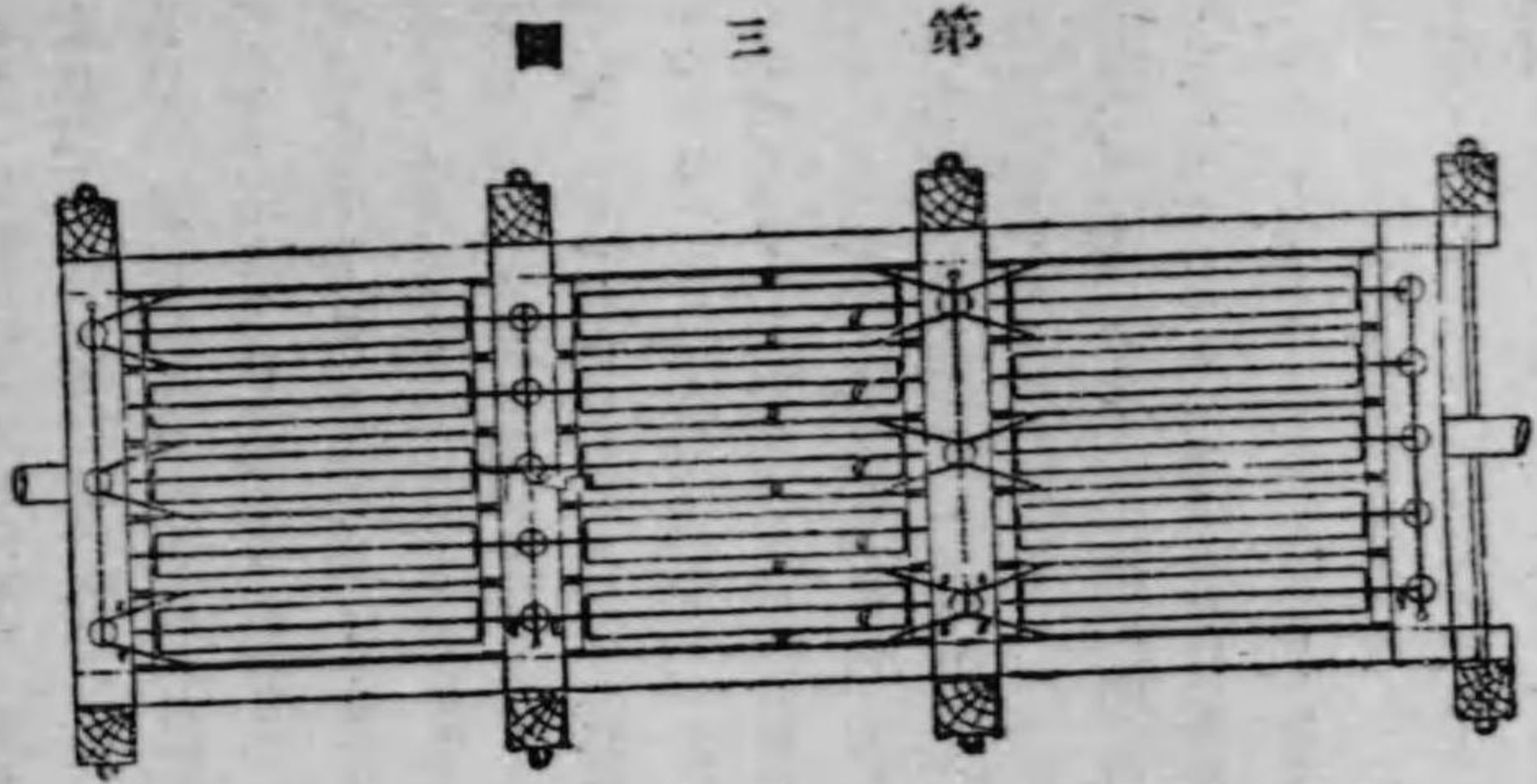


ば液中「プルシャンブルー」を作るの不便あるを以て米國にては「アッチェソン」氏の黒鉛板又は過酸化鉛板を採用せり。陰板は何れの方法にかくれば純粋なる金を得るなり。



【圖面平槽解電式ケスルハ・スンメーシ】

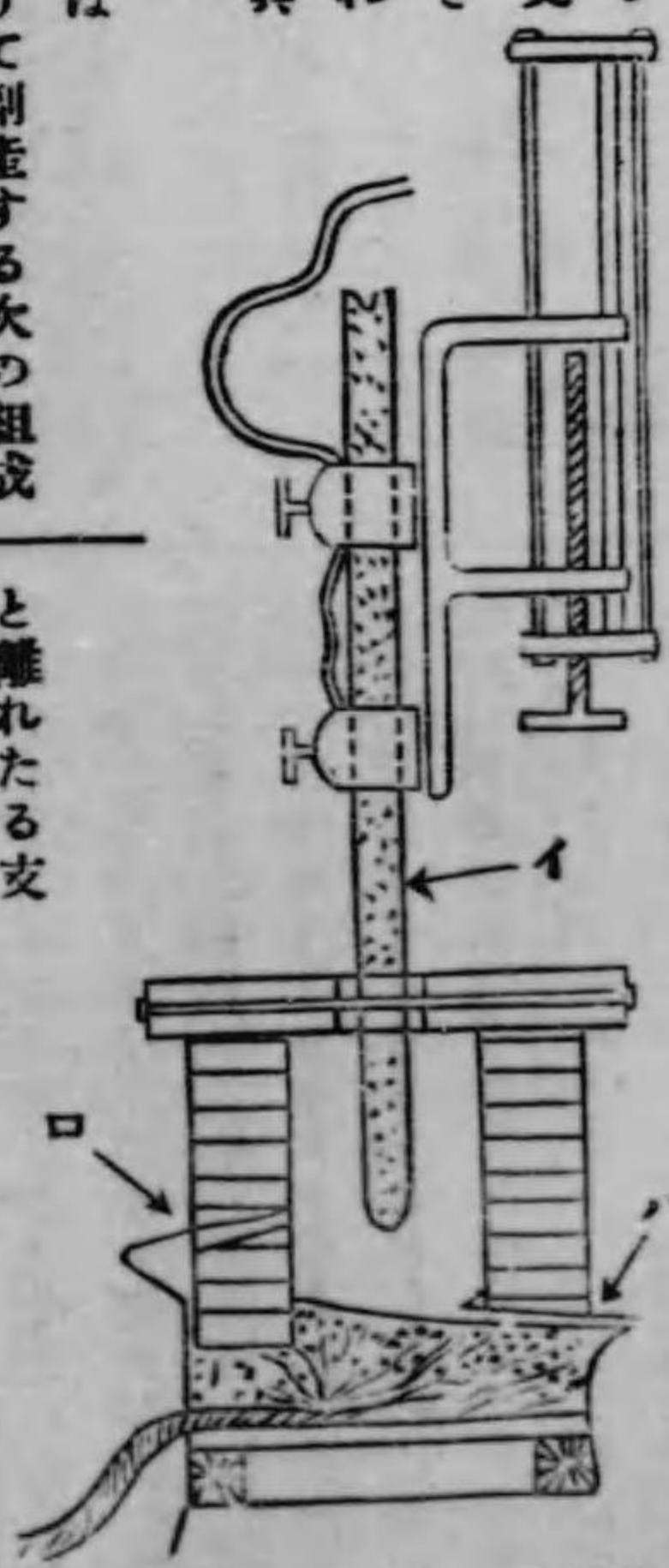
式に於ても鉛板を使用す。此の電解に要する電壓は一・七五乃至二「ボルト」なり。凡そ一ヶ月に一回陰極を交換し之れを熔融して普

第二章 電熱法

金の乾式製錬法は従來電氣分銅作業の際、渣滓となりて生成する「スライム」に就て施行せられつゝありたれ共、之れに對し電熱を應用する事に就ては試みたるもの少なりき。又た更に其の操作困難なるべき鑛石より金の抽出に之れを試みたるものは一層其文献に乏しきものなり。

「タバナー」精錬法に依りて副産する次の組成を有する物に就て「ラッス」氏により試みられたる方式なりとす。

シリカ	四・〇一%	亜鉛	五・七%
鐵	一六・〇%	錒土	二・〇%
石灰	一六・一%	硫黃	三・六%
銅	五・九%	水分	四・〇%
鉛	三・〇%	金	千噸中に價格千九十六弗丈



【爐氣電用鍊精金】圖四第

と離れたる支持架を通じて連接せられ、其の上げ下げは螺旋装置に據る電極は蓋の中央にある徑六吋の穴を通して爐中に突出せしめ、原料の装入も亦此の穴よりするものなり。爐より出づる瓦斯は蓋にある第二の穴を通して次に通風用送風器に連接しある四吋の管に導くなり。

電爐の操作は六十「サイクル」百十「ボルト」の電燈線より五十「キロワット」變壓器を通じて電流を引き、操業開始のとき、又は爐中に金屬浴の生成したるときに電流を調整する爲には水抵抗を使用す。

裝填すべき原料は密佗倍二十、古き反射爐床（石灰六十%を含む）二十、骸炭二、鐵屑三及び精錬所より来る副産物百を重量比により混合し、此の混合物一回の裝量は約百六十封度なり。而して一裝填物が全く熔融したるときは（平均二時間十分を要す）電流を切り、十五分間放置したる後熔滓を放出し、更に新たな原料を裝入するものなり。五十三回の熔融により八千五百七封度の融塊を得るに百二十八時間四分を要し、其の總電力量は四千四百四十「キロワット」時なり。

熔融劑に對する費用の内譯は石灰は古き反射爐床を利用し、密佗倍は金銀地金の精錬に於て使用したる「キーベル」より、鐵屑は旋盤等よりの屑を直ちに利用し得る故に、費用として計出さるべきものは僅かに骸炭のみなり。使用したる炭素及び黒鉛電極の値、前者は一・二〇弗後者は二・九五弗にして一本の黒鉛電極は二十四時間に消費さるゝなり。電力料金は「キロワット」時一仙以下に供給され得べ

く、又た職工は二十四時間に一噸を熔融するに僅かに半人を要するのみなり。電氣爐に依る操作は鼓風爐熔融に比して利益ある點は、煙塵中に金の機械的飛散する事を救ひ、金屬を含まざる低度の熔滓が生成し、熔融温度の調整が精確にして、又た操業者の衛生上他に比して裨益ある點あるべし。此の方法は千九百十五年以來「アラスカ、トレッドウキル、サイヤナイド」工場に於て實施されつゝある處なり。

銀の電解精鍊

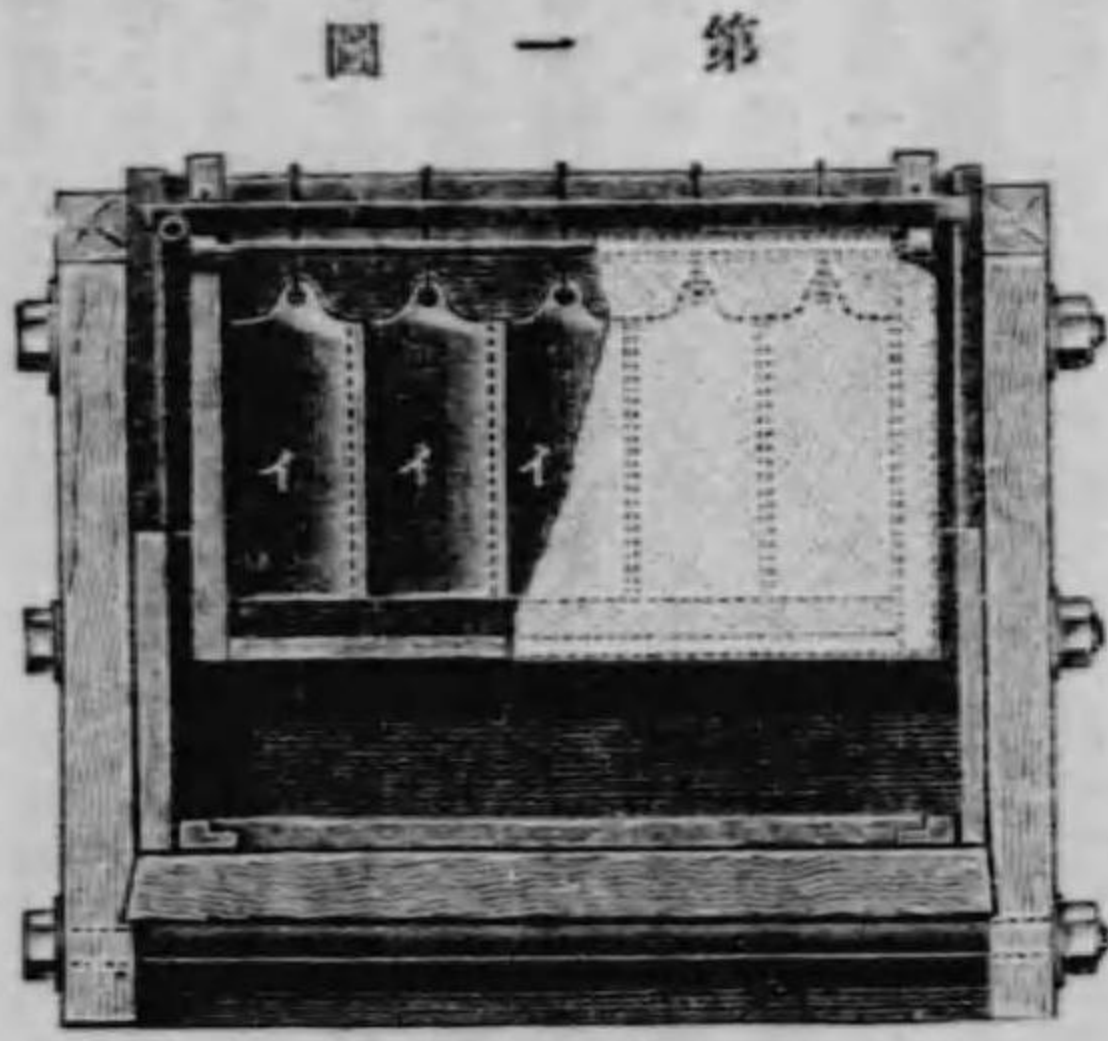
種々の冶金術に於て得たる、粗製銀及び銅の電解に於て陽極渣滓として得たる合金性の粗製銀より、銀を精鍊するの法は當時専ら電解法によりて行はれ、舊來の方法は全く之れが爲めに壓倒せらるゝに至れり。之れ舊來の方法にありては、一に酸類の力に依りて純銀鹽類を生ずるものなりと雖も、電解法に於ては此の酸を要せず、且つ其の製品は鹽類にあらずして、金屬銀を直ちに製出し得ればなり。其の電解液は可成的廉價にして能く電氣を傳達し、併も陽極に於て不可溶性の沈澱を生ぜざるものを採用せざるべからざるが故に、通

常硝酸銀液を使用す、此の液より電解により析出する處の銀は、針狀結晶をなして陰極に附着するが故に、陰陽兩極間に架橋状態をなし、爲めに往々電路の短絡を來す事あり。之れを以て此の電解槽には常に陰極表面に附着する結晶を機械的脱落せしむる方法を講ぜざるべからず。從つて剥落せる針狀結晶と槽底に沈滞すべき陽極渣滓とを混合せしめざる爲め、陰陽兩極間は隔膜を以て相互に隔離せしむるか、或は陽極を硫酸紙にて包繞し、其の渣滓を槽底に脱落せしむべからず。陽極の成分は銀を主成分とすれ共、尙ほ他に多少の金、白金、銅を含有す。此の内金及び白金は渣滓となりて溶解せざるも、銅は硝酸銅となりて溶液中に來るなり。故に此の溶液より、銀及び銅を分つには、其の分解電位の差に依るものにして、其の各分解電位は次の如し。

銀の「ノルマル」硝酸銀に對する電位 負〇・七七一「ボルト」
銅の「ノルマル」硝酸銅に對する電位 負〇・三〇八「ボルト」

即ち銅は銀より凡そ〇・四六「ボルト」高電位を有するが故に、液中に銅の分量餘程増加する迄は、能く銀のみを析離せしむる事を得るなり。

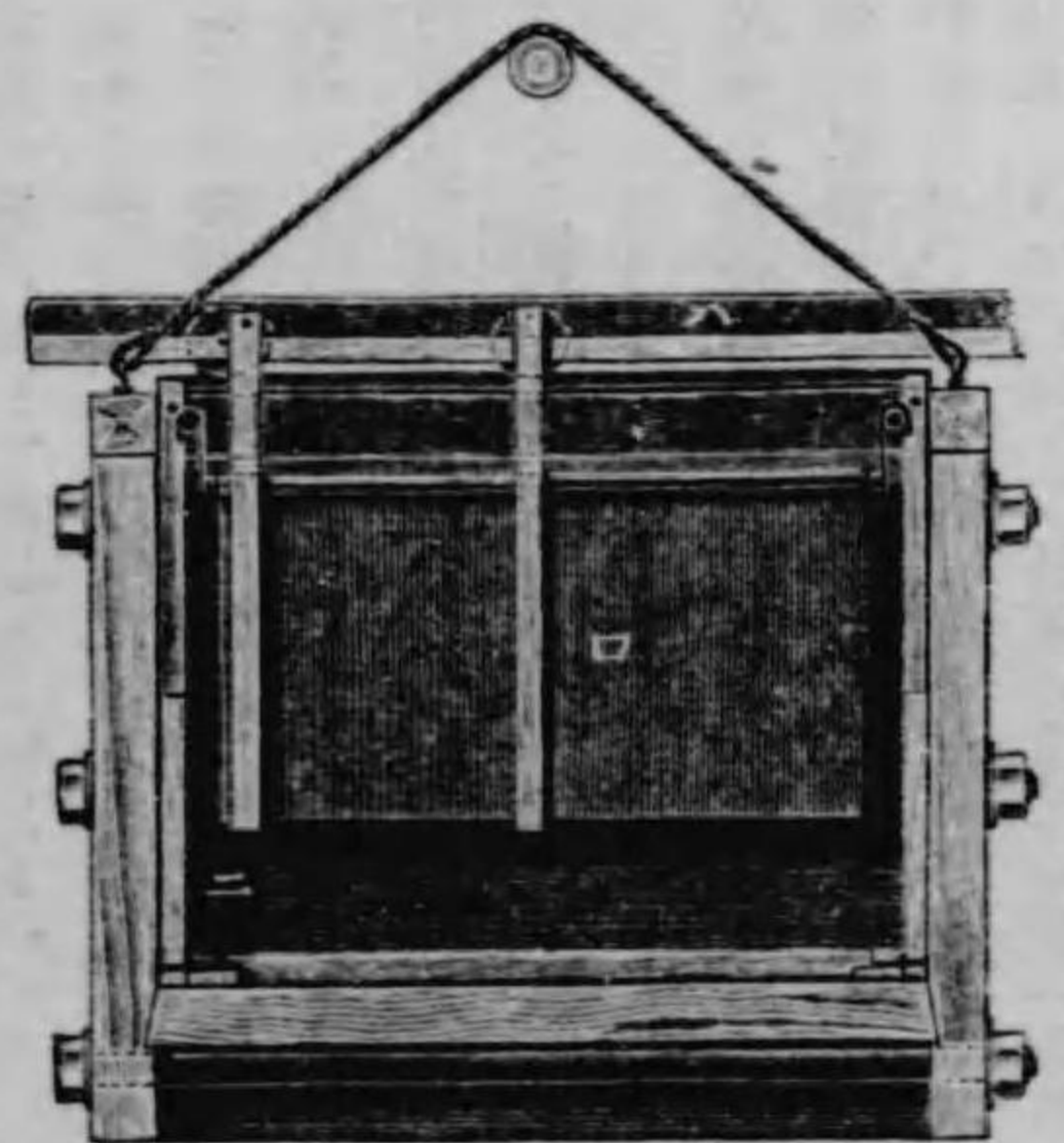
此の原理を基礎として構成せられたる「モエビユス」氏の銀電解槽は、當時獨國「フランクフルト、アム、マイン」市金銀精練所、及び同國「ハムブルグ」市の北獨精練所に於て使用せらる。其の構造は第一圖乃至第三圖に示すが如し。此の槽は長き木製の箱にして内部に石炭「タール」を塗り、數多の仕切壁を以て數



第一圖 (モエビユス氏の電解槽)

室に分割せり。斯く分割せられたる各室は恰も銅の精練の場合に於ける排列式の如く、槽の長側壁の頭上に電氣導線を設け、之れより直角に數本の分岐線を槽上に構へて、陽極若しくは陰極を懸垂し、兼て電氣を誘導せしむ去れば此の各室は直列接続法を取れるなり。(口)は陰極を示せるものにして(イ)は陽極な

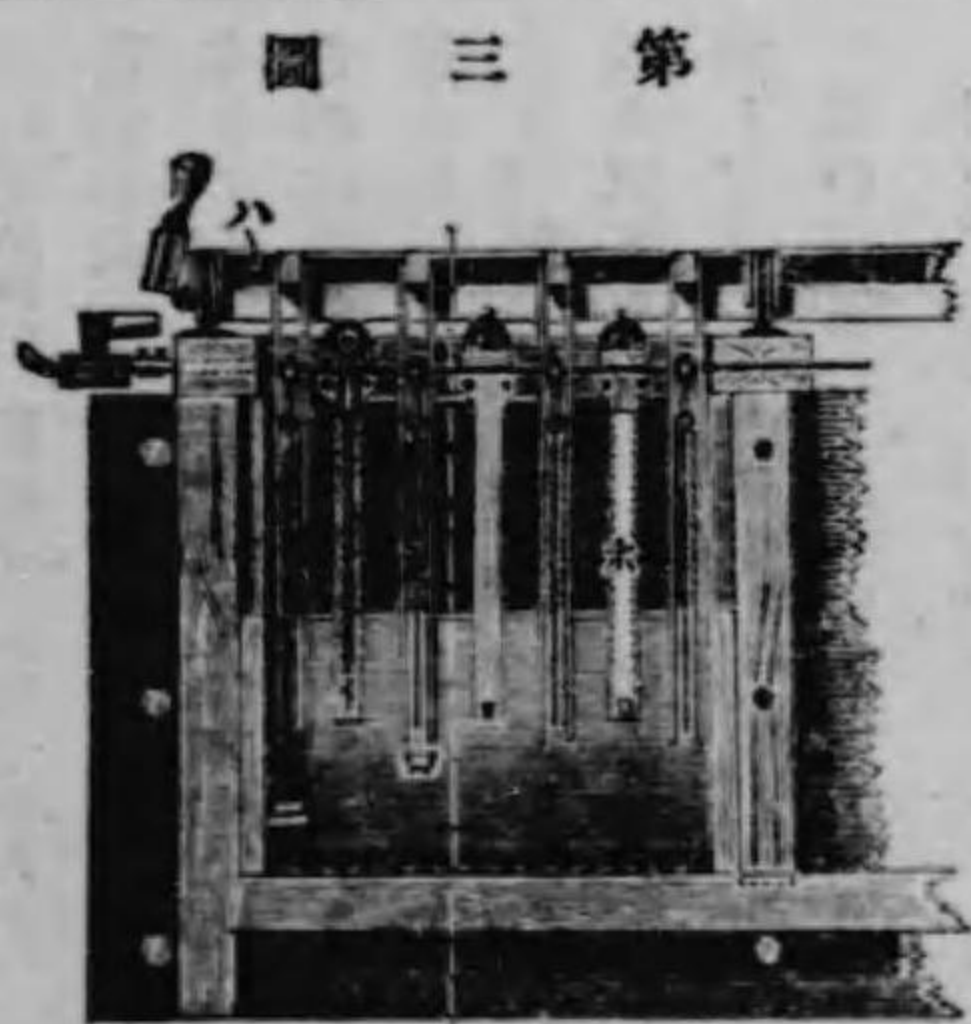
り、(ハ)は結晶破砕器とす。陽極は厚き一種の銀板にして普通九十五%の銀を含有し木製の枠に帆布製膜(ホ)を張りたる者を以て包圍せらる。陰極(ロ)は其の結晶を剥落せしめ易き爲め、其の表面に塗油せる薄き銀板を用ゆ。剥落せし銀の結晶は木製の筒(ニ)の



第二圖 (モエビユス氏の電解槽)

上に集合するを以て日々之れを取出すなり。結晶破砕器は前進後退運動をなすものにして其の軸に懸垂せる棒を陰極の表面に接近して運動せしむるなり。此の電解液は0.5乃至1.0%の銀と0.1乃至1.0%の硝酸を含有するものにして、陰

極電流密度は二・五「アンペア」を適度とす。其の電壓通常一・五「ボルト」なり。電解進行せば銅は電解液中に集中すと雖ども、銅量5%に達する迄は躊躇する事なく電解を持続せしむる事を得べし。然れ共通常は時々純粹なる



第三圖 (モエビユス氏の電解槽)

硝酸銀液を注加して、液中に於ける銀の量を増加せしめ、其の銅量をして銀量より増加せしめざる様にするを安全なりとす。今假りに電解液の當初の成分は1%の銀を含めりとせん此の液を以て電解を創始し陽極に於て溶解せる銅量、

$$\frac{31.8}{107.3} = 0.295\%$$

の割合を以て液中に存在するに至れば、銀は液中に皆無となるべきの理なり。去れば液中

の銀の量を常に同一ならしめんには、屢々硝酸銀を追加せざるべからざるも、陰極變化は斯くの如く理論的ならざるが故に、前記計算の示すが如く急に全く銀を有せざる液とならざるなり。而して銅の溶解は遊離硝酸を消費するものなるが故に、銅量の液中に増加すると共に、硝酸も亦時々補充せざるべからず。

此の精練によりて陽極渣滓は、尙ほ金、銀、白金を含有す。故に之れを硝酸にて煮沸するときは、銀のみを溶解し金及び白金を得べし之れを溶解し、電氣精練法によりて金を白金より分離せしむるものとす。

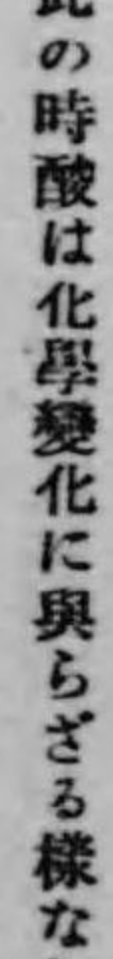
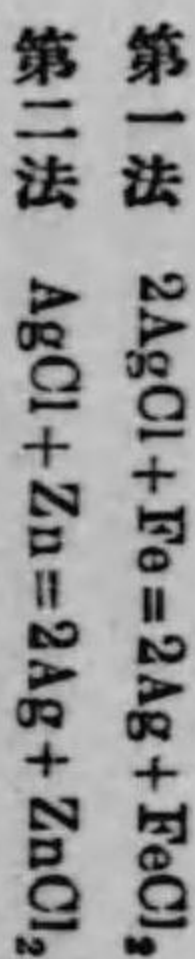
尙ほ陰極に電解析離せる純銀の結晶には、幾分の硝酸銀を附着するを以て、之れは温湯にて洗滌せざるべからず。然るときは硝酸銀を含む洗液を得べし。此の洗液は稀薄なるを以て通常再び電解に處する事なく、之れに食鹽を投入し、鹽化銀として沈澱せしめ銀を回收するものとす。

以上の方法によりて生成したる鹽化銀は、次に還元して金屬となすものなるが現今經濟的なる方法なりとして採用せらるゝ方法に次の二法あり。

- 一 鹽酸と鐵片との作用に依るもの
- 二 鹽酸と亞鉛片との作用に依るもの

第一法は鹽化銀を水にて潤はし、鹽酸を加へて微酸性となし、其の中に軟鐵片を浸漬するにあり。

第二法の第一法と異なるは唯軟鐵片の代りに亞鉛片を用ふるのみ、今此の二法の化學的變化を示せば次の如し。



此の時酸は化學變化に與らざる様なれ共、酸の強き大なる時は還元速かにして、弱き時は還元作用極めて緩慢なり。然れ共此の還元せられたる銀の品位は極めて緩徐に行はれたるとき遙かに優れり。故に還元銀の品位と還元速度とは兩立せざるものと云ふべし。

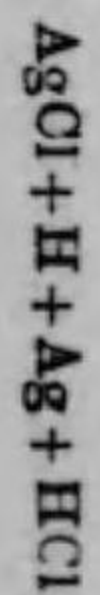
斯の如く鹽化銀を還元する時此等二法の何れによるも皆に其の還元速度緩慢なるのみならず、其の還元作用終結の後其の還元銀を多量の温湯を用ひて數回洗滌し、而して後尙ほ稀鹽酸にて洗滌せざるときは、其の品位は到底満足なる事能はず。加之此の作業たる多大の銀の取扱には非常に困難にして、勢ひ還元銀中に鐵及び亞鉛が混合し來り、其の品位を粗悪ならしむ。若しも一旦洗滌不充分にして銀中に亞鉛混合せば、溶解の際亞鉛は揮發し惡臭ある黄色の煙となりて上昇し、室内の

冷氣に遇ひて再び下降し、分解作業を行ふ職工を苦しましむることあり。且つ其の還元速度は何れの方法を撰ぶも二週間以上三週間の間にあり。

近時此等の困難を救済する目的を以て電解的還元方法試みらるゝに至れり。

電解的還元の方法とする處は不溶性陽極を用ひ、電解液となしては酸又は鹽類(アルカリ鹽)を使用し、且つ還元すべき鹽化銀を陰極として電流を通ずれば、酸又は鹽類(アルカリ鹽)中の水素「イオン」又は「アルカリ」金屬「イオン」は陰極にて放電し、同時に陰極「イオン」は陽極にて放電す。

此の際水素「イオン」は水素原子となりて直接鹽化銀の還元作用を行ひ、「アルカリ」金屬「イオン」は「アルカリ」金屬原子となりて、更に水と作用し、水酸化アルカリと水素とを發生す。其の水素は茲に初めて鹽化銀の還元作用を行ふなり。何れによるも陰極たる鹽化銀の體內に於て水素を發生せしむ。然るときは其の水素は鹽化銀を還元する事次の方程式に示す如し



此等の原理に基きて電解液としては稀硫酸、稀鹽酸又は食鹽水を用ひ、陽極としては鉛板

又は炭素板を、陰極材料としては純銀板又は鉛板を使用し得べし。

陽極液と陰極液との混交を防ぐ爲めには素焼の隔膜を以つて陽極を包圍し、還元すべき鹽化銀は陰極の表面に載せし陰極と接觸せしめ陰極の代用をなさしむ、斯の如く素焼透隔膜を使用する所以は、陰極に於て還元作用行はるゝも、陽極に於ては常に酸化作用行はるゝものなるが故に、若しも透隔膜を使用せず、陽極液と陰極液と自由に混交するときは、陰極に於て還元せられたる銀は更に陽極中に存在する原素の爲めに酸化せられて、結局還元作用行はれざる事となるが故なり。

斯く装置して電流を通じ、陰極より水素を発生せしむる時は鹽化銀の陰極面にある間は、その水素は皆鹽化銀に吸収せられ、決して氣泡として發生する事なし。而して此の水素を吸収したる鹽化銀は、漸々其の固有の白色は變化して還元銀色の灰白色となるなり。而して鹽化銀の全部還元せられて銀となるときは、水素は氣泡となりて其の還元銀の表面より發生す。茲に至りて電流を切り銀を取り出し、之れを二三回温湯にて洗滌し、猶其の内に還元されずして鹽化銀の残れる恐あるときは純粹の「アンモニア」水にて洗ひ尚二三回温湯にて洗滌し乾燥すれば可なるものなり。

湯にて洗滌し乾燥すれば可なるものなり。以上の電解に當り使用する電解液の種類により、電槽内に起る化學變化は勿論相違するものなるが、従つて使用する電極も亦撰定するの要あるべし。

電解液として食鹽液を使用するときは、食鹽の水溶液が電離によりて生じたる鹽素「イオン」及び「ナトリウム、イオン」は、外部より電流を送るとき鹽素「イオン」は陽極に來りて其の電荷を中和され、原子状態となりて其の極面より氣泡となりて發生す。又「ナトリウム、イオン」は陰極に行きて其の極面に於て放電し、其の電荷を失ひ「イオン」状態より原子状態の金屬「ナトリウム」となる。此の水に作用して水素を發生す。其の發生するや否や陰極面に接觸せる鹽化銀を還元して銀を遊離せしめ、自己は鹽酸を作るなり、然るに此の鹽酸は「ナトリウム」が以前に水と作用せし時に生じたる水酸化ナトリウムを中和して、水と食鹽とを生じ元の状態となる。此の食鹽再び電解して前述の反應を繰返し、鹽化銀の還元作用を完了するものと考へらる。

今其の變化を方程式にて示せば次の如し。

$$\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$$

陰極面に於て

陽極に於て $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$

又稀鹽酸を電解液とするときは、電流を外部より通ずるや水素は陰極面に發生し、直ちに鹽化銀を還元して鹽酸と銀とを作る。而して陽極より鹽素を氣泡として發生す、陰極に於て還元作用の結果生ずる鹽酸は、漸次其の量を増加するを以て、其の電解槽の電壓は食鹽を電解液としたる場合よりも低きものなり

稀鹽酸を電解液として電流を外部より通ずるときは、水素を陰極より發生して之れが鹽化銀を還元する事前述の場合と同様なれ共、其の陽極より發生する瓦斯は鹽素にあらずして酸素なり。之れ初め硫酸イオン「の陽極に於て放電して硫酸根となるや、直ちに水と作用して硫酸と酸素となり、此の酸素は氣泡となりて發生す。今其の變化を示せば次の如し

陽極に於て

$$\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SO}_2 + \dots \dots \dots (I)$$

$$2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 \dots \dots (II)$$

$$\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}(I) \quad 2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2 (II)$$

$$\text{AgCl} + \text{H} = \text{Ag} + \text{HCl} (III)$$

$$\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} (IV)$$

電解液としては何れを用ふるも、其の所要電力に於て差異なきも、硫酸は鹽酸に比して價

悉かに安價なり、今之を工業用のものに就て比較すれば同一濃度の電解液を作るに要する鹽酸の費用は硫酸の十二倍となる割合なれば電解液として稀硫酸を用ふる事經濟なる事を知るべし。然れ共硫酸を電解液とすれば、陽極より酸素を發生する故に、炭素板の如き陽極は自然に酸化されて消耗する恐れあるを以て、酸素に堪ゆる電極を選ばざるべからず。即ち此等の事情より陰陽兩極共鉛板を使用する事最も可なり。

電解液の濃度は大なる程、所要電力少なくて足るものなり。

所要電力は電流密度と共に増大す。即ち電流密度小なる程所要電力少なくて足る、故に工業上許す範圍内に於て電流密度を小にすべし。

鉛の電解精練

鑛石より鉛を電解採取するの法は未だ經濟的成功を見ず。然れ共普通冶金法により得たる鉛は常に多少若鉛の不純物を含有し而も之れを分離する事困難なるを以て、通常其の儘使用せられ敢て大害を認めざるも、其の原料を製造するの原料としては、些少の若鉛も其の

色澤を青し或は鉛蓄電池極板製造用鉛の如き之れを除き去るべからず。鉛の電解的精練は能く此の目的を達し得るものにして、比較的高價なる若鉛も併せて採取する事を得るものなり。

鉛の鹽類多しと雖も、其の多くは不溶性にして電解液を作るに困難なり。偶々溶解性の硝酸鉛あるも、之れより電解的精練する鉛は針狀結晶をなし、兩極間に架橋して電解中往々短絡するを來すことあり。故に米人「ベット」氏は種々研究の結果、容易に此の困難を排除し得べき電解質を見せり。鉛の珪非化水素酸溶液之れなり。此珪非化鉛 $(\text{PbSiF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ は溶解し易き鹽類にして、珪石と非化水素酸より容易に製造し得るものなり。且つ之れより析離する鉛は美麗なる密着性の附着物にして其の厚さは余程厚くなるも、僅かに周邊に於て幾分の粒狀を呈するのみ。若し液中に 0.01% の膠を加ふときは此の粒狀も全く消失するに至るべし。

電解中に起る處の反應は鉛より高貴なる金屬特に銅、銀、若鉛及び「アンチモニー」は其の電流密度 1.0「アンペア」以下なるとき全く陽極渣滓として残留すべし。又鉛より溶歴大なる亞鉛、鐵及び「ニッケル」は溶解せる儘析

出する事なく液中に集中すべし。然れ共其の量極めて少なきが故に假し此等金屬の溶解する事あるも、爲めに電解液中に存在する鉛の量に影響を及ぼす事殆んどなきを以て、此の電解液は永く使用し得べきの理なるも、陽極の氣孔中に浸潤し來りたる中性の珪非化鉛は陽極鉛の溶解によりて鹽基性となり、加水分解を起し非化鉛及び珪酸を沈降せしむ。

$$\text{PbSiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbF}_2 + \text{SiO}_2 + 4\text{HF}$$

故に鉛の量爲めに減ずるを以て、時々液を取り替ゆるの必要あるものなり。

此の方法は北米に於て行はるゝものにして、珪非化水素酸を造るには三五%の非化水素酸を珪石にて濾過し製するなり。此の珪非化水素酸に炭酸鉛を加ふれば、非化水素酸の過剰分は鉛と化合して非化鉛を作り、餘の炭酸鉛は珪非化鉛となりて溶解すべし、故に珪非化水素酸八十乃至百に對して鉛六十乃至九十の割合に混合し用ゆ。去ればは其の電解液の生成は一定せるものにあらず。而して其の陽極の形狀及び其の電解方法は一に銅精練の併列式に同じ。又陽極渣滓は脱落する事なく、常に極に附着せるを以て、電解槽より渣滓を取り去るに液を抜くの必要なきを以て便なり。其の電解液は甲槽より乙槽に移流する者にし

て、電流密度は〇・九乃至一・〇「アンペア」、電圧は〇・三六乃至〇・四二「ボルト」にして其

の温度は常温を使用す。其の精錬の結果は次の如し。

鉛	第一原料者		第二原料者		陽極渣滓
	其精錬したる	陽極渣滓	其精錬したる	陽極渣滓	
銅	〇・七五〇	〇・〇〇二七	一・四〇	〇・〇〇一	九・三〇
若鉛	一・二二〇	〇・〇〇三七	〇・一四	〇・〇〇二五	二五・三二
「アンチモニー」	〇・六八三	痕跡	四・〇〇	〇・〇〇一七	二五・三二
砒素	〇・九三六	痕跡	七・四〇	〇・〇〇一七	四四・五八
銀	一・一〇〇	〇・〇一〇	〇・六四	〇・〇一〇	四・七〇
金	〇・〇〇五	〇・〇〇一	〇・〇〇一	〇・〇〇一	〇・〇〇一
鉛	九五・三一〇	八七・一五	八七・一五	一〇・三〇	一〇・三〇

最初の電氣精錬は一九〇四年「トレール」に於て此の方法により日々七十二噸の鉛を製出せり。同所にて用ふる液は百耗中に八瓦の鉛及弗化珪素の十五乃至十六瓦を含み、暫時使用の後は液は〇・二乃至〇・三%の遊離酸を含む毎千封度の鉛を附着せしむるには二百瓦の電圧を用ひ、電解液の温度は常に三十乃至三十五度の間を保たしむ。陽極渣滓は多く析出するが故に、時を定めて之れを洗ひ落し別の槽に貯蓄す。而して渣滓を洗ひ落せし後普通珪弗化鉛の1%液を残留すべし。電解槽は普通木製にして内面に「アスファルト」を塗りて使用せり。

普通乾式製錬法よりも、電氣分解法によれば

〇・二五乃至一・五%の銀及び其れ以上の金の損失を防ぎ、而して殆んど全部の若鉛を取り去る事を得るなり。

以上の方法以外之れ迄知られたる方法は、其の數に乏しからざるも工場的に成功せしものあるを聞かず。只僅かに其の可能なるべき事に就て有望なるべしとせられたる方法に就て尙ほ記述せん。

「マサリス」氏過鹽素酸法

「マサリス」氏は過鹽素酸鉛を用ふる精錬槽に就いて實驗を行ひ、其の結果該鉛は其の溶解度の大なる事、陰極析離物の平滑且つ密實にして樹枝状ならざる事、殆んど理論的に陽極は蝕食し、陰極上には析離物の得らる事、精錬を行ふ總ての状況に於て絶対に安定なる事、陽極上に生成する過酸化鉛に基因する分極なる事、電氣傳導度の甚だ大なる事、等特に價値ある諸性質を指摘せり。

過鹽素酸鉛の製法は乾燥せる過鹽素酸曹達を過剰の濃厚鹽酸を以て處理し、次に「アスペスト」上にて濾過し、殘渣なる食鹽は少量の濃厚鹽酸を以て反覆洗滌す。其の濾液は過鹽素酸鹽酸及び少量の過鹽素酸曹達より成り、之れを百三十五度に加熱して完全に鹽酸を驅逐す此の時過鹽素酸の微量の損失相伴ふものとす此の過鹽素酸の水溶液は安定にして取扱上硝酸よりも危険少なし。茲に得たる過鹽素酸の水溶液を密閉性を以て中和すれば所要の過鹽素酸鉛を得べし。

電氣精錬中には約5%の鉛、二乃至5%の過鹽素酸及び〇・〇5%の「ペプトン」を含有すべきものとす。而して「ペプトン」は最も適當せる添加物なる事知られたり。(如何なる添加物もなき時は過鹽素酸鉛槽は甚だ低き電流密度なるにあらざれば良質の鉛は析離せず)電流密度は一平方粉に付二乃至三「アンペア」とす。「ペプトン」は漸次消費せらるるを以て約四日後初期と同分量を以て補ふものとす。

槽中に存在せる遊離酸は極めて徐々に鉛溶液にて中和せらるるを以て、其の回收策として槽中の液滴の一部分を取り、硫酸の適當量にて處理し、硫酸鉛を沈澱せしむると同時に過鹽素酸を遊離せしめ、其の濾液は槽中に戻すものとす。

此の槽より得たる電解鉛は非常に純粋なるものにして約九十九・九八%に達す。其の後「フランク」教授等は之れに關し深く研究する處あり適當なる添加劑あるときは醋酸鉛水溶液よりする事の可能なる事を報告す。又た「ペプトン」は過鹽素酸アンモニウムを含有せる醋酸鉛溶液に對し良好なる添加劑なる事を推奨せり。

其の電氣精錬を始めたが、茲に一の新しき困難を發見せり。即ち陰極に附着せる金屬は前記不純物を除去し得たりと雖も、常に多少の炭素を含有す。又た陽極として不純の「ニッケル」を使用するときは其の五十%以上を渣滓として沈澱するが故に、之れを熔融鑄造して再び陽極となさざるべからず。然れ共「ニッケル」は其の熔融點高きが爲めに非常なる經費を要し、茲に此の法は經濟上の問題より不成功に歸したり。斯くの如く溶性陽極を使用するの法は失敗に墜りたりと雖も、其の鑛石より「ニッケル」を鹽類として溶解せしめ、不溶性陽極を以て此の液を電解せしめ、其の含有「ニッケル」を採取するの法は、當時稍々成功せるもの、如し。元來「ニッケル」鑛石は常に銅を伴ふものなれば之れを溶液となし、之れより銅と「ニッケル」を分離せしめざるべからず。其法二あり、次の如し。

ニッケルの電氣冶金

「ニッケル」の鹽類溶液は冶金作業中に屢々生ずる者なれば、之れを電解に處し、直ちに純粹なる金屬を製出するは必要なる事柄なれば多くの學者によりて研究實驗せられたり。其の普通なる鹽類溶液は硫酸又は鹽酸鹽なり

とす。此の兩者の溶液より電解により析離せしめたる金屬は、常温に於ては薄層の儘離脱するの傾向あり。故に其の温度を高め五十乃至七十度に於てし、液の濃度3%の金屬「ニッケル」を含める者より一乃至二「アンペア」の電流密度を以て析離せしめたる者は、銀白色の平滑なる密着性の者となるべし。斯く析離したる金屬は其の質甚だ柔軟にして能く鍛錬する事を得、直ちに「ロール」に掛くる事を得るを以て、熔融し難き「ニッケル」も此の法によりて作るときは、此の熔融作業を省略する事を得て工業上大に經濟なりとす。

「ニッケル」は水素よりも分解電壓高き金屬なるが故に、酸性液よりは電解法によりて析離する事なし、故に液は酸性のものを使用すべからず。又た「ニッケル」より分解電壓の低き金屬は豫め除去せざるべからず。「ニッケル」は又た化學的並に電氣化學的性質共に鐵及び「コバルト」に類似す。去れば電解液中此等の金屬を含有すれば共に析離するを以て、豫め化學的除去法を行ふべし。即ち漂白粉液を以て其の液を處理すれば鐵及び「コバルト」は酸化物となりて沈澱するなり。

「ニッケル」精錬の原理は斯の如く易々たるものなれば、一時米國に於て中性液を使用し、

「ニッケル」精錬の原理は斯の如く易々たるものなれば、一時米國に於て中性液を使用し、

第一法 鑛石を集積的熔融(コンセントレーション、スメルチング)に處し銅の一部及び「ニッケル」並に「コバルト」の全部を所謂「スパイゼ」となし分ち取り、酸化熱約によりて硫酸鹽に化し、之れを水に溶解し電解に處するにあり。此の法は獨國にて多く行はるる方法なるも、何處も皆之れを秘密に保て

るを以て其の内容を知るに由なし。去れど其の原理に於ては敢て困難なる所なきなり。即ち陽極には過酸化鉛を使用し、此の處に生成する遊離酸は時々水酸化又は炭酸ニッケルを以て中和するものにして、次の鹽化物の電解と敢て其の操作を異にする事なし。

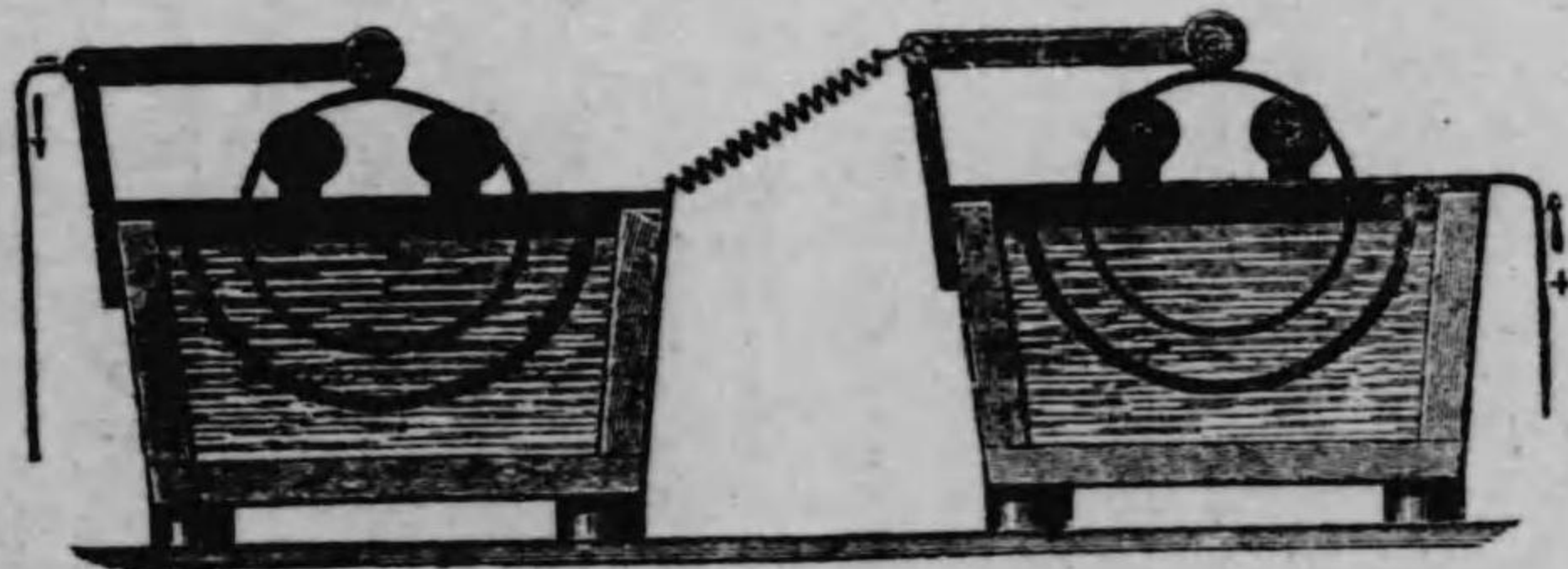
第二法 此法に於ては鐵石を「コンパター」中に金属となる迄還元し、之れを粒状に粉碎し、塔内に積み上方より食鹽水を注ぎ、下より鹽素を通じて銅を第一鹽化銅に化し、食鹽との複鹽を作りて溶解せしめ、「ニッケル」は鹽化「ニッケル」として其の儘溶解せしむ。之れを電解液とし「コンパター」より鑄型せられたる「ニッケル」及び銅の合金を以て陽極として電解せしむるなり。此の法は北米にて多く行はるゝものにして其の陽極成分は左の如し。

銅 五四・三 鐵 一・〇以下
「ニッケル」四三・〇八 硫黄 残余分

其の電壓は〇・三「ボルト」にして、陽極にて銅及び「ニッケル」の溶解すると同時に、陰極に於て銅のみを析離すべし。従つて電解液中には「ニッケル」の量を増し、銅を減ずる者にして、最初は純粋なる銅を析離するも、次第に不純となるべし。故に析離物不純となるの頃

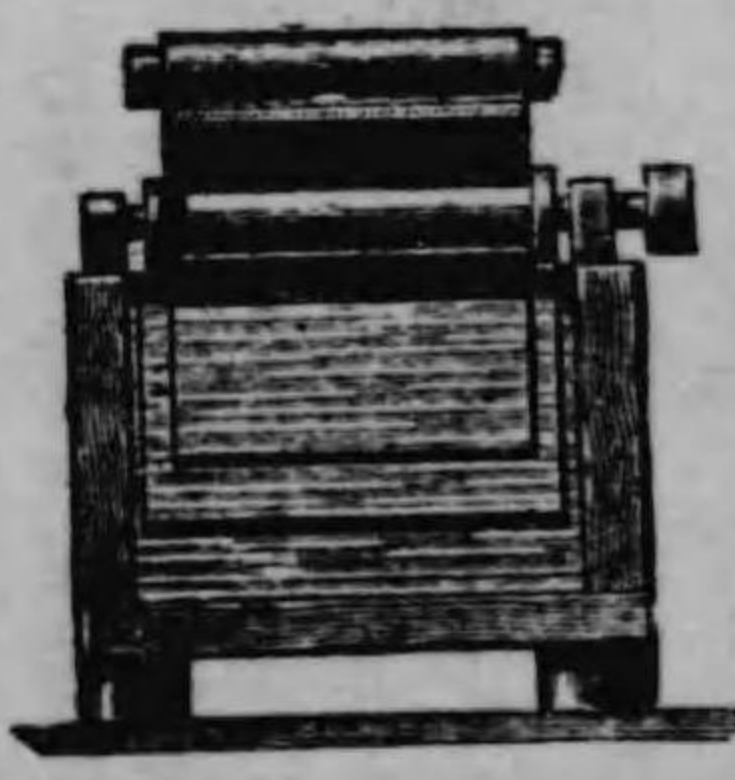
之れが電解を中止し、之れに硫化水素を通じて殘餘の銅を沈澱せしめ、之れを濾過し次に漂白粉液を加へて鐵及び「コバルト」を酸化沈澱せしめ、其の濾過液を黒鉛の陽極にて電解して「ニッケル」のみを析離するなり。其の温度は高きを要するが故に通常之れを電解に處するの

前蒸發して濃厚となし、其の食鹽の餘分を結晶せしめ然る後電解を行ふものとす此の電解によりて發生する鹽素並に結晶せし食鹽は金属を溶解するに再び使用せらるゝなり。



【圖面斷縱槽解電ルケツニの氏-マー-アフ】

以上の方法以外電解槽に就て特殊の考案を加へ其の結果良好なりとの定評ある「フアーマー」氏の電解槽を照介せん。此の槽は獨り「ニッケル」のみならず、他にも又同一目的に對し使用し得るべきものにして、普通金属の電解析出に使用せらる。上部の「ローラー」は木又は石其の他の適當なる材料にて造り、槽より取外し得る如く要意す。此の「ローラー」は兩端を開きたる圓筒を支持し、且つ同時に此の圓筒を徐々に回轉せしむる役目を司るものとす圓筒は通常黃銅又は銅にて造られ、陰極として使用す。陽極「ニッケル」板は半圓形に折り曲げ第一圖に示すが如く陰極の下部に取付くるものとす。



【ケツニの氏-マー-アフ】
圖面斷横槽解電

電解液は第二圖に示すが如き高さ迄満して電流を通じ、同時に陰極の回轉を行ふものなり
「ニッケル」鐵の電氣爐處

理法

米國「コンソルダテッド、ニッケル」會社にては北部「コロリナ」州に於ける「ウエスプスター」の「ニッケル」鐵より電氣爐を使用して珪化ニッケル」の製造を行ひつゝあり。諸地の「ニッケル」鐵床は既に人の知る處にして、之れが應用に就ては種々の企劃ありしも、經費意外に多額に昇り何れも失敗に歸し、凡て之れを廢棄するの止むなきに至り居りしものなるが、前記會社は「ヘンニング」氏の方法による事となりたるものにして、同氏の實驗は既に一九〇九年に終了し、其の後紐育の資本主によりて實際の試験をなし、成功せしを以て更に大水力電氣發電所を設けて工場となすに至りたるものなりと

「ヘンニング」氏の方法は下の如し
該鐵は主として水化珪酸ニッケル、マグネシウムにして、青綠色の「ガーニタイト」及び褐色の「チユーナイト」より成れり。前者は「ニッケル」五%を有し、後者は一・五乃至二・〇%を有す。而して鐵としての「ニッケル」含有量は約二%なり。同氏が實驗室にて行ひたるときは如上の貧鐵を市上に出し得る迄に還元するには、鐵石に發炭の外石灰を附加するの要ありしが「ウエプスター」に於ける實地試

驗の結果によれば不必要なる事を發見するを得たり。發炭は約十%を加ふれば充分にして電氣爐よりの製品は主として「ニッケル」及び鐵の珪化物にして、尙ほ「クロシウム」、「アルミニウム」、「マグネシウム」及び少量の炭素を有す。甚だ脆くして破砕し易く、其の比重約六にして鋼鐵の灰白色にして新鮮なる破断面は光澤大なり。此の製品は直ちに「ニッケル」鋼の製造に用ひ得べきを以て、純粹の「ニッケル」を使用するよりも遙かに安價なり。勿論其の裝入物の比例により種々の「ニッケル」含量の珪素ニッケル」を作る事を得べし。熔融せる鐵と金属とは比重の差によりて完全に分離し得るを以て鐵を細粉として「コンセントレーションテーブル」によりて金属と分つる要なし。

爐は厚さ八分の五吋の鋼板よりなり直径六呎深さ五呎にして四分の三吋の板にて締め付け之れを一の電極に結ぶ。而して爐底には多數鐵棒を植え付けて導體とし、此の周圍に炭素を掩き込みて爐床とせり。而して内布は耐火煉瓦を用ひ内部の直径を四呎とせり。發電機は六個の極を有し、五十「ボルト」にて六千八百「アンペア」を出すものなりと。

鐵の電解精鍊

現今電解鐵工業の見べきものあるは佛國を最とし、米國之れに次ぐ。其の他の諸國に於ては未だ工業的規模に實現されたるものを見ざるなり。

第一章 佛國「ル・フェル」會社法

佛國に於ける製造會社は「ル・フェル」會社にして、同社は所謂「ル・フェル」會社法なる式によりて製造しつゝあり。同社の方法は鐵鹽の中性溶液を使用するを以て最可なりとし、電解液を鐵材の表面に流還せしめて、其の中性を保つ方法を取れり。而して尙ほ電解液中には時々酸化鐵の如き複極劑を添加して水素泡の陰極に積着する事を妨げたり。目下大規模に行へるものは、一平方米の電流密度千「アンペア」に及ぶものありて、瑞典産鐵と相拮抗し得べき良質の鐵を得るの便あるのみならず、直ちに板又は管を製造し得るを以て、今や漸次盛大とならんとすつゝあり。電解法により得たる鐵は鑄鐵を溶解したる溶

液よりせるものは、之を堅焯して瓦斯を除き
て分析せるに左の結果を得たり。

炭素 〇・〇〇四% 珪素 〇・〇〇七%
硫黄 〇・〇〇六% 磷 〇・〇〇八%

米國に於ける電解鐵は數ヶ月前迄は實驗室的
のものなりしが、最近に至りて他の工業と比
肩すべきに至れり。少くとも米國の一工場は
毎週電解精製鐵千封度宛産出し居れり。又た
近き將來に於て其の産額を數倍するに至らん
としつゝあり。其の方法は「アルゲス」氏の考
案せるものを最近「ワット」氏の改良せしもの
なりとす。其の電解浴は一立に付左の物質を
含有す。

- 結晶硫酸第一鐵 一五〇
- 結晶鹽化第一鐵 七五
- 硫酸アンモニウム 一二〇

添加劑としては「アンモニウム」を用ふ。
電極は鹽基性平槽鋼の棒なり。陰極に析離せ
る鋼の厚さが十乃至十三耗に至りたるるとき之
れを剥ぐ、電解亞鉛工業も三年前迄は極めて
望み少なく、一年前迄は現今の鐵電解工業位
の進歩の程度なりしに、今日の發達は極めて
著しきものあり。之れを考へ見るに當電解工
業も來るべき數年内に如何になり行くべきか
想像するを得べし。

元來電解鐵は實驗室に於ては已に七十年前よ
り知られ居たるが、一八六〇年迄は銅版鐵鋼
に用ふるのみ。尙ほ近年迄の電解鐵の用途は
其が水素を含有して硬き性質を利用したる型
及び版の鐵鋼にのみなりき。

然るに一九〇四年「アルゲス」氏等が此の問題
を研究して適當なる方法を用ひなば、鋼に於
けるが如く鐵も亦電解的に精製する事得、析
離せる層の厚さも一時に至るを得る事を發表
してより、世の注意をひくに至れり。「アル
ゲス」氏の電解浴は硫酸第一鐵と硫酸アンモ
ニウムとより成れり。氏等は此の實驗に付
き米國化學會の席上に於て左の如き報告を
なせり。

或一定の硫酸アンモニウムを含有する硫酸
鐵を電解物とし、陽極には普通の鐵或は銀
鋼を用ひ、陰極は豫め清洗せる薄き鐵板を用
ひ、電解物の温度は殆ど三十度を保たしむ電
流は陰極にありて其の表面の二平方呎に對し
六乃至十「アンペア」とし、陽極にありては少
しく弱く電壓は「ボルト」以内なりと。斯く
て沈澱の電流能率は殆ど百%に達し「アン
ペア」時に於て約一瓦の鐵を分解せらるゝと
電解法により得たる鐵は最も純粹なる點に於
て卓出するものにして、分析の結果によれば

ケル」及び鉛製造の目的に對する通常の電解
的方法と異なる事なし。即ち鐵鐵製陽極を或
鐵鹽溶液中に用ひ、直流電流の應用により純
鐵を陰極に析離せしむると同時に、常に溶液
の成分を不變に保つべき相當量の鐵分は、鉄
鐵陽極より溶解補充せらるゝものとす。然る
に此の方法の發展上種々の條件を必要とす。

(一) 溶液は電解液として充分なる高き電導度を
有し、且つ直ちに汚染せらるゝ事なきもの
として適當なるべき事。

(二) 電解液の性質以外、電壓及び電流密度は海
綿狀物の生成なく、且つ理論的要量以上可
成的「エナジー」の消費量多からずして、
平滑なる板若しくは鑄塊の形狀にて純粹に
して、且つ緻密なる析離物を得んが爲め正
確に撰擇すべきこと。

(三) 電解的精製は銅、銀若しくは金の如く、比較的
純金屬を以てするときは、亞鉛及び鐵の如
き不純金屬の析離するが如き容易に陰極に
於て水素瓦斯を發生す。

氏の用ひたる電解液は或有機酸の鐵鹽を含有
し、且つ酸化鐵の幾分を添加し、粥狀密度を
保たしめたる鹽化第一鐵の濃厚溶液なり。
添加せる有機化合物は又た最も満足すべき結
果を奏せしめんが爲なり。有機酸に就ては其

九十九・九%以上の鐵を有し、炭素は其の痕跡
をだも留すと、其の他珪素及び滿庵の如き普
通に夾雜する不純物をも含有する事なし、只
水素の著しく含まるゝのみ、然れ共白鐵に熱
すれば殆んど其の全量を驅除するを得べし。

水素を含有するものは非常に強くして鑽穿及
び鋸斷するに多くの困難を要す、之れに反し
強く鋭を以て打つ時は甚た脆くして容易に破
碎せらるべし、去れど一反此の水素瓦斯を分
離せしむれば柔軟となり、鍛接温度に熱すれ
ば柔軟にして可鍛性となる。一回の電解に四
週間を費やして陰極に附着する鐵は約一・九
五種の厚さを有し、之れは容易に陰極板より
剝脱するを得べし。然れ共其の表面の甚だ粗
糙なるは唯一の缺點にして、最初電流を通じ
て一兩日の後既に其の表面は粗糙となり、又
た凹凸を生じ、或は沈澱物の全組織が枝狀を
成す、爾後此の缺點を補はんが爲種々の方
法案出せられ、遂に電解鐵板を不純物の夾雜
するを防ぎつゝ熔融する事とせり。純鐵は白
金よりも其の熔融温度高きものなり。其の精
密なる測定は未だ完成せられざれど、熔融に
用ふべきため種々の電氣爐は構成せられ、就
中誘導型の爐「インダクション、フアーネス」
が炭素の夾雜するを防ぐ爲め最も適當なるが

の溶液中に鐵鹽を含有し得べきものにして、
種々の同文異性の「クレソール、サルフォン」
酸より成れる $\text{CH}_3(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{OH}$ の如きも
のなり。添加せる酸化鐵は酸性度を減殺する
と同時に、急速に回轉せる陰極面に析離せら
れたる鐵板を研磨せしめんが爲めに混和せり
陽極は鉄鐵より成れり。

炭素若しくは不純物を含有せざる鐵質の鐵板
として殆んど純粹の鐵を析離せしむるは、充
分期待し得べき事なり雖も、氏の方法により
て製し得たる鐵中には、尙ほ幾分の炭素を含
有するのみならず、時として磷及び硫黄の痕
跡を含有する事あり。炭素は電解により幾分
を析離せられ得べきものにして、已に「コー
ン」氏によりて發表せられたる事實あり。然
れ共炭素量の多少に拘はらず、製品は常に極
めて良質の軟鐵たり、而して炭素は陽極より
陰極に機械的に輸送せらるべき泥狀物より來
るとの説信すべきが如し。

此の電解的製造法が從來の輪展法に比し遙か
に有利なるは後法の最も費用多き製品たる薄
板を極めて容易に製造し得るにあり。
「ロンドン」市の一試驗所に於て使用せる電解
槽は、厚さ五耗の鐵板より成り、高さ三百十
耗にして同一底を有せる二個の圓心圓筒より

如しと、此の方法によりて得たる金屬は粘靱
にして鍛鍊し得べく、粗なる結晶面を有す。
尙ほ鐵の炭素に對する親和力は次の事實によ
りて認むるを得べし。即ち石墨坩堝中にては
容易に熔融するも、珪土より造りたる坩堝中
にて甚だ熔け難く却て坩堝より熔融し始む
ると尙ほ電解鐵の電氣抵抗は水素の含有により
甚だ影響する事を示されたり。鐵の純粹なる
事は金屬及び其の合金の性質を究むるに就き
有益にして、又た化學上純良の鐵化合物を製
し、又た實驗用の規定液を製するに就き有用
なる者なり。此の點に就きて電解鐵と化學的
純品として購求したる鐵との種々なる比較試
驗を行ひたるに、一に對する十二の比例を示
せりと。

「クーバー・コールス」氏の方法は未だ工業的
には行はるゝ事無けれ共、目下此の式の工場
設立が進行中なりと傳へらる。其の方法は鐵
質或は鉄鐵より直接鐵板、又は鐵管を造るも
のなり。

方法の主意 「クーバー・コールス」氏法
は要するに或一つの電解的精製法に外ならず
氏は鉄鐵より殆んど純粹なる板又は鐵管を復
造せり。方法の主意は純銅製の鑄塊、板及び
管を製造、其の他良質の銀、金、亞鉛、「ニツ

成り、槽壁の内面は絶縁性塗料の厚裏張りをして、槽壁の内面は絶縁性塗料の厚裏張りを施して其の面をして陽極として役立たしめざると同時に、其の迅速なる腐蝕を防止せり之れ極めて有要なる一條件たり。外圓筒の内壁には三個の鐵陽極を懸垂せり、各長さ三百耗、厚さ十二耗にして彎曲せる鉄鐵板より成り、各自槽周の約十二分の一を占領せり。陽極は絶縁劑によりて槽と隔離せり。

陰極は厚さ〇・五耗の銅鍍金せる鐵製圓筒よりなり、厚さ約五耗の鐵板製圓筒の外面に取付付け、陰極の兩端を稍々彎曲せしめ、其の空間に「アスファルト」を充たし以て陰極以外の場所に鐵の析離さるゝを防止せり。陰極の高さは約百八十五耗、直徑約二百七十五耗にして、兩極間の距離約四十耗なり。

圓筒は陰極に對する電導體として、且つ急速回轉に際し陰極支持の用に供せらる。圓筒には鐵板製蓋を取付け、軸受けによりて支持せられたる鋼製直立軸と連絡せり。調車による車軸の回轉と共に圓筒は急速に回轉せられ、車軸に取付けたる接觸輪は水銀鉢中に一部浸漬せられ、其れによりて電流を導かしむ。

電解槽は槽下に設けたる圓形瓦斯燈によりて加熱せらる。以上の方法に對し「バルモア」及

び「ブルネル」氏が詳細なる研究の結果を最近に於て發表せり。氏等は其の發明者の指定に従ひ、次の如き電解液を用ゐたり。

濃鹽酸(比重一・一七)を「クレゾール・サルファオン」酸と混合し多量の鐵屑と共に加熱溶解しつゝ、鐵を以て溶液を飽和せしむ。鐵の溶解によりて溶液の比重漸次増加すべきを以て、再び稀釋して比重一・四に達せしめ、常温度に冷却するも鹽化第一鐵の結晶せざるに至らしむ。溶液は約四十%の鹽化第一鐵を含有し、更に使用前一立に就き約三百瓦の酸化鐵を添加し、恰も粥狀の濃密を保たしむ。

酸化鐵添加の目的は元來可成的溶液の酸性度を還元せんとするにありと雖も、更に製品の仕上條件に影響あり。即ち陰極は急速に回轉せらるゝが爲め、陰極に析離せし鐵板或は鐵管は酸化鐵と摩擦により良好なる仕上げをなし得るなり。鋼管の電解的製造に對する「エルクモア」法に於ては、其の製品の仕上げとして壓力を應用し、且つ管の長手に沿ふて上下動し得べき瑪瑙製研磨板を以てせり。

第二章 「クーパー・コール」ス氏法

「クーパー・コール」氏法に於ては液體を以て摩擦せしめつゝ急速回轉により同様の結果を遂行し得るなり。酸化鐵含有溶液中にて製したる鐵板は、其の質緻密なるも、他の場合に於ける製品は粗質にして無數の小孔を有せる事を證し得たり。電解液の成分に就ては、發明者の指定に基きたるものなれ共、「ストックホルム」王立工業試験所に於ける材料試験室に於て分析したる結果次の如し。試料は電解の直前及び直後に於て採取せるものにして、最初溶液は其の内に含有せる酸化鐵と共に試験せり。

比 重	電解前	電解後
一立中の泥狀物量(瓦)	一・六〇	一・六七
攝氏百五度にて乾燥	二四・五	二九・三
赤熱にて加熱	二四・〇	二八・八

次に溶液の分析結果を示さん、兩液共淡綠色を帯び、弱酸性反應を呈し、明かに「フェニール」の臭氣を有せり。

分析に於ける少量の差は實驗誤差として思考せらるべく且つ實際上電解後に於て成分に差違なしと結論し得べし。但し電解時間僅かに二時間なりき。

鹽化第一鐵及び「クレゾール・サルファオン」酸の量は殆んど發明者の示したる數量に一致せり

(溶液分析表)

攝氏百五度に於ける溶液の比重
二價 鐵
三價 鐵
硫酸根としての硫酸
鹽 素
鹽素より算出せし鹽化第一鐵
硫酸に相當せるクレゾール、サルファオン酸

電 解 前	電 解 後
一耗中の量 重量%	一耗中の量 重量%
一・四六	一・四六
〇・二三五	〇・二三五
痕 跡	痕 跡
〇・〇一八九	〇・〇二三三
〇・〇二九〇	〇・〇二八五
〇・〇五一一	〇・〇五一一
〇・〇四四五	〇・〇五二四
	三・六

「クーパー・コール」氏法の「エナーヂー」消費高、及び電壓の他の電解的精製法の夫と比較せんが爲め、使用せる電解液の電導度を測定せり。電導度は抵抗(オーム)にての逆を示せるものにして、長さ一吋断面一平方吋の棒に就て測定せり。比較の爲め通常の鋼精製用電解液(一標準量の硫酸銅及一標準量の硫酸)を以てせり。

温 度	クーパー、コール氏電解液	銅電解液
一〇・一〇	—	〇・二七〇
一〇・〇〇	〇・二二三	—
四二・〇	—	〇・二三一
一三・八	—	〇・一七九
一三・〇	〇・〇五六	—
—	—	〇・一四四

銅精製に對する電壓は〇・二五乃至〇・四「ボルト」なり。然るに「クーパー・コール」氏法に於けるものは約一・四「ボルト」なりとす。此の大差は「クーパー・コール」溶液の低き電導度に歸因するにあらずして、大なる電流密度及び兩極間の距離大なるに歸因せり。使用せる電解液量は約十五立なりき。陰極面は十六平方粉にして、電壓は電解第一に於ては温度の變化と共に一・二五乃至一・四五の間を變化せり、而して温度の上昇に従ひ低減す、温度は電解第一に於ては八十八度乃至九十四度の間を變化せり。

電流能率の計算上「アンペア」分に付〇・〇一七四瓦の鐵を析離するものと假定せり。

電解第一

此の電解試験に於ては、薄く銅鍍金せる鐵板製圓筒を陰極として使用せり。電解終了後析離鐵板を脱取せんが爲め陰極圓筒を赤熱に加熱せざるべからず。

電解時間は二時間二十五分なり
平均電流 百七・九「アンペア」
陰極に於ける電流密度 一平方粉に付 六・七四「アンペア」
平均電壓 一・三四「ボルト」
平均温度 攝氏九十二度
陰極の平均回轉速度一分間百三十九回轉、即ち周圍速度一分間百二十米に相當せり。

電解第二

此の電解試験に於ては薄く銅鍍金せる鐵板

裝圓筒を以て陰極とせり。陰極より除去するに當りては豫め加熱するの要なし。電解時間は二時三十分なり

平均電流 百十・六「アンペア」
陰極に於ける 一平方分付
電流密度 六・九「アンペア」
平均電壓 一・四三「ボルト」
平均温度 攝氏九四・五度

陰極の平均回轉速度一分間百四十五回轉、即ち周圍速度一分間百二十五米に相當せり。

能率 亞鉛鍍金せる陰極面に析離したる鐵板は、品質甚だ脆弱にして片々に破壊せり。之れ水素の多量を含有せるに歸因す。片々の總量二百七十四瓦なり、但し此の場合に於て製品は充分乾燥せられたりしや疑はしきのみならず、秤量の際既に稍々酸化せられたり此の脆弱なる片々は之れを煮沸水に浸漬するときは、脆弱の度著しく減退す。又た空氣中に加熱するときは、最早脆弱ならずして寧ろ堅硬なり。

加熱前に於ける鐵板は水素の著量を含有せり即ち「ストックホルム」の材料試験所に於ける分析結果によるときは〇・四五%を下らず。依つて二百七十四瓦の鐵板中の水素量は一・二三瓦にして、其の析離の爲め總消費「クーロム」の十一・八%を要せり。

加熱により鐵板は水素を放散するが故に、其の重量は二百七十二・八瓦となり。九十四・五の能率に相當す。即ち理論上の析離量二百八十八・七瓦なり。

總「アンペア」時に對し計算するときは
析離鐵板 九四・五%
發生水素 一一・八%
合計 一〇六・三%

鐵板の酸化水分及誤差等 六・三%
差引 一〇〇・〇%

「クーバー、コールス」氏法に於ける電流密度は、陰極に於て約六・八「アンペア」なるに對し、「フェルスター」氏によれば(後段参照)僅かに三乃至四「アンペア」を最高電流密度とせり。之れによりて見れば「クーバー、コールス」氏法は明かに此の點につき著しき改良に成功せりと言ふべきなり。電流密度の高きは電壓をして高からしむるの不利あるに拘はらず望むべき事なり。之れ時間の經濟上直接關係あると共に工場製産力を増加し得るの利あるによるなり。

析離鐵板の成分及び性質

「ストックホルム」に於ける王立工業試驗所材料試験室に於て行ひたる析離鐵板の分析結果を示さば次の如し。

試料(一)	試料(二)	試料(三)
炭素	〇・〇八	〇・〇六
珪素	〇・〇〇九	二・三一
錳	〇・〇五〇	〇・四三
硫黃	〇・〇二〇	〇・一〇
磷	〇・〇四二	一・二三
鹽素	〇・一八〇	〇・四九
水素	〇・〇二一	〇・四五
攝氏八百五 度に加熱せ る水素	〇・〇〇二	〇・〇二

(一)化學的成分 試料(一)は電解第一により製せられたる鐵板にして、厚さ〇・五二、加熱して軟化せられたるもの。(二)は電解第二により製せられたる鐵板にして、厚さ〇・一五、豫め加熱せざるものにて硬且つ脆なり。(三)は陽極として使用したる鉄鐵にして、右兩試料の如何に能く精製せられたるやを比較せんが爲に選びたり。

(二)銹蝕に就て 鹽化鐵の存在は鐵

板の銹蝕を増進すべきを以て之れが除去を必要とす。即ち該鹽は潮解性を帯ぶるを以て、鐵板面上に溶液を形成し、局部電流を惹起するに歸因す。氏等は電解製鐵及び瑞典國「アペスタ」に於ける軟質鹽基性「マルチン」製鐵板(厚さ〇・五五耗、〇・一%炭素含有)と比較し銹蝕著しきを示せり。

(三)機械的性質 鹽化鐵の存在により鐵板の機械的性質を害するを以て、必らず之れが除去を計らざるべからず。之れに反し高温度に加熱するときは有害なる水素を除去し得るのみならず、大ひに機械的性質を改良し得べし。水素の存在は鐵を硬化し且つ甚だしく脆弱ならしむる害あり。

材料試験室に於て種々の温度に於て加熱したる後行ひたる彎曲試験結果を示さば次の如し試料を電氣爐中に入れ置き、漸次温度を増加しつゝ試験せり。各五十度毎に試料を取り出し二回彎曲を行ひ、且つ再び裂傷なくして矯正を行ひ得る迄試験を繼續せり。即ち四百五十度に加熱せるものは彎曲せんとするに先ち破壊せり。五百度に加熱せるものは九十度に彎曲し得たり。然れ共百八十度に加熱せるものは裂傷を生じたり。五百五十度に加熱せるものは裂傷を生ずる事なくして二回彎曲し得べ

きも、矯正の際裂傷を生じたり。六百度に加熱したるものは裂傷を生ずる事なく曲直自在なるを得たり。即ち少くとも時の制限せらるゝに於ては鐵板の改良上六百度に加熱せざるべからざるなり。

氏等は更に八百五十度に加熱せるものに付抗張力、彎曲試験其の他を試験せり。

(四)電氣的性質 八百五十度に加熱したる電解製鐵板は、十度に於て長さ一米、斷面一平方耗に付〇・一一六「オーム」或は一立體に付十一・六「マイクローム」の抵抗を有せり。「ベネチック」氏の方式によれば加熱せざる場合に於ける鐵板の比抵抗(水素含有量〇・〇〇二%)は常温度に於て一立體に付十一・四「マイクローム」となり、直接測定せるものと近似せる數を示せり。

電解性鐵板は其の質純良なるに歸因し「ヒステリシス、ロツス」極めて僅少なり。而して該板は著しく薄板(恐らく約〇・〇五耗)となし得べきが故に「ヒステリシス」及び「エツヂ」カーレント」を適量に保ち得べし。故に電解鐵板は從來低き「ヒステリシス、ロツス」及び高き電氣抵抗を要する如き目的の爲めに輪展法により約〇・三五耗の厚さとなして使用し來りたる「アルミニウム」及び「ニツ

ケル」鋼に對し優に打勝つを得べし。他の望ましき性質の一として、其の高き滲透性を有せる事之れなり。

二分の一馬力電動機に電解製鐵を以てせる極を使用したるものは「フキッシャー」氏の法により一馬力四分の一を出し得べしと云ふ。此の方法の經濟上に及ぼせる影響、上に記載せるが如く炭素含有量は隨意調整するを得ざるも此の方法により製したる板若しくは管は軟質にして僅少なる炭素分を含有せるものとして常に假定し得べし。

輪展法により薄板の製造は極めて多費を要するに反し、電解法によるときは最も迅速に且つ容易に製し得るなり。此の方法の缺點としては製品の取斗し、及び加熱に關する點にあり。此の方法は大規模に於て圓筒を製するは恐らく多くの困難あるべきも管の製造は甚だ容易なり。

銅鍍金は時々新たに施さざるべからず。析離鐵板を取斗しに當り加熱を除外する能はず。之れ電解第二に於て使用せる陽極の九十%に該當せり。

「エナーヂ」の消費、(A)電解に對し、電電解に於ける電壓の平均數を求むれば、一電槽に付き一・三八五「ボルト」にして、兩極間に於て

測定せるものなるが故に更に導線に於ける損失を加へざるべからず。依て安全数として一電槽に付「アンペア」と假定せざるべからず。「アンペア」時能率は水素發生に於ける十二%の損失、及び製品の脱取り並に手入の際に於ける3%の機械的損失あるべきを以て八五%なりと假定せり。

一馬力年に對し一ヶ年を八千四百時間を電氣化學的作業に於けるが如く、夫れが爲に製品は片々に破壊すべければなり。

鉄鐵の消費、鉄鐵の消費量は折離鐵量に比し遙かに大なり。陽極泥狀物の量は此等の測定によれば消費鉄鐵量の約7%なり。然れ共此の豫算数は少きに過ぐるが如し。依て稍々大なる損失を假定し、一噸の鐵板を製するに「一噸の鉄鐵を消費するものと見積らざるべからず。即ち此の數量は溶解せる鐵分析離せる鐵分及び泥狀物の合計を表はしたるものなり。陽極は完全に利用されざるを以て、殘存の部分は再び取纏めて鑄造し、陽極として回收す。利用量は銅精製の際に要するものと假定せり。

百分能率に於て「アンペア」時の電流を以て鹽化第一鐵溶液より「〇・四五」グレンの鐵を折離すべく、一電氣馬力年は鐵板若くは

鐵管の三・七佛噸を製し得べき一事を知れり。即ち一噸の鐵に付「〇・二七」電氣馬力年を要す。(B)電動機運轉に對し、電氣的「エナーヂー」は陰極回轉用電動機の運轉、唧筒の作業、製品の機械的受理其の他燈用に使用せらるるも、恐らく大體に於て電解に對する「エナーヂー」要量の五分の一なるべし。

工費、一噸の製品に對し労働時間約五十時間を要す。如此なるを以て電解的製造法は實際に於て間斷的作業なるも殆んど注意を拂ふの要なし。

鐵鐵還元に對する此の方法の應用、「クーバ」
「コルム」氏は鐵鐵より直接良質の鐵板又は鐵管の製造に就て氏の方法の應用を計れり。最初の方法は酸を以て鐵鐵を溶解し、夫より電解的に鐵を析出せしむるにあり。

鐵鐵の溶解度に關し菱鐵鐵及び浮鐵鐵は比較的容易に酸類に溶解すると雖も、磁鐵鐵及び赤鐵鐵は濃硫酸若くは濃鹽酸と共に加熱するを要す。

にして、總價額二十四弗を要す。磁鐵鐵に對しては其の九分の八、即ち約二十一・五弗を要す。

鹽酸を用ふるときは、其の費用著しく高きが故に、此の方法の應用は酸の再生を行ひ得る如き場合に於てのみ工業的可能なべき事明白なり。

酸の再生は兩極間に隔膜を用ひて電解的に行ひ得べし、而して陰極として回轉唧筒を以てするものなれ共裝置複雑となるの不利あり。

鹽酸の再生は鹽化鐵溶液より陽極に於て發生せらるる鹽素を利用し、灼熱「コークス」上に水蒸氣と共に通過せしむるも可なり。

電解法によるときは可溶性鐵鐵陽極に代ふるに不溶性陽極を用ひざるが爲めに電壓著しく増加し、「五」ボルトより少なからず。今能率を八十五%なりと假定するときは、赤鐵鐵より一馬力年に「〇・七三」噸の鐵を折離すべく、或は一噸の鐵に對し「一・三三」馬力年を要すべし。磁鐵鐵は一馬力年に付「〇・八二」噸或は一噸に付「一・二二」馬力を要すべし。

此の場合に於て殆んど炭素分なき軟鋼を製し得べしと云ふ。

第三章 有望なる他の方法

(一)「フィシア」法

以上の方法以外、之れに關して推奨されたる方法多々あれ共實施されざるもの多し。現今獨逸 Langbein-Franke-Werke に於て鐵板の製造に採用されつゝある「フィシア」法は僅かに其の代表者として見做すべきものなり。氏の方法は鹽化第一鐵の溫溶液に吸濕性鹽類、例へば鹽化石灰、「マグネシウム」或は「アルミニウム」等を加ふるにあり。然るときは可展性鐵を得ると云ふ尙ほ電解製鐵の特許中有望なりとせらるるものに左の如きものあり。

(二)「ラメージ」法

鐵鐵、鑄鐵、或は鍊鐵の削片、鍍層等の不純鐵より硫酸にて鐵を抽出し、亞硫酸瓦斯にて還元し得たる硫酸第一鐵を隔膜を用ひて電解し、炭素を含ませる純鐵を陰極に得、陽極室には亞硫酸瓦斯を通じて硫酸を造るにあり。

電解槽は石綿布よりなれる隔膜によりて陰陽兩室に分ち、陽極には鉛板を、陰極には鐵板を用ふ。電解液には硫酸鐵溶液を用ひ兩室に供給す。然るときは鐵は陰極に析出し、同時に硫酸鐵及び硫酸を陽極室に生成すべし。陽極室に於ける酸液は還元塔中を通過せしめ亞硫酸の少量と作用せしむ、即ち亞硫酸瓦斯の量は、洩漏による損失を補充するに足るべき充

分なる硫酸を生成せしむるのみならず、第二硫酸鐵を第一硫酸鐵に還元すべき量を以て足れりとす。酸液は更に溶解槽を通過せしめ精製せらるべき不純鐵及び硫化物と共に接觸せしむるときは、互に作用して硫化水素を發生すべし。此等の條件の下に夾雜金屬は、稀釋酸に不溶性なる硫化物として完全なる沈澱を起すべし。鐵の溶解を助けんが爲め加熱し、且つ溶解槽中の鐵屑中に不溶性陽極を埋置し層上の液中に鐵陰極を置き、之れに依つて鐵屑の溶解を助くると同時に溶液を通じて水素瓦斯を撤し去らしむ。水素及び硫化水素は硫酸第一鐵溶液より發生し、第二鐵鐵を第一鐵鐵に還元すべし。液の殆んど中和せられたるとき、壓搾濾過器中を通過せしめ、然る後混合槽に流入せしむ、茲に於て陰極室よりの流出液を導き互に混合せしめ陰極室よりの流出液を導き、互に混合せしむ。かくて混合せる液は貯槽に導かれ再び陽極及び陰極兩室に供給せらるるものとす。

電解中の溫度は攝氏約六十五度にして適當なる電流密度は每平方呎に對し約「十」アンペア電壓は一電槽に對し「二・五」ボルトなり、回轉式陰極を用ふるときは、電流密度は每平方呎に付約百「アンペア」を用ひ得べし。勿論電壓

は從つて増加す。

要するに此の方法の目的は、析出せる鐵に對し、汚染するが如き炭素及び或金屬例へば砒素、「アンチモニー」等の如き者の溶解を避けんとするにありて、此等金屬は稀釋溶液に不溶性なる硫化物として除去せらるるものとす。

(三)「ブーシエル」法 第一鐵鐵を電解前空氣を通じて攪拌し「オキシ、クロリド」として陰極の復極劑となす、又電解中も槽蓋の開閉を適當にして酸化を加減す、陰極は回轉せしむ云々。

(四)「リード」法 硫酸鐵を鉛陽極にて電解し、陰極には鐵を沈澱し、陽極には硫酸鉛を造る。硫酸鉛は別の電解槽にて電解して硫酸を回收す。

電解の時の添加劑、硫酸鐵、鹽化鐵、硫酸「アンモニウム」を含有せる浴より電解して得るとき結果よき添加劑は順次に次のものなり 蓆酸アムモニウム、「ウロトロピン」、「フェノール」、「フォルマリン」等なり。

電解鐵の性状、用途等、電槽より取出したるまゝの鐵は堅く且つ脆くして、多量の水素を吸收抱合するのみならず、尙ほ一酸化炭素、炭素瓦斯、酸素等の少量を含有す、其の硬度「ブリネル」硬度計にて球の直徑十耗、荷重三

千疋の時百九十三にして、之れを顯微鏡試験に附するに「マルチンサイト」に酷似せる無数の細針状組織をなせども九百度にて二時間堅焯するときは、硬度九十に下り通常の鐵の組織を有すべく、其の強弱試験は耐伸強一平方疋に對し三十・九乃至三十二・八疋にして、耐壓強は極めて大にして變ずる事あるも裂傷を受くる事なし、而して其の伸度、鐵管の場合には軸の方向にて四十二乃至四十二・一%なり。

電氣分解法により直接鐵管を作る方法は現今既に工業的に行はれ、直徑百乃至二百耗、厚さ〇・一乃至六耗の管を作るもの多し。通常の方法にては管壁の厚さを一様にする事難く、殊に六耗以下の厚さの管は最難事とせられたれ共、電解法による時は容易にして、完全に一様の厚さを有せしめ得るのみならず、大なる壓力に耐へ得る良點あり、直徑百耗厚さ〇・七五耗のものを一平方吋千二百疋に處するも毫も破裂する事なく只變形を見るのみなり。

鐵板の製造は未だ完全に工業的に行なはれざれ共、現今實驗室にて得られたる結果は遠からず工業的製造に移さるべく、電解法によりて直接作れる鐵板は通常の如く「ロール」を

通過せしむるの必要なく、且つ其の純粹なる點に於て、電氣器械類の製造材料として大なる期待を有し、透電性及び「ヒステリシス」に關し電解法によるものゝ及ぼす効果大にして變壓器は其の重量の三十三乃至四十%を減じ得べく、交流電動器は同一容積と同一重量とを以てして善く其の出力を五十%増加し得べく、直流電動機は同一出力に對し鐵材の十六%を節し得べし。

電解鐵製造の費用は電力及び鑄鐵の價格により増減するは勿論なり、一平方米、千「アンペア」位の電流密度を以てしては「キロワット」半の電力にて二噸を作り得べく、五百「アンペア」となす時は電壓を二分の一に減じ得るを以て同一の電力にて倍額の生産をなし得べし、故に電力價格高き土地にては電流密度を五百「アンペア」以下とするを可とす。「アルプス」近傍の如く電力の價格「キロ」〇・一片の時千「アンペア」の密度となす時は、一噸の電力費四十三「フラン」を超へず、鑄鐵は一噸の價格六十四乃至八十八と見るときは、一噸の電解鐵に對し、其の費用七十五志前後なるべく尙勞銀、電浴、利子等其の他作業及び經營に要する費用を合算し、現狀を參考するときは電槽を出したるまゝの品は一噸六乃至

七磅を要すべし、勿論電力安價なる地方は鐵高く其の反對又成立するを以て地方により多少の變化あるべし。電解鐵は純粹なる故醫藥品にも可なり、其の磁性は商品珪素鐵より良好なれ共、傳導率大なるは不可なり、又純粹なるが故に科學的研究によく、又純鐵合金の製造にも用ひらる、最も便利なるべきは前述せる如く直接板及び管を製造するにあり。

蒼鉛の電解精鍊

「ベッツ」氏の電氣分鉛(本章第三節參照)により生ずる陽極滓は、常に蒼鉛及び銀を含有す故に電氣分銅陽極滓より銀を收得する時附隨し來れる銅を液中に溶解せしめ、金及び白金等は之れを更に陽極滓とせしむる方法と同様にして、此の蒼鉛を含有する滓を處理して鉛を液中に、銀を洗滓中に分離して、蒼鉛を陰極に附着せしむるを得べし。

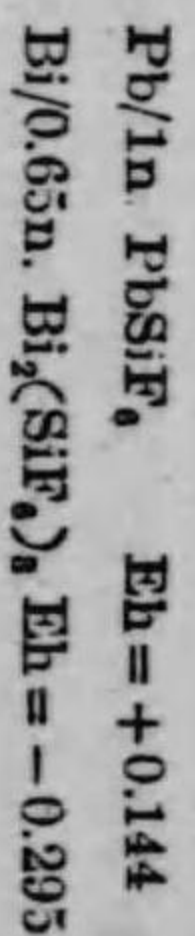
「クラッセン」氏の方法は、不溶性陽極には適すれ共溶解性のものには不可にして、殊に此の場合には鉛が過酸化物となりて附着するの不利あり。又蒼鉛の電氣分析に於て應用せらるゝ「アルンク」氏の方法は、硝酸が陰極

還元により絶えず變化を生ずるの不利あり。

「サンド」氏の唱導せる酒石酸鹽類を用ふる鉛及び蒼鉛の分離法は「アルカリ」性にありても亦好果を收め得べきも、雙方が類似の状態の下にありては所要電壓差僅少にして(當量溶液にありては其儘かに〇・二三「ボルト」)操作

中稍もすれば、鉛の附着、蒼鉛に優る事あるを以て之れ又不可なり。故に從來知られたるものの中電解液は珪弗素酸液を用ゆるを最も可とす。比重二三の珪弗素酸に市販の鹽基性炭酸蒼鉛を加へて長く加熱し、二立中に六十乃至八十瓦の蒼鉛を含む溶液を造り、市販の蒼鉛板を陽極とし、銅の薄板を陰極とし、絶へず液を攪拌しつゝ電流を通ずるときは、攝氏十八度の溶液より蒼鉛を附着すべし。電流密度一平方粉に付〇・四乃至〇・八「アンペア」のときは堅緻にして美麗なる均一層を得べく、一・二「アンペア」のときは稍々粒状となりて瘤状の凸起を生ずべく尙ほ一・五「アンペア」にては海綿状となるべし。若し温度を六十乃至七十度とするとときは一五にても細粒状の堅緻なる一様なる層を得らるべく、尙ほ液の攪拌を盛んにすれば二・〇「アンペア」となせしも格別の障害を來す事なし。又液を一立中二十六瓦の蒼鉛を有する様に稀釋し、攪拌を盛んにし、

〇・四「アンペア」の電流密度にて電解すれば甚だ美麗なる緻密の附着物を得べし。而して其の電流能率は全く理論に一致せり。鉛及び蒼鉛の珪弗素酸の特有電壓は次の如くにして



而して強く攪拌され居る液中にありては、其の價々々正〇・一六三及び負〇・二四五となれり。銀に就ては負〇・七七なりと推知し得べし。

「フォーレスター」及び「シュワルベ」氏は百耗中に四・五瓦宛の鉛及び蒼鉛を有する液を使用し、陽極には市販の蒼鉛を用ひ〇・四「アンペア」の電流密度を以て電解精鍊を行ひ一耗の厚さに附着せしめたる蒼鉛中には鉛を全く含まざる事を云へり。

本項に關しては「金屬蒼鉛製造試驗成績報告」官報、大正四年六月廿九日及び大正五年三月四日「所載を參考すべき事」と及び本書「第三卷記事」參照

稀金屬の電氣冶金

稀金屬と稱するものゝ内に、其の化合物は極

めて普通にして廉なれ共、金屬其の物は化合物より還元する方法が充分發達せざる爲め高價なるものあり。「アルミニウム」、珪素の如きは嘗て此の種の稀金屬に數へられたりき、此の種の稀金屬として擧ぐべきは次に掲ぐる如きものにして、此等の金屬の還元法及び其の用途を研究するは興味ある事なるべし。

(一)「ベリリウム」 原料は綠柱石なり。

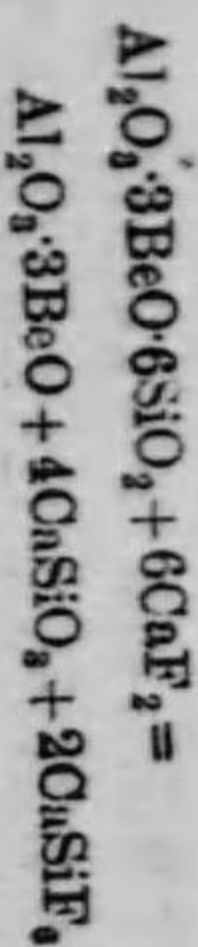
此の者は美綠色なるは稀なれ共、塊狀なるは其の分布比較的廣く、或地方にては豊富と言ふ事を得べし。其の成分は珪酸アルミナ及び酸化ベリリウムにして、化學的處理にて酸化ベリリウムは「アルミナ」と分離することを得。

現今本金屬を得る方法には、第一「ハロゲン鹽を「ナトリウム」或は「カリウム」にて還元するもの、第二「ベリリウム」の「ナトリウム」或は「アンモニア」の復ハロゲン鹽を電解するものとの二方法あり。

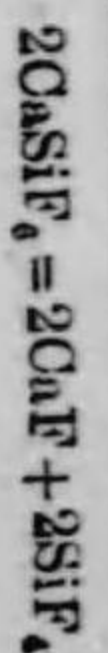
「ベリリウム」は空氣の侵蝕作用に耐ゆるの性質ありて、然も其の比重軽く、且つ電氣傳導度は遙かに銅に卓越せるが故に、若し其の産額大ならんには工業上必要な金屬なりとす。此のものも亦其の鹽類を熔融電解に處すれば陰極に析離し來るものなれ共、其の「ハロゲ

ン鹽は電氣を通ぜざるが故に「レバウ」氏は此のものと「アルカリ」金屬の複弗化物を作り、之れを熔融使用せり。其の成分は使用電流大なるときは攝氏三百五十二度に於て熔融する $\text{BeF}_2 \cdot \text{NaF}$ を使用せり。此の混合鹽を作るには「ベリリウム」の水酸化物と曹達の計算量を取り、之れを弗化水素酸に溶解し、蒸發して「ニツケル」坩堝に入れ、熔融せしめたるものにして、此の「ニツケル」容器は同時に、之れを陰極として使用し、炭素陽極を以て電解せしむるなり。然るときは「ベリリウム」は白色不規則なる結晶體となりて析出すべく、之れを取り水にて煮沸すれば結晶物のみを分ち得るなり。

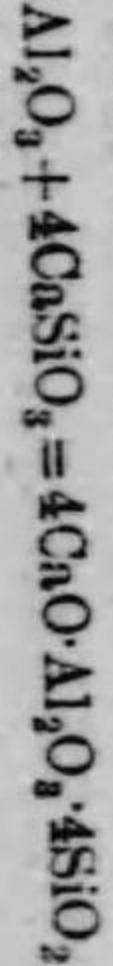
「リープマン」氏の方法は鐵石より「ベリリウム」を直ちに析出せしむるものにして、則ち鐵石を粉碎し、之れに螢石末を混じ、更に「アルカリ」鹽化物を熔融劑として加へ熔融せしめ電解に處するにあり。然るときは螢石は先づ鐵石中の珪酸中に作用し次の反應を起すべし。



斯くの如くして生じたる珪弗化石灰は亦更に分解して、



となり、鐵石は其の珪酸分を失ふべし。斯く大部分の珪酸分を失ひたる熔融物を電解に處すれば、「ベリリウム」は陰極に析離し、殘留せられたる礬土は珪酸石灰と共に熔融し易き石灰長石を作り、亦熔融劑となるなり。



(二)「リチウム」 「リチウム」は一八五四年「ブンゼン」及び「マツチーセン」兩氏により始めて純粹に製造せられたるものにして、其の方法は鹽化リチウムを磁製の坩堝に入れ加熱して之れを熔融せしめ、電解に所したるなり。然れ共「リチウム」の比重は其の熔融せる鹽類より輕きが故に陰極に於て分離せるものは直ちに熔融鹽の表面に浮遊し、空氣に遭ふて燃焼するの恐れあり。之れを以て多くは學者は此の困難を除去せんが爲めに特別な構造を有せる装置を用ひたりしが、其の結果良好ならず。然るに「グンツ」氏は其の研究の際不純なる鹽類は純粹なるものよりも、其の熔融温度低く、而して電流作業能率も良好なる事を見たりしかば、更に其の熔融温度を低下せん事を研究し、一八九八年遂に左の結果を見せり。

純粹なる鹽化「リチウム」 攝氏六〇〇度

純粹なる鹽化加里 同 七四〇度

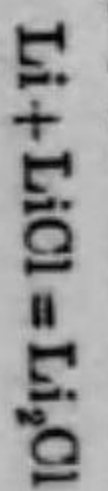
前兩者の各分子量の比に混ざる者 同 三八〇度

鹽化加里二分子と鹽化リチウム 同 五五〇度

一分子の比に混ざる者 同 五五〇度

鹽化加里及び鹽化リチウムを同重量に混ぜるもの 同 四五〇度

去れば鹽化カリ」と鹽化リチウムを各分子量の比に混ぜるもの最も熔融し易きなり。故に先づ此の兩者を同重量に混じ、攝氏四百五十度にて熔融し電解に處すれば「リチウム」は次第に減少すべし、而して「リチウム」は「カリウム」に比すれば輕金屬なるが故に、其の量減するに従ひ或程度（化學當量の比になる迄）迄は其の熔融温度を低下するを以て、外部より熱を補ふの必要なくして、其の熔融状態を變ずる事なし。斯る低温度に於ては析離したる金屬の損失するもの甚だ少なく、又た副變化を起して鹽化リチウムとなるの變化は攝氏七百度以上の温度にあらざれば



起らざるが故に、電流作業能率は大に良好となるなり。

今「リチウム」の鐵石より此の金屬を採取せんと欲せば、先づ其の粉碎せる鐵石を鹽酸又は

硫酸を以て處理し、其の鹽化鹽又は硫酸鹽に化したるものを温湯にて浸出し、之れに「アルカリ」液を加へて重金屬の水酸化物並に「マグネシウム」を沈澱せしめ、其の濾液を蒸發乾涸せしめ、其の遊離せる「アルカリ」を除去せんが爲めに鹽化アンモニウムを加へ、之れを熔融し、之れに同量の鹽化加里を加へ電解に處するなり。其の電解槽は、凡そ十厘の高さを有せる磁製の器にして、之れに二厘の混合鹽を入れ、之れを溶融せしめ、之れに陰極として十五耗の太さを有する鐵棒を挿入し、更に之れを磁製管にて包圍して槽の中央に立たしめ、其の周圍に陽極として炭素棒三本を使用するなり。之れに六十乃至八十「アンペア」の電流を通ずれば其の電壓十乃至十二「ボルト」を示し、電解する事凡そ二時間にして約二十五瓦の金屬「リチウム」を得べし、蓋し「リチウム」の熔融温度は攝氏百八十五度なるが故に、此の磁製管中に集まりし「リチウム」を取出すには、冷却せる鐵匙を以て磁製管の底部を塞ぎ、陰極諸共に槽外に出せば暫時にして、熔融鹽は固結すべし。茲に於て其の金屬を乾燥せる硝子壺中に注げば純粹なる金屬「リチウム」を得るなり。

之れが工業的装置は「カストナー」氏の金屬

「ナトリウム」製造装置を使用するものなり。鐵陰極を使用するときは純粹なる金屬を得たりと雖も其の代りに「アンチモニー」、亞鉛、鉛等を使用するときは夫々其等金屬との合金を得らるべきものなり。

(三)「クロミウム」 金屬「クロミウム」の用途中特種鋼に對する分は速かに増進しつゝ、あれ共、純金屬「クロミウム」の使用は高價なる爲めと、未だ之れを有効に使用する方法を熟知せざる等の爲めに未だ多からず、例へば「クロミウム」鍍せるものは種々の用途に對し「ニツケル」に勝り、白金鍍と同様なる効果あれ共、良好なる鍍面を得べき條件が未だ充分に知られず、又た「コバルトクロミウム」合金は高速度鋼と同様の性質を有す。此の者は純「クロミウム」より作るを要するものとす。

還元法に就ては其の文献に乏し。炭素含有多き（六乃至八%）「フェロクロム」は坩堝爐、「キヌボラ」爐、鼓風爐或は電氣爐にて容易に造るを得れ共、炭素含有量少なるものを得んとするには炭素を除去する事の困難ある爲め高價なり。然れ共直接電氣爐にて炭素含有量少なきものを製造し得べし。

又た同様に「クロミウム」を金屬となす事も左程困難にはあらざれ共、適當なる熔劑と、炭

素を含有せしめざる事困難なり。「ゴールドシュミット」氏は「アルミニウム」にて還元せり。熔融鹽の電解にては「クロミウム」の熔融點の高き爲め不可能なり。然れ共「アルミニウム」の製造に於けるが如く、酸化「クロム」の適當なる熔劑を見出すを得ば絶體不可能の事にあらざるなり。

「クロミウム」鹽の水溶液より「クロミウム」を析出せしむる事は甚だ困難なりと雖も、酸性乏しき硫酸又は鹽酸鹽の十%溶液より電流密度十「アンペア」にて之れを析出せしむる事を得べし。然れ共溶液稀薄なるか、又は電流密度小なるときは直ちに水酸化物を析出す。

(四)「アルカリ」土類金屬

「カルシウム」 此内最も能く知られ居るは「カルシウム」なり。此の者は鹽化物を熔融し置き接觸電極を使用して不規則棒狀に得られ、鹽化物の脱水及び其の他の操作に於ても困難なく、尙ほ比較的廉價なるが、更に大規模に製造するに至らば一層廉價となるべし。唯現今の問題は其の用途を考ふるにあり。而して重なる用途の一は合金なり。「カルシウム」は空中にて變化し易きものなれ共、他の金屬と適當に合金するときは空氣中にも變化せず、機械的性質も亦佳良、且つ輕き合金

を得るなるべし。其の他の用途として金屬の鑄込み及び熔融に於ける場合の清淨劑なり。現今既に「カルシウム」、「アルミニウム」、珪素の合金は、鋼の酸素除去劑として使用し居れり。「アルミニウム」珪素合金と酸素との反應生成物は難溶性なるが、此の合金中に「カルシウム」を含有するものときは易溶性の鑄滓となるべし。又た鋼其の他の金屬に於て硫黄及び磷の除去劑として適當なるべし。斯の如く其の應用は廣大なるも、其の價廉ならざるを以て自然用途限定せらるれ共、若し其の價を減ずる事を得ば、其の用途は實に多大なるものならん。去れば多くの人に依り之れが製造法研究せられ安價に得ん事を勉めたりしも、何れも成功したるものなく、大規模に製造する事を得ざりき。既往電氣法によるものは電解質として鹽化石灰の稀薄液を用ひ、水銀を陰極として電解し、金屬「アルガム」を造り、得たる「アルガム」より水銀を蒸發して「カルシウム」を分離したり。其の裝置は複雑にして従つて費用を要する事多く、加ふるに得たる製品は全く純粹のものならず多少の水銀を含有せり。

「モアツサン」氏は沃化石灰より電解して得たれ共少量なれば、到底工業的に製造するに困難なり。「ボルヘル」及び「ストックケム」氏は種々試驗の結果、熔融したる鹽化石灰より電解に依りて得る事に成果を得たり。此の時に用ふる陰極は小なるものを用ひ、陽極は大なるものなり。鹽化石灰は稍々赤熱す。茲にて得たる「カルシウム」は陰極に於て海綿狀の塊として製出す。此の者は鹽化石灰にて飽和せられたる金屬「カルシウム」にして五十乃至六十%を含有す。若し海綿狀塊が尙ほ温を保有するとき石油中に浸し置き夾壓するときは、大部分の鹽化物は除去せられ、金屬「カルシウム」として九十%を含む製品を收得せらる。之れを空氣に觸れざる様に熔融すれば堅實なる銀白色の金屬を得べし。

