を利用することが工夫されて初めて鉄器が作られましたから、性能の高い道具や武器を利用できるようになりました。物を燃やして動力に変換する技術を Watt が開発して、産業革命を引き起こしました。Nobel が物を短時間に激しく燃やす技術の開発に成功しましたが、その強力な破壊力は土木技術の向上ばかりでなく武器弾薬の進歩に繋がりました。Siemens らの多くの発明は物を燃やすことにより電気を生み出し、あらゆる面で便利で豊かな日常生活を可能にしました。火を使いこなすことにより初めて人類は多くの動物から差別できる文明を供えたと思われまふ。物を燃やすことこそが人間を他の生物から優位に立つことのできた知識であり技術であり、文明の発展の基礎となるものです。

このように人類の歴史の過程において、有効にしかも大量に火を使うことが天下を制し、生活の向上に繋がりましたから、人類は競って火遊びをするようになりました。結果として地球を征服したと思いががっている人類はその本来の身体能力を補うように、石油をどんどん燃やして地球狭しと動き回り、生活環境を快適にすべく夏は冷房を冬は暖房をし、昼間のように煌々と灯りを点して昼夜の別なく活動しています。自然の摂理に反するようなこの人類の驕りと贅沢が気温の上昇をもたらし、ひいては度重なる天変地異を引き起こす原因となっているのかもしれない。もし人類の贅沢が気温の上昇、大気汚染、自然の破壊などを引き起こし、これらの変化を原因とする天変地異が地球環境の破壊に繋がるものであれば、由々しき問題と考えなければなりません。自然の摂理に従えば、火を使いこなすことにより霊長類と名乗って最も高等に進化した生物と思いががっていますが、その火を使う技術と知見が人類を滅ぼす最も強力な仇として働くと考えられます。

著名な化学の啓蒙書「ロウソクの科学」

父親が「蠟燭の科学」なる本を買ってくれましたが、小学生時代の著者にとって岩波文庫の本を持つことは大人になったように感じて大変うれしかったと記憶しています。しかし、内容がチンプンカンプンで結局初めの数頁を読んだだけで、その後は本棚に飾っていました。このように科学に対して無知であり興味のない著者がヒョンなことから大学で化学を専攻することになり、その後約半世紀にわたり化学を勉強し研究し教えることになりました。最近、本屋で暇つぶしをしている折に偶然にも、東京大学の竹内教授の訳された図 1-1 に示すような「ロウソクの科学」が目にとまり読み返すことになりました。

「ロウソクの科学」は 1860 年のクリスマスから 1861 年の新年にわたり、Faraday がイギリスの子供たちに対して行った 6 回のクリスマスレクチャーの内容を出版したものです。この講義を行った Faraday は電池や電気分解などの電気化学の他に電磁誘導や反磁性などの電磁気学の分野における多大な功績により、英国王立研究所の所長を永年にわたり務めました。彼の功績を称えて規定されたファラデー定数は 1 モルの電子が持つ電気量 ($F \doteq 96485.33289 \text{ C/mol}$) を意味し、電磁気学と化学の分野を橋渡しする電気化学の最も基礎となる物理定数です。

このクリスマスレクチャーの第 1 回はロウソクの製法や点火による形態の変化や炎の構造や上昇気流など、第 2 回はロウの燃焼に伴う物質変化と加熱された炭素固体、第 3 回は燃焼で生成する水と水素、第 4 回は燃焼に必要な酸素、第 5 回は燃焼で生成すると二酸化炭素、第 6 回は栄養と呼吸に基づく生命活動における活力などの内容だったようで「ロウソクの科学」も 6 講に分かれています。これらの講義では空気や温度変化に伴う物質の挙動、炭素や水素や酸素や二酸化炭素などの物質の性質とそれらの化学反応による変化、生物と科学の関係などの化学の本質が巧みにまとめられています。

Faraday は実験の上手な研究者だったようで、非常に洗練され、良く工夫された多くの演示実験が各講義に取り入れられていました。しかしながら、化学をはじめ多くの自然科学は 19 世紀初めに体系化され、その後の 200 年間に実験器具や技術が飛躍的に進歩し、膨大な知見が蓄積されましたから、150 年前に行われたこの講義と実験は古典化学ともいえるべきもので、現代ではすでに手にすることのできない実験器具や手法や薬品が多く含まれています。永年にわたって化学を勉強し研究してきた著者には講義や実験の趣旨は理解で



図1-1 岩波文庫の「ロウソクの科学」

きましたが、現代の子供たちにとってはチンプンカンプンで理解することが難しく感じられ、啓蒙書としての価値はかなり減じたものと思われました。この書が出版された 1861 年は日本ではまさに明治維新直前の混沌とした時代で、イギリスでは子供相手にこのような啓蒙的な公開講座が催されていたことに敬服するばかりです。

燃焼は酸化反応

森の中で木と木が擦れ合い摩擦熱により高温に達しますと木が煙を出して燻ります。さらに燃え易い木の枝や枯葉が近くにありますと炎を挙げて燃え始めます。このようにして自然界では山火事がしばしば発生しますが、人類はこの山火事の原因となる摩擦熱から人為的に火を熾す技術を習得しました。さらに、青々とした葉や生木が燃え難く、枯れ葉や乾燥した芝草が燃え易いことも体得していました。このように永年の経験から人類は火を使い熟すことができるようになりました。この人為的に物を燃やすことこそは人間が他の多くの生物から優位に立つことのできた知識であり技術であり、文明の発展の基礎となるものです。

掃き集めた落ち葉の山の中にサツマイモを埋め込み、火を点けて焚火をすることは子供の頃の秋の楽しみの一つでした。枯葉に火を点けますと、灰色の煙を出して燃え始めますが、火が大きくなりますと次第に煙が無色になってゆきます。風がなければ煙は上に昇ってゆきますが、風が吹くと風上に面した部分では激しく燃えますが、風下に面した部分は煙が被い火は比較的穏やかにしか燃えません。焚火が燃え続きますと次第に落ち葉の山は小さくなり、小さな灰色の灰の山が残ります。木枯らしの吹く寒い時でも焚火の周りは暖かく、焼きあがったサツマイモに釣られて手の空いた人たちが自然と集まってきます。灰は燃えませんからサツマイモを食べ終わるころには枯葉がなくなり、火の勢いが小さくなって焚火は終わります。このように焚火では、落ち葉の大きな山が煙と熱を出しながら次第に小さな灰の山に変わります。

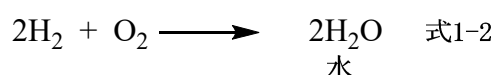
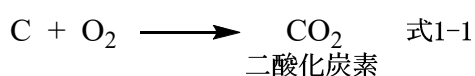
図 1-2 には暖炉の中で燃え盛る薪の写真を掲げましたが、薪に含まれる燃える成分が高温により気体になって噴き出しているために、薪からは盛んに青色や赤色の炎が上がっています。燃え続けますと発生する気体は尽きますから、炭のように橙色の高温の塊となって燃焼を続けます。最後には白色の少量の灰が燃え残ります。

化学の本質について子供たちを啓



図1-2 暖炉で燃え盛る薪

蒙するために Faraday が英国王立研究所で開催したクリスマスレクチャーに取り上げたように、ロウソクの灯や焚火のように物を燃やすことは最も身近に起こり、しかも最も日常生活に役立つ基本的な化学変化です。Faraday はできるだけ化学用語を使わないように説明していますが、現代の小学生や中学生は理科の時間にかなり多くの化学用語をすでに勉強していますから、著者は基本的な化学用語を使わせてもらいます。主に炭素 (C) と水素 (H) と酸素 (O) の元素でできている枯葉がそれぞれ式 1-1 と式 1-2 に示すように空気中の酸素 (O₂) と反応して、炭素は二酸化炭素に、水素は水に変化して気体となって空気中に拡散します。このとき大量の熱エネルギーを短時間に発散しますから焚火の周りを温かくし、サツマイモを美味しく焼き上げます。



農作業において施される肥料の窒素化合物とリン酸とカリウムは植物に必要な栄養素で、当然枯葉の中には窒素とリンとカリウムの元素が含まれています。わずかながら枯葉の中に含まれるこれらの元素の中で窒素は焚火の間に二酸化窒素に変化して気体となって拡散しますが、リンとカリウムはそれぞれリン酸と酸化カリウムなどのカリウム塩として灰の中に残ります。この灰を水に溶かして上澄み液を壺に入れておきますと乾燥して白い粉が残りますが、この粉は壺を意味する Pot と灰を意味する Ash に由来する Potash と呼ばれていますが、主に炭酸カリウムを含んでいますからカリウム元素を英語では Potassium と呼んでいます。因みにカリウム元素はドイツ語では Kalium と呼ばれていますから、元素記号には K を用い、日本語でもドイツ語を音訳してカリウムと呼んでいます。

大学時代に著者が煙草を燻らせながら友人とバーでお酒を飲んでいるときに、座興で友人が角砂糖に火を点けてみよと持ち掛けてきました。当時のバーには必ず角砂糖が置いてありましたから、マッチ 10 本ほどで試してみましたが全く燃え付きませんでした。友人は少量の煙草の灰を擦り付けてマッチ 1 本で見事に点火させ、薄暗いバーの中でユラユラと赤い炎を上げながら角砂糖を燃やしてみせました。お酒を飲みながらの座興とはかくの如きものかと大いに感心しつつ、少しのおまじないで炭素と水素と酸素の元素からなる純粹の砂糖もよく燃えることを知りました。本書を書くに当たり、2 つの銘柄の角砂糖の点火



図1-3 角砂糖を燃やす実験

を再実験しましたところ、一つの銘柄の角砂糖の点火にはマッチを数本要しましたが、他の銘柄の角砂糖はマッチ 1 本で簡単に点火し図 1-3 に示すように赤い炎を挙げて燃え続けました。このようにロウソクも枯葉も角砂糖も燃焼すると発熱して炭素と水素の元素は二酸化炭素と水にそれぞれ変化してゆきます。二酸化炭素は炭素原子に 2 つの酸素原子が結合した化合物ですし、水は 2 つの水素原子が酸素原子に結合した化合物ですから、これらの変化は種々の元素が酸素原子との結合を作る変化で酸化反応と呼ばれています。

小麦粉と砂糖と酵母（イースト）に水を加えてよく混ぜ、よく練り合わせたパン生地を約 40℃に約 3 時間温めておきますと、生きているイーストは砂糖を食べて盛んに泡を出しながら生命維持の活動をしますからパン生地は大きく膨れてきます。膨れたパン生地を約 200℃で焼けばパンの出来上がりですが、この過程でイーストが出す泡は実は二酸化炭素ですから、イーストは炭素と水素と酸素の元素からなる砂糖を二酸化炭素と水に変化させたことになります。この変化は発酵と呼ばれるイーストの生命維持活動で、高い温度を発生しませんから燃焼とは言えませんが、本質的には角砂糖を燃やすのと同じ酸化反応と呼ばれる式 1-1 と式 1-2 のような化学変化です。

鉄道の線路も日本刀の刃も銀色に光る鉄の金属ですが、廃線になって使われなくなった線路も、古墳から出土される鉄の刀も赤褐色に錆びています。この鉄錆は鉄の原子が酸素原子と結合した酸化鉄ですから、鉄が錆びる変化は燃焼や発酵と同じように酸化反応と考えることができます。鉄に限らず多くの金属も皆錆びて酸素原子と結合した氧化物に変化しますから、これらの変化も酸化反応と考えることができます。例外的に金と白金はほとんど酸化反応をしませんから、錆びることなく常に金属固有の光沢を保つことができ、貴金属として女性を飾り立てます。このように物が燃える燃焼やパンを膨らませる発酵や鉄の道具が赤褐色に錆びることなど身の回りには多くの酸化反応が起こっています。多くの場合に酸化反応は酸素原子と結合を作る反応で、酸素原子との結合を切断してゆく酸化反応とは逆の方向の変化を還元反応と呼んでいます。

木と木を擦り合わせて火を熾していた人類は火打石を利用することを知って格段に火を使いこなすようになりましたが、文明開化とともにマッチが普及し、各種の技術の進歩により圧電素子のライターへと発展し変遷してゆきました。このように火を熾すことは人類以外の動物には真似のできない極めて難しい知識と技術ですが、マッチやライターの発明により全く苦勞することなく火を熾せるようになりました。逆に現代の多くの人々は火を取り扱う基本的な知識や技術を体得する機会がなく、設備のない野外や被災による非常時などに火を使うことができなくなっています。人類を霊長類として差別してきた火を使いこなす知恵と技術を失うような文明の進歩で良いのでしょうか。

人類の将来にも関わりのあるこれらの酸化反応と還元反応は互いに密接な関係にある最も基本的な化学反応ですから、本書では化学の知識や過去の成果を基にして燃焼などの変化を含めて酸化反応と還元反応を独善的に考えてゆこうと思います。人類以外の動物には真似のできない極めて難しい火を熾す知識と技術を化学の知識で考え、火熾しの技術を

理論に基づいて考えてゆこうと思います。身の回りの種々の物質の酸化反応や還元反応が関わる種々の影響を考え、何か一つでも化学の研究や教育に役立つものが見つけ出せば良いと思っております。また、酸化反応や還元反応の特性を考えることで日常生活を豊かにする助けになれば、本書はさらなる意義を持つことになると思われま

2. 火付けと火消しの理屈は同じ

火付けの工夫

自然界では木と木が擦れ合うときの摩擦熱や落雷や火山の噴石などにより山火事が発生しますが、人類はこの山火事の原因となる摩擦熱から人為的に火を熾す技術を習得しました。このように永年の経験から人類は火を使いこなすことができるようになりましたが、摩擦熱による発火は容易な作業ではありませんでしたから、文明が進むにつれて種々の発火のための道具や技術が開発されました。江戸時代の人々はみな火打石と火打金と火口（ほくち）を常備していましたし、旅人も火打石一式を携帯していました。火打石と呼ばれる石英や黒曜石のような非常に硬い石の塊の角を、表面が滑らかでなくやすりのようにザラザラした鉄製の火打金に強く擦りますと、細かな破片が火花となって欠け落ちます。非常に高温なこの破片をほくちと呼ばれる受け皿に入れば、ほくちの中で附木と呼ばれるよく乾燥した非常に燃えやすい物質に点火して種火として火熾しが始まります。因幡の白兎でよく知られている蒲の穂はフワフワの綿のような物質で、古くから附木として用いられてきましたが、非常に発火を助ける性質を持つ硝石や硫黄を綿状や海綿状の物質に染み込ませた附木が考案され火おこしが容易になりました。

塩素酸カリウムや硫黄やリンなどの物質を膠と松脂で固めて木目の荒いポプラやシナノキなどの細い木片に付着させたマッチは附木の改良品として 1830 年代にイギリスで考案されましたが、その後ガラスの粉末をさらに混ぜ込むことにより摩擦熱を発生させる火打石と火打金の役目も付け加えて現在のマッチが完成されました。図 2-1 に示すようなマッチは頭薬と箱の側面を擦ることにより瞬時に発火しますから、火打石による方法から飛躍的な点火技術の進歩となりました。この技術は幕末の開国とともに日本に紹介されたから、日本でも明治時代の初期に文明開化の象徴としてマッチが製造されるようになり、火打石に代わり日常生活に欠かせない点火の用具になってゆきました。このように頭薬を白色や青色に着色し、箱にも標語や商品広告が印刷されて、世の中に広く普及しました。昭和の時代の若者にとってはバーや喫茶店や洒落たお店のマッチを持つことが隠れたおしゃれの一つでした。何時でも何処でも手軽に燃えやすいものに点火して種火が作れるように、軸木は 4cm ほどの細い木片あるいは厚紙で作られていますから、マッチ売りの少女が寂しく火を楽しんだように 1 本のマッチは約 15 秒間しか燃え続きません。

気化した油は空気とよく混ざりますから、多くの空気を含む綿状固体の蒲の穂より燃えやすい附木としてさらに優れた物質ですが、高い引火の危険を伴って蒸散してしまうために貯蔵には高度の設備と技術を要します。科学技術の進



図2 - 1 マッチとライター

歩とともに、気化し易い油を安全に取り扱うことが可能になりましたし、セリウムが比較的低い温度で発火する性質を利用したフリントと呼ばれるセリウムと鉄の合金が容易に火花を作る火打石として利用可能になりました。この 2 つの技術を組み合わせて、図 2-1 の中央に示すように丸いやすりを回転させてフリントを擦り火花を出すようにしたライターが考案されました。図 2-1 の右端に示す橙色のライターは火打石の原理による発火装置を持たず、圧電効果を利用した素子に取り付けたつまみを押すことにより発生する稲妻のような高電圧電流の放電火花を利用した改良型です。ライターは喫煙者にとっては必携のもので、次々に改良が進められ安価に広く普及しています。木と木を擦り合わせて火を熾していた人類は火打石を利用することを知って格段に火を使いこなすようになりましたが、文明開化とともにマッチが普及し、各種の技術の進歩により圧電素子のライターへと発展し変遷してゆきました。このように火を熾すことは人類以外の動物には真似のできない極めて難しい知識と技術ですが、マッチやライターの発明により全く苦勞することなく火を熾せるようになりました。

燃焼の 3 要素

前節で見てきたように火打石と火打金とほくちは最も基本的な火熾しの道具ですので、それぞれの性質や役割を考えてみましょう。火打石は硬い石の塊であり、火打金はやすりのような鉄の板ですから一般的には燃えるものとは考えられません。ほくちの中の蒲の穂はフワフワの綿のような形をしていますから細い繊維と繊維の間に沢山の空気を含んでおり非常に燃えやすい物質ですが、火打石を近づけても火打金を近づけても蒲の穂には全く何の変化もありません。表面が荒くれた火打金に固くて脆い火打石を打ち付けますと高温を発しながら細かい破片が火花となって欠け落ちます。この高温の細かな破片が蒲の穂の上に落ちますと、破片は燃えませんが蒲の穂が熱せられます。熱せられた蒲の穂の繊維は発熱しながら周囲にある大量の空気と反応しますから、近くにある蒲の穂の繊維が新たに熱せられ空気との反応を次々に引き起こしてゆき、蒲の穂が引火します。

改良されたライターでは、圧電素子を押すことにより発生する高電圧電流の放電火花が空気と混ざり合っている気体となった油を加熱しますから周囲にある空気と発熱しながら反応します。この反応で発生した熱は近接して存在する気体の油と空気を温めますから、新たな油と空気の反応を引き起こし、同じような反応が次々に連鎖的に起こります。気化した油は空気とよく混ざり合いますからこの連鎖的な反応が圧電素子で作る高温の放電火花を切っ掛けとして速やかに進行して瞬時に発火します。

現代の都会生活ではあまり用いられなくなってきましたが、木炭や薪を直接燃やす竈や七輪や薪ストーブでは、火床の下に付いた通風口の開閉で火力を調節します。通風口を開ければ上昇気流により新鮮な空気が燃料に供給されて火勢が上がりますが、閉じますと空気の供給が遮断されるために火勢が衰え鎮火します。鍛冶屋さんの使う炉は大量に空気を送り込むためのふいごが付設されていますから、非常に高い温度まで火勢を上げることが

でき、鋼を成型したり鍛造することができます。逆に、空気の供給が完全に遮断されれば燃え盛る木炭や薪も簡単に消火することができます。このように空気の供給が火勢に直接影響を与え、消火に結びつきます。

アポロ計画は 1960 年代に企画された人類の月面着陸の計画ですが、宇宙船の打ち上げには多量の燃料を要しますから、宇宙船は可能な限り小さく軽くする必要がありました。月までの長距離の往復の飛行を正確に制御するためにはロケット推進用の燃料や種々の電子機器や通信機器を搭載しなければなりません、その他に長時間にわたり宇宙船内に生活する飛行士の衣服や食料や水も必要とします。さらに、ほぼ真空に近い月世界では飛行士の呼吸のために宇宙船や宇宙服の内部を大気で保つよう機密に密閉します。呼吸に必要な酸素は空気中に約 25%しか含まれておらず、残りの 75%の窒素は無用に思われましたから、最初の打ち上げに用意されたアポロ 1 号の宇宙船内の大気は空気ではなく純粋の酸素が用いられていました。小さな電氣的火花が原因となって 1967 年 1 月にアポロ 1 号の宇宙船内で突然の火災がおこり、船内に入って月への飛行の準備作業をしていた 3 名の飛行士が事故に遭遇しました。宇宙船内に搭載されていたものは地球上ではあまり燃えやすい材質ではありませんでしたが、純粋の酸素の中では容易に引火して不幸な火災事故になりました。結果としてアポロ計画は予定より大幅に遅れて、1968 年 12 月にアポロ 8 号が月を周回して帰還、翌 1969 年 7 月にアポロ 11 号が月面への軟着陸に成功しました。

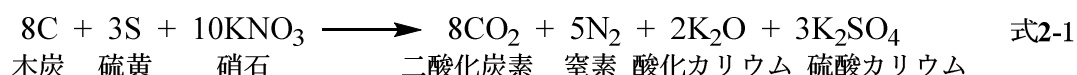
これらの例からも分かるように、燃料と呼ばれる燃える物質と空気あるいは酸素と高温の 3 つの要素が揃ったときに着火すると思われます。地球上には万遍なく空気が存在していますから、通常は空気の供給は自然に行われます。また、燃焼により熱が発生し、近接した燃料と空気の温度を上げますから、燃料の供給が続く限り 3 つの要素が揃った状態を保つことができ燃焼が続きます。しかし、これらの 3 要素の一つでも不足すれば燃焼が抑えられ鎮火します。

空気のない所でも煙が立つ

「火のない所に煙は立たず」といわれるように燃料と空気と高温の 3 つの要素が揃ったときに煙を上げて火が燃え上がりますが、7 世紀の中国で発明された黒色火薬は「**空気のない所でも煙が立つ**」技術です。火を熾すことは人類以外の動物には真似のできない極めて難しい知識と技術で、人類が霊長類と自称して差別してきた文明の根幹をなすものと思われませんが、燃焼のための 3 要素の揃わない条件でも燃焼を可能にしましたから、この発明は 3 大発明と称されるものでした。

黒色火薬は黒色の木炭の粉と黄色の硫黄の粉と白色の硝石をそれぞれ約 15%と 20%と 65%の割合でよく混ぜ、水を加えて良く練り、大きさを揃えた細粒に成型して乾燥したもので、木炭の色が強く影響しますから黒色の名がついた良く燃える丸薬です。この黒色火薬は湿った状態や室温では自然に燃え出すことはあまりありませんが、乾燥した状態で火花や炎を近づけますと煙を出しながら瞬時に爆発的に燃焼します。点火しますと黒色火薬

は式 2-1 に示すような反応により燃焼して、二酸化炭素と窒素ガスを放出しながら酸化カリウムと硫酸カリウムを生成します。空気中で木炭は式 1-1 のような反応により燃えて二酸化炭素に変化しますが、黒色火薬の燃焼においても多量の二酸化炭素が生成しますから、木炭はあきらかに燃料として働いています。また、酸素と結合した硫酸の原子団に変化しますから硫黄も燃料として働いていると思われます。燃料の木炭と硫黄を含む黒色火薬に点火しますと、燃焼の 3 要素のうちの 2 つの要素が満足されますから、空気あるいは酸素の代わりに硝石が働いて燃焼したと考えることができます。



式 2-1 に炭素と硫黄とカリウムと窒素と酸素の原子量を代入しますと、100g の黒色火薬は燃焼反応により、29.3g の二酸化炭素と 11.7g の窒素ガスを発生します。原料の木炭も硫黄も硝石も全く揮発性を示さない固体物質ですから、黒色火薬も揮発性を示さない固体物質で、成分比の違いや細粒への成型の仕方により多少異なりますが黒色火薬の密度は約 1g/mL 程度と見積もることができます。つまり 100g の黒色火薬の体積は 100mL に過ぎませんが、燃焼によって高温に熱せられた気体温度が 500℃と仮定しますと、発生した二酸化炭素と窒素の気体の総体積は約 68.6L と見積もることができ、燃焼前の黒色火薬にたいして体積が約 690 倍に瞬時に膨張すると考えられます。火縄銃などの初期の鉄砲は鉄の筒の底にこの黒色火薬を詰め、球状の鉄砲玉で蓋をする構造になっていましたが、黒色火薬に点火しますと瞬間的に燃焼し、発生する気体が燃焼熱で高温に温められ大きな体積に急激に膨張しますから、蓋となっていた鉄砲玉は高速で遠方に吹き飛んでゆきます。また、岩盤に小さな穴を穿ってこの黒色火薬を詰めてからよく蓋をし、点火しますと穴の中に大量の気体が発生しますから、内部の圧力が瞬時のうちに極めて高くなり、約 7t/cm² の力が岩盤を押して打ち砕きます。このように酸素ばかりでなく硝石のような酸化剤と呼ばれる物質と燃料と高温の 3 つの要素が揃ったときに燃焼すると言い換えることができ、「**空気のない所でも煙が立つ**」ことになります。

燃焼は出会いの反応

火を熾すことは人類以外の動物には真似のできない極めて難しい知識と技術で、人類が霊長類と自称して差別してきた文明の根幹をなすものと思われますが、マッチやライター発明により現代の多くの人々は火を取り扱う基本的な知識や技術を体得する機会がなくなってきました。そのため設備のない野外や被災による非常時などに火を使うことができなくなって困難な事態に陥ることが危惧されます。著者の長女が小学校の夏の林間学校の折に、山の中でマッチ 1 本だけで焚火の火を熾す遊びを体験したそうです。さらに火打石一式の江戸時代の火熾しを体験する教室もあると聞いています。燃焼の基本が燃料と酸化剤と高温の 3 要素ですから、これらの 3 要素の関係を理論的に理解することにより、この

ような特別の体験教室に参加しなくても、火を使いこなす知恵と技術を身に着けることができないでしょうか。

A 子さんと B 君はそれぞれ広い東京にわびしく暮らしていましたが、二人は仕事の都合で同じ電車に乗るようになり毎日の出会いが始まりました。いつの日からか B 君は A 子さんに惹かれるようになりしました。B 君の情熱が通じて、ついに二人は幸せな恋人として結ばれることになりました。この恋愛物語を振り返ってみると、A 子さんも B 君もわびしい生活をしていたためかなり精神的に不安定で恋人の欲しい状態にありました。また、偶然に二人が度々出会う機会に恵まれました。さらに、B 君の情熱的なエネルギーが A 子さんの心を動かし二人が幸せに結ばれて D 子ちゃんや E 坊が生まれました。燃焼など万物の変化における出会いの反応はこの恋愛物語と極めてよく似ています。

A 子さんと B 君が電車の中で出会ったように、木炭や薪が燃える燃焼や黒色火薬の爆発は図 2-2 の図式に示すような燃料 A に対して酸化剤 B の関与する出会いの反応と考えられ、燃料と酸化剤が互いに衝突する機会の多いほど反応が速やかに進行します。

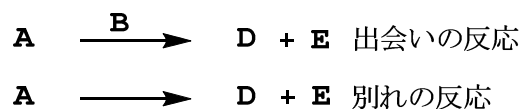


図2-2 2種の基本的な反応

この燃料と酸化剤がそれぞれ多ければ多いほど、その衝突する機会は多くなります。ある体積の中の燃料や酸化剤の量を濃度と呼んでいます。出会いの反応の速度はそれぞれの濃度の積に比例します。自動車の走る速度でも出会いの反応の速度でも、速度は一刹那 (dt) の間の変化量の大きさですから、速度は変化量を時間で微分する式で表されます。燃料と酸化剤の濃度をそれぞれ[A]と[B]とし、比例定数を反応速度定数 k_{AB} としますと、このような出会いの反応の速度 v_{AB} は式 2-2 に示す微分式で表されます。二酸化炭素と水が生成する場合も二酸化炭素のみが生成する場合にも、この式は燃料と酸化剤のそれぞれの濃度にも比例し、二酸化炭素や水などの生成物の濃度には関係しないことを意味しています。

$$v_{AB} = \frac{d[A]}{dt} = -k_{AB}[A][B] \quad \text{式 2-2}$$

$$\ln \frac{[A][B_0]}{[A_0][B]} = 2.3026 \times \log \frac{[A][B_0]}{[A_0][B]} = -([B_0] - [A_0])k_{AB}t \quad \text{式 2-3}$$

自動車の走る場合でも反応の場合でも変化量は速度を時間で積分することにより求めることができますから、出会いの反応の速度式 2-2 を積分することにより変化量は式 2-3 のように表されます。ただし、燃焼が始まる直前の燃料あるいは火薬と酸化剤の濃度をそれぞれ $[A_0]$ と $[B_0]$ 、燃焼時間 t を経過した後の燃料あるいは火薬と酸化剤の濃度それぞれ $[A]$ と $[B]$ とします。反応速度定数 k_{AB} は燃焼時間 t 後の燃料あるいは火薬と酸化剤の変化量を

数回にわたる測定結果を式 2-3 に代入し、平均して求めることができます。

燃料が木炭や石炭のような全く揮発性のない固体では、表面でしか酸素と衝突できませんから、大きな塊の木炭や石炭は表面積が小さいために、実質の濃度[A]が小さくあまり燃えやすくありません。粉にした木炭や石炭は表面積が格段に大きくなりますから、酸素との衝突の確率が高くなり、非常に燃えやすくなります。採炭中の炭鉱の構内では埃のように細かい石炭が舞い上がっていますから、空気との衝突の確率が極めて高くなり、火花などによる着火で瞬間的に粉塵が燃焼する炭鉱爆発の危険が常にあります。小麦粉や砂糖のように比較的燃え難い物質でも、埃のように細かい粒子が空中に舞い上がりますと濃度[A]の値が大きくなりますから、時として粉塵爆発の事故を起こします。大きな結晶状の氷砂糖は表面積が小さく燃え難いですが、細かい砂糖の結晶を固めた角砂糖は隙間だらけで空気を多く含んでいますからマッチ 1 本でも着火します。

固体燃料と同じように、液体の燃料は液面でしか空気と接することがありませんから、始めはあまり激しく燃えませんが、菜種油や灯油などの多くの液体燃料は燃え続けている間に燃焼熱で液が温まり、一部気化してきますから次第に炎が大きくなってきます。自動車はガソリンをエンジンの中で燃やして、その時発生する爆発力で動いていますが、液体の燃料を流し込んだのでは燃え難くエンストしてしまいます。そのため、自動車にはエンジン内にガソリンを霧状の液体として噴射して空気と混合させ、燃料と空気をよく衝突させる目的で気化器（キャブレター）や燃料噴射装置が用意されています。水素やメタンやプロパンガスなどの気体の燃料は空気と速やかに混合しますから、燃焼の変化は衝突の確率が濃度[A]に比例する式 2-2 で表現できます。

燃焼は燃料と酸化剤が量論的な割合で進行しますから、燃えている木炭を火消し壺に入れて蓋をしますと、始めは壺の中の酸素と反応して木炭は二酸化炭素を放出しながら燃え続けますが、次第に壺の中の酸素の濃度[B]は小さくなり燃焼が遅くなって鎮火してしまいます。逆に、燃えている木炭にふいごを使って新しい空気を強制的に吹き込みますと炉の中の酸素の濃度[B]が高く保たれ、燃焼の速度が速くなって非常な高温で木炭が燃えますから、鍛冶屋さんは鋼を成型したり鍛造したりできます。空気中には燃焼に全く関与しない窒素が約 75%含まれていますから、空気中の酸素の濃度[B]は 25%で、燃焼の速度をかなり抑えて燃え難くしています。宇宙船アポロ 1 号の船内は酸素で満たされていましたから、濃度[B]が大きく非常に燃えやすい状態になって僅かな電氣的火花で火災事故が起こったと考えることができます。

戦争の引金となった空気から火薬を作る技術

19 世紀に入り種々の化学的な知識や技術が蓄積しましたが、酸とアルコール類を反応させるとエステルが生成することも見いだされました。硝石に硫酸を加えますと硝酸が生成しますが、綿が水酸基を沢山有するアルコールの仲間ですから、綿に硝酸を作用させると綿の硝酸エステルが生成します。ニトロセルロースと呼ばれる綿の硝酸エステルは燃料

として働く綿(セルロース)の部分と酸化剤として働く硝酸の部分が生体結合で 1 つに結ばれた物質ですから、点火すれば燃焼のための 3 要素が揃います。そのため黒色火薬と同じように空気がなくとも瞬時に燃焼しますから、綿火薬として鉄砲や大砲などの火薬として用いられました。また、グリセリンは分子内に 3 つの水酸基を持つアルコール類ですから、硝石と硫酸を反応させますとニトログリセリンが生成します。このニトログリセリンも極めて強力な爆発力を有するために、戦争に欠かせない爆薬となりました。しかも、綿火薬もニトログリセリンも水との親和性はありませんから、水の中でも火薬として使用が可能でした。蛇足ながら、「恐怖の報酬」は賞金稼ぎの 4 人のトラック野郎が火災を消火するためにニトログリセリンをそれぞれ満載して油田に向かいますが、途中の悪路などにより Yves Montand 扮する男だけが目的地に到着して油田火災の消火に成功するというサスペンス映画で、1953 年のカンヌ国際映画祭でグランプリを獲得した著者の記憶に残る名画の 1 つでした。

硝石は日本や欧州では鶏や家畜の排泄物を発酵熟成して製造していましたが、エジプトや中国やインドなどの乾燥した地域では鉱物として地中から若干産出しています。硝石の主成分は硝酸カリウムですが、チリで大量に産出するチリ硝石は主成分が硝酸ナトリウムですから硝石と同様に用いることができます。このように硝石もチリ硝石も地球上に偏在し、製造し難い非常に貴重な資源ですが、黒色火薬や綿火薬やニトログリセリンの製造に欠くことのできない物質ですから、これらの硝石類無くしては植民地戦争や覇権戦争などをすることはできませんでした。

スペインやイギリスやフランスなどに比べて近代化の遅れたドイツや日本などは植民地や強力な海軍力を持ち合わせていなかったために、硝石やチリ硝石の十分な供給ができませんでしたから、大量の武器や弾薬による強力な軍備を供えることができませんでした。20 世紀になり Haber や Ostwald などのドイツの

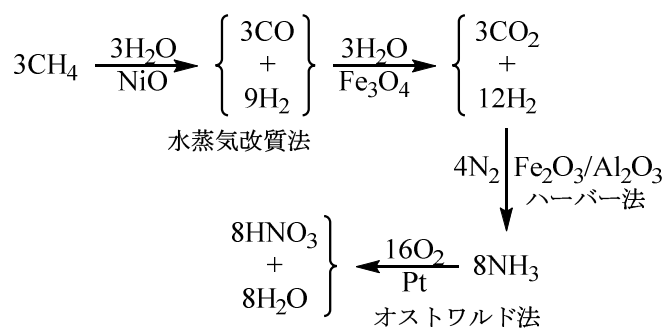


図2-3 空中窒素固定法

研究者は図 2-3 にまとめた反応により空気中の窒素からアンモニアを合成し、さらに空気中の酸素との反応による硝酸の製造に成功しました。世界に遍在する貴重な硝石やチリ硝石が入手できなくても、この一連の反応における原料は世界の各地で容易に入手できるメタンなどの炭化水素と水と空気ですから、黒色火薬や綿火薬やニトログリセリンなどの火薬類の製造が可能になりました。この硝酸を製造する方法を持つことができ、十分な弾薬の供給が可能になりましたから、植民地戦争の一環として 1914 年にはイギリスやフランスを相手にドイツは第 1 次世界大戦の開戦を決断することができました。

国力に影響する武器や弾薬の製造に密接に関係しますから、空気がなくても瞬時に燃焼する強力な破壊力を持つ火薬類が益々研究されてきました。現在、図 2-4 に示す構造式のトリニトロトルエン(TNT)は分子の中に燃料の働きをするトルエンの部分と酸化剤

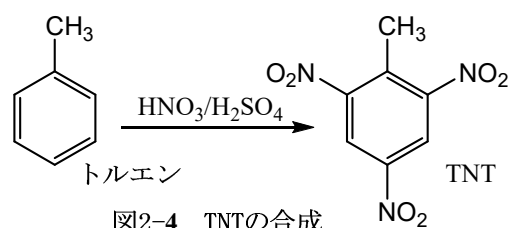


図2-4 TNTの合成

の働きをする3つのニトロ基(NO_2)が結合しており、最も強力な火薬と考えられていますから、広島に投下された原子爆弾の威力が TNT 火薬 15000t に相当すると表現されています。分子の中に燃料の働きをする部分と硝酸やニトロ基のような酸化剤の働きを持つ部分を持つ綿火薬やニトログリセリンや TNT も「**空気のない所でも煙が立つ**」火薬として利用されています。

A 子さんと B 君が出会い結ばれてゆく場合とは反対に、微妙な関係で結ばれていた A 子さんと B 君の二人の間を引き裂く悲しい別れは出会う機会の多少には無関係にもたらされます。二人の性格のずれや些細な生活習慣の違いから生じる不平や不満が少しずつ積み積もって精神的に不安定になり、二人を結び付け続けることができなくなるときに A 子さんと B 君の間に爆発するように悲しい別れが訪れます。火薬やニトログリセリンや TNT などの火薬の燃焼は空気などの酸化剤がなくとも進行する分解や変性の変化ですから出会う相手のいない別れの反応で、火薬が多ければどんどんと変化してゆき、少なければ変化する量も少なくなりますが、火薬以外の物質は関与しません。火薬の濃度を $[A]$ 、比例定数を反応速度定数 k_A としますと、A 子さんと B 君の別れのように、火薬の燃焼の速度 V_A は式 2-4 に示す微分式で表されます。この式から火薬の燃焼の反応における燃焼の速度は火薬の濃度のみに比例し、生成物の種類やその濃度には関係しません。

$$v_A = \frac{d[A]}{dt} = -k_A[A] \quad \text{式 2-4}$$

$$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = 2.3026 \times \log \frac{[A]}{[A_0]} = -k_A t \quad \text{式 2-5}$$

自動車の走る場合でも反応の場合でも変化量は速度を時間で積分することにより求めることができますから、別れの反応の速度式 2-4 を積分することにより変化量は式 2-5 のように表されます。ただし、燃焼が始まる直前の火薬の濃度を $[A_0]$ 、燃焼時間 t を経過した後の火薬の濃度を $[A]$ とします。式 2-5 は変化量と時間 t の間に1次の比例関係がありますから、反応速度定数 k_A を比例定数から容易に求めることができます。

A 子さんと B 君の二人の間に性格のずれや些細な生活習慣の違いから生じる不平や不満が積み積もって精神的に不安定になりますと、もはや元の鞘に収まることは難しく悲しい別れとなります。しかし、A 子さんと B 君の二人の間に D 子ちゃんや E 坊が生まれて生活を

共にしていますと、子は鎗といわれるように二人の別れは遅くなります。A 子さんと B 君の別れを表すような式 2-4 は火薬がその濃度だけに依存する速さで燃焼することを示していますから、不平や不満が積もって精神的に不安定になった A 子さんと B 君が不幸な別れに突き進むように、火薬に一度点火すれば燃え尽きるまで燃えてしまい途中で消すことはできません。火のついた火薬を火消し壺に入れて蓋をしても燃えている火薬を消すことはできませんし、ふいごで空気を送り込んでも火勢が上がることはありません。D 子ちゃんや E 坊が A 子さんと B 君の間を埋めるように、反応に関与しないものを加えて火薬の濃度 [4] を下げると、燃焼の速度が遅くなり暴発の危険が少なくなります。室温では液体の状態で存在するニトログリセリンは非常に燃焼し易く強力な爆発力を持つ火薬でしたから鉄砲や大砲の弾薬としてばかりでなく、鉱山で岩盤を砕く爆薬に広く用いられましたが、取り扱い難いために事故が多発しました。Nobel は火薬の燃焼に全く関与しない細かい軽石のような珪藻土に染み込ませて火薬の濃度 [4] を下げ、燃焼の速度を遅くして取り扱い易くしたダイナマイトを考案し、普及させて大富豪になりました。

恋愛の成就を困難にする高い障壁

A 子さんが恋人として B 君との付き合いを決心したり、結ばれていた A 子さんと B 君が別れを決心したりするためには、気持ちの整理をし、家族や周囲のことも考え合わせて種々の障害を乗り越えなければなりません。当然、生活環境や生活感の違いや家族の反対や遠距離恋愛などの大きな障害がある場合には、A 子さんと B 君の恋愛物語の進展は遅くなります。同じように燃焼のような万物の変化においてもその起こる前の系 A からエネルギー的に不安定な中間の状態を越えて変化後の系 B へ進行してゆくと考えられます。系 A から系 B への変化が進行するときに乗り越えなければならないエネルギー的に不安定な中間の障壁あるいは峠と考える状態を遷移状態と呼んでいます。この遷移状態と両系の関係を図 2-5 に模式化した反応座標に示します。峠を越えて山向へ行くときに、峠が高ければ容易に山を越すことができませんから、ゆっくりと長時間かけて峠道を登ります。同じように、遷移状態の山が高ければ高いほど大きなエネルギーを必要としますから、系 A から系 B への変化は遅くなり反応は進行し難くなります。

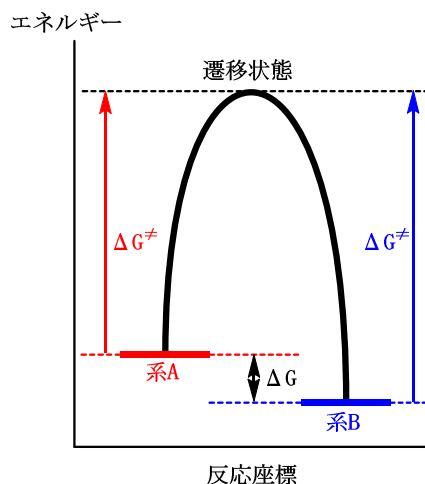


図2-5 反応座標

ここで、遷移状態は系 A よりもエネルギー的に不安定ですから、自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ が正の値を持つ吸熱反応と考えられ、エネルギーを加えなければ遷移状態に到達しません。次に、付き合いを決心した後に A 子さんと B 君が幸せな二人の生活を夢見て邁進す

るように、エネルギー的に不安定な遷移状態から安定な系 B への峠を下るような変化は、自由エネルギー変化 $\Delta G_{BA}^\ddagger$ が負の値を持つ発熱反応ですから、エネルギーを放出しながら速やかに進行します。このような系 A から遷移状態までの自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ と系 A から系 B への反応の速度定数 k_{AB} の関係を Arrhenius は式 2-6 に纏めました。ただし、 R は気体定数、 T は絶対温度で示す反応温度、 χ は頻度因子を意味していますが、多くの場合に χ は 1 に近い値を示します。

$$k_{AB} = \chi e^{-\frac{\Delta G_{AB}^\ddagger}{RT}} \quad \text{式 2-6}$$

系 A から系 B への反応の反応温度と頻度因子を仮定しますと、式 2-5 と式 2-6 から遷移状態までの自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ の大きさに対応して反応が実質的に完了するまでの時間が求められます。例えば簡単な別れの反応の反応温度を室温に近い 27°C、頻度因子を 1 と仮定したときの結果を表 2-1 にまとめましたが、自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ が数 kcal/mol 程度に小さい時には反応は短時間に完結してしまいます。しかし、25kcal/mol よりも大きな自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ をもつ反応が地球の誕生した当時に開始したと仮定しますと、この反応が現在もまだ完了していないことになります。A 子さんと B 君のわびしい生活による精神的に不安定で恋人の欲しい気持ちが恋愛反応を成就する活力になったと思われます。反応の起こる前の系 A がエネルギー的に高く不安定な場合には、高原から峠を越えて山を下るように、峠を越すための自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ が相対的に小さくなりますから反応が容易に進行します。

表 2-1 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ vs 反応完了時間

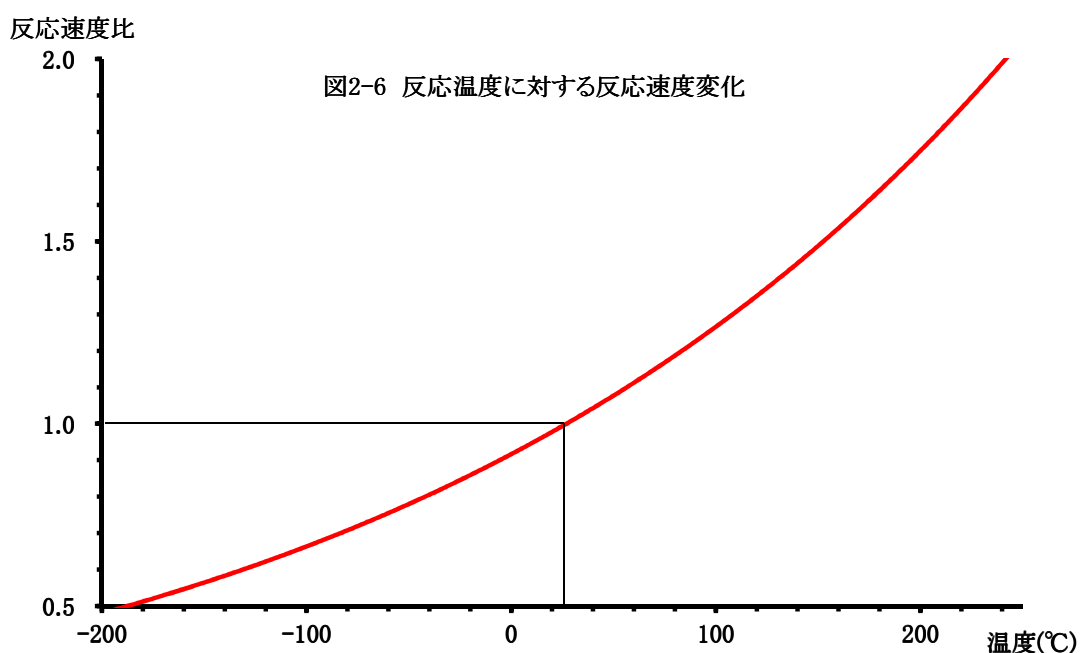
$\Delta G_{AB}^\ddagger$ (kcal/mol)	反応完了時間
1	37s
2	3.3m
3	17.8m
4	1.6h
5	8.5h
6	1.9d
8	54.3d
10	4.3y
15	1.8×10^4 y
20	6.3×10^7 y
25	3.6×10^{11} y
30	1.6×10^{15} y
35	7.1×10^{18} y
40	3.1×10^{22} y
45	1.4×10^{26} y
50	6.1×10^{29} y

燃料が燃える燃焼の変化においては点火前の系 A から、マッチやライターで熱することによりエネルギーを吸収して遷移状態に昇り、峠を越すと発熱しながら二酸化炭素などに変化する系 B に到達します。この時、遷移状態までに要する自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ よりも遷移状態から系 B までの自由エネルギー変化 $\Delta G_{BA}^\ddagger$ の方が大きいために、一度点火しますと燃焼熱 ΔG_{AB} と呼ばれる発熱をして、その熱を近接した燃料に遷移状態までの自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ として供給し点火します。遷移状態までの自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ が大きな燃料はマッチやライターで長いこと温めなければ遷移状態の峠を越すことができません

から、容易には点火しない燃え付き難い燃料です。火打ち石で火を熾すときにほくちに用いる蒲の穂は自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ が小さいために、火打石から掻き落とした破片の持つ小さな熱量でも点火できます。

燃料と呼ばれる燃える物質と空気などの酸化剤と遷移状態まで活性化するための自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ を供給するに充分な高温の3つの要素が揃ったときに着火し燃焼を継続すると思われます。燃料と酸化物が一体化した火薬類においても、遷移状態まで活性化するための自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ を供給するに充分な高温は欠くことのできない燃焼の要素となります。

冬の寒い日にはコタツに入って丸くなり動きたくないように、基質の運動も温度が低くなると遅くなり、温度が上昇すると早くなります。式 2-6 は遷移状態までの自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ が反応温度に反比例の関係ですから、反応温度が低ければ自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ が大きいために反応が遅く、温度が高くなると反応は速くなります。反応温度の27℃の反応速度に対する反応速度比を図 2-6 のように表すことができ、温度を上げれば反応速度定数が大きくなりますから、反応は加速され時間が多少短縮されます。このように反応の速度は温度が大きく影響し、高温なほど容易に反応が進行することを意味しています。



燃焼熱 ΔG_{AB} の大きな燃料は点火しますと系全体として大きな発熱をしますから、瞬間に反応温度が上昇し、燃焼の速度が大きくなりますから激しく燃え上がります。本書の末尾にまとめた別表1に種々の物質の燃焼熱を1モル当たりの値(kcal/mol)で掲げました。図 2-5 の反応座標に示すように燃料は遷移状態と呼ばれる峠を越えて行かなければ点火し燃焼しませんが、この遷移状態の峠を越えるために必要な自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ と反応速度定数の間には式 2-6 のような関係があります。遷移状態の峠が低ければ自由エネルギー

