

電氣分析の實例

普通に行はるる電氣分析の例を左に示さん。

(一)銅の電氣分析 銅の電氣分析には、其硫酸鹽溶液は便利なり。結晶硫酸銅約一瓦を含有せる約五〇立方糎の溶液を白金皿に採り、之に硫酸の二規定液約一〇立方糎を加へて強酸性となし、一箇の蓄電池(約一・八ゾルト)に連結し一夜間電流を通せば、以て總ての銅を分解せしめ得可し。又た此溶液を熱して、七〇度位の溫度に保てば、此操作は更に急速に之を行ひ得可し。分解の完了せるときは、迅速に其溶液を他に移し、水にて洗滌し、更に少量のアルコール次にアルコールとエーテルの混合液にて洗ひ、少しく熱して乾燥せしめ、之を一定時間内乾燥器(Desiccator)内に冷却して後秤量す。

白金皿の如き大形の器を、乾燥器内に冷却して秤量するには、其冷却時間を一定せざれば、時に其重量に著しき差違あることあり、定量分析を行ふには注意す可き事なり。

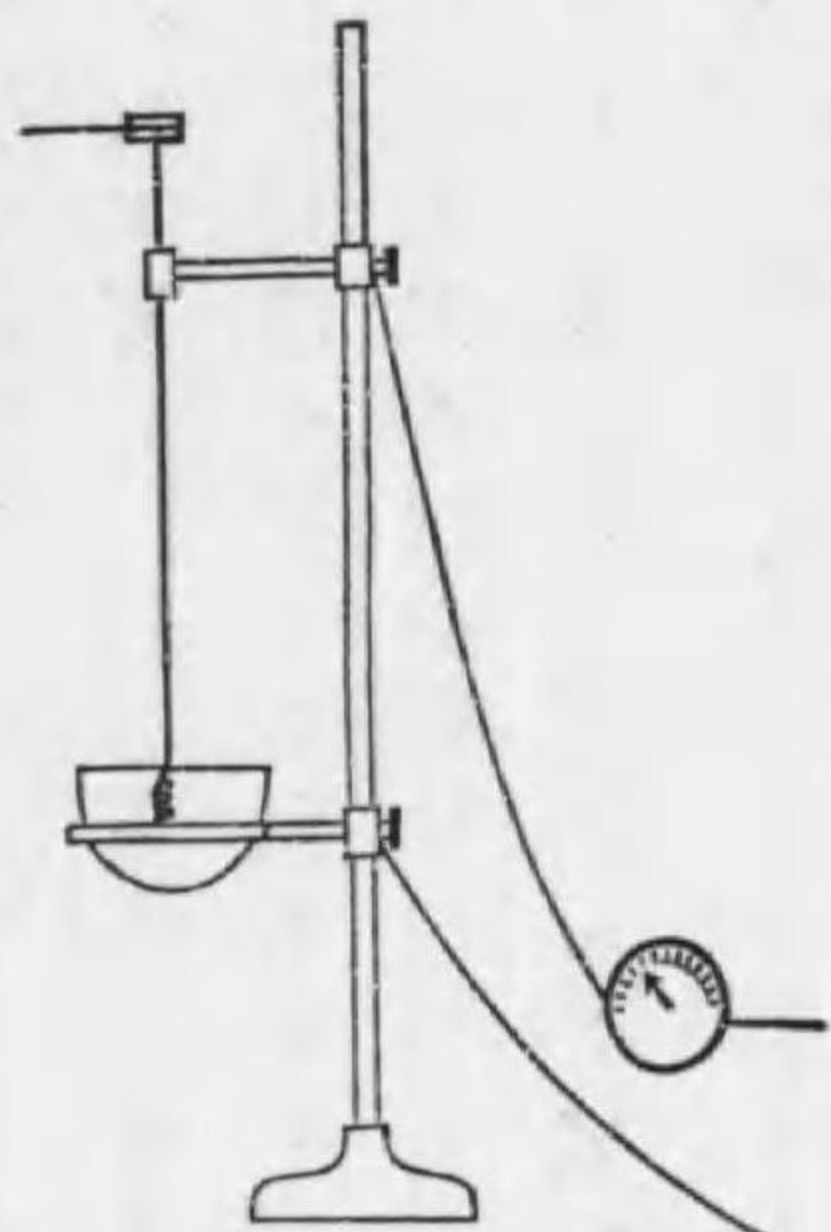
(二)亞鉛の電氣分析 亞鉛は水素より陽性なり、詳言せば此等の分解電壓の差約〇・八ゾルトなり。故に溶液は殊に弱酸性又はアルカリ性となし、以て水素イオン

濃度を小となして亞鉛の電解を行ふ事多し。かくの如き溶液を用ふるも、尙亞鉛の分解壓は水素の其れより大なること多し、然れども亞鉛が一度電極上に固着するときは、水素は其過電壓のために其上に發生し難し。

溶液を作るには、亞鉛の〇・二瓦以下を含有せる硫酸亞鉛結晶を、約五〇立方糎の水に溶解し、之に約二瓦の醋酸ナトリウム(此鹽の作用に就きては電離の章參照)を加へて弱酸性となし、或は苛性曹達を加へて強アルカリ性となす。

亞鉛を電解にて白金極上に固着せしむるに當り、溶液の表面附近にて、亞鉛は白金と多孔性の黒き合金をなす、而して之を除去することは困難なり。酸を以て處理せば亞鉛は大部除去さるるも、白金は黒き多孔性のものとして残る可し。かくの如きは白金皿を汚損する所以なるを以て、亞鉛の電氣分析に於ては、白金極は豫め銅の電鍍をなし、其面上に亞鉛を析出せしむるの途をとる。

第三十七圖



第十一章 電氣分析

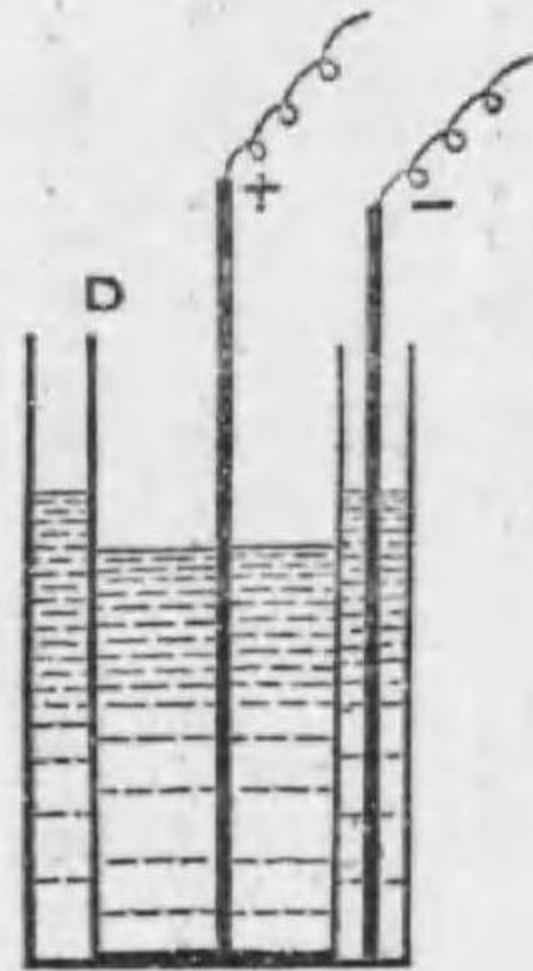
迴轉電極(Rotating electrode)

電氣分析を行ふ時間

を短縮せんが爲め、電流密度を大ならしむるときは、陰極附近に金屬イオンの缺乏を來たす可し。然るときは水素イオンの放電起り、金屬は海綿狀となりて析出し、電極に固着せざるに至る可し。然れども溶液を攪拌せば此憂なく、數倍の電流密度にて電氣分析を行ひ得可し。此目的にて兩電極の一方を廻轉することは、廣く行はらるゝ所なり。かゝる電極を回轉電極と稱す。右圖は此極を用ふる模様を示す。

## 第十二章 電氣滲透 (Electro-endosmose) 及び滲散 (Diffusion)

第三十八圖



素焼圓筒

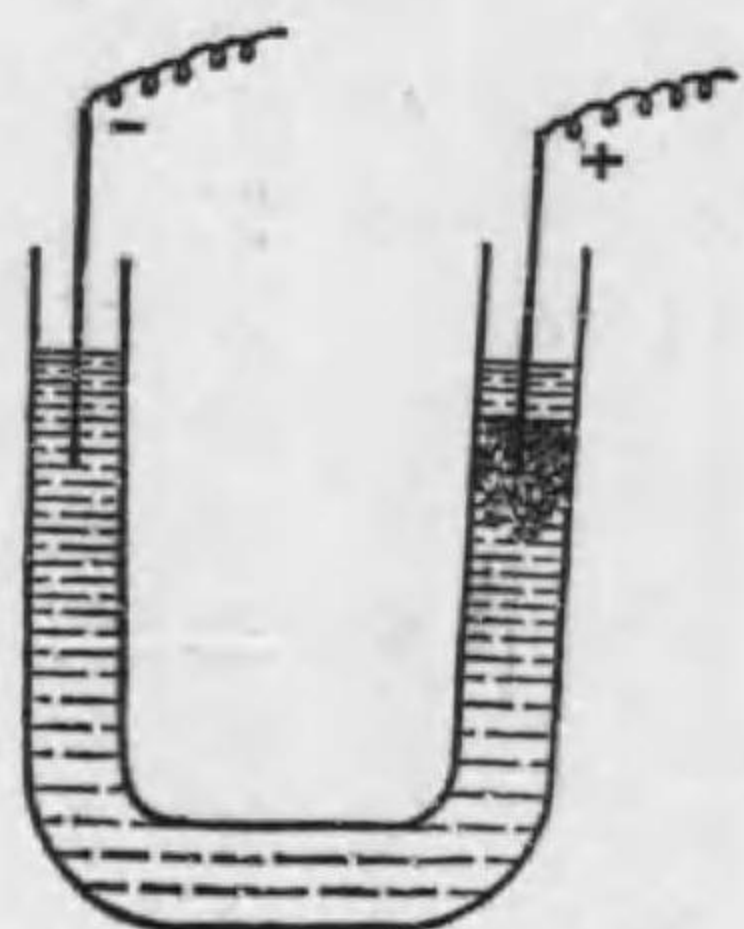
素焼の圓筒をピッカー内に立て、其内外に水を容るること上圖の如くして、稍高壓(一〇〇ゾルト位)の直流電源に連結するときは、水は圓筒壁を透して筒外に移る可し。かくの如く電氣に依り、水が多孔性隔壁を透過する現象は之を電氣滲透と稱す。

右の現象は、素焼の物質と水との間の電氣の對層(電動力の章参照)に基因す。即ち水は素焼に對して陽性にして、陰極に向つて引かれ、素焼圓筒は陽極に向つて引かる。而して後者は剛く、極に向つて移行す可くもあらずして、水のみ移行す。若し素焼にして移行せんか、極と之とは密着し、其間水の存在する餘地なきに至る可きなり。依りて水と素焼との何れが移行するも、素焼と陽極との間は、水の存在を許さざる結果となる。而して素焼の陰性なる事に就きては更に左に説明せん。

膠質(Colloid) 水と共に濾紙を通過し、然かも殆んど硫酸紙を通過せざる程度の大きい粒子が、水中に懸在せるを膠質溶液(Colloidal solution)と稱す。牛乳の如き濾紙を通過する混濁液より、ゼラチン水溶液の如く肉眼にては普通の鹽類溶液と區別し得ざる透明液に至るまで、皆之に屬す。而して特に肉眼にて混濁の認めらるる程度の液を懸濁液(Suspension)と稱し、其肉眼にて眞の溶液の如く見ゆるを膠質溶液と稱するあり。

懸濁液例へば豆腐液(牛乳)の如きをU字管に容れ、圖の如くして、直流電源(五〇—一〇〇ゾルト位高きを可とす)に連結するときは、懸濁物は電流と反對の方向に移

第三十九圖



行して、其陽極附近に集まるを見る可し。即ち此等懸濁物は陰イオンと同方向に移行するなり。かくの如く膠質の電極に向つて移行するを電気泳動 (Cataphoresis) と稱す。

亞砒酸を蒸溜水に溶解し、之に硫化水素を飽和せしめば、稍黄色にして一見普通溶液と區別し難き透明の液を得可し。之を右の如くU字管内に容れ、之に電氣を通ずるときは、右の如く硫化砒素は陽極に集まりて沈澱するを見る可し。

膠質の陰陽性　イオンに陰性と陽性とあるが如く、膠質にも亦た、之に陰性なると陽性なるとあり。右硫化砒素の如き、陽極に向つて泳動するものは、陰性膠質なり。

又た鹽化第二鐵溶液に、炭酸アムモニウムの溶液を徐々に加ふるときは、水酸化第二鐵は沈澱せずして、濃褐色の透明液となる可し。此液は之より透析法 (Dialysis) にて鹽化アムモニウムを除去するとき、水酸化第二鐵の膠質溶液となる。此溶

液に電氣を通ずるときは、水酸化第二鐵は陰極に向ひ移行して此所に沈澱す。之れ此水酸化第二鐵が陽性膠質なるを示す。

粘土の細きは、水と共に濾紙を通過すること牛乳の如き、懸濁液をなす。而して此膠質粘土は陰性なり。故に粘土を以て作れる素焼は、亦た水に對して陰性にして、右に説明せる電氣滲透の起る理由は自ら了解し得らる可し。

電氣泳動及び電氣滲透の速度　膠質粒子の電氣に依りて移行する速度は、イオンの移動速度の程度のものなり。例へば一種の距離に對し一ザルトの電壓ある場合に、一八度の温度に於て、膠質水酸化第二鐵は  $30 \times 10^{-7}$  cm/sec、膠質硫化砒素は  $25 \times 10^{-6}$  cm/sec の速度にして、 $K^+$  イオンの速度は  $6.9 \times 10^{-6}$  cm/sec なるが如し。

従て電氣滲透に依りて水の移動する速度も想像し得らる可し。透電恒數  $D$  にして粘度  $\eta$  の液體が、 $E$  ザルトの電壓下に、 $l$  の厚さの多孔性膜の面積  $q$  を透して移行する水の容積  $V$  は、フロインドリヒ (Freundlich) に依るときは左の如し。

$$V = \frac{q e E D}{4 \times 300 \pi \eta l}$$

但し、は液体と膜との間の對層の電壓をゾルトにて表はしたるものなり。而して右の例に於ては、 $\epsilon = 0.05$   $\gamma = 0.01$   $D = 81$ として計算を試みば透過する水の容積の程度を知り得可し。

電氣滲透の應用 泥炭は膠質にして多量の水を含有し、之が乾燥には長時間を要す。之を兩電極間に堆積し、稍高壓の直流電壓下に置くときは、水は陽極に向つて移行し、泥炭は乾燥せらる可し。又た製革は、皮をタンニン又はクロム鹽等の溶液に浸すものにて、之には常に長時間を要す。此時間を短縮せんが爲め、製革溶液と皮とを兩極間に置き、右の如く電流を通ずるときは、以て液をして速に皮の氣孔内を移行せしめ得可きなり。此等の方法は共に興味ある應用たるを失はずと雖も、未だ充分廣く工業に用ゐらるるに至らず。

毛管分解 (Electric stenolysis)

罇の入りたる硝子管の内に、貴金屬溶液例へば鹽化白金の溶液を容れ、之をピーカー内の同溶液内に立て、管の内外の液中に電極を置き、之を稍高き直流電源に連結するときは、其罇の間に白金の沈澱するを見る。かかる現象を毛管分解と云ひ、左の如く説明せらる。

硝子の罇間にある水と硝子との間に電氣對層ありて、高電壓の爲めに水は陰極に向て進み、硝子の罇の面は陰性となり、陽イオンは此面上に放電して金屬となる。

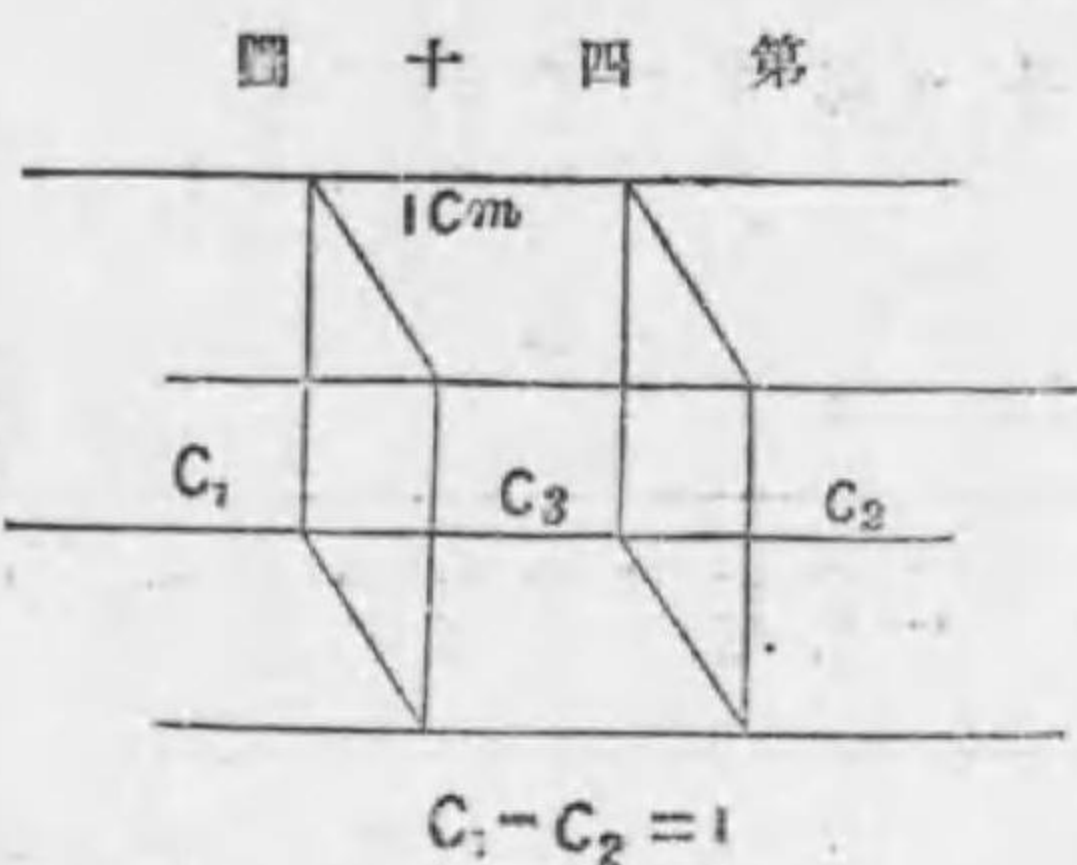
滲散 (Diffusion)

電解中溶液内には滲散の起ることを忘る可からず。苛性加里溶液を電解するに當りて、陰極附近の溶液は此極上に生ずる水素に依りて飽和せられ、水素は此所より溶液内諸方に向て滲散す可し。鹽化ナトリウム溶液を電解するに當りては、陰極に生ずる苛性曹達は又た諸方に向て滲散す可し。かかる滲散

は、熱が高温度の位置より低温度の位置に向て傳導さるゝと酷似す、即ち滲散する物質の量  $S$  は左式の如し。

$$dS = -Kq \frac{dc}{dx} dx$$

但し式中  $c$  は溶液の濃度、 $q$  は滲散の路の断面にして、 $dx$  は此断面を通過して  $dx$  の時間内に滲散する量、又た  $S$  は滲散の路中  $dx$  の距離に對する濃度の變化なり。従て滲散の量は濃度の差に比例す。又た  $K$  は滲散恒數と稱せられ、第



第十四圖

濃度(Mol/Lit)	1.	0.1	0.01	備考
KCl	1.23	1.39	1.43	温度 18.50° 空氣に對して擴散するとき
NaCl	1.06	1.11	1.16	
KOH	1.86	1.85	1.90	
NaOH	1.29	1.36	1.43	
CH <sub>3</sub> COOH	0.833	0.834	0.930	
HCl	2.22	2.23	2.32	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.35	1.3	1.3	
砂	0.24	0.3	0.31	
デキストリン	0.1			
水				
酸	1.4		1.3	

稀なり。

四十圖の如く彌散の路の一種に對して濃度の差一なるとき、一晝夜間に彌散の路の断面一平方糎を通過して彌散する量なり。今一八度に於ける此恒数の例を上表に示す。

此表の数は其濃度の溶液内に於て一種の距離に對して一の濃度差ある場合に彌散す可き理論量なり、實際の場合にはかゝる大なる濃度差あるは

### 第十三章 電解を應用せる製造工業

#### 電解の工業的應用

電解の工業に應用せらるゝ範圍は、極めて廣汎にして、一々

之を説明するは本書の能する所にあらず。又た之を一々組織立てゝ區別するも讀者をして嫌厭の念を起さしむるのみ。依りて茲には、標準的のものを選びて、其説明を試みんとす。

#### 第一 電氣冶金(Electrometallurgy)

近來冶金に於ては、電解の應用益廣し。冶金の目的には(一)鑛石より金屬の製造と、(二)粗製金屬の精製(Refining)とあり。而して電解は此等の何れにも應用せらる。冶金に電氣を應用せるを一般に電氣冶金と稱す、電解を冶金に應用するは電氣冶金の一部なり、今左に數例を示さん。

##### (一)粗金屬の精製又は精鍊(Refining)

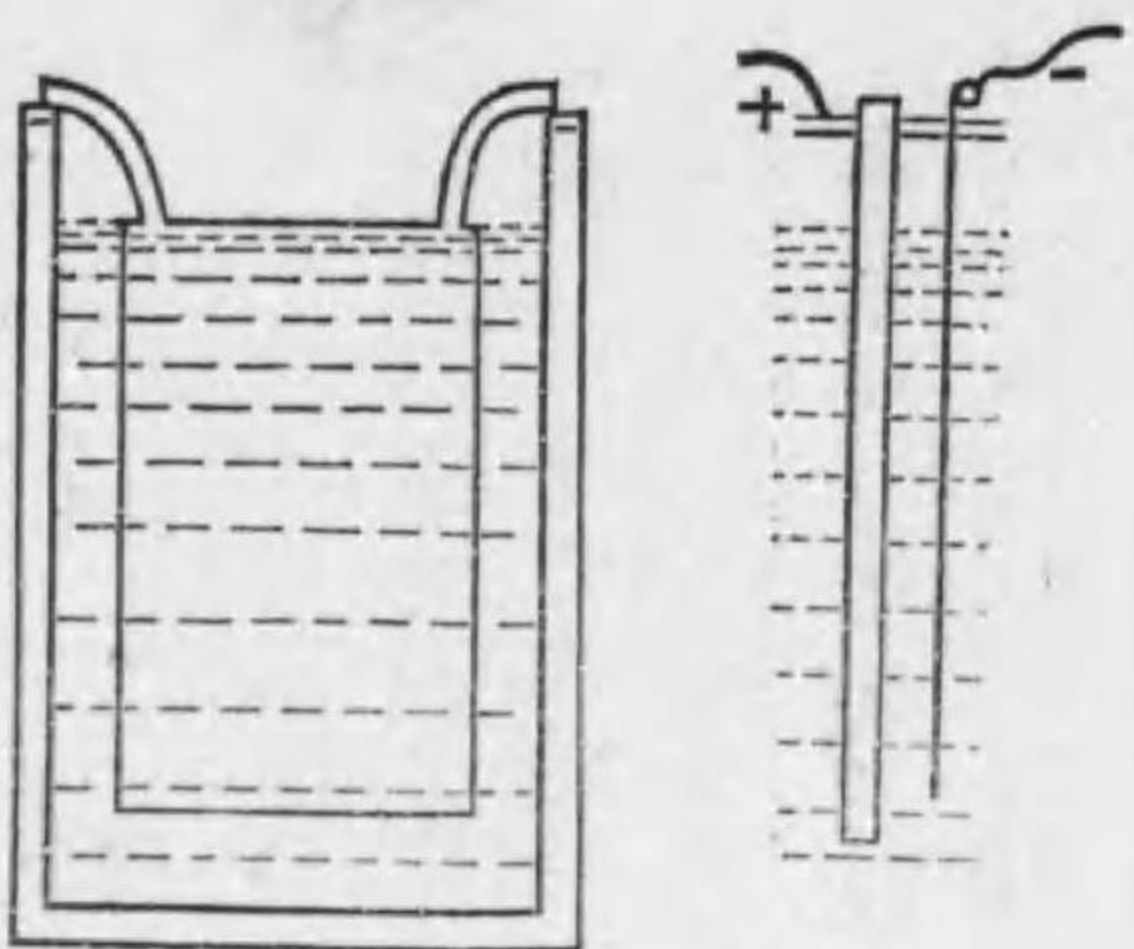
此方法の標準としては、粗銅の精鍊法を説明するを便とす。

粗銅は金、銀、蒼鉛等貴重金屬及び砒素等を含有す。銅は電氣の良導體なるを以て、送電の目的に供せらるゝ量は甚だ多し。凡て純金屬は電氣の良導體なるも、之に不純物の含有さるゝときは、其傳導度は著しく低下するを通例とす。加之金、銀の如きは、之を粗銅より回收せば、其價は粗銅精製費用の大部を償ふに足る。然

らば粗銅精錬は一方に優良の純銅を得、同時に他方に金銀等を回収し得る、所謂一舉兩得の方法なり。之がため此方法は世界産銅の殆んど全部に應用せらる、故に銅の電気精製は一大工業たるを失はず。

粗銅の精製は、之を融解して鑄型に流し込みて作れる厚き板を陽極となし、之と殆んど同大の純銅の薄き板を陰極となし、電解を行ふ。而して電解用溶液は硫酸銅溶液(其約一六%と六一〇%の硫酸とを含有す)なり。此溶液を内面に鉛張りを施せる(鉛は硫酸に犯されざるを以て之を用ふ箱電槽と稱す)の内に容れ、其内に數多の陰極と陽極とを交互に垂る。但し陰極は其手を箱の一方の縁に敷ける銅板に懸け、此銅板は電源の一端に連結す。又た陽極は其箱の縁に渡せる銅棒に懸け、此銅棒を電源の他極に連結す。圖は電槽及び極の關係を示す。

第十四圖



右の如く粗銅を陽極となして電解を行ふときは、粗銅は復極作用をなして溶解し、陰極には純銅のみ電解析出す。即ち銅は一方に溶解して、他方に電解析出す。故に此電解の爲めには殆んど電圧を要せず、實際兩極間の電圧は〇・三ゾルトに過ぎず。然も此電圧の大部は溶液の電気抵抗のために存立す。故に此溶液は其傳導度の高きを必要とす。

電流に依り粗銅陽極の溶解するに當りては、其中の諸金屬は、此陽極に加はる單極電壓に應じて、溶解し易きものより溶解す(第七章單極電位差表參照)故に粗銅中銅は先づ溶解し、金、銀等の貴金屬は溶解せず、細粒となりて槽底に集る、之れを沈泥(Slime)と稱す。此沈泥は此等貴金屬を抽出するために用ゐらる。

銅が陰極に析出するに當りては、結晶状となり、其甚しきは延びて陽極に達し、以て電気の短絡(Short circuit)をなし、其結果電解に無關係に空しく電流を流失せしむることあり。此結晶は又た陰極に固着せずして之より離落する恐あり、故に此結晶の生成を防がんが爲め、溶液に膠の少量を加ふることあり。溶液に膠質物を加へ、以て陰極上に金屬を平滑に析出せしむるは、一般に行はるゝ所なり。

**電流密度** 電極の一定面積に對する電流を大ならしむれば短時間にして精鍊の操作を完結し得可きなり。然れども之が過大なるときは、陰極上銅は固着せず或は短絡をなす等の恐多し。從て此精鍊には適當の電流密度を擇ぶを要す、普通は電極一平方呎に對し一〇—二〇アムペアを適度とす。

### (二)其他の電解精製

電解は又た廣く鉛、錫、金、銀等の精製に應用せられ、近來又た鐵の精製にも其應用を見るに至れり。而して何れの場合に於ても、粗金屬を陽極となし、其金屬鹽の溶液を電解すること、銅の精鍊に於けるが如し。

### (三)金屬の製造

金屬を其原料より抽出することに、電解を應用する場合少からず。然れども茲には亞鉛とアルミニウムとの製造を標準として之を説明せん。

### (四)亞鉛の電解冶金

亞鉛の鑛石としては、硫亞鉛鑛最も普通にして、之より亞鉛を抽出する電解法は次の如し。先づ煨燒 (Roasting) とて鑛石を燒き、其内の硫化亞鉛及不純物(硫化鐵の

如き)を酸化して酸化物となす。次に之を硫酸にて處理し、酸化亞鉛を硫酸亞鉛として溶解せしめ、此溶液を不溶性陽極を用ひて電解を行ひ以て、亞鉛を陰極上に分離せしむ。

右の如く煨燒せる鑛石を溶解して作りたる硫酸亞鉛溶液は、之を鉛張りの電槽内にて電解を行ふ。此とき用ふる陽極は、銅精鍊に於けるが如く溶解性なるを得ず。若し之が可溶性ならば、其溶液を不純ならしむ。勿論純亞鉛陽極を用ふるときは、此憂なしと雖も、かくの如きは、亞鉛製造の目的に適せず。硫酸又は硫酸鹽の電解に用ゐらるる廉價なる不溶性陽極は、其種類多からずして、工業上には鉛を用ふるを通則とす(第十章參照)。又此電解に於ては、陰極としては純亞鉛を用ゐ得可し。

亞鉛の電解壓は、水素の電解壓より大なり。故に電解に當りて、陰極上には亞鉛よりは先づ水素の發生す可きなり。然れども亞鉛の水素電解に對する過電壓は大なり。故に亞鉛の陰極上には、水素の發生は難くして主に亞鉛のみ析出す可し。硫酸亞鉛溶液の電解に於ては、陽極上に酸素を發生し、陰極に亞鉛を生ず。故に

其分解には少くとも $0.77 + 1.14 = 1.91$ 即ち一九テルト以上の電壓を要す。工業上此電解を行ふには、其溶液の抵抗の爲めに之れ以上の電壓を要し、實地には四テルト位の電壓を用ふるを普通とす。

亜鉛が陰極上に析出するに當りては、水素氣泡の爲め所謂海綿狀 (Spongy form) となりて之に固着せざるの憂あり。此困難は膠質物の少量を溶液に加ふるに依りて救はる。

此方法に依りて製せる亜鉛は、從來の蒸溜法に依りて製出せるものに比し、頗る純粹なるを以て賞用せらる。此工業は歐洲大戰當時に著しく進歩したるものにして、其當時は我邦にも盛大を極めたるものなり。然れども其工業の尙ほ新なる爲め、其製品は軍需以外には用途未だ廣汎なるに至らず、但しかくの如きは工業の初期に於ては常に見る可き徑路なり。

#### (五)水溶液の電解を應用する他の例

銅鑛も亦た右の如く硫酸に依りて之を溶解し、此溶液より電解にて銅を取るこ  
とあり。金鑛も亦たシヤン化カリウムにて溶解し、(青化法と云ふ)之より電解にて

金を取るこゝとあり。

#### (六)アルミニウムの製造

アルミニウム鹽水溶液の電解に依りてアルミニウムを製する事は、今日まで尙未だ實行さるゝに至らず。此金屬は其分解壓亞鉛に比して一層高く、又た亞鉛に見る如き水素電解に對して高き過電壓を有せず、以て水溶液の電解にて此金屬の製し難きを知る可し。

**融成溶液** 水の内種々の固體の溶解する如く、融解せる液體即ち融成體の内には固體の溶解すること多し。鉛の融成體の中には白金の如き融點高き金屬も容易に溶解す。酸化アルミニウムは所謂耐火材となるものにて其融點最も高き物質に屬す。然れども此酸化物は水晶石 (Cryolite) 融成體中に溶解す。而して水に種々の物質の溶解し、其溶液の氷點の下るが如く、水晶石の融成體に右酸化物の溶解せる溶液も、其凝固點は純水晶石融成體の凝固點より低し。

**融成體の電氣傳導度** 此度は一般に其固體の其れに比して高し、殊に鹽類及び鹽基の融成體に於て然り。而して此等の當量傳導度の價が常溫度の水溶液の其



値に近きもの多きは注意すべきことなり。例へば左の如し。

	温度	當量傳導度
硝酸カリウム	三五〇	四四・九
鹽化カリウム	七五〇	九〇・六
鹽化ナトリウム	七五〇	一三六・三

然れども單一化合物の融成體は、全部其物質よりなる故に其濃度甚だ大なり。例へば鹽化ナトリウムの融成體は、其比重一・六五とせば其一立は一・六五庇にして、約二・八規定液なり。故に其比傳導度は一規定水溶液比傳導度の約四〇倍に當る。換言せば鹽化ナトリウム融成體(七六〇度)は其一規定水溶液(常温度)の約四〇倍の傳導度を有す可きなり。

かゝる融成體の内に、他の物質の溶解するときは、其物質も亦た傳導度を有し、融成體の傳導度の上昇するを常とす。

融成體の電解 又た右の如き融成體内に兩電極を置き、直流を通ずるときは、水溶液に於けるが如く、電解は行はる可し。然も諸金屬の電解壓の順序は水溶液に

於けると類似する所多し。

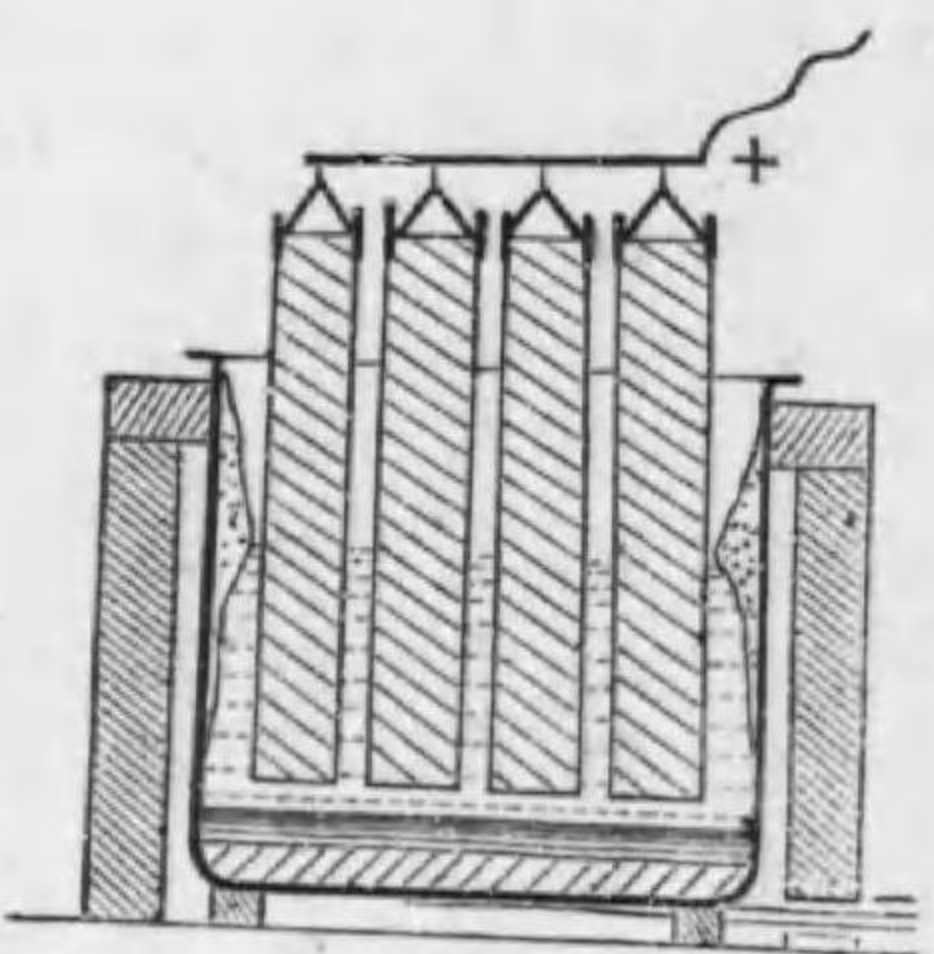
礬土の製造 アルミニウムの製造に用ふる酸化アルミニウム(礬土)は、鐵礬石(Bauxite)として主に酸化鐵と酸化アルミニウムとよりなる礬石より製す。此礬石を苛性曹達の濃厚溶液と共に、密閉せる器(Kier)中にて稍高温度に熱するときは、酸化アルミニウムはアルミ酸ナトリウム  $\text{NaAlO}_2$  となりて溶解す。此水溶液は水にて稀釋するときは、次の如き加水分解をなす。(加水分解の稀薄の溶液内にて進むは質量作用の定律より自ら明かなり)但し此時生ずる水酸化アルミニウムは、三分子の結晶水を有する結晶(Gibbsiteと稱す)となる。



此の如くして生ずる苛性曹達は、之を濃縮して反覆使用し得可きなり。

アルミニウムの電解製造 右の如くして製せる礬土を水晶石(融點は一〇〇〇度)の融成體内に溶解し、炭素の兩電極を用ゐる圖の如く電解を行ふ。然るときアルミニウムは底の陰極上に融體(融點六五七度)となり分解せらる。又た陽極には酸素を生ず可し、然れども電槽の温度高きを以て、炭素は復極劑となり之と結合して

第四十二圖



燃燒す(槽は陰極となる。)

酸化アルミニウムの電解に要する電解圧は二・八  
 ヶルトなり。右の復極作用あるを以て之が電解自  
 身の爲めには高き電圧を要せず。然れども氷晶石  
 及礬土の混合融成體を凝固せしめざるためには、温  
 度の下るを許さず。而して此場合には、電槽の外部  
 より加熱して融成體の温度を上らしむるは容易の  
 事にあらずして、此融成體の抵抗甚だ小なりを利用  
 し電解に用ふる電気の一部を以て之を加熱す。

一カロリーの熱は四・二ワット秒に當る、又たワット秒はヂルトにアムペヤ秒(ク  
 ーロムを乗せるものなり、而して右電槽(電気にて高温度に熱する場合には殊に電  
 氣爐と稱す)に通ずる電流はオーム定律に従ひ左の關係あり。但し式中Cは電流  
 の強さをアムペアにて表はし、Rは抵抗をオームにて表はし、Vは電圧をヂルトに  
 て表はしたるものなり。

$$C = \frac{V}{R} \text{ 或は } V = CR$$

$$CV = \frac{V^2}{R} = \frac{C^2 R^2}{R} = C^2 R$$

抵抗Rを一定と見做せば、熱量を大となさん爲め換言せば、ワットを大となさん  
 ためには、電流を大となすを有効とす。然れども電流を大とせば、電圧も自然に高  
 かくせざる可からず、故に右電解に用ふる電圧は高し。例へば五・五ヂルトは普通  
 なり、従てアルミニウムの電解的製造には比較的少量の電力を要す可きなり。

(七)融成體を電解する他の例

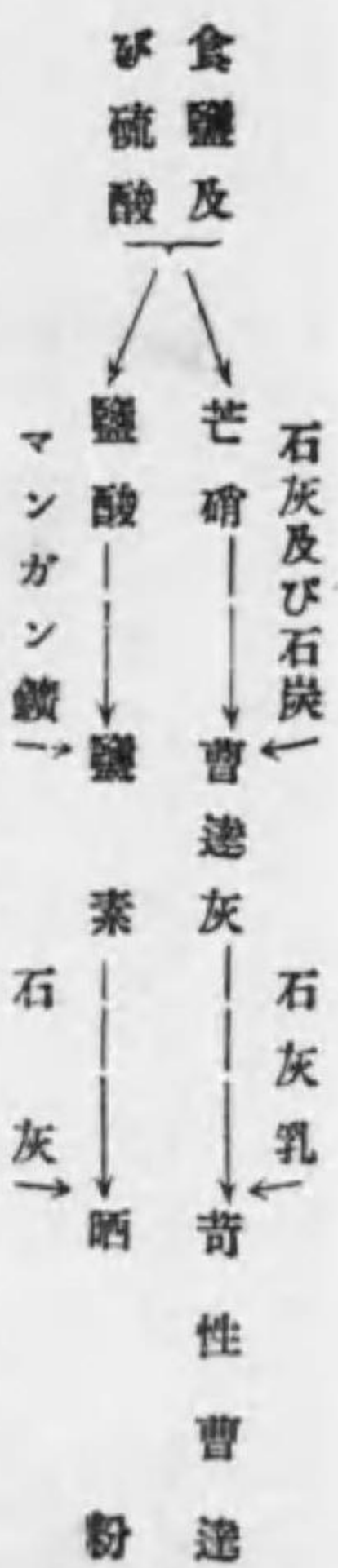
金屬ナトリウム及び金屬マグネシウムの如きは、此等を其水溶液の電解にて容  
 易に製し得可きにあらずして、此等金屬は其化合物の融成體(融成電解質)の電解に  
 依りて製せらる。

金屬ナトリウムは之を水酸化ナトリウム(融點三一八度)の融成體を電解して製  
 し、金屬マグネシウムは之を鹽化カリウムと鹽化マグネシウムとの複鹽( $K_2MgCl_4 \cdot 6H_2O$ )なる砂金鹵石(Carnallite)の無水物の融成體の電解に依りて製す。

第二 鹽化アルカリの電解概説

食鹽の海水中に含有さるゝは約3%なり、大洋の水量の大を想ふときは、世界に於ける食鹽量の莫大なるに想到し得可し。而して食鹽は其化學的に他物に變化せしめ易き點より見て、化學工業の重要な原料たるを失はず。食鹽より曹達及び鹽素(又は晒粉)を製する工業は之を曹達工業(Soda industry)と稱し、化學工業中重要な地位を占む。而して電解は此工業を行ふ爲めの根本方法として、益廣く用ゐらるゝに至れり。

アムモニヤ曹達法(ソルゼー法)は、曹達製造法として最も廣く行ひらるゝ方法にして次の如し。食鹽とアムモニヤの飽和溶液に、炭酸瓦斯を飽和せしめて、以て重炭酸曹達を沈澱せしめ、重炭酸曹達は之を熱し炭酸を驅除し、炭酸曹達(曹達灰)となし、炭酸曹達は又た其溶液内にて、石灰乳との反應にて之を苛性曹達となす。ルブラン法は前法より古く行はれたりと雖も、前法の爲めに全く凌駕されたるの觀あり。本法は食鹽より鹽素と曹達とを同時に作り得るの長所あり、然れども其行程は左の如く複雑なり。



此操作は頗る迂路を辿るの感あるのみならず、種々の原料を併用するの缺點あり。

食鹽の濃厚溶液を電解するとき、陰極に苛性曹達及び水素を生じ、陽極に鹽素を生ず、然も此際別に他原料の併用を要せず。従て此電解法は其實行の最近なるに關せず、工業上の應用著く進歩せり。

食鹽溶液を電解して製せる苛性曹達と鹽素とは、此等を隔離せば此等は、別々に製品となる。又た此等は、低温度にて自由に混交せしむるときは、兩者の反應に依りて晒液 Bleaching solution (次亞鹽素酸ナトリウム含有)となり、稍高温度にて混交せしめば鹽素酸鹽となる。此等は共に工業上有用の製品なり。