此の方法に用ゆる電氣爐の概略結構を述べれば、即數個の炭素棒を接合して成る垂直圓筒のものにして、之れを陽極とす、其の底部に冷却器を備へ、其の中心より陰極として一本の鐵棒を備ふ、冷却器は陽極より全く絶縁する爲に耐火粘土の圓筒を以てす。尙ほ電氣爐の漏洩を防ぐものとす。又た圓筒の底には螢石を充實す。此の者は熔融するに高温度を要し、又た絶へず冷却器にて冷却せらるるにより操作の間、常に固體の儘殘存す。此の上層に熔融したる鹽化石灰を置く、而して操作の始め陰極鐵棒の上端に於て圓筒の半徑に沿つて二三の細薄なる炭素棒を鹽化石灰の上層に置き電流を通じ、其の上層全く熔融したるを見れば、此等を取去りて操作を繼續す。斯くして得たる金屬には赤色なる鹽類を含有す之れ恐らくは鹽化「カルシウム」なるべし。「アント」氏は又鐵の坩堝を用ひ、炭素棒を陽極とし、鐵線を陰極とし甚だ簡單なる裝置により「ボルヘル」氏と同じ方法によりて能く熔融したる大なる塊を得らるべく、之れを鍛鍊し、又は鑄にて磨く事を得べし。而して其の製品を分析したるに次の如き結果を得たりと言ふ。

「カルシウム」 九九・〇% 珪酸 一・〇%
製品中には鐵及び「アルミニウム」は少しも含有せずと。

化合し、又は空氣中に飛散するものなり。又た其の表面張力大なる爲め小粒となりて相合し難し。

即ち「カルシウム」の場合に比し裝置に變更を要する點あるものなり。例へば大なる冷却器を用ひ陰極の鐵棒の一端は陽極炭素筒の底より稍々僅か上方に出づる様にし、他端は冷却器と絶縁する爲めに耐火性の圓筒にて支持するものとす。冷却器の直徑は「カルシウム」製造の場合と相反し、炭素筒より大なるものを用ひ、熔融操作を其の中央の凹部にてなす。此處に「ストロンシウム」は陰極に附着し冷却せられて固體のものとなる。斯くして得たる「ストロンシウム」は約一種の球塊として得らるべし。

「グラスコック」氏の實驗によれば、壁厚〇・六種を有する直徑二十五種の半球形鐵槽を陰極とし、八種平方の炭素陽極を用ひ、純鹽化ストロンシウム」を熔融電解に處するにあり。此の法は可及的低き陽極電流密度を以てし過熱せらるるを避くるものとす。百二十五「アンペア」及び四十「ボルト」にて七時間電解を行ひ七五瓦の金屬を得たり。而して此の者は約三乃至八瓦の小塊となし取出し得べし、製出量は六乃至八時間電解を繼續するとき

漸次減少を來すを以て、良能率を示すは僅かに二時間に過ぎず。百三十五「アンペア」、三十「ボルト」の電流を以てして二十九・五瓦を得たり、即ち六・七%の電流能率なり。最近「ウマン」氏は「アルカリ」及び「アルカリ」土類金屬鹽の熔融状態に於て分解電壓の測定を行ひつゝありし際に、其の熔融温度に於ては「カリウム」は「ストロンシウム」よりも電氣的陽性なる事を見たり。故に鹽化ストロンシウム」及び「カリウム」の混合物を電解するときは、鹽化加里の添加によりて熔融温度降下し、一層低温度に於て電解を行ふ事を得べく。又た一方には著しく「ストロンシウム」のみ析出し來り、實際に電流能率は甚だ良好なりきと。

氏は上記混和物の凝固直線の測定を行ひたるに、鹽化加里一五・九%を含む際に共融點に會し、氏等の使用したる工業鹽にありては鹽化ストロンシウム」の熔融點は八百四十八度より六百二十八度迄低下する事を得たりと又た「ストロンシウム」(熔融點八百度)は此の温度に於ては結晶狀或は海綿狀となりて析出すべく思考せらるるも事實は然らざりき。氏等の使用したる電解裝置は鑄鐵坩堝にして、數粒の熔融鹽を入れ得べく、陽極として

は二枚の炭素盤を、陰極としては「ラテナウ・ステル」氏の移動電極にして、外徑一種の鐵棒を使用したり。熔融鹽は電流の適當なる調整によりて融點近くに保たれ、而して「ストロンシウム」は鐵電極に棒狀となりて析出する事、「カルシウム」の場合に酷似す。生成したる「ストロンシウム」は熔融鹽にて被覆せられ酸化する事なく又た諸種の測定によりて「カルシウム」の夾雜せざる事を得たり。氏等の得たる「ストロンシウム」の棒の最大なるものは、太さ一乃至二種、長さ十種にして、其の電流密度は一平方種に付二十乃至五十「アンペア」なり。氏等の方法に於ては低温且つ電流密度小なるが故にその收得率八十%以上に達したり。

「バリウム」金屬も同様の方法によりて得らるるも、氏等の實驗にては未だ直接に棒狀「バリウム」を得る事に成功せざりし事を附言せり。「バリウム」は化合物としては普通なれ共、金屬それ自身のみにては殆んど知られず、生成には「ストロンシウム」より一層の困難ありて微細なる粉末として得らるるのみなり。四礬素は天然に酸化物、又は礬酸鹽として比較的少量に存在す。このものは化學的方法

に於ては酸化物を「アルカリ」金属、「マグネシウム」、「アルミニウム」、「カルシウム」、「燐」等を用ひて還元するか、或は鹽化物を水素にて還元するかにて甚だ困難にはあらず。電氣化學的方法としては、硼酸、硼弗化カリウム、或は硼砂の熔融電解あり。近年「ワイントラウプ」氏は鹽化硼素を水素と共に高壓電氣内にて還元する方法を用ひたり。

硼素の性質は甚だ特異なるもの多く就中著しきは、電氣傳導率が温度によりて非常に異なる事なり。即ち常温にては其の傳導率殆んど零なれども、五百度にては二百萬倍に増加し、千度に至りては金属と同程度となるなり。千度は冷たき硼素の一片に程よき電壓を加ふるときは、直ちに其の温度上昇して良傳導體となるものなり。其の他硼素鋼、硼素銅等特種合金の製造及び金属類の酸素、窒素の除去劑として用ふべく、亦恐らくは硫黄、磷、溶解せる酸化物類の除去劑としても有効なるものたるべし。

硼素合金及び硼素其の物の製造法は研究すべき事多々あり、數年前硼酸カルシウムより直接硼素を得る電氣爐製造法が懸賞を以て募集せられたれ共、未だ之れを得たるものなかりき。

五「コバルト」、「コバルト」は其の硫酸又は鹽化鹽溶液より容易に析出せしむる事を得るものにして、其の電解状態は「ニッケル」に同じきものなり。

電解液として最も適當なるものは、硫酸コバルト、アンモニウム〔 $\text{CoSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕二百瓦を水一立に溶解したるものにして、十五度に於ける比重一・〇五三なり。或は又た硫酸コバルト三百十二瓦、食鹽十九・六瓦を水一立に溶解し、之れに硼酸を殆んど飽和する程度に加へたるものにて可なり。此の液の十五度に於ける比重は一・二五なり。

六「カドミウム」、「カドミウム」も亦電解精鍊によりて純粋なる金属を作る事を得る者なり。其の硫酸鹽液を電解に處するときは銀白色の密なる金属を析出し、其の質結晶性にして亞鉛の如く枝狀となり、時としては陰陽兩極間に短絡を起さしむる事あり。然れ共亞鉛の如く海綿狀をなすの傾向甚だしからず。之れを精鍊するには硫酸カドミウムの一規定溶液に硫酸を加へて十分の一規定酸性度となし、之れを〇・五乃至二・〇「アンペア」の電流密度を以て電解を行ふものなり。然るときは非常に純粋なる金属を析離し、其の不純物は僅かに〇・〇〇一%以下なりとす。この者は

又た珪弗化水素酸鹽より鉛と同じく遙かに厚層平滑なる析離物を作るべし。此の電解液を作るには珪弗化水素酸の十%溶液に硫酸カドミウムを溶解して一立中三十五に達せしめ之れに二%の膠溶液を加へ「アンペア」の電流密度を以て電解せしむるものとす。

七「タリウム」タリウムは鏡山の煙道内に堆積する塵埃中に存在するものにして、電解法によりて之れを採取する事を得べし。即ち此の塵埃を食鹽水にて處理し、鹽化タリウムを作り、之れに硫酸を加へて蒸發し、以て鹽酸を驅逐し、硫酸鹽の三分の一規定溶液を作り、白金陽極と銅陰極を以て「五「アンペア」」の密度にて電解す。然るときは「タリウム」は陰極表面に光澤ある葉狀、又は針狀結晶をなして附着すべし。此の針狀結晶の發生を拒がんと欲せば電極を水平の位置に置き、陰極を下にして陰陽兩極間に硝子棒を運動せしむべし。其の電解液は等量の酸性液なるを以て宜しとす。然らざれば加水分解を受け沈澱物を造りて電解を阻害すべし。斯くして得たる金属は青化加里と共に熔融し、其の凝固せし塊を水中に貯ふるものとす。

八「セリウム」白熱瓦斯燈の「マントル」は「トリウム」にて製するが、其の原料たる「モ

ナザイト」は「セリウム」土類金属の磷酸鹽に珪酸トリウムを含有せるものなり。爲めに副産物として所謂工業用炭酸セリウムと稱するもの、「セリウム」、「ランタナム」、「ネオヂウム」、「プラセオヂウム」、「サマリウム」、「ガドリニウム」、「イツトリウム」、「イツテルビウム」及び多量の「アルカリ」、鐵、燐酸及び珪酸を含有するものが得られ、之れより處理に依りて大部分が酸化セリウムよりなる混合酸化物を得。之れを還元するときは所謂混合金属と稱する不純「セリウム」を得るものなり。其の組成は勿論種々あれ共、大體「セリウム」三十乃至五十%、「ランタナム」十五乃至二十五%、「デイデイミウム」十乃至十五%、「イツテルビウム」二十%以下「トリウム」一乃至五%なり。此の用途の重要なものは燐寸代用の發火合金製造にあり。

混合金属を得る爲め「セリウム」土類鹽の熔融電解が獨逸及び最近に米國に於ても行はれ居るが、其の最も困難とする處は析離せる金属の再溶解、電解に於ての金属霧及び電浴内に金属類の散りて固まらざる事等なり。最後の性質は金属の表面張力に關係するものなるを以て、此の方面に研究を行ひて避くるを得べし。又た「セリウム」鹽と「バリウム」鹽との溶

融點を搜索研究して電解に於ける損失を少くするを要す。其の他酸化物を溶解する電浴を求むるも可なり。

「マグネシウム」の電解製造

第一節 「マグネシウム」の電解操作

「マグネシウム」を電解によりて製する方法は「アンゼン」氏によりて發見せられたるものにして、氏は乾燥せる鹽化マグネシウムを溶解せしめ、之れを電解に處せしなり。其の後「マンナーセン」氏は天然産物たる「カーナライト」〔 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕を以て人造鹽化マグネシウムに代用せん事を研究して意外の困難に遭遇せり。即ち析離し來る所の「マグネシウム」は常に微細なる小粒となりて溶液中中に散在し、之れを集めて一塊とならしむること能はざるが故に、電流の損失に歸するもの甚だ多く、到底其の經濟を保つ事能はざりき、之れを以て「オエツテル」氏は其の原因を探索し遂に左の結果を得たり。

「カーナライト」中には常に不純物として硫酸マグネシウムを含有す。此のものは「カーナライト」の溶解せる時は其の内に溶解存在して電解の結果析離せし金属「マグネシウム」と相互に作用し、酸化「マグネシウム」と亞硫酸瓦斯を作るにありといふに歸着せり。即ち左式により、
 $\text{MgSO}_4 + \text{Mg} = 2\text{MgO} + \text{SO}_2$
此の生じたる酸化「マグネシウム」は更に析離し來る處の金属を包圍して其の表面に薄層を作り、以て小粒の相互に結着するを妨ぐるにより、之れを集むるに難く、爲めに電流作業能率は非常なる損失を受くるものなり。其の他鹽類を溶解せしむる爲め、外熱を用ひたるときは其の燃焼瓦斯をして可成溶解鹽に觸れしめざる様注意すべきなり。何となれば其の含有水分が溶解物に作用するときは、析離する鹽素と作用して鹽酸蒸氣を作り、爲めに水酸化物を生じて溶解物を混濁せしめ、陰極に於ては遂に水素の閃光を發し「マグネシウム」を析離せざる事あり。更に亦其の電流作業能率を低下せしむる處のものは溶解物中鐵鹽類の存在なりとす。蓋し鐵鹽類の此處に入り來るは溶解前其の水分を去る爲め鐵器を使用し焼成するが爲め入り來るものにして、此のものは融解の際常に「カーナライト」中に多少存在する「マグネシウム」の作用を受けて酸化鐵

となり、陰極に觸るれば、海綿狀の析離物を作り、亦陽極に來りて鹽化鐵となるが爲め電流に損失を齎すものなり。
去れば「カーナライト」は之れを使用するに先だち、豫め之れを精製し置かざるべからず。即ち「オエツタル」氏の精製法を陳ぶれば左の如し。

多數の大なる黒鉛坩堝を風爐に据へ、之れに市場販賣せる「カーナライト」を徐々に裝填し漸次に之れを熱すれば「カーナライト」は先づ其の結晶水に溶解し、沸騰して水分を蒸發すべし。此の間常に炭素棒を以て其の内容物を衝き混ぜ其の一部過熱せられて作りたる空所を破るべし。然らざれば其の空所に生じ滯積せる瓦斯は一時に爆裂して内容物を飛散せしむるの恐れあるなり。斯くの如くして、其の水分悉く蒸發するに至れば、之れに少量の鉛屑、砂糖或は麥粉を還元劑として加へ攪拌しつゝ、更に其の温度を上昇せしめ、暗赤熱に達せしむれば、還元劑は硫酸マグネシウムに作用して一酸化炭素の火焰を發して燃ゆべし。但し此の攪拌には決して鐵棒等を使用すべからず、之れ鹽化鐵の生成を恐るればなり。其の還元充分なるの頃試料を取り水に溶解せしめ、鹽化バリウム」の溶液を加へ硫酸鹽尙

ほ殘存するときは、白色の沈澱を生ずるが故に、白色を呈せざるに至る迄充分に還元せしめ、然る後此の坩堝を爐外に取り出し、炭素の浮遊せるものを去り、清澄せる融液を傾射して凝固せしめ、之れを密閉器中に貯ふるなり。斯く精製したるものを電解に處すれば其の電流作業能率は能く九十%に達せしむる事を得るなり。

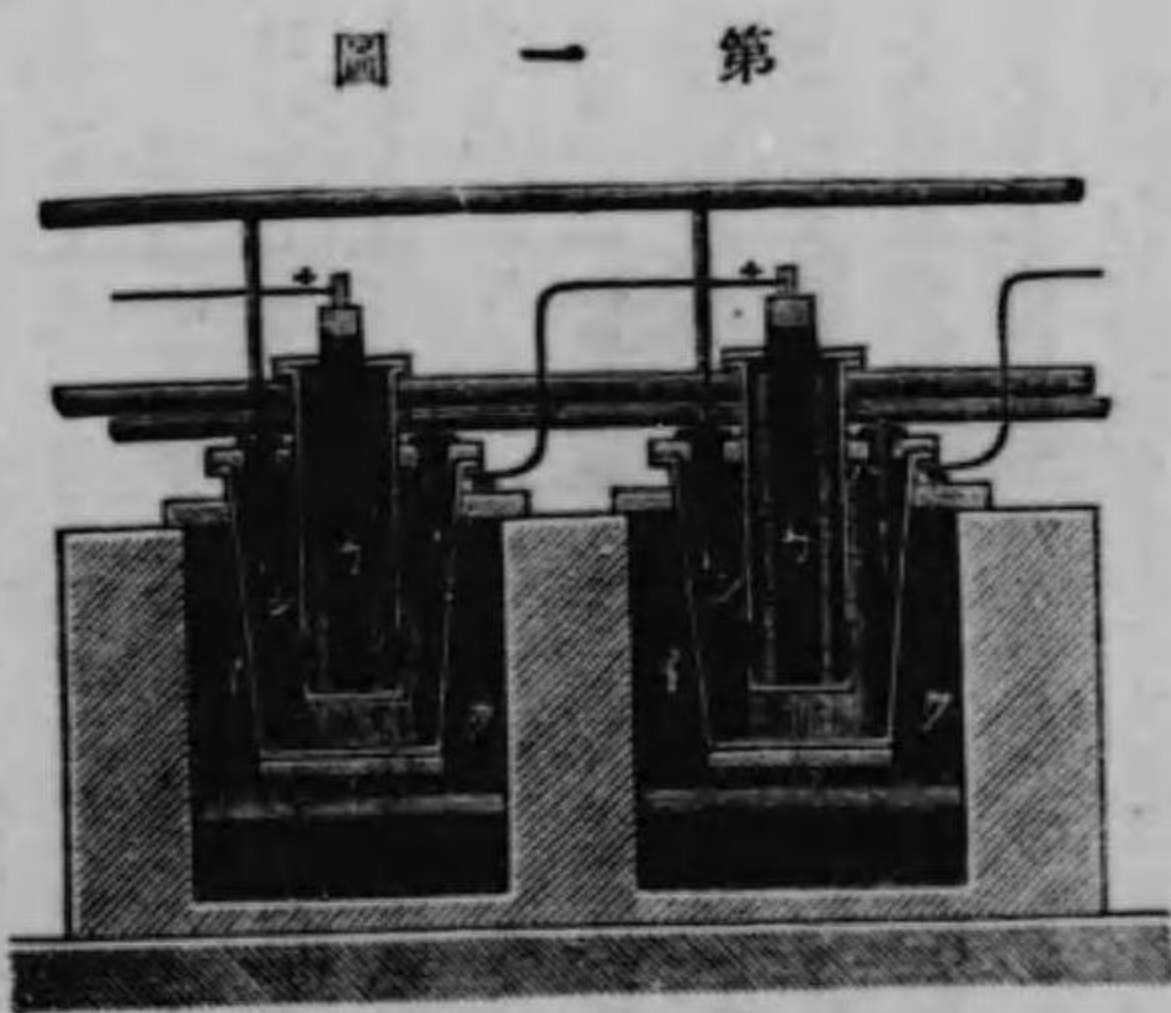
獨國「ブレメン」附近に於ける「ヘミングガー」アルミニウム・マグネシウム工場に於て行へる方法は、天然の「カーナライト」に代ふるに人造物を以てせり。蓋し天然の「カーナライト」には常に十乃至二十%の食鹽を含有せるが故に同所に於ては次の如き成分を有せるものを使用せり。

- 鹽化マグネシウム 四一・六六%
- 鹽化カリ 三二・六六%
- 食鹽 二五・六六%

之れを溶解せしめ電解に處して、時々鹽化マグネシウムを補充し、以て其の成分を變せざらしむ。而して析離する「マグネシウム」の小粒を分離せざらしむる爲め、溶融物中に多少の螢石を加へたり。

「ツツカー」及び「ジョナード」氏の實驗によれば、前記の「アルミニウム、マグネシウム」會

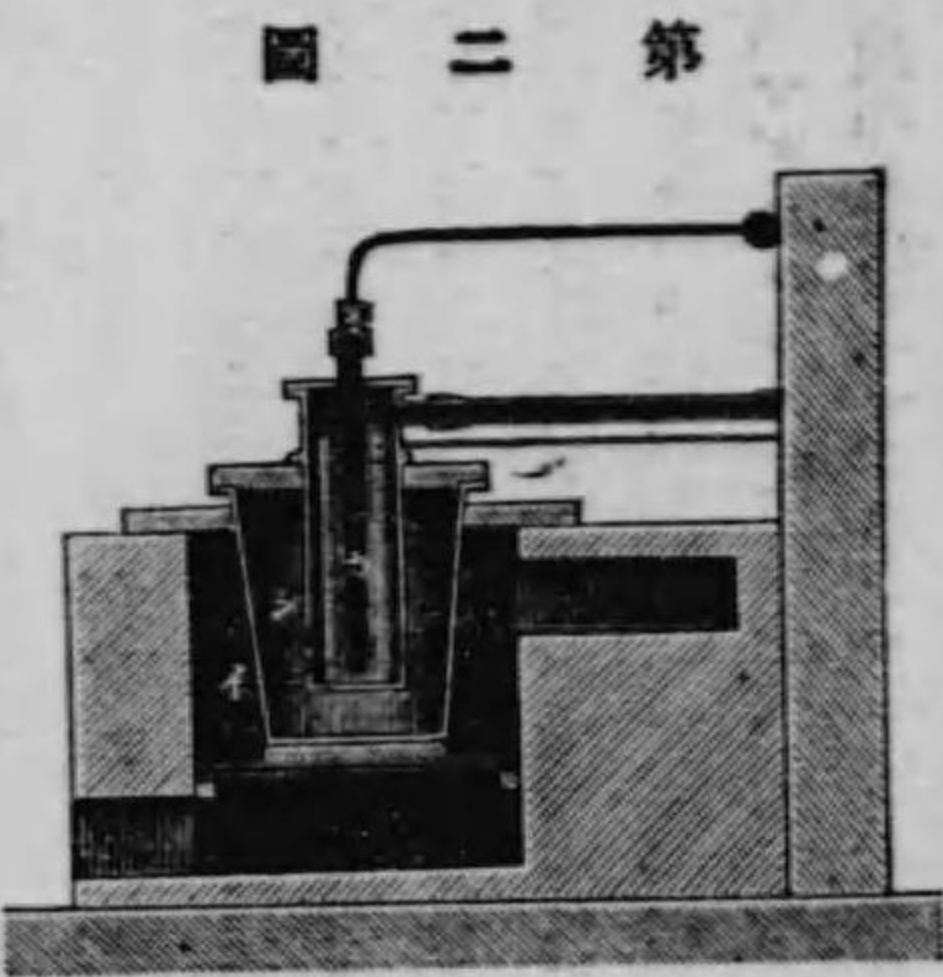
社の處方の良好なるを證し、其の電解は容易にして、特に食鹽の添加は鹽化マグネシウム」の電解を促進し、且つ爐内裝填物の溶融温度を低下すべきを言ひ、又鹽化アンモニウム」が亦溶融劑として有効なる事を推奨せり。
氏等は上記三種の鹽化物を黒鉛坩堝に於て溶解し、坩堝自身を陰極となし、溶融鹽中に垂直に没入せる黒鉛棒を陽極として電解を行へり。其の温度あまり高からざれば析離せる「マグネシウム」は坩堝の側壁及び底面に海綿狀



【置裝解電ムウシネグマ】

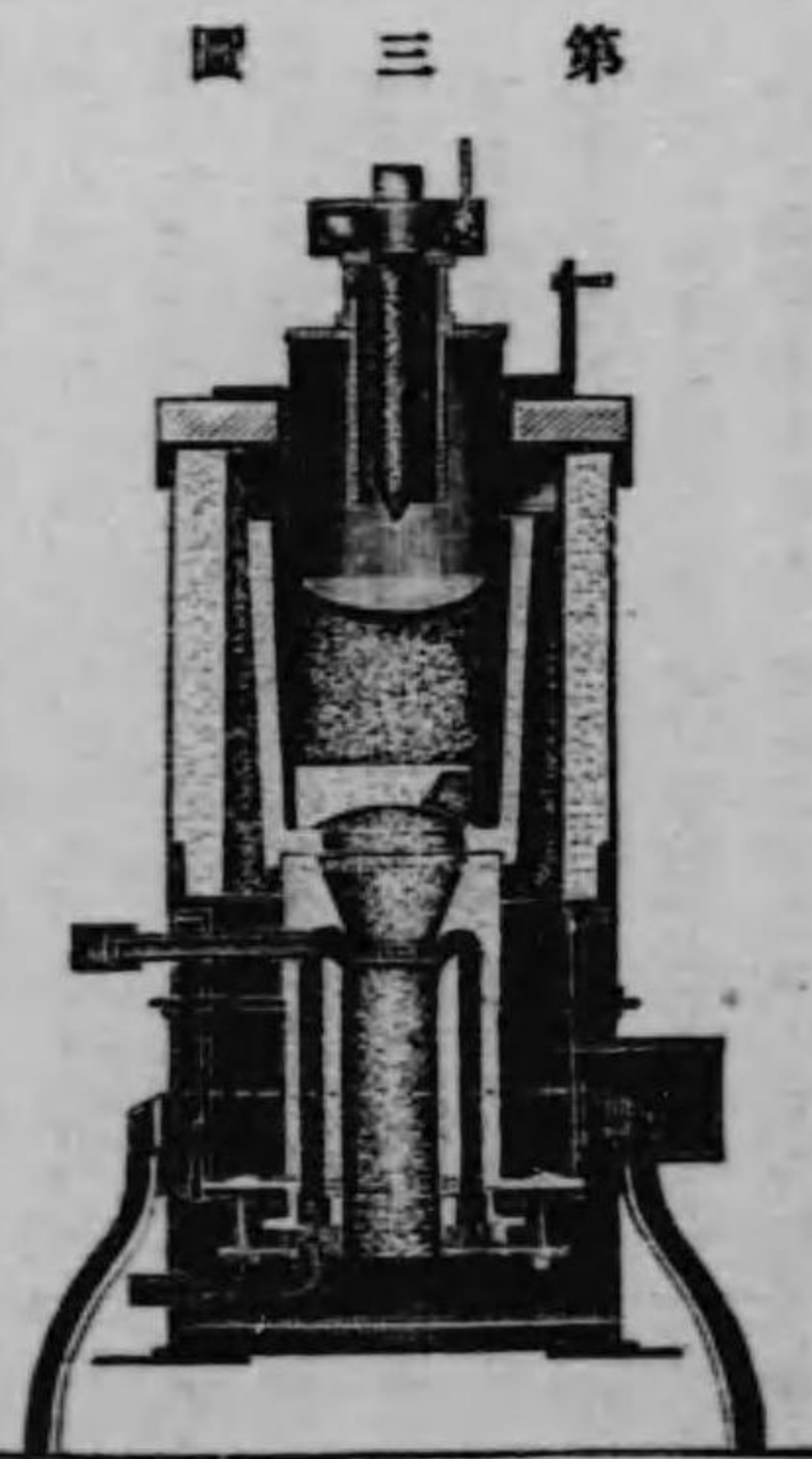
イ陰極を兼ねる原料溶融器
カ陽極
ハ還元用瓦斯の送入口
シ同瓦斯の逸出管

態に集まるべし。之れを球狀となさんには螢石の過剰と少量の鹽化マグネシウム」及び鹽化カリウム」とを混じて加熱するを要す。電解鹽中に若干の螢石を混和するは利あるも、酸化マグネシウム」の存在は避けざるべからず。氏等は又鹽化マグネシウム」中に銅或は「アルミニウム」の鹽化物を混和し、之れを溶融電解に處し、「マグネシウム」と此等金屬の合金を電解製造せり。



【置裝解電ムウシネグマ】

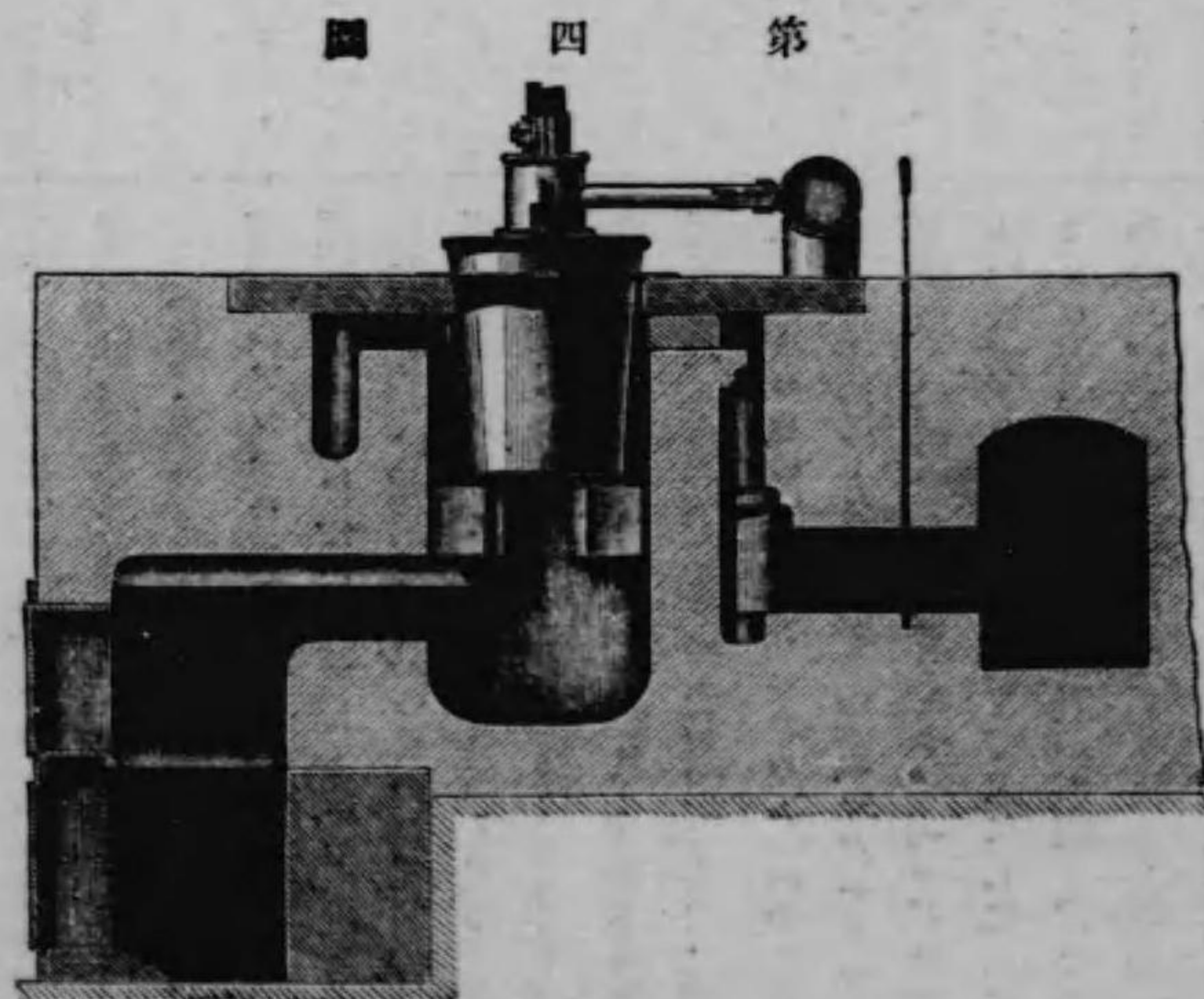
イ陰極を兼ねる原料溶融器
カ陽極



【の氏ーヤシルポ】
置裝解電ムウシネグマ】

第三圖及び第四圖に示す装置は「ボルシャ」氏の考案になるものなるが其の要點は前者と殆んど同一なり。第一圖は石炭瓦斯による加熱方式を取り電流百「アンペア」を通じ得るもの、第二圖は石炭の燃焼によりて加熱し、通過電流は

ては直ちに之れを以て陰極となせるも、其の他の物にありては別に金屬圓筒を挿入して陰極たらしむべし。此の溶融器は磁製の蓋を以て掩はれたるものにして、之れが中央に穿てる穴を通して炭素棒を挿入せり。此の炭素棒は磁製の圓筒を以て包まるものにして、其の圓筒の下部には十個の裂目を設け以て電流通過を妨げざらしむ。此の蓋には亦二個の穴ありて常に還元性の瓦斯を此の器内に流通せしむるなり。此の電解に要する電壓は一平方米の極面に千「アンペア」を通じたる時、七乃至八「ボルト」を示すものとす。



【置裝解電ムウシネグマの氏ーヤシルポ】

二百五十乃至三百「アンペア」なり。

第二節 電解析離「マグネシウム」の熔融

大にして純粋なる「マグネシウム」は直ちに坩堝に入れ普通に加熱して熔融し得れ共、不純にして然かも小球形なるものは精製するの必要あり。之れを行ふには坩堝中にて「カーナライト」を熔融し置き、其の熔融物中に粗製「マグネシウム」を装入し、初め暗赤熱に於て鐵棒を以て「マグネシウム」を坩堝底に押しやり出来得る丈一塊となる如くし、次に加熱温度を徐々に上昇せしめ遂に輝赤熱に達せしむ。然るときは斯る温度に於て「マグネシウム」の比重は熔融剤のそれより却つて輕くなり、金屬は不純物より分析せられて適當なるサイズの球状となり表面に浮ぶを以て、之れを小孔を有する篩様の柄杓にて拘ひ取るときは熔融金の表面張力大なるが故に熔融剤は柄杓の小孔を通過すべきも金屬は柄杓に止まるべし。斯く如くして熔融剤と分離したるものの中には尙ほ痕跡の熔融剤を夾雜するが故に之れを除去せんが爲めに坩堝中にて再び熔融し、次に條又は棒狀に鑄造して市場に供給するものとす。

第三節 金屬「マグネシウム」の用途

近年殊に歐洲戰亂勃發以來金屬「マグネシウム」の需要は異狀に進展し、未だ數字的の報告なきを以て明らかならざれ共、之れが詳細なる報告の公にせらるるとき至らば平時の二十倍以上にも昇りたる事なるべし。即ち軍事用としての發光剤にして、歐洲戰場に於て光曳彈、星彈及び光曳榴彈等種々なる名稱の下に使用されつゝあり。我國に於ても一昨年の青島役に於て光彈なる名稱の下に使用され、之れを發射して敵の所在及び陣地を確かめ、或は夜襲を襲ぐ等、夜戦には必要缺くべからざる有要なるものなり。其の主要成分は金屬「マグネシウム」に外ならざるなり。又た室内及び夜間の寫眞撮影に閃光を得る爲めに使用せらるゝ事は人の良く知る處なり。從來の本金屬の主要途たる清淨用合金としての位置は、前述の理由に依りて置換されたるの觀あり。此の清淨用合金としての用途も亦中々に大にして他金屬より酸化物を除去し、更に緻密、清淨なる強き而して一層同質なる合金を得んとする目的に多大の需要を有す。此の金屬は又た酸素及び窒素等に對して親和力甚大なる

の故を以て「アルミニウム」、「ニッケル」、銅、黃銅、青銅等及び特種鋼の脱酸及び脱窒剤として有要なり。或は銅、「ニッケル」、亜鉛、鉛、蒼鉛、「アンチモン」及び鐵等の一種又は二種以上の痕跡を含む。「アルミニウム」と合金し此のものは結晶及び其の他の物理的特性を著しく改善し、多くの他の金屬と容易に合金を造り、都合よき温度に於て熔融す。此等合金の用途は現今大ならずと雖も、今後本金屬の開拓すべき用途として前途有望なるは、更に「アルミニウム」と「マグネシウム」(十乃至三十%を含む)とより成る合金「マグネシウム」を廉價に供給する事なりとす。「マグネシウム」は其の比重二・〇乃至二・五にして「アルミニウム」の二・七よりも遙かに輕く、そのみならず其の抗張力は爲めに著しく増進して一平方耗に付二四疋となり、「アルミニウム」は七疋、黃銅は十七疋、青銅は二十疋)即ち「アルミニウム」に比し約三・五倍に當る。斯の如く「アルミニウム」より遙かに輕く然も其の強度は數等優るとせば、輕質の金屬を必要とする用途に對しては大に歡迎されるべき管なり事實は之れを立證して餘りあれ共、未だ其の價格廉ならざるの故に總てに及ばざるなり。現時此の合金の主なる用途は飛行器材料なり

彼の膨大なる「ツェツペリン」飛行船は、其の主材が悉く此の「マグネリウム」より成立す。而して飛行船が此の「マグネリウム」使用を開始して以來、爆彈の搭載力増大し、初めは一噸内外なりしもの三噸以上に昇り得たりと曰ふに至りては、化學及び冶金學の効果も亦大なりと云ふべし。尙ほ其の他の用途としては自動車、自轉車用器具等より、彼の鐵山事業に於て坑氣に耐へ得る金屬を得る事に困難し居たりしが此の合金によりて満足の結果を得たりしは著しき進歩といふべきなり。又其色相が銀白色五を以て強度の光澤を必要とする光學用反射鏡に或は度盛器用、顯微鏡用、時計の齒車及び車軸、物理實驗用小機械の部品に應用する等其の用途は頗る廣大なるものといふべきなり。

錫の電解精鍊

錫の電氣冶金中工業上重要なものは葉鐵屑中に含有せる錫を電解法によりて採取するにありとす。元來葉鐵屑は二乃至三%時として五%の錫を附着するものにして其の使用高甚だ多く、従つて其の廢棄せらるゝ者も亦甚だ多し之れが爲め共に廢棄せらるゝ錫の量も自然多きに至るものなり。されば此の廢棄せられた

る葉鐵屑より其の價比較的高價なる錫を分離せしめて、之れを採取するの術は實に化學の原則たる廢物利用に適合せるものなりといふべきなり。葉鐵屑より錫及び銅を回收する事は大に研究せられ、種々なる方法及び装置案出せられたりと雖も、現今尤も多くの工場に於て採用されつゝある方法は葉鐵屑を陽極とし、苛性曹達液を電解するものにして、錫は陽極より溶解して「イオン」となり、更に陰極に於て析離するも、鐵は此の電解液中にて不活状態にあるが故に熔融する事なしといふにあり。以下此方法に就て詳述せん。

第一節 理論

此の方法の化學變化に就ては未だ明瞭ならずと雖も、「メンニツヒ」氏等の研究によりて稍々明瞭となりたり。錫は「アルカリ」液に對し其の原子價四なるが故に、電解液中に來る錫は Sn_4SnO_4 なる形狀を取るものならん。されば此の液中に於ける錫イオン」の存在量は僅少ななるものなりと雖も、苛性曹達液中に於ける水素イオン」の量に比すれば其の量遙かに多く、従つて電流を通じ、陽極に於て溶解せる錫の量稍々増加し來れば、此の者は再び陰極に析離し始むるべし。即ち「アルカリ」溶液を電解液とし、葉鐵屑を陽極、鐵板若しくは鐵屑を陰極として電解を行ふときは陽極に於ては、
 $4\text{OH} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}$
 $\text{Sn} + 2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2\text{H}_2\text{O}$
 $\text{SiO}_2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{aq.}$
陰極に於ては
 $4\text{Na} + 4\text{H}_2\text{O} = 4\text{NaOH} + 4\text{H}$
 $\text{Na}_2\text{SnO}_4 + 4\text{H} = \text{Sn} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$
なる變化を起すべし

第二節 電解液

電解液としては普通苛性曹達の十%溶液を用ふるものなれ共、結晶性の錫を析出せしめんとするには溶液中に錫酸曹達の存在を必要とするものなれば、特に幾分の錫酸曹達を加ふる可とす。良好なる電解液なりとして知られたるもの、分析結果によれば次の如きものなり、

種別	(A) (%)	(B) (%)
苛性曹達 (Na_2O として)	5.5	4.8
錫酸曹達 (同)	1.0	1.5
炭酸曹達 (同)	3.5	3.7

右により若し苛性曹達の少なきときは長時間を要するものとす。錫酸曹達は酸化錫として三・一五%の如き多量を含む方、結晶性錫を得るに就ての必要條件にして、少なくとも二・五%は常に溶液中に存在せしむる必要あり。炭酸曹達は浴の電氣抵抗を高め電氣傳導を妨げ且つ錫酸曹達を分解せしめ葉鐵屑上に錫酸を生じ成して錫の溶解を妨害し、操作時間を遅延せしむるものなれば時々溶液の回復を行はざるべからず。

其の他溶液中に不純物として来るものは食鹽、芒硝、鉛、鐵、銅等にして、此等のものは錫を不純にし溶液より回収したる酸化錫に鐵等を混合し葉鐵屑に於ける應用に適せざらむ。又た鹽化物及び硫酸鹽の存在は鐵、鉛等を溶解する原因となるものなれば、原料苛性曹達の選擇は必要なり。

葉鐵屑に塗附しある「ワニス」、樹脂及び脂肪は「アルカリ」に會ふて石鹼を造り溶液を濁らす事あり、或は表面に浮ぶ事あり。後の場合に於ては容易に除去得べきも、前の場合に於ては冷却したる後除去するを要す。要するに「ワニス」を塗布したる葉鐵屑はあまり可なるものにあらずと雖も、不得止時にありては「ワニス」を「アルカリ」にて除去したる後に使用

するを可とす。「ベルグゾー」氏は此等のものは別に溶槽を代へて行へり、此の爲めに米國に於ては一噸に付一弗の費用を惜まず、手摺によりて「ワニス」塗葉鐵屑を別居れりといふ。

(一) 電解液の回復 電解液の電解繼續と共に「アルカリ」は空中より炭酸瓦斯を吸収し爲めに「アルカリ」は減少して炭酸曹達及び錫酸曹達を増加するが故に之れを回復せざるべからず、此の目的に對しては炭酸瓦斯を通ずるを最可とすべく、殊に壓搾炭酸瓦斯を使用するを便なりとす。

廢液を熱し置き炭酸瓦斯を小さき泡として吹込むときは、炭酸瓦斯は約九%の損失にて、工業上定量的に錫は水酸化錫として沈澱するものにして、此の量は電解により析出したる錫の九%位に相當し、溶液中に來りし鐵、鉛は同時に沈澱し、酸化錫を不純となすものなり。然れ共若し始めに用ひし苛性曹達鹽化物を含有せざるときは、此の害小なるを以て純苛性曹達を用ふるを利ありとす。

溶液に炭酸瓦斯を通ずるときは初めに於ては「アルカリ」の凡てを炭酸鹽となし、次に不純物なる鐵及び鉛を炭酸鹽として沈澱し、最後に錫酸曹達を分解して錫酸を沈澱す、茲に

於て炭酸鐵及び炭酸鉛は幾分過剰の炭酸瓦斯の爲に再び可溶性となるべし。而して錫の沈澱物は主に酸化錫にして、陶磁器及び硝子工業に多く使用せらるものなるが、幾分の鐵及び鉛を含有するを以て、之れを鹽酸にて處理し、鐵及び鉛鹽を溶解せしむべし。斯くして酸化錫を除去したる濾液には、主に炭酸曹達存在するにより、之れを熱し生石灰を加ふるときは、此の際生ずる化合熱により完全に苛性曹達となすを得べし。若し溶液中に葉鐵屑より來れる樹脂、「ワニス」及び脂肪の存在するならば十一乃至十二%の過剰の石灰を加ふるを要す。此の苛性曹達より炭酸石灰を分離するには砂濾しに依るを便なりとす。

此の濾液は純粹なる苛性曹達よりなるものなれば、此の溶液は電解液の蒸發したる水分を補ふに用ふべし、若し始め石灰を加へ苛性曹達を加へ苛性曹達を回収せんとするときは種々の不純物と共に錫酸を沈澱するを以て、此の沈澱は海綿狀金屬錫に混合して還元すべし。獨逸に於ては二百立方メートルの溶液を循環し、日々其の内の三・五立方メートルを回復し、之れに對して一人の職工を要するのみ、斯くして年々五萬六千馬克の酸化錫を回収しつゝありと、尙

は同國に於ては壓搾炭酸瓦斯は千冠に付三十馬克なる價を以て得らるゝと云はるゝも、本邦に於ては此の壓搾瓦斯を得る能はざるを以て石灰窯より來る炭酸瓦斯を何等かの方法によりて利用するを得ば好都合なれ共、此の事業に對しては過大なる嫌あり、故に石灰石に酸を注加して得るを適當となすべきなり。

(二) 溶液の温度と電壓 常温に於て電解を行ふときは三日にして尙ほ充分錫を取去る能はざるべく、其の温度を高むるときは溶解を早め、且つ其の高き程電氣抵抗少く、電壓降り、電力の經濟となるを以て温度を高むるの必要あり。

從來適當なりとせられたる温度は七十度前後にして、八十乃至九十度とするときは其の溶解急速なれ共析離金屬結晶せず、元來温曹達液には電流を通せざるも錫は容易に溶解するものなり。七十度以下に於て電解を行ふときは結晶充分ならず、最初結晶體なるもの温度四十度以下となし、電解を續くるときは海綿狀に變化すべし。此の原因たる單に温度の降下に歸する外他にある事なし。又た溶液組成及び陽極に於ける錫の多少によりて差を生ずれ共、温度の變化によりて電流及び電壓は次の如く變化せり。

- (一) 一・七「アンペア」五四度 一・五「ボルト」
 - 一・七 同 六一度 一・四 同
 - (二) 一・五 同 五一度 二・二 同
 - 一・七 同 七二度 一・三 同
- (一)、(二) 共に同一狀態に行ひしが單に温度高まりたるが爲めに、前者は〇・二「ボルト」下り後者に於ては〇・九「ボルト」下り、且つ〇・二「アンペア」多く電流は通過したり。

第三節 電解装置

此の方法に使用する電解槽は直ちに陰極らしめんが爲め、其の厚さ五分位の鍍鐵又は鋼鐵を以て造られ其の内部に陽極たるべき鐵網籠二個或は三個を懸吊す。若し之を一個となすときは葉鐵屑の裝填又は取出の際に電流中斷せられ操作をして不連續的とならしむる虞あり。浴槽の大きさは高さ三尺七寸、幅二尺五寸、長さ五尺とす、此の鐵製浴槽と絶縁されたる陽極鐵網籠の大きさは高さ三尺三寸、幅及び長さを二尺位となすべし。然るときは陰極面は七・五平方メートル、一平方粉に對し〇・一七「アンペア」の電流密度を許さば百二十七・五「アンペア」を許す事となり、七時間半にて九百五十六「アンペア」時を費す事となるなり。結晶性の錫を析出せしめんとするには其の電

流密度は必ず一平方粉に付〇・一七「アンペア」以下ならざるべからず。十二平方粉に對し「アンペア」は最大とすればなり。若し既に結晶したるものに一平方粉に付〇・二六「アンペア」の電流を通ずれば海綿狀に變化するを見る、此の電流密度は電解の終りに於て含錫量少くなり來らば漸次増加して〇・四「アンペア」となすも差支なきものなり。「アラデー」氏の式にありては七三六「アンペア」時の電量にて八百十瓦の錫を分離し得るが故に、前記の電量にては千五百瓦の錫を得らるべく、二%の錫を有する葉鐵屑(〇・二%は殘留するものとして)を一個の鐵網籠に對して二十六・五冠、即ち二個に對して五十三冠を裝填する事を得べし。又「メンニイタ」氏の説に従へば籠には一立方メートルに對して五十冠を適當なりと稱すれ共、本邦某工場に於ては七十冠を以て操作し、尙ほ好結果を得つゝあるが故に、前記の寸法によるときは其の内容〇・三六立方メートルに依り二六・五冠を裝填し得べし。而して電流能率を九十三%なりとし、且つ九乃至十%は溶液中に解くるものとすときは、幾分變じて一籠に二十五冠を入るゝ事となるべきなり。假りに一ヶ月二萬貫の葉鐵屑を處理するもの

とすれば、一日に六百六十貫にして、七時間を一作業時間とし、一日三回作業するとすれば一回に對して二百二十貫となるが故に、十七乃至十八個の浴槽を備ふるを要す。尙ほ結晶を取去る等の時間を以て二十個の浴槽を以て安全なりとす。

汽機は發電機の原動力に使用するのみならず、浴槽を熱するにも使用し、又は浴槽を階上に揚ぐる爲め「ポンプ」を動かさざるべからず。又「インゼクター」にて黒板を洗ふ事を要するを以て、其の餘裕をも考へざるべからず。浴槽の循環を完全ならしめんが爲め浴槽を一の方に幾分傾くべし。又浴槽の循環用の槽は浴槽全部にて二十四立方米なれば、其の十と見て其の液の二倍の容積のものを使用すれば佳ならん。獨逸の「エッセン」にては二百立方米に對し二十四立方米にして、本邦某工場にては十二個の浴槽に對して一個の浴槽を使用したり。

きも、熱度充分ならざれば直接の蒸氣を使用すべし。或は燃焼瓦斯を導きて熱するの考案もあり。浴槽を熱するには階上に於てし、浴槽より「ポンプ」にて浴槽を上げ、其の液の二倍容の鐵製浴槽を設けて、内部の蛇管にて九百度迄熱し、之れを各浴槽に降下せしめば、各浴槽は七十度を保つことを得べし。階上より降下せる液は二個の浴槽を通り溜槽に流出せしむべし。浴槽は常に蒸發して少なくなるも黒板を洗ひし水又は回復液を以て補ふべきものとす。其の量は二百立方米に對して十二立方米を適當とす。

浴槽は初めより苛性曹達を用ふるは不經濟なれば普通の方法にて曹達灰に生石灰を作用せしめて造り、尙ほ日々補ふを要す。又浴槽の回復装置は、炭酸瓦斯を其の液中に通じて「ボーマ」四十度まで濃厚となし、翌日結晶を取りて更に炭酸瓦斯を通じて錫酸を沈澱せしむるか、又は其の液を溜槽に復すべき装置も必要なりとす。本操作には獨逸に於ては一日一人の職工を從事せしむると稱すれ共、斯く必要とするや否や疑はし。

第四節 錫の分離状態

陽極に於ける葉鐵屑は電流を通ずるや直ちに溶解す。最初二時間許りの間は陰極に於て錫は白色光澤ある金屬狀となりて附着し、頗かは海綿狀となり、或は結晶狀となる。而して最初に於て電流密度過大なるときは葉鐵屑の表面に於て、錫の褐色酸化物を生じ、甚しく傳導力を妨げ、能率を甚しく減少す。去れば電流を反對に通過せしめて水素により還元作用を働かすに非ざれば舊態に復する能はざるものなり。故に電流密度は一平方分付先づ〇・一七「アンペア」以下ならざるべからず。時として葉鐵屑の原料の不足を來たし、精の時したるものをも使用せざるべからざる場合あり、如斯時に於ては、鐵も多少溶解せらるゝのみならず、成極作用を併發し、能率を低下せしめ、且つ陰極に附着せる錫を酸化し、分離して、其の得率をも低下せしむ、故に如斯原料をば、已むを得ざるときの外使用せざるを可とす。

「ヘリトリング」のみとならば尙ほ著しく減少するに至る。然れ共錫の含量〇・四%以下の「ヘルトリング」も「アルカリ」法に依れば〇・一二乃至〇・二三%の錫迄も分解せらるゝも大項に於て述べんとする「ベルグソー」法にては〇・三五%以下となす事能はざる不利あり。此の〇・一二乃至〇・二三%の錫を含む程度以上更に進みて電流を長時間通れば錫は漸々少量となりために鐵を溶解し鐵酸鹽を生じ、且つ能率著しく低下すべし。加之尙ほ結晶したる錫を海綿狀と爲すの傾向あり。

陰極に析出せる錫を分析したる結果によれば鉛は全く伴はず、唯鐵の微量及び水の〇・六六%を含み、殆んど純粹なる錫なりと、又「エッセン」に於て得たるもの、分析結果を示せば次の如し。

Table with 2 columns: Component and Percentage. Sn 98.74%, Fe 0.12%, Pb 0.09%, Cu 0.05%

元劑として使用せられ、又合金用として廣く應用せらるゝなり。抑も此の結晶錫は紙粉狀に近きを以て酸化し易き危險あり。去れば加熱壓搾機にかけ塊狀となすを可とす。回收した錫は之れを外部より熱しつゝ上部より螺旋にて壓搾するとき錫は溶解點低きが故に流出す、之れを直ちに溶解せる錫の鍋に注入して共に金屬狀となす處あり。この方法による時は電解に於て海綿狀に得たる錫も結晶狀錫に於けるが如く塊狀錫となす事を得るものなり。

第五節 回收されたる錫

茲に回收されたる錫は如何に處分すべきか、之れをよく洗滌し乾燥するに當り、酸化し易きが故に注意のもとに迅速に乾燥せざるべからず。然れ共此の際温度は百度以上に昇すべからず(百度迄は酸化度少なし)而して此の結晶錫は鹽類となすに便利なる状態にあり又其の儘金屬狀として、有機化學工業上に還す

第六節 「ベルグソー」法

「ベルグソー」氏の方法とは錫として二%を含む第二鹽化錫液(電解槽より來れる)を用ひて葉鐵屑を處理し

五種の長き結晶として得らるゝを以て、普通
の爐に於て容易に純粹状態に融解せしめて任
意の用途に供する事を得べく、平均千疋の錫
を得るに六十五馬力を要す。「アルカリ」法の
略半ばに過ぎず。而して電解液も三乃至四ヶ
月間は繼續して使用する事を得、溶液中に溶
解し來る錫の量の二十%を越えずと、加
之氏の方法は常温に於て行ひ得るを以て「ア
ルカリ」法の如くに加熱するの必要なく、尙
ほ白鐵中の錫も充分回収する事を得るの便利
あり。この法により残留せる鐵板は完全に錫
を失ひ、然も錫を生ずる事なきの利益は遠く
「アルカリ」法に優れたる所なりとす。
「コーベンハーゲン」に於てはこの方法を古鐵
に行ひ成功したりと言ふ。「アルカリ」法に於
ては古鐵は好ましくならざるも、此の法にては
主として之れを原料として其の白鐵と錫とを
回復せんとするものなり。

尙ほ溶液の循環を良好ならしめんが爲めに古
鐵の底部に穴を穿つべし。原料中の「ヘルト
リング」は分離する事難く、又「ワニス」の附
着せるものは特別の浴槽に於てせざるべから
ず。浴槽は絶へず循環し、第一鹽化錫となり
たるものは電解槽に送られ、此處にて弱き電
流にて分解せられ、陰極に於て結晶錫を得べ
し、本法は古鐵を使用するが故に其の底部に
は常に塵埃多く沈澱すべし、液の循環には黃
銅製の「ポンプ」を用ふ。
第二鹽化錫は鹽酸に溶解するものなるが故に
鐵を溶解す、溶液の古くなりたるものは漸々
鐵を増加すべきを以て、此の事實が此の法の
最大缺點となす處なるが錫の最少なきときは
其の量を多くすれば鐵の量を減じ得と云ふ
事なり。
(一) 溶液に錫を溶解せしむる事 先
づ十四立の水に二%の錫を含ましむべく第二
鹽化錫を加へ、常温に於て之れに鐵葉屑の二
疋を入れたる鐵網籠を入れ時々振盪するとき
は最初に於ては速かに溶解し、約二十時間を
経れば〇・三七%の錫を残して溶解すべし。最
早之れ以上溶解せしむる事は困難なるのみな
らず、白鐵は錫に比し溶解すること遅きもの
なれば他法に於けるよりは長時間溶液中にあ
らしむるを要す。錫は直ちに溶液に溶解すべ
し。

し、此等の操作を高温に於てなす事は甚だ有
効なる事にして、例へば五十度にて行へば
二時間半にて錫を溶解すべく、七十度にては
二時間にて青色に至り〇・四%の錫を残留し
たるが、鐵を溶解する事甚しく實行不可能也
たるが、鐵を溶解する事甚しく實行不可能也
(二) 電解 前記の溶液に電流を通ずるに當
り、電流密度は低き程よけれ共、一平方粉に
對して、〇・六アンペアまでは結晶狀錫を生
じ、之れを「アンペア」と爲すときは海綿狀
錫に變ずべし。故に〇・六「アンペア」以下に
電解するを要す。元來何れの電氣分解に於て
も酸性浴は容易に結晶を得るものにして「ア
ルカリ」浴は海綿狀となるなり。斯くして得
たる結晶狀錫は「アルカリ」法により得たる
ものより其の光澤美麗にして且つ密度大な
り、此の析離錫中は溶液中には多量に含有
する鐵分を共に析離夾雜し來るものにして、
鐵分の濃度増加すると同時に其の析離するの
量も増加すべし。
此の方法の電流能率は、「フアラデー」氏の式
によれば、九萬六千五百四十「タロム」に付
錫二九・五二瓦を得べき管なり。外國の或製造
所に於ては四十七「キロワット」に付一噸を得
たりとせば電壓一「ボルト」にて電解したると
き八十%となる。「メンニイク」は八十三%を
得ざるを以て、之れを上下に動かすべき
動力を要す
(メ) 鐵器の用ゐられざる事
鐵は錫を生ず、或は溶解するが故に全く
使用する能はず、「セメント」又は石にて
製造し得べきが、木製にて「ゴム」を要する
事もあり、然るに石、「セメント」等なれ
ば機械的の作業に破損し易きが故に、已
むを得ず鐵のみは鐵とし常に溶液中にあ
らしめ空氣中に出さざる様注意を要す。「パ
イプ」は陶器製又は珪瑯引管なるべく「ボ
ンブ」は黃銅製なるべし
(ル) 平爐を痛むる事甚し
「ベルグソー」法にて得たる黑板は之れよ
り鋼鐵を造る際鹽酸瓦斯及び鹽素を發生
するを以て爐の「アーチ」を甚だしく破壊
「アルカリ」法の「ベルグソー」法に比し缺點
と見るべきは次の如し
(イ) 温度高き事
之れは機關の廢蒸氣を利用し得るが故に
不經濟ならず、唯注意を要するは不得止
事なり。
(ロ) 結晶性錫を得る事容易ならず。
海綿狀には附着し易し、故に熱練なる職
工を要し、絶えず注意せしむべき事な
る。

得たりと報告す。或は九十一%を得たりとの
報告も見へたり。
此の方法により得たる黑板は錫を生ぜずと
稱するも、元來鐵は酸に遇へば酸化し易きも
のなれば、液より引揚げ注意して洗ひ乾かす
も微量の酸の残留するあれば甚しく錫を生じ
「アルカリ」法より惡しと報告多し。
二法の比較、如上の二方法の優劣比較を次に
記述せん。先づ「ベルグソー」法の佳なる點は
次の如し、
(イ) 常温に於て行ひ得る事
(ロ) 容易に錫を結晶に狀得ること
但し析離錫は鐵の爲めに甚だしく不純に
せらる
(ハ) 電流能率の可なる事
此の方法の不可とする點は
(イ) 液の回復によりて錫の析離状態不良とな
る事
錫に對し、二十%の鐵が溶解するものと
するも、日々續行する間には濃度を高め
鹽素の損失となるのみならず、鐵の沈澱
を生じ、錫を不良ならしめ且つ錫の析離
を妨ぐる傾向あり
(ロ) 斯くして溶解する鐵により電氣の損失を
來ること

(ハ) 比重の不都合
第一鹽化錫は第二鹽化錫より甚だしく比
重重くして沈み易き缺點あり、而して錫
を溶解すべき第二鹽化錫が上部にのみあ
りて下部に作用せず、爲めに「サイホン」
等にて溶液を他に移動せしむるときは、
次の浴に於ては第二鹽化錫は少なくて
作用せざる困難を生ず、故に其の裝置に
於ても考慮を要するものなり
(ニ) 場所を多く要する事
「アルカリ」法よりは溶解に要する時間長
く、從つて廣き場所を要す、少くも七倍
以上なるべし
(ホ) 經濟
勿論溶液は時々補充せざるべからず、
溶液は廢物となり、又完全なる回復を望
む能はず、脱錫を行ひたる後の鐵板には
「ヘルトリング」多く残り、市價廉に、錫
又不純にして廉價なるべし
(ヘ) 第二鹽化錫が酸化して酸化物となり液内に
沈澱す
(ト) 白鐵中の鉛は溶解して陰極に析出し、
錫を不純ならしむ
(チ) 黑板は甚だしく錫を生ずる事
(リ) 籠を吊し置くのみにては充分溶解せしめ

得ざるを以て、之れを上下に動かすべき
動力を要す
(メ) 鐵器の用ゐられざる事
鐵は錫を生ず、或は溶解するが故に全く
使用する能はず、「セメント」又は石にて
製造し得べきが、木製にて「ゴム」を要する
事もあり、然るに石、「セメント」等なれ
ば機械的の作業に破損し易きが故に、已
むを得ず鐵のみは鐵とし常に溶液中にあ
らしめ空氣中に出さざる様注意を要す。「パ
イプ」は陶器製又は珪瑯引管なるべく「ボ
ンブ」は黃銅製なるべし
(ル) 平爐を痛むる事甚し
「ベルグソー」法にて得たる黑板は之れよ
り鋼鐵を造る際鹽酸瓦斯及び鹽素を發生
するを以て爐の「アーチ」を甚だしく破壊
「アルカリ」法の「ベルグソー」法に比し缺點
と見るべきは次の如し
(イ) 温度高き事
之れは機關の廢蒸氣を利用し得るが故に
不經濟ならず、唯注意を要するは不得止
事なり。
(ロ) 結晶性錫を得る事容易ならず。
海綿狀には附着し易し、故に熱練なる職
工を要し、絶えず注意せしむべき事な
る。

(ハ)古煉等の白煉の附着せるものは不可なり「アリカリ」法の好き點は凡て「ベルグラー」法の缺點の反對に出て、簡單にして而かも安價に用ゐらるゝなり。

第七節 其の他の諸方法

(一)硫化「アルカリ」法 普通の電解的方法にては錫の鹽類又は「アルカリ」性の錫酸鹽よりは常に堅實なる錫を得る事能はずして、細針狀又は板狀の薄層より成るもののみにして之れを更に加工する事困難なり、然るに或る狀況の下に硫化曹達溶液を用ふるときは、錫の電解的製法に尤も適し、粗製錫のみならず、錫の合金の精製に於ても堅實にして好適なる錫を得らるべし。電解液は硫化アルカリを加へたる錫酸鹽溶液又は「アルカリ」性錫硫酸鹽溶液を用ゐ、七十度にて電解を行なふときは、銀白色にして堅實なるものを得べし。遊離「アルカリ」の存在は電導度を良くし、其の爲めに電流使用率を減少するの利あり。尙ほ高密度の電流を用ゐ得。而して陽極には硫黄の分離し來る事なく、又太陽極液も甚だ少量なり。

(二)「ベルグマン」氏法 此の法方は次の二段に區分して行ふものとす、第一は苛性「アルカリ」液を以つて錫を溶解せしむる事、第二は此の溶液より錫を分離する事なり。第一の工程を施行するには、先づ廢棄錫若くは葉鐵屑を金屬性の籠に入れ之を苛性「アルカリ」液を入れたる器に浸すべし。以上の装置は前述せし「アルカリ」法と全く同様なり。更に其の器中に細かく碎き其の各々に導線を附したる酸化銅を装入すべし。元來一方に亞鉛を用ゐ、一方に酸化銅を用ひて之れを苛性「アルカリ」液に浸せしものは「ラランド」氏の電池なるが、茲に亞鉛に代ふるに錫を以てするも、其の作用は矢張り同様にして、即ち右の器は一個の電池を形成せるものなりとす。故に錫屑の方よりは陰電氣を發し、酸化銅の方よりは陽電氣を發すべきを以て、適當なる方法によりて之れを蓄電池に貯へ置く事を得るなり。而して此の際酸化銅は還元せられて純銅と爲り、一方に於て錫は溶解して所要の溶液を得べし、之れにて第一工程は終りしものなれば此の液を分離し、若し漏濁し居れば之れを濾過清澄して第二の工程に移るべし。次に第二の工程は極めて簡單なるものにして此の溶液を電氣分解に掛け、其の中より錫を分離せしむれば可なるなり。而して陽極には

鉛を用ふるを得べく、陰極には純錫若くは銅を用ふるも可なるべし。猶ほ前の工程に於て還元せられたる銅粒は、之れを取出して洗ひたる後空氣中にて赤熱し再び酸化せしむる如くすれば幾回にても反復して使用するを得べし。

(三)海綿狀錫の製法 此のものは有機化學工業に於て必要とするものなり。海綿狀錫を造らんとするには水五十分に、鹽化第一鐵十分及び鹽酸一分よりなる液或は砒素を含まざる「トワドル」五度の鹽酸に錫を溶解せしめたるものより成る處の溶液を電解して得らる可し。

陰極は銅製圓筒狀迴轉電極にして、其の兩側に二個の錫陽極を置き、以て陰極の一部分は液中に沈入し、空氣中にある部分は二個の眞鍮製刺き取り裝置の間に迴轉するを以て、之れによりて生成したる海綿錫を取り去りものとす。斯くして得たる錫を集め、液を滴下し、水洗し、洗滌液は原液の濃度に濃縮し、電解槽に戻すべし。直經三厘の陰極を用ひ四十「アンペア」の電流、三「ボルト」の電壓にて電解するに其の電流能率は八六・三六%なりき。

第八節 錫の電解被着に對する有機性添加劑の作用

電解法により錫を被着せしむる際最も缺點とする處は、錫が結晶性にして脆弱なる事なり。殊に電解を行ふ時間長き時は此の傾向を免るゝ事能はざるものなり。添加劑の應用は當を得れば甚だ良好なる結果を得れ共、然らざる時は却つて此の缺點を増大するの傾向あり從來膠又は「ゼラチン」は之れを千分の電解質に對し一分の割合に加ふるときは、錫鹽の種類によりては好結果を呈するのみならず、電流密度をも高め得るの利ある事は既知の事實にして、尙ほ葡萄糖、「サツカリン」、「アセトン」又は鐵或は「アルミニウム」の有機性鹽類も効果あり、然るに有機性添加劑の缺點とする處は其の永續度なく使用中屢々之れを補充するの要ある事なり。弗珪酸錫を有する電浴に對し「ゼラチン」は有効にして電流密度を増加せしむる事を得べく又鹽化錫「アンモニウム」を以て飽和せる「酸アンモニウム」の濃溶液に「ブラツクオー」單寧を加へたるものは、一平方尺に對し二十八「アンペア」を使用して尙ほ平滑なる錫

の面を得べく、此の法は錫の電氣精錬法、葉鐵脫錫等にも甚だ有効なり。「ケルン」及び「フラブウエル」の兩氏は鹽化第一鐵曹達、弗化第一鐵及び弗化第一鐵曹達の液に對する有機性添加劑の作用の研究をなしたり、其の結果によるに第一の液に對しては「アラビヤゴム」は良好なる結果を呈し、液中にて別に沈澱を生ぜざれ共「ゼラチン」及び單寧は膠狀沈澱を生ずるのみならず、被着せる錫は微細なる結晶狀にして液の動搖により屢々剥落する缺點を示せり。第二液に對しては特に好結果を呈すべきものなきも單寧は稍可なり、「ゼラチン」、「アラビヤゴム」、「グリセリン」、「レゾルシン」、「サツカリン」、葡萄糖類等は特に推舉に値すべき結果を示さず。又第三液に對しては單寧は電流密度を一平方尺に對し十五「アンペア」迄高むる事を得べく「ゼラチン」も亦同様の効果あれ共添加量多きに失する時は、液を白濁とするの缺點あり。弗化錫に對し試みたる添加劑を此の場合に就て夫々試験したるも前者に對するより其の結果一般に良好なり。

三 水溶液の電解工業

電解漂白液の製造法

第一章 總說

布帛類の漂白をなすに昔時尤も廣く行はれたるは野晒と稱すべき方法にして、布帛を草原に並べ大氣に曝露し日光の作用により大氣中に生じたる極めて微量なる「オゾン」の助けにより其の目的を達したり。此の幼稚なる方法は現今も尙ほ使用せらるれ共多くの時間と努力とを要する工程なるを以て大規模に行なふべきものにあらず。現今盛んに使用せらるる漂白粉は此の點に於て誠に適當なるものなり漂白粉の世に出でしは一七九八年「シャル、ドンチ」氏によりたるを初めとす。近世「アルカリ」工業の發達と共に漂白粉の製産力は激増し、其の價格甚だ低下し工業的に最も優長なる地位を占むるに至れり。然るに漂白粉の缺點は日光及び空氣に對し分解作用を受くる事大なる、清澄なる漂白液を得るの困難なる事等を度外視するも、之れを使用するときは布帛の纖維上に石灰鹽類を沈折し、漂白作用の貫徹を防げ、之れを洗除する事困難にして貯藏、染色等の場合に屢々斑點を生ずるの不利あり。又た其の廢水の處分に就て各工

場の頭を騙す處なるを以て、之れに代るべきものに就て種々の研究行なはれたれ共、漂白粉の如き低價にて之れに比敵すべき漂白力を有するものを得る事は、以て今日に至り。

然るに近世溶液電氣化學の進歩は遂に此の問題に解決を與へ現今に至り所謂電解漂白法なる語を生ずるに至れり。其の甚く處は食鹽の溶液中に不溶性電極を用ひ、常温若しくは少しく低き温度に於て電流を通じ、次亜鹽素酸曹連液を作らしむるにあり。電解漂白法の利點は常に清澄なる漂白液を得らるゝは勿論、其の漂白力強く且つ甚だ速かにして完全なる事、全く石灰鹽類を沈析する事なき等、漂白粉の場合に於て起る缺點は殆んど凡てを有せず、加之電解漂白法の尤も便とする處は、其の操業の清潔にして且つ殆んど放任的に行なふも一定の結果を得る事、及び經濟的なる事にして、漂白粉溶液の製造には相當の職工を要し、且つ其の粉末の飛散及び鹽素の逃去等により職工の健康上注意を要すべきものあるに反し、電解法には全く此の事なし。漂白粉法による時は所謂漂白減と稱すべきもの少なからざるのみならず、纖維を毀損する事も亦大なり。然るに電解法にありては漂白に要す

る時間小なるを以て、其の纖維を毀損する事も少なく、漂白減は漂白粉法の場合より約二%小なり此等の美點に加ふるに電解漂白を受けたるものは多少の青味を有し快美なる光澤を發するの利あり。

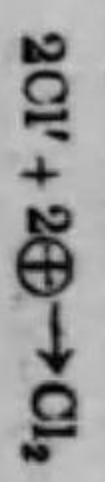
然るに電解漂白法の一の不便なる點は固定操業のものなるを以て、漂白粉の如く隨處に隨量を運搬使用し得ざる事なり。此の點に於ては漂白粉は實に絶好の漂白劑と曰ふべく電解漂白又は「オン」漂白法は遠く及ばざる所なれ共、少しく規模大なる漂白業にありては經濟上より従來の漂白法に代り得べきは電解法にして、數年來多少の疑念を懷かれつゝありし該法を、製紙工業に應用する事と、近來實地の試験結果によりて有効なる事明となりしを以て近年歐米各國に於ける該法の採用は實に速かにして、現今に至りては單に漂白用のみならず、下水殺菌用としても採用せらるゝに至れり。漂白用としての使用方面は従來漂白粉を用ひつゝある凡ての植物纖維工業にして、綿布、麻布の諸工業、人造絹絲業、網索業、製紙及び紙料業及び洗濯業は其の主なるものなり。該法を採用するに當り只必要なるは直電氣を得る事にして現今市上に現はるゝ電解漂白器具は多くは百「ボルト」の直電

を以て運轉するものなり。

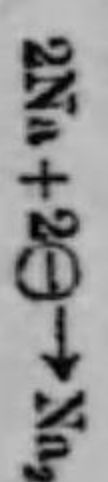
第二章 次亜鹽素酸鹽の生成理論

第一節 中性鹽化アルカリ溶液の電解

今中性なる鹽化アルカリの水溶液に微量の重クロム酸加里を加へ、白金電極を以て隔膜を使用する事なく電解に陽極に於ては



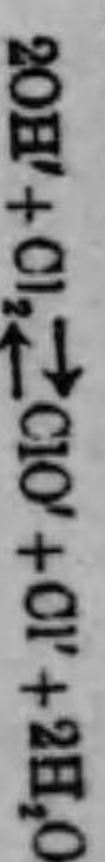
なる變化を起して鹽素を放散すべく、陰極に於ては



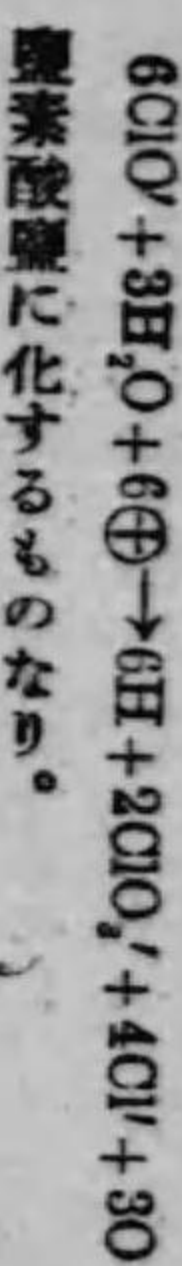
なる變化を起して「ソヂウム」を析離すべし。此の析離したる「ソヂウム」は直ちに水と復分解を起し



なる變化によりて「アルカリ」を作るなり。去れば陰極に於て鹽素瓦斯を發生するは、單に電解當初一瞬間のみにして、暫くせば此の發生する水素の攪拌作用によりて電解器内に擴散せられたる「アルカリ」は陽極に於て發生する鹽素と副變化を起し



となる事は明らかなり。其の生成物たる次亜鹽素酸鹽は漸次蓄積したるの後陽極の酸化作用を受け更に次の變化により



鹽素酸鹽に化するものなり。然らば一定の鹽化物を含める溶液に於て鹽素酸鹽の生成は如何なる時期に於てするものな

るや、換言せば次亜鹽素酸鹽は如何なる程度迄蓄積せしめ得るものなるや、こは電極の種類により其の量を異にし、又鹽化物の濃度溶液の温度によりて異なるものなり。試みに諸種の狀態に於て次亜鹽素酸鹽の最大濃度を測定せしに其の結果次の如し。

食鹽液濃度	温度	電流密度	一立中に存する次亜鹽素酸の割合	白金電極の面積	白金電極の面積	白金電極の面積	白金電極の面積
四・八	一三	一・七	六・一	三・四	六・八	一・七	四・二
四・八	一三	一・七	八・九	六・八	二・八	四・七	一・五
四・八	五〇	一・七	三・一	一・七	一・七	一・七	三・五
四・八	一三	一・七	一・七	一・七	一・七	一・七	一・七
四・八	一三	一・七	一・七	一・七	一・七	一・七	一・七
四・八	一三	一・七	一・七	一・七	一・七	一・七	一・七
四・八	一三	一・七	一・七	一・七	一・七	一・七	一・七
四・八	一三	一・七	一・七	一・七	一・七	一・七	一・七
四・八	一三	一・七	一・七	一・七	一・七	一・七	一・七
四・八	一三	一・七	一・七	一・七	一・七	一・七	一・七

此の表を見れば電解液中に存在し得べき次亜鹽素酸鹽の量は甚だ僅かなりと雖も、食鹽の濃度強く電流密度大に且温度低きときは比較的濃厚ならしむる事を得べし。

第二節 酸性鹽化「アルカリ」溶液の電解

鹽化アルカリ溶液の強酸性なるものを電解に處するも陰極に於ては水酸化イオンを作る

事なく、單に鹽酸の水素「イオン」のみを放電す、従つて陽極に於ける鹽素は副變化を起す敵手なきを以て其の儘放散すべし。即ち其の結果は單に溶液中に於ける酸性を減少せしめしのみなるも、其の酸性微弱なるに至れば鹽酸の水素「イオン」のみにては其の放電を満ちせしむる事はざるが故に、「アルカリ」金屬も放電して水と副變化を起し其の水素を發生すべし。去れば此の時に至つては水酸化イオ

ン」が液中に生ずるを以て、鹽酸の水素「イオン」は却つて此の水酸化「イオン」を中和するに使用せられ、其の結果として遊離せる鹽素に對し等量の「アルカリ」なきが故に、一部分の鹽素は水の成分たる水酸化「イオン」と化合し遊離せる次亜鹽素酸を作るべし。



此の遊離せる次亜鹽素酸は其の鹽類と作用して技に鹽素酸を作るべし。



斯くの如くして生じたる鹽素酸は鹽素を發生せざるものなれば、電流の損失なく従つて鹽素酸生成の電流作業能率を高むる者なり。而して其の酸性度は生じたる次亜鹽素酸の凡そ三分の一を遊離せしむるを最好程度とす。若し溶液中苦土又は石灰鹽あるときは陰極に於て水酸化物を沈澱すべく、其の結果は陽極に於て生ずる鹽素に比して「アルカリ」の生産不足するが故に溶液を微弱酸性にしたると同一の現象を呈するの理なり。故に鹽素酸製造の目的には原料中苦土又は石灰の不純物は敢て妨げなしと雖も、若し其の目的が次亜鹽素酸にあるときは此等不純物あるべからず。

第三章 電解漂白液の製造法

電解によりて漂白液を作るには前條既に陳べたるが如く可成濃厚なる中性の食鹽液を使用し、石灰苦土の不純物を避け、少量の「クロム」酸鹽を加へ、白金電極を使用し、低温度を以て電解せば良好なる電流能率を得るなり。然れ共之れ學術上電流能率に對する條件にして、工業上に於ては良好なる電流能率を以て直ちに良好なる經濟を保つと云ひ難し、何となれば電流能率を幾分増進せしめんが爲め白金極を使用し、人工冷却法を行ふが如きは到底經濟上の許さざる所にして、理論上には於ける最良條件を求むるは、之れによりて經濟上の最良條件を採知するの手段に過ぎざるなり。故に今經濟的最良條件を知らんと欲せば學術上研究の結果と、食鹽及び電力の代價を基礎として計算せざるべからず。即ち食鹽液の濃度大なるときは其の電流能率良好なりと雖も、其の製造費尤も不廉なり、亦食鹽不廉にして電力廉なるときは稀薄なる溶液を使用する事經濟にして、之れに反するときは十%溶液最も經濟的なるべし。電解をなすに當り尤も注意すべきは、鹽液中石灰及び苦土を含有せしめざる事之れなり。故に食鹽は豫め苛性曹達を以て、此等不純物を除去し置かざるべからず。亦電解槽に

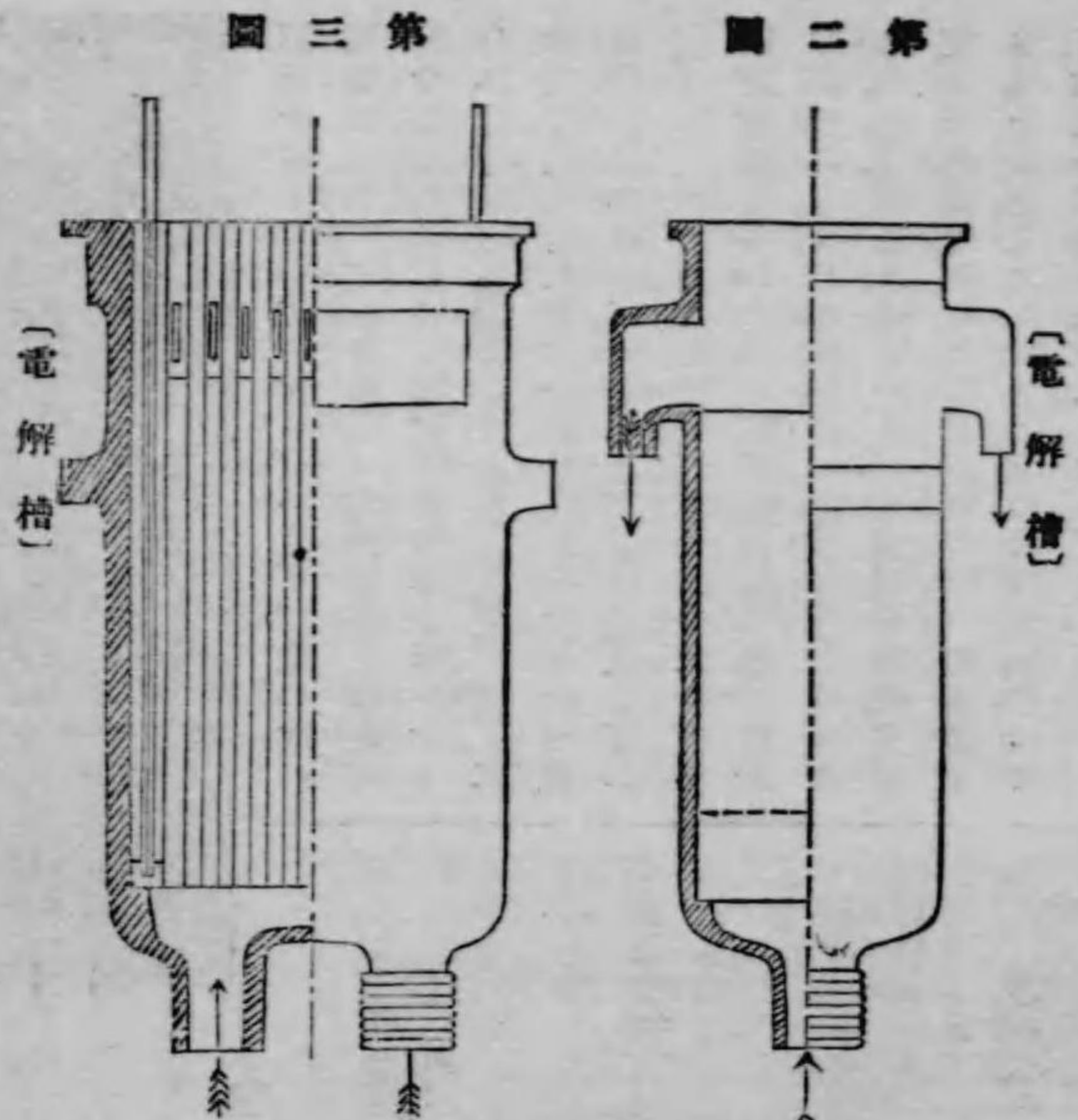
は白金以外の金屬あらしむべからず。之れ漂白液は常に自然分解を起し
 $2\text{NaOCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{O}_2$
なる反應により其の効力を減するものにして若し「ニツケル」、「コバルト」、「銅」、鐵等の酸化物あれば益々此の分解を促進せしむるが故なり。去れば例之機構材料に金屬なくとも、電氣導線の裸體の儘槽上に横はるときは電解作用によりて發生する瓦斯の爲めに、液が跳飛して導線を侵し、腐蝕作用を起して其の鹽類の槽内に落ち込む事あれば、亦此の分解を促進するを以て、槽上にある導線は決して裸導線を使用すべからざるなり。

漂白液製造には斯の如く裸導線の存在を最忌するを以て電極は多くは雙極式を使用す。之れ雙極式に於ては此等忌むべき金屬の接觸點なく、且つ夜間電燈用發電機を假用し得るの便あればなり。

第四章 電解漂白液製造装置

電解漂白をなすに使用する器具は種々あり、何れも年々改良に改良を以てし完全の域に達しつゝあれ共、現今廣く使用せらるるものは「シーメンズ」式及び「ハース・オエツタル」式なりとす。前者は有名なる「カール・ケルナー」

電流密度は其の循環速度に比例的變化を及ぼすものにして、通常は「アンペア」とす。
(一)「カール・ケルネル」式漂白液製造装置



第一圖乃至第三圖は此の電解器の各部を示せるものにして第一圖は其の雙極を示すものなり即ち硝子板亦は他の絶縁物より成る板にして其の中央部に於て白金「イリヂウム」線(太

き十分の一耗)を併行、又は網形に巻き付けたるものとす。第二圖は電解器にして磁製角形の器の其の相對する二側壁は多くの溝を有し之れに前記の雙極を挿み數枚併行せしめ、其の各極間に生じたる空隙をして各々一個の電解室たらしむ。此の圖は其の半部縦断面、半部側面を示すものにして、其の一部に示せる如く、雙極は器底迄達せざるが故に、各室は器底に於て相互連絡せるものなり。第三圖は電解第二圖と直角をなせる側部の縦断面、及び其の側面を示すものにして、第四圖は其の全外見を示す

電極は單極作用をなすものにして發電極の兩極に接続せしむる爲め一種特別の構造を有せしむ。此の者は白金網よりなり、其の形狀第五圖にて

第五圖



此の電解器に於ては電流は相併せる電解室の一端より入りて他端に出づるものなり。然



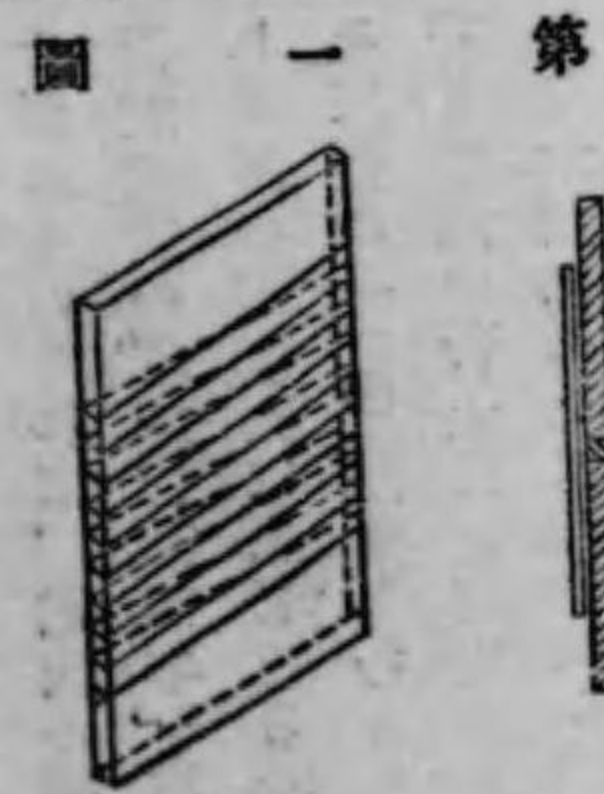
第四圖 [見外全槽解電]

明かなり而して各室の電壓降差は約五・五「ボルト」にして、百十「ボルト」發電機用の電解器にありては、雙極十九枚を使用し二十室となせるものなり。

第六圖

るに此の各室は器底を通じて相聯絡せるが故に、此の通路によりて電流の甲室より乙室に

氏の特許により「シーメンズ・ハルスケ」會社の創意を加へたる方法にして、又た「ケルナー」式とも稱す。兩器共に其の構造、操作法、効率等の詳細は次記の如くなるが其の特異なる差異を上げれば「シーメンズ」式にては電槽は陶器又は砂石等にて作り、電極は白金「イリヂウム」の合金の細線を以て作れる網を用ひ、電解液の冷却は別器に於てなし、使用する電流密度は比較的大なり。然るに「ハース・オエツタル」式にありては電槽材料は前者と同様なるも、電極は氣孔少なき炭素を用ひ液の循環は電氣分解に伴はるゝ水素の發生により、液の比重に差を生ずる事を利用せり。



第七圖 [板極雙]

第六圖 [單極板]

れば此の電解器に於ては亦電流密度を大にし稀薄溶液を使用するときこそ、



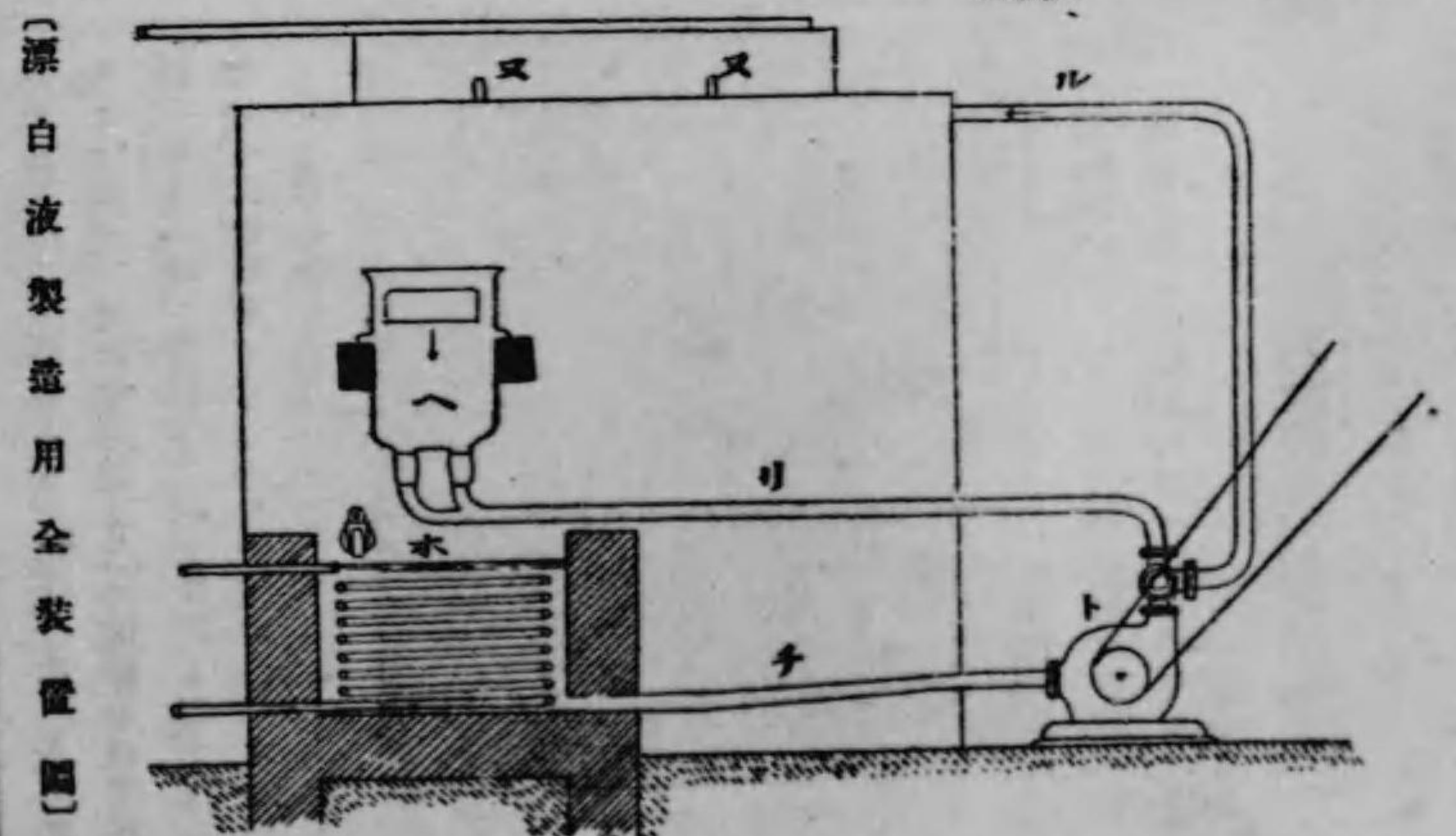
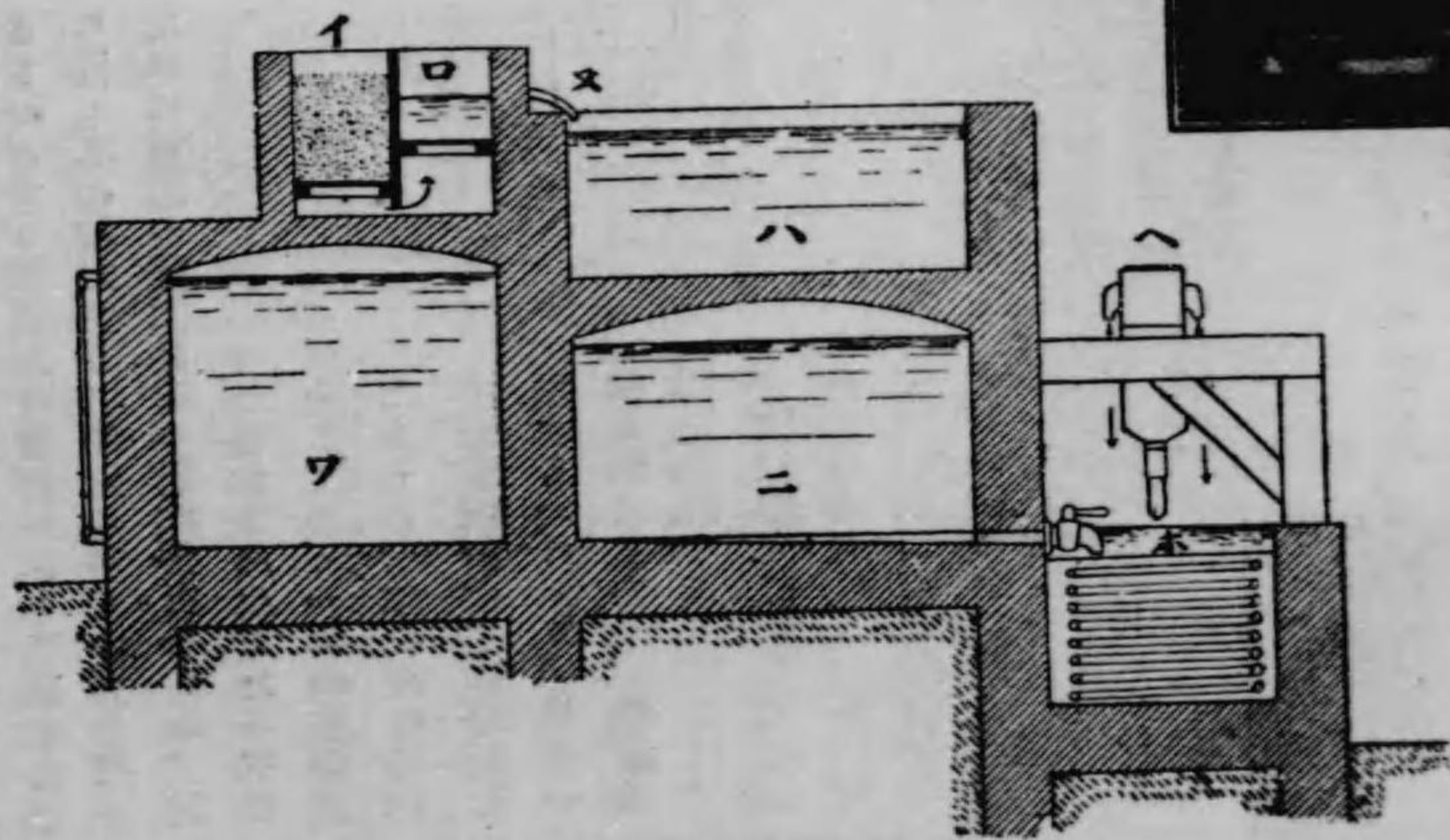
傳達せらるゝを防がざるべからず。之れ此の通路によりて傳達せらるゝ電流は全く損耗に歸するものにして、電流作業能率を減少せしむればなり。今鹽素發生に要する陽極は一・三六「ボルト」にして、水素發生に要する陰極は〇・八二「ボルト」なり。即ち其の合計二・二「ボルト」とす。而して各瓦斯の白金に對する過剩電壓は各〇・六「ボルト」なれば、各室に於て要せらるゝ最小電壓は三・四乃至三・五「ボルト」なり、去れば甲、乙、兩室間を接続する液の抵抗量をWにて示し、此の迂回路を通ずる電流量をIにて示せば次の條件成立するものと電流の損耗を來すべきなり。

$$I \approx \frac{E}{R + 3.4 \frac{W}{I}}$$

而してIの價は電解室を通ずる電流總量の大なるときは比較的小なるものにして、Wの價は液の濃度稀薄なるとき大なるものなり。去

第七圖

斯る條件は成立せざるものにして、其の雙極電極に於て單に其の中央部のみを白金線にて



〔漂白液製造用全装置圖〕

圓繞せしめ成る可く通路の距離を大にし、Wの價を増加せしむるも全く之れが爲めなりとす。

此の装置に於ける電解室は狹隘なるが故に、電解進行せば其の温度上昇の虞あるを以て、之れを冷却せざるべからず。此の目的に向ひ電解器の底部に二孔を有して各部の電解室を之れに連絡せしめ、唧筒によりて冷却せる液を器中に送り、電解を受け温度上昇せる液を(ク)及(サ)なる穴より放冷器に流出滴下せしめ(第三圖)此處に磁製の蛇管を具へ、冷水を其の内に循環せしめて之れを冷却せしむ。第七圖及び第八圖は其の全装置を示すものにして(イ)は食鹽の溶解所とし(ロ)は固形不純物の濾過所とす。(ハ)は其の濃度を一定にする處にして一定せる濃度の溶液は(ニ)に貯へ之れを放冷器(ホ)に送り(ト)なる唧筒の力によりて(リ)管を通じて電解器(ヘ)に送り以て之れを電解せしむ。然れ共電解器を一回通過するのみにては漂白液の濃度充分ならざるが故に、數回循環せしめ所望の濃度に達したるの時三口栓を廻轉せしめ、唧筒(ト)と(ル)なる管を連絡せしめて(ワ)なる貯藏池に送り、之より所要量を取りて使用に供するなり。今百二十「アンペア」の電流に相當する電解器

の雙極を見るに、直徑〇・一耗の白金線百五十米を使用せり。去れば其の一面にある針金全長は七十五米にして、其の全面積は二百三十五平方厘米となる。此の全面積の凡そ三分の二を以て電解に活用せるものとせば、其の活用面積は百五十七平方厘米にして、其の電流密度は實に七十六「アンペア」なり。去れば電流密度は非常に大なるものなれ共、液の面積廣大なるが故に、其の電壓落差は一室毎に通常五

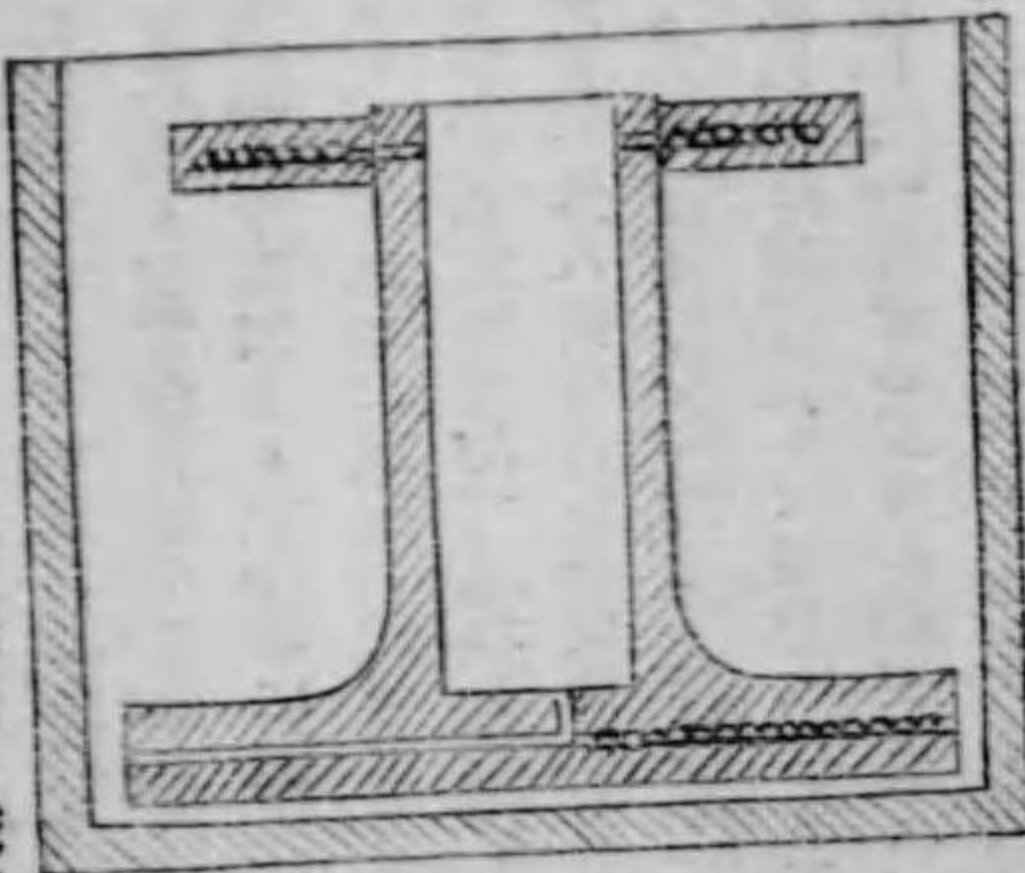
乃至六「ボルト」なりとす。「ケルネル」氏の報告によれば、此の電解器は次の成績を以て作業すと云へり。使用せる電解液は十%の食鹽液にて、之れに一立に對し〇・八及び一・二瓦の「クロム酸曹達」を加へたり。其の温度は十二乃至十五度の間において、通過せし電流は九十乃至百「アンペア」の間であり。其の兩極間の電壓差は百六「ボルト」なりとす。

一立中活 鹽素量 (瓦)	一立溶液中「クロム酸曹達」〇・八瓦 を含有せるとき		一立溶液中「クロム酸曹達」一・二瓦 を含有せるとき	
	電流作業能率 (%)	一立の活鹽素を造るに 要する電力 キロワット	電流作業能率 (%)	一立の活鹽素を造るに 要する電力 キロワット
三・八	七九・〇	五・一	二六・三	二五・〇
四・〇	七〇・九	五・六	一四・七	一四・五
六・八	七〇・九	五・六	七六・三	一四・五
六・九	七〇・九	五・六	七六・三	一四・五
九・〇	六五・〇	六・二	六六・二	一一・一
九・四	六五・〇	六・二	一〇・六	一一・一

(二)「ハース」及び「オエツテル」式漂白液製造装置
此の電解器は「ケルネル」氏の装置に比して其の構造費廉なるのみならず、電解液の循環も

自然に行はるゝが故に、動力費用をも節約する事を得るものなり。使用せる電極は炭素にして、其の質一樣に成る可く氣孔の少なきものを宜しとす。今此の炭素極を以て白金極に比するに、炭素極に於ては素より炭酸瓦斯の發生を免れずして生成漂白液を不安定になし電流作業能率を引下ぐる恐ありと雖も、其の變化氣孔中に起るが故に、水素と漂白成分の

第九圖



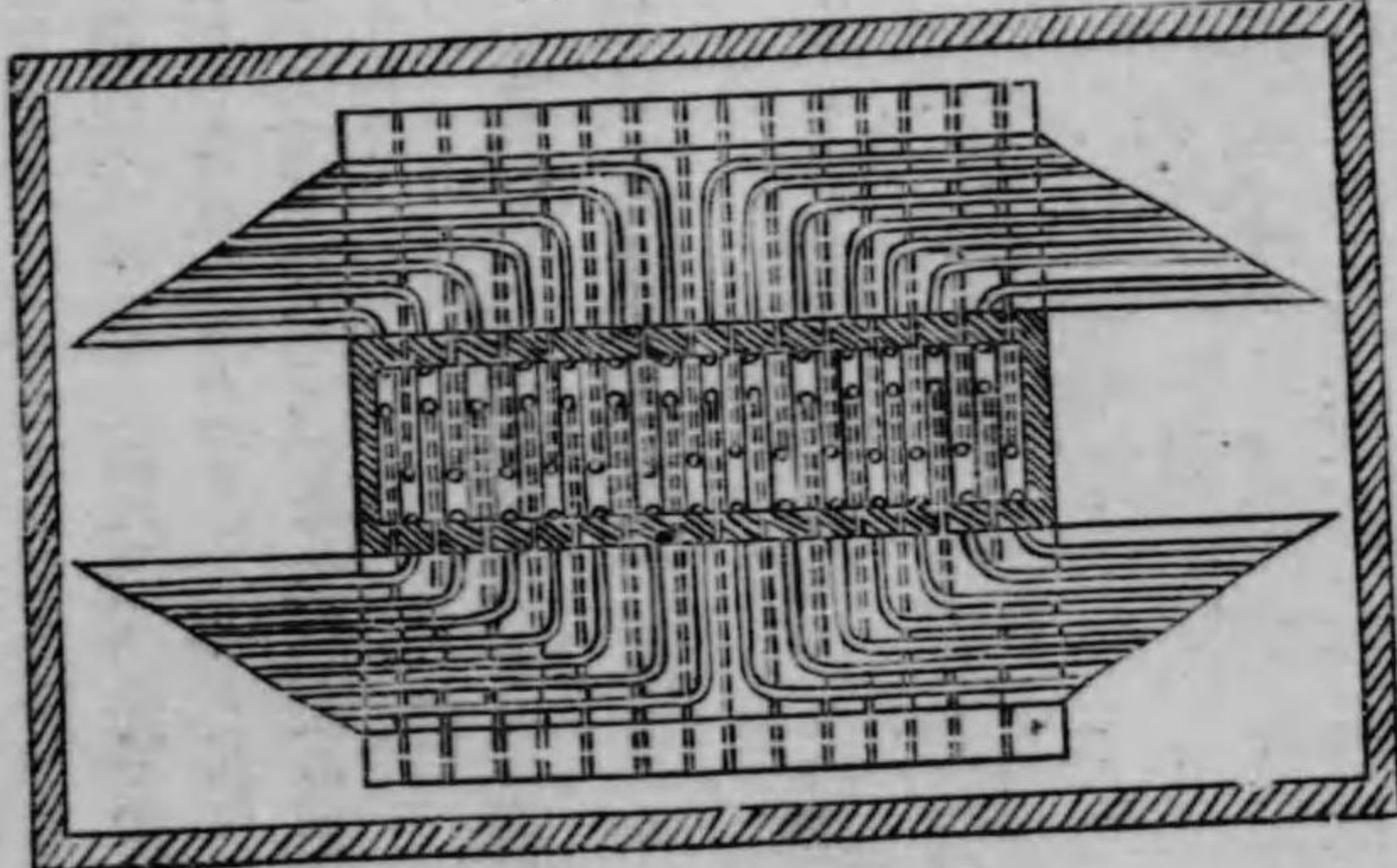
〔圖面斷縦〕

接觸する機會少なく、還元作用を減少するのみならず、亦其の瓦斯に對する過剰電壓少なきを以て、其の長短相補ひ要する處の電力に於て大差あることなし。

此の電解器は「セメント」又は他の電氣不導體を以て作りたる断面長方形のものにして、第九圖は其の縦斷面を第一〇圖は其の平面を十

一圖は其の全景を示せるものなり。炭素極は第十一圖に示すが如く双極作用をなすものにして、極と室壁を兼ねるものなり。故に、其の操作法は「ケルネル」此の装置と異ならず、而して液の循環作用は各室内にある液が互