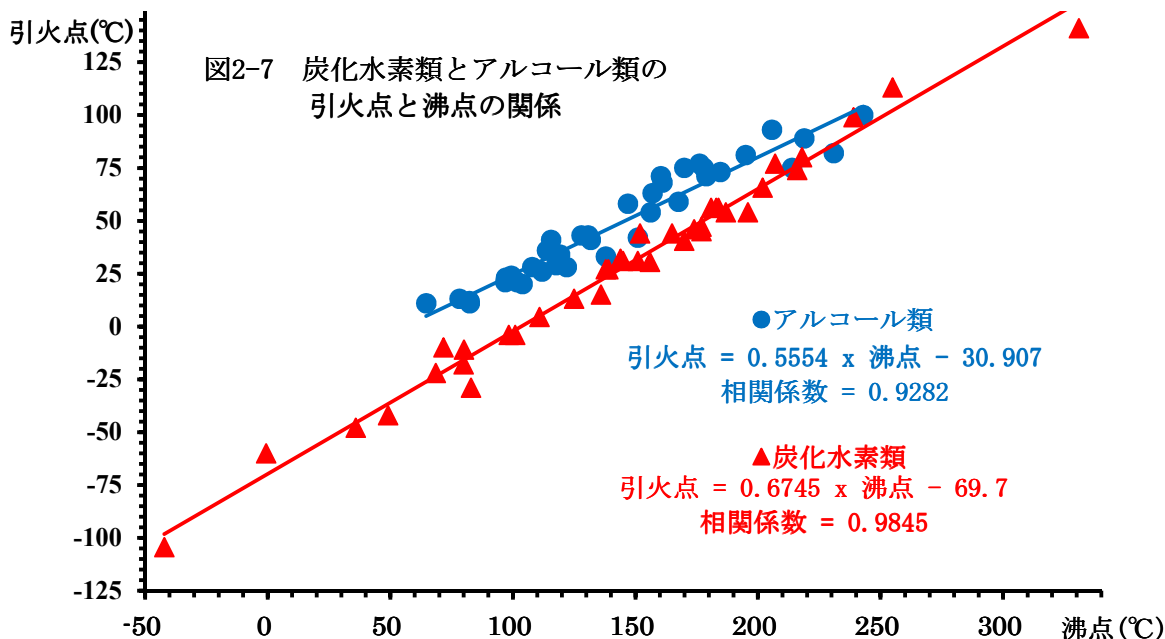
一変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ が小さくなり、容易に点火し燃焼します。逆に、この遷移状態の峠が高ければ大きな自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ を要しますから、点火することも燃焼することも困難になります。このように遷移状態の峠の高さにより燃焼の反応の速度が指数関数的に変化しますから、点火して燃焼するか燃焼が衰えて鎮火するかは自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ の大きさに依存します。

火熾しの極意

前節までに調べてきたように、燃料と呼ばれる燃える物質と空気などの酸化剤と遷移状態まで活性化するための自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ に相当する充分な高温の3つの要素が揃ったときに着火し燃焼を継続すると思われます。そして、それらの3つの要素は式2-2とその積分式2-3から得られる燃焼の速度定数を基にした式2-6で表される関係を持っています。また、燃料と酸化剤が一体化した火薬類においても、遷移状態まで活性化するための自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ に相当する充分な高温が欠くことのできない燃焼の要素です。火薬類の燃焼の様子は表す式2-4とその積分式2-5から得られる燃焼の速度定数を基にした式2-6で表される関係を持つと考えると、火熾しの極意が見えてくるのではないのでしょうか。

空気中で燃料を加熱して徐々に温度を上げてゆくときに、与えられる熱エネルギーが遷移状態まで活性化する自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ を充足すれば自然に発火しますから、燃焼を開始する最低のこの温度を発火点と定義しています。実際には加熱した容器の中に粉末や液体の燃料を滴下して発火する温度を発火点として測定しています。当然、化学的に空気と反応し易い燃料は遷移状態まで活性化するための自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ の値が小さく低温でも発火しますから、運搬や貯蔵に際して自然発火する危険があり取り扱いに注意が必要になります。式2-2からも明らかなように空気との衝突の確率が高ければ燃え易くなりますから、固体と液体と気体の違いや密度や粘性など燃料の形状や特性も発火点に影響を与えます。本書の末尾にまとめた別表1に種々の物質の発火点を掲げましたが、黒色火薬やマッチに用いられている硫黄の発火点は232℃と報告されています。ウバメガシなどから作られる備長炭で代表される白炭と広く用いられている櫨などから作られる黒炭とでは木目や硬さが異なりますから、同じ木炭でも発火点に250～300℃の温度幅があります。

気体は温度の上昇により対流を起こしますから、全体の温度が発火点に達するまで発火しません。そのため、空気中で火花や小さな炎による点火により燃焼が開始する温度を引火点として燃え易さを定義しています。実際には加熱した容器の中に燃料を置き、火花や小さな炎で点火して発火する温度を引火点として測定しています。気体は空気と容易に混合しますから燃料の密度や粘性などの形状の違いに関係なく、気体燃料の濃度と酸素の濃度だけが引火点に影響します。燃料の蒸気圧は燃料の種類により異なりますが一般的に温度に比例しますから、温度の上昇とともに燃料の気体濃度は上昇し、沸点において蒸気圧は大気圧(1気圧)と等しくなります。液体の引火点はその気体の蒸気圧の影響を受けますから、引火点と物質の沸点の間に相関性が期待されます。引火点と沸点の間の関係をアルコ



ール類と石油などの主成分の炭化水素類について図 2-7 に表しましたが、測定誤差の範囲で直線的な比例関係にあり、その比例係数が物質の種類により若干異なっているように思われます。この関係から沸点の低い物質は低温においても空気とよく混合して高い衝突の確立を持ちますから引火し易い性質を示します。原油から沸点の違いにより低い順に精製した石油類のガソリンと灯油と軽油と重油の発火点は 250～300℃と比較的狭い温度幅になっていますが、引火点はそれぞれ-40℃、40℃、45～70℃、60～150℃と順次高くなります。このように物質の性状により発火点と引火点が異なりますから、種々の物質の引火点も別表 1 に併せて掲げておきます。

火打石ではほくちの中の蒲の穂に、マッチではポプラなどの柔らかな細い木片に、ライターではブタンガスになどの引火点の低い燃料に点火することから火熾しが始まりますが、蒲の穂も細い木片もブタンガスも燃焼時間に限りがあります。ここで発熱するわずかな熱量を附木の燃料の遷移状態まで活性化するための自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ に効率よく充当しなければなりませんから、外からの風の吹き込みを防いで周囲への熱の拡散を抑え、附木を少量ずつ加えて徐々に火を大きくしてゆく必要があります。しかも、燃焼は燃料と酸化剤との出会いの反応ですから、息を吹きかけたり、団扇で扇いだり、火吹き竹やふいごで少しずつ空気を送り込んだりして空気などの酸化剤を十分に供給しなければなりません。燃料に含まれる水分は完全に蒸発し終わるまで 100℃以上の高温にすることができず、水の蒸発には大量の熱量を消費しますから、燃料を遷移状態まで活性化するための自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ を充足できなくなり、燃焼を抑え鎮火させる結果になります。

野外活動で竈などで薪を燃やすときには、乾いた多くの粗朶を入れ、そのうえに少し太めの小枝を載せ、さらにその上に充分に空気が入るように薪を組みます。新聞紙や開いた

牛乳パックにマッチやライターで点火した後に粗朶に火を移し火熾しが始まります。使用済の牛乳パックは本来の目的を済ませた廃棄物に過ぎませんが、水が滲み出さないような処理がしてありますから、常に乾燥した状態を保つことができ、しかも表面を覆っているプラスチックが良く燃える蠟状の物質のため、附木としては極めて優れています。附木としてガソリンや灯油を掛けますと激しい火勢で燃え上がりますが、燃焼時間が短く燃え広がりますから粗朶や小枝への熱の伝わりが悪く、初期の火熾しには適しておりません。点火に際してはできる限り風の吹き込まないように注意すべきですが、強風でなければ風上から点火することが肝要と思います。なお、火種をあまり掻き回したり移動させたりすると発生する熱量が拡散してしまい、火勢を衰えさせる原因になります。

蒲の穂ばかりでなくよく乾燥した木の葉や枯草や紙は遷移状態までの活性化の自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ の小さな燃料ですから、マッチやライターから最初に点火する附木として適しています。附木から発生する熱量を集中的に粗朶や小枝に伝えて、より多くの粗朶や小枝を活性化させる自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ を充足することにより大きく類焼させることが火熾しにおける最も注意を払うべき点です。発生する熱量を拡散させないことが類焼の効率をあげ、総発熱量を増すことになります。これぞ火熾しの極意と思っています。

火消しはいなせな兄ィの仕事

徳川 8 代将軍吉宗が治めていた時代には江戸城を中心に半径約 5km の地域に人口約 1000000 人が住んでいましたが、特に木造平屋建ての密集した南東側半分に町人が犇めくように暮らしていましたから、一度火事になれば多くの人々が被災したようです。火事と喧嘩は江戸の華といわれたように、消防を担当したいろは四十八組の火消しのいなせな兄ィたちは鳶口と呼ばれる鉤の付いた棒を担いで火事場に駆け付けましたが、鳶口で火が消えるとは考えられず、隣接した建物を壊して類焼を抑える消火をしていたようです。燃え盛る火事場のすぐ傍で鳶口一本で家屋を打ち壊すのですから、勇気と決断力と敏捷さを兼ね備えたいなせな兄ィでなければ火消しは務まらなかったのでしょう。同じように類焼の危険があるときに隣接した建物や立ち木を壊すために、米国の消防車には現在でも斧が備え付けられています。

サイパン島や硫黄島が連合軍の手に落ち、戦争末期になると米軍の爆撃機が東京をはじめ日本の各地に飛来して爆撃をするようになりました。1945 年 3 月 10 日の東京大空襲では、高射砲の弾丸も届かない高度 10000m の上空から B29 爆撃機が正 6 角形の筒状の缶に 1 ガロンの石油を入れ発火装置を付けた焼夷弾を束にして東京に大量に投下しました。木造の家屋が密集して建っていた当時の東京には特殊な消防車は配備されていませんでしたから、道路脇に設置されていた防火用水の水をバケツで撒いて消火に努めましたが、石油を撒かれて火を点けられた東京の街は死者 100000 人以上を出した火炎地獄になりました。著者は爆撃された場所から幸い多少離れていたために、当日の被災を免れましたが今でも焼夷弾の石油の匂いと赤色に染めた空が思い出されます。炎上している油に水を掛けても水

の上に油が浮いて広がりますから、火勢が大きくなるだけで消火の効果はありませんが、世界大戦で劣勢の状態にあった東京では悲しいかなすすべがなかったと思います。

著者は化学の研究室で永年にわたり、エーテルやアルコールやベンゼンを取り扱う研究を続けてきましたから、これらの引火し易い物質を火で温めたり、煮え立つままに器を変える操作をしばしば行ないました。必然的にフラスコに引火することもしばしばありましたが、実験台に寄りかかって友人と雑談をしていた時に、背中の近くにあったガスバーナーの火がセーターに燃え移りカチカチ山になった不注意な事故もありました。生活環境を破壊しますから全ての動物は火の燃える現象に対して恐怖を感じ興奮しますが、火を取り扱う文明を持った人間も「火事場の馬鹿力」といわれるように、火に対して恐怖を覚え興奮する本性が残っています。竈の火やキャンプファイヤーに対しては恐怖を感じませんが、不意にフライパンの中に火が入って燃え上がりますと小さな火でも火勢を制御できないと感じて一瞬にして恐慌をきたします。実験中に火災を起こした人は興奮し、失火による被害を最小にすべく取り繕おうと焦りますから、冷静な判断ができなくなり、素手で火を消そうと蓋をしたり燃え盛るフラスコを移動させたりします。そのため新人として実験室に迎え入れられたときに、火を出した人は大声を上げて周囲にいる人を呼びすぐにその場を離れ、冷静な周囲の人が消火作業を行うように指導されました。このような指導や多くの経験から、次第に火に対する知識と消火の技術を身に着け、怪我や事故もなく実験ができるようになりました。

燃料と呼ばれる燃える物質と酸素や硝石のような酸化剤と呼ばれる物質と高温の 3 つの要素が揃ったときに着火し燃焼しますから、これら 3 つのうちの 1 つの要素でも欠くようにすれば火勢は衰えて消火することができます。いなせな兄ィは燃料の供給を断ち切る除去消火法で類焼を抑えていましたが、現代ではガスや電気や水道や下水が生活の基盤となる必須の設備になっていますが、燃料や高温を与えるものとして働くガスや電気が無限に供給されますから、火災の原因となり火勢を強める働きをします。大震災や洪水などで生活基盤設備が一部でも破壊されますと、除去消火法による防火のために、ガスと電気の復旧は極めて慎重に行われます。

図 2-8 に示すような火消し壺と呼ばれる壺は燃え盛る炭や薪を入れて蓋をし空気の供給を断ち切る窒息消火法で火を消す道具です。燃料は多くの場合に酸素の存在で二酸化炭素を排出しながら燃えますが、そのとき発生する高温による対流で局部的に空気の流れが生まれ、排出した二酸化炭素が飛散するとともに新鮮な空気が供給されて燃焼を拡大します。燃え盛る火の上から砂や濡れ雑巾などを被せまると対流が抑えられますから、酸素の供給が止まり火の周りは二酸化炭素で充満され、窒息消火法



図2-8 使い慣れた火消し壺

により火を消すことができます。ケーキに立てたロウソクの火に少し強い息を吹きかければ、小さな対流は簡単に抑え込むことができますから、窒息消火法によりめでたくお誕生日をお祝いできます。ちなみに、軌道上の人工衛星の中では重力がないので対流がほとんど起こりませんから、ロウソクに火を点けても窒息消火が起こり燃え続けないそうです。

水は熱容量が大きく、その上水蒸気になるときに非常に大きな気化熱を要しますから、水を掛ければ燃え盛る薪や木炭の温度を急激に下げる冷却消火法となります。その上、燃料としての働きを持たない水が熱で蒸発し、気化した水蒸気が火の周囲を包み込んで空気を遮断しますから窒息消火の働きもします。家庭の狭い台所で火にかけた約 180℃の油で天麩羅や唐揚げは揚げますから、少しの過熱でも油に火が入り火災に結びつく危険性の最も高い料理法と思われます。揚げ物の火災はかなり多量の油の燃焼ですから、水を掛ける消火法ではかえって油が鍋から吹きこぼれて大事になります。手元にある大根や菜物を油に入れて油の温度を下げる冷却消火法が簡便で有効とされています。

実験室の新人に対する指導にもありますが、火災が起こったときに取るべき第 1 段階は消火作業が可能か手に余るような火勢か冷静に判断して、消火作業をするか避難するか選びます。第 2 段階では類焼しないように周囲にある燃えるものを取り除き火の拡大を抑え、第 3 段階でガスの元栓を閉めたり電気スイッチを切るなどできる限り燃える物質の供給を止めます。第 4 段階では燃えている物質の性質や火勢の大きさなどを観察して、後始末のことも考え合わせて無理のない消火方法を選びます。

「この法律は、火災を予防し、警戒し及び鎮圧し、国民の生命、身体及び財産を火災から保護するとともに、火災又は地震等の災害による被害を軽減するほか、災害等による傷病者の搬送を適切に行い、もつて安寧秩序を保持し、社会公共の福祉の増進に資することを目的とする」と冒頭で定めた消防法は、火災の予防と消火に関する法律で、火災に関わる種々の事柄から消防署の設備まで定めています。この消防法では水を撒くことで有効に消火できる普通火災と焼夷弾や揚げ物の火災のように水では消化し難い油火災と漏電など通電による発熱が原因の電気火災の 3 種類に分類しています。また、日常生活にあまりかわりない物質を多く含んでいますが、火災を引き起こし易い物質を表 2-2 に掲げたように危険物第 1 類～第 6 類に分類して、その特性に即した保存や管理や使用法を定めています。第 1 類と第 6 類の危険物は強い酸化剤の働きを示す物質を、また第 2 類と第 3 類はそれぞれ空気と水が作用すると発火する危険性を持つ物質をまとめています。第 5 類危険物に分類された火薬や爆薬は酸化剤と燃料の両方の性質を兼ね備えていますから、窒息消火法が全く適用できませんし、非常に早く延焼してゆきますから冷却消火法もあまり有効ではありません。延焼を抑えて常に除去消火法が自動的に働くように少量ずつ貯蔵し管理するよう定めていますが、警察や自衛隊の爆発物処理班は戦時中の不発爆弾や時限装置の付いた爆発物を-193℃の液体窒素の中に浸して完全に冷却して、冷却消火法により爆発を未然に防いで処理します。

第 4 類は非常に引火し易い液体状の油性燃料で、消火に水を散布しますとかえって燃え広

がり火勢を強くしますが、別表 1 にも掲げましたがガソリンや灯油やアルコール類などの日常生活と密接な関係を持つ多くの物質が含まれています。場所や環境などで異なりますが、消防法に則った危険物倉庫や貯蔵設備の中に危険物取扱者の資格を持つ人が管理する

表 2-2 消防法に基づく危険物の分類

類別	性質	品名
第一類	酸化性固体	塩素酸塩類、過塩素酸塩類 無機過酸化物 亜塩素酸塩類、臭素酸塩類、よう素酸塩類 硝酸塩類 過マンガン酸塩類、重クロム酸塩類
第二類	可燃性固体	硫化りん、赤りん、硫黄 鉄粉、金属粉、マグネシウム 引火性固体
第三類	自然発火性物質 及び禁水性物質	アルカリ金属及びアルカリ土類金属 黄りん 有機金属化合物 金属の水素化物 金属のりん化物 カルシウム又はアルミニウムの炭化物
第四類	引火性液体	特殊引火物 第一石油類 アルコール類 第二石油類 第三石油類 第四石油類 動植物油類
第五類	自己反応性物質	有機過酸化物 硝酸エステル類 ニトロ化合物、ニトロソ化合物 アゾ化合物、ジアゾ化合物、ヒドラジンの誘導体 ヒドロキシルアミンとその塩類
第六類	酸化性液体	過塩素酸 過酸化水素 硝酸

ときを除いて、大量にこれらの危険物を貯蔵することができませんから、ガソリンはポリエチレンの容器に入れて購入することができませんし、一般家庭などに大量の灯油を貯蔵することも許されていません。

息を吹きかけたり濡れ雑巾を被せても消火できない大きな火勢の火は、水を使えば周囲が水浸しになり後片付けに苦勞しますから、消火器を用いることが奨められています。普通火災か油火災かなどの火災の種類に応じて種々の特色を持った消火器が作られ改良されてきましたが、現在普及している消火器はほとんどみな窒息消火法に基づいています。メタンと塩素から容易に製造される四塩化炭素 (CCl_4) は不燃性の液体で 77°C で 7kcal/mol の気化熱を奪って気化しますから燃えているものを若干冷却しますが、気化した四塩化炭素は空気の 5.5 倍の比重を持っていますから空気の対流を非常に抑え窒息消火の働きをします。そのうえ、四塩化炭素は通常環境では全く変性しませんし、開放された環境では跡形もなく気化するために軽便な消火器として用いられていました。しかし、麻酔性や発がん性などの種々の毒性が明らかになってきましたので、現在では消火器や消火剤として用いられていません。

空気の約 1.6 倍の比重を持つ二酸化炭素は全く燃えませんが、窒息消火の働きを示す気体です。吹き出し口を付けた鉄の器に液化した二酸化炭素を充填した二酸化炭素消火器は火元に向かって二酸化炭素を吹き付けて酸素の供給を遮断して窒息消火をします。しかも、加圧されて液化していた二酸化炭素が瞬時に放出されるときに Joule-Thomson の効果により二酸化炭素の気体は非常に冷却されますから、強力な冷却消火法としても働きます。その上、放出した二酸化炭素は空気中に拡散してしまいますから、跡形もなく消火され、後始末の手間が省けるためにコンピューターなどの電気火災に適していますし、家庭などで最も使いやすい消火器です。これらの消火器は対流を抑えて空気を遮断する窒息消火法に基づいていますが、四塩化炭素も二酸化炭素も気体として短時間に拡散してしまい消火の効果が長続きしません。

ボヤなどの火災の延焼を抑えることを目的としていますから、後片付けの負担が多少多くなっても延焼を抑え鎮火に導くために、消火の効果が長続きする消火器が種々用意されています。機械泡消火器は洗剤のような界面活性剤の水溶液を泡立ててシャボン玉を作り火元に吹きかける機構を持った窒息消火器で、泡を作るために空気を入れるものと予め容器に蓄圧しておくものがあります。化学泡消火器は界面活性剤を含む炭酸水素ナトリウム (重曹) の水溶液と硫酸アルミニウムの水溶液を別々に容器に収めた消火器で、火災の折に両液を混合し攪拌することにより二酸化炭素が発生するために粉末の酸化アルミニウムを含む壊れにくい泡が形成されますから、強力で持続性のある窒息消火をします。粉末消火器は炭酸水素ナトリウムやリン酸アンモニウムなどの粉末を火元に散布し、燃焼による高温で大量の二酸化炭素が発生させて火災を抑制する効果を持っていますから、ガスや石油類の油火災に有効です。

通常の火災は圧倒的な量の水を散布すれば冷却消火法により消火できますから、市中に

多くの消火栓や防火水槽を設置し、瞬時に大量の水を放水するポンプを装備した消防車を消防署に配備して火災に備えています。火災の鎮火を目的として大量の放水をしますと、鎮火後には洪水に見舞われたような水害になりますから、消防士の方々は慎重に火事の様子を観察して必要と判断してから放水をします。昨年近所でボヤ騒ぎがあり 10 台以上の消防車が集結しましたが、結局全く放水することなく 1 時間後には騒ぎが終息しました。石油製油所を中心に多くの工場で構成されている石油コンビナートや、多くの飛行機が離着陸する飛行場では大量の第 4 類危険物が貯蔵され、パイプラインを通して移送されていますから、一度引火しますと水による冷却消火法の限界を超す大規模な油火災になります。そのため窒息消火法に有効な泡状の物質や粉末の消火剤を撒く消防車が用意されています。

2015 年 8 月に中国の天津港の倉庫で爆発を伴う大火災が発生し、死者 17 名負傷者 400 名を超す大事故が起きました。当時、倉庫内に第 3 類危険物として取り扱われている炭化カルシウムの他に、硝酸アンモニウムと硝酸カリウムとシアン化ナトリウム(青酸ナトリウム)が大量に貯蔵されていたと報道されています。第 1 類危険物として取り扱われている硝酸アンモニウムと硝酸カリウムは強力な酸化剤として働く物質ですし、 158.6kcal/mol の燃焼熱を発するシアン化水素のナトリウム塩は燃料として働きます。さらに、硝酸アンモニウムの水溶液は弱酸性を示しますし、毒劇物として取り扱われているシアン化ナトリウムを酸性にしますと猛毒のシアン化水素が発生します。それぞれ個々に火災の危険の極めて高い危険物と毒性の強い毒劇物のこれら 4 種の物質が、複合して火災を引き起こしたのですから簡単に消火できる火災事故ではありませんが、その上にこの火災を普通火災として大量の水による誤った方法で消火しましたから、炭化カルシウムが水と反応して最も引火性の高いアセチレンが発生して大爆発に結びつきました。

火を取り扱う文明を持った人間も火を見ると恐怖を覚え興奮する本性が残っていますから、火災が起こったときにはまず消火作業が可能か手に余るような火勢か冷静に判断して、消火作業をするか避難するか選びます。次に、類焼しないように周囲にある燃えるものを取り除き火の拡大を抑え、ガスの元栓を閉めたり電気のスイッチを切るなどできる限り燃える物質の供給を止めます。燃料と酸化剤と高温の 3 つの要素が揃ったときに着火し燃焼しますから、これら 3 つのうちの 1 つの要素を欠くような除去消火や窒息消火や冷却消火をすれば火勢は衰えて鎮火に結びつきます。火消しは危険と背中合わせの作業ですから、いなせな兄ィのように勇気と決断力と敏捷さをもって冷静に注意深く行わなければなりません。

火の本質は燃焼熱

多くの子供達が学ぶ小学校の昼休みを考えてみてください。生まれつきの体格や運動能力や興味が違いますし、寝不足や体調も異なりますから、個々の小学生の持つ元気さは皆違います。先生が何もしなくても、給食が終わると元気な小学生は運動場に飛び出してゆき遊び始めます。昼休みが終わると先生は始業のチャイムを鳴らして子供達を教室に呼び

集めます。そして大きな声を張り上げて勉強が出来るように席に着かせます。それでもだめならば、先生は子供達の注意を引くような話や行動をとるでしょう。このようにして、子供達を教室という秩序の中に纏めて行きます。大人しく静かな小学生は直ぐに教室の秩序に従いますが、やんちゃで元気な小学生はなかなか授業を受ける気になりませんから、先生はチャイムを鳴らしたり、声を張り上げたり、注意を引くような行動をとりますが、この時先生はかなりの精力を使わなければなりません。

小学生が教室に集うように分子も集合して物質が形作られていますが、それぞれの分子は固有のエネルギーを持って運動しています。このような分子が秩序を持って集合するときには、昼休み後の小学生のように分子は集合のためのエネルギーを必要とします。逆に、給食後の小学生も物質も放って置けば少しずつエネルギーを放出して次第に分子や小学生の秩序を乱して散り散りばらばらに拡散してゆきます。個々の小学生が持っている元気さのように分子が個々に持つ固有のエネルギーをエンタルピー (H) と呼び、それらの分子を秩序高く集合させて物質を組織させるために必要であり、秩序なく拡散する際に放出されるエネルギーをエントロピー (S) と呼んでいます。一般に分子が個々に持つエンタルピーに比較してこの秩序を維持するためのエントロピーは小さなエネルギーと思われます。

物理学の基礎となる**熱力学の3法則**のなかには、外界から独立し遮断された閉鎖系では、エネルギーも物質も形態は変化してもその総量を不変とする**エネルギー不滅と物質不滅の法則**が含まれています。また閉鎖系の中では、エネルギーを放散しながら秩序の失われる方向に変化が起こり、逆に秩序高く組織し集合させるためにはエネルギーを必要とすることが、**エントロピーの増大**するように変化が起こるという法則として認められています。このようなエンタルピー (H) とエントロピー (S) の2種類は物理現象を始め宇宙のすべての現象を支配するエネルギーの関係として、Gibbs が式 2-7 に数式化して纏めました。ただし、この系の絶対温度を T とするときに、この系の持つエネルギーの合計を自由エネルギー (G) と定義しています。さらに、図 2-5 の反応座標で示すような系 A から系 B に変化する時には、両系におけるエンタルピーとエントロピーと自由エネルギーのそれぞれの変化を式 2-8 と定義しますと、式 2-9 が導かれます。ここで系 A から系 B までの自由エネルギー変化 ΔG_{AB} が負の値の場合には系 A よりも系 B の持つ総エネルギーが小さいことを意味しますから系 A から系 B への変化はエネルギーを放出しながら容易に進行する発熱反応であり、逆に ΔG_{AB} が正の値の場合にはエネルギーを加えなければ反応の進行しない吸熱反応と考えられます。

$$G = H - TS \quad \text{式 2-7}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{AB} &= H_B - H_A \\ \Delta S_{AB} &= S_B - S_A \\ \Delta G_{AB} &= G_B - G_A \end{aligned} \quad \text{式 2-8}$$

$$\Delta G_{AB} = \Delta H_{AB} - T\Delta S_{AB} \quad \text{式 2-9}$$

燃料が燃える燃焼の変化は点火前の状態の系 A から、遷移状態の峠を越えて二酸化炭素などの生成物の状態の系 B への変化と考えることができます。燃焼はその前後における自由エネルギー変化 ΔG_{AB} が負の値を示す発熱反応ですから、この時の自由エネルギー変化 ΔG_{AB} に相当する発熱量を燃焼熱と呼んでいます。一般にエンタルピー変化 ΔH_{AB} に比較してエントロピー変化 ΔS_{AB} は非常に小さいために、結合エネルギーや分子の歪エネルギーなど燃料分子が固有に持つ安定化エネルギーの総和の変化を意味するエンタルピー変化 ΔH_{AB} が燃焼熱にほぼ等しくなります。

表 2-3 直鎖炭化水素の燃焼熱

直鎖炭化水素			計算値	燃焼熱実測値		
化合物名	分子式	分子量	kcal/mol	kcal/mol	kcal/g	kcal/mL
水素	H ₂	2	69	68	34.0	2.4
メタン	CH ₄	16	216	211	13.2	7.3
エタン	C ₂ H ₆	30	374	368	12.3	7.0
プロパン	C ₃ H ₈	44	532	526	12.0	7.0
ブタン	C ₄ H ₁₀	58	690	688	11.9	7.1
ペンタン	C ₅ H ₁₂	72	848	833	11.6	7.2
ヘキサン	C ₆ H ₁₄	86	1006	990	11.5	7.6
ヘプタン	C ₇ H ₁₆	100	1164	1150	11.5	7.9
オクタン	C ₈ H ₁₈	114	1322	1303	11.4	8.0
ノナン	C ₉ H ₂₀	128	1480			
デカン	C ₁₀ H ₂₂	142	1638	1610	11.3	8.3
ウンデカン	C ₁₁ H ₂₄	156	1796			
ドデカン	C ₁₂ H ₂₆	170	1954	1933	11.4	8.5
トリデカン	C ₁₃ H ₂₈	184	2112			
テトラデカン	C ₁₄ H ₃₀	198	2270			
ペンタデカン	C ₁₅ H ₃₂	212	2428			
ヘキサデカン	C ₁₆ H ₃₄	226	2586	2562	11.3	8.8
ヘプタデカン	C ₁₇ H ₃₆	240	2744			
オクタデカン	C ₁₈ H ₃₈	254	2902			
エイコサン	C ₂₀ H ₄₂	282	3395	3187	11.3	8.9

例えば日常生活に密接な関係のある燃料の主成分を占める飽和炭化水素について、報告されている燃焼熱の実測値を表 2-3 に掲げました。これらの飽和炭化水素は炭素原子と水素原子が炭素-炭素結合と炭素-水素結合で結合した構造を持っていますから、空気中で燃焼

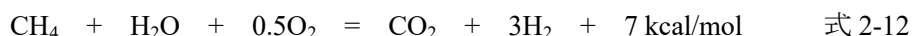
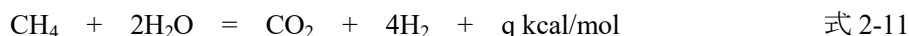
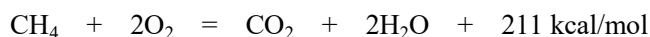
しますと図 2-9 のような化学反応により二酸化炭素と水のみを生成します。ダイヤモンドの炭素-炭素結



図2-9 飽和炭化水素の燃焼反応

合、メタンの炭素-水素結合、酸素分子の結合、二酸化炭素の炭素=酸素 2 重結合、水の酸素-水素結合のそれぞれの結合エネルギー83、99、118、192、111kcal/mol と水の気化熱 10 kcal/mol を最も標準的な結合エネルギーと考え、図 2-9 の反応で関与する 5 種類の結合の結合エネルギーがこれらの標準的な結合エネルギーに等しいと仮定して積算した総結合エネルギーの計算値を表 2-3 に併せて掲げました。図 2-9 の反応のエンタルピー変化に相当する結合エネルギーの計算値 ΔH_{AB} が燃焼熱の実測値 ΔG_{AB} に対して誤差範囲でよく一致していますから、酸素が十分に供給される燃焼環境ではエントロピー変化 ΔS_{AB} はほぼ 0 と見積もることができます。

このように燃焼熱などの反応熱が結合エネルギーの総和にほぼ一致しますから、反応の経路や反応条件に関わらず系 A から系 B への反応熱は関与する素反応の反応熱を代数的に組み合わせることにより求められます。この関係を Hess は原系から生成系までの反応熱の総和を含む熱化学方程式としてまとめました。例えば表 2-3 に掲げたように水素とメタンの燃焼熱はそれぞれ 68kcal/mol と 211kcal/mol ですから、式 2-10 のような熱化学方程式で表すことができます。また、図 2-3 にまとめた空中窒素固定法に用いられている水蒸気改質法の変化も式 2-11 に示す熱化学方程式で表されますから、これらの方程式を基に連立方程式を解きますと反応熱 q が-61kcal/mol となり、吸熱反応と考えることができます。また、この水蒸気改質法においてメタンの半量の酸素を加えますと、一部メタンが燃焼して発熱しますから、式 2-12 のように発生する水素の量は減りますが、わずかに発熱しながら反応が進行します。工業的に水蒸気改質法で水素を生産するとき、加える酸素の量を増やせば温度が上がり、減らせば温度が下がりますから、加える酸素の量を調節して生産効率や触媒の効率などによる反応装置を適性温度に制御します。



式 2-10 の熱化学方程式に示したように、水素やメタンは示された量の燃焼熱を放出しますが、その放出した熱エネルギーの一部分が実際には周囲の空気や反応容器を温めることに消費されますから、他の反応と組み合わせてゆくときには完全な等式で表される方程式にはなりません。熱化学方程式はあくまで熱の収支が理想的になされることを前提にしていますから、実際の複雑な系では反応の進行につれて熱量の損失が起こり、不等式で表される関係になります。このように Hess の提唱した熱化学方程式は連立方程式を解くだけ

で多くの反応の熱的な収支がわかりますから、容易に進行する発熱反応や強制的な反応条件を要する吸熱反応などの反応の全体像を把握できるばかりでなく、反応条件の詳細や反応に加える触媒や補助剤の有無や役割を検討するために役立ちます。

日常生活で広く用いられている燃料の液化石油ガス(LPG)と航空機用ガソリンと自動車用ガソリンと灯油や軽油と重油の主成分をなす飽和炭化水素は表 2-3 にそれぞれ黄色と水色と赤色と紫色と青色で色分けしました。化学的な視点では 1 モル当たりの熱量の値で表されている燃焼熱は極めて便利で理解し易い単位ですが、1 モルの重さも体積も化合物により異なりますから、通常 kg などの重さや L などの体積で商取引されているこのような燃料に付いて発熱量を比較するときには不便です。そのため燃焼熱を 1g の重さと 1mL の体積の化合物に対して発生する熱量として換算した値も表 2-3 に併せて掲げました。これらの石油燃料の発する熱エネルギーで暖房したり発電したり交通機関を動かしていますが、表 2-3 からはこれらの燃料の液体体積当たりの発熱量に大差のないことが読み取れます。しかし、2016 年 3 月の日本国内の液化石油ガスと自動車用ガソリンと灯油と自動車用軽油と重油の平均店頭価格は液体 1L 当たりそれぞれ¥230, ¥118, ¥62, ¥100, ¥54 でしたから、同じ熱量を得るためには重油と灯油が廉価で、ガソリンと液化石油ガスは高めの価格で売られています。同じ発熱量に対するこの価格の違いは主に使用するときの利便性とガソリン税や軽油取引税によるものと思います。

水素は果たして環境に優しいか

日常生活で広く用いられているガソリンや灯油などの石油燃料は液体 1kg 当たりの発熱量が約 11500kcal で、利便性が高く比較的廉価ですから、暖房したり発電したり交通機関を動かす熱エネルギーとして用いられていますが、燃料の約 3.1 倍の重量の二酸化炭素を発生します。20 世紀には発生する大量の二酸化炭素を大気中に排出して自然に拡散させていました。2000 年には石炭や石油の製品を燃焼して人類は約 2.5×10^{10} t の二酸化炭素を排出しましたので、気候温暖化の原因を作っているのではと考えるようになり、世界的に規制する動きになりました。水素は地球上で無限に供給でき全く二酸化炭素を発生しない燃料と考えられていますから、この二酸化炭素の発生を規制する動きの一つとして、ガソリンの代替えに水素を燃料とする公害に無縁な夢の自動車の開発研究がすすめられています。しかし旨い話にはまやかしの含まれていることが多々ありますから、眉に唾を付けて水素燃料が本当に環境に優しい夢の燃料なのか改めて考えてみようと思います。

大男はノッシノッシとゆっくり歩き、小男はチョコマカとすばしっこく動き回りますが、同じように大きな分子は動きが遅く小さな分子は早く動き回ります。気体の圧力 p は分子が壁に衝突するとき生まれる力ですから、体積 V の立方体の中に質量 m の分子が速度 v で N_a 個運動しているときには、壁にかかる圧力 p は式 2-13 の関係で表されます。理想気体定数を R とするとき、気体分子の運動速度は理想気体の状態方程式を加味すると式 2-14 のように書き換えられます。この式から分子の持つ運動の速度は温度に比例しますが、分

子の質量に相当する分子量が大きな時にはたとえ温度が高くなっても分子はゆっくりした速度で運動し、質量の小さな分子は低温においても非常に早く運動することが分かります。

$$p = \frac{mv^2 N_a}{3V} \quad \text{式 2-13}$$

$$v^2 = \frac{3RT}{mN_a} \quad \text{式 2-14}$$

水素は最も小さな分子量の物質ですから、地球上に存在する多くの物質と異なる特色のある性質を持っています。分子の運動速度は式 2-14 の関係にありますから、気体の水素分子は非常に速い速度で運動しており、絶対零度に近い非常な低温の環境でなければ水素分子は激しく動き回ってしまい、液体の状態まで分子の集合することができません。水素の沸点は-252.7℃と報告されていますから、非常な低温に冷却しなければ液化せず多くの場合に気体で存在します。その上、臨界点が-239.9℃と報告されていますから、水素に圧力をかけて圧縮しても非常に低温でなければ液化することができません。しかも、液体水素は比重が 0.0708g/mL と極めて小さいために、表 2-3 にまとめたように燃焼において 2.4kcal/mL しか発熱しません。このように水素は極めて液化し難く、日常生活の環境では気体の状態でしか用いることができませんから、赤色に塗装したボンベに水素ガスは充填して輸送されています。街中でよく見かける 7000L 用ボンベは内圧の上限を 150 気圧と規定していますから、安全性を考慮して 40～60kg の重さのマンガン鋼で一体成型した非常に堅牢な容器になっています。このボンベの中には全て燃焼しても 21000kcal の熱量に相当する約 620g の水素しか充填できませんが、比較しうる同じ程度の大きさのボンベには液体としてプロパンガスを 30kg 充填できますから、内容物を全て燃焼しますと 360000kcal の熱量を得ることができます。

前節で示したように沸点と引火点の間には比例関係がみられますから、水素の沸点 -252.7℃を図 2-7 に示した相関式に代入しますと引火点が-240℃と外挿できます。このことは北極のような寒冷地においても、水素が容易に点火し燃焼することを意味しています。また、別表 1 に掲げたように空気中における水素の燃焼限界の下限と上限がそれぞれ 4.0% と 75%ですから、空気と水素が非常に広い混合割合で爆発的に燃焼することを意味しています。この燃焼限界は一酸化炭素やホルムアルデヒドやアセチレンに匹敵するものですから、温度や混合割合に関わらず水素が一触即発で爆発的に燃焼する極めて引火性の高い危険な気体であることを示しています。このように水素は取り扱い上で高い技術と設備を要しますから、水素に対する知識や経験の少ない一般市民が水素を燃料として用いるときには多くの危険を伴います。当然、この危険を回避するためには安全に対する設備や装置を多岐にわたり施さねばなりません。

宇宙開発において、地上はるか上空まで必要な物資を運びあげるためには、ロケットエンジンで燃焼する燃料が膨大な量になりますから、可能な限り物資の重量を削減することが要求されます。表 2-3 にまとめた水素及び炭化水素類の燃焼熱の比較で、重量に対する

水素の燃焼熱が抜きんで優れていますから、僅かな重量の水素でも多量の熱エネルギーを供給できます。また、非常に空気が希薄で気温の低い人工衛星の飛行する地球のはるか上空でも水素は確実に引火しますから、燃料としてきわめて精度高く熱エネルギーの供給を操作できます。しかも、宇宙空間に長期間滞在する宇宙飛行士が必要とする水を副産物として生産しますから、宇宙空間で消費する燃料として極めて優れていると思われます。宇宙飛行士をはじめ種々の技術と経験を積んだ多くの人々が宇宙開発に従事していますから、水素を取り扱う上で生じる危険を容易に回避でき、燃料としての水素の長所を生かすことができます。

天体の半径と質量をそれぞれ R と M 、万有引力定数 G を $6.67 \times 10^{-11} \text{m}^3/\text{s}^2\text{kg}$ 、物質の質量を m とするときに天体上の全ての物質を天体に引き付けている万有引力 U が式 2-15 により算出できます。質量 m と速度 v に比例する物質の運動エネルギー F が式 2-16 のように天体の持つ万有引力に優るときには物質は天体の外に飛び去ってゆきますから、天体外へ物質が飛び去るために要する天体からの脱出速度 v_2 (第2宇宙速度) を算出できます。実際、マリナー2号が金星へ、バイキング2号が火星へ、パイオニア11号やボイジャー2号が木星や土星へ飛んでゆきましたが、これらの人工衛星は地球の脱出速度 11.2km/s 以上の猛烈な速度で地球の重力圏から脱出しました。同じように天体の脱出速度より早い速度で運動する気体分子も天体の万有引力を振り切ってその引力圏から散逸してゆきます。

$$U = -\frac{GMm}{R} \quad \text{式 2-15}$$

$$F = \frac{1}{2}mv^2 > \frac{GMm}{R} \quad \text{式 2-16}$$

Cameron は星や太陽の光の分光分析や地上の物質や隕石の元素分析などから、水素が宇宙に存在する元素の約 92.219% で最も多く、次に多いヘリウムと合わせて 99% 以上に達し、それ以外の 90 種類の元素は合計 1% にも満たないと見積もりました。当然、地球をはじめ太陽系の全ての惑星も誕生当時は水素を高い割合で所有していたと考えられます。しかし、木星や土星などに比較して地球や金星や火星は小さな天体ですから、水素の分子運動速度がこれら小さな惑星からの物質の脱出速度を上回っています。結果として木星や土星のような大きな惑星では現在も水素分子が大気の主成分を構成していますが、惑星誕生からの 45 億年の間に地球などの小さな惑星では気体の水素分子は完全に宇宙の彼方に散逸してしまい、それらの大気中には水素とヘリウムの分子が全く残っ

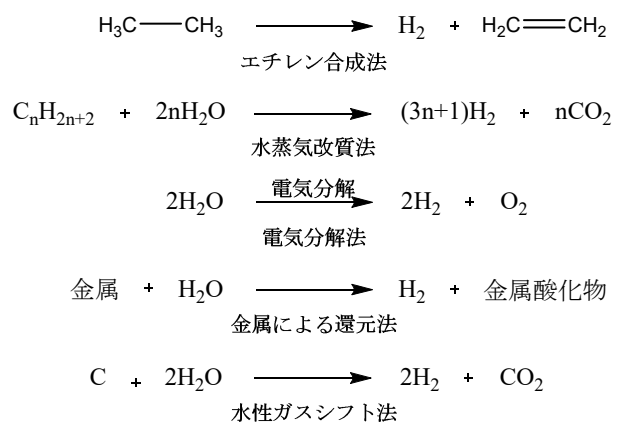


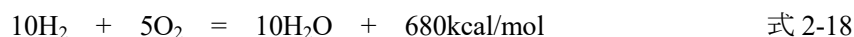
図2-10 主な水素の製造法

ていません。

石油や天然ガスから分留されるエタンは図 2-10 に示すように触媒の存在のもとで高温でエチレンと水素に分解されてゆきます。同じようにプロパンからはプロピレンを、ブタンからブテンやブタジエンを製造していますが、同時に水素が副生してきます。エチレンやプロピレンやブタジエン ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) などのこれらの不飽和炭化水素がプラスチックや石油化成品などの原料として石油や天然ガスから各地にある石油コンビナートで大量に製造されています。地球の引力が小さいために大気中には水素がほとんど残っていないと考えられますが、この式からも分かるように石油化成品の製造過程で水素は大量に副生しますから、アンモニア合成などの水素の需要を現在ほとんどすべて賄っています。

しかし、石油や石炭などの代替えに水素を環境に優しい夢の燃料とするときには、現在の需給状態とは大幅に変化して水素の大量の需要が生まれてきます。エチレンやブタジエンを過剰に生産することは経済的にみてありえませんかから、水素の製造に特化した他の方法で大量供給すると思われます。幸い、地球上には酸素や炭素と結合した水素原子が水や石油や石炭や生体物質などの形で大量に残っていますから、これらの結合を切断して水素分子を作る種々の化学反応により水素を燃料として供給できると考えられています。前節で例示した水蒸気改質法のほかに、水の電気分解法、金属に水を作用させる方法、高温に熱した石炭と水から生じる水性ガスを水性ガスシフト法で変換する方法など工業的に大量に水素を製造する方法が図 2-10 に掲げたように開発されています。

水蒸気改質法は種々の飽和炭化水素から水素を調製できますが、プロパンの水蒸気改質法の過程は式 2-17 に示す熱化学方程式で表すことができます。また、得られた水素を燃料として燃焼する過程は熱化学方程式で式 2-18 と表すことができますから、プロパンから生成した水素を燃料とする一連の系は式 2-17 と式 2-18 を辺々で代数和した式 2-19 として表すことができますが、この式はまさにプロパンの燃焼の過程を表しています。Hess の提唱した熱化学方程式はあくまで熱の収支が理想的になされることを前提にしていますが、実際の反応の進行においては熱エネルギーの一部分が反応装置やその周囲の空気を温めることに消費されますから、水蒸気改質法と水素の燃焼ににおいて若干の熱量の損失が起こります。結果としてプロパンの直接の燃焼と比較して、水蒸気改質法で生成する水素の燃焼による熱量は小さなものになります。しかも水素燃料に変換して利用するこの系においては、二酸化炭素の発生量には変化がありませんから環境に優しい夢の燃料とは考え難く思います。



金属と水の反応も水の電気分解反応も水性ガスシフト法も同じような熱化学方程式による検討から、水素を燃やして発生するエネルギーが金属を製造するために要するエネルギーや電気分解で要する電気エネルギーや石炭の燃焼熱より多くなることは決してなく、

燃料として水素を燃やせば燃やすほどエネルギーの浪費になります。

非常な低温においてしか液化できない水素は極めて引火し易い気体で、取り扱いに細心の注意を要する極めて危険な物質ですから、取り扱う上で高い技術と設備を要します。水素に対する知識や経験の少ない一般市民が水素を燃料として用いるときには、当然、この危険を回避するためには安全に対する設備や装置を多岐にわたり施さねばなりません。その上、水素を大量に製造し、燃料として用いる系では常に熱量の損失が起こり総合的にはエネルギーを浪費するため、水素燃料が環境に優しい夢の燃料と考えることには無理があります。重量が軽く水しか排出しない点が水素燃料の長所として挙げられますから、ガソリンや軽油の代わりに水素を自動車の燃料に使い、二酸化炭素や硫黄酸化物などの環境を破壊しかねない物質の拡散を抑えることが考えられます。高い環境対策を施した化学工場では水素を製造すれば公害物質を拡散することなく回収や再利用することも可能かと思いますが、エネルギーの媒体として水素が電気に勝るとは思えません。宇宙開発のような特殊な場合を除いては、水素燃料が環境に優しい夢の燃料と考えることはできないと結論されます。

3. 錆びるも燃えるもみな酸化と還元

原子内に電子を拘束している静電引力

地球上の全ての物質は種々の原子で構成されていますが、その原子は電子、中性子、陽子の 3 種の微粒子が組み合わせられて出来ていると思われています。質量の小さな電子は $9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ で負電荷を帯びています。電子の 1839 倍の質量を持つ中性子は電氣的に中性で、電子の 1836 倍の質量を持つ陽子は正電荷を帯びています。質量が格段に大きい陽子と中性子が結びついて原子核を形成し、その周囲に電子が分布する形で原子が出来ています。電子の質量が陽子や中性子と比較して無視しうるほどに小さいために、種々の原子を構成している陽子の数と中性子の数の和を質量数といいます。原子の性質は原子核の周囲に広く分布する電子の数に大きく影響を受けています。そのため、質量数が異なる原子でも、陽子の数が同じであれば原子の性質が非常に似ていますから、これらを元素といいます。また、同じ元素でも質量数の異なる原子がいろいろとありますので、これを互いに同位元素と呼んでいます。

水素原子は陽子と電子が 1 つずつで中性子を含んでいません。水素陽イオンは水素原子から 1 つの電子が失われたものですから、陽子だけとなります。そのため水素陽イオンと陽子は全く同じものです。ヘリウム原子は陽子 2、中性子 2、電子 2 で出来ています。他にも陽子、中性子、電子の数の異なる原子が無限に考えられますが、原子核の中で陽子と中性子を結び付けている力が相対的に弱くなるため、安定な元素は陽子の数が 83 以下に限られており、陽子の数が 84 以上の元素では不安定で、如何なる環境でも放射能を出しながら一定の寿命を持って徐々に壊れてゆきます。自然に存在する最も陽子数の大きな元素はウラニウムですが、この元素の中で半減期の最も長い同位元素でも 10 億年です。さらに陽子数が 93 以上の全ての元素は極めて寿命が短く、例えどこかで生成したとしても、きわめて短い年月で全て消滅してしまいます。このことから地球上で性質を知ることの出来る陽子の数の違う元素は 90 種類に限られています。