(一) 苛性曹達及び鹽素の製造

食鹽水溶液を電解して、陰極附近に生ずる苛性曹達及び水素と、陽極附近に生ず

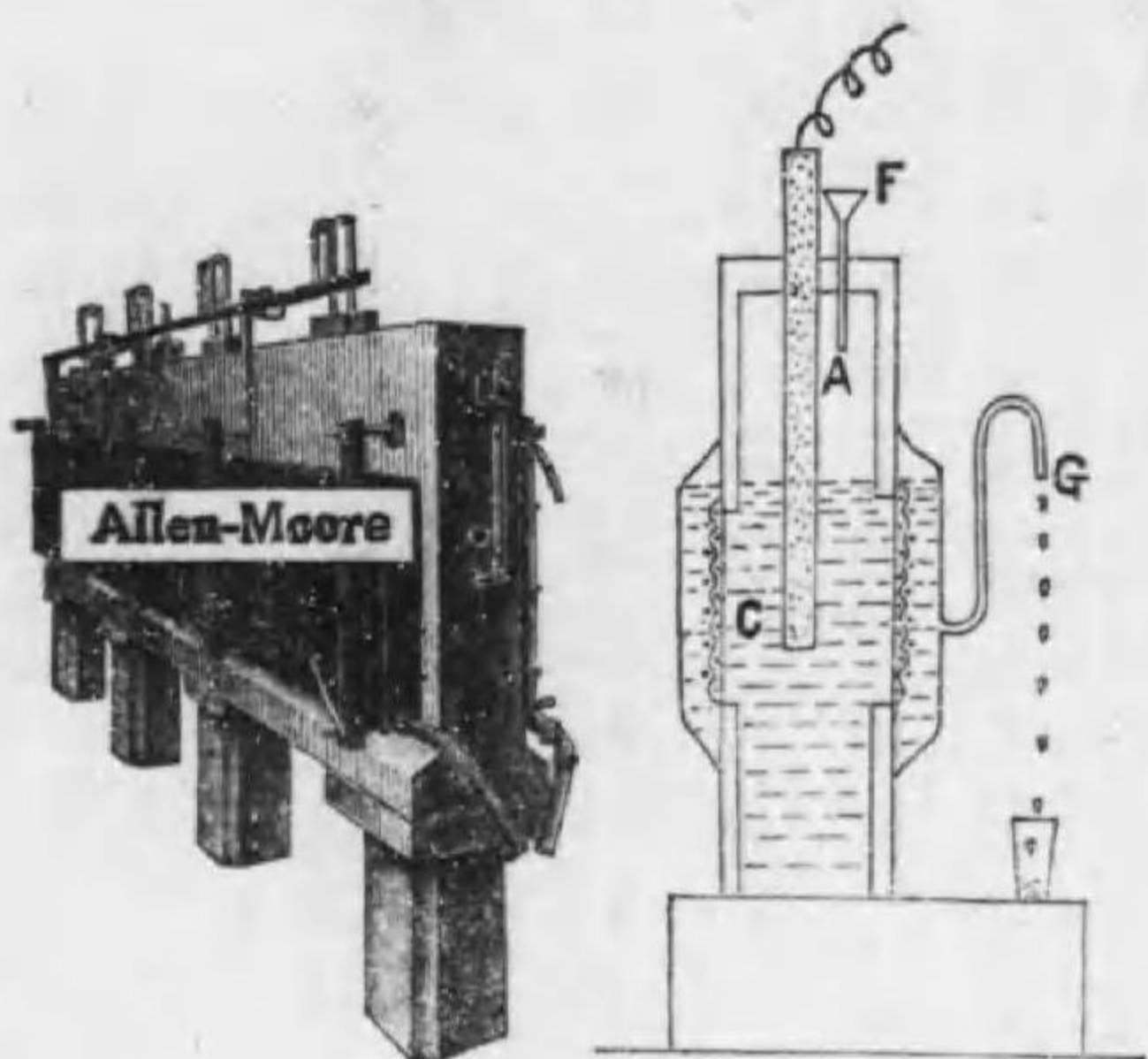
る鹽素とを隔離するには、隔壁を用ひて其目的を達すること多し。

實驗室にて右兩者の製造を實驗せんとせば、隔壁として素焼の圓筒を用ふるを便とす。九一ページの圖より自ら明かなる如く、陰極を鐵製とし、陽極を白金片(又は孤光燈用炭素棒)とし、四—五ゾルトの電壓にて電流を通ずるときは、此等の生ずるを知り得可し。其装置を廣大し素焼の代りに多孔性セメントを用ひることは工業上にも應用せらるゝ所なり。

工業的に隔壁の用ひらるゝ他の一例を左に示さん、上圖の如き鐵筋混凝土(Concrete)製の巾狭くして長き電槽あり、其内に陽極を置く。電槽の胴には細長き窓あり、此窓に隔壁を張る、此構造を更に明瞭ならしめんため其横斷面を右圖に示す。

此隔壁は石綿布(Asbestos cloth)にて製し、其一面

第四十三圖



に鐵網を張る。此鐵網は石綿布を支ふると同時に、自己は陰極の用をなす、此等を圖〇の如く張り、更に其外圍に凹める鐵板を張り、以て此隔壁と此鐵板との間に空室(陰極室)を作る。

電槽内に食鹽の飽和溶液を容れ、電流を通ずるときは、苛性曹達及び水素は〇の鐵網上に生じて、陰極室内に集まる。Fより除々に食鹽溶液を加へ、Gより除々に食鹽と苛性曹達の混合液を取出す。而してAの陽極上に生ずる鹽素は、之を導管にて輸送す。第四十三圖の左圖は、右の原則を應用せる工業的装置の一例なり。

電極 陰極に鐵を用ひるときは水素に對する過電壓少なく、又たその溶解する虞なし。陽極は、 $O_2$ -イオンが其上に放電するを以て、之に耐ふる金屬にして廉價なるものを求むること難し。現今専ら用ひらるゝ陽極は人造黒鉛製又は磁性酸化鐵製の柱なり。而して人造黒鉛の最も普通に賞用さるゝはアチエソン黒鉛(Acheson Graphite)なり。

電壓 陽極附近は食鹽の濃度一規定にして、陰極附近は水素イオン濃度一規定なれば、陽極に鹽素を生し、陰極に水素を生ずるための分解壓は、 $0.00 + 1.40 = 1.40$  即ち

一四ゾルトなり。然れども工業上食鹽溶液の電解をなすには、一層高さ電圧を要す。此電解には兩極上の過電壓、溶液及び隔壁の抵抗ありて、爲めに三五ゾルト位の電圧を用ふるを普通とす。

**溶液を加ふる速度** 食鹽溶液を電解するに當りては、陰極上に生ずる苛性曹達のOH-イオンは陽極に向て進行す、此進行は陰極室内の苛性曹達を減少せしむるものなる事は己に説明せり(第六章参照)。電極の距離と電圧とより、OH-イオンの進む速度を計算し、此速度に應じ溶液を陰極に向つて進ましむれば、此OH-を食ひ止め得べし。實地に於ては、生成苛性曹達が次の濃度の溶液となる程度に食鹽溶液を加へ、左の電流効率に達し得可し。

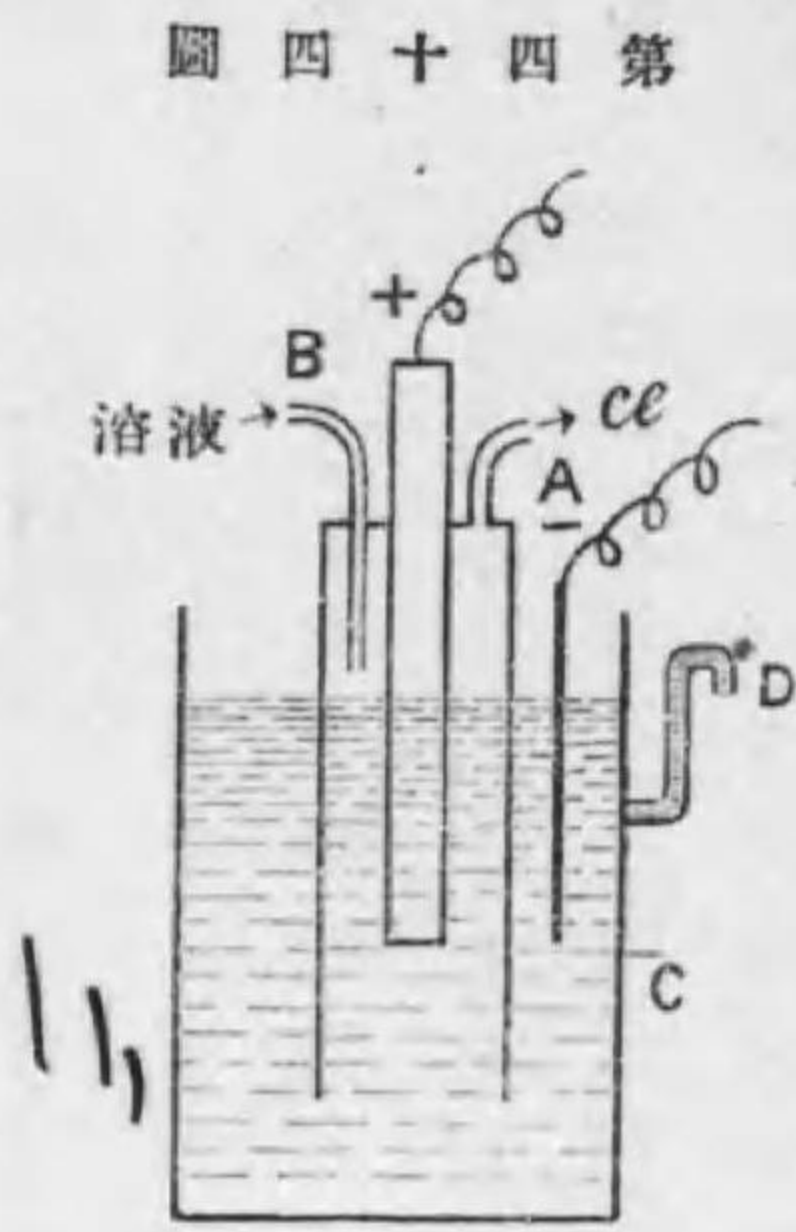
**電流効率(Current efficiency)** 九六五四〇クロムの電氣量に對して、陰極に四〇瓦の苛性曹達の生成さるゝときは、其生成量はファラデー定律に従ふものにして、此とき陰極の電流効率は一〇〇%なりと稱す。銅精鍊の如く陰極に金屬のみの分離さるゝときは、此効率は殆んど一〇〇%に達す。然れども亞鉛精鍊の如く陰極に陽性高さ金屬を生じ、同時に水素の發生を伴ふ場合に於ては、此金屬の析出量は

ファラデー定律の要求するより少かる可し、從て亞鉛精鍊の電流効率は一〇〇%より低し。

食鹽溶液の電解にて苛性曹達の製造をなすに當つては、一度陰極附近に生成せられたる苛性曹達の一部は、右の如く陽極に向ふて移行す、從て此苛性曹達製造に於ては電流効率は低し。此場合に、右説明の如く陽極附近に食鹽溶液を加ふる速度大なる時は、此効率は高かる可きなり。然れども之が爲め苛性曹達溶液は稀薄となるを免れず。此電解工業に於ては、電流効率と苛性曹達溶液の濃度とは、兩立して高きを得ず。實地に於ては電流効率は五〇—九五%、苛性曹達溶液多量の食鹽含有の濃度は八一—一五%位を普通とす。

**其他の兩極生成物隔離法** 陽極生成物と陰極生成物との隔離は、必ずしも隔壁法に依るのみに非ずして、鐘式法、水銀法の之に採用さるるあり。

**鐘式法(Bell process)** 圖の如き装置にて鹽化ナトリウム溶液の電解を行ふときは、陰極附近に生ずる苛性曹達は、均等の速度を以て陽極に向ふて進む可し、從て苛性曹達含有溶液と然らざる溶液との境界面は明瞭にして、之に在り、此境界面は漸次



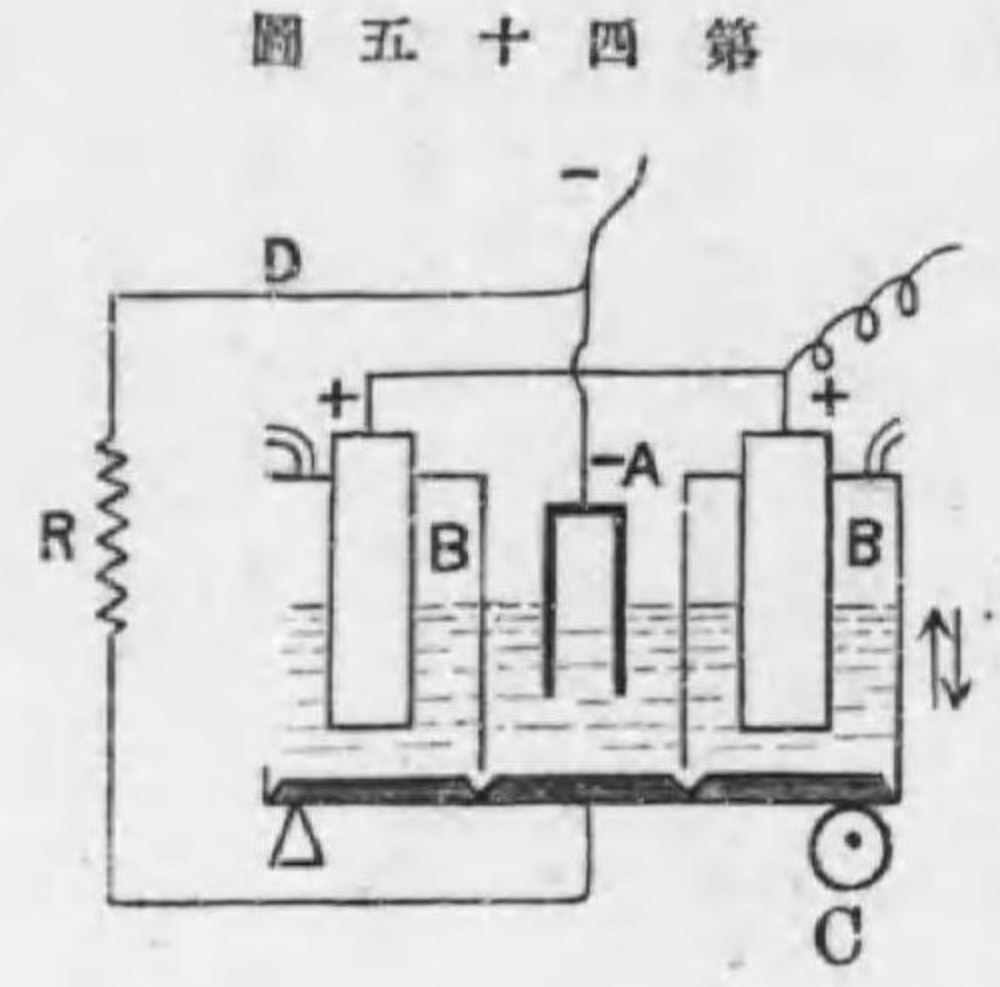
圖四十四第

陽極に向て進む可し、但し此速度は電壓に依る  $\text{OH}^-$  イオンの速度に略ぼ等し。B 管より鹽化ナトリウム溶液を適當の速度にて加へ、陰極溶液を D より取り出すときは、C 境界面は前進せずして以て、苛性曹達溶液は分離し得らる可きなり。此方法は始め A に鐘形の器を用ひて實驗せられたり、故に此法は鐘式法と稱へらる。

隔壁法と鐘式法との差は、單に兩極溶液を隔離するに隔壁を用ふると否とにあり。隔壁を用ふるときは、此兩液混交の恐なく兩極を極めて接近せしめて、其間の抵抗を減じ以て電力を節約し得可し。然れども鐘式法に於ては、兩極間の距離を大となさざる可からざるの缺點あり。

**水銀法 (Mercury process)** 水銀を陰極となし、鹽化ナトリウム溶液を電解するとき、之に依りて生ずるナトリウムは、水銀に溶解してアマルガムとなる。此アマルガムは又た之を陽極となし、水を電解するときは、此ナトリウムは其陰極上にて苛性曹達となり同時に水素を發生す。カストナー (Castner) は右の兩作用を同一の電

槽内にて同時に行ふことを案出せり。



圖五十四第

圖は右の装置を示すものにして、箱の内を二枚の壁にて三分す、但し此壁と器底との間に空隙を残し、器底面上に水銀を自由に流動せしむ。兩側の室(B)内には右の第一の操作を行ひ、中央室(A)内には其第二操作を行ふ。而して箱底の右下 C の偏心輪を廻轉し、電槽の一方を以て如く上下するとき、B 室にて生ずるアマルガムは A にて分解せられ、水銀は又た B に歸る可し。かくて A には苛性曹達溶液を生ず。此苛性曹達溶液は、殆んど鹽化ナトリウムを含まずして且つ濃厚なり、水銀法は此點に於て賞用せらる。

ナトリウムアマルガムは水中にありては分解し易く、殊に水素の過電壓低き金屬に接觸するとき、然り、故に右に用ふる水銀は此種金屬を含有せざるを可とす。アマルガムは注意するも尙陽極室内にて多少分解して水素及び苛性曹達を生ず。此水素は鹽素と混じて爆鳴瓦斯をなすの恐あり。アマルガムの右分解は、陰極室

にて水の電解をなすに當り、ナトリウムの不足を來す、此不足の起るときは復極作用充分ならずして、水銀の酸化を起らしむ。酸化水銀は固體にして水銀の流動を妨ぐ。此生成を避けんがため、陽極とアマルガムとの間に流る可き電流の一部をして、電槽外をDの回路を通じて流れしむ。

**食鹽と苛性曹達との分離** 苛性曹達を含有する食鹽溶液は、之を蒸發するとき、其内の食鹽は共通イオンの作用に依りて先づ析出す。其蒸發を續くるに於ては、食鹽は殆んど全部結晶し、殘る溶液は純粹に近き苛性曹達の濃厚溶液となる(第四章參照)。

### 後論

**鹽素と水素** 鹽素は之を消石灰の上を送り、之に吸收せしめて、晒粉となすを普通とす。然れども何れの國に於ても、苛性曹達の需要をみたさんとせば、晒粉の生産過剰となる困難あり。従つて鹽素新用途の案出さるゝもの多く、有機化合物(クロルベンゼン、クロル醋酸、クロルエタン等)の合成は注目さるゝ所なり。殊に歐洲大戰爭中、其毒瓦斯の製造に用ゐられたる量は莫大なり。鹽素は又た近來之を飲用水殺菌に用ふるの途も開けたり。而して又た鹽素製造家は、之を液態鹽素(Liquid chlorine)となして販賣すること多し。

水素は從來之を放棄して顧みざりしが、近來之を油の硬化等に用ふる事多し。之に依り惡臭ある不飽和の魚油も牛脂に類似せるものとなる。

### (二)鹽素酸鹽の製造

食鹽飽和水溶液は、兩電極間に隔壁を用ひず稍高き溫度に於て、之を電解するとき、鹽素酸鹽を生ず。此生成はビーカー内にて容易に實驗し得らるべし。

鹽素酸ナトリウムは溶解度甚だ高くして、之を製造するに不便なれば、工業上には鹽素酸カリウムを製すること多し。鹽素酸カリウムは燐寸の頭藥製造に用ゐらるゝを以て、我邦には重要な製品なり。

鹽素酸カリウムを製造するには、陰極を鐵板となし、陽極を白金板又は其網となし、此等兩電極を出來得る丈け接近せしむ(一種位の距離となす)。電槽には花崗石の箱を賞用するあり、石器の箱も應用せらる。此中に鹽化カリウムの濃厚溶液を容れ、之に重クロム酸カリウムの一%を加へ電解をなす。然るときは溫度は、電流に依り自然に上りて七〇—八〇度となり、鹽素酸鹽を生じ、其溶液を冷却せば、鹽

素酸カリウムの結晶を生ず。

**電極** 右の電解に於ては陽極は犯され易く、苛性曹達製造に用ふるアチエソン黒鉛の如きも之に用ゐば、其使用期間甚だ短し、故に之には白金又は白金とイリヂウムの合金を賞用す。然れども此金屬は其價高きを以て、第一第二酸化鐵、磁性酸化鐵より鑄造せる極の應用を見るに至れり、此酸化鐵の酸に溶解し難きは人の能く知る所なり。

**電壓及び電流密度** 右の鹽素酸カリウムの電解的製造に於ては、電流密度大ならざれば、陰極に於て還元起り効率低きを免れず。加之高價の電極を用ふるに於ては、其單位極面に對する電流密度を高くするを有利とす。従て電流密度一平方粉に對し二〇アムペア位を用ふるあり。

かくの如く電流密度を高くするときは、電壓も高く(三・五ヴァルト位)且つ抵抗のため溶液の溫度は自然と上昇し、時に所要の溫度以上に昇り以て電極を害することあり。

**電流効率** 左の如く電解に依り、鹽素酸カリウムを製造するに當りては、陽極に

は空しく酸素を發生し、陰極には還元起り、電流効率は自然下降す可し。然れども尙ほ普通此製造に於ては、其效率は九〇%以上に達するものあり。

### (三) 過鹽素酸鹽

鹽化ナトリウムは、右と類似の方法にて之を電解するときは、鹽素酸ナトリウムを製し得べし。此鹽はカリウム鹽に比するときはその溶解度遙に高し、此溶液を冷却して電解を行ふときは、過鹽素酸ナトリウムとなる。

過鹽素酸ナトリウムも亦た溶解度高く、之を鹽化アムモニウムにて處理するとき、複分解にて過鹽素酸アムモニウムを生ず。



過鹽素酸アムモニウムはダイナマイトに似たる用途あり。

### 第三 酸素及び水素の製造

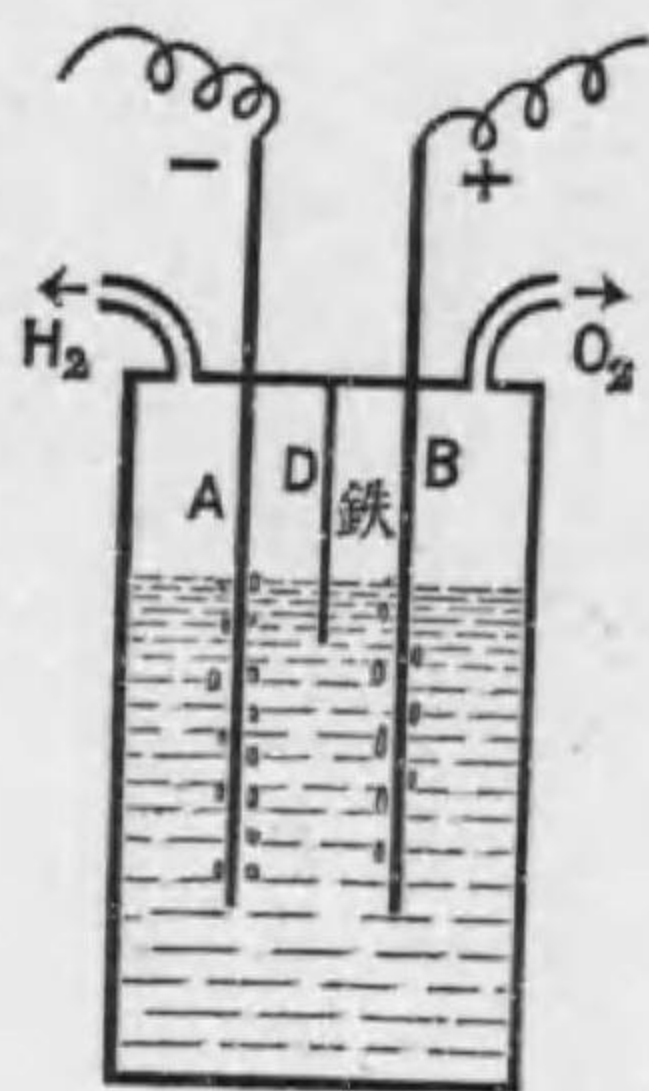
酸素を製するには、液體空氣を分溜して、之を窒素と分つこと多し。又た水素は、水を直接又は間接に炭素にて分解して、之を製すること多し。然れども此等兩者は、又た水の電解に依りて同時に製せらるゝの便あり。而して水の電解に依りて



此等を製造することは、近來益廣く行はる。

**溶液** 酸又は鹽基の水溶液は、之を電解するときは、多くは酸素と水素とを發生す。工業上此等の瓦斯を製造するは、苛性加里溶液(10%)の電解に依ること多し。硫酸の如きは其價廉なりと雖も、此電解に用ゐば副反應の起ること多し、例へば陽極に過硫酸を生じて、酸素發生の妨げらるゝが如し。又た硫酸の電解には鉛の電極を用ゐざる可からず、然るに鉛の過電壓は大なり。

圖六十四第



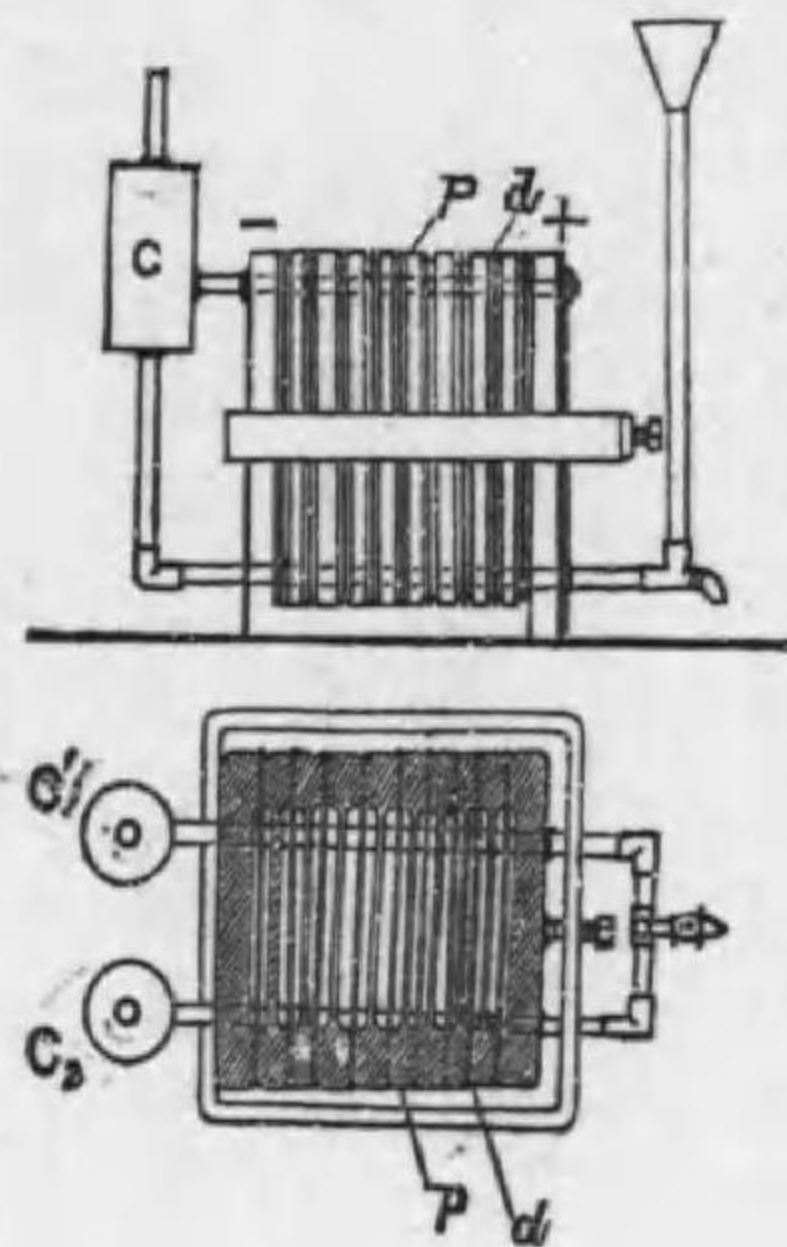
に挿入せざる可からず。

兩電極間の電壓にして過度に高く、A D 及び D B 間の電壓が、水の分解壓以上に

の内に挿入して、兩瓦斯の混交を防ぎ得可し。

此電解に於て兩極に發生する瓦斯は、其全部が電極に沿ひて、直ちに液面上に出するものにあらずして、細き氣泡となり液面下の或深さを浮遊す。故に少くとも D は之を其浮遊範圍以下

圖二十四第



d 隔壁  
P 縁ある鐵板極  
C 瓦斯溜

第十三章 電解を應用せる製造工業

昇るときは、A に水素を生じ且つ D の A に對する面上に酸素を生じ、同時に D の B に對する面上に水素を生ず可し。かくては隔壁は其目的を達す可きにあらず。

電氣の絶縁物例へば石綿の布を以て、隔壁となすときは、右の鐵隔壁の如く之が電極となる憂なし。石綿布は多孔性の物なれども、尙ほ能く之にて瓦斯を隔離する事を得可し。濕へる手拭の氣孔を氣泡が透過し難きは、能く人の實驗する所なり。

但し布は充分に水に濕浸せるにあらざれば、氣泡は其氣孔を自由に通過し得可し。

石綿布を隔壁とせる酸素水素の發生器には、上圖の如く數多直列に組合せたる電極より成り、外觀壓濾機 Filter Press の如きものあり、廣く用ゐらる、之れシュミット (Schmidt) の始めて案出せる所なり。

**電壓** 水の分解壓は、已に見る如く左の

二種有る可きなり。

一・一四ヴォルト

一六七ヴォルト

然れども、工業上水を分解するには、電解の過電壓、溶液の抵抗及び分極の爲めに更に高き電壓を用ふ。例へば三ヴォルト位は普通のものなるが如し。

**瓦斯の純度** 右の如く隔壁を用ゐて氣泡の混合を防ぐと雖も、兩瓦斯を完全に分ち得るものにあらず。之れ氣體は溶液の内に溶解して、其内に瀰散するものなればなり。陰極に生ずる水素の一部は、溶液中を通過して陽極に達し、又は其附近にて酸素と混交す。

かくの如く氣體が液體內を瀰散する速度は、氣體の密度の小なるものに大なり。故に電解に依りて發生する酸素内の水素含量(容量にて)は、水素中酸素の含量より高し。而して酸素中三%の水素の混入する如きは多く見る所なり。

酸素と水素との混合せるものは、古來之を爆鳴氣(Detonating Gas)と稱し、爆發性のもなり。爆發は必ずしも此兩元素が當量混合なるを要せずして、一方が混合氣體の數%にて足れり。殊に現今多く見る如く、此瓦斯の壓縮を行ふときは、其一方

の分量甚だ少きも尙甚だ危険なり。

故に電解に依りて製せる酸素(又は水素)は、白金觸媒に依りて、水素(又は酸素)を酸化して除去す。

## 第十四章 鐵の腐蝕

**鐵の腐蝕(Corrosion)** 世の文化と共に鐵の需要は益増加し、歐米の諸大國に於ては、其年産額は我邦の米の産額に數倍するものあり、以て其需要の莫大なるを想像し得可し。而して鐵は自然に雨露に曝さるゝとき、其腐蝕の速度は木材に勝ると云ふ。鐵鑛の産額は無限なるものにあらずして、鐵鑛より鐵を製するには、又た其鑛石に數倍する石炭を使用せざる可からず。而して石炭の將來も亦た永久なるにあらず。然らば鐵腐蝕の豫防は此點よりも重要な問題にして、更に鐵製品製作の手續又は其取換の繁なるを考ふるときは、其腐蝕の益注意を要する問題なるを知り得可し。

**電氣化學的現象** 鐵の腐蝕とは、鐵が酸化物となりて取り去られ、又は鏽となりて其表面に附着する現象を云ふ。此酸化の原因に就きては、研究の發表されたるもの甚だ多しと雖も、要は之が電氣化學的に起ると云ふに歸着す。

酸の溶液内に、鐵と之より陰電性の金屬(水素過電壓低き)とを對立せしめ、此等を導線にて連結せば、茲に電池は成立し、鐵は溶解す可し。而して同時に酸化劑の存在するときは、之が復極作用をなし、其現象殊に顯著なり。

右現象は溶液中水素イオンの濃度甚だ小なるも尙ほ進行するものにして、甚しきは純水中にても尙進行すると主張されたることあり。然れども之には疑しき點ありて、炭酸の溶解せる水にて始めて進行するものゝ如し。而して此所に存在する酸化劑としては、遊離酸素の溶解せるものにて足るに似たり。換言せば、鐵は、水に炭酸と酸素との溶解せるときは、其内に腐蝕さるるものゝ如し。

一般に使用せらるゝ鐵(主に鋼)は、其組織より見るときは決して均一のものにあらずして、異種の結晶より成る。例へば炭素含量〇・四%位なる普通の鋼の徐々に冷却せられたるものの組織は、純鐵(Ferrite)の大なる結晶の間隙に、細き純鐵とセメ

ンタイト(Cementite  $Fe_3O$ )の一定の割合にて成れる共融混合物(Eutectic mixture)即ちパールタイト(Pearlite)が填充せられたるものなり。從て此鋼の構造は恰も混凝土に於て、小石の間隙がセメントと細砂との混合物にて填充せらるゝが如し。

純鐵はセメントタイトに對しては陽性なり。故に鋼を酸の溶液内に置くときは、純鐵は溶解し、電流は溶液内には純鐵よりセメントタイトに進み、鋼内にはセメントタイトより純鐵に進み、此所に局所電流を生ず。而して酸素は、右の反應にて生ず可き水素を酸化して、復極作用をなす。

右の如く溶解せる鐵は、始め水酸化第一鐵となり、更に酸化せられ酸化第二鐵となり、鏽(Rust)となるものと解せらる。但し鏽は  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$  の式に應ずるもの多し。**不純物の影響** 鋼の内に他の物質の含有さるときは、其含有物は或は鋼の腐蝕を助け、或は之を妨ぐ。

鐵の硫化物、炭化物、燐化物、硅化物の如きは純鐵に對しては陰性なり。故に此等の鋼中に存在するときは、右に説明せる如き局所電流起りて、鐵の腐蝕は起り易し。ヴァナヂウム、タングステン、モリブデンの如きは、之が純鐵中に溶解して合金を

なすときは、鐵の陽性を下降する性あり。故に此等の適當量を含むせる鋼は腐蝕され、難し。現にクロムの如きは防錆の目的に用ゐられ、錆知らず鋼 (Stainless steel) とてクロム含有鋼の市場に販賣さるゝものあり。

**フェロキシル指示薬** (Ferroxy indicator) 鐵の組織は不均一のものにて各所に電位の差あること右の如し。之を輕便に知る爲めに一種の指示薬を用ふることあり、今其製法及び用法を左に示さん。

寒天の約一五%の水溶液を作り、之に數滴のフェノールフタレンを加へ、酸又はアルカリにて之を中性となし、更に之に少量の赤血鹽溶液を加へ、然る後之を冷却して凝固せしむ。

次に鐵の表面を清淨となして、右の凝固せる寒天の表面上に置き、更に此上に右と同様の温くして尙凝固せざる寒天液を加へ、全體を冷却して凝固せしむ。之を數時間放置するときは、寒天の鐵面に接する部分に美麗なる色模様現るゝを見る可し。而して鐵の溶解せる所は青色を呈し、鐵の腐蝕されざる場所は赤色となる。右の着色せる寒天は、之をアルコールに浸すときは數月間も保有し得可し。

#### 水酸化物の接觸作用

鐵管中水流の速度大なるときは、其内面の腐蝕少くして、水流の速度小なるときに反て腐蝕され易きは人の注意する所なり。此現象は之を次の如く説明するものあり。曰く鐵が酸化せられて新に生成せらるゝ水酸化鐵は、鐵の腐蝕の觸媒となるものにて、水流速かなれば此觸媒は洗ひ去られ、鐵の腐蝕は起り難しと。

又た鐵の錆は、鐵に對しては陰性なれば、此點よりするも錆は鐵に對して其腐蝕を助くる作用ある可きなり。

**食鹽の作用** 食鹽を含む水の中にて、鐵の速かに腐蝕せらるゝことは、吾人の常に見る所なり。而して此腐蝕は食鹽の濃度及び温度に依りて著しく異なり。

食鹽溶液は其濃度上るに従て、其腐蝕性次第に増加し、約四%にて其最高點に達し、之より濃度の上るときは、反て其腐蝕性減却す。又た食鹽溶液の温度上るときは、右の腐蝕の最高點の濃度は益低下す。即ち温度上昇するときは、腐蝕性の減ずる傾向あり。而して右溶液の濃度の増加又は温度の上昇に依りて腐蝕性の減ずるは、其溶液内酸素の溶解度と並行するに似たり、此現象は注意す可きものなり。

右の關係よりして、食鹽三%を含む溶液は、一〇度に於て鐵を腐蝕せしむる性は普通の水より高しと雖も、其性は溫度上るに従て下降し、二一度に於ては反て水の其餘の下位にありと云ふ。海水は約三%の食鹽を含有するを以て、熱帶地方に於ける其腐蝕性は反て低き例あり。

**深底の水** 空氣に觸るゝ水は、其表面に近き部分に於ては、鐵を腐蝕すること甚しと雖も、深き水底に於ては然らず。同理にて地下に深く埋没されたる鐵の、長く保存されたる例少なからず。かくの如きは酸素の到達し難きによるものと説明さるゝを見る。

**腐蝕の防止** 鐵腐蝕の防止法は、右の説明に依りて之を見るときは、自ら左のものに歸着す可し。

- 一、水中水素イオンの減少。
- 二、鐵を水に觸れしめざることを。
- 三、鐵を酸素に觸れしめざることを。
- 四、鐵を電位差の起らざる組織となすことを。

**アルカリの作用** 鐵の腐蝕には水素イオンの影響甚だ大なるを以て、此イオンの減少は以て此腐蝕を軽減す可きなり。稀薄なる水酸化アルカリ溶液中には、鐵は長く錆を生ぜずして保存せらる。然れども此溶液を炭酸に依りて中和し、又は同アルカリ金屬の鹽化物を加へて其解離を低下せる場合には、其内にある鐵は腐蝕せらる。

**表面の被覆** 鐵面を水及び酸素に接觸せしめざることは、其腐蝕を防ぐの良法たるを失はず。此理に依り、酸化せざる他の金屬にて鐵面を被ひ、又は塗料 (Paint) を鐵面に塗りて此腐蝕を防ぐは、普通に行はるゝ所なり。

**金屬に依る被覆** ブリキ (Tin plate) は、薄き鐵板を融解せる錫の内を通して、其表面を錫の膜にて被ひたるものなり。亞鉛鐵 (Galvanized iron) は、右の如くにして鐵面を亞鉛にて被ひたるものなり、又た電鍍に依り亞鉛の膜にて被ふものあり。此等が共に、廣く使用せらるゝは人の能く知る所なり。

錫及び亞鉛は共に、一度空氣中にて酸化すれば、其酸化物の膜は表面に固着して酸化の續行を妨ぐ、爲めに此等金屬の腐蝕は防止せらる。従て此等金屬は夫れ自

身耐蝕性にして、鐵面の被覆としてその腐蝕を防ぎ得るは明かなり。而して此等金屬の膜が破れて鐵面の現はるゝ場合は、茲に電氣化學的現象起りて、兩金屬の防蝕作用に左の如く相違あり。

錫は鐵に比して陰性なり、故に鐵の溶解を助く可し。亞鉛は鐵に比して陽性なり、故に鐵に接するときは自身先づ溶解す可きなり、從て亞鉛の膜の一部は破るゝも尙鐵の腐蝕は妨げらる。

**防蝕塗料**(Anticorrosive paint) 鐵の表面に塗布する塗料には、種々の顔料を乾性油と混合して製せるもの多し。之を鐵の表面に塗布せば、以て鐵が空氣と水分とに觸るるを防ぎ得べし。此塗料の製造に於ては、酸の混入を避け、且つ鐵との間に電流の起りて鐵を腐蝕せしむる物質、又は接觸作用に依りて此腐蝕を助くる物質の混入を避く可きは勿論なり。今此塗料の施し方の一例を左に掲げん。

鐵に直接に塗布すべき塗料は、鹽基性顔料例へば鉛丹、酸化亞鉛等を含有するものなり。此塗料を施して後更に、水に對して耐久性ある、炭素又は酸化鐵を含有する塗料を其上に施すを普通とす。

**合金** 近來鐵の合金を作りて、其腐蝕を防ぐ方法の用ひらるゝ傾向あり。デュロン(Durion)の如きは硅素の含量高く(一五%)、酸に耐ふるを以て名あり。鍍止め鋼はクロム(一二—一三%)を含有し、鍍の遲きを以て名あり。又た銅は鐵中僅に〇・一—〇・五の含量にて、尙空氣中に鐵の腐蝕するを防ぐの效大なりと云ふ。

## 第十五章 電 鍍 (Electroplating)

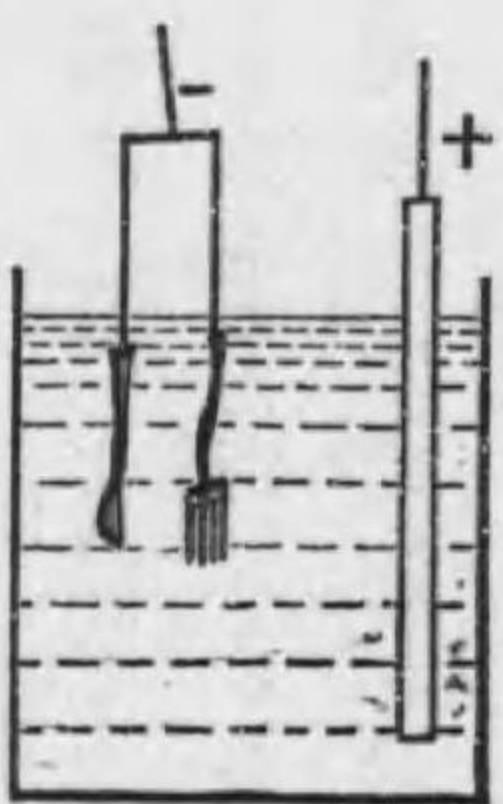
金屬には鍍を生じ易きあり、或は其外觀好しからざるあり、或は此等兩缺點を俱有するあり。かかる金屬の表面は、之を電解に依り、他の金屬にて被ふこと多し、而して此方法は電鍍と稱せらる。此方法を精巧に行はんとせば、電解にて生ずる金屬の性狀に關して、最も深き智識を要す。

(一) **鍍金** (Gilding) 鍍金とは金を以て他の金屬の表面を被ふの謂ひなり。電鍍の理を説明せんが爲め、今左に鍍金法の一例を示さん。

鍍金を行ふには、金のシヤン化合物及びシヤン化カリウムの錯鹽 ( $KAuCl_4$ ) 溶液

を、焼物(石器は便なり)製電槽に容れ、其内に板状金を陽極となし、鍍金をなさんとす  
る物體を陰極となし、電流密度を  $ND_{0.1} = 0.1 - 0.2$  となして電解を行ふ。第四十八圖  
は鍍金を行ふ模様を示す。

第四十八圖



溶液 溶液は鹽化金一〇瓦、シヤン化カリウム五〇瓦  
を水一立に溶解せるものを用ひ得べし。  
素地 下級金屬に鍍金を施すには、一般に其金屬に先  
づ銅の電鍍をなし、然る後其上に鍍金をなす。之れ鍍金  
を行ふには、金と其素地の金屬と合金をなすを要すれば  
なり。

銅は金と合金をなし易く、且つ多くの下級金屬と合金をなし易し、故に銅は金と  
下級金屬との連絡をなすに適す。

合金は、一般に高温度に於て、金屬の混合物を融解して之を製す。右の如く常温  
度に於て、合金の生ずることに就きては、少しく説明を要するものあり。金の表面  
上に鉛を密接せしめ、之に少しく壓を加ふるときは、金は除々に鉛の内に瀰散し合

金をなす。又た亞鉛板の一面を銅膜にて被ふときは、亞鉛が銅を透して他の表面  
に達する如き、其例少しとせず。而して金屬中銅及び水銀は、殊に他の金屬と合金  
をなし易き金屬に屬す。

電鍍をなすに當りては、其金屬が素地の金屬と合金をなし、始めてが其膜が固着  
するものにして、金屬が素地と合金をなし難き場合の電鍍は困難なり。此合金を  
なさしむるには、兩金屬表面の密着するを要す、故に鍍金には、素地に附着する金屬  
酸化物又は脂肪の如きを充分除去するを要す。従て鍍金の前には、先づ素地を酸  
にて處理し酸化物を除去し、次に苛性曹達にて處理して脂肪を除去する如きは、甚  
だ重要なる準備なり。

電流密度 電鍍に長時間を要することは人の好まざる所なり。然れども之を  
速かにせんとせば電流密度を大となさざる可からず。電流密度を餘りに大なら  
しむれば、水素の陰極上に生ずるありて、電鍍金屬の表面を多孔性となす。殊に鍍  
金の場合には、金を褐色となし其光澤を失はしむ。此現象は、溶液内に金の含量少  
くして、電流密度が之に相應するより高きときに起り易し。以て電流密度の適度

なるを選ぶの要あるを知る可し。

**電鍍表面** 電鍍を施し溶液より取出したる儘のものは、其表面は凡て結晶をなし、平滑ならずして光澤なきもの多し。鍍金をなしたるものも其例に洩れず、故に其表面の光澤は、之を磨きて平滑となし始めて發生するを常とす。

・(二)ニッケル電鍍(Nickel plating) ニッケルは硬くして、之を磨けば銀に似たる色と光澤とあり、且つ大氣に觸るるも錆を生ぜざるの長所あり。此金屬には、此等の美點あるを以て、之を以て電鍍をなすことは甚だ廣く行はる。故を以て此電鍍に關する研究は頗る進歩せるものあり。