第十圖

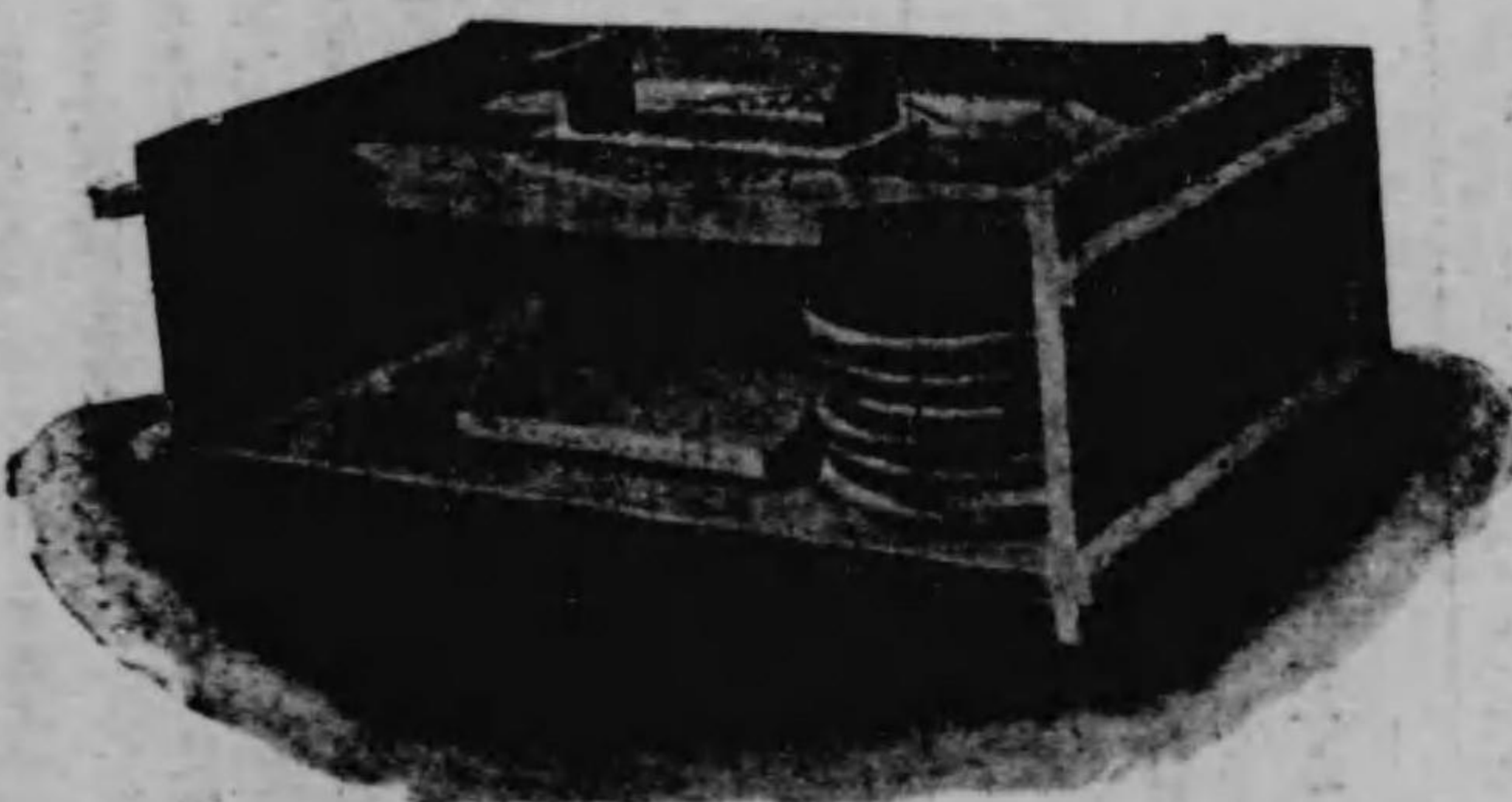


〔圖面平〕

新發生の爲め其の比重を軽減するを以て、此の器全部を一大なる槽中に容れ、其の上部の液の表面より少しく突出せしむるときは、室内液は比重の差の爲めに溢れ出て、新しき

液は室底より入り来るべし。第九圖の(ロ)なる孔は此新らしき液の入り来る口にして、(イ)なる孔は其溢れ出づる口なり而して(イ)並に「ハースオエツテル式漂白液製造器」

第十一圖



(ロ)なる孔の迂回延長せるは、此の液を通じ電流の回路を作るを防がんとするものにして

て、成る可く其の抵抗を大ならしめんが爲めなり。此の液は循環によりて冷却せらるゝものにして冷水を通ぜる蛇管を槽中に置くなり、(第十一圖に見易からしめんが爲め之れを省けり)此の方法により液を循環せしめん、其の速度は電流密度に相當するものとす。之れ電流密度大なれば瓦斯の發生も亦大にして、液の比重を減ずる事多し、且つ其の熱を發生する事も多きが故に、比重の差を來す事益大なればなり。其の電流密度は通常十「アンペア」とす。

此の電解器の作業能率は一立中百七十瓦の食鹽含有液を使用し、二十八室即ち二十七箇の

一立中の電流作業能率	活酸素一庇を造るに要する電量(キログラフ時)	活酸素一庇を作るに要する食鹽(庇)
二・五五	九五・〇	三・三二
四・五九	八二・〇	三・八二
七・四二	六八・三	四・六一
八・八三	六四・八	四・八五
一一・三三	五九・一	五・三三
一三・三五	五四・八	五・七四
一四・三二	五三・八	五・九六

雙極を以て電解したるとき、電壓百十六・五「ボルト」(各室に於て四・一六「ボルト」宛)にて六一「アンペア」半を通じたれば、其の結果上表の如し。

第五章 電解漂白液の生成費

漂白液の電解生成に依る費用を決定するには人事費、装置の損傷率、原鹽費、電力費の四を調査せざるべからず。此の中前二項は重要な項目なるも、作業の場所によりて大差なく比較的一定なれ共、後の二項は作業の場所状態に依つて甚しく變化するものなり。此の二者の生成費に及ぼす影響に就て記さん。

流出する液は總て漂白液として使用せられ、電解を受けずして槽を去る鹽分は全然損失となるを以て、此の點より考ふるときは注入鹽水の濃度は稀薄なるを利とす。反之濃度稀薄なる時は電力使用量を増加せしむ。故に使用鹽水の濃度と單位量の次亞鹽生成に要する電力量を變化せしむる種々の條項との關係

を見るは極めて重量なる事なりとす。次に此等の諸項を列舉せん。

- 食鹽水の濃度を増加せば生成費を増加す、
 - (イ) 食鹽水の原價を増加す、
 - (ロ) 鹽素酸鹽を多量に生成するときは、之れが爲め流出液の温度を上昇せしむ、
 - (ハ) 電流を大ならしめ之れが爲め電極の損傷度を大ならしむ、
 - 食鹽水の濃度の増加は生成費を減少せしむ、
 - (イ) 電解液の抵抗を減少し、従つて電力消費量を減少す、
 - (ロ) 鹽素酸の生成量を減少す、
 - (ハ) 電解槽の漂白液生成高を増加せしむ、
 - 鹽水注入速度を増加せば、漂白液生成費を増加せしむ、
 - (イ) 食鹽の消費量を増加せしむ、
 - 鹽水注入速度を増加せば、漂白液生成費を減少せしむ、
 - (イ) 温度を減減し、鹽素酸鹽による損失を減少せしむ、
 - (ロ) 次亞鹽素酸鹽の濃度を減少し、従つて陰極に於て其の還元せらるゝ事少し、
 - (ハ) 陽極に於ける鹽素酸鹽生成量を減少せしむ、
- 漂白液の活酸素含有量を増加せば、生成費を

増加す、

- (イ) 陰極に於ける還元作用旺盛なり、
 - (ロ) 陽極に於ける酸化作用旺盛なり、
 - (ハ) 流出液の温度を上昇せしむ、
- 漂白液の活酸素含有量を増加せば、大いに生成費を減少す、

(イ) 漂白液使用箇所にて所用活酸素量に對し取扱ふ液の容量を減少す、

要するに食鹽の消費量を大にせば電力量を節約し得、食鹽消費量を小にせんとせば電力量増加す、而して兩者の價格は場所によりて異動あるを以て此等を明らかにするは作業上必要なる事なれ共、其の關係たる上記の如く複雑なるを以て其の決定方法容易ならず。

之れに關係し「ウォルカー」氏等の結論によれば、食鹽一封度〇・三仙、電力費一「キロワット」時三・六仙の場所にては流量一時間二五・五「ガロン」(十%溶液)とせば最も經濟的にして生成費〇・〇四一非なりと。

「エンゲルハルト」氏は尙ほ之れに就て漂白粉との比較をなせり、氏の使用せる電解装置は「ケルネル」氏式にして、之れに就て計算せるものなり。

(イ) 小規模の工場にして操業日中のみの場合電槽は百「ボルト」、百二十「アンペア」のも

のとし、其の操作時間一日十時間にして二十二年間の操業日數三百日とし、使用する食鹽の價格一噸十五「マルク」(但工場渡し)なりとす又た漂白粉の價格一噸百十五「マルク」とし、三十五%漂白粉を用ふるに比し、約三十%の有効酸素を節約し得るとするとき、其の費用

費目	
一年間の電力三萬九千六百「キロワット」時	同間食鹽五十一噸
白金に對する償却及保存費四%	附屬品に對する同上十%
附屬品に對する利子五%	
計	
七九二	一九八〇
七六五	七六五
二一六	二一六
四六〇	四六〇
二三〇	二三〇
二四六三	三六五一

右の如く三十%の節約をなし得るものとするときは、之れに對する漂白粉の量は二十六・七噸にして、換算するときは一噸の漂白粉當量は、電力一「キロワット」時二「ペンニヒ」の時九十一・二「マルク」、同五「ペンニヒ」の時百三十六・七「マルク」なるを以て、前記漂白粉一噸の價格百十五「マルク」は電力料一「キロワット」時三・五「ペンニヒ」の時に相當するを見るべし、但し電氣漂白及び通常の漂白粉の使用

左の如し。

設備費	
白金電極	五四〇〇「マルク」
附屬品(電槽、唧筒其他)	四六〇〇 同
計	一〇〇〇〇 同
操業費	
一「キロワット」時一「キロワット」時	二「ペンニヒ」の時五「ペンニヒ」の時
(マルク)	(マルク)
七九二	一九八〇
七六五	七六五
二一六	二一六
四六〇	四六〇
二三〇	二三〇
二四六三	三六五一

の場合共に之れに要する努力は略同一と見做し得るを以て、上記には双者共に其の勞銀を計算中より省略せり。

(ロ) 製紙又は纖維工業の如き大規模のものにして、晝夜操業の場合

電槽は百「ボルト」、六百「アンペア」(六十六「キロワット」のものとし、一日の操業二十三時間にして二百五十四噸の有効酸素を得られ一年間三百日間操業するものとす、之れに對

する食鹽は一噸十五「マルク」、工場渡し)にして三十五%の漂白粉に對し十%の有効酸素を節約し得るものとす、漂白粉の價格一噸百十五「マルク」とするとき、其の費用下の如し、

設備費

費目種別	
一年間の電力四十五萬五千四百「キロワット」時	同間食鹽五百七十噸
白金に對する償却及保存費六%	附屬品に對する同上十%
附屬品に對する利子五%	
計	
九一〇八	二二七七〇
八五五〇	八五五〇
一六二〇	一六二〇
二〇〇〇	二〇〇〇
一〇〇〇	一〇〇〇
二二二七八	三五九四〇

白金電極	
二七〇〇〇	(マルク)
附屬品(電槽、唧筒其他)	
二〇〇〇〇	
四七〇〇〇	
操業費	
二二七七〇	
八五五〇	
一六二〇	
二〇〇〇	
一〇〇〇	
三五九四〇	

右の如く十%の有効酸素を節約し得るものとすれば、之れに相當する漂白粉の量は二百五十五噸にして、其の一噸に對する價格は、電力一「キロワット」時二「ペンニヒ」のとき八十七・三「マルク」にして、同上五「ペンニヒ」のとき百四十・九「マルク」となるを以て、前記漂白粉百五「マルク」は電力料一「キロワット」時三「ペンニヒ」の時に相當すべし。

以上の計算を基礎として、次の如く結論するを得べし。

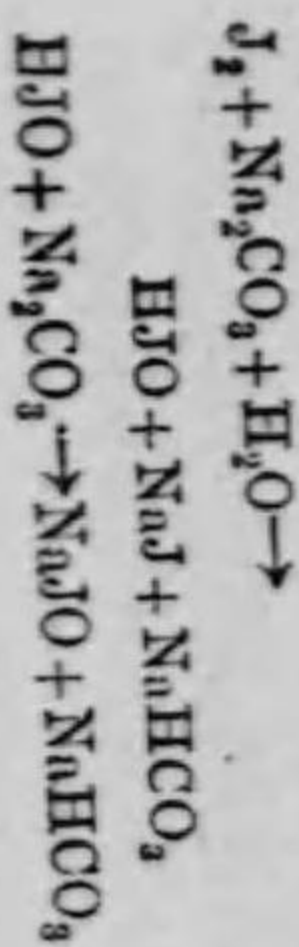
(一) 食鹽電解工業が有利なるとききの電力料の

最高限度は、其の方法異なるにより一「キロワット」時一・五錢と二・二五錢との間にあり(二) 織物工業の小設備に於て次亜鹽素酸曹達の直接電解製造(電氣漂白)は、唯々活酸素の節約あらば一般に經濟上利益あり。假へ漂白液の電解製造費用が漂白粉を用ふるよりも稍々高きも、電氣漂白の工業上の利益(纖維の摩損の少なき事、酸の消費小なる事等)を考ふるときは、尙ほ電氣漂白の有利なるを知らるゝならんか。

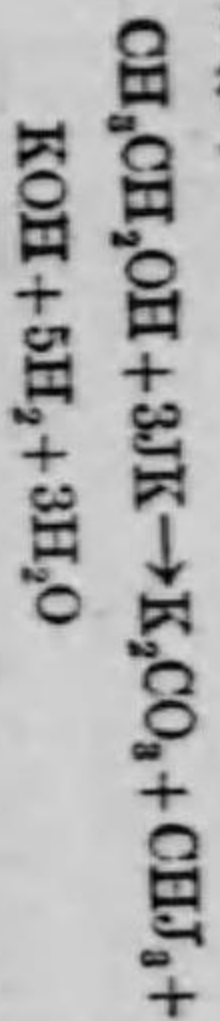
沃度フォルムの製造

沃度フォルムの電解製造に關しては、一八八四年伯林の「シエリング」化學工業會社の特許を初めとし、翌一八八五年同様の特許が米國に於て「ケムア」氏に依りて得られ、其の後數多の學者が此の問題を研究したり。即ち「エルプス」及び「ヘルツ」の兩氏は「アルコール」を使用し、陰極には「ニッケル」線の網を用ゐて試験し、「フェルスター」及び「メフェス」の兩氏は陰極として硫酸紙にて包める鉛板を用ゐて試験し、電流能率九十%以上を得たり。又た「アセトン」を用ゐて試験せる「アボット」氏、「テンプル」氏、「ラウシ」氏等あり。斯くて理論は闡明せられ、製法又大いに進歩し現時歐米に於ては沃度フォルムの製造に悉く電解法を採用するに至れり。蓋し電解法は操作簡單にして、反應圓滑に進行し生成率殆んど理論數に近く、且つ其の生成品は極めて純粹にして電解槽より取り出し水洗したるのみにて、既に百%純度のものを得るの特點を有す。

沃度アルカリ」の水溶液に少量の炭酸曹達と
稍々多量の「アルコール」とを加へたるものを
電解液とし、白金電極を用ひて電解を行ふと
きは、第一段の反應として陰極には「アルカ
リ」金屬を析出す。此の「アルカリ」金屬は直
ちに水と反應して苛性アルカリ」と水素とを
生じ、電極には沃度を遊離す。此の沃度は一
部分直ちに加水分解により次亜沃素酸及び次
亜沃素酸アルカリ」を生ずる事次の如し。



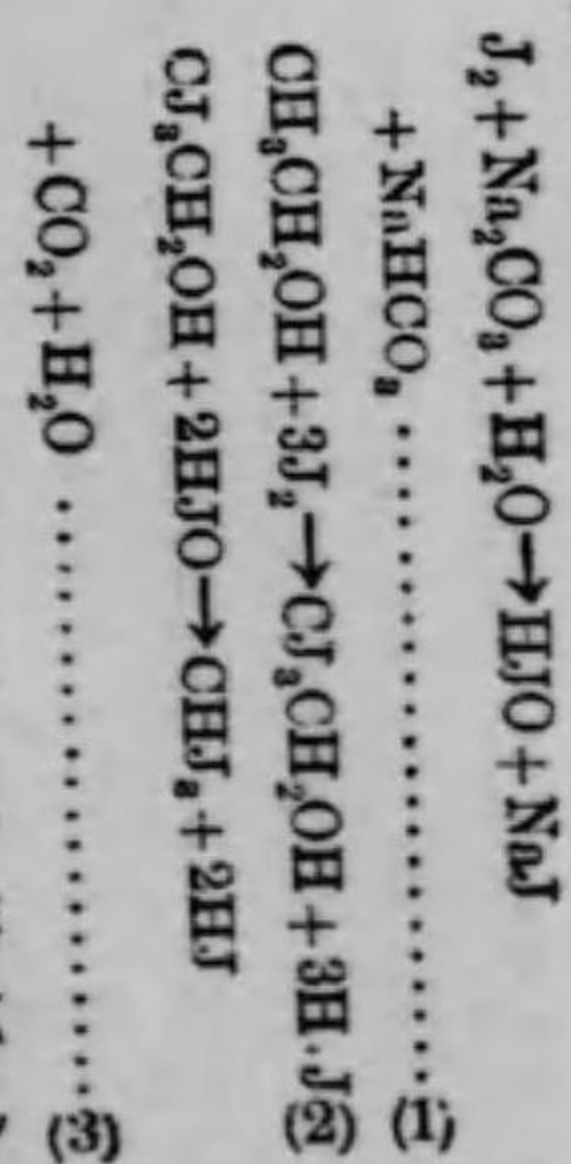
而して遊離せる沃度の大部分は上記の反應に
與からずして、第二段の反應に入る。即ち「ア
ルコール」の水素を沃素にて置換し、 $(\text{CH}_2\text{OH})_n$
なる化合物を生成する事次の如し。
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{I}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}_2 + 3\text{HI}$
以上の反應を總括すれば、次式を以て表はす
事を得べし。



上式に明らかなるが如く、「アルコール」の場
合には一分子の沃度フォルム」の生成に對し
五分十の水素を發生し、「フアラデー」の電
量を要する事を示す。即ち同量の沃度フォル

ム」の製出に對し、「アルコール」の場合に
は「アセトン」の場合よりは多量の電量を要す
るものなり。この理は「アルコール」の一部を
酸化して炭酸瓦斯を生成するに要する沃度を
遊離する爲に電流を費すに依るものと信ぜら
る。今「アルコール」と「アセトン」との得失を
一考せんに、「アセトン」の利とする點は同一
の電量にて生成する沃度フォルム」の量の多
量なる點にあり。而して「アルコール」及び「ア
セトン」單位量の價格は略同一にして原料と
しての價格には甲乙なし。(土地の状況により
ては相違あれ共、然れども「アセトン」にも又
て不良なる點あり、即ち電解反應の好適温度
なる攝氏六十乃至七十度に於て操業する事
困難なる事其の一なり。之れ「アセトン」の沸
點は常壓にて五十六度なるを以てなりとす。
其の外「アセトン」の場合には「アルコール」
の生成量多く、從つて此の過量の「アルコール」
は電解を妨害し、沃度フォルム」の生成反應
をして圓滑に進行せざらしむ。(工業的見地よ
りは操作の簡單にして反應が容易に圓滑に進
行する事は最も肝要なり) 此等の點より「ア
ルコール」を使用する事が却つて良好とする
にはあらざるか。

電流能率を低下するは免るべからず。就中主
要なる損失原因二あり、其一は陰極の還元作
用にして、他の一は
 $2\text{H}_2\text{O} + 10\text{e}^- \rightarrow 10\text{H} + 2\text{H}_2 \uparrow$
なる反應により沃素酸を生成するが爲めな
り。前者を防止するには適當なる隔膜を使用
せざるべからず、後者を防ぐには液の「アル
カリ」性を適當に調節せざるべからず。強「アル
カリ」性或は酸性執れに傾くも沃素酸の生成
を促進するの虞れあり。
理論上の生成量に就ては次式により算出する
事を得べし。



即ち(1)式に「フアラデー」を要し(2)式
に於て六「フアラデー」を要し(3)式に於ては
(2)式にて生成せる $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}_2$ と(1)式に
於て生せる (H_2O) の二分子と相反應して一
分子の沃度フォルム」を生成するなり。故に
一分子の沃度フォルム」を生成するには十「フ
アラデー」の電量を必要とす、從つて「ア
ンペア」時に生成すべき量は次の如し。

$$324 \times \frac{1}{10} \times \frac{3600}{96540} = 1.469 \text{A}$$

前記の反應を起さしむるに當り、炭酸曹達の
存在を必要とするは電解作用により起る沃度
酸の生成を拒くものなり。又た一分子の沃度
フォルム」を作るには十分子の苛性アルカリ」
を生成するものにして、其の内七分子は沃
度水素となり、二分子は變化によりて生ずる
炭酸瓦斯によりて中和せらるれ共、一分子の
苛性アルカリ」を遊離する事となり、前式に
明らかなる如く沃素酸を生成するものなれば
液中に徐々に炭酸瓦斯を通じ其の作用を阻止
せざるべからず。其の程度は遊離せる沃度の
爲め液が琥珀色を呈するに止むべし。

一 沃度フォルム」電解装置

大規模操業に就ては記載あるを見ざるを以て
稍々大なる實驗結果に於て得たる成績を述べ
ん。

電解槽は約二十立容の硝子製圓筒形槽にして
陽極なる白金板は三百平方釐とす。陰極は白
金線にて造れる棒(又た「ニッケル」或は鉛板
を使用し得べし)を硫酸紙にて包めるもの二
個なり。此の硫酸紙は隔膜の作用をなし還元
を防止する手段となる。又た陰極は陽極に比

し其の面積著しく小なれば、從つて陰極電流
密度は大となし、幾分還元を防ぎ得。陽極を
中央に、陰極を左右兩側に配置し、又た炭酸
瓦斯導入管を陽極下に開口せしめ、尙ほ攪拌
装置を置き小電導器にて回轉せしめ電解液の
攪拌を充分にすべし。

二 沃度フォルム」電解液

電解液は水八・八立中に炭酸曹達六百六十瓦、
沃度加里千五百瓦を溶解し、之れに九十六%の
「アルコール」二・二立を加へたるものなり。
電流密度は一平方釐に付一・五「アンペア」、電
壓は三乃至三・五「ボルト」、温度は六十度乃至
六十五度を以て電解を進め、尙ほ沃度加里及
び「アルコール」の濃度を一定に保持する爲
め、計算によりて粉末沃度加里を一時間に十
六・七二瓦を補給し、「アルコール」は一時間に
九六%のもの三瓦宛を補給すべし。
若し電解を低温に於て行ふときは、電解液は
遊離せる沃度の爲めに褐色を呈し、炭酸瓦斯
を導入せざるも、此の褐色は消失せず。即ち低
温に於ては沃度の沃度フォルム」に化生する
事の遅緩なるを示すものなり。

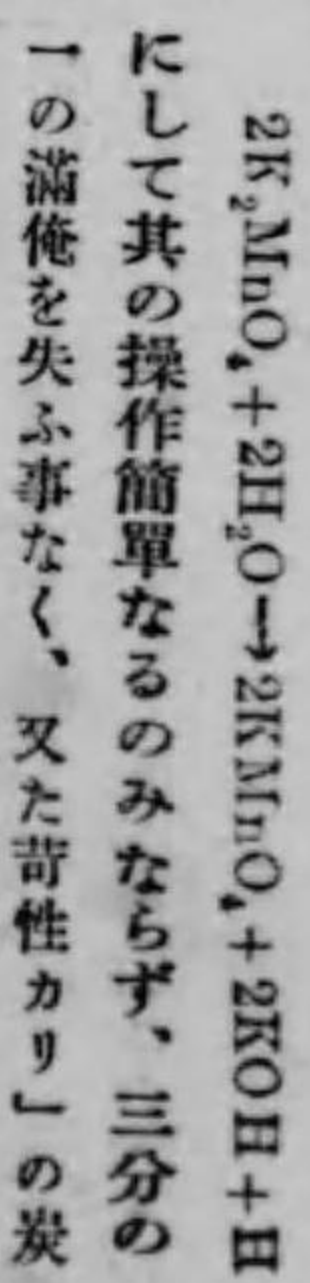
電解の進行と共に沃度フォルム」生成するや
瓦斯と共に浮上し、漸次液面に堆積して沈降

する事なし。然れ共電流を遮断し數時間放置
冷却せしむるときは沈降するものなり。又た
陽極面は沃度フォルム」の薄層に被包せられ、
單に液の攪拌のみにては剝脱せしむる事困難
なり。生成せる沃度フォルム」は母液と分ち
水にてよく洗滌し、濾液が硝酸銀液にて反應
せざるに至り乾燥すべし。此の物は直ちに醫
藥として使用し得べく、其の純度は約百分九
五%以上の成績を得る事容易なりとす。

過滿俺酸カリ

過滿俺酸カリ」の製造

過滿俺酸カリ」の普通の製法は過滿俺酸カリ」の
溶液に炭酸瓦斯を通ずるにあり、然るときは
 $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{CO}_2 \rightarrow$
 $2\text{KMnO}_4 + 2\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{MnO}_2$
なる反應に依り過滿俺酸カリ」を生ずるなり、
今此の法と電解法とを比較するに、後者の反
應は



酸鹽に化する虞なきにより、其の優劣同日の論にあらざるなり。故に今日に於ては過滿飽酸カリの製法は全く電解による事となれり。原料として過滿飽酸の製法は、普通の方法により粉細せる過滿飽酸を苛性カリと共に空氣中に於て焙焼し。



其の抽出液を鐵又は「ニッケル」電極間に於て電解酸化を行ふものなり。陰極液としては「アルカリ」を用ふ。電解進行するときは「アルカリ」は漸々濃厚となる。又た陽極液には前記抽出液を用ふるものにして、其の「アルカリ」濃度も亦陰極液よりのOH「イオン」轉移の爲めに濃厚となるべし。若し過滿飽酸の濃度適當なるときは過滿飽酸鹽は終りに強「アルカリ」液より結晶となりて析出すべし。此の液は次に蒸發し、過滿飽酸カリを充分分離したる後乾涸し、再び次の焙焼に用ゐらる。

過滿飽酸カリの電解製法に二種あり。一は隔膜を使用するもの、一は隔膜を使用せざるものとす。此の法は其の比重の差によりて兩液を區別する方法之れなり。隔膜を使用せざる方法に於ては輕き陰極液を重き陽極液の上に置き電解を行ふものとす。

電解槽は圓筒形の鐵製容器にして、其のもの直ちに陽極となし、陰極も亦た鐵板を使用す。電解液は一立中に過滿飽酸の八十八瓦を含むものとし、温度は六十度、電壓二・八乃至二・九「ボルト」、陽極電流密度平方粉に付八・五「アムペア」となし、陰極電流密度は約其の十倍大なり。此の方式に於ては過滿飽酸カリ一庭を製するに電壓二・八「ボルト」と約〇・七「キロワット」時を要す。故に電流能率は約六十七%にして過滿飽酸の約三分の一のみを酸化したる事に相當す。

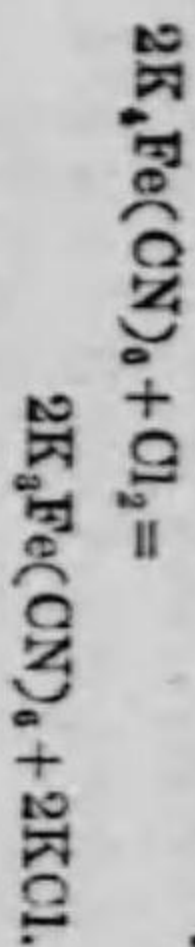
他の方法は「セメント」又は他の適當なる耐「アルカリ」物質を隔膜として使用する方法なり。電極としては薄き鐵板又は鐵及び「ニッケル」網を使用す、網を使用するの利は電解液の循環を良くし、特に攪拌装置を使用するときは成極作用を防止し理論數に近き電流能率を與ふべし。「ニッケル」電極を使用するときは低電壓にて高能率を示し、尙ほ鐵電極にては電解を行ふとき其の初めに於て酸素の發出を見るも、「ニッケル」の場合には然らず。「ブランド」及び「ラムスボットム」の兩氏は此の好影響あるの理は電極面上に過酸化「ニッケル」を生成し、此の過酸化「ニッケル」が酸素過渡體となり觸媒として作用するが爲なりとせり。

電解液は一立中に過滿飽酸の四十五乃至六十瓦を含むものを用ひ、温度は常溫に於てし、電壓は二乃至二・五「ボルト」電流密度平方粉に付〇・〇一乃至〇・〇二「アムペア」とす。而して電解中陽極室に生じたる過滿飽酸カリは強「アルカリ」液（初め電解液中には一立に付約五十瓦の苛性カリ）を含む）中には溶解し難きが故に漸次結晶となりて析出すべし。故に陽極室に過滿飽酸カリを漸次に添加せば、此の電解は不斷に繼續すべきもの、如きも、「アルカリ」増加は容器を損傷するの恐れあるを以て、其の濃度をして餘り強からしむる事能はず。故に一定時間電解せば之れを中止し陽極液を蒸發して過滿飽酸カリを結晶せしめ、母液は前述の如く處理したる後再び鐵石の融解に用ふべし。過滿飽酸ソーダも亦過滿飽酸カリの場合の如く容易に製造し得べし。即ち「ニッケル」陽極を用ひ、溶液は強く攪拌し、電流密度平方粉に付〇・〇一乃至〇・〇二「アムペア」とするときは其の電流能率九十%以上なり。

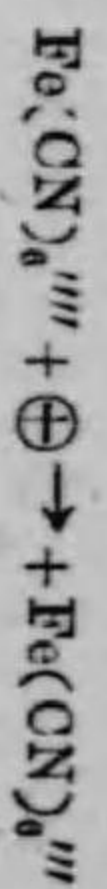
赤色血滴鹽

赤色血滴鹽の製造

工業上黃血鹽を酸化して赤血鹽を得んが爲に其の酸化劑として、食鹽電解法に依る苛性曹達製造に際して多量に生じ、而も殆んど其の用途無き鹽素を使用することは頗る有利なる事業たるべし。然れ共此の鹽素法に依れる赤血鹽の製造には次の如き多少の困難を伴ふを免れざるなり。即ち鹽素に依る酸化作用は



必らず赤血鹽と同「モル」數の鹽化加里を生ずべきにより、赤血鹽を分別結晶せしむる際、多少之れを不純物として混合すべく、又た溶液を蒸發して濃厚ならしむるに際し、赤血鹽が再び黃血鹽に多少變化すべきは避け難きが如し。然るに電解法によるときは斯る困難なく陽極室に於て直接赤血鹽の結晶を得べきを以て鹽素法以外の純無機化學的方法の何れよりも優れるものといふべきなり。電解に依る赤血鹽製造は次の如く陽極酸化によるものにして、



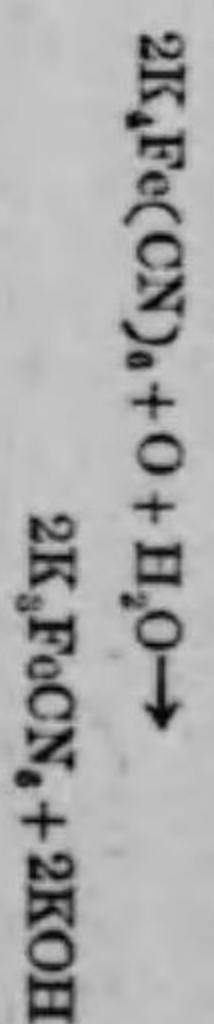
此の反應は迅速に行はる。之れに關し「ハエイク」氏「プロシエ」及び「プーチ」の三氏等の研究あれども、其の實施方法に關しては秘密に附せられ窺ひ知るを得ざるが、最近「グルーベ」氏が之れを工業上應用するときは實際に就て研究する處あり。其の成績は甚詳細にして且つ實際的なるを以て直ちに之れを工業上に應用し得る事可能なり。故に茲に氏の研究概要を摘記することとなりたり。

第一に氏は「ニッケル」電極を使用して生成率と電流密度との關係を研究し、電槽の隔壁には素燒板を使用し、兩極には8x5 厘の大きさの「ニッケル」板を取り、陽極側には〇・五「モル」の中性赤血鹽液、陰極側には〇・一規定の苛性加里溶液を使用し、電流密度を每平方厘米に時〇・〇〇五より〇・〇二「アンペア」迄増加せるに、其の總電流能率は九十四・五%より八十〇・五%に降れり。次に電壓は〇・四より〇・五五「ボルト」迄次第に上昇したれ共、此の電壓に對する電流密度の影響は殆んど無く、電壓は溶液中の黃血鹽の量に依て變し、電流密度異るとも溶液の組成同一なれば、陽極電壓は殆んど同一なり之れ



なる反應が迅速に行はるゝものなるが爲なり。電解進行して終りに近づくときは、陽極電壓を急に〇・五五より〇・九「ボルト」位に増加するに至ると同時に酸素の發生するを見る。

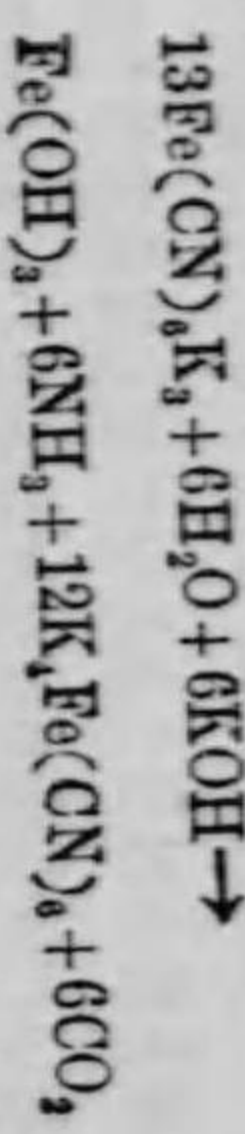
此の現象は電流密度の非常に高きときは黃血鹽の濃度大なりと雖も發現するものにして、之に反し電流密度低下したる場合にも、又た陽極近傍の「フェロシヤンイオン」の濃度非常に小なるときと雖も發現するものなり、即ち次の反應に於て



生じたる苛性加里の「水酸イオン」が、陽極に於て放電するが爲に酸素を發生し、陽極電壓を増加するものなり。第二に氏は電流能率と、陽極材料との關係を研究し、陽極として「ニッケル」白金、銅、鐵、鉛丹等を使用せるに同一電流密度に於て殆んど同一の電流能率を與へたり。次に陽極電壓に對しては白金と銅とは「ニッケル」を使用せる第一實驗の結果と殆んど全く同一なれ共、鐵及び鉛丹の場合には前より略〇・二「ボルト」高きことを發見せり。銅、鐵等は溶液と反應を起す等の事實ありて、其等の總てを

総合するに工業上「ニッケル」を兩極として使用する事最も有利なることとなすを得べきなり。

第三に氏は収量と温度との關係は温度上昇するに従つて生成率は増加すべきも、生じたる赤血鹽が黄血鹽に分解すべき割合も増加し、温度に「オプチムム」あるべく、十八乃至七十五度間に於て實測せる結果より見るに、十八乃至五十度間は温度上昇と共に生成率増加し、六十乃至七十度間は上昇と共に減少す。而して六十及び七十度の實驗に於ては、溶液中に水酸化鐵の沈澱生ずるを見たり。之れ赤血鹽が「アルカリ」に依りて分解せるなるべしとの論斷を與へたり。即ち左に反應を示す如し。



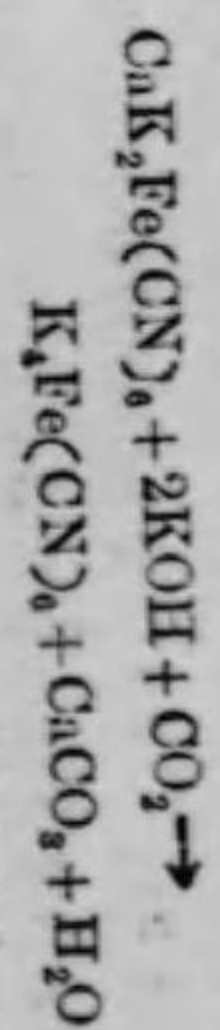
而して水酸化鐵の沈澱を生ずるを以て陽極電壓も増加し、従つて赤血鹽製造に於ては温度を五十度以上となすべからざるを知るなり。

第四に氏は電解にて赤血鹽を作らんとせば、同時に苛性加里を生ずるを以て、此の溶液を蒸發して赤血鹽の結晶を得んとせば、前記方程式にて示すが如く、高温に於ては苛性加里により分解せらるべし、因つて電解を終りたる溶液を高温にて蒸發濃縮し、結晶を得んと

せば勢ひ分解を伴ふを以て、直接陽極に赤血鹽の結晶を得んものと企て、此の目的の爲に先づ濃度異なる苛性加里溶液に對する黄血鹽及び、赤血鹽の各々又は兩者共存するときの溶解度を測定し、其の結果よりするに黄血鹽の飽和溶液を電解して、全部赤血鹽に變じたりとするも、此の「アルカリ」性赤血鹽溶液は不飽和にして赤血鹽の結晶は得べからず。然るに赤血鹽の飽和せる苛性加里溶液に黄血鹽の溶解度は、比較的大にして其の量は彼の第一實驗にて見たる酸素發生の際、尙ほ存在する黄血鹽の量より大なるを以て、陽極酸化に充分使用し得べしといへり。去れば氏は黄血鹽の飽和溶液を取りて電解し、時々陽極室に黄血鹽の粉末を加へ行きて電解を繼續せるに、數時間後に至り陽極室に赤血鹽の結晶を得たり。陽極室に此の結晶生ずるや陽極電壓上昇し、上下變化するに至れ共、之れ陽極に結晶の附着せる爲にして、此の結晶を筥にて取去られざれば、其の爲に分極作用増加して遂に酸素發生するに至るべしと。

倍て陽極に時々黄血鹽の粉末を加へ行き、赤血鹽の結晶を得ると同時に苛性加里の量次第に増加し、遂に赤血鹽の溶解度小となりて酸素を發生すべき程度に至るべし。此の最後の

溶液中には猶多量の赤血鹽を含有するにより工業上之れを棄つべからず、此の溶液を再び使用せんが爲には、溶液に $\text{CaK}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ を加ふると共に炭酸瓦斯を通ずれば次の反應により、



「アルカリ」の濃度を充分に減少し得るにより、此の稀釋せる液を再び使用し得べし。斯くして電解法に依り十分純粹に工業上赤血鹽を製造し得べし。

陽極電流密度は成る可く小なるを可とし、電流能率を九十以上ならしめんには、電流密度毎平方粉に付 0.02 「アンペア」以下となさざるべからざるが故に、工業的に黄血鹽の電解を行はんには比較的大なる電解槽を使用する必要があるべし。電解槽は「セメントモルタル」を以て造りたるもの、或は「スレート」を裡付けしたるもの等最も良好にして、其の周壁に沿つて「ニッケル板」を陽極として配置し、其の一部を陰極室となすべく、素燒圓筒又は「セメントアスベスト」板等を以て區別し、陽極液は絶へず攪拌し、未酸化の黄血鹽を速かに電極に接觸せしむる如くなさしめんが爲め攪拌装置を附するを可とす。陰極としては同じくニ

ツケル板を使用するものとす。

最後に注意すべきは、黄血鹽中に鹽化物を混ぜるものを「ニッケル」電極にて電解すれば、其の電極は犯さるゝ事あるを以て、鹽化物を充分除去せざるべからず。工業上鹽化物を混在せざる黄血鹽の製造は困難なれ共 $\text{CaK}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ の沈澱は、鹽化物と共に得らるべきものなれば、之れが使用に際しては豫め十分其の鹽化物を洗滌し去る事を忘るべからず。若し電解液より赤血鹽を電解中結晶として分離し得ざる場合に於ては（例へば電解中酸素發生急激となりたる爲）黄血鹽の大部分（九十八%以上）が赤血鹽として存在する液なるを以て、攝氏五十度以下にて極めて徐々に熱するか、又は水分の自然蒸發により、始め器底に少量の黄色粉末状の物質の沈澱と共に黄血鹽の結晶を生じ、次で赤血鹽の結晶を生ずるを以て、其の結晶を取り水にて洗滌し再結晶せしめ精製すべし。

有機化合物

第一章 有機化合物の電解的還元製造法

電解的還元法の普通化學法に依る還元比して利益とする處は、還元劑として用ゐらるゝものが化學的物質にあらずして、電氣なれば還元生成物中には水或は水素イオン¹⁾の外何物も混じ來らず、ために生成物ば殆んど純粹に近きものを得ること。及び別に還元劑を残さず、其の還元を自由に調節し得ること。之れを左右し得る等の點、亦此の特徴の一にして化學的還元に於ける調節の困難なる度に比すべきにあらざるなり。

電氣化學當量より計算せば、有機化合物の還元を電氣化學的に行ふ方法が多くの場合「エナジー」費が小なり、只鐵と酸とを用ふるが如き極めて廉價なる還元劑と比較せる場合は例外なり。

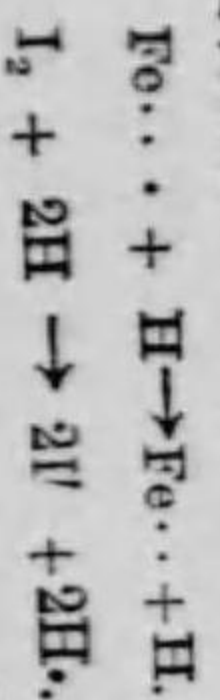
然れ共次の二項は電氣化學的製法の不便とする處なり。即ち第一には同一時間に同一量の化學變化を行ふ爲めには、電氣分解装置は通常の化學装置に比し極めて大なり、故に廣き場所を要す、従つて費用大なるのみならず熱練せる注意を要し、且つ維持費通常大なり。第二は通常の化學方法を完成するに比し、電氣を完成するには長時日を要し、又智識費用を要する事大なる等なりとす。

第一節 電解的還元の理論

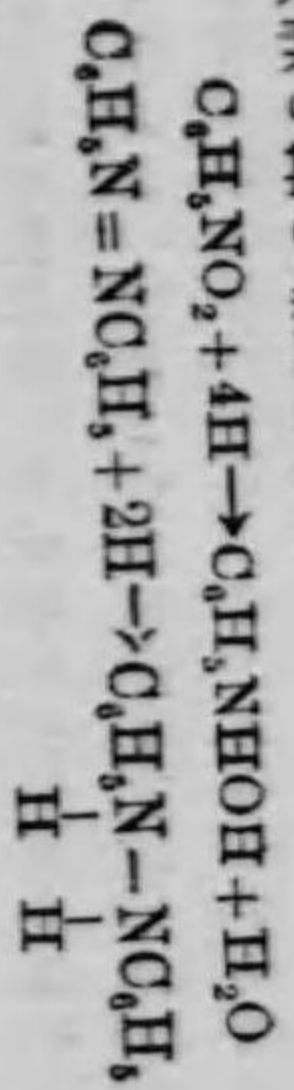
電解還元は應用電氣化學に於て頗る廣大なる範圍を有するものにして、陰極に於て水素「イオン」が電流により放電せしめられ水素となり、此の水素が電極を包める電解液中の酸素を置換して起る現象なり。或は陰極の周圍に存在する陽「イオン」は其の鹽類より放れて分電せられ、單素體として顯はるゝも、亦母液より還元せられたるの形なれば、化學上の言語を以て還元と稱せらる。斯く凡ての金屬は此の傾向を有すると雖も亦遊離水素の影響を受け居れり。溶液中にある金屬「イオン」の存在は不尠還元作用を複雑ならしむる恐れあるものなれば、普通に金屬「イオン」の還元作用に加はる事を省き水素の作用とのみ考ふ此の章に於ても亦水素のみ電解還元を掌るものなりとの假定の下に之れを解し、然れ共亦陰極に發生したる金屬も時には陰極に存在するものと化合する場合あれば、之れまた複作用として説明せんとするところなり。電解還元を分ちて二種とす。

一、陰極に於て放電せられたる水素は再び「イオン」狀となりて還元力を呈す、斯く「イオン」となるには何處よりか電荷の供給を受

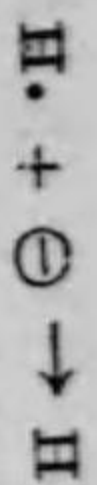
くべきなり。此の電荷は複電荷を有する複雑なる「イオン」より受くるか、或は又自から陽イオンとなりて他に陰イオンを生成するかの方法に依るものにして、何れも皆電荷の異動によりて電解還元を促すの方法なれ共亦電解水の働きに依れり云ふべし。



二、陰極にて放電せられたる水素は酸素化合物より酸素を吸収す。或は化合物全部の酸素を吸収する事あり。之れ普通化学法の還元作用と同一なり。或は水素化合物に更に水素を附加せしむる即ち水素添加作用と云ふべし。此の方法による還元は分子中にある酸素数或は水素数を増減して電解還元を促さしむる電解水の数の異動に依る。



電解還元第一階梯は全く水素イオンの放電にあり。



此の反應に必要な水素イオンは全部電解液より来るものなり。然るに還元を受くべき物質の多くは良導體に非ず、之れを良導體

たらしむる爲めに特に附加物を加ふ。即ち強酸或は強「アルカリ」なり。又或は中性の鹽類を代用すべし。斯る場合は陰極は「アルカリ」となり、陽極は酸性に變ず。然るに陽極は又酸化作用を呈するを以て、之れを防がん爲め隔膜を用ひて之れを分離す。陰極は益々「アルカリ」性を増加す。還元作用は普通に非常に濃厚なる水素イオンを用ふるか或は極端に非常に稀薄なる水素イオンを用ゆるものなれば、若し水溶液中にH⁺又はOH⁻の如きあれば、非常に強き補助剤となるべし。若し弱酸或は弱アルカリにて還元を行はんとせば醋酸曹達を加へたる醋酸を電解するか或は鹽化アンモニウムを附加したる「アンモニア」液を用ふべし。

放電作用に依りて「イオン」より原子状態となりし水素は一時電極表面に吸収さる、而して其の結果、次第に濃度を増加し、或る濃度に達すべし。此の濃度には極限あるものにして、其の限度亦著しく小額のものなり。此の濃度に達すれば、又水素分子の生成を促すも度なり。且つH原子の量によりては著しき速度を以て水素分子を造り、遂に水素瓦斯發生の現象となる、此の「イオン」の状況より移り來れる水素即ち發生期の水素が還元し

き勢力を有するものなれ共液中にて瓦斯状となりし水素分子の如きは還元力を有せず、只斯かる水素は白金或は「パラヂウム」の如きと接觸したる際に初めて其の力を回復し得るものなり。

斯かる原子状態に表はれし水素は、直ちに還元作用を促すか或は酸化物なきときは直ちに瓦斯發生を促進し、或は水素附加物を作り、直ちに消費さるものあり。

電極内にある水素原子の濃度は電氣化学的に調査し得べし。即ち用ひたる電極と水溶液中にある水素イオンとの間に起る電圧より計算し得べし。

$$E = 0.0002 T \log \frac{\text{CH}}{\text{CH}^+}$$

CH は水素の濃度
CH⁺ は水素イオンの濃度

然れ共還元作用は陰極に於ける電圧に重大なる關係を有し、陰極に於ける電圧増加すれば濃度の増加と共に正比す。濃度高ければ還元力又高し。斯く電圧が還元を掌るものなり。然るに此の電圧は水より水素を出す、水素電極にて標準電極の與ふる者より一層低價の者なる事實の示す處なり。電圧の小なる以上は式に於けるCH當然なり。従つて水素發生に對

する電極より著しく低額を示す。要するに水素發生に必要な電圧を用ゐずして充分電氣的還元作用を實行し得べき者なり。只電極に於ける電圧は一定不變のものなれば（電流を均一に送ればなり）少量の水素は周囲にある酸化剤に作用する事益々速なるべし、且つ其の作用速度も決して相變ぜざるものにして、常に後方より電氣を補ふものありて、水素瓦斯生成なき場合は、即ち水素瓦斯全部利用さるゝは完全なる能率と云ふべし。斯る被還元物の場合を論じて陰極に於ける減極作用と云ふ、被還元物は減極物と稱す。之れ換言せば酸化剤による影響と見るべし。

然るに假りに減極物の不完全なる場合に於ては還元作用の行はるゝと同時に又水素發生を認むべし。此の際には陰極面上に擴かれる水素の濃度は著大となりて水素電極を用ゆる場合より不純濃度を必要とす。斯かる場合は理論的の還元作用を呈し難く、電流は水素瓦斯發生及び電解還元兩者に區別さるべし。而して最後に水素發生の顯著となり、還元作用が充分ならざるときは最早還元は中止せらるべし。然れ共亦電極を構成せる材料が還元しき影響を與ふるものありて水素發生に不純便不あり。即ち過剩電圧に差あるもの

にして水素發生の壓に差異あるものなり、若し水素發生に莫大なる電圧を要するが如き材料は即ち極面より水素發生に至る間に不純水素濃度を増加すべし、従つて水素瓦斯として發生せざる期間の永き爲め電解還元力を増加せしめ得べきものなり。

過剩電圧を有する電極を用ひたる場合は水素は其の電極内に強壓されたる形にありて非常なる濃度にあるべし。然るに一方減極剤に觸るゝの場合を考ふれば水素は電極内に於ける壓力を受け水素濃度も著しく小なるべし。斯る事を思ひ起せば電解上必要な水素瓦斯は之れを自由に壓搾し、之れを調整し、其の發生を加減し得るものと言はさるべからず。過剩電圧の表を示せば次の如く。

	平滑面	海面狀
白金	0.000	0.0000
パラヂウム	—	0.0000
金	—	0.0165
銀	0.015	0.0400
銅	0.015	0.135
ニッケル	0.020	0.375
鐵(アルカリ性液にて)	—	0.675
黒鉛	—	0.350
カドミウム	0.040	—

亞鉛	0.70
鉛	0.78
水銀	0.80

例を以て示さん「ニコロペンデン」は減極剤の模範的なるものなり。今之れを「アルコール」に溶解し、更に「アルカリ」を入れて良導體となし、之れを還元せる場合には「二五「モル」の溶液を用ふれば陰極に於ける電流密度は一平方厘米に付一・二乃至〇〇〇一「アンペア」の範圍にては、水素電極を標準として即ち負〇・四〇「ボルト」にて還元し得べし、即ち水素電極より遙かに小額にして電解を行ひ得べし。

又「カフェン」を還元して「デメオキシカフェン」になすには鉛電極を用ひ、二規定の硫酸溶液を用ふれば陰極に於て、平方厘米に對し〇・「アンペア」を用ゆるも、既に一・四五「ボルト」を要し、水素電極より著しき額を要す。此の兩者の間に存する電圧の差を見るに實に一・八五「ボルト」を要せり。従つて同一の水素イオンの溶液と考ふれば濃度の差は實に十の三十二乗の差を生ず。

電解的還元を實際に行はんとせば陰極生成物が電解の際に生ずる陽極生成物の爲めに分解さるゝ恐れあり。故に陰極生成物をして陽極

の酸化作用を受けざらしむる様注意を怠るべからず。然れ共此の陽極に於ける作用を根本的に防ぐ如き好材料は今日尙ほ見出し難し。若し斯かる物品を見出し得たる場合は實に至大なる發明と稱して可なり。實驗上の結果より見るに蓖麻子油を原料とせるもの幾分使用し得る物と雖も、鹽素酸加里工業に於ける「クロム酸加里の如く顯著なるものにあらず。之れ又其の實例を聞かず。且つ斯る物品を装入せば勢ひ溶液を不純になすのきらいなきにあらず。従つて第二の方法として電極材料を變更する方法にして、酸化を助け難き電極を用ふるにあり。之れ即ち鐵或は「ニツケル」を用ふるものなるが、此の場合に於ては何れも「アルカリ」溶液のみ用ゆべきものなり。實行し得らるべき方法としては素燒の圓筒を用ふるものにして、陽極及び陰極を分離するものなり。即ち時には圓筒内を陽極となし、陰極を圓筒外となす。又時には逆に圓筒内を陰極となす。何れにしても陰極内には良導體なる強酸或は強「アルカリ」を入る。此の酸及び「アルカリ」は電氣を通ずるが目的なれば、被還元體の模様によりて酸或は「アルカリ」を利用す。且つ陰極と被還元物と互に接觸を完全ならしむる爲め、普通攪拌裝置

を設け、更に又電極は網狀をなして液の流通を便ならしむ。且つ温度の上昇及び水素瓦斯の發生は更に攪拌作用を増進せしむ。従つて電流能率を完全ならしめ良好なる作業を施さんと欲せば、勢ひ複雑なる装置を作らざるべからず、故に電氣還元法が實際尙幼稚の發達をなし大工業として成立に苦しむ理由ならん然れ共小規模に於ける藥品或は染料製造に於て成立せる實例には乏しからず。

第二節 芳香族「ニトロ」化合物の還元

芳香族の「ニトロ」化合物 (R-NO₂) を電解的還元し得れば NO₂ は還元せられ、種々の變化を起すと雖も、其の母體には何等影響を及ぼすことなし。故に其の生成物は之れを次の六種に區分する事を得べし。

- 第一「ニトロ」化合物 R-NO
- 第二「アリールヒドロキシルアミン」 R-HNOH
- 第三「アゾオキシ」化合物 $\begin{matrix} R-N=N-O-R \\ | \\ OH \end{matrix}$ (1)
- 第四「アゾ」化合物 R-N=N-R

第五「ヒドロアゾ」化合物 R-NH-NH-R
第六「アミノ」化合物 R-NH₂

此等の變化を研究せしは「エルプス」、「ブフネル」、「ハーバー」、「ホイ、セルマン」、「ガツテルマン」、「ロイプ」等の諸學者にして、其の應用の範圍甚だ廣く、之れを考究するは甚だ趣味あるものなり。而して「ハーバー」氏は此等諸學者によりて研究せられたる結果を綜合し、之れに秩序を設けて遂に一の法則を編成せり。曰く芳香體の「ニトロ」化合物の電解還元は於ても純粹なる化學的還元は於けるが如く、其の直接變化は次の順序によりて起るものにして、其の他の生成物は皆間接作用即ち副變化に基くものなりと。

今此の變化を考究するに當り便宜の爲め、芳香體「ニトロ」化合物の代表者として「ニトロ、ベンゾール」を取り、此の者の電解的還元變化を述べんとす。

(一) 「ニトロ、ベンゾール」の電解的還元 抑も「ニトロ、ベンゾール」(C₆H₅NO₂)は其の溶解せる状態に於ても亦他の溶液(他電解質を有せるもの)中に浮遊せる状態に於ても常に強力なる陰極の復極劑にして、其の電流密度

高き場合に於ても、能く水素を吸収して發生せしめず完全なる還元を受くるものなり。而して其の還元によりて生ずる處の者は「ハーバー」氏の法則によれば「ニトロ、ベンゾール」(C₆H₅NO₂)なるべきなり。然るに此の「ニトロ、ベンゾール」も亦強力なる復極劑なれば電解の際幾分か液の中に集積せば直ちに「ニトロ、ベンゾール」と共に還元を受けて「フェニール、エタ、ヒドロキシル、アミン」(C₆H₅NHOH)を生ずべし。故に「ニトロ、ベンゾール」の生成量は殆んど皆無と云ふも可なり。此の「フェニール、エタ、ヒドロキシル、アミン」は白金電極に於ては、其の復極作用甚だ緩慢なるが故に、此の者は「ニトロ、ベンゾール」を白金電極にて電解的還元し得たるときは最終化合物たるべきなり。然れ共其の性質他物と相互作用を起し易きものなるが故に、此の者を其の儘に得ん事甚だ難し。而して其の相互作用は甚しき酸性若しくは強き「アルカリ」液中にて尤も強きものなれど強ひて此の者を獨立して得んと欲せば、電解質は可及的水素イオン又は水酸イオン」の少なきものを撰ばざるべからず。故に「ハーバー」氏は「ニトロ、ベンゾール」を醋酸又は「アルコール」の「アンモニア」溶液に鹽化アンモニウム」を

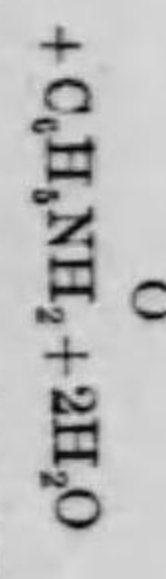
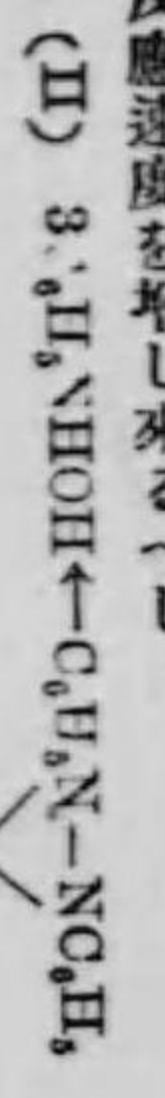
附加して弱鹽基性にしたるものに溶解し、之れを電解して「フェニール、エタ、ヒドロキシル、アミン」を獨立して分ち取る事を得たり。然れ共其の電解作業能率甚だ悪しく「アルカリ」液に於て僅かに三十八%の能率なりといへり。

縮狀陰極を使用したると同一の效果を示して「アミン」を生ずべく、或は又此等の金屬の細粉を電解質中に浮遊せしむるも可なり。又「アルカリ」性電解質を使用するときは之れに「ニトロ、ベンゾール」を加へて乳狀となし、八十乃至百度の温度に於て銅極を以て電解せば良好なる電流及び物質能率を以て「アミン」を作る事を得べし。

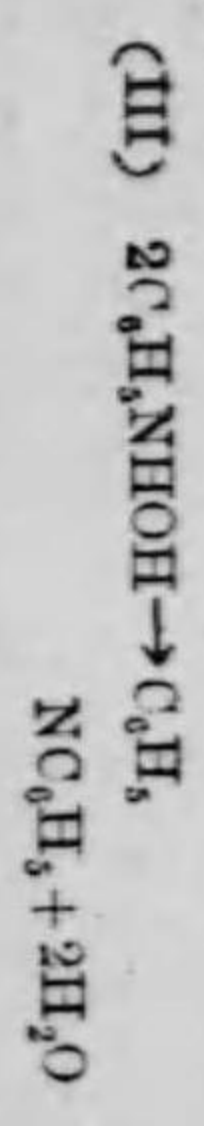
(二) 「ニトロ、ベンゾール」の電解的還元に當り起るべき副變化 白金電極を使用して「ニトロ、ベンゾール」を電解的還元し得るとき起るべき第一の副變化は、其の中間生成物たる「ニトロ、ベンゾール」と其の普通の生成物たる「フェニール、ヒドロキシル、アミン」の相互作用なりとす。



「アル」を浮遊せしめ之れを電解せば「フェニール、ヒドロキシル、アミン」を生ずる事は既に陳べたるが如し。此の時電解質曹達にして電解の結果、苛性曹達の量を増加し、空氣の接觸を拒きたらんに次の變化は次第に其の反應速度を増し來るべし。

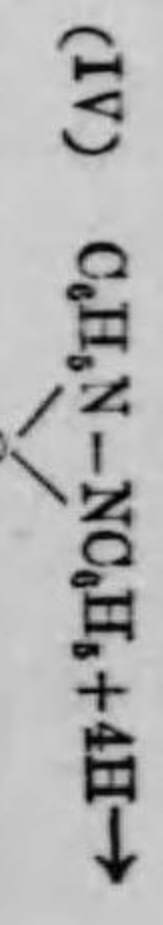


其の電解質若し加里鹽なるときは次の反應を起すべし



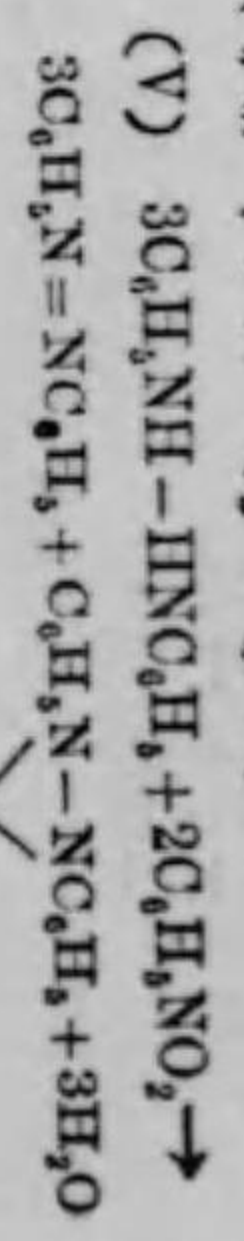
即ち「アゾ、ベンゾール」を生ずるなり。今若し此の水溶液に「アルコール」を附加するときは兩變化共に起ると雖ども、第二の反應は第三反應より其の速度緩に、第三反應は又第一反應より緩なり。去れば白金又は「ニッケル」陰極を以て「アルコール」性「アルカリ」鹽溶液に「ニトロ、ベンゾール」を加へて電解的還元を行へば、其の主産物は「アゾ、オキシベンゾール」にして「アゾ、ベンゾール」之れに次ぎ「アニリン」は痕跡を生ずるのみ、此の「アゾ、オキシ、ベンゾール」も亦復極作用を有し還元し得らるゝものなれ共、其の力

を「ニトロ、ベンゾール」に比すれば遙かに弱なり、故に陰極壓を一定して漸く「ニトロベンゾール」を還元せしむるに足らしむか、或は生成せる「アゾオキシ、ベンゾール」の濃度を小に保つときは決して還元を受くる事なかるべし。然るに陰極壓を一定するは實際に於て困難多きを以て通常其の生成物の濃度を小ならしめん事を務め、苛性曹達の水溶液に能く攪拌しつゝ「ニトロ、ベンゾール」を浮遊せしめて其の温度を九十度以下に保持し「ニッケル」の糊狀電極を以て電解せば「ニトロ、ベンゾール」は恰も電解的還元に適當なる程度を以て溶解し、電解を受けて「アゾオキシベンゾール」は次第に結晶し出づべし。「アゾ、オキシ、ベンゾール」を更に電解的還元し處するときは其の全部は「ヒドラゾ、ベンゾール」に化すべし。



今又更に「アルカリ」の「アルコール」溶液を以て「ニトロ、ベンゾール」を劇しく還元すれば、電解の當初は「アゾ、ベンゾール」を主産物として生ずるも、暫くせば「ヒドラゾ、ベンゾール」を多量に生ず。又「アゾ、ベンゾ

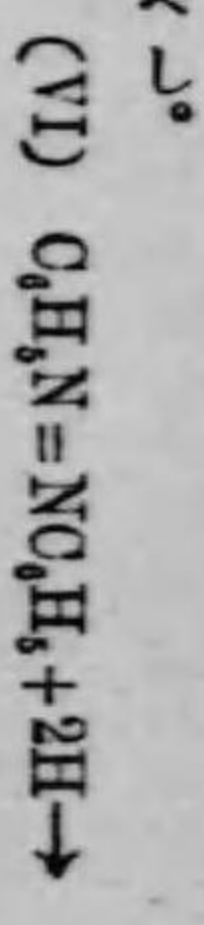
ール」は第三反應によりて生ずるものなれ共、其の温度低きが故に其の反應速度大ならず、斯く「アゾ、ベンゾール」は種々の反應によりて生ずると雖も、其の尤も容易に生ずるは「ヒドラ、ゾベール」が一方に於て空氣中の酸素の作用を受け、特に他方に於ては未だ還元を受けざる「ニトロ、ベンゾール」と相互作用をなしたるときにして、此の時幾分か「アゾオキシ、ベンゾール」を作るべし。



此の反應は高温に於ては其の反應速度甚大なるものにして電解の際常に伴ひ起る、第四反應より來るべき「ヒドラゾ、ベンゾール」を除去し、電解的「アゾ」化合物の生成を容易ならしむ。故に其の温度沸騰點なるときは六乃至九「アンペア」密度を以て殆んど水を發生せしめずして「ニトロ、ベンゾール」を「アゾ、ベンゾール」に還元せしむるを得べし。去れば其の生成反應式を總括せば結晶力の如くなるなり。
2C₆H₅NO₂ + 3H → C₆H₅N · NC₆H₅ + 4H₂O
而して此の反應式より必要なる電流量を通過するときは茲に初めて水素の發生を見るべし。

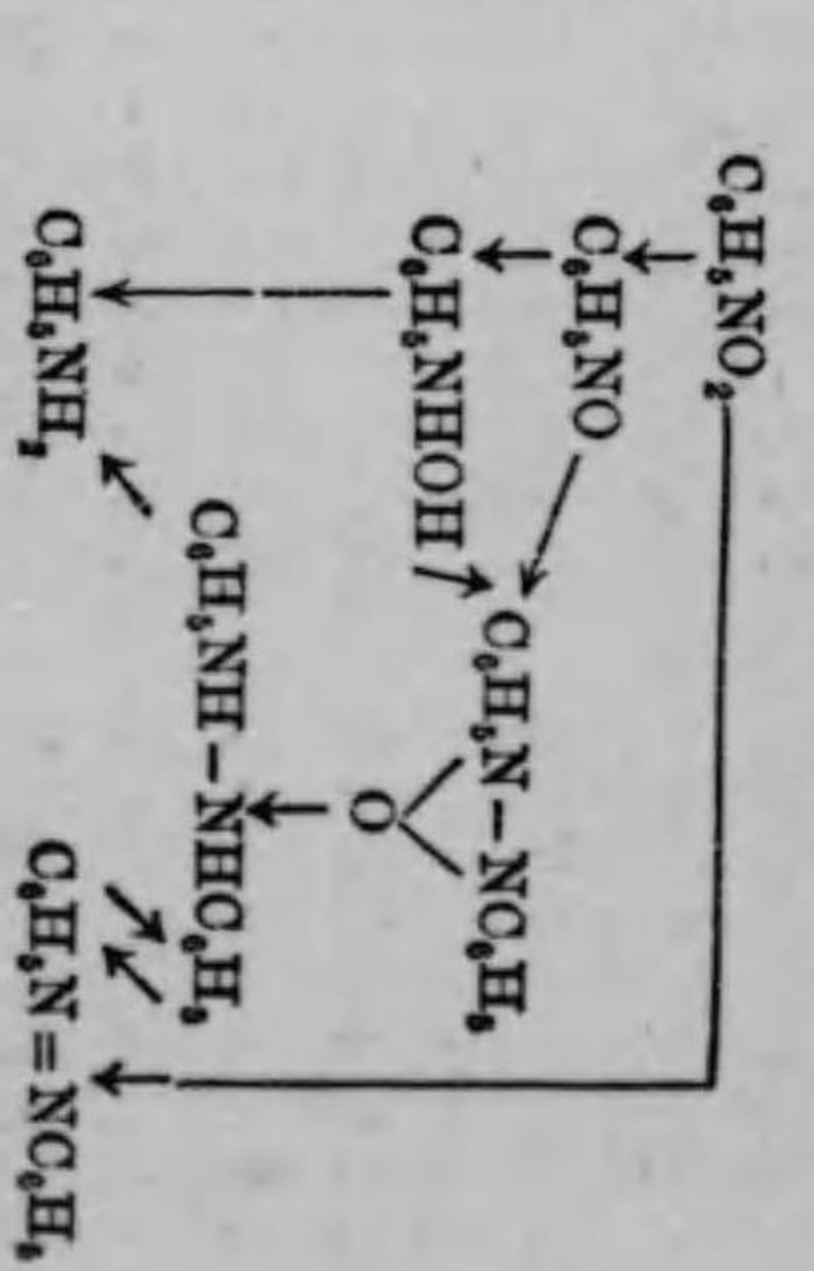
し。之れ其の還元作用の終結したるときなり。然れ共此の「ニトロ、ベンゾール」の還元せられて「アゾ、ベンゾール」となるや直接反應にあらざるが故に空氣中の酸素は幾分か此の還元作用に反抗す。従つて電解終結して水素瓦斯の發生を起したるときに至るも、尙ほ多少の「アゾ、オキシ」及び「ヒドラゾ、ベンゾール」を溶液中に含有せり。故に水素の發生するに及び直ちに電流を切斷せず、尙ほ僅かなる電流を以て暫時の間引續き電解せば「アゾ、オキシ、ベンゾール」を除去する事を得べく、電解終了後之れに空氣を吹き込むときは「ヒドラゾ、ベンゾール」を去る事を得べし。去れば此の方法により容易に純粹なる「アゾベンゾール」を良好なる電流及び物質能率を以て作る事を得るなり。

此の「アゾ、ベンゾール」は又「ヒドラゾ、ベンゾール」に還元し得べきものなり。然れ共此の者は「ニトロ、ベンゾール」より弱き復極作用を有するものなれば「アゾ、ベンゾール」を生ずるに適當なる電流密度に於ては水素を發生し充分なる作用を受けず。故に其の電流密度を前者の二分の一乃至四分の一に減じ、其の温度を同一に保ちて電解せば次式により「ヒドラゾ、ベンゾール」に還元せらるる



斯くの如くにして「アゾ、ベンゾール」が悉く還元を受けたるときは又水素を發生す、而して「ヒドラゾ、ベンゾール」は最早電流により還元せられざるを以て、其の生成能率は甚だ良好なり、故に其の液を冷却せば純粹なる結晶物を得るを以て、此の種の電解は藥品製造上大なる應用を有するものなり。今此の「ヒドラゾ、ベンゾール」の尙温暖なる溶液を熱せられたる硫酸中に傾射せば「ヒドラゾ、ベンゾール」は其の分子内に於て位置の轉換を起し「ベンチデン」となる。
(VII) C₆H₅NH · NH₂ · C₆H₅ → H₂N · C₆H₅ · C₆H₅ · NH₂

此の者は難溶性の「ベンチデン」硫酸鹽となりて結晶するものにして、人造染料製造の貴重なる原料なり。此の者は「アゾ、ベンゾール」の酸性「アルコール」溶液を電解的還元し處して製造する事を得れ共、此の場合には避くべからざる副變化を起し「チフェニン」を伴生す。「チフェニン」は色素を作るに有害なれば「ベンチデン」の製造は全く前者の方法を取れり。此の「アゾ」並に「ヒドラゾ」



酸性電解質に於ける「ニトロ、ベンゾール」の電解的還元によりて起る處の副變化は「アル

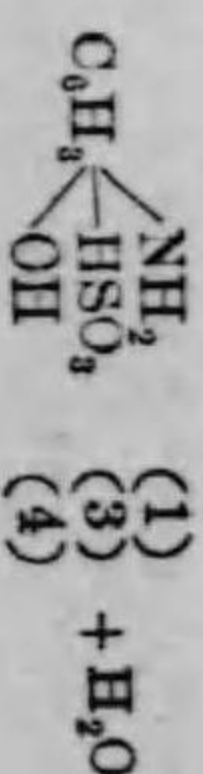
カリ性電解質の場合と全く其の趣を異にす、即ち酸性電解質に於ても亦第一反應起らざるにあらざると雖も他の可成的反應の總て防壁せられたるときに於てのみ起るものなり。此の反應により生じたる「アゾ、オキシ、ベンゾール」は更に「ヒドラゾ、ベンゾール」に還元せられ位置の轉換によりて「ベンチチン鹽類」に化す事既に陳べたるが如し。然れ共通常の場合に於ては「フェニール、ヒドロキシル、アミン」は第一反應を受けずして位置の轉換を起して「バラ、アミノ、フェニール」を生ず。



此の變化は「フェニール、ヒドロキシル、アミン」の量一定せる場合にありては其の電解液強酸性なる程其の反應速度大なる者なり、故に此の法は種々の母體の「バラアミノ」化合物を造るに使用せらるゝものなりとす。然れ共其の原料たる「ニトロ」化合物に於て其の「バラ」の位置(即ち第一對第四の位置)既に塞がるときは水酸根は「アミド」基に對し「オルト」(第一對第二)の位置を取るものとす。例合は



又發煙硫酸の存在せるときは「アミド、フェニール」の「サルフォン酸」を作る。



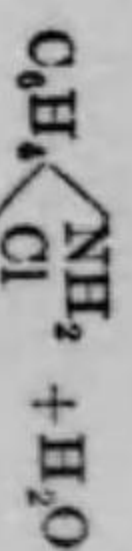
又濃厚なる鹽酸又は臭酸の水溶液に於ては



の如し。而して酸性電解液に於て「フェニール、ヒドロキシル、アミン」は白金電極に對し強き複極作用をなすものにあらずと雖も、決して全く無能にあらざるが故に、若し酸性度弱く、第八の反應速度かならざる場合には「アルカリ」性電解液の場合の如く、多少の「アニリン」を常に混生せしむる者なり。

第八反應により生じたる「アミド、フェニール」は又種々の副變化を受く。即ち電解液中「アルコール」を混せば「エステル」を作るべし。

「フェニール、ヒドロキシル、アミン」は「アミド、フェニール」の代りに「バラクロー、アニリン」を作り、之れに少量の「オルト、クロー、アニリン」を混す。

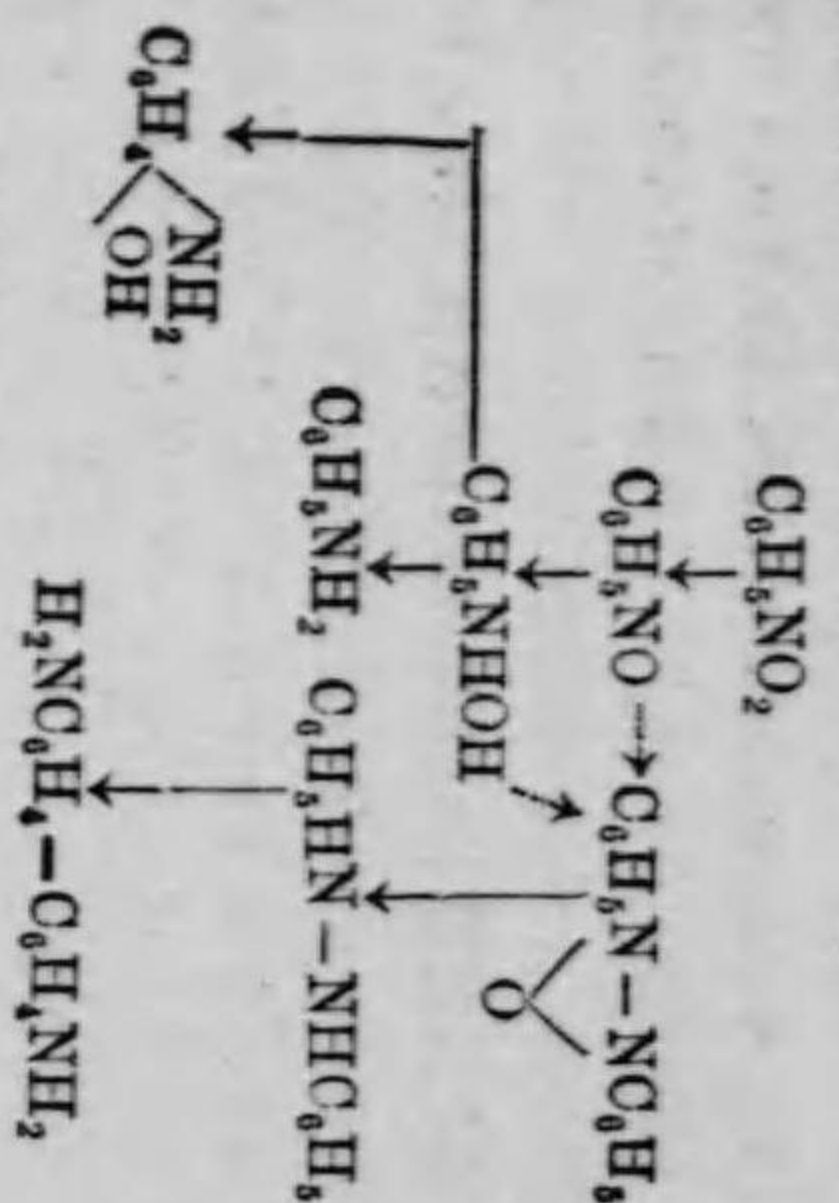


此等種々の反應は強き酸性電解液に於て「ニトロ、ベンゾール」を電解還元するとき、多くは同時に起るものにして、其の相互間に順序ある事なし、而して其の副變化の種類は酸性弱き或は「アルコール」の附加せるときは、尙一層増加する者にして「アゾ、オキシベンゾール」の生成も亦此の時萌芽し來るべく、從つて「アニリン」「バラ、アミドフェニール」「フェネチチン」「アゾ、オキシベンゾール」及び「ベンチチン」も亦其の還元生成物として來るものなり。

斯の如く種々の生成物ありては何れも皆之れを純粹に製造する事能はず。故に其の種々の反應の内何れか一の反應速度をして他より逸ならしむる事を得ば其の反應は簡單となり、其の生成物は純粹となるべきなり。此の目的は其の陰極材料の選擇により達し得らる

ゝものにして、銅極を使用し、其の電流密度を大ならしめば「アニリン」を生じ、他の生成物を生ぜざるべし。而して銅極を使用すと雖も若し其の酸性度強きときは「アミドフェニール」「クロー、アニリン」等は其の生成速度を増加するを以て可成弱酸性度を使用するを宜しとす。

りて其の詳細を研究せられたるものありと雖も、工業上「ニトロ、ベンゾール」の場合の如く緊要ならず。故に今之れを省略して左に「ニトロ、ベンゾール」の誘導體を作るに必要な條件を陳べ以て實際作業に便せんとす。但し其の條件は「ニッケル」製網極を陰極とし、鉛極を陽極に使用したるときに適當するものなりとす。



(三)「アニリン」の製造法 「ニトロ、ベンゾール」四十瓦を「アルコール」三十瓦に溶解し、更に鹽酸二十二瓦、及び第一鹽化錫一瓦を水二百五十瓦に溶解し、之れを前者に攪拌しつゝ加へて乳狀液となせしものを陰極電解液となす。陽極電解液は九%の硫酸を素焼圓筒に入れて陰極電解液中に挿入す。電解温度は二十乃至四十度にし、陰極電流密度は十乃至十二「アンペア」とす、此の操作に於ては電流能率八十%、物質能率八十五%にして純粹なる「アニリン」を得べし。

(四)「アゾ、オキシ、ベンゾール」の製造法 「ニトロ、ベンゾール」三十五瓦を二、五%の苛性曹達液二百四十瓦に加へ、素焼圓筒中に入れて陰極電解液となし、硫酸曹達の酸性稀薄溶液を陽極電解液とす。常温に於て陰極電流密度五乃至七「アンペア」の割合にて二十

乃至二十一「アンペア」時の電流を能く攪拌せられつゝある液中に通せば六十%の物質能率を得べし。

(五)「アゾ、ベンゾール」の製造法 容器は高き細きものを使用し、上部三分の一は使用せずして逆流冷却器の作用をなさしむ、陰極電解液には「ニトロ、ベンゾール」二十瓦と結晶醋酸曹達五瓦とを七十%の「アルコール」二百瓦に溶解したるものを用ひ、陽極電解液として冷飽和曹達液の鹽素を含有せざるものを使用す。温度は最初は六十度なるも漸次上昇して、終に沸騰點に達せしむべし。其の電流密度は六乃至九「アンペア」にして約十七、五「アンペア」時を送電せば水を發生し初むべし、然るときは其の電流密度を降下して尙一乃至二「アンペア」時を送電すべし。電解畢れば空氣を吹き込みて「ヒドラゾ、ベンゾール」を酸化す。其の電流作業能率は八十%、物質能率は九十%に達す。

(六)「ヒドラゾベンゾール」の製造法 容器並に陽極電解液は「アゾ、ベンゾール」の場合に同じ、陰極電解液には「アゾ、ベンゾール」十四、八瓦(「ニトロベンゾール」二十瓦より造られたるもの)と結晶醋酸曹達五瓦とを七十%の「アルコール」二百瓦に溶解したるも

のを用ひ、其の温度は沸騰點とし、陰極電流密度は一乃至三「アンペア」とす。四・四「アンペア」時を送電したるの後之れを冷却し、更に〇・五「アンペア」時を送電す、其の電流作業能率は八十%にして、物質能率は九十%なり。

第三節 難還元體の電解的還元

難還元體として通常目せらるゝ處のものは酸化劑にあらず、亦復極物にあらざるものにして、其の還元を行ふには或る一種特別の電極を以て、水素の過剰電壓を高くし、其の陰極電圧を大にして初めて其の還元目的を達するものを云ふ。有機化合物中「カーボキシル」群を含めるものは即ち之れに屬す。此の者と「ニトロ」群を含めるものの被還元力の差は甚だ大なるものにして、「ニトロ、ベンゾ、フェノール」の如き兩群共に存在するものを「ニツケル」又は銅極を以て還元せば一見明瞭すべし。即ち「ニトロ」群は完全なる還元を受け居るにも拘はらず、「カーボキシル」群は何等變化を示すことなし、故に此の「カーボキシル」群を含める化合物を電解還元にして良好なる結果を得んと欲せば、其の陰極材料と

して鉛、水銀及び「カドミウム」を使用すべし、特に其の還元作用が鉛等よりも一層強しと雖も液體なるが故に使用上不便なるを以て多く鉛を使用す。此の目的に適する鉛は其の表面特別の施行を受け、粗にして稍々海綿狀たるを宜しとす。且つ電解液の循環を能くする爲め、鉛の表面に無数の小孔を穿ち濕砂を以て其の表面を摩擦し、二十%の硫酸中にて凡そ半時間、「アンペア」の密度を以て電解酸化を行ひ、過酸化物にて被覆せしめ、然る後冷水にて洗滌して一二分間熱湯中に浸漬し、沸騰せる「アルコール」を以て洗ひ然る後空氣中にて速かに乾燥せしむ。

此の鉛極を以て「ケトン」の還元を行ふに當り、其の變化は三種に分岐す、即ち次の如し。
(1) $2 >CO + 2H \rightarrow \Delta(OH) - (OH)CO \Delta$ 「エナコン」の生成式
(2) $>CO + 2H \rightarrow \Delta CHOH$ 「ヤンダリ」アルコール生成式
(3) $>CO + 4H \rightarrow CH_2 + H_2O$ 「デッキシ」化合物生成式
第一及び第二反應は通常「ケトン」の還元により共に起る所者なれ共、第三反應は尿酸誘導體酸性「アマイド」及び酸性「イマイド」の還元によりて生ずるものなりとす。

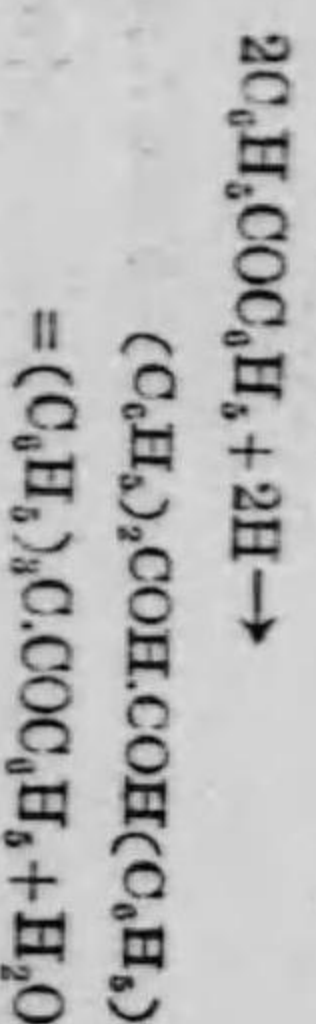
此の種の電解的還元において「ニトロ」化合物の場合に於けるが如く、副變化又は縮合等を起すものなり。例へば「アルカリ」液に於て「アセトン」は「メチル、オキサマイド」及び「フヤロン」となり、酸性の液に於ては「ヒナコン」は「ビナコリン」を生ずるが如し。而して此の還元には、何れも皆強き電流密度（電流の強さと陰極液量の比）を要し、副變化を拒ぐが爲め電流密度を大にすべし。其の他の經驗によれば、此の還元作用を起すに當り、温度高きときは純然たる化學的副變化を起す速度を増加するが故に可成的低温度を使用するを宜しとす。

一「ケトーン」の電解的還元 「ケトーン」の還元は「アルカリ性、酸性何れの液」にても行ふ事を得るものにして、其の溶劑としては水若しくは稀薄なる「アルコール」を使用す。而して電氣導性を増す爲めに、醋酸曹達、硫酸又は磷酸を凡そ一乃至二%附加す。「アルカリ」性の液に於ては「セコンダリー、アルコール」を作るを以て普通となす者なれ共、脂肪族の「ケトーン」に於ては「アルカリ」の縮合作用を高むるを以て、「セコンダリー、アルコール」を生じ難し、然し芳香族の「ケトーン」に於ては其の縮合作用を減少するを

以て「セコンダリー、アルコール」のみを生ずべし。今其の一例を掲ぐれば「ベンゾフェノン」三十瓦、結晶醋酸曹達六瓦を「アルコール」五百瓦及び水百瓦に溶解し、圓筒を陰極とし、電流密度〇・六「アンペア」を以て、「アンペア」時の電流（理論上八・九「アンペア」にて可也）を通せば九十%の物質能率を以て「ベンゾ、ヒドロール」を生ずるが如し。



酸性の溶液にありては、普通化學法（亞鉛と硫酸とにて）の還元し得ざる脂肪族の「ケトーン」と雖も能く還元せられて「ビナコリン」又は「セコンダリー、アルコール」を生ず、而して芳香族の「ケトーン」は主に「ビナコリン」を作り、脂肪族は「アルコール」を造る。「ビナコリン」は又其の儘に存在せずして、「ビナコリン」に變ずるの傾向あり。例へば「ベンゾ、フェノール」を温暖なる溶液にて高き電流密度を以て電解せば「ベンゾ、ヒナコリン」を作るが如し。



然れ共其の電流密度小にして陰極周囲に生じたる「ビナコリン」の集中すること少なく、

其の温度低きときは「ビナコリン」を作るの速度緩なるにより、電流の作用は「ビナコリン」を更に「ベンゾ、ヒドロール」に還元すべく、更に又進みて、「デフェニールメタン」に還元すべし。

今鉛に代ふるに水銀を以てせば、同一「ケトーン」に於ても其の「ビナコリン」を作るよりは、其の「アルコール」を作るの量増加し來るものなり、故に「エルブス」及び「アラント」氏は十%の硫酸三百瓦中に「アセトン」三百瓦を溶解して鉛極を使用し、〇・五「アンペア」の密度を以て十乃至十六度の温度に於て「イソプロピル、アルコール」百二十瓦と「ビナコン、ヒドラート」六十瓦とを得たりしが「ターフェル」及び「シュミット」氏は四%の硫酸五十瓦に「アセトン」十五瓦を溶解し

陰極作用



陽極作用

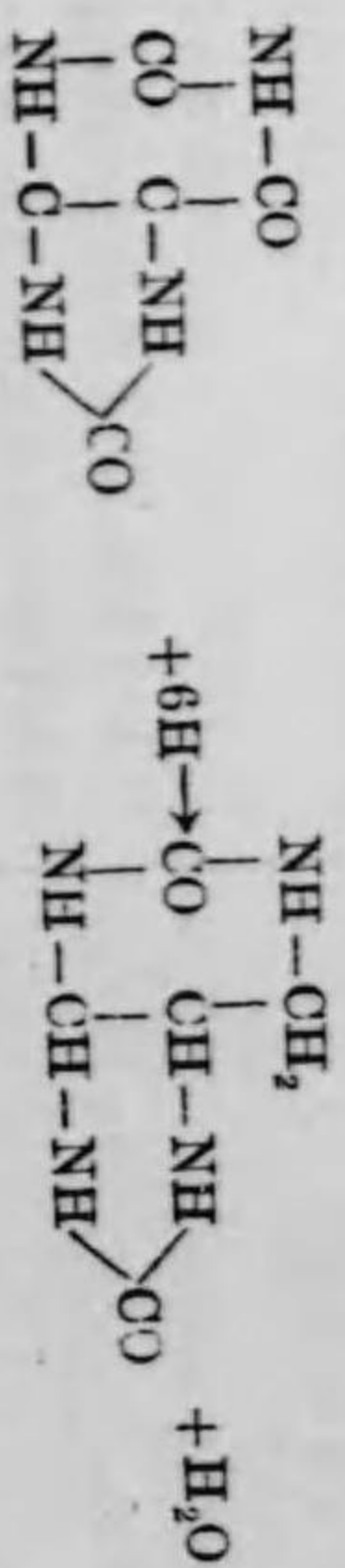


性「イマイド」の電解的還元 此等のものを稍々強き硫酸中に溶解し鉛極を以て電解

せば趣味多き生成物を得る事は「ターフェル」及び其の同僚諸氏によりて發見せられたり。而して此の電解に於ては酸性度は非常に重要

なる影響を示すものにして、其の適當なるは可成的濃厚なるも、其の原料を分解せざるを度とす。

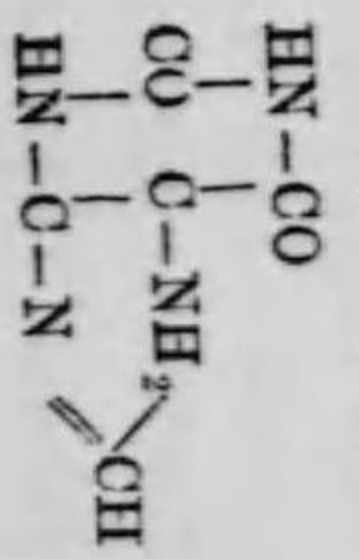
尿酸は普通の化學的方法にては還元せずと雖



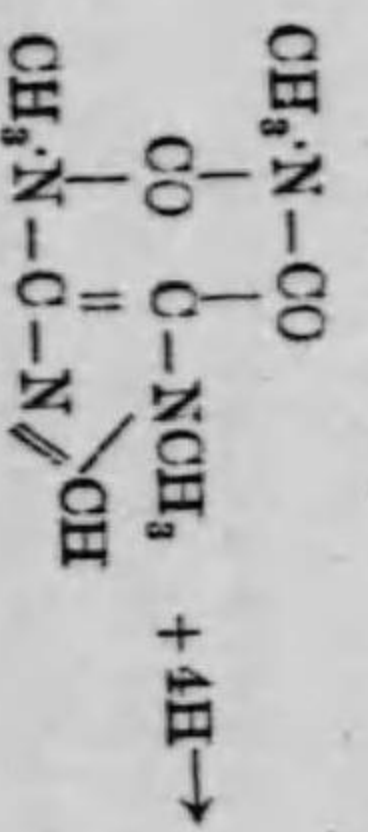
も七十五%の硫酸に溶解し、五乃至八度の温度に於て可成的急に還元せば殆んど全部を「プロロン」に變ず。
次表は右の反應式を示したるものなり。

今此の種の還元を制限して一個の「カーボキシ」ル」をCH₂に變ぜしむるに止むれば「デソオキシ」化合物を得べし。例へば尿酸に類せる

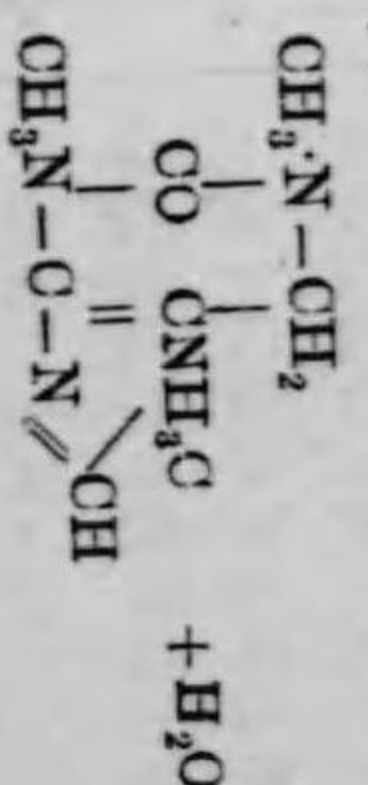
「カンニン」



「カフェイン」

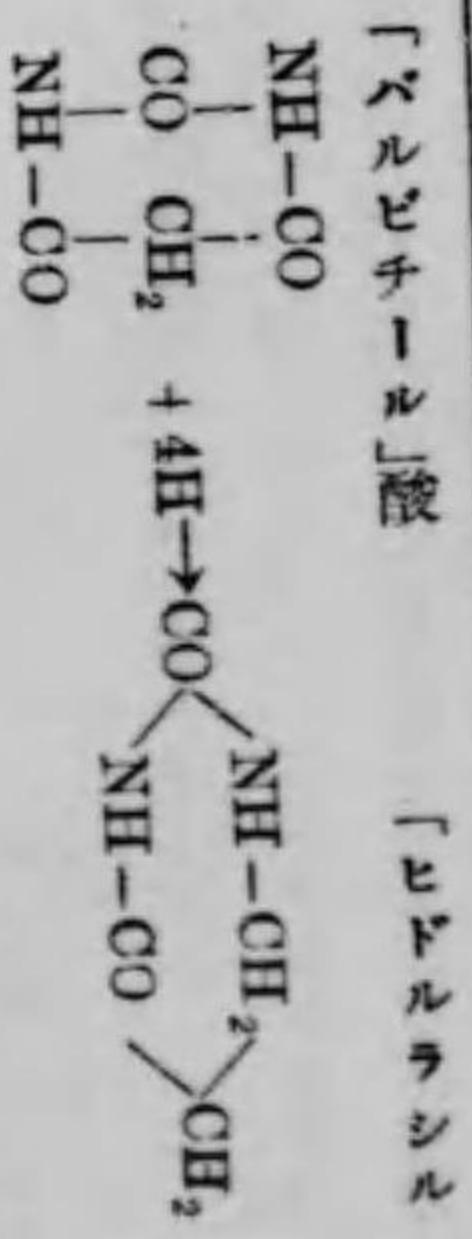


「デソ、オキシカンニン」

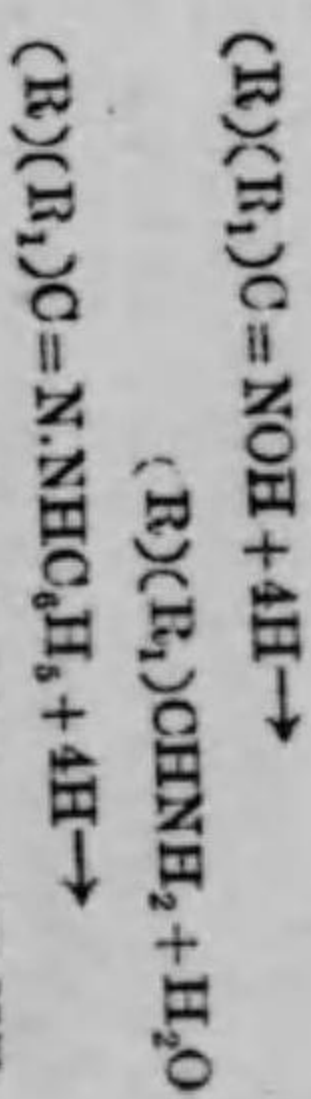


此の「カフェイン」の還元は容易なるものにして、五十%の硫酸を用ゐ、十八度の温度に於て二乃至十二「アンペア」の密度を以て電解せば、容易に其の全部を還元する事を得るなり。

尿酸の酸化物及び其の誘導體も電解的還元を受くるものにして、其の一個の「カーボキシル」の還元と、二個の還元により種々の生成物を生ず。



又「オキシム」並に「ヒドラゾン」も五十%の硫酸に於ては鉛極を以て容易に還元せられ「アミン」となる。



此の反應は一般に應用せらるゝ必要なるものにして「アセト、オキシム」を五十%の硫酸中に溶解して、二十%の溶液となし、電流密度一五「アンペア」電流密度一五〇「アンペア」(一立に付)を以て十乃至二十度の温にて電解的還元せば六十六%の物質能率を以て「イソプロピル、アミン」を得べし。

第四節 不飽和化合物の飽和

「エシリン」化合物を還元して飽和せる炭化物となすは容易なりとす。

其の陰極には通常水銀を使用するものにして「フマル」酸、「アコニト酸」、「チンムト酸」の如きは容易に其の飽和に化する事を得るなり。然れ共此の類の反應は未だ充分なる研究を受けたるものなし。「ピリジン」も鉛極を以て還元を受くるときは容易に「ピベリジン」に化するものにして一分の「ピリジン」を十%の硫酸十分に溶解し、十二「アンペア」密度を以て定量的に變化せしむる事を得べし。



第五節 其他の諸實例

(一) 「オレイン酸」より「ステアリン」の製法
「ベテブセン」氏は遊離した「オレイン酸」を酸性液に於て、隔壁を用ゐ、陰極水素を作用せしめて、之れを「ステアリン酸」に還元する事に成功せり。

氏は先づ十瓦の「オレイン酸」を取り九十%酒精の百五十瓦に溶解し、稀硫酸(一・四)三瓦を加へ、此の中に稀硫酸を満したる素焼圓筒を入れ「ニッケル」網を陰極とし、白金を陽極

とし、二十「ボルト」、「一・三五「アンペア」」の電流を用ゐて三十乃至三十五度の温度に於て四時間半電解したる後、陰極液を冷却したるに「ステアリン酸」は結晶状を呈して析出したりと。尚ほ同様の液を用ゐて陰極より發生する水素量を測定し、還元消費する電流能率を計算して種々の研究を遂げしが、硫酸の濃度〇・一規定以上の液に於ては全く、還元作用を呈せず。〇・一規定の液に於ても電解の進むに従ひ(即ち硫酸濃度の減少するに従つて)漸々其の効果を増す事を知る。而して「オレイン酸」の濃度は大なる影響を有せず。

又同一の溶液を硫酸に代へ(鹽酸を加へ百瓦の溶液に規定鹽酸五瓦の割合)〇・一規定硫酸を陽極液として實驗したるに其の結果は前者と同様なりしが、鹽酸の場合に於ては電解液調製後時日を経るに従ひ即ち「オレイン酸」の鹽酸に觸るゝ事長きに從つて、著しく其の効果を増す事を知れり。(電解中は漸々効果は減少しつゝあるも)此の現象は時日の経過するに従つて鹽酸の「オレイン酸」と化合するに因る者にして、之れは特に「オレイン酸」の醋酸溶液に鹽化水素瓦斯を通じたる者を用ゐて實驗したる結果の良好なるによりて證する事を得べし。

一般に鹽酸を用ゐたる者は硫酸を用ゐたるものよりも良好にして、殊に電解中陰極液には時々酸を附加して電圧の規定以上に高まるを防ぐ様注意すべし。尚ほ電流密度の増加は其の効果を減じ、白金、鉛、亜鉛、水銀等を「ニッケル」に代用する事、及び鹽化金属を陰極液に附加する事、酸性液の代りに「アルカリ」液を用ふる事は何れも大なる影響を示さず。

(二) 靑藍より白藍の製法 此の方法は亞硫酸鹽類の存在に於て、電解により靑藍を白藍に還元するに在り。其の温度は微温にして、隔膜を使用するも、或は使用せざるも可なり。若し之れを用ふるときは陽極は鹽類若しくは酸類溶液となし適當の極を選ず。此の方法は簡單にして且つ電氣も少量にて足れり。之れによりて藍を建つるを得べく、又固形體として白藍を製造する事を得べし。此の固形白藍は可なり空氣中にて安定にして、之れを製造する際には、電解液は宜しく「アルカリ」性にならざる様注意すべし。若し「アルカリ」となるも極微に止め置くを要す。

(三) 蔞酸より「グリコル酸」の製法 此の方法によれば蔞酸は之れを殆んど全部「グリコル酸」に還元する事を得べし。電解槽には隔膜を用ゐ、電極は鉛にして高壓電流を用ふ。陰極

液は結晶硫酸七百分水三千三百分及び、三十%の硫酸一千百分に溶解したるものなり。電流は陰極の表面積一平方毎に二十五乃至二百五十「アンペア」を用ゐる電解液を攪拌し、且つ之れを温むる事を要す。陽極液は三十%の硫酸を用ふ。電解の終りたる後石灰を以て陰極液を中和し、石灰の残部は之れを硫酸を用ひて取り去るものとす。陽極液の古きものは之れを次回の陰極液製造に用ふ、硫酸は或は之れを二十%の鹽酸を以て代ふる事を得べし。此の時は「ゴリコル酸」を得んが爲には之れを蒸發して去らざるべからず。

第二章 過硫酸鹽の製造法

第一節 過硫酸鹽の性質及び用途

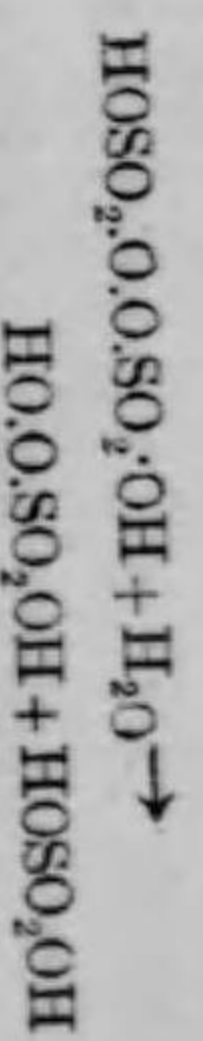
過硫酸鹽は一般に硫酸鹽を或條件の下に電解的酸化して得られ、未だ甚だ大なる用途を有せず。市場にあるは多くは加里及び「アンモニウム」鹽なり。抑も硫酸鹽を電解して過硫酸鹽を得るは「ペリテロー」氏によりて發見せられ、「バイヤー」並に「ビルゲヘル」氏によりて其の性状を明らかにせられたり。此の性質を知るは過硫酸鹽を製電するに必要なる條件を明らかにする

を以て先づ其の性質を陳べんとす。過硫酸は遊離状態にては甚だ分解し易き酸なるも、其の鹽類は完全なるものにして硫酸の如く、鉛及び「バリウム」鹽によりて沈澱を生ずる事なし。又強き酸化力ありて容易に第一鐵鹽を酸化す。故に其の定量法は之に基くものなり。過硫酸は斯くの如く酸化力に富めりと雖も沃度加里を分解して沃度を遊離せしむる力は甚だ緩慢なり。此の者の構造は過酸化水素の水素を「サルフォン酸」にて置換したるものと見る事を得べし。