太陽系では太陽の半径の約 6400 倍の半径の空間に、太陽の質量の 0.1~0.00002% 程度の重さを持つ 8 個の惑星が周回していますが、酸素原子では原子核の半径の約 16000 倍の半径の空間に 0.03% の質量を持つ軽い電子が 8 個分布しています。太陽系では太陽と惑星の間には万有引力が働いて惑星は太陽に結び付けられていますが、原子核は正電荷を持っていますから、負電荷を持つ電子を静電的な力で結び付けています。原子の電子は原子核に近い内側から 7 段階におおよそ順番に詰まっていますが、その 7 つの段階を主量子数と呼んでいます。原子に属する電子の入ることの出来る場所は主量子数 1 から順に 1、4、9、16、25、36 あります。この電子の入ることの出来る場所を軌道と呼び、各軌道に 2 個の電子が入るとその軌道は充足し安定します。そのため、主量子数 1 から 2、8、18、32、50、72 個の電子が入れるだけの許容量を持っています。最も外側の量子数の軌道に分布する外殻電子が主量子数 1 では 2 個、それ以外では 8 個まで入ると次の外側の量子数の軌道

表 3-1 周期表

族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 1																	2 He 2
2	3 Li 1	4 Be 2											5 B 3	6 C 4	7 N 5	8 O 6	9 F 7	10 Ne 8
3	11 Na 1	12 Mg 2											13 Al 3	14 Si 4	15 P 5	16 S 6	17 Cl 7	18 Ar 8
4	19 K 1	20 Ca 2	21 Sc 2	22 Ti 2	23 V 2	24 Cr 1	25 Mn 2	26 Fe 2	27 Co 2	28 Ni 2	29 Cu 1	30 Zn 2	31 Ga 3	32 Ge 4	33 As 5	34 Se 6	35 Br 7	36 Kr 8
5	37 Rb 1	38 Sr 2	39 Y 2	40 Zr 2	41 Nb 1	42 Mo 1	43 Tc 2	44 Ru 1	45 Rh 1	46 Pd 2	47 Ag 1	48 Cd 2	49 In 3	50 Sn 4	51 Sb 5	52 Te 6	53 I 7	54 Xe 8
6	55 Cs 1	56 Ba 2	*1	72 Hf 2	73 Ta 2	74 W 2	75 Re 2	76 Os 2	77 Ir 2	78 Pt 1	79 Au 1	80 Hg 2	81 Tl 3	82 Pb 4	83 Bi 5	84 Po 6	85 At 7	86 Rn 8
7	87 Fr 1	88 Ra 2	*2	104 Rf 2	105 Db 2	106 Sg 2	107 Bh 2	108 Hs 2	109 Mt 2									

陽子数
元素記号
外郭電子数

*1	57 La 2	58 Ce 2	59 Pr 2	60 Nd 2	61 Pm 2	62 Sm 2	63 Eu 2	64 Gd 2	65 Tb 2	66 Dy 2	67 Ho 2	68 Er 2	69 Tm 2	70 Yb 2	71 Lu 2
*2	89 Ac 2	90 Th 2	91 Pa 2	92 U 2	93 Np 2	94 Pu 2	95 Am 2	96 Cm 2	97 Bk 2	98 Cf 2	99 Es 2	100 Fm 2	101 Md 2	102 No 2	103 Lr 2

に電子は順次詰まってゆきます。このことから、外殻電子の数は1～8までしかありませんし、元素の性質も大まかには8種類しかありません。これは Mjendjeljejev が見出した元素の性質と陽子の数との間の周期表の規則性を表しています。表 3-1 には現在、化学の研究に使われている周期表を挙げ、陽子数、元素記号および最も外側に分布する電子の数を示しておきます。典型金属元素を淡赤色、遷移金属元素を褐色、非金属元素を黄色、希ガス元素を緑色であらわしました。さらにランタニド金属元素を赤褐色、アクチニド金属元素を赤色であらわしました。このように、原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が広く分布していますから、原子を構成している陽子と電子がそれぞれ正負の電荷を持っているにもかかわらず、原子には電荷が現れません。

周囲の電子の数で決まる原子の性質

一般に、電荷を持つ2個の粒子の間に働く静電的な力 $F_{Coulomb}$ はクーロン力と呼ばれ、真空中の誘電率を ϵ_0 とするとき、それぞれの電荷の大きさ Q_i と Q_j に比例し距離 r に反比例する式 3-1 に示す Coulomb の関係式で表されます。この式は同じ符号の電荷であれば反発力に、異なる符号の電荷であれば引力として働くことを意味しています。また、これらの粒子がクーロン力を振り切って無限の彼方へ引き離されるときに要するエネルギー $E_{Coulomb}$ はクーロンエネルギーと呼ばれ式 3-2 で表されます。原子核は正電荷を持っていますから、原子核の半径の10000～100000倍の半径の広い空間に負電荷を持つ電子を静電的なクーロン力で結び付けています。このように、原子は質量の重い中性子と陽子が原子核を構成して中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が広く分布していますが、原子核に近いほど距離 r が小さくなりますからこれらの電子と原子核の間に働くクーロン力は大きくなります。

$$F_{Coulomb} = \frac{Q_i \cdot Q_j}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad \text{式 3-1}$$

$$E_{Coulomb} = \frac{Q_i \cdot Q_j}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{式 3-2}$$

$$E_n = -\frac{mZ^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} = R_\infty Z^2 \cdot \frac{1}{n^2} \quad \text{式 3-3}$$

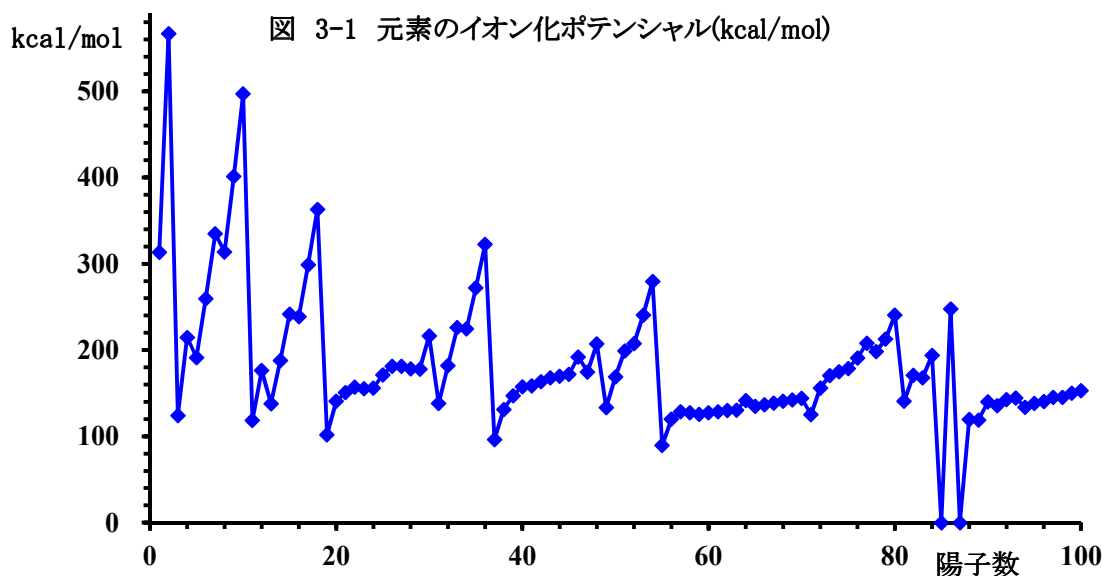
非常に小さく早い速度で運動しているので原子核も電子も量子力学に支配されていますから、それらの電子を原子核から引き離すために要するクーロンエネルギーはイオン化ポテンシャル E_n といい、最外殻電子の主量子数 n 、その原子の陽子の数を Z 、電子の電荷を e 、電子の質量を m 、Planck の定数を h とするときに式 3-2 を変形した式 3-3 で表されます。ただし、 h は $9.537 \times 10^{-14} \text{ s} \cdot \text{kcal/mol}$ と見積もられていますが、Rydberg は m や e や

h などの定数の項を一括して R^∞ とし、実験的に $1.0973 \times 10^7 \text{m}^{-1}$ と決めました。原子核に近い内側からこれらの電子は不連続な 7 段階の電子の入ることの出来る軌道におおよそ順番に詰り、外側には電子の入りうる主量子数の大きな軌道が存在します。式 3-3 から明らかなように、主量子数の小さな内側の軌道の電子は原子核に強く引き付けられており、主量子数の大きな外側の軌道の電子は弱い力で結び付けられています。当然、最も外側の量子数の軌道に分布する最外殻電子は小さなエネルギーで原子から引き離されてしまい、陽イオンとして正電荷を帯びてきます。

表 3-2 種々の元素のイオン化ポテンシャル (kcal/mol)

元素	最外殻軌道		$M \rightarrow M^+$	$M^+ \rightarrow M^{2+}$	$M^{2+} \rightarrow M^{3+}$	$M^{3+} \rightarrow M^{4+}$
	主量子数	電子数				
H	1	1	319	0	0	0
He	1	2	577	1272	0	0
Li	2	1	127	1769	2863	0
Be	2	2	219	426	3597	5094
B	2	3	195	563	887	6063
C	2	4	265	570	1121	1508
N	2	5	342	692	1108	1727
O	2	6	320	821	1289	1809
F	2	7	409	813	1363	1994
Ne	2	8	507	958	1485	2281
Na	3	1	121	1106	1661	2326
Mg	3	2	180	352	1873	2558
Al	3	3	141	440	665	2804
Si	3	4	191	382	782	1056
P	3	5	258	465	706	1200
S	3	6	243	547	820	1106
Cl	3	7	306	557	932	1249
Ar	3	8	370	652	957	1433
K	4	1	102	744	1092	1433
Ca	4	2	144	278	1197	1637

種々の元素のイオン化ポテンシャルを表 3-2 および図 3-1 に掲げておきますが、この値が小さいほど元素は陽イオンに成り易いことを意味します。1 価の陽イオンからさらに電子を引き離して 2 価の陽イオンにするために要するイオン化ポテンシャルも表 3-2 に併せて掲げました。式 3-3 から明らかなように、主量子数が同じ元素では陽子数の小さな元素ほどクーロン力が小さくなりますが、この陽イオンになり易い傾向が図 3-2 にも現れています。表 3-2 に掲げた元素の中でアルカリ金属と呼ばれる Li と Na と K と Rb は最外殻電子を 1 個しか持たない元素で非常に小さなイオン化ポテンシャルを示し、最も陽イオンになり易いことが分かります。Mg や Ca などのアルカリ土類金属は最外殻にある 2 つの電子は小さなイオン化ポテンシャルで 2 価陽イオンになりますが、大きなイオン化ポテンシャルを要しますから 3 価陽イオンには容易にはなりません。アルカリ金属とは反対に、同じ



主量子数の元素の中で最も最外殻電子を多く持つ希ガス元素では陽子数が大きいために非常に大きなイオン化ポテンシャルを示し、陽イオンになり難いことが分かります。

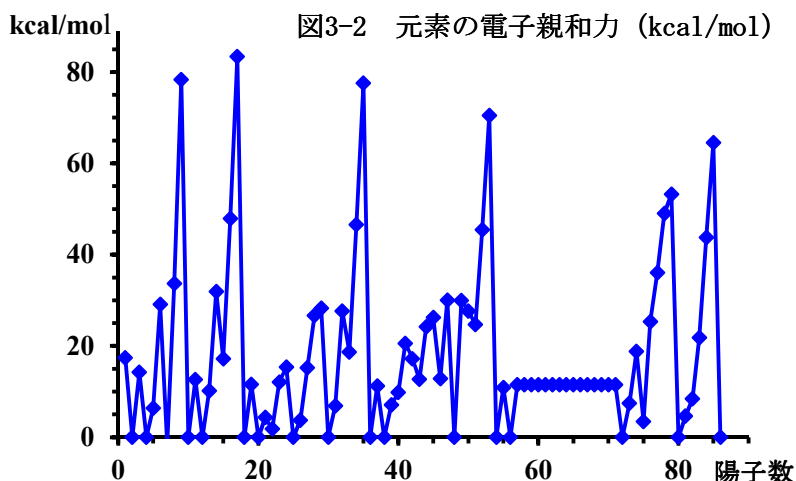
元素から最外殻電子を引き離して陽イオンになるときはイオン化ポテンシャルを要しますから、逆に陽イオンが外から電子を受け取って元素に戻るときにはイオン化ポテンシャルに相当するエネルギーを発生します。同じように元素が外から電子を受け取りますと陽子の数よりも電子の数が多くなりますから負電荷を持つ陰イオンになり、そのとき式 3-3 に相当する電子親和力と呼ばれるエネルギーを放出します。種々の元素の電子親和力を表 3-3 および図 3-2 に掲げて起きますが、この値が大きいほど放出するエネルギーが大きいため陰イオンになりやすい性質を持っています。式 3-3 から明らかなように、主量子数が小さな元素ほど発生するエネルギーが大きくなりますから、陰イオンになり易い傾向を示します。アルカリ金属は同じ主量子数を持つ元素の中では最も陽子の数が小さいので発生するエネルギーが小さく、陰イオンになり難い性質を示します。

最外殻電子を 7 個持つ F や Cl や Br や I などのハロゲン元素は同じ主量子数を持つ元素のなかで陽子数が大きいために大きなエネルギーを放出しますから、陰イオンになり易い性質を示

表 3-3 元素の電子親和力(kcal/mol)

元素	電子親和力	元素	電子親和力
H	17.4	P	17.7
He	-12.2	S	48.0
Li	14.3	Cl	83.1
Be	-4.4	Ar	-8.4
B	5.5	K	11.5
C	29.4	Ca	-37.3
N	1.2	Ga	8.6
O	33.7	Ge	27.7
F	78.4	As	18.4
Ne	-6.9	Se	46.6
Na	12.7	Br	77.4
Mg	-4.6	Kr	-9.3
Al	11.9	Rb	11.0
Si	28.7	I	70.5

します。8 個の最外殻電子を持つ希ガス元素はその軌道に入れる電子の許容量を満たしていますから、新たに外から電子を受け取る場合には主量子数が増加してしまい、電子親和力が負



の値を示します。このことは希ガス元素が陰イオンになるためには逆にエネルギーを要しますから、ほとんど陰イオンにならないことを意味しています。

ある原子あるいはイオンを M^{n+} 、電子を e^- 、イオン化ポテンシャルを E_n とすると、原子と陽イオンの間の変化を $n=0$ のときの図 3-3 で表すことができますし、 n が正の整数のときには価数の異なる陽イオンの間の変化を表すことができます。前節で考えたように電子親和力も本質的に式 3-3 で近似されるイオン化ポテンシャルと同じですから、さらに $n = -1$ のときには原子と陰イオンの間の変化を表しますし、 n が -1 より小さいときには価数の異なる陰イオンの間の変化まで総括することができます。酸化反応は原子あるいはイオンから電子を放出する反応と定義されていますから、この一般式の左辺から右辺への変化で表すことができますし、酸化反応の逆反応

の還元反応は原子あるいはイオンが電子を取り込む反応と定義されていますから、右辺から左辺への変化で表されます。

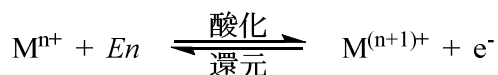


図3-3 酸化還元反応

例えば、金属に酸 (HX) を作用させますと金属は電子を放出しながら陽イオンに変化しますが、水中では酸が一般的に H^+ と X^- に解離していますから、放出された電子を水素イオンが取り込む還元反応が同時に進行して水素を発生します。水素イオンが電子を取り込むときには電子親和力の発熱がありますが、金属が電子を放出して陽イオンに変化するときにはイオン化ポテンシャルに相当するエネルギーを要します。代表的な金属の亜鉛に塩酸を作用させますと図 3-4 のように変化して水素と塩化亜鉛が生成しますが、実線の下に示したように亜鉛の酸化する反応と水素イオンが還元する反応が起こっていることが分かります。亜鉛金属から亜鉛イオン (Zn^{2+}) へのイオン化ポテンシャルと水素から水素イオンへの電子親和力がほぼ等しい

ために系全体としてエネルギーの損得がほとんどなくこの反応は容易に進行します。また、鉄道の線路や日本刀の刃

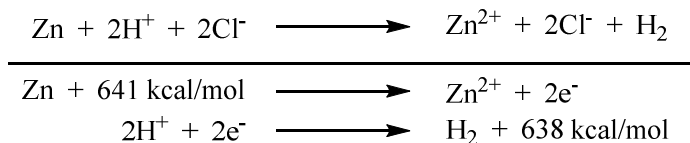


図3-4 亜鉛と塩酸の反応

は銀色に光る鉄の金属ですが、廃線になって使われなくなった線路も、古墳から出土される鉄の刀も雨露に晒され土中の水に触れて赤褐色に錆びています。この鉄錆は鉄の原子が電子を放出して鉄陽イオンとなり、水がわずかに解離して生じる水酸イオンと反応し、さらに脱水して生成した酸化鉄ですから、鉄が錆びる変化は酸化反応と考えることができます。同時に水素イオンの還元により水素が放出されます。

原子を構成する電子は式 3-3 で近似されるようなエネルギーで原子核に結び付けられていますから、同じ主量子数を持つ元素では陽子数が小さく最外殻電子の数が少ない元素ではイオン化ポテンシャルも電子親和力も小さく、陽イオンになり易い性質を示します。また、陽子数が大きく最外殻電子の数が多元素ではイオン化ポテンシャルも電子親和性も大きいので、陰イオンになり易い性質を示します。さらに、希ガス元素ではイオン化ポテンシャルが極端に大きく、電子親和力が負の値を示しますから、陽イオンにも陰イオンにもなりません。まとめますと、元素のイオンへのなり易さは中心の原子核ではなく、主に周囲に広く分布する電子の状態に影響されますから、酸化され易さや還元され易さなどの原子やイオンの重要な化学的性質も原子核の周囲に分布する電子の状態に影響されます。特に最外殻電子の数が元素の性質を決定付けますから、Mjendjeljejev が見出した元素の性質と最外殻電子の数の相関性から導いた表 3-1 の周期表が合理的に説明できます。

電圧で表す酸化剤の能力

原子核の周囲を電子が取り巻いている構造の原子から負電荷を持つ電子が放出されれば、原子は正電荷が過剰になりますから陽イオンになります。さらに、陽イオンが電子を放出して 2 価の陽イオンや 3 価の陽イオンになることもありますし、陰イオンが電子を放出して原子に戻ることもあります。反対に、外部からの電子を原子が受け取れば、原子全体として負電荷が過剰になりますから陰イオンになりますが、陰イオンがさらに電子を受け取って多価の陰イオンになることもあります、陽イオンが電子を受け取って原子に戻ることも有ります。前節で見てきたように、原子やイオンから電子を放出する反応を酸化反応、原子やイオンが電子を受け取る反応を還元反応と定義しています。電子を供給する酸化反応がなければ電子を受け取る還元反応は起こり得ませんし、電子を受け取る還元反応がなければ電子を放出する酸化反応も起こり得ません。言い換えれば、酸化・還元反応は電子をやり取りする反応であり、酸化反応も還元反応も片方の反応だけでは進行せず、酸化反応が進行する時には還元反応が必ず同じの系の中で同時に進行します。

銅板の上に傷をつけながら絵や模様を描き、その上に塩化第 2 鉄の水溶液を載せますと、傷の部分に塩化第 2 鉄溶液が入り込み金属銅と反応して、金属銅が溶けて傷が大きな穴に成長します。この反応はほとんど危険性のない安全な薬品が用いられますから、エッチング法として銅版画の作成などに古くから用いられてきましたが、近年になり電子部品の基盤を作る技術に応用されるようになっていきます。金属銅を薄く貼り付けたプラスチック板の上に油性のインクで配線図や模様を書き、塩化第 2 鉄水溶液に板を浸しますと、イン

クの塗られた部分は水を撥じいて金属銅と塩化第 2 鉄水溶液が接触できませんが、インクの無い部分ではこの反応が進行して金属銅は塩化銅に変化して水に溶解してしまいます。よく水で薬品を洗浄後にインクを洗い落とせば、油性インクの模様のおりに金属銅がプラスチック板上に残りますから配線が完了します。

この反応では原料の塩化第 2 鉄も生成物の塩化第 1 鉄と塩化銅もイオン結合で結ばれた物質ですから、水に溶けた状態では銅イオンと鉄イオンと塩素イオンに解離しています。

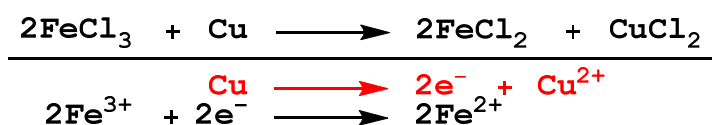


図3-5 銅のエッチングの反応

塩素イオンは常に水の中に陰イオンとして存在して変化し

ませんから、この反応において全く関与していません。鉄イオンと銅に関係する変化は図 3-5 に要約したように第 2 鉄イオン (Fe^{+3}) が第 1 鉄イオン (Fe^{+2}) に還元され、金属銅が酸化されて銅イオン (Cu^{+2}) になる 2 つの素反応が組み合わさった酸化・還元反応です。但し、この反応式で元素記号のように電子を e^- と表しています。

また、硫酸銅水溶液に金属亜鉛を浸すときには次第に亜鉛が溶液中に溶解し、代わって青色の銅イオン (Cu^{+2}) の色が消えて赤褐色の金属銅が析出してきます。原料の硫酸銅も生成物の硫酸亜鉛もイオン結合で結ばれた物質ですから、水に溶けた状態では銅イオン (Cu^{+2}) と亜鉛イオン (Zn^{+2}) と硫酸陰イオンに解離しています。硫酸イオンは常に水の中に陰イオンとして存在して変化しませんからこの反応には全く関与していません。銅に関する反応と亜鉛に関する素反応に分けて考えますと、図 3-6 に示すようになり亜鉛は電子を放出して陽イオン (Zn^{+2}) に酸

化され、その電子を銅イオン (Cu^{+2}) が受け取って金属銅に還元される 2 つの素反応が組み合わさった酸化・還元反応であることが分かります。

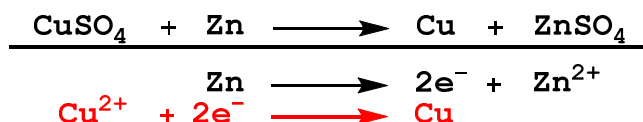


図3-6 銅イオンと亜鉛の反応

原子は原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の電子が広く分布していますが、これらの電子と原子核の間に働くクーロン力は原子核に近いほど大きくなります。そのため、内側の電子は原子核に強く引き付けられており、外側の電子は弱い力で結び付けられています。電子と原子核の間にクーロン力が働いていますから、相当するクーロンエネルギーを受け取れば原子核から電子は開放されて飛び出すことができ、原子は陽イオンになります。水素以外の原子は電子を 2 個以上持っていますから、電子を 1 個放出して生じる陽イオンからも電子をさらに放出することができます。このように多くの元素には多段階の酸化の状態があり、元素によって当然イオン化ポテンシャルの値が違いますが、原子から 1 価陽イオンへの変化か 1 価陽イオンから 2 価陽イオンへの変化かなど放出される電子の数によってもイオン化ポテンシャルの大きさも異なります。原子から 1 価

陽イオンへの変化と 1 価陽イオンから 2 価陽イオンへの変化は同じ酸化反応でも、酸化反応の起こり易さは異なってきます。還元反応は酸化反応と反対に電子を受け取る反応ですから、還元反応の起こり易さも異なってきます。鉄、ニッケル、コバルト、錫、銅などの遷移金属と呼ばれる金属では異なる価数をもつ複数のイオンが安定に存在しますが、イオンの価数が変化するときには、放出される電子の数が異なりますから、電子の出入りが金属元素に起こり酸化あるいは還元反応になります。

先に挙げた両反応とも赤字で示したように金属銅と銅イオンの間の変化を含んでいますが、図 3-5 は電子を放出して金属銅がイオンに変化する酸化反応ですし、図 3-6 は還元反応で電子を受け取って金属銅に変化する反応です。このように、同じ変化でも相手となる物質の反応性の違いにより酸化反応にも還元反応にもなりますから、酸化・還元反応を利用するためには物質の持つ反応性の大きさを示す尺度が必要になります。また、多段階の酸化状態を持つ 2 種類の物質が反応するときには、酸化される物質がどちらなのかきわめて複雑で判り難くなります。第 2 章に掲げた図 2-5 の反応座標で示すような系 A から系 B に変化する時には、系 A から系 B までの自由エネルギー変化 ΔG_{AB} が負の値の場合には系 A よりも系 B の持つ総エネルギーが小さいことを意味しますから系 A から系 B への変化はエネルギーを放出しながら容易に進行する発熱反応であり、逆に ΔG_{AB} が正の値の場合にはエネルギーを加えなければ反応の進行しない吸熱反応と考えられます。酸化・還元反応による系 A から系 B への変化は構成元素から電子が放出される酸化反応とその電子が別の元素に取り込まれる還元反応で構成されていますから、種々の酸化・還元反応は多くの酸化反応と還元反応の組み合わせと考えることができます。

酸化・還元反応は負の電荷を持った電子を遣り取りする反応で、物質の間を電子が移動しますから物質の間に電流が流れることになります。電荷を持った物質が移動する能力は電位で定義されボルト (V) で表していますから、酸化・還元反応の状態がわかるように酸化電位と還元電位の電位差により酸化と還元の反応性を定義しボルト (V) で表すようにしています。酸化・還元反応の進行が相対的な酸化状態や還元状態に左右されますから、指標となる多くの物質の酸化電位と還元電位は水から水素への還元電位を基準として相対的にそれぞれの電位差で表されています。元素やイオンから電子を放出する酸化反応は還元反応の逆反応ですから、酸化電位は還元電位の符号を正から負、負から正に変えた値になります。相対的により大きな還元電位を持つ物質により酸化反応が進行しますから、大きな還元電位の物質ほど酸化の反応性が高いことを意味しています。逆に、大きな酸化電位を持つ物質ほど高い還元の反応性を持っています。酸化・還元反応による系 A から系 B の変化における自由エネルギー変化 ΔG_{AB} が酸化反応の酸化電位と還元反応の還元電位の和に相当しますから、この酸化と還元の電位差が正の値を示すときにはこの酸化・還元反応が容易に進行しますが、負の値になる組み合わせの反応は系外から強制しなければ進行しません。

多くの元素やイオンが電子を取り込んで還元する反応の還元電位を参考のために本書

の末尾にまとめた別表 2 にその値の小さな順から掲げました。この表から分かるように銅、銀、金などの限られた金属を除いて、ほとんど全ての金属イオンは負の還元電位を示しています。イオンから金属元素への還元反応の還元電位が最も小さな元素がリチウム (Li) やルビジウム (Rb) やカリウム (K) などのアルカリ金属やカルシウム (Ca) などのアルカリ土類金属とこの表から読み取ることができます。これらの金属は水により酸化され、水は還元されて急激な発熱を伴って発生する水素に引火して爆発的に反応します。アルカリ金属やアルカリ土類金属と比較して、現代生活で大量に用いられているアルミニウムや鉄の金属元素は大きな還元電位を示していますから、同様に水によって酸化されてゆっくりと錆びてゆきます。

このように元素やイオンの酸化電位と還元電位は酸化剤や還元剤の強さを定量化して表していますから、物が燃える燃焼やパンを膨らませる発酵や鉄の道具が赤褐色に錆びることや銅版画を作るエッチング技術など身の回りの多くの酸化反応や還元反応の仕組みや進行のし易さを知ることができます。

トタン板と使い捨てカイロ

地球の地殻を構成する元素の約半分は酸素原子で次いでケイ素とアルミニウムが続きますが、4 番目に多く含まれる鉄の存在比は 5% で主に鉄酸化物の形で存在しています。地殻中に非常に多く存在するこの鉄酸化物を木炭や石炭などと 1000℃ 以上の高温で加熱しますと、炭素が酸化されて二酸化炭素になると同時に鉄酸化物が金属の鉄に還元されます。このようにして得られる金属の鉄は非常に硬く、しかも石材などと比較して成型が容易でしたから、歴史的に約 3000 年前から武器や狩猟道具としてばかりでなく鍋釜や包丁などの調理器具、鋤鋤などの農耕器具、釘や鋸や鉋などの大工道具などのように、日常生活に極めて密接に関わってきました。

日本刀の刃は銀色に光る鉄の金属ですが、古墳から出土される鉄の刀は赤褐色に錆びてぼろぼろに脆くなって全く役に立たなくなっています。非常に硬く多くの道具の素材として優れた金属の鉄は酸化反応の条件により赤錆 (Fe_2O_3) と黒錆 (Fe_3O_4) の 2 種類の鉄錆びを生じます。シロアリなどの虫が材木を食い荒らしてゆくように、酸素や水の存在で赤錆を生ずる酸化反応は容易に鉄の表面を蝕むように内部に進行してゆきますから、銀色の金属光沢を速やかに失い、長時間の間に鉄全体が酸化されて脆い赤錆の塊になってしまいます。鉄から 2 価

の鉄イオンへの酸化電位と水酸化第一鉄から水酸化第二鉄への酸化電位と酸素から水酸化イオンへの還元電位

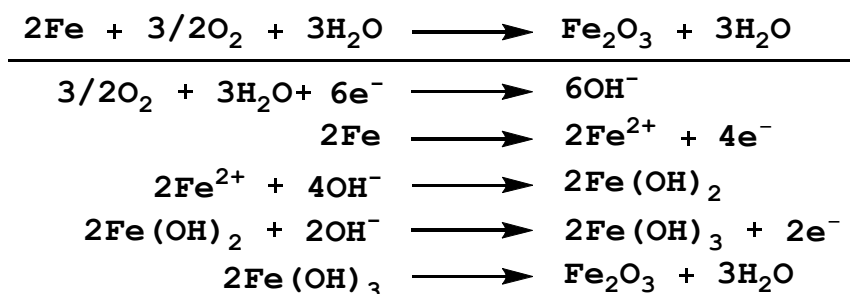


図3-7 鉄錆びの生成反応

が別表 2 からそれぞれ 0.41V と 0.56V と 0.40V と読み取ることができ、3 者の和が正の値と見積もれますから、この金属の鉄が赤色に錆びる変化は水の触媒で図 3-7 に示すような酸化・還元反応で容易に進行すると考えられます。

高温に熱した金属の鉄を空気中で冷却しますと、表面が酸化されて非常に緻密な黒錆の膜を作りますが、生成した黒錆は空気や水と接してもさらなる酸化反応が進行しませんから、内部の金属の鉄の酸化を抑えます。黒錆で被覆した鉄器に空気と水が付着しても、赤錆を生ずるような酸化反応が進行しませんから、錆びない鉄器のように取り扱うことができます。調理を職業とする人達が使う金属の鉄でできた中華鍋やフライパンは非常に堅牢で高温にも耐え無理な使い方にも対応できます。これらの鉄製の鍋類は購入時に良く洗浄した後、非常な高温に空焼きしますと表面に黒錆が生じますから、以後赤色に錆びることはほとんどありません。赤錆が生じたり食べ物が焦げ付いたりしたときには、束子やヘラやヤスリで掻き落とし、よく磨いてから高温で空焼きすれば黒錆が再生します。

図 3-7 に示すように鉄は空気と水がなければ赤色に錆びる反応が進行しませんが、日常の生活環境には必ず空気と水が存在し、両者を完全に排除することは極めて困難なことです。第 2 章で考えたように、酸化・還元反応は酸化剤と還元剤の出会いの反応ですから、式 2-2 で表されるように反応は両者の分子の衝突の確率が小さいほどゆっくりと進行します。そのため、金属の鉄の優れた素材としての性質を維持しつつ、赤錆びを抑えてその優れた性質を維持できるように鉄の表面を空気や水から隔離するような多くの工夫がなされてきました。例えば、武士の魂ともいわれる日本刀は銀色の光沢を持って光っていなければなりませんから、錆びないように刃を紙でよくぬぐい汚れを落としてから、油を塗って水が付かないように手入れしていたようです。しかも、油が古くなると塵や埃が付着してしまい錆の原因になりますから、小説に出てくる剣豪は常にこの手入れを怠りなく繰り返し続けなければならませんでした。油は光や熱や空気で剥げ落ちたり揮発したり酸化したり重合して被膜が壊れたりして錆止めの働きが失われますから、そのような変性に耐えるニスやペンキなどの塗料が雨戸などの多くの鉄で作られている道具や建具や機械に用いられています。食塩などのイオン結合を持つ化合物の水溶液に接しますと鉄の錆びる反応が非常に加速されますから、鉄で作られた外洋型の多くの船舶は喫水以下を赤色に、喫水以上は黒色や灰色で塗装して錆止めに注意をしています。自動車の車体も耐久性を高めるために塗料で錆止めをしています。同時に存在を誇示するために消防車は赤色に、救急車は白色に、ロンドンとニューヨークのタクシーはそれぞれ黒色と黄色に塗料の色が決められています。

メッキと呼ばれる金属の表面に他の金属を薄く万遍なく付着させ被覆する技術が開発されおり、種々の金属で表面を覆い隠して錆止めをするとともに用いた金属の特色を加えた鉄板が広く用いられています。金属錫(Sn)は低い温度(232℃以上)で液体になりますから、融けた錫の中に鉄板を浸すと鉄板の表面を容易に金属の錫で万遍なく被うことができます。その上、鉄の酸化電位が 0.41V に対して金属錫の酸化電位は 0.14V です。鉄に

比べて錫は錆び難い性質を持つ金属です。そのため、金属の錫で被覆する方法は非常に簡便な錆止めとして古くから利用され、錫で被覆された鉄板をブリキと呼んで食品用の缶や玩具に広く用いられてきました。しかし、わずかに錫の被覆が損なわれていると、露出した鉄の部分が錆び易くなる欠点を持っています。

逆に鉄よりも酸化電位の大きな金属亜鉛(0.76V)で鉄板を被覆したトタン板では、優先的に亜鉛が酸化されますが、生成する酸化亜鉛が金属亜鉛の表面を緻密に被い保護しますから、鉄板の保護膜となり錆止めの効果を示します。しかも、金属亜鉛の被覆が損なわれて鉄が部分的に露出しても、亜鉛が優先的に酸化されて錆びの進行を遅くします。「熱いトタン屋根の猫」と Williams の小説の題名にもなっているように、トタン板は多少の傷にも錆び難く堅牢で軽量で廉価ですから、屋根や塀などの建築資材として広く用いられています。さらに、亜鉛の被覆膜より堅牢な被覆膜に改良したガルバリウム鋼板は熔融したアルミニウムと亜鉛の合金の中に鉄板を浸して製造され、近年建築される家屋の屋根材として広く普及しています。また、自動車のバンパーや自転車のハンドルのように表面にクロムをメッキしますと、鉄の堅牢さを損なうことなく錆びない鏡のような金属の光沢を保つことができます。

水晶や石英は純粋な酸化ケイ素 (SiO_2) の結晶で、硬度が高く、良く光を透過しますが非常に融点が高く成型が極めて困難です。この酸化ケイ素にカリウムやナトリウムなどの化合物を加えて加熱しますと、その融点が下がり約 1000°C で液状になりますから、板や器に成形して冷却すれば、ガラス板やガラス器が出来上がります。他に種々の金属酸化物を加えて熔融しますと、透明度の高いガラスや屈折率の高いガラスや種々の色彩豊かなガラスなどを作ることができますから、古くから眼鏡やワイングラスや教会のステンドグラスなどに用いられてきました。これらのガラスは硬くて日常の生活環境では全く変形しませんし、酸素や水ばかりでなく酸や塩基などの化学薬品にも全く反応しませんから、ビーカーやフラスコなどの化学実験の器具として広く用いられています。このように優れた性質を示していますから、鉄板をこのガラスで被覆した珐瑯（ホーロー）の表面は堅牢で耐熱性や耐薬品性に優れており、しかも内部の鉄の錆止めの効果も持っています。

このように日常生活で広く用いられている金属の鉄は錆びて劣化しますから、その対策として赤錆の生成を抑える種々の工夫がなされてきましたが、近年、鉄が空気と水で酸化されて赤錆を生ずる反応を逆に利用する工夫が考え出されてきました。地球上に大量に存在する空気と水は温暖に気候を保つばかりでなく生物が生命を維持するために欠かせません。反対に空気と水は食品中のバターなどの油脂の酸化により油焼けしたり、風味や色が変わったりして食品の劣化を速めます。また、衣類は空気と湿気で色褪せたり繊維の強度が減少して襤褸になってゆきますし、書物は紙が黄変しインクが変色し装丁が壊れて解読困難になります。このように空気と水は鉄で作られている道具や建具や機械の劣化や食料の腐敗や暴風の災害など負の働きも担っていますが、日常の生活環境でこの空気と水を完全に取り除くことは極めて困難です。著者の携わってきた化学の研究においても、空気や

水が邪魔をして反応が期待通りに進行しない場合が多々あり、化学薬品が空気や水と反応して火災や爆発などの事故に繋がった場合も経験しました。そのため必要に応じて、ピログロールの水溶液に通気して酸素を除き、次いで硫酸の中を通気して乾燥させ、最後に塩化カルシウムの固体を用いて飛沫の硫酸を取り除くことで酸素と水を含まないように気体を精製していましたが、非常に複雑な手順と装置と危険な薬品を必要としていますから、簡単には日常生活に適用できませんでした。

第2章で考えたように、酸化・還元反応は酸化剤と還元剤の出会いの反応ですから、式2-2で表されるように反応は両者の分子の衝突の確率が大きいほど速やかに進行します。鉄の金属を微細な粉末にしますと、表面積が格段に大きくなり酸化剤の酸素に対する接触面も大きくなりますから、図3-7で示した鉄の酸化・還元反応の速度が大きくなり、赤錆の生成とともに酸素が消費されます。この反応を容易に進行させるために酸素を取り込み易くする活性炭や反応を促進させるための食塩などを触媒として組み込んだ脱酸素剤が1977年に商品化されました。容器にこの脱酸素剤を入れて封入しますと、容器内の空気中の酸素が鉄粉末と反応して赤錆として固定化されて、容器内は化学的に不活性な窒素の雰囲気になります。これにより油脂類の酸化を遅らせて味や風味や色の変化を抑えますし、微生物の繁殖を抑えますから、食品や医薬品の劣化を防ぎ賞味期限や使用期限の延長を可能にしました。

金属の鉄が空気と水の働きで赤錆を生成する反応では1.75kcal/gの生成熱を発生しますから、この酸化・還元反応の反応熱を利用する暖房用品が米国陸軍で考案されましたが、その後日本国内の数社も使い捨てカイロとして商品化しました。栃木県西那須野中学校の矢口輝夫教諭は、各社の使い捨てカイロの成分が鉄粉60～65%、水10～15%、反応促進と保水と通気のための活性炭や食塩や苦土蛭石などと分析し報告しています。使用目的により子供用や靴中用など種々の形態の商品が用意されていますが、標準的な使い捨てカイロは1個当たり約50gの鉄粉を含む発熱体を持っていますから、表2-3からガソリン約7mLの燃焼熱に相当する約55kcalの発熱をすると考えられます。

このように金属の鉄が空気と水の働きで赤錆を生成する酸化・還元反応は種々の鉄製の武器や道具の性能を劣化させる短所となる反応で種々の対応策が考えられてきました。しかし、金属の錆びて脆くなる性質は脱酸素剤や使い捨てカイロなどに利用されていますから、あながち短所とは言いきれません。さらに不要になって廃棄された鉄製の武器や道具や建具は地球上の到る所に存在する空気と水により次第に赤錆となって形を変えて土に戻りますから、鉄の持つこの特性は地球環境の汚染を起こさない環境に優しい長所でもあります。

王水は最も強力な酸化剤？

前節の日常生活に関わる鉄の酸化・還元反応に続いて、日常生活で利用されている鉄以外の金属を介した多くの酸化・還元反応について、別表2に掲げた種々の反応の還元電位

を基に考えてみようと思います。銅の陽イオンから金属銅への還元電位が0.34Vですから、逆に金属銅から銅の陽イオンへの酸化電位は-0.34Vと見積もられます。図3-5に示した銅のエッチングの反応では、塩化第2鉄イオンから塩化第1鉄イオンへの反応の還元電位が0.77Vで、金属銅から銅の陽イオンへの酸化電位を加えた両反応の酸化と還元電位の和が正の値になりますから金属銅の酸化反応は進行します。また、亜鉛の陽イオンから金属亜鉛への反応の還元電位が-0.76Vですから、金属亜鉛から亜鉛の陽イオンへの反応の酸化電位は0.76Vとなります。図3-6に示した硫酸銅と金属亜鉛の反応でも、金属亜鉛から亜鉛イオンへの反応の酸化電位0.76Vに銅イオンから金属銅への還元電位を加えた値が正になりますから反応は進行します。硫酸亜鉛の還元電位と金属銅の酸化電位はそれぞれ-0.76Vと-0.34Vですから両反応の酸化電位と還元電位の和が負の値になり、硫酸亜鉛の水溶液に金属銅を浸してエッチングを試みても反応が全く進行しないと思われます。

銀のイオンや化合物の還元電位は0から正の小さな値を示しており、酸の存在で酸化銀の金属銀への還元反応の還元電位は0.34Vですから、金属銀は比較的イオンになり難く水中や空气中で安定に存在します。しかし、硫化銀から硫化水素と金属銀を生成する類似の還元反応の還元電位が-0.04Vですから、箱根の大涌谷などの火山の噴気孔の近くでは硫化水素の濃度が高いために銀製の装飾品が硫化銀を生成して黒く錆びてしまいます。また、ゆで卵などの卵料理にはしばしば硫化水素が含まれていますから、よく磨き上げた銀食器も黒く錆びてしまいます。

酸素分子は酸の存在のもとで還元電位が1.23Vですから、非常に還元され易く多くの物質を酸化する能力を持つ強力な酸化剤として働くことを示しています。しかし、金のイオンや化合物の還元電位は金属元素の中で最も大きく、水や空気に対しても金属の金は酸化されませんから、自然界では常に金属の金として存在し、黄金色の輝きを保ち続けます。このように金や銀は地球上の環境では非常に錆び難く金属として安定に存在しますから、貴金属として古来装飾品として非常に珍重され、銀食器や黄金の王冠や金印が権威の象徴として用いられ、最も信頼される貨幣の役割を果たしてきました。濃硝酸(HNO₃)と濃塩酸(HCl)の1:3混合物は反応を構成する素反応の酸化還元電位の総和が図3-8のように正の値となりますから、褐色の二酸化窒素(NO₂)を発生しながら金や銀などでさえ酸化して対応するイオンの水溶液を作ります。極めて酸化され難く種々の酸化剤でも酸化されない金や銀などの貴金属でさえ酸化して対応するイオンとして水溶液にしますから、この濃硝酸と濃塩酸の混合液は最も強力な酸化剤という意味を込めて王水と呼ばれています。

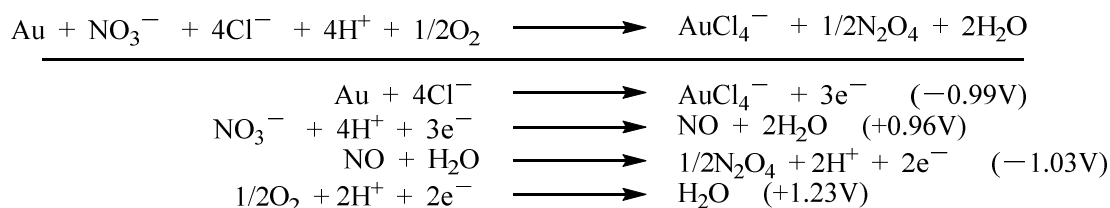


図3-8 金と王水の反応

このように原系を構成する物質の間の電位差を示す酸化電位と還元電位の和が正の値を示すときには、物質間に電子のやり取りが可能になり酸化・還元反応が進行し、負の値を示すときにはその電位差に打ち勝つだけの電位差を系外から加えて強制しなければ、電子のやり取りができず酸化・還元反応は進行しないことが判断できます。

銀写真も青写真も光による酸化・還元反応

万物を構成する原子では、主量子数 n の電子を原子核から引き離すために要するエネルギー E_n は式 3-3 で表すことができますから、主量子数 n_1 の軌道の電子が主量子数 n_2 の軌道に移動するときには式 3-4 に変形できます。 n_1 が n_2 よりも小さい場合には主量子数 n_1 の軌道上の電子に式 3-4 に相当するエネルギーを与えますと、エネルギーを受け取った電子は主量子数 n_2 を持つ軌道の上に励起して不安定化します。光のエネルギー E とその波長 λ の間には真空中の光の速度を c とするとき式 3-5 の関係がありますから、式 3-4 と組み合わせた式 3-6 で求められる波長 λ の電磁波を照射すれば、その電磁波を吸収して主量子数 n_1 の軌道から主量子数 n_2 の軌道へ電子が励起すると思われます。また、 n_1 が n_2 よりも大きな場合には主量子数 n_1 の軌道上の不安定に励起された状態の電子が安定な主量子数 n_2 の軌道に戻りますが、そのとき式 3-4 に相当するエネルギーを放出しますし、式 3-6 で求められる波長の電磁波としてこのエネルギーを放出します。

$$E_n = \frac{me^4 z^2}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R_\infty Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{式 3-4}$$

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{式 3-5}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \cdot z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = \frac{R_\infty z^2}{hc} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{式 3-6}$$

例えば、主量子数 1 の軌道に 1 個の電子を持っている水素原子に電磁波を照射しますと、電子が主量子数 2、3、4 の軌道へ励起して起こる吸収波長 λ が

表 3-4 水素原子の発光スペクトル (nm)

式 3-6 によりそれぞれ計算されます。さらに、主量子数 2 の軌道に励起した電子が主量子数 3、4、5 の軌道へさらに励起して起こる吸収波長もそれぞれ求めることができます。逆に水素原子において、主量子数 2、3、4、5 の軌道へ励起されている電子が主量子数 1 や 2 の軌道へ戻る時に発光する電磁波の波長も計算

主量子数	主量子数 1 への変化		主量子数 2 への変化	
	計算値	実測値	計算値	実測値
2	121.51	121.6		
3	102.52	102.5	656.16	656.28
4	97.21	97.2	486.04	486.13
5	94.93	94.9	433.97	434.05
6	93.74	93.7	410.10	410.17
7	93.03	93.0	396.93	
8	92.58	92.6	388.83	

されますので表 3-4 に掲げておきます。Lyman と Balmer は水素ガスの存在する中で放電する水素放電管により、水素原子の持つ電子を高い主量子数の軌道に励起させ、主量子数 1 や 2 の軌道に戻る時に発する電磁波の波長を測定しましたが、それらの実験値と計算値を比較しますと表 3-4 に掲げたように良く一致しています。

このように原子は電磁波を吸収して不安定な励起の状態に変化し、励起した状態から電磁波を放出して安定な状態に戻りますが、この時非常に短時間ながら電子が不安定な軌道に励起し、この不安定な電子が放出される酸化反応や励起軌道に電子が移動した隙間に外部から電子が入り込む還元反応が進行します。還元電位が +0.22V でかなり還元され易い塩化銀 (AgCl) の結晶に光が照射されますと、非常に短時間ながら電子が不安定な励起軌道に移動しますから、電子の移動した隙間に外部から電子の入り込む還元反応が進行して、塩化銀の結晶の中に光の強弱に応じて微細な金属銀が生成します。その後、還元電位が 0.70 を示すハイドロキノン (C₆H₄(OH)₂) などの還元剤で現像と呼ばれる操作をしますと塩化銀が金属の銀に還元し、露光により生成した微細な金属銀の粒子の上に析出して銀の粒子を大きく黒く成長させてゆきます。光の多く照射された部分では多くの銀粒子が成長し黒くなり、光の照射されない部分では粒子の数が少なく無色のままに残ります。ゼラチンの中に塩化銀の微細結晶を懸濁させた膜を作り、その上にレンズを通して光学的に像を結ばせると、像の各部の光の強弱に応じて微細な金属銀が生成します。さらに現像の操作を行いますと、結ばれた像の光の強弱に応じて各部分が黒色に変化して、像の明暗が反転した形で膜の上に転写されます。この一連の反応が 1840 年ごろに発明され 20 世紀に広く用いられた銀写真の技術ですが、近年の電子技術の進歩により操作が簡便で情報量の多いデジタル写真に移行してゆきました。

フェロシアン化カリウム (K₄[Fe(CN)₆]) は中心金属の第 1 鉄イオンの周囲に 6 つのシアノ基が配位した安定な黄色の錯塩結晶で古くから黄血塩と呼ばれています。同じように中心金属の第 2 鉄イオンの周囲に 6 つのシアノ基が配位したフェリシアン化カリウム (K₃[Fe(CN)₆]) も安定な錯塩結晶ですが、中心金属の励起に要するエネルギーが異なりますから、古くから赤血塩と呼ばれて赤橙色を呈しています。このフェリシアン化カリウムからフェロシアン化カリウムへの反応の還元電位が 0.69V ですから、中心金属イオンの酸化・還元反応により赤くなったり黄色くなったり変化します。