ニッケル電鍍を行ふには、硫酸ニッケル又は鹽化ニッケルの〇・四—〇・五規定液(一立にニッケル金屬一・五—一・四五瓦)の濃度の溶液を用ふ。此溶液は其傳導度を増さんがため、更に之にアムモニウム鹽を加ふ。從て硫酸鹽溶液を採用する場合には、硫酸ニッケル・アムモニウムの結晶 $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ を水に溶解するを普通とす。而して之を弱酸性たらしめんため、溶液の一立に二〇—三〇瓦の硼酸又は五〇瓦の枸橼酸を加へて後、苛性曹達にて殆んど中和するに至る。

右の溶液にて電鍍を行ふには、陰極面一平方糎に對して〇・〇〇五アムペアの程度の電流密度にて電流を通ず。而して素地には一般に銅を電鍍し、其上にニッケル電鍍を行ふ。

**弱酸性** 若し溶液を中性たらしむるときは、ニッケル鹽は加水分解をなし、酸化ニッケルの微量がニッケルと共に陰極上に析出し、電鍍物の性質を害する恐あり。故を以て溶液は、之を弱酸性となすの要あり。然れども溶液の酸性強ければ、水素分解の併起する傾あり、殊に電流密度の高き時に然り。かく分解せらるる水素はニッケルと合金を作る、從て電鍍物は素地より剝離さるる傾向多し。之れ溶液を極めて弱き酸性となすの要ありて、殊に弱酸を以て酸性となす所以なり。

**不純物として鐵の有害** 溶液は其酸性を弱くし、且つ其ニッケル含量を低からしめずして、電流密度に注意するときは、電鍍せるニッケルの剝離さるる恐少し。然れども溶液を作る鹽類に〇・一%の鐵を含有するときは、之がニッケルと合金をなし、此剝離を起し易し。

**電鍍ニッケルの性質** 電鍍に依りて生ずるニッケルの表面は、緻密なるあり、微



粒より成るあり、又た全く鏡の如き光澤あることあり。一般に電流密度高きときは、光澤あるものとなり易く、其低きときは小結晶となり易し。此光澤を有する電鍍物は、脆くして屈曲するときは素地より剝離さるる傾あり。故に工業上には、光澤なく然かも小結晶より成る電鍍面を得る様に注意す(仕上に依りて光澤を生ぜしむ)。右に示せる溶液及び電流密度は之に適當なる可きものなり。

右の如き小結晶粒を得る爲めには、溶液を濃厚となし、温度を高め、又はアムモニウム鹽の添加の如きは有效なり。

(三)其他の電鍍 鐵面に亜鉛電鍍を施して、其表面の酸化を防ぐことは、近來益發達する傾向あり。又た食器等に鍍銀をなすことは、殊に海外に多く行はるる所なり。

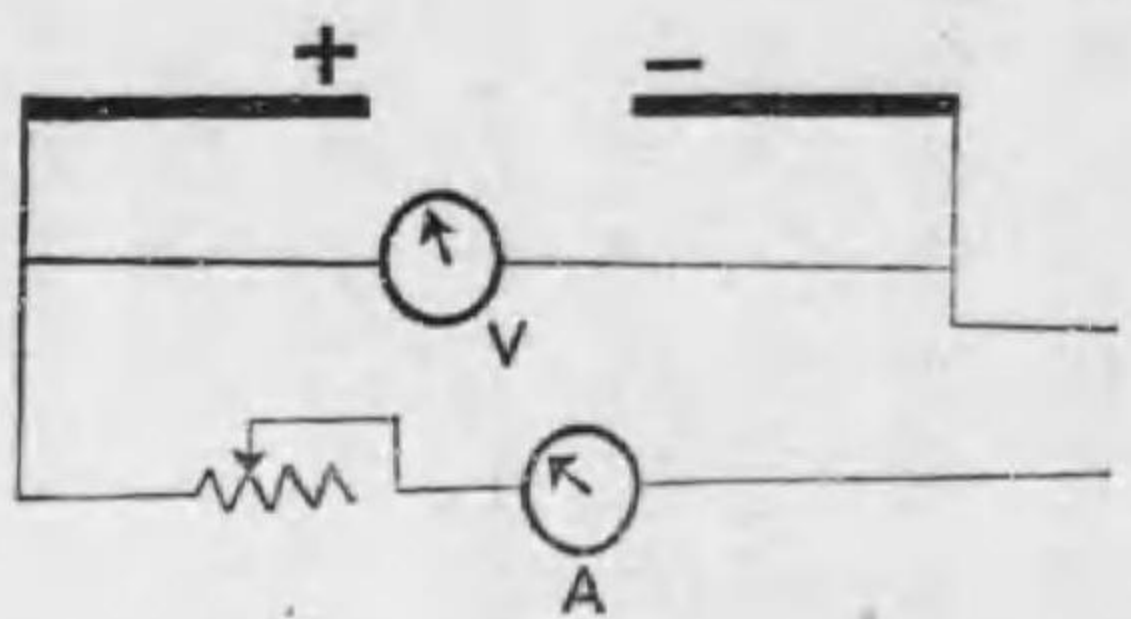
## 第二編 氣體及び真空内の放電<sup>II</sup>之に關する化學

### 第一章 總論

溶液内の電気傳導 第一編に説明せる溶液内溶質の電離は、之が溶解するや否や直に起りて、其溶液の濃度と温度とに相應する程度に至りて止む。而して其程度即ち解離度は一定にして、此溶液が兩電極間にあるときも、其電位差の高低に依りて差異ある事なし。此溶液の電気傳導度も亦た、其電位差の高低に依りて異なる所なし。而して單に陰陽イオンの速度が右電位差に比例するを以て、其内の電流はオームの定律に従ふこととなる。然れども氣體内の電気傳導は、右の如く簡單ならずして甚だ複雑なり。

氣體内の電気傳導 常氣壓の乾燥せる氣體内に、第四十九圖の如く兩極を直流(又は交流)電源に連結し、其兩極間の電位差(電壓)を○より次第に上昇せしめつゝ、其電位差と其間に流るゝ電流の強さとを讀むとせんか。電位差の尙ほ低き間は、電

第十四圖



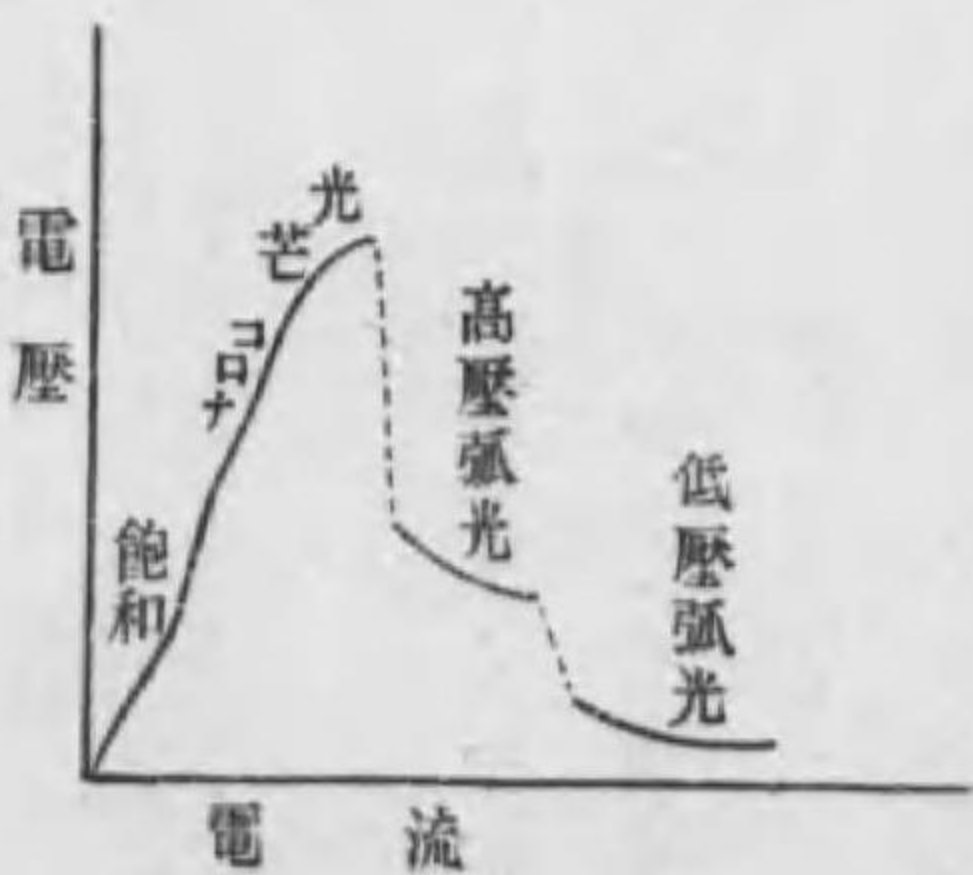
流はオームの定律の示す如く電位差と共に上昇す。電位差或程度に達せば電位差上るも電流は増加せざる範圍あり。電位差更に上りて或程度の高さを超ゆれば電流は又た電位差と共に増加す。電位差又た或高さに達すれば電流は茲に急激に増加し、電位差は反て急激に低下するを見る(第五十圖)。

氣體内に電流の流るゝは、主に此内に電子の存在するに依る。電子とは吾人の知る最も細き粒子にして、然も多量の陰電氣を負ふ。而して右の如き電位

差と電流との關係は、主に電子の數と速度との關係に依りて起る、即ち其電流の増加は主に電子の數と其速度の増加とに依る。

電子は其速度増加せば氣體分子の分解を起し、此分解物の結合は新化合物の生成となる、即ち化學變化を起ら

第十五圖



しむ。氣體内の放電に依る化學變化を考究するには、電子の性質、電子に依る分子分解の模様等に就き熟知するを要す。此分解に就きて充分了解せんとせば、分子の構造又は原子の構造に就きても知らざる可からず。此方面の研究は最近著しく進歩せるの觀あり。

電流は低氣壓の氣體内(普通の氣壓にては空氣は絶縁物なり)には流通し易く、其放電に就きては古來數多の研究あり。此研究は電子の性質を窺ふために、多大の便宜を興へたるものなり。

陰電極を熱するも亦た放電は非常に容易となる、之れ熱イオンを生ずるに依る。熱イオンは電子にして、其發生は已に數多の應用を見るに至れり。

陰電極に放射線にあたるも、亦た放電を容易ならしむ、之れ光電子を發生するに依る。光電子の發生は光と電氣との關係及び光エネルギーに就きて攻究するに便あり。

電子が或物體に衝突するときにはX線を發射す、X線は透過性強きを以て種々の應用あり、又た其波長の短きを以て諸物體内の原子配列を窺ふの利器となる。

ラヂウムの放射に就きては其研究大に進歩し、其放射現象は放電の現象と類似する點多く、此放射の研究は放電作用の研究に便利を與ふること多し。

化學變化の質量の割合は、原子量と原子價とにて定まる。而して原子價が電子(價電子)に依りて定まることは疑なきに至れり。

かくの如く、電子は學術研究上重要なるのみならず、應用方面に於ても亦た重要なものとなれり。此等の研究は多くは最近のことに屬し、尙ほ進歩の餘地甚だ多し。將來之が研究に依りて、驚く可き新發見の多かる可きは疑なかる可し。

(附記)質量とエネルギー

從來質量とエネルギーとは全然別物と考へたるもの

なり。マクスウェル(Maxwell)の有名なる光の電磁説に依れば、放射エネルギーは發光體よりエーテルの波動に依りて傳送さるるものにして物質とは別物なり。然れども此説は今日となりては已に動搖を來したり。電子説に依れば、電子の質量( $m$ )と其電荷( $e$ )との間には甚だ密接なる關係ありて、今や其同一物なるを唱ふるに至れり。ロレンツァインスタイン(Lorentz-Einstein)説に依れば、電子の質量( $m$ )及び電荷( $e$ )の間には左の關係あり。

$$\frac{e}{m} = v \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

但し $v$ は其電子の速度、 $c$ は光線の速度( $2.99 \times 10^{10}$  cm/sec)、 $w$ はウェーバー(Weber)の所謂宇宙恒數にして $e=0$ のときの $e-m$ の價なり。普通電子は大速度を有し、諸測定の結果 $e-m$ の値は殆んど $1.773 \times 10^9$  電磁單位なり、而して又た此分數の値が $v$ の變化するときに變化するは實驗上にも已に明かなる所なり。

更に進みて、電荷は不變にして、質量( $m$ )のみ速度に依りて異なることは、アインシュタイン等の示す所なり。而して、速度零なる場合の質量を $m_0$ とせば、速度 $v$ の質量 $m$ は左の如し。

$$m = m_0 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

此式の正確なるは、ブヘラー(Buehler)が電子に就き實驗的に説明せる所なり。電子の質量は $e$ の如く全く電磁性にして、其價は $v$ が光線速度と等しくなるときは無窮大にして、 $v$ の零なるときは $m_0$ に等しかる可し。従て此間 $e$ と $m$ との價の

等しきことあるも明かなる可し。

光線の速度は所謂相對論にては、宇宙の根元的速度にして、物理學的無限速度とも稱す可きものなり。

## 第二章 常氣壓下の放電

**氣體のイオン化** 氣體は一般 電氣の最良絶縁物中に數へらるるものなれども、之がイオン化 (Ionize) するときは、電氣を傳導するに至る可し。而して此傳導は主に電子 (Electron) とて、陰電氣を帶べる粒子の輸送に依る。

**電子** 此粒子は甚だ小にして、其質量は吾人の知れる原子中質量の最も小なる水素原子の一八〇〇分一、又た其半徑は水素原子の其れの五〇〇〇〇分一なり。此粒子は其形はかくの如く小なるに關せず、其負へる電荷は甚だ大にして一價陰イオンの電荷と相等し、換言せば其一粒子の電荷は、一箇の水素イオンの陽電荷を中和するに足る。

又た諸物體の負へる電荷は、其如何に小なるも、其總量は一電子の電荷より小なるはなし。加之此電荷の最も小なるは、一電子の電荷に等しくして、其之より大なるは、常に一電子の電荷の整数倍に當る。爰に於てか、電氣は原子的の構造を有し其一單位は一電子の電荷なりと云ふに至れり。更に進みて現今は、電子の質量は其電氣作用の表顯なる事の證明さるるに至れるを以て、電子は今や電氣の原子なりと云ふに至れり。

**イオン化室 (Ionization chamber)** 氣體の電氣傳導を試験するには、イオン化室は便利なり。イオン化室とは第五十一圖の如く、金屬製の箱の内に、 $I$ にて絶縁せられたる  $AB$  の兩電極を置きたるものなり。始め其一極  $B$  を電池の一極と連結し所要の電位となす。次に  $A$  は之を互なる電鍵にて地球と連絡して零電位となし、後其電鍵を上げて  $Q$  なる感度高き電位計 (象限電位計) を通して地球に連結す。然るときは  $AB$  間に電氣の傳導行はるときは、此電位計は此電流の強さを示す。

又た此箱には窓ありて、之をアルミニウムの薄き板 (ト) にて張り、其前にイオン化作用を有する放射源 (X線器、紫外線器、又はラザウム) を置く。かくの如くして作れ

る箱即ちイオン化室内の氣體は右放射にてイオン化せらる。

電壓とイオン化電流 (Ionization current) 右イオ

ン化室内に放射線のためにイオン化されたる  
氣體は、能く電氣を傳導す。A B 兩極間の電壓  
と此間に傳導さるる電流との關係は第五十二

圖の如し。電壓

の尙ほ低き間は

電流は電壓に従

ふて増加す、換言

せば略オーム定

律に従ふ。而し

圖 二 十 五 第

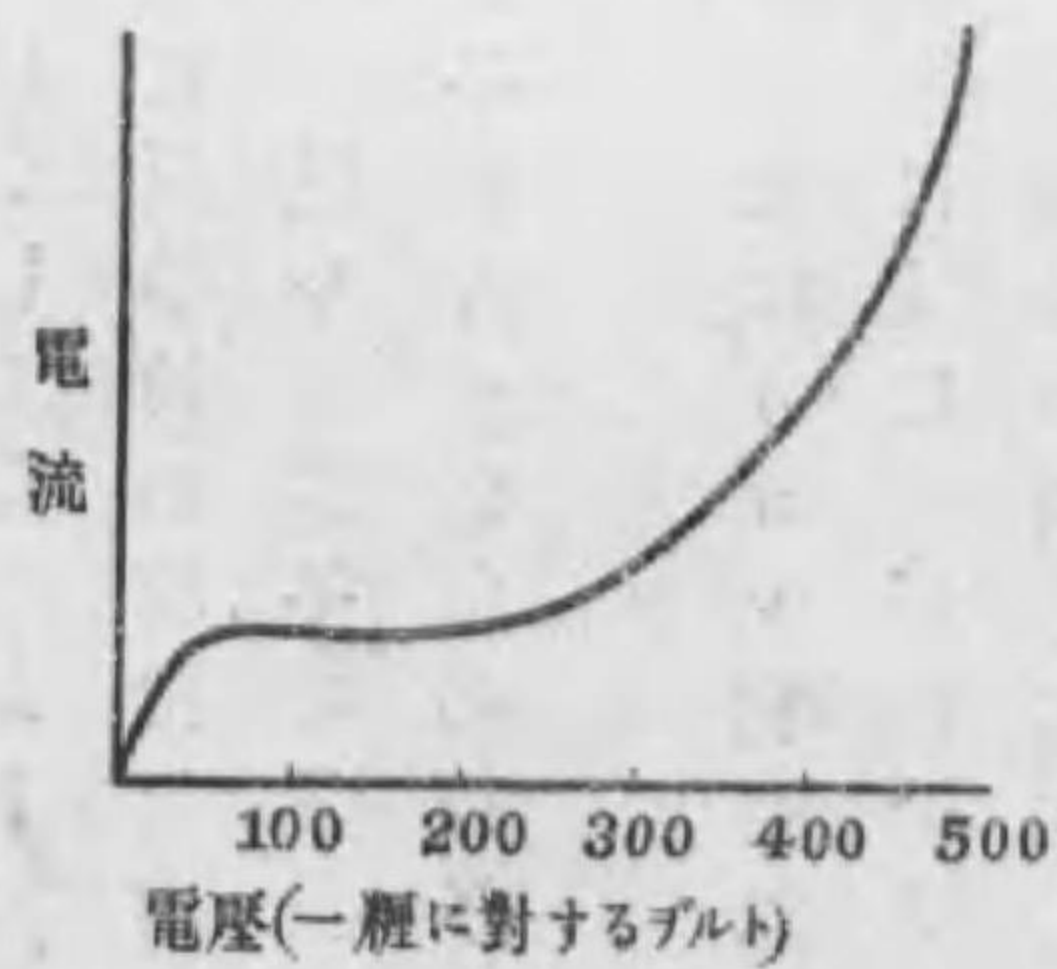
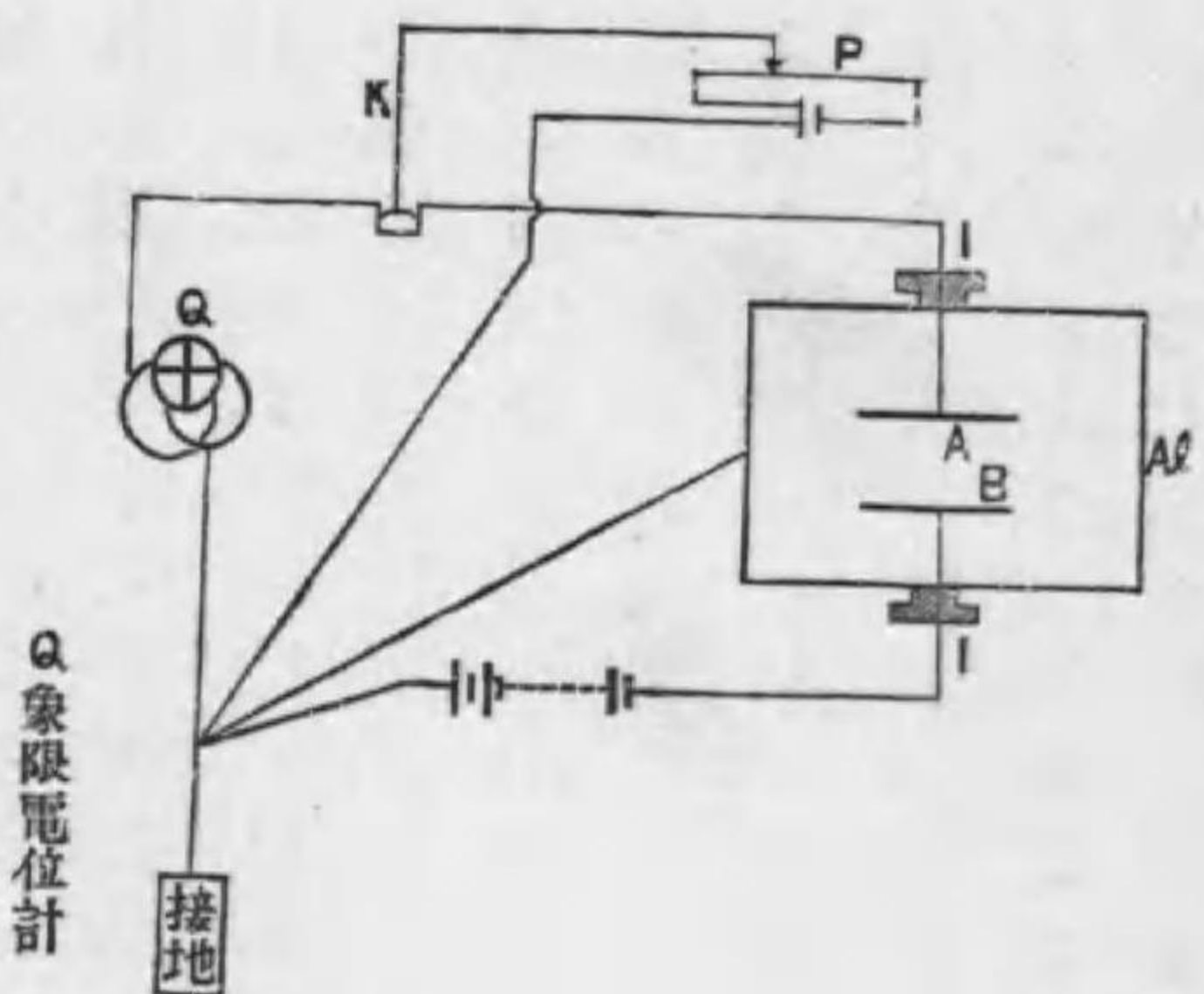


圖 一 十 五 第



R 象限電位計

て之より電壓の上るに従て電流の増加率減少し、A  
B の距離一極に對して、之が二〇—三〇ボルトに達  
する時は、電壓は昇るも電流には殆んど變化なし、か

ゝる電壓又は電流を飽和電壓 (Saturation voltage) 又は飽和電流 (Saturation current) と稱す。

更に一層電壓を上昇せしむるときは、電流は始め少しづつ増加し、其増加は次第  
に激進し、遂には兩極間に發光を見るに至る可し。

A B 間の電壓尙ほ低き間は、放射のイオン化作用にて生ぜるイオン(殊に電子)中、  
陽極に向て進行するものの數が電壓と共に増加す。飽和電壓の存するは、放射に  
依りて生ずるイオンと電流にて電極に達して消失するイオンとの數が相等しき  
範圍なり。更に、電壓昇るに比し電流の著しく昇るは、電壓上昇の爲め氣體内の電  
子の速度増加し、之が氣體分子に衝突して之をイオン化せしめ、イオンの數が著し  
く増加するに依る。

飽和電流と氣壓及び電極との關係 飽和電流は右イオン化室内の氣壓及び電

極面積に比例するのみならず、同時に電極間の距離にも比例す。換言せば此飽和  
電流は此等兩者の相乗積即ち電極間にある氣體の量に比例す、従て此容積内のイ  
オン數に比例す。故を以て飽和電流は、放射源に依る氣體のイオン化の程度を度  
るの標準となる。

衝突に依るイオン化　イオン殊に電子が氣體の分子に衝突して、氣體のイオン化をなす爲めには、此イオンが充分大なる速度に達するを要す。而して此速度は電壓の高さと之が作用する時間とに關係あること左の如し。

イオンの質量を  $m$  とし、其電荷を  $e$  とし、電界 (Electric field) の強さを  $X$  とし、二衝突間の時間を  $t$  とせば、イオンの衝突間際の速度は左式の如し。

$$v = \frac{Xe}{m} t$$

但し常溫度にて電壓の高からざる間は、電壓の爲めにイオンの動かさるる速度は、氣體分子の運動速度に比して遙に小なり。故に右衝突の度数は寧ろ此氣體分子の運動速度に依りて定まると見做し得可し。イオン及び分子の溫度に依る速度は略ぼ同一とし、其速度を  $V$  とし、 $\lambda$  を其自由行程 (Free path) とせば、 $\lambda/V = t$  にしてイオンの右速度  $v$  は又左の如く表はさる。

$$v = \frac{Xe}{\lambda} = \alpha$$

イオンが分子に衝突して、其分子を陰陽のイオンに分れしむる爲めに要する事は、イオンの質量及び右速度より普通物理學書に示す如く計算し得可し。

又イオン衝突の爲めに、氣體のイオン化起り實際流るる電流  $i$  は次の如し。

但し  $i$  は飽和電流を表し、 $\alpha$  はイオンが一種の距離を動く間に衝突に依りて生ずるイオン數を表し、 $d$  は兩極間の距離を表し、 $e$  は自然對數の基數を表はす。

$$i = \frac{e n_0 d}{\alpha \lambda} (e^{\alpha d} - 1)$$

即ち兩極間を流るる電流の強さと、飽和電流の強さとを知れば、イオン衝突に依るイオン化の度は計算し得らるべし。

$\alpha$  の氣壓及び電界との關係　 $\alpha$  の價即ちイオンが氣體内に一種を移動する間に、之が分子に衝突して生ずるイオン數 (氣體の傳導度は之に伴ふ) は其氣體の氣壓及び電界の強さに關係あるものにして左に其一端を示す。

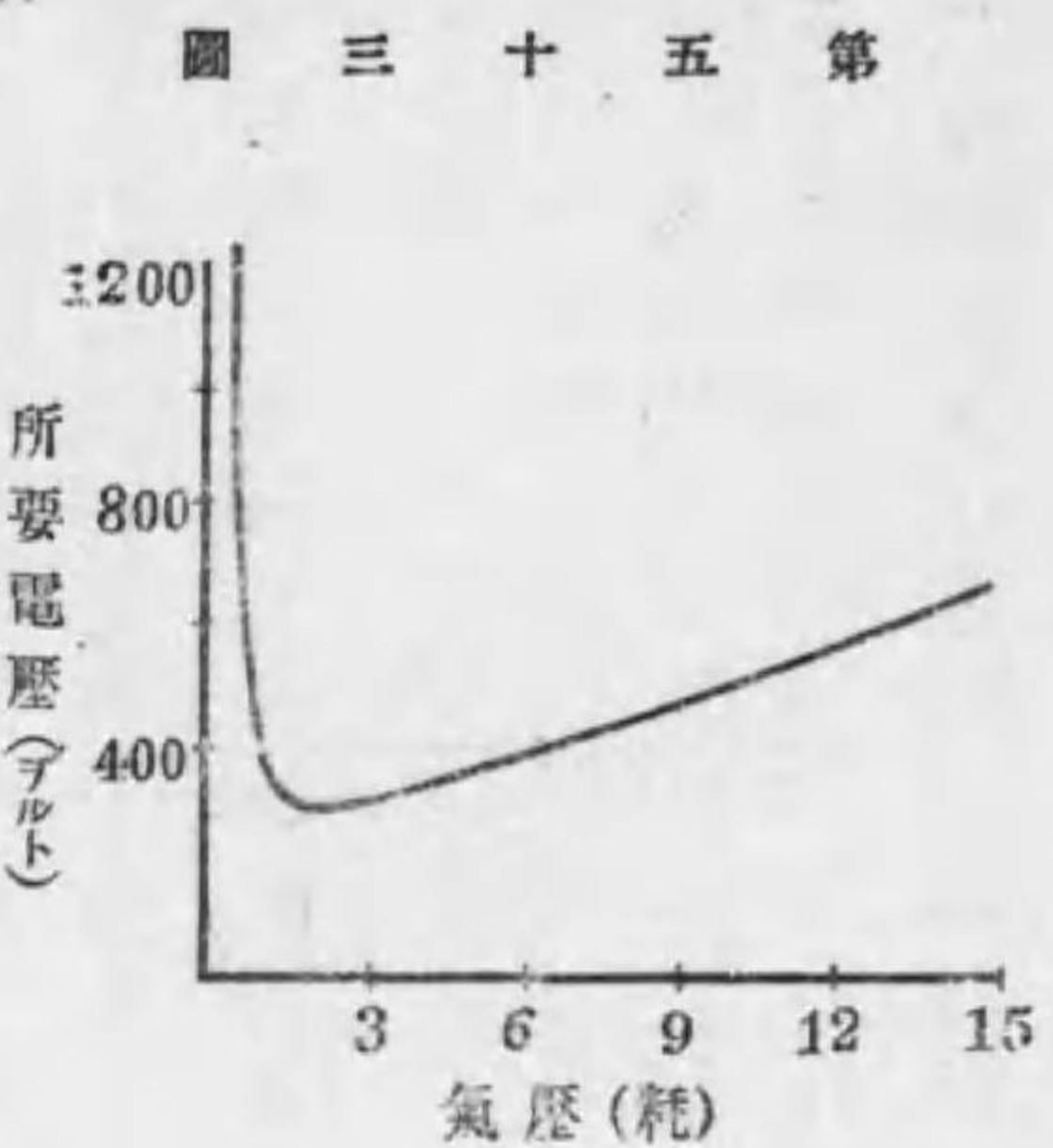
普通大氣壓下の氣體内にて、兩平行電極間に閃光放電をなすときは、その電流は微量なる場合にも尙ほ、之に要する電位差甚だ大なり。然れども氣壓の低下する

ときは、次第に低電位差にて足る。然るに氣壓更に低減して、或限度を超ふるときは、放電には反て又た非常に高き電位差を要するに至る。電極の距離三耗のときは空氣内の放電に要する電位差と氣壓との關係は上圖の如し。

上圖に示す最低電位差に應ずる氣體の氣壓臨界壓 (Critical pressure) と、兩極間の距離との相乘積兩極間の質量を示すは同一氣體にては略恒數にして分子の平均自由行程に略比例す。

今  $\alpha$  の概念を得んため例を示さんか。四・一耗の氣壓の空氣内に一種の電極の距離に對して三五〇ボルトの電位差あるときは二・一と計算せらる即ち、此場合には各イオンが一種の距離を進む間に、約二箇の新イオンを生ず。又た二酸化炭素は九七〇ボルトにて四〇〇〇餘の新イオンを生ず。

一定の電界の強さに應じて、 $\alpha$  の最大價を有する特別の氣壓あり、此壓を  $P_{max}$



とせば左の關係あり。

$$P_{max} = \frac{X}{Vd}$$

但し  $X$  は電界の強さを示し、 $V$  は電位差を示し、 $d$  は或恒數を示す。  
閃光放電及び弧光放電 (Spark discharge, Arc discharge) 電位差の低きときは、イオン化は主として陰イオン (主に電子) が分子に衝突するに歸し、電位差高きときは、陽イオン衝突も亦た相當のイオン化作用をなすに至る。タウンゼント (Townsend) は此等兩イオン化に就きて研究し左式を得たり。

$$n = n_0 \frac{(\alpha - \beta)e^{(\alpha - \beta)d}}{\alpha - \beta e^{(\alpha - \beta)d}}$$

但し  $n$  は一秒間に陽極に到着するイオン數、 $n_0$  は一秒間に陰極に生成せらるるイオン數、 $d$  は兩極の距離、 $\alpha$  は陰イオンが一種を通過する間に生ずるイオン數、 $\beta$  は陽イオンが一種を通過するときに生ずるイオン數なり。  
此式を吟味するに、分母が〇となるるとき即ち

なるときは、電流は無窮大にして、此關係は  $\alpha$  と  $\beta$  とが相近きときに始めて成立す。即ち電流甚だ高き場合には、陰陽イオンのイオン化作用は相類似す。

電極間に任意氣壓の氣體ありとし、其電位差を次第に高むるときは、始めバチバチの音を發して各極附近のみ發光し、更に電壓昇るときは其發光は電極間に連絡し、完全に放電さるるに至る。此電壓を閃光電位 (Sparking potential) と稱す。此の如き状態となるとき、電極に充分電氣を送りて、其電位差を保たしむるときは、閃光は連絡して起り、所謂孤光 (Arc) をなし、其電流は甚だ大なる可し。此の如き場合には  $\alpha$  と  $\beta$  とは相近し。

## 閃光電位

パッシェン (Paschen) に依れば、臨界氣壓以上の氣壓に於ては、閃光電位差  $V$  は、電極の距離  $d$  及び氣壓  $P$  の相乗積に比例し、之を式にて示せば左の如し。

$$V = A + B(Pd)$$

但し  $A$  及び  $B$  は瓦斯に依りて異なるものにして、空氣に就て見れば  $A = 1700$   
 $B = 39$  の如し。

次に此電位差は溫度の影響少く、殊に三〇〇度以下に於ては、電極間の瓦斯量一定なるときは、殆んど此影響なし。

## 芒光放電及びコロナ (Brush discharge, Corona)

兩電極の距離充分大にして、且つ均一ならざるときは、放電に依る閃光が一極より他極に達する代りに兩極の中間にて斷絶す。即ち此光は電極の電界の強き部分に發生し、明るき芒光となり、其部分を遠かるに従て消へ、他極に達するに至らず。かくの如く兩極附近に發光して其發生せる極より遠ざかるに従て消ゆるを芒光放電と稱す。此芒光も更に吟味すれば微細の閃光より成る。

但し右の場合に氣壓を下すときは、芒光は延びて他極に達し時に縞形 (Striated) となることあり。(次章參照)

又た送電線の如き平滑なる導體は、之が空氣中にありて高電壓に上る時は、其線は暗所にては光に包まるるを見る、此光をコロナと稱す。此發生より更に電壓の上るときは閃光は兩極間に飛びて多量の電流は流るるに至る可し。

## 無光放電 (Dark discharge)

一電極より他極に向て光を發せざるも尙ほ微量の電



流を認むる放電あり之を無光放電と稱す。此放電も電流が増加するときには、始め發光を認め次に芒光となり更に閃光放電となる。

孤光の安定用抵抗 孤光放電を行ふには、回路内に、孤光以外に更に直列に抵抗を置かざれば不安定なり。此安定度を[S]にて表はすときは、ラツシュ(Rusch)に依れば左の關係あり

$$[S] = R - \frac{SL}{C^2}$$

但し本式中、Rは金屬回路内及び電源内の全抵抗、 $\mu$ 、 $\nu$ は電流の強さ、Lは弧光の長さにして、又た[S]は電極物質の比熱に關係ありて次式に依りて示さる。

$$S = 23 \times 4(1 - 2.78)$$

從て安定度は左式にて示さる

$$[S] = R - \frac{23 \times 4(1 - 2.78)L}{C^2}$$

但し此安定度が〇に等しきか、又は之より小なるときは、孤光は不安定となりて

消滅す可し、從て孤光の安定ならんためには、抵抗Rは左の價を有せざる可からず、

$$R > \frac{23 \times 4(1 - 2.78)L}{C^2}$$

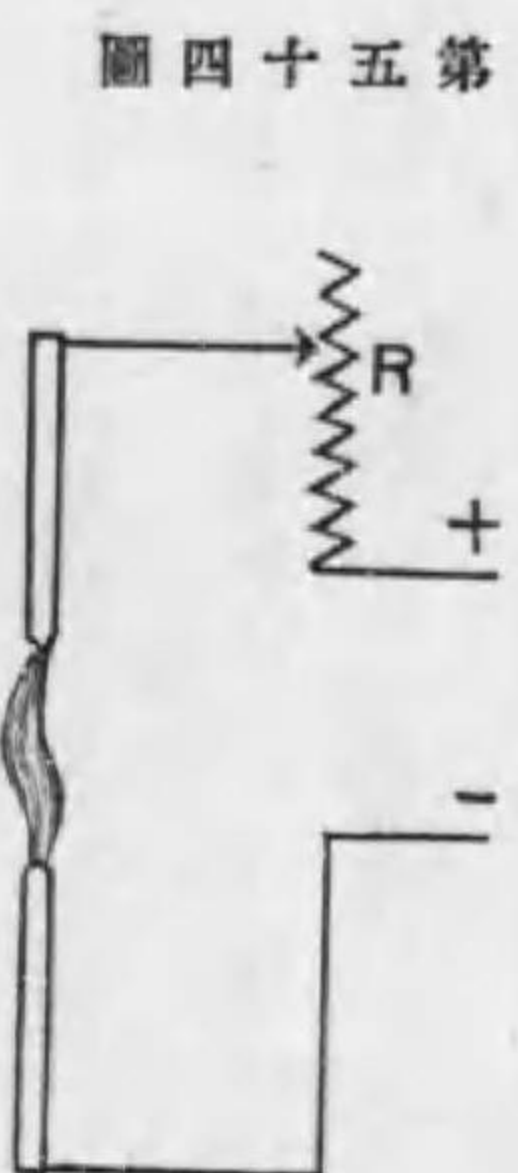
かゝる抵抗を置きて弧光を安定ならしむるには、大略上圖の如き原則に依る。

又た交流の場合には、Rの場所にインダクタンス(Inductance)を置くことあり。インダクタンスのためにはソレノイド様の線輪(鐵板心の周圍に巻き、て變壓器の如くせるものあり)を用ふ。

高壓孤光(High-tension arc) 芒光放電より電流更

に増すときは、放電は高壓孤光となる。此孤光は第十一章に見る硝酸製造に應用せらるるものなり。此孤光放電に就き右抵抗の作用を次に説明せん。

此孤光放電に於ては、電流更に増すときは電壓は反て降るの性あり。之れ電流の増加に依りて孤光及び電極の溫度上昇するに依る。電極殊に陰極の溫度昇るときは、之より逸出する電子の數は増す。又た弧光の溫度上れば、其内の粒子の速



第五十四圖

度は大となる。かくて電子の分子に衝突して、之をイオン化する度は増加し、従て電氣傳導度は増進し、電壓は下降す。之に反して、電流減ずるときはイオン化の度は減じ、電氣傳導度は低下し、電壓は上る可し。故に電源の電壓一定せるときは、電流の少しく増す機會あれば益之の増加すると同時に、或故障のため電流減ずるときは、之は益低減す可し。従て此孤光は不安定なり。

回路中に直列に抵抗を置くときは、此孤光を安定ならしめ得可し。右の如く電流が増して、孤光内の電氣傳導度上るときは、此抵抗の兩端間の電壓は増加す可く（ホイートストン橋の理に依り）、従て兩極間の電壓は下る可し。かくの如くして、回路内の抵抗は電流の増すを防ぎ得可し。同様に孤光内に電流の減ずるときも、此抵抗は其減少を防ぎ得可し。以て回路内の抵抗が電流を調節し孤光を安定ならしむるを理解し得可し。

**高壓孤光に要する電壓** 空氣内にて、 $l$  (種)の距離を有する兩電極間に、高壓孤光を生ずるために要する電壓(ヴォルト)は、電流  $C$  (アンペア)に關係ありて左式の如し。

$$E = 350 + \frac{1251}{\sqrt{C}} \text{ ヴォルト}$$

本式中、三五〇は金屬極の場合に殊に要せらるる電壓にして、此孤光の爲めには陰極に三〇〇ヴォルト、陽極に五〇ヴォルトを要す。又た一二五は電極に無關係なる恒數なり、其價は場合に依り一〇〇—一五〇の間を増減す。而して工業上此種孤光を續くるには、交流にては五〇〇—六〇〇ヴォルト位の電壓を用ふ。

**低壓孤光 (Low-tension arc)** 此孤光は、電熱工業の編に説明する如く、炭化カルシウム等の製造用電爐に使用さるる孤光にて、又た孤光燈、又た水銀燈にも見らるるものなり。此孤光は高壓孤光に比し、電流の激増せるときに生ずるものなり。而して此種の孤光は直流にては四五—六〇ヴォルト、交流にては三〇—三五ヴォルトにて支へ得可し。

低壓孤光は、陰極の溫度上りて其沸點に達し、電子は此極より盛に發生し、且つ陽極より陽イオンの生ずるときに起る。此等の電子及びイオンは孤光内の分子に衝突し、イオン化作用をなすこと盛にして、孤光の電氣傳導度は高く、電流も多く、温

度も高し。此孤光は主に電極の蒸氣と電子より成る、而して其孤光の温度は陰極の沸點に近し。

更に高壓孤光と低壓孤光とを比較せんか。空氣中に起れる高壓孤光に於ては、電氣は其孤光内のイオン化せられたる空氣に依りて傳導せられ、電極は餘り高温度に達せず。低壓孤光に於ては、之が空氣内に起るも尙ほ電極の温度高く、電氣は主に其電極のイオン化されたる蒸氣に依りて傳達せらる。從て高壓孤光と低壓孤光とは其傳導體に於て著しく異なり。

### 第三章 低氣壓下の放電

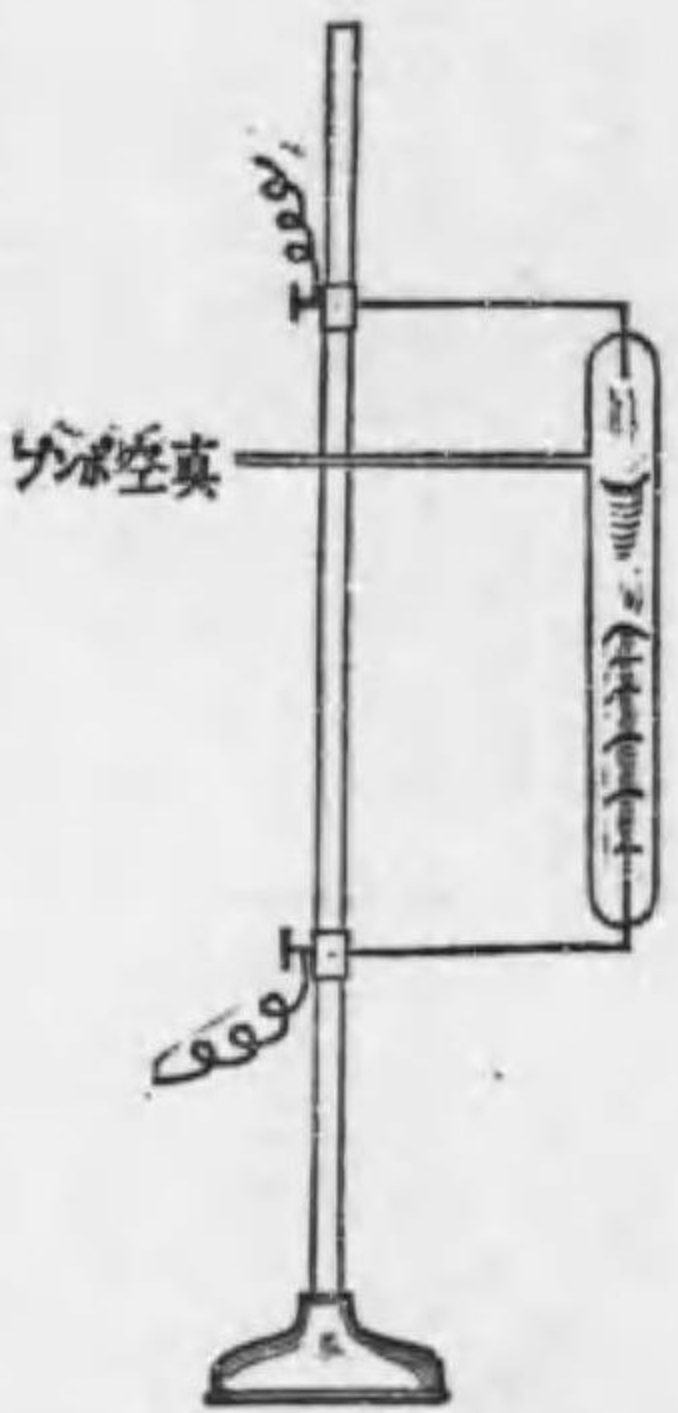
**低壓放電** 氣體内を電氣の通過するとき、其内に起る變化に關する研究は、最近二〇年間非常に長足の進歩をなしたり。此研究は原子の構造に關して光明を與へ、所謂亞原子(Subatomic)化學の發達に對し貢獻する所多大なり。而して放電中低壓氣體内の放電にて起る此種の變化は殊に深く研究せられたるものなり。