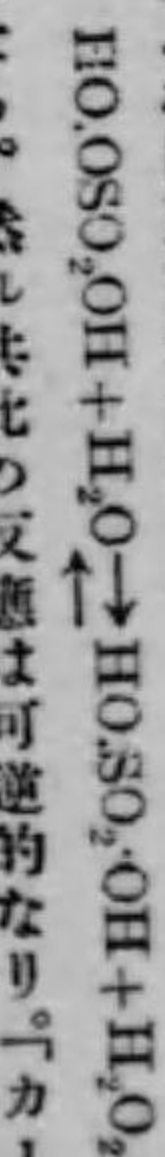


故に二鹽基性の酸なり。今此者の鹽類に硫酸を注加せば一種の變態を生ずべし。即ち過硫酸は「アニリン」を酸化して「ニトロペンゾール」に變ずるの力なきに此の變態はよく其の力を有す。此の反應は「カーロー」氏によりて發見せられたるが故に此の變態を名けて「カーロー酸」と云へり。今「カーロー酸」に炭酸「バリウム」を加ふれば分解して其の全部を硫酸「バリウム」に變化して、沈澱するも「磷酸「バリウム」にては過剰の硫酸を沈澱するのみ。故に之れを濾過せば遊離せる磷酸と「カーロー酸」を得るなり。然れ共此の濾過液を精製して「カーロー酸」のみを獨立せしむる事はせず

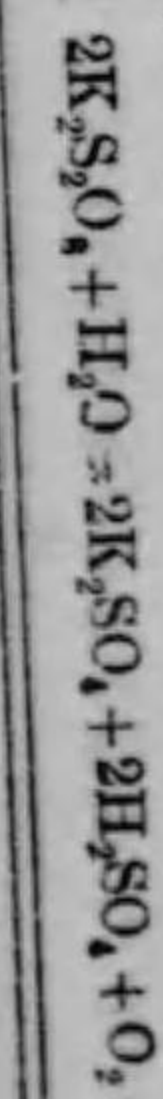
故に其の成分は直接に定むる事はざるも其の酸化力の強きと其の内に含有せらるる無水硫酸の量より考ふれば其の成分は $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 = \text{HO}_2\text{SO}_2\text{OH}$ として一鹽基性の酸なる事を知るべし。「カーロー酸」は又能く沃度加里を分解して沃度を發生せしむる力あるを以て容易に過硫酸と「カーロー酸」を定量し得るものなり。過硫酸の「カーロー酸」に變ずるは一種の加水分解にして次の反應によるものなり。



此の反應は硫酸の濃度大なる程神速なるものにして、純粹なる水中にては殆んど其の變化なく、四十%の硫酸中にては零度の温にて約二日間にして大抵此の變化を畢るものなり。又此の「カーロー酸」も稀薄なる水溶液に於ては常温に於て安定なりと雖も、之れに硫酸を加ふれば又加水分解を受け。

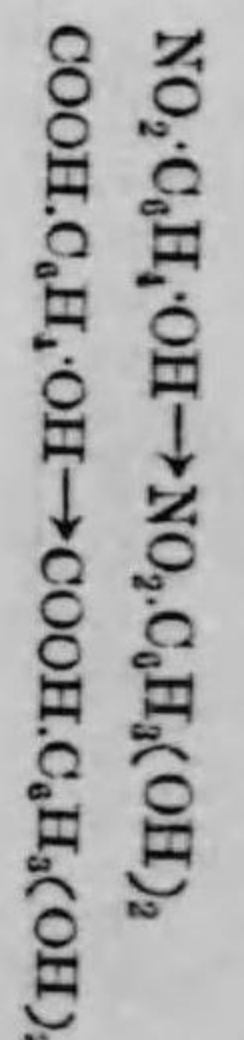


なる。然れ共此の反應は可逆的なり。「カーロー酸」は又過酸化水素の如く「チタン酸」を褐色になし、過マンガン酸鹽を褐色するの力なし過硫酸及び其の鹽類の水溶液は温たければ又更に分解して酸素を出すべし、例へば、

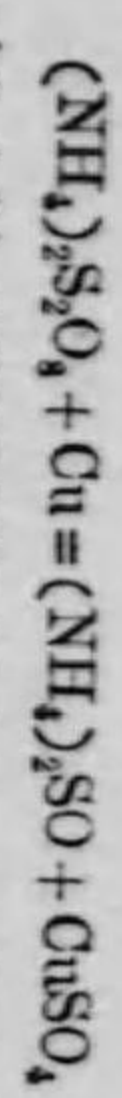


となるも此の反應は又常温に於て甚だ緩慢に起るものなり。故に其の「アンモニウム」又は加里鹽を三十度の温(神速に作業せば五十度)にて飽和せしめて之れを冷却結晶して精製する事を得。然れ共其の温度高きときは其の分解盛んにして酸素の發生活潑なり。固體の過硫酸アンモニウム並に「カリウム鹽」は安定なる化合物なりと雖も他の鹽、例へば「バリウム鹽」の如きは不安定なるものにして、漸次分解を受け、酸素、硫酸及び硫酸「バリウム」又は「カーロー酸」に化すべし。

層溶解作用を促進し、遂に適度の濃度を有する陰極を得、鐵其の他金属中及び鑽石、粘土等に存在する「クロム」、「マンガ」を重クロム酸及び過「マンガ」酸鹽としての定性定量に用ゐらるるも、亦此の性質に依る銅版製造にて從來の硝酸の代用として用ゐるは瓦斯の發生なくて可ならんか。色素製造に置換せられたる「ベンゾール」核に作用して直接水酸基を生ず。例へば、



其の他類似の酸化作用は多く色素製造に用ゐらる。過酸化水素製造に濃硫酸と過硫酸、或は其の鹽類とを混ずるときは、更に高き酸化物なる「カーロー酸」を生じ、之れが水を酸化して過酸化水素を作る。例へば加里鹽を用ふれば、



且つ一般に過硫酸鹽の酸化作用は極微量の銀「イオン」により接觸的に強く促進せらる。寫眞陰畫の減力劑として過硫酸アンモニウムを用ふるは即ち此の二性質を利用したるなり過度の曝寫にて生ぜし過剰の銀像は該鹽にて溶解せられ、生じたる銀「イオン」は更に一

第二節 過硫酸の製法

遊離せる過硫酸は稍々濃厚なる硫酸の電解によりて良好なる能率を以て生ずるも其の電流密度大なるときは其の酸の濃度を稍々低からしむる事を得べし、次表は酸の濃度と電流密度と電流作業能率との關係を示すものなり。

常温に於ける硫酸の比重	一立中硫酸の量(瓦)	陽極密度五アンペア	電流作業能率(%)
一・一五	二二九		同百
一・二〇	三二八		七・〇
一・二五	四一八		二〇・九
一・三〇	五一〇		四三・五
一・三五	六〇五		五一・六
		同五十	七一・三

一・四〇	七〇二	二・三〇	六七・七	七五・六
一・四五	七九八	三二・九	七三・一	七八・四
一・五〇	八九六	五二・〇	七四・五	七一・八
一・五五	九九六	五九・六	六六・七	六五・三
一・六〇	一〇九六	六〇・一	六三・八	五〇・八
一・六五	一二〇二	五五・八	五二・〇	
一・七〇	一三一二	四〇・〇		

即ち其の濃度餘り強きに過ぐるときは、其の能率却つて悪しく、又電流密度を高くして、寧ろ其の酸を淡くする方、其の結果宜しきなり。之れ濃厚なる硫酸は生じたる過硫酸を變じて「カーロー酸」になすの力大なるが爲めなりとす。又「カーロー酸」は強硫酸中にて分解して

硫酸濃度 (%)	電解せし時間 (時)	電解終了後試験迄の時間 (時)	百分の活性酸素を分ち得る各の有する比 (%)
二〇・〇	一・〇	二〇	二二・六六
四〇・〇	一・〇	二〇	二二・六六
五五・〇	〇・五	二〇	二二・六六
七〇・〇	〇・五	二〇	二二・六六
八五・〇	〇・五	二〇	二二・六六
一〇〇・〇	〇・五	二〇	二二・六六

されば濃厚なる酸を使用せば電解後暫時にして「カーロー酸」に變ずるを以て遊離せる過硫酸を得んと欲せば、可成的稀薄なる酸を使用すべし。過硫酸を精製するには其の液に炭酸バリウム

過硫酸の性状は前陳せるが如し、故に之れを製造せんと欲せば可成的低温度を使用すべし而して其の製造法は強迫的酸化作用なれば陽極も可成的大ならしむべし。従つて其の陽極材料は平滑なる白金の豫め熱したるを宜しとす。其の電流密度も亦可成的高きを使用すべし。然れ共密度大なるときは陽極の温度上昇するを以て能く之れを冷却して決して三十度を超過せしむべからず。粗面なる白金又は鍍白金電極、「イリヂウム」、「パラヂウム」等は陽極としては尤も不適當なり。電解液の濃厚なるは過硫酸を造るの作業を容易にし鹽素及び弗素イオン」の存在は好結果を與ふるものなり。

過硫酸は陰極の還元作用を容易に受くるものなり。故に隔膜を以て其の接觸を妨げざるべからず。

第三節 過硫酸「アンモニウム」の製法

遊離せる過硫酸を造るは右の如く困難なりと雖も、其の鹽類を作るは容易なるものなり。其の電流作業能率は硫酸鹽の濃度と共に増加する者にして飽和液に於て最も良しとす。而して硫酸アンモニウム」は常温に於て非常な

る濃厚溶液を作り、且つ其の酸化作用を加速し、又能く結晶するを以て過硫酸鹽中最多く製造せらるゝものなり。此のものを造るには十八度に於ける飽和溶液を素燒器に入れ之れに平滑なる白金板を挿入し、此の素燒器(或は「ブーカル」質の隔膜)を五十%の硫酸中に浸し、電解を行ふものなり。

ものなるが、其の濃度の減少するときは電流能率も亦比例して減少するものなり。今飽和電解液の濃度が電解と共に減少するを防ぐ爲め常に硫酸アンモニウム」の結晶を加へつゝ電解したる場合(A)と、初め飽和溶液を使用し電解と共に其の濃度の減少するを其の儘とし電解を進行せしめたる場合(B)とに於ける電流能率を比較せる結果を見るに表に示すが如し。

時間 (分)	電流能率 (%)		温度	電圧 (二時間平均)
	A	B		
三〇	九五・五	八一・五	九〇	九七
六〇	九四・五	八一・五	九〇	九七
九〇	九四・五	八一・五	九〇	九七
一二〇	九四・五	八一・五	九〇	九七

りて甚だしく高めらるゝを以てなり。過硫酸の場合には後者にして電流密度の増加により能率の増す事は已に「エルプス」氏發見せり。然れ共略一定の限りありて百分には達せず。殊に電圧は共に増大するを以て電力より考ふるときは却つて比較的低密度を以て電解する方利益あり。例へば約一平方厘米に付一〇「アンペア」程を可とす。此の電流密度にては、通常の電解に於ける密度に比しては遙かに大なり。従つて等しき電流に對する白金面積は小なるを可とし、經濟上却つて利益あり。

之れを見るに約三十度迄は電流能率順次に減少したれ共、四十度に及びて急に減少せり、之れ温度が電解的酸化に及ぼす一般影響以外に、過硫酸アンモニウムが此の温度にて分解し初めたるに起因す。

要するに低温にて電解を行ふときは電流能率可なるものなれ共、要する電圧は稍々大にして、結局電力に對しては利益なく、冷却剤を多く要し、却つて不利益なり、常温に於ても充分良好なる能率を得る故に結局は常温に於てするを可とす。

四 隔膜を用ゐざる方法

以上の方法は何れも隔膜を用ふる方法にして電流能率も電力能率も亦可なり。然れ共隔膜法の不利益とする點は電壓の損失あると、機械的及び化學的に強き、殊に陰極溶液として硫酸を用ふる限りは、之れに強きものを要する二點あり。近來電氣抵抗少なくして且つ隔膜作用大なる及び化學的機械的に強き隔膜の製造せらるゝもの多しと雖も、略同様の結果を得らるれば隔膜なきものに加かざるなり。隔膜を用ゐざるものありては、過硫酸鹽が陰極に於ける還元を防ぐ事最も重要にして目下用ゐられ及び提議せられたる考案を見るに次の如し。

(イ) 少量の重クロム酸加里を加へ電解液を常に弱酸性に保ちて、陰極表面に水酸化クロムの薄層を造り、過硫酸鹽の還元を防ぐ方法、此の方法によるときは素焼器を廢し、平滑なる白金板を陽極とし、白金網を陰極とし、「クロム鹽」を使用し陽極電流密度一平方粉に付五十「アンペア」以て電解せば凡そ隔膜を使用したる場合と同一の電流作業能率を以て大に其の電壓を節約する事を得べし、此の反應は、
 $2SO_4 + O + H_2O \rightarrow 2SO_3 + 2OH$

なるが故に遊離せる「アンモニア」を生ず、而して此の「アンモニア」は酸化作用を受けて酸化水素となるを以て、其の電流作業能率を損す。故に時々硫酸を加へて遊離「アンモニア」を中和し硫酸鹽となすべし。然れ共其の硫酸を加ふる程度は水酸化クロムの隔膜を破壊せざるの程度なれば、其の酸の濃度は決して一規定に達せしむべからず。

(ロ) 陰極に於ける電流密度を大にす。陰極の電流密度を少なくとも一平方粉に付二十「アンペア」とすべし。電流密度の増加するときはその電流能率も亦増加するものなり。例へば十「アンペア」のとき二十五%なるに、五十「アンペア」のとき五十%、百五十「アン

ペア」にて六十%、三百「アンペア」にて七十%に達するものなり。電解液は陰極の近傍に少しも「アルカリ」性を呈する液層の生ぜざる様に強酸性ならざるべからず。

第四節 過硫酸加里其の

他の製法

過硫酸加里及び曹達鹽も亦前と同理により作る事を得るも、過硫酸アンモニウムの如く能率良好ならず。此等の場合には電解液中に弗化水素、鹽酸等を添加するとき良好なる能率を得らると言はる。此過硫酸鹽は硫酸加里の直接電解によりて製造し得べしと雖も、其の電流能率極めて微々たるものなるを以て先づ硫酸アンモニウムを製造し、然る後炭酸加里にて處理するを常とす。而して此際生成する炭酸アンモニウムは再び硫酸を以て處理し硫酸アンモニウムを回収を行はざるべからず。茲に於てか其の

之を改良し硫酸鹽より直接に過硫酸加里を得らるゝ事となりたり。即ち過硫酸アンモニウム溶液中に中性硫酸加里、若くは重硫酸加里を固形に於て作用せしむるにあり。斯くの如くして得たる硫酸アンモニウムは再び電解に處し過硫酸鹽の製造原料に供せらる。更に尙改良せられたる結果は、電解槽中に於ける硫酸アンモニウムに直接固形硫酸加里を添加し得る事、及び電解は電流能率八十%以上にて實行し得ると同時に、還元は一乃至二%以上にて超過する事なきを以て隔膜を用ふる要なしと。

過硫酸バリウムを作るには、先づ、過硫酸アンモニウムを作り、之れを水酸化バリウムにて復分解せしめ造るものとす。過硫酸曹達は其の溶解度著しく大なる故を以て製造極めて困難なりと雖も、之れ亦加里鹽と同様の方法によりて極めて容易に製造し得らる。然れ共此の場合に於ては溶解度の關係上隔膜の使用を必要とす。

四 空中窒素固定工業

第一章 電氣孤焰に依る

空氣の酸化

空氣中の酸素と窒素とを化合せしめて酸化窒素となし、硝酸又は硝酸鹽を得る方法は、遠く一七八四年に有名なる英國の化學者「カベンツシュ」氏の發見に濫觴す。氏は空中窒素が水素瓦斯燃焼の際に酸素と直接結合するを認めたり。又た其の電氣火花によりてよく結合するを發見せしは、「ベツトガー」氏其の第一者にして、之れ實に一八五八年の事に屬す。而して此の現象を利用して更に積極的に出で、人工を用ゐて空中窒素より硝酸を製出せんとせし嚆矢としては、佛國巴里に於ける「ルフェーブル」夫人を推さざるを得ず。之れ一八五九年にして前記「ベツトガー」氏に遅るゝ事一年の後なりとす。該装置は一種の球形容器に四管を設け、其の内二管には白金電極を挿入し、他の一管より空氣を送り、最後の二管よりは酸化窒素及過酸化窒素を含める空氣を排出せしめ、之れを水中に誘導して以て硝酸を製出するにあるとす。此の装置の特徴とする所は操作を連續的に行ひ得る事でありしも、此の際に於ける電氣火花は感應「コイル」に由來せるを以て、其の繼續時間は至つて短少なる弊あるを免れざりき。其の後「ペロー」氏出で、一八六一年空氣中に於ける硝酸の生成量は火花の長さに比例する事

を主張し、一八六七年に至りて「シーメンス」氏發電機を創案し、降りて一八九五年「ナヴィユ」及び兩「ギユイ」の三氏は、電極の間に生じたる瓦斯を急速に火花より遠ざくる考案をなせしが又た同年に於て、一方「ペロー」及び「クロービエー」兩氏始めて高壓の然も交流電流を利用したる發見あり。尙ほ同一目的に對し一八九六年「ボンナ」、「ル・ロワイエ」及び「ファン・ベルジャン」三氏の孤光焰を利用したる、或は一八九九年の「マツクドール」及び「ホルム」兩氏の交流電氣に依る孤光焰を利用したる、何れも此の以後の事に屬したり。偶々一八九八年英國「プリストル」に於て、「クルークス」氏が所謂小麥問題なる題下に一場の演説を試み、窒素問題の輕視すべからざるを述ぶるや、天下騷然として一時世人の視聽は該問題の上に翹集し從ひて空中窒素固定に關する幾多の考案も爾後接踵し提出せられたりき。然れ共此等の考案も只案出せられたりと曰ふに止まるもの少なからず。從つて之れを實際に應用して能く効果を收め得たるもの無かりしが、一九〇二年に至り初めて「ラヴジョーイ」及び「ブラツドレイ」兩氏の方法を以て、米國「ナイヤガラ」瀑布の水方を利用し二百萬圓の資金により工

業的に硝酸の製造を試みしが、不幸にして未だ技術上の完成を得難く、遂に一九〇四年に至り其の製造中止の悲運に遭遇せり。

元來高壓電氣を使用すれば、一定電力に對する酸化窒素の收量を増加すべき事實の如き、已に其の當時に於ては問題にあらずして、其の際に於ける趨勢としては寧ろ一定量の電力に對して、如何にせば可成多量の空氣を弧光燭面に接觸せしめ得るやの問題を、唯一の解決方針とせる觀なきにもあらざりき。偶々「サロモン」及び「レイマン」兩氏の弧光燭と光盤との關係に就て研究せるあり。諸君「クリスチアニヤ」大學に於ける物理學教授「ビルケランド」氏も亦之れに就て實驗する所あり、遂に一八六一年に至り「プリニツカー」氏も亦弧光燭を磁場内に入れば、該燭は爲めに擴大して扁平となり、且つ同時に四邊の空氣は褐色の蒸氣を含むに至るを觀察せし事あるに想到して、「アイデ」氏と計り之れを空中窒素固定の上に應用したり。之れ今日の所謂「ビルケランド」氏盤にして、前記「プリニツカー」氏の實驗が實に其の基礎をなせるものなり。然れば若し此の點に關して「ビルケランド」及び「アイデ」兩氏の發明なるものに特徴とすべき點ありとせば前記「ビルケ

ランド」氏盤そのものにあらずして、實に之れを空中窒素固定法の上に利用したるにありと曰はざるべからず。蓋し其の當時に於ては前述の如き方針によりて一定電力を幾多の弧光燭に分ち之れによりて空氣をして各弧光燭に分配し、以て空氣の弧光燭に接觸するの機會を多からしむる事を期したるなり。然るに「ビルケランド」及び「アイデ」兩氏の發見せる所によれば、一定電力例へば「キロワツト」に對する酸化窒素の生成高は、之れを只一個の弧光燭のみに就て云へば電力そのもの増加するに従ひて増加すと云ふにあり。此の事實は右燭盤の作用よりして當然歸納されたる結果に外ならざるべしと雖も、然も之れ極めて重要な發見にして硝酸石灰製造今日の發達を促進せしめし原因は、固より他に種々あるべしと雖も又た此の事實の發見にも歸せざるべからざる事實あり。何となれば右發見の意味は畢竟するに一定電力の酸化窒素を合成する効率は、實驗室内に於て小規模に行ふ場合よりも、實際に大規模に行ふ場合に於て更に一層大なるを示せるに外ならざるが故なり。

實に一九〇三年の初期「ビルケランド」及び「アイデ」の兩氏が其の在住地たる「クリスチアニヤ」の實驗室内に於て小規模の電氣燭を用ひて試験を行ひ、良く其の効果を收め次ぎに「フロツグナーキレン」なる地に於て多少規模の大なる試験を行ひ、更に又た其の規模を擴大して「アンカレヨッケン」に於て試験を爲し、遂に一九〇四年「ワスモエーン」の地に於て其の製造を稍々大規模に着手するに至るまで、都合三回の實驗試験を経たるものにして、從つて事實上の製造は一九〇四年以後に始まるものと云ふべく、實際操作を繼續して行ふに至りしは、漸く一九〇五年五月二日「ノットーデン」に於ける工場に始まりたるものなりといふ。斯くして獨り「ビルケランド」及び「アイデ」兩氏に至りて始めて之れを工業的に利用して能く成功するを得たり。

始め「ビルケランド」及び「アイデ」兩氏の自己發明にかゝる電氣燭に就て試験を行はんとするや、先づ資本金五十萬「クロイネ」を以て諸君窒素會社を創立せしが、幾何もなくして其の資金に缺乏を來たし、又如何とすべからざる困難に遭遇せしが、偶々瑞典知名の銀行家「ワルレンベルグ」氏の不斂盡力によりて、別に又た資本金五百萬「クロイネ」を以て諸君電氣化學工業株式會社なるものを新設するを得たり。此の間兩發明者は約百萬

「クロイネ」を消費し、漸くにして其の合成硝石の製造を事業として十分成立せしめ得るの期待を確實にする事を得たり。即ち極めて大規模の工場を「スウェーデルグアオス」なる地に設立せんとして一九〇五年資本金七百萬「クロイネ」を以て諸君電氣化學株式會社なる新會社を改めて創立し、一九〇七年の秋に至りて該工場の工事は竣成を告げたり。

然るに獨逸「ライン」河畔、「ルードウィツヒハイフェン」に於ける「バーヂツセ、アニリンウインドソーダ、フアブリック」なる會社は一八九七年以來其の當時の社長「ブルンク」氏獎勵の下に同會社實驗室内に於て弧光燭を用ひて酸化窒素の合成を研究しつゝありしが、一九〇五年に至りて「シェンヘル」氏は「ヘツスベルグ」氏の助力を得て遂に細長なる鐵管内に直立弧光燭を生ぜしめ、空氣を其の周圍に渦巻狀に運動せしめて、能く其の目的を達する事を得たり。然るに由來「ルードウィツヒ」に於ける同社の實驗室は更に一層大なる實驗をなすに不適當なりしを以て、直ちに諾威に於ける「フィスカ」なる土地をトシて更に規模の大なる實驗所を設立し、各百馬力を有せる電氣燭三個を使用して合成硝石の製造試験を行ふに至れり。而して其の結果が

良好なるの判明し來るに従ひ、此の方面に於ける獨逸資本家と先きの「ビルケランド」及び「アイデ」兩氏側の資本家とは翌一九〇六年に至りて漸次に接近し來り、遂に一九〇七年に至りて之を合同することに一決し、遂に左の二會社を創立し、尙ほ其の資本金は右の兩企業者側に於て互に等分して擔當する事となれり。

而して其の工場は「スカンヂナビア」半島各所に散在せしめ、世界最低價格の水力を利用して盛んに硝酸鹽を製出せり。現時其の使用馬力數二十萬を以て年額硝酸石灰十萬噸を産出し、將來は五十萬馬力を以て年額三十萬噸に及ぼんとする計畫なりと云ふ。

然るに又茲に「ボーリング」氏兄弟の案出（一九〇五年以來）せる方法あり。該法の前法と異なる主點は弧光燭を扁平にし、且つ擴大せしむるには前説せる如く磁力を用ふる事なく、空氣夫れ自身の壓力によるにあり。故に該法は前法に比して少なくとも弧光燭の安靜ならざる缺點あり。而して弧光燭の安靜ならざる爲め、其の生成量の比較的少なき不利あり。元來空氣よりして酸化窒素を合成する場合に於て該空氣を一旦高熱に曝露せしめたる後、急激に冷却せしむる必要あり。従つて此

高低兩溫度帶の境界を可成精密に區劃せざる可らざるに係らず、右の如く弧光燭の位置が安定ならざる場合には實際之れをなし難はざるによる。以上の缺點の外之れに加ふるに空氣の速度は事實上最高溫度に於て大にして低溫度帶に於ては反つて小なる傾向あり。更に又た弧光燭を擴大せしむるに空氣を用ひて行ふものなるが故に、酸化窒素の生成量は平壓の場合と決して異なる事なく、従つて一定量の空氣に對する濃度に至りては反つて減少するを免れざるなり。以上は其の缺點を主として記載せるものなるが、要するに本法は前二式に比して大體に於て劣るものとなし得べし。何となれば以上の諸點は本工業に最も至大の關係を有する重要な部分なるを以てなり。本法は主として「アルプス」山を中心とせる伊、奧、佛等の諸國に行はれ、其の使用電力三萬五千馬力なり。此の外米國南「カリナ」に於ける南方電氣化學工業會社は四千馬力の電力を使用して同方法を行へり。吾國に於ても近く此の方式により實施の計畫ありと聞く。

此等三方法に依りて固定し得る無水硝酸量に對する電力等は次表に示せるが如し。

方式

「パークランド」 アイデ氏爐	要すべき三相交流電源の種類 結線方法	現在使用しつゝある爐の容量「キロワット」 生成酸化窒素の濃度(%)
シエンヘル氏爐	直流及び交流併用	六〇乃至三五〇
パウリング氏爐	交流	四五〇乃至一〇〇〇
	交流	七〇
	交流	七五
	交流	六〇・一乃至一・五

右表中最良好なる「シエンヘル」法と雖も實際使用する電氣「エネルギー」の僅かに三%を窒素の化合に利用するに止まり、他の「アンモニア」合成法窒化物法等に比し、其の効率遙かに低く、且つ吸收蒸發等に多額の費用を要するものなれば、特に電力の安價なる地方に於てのみ成功すべし。硝酸鹽は爆發薬の主要原料にして、國家有事の際獨立するの必要上國內に於て製造するの要あれ共、硝酸法よりは窒素の單位量に對し、要するに電力量の遙かに少ない他の方法にて空中窒素を「アンモニア」の形態となし、更に之れを「オストワルド」法によりて酸化し、硝酸鹽を得る方經濟的に有利ならんか。之れ現時獨逸國が硝石の輸入困難なるにも拘はらず良く聯合軍と砲戰をなし得るは、只僅かに此の方法の存するあるが爲なり。顧みて我國の現状を思ふとき誰か憂へざるものなからんや。

第一節 酸化窒素瓦斯の生成

酸素と窒素と化合して酸化窒素を生成する反應は $N_2 + O_2 = 2NO$ なる方程式にて示すを得べく即ち可逆反應なり。而して此の反應は吸熱反應なるを以て(六十瓦の酸化窒素瓦斯を生成するには四萬三千二百「カロリー」の熱を吸收す)酸素、窒素及び酸化窒素の混合瓦斯内に於ける酸化窒素の濃度は、反應温度の高まるに従ひ増加し、温度の下ると共に減少す、又酸素及び窒素の濃度によりて相違すべし。

$$\frac{C^2_{NO}}{C_{N_2} \cdot C_{O_2}} = K$$

但し C_{NO} 、 C_{N_2} 、 C_{O_2} は夫々酸化窒素、窒素、酸素の濃度を表はし、 K は其の平衡恒數にして温度一定なれば一定なり。

斯の如く生成せる酸化窒素瓦斯の濃度は、酸素及び窒素の相乗積が最大なるときは、

何れの温度に於ても最高にして、其の値は相乗積の平方根に正比例す。今酸素と窒素との割合が空氣に等しき場合 $0.21 \times 0.79 = 0.16$ と、酸素と窒素とが等量なる場合 $0.5 \times 0.5 = 0.25$ とを比較するに

$$\sqrt{\frac{0.25}{0.16}} = \frac{5}{4}$$

にして、酸化窒素瓦斯の濃度の比は四對五なり。即ち酸素と窒素との混合費が等量の場合には空氣を用ゐたる場合に比して、其の生成率が二十%増大すべき筈なり。

以上の事實は既に十餘年前に「ホールズ」氏により其の後「マックドガル」氏と共同の下に研究し證明せられたり。其の發表したる成績によれば單に空氣のみにては「キロワット」時に付き硝酸三十四瓦を生ずるのみなるも、若し酸素と窒素との比 0.21 とすれば空氣のみによる二倍量の硝酸を生じたり。斯の如く酸素に富める空氣を硝酸の製造に用ふる事は甚だ有利なる事にして生成したる酸化窒素の過酸化窒素に酸化する速度を早め、延ひては水に依る吸收を有効ならしめ、殊に好都合なるは之れに要する酸素の純粋度が何等の懸念をも要せざる事等なり。酸素は他の工業の副産物として

安價に、且つ容易に供給する事を得べく、理想的の條件としては硝酸工場と酸素を副産物として産出すべき工業とが連繫して事業を營む事ならんか。例へば航空船用の水素製造、石灰窒素の製造、青化曹達の製造、工業等其の數多々あらん。現今上記の諸工業に於て生じたる酸素が如何に處理されつゝあるかを見るに、「オキシアセチレン」熔接用として其の一部分のみ利用するのみ石灰窒素工場に於て生ずる酸素は液體空氣法によりて窒素の製造を行ひたる場合の副産物なる事は勿論にして、而して又石灰窒素製造用の窒素は絶対に純粹なる事を要するが故に従つて副産物たる酸素は比較的不純なる(窒素を含む)ものなり。

空氣の増酸素に用ゐらるべき酸素は、單に酸素と窒素との混合比を略々相等しき比に昇すに要するのみなれば、純粹度は全く度外視し得るが故に、装置は簡單にして容易なること明かなれば廉價に得らるべきは當然なり。

故に増酸素空氣を使用する事は、一定量の電力によりて固定さるべき酸化窒素瓦斯の量を著しく増大し得るを以て、他方酸素製造費用を要すると雖も、前者は後者を支辨

するも、尙ほ多額の差ある事確實なり。之れが詳細の計算を述べたきも限りあるを以て省略すべし。

今攝氏二千二百度に於て生成せるNOの容積率 0.98% を基礎として各温度に於けるNOの容積率を計算し、尙ほ實驗的に得たる値と比較せば次の如し。

温度(°C)	NOの容積率(%)	
	實測	理論
1500	0.10	—
1538	0.37	0.35
1604	0.42	0.43
1750	0.52—0.80	0.64
1760	0.64	0.67
1922	0.97	0.98
2307	2.05	2.02
2402	2.23	2.35
2500	2.60	—
2927	5.0	4.39
3000	5.3	—

即ち實驗と理論と良く一致せるを見るべし。以上論述せし處は平衡に達せし場合のみを考へ、速度に就きては少しも考へざりしが、一般に化學反應は温度(°C)を上る毎に反應速度は二乃至三倍となるものにして、酸化窒素生

成及び分解の速度も温度の上昇と共に増加せしむ。今空氣を熱して生じ得る、即ち平衡に達する半量の酸化窒素を得る迄の時間を示せば

温度(°C)	時間
727	81.26年
1227	1.26日
1627	2.08分
1827	5.06秒
2227	10.6×10^{-2} 秒
2627	3.45×10^{-5} 秒

の如くにして、例へば窒素と酸素の混合物を三千度に熱すれば、第二表に見る如く非常に短時間を以て容積に於て五・三%の酸化窒素を生じ、之を急に一六〇〇度附近に冷却せば、其の温度に於て暫らくは三千度にて生成せるNOの全部を殘留すれ共、長らく放置せば其の温度に相當する平衡迄分解してNOは僅かに〇・四%となれ共、若し三千度より急に千度以下に冷却せば、第二表に見る如く其の温度の平衡に達する迄には數年と云ふ長時間を要し實際には殆ど分解せずして、三千度に相當するNOの容積率たる五・三%を保持す。即ち此等の事實より考ふるに、窒素の酸化物を製造するには、窒素、酸素の兩瓦斯體を成る可く高温度に熱し、之れを速かに千度以下に冷

却するの必要あるを了解し得べし。以上は單に熱のみに就て考へたる事なれ共、電氣的影響も存すると考ふるを至當とす。然れ共本項に於ては此等には論及せざるべし。斯くして得たる酸化窒素は更に過剰の空氣を加へし、

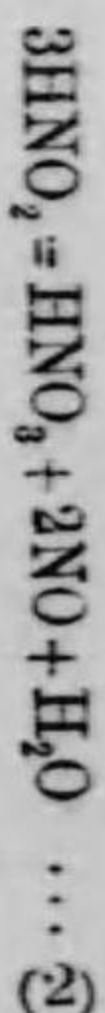
過酸化窒素となし、初めて水又は「アルカリ」に溶解せしめ得。然るに此の反應は温度高むれば逆行す。即ち過酸化窒素は酸化窒素及び酸素とに解離すると稱せらる。各温度に於ける解離の度は次表に示す如し。

温度(°C)	解離せし NO ₂ の%
184	5.0
279	13.0
494	56.5
620	100.0

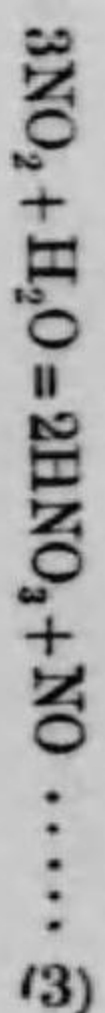
攝氏六二〇度にては全部解離して、過酸化窒素は存在し得ざるが故に、酸化窒素に過剰の空氣を加へて酸化する爲めには、必ず爐より出てたる瓦斯を、更に此の温度以下に冷却して爲すべきなりとす、次に NO を含む瓦斯を水に吸収せしめ硝酸を得るものなるが、其の際の反應は



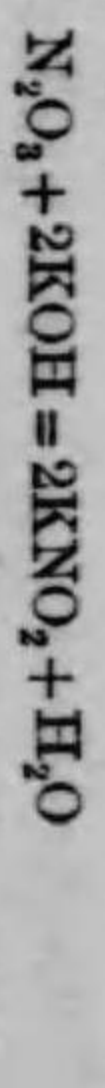
亞硝酸は直ちに分解して



即ち(一)(二)を綜合して起る變化は



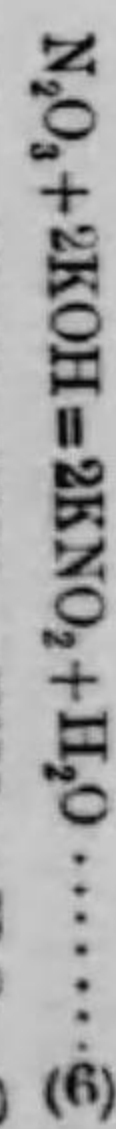
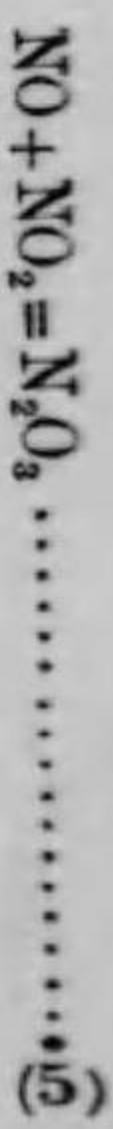
なる反應にして NO は更に其の共存する酸素の爲め NO₂ となり、殆んど全部を硝酸となし得。(3)の反應は勿論一の可逆反應にして、硝酸溶液の濃度大となれば、其の蒸氣壓に相當して蒸氣の濃度も大となり、而して瓦斯相に於て温度一定なれば或一定の平値數を有す。故に硝酸の濃度或値に達せば、此の反應は逆行せず。又 NO₂ の濃度により得たる硝酸の濃度も異り來り NO₂ の濃度大なれば得らるる硝酸の濃度も大なり。通常弧光より得らるる NO₂ の一乃至二%を含む瓦斯を常温にて水に吸収せしむれば、四十六%乃至五十二%の硝酸溶液を得らる若し NO₂ を「アルカリ」溶液中に通ずれば硝酸鹽及び亞硝酸鹽の量を得らるべし



又た NO₂ に等量の NO を混じたる瓦斯は恰も NO₂ として作用するを以て次の方程式に於て示すが如く、



り出たる、瓦斯は過剰の空氣と共存するも熱度割合に高き爲め、前述の如く酸化窒素より過酸化窒素に酸化不完全にして NO₂ 少量と NO の大部分を残存す。之れを其の儘苛性カリ」溶液中に通過せしむれば



等の反應起れども(5)(6)は其の速度大にして(7)は小なり。故に NO₂ の量は小なりと雖も直に(6)の反應によりて亞硝酸カリ」となりて消費せられ(4)及び(5)の反應の平衡は破れて進行し、之れを補給するが故に殆んど全部を亞硝酸鹽として得らるべし。

第二節 工業的酸化窒素

製造用電氣爐

以上の目的を達する爲に推奨せられたる電氣爐は其の數甚だ多かるべしと雖も、現今工業的に實用されつゝある爐は次の三種に過ぎざるべし。

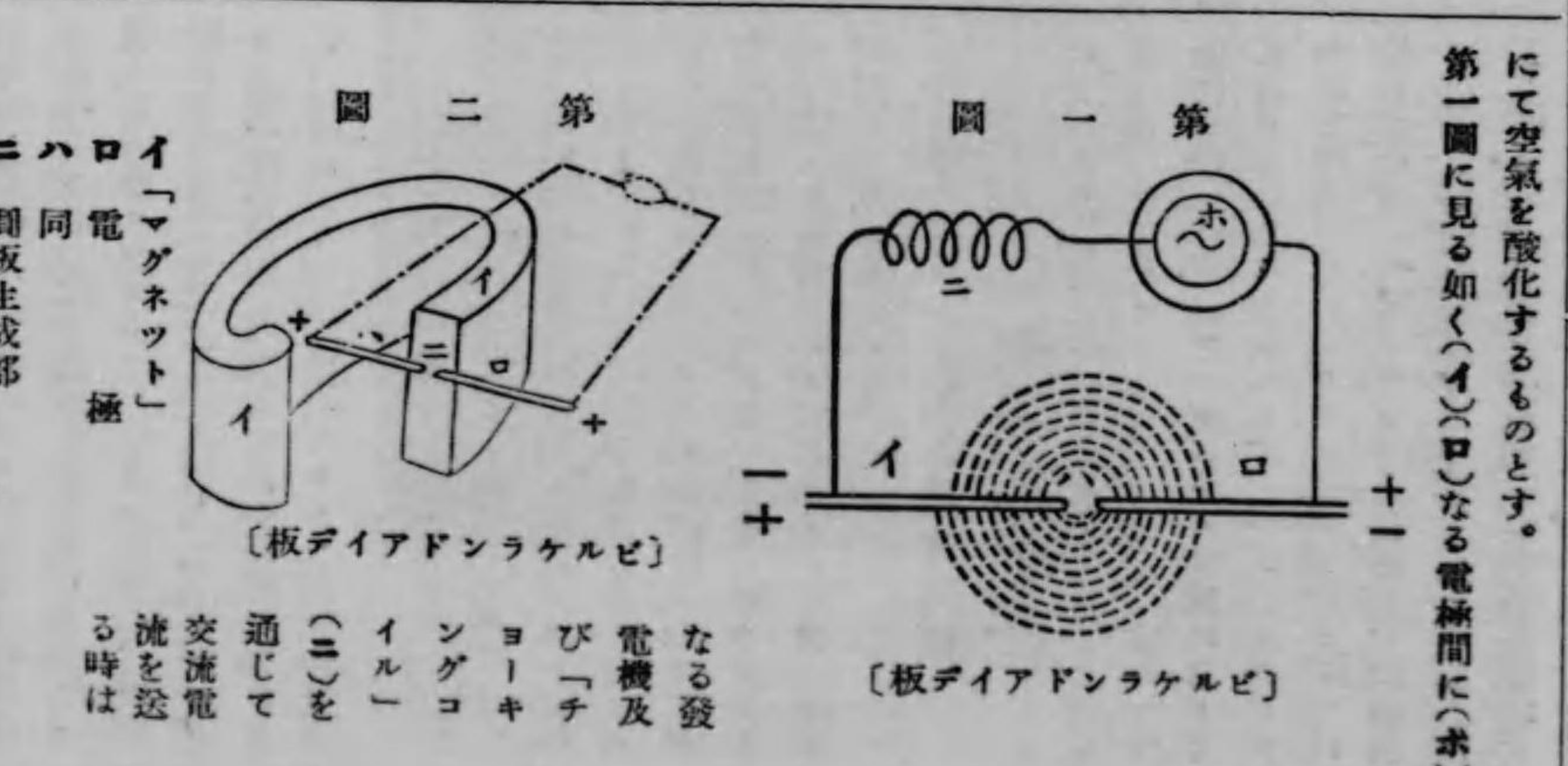
- 一「ビルケランド、アイデ」法
- 二「シエンヘル」法
- 三「パウリング」法

以上何れの電氣爐に於ても、二個の金屬電極間に交流電弧を形成せしめ、電弧は強磁力を以てするか、又は空氣の吹送によりて擴大せられ、此の電弧に向つて又は接觸せしむる如く多量の空氣を送入する如くなせるものなり。爐の設計に當りて特に注意すべき主要なる點は、

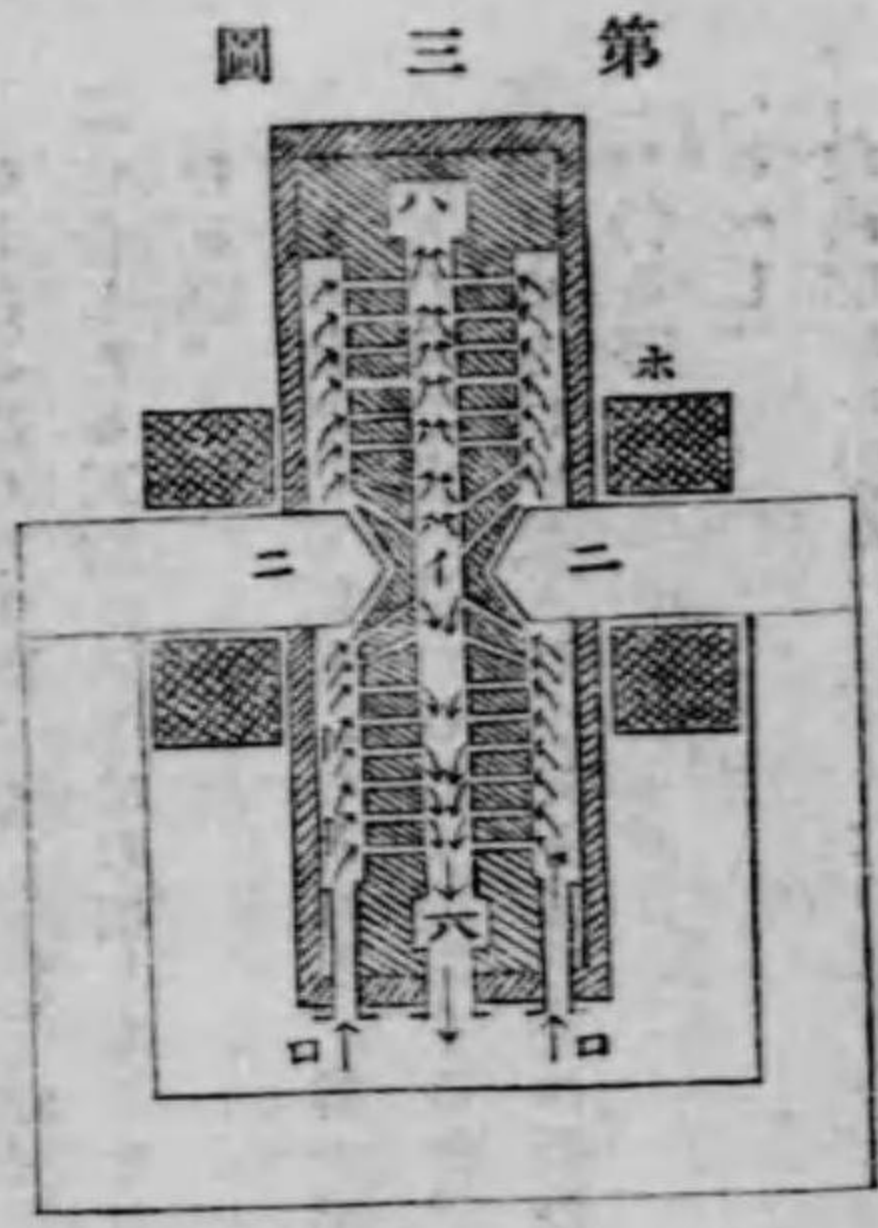
- 一 出來得る限り多量の空氣を弧光焰と接觸せしむる如くなす事。
- 二 化合したる瓦斯は迅速に取出し冷却せしむる事。
- 三 電極は出來得る限り最小となし、其の調整及び更新が容易なる如く配置する事。
- 四 電流の自動調整及び作用を連續的行なひ得る事。

爐の最高能率を得んには種々なる條件の巧妙なる調整を必要とす。各々他に影響すべき多くの要素あり。例令ば(イ)電壓及び電流は弧光焰の熱度に關係す、(ロ)窒素の壓力及び量並に弧光焰を通る夫等の速度(ハ)空氣の豫熱度(ニ)固定されたる瓦斯の冷却作用の有効度にして、更に小なる原因の多數が種々なる關係に於てあるべし。

斯の濃度及び「キロワット」時に對する生成率の上に最も重要な關係あるものにして、遅き速度は高き濃度の瓦斯を得るに適し、早き速度は「キロワット」時に對する高き生成率を得るに好都合なり。單に高き濃度の酸化窒素瓦斯を得たる例は「ハーバー」及び「ケイニツヒ」の兩氏により一〇〇耗の壓力の下に九・五乃至十%のもの、又「アロード」氏は白金電極を用ひて七・二%を「イリヂウム」電極を用ひては五・八%等にして、「イリヂウム」電極を用ひたる爲に低き結果を得たるは、弧光焰中に酸化窒素が「イリヂウム」微粒子の分解作用を受けたるが爲なりと氏は説明せり。電極の成分による酸化窒素の分解作用に就ては「ロツシー」氏の研究あり。鐵酸化物、「マンガン酸化物、錫酸化物及び銅酸化物は有害なり」と「アルミニウム」、珪素或は「アルカリ土類金屬の合金類を推奨せり。



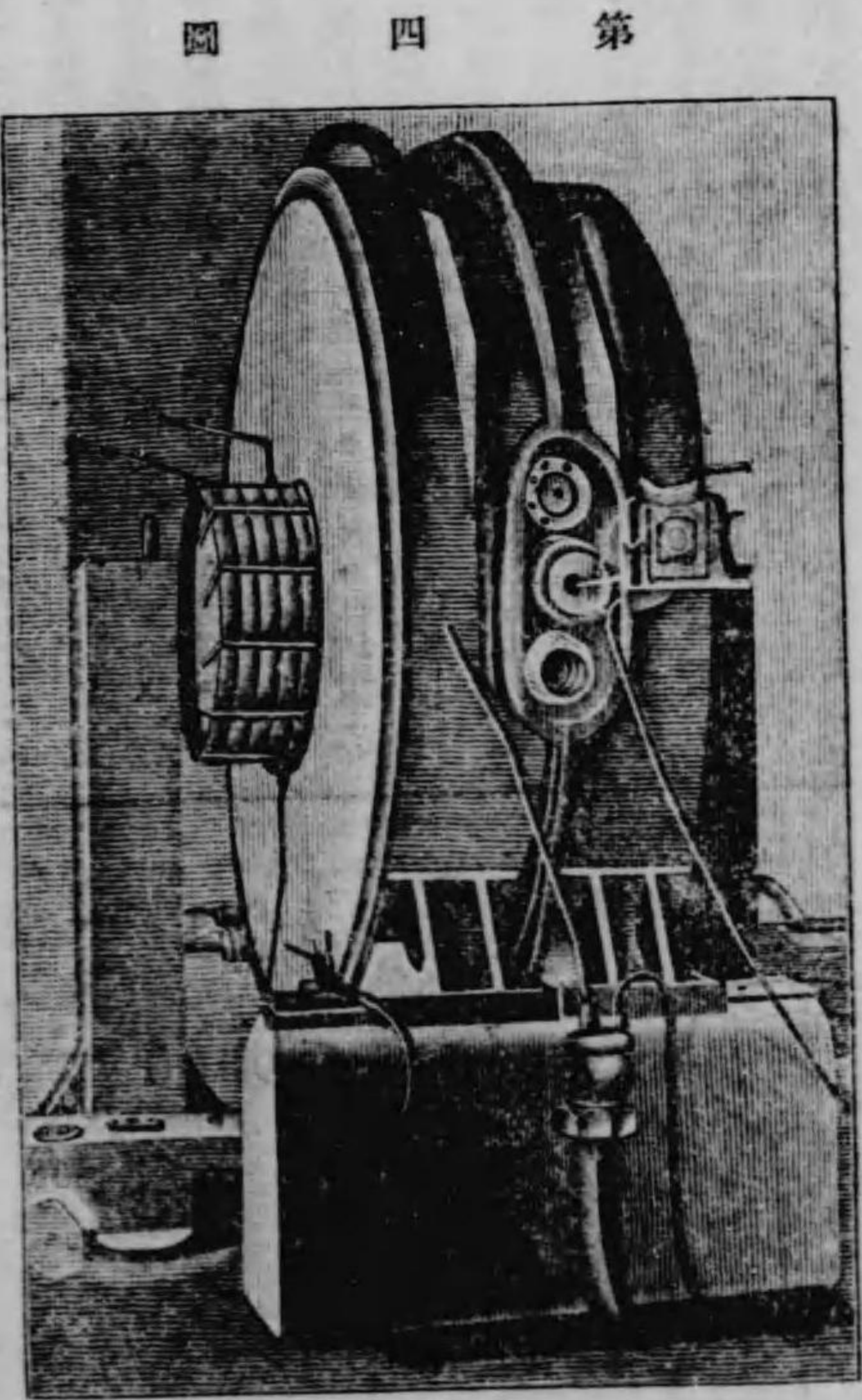
(ハ)に於て弧光を形成す。(ハ)に於て紙面と直角に強磁力を適用せば、弧光は扁平なる圓板状となり、廣き面積の高熱部を得らる之に空氣を觸れしむるは第三圖の如き構造を有する爐を使用するものなり。即ち(イ)は耐火煉瓦を以て造られたる圓板状の弧光室にして、巾五乃至十寸、直径二米にして電極は水流に



〔ビルケランドアイデ氏爐の内部構造圖〕

て冷却せらるゝ銅管にして水平に圓の直径の方向に互に一種距離に置かれ、N・Sなる磁極は(マ)、(ニ)なる「コイル」に直流通電を通じ、勵磁せられ方向は圓の面に直角なり電壓五千「ボルト」五十「サイクル」の交流を通ずれば(イ)内に一・八米の直径を有する圓板状弧光を生じ、廢熱を利用して豫熱したる空氣を(ロ)、(ロ)なる口より送入し、耐火材料に幅

射狀に入り多くの小孔より出て、弧光に觸れ(ハ)に出づるものなり。弧光の温度は約二千七百度なれ共瓦斯の爐を出るときの温度は八百乃至千度にして、一・五乃至二・五%の酸化窒素を含有す。耐火材料は周圍より空氣によりて常に冷却せらるゝ爲に、年一回乃至二回



〔圖觀外爐氏デアドンラケルビ〕

電爐を使用しつゝありと。第四圖は組立てたる電氣爐の一個を示し、第五圖は「ノットーデン」工場に於て操業しつゝある現況を示せるものなり。(二)「シエンヘル氏」法「シエンヘル氏」法は一九〇七年獨逸馬獅子會社の「シエンヘル」及び「ヘッスベルゲル」の兩氏によりて完成せられたる方法にして、一九〇七年の秋初めて瑞典南部の「クリスチアンサンド」に於いて七百「キロワット」を使用し、試験的に製造を開始せられ、以後「ビルケランド」法と合せて「スカヂナヴィア」半島の各所に大

の修理に止まり、電極は四百乃至五百時間の使用に堪ゆ此の爐の初めて作られしときは、一分八百「キロワット」の電力を消費し、一分間に空氣の二萬七千立を通じ、一「キロワット」時の電力に對し、約七十立の硝酸を得たりと、現時にありては三千「キロワット」容量の

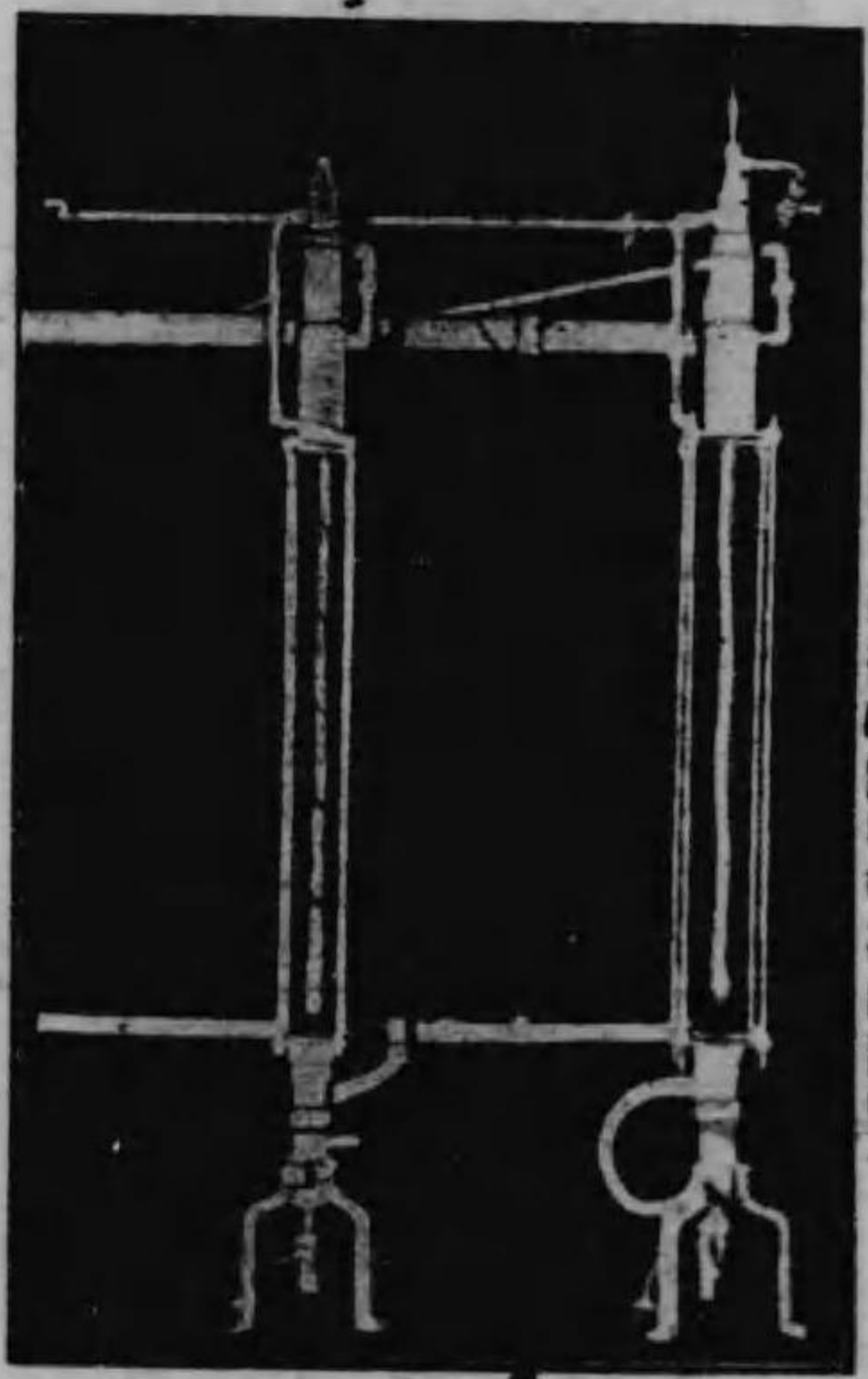
第五圖



〔ビルケランドアイデ氏爐を使用せるノットーデン工場に於ける爐室の景〕

規模に實行せらるゝ方法なり。之れが實驗に使用せる装置は第六圖に示す如きものにして、五「キロワット」内外の電力に

第六圖



〔シエンヘル氏爐の縱斷面圖〕

より、甚だ容易に實驗し得べし。圓中管の中央に白く細長く見ゆるは安定なる長き弧焰にして、弧焰を巻きつゝ上昇せる黒き細線は電導

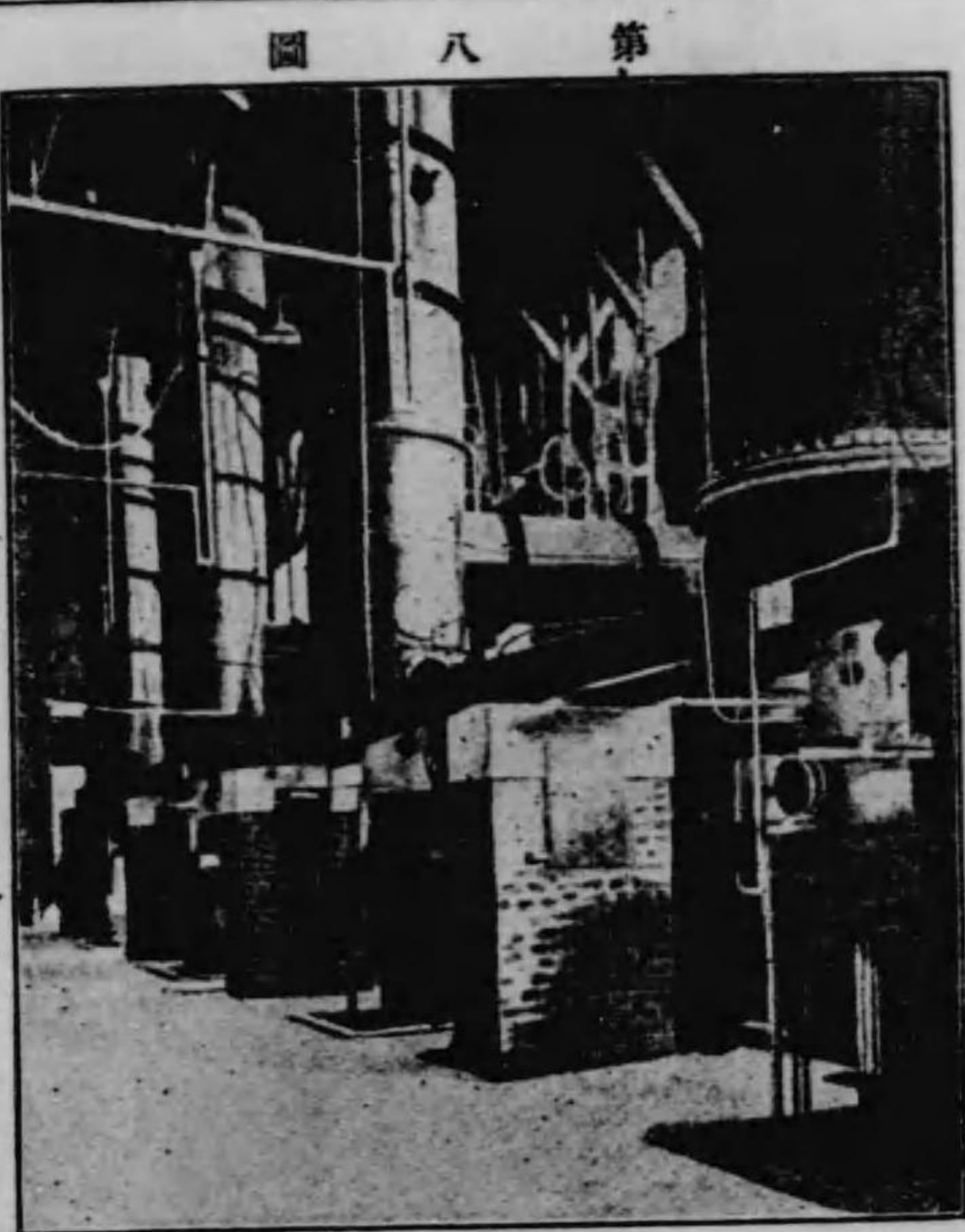
線なり其の詳細なる説明は却て其の原理を悉く應用せる現今工業的に使用されつゝある装置の構造を説く事に依りて明瞭となるべし。其構造は頗る簡單にして第七圖は其の大概を示したるもの第八圖は爐室の内部を示せるものなり(イ)なる管は主要なる反應を起さしむる處にして、高さ約七米に及ぶ底部には水冷しある銅製の圓筒(ハ)を貫きて鐵棒(カ)を挿入し、爐の他部分と完全に絶縁をなして一

第七圖

イ 冷却用水出入口
ハ 銅管
ホ 空氣
チ 冷却用水入口
又 冷却水出口
ニ 空氣送入調節器
ト 點火器
リ 酸化窒素瓦斯出口
ル 電極
リ 視穴

つの電極となし(ル)なる管を他の電極として使用す。然して取扱者の觸電による危險を防ぐ爲に完全に接地しあるものとす。(ル)管の下部の周圍には圓周に切線の方向に入れる小孔を多數設け空氣を之れより送入せしむれば

管内にて渦巻的氣流を生ずべし。其の孔数は適當なる装置により任意に開閉し得る如くなし、氣流の強さを調整し得。今此の兩電極間に四千「ボルト」以上の交流を送り(ル)管に接続せる點火器(ニ)を瞬時(カ)に接觸せしめて孤光を發せしめたる後、渦巻的氣流を激し



〔部内の室爐其と部底の爐氏ルヘンエシ〕

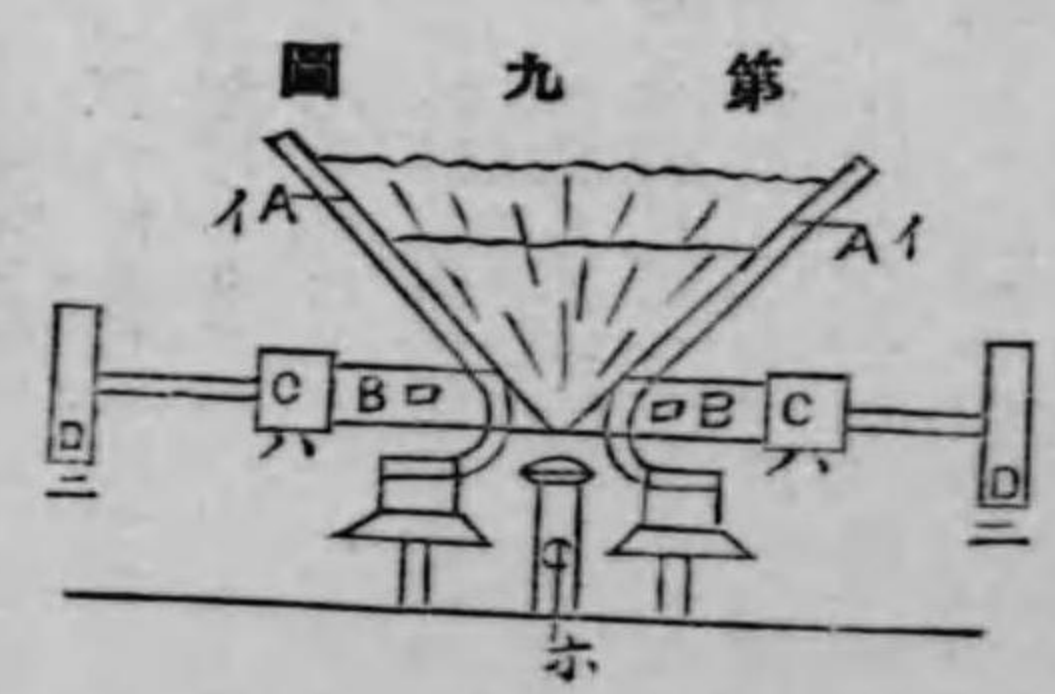
て遠く海洋の上一大水柱を造らしむる事ある等吾人の往々耳にする處なり。之れ空氣が渦巻的運動をなす場合には其の渦巻の中心が低く眞空乃至其の外圍の壓力より遙かに低位の壓力となるべきを示せるものにして、洋上の

水柱や落葉の運動や皆此の旋風の中心に生せる眞空若しくは壓力の不平均より來れる結果に外ならざるなり。此理や既に古き時代より硫酸工業に於て「マイヤー」氏によりて切線式鉛室に應用せられ、瓦斯が過卷的運動を以

て鉛室内を進行する間に上下左右の瓦斯と互によく混合するの機會を極めて多からしめ、硫酸の生成により必然的に起る成分の不均一を避けしめ以て硫酸生成の速度を増大せしめたり。而して此の電氣爐の場合に於ても瓦斯體の渦巻的運動の結果として、多少其の中心は眞空を造らんとして低壓に變じ、爲めに更に其の結果は兩電極の距離が遠く相隔たるに至るも猶ほ良く放電の實を擧げ得るに至る。

添ふて上昇し、其の接觸時間割合に長ければ其酸化窒素の濃度却つて他式より大なり、或はこは單に熱的平衡に止まらずして、電氣的平衡説の眞なるが爲なりと力説するものあれば、何れ共未だ斷定し難し。斯の如き經路を辿りて(イ)管を出てたる瓦斯は約千二百度の溫度を有するを以て(イ)管の周圍に二個の同心圓管を附し(ロ)より入る空氣を豫熱するの用に供す(圖中氣流の方向を矢にて示す)同時に瓦斯自身は冷却され約八百度附近に迄低下すべし。此の瓦斯中の酸化窒素の濃度は勿論送入空氣量によりて相違を來すべきも、約二乃至二・五なり(ル)なる電極は自由に取換をなし得るものにして、僅かに年四回の補充によりて充分なり。又(イ)管の水冷却部は弧光煙の頂部位置常に變化する爲め一部の過熱さるゝ憂少しとす。

V字形電極(A)及び空氣を放出する噴管(ホ)は其の主要部分なり電極は水冷する爲中空に納したる銅鑄管より成り其の下部に縦に細隙の溝を設け、之れに點火片とも稱すべき薄き鐵板(ロ)を挿入し、(ロ)の末端の距離は(ニ)の機構により自由に加減し得(イ)の最底部相互の距離は氣流を妨げざらんが爲め二乃至三釐となし、(ロ)の距離は二乃至三釐となすも薄板なれば氣流を妨ぐる事なざるなり。今二つの電極間に約五千「ボルト」の高電壓を與ふれば(ロ)間に火花を飛ばし(ホ)より豫め熱せられたる空氣を放出せしむ。然る時は主として氣流の爲と及び所謂電力學的作用(エレクトロ、ダイナミック、アクション)(二つの電流回路が斜に横切る際電流の方向一は交叉點より發し、他は交叉點に向ふ所の如き場合には互に反撥すとの理に同(イ)との爲め孤光は(イ)の間を添ふて吹上げ



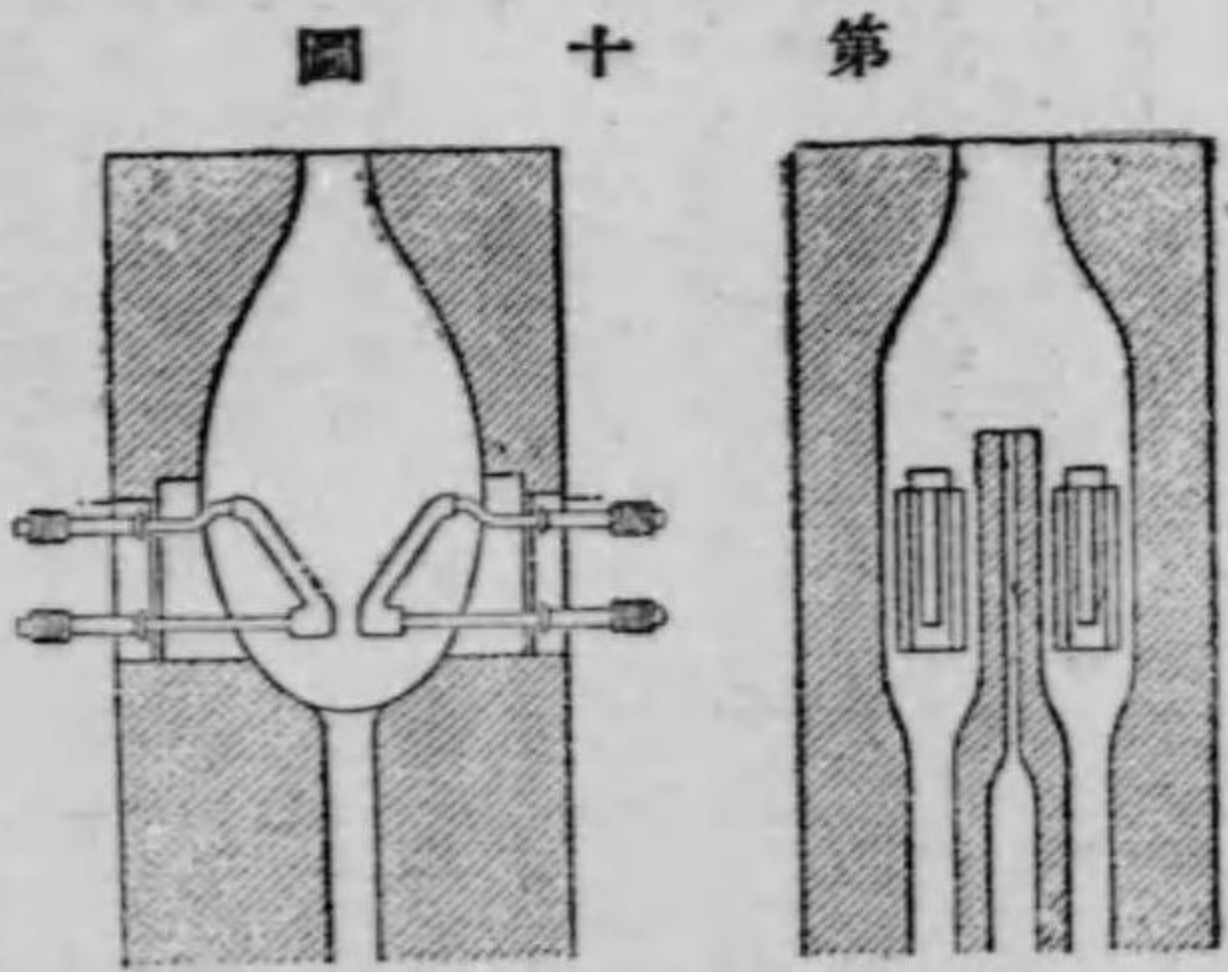
〔圖焰弧式ゲンリーボ〕

此の式に於ては電力「キロワット」時に對し、硝酸約七十五瓦にして、電爐一基の電力消費量千「キロワット」内外なりとす。

(三)「ボーリング」氏法 此の方法は一九〇六年「ボーリング」氏兄弟によりて創始せるものにして此の原理とする處は角型避雷器の理を應用したるものなり。第九圖は此の方法の概略を示せるものなり。良く結核されし

られ其の幅の長さが孤光を成立せしめ得ざる限度に至りて消滅し、交番電流の半周期毎に消滅點火は繰返され、孤光の如き時として高き一米に及ぶ一見平たき連續焰を形成す(ロ)は漸々燃え切られて距離増加する爲常に(ニ)によりて距離を調整するを要す。而して(ロ)は約二十時間(イ)は約二百時間の使用に堪ゆる如き孤光焰二個を耐火材料にて作りたる爐中に生ぜしめ之れを工業的に實施せんとせるものは第十圖に示す爐の斷面圖(互に直角に切断せる)の如きものなり。即ち中壁により區劃されたる二個の孤光室に各々の口より豫め熱せられたる空氣を送り酸化窒素を生成せしめ、共通口に通ましむ。又中壁より一度爐を出て充分冷却されたる酸化窒素瓦斯を含有する空氣を放出せしめ、生成酸化窒素の濃度を稀釋する事なしに、高熱せられし酸化窒素瓦斯等を急冷するの用に供すると共に其の吸引作用により孤光焰を延長せしむ。爐より出たる、瓦斯は溫度約千度にして一、二乃至二%の酸化窒素瓦斯を含有す。之れを煉瓦を裝填せる二個の塔の内の一を通過せしめ、充分熱せられたる時は他の一塔を通過せしめ、熱せられし塔は電爐に送らるべき空氣を通じて之れを豫熱し、斯の如く二塔を交互

に使用す。塔を出てたる酸化窒素瓦斯は更に「アルミニウム」製の冷却器を通じて酸化槽に至り二酸化窒素となし、其の一部は電爐の中壁より噴出せしめて冷却作用をなさしむる事前述せし如くなし、殘部瓦斯は吸收塔に送るものとす。



【室爐氏グンリーボ】

此の方式の電爐は四千「ボルト」五十「サイクル」にて一個約五百「ギロワット」を消費し、「キロワット」時に就き約六十瓦の硝酸を得らると云ふ。一九〇九年に埃國 Innsbruck 附近の Patsch なる處に一萬五千馬力の工場設置されしを始めとし、漸次「アルプス」附近

に於て行はるゝに至れり。我國に於ても此の方式による硝酸製造の開始されんとする計畫中なりといふ。

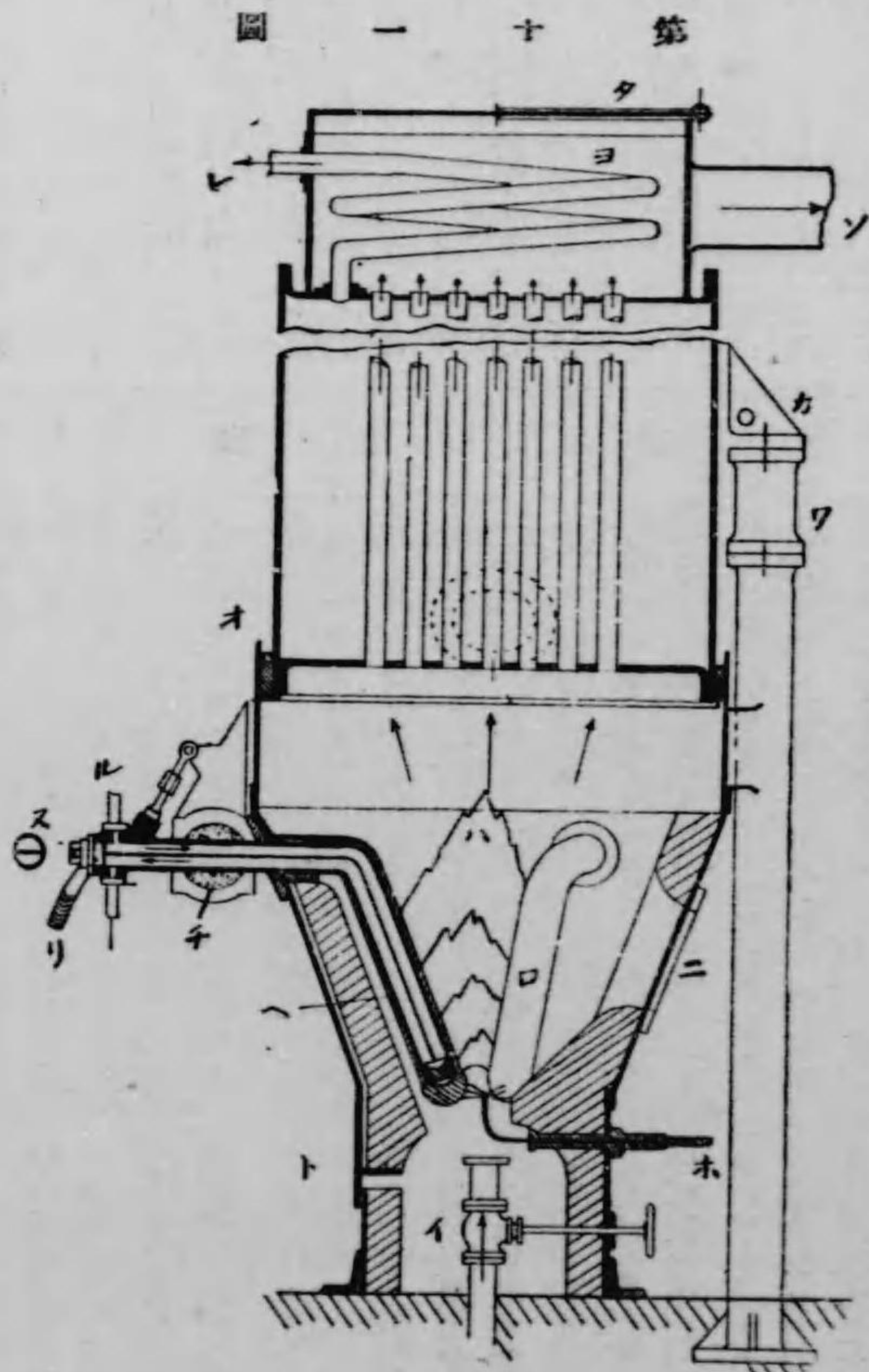
最近「キルバインスコット」氏は「ボーリング」氏法に改良を加へ「ボーリング」氏の電氣爐内に單相交流を使用し、四個の電極に依り、二個の弧光焰を造りたるに對し氏は三相交流を使用し、三個の電極に依り、三個の弧光焰を造る事となせり。斯して現今の單相爐によりて得らるゝよりも更に良好なる生成率を得たりといふ。氏の推奨せる爐の構造及び其の操作方法次の如し。

爐の構造は第十一圖に示す如くにして、電極（ロ）は縦に二つの部分に區劃したる鋼管よりなるが故に、冷却用の水流は一方を降り他方を昇る事となせり。此の冷却管の外部には更に取換へ得べき鑄鋼製の外被（ヘ）を挿入しあり。外被の一面が弧光焰によりて燃盡するが、又は凹凸等の生じたる時は外被（ヘ）を回轉して新らしき表面を弧光焰に向くるものにして、其の回轉に要する時間は數分間に行ふ事を得べし。電極の此の形狀は爐壁を通じて電極を裝填する場合に最少の絶縁物を用ひて固定し得る利益あり。何となれば「ボーリング」氏式の如く上下兩部に水平なる枝を有すると

きは、上下共壁と絶縁すべき要あらんも、圖の如く只上部にのみ水平枝管を有するときは、一個の絶縁のみにて足り、又た底部に於ける水平なる枝管を取り除く事によりて「パイロツトスパーキングコンダクター」(ホ)及び空氣の供給に就て甚だしく容易となし得べし。「パイロツトスパーキングコンダクター」(ホ)は、電極の下部の爐壁に固定したる鐵製絶縁體を通して裝置す。爐の上部にある「ポイラー」は、三個の鑄鐵製支柱によりて支持し、各支柱は百二十度相距て、即ち三個の電極の中間に排置され、電極と「ポイラー」間の間隔は、弧光焰の大きさ及び空氣の速度によりて適當に配置せらる。煉瓦壁の大部分は弧光焰より相當に相距るが故に、普通の耐火煉瓦を以て築造する事を得べし。而して總ての煉瓦壁及び耐火材料は或度迄有孔質のものなるが故に、外部は全部鋼鐵薄板を以て圍繞し同時に電氣的に接地さるゝものなり。尙ほ圖中(イ)は空氣送入口(ハ)は電極間に生成せる電弧焰、(ニ)は窓、(チ)は絶縁性電極保持器(リ)は電線、(ヌ)にて示せる圖は電極の縦斷面圖(ル)は電極冷却用水の出入管、(オ)は多管式「ポイラー」、(ワ)は「ポイラー」の高さを加減すべき接片、(カ)は「ポイラー」

支持器、(ヨ)は蒸氣過熱器、(タ)は鑲着しある蓋(レ)は蒸氣送出口なり。

尙ほ此の爐は「ボーリング」氏爐とは次の點に於て異なる特色を有するなり。即ち發電せられたる丈け比較



【爐定固素空中空氏トッソスーバルキ】

燃と接觸すべき事も想像し得らるゝなり。更に費用の點に於て三個の單相爐と比較するときは、建設費及び維持費共三相爐の方總て低價なり。爐が占むる面積も亦甚だ小にして、

六個の電極を要すべく、從つて電氣的及び冷却水の結合連絡及び電極等の更新は此の新電氣爐に比して複雑なるものなり。三個の弧光焰の各々は、共に他の弧光を支持すべく相助くるものなるが故に、弧光の連續發生は確實にして、從つて荷重は常に平衡を保つべし。此の事は電力を他より購入して操業する場合特に重大なる意義を有するものなり。弧光の點火は高周波數の「パイロツトスパーター」にて空氣の絶縁を破る事によりて行はる。而して交流電波の「ゼロポイ

なり。何となれば後者は單に一の扁平なる弧光焰を有し、從つて放射熱の損失は更に大なればなり。三相弧光焰は單相弧光焰よりも大なる容積を占むるが故に、多くの空氣が弧光

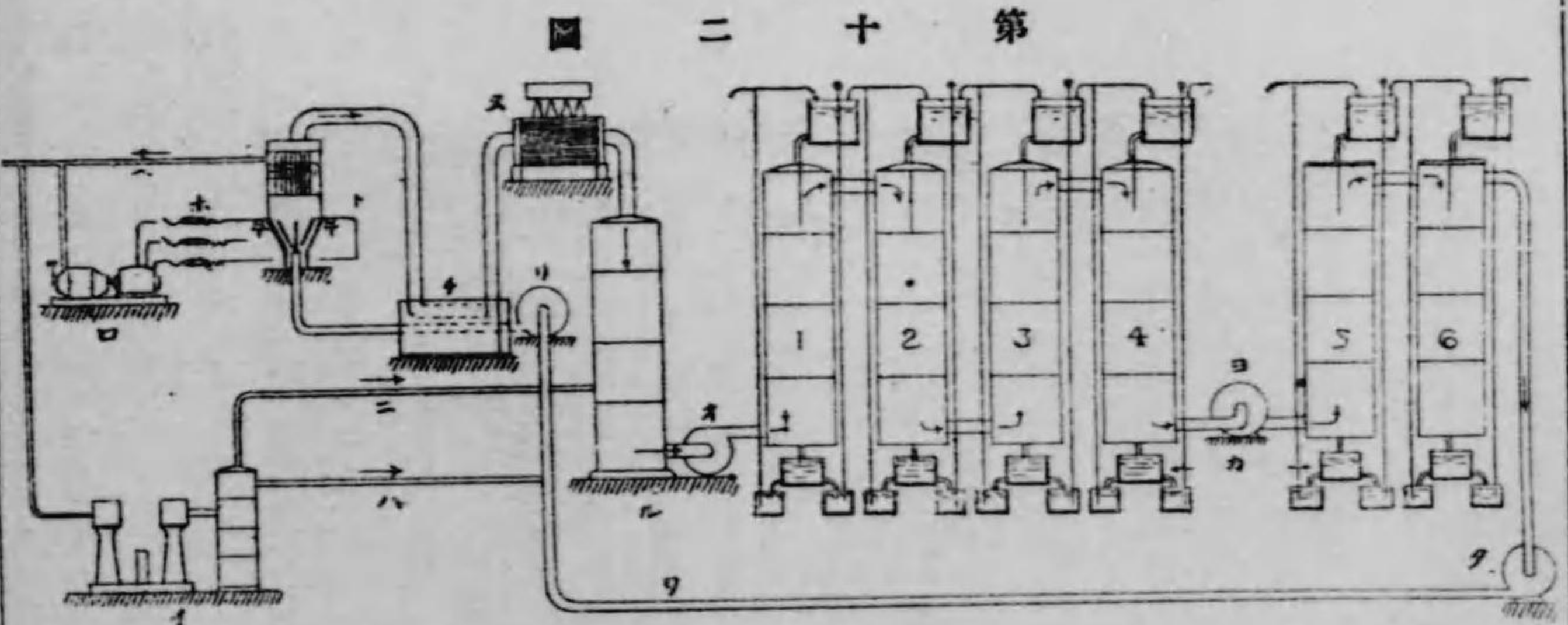
尙ほ煉瓦工事、鐵材工事、基礎工事、「バイピン」等に於て省略し得る處大なり。電極は僅かに三個にて足るに、單相爐（三相交流による）ときは三個の爐よりなるを以てに於ては

ント」が相交又するや直ちに點火すべく、從つて能率及び力率は増大す。又た「ボーリング」氏式に於ては、點火の爲めに特に點火用「ナイフ」を電極に挿入しあるを以て空氣の

吹送及び「ナイフ」の消耗等可成りの困難を伴ふも、此の爐に於ては特に點火の爲めに「ナイフ」を要せざるのみならず、全くかゝる不便を除却する事を得るなり。電極は空氣を吹送するに尤も適當なる間隔を距て、裝置され調節等の爲めに何物をも要せざるなり。爐の屋蓋なる「ボイラー」(オ)は、生成瓦斯の冷却を充分ならしむると同時に蒸氣を發生し、此の蒸氣は發電其他に利用し得る等操作用工程は循環的に行はるゝなり。

操作工程、循環式の操作工程は第十二圖の左端に於て圖表的に示しある如く(ト)に於て發生したる蒸氣は「タービン」式三相交流發電機(ロ)の動力として供給するか、又は單に他の動力を補助する等種々なる用途に供給し得べし。

電源(ロ)と爐とは「チョーキングコイル」(ホ)を通じて連結す。酸素製出機(イ)に於て製出したる酸素は一は(ハ)管を通じて(チ)の豫熱器、次に爐に至る。空氣供給管に他の一は(ニ)管を通じて酸化塔に送るものなり。増酸素空氣をして爐を通過せしむるときは其の幾分は酸化窒素に轉化すべし。此の瓦斯は「ボイラー」を通じて豫熱器(チ)に、次に「アルミニウム」製冷却管(ヌ)を通じて酸化塔(ル)に、



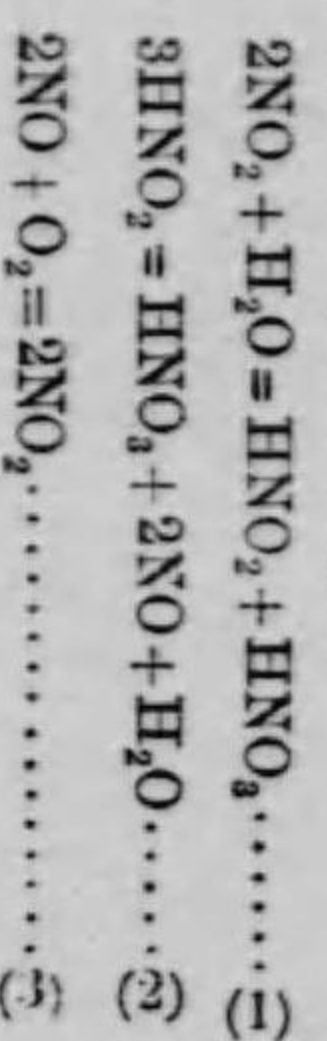
第二十圖 増酸素空氣を用いる循環式硝酸製造裝置

更に送風器(オ)を通過して酸素吸收塔、(1)「アルカリ」吸收塔(5)、(6)、に送らる。吸收塔より出たる瓦斯は尙ほ多量の酸素を含む空氣なるを以て、送風器(タ)、(リ)及び管(ワ)を通過して再び爐に送らる。總ての操作は封塞回路中に行はれ、従つて新たに供給すべき酸素の量は少量にて足り、其の製造設備も小規模のものにて充分なり。

第三節 酸化窒素瓦斯の吸收

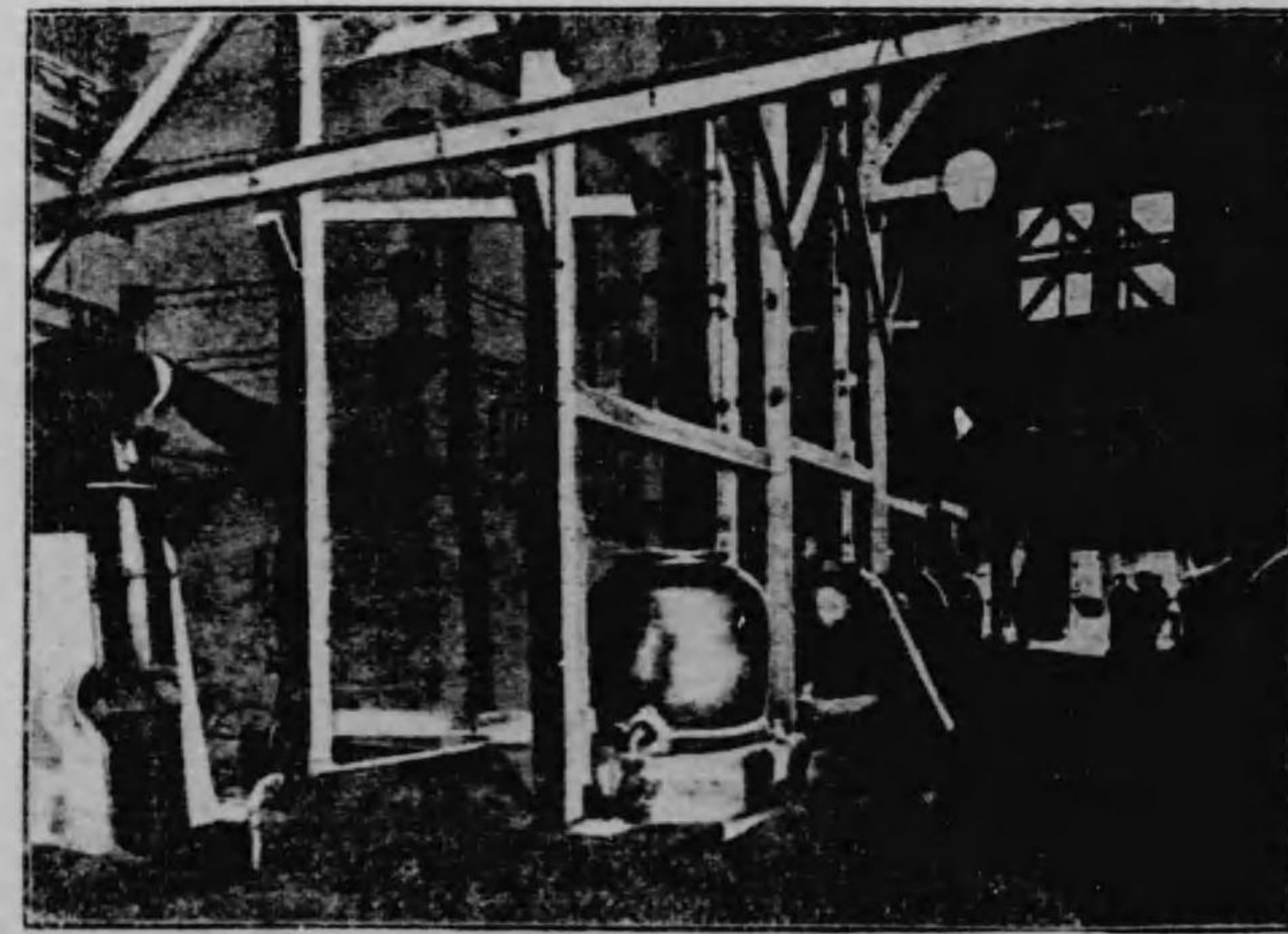
電氣爐より出づる酸化窒素瓦斯は尙ほ千度内外の熱を有するを以て、之れが利用の方法としては種々あれ共、概して爐中に送入すべき空氣の豫熱に利用せられ、同時に酸化窒素瓦斯自身は冷却せらるゝ如く考案せらる。然るに此の瓦斯の温度は尙ほ五六百度の熱度を有するを以て更に多罐式汽罐に通じ、蒸氣を發生せしめ工場用動力として使用さるゝものなれば、本工業に於ては別に動力發生用、及び液の濃縮用等の燃料は全然要せざるなり。次に鋼鐵板にて造り耐酸煉瓦にて襯付したる酸化塔に送り、酸化窒素瓦斯が此の塔を通過する間(數分を要す)に過酸化窒素瓦斯に酸化せしむ。吸收塔は第十三圖に示すが如く配列

せられ板石製又は其の他の物にて造り、其の内部に珪石其の他の耐酸性物質を裝填し、其の數多くは五個なり。瓦斯及び水は自由に然も其の兩者は親密に接觸を保ちつゝ流通し酸化塔より來れる過酸化窒素瓦斯は最初第一塔を上昇せしめ、第二塔を下り、第三塔を昇り第四塔を下る、之れに反し先づ純粹なる水は第四塔の上部より下りつゝ、過酸化窒素瓦斯を吸收して硝酸及び亞硝酸を生成すべし。然るに生じたる亞硝酸は水溶液中にありては不安定なるものなるが故に、



直ちに分解して(2)式に示す如く硝酸と酸化窒素となる。此のものは再び酸素と化合して過酸化窒素となり、(1)式乃至(3)式を繰返す事となるを以て、最後の成生物は即ち稀硝酸にして、第四塔の底部より取出したる硝酸(其強度は約5%に達す)は第三塔の上部に送り、更に濃厚なる過酸化窒素瓦斯と接觸せしめ、第三塔を出てたる液は第二塔に、次に第一塔にと順次濃厚なる瓦斯を吸收し、斯の如く其の操作は最後の塔を出づるときに約50%強度の硝酸となる迄繰返し吸收せしむ。吸收塔を通過

過したる瓦斯中には尙ほ酸化窒素の幾分(約二〇%に昇る)は殘留するを以て炭酸曹達又は石灰乳に吸收せしめて、硝酸鹽又は亞硝酸



第三十圖 吸收塔の底部

鹽を造り、又苛性曹達に吸收せしめて亞硝酸鹽を造るものとす。
2NO + O₂ → 2NO₂

NO + NO₂ → N₂O₄
NO₂ + 2KOH = 2KNO₂ + H₂O
吸收塔より出て來る瓦斯は霧狀を呈し、之れが沈澱困難にして爲に吸收塔を不良ならしむるを以て、之れが救済策として現今盛に沈澱法等に應用されつゝある靜電的沈澱法を此の工業に應用せんと試みられつゝあるものゝ如し。

第四節 製品

第十三圖は「シエンヘル」氏爐に使用されつゝある酸吸收塔の一部を示せるものなり。常温に於て水に吸收せしむるときは、約40%度の硝酸となる迄は吸收迅速なれ共、約50%に至るときは徐々となり、其れ以上となるときは吸收速度急速に低下し、過酸化窒素と酸素と水との作用によりては六十八乃至六十九%濃度以上のものを得る事不可能となるなり。故に吸收塔より來る約50%濃度の稀硝酸は先づ加熱によりて

の幾分を蒸發し、約六十六%強度のものとなすべし。更に進んで尙ほ高き濃度のものを造らんとするには、硫酸と共に處理するものにして、此の事は全く化學的作用となるものなり。其の原理とするところは既知の事實にして、近年に至りて益々改良せられ(主として「パウリング」氏の努力に依る)之れに要する

時間を短縮せられ、又た費用は抵減したり。即ち熱運搬者としてこの過熱蒸氣を硝酸及び硫酸の流れに對して逆流せしむるときは、硫酸は除々に水蒸氣を吸收し、水蒸氣は水となると同時に其の潜熱を遊離し、蒸發を行ふ事となる。適當なる長さの塔を用ふるときは四十八%の硝酸一分と、九四%の硫酸二分との混合液より九十六%強度の硝酸を收得せらる。然れ共多くの工業的用途に對しては、約六十六%強度のものにて充分なり。例へば硝酸「アンモニウム」及び肥料の製造等には、四十分又はそれ以下のものにて可なり。硝酸「アンモニウム」の製造は吸收塔より來る稀硝酸と「アンモニア」を直接化合せしむるが如き、甚だ簡單なる操作にて製出せられ、爆薬として多量の需要を有するものなり。又た鋼鐵製造用平爐より生ずる鹽基性石灰質熔滓及び燐鐵石を空氣硝酸にて處理し、硝酸化燐酸肥料

を造る事も亦有利なる一事業たるべし。何となれば現時不溶性燐酸鹽を可溶性とする爲めに硫酸を以て處理しつゝあるが、此の硫酸は將來肥料として殆んど何等の效力なければなり。然るに硝酸にて處理するときは不溶性鹽を可溶性となすのみならず、然も同時に石灰を硝酸石灰に轉化せしめ、二つながら有效なる肥料となす事を得ればなり。此の方法は吾國に於ても空氣硝酸法實施と相俟つて實施する事に計畫を進めつゝあるを聞く所なり。

第二章 空中窒素より容易に「アンモニア」を發生せしめ得べき化合物の製造

石灰窒素

一八四七年「アンゼン」及び「アレイファイヤ」の兩氏は空中窒素と炭素とより直接「シアン」化合物を得んと企て、先づ炭酸バリウムを窒素氣流中に強熱して收得するに至りたれども遂に工業的に成功する能はざりし。其の後一八九四年に至り佛國の「モアツサン」氏及び米の「ウイリソン」氏が各獨立に電氣爐を用ひて大規模に諸種の炭化合物を收得したりしより、

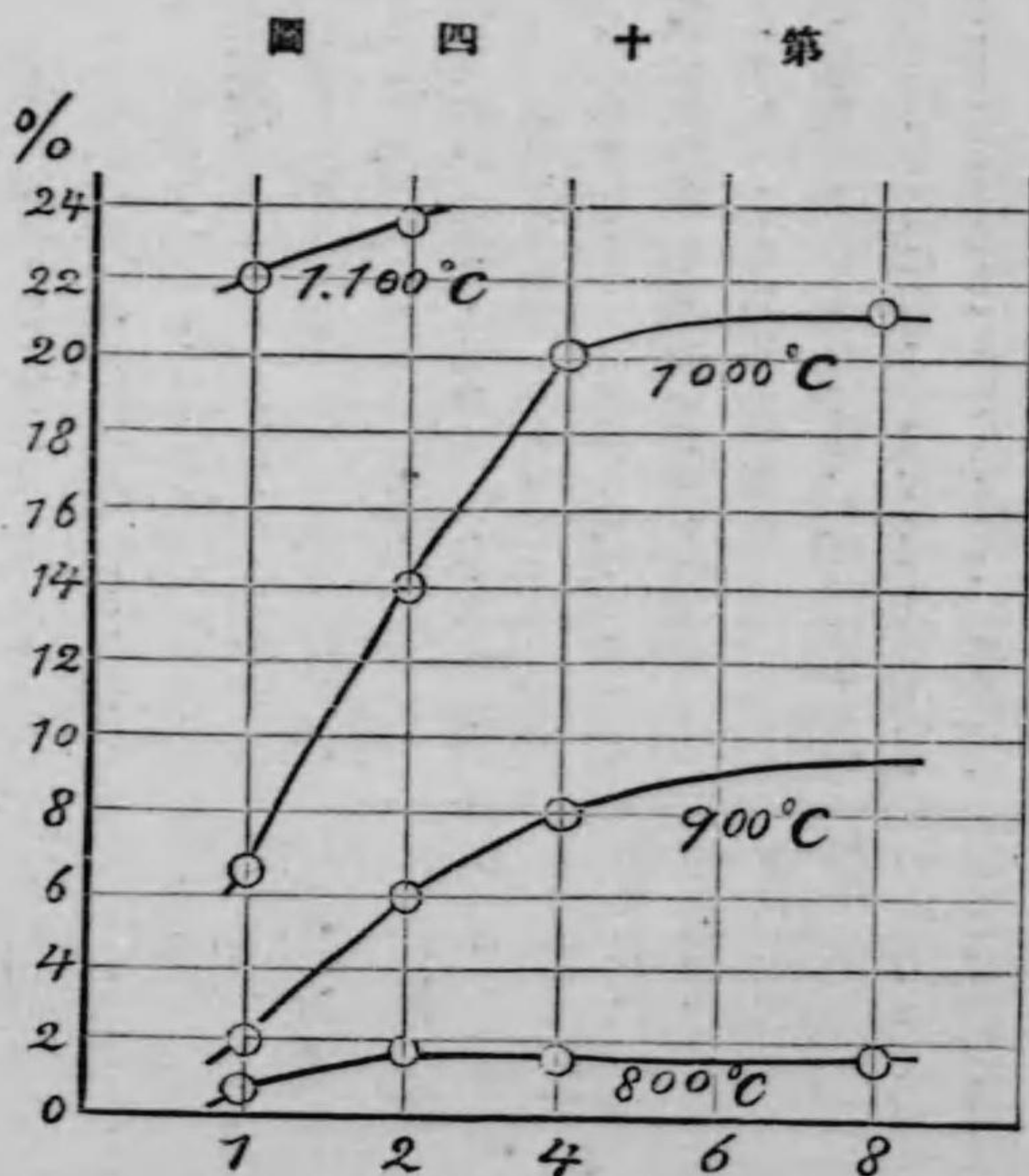
第一節 石灰窒素生成の理論

此の問題は一の曙光を與ふるに至りたり。即ち一八九八年獨の「フランク」及び「カロー」の兩氏は炭化バリウムを七百乃至八百度の高度に熱し、之れに乾燥せる窒素瓦斯を通ずるときは、其の三十%は青化バリウム(Ba(CN)₂)に、殘部は「シアナミド」(BaCN₂)に變化する事を認めたり。
 $BaO + N_2 = Ba(CN)_2$
 $Ba(CN)_2 = BaON_2 + O$

「モアツサン」氏は純粹なる炭化石灰は、之れを千二百度の高度に熱して窒素に觸れしむるも何等の變化なき事を認めたりしが、通常の工業用炭化石灰は二三十%の石灰は不純

物として含有す。かゝる物は千度内外の高度に於て窒素瓦斯を通ずれば盛んに窒素を吸收し、石炭炭素を遊離して「カルシウム、シアナミド」(所謂石灰炭素)を形成する事次式に示すが如し。

〔反應溫度と時間と吸收量との關係〕



十四圖に示すが如くなるが、氏に依れば千度の溫度に於て少なくとも四時間を要するものなるは多くの人の認むる處なり。而して熱度高きに從ひ吸收の速度速かなるが故に、製造上に於ては熱度の高き程適當なりと爲すものゝ如しと雖も、亦「トムブソン」及び「ロンバート」兩氏の研究によりて一氣壓の下に於ては石灰窒素は千四度にて分解し、再び炭化石灰に逆變するものなる事明らかになせられたり。

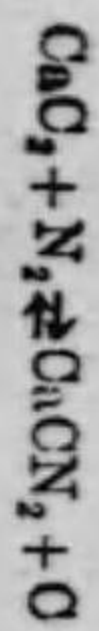
前述せる如く純粹炭化石灰が窒素を吸收し難くして、却つて二三十%の石灰を含有するものが吸收し易きは、炭化石灰粉末末粒の表面は炭化石灰と石灰の斑紋を爲し、其の窒素を吸收するに當りて

は炭化石灰の部分のみ熱を生じて膨脹し、從つて石灰との間に間隙を生じ、窒素は此の間隙より侵入して漸次同一の順序を、内部に迄漸次窒素を吸收する事を得るものとす。故

に炭化石灰の品質良好なるに從ひ窒素を吸收するに長時間を要し、尙其の時間の割合は殆んど含有不純石灰の割合に反比例するものゝ如し。

斯の如く他の添加物が其の反應に著しき影響ある事に着眼せらるゝに至り、其の後之れに關し「ボルチエニス」氏の研究する處ありたるが、遂に一九〇一年に「アルカリ」又は「アルカリ」土類の鹽化物を加ふれば甚だしく其の反應的溫度を降下せしむるを知り、殊に工業的には鹽化石灰最も良好にして、若し炭化石灰に一〇%の鹽化石灰を加ふれば七〇〇度にて盛んに窒素を吸收し、二〇%以上の含窒素成品を得らるゝに至るなり。其の後諸家の研究せる結果は益々其の良好なる事を證明せり。

然れ共製品の吸濕性の爲めに、一九〇一年には遂に其の製造を中止するの止むを得ざるに至り、其の後(一九〇六年)「カールソン」氏は鹽化石灰に代ふるに非化カルシウムを以てする事を提議したり。之れに依れば炭化石灰の三%を加ふれば充分なるのみならず、反應適溫度八百乃至九百度にして爐壁を犯す事鹽化石灰の際程激しからず。且つ反應均一にして然も製品の吸濕性遙かに少なき利點あり