フェロシアン化カリウムとフェリシアン化カリウムの 2 種のカリウム塩は種々の遷移

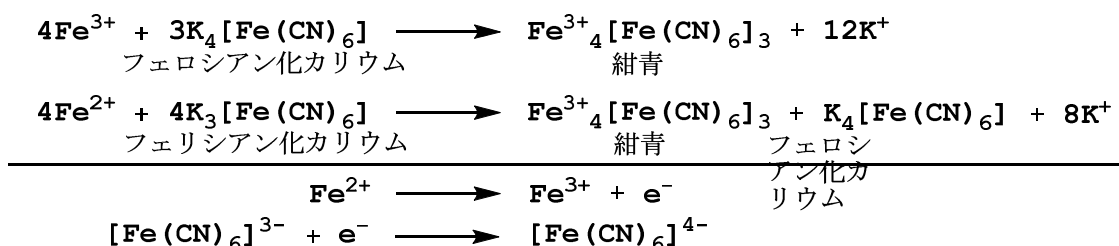


図3-9 紺青の生成反応

金属イオンと非常に安定な有色の錯塩を形成します。フェロシアン化カリウムを銅イオン水溶液に加えますと赤褐色の沈殿を生じますし、第 2 鉄イオンに反応させますと図 3-9 のような反応で紺青やプロシアンブルーやベルリンブルーやターンブルブルーなどの種々の名で呼ばれるフェロシアン化第 2 鉄が生成し、青色の極めて堅牢な顔料として利用されています。また、フェリシアン化カリウムは第 1 鉄イオンとの酸化・還元反応により、フェロシアン化カリウムの副生を伴い紺青を同じように生成して呈色します。なお、フェロシアン化カリウムとフェリシアン化カリウムに対してそれぞれ第 1 鉄イオンと第 2 鉄イオンを作用させても著しい呈色反応は起こりません。

第 2 鉄イオンを太陽光などの電磁波に晒しますと、非常に短時間ながら電子が不安定な励起軌道に移動しますから、塩化銀と同じように電子の移動した隙間に外部から電子の入り込む還元反応が進行して第 1 鉄イオンが生成します。設計図や模様を描き込んだ透明紙にシュウ酸第 2 鉄アンモニウムを浸み込ませた印画紙を重ね合わせて、強い光を照射しますと黒く描かれた図や模様の部分は露光しませんから第 2 鉄イオンがそのまま残りますが、図や模様の無い透明な部分は光が透過して露光しますから第 1 鉄イオンに還元されます。この露光した印画紙をフェリシアン化カリウム溶液に浸して紺青が生成するように現像をしますと、光により第 1 鉄イオンに還元された部分では青色に呈色します。さらに、露光不足で還元反応が不十分になり第 2 鉄イオンが残っても副生するフェロシアン化カリウムと反応して紺青を生成しますから、光を透過した部分では鮮やかな紺青の色に染まります。反対に図や模様により陰になって還元されずに第 2 鉄イオンのまま残った部分では、紺青が形成されずに白く残りますから、設計図や模様が青色の陰画として転写されます。

フェロシアン化カリウムで現像しますと設計図や模様が紺青の青色に、露光した部分が無色の陽画になりますが、露光の有無による青色と白色の対比があまり際立ちませんので、青写真としてあまり汎用されていません。この青写真と呼ばれる技術は非常に精密に原画を転写しますし、露光の有無による青色と白色の対比が際立ち常に堅牢で水にも不溶で風化しませんから、設計図の作成に広く用いられてきました。しかし、電子技術の進歩により、設計図なども計算機で製図されるようになり直接印刷されるようになりましたから、青写真の技術も過去の技術となりつつあり、将来の計画を立てることを意味する「青写真を描く」の言葉のみが残っています。

電子の遣り取りを利用した電池

酸化反応が原子から電子を放出する変化であり、還元反応が電子を取り込む変化ですから、電子を放出する酸化反応が起こらなければ電子を取り込むことができませんし、還元反応も起こり得ません。別表 2 に掲げた種々の反応の還元電位は水素イオンの水素への還元電位を基準にした値で、それらの還元電位の符号を正負逆にした値が酸化電位に相当しますから、原系を構成する酸化剤の還元電位と還元剤の酸化電位の和の値は還元剤から酸化剤への電子の流れの電位差を示し、その値が正のときには自働的に酸化・還元反応が進行します。

このように酸化反応と還元反応は電子の遣り取りにより進行しますから、酸化剤と還元剤の接触を遮断すれば電子の遣り取りが阻害されてしまい両反応は進行しません。しかし、酸化剤と還元剤の間を電線で接続すれば両者が直接接触することなく、還元剤から酸化剤へ電線の中を負電荷を持った電子が移動できますから酸化・還元反応が進行します。電荷を持った粒子が移動するとき電流が流れますから、進行する酸化・還元反応の化学エネルギーが酸化剤と還元剤を電線で結ぶことにより電気エネルギーへ変換することができ、この反応系を電池と呼んでいます。

例えば、鉛蓄電池は図3-10に示すように希硫酸中で二酸化鉛(PbO₂)と金属

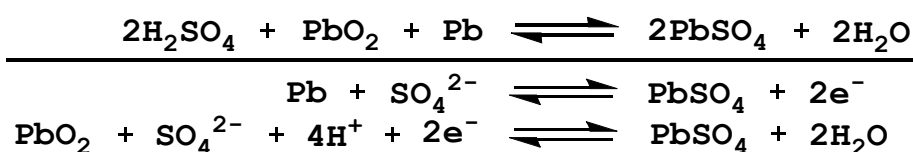


図3-10 鉛蓄電池の反応

鉛(Pb)から硫酸鉛(PbSO₄)が生ずる反応で、別表2に掲げたように二酸化鉛から硫酸鉛への変化の還元電位と金属鉛から硫酸鉛への変化の酸化電位がそれぞれ1.69V、0.36Vですから、その酸化と還元を素反応は二酸化鉛と金属鉛から2価鉛イオンへの変化と考えることができます。ここで酸化剤の二酸化鉛も還元剤の金属鉛も固体ですから容易に接触しませんが、両者を図3-11の模式図のように電線で接続しますとそれぞれ酸化剤と還元剤として働く酸化・還元反応が進行します。鉛蓄電池ではこの酸化剤と還元剤の間の酸化電位と還元電位の和2.05Vに相当する電位差約2Vの起電力を持って電流が電線を流れます。

また、酸化・還元反応の例として図3-6に挙げた硫酸銅水溶液と金属亜鉛の反応も電線で接続すれば電池になると考えることができます。還元剤は金属亜鉛ですからそのまま電線を接続することができますが、酸化剤は水溶液の硫酸銅で電極を装着しなければ電線を接続することができません。金属亜鉛を硫酸銅水溶液の中に浸しますと酸化・還元反応が進行しますが、金属亜鉛の酸化により放出される電子は電線と電極を通る遠回りの回路ではなく、硫酸銅水溶液へ直接移動してしまい電池として働きません。Daniellは図3-12に示すように酸化反応の反応容器と還元反応の反応容器を分離し、それぞれの反応容器に装着した電極に電線を接続して、この酸化・還元反応を利用した電池を考案しました。

この酸化・還元反応の進行とともに、硫酸銅が金属銅に変化する反応容器では硫酸イオンが過剰になり、金属亜鉛が酸化される反応容器では硫酸イオンが不足しますから、ダニ

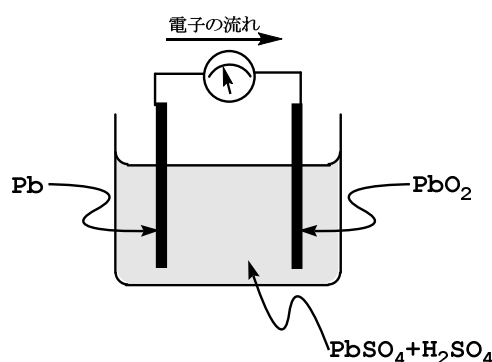


図3-11 鉛蓄電池

エル電池では塩橋で 2 つの反応容器の間に橋渡ししています。塩橋は水の移動を阻害するようにゼラチンなどで固め、この中に硫酸ナトリウムなどの硫酸イオンの水溶液を含ませて置きますから、別々の反応容器に分離した 2 種類の反応溶液は混ざり合いませんが硫酸イオンだけは反応容器の間を移動して行きます。近年では塩橋の代替えとして素焼き板や肌理の細かいフィルターがイオンだけを通す隔壁として 2 種の溶液を仕切るように改良されています。

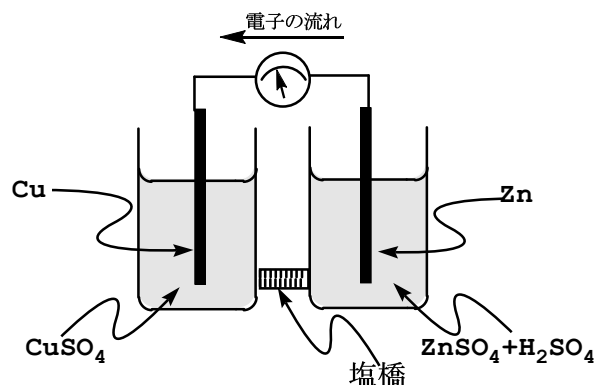


図3-12 ダニエル電池

このように電池と呼ばれる酸化・還元反応の系は酸化剤と還元剤が直接接触することなく両者の間を電線で接続することにより、還元剤から酸化剤へ電線の中を負電荷を持った電子が移動しますから、発電所から送られてくる電流と同じように電線を電流が流れます。電池は酸化剤と還元剤を電線で結ぶことにより電荷を持った電子が移動する酸化・還元反応の化学エネルギーを電気エネルギーへ変換する系と考えることができます。

電気分解は発電所の力を借りた酸化・還元反応

酸化反応が原子から電子を放出する変化であり、還元反応が電子を取り込む変化ですから、電子を放出する酸化反応が起こらなければ、電子を取り込む還元反応も起こり得ません。別表 2 に掲げた種々の反応の還元電位は水素イオンの水素への還元電位を基準にした値で、それらの還元電位の符号を正負逆にした値が酸化電位に相当しますから、原系を構成する酸化剤の還元電位と還元剤の酸化電位の和の値は還元剤から酸化剤への電子の流れの電位差を示し、その値が正の場合には自働的に酸化・還元反応が進行します。このように酸化反応と還元反応は電子の遣り取りにより進行しますから、酸化剤と還元剤の接触を遮断すれば電子の遣り取りが阻害されてしまい両反応は進行しません。しかし、酸化剤と還元剤の間を電線で接続すれば両者が直接接触することなく、還元剤から酸化剤へ電線の中を負電荷を持った電子が移動しますから、酸化剤が還元し還元剤が酸化する酸化・還元反応が進行します。

酸化・還元反応による電池の系の電流も、発電所で発電される電流も電線を移動する電子の流れですから、発電所の力を借りて高い電圧で強制的に原子やイオンに電子を取り込ませれば還元反応が進行しますし、原子やイオンから電子を放出させれば酸化反応が進行します。このように電流を流すことにより強制的に進行させる酸化・還元反応を電気分解といい、電気エネルギーを用いて化学反応を起こすこと

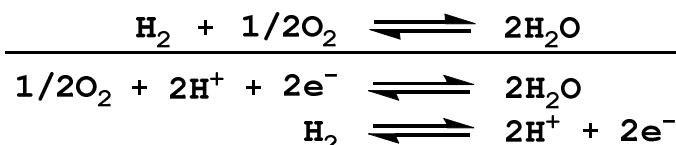


図3-13 水の生成と電気分解

ができます。式 2-10 で示す水の生成反応を酸化反応と還元反応に別々に考えますと図 3-13 のように表すことができますが、酸素の還元電位と水素の酸化電位が別表 2 よりそれぞれ 1.23V と 0.00V ですから、両者の間の電位差が正になり図 3-13 の左辺から右辺への酸化・還元反応が容易に進行します。逆に水を酸素と水素に分解する図の右辺から左辺への反応は負の電位差となりますから通常の実験条件では進行しませんが、この電位差に打ち勝つように発電所から電極を通して 1.23V 以上の高い電圧の電流を水に通電して強制的に電子の流れを作りますと、逆反応が進行して水素と酸素に分解すると考えられます。実際には純粋の水はあまり電導性がよくありませんが少量の硫酸を電解質として加えた希硫酸は電流をよく通すようになりますので、この希硫酸に電極を装着して発電所で発電した電流を通電しますと、陽極では水の酸素原子から電子を放出させて水素陽イオンとともに酸素の発生する酸化反応が進行しますが、陰極では生成してきた水素陽イオンに電子を強制的に取り込ませて水素ガスの発生する還元反応が進行します。結果として希硫酸に電流を流すことにより陽極と陰極でそれぞれ酸素と水素が 1:2 のモル比で発生する水の電気分解が進行し、硫酸は触媒として働き全く反応の収支には関与しないことが分かります。

入手の容易な工業原料の塩化ナトリウムの飽和水溶液を電気分解すると、図 3-14 の(3)式のように陽極と陰極にそれぞれ塩素ガスと金属ナトリウムが遊離してきます。しかし、金属ナトリウムは溶媒の水と反応して(4)式のように水酸化ナトリウムと水素ガスに変化しますし、(5)式のように塩素ガスは次亜塩素酸と塩酸の形で水に飽和するまで多量に溶け込みます。金属ナトリウムから生成する水酸化ナトリウム水溶液と塩素ガスが溶けた塩素水が混合しますと(6)式と(7)式のように次亜塩素酸ナトリウムと食塩に変化してしまいます。

そのため、(1)式のよう
に食塩水の単純な
電気分解では工業的
に重要な水酸化ナト
リウムも塩素ガスも
効率的に純度高く製
造することが出来ま
せん。

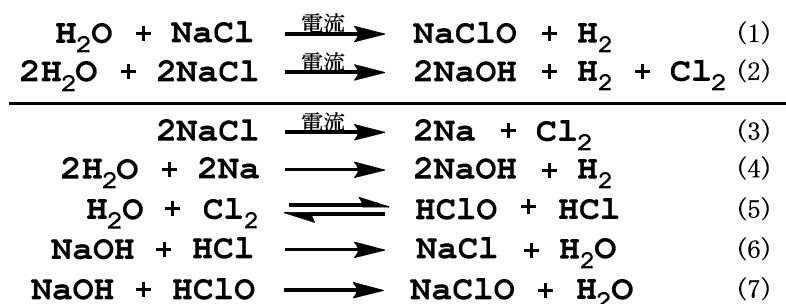


図3-14 食塩水と電気分解

陽極と陰極の生成物の混合を避けるために、陽極に水銀を使い、電極の水銀と生成する金属ナトリウムを液状のナトリウムアマルガム(ナトリウムと水銀の合金)として反応槽から取り出し、別室に移動させてからナトリウムアマルガムに水を反応させることにより、図 3-14 の(4) 式に示すように水酸化ナトリウムを生成する製造法が開発されました。このアマルガム法は単体塩素と水酸化ナトリウムの混合することが全くありませんから、(2)式のように水酸化ナトリウムと塩素ガスと水素ガスが純粋に効率よく製造できるため、1960 年代には日本の水酸化ナトリウム製造を担う方法になりました。その頃に水銀の触媒の漏洩による水俣病公害

が社会問題になり、水銀の排出規準が極めて厳しくなってきました。アマルガム法による水酸化ナトリウムの合成は理想的には全く水銀の排出がないと思われていますが、多少の副反応が起こりますから実際には水銀化合物の漏洩は免れません。水銀の漏洩を皆無にするためには高性能な水銀の回収設備を必要とし、経済的に大きな負担になってきましたから、アマルガム法は立ち行かなくなり新しい技術が要求されました。現在ではナトリウムイオンと水だけが通り抜け出来る塩橋の役割を担う隔膜で、食塩水の入った陽極槽と水酸化ナトリウムを生成する陰極槽を隔離する隔膜法で塩化ナトリウムの電気分解が行われています。これにより陽極槽に食塩水を供給して通電すると単体塩素が遊離してきます。隔膜を通り抜けてきたナトリウムイオンは陰極で水素ガスを発生しながら水酸化ナトリウムを生成します。この製造法は電解槽を隔膜で仕切って生成してくる単体塩素と水酸化ナトリウムを混合することなく取り出す方法で、経済的にも効率の良いものです。

発電所の力を借りて電子を強制的に原子やイオンから電子を放出させれば酸化反応が進行しますし、原子やイオンに取り込まれば還元反応が進行します。希硫酸の中に金属銅の電極を2本装着して電流を流し強制的に電気分解をしますと、陰極では金属銅から電子を放出させて銅イオンを生成する酸化反応が進行しますが、硫酸中に溶け出した銅イオンは陽極で電子を取り込んで還元され金属銅が再生します。この電気分解では陰極の素材に含まれる不純物を残して金属銅だけが純粋な形で陽極に移動しますから、金属銅の精錬に用いることができます。この電気分解では陰極における銅から銅イオンへの酸化電位と陽極における銅イオンから金属銅への還元電位の和は0ですから、電解層の中を電流が流れるに必要な僅かな電圧でこの電解精錬は可能になります。実際、100kA/hの大電流を約8時間通電しなければ銅1tを精錬することができませんから、工業的には極めて低い約0.3Vの電圧で大量の電気量を長時間にわたり通電して銅の電解精錬が行われています。同様にアルミニウムや珪素や鉄など種々の金属の精錬も電解精錬で行われていますが多量の電力を必要としますから、純粋の金属の価格が電力の価格に、そして石油の価格に連動してしまいます。

発電所の力を借りた強制的な酸化・還元反応による電解精錬では、陰極の素材となる金属を陽極に移動させ析出させますから、このような電気による酸化・還元反応は陰極の金属で陽極の金属を薄く覆うメッキと呼ばれる技術にも利用されています。このとき、陰極の金属が酸化されて生じる陽イオンが反応溶液に溶け込まなければなりません。金属陽イオンの濃度が高い場合には移動する金属が多くなり過ぎてメッキの表面が粗くなる傾向がありますから、対応する陰イオンも限定されます。例えば、図3-15に示すように陰極に金属銀を用いて陽極にスプ

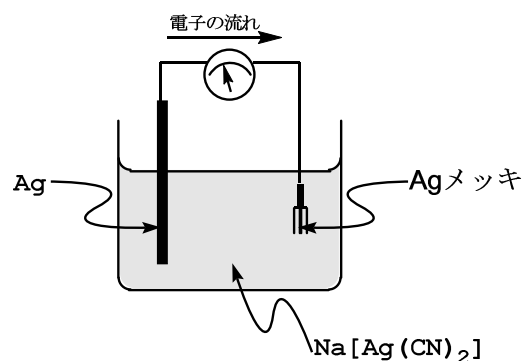


図3-15 銀メッキの模式図

ーンやフォークなどの食器や装飾品を装着して通電しますと、陰極の金属銀が銀イオンに酸化されて溶液中に溶けだしますが、同時に溶液中の銀イオンは陽極表面で還元されて金属銀として析出します。このように電気分解により食器や装飾品の表面を極めて薄い金属銀で強固に被う操作を銀メッキと呼んでいます。硝酸銀を用いた場合には銀イオンの濃度が高く、付着した金属銀の粒子が粗くなり銀色の光沢を失って金属銀が黒色に付着しますから、実際の銀メッキでは溶液中の銀イオン濃度を抑える意味で、銀の錯イオン ($\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$) を安定に形成するシアン化ナトリウム(青酸ナトリウム) を電解質に用いています。

発電所の力を借りて原子やイオンから電子を放出させれば酸化反応が進行しますし、原子やイオンに取り込ませれば還元反応が進行しますから、電気エネルギーを用いて強制的に電気分解と呼ばれる化学反応を起こすことができます。この電気分解は環境にやさしい水素や工業的に極めて重要な水酸化ナトリウムや塩素ガスなどの化学工業製品を製造するばかりでなく、金属の精錬やメッキなどの多くの工業に利用されています。このように化学反応で電流を発生させる電池も発電所の力を借りて進行する電気分解も、本質的には薪や石油やろうソクが燃える現象と同じ電子の遣り取りによる酸化・還元反応です。

電気エネルギーを貯蔵する電池

本章で見てきたように酸化・還元反応は原子間で電子の遣り取りをする変化です。原子から電子を放出する還元剤と電子を取り込む酸化剤の間を電線で接続すれば両者が直接接触することなく、還元剤から酸化剤へ電線の中を負電荷を持った電子が移動できますから酸化・還元反応が

進行するとともに電線上を電流

が流れます。原系を構成する酸化剤の還元電位と還元剤の酸化電位の和の値は還元剤から酸化剤への電子の流れの電位差を示し、その値が正のときには自働的な酸化・還元反応の進行とともに電流が流れ

表 3-5 実用電池の例

電池名	酸化剤/正極	還元剤/負極	電解質	電圧 (V)
マンガン乾電池	MnO_2	Zn	NH_4Cl	1.5
アルカリ乾電池	MnO_2	Zn	NaOH	1.5
銀電池	Ag_2O	Zn	NaOH	1.55
ダニエル電池	CuSO_4	Zn	H_2SO_4	1.1
リチウム乾電池	MnO_2	Li	LiClO_4	3.0
鉛蓄電池	PbO_2	Pb	H_2SO_4	2.0
ニッカド電池	NiO_2	Cd	KOH	1.35
ニッケル水素電池	NiO_2	Ni	KOH	1.2
リチウムイオン電池	LiCoO_2	Li(C)	LiClO_4	3.6
リチウムイオン電池	LiMnO_4	Li(C)	LiClO_4	3.7
ナトリウム硫黄電池	S	Na	Al_2O_3	2.0

ます。このように酸化剤と還元剤を電線で結ぶことにより、進行する酸化・還元反応の化学エネルギーが電気エネルギーへ変換する反応系を電池と呼んでいます。この電池で生ずる電流も、発電所で発電される電流も電線を移動する電子の流れですから、発電所の力を借りて高い電圧で強制的に原子やイオンに電子を取り込ませれば還元反応が進行しますし、原子やイオンから電子を放出させれば酸化反応が進行します。このように電流を流すことにより強制的に進行させる電気分解と呼ばれる酸化・還元反応は電池の系で起こる酸化・還元反応の逆反応ですから、電気エネルギーを用いて化学反応を起こし化学エネルギーに変換する反応系と考えることができます。

鉛蓄電池やダニエル電池の例でも分かるように酸化剤と還元剤を電線で接続すれば電流が電線に流れる電池となりますから、種々の酸化剤や還元剤を組み合わせることにより種々の電池を設計作成することができます。表 3-5 には現在までに実用化されている主な電池の酸化剤と還元剤を掲げておきます。最も古くから広く用いられ実用化されてきた乾電池はマンガン乾電池で、図 3-16 に示すように電子を放出する還元剤に金属亜鉛、電子を取り込む酸化剤に二酸化マンガン(MnO_2)、電導度を良くするための電解質に塩化アンモニウムを組み合わせています。この電池は酸化剤の働きをする二酸化マンガンを経極とすることが技術的に難しいために、酸化剤と電解質をでんぷんで糊状に練り固めた中に炭素棒の電極を埋め込んで陽極とし、電解質をでんぷんで糊状に固めた塩橋で陰極の金属亜鉛との間を隔離した構造を持っています。しかし、二酸化マンガンと電解質の間の電子の遣り取りが遅く、酸化・還元反応の速度が急激な放電には対応できませんが、電解質を水酸化ナトリウムに置き換えたアルカリ乾電池はその欠点が改良されて起電力の安定性が向上しています。また、亜鉛の代わりに金属リチウムを用いたリチウム乾電池なども開発されました。

放電後のこれらの乾電池の中には各種のイオンの他に二酸化マンガンが残っていますから、発電所の力を借りて強制的に通電しますと電気分解が進行して、陰極では亜鉛イオンが亜鉛に還元されますが、陽極付近では二酸化マンガンが過マンガン酸イオン(MnO_4^-)に酸化されてしまい二酸化マンガンが再生されませんので、電気分解による可逆反応が起こりません。これらの乾電池はこのように酸化剤の再生ができませんから使い捨ての消耗品ですし、しかも水質基準で強く規制されている亜鉛やマンガンの化合物を多く含んでいますから、電池だけを別分類に分別する廃棄処理の配慮を要します。

鉛蓄電池は図 3-10 の右辺から左辺への反応に示すように希硫酸中で二酸化鉛 (PbO_2)

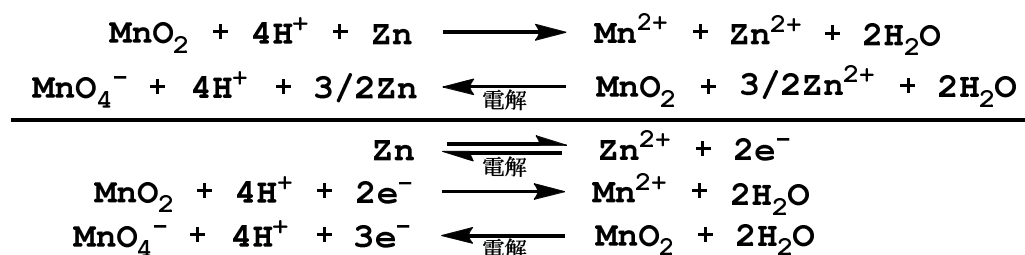


図3-16 マンガン乾電池の反応

と金属鉛 (Pb) から硫酸鉛 (PbSO₄) が生ずる反応で、別表 2 に掲げたように二酸化鉛から硫酸鉛への変化の還元電位と金属鉛から硫酸鉛への変化の酸化電位がそれぞれ 1.69V、0.36V ですから、この酸化剤と還元剤の間の酸化電位と還元電位の和 2.05V に相当する電位差約 2V の起電力を持つ電池です。逆に、硫酸酸性の下で硫酸鉛の水溶液に 2 つの電極を装着してその電極間に 2V 以上の電圧の電流を流しますと、図 3-10 の右辺から左辺へ逆方向の反応が進行して、陽極では鉛陽イオンから二酸化鉛への酸化反応が進行し、陰極では鉛陽イオンが金属鉛に還元されます。この鉛蓄電池は電気分解で生成した二酸化鉛と金属鉛が鉛蓄電池で消費されて鉛陽イオンを生成する時に電気エネルギーを発生しますから、発電所で発電された電気エネルギーを蓄電することにより化学エネルギーとして蓄積し、随時電気エネルギーに再変換し利用できる可逆反応と考えることができます。

この鉛蓄電池は電池として歴史が古く、多くの改良がなされてきましたから、急激な放電にも長時間の放電にも対応でき、電気分解により容易に蓄電できるうえに、度重なる放電と蓄電にも性能を安定に維持する高い再生可能回数を持つ堅牢な蓄電池です。しかし、鉛蓄電池では陽極にも陰極にも鉛が使われていますが、鉛の原子量が非常に大きな 204 ですから、204g の鉛原子から 96000 クーロンの電気しか発生できません。その上、液漏れの無いように堅牢な容器で取り扱いに注意を要する硫酸を反応液として用いていますから、鉛蓄電池本体がかなりの重量となり、重量当たりの発電量(エネルギー密度)は芳しいものではありません。

鉛蓄電池に用いられている二酸化鉛と同じように、比較的調製し易い二酸化ニッケル (NiO₂) は大きな還元電位 0.76V を持つニッケル酸化物です。この二酸化ニッケルに種々の金属を組み合わせた電池として、図 3-17 のような反応のニッカド電池やニッケル水素電池が開発されています。鉛蓄電池と異なり電解質として水酸化カリウムを用いていますから、乾電池と同じように容器に密封することができる蓄電池として実用化されています。ニッカド電池は完全に放電してしまっても再度電気分解により蓄電すれば電池として再生するため広く普及しましたが、カドミウム元素が公害物質としてきわめて規制の厳しい元素ですから、製造過程や廃棄の過程における複雑な処理を要する欠点を持っています。そのため、起電力は

若干低く乾電池の代替品にならない場合があるにもかかわらず、次第にニッケル水素電池に移行してきました。

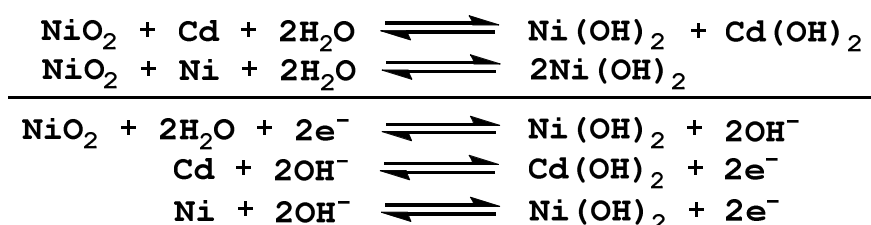


図3-17 ニッカド電池とニッケル水素電池の反応

リチウムの原子量が 7 ですから、7g の金属リチウムが放出する電子の数は 103g の鉛と 56g のカドミウムと 29g のニッケルの金属がそれぞれ放出する電子の数に相当し、金属リ

チウムを用いる電池は高い理論的なエネルギー密度が期待されます。しかも、

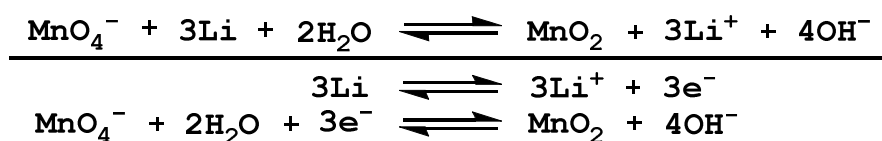


図3-18 リチウムイオン電池の反応

リチウムイオンへの非常に大きな酸化電位を示していますから、金属リチウムは電池の陰極に用いる還元剤として重量当たりの発電量(エネルギー密度)も起電力も非常に大きく優れていますが、空気や水など身近にある物質と接触しても容易に酸化されてしまいます。炭素同素体の黒鉛は平面構造のベンゼンが無限に繋がった物質ですから、高い電導性を示すとともに、平面と平面の間には比較的容易に他の物質をサンドウィッチ状に取り込む性質を持っています。このような性質を持つ黒鉛に金属リチウムを取り込めば周囲に多く存在する水や空気と接触することなく還元剤の性質を持つ電極として利用することができます。近年高性能な電池として改良されつつあるリチウムイオン蓄電池はこの黒鉛に取り込んだ金属リチウムを還元剤として用いています。陰極に用いる酸化剤として種々の遷移元素の酸化物や錯化合物が試みられましたが、コバルト酸リチウムを用いたリチウムイオン電池が最初に実用化され、次いで過マンガン酸リチウムを用いた図 3-18 のような反応のリチウムイオン電池が実用化されました。このようにリチウムイオン電池は重量当たりの発電量(エネルギー密度)も起電力も非常に大きく優れた蓄電池で、近年自動車をはじめ多くのものの電源として利用されるようになりましたが、地球上におけるリチウム元素の存在量は少なく比較的高価な素材です。そのため電池の価格が高くなっていますが、さらに普及するとともに原材料としてのリチウム含有物の枯渇することが憂慮されます。

現在までマンガン乾電池や鉛蓄電池やリチウムイオン電池などの多くの実用化されている電池は、酸化され易い種々の金属と高い酸化状態の遷移

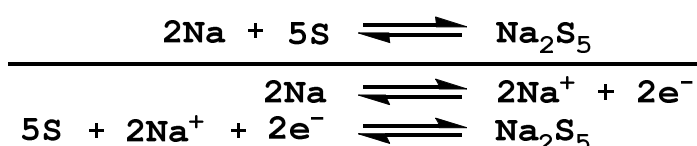


図3-19 ナトリウム硫黄電池の反応

金属酸化物をそれぞれ酸化剤と還元剤とした組み合わせを持っています。酸化剤にリチウムやニッケルなどの原子量の小さな金属を用いて理論的なエネルギー密度を向上させてきましたが、還元剤に用いられてきた二酸化マンガンや二酸化鉛や二酸化ニッケルや過マンガン酸リチウムなどの遷移金属酸化物の分子量は大きく理論的エネルギー密度を低下させています。近年、過去に余り類例のない還元剤を用いて、理論的エネルギー密度を格段に向上させたナトリウム硫黄電池(NAS 電池)が開発されました。この電池は図 3-19 に示すように金属ナトリウムと単体の硫黄をそれぞれ酸化剤と還元剤に使い、両極を隔離する塩橋に酸化アルミニウムを用いています。固体の硫黄は非常に伝導度が低いために電池の系全体を高温に保つ必要があり、大過剰の硫黄を用いていますから、多くの改良すべき点が残されているように思います。しかし、原料のナトリウムも硫黄も廉価で大容量の電力を蓄

電できる蓄電池ですから、このナトリウム硫黄電池は一般家庭などでの利用ではなく、電力会社の余剰電力を蓄電するなど工業的な利用に適しています。現在日本国内で発電し消費されている総電力量は毎日約 $3 \times 10^6 \text{Mwh}$ と見積もられていますが、風力発電や太陽光発電などの発電量の変動や昼夜の消費電力の変動による電力消費量の需給関係を改善するために、電力会社は発電所や変電所などに一施設当たり $10 \sim 1000 \text{Mwh}$ の蓄電容量を持つ電池の設置を目指しています。

表 3-4 に掲げた鉛蓄電池とニッケル水素電池とリチウムイオン電池とナトリウム硫黄蓄電池は可逆的に酸化・還元反応が進行する電気エネルギーの蓄積と再生が可能な蓄電池として利用されていますが、2012 年に経済産業省蓄電池戦略プロジェクトからそれらの蓄電池の特徴が報告されていますので表 3-6 に引用しておきます。この表からも明らかなように種々の酸化剤と還元剤の組み合わせにより、実用化されている電池についても起電力や大容量化や使用環境や寿命や種々の経済性などにそれぞれ長所と短所がありますから、目的に応じて使い分ける必要があります。さらに環境基準の変化や原材料の価格変動など多くの社会情勢の変化によりその長所と短所が変化します。例えば、リチウムイオン電池の原材料のリチウム化合物は現在は需給関係が落ち着いていますが、リチウムイオン電池の需要が急騰すれば原材料が不足し価格が高騰すると思われます。リチウムと似た性質を持つマグネシウムは海水中や岩塩中にほぼ無限に存在しますから、著者はマグネシウムイオン電池の実用化するときが近い将来訪れるものと思っています。別表 2 に掲げただけでも酸化・還元反応の種類は約 350 種ですから、これらの組み合わせは無限に近いものになります。現在では技術的にあるいは経済的に実用化できない組み合わせの電池でも将来実用化の実現するものも多々あるように思います。

表 3-6 実用蓄電池の特徴

蓄電池の種類	鉛	ニッケル水素	リチウムイオン	ナトリウム硫黄
エネルギー密度 (Wh/kg) (理論値)	35 (167)	60 (196)	200 (583)	130 (786)
経費 (円/kwh)	5 万円	10 万円	20 万円	4 万円
大容量化	～10Mw	～0.1Mw	～1Mw	～10Mw
加温の必要性	なし	なし	なし	有り (≥300℃)
寿命 (再生可能回数)	3150 回	2000 回	3500 回	4500 回

4. 生体内の酸化と還元

元素の酸化の状態を示す酸化数

第2章で見てきたように火を熾すことは人類以外の動物には真似のできない知識と技術で、人類が霊長類と自称して差別してきた文明の根幹をなすものと思われます。この文明の根幹となる燃焼の反応は化学的には酸化剤が還元される反応を伴い燃料が激しく酸化する反応と考えることができます。ロウソクも枯葉も角砂糖もガソリンも燃焼すると、激しく発熱しながら酸化して構成している炭素と水素の元素は二酸化炭素と水にそれぞれ変化してゆきます。

図2-10に示すように高温で触媒の存在下でエタンは水素とともにエチレンを生成しますから、プラスチックや石油化成品などの原料として大量に製造されています。エタンとエチレンと水素は構成する原子が共有結合で結ばれており全くイオンが関与していませんから、水素分子が副生することからこの反応が酸化反応と還元反応で進行すると理解することは容易ではありません。このように共有結合で原子の結ばれた物質が酸化する変化では、反応の前後でイオンの状態を取りませんから、酸化と還元反応が明確に分かりません。そのため共有結合で結ばれた物質の酸化反応も金属やイオン性の物質の酸化反応も統一的に理解できるように、元素の酸化状態を示す酸化数という概念で酸化反応と還元反応を理解し易くしています。

表3-1に示した周期表で、対象とする元素より左側の元素との結合数を負の数字で、より右側の元素との結合数を正の数字で表し、それらの総和を対象とする元素の酸化数とします。また、陽イオンと陰イオンはその価数をそのまま酸化数と定義します。例えば3価の鉄陽イオンの酸化数は+3、金属ナトリウムの酸化数は0、メタン(CH₄)とメタノール(CH₃OH)とホルマリン(CH₂(OH)₂)とギ酸(HCO₂H)と二酸化炭素(CO₂)の炭素原子の酸化数はそれぞれ-4と-2と0と+2と+4と求められます。また、水素分子と酸素分子と水の酸素原子の酸化数はそれぞれ0と0と-2となります。そして対象とする原子の酸化数の増加する変化は酸化反応、減少する変化は還元反応と考えることができ、大きな酸化数の原子は高い酸化の状態にあると考えることができます。この酸化数の算出により、二酸化炭素から飽和炭化水素まで多くの酸化の状態を持つ炭素原子の存在が見えてきますし、アンモニアや窒素ガスや硝酸など窒素原子には多段階の酸化状態の存在が見えてきます。

例えば、エタンとエチレンの炭素原子の酸化数はそれぞれ-3と-2と求められ、図2-10に示したエチレン合成の前後の酸化数の変化から、エタンの炭素原子が酸化され水素原子が還元される酸化・還元反応が進行したと容易に考えられます。気体の塩素の中で細管から水素を

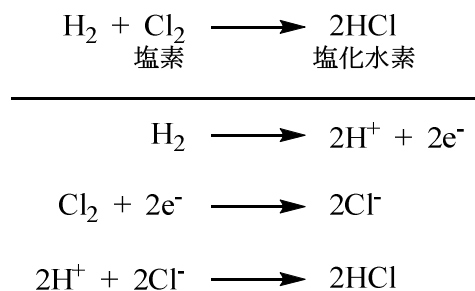


図4-1 塩化水素製造法

吹き出して点火しますと高温を発しながら図 4-1 に示す反応が進行しますから、純粋な塩化水素を製造する方法として工業的に用いられています。塩素分子と塩化水素の塩素原子の酸化数がそれぞれ 0 と-1 ですからこの反応は塩素分子の酸化数の減少する還元反応で、水素分子と塩化水素の水素原子の酸化数がそれぞれ 0 と+1 ですから水素原子の酸化数が増加する酸化反応であることが分かります。図中に示したようにこの反応は燃料となる水素と酸化剤の働きをする塩素と高温の 3 つの要素を揃えていますから、空気中で細管からプロパンガスを吹き出して点火し高温を発しながら二酸化炭素と水を生成する反応と同じように明らかに燃焼反応と考えられます。四塩化炭素はメタンと塩素を反応させて工業的に製造していますが、同時に塩化水素が副生してきます。塩素分子と四塩化炭素と塩化水素の塩素原子の酸化数はそれぞれ 0 と-1 と-1 ですから、水素と塩素の反応のように塩素分子が電子を取り込んで塩化水素に還元されていますが、四塩化炭素の塩素原子も還元されています。四塩化炭素の炭素原子の酸化数は+4 ですから、反応の前後で炭素原子は-4 から+4 に酸化されています。

激しく燃焼する完全燃焼の条件で式 1-1 のように木炭が 94kcal/mol の燃焼熱を発生しながら二酸化炭素に変化するときには、炭素原子の酸化数は 0 から+4 へ変化しますからこの酸化数の概念を用

表 4-1 簡単な炭素化合物の燃焼熱と酸化電位

いますと酸化反応であり、同時に起こる酸素原子の酸化数は 0 から-2 に変化していますから還元反応と容易に考えることができます。酸素の不十分な供給による不完全燃焼などのように反応条件が異なると、メタンガスからそれぞれ異なる燃焼熱を発しながら酸化数がそれぞれ-4、-2、0、0、+2、+2 のメタノールやホルムアルデヒドや煤や一酸化炭素や

反応物		生成物		酸化電位	燃焼熱
	酸化数		酸化数	(V)	(kcal/mol)
CH ₄	-4	CH ₃ OH	-2	-0.59	39.2
CH ₄	-4	C	0	-0.13	118.6
CH ₄	-4	CO ₂	+4	-0.16	212.8
CH ₃ OH	-2	HCHO	0	-0.23	39.5
CH ₃ OH	-2	CO ₂	+4	-0.01	173.6
HCHO	0	HCO ₂ H	+2	-0.03	71.2
C	0	CO ₂	+4	-0.21	94.2
HCO ₂ H	+2	CO ₂	+4	0.20	62.9
CO	+2	CO ₂	+4	0.12	29.7
CH ₃ CH ₂ OH	-3, -1	2CO ₂	+4	0.09	326.6
CH ₃ CH ₂ OH	-3, -1	CH ₃ CHO	-3, +1	-0.21	48.0
CH ₃ CHO	-3, +1	CH ₃ CO ₂ H	-3, +3	0.17	69.9
(CO ₂ H) ₂	+3	2CO ₂	+4	0.48	52.2
C ₆ H ₁₂ O ₆	-1, 0, +1	6CO ₂	+4	0.02	674.0
OH ⁻	-2	1/2O ₂	0	-0.40	
H ₂ O	-2	1/2O ₂	0	-1.23	-57.9

ギ酸など種々の酸化数の異なる酸化物が生成しますから、表 4-1 には酸化数の異なる炭素数が 1~2 の物質の酸化反応の燃焼熱とその酸化電位を掲げました。これらの生成物は二酸化炭素より小さな酸化数を持っていますから、表 4-1 に掲げたような燃焼熱を発しながらさらなる酸化反応が進行します。

火を熾すことが人類以外の動物には真似のできない知識と技術で、文明の根幹をなすものと思われませんが、人類はこの燃焼による還元反応を利用して地球上に広く分布している酸化鉄から堅牢で硬い金属の鉄への製鉄を成功させ、鉄器を用いる文明を展開してきました。古くは良く燃え盛る木炭の火の中に酸化鉄を多く含む鉄鉱石を入れて、燃え残った灰の中から金属の鉄の塊を取り出していましたが、現代では高温の溶鉱炉の中に鉄鉱石とともに石炭を入れて燃焼させ金属の鉄を生産しています。石炭に含まれる炭素が燃焼するときに図 4-2 に示す反応で炭素原子の酸化数が 0 から +4 へ増加する酸化反応が進行し、同時に酸化数+2 あるいは +3 の酸化鉄や水酸化鉄の鉄原子が酸化数 0 の金属鉄に還元されます。このとき、第 1 鉄イオンと第 2 鉄イオンの還元電位は別表 2 からそれぞれ -0.41V と -0.04V と読み取れますし、炭素から二酸化炭素と水酸イオンから酸素への酸化電位は表 4-1 からそれぞれ -0.21V と -0.40V と読み取れます。さらに表 4-1 で酸素から水への還元電位が 1.23V ですから、酸化状態に関わらず酸化鉄や水酸化鉄からの製鉄の過程の酸化電位と還元電位の和が正になり、鉄の精錬反応が容易に進行すると思われま

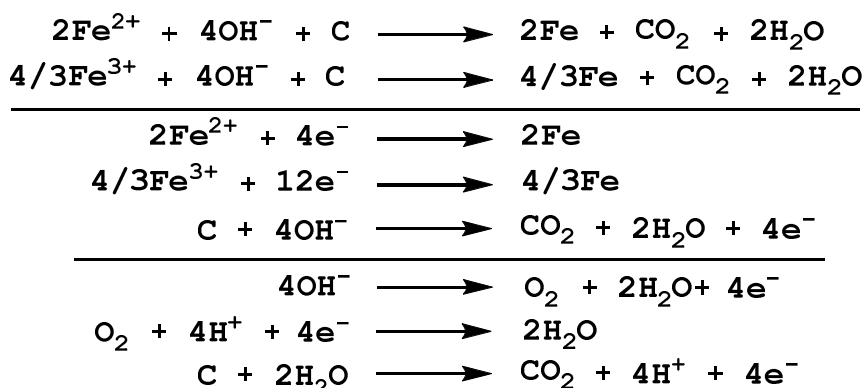


図4-2 製鉄の反応

酸化数 0 のアルデヒド類から酸化数+2 のカルボン酸類への酸化数は大きくなる変化で、アセトアルデヒドから酢酸への酸化電位は表 4-1 に掲げたように 0.17V ですから酸化され易く種々の物質を還元します。硝酸銀水溶液にアンモニア水を加えて調製したアンモニア性硝酸銀水溶液は還元電位 0.80V を示す還元され易い酸化数+1 の銀イオンを安定な状態に保ちますが、ホルマリンやアセトアルデヒドなどのアルデヒド類 (R-CHO) を加えて加熱



図4-3 アルデヒド類を用いた銀鏡反応

しますと両物質の酸化電位と還元電位の和が正の値になり、図 4-3 に示すような反応が進行して酸化数+1 の銀イオンが酸化数 0 の金属の銀に還元され、酸化数 0 のアルデヒド類が酸化数+2 のカルボン酸類に酸化します。雲一つない青空では上空に塵も衝撃もないために水蒸気が過飽和の状態になりますが、その中を飛行機が排気ガスを撒き散らして通過しますから、その刺激に水蒸気が凝縮して軌跡を描くように白い飛行機雲を残ります。還元された金属の銀は溶液中に溶解度以上の過飽和な状態で溶け込んでいますが、反応容器の壁面などに接触すると飛行機雲ができるように徐々に銀が析出してきますから、壁面は鏡のように金属の銀で薄く被われます。古くからこの反応により銀色の鏡が作られていましたから銀鏡反応と呼ばれています。

物が燃える燃焼や鉄の道具が赤褐色に錆びることなど身の回りには多くの酸化反応が起こっていますし、逆に製鉄や銀鏡反応などの還元反応と呼ばれる多くの変化も起こっています。木炭や水素が燃えるときには木炭や水素分子がそれぞれ二酸化炭素や水に変化する酸化反応が進行したと考えられますが、同時に起こっている酸素分子の還元反応は見すごされがちです。逆に、水の電気分解反応は一般に水素を生成する還元反応に着目するために、水の酸素原子の酸化反応を見すごしてしまいます。灼熱したコークスと水が反応して水素と二酸化炭素が生成する水性ガスシフト法では、図 2-10 に示したようにコークスを構成する炭素原子が酸化反応により二酸化炭素に変化したと考えられますが、水の水素原子と酸素原子の結合が切断して水素分子に変化したので水は還元されたと考えることができます。これらの種々の反応例からも分かるように、構成している元素の酸化の状態を数値化した酸化数の総和が原系と生成系の間で常に一定に保たれています。このことは酸化反応により構成元素から放出された電子が還元反応により別の元素に必ずすべて取り込まれるときに反応が完結していることを意味しています。このように、燃焼も金属の錆びる変化も電気分解もある一面を見れば酸化反応ですが、酸素分子や水の分解などの還元反応が必ず同時に起こっており、多くの変化を酸化と還元という概念で統一的に整理することができます。

水の分解で作られるブドウ糖

日常生活で口にする食べ物の中でパンやご飯などのでんぷんや糖類などのもとなるブドウ糖は $C_6H_{12}O_6$ の分子式を持つアルコール類で、ほとんど全ての生物にとって生命を維持するエネルギーの源になる物質です。多くの植物は太陽からの光エネルギーを吸収して、6 分子の水を酸化分解し、酸化数+4 の二酸化炭素 6 分子を還元する光合成反応により、酸化数-1 と 0 と+1 の炭素からなるブドウ糖 1 分子と酸素 6 分子を生産しています。酸化数-2 の水から酸化数 0 の酸素分子を発生させる酸化反応は大きな活性化自由エネルギーを要しますし、表 4-1 に掲げたように生成熱 57.9kcal/mol の吸熱反応ですから、図 3-13 に示す水の電気分解のように試験管の中では一般的にかなり過激な反応条件の下で熱エネルギーや電気エネルギーで進行します。しかし植物の組織にとってはそのような過激な条件は余

り適しませんから、植物の中では主に光エネルギーで進行します。地球表面には 290 nm よりも長波長の電磁波が太陽から到達しますが、中でも太陽光の強度の高く光エネルギーの大きな 400～500nm の領域の紫色から青色の光を多く含んでいますから、生命活動に必要な物質を生産するために生物は紫色から青色の可視光線のエネルギーを有効に利用して水を酸素まで酸化分解すると考えられます。その波長の光を最も効率よく吸収する物質は 3 原色系の補色にあたる緑色の物質ですから、水の分解反応に有効な波長領域の光を最も効率よく吸収する物質は黄色から緑色をしています。ちなみに、植物はその生体を構成する糖類やでんぷんを生産するために葉緑素という緑色の物質を介して光エネルギーを利用しています。