外物のイオン化作用を受けざる空氣に、大氣壓下に於て電氣を通過せしめんとせば、一種に對して約三〇、〇〇〇ボルトの電壓を要す。此氣壓下に於て電壓が、電

流通過に要せらるゝ最小限度より稍大なるのみのときは、單に兩極附近のみ發光するを認め得可し(芒光放電)。

上圖管内の氣壓を減じて水銀柱の一種位に至らしめば、兩極の發光部は擴大

第五十五圖



して管内の大部を占むるに至る、此際管内は數多の發光部及暗所に分るる事第五十六圖の如し。而して更に氣壓を低減せしむるときは、クルツクス暗部(Dark space)は擴大され、遂に發光なきに至る可し。又た發光部の色は、管内に在る氣體に依りて異り、例へば窒素は赤色を呈し、二酸化炭素は青色を呈するが如し。

而して管内各所の二點間に於て測定せる電位差電界の強さ及び各所のイオン數の多少は、圖に依りて明かなり。

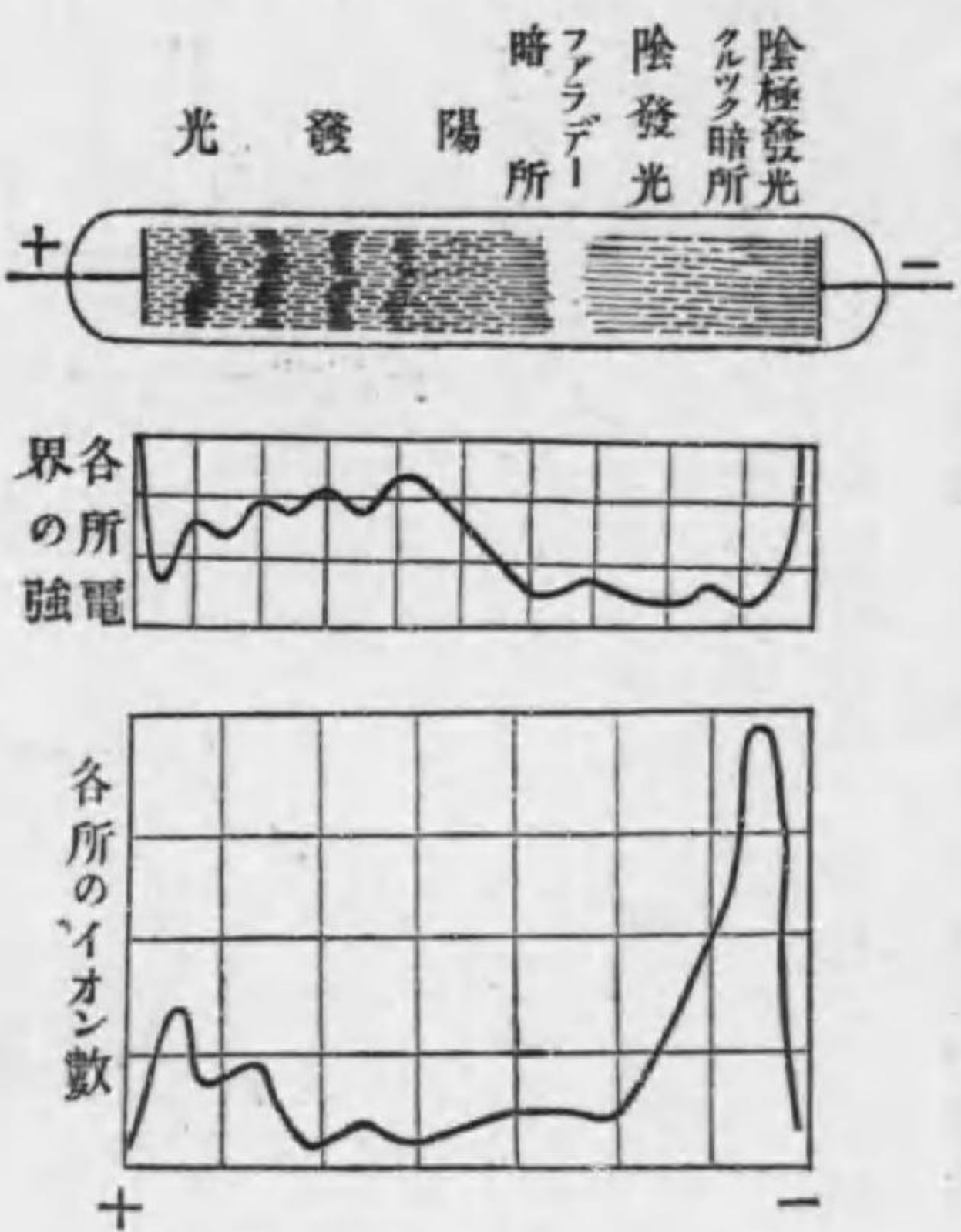
**説明** 右電流の傳導さるるは、低壓氣體内に存在せるイオンが、電位差のため

動かされ、充分のエネルギーを得て、氣體分子と衝突して多くのイオンを生じ、此等イオンが電氣を傳導するに依る。此電位差及びイオン化度との關係は第五十六

圖に示す所の如し。

而して陰極附近に於ては、電位差は陽極附近のそれに比して數倍大なり。故に陰イオンは此所に發生して大速度を以て此極を遠ざかる。此極の附近には陽イオンの堆積を來し、此所と陰極との間には電位差殊に大なり。陰イオンの大速度を以て陽極の方に向ふものは、此途中に氣體分子と衝突して其イオン化を起す。此イオン化には發光の伴ふものにして、陰發光は之に基因す。クルツクス暗所は、イオン化の少き場所にして、其の厚さはイオン衝突間の平均行程、即ち平均自由行程に相當

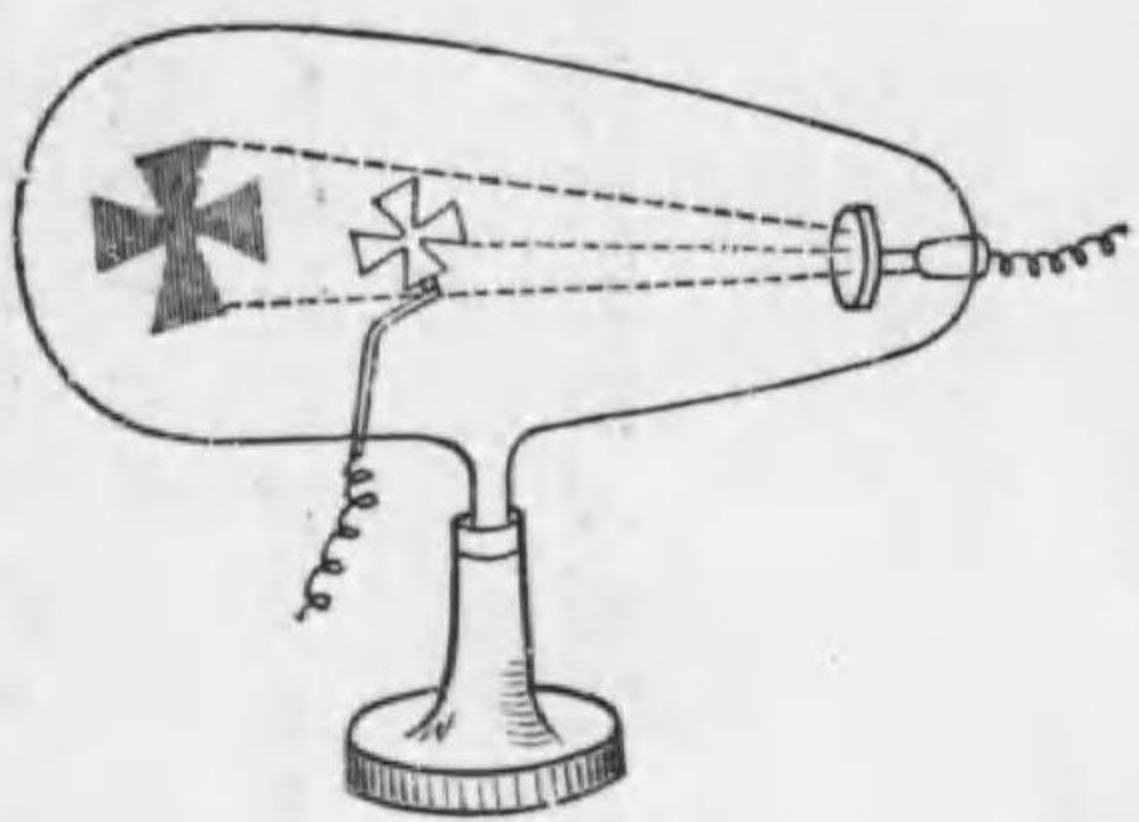
圖 六 十 五 第



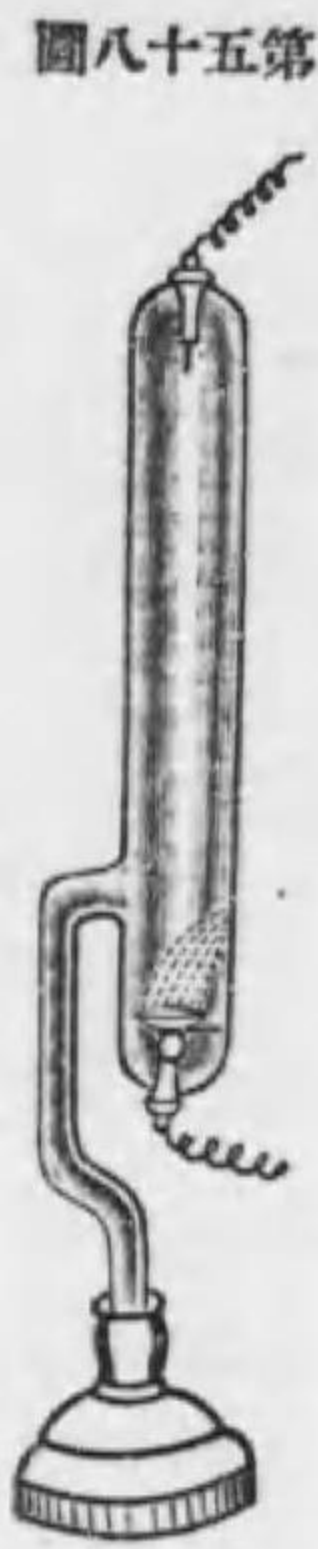
す。而してクルツクス暗所には、陽イオン過剰にして、之より陽極に對する電界の強さ減少し、イオン化は次第に減じ、從て發光も減じて、アラデー暗所を生ず。然るに之より進めば、發光部より來れる陰イオンの爲め電界の強さ次第に増し、又た此所に發光部を現出す、之れ陽光柱の依りて起る所以なり。此柱内に於ても、右に説明せると類似の作用に依りて、明暗の縞を生ず。

兩電極間の距離一一五にして、其内に氣壓一耗の空氣の填充さるる放電管を用ゐ、小感應コイルにて放電を行ふときは、四七〇バルトの電壓にて優に一ミリアマペア位の電流を繼續流通せしめ得可し。而して管内の氣壓一層低きときは、反て非常に高き電壓を要するに至る。X線管に於ては放電のため二〇〇、〇〇〇バルトを要することあり。陰極線(Cathode rays)及び陽線(Positive rays) 右の如き低壓放電に於ては、陰極よりは陰極線を發生し、陽極よりは陽線を發生す、今此等の性質を左に説明せん。

圖 七 十 五 第



陰極線 兩電極間の氣壓を充分に低下するとき、右に説明せし發光とは全然異なる發光をなす。帶青色の光線は陰極面に直角に進みて、放電管の壁に衝突して、此所に螢光を放つを見る。かかる線を陰極線と稱す、陰極線は左の如き特質を有す。



圖八十五第

(一)陰極線は陰極面に直角に發射し、且つ直線に進行す。其途中第五十七圖に示す如く雲母板を垂るときは、之に遮られて陰影を生ず。又た極面を凹狀となすときは、陰極線は一焦點に集まる。

(二)陰極線は陰性電荷を有す。從て其行路は磁場に在りて屈曲せられ、靜電場に在りても屈曲せらるゝこと第五十八圖の如し。

(三)陰極線を焦點に集め、此所に難融性物體を置くときは、此物體はX線(レントゲン Röntgen)の發見する所なれば、又たレントゲン線と稱す(を發生す、普通のX線は此法に依りて發生せしむるものなり。又た右焦點に在る物質は強く熱せられ、硝子の如きは此所に在りては直ちに融解す。

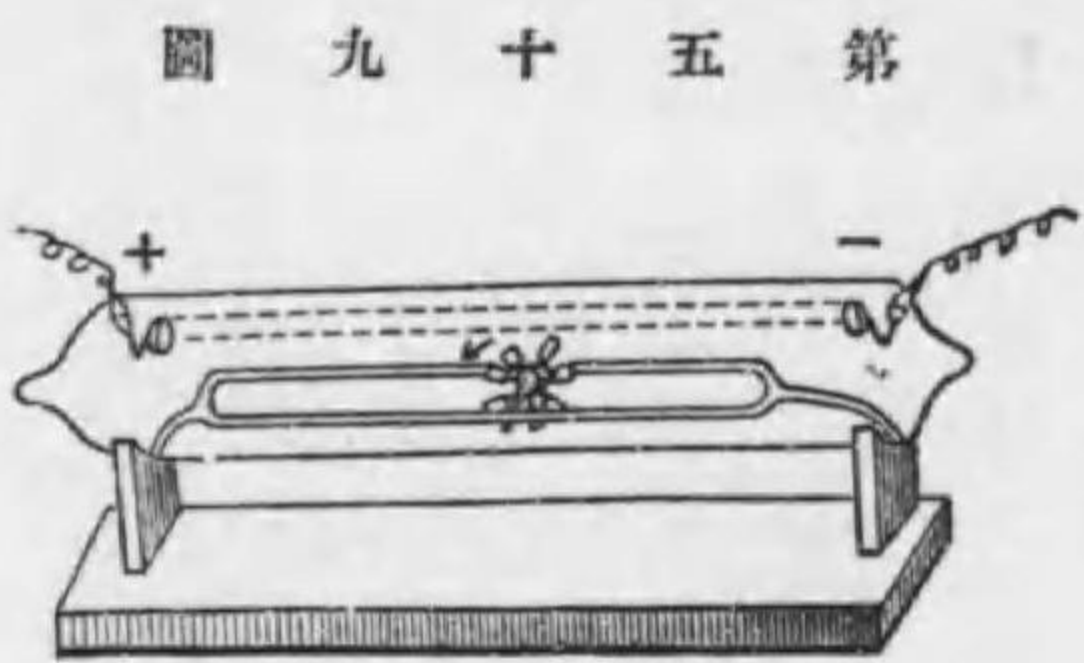
(四)陰極線は機械的壓を有し、第五十九圖の如くするとき、車を廻轉せしめ得可し。

(五)陰極線は透過性ありて、アルミニウム等多くの物質の層を透過す。(此現象はルナール Lenard)の發見する所にして、此性を有する線をルナール線と稱することあり。

(六)陰極線は氣體にイオン化を起し、又た化學變化を起らしむ。此特性は殊に化學に重要なものなり。

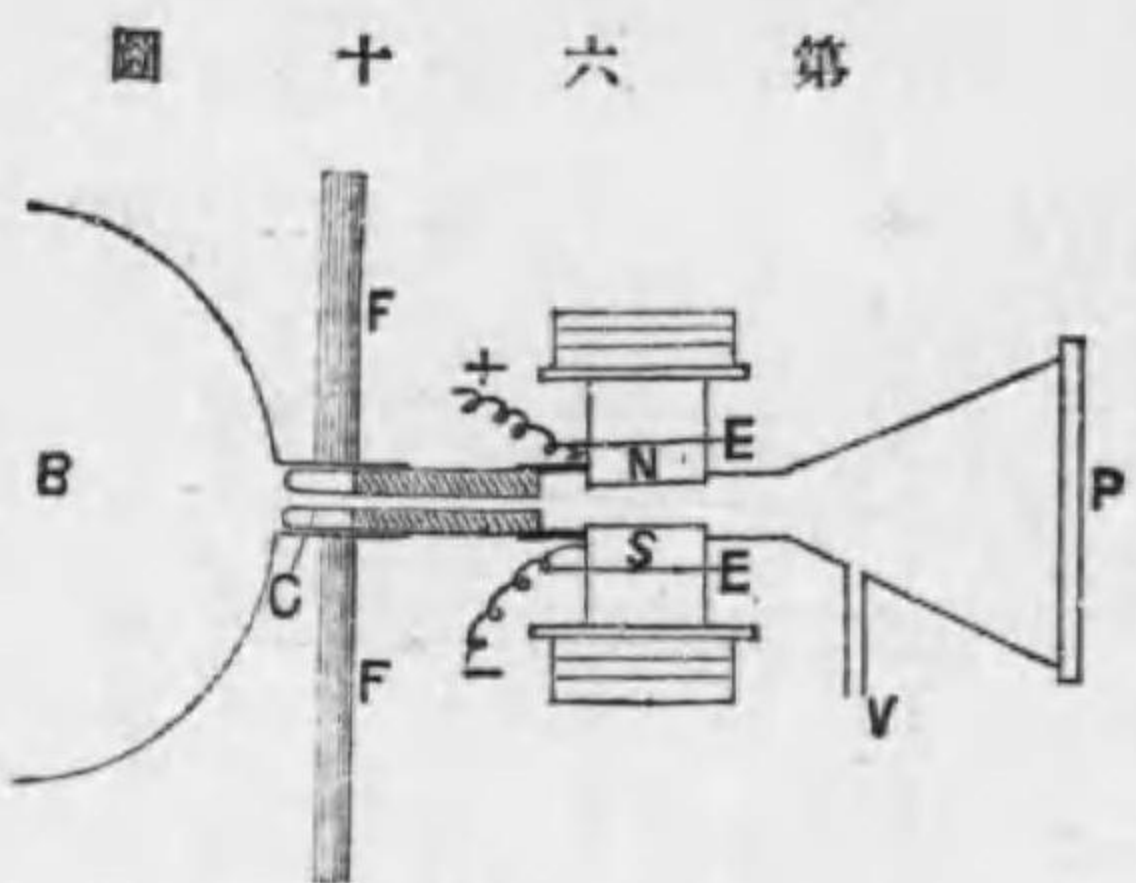
陰極線の實體 陰極線は普通の光線とは異なりて、陰電荷を帶べる粒子即ち電子よりなる。此ことたるや、右の諸性質より自ら明かなる可し。而して電子は、其れが何れの物質より發生するも、常に同様なることは、殊に注意す可きことなり。

此線の速度は甚だ大にして、兩極間の電位差に依りて、多少の差異ありと雖も、普通の光線速度の約十分一の程度なり。



圖九十五第

陽線(Positive rays, Canal rays) 放電管の陰極に、其面に直角に孔を作るときは、其陰極が陰極線を發生すると同時に、陽極より發射する線の其孔を通過するを認め得可し、之を陽線と稱す。之が陰極線と異なるは、之が發生する燐光に依りて、容易に之を知る事を得るにあり。



第六十圖  
B 放電球  
C 陰極(細孔あり)  
V 真空ポンプ  
P 寫眞板  
E エポナイト板  
F 厚鐵板

此線は放電管内の氣體分子の陽電荷を帶べるものより成る。此粒子の氣體分子より生ずるは、電子が何れの物質より生ずるも、常に同一なるとは趣を異にす。即ち陽線の粒子は、之を發生する放電管内の氣體に依りて異なり。

トムソン(J.J. Thomson)の研究 圖に依りて自ら明かなる如く、陽線はCの細孔(1/10 厘以下)を通りてPの寫眞板に達し、之を現像せば其板上に一點を生ず。

又た第六十圖の如く、磁場と靜電氣とを

同時に作用せしむるときは、陽線は一直線に進まずして屈曲し、右の寫眞板上の點の位置は變移す可し。之れ磁石は紙面に直角の方向に陽線を屈曲せしめ、靜電場は此紙面内に陽線を彎曲せしむるを以てなり。陽線は此兩者の合成作用に應ずる屈曲をなす。

磁場と靜電場とが一定せるときは、右屈曲の度は陽粒子の速度、電荷及び質量に應じて定まる。陽粒子の電荷と質量との比即ち  $e/m$  の一定せるときは、其速度高きものは屈曲の度合少く、速度低きものは其度合多し。放電球内の陽粒子は、陽極の作用を受くる道程の長短に依りて其速度を異にす。即ち陽極の附近に生じ、陰極の細孔に達するまでに電界の作用を長く受けたるものは、其速度最も大なり。之に反して、細孔の附近に生じ、此孔を通過するまでに此作用を受くる遠なきは、其速度最も小なり。此理に依りて、陽極よりの各距離に生ずる各粒子の速度は、順序的に異なり。依りてPの寫眞板上に、此等各線の感光に依りて起る諸點は、一曲線を生ず。而して此曲線は拋物線(Parabola)に當るものと證明せられたり。

陽線分析(Positive ray analysis)

$e/m$  の一定なる氣體即ち單一の氣體にては、右の

理に依り之に固有の拋物線寫眞を得可し。而して氣體の種類異なり、從て其質量も異なりて  $e/m$  の價異なるときは、又た之に應ずる固有の拋物線を得可し。トムソンは此理を分析術に應用せり、之を陽線分析と稱す。元來氣體分析を行ふて、其内に何物の存在するかを知るは容易ならざること多し。陽線分析は此場合に便宜を與ふるものなり。

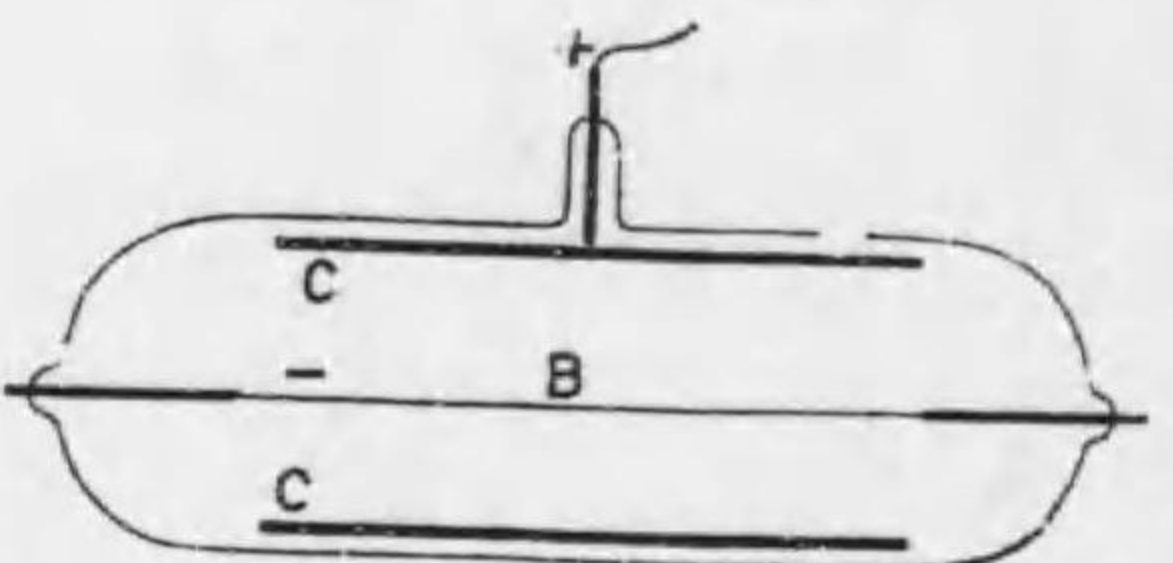
右の如くして得たる拋物線より、 $e/m$  の比を計算する事を得、而して  $e$  は原子價に依りて定まる、二價の元素なれば一價のもの二倍にして、三價元素なれば其三倍なり。元素團にても其價に依りて、 $e$  は自ら明かなり。從て  $m$  即ち質量を知り得可く、質量より直ちに分子量を知り得可し。陽線分析にて氣體の分子量を知るときは、其氣體の何物たるやを知るには甚だ便利なり。

#### 第四章 高温度に於ける放電

高温度の物體のイオン發生

高温度に熱せられたる物體は、之を電極となすと

第六十一圖



きは、之より電子又は陽原子を發射して放電をなす。之を研究せんためには、圖の如き硝子管の内に管狀金屬管  $B$  を陽極となし、金屬線  $B$  を陰極となし、管内を極めて低氣壓となす。

右の  $B$  線を熱するには、絶縁せる電池より電流を送る、又た其線の温度は其電氣抵抗の變化に依りて直ちに之を度り得可し。

右の如く陰極線を熱し以て電流(熱イオン電流 Thermionic current と稱せらる)を起らしむるには、電位差は僅に數ゾルトにて足る。但し陰極となる物質に依りて、此電流の起るに必要なる温度を異にす。例へば白金に於ては  $1000^{\circ}$  度にして、ナトリウムに於ては  $300^{\circ}$  度なるが如し。

電流と温度との關係 右の如く熱せられたる線が、電子を發射するため起る電流は、温度の昇るに從て増加す、其關係を圖示するときは左圖の如し。此電流に

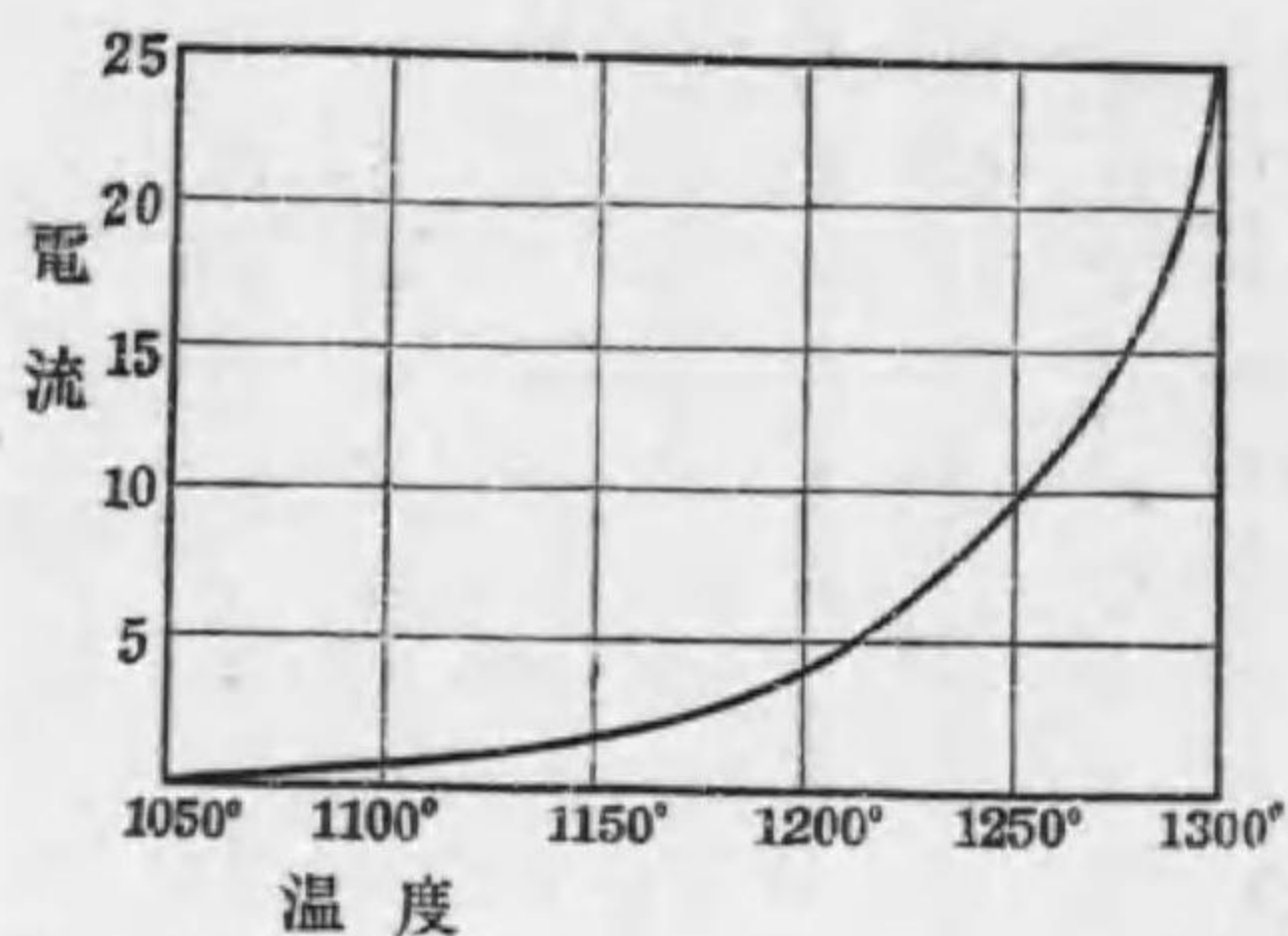
就きて最も能く研究を重ねたるはリチャードソン (O. W. Richardson) にして、氏は此關係に就き次の式を得たり。

$$i = A\theta^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{Q}{\theta}}$$

但し本式中  $i$  は電流の強さを表はし、 $\theta$  は溫度を表はす、又た  $A$  及び  $Q$  は各物質に特有の恒數なり。

説明 電氣良導體金屬中には、多數の電子の遊離するものありて、其分子間に自由に運動することは、恰も氣體分子がエーテル内に運動するが如しと假定し得可し。此假定の下に右の溫度と電流との關

圖 二 十 六 第



係は數理的に誘導せらる。

右の電子は、溫度の上昇するも其數に於て變ずることなく、其運動速度の増すことは、尙ほ恒容氣體分子に於けるが如し。而して其速度上りて其エネルギー増加し、之が導體表面の電子保留力に勝るに至れば、茲に始めて電子は此導體面を離れ

て逸出するものと假定せらる。

導體内の電子を完全氣體分子の如く假定せることは、多くの實驗の結果より證明せらるる所なり。

電流と諸物質の影響 右金屬線に微量の石灰の被覆を施したるものは、之をエーネルト陰極 (Wehnelt cathode) と稱して、電子の好源となる。

右放電管内の氣壓にして餘りに低きにあらざれば、氣體内には青色燐光を放ちて放射の起るを認め得可し。かくの如くして流るる電流は、陰極に依りては其量甚だ多し。低壓空氣内に在りては、純白金面一平方糎に對して  $5 \times 10^{-10}$  アムペアの電流を見るに對し、同大の石灰面よりは  $5 \times 10^{-10}$  の電流を見る。又た後者と同様にして、此管内に空氣の代りに水素の存在するときは  $1.0 \times 10^{-10}$  アムペアの電流を見るに至る、かくの如きは共に石灰面より電子の發射され易きを示すものなり。

水素の微量の存在するときは又た、白金面よりの電流を増す事著し。水素は著しき陽電性元素にして、之が白金表面上に凝縮して陽性層をなすときは、電子の發散を助くるものとも考へらる。



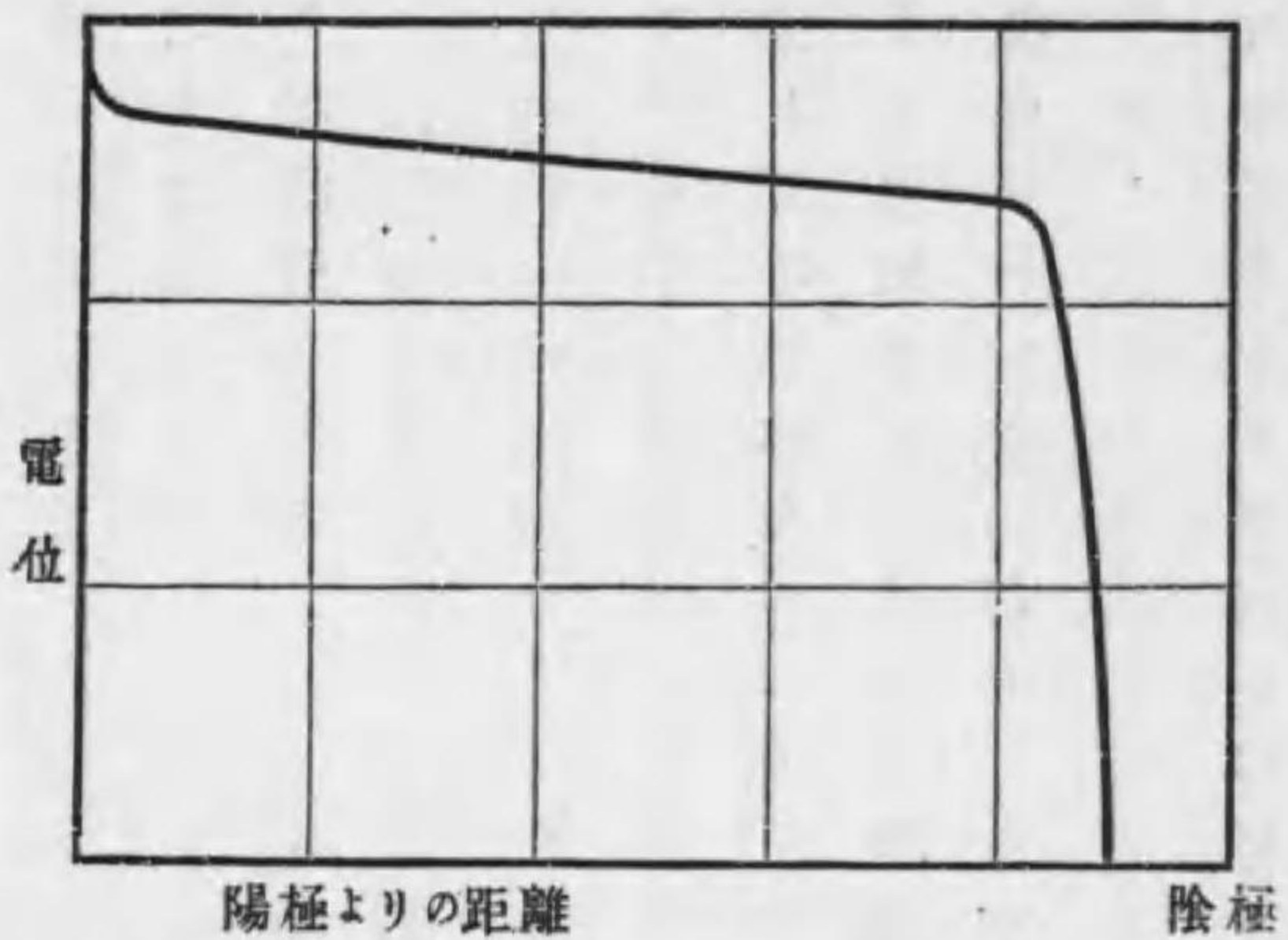
普通の炭素線は之を陰極となすときは、強き低壓の下にも電子を發生し易く、一平方厘の面積に對して數アマムペアを流れしめ得可し。從て之を整流器に應用し

得可く、無線電信受器用のフレミングの辨仕掛 (Flemming valve work) は此理に依りて製せらる。かくの如く炭素が電子を發射し易きは、其内に含有さるる不純物の爲めなるが如し。

焰内の傳導 氣體の傳導度が、焰に依りて著しく上昇することは永く知られたる事實なり。白金板の兩電極の距離を一厘となし、之をブロン焰内に置き、電壓を二〇〇ヴォルトに高むるときは、一アマムペア程度の電流を見るに至る可し。

今其兩極間に於ける電位の分配を示すために、其距離を一八厘となし、其間の各所に於て測

第三十六圖



定せる電位差の例を右圖に示す。

本圖に依りて之を見るときは、陰極附近に於て電位は急に昇り、兩極間の全電位差の五分四以上は實に此所にて上昇す。而して此極より陽極の方向に向て進むに從て、電位差は均等に除々に上昇し、而して陽極附近に於て又た急に少しく上昇す。

右の一定に除々に電位の昇る範圍に於ては、イオン化とイオンの復結 (Recombination) とが相等しくして、此範圍内にてはイオン化せるも其イオンは極に達せざるを以て、電流は此範圍のイオン化度に關係する事少なし。

然るに兩極附近に於ては復結少く、陰極附近に就きて見るに、陰イオンは迅速に此極を去り、陽イオンは速に此所に來る可し。故に此所には陽イオンの堆積ある可きなり。

鹽類殊にアルカリ鹽の陰極附近に存在するときには、殊に傳導度に著しき増加を見る。此附近にて影響多きは兩極間の電位差の大部は此所に存し、此部分に起る鹽類のイオン化は、殊に傳導度の上昇を來たすによる。

管内に存在する鹽類の電氣傳導は、其原子に依りて電氣の輸送さるるに基づくものにして、水溶液内の鹽の電氣傳導と相類似す。而して此鹽の一定量を焔に供給して傳導さるる電流を此鹽の水溶液に通ずるときは其電解さるる量は右供給量と相等し。以て同一鹽の水溶液内の傳導と、焔中の傳導とに密接の關係あるを知る可きなり。

又た一極に鹽類の被覆をなすときは、其極が陰極となる方向の電流は殊に流れ易し。故にかかる電極を用ゐて管内に交流を通ずるときは、被覆せる極が陰極となる場合のみ電流の多く流るるは明かなり。従て此原則は交流を直流に變ずるに應用し得可し。

### 第五章 エックス線(X-rays)又はレントゲン線(Röntgen rays)

放電管内の氣體を殆んど全部排出して、電氣の殆んど傳導されざる限度に至るときは、陰極に對する管の表面は美麗なる螢光を放ち、其表面より發射する線は硝

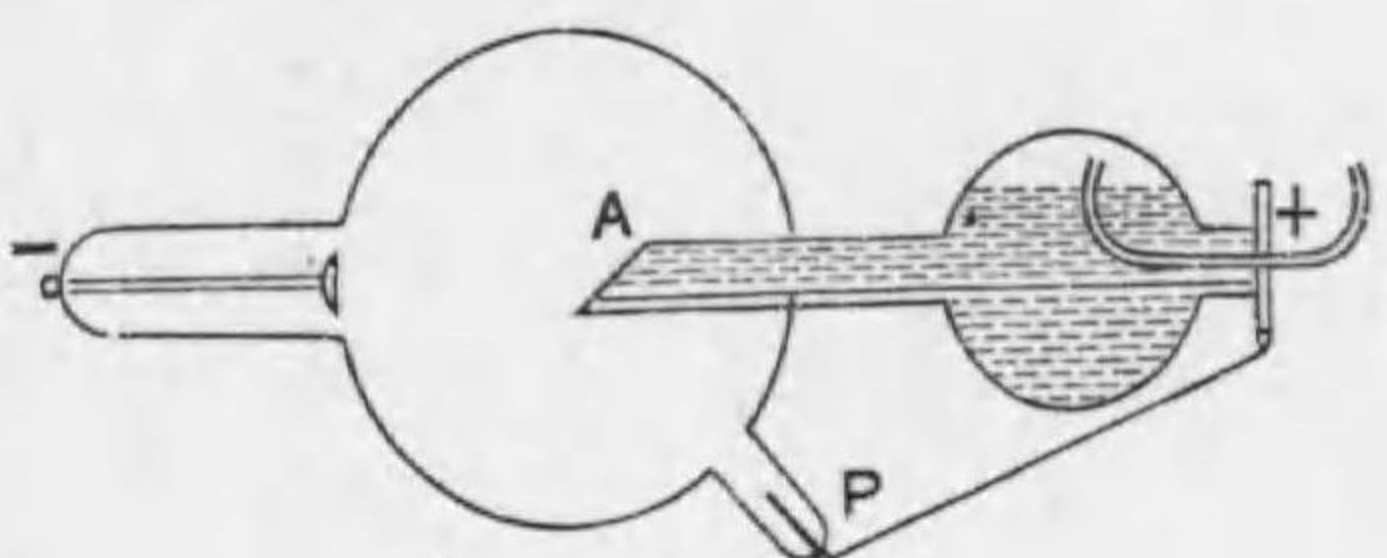
子を透過し、且つ寫眞板を黒色の紙に包むも尙ほ之に感光せしむ。此線は一八九五年レントゲンの發見する所にして、X線と稱せられ、又た發見者の名に従つてレントゲン線と稱せらる。

X線管(X-rays tube)

放電管内を非常の低氣壓となし、陰極線を發生せしむるときは、此線にて射られたる面はX線を放射す。陰極線は多量のエネルギーを有し、之を焦點に集め、此點に硝子を置く時は發熱甚しく硝子は直ちに融解す可し。

近來迄多く用ゐられたるX線管は、上圖に示す如きものなり。陰極はアルミニウム製にして、凹形をなし、之より發射する陰極線の焦點をAの平滑なる白金板上に作る。此白金板を對陰極板(Ani-cathode)と稱す。此板は其背後に水を循環せしめて之を冷却す。又たPは陽極の一部をなす。此極の作用はX線管の作用に好果を有す、然れども其理由は充分明瞭ならず。此管内に放電せしむるに要する電壓

第 十 四 圖

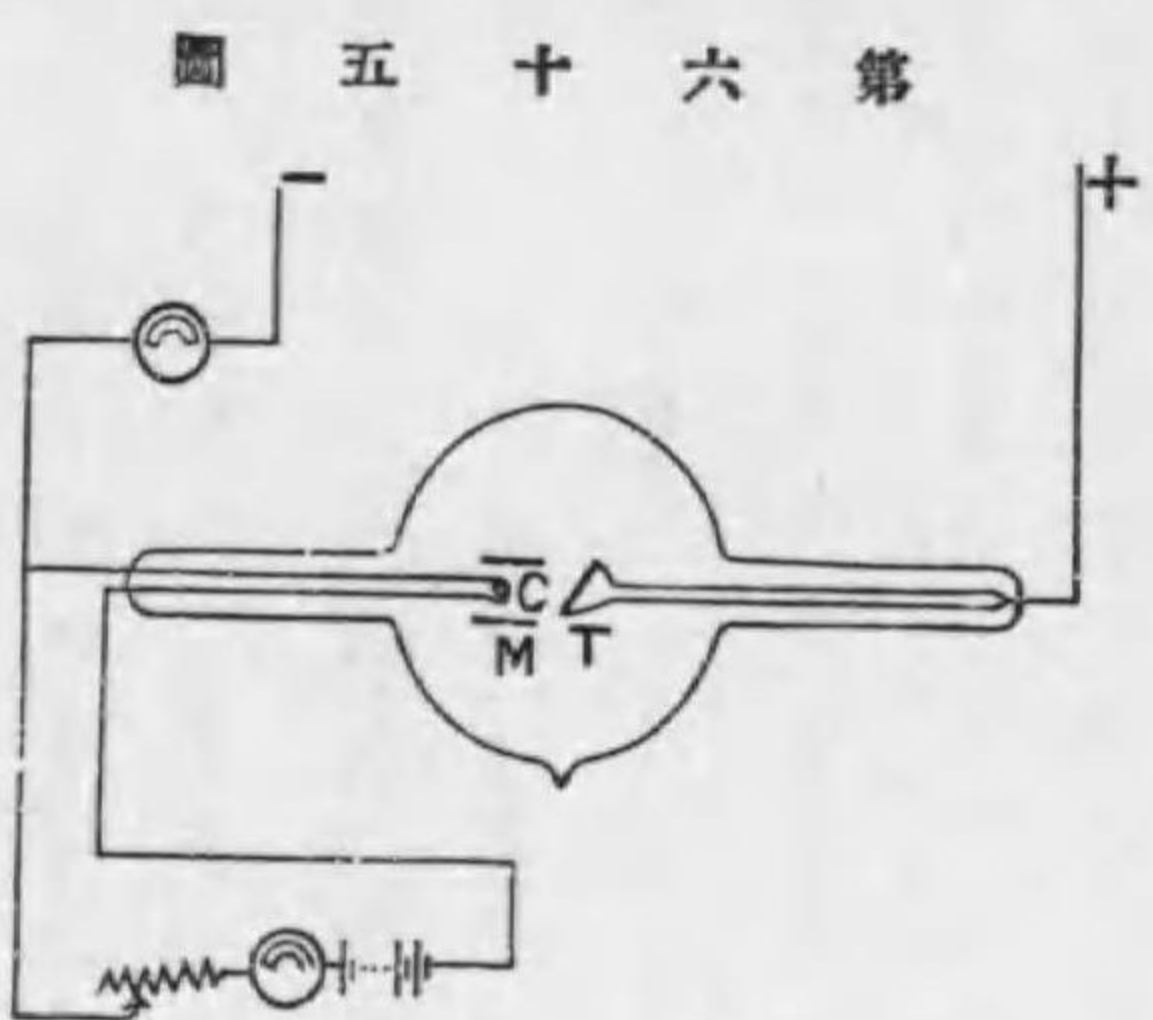


は一五〇、〇〇〇ボルトの程度の高壓なり。

此管内に放電の起るは、此管内に残れる微量の氣體に依る。而して其氣壓低ければ電壓益高きを要し、陰極線の速度は之が爲めに益上る可し。而して陰極線の速度は之より生ずるX線の性質に影響あり。此装置に於ては、管内の氣壓は自然に變更し易く、爲めに常に氣壓の調節を要す。又所要の透通力を有するX線を作る爲めには、之に相應する氣壓となさざる可からず。