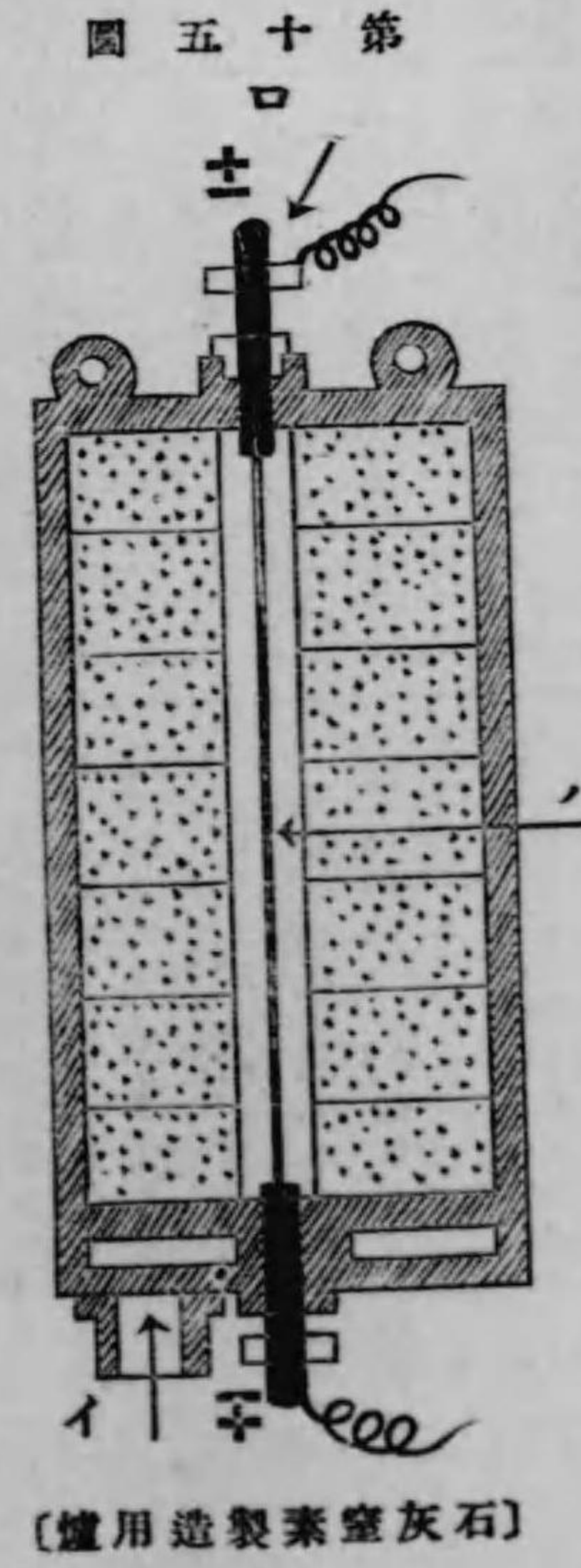
而して此等の反應は發熱反應なり。反應溫度及び時間に關し「フェルスター」並に「ヤコビー」兩氏によれる研究の結果は第

り、而して此等添加物の作用に關しては「ブレ
デツグ」「フレンケル」及び「ウィルケ」諸氏
の融媒作用なりとする説あり。或は又「フェ
ルスター」及び「ヤコビー」氏等の熔融劑とし
て働作するものなりとの説あり、何れも確定
せる説にはあらず。然れ共今日行はる方法は
添加物を加へずして、最初に窒素吸収に必要
なる温度を與へ、一度反應進行するときは多
量の熱（千度附近に於ては約十四萬二千五百
「カロリー」）を發するを以て以後の反應に必
要なる熱は自己の發する熱を利用し得べく、
只僅かに放射等により失はるゝ少量の熱量を
外部より補ふに止まるべし。

第二節 石灰窒素の工業
的製造装置

石灰窒素工業は窒素工業中最も有利なるもの
なるが故、之れに關する研究は最も廣く歐米
の學者及び資本家によりて行はれ、目下石灰
窒素に關する專賣特許は獨逸國に於てのみ
五百種を數へ、其の内製造方法及び装置に關
するものみにても尙ほ百種に垂んとするの盛
況なり。此の内工業的に成功せる方式は只僅
かに電氣式斷續方式及び安定式連續方式の二
者あるのみ。其の專賣特許は共に伊國「ゼ

ネラル・バ・ラ・シアナミット」會社及び其の
「シンチケート」に屬するものにして、目下世
界に存する二十有餘箇所の製造所は皆此の
「シンチケート」に屬するものなり。
之れが製造に要する原料炭化石灰は、電氣爐
工業第四章に於て詳説する如き方法により得
らるゝ普通の炭化石灰を使用するものにし
て、冷却



（爐用造製素窒石灰石）

後先づ荒
碎し、次
に密封せ
る「ポー
ルミル」
中に乾燥
せる窒素
を滿し細
粉するも
のとす。之れ大氣中にて紙粉すれば表面積大
となり容易に大氣中の濕氣を吸收し、爲めに
「アセチレン」瓦斯を發生し、其の品位を低
下せしむるのみならず、空氣中の酸素と化合
して爆發の危険を醸す恐れあればなり。
窒素瓦斯は細粉せる銅及び酸化銅の混合物を
赤熱せる管中に充填し、之れに空氣を通じて
酸素と銅とを結合せしめ、酸化銅として固着

せしめて窒素のみを殘留せしむ。而してこゝ
に成生せる酸化銅は赤熱の儘更に還元性の瓦
斯例へば石灰瓦斯、或は「ゼネレーター」瓦斯
等を通じて再び金屬銅に還元し、繰返して用
ふるを得べし。然れ共近時極端温度化學發達
の結果は、氣體液化機械の進歩發達を促す「リ
ンデ」或は「クラウド」氏等の考案を生み、安
い窒素薄入口
ハ炭素棒
ニ炭化石灰
價に液體空氣を得る事となり、之れを酸素、
窒素との沸點の差を利用して分離し、割合に
純粹（酸素僅かに〇・一乃至〇・四%）窒素を經
濟的に得られ、而も酸素は之れを壓搾して鐵
管容器に入れて鐵材鍛合等の用に廣く利用さ
るに至りたり。

斯の如くして得たる窒素瓦斯を充分乾燥した
る後細粉せる炭化石灰を滿したる電氣爐中に
通す。此の際窒素瓦斯の壓力は大なる程成品
の含量増加すれ共、高氣壓に對して氣密の
電氣爐を造るは困難にして、反つて貴重なる
窒素の漏洩を増す爲め、通常氣壓附近に於て
使用せらる。
電氣爐に其の操作が連續的なると然らざると
あれ共、要は炭化石灰と窒素瓦斯の接觸を充
分に保ち、内部より電氣抵抗或は弧光により
強熱し、周圍は適當の保溫劑により圍繞して
熱の放射、傳導等に因る損失を出來得る丈少
くし、一度反應を開始したるときは全く電流
を斷ちて外部より「エネルギー」の供給を斷
つか、又は僅かに放射等に因る熱の損失を補
ふに充分なる電流を通ずる様構造せらる。第
十五圖は現今最も多く使用されつゝある電氣
式斷續方式の原理を示したるものなり。其の
詳細なる構造は嚴に秘密に附せられ到底窺ふ
能はざるものなり。中央の（ハ）たる炭素棒に
強電流を通じ、（イ）より窒素瓦斯を一氣壓内
外の壓力を以て送り、激しく吸室作用起るに
及びて後は其の化合熱を利用して反應の適温
を保つ、炭化石灰細粉中に紙、鋸屑等の如き
有機物を混合し、之れが炭化により原料を多

圖 六 十 第



〔圖の部内場工社會素窒石灰石「ンータスウスーノ」在「タツオ」威諾〕
孔質とな
さしめ、
窒素瓦斯
の流通を
充分なら
しむる事
あり。吸
窒の模様
は瓦斯流
入管に設
けられた
る特別の
壓力計に
より知ら
るゝ様に
なしたり
吸収は實
際約三十
時間に及
びて完結
さるゝと
云ふ
我國に實
行せられ
居る方法

は前記の如き方式によるにあらざりて特に我國に於て發明せられたる方法なりとす。日本窒素肥料會社及び電氣化學工業會社は各々特別の特許を有し、其の特許されたる方式によりて實施し居るもの如きも、嚴に秘密に附せられ窺ふ事を得ざるものなれども、大凡特許明細書に記載する方法に近きもの如し。(其の方法及び装置の詳細は特許公報上に於て見るべし) 數次改良により最後の特許に於ては全く面目を一新したり。

若し炭化石灰が純粹にして完全に「シアナミッド」となれば製品は約三五%の窒素を含有すべき筈なれ共、前記せし如く通常は七十乃至八十%の炭化石灰を用ゆるものなるを以て従つて製品の含窒量も漸く二十%に過ぎざるものなり。

炭素 一四%
 酸化鐵 二%
 四%

石灰窒素製造に於て費さるゝ電力は寧ろ「カバイト」製造に大部分を占められ、其の約九十%に及ぶも、吸窒作業には其の化合熱を利用する爲め、僅かに總電力の九%を費すのみなれば、炭化石灰製造用電力の多寡が最も重大なる關係を有するものなり。

一九一二年の調査によれば、本工業に就き操業しつゝある會社数は約十三個にして總生産高十二萬噸を算したり

第三節 石灰窒素より「アンモニア」の製造

以上の方法により、得られたる石灰窒素より「アンモニア」を製造する事は營利上可能なるを證明するに至れり。現時に於ては多くは硫酸アンモニウム」の形態にて化學界及び肥料界に供給せらるゝも、諾成に於ては此の「アンモニア」は「ビルケランドアイデ」氏法により收得せられつゝあり。空氣硝酸と結合せしめ硝酸アンモニウム」を製造する爲に多量に使用せらるゝなり。佛國に於ては之れより得たる無水アンモニア」の著量を液化し居るなり。

現下獨逸に於ては「オストワルド」法により此の石灰窒素アンモニア」を酸化し著量の硝酸を製造しつゝあるなり。

石灰窒素を水蒸氣を以て處理するときは次の方程式に従ひ

$$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3$$

「アンモニア」を發生するものにして、これを大規模に行ふときは定量的に進行し、其の收率九八%以上なり。而して現今大に發達せる装置を採用すれば、其の作用確實にして且つ操作も亦簡單なり。加之「アンモニア」に變ずるに困難なる「シアナミッド」重合體の生成を防止し、以て「アンモニア」の發生率を増加する爲に、所要の曹達灰及び消石灰は極めて少量にて足るなり。即ち此等の量は使用石灰窒素に對し大約夫々三・五%及び二%なり。

本來上記反應は發熱性にして、石灰窒素の生成熱は未だ精密に測定せられざれ共、「シアナミッド」のみの分解より來る熱發生量は、生成すべき「アンモニア」の一封度に對し、二百乃至三百封度「カロリー」に達するが如し。此の事實は本方法を實行する上に於て重要な事柄にして、適當なる條件の下に一旦反應を開始せしむれば、自ら連鎖として繼續すべし。斯の如き反應の發熱性を利用する爲に「オ

ートクレープ」に於て、一部分高壓下に本方法を遂行するものなり。其の装置は直径約六呎高さ二一呎の鋼製「タンク」より成り、平方時に付三〇〇封度の壓力の下に作業するを得るものにして、有力なる攪拌器を備へ、原料裝入に際し連續的に運轉せしめ、水溶液となすに便ならしむ。密封せる「オートクレープ」に水蒸氣を通ずる程度は、約一五分間、或は挿入せる壓力計が三乃至四氣壓を指示する迄とす。此の時「オートクレープ」中の溫度は適當の速度にて反應進行するに足る程度に迄上昇し居るものにして、漸次自身に反應進行し、水蒸氣と「アンモニア」瓦斯を發生するものなり。之れが爲めに通常の作業條件の下にては逃奔を開き置くも「オートクレープ」中の壓力は約二〇分間に十二乃至十五氣壓に上昇するものにして、弁を調整しつゝ生成せる「アンモニア」瓦斯を導き出すなり。作業開始後約一時間半を経れば裝填原料中の石灰窒素は殆んど全部分解するも、「オートクレープ」中の溶液には尙ほ多量の「アンモニア」溶解し居るを以て、之れを驅逐せざるべからず。且つ重合體となり分解せずに残存せる少量の石灰窒素を分解する爲に、更に「オートクレープ」中に水蒸氣を通じて六乃至八氣

壓に達せしむ、此の二回の操作には約半時間を要す。次に第三回目の水蒸氣送入を反覆し六乃至八氣壓に昇ぼし、「オートクレープ」中の殘存せる凡ての「アンモニア」を實際上完全に追ひ出すなり。此の際發生すべき「アンモニア」は全體の二%を超ゆる事稀なるを以て、此の操作は省略せらるゝ事あり。

此の方法により得たる「アンモニア」の品質は化學的純粹にして、直ちに最純化合體の製造用原料として、或は液化無水アンモニア」の製造に向つて使用し得べく。且瓦斯工場、炭製造場等より出づるものを精製して得たる同等品位のものに比する時は遙かに低廉なり。

窒化アルミニウム

一八九五年石灰窒素世に出で、一九〇五年に至り窒化アルミニウム」世に出でたり。然れ共技に該品の出現とは其の工業的意味に於ける出現にして該品そのもの、發見に至りては己に遠く一八六二年にあり「ブリーグレップ」及び「ゴイテル」兩氏は、細粉「アルミニウム」を窒素氣流中に加熱して造り、降りて一八七六年「マレー」氏は其の組成を決定し、一

八九四年「モアツサン」氏は電氣爐により得らるゝ金屬「アルミニウム」中に常に少量の窒化アルミニウム」の存在するを認め前記一九〇五年に至り遂に「サーベック」氏によりて其の工業的製造法案出せらるゝに至りたり。超えて二年一九〇七年「フヒター」氏によりて窒化アルミニウム」を「アルカリ液」と共に煮沸せば、「アンモニア」を發生すとの事實發見せられ、現時工業界の焦點たる空中窒素利用問題に關聯して、一般の注意を惹起し、工業用解決の必要上其の原料「アルミニウム」の代りに礬土を用ひて之れが製出を見るに至りたり。

始め「サーベック」氏は炭化アルミニウム」と「アルミナ」との混和物の上に、窒素瓦斯を通じて窒化アルミニウム」を製出せんとせしが遂に目的を達せず、左記(1)式の代りに(2)式に従ふ事により窒化アルミニウム」を得たり。

$$Al_2O_3 + Al_2O_3 = 6Al + 3CO \quad \dots (1)$$

$$Al + N = NAl \quad \dots (2)$$

而して該品の製造上に於ける第一の特徴は、一定量の窒素に對して同じく電力による他の空中窒素固定製品の場合に比して、電力を要する事著しく少なきにあり。今一庭の結合窒

素に對する電力其の他を示せば次の如し。

製品名	電力消費高	生産費	佛國に於ける市價
(馬力時)	(フラン)	(フラン)	(フラン)
前「ボーリング」式七九	—	—	—
「アイデ」式八四	—	—	—
「シエンヘル」式八〇	三三	一・〇四	一・一五
石灰窒素	一六	〇・五五	〇・七四
窒化アルミニウム	—	—	—

然るに「ヘープリング」氏に従へば、窒化アルミニウムより得たる「アンモニア」の製造費は一層低廉なりと。此の原因の主として來る處は窒化アルミニウムよりして「アンモニア」を製出するに當り、當然其の残渣として現出する水酸化アルミニウムが「アルミニウム」の製造原料として、直ちに其の用に供し得らるゝが故なるに歸するものとす。之れを窒化アルミニウムよりして「アンモニア」を製出せん事は、「ボーキサイト」よりして金屬「アルミニウム」を製出する際に必らず行なはざるべからざる工程の一部分なりと見做すも毫も不可なきが故なり。元來此の「サー

ベック」氏法の特色とする所は只に一定量の窒素に對して電力を要するの少なき事にあるのみならず、之れに用ふる窒素が石灰窒素及び合成「アンモニア」の場合と異なり、必ずしも其の純粹なるものを要せざる事なり。即ち發生爐瓦斯を、或は煙道瓦斯を、或は硫酸煙道廢瓦斯を利用する如き之れなり。要之するに窒化アルミニウム製造に用ふべき窒素の資源は、殆んど到る處に求むるを得べく、且つ又た其の價格も殆んど無代價に等しきか、然らざるも至つて低廉のものたるは疑ふべからざるに似たり。

本法と前説せる石灰窒素法とは其の根據に於て相似たり。又た製品も同様なるが故に本法は石灰窒素法に對抗すべき、唯一の敵なりと曰ふも過言にあらざるなり。然るに本法の一大弱點と見做さるゝは、本法に於て尤も重要な事なり。即ち「ボーキサイト」の產出高に制限ある一年の現產出高は約三十五萬噸にして、之れよりは約十萬噸の「アルミニウム」を產出し得べき理なり。然るに世界に於ける金屬「アルミニウム」年產出高は約五萬噸にして、一噸の金屬「アルミニウム」に依りて固定し得べき窒素の量は約〇・五噸なり。故に五萬噸の

「アルミニウム」によりて結合し得る窒素の量は僅かに約二萬五千噸たるに過ぎずして、從つて世界に於ける窒素の消費量たる約六十萬噸に對しては到底本法を以て窒素問題を解決せんとする上に於て、其の大なる影響を與ふるものにあらざるは明らかなり。故に諾威に於て將に該方法によりて「アンモニア」の製造を企劃せんとするや、其の際金屬「アルミニウム」を製出する事なく専ら力を「アンモニア」のみの製出に致さんと傳へらるゝが如き多少此の間の消息を洩らすものなりと思考せらる。

以上は世界に於ける窒素問題にして、我國に直ちに之れを適用せんとするはあまりに當を得ず。然して亦原料「ボーキサイト」に代るべき他の原料を求むる等、例へば粘土よりする方法等尙は大に考究すべき餘地あるものゝ如く、我國の如き比較的電力の高價なる、然して勞力の安價なる國に於ては、比較的電力を要する事少く勞力の多くを要する本事業が成立し得べき事は見易きの道理なり。其の一大有望事業として現實せらるゝの日も蓋し遠き將來にはあらざるべし。

第一節 工業的製造法

「セルベック」氏は、石灰窒素製造の場合に使用せらるゝ炭化石灰に倣ひ、最初は原料として粉末炭化アルミニウムを使用し、窒素又は發生爐瓦斯氣中にて加熱したり。其の後之れに炭素及び「アルミニウム」又は「アルミナ」を加ふる事に依りて、又は瓦斯氣流中に亞硫酸又は鹽酸の存在に依りて、窒素の吸收率の増加する事を認めたり。

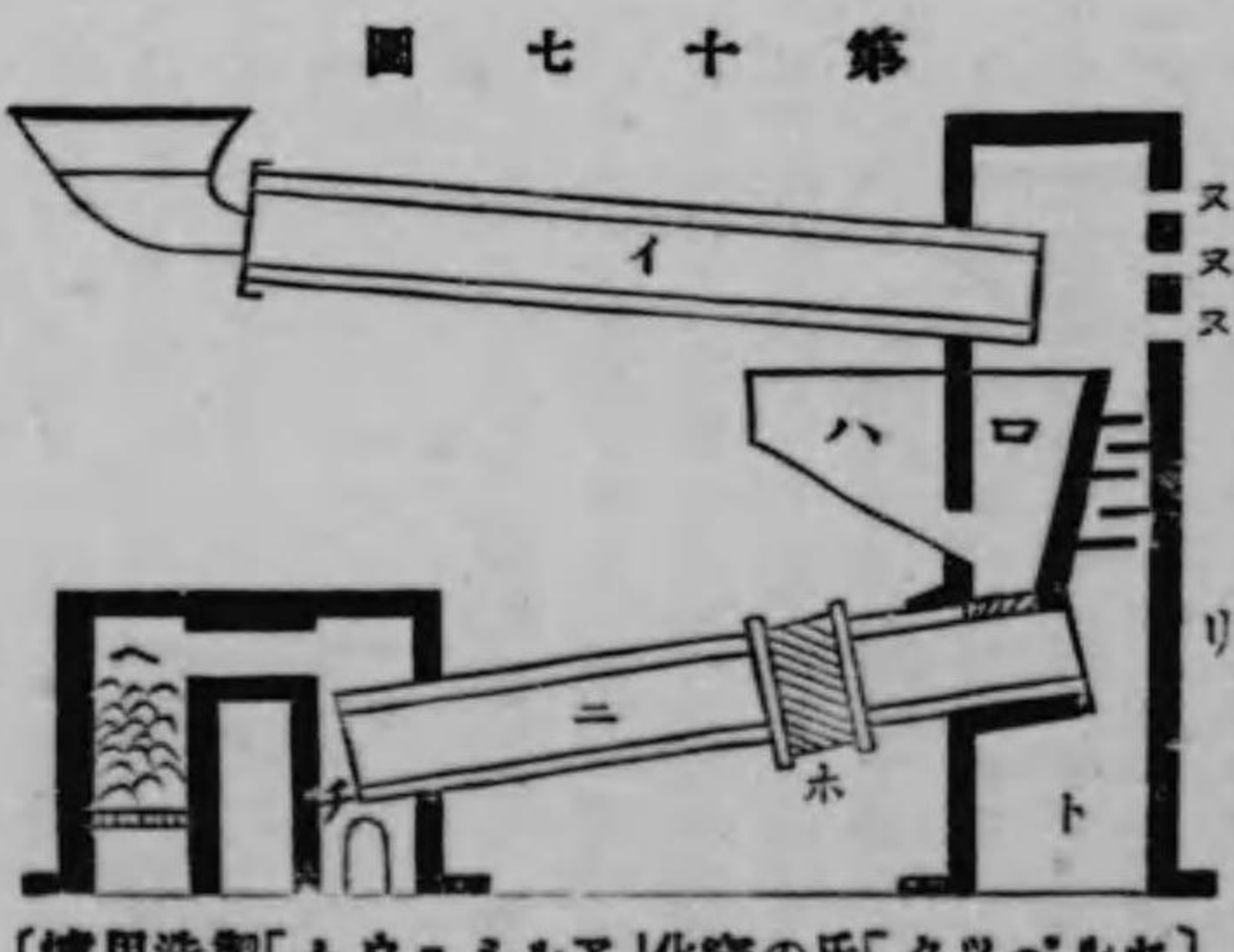
「セルベック」氏の其の後の研究により窒化物の生成は、先づ最初に炭化物が生成し、之れが酸化アルミニウムを還元して金屬「アルミニウム」となし、此の「アルミニウム」と窒素とが反應して窒化アルミニウムが生成するものならんとせり。

鐵其の他の不純物が觸媒として作用するが爲なる事は眞實なり。遂に「セルベック」氏は此等の事實を基礎とし大規模の試験に着手したるなり。氏が使用せる最初の爐は第十七圖に示すが如きものにして現今使用されつゝある

其の後に至り「カーロー」氏は炭化アルミニウムに依る窒素の吸收は恐らくは炭化物が「アルミニウム」と炭素に分解するが爲ならんとこの事實を主張せり。

以上の窒化物の生成率は、其の反應温度に大なる關係ある事明らかとなれり。即ち千百度に於ては僅かに吸收するのみなるが、千五百度に於ては僅かに迅速となり。千七百度に於ては強烈にして千八百乃至千八百五十度に於ては殆んど瞬間的となり。殆んど化學的に純粹なるものを得たり。更に之れ以上温度を高むるときは生成率低下し、二千度以上に至りては窒化物の存在は事實上認むる能はず。これ全く一旦生成せる窒化物が斯る温度に於ては分解して「アルミナ」と炭素とに還れる爲にして、故に最適温度は千八百乃至千九百度なりとせらる。

爐は多量の改訂を加へられたるものならん。爐は二つの回轉する圓筒狀窯よりなり一方に傾射し、互に相反する方向に回轉せらる。上部の窯(イ)に粉狀「ボーキサイト」を装入し下部より來る廢熱瓦斯を利用して煨燒し水酸化アルミニウムを酸化物となすものなり。



第十七圖 「セルベック」氏の「アルミニウム」製造用爐

「アルミナ」及び炭素の混合物に銅又は鐵の五%を添加するときは、窒素の吸收を促進する事を知られたり。之れ此等金屬が觸媒作用をなすが爲なりとせられ、此の場合に於ても窒素氣中に亞硫酸又は、鹽酸瓦斯の痕跡の存在は窒素の吸收をして容易ならしむるものなりといへり。

其の後不純「アルミナ」例へば「ボーキサイト」の如きを使用するときは、純粹なるものを使用したる場合よりも幾分低温度に於て窒化物となし得る事分明したり。即ち前述せる如く

鐵其の他の不純物が觸媒として作用するが爲なる事は眞實なり。遂に「セルベック」氏は此等の事實を基礎とし大規模の試験に着手したるなり。氏が使用せる最初の爐は第十七圖に示すが如きものにして現今使用されつゝある

煨焼せられたる「ボーキサイト」は(リ)室にある漏斗状受品(ロ)に墜落し、茲に於て(ハ)より必要量の炭素を装入混合せしめたる後、其の混合原料は次に圓筒(ニ)に入り(ホ)の部位に於て電氣的に加熱せらる。其の温度は反應に於て適當する千八百乃至千九百度なり。鐵製圓筒(ニ)は壓搾したる窒化物に裡張りとなり、取外し得べく、電氣抵抗爐(ホ)は壓搾したる炭素及び窒化アルミニウムにて造りたるものにして此等は爐の裡張り中に埋込むものとす。發生爐瓦斯(一酸化炭素三十%、窒素七十%)は發生爐(ヘ)中に於て造り、約四百度の温度を以て(ニ)圓筒に入り墜落し来る原料と接觸を保ちつゝ、反對の方向に窒素を通過する間に高温となり、電氣的に加熱しある部位(ホ)に於て窒素は「アルミナ」炭素の化合物と作用し、窒化アルミニウムと一酸化炭素を生成す。此の一酸化炭素は甚だ高熱を有するが故に、墜落し来る混合原料を豫熱し、窯の上部を通過して混合室(リ)に逃れ去り、此處に於て(ヌ)より吹送する空氣と混合して燃焼し、一酸化炭素は二酸化炭素となり、其の生成したる熱は上部の窯(イ)に於て「ボーキサイト」を煨焼し、豫熱するの用に供せらる。

原料中に含有する硅素質の不純物は還元せられて硅素となり揮化し、吹送空氣と會して硅酸となり。原料より除去せらるゝものなり。(ト)室は上昇する廢瓦斯の塵芥を除去する爲に用意せらる。(ニ)に於て生成したる窒化物は空氣遮斷室(チ)に集めらる。全装置は氣密にあり瓦斯の漏洩を防ぎ、原料の混合を充分にし、原料と窒素との接觸をも完全にし、又同時に熱氣流を甚だ經濟的に利用する事に注意すべし。

「ボーキサイト」より造りたる製品は約二十%の窒素を含有し、純粹なる「アルミナ」を使用するときは純粹なる窒化アルミニウム(窒素約三十四%を含む)を造り得べし。窒化「アルミニウム」を水又は「アルカリ」にて分解するときは「アンモニア」を發生する事、次の方程式に示すが如し。

$$AlN + 3H_2O = Al(OH)_3 + NH_3$$

然して又「バイヤー」法に依りて得らる。「アルカリ」又は禁土酸鹽溶液(アルミニウムの項参照)にて此の窒化物を處理するとき、窒素は「アンモニア」として得られ、「アルミナ」は鐵又は硅酸等を含まざる甚だ純粹なる状態にて分離せらる。窒化アルミニウムを分解する爲に必要な「アルカリ」の濃度は

「バイヤー」法に依りて「ボーキサイト」より純「アルミナ」の製造に於て必要な濃度以下の甚だ稀薄なる「アルカリ」液にて分解し得るが故に「セルベック」法と「アルミニウム」の電解的製造法に使用せらるゝ純「アルミナ」の製造事業と結合する事は、「アルミナ」を安價に、且つ容易に製造し得べし。斯して得たる純「アルミナ」は金屬「アルミニウム」の製造に使用するか、或は又再び窒化物の製造に繰返し使用せらる。

第二節 「セルベック」法の理論的研究

「セルベック」法が工業上に直ちに應用せられんとするには、尙ほ研究すべき事項多々あり。不明なる點多くして有望なる事業なりと見做されつゝも工業的製造を開始するものなかりき。「セルベック」氏の特許明細書に依るも其の反應に關する狀況等を記載せず。故に其の原理に於て可能なるものと認めらるゝも工業上の價値に就て尙ほ不明なる點少なからず。特に其の主要條件たる温度並に使用原料の種類、割合、純等尙ほ研究の餘地あるを以て、世の學者は好んで此の問題に就て探究する處ありたり。其の研究結果の表はれしも

の内の重要なものを此處に紹介せんとなす。「ツツカー」及び「ダート」氏は「アルミナ」及び炭素との混合物による窒素の吸收は千六百度以下にては甚だ徐々にして、千八百乃至二千度間に於て最高となし、二千度以上に達するときは窒化アルミニウムは分解するものゝ如しと。

「セルベック」氏は「ボーキサイト」は純「アルミナ」よりも最も容易に窒素と反應する事を確め、而して窒素氣中に著量の亞硫酸瓦斯の存在は有害なりと云へり。

最近「フランケル」氏に依りて甚だ重要な研究結果を提供せられたり。氏は又た窒化アルミニウムに關する極めて詳細なる文獻の歴史的敘述をなしたり。純「アルミナ」の二分と細粉純煤煙一部との混合物の純乾燥窒素の吸收速度を研究し、千三百五十度に於ける吸收速度は甚だ徐々にして千五百度となるに従つて速進し、千五百度以上に至りて甚だ迅速となる。即ち千三百五十度に於ては三十分間に窒素の〇・二%を、千四百度には三・一%を、千四百五十度には四・四%を、千五百度に於ては八%を、千五百五十度には一九・五%を、千六百度に於ては二四・五%を吸收したり。

千五百度に於ては吸收さるゝ窒素の量は、略々時間に比例す。然れ共又甚だ高温に於ては反應は先づ最初に迅速に行はれ、次に原料の大分と反應し著しく除々となるべし、「ビーコック」及び「ポット」の兩氏は「アルミナ」の三分と炭素の一分との混合物に千五百度に於て壓力五百耗の下にて窒素を吸收せしめたり。氏は此の場合の反應に次の方程式を與へたり。

$$Al_2O_3 + 6C + 3N_2 = Al_2C_3N_3 + 3CO$$

然るに「フランケル」氏は斯の如き反應の起らざる事を主張し、然も二百五十耗の如き減壓に於てさへも反應の速度は實驗的には常壓の場合と同様なりと。

氏は又た窒素の分壓が若しも他の瓦斯の混合の爲めに低下するが如き事あるときは、特に反應成果物たる一酸化炭素の存在する場合は次の反應式を想像し得べく。

$$Al_2O_3 + 3C + N_2 = 2AlN + 3CO$$

可逆反應なるときは質量作量の法則に従ひ、次の式を得べし

$$\frac{CN_2}{CO_2} = K$$

反應の可逆なる事は「アルミナ」と炭素との混合物上に又は窒化アルミニウム」の或る割合

を含む混合物上に、或温度に於て種々なる割合の窒素及び一酸化炭素瓦斯の混合物を通過せしめ、而して瓦斯中の窒素の量と其の前後に於て測定し證明したり。混合瓦斯中の一酸化炭素の割合は、或る量以上を超過するときは、固體中の窒素含量は初めの量より減少したり。之れ即ち右より左に反應の進行せる事を示すものなり。而して又た一酸化炭素の割合が或量以下なるときは窒化物の生成起りたり。

以上の結果よりして化學平衡の成立せし事を知り得べし。然れ共此の事實を數字的に正確に測定し能はざりき。

全壓が一氣壓のとき一酸化炭素の平衡濃度は千五百度に於ては二十五%より、四十%の間にして、千六百度に於ては五十乃至六十五%の間なり。千七百度に於ては一酸化炭素の七十%を含む瓦斯に於ても、尙ほ吸收行はれたり、即ち温度の上昇は一酸化炭素瓦斯の平衡濃度を増加せしむ。

此の事實は工業上甚だ重要な事柄にして、若し發生爐瓦斯を使用せしときは、自然純窒素を使用したる場合よりも更に高温を要するの理なり。更に言葉を換へて曰へば、より以上の高温に於て反應を惹起せしむる場合に

は、より不純なる瓦斯をも使用し得べしといふにあり。

千五百度附近に於て發生爐瓦斯を使用したるとき、觸媒作用の有無を驗したるに、其の作用を認め得ず。更に發生爐瓦斯よりも一酸化炭素の最少なき瓦斯を使用して驗したるに、明かに其の作用を惹起せるを認め得たり。

前述せる反應が左より右へ進行するときは、其の反應は吸熱反應にして、「フランケル」氏の測定に依れば負二十四萬三千「カロリー」なりとし「リチャーチ」氏の測定に依れば負二十一萬三千二百二十「カロリー」なりとせり。

「フランケル」氏は又た反應速度と、炭素の種々なる形態のもの、及び觸媒との、關係に就て研究したり。其の結果に依れば窒素の形態は反應速度の上に影響する處あるも觸媒に就ては「セルベック」氏の特許法に於て屢々記載されたる如く、斯の如き注意に値すべき程の影響なしと確言せられたり。

化學工業特に染料工業に於て有名なる彼の馬爾「アニリン」會社に於ては、此の問題に着目し逸早く研究する處ありたるが、其の成績は特許明細書に依りて窺ひ知るを得たり。其の記載する處によれば「アルミナ」石灰及び窒素とよりの窒化物の生成は安定なる窒化物

を生成し得べき如き或る元素の酸化物の五乃至十%の存在によりて著しく促進せらるものなりと。而して此等の狀況の下に於ては生成品中に、窒素の僅かに高き含量を容易に、且つ迅速に吸收せしめ得べしとなし、酸化物中にも重に珪素「チタニウム」、「ジルコニウム」、「モリブデンム」、「バナヂウム」、「ベリリウム」、「セリウム」、「ウラニウム」、「クロミウム」の如きもの、酸物化を使用するものなりと。而して特に安價にして容易に得らるる珪素は最も好適なり。又た酸化物は他の酸素化合物例へば、珪酸鹽、「チタン」酸鹽、「バナヂン」酸鹽等によりて代用し得べし。鐵及び他の不純物の存在は觸媒作用には影響なきを以て、低級の「ポキサイト」にても満足に使用し得るものなり。

之れに關聯して斯の如き觸媒を含むもの、又は不純なる粗窒化物の處理法に就ても研究し、「アンモニア」を完全に恢收する事及び同時に「アルミナ」の純粹なる状態にて分離する事に成功せり。例へば窒化珪素の如きを含む粗窒化アルミニウムを酸、又は「アルカリ」にて處理するにあり。而して酸又は「アルカリ」の量は珪酸を含まざる様に「アルミニウム」を溶解性になし得る程度となすか、又は「アルミニウム」を次の方程式に示すが如く、不溶

性の水酸化物として殘留する程度を避むも亦可なりとす。

$$2\text{AlN} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al(OH)}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$$

又た「アルカリ」に依り「アンモニア」を發出せしめんとするときに食鹽或は斯の如き可溶性鹽を添加する事も「アンモニア」の發出を容易ならしむるものなりと。

第三節 本工業の現況

始め「セルベック」氏の窒化アルミニウム」の製造に關して發明をなすや、瑞西「チューリッヒ」の萬國窒化物會社なるもの創立されたるありと雖も、幾手もなくして解散したり。然るに佛國巴里に於て窒化物製造會社創立されたり。該會社は「セルベック」氏の特許權を所有し、資本金三百萬「フラン」にして、額面五百「フラン」のもの六千二百株より成立し、其の工場規模としては一時間に窒化アルミニウム」の約一噸を製造するに足れり。而して該會社は一九一二年一月九日佛國に於ける凡ての「アルミニウム」製造會社五社互に共同して五百萬「フラン」の資本金を以て別に一會社を創立せしが、一九一二年一月に至りて更に千萬「フラン」を追加して千五

百萬「フラン」となせり。該會社の目的は佛國に於ける「アルミニウム」賣買の中心となり、且つ同時に窒化アルミニウム」の製造をなすにあり。従つて大規模を以て、然も水力に豊富なる土地を撰定し一工場を新設すべしと曰はる。又た右と姉妹の關係を有する一會社が米國に於ても企劃されたりと傳へらる。然るに一方諾威「タリスタニア」なる土地にも一會社の新設されたるものあり。該會社は「セルベック」氏法によりて「アンモニア」並びに硫酸アンモニウム」の製造を目的とせるものにして、一九一三年に於て試験的製造を行ひ、其の資本金は千五百萬「フラン」にして全製造力は硫酸アンモニウム」として年四萬噸、之れに要する電力は二萬五千馬力なりと。以上は現時の實況を記述せるものなり。然して本邦に於ての狀況は如何、斯業家の奮勵を求めて止まざる次第なり。

硝酸製造法

「アンモニア」の酸化に依る硝酸の製造

一八三九年「クルマン」氏は「アンモニア」瓦

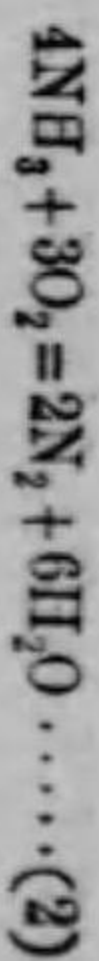
斯と空氣の混合せるものを微細粉白金を充填して、約三百度に熱せられたる管中を通過せしむる時は、「アンモニア」は白金の接觸作用により空氣中の酸素の爲めに酸化せられ、硝酸及び亞硝酸を生ずる事を發見し、尙ほ細粉せる銅又は「ニッケル」も觸媒として白金と同様に働くを認めたり。其の後「シーメンズハルスケ」は無聲放電により得たる「オゾン」含有の空氣中に「アンモニア」瓦斯を導入して硝酸アンモニウム及び亞硝酸アンモニウム」を得たり。爾來種々の方法提案せられたれ共、一九〇〇年頃に至り「オストワルド」及び「プラウエル」氏等の研究あり、此の古き同一の反應式に基き之れを工業的方法に應用せん事に就きて實驗を繰返し、遂に七ヶ年の日子を費して全く工業的に成功せり。右の如く本來に於ては決して氏の創見にはあらざるも、氏によりて工業的應用の成功を見たるを以て、氏の名を冠するも亦故なきにあらざるなり。

茲に起る化學反應は極めて簡單なるものにして「アンモニア」瓦斯を空氣と混じ、白金觸媒上を通過せしむるときは、左式の如く

$$\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \dots (1)$$

使用せる「アンモニア」の重量每十七分に對し、無水硝酸六十三分を生成せしめ得べし。

「オストワルド」氏等は此の反應に就て研究中、若し「アンモニア」及び空氣の混合物をして白金觸媒を通して徐々に通過せしむるときは硝酸の生産力極めて小にして、理論量の僅かに數%に過ぎざるも、急速に通過せしむるときは其の生産力著しく大となり、殆んど理論價に等しき事を發見せり。此等の事實により硝酸は「アンモニア」の酸化の終極生成物にあらずして、單に中間生成物の一なる事、及び終極生成物は窒素瓦斯及び水なる事を説明し得たり。



即ち(2)式に示したる反應を完結する前(1)式に示す反應を起す中間生成物として硝酸を得るものなる事を明かにし得たり。去れば白金の如き強觸媒の面積を大にし、且つ長時間接せしむるときは殆んど完全に(2)の變化により窒素及び水となるも、若し表面積を適當の限度となし、瓦斯を速かに通過せしむれば(1)式の變化に止むるを得べし。「オストワルド」氏等は白金板の表面の一部に白金黒を附着せしものを管中に充填し、一乃至二種の長さの間を三百度餘に熱し、之れに「アンモニア」一容及び空氣十容の混合瓦斯を一秒間に一乃至五米の速度にて通過せしめたるに、大部分(1)式

のみの反應を起し、八十乃至九十%の「アンモニア」を硝酸となし、殘部を遊離窒素となしたり。尙ほ觸媒たるべき白金の代用物として銅又は「イリチウム」、「ロジウム」、「パラヂウム」等の白金屬の金屬及び其の他鉛、銀、銅、鐵等の重合屬の酸化物も使用し得るものとせり。其の他「フランク」、「カロー」の兩氏は「セリア」及び「トリア」の混合物を百五十乃至二百度の溫度に於て使用し、「アンモニア」の九十%を硝酸及び亞硝酸に酸化したりといふ。此等觸媒に關しては枚舉に遑なき程多數の特許あれども、要するに次の方法によりたるもの實行されつゝありて、其の他は未だ工業的實施されたるを聞かず。

即ち右の方法にて必要とする「アンモニア」は現今主として石灰窒素の加壓蒸氣に依る分解製産物たる「アンモニア」を使用しつゝあるものなるが、然も如何なるものを原料とする「アンモニア」にても炭酸瓦斯、硫化水素、石炭酸其の他白金網の觸媒作用を妨ぐる如き物質を含まざる乾燥せる瓦斯なれば差支なく、痕跡の有機物を含む如きは免れざる處なり。故に英國に於ては主として瓦斯工場より來る「アンモニア」液より石灰乳によりて分解發生せしめ「アンモニア」の含量二乃至三%

に達する迄稀釋し、分離塔に於て水蒸氣により「アンモニア」瓦斯を發散せしめ、之れに混和せる水蒸氣は水冷凝縮器に於て分別し、次に「ボーマー」三十度の苛性曹達にて洗滌精製したる後一旦瓦斯溜に送り、壓力の變化を調整するに便せり。此の際「アンモニア」瓦斯の製造は完全に連續的にして、且つ有効なるべきを要するものなり。

「アンモニア」瓦斯は空氣の少量と共に、接觸室、或は觸媒質に導かれ、茲に再び扇風機によりて供給せられたる多量の空氣と混じり、自働壓力計及び調整器により調整せらる。瓦斯混合物は次で活栓により、白金接觸器中に導かれ、茲に眞の反應を惹起するものなり。各裝置中此の點に至る迄は單に「アンモニア」瓦斯及び空氣のみなるを以て、導管としては鐵製、若しくは鍊鐵製の何れを用ゆるも可なれ共、反應裝置中に於ては高溫度に於て硝酸蒸氣を取扱はざるべからざるを以て、液體硝酸の生成と同時に、磁製管を使用せざるべからず。

反應を了したる加熱瓦斯は、管により凝縮裝置中に導かる。瓦斯は先づ凝縮塔中に入り、塔中に填充せる石片上に絶へず滴下せしめつゝある硝酸液により濕潤せられたる大なる冷

却面に接觸凝縮せらるゝものとす、此の際硝酸は成可的強度のものを製出せしめん爲め水を使用する事なし。然も多量の水分は反應の結果として生成せらるべければなり。凝縮裝置は此等兩者の凝縮用として役立ち、硝酸は液化せらるゝなり。其の他高級窒素酸化物は漸次酸化の度を進め水に遇ひ、遂に硝酸に變化すべし。斯の如くして塔中を通じ滴下せる硝酸を反復使用するときは、漸次其の濃度を増加すべし。然れ共此の硝酸は他の冷却裝置中に於て豫め冷却せしめたる後、貯槽中に貯藏し置き、必要に應じ揚酸器中に流入せしめ、壓搾空氣の壓力を利用して塔上に送るものとす。各一塔に冷却酸の供給をなすに當り、三個の冷却器及び一個の貯槽を用ゆ。或工場に於ては五個の塔を備へ、各塔何れも約六〇呎の高さを有せり。總て酸は磁器を用ゐて輸送せられ、揚酸の際には常に壓搾空氣の壓力により送行せらる。

最後の凝縮塔より逃出する瓦斯は、窒素、酸素及び少量の不凝縮酸なれば、此等は更に處理するも可なり。

凝縮裝置は全製造裝置中有要なる部分を占め、反應室より出でたる瓦斯は順次五個の塔を通過せしめらる、而して此の大なる凝縮面

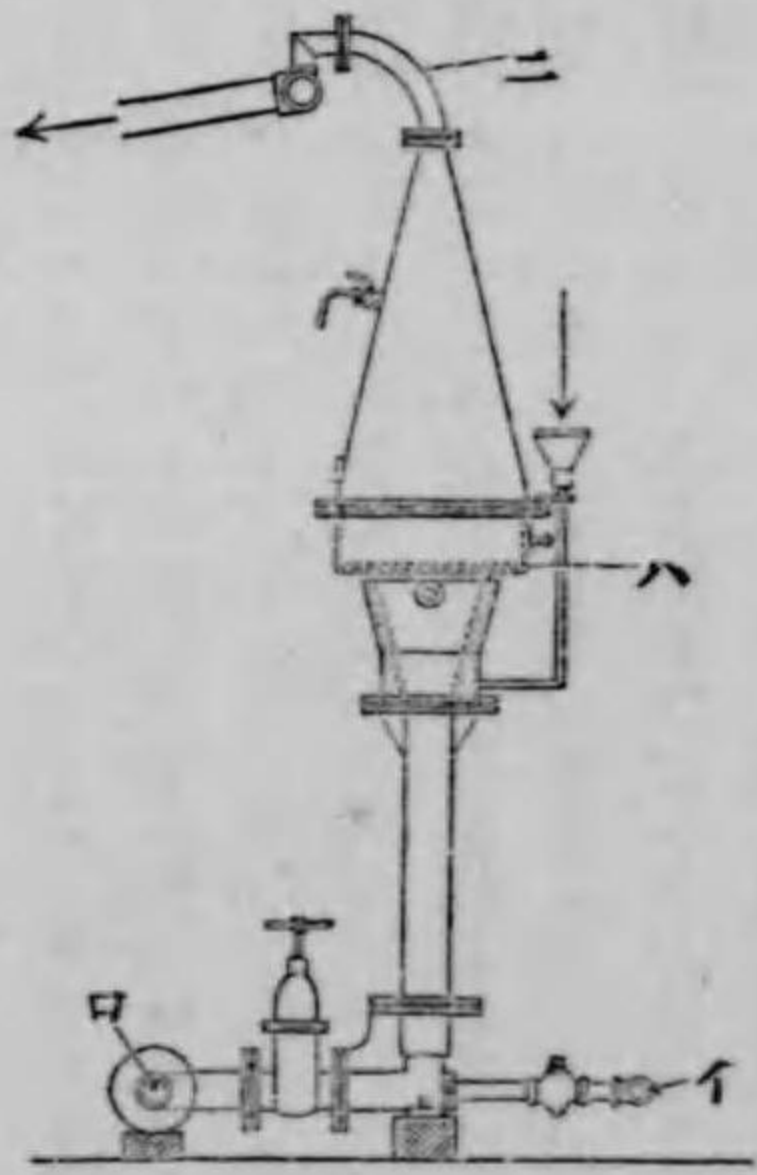
は最必要なる事にして、之れによりて瓦斯の損失を防止し得るが故なり。凝縮酸は第二塔下より採出す。この凝縮酸は其の濃度「ボトメ」の約三十六度を示し、著しき強度のものにあらざるも品質は純粹なるものなり。

獨逸は從來智利硝石を原料とする硝酸製造法のみ行なはれしが、戰亂勃發以來硝酸自給策として本方法の發達を促進せしめし結果、今や同國に於て使用せらるゝ硝酸は主として本方法により製出せらるゝに至れり。更に最近石灰窒素に於て有名な「フランク」及び「カロー」の兩氏は鉛室式硫酸製造法に應用せん事を提議し其の裝置を案出し販賣せり。即ち次に記載せる裝置は、年産額一萬噸の六十度硫酸製造に使用さるべき「アンモニア」酸化裝置にして、數ヶ月前獨逸國發所雜誌(G. Schöphaus: Metall und Erz. 1916, 103, 21)に記載せられたるものなり。

第十八圖に於て示す如く裝置の底部にある(イ)管より「アンモニア」瓦斯を(ロ)管よりは空氣を各其の管の徑を加減する事によりて、適當なる割合に混合する如く送入す。此の空氣及び「アンモニア」混合瓦斯を電壓二十四乃至二十六「ボルト」、電流百二十乃至百五十「アンペア」を通じて、約七百度に加熱しあ

る白金網(ハ)を通過せしむ。此の溫度に於ては「アンモニア」は硝酸及び水に殆んど定量的に變化すべし。「アンモニア」が加熱帶に到達する以前に於て、熱灼白金網よりの反射及び傳導熱の爲めに、分解する事を可及的防遏せんが爲めに白金網(ハ)の外被の下半部を水にて冷却するを要す。尙ほ上記白金網の觸媒作用により生成せる酸化窒素の通氣に便せん

第十八圖 「アンモニア」酸化裝置

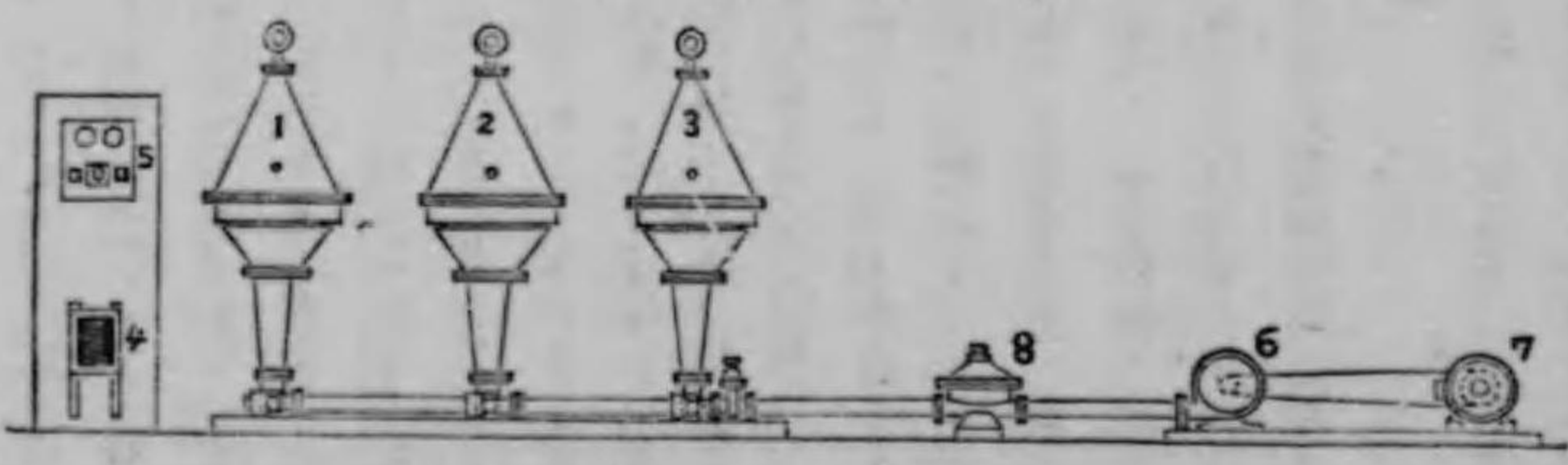


が爲めに酸化室の直上に圓錐狀製蓋設けられ、其の蓋の内面には「アルミニウム」板を張り附け、酸化鐵片の白金網上に落下するを防止するものとす。酸化窒素瓦斯を鉛室に送る誘導管(ニ)も「アルミニウム」を使用す。酸化裝置に送るべき「アンモニア」瓦斯の發生が、不時の故障の爲め中絶する際、酸化裝置

に逆流し來る鉛室内の瓦斯の爲めに、一時觸媒としての効力を失ふに至りたる白金網は、鹽酸にて加熱處理して再び使用し得べし。此の逆流は弁を設けて防ぐ如くなさるゝなり。又た成分の硝酸瓦斯は豫備として貯へ置き、中絶の場合に備ふるを可とす。

前記容量のものに對しては「アンモニア」酸化裝置三個を以て、通常一組(第十九圖)となして附屬せしめ、其の内二個は同時に操業し一個を豫備とす。第二十圖は燥業しつゝあるの實況なり。其の他此の方法の應用としては、爆發藥とし

第十九圖



(組一置裝酸化ア=モンア)

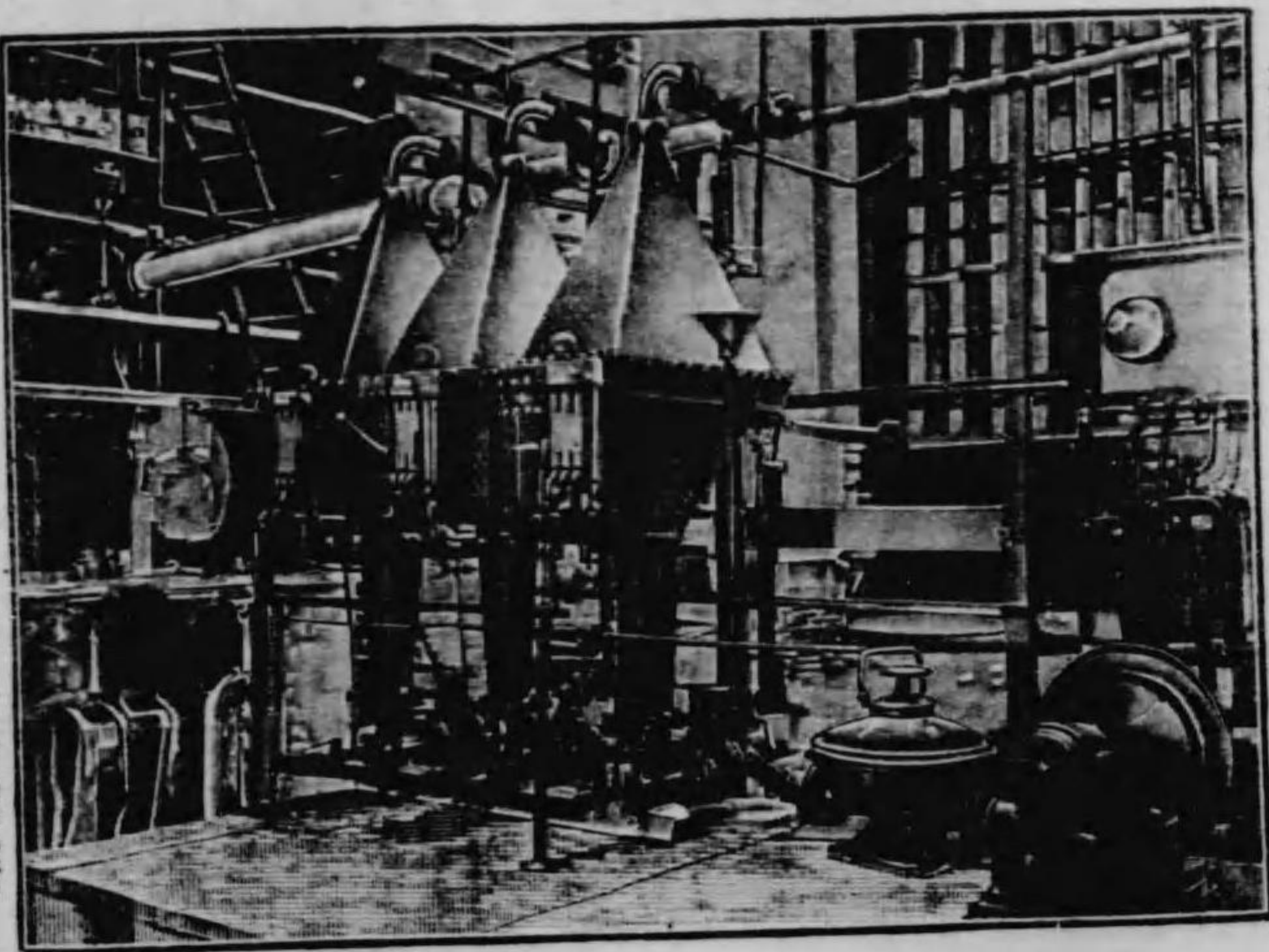
て重要な硝酸アンモニウム」の製造を行ふものなり。即ち過量の「アンモニウム」を以て生成したる硝酸を中和し取得したる硝酸アン

迄蒸發せらる。中和は木槽中に於て行ひ蒸發は真空蒸發釜中に於て行ひ殆んど乾燥状態に達せしむ。然る後純硝酸アンモニウム」は遠心分離器に掛けて分離乾燥し、直ちに市場に送らる。不純物は母液中に残留するを以て更に乾燥によりて分離し二等品として販賣す。

五 電氣爐工業

第一章 電氣爐

電氣化學工業に於ける爐は、嚴密に言へば電氣爐と電解爐とに分類すべきものにして、前者は電氣「エネルギー」を熱に變じ其の作用を籍り、諸物質の上に物理的或は化學的變化を惹起するに要する装置なるも、後者は例へば「アルミニウム」の製造に於けるが如く熔融せる鹽類を電解する爐を意味し、電熱作用は寧ろ附隨的にして電解物を熔融状態に保持するに過ぎざるなり。茲には兩者を



「アムモニウムの酸化によりて得たる硝酸瓦斯を硫酸製造用鉛室に連接したる圖」

モニウム」溶液は、結晶の析出を見るに至る

態に保持するに過ぎざるなり。茲には兩者を

圖 十 二 第

業（「カーバイト」、「カーボランダム」、人造黒鉛、石英硝子、磷、二硫化炭素、鐵合金、鐵、鋼等の製造）空中窒素固定工業（硝酸、石灰窒素、「アンモニウム」等の製造等なるべし。而して此等所謂高温工業なるものは電氣爐によるものにして、其の應用範圍廣汎意義重大なると、其の方法の經濟的なるが爲めに一方に於ては純化學的大工業の範圍に深く浸入し以て須要なる化學的原料を供給し、或は舊來の普通化學的方法を壓倒し、他方に於ては全然先人未發のものを出し、若しくは普通方法にては其の製出困難なる處の斯業獨特の成品を出し、現に冶金工業の如き其の偉大なる貢獻に浴するに至れり。譬へ安價なる電力の得られざる地域に於ても、其の卓越せる特種の効果の爲めに舊來の冶金法は風靡せられんとするの趨勢にあり。

第一節 電氣爐の歴史

昔て電力を或一次電池により供給せられたる時代に於ては、殆んど之れが實用的効果を見る能はざりしなり。要するに費用の如何に拘はらず、電氣爐中に於て充分なる作業をなし得べき多量の電力を得る事頗る困難なりしに歸因せり。然るに其の後發電機の發見ありて

「エヂソン」、「シーメンス」其の他の諸氏によりて實用的のものとせられし以來、之れによりて充分なる動力の供給極めて容易なるを得實驗家は又之れによりて自己の信賴すべき發電機を据付け、電氣爐の作業用として供するを得るに至れり。

斯の如き状態なるが故に、一八七六年以前に於ては、電氣爐は只僅かに純然たる科學的趣味を以て實行せられたるに止まりしなり。一八〇〇年に於て「デービー」氏は電氣的發熱の可能なるを信じ研究する處ありしが、遂に一小電氣弧熔爐を築造したり。又「ヘンリー」氏は科學的玩具とも稱すべき電氣爐を作成せり。一八一五年に至り「ペービス」氏は二三の科學的實驗をなしたり。

一八四九年に至る迄記すべき事なかりしが、同年「デスプレツチ」氏は抵抗式の原始的電氣爐の築造を研究發表せり。然れ共之れ即ち電氣爐の化學的時代にして單に研究家により科學的實驗作業の補助用に供せられたるのみなりき。

一八八一年「エヂソン」氏は發電機及び、電動機の發明をなし、實用的のものとしたる以來電氣爐の發明家は信賴すべき動力の源泉を得るに至り、漸く電氣爐の實行的時季に到達す

總括して廣義に於ける電氣爐に就て述べんとす。

電氣爐は其の種類多しと雖も熱を發生すべき抵抗體の性質により、之れを大別して弧光熔と、抵抗爐との二種となすを得べし。弧光熔に於ては熱は勿論弧光に於ても發生せらるゝものにして、或は熔融せる原料が弧光の一端を構成するにあり。或は弧光は炭素等の電極間に直接に發生せらるゝ場合あり。此の場合には弧光は原料にて蓋はるゝあり、或は原料と離れて獨立し、反射により熱作用を呈するあり。然れ共抵抗爐に於ては熱は固態或は液體の抵抗體を通ずる電流に依り發生せらるゝものにして、處理すべき原料自身が抵抗體となるあり、或は別種の抵抗體を原料の中心又は爐の周壁に置き、其れより放散する熱を利用するものあり。

電氣爐の價値たるや甚だ偉大にして破天荒の成品は續々電氣爐により産出せらるべく、實に電氣爐工業は電氣化學工業界に於ける白眉なり。今試みに電氣化學工業を其の作業上の温度の方面より觀察し、之れを常温工業と高温工業とに二大別せんに、後者に屬すべきものは熔融鹽の電解工業（「アルミニウム」、「マグネシウム」、「ナトリウム」等の製造）電熱工

るを得たり。

一八七八年「シーメンス」氏は自ら多量の鋼及び鋼の熔融を試みたる直立形電氣弧熔爐（第二圖）を「ロンドン」の學會に於て供覽せり。該爐は即ち「ヘルム」氏の鋼精製爐其の他一般の直立型電極使用電氣爐の模範爐とも稱すべきものなり。「シーメンス」氏は又水平型電氣弧熔爐（第四圖）を提供せり。即ち此の爐中に於て熱は裝填物上に反射せらるゝものとす。該爐は「スタツサノ」氏によりて鋼の精製若しくは融解用として、「ラバル」氏によりて亞鉛鑛製錬用として、又「ウェイクス」氏により粗製亞鉛の蒸溜用として使用せられたる如き、反射式電氣弧熔爐の模範爐なりとす。「シーメンス」氏直立型電氣爐に次で「ヘルム」氏「ホル」氏兩氏の「アルミニウム」製造用電氣爐の發明あり。更に之れに次で「ウイルトン」氏の「カーバイト」爐の發明あるあり。此等兩爐に次いで鐵合金製造用として普通使用せらるべき熔洋電氣抵抗爐、即ち埋没弧熔式電氣爐の發明ある等、「シーメンス」氏は實に弧熔式電氣爐の鼻祖として尊敬すべき大家なり。

一八八三年E、H、及びA、H、「コーリス」の兩氏は亞鉛鋼鑛に電氣製錬法を施さんと試みた

るも不幸遂に不成功に終れり。然れ共氏等兄弟は一の抵抗式新電氣爐第二編第二章參照)を發明せり。即ち該爐中に於て裝填物中の「コークス」の如き電導性炭素心によりて電流を水平の方向に導かしむるを得たり。

如斯くなるを以て直接工業上の結果は、未だ其の成功の域に達せざるは明白なる事實なるも、茲に多少間接的に此の爐に基き誘導されたる電氣爐として「アツチソン」氏の「カーボランダム」又は人造黒鉛製造用電氣抵抗爐(本編第五章參照)あり。

一八九〇年頃に於て電氣爐の工業上に於ける應用の範圍に就ては或る先覺者によりて既に覺知せられ、電氣熱は單に其の特種の天賦的利點を冶金術上の獨占物とせるが如き目的のみ用ゐらるべきものとして認められたり。

此の事實は「アルミニウム」の製造に於て明白なるが如く電氣及び電解的效果の連合電力により、從來一封度五弗の賣價を有したりしものが僅かに一封度五十仙に減せらるゝに至りたり。

従つて炭化石灰、人造黒鉛及び「カーボランダム」製造の如く電氣爐によりてのみ製造せられ得る有要なる生成物の發見せらるるに至りたるなり。

電氣爐も亦一八九〇年頃に於て眞の工業的時代となり、此の時代に於て佛人「ヘンリー、モアツサン」氏は電氣爐に就て研究を遂げ、實に氏は二百馬力以上の電力を實驗室内の導き爾も僅かに一立呎以内の個所に集中し取扱ひ得るに至らしめたり。其の結果は注目すべきものにして、電氣爐内の非常なる高温にてはまだ熔解若しくは氣化せざるものなし。「カーボン」は吾人の知れる限りに於ては最も耐火性に富める物質なれ共、普通の無定形炭素は高温の爲めに同素體たる黒鉛に變し、終りに氣化するものなり。「マグネシア」は其の次に位する耐火材料なるも熔融し、氣化し其の他石灰、石英、「アルミナ」、白金、金等、すべての金屬悉く熔融蒸發せざるはなし、尙電氣爐の高温を以てすれば、如何なる金屬も炭素の爲めに其の酸化物より還元せられ、炭素は還元作用をなすに止まらず、更に金屬自らと化合し炭化物を生成すべし。「モアツサン」氏は多くの金屬の炭化物を造り其の性質を精査せり。同氏の研究中最壯觀なるもの一は「ダイヤモンド」の試製なり、元來「ダイヤモンド」は炭素の結晶したるものに過ぎざりしが、氏は電氣爐に於て熔融せる鐵中に多量の木炭を熔融飽和せしめたる後、之れを水冷せる銅

孔中に注入し急冷する事により「ダイヤモンド」を人工的に製出し得たりしも、其の大きさは全く顯微鏡的にして、就中最大なるものにて、其の直徑僅かに〇・五耗なりき。斯く氏は豫期に反し「ダイヤモンド」の大塊を得る能はざりしも、黒鉛及び炭化石灰の製造に關する研究は工業上の發展の基礎をなしたる功績没すべからざるものありき。之れと同時に「ウイリソン」氏は一八九三年に獨立に炭化石灰の製造を研究し、工業製造法の進歩發達を圖れり。茲に於て炭化石灰は電氣爐製品中最も重要なもの、一となりたり。

電氣爐にて製出せらるゝ他の重要な炭化物は炭化硅素即ち「カーボランダム」なり。

こは一八九一年米人「アツチソン」氏の發明にかゝるものなるが、氏は又「カーボランダム」製造爐の炭心の周圍に光輝ある黒鉛層の生成せるを觀察發見せり。之れ實に今日の人造黒鉛の工業的製造は氏の銳利なる觀察に基き完成されたるものなり。

炭化石灰が生産過剰となり。市價低落するに及び、他に電氣爐應用の活路を思用さんとの苦心の結果鐵合金、鐵、鋼の電氣製法案出せられ一九〇〇年以來舊來の方法と角逐し終に之れを壓倒するに至りたり。

一八九〇年より一九〇五年に至る此年凡ての成功せる發展は、電氣爐の第一工業的階段の終點に達したるものと云ふを得べく、實に電氣爐は或る範圍内に於て自己の極めて有要なるものたるを証し得たり。然れ共電氣爐は一九一五年に至るも尙明かに存立確固たりし燃料爐の勢力範圍を侵害し得るに至らざりしなり。

一九〇五年に至り舊式の且つ既に試みられたる諸方法は、再び其の發展を開始するに至れり。即ち早く既に成功を遂げたるは「ダイヤライ」氏の二硫化炭素製造及び「オルトバリ」化學會社の燐製造の二工業なりとす。

第二節 電氣爐の應用範圍

元來電氣爐は電力によりて生ずる熱を利用して物質を熔融し、又は熔融状態に於て物理的若しくは化學的變化を惹起せしむる目的のものにして、在來の燃焼爐に對しての名稱なり、従つて其の實用範圍は實に其の燃料たる電力の原價如何んによつて決定さるゝ事は明らかなり。

一般に電氣爐は普通燃焼爐に比して種々なる特徴を有するが、其の最も著しきは燃料の燃焼によりては到底達し得ざる極めて高き温度

を誘起せしむる事可能なる事にして、燃焼爐に於ては二千度の温度を得る事不可能なるに電力を熱に變化せしめて得る熱度には種種の化學反應に支配せられず、單に使用する電氣導體の熔融若しくは蒸發點に制限を有するのみ白金を使用したるときは千七百度、炭素を用ひたるときは能く三千五百乃至三千七百度の高温を誘起せしめ得べし、従つて此の特徵を利用したる種々なる工業、例へば生成温度の極めて高き炭化石灰(二千度)、「カーボランダム」(千カ百五十度)、鐵合金(二千二百度)人造黒鉛等の製造の如き、其の他電解による「アルミニウム」製造の如きは電氣爐發達後初めて起りたる電氣爐獨特の工業なり。此の種工業に於ける電氣爐の實用範圍は電力の原價如何んによるよりも寧ろ市場の需要に依つて決定さるべきものなり。

電氣爐將來の發展は在來の燃焼爐に依て製造し得る此の種工業に於ける應用なるが、製鐵、亞鉛治金その他或種の工業には電熱による如き高温度を要せざるを此の種工業に於ける應用は、重に電力の原價と普通燃料即ち石炭、「コークス」石油等の原價の相違に大なる關係を有す。試みに兩者の原價を比較するに、石炭の相場を一噸七圓と見做し一瓦の發熱量を五

千「カロリー」とするときは、電力一「キロワット」に相當する石炭の量は次の如くなるべし。

$$1\text{K.W.H.} = \frac{1000 \times 0.24 \times 60 \times 60 \times 864,000}{5,000}$$

$$= 864,000 = 173$$

即ち電力一「キロワット」時に依つて發生する熱量と、石炭百七十三瓦の燃焼によつて發生する熱量とは同一なり。次に本邦に於て極めて低廉なる場合の電力一「キロワット」時の原價を一錢と假定するときは其比次の如し。

$$10,000 \times 1\text{K.W.H.} = 173\text{ton}$$

$$100\text{g} \# 1.73 \times 7 = 12.11\text{g}$$

之れによつて見るときは、電力の原價「キロワット」一錢の場合には電力は、石炭の約八倍の價格を有するが故に、到底其の實用範圍にあらざるは明らかなり。然るに一方電氣爐の主眼する所に爐の能率なるものあり。例へば坩堝爐二乃至三%、反射爐十乃至十五%、平爐二十乃至三十%、高爐三十乃至五十%、電氣爐六十乃至八十%の如き割合を示す。依て爐の能率を併せ考ふるときは、電氣爐の用途は大に擴大せらる。實際平爐を用ひて鋼を製する場合に生産一噸に對して消費する石炭の能率三十二%とし、其の價十一・四十錢を

要するに對しては電力の原價「キロワット」時五厘以下にあらざれば平爐に匹敵する能はず。其の他亞鉛冶金上に於て從來の如き「ソルト」外より加熱する代りに電熱により裝填原料の内部に熱を誘起せしむる場合等は熱利用の點より見るも、亦「ソルト」の經濟より考ふるも利益ある事ならん。

第三節 電氣爐の選擇に就ての要件

電氣爐の選擇に當りて尤も緊要なるは、爐の構造簡單なる事、電氣及び熱に對して安全且つ堅牢なる事等なれ共、之れを實施する場合には電氣構造費及び生産費の廉なる事に留意せざるべからず。

一 電氣方式

「アルミニウム」及び「ナトリウム」製造の如き電氣分解を主眼とする場合の外は總べて交流を使用するは最も經濟且つ便利なり。如何となれば電氣爐の多くの場合は低壓な

る高度電流を使用するものなるを以て、電壓降下には交流を用ふるとき殆んど損失なき變壓器を使用し得、適宜の場所にて容易に所要の電壓を行ひ得るのみならず、多くの場合に供給を受ける事容易なるを以てなり。

然らば次の三項に就て考ふる必要あるべし。
(一) 方式 三相式、二相式何れにても撰び得べきも既設の自己の工場又は他の發電所より供給を仰ぐ場合には、使用爐の周波數及び方式は、電源の其等に適合する様に選ぶべきなり。

現今多くの場合に供給を得る電力は三相式高壓電流なるが、三相式電爐、二相式電爐何れをも使用するを得べし。即ち三相式電爐を用ふるときは三相高壓式を、二相低壓式に變電するものにして何等の困難なく、二相式電爐を用ふる時も多くは「スコット、コンネクション」に依つて二相低壓式に變電し得べし。新たに建設すべき場合には小なる爐には二相式便利にして、大なる爐には三相式を用ふるときは爐内の温度均一を計る上より見ても亦多相發電機は同一容量に對して單相發電機より、二十五乃至三十三%位低廉なる事より考ふるも利益ある事なり。

(二) 電壓 上に述べたる如く多くの電氣爐

工業には交流を使用せるを以て變壓に對する困難少なし。故に使用の電壓は適宜のものを選ぶ事を得。

(三) 周波數 既に存在する周波數を用ふる事は甚だ重要な事なるが、實際の多くの場合には充分に此の要件を満たす事能はず。

何となれば其の主なる理由は周波數の増加に従つて力率が次第に降下するを以てなり。依つて十五、二十五、五十及び六十「サイクル」の周波數を以つて操作し得る如き爐を撰ぶべきなり。一般に低き周波數の交流機は高き周波數の同容量のそれに比して高價なる事を注意せざるべからず。例へば五「サイクル」の單相交流機と、二十五「サイクル」の同容量のそれとの價の比は大約二一なるが故に低き周波數のものを用ふるも亦一方不利益なる點あるべし。

二 荷重に變化少なきもの

荷重の變化、主に電流の變動烈しきは總べての發電所に尤も大なる害を與ふる事は説明を要せざるべし。

三 電流及び電壓の調整容易なるもの

其の分類

電氣爐の構造及び之れを實施する上に於て必要なる設備并に現今工業上に使用されつゝある電氣爐の類別の大意に就て述べん。

(一) 電氣爐の構造 普通電氣爐なるものは或る一種の電氣抵抗體に電流を通じたる場合に「ジュール」の効果に依つて發生したる熱を一個所に集中せしめて利用する爲めに耐火材料を以て其の部を圍繞し、熱の放散冷却を防ぎたるものにして、次の如き部分と附屬装置とより成る。

イ 電流の通過によりて加熱さるゝ導體は熱發生の源をなすものにして、電氣爐の種類によつて電氣の如き蒸氣、「コークス」又は炭素の如き固態、熔融せる鐵滓又は金屬の如き液體等種々なる導體が此の目的に使用せらる。

ロ 耐火材料にて造られたる爐壁、爐蓋及び爐床より成立し、誘起したる高熱の浸蝕作用に抵抗して放熱を防ぎ、裝入物を保持し、空氣を遮斷するをなすと同時に電極把持器、裝入及び抽出其の他の裝置を支持する爲めに必要な部分なり。

ハ 爐内に電流を導く目的には主に炭素棒を使

電氣爐の特性の一は必要に應じて温度の調整を容易にし得る事にして、之れをなすには電流及び電壓の調整必要なり。一般に電氣爐操業の最初に於ては、爐内の抵抗比較的大なるが、熔融又は加熱の度の上昇するにつれて、大に減少し來るを以て、同一の電力を送電するには其の進行と共に電氣變更の裝置必要なり。或る種の爐には電極を可動的にし、必要に應じて手又は機械力にて電極を上下して電壓を加減し、或は爐の電壓にて働く他の小なる電導機を用ひて自動的に、或は水壓を利用し此の種の調整を行ふ事を得べし。尙固定したる電極を用ふる爐に於ては、特別な誘導調整裝置を用ひて電壓を加減す。

四 爐の能率高さもの

電氣爐の能率は爐の構造及び容量の大小、温度の高度等に依つて異なるものなるが、前にも述べたるが如く、電力は普通燃料に比し極めて高價なるにも拘はらず、尙電氣爐の實用さるゝ主なる理由は、爐の能率が他種の爐に比して遙かに高きが故なるを以て、熱及び電氣能率の高きものを撰ばざるべからず。

第四節 電氣爐の構造及び

用し、時として鐵、銅の如き金屬を使用す、場合もあり。何れにしても其の一端は爐内の高熱に露され居るが、他端は特殊の設計に成る電極把持器に依つて、電極と「ケール」との接觸を安全にし得る丈の温度に冷却せられざるべからず。従つて各種の電極に對する電流密度は、一定の制限を超過せざる様注意を要す。一般に一平方時に對する安全電流は炭素極には三十乃至三十五「アンペア」、黒鉛極には百三十乃至百五十「アンペア」位に見做さる。然れ共普通電導式電爐と稱へらるゝ電氣爐の如く電極を全く使用せざるものあり。單に電氣誘導に依つて爐内の加熱を行ふ特殊の場合等もあり。

ニ 電極把持器は、電極の把持及び電氣接觸の用をなすものにして、常に金屬製の「クランプ」を使用す。鐵又は鋼は廉價なれ共、銅又は青銅製のものを使用し居れり。其の接觸面の加熱を防ぐ爲に觸面を滑かに且つ廣くし、電流密度も一平方時に對し百三十「アンペア」以下に保たざるべからず。又必要に應じては水冷却法を施す場合等もあり。

ホ 裝入及び抽出裝置は或種の爐に於ては操作

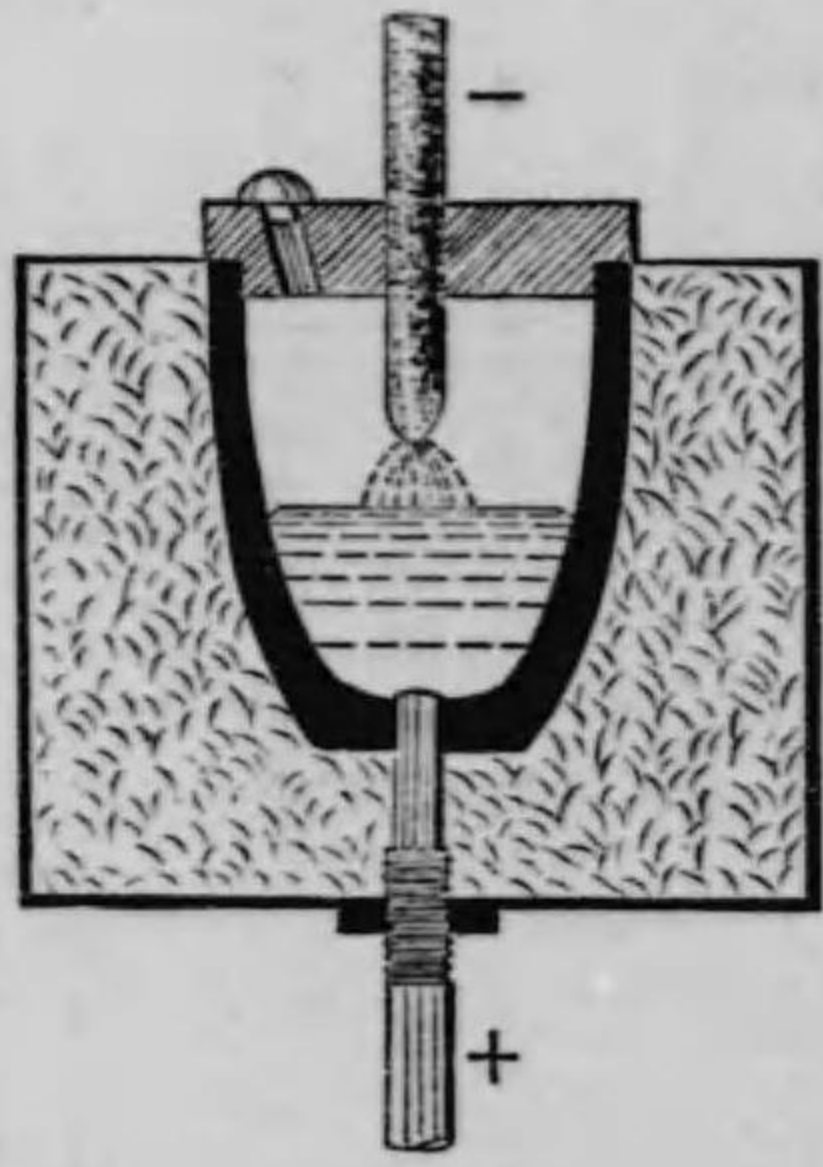
間断的にして一回の装入後加熱し、新らしき装入を行ふ前に抽出するもの、他の種の爐に於ては連続的に装入及び抽出を行ふものとあり。従つて各々特殊の装置を必要とす。其の他電氣爐に附屬すべき爐以外に次の事項を必要とす。

へ勿論電流は發電機により發生し得るが、爐に適當なる電壓の供給を受ける事は困難なるが故に、常に變壓器によつて電壓の降下を行はざるべからず。
ト電機は電爐と電源とを接続するに用ひ、測定器としては電壓電爐及び電力測定用の電壓計、電流計、電力等計を必要なり。調整装置は操作の進行に連れて電極を上下し、或は爐内に送入する電流量を加減する爲めに必要なり。

(二) 電氣爐の種類 現今實用されつゝある電氣爐の種類は甚だ多数なれど、熱發生の源をなす抵抗體の性質によりて、弧光式電爐及び抵抗式電爐の二種に大別するを得べし。更に各種電爐は發生熱を装入物に傳導する方式によつて數種に分類さる。

A 弧光式電爐 一つ又は二つ以上の電弧によつて加熱する爐にして、炭素又は金屬の蒸氣が電流回路の抵抗體を爲すものな

と電氣的接觸をなさしめ次に上部電極を坩堝中の金屬と電弧を發する迄降下せしむ、圖は金屬溶解後の状態を示すものなり。而して積極電極は消極電極より常に高温度なるを以て、溶解せんとする金屬を電弧の積極電極となせり。又操業中時に爐中を検するの要あるを以て上部に穴を設けたり、之れ常に爐中を検するのみならず、裝入口



第二圖 「シーメンス式垂直電弧式爐」

の用を兼ねしむるものなり。坩堝の外壁は輻射熱を減少せしめんが爲めに耐火物質を以て被覆せるものなり。

二電弧の放散熱によるもの 第二圖に示す如き耐火材料にて造られたる室内に挿入したる、二本又は數本の可動なる電極間に生じたる電弧の放散、又は傳導によつてのみ

り、此の内、装入物が全く電弧と獨立せるものと、一方の電極を構成し居るものとの二種類あり。

一電弧の直接加熱によるもの 爐内の装入物が、電弧の一方の極となり、加熱は放散

熱と共に直接に電弧によつて加熱せらるゝ、勿論装入物の抵抗によつても發熱するを以て、時として抵抗及び弧光結合式爐として分類さるゝ事あり。其の代表的とも言ふべきは一八七八年「サーダブリユ、シーメン



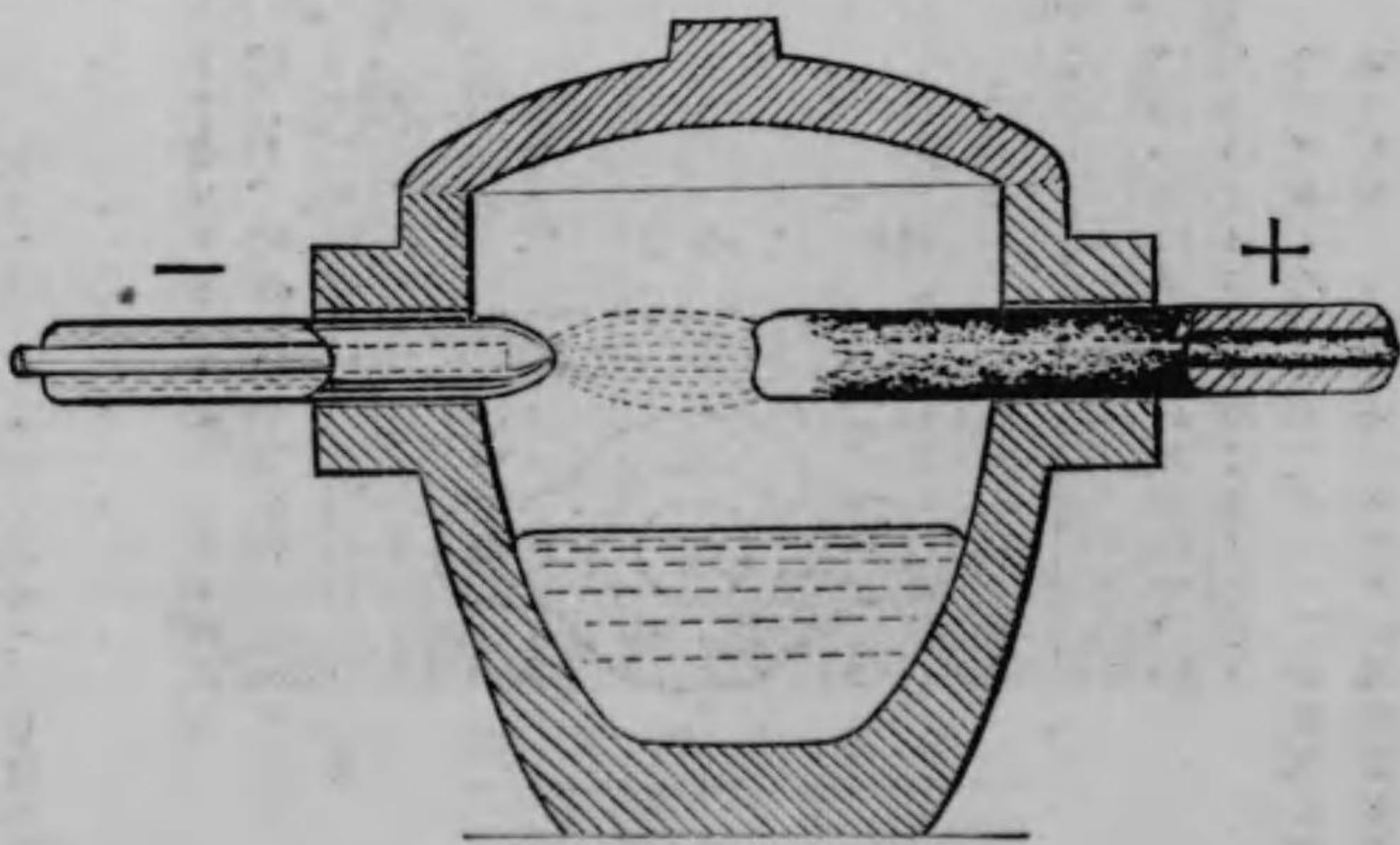
第一圖 「電氣弧の電」

ス」氏に依りて設計せられたる「シーメンス」式垂直電弧式爐なり。此の爐は黒鉛又は之れと同等以上の耐火物質よりなる坩堝と、電流を導くに要する電極の二要素よりなる。第二圖は即ち之れなり。

下方電極は金屬を以て作り、坩堝底部に密着すれ共、上部電極は炭素又は水冷装置を有する金屬より成り、電弧の長さを一定に保つ爲め自動調整装置を有す。さて溶解せんとする金屬を坩堝中に装入し、下部電極

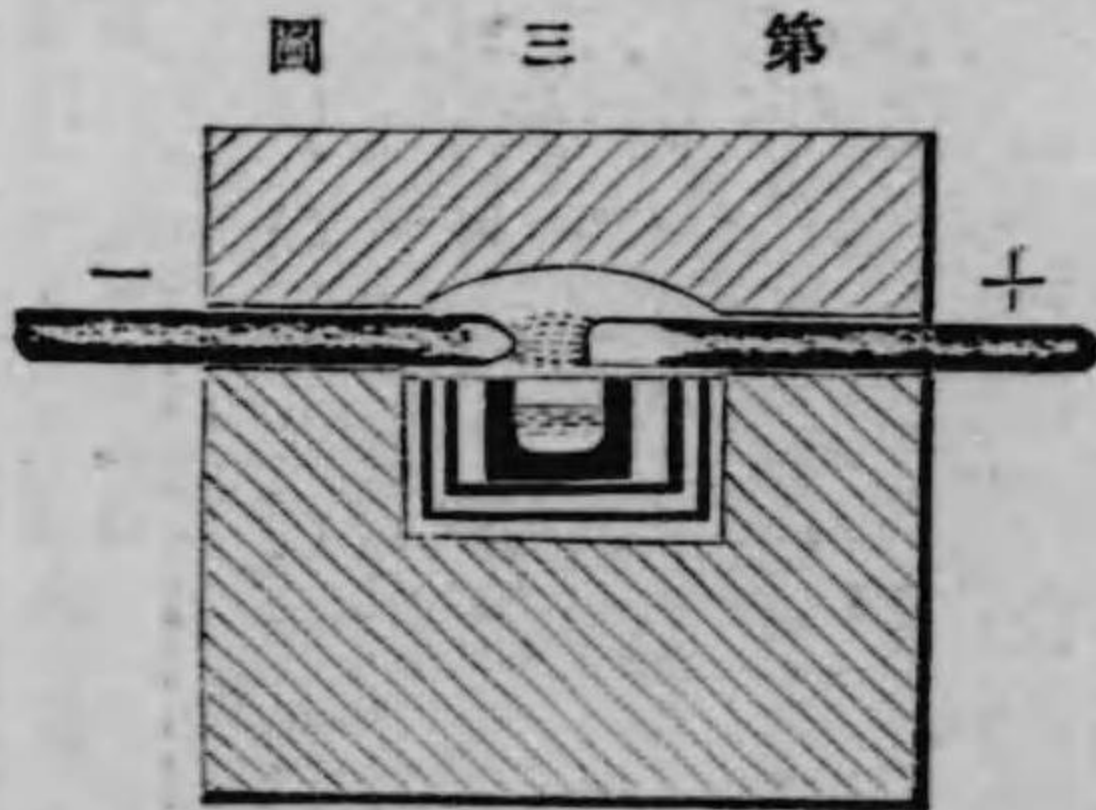
棒にして穴より中性瓦斯を爐中に送入するの便を有せり。

第四圖 「シーメンス式水平電弧式爐」



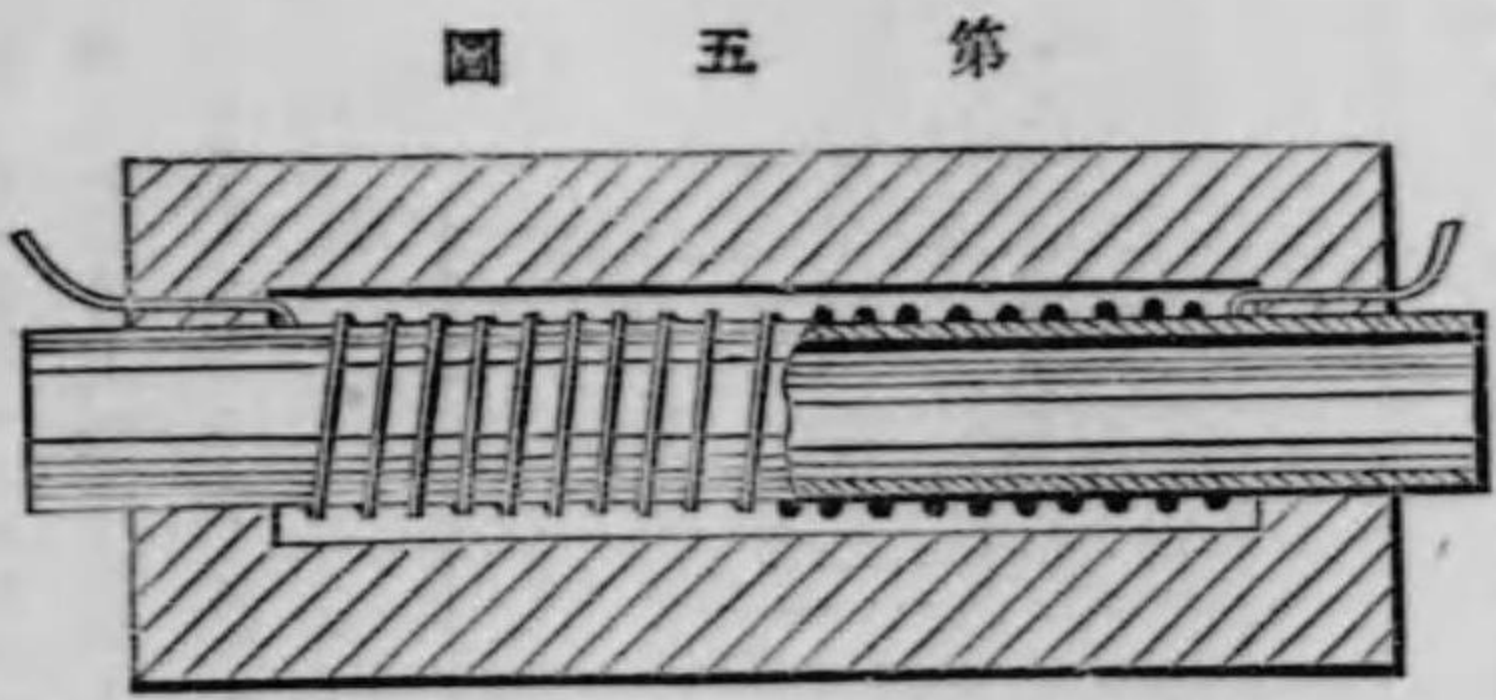
B 抵抗式電爐 電氣抵抗を有する固體又は液體に電流を通じて「ジュール」の効果により發生する熱を利用する爐にして、裝

装入物が加熱せらるゝものにして、電弧は常に水平なり。
第三圖は「ヘンリー、モアツサン」氏が人造「ダイヤモンド」の製造實驗に使用したる爐にして、實に此爐は歴史的に尤も古く有名なものなり。
第四圖は前記「シーメンス」が考案になるものにして、更に進歩の跡を止めたり。電極は水平に置かれ此の種に於ては電弧は熔融金屬と全く無關係にして、兩電極間に生じたる電弧の輻射熱によりて、坩堝中の金屬を熔融す。此の爐の消極電極は鋼製よりなり、其の一端閉塞し、其の内部に鋼製の細管あり、之れに水を送入して電極を冷却し得る装置をなし、積極電極は中空炭素



第三圖 「モアツサンの電弧爐」

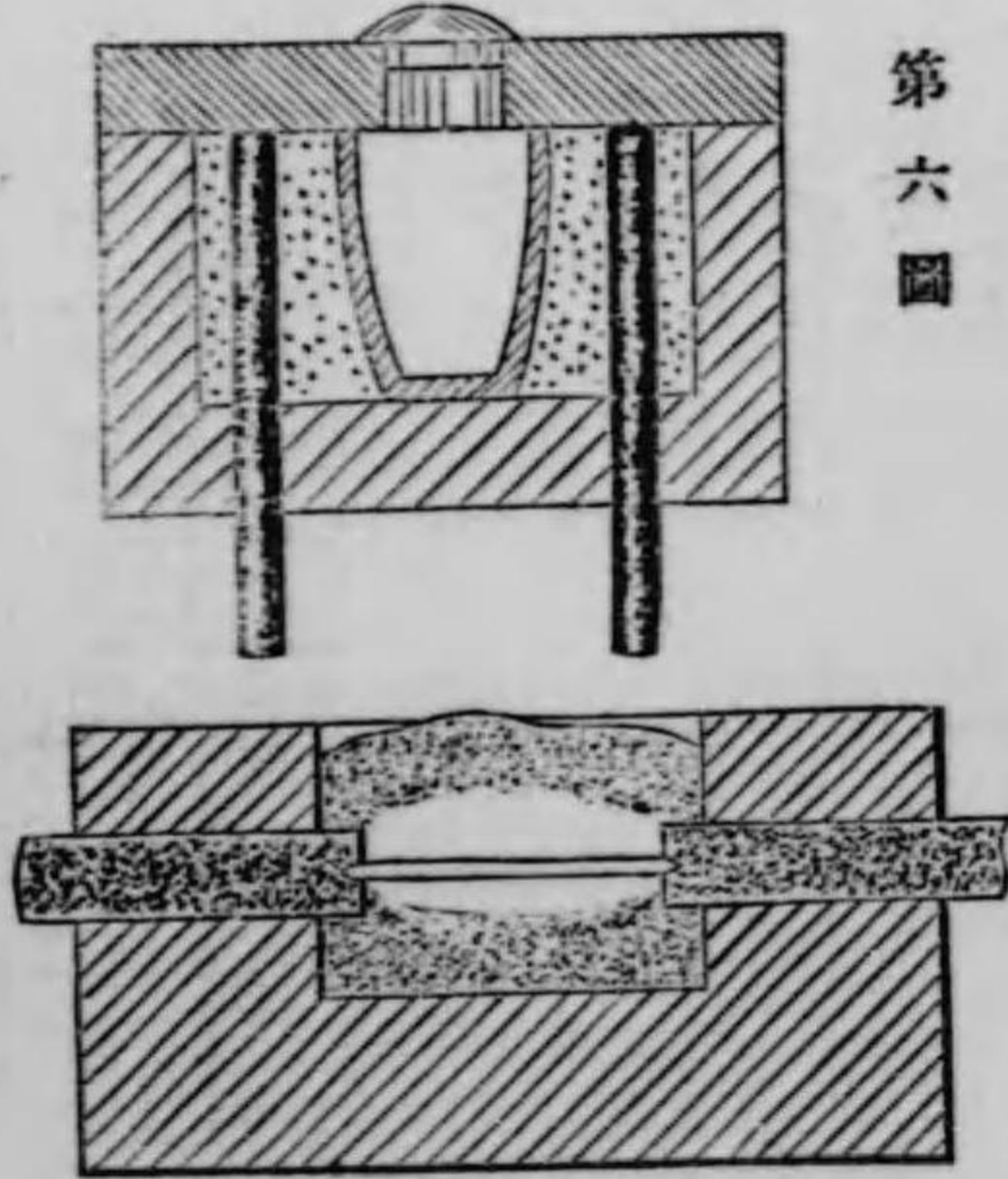
入物そのものが抵抗體となるか、又は特別なる抵抗體を使用するか、或は電解作用の有無によりて三つに分類するを得べし。
一特別なる抵抗體を有する者 實驗室に於



第五圖 [爐氣電狀管と體抗抵を鍍金白]

て屢目撃する管狀電氣爐、電氣坩堝爐は此種の小なるものなり。前者は磁器製管の周圍に白金線又は薄板を巻きたるもの(第五圖) 後者は普通の耐火性坩堝の周圍に「コークス」粉末又は「クリプトール」を充

第六圖

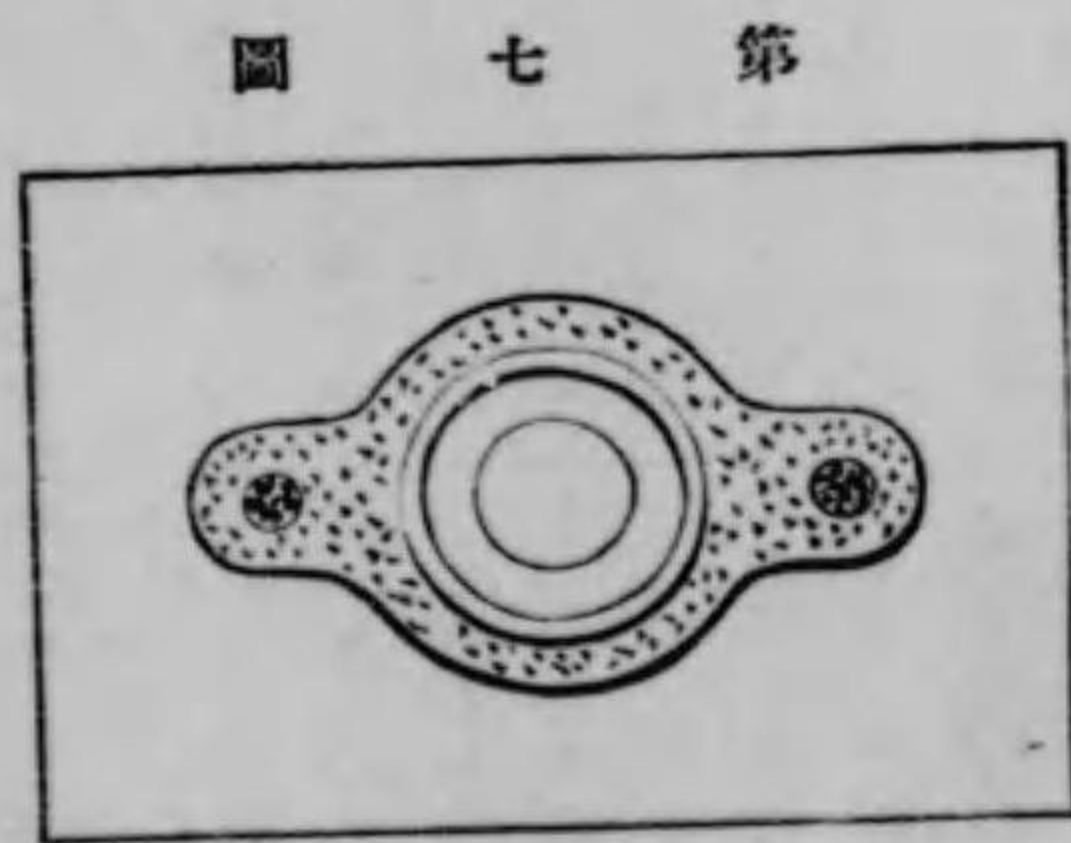


第六圖 [爐抵抗の氏ーヤシルボ]

填し其の兩端に電極を挿入したる(第六圖)ものにして、寧ろ實驗室用の電氣爐なるが此の種に屬するものにして工業上有名なるは「アツチソン」氏の「カーボランダム」爐なり(本編第五章參照)
此の「カーボランダム」爐の前身は、實に第六圖に示す如き「ボルシャ」氏の電爐に

して「アツチソン」氏は此の「ボルシャ」氏の電爐を改造したるものなり。「ボルシャ」氏の抵抗爐は兩電極間に炭素の細き棒を置き之れに電流を通ずるとき、炭素棒は白熱となり、其の周圍にある裝入原料を加熱し還元又は熔融の用に供せらる。
更に此れに改良を加へ電流を一層有効に且

つ加熱面を大ならしめんとして考案せられたるものは、第八圖に示すが如き「トーン」氏の抵抗爐なり
此の爐に於ては抵抗體となるべき物質は中央に垂直に置かれ、水平に置かれたる上下の電極間に挿入せらる。此の抵抗體は炭素粒より、此圖に於ては不明瞭なれ共炭素粒

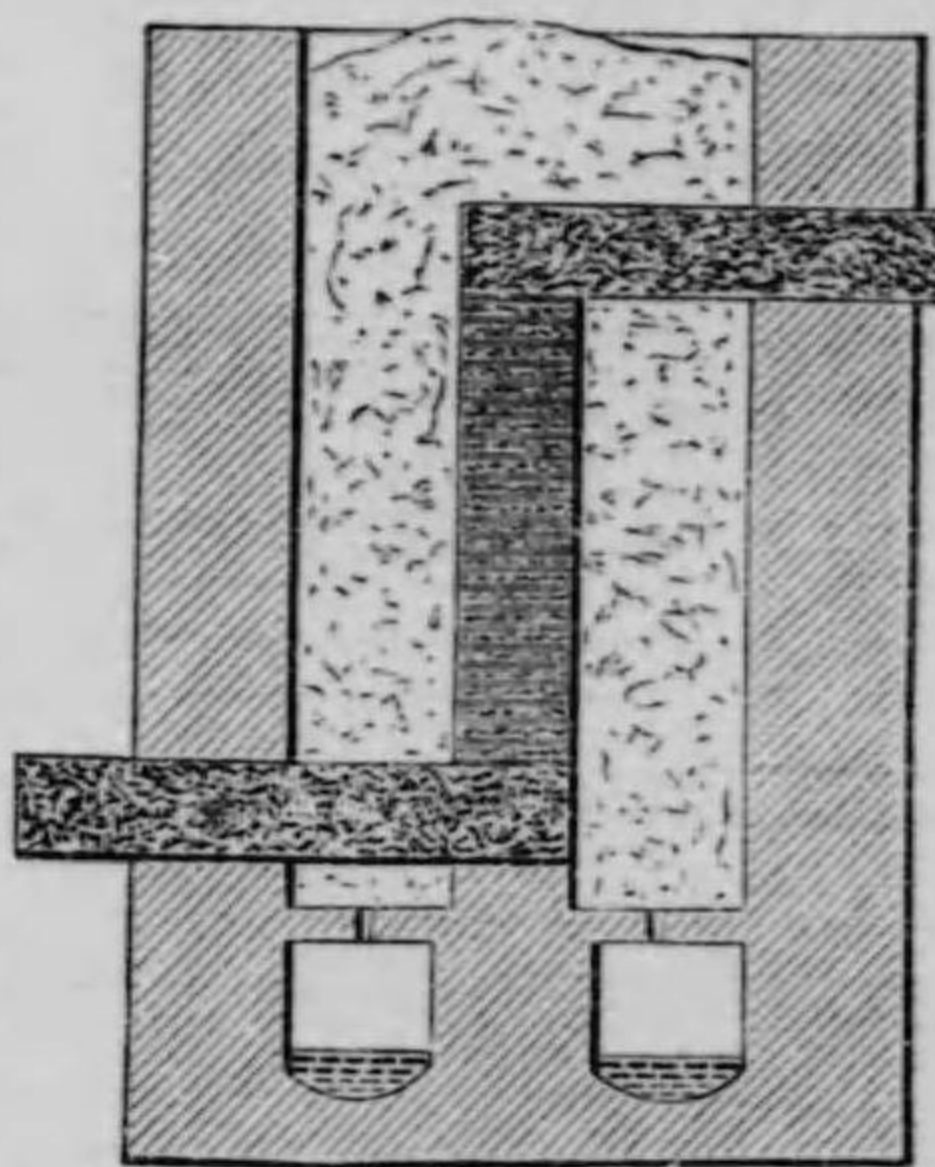


第七圖 [爐坩堝電]