図 4-4 に示すように植物の組織の中では水を酸素まで酸化分解し、 NADP^+ (別名ビタミン B_3) を還元能力の高い NADPH まで還元していますが、この反応の酸化電位と還元電位がそれぞれ -1.23V と 0.09V ですから両者の和が負の値となり自働的には反応が進行しません。植物の組織内では葉緑素が太陽光を吸収して得た 68kcal/mol のエネルギーにより、括弧内に還元電位を書き添えた図 4-4 の赤矢印のように水から酸素への酸化反応とともに第 2 鉄イオンを第 1 鉄イオンに還元します。還元された第 1 鉄イオンが第 2 鉄イオンに戻るときに緑色の矢印のような酸化・還元反応が進行して、ユビキノンからユビキノールを生じます。さらに、水色の矢印のようにユビキノールとリボフラビン(ビタミン B_2)から導かれる FAD の間の酸化・還元反応で生じる FADH_2 により、青色の矢印のように NADP^+ を NADPH へ還元します。この複雑な一連の酸化・還元反応を次々に進行させて、水を酸化した時に生じる還元能力を NADPH に伝達しています。

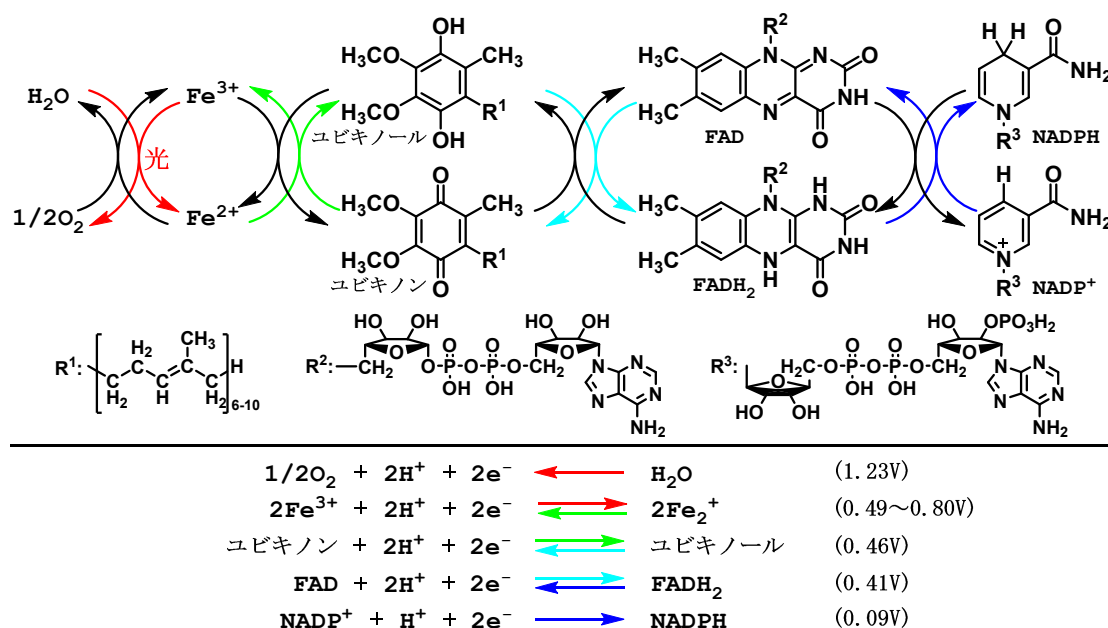


図4-4 太陽光による生体内の水の酸化分解反応

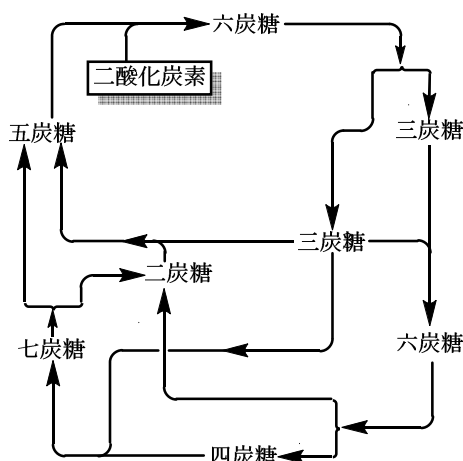


図4-5 光合成反応の複雑な反応過程

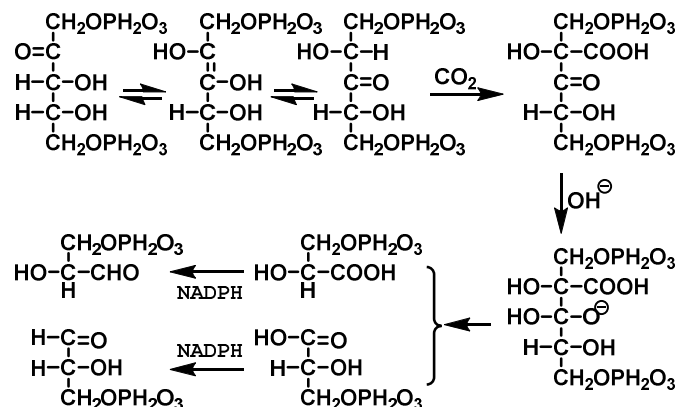


図4-6 光合成反応の一部の機構

簡単な物質から複雑な物質へ変化してゆく出会いの反応においては分子が衝突しなければなりません、ブドウ糖の生成に関与する 6 分子の二酸化炭素と 6 分子の水の分子が同時に会う可能性は全くありませんから、この反応は多段階の反応が複雑に組み合わせられ、小さなエネルギーの積み重ねにより進行しているものと思われます。実際、二酸化炭素からブドウ糖への反応は、図 4-5 に示すように炭素原子同士が結合する縮合反応とその逆反応の多段階に組み合わさった複雑な反応と考えられています。特に五炭糖に二酸化炭素が取り込まれて、三炭糖のグリセルアルデヒドの 2 分子に変化する過程を図 4-6 に示しておきますが、その過程においてカルボン酸 ($\text{HO}-\text{C}=\text{O}$) の部分が NADPH によりアルデヒド ($\text{H}-\text{C}=\text{O}$) に還元されてゆきます。全体としては図 4-7 にまとめたように、6 モルの二酸化炭素が 1 モルのブドウ糖に変化するためには 12 モルの NADPH による還元過程が必要であり、別途進行する太陽光による 12 モルの水の酸素への分解反応により供給されています。この過程で、6 モルの水が同時に生成してきますから、この化学変化では 6 モルの二酸化炭素と 6 モルの水から、1 モルのブドウ糖を生産することにより太陽の光エネルギーから植物は 674kcal/mol の化学エネルギーを蓄えています。

植物は太陽の光エネルギーを吸収して、水を酸素に分解し、二酸化炭素をブドウ糖



図4-7 光合成によるブドウ糖の生成反応

に変換し固定化してゆきます。この反応において、NADPH は水の酸化分解で生まれた還元する能力を二酸化炭素の還元反応に伝達する役目を担っています。この変化により二酸化炭素は還元度の高いブドウ糖に変換され、多くの太陽からの光エネルギーが蓄えられます。

全ての生物は還元状態の物質を空気で酸化して、そのとき発生するエネルギーを活力にして生命維持をしています。植物はこのように光合成でブドウ糖を生産していますから、

当然そのブドウ糖を基本としたでんぷんや糖類などの炭水化物を分解して生命の維持をしています。植物を栄養源とする大部分の微生物や動物もその生産したでんぷんや糖類を分解して生活しています。しかし、アルコール類までの分解が得意な生物や、アルコール類の酸化を得意とする生物など得意とする化学反応は生物の種類により異なります。このようにして生合成されたブドウ糖を栄養にして、植物をはじめ人間を含めた動物など全ての生物は生命活動を維持しています。光エネルギーで水を分解して二酸化炭素からブドウ糖を生合成し供給してくれる植物が唯一の頼りなのです。

酸素無しで棲息する太古の生物

宇宙を構成する元素の90%以上は水素ですから、誕生間もない45億年前には地球上も水素で被われた非常に還元性の高い環境で、酸素分子は水に還元されてしまい大気中にはほとんど存在していませんでした。太陽からの宇宙線や紫外線が吸収されることなく地表に降り注いでいましたから、当時の陸上は生物の棲息できる環境ではありませんでした。しかし、第2章の終わりで考えたように軽い水素は地球の脱出速度より早く動き回り拡散し易いために、長い時間の間に水素は地球から次第に宇宙の彼方に飛散してゆきましたから、徐々に酸化状態の環境になり大気中の酸素の割合が高くなってきました。酸素分子は生物に有害な宇宙線や紫外線を吸収しますから、光合成に有利な強い太陽光が降り注ぐ陸上も生物の棲息できる環境になり、約4億年前に初めて生物が上陸してきました。植物は光合成でブドウ糖を生産していますから当然そのブドウ糖を基本としたでんぷんや糖類などの炭水化物を分解して生命の維持をしています。動物も植物の生産したでんぷんや糖類を摂取し分解して生活しています。

しかし、地球環境が現代とは大きく異なった太古の昔から生き延びてきた微生物は大気中の酸素の有無など環境の変化に徐々に適応してきましたから、多少異なった反応過程により生命活動を維持するための活力を生み出しています。活力を生み出す過程の違いから、生物は酸素が生命維持を阻害し死滅する偏性嫌気性生物と酸素の存在が生命維持に影響を与えない耐気性生物と酸素を生命の維持に利用できる通性嫌気性生物と生命活動を維持するために酸素の存在が必須な偏性好気性生物に大別されます。多くの茸や黴や菌などは変性嫌気性生物や通性嫌気性生物で、生命維持のための活力を得るために酸素を必要としない機構や組織を持っています。

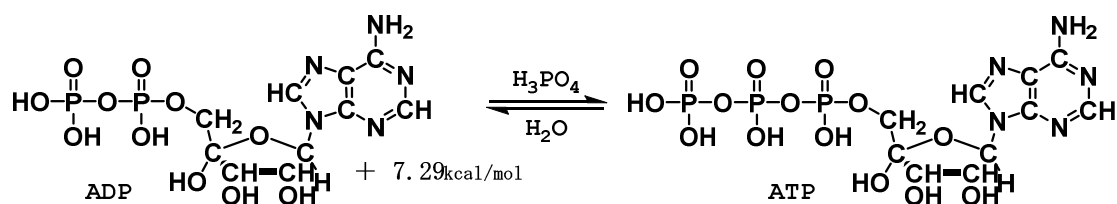


図4-8 ADP-ATP間の反応

図 4-8 に示すように ADP(アデノシン二リン酸)はリン酸との 7.29kcal/mol の吸熱的な反応により ATP(アデノシン三リン酸)に変化しますが、この反応は平衡反応ですから ATP から ADP へ戻るときに 7.29kcal/mol のエネルギーを放出します。図 4-9 に示すように 2 モルの ATP と反応してブドウ糖が ADP とブドウ糖のリン酸エステルに変化するとき、エネルギーを発生するとともに分解反応を活性化します。分解した 3 炭糖は NADP^+ を NADPH まで還元するとともに、脱水を伴い 2 モルの ADP と反応して ATP とピルビン酸を生成します。図 4-9 に示すこの一連の反応により 1 モルのブドウ糖から 2 モルのピルビン酸を生成していますが、同時に 2 モルの ADP と NADP^+ からそれぞれ 2 モルの ATP と NADPH を生成します。

漬物やヨーグルトを作るために利用している乳酸菌は図 4-9 に示したようにブドウ糖の分解する過程で、1 モルのブドウ糖と 2 モルの ADP と 2 モルの NADP^+ からピルビン酸と ATP と NADPH をそれぞれ 2 モルずつ生産します。乳酸菌は酸素の酸化に頼らない嫌気性生物ですから NADP^+ が組織内に不足しており、ブドウ糖が消費されて生成するピルビン酸は図 4-10 に示すように還元されて、乳酸が代謝されますから糖味噌の古漬けもヨーグルトも若干酸味を示します。ブドウ糖は酸化数-1 と 0 と +1 の炭素原子がそれぞれ 1 個と 4 個と 1 個で構成されていますから、分子全体としてはブドウ糖の炭素原子の酸化数は 0 と考えることができます。他方、乳酸は 1 個ずつの酸化数

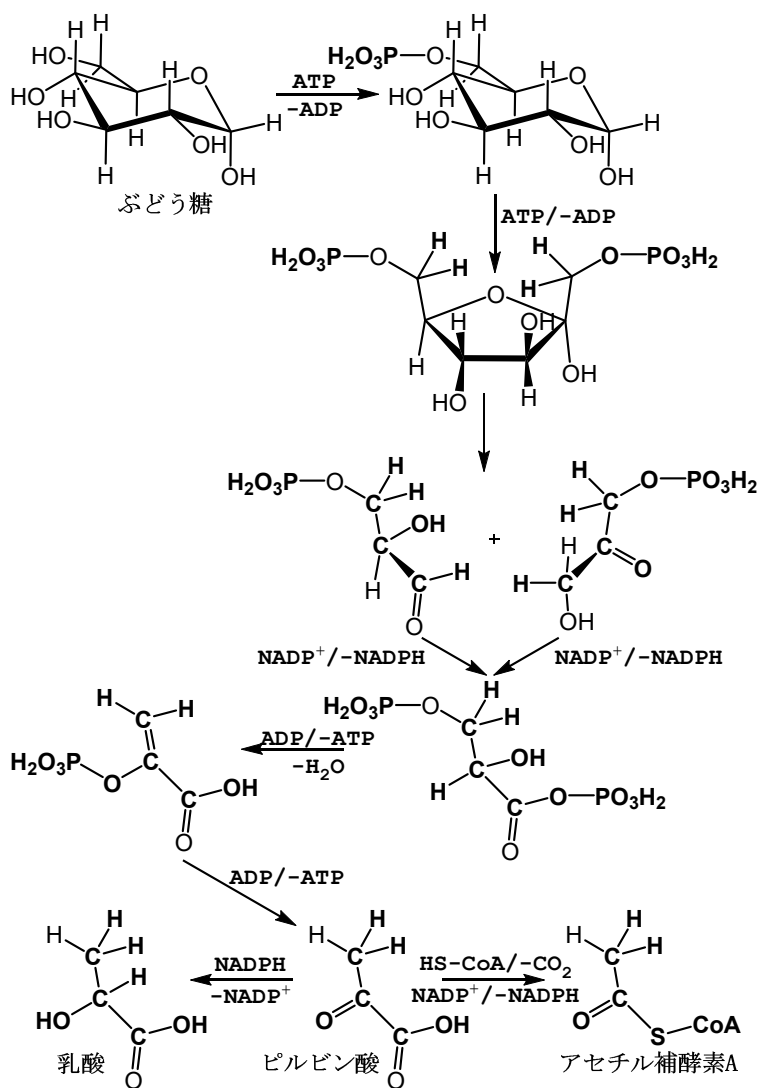


図4-9 解糖反応の機構

$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \xrightarrow[-2\text{NADPH}]{2\text{NADP}^+} 2 \left[\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}-\text{OH} \right] \xrightarrow[-2\text{NADPH}]{2\text{NADP}^+} 2 \left[\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}-\text{OH} \right] \xrightarrow[-2\text{NADPH}]{2\text{NADP}^+} 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{CO}_2$$

ブドウ糖 ピルビン酸 乳酸 エタノール

$$\begin{aligned} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{NADP}^+ &\longrightarrow 2\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3 + 2\text{NADPH} \\ 2\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3 + 2\text{NADPH} &\longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 + 2\text{NADP}^+ \\ 2\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3 &\longrightarrow 2\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{CO}_2 \\ 2\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{NADPH} &\longrightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{NADP}^+ \end{aligned}$$

1 モルのブドウ糖から 2 モルの乳酸を生産していますが、ブドウ糖の分解の過程で消費された NADP^+ はピルビン酸から乳酸への還元反応の過程で再生補給されますから、この変化の前後で酸化数の変化がなく、一部の過程では酸化・還元反応が含まれていますが経過する一連の変化が酸化・還元反応の関わらない分解反応で活力を得ていることになります。ブドウ糖と乳酸の燃焼熱を基に熱化学方程式で見積られるブドウ糖から 2 モルの乳酸への生成熱は 22.2kcal/mol で、この生成熱を活力として乳酸菌の生命活動を維持されています。このように酸素の無い太古の昔から酸素に覆われた現代まで大きく変化する環境の中を生き永らえてきた乳酸菌は酸素を必要とせず生命活動を維持できる機構を持つ組織になっています。

70

ブドウ糖を酸化しても火傷しない生物の工夫

植物の中では吸収された太陽の光エネルギーで水が酸化分解され、二酸化炭素がブドウ糖に変換されて、光エネルギーが蓄えられます。生合成されたブドウ糖を鎖状に長く繋げてゆくことによりセルロースの形で植物は幹や枝や葉を作り、でんぷんとして栄養を芋や種子などの形で貯蔵しています。このように太陽のエネルギーを蓄えたブドウ糖を分解する時に発生するエネルギーで、全ての生物は生命活動を維持しています。現代の地球の大気に約 25%含まれている酸素を酸化剤として、多くの植物も動物も酸化数 0 の炭水化物から酸化数+4 の二酸化炭素へ酸化分解して、そのときに発生する燃焼熱を生命維持の活力にしています。人間をはじめ多くの動物にとって最も即効性のある活力の源として働く砂糖はブドウ糖 2 モルが縮合した物質で、ブドウ糖と非常に類似の性質を持ち、生体内でブドウ糖へ容易に分解します。角砂糖に点火すれば図 1-3 で示したようにユラユラと赤い炎を上げて燃えますが、砂糖と非常によく似た性質を持つブドウ糖も点火すれば 674kcal/mol の燃焼熱を発生しながら燃焼します。

森の木樹が生命活動を維持するためにブドウ糖を単に酸化すれば、山火事になってしまいますし、人間がご飯を食べて消化して栄養として摂取したブドウ糖を単に酸化すれば、体温を 36°C に維持することはできず火傷してしまいます。動物も植物も複雑な酸化過程を経てブドウ糖を酸化分解しなければ、生命活動を維持するためのエネルギーとして利用することができません。地球の進化とともに進化してきた好気性生物の体内では、ブドウ糖が異性化反応、分解反応、酸化反応などの複雑な反応経路でピルビン酸に変化し、さらにアセチル補酵素 A (アセチル-S-CoA) を形成した後に二酸化炭素に酸化分解します。

生物はこのブドウ糖から二酸化炭素まで酸化する複雑な反応過程で、 NADP^+ を NADPH まで還元するとともにブドウ糖の燃焼熱に相当するエネルギーを徐々に発生させ、生命活動の維持に必要なエネルギーに利用しています。人間もでんぷんや蛋白質や脂肪を栄養として摂取し、肺から吸収した酸素による酸化分解で発生するエネルギーを利用して生きています。肺などで吸収した酸素は図 4-4 の黒の矢印で示すようにヘモグロビンの鉄原子を酸化しますが、酸化された鉄はユビキノールを酸化してユビキノンに変化します。ユビキノンからリボフラビンの酸化・還元過程を経て、 NADPH から NADP^+ への変化まで酸化状態を伝達してゆきます。表 4-1 に掲げた簡単な構造の物質の還元電位が -0.20V 以上を示した例から分かるように、この反応で生成した -0.09V の酸化電位を持つ NADPH が NADP^+ への酸化反応で戻るときに C=C 結合や C=O 結合や C=N 結合を含む多くの物質を還元することができると考えられます。このように NADP^+ と NADPH は生物体内で水の酸化分解で生まれた還元する能力や酸素分子の持つ酸化力を生体内の各所へ伝達する役目を担っています。

嫌気性生物と同じように生物体内では、ブドウ糖を分解して生成したピルビン酸は酵素の働きでアセトアルデヒドと二酸化炭素に分解されますが、アセトアルデヒドは 1 モルの NADP^+ により NADPH の生成とともに酢酸に酸化され、補酵素と結合して図 4-11 に示すようなチオエステル結合を持つ複雑な構造のアセチル補酵素 A (アセチル-S-CoA) に変換

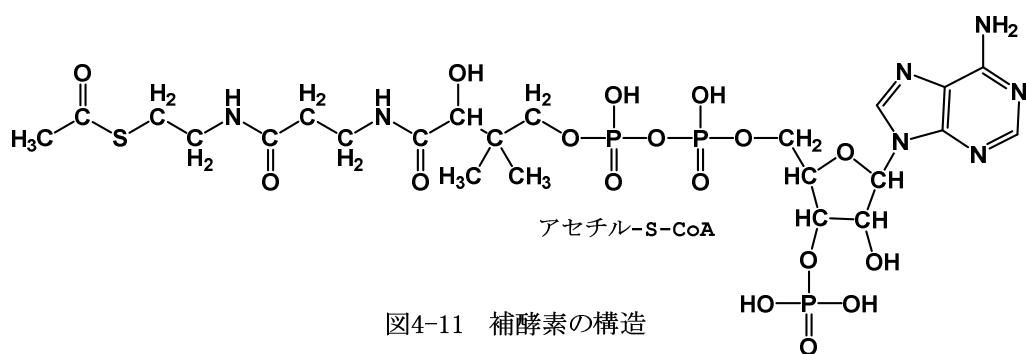
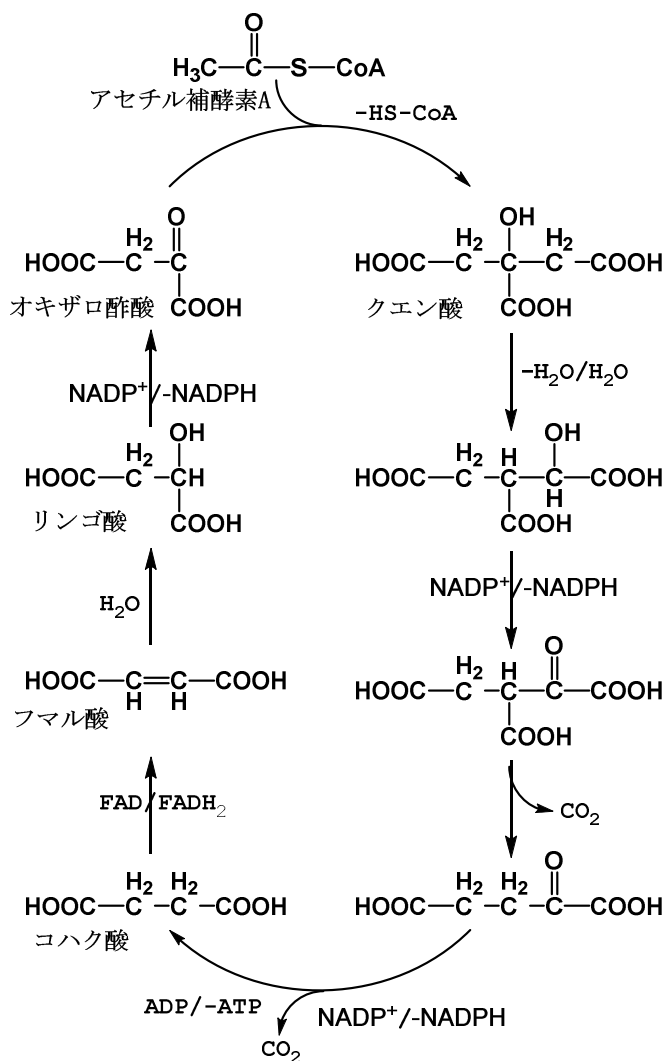


図4-11 補酵素の構造

されます。このアセチル補酵素 A は縮合反応を加速する働きを持っていますから、オキザロ酢酸と縮合反応をしてクエン酸を生成します。このクエン酸は脱水反応、水の付加反応、酸化反応、脱炭酸反応などを経てオキザロ酢酸に戻ります。クエン酸サイクルと呼ばれるこの一連の反応では図 4-12 に示すように、本質的にはオキザロ酢酸に酢酸が反応しますが、加えられた酢酸は度重なる酸化反応により二酸化炭素まで酸化してゆき、オキザロ酢酸が触媒として回収されます。

このクエン酸サイクルの反応では酢酸が酸化して 2 モルの二酸化炭素を生成しますが、同時に 3 モルの NADP^+ と 1 モルのビタミン B_2 (FAD) がそれぞれ NADPH と還元型ビタミン B_2 (FADH_2) まで還元され、発生するエネルギーは 1 モルの ADP とりん酸を縮合させて ATP として蓄えられます。結局、ブドウ糖の分解によるピルビン酸への変化、アセチル補酵素 A への脱炭酸反応、クエン酸サイクルを経由する二酸化炭素までの分解過程を総括しますと、1 モルのブドウ糖から 6 モルの二酸化炭素に酸化される過程で、4 モルの ATP と 10 モルの NADPH と 2 モルの還元型ビタミン B_2 を生成します。 NADPH と還元型ビタミン B_2 はその還元反応に必要なエネルギーをそれぞれ 3 モル



と 2 モルの ATP の形で含んでいますから、ブドウ糖の二酸化炭素への酸化反応で発生するエネルギーは合計 38 モルの ATP を生成することに費やされます。

ここで生成する NADPH と還元型ビタミン B₂ は還元能力を持つ物質で生体内の物質を還元しますが、NADPH の生成により 10 モルの NADP⁺ が消費されますから、生命活動を維持するエネルギーを供給するときには NADP⁺ が生体内に不足し NADPH が過剰になります。図 4-4 に示すように酸素分子から水への還元反応と NADPH から NADP⁺ への酸化反応の還元電位と酸化電位がそれぞれ 1.23V と -0.09V ですから両者の和が正の値となり反応が自働的に進行します。過剰になった NADPH は図 4-4 に示す反応により酸素を水に還元して NADP⁺ を補給します。酸化能力を持つ NADP⁺ が十分に供給されない還元状態では、乳酸菌と同じようにピルビン酸からアセチル補酵素 A に変化する反応は進行せず、NADPH により炭素=酸素 2 重結合が還元されて乳酸に変化します。急激な運動などで十分な酸素の供給がないまま体内で ATP を大量に必要とする場合には、酸化能力を持つ NADP⁺ が十分に供給されませんから、ブドウ糖が消費されて生成するピルビン酸は還元され、筋肉の中に乳酸が溜まり疲労を感じます。

前節で見積もったように乳酸菌や酵母などの嫌気性生物が生命活動を維持するための活力としたブドウ糖の分解による生成熱は約 20kcal/mol ですが、図 4-8 に示すように ADP とりん酸から ATP を生成するために要する自由エネルギー変化は 7.29kcal/mol と見積もられていますから、ブドウ糖の分解による 38 モルの ATP の生成は好気性生物が活力として利用しうる 277.0kcal/mol のエネルギーを生み出すことを意味しています。大気中の酸素の割合が高くなり酸化状態になった地球の環境に適応した好気性生物はブドウ糖の分解による活力を 10 倍以上の熱効率で得られるようになりました。結果として恐竜や象やキリンのような大きな身体を維持できるようになりましたし、マンモスのように極寒の地にまで生活圏を拡げることができました。1 モルのブドウ糖を燃焼して 6 モルの二酸化炭素と 6 モルの水に分解するときには発生する燃焼熱は 674.0kcal と見積もられていますから、生体内における極めて複雑な一連のブドウ糖の分解反応が約 41% の熱効率でなされていることになります。ちなみに、現在使用されているガソリンエンジン、ディーゼルエンジン、火力発電、軽水炉型原子力発電の熱効率はそれぞれ 20~30、28~34、41.8、34% と報告されています。火力発電の熱効率が発電機の出力部での値であり、長い送電の間の熱効率の低下や、エネルギーの需要に応じた出力制御などを考えると、この好気性生物体内のエネルギー変換は驚異的な機構と考えられます。

植物はブドウ糖を鎖状に長く繋げるによりセルロースの形で幹や枝や葉を作り、でんぷんとして栄養を芋や種子などの形で貯蔵しています。人間はセルロースを直接消化する機構を持ち合わせていませんから、バラバラにブドウ糖に加水分解することが出来ません。食べ物として摂取した米や麦や芋などのでんぷんや砂糖は消化器官の中で、消化酵素の援けを借りてブドウ糖に分解し、腸から体内に吸収されます。栄養として吸収されたブドウ糖は赤血球に結合した蛋白質に包み込まれ、脳や筋肉などのエネルギーを必要とする

器官まで赤血球と共に配送されます。配送先でブドウ糖は酸化されて、還元能力を持つ NADPH や高い化学エネルギーを内蔵する ATP を生成します。このようにして生成した NADPH は還元反応により生命活動に必要な種々の物質を生成しますし、過剰になった NADPH は酸素を水に還元して NADP^+ として回収します。ブドウ糖から二酸化炭素への酸化により発生するエネルギーを利用する人間は空気中の酸素を吸い込み二酸化炭素を排出する呼吸をしています。また、ATP は体内の各器官が支障なく機能するためのエネルギーを配送する運び屋の働きをします。

酵母から横領したお酒

自然界には乳酸菌や麹菌など種々の微生物がそれぞれブドウ糖やアミノ酸や乳酸やエタノールや酢酸や二酸化炭素など種々の物質を代謝しながら棲息しており、アルコール類までの分解が得意な生物や、アルコール類の酸化を得意とする生物など得意とする化学反応は微生物の種類により異なり、互いに共棲や生存競争を繰り返しています。大気中に酸素が含まれていない環境で進化した酵母は、アルコール発酵の一連の変化を通して酸化・還元反応の関わらないように、二酸化炭素とともにエタノールを併せて生産して生命活動を維持するための活力を得ています。有史以前から人間はエタノールを百薬の長と珍重してきましたから、世界中で多くの民族が種々の炭水化物からそれぞれ最適の条件を求めてエタノールを含むお酒を醸造してきました。エタノール濃度の高いお酒、ブドウ糖の残っている甘いお酒、二酸化炭素の溶け込んだお酒、コハク酸やアミノ酸で味わい深いお酒、香料や着色料などで飾ったお酒、薬効物質を溶かし込んだお酒など原料の糖類や発酵の条件や加える物質により種々様々に工夫され、日常生活を楽しくしています。

ぶどうの実の外側には酵母が付着していますから、ぶどうの実を皮と共に桶に入れて潰しますとブドウ糖などの糖類と酵母を含んだジュースができます。ろ過をして種や皮などの固形物を取り除いた後に、ジュースを低温の酒蔵に静置してアルコール発酵させますと、ぶどう酒が生まれます。ジュースの中の糖類の濃度が高ければ発酵後に高いエタノール濃度のぶどう酒になり、糖類の濃度の低いジュースからはエタノール濃度の低いぶどう酒が生まれます。天候不良でぶどうがあまり実らない年はジュースの中の糖類濃度が低いため、品質の良いぶどう酒になりません。逆に気温の高い夏にはぶどうが良く成熟しますから、ジュースの糖類濃度が高くなり品質の良いぶどう酒が生まれます。また、ぶどうの樹の上で干乾びあるいは霜げて干しぶどう状になった果実からぶどう酒を醸造すると、アウスレーゼあるいはアイスワインと呼ばれる非常にエタノールの濃度の高い品質の良いぶどう酒になります。

リンゴや梨やサクランボなど種々の果物にも多量の糖類が含まれていますから、アルコール発酵により果実酒が作られています。リンゴジュースを発酵させたお酒をシードルと呼んでヨーロッパでは好まれています。果物のジュースのアルコール発酵においても、エタノールと共に二酸化炭素が発生しますから、この二酸化炭素を溶かし込んだぶどう酒が

作られていますが、それらを総称してスパークリングワインと呼んでいます。シャンパンは結婚式や自動車レースの優勝などお祝いのときに飲まれるお酒で、パリ近郊のシャンパーニュ地方で作られるスパークリングワインの一つです。日本ではサイダーは二酸化炭素を砂糖水に溶かし込んだものですが、サイダーは本来二酸化炭素と共に瓶詰めしたリンゴのお酒です。二酸化炭素を溶かし込んだこれらの果実酒は何れも爽やかで口当たりの良い飲み心地です。

植物は沢山のブドウ糖を繋げることで栄養となるでんぷんとして芋や種子などに貯蔵していますが、日常生活に広く利用されている麹菌は生命活動を維持するためにこのでんぷんをブドウ糖に分解して活力としています。蒸したお米を水で粥状にし、麹菌の助けを借りて米のでんぷんを糖類に分解しますと甘酒になります。お米にはでんぷんや蛋白質が含まれていますが、麹菌により甘酒の中にはでんぷんが分解されて生成した糖類のほかに、蛋白質の分解によるアミノ酸も含まれています。この甘酒の糖類を酵母でアルコール発酵してもらくと、糖類はエタノールと二酸化炭素に分解されてゆきますが、そのほかのアミノ酸などの成分はそのまま残ります。濁り酒あるいはどぶろくと呼ばれる発酵混合物を布でろ過して固体を取り除き、日本酒が出来上がりますが、その中には水に可溶なアミノ酸などの種々の成分が溶け込んでいます。お酒は溶け込んだアミノ酸の総量が多いほどコクのある味を持っていますし、逆にすっきりした味のお酒はアミノ酸を少ししか含んでいません。発酵の間に副生してくる乳酸やコハク酸やリンゴ酸などの有機酸の量はお酒の味の甘辛さや濃い薄いに影響を与え、酸の量が多いお酒は辛く濃い味に感じられます。ぶどう酒やビールと比較するとき、日本酒は極端に多くのアミノ酸を含んでいますからコクのあるお酒であることが分かります。

大麦が発芽するときに代謝する酵素は種子の中に貯蔵していたでんぷんを分解して、発芽に必要な活力として麦芽糖と呼ばれる糖類を生産しますから、ビールは酵母にこの麦芽糖を食べてもらいエタノールを作ってもらったものです。さらにホップで香りを付けたり、サクランボのジュースを加えたりして味を調えています。このアルコール発酵ではエタノールのほかに二酸化炭素が生成してきますから、この二酸化炭素をビールの中に圧力をかけて溶かし込みます。喉越しの味を決めるビールの泡は生きてきた酵母の排泄物のような二酸化炭素なのです。大麦にはでんぷん以外にも種々の成分が含まれていますから、発芽のときやアルコール発酵のときに変化しないままに残る成分や新たに生産されてきた成分など種々の成分がビールに溶け込んでいきます。ドイツやベルギーや英国などには黒ビールやメルツェンビールやスタウトなど種々のビールがあるようですが、日本で広く飲まれているピルスナー型のビールに溶け込んでいるアミノ酸の含量は日本酒に比べて極端に少ないため、夏の飲用に適したすっきりした味わいとなっているように思われます。

酵母はブドウ糖を食べて二酸化炭素と共にエタノールを生産しますから、人間は酵母の食べ物を用意し、湿度が高く、温度が約 30℃に生活環境を整えて、酵母にがんばって生きてもらいエタノールの生産に励んでもらいます。酵母には申し訳ありませんが、生活の証

として生産されたエタノールを人間はありがたく頂戴しています。酵母から人間はお酒を横領しているのですが、その横領額は日本の成人の1年間に1人当たり8.4Lのエタノールと国税庁により集計されており、内訳は日本酒が16%の8.9L、ビールや発泡酒が約40%の43L、果実酒が5%です。日本酒もビールも発泡酒もぶどう酒を主体とする果実酒もみな醸造酒ですが、原材料と発酵の為に酵母が異なりますから、お酒のエタノール濃度は異なります。

排気ガスで膨らましたパン

前節で見てきたように、お酒を醸造するときに活躍する酵母はブドウ糖を食べて二酸化炭素と共にエタノールを生産します。ブドウ糖を発酵させるときに56.1kcal/molのエネルギーを発熱しますが、このエネルギーが酵母の生命を維持する活力となっています。人間は酵母の食べ物を用意し、湿度が高く、温度が約30℃に生活環境を整えて、エタノール生産を得意とする酵母にがんばって生きてもらいます。酵母には申し訳ありませんが、生活の証として生産されたエタノールを人間は横領するようにありがたく頂戴しています。酵母は生命を維持するときに排気ガスとして二酸化炭素を発生しますが、貪欲な人間は酵母からお酒を横領するばかりでなく、この排気ガスまで利用しています。

小麦には発芽するための栄養となるでんぷんのほかに胚芽部分や表皮部分には蛋白質を含んでいますから、小麦粉には当然でんぷんのほかに蛋白質が混ざってきます。この蛋白質の多く含まれる部分を取り除いてから製粉しますと、蛋白質の少ない薄力粉と呼ばれる小麦粉になります。胚芽部分を取り除かずに製粉すれば比較的蛋白質を多く含む小麦粉になりますが、これを強力粉と呼んでいます。さらに、胚芽部分や表皮部分だけを製粉し、その後にでんぷんを水で洗い流して取り除きますと、粘り気の強い蛋白質を多く含む混合物が残ります。ここで残った蛋白質はグルテンと呼ばれ、24%ほどのグルタミン酸のほかにロイシンやプロリンやアルギニンで構成されています。

蛋白質の長い鎖状の分子が絡み合っていますから、グルテンだけを集めて固めると、生麴と呼ばれる餅のように粘り気の強い食べ物になります。生麴はしらたきや焼き豆腐と共にすき焼きに入れて食べますが、小豆の餡を包んで大福餅のように和菓子にも使われています。金沢ではこの麴を棒状に形を整えて焼いて加賀麴として、吸い物の具にしています。さらに、金魚の餌にもすることから金魚麴とも呼ばれる焼麴はどこの乾物売り場にも売られています。このようにグルテンは水を含んでいるときには非常に粘り気の強い物質ですが、焼いて乾燥すると軽い固まりに変わります。強力粉の中に含まれているグルテンもこのような性質を持っていますから、強力粉を水で練ると比較的粘り気のある固まりになります。

小麦粉の主成分のでんぷんは乾燥した状態ではさらさらした粉の状態にすることが出来ますが、水を含むとべとべとした糊の状態になります。この変化を糊化といい、60℃程度の比較的高い温度で、練ることにより水とよく馴染むために容易に糊化が進行します。

現代の子供たちは粘着テープを使って紙を貼りますが、著者の子供時代にはでんぷんを糊化して粘り気の出たものをでんぷん糊と呼んで使っていました。手近なところに糊が見当たらないときには、弁当箱からご飯粒を取り出してよく練り、即席の糊を調達していました。

グルテンの含有量が多めの強力粉に水を加えてよく練りますと、長いグルテンの蛋白質の鎖が絡み粘り気強い網目構造が成長します。この網目構造に糊化したでんぷんが絡みつきますから、搗き立ての餅のように粘性が高く肌理の細かい強力粉の塊が作られます。この強力粉の塊の中に麦芽と酵母を混ぜ込みますと、麦芽に含まれる酵素によるでんぷんの分解物のブドウ糖を食べ物にして、酵母は生命を維持するために発酵し、同時に排気ガスとして二酸化炭素を発生します。しかし、発生した二酸化炭素はグルテンの網目とべとべとした糊状のでんぷんでできた組織の中から逃げることができませんから、強力粉の塊の中に多数の泡が成長します。この泡だらけの強力粉の塊を高温で焼けば、温度の上昇と共に二酸化炭素は膨張しますから、泡は大きく膨らみ乾燥して固まりパンとなります。本来はパンを作るときに、ぶどうなどの果実の外側に付着している酵母を用いていましたが、効率よく二酸化炭素を発生する酵母が選抜改良され、ベーカースイーストと呼ばれる酵母として使われるようになりました。現在では生命維持反応が冬眠状態になるように乾燥させた酵母がドライイーストという名で市販されています。このドライイーストは水を加えますと冬眠状態から目覚めて生命維持反応が再開されますから、生き物でありながら極めて便利にパン焼きができるようになっています。

麦芽の粉末と酵母と少量の食塩を 300 g の強力粉に加えて 190g の水でよく混ぜながら練ります。練り上げた強力粉の塊を 40℃の生暖かい環境の中に 2 時間ほど寝かし、途中で 1 度掻き回しますと、図 4-13 に示すように塊は泡だらけのものに変化します。この泡だらけの塊の形を整えてからまた、さらに 1 時間ほど酵母に働いてもらい、二酸化炭素を強力粉の塊の中に溜め込みます。最後に 220℃に暖めた竈か天火の中で、20 分ほど焼きますとフランスパンが出来上がります。結局、フランスパンは強力粉の塊を二酸化炭素で膨らまして焼き固めたものです。グルテンの網目とべとべとした糊状のでんぷんだけで二酸化炭素を包み込んでいますから、気体が漏れ易く、美味しいフランスパンを作るためにはかなり高い技術を必要とします。麦芽粉末の代わりに 5g ほどの砂糖を加えても、この砂糖が酵母の食べ物となるため焼き上がりのパンの中にはほとんど残りません。



図 4-13 酵母の働きにより二酸化炭素で膨れ上がったフランスパン (1:発酵前の強力粉の塊、2:二酸化炭素で膨れ上がった強力粉の塊、3:焼きあがったフランスパン)

バターや豚脂やオリーブ油などを加えて良く練り上げますと、グルテンの網目とベトベトとした糊状のでんぷんでできた組織の壁を油で塗り込めるように肌理が細かくなりますから、二酸化炭素の漏れを食い止めることができ、ふっくらとしたパンを容易に焼き上げることができます。食パンでは粉の約 5%、バターロールでは約 10%のバターが入っていますから、非常に栄養価の高いパンになります。さらにクロワッサンなどでは粉と同量のバターを用いていますから、非常に口当たりは良いのですが食べ過ぎると脂肪の取り過ぎになりかねません。

人間は小麦粉と砂糖とイーストに水を加えてよく混ぜ、よく練り合わせたパン生地を酵母の食物として用意し、湿度が高く、温度が約 30℃に生活環境を整えて、盛んに二酸化炭素の泡を出しながら酵母にがんばって生きてもらいます。パン生地は大きく膨れてきますから、約 200℃で焼けばパンの出来上がりです。酵母には申し訳ありませんが、生活の証として生産されたエタノールを人間はありがたく頂戴していますが、食欲にも酵母が排気ガスとして発生した二酸化炭素までパンを膨らますために利用させてもらいます。

お酢はお酒の失敗作

誕生間もない 45 億年前には地球上も水素で被われた非常に還元性の高い環境で、酸素分子は水に還元されてしまい大気中にはほとんど存在していませんでした。長い時間の間に軽くて拡散し易い水素分子は地球から次第に宇宙の彼方に飛散してゆきましたから、徐々に酸化状態の環境になり大気中の酸素分子の割合が高くなってきました。多くの生物が還元状態の物質を空気で酸化して、そのとき発生するエネルギーを活力にして生命維持をしています。地球環境が現代とは大きく異なった太古の昔から生き延びてきた微生物は大気中の酸素の有無など環境の変化に徐々に適応してきましたから、多少異なった反応過程により生命活動を維持するための活力を生み出しています。活力を生み出す過程の違いから、微生物は酸素が生命維持を阻害し死滅する偏性嫌気性生物と酸素の存在が生命維持に影響を与えない耐気性生物と酸素を生命の維持に利用できる通性嫌気性生物と生命活動を維持するために酸素の存在が必須な偏性好気性生物に大別されます。このように地球上には酸素の無い状態で棲息できる生物も酸素なくしては棲息できない生物も援け合ったり競い合ったりしながら共棲しています。

お酒を醸造するときに活躍する酵母は嫌気性の微生物ですから、穀物のでんぷんや果物の糖類を一部だけ二酸化炭素まで酸化しますが同時に残部をアルコールまで還元して、酸化剤の酸素の無い環境に適応しながら、この複雑な反応の生成熱を活力として生命活動を維持しています。お酒の中には多くの微生物が共棲していますが、酵母の食べ物のでんぷんやブドウ糖などの糖類が十分に存在する環境では酵母は元気に生命活動を維持していますが、食べ物を食べ尽しますと死滅するか冬眠状態に入ります。栄枯盛衰の自然界ですから、酵母が食べ残したエタノールを食べる酢酸菌などの微生物が酵母に取って代わって元気に生活するようになります。表 4-1 に掲げたようにエタノールがアセトアルデヒドに酸

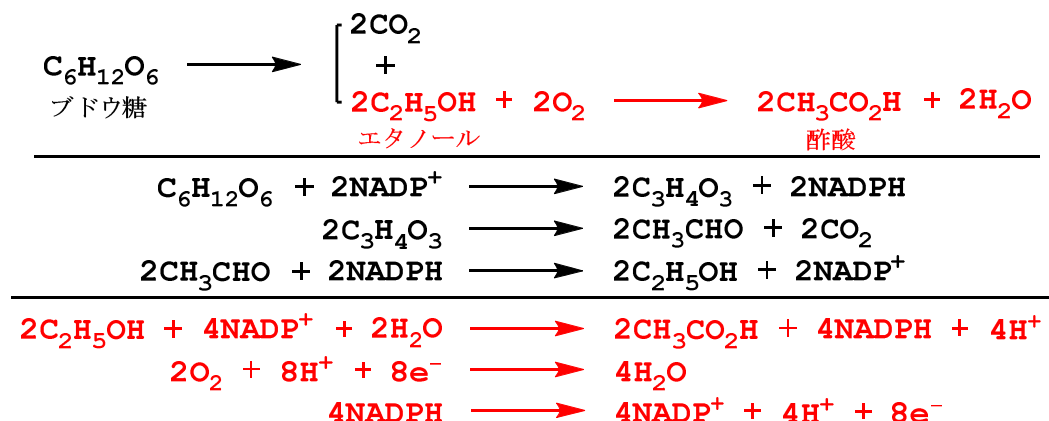


図4-14 酢酸発酵の反応

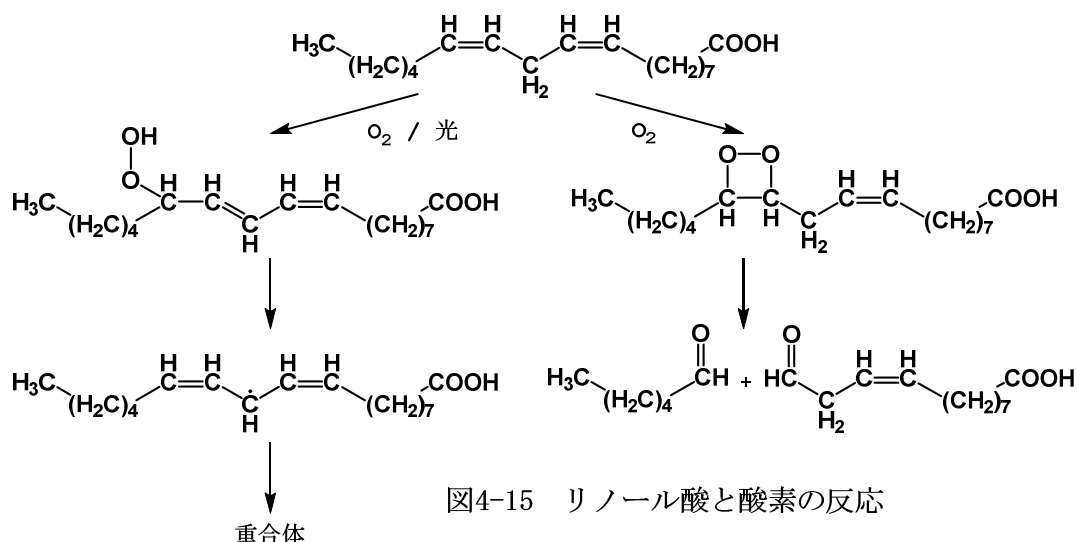
化しますと 40kcal/mol 発熱しますし、アセトアルデヒドが酢酸へ酸化しますと 69.9kcal/mol の生成熱を放出します。酢酸菌は図 4-14 に示すようにエタノールから酢酸まで段階的に発生する合計 117.9kcal/mol の反応熱を活力として生命活動を維持していますから、結果としてエタノールの濃度が低くなり、代わって酢酸の濃度が高くなってきます。年代物のぶどう酒は宝物のように高額で取引されていますが、管理の非常に良い貯蔵庫で保存されたものでなければ、長い年月の間に、ビンの中に生き残った酢酸菌がエタノールを食べてしまい、ビンの栓を開けたときには既に高価なぶどう酒ではなく高価なお酢になっています。このような失敗がしばしば起こったために、ぶどう酒を飲むときには主人がまず味見をしてから、客に注いで回るようなテイスティングの慣例ができてきました。

炭素原子の酸化数が-3 と-1 のエタノールから酸化数-3 と+3 の酢酸への酸化数の増加する変化ですから、この酢酸菌による酢酸発酵は明らかに酸化反応で、当然、一連の反応過程で還元反応が伴われていると考えられます。嫌気性生物の反応過程は全体として酸化・還元反応では無く、好気生成物は酸素を酸化剤とする酸化・還元反応ですから、酢酸菌は好気性生物の微生物と考えられます。ブドウ糖からエタノールまでの分解が得意な酵母とエタノールの酸化を得意とする酢酸菌の助けを借りて、穀物のでんぷんや果物の糖類を発酵させますと酢酸が生成してきます。米のでんぷんを麴で糖化した後に酢酸まで発酵してもらえば、米酢ができてきます。ぶどうのジュースを発酵させればワインヴィネガーが醸造されてきますし、リンゴジュースからはリンゴ酢が生産されます。醸造酒の場合と同じように、原料となる穀物や果物の種類により含まれてくるアミノ酸や香りの成分が異なりますから、米酢や穀物酢やワインヴィネガーやリンゴ酢はそれぞれ独特の味を持っています。また、醸造に用いられる麴菌や酵母や酢酸菌の違いにより、無色の酢や黒く色付いた酢が生まれてきます。イタリアのバルサミコ酢や中国の黒酢は何れも独特の味と香りを持っていますから、イタリア料理にはバルサミコ酢、中国料理には黒酢が欠かすことのできない調味料になります。このように酵母は糖類からお酒を作り、さらに酢酸菌がお酢にまで変化させますので、お酒の醸造を失敗しますと酸度の高い酢酸の多いお酒になってしまいます。そのため、「お酢はお酒の失敗作」といわれていますが、お酢は最も重要な