かくの如きは決して容易なる操作にあらず。

クーリッジ(W. D. Coolidge)は以上のX線管の缺陷を除くために上圖の如き改良をなせり。陰極は之を高温度に熱するときは、放電管内に全く氣體の残留せざるも、尙ほ容易に電子を放ちて放電するは、已に示す所なり。依りて氏は、陰極Cをタングステン螺線となし、此管内の放電を行ふには、先づ之に電流を通じて熱す。而して之より發射される電子は、Mなるモリブデンの



第六十五圖

管にてTなる對陰極板(又は標板(Target))上に集めらる。此對陰極板は、全部タングステンにて造られ、別に冷却装置を施さず。

此X線管内に發生せる電子、即ち熱イオンの數は、之をC線の温度にて自由に定め得可く、其電子の速度は之れ又た兩極に加ふる電位差に依りて自由に變更し得可し。從て此管を用ふるときは、所要のX線を自由に發生し得可きなり。

X線の性質 X線は、普通の光線の如く、光源より一直線に進み、反射、屈折等の現象を呈し、又た電場或は磁場の爲めに屈折せず、(陰極線又は陽線は此等の爲めに屈折せらる。)然れどもX線は、普通光線に比して、其波長甚だ小なり。今之と普通線との比較を左に示す。

無線電信用電波  
最長熱線波  
紅色光波  
紫色光波  
紫外線波  
X線波

波長(厘米)  
 $3 \times 10^3 - 1 \times 10^5$   
 $6 \times 10^{-3}$   
 $6 \times 10^{-5}$   
 $4 \times 10^{-5}$   
 $4 \times 10^{-5} - 5.0 \times 10^{-5}$   
 $10^{-8} - 10^{-9}$

X線の波長はかくの如く小にして、水素分子の直径( $3.5 \times 10^{-8}$ )より稍小なり。又た空氣の分子間の距離( $3 \times 10^{-7}$ )に比しては、遙に小なり。

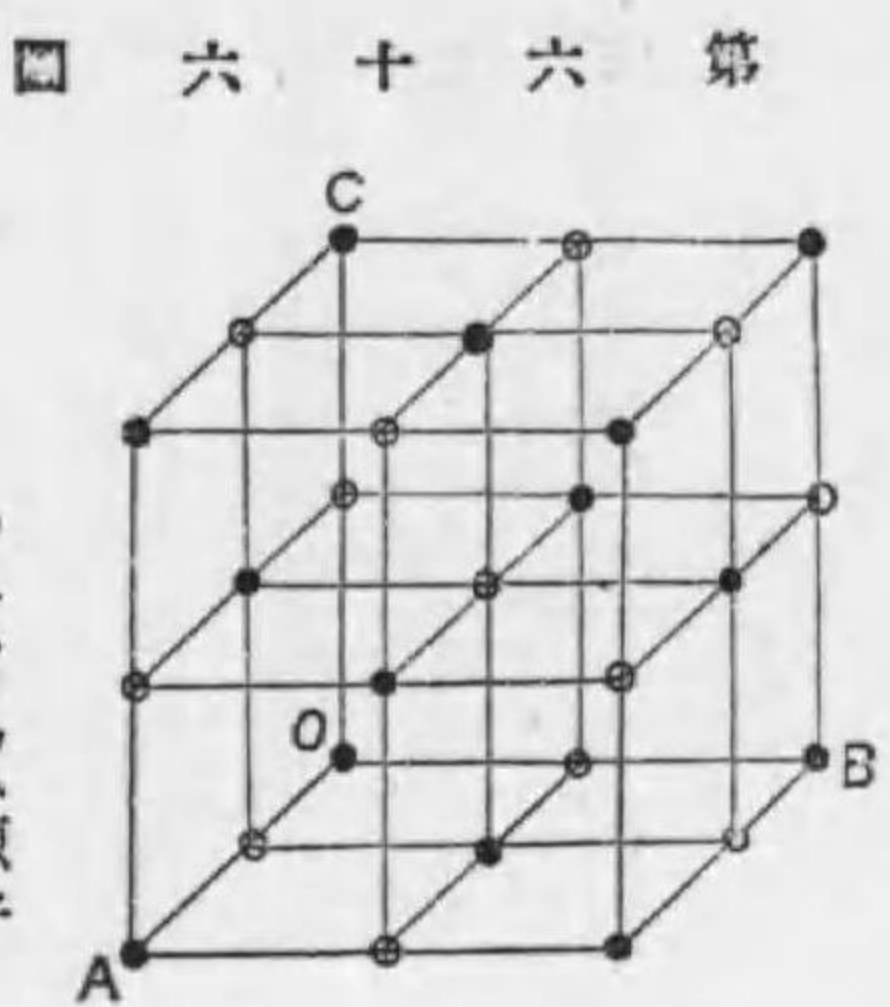
X線は、右の如く波長小にして、其透過力は甚だ強し。而して其波長は右の如く廣き範囲内にあり、其透過力の強度も、此範囲に應じて差別あり。其透過力弱きは、之を柔線(Soft rays)と稱し、其強きは之を硬線(Hard rays)と稱す。柔線は陰極線の速度小なるときに發生し、硬線は其速度大なるときに發生す。

**結晶上の作用** X線が平滑なる結晶面上に投射さるるときは、其反射は普通光線の其れと異なる。之れ結晶を構成する各單位即ち粒子が、普通光線の波長に比しては甚だ小なれども、X線の波長に比較せば略之と相等しきに依る。結晶面はX線に對しては平滑ならず。加之X線は、其透過性甚だ強きを以て、之が結晶面に投射さるる時は之を透過す。ラウエ(M. Laue)は此波長の小なるを以て、X線を結晶面上に投射せしむる時は、屈解(Diffraction)の起る可きを説けり。X線を結晶上に投射せしむるときは、其透過線に於ても、亦た其反射線に於ても、共に此現象ある

を見る。此現象は、結晶内其單位の配列研究に對して、絶好の端緒を開きたり。

**結晶の空間格子(Space Lattice)** ブラウエ(Bravis)の提唱に依り、近來は、結晶をなす原子は、一定の對稱をなして配列さるるものと説明さるるに至れり。結晶の最も簡

易なる正方晶系の場合に就きて之を説明せんか。第六十六圖の如く、 $OAB$ 、 $OAC$



$O$ 及び $OBC$ に平行なる多數の平面が互に相交り、原子は其交叉點に存在するものと考ふ。かくの如き配列を空間格子と稱す。

**反射線の研究** X線は結晶の表面に投射さるる時は、其内部に迄到達す。其反射さるるに當りては、表面のみならず、内部の諸原子も反射中心となりて、此等より反射せるものが互に相干渉す。左圖の如く結晶面に平行にして結晶内に在る三平面 $pqr$ を考へ、X線

は $PQ$ の方向に進みて、其前面(Wave front)は $P_1P_2$ なりと考ふ。而してX線の $Q_1Q_2$ より反射して $Q_2R$ 線内に進むときは、此等各線の路程の差が、波長の整数倍な

る時は其強度最高し。Q、Q<sub>1</sub>二點よりQ<sub>2</sub>Rの方向に進む線の路程の差は左の如し。

$$(PQ_1 + Q_1Q_2) - PQ_2 = P_1Q_1 + Q_1N - P_1D = DN = Q_2N \sin \theta = 2d \sin \theta$$

但しdは各面の距離なり、然らば2d sin θが波長の整数倍なるときは、Q<sub>2</sub>Rの線内には、X線のエネルギー最大なり従て此線の寫眞板に會する點は感光強し。かくの如くして表はるる現象は、左の如く普通光線の屈解格子 (Diffraction grating) の現象と酷似するものあり。

右の如く、反射線の感光度強きは種々の投射角の場合に起る。今結晶面を少しづつ傾け、以つて投射角θを順次に變更せば、右の如き數多の感光強き反射線を生じ得可し。此等の場合には、常に右式の2d sin θは波長λの整数倍なる可し、故にnを整数とせば、感光強き線には次の如き關係ある可きなり。

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

$$(n+1)\lambda = 2d \sin \theta'$$

然るときは左の式を得可し。

$$n\lambda - (n+1)\lambda = -\lambda = 2d(\sin \theta' - \sin \theta)$$

θの角度は之を測定することを得べければ、波長を定めば、以てd即ち結晶の單位を貫く兩平行面の距離を計算し得可し。

かくの如く、結晶の基礎面に平行にして、且つ結晶單位の存在する平面の距離を定むるときは、以て右に説明せる空間格子を定め得可きなり。

X線は唯に其反射線に依るのみならず、其通過線に依つても、亦た結晶内原子の位置を窺ふを得べし。

**結晶の單位は原子** ブラッグ (W.L. Bragg) は更に進みて、結晶は分子にて構成されるにあらざりて、原子より構成される事を主張するに至れり。岩鹽に就きて之を見れば、其正方形の結晶は、第六十六圖の如く構成せらる。但し●は鹽素、○はナトリウム原子を示す。かくの如く各原子を區別し得るは、各元素の原子より反射するX線に差違あるに依る。

X線に依りて、固體內原子の配置を研究することは、近來益々進歩し、今や鹽素酸カ

リウムの如き結晶内の原子の位置をも示し得るに至れり。立體化學(Stereochemistry)として、主に有機物分子内の原子配置を推論する學が、世人に注意されたるは未だ甚だ古しとせず。今は已に實驗的に、結晶内原子の位置を確定し得るに至れるは、此方面に於ける學術進歩の速かなるを語るものと云ふべし。

**諸元素より生ずるX線分光** X線管に於て、種々の元素を對陰極板となすときは、何れの元素も、之に固有なる波長のX線を生ず。此現象は、種々の氣態の元素を熱して、固有波長の分光を發生すると酷似す。而して右固有のX線を其元素のX線分光或はスペクトルと稱す。

各元素より發生する固有のX線分光は、元素の原子量と密接の關係あり。即ち原子量大なる元素より發生するX線は、其波長小なり。更に詳言せば、其波長は元素の原子順數(Atomic number)即ち元素を原子量の順序に書き列ねたるべき番數の自乗に反比す。換言せば此X線の振動數は原子順數の自乗に比例す。

氣態元素より發射する光線のスペクトルを検せば、其元素の何なるかは窺ひ得られ、普通其方法をスペクトル分析と稱す。之と同理にて元素の對陰極板より發

射するX線も、亦た其元素の何なるやを窺ふの具となる可きなり。一元素より發射するX線の振動數は、右の如く其元素の原子順數の自乗に比例するを以て、X線の波長を測れば、其元素が原子量の順序に列べて第何番なるやは、單に計算にて之を判定し得べし。但しX線スペクトルの波長測定はX線分光計(X-ray spectrometer)に依る。

**X線の發生に必要なる刺戟** 元素をX線管の對陰極板となし、固有のX線を發生せしむる爲めには、陰極線(電子)の速度充分大なるを要す。此速度は、又た右元素の原子量に關係あり。即ち原子量大なる元素より此線を發生せしむるには、大なる陰極線速度を要す。詳言せば、此陰極線の限界速度は、元素の原子順數に比例す。以上の如く、元素の固有X線の波長、及び此線を發生せしむるに要する陰極線の速度が、原子順數に關係することの發見は、原子の構造に關して重大なる意義を有するものなり。

元素の固有X線は他のX線に依りて之を起し得可し。而して此主動たる可きX線の振動數は、誘起さる可きX線の振動數より大なるを要す。即ち其發生に大

なるエネルギーを要するX線は、其發生に比較的小なるエネルギーを要するX線を發生せしめ得可きなり。

**X線の吸収** 波長單一なるX線が、或物體を透過するときは、其一部は吸収せらる。而して其波長の大なるX線は吸収殊に甚し。換言せば波長の小なるものは其透過力大なり。此關係を更に明瞭にせんか、X線の吸収率(Coefficient of absorption)は、各物質に固有にして、左式の如き關係あり。

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (\text{I: 透過率, } I_0: \text{入射率, } \mu: \text{吸収係数, } x: \text{物質の厚さ})$$

X線の吸収はかくの如く波長に依りて異なり、故に種々の厚さの金屬を通過せしめ、其吸収さるるや否やに依りて、X線の區別をなし得可きなり。此金屬には普通アルミニウムの薄板を用ふ、之れ此金屬は、之を任意の厚さとなし易く、且つ其固有X線の起り易からざるに依る。

## 第六章 光電氣及び光化學 (Photo-electricity and Photo-chemistry)

(Photo-chemistry)

**光電氣** 能く絶縁せる金屬板の表面が紫外線に照らさるときは、此板は陽電氣を負ふに至る。而してアルカリ金屬の如きは、殊に其性顯著なり。此種の現象に就きては、ハルワツクス(Hallwachs)の研究する所多く、氏は之に光電作用(Photo-electric effect)の名稱を與へたり。

此現象は金屬の表面より電子(特に光電子 Photo-electron と稱せらる)の逸出するに依りて、之が陽電性となるに基因す。而して紫外線は、其波長の短きが故に、特に此作用あり。何れの物質も、之が光電作用を呈するには、之を照す光線の波長に制限あり、而して此制限は各物質に依りて異なり。而して陽電性物質は、波長の長き光線にて、尙ほ光電作用を呈し、陰電性物質は之が爲めには波長の短き光線を要す。

**光電子の速度と電位** 金屬板を充分絶縁し、之を紫外線にて照すときは、此板の表面は光電子を放出して次第に陽性となり(其電位は益上昇す)速度の大なる電子の逸出をも妨げ得るに足るに至る可し。而してその電位は此逸出の最大速度を定むる尺度となる、(一アルトの電位差は、 $5.9 \times 10^{-1}$  電/秒)の速度の電子を止むるに足り、電子の速度は、之を保留するに要する電位差の平方根に比例す。

光電子の速度は、之を逸出せしむる光線の強度に關係することなくして、此光線の振動數 $n$ に關係す。投射光線に依りて、金屬面より最大速度の光電子を逸出せしむるに要するエネルギーは、之が爲めに生ずる陽電位 $\phi$ との間に、次式の如き關係あり。

$$h\nu - \phi = eV$$

但し $e$ は電子の電荷を示す。而して此價は光線が此電子に與ふる全エネルギーなり。

又た逸出する電子の有するエネルギーは、其速度と質量とより定まるものなるが、一物體より逸出する光電子の速度には種々あり。最大の速度を有する電子は、物體の表面に生ずるものにして、其内部より生ずるものの速度は之より小なり。之れ内部より表面に至るまでに抵抗あるに依る。従て光電子の速度は、表面の電位に應ずる最大のものより零に至る(故に各電子のエネルギーに不同あり)。

光電子エネルギーと量子論(Quantum theory) プランク及びアインシュタイン(Planck and Einstein)に依れば、或物質が放射エネルギーを放出する場合には、其量は連続的

にあらずして、一小定量づつ切れ切れなり。即ち其エネルギーの放出は、水中より氣體が泡をなして逸出するが如く、断片的なり。此エネルギーの一小量は、エネルギーの原子とも稱す可きものにして、之を其量子(Quantum)と稱す。エネルギーに量子あるは、電氣に電子あると酷似す。

凡て放射エネルギーの量子は、其放射の振動數 $n$ に比例す。今此一量子のエネルギー $E$ にて表はすときは此關係は次の如し。

$$E = hn$$

但し此 $h$ なる恒數は之をプランクの恒數と稱す( $6.55 \times 10^{-27}$  エルグに當る。)

$n$ の振動數を有する光線に依りて、金屬面を照すときは、其表面の電子は、其光線のエネルギーを吸収して其所より逸出す。而して此一光電子逸出に要するエネルギー $E$ には左式の關係あり。

$$E = ken = hn \quad (\text{從て } ke = h; h = k/e)$$

此式は實驗上正確なるものなり。然らば表面より一光電子を逸出せしむるに要するエネルギーは、投射線のエネルギーの一量子と相等しきを知る可し。之れ



即ち光電作用に於ては一量子のエネルギーにて、一光電子を生ずるを示すものと云ふ可し。

量子論はエネルギーを攻究するには、甚だ有効と見做され熱力學に於ては重視さるゝに至れり。

**光電作用の電流密度**

金屬面が光線に照らされて、之より光電子の逸出すると

きは、此面よりは他の極に對して電流を生ず。而して其單位面より生ずる電流は、光線の強さに比例す。之れ即ち光電子の數は光線の強さに依りて定まることを示す。(但し光電子の速度は、光線の波長に依りて定まり光線の強さに關係なし。又た溫度は、光電子の放出に依る電流には、關係あること少し。)

**非金屬の光電作用**

非金屬は、一般に金屬に比し陰電性にして、電子を失ひ溢る

性あり。從て此等より電子を逸出せしむるには、多量のエネルギーを要す。非金屬の光電作用を現はすには、振動數多き、換言せば波長小なる光線を要す。

非金屬は一般に電氣の不良導體なり、從て其内には殆んど遊離電子を有せず。然るに、之が波長の小なる光線に照らさるるときは、其内部にも遊離電子を生じ、電

氣を傳導し得るに至る。例へば硫黃の如きは、之を石英製水銀ランプにて照らす時は、多少の電氣を導き得るに至る。セレンの如きは、此性殊に著しきを以て、人の注意を惹く。

**光化學反應 (Photo-chemical reaction)**

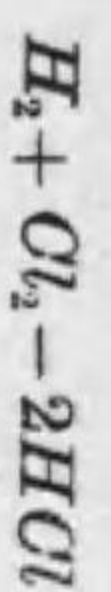
光化學作用(例へば紫外線の作用) 依り、主化學反應のみ起るときは、ボーデンスタインに依れば、其光エネルギーの量子  $M$  (光電子と同數) と其反應に加はる分子數  $N$  とは殆んど相等し從て其比は、一に近し。

今二—三の光化學變化に就きて見るに左の如し。

$3O_2 = 2O_3$	$M/h\nu$
	1
$2NH_3 = N_2 + 3H_2$	4

然るに副光化學反應の起る場合は、右の比は之より一層大なること左例の如し。

$2O_3 = 3O_2$	$M/h\nu$
	$10^2 - 10^3$
$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$	100

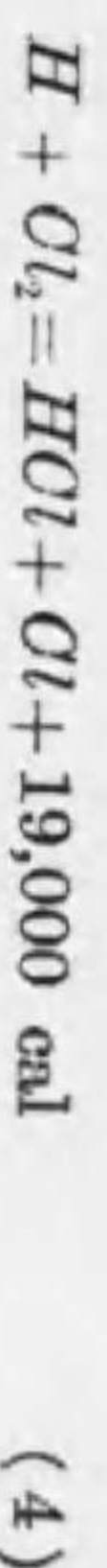
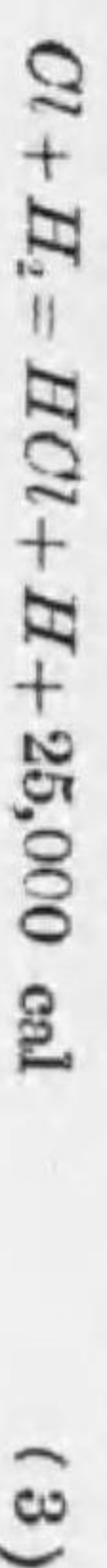


10%

而して茲に注意す可きは、此副反應の起る場合に於ても、鹽酸の生成に於て此比の殊に大なる事なり。

主光化學反應に於て  $M/m$  の比が一に近きは、放射化學反應殊に  $\alpha$  粒子(二八七ベ  
ーシ参照)に依りて起る反應に於て、 $M/N$  の比が一に近きと比較して興味あり。但  
し  $N$  は其反應に依りて生ずる電子双數(Pair)なり。此等の比が共に一に近きは、 $N$   
と  $m$  とが互に相近きを示す。 $N$  と  $m$  と相近きは次の意味あり。光化學反應にて、  
一光電子の逸出にて一分子の反應生成物ある如く、 $\alpha$  粒子に依る化學反應にては  
一雙のイオンの生成に依りて一分子の反應生成物あり。

**鹽化水素の合成**  $\alpha$  粒子に依りて、鹽素と水素とより、鹽化水素の合成さるると  
きは、其分子數とイオン双數の比甚だ大にして、副光化學反應中に於ても  $M/m$  の價  
格外に大なり。之に就きては種々の説明を與ふるものあり、今其一例を左に示す。  
ネルンストは氏の熱定理より次の反應熱を計算せり。



光線にて鹽素分子の解離する爲めに、如何なる波長の光線を要するかは、アイン  
スタイン式に依りて計算し得可し。光線にて生ぜる鹽素原子は、先づ(3)の反應を  
なし、かくて生ずる水素原子は更に鹽素分子と(4)式の如く結合し、之にて生ずる鹽  
素は又た(3)式の反應をなし得可し。之を反覆するときは、一度生ぜる鹽素原子が、  
如何に鹽化水素分子の多數を生し得るかを知り得可し。

光化學反應に於ては、右の如き副反應と見做さるゝもの多く、分子が始め中性原  
子に解離せられ之が中間物となりて、化學作用をなす如く説明さるる例少からず。  
**光化學反應と放射化學反應との比較** 光化學反應に於ては、所謂エーテル振動  
なる放射エネルギーにて分子の解離をなす。 $\alpha$  又は  $\beta$  粒子(電子)に依る化學反應  
に於ては、此解離は其粒子の運動エネルギーに依る。

**反應の溫度係數** 化學反應の速度は、一般に溫度の上昇にて著しく増進す、即ち一〇度の溫度上昇に對して二—三倍となる。かかる大なる溫度係數は、之を其内の運動エネルギーの増加を以て説明し得可きにあらず。茲に於てか、化學反應の前に、分子は或方法にて活性となるものと假定せらる、而して其活性となることは溫度に依りて増進せらる。

ルーキス(W. O. McC Lewis)は之に關して次の如き説明をなす。一般に化學變化の起るとき之が活性となるに必要なエネルギーは、分子が赤外線 Infrared radiation)を吸収するに依りて供給せらる。氏は更に接觸作用も亦た、此光線の吸収にて起るものなることを提唱す。

## 第七章 イオン化に依る化學變化

**活放射性(Radioactivity)** ラヂウムは、常に放射線及び粒子を放出して變化す。かくの如き性質を活放射性と云ふ。この如き性質はラヂウムに限るにあらずして、

ウラン、トリウム等も亦た之を有す。

**放射の種類** ラヂウム等種々の活放射性物質は次の三種の放射をなす。

I.  $\alpha$  粒子( $\alpha$ -Particles)

II.  $\beta$  粒子( $\beta$ -Particles)

III.  $\gamma$  線( $\gamma$ -Rays)

今此等に就きて少しく左に説明せん。

**$\alpha$  粒子** 之はヘリウムなる元素の原子其原子量は、水素の其れの四倍にして、氣體分子は一原子よりなるにして、其放出さるゝに當りては、二單位の陽電荷を有し、普通光線速度の一五分一乃至二〇分一の大速度を有す。

$\alpha$  粒子は右の如く其質量大にして、其速度亦た甚だ大なるを以て、其運動量亦た甚だ大なり。之を以て、之が他の分子又は原子に衝突するときは、著しきイオン化作用をなす。 $\alpha$  粒子は、之が放出さるゝ母元素に從つて、多少其初速度を異にすと雖も、今左にラヂウムより逸出する $\alpha$  粒子に就きて、其速度及び其イオン化の程度を示さん。

初速度 一秒間に

$1.53 \times 10^9 \text{ cm}$

空氣中に生ずるイオン双數  $1.45 \times 10^9$

かくの如き大速度を有する一箇の $\alpha$ 粒子は、之が空氣中を飛行し、空氣よりかくの如き無数のイオンを生ずるときは、其運動エネルギーは次第に減少す。而して充分之を失ふ迄に、空氣を透過し得る路程 (Range) は僅に三五二種なり。

**$\alpha$ 粒子のイオン化力**　ラサーフォード等に依れば、原子の構造は次の如し。原子は其中心に、其原子量の約二分一の質量を有する陽性の核あり、而して其周圍に、陽核の半径に比すれば遙に大なる半径の輪あり、其上に電子の多數が配布せらる。大速度の $\alpha$ 粒子は、此等原子の無数を透過す、然れども $\alpha$ 粒子は實際之に依りて原子の陽核に接觸するに至るにあらずして、寧ろ邂逅 (Encounter) するのみ。之れ $\alpha$ 粒子が陽電性なるに依り、陽核に充分接近し難きによる。 $\alpha$ 粒子は此邂逅に依りて、尙ほ能く原子より電子を遊離せしめ、以てイオンを生ず。

普通、氣體に於ては、 $\alpha$ 粒子が其一分子、又は一原子をイオン化するときは、一箇の電子と一箇の殘餘陽分子(イオン)を生ず。

ラサーフォード等の研究に依れば、高速度の $\alpha$ 粒子は、右の意味にて多數の分子、原子を透過し、此等をイオン化すれども、自己の進路は之に依り屈曲せられずして、

其速度のみ減衰す。

$\alpha$ 粒子は稀には陽核に衝突することあり、此場合には水素の如き質量小なる陽核は、所謂疾走水素 (Swift Hydrogen) となり、非常なる大速度を得べし。此種の水素は其數甚だ小にして、イオン化さるゝ全水素分子の $\frac{1}{10}$ 分に達するのみ。

**$\beta$ 粒子及び電子**　活放射性物質より放射さるゝ $\beta$ 粒子は電子なり。而して其初速度は、 $\alpha$ 粒子の初速度より稍大にして、殆んど光線の速度と相等し、即ち其 $0.31 \sim 0.98$ 倍なり。 $\beta$ 粒子はかくの如く大速度を有すれども、其質量は $\alpha$ 粒子に比して遙に小なるを以て、其運動量は $\alpha$ 粒子の其れに比して遙に小なり。

$\beta$ 粒子は、 $\alpha$ 粒子に比するときは、其透過性高く種々の物體內を潜走し、最高速度の $\beta$ 線は三米の空氣を透過し得可し。然れども之が分子に衝突するときは、其進路は屈折さるゝ事甚しく、時には一八〇度の屈曲をなすことあり。即ち $\alpha$ 粒子が陽核子に衝突することなく、一直線に直行するとは趣を異にす。

**$\beta$ 粒子のイオン化**　 $\beta$ 粒子の運動量は、 $\alpha$ 粒子の其れに比し遙に小にして、之が氣體内を透過するも、其イオン化作用は $\alpha$ 粒子の其れに比すれば遙に小なり。即

ち單位路程に於ては、此イオン化作用は $\alpha$ 粒子の其れに比して約二〇〇分一なり。而して之が氣體分子をイオン化するに當りては、 $\alpha$ 粒子と同様に氣體の一分子より一電子及び一イオンを生ず。

$\gamma$ 線及びX線 活放射性物質より放射さるる $\gamma$ 線は、X線と同種のものにして、唯此等の互に相異なる點は、 $\gamma$ 線の波長がX線の其より一層小なることにあり。此等の放射線は、共に透過性甚だ強く、 $\gamma$ 線の如きは數厘の厚さの鉛板を透過し、數百米の空氣を透過し得可し。

此等の放射線は、共に氣體をイオン化するの性あり、而して平衡状態にあるラヂウムより放射さるる $\gamma$ 線の全イオン化作用は、ラヂウムの $\beta$ 線のイオン化作用より五〇%大なり。

放射化學作用(Radiochemical effect) 放射は化學變化を起らしむること多し、此關係を論ずる學は、之を放射化學(Radiochemistry)と稱し、近來化學の重要な部門をなすに至れり。今左に放射化學作用の數例を示さん。

(一)硝子は、ラヂウム線又は陰極線に依りて、紫色又は褐色を呈するに至る。此着

色に就きては數多の研究あり、其結果、之は化學變化に依りて硝子内に分離する膠質物に依るものと稱せらるるに至れり。此色は、其硝子を高温度に熱するときは消滅す。

(二)硫化亞鉛は $\alpha$ 粒子の爲めに發光し、暗夜燈の發光する如き觀を呈す、此現象を塵閃光(Dustillation)と稱す。此發光は $\alpha$ 粒子を數ふるために利用せられ、又た所謂發光塗料(Luminous paint)として、時計針等に塗り暗夜に自己發光せしむる塗料を作るに用ひらる。此發光塗料は、磷光性硫化亞鉛に、一〇萬分一程度のラヂウム鹽の混ぜるものなり。

$\alpha$ 粒子に依り硫化亞鉛に起る發光は、此磷光性物質内に活性中心(Active centre)又は分子集合物ありて、之が $\alpha$ 粒子に依りて崩壊せらるるために起るものゝ如し。

(三)放射化學變化の明瞭なるもの甚だ多し。ラヂウムの放射に依りて、水は分解せられて酸素と水素となり、又は過酸化水素となる。又た此放射に依り酸素よりオゾンを生ずる如きはよく知らるる所にして、砂糖又はエステルの如きも加水分解を受く。

**α 粒子に依るオゾンの生成** 放射又は放電に依り、酸素よりオゾンの生ずることは極めて普通に知らるる所なり。從て之に關する研究も亦た甚だ多し。而してα 粒子に依るオゾン生成の研究に依れば、此作用にて酸素より一イオンを生ずれば、其結果として一分子のオゾンを生ずるに似たり。放電に依りてオゾンの生ずる場合も、亦た之に依りて生ずるイオン數とオゾン分子數と相等し。此類似は、イオン化に依りてオゾンの生ずる模様を窺ふの一助となる。

**α 粒子に依る水の生成** α 粒子の作用に於ては、氣體の一分子よりは一電子を脱出せしむるを常とす。されば、水素又は酸素は、第一に  $H_2^+$  又は  $O_2^+$  の如きイオンを生ず。而して電子が此等と結合する速度は寧ろ小なり。又た水素及び酸素の氣體中には、中性分子の存在すること多く、電子は此等と結合して  $H_2$  及び  $O_2$  の如きイオンをなす。イオンの化學的活性は一般に大なるを以て、右の電性異なるイオンは容易に結合して  $H_2O_2$  をなす。而して更に之が  $H_2$  と結合するときは  $2H_2O$  を生ず。此反應に於ては、イオンの一雙 (Pair) より四分子の水を生ずることゝなる、實驗の結果は略之と一致す。

**イオン双數と生成分子數** 右の反應に於ては、イオン双數 ( $N$ ) 一なるときは之より生成せらるる水の分子數 ( $M$ ) は四なり。而して  $M/N$  なる比は、イオン化に依りて起る化學變化の内容を窺ふに重要なものなれば、左に其數例を掲ぐ。

	M	M/N	利用エネルギー
$2H_2 + O_2 = 2H_2O$	$H_2O$	3.9	4.9 %
$2CO_2 = 2CO + O_2$	$CO_2$	0.38	2.6
$2NH_3 = N_2 + 3H_2$	$NH_3$	0.50	1.2
$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$	$(N_2 + H_2)$	0.25	0.6
$3O_2 = 2O_3$	$O_3$	0.50	2.0
$H_2 + Cl_2 = 2HCl$	$(H_2 + Cl_2)$	4000.	—

之に由りて之を観るときは、 $M/N$  の比は一に稍近きもの多きを知る。然りと雖も、稀に鹽酸生成の如く此比の非常に大なるものあり。而して鹽酸の生成は殊に研究の問題となる。

**エネルギーの利用** α 粒子のエネルギーが、化學變化の爲めに利用せらるる部分は、一般に小にして、右表に示す所の如し。

水及び鹽化水素生成の遊離エネルギー (又は生成熱は共に相接近す。從て、此等

兩化合物の生成を起らしむる爲めに要せらるゝ、 $\alpha$ 粒子のエネルギーは互に相等しきにあらざるかの感ある可し。然れども實驗の結果は然らずして、此兩者は甚だ相異なる。依りて $\alpha$ 粒子エネルギーの利用は、反應の遊離エネルギーには無關係なりと云ふべし。

化合物の一瓦分子の生成熱を、一〇〇キロカロリー(略二酸化炭素の生成熱)なりとせば、其一分子生成のエネルギーは $6 \times 10^{-11}$ エルグに當る。一分子より一雙のイオンを作るエネルギーは $6.5 \times 10^{-11}$ エルグ(右の十倍なり)。然らばイオン化にて化學反應の起る場合には、エネルギーの大部は分子のイオン化に費さる可きなり。

**放電の化學作用** 放電に依るオゾン生成は、 $\alpha$ 粒子に依る其れと同様にして、第一に先づ酸素分子は電子の衝突にてイオン化せられ、此イオンが結合してオゾンを生ずるものなる可し。

オゾン生成の場合には、氣態酸素内のイオン化度は、必ずしも其内に流るゝ電流の強さと直接に關係あるにあらず。イオン化は電子の衝突に依りて生じ、此電子は必ずしも全部電流を運びて電極に達するにあらず。故に之が直接に電流の強

さに比例せざるを知る可し。従てイオン化に伴ふオゾン生成にはファラデー定律は適用し難し。

低壓の下に放電にて、水素及び酸素より水を合成する試験の成績に依れば、イオンの一雙より四分子の水を生ず。此現象は、 $\alpha$ 粒子にて水分子合成の行はるゝ現象と相類似す。然らば放電に依る水分子の生成は、 $\alpha$ 粒子に依る其生成と類似し、先づ酸素及び水素の分子が、電子に依りてイオン化せらるゝは明かなるものゝ如し。

デボース(Davies)は、シーメンズ管(オゾン製造の條下参照)内にて、アムモニヤの生成及び分解に就きて研究せり。氏は水素又は窒素を過剰に混合し、其影響に依りて質量作用の成立せるや否やを検せるに、其結果、此場合に此定律は全然成立せざることを知れり。

**活性元素** 酸素が放電又は $\alpha$ 粒子のために、オゾンなる活性酸素(Active oxygen)となることは、比較的よく知らるゝ所なり。但し活性とは、不働(Inert)と反對の性にして、反應し易きを意味し、之を活放射性と混同す可きにあらず。窒素も酸素の如く

活性となり、 $N$ の分子式を有し、水素も同様にして活性となり、 $H$ の分子式を有することは、近來研究の示す所なり。

活性元素は化合の速度大なるを以て、活性水素と活性窒素とは、觸媒の助を借らずして直ちにアムモニアとなる。故に此等元素は、アムモニア合成に應用し得べきなり。然れども今日迄の研究にては、此等活性元素の生成能率甚だ低くして、右法を工業的合成に應用し得るに至らず。

## 第八章 原子の構造及び化合の説明

**電子及び陽核** 右各章に於ては、種々の原因に依りて、分子又は原子より電子の逸出することを示せり。而して電子は、之が如何なる原因に依りて生ずるも、又た如何なる物質より生ずるも、其質量及び電荷は常に同一なり、但し其速度は然らず。原子は電子を放出せざれば中性なるを常態とす。然らば原子には陽電荷を有する核(Nucleus)ありて、電子の電荷を中和せるものと解せらる。而してラサーフオ

ード・ボリア (Rutherford-Bohr) に依れば、此陽核の質量は原子量の半分より稍少なり、**原子の構造(其一)** 陽核の周圍には、同心にして同一平面内にある數多の輪環 (Ring)ありて、其各輪環内に一定數の電子ありと解せらる。然らば陽核の周圍に電子の配列さるゝは、土星の周圍に輪環あると類似す。トムソン (J. J. Thomson) は、各輪内の電子數に關して次の説明をなせり。

一外輪環内の電子の數五に達する迄は、其輪環は安定にして、更に一を増せば不安定となる。此とき其輪環は破れて中心より更に遠かり、五電子を有する一外輪環と、中心に近くして一電子を有する内輪環との二つとなる。

然れども、六電子を有する輪環は、一電子の内輪の加はるときは又た安定となる。七電子又は八電子のときも、一電子の内輪と共存せば又た安定なり。九電子の外輪は之を安定たらしむる爲めには、三電子の内輪環を要す。かくの如く多數の電子を有する外輪は、之より小數の電子を有する内輪に依りて始めて安定となる。今外輪環内の電子數と、之を安定たらしむる爲に要する内輪環内の電子數とを示さば左の如し。



	I		II		III		IV		V	
	外輪	内輪	外輪	内輪	第一輪	第二輪	外輪	第三輪	外輪	第四輪
第一輪	1		1		1		1		1	
第二輪	2	5	2	5	2	5	2	5	2	5
第三輪	3	6	3	6	3	6	3	6	3	6
第四輪	4	7	4	7	4	7	4	7	4	7
外輪	5	8	5	8	5	8	5	8	5	8
第一輪	6	9	6	9	6	9	6	9	6	9
第二輪	7	10	7	10	7	10	7	10	7	10
第三輪	8	11	8	11	8	11	8	11	8	11
第四輪	9	12	9	12	9	12	9	12	9	12
外輪	10	13	10	13	10	13	10	13	10	13
第一輪	11	14	11	14	11	14	11	14	11	14
第二輪	12	15	12	15	12	15	12	15	12	15
第三輪	13	16	13	16	13	16	13	16	13	16
第四輪	14	17	14	17	14	17	14	17	14	17
外輪	15	18	15	18	15	18	15	18	15	18
第一輪	16	19	16	19	16	19	16	19	16	19
第二輪	17	20	17	20	17	20	17	20	17	20
第三輪	18	21	18	21	18	21	18	21	18	21
第四輪	19	22	19	22	19	22	19	22	19	22
外輪	20	23	20	23	20	23	20	23	20	23
第一輪	21	24	21	24	21	24	21	24	21	24
第二輪	22	25	22	25	22	25	22	25	22	25
第三輪	23	26	23	26	23	26	23	26	23	26
第四輪	24	27	24	27	24	27	24	27	24	27
外輪	25	28	25	28	25	28	25	28	25	28

右表を見るとときは、IIの第一は、Iの第一に五電子を有する外輪環の加はりたるものにして、又たIIIの第一はIIの第一に一一電子を有する外輪環の加はりたるものなり。かくの如くして、I II III等の第一の組合せにて生ずる各原子は、互に内部

の類似あるを見る。又た第二にある組合せも然り。而して元素周期律の同属元素原子内の電子配列は、此等の組合せの如きものと想像し得可し。

今右表の a b : g の諸組合、中 a を考ふるに、外輪は一七電子を有す。此外輪は辛じて安定にして、之より一電子を失ふとき、此組合は始めて安定となり、次の電子は容易に失はる可きにあらず。b は a より安定なれども、尚ほ其外輪より二電子を失ひ得べし。かくの如くして、a はナトリウム原子に相應し、b はマグネシウム原子に相應す。かくの如く推考するときは左表を得べし。

原子順数	陽電性					陰電性				
	a	b	c	d	e	f	g			
Na	11	12	13	14	15	16	17	18		
Mg	12	13	14	15	16	17	18			
Al	13	14	15	16	17	18				
Si	14	15	16	17	18					
P	15	16	17	18						
S	16	17	18							
Cl	17	18								
A	18									

但し此等の電子の数は説明に便せんが爲に與へたるものにて、原子内の眞の電子数は未だ明瞭なるに至らず。  
陰性及び陽性 (Electronegative and electropositive)

右の一七電子の外輪を有し、aに當るものは、外輪より一電子を失ひ易し、換言せば陽性となり易し。かくの如きはナトリウム原子の如きものにして、之を陽性原子と云ふ。而してb、cは益々安定にして、其外輪は電子を失ひ難く、eに至れば、外より來る電子は外輪を破ることなくして、反て之に加はり得可し。かくの如き性質はf、gに益々強く、此等の原子は之を陰性原子と稱す。

**化合(Chemical combination)** ナトリウムの如き外輪より一電子を失ひ易き原子と、鹽素の如き外輪に一電子を取込み易き原子とが、互に共存するときは、一電子は前者より去りて陽性ナトリウム原子を残し、其電子は鹽素原子に入りて之を陰性原子となす。而して此等陰性原子と、陽性原子との、互に結合し易きは、自ら明かなり。

かくの如く考ふるときは、原子の化學親和力とは、夫れが電子を失ひ易き度、又は取込み易き度に依りて定まるを知る可し。

**化合の假説** 原子は二種の電子を有するものと考へらる、而して其一は之を定着電子(Fixed electron)と稱し、原子の核に定着して遊離せず、化合に關係なし。其二は、之に反し可動性にして、之を價電子(Valency electron)と稱し、外輪上にあり、場合に依り

自由に遊離す。

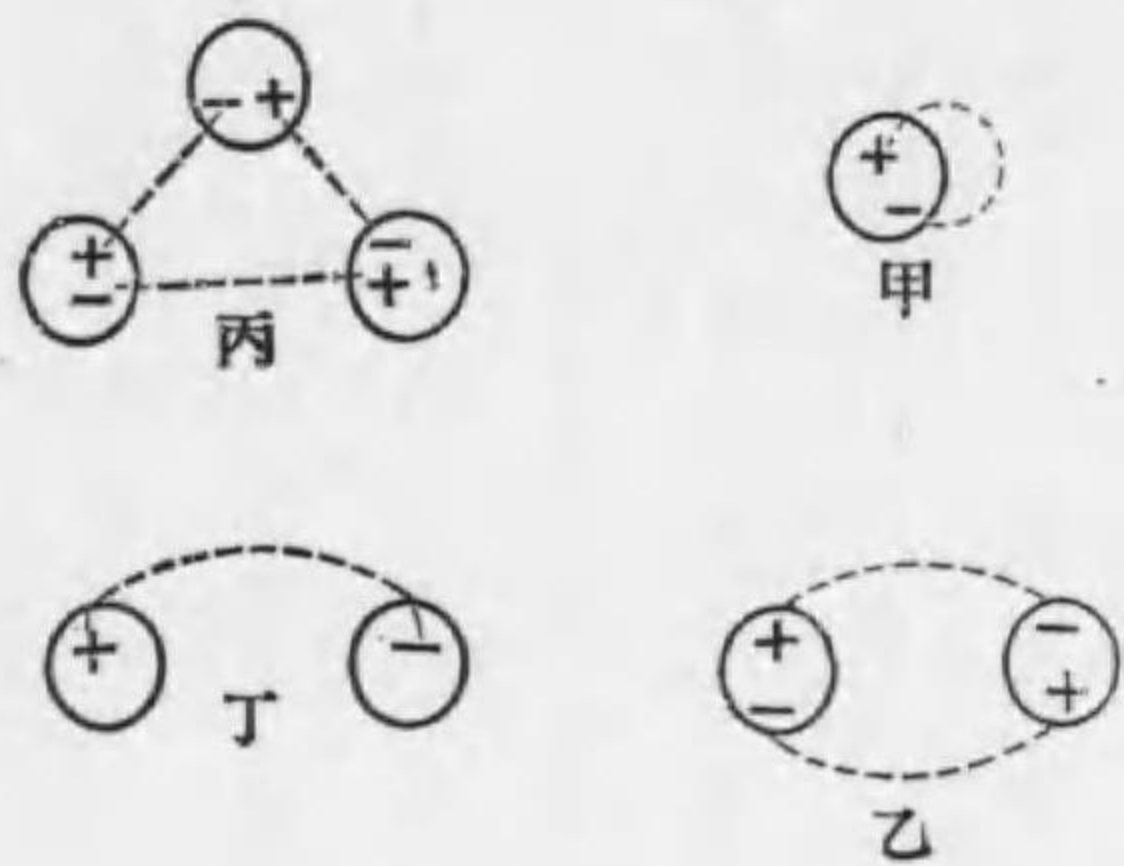
原子が結合して種々の分子をなすには、此等は價電子にて連結せらるゝものと考えへらる。而して此電子は、之を力線の基礎なりと假定して、此連結の有様を第六十八圖の如く説明し得べし。原子が一箇づゝ離れて存在するときは、其電子より出する力線は、其原子の陽荷に終ること甲圖の如しとす、此場合には、其電子は自由

に移行し得べし。然れども原子が二箇あるときは、一

方の原子の電子の力線が、他の原子に終ること乙圖の如きものと考へらる、此場合には、此等電子は定着せらる。而して此の如きは、兩中性原子の結合するときに見る可きものなり。水素の如き一價原子の三箇の結合せる場合も、かくの如き方法にて説明し得ること丙圖の如し。