は格子形に裝入しあるを以て、電流の通過と同時に加熱せられ相當温度に達し、裝入原料の熔融するときは裝入原料の異動の爲めに自然に水平なる部分は破れ、更に抵抗高まり、所要の温度に達せしむる事を得るものなり。此の爐は主として金屬の還元を使用せらるゝものなるを以て、熔融金屬は

爐の下部にある小孔を通過し金屬滴めに集まるものとす。
二特別なる抵抗體を有せざるもの 此の種に屬する電爐は甚だ多数にして、例へば「アツチソン」氏の人造黒鉛製造用爐(本編第七章參照)「ジョンソン」氏の亞鉛還元爐等の如き挿入物が固體なる場合と、多くの

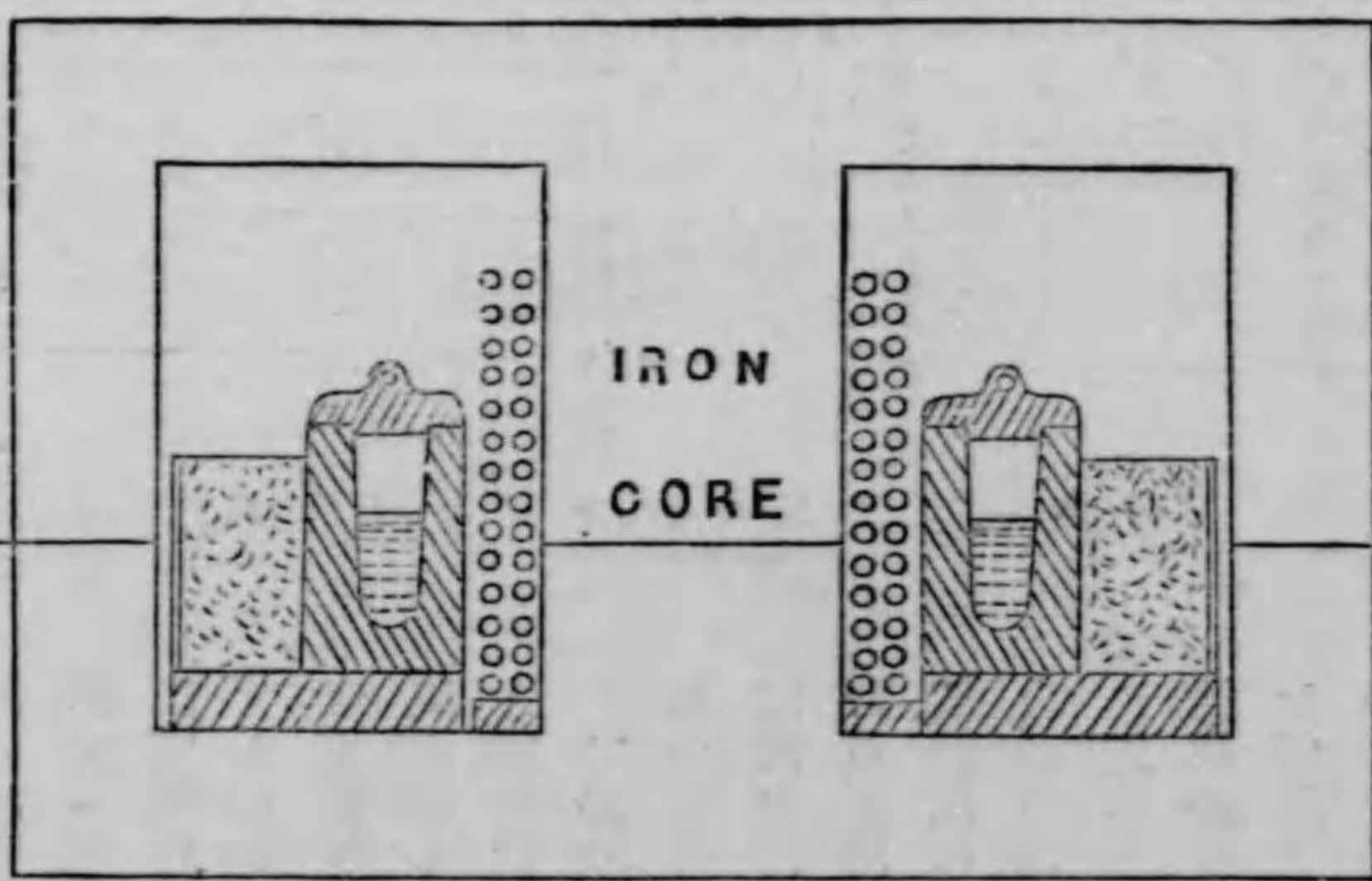
第八圖 [トーン氏の抵抗爐]



還元熱の如き半熔融體なる場合として、勿論種々なる鐵石、鍍滓及び炭素は電氣の不長導體なるが故に高温度又は半熔融體に於てのみ導體となるものなるが故に此種の爐の操業の最初には特別なる「コーア」若しくは電流によつて必要の温度迄上昇せしむるを要するものなり。尙ほ此の種の爐に屬

するものに「デラベル」氏の熔鐵爐(第二編第二章參照)「ギン」氏の製鋼爐及び各種の

第九圖

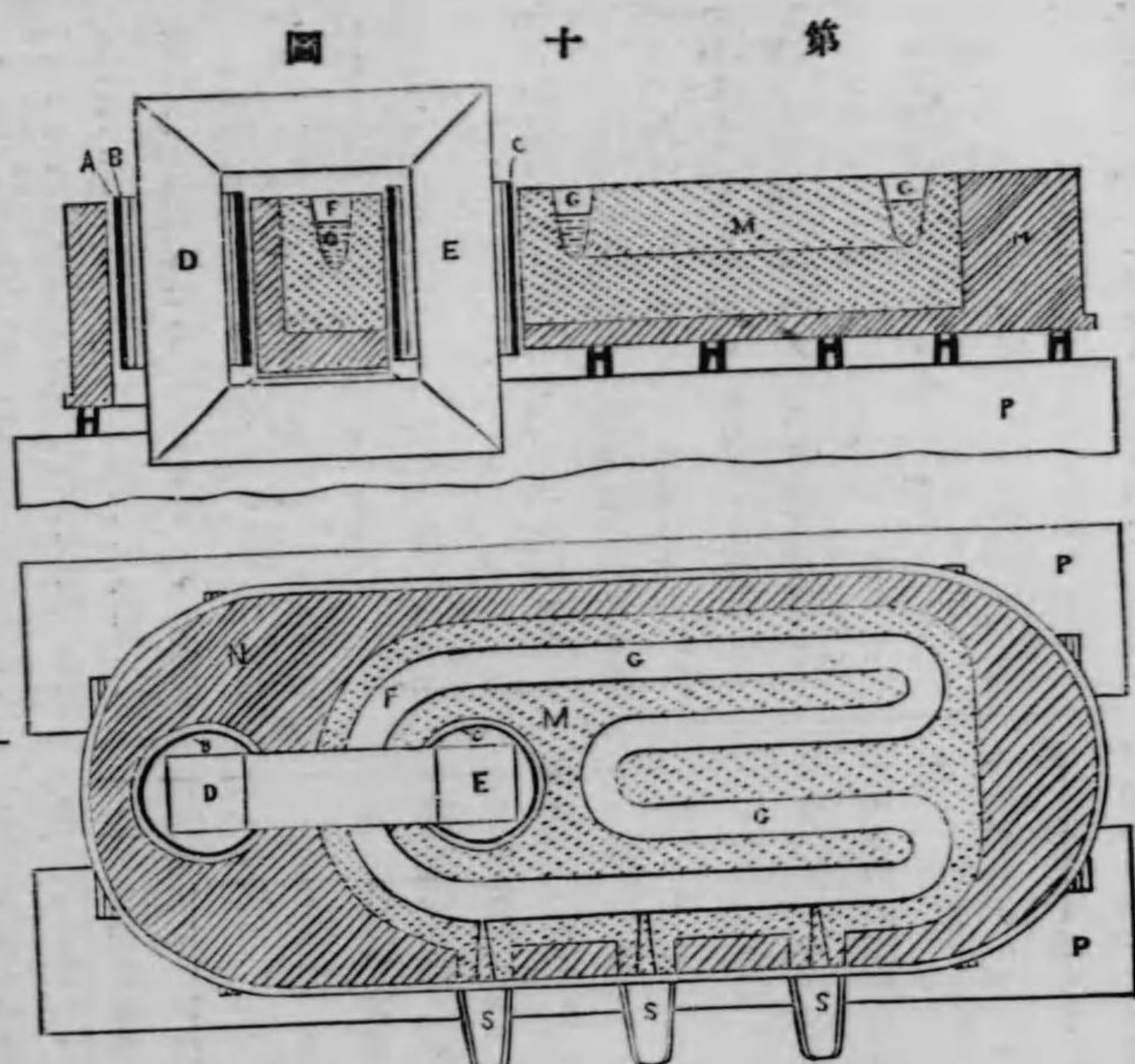


第九圖 [スネーアフンロシクダニの氏ーベルコ]

「インダクシオンファーン」(誘導式電氣爐)等あり。「インダクシオン、ファーン」とは電極を全く使用せざる爐にして、恰も變

壓器と同理によりて高壓の電流を第一次銅線輪に送り鐵の「コーア」を取り巻きたる一捲き又は數捲きの環狀爐内に製鋼原料に低壓高度の電流を誘起せしむるものにして重に製鋼上に使用せられつゝあり。第九圖及び第十圖は即ち之れなり。
爐は耐火煉瓦にて造られ、環狀をなし、其中央に溝あり、之れ又環狀をなして爐の内部を構成せり。其の上部には蓋あり。爐底の中央を貫きて更に外部に於て相連絡せる鐵心あり、此の者は薄き軟鐵板を聚めて作りたる方形の棒にして、其の周圍に絶縁せる銅線を巻きたるものなり。而して此の銅線より交流電流を送る。
爐の構造より直ちに明白なるべきが如く、爐の全體は一個の變壓器にして、鐵線の周圍に捲ける「コイル」と、溝中に投入せる金屬にて作れる一個の「コイル」とを有する如くなれり。故に銅線より送入せる高壓の電流は溝中なる金屬に誘起せらるゝ場合には非常に低壓のものとなり、其の代りに銅線に送入せられし比較的少量なる電氣は溝内の金屬中には著しく倍増せられて發現する如くなれり。従つて電氣の送入に巨大なる導線を要する等の事なくして然かも爐内

には低圧巨量なる電氣を生ぜしめ以て爐内の金屬を熱せしむるを得るなり。此爐は一八九九年瑞典の「ケンリ」氏の發明

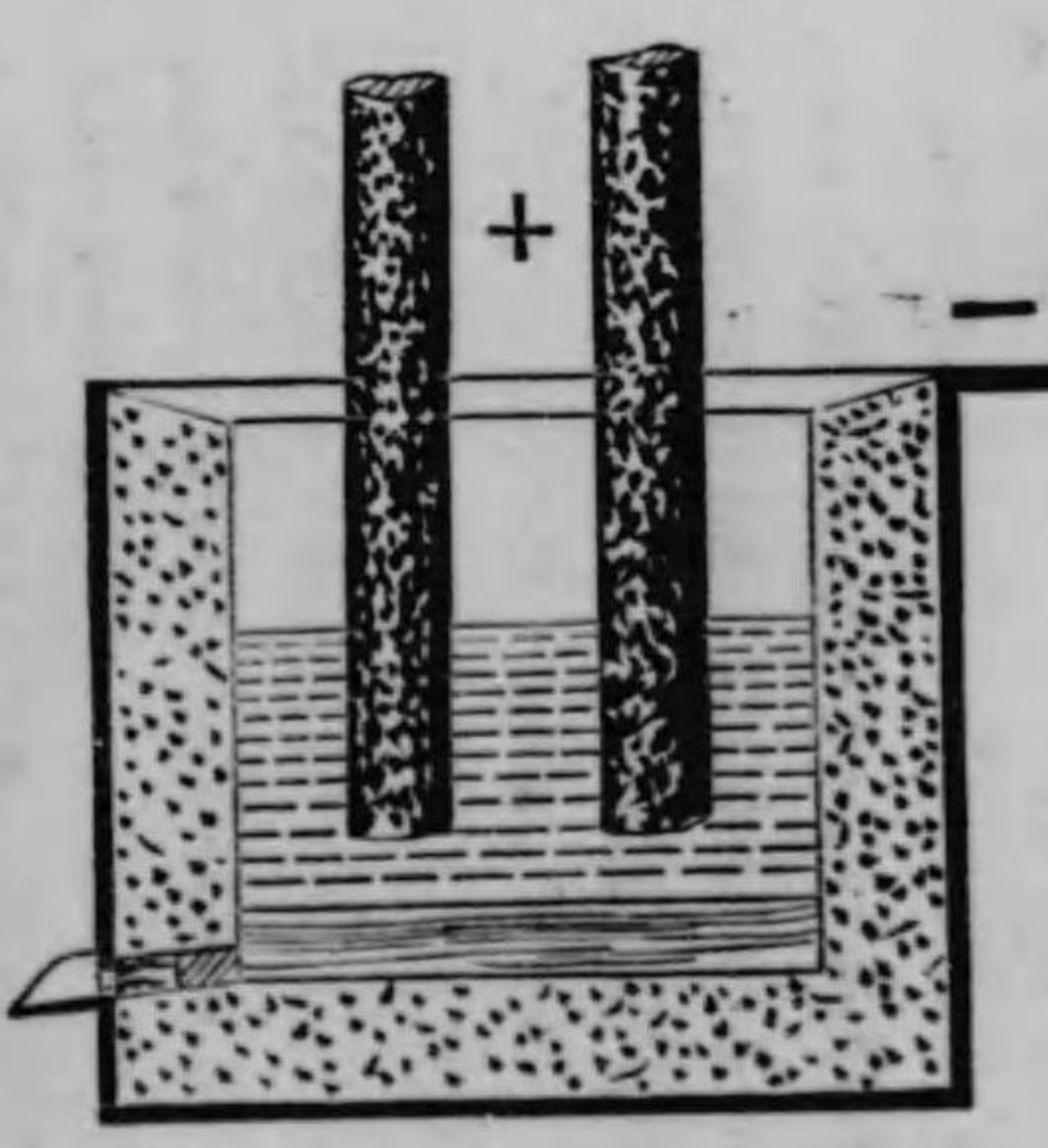


〔スノーアフンヨシクダニイ噸八〕

にかゝるものにして初て建設せられしは一九〇〇年二月にして、三月に至りて第一回の製品を得るに至りしが、其の製品は極め

て良好の物なりと、然れ共當時經濟上には甚だ不結果の有様なりしが、爾來幾回となく爐の改造をなし漸次好結果を呈するに至り、現今五六の工場歐洲に於て操業されつゝありと。

「アルミニウム」爐(第二編第三章參照)の如きものにして即ち第十圖の如く炭素にて裡付けせる爐壁が陰極となり、陽極は別に上



第十一圖 (アルミニウム爐)

より垂下したる炭素棒よりなるものなり。

第二章 電氣爐用炭素電極

大凡電氣工業計畫に當りて幾多の慎重考慮を要すべき事項を有する者なる事勿論なりと雖も、之れが使用電極も亦其の主要なる一大材料たるを失はず。電氣爐に使用する電極は單に送電線と電氣爐内容物とを電氣的接觸を圖る一導體として必要とすべき外に、一般にありては工場消耗品の大部分を占領するものとして、時として或特殊工業にありては、其の工業の成否を左右する重大なる使命、と使すべからざる權威とを有するものなりと云ふも過言にあらざるべし。

第一節 電極の種類

電極は電氣工業の種類によりて異りたる品質の撰擇を要し、同時に其の製造法を異にするべし。

きものなるを以て、作業上、經濟上、及び其の他の諸點に就き慎重なる調査研究を積み、其の能率を最上ならしむる様撰定せざるべからず。此等の諸點に就きては後章更に説く處をあるべきを以て、茲には電極の種類及び其の製法に就き簡單なる説明を試みんとす。電氣爐工業に使用する電極は、便宜上次の四種に分類す。

一炭素電極、二黒鉛電極、三人造黒鉛電極、四金屬電極
(一)炭素電極 普通一般に使用する電極にして前記四種類中、硬度、扯斷力最高にして壽命、規定電流密度及び價格最低のものに屬す。製造に要する原料としては、瓦斯「レトルト」、カーボン、「スート」、「ランプブラック」各種の「コークス」、「アンストラサイト」、「タールフリーカーボン」等にして電極の種類により其の原料の撰擇を異にす。瓦斯「レトルトカーボン」は主に石炭瓦斯製造會社或は「コークス」製造所の副生物として産出するものにして、石炭瓦斯又は「コークス」製造に際し乾留されたる石炭より發生せる瓦斯が白熱せられたる耐火粘土「レトルト」の内壁に觸れて分解し、或は石炭中の炭素が微分子となりて飛散したるものが「レトルト」の内面に漸次堆積せるものにして、品質良好のものは或程度迄黒鉛化せられ、銀白色の金屬光澤を有し比較的純粹のものにして、大抵〇・三五より七〇内外の灰分を含有するものなり。「スート」は主として動植物油、各種「タール」天然瓦斯「アセチレン」其の他炭素分量豊富なる瓦斯を原料とし、之れを不完全燃焼せしめ、炭化水素を分解して炭素を析出せしめ、或は電氣作用によりて瓦斯を分解して製造するものにして、比較的純度高く比重少なく、又極めて燃焼し易し、然して前記諸原料の中瓦斯より採取せるものを最良とし、動植物油を原料とせる、即ち生成「スート」中に油脂分を多量に含有する「スート」を最も劣等のものとす。二三「スート」の灰分含量を見るに天然瓦斯より造りたるもの 〇・五六% 「アセチレン」同 〇・一二% 石油 同 〇・二二%

炭素	九五・六五
水素	〇・五三〇
窒素	〇・五三二

尙參考の爲め天然瓦斯を原料とせる「スート」の分析平均結果を百分比を以て示せば次の如し。

炭酸瓦斯 一・一七五
 一酸化炭素 一・一四四
 水 分 〇・五八三
 灰 分 〇・五八六

「ランブブラック」又は「カーボンブラック」は主として黒板岩、石炭、骨炭、葡萄實滓、「ピート」等を原料として製造したるものにして、二乃至二・二五の如き高き比重を有し、比較的含有灰分量多量のものなり。灰の主成分としては鐵、加里、石灰、磷酸、珪酸礬土、磷酸石灰等にして、使用原料の種類によりて灰の主成分を異にする云ふ迄もなし。「コークス」は瓦斯會社の副生物の外、特に「コークス」製造の目的を以て製出せられたる所謂製司「コークス」等の類にして七乃至二十%の灰分を含有し、磷、硫黄等の有害夾雜物多量にして、特殊電極製造の外は使用せられざるものなり。今本邦製品中比較的上等なる瓦斯「コークス」の分析表を示せば次の如し。

成分	三菱一等コークス	獨逸シャムロック	英國ビーズ
比重	一・六四九	一・八六八	一・九二〇
水分	四・五〇%	〇・二〇%	一・〇〇%
灰分	八・二七%	一・〇八四%	一・〇六〇%
硫黄	〇・七八%	〇・九一%	一・〇一%
磷	〇・六一%	〇・〇五五%	〇・〇五%
空所孔量	三八・二六%	二〇・一八%	三八・七三%
發熱量(カロリ)	六七・九〇	六八・三七	六五・四四
耐壓強(一平方糎に付疋)	一・四一	二・〇三	一・三五

品との比較をなすときは、次表に示すが如し。以上の外石油「コークス」は石油精製の際に於ける副産物として得たるものにして、「コールフリーカーボン」は勿論「タール」中に遊離して存在せる固態「カーボン」を壓搾濾過して得たるものに外ならず。

天然産黒鉛又は粉末人造黒鉛を原料として製造するものにして、天然黒鉛は其の種類極めて多く其の價格の如き一噸二三四より二千圓内外に及ぶを見ても其の品質の多種多様な驚かざるものなかるべし。黒鉛は無定形黒鉛即ち普通土壤黒鉛と稱する低級のものとして

氣爐による人造黒鉛製造法によりて製出せらるるものにして、「コークス」、無煙炭等の比較的不純物大なる原料を使用し、電熱と不純物の媒介作用によりて無定形炭素より黒鉛に過轉したるものなり。而して其の純度は九九・九五%以上なりとす。

試みに世界各地に於ける天然黒鉛の含有灰分量を示す時は次表の如し。

種類	產地	含有灰分量(%)
結晶黒鉛	「セイロン」	〇・〇九三
同	「グリーンランド」	一七・九〇〇
同	「カンパールランド」	三・一二〇
同	「メキシコ」	一・二〇〇
同	越中	二一・〇二〇
同	朝鮮	三・五九%
同	無定形黒鉛同上	一〇・八十〇

トカーボン、無煙炭「コークス」等の如く堅質の塊状をなして産出するもの、或は天然黒鉛の如く軟質の塊をなして採掘せらるるもの等ありて、各其の性質状態を異にする勿論なりとす。天然黒鉛は相當の撰選をなして母岩、土壤、無定形黒鉛、結晶黒鉛等に分類し、然る後に破碎製粉せざるべからず。瓦斯「カーボン」の如きは瓦斯製造の際に於ける石炭乾溜器なる耐火粘土製「レトルト」の破片「コークス」黒鉛化せざる劣等炭素等を入念に分類し、劣等品は他の石炭又は「コークス」と共に燃料として使用し、純粹にして十分黒鉛化する、所謂瓦斯黒鉛と稱すべき部分を採用し、以て原料に使用すべきものなり。

斯く撰選せられたる原料は之れより乾燥せられ破碎製粉、篩分けせられて初めて原料の一部として使用せらるるものなり。

(一) 破碎機 破碎機として一般に使用せられつゝある者は多種多様にして各得失を有す、例へば「セントリフュージアル、プリカー」「スタンピング、クラッシュアー」「ロータリークラッシュアー」「ジョークラッシュアー」等其の種類極めて多し。此等は動力を比較的少量に而かも不均一に使用するもの、機械の損傷し易く、且つ又原料中に不純物を混入する恐多

き者、原料を飛散せしめて損失を過大にする缺點ある者等何れも一利害あるを免れず。今此等の中比較的構造簡單にして使用容易なる一二に就き略説すべし。

(イ)「ブラウン」氏の「スタンビッククラッシュアー」

三本の杵を有し、機械の回轉につれて杵は交互に引上げられ、順次落下して、底部の鋼製「グレート」の上に投入せられたる原料を破碎す。破碎せられたる原料は「グレート」の間隙を抜けて機底の容器に收容せらるるものなり。然して「グレート」は其の間隙を任意に加減し得るを以て隨意の形狀粉粒を得る事容易なるものなり。本機の缺點は杵を引き上げる「カム」の磨滅と、底部「グレート」の折損大なること、粉末の飛散過大なることあり。然れ共相當注意して設計せるものは或程度迄此の缺點を除去する事を得るものなり。

(ロ)「ロータリー、クラッシュアー」

鑄鐵製圓錐狀の筒あり、強剛なる鑄鐵「フレーム」に固着す。其の内側周囲には鑄鐵製又は「チルド」製の齒を有す。中央に垂直軸あり之れに圓錐狀の車轂を取り付く。此の表面に前者と同様の齒を備ふ。此等の齒

第二節 電極の製造法一般

前記諸原料中には「スート」の如く粉末状態を以て採取せらるるもの。及び瓦斯「レトルト」

は互に相向合ひて本機の主要部分に属す。今副軸を回轉する時は中央の直軸は傘狀齒車によりて回轉を傳へられ、上部の投入口より投入せられたる原料は、内外両面の齒間に於て破碎せられ、下部なる排出口より放出せらるゝものなり。齒間の間隔を加減する事によりて粉粒の大きさを容易に調整する事を得べし。

本機の缺點とする處は齒間の間隔に制限あるを以て投入する原料は一定の大きさ以下に豫め破碎し置く必要あり。尙兩齒の磨滅割合に多く時々取り換ふる必要あり。但し本機は主要として粒狀原料を得んとするときに採用するものなり。

(二) 製粉機 以上各種の破碎機によりて適當の大きさに破碎せられたる原料は、之れを粉末となすために製粉機を煩はさざるべからず。此の種の機械にも様々あり、「クラツシグミル」、「ローラーミル」、「ボールミル」、「チユーブミル」等其の一例に過ぎず。

(イ)「クラツシグミル」 堅牢なる鋼製縦軸を備へ、其の中間に自由により上下し得べき横軸を有し、其の兩端に冷鋼製又は花崗石製の車輪を有す。機底には厚き鑄鐵又は冷鋼製或は花崗石製の蛇の

目板を有し、原料は前記車輪と底板との中間に投入せられ、兩者の摩擦又は重量の爲めに粉碎せらるゝものとす。此の機には車軸の回轉するものと、蛇目板即ち底板の回轉するものと二種あり、車輪回轉式は絶えず車輪の惑星的回轉をなすを以て原料の供給に多少の熟練を要するものとす。

(ロ)「ローラーミル」 冷鋼製圓筒二本乃至數本を有し、齒車の働きによりて、各自同一速度の回轉をなすもの、又は異りたる回轉をなさしむるものあり、且つ又圓筒の直徑も同一なるあり、異なるものあり、各々其の目的に應じて設計せられたる原料は此等「ローラー」の間に喰ひ込まれ、粉碎せられて機底の箱中に入る。然して「ローラー」の間隔は任意に加減し得るを以て、一定の大きさのものを得る便利あり。機械によりて之に昇降機を附屬せしめ一旦粉碎せられて機械の箱に入れたるものを再び、自動的に上部投入口に運び、完全に製粉の目的を達せんとするものなり。

(三) 篩機 斯くして破碎せられ製粉せられたる原料は之れを任意の大きさの粉末を得る爲めに篩分けせざるべからず。篩は多く「眞輪

製鋼又は絹網を使用し、其の形狀構造各様にして枚舉に遑あらず。或は圓筒形の枠に網を張りて廻轉により目的を達するもの、或は長方形の箱の底部に網を張りて「エクセントリック」による水平運動により篩分けをなすもの等あり。使用網の目の大きさは長さ一時に付四十乃至百五十目位迄のものにして之れにより原料の大きさを三四種に分類す。傾斜式篩機は長方形箱の底に、各種の網を張り其の下部に各異なりたる箱を附し約三十度位の傾斜をなして取り付けられ、上方より粉末原料を入るときは原料は網の傾斜面を滑りて降下す。此の際篩に振動を與ふる時は原料の停滞する事なく、且つ又篩の能率を増大せしめ得るものなり、水平式のものにありては同様なるものなり、然かも箱底の弧狀をなせるものに各種の網を張り、箱の長き邊に平行して枠の中央を貫通せる横軸に取付けたる螺旋形刷子の回轉により一端より、供給せられたる原料は次ぎ次ぎに轉送せられ、其の途中篩を越して用意せられたる箱底に入り數種に篩分けせらるゝものなり。

以上各種の機械装置を経て漸く任意の形狀の粉粒を得たるものなれども此等の諸工程を單に一個の機械にて用を便せんとする「ボール

ミル」の使用を最とす。

(四)「ボールミル」 本機には鋼板製鏡板及び堅剛なる瓦形板よりなる鼓狀胴ありて中心を貫く鋼製輻軸に固定せらる。此の外周には鋼板打抜板の四枚を以て、圓筒をなせるあり、尙ほ其の外周には任意に取換へ得る篩を附し、更らに之れを覆ふに鐵板を以てし、以て原料の飛散を防止す。鼓狀胴の内部には各種の直徑を有する鑄鋼製の「ボール」の適當量を装入す。原料は一方の漏斗狀の投入口より入り機械的に内部に送入せらる。機の廻轉に従ふて「ボール」と「ボール」との間、又は「ボール」と鋼板との間に於て粉碎せられ、瓦形板の間隙を投げて打抜板を越し、尙ほ篩の關所を通過して、機械の下部にある粉末出口に集まる。然して篩及び打抜板上に残れる粗粒は再び運送せられて製粉せらるゝものなり。

本機によるときは破碎機、製粉機及び篩機的作用を一臺の機械にて完了するものにして、比較的利便大なりと雖も「ボール」及び鐵板の磨滅よりして鐵粉の混入する恐れあるものなり。此等の諸工程を経たる原料に初めより粉末状態にて得らるゝ種々なる原料を添加混合して製作に着手するものなれ共、其の前此等原料の中「カルサイ」すべきもの、或は油脂

分の除去を計るべきも、瓦斯抜きのため乾溜をなす必要あるもの、或は不純物除去の爲めに濃硫酸に鹽酸加里を加へ之れに被精練原料を浸し加熱して「クロラウス」瓦斯を排除し、過剰の硫酸を除去して、更らに弗化曹達チ加へ、不純物殊に珪酸等の除去をなす。其の外化學的精練法を行ふべきもの等相當の準備をなすを要す。此等各種の原料を乾式混合機に入れて十分の混和を爲す。此の際にあつて比重の大なる原料は機の下底に集まる者なれば、此の點には特に注意を要するものなり。然して之れを濕式捏和機に移す。

(五) 濕式捏和機 此の機の主要なる働きは云ふ迄もなく原料及び結合剤の混和捏合にあるを以て、本機は此の點を主眼として設計すべきものなり。本機は鑄鐵製枠の裡に底部に近く數本の前進又は後退動作をなす特殊形狀の「チクザク、ブレード」を有す。尙ほ變轉車輪の使用によりて此等「ブレード」の働きを逆轉せしめ、以て十分本機の目的を遂行せしめ得るものなり。

かくて混和せられたる原料は適當の條件を有する貯藏室に相當時日の休息を得て、再度捏和機「ローラーミル」等の諸機械の勢力範圍を經、「フオームパウダー」又は「ケークパウ

ンダー」により、適宜成形豫壓を行ひ、次で成形室に轉送せらるゝものとす。

(六) 水壓成型器 水壓成型器の中最も實用せらるゝは、「ブラウン」氏の水壓機及び附屬「ポンプ」なりとす。本機の構造は附屬「ポンプ」により壓搾せられたる水又は油の送入せらるべき最も強剛なる鑄鋼製圓筒、及び此力が直ちに唧子に働き、之れを前進又は後退せしめ、成型さるべき原料を裝填すべき鑄鐵製圓筒、唧子を前進後退又は任意の位置に靜止せしむべき調整錘を支配する車輪等より成り、水壓「ポンプ」には數本の唧子ありて各上下運動をなすに適當の順序あり、「ポンプ」の機底には機臺を兼ねて鑄鐵製箱を備ふ。使用の水又は油を容るゝ「タンク」の用をなすものなり。成型に要する壓力は一平方時に付五百氣壓を適當とす。三百氣壓以下にありては優良の製品を得る事能はず、爲めに此の目的に使用する水壓機は特殊の設計を要し、取扱ふ技術者職工に充分の經驗あるにあらざれば往々にして機體の破裂を惹起し不時の災害を被る事決して珍らしかず周到なる注意を要するものなり。

かくて成型を終了したる製品は温度の異なる數回の乾燥室に順次搬入せられ、適度の

乾燥を了え、然る後焼成型に装填せられ加熱
焼成したる後市場に出ざるものなるが、加
熱焼成の方法等は本編第四章又は第七章に於
て述ぶる處あるを以て省略す。

第三章 燐の製造法

燐は主として「マッチ」の製造原料に供せら
るゝものにして、其の他の用途は有機化合物
の合成、金屬合金の製造、燐化石灰の製造等
にあり。現時世界に於ける製造年額は三千噸
と稱せられ、其の殆んど全部は電氣的方法に
より製造せらるゝものなり。

燐は酸素と化合し易きを以て、自然界には遊
離状態にては発見せられず。諸種化合物の形
態に於て存在す。主要なる燐礦としては燐灰
土(Ca₃(PO₄)₂)、燐灰石(3Ca₃(PO₄)₂·CaCl₂ or
CaF₂)及び動物の排泄物の化石状にある所
謂「ロプロライト」及び「グアノ」等なり。此等
は主として燐酸三カルシウムより成るもの
にして尙ほ燐酸鐵の形にて産出するものには
「グイヴィアナイヤ」(Fe₃PO₄·8H₂O)あり
燐酸アルミニウム」の形にて産出する者に
は「ワヴェライト」(4AlPO₄·2Al(OH)₃·9H₂O)
あり。燐酸鹽の少量は總ての岩石中に存在し、
従つて之れが風化作用の結果に成れる土壤中

にも含有せられ、肥料の一要素を形成するも
のなり。

又た骨格の主成分は燐酸三カルシウムにし
て「ベルチエリウム」三乃至六%、燐酸三マ
グネシウム」一乃至二%、有機質三十五乃至
三十五%にして、獸骨百分より骨灰約五十五
分を得べし。而して骨灰の成分は炭酸石灰八
乃至十%、燐酸三マグネシウム」二乃至三%、
燐酸三カルシウム」八十乃至八十四%、弗
化石灰三乃至四%とす。

現今燐礦の主産地は「フロリダ」、「チユニス」
「アルジール」、及び「クリスマス」島、「オーシ
ヨン」島、「アンガール」島等にして、我國には
殆ど燐礦に乏しく肥料原料に供せらるゝもの
は主として南洋諸島産を使用しつゝあるなり。

第一節 舊來の普通化學的方法

一六六九年獨逸國「ハンブルグ」市の「アル
ケミスト」なる「ブランド」氏は人類の尿を煮
詰めて得たる殘渣に砂を混じ、之を粘土製容
器に容れ強熱を以て分解蒸溜を行ひ、始めて
燐を發見し、十八世紀の中頃迄は尿は殆んど
唯一の燐製造原料と見做されつゝ有りたり。
然れ共其の收得率は非常に尠少に止まり、煮

詰めたる尿九乃至十封度より僅かに二「オン
ス」半の燐を收得したるに過ぎずと稱せら
る。一七六九年瑞典の化學者「ガン」氏は骨
灰の主成分は燐酸石灰なる事を發見し、其の
後一七七五年「シェーレー」氏は骨灰より燐
製造法を案出し、稍々大規模に實行せり。爾
來行はれたる普通化學法は多少の改良を加へ
られたるも、主として同氏の方法に基くもの
なり。而して一八三〇年「マツチ」の發明せ
られてより、燐製造は一の化學工業として成
立するに至りしものなり。
十九世紀初期以來一般に採用せられたる製造
法は「ニコラス」及び「ベレチール」兩氏の方
法にして兩氏の方法は先づ骨灰を粉碎し、之れ
に硫酸を加へて加熱分解し、次の反應式に示
すが如く
$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 +$$

$$CaH_2(PO_4)_2$$

可溶性の酸性燐酸カルシウム」と不溶性性の
硫酸カルシウム」となし、茲に得たる酸性燐酸
カルシウム」の水溶液を鉛鍋に容れて蒸發し
舍利別状となし、次に扁平の鐵鍋に移し、之れ
に炭を混和し加熱乾燥す。而して之れを鹽軸
を施せる耐火粘土製容器に入れ外部より加熱
し、分解蒸溜に處し以て製出したるなり。此

の際酸性燐酸カルシウムは先づ水分を失ひ
「メタ」燐酸鹽に變化する事次の如し
$$CaH_2(PO_4)_2 = Ca(PO_3)_2 + 2H_2O$$

此の者は白熱(攝氏九百六十度にて盛んに反
應進行し一千七百度にて完結す)に於て炭
素により還元せられ燐を遊離する事次の如し
$$3Ca_3(PO_4)_2 + 10C = 10CO + 9Ca_2(PO_4)_2 + 4P$$

茲に發生する燐蒸氣は陶磁器又は銅製の受器
を用ひ水中に凝縮せしむるなり。

上記化學方程式に於て見る如く、普通化學法
にては理論上原料中に現存する燐の唯六十六
%のみを遊離し、殘余の燐は燐酸三カルシウ
ム」として蒸溜容器中に殘留すべきなり。然る
に實際の收得率は僅かに四十%位に止まる。
之れ分解に使用する熱度低きが爲めに、化學
反應不完全なるのみならず、蒸溜容器内にて
燐は幾分水分と化合し燐化水素に變じ、共に
收得率減少の原因を爲すのみならず、其の
他作業中機械的損失を來すに起因するが爲な
り。而して一回の蒸溜作業に約四十六時間を
要し、反應完結後蒸溜容器は爐中より取り出
し、溶滓を排除し、新たに原料を装填し、再び
使用するものなるが、多くの場合再度の使用
に堪へざるものあり。故に舊來の普通化學法

に依るときは、其の方法迂遠にして收得率小
なるのみならず、蒸溜容器の消耗大に、且つ
其の作業は間斷的なるを以て燃料の損失多大
なる缺點あり。

第二節 電氣化學的方法

「ウエーレル」氏は夙に經濟的製法を案出せん
事に腐心し、骨灰(或は燐礦)に砂及び炭素
末を混和し、之れを「レトルト」に入れ蒸溜を
試みたり、其の基く所の反應式次の如し。
$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 3CaSiO_3 +$$

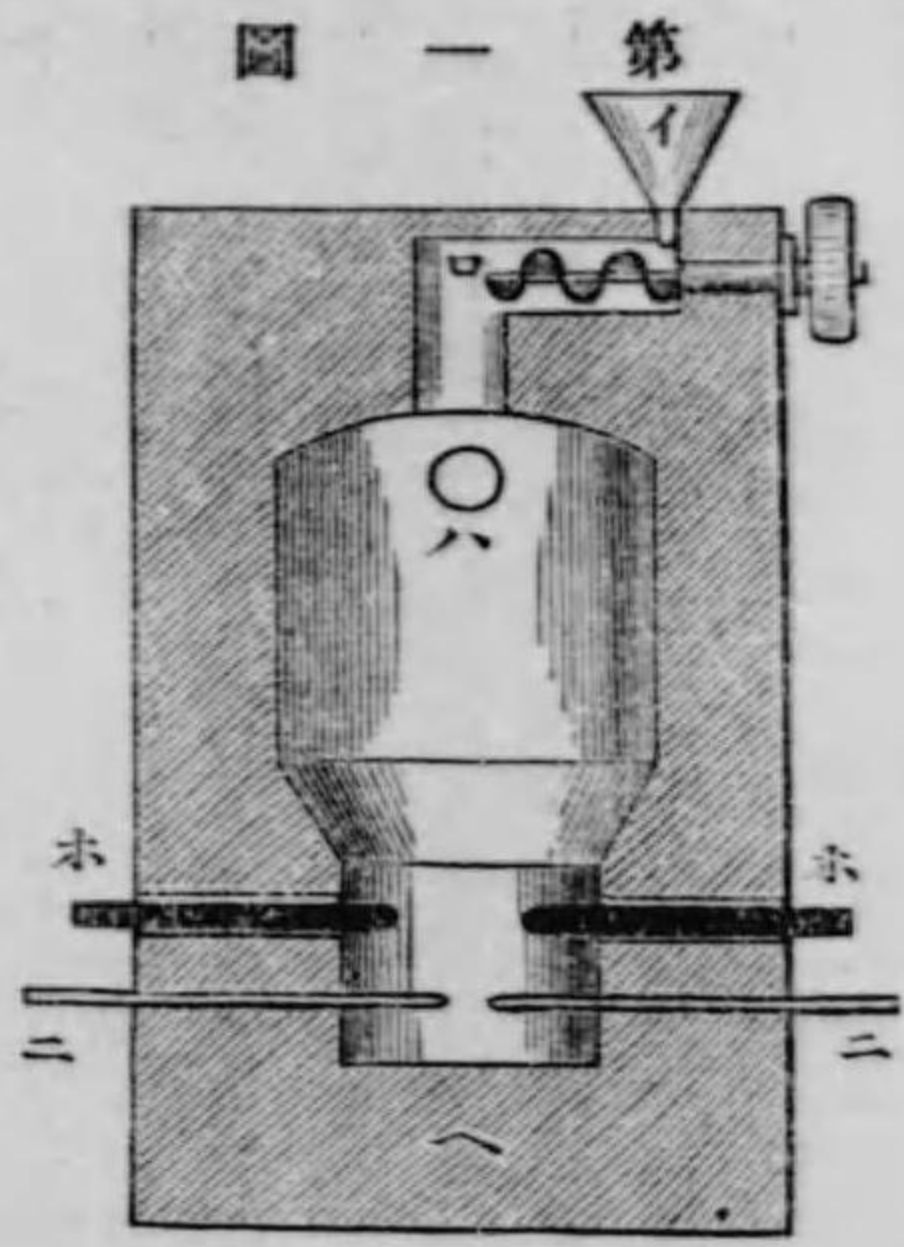
$$5CO + 2P$$

之れが化學反應を起さしめんには強白熱を要
するものにして、「ヘンベル」氏の研究によれ
ば攝氏一千三百度に於て反應盛んに進行し、
一千四百五十度に於て完結するものなるを以
て、普通石炭の燃焼熱にては到底此の反應を
して完全ならしむる能はざるのみならず、斯
の如き高温度に於ては蒸溜用「レトルト」は溶
滓となりて生成する硫酸石灰の爲に著しく侵
蝕せられ長く使用に堪へざるを以て、當時は
此の合理的反應も實行不可能と見做され居た
り。然るに電氣爐の發明あるや之れを燐製造
に應用し、電氣爐自らを蒸溜容器とし、其の
内部には自由に高熱を發生せしめ得るを以て

「ウエーレル」氏の案出せる化學反應も容易に
起し得らるゝに至りたり。而のみならず爐の
側壁を厚くし熱の放散を少からしめ電熱を有
利に用ゆる事さへ發明するに至りたり。即
ち一八八九年英國に於て「リードマン」及び
「パーカー」氏は獨立に電氣爐に依る燐製造法
を發明し、之が特許登録を得て一八九三年兩
氏合同の下に同國「ウェッドネスフィールド」
に一工場を創設し、電力五百「キロワット」を
用ひ作業を開始し、燐礦中に含有する燐量の
七十二%を收得し、以て良好の成績を齎した
り。茲に於て燐の電氣化學的方法は佛米其の
他に相隨いて勃興し、一八九九年には世界中
に於ける總産額の大半は電氣化學的方法によ
り製出せらるゝに至れり。獨逸に於ては一八
九七年「グリースハイム」工場起り、一九〇〇
年「ピツチルフェルト」に大電氣製燐工場建設
せられたり。爾來其の製造費非常に低廉とな
り、最早普通化學的方法は殆んど全く壓到せ
らるるに至りたり。此の電氣法は比較的電力
を多く要する事、及び耐火材料の選擇を要す
る事の短所ありと稱せらるるも、舊來法に優
る長所は、よく此の短所を補ひ得て裕に餘り
あるものと信ぜらる。

第三節 電氣蒸餾爐と其の操作法

燐の電氣化學的製造に關しては、研究報告頗る乏しきも、其の裝置に關し特許登錄を経た

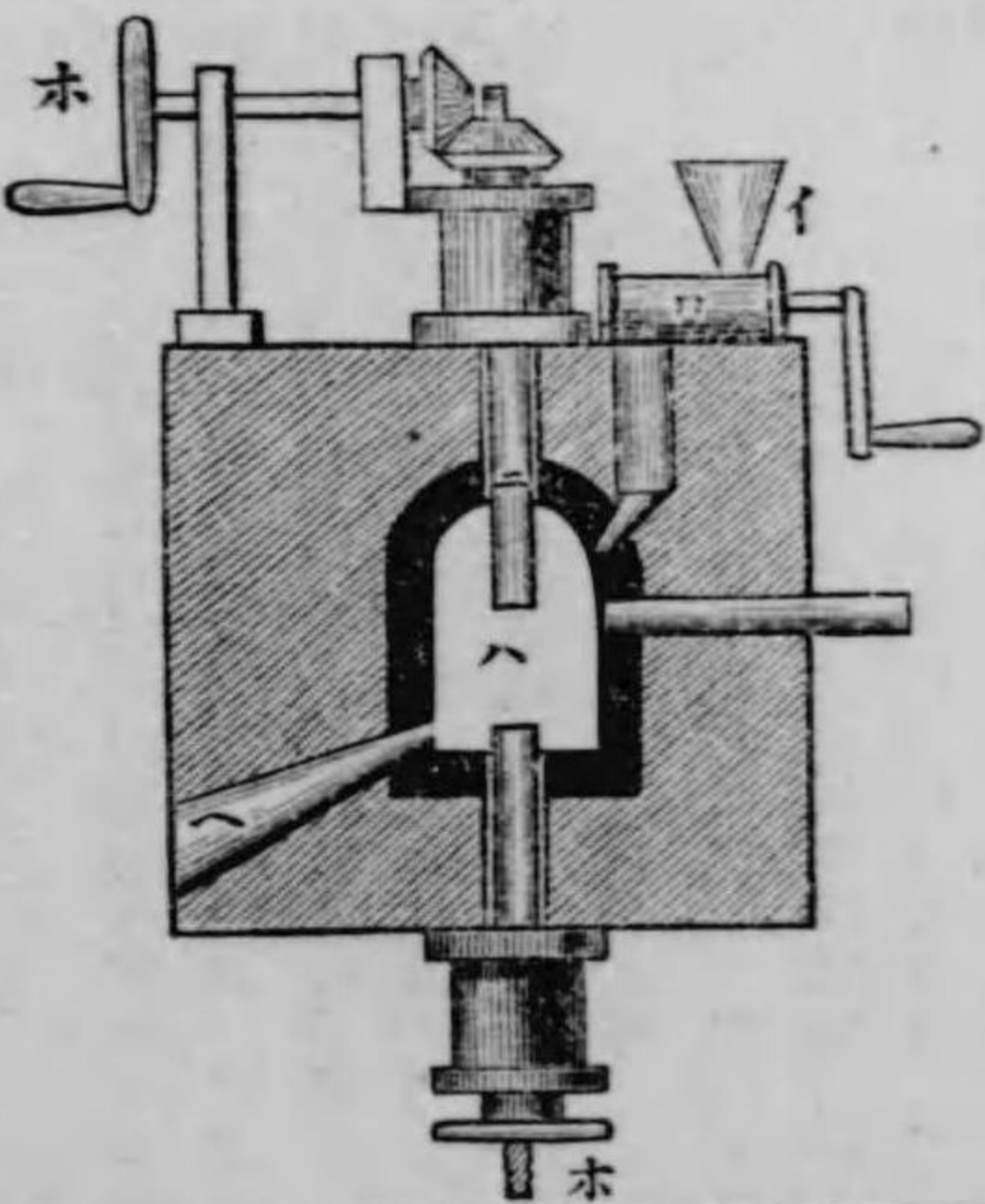


「リードマン・パーカー氏爐」

るもの數多あり。然れ共現時工業的に實施せられ居る方法は、孰れも本法の開祖として仰ぐべき「リードマン」及び「パーカー」兩氏の特許方法を基礎とするものゝ如し。第一圖は即ち「リードマン」及び「パーカー」兩氏の電氣爐を示せるものなり。此の爐は耐火煉瓦(ハ)を以て氣密に築造せられ(イ)は原料裝入用漏斗にして、螺旋推進器(ロ)に依り原料は爐の天蓋の中央に設けたる孔より爐中に送らるゝなり。「カーボン」電極(ホ)は

爐床に近き側壁に於て水平に相對峙せしめ電流を通じ、弧光式に則り其の作業を行ふものなるが、電熱効果を一層均一ならしめんが爲めに此等兩電極は比較的相遠ざけて固定せらるゝが故に、其の作業開始には此の兩極の下部に備へたる副電極(ニ)を使用するものとす(ハ)は瓦斯及び燐蒸氣の出口にして、溶滓の出口は圖上に示されず。

第二圖 「マカルスケ氏爐」



第二圖は「マカルスケ」氏の電氣爐にして其の内容容は、深三尺、横一尺、縦一尺五寸なり。上部電極(ニ)は電極保持器により把持せられ(ホ)の回轉により運動せしむるものにして電極

の大きさは直径四吋にして、長さ八呎なり、下部の電極は(ホ)により運動せしむるなり、其の作業一旦開始せらるれば弧光の長さを十五吋にまで延長せらるゝと稱せらる。使用電壓は三十乃至百二十「ボルト」にして、電流は一千乃至四千「アンペア」なり。(ハ)は溶滓の抜出口にして側壁にある水平の穴は瓦斯及び燐蒸氣の出口なり。其の他燐蒸餾として、弧光の欠點を排除せん目的を以て電氣抵抗爐を使用する「エレクトリック・レダクション」會社の爐等あれ共、恐らくは現今實用せられざるべし。現時我國に於て燐を製造しつゝある日本化學工業會社及び富士電氣化學工業會社に於て使用し居る電氣爐は第二圖に示す爐に殆んど近きものなり。

電氣爐の操作法

圓滑平穩に爐の作業を繼續しなるべく純粹に燐を採取し、以て精製の際の燐の損失を少なからしめ、且つ「カーボン」電極の消耗を節約せんが爲には、其の作業を開始するに當り、豫め粒狀燐炭を爐床に堆積し、爐床上に突出せる電極と殆んど相等しき高さの層となし、次に其の電極の直上に適當の直径と高さをも有する柱狀に堆積したる後、製燐原料を其の

周圍に充填し上方の電極を該燐炭體と接觸せしめ電流を通すべし、斯の如くして作業を開始すれば、上記粒狀燐炭は粗粒相互の接觸面に於ける小なる電弧と電氣抵抗とにより發生する熱の爲め、忽にして高熱に達するを以つて、其の周圍の原料は熔融せられ化學反應は進行すべし。茲に於て徐々に原料を裝入する

ときは次第に溶滓の量を増加するを以て、此の中に上方の電極を没入し液態溶滓を電氣抵抗體とし、茲に發生する熱により漸次裝填する原料の化學反應を惹起せしむるものとす。而して作業中電力の調節を行はんとするとき、單に上方電極の上下により、簡便に而も満足に其の目的を達し得べし。彼の作業開始前裝填したる粒狀燐炭は溶滓中に散亂し、化學反應を受けて終に消費せらるゝなり。過剰の溶滓は爐の側壁にある抜出口より隨時排除せしむるなり。下方の電極端は恒に液態溶滓中に埋没せられ居るを以て上方電極の如く直接に化學反應圈内になきが故に侵蝕せらるる事少なし。

七乃至十「キロワット」の電氣爐を使用したる場合の電壓は上記の如く粒狀燐炭に上方電極を接觸せしむるときは、二十五「ボルト」二百「アンペア」或は三十二「ボルト」二百五十「ア

ンペア」通過するが如し。工業的規模に於て百「キロワット」の電氣爐を使用する場合の電壓は、六十乃至七十「ボルト」なりとす。

第四節 凝縮裝置と粗製燐の精製法

燐は蒸氣の状態にて一酸化炭素瓦斯及び多少の固形不純物と共に電氣爐を出づるものなるを以て、之れを適當の凝縮裝置に導き捕集せざるべからず。其の普通に行はるゝ方法は燐蒸氣をして空氣の流通を絶ちたる容器内の水中に潜らしむるか、或は水面を通過せしめて凝縮沈降せしむるなり。凝縮裝置より取り出せる燐は決して純粹なるものにあらず。原料粉末、昇華物等を混濁し、暗灰色の削屑の觀を呈するのみならず、混和せる水の爲めに泥狀をなす。此の物を布袋に入れ黄燐の熔融點(四十四度一分)以上の温湯中にて壓搾濾過するときは、殆んど純粹の黄燐を採取し得べし。斯して得たる黄燐は直ちに型に流し込み一定の形狀を附して市場に供給し得べきも、必要に應じ更に重クロム酸鹽及び稀硫酸を以て精製し、尙ほ蒸溜法(沸點二九〇度)によりて最も純粹となさるるなり。如上の凝縮方法に於ては燐蒸氣が水と相會す

るや、直ちに化學反應を起し燐化水素酸化燐等の化合物を生じ遊離せる燐の損失を來す虞あるを以て、此の缺點を避けんが爲めに佛國「ビヨード」會社に於ては電氣爐より出て來る燐蒸氣を毫も水の媒介を藉らずして、乾燥状態に於て凝縮せんと欲し、乾式凝縮方法を案出せり。同會社は本邦に於て燐製造改良法なる名稱の下に明治三十二年十一月特許登錄を経たり。其の方法の要點は燐の蒸氣と他の氣體との混合物の冷却を行ふに足るべき面積を有し、且つ燐の粒子をして悉く壁面上に沈澱するに必要な時間を與ふるに足るべき容積を有する受器中に收容するにあり。而して蒸餾せる受器の特殊の形狀と氣流に附與する種々なる速度とに依りて此の沈澱を助成せしむる方法を取りたるものなりと。

第五節 原料と生成率

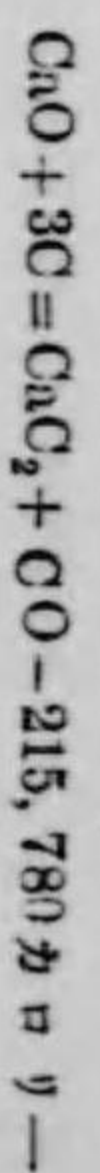
三種の原料即ち燐礦、硅砂、燐炭或は木炭は「ウエーレル」氏の化學方程式に従ひ豫め充分乾燥したる燐礦石千分、燐炭二百四分、硅石五九四分とを混合すべし。普通燐礦より採取し得る燐の割合は、八十乃至九十%にして、爐内溶滓中に殘存する燐は、其の操業温度により差異あり。通常〇・五%

乃至八%に至る。黄燐一疋に對する電力消費量に關し、これを文献に窺ふに信を置くに足るものなく、一、一・六「キロワット」時なりとするものあり。或は六三・五「キロワット」時なりとするものある等區々なれ共、兎に角實際の製燐作業に於ては黄燐一疋に付約四十「キロワット」時の電力量を要するものと見れば大差なかるべし。

第四章 炭化石灰(カーバイト)

炭化石灰俗に云ふ「カーバイト」なるものは、水と作用せしむるときは燈用瓦斯として有要なる「アセチリン」を發出するものなるを以て著く知らるゝ處のものなり。而して此の物質は携帯運搬し得べき瓦斯發生材料なる事知らるゝに至り、其の需用とみに増加し、従つて其の製産も急速なる發展を見たり。殊に近時石灰窒素製造盛んとなるに至りてより其の原料として缺くべからざるものなる事は、本工業をして燈用瓦斯發生用としてより以上に大なる需要の途を開きたるものと云ふべし。炭素は高温に於て「カルシウム」と非常なる化合力を有するものにして「カルシウム」と化合せる元素を驅逐し已れ代りて其の位置を占むるものなり。されば生石灰を炭素と混合

し、電氣爐中にて高温に加熱するときは次式の反應により炭化石灰を生成すべし。



其の他生石灰に代ふるに、石灰石或は硫酸石灰、硫酸石灰、又は燐酸石灰等を使用するも炭化石灰を生成すべし。

化學的純粹なる炭化石灰は白色透明なる結晶體なりと雖も、工業上の製品は鐵又は遊離の炭素、其の他の不純物の爲めに灰白色乃至黒色を呈すべし。

第一節 炭化石灰製造原料

炭化石灰製造の原料たる石灰は可成的純粹なるものを使用すべし。其の純度は九十五乃至九十八%の品を宜しとす。其の夾雜物中苦土の存在は甚だ害あり。之れ苦土は熔融せる石灰中に炭素の熔解するを妨げ、相互作用をなすの機會を減少せしむるが爲なり。蓋し其の理由は未だ明らかならずと雖も、多分苦土は斯かる温度に於て炭化物を作らざるが故に、炭素を圍繞し石灰に觸るゝの機會を失はしむるが爲めなるべし。去れば止むことを得ずして苦土を含有せる石灰を使用する場合に於ては炭素を可成的細粉となして使用すべし。亦硫酸の多量を含有する石灰も之れを避けざる

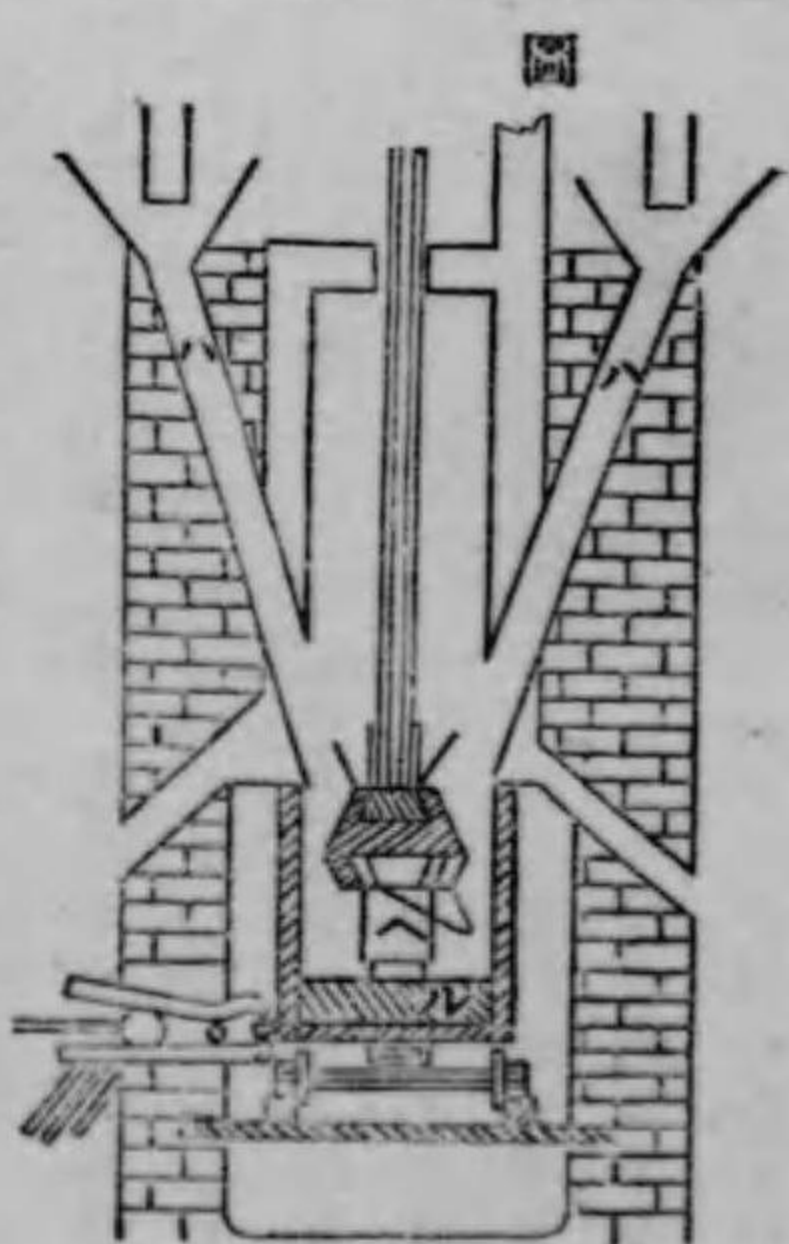
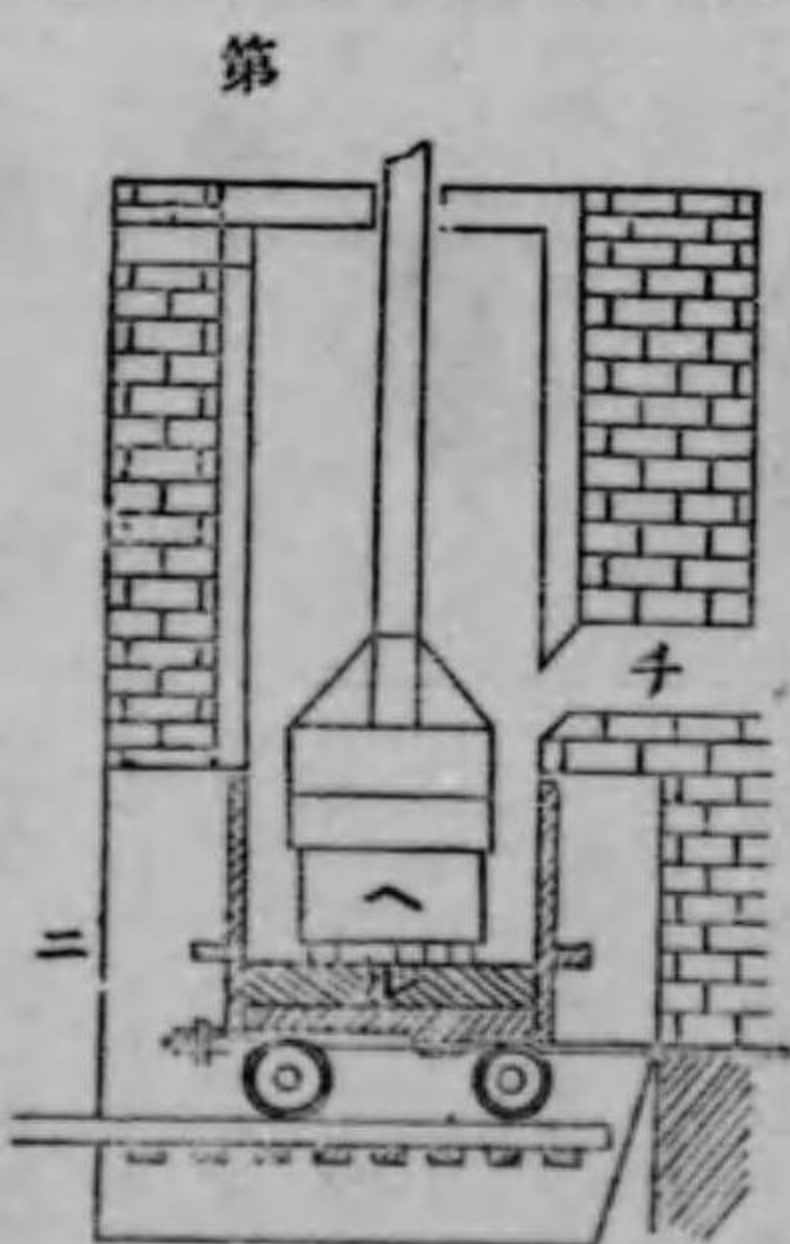
五十四乃至七十五(灰の質により)を使用す。「ウイムソン」氏の特許に依れば炭素三十五%、石灰六十五%は最も良好なる割合なりと、而して炭素量の多寡は一に製品の純度を定むる要素となるものなり。

第二節 炭化石灰製造用電氣爐

電氣爐は其の數甚だ多く到底此冊子に於て之れを詳説するを得ざるを以て、成る可く實際に近きものに就て茲に其の概要を述べんとす。其の築窯材料は凡て耐火性のものにして、普通「ボークサイト」、「マグネシヤ」又は炭素を使用す。其の構造は作業の間斷的なる連續的なるに依り其の形を異にし、又た熱源として弧熱を使用すると、抵抗熱を使用するにより異なるも、實際に多く使用せらるゝは弧熱熱なり。

(一)「テナール」氏の弧焰式爐 「テナール」氏の電氣爐は之れに屬するものにして第一圖に示すが如し。即ち耐火煉瓦製の一室を造り、其の底部は軌道上に横はれる車上に炭素板(ル)を載せたるものより成り、直ちに弧焰の一極とならしむ、此の炭素床(ル)は電極用炭素の破片若しくは骸炭の堅牢なるものを

石炭ターブルにて衝き堅めたるものにして(ハ)は其の昇降自在なる他の炭素極なり(チ)は發生瓦斯の逃げ道にして(ハ)は原料調合物を裝



「テナール」氏の電氣爐

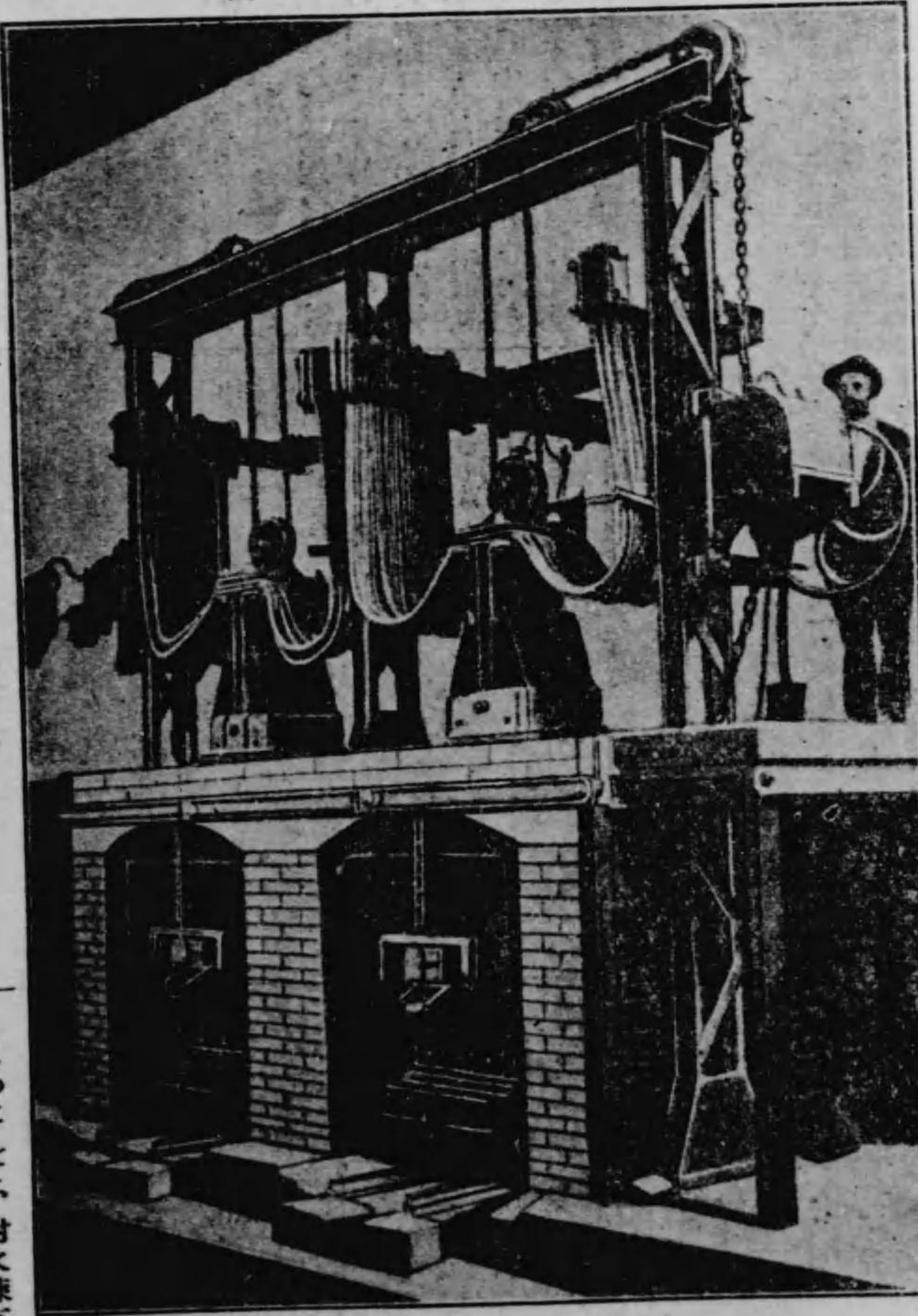
填する口なり。今此の爐を以て作業を始むるには(ハ)なる電極を卸して爐床に接近せしめて電流を通じ、弧焰成立したるとき之れを引き揚げて先づ内部を充分に熱せしめ、然る後

(ハ)より原料を挿入す。然るときは爐内に生じた炭化物は床上に熔融せる儘堆積し始むべし。茲に於て徐々に此の電極(ヘ)を引き揚げて其の電壓を一定に保持し、作業を進

を退出し、殘る未變化物は再び爐内に裝填使用するなり。第二圖乃至第四圖は「テナール」氏爐の操業

るの不便を除去せん目的に以て(ヘ)なる電極を左右に運動せしめ得るものを考案し原料を均一に全部熔融せしめんとせるものあり。

第二圖



〔觀外の爐氏ルーナテ〕

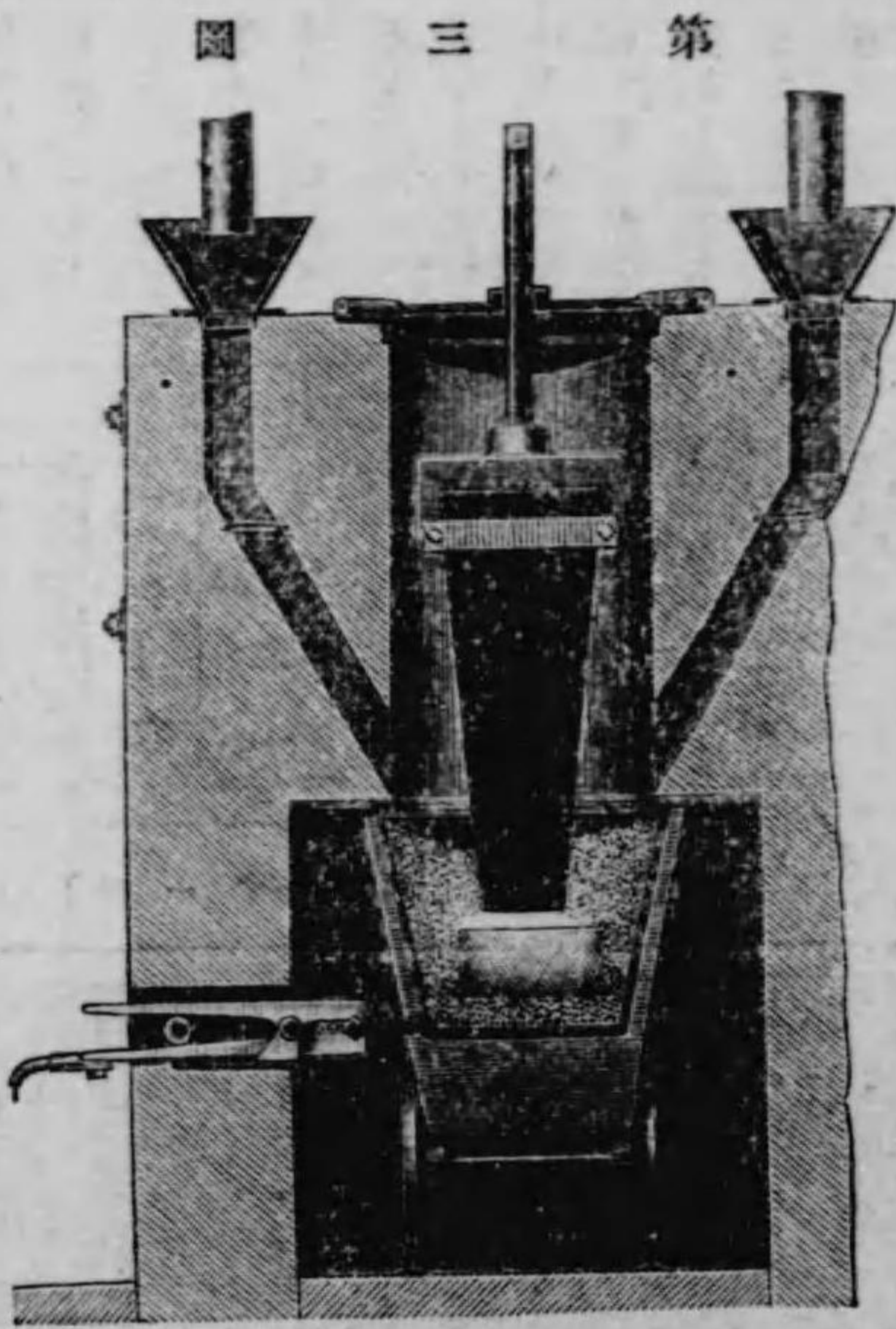
依りて其の堆積充分なるに至れば電流を切り、爐床を取り換へ再び作業を開始するなり。斯くして生じた炭化物は車上に塊状をなし、其の中央部は純粹なる炭化物より成るも、其の外部は炭化物と未變化の原料の混合物を以て覆はるる故に、稍々冷却したる頃鐵錘を以て之れを打破し炭化物

の實況を示したるものなり。前記の如き爐を使用するときには塊の中央部の炭化物を生じ、其の外部未成品を被覆せら

るものにして、耐火煉瓦を以て正方形の筒を作り、其の内面は炭素板を以て一面に之れを張り、爐底の炭素板は鐵板上にありて一方の

電極を構成せる事第五圖甲、乙に示すが如し。但し甲圖は爐の縦斷面を示すものにして、乙圖は其の水平斷面を示すものなりとす(ロ)は太き炭素棒にして爐内に垂直に懸下して他の電極を成す。其の上部は(ラ)なる炭素板を以て閉鎖せらる。發生瓦斯は(ヨ)なる穴より塵

少なし。故に原料は不斷に漏斗より裝入するものなれ共、生成炭化物抽出の時機に至れば(ツ)なる磨り戸を閉ざして原料の裝入を中止し、爐内にある原料の大部分を消化せしめ、然る後生成物を抜き出すなり。此の生成物を抽出したる後は(ツ)なる戸を開き、徐々に原料を裝入し作業を持續せしむ。若し一時に多量の原料を裝入するときは、爐内の熱度一時に冷却し、ために弧焰を中絶せしむる恐れあるべし。「ラーテナール」氏の報告によれば、此の爐は一ヶ年一馬力毎に凡そ一噸の炭化物を生ずるものにして、其の價一噸に付水力電氣を使用すれば凡そ八十馬克に當り、蒸氣力を使用すれば凡そ百六十馬克に當ると曰へり。氏は又た原料を選択するに當り、矽石を含有する石灰なるときは少量の鐵を之れに加へたり。之れ矽石は炭化珪素即ち「カーボランダム」を作るものなれ共、鐵分を含有するときは珪素鐵とな

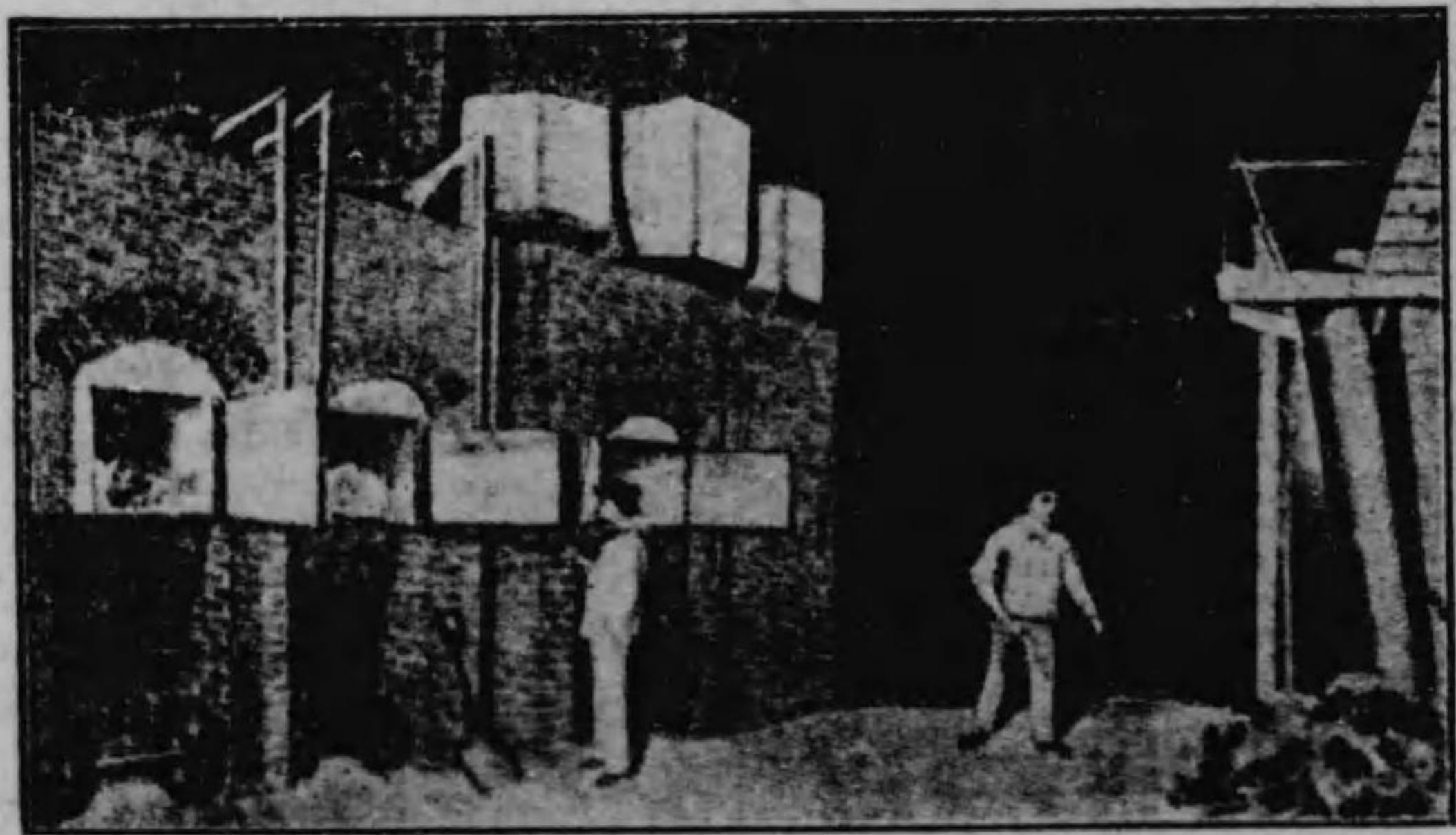


〔爐電の氏ルーナテ〕

埃室(ニ)に通ずるものにして、弧焰によりて吹飛ばされたる原料を茲に沈降せしむ。又た化成したる炭化物は時々之れを(イ)なる穴より抽出し、原料は(ム)なる漏斗によりて之れを裝入す。此の爐の特徴として見るべきは炭素極(ロ)の大部分は常に原料中に埋没せるにあり。従つて其の酸化を受け損耗する事甚だ

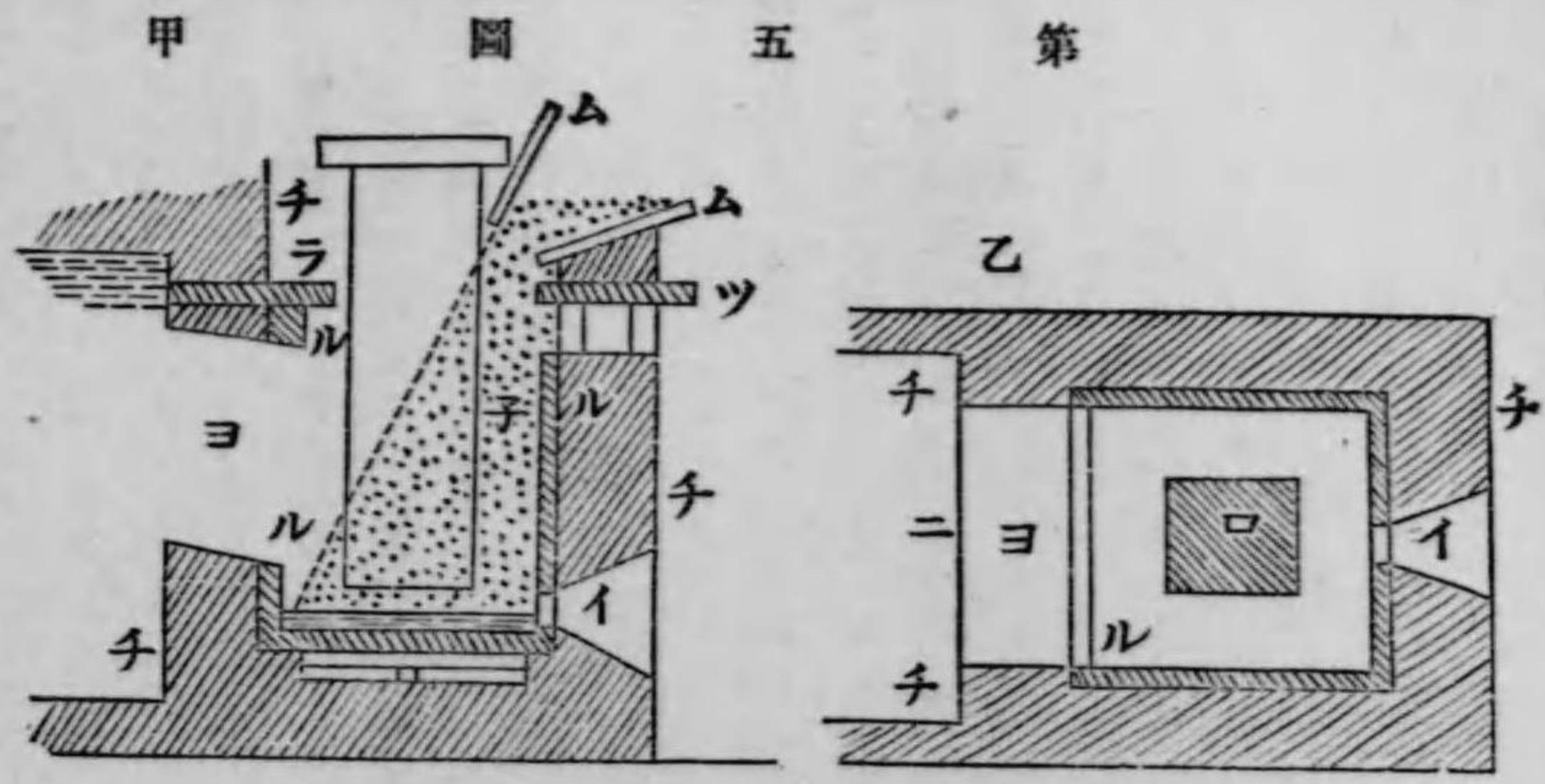
りて沈降し、炭化珪素を造らざるが故に、製品を純良ならしむるを得るに由るなりと。

第四圖〔テナール式電爐操業實況〕



〔三〕「ボーレイ」及び「ブラットレイ」

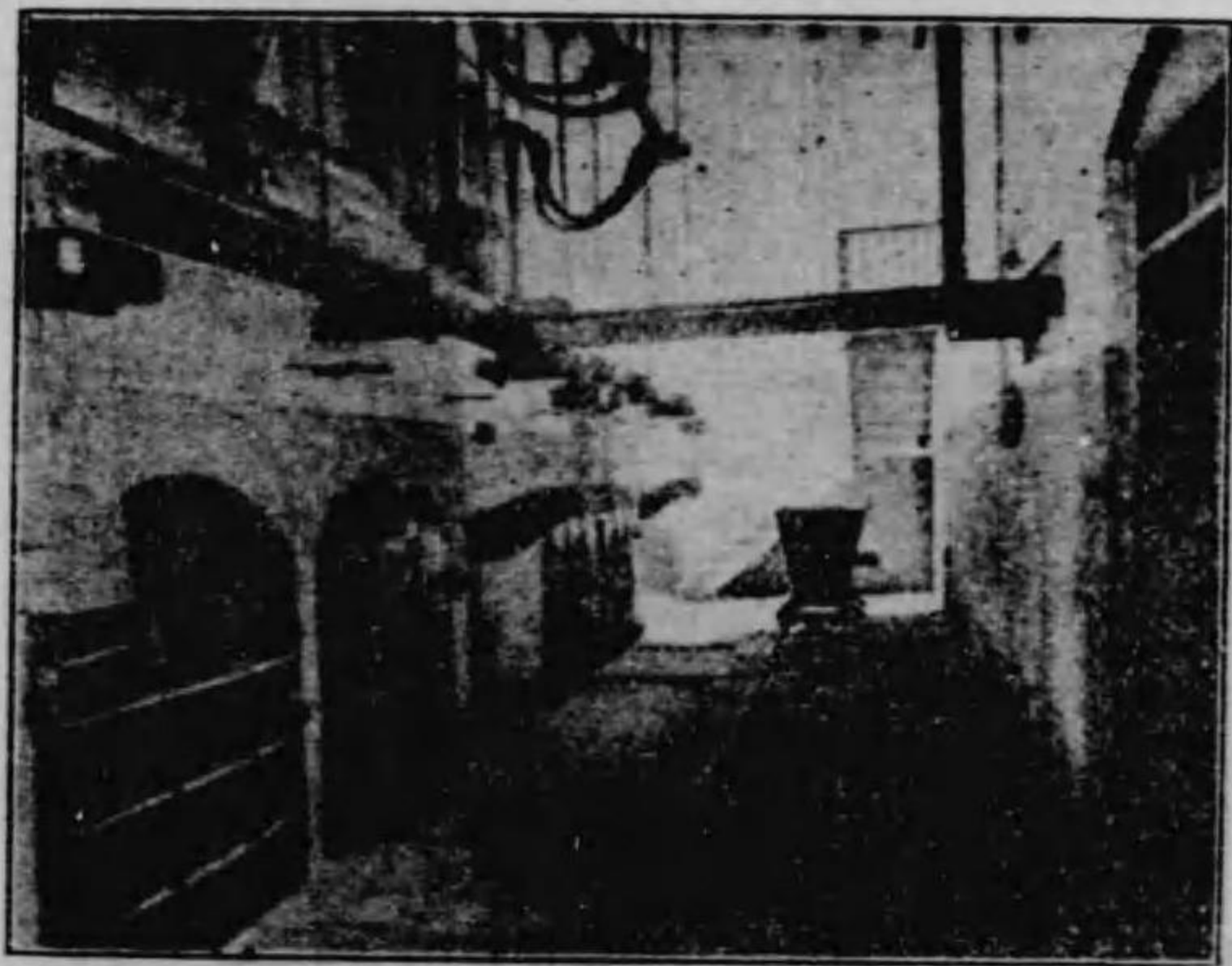
氏弧爐 前記の電氣爐は連續的作業をなすことを得べしと雖も生成炭化物堆積し



〔爐電の氏ウナテラ〕

來るときは其の電極を引上げ、又は炭化物を抜き出したる時は再び之れを引き卸すの勞あ

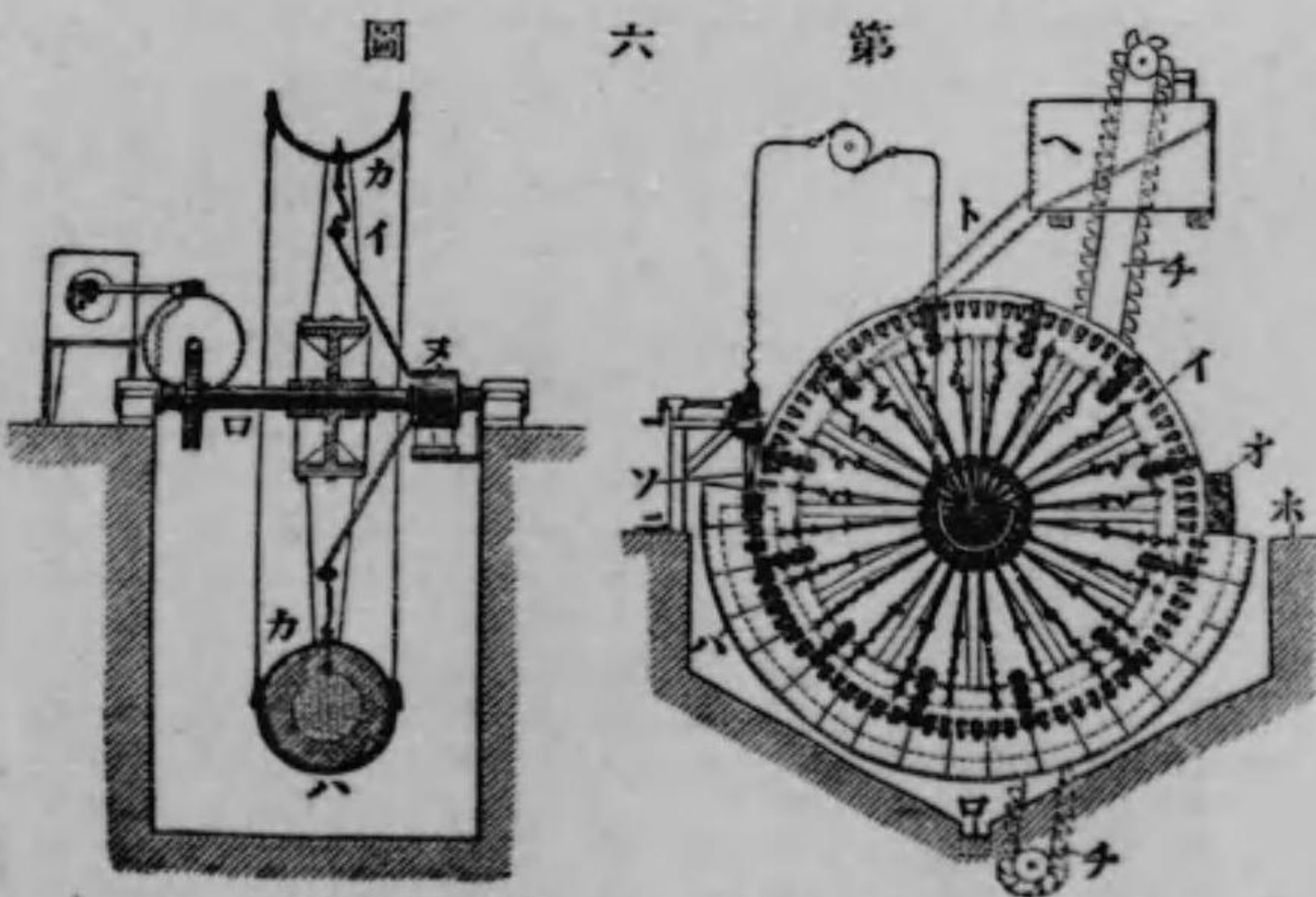
りて其の間作業の調節稍々困難なるを免れず故に米國「ナイヤガラ」地方にては連續的塊爐にして其の弧爐の位置一定せるものを案出し之れを使用せり。之れを「ボドレー」及び「ブラッドレー」氏の弧爐と曰ふ。弧爐は當に



〔部内の室爐電氏ウナテラ〕

一定の位置にあり、然して産出せる炭化物は徐々に退却して其の位置降下し、漸次冷却して自然的に此の爐を去るものなり。第六圖は其の構造の要領を示せるものにして水平なる一車軸(ロ)に直径四・五乃至五米の

車(イ)を附し、其の幅は〇・五乃至一米なりとす。其の圓周は半圓形に凹み、其の外部に半圓形の蓋(ハ)を附す。此(ハ)なる蓋は種々の片々より成り、車の下方に向へる半面を覆ふもの



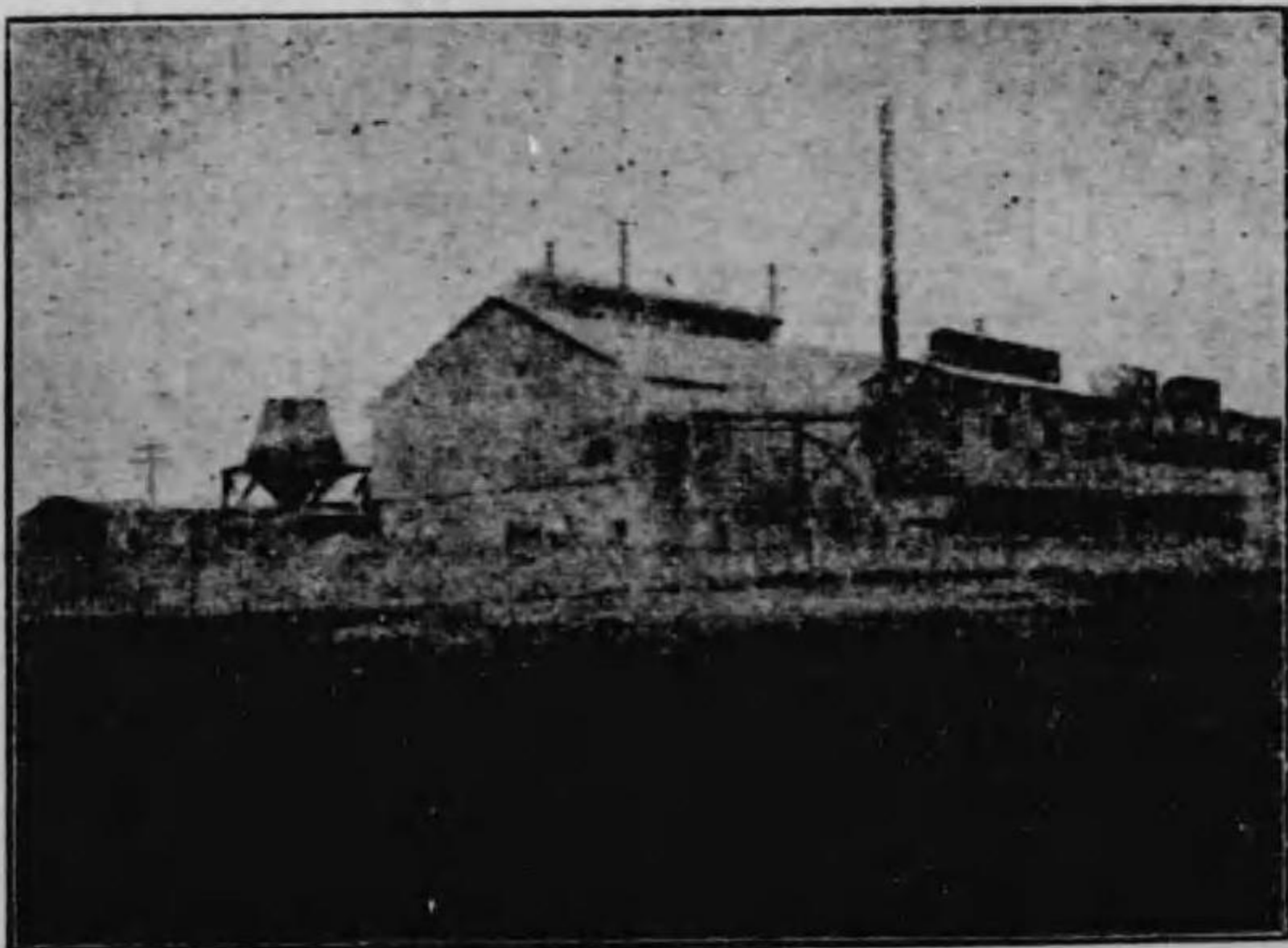
〔爐弧の式-レトツラフ及-レーボ〕

にして、其の車軸の廻轉に従ひ自然に離合する事を得。即ち(ニ)なる位置に於て機械的に摺入せられ(ホ)なる位置に於て亦機械的に離脱するものなり。此の圖に於ては複雑を避く

る爲めに其の機械的装置を省略せり。銅片(カ)及び炭電子並びに刷子は發電機の電力を爐の内容物に傳導するものにして、(ソ)なる炭素は他電極を構成するものなり。(ヘ)は原料貯藏所にして(ト)なる溝渠によりて原料を爐内弧光發生所に裝填せしむ(オ)は生成せる炭化物にして、直に冷却するが故に(ホ)に至れば其の蓋(ハ)は自然に離脱し、未だ炭化せざる原料は(ワ)に集まり、原料運搬器(チ)によりて貯藏所に送らる。(オ)なる炭化物は、之れを碎きて別途に之れを集むるものとす。此の爐は「ユニオン、カーバイト」會社に於て良好なる成績を以て作業されつゝありと。儲て炭化石灰を作る前者の如き爐と(一)、(二)に記したる如き熔融物を流出せしむる爐を比較せんに、後者は爐の内容物が流出し終る迄、淡薄なる溶液となりと存在せざるべからざるが故に非常に多量の熱量を要し、且つ温度高きを以て炭化物の解離する虞あり、然るに前者にありては其の温度僅かに炭化物の生成に必要なる丈に止まるを以て其の温度は遙かに低く、従つて解離より起る損失なく、所要電力は實に僅少なるの利あり。即ち「キロワット」一日の生産高は前者は八乃至九疋なるに、後者は僅かに其の二分の一にて足るも

のなり。然れ共其の構造に至りては前者は非常に複雑なるに反し、後者は又非常に簡單なるものなり。尙ほ又「ツツカー」其の他の諸氏によりて、抵抗式のもの電弧式のものと比較研究せ

〔ユニオンカーバイト會社〕



第七圖

られたる結論によれば次の如し。凡ての點に於て抵抗式のもの優良なり、尙ほ之れを平均すれば抵抗式のもの電弧式に比

して三倍の効果を有し、双方共に最良なる操作をなす時は二倍の効果となるものなり。

双方共に製品の品質は裝入物の炭素及び石灰の量に依る事大なれども、電弧法にては五十五%の炭素及び四十五%の石灰のときは最良質のものを生じ、抵抗法にては五十%宛の時最も可品を得たり。而して操作時間は其の製

作量に關係すること勿論なりとす。電流の強きは製品に影響す。抵抗式にて電流強きに失すれば過熱の爲めに一部分の炭化石灰は消失す。最良質の炭化石灰は其の底部にあり。而して直接に電極の間にあるものは幾分分解し居れり。之れ即ち電流の主部分が此の部分を通して過熱作用を呈せし事を證するものなり。電弧法にても最良品は坩堝の底部に存在す。

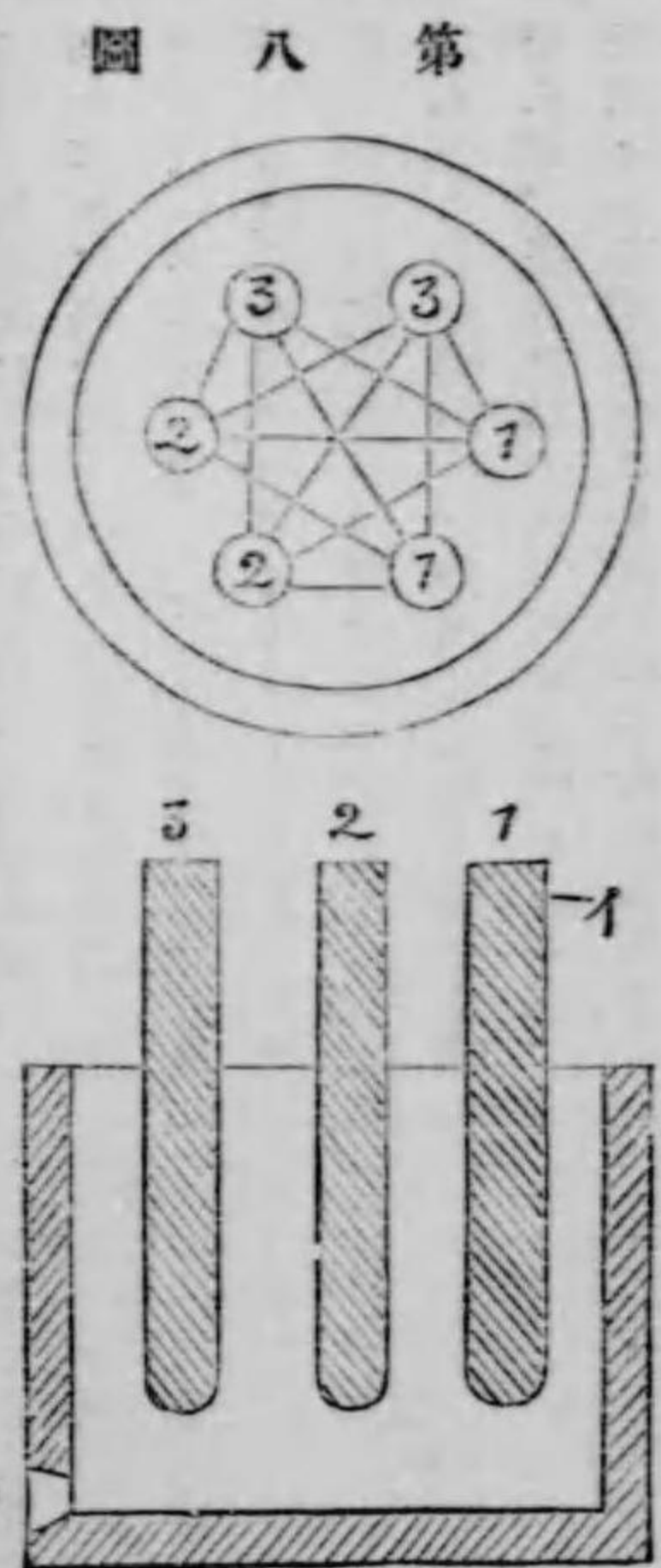
實驗の結果を見るに、抵抗式に於ては裝入炭の約二十%は消失し去るものゝ如しと。現今我國に於て使用されつゝある爐の構造は大略第八圖示する如きものにして甚だ簡單なるものなり。

爐は耐火煉瓦製の圓形のものにして、爐蓋を有せず。電流は三相交流を使用するものなるが故に電極は三個或は六個にして、六個の電極を使用したる場合には同一種の電極二個宛

を懸垂す。この構造によれば電流は矢にて示す如く流るゝを以て爐内容物の加熱は甚だ均一なるものなり。

本爐の如きは前者の如く弧焰式にも屬するものなれ共、或は抵抗式爐に屬せしむる方可能ならんか。寧ろ弧焰式と抵抗式との兩式を兼ねるものと云ふを得べきか。

電爐の操業を開始する場合には、各電極間に



第八圖

骸炭粒を裝填し、之れに電流を通じて相當熱度に達したるとき、前記の如き混合原料を「シヨベル」等にて投入す。然るときは一部熔融し始め徐々に全部に及ぶべし。熔融物の表面は絶へず原料にて掩ふ如くし置くとときは、下部の熔融すると同時に自然に其の原料は低下し、熔融抵抗體となりて熱を發し、操業を平易に行ふ事を得べし。

爐の容量は約五百乃至千五百「キロワット」の間にあり。千「キロワット」以上の爐に於ては加熱約六時間にして下方の抜出口を突き破り、爐の操業に差支なき程度丈の炭化石灰を流出せしむるものなり。

第三節 純粹なる炭化石灰の製法

炭化石灰の工業的製造法による反應は $CaO + SO \parallel CaCO_3 + CO$ なるを以て斯くして造りたる炭化石灰は必ず石灰と炭素との存在によりて不純にせらるゝのみならず、此等の夾雜物を除去する事は不可能なり。

實驗の目的を以て或は使用の目的を以て純粹なる炭化石灰を得んとする方法は多數推獎されたれ共、實際に當りて此等に記載せられざる種々の困難に遭遇すべし。最近「トムブソン」氏等は此の方法に就て種々なる條件を研究し、純粹なる炭素と金屬カルシウムとの作用、炭素と水素化カルシウムとの作用、或は金屬カルシウム、又は水素化カル



第九圖

文に記載する如き方法を最良なりとして推奨せり。即ち鹽液「アンモニア」に溶解したる「カ

シウム」と「アセチレン」との作用及び、液體「アンモニア」に溶解したる「カルシウム」と「アセチレン」の作用等によりて炭化石灰を得んとし、種々なる方法に就て實驗の結果下「出来上りたる炭化石灰塊」

ルシウム」と「アセチレン」との作用による方法なり。此の方法は無水の液體「アンモニア」に「カルシウム」を溶解せしめ得たる藍色溶液に、「アセチレン」瓦斯を通ずる事によりて炭化石灰を得んとする「モアツサン」が一八九八年に採用せるものを改良せるものなり。此の藍色溶液に「アセチレン」瓦斯を通ずるときは「モアツサン」氏によりて記載されたる如く CaO, C_2H_2, NH_3 より成る白色沈澱を生じ、其の溶液は色を失ふべし、次に尙ほ多くの「カルシウム」を加へ、斯くして必要量丈の炭化物を得る迄連續操作する事を得べく（若し液體「アンモニア」に一時に多量の「カルシウム」を添加するときは、光輝ある金色を帯べる褐色の糊狀體を生成すべし）此の方法によりて得たる炭化石灰は細粉狀なるが故に甚だしく活性にして、空氣中の水分とさへも烈しく作用して「アセチレン」瓦斯を發生し遂には火を發するに至る。「モアツサン」氏によれば此の白色沈澱を百五十度に加熱し、其の中より「アセチレン」及び「アンモニア」を除去する事を得べしと。故に此の方法は實驗の目的に對して充分に純粹なる炭化石灰を造るべく適當なる唯一の方法のみならず、生成したる炭化

石灰は甚だしく活性なりと雖も、液體「アンモニア」にて掩はれあるときは沈澱を電氣眞空爐に移すが如き、可成りに長き間の操作をも困難を來すが如き事なし。液體「アンモニア」に「カルシウム」の多量を溶解して造りたる糊狀體を「アセチレン」瓦斯氣流中に放置したるに徐々に變化して灰色の粉末となり、空氣中に於ても發火するが如き事なき炭化物等を得たり。此の物は何等の保護なしに爐中に移すが如き操作を行ひ得べく、百五十度にて加熱したるに白色の炭末となり、水と處理したるに無臭の瓦斯を發出したりと。