さしすせその調味料のひとつとして、独立に醸造されています。

美味しさが増す青魚の干物

炭素＝炭素 2 重結合にはハロゲンや水ばかりでなく、種々の物質の付加反応が進行します。身の周りには空気が充満していますが、空気は反応性の低い窒素のほかに反応活性の高い酸素が含まれており、地球上のあらゆる物質と反応して酸化します。人間が生命を維持するために必要なエネルギーも、呼吸して吸収した空気で栄養として摂取した物質を酸化してゆくときに発生するエネルギーで賄われています。



炭素＝炭素 2 重結合と酸素分子の間では図 4-15 に示すように反応条件により主に 2 種類の反応が進行します。光に照らされている条件では過酸化物が生成し、この過酸化物が分解するときに重合や結合の開裂が起こります。特に CH_2 の隣接した炭素＝炭素 2 重結合の部分構造を持つ化合物では、過酸化物が分解して生成するラジカルが比較的安定なため、寿命が長く近くに存在する炭素＝炭素 2 重結合を重合させる触媒になります。リノール酸やリノレイン酸や EPA や DHA は何れもこの部分構造を持っていますから、日光の下で酸素と反応して重合してゆきます。また、光の影響を受けない条件では酸素分子が炭素原子の酸化数が-1 の炭素＝炭素 2 重結合に付加して、2 つの酸素を含む 4 員環構造の化合物になりますが、不安定で容易に酸化数が+1 のアルデヒドあるいは酸化数が+3 のカルボン酸に分解してゆきます。分子量が約 300 のリノール酸などの不飽和脂肪酸は分子量がほぼ半減するように酸化分解しますから、揮発性が高くなりアルデヒド類に特有の不愉快な匂いを強く感じさせるようになります。この反応は不飽和脂肪酸においても比較的容易に進行して、酸素を含む酸化物に変化します。結果として不飽和脂肪酸の性質は失われてしまい赤黒く変色しますから、古くからこの現象を油焼けと呼んでいます。

牛肉や豚肉や鶏肉などの食用肉となる筋肉の中にはペプチダーゼなどの酵素が含まれていますから、時間の経過と共に肉の中では蛋白質の加水分解が進行します。牛肉は屠殺したての新鮮なものよりも、長時間熟成させて、多少色が赤黒く変色しかけたときが食べ

ごろとされています。これは牛肉の蛋白質が酵素によりアミノ酸に一部分解したために、旨味成分が増しているためと考えられます。栃木畜産試験所では鶏肉も熟成させてから市場に出荷するように指導しています。また、大阪教育大学食物学研究室の中田教授らは、4℃で牛肉を8～10日、豚肉を3日、鶏肉を6～12日熟成させたときに、旨味成分のアミノ酸が最も肉の中に増加すると報告しています。特に、代表的な旨味成分のメチオニンは豚肉を6日間熟成させたときに約3倍まで増加すると報告しています。この熟成の期間中に油脂も酸化酵素や酸素により油焼けなどの影響を若干受けますが、食肉中の油脂は比較的酸化され難い飽和脂肪酸を多く含んでいますから、油脂の変性や重合はあまり味覚に影響を与えません。

魚の肉の中にもペプチダーゼなどの酵素が含まれていますから、時間の経過と共に肉の中では蛋白質の加水分解が始まります。長時間熟成させると旨味成分のアミノ酸が魚肉の中に増加してゆきます。しかし、この熟成期間中に当然魚に含まれている油脂も酸化酵素や酸素の影響を受けます。牛肉や豚肉や鶏肉などの食肉中の油脂と比較して、魚に含まれる油脂は不飽和脂肪酸の割合が高いため、酸素との反応が格段に起こり易くなり、油脂の性質が短時間に変化し不愉快な匂いの物質まで生成してきます。魚も長時間熟成すれば味覚成分が増加して美味しくなりますが、同時に油脂成分も変化してしまいますからアルデヒド類の臭みが増して不味くなります。特に鰯や鰯などの青い魚は油脂が不飽和脂肪酸を多く含んでいるために酸化され易く、鮮度が落ちると極端に味が変わってしまいます。マグロも青い魚ですから当然不飽和脂肪酸を多く含む油脂を持っていますが、大きな肉の部分では酸化され難いため、魚体をできるだけ空気に触れないようにして7日程度熟成したときに最も味が良くなります。鰹や鯖も不飽和脂肪酸の割合の高い油脂を持っていますから、熟成すれば味が変わってしまいます。出汁のもとになる鰹節や鯖節を作るときには、始めに鰹や鯖を蒸してその変性し易い油脂を取り除き、その後に微生物を働かせて熟成します。

亜麻仁油や紅花油はリノール酸やリノレイン酸などの炭素＝炭素2重結合を多く含む不飽和脂肪酸で構成されていますから、日光の下で酸素と反応して、重合が進行し固化して行きます。昔は雨傘などの防水にこのような油脂を塗っていましたが、現在でも油絵の絵の具にこれらの油脂が用いられています。色素をこれらの液状の油脂にまぶしてキャンバスに塗ると、時間と共に油脂は重合して固体となり色素を固定してしまいます。魚の油も不飽和脂肪酸を多く含んでいますから、日光の下で空気に曝しますと、不飽和脂肪酸の重合した膜が出来上がります。鰯や鰯などのヨウ素価の高い油脂を持つ魚を開いて表面積を大きくして、日光の下で空気に曝しますと濃い褐色に油焼けして、魚の表面に油脂が固化して膜を作ります。この膜が内部の油脂と酸素の接触を阻害するために、それ以上の酸化反応を抑え内部を保護しますが、その間に熟成が進行して旨味成分の増加を可能にします。このように鰯の干物や鰯の目刺しは生臭さを抑えつつ魚の旨味を増す古くからの知恵と思われます。現在、市場に出回っている魚の干物が日光の下で作られていないと聞いて、

化学的観点から若干気になります。不飽和脂肪酸の性質を考えると、その酸化反応を抑える特別の処理をする場合を除き、魚は熟成せずに新鮮うちに食べたほうが良いことになります。

アミノ酸の一種チロシンの酸化を抑えて美白

分子式が C_6H_6 のベンゼンは 19 世紀はじめに性質が明らかになりましたが、炭素原子の原子価が 4 価であることを考えると反応性の高い多くの二重結合や三重結合を分子の中に含んでいることになります。しかし、このベンゼンは酸化剤にも還元剤にもほとんど反応性を示さず極めて安定な物質ですから、Kekulé は 3 本の二重結合と単結合が交互に平面正 6 角形に結ばれ共役した構造を提唱して、異常とも思われた安定性を合理的に説明しました。このベンゼン環に水酸基 (OH) の結合した部分構造を持つ物質を総称してフェノール類と呼んでいますが、極めて安定な性質を示すベンゼンとは異なりフェノール類はかなり反応性が高く、酸化剤に対して反応性が高く脱酸素剤や酸化防止剤の働きをしますから、自然界においても日常の生活環境においても非常に重要な役割を果たしています。

特に、ベンゼン環に 2 個の水酸基の結合したジヒドロキシベンゼン類は酸素によりキノン類に酸化されますから、極めて反

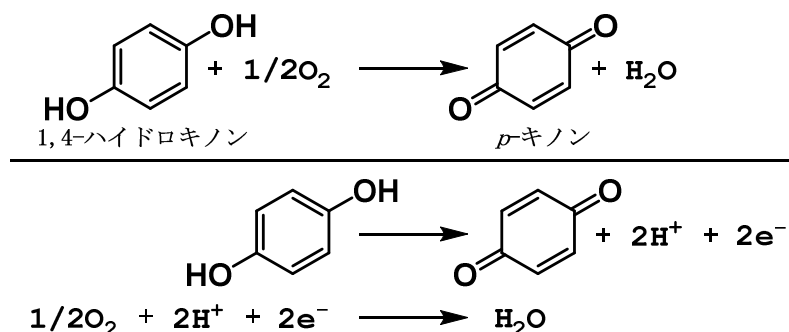


図4-16 鉄錆びの生成反応

応性が高く、酸化剤に対して反応性が高く脱酸素剤や酸化防止剤の働きをします。例えば、前節で取り上げたユビキノールは図 4-4 に示すように部分的に 1,4-ヒドロキノンと *p*-キノンの間を往復する酸化・還元反応で水と NADPH の間を結ぶ過程を連携しています。逆に、水への酸素の還元電位が 1.23V ですから、図 4-16 に示すように酸化電位 - 0.70V の 1,4-

表 4-2 キノン類の吸収波長と還元電位

キノン類	λ (nm)	ジヒドロキシベンゼン類	λ (nm)	還元電位(V)
<i>o</i> -キノン	361	カテコール	275	0.79
<i>p</i> -キノン	426	ヒドロキノン	294	0.70
1,2-ナフトキノン		1,2-ジオキシナフタレン		0.56
1,4-ナフトキノン	327	1,4-ジオキシナフタレン		0.47
9,10-アントラキノン	390	9,10-ジオキシアントラセン		0.15
デヒドロアスコルビン酸		アスコルビン酸		0.34~0.52

ハイドロキノンは容易に *p*-キノンに酸化されますから、酸素分子が NADP^+ の活性化に結び付いています。表 4-2 に掲げた水酸基が隣接するカテコールやベンゼン環が縮合した類似の物質も同じようにキノン類に酸化されますが、そのときに電磁波の吸収波長 (λ) がかなり長波長に変化しますから、それらの物質の色調が褐色から黒色に変化します。

2 つの水酸基が炭素=炭素 2 重結合を挟んで結ばれた部分構造を持つカテコールと非常に類似した部分構造を持つアスコルビン酸(ビタミン C)も、図 4-17 に示すようにカテコールと同じように高い還元性を示し、生体内で大活躍しています。アスコルビン酸の酸化体(デヒドロアスコルビン酸)からアスコルビン酸への還元電位は溶液の酸性度により変化しますが、中性付近では $0.34 \sim 0.52\text{V}$ と報告されています。

材木の成分の約 25% を占める植物の色素リグニンはコーヒーの酸味成分のコーヒー酸の類縁体のクマリルアルコールから植物中で形成され材木を褐色に風化させます。この植物の褐色色素リグニンやお茶の味を決

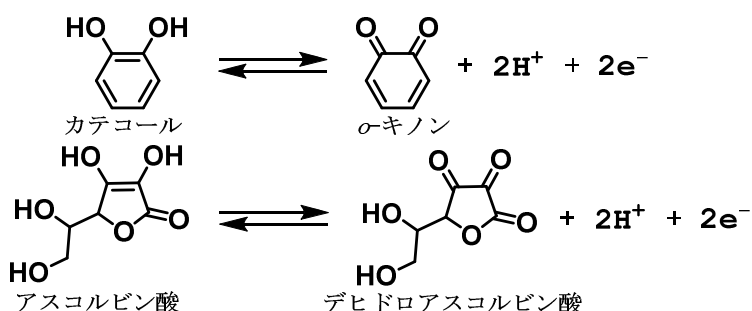


図4-17 アスコルビン酸の酸化・還元反応

めるタンニンやポリフェノールなどのリグノイドあるいはフェニルプロパノイドと呼ばれるクマリルアルコールなどの物質群はフェニルピルビン酸と 4-ヒドロキシフェニルピルビン酸を前駆物質として生物により生産されています。このフェニルプロパノイドは図 4-9 に示したブドウ糖の解糖分解反応の過程で生成するピルビン酸から、植物の中で図 4-18 に

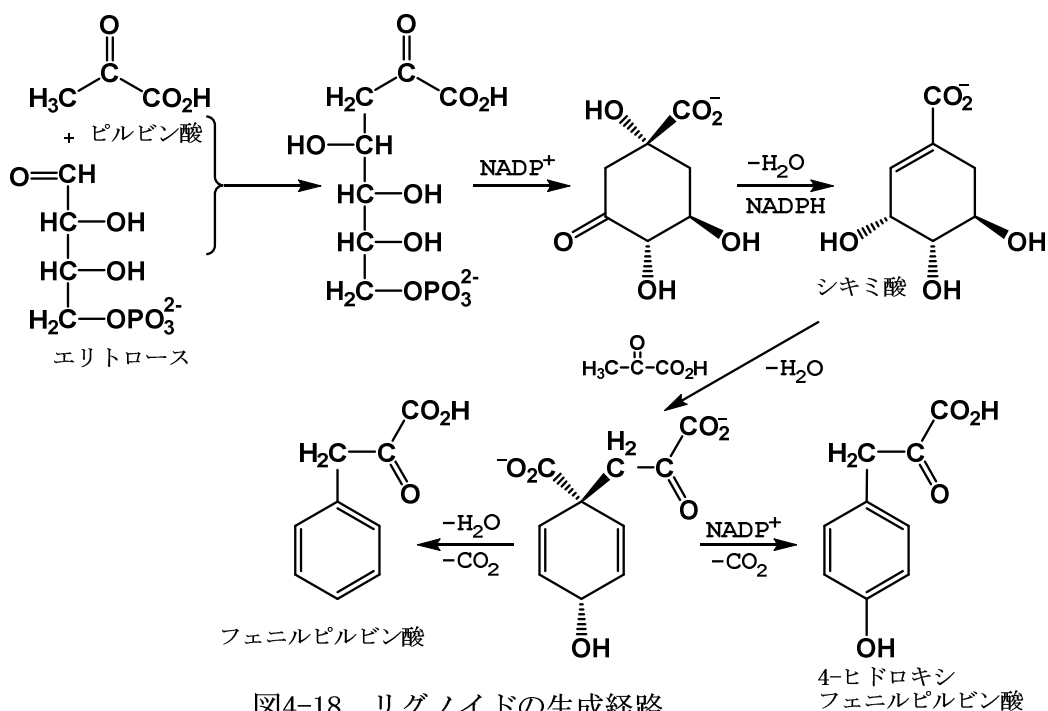


図4-18 リグノイドの生成経路

示すような反応経路で生産されるシキミ酸が鍵化合物になっていると考えられています。ピルビン酸とエリトロースがリン酸の働きで反応し、さらに NADP^+ による酸化と脱水と NADPH による還元反応によりシキミ酸に変化します。この鍵化合物のシキミ酸は炭素数 6 の環状炭化水素に 3 つの水酸基が結合した構造を持っていますから、脱水することにより 3 本の二重結合と単結合が交互に 6 角形に結ばれ共役したベンゼン環を容易に与えると思われます。植物の中ではシキミ酸がピルビン酸と結合し、脱水と脱炭酸の反応を経て分子内にベンゼン環を有するフェニルピルビン酸を生成すると考えられています。また、脱水素酵素の働きで NADP^+ による酸化と脱水と脱炭酸の反応を経て 4-ヒドロキシフェニルピルビン酸も生成します。

ベンゼン環に酸素原子が結合した化合物は酸化・還元反応などの反応に非常に活性で、酸化剤や還元剤に対して反応性が高く脱酸素剤や酸化防止剤の働きをしますから、自然界においても日常の生活環境においても非常に重要な役割を果たしています。このようなベンゼン環に酸素原子の結合した化合物を図 4-19 に挙げて描きました。クレゾールは消毒薬として病院にしみ付いている匂いの成分、サリチル酸メチルは代表的な湿布薬ですが米国ではこのサリチル酸メチルを添加した歯磨き粉が市販されています。化学を研究する先人たちがこのようなベンゼン環を分子の中に含む物質に対して芳香族化合物 (Aromatic Compounds) と命名しましたが、その名の由来となった芳香を持つ主な物質を特に図 4-19 に赤色の化学構造式で示しました。

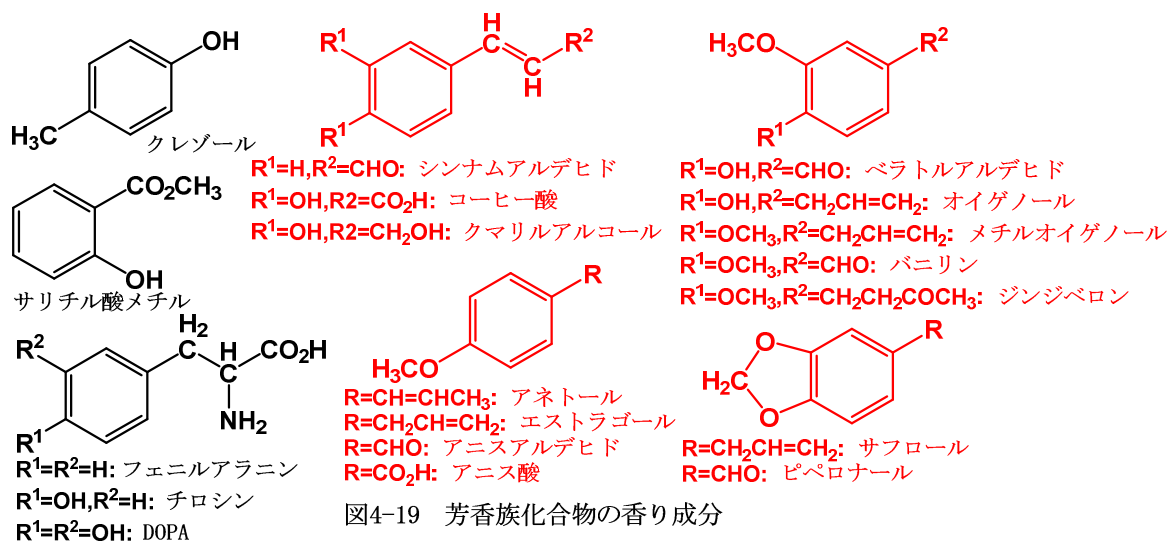


図4-19 芳香族化合物の香り成分

東洋の漢方薬や西洋の香草として広く用いられてきたシナモンやクローブやクミンやアニスなどにはシンナムアルデヒドやアネトールやアニス酸やオイゲノールなどの芳香を発する物質が含まれていますが、これらも 2 種のフェニルピルビン酸が酵素の働きで還元や脱水やメチル化などの多くの化学変化を経て生成したものと考えられています。アイスクリームやプリンなどの匂い付けに用いられているバニラの匂い成分は発酵により微生物がバニラ豆に含まれるフェニルプロパノイドを酸化分解して生成するバニリンと呼ばれる物質です。京都の銘菓八つ橋やシナモンパンの匂い付けに用いられているシナモンにはシンナ

ムアルデヒドやサフロールが含まれていますが、シンナムアルデヒドはフェニルピルビン酸が還元して生成したものと考えられます。

フェニルプロパノイドの前駆物質の 2 種のフェニルピルビン酸は酵素の働きでグルタミン酸とアミン交換反応をし、生物にとって必須のアミノ酸のフェニルアラニンとチロシンにそれぞれ変化します。パーキンソン病の治療薬に用いられるジオキシフェニルアラニン (DOPA) は体内で酵素の働きによる酸化反応で必須アミノ酸のチロシンから生成し、強い紫外線から人体を守るためにさらに酸化重合して体内に黒色色素メラニンを生成して人間の皮膚を日焼けさせます。「色の白いは七難隠す」という格言がありますので、化粧品会社では日焼けを抑えて色白になる化粧品の開発研究に努めてきました。紫外線が肌を刺激しないように、紫外線を透過しない基礎化粧品を開発してきましたが、同時に紫外線に曝されても体内でメラニンの生成を抑える研究も並行して行われてきました。アスコルビン酸やカテコールやハイドロキノンなどの還元剤の働きを持つ物質は体内に広く存在するチロシンから酸化条件下の DOPA を経てメラニンへの変化を抑えますから、古来、アスコルビン酸を多く含む糸瓜や胡瓜やレモンの汁を顔面に塗ると日焼けが抑えられると言い伝えられてきましたが、実際アスコルビン酸やカテコールを含む化粧品には美白効果が認められています。

5. 酸化・還元反応なくしては成り立たない日常生活

地球の酸化と生物の進化

地球を構成している万物は非常に多くの分子やイオンの集合によりできているという考えが自然科学の基礎になっています。このように万物のもとになる分子やイオンはわずかに 90 種類の原子が強い力で結合していますが、それらの原子の結合の違いにより異なる性質や機能を示す 5000 万種類以上の分子やイオンが現在までに調べられています。原子は陽子と中性子からなる原子核と電子で構成されていますが、原子核の周囲を電子が取り巻いている構造の原子から負電荷を持つ電子が放出されれば、原子は正電荷が過剰になりますから陽イオンになります。さらに、陽イオンが電子を放出して 2 価の陽イオンや 3 価の陽イオンになることもありますし、陰イオンが電子を放出して原子に戻ることもあります。反対に、外部からの電子を原子が受け取れば、原子全体として負電荷が過剰になりますから陰イオンになりますが、陰イオンがさらに電子を受け取って多価の陰イオンになることもあり、陽イオンが電子を受け取って原子に戻ることも有ります。原子やイオンから電子を放出する反応を酸化反応、原子やイオンが電子を受け取る反応を還元反応と定義しています。電子を放出する酸化反応がなければ電子を受け取る還元反応は起こり得ませんし、電子を受け取る還元反応がなければ電子を放出する酸化反応も起こり得ません。酸化・還元反応は電子を遣り取りする反応であり、酸化反応も還元反応も片方の反応だけでは進行せず、酸化反応が進行する時には還元反応が必ず同じ系の中で同時に進行します。

陽子を含む原子核との間の静電引力によって電子は原子の中に拘束されていますが、静電引力が電荷の大きさや距離に依存しますから、陽子や電子の数によりその静電引力の強さは異なります。言い換えれば、酸化や還元のし易さは陽子や電子の数により大きく異なります。陽子の数の少ないものから順に並べてゆきますと、それらの原子の酸化や還元のし易さの違いから 8 種類に大別される規則性が見られ表 3-1 のにまとめられます。この周期表で、対象とする元素より左側の元素との結合数を負の数字で、より右側の元素との結合数を正の数字で表し、それらの総和を対象とする元素の酸化数と定義します。また、陽イオンと陰イオンはその価数をそのまま酸化数と定義します。ここで定義された酸化数は対象となる元素の酸化状態や還元状態を示す概念で、その元素の酸化数が増大する変化を酸化反応、減少する変化を還元反応と考えると非常に理解し易くなります。

周期表の左上端に位置する水素原子同士が結合した水素分子は水素原子を含むあらゆる物質の中で最も還元状態にあります。宇宙の構成元素の 90%以上は水素ですから、誕生間もない 45 億年前には地球上も水素分子で被われた非常に高い還元状態の環境で、酸素分子は水に還元されてしまい大気中にはほとんど存在していませんでした。しかし、地球は比較的小さな天体で万有引力が小さいために、長い時間の間に軽くて拡散し易い水素は地球から次第に宇宙の彼方に飛散してゆきました。水から水素と酸素への分解と水素と酸素から水の生成は平衡反応ですから、水素が無くなるとともにわずかながら水の分解する反

応が進行しました。このような分解で生じた水素分子まで散逸してゆき、徐々に大気中の酸素分子の割合が高くなって地球は次第に酸化状態の環境になってきました。現在の地球の大気は約 75%の窒素分子と約 25%の酸素分子で構成され、水素分子は非常に微量しか含まれていません。

地球上には大量の水と二酸化炭素が残っていましたから、多くの植物は太陽からの光エネルギーを吸収して、6 モルの水を酸素 6 モルまで酸化分解し、二酸化炭素 6 モルを還元する光合成反応によりブドウ糖 1 モルを生産しています。水素の燃焼熱は 68kcal/mol ですから、水を酸素と水素に分解する反応は 68kcal/mol の吸熱反応で試験管の中では水の電気分解のようにかなり過激な反応条件の下で熱エネルギーや電気エネルギーで進行します。しかし植物の組織にとってはそのような過激な条件は適しませんから、水から酸素への酸化反応とともに鉄イオンやユビキノンや FAD の酸化・還元反応を中間に経由する複雑な一連の反応により水を酸化した時に生じる還元能力を NADP^+ から NADPH への変化に伝達しています。ここで生成した NADPH の還元能力により、縮合や分解や還元や環化などの反応を非常に複雑に繰り返し組み合わせて二酸化炭素を還元してブドウ糖を生産しています。

現在とは大きく異なって、酸素分子の無い地球環境の太古の昔から生き延びてきた微生物は大気中の酸素の有無など環境の変化に徐々に適応してきましたから、酸素分子を利用しない反応過程により生命活動を維持するための活力を生み出しています。太古から生き延びてきた酸素分子を必要としない嫌気性生物のほかに、強い酸化力を示す酸素が大気中に含まれる酸化状態の環境に適性を持つ多くの好気性生物が現在は棲息しています。このように地球上には酸素の無い状態でも棲息できる生物も酸素なくしては棲息できない生物も援け合ったり競い合ったりしながら共棲しています。糠味噌漬けやヨーグルトなどで日常生活に貢献している乳酸菌は太古から生き延びてきた嫌気性微生物ですから、栄養となるブドウ糖を酸化分解してゆきますが、帳尻合わせをするように最後に乳酸に還元しますから、一連の反応経過を通した全体としては酸化反応でも還元反応でもなく、酸化剤の酸素を必要としない反応です。お酒造りやパンの発酵などで日常生活になくてはならない酵母も太古から生き延びてきた嫌気性微生物ですから、栄養となるブドウ糖を酸化分解してゆきますが、最後にエタノールと二酸化炭素を生産して帳尻合わせをしていますから、一連の反応経過を通した全体としては酸化反応でも還元反応でもなく、酸化剤の酸素を必要としない反応です。

地球の歴史から見ればつい最近誕生した動植物は高い割合で酸素を含む大気中で進化してきましたから、好気性生物でブドウ糖から二酸化炭素までの酸化反応で発生する生成熱を生命活動の維持のための活力にしています。太古から生き延びてきた嫌気性生物の乳酸菌も酵母もブドウ糖を分解したときの約 20kcal/mol に過ぎない生成熱を生命活動を維持するための活力にしていますが、好気性生物はブドウ糖の燃焼熱に相当する 674kcal/mol の生成熱を生命活動の維持のための活力にしています。角砂糖が容易に燃えるようにブドウ糖も燃焼熱を発しながら激しく酸化されますが、燃焼のような急激な反応条件では生物は

火傷をしてしまい組織を維持することができませんから、生体内では徐々に酸化して少しずつ生成熱が発生するように非常に複雑な反応過程が用意されています。酸素の酸化の能力を NADP^+ へ受け継ぎ、発生する生成熱を ATP として蓄えて、 NADP^+ の酸化能と ATP の熱を利用して生体内の各器官や部位は機能しています。人間は典型的な好気性生物ですから、でんぷんや砂糖を栄養として摂取し、ブドウ糖まで消化して吸収しますが、呼吸により肺から吸収した酸素の酸化能を NADP^+ へ受け継ぎ、ブドウ糖を酸化して発生する二酸化炭素を肺から排出しています。この NADP^+ による酸化反応で発生する生成熱を ATP とし、ATP から ADP へ変化するときには発生する生成熱を活力にして脳や五臓六腑や筋肉などの体内の各部は支障なく機能しています。

現在の地球上には、太古の昔から生き延びてきた酸素分子を必要としない嫌気性生物のほかに、強い酸化力を示す酸素が大気中に含まれる酸化状態の環境に適性を持つ多くの好気性生物が棲息しています。人間はこの好気性生物の一種ですから高い熱効率でブドウ糖の分解反応の生成熱を活力にしていますが、酸素なくしては生命を維持のための活力を得ることができません。しかし、低い熱効率でブドウ糖を分解して活力にしている嫌気性生物は酸素の無い状態でも棲息できます。これらの嫌気性生物の助けを借りなければ、漬物を抓みながら一杯飲むこともできませんから、好気性生物ばかりで無く嫌気性生物とも援け合ったり競い合ったりしながら共棲しています。

文明を生み出した酸化・還元反応

誕生間もない 45 億年前には地球上も水素分子で被われた非常に高い還元状態の環境で、酸素分子は水に還元されてしまい大気中にはほとんど存在していませんでした。しかし、長い時間の間に軽くて拡散し易い水素は地球から次第に宇宙の彼方に飛散してゆきました。水素が無くなるとともに、わずかながら水の分解する反応が進行しましたが、このような分解で生じた水素分子まで散逸してゆき、徐々に大気中の酸素分子の割合が高くなって地球は次第に酸化状態の環境になってきました。現在の地球の大気は約 75% の窒素分子と約 25% の酸素分子で構成され、水素分子は非常に微量しか含まれていません。このように大気中に酸素が多くむくまれる酸化状態の環境では、還元状態にある物質は容易に酸化されます。木や草や石油や石炭などの還元状態の物質は反応熱を発生しながら酸化されますが、その反応熱が溜まると次第に温度が上昇します。温度が高くなりますと酸化反応が加速しますから、ますます多くの反応熱を発生するようになり急激に酸化反応の進行する燃焼の変化になります。乾燥や摩擦などの条件が揃えば木樹が生い茂る森の中でも、草木が燃え始め山火事に発展します。物が燃える現象は大気中に多くの酸素を含む酸化状態の環境では極めて進行し易い化学変化です。

燃料と呼ばれる木や草や石油や石炭などの還元状態の分子は酸素分子と衝突して酸化反応が進行しますから、燃料と酸素の互いに衝突する機会の多いほど反応が速やかに進行します。冬の寒い日にはコタツに入って丸くなり動かたないように、温度が低くなると

物質の分子の運動も遅くなりますが、温度が高くなると早くなりますから分子同士の衝突する確率が大きくなります。温度が低ければ燃料は酸素との衝突が少なく、酸化反応が徐々にしか進行しませんが、温度が高ければ酸化反応が急激に進行します。燃料と酸素が周囲に発散する熱量よりも燃料の酸化に伴う反応熱が優るときには、温度が上昇して反応の速度が大きくなりますから、限界温度を超えたと急激に酸化反応が進行して発火します。燃料と酸素と高温の 3 つの要素が揃ったときに着火すると思われますが、地球上には万遍なく空気が存在していますから、通常は空気の供給は自然に行われます。また、燃焼により熱が発生し、近接した燃料と空気の温度を上げますから、燃料の供給が続く限り 3 つの要素が揃った状態を保つことができ燃焼が続きます。しかし、これらの 3 要素の一つでも不足すれば燃焼が抑えられ鎮火すると思われます。

人類は象ほどには身体が大きくなく、キリンほどには背が高くなく、虎ほどには走れず、鯨ほどには泳げず、ハヤブサほどには飛べず、フクロウほどには闇夜で見ることでもできません。このように多くの動物に比較しても人類は特段に秀でた能力を備えたわけではありませんが、多くの動物が山火事の折にはただ逃げ惑うのに対して、人類は燃料と酸素と高温の 3 つの要素を制御することにより、火を熾したり消したりして火を使いこなす知識と技術を習得しました。物が燃える現象は酸化状態の環境ではごく自然の化学変化ですが、この火を使いこなしたからこそが他の生物から区別して人間が優位に立つことのできた知識であり技術であり、文明の発展の基礎となるものです。

火を熾して寒さを凌ぐことができましたから、温暖な地域に住んでいた人間は極寒のベーリング海峡を渡って全世界に生活圏を広げてゆきました。動物は火を恐れますから、虎や狼のような動物をも撃退して安全な生活圏を確保し、山を焼いて肥沃な農地に開拓し農耕に利用してきました。焚火の火を利用して銅を精錬し、青銅製の精巧な道具を作ることができましたから、獰猛な獣も敏捷な鳥類も人間の餌食にすることができました。このように狩猟にも農耕にも役立ちますから、巧みに火を使いこなすことが文明の発展に欠くことのできない重要なことになってきました。摩擦熱を利用して苦労して作っていた火種も、火打石を使い、マッチを発明し、¥100 でライターを市販するまでになり、瞬時の着火まで可能にしました。柴や薪から石炭や石油、水素やプロパンなどのガスまで各種の燃料を使い、火吹き竹やふいごなどで強制的に空気を送り込み、竈や炉を作って燃焼の条件を整える工夫をして高温を作り出すことができるようになってきました。空気中での通常の燃焼ばかりでなく、ゆっくりと燃料を酸化して燃焼熱を長時間にわたり少しずつ発生させる工夫や、燃料と酸化剤を一体化した火薬を発明して着火と同時に反応が完結するほどの急激な燃焼を可能にしました。

高温の火を利用することが工夫されて初めて鉄器やガラスや磁器が作られましたから、性能の高い道具や武器を利用できるようになりました。物を燃やして動力に変換する技術を Watt が開発して、産業革命を引き起こしました。Ford が T 型の自動車を生産してから世界中に自動車革命が起り、ごく近い場所までの移動にも足を使わないために人間の足は

不健康に細くなりました。Columbus の時代には長時間をかけて横断していた大西洋をジェット旅客機は数時間で飛び越えて地球をどんどん小さくしています。Nobel が物を短時間に激しく燃やす技術の開発に成功しましたから、その強力な破壊力は土木技術の向上ばかりでなく武器弾薬の進歩に繋がりましたし、この空気の無い環境で物を燃やす技術は月までの旅行を可能にし、太陽系まで人類の庭のように小さくしてしまいました。Siemens らの多くの発明は物を燃やすことにより電気を生み出し、あらゆる面で便利で豊かな日常生活を可能にしました。逆に、酸化され易い鉄粉などの物質を燃焼しないように酸化させて生成熱を徐々に発生させる、火のない所に熱を出す技術が使い捨てカイロを生み出しましたが、この技術は密閉した容器内で利用しますと容器の中の酸素を簡便に取り除く脱酸素剤にも利用できます。このように色々と火を使いこなしたことにより初めて人類は霊長類と自称して多くの動物から差別できる文明を供えたと思われます。

原子間に電流が流れる酸化・還元反応

原子やイオンから電子を放出する反応を酸化反応、原子やイオンが電子を受け取る反応を還元反応と定義しています。電子を供給する酸化反応がなければ電子を受け取る還元反応は起こり得ませんし、電子を受け取る還元反応がなければ電子を放出する酸化反応も起こり得ません。自然界に存在する種々の原子やイオンはその構成する電子と原子核の関係がそれぞれ異なりますから、電子を放出したり受け取ったりする性質には差異があり、それぞれの酸化や還元のし易さも異なっています。この酸化や還元のし易さの違いが日常生活に広く利用されてきました。

シュウ酸第 2 鉄アンモニウムを浸み込ませた印画紙に黒く描かれた図を重ね合わせて、強い光を照射しますとや模様の部分は露光しませんから第 2 鉄イオンがそのまま残りますが、他の部分は露光しますから第 1 鉄イオンに還元されます。この露光した印画紙をフェリシアン化カリウム溶液に浸して紺青を生成しますと、光により第 1 鉄イオンに還元された部分だけ青色に呈色しますから、設計図や模様が青写真として転写されます。

溶液中の金属イオンを還元して生ずる金属は結晶核や容器の壁面や刺激により凝集して目に見えるような塊として析出してきますから、還元され易い銅や銀や金のイオンの水溶液に刺激を与えないように還元剤を加えますと、対応する金属の非常に薄い膜が容器の壁面などに付着します。壁の材質に関わらずガラスの表面などにこの金属膜が緻密に成長しますから銀鏡反応と呼ばれて古くから鏡の製造に用いられてきました。ゼラチンの中に塩化銀の微細結晶を懸濁させた膜に光が照射されますと還元反応が進行して、塩化銀の結晶の中に光の強弱に応じて微細な金属銀が生成します。還元剤で未反応の塩化銀を金属の銀に還元しますと、銀鏡反応と同じように露光により生成した微細な金属銀の粒子を核とするように析出して銀の粒子を大きく黒く成長させてゆきます。結ばれた像の光の強弱に応じて各部分が黒色に変化して、像の明暗が反転した形で膜の上に転写される 20 世紀に広く用いられた銀写真の技術です。

逆に、酸化剤の溶液を金属に接触させますと、金属が酸化されて対応するイオンになって溶液中に溶け込んでゆきます。銅板の上に傷をつけながら絵や模様を描き、その上に塩化第 2 鉄の水溶液を載せますと、傷の部分に塩化第 2 鉄溶液が入込み金属銅と反応して、金属銅が銅イオンに酸化して水に溶けて傷が大きな穴に成長します。この反応はエッチング法として銅版画の作成などに古くから用いられてきましたが、銀鏡反応などにより金属銅を薄く貼り付けたプラスチック板上に、油性のインクで配線図や模様を書き、塩化第 2 鉄水溶液に浸しますと、インクの塗られた部分は水を撥いて金属銅と塩化第 2 鉄水溶液が接触できず酸化・還元反応が進行しませんが、インクの無い部分では反応が進行して金属銅は水に溶け込んでしまいます。薬品とインクを洗い落とせば、インクで描いた模様のおりに金属銅がプラスチック板上に残りますから電子部品の基盤を作る技術に応用されています。このような技術の応用により、簡便で膨大な電子情報の処理や蓄積が可能になって、デジタル写真や複写装置が格段に進歩しましたから、銀写真も青写真も過去の技術として葬り去られてしまいました。

酸化反応と還元反応の定義から酸化・還元反応は電子を遣り取りする反応であり、酸化反応も還元反応も片方の反応だけでは進行せず、酸化反応が進行する時には必ず還元反応が同じの系の中で同時に進行します。酸化・還元反応は物質を構成する原子の間に負の電荷を持った電子の移動する反応ですから、電荷の移動を意味する電流の流れる変化と見ることもできます。金属亜鉛を硫酸銅水溶液の中に浸しますと酸化・還元反応が進行しますが、電極を装着した金属亜鉛の酸化反応の反応容器と電極を装着した硫酸銅の還元反応の反応容器を分離し、それぞれの電極を電線で接続しますと酸化により放出される電子が電線を通して硫酸銅水溶液へ移動しますから、酸化・還元反応が進行します。Daniell が考案したこの特殊な反応容器での酸化・還元反応による電線上に電流の流れる現象をもとに、種々の発明や改良がなされ、マンガン乾電池などの電池が実用化されました。

点火すれば水素は空気中で激しく燃えて水を生成しますが、水を酸素と水素に分解する逆の反応が太陽光のエネルギーで植物の組織内で進行しています。このように酸化・還元反応は可逆的な平衡反応で、エネルギーを加えれば強制的に逆向きに反応を進行させることができます。電池のように酸化・還元反応で遣り取りされる電子を通す電線に、発電所の力を借りて電子を逆流させれば、通常は自働的には進行しない酸化・還元反応を強制的に進行させることができます。水で満たした容器に 2 本の電極を装着し、発電所からの力を借りて電流を流しますと、水が分解してそれぞれの電極から水素と酸素が発生してきます。これは植物の組織内でしか観測できなかった、酸化・還元反応による水の分解が電氣を通すことにより進行したもので電氣分解と呼んでいます。中学校の理科でも取り上げられるほど教育的に高い意義を持つ水の電氣分解は実用的には全く意味のない現象ですが、酸化アルミニウムの電氣分解は工業的に金属アルミニウムを製造する方法です。

金属鉛と二酸化鉛を電極とする鉛蓄電池は金属鉛が鉛イオンに酸化し、電線上を電流となって電子が遣り取りされて、二酸化鉛も鉛イオンに還元される酸化・還元反応が進行し

ます。この鉛蓄電池の鉛電極に電子が移動するように逆向きに通電して電気分解しますと、容器中に溶け込んでいる鉛イオンが還元されて金属鉛が電極上に析出するとともに、鉛イオンが二酸化鉛にも酸化されて電極上に析出してきます。電池として電流を供給するときには金属鉛と二酸化鉛が消費されますが、逆向きに通電すれば消費された金属鉛と二酸化鉛が析出して再生されますから、発電機で発電された電力を貯蓄することができます。このように電力を貯蓄できる蓄電池がニッカド電池やリチウム蓄電池など種々開発されています。

銅や鉄やアルミニウムやケイ素などの金属を電極にして、金属から電子を放出するように電気分解しますと、対応する金属のイオンが電解液中に溶け込んでゆきますが、そのイオンは反対側の電極で電子を受け取って金属に還元されますから、電極間に発電所の力を借りて通電しますと一方の電極から他方の電極へ金属だけが移動します。不純物を多く含む粗銅を一方の電極にし、純粋の金属銅を他方の電極として電気分解しますと、粗銅中に含まれる金属銅だけが他方の電極に移動して銅が精錬され、不純物は電解槽に沈殿してきます。電気分解により金属を生成する方法は電気精錬と呼ばれ、金属銅ばかりでなく鉄やアルミニウムや金属ケイ素の精錬に広く用いられていますが、精錬に当たり多量の電力を要しますから、北欧やカナダなどのように比較的電力の廉価な地域で純度の高い金属ケイ素などは生産されています。また、電子を放出する電極に金や銀を用い、電子を受け取る電極にスプーンやフォークを装着して電気分解すれば、金や銀が電解槽にイオンとして溶け出しますが、同時にそれらのイオンがスプーンやフォークに金属として析出してきますから、電解槽を通過して金や銀の金属が反対の電極に移動します。電気精錬と全く同じ原理で他のものに金属をごく薄く析出させるこの技術をメッキと呼んでいます。

このように酸化・還元反応で遣り取りされる電子を電線を通して行えば、電池として電流を利用できますし、発電所の力を借りて電線を逆方向に電流を流せば逆向きの酸化・還元反応が進行する電気分解が起こります。この電気分解は電気エネルギーを利用した化学反応で、金属の製造や精錬ばかりでなく、蓄電池やメッキなどの技術にも応用されていますから、将来にわたり酸化・還元反応を利用した日常生活に有用な技術や知識がこの分野に多く期待されます。

本書では人間の生活の中で深く関わっている燃焼現象を含めて酸化・還元反応に関して化学の知識を織り交ぜながら独善的に見てきました。誕生間もない45億年前には地球上も水素分子で被われた非常に高い還元状態の環境でしたが、長い時間の間に軽くて拡散しやすい水素分子は地球から次第に宇宙の彼方に飛散してゆきましたから、徐々に大気中の酸素分子の割合が高くなって地球は次第に酸化状態の環境になってきました。太古の昔には酸素分子を必要としない嫌気性生物が誕生してきましたが、この地球環境の変化に対応するように酸素分子を必要とする好気性生物に進化してきました。酸化状態では還元性物質が急激に酸化する燃焼が起こりますが、好気性生物の人類はこの燃焼の現象に対応して巧みに文明を発展させてきました。燃焼熱を利用した高温を手中にし、酸化・還元反応の基本

となる電子の遣り取りを電流として利用するようになりました。地球の環境は長い間に次第に酸化状態に変化してきましたが、この酸化状態に適応して巧みに利用しましたから、人類は地球に君臨する霊長類に成り上がりました。しかし、この成り上がり者の文明が地球の環境を不自然な方向に捻じ曲げたり、自然の摂理に反して環境の酸化状態を進行させたのかもしれませんが。本書で酸化・還元反応に関する基本的な性質を少しでも深く知ることにより、何か一つでも化学の研究や教育に役立つものが見つけ出せば良いと思っております。また、逆に多くの化学的な技術や知識が自然の摂理に即した快適な日常生活を生み出す助けになれば、本書はさらなる意義を持つことになると思われます。本書が酸化・還元反応に関する基礎知識を深める上で貢献できればよいと思っています。

索引

あ

青写真.....50, 52, 90, 91
 アクチニド金属元素.....38
 アセチル補酵素.....71
 油火災.....24, 26, 27
 油焼け.....80, 81
 アマルガム法.....55
 アルカリ金属.....39, 40, 45
 アルカリ土類金属.....25, 45
 アルギニン.....76
 アルコール.....68, 74
 アルミニウム.....45
 Arrhenius.....18

い

EPA.....80
 硫黄.....9, 11, 12, 20, 25, 35, 57, 60, 61
 イオン.....36
 イオン化ポテンシャル.....38, 40, 41, 42
 イオン結合.....43
 異性化.....71
 陰イオン.....40, 41, 42, 43, 57, 62, 86
 引火.....9, 10, 11, 23, 24, 25, 27, 33, 35, 45
 引火点.....20, 21, 32

う

宇宙船.....11, 14
 運動速度.....31, 33

え

ATP.....69, 70, 72, 73, 74, 88
 ADP.....69, 70, 73
 エステル結合.....71
 エタノール.....70, 74, 75, 76, 78, 79, 87, 88
 エッチング.....42, 45, 49, 91

NADP⁺.....66
 NADPH.....66, 67, 72, 74
 エネルギー不滅.....28
 FAD.....66, 72, 87
 塩化第2鉄.....42, 49, 91
 塩橋.....54
 エンタルピー.....28
 エンタルピー変化.....29, 30
 エントロピー.....28
 エントロピー変化.....29, 30

お

王水.....48, 49
 Ostwald.....15

か

外殻電子.....36, 39, 40, 42
 解糖.....72, 83
 界面活性剤.....26
 解離.....43
 火炎地獄.....22
 化学泡消火器.....26
 化学エネルギー.....53, 54, 58, 59, 67, 74
 角砂糖.....0, 6, 7, 62, 71, 87
 隔膜.....56
 隔膜法.....56
 過酸化物.....80
 可視光線.....66
 加水分解.....80, 81
 ガソリン.....14, 21, 22, 25, 31, 35, 48, 62
 活性化エネルギー.....18
 活性化エンタルピー.....18, 19
 活性化自由エネルギー.....17, 19, 65
 カテコール.....82, 83, 85
 火薬.....11, 12, 13, 14, 15, 16, 19, 20, 24, 89

ガラス.....9, 47, 89, 90
 カリウム.....6, 9, 12, 27, 45, 47, 51
 ガルバリウム鋼板.....47
 カルボン酸.....79, 80
 還元.....65, 66, 67, 72, 74, 87
 還元剤. 45, 46, 48, 51, 52, 53, 54, 57, 58, 59,
 60, 61, 82, 84, 85, 90
 還元状態.....44, 67, 73, 78, 86, 88, 92
 還元電位44, 45, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56,
 58, 59, 64, 66, 71, 73, 82, 83
 還元反応42, 43, 44, 53, 55, 56, 57, 58, 61, 86,
 90

き

機械泡消火器.....26
 希ガス元素.....38, 40, 41, 42
 貴金属.....7, 49
 危険物.....24, 25, 27, 101
 危険物取扱者.....24
 気体定数.....18
 軌道.....36
 キノン.....51, 71, 82, 85
 Gibbs.....28
 吸収.....71
 吸収波長.....50, 82, 83
 吸熱反応.....17, 28, 44
 金.....10, 25, 45, 49, 51
 銀鏡反応.....65, 90, 91
 銀写真.....50, 51, 90, 91
 金属亜鉛.....43, 47, 49, 53, 54, 58, 91
 金属イオン.....45
 金属錫.....46
 金属銅.....42, 43, 44, 49, 56, 91, 92
 金属ナトリウム.....55, 60

く

空中窒素固定法.....30

Coulomb.....38
 クーロンエネルギー.....38, 43
 クーロン力.....38, 39, 43
 クエン酸.....72
 クエン酸サイクル.....72
 グルタミン酸.....76
 グルテン.....76, 77, 78
 黒炭.....20

け

Kekulé.....82
 結合エネルギー.....29, 30
 煙.....5, 6, 11, 12, 16
 嫌気性生物. 68, 69, 70, 71, 78, 79, 87, 88, 92
 原子核.....36, 38, 39, 42, 43, 50, 86, 90
 現像.....51, 52
 元素記号.....38

こ

高温3, 5, 9, 10, 11, 12, 14, 19, 20, 21, 23, 26,
 27, 34, 45, 46, 61, 62, 63, 64, 77, 89, 92
 好気性生物.....68, 78, 79, 87, 88, 92
 光合成反応.....65, 87
 麹菌.....74, 75, 79
 酵素.....70, 71, 73
 香草.....84
 酵母.....70, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 87
 糊化.....76, 77
 黒鉛.....60
 Columbus.....90
 紺青.....52, 90

さ

酢酸.....79
 さしすせそ.....80
 砂糖.....77
 錆び.....7, 36, 42, 45, 46, 47, 48, 49, 65

錆止め.....	46, 47
酸化	74
酸化還元電位	44
酸化剤. 12, 13, 14, 15, 16, 19, 20, 21, 23, 24,	
27, 42, 45, 46, 48, 49, 52, 53, 54, 57, 58,	
59, 60, 61, 62, 63, 71, 78, 79, 82, 84, 87,	
89, 91	
酸化状態44, 60, 62, 64, 68, 71, 78, 86, 87, 88,	
92	
酸化数.. 62, 63, 64, 65, 69, 70, 71, 79, 80, 86	
酸化電位44, 45, 46, 47, 49, 50, 52, 53, 54, 55,	
56, 58, 59, 60, 63, 64, 66, 71, 73, 82	
酸化・還元反応42, 44, 46, 48, 50, 51, 52, 53,	
54, 56, 57, 58, 61, 62, 66, 70, 74, 79, 82,	
84, 86, 87, 88, 90, 91, 92	
酸化反応42, 44, 53, 55, 56, 57, 58, 71, 72, 81,	
82, 86, 90, 91	
酸化分解	65, 67, 71
酸化防止剤.....	82, 84
酸素4, 6, 7, 11, 12, 14, 15, 20, 23, 26, 30, 34,	
36, 45, 47, 48, 49, 55, 62, 63, 64, 65, 66,	
67, 68, 69, 70, 71, 73, 74, 78, 79, 80, 81,	
82, 84, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92	
 し	
Siemens.....	3, 90
四塩化炭素.....	26, 63
ジオキシベンゼン.....	82
シキミ酸	84
自然の摂理.....	3, 93
自然発火	20
質量数.....	36
脂肪酸.....	80, 81, 82
自由エネルギー変化17, 18, 19, 20, 21, 22, 28,	
29, 44, 73	
周期表.....	37, 38, 42, 62, 86
縮合	67, 72