又た兩原子中一方が陽性にて、他方が陰性なるときは、陰性原子内の電子より出する力線が、陽性原子の陽

第六十八圖



電荷に終ることは丁圖の如く考へ得らるべし。

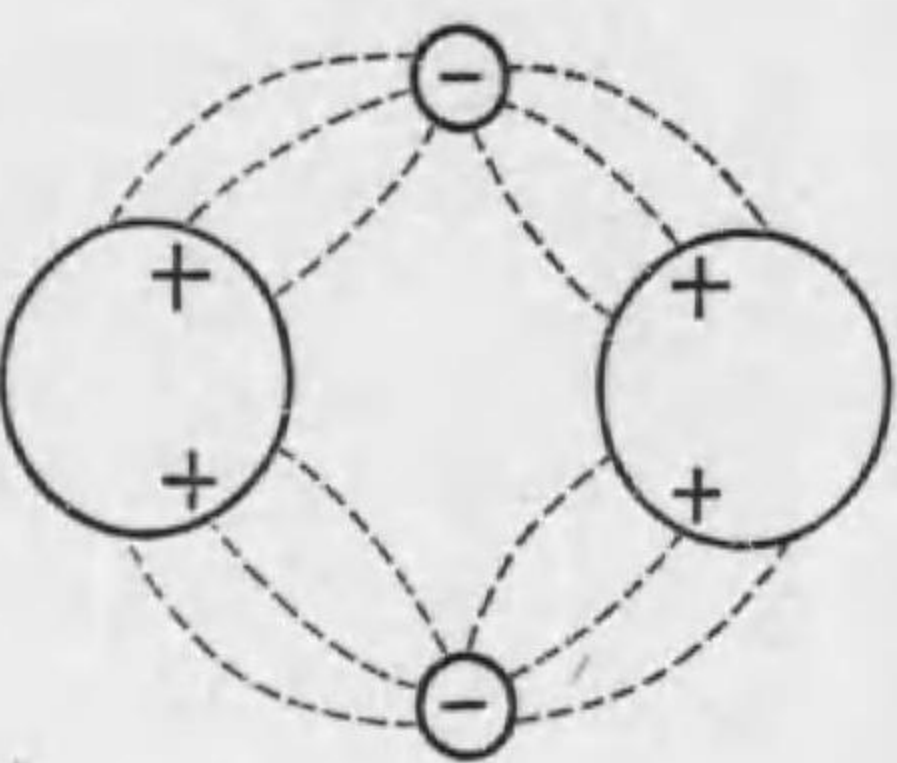
原子が其價電子に依りて連結せらるゝは、又た第六十九圖の如く説明し得可し。即ち陽電荷は原子の表面局部に集まり、之を中和する電子 $\ominus$ も表面にありて、兩原子は左の如く結合するものと考ふ。

原子の構造其二

化學者方面にては、原子の内構造に就ては、込入りたる物理的假説よりは、寧ろ其化學的性質の説明をなすに足る程度の假説を歓迎する場合多し、左の如きは此目的に稍近き假説の一例なり。

原子は、其元素の順數と同數なるプロトン(Proton)を有す。此プロトンは、何れも陽電荷を有し、原子の陽核をなす。此核の周圍にはプロトンと同數の電子あり。但しプロトンは、單位原子量の質量を有す。原子内プロトン數(即ち順數)と原子量との差は、中性の水素又はヘリウム原子(此等原子は元素の化學的性質には無關係にして其原子量のみに關係す)より成る。此等原子は右核の附

第九十六圖



近にあり。高原子順數の原子核内には特に遊離プロトンあり、其相手たる遊離電子は、原子の外圍にあり、此外圍にある此遊離電子は價電子なり。

原子の内に水素ありとの有力なる一證明は、ラサーフォードが窒素原子を $\alpha$ 粒子にて破壊し之より水素を得たるにあり。又たヘリウムの存する一證は、最近レモン(H. B. Lennon)が、高壓電氣にてタンダステン線を二〇〇〇〇—三〇〇〇〇度に急熱し、其原子を破壊してヘリウムを得たるにある可し。

同位元素 元素の性質はプロトン數にて定り、核の附近にある水素又はヘリウム原子の數は之に無關係なりとせんか、同數のプロトンより成る核と、互に相異りたる數の水素又はヘリウム原子とよりなる元素の原子は、化學的には同性にして然も原子量は互に相異なる可きなり。換言せば原子量の異なる同一元素たる可きなり。かゝる元素を同位元素(Isotope)と稱す、蓋し之れ順數同じくして原子量のみ異なる元素と稱する意なり。鉛には其出所によりて、左の如き原子量を異にする數多の同位元素あり

アタチニウム鉛

二〇八

ラヂウム鉛

二一〇

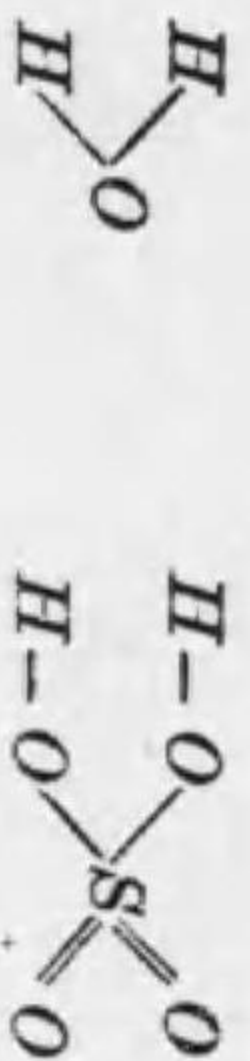
普通の鉛

二〇七

原子が單に一種の構造を有すとせば、原子量酸素を一六として、は自然整數なる可きなり。然れども同位元素の混合の割合に依りては、小數をも生し得可きなり。又たプロトンと水素又はヘリウムとの割合によりては、原子量は相同しくして化學的性質の異なる原子をも生す可きなり、かくの如き元素はイソベイヤ (Isobare) と稱せらる。

### 第九章 原子價 (Valence) 及び配位數 (Coordination number)

化學變化を攻究するに當り、其成分の割合を知るには、元素の原子量を知らざる可からざると同時に、其原子價をも知るを要す。又た分子の構造を示すにも原子價を要す、此場合には此原子價を價標 (Bond) 即ち短線を以て表はすを慣例とす、例へば



の如し。

元素の原子價は價電子に依りて定まるものにして、價電子は原子より容易に逃れ出で、又た容易に戻り込む電子なることは、已に説明する所なり。従て原子價には次の如き定義を與ふることを得可し。

元素の原子價は、其元素の原子が他と結鎖 (Linking) をなすために、之が失ひ又は收得する電子の數なり。

元素の原子價が週期律に依りて窺はるゝことは、夙に吾人の能く知る所にして、又た價電子が週期律と關係あるは已に示す所なり。價電子に就きては、更に之を具體的に説明せば、一層明瞭なるに至る可し。

陰陽性 週期律表の水平の列中にある元素中、原子量小なるものは陽性にして、其大なるは陰性なるを普通とす。例へば水素、ナトリウム、マグネシウム等は陽性元素にして、酸素、硫黄、鹽素等は陰性なるが如し。而して此等が化合をなすに當り

ては、陽性元素は價電子を失ひ、陰性元素は價電子を收得す。例へば鹽素とナトリウムとが、化合して鹽化ナトリウムをなすに當りては、ナトリウムは電子を失ふて陽性となり、鹽素は此電子を收得して陰電子となり、以て左の如く結合するものと考えらる。



但し右の矢は電子の移行を示すものなり。

右の例に於て、ナトリウムは陽性の原子價を有し、鹽素は陰性の原子價を有すと稱せらる。

**電離との關係** 鹽類の結晶の單位は、分子にあらずして原子なることは、X線の條下に説明する所なり。鹽類の分子中、陰陽原子の配置の模様は之により將來益實驗的に攻究さる可きなり。

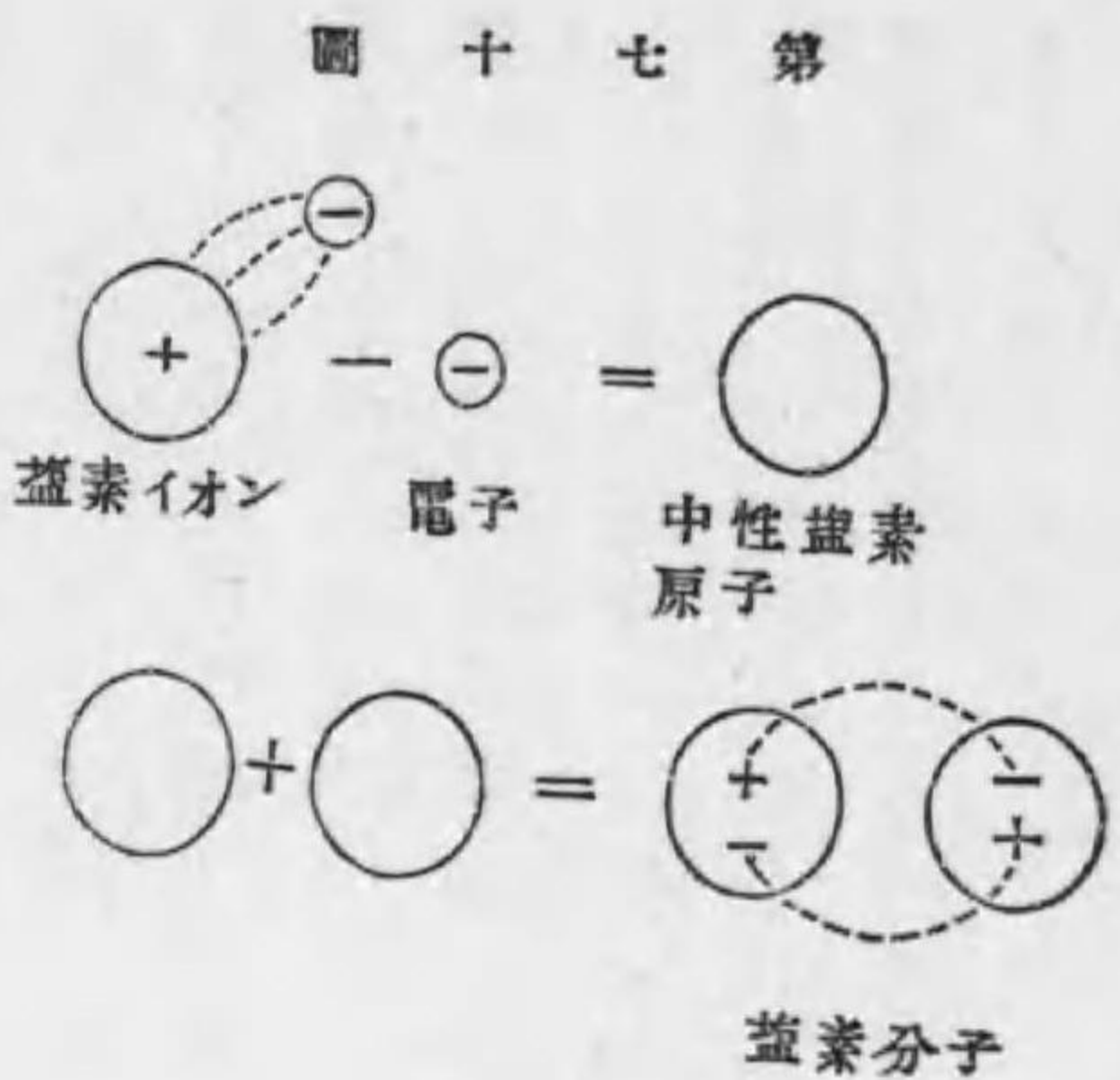
鹽化ナトリウム水溶液内に於て、此鹽化物分子の大部分が鹽素イオンとナトリウムイオンとに電離さるることは、已に電離の條下に説明する所なり。此場合に、ナトリウムイオンは一箇の價電子を失ひて陽性原子となりたるものにて、又た鹽

素イオンは此電子を收得して陰性原子となりたるものなり。尙ほ此所に注意す可きは、一瓦當量の元素が失ひ又は收得する全電子は、九六五四〇クロムの電氣量を有することなり。

右例の鹽化ナトリウムは、各原子に陰性又は陽性の原子價あり。かかる原子價は殊に之を有極原子價(Polar valence)と稱し、以て有機化合物の原子の如き、電性の見易からざる所謂無極原子價(Non-polar valence)と之を區別することあり。然れどもかくの如き區別は、原子價が電子に依りて定まることを知るときは、其根柢なきものたるは明かなり。

**電解** 鹽酸の水溶液を電解するとき、水素と鹽素とを生ず。此場合には第七十圖の如く、鹽素イオンは陽極上に價電子を失ひて中性原子となり、其二原子は更に結合して中性鹽素分子をなすものと考へらる。又た水素イオンは陰極上に價電子を收得して中性原子となり、更に其二原子は結合して中性水素分子となるものと考へらる。

**酸化と還元** 鹽化第一鐵が酸化されて鹽化第二鐵に移るときは、鐵は二價より



三價に移り、第一鐵は一箇の價電子を失ふ。凡て元素の酸化は之が價電子を失ふ現象にして、還元は價電子を收得する現象なり。

一元素の酸化さるときは、又た之が爲めに還元さるるものあり。鹽化銅溶液に亞鉛を加ふるときは、銅と亞鉛の置換を見る。此置換に於ては、亞鉛は酸化せられて銅は還元せらるること左の如し。



右に於て、陽性銅原子は二箇の電子を收得して中性となり、中性亞鉛は二箇の電子を失ふて陽性原子となる。

沃化メチルとナトリウムとは次の反應をなす。此反應は炭水化物の合成に用ゐらるる重要な反應なり。



此反應に於て、ナトリウムに酸化の起りたるは勿論にして、同時に何れにか還元の起らざるを得ず。兩メチル群の結鎖は、一般に、右の如く示さる。然りと雖も此結鎖は左の如きものならざる可からず。



即ち炭素原子の一は二價にして他は四價ならざる可からず。

**分子と分子との結合** 右諸例の化合物は、一原子が他の數箇の原子と結合する簡單なるものにして、其結鎖も亦た甚だ簡單なり。化合物には又た、アムモニヤ化物 (Ammoniates) 水化物等の如き分子と分子との結合物あり、例へば左の如し。



此等の結合に於ても、互に結合する分子數の割合の一定なることは、猶ほ原子と原子との結合に於て、其數の割合の一定せるが如し。従てかるゝ分子に側價 (Auxiliary valence) ありと稱せらる。而して側價を點線にて表はし、右の化合物は之を左の如く記載す。









即ち鹽素は「 $\left[ \right]$ 外又は圈帶(None)外に出て、始めて電離に依り鹽素イオンとなる。換言せば、鹽素はアムモニヤにて白金より分離せられ始めて、イオンとなり得るにあらざるか。

此種の電離は鹽酸の電離に於ても其例を見る、鹽化水素は電離するものにあらずして、之が水に溶解して始めて電離す。而して水素イオンに水の結合することは實驗上確かなり。然らば鹽酸の電離も左の如きものにあらざるか。



即ち鹽素は、溶劑に依り水素原子と隔離せられて、始めてイオンとなるにあらざるか。近來此種の説をなすものあるを見る。

### 第十章 水銀ランプ及び整流器 (Mercury lamp, Rectifier)

電氣エネルギーを光エネルギーに變ずるには、其效率甚だ低く、殊に白熱電燈に於て然り。其效率高きタングステン電球に於ても、尙ほ電氣エネルギーの四％を光に變じ得るのみ。然るに蒸氣ランプは其效率一層高く、水銀ランプに於ては電力の一六％を光に變し得可し。(一燭光の白色は〇〇二—〇〇四ワットのエネルギーを有し、此燭光のため、炭素線は三ワット、タングステン線は一・二ワット、水銀蒸氣は〇・二五ワットの電力を要す。)加之水銀ランプの光は、赤色の部分を缺き、眼の疲労少く、爲めに事務所等の照明に適すと稱せらる。又た此光は色の識別に適すとて、織物工場に應用せられ、影少しとて精巧なる機械工場に應用せらる。

紫外線は光化學作用強く、化學品製造に觸媒の如く利用さるゝこと少なからず。此光線は又た殺菌、醫療等の目的に供せらる。而して紫外線發生には、水銀ランプの用ゐらるること多し。以て水銀ランプの用途少なからざるを知り得べし。

圖二十七第



水銀ランプを作るには、圖の如く硝子管の底に水銀を置き、之を陰極となし、此管の頭部に鐵線を貫通して之を陽極となし、管内を真空となす。此等兩電極を直流電源に接続し、管を傾け、底部水銀が陽極に接近するときは發光し、電流は流れ始め可し。然るときは管を圖の如く立て、以て安定なる發光を續け得可し。

**管壁** 水銀ランプの製造に硝子管を用ふるときは、紫外線を得るには不適當なり。管内の水銀蒸氣より發射する光線が、硝子壁を通過するときは、其紫外線は此壁に吸収せらる。故に紫外線を得んとせば、管壁は特別の硝子を用ひざる可からず、殊に之に應用さるゝは石英硝子なり。

**紫外線發生** 多くの金屬は、之を電極となし、弧光を發生せしめ放電を行ふときは、紫外線を發射す。而して此目的に用ひらるゝ金屬は、水銀、アルミニウム、鐵等にして、水銀は最も廣く用ゐらる。蓋し水銀は蒸氣(其分子は一原子よりなる)となり易く、其蒸氣はイオン化し易くして、電流の傳導に便なればなり。

凡て原子が一電子を失ふときは、之をして更に次の電子を失はしむるためには、一層多量のエネルギーを要す。而して後者の場合には、放射さるるエネルギーも亦た一層多量なり。此エネルギーは量子にて放射せられ、其量子は目にて表はさる。故に此エネルギー多き放射線の振動數 $\nu$ は大なり。而して放射線振動の數大なれば、其波長は小なり。故に原子が其性質を失はずして、尙ほ多數の電子を失ふ場合には、波長の小なる光線を發射す可きは、略易き所なり。水銀の一原子は、實に八箇の電子を失ひ得るものに屬す、以て紫外線を生ずるを解し得可し。

**傳導蒸氣** 弧光に依り電氣の傳導さるゝときは、陰極の蒸氣が常に其傳導物となる。而して此蒸氣の溫度は陰極の沸點に近く、其スペクトルは陰極物質のスペクトルを示す。陽極が此沸點より低き溫度なるときは、此高溫度の蒸氣は、茲に凝縮す可し。然れども、弧光放電に於ては、陽極は之れ以上の溫度に達して、其上に凝縮の起らざること多し。

右の如き蒸氣には、固有のスペクトルあり。水銀、カルシウム又はチタン等の蒸氣の孤光スペクトルは、肉眼に見ゆる部分多くして、照明能率高し。然りと雖も、炭

素蒸氣の如きは、無光にして此能率は甚だ低し。炭素孤光の發光は、全く熱せられたる電極よりするものなり。傳導蒸氣の放射は、電氣エネルギーの直接に放射エネルギーに變更するものなれば、此變更は能率高し。其スペクトルにして肉眼に見ゆる範圍にあるときは、其照明能率は、熱發光の如き間接エネルギー變更に比して、遙に高きものあるは、踏易き所なり。

熱發光は温度と共に著しく増すものなれども、傳導蒸氣の發光は必ずしも然らず。水銀蒸氣の如きは、其温度上るときは赤線増加して、色の變化を認む可し。而して温度上昇の爲め、其蒸氣の照明能率は始め低下し、次に又た上昇し、六〇〇—八〇〇度の間に於て再び最高に達す。鐵蒸氣の孤光は、温度昇るときは紫外線は増し、反て照明能率は減ず可し。

水銀蒸氣は、夫れ自身が傳導性大なるにあらずして、之が此傳導性を具有せるは、其イオン化せるときにあり。

放射の種類と發光能率 固體を發光せしむるには、之に熱エネルギーを與へて、之が温度を高むるを最も普通とす。近代照明に多く用ゐらるる白熱燈に於ては、電

氣を熱に變じて加熱することは、吾人の能く知る所なり。而して高温度の黒體に依りて放射さるる全エネルギー  $P$  は、左の如く絶対温度の四乗に比例す。

$$P = kAT^4$$

但し  $k = 25 \cdot 50 \times 10^{-12}$  程度の恒數にして  $A$  は發光表面を表はす。而して此放射エネルギー中、眼に見ゆる光の部分は僅少なり。放射線の振動數は、低温度のとき小にして、此數は温度と共に増加し、此増加に依り之が肉眼に見ゆるに至る。かくて放射エネルギーの此光に變ずる割合は次第に益増加す可きなり、従つて發光エネルギーは、絶対温度の四乗よりは一層激増す可きなり。依て電球線は、融點高くして高温度に熱し得るを有効となす。タングステンは、其融點(三二〇〇度位)高きを以て賞用せらる。

右の如く、加熱し温度を高めて發光せしむるは、エネルギーの間接變更にして、其能率が、電氣を氣體(蒸氣)内を通過せしめて發光せしむるときに比して、低きは已に見る所なり。

### 照管用氣體ランプ

水銀ランプは已に照管用に供せらるるに至り、クーバーヒ

ユーイット(Cooper-Hewitt)ランプ等は之に屬す。又た低壓の氣體に電流を通ずる場合の發光も、實用に供せらるゝに至る、ムーア(Moore)ランプの如き之に屬す。低壓炭酸瓦斯の如きは、此目的に用ゐて日光に類する光を生ずと云ふ。

**陰極の放電** 水銀の蒸發するときは電子を生じ易し、故に水銀が陰極となりて、之が蒸發するときに電流の流れ易きを知る可し。凡て孤光放電に於ては、陰極は之より電子の發生し得る状態にあるを要す。

電子の發生は、高温度に於ては容易なり。然れども高温度必ずしも必要なるにあらず。例へば水溶液、融成鹽類の如きは、比較的低温に於ても、陰極となり非常に美麗なる孤光を生ず。此場合に陰極に於ては、蒸發は起り電子は發生す。

固体の陰極は、一般に電子を發生するに高温度を要す。されど固体中、第二種導體(電解質)は金屬に比して、電子の發生一層容易なり。故に後者の如きは、之を稍高温度となし、水銀極と對立せしめば、交流にて能く水銀孤光を續け得可し。

**孤光の性質** 凡て孤光放電の行はるゝときは、電子は陰極より盛に發生す。而して炭素極間に此放電の行はるゝときは、炭素陰極より炭素陽極に向つて噴水の

如く、光の進むを見る可し。之は實に、陰極より發射する電子の進路を示すものにして、之が陽極に衝突するときは、之を熱し此所に所謂火口(Crater)を形成す。

水銀陰極を用ゐて孤光放電の行はるゝときも、之より光の進むことは、尙ほ炭素陰極より之の進むが如き觀あり。孤光は第七十三圖の如く、中心に傳導性蒸氣の

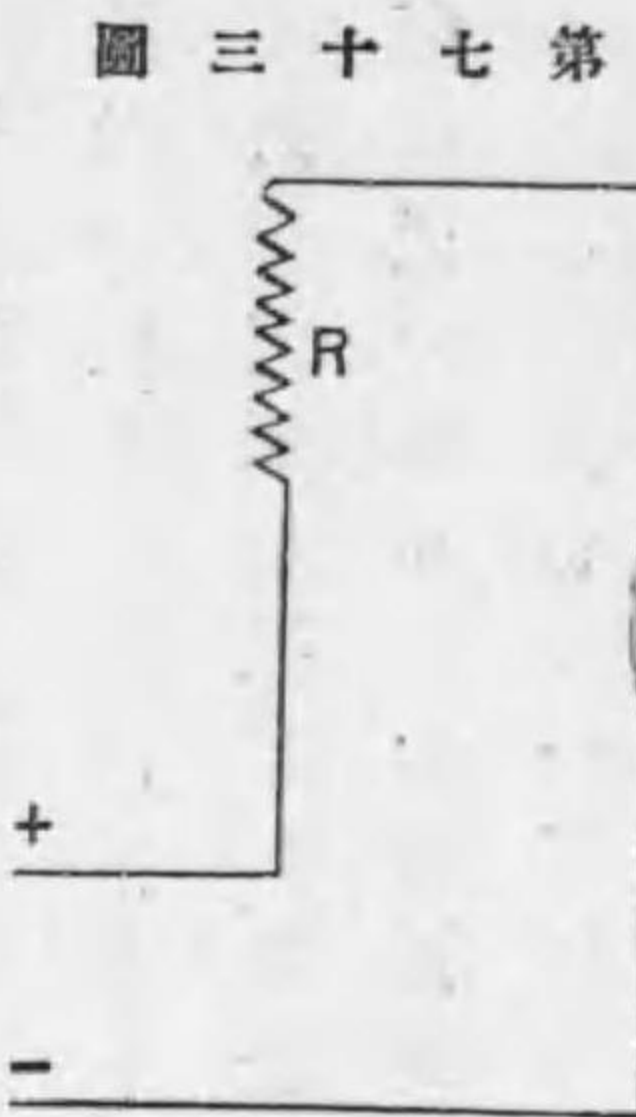


圖 三 十 七 第

柱ありて、其周圍を非傳導性蒸氣にて包むが如き觀あり。而して其中心は電子の盛に進行する路なり。

**整流器** 電氣の最も普通なるは交流なり、之れ交流は送電上利便多きによる。然れども電氣は、其應用上殊に直流なるを要する場合亦た甚だ多し。故に交流を變じて、直流となすを要する場合は甚だ多

かる可きなり。而して此目的に供せらるゝ装置の種類は、又た決して少しとせず。其方法としては、機械的にするあり、化學的にするあり(アルミニウム陽極に依る如し)又た電子的にするあり。今此所には、熱電子の放射に基く整流器の例に就きて説明せんとす。

孤光發生の電壓 孤光を起らしむるには最初に高電壓を要し、一度放電を始むるときは、低壓にても尙ほ能く陰極より電子の供給をなし、孤光を繼續せしめ得可し。若し其孤光の切斷さるときは、放電には新に特種の途を採らざる可からず。故に孤光は、直流を以ては連續し得れども、交流を以ては然らず。

孤光の一度切斷さるときに、再び之を起らしむるには、電極を相接近するか、副孤光を作るか又は電壓を高むる等の途を取らざる可からず。

直流電氣を通じて、孤光を繼續せしむるに必要な電壓は、電極の沸點孤光の溫度に従つて高きを普通とす。例へば此電壓は水銀陰極のとき低く、炭素陰極のとき高し。而して一三種の長さの孤光を續くるために要する電壓(四アムペアにて)の例を左に示す。

水	銀	二〇ゾルト
亞	鉛	四〇ゾルト
炭	素	八〇ゾルト

然るに右距離間に、始めて孤光を起さんとせば、左の物質は其沸點にても左の如

き電壓を要す。

常溫度にては一般に	一〇、〇〇〇ゾルト
水銀(沸點)	七、〇〇〇
亞鉛(沸點)	二、五〇〇
炭素(沸點)	四〇

故に交流にて右の長さの孤光を繼げんとせば、右の如き電壓を要す。従て普通の電壓にて、交流孤光を作らんとせば、炭素は甚だ適當なるべし。

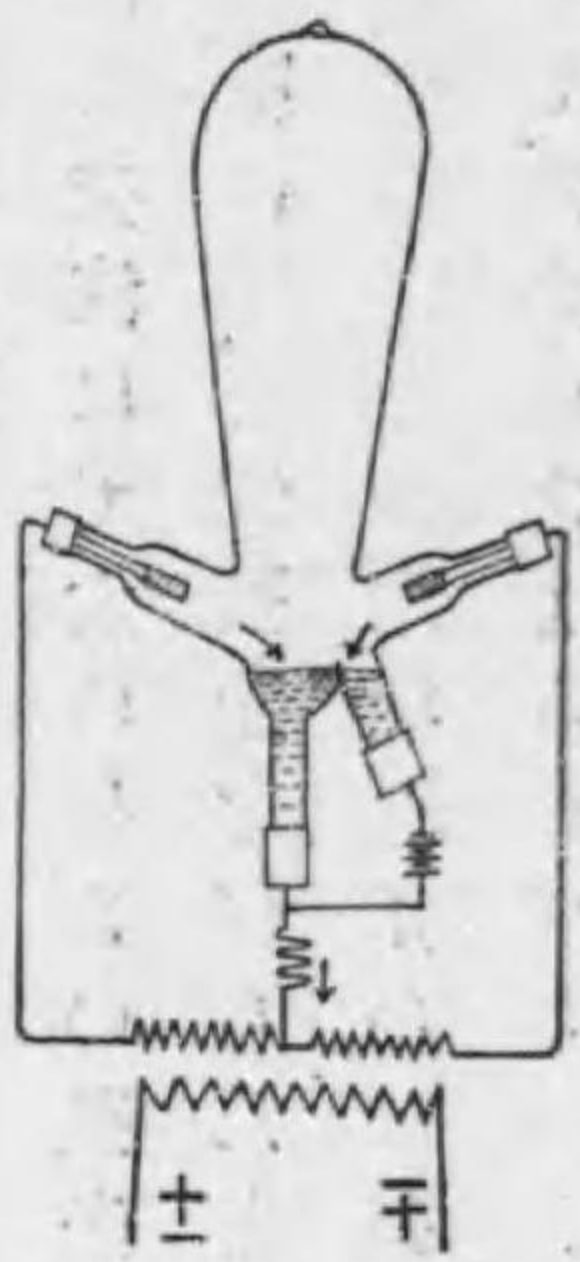
陰極點 水銀陰極を用ゐて孤光の生ずるときは、其極面に殊に強く發光する點ありて、孤光は之より生ずる如き觀あり、之を陰極點(Cathode spot)と稱す。此點は水銀蒸氣と此極との間に高電位差あるに依りて起り、孤光の發生には缺く可からざるものなり。之は孤光の消滅と共に消滅し、之が再生には高電壓を要す。

陰極點は常に陰極面上を移動し、孤光の不安定を來たす、殊に低電流のときに然り。孤光を安定ならしむるには、陰極面を狭小となし此移動を避く。

水銀整流器 水銀陰極は直流を通ずるに適し、交流を通ずるに適せず。然れど

も水銀を一極となし交流を通じ、以て水銀が陰極となる方向の電流のみを流すを得可し、即ち交流を直流に變ずるを得可し。但し此場合には、水銀極を副直流を通して絶へず陰極となし、陰極點の消滅を防ぐ等の途を採らざる可からず。水銀ランプは之を整流器として應用するもの多し。水銀整流器は、普通の低電壓の交流を直流に變ずるに用ゐらる、第七十四圖は水銀整流器の一例なり。

圖四十七第



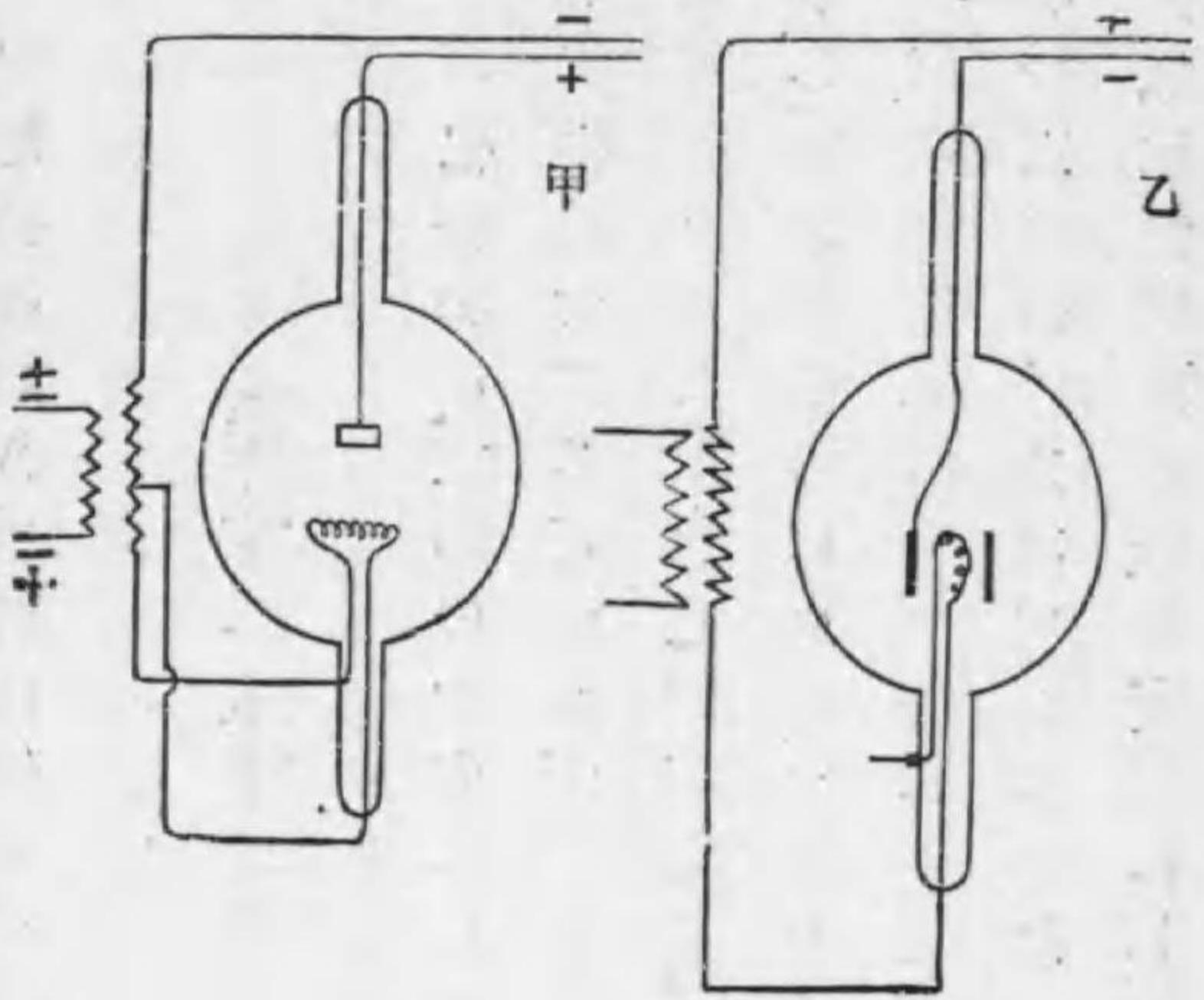
高温度金屬の電子逸出に依る整流器 諸金屬は之を陰極となし、其温度を上昇せしむるときは、電子を放ちて放電し易きことは已に説明せる所なり。

故に一方の極を高温度となし、他極を低温度となし、之に交流を通ずるときは、高温度の極が陰極となりて流るゝ直流を得可きなり。此理を應用して整流器を製し得可し。

ケノトロン管 (Kenotron tube) 真空管内に兩極あり、其一極は甲圖の如く螺旋狀のタンゲステン線となし、之を電流の一部にて高熱し、他の一極は炭素の小圓板より

成る。此等兩極を高壓の交流電源に連結するときは、高熱せられたる極を陰極となす方向の電流のみ流れ得可し。

圖五十七第



大規模の整流 近來整流器製造の技術大に進歩し、其製造費用低く、然も能率高

第十章 水銀ランプ及び整流器

きに至れり。從來大規模の整流には、専ら廻轉變流機、電動發電機等を用ゐたりしが、今や前掲の如き原則に依りて製せられたる、大整流器を用ふる傾向ありと云ふ。

### 第十一章 窒素定着法 (Nitrogen fixation)

窒素化合物は、植物の生育には必要、缺く可からざるものなれば、農家は之を肥料として供給せざる可からず。現今窒素肥料として最も普通なるは、智里硝石、硫酸アムモニウム及び大豆粕等なり。殊に歐米には、肥料としては智里硝石の需要甚だ多し、加之此硝石は火藥、セルロイド製造の重要原料なり。智里に在る之が鑛床は、次第に掘盡されん形勢にて、人工的に之を合成せんと希望より、其研究益進みて今や工業的に成功するに至れり。

大氣は無盡藏の窒素寶庫にして、此窒素を用ゐて窒素化合物を製する方法は、之を窒素定着法と稱す。窒素化合物中最も普通なるは、硝酸及びアムモニヤにして、窒素定着法に於ては、直接又は間接に此等化合物を作るを通例とす。而して其方

法は左の如し。

硝酸 — (一)空氣に電氣を通して之を製す。

(二)アムモニヤを酸化して之を製す。

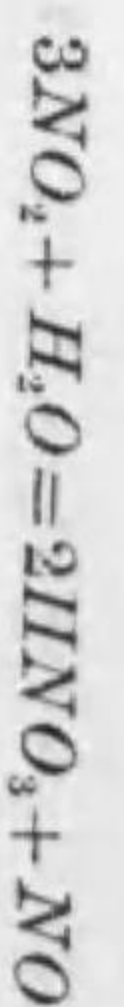
アムモニヤ — (一)炭化カルシウムに窒素を吸収せしめて石灰窒素を製し、之と水蒸氣との作用にてアムモニヤを製す。

(二)窒素と水素との混合物を、高壓下に觸媒の作用にて結合せしめ、アムモニヤとなす(ハーバー法及びクロード法等)

茲には空氣に電氣を通して、硝酸を製する方法を説明せんとす。

空氣より硝酸の製造

空氣に高壓電氣を通して之を熱するときは、空氣の一部は、次の反應に依りて酸化窒素( $\text{NO}$ )を生ず。酸化窒素は其温度の少しく降るときは、又た残りの酸素と結合して、過酸化窒素( $\text{NO}_2$ )となる。過酸化窒素は、更に水との化學作用にて硝酸となること左の如し。



酸化窒素の製造

酸素と窒素とより酸化窒素の生ずる反應は、吸熱反應にして、

左の如く記載せらる。



かゝる吸熱反應の進む程度は、高温度に於て高きを常例とす。今左に各温度に於て、空氣の幾%が酸化窒素となるかを示さん。

温度(°C)	空氣中酸化窒素の容量%
一八一	〇・三五
二〇三三	〇・六七
二五八〇	二・〇二
二六七五	二・三五
三二〇〇	五・〇

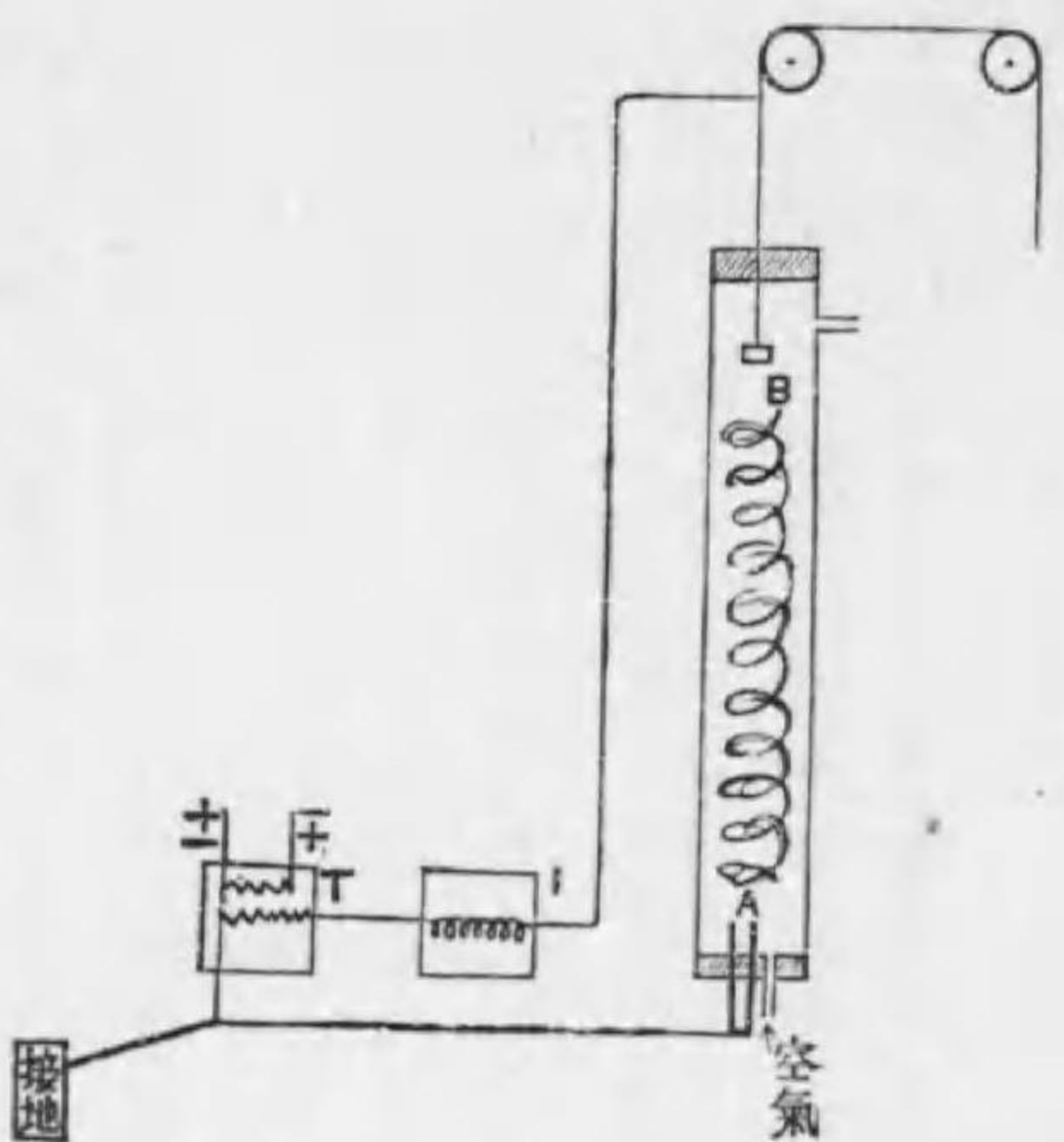
之に由りて之を観るときは、空氣より酸化窒素を製するには、空氣を高温度に熱するを得策とす可きなり。

電氣に依りて空氣の熱し方 空氣を電氣にて熱し、工業的に之より酸化窒素を製する方法には、其種類數多ありと雖も、要は空氣内に電氣の孤光放電を行ふにあ

り。

今其方法の一例として、シエンヘル法(Schönher process)の原則を左に説明せん。

第七十六圖



第七十六圖の如く圓筒内にA及びBの兩電極を置き、其のAは之を固定しBは之を上下に動かし得る様にし、此ABを變壓器五(〇〇〇)オルト位の兩端子に連結す。但し此連結の回路には、Iにインダクタンス(Inductance)又は抵抗を置く。

Bの電極をAに接近せしむるときは、AB間に孤光放電をなす可し。又た空氣は、之を圓筒内に其圓周に切線の方向に吹き込むときは、圓筒内を螺旋狀の運動をなして上昇す可し。同時にBをAより引離すときは、孤光は螺旋運動の中軸となるの觀をなして上昇す可し。かくの如くして、孤光は旋轉運動をなす空氣に包まざるを以て、其温度は螺旋の中軸に於て最も



高く、其外圍に近づくに従て低下す。然らば酸化窒素の最も多く生成せらるゝは、右中軸に當る孤光内にあり。

**回路内の抵抗又はインダクタンス** 右の兩電極  $A$ 、 $B$  を直接變壓器に連結し、以て圓筒内に放電を起らしむるときは、此放電は急に益低壓孤光となり、電流の急激に増加する傾向あり。かくの如く電流の過度に流るゝときは、變壓器等を熱損する恐あり。然れども此際急に電極の距離を大となし、右の憂なからしめんとするも、其操作を充分速かならしむるは難し。又た此際誤て抵抗を過大となせば、電流の切斷さるるを免れず。

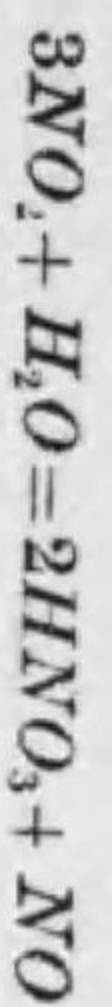
若し回路内に充分の抵抗を置くときは、電流の流れ過ぐるを避け得可く、又た自然に孤光内の抵抗増加せば、兩極間の電壓は直ちに上昇す可し（二四六ページの説明參照）。故に回路内の抵抗は、電氣の調節器となり、孤光を安定ならしむ。然れどもかくの如く回路に大なる抵抗を置くときは、電氣の大部が之に依りて消費さるゝの不利あり。