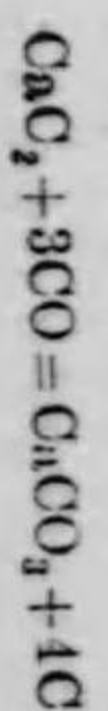
第四節 炭化石灰の性状及び用途

炭化石灰の我國に於ける産出は殆んど其の需要を充て足りあるものにして、本工業を新たに企畫するときは遂には製産過剩となるの恐れあるべし。然るに我國には之れに要する原料は多額に然も隨處に産出するを以て電力料さへ安價に得らるゝの土地ならば容易に製造し得べし。然らば何等か他に新たに需要の道を開拓すれば製産過剩の憂はなかるべき筈なり。世の學者企業家は既に此の問題に就て

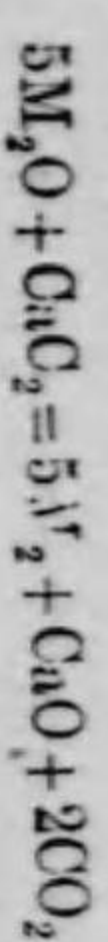
考慮を措まざりき、其の結果として表はれたる事業は多々あるべし、殊に此の問題は我國に於て適切なる問題なるを以て以下少しく記載する處あらん。

炭化石灰は二硫化炭素、「ベンジン」、石油、「エーテル」等の溶劑には全く不溶なり、其の比重は二・二とす。其の生成に要する温度は攝氏三千度にして、其の生成の際二十一萬五千七百八十「カロリー」の熱を吸收す。故に電氣熱を使用するときは六十四瓦の炭化石灰に對し、二百五十「キロワット」時を要するものにして、一噸の炭化石灰を作るに要する電力は三千九百「キロワット」時なりとす。斯くの如く多量の熱を要するが故に高温度に遇ふも容易に解離せざるものなれ共、其の電流密度大なるときは遂に分解す。其の電流密度は水銀に比し四百三十分の一乃至六百三十分の一にして固結せるときは尙之れより少なしとす。炭化石灰は能く他物と反應を起すものにして「ハロゲン」屬の元素は常温乃至攝氏八百度の温度に於て化合して炭化「ハロゲン」化合物となり、酸素は暗赤熱、硫黃蒸氣は攝氏五百度に於て、又磷の蒸氣は赤熱に於て此の者と化合し、窒素は攝氏九百乃至千度に於て吸收せられ石灰窒素を造り炭素を遊離す。

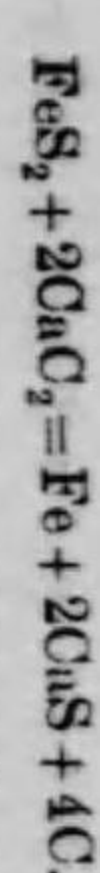
炭化石灰の重要な性質は又容易に酸化せらるゝにあり。従つて此の者は強力なる還元剤にして一酸化炭素も容易に還元せらるゝ事次の如し。



金屬の酸化物も亦容易に還元せらるゝものなり。其の一般方程式は



なり。此の時還元せられたる金屬にして揮發性のものならば、其の儘蒸溜し、若し非揮發性のものなれば「カルシウム」と合金を作る事あり。又金屬と化合せし元素にして「カルシウム」との化合力強きときは非揮發性の金屬と難も遊離する事次の如し。



炭化石灰の尤も有要なる性質は水と作用して「アセチレン」瓦斯を發生するにあり。



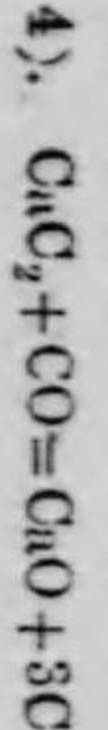
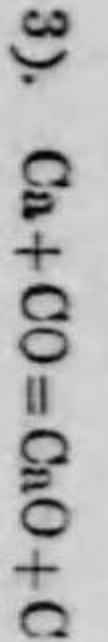
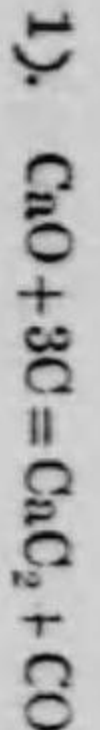
此の反應は強力なるが故に炭化石灰を空氣に觸れしむるときは、空氣中の濕氣を吸収して此の反應を起し、非常なる熱を發す。其の變

化急激に起るときは發火するに至るべし。純粹なる炭化石灰一坩は上式の反應によりて水と作用するときは約三百四十九立の「アセチレン」瓦斯を發生すべき者なるに、市場に販賣せる極上等の炭化石灰一坩を水と作用せしむるも、僅かに二百九十立を得るのみ。されば普通品にありては尙遙かに少なきなり。去れば市場販賣品の純度は約七十乃至八十八の間にある者にして、殘る二十乃至三十%の不純物は主として石灰が炭化石灰中に固溶體となりて存するものにして、又炭素も固溶體となりて存するの性あり。其の他炭化珪素及び炭化鐵を種々の割合に含有し、又「アルミニウム」、滿他、苦土等の少量を含有し、尙常に無機並に有機性の硫黄及び燐の化合物を含有せり。其の水と作用せしめて「アセチレン」瓦斯を發生せしめ得たる瓦斯に特有の臭氣を有するは、主として含有せる燐化水素等に起因するものなりとす。故に炭化石灰購入に際しては可成燐の不純物なきものを撰ぶべし。

工業用炭化石灰は之れを加熱するときは攝氏千度以下に於て黒色に變化し、其の「アセチレン」瓦斯の發生量は原物に比し遙かに減少すべし。此の變化は空氣若しくは窒素の不在に於て起れ共重量に於ては何等の變化を伴はず、又他物體特に弗化石灰の添加によりて一層速かならしむるを得べし。一例を示せば試料を弗化石灰の十%と共に攝氏千二百六十度に於て三時間加熱せし結果生成物は全然水と反應を呈せざるものとなりたり。今若し裝置を氣密となすときは、生成物は窒素を含まざるべき筈なるも、然も尙高温度に於ては幾分窒素を吸収し、石灰窒素を形成するの傾きあり(此の項石灰窒素の製造法と參照すべし)故に炭化石灰なるものは加熱により炭素を分離し亞炭化物に變化せらるべく、而して恐らく石灰窒素生成に於ける中間生成物なるべしと「アールロイン」氏は推論せり。其の他「フリードリヒ」氏は石灰窒素の製造に際し、分離し來る炭素の量が理論上の數よりも多き事より高熱に於て「カーバイト」の分解に依るものなりと結論し、又「フレデリ」氏其の他の諸氏は此の作用は「フリードリヒ」氏の云ふ所の如くならずして「カーバイト」中に存在する炭化水素の分解せるものなるべしと斷案したり。更に「ブリナー」氏は(一九一三年)「カーバイト」を密閉せる管中にて八百乃至千度に加熱したるに炭素を分離せる事を報じ、研究の結果によれば「モアサン」氏の云へる如く、單に之れを構成する二元素に分解するに外な

「アセチレン」瓦斯の用途

らずして、亞炭化物の如きは之れを認むる事能はずとせり。其の後氏は尙之れに就て研究する處ありたりと見へ、最近新たに報告する處あり。即ち炭化カルシウム」の加熱によりて分解せらるゝときは下級炭化物を生成せず、「カルシウム」と炭素とに分解するものなる事を更に一層正確に證明する處ありたり。該分解は發熱化合物の一般法則に従ひ熱度高き程完全に近く又速かなりとす。然して反應は可逆なり。又粉狀にてあるか、眞空にあるときは特に速かに分解す。



等の反應あるを以て、悉く炭化石灰を得る事は不可能なり。工業上九十%の收得率を最上とすべし。

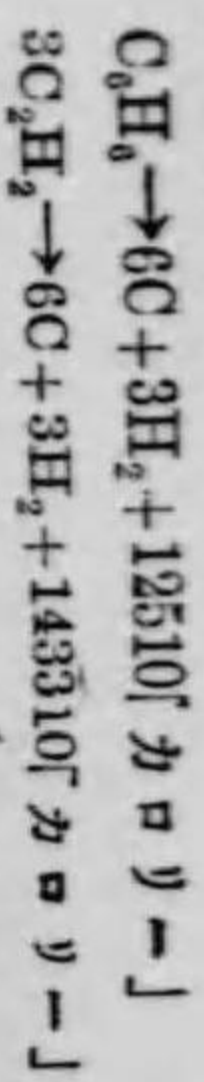
故に純炭化石灰は他の方法にて作らざるべからず。例へば水素化石灰と炭素と或は CaC_2 , C_2H_2 , C_2N_2 の分解等の如し(前節參照)

炭化石灰及び「アセチレン」

炭化石灰の生産は過去十年來甚だしき進歩をなし、一九〇五年に於ける世界の産額は十一萬四千噸なりしもの、一九一一年には二十萬噸、一九一三年には三十五萬噸を超えたり。而して昨年以來更に増加せるものなるべく、此の産額中には石灰窒素に變成せるものを加算せざるを以て之れを加ふるときは實に莫大なる額に達すべし、「アセチレン」の燈火用に於ける進歩の速々たるを説くものあれ共、市街點火、家屋の燈火用としては比較的大なる進歩を見ざれ共、鐵山用、鐵道列車用及び海上用として近來激烈なる増加を見るに至り、殊に海上用としては溶解せる瓦斯の應用甚だ盛大となれり。金屬の熔接又は切斷用としての「アセチレン」の使用量は近來甚だしき増加を示し、世界に於ける最大消費國たる獨逸のみにても年々二萬二千噸の炭化石灰を使用するに至り、燈火用の二萬八千噸に近づき來れり。此の方面に使用する「アセチレン」の代用品として水素、油瓦斯、「ベンチン」、「酒精」、「ブラウ」瓦斯又は「エタン」瓦斯の使用は近來の事に屬し、着々進歩しつゝあれ共、其の中「エタン」は「アセチ

レン」を原料として作り得るを以て、本工業新方面の開拓なりと曰ふ事を得べし。該製造法は「アセチレン」と水素との作用によるものなれ共、此の反應は發熱性なるを以て「アセチレン」の大部分は分解して炭素を分離し、又は縮合體となるの患あれ共適當なる觸媒を以て其の熱を運び去るときは、 $\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6 + 102570 \text{ カロリ}$ 完全に所要の反應を行はしむる事を得べし或る特許にては、「ニッケル」、「コバルト」又は銅を觸媒とし温度を九十八乃至百度に保ち瓦斯を徐々に作用せしむるものあり。又他の特許にては混合觸媒を使用するものあり、白金又は「パラヂウム族金屬の一と鐵」、「ニッケル」、「コバルト」、「銅」、「アルミニウム」、「銀」、「マグネシウム」、「亜鉛」、「カドミウム」等の中の一との混合物を觸媒となすものにして、前者は低温にて觸媒作用を呈すれ共、後者は「アセチレン」の重合作用の行なはるゝ位の高温度に於て初めて作用を全ふするの性あり。然るに兩者の混合物は「エタン」の生成に最も適當に且つ有利に作用するの特性を有す。熔接又は切斷用として「アセチレン」を用ふると「ベンチン」を用ふるとの比較論は尙專門家間の未決の問題なりと雖も、其の分解熱

を比較するに左の如く「アセチレン」の方遙かに大なるのみならず「ベンチン」は容積の増大するの缺點ある事明らかなり。



各種の加燃料を用いたるときは燐の最高温度は燐中に水素及び一酸化炭素の兩瓦斯を燃焼瓦斯とする様にせるとき左の如し。

- 水素一に對して酸素一 二千七百二十度
- 「アセチレン」一に對し酸素一 四千度
- 同一に對し酸素一・三 三千六百五十度
- 「ベンゾール」 二千六百度
- 「ベンチン」 千二百二十度
- 「エタン」 八百二十五度

故に「アセチレン」を最も優れるものとなすを得べし。「アセチレン」が此の方面に大發展をなすや、酸素の使用は之れに伴ふて激増し、一九〇三年に於て獨逸の酸素產出量三萬立方米なりしもの、一九一〇年には二百萬立方米に達するに至れり。加之上述の酸素は空氣液化法によりたるもののみなるを以て、其他の方法にて作れるものを含有せず。一九一一年中の獨逸の酸素消費量が四百立方米に達し、世界の總消費量が千七十萬立方米なるに見るも其の一半を知るべし。

上述の如き酸素產出量の増加と共に窒素の產出量も亦激増を示し、石灰窒素工業に炭化石灰製造の増加及び窒素の產出増加により繁榮を告ぐるに至れり。一九一二年中に於ける世界の石灰窒素の總產額十五萬三千噸にして昨年は恐らく五十萬噸を超過せるならん。石灰窒素は單に直接肥料として使用せらるゝのみならず、之れに水蒸氣を作用せしめて「アンモニア」を造り得べく、又青灰石灰にも變形し得べし。或は蟻酸の製造にも供する事を得べく、近來此等方面に着目せらるゝに至れり。「アセチレン」の用途中之れを炭素と水素とに分解するものは近來特に注目せらるゝものにして、密閉せる室内にて電氣火花を以て分解せしむるものとす。分解による發熱最大にして容器は熱と壓力を受くる事大なり。現今のものは初め六乃至十氣壓に於て鋼製器中に分分解せしむるものにして、成品たる煤は甚だ純度高し。且つ細粉なるに加ふるに黒き度合も甚だ可なり、又水素は九十九・九%の温度を有す「カルボニウム」會社は「フリードリヒスハーフェン」に於て斯業を營みつゝあり。水素は油脂硬化法、氣球充填用其他に使用せられ、煤は燃料として最も賞用せられ、支那地方へ輸出せられつゝあり。

「モラニ」氏の改良方法にして分解の温度、壓力等を減少する爲めに「メタン」、「エタン」又は燈火用瓦斯の如きものを混じたるものあり。此の爲めに分解器の構造簡單となり、且つ成品の純度更に良好となれりと云ふ。尙「フランタ」及び「カロー」兩氏の改良によれば煤のみを目的とするときは、一酸化炭素又は炭酸瓦斯を混合する可とすと云ふ。「フランク」及び「カロー」の兩氏は一酸化炭素を以て「カーバイド」を分解し、良質なる炭素を石墨の形にて得る方法を案出し、目下其の實行中なり。

「アセチレン」の鹽素誘導體は數年來諸學者の唱ふる所なりしが、今や實行の域に達し、既に工場的發達を見るに至れり。原料は四鹽化エタンにして「ペルテロー」及び「ユングフライシユ」氏等の特許を基礎とせり。四酸化エタンを作るには「アセチレン」と鹽化アンチモニーとよりし、初めに兩者の復鹽を作り。次に鹽化アンチモニーと共に蒸溜して四鹽化アセチレンを作るものなり。尙別種方法として復鹽に鹽素を作用せしめて、四鹽化物と鹽化アンチモニーとの再生をなし得る方法あり。

$$SnCl_4 \cdot C_2H_2 + 2Cl_2 = SnCl_4 + C_2H_2O_4$$

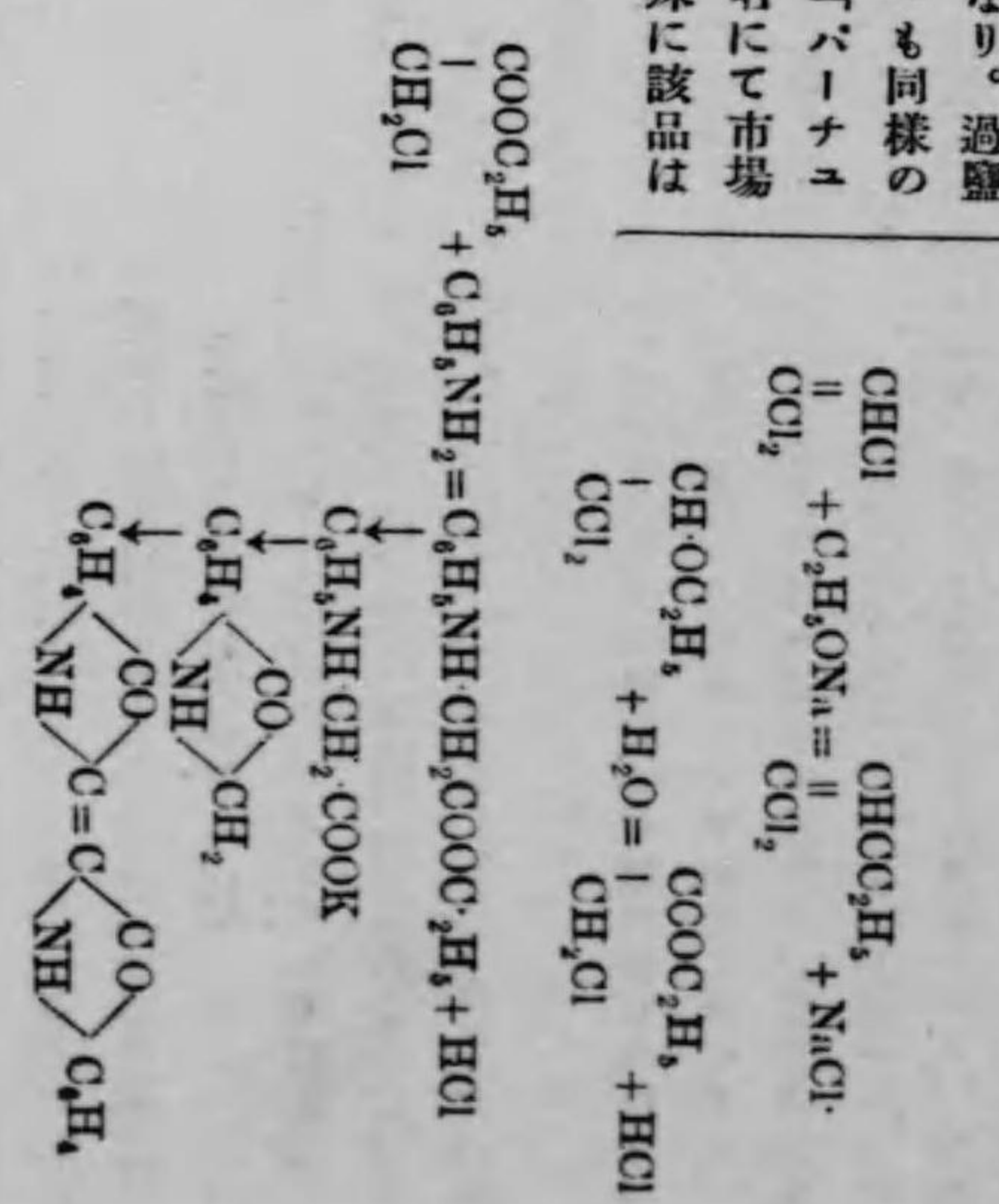
四鹽化アセチレン」を原料として、三鹽化エチレン、五鹽化エタン又は六鹽化エタン」を作り得べく、更に四鹽化アセチレン」を原料として二鹽化エチレン」をも作り得べく、凡て此等の鹽素誘導體は六鹽化エタン」を除き、不發火性液體として油脂、樹脂等の溶劑として最適當のものたり。其の物理的性質並に價格左の如し

成分	沸點	比重	百斤に對する「クロロネ」
二鹽化「エチレン」	五五	一・二五	二三〇
三鹽化 同	八八	一・四七	一一〇
過鹽化 同	一一一	一・六二	一八五
四鹽化「エタン」	一四七	一・六〇	一〇〇
五鹽化 同	一五九	一・七〇	一一〇
六鹽化 同	固體	—	二五〇

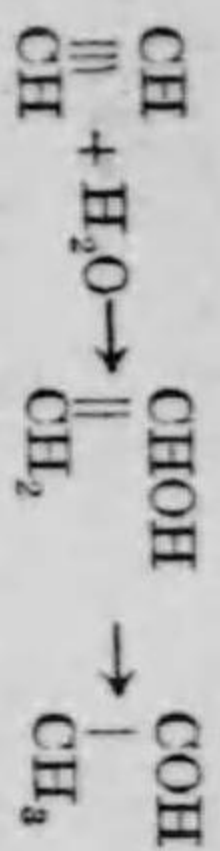
右の内三鹽化エチレン」は、沸點が「ベンチン」に近似せると又他の諸性質が相似たる爲め、種々の工業的應用を見つゝあり。殊に脂肪を有する殘渣等より脂肪の抽出をなすが如き浸出を副業とする工業に於て最も多く應用せられつゝあり。浸出を副業とするものには未だ盛んに採用せられざれ共「ベンチン」に比し溶解度大なる爲め多大なる將來を有するものとして注目せられつゝあり。

三鹽化物は尙最近に至りて化學的洗濯業に應用を見るに至れるのみならず、更に耐火性假漆抱合劑として使用せらるゝに至れり。從來の四鹽化炭素を用ふるものは容易に鹽酸を放出するの患ありしも、三鹽化エチレン」は此の患なく蓖麻子油の「スルフォン酸」より作れる石鹼（ロード）油と混和して、織紡工業上に應用せられつゝあり。「トリオール」と稱するもの即ち之れなり。過鹽化エチレン」も同様の目的に供られ「バーナムルコール」の名にて市場に發賣せらる殊に該品は硫黃の溶劑としても亦優等品たり。四鹽化エタン」は主として假漆工業に應用を見、五鹽化エタン」は鍍金工業に鍍金物及び種々の細工品の脱脂用として賞用せらる。三鹽化エチレン」は又合成藍の原料となり得るものにして、酒精と苛性曹達とより「ナトリウムエチラート」を作り、此の作用によりて「ヂクロロウイニルエーテル」を作らしめ水に作用しめて鹽化醋

酸エチル」となし。炭酸石灰の存在の下に「アニリン」と共に作用せしめて「フェニルグリシンエスター」を作らしめ、更に「フェニルグリシン加里」に變じ、硅化石灰を以て後者を縮合せしめて合成藍を作らしむる方法は其の一法たり。硅化石灰は勿論「カーバイド」を原料とす、前記反應の順序次の如し。「アセチレン」と水とより「アセタルヒド」



を作らしむる方法は最近に至り工業の解決を告げたるものにして、左記反應の如く中間物として「ウイニルアルコール」を作らしむ



「グリシハイムエレクトロン」及び「グリンスタイン」等の之れに對する發明特許は水銀鹽を觸媒に使用するものにして、硫酸又は磷酸溶液中にて行なはしむ。而して中間物として生ずる水銀鹽類は「アルデヒド」及び「パラアルデヒド」の生成によりて分解せらる。反應の最良條件は四十五%の硫酸を用ひ十五乃至二十五%とするか、又は磷酸を用ひて四十乃至五十%にて反應せしむるにありて、壓力は反應に好結果を呈す。「アルデヒド」を反應外に取り出すには硫酸曹達を以て鹽析し、又時々析離する「アルデヒド」及び「パラアルデヒド」の混合層を取り去る事を要す。勿論全操作を連続的に行ふ事を得べし。上記の問題は實に重大なるものにして、酸化せしめて醋酸を作る事も、還元せしめて「アルコール」を作る事等全く隨意にして從來「アセチレン」瓦斯に就て期待せられつゝありし酒精の合成は、此の問題の解決によりて充分の成功を望み得る位置に達したるものと云ふべく、試験の結果によれば一坩の濃醋酸の製造に要する「アセチレン」の費用は僅かに三十

「ヘラー」に過ぎずと云ふ。
「アセチレン」より「アセトアルデヒド」の製造及び「アセチレン」より醋酸の製造は共に關聯せる事項にして之れに關しては「バイヤー」の多數の特許あり、其の中重要なもの二三を掲げん。

「アセチレン」より「アセトアルデヒド」の製法

(一)「スルフォン」酸と水銀化合物、或は「スルフォン」酸の水銀鹽の溶液或は懸垂中に「アセチレン」を通ず。何れの場合にても無機酸を加へて可なり。例へば酸化第二水銀二十一・六分を「オルメクロロフェノール・スルフォン」酸四百七十分、水五百八十三分を熱し其の溶液に三十乃至三十五度にて「アセチレン」を通ず。瓦斯の吸收著しく減ぜしならば、加熱か或は水蒸氣にて「アセチレン」を採集す。三百分の「アセトアルデヒド」を得べし。「スルフォン」酸の溶液は等酸性度の無機酸に比し遙かに大なる水附加力を有す。

(二)加熱しある適當濃度の酸、例へば二十乃至二十五%の硫酸、三十乃至三十五%の磷酸又は「サルフォン」酸中に水銀鹽を含む溶液上に「アセチレン」の過剰を通過せしむるときは

「アセトアルデヒド」を生成すべし。酸溶液の温度は適當なる溶劑、例へば水の如きを含む有する吸收装置に「アセチレン」の過剰と共に「アルデヒド」が送致せらるゝに充分なる程高からざるべからず「アルデヒド」は終に蒸溜により回收す。

濃厚なる酸を用ふることは水銀鹽が金屬水銀に還元せらるゝ割合を減ずべし。

(三)「アセチレン」が「アセトアルデヒド」に轉換する速度は、單に水銀鹽類の存在の下に於て水を以て結合せしむるよりも八十乃至九十九度の水醋酸溶液（反應に必要な水を加へたるもの）を以てせば非常に増進するものなり。此の醋酸は一部分「エチリアンデアセトート」に置換せらる。例へば水醋酸千瓦、濃硫酸二十・五瓦及び酸化水銀百瓦の混合溶液を八十乃至八十五度に加熱し置き絶えず攪拌しつゝ「アセチレン」を通入す此の餘分の「アセチレン」瓦斯は回收装置に通し、冷却器によりて冷却せられ「アセトアルデヒド」を吸收する吸收容器に貯へられ、之れを反應装置へ送り水を合反應せしむ。斯くするときは最後に一時間に百乃至二百立を吸收す。而して水は反應の終りたる後に新しく加ふ。此反應容器は鐵、「ニツケル」或は他の強醋酸に作用せられ

ざる金屬を以てす。強酸の水銀鹽類殊に硫酸鹽は觸媒として用ふ此の酸化水銀或は酸の何れかを過剰に用ふべし。

「アセチレン」より醋酸の製法

(一)「アセチレン」の陽極酸化によりて醋酸を造る事は電解液として硫酸又は其の他の溶液中に水銀化合物を含有する溶液を用ひて満足なる結果を得らるべし。其の一例を示せば電解槽の陽極隔壁は粘土隔膜にして、陽極は鉛を用ひ其室内に一乃至二%の酸化水銀を含有する三十%硫酸にて満たさる。陰極は鉛又は銅にして其の室内には三十%の硫酸を有す。「アセチレン」は毎百「アンペア」時に付四十八・五瓦の割合にて陽極隔壁内に導入し、電流は陽極面積一平方糎に付五乃至十五「アンペア」、電壓三乃至四・五「ボルト」とし、電解液は三十乃至四十度の温度に保つを要す。醋酸生成率は以上の條件下にて二十四時間に陽極液の一立に付五坩又は其以上なり。

(二)「アセチレン」を水銀或は其の化合物の存在に於て、過酸化水素過硫酸、「カラー」氏酸の溶液或は其の鹽の溶液に通ずるときは醋酸に變ず。例へば「アセチレン」の百八分を二十乃至三十%硫酸の二百五十分、九十五%過硫酸「ア

ンモニウム」百分及び第二過酸化水銀の五乃至十分との混合物に三十乃至四十度にて通過せば液は二十四乃至二十五分の醋酸を含有す。

(三)水銀化合物の存在に「アセチレン」、酸素及び水の所要量を相互に作用せしむるときは中間生成物として生ずる「アセトアルデヒド」を分離せしむる事なくして「アセチレン」より醋酸を製する事を得べし。

水銀化合物としては醋酸鹽、硫酸鹽又は磷酸鹽を使用し、反應は醋酸中にて、或は他の適當なる有機酸（クロ、醋酸又は乳酸）中にて行はしむるものとす。生成する醋酸は容易にこれ等の諸酸中より分離し得べし。

接觸劑として酸化鐵或は五酸化ヴァナヂウムを、反應促進劑として磷酸又は重硫酸鹽を水銀化合物に添加して使用するとき、良好なる結果を收め得、若し水醋酸を使用するとき、中間生成物として二醋酸エチリデンを形成す。

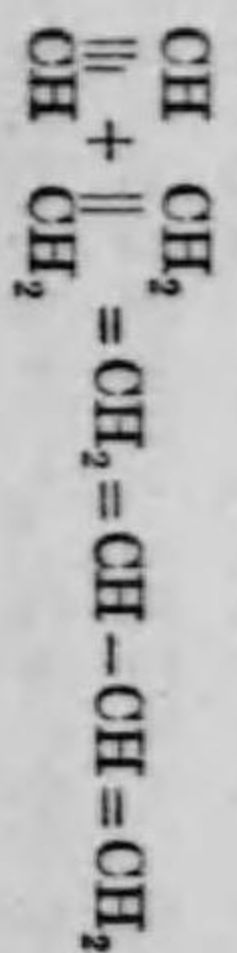
(四)前記の二醋酸エチリデンを其の沸騰點以上にて特に觸媒の存在の下に充分加熱するときは無水醋酸を生ずべし。即ち二醋酸エチリデン（沸點百六十九度）の蒸氣を、輕石の粒を填充し二百五十乃至三百度に熱したる管内を通過せしむ、其の速度は管容量の一立

毎に一時間七十瓦の藥氣の割合とす。此の生成物は「アセトアルデヒド」二五・二%、醋酸一七・一%、無水醋酸四十九%及び不反應質七%を含む。分溜して得たる純無水醋酸の收量は四十三%なり。

「アセチレン」より高熱縮合によりて還元有機化合物を作らしむる事は古來より興味ある問題たりしが、最近に至りて「リチャードマイヤー」氏は電氣爐を使用し大規模に其の研究に着手し、先に前世紀に「ベルテロー」が「アセチレン」より「ベンゼン」を作りたる試験を試み「アセチレン」の發熱性のものなるが爲めに炭素を分離し發煙する事を防ぐ爲めに水素瓦斯を混ざるの便なるを發見し、温度を六百四十乃至六百五十度に保ち「アセチレン」の重量の六十に相當する「タール」質物を得、其の中に「ベンゾール」の外尚「ナフタレン」、「アンストラセン」、「トルオール」、「デフェニール」、「ピレン」及び「グリセン」等の夾存する事を發見したれ共、之れを工業的に試むる事は價格の點より現今の結果のみにては尙不満足なるが如し尙不定環狀化合物の製造に就て種々のものあり。煮沸しつゝある硫黄中に「アセチレン」を通じて「チオフエン」を作り得れ共其の得率

は甚だ小なり。「スタインコップ」氏の特許によれば「アセチレン」を三百度に加熱せる硫化銅の上に通ずるときは其の溜出物は約40%の「チオフエン」を有すべく同時に種々の硫化化合物を生ずるも「チオフエン」は此等より容易に分離せしめ得べしと云ふ。

尙最近に起れる問題は有名なる護謄合成のそれにして「ハイネマン」氏の特許によれば「アセチレン」と「エチレン」の混合物を赤熱するときは、縮合して「ブタチエン」となるべく、之れを鹽化メチル」の如きものを以て鹽化して「インブレン」となし濃鹽酸の作用によりて二「メチル・チクロオクタチエン」に變じ、更に「カウチエウク」に變じ得べしと云ふ。反應次の如し。



$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{Cl} = \text{CH}_2 : \text{C}(\text{CH}_2) - \text{CH} : \text{CH}_2 + \text{HCl}$
 $2\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_2) - \text{CH} = \text{CH}_2 = \text{CH}_2 : \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2$

以上論ずるが如く「アセチレン」は單に燈用又は高熱發生用としてのみならず種々の有機化合物の根原となり得るものにして、尙純粹

なる炭素及び水素等の製造にも使用せられつゝありて炭化石灰の需要は決して過剩となるものにあらず。爾後工業上及び經濟上に重大なる位置を占むべきは疑を容れざる處なり

第五章 「カーボラダム」

「カーボラダム」なる名稱は學術的のものにあらずして、其の組成よりするときは炭化硅素なりとす。無晶形炭化硅素(α-C)は炭素と硅酸とを共に千二百度に於て加熱するとき生成するものにして、灰色の粉狀物質なり。即ち「カーボラダム」は電氣爐の高温(約千九百五十度)に於てのみ生成する結晶形の炭化硅素なりとす。

「カーボラダム」が如何にして發明せられ今日に至りたるやに就て數言を費すも蓋し徒勞にあらざるを信ず。

抑も「カーボラダム」は現時米國「ナイヤガラ」瀑布の水力を利用して發電し、此の處に一大製造所を設置し、之れが製造に従事しつゝある「カーボラダム」製造會社社長なる「イー・ジー・アツチソン」氏の發明にかゝるものにして、其の實驗を開始せしは合を去る二十

七年前の事なり。氏が當初の企畫は、晶形炭素、即ち金剛石を得んと欲せしに起因する處なり。

第一節 原料

原料は即ち煆炭、珪酸、食鹽及び鋸屑にして特に説明を要すべきものにあらず、煆炭の如きは通例「ビーハイブ」窯より得たるものを使用するを常とす。

食鹽の作用は一つは熔劑として働き、一つは調合せる原料の熔化する際生成する種々の物質を分離して表面に浮ばしむるの作用をなす。然れ共其の大部分は揮發し去るものとす

近時の研究によれば此のものゝ添加は熔劑としての効力甚だ薄きものたるを知りしが、生成物の特質を變更する事大なるが故に當今尙ほ之れを使用せり。鋸屑は爐中に於て炭化する際發生する瓦斯の爲めに、混合物中に氣孔狀の煆炭を殘留し、此の氣孔は以上の混合物の熔融する際生ずる一酸化炭素の逃避口を組成するものなれば可成的粗なるを宜しとす。此の者を附加するの計畫なき以前には此の際一時に發生する瓦斯の爲めに混合物の下層に大孔を造り、之れが逃避を促すには勢ひ其の上層の混和物を撤回するの不幸を見しものなり。

煆炭は二個の篩にて分別せるものにして、最初の篩を通過せし者は更に小分せられて細粉

となし、篩上に殘留せる粗大なるものは第二の篩に移り、此の孔眼を通過せるものは直徑二分の一乃至、四分の三寸の大きさのものにして、爐の炭心を造るに用ゆ。其の第二篩上に殘留せるものは第一篩を通過せるものと同じく小分して「カーボラダム」の原料となすなり。

砂は石英を粉碎したるものにして、其の純分九九・五%を有し、爾餘の成分は鐵及び礬土なりとす。

前記の粉末煆炭、砂、食鹽及び鋸屑は左記の割合に秤量して能く混和するものなるが、一回に五百斤を作るものとす。

煆炭 一七七斤 食鹽 九斤
砂 二六一斤 鋸屑 五三斤

以上の混合物は直ちに爐に使用し得るものにして、職工二人を使用せば裕に十個の爐に使用する原料を調製し得らる。尙一個の爐に裝填さるべき原料の量は約三萬封度にして其の内炭心を形成するに使用せらるゝ量は其の3%に當るものなり。

第二節 「カーボラダム」製造用電氣爐

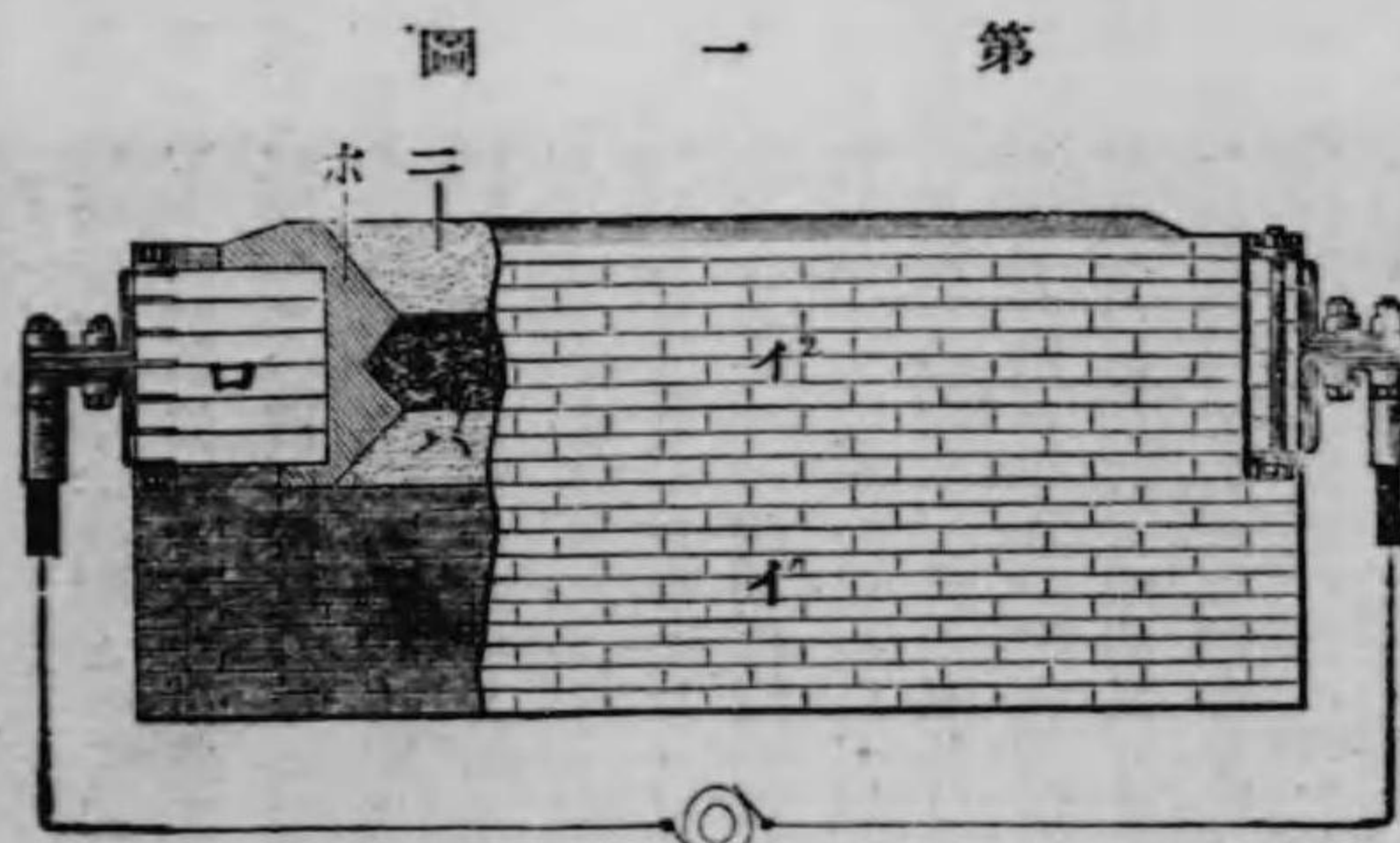
「アツチソン」氏は前述せる如き電氣爐にて

土の如きものなるを以て、炭素及び礬土の化合物と推定し、彼の「コランダム」(剛玉石)に類似せるより命名せし「カーボラダム」なる名稱は其の後既に明らかにせられたる成分よりして穩當ならざるも、兎に角此の新化合物の發明は氏を以て嚆矢とす。之れ實に一千八百九十一年の事なりき。之れと相前後して「シユテルベルグ」氏は骨炭の坩堝に珪土と炭末の混合物を入れて強度の熱を與へ、收得したるものは無晶形の物質にして炭化珪素なる事を認識したり。之れ「アツチソン」氏の「カーボラダム」と同様のものにして、其の爐中の温度は能く同品を晶形に化するの力に乏しかりしものなりき。

は以上の混合原料を装填し、之れに電流を通ずるも其の熔融を初むるの難きと、加之に其の熔化せるときは其の内部の抵抗の間断なき變化あるとより此の爐の改良を促すに至りたり。氏は大に其の研究を持續し、其の結果「モアッサン」式の弧焔爐にありては、其の熱高きに過ぎ爲めに、一旦生成せる炭化珪素再び分解せられ珪素は其の儘昇華し、炭素は黒鉛に化して其の位置に残留するを認めたりしかば、弧焔爐を廢して「ボルシャヤ」式の抵抗焔爐を使用する事とせり。然れ共其の抵抗軸心に就き種々苦心する處ありたる結果、爐の中心に炭末よりなる柱を横臥し、其の兩端には大さ一様ならざる多数の炭粉より成る電極を附着し、更に之れを連接するに電氣の良導體を以てせり。以上の如くして得たる成績は頗る良果を奏し以前の困難を排除し、現時使用せらるる「カーボランダム」製造用の爐を組成するに至りたり。

第一圖は此の爐の全長に沿へる側面と一部分の断面を示し、第二圖は之れに直角をなせる直立断面を示せり。其の兩端の壁塔は耐火煉瓦と耐火粘土を以て堅め炭素極(口)を挿入せり、此の電極(口)は四角形の断面を有せる炭素棒にして、數層に積み重ねられ、其の各層

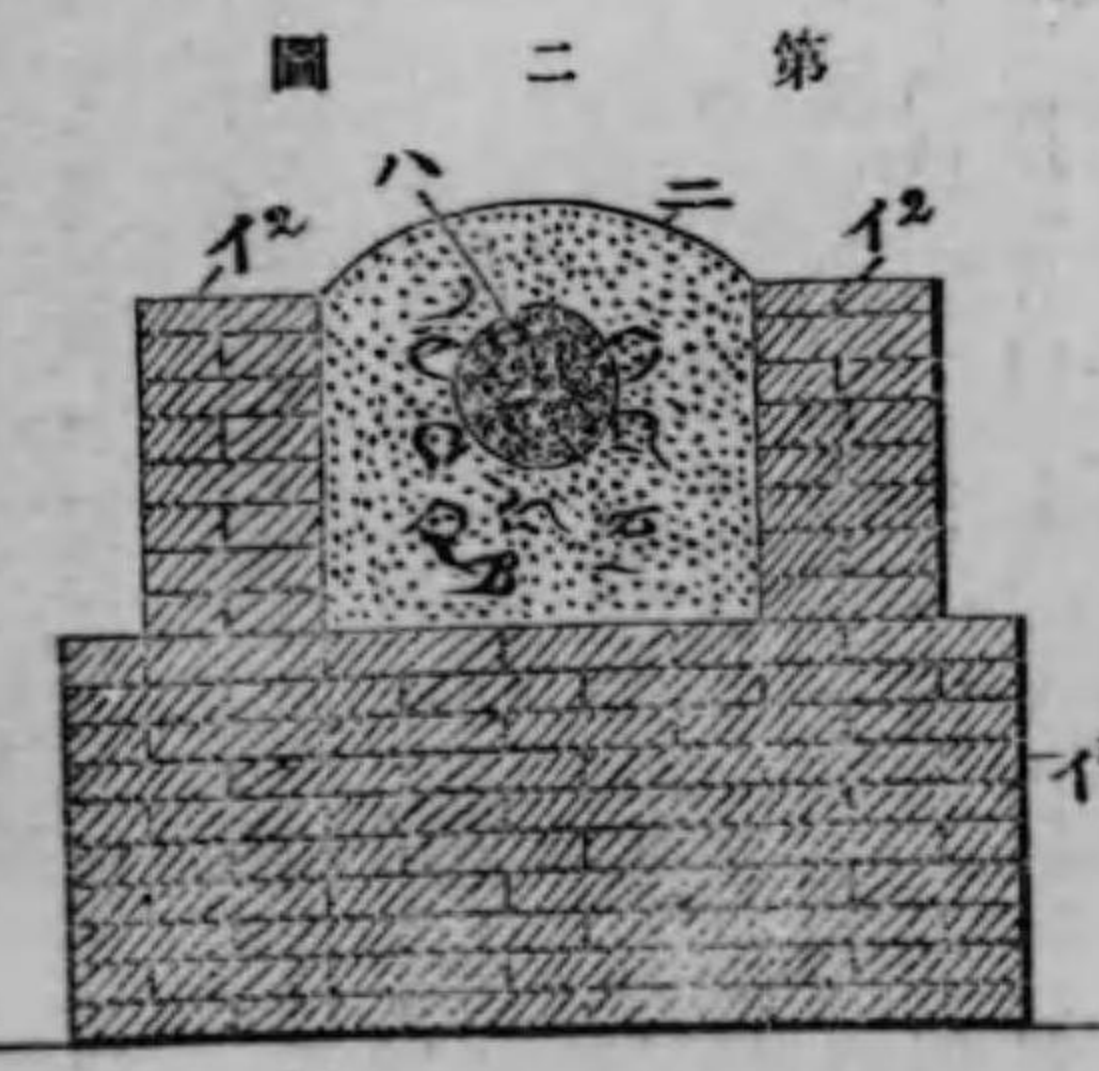
間には銅板を挿入し、以て電流通過に便ならしむるものなり(イ)、(イ)は爐の側壁にして「モルタル」を使用せずして積み重ね、一作業毎に取去る事を得るものなり。



【圖面側の爐造製ムダンラボーカ】

(二)は原料の混合物にして、(ハ)は炭素粒より成る抵抗軸心即ち粒狀炭心を示し、(ホ)は粉炭にして炭極と粒狀炭心間の電路を充分ならしむる爲めに装したるものなり。今一作業毎に此の爐を築かんには、先づ(イ)なる煉瓦臺上

に(イ)なる側壁を築き(之れを築くに結着材料を使用せず)原料混合物を凡そ其の半分の高さに填充し、其の上に炭心を作るなり、茲に於て原料と炭素極の直接なる接觸を避けんが爲めに炭極端より凡そ二三寸を隔て、爐の横断面と同大の鐵板を置き、粒狀炭心(ハ)及び原

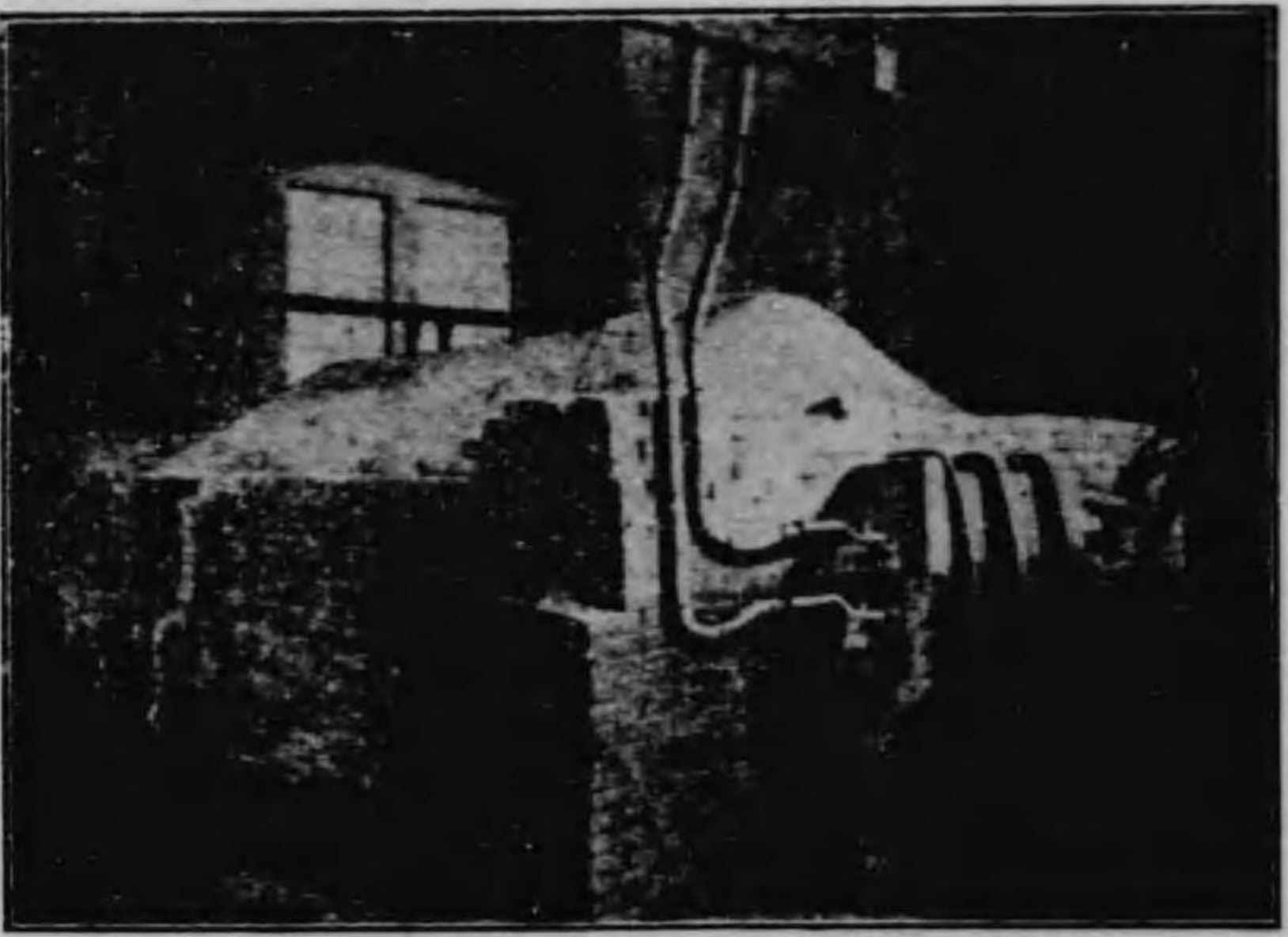


【圖面斷縦の爐造製ムダンラボーカ】

料(ニ)の一部を装し、鐵板と炭極間には炭素末を充たし、然る後此の鐵板を引き抜きて原料の殘部を爐の一杯に裝置するなり。「カーボランダム」會社の「ナイヤガラ」工場に於ては千馬力の電爐十五個にて操業しつゝありと言ふが其の全景は第四圖に示せるが如し。各爐の大きさは全長二十一呎にして其の壁

の厚さは約二呎あり。其の内容は長さ十六五呎、幅六呎、高さ五呎半なり。其の兩端壁には各二十五本の電極を挿入せり。各電極は長さ三呎、徑三吋角にして五段五列に積み重ねられ、其の兩端は壁の内外に突出す。此の外方

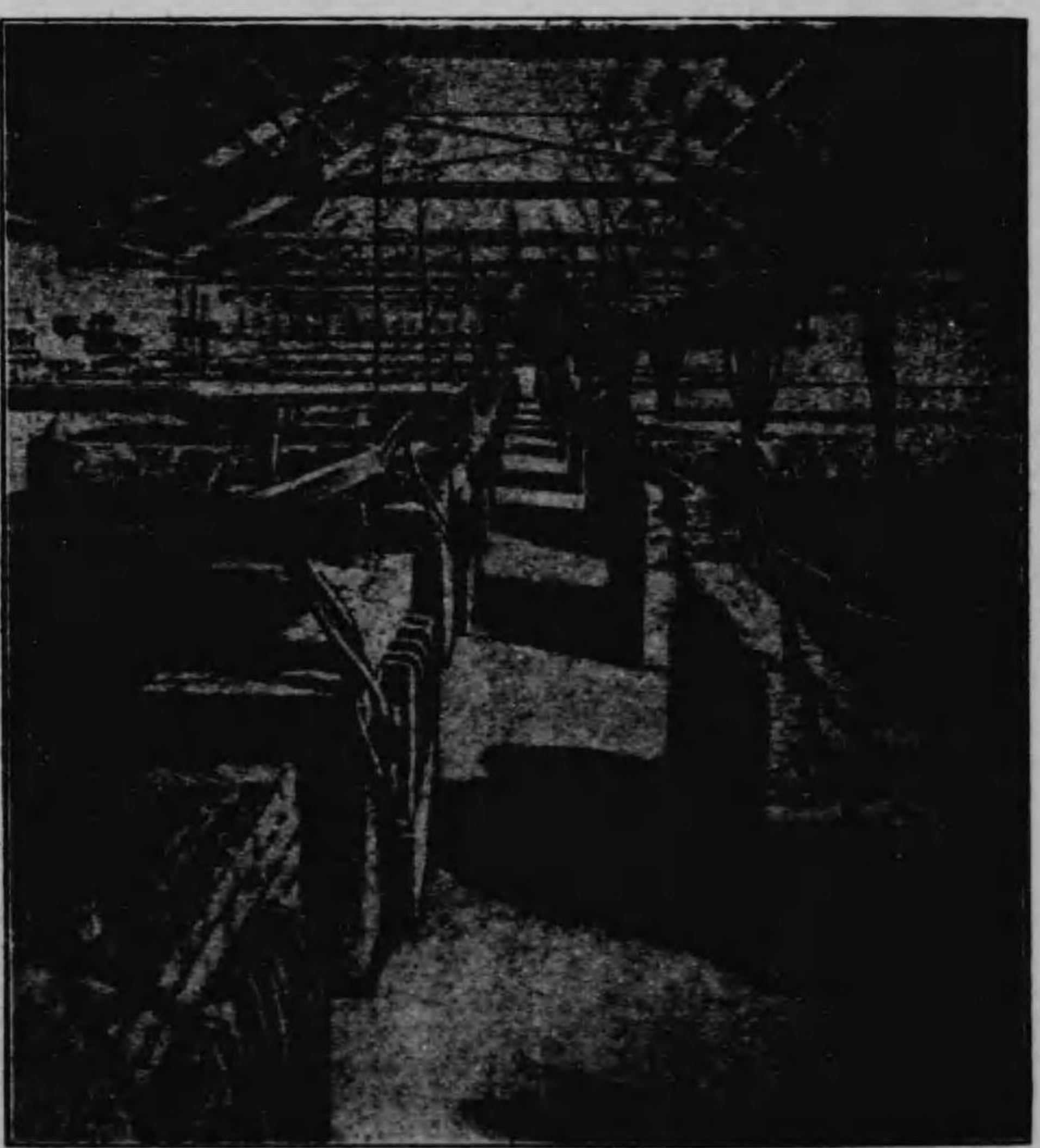
第三圖 (カーボランダム爐)



に突出せる部分は各段毎に銅板を挿み、之れを炭素極と共に緊み付け以つて電氣の導線に接続せり。而して爐内に原料を装填するの方

法は既に述べたるが如くして、其の炭心は長さ十六呎、徑二十吋なりと。同工場に要する電力は「ナイヤガラ」電力會社の供給を受け、二千二百「ボルト」の高壓に

第四圖



【景全の室爐ムダンラボーカ】

て送電せられ、同工場に於て變壓器に依りて百六十五「ボルト」に低下せらる、此の變壓器は其の容量八百三十一「キロワット」を有す。

しむるには、八平方呎の切斷面を有する銅線を使用す。此の室内の電氣を遮斷するには、水「レオス

ダット「鹽水を入れたる木製桶にして、内に鐵板を垂れ、相互の電流を切替するも一朝異變あるときは、此の鐵板を引上げれば電流を遮断す」を用ふ。此の作業の如き場合には頗る適切なるものなり。

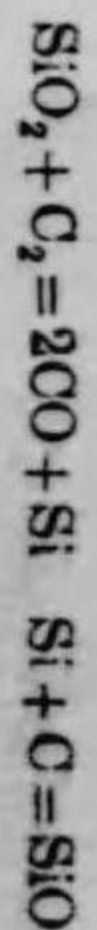
第五圖 「カーボンダラム會社の全景」



電流を爐に通ずるに方り、當初は百九十「ボルト」千七百「アンペア」の電流を要するも、

其の内部の靛炭熱せらるゝに從ひ其の抵抗次第に減少し一時乃至一時半の内には百二十四「ボルト」六十「アンペア」の如き、殆んど一定の電壓を示すに至るものにして、次に些少の修正の必要ありと雖も、此の抵抗は次第に緩和せらるゝに至るものなり。之れ炭心の周圍に一度生成したる「カーボランダム」の石盤に變じたるものが電氣傳導性を有するものなるに依るなり。

電爐に電流を通じ始めてより、凡そ二十分間を經過せば茲に一種特有の臭氣を發生するに至るべし。之れ鉅屑の炭化するに基くものにして、其の側壁に火焰を接近せしむれば爆聲を發して點火すべし、之れ爐内に於て次の方程式に示す反應の開始せられたるを示すものなり。

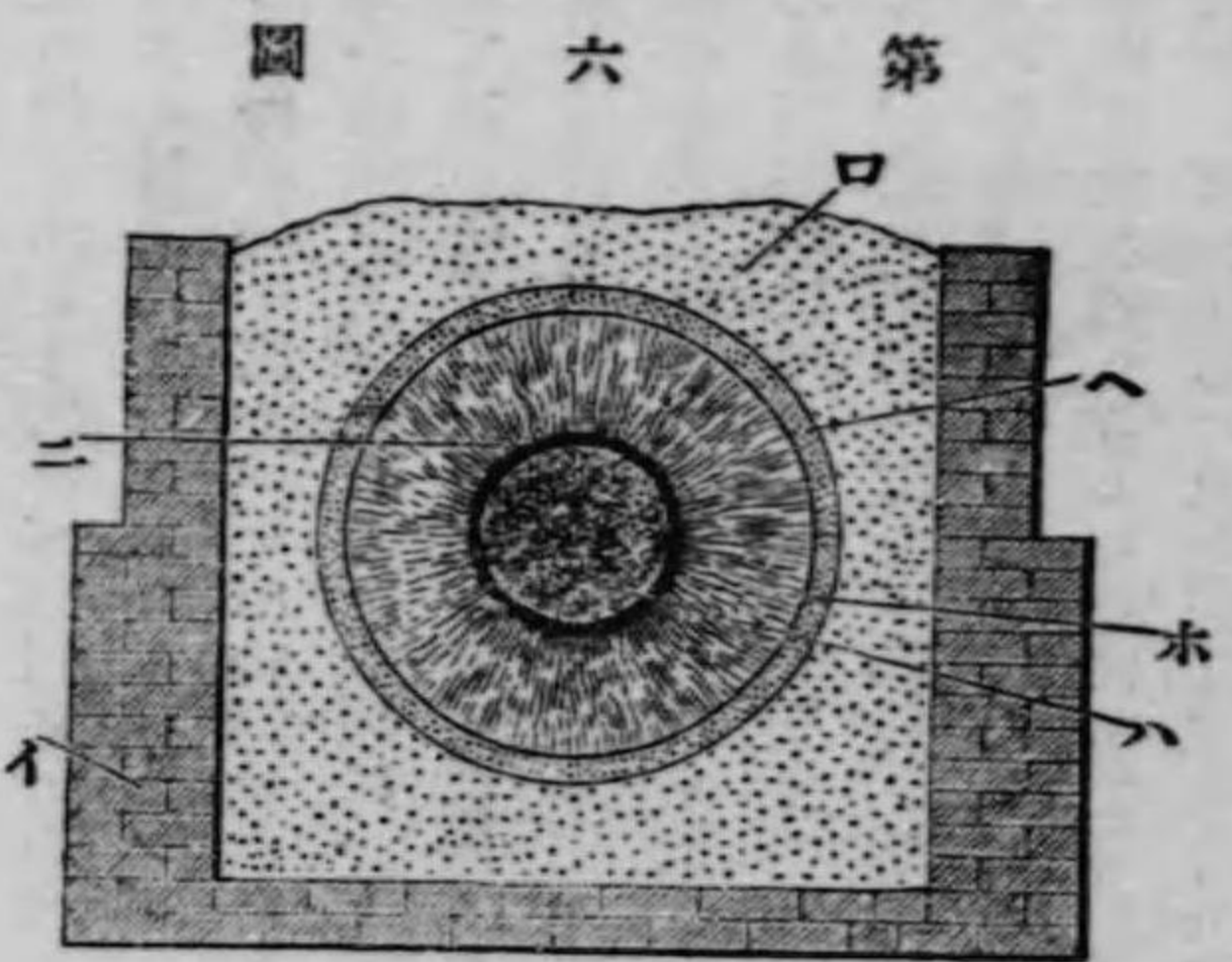


此の反應によれば一酸化炭素の逃散に起因すること明かなり。此の點火現象は最初は僅少なるも、電流通過後凡そ一乃至二時間を経過せば甚だ盛んとなり、爐の周圍は悉く火焰を以て包まるに至るべく、爐内化學變化の繼續せる間は間斷なく此の美觀を呈するなり。此の作用の全終結を告ぐる迄には此の瓦斯の發生量は六噸以上に昇るものなり。時として

作業中噴出と稱して爐内部に生じたる瓦斯が猛烈なる勢を以て白熾熱にある内容物と共に外部被覆物を破りて衝出し凄まじき音勢を發する事あり。此の時其の破裂孔附近は黄色の焔を放ちて燃へ、鐵器の此の焔に觸れたる部分には白色の附着物を見るべし。之れ即ち珪素にして、其の破裂の原因は炭心の温度高きに過ぎ一旦生じたる炭化珪素が再び分解するか、或は原料調合の際過量の砂を混用したるが爲めにして、原料の裝填の時其の外部被覆物を密になしたる爲め、昇化する珪素及び瓦斯の通竄すべき道を塞ぎたるに因る者なり。斯の如き場合に於ては、須らく先づ電流を切斷し、噴出を起したる部分に新しき原料を入れ再び電流を通ずべし。其の操業を初めてより五六時間後其の混和物間の反應の起りたるは黄色の曹達焔にて知るを得べく、且つ之れと共に此の混和物の上部に裂目を生じ、全部三時内外の陥落を見るべし。斯の如き容量の減少は此の混和物間の作用終結する迄運轉し、之れと共に尙ほ多量の混和物を其の上部に附加し、此の作業終結するの頃に爐壁の頂上まで到着せしむるものなり。尙ほ此の上更に半噸乃至一噸の混和物を過量に加へ初めより三十六時間熱したる後電流を切斷し此の作業

を停止し、然る後爐は二十四時間放置冷却せしむるものなり。

第六圖は作業後に於ける電爐の断面を表はしたるものなるが(ハ)は粒狀炭心にして、之れを圍繞して(ニ)なる環帶あり、其の外観は結晶炭化珪素に異ならざるも、其の質全く黒鉛



第六圖 「カーボランダム爐の断面」

なり。之れ粒狀炭心の周圍は其の温度高きが故に一旦生成せる炭化珪素分解して、炭素と珪素となり、珪素は昇華し炭素の殘留したるもの黒鉛に變じたり。此の黒鉛帶(ニ)の周圍にある廣き環帶(ホ)は炭化珪素の結晶にして其の色相は光輝ある紫色を呈し、其の周圍にある薄き灰綠色の環帶(ヘ)は粉狀炭化珪

素と原料の混合せるもの、其の周圍にあるものは未だ變化を受けざる原料なり。

第三節 製品

爐の冷却せる後其の側壁を破壊し、爐の上部にある柔かく、且つ變化なき混和物を取り除け、更に次回の使用に供す。此の者の成分は先きに充填せる者と大差なきも、獨り食鹽の烈熱の處にあるものは揮發し來りて著しく其の量の増加するを見る。此の下方には無晶形炭化珪素の層を見るべし。之れと共に原混合物の不變の状態にて混濁するを認むべし。此の無定形炭化物は「シユテンベルグ」氏によりて得られたるものと同様の生産物にして分析上明らかに純粹の炭化珪素たるを證せられたり。此の殻皮の内側即ち、炭心に近接せる處には綠色を帯びたる炭化物あり。此の着色は主として鐵の現存せるに歸因す。尙殻皮の外部は揮發食鹽の存在を見るべし。

無晶形炭化物は灰黑色の頗る脆弱なる物質にして、初め鐵棒にて切斷し、次に之れを掬ひ出す事實に容易の事なり。此の者は全炭化物の四〇%を越ゆるものにして其の生成するは全く此の部分の温度低きに起因するものなり。若し電流を通ずる小時間にして切斷せば其の

生産物は常に此の無晶形の者のみを得るものなり。而して此の者を再度晶形となすは頗る難事とす。

此の無晶形炭化物より、「カーボランダム」に變化せる境域を知るは實に容易の事にして、炭心の周圍に厚さ十呎乃至十二吋の層を組成するを認むべし。今「カーボランダム」の殻皮を去るに鐵を以てし、次に棒にて弛緩し以て「カーボランダム」を採掘するものとす。初め以上の殻皮を去るや其の下方に直時大の光澤ある晶形物を發見すべし。之れ即ち「カーボランダム」にして種々の虹彩を放つ、其の色は銅灰色より樹綠色を呈し半透明なり。

「カーボランダム」の下に奇麗に黒鉛の結晶せるあり。之れ一旦生成せし炭化物の過量の炭素を吸收し、其の冷却さるとき再び之れを放つに歸するものとす。彼の「モアツサン」氏により製せられたる各種の炭化物は亦此の如き性質を現出せし事を認められたり。次に炭心を組織する靛炭も其の一部變じて黒鉛となりたるもの、其の原因亦以上の者に外ならず。然れ共同様の炭心を再三使用するも黒鉛の増加は至つて僅少のものなり。

他の生成物の茲に記載するの價値あるものは「カーボランダム」に附着せる一族の羽毛様の

ものとす。之れ往時揮發性酸と見做したるも今は炭化珪素の微小のものたるを認知せらるゝに至れり。彼の「モアツサン」氏が炭素と珪素とを蒸氣狀に結合し得たるものと其の成分形狀の一致せるを見る。

一「カーボンダム」の仕上

こは單に粉碎し稀酸類にて洗滌し、次に其の粉末の如何により之れが分類を行ふにあり。今爐より採り出したる「カーボランダム」を直ちに粉碎器に送り、その粉碎せられたるものは豫め鉛板を張りたる大なる桶に一と二との比にて稀釋せる硫酸を盛り、更に蒸氣を通じて約百度に加熱せるものにて三日間處理もするものとす。此の洗滌の爲め能く除去し得られたる不純物は主に酸化鐵、樊土の如きものにして、此の桶は一度に一萬封度を洗滌し得るものなり。更に此の者を水洗し其の細小部分の水に洗ひ去らるゝものは、別に之れを集め、大なる部分は更に水を去り、小なる爐にて乾燥するものなり。斯く乾燥せるものは篩にて其の種類を分ち、先きに水に洗ひ去られたるものは之れを集め以上のものと同様の方法にて乾燥す。此の乾燥せる粉末は砥石を造り、其の他各種の製作品用に供せらる。

せざるに先つて其の上方の水を傾射し、此の者より沈降せしめたるものなり。彼の俗に「テ」ニミニートパウダー(十分粉)と稱するものは以上の傾湯せるものを十分間沈降して、其の沈降せるものを集めたるものなれば大體より云ふときは該粉末は十分間水中に浮遊せるものと見做すべきなり。

二「カーボランダム」の成分及び其性質

爐より取出され、次に洗滌せられたる「カーボランダム」は尙ほ多少の酸化鐵、樊土を含有し、之れが爲め黄綠色より青綠色の如き色を帯ぶるものとす。然れ共酸及び「ア」ルカリにて處理せる後更に酸素氣中にて其遊離炭素を燃焼し、弗酸にて其の内の珪酸を去るときは、實際上純粋と稱し得るものを得べし、其の分析結果を示せば次の如し。

品 種	珪 素 (%)	炭 素 (%)	酸化鐵及 び樊土 (%)	石 灰 (%)	苦 土 (%)	合 計 (%)
市 販「カーボランダム」	六二・七	三六・三	〇・九	—	—	一〇〇・〇〇
精 製「カーボランダム」	六二・二	三〇・〇	〇・四	—	—	九二・六
無 晶 形 炭 化 珪 素	六三・四	二七・九	—	—	—	九一・三
理論の「カーボランダム」	七〇・〇	三〇・〇	—	—	—	一〇〇・〇

「モアツサン」氏は純粹の炭化珪素を各種の方法にて調製せり。氏の發見によれば千二百

乃至千四百度に於て裕に以上のものを造り得べきものにして、初め珪素は炭素の熔劑として作用したる後、更に之れに結合し、其の餘分は熔化し去るものなり。此の熔化せる炭化珪素より結晶せるものを得らると云へり。今若し以上の元素を電氣爐にて熱するときは黄色なるか時に青玉石様青色の結晶を得、多くは全く透明なるも炭素及び珪素の蒸氣を特別の爐に於て結合せしむるときは、美麗なる殆んど無色柱狀の者を得るものとす。次の分析結果は其の製品を分析せるものなり。

炭 素	珪 素
第一 六九・八五%	二九・八〇%
第二 六九・七〇%	三〇・〇〇%

結晶形の炭化珪素は其の比重三・一にして、其の表面は滑かにして、金剛石の如き光澤を放つ。且つ其の晶形は六角晶形にして金剛石の如き光澤を放つ。且つ其の晶形の六角晶形に

屬するものたるは「レハイ」大學教授「フラチア」氏の光學上の検査によりて確定せられたり。又此の「カーボランダム」は各種試薬に不溶解性にして長時間の灼熱に何等の變化をも受けず、一時間酸素氣中にて輝赤熱に熱し其の重量を減ずる事僅々〇・四%なりとす。沸騰酸又は硫酸の作用をも呈せず。弗酸又は硝酸を附加せし者も些少の作用をなさず。硫酸は千度に至りても其の作用を遂ふする能はず。六百度に於て鹽素は些少の作用あるのみなるも千二百度に至れば全く分解せらる。苛性アルカリと熔融せば「カーボランダム」は分解し、「アルカリ」の珪酸鹽及び炭酸鹽を得るものなり。亦「クロム酸鉛」は高熱に於て分解を遂ふす。此の者の貴重なる性質は硬度の點にありとす。即ち通例硬度は九と十との間にあるものにして、夫の青玉石及び金剛石の如き此ものに依り裕に摩滅さるゝものとす。斯くの如く珪素及び炭素の如き周期率上能く近似せるものゝ結合せる化合物たる「カーボランダム」は其の性純粹なる炭素よりなる金剛石に類似せる事は頗る面白き事にして、先きに炭素より石墨を得たる状態に尙一層の壓力を加ふるときは、此の熔化せる炭素の晶形に變じ、金剛石を得るや容易の事たるべし。

此のものゝ生成温度は千八百四十度にして其の分解温度は二千二百四十度なり。機械的の強力は高熱に於ても保留す。傳熱度は粘土の五倍なり(即ち一種一度及び一秒に向つての瓦「カロリー」は「カーボランダム」は〇・〇二二、「マグネシア」煉瓦は〇・〇〇七一、「クローム」煉瓦は〇・〇〇五七、珪石は〇・〇〇二、耐火煉瓦は〇・〇〇四二) 而して「カーボランダム」には、普通の耐火劑に比して六乃至九倍の傳熱度を有す。比熱は「カーボランダム」は〇・一九にて耐火煉瓦は〇・二二四三なり、又二百乃至九百度間に於ける一度毎の膨脹率は「カーボランダム」は〇・〇〇〇〇四七なり。「マグネシア」煉瓦は十五百五十度、「クローム」煉瓦は千四百五十度、珪石煉瓦は千二百度の熱に耐へ得るものなるに「カーボランダム」は千八百二十度迄何等の變化なし。

普通の「カーボランダム」は硬度の大なると共に脆きものなるが、最近「アツチソン」氏は之れに硼素を加ふるときは著しく之れを堅牢ならしむるを得とせり。即ち其の材料を混合する割合は稍々廣く之れを變更し得るも其の一例を擧ぐれば珪砂六十二・五七分と炭素三十七・三分(略々〇・〇〇の割合)との混合物と無水

硼砂二十一分と炭素十二分との混合物とを作り、前者九十二分に対し後者八分許りの割合にて之れを混じ、之れを「カーボランダム」爐に於て空氣を避けつゝ熱すれば(其の模様は「カーボランダム」製造の場合と同様なり)生成物の一部は結晶性にして薄き鋭き縁を有する板狀をなし、黑色にして「カーボランダム」に見るが如き光輝なきも「カーボランダム」と同等以上に硬く比重は三・二四六にして、「カーボランダム」に近く熱すれば分解して黒鉛を留め、又一部は塊狀をなして一部熔融したるものゝ如く、結晶性のもも塊狀のものも共に堅牢にして脆からざるを、其の特性とし、其の硼素は珪素並に炭素と化合して存するか、又は炭化硼素をなして炭化珪素に混じて存するか、又は他の化合態にあるか不明なるも、硼素を含む事少なきものにして、上の如き性質あるものありて珪砂と炭分と作用するとき無水硼酸何等の作用をなせるものなるべく、之れと同様の作用をなすもの他にあり得べけんかと「アツチソン」氏は言へり。「カーボランダム」の用途等に就ては第一工業藥品の項参照すべし。

第六章 諸種の珪素化耐

火材料

第一節 「シロキシコン」

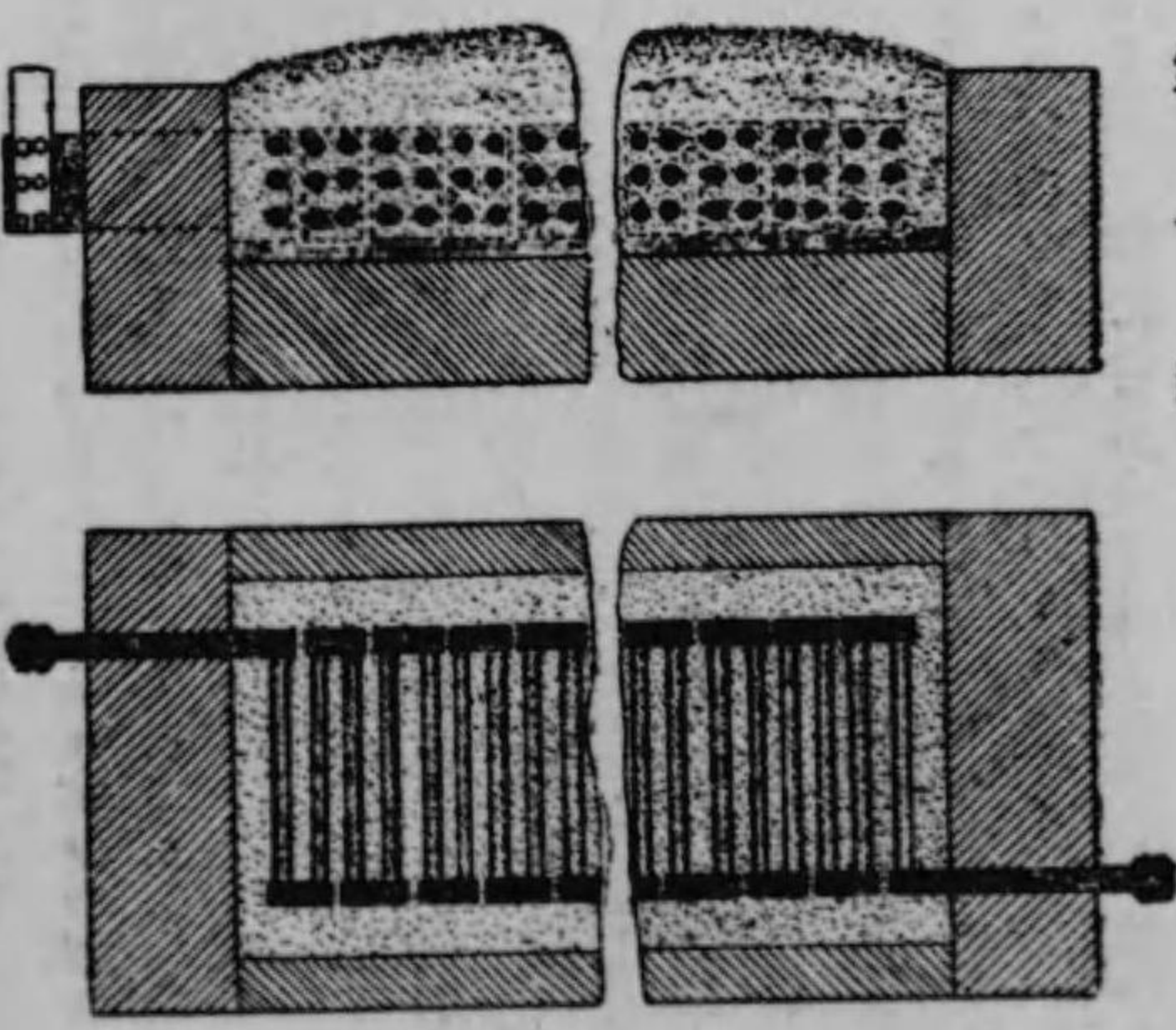
「シロキシコン」なる名稱は珪素、炭素及び酸素の化合物に對する名稱にして、其の一般分子式は $\text{Si} \times \text{O} \times \text{O}$ を以て表はされ、炭素と珪素との混合物を電氣爐の高温にて加熱する事により造らる。而して此の場合珪酸の全部と化合し、炭化珪素を生成するに足る量の炭素の存在せざる事を必要とす。此の物質は一九〇二年「アツチソン」氏によりて發見せられたり。

「アツチソン」氏は前説せるが如く珪、炭二素の混合物を電氣爐中にて熱し「カーボランダム」を得る事を發見し既に盛んに製造し居たり。其の後同様電氣爐にて少しく方法を變すれば人造黒鉛となる事を發見し、之れ又製造し居る事なるが猶ほ其の後の研究によりて「カーボランダム」を製造するには炭素の混入量十分なる事を要し、其の量は珪素を遊離せしむる爲めに一部消費せられたる後猶ほ殘存する炭素が、此の遊離珪素と化合するに足る丈なる事を知り、炭素の量若し之れより少な

き時は酸素尙ほ殘存し、遂に珪、酸、炭の三素の化合物を生ずるを見たり。而して此の時得る處の化合物は即ち此の「シロキシコン」なりとす。此のもの、普通のものの分子式は Si_2O_3 にして疎鬆なる粉狀灰綠色の無晶形物質なり。

「シロキシコン」を初めて製造せしは「ナイヤガラ」動力會社の所有地内にて「アツチソン」黒鉛會社の工場に建設したる電氣爐にして、此の爐の大きさは長さ三十尺、幅八尺、高さ凡そ六尺なり。即ち「カーボランダム」用の爐よりは大なれ共、黒鉛製造用の爐よりは短かし、周壁は耐火煉瓦積みなれ共、漆喰を用ゐずして單に積み上げたる儘のものなり。製造用の原料は炭粉、砂、鋸屑の混合物にして、鋸屑は有孔性ならしむる爲めに用ふるものとす。電流は右の爐に對し一千馬力を使用せり。猶ほ同氏の實驗によれば、爐の温度は「カーボランダム」製造の場合より低くするを要す、然らざれば既に生成せる「シロキシコン」を分解して珪素の蒸氣と一酸化炭素とを發生し。一方に「カーボランダム」を殘留するに至るべしと。猶ほ詳しく之れを言へば「シロキシコン」は千五百乃至千五百五十度にて、「カーボランダム」は千八百五十度以上、人造黒

鉛は猶ほ高き温度に於て生成するものとす。故に千五百五十度以上に至れば「シロキシコン」は最早生ぜざるなり。「カーボランダム」製造用の爐は其「コーア」一本なれ共「シロキシコン」製造用の爐は第一圖に於て見る如



第一圖 並列式コーア電氣抵抗

く其の「コーア」は黒鉛化せる多數の炭素棒を黒鉛板に取り付けたるものにして、圖によりて明らかなる如く、炭素棒の一部は直列に一部は三段に並列に連結せらる、故に各棒は

通過全電流の三分の一を負担する事となる。此の黒鉛板は爐底耐火層の上に支持せらる。前記の混合原料(炭素一分、砂二分)を此の「コーア」の周圍に裝填して、電流を通過すれば遂に「シロキシコン」に變化すべし。此の爐は「アンチソン」氏の考案になり、特許によりて保護せらる。斯くして過熱さるゝ危険を避け、多量の原料を殆んど均一なる温度に加熱する、良好なる生成率を以て「シロキシコン」を製造し得べし。爐の冷却後、側壁を取除けば「シロキシコン」は寬く固結せる灰綠色塊となりて「コーア」の間より容易に掻き取る事を得れば、之れを粉砕器に掛け、四十番の篩にて篩分けを行ひ樽入となして市場に販賣せらる。

此の者は水を加へて捏り合せば自から固結するの性あり。如何なる形状にも造り得るものにして、結合剤を加ふるを要せざれ共、去りとして粘土を混合して使用するを妨げず。故に通例は一割乃至二割五分の粘土を加へて使用する如くせり。用途は爐或は「コンバーター」の裡張り、坩堝、高爐、風口等の材料となし得べし。此ものは酸性又は鹽基性の熔滓に作用せられず、尙ほ熔融鐵によりて溶解せられず。故に従來使用せられし珪酸、苦土、耐火

粘土等の混合物に代用せらる。其の耐火度は空氣中にありては約千四百七十度なるがそれ以上で熱せらるゝときは珪酸と炭酸瓦斯とに分解すべし。然れ共之れより以下の温度に於ては如何なる火焔及び燃料の作用を受くるも少しも損傷する事なく、油を燃料として使用する場合は別して大効を奏すべしと。

第二節 「シルフラックス」

固態炭素に珪素又は珪酸蒸氣を作用せしむるときは炭化珪素を生成すべし。此の成品は原料として使用する炭素其の儘の形状を存し、其の性質は全く「カーボランダム」と異なるものにして、商業上「カーボランダム」と珪素化したる炭素の斯る製品とを區別する爲めに「カーボランダム」會社の「トーン」氏(發明者)は「シルフラックス」なる名稱を與へたり。其の製品の性状及び特性等は生成温度に大なる關係を有す。例へば炭素を「カーボランダム」製造爐の温度千五百五十度乃至千八百二十度の範圍にある無晶形物質生成環帯に於て加熱して得たるものは、其の外観無晶形にして、高度の顯微鏡を用ふるに非ずんば結晶性の生成物は認むる事能はざるなり。其の色相は黄色にして、切斷面を見るに光澤な

し。然れ共若し爐の温度千八百二十度乃至二千二百二十度の範圍内にある結晶質の生成環帯にて加熱して得たる成品なるときは密度大にして明かに結晶性なり。其の斷面は金屬光澤を有し、銅黑色なり。「カーボランダム」製造爐内に於て炭素の珪素化さるゝ層の厚さは、主として反應時間及び爐内に存在する珪素蒸氣の濃度に依るものにして、反應をして完全ならしめんとせば、珪素蒸氣を大過剰に存在せしめ、尙ほ炭素と珪酸との混合割合は「カーボランダム」製造の場合に於ける理論量よりも珪酸量を過剰に混合し置くべきものとす。純粹なる珪素を以て正規の條件下にて得たる最厚の生成層は約二分の一呎にして、又炭素と「カーボランダム」とより成る物質を原料とするときは、容易に可成り厚き「シルフラックス」の層を得るものとす。

無晶形帯及び結晶帯に於て造られたる二種の製品の化學分析結果は何れも炭化炭素なる事を示し、顯微鏡的試験の結果も、亦總て炭化炭素の代表的六角柱結晶なる事を示したり。次に「シルフラックス」の分析成績表を表記せり、就いて見るべし。

シルフラツクスの分析成績表

炭化珪素 (SiO ₂) (%)	珪酸 (SiO ₃) (%)	遊離炭素 (C) (%)	酸化鐵及 び礬土 (Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃) (%)
九三・三三	一・一四	一・七一	三・八四
九一・〇三	四・六三	一・一六	三・九四
九三・三九	〇・七五	二・四二	二・〇七
九六・八六	〇・九四	—	一・四二
九四・一九	三・一〇	〇・四八	一・六二

一は「カーボランダム」爐の無晶形帯に於て生成したる「シルフラツクス」、二は同爐の結晶帯に周邊の生成したる「シルフラツクス」、三同上、四「シルンダム」、五同上、なり。

炭化珪素殘渣の分析の結果は總ての場合に於て、炭素及び珪素の含有量は正確に炭化珪素としての分子量の割合を示し、疑ひもなく以上の方法によりて珪素化されたる炭素は如何なる名稱を有するとも、何れも珪化炭素なる事明らかなり。

炭素を適當なる期間珪素蒸氣又は熔融珪酸の作用を受けしむるときは、炭素は「カーボランダム」爐に於ける場合の如き同様の状態に珪素化せらる。然れ共此の際の成果物は純粹なる珪素を種々なる割合に含有する「カーボ

ランダム」として得らるゝものなり。故に「カーボランダム」と珪素とは相互に種々なる割合を以て融合するものゝ如し。而して珪素を特に含有する「カーボランダム」は機械的及び電氣的特性に變化を來すべし。

珪素製造爐中に於て炭素粒が受くる以上の作用は十分に研究すべき要あるものなり。第一帯生成物(E)は帶綠黄色にして強靱ならず容易に破碎し得べし。然れ共硬度は甚だ大にして其の電氣傳導度は小なり。弗化水素及硝酸にて處理する時は鮮黄色の不溶性殘渣を得。其のものは明らかなる結晶形にして無晶形物質を含有せず。高度の廓大顯微鏡に依るときは微小なる分子のみの結晶形にして無色なり。

第二帯の生成物(F)は一樣に緊密なる灰色物質となりて原「カーボランダム」と全く同一の形状のまま、殘留するの事實なり。若し炭素の蒸氣張力が大なりしならば、斯くの如き「カーボランダム」の結晶と同一型の黒鉛の假品が殘されざりしならん。それ故に炭素蒸氣と珪素蒸氣の結合によりて大なる結晶が生成するものなりとの理論は首肯する事を得ざるべし。

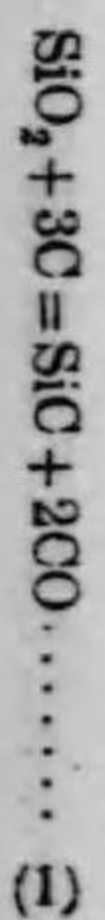
成分	第一帯 (%)			第二帯 (%)			第三帯 (%)		
	遊離珪素	炭化珪素	鐵	遊離珪素	炭化珪素	鐵	遊離珪素	炭化珪素	鐵
遊離珪素	七・四	九・〇	〇・三五	三・三七	六・三	〇・四三	二・〇	七・七	〇・九三
炭化珪素	—	—	—	—	—	—	—	—	—
鐵	—	—	—	—	—	—	—	—	—
アルミニウム	—	—	—	—	—	—	—	—	—
石灰	—	—	—	—	—	—	—	—	—

右製品の分析結果を挙げれば次の如し
 硝酸及び弗化水素にて處理して得たる殘渣の成分
 其の製品の物理的性狀次の如し

製品の比重	殘渣の比重	電氣立方形抵抗(オーム)
二・九二	三・二六	—
二・八八	—	一・八〇
三・一〇	三・二六	九三〇

從來知られたる「カーボランダム」と新製品「シルフラツクス」との區別を明らかに了解せんとするには「カーボランダム」爐の反應に就て深く考究すべき要あらん。

「カーボランダム」爐に於ける炭素と珪酸との反應成果物としては珪酸と炭素との種々なる混合割合、温度、壓力及び、其の他の狀況の異なるに従つて炭化珪素、珪素、一酸化珪素、「シロキシコン」、黒鉛及び此等の混合物又は變性體を生成すべし。「カーボランダム」爐に於て炭素上に珪酸蒸氣が作用して「カーボランダム」の生成し始むるは約千五百五十度なれど、斯の如き初期の製品は常に珪酸を含有するも、一般に「シロキシコン」として又は珪酸と炭化珪素との混合物或は固溶體として一定の化合物の如く見做される共、弗化珪素及び硝酸にて處理するときは、珪酸及び珪素を失ひて無晶形質の炭化珪素のみを殘留す。「カーボランダム」爐が高温に達したるときは次の反應式に示す如く完全なる變化を惹起するものなりとせらる。

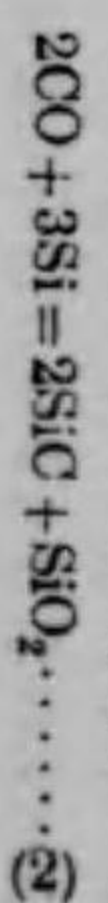


此の方程式は「カーボランダム」爐内の化學反應を説明すべき唯一のものなりとして一般に信ぜらる。而して「カーボランダム」の生成に關する尤も重要な他の化學變化の事實の如き及び爐の總ての現象を完全に説明すべき原理なりとして怪むものなかりき。

此の(1)式は單に炭素が自らと同一形の「カーボランダム」に變化すべき事を示すのみにして、炭素原形よりも大なる結晶の生成する事に就て何等かの説明を得んとするは不可能なり。故に大結晶生成の理は炭素及び珪素が何れも蒸氣の状態にて存在するときに結合する事によるものなりと見認するにあらざれば説明し能はざるべし。

炭素及び珪素が蒸氣又は瓦斯狀にて混合し、爐内の空洞部に於て結晶の生成する如く結合したる場合には、尤も完全なる且つ大なる結晶が得らるれ共「カーボランダム」爐の温度及び蒸氣壓に於て、炭素の蒸氣張力極めて小なる事は既に明らかなる事實なるが故に、炭素を斯くの如き状態に於て酸化せしむる事は不可能なり。そのみならず更に不可能なる事を證明するは、高温にありて「カーボランダム」は分解して珪素は揮發し、炭素のみが黒

鉛となりて原「カーボランダム」と全く同一の形状のまま、殘留するの事實なり。若し炭素の蒸氣張力が大なりしならば、斯くの如き「カーボランダム」の結晶と同一型の黒鉛の假品が殘されざりしならん。それ故に炭素蒸氣と珪素蒸氣の結合によりて大なる結晶が生成するものなりとの理論は首肯する事を得ざるべし。



一酸化炭素及び珪素又は珪酸蒸氣が爐内に過く存在する事は既知の事實にして、従つて方程式(2)に示せる反應の方向及び平衡状態となるべき關係等は反應物質の濃度、壓力及び温度によりて異なり、低温度に於て起る反應は正反應にして發熱性なるべく、此の反應は結晶體に於て起り、第一反應によりて生成したる小結晶をして大なる結晶とならしむべし。之れに反し爐の尤も高温なる部分に於ては逆反應を起し、生成したる「カーボランダム」の局部消失の現象を來すものにして、此の現象は軸心に隣りする結晶帯の周邊に於て珪酸蒸氣によりて作用されたる爲めに「カーボラン

ダム」の尖鋭なる外形を失ひたる結晶あるを觀察さるべし、尙更に爐瓦斯の流通の爲めに結晶塊を通る穴の穿たれあるを見るときは、上記(2)の方程式に示す反應を理解するに充分にして、又實驗の上に或は工業上實際に「カーボランダム」は珪酸蒸氣によりて分解され或は酸化せしむる事を得べく、此の原理は既に珪素の製造に利用されつゝあるなり。

反應第二は「フィツチゼラルド」氏の「カーボランダム」が再び結晶を繰返す現象に就ての研究によりて更に確實に證明され、再結晶の現象は一酸化炭素、珪酸及び珪素の大氣中に於てのみ起り、純粹なる一酸化炭素氣中に於ては熱の作用のみにては「カーボランダム」の結晶する事を再び繰返さしむる事は不可能なりとせられたり。

「シルフラツクス」生成の場合に上述の「カーボランダム」生成の理論を應用し、比較考查するときは生成の方式に於て根本的に異なる事を知るべし。即ち「シルフラツクス」の生成物は主として方程式(1)に示す反應により原形のまま炭素上に珪素蒸氣が作用して、生成するものにして、瓦斯狀の炭素化合物より生成するものにあらず、それ故に「シルフラツクス」の結晶は甚だ細微にして緊密なる聚

合體なり。

「カーボランダム」の大なる結晶の生成には瓦斯の流通し得べき空洞部のある事を必要とす。而して「カーボランダム」爐の此の空洞部が方程式(2)に示す反應を遂行するに充分なる温度に近く加熱せられたるときに於て尤も大にして完全なる結晶が生成すべし。

故に「シルフラツクス」を生成せしめんとするに、炭素填充の密度をして最初に生成したる炭化珪素によりて氣孔を殆んど完全に満し。更に瓦斯の流通を甚だ徐々にし通過をも亦困難ならしむる如くするときは、方程式(2)に示す反應をして或範圍に迄制限する事を得、之れによりて細微にして緊密なる組成を有する「シルフラツクス」を造る事を得。

斯くの如く「シルフラツクス」は結晶性の聚合體なれど、之れに反し「カーボランダム」は結晶なるか、又は結晶の聚合なり。「シルフラツクス」の工業上の用途は耐火材料、電氣式加熱器用材料及び化學工業用諸材料として、大なる範圍に涉り適當にして、「カーボランダム」が有する總ての熱的及び化學的作用に耐ふる利點を有するのみならず、尙ほ大なる密度と強靱なる美點とを兼有するが故に、小器物の細工に用る得べく、高温度計

用管の如きは長さ二十四吋のものを製出したリ。特別な構造の爐を用ゆる時は特別な耐火用器物及び化學用器械の尙大なる形狀の細工をなすを得、殊に酸類蒸發皿として用ゐらるゝ如き低き膨脹係數と、高き熱傳導性を有する適當なる密度の材料として「シルフラツクス」は満足なる結果を與ふべし。

第三節 「シルンダム」

「カーボランダム」が熱及び酸化劑によく耐ゆる事は前説せる如くなるが、屢耐火材として使用せらるゝと雖も今日市販の「カーボランダム」は結晶狀或は粉末にして適當なる結合劑を附加する事によりて初めて所要の目的に供する事を得るものとす。然れ共既知の結合劑中一として高熱に於ては熔融し、電導體に變化し、著しく電氣抵抗を減じ終に電解せらるゝに到らざるものなし、「モアツサン」氏は既に古くより熔融せる炭化物を利用し所要の目的に供せんと欲せしも成功を見ざりき。在「フランクフルド」なる「プロイハイヌ」會社技師「ペーリング」氏は終に「カーボランダム」製造用電氣爐に於て、「カーボランダム」製造の際よりは著しく炭素量を減じ、單に化學反應に依つて混合物中の無水珪酸の還

元せられて珪素を遊離する程度に止まらしめ、發熱の中心たる電氣抵抗心に「コークス」塊を用ふる代りに、所要の形狀の炭素塊を用ゐ、之れを著しく強熱に保持すれば、自熱狀態になりし珪素は空氣の不存在に於て瓦斯體の珪素に觸れて結合し、其の表面より徐々に珪素を吸収して、一種の「カーボランダム」に變化する事を發見し、之れに「シルンダム」なる名稱を與へたり。「シルンダム」に二種あり、其の一は約千九百度にて生成せるものにして鋼灰色を呈し、其の組成は極めてSiO₂に近し、其の二は比較的低温なる千六百度にて生成し、石盤石様綠色を呈し、組成はSiO₂CO₂なり。「シルンダム」は二千二百度以下にては分解せず、それ以上の温度にては珪素は蒸發し黒鉛を殘留す。

其の生成の變化を見るに、珪石が炭等炭素にて還元せられて發生せる珪素の蒸氣が固形炭素、或は黒鉛の物體內に侵入し、化合して鋼灰色の「シルンダム」を生ず。之れ約千八百度に於て起るものなり。此の温度以下にては石盤石様の「シルンダム」を生成す。之れ恐らく珪素蒸氣及び、一酸化珪素の侵入に因るものならんか。「シルンダム」の生成に必要な諸條件は次の如し、

一「シルンダム」生成の温度は千三百度以上なり。
二約千八百度迄の間にては石盤石様の綠色「シルンダム」生成す。
三千八百度以上にては鋼灰色の「シルンダム」を得。
四二千二百度以上に繼續加熱せば黒鉛を殘留して分解す。
五「シルンダム」化せる層を多く得んとするには加熱時間長き程よりし。
六物體を裝料中に曝露せしむるよりも、裝料中に埋めたる方「シルンダム」化の程度完全なり、

温度	石盤石様綠色「シルンダム」 (一立方耗に付「オーム」)	鋼灰色の「シルンダム」 (一立方耗に付「オーム」)
二〇〇	〇・一五二二	〇・二二九一
一五〇	〇・一四九一	〇・二二七八
一〇〇	〇・一四五七	〇・二二一八
二〇〇	〇・一四二九	〇・一九五八
二二五	〇・一四一二	〇・一八〇九

其の硬度極めて硬く「モール」氏度にて約九なり。其の比重は二・九乃至三なり、製造者の異なる種々なるものの比較を示せば次の如し。

品 種	比 重	硬 度
「トーン」氏の「シルフラックス」	二・九六	九以上
「ボエーリング」氏の「シリンドラム」	二・九七	九
「カツカー」氏の「シリンドラム」(緑色)	二・九二	八乃至九
全 上 (銅灰色)	二・九四	九以下

其の試薬に對する抵抗を見るに次の如し。千百度迄は酸素、窒素、水素に犯さるゝ事なく、珪酸曹達、硼砂、鹽酸加里と硝石、酸性硫酸加里、水晶石、重クロム酸加里と共に熔融するとも侵さるゝ事なし。炭酸曹達、苛性曹達、苛性加里と共に空氣の存在に於て熔融するときは分解せられて珪酸曹達と炭酸瓦斯とに分解す、鹽酸、硝酸、硫酸、鹽酸と硝酸、クロム酸と硫酸、熔融硼酸等に侵蝕せられず。市販の「シリンドラム」が弗化水素酸或は其れと硝酸との混合酸に侵さる、遊離珪素と珪酸との存在によるものなり。純粹なる「シリンドラム」は此等の酸に侵さるゝ事なし。熔融硫酸は作用なきも、過酸化曹達は侵して炭酸曹達と珪酸曹達とに變ず。酸化鉛は亦酸化して炭酸瓦斯と鉛とを生成す。熔融「ナトリウム」も侵せども其の作用は過酸化曹達の生成に因るものならん。充分純粹なる「シリンドラム」の組成は次の如し。

理論數	實 驗 結 果	銅灰色「シリンドラム」	石盤石様綠色「シリンドラム」
珪素	三九・三九	六九・五三	六三・二二
炭素	—	二九・八八	二七・八五
		SiO ₂	SiO ₂
		七〇・二二	七三・八八
		二九・七八	二七・〇九

之れを以て銅灰色のものは組成に於て「カーボラシム」と同様にして又化學的性質も似たるを見たり。性來分解の温度も殆んど同一なり。或物理的性質が一見異なるが如きも、之は測定法の異なるに依るなるべし。要するに銅灰色のものは「カーボラシム」の一種なり。「シリンドラム」は高温に於て電氣良導體なるが故に電氣加熱装置として有要なるものなり。其の抵抗力は殆んど炭素の六倍なれ共、温度係数は消極的にして、温度の上昇と共に其の抵抗力を減ず。然れ共其の係数は甚だ小なり。攝氏千度に於ては其の抵抗力は其の組成によりて常温に於けるものゝ約二分の一又は三分の二なり。「シリンドラム」製品は千六百度の高温に於て長時間放置するも結晶するが如き變化なし、又短時間に於ては千七百度以上の高温にすら耐ゆるも元來如此高温に達すれば珪素は揮發し、珪酸の白色蒸氣を生じ、同時に炭素は黒鉛となりて殘留す。「シリンドラム」は白熱に加熱せられ得、且つ之れを直ちに冷水中に投ずるも龜裂を生ずる事なし。又電解作業に於て電極として用ゐ得るべし。然れども單一に鹽化曹達の電解作業に用ゐらるべきや否やに就ては未だ實驗上

解決せられず。空氣は高温に於ても「シリンドラム」に對して僅かに其の表面に珪酸の皮膜を形成せしむるのみにて内部に及ぶ事なし。

「プロイハイム」會社に於ては、此の「シリンドラム」を以て電氣加熱装置の白金電氣抵抗器に代へて盛んに製造使用しつゝあり。此の種抵抗器は豫め強電流を用ひ空氣中にて赤熱に保持し、其の含有せる不變化炭素を悉く酸化せし後使用さるゝものなり。

近時又「カーボラシム」會社の「トーン」氏は若し器物を炭素のみを以て製せずして、炭化珪素及び炭素の混合物を以てせば其の製品は種々の多孔性及び抵抗を有するものたらしむる事を得べしと言へり。例へば粉碎せる炭化珪素及び炭素の混合物を「ターム」膠或は珪酸ソーダの如き凝着劑と共に混和し、適宜の形式を製し、濕氣及び揮發物を除去したる後電氣爐中に置き炭素及び珪酸の混合物を以て被包し、「カーボラシム」の生成温度に於て加熱するときは、此の高温により珪酸及び珪素の蒸氣を生じ、器物中に著しき勢力を以て侵入すべく、而して此等の蒸氣は器中の炭素と相反應し遂に炭化珪素に變化せらる、此の方法によるときは、器物は緻密にして堅實な

る形式となるものなり。

第四節 「シリット」

「カーボラシム」に對する特許の有効期限消滅するに及びて歐洲に於て製造せらるゝ量甚だ増加し來り、其の用途も從來の如く單に研磨劑としてのみならず、之れを一の還元劑として使用し、又珪素製造の一原料とするに至れり。最近に至りては之れを電氣式加熱材料に供せんとし、之れに棒狀、板狀又は管狀の如き所要の形狀を與へんとせられしも通常の結晶質の「カーボラシム」は此の目的に對し便利なるものにあらずして膠着劑として粘土の如きものを使用せんとせば、其の少量にては其の目的を達する能はず、充分に成形し得る量に之れを用ふれば成品は多孔性に於て其の強さを失ふのみならず、電氣的抵抗の増加甚だしく所要の目的を達するに甚だ困難なるを以て電導度を損する事なく、強緻なる且つ機械的及び化學的に抵抗力大なるものにして、加之高温にて耐へべき成品を「カーボラシム」より作らんとするの考案は千九百四年以來種々の人々によりて公にせられしも一として充分なるものなし。例へば「エグリー」氏の發表せるものは「カーボラシム」

「シリット」と稱するものは獨逸特許によりて保護せらるゝ「カーボラシム」を主として作られたるものにして、珪素と炭素との混合物を樹脂又は「パラフィン」の如き膠着劑を以て形成し、一酸化炭素又は炭酸瓦斯の氣中にて焼成せるものなり。其の加熱温度千四百乃至千五百度のときは

$$Si + CO + C = SiCO + C \dots \dots (1)$$

なれ共、千六百度乃至千七百度とするときは

$$SiCO + C = SiC + CO \dots \dots (2)$$

となりて炭化珪素を生ずべし。

第二の反應は電氣爐を用ふるを最可とし、初めの反應に於ては尙ほ遊離炭素等を含めども電氣爐加熱によりて全く炭化珪素となるべし。然れ共第一反應に際し通常過剰の炭素を使用するを以て、第二反應の生成物中にも亦炭素を殘存す。而して完成せるものは一部は

炭化珪素にして、一部には尙ほ第一反應による酸素を含める炭化物を含有す。第二反應を起さしむべき炭素は、即ち第一反應により來るものにして、一酸化炭素、珪素の外炭素の現存せしむるの必要は、後者の還元は甚だ高温にして約二千八百度に於て初めて成立するものなれば、斯る高温に於ては珪素は飛散するを以て成形物となる事能はざるを以てなり。

前記の如くして得たるものは工業上甚だ必要なる性質を有し均一にして僅かに多孔性組織を有し、温度の急激なる變化も別に有害なる作用を及ぼす事なく、且つ甚だ硬きにも係はらず、種々の工作を施し得る性ありて、削、切、研磨等隨意に行ふ事を得べし。加之千四百度以下にては全く熱に抵抗し得る美點を具す。「シリット」を以て作れる物體の此の抵抗は三千乃至九千九百乃至二百二十度間に於ては千乃至四千にして、千乃至九百度に於ては殆んど變化する事なし、故に之れを加熱用として使用するに最も可なり。「シリット」加熱器は一の枠に「シリット」にて作れる管を直列又は併列に併べたるものにして、多數の管を併列式に装置せるものは電壓の不定に對し大なる障害を蒙る事なく

効率大なり。「シリット」加熱器の便なるは電氣加熱器の有する清潔、安全、無臭、衛生的なるは勿論として、尙ほ長時間の連續使用に耐ふる事にして、加熱管の周圍を「カーボランダム」を以て包めるものは四十五「ポルト」七「アンペア」の電氣を使用し、千二百五十乃至千三百度に保たしめ七十五時間の長時間に亘り使用せるに別に損傷を被むる事なかりしと云ふ。尙ほ千四百五十度にて五時間の使用に耐へたりと云ふ。

「シリット」は其の用途及び製造法によりて一號、二號及び三號と區別せられ、一號は主として加熱用に供せられ、二號も三號と同じく酸類に對して全く作用を受けず、又鹽素に對しても毫も犯さるゝ事なし、故に電解曹造其の他の鹽化アルカリの電解用として最も適當なりとす。發生期の酸素が炭化珪素を犯すの疑あれ共、之れを實用に供したるに格別の變化を認めず。