主量子数.....	36, 39, 40, 41, 42, 50, 51
焼夷弾	22, 24
消火.....	11, 15, 22, 23, 24, 26, 27
蒸気圧	20
硝酸エステル	14, 25
硝石.....	9, 11, 12, 14, 15, 23
醸造酒	70, 76, 79
状態方程式.....	31
消防法	24, 25
除去消火.....	23, 24, 27
食塩.....	56, 77
触媒.....	72
白炭.....	20

す

水銀.....	55
水銀化合物.....	56
水酸化ナトリウム	55, 56
水蒸気改質法	30, 34
水性ガス.....	34, 65
水素4, 6, 7, 14, 15, 20, 25, 27, 29, 30, 31, 32,	
33, 34, 35, 36, 41, 43, 44, 45, 49, 50, 55,	
56, 57, 59, 61, 62, 63, 65, 68, 78, 84, 86,	
87, 88, 89, 91, 92	
水素燃料.....	31, 34, 35
水素放電管	51
水素陽イオン	36
スペクトル.....	50

せ

製鉄.....	64, 65
静電引力.....	36, 86
正電荷	36
精錬.....	56, 57
遷移金属.....	38, 44
遷移状態.....	17, 19

そ

速度13, 14, 16, 17, 18, 19, 20, 31, 32, 33, 38,
48, 50, 58, 68, 89
素反応.....30, 43, 49, 53

た

焚火.....3, 5, 6, 12, 89
脱酸素剤.....48, 82, 84, 90
脱出速度.....33
脱水.....72
脱炭酸.....72, 84
Daniell.....53, 91
ダニエル電池.....54, 58
炭化水素.....29, 31, 32, 34, 62
単結合.....82, 84
炭酸.....72
炭水化物.....68
炭素4, 6, 7, 12, 13, 23, 26, 29, 31, 32, 34, 45,
58, 62, 63, 64, 65, 67, 70, 71, 72, 74, 75,
76, 77, 78, 79, 81, 82, 84, 88
単体塩素.....56
タンニン.....83
蛋白質.....73

ち

蓄電池.....53, 60
窒息消火.....23, 24, 26, 27
着火.....11, 14, 19, 20, 23, 27, 89
中性子.....36, 38, 86
チリ硝石.....15
チロシン.....82, 85
鎮火.....10, 11, 14, 20, 21, 26, 27, 89

つ

使い捨てカイロ.....45, 48, 90
附木.....9, 21

て

出会いの反応.....13, 16, 67
DHA.....80
TNT.....15, 16
鉄3, 7, 10, 17, 25, 26, 44, 45, 46, 47, 48, 51,
52, 56, 62, 64, 65, 71, 87, 89, 92
鉄錆.....7, 42, 45
鉄の金属.....7, 42, 45
点火4, 6, 9, 11, 12, 14, 17, 18, 19, 20, 21, 22,
28, 32, 63, 71, 91
電解質.....55, 57, 58
電気エネルギー.....53, 54, 55, 57, 58, 59
電気化学.....4
電気火災.....24, 26
電気精錬.....92
電気分解4, 34, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 65, 87,
91, 92
典型金属.....38
電子.....36, 38, 43
電磁気学.....4
電子親和力.....40, 41, 42
電子の遣り取り.....50, 52, 54, 57, 58, 93
電磁波.....50, 51, 52, 66, 83
電磁誘導.....4
電子を遣り取り.....44, 86, 91
電池..4, 52, 53, 54, 57, 58, 59, 60, 61, 91, 92
電導性.....55, 60
でんぷん.....68, 70, 71, 75, 76, 77, 78, 79

と

銅.....44, 45
同位元素.....36
糖化.....79
東京大空襲.....22
灯油.....14, 21, 22, 24, 31
糖類.....68, 70, 74, 75, 79

トタン	45, 47
DOPA	85
鳶口	22

な

鉛蓄電池	53, 58, 59, 60, 92
------------	--------------------

に

二酸化炭素 4, 6, 7, 12, 13, 14, 18, 23, 26, 29,	
30, 31, 34, 35, 45, 62, 63, 64, 65, 67, 70,	
71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 87	
2 重結合	73
ニトロ基	16
ニトログリセリン	15
ニトロセルロース	14
乳酸	75
乳酸菌	69, 70, 73, 74, 87

ね

熱化学方程式	30, 34
熱力学の 3 法則	28
燃焼 4, 5, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18,	
19, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 30,	
31, 32, 34, 45, 48, 62, 63, 64, 65, 70, 71,	
73, 87, 88, 89, 90, 92	
燃焼熱. 12, 14, 18, 19, 27, 29, 30, 31, 32, 34,	
48, 63, 71, 73, 87, 89, 92	
燃料 10, 11, 12, 13, 14, 15, 18, 19, 20, 21, 22,	
23, 24, 27, 28, 29, 31, 32, 34, 35, 62, 63,	
88, 89	

の

濃度	13, 16, 17
Nobel	3, 17, 90

は

Haber	15
灰	5, 6, 46, 64

麦芽	75, 77
麦芽糖	75
爆発 11, 13, 14, 15, 16, 17, 24, 27, 32, 45, 48	
発火	9, 10, 20, 22, 24, 25, 89
発火点	20, 21
発光	50
発酵	7, 15, 45, 70, 74, 75, 79, 84
発電	54, 56, 57, 58, 59
発熱反応	17, 28, 29, 30, 44
バニリン	84
Balmer	50
ハロゲン元素	40
パン. 7, 14, 29, 34, 45, 63, 65, 75, 76, 77, 78,	
87, 89	
反応座標	17, 19
反応速度定数	13

ひ

火打石	7, 9, 10, 12, 18, 21, 89
非金属元素	38
火消し壺	14, 17, 23
ピルビン酸	69, 70, 71, 72, 73, 83
ピロガロール	48
火を熾す	5, 7, 9, 10, 11, 12, 18, 62, 64
火を使いこなす	3, 7, 9, 10, 13, 89
頻度因子	18

ふ

Faraday	4, 6
ファラデー定数	4
ふいご	10, 14, 17, 21, 89
フェニルプロパノイド	83, 84
フェノール	82
フェリシアン化カリウム	51
フェロシアン化カリウム	51, 52
Ford	89
付加	72, 80

附木	9, 22
普通火災	24, 26, 27
沸点	20, 32
負電荷	36
ブドウ糖	65, 67, 68, 71, 72, 73, 75, 76
不飽和脂肪酸	81
プラスチック	42, 91
Planck の定数	38
ブリキ	47
プロリン	76
分子	67, 72, 84, 86
分子式	65
粉末消火器	26

へ

平面構造	60
Hess	30
ペプチダーゼ	80, 81
ヘモグロビン	71
変性	81
ベンゼン	82, 84

ほ

防火	22, 23, 26
芳香族化合物	84
珉瑯	47
飽和脂肪酸	81
ほくち	9, 10, 18, 21
補酵素	72
補色	66
炎	4, 5, 6, 11, 14, 20, 71
ポリフェノール	83

ま

薪	5, 10, 13, 21, 23, 24, 57, 89
摩擦熱	5, 9, 89
マッチ	6, 7, 9, 10, 12, 18, 20, 21, 22, 89

み

水俣病公害	56
-------------	----

め

メチオニン	81
メッキ	46, 47, 56, 57, 92
メラニン	85
綿火薬	14, 15, 16
Mjendjeljejev	38, 42

も

木炭 10, 11, 12, 13, 14, 20, 24, 45, 63, 64, 65	
モル	71, 72, 73

ゆ

誘電率	38
ユビキノン	66, 71, 87

よ

陽イオン 36, 39, 40, 41, 42, 43, 49, 55, 56, 59,	
62, 86	
陽子	36, 37, 38, 39, 40, 42, 43, 86
陽子数	36, 38
溶媒	55
葉緑素	66

ら

ライター	7, 10, 12, 18, 21, 22, 89
ランタニド金属元素	38

り

Lyman	50
リゲニン	83
リグノイド	83
理想気体定数	31
リチウム	45, 57, 58, 60, 61, 92
リノール酸	80, 81
リボフラビン	66, 71

Rydberg.....38

リン 3, 6, 9, 15, 16, 17, 24, 89

れ

冷却消火24, 26, 27

ろ

ロイシン76

ロウソクの科学..... 4

わ

別れの反応..... 16, 18

Watt..... 3, 89

別表 1

別表 1 に掲げた諸性質は化学便覧(日本化学会編)および新版溶剤ポケットブック (有機合成化学協会編) より引用しました。なお、爆発限界は空気中の Vol%で、分類は法規上指定されたもので劇は劇物、毒は毒物および毒性ガス、危は危険物第 4 類、高は高压ガス、燃は可燃性ガスを表しました。

別表 1 種々の燃料の性質(1)

物質名	分子式	分子量	沸点 °C	融点 °C	比重 20°C	蒸気圧 mmHg	水溶性 Wt%	燃焼熱 kcal/mol	引火点 °C	爆発限界		許容濃度 ppm	分類
										下限	上限		
水素	H ₂	2.0						68		4	75		
アンモニア	NH ₃	17.1								15	28		
クロロホルム	CHCl ₃	119.5	61.3	-63	1.481	160	0.815	70.5	不燃性			10(日)	劇
ヨードホルム	CHI ₃	393.7						162.1					
シアン化水素	HCN	27.0	26	-14	0.687		自由混合	158.6					
塩化メチレン	CH ₂ Cl ₂	85.0	39.8	-97	1.32	349	1.3	106.8	不燃性	12	19	100(日)	
ホルムアルデヒド	CH ₂ O	30.0						134.1		7	73		
ギ酸	CH ₂ O ₂	46.0						62.9					
臭化メチル	CH ₃ Br	95.0	3.56	-93.7	1.732	1420	微溶		不燃性	10	15	15(A)	高, 燃, 毒, 劇
塩化メチル	CH ₃ Cl	50.5	-23.7	-98	0.92	3670	0.48	164.8	0	8.1	17.4	50(日)	高, 燃, 毒, 劇
ニトロ尿素	CH ₃ N ₂ O ₂	75.1						129.1					
ホルムアミド	CH ₃ NO	45.1						136.5					
メタン	CH ₄	16.1						212.8		5	15		
尿素	CH ₄ N ₂ O	60.1						151.7					

別表 1 種々の燃料の性質(2)

物質名	分子式	分子量	沸点 °C	融点 °C	比重 20°C	蒸気圧 mmHg	水溶性 Wt%	燃焼熱 kcal/mol	引火点 °C	発火点 °C	爆発限界		許容濃度 ppm	分類
											下限	上限		
チオ尿素	CH ₄ N ₂ S	76.1						354.9						
メタノール	CH ₄ O	32.1	64.7	-97.5	0.792	200	自由混合	173.6	11	385	6	36	200 (日)	劇, 危
メチルメルカプタン	CH ₄ S	48.1						298.8						
メチルアミド	CH ₃ N	31.1						258.3						
四塩化炭素	CCl ₄	153.8	76.7	-23	1.595	90	0.08		不燃性				5 (日)	劇
一酸化炭素	CO	28.0									12.5	74		
硫化カルボニル	COS	60.1						131						
二硫化炭素	CS ₂	76.2						394.5						
トリクロロエチレン	C ₂ HCl ₃	131.0	86.7	-87.1	1.465	58	0.107		不燃性	420	12.5	90	50 (日)	
トリクロロ酢酸	C ₂ HCl ₃ O	147.5						92.8						
アセチレン	C ₂ H ₂	26.0						312.4			2.5	100		
テトラブromoエタン	C ₂ H ₂ Br ₄	345.0	151/54	0	2.852	1/65	不溶		110	335	なし	なし	1(A)	危
1,1-ジクロロエチレン	C ₂ H ₂ Cl ₂	96.9	31.6	-123	1.214	500	0.25		-28				5(A)	危
1,2-ジクロロエチレン	C ₂ H ₂ Cl ₂	96.9	47.7	-49	1.263	265	0.63		4	460	5.6	12.8	150 (日)	危
1,1,1,2-テトラクロロエタン	C ₂ H ₂ Cl ₄	167.0	131	-68.7	1.547		0.056		不燃性					
1,1,2,2-テトラクロロエタン	C ₂ H ₂ Cl ₄	167.0	146	-42.5	1.593	4.85	0.32		不燃性		なし	なし	1 (日)	
グリオキザール	C ₂ H ₂ O ₂	58.0						172.5						
シユウ酸	C ₂ H ₂ O ₄	90.0						52.2						
1,1,1-トリクロロエタン	C ₂ H ₃ Cl ₃	133.0	74	-33	1.325	100	0.095		不燃性	-500			200 (日)	

別表 1 種々の燃料の性質(3)

物質名	分子式	分子量	沸点 °C	融点 °C	比重 20°C	蒸気圧 mmHg	水溶性 Wt%	燃焼熱 kcal/mol	引火点 °C	発火点 °C	爆発限界		許容濃度 ppm	分類
											下限	上限		
1,1,2-トリクロロエタン	C ₂ H ₃ Cl ₃	133.0	114	-37	1.443	18.8	0.45		不燃性	なし			10(日)	
塩化アセチル	C ₂ H ₃ ClO	78.6						242						
アセトニトリル	C ₂ H ₃ N	41.1						312.1						
モノクロロ酢酸	C ₂ H ₃ O ₂ Cl	94.5						173.5						
エチレン	C ₂ H ₄	28.1						345.8			2.7	3.6		
臭化エチレン	C ₂ H ₄ Br ₂	28.1						290.9						
1,2-ジブロモエタン	C ₂ H ₄ Br ₂	187.9	131	10	2.064	8	0.543		不燃性					劇
ブロモクロロエタン	C ₂ H ₄ BrCl	143.4	107	-17	1.682		微溶							
1,1-ジクロロエタン	C ₂ H ₄ Cl ₂	99.0	57	-97	1.175	180	0.55	272.1	-12	-460	5.6	16	100(日)	危
1,2-ジクロロエタン	C ₂ H ₄ Cl ₂	99.0	84	-35	1.253	64	0.86	264.7	17	440	6.2	16	10(日)	危
アセトアルデヒド	C ₂ H ₄ O	44.1	20.4	-123	0.78	700	自由混合	278.6	-37.8	175	4	60	100(A)	燃
ギ酸メチル	C ₂ H ₄ O ₂	60.1	31.5	<-100	0.987		20	236.2	-19	449	4.5	23	100(日)	危
酢酸	C ₂ H ₄ O ₂	60.1						208.7	40		4	19.9		
シュウ酸アミド	C ₂ H ₄ O ₂ N ₂	88.1						203.4						
グリコール酸	C ₂ H ₄ O ₃	76.1						166.8						
臭化エチル	C ₂ H ₅ Br	109.0	38.4	-119	1.451	400	微溶	341.8	-20	511	6.8	8	200(A)	劇,危
塩化エチル	C ₂ H ₅ Cl	64.6	12.4	-138	0.897	1011	0.445	317.9	-50	519	3.8	15.4	1000(日)	高,燃,劇
エチレンクロロヒドリン	C ₂ H ₅ ClO	80.6						285.1						
よう化エチル	C ₂ H ₅ I	156.0						359.2						

別表 1 種々の燃料の性質(4)

物質名	分子式	分子量	沸点 °C	融点 °C	比重 20°C	蒸気圧 mmHg	水溶性 Wt%	燃焼熱 kcal/mol	引火点 °C	発火点 °C	爆発限界		許容濃度 ppm	分類
											下限	上限		
アセトアミド	C ₂ H ₅ NO	59.1						282.9						
グリシン	C ₂ H ₅ NO ₂	75.1						234.7						
エタン	C ₂ H ₆	30.1						372.8			3	12.5		
エタノール	C ₂ H ₆ O	46.1	78.3	-130	0.791	60	自由混合	326.7	13	363	3.3	19	1000(A)	危
ジメチルエーテル	C ₂ H ₆ O	46.1	-24.8	-142	0.699	4.97	可溶		-40	350	3.4	27		
エチレングリコール	C ₂ H ₆ O ₂	62.1						282.2						
エチルメルカプタン	C ₂ H ₆ S	30.1						453.8						
エチルアミン	C ₂ H ₇ N	45.1						415.7						
ジメチルアミン	C ₂ H ₇ N	45.1						420.5						
タウリン	C ₂ H ₇ NO ₃ S	93.2						382.9						
シュウ酸アンモニウム	C ₂ H ₁₀ N ₂ O ₅	142.1						189.3						
テトラクロロエチレン	C ₂ Cl ₄	165.0	121	-22.7	1.623	14	0.015		不燃性		なし	なし	50 (日)	
ヘキサクロロエタン	C ₂ Cl ₆	236.0	186	185	2.094	0.21	0.005		不燃性				1(A)	
ジシアン	C ₂ N ₂	52.0						261.3						
トリクロロ酢酸メチル	C ₃ H ₃ Cl ₃ O ₂	177.6						288.9						
アリシン	C ₃ H ₄	40.1						467.6						
プロパルギルアルコール	C ₃ H ₄ O	56.1	115	-53	0.948	11.6	自由混合		36				1(A)	危
アクロレイン	C ₃ H ₄ O	56.1	56.4	-87	0.839	450	22	393.6	-25				0.1(日)	燃,毒,劇,危
アクリル酸	C ₃ H ₄ O ₂	72.1						327.9						

別表 1 種々の燃料の性質(5)

物質名	分子式	分子量	沸点 °C	融点 °C	比重 20°C	蒸気圧 mmHg	水溶性 Wt%	燃焼熱 kcal/mol	引火点 °C	発火点 °C	爆発限界		許容濃度 ppm	分類
											下限	上限		
マロン酸	C ₃ H ₄ O ₄	104.1						206.5						
臭化アリル	C ₃ H ₅ Br	121.0	70	-119	1.398		微溶		-1.1	295	4.4	7.3		危
塩化アリル	C ₃ H ₅ Cl	76.5	45	-135	0.939	367	0.36		-31.6	390	2.9	11.2	1(日)	危
エビクロロヒドリン	C ₃ H ₅ ClO	92.5	116.1	-57.2	1.183	13	6.58		33	411	3.8	21	2(A)	危
ニトログリセリン	C ₃ H ₅ N ₃ O ₉	227.1						356						
シクロプロパン	C ₃ H ₆	42.1						499.4						
プロペン	C ₃ H ₆	42.1						494.9			2	11.1		
1,3-ジブromopropan	C ₃ H ₆ Br ₂	201.9	165	-36	1.982		0.168							
1-ブrom-3-クロプロパン	C ₃ H ₆ BrCl	157.4	143		1.563		不溶							
1,2-ジクロプロパン	C ₃ H ₆ Cl ₂	113.0	96.8	-100	1.159		0.27		16	557	3.4	14.5	75 (A)	危
マロンアミド	C ₃ H ₆ N ₂ O ₂	102.1						351.1						
ビニルメチルエーテル	C ₃ H ₆ O	58.1	5.5	-122.8	0.773		微溶			287	2.6	39		
アセトン	C ₃ H ₆ O	58.1	56.1	-94.7	0.791	185	自由混合	431.3	-15.4	465	2.15	13	200 (日)	危
アリルアルコール	C ₃ H ₆ O	58.1	96.98	-129	0.852	20	自由混合		21	378	2.5	18	1(日)	危
プロピオンアルデヒド	C ₃ H ₆ O	58.1						434.7						
プロピレンオキシド	C ₃ H ₆ O	58.1	34.23	-112.1	0.831	442	易溶		-37		1.9	37	20(A)	燃, 危
ギ酸エチル	C ₃ H ₆ O ₂	74.1	53~54	-80	0.917	193	11.8		-20	455	2.8	16	100(A)	危
グリシドール	C ₃ H ₆ O ₂	74.1	161		1.117		可溶							
プロピオン酸	C ₃ H ₆ O ₂	74.1						365.8						

別表 1 種々の燃料の性質(6)

物質名	分子式	分子量	沸点 °C	融点 °C	比重 20°C	蒸気圧 mmHg	水溶性 Wt%	燃焼熱 kcal/mol	引火点 °C	発火点 °C	爆発限界		許容濃度 ppm	分類
											下限	上限		
酢酸メチル	C ₃ H ₆ O ₂	74.1	56.9	-98.1	0.934	216	24.5		-10	454	3.1	16	200(日)	危
グリセルアルデヒド	C ₃ H ₆ O ₃	90.1						338.1						
トリオキサン	C ₃ H ₆ O ₃	90.1	114.5	64	1.170	12.7	21.1		45	414	3.6	29		危
乳酸	C ₃ H ₆ O ₃	90.1						325.9						
炭酸ジメチル	C ₃ H ₆ O ₃	90.1	90.2	0.5	1.069				19					危
臭化イソプロピル	C ₃ H ₇ Br	123.0	60	-89	1.314		0.286		1					危
臭化プロピル	C ₃ H ₇ Br	123.0	70.9	-109	1.354	110	0.023		25					危
塩化イソプロピル	C ₃ H ₇ Cl	78.5	35.7	-117	0.862	515	0.34		-32	593	2.8	10.7		危
プロピオンアミド	C ₃ H ₇ NO	73.1						440.3						
N-メチルグリシン	C ₃ H ₇ NO ₂	89.1						401.5						
アラニン	C ₃ H ₇ NO ₂	89.1						389.7						
ウレタン	C ₃ H ₇ NO ₂	89.1						397.6						
イソセリン	C ₃ H ₇ NO ₃	105.1						343.6						
プロパン	C ₃ H ₈	44.1	-42.1	-188	0.582			530.6	-42	432	2.1	9.5	1000(D)	高, 燃
1-プロパンオール	C ₃ H ₈ O	60.1	97.2	-126	0.804	20	自由混合	482.2	23	412	2.1	13.7	200(A)	危
イソプロパノール	C ₃ H ₈ O	60.1	82.3	-89.5	0.785	60	自由混合		12	400	2	12	400(日)	危
メチルエチルエーテル	C ₃ H ₈ O	60.1						505.9						
ジメトキシメタン	C ₃ H ₈ O ₂	76.1	42.5	-105	0.861		32.3		117.8	235				危
グリセリン	C ₃ H ₈ O ₃	92.1						397.4						

別表 1 種々の燃料の性質(7)

物質名	分子式	分子量	沸点 °C	融点 °C	比重 20°C	蒸気圧 mmHg	水溶性 Wt%	燃焼熱 kcal/mol	引火点 °C	発火点 °C	爆発限界		許容濃度 ppm	分類
											下限	上限		
トリメチルアミン	C ₃ H ₉ N	59.1						582.6						
バルビツール酸	C ₄ H ₄ N ₂ O ₃	128.1						359						
アロキサン	C ₄ H ₄ N ₂ O ₅	160.1						273.6						
フラン	C ₄ H ₄ O	68.1	31.3	-86	0.938		微溶		-35		2.3	14.3		危
フマル酸	C ₄ H ₄ O ₄	116.1						320.3						
マレイン酸	C ₄ H ₄ O ₄	116.1						326.4						
チオフェン	C ₄ H ₄ S	52.1						670.5						
ピロール	C ₄ H ₅ N	67.1						568.4						
スクシンイミド	C ₄ H ₅ NO ₂	99.1						438.3						
アラントイン	C ₄ H ₆ N ₄ O ₃	158.1						409.6						
γ-ブチロラクトン	C ₄ H ₆ O ₂	86.1	204	-43.5	1.130	3.2	可溶		98.3		2			危
クロトン酸	C ₄ H ₆ O ₂	86.1						478.2						
無水酢酸	C ₄ H ₆ O ₃	102.1						431						
コハク酸	C ₄ H ₆ O ₄	118.1						356.8						
リンゴ酸	C ₄ H ₆ O ₅	134.1						320.1						
DL-酒石酸	C ₄ H ₆ O ₆	150.1						276.7						
D-酒石酸	C ₄ H ₆ O ₆	150.1						280.2						
メソ酒石酸	C ₄ H ₆ O ₆	150.1						280.7						
アスパラギン酸	C ₄ H ₇ NO ₄	133.1						385.3						

別表 1 種々の燃料の性質(8)

物質名	分子式	分子量	沸点 °C	融点 °C	比重 20°C	蒸気圧 mmHg	水溶性 Wt%	燃焼熱 kcal/mol	引火点 °C	発火点 °C	爆発限界		許容濃度 ppm	分類
											下限	上限		
イソブテン	C ₄ H ₈	56.1						653.9						
1,4-ジブロモブタン	C ₄ H ₈ Br ₂	215.9	101	-17	1.821		微溶							
テトラメチレンクロロプロミド	C ₄ H ₈ BrCl	171.0	175		1.495		不溶							
1,4-ジクロロブタン	C ₄ H ₈ Cl ₂	127.0	155	-39	1.160		不溶		40					危
ビス(2-クロロエチル)エーテル	C ₄ H ₈ Cl ₂ O	143.0	178	-44	1.214		1.01		55	-369			5 (A)	危
スクシンアミド	C ₄ H ₈ N ₂ O ₂	116.1						509.7						
アスパラギン	C ₄ H ₈ N ₂ O ₃	132.1						463.8						
1,2-エポキシブタン	C ₄ H ₈ O	72.1	63	-63	0.837		微溶		-12					危
ビニルエチルエーテル	C ₄ H ₈ O	72.1	35.8	-115	0.753		微溶		-45	202	1.7	28		危
テトラヒドフラン	C ₄ H ₈ O	72.1	65	-109	0.889	70	自由混合		-14	321	2	11.8	200(A)	危
メチルエチルケトン	C ₄ H ₈ O	72.1	79.6	-86.3	0.805	75.5	26.8	583.1	-6.7	404	1.7	11.4	200 (日)	劇,危
1,4-ジオキサン	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	101.4	11.8	1.039	17	可溶		12	180	2	22	25(A)	危
ギ酸プロピル	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	81~82	-93	0.901		微溶		-3	455	2.3			危
プロピオン酸メチル	C ₄ H ₈ O ₂	88.1						537.9						
酢酸エチル	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	77.1	-83.6	0.901	95	8.08		-4.4	426	2	11.5	400 (日)	劇,危
酪酸	C ₄ H ₈ O ₂	88.1						522.2						
β - オキシ酪酸	C ₄ H ₈ O ₃	104.1						488.4						
乳酸メチル	C ₄ H ₈ O ₃	104.1	143.8	-66	1.094	2.7	自由混合		49	385	2.2			危
臭化-n-ブチル	C ₄ H ₉ Br	137.0	102	-111	1.27	35	0.058		18.3	265	2.6	6.6		危

別表 1 種々の燃料の性質(9)

物質名	分子式	分子量	沸点 °C	融点 °C	比重 20°C	蒸気圧 mmHg	水溶性 Wt%	燃焼熱 kcal/mol	引火点 °C	発火点 °C	爆発限界		許容濃度 ppm	分類
											下限	上限		
塩化ブチル	C ₄ H ₉ Cl	92.6	78.5	-123	0.886	100	0.11		-9	240	1.8	10.1		危
エチルクロロエチルエーテル	C ₄ H ₉ ClO	108.6	108.4	-47	0.995		微溶		15					危
クレアチン	C ₄ H ₉ N ₃ O ₂	131.2						560.4						
イソブタン	C ₄ H ₁₀	58.1						686.3	-8.1		1.8	8.4		
ブタン	C ₄ H ₁₀	58.1	-0.5	-138	0.579			687.9	-60	287	1.6	8.5	600(A)	高, 燃
n-ブタノール	C ₄ H ₁₀ O	74.1	117.7	-89.8	0.81	10	6.4	638.1	29	343	1.4	11.2	50 (日)	危
s-ブタノール	C ₄ H ₁₀ O	74.1	99.5	-115	0.807	20	20.28		24	405	1.7	9.8	100 (日)	危
t-ブタノール	C ₄ H ₁₀ O	74.1	82.5	25.5	0.787	31	自由混合	630.2	11	470	1.9	9	50 (日)	危
ジエチルエーテル	C ₄ H ₁₀ O	74.1	34.6	-116	0.702	442	7.5	652.3	-40	160	1.9	36	400(A)	危
2-メチルプロパノール	C ₄ H ₁₀ O	74.1	107.9	-108	0.802	10	8.5	639	28	415	1.7	10.6	50 (日)	危
ジエチレングリコール	C ₄ H ₁₀ O ₃	106.1						566.6						
エリトリトール	C ₄ H ₁₀ O ₄	122.1						504.8						
ジエチルアミン	C ₄ H ₁₁ N	73.2						722.8						
テトラメトキシシラン	C ₄ H ₁₂ O ₄ Si	152.2	122	2	1.231		分解		45				1(A)	危
キサンチン	C ₅ H ₄ N ₄ O ₂	152.1						516						
尿酸	C ₅ H ₄ N ₄ O ₃	168.1						458.8						
フルフラール	C ₅ H ₄ O ₂	96.1	161.7	-38.7	1.16		7.9	560.1	73	316	2.1	19.3	2(A)	危
ピリジン	C ₅ H ₅ N	79.1						665.5						
アデニン	C ₅ H ₅ N ₅	135.2						663.7						

別表 1 種々の燃料の性質(10)

物質名	分子式	分子量	沸点 °C	融点 °C	比重 20°C	蒸気圧 mmHg	水溶性 Wt%	燃焼熱 kcal/mol	引火点 °C	発火点 °C	爆発限界		許容濃度 ppm	分類
											下限	上限		
ダニン	$C_5H_5N_5O$	135.2						596.9						
2-メチルフラン	C_5H_6O	82.1	64	-90.2	0.913		微溶		-22					危
フルフリルアルコール	$C_5H_6O_2$	66.1						608.5						
フルフリルアルコール	$C_5H_6O_2$	98.1	170	-14.6	1.129	1	自由混合		75	491	1.8	16.3	5(日)	危
3-メチル-1-ブチン-3-オール	C_5H_8O	84.1	104	2.6	0.866	10	可溶		20					危
アセチルアセトン	$C_5H_8O_2$	100.1	140.4	-23.5	0.975	6	12.5		40	340	1.7			危
酢酸アリル	$C_5H_8O_2$	100.1	103.5	-96	0.927	46	2.7		14.5	374				危
アセト酢酸メチル	$C_5H_8O_3$	116.1	171	-80	1.078	3	微溶		76.7	280				危
グルタミン酸	$C_5H_9NO_4$	147.2						542.8						
アミレン	C_5H_{10}	70.2						804.4						
シクロペンタン	C_5H_{10}	70.2	49.2	-94	0.741			784.6	-42	361			600(A)	危
トリメチルエチレン	C_5H_{10}	70.2						797.3						
メチルシクロブタン	C_5H_{10}	70.2						785.2						
1,5-ジブromoペンタン	$C_5H_{10}Br_2$	229.9	120.5	-39	1.696		0.03		79					危
ペンタメチレンクロロブromド	$C_5H_{10}BrCl$	185.0	84/14		2.064									
ジエチルケトン	$C_5H_{10}O$	86.1	102.2	-42	0.816	30	3.4		13	445	1.6		200(A)	危
テトラヒドロピラン	$C_5H_{10}O$	86.1	88	-49.2	0.885		易溶		-20					危
メチル-n-ピルケトン	$C_5H_{10}O$	86.1	103.3	-77.8	0.806	10	4.3		7	505	1.5	8.2	200(A)	危
バレルアルデヒド	$C_5H_{10}O$	86.2						742.8						

別表 1 種々の燃料の性質(11)

物質名	分子式	分子量	沸点 °C	融点 °C	比重 20°C	蒸気圧 mmHg	水溶性 Wt%	燃焼熱 kcal/mol	引火点 °C	発火点 °C	爆発限界		許容濃度 ppm	分類
											下限	上限		
ギ酸イソブチル	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.1	98	-95	0.885		1		4	320	1.7	8		危
ギ酸ブチル	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.1	106.8	-91.9	0.892	23	微溶		18	322	1.7	8.2		危
テラヒドロフルフリルアルコール	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.1	178	-80	1.054	3	自由混合		75	282	1.5	9.7		危
酢酸イソプロピル	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.1	88.6	-73.4	0.877	59	2.9		4.4	460	1.8	8	250(A)	危
酢酸プロピル	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.1	101.6	-92.5	0.887	34	2.3		14	450	1.7	8	200 (日)	危
プロピオン酸エチル	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.2						691.8						
吉草酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.2						682.3						
酢酸イソプロピル	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.2						689.6						
酢酸プロピル	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.2						692.4						
炭酸ジエチル	C ₅ H ₁₀ O ₃	118.1	125.8	-43	0.976	54	微溶		25					危
乳酸エチル	C ₅ H ₁₀ O ₃	118.1	154.1		1.035	5	易溶		52	400	1.5	30	5(A)	危
アラビノース	C ₅ H ₁₀ O ₅	150.2						559.9						
キシロース	C ₅ H ₁₀ O ₅	150.2						560.5						
塩化アミル	C ₅ H ₁₁ Cl	106.6	108	-99	0.883	31	0.02		1.1	255	1.4	8.6		危
ピペリジン	C ₅ H ₁₁ N	85.2						827.6						
イソペンタン	C ₅ H ₁₂	72.2						843.2						
ペンタン	C ₅ H ₁₂	72.2	36	-130	0.621		不溶	845.3	-48	260	1.5	7.8	600(A)	危
2-メチル-1-ブタノール	C ₅ H ₁₂ O	88.2	128	<-70	0.819	10	3.18		43	385	1.2	8		危
3-ペンタノール	C ₅ H ₁₂ O	88.2	115.6	<-75	0.816	10	5.61		41	435	1.2	9	100(A)	危

別表 1 種々の燃料の性質(12)

物質名	分子式	分子量	沸点 °C	融点 °C	比重 20°C	蒸気圧 mmHg	水溶性 Wt%	燃焼熱 kcal/mol	引火点 °C	発火点 °C	爆発限界		許容濃度 ppm	分類
											下限	上限		
3-メチル-2-ブタノール	C ₅ H ₁₂ O	88.2	112		0.819	5	6.07		26					危
n-ペンタノール	C ₅ H ₁₂ O	88.2	138	-78.2	0.814	10	2.6	792.7	33	300	1.2	10.5		危
s-ペンタノール	C ₅ H ₁₂ O	88.2	119.3		0.81	10	4.86		34	340	1.2	9		危
t-ペンタノール	C ₅ H ₁₂ O	88.2	101.8	-11.9	0.809	12	3.74		21	435	1.2	9		危
イソペンタノール	C ₅ H ₁₂ O	88.2	130.8	-117	0.809	10	2.72		43	340	1.2	9	100(日)	危
ネオペンチルアルコール	C ₅ H ₁₂ O	88.2	114	53	0.812		3		36					危
メチル-t-ブチルエーテル	C ₅ H ₁₂ O	88.2	55.2		0.741		5.1		-10					危
アラビトール	C ₅ H ₁₂ O ₅	152.2						612.4						
1,2,3-トリクロロベンゼン	C ₆ H ₃ Cl ₃	181.5	219	53	1.453		0.003		112.8					
1,2,4-トリクロロベンゼン	C ₆ H ₃ Cl ₃	181.5	214	17	1.454	1	0.003		98.9	571	2.5	6.6	5(A)	危
1,3,5-トリクロロベンゼン	C ₆ H ₃ Cl ₃	181.5	208.5	63.5	1.387		0.001		107.2					
ピクリン酸	C ₆ H ₃ N ₃ O ₇	229.1						617.3						
p-ジブロモベンゼン	C ₆ H ₄ Br ₂	235.9	220	87	2.279	0.2	不溶		91					
o-ジクロロベンゼン	C ₆ H ₄ Cl ₂	147.0	180	-17	1.309	1	0.026	671.8	66	648	2.2	9.2	50(日)	危
m-ジクロロベンゼン	C ₆ H ₄ Cl ₂	147.0	173	-25	1.283	2	0.012		65.5					危
p-ジクロロベンゼン	C ₆ H ₄ Cl ₂	147.0	174	53	1.248	0.6	0.0087		66	-648	2.2	9.2	50(日)	
o-ジニトロベンゼン	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄	168.1						703.7						
m-ジニトロベンゼン	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄	168.1						697.2						
p-ジニトロベンゼン	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄	168.1						695.6						

別表 1 種々の燃料の性質(13)

物質名	分子式	分子量	沸点 °C	融点 °C	比重 20°C	蒸気圧 mmHg	水溶性 Wt%	燃焼熱 kcal/mol	引火点 °C	発火点 °C	爆発限界		許容濃度 ppm	分類
											下限	上限		
キノン	C ₆ H ₄ O ₂	108.1						656.6						
ブロモベンゼン	C ₆ H ₅ Br	157.0	155.5	-30.7	1.501	3.1	0.045	747.5	51	565	1.6			危
クロロベンゼン	C ₆ H ₅ Cl	112.6	132	-45	1.106	8.7	0.049	735.8	28	593	1.3	9.6	75(日)	危
ベンゼン	C ₆ H ₆	78.1	80.1	5.5	0.874		不溶	783.4	-11	498	1.3	7.1	10(日)	燃,毒,危
フェノール	C ₆ H ₆ O	94.1						733						
カテコール	C ₆ H ₆ O ₂	110.1						684.9						
ヒドロキノン	C ₆ H ₆ O ₂	110.1						683.6						
レゾルシン	C ₆ H ₆ O ₂	110.1						683.7						
ピロガロール	C ₆ H ₆ O ₃	126.1						639.3						
無水クエン酸	C ₆ H ₆ O ₆	174.1						475						
アニリン	C ₆ H ₇ N	93.1						811.7						
シクロヘキサジエン	C ₆ H ₈	80.1						848.6						
シクロヘキセン	C ₆ H ₁₀	82.2	83	-104	0.816			893.7	-29	244	1.2		300(A)	危
メシチルオキシサイド	C ₆ H ₁₀ O	98.1	130	-46	0.853	9.5	2.8-3.1		23	340			15(A)	危
3-メチル-1-ペンチン-3-オール	C ₆ H ₁₀ O	98.2	122	-30.6	0.871		9.9		28					危
β - メチルシクロペンタノン	C ₆ H ₁₀ O	98.2						834.4						
シクロヘキサノン	C ₆ H ₁₀ O	98.2	155.7	-31.2	0.945	5	5		44	420	1.1	9.4	25(日)	危
クロトン酸エチル	C ₆ H ₁₀ O ₂	114.2						806.6						
アセト酢酸エチル	C ₆ H ₁₀ O ₃	130.1	180.8	-45	1.021	5	2.7		84	295	1.4	9.5		危

別表 1 種々の燃料の性質(14)

物質名	分子式	分子量	沸点 °C	融点 °C	比重 20°C	蒸気圧 mmHg	水溶性 Wt%	燃焼熱 kcal/mol	引火点 °C	発火点 °C	爆発限界		許容濃度 ppm	分類
											下限	上限		
ジグリシジルエーテル	$C_6H_{10}O_3$	130.1	90/9		1.126	5	微溶						0.1(A)	
シュウ酸ジエチル	$C_6H_{10}O_4$	146.1	188.5	-40.2	1.080	1.1	難溶		76					危
シクロヘキサン	C_6H_{12}	84.2	80	6.5	0.780			938.5	-18	245	1.3	7.8	150(日)	危
ヘキセン	C_6H_{12}	84.2						954.1						
メチルシクロペンタン	C_6H_{12}	84.2	71.8	-143	0.744			946.8	-10	258	1	8.35		危
シスチン	$C_6H_{12}N_2O_4S_2$	240.3						998.2						
ヘキサメチレンテトラミン	$C_6H_{12}N_4$	140.2						1004.7						
メチルイソブチルケトン	$C_6H_{12}O$	100.2	116.2	-84	0.802	15.9	難溶		16	460	1.2	8	50(A)	危
シクロヘキサノール	$C_6H_{12}O$	100.2	161.1	25.1	0.949	1	4	891.5	68	300	1.2		25(A)	危
ピナコリン	$C_6H_{12}O$	100.2						893						
メチル-n-ブチルケトン	$C_6H_{12}O$	100.2	127	-56.9	0.812	15.8	3.5		25	530	1.2	8	5(A)	危
c-1,2-シクロヘキサジオール	$C_6H_{12}O_2$	116.2						841.5						
t-1,2-シクロヘキサジオール	$C_6H_{12}O_2$	116.2						842.6						
カプロン酸	$C_6H_{12}O_2$	116.2						839.2						
ギ酸イソペンチル	$C_6H_{12}O_2$	116.2	124	-93.5	0.877		微溶		22					
ジアセトンアルコール	$C_6H_{12}O_2$	116.2	169.2	-42.8	0.938	1.55	自由混合		61	640	1.8		50(A)	危
プロピオン酸イソプロピル	$C_6H_{12}O_2$	116.2						845.9						
プロピオン酸プロピル	$C_6H_{12}O_2$	116.2						849.1						
酢酸 n-ブチル	$C_6H_{12}O_2$	116.2	126.1	-73.5	0.876	12	1	848.6	23	425	1.7	7.6	200(日)	危

別表 1 種々の燃料の性質(15)

物質名	分子式	分子量	沸点 °C	融点 °C	比重 20°C	蒸気圧 mmHg	水溶性 Wt%	燃焼熱 kcal/mol	引火点 °C	発火点 °C	爆発限界		許容濃度 ppm	分類
											下限	上限		
酢酸 s-ブチル	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.2	112.3	-98.9	0.875	24	0.62		18		1.7	9.8	200(A)	危
酢酸イソブチル	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.2	116.6	-98.9	0.873	12.85	0.63	846.6	18	421	1.3	10.5	150(A)	危
酪酸エチル	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.2						847.7						
パラアルデヒド	C ₆ H ₁₂ O ₃	132.2						813.8						
クエルシトール	C ₆ H ₁₂ O ₅	164.2						704.9						
ラムノース(無水)	C ₆ H ₁₂ O ₅	164.2						718.6						
ガラクトース	C ₆ H ₁₂ O ₆	180.2						670.2						
ブドウ糖	C ₆ H ₁₂ O ₆	180.2						674						
果糖	C ₆ H ₁₂ O ₆	180.2						676.3						
塩化ヘキシル	C ₆ H ₁₃ Cl	120.6	135	-94	0.879		0.008		26					危
ロイシン	C ₆ H ₁₃ NO ₂	131.2						856.5						
ヘキサン	C ₆ H ₁₄	86.2	68.7	-95	0.659		不溶	991.4	-22	223	1.1	7.5	100(日)	危
n-ヘキサノール	C ₆ H ₁₄ O	102.2	157.1	-44.6	0.819	<1	0.58		63	293	1.2			危
2-エチルブタノール	C ₆ H ₁₄ O	102.2	147	-15	0.833	0.36	0.43		58					危
4-メチル-2-ペンタノール	C ₆ H ₁₄ O	102.2	131.8	-90	0.807	5	1.7		41		1	5.5	25(A)	危
エチル-t-ブチルエーテル	C ₆ H ₁₄ O	102.2	73.1	-94	0.740	130	1.3		-19					危
ジイソプロピルエーテル	C ₆ H ₁₄ O	102.2	68.5	-85	0.724	120	微溶		-12	443	1.4	7.9	250(A)	危
ジブロピルエーテル	C ₆ H ₁₄ O	102.2	90.1	-123	0.736		可溶		4	215				危
アセトアルデヒドジエチルアセタール	C ₆ H ₁₄ O ₂	118.2	102.7	-100	0.831	10	微溶		-21	230	1.6	10.6		危

別表 1 種々の燃料の性質(16)

物質名	分子式	分子量	沸点 °C	融点 °C	比重 20°C	蒸気圧 mmHg	水溶性 Wt%	燃焼熱 kcal/mol	引火点 °C	発火点 °C	爆発限界		許容濃度 ppm	分類
											下限	上限		
ガラクチトール	C ₆ H ₁₄ O ₆	182.2						724.4						
マンニトール	C ₆ H ₁₄ O ₆	182.2						728.3						
トリエチルアミン	C ₆ H ₁₅ N	101.2						1036.8						
塩化ベンゾイル	C ₇ H ₅ ClO	140.6						782.8						
o--ニトロ安息香酸	C ₇ H ₅ NO ₄	167.1						730.6						
m-ニトロ安息香酸	C ₇ H ₅ NO ₄	167.1						727.2						
p-ニトロ安息香酸	C ₇ H ₅ NO ₄	167.1						729.1						
2,3-ジクロロトルエン	C ₇ H ₆ Cl ₂	161.0	208	5			不溶		83					危
2,4-ジクロロトルエン	C ₇ H ₆ Cl ₂	161.0	201	-14	1.25	100	不溶		79					危
2,5-ジクロロトルエン	C ₇ H ₆ Cl ₂	161.0	202	5	1.254		不溶		79					危
2,6-ジクロロトルエン	C ₇ H ₆ Cl ₂	161.0	201		1.269				82					
3,4-ジクロロトルエン	C ₇ H ₆ Cl ₂	161.0	209	-15	1.256		不溶		85					
3,5-ジクロロトルエン	C ₇ H ₆ Cl ₂	161.0	201	26			不溶		85					危
サリチルアルデヒド	C ₇ H ₆ O ₂	122.1						797						
安息香酸	C ₇ H ₆ O ₂	122.1						772.1						
サリチル酸	C ₇ H ₆ O ₃	138.1						722.7						
没食子酸	C ₇ H ₆ O ₅	170.1						634.3						
o-クロロトルエン	C ₇ H ₇ Cl	126.6	159	-35.6	1.083	2.7	0.93		47				50(A)	危
p-クロロトルエン	C ₇ H ₇ Cl	126.6	162	7.5	1.071		0.037		49					危

別表 1 種々の燃料の性質(17)

物質名	分子式	分子量	沸点 °C	融点 °C	比重 20°C	蒸気圧 mmHg	水溶性 Wt%	燃焼熱 kcal/mol	引火点 °C	発火点 °C	爆発限界		許容濃度 ppm	分類
											下限	上限		
塩化ベンジル	C ₇ H ₇ Cl	126.6						886.4						
ベンズアミド	C ₇ H ₇ NO	121.2						848.4						
トルエン	C ₇ H ₈	92.2	111	-95	0.866	22	不溶	938.2	4.4	480	1.2	7.1	100 (日)	劇, 危
テオプロミン	C ₇ H ₈ N ₄ O ₂	180.2						846.3						
o-クレゾール	C ₇ H ₈ O	108.2						880.3						
m-クレゾール	C ₇ H ₈ O	108.2						896.9						
p-クレゾール	C ₇ H ₈ O	108.2						880.9						
アニソール	C ₇ H ₈ O	108.2	153.8	-37.3	0.999	10	1.05	906	51.7	475				危
ベンジルアルコール	C ₇ H ₈ O	108.2	205.8	-15.3	1.046	1	3.8	891.7	93	436				危
ベンズアルデヒド	C ₇ H ₈ O	108.2						844.6						
o-トルイジン	C ₇ H ₉ N	107.2						965.5						
m-トルイジン	C ₇ H ₉ N	107.2						966.5						
p-トルイジン	C ₇ H ₉ N	107.2						959.6						
ベンジルアミン	C ₇ H ₉ N	107.2						965.9						
メチルアニリン	C ₇ H ₉ N	107.2						974.8						
アセト酢酸アリル	C ₇ H ₁₀ O ₃	142.1	195		1.037	14	4.8		96					
1-メチル-1 シクロヘキセン	C ₇ H ₁₂	96.2						1049.6						
1-ヘプチン	C ₇ H ₁₂	96.2						1092.9						
シクロヘプテン	C ₇ H ₁₂	96.2						1051.3						

別表 1 種々の燃料の性質(18)