インダクタンスとは、塞流線輪 (Choking coil) 或はソレノイドの理にて作れるもの

にして、其線内を流るゝ交流が急に増さんとするときは、其内の自己誘電は直ちに其増流を妨げ、又た電流が急に減せんとせば、反て之を増さんとする作用あり。故にインダクタンスを回路内に置くときは、電流の調節器たり得可し。而して之を回路内に用ふるときは、抵抗を用ふる如き電氣の損失なし。然れどもインダクタンスを用ふるときは、電氣の力率 (Power factor) 低下し、同大の電力に對して比較的大なる電氣機械を用ゐざる可からざるの不利あり。此不利は、前者の不利に比して、忍び得るものにして、孤光を安定ならしむる爲めには、インダクタンスを回路内に直列に配置すること多し。

**酸化窒素より硝酸の製造** 右の如くして、空氣を電氣の孤光にて熱するとき、空氣は約二%の酸化窒素を含有するに至る。此高温度の空氣が、右圓筒(電爐)より出て、少時間を経れば、其内の酸化窒素は過酸化窒素となる。此空氣を、硫酸製造に用ふるゲールツサー塔様の吸收塔に送り、過酸化窒素を水に吸收せしむ。

過酸化窒素の水に吸收されて硝酸となる反應は、簡單ならずして左の如し。即ち過酸化窒素と水との間には、第一に左の反應あり。



此酸化窒素は、残りの酸素と結合して又た過酸化窒素となり、此過酸化窒素は右反應の如く水との作用にて硝酸と酸化窒素となる。故に過酸化窒素が水に吸収されて、其全部が硝酸となるには、右操作の連續反覆のため、稍時間を要するものなり。從て吸收塔は比較的大なるを要す。

又た水が過酸化窒素を吸収するに當ては、硝酸含量約五〇％に達するときは、其效率は急に減却す。故に此吸收にて作る硝酸の濃度は、五〇％以下となすを普通とす。

**弧光内の反應** 右の説明に依れば、空氣が酸化窒素となる反應は、全く空氣が高溫度となるための如く見らる可し。燃れども氣體内に飽和電流以上の電流の流るゝときは、其内のイオン化の度は甚だ高し。而して其イオンが結合して、酸化窒素をなす可きは、賭易き所なり。現にハーバー等は、空氣を冷却して放電を行ひ、酸化窒素の收量高きを示せり。今日に於ては、弧光内の酸化窒素生成反應が、高溫度のためなるや、果たイオン化のためなるやを判定する材料に乏し。

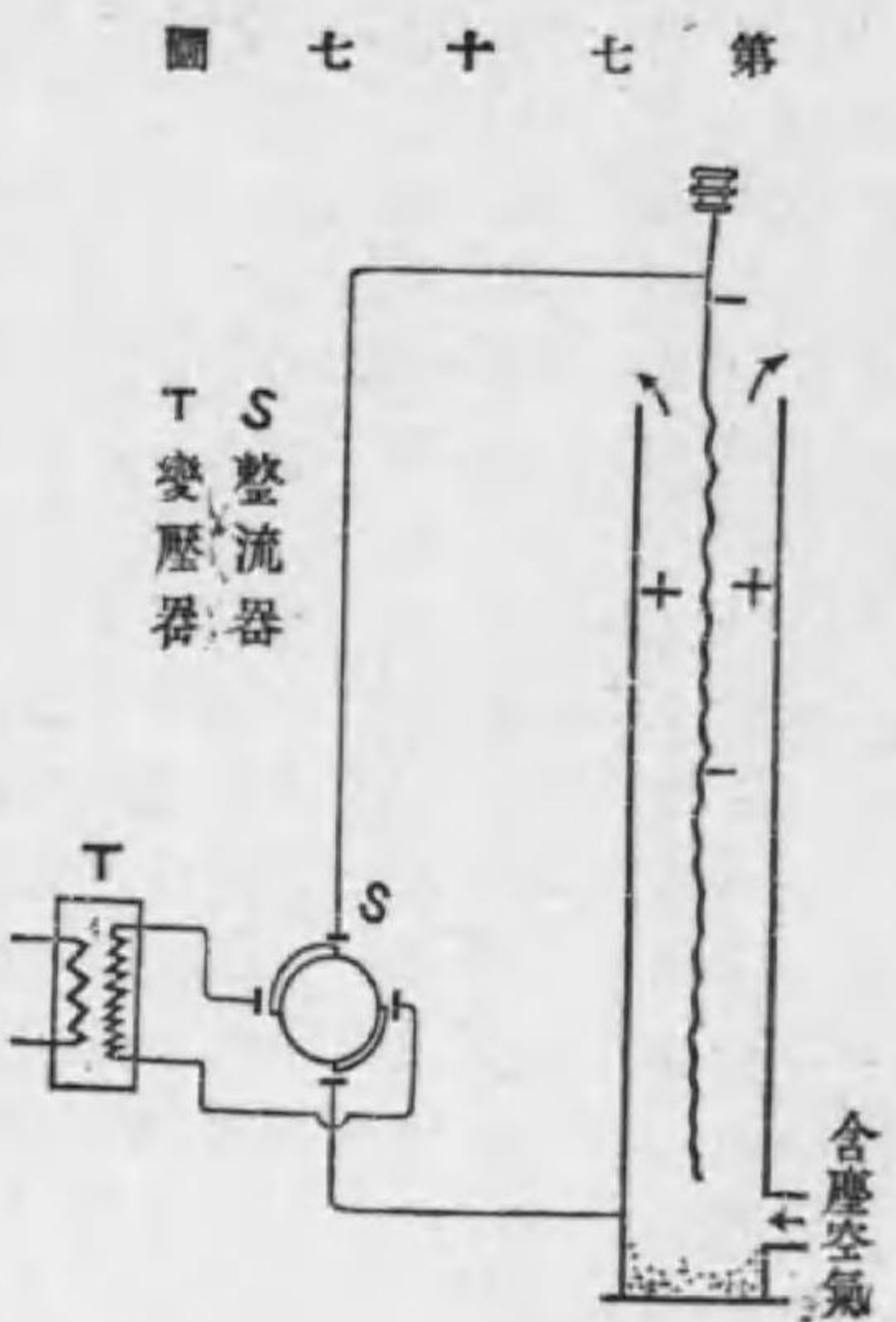
## 第十二章 電氣收塵法 (Electric precipitation)

空氣中に、微細なる固態又は液態の粒子の懸散するときは、煙となり塵埃となり或は霧となる。其懸散する物質の性質に依りては、之が種々の害毒をなす場合少しとせず。例へば之が鑛毒問題となりて鑛業家を苦しめ、或は之が塵埃問題となりてセメント業者を苦しめたる如きは、人の能く知る所なり。

銅冶金の際發生する煙は、近來之を高壓直流電氣にて處理し、其内の細粒を沈澱せしめ、其煙害を軽減し、同時に其沈澱物より亞砒酸、硫黃等を回收し得るに至れり。又たセメント製造の際生ずる粉塵は、之を電氣にて沈澱せしめ、其沈澱物より貴重なる加里原料等を得るに至れり。其他酸霧 (Acid fume) を電氣にて沈澱する等、電氣に依りて瓦斯内に懸散する細粒を沈澱せしむることは、近來盛に行はるゝに至れり。而して工業上大規模に行はるゝ該方法中、コットレル法は最も廣く知られたるものなれば、之に就きて少しく説明せん。

コットレル法(Cottrell process)

此方法の原則は大略左の如し。金屬の圓筒内に、



金屬の鎖又は線を圖の如く懸垂し、其圓筒を陽極となし懸垂金屬を陰極となし、高電壓直流を之に通じ、懸散物含有瓦斯をして其圓筒内を通過せしむ。然るときは懸散物は、殆んど全部圓筒に吸付けらる。

靜電氣を負へる物體に、輕き細粉の吸引せらるゝことは、電氣發見の當時より已に能く知らるる所なり。又膠質溶液内に兩

電極を置き、稍高壓の直流電氣を通ずるときは、膠質物の其一極附近に集まることは已に説明せる所なり。此等より推考せば、コットレル法にて懸散物の電極に吸引せらるゝ所以を窺ひ得可きなり。

懸散物の電性 膠質液内の懸濁物は、陽性なるあり、又た陰性なるあることは已に説明せる所なり。固態の細き粒子が、氣流に依りて雲の如く空中に懸散すると

きに其有する電性に就きては、次の如き關係ありと云ふ。

非金屬元素	陽性
金屬元素	陰性
酸性酸化物	陽性
鹽基性酸化物	陰性
鹽類	陽性又は陰性イオンの吸着に依りて定まる

亞弗利加のブレイムフォンタイン(Bloemfontein)に於ては、風に吹き上げらるゝ粉塵が電氣を負び、四五〇〇呎の高所に於ては、時に一米毎に二〇〇ナルトの電位差ありと云ふ。

沈澱の理論 コロナを發生する程度の電壓に於ては、電子は陰極より陽極に向けて疾行し、ために氣體のイオン化の盛に行はるるは已に説明せる所なり。之に依り同時に又た、陰陽電性を帯べる粉塵も生ず可し。而して又た、線狀の極より廣き極面を有する圓筒に向ては電風(Electric wind)あり、即ち陰極より陽極に向て氣流あり。故に粉塵の陽性なるは、電風に妨げられ陰極に向て進み難く、或は途中にて電

子又はイオンにて中和せらる。陰性粉塵は、之に反して陽極に進み易し、之れ粉塵の殆んど全部が陽極面上に集まる所以なり。

電氣 コットレル法に於ては、同一電極をして、常に同電性ならしめ、且つ兩極の電位差を高からしむるの要あり。故を以て此法には、高壓直流を應用せざる可からず。然るに近來送電さるゝ普通の電氣は交流なり、故に此方法を施行するには、交流を直流に変更するの要あり。工業上此目的を達するためには、機械的整流器 (Mechanical rectifier) を用ひ直流となすこと多し。

懸散物の沈澱に用ふる電氣は、コロナを發生する程度の高壓にして、其電壓は數萬バルトなるを普通とす。此電氣は、かくの如く高壓なれども、其電流は甚だ小なるを常とす。直徑一二吋長さ一六呎の圓筒を應用せる場合に、電壓は八〇、〇〇〇バルト、電力は〇・三キロワット位の例あり。然らば電流は、僅に〇・〇〇四ミリアムペアに過ぎず、以て電流密度の小なる事も想像し得可し。従て此沈澱法に用ふる電氣は、動電氣と云はんより寧ろ靜電氣と稱す可きなり。

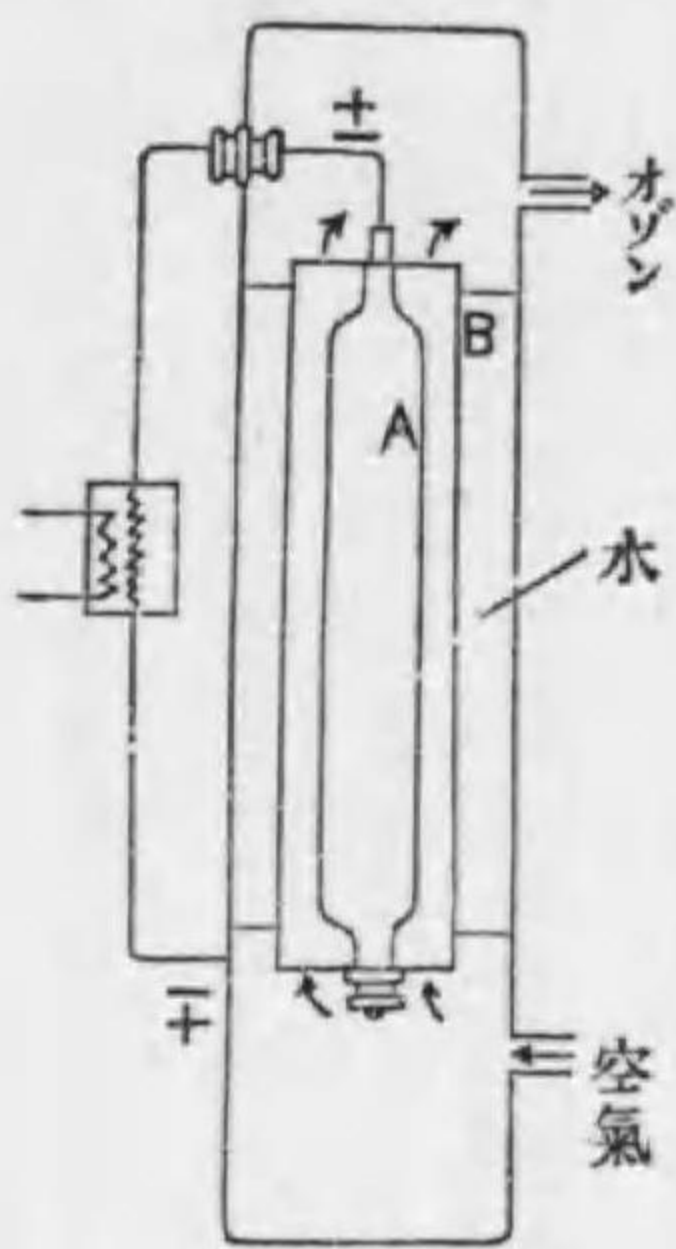
電解に於ては、ファラデー定律より計算せば、苛性曹達の四〇瓦を製造するには

九六五四〇クロームを要す。然るにコットレル法に於ては、此電氣量に對する沈澱物の量は、かくの如く小なるものにあらず。此方法に於ては、一キロワット時に對して、セメント焼成爐の廢瓦斯より、一〇〇疋の粉塵を沈澱せる例あり。かくの如きは、懸散物の有する電荷の小なるに依るは明かなり。

### 第十三章 オゾン製造法

酸素よりオゾンを製造する普通の方法は、其瓦斯中に電氣の靜放電を行ふにあ

圖八十七第



り。之に用ふる装置の最も普通なるものは、シーメンス型 (Siemens type) に屬す。此装置は、一八五七年より今日に至るまで、種々の改良の加へられたるものにして、兩電極間に氣體と硝子 (透電體) とを置くこと大略左の如し。

上圖の如くBなる硝子管内に、Aなるアルミ

ニウム管を入れ、此等を冷水中に置く。水中に一電極を置き、アルミニウム管を他の電極となし、此等兩極を高壓電源に連結す。而して硝子管とアルミニウムとの間隙に空氣を送るときは、空氣中酸素の一部はオゾンとなる。今此オゾン製造に就きて左に説明せん。

#### 靜放電(Silent discharge)

空氣中にて、尖りたる陰極と平面の陽極とを相對峙せしめ、其間の電位差を零より少しづつ上昇せしむるときは、未だ發光を認めずして已に兩極間に電流の流るゝ範圍あり。此電位差を更に大となすときは、茲に飽和電流に達し、次に一層電位差を大ならしむるときは、陰極の附近は夕映の如く發光し、所謂コロナを生じ、終には閃光放電に移る可し(第二章參照)。此間音聲の認められざる放電を靜放電と稱す。

右の發光は、空氣分子の分解(イオン化)に伴ふ現象なり。(發光は、電子が空氣の分子に衝突して、之と結合するときに起る。)此イオン化の起るときは、オゾン生成は最も盛なり、殊に放電に依るオゾン生成は、此發光を見るに至らざれば認められずと主張する者多し。

#### オゾン生成の説明

電子が酸素分子に衝突するときは、次の如き諸現象あり。

(一)分子が分解して中性原子となること、左の如きあり。



(二)分子又は原子が電子を失ふて、イオン化すること左の如きあり。



(三)電子が分子又は原子に附着(Adhere)すること左の如きあり。



而して右のイオンより、左の如く、オゾンの生成は起り得可し。

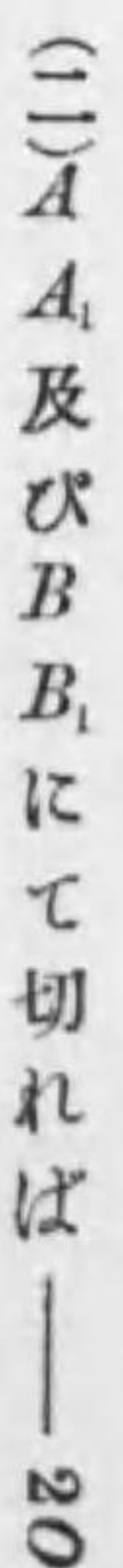
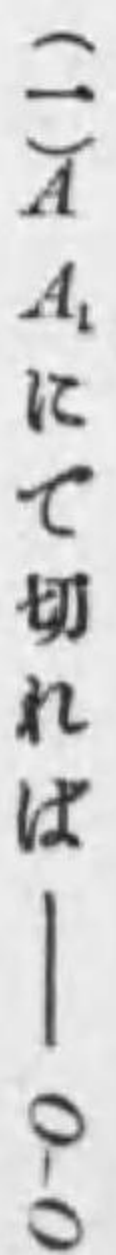


かくの如くしてオゾンの生ずるは、イオンの結合に依る。イオンの結合は其衝突に依りて始めて起るものなれば、此衝突の度數を増す可き作用は、オゾンの生成を助く可きなり。例へばオゾン製造に交流電氣を用ふるときに、其電流の周期(周

波數増加はイオンの方向を急變し、其衝突の度數を増すは明かにして、或程度の周期の増加は、オゾンの生成に有利なり。工業上オゾンの製造には、五〇〇周期(普通電燈に用ふるは五〇又は六〇周期なり)の交流を用ふるあり。又た直流を周期的に切斷せば、交流を用ふるより有效なりと云ふ。

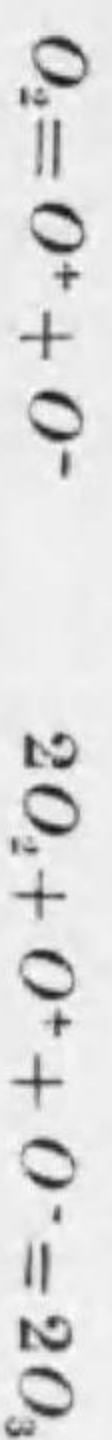
**電子速度とイオン化** 電子は、其速度大なるときは、分子(又は原子)に衝突して、之をイオン化し得可く、而して其速度は此衝突に依りて低減せらる可し。されど電子は、此衝突の後も其速度尙ほ充分大ならば、更に次の分子をイオン化し得可し。若し其速度にしてイオン化に足らざるときは、分子に衝突するも之に附着して、陰性分子を形成す。但イオン化をなし得る最小速度は  $1.8 \times 10^8$  厘米秒なりと云ふ。

**紫外線に依るオゾンの生成** 酸素は紫外線に逢ふときはオゾンを生ず、此生成に關する研究は大に進歩し、之を理解せば、オゾン生成の模様は一層明かなる可し。左圖中Oは酸素原子の陽核にして、此二陽核が二箇の價電子Eにて連結せられて、酸素の普通の分子(中性)をなすとせん。此價電子に依る連結を切斷するに三様あり、即ち(一)A<sub>1</sub>に依り、(二)A<sub>1</sub>A<sub>2</sub>及びB<sub>1</sub>B<sub>2</sub>に依り、(三)O<sub>1</sub>O<sub>2</sub>に依る。而して其生成物は



光線のエネルギーは波長の小なるに従て大なり。

(第六章參照)今紫外線に依りて、右連結の切斷をなさんとせば、其(一)が最も易く、(三)が最も難きことは容易に解し得可し。かくの如く考へ來るときは、右各種の切斷は、紫外線の波長と密接の關係あり得可きなり。例へば

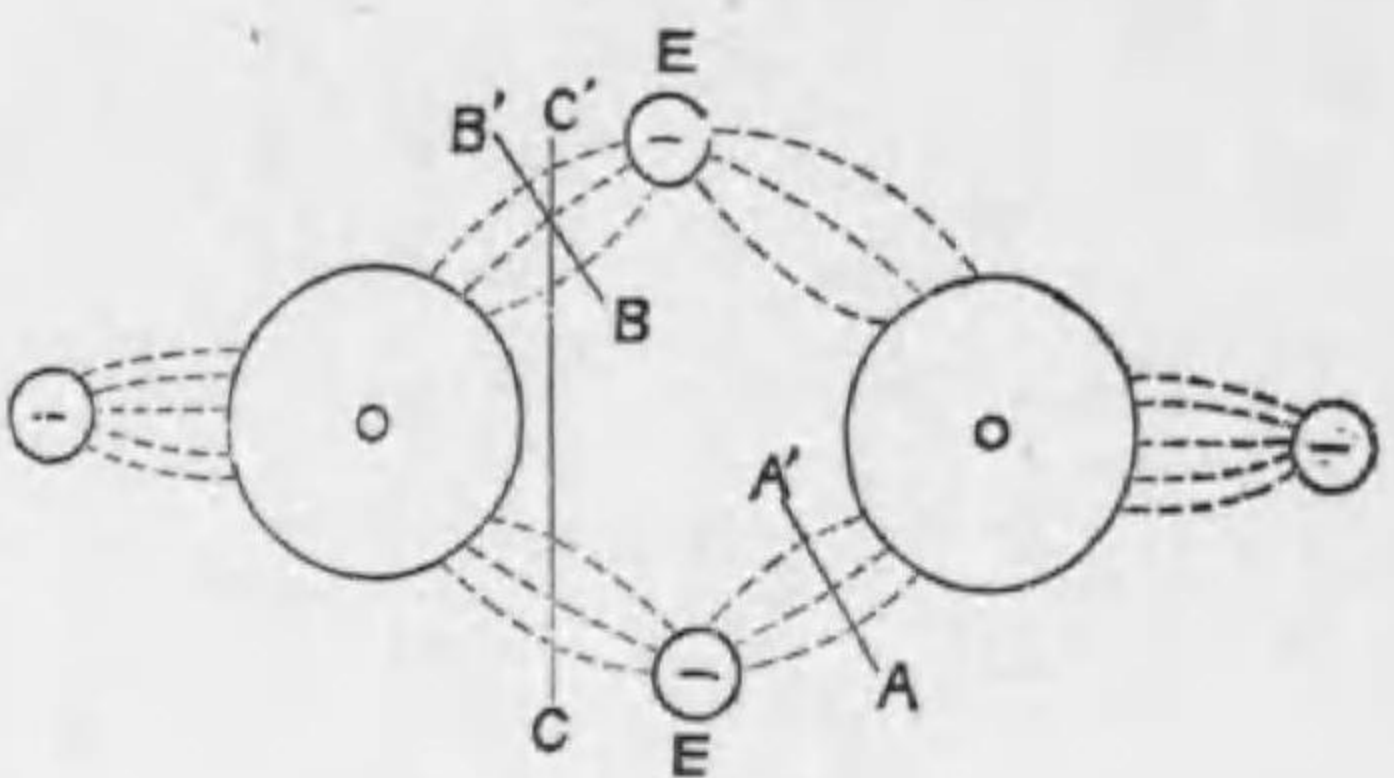


の如くオゾンの生ずるには、紫外線の波長は二〇〇ミ以下を要す。

の如くオゾンの生ずるには其波長は一八〇ミ以下を要す。

波長の更に小なるときは、酸素陽イオンは更に電子を失ふて、次の如く變化す。

第七十九圖





## 兩極間に誘電體(Dielectric material)の使用

一定濃度のオゾンを製するときには、一定電氣量に對するオゾンの收量は、一オゾン製造管の容量、蓄電器の容量と言ふが如し、電離の章を參照に件ふて増加す。然れども容量増加せば收量限度は、反て減少す、故に此管の容量の調節は必要なり。加之兩電極間が全く空氣のみなるときは、兩極間の距離小なれば、空氣狀態の微細の變動の爲めに、芒光放電は變じて弧光放電に移り、オゾンの生成は行はれ難きに至る。然るに又た、兩極間の距離大なれば、オゾン生成に必要な發光部は、極附近にのみに限られ、其中間にはオゾン生成に無關係なる場所多かる可し。依りてオゾン管には、兩電極間に空氣以外に誘電體を置き、以て其容量及び兩極間の距離の調節を容易ならしむ、透電體として最も普通なるは硝子なり、即ち兩極間に硝子板を置く。硝子の特長は、之が氣體の如く抵抗の急變なく、且つオゾンの化學的作用に耐へ、比較的高溫度に耐ふるにあり。

**收量** オゾンの生成は吸熱反應にして、其四八瓦の生成には三四〇〇〇カロリ一の熱を吸收す。オゾンの製造に用ふる電力が、悉く此生成に費さるゝものとし

て計算せば、一キロワット時に對して一二疋のオゾンを得可きなり。然れども普通の方法にて空氣よりオゾンを製するときは、此電力に對する生成量は僅に右の五%に達し得るのみ。

**用途** オゾンは其發見以來永き年月を経たるを以て、之に種々の用途あるが如く傳へらるゝと雖も、必ずしも然らざるが如し。其最も著しき用途は水の消毒、空氣の清淨、油の漂白等にあり。

飲料水は種々の有害菌を含有し、之を其儘飲用して危険なること多し。之が殺菌には、オゾンは有効にして、水の一立方米に對して、僅に其一瓦も尙能く其目的を達し得可しと云ふ。オゾンの此量を製するに要する電力は、甚だ少くして、右收量より之を計算し得可し。現今歐洲の大都市にて、オゾンを上水殺菌に用ふる所少しとせず。

空氣中にある微菌を有効に殺滅するには、一立の空氣に對して一三五疋以上のオゾンを要するが如し。然るに吾人の吸入する空氣には、此含有量は其一%以下なるにあらざれば、反て有害なりと云ふ。然らば、吾人の呼吸に適する程度の含有

量のオゾンは、以て殺菌の目的を達するに足らずと云ふ可し。かくの如き稀薄のオゾンは、空氣の臭氣を除去するには充分なり。故に群衆の集まる劇場、電車、地下鐵道の如き、臭氣を感じ、頭痛を起し易き場所にては、其空氣をオゾンにて清淨にするは甚だ有效なり。倫敦地下鐵道に此清淨法を用ゐ、其他諸國の多くの劇場にも之を用ゐるは人の能く聞く所なり、我邦の如き大に之に注意するを要するものあり。

オゾン含有の空氣は、又た呼吸を深くするの作用あり、間接に健康に益ありと稱するものあり。深呼吸の保健上有效なるは定説あり。

### 第三編 電熱の應用

#### 第一章 電熱工業に關する諸理論

**電熱工業** 電氣エネルギーは之を熱に變じて加熱に應用し、以て非常なる高温度に達することを得可し。而して高温度に於ては、化學反應の速度甚だ大なるのみならず、低温度に於て起らざる反應の起るを認む可し。例へば燃料の燃焼に依りて普通に達し得可き温度に於ては、生石灰と炭素との間には次の如き炭化物の生成を認むること難し。



然れども電氣を應用して達し得可き高温度に於ては、此生成は容易に進行す可し。此理は、工業上炭化カルシウムの製造に應用し得可し。かくの如く、加熱に電氣熱を應用するが爲めに、特殊の製品を製し得可き場合少なからず。且つ將來益其製品の種類及び製産量の激増する傾向あり。電熱工業は、己に範圍の廣きもの



となれるのみならず、益有望なるものと稱せらる。

電熱法の特長

古來金屬を融解するには、之を間接に熱すると、之を直接に熱す

るとあり。(一)間接加熱法には、金屬を坩堝に容れ、其周圍にコークス等を燃焼せしめ、其燃焼熱に依りて、其外圍より加熱せるを最も普通とす。かかる加熱法に於ては、其坩堝の損傷甚しく、且つ注意するも尙ほ、燃焼熱の僅かに一割内外を利用し得るに過ぎず。(二)直接加熱法には二様の方法あり。(甲)金屬を反射爐の底に置き、其表面に火焰を接觸せしむるあり。又た(乙)鐵の如きは、之をコークス等と混交して、殊に鎔鐵爐(Cupola)と稱する堅爐の内に填充し、空氣を送りて其燃料を燃熱せしむるあり。此等の直接加熱法は、金屬の融解のみに限るにあらず、諸種の物質を熱するに用ゐらる。此等甲乙兩法に於ては、熱の利用率稍高しと雖ども、燃料不純物の被熱物に混ざる機會多く、殊に乙法に於て然りとす。

然るに加熱に電氣熱を用ふるときは、容器の内部より加熱し得て、器壁の破損を減じ、燃料を省き得て、其の不純物の混入なく、且つ熱の利用率甚だ高し。此等の理に依り、從來燃料の燃焼にて加熱を行ひたる工業には、益電氣熱を應用するに至れ

り。

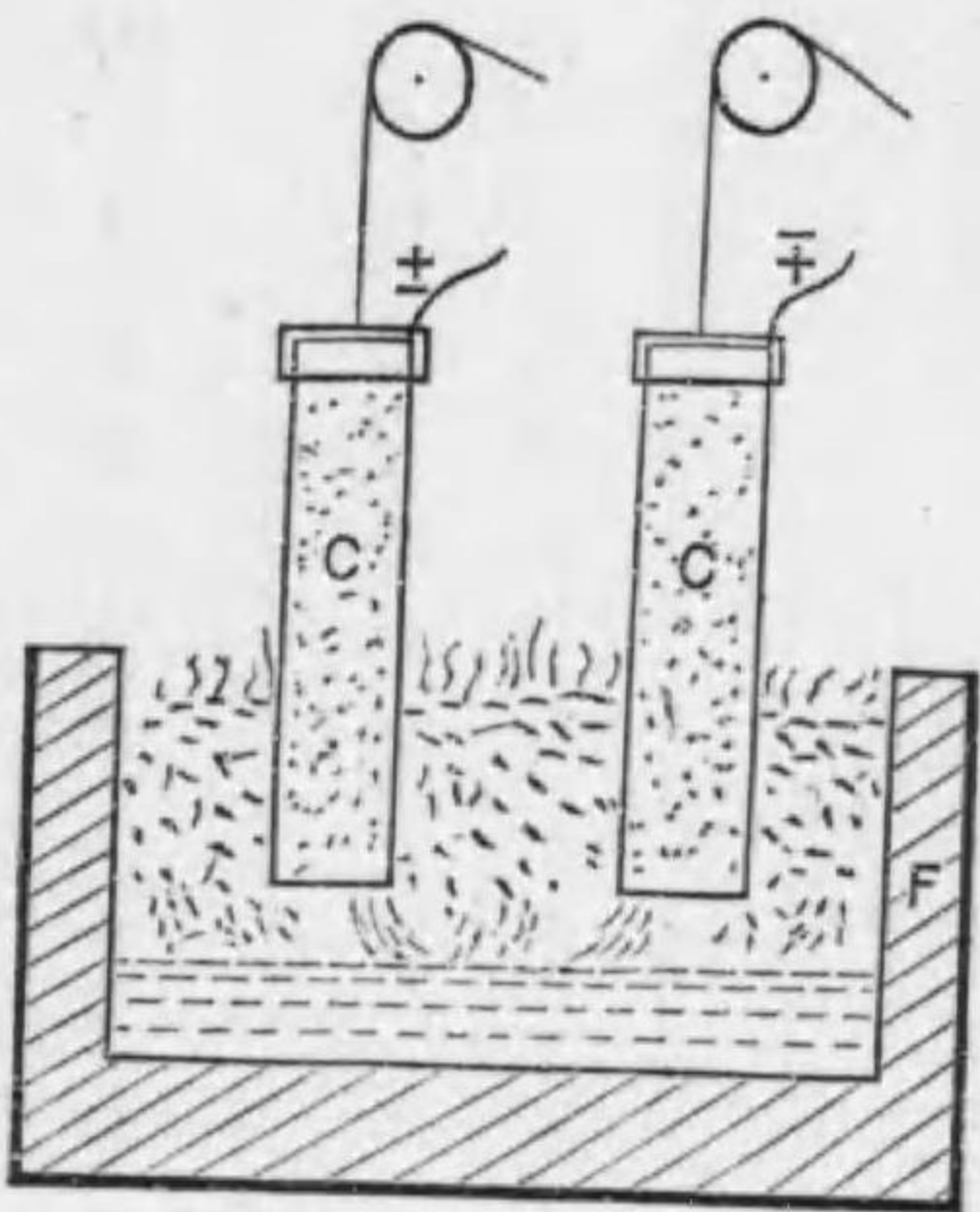
右の如くして、電氣熱の工業的應用は、今や益進歩して、電熱工業なる一部門の認めらるるに至れり。而して電熱應用に關する理論には、電離又はイオン化とは其趣を異にするもの多し。

電氣爐(Electric furnace) 電氣熱を利用して加熱する装置は、之を電氣爐、或は電爐と稱し、其種類甚だ多し。左に、最も普通なる電氣爐の例を掲げて、其大略の説明を

なさん。

上圖の如く、鐵板製箱の内面に、適當の耐火物の裏打(Lining) Fをなし、此内にCの電極を懸垂し、此間に五〇オルト位の電壓にて電流を通じつつ、石灰と炭との混合物を加ふるときは、此混合物は兩極の尖端附近にて融解し、融態炭化カルシウムをなし、爐底に溜まること稍圖の如き觀あり。

第十八圖



右の製造に必要な條件は、第一に兩極の尖端附近の温度高くして、炭化カルシウム及び石灰の融解に充分なるにあり、(約二〇〇〇度)此條件を充たす爲めには左の注意を要す。

- (a) 電氣の供給充分なること
- (b) 熱の放散を最小限度となすこと

尙ほ電熱利用化學には、高温度に於て如何なる化學變化の起る可きかを攻究するは、甚だ重要な所なり。

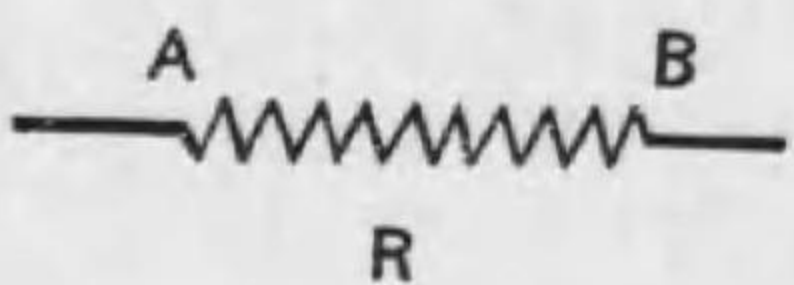
電流の熱に變移

電氣エネルギーが熱に變移するは、電流が其途中にある抵抗

に打勝つ結果なり。故に電流の回路中、熱の起ること多きは、抵抗多き場所であり。従て電氣爐は、電流回路中、抵抗最も高き場所なるは勿論なり、左の説明にて更に之を明瞭ならしめん。

電流の回路中、*A**B*間に*R*オームの抵抗あり、此間に*V*ボルトの電位差ありとせよ。然るときはオーム定律に依り、其回路に流る電流は*I*アムペアにて、左式の関係あり。

第一十八圖



$$I = \frac{V}{R}$$

$$V = IR \quad \therefore \quad QV = I^2 R$$

右式の  $QV$  は右電流のワット數に等し。故に回路中任意の所にて電力の費する割合は、其抵抗に比例す。

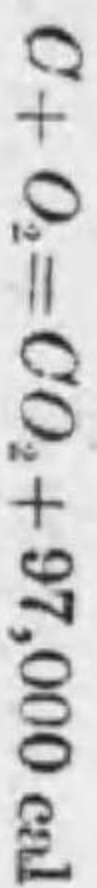
右例に示せる電爐内に於ては、抵抗は孤光原料製品等の内にあり。

**電氣と熱との關係** 電氣エネルギーの熱に變ずるとき、四一九ワット秒の電氣が一カロリーの熱となるは已に示す所なり。今年を三六五日となし、之を秒に換算せば左の如し。

$$365 \times 60 \times 60 \times 24 = 31,536,000$$

一ワット年は右數を四二にて除したる數即ち、約七五〇〇瓦カロリーに當る。

又た一二瓦の純炭素が燃焼して、二酸化炭素となるときは左の如し。



依りてその一瓦の炭素の燃焼熱は、約八〇〇〇瓦カロリーなり。以て此等兩熱

量の如何に相接近するかを見る可し。故に一佛噸(一〇〇〇庇)の純炭素の燃燒熱は、一キロワット年の電氣を熱に變ずる場合の熱量と甚だ相近し。而して又た、石炭の燃燒熱は、純炭素の燃燒熱と相近し。然らば右兩數の關係は、工業に従事するものの記憶して、充分價值あるを知る可し。

熱の消費 熱が如何にして電氣爐内に消費さるるかを見るに、右の炭化カルシウム製造の例に於ては、此消費は第一に左項に依りて起る。

- (a) 原料の温度上昇及び原料の融解熱又は蒸發熱補給の爲め
- (b) 爐内に起る化學反應の反應熱補給の爲め

又た熱の消費は、第二に爐壁及び電極の熱傳導に依りて外圍に失はれ、又は高熱せられたる原料又は製品より放射せらるるに依りて起る。

原料の温度上昇の爲めに要せらるる熱量は、其比熱より之を計算し得可きなり。然れども所要熱は、生成物の比熱より之を計算するを便利とす。

比熱 或物體の比熱とは、其一瓦を熱して温度一度を上昇せしむるに要する熱量を、カロリにて示せるものなり。而して此比熱は、諸物質に略一定の價ありて、

記憶に便なり、左に之を説明せん。

(一) 固態元素の原子熱 (Atomic heat) 元素の比熱と其原子量とを乗ぜるものは、之を原子熱 (Atomic heat) と稱す。鉛は、其比熱は  $0.0305$  其原子量は  $208$  にして、此等の相乗積即ち原子熱は  $6.52$  なり。一般に固態元素の原子熱は略  $6.4$  なり。之をデュロン、プチーの定律 (Dulong and Petit's rule) と稱す。(元來固態元素の原子量は、之を直接に定むるは難し、故に此定律は又た、比熱を度りて原子量を計算するに應用せらるることあり。)

(二) 分子熱 (Molecular heat) 或物質の分子量と其比熱との相乗積は、之を其分子熱と稱す。鹽化第二水銀の分子量は  $271$ 、其比熱は  $0.069$  にして、其分子熱は  $18.7$  なり。而して此數は、略其分子を構成する原子の原子熱  $(6.4)$  の和 (即ち  $3 \times 6.4 = 19.2$ ) に等し。此等しきことは、ジャウル Joulie 定律と稱せられ又た一般的なり。

(三) 氣體及び液體の分子熱 氣體は、其温度を一度昇らしむるに當りては、(A) 之を一定容量となして熱すると、(B) 之を一定氣壓となし其容積を自由に變更せしめて熱するとありて、之に要する熱量各異なり。而して兩者は其比一定にして、(B) を (A)

の比熱とし、 $C_p$ を(B)の分子熱とせば左の如し。

$$C_p/C_v = 1.67 = 5/3$$

而して容積を一定となす場合の分子熱は、略左の如し。

一原子分子 三(五) 二原子分子 五(八)

三原子分子 七(五(一二))

工業上氣體の熱せらるるは、一定氣壓の場合最も多し。其場合は右に(10)を乗じて得らる可きなり、右表の( )内の數は之を表はす。

液體の分子熱は、氣體の分子熱より稍大にして、固體の比熱より稍小なり。

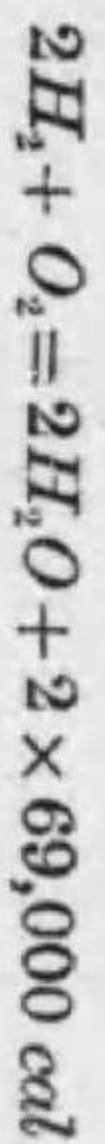
(四)右の應用 右の諸定律に従ひ計算して得らるる數字は、近似的なるのみならず、場合に依りては實驗數と大なる差あることあり。故に精密なる數字を要する場合は、適當の表に依る可きなり。然れども、右諸定律は、之を用ゐて或物質が或熱量にて何度に熱せらるるか、を略算するには、甚だ便にして、又た或物質を何度迄熱するに幾何の熱を要するかを略算するにも便なり。殊に、化學反應に依りて生成せらるる諸物質を、熱するため、に要する熱量を、略算するに便なり。之れ化學反應

に於ては、各生成物の量はモルにて表はせば簡單なればなり。例へば、炭化カルシウム生成には、 $C_2O_2$ 、 $CO$ の二分子つゝを生ず。此等生成物を二〇〇〇度に熱するには、左の如く、略五四〇〇〇カロリーを要することとなる。

$$2000 \times (19 + 8) = 54,000$$

但し炭化カルシウムは、其加熱の間は主に固體と見て、其分子熱としては一九をとり、又た一酸化炭素は、二原子分子なれば、之に入を取りたり。

生成熱(Heat of formation) 水素と酸素と化合して、水を生成するときは熱を發生す、此熱を水の生成熱と稱す。普通、水の生成熱とは、其元素より一モルの生成さるる反應の發熱量を、カロリーにて表はしたるものにて、次の如く記載せらる。

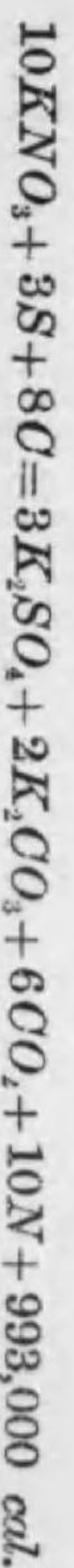


又た生成熱は、一般の記載法に依れば、生成物が固體なれば「」の内に入れ、之が液體なれば「( )」に入れ、之が氣體なれば其儘となす。例へば液態の水の生成熱は左の如く記載す。

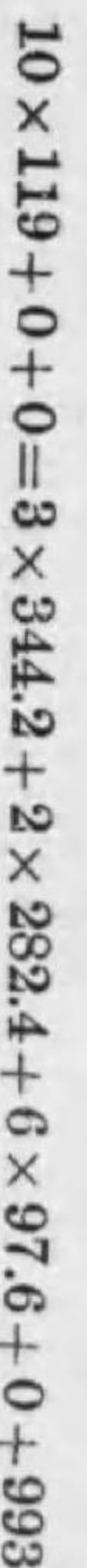
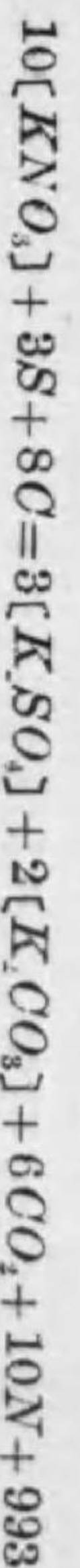
$$(H_2O) = 69,000 \text{ cal}$$

諸化合物の生成熱は、一般に常温度に於て、之が生成せるものとして定めたるものなり。實際、常温度に於ては化合せざるもの多し。然れども、元素と其化合物とが、共に等しく常温度なれば、其等の全エネルギーの差即ち此化合物の生成熱は化合が何れの温度に起るも差異あるなし。但し生成熱の値は、適當の表に依りて見る可きものなり。又た表に依りて見出し得ざる物質の生成熱も、左の如くして計算し得可き場合少なからず。

黒藥の爆發反應及び其反應熱は次の如し。

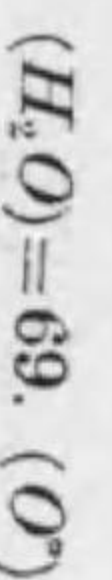
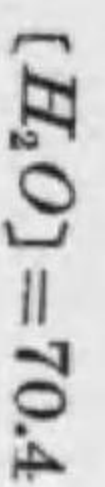


而して右記載法に依れば各化合物の生成熱(珪カロリー)の關係は左の如し。



此方程式より見て、右爆發反應の反應熱を知れば、各化合物中、何れにても一種の生成熱は、計算のみにて之を知り得可し。又た總ての化合物の生成熱を知れば、反應熱は計算し得らる可し。

同一の化合物にても、其状態に依りて其生成熱を異にす。例へば固態液態及び氣態の水の生成熱(珪カロリー)は左の如し。



右に於て、液態の水の生成熱が、氣態の水の生成熱より大なるは、前者は蒸發の潜熱即ち蒸發熱を含有するを以てなり。固態の水の生成熱は、更に融解熱を含有するを以て、其價一層大なり。

生成熱に依る生成物の温度上昇

水素と酸素とにて、二モルの水蒸氣の生ずる

場合に就きて見んか。其生成熱と分子熱とより、容易に其生成物の昇る可き温度を略算し得可し。水蒸氣は三原子分子にて其分子熱は一二なるべく、此上る可き温度は  $58,300/12 = 4860^{\circ}$  なる可きなり。