物質名	分子式	分子量	沸点 °C	融点 °C	比重 20°C	蒸気圧 mmHg	水溶性 Wt%	燃焼熱 kcal/mol	引火点 °C	発火点 °C	爆発限界		許容濃度 ppm	分類
											下限	上限		
メチルシクロヘキサノン	C ₇ H ₁₂ O	112.2	170.5	-20	0.921	10	難溶							
シクロヘプタン	C ₇ H ₁₄	98.2						1088.9						
メチルシクロヘキサノール	C ₇ H ₁₄	98.2	101	-127	0.771		不溶	1093.4	-4	250	1.2	6.7	400(A)	危
2-メチルシクロヘキサノール	C ₇ H ₁₄ O	114.2	167.6		0.925		微溶		59	296	1		50 (日)	危
α-メチルグルコシド	C ₇ H ₁₄ O	114.2						842.5						
エチル-n-ブチルケトン	C ₇ H ₁₄ O	114.2	143.7	-32.1	0.821	4	0.43		46				50(A)	危
ジ-n-プロピルケトン	C ₇ H ₁₄ O	114.2	143.7	-32.1	0.821	4	0.53		49				50(A)	危
ジイソプロピルケトン	C ₇ H ₁₄ O	114.2	124.4	-59	0.803	10.7	0.43		17				25(A)	危
メチル-n-ペンチルケトン	C ₇ H ₁₄ O	114.2	151.5	-35	0.820	2.1	難溶		44.4	535			50(A)	危
イソ吉草酸エチル	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.2	134.7	-99.3	0.866	10	微溶		31.5					
ギ酸ヘキシル	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.2	155.5	-62.6	0.99		微溶							
プロピオン酸イソブチル	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.2						1002.5						
プロピオン酸ブチル	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.2						1006.2						
ヘプタン酸	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.2						987.2						
酢酸イソペンチル	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.2	142.1	-78.5	0.871	4.5	0.2		25	360	1	10	100 (日)	危
酢酸ペンチル	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.2	149.2	-70.8	0.877	9.7	0.17	1002.7	25	360	1	7.5	100 (日)	危
乳酸ブチル	C ₇ H ₁₄ O ₃	146.2	187	-28	0.987	0.4	4.36		69	380				危
ヘプタン	C ₇ H ₁₆	100.2	98.4	-91	0.684		不溶	1159.5	-4	204	1.05	6.7	400(A)	危
2-ヘプタノール	C ₇ H ₁₆ O	116.2	160.4		0.817	1	0.35		71.1					危

別表 1 種々の燃料の性質(19)

物質名	分子式	分子量	沸点 °C	融点 °C	比重 20°C	蒸気圧 mmHg	水溶性 Wt%	燃焼熱 kcal/mol	引火点 °C	発火点 °C	爆発限界		許容濃度 ppm	分類
											下限	上限		
3-ヘプタノール	C ₇ H ₁₆ O	116.2	156.2	-70	0.822		0.45		54					危
エチルイソペンチルエーテル	C ₇ H ₁₆ O	116.2	112		0.764		微溶							
n-ヘプタノール	C ₇ H ₁₆ O	116.2	176.3	-34.6	0.822	10	0.125	1107.1	77					危
無水フタル酸	C ₈ H ₄ O ₃	148.1						783.4						
イサチン	C ₈ H ₅ NO ₂	147.1						861						
フタルイミド	C ₈ H ₅ NO ₂	147.1						850.4						
フェニルアセチレン	C ₈ H ₆	102.1						1025.4						
ピペロナール	C ₈ H ₆ O ₃	150.1						870.9						
イソフタル酸	C ₈ H ₆ O ₄	166.1						768.5						
テレフタル酸	C ₈ H ₆ O ₄	166.1						771.2						
フタル酸	C ₈ H ₆ O ₄	166.1						772						
インドール	C ₈ H ₇ N	117.2						1021.2						
スチレン	C ₈ H ₈	104.2	145	-31	0.906			1052.4	31	490	1.1	6.1	50(日)	危
エチルベンゼン	C ₈ H ₈	106.2	136	-95	0.862				15	432	1	6.7	100(日)	燃, 危
アセトフェノン	C ₈ H ₈ O	120.2	201.7	19.7	1.028	33	不溶	989	82.2	570	1.1			危
安息香酸メチル	C ₈ H ₈ O ₂	136.1	200	-15	1.869	1	0.02		82					危
ギ酸ベンジル	C ₈ H ₈ O ₂	136.2	203		1.081		不溶		94					
フェニル酢酸	C ₈ H ₈ O ₂	136.2						931.5						
サリチル酸メチル	C ₈ H ₈ O ₃	152.1	220.8	0.8	1.115		0.07		99	454				危

別表 1 種々の燃料の性質(20)

物質名	分子式	分子量	沸点 °C	融点 °C	比重 20°C	蒸気圧 mmHg	水溶性 Wt%	燃焼熱 kcal/mol	引火点 °C	発火点 °C	爆発限界		許容濃度 ppm	分類
											下限	上限		
バニリン	C ₈ H ₈ O ₃	152.2						915						
アセトアニリド	C ₈ H ₆ NO	135.2						1011.4						
o-キシレン	C ₈ H ₁₀	106.2	144	-25	0.876			1091.7	32	463	1	6	100 (日)	危
m-キシレン	C ₈ H ₁₀	106.2	139	-48	0.86			1091.7	27	527	1.1	7	100 (日)	危
p-キシレン	C ₈ H ₁₀	106.2	138	13	0.857			1090.4	27	528	1.1	7	100 (日)	危
カフエイン	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	194.2						1015.2						
フェネトール	C ₈ H ₁₀ O	122.2	170.3	-29.5	0.965		0.12	1060.1	63					
p-メトキシトルエン	C ₈ H ₁₀ O	122.2	175.5	-32.1	0.970		微溶		53					
ジメチルアニリン	C ₈ H ₁₁ N	121.2						1143.8						
1,3-ジメチルシクロヘキサジエン	C ₈ H ₁₂	108.2						1149.8						
1-エチル-1-シクロヘキセン	C ₈ H ₁₄	110.1						1205.4						
3,5-ジメチル-1-ヘキシノ-3-オール	C ₈ H ₁₄ O	126.2	151				1.1		42				25 (日)	危
酢酸シクロヘキシル	C ₈ H ₁₄ O ₂	142.2	177	-77	0.977		微溶		58	335	1			危
酒石酸ジエチル	C ₈ H ₁₄ O ₆	206.2	280	18.7	1.203	4	518							
ジイソブテン	C ₈ H ₁₆	112.2						1266.4						
シクロオクタタン	C ₈ H ₁₆	112.2						1256.3						
メチルシクロヘプタン	C ₈ H ₁₆	112.2						1246.4						
メチル-n-ヘキシルケトン	C ₈ H ₁₆ O	128.2	173.5	-20.9	0.921	1.2	微溶		71				50(A)	危
プロピオン酸イソアミル	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.2	160.7		0.870		微溶		41					危

別表 1 種々の燃料の性質(21)

物質名	分子式	分子量	沸点 °C	融点 °C	比重 20°C	蒸気圧 mmHg	水溶性 Wt%	燃焼熱 kcal/mol	引火点 °C	発火点 °C	爆発限界		許容濃度 ppm	分類
											下限	上限		
乳酸イソペンチル	C ₈ H ₁₆ O ₃	160.2	82/2		0.961		微溶		80					危
12-クラウン-4	C ₈ H ₁₆ O ₄	176.2	70/0.5	16	1.089		難溶		>110					
臭化オクチル	C ₈ H ₁₇ Br	193.1	200	-55	1.1		不溶		90					危
2-エチルヘキシルクロリド	C ₈ H ₁₇ Cl	148.7	174	-135	0.877	1.2	0.1		60					危
オクタン	C ₈ H ₁₈	114.3	125	-56	0.703				13	206	1	6.5	300(A)	危
ジブチルエーテル	C ₈ H ₁₈ O	130.1	142	-95.4	0.769	12.5	0.03		25	194	1.5	7.6		危
2-エチルヘキサノール	C ₈ H ₁₈ O	130.2	184.7	<-76	0.833	0.36	0.07		73	231	0.88	9.7	50(A)	危
2-オクタノール	C ₈ H ₁₈ O	130.2	179	-38	0.822	10	0.1		71					危
n-オクタノール	C ₈ H ₁₈ O	130.2	195	-15	0.824	10	0.05	1263.6	81					危
テトラエトキシシラン	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	208.3	169	-77.5	0.94	1.5	分解		55				10(A)	危
シナムアルデヒド	C ₉ H ₈ O	132.2						1113.4						
ケイ皮酸	C ₉ H ₈ O ₂	148.2						1040.8						
馬尿酸	C ₉ H ₆ NO ₃	179.2						1013.4						
o-メチルスチレン	C ₉ H ₁₀	118.2						1202.9						
p-メチルスチレン	C ₉ H ₁₀	118.2						1203.8						
安息香酸エチル	C ₉ H ₁₀ O ₂	150.1	213.2	-34.6	1.050	3.76	不溶		93.3	490	1			危
酢酸ベンジル	C ₉ H ₁₀ O ₂	150.2	215.5	-51.5	1.052	1.4	不溶		102	460				危
チロシン	C ₉ H ₁₁ NO ₃	181.2						1071.8						
イソプロピルベンゼン	C ₉ H ₁₂	120.2	152	-96	0.858			1247.3	44	420	0.8	6.5		危

別表 1 種々の燃料の性質(22)

物質名	分子式	分子量	沸点 °C	融点 °C	比重 20°C	蒸気圧 mmHg	水溶性 Wt%	燃焼熱 kcal/mol	引火点 °C	発火点 °C	爆発限界		許容濃度 ppm	分類
											下限	上限		
ブソイドクメン	C ₉ H ₁₂	120.2						1240.7						
プロピルベンゼン	C ₉ H ₁₂	120.2						1246.4						
メシチレン	C ₉ H ₁₂	120.2	165	-45	0.861		不溶	1243.6	44	531	0.87	6.09	25	危
エチルベンジルエーテル	C ₉ H ₁₂ O	136.2	186		0.948	15	難溶		51					危
イソホロン	C ₉ H ₁₄ O	138.2	215.3	-8.1	0.921	3.36	1.2		96.1	460	0.8	3.8	5(A)	危
ホロン	C ₉ H ₁₄ O	138.2	199	28	0.885	17	不溶		85					危
ジイソブチルケトン	C ₉ H ₁₈ O	142.2	163	-42	0.806	1.8	不溶		49		0.8	6.2	25(A)	危
メチル-n-ヘプチルケトン	C ₉ H ₁₈ O	142.2	195.3	-7.46	0.821	12	不溶							
酢酸メチルシクロヘキシル	C ₉ H ₁₈ O ₂	156.3	182.5	-77	0.964		不溶		64					危
ノナン	C ₉ H ₂₀	128.3	151	-54	0.714				31	205	0.8	2.9	200(A)	危
ノニルアルコール	C ₉ H ₂₀ O	144.3						1420.2						
α-ナフトキン	C ₁₀ H ₆ O ₂	158.2						1101.2						
β-ナフトキン	C ₁₀ H ₆ O ₂	158.2						1107.7						
1-ブロモナフタレン	C ₁₀ H ₇ Br	207.1	281	4.0	1.483		<0.1		152					
1-クロロナフタレン	C ₁₀ H ₇ Cl	162.6	260	-2.3	1.189	0.39	不溶		121	>558				危
ナフタレン	C ₁₀ H ₈	128.2	218	80	0.971			1229.7	80	526	0.9	5.9	10(A)	危
α-ナフトール	C ₁₀ H ₈ O	144.2	214	-5	0.827		微溶	1185.9	75	165	0.8	6.1		
β-ナフトール	C ₁₀ H ₈ O	144.2						1187.7						
ジヒドロナフタレン	C ₁₀ H ₁₀	130.2						1299.8						

別表 1 種々の燃料の性質(23)

物質名	分子式	分子量	沸点 °C	融点 °C	比重 20°C	蒸気圧 mmHg	水溶性 Wt%	燃焼熱 kcal/mol	引火点 °C	発火点 °C	爆発限界		許容濃度 ppm	分類
											下限	上限		
イソサフロール	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	162.2						1235.1						
ケイ皮酸メチル	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	162.2	262	38		10	難溶							
サフロール	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	162.2						1245.3						
フタル酸ジメチル	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194.2	282	-0.8	1.191	0.01	0.24		146.1	490	0.9			危
テトラリン	C ₁₀ H ₁₂	132.2	207	-31	0.973	0.27			77	385	0.8	5	25 (日)	危
アネトール	C ₁₀ H ₁₂ O	148.2						1325.1						
イソオイゲノール	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164.2						1278.8						
オイゲノール	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164.2						1287.8						
安息香酸プロピル	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164.2	231.2	-51.6	1.027	1	不溶							危
1,2-ジエチルベンゼン	C ₁₀ H ₁₄	134.2	183	-31	0.88				56	395				危
1,3-ジエチルベンゼン	C ₁₀ H ₁₄	134.2	181	-84	0.86				56	450				危
1,4-ジエチルベンゼン	C ₁₀ H ₁₄	134.2	184	-42	0.858				56	430	0.8			危
p-シメン	C ₁₀ H ₁₄	134.2	177	-73	0.853			1413.7	47.2	436	0.7	5.6		危
t-ブチルベンゼン	C ₁₀ H ₁₄	134.2						1402.9						
デュレン	C ₁₀ H ₁₄	134.2						1395						
チモール	C ₁₀ H ₁₄ O	150.2						1351						
ブチルフエニルエーテル	C ₁₀ H ₁₄ O	150.2	210.2	-19.4	0.935		不溶		76					危
α-ピネン	C ₁₀ H ₁₆	136.3	156	-55	0.859			1480.7	30.5	255		100		危
リモネン	C ₁₀ H ₁₆	136.3	177	-97	0.845			1473.2	45	237	0.7	6.1		危

別表 1 種々の燃料の性質(24)

物質名	分子式	分子量	沸点 °C	融点 °C	比重 20°C	蒸気圧 mmHg	水溶性 Wt%	燃焼熱 kcal/mol	引火点 °C	発火点 °C	爆発限界		許容濃度 ppm	分類
											下限	上限		
シヨウノウ	C ₁₀ H ₁₆ O	152.3						1410.5						
シヨウノウ酸	C ₁₀ H ₁₆ O ₄	200.3						1245						
cis-デカリン	C ₁₀ H ₁₈	138.2	196	-43	0.897	0.6			54	250	0.7	4.9		危
trans-デカリン	C ₁₀ H ₁₈	138.3	187	-30	0.87	0.6		1503.9	54	255	0.7	5.4		危
p-メンタン	C ₁₀ H ₁₈	140.3	170		0.793		不溶		40.5					危
1,8-シネオール	C ₁₀ H ₁₈ O	154.2	176.4	1.3	0.923	4	0.215		49					危
α-デルピネオール	C ₁₀ H ₁₈ O	154.3	219	36	0.934	1	0.5		89					危
ボルネオール	C ₁₀ H ₁₈ O	154.3						1467.3						
アジピン酸ジエチル	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	202.3	251	-19.8	1.009	1.2	難溶		>110					危
シユウ酸ジブチル	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	202.3	240	-29	0.988	21	難溶		122					危
メントール	C ₁₀ H ₂₀ O	156.3						1510.7						
イソ吉草酸イソペンチル	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.3	194		0.858	1	微溶		72					危
カブリン酸	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.3						1455.9						
酢酸 2-エチルヘキシル	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.3	198.6	-93	0.872	0.4	<0.3		88	268	0.76	8.14		危
15-クラウン-5	C ₁₀ H ₂₀ O ₅	220.3	135/0.2	-32.4	1.113		易溶		>110					
ジイソアミル	C ₁₀ H ₂₂	142.3						1617.8						
デカン	C ₁₀ H ₂₂	142.3	174	-29.7	0.727			1613.8	46	210	0.8	5.4		危
n-デカノール	C ₁₀ H ₂₂ O	158.3	231	7	0.831	10	0.02	1576.9	82	288				
ジイソペンチルエーテル	C ₁₀ H ₂₂ O	158.3	173.2		0.778		0.02							危

別表 1 種々の燃料の性質(25)

物質名	分子式	分子量	沸点 °C	融点 °C	比重 20°C	蒸気圧 mmHg	水溶性 Wt%	燃焼熱 kcal/mol	引火点 °C	発火点 °C	爆発限界		許容濃度 ppm	分類
											下限	上限		
ケイ皮酸エチル	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	176.2	271	7.5	1.049		難溶							危
安息香酸ブチル	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	178.2	250.3	-22.4	1.006	0.01	不溶		107					危
ペンチルベンゼン	C ₁₁ H ₁₆	148.2	202	-78	0.859				65.6					危
ペンタメチルベンゼン	C ₁₁ H ₁₆	148.3						1547.6						
ウンデカン酸	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	186.3						1613.7						
ウンデカノール	C ₁₁ H ₂₄ O	172.3	243	19	0.83	10	不溶		100					危
カルバゾール	C ₁₂ H ₉ N	167.2						1476.5						
アセナフテン	C ₁₂ H ₁₀	154.2						1492.8						
ビフェニル	C ₁₂ H ₁₀	154.2	255	69	0.99			1494.7	113	540	0.6	5.8	0.2(A)	危
アゾベンゼン	C ₁₂ H ₁₀ N ₂	182.2						1560.6						
ジフェニルエーテル	C ₁₂ H ₁₀ O	170.2	259	26.9	1.074	0.075	不溶		115	618	0.8	1.5	1(A)	
ジフェニルアミン	C ₁₂ H ₁₁ N	169.2						1532.2						
2,6-ジメチルナフタレン	C ₁₂ H ₁₂	156.2	262	110	1.003									
ヒドラゾベンゼン	C ₁₂ H ₁₂ N ₂	184.3						1589						
ベンチジン	C ₁₂ H ₁₂ N ₂	184.3						1557.8						
フタル酸ジエチル	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222.2	296.1	-0.3	1.119		0.15		146	457	0.7			危
シクロヘキシルベンゼン	C ₁₂ H ₁₆	160.3	239	7.4	0.95				99					危
安息香酸イソペンチル	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	192.3	262		0.987	2.6	不溶		100					危
サリチル酸イソペンチル	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	208.3	277.5		1.054		不溶		132.2					

別表 1 種々の燃料の性質(26)

物質名	分子式	分子量	沸点 °C	融点 °C	比重 20°C	蒸気圧 mmHg	水溶性 Wt%	燃焼熱 kcal/mol	引火点 °C	発火点 °C	爆発限界		許容濃度 ppm	分類
											下限	上限		
ヘキサメチルベンゼン	C ₁₂ H ₁₈	162.3						1705.1						
シヨ糖	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	342.3						1351.3						
乳糖(無水)	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	342.3						1350.9						
麦芽糖	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	342.3						1351.3						
シェウ酸ジ-n-ペンチル	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	230.3	154/148	-9	0.967		不溶		124					危
酒石酸ジブチル	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	262.3	128/12	22	1.082	5	1		91	284				危
ラウリン酸	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200.4						1766.9						
18-クラウン-6	C ₁₂ H ₂₄ O ₆	264.3	117/0.1	164			易溶		>110					
臭化ラウリル	C ₁₂ H ₂₅ Br	249.2	136/6	-9.57	1.036		不溶		146					危
ドデカン	C ₁₂ H ₂₆	170.4	216	-9.6	0.749			1933.1	74	203	0.6			危
フルオレン	C ₁₃ H ₁₀	166.2						1586.5						
ベンゾフェノン	C ₁₃ H ₁₀ O	182.2						1554.6						
炭酸ジフェニル	C ₁₃ H ₁₀ O ₃	214.2	302	83	1.122		不溶							
ジフェニルメタン	C ₁₃ H ₁₂	168.3						1656.6						
アントラキノン	C ₁₄ H ₈ O ₂	208.2						1545.6						
フェナントレンキノン	C ₁₄ H ₈ O ₂	208.2						1544.4						
アリザニン	C ₁₄ H ₈ O ₄	240.2						1449.2						
アントラセン	C ₁₄ H ₁₀	178.2						1687.3						
フェナントレン	C ₁₄ H ₁₀	178.2						1676.5						

別表 1 種々の燃料の性質(27)

物質名	分子式	分子量	沸点 °C	融点 °C	比重 20°C	蒸気圧 mmHg	水溶性 Wt%	燃焼熱 kcal/mol	引火点 °C	発火点 °C	爆発限界		許容濃度 ppm	分類
											下限	上限		
スチルベン	C ₁₄ H ₁₂	180.3						1703.3						
安息香酸ベンジル	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	212.2	324	21	1.118		不溶		147.8	480	0.7			危
サリチル酸ベンジル	C ₁₄ H ₁₂ O ₃	228.3	300	26	1.180		不溶		167					
ビベンジル	C ₁₄ H ₁₄	182.3						1807.4						
ジベンジルエーテル	C ₁₄ H ₁₄ O	198.3	297	3.6	1.043	2	0.004		135					危
アセチルクロエン酸トリエチル	C ₁₄ H ₂₂ O ₈	318.3	132/1		1.135		0.72		188					
ミリスチン酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228.4						2078.5						
インジゴ	C ₁₆ H ₁₀ NO ₂	248.3						1816.2						
フタル酸ジブチル	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.3	340.7	-35	1.047	4.4 x 10 ⁻⁵	0.013		157.2	402	0.5			危
パルミチン酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.5						2389.4						
ヘキサデカン	C ₁₆ H ₃₄	226.5						2561.7						
セチルアルコール	C ₁₆ H ₃₄ O	242.5						2500.7						
ドデシルベンゼン(直鎖型)	C ₁₈ H ₃₀	246.4	331		0.855				141					危
ドデシルベンゼン(分岐型)	C ₁₈ H ₃₀	246.4	301		0.87				132					危
ラフィノース	C ₁₈ H ₃₂ O ₁₆	504.5						2027.5						
クエン酸トリブチル	C ₁₈ H ₃₂ O ₇	360.5	170/1		1.042		0.002		185	368				危
エライジン酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282.5						2641.6						
オレイン酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282.5						2712.5						
セバシン酸ジブチル	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	314.5	349	-9.2	0.933	0.001	0.008		190	365	0.4			

別表 1 種々の燃料の性質(28)

物質名	分子式	分子量	沸点 °C	融点 °C	比重 20°C	蒸気圧 mmHg	水溶性 Wt%	燃焼熱 kcal/mol	引火点 °C	発火点 °C	爆発限界		許容濃度 ppm	分類
											下限	上限		
ステアリン酸	$C_{18}H_{36}O_2$	284.5						2700.4						
ジベンゾ-18-クラウン-6	$C_{20}H_{24}O_6$	360.4		164			0.003		>110					
アセチルクロム酸トリブチル	$C_{20}H_{34}O_8$	402.3	174/1		1.046		0.002		204					
ステアリン酸エチル	$C_{20}H_{40}O_2$	312.5	201/10	30.5	0.897		不溶							
エイコサン	$C_{20}H_{42}$	282.6						3186.3						
アビエチン酸メチル	$C_{21}H_{32}O_2$	316.5	365		1.049		不溶		180					
アジピン酸ジオクチル	$C_{22}H_{42}O_4$	370.6	214/5	-67.8	0.922		<0.01		194	235				危
ステアリン酸ブチル	$C_{22}H_{44}O_2$	340.6	343	26.1	0.86	1.27×10^{-6}	難溶		160	355	0.3			危
エルカ酸	$C_{22}H_{44}O_2$	340.7						3300.5						
ベヘン酸	$C_{22}H_{44}O_2$	340.7						3341.6						
ステアリン酸ペンチル	$C_{23}H_{46}O_2$	354.6	192/2	23	0.858				187					危
フタル酸ジオクチル	$C_{24}H_{38}O_4$	390.5	361	-40	0.985	5×10^{-5}	不溶							
セバシン酸ビス(2-エチルヘキシル)	$C_{26}H_{50}O_4$	426.6	312	1.3	0.964	3.0	0.008		222					
コレステリン	$C_{27}H_{46}O$	386.7						3981						
エルゴステリン	$C_{28}H_{44}O$	396.7						3949.7						
石油エーテル			60	<-73	0.65	400			-17.8	288	1.1	5.9	500	危
石油ベンゼン			80	<-90	0.69	300			-40	288	1.1	5.9	300	危
リグロイン			110	<-55	0.72		不溶		<-50				300	危
ガソリン			94	150	0.67				40	471	1.5	7.6	500(日)	危

別表 1 種々の燃料の性質(29)

物質名	分子式	分子量	沸点 °C	融点 °C	比重 20°C	蒸気圧 mmHg	水溶性 Wt%	燃焼熱 kcal/mol	引火点 °C	発火点 °C	爆発限界		許容濃度 ppm	分類
											下限	上限		
フーゼル油			130	0.814			難溶		41.1					
ソルベントナフサ			200	0.782	6.6				30~40	232	0.9	6		危
テレピン油			175		0.864				35	253	0.8		100	危
シヨウ脳油			185	0.87	0.88				43.5	466	0.6	3.5		危
灯油			245		0.792				>40	210	0.7	5		危
パインオイル			218	-220	0.91				56					
流動パラフィン			>300		0.88		不溶		184					危

別表 2

別表 2 の基礎となる還元電位は化学便覧(日本化学会編)および Handbook of Biochemistry and Molecular Biology より引用しました。なお、電位は標準水素電極からの電圧の差をボルト (V) で表してあります。

別表 2 種々の元素やイオンの還元電位 (1)

反応	還元電位	反応	還元電位
$3\text{N}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HN}_3$	-3.10	$\text{HfO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Hf} + 4\text{OH}^-$	-2.60
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3.05	$\text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{B} + 4\text{OH}^-$	-2.50
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca} + 2\text{OH}^-$	-3.02	$\text{Mg}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.38
$\text{Ca}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-3.02	$\text{Y}^{+3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Y}$	-2.37
$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sr} + 2\text{OH}^- + 8\text{H}_2\text{O}$	-2.99	$\text{La}^{+3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{La}$	-2.37
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba} + 2\text{OH}^- + 8\text{H}_2\text{O}$	-2.97	$\text{H}_2\text{AlO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2.35
$\text{Rb}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Rb}$	-2.93	$\text{Ce}^{+3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ce}$	-2.34
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2.92	$\text{ZrO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Zr} + 4\text{OH}^-$	-2.32
$\text{Cs}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cs}$	-2.92	$\text{Be}_2\text{O}_3^{-2} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{Be} + 6\text{OH}^-$	-2.28
$\text{Ba}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba}$	-2.90	$\text{Nd}^{+3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Nd}$	-2.25
$\text{Sr}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sr}$	-2.89	$\text{Sc}^{+3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Sc}$	-2.08
$\text{Ca}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.76	$\text{Ti}^{+3} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{+2}$	-2.00
$\text{La}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{La} + 3\text{OH}^-$	-2.76	$\text{Th}^{+4} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Th}$	-1.90
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71	$\text{Np}^{+3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Np}$	-1.90
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2.67	$\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_3\text{OH}^+$	-1.87
$\text{ThO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Th} + 4\text{OH}^-$	-2.64	$\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{e}^- \rightarrow \text{P} + 2\text{OH}^-$	-1.82

別表 2 種々の元素やイオンの還元電位 (2)

反応	還元電位	反応	還元電位
$\text{ThO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Th} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1.80	$\text{SiF}_6^{-2} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Si} + 6\text{F}^-$	-1.20
$\text{U}^{+3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{U}$	-1.80	$\text{V}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{V}$	-1.20
$\text{Sr}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sr}(\text{Hg})$	-1.79	$2\text{SO}_3^{-2} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_4^{-2} + 4\text{OH}^-$	-1.12
$\text{SiO}_3^{-2} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Si} + 6\text{OH}^-$	-1.73	$\text{PO}_4^{-3} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HPO}_3^{-2} + 3\text{OH}^-$	-1.05
$\text{HPO}_3^{-2} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{P} + 5\text{OH}^-$	-1.71	$\text{Mn}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1.03
$\text{Al}^{+3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al} (0.1\text{fNaOH})$	-1.71	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{-2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0.96
$\text{Be}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Be}$	-1.70	$\text{SO}_4^{-2} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_3^{-2} + 2\text{OH}^-$	-0.92
$\text{HfO}_2^{+2} + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Hf} + \text{H}_2\text{O}$	-1.68	$\text{Te} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Te}^{-2}$	-0.92
$\text{HPO}_3^{-2} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^-$	-1.65	$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{PH}_3(\text{g}) + 3\text{OH}^-$	-0.87
$\text{Ti}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}$	-1.63	$\text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.86
$\text{Ba}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba}(\text{Hg})$	-1.57	$2\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{OH}^-$	-0.85
$\text{HfO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Hf} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1.57	$\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.84
$\text{Mn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mn} + 2\text{OH}^-$	-1.47	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.83
$\text{Ce}^{+3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ce}(\text{Hg})$	-1.44	$\text{UO}_2^{+2} + 4\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{U} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.82
$\text{ZrO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Zr} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1.43	$\text{ReO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 7\text{e}^- \rightarrow \text{Re} + 8\text{OH}^-$	-0.81
$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	-1.30	$\text{RuO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Ru} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.80
$\text{H}_2\text{BO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{BH}_4^- + 8\text{OH}^-$	-1.24	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{Hg}) + \text{SO}_4^{-2}$	-0.80
$\text{H}_2\text{GaO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ga}^{+4}\text{OH}^-$	-1.22	$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn} + 3\text{OH}^-$	-0.79
$\text{ZnO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1.22	$\text{Se} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Se}^{-2}$	-0.78
$\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr} + 4\text{OH}^-$	-1.20	$\text{TlI} + \text{e}^- \rightarrow \text{Tl}(\text{Hg}) + \text{I}^-$	-0.77

別表 2 種々の元素やイオンの還元電位 (3)

反応	還元電位	反応	還元電位
$\text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.76	$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + 2\text{OH}^-$	-0.58
$\text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{Hg})$	-0.76	$\text{Ga}^{+3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ga}$	-0.56
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{Hg}) + 2\text{OH}^-$	-0.76	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0.56
$\text{Cr}^{+3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.74	$\text{Cr}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.56
$\text{V}^{+5} + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{+4} \text{ (1fNaOH)}$	-0.74	$\text{TlCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Tl}(\text{Hg}) + \text{Cl}^-$	-0.56
$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co} + 2\text{OH}^-$	-0.73	$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{AsH}_3$	-0.54
$\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.73	$\text{HPbO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + 3\text{OH}^-$	-0.54
$\text{Ta}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ta} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0.71	$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{P} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.51
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0.71	$\text{Sb} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{H}_3\text{Sb}$	-0.51
$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$	-0.71	$\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0.51
$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{Te}(\text{Ag})$	-0.69	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0.50
$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{As} + 4\text{OH}^-$	-0.68	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{P} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.49
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0.66	$\text{In}^{+3} + \text{e}^- \rightarrow \text{In}^{+2}$	-0.49
$\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Sb} + 4\text{OH}^-$	-0.66	$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0.49
$\text{U}^{+4} + \text{e}^- \rightarrow \text{U}^{+3}$	-0.63	$\text{S} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HS}^- + \text{OH}^-$	-0.48
$\text{Cb}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cb} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0.62	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Bi} + 6\text{OH}^-$	-0.46
$\text{U}^{+4} + \text{e}^- \rightarrow \text{U}^{+3}$	-0.61	$\text{BiOOH} + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Bi} + 3\text{OH}^-$	-0.46
$\text{TlBr} + \text{e}^- \rightarrow \text{Tl}(\text{Hg}) + \text{Br}^-$	-0.61	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{OH}^-$	-0.46
$\text{SbO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SbO}_2^- + 2\text{OH}^-$	-0.59	$\text{Tl}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Tl}(\text{Hg}) + \text{SO}_4^{2-}$	-0.44
$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0.58	$\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{Hg}) + \text{CdSO}_4$	-0.43

別表 2 種々の元素やイオンの還元電位 (4)

反応	還元電位	反応	還元電位
$\text{Eu}^{+3} + \text{e}^- \rightarrow \text{Eu}^{+2}$	-0.43	$\text{Co}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0.28
$\text{Cr}^{+3} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{+2}$	-0.41	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0.28
$\text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.41	$\text{PbBr}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{Hg}) + \text{Br}^-$	-0.28
$\text{Cd}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.40	$\text{PbCl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{Hg}) + 2\text{Cl}^-$	-0.26
$\text{In}^{+2} + \text{e}^- \rightarrow \text{In}^{+1}$	-0.40	$\text{V}^{+3} + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{+2}$	-0.26
$\text{In}^{+3} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{In}^{+1}$	-0.40	$\text{V}(\text{OH})_4^+ + 4\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{V} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0.25
$\text{Mn}(\text{OH})_3 + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0.40	$\text{PbHPO}_4 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{Hg}) + \text{HPO}_4^{-2}$	-0.24
$\text{Tl}^{+3} + \text{e}^- \rightarrow \text{Tl}^{+2}$	-0.37	$\text{Ni}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.23
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0.36	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0.22
$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{Se}(\text{aq})$	-0.36	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.20
$\text{PbI}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{Hg}) + 2\text{I}^-$	-0.36	$2\text{SO}_4^{-2} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_6^{-2} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.20
$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{-2}$	-0.36	$2\text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2^{-2} + 4\text{OH}^-$	-0.18
$\text{Cd}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{Hg})$	-0.35	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.17
$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{Hg}) + \text{SO}_4^{-2}$	-0.35	$\text{AgI} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.15
$\text{SeO}_3^{-2} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Se} + 6\text{OH}^-$	-0.35	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}^-$	-0.15
$\text{TlOH} + \text{e}^- \rightarrow \text{Tl} + \text{OH}^-$	-0.34	$\text{Sn}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.14
$\text{PbF}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{Hg}) + 2\text{F}^-$	-0.34	$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Ge} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.13
$\text{In}^{+3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{In}$	-0.34	$\text{Pb}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.13
$\text{Tl}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Tl}$	-0.34	$\text{Pb}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{Hg})$	-0.12
$\text{Tl}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Tl}(\text{Hg})$	-0.33	$\text{Cr}^{+6} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{+3}(\text{fNaOH})$	-0.12

別表 2 種々の元素やイオンの還元電位 (5)

反応	還元電位	反応	還元電位
$\text{CrO}_4^{-2} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0.12	$\text{TeO}_3^{-2} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Te} + 6\text{OH}^-$	-0.02
$\text{GeO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{GeO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.12	$6\text{CO}_2 + 24\text{H}^+ + 24\text{e}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$	-0.02
$\text{WO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{W} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.12	$\text{D}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{D}_2$	0.00
$\text{Ru}^{+3} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ru}^{+2} (0.1\text{fHClO}_4)$	-0.11	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0.00
$2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0.09	$\text{CuI}_2^- + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu} + 2\text{I}^-$	0.00
$\text{WO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.09	$\text{H}_2\text{MoO}_4 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Mo} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.00
$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.09	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0.00
$\text{Ru}^{+3} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ru}^{+2} (1\text{-}6\text{fHCl})$	-0.08	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0.01
$\text{AsO}_4^{-3} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^- (1\text{fNaOH})$	-0.08	$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	0.01
$2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HS}_2\text{O}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.08	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	0.01
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0.08	$\text{Ti}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ti}^{+3} + 6\text{OH}^-$	0.02
$\text{Ti}(\text{OH})_3 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{TiOH} + 2\text{OH}^-$	-0.05	$\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SeO}_3^{-2} + 2\text{OH}^-$	0.03
$2\text{D}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{D}_2$	-0.04	$\text{HCO}_2\text{H} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	0.03
$\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{I}^-$	-0.04	$\text{H}_2\text{CO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.04
$\text{P} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{PH}_3(\text{g})$	-0.04	$\text{HCO}_2\text{H} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	0.05
$\text{W}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{WO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0.04	$\text{Ti}(\text{OH})^{+3} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{+3} + \text{H}_2\text{O}$	0.06
$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{S}$	-0.04	$\text{UO}_2^{+2} + \text{e}^- \rightarrow \text{UO}_2^{+}$	0.06
$\text{Fe}^{+3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.04	$\text{Acetoacetic acid} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{-Hydroxybutyric Acid}$	0.06
$2\text{WO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{W}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$	-0.03	$\text{U}^{+6} + \text{e}^- \rightarrow \text{U}^{+5} (1\text{fHCl})$	0.06
$\text{AgCN} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0.02	$\text{Sn}^{+4} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{+2} (0.1\text{fHCl})$	0.07

別表 2 種々の元素やイオンの還元電位 (6)

反応	還元電位	反応	還元電位
$\text{AgBr} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	0.07	$\text{Sn}^{+4} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{+2}$	0.15
$\text{Cystine} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cysteine}$	0.07	$\text{Anthraquinone} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 9,10\text{-C}_{14}\text{H}_8(\text{OH})_2$	0.15
$\text{AgSCN} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{SCN}^-$	0.09	$\text{Np}^{+4} + \text{e}^- \rightarrow \text{Np}^{+3} \text{ (1f HClO}_4\text{)}$	0.16
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.09	$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.16
$\text{NADP}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NADPH}$	0.09	$\text{Cu}^{+2} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	0.16
$\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NADH}$	0.09	$\text{BiOCl} + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Bi} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	0.16
$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0.10	$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt} + 2\text{OH}^-$	0.16
$2\text{NO} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2^{2-}$	0.10	$\text{Bi}(\text{Cl})_4^- + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Bi} + 4\text{Cl}^-$	0.17
$\text{Ir}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ir} + 6\text{OH}^-$	0.10	$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	0.17
$\text{Pd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd} + 2\text{OH}^-$	0.10	$\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{Ag} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0.19
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+2}$	0.10	$\text{FAD} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{FADH}_2 \text{ (free from coenzyme)}$	0.19
$\text{Hg}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0.12	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.20
$\text{Lipoic Acid} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Dihydrolipoic Acid}$	0.12	$\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0.20
$\text{C} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4$	0.13	$\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.20
$\text{Sn}^{+4} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{+2} \text{ (1fHCl)}$	0.14	$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.21
$\text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Br}^-$	0.14	$\text{CO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.21
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	0.14	$\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	0.21
$\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.14	$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Sb} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.21
$2\text{NO}_2^- + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 6\text{OH}^-$	0.15	$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.22
$\text{RcO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7\text{e}^- \rightarrow \text{Re} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.15	$\text{Pyruvic Acid} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Lactic Acid}$	0.23

別表 2 種々の元素やイオンの還元電位 (7)

反応	還元電位	反応	還元電位
$\text{HCHO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	0.23	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	0.34
$\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{As} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.23	$\text{Nb}^{+5} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Nb}^{+3} (2\text{HCl})$	0.34
*Calomel Electrode, Sat'd NaCl	0.24	$\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{Hg})$	0.35
*Calomel Electrode, Sat'd KCl	0.24	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0.35
Oxaloacetic Acid + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Maric Acid}$	0.24	$\text{AgIO}_3 + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{IO}_3$	0.36
$\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.25	$\text{Ag}_2\text{SeO}_3 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag} + \text{SeO}_3^{-2}$	0.36
$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	0.26	$\text{ReO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7\text{e}^- \rightarrow \text{Re} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.37
$\text{ReO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Re} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.26	$(\text{CN})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HCN}$	0.37
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0.27	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	0.40
Calomel Electrode, Molal KCl	0.28	$\text{FAD} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{FADH}_2$	0.41
$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbO} + 2\text{OH}^-$	0.28	$\text{AgOCN} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{OCN}^-$	0.41
*Calomel Electrode, N KCl	0.28	$\text{Fe}^{+3} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{+2} (1\text{fH}_3\text{PO}_4)$	0.44
$\text{Re}^{+3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Re}$	0.30	$\text{Rh}(\text{Cl})_6^{-3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Rh} + 6\text{Cl}^-$	0.44
$\text{CO}_3^{-2} + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0.31	Fumaric Acid + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Succinic Acid}$	0.44
$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	0.32	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{-2}$	0.45
$2\text{HCNO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow (\text{CN})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.33	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.45
*Calomel Electrode 0.1N KCl	0.33	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{-4} (0.01\text{fNaOH})$	0.46
$\text{UO}_2^{+2} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{U}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.33	Ubiquinone + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ubiquinol}$	0.46
$\text{VO}^{+2} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{+3} + \text{H}_2\text{O}$	0.34	$\text{Ag}_2(\text{WO}_4) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag} + \text{WO}_4^{-2}$	0.47
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- (0.1\text{fNaOH})$	0.34	$\alpha\text{-Naphthoquinone} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 1,4\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})_2$	0.47

別表 2 種々の元素やイオンの還元電位 (8)

反応	還元電位	反応	還元電位
$\text{TeO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7\text{e}^- \rightarrow \text{Te} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.47	$\text{AgNO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{NO}_2^-$	0.59
$\text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag} + \text{CO}_3^{2-}$	0.48	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	0.59
$2\text{CO}_3^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.48	$\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0.59
$\text{AgC}_2\text{O}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0.48	$\text{RuO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{RuO}_4^{2-}$	0.59
$\text{Ag}_2\text{MoO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag} + \text{MoO}_4^{2-}$	0.49	$\text{TeO}_2 + 4\text{H}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.59
$\text{Cytochrome b}(\text{Fe}^{+3}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cytochrome b}(\text{Fe}^{+2})$	0.49	$2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	0.60
$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	0.49	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_3$	0.60
$\text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	0.49	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	0.61
$\text{Ru}^{+4} + \text{e}^- \text{ Ru}^{+3} (0.1\text{fHClO}_4)$	0.49	$\text{HgSO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	0.62
$\text{ReO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{ReO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.51	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	0.62
$\text{Hg}(\text{AcO})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{AcO}^-$	0.51	$\text{UO}_2^{+} + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{U}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.62
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0.52	$\text{Pd}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd} (1\text{fHCl})$	0.62
$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-$	0.53	$\text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd} + 4\text{Cl}^-$	0.62
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0.54	$\text{Te}^{+4} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Te} (2.5\text{fHCl})$	0.63
$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$	0.56	$\text{Cytochrome c l}(\text{Fe}^{+3}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cytochrome c l}(\text{Fe}^{+2})$	0.63
$\beta\text{-Naphthoquinone} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 1,2\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})_2$	0.56	$\text{Hg}_2\text{HPO}_4 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	0.64
$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	0.56	$\text{AgAcO} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{AcO}^-$	0.64
$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.58	$\text{Sb}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{SbO} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.64
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.59	$\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag} + \text{SO}_4^{2-}$	0.65
$\text{H}_3\text{AsO}_4^- + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} (1\text{fHCl})$	0.58	$\text{Cytochrome c}(\text{Fe}^{+3}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cytochrome c}(\text{Fe}^{+2})$	0.66

別表 2 種々の元素やイオンの還元電位 (9)

反応	還元電位	反応	還元電位
$\text{Fe}^{+3} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{+2} (0.5\text{fH}_2\text{SO}_4)$	0.68	$2\text{NO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	0.76
$\text{AgBrO}_3 + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{BrO}_3^-$	0.68	$\text{ReO}_4^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{ReO}_3(\text{cc}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0.77
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0.68	$(\text{CNS})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{CNS}^-$	0.77
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{-4} (1\text{fH}_2\text{SO}_4)$	0.69	$\text{Fe}^{+3} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{+2}$	0.77
$\text{Sb}_2\text{O}_5 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.69	$\text{Fe}^{+3} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{+2} (1\text{fHCl})$	0.77
$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	0.70	$\text{IrCl}_6^{-3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ir} + 6\text{Cl}^-$	0.77
Quinhydrone Elec. $\text{H}^+, a=1$	0.70	$\text{Ti}^{+3} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^+ (1\text{fHCl})$	0.78
$\text{Cytochrome a}(\text{Fe}^{+3}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cytochrome a}(\text{Fe}^{+2})$	0.70	$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	0.79
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Br}^- + 2\text{OH}^- (1\text{fNaOH})$	0.70	$\text{Hg}_2^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}$	0.80
$\text{H}_3\text{IO}_6^{-2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{IO}_3^- + 3\text{OH}^-$	0.70	$1/2\text{Hg}_2^{+2} + \text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$	0.80
$\text{PtCl}_4^{-2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0.73	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	0.80
$\text{TeO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{TeO}_2(\text{e}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0.74	$\text{Cytochrome a3}(\text{Fe}^{+3}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cytochrome a3}(\text{Fe}^{+2})$	0.80
$\text{Np}^{+5} + \text{e}^- \rightarrow \text{Np}^{+4} (1\text{fHClO}_4)$	0.74	$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.80
$\text{Ag}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{AgO} + 2\text{OH}^-$	0.74	$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.81
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.74	$1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	0.82
$\text{PtCl}_6^{-2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PtCl}_4^{-2} + 2\text{Cl}^-$	0.74	$\text{Pd}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd}$	0.83
$\text{Fe}^{+3} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{+2} (1\text{fHClO}_4)$	0.75	$\text{OsO}_4 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{Os} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.85
$\text{Sb}^{+5} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sb}^{+3} (3.5\text{fHCl})$	0.75	$\text{Hg}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$	0.85
$\text{ClO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$	0.76	$\text{AuBr}_4^- + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au} + 4\text{Br}^-$	0.86
$\text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	0.76	$\text{Ru}^{+4} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ru}^{+3} (2\text{fHCl})$	0.86

別表 2 種々の元素やイオンの還元電位 (10)

反応	還元電位	反応	還元電位
$\text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.86	$\text{IrCl}_6^{-2} + \text{e}^- \rightarrow \text{IrCl}_6^{-3}$	1.02
$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{OH}^-$	0.87	$\text{U}^{+5} + \text{e}^- \rightarrow \text{U}^{+4} (1\text{fHCl})$	1.02
$\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{NO}_2^-$	0.88	$\text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.03
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0.90	$\text{Pu}^{+6} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pu}^{+4} (1\text{fHCl})$	1.05
$2\text{Hg}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2^{+2}$	0.91	$\text{Fe}(\text{phenanthroline})_3^{+3} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{ph})_3^{+2}$	1.06
$2\text{Pu}^{+6} + \text{e}^- \rightarrow \text{Pu}^{+5} (1\text{fHClO}_4)$	0.92	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1.07
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.94	$\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HNO}_2$	1.07
$\text{Diphenoquinone} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_4\text{-OH})_2$	0.95	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.09
$\text{ClO}_2(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$	0.95	$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1.09
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.96	$\text{Pu}^{+5} + \text{e}^- \rightarrow \text{Pu}^{+4} (0.5\text{fHCl})$	1.10
$\text{AuBr}_2^- + \text{e}^- \rightarrow \text{Au} + 2\text{Br}^-$	0.96	$\text{Cr}^{+6} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{+3} (2\text{fH}_2\text{SO}_4)$	1.10
$\text{Pu}^{+4} + \text{e}^- \rightarrow \text{Pu}^{+3} (1\text{fHClO}_4)$	0.98	$\text{Cu}^{+2} + 2\text{CN}^- + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{CN})_2^-$	1.12
$\text{Pd}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd} (4\text{fHClO}_4)$	0.99	$\text{Np}^{+6} + \text{e}^- \rightarrow \text{Np}^{+5} (1\text{fHClO}_4)$	1.14
$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	0.99	$\text{Fe}(\text{phenanthroline})_3^{+3} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{ph})_3^{+2}$	1.14
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	0.99	$\text{SeO}_4^{-2} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.15
$\text{AuCl}_4^- + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	0.99	$\text{ClO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$	1.15
$\text{RuO}_4(\text{c}) + \text{e}^- \rightarrow \text{RuO}_4^-$	1.00	$\text{ClO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.15
$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{VO}^{+2} + \text{H}_2\text{O}$	1.00	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1.19
$\text{V}(\text{OH})_4^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{VO}^{+2} + 3\text{H}_2\text{O}$	1.00	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1.19
$\text{H}_6\text{TeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{TeO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1.02	$\text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{+3} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.20

別表 2 種々の元素やイオンの還元電位 (11)

反応	還元電位	反応	還元電位
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow 1/2\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.20	$\text{Rh}^{+4} + \text{e}^- \rightarrow \text{Rh}^{+3}$	1.43
$\text{Pt}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$	1.20	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.44
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.21	$\text{Ce}^{+4} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{+3}$	1.44
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.21	$\text{Au}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au} + 3\text{H}_2\text{O}$	1.45
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.23	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.45
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1.24	$\text{HIO} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.45
$\text{Tl}^{+3} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Tl}^+$	1.25	$\text{Ce}^{+4} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{+3} (0.5\text{f H}_2\text{SO}_4)$	1.46
$\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{HClO}_2$	1.27	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.46
$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	1.27	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 1/2\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.47
$\text{N}_2\text{H}_5^+ + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_4^+$	1.27	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.49
$\text{Au}^{+3} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Au}^+$	1.29	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.49
$\text{PdCl}_6^{-2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PdCl}_4^{-2} + 2\text{Cl}^-$	1.29	$\text{HO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1.50
$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.33	$\text{Mn}^{+3} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{+2}$	1.51
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{+3} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow 1/2\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.52
$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7\text{e}^- \rightarrow 1/2\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1.34	$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1.56
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.36	$\text{Bi}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{BiO}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	1.59
$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1.37	$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 1/2\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.59
$\text{OH} + \text{e}^- \rightarrow \text{OH}^-$	1.40	$2\text{NO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1.59
$\text{Au}^{+3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	1.42	$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.60
$2\text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{H}_3^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	1.42	$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow 1/2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.63

別表 2 種々の元素やイオンの還元電位 (12)

反応	還元電位	反応	還元電位
$\text{HClO} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.63	$\text{NiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.93
$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	1.64	$\text{Ag}^{+2} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^+ (4\text{fHClO}_4)$	1.99
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.68	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	2.00
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	1.68	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.07
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.69	$\text{F}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{F}^-$	2.10
$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.70	$1/2\text{H}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{H}^-$	2.23
$\text{CeOH}^{+3} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{+3} + \text{H}_2\text{O}$	1.71	$\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2.42
$\text{N}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.77	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2.65
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.78	$1/2\text{F}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{F}^-$	2.85
$\text{Co}^{+3} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{+2} (3\text{fHNO}_3)$	1.84	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	2.87
$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{+3} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.90	$1/2\text{F}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{HF}$	3.03