電爐内の熱勘定

電爐内の熱は、電氣エネルギーに依りて供給せられ、其内に起

る化學反應が發熱なるときは、其熱は電氣熱に附加せらる。又た其反應が吸熱反應なるときは、此熱は電氣熱を殺滅す可きなり。而して尙ほ、電爐内に物質の融解又は蒸發の起るときは、其潜熱は又た電氣熱を殺滅す可し。

電爐内は高温度に上る可し。而して高温度に於て起る變化は、之が化學的なる物理的なるに論なく、一般に吸熱なるを常とす。之れ周圍が高温度なれば之よりは熱を取る可き反應は進み易きに依る (Le Chatelier-Braun 反抗律。)

炭化カルシウムの生成反應は次の如く記載せらる。



此反應は二〇〇〇度に於て起るとして、之に要する熱量を計算するには一般に左の方式に従ふ。

所須熱量 = 121,000 + 2,000 × 生成物の分子熱總和

$$121,000 + 54,000 = 175,000 \text{ cal}$$

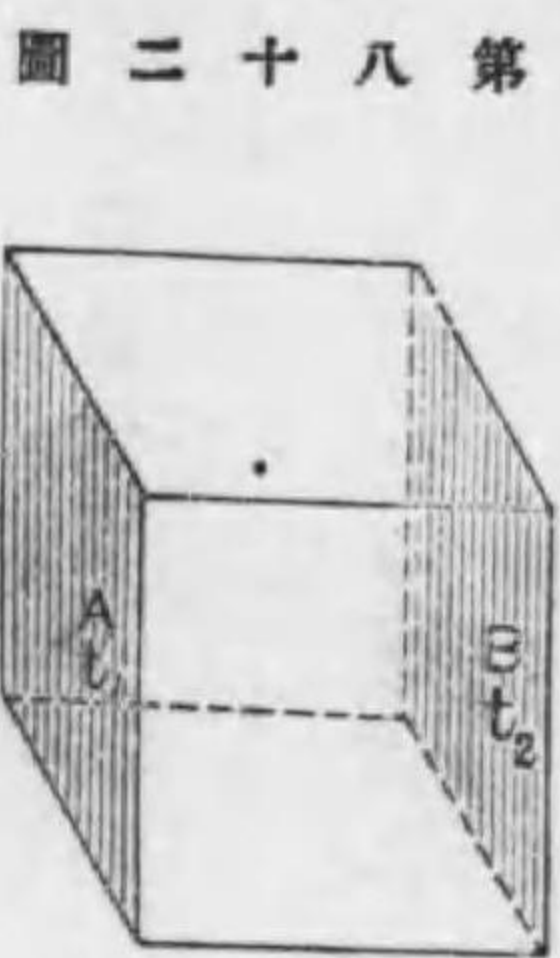
かかる計算には、原料の比熱に依らずして、生成物の比熱に依ること已説の如し。比熱も温度と共に相當變化すれども、概算には之に留意せず。

又た此計算には、更に電氣熱の爐壁又は電極を傳はりて失はるるもの、及び原料或は生成物より放射等に依りて失はるるものをも加へざる可からず。此等に就きては左に説明せん。

### 外圍に傳達さるる熱量

爐の内部より爐壁を通して傳導せられ、爐の表面に達して外圍に失はるる熱量は、爐の表面の温度を知れば、次の如く之を計算し得可し。温度の高き場所より低きに向て熱の傳導さるるは、水が落差の低きに從て流ると酷似す。左圖の如き一種の立方體ありて、其A及びBの兩面の外、凡ての面は

完全に熱絶縁の行はるると想像せん。然らば、A面よりB面まで一秒間に傳導さるる熱量は、此兩面間の温度の差に比例す。A面の温度を度にして、B面の温度を度とせば左の如し。



圖二十八第

$$\text{傳導さるる熱量} = K(A \cdot \Delta t)$$

但しKは恒數にして、 $\Delta t$ の差一度のとき、A面よりB面に一秒間に傳導さるる熱量(カロリーにて表はす)なり。此熱量は比傳導度(溶液内電氣の比傳導度参照とも稱す可きものにして、一般に之を熱傳導度(Thermal conductivity)と稱す。今、電爐に係ある物質の熱傳導度の例を左に示さん。

	熱傳導度
マグネシヤ煉瓦	〇・〇〇七一
耐火煉瓦	〇・〇〇四二
硅石煉瓦	〇・〇〇二
黒鉛煉瓦	〇・〇二五
黒鉛電極	〇・三
炭素電極	〇・一
銅	〇・九

A 及び B の面積にして、各一〇平方糎ならば、一秒間に傳導さるる熱量は右の一〇倍にして、又た A 及び B 面間の距離五倍ならば、傳導さるる熱量は右の五分一たる可し。即ち一秒間に傳導さるる熱量は、面積に比例し、距離に反比例す。今之を式にて示さば左の如し。

$$A-B \text{ 間に傳導さるる熱量} = K(A-B) \frac{\text{面積}}{\text{距離}}$$

此理に依り、爐内の融體と、爐の外圍との温度の差を測るときは、幾何の熱量の爐

壁に向ふて失はるるかを計算し得可し。今爐の内壁に用ふる耐火煉瓦の熱傳導度を〇・〇〇四とし、其厚さを三〇糎とし、其爐の外面の温度一〇〇度、爐内の温度二〇〇度とせば、爐内より一秒間に爐の表面の一平方糎に達して失はるる熱量は左の如し。

$$0.004 \times (2000 - 100) \times 30 = 0.25 \text{ cal.}$$

又た電極に依りて、爐内より外圍に向て失はるる熱量も、右の如く計算し得可し。電極は熱傳導度高きを以て、之に依りて失はるる熱量は比較的多く、爐より外圍に失はるる總熱量の一〇%にも達することあり。

附記 諸物質中、熱傳導度高きものは、電氣傳導度も高きを一般とす。即ち熱傳導度と電氣傳導度とは並行するを一般とす。かくの如きは電極の使用上苦痛とする所なり。

爐表面の温度 爐壁外面の温度は、爐内より來る熱量と、次の二様の冷却とにて定まる。第一此表面に接觸する空氣は常に交代して之を冷却す可く、第二此表面より起る熱の輻射も常に之を冷却す。

環流(Convection) 爐の表面と之に接觸する空氣との温度の差が一度のときに、其表面の一平方糎より、空氣の環流對流にて失はるる熱量は、之を接觸傳導度(Contact conductivity)と稱し、左の式にて表はさる。

$$\frac{2+V}{36,000}$$

但し式中Vは空氣の速度を表はす。今空氣の速度一〇糎にして、之と表面との温度の差一〇〇度なるとき、此表面の一平方糎より環流にて失はるる熱量は左の如し。

$$100 \times \frac{2+V}{36,000} = 0.014 \text{ カロリ}$$

輻射(Radiation) 固體の表面より輻射さるるエネルギーは、其表面の温度高きに従て益多し。又た同一温度の同一物體の表面より輻射さるるエネルギーも、其表面の性質に依りて異なり。例へば融點(一七五〇度)の白金面より輻射さるる赤色光の輻射は、僅に一五四〇度の物體の可能全輻射に達するのみ。但し可能全輻射を

なす物體は之を黒體と稱し、其温度を黒體温度(Black-body temperature)と稱す。従て又た右白金の融點に於ける黒體温度は一四五〇度なりといふ、以て「黒體温度」の意義を知り得可し。

周圍を全部包みたる室、例へば空球の内部の如きは、其壁の温度均等なる場合には黒體輻射をなす(Kirchoff定律)故に其空球の内部より、其壁の小孔を透して來る輻射は、常に黒體輻射なり。諸物體の輻射を受けて其温度を讀む器械に、輻射高温計(Radiation pyrometer)と稱せらるるものあり、之を用ふる時には、黒體温度を讀むを常とす。電爐内を爐壁の小孔より窺ひて、輻射高温計にて其内の温度を讀むときは、黒體温度を讀み得可し。

輻射面よりの輻射は、其面の色又は性質に依りて異なり。其平滑なるときは、粗なるときより輻射少し。色黒きときは輻射最も大なり、黒鉛の如きは黒體輻射に近き輻射をなす。此黒面よりの輻射エネルギーは、其絶對温度の四乗に比例すること左式の如し。

$$E = kT^4$$



普通一〇〇度の輻射面、一平方糎より輻射さるるエネルギーは、一秒間に〇・〇一五カロリと見て大差なし。即ち此温度に於ては此輻射に依りて失はるるエネルギーは、大氣の環流に依りて失はるるエネルギー(二五四ページ)に類似す。

電爐の設計略算に於ては、右のエネルギーは之をワット秒にて表はすの便利なることあり。〇・〇一五カロリは〇・〇六三ワットに當る、故に一〇平方粉の表面(略一平方呎)が一〇〇度に於て、輻射と環流とに依りて失ふ總エネルギーは、略一キロワットなり。故に表面一平方呎の電爐は其表面が常に一〇〇度なるためには約一キロワットの電氣を要す可きなり。此數は記憶して便なり。

膨脹(Expansion) 電氣爐に於ては内部の温度甚だ高し、從て之が構造に用ふる材料の膨脹を考へざる可からず。若し爐の内面に裏打ちす可き耐火煉瓦にして、膨脹係數大なるときは、内部の膨脹甚しく、以て爐の外壁を損傷する恐ある可きなり。然れども耐火煉瓦には、温度上れば反て收縮するものあり、或は實際の膨脹甚だ小なるあり、從て膨脹に就きて注意を要せざること多し。然れども機に臨みて精査す可きなり。

融點(Melting Point) 電氣爐を取扱ふに當りては、材料の融點を考へざる可からざるは明かなり。殊に爐の構造に用ふる耐火物(Refractory material)の耐火度に就きては充分なる智識を要す。

單純なる物質、例へば鹽化ナトリウム、酸化珪素の如きは、一定の然も明確なる融點を有す。然れども電氣爐の裏打に用ふる耐火物の如きは、單純ならざるもの多し。其融點は不明確なるもの多し。一般に純粹なる物質の融點は、之に他の物質の混ざるときは低下す可し。從て左表中耐火物の融點は、實地に用ふる耐火物の耐火度より一層高し、然れども之は其耐火度の大體を判定するには便なり。

融 點		融 點	
銀	九九五	石 英	一八〇〇
銅	一〇八三	石 炭	二〇五〇
白 金	一七五五	土 灰	二五七二
タングステン	三〇〇〇	苦 土	二八〇〇
陶 土	一八〇〇		

耐火物の電氣傳導度

鹽化ナトリウムの水溶液は、其電氣傳導度高しと雖も、此

鹽の乾きたる固體は電氣の不良導體なり。金屬の固態化合物には、此例の如く、電氣の不良導體なるもの多し。鹽化ナトリウムは其固態なるときは、右の如く、電氣の不良導體なりと雖も、之を高溫度に熱して融解するときは、之が其水溶液の如く、電氣の良導體となるは已に説明する所なり。金屬化合物はかくの如く、固態にて不良導體たるも、其融解せるときは良導體となるを一般とす、硝子の如きも此例に洩れず。

耐火物質は、一般に其固態なるときは電氣の不良導體なり、殊に常溫度に於て然り。されど之を高溫度に熱して、融解するに至らしむるときは良導體となる。

耐火物は、一般に其組成複雑にして、之を高溫度に熱するときは、次第に剛性を失ひ、外力にて容易に變形さるるに至る。更に其溫度を上昇せしむるときは、此物は次第に其粘性を失ふて流動し易き液體となる。かくの如く性狀の漸進的に變移するものに在りては、其電氣傳導度も亦た漸進的に昇るを常とす。一般に耐火物は、稍高溫度に至れば、其が尙ほ固態なるに關せず、其電氣傳導度は小ならずして、溫度上るに從て益上昇するを常とす。而して耐火物が電氣を傳導することは、電氣

爐を取扱ふ上に種々の影響あり。

**耐火物の化學的性質** 耐火物には中性、酸性又は鹽基性と稱せらるるあり。例へば珪土又は其含量高き耐火物は之を酸性と稱し、石灰、苦土、礬土又は此等の含有高き耐火物は之を鹽基性と稱するが如し。

此性は、爐内に熱す可き物質に對して、耐火物の撰擇上注意を要することなり。爐内に鹽基性物質を熱するときは、酸性耐火物は避けざる可からず、之れ此等の結合して融解する機會多きを以てなり。炭化カルシウムの製造に、珪土の裏打をなさば此憂あり。故に耐火物は、熱せらるる物質と同性のものを撰ぶ可きなり。

時には、爐内に熱せらるる可き原料を以て、壁の裏打をなすことあり。之は爐の外圍より自然に冷却せらるるを以て、爐の中心が高溫度なるも、其融解する恐なし。

**電極の電氣傳導** 金屬の電氣傳導度は、溫度の上るに從て低下するを常とす。然るに右耐火物の電氣傳導度は、溫度の上昇に伴ふて、反て上昇をなす。

炭素電極も亦た、溫度上るに從て其傳導度は上昇す、故に之に電流を通ずるときは、其溫度上りて其傳導度も上昇す可し。故に電極に電流を通ずるに當りては、電

壓一定なるも、電流と其温度との益上ることあり。數本の炭素柱を束ねて一極となす場合に、特に其内の一本に電流の多く流るる機會あるときは、右の理にて電流は益其柱内に流れて、遂に之を焼失せしむることあり。

電極に電流を通ずるときは、其抵抗のために其温度は上昇す、而して其温度は電流強ければ益高し。電極の温度上昇すれば、其空氣に觸るる部分の酸化を免れず、電流には、此酸化を少からしめんために限度あり。此限度は大に注意を要す可きものにて、電極の太さ及び性質に従て之を定めざる可からず、但し一平方吋の電極断面に對し五〇アムペアの電流密度は、之れ普通の程度なるが如し。

附記 又た電極の太さは、電爐の大きさを定むる標準となる。例へば電爐内には、電極の周圍に電極の直径と略相等しき空地を残すもの多し。

實驗室に用ふる電氣爐 實驗室に於ては、輕便なる電氣爐を要すること多し。今左に其一例を第八十三圖に依りて示さん。

耐火物質製の圓管Aに抵抗線Bを巻き、其周圍を熱の不良導體(絶縁物)例へば珪藻土粉末と石綿屑との混合物にて包み、更に其上を其形を保たんが爲め石綿板又

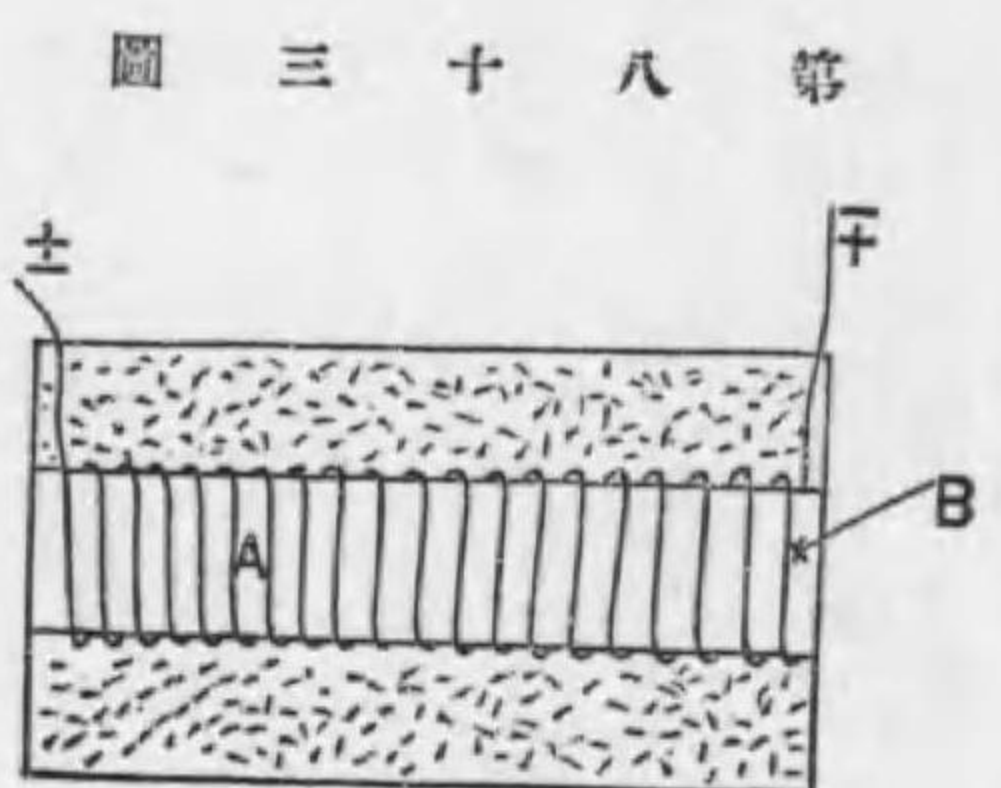


圖 三 十 八 第

は鐵板にて包み此全裝置を電氣爐と稱す。其抵抗線に電流を通じて圓管Aを熱し、其管内に任意の物體を置きて之を熱す。

抵抗線 其普通に用ゐらるるは、ニクロム(Nichrome)線又は白金線なり。殊にニクロム線は、比較的廉價なるを以て、最も多く用ゐらる。ニクロムとはニッケルを基礎とする一種の合金にして、電氣抵抗高く且つ酸化さること少し。元來合金は電氣抵抗高きを通則とす、而してニクロムは特に其高きものの一に屬す。

ニクロム線を用ゐて電氣爐を製するには、先づ之に要する其線の太さ及び長さを適當に定むるを要す。電氣爐内の温度を一〇〇〇度位に達せしめんとせば、耐火管の太さ三種長さ四〇種位の程度にて約〇・五キロの電氣を要す。故に普通の交流(一〇〇バルト)を應用するものとせば、五アムペアの電流を要す、從て全線の抵抗は二〇オームなるを要す。五アムペアの電流を流すに適するニクロム線の

太さと其電氣抵抗とは、其販賣商店に就きて之を知り得可し。其線の抵抗を知れば、二〇オームの全抵抗を有する線の全長を知り得可し。

合金の電氣傳導度は、純金屬の其の如く、溫度と共に變更す可し。然れども、電氣抵抗高き合金の電氣傳導度は、溫度に依りて變更すること少し、換言せば電氣傳導度の溫度係數小なり。故にニクロムの如きも此係數甚だ小なり。

**電熱の方式** 電氣爐(略して電爐)内にて電氣エネルギーを熱に變ずるには、已に説明せる如く、之を抵抗物内を流れしむるにあり。而して其抵抗物の種類に依りて、電爐の名稱を異にす、今一般に用ゐらるる名稱を左に掲ぐ。

(一)抵抗爐(Resistance furnace) 電氣抵抗物が固體又は液體なる場合には、其電爐を抵抗爐と稱す。例へば右に載せたる實驗室用電爐の如きは之に屬す。場合に依りては原料自身が抵抗物たることあり、例へば人造黒鉛製造の如し。

(二)孤光爐(Arc furnace) 空氣又は其他の氣體は、電氣抵抗甚だ高し。而して電極間に氣體の層あるときは、電流は孤光となりて之を通過す可し。孤光は高溫度なるを以て、爐内に之を生ぜしめ、之に依り其周圍のものを熱すること多し、此種の電

爐を孤光爐と稱す。

以上の名稱は單に慣例上採用さるるものにて、合理のものにあらざるは自ら明かなる可し。殊に工業上の電爐内には其一方の熱し方のみ起ることは稀なり。

**電氣に依りて達せらるる溫度** 電氣が固態又は液態の抵抗を通ずるに當りては、之が盛に蒸發して其潜熱を吸收するまでは、電流を増して溫度を昇し得べし。蓋し電熱の溫度は、抵抗物の高溫度に耐へるや否やに依りて定まる。

吾人の一般に用ゐる物質中、蒸發點の最も高きは炭素なり、之が盛に揮發するは三五〇〇度前後にあり(三七五〇と主張するあり)故に電氣にて達し得る最高溫度は三五〇〇度なりと稱す。電氣爐内炭素電極間の孤光は、此溫度に達せるあり。

**力率(Power factor)** 直流電氣に於ては、其電壓(ヴォルト)と電流(アンペア)との相乗積(ワット・アンペア)は電力(ワット)に等し、されど交流に於ては然らず。直流に於ては電壓と電流とは常に一致す、然れども交流に於ては此等は一一致せざること左圖の如し。即ち電壓の高低が黒線の如くなるときは、電流の強弱は點線の如く後る。而して電壓と電流との相乗積は電力より大なり。

電力  $\frac{\text{電壓} \times \text{電流の強さ}}{\sqrt{1}}$

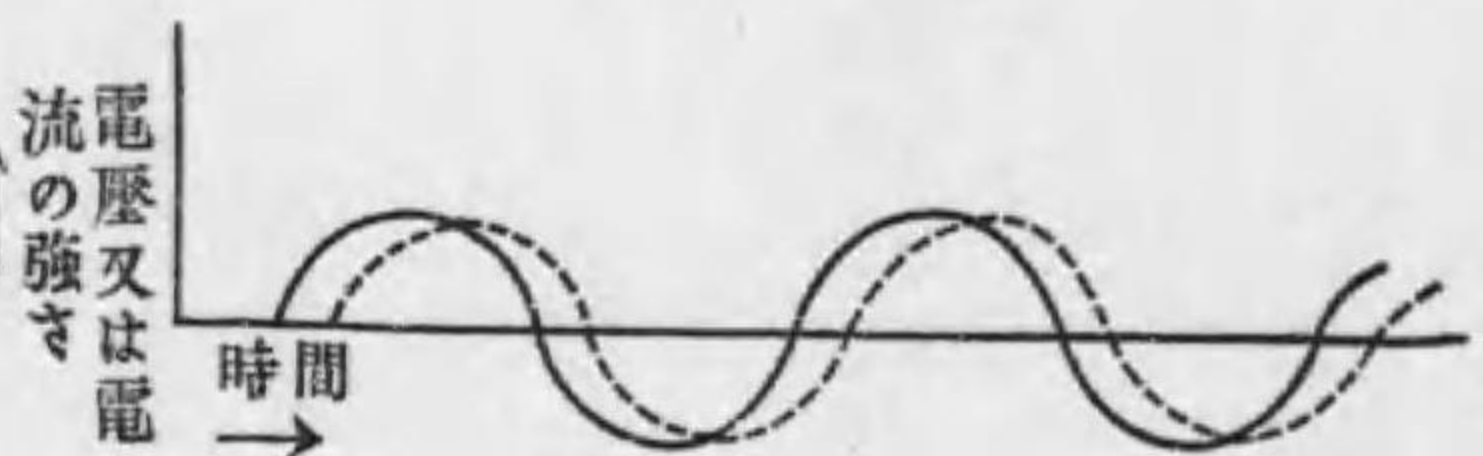
而して此分數の價は之を力率(又は  $\cos \phi$ )と稱す。

凡て交流電氣機械の大きさは、ワット・アムペアにて定る。而して電爐に用ふる電氣の効果(熱量)はワットにて定る。同一の効果をを得て然も電氣機械の小なるを用ひ得ば、之は其機械の價格其運轉の爲めのニエネルギー損失より見て有效なり。故に交流を用ふるときは、力率高きを可とす。依て電爐の設計には、之を高めんと努む、而して一般には八〇%位を上位とす。

圖の如く電流の山が電壓の山より後るゝは、回路内にインダクタンス(Inductance)の起るに依る。而して交流電流の強さ  $I$  は

$$I = \frac{E}{\sqrt{R^2 + 4\pi^2 n^2 L^2}}$$

第 八 十 四 圖



直流の場合と異り、オーム定律に左の如く修正を加へて計算せらる。

但し本式中  $E$  は電壓、 $R$  は抵抗、 $n$  は交流の周波數 (Frequency or cycle)  $I$  はインダクタンス又は自己誘導 (Self-induction) 係數なり。而して  $\sqrt{R^2 + 4\pi^2 n^2 L^2}$  は之をインピーダンス (Impedance) と稱す。

力率を高むるは重要なことにして、此目的を達するは、回路の自己誘導を小さらしむるか、交流の周波數を低からしむるかにあることは、前式より自ら明かなり。交流往復の回路を努めて接近せしめ、回路を線輪たらしめず、又は回路の周圍の鐵に包まるゝを避くる等の如きは力率を高むる手段なり。

**ピンチ作用 (Pinch effect)** 同方向の電流の流るゝ導線は互に吸引する性あり、而して其引力は其線内に流るゝ電流の強さに従て益大なり。溝中にある融成金屬は之を多數の線の集合せるものと見做し得可し、故に其中に強き電流を流れしむるに當り、若し一ヶ所に融成物の狭き部分ありとせば、其部分は殊に此作用を受けて收縮す可し。之が一度收縮せば、此作用は益甚しく、遂には其部分は切斷さるゝに至る可し、小形の誘導電爐に於ては殊に此恐れ多し。故に此種の電爐に於ては融成體の特に狭き部分なき様努むるを要す。

## 第二章 炭化カルシウム及び石灰窒素製造 併に其他の電熱製造工業

### 電氣熱を應用する工業の諸例

電氣熱を應用する化學工業は、其起源は寧ろ最近のことに屬すと雖も、其進歩の速かなることは驚く可きものあり。此種の工業は其部類甚た多しと雖も、之を左の如く二種に分ち得可し。

(a) 電氣熱應用の途開けて、新に起りたる工業、例へば炭化石灰、石灰窒素、硝酸、カーボランダム、アラシダム、人造黒鉛等の製造。

(b) 従來行はれたる工業に電氣熱を應用したる工業、例へば製鐵、製鋼等。  
電氣を加熱に應用せる工業は、將來益此二方面に向て進む可きは勿論なり。一般に電氣化學工業の職掌は、一方には新製品を供給し、他方には従來の製品の製造法に新軌軸を出すにありと云ふ可し。

**炭化カルシウム**(Calcium carbide) 佛人モアサン(Moissan)は電熱化學の泰斗にして、多年同氏獨特の小電氣爐を使用して研究したる結果、氏の發見せる新化合物は其數甚だ多し。(特に人造金剛石製造は氏の名を通俗化せり。)

モアサンが炭化カルシウム製造に就きて研究せるは、一八九二年にして、古き昔の事にあらず。此研究に前後して米人ウイilsonは、之が工業的製造を開始したり。而して此製造は實に電熱製造工業の最初のものなり、以て此種工業の齡尙少きを知る可し。其短日月の急速なる進歩を見ば、以て之が將來をも卜するを得可きに似たり。

**炭化カルシウム用途の一** 炭化カルシウムは、之と水との化學作用に依りて、アセチレンを生ず。



アセチレンは、之を燈用に供するとき、其光強く、其色日光に類す。然も其製法輕便なるを以て、小規模に燈用に應用さるゝこと多し。アセチレンは又た、之を酸素と混じて燃焼せば、高温度の火焰、所謂酸素アセチレン(Oxyacetylene)焰を生じ、此焰

は金属の切斷及び接合に用ひらるゝこと多し。近來又た、硫酸中に水銀鹽の觸媒を懸散せしめ、其内にアセチレンを吸収せしむる時は、之がアセトアルデヒドとなるの發見あり。此アルデヒドは醋酸となし或はアルコールとなし得可し。



此理を應用して今日は、已にアルコール及び醋酸の工業的製造を見るに至れり。此等の製造は世人の注意を惹くこと多し。

### 炭化カルシウム用途の二

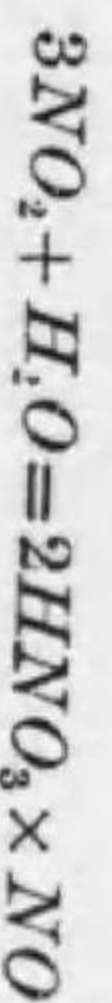
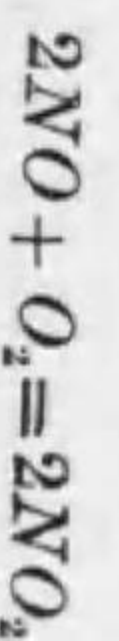
炭化カルシウムは、電爐内に約一〇〇〇度の温度に於て窒素を吸収するときは、カルシウムシアンアミド (Calcium cyanamide) 即ち石灰窒素となり、之と水蒸氣との作用に依りてアムモニアを生ず。



此アムモニアは、之を硫酸に吸収せしめて、硫酸アムモニウムとなす。硫酸アム

モニアは貴重なる窒素肥料にして現今此法にて、製せらるゝ其量は、莫大なるものなり。

アムモニヤは又た之を空氣と混じ、赤熱の温度にて、白金觸媒上に通ずるときは、酸化窒素となる。酸化窒素は空氣にて容易に酸化せられて過酸化窒素となり、過酸化窒素は又た、水に吸収せらるるときは硝酸となる。



此方法にて工業的に硝酸を製する方法も、亦た近來大に進歩せり。

炭化カルシウム製造の當初に於ては、其製造家は其需用の狭きに苦しむたるものなり。僅三十有餘年の間に之は、一方には燃料として大に囑目さるゝアルコールの原料となり、又た一方にはアムモニヤ及び硝酸鹽の如き貴重なる窒素肥料の原料となるに至れり。但し硝酸は又た爆藥、セルロイド、人造絹絲の缺く可からざる原料なり。以て炭化カルシウムは、已に重要な諸化學製品製造の出發點とな

れるを知り得可し。

**炭化カルシウムの製造** 之を製するは、生石灰と揮發分少き炭素原料、例へば木炭、無焰炭或は骸炭とを、電爐内に高温度に熱するにあり。此製造に起る反應は左の如き可逆反應なり。



此一酸化炭素の氣壓は温度と共に上り、此製造の盛に行はるゝは二〇〇〇度前後なる可し(拙著工業應用物理化學參照。)

右の原料を電爐内に熱するとき、生石灰は、先づ融解し、之と炭素との化學作用に依りて炭化カルシウムを生じ、此炭化物は融態石灰内に溶解す。此融成物中の石灰は製造の進むに従つて炭化物に變化す。

炭化カルシウムの融成物は、比熱小なれば、之を爐より流し出す際には、其温度は急に下りて凝固す。故に殊に注意を要す。第一、爐の流口の路程は之を短縮せしめん爲め、爐壁を薄くし、第二、製品中石灰の含量を大となし、其融點(凝固點)低下の途を取る。従前は炭化物を爐より流し出さずして、電爐内に之の充つるに至りて其

製造を止むるを普通とせり。此方法にて作れる炭化カルシウムは之を成塊炭化物(Block carbide)と稱す。此法に依れば、以て炭化物の含量高き製品を造り易し、然れども此法は電力及び原料の利用率低き缺點あり。

**製品の試験** 炭化カルシウムの製品は、其製造の性質より見て其含有量に等差ある可きなり。故に此製品は常に其一定量と水との作用に依りて生ずるアセチレンの量を度り、以て其含有量を試験するを要す。

**炭化カルシウム製造用電力** 已に前章に計算を試みたる如く、此一モル又は一式量(Formula weight)を製するには、一八三キログラムカロリーの熱量を要す。従て其一佛噸(一〇〇〇噸)を製するには次の電力を要す。

$$\begin{aligned} 183,000 \times 1000 \times 4.2 &= 12,000,000 \text{ K.W. 秒} \\ 64 & \\ \frac{12,000,000}{3,600} &= 3,300 \text{ K.W. 時} \end{aligned}$$

實際には四〇〇〇キロワット時を要すると見て大差なし、然らば此製造に於て熱の利用は略八三%と見らる可し。



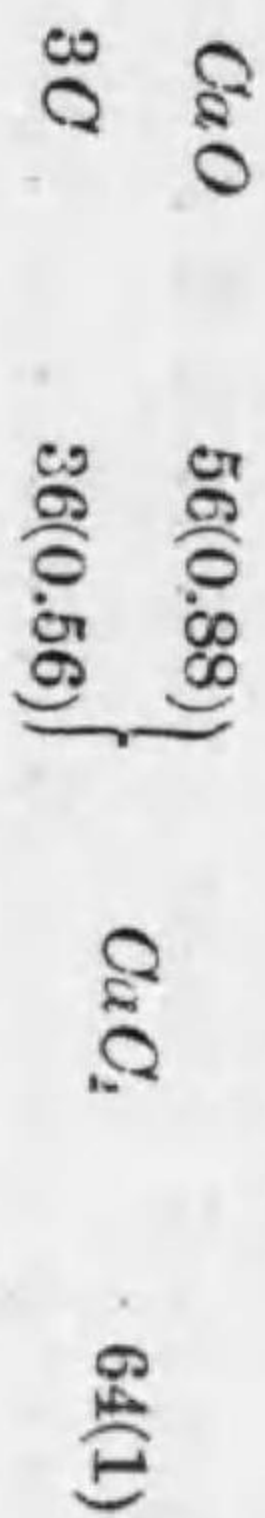
又た一年三六〇日間引續きて一キロワットの電氣を用ふるときは、其電力は八六四〇キロワット時に當る。之にて約二噸の炭化カルシウムを製し得可し。因に、一般に電熱製造工業に於ては一年間一キロワットの電力を用ふるときは、三噸前後の製品を造り得る種類多し、かゝる略算は記憶して便利なること多し。

**炭化カルシウム製造原料** (一) 生石灰は石灰石を焼きて作る。石灰石には熱して碎け易く石灰焼成に不適當のものあり、殊に結晶性のもに此傾向多し。故に石灰石は此焼成に適當なるを撰ばざる可からず。次に  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$  とは其式に於ても性質に於ても類似する點多し、かゝる類似物は互に混合して産すること多し。現に白雲石(Dolomite)は兩者の相溶解せる晶溶體(Mixed crystal)なり。従て石灰石は炭酸マグネシウムを含有するもの多し、此含量多きときは、炭化カルシウム製造の際、爐内に難融性物を生ずる恐れあり。又た地中に産する天産物の常として、土の成分たる礬土又は珪土の如きは殆ど免る可からざる不純物なり。礬土は苦土に類似する害をなし、珪土はしかく有害ならず。又た石灰石に磷酸鹽の含有せらるるときは、之がアセチレン内に磷化水素を含有せしむるの原因となる。磷水化素を

含有せるアセチレンは惡臭を有し、且つ自然爆發をなす傾向多し。

(二) 炭素原料として一般に電爐に用ゐらるゝものは、コークス、無焰炭、木炭等なり。コークスは普通灰分(無機酸化物)多く、炭化カルシウム製造には好しからずと雖も、之を用ふるときは電極の消費少しと稱せらる。無焰炭は其灰分少きものを得易く、我邦には殊に鴻基無焰炭(支邦産)の多く應用せらるるを見る。木炭は電氣の傳導度低くして、電氣を不要の場所に導かざるの長所あり、且つ灰分少く、殊に燈用に用ふる炭化カルシウム製造に多く用ゐらる。

右原料と製品との量の割合は其製造反應より計算せば左の如し、但し(丙)の數は炭化カルシウムを一としての割合なり。



實地工場に於ける模範的の一例を見るに、一噸の炭化カルシウム(含量八五%製造)に生石灰〇九五噸無焰炭〇六二噸を要す。即ち何れの原料も理論的計算を越へること少し、然れども又た、炭素原料の如きは、五割も過剰に費さるゝ例あり。

**電極の消費** 炭化カルシウムを製するときには、原料の消費と共に電極の消費を免れず。注意して此製造を行ふも、尙ほ電極の消費は製品の三%に當る。一般に電爐工業に於ては、電極は、消耗品の一に數へらる。

**電爐** 電爐を作るには、一般に鐵板の套(Case)の内に耐火性裏打をなす。炭化カルシウム製造用電爐には、裏打をなすに適當なる耐火材料少く、炭化カルシウム製造の原料が、自然に裏打となること多し。かゝる裏打は、之に間隙又は破傷あれば、其所に融成物は流れ込みて、之を固め又は自然の修理をなす。

一般に電爐の大きさを定むるには、大體電極の太さを標準とすること多し。例へば電極が一呎角なれば、其周圍に之と電爐壁との間に約一呎の原料の入る可き餘地あるもの多し。

**電氣** 電爐にして其内に電解を起す(アルミニウム製造の如き)目的を有せざるに於ては、交流電氣を用ふるを一般とす。之れ凡て送電には高電壓を要し、此電氣を使用するに當りて、之を任意の電壓に變ずるには、交流を便とすればなり。交流電氣の電壓を變更する器は、普通之を變壓器(Transformer)と稱す。普通電氣爐に用

ふる電氣の電壓は、小形の電爐に於ては五〇バルト前後なること多し、而して炭化カルシウム製造電爐は、此標準の模範と見て可なる可し。

炭化カルシウム製造用電爐に送る電氣は、小は數十キロワットより、大は八千餘キロワットに及ぶあり。後者に於て五〇バルトの電壓を用ふるときは、電流は

$$8000,000/50 = 160,000 \text{ アムペア}$$

の如く、力率一〇〇%と見るも實に一六萬アムペアの大電流を送ることとなる。

若し一平方吋の電極断面に對して、五〇アムペアの電流密度なりとせば

$$160,000/50 = 3,200 \text{ 平方吋}$$

の如く、略六〇吋角の電極を要することとなる。かゝる大電極を要する場合には、電流密度を増さんが爲めに、電氣傳導度高き電極を用ひ、且つ電壓を高くするの途をとる事多し。

**電流の調整** 一定の大きさの電爐に於ては、之に用ふる電流に一定の範圍あり。又た變壓器は電爐に應じて適當の容量(Capacity)あるものを撰ぶ、若し電流にして強きに過ぐるときは之を焼損す可し。電爐内には常に抵抗の變化あり、故に電極を

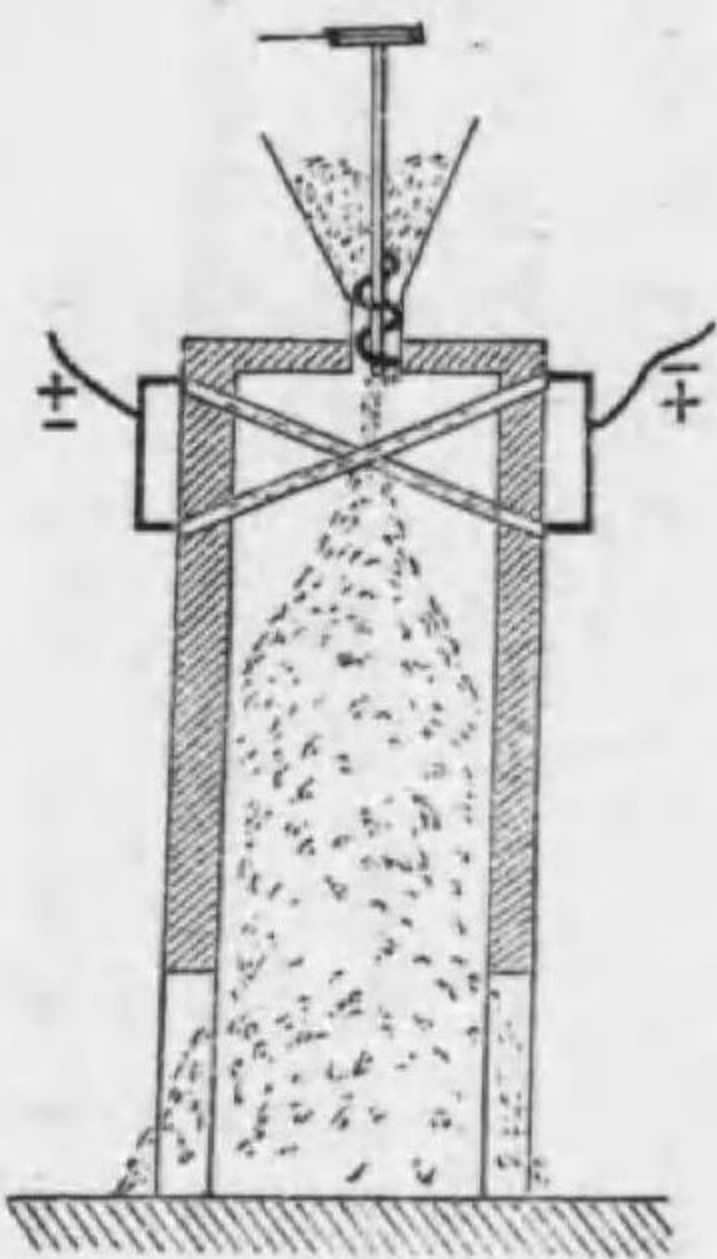
静止せば、電流の過不足あるを免れず。従て終始電爐内に流るゝ電流を、電流計にて計りつゝ、之を調節するを要す。此調節の爲めには、電極を適當の裝置に依りて上下するを要す、電極は之を下せば電流は増し、之を上ぐれば減ずるを普通とす。之れ電極を上せば抵抗は増し、之を下せば抵抗は減ずるを以てなり。

**石灰窒素の製造** 炭化カルシウムは、之を粉末となし、約一〇〇〇度の温度に於て窒素と接せしむるときは、カルシウムシヤンアミドを生ずるは、已に説明する所なり。此反應は發熱反應にして、其生成熱は約六四〇〇〇カロリーなり。此生成熱と此生成物の比熱とを精密に知るときは、此反應熱にて生成物は自然に略何

度の温度に達す可きかを計算し得可し。

我邦に於ては、此製造を行ふに、適當の温度を保つ爲め、電氣にて熱を補足すると、せざるにあり。我邦は此製造に於ては、他の諸國に比して比較的早き進歩を示したるの觀あり。電氣を以て熱を補給しつゝ、此製造を行ふ

第五十八圖



には大略左に示す如き原則に依るものゝ如し。第八十五圖の如く電爐は圓筒にして、其の上部に交又せる炭素棒あり、此棒は電流に依りて熱せらる。而して原料は其間を通過する間に熱せられて其下に堆積し、此所にて窒素を吸収し、製品となりて爐底より取り出さる。

又た電氣を用ゐざる方法に於ては、右の炭素棒を省略せるものなる可し。

右製品は塊状にして、二〇%前後の窒素を含有す。之を碎きて先づ水蒸氣にて處理し、アムモニヤと石灰とを遊離せしむ。アムモニアは又た更に硫酸アムモニウムとなす。石灰は之をセメント製造の原料となすこと多し。

**其他の電熱製品** 電熱に依りて大規模の製造を行ふ工業中には、尙左の如きものあり。

(一)鐵及び鋼 此等は別に章を改めて説明す可し。

(二)鐵合金(Ferro-alloys) 鐵合金とは多く製鋼に用ゐらるゝものにして、其最も普通なるは左の如し。其組成は其名稱より自ら窺はる可し、例へば硅素鐵は硅素と鐵とより成るが如し。

主要原料

- |                          |   |
|--------------------------|---|
| 硅素鐵 (Ferro-silicon)      | 硅石、鐵屑、炭素(炭素に就きては次章参照)   |
| 滿俺鐵 (Ferro-manganese)    | 滿俺鐵、炭素  |
| クロム鐵 (Ferro-chromium)    | クロム鐵、炭素   |
| タングステン鐵 (Ferro-tungsten) | タングステン鐵、炭素  |
| 鏡鐵 (Spiegeleisen)        | 滿俺鐵原料及び鐵屑   |
| (三)カーボランダム (Carborundum) | 硅石と炭素(及び鋸屑、食鹽の少量)を熱して之を製す。此製品は磨削物 (Abrasives) 又は耐火煉瓦等を作るに用ひらる。              |
| (四)アラランダム (Alundum)      | 礬土を融解して之を製す、其用途は略前者に似たり。  |
| (五)人造黒鉛                  | 石油燄炭、無燄炭等とタール及びピッチとを混し、加壓して成形し、之を熱して製せらる。之は主に電極として用ゐられ、アチエソン黒鉛は其最も有名なるものなり。 |

### 第三章 鐵及び鋼の電熱製造

#### 併に諸金屬の電熱融解

**製鐵及び製鋼** 此等の製造工業に電熱を用ふるに至れるは、炭化カルシウム製造の開始に比すれば一層新し。然れども其應用の進歩甚だ速かにして、米國にて最近數年間に創製せられたる電氣製鋼爐は、殆んど我邦の鋼の全需用額に比す可き製造能力を有す。電氣に依る製鐵及び製鋼法を理解するには、先づ在來の方法に就きて知らざる可からず。殊にかゝる工業に従事せんとするの士は、在來の方法に關して充分の技能を有せざる可からず。

**製鐵の順序** 鐵鑛は一般に酸化鐵にして、製鐵には之に骸炭及び石灰を加へ、此等を熔鑛爐内に空氣を送りて熱す。然るときは骸炭は、一面には酸化鐵を還元し、他面には燃焼に依り爐内を熱するの用をなす。又た石灰は、鑛石又は骸炭中の不純物と結合して、融解し易き鑛滓(スラック)をなす。而して鑛石の骸炭に依りて還元せら