「シリット」三號と稱するは炭化珪素の外、珪化「カルバゾート」(C₂O₂)を添加せるものにして、珪素と炭化珪素との混合物に炭素含有の膠着劑を加へ、之れを窒素瓦斯中に加熱して作れるものなり。甚だ耐火性にして且つ硬く「カーボランダム」の代用品として研磨

用に供し得べし。又膨脹係數小なる故赤熱に加熱せるものを急に水中に投ずるも毫も龜裂を生ずる事なし。「シリット」一號と稱するは炭化珪素に粘土の如き無機性添加物を加へたるものにして、電氣用抵抗として使用せらるゝものなり。之れを従来の抵抗體に比するに容積甚だ小にして、抵抗力大なるのみならず、高温に於て長く使用するも何等の變化なき利點なり。「シリット」の應用法に就ては種々の特許あり、暖房用加熱器のみにも數種の特許あり又「シリット」を加熱して種々の瓦斯狀有機化合物の分解を行はしむる特許數種あり。殊に「アセチレン」の分解は最も注目すべきものなり。

第五節 「アランダム」

「アランダム」は「ヤコブ」氏によりて發明せられたるものにして其の成分は焙煉せる酸化「アルミニウム」に外ならざるなり。此の物を作るには「ボーキサイト」を乾燥脱水したる後特種の電氣爐中に融解精製したるものなり。而して其の不純物の一%以下を含有せる白色生成物は、主として小形器物の製作に使用せられ、又六乃至八%の多くを含める

ものは褐色を帯び粉碎して金剛砂又は鋼玉石の代用品となし、或は大形のもの煉瓦等の製作用に供せらる。

最近米國「ウォーセスター」及び「ナイヤガラ」瀑布に於ける「ノルトン」會社は「アランダム」の耐火性を應用し、坩堝、「マツフル」及び管等の種々の形のものを作製し、以つて其需要を満しつゝあり。最近更に其の用途を發展し、特に高度の耐火劑として供給するに至れり。斯くの如く「アランダム」の卓越せる用途あるは其の融解點高く、高熱に對し良導性ある事、膨脹係數少なき事、及び化學的作用に對する抵抗力に富める等の特性を有するに由るなり。

此のもの、製品は主に多孔質のものにして、多少の細粒より成り陶質帯により結合したるものなり。然れ共此の多孔性は氣密を要する如き場所に不適當なるも他の目的に向つて極めて有益なるものなり。例へば濾過用の坩堝又は皿の如きものに適し、且つ種々に其の多孔狀態を變化し製造するを得べし。「グーチ」式坩堝の如き然り。斯くの如くなるを以て實驗室に於ては大なる時間節約者たるなり。即ち濾紙を燒き或は石綿布の必要なきを以てなり。「アランダム」製坩堝は酸、若しくは「ア

ルカリ」の作用に耐へ、如何なる分析をも殆んど安全に行ひ得べし。「アランダム」製「マツフル」は普通のものに比し四乃至六倍長命にして、瓦斯又は「ガソリン」を以てする爐中に用ひられ、又は電氣の抵抗熱を應用せる電氣爐中に好んで用ゐらる。又「アランダム」製燃焼用小舟の如きも如何なる燃焼作業に用ゆるも可なり。殊に製鋼所に於て鐵及び鋼中の炭素分析の際に好都合なり。然かも舟中に酸化生成物の粘着する事なく、或は腐蝕作用を受くる事なきが故に數回反復して使用し得べし。其普通の小舟を用ふれば注意深く製造したる炭素なき「アランダム」粉を以て適宜の被層を作り保護せしむる事を得べし。

「アランダムセメント」は之れにより酸化作用及び腐蝕作用を防止するの性あるを以て坩堝及び其の裏付けに用ゐらる。密質「アランダム」製坩堝は金屬の融解用に供せらるゝ事あり。「アランダム」の融解點は極めて高くして約千九百五十度なり、故に特に白金屬の融解に用ひらる。而して其の生成物は毫も汚染せらるゝ事なく、極めて純良なり。「アランダム」製煉瓦は試験的に製作せられたるものなるが其の製造費高く、且つ重量大なるが爲め特種の目的に於てのみ用ゐらる。又融解點高

く且つ膨脹係數小なるが爲め電氣爐の天蓋用として多く用ゐらる。焙煉狀態に於ける「アランダム」を以て器物を鑄造するの企劃は一部の成功を見るに至りたるも作業上著しき困難あるが爲め、單に管及び小形坩堝のみ製作せられたり。而して此等製品の外觀は寧ろ粗造なり。是れ其の生成物の硬度餘りに高きに過ぎ鑄造後、之れを平滑ならしむるの作業殆んど不可能の事なればなり。

第七章 人造黒鉛製造法

一般水溶液電解工業に限らず、特種電氣爐工業にありて常に實用せられつゝある者を人造黒鉛となす。本品製法の跡を辿ること、又た重要な一問題たるを失はずと云ふべし。太古鬱蒼天を摩したる大森林の樹木が或る種の變動の爲めに地下に埋没せられ、偉大なる壓力と、高温なる地熱と、長き歲月との作用を受けて漸次炭化作用を惹起し、前記三要素の働きの如何によりて泥炭、褐炭、黒鉛、無煙炭等の無晶形炭素となり、土狀黒鉛、結晶黒鉛等の黒鉛屬となり、最も進轉して高價なる金剛石をなす。此等同族異性體は總て化學符號Cを以て代表し得るとは云へ、物理的には全く異なりたる性質を具有す。然れ共其の轉化の

徑路を考ふるときは物質的文明の進歩せる今日無晶形炭素より黒鉛を造り、更らに進んで金剛石を製造するを得るに到れるは決して不可思議の事實にはあらざるべし。

人造黒鉛製造の歴史を案するに、一七七八年「シェーレー」氏が鑄鐵中に炭素を熔融して之れを徐々に冷却せる際に黒鉛化する炭素を發見せしに蓋し、次で「モアツサン」氏、「デスプレツ」氏等によりて電氣孤光に依る炭素の黒鉛化の實驗試みられ、茲に一般の進境を見たりと謂ふべし。

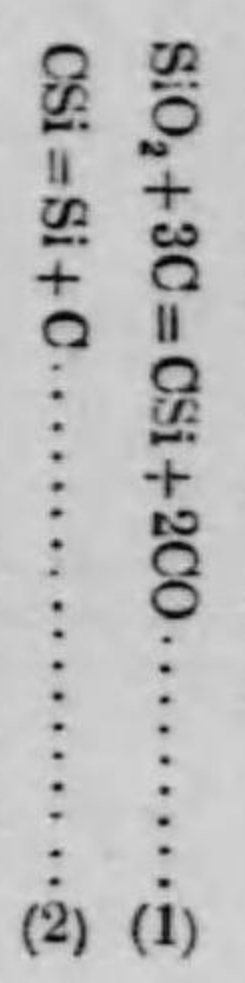
以て其の電解液若しくは電解生物を不純ならしむるに依り、使用前豫め天産物を精製せざるべからず。然れ共此の精製法は甚だ困難なる作業にして到底其の望みを達する事難し、又た瓦斯炭素とて石炭瓦斯製造の際、石炭タール」の過熱せられたる爐壁に觸れて分解し其處にて遊離したる炭素は純粋なる黒鉛にして、能く電流を導くと雖ども、此のものは其の質甚だ堅牢なるが故に、之れに人工を加へて所望の形狀を有たしむる事能はず。之れを以て凡ての天然黒鉛中電解に適當なるものを發見する事能はざるにより、茲に於てか瓦斯炭素と同質にして、所望の形狀を有せるものを、人工的に作らんと企望は電解業者一般の希望となり。其の結果「ブンゼン」氏の方法案出せられたり。同氏の方法によれば先づ粉狀になせる瓦斯炭素又は天然黒鉛、石油燄炭或は煤煙を適當に石炭タールにて粘り固め、二百乃至五百氣壓の壓力を加へて成形せるものを乾燥し、陶磁器窯に入れ、攝氏千二百乃至千四百度にて二十四乃至四十八時間熱灼す。然るときは其の内部に含有せられたる有機成分は悉く蒸發して遂に堅固なる電極を得べしと。されど茲に一の困難を感じるは、其の硬度一様なるものを得難きことなり。之れ

素より。其の原料調合比例の如何によりて異なるに雖も、抑も亦其の窯内温度の差等あるに起因する事多きにあるなり。斯の如く製造したる電極を陽極として使用するとき、往々發生する酸素瓦斯の作用を受けて炭酸瓦斯を作り、又は「フムス」物質と稱する酸・水・炭・三素の化合物を生ずる事あり。此の「フムス」物質の化學的成分は未だ明らかならざるも、此のものは「アルカリ」に遭遇せば濃褐色の液となりて溶解し、陰極に於て黒色の沈澱物を生ずべし。

永き間信ぜられたりしが、其の後の研究によりて單に高温に曝露するのみにては容易ならざる事明らかとなり、次で鐵又は「ニッケル」の如き、其の熔融状態に於て炭素を熔解し得る物質に炭素を熔解したる後、徐々に之を冷却するときは炭素は結晶質となるか、又は黒鉛片となりて分離する事を知りたり。即ち此の事實は鼠銑鐵の斷片に於て容易に注目さるゝ事なり。

「アツチエソン」氏が一八九六年に人造黒鉛製造法の特許權を獲得する以前、諸學者によりて研究されたる事實は、何れも實驗室を離るゝ能はざりしが、氏が之れに工業的解決を與へたるは次の諸點に關して注意深き觀察力を有したると、一方倦まざる研究と努力との賜ものと云ふべきなり。

氏は「カーボラダム」爐の高熱部に、偶然人造黒鉛の生成せられあるに心付き仔細に之れを観察研究し、次式の反應によりて生せるものなる事の斷定を下すに到れり。

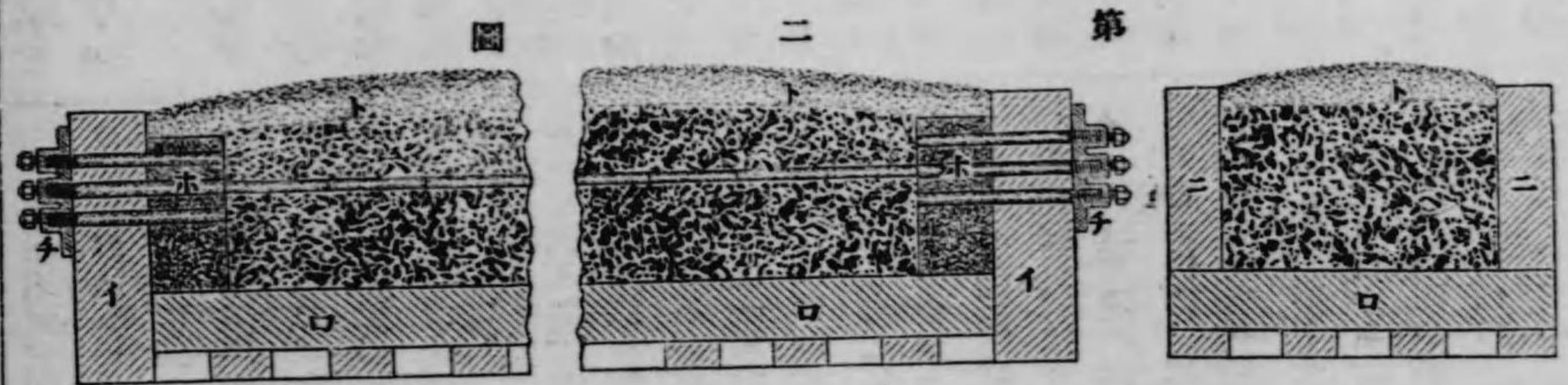


者は爐の中心の最も高熱の部にありて(2)式に示す如く更に分解して炭素と硅素とに分解し、前者は蒸氣となりて發散し、後者即ち無晶形炭素は黒鉛に轉化して殘留するものなり。初め氏は之れが生成理論の斷定につき苦心せしが、使用せる原料の不純物多きものを使用するに従ひ、生成せる黒鉛の量の増加し行くを知り、茲に唯單に炭素が電氣熱の作用のみに依り黒鉛化したるに非らず、原料中の不純物より或る作用を享受して初めて生成せるものなる事を推定するに到りぬ。然して此等不純物は一旦炭化物となり再び分解するものなれば比較的炭素と化合し易きもの、即ち硅酸、「アルミナ」、酸化鐵、石灰等の存在を最良となすものならんと推定を下し、適當量の該炭、無燐炭、砂、鹽、鋸屑、鐵屑等を混合して試験し、愈々其の立論の確實なる自信を得るに到りぬ。然して此等の炭化物生成に必要なる不純物、即ち接觸劑は黒鉛化せしめんとする全炭素を炭化物となすに必要な分量の存在を必要とせず。如何となれば粉狀黒鉛製造に當つて最初抵抗爐の中心より發熱し、其の周圍の原料に前作用を惹起するものなれば、炭化物より分解して蒸發する各金屬の蒸氣は、其の外周の原料層を透して發散せ

んとする際其の附近の豫熱せられつゝある炭素と再び結合して更らに炭化物を生成し、漸次電熱の擴張により前記の作用を繰り返して最後に爐壁又は砂蓋を透して消失するを以て接觸劑の分量を減少し得る者なる事明らかなり、今無燐炭の如きものを採用するとき、此の者は大凡三乃至二十五%の不純物を含有し、此の中に適當量の炭化物生成材料を有するを以て、特に添加の必要を認めず。又た石油燄炭を使用する場合にありては、比較的純粹のものなれば五乃至八%の酸化鐵の混入を必要とするものなり。然して茲に成形せる電極の黒鉛化を行ふ場合にありては僅かに二乃至三%の接觸劑の混和を以て足るものとす。若し接觸材料の過分に失するときは無益の電力の消耗を來すのみならず、氣孔を増大し優良なる黒鉛を得る能はずと雖も、又少なきに過ぐる時は、操作の進行に至大の遲滯を來たすものなることは肥厭せざるべからざる事實なり。



【第一の場工ラガイナ社合鉛黒ソエチツア】

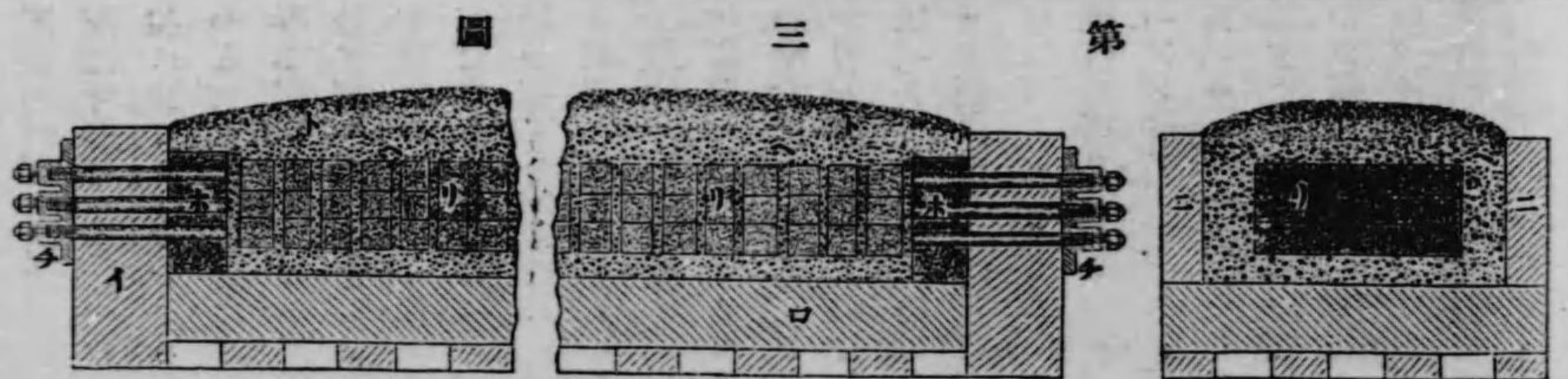


【爐氣電用造製鉛黒氏ソエチツア】

るものにして第一圖及び第二圖に示すは米国「ナイヤガラアツチェソン」黒鉛會社に於て實地に操業しつゝある「アツチェソン」黒鉛製造用爐を示すものなり。前者は無煙炭より粉末状黒鉛を製造するに使用せらるゝものにして、後者は電極又は其の他の無晶形炭素製品を黒鉛化するに用ひらるゝものなり。

を以て兩側の長き壁を形成し、作業を完了し生成黒鉛取出の際、随意に取り外しをなし得る様設計せられたるものなるを以て、使用材料間に間隙を有し、操業の進行につれて發生する各種瓦斯及び蒸氣の發散を自由ならしむる事を得るものとす。(ロ)は電氣爐の底部にして、耐火煉瓦を使用したる外往々「カーボランダム」の裡張りを施すことあり。(ハ)は爐の長邊に平行して原料の中央を貫通する炭素電極を示す。裝填せらるゝ各種原料は普通の状態にありては普通非常の抵抗を有し、且つ又粉末状態にありては接觸抵抗過大にして電流の通過不可能のものなれば、最初豫め用意せられたる電極(ハ)に電流を通じ、先づ電極に發熱せしめて後漸次原料に及ぼし夫れより次第に導體に化して操作の進行を見るものなり。(ホ)は數多の黒鉛電極にして、各「カ」なる爐壁を通じて爐壁の内側にある「カ」ポンプブロックによりて一體となる。然して(ホ)電極は爐外にありて(チ)なる水冷裝置を有する「ターミナル」によりて外線と連絡す。(ハ)は黒鉛化せらるべき原料細末、(ト)は原料の上部を覆ふ材料にして電氣の絶縁體となると同時に保温材料たるを要するものなり。故に普通砂又は砂と炭との混合物を使用

す。(ロ)即ち爐底の下方は空氣冷却の目的を充分ならしむる爲め柱狀煉瓦積とし空氣の流通を自由ならしむるものとす。普通使用せらるゝ爐の大きさは、長さ九米・幅三十五種、高さ五十種にして八百「キロワット」の電力を使用す。其の原料は主として無煙炭にして爐内炭心の周圍に之れを裝填し、其の上は砂及び炭の混合物を以て之れを被覆し、熱の放散を防ぐと同時に、其の生成物の空氣に作用せらるゝを防がしむ。蓋し無煙炭は電氣を通せざるが故に、最初其の兩極間電壓の降下大なるも、一旦黒鉛に變ずれば充分に電氣を傳達するを以て其の電壓の差は小となる者なり。去れば發電機は七十乃至二百「ボルト」の間を自在に調節し得る者たらざるべからず。此の爐に電流を通ずるときは、最初には其の原料中に含有する所の氣化し易き者は蒸發し去り、漸次温度の高まるに従ひ其の蒸氣は黄色の焰を放ちて燃ゆ。此の黄色の焰は亦漸次青色に變ずべし。此の時は即ち炭化物生成の時機にして、爐内に於て一酸化炭素の發生するが爲めなり。爐内の變化一步を進めれば其の焰は赤黄色となるべし。之れ炭化物分解の旺盛なる時機にして、分解によりて生じたる炭素以外の元素、特に珪素が昇華し去



【爐氣電用造製鉛黒ソエチツア】

り、空氣に觸れて珪酸となるが爲めにし、此の爐中に鐵の如きものを入れば其の表面に珪酸沈着し、恰も美麗なる白色の焰の如きものを附着すべし。此の黄色の焰の次第に減退したる時は爐内變化の終了せるを示すものにして、爐内容物は既に黒鉛に變じたるものなれども未だ純粹とならざるものなれば、其の純粹なるものを得

んがためには尙ほ電流通過を持続せしめて、其の殘留せる不純物を悉く氣化し去らしむるを要するものなり。熱灼畢れば電流を絶ち、炭素及び砂の混合物を取り除き充分之れを放冷して炭化物の層を取り去り、次に黒鉛を集め之れを粉碎篩別して市場に出すものなり。第三圖は板狀電極を黒鉛化するに用ひらるゝ爐にして、前者と殆んど同一なるが、只僅かに異なる點は其の内容のみなり。即ち被黒鉛化材料(此場合は板狀電極)(リ)を有し、其の各層間に粉末炭炭其の他の材料を裝填し、相當の抵抗を増加せしむ、電流は此等の炭層を通過する際發熱し、漸次電極を加熱し電流の通過を良好ならしむ。而して電極の堆積方法は接觸抵抗を増加せしむる爲めに電流の流るゝ方向に直角に積むものとす。其の他坩堝、種々なる形状の電極及び、黒鉛製器物の黒鉛化を行ふに使用せらるゝ爐も、大體の構造及び内容は同一なり。黒鉛應用の製品物とは坩堝類、刷子、鉛筆の心等を云ふものにして、之れを作るには炭、木炭、煤煙、其の他天然に存在する炭素質物を適當の粉末となし、之れに金屬鹽即ち硫酸鐵若しくは酸化鐵、珪石或は粉狀鐵を加へて能く混合し之れを少量の水にて粘り、更に泥、

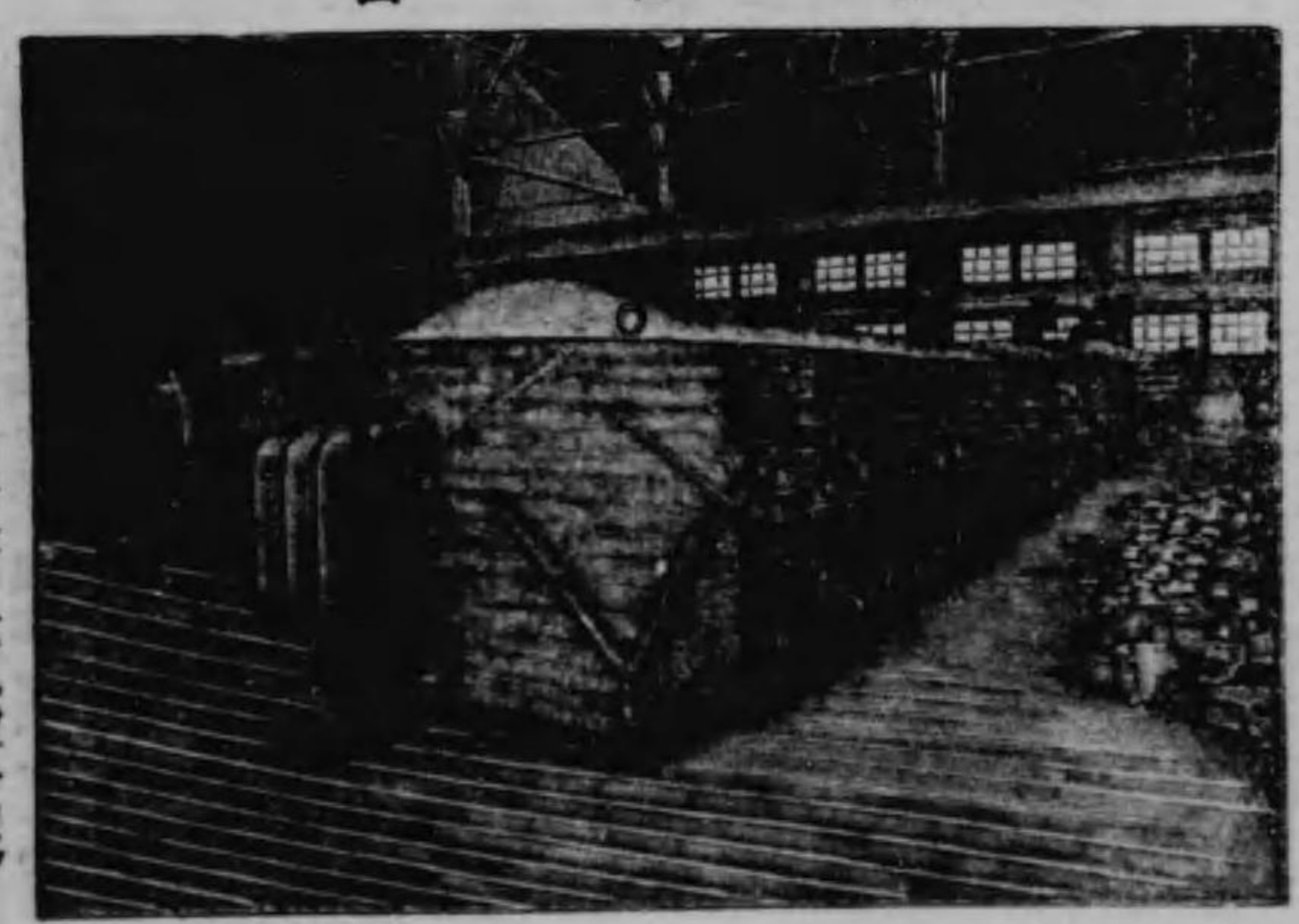
糖、石灰「タール」、「ピッチ」の類を混じて充分粘り合はせたるものを壓搾して所望の形状を造り、乾燥せしめたる後先づ石炭の熱にて「マツフル」窯にて豫熱し、然る後之れを電爐に入れて強く熱するものなり。然れ共斯の如き器物にありては之れを電熱するに前者の如く炭心を設くる事能はざるが故に、電極と同質なる黒鉛の粒状に破碎したるものを以て器物を包圍し、此の包圍せる粒状炭素の抵抗熱により之れを熱するなり。其の熱灼温度は其の全部を黒鉛化する事なく、幾分の炭素をして未變化の儘殘留せしむる程度に於て止むるものとす。斯の如き程度にて製出せる器物は、其の全部黒鉛化したる器物よりも其の形状を維持するの力大なるに依るものなり。然れ共電極製造の場合に於ては、其の製品をして如何なる温度に於ても空氣又は其の他の酸化剤に對し充分なる抵抗力を有せしめざるべからざるのみならず、又其の電氣傳達力の良好なるを望むが故に、完全に黒鉛化せしめざるべからず。去れば其の製法は全く前記器物と同一なるも、炭化物を造るべき物體の量を可成一定量に使用すべし。其の炭素原料は石油燄炭を最も良しとす。之れを「ピッチ」と共に混和し圓筒中に入れ水壓にて高壓し、

所望の口徑を有する圓孔又は角孔より之れを壓出せしむるなり。此の爐の抵抗は作業の當初に於ては甚だ大なるも、作業漸次進行せば小となるなり。故に誘導調節器を備へ付くる事必要なり。特に角形電極を製造する場合に於て其の黒鉛化せらるべき電極を爐内一杯に堆積するときは、作業の進行と共に殆んど抵抗なきものとなるべし。故に其の積方は第二圖の如く各堆積物の一群毎に多少の間隙を設け抵抗を増さしむるなり。圓形電極にありては爐内一杯に堆積するも、其の接觸點少なければ譬へ黒鉛化するも抵抗の減じ方少なきものなり。

今諸方面の報告を綜合して本爐の大きを示せば、「リチャード」氏によれば長さ三十呎裝填せる原料の斷面積二呎平方、而して使用電流は二百二十「ボルト」にて三千「アンペア」操作の終りにありては、八十「ボルト」と九千「アンペア」を使用す。電氣爐の容量は千六百「キロー」の設計にして實用の二倍のものと稱す。本爐は二十時間の操作にありて約六噸の生産能力を有すと云ふ。

「フィッゲラド」氏は内部の裝置に付き尙ほ詳細に調査を發表せり、即ち左の如し。

第四圖



〔アツチヤン氏黒鉛製造用電氣爐外觀〕

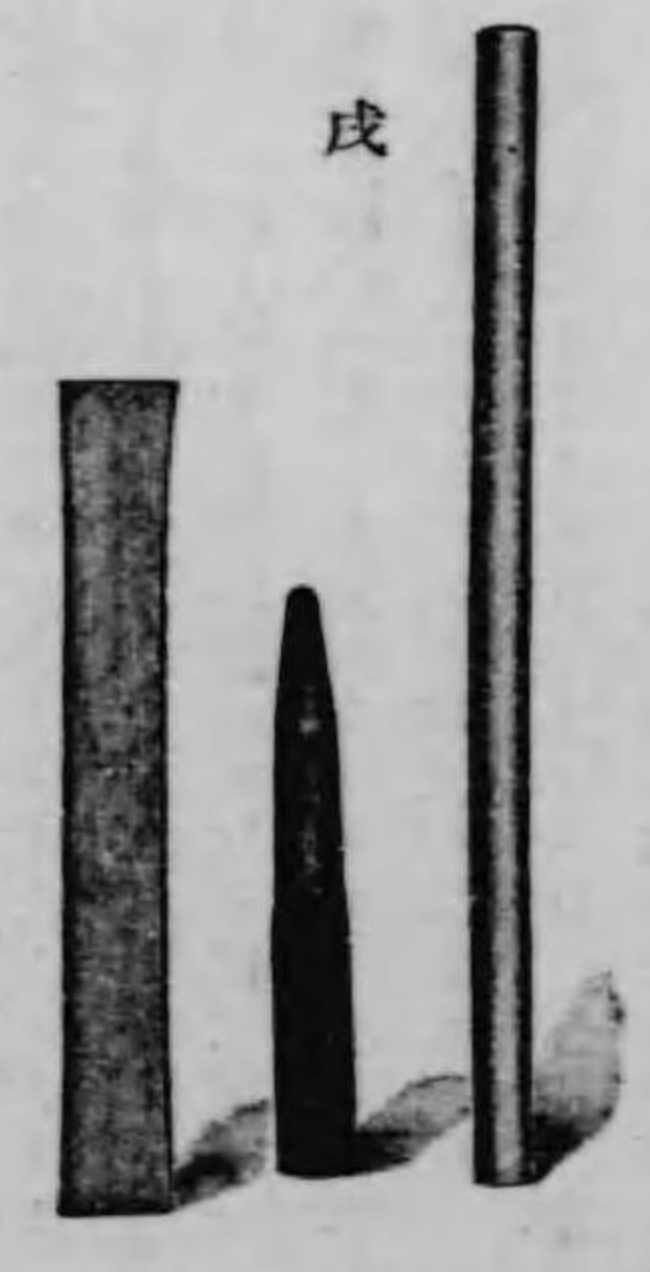
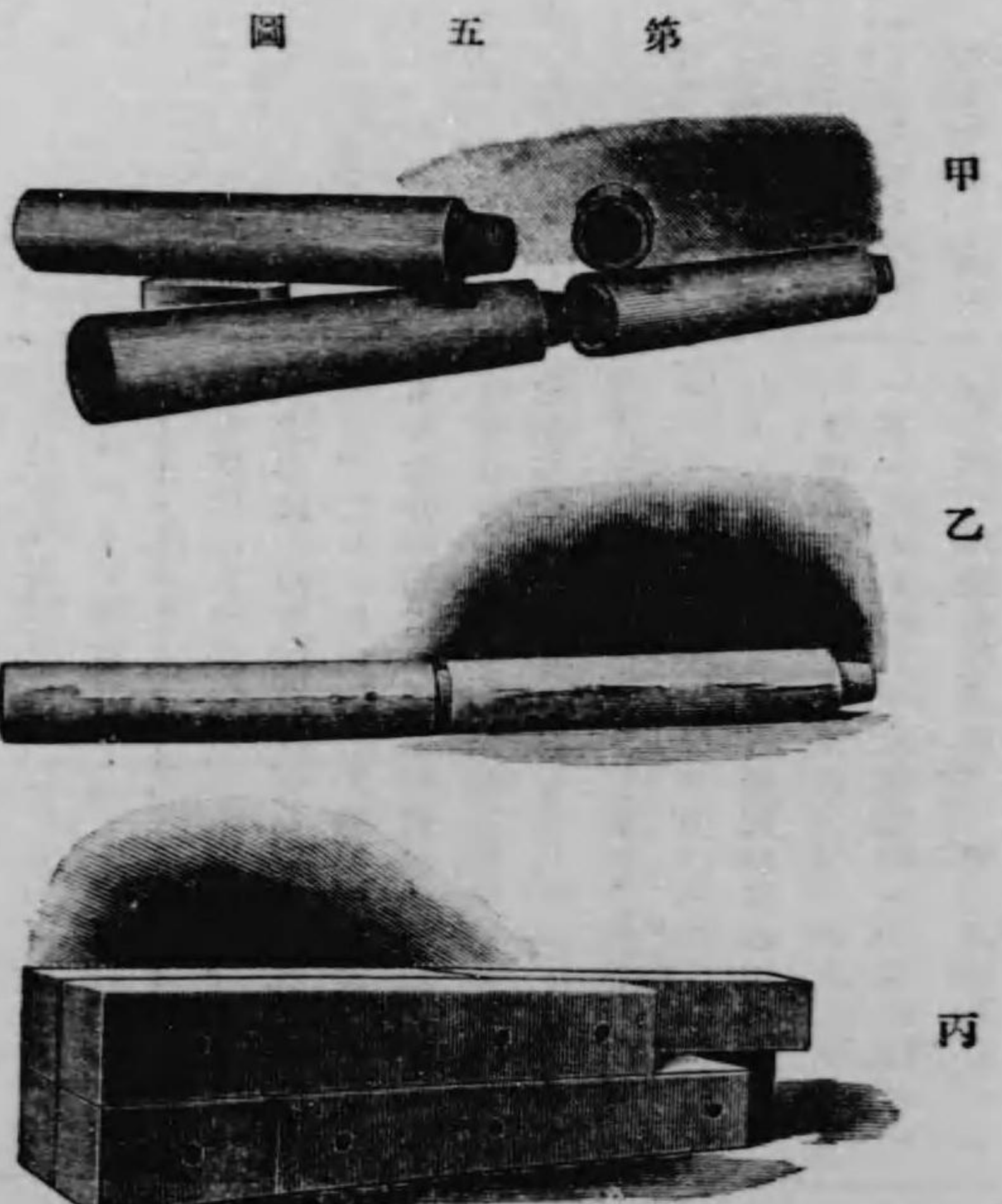
兩電極間の距離	三六〇吋
被黒鉛化電極の全長	三〇二吋
全上幅	五吋
全上積重の高さ	一七吋
最初の電壓	二一〇「ボルト」
最初の電流	一四〇〇「アンペア」
終時電壓	八〇「ボルト」
全電流	九〇〇〇「アンペア」

第三圖は「アツチヤン」黒鉛會社爐室の内部を示せるものなり。

黒鉛電極の諸性状

斯の如くして作られたる人造黒鉛電極は其の質非常に純粹にして普通九十九・五乃至九十九・九五%にして、酸化劑に抵抗するの力強く、普通の人造炭素極に比し其の質硬に、而も、電氣傳導度大なり。殊に食鹽溶液電解に於けるが如き「アルカリ」

工業に於ける行爲をなすに、他の炭素極に比すれば優秀なる長成績を示しすを以て、本工業に取りては、實に有要なるものなるのみならず、又熱電氣化學工業にも非常に賞用されるものなり。殊に其の特徵とも云ふべきは、其の質緻密にして、併も尙ほ長く機械的細工をなし得るにあり、故に其の製品に加工して種々なる形状を施す事を得るを以て、工業界



甲、乙、丙、黒鉛製電極を種々に加工せるもの
短かく消耗せる電極の螺旋を切りて接ぎ合はせたる圖
丁、大なる斷面を有する電極を造る方法
戊、熔融金屬攪拌用黒鉛棒

に於ては大に賞讃せらるゝものなり。(第四圖参照) 人造黒鉛電極は炭素電極に比して電氣抵抗遙かに小なるものなり。今「ハンゼン」氏が攝氏二十五度に於て測定公表せる結果を示せば左の如し。

「アツチエソン」黒鉛電極

直径又は断面積	抵抗(一立方方に付)
徑五・〇八釐	0.0002乃至0.00023
同七・六二	0.0010乃至0.00109
一〇・一六釐平方	0.0006乃至0.00101
一五・二四同	0.0008乃至0.00085
(吋立方に付)	
徑二吋	0.0005乃至0.00056
同三吋	0.0003乃至0.00034
四吋平方	0.0007乃至0.00076
六吋平方	0.0003乃至0.00035

電極の電氣傳導度の良否は、電氣化學工業の經濟上、且は又た技術上重大なる問題にして、常に當局者の周到なる考慮を要する處なり。即ち電氣傳導度の大なるものは安全電流密度大なるものなる事勿論なり。去れば同一量の電流を通過せしむるに當り、斷面積小なる電

極(第五圖)を使用し得るを以て、電極の取扱ひに大なる利便を有するのみならず、之れが保持装置及び冷却装置等を縮少し得る利益を有す。然して電氣傳導度の大なるは、電極が電氣抵抗の小なるを意味するものなるを以て「ジュール」の法則に依る電流の損失を減少し得る大なる利益を有するものなり。尙ほ電極

人造黒鉛電極と炭素電極との比較

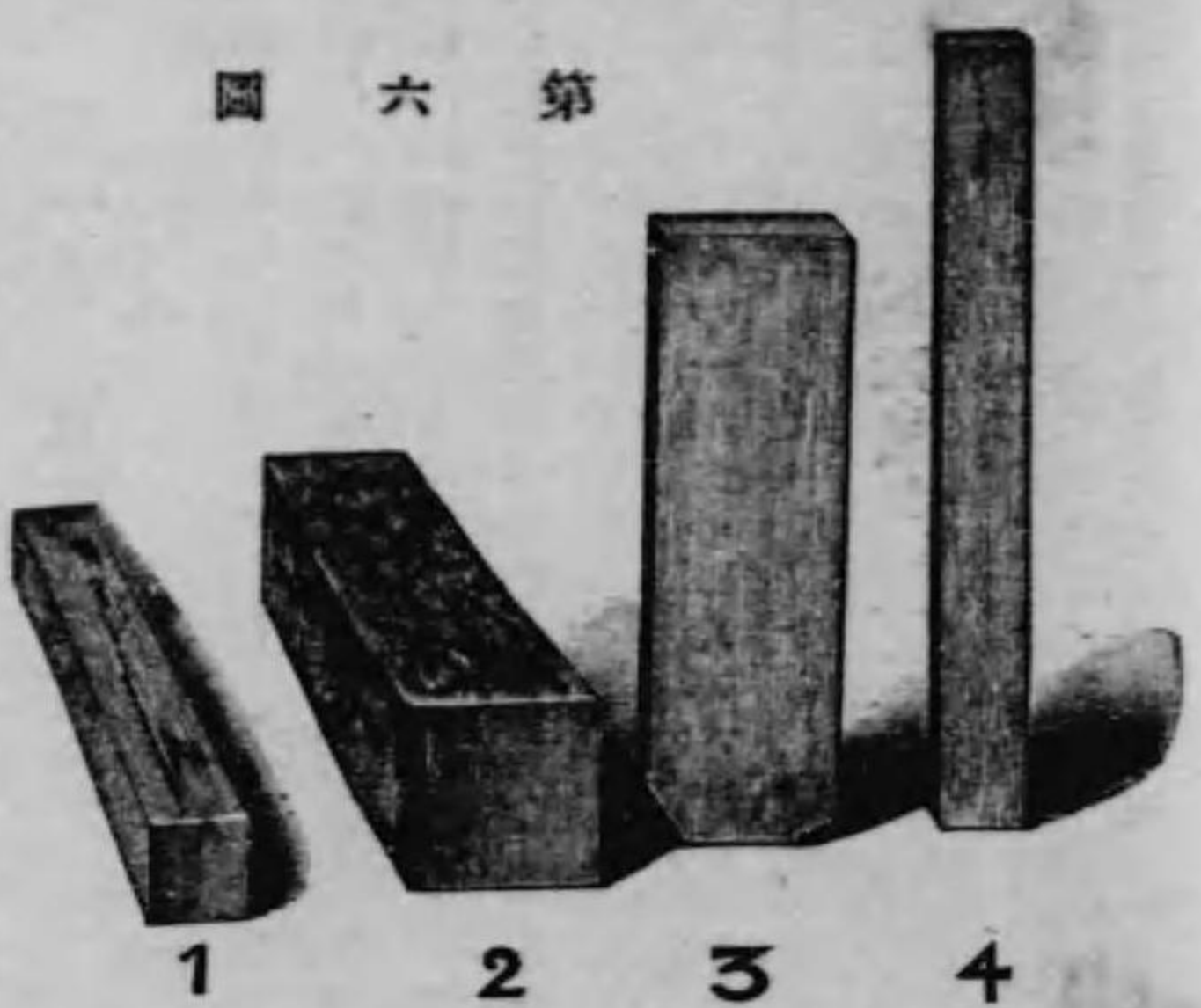
表面積の小なるは大氣に直接接觸する事小なるを以て、大氣の侵蝕作用を受くる事小なるものなり。米國「アツチエソン」黒鉛會社の發表する處によれば、人造黒鉛電極は炭素電極に比し三分の一乃至四分の一の電氣抵抗を有するものなる事を知るを得べし。

無晶形炭素電極	断面積(平方吋)	十二吋に付抵抗	抵抗(一立方方に付)
アツチエソン黒鉛電極	一・六三	0.00022	0.0011
	一・六三	0.0011	0.00031

温度による電氣抵抗の變化

温度(攝氏)	電氣抵抗増加の割合
300	アツチエソン 100.00
300	黒鉛電極 100.00
400	アツチエソン 140.00
400	黒鉛電極 100.00

上表を通覽するときは、人造黒鉛電極にあつては攝氏千五百度附近迄は著しき抵抗減少の跡ありと雖も、其の以後にありては殆んど金屬電極と同様の性質を帯び來り、漸次抵抗増



第六圖

第五圖(1)(2)はアツチエソン黒鉛電極(3)は炭素電極にして此等兩者に同一量の電極を通じたる場合同一の電氣抵抗たらしむるに必要な兩者の比較斷面積

大の奇現象を呈するものなる事を知るべし。炭素電極は之れに反して温度の上昇に従つて抵抗の減少を示し、殊に攝氏千二百度以後にありては、驚くべき急速の減退を來たし遂には人造黒鉛電極の有する抵抗と相距る遠からざる値を有するに到る。之れ炭素電極は高温度の作用を受け漸次黒鉛化せらるゝを以てなり一般炭素電極の温度の上昇に伴ふ抵抗の減少率は、大抵攝氏千二百度に於ては、常温に

て有する抵抗の約六十%と見るときは大差なきが如し。然して電氣爐の容量に對して比較的の小なる電極を使用し得る利益は、時として或る缺點を有する事あり。即ち容量に比例して表面積の廣きを要する電氣爐にありて、爐内容物を成るべく一様に加熱せざるべからざる工業にありては、比較的細き電極は往々にして局部の加熱に止まり、前記の目的を充分に達し得ざる事なきに非ざるなり。「アツチエソン」黒鉛と他の諸物質との種々なる物理的、化學的諸性質の比較せるものを示せば次の如し。

比抵抗(一吋立方に付)	アツチエソン黒鉛電極	炭素電極	銅	「アルミニウム」	鐵
同(一吋平方に付)	0.000110	0.0011	0.0000024	0.000011	0.0000024
同一電壓降下に對する斷面積	0.00023	0.0011	0.0000124	0.0000024	0.0000024
重さ(一吋立方に付)	1.0	3.8	0.00104	0.0024	0.0114
抗張力(一吋平方に付)	10000乃至1000	1000乃至100	50.000乃至0.000	12.000乃至0.000	50.000乃至0.000
空氣中に於ける酸化温度	620	400	—	—	—

黒鉛電極の安全電流通過量は、或電氣鍍金工場に於ては徑八吋の「アツチエソン」黒鉛電極を使用し、五千「アンペア」を通じたるも何等の故障なく、六吋電極に於て三千乃至四千五百「アンペア」或は六吋電極に於て七千五百「アンペア」を通過せしめたるも故障なかりし等の記事より想像し得べし。

六 電氣鍍金工業

第一章 電氣鍍金法

電氣を或る導體に通過せしむるときは、其の導體は只電氣を通過せしむるのみにて、導體には何等の變化をも及ぼさざるものあり。又能く其の導體を通過せしむると同時に、導體自ら變化を起すものあり。後者を電解性導體と稱す。今その一例をあげんに水中に少許の硫酸を加へたる溶液中に、少しく距離を隔て二枚の白金板を置き、其の一を電池の陽極に、一を陰極に連結せよ。

液はこれに因りて分解せられ、陽極に於ては水素を、陰極に於ては酸素を生ず。斯く電氣の作用によりて生ずる分解を電解と稱す。此の例に於ては、水素及び酸素は、共に白金板に對し何等の作用を呈せずと雖も、若し此の兩極に銅板を置き、溶液を硫酸銅とし、是れに電氣を通ずるときは、硫酸銅は分解し、陽極には硫酸、陰極には銅を生ず。而して此の銅は、其のまゝ陰極板に附着し、陽極板に生じたる硫酸は、陽極の銅板に作用して、遂に銅板を徐々に溶解し始む。是れ陰極の物體には銅が附着すると同時に、陽極板の一部が液中に溶解するものにして、こは獨り銅にのみ限らず他の金屬に於けるも亦同一にして、一方には溶解し、一方には附着するものなれば、電解によりて發生する物體が、極として使用せる物質に作用をなし得るものなる時は、常に斯くの如き現象を生ずるものにして、即ち鍍金は此の理を應用したるものなりとす。

氣鍍金を説明することとし、尙ほ卷末に二三焼付法又は他の特種鍍金術を記述することとせり。

第一節 電氣鍍金の準備

一 鍍金工場の設備

鍍金工場は、常に日光の透射を受け且つ空氣の流通をよくし、水の供給に至便ならざる可からず。光線の透射十分ならざる時は、物體の研磨、鍍金の良否等明瞭に辨別し難く、又空氣の流通不十分なる時は、有害なる發生瓦斯(電池鍍金槽よりの)の爲めに人體の健康を害することあり。

尙ほ鍍金工場は、出來得べくんば電池室、發電機室、鍍金槽室、研磨室等に區分するを可とす。譬へば、研磨室の如き常に多くの塵埃を發生し、發電機又は鍍金槽に附着する事あり、ために發電機の使用に故障を起し、或は鍍金槽の鍍液を汚し、製品をして不良なるに至らしむる等の事あり。

其の他鍍金槽の酸性液は時々飛散して發電機に害を與ふる事多々あるものなり。故に最も注意すべきは、電池より發生する瓦斯なり、故にこの瓦斯は煙突を裝置し、室外

に去らしむる様に構造すること必要なり。

研磨室は鍍金せんとする物體を磨く場所なれば、塵埃の生ずることは止むを得ざるものなれど、この塵埃が若しも鍍金操作の際附着しつゝあるときは、假令肉眼にて見ること能はざる程のものにても、鍍金後に於て著しき痕跡を残留するものなれば、是非共鍍金槽、發電機室等と區別して、塵埃の他室に及ぼさざる様注意を要するものなり。

其の他鍍金室にある導線、電氣測定諸器具、金屬器具等は鍍金液中より出づる、腐蝕瓦斯の作用を受け易きを以て豫め防護手段を施し置くを要す。又室内の床及び壁等は成る可く酸類の作用を受けざる様「アスファルト」等を塗布し置くべし。

二 鍍金槽

鍍金槽は鍍金術に於て最も必要なるものにして、其の大きさは鍍金せんとする物體によりて大小不同なることは勿論、其の材料は注入すべき液體が通常酸性なるを以て、之れに作用せられざる物質を撰定せざるべからず。現今重に使用せらるゝ材料は玻璃、陶器、木材、金屬等とす。

以下各種類につき其の得失を記し參考に供せ

んとす。

(一) 玻璃製鍍金槽 最も清潔且つ良好なるも鍍金する物質が細小なる時に適し、若し物質が大なる時は、物體の轉動に適宜の木箱を製し、その内部に玻璃を張り、接合部は接合劑を以て固むる等の手段あれども、多く破壊し易く、且つ高價なるが故に、鍍金せんとする物質の細小なるものゝ外、使用せらるゝこと少なし。

(二) 陶磁器製鍍金槽 玻璃製と全しく大なる物の場合に適せず、形状は普通に用ひらるゝものにも種々あり。

(三) 木製鍍金槽 製作容易價格亦低廉なるが故に専ら使用せらるゝ所なり。然れども其の質軟くして、他の物質を吸収し易く、自然酸に耐ふる力少きを以て水性に耐へ、且つ吸収することなき「ガタベルチャ」をその内部に塗布するを要す。

又内部一帯に鉛板を張り、接合部には鉛を熔かして接合し、全體に假漆を塗布することあり。

この假漆は、木、鉛に塗布せばその被覆となるものなれば「ガタベルチャ」にも代用す。即ち「ガタベルチャ」十匁、「ピッチ」三匁五分、亞麻仁油二匁、「ステアリン」一匁五分の四種

を混合し、能く練り合して用ふべし。尤もその比例は、氣候の寒暖によりて多少その分量を異にするものなれど、要するに軟膏藥位の堅きに製すれば可なるものとす。

(四) 金屬性鍍金槽 金屬性鍍金槽として専ら使用せらるゝは、鉛製、鐵製の二種とす。鉛製鍍金槽は、適宜の形状に作り易きを以て大に便なりと雖も、酸類には弱きものなれば、内部は假漆を以て塗布し、又木製の外箱を製し是れを包むべし。

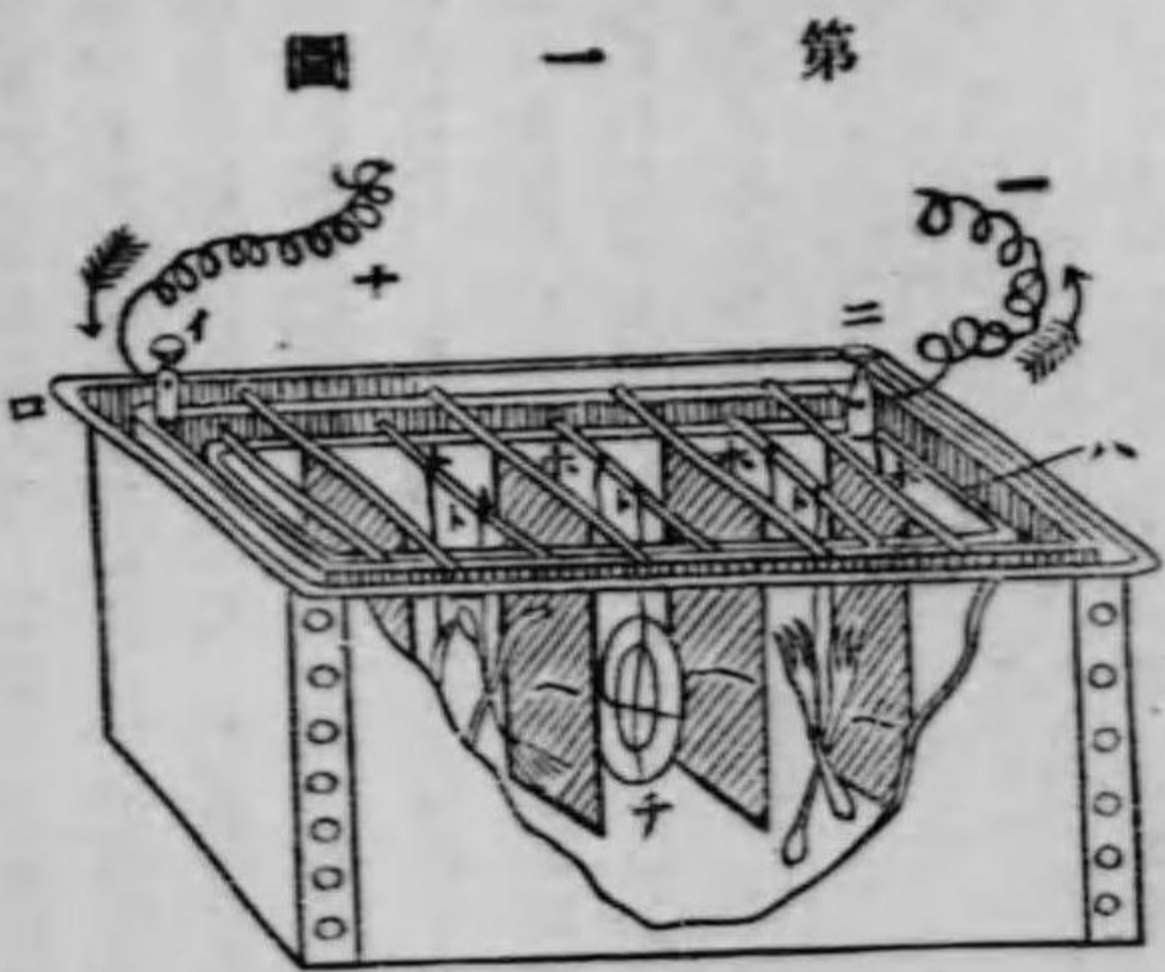
鐵製鍍金槽は容易に損することなくして、取扱上都合よく、製作亦比較的容易なるを以て常に使用せらるゝものとす。然れども、玻璃もしくは、陶磁器の如く直接に使用し得ざるものなれば、木製、鉛製のものゝ如く、亦「ワニス」を塗布するか、或は一層良好のものを製せんとするには「ワニス」の代りに珪石質を塗布すれば毫も玻璃質と異なることなく、且つ堅牢にして永久に耐ふるものとなるなり。

以上記述せる電鍍槽には各夫れれりの利害得失あり。即ち玻璃陶器の如きは小形なる者即ち金銀小細工物には適當なれども、大形のものに至りては、収支償はざるの感あり。又大形のものにして、木製は鐵製に比し材料も工費も多くを要せざれど耐久の點に到りては

到底鍍製に及ばざるものなり。

三 鍍金槽内の装置

圖に示せるは鍍製鍍金槽の形式にして、内部の圖示を明にせんがため前方の壁を切り開きたるものなり。但し此の鍍金槽は一般の形式



【置装槽液電金鍍】

を示すものなれば、實際に臨みては其の大きさ、高さ、形状等適宜に製出すべきものなり。尙ほ此の電鍍槽は鍍製にして、内部珪瑯質を引きたるもの形式なりとす。先づ鍍金を施さんとするには、槽の内部に挿入すべき棒二個を作り、各棒の上縁は黄銅製の縁を固定せしめ、この棒は圖に於て見る如く内方に入るも

のは最初に入るものより低く製出し、二個を共に挿入したるときは、上縁の黄銅製の縁は互に接觸せざる様螺旋止めとなし、内方の棒は外方のものより一段低くなる様になすべく。然して外方の棒へは電鍍すべき金屬即ち金又は銀の純粋なる板を懸垂したる黄銅製棒を懸垂し之を陽極板となす。低き方の棒へは鍍金さるべき物體即ち器具等の研磨、清洗せられたるものを懸垂し、之を陰極となすなり。

圖中(ハ)は即ち陽極板、(チ)は即電鍍さるる物體なり。此の装置を終りたるときは、電鍍液を注加し、大抵は既に注がせられたる處へ懸垂するものなり(イ)より陽極、(ニ)に陰極導線と連結するときは、外棒に通じたる電流は其の縁の黄銅を傳ひ、各陽極に通じ、内棒に通じたる電流は又内棒の上縁にある黄銅を傳ひ電鍍さるべき物體に電流を通ずるなり、かくして茲に通じたる電流は分解作用を起し、初めて目的の電鍍が行はるものなり。此の装置は如何なる種類の電鍍にも行はるものにして、唯其の目的によりて陽極板のみが、金、銀、銅等の板面に取換へらるものなり。大規模の工場にありては多くの鍍金槽を配置して使用することあり、この電槽配置法は發電機的能力、使用電用電流、鍍金すべき物體

の面積により差異あるものなれども、通常は併列式に配置するもの多し、發電機の都合により時に直列式を應用することあれども、中間槽の一時的中止等の場合に、電壓、電流等に變化を來ること多きものなるを以て出來得る限り併列式に據るを可とす。

四 鍍金用電流

電流によりて鍍金法を行はんとするに最も研究すべきは電流なりとす。去れど發電氣、蓄電池、其他電池一般につきては、其の詳細を本編電氣化學工業の最初に説明したれば、茲には單に電鍍用として少しく記述せん。鍍金用電氣として普通細少なる物體を鍍金し且つ連續的に使用する必要なきものは、「ガムバニー」の電池を使用するを以て適當とす。然して鍍金すべき物體が其の數に於て一定せず、又時間に於ても不規則なる場合には前記電池よりは「ブレンセン」電池を以て最も適當なるものとせり。一時に多數に鍍金せんとする場合は、數個の小電池を連結して使用することあるも、或は連續的に發電の不可能、或は電流の不足を告ぐるることあり。

上記の如く電池によりて電流を通ずることは手数要するのみならず、連續的に操作不可能なること、電流の多量を得られざるのみならず久しきに耐ゆること能はざるを以て、大工場に於ては鍍金用として是非發電機を使用するを以て得策とするなり。鍍金用として特に鍍金用發電氣なるものあり、即ち本機の回轉によりて發生する電流を、蓄電池に蓄積し、使用に際し此の蓄電池より電流を取りて鍍金を行ふものなり。又た蓄電を行はず、直ちに發電機を回轉し導線を以て電解槽に用ふることもあり。要するに電鍍に必要な電流の要件は電壓小にして電流の大なるものたることなりとす。尙ほ鍍金の際所要の電力は、其の操作の大小、電鍍すべき金屬等によりて差異あるものなれば、之等は各項目につき説明を加ふることとなしたり。

第二節 鍍金前の豫備操作

如何なる場合如何なる物體と雖も、鍍金を施さんとする物體は、必ず充分なる研磨と清洗法とを施さざる可らず。鍍金せんとする物體にして、假令些少たりとも其の表面粗雑なるか脂肪類を附着することあらば、其の結果は必ず良好ならざるものなれば、鍍金前に必ず

次の操作を施すべきものなり。

(一) 研磨 鍍金せんとする物體は、細砂若しくは輕石の類を以て研磨すべし、通常此の操作をなすには磨刷毛に水を浸み込ませ之に輕石の細粉を付けて研磨するものとす。磨刷毛は用途によりて種々の形を供ふるものあり。本操作は大形のものにおいて、動力を用ひ、調皮によりて其の物體を回轉せしめ、磨砥によりて研磨するものあり。研磨されたる物體は直ちに苛性加里液に浸漬し、脂肪分を除去するものとす。

(二) 清洗 研磨を終りたる物體は之を清洗するを要す。之れ前に述べたるが如く、鍍金法の尤も忌むべき脂肪分の除去に必要なものなり。先づ第一に「ベンゼン」の如きものにて洗滌し、次に苛性曹達或は苛性加里の温液中に挿入し、全く些少の脂肪分をも残存せざる様になすなり。此の際この洗液は何れも四乃至十%の溶液を用ふべきなり。尙ほ本操作を行ふに當り、錫、鉛、亞鉛等の如きは前述苛性加里溶液のために溶解せらるるの性を有するものなれば、該金屬によりてなれる物體は其の操作を迅速になし、決して長く浸漬せざる様注意すべきものなり。清洗すべき物體が多數又は大形なるときは相當なる清洗液槽を

準備するは勿論なることとす。但しこの液槽は木製を可とするものなり。

以上の操作によりて研磨、清洗したるものは、尙ほ之を酸性液によりて處理し、始めて鍍金槽に挿入すべきものなり。之れ清洗により苛性加里溶液即ち「アルカリ液」に浸漬したる物體は、之を水洗にかくるも尙ほ成分中の「アルカリ性」を帯ぶることあれば、本操作の酸性液により全く中性として始めて完全なる鍍金法を行ひ得らるるものなり。

酸性液に浸漬するに際し、其の金屬の性質により其の分量を異にするものなれば、左に最も適當なる分量につき説明すべし。但し以下記載の金屬物體は凡て苛性加里液浸漬後直ちに處理するものとす。

(一) 亞鉛製物體は硫酸十%の水溶液中に投じ即時にして之を引出し水洗するものとす。
(二) 銅製、鐵製の物體は苛性加里液浸漬後直ちに鹽酸十八%乃至二十%の水溶液或は硫酸十二%の水溶液中に浸漬後水洗すべし、元來鐵器類は鍍を生じ易きものなれば、若し鐵の多き場合には一%乃至三%の硫酸水溶液中に一時間乃至三時間浸漬し、引揚げ後尙ほ鐵を残留せる時は再三之を行ひ、充分該鍍を除去すべきものとす。

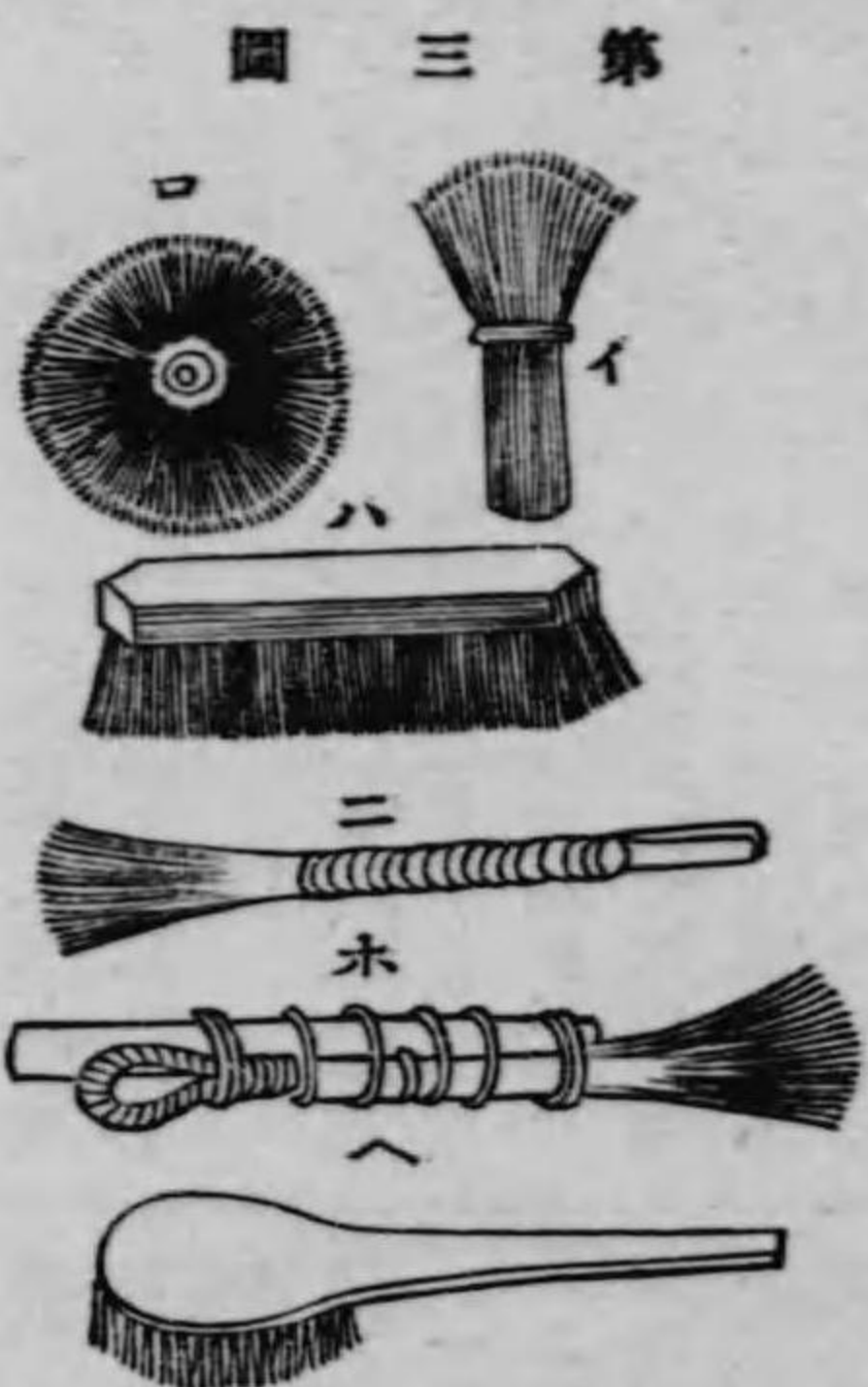
(三) 銅、黄銅、洋銀等の如く合銅金屬の物體は苛性加里液より引出し後直ちに發煙硝酸中に投ずべし。若し發煙硝酸を欠くときは電池に用ひたる硝酸の廢物にても使用せらる、此の操作によりて鍍は除去せらるゝものなれど、時として充分水洗後尙ほ光澤を失ふことあり。元來銅器類は仕上げ後の光澤を主とするものなれば、右の操作により光澤を失ふ様の事あらば尙ほ之に光澤を増さしむるを要するものなり。

光澤を増さしめんとするには、先づ少くも其の前後に於て硝酸二十分、硫酸十分、食鹽一分、醋酸一分乃至四分より成る混合液を調製し、光澤を増さんとする物體を本液に浸漬すること五分乃至二十五分にして取り出し、更に硝酸液を湛らしめたる後充分に水洗すれば、全く光澤を有する物體となるなり。

(三) 水銀下地 其他鍍金せんとする物品に水銀下地をなすことあり。本法は主に銅、黄銅、洋銅等に金又は銀を鍍金する場合に行ふものなれど時としては亞鉛に「ニッケル鍍金する場合に施すことあり。

第四節 鍍金後の操作

抑電力によりて鍍金せしめたる金屬は一見光澤ありて其の質甚だ緻密なるが如くなれども實際には甚だ微細なる金屬結晶體の集合したるものなれば、鍍金終了後は必ず高低を平均せしむるため研磨するの要あり。



【具用磨研】

イ は主として物體の内面を磨くに用ゆる刷子にして、旋盤機にかけて使用するものなり。

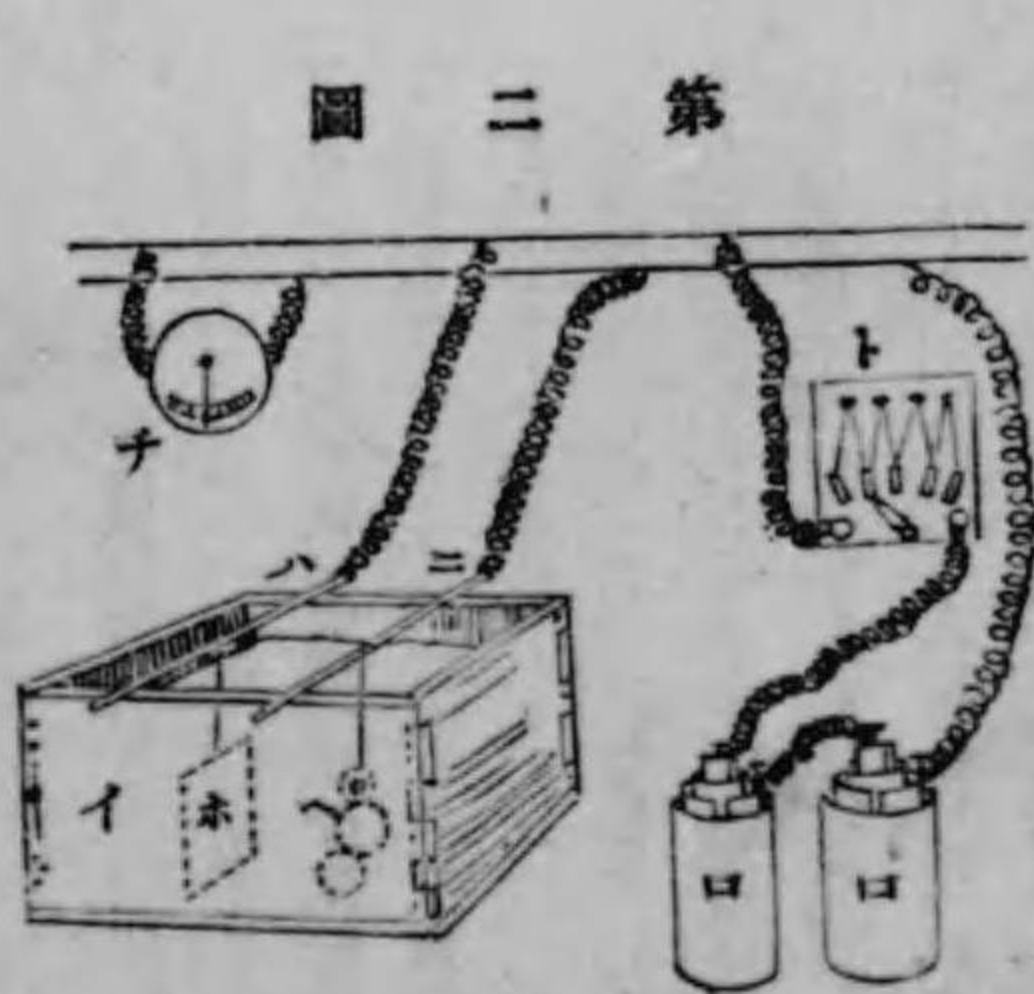
ロ は直徑五寸内外を有する圓形刷子にして(イ)と同じく旋盤機にかけて研磨操作

着するものとす。

此の硝酸水銀液に浸す時は、直ちに附着するものなれば一瞬にして引き揚ぐべし。否かざる時は水銀が甚だ厚く附着すべし。尤も、鍍金を厚くせんとする場合には、その下地をも厚くするの要あるを以て、鍍金の厚薄により浸漬の時間を加減すべきものとす。以上記する處によつて鍍金の準備は終了したるものなれば之より直ちに鍍液中に容るゝなり。此の際使用する陽極の形状及び大きさは可成的陰極即ち地金と相似たるものを可とするなり。去れば鍍金操作に取掛る前豫め地色の形状大きさに相當したる陽極を造り置くことも亦鍍金前の準備作業とするものなり。

第三節 鍍金操作

前記各節に於て電池、電解槽、研磨、清淨法等に就きて記述したれば、本節に於ては専ら鍍金操作を記述すべし。本操作は鍍金の種類に於て甚だしき差異を有せざるものなれば茲には鍍金の操作を示して其の一般法を知らしむ。即ち第二圖に於て示せる(イ)は鍍液槽に於て此の鍍液槽上には二本の銅線(ハ)(ニ)を架け一方に電鍍物體(ヘ)を銅線にて懸垂し、一方には純金の地金(ホ)を懸垂す。(ロ)は



【置装鍍電】

電池、(ト)は抵抗器(チ)は「アンペヤメータ」を装置したるものなり。今電鍍操作をなすに當り、先づ電池より出づる陽極の針金を金屬板(ホ)に連結し、陰極の針金を鍍金せんとする物體(ヘ)に連結し、然る後電流を通じて一定の電流及び電壓を加ふるときは茲に同一の鍍金を得るものなり。

此の際使用する處の「ボルト」を加減するには(ト)なる抵抗器により、「アンペヤ」は(チ)の「アンペヤメータ」にて測定するものなり。

右操作は大工業場に於て大なる物體に操作する場合も、其の形式に於ては同一理なれば、茲に一々其の説明を略し各自の應用に任したる。尙ほ本操作に對する鍍液の製造等は各所

要の項に説明を加へたれば就て見るべし。

を行ふものなり。

ハに示したる刷子は鍍金面の平らにして廣く、且つ比較的凸凹の少なきものにして使用するものなり。

ニは手に握りて使用するものにして、長さ六七寸あり。亞鉛を鹽酸中に溶解し、次で軟かなる蠟の中へ入れ、針金を固着せしめ、是れに柄を附けたるものなり。

ホは(イ)と同じく旋盤機に懸け使用する。ヘは縦に手に握りて使用するものなり。其他齒磨揚子の如きものにして、手に握り横に使用するものあり。

磨き刷毛は常に一方にのみ使用する時は、その尖端唯々一方のみ曲りて久しく使用すること能はざるに至るものなれば、可成前後左右に使用すべし。初めこれを製作するに當り、旋盤機に懸くるものは、いづれの方向にも懸け得る如くし、時々その方向を變じて使用すべし。

(二) 磨光器具 磨光器具は鍍金を終り、磨き刷毛にて磨きあげたる後、光澤を現はさるが爲に磨きあげたる後、光澤を現はさるこの器具は最も硬くして、外面の平滑なる様



【具器用光磨】

多し、現々多く使用する(イ)は磨光器具にして圖中の(イ)は物體の凹面を(ハ)は溝の如く(ニ)は略(イ)と同じく、(ホ)はそれより大なる平面を磨くに用ゐらる。

前述の如く電氣鍍金後、其の儘のものは外面平滑なるが如しと雖も極めて微細なる結晶體の相集合したるものなるが故に、射照光線は一定の方向にあらざり、従てその光澤の如きも左まで美しからず、されば前述の如く磨刷毛にて結晶の高き部分を削除し、低き部分と相平均せしむる時は、一定の方向に光線を受くるものなれば、光澤も大に増加すと雖も尙結

晶體なる性質あるを以て磨光器具にて磨しつゝ、磨擦する時は、此の微細なる結晶質をして、その空隙を充滿せしめ、鍍金面をして一層緻密且つ堅硬度を増加し、容易に剝落することなきに至らしむ。

金、銀、銅の如きは、その質柔軟にして、磨光器具を用ふる時は、よく光澤を發現せしむるを得べし。

然れども「ニッケル」の如きは、その質甚だ堅硬なるものなれば、鍍金後に是を磨くと雖も、効能比較的多からざるを以て、鍍金前に於て十分地金を磨き置き、金磨後に於ては唯生石灰を以て磨くべし。柔軟なる金屬を鍍金したる場合に於けるか如く磨くも、思ふが如くに光澤を發するものに非ず。

又鋼等の如くその質の極めて堅硬なるものありては、如何程磨光器具を用ふと雖も光澤を發すること少なし、この場合には金剛砂の微細なるものを柔皮に散布して研磨すれば充分なり。

以上の操作により、電鍍の仕上げを終了したるものにして、實に美觀を呈するものなれども、餘り永く空氣中に曝露するときは自然其の光澤を消失するものなれば、商品等は綿の如き柔軟なるものにて包被して貯藏し、販賣

若しくは使用の際取り除く可とす。

一 金鍍金法

金を鍍金せんとするには、先づ鍍金液を調製するを要す。其の方法種々ありと雖、現今最も良好と認められたるものを記載して一般の手段を解説せしめんとす。

電鍍金溶液には冷液のまま使用するものと、温液にて用ゆるものとあり。即ち

一 冷液用 純金一匁 青酸加里八匁水六合

二 温液用 純金三分六毛青酸加里四匁二分水六合

右冷、温何れも最初に定量の純金を取り、之を玉水にて處理し、水を加へては數回之を蒸發し、又之れに水を加へたる上に「アムモニア」を注入して沈澱を生ぜしめ、この沈澱を濾過したるものを再び水にて洗滌し、之れに定量の青酸加里を加へたるものを鍍金液とするなり。而して温液用には使用の際、華氏百五十度内外に加熱するものとす。

金鍍金は一般に美術品、細工物等小形のもの多きものなれば、特に大形なるもの、外は、所要の電力は電池、又は小蓄電池にて充分なり、自然電槽も玻璃若しくは陶器製を可なりとす。若し最も小形なるもの假令は「ボタン」、「ピン」等の如きものは麻の網袋中に入れて電

槽内に挿入するか、或は「セルロイド」製の籠様のものへ盛りて挿入するを便利とす。此の際は電線をして必ず鍍金せんとする金物の内に挿入し置くべきものなり。

近時小形

物體の鍍

金法に改

其の裝置

を施し、

機械的に

動搖せし

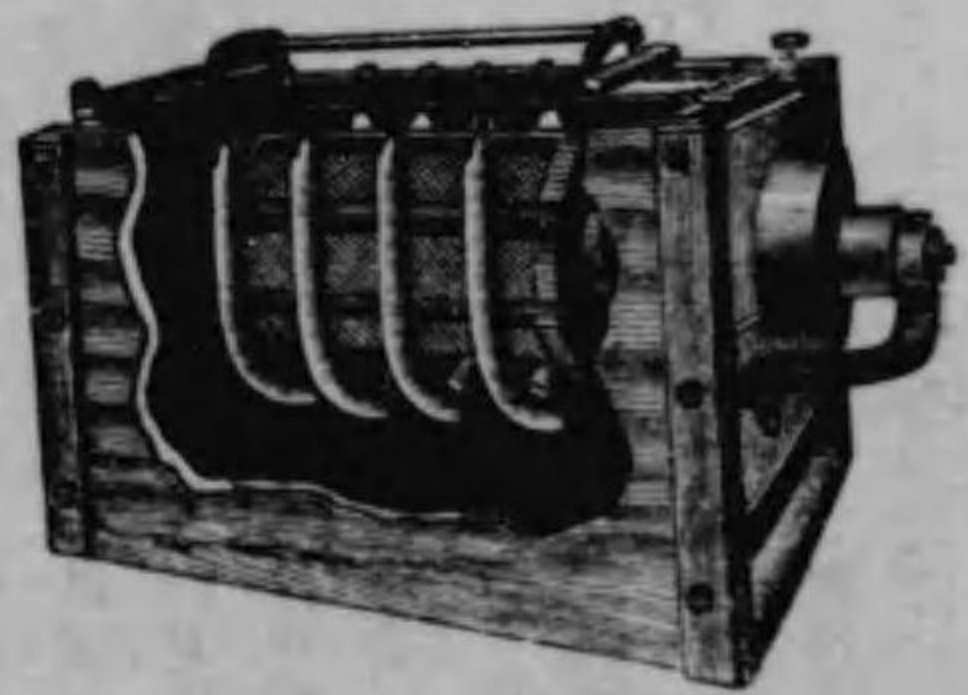
むるもの

あり。第

六圖は即

ち其の裝置を示したるものにして中央の六角形圓筒は「セルロイド」製網を以て包み、此の内へ鍍金せんとする物體を入れて陰極線に連結し常に之を回轉せしむ。陽極は半圓形に曲げたる棒にして六角形網の下半部に相當する位置に固定せしむ。本裝置によれる電鍍は比較的電流密度を大にし得るを以て操業迅速なるのみならず、製品として仕上げを要せざる利益あるものなり。

金鍍金に使用する陽極板は大なるものほど、電力少なく、且つ鍍金速なるものなれど、經



〔機 金 鍍 長 改〕



〔籠製ドイツロールセ〕

濟上一般に大なるもの使用し難き事情あれば自然電壓の「ボルト」を高くする必要あり。去れば本操作に於て要する電力は地金の面積が陽極の面積より大なる場合に多くの電壓を要し、小なる場合に電壓少量にて可なるものなり。即ち普通は

第一表 金鍍金溶液

（本表の分量は水百分に對するものなり）

	(イ)	(ロ)	(ハ)	(ニ)	(ホ)
鹽化金	4.0	11.0	100.0	100.0	110.0
青化カリ	—	—	—	—	—
黃血鹽	—	—	—	—	—
磷酸曹達	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

二「ボルト」以上三「ボルト」内外なれど、地金の大小なる場合には四「ボルト」以上六「ボルト」を要することあり。其の他液の状態によりて電壓の變化を要することあり。即ち金の多量を含む液、若しくは青酸加里の多量を含む場合には低き電流にて可なるも、之に反對

二 白金鍍金法

蒸留水五百分中に鹽化白金十分を溶解し、別に蒸留水五百分中に結晶磷酸アンモニア百分を溶解し、この兩液を混じたるものへ、更に

蒸留水一千分中に磷酸曹達百分を混じたる溶液を加へ、之れに加熱する時は、最初「アンモニア」の臭氣を生ずれども屢時にして停止するものなれば青色試験紙の赤變するを度とし冷却せざる中に使用するものなり。此の際陽極板は純粹の白金板を使用すべし。尙ほ鍍液の強弱を一定するため時々鹽化白金を加ふるを可とす。

三 銀鍍金法

銀の電鍍は種々の美術品、食器醫療器具等其の應用範圍廣きものなり。又金の鍍金に於ける如く小形なるものゝみに限られず、且つ其の數量等も多大なるものなれば、電池を使用して差支へなしとせざるも、鍍金用發電機を使用する方便なるものとす。

銀鍍金に要する鍍金槽は、珐瑯鍍器を以つて最も可なりとす。内面に「ガツダベルチャ」を塗布したる者は絶対に避くべきものとす。之れ浴中に有機物を集積し爲めに鍍金上に大害を及ぼすによるなり。銀鍍金用陽極には必ず純粹無雜の銀板を使用すべし。此の銀板には展製と鑄製との二種あり。鑄製のものはその儘使用し得れど、展製板は其の質硬きを以つて、一旦之れを熾熱し使用すべし。陽極板

懸垂用導線は純銀線又は白金線を用ふべし。鍍銀を行はんとするには先づ鍍銀液を調製せざる可からず、其の第一着として鹽化銀を作るを要す、即ち硝酸銀を水に溶解し、之に食鹽を投入すれば沈澱を生ず、この沈澱を濾過し充分に水洗したる後、之れに青酸加里を加ふるときは全く透明の液體となるを以て、更

第二表 鍍銀溶液

(本表の分量は水百分に對するものなり)

成分	(イ)	(ロ)	(ハ)	(ニ)	(ホ)	(ヘ)
アムモニア	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硝酸銀	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
青化加里	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
青化銀	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
鹽化銀	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
食鹽	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
酸性酒石酸加里	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
炭酸加里	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
黄色血硝鹽	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

に餘分の青酸加里を加へて鍍銀溶液となすなり。此の際注意すべきは、此の鍍銀液中には必ず少許の過剰青酸加里を含有せしむることなり、若しその分量少きときは、電流の抵抗を増し決して良好の結果を得ざるものなり。

四 銅鍍金法

銅鍍金は比較的酸化作用の多き鐵板等に施して、器物等に製作することあれども、多くの目的は他金屬の電鍍を行ふに際し其の中間層

として操作すること多きものなり。假令は鐵器等に金或は「ニッケル」等他金屬を鍍金せんとする際、先づ其の地金に銅鍍を施し、然して後目的の鍍金に移る如きものなり。先づ硫酸銅七十四匁、強硫酸二十五匁とを取り、之を水一升中に溶解して鍍金溶液を製出し、地金の大小に應じ適當の電鍍槽中に注入すべし。

鍍金液製出の際、強硫酸の注加は必ず一概に行はず、少量づゝを加へつゝ烈しく攪拌するを可とす。而して其の攪拌用棒は玻璃製を最も可なりとすれど、若し之れを得られざる時は銅製のものを使用すべし。液槽は陶器又は玻璃製を可とし、亞鉛或は鐵等にて製したるものは絶對不良なるものとす。

陽極に使用する銅板は、最も純粹にして夾雜物を有せざるものたるべし。此の銅板にも亦展製と鑄製との二種あり。去れど陽極板用としては展製のもの適當とす。之れ鑄製のものには夾雜物を含有することあるによるものにして、若し之れを使用するときは、不溶解性物質は泥狀となりて陽極面を被ひ、遂には液中に浮動し、陰極面に大害を及ぼす者なり。銅鍍金用の電氣は鍍金さるゝ地金小形なるときは「ダニエル電池」を使用すれば可なれども、

溶液か「アルカリ」性なるときは、ブンセン電池を二三個連続して使用すべし。液の酸性なるものは比較的電流を要せざるものなれば、若し之に強電流を通ずるに於ては速に厚き銅鍍を得られ操作簡單なる如くなれども、巨細に検査するときは鍍銅の分子粗にして、甚だしきは表面に脆き結晶狀態を固有するに止まる場合あり。而のみならず陽極の溶解すること困難にしてこれより生成する酸素は銅と化合することなく空氣中に飛散し、これがため地金に着く銅の割合よりは陽極の溶解する銅

第三表 銅鍍金溶液

(水百分に對する比例なり)

成分	(イ)	(ロ)	(ハ)	(ニ)	(ホ)	(ヘ)
醋酸銅	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硫酸銅	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
青化加里	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
次亞硫酸曹達	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
アムモニア	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
炭酸曹達	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
水	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

の方少量となり、溶液中に銅分を失ひ酸類を餘分ならしめ、この酸類が直ちに電鍍操作に悪結果を生ぜしむるものなれば、電流

了すべものとなす、尙ほ酸性を使用する場合は「アルカリ」性の溶液に比すれば鍍金の時間頗る速きものなれば、常に其の心して厚薄を誤

る事なき様注意すべし。銅鍍金液の重なる調製分量は第三表に示すが如し。

五 「ニッケル」鍍金法

各種電鍍法中最も應用の廣きものにして、彼の鐵器及び諸種の金具等皆本電鍍を施し、一は其の鍍を防ぎ、一は常に其の器具の取扱いに便にせるものなり。

「ニッケル」鍍金を施すに、以前は其の電鍍せんとするもの、即ち地金に豫備電鍍を施し、然る後「ニッケル」の鍍金に移りたるものなれど現時は其の手續を省き中間層を施さずして直ちに本操作に取かゝるを一般とす。去れど中間層を施さざる場合には一層丁寧に地金を研磨せざるべからず。

然れども若しも亞鉛製の物に對し「ニッケル」鍍金を行はんとするには、是非共一度は銅鍍金を施したる後たるべきものとす。否らずして直ちに鍍金浴中に挿入するときは、亞鉛の一部は溶解して鍍金浴を害するものなり。鍍金の如きも亦此の傾きあるものなれど、其の他の金屬にありては前述の如く直ちに操作を行ひ得らるゝものとす。

金、銀、銅等の鍍金液中には、多少の青化カリを含有し、ために脂肪質を溶解する性を

有するを以て、鍍金せんとする物體は此の液中にても幾分清洗されるれども、「ニッケル」液には此の性なきを以つて、豫備研磨の際遺憾なく操作することを忘るべからず。

「ニッケル鍍金に要する液は、通常酸性槽を使用すれども、其の酸性は弱酸性或は全く中和せしめたる溶液を要するものなれば、枸橼酸又は硼酸を混じ、或は「アンモニア」を加へ以て弱酸性或は中性となしたる硫酸ニッケル」を使用するものなり。

電鍍溶液は先づ硫酸ニッケル「五〇分を水五〇〇分に溶解し、次に別器に於て枸橼酸二〇分を適宜の水に溶解し、之に苛性曹達を加へ五〇〇立方糎迄に稀釋し、前の硫酸ニッケル」溶液に混和し、電鍍槽中に注入し電鍍操作を行ふものとす。

此の操作中特に注意すべきは、この電鍍溶液をして常に中性ならしむる様注意することとす。即ち本液は酸性なるよりは寧ろ「アルカリ」性なる方甚しき害を與へざるものなれば、時に青色試験紙又は赤色試験紙を用ひて其の液の酸性ならざる様検すべきなり。

第四表「ニッケル」鍍金液

Table with 5 columns: 一方, 二方, 三方, 四方, 五方

次に記載せる鍍液は「エドワード・ウェストン」氏の創造せるもりにして、近時大に稱讃せられつゝある分量なりとす。
硫酸アムモニア、ニッケル「一〇」
硼酸 〇・二五乃至〇・五
水 一五〇乃至二〇〇
右電鍍液によりたるものは、其の面甚だ微密にして、色白く、且つ強靱にして研磨し、或は種々の細工物をなすに脱落すること容易ならざるなり。
「ニッケル鍍金は、他の金屬の鍍金よりも、電壓の高きを要するものなれば、「ブレンゼン電池」を用ゆるときは三四個を連続するの要あり。然して之に要する電壓の強度は三「ボルト」とし、電流密度〇・五乃至〇・六「アンペア」とすれば、茲に美麗なる被層を得らるゝものなり。「ガロン」以内程の溶液を以て、小物體を鍍金せんとするときは、通常の「ダニエル電池」三個にて足るも、「ガロン」の溶液にて鍍金せんとする時は、「三「ガロン」を容るべき「ブレンゼン」電池四個を用ゆべく、その工程過半を終る迄は二個を用ひ、稍々衰ふるに及んで、始

(本表の分量は水百に對す)

Table with 5 columns: 一方, 二方, 三方, 四方, 五方. Rows include 硫酸ニッケル, 硫酸アムモニア, 炭酸アムモニア, 鹽化ニッケル, 硼酸, 拘椏酸.

六 鐵 鍍 金

本鍍金は銅板の硬度を増す必要に際し操作する程度のものにして、其の應用極めて狭きものなり。本鍍金に要する溶液には左の二法あり。

第一法

硫酸第一鐵「一〇」鹽化アムモニウム「二〇〇」
「ロツセル鹽」水 一〇〇〇

第二法

硫酸第一鐵 三〇 鐵明礬 二八〇
鹽化アムモニウム 六〇 水 一〇〇〇

右何れも硫酸鐵を水三〇・若しくは五〇に溶解し、別に第一法に於ては「ロツセル鹽」と水、第二法にては鐵明礬と水の割合に混合し、共に前液と混合したるものへ、鹽化アムモニウム」を混加するものとす。

右處方により混合したる溶液は之を電鍍槽中に注入し、直ちに電流を通すべし。此の際重に「ブレンゼン」電池を用ひ、陽極には純粹の鐵、鐵の如きものを用べし。鐵の如き多量の炭素を含有するものは不可なり。

鍍金槽は、玻璃、陶器、珐瑯引鐵等何れにても可なり。最初銅板をよく磨きたる後、清洗し、苛性加里液にて煮沸し、三或は四「パーセント」の稀硫酸中に浸したるものを鍍金槽に入るべし。六七分も浸せば可なり。

鍍金終りたる時は直ちに冷水にて洗ひ次で沸騰せる湯に入れ、更に冷水にて洗ふべし。而してその乾燥方法は銅鍍金の場合と異なるなし。斯くて乾燥、冷却したるものには、その表面に油を塗布すべし。是れ鍍金を生ぜざらしめんが爲なるが、若し久しく保存せんとならば蠟を塗り置くを最もよしとす。

七 洋 銀 鍍 金 法

洋銀即ち銅、亜鉛「ニッケル」合金の鍍金にして、本鍍金も先づ鍍金液として洋銀溶液を製造すべきものとす。即ち洋銀一匁を硝酸と同量の水にて稀釋したる硝酸中に溶解し、別に炭酸加里四匁五分を適量の水に溶解して、是れをその硝酸液に注加する時は沈澱物を生ずるを以つてよくこれを洗ひたる後、強「アンモニア」水一匁、及び青化加里溶液を注加しその沈澱の全く影を留めざるに至つて多量に青化加里を加へ、次に清水を混入して液の量を三合乃至三合五匁とし是を濾過し鍍金液とす。鍍金槽は適宜に造りて差支へなく、電力はなるべく「ブレンゼン」電池を用ひ、陽極に用ゆる洋銀は前述硝酸にて溶解したるものと同一成分のもの可とす。もし成分に異なる時は、鍍金の良好なるを得べからず。

八 黃 銅 鍍 金 法

青化カリ「〇・三五分」を取り水二十五分に溶解し、別に硫酸亞鉛一分、炭酸カリ十二分を水七十五分に溶解して前の青化カリ」液を混合したるものへ硝酸アンモニア」六分を加へ五日間放置したる後、其の濾液を黃銅鍍金液とす。

本鍍金に使用する電力は「ブレンゼン電池を適量なりとす。即ち二個以上を連結すれば充分なりとす。

陽極には適當なる成分を有する黄銅、即ち純粋なる銅及び亜鉛の二つを合せて製したるものを用ゆべし。然れども此の合金よりは寧ろ二つの金屬を交番に懸け置くに如かず。何となれば、銅もしくは亜鉛の何れにても、その量を増減するを得るが故なり。

鍍金の厚薄、及び鍍金々屬の成分は、浴の状態、溶液の成分、電流の強弱に等により種々その影響を受けるものなり。例へば、

(イ) 強電流を通ずれば亜鉛多く、弱電流なる時は銅の鍍着を多からしむ。

(ロ) 浴を熱する時は亜鉛の附着を、物體を動かす時は銅の附着を多からしむ。

鍍金の白きは亜鉛の多量なるを示し、赤きは銅の多量を示すものなれば、眞鍮の色合は全く此の二金屬の割合如何によるが故に、自由になすことを得べし。重なる鍍金液の分量用途を示すこと左の如し。

右は醋酸銅を「アンモニア」中に溶解し、苛性

加里を加へ次に、硫酸亜鉛、青化加里を順次混入し、最後に水七五分に酸性亞鉛曹達と青化加里とを溶解し、別に水二五分「アンモニア」鹽化亞鉛、醋酸銅を溶解したるものへ、前液を注加すべし。亞鉛用に適す。

錯酸銅 一三〇 青化カリ 四〇〇

炭酸曹達 一〇五 水 一〇〇〇

右は水二五分に醋酸銅及び鹽化亞鉛を溶解し別に水七五分に他の藥品を溶解したるものを加ふべし。

硫酸銅 〇・三 硫酸亞鉛 二・五

青化加里 六〇〇 水 一〇〇〇

最初硫酸銅を水一五・〇〇に溶解し(甲)、次に硫酸亞鉛を水五五・〇〇に溶解し(乙)又次に青化加里を水一三・〇〇に溶解す(丙)、乙液に甲液を注入し丙液を加へたるものに、残りの水を加ふべし。

青銅は俗稱唐金を稱し、銅と錫の合金なり。此の青銅鍍金の手續方法は黄銅の際に於ける

と異なることなし。其の主なる者左の如し。

九 青銅鍍金法

硫酸銅 三・五 曹達石灰 七・八
錫酸曹達 適量 「ロツセル鹽」一五・〇
水 一〇〇・〇〇

右は硫酸銅、曹達石灰、「ロツセル鹽」の三者を水に溶解して一種の混合液を作り、適量の錫酸曹達を加へたるものにして、適量とは附着する程度を以て可とす。

硫酸銅 七〇 鹽化第二錫 〇・七

苛性加里 適量 水 一〇〇〇

右は硫酸銅を水に溶解し、別に鹽化第二錫を少しく強度の苛性加里に溶解し、この二液を混合すべし。

一〇 鐵器に堅牢なる電氣鍍金を施す法

又物其の他鐵器類に鍍金することは、其の應用實に廣きものなり。先づ鍍金せんとする鐵器を「ボーム」十八乃至二十度の硝酸混合液に於て、大なる表面を有する炭素板を陰極とし強き電流にて腐蝕せしめ、其の表面を粗糲にし、之れを鍍金せんとする金屬鹽の溶液中に挿入し、炭素板を陽極として鍍金し、堅牢なる金屬の沈澱を得たる時、始めて普通の鍍金液の中に入れ仕上げをなすものとす。

一一 「アルミニウム」に他金屬の電鍍法

本法は英國の特許を得たる方法なり。主として「アルミニウム」に銀又は銅を電鍍するに適するものなれど、又他金屬にも應用せらるゝ新法なりとす。

(一) 銀鍍金を施さんとする場合は左の溶液を要す。

硝酸銀 一磅半 青化カリ 一磅半
「アンモニア」水二磅 「ハイドロキノ」五オンス
水 一ガロン

右溶液は「ハイドロキノ」の代りに同量の「ハイドロカチン」を用ゆるも差支なきものなり。

(二) 銅鍍金を施さんとする時は次の溶液を要す。

鹽化銅 一〇磅 「アムモニア」水一三磅
ピロガリツク 一磅半 水 四〇ガロン
酸アンモニア 一磅半

右兩液共「アルカリ性」として使用するものなり。時に酒石酸等を加へて中性若くは酸性として用ゆることあり。

(三) 前三法と別法にしてよく「アルミニウム」に鍍金の好結果を與ふるものあり。即ち鍍金せんとする「アルミニウム」板を稀薄なる弗化水素酸中に清淨し、後之れを濃硫酸百分、濃硝酸七十五分の混合溶液中に數秒間浸漬充分に洗淨し、亞鉛鍍金液に入る

べし。技に使用する亞鉛液は硫酸礬土との混合液に(ホーメ)比重計にて約十五度とす弗化水素酸一%を加へたるものとす。溶液に浸漬したる後電流を通ずべし。電流密度は一平方呎に付十乃至二十「アンペア」にて可なり。電鍍は十分乃至十五分後引上げ亞鉛電鍍を終了したるものなれば、次には目的の金、銀等所要の電鍍を施すものなり。

一二 素焼土器に銅の電鍍法

單に素焼器に對しては電鍍法を行ひ得ざるものなれども若し之れに木材燃焼によりて生ずる煤煙中の炭素を該素焼土器の表面に附着せしむる時は電鍍を行ひ得べき理を應用したるものなり。本法を行はんとするには第一に其の素焼の製出法を異にす即ち粘土を練り所要の形態を製出し、普通の焼き爐中に裝入し、適宜の松材燃料を以て充分に火力を與へ、空氣の流入を遮斷して充分の炭素を目的物に吸收せしめ、全體黒色に變じたる時(此の間約廿四時間を要す)爐より取出し、之れに銅線を縦横に巻き付け鍍金せしむる準備とす。第二操作は適當の鍍金液槽中に丹礫水約六分目を注入し、槽縁に徑一分程の銅線を架す。第三操作は一の膀胱を取り之れに稀硫酸を充たし之

れに亞鉛の薄片にしたるものを適宜に投入し銅の針金を以てよく其の口を結び、之れを第一の銅線にて巻きたる素焼器と共に第二操作の銅線に結びて丹礫水中に投入し、この銅線に陰極導線を、陽極導線には純銅板を附して技に電流を通ずれば、即ち求むる所の銅鍍金を行ひ得らるゝなり。此の際膀胱内の硫酸は漸次薄弱となるものなれば、時に少量稀硫酸を注入するものとす。本操作の時間は大抵二十四時を経過すれば完全するものとす。

一三 木片にニッケル鍍金法

木片に電鍍せんとするには先づ木片を電導體となすため金屬の薄層を附せざるべからず。此の目的には次の三液を製すべし。

(一) 硫化炭素十分、「コウチウク」一・五分を溶解し、之れに白蠟四分を加へ、又別に硫酸五分、硫化炭素六〇分、「テレピン油」五分、及び「アスハルト」末四分の混和物を製し攪拌しつゝ之を前液に加ふべし。

(二) 硝酸銀二分を水六〇〇分に溶解すべし。

(三) 鹽化金十分を水六〇〇分に溶解すべし。

鍍金せんとする木片は電線を固着して第一液に浸漬し全體に及びたる時取出してよく乾燥し、次に木片面に第二液を流布すれば暗色金

磨様の光澤を帯ぶるを以て水にてよく洗淨し最後に第三液に浸すこと前法の如くすれば木片は類黄色を呈す。以上にて充分に鍍金を施すに適するものとなれば、この木片を陰極とすべし。電鍍液は硫酸ニッケルアンモニウム五〇〇瓦、硫酸アンモニア五〇瓦、水一〇〇リットルを混和し中性となしたるものを用ふ。若し中性ならざるときは硝砂を加へ青色試験紙を僅かに赤變するに至らしむべし。陽極は純ニッケル板を用ふること他法と異なることなし。尙ほ木材電氣鍍金法に左の便法あり。

先づ鍍金せんとする木材を硫酸銅溶液にて浸潤せしめ、充分乾燥せしめたる後硫化水素瓦斯中に入る、ときは不溶性硫酸銅となりて磨質を被包す。この木材は繊細なる銅線にて磨木擦し銅線にて結束して陰極線と連結し、別に銅版を取りて陽極線に連結し、食鹽溶液中に懸垂し電流を通ずるときは二三分間にして銅鹽は還元して金屬銅となる、かくして任意の厚さに至る迄て銅を沈着せしむれば、其の上に銀鍍金を施すこと容易なるものなり

第二章 電氣鍍鍍法

電氣鍍鍍とは不規則なる表面を有する物體の精巧模寫品即ち彫刻せる銅板、銅板、組上げ

隅々に至る迄も、漏れなく塗抹し終る時は、恰かも十分磨き立てたる鑄鐵の如く、鐵黑色の閃光を放つに至る。

若し些少の點にても塗抹漏れある場合には、電氣鍍鍍の際その點は電氣を導かざるものとなり、銅を附着せざるが故に深く注意すべし。此の方法以外尙「パーケ」氏の創造せし別法なるものあり。即ち、二硫化炭素を燐に溶解したる液にて模型を潤し、次て是れを硝酸銀液中に浸すべし。斯くするときは銀は還元せらるゝを以てその模型の全表面を被ふに至り、更に此の模型を鹽化金液中に浸すときは銀は金と入れ代り、その表面は極微の線をも現出す。此の法は、黒鉛の法に比する時は、手数を重ねるを以て一般には行はれざれど、細密、精緻のものには此の法による方完全なりとす。尙其の他にも、錫を細粉末となし附着せしめ、又は黒鉛を硝酸銀に混じ、或は硫酸銅と鐵粉にて附着せしむる等の方法等様々あれど、用ゐらるゝこと極めて稀なりとす。斯くして模型製作の準備終りし時は電池の亞鉛杆の頂上なる螺旋に連結し、銅液中に懸垂すべし。此の場合、特に慎重の注意を以て、導線と模型と脱離せしむべからず。彫刻したる銅版等の如く模寫物にして、微細

たる活版、金銀盃、肖像、天然物等の模寫品を造ることなり。

今是等の物の模寫品を造らんとする時は、最切先づその物體と正反對の型を造り、其の型上に電流を通じて、銅を附着せしむべし。是れによりて得たる模寫品は、木製品はその木目迄も分明に寫し、彫刻者の刀痕の如き又些の相違なく寫し出さるゝを以つて、電氣鍍造法の應用範圍は頗る廣大なるものなり。

第一節 模型及び鍍金法

一 模型製作材料

模型製作は電氣鍍造法に於て第一に着手すべきことにして、模型製作に用ゆる物質は、模型に製作せられんとする物體を害せざるものなることは勿論、取扱ふに際しても、曲り損ぜず、通常溫度に於て軟に失する事なく、且つ脆弱過ぎざる等の條件を具ふるを要す。

目下主として用ゐらるゝは「ガタベルチャ」、石膏、融金、封蠟、蜜蠟等及び是れ等の混合物にして、左に順次各種材料につき少しく其の利害得失及び製造法を記述せん。

(一)「ガタベルチャ」 「ガツタヘルチャ」は華氏二百十二度に於て柔軟且つ粘着性のもの

の線に至るまでこれを精密に寫さんとする時は「ガタベルチャ」のみの材料にては不十分なり。「ガダベルチャ」の過半量の脂肪物質を混じたるものを使用することあり。

即ち「ガタベルチャ」六分六分、豚脂三分三分、牛脂一分を混合し、是れを鑄融したる粘液を版上に注下すべし。

先づ「ガタベルチャ」を細く切り刻み、これを他の豚脂、牛脂に混合し粘液を施したる土瓶に入れ、成るべく低溫度にて鑄融すべし。尤も此の鑄融中はなるべく攪拌することを忘るべからず。又強き熱度にて鑄融する時は「ガタベルチャ」は脆くなり用ゐ得ざるものとなるの性を有するを以て注意すべし。

「ガタベルチャ」に混合する豚脂に代ふるに、亞麻仁油を用ゆることあり。反て豚脂よりも結果よしの理由を以て使用する者多し。

「ガタベルチャ」中に少許の黒鉛を混合するときは、電氣傳導性の表面を作ること容易なり。此の鑄融したる混合物を注加せんと欲せば、物體の周圍に紙、もしくは薄き金屬板の境界を設けて包圍し、鑄融物をその中央に徐々に注ぎ、追々と周圍に廣がらしむべく、三四時間を経過する時は冷却、凝固するに至らん。「ガタベルチャ」及びその混合物は幾回となく

のとなり、弾力性無く、且つ極めて電氣の不長導體たり。又熱を吸収せざるのみならず、「アルカリ性及び酸類に侵さるゝことなし。

これを取りて、物體の如何なる表面にても押し付くる時は、極微の線内にまでも能く押し込み得るものにして冷却する時は、固體となりその痕跡を甚だ鮮明に印するが故に、斯くして得たる模型の表面を電氣の傳導性となせば、直ちに電氣鍍鍍に使用することを得べし。「ガタベルチャ」は餘り深からざる彫刻物の模型を造るに最も適當す。例へば、印章、賞牌、貨幣等の如し。小物體の模型を製造せんとする時は「ガタベルチャ」を華氏百五十度の溫湯に浸し、十分柔軟となりたる時、濕潤せるまゝ掌上にとりて粘り固め、些少の合せ目、或は細線もなき一個の球狀となして是れを物體の中央に置き徐々に押し擴げてその表面を被ふべし。冷却せば容易に脱離することを得べし。

「ガタベルチャ」は元來電氣の不導體なれば、良導體となさざる可からず。即ち黒鉛をその表面に塗抹すればよろし。その方法は左、手に持ち、右手に刷毛を持ち、極密の黒鉛粉末をこれにつけ、手早く表面に塗抹すべし、是れ最も熱練を要するものにして、各凹處の

使用し得るものなれども、久しく時日を経過する時は、漸次その中に黒鉛を含有し脆弱となるが故に、その場合には、新らしき「ガタベルチャ」を混加し使用すべし。

(二)封蠟 封蠟を模型の材料となさんにけ、主に小物體例へば印章の如きもの、電氣鍍造用のものに供せらる。

封蠟の製法は、「アルコールランプ」に點火しその上邊に厚紙を被ひ、紙を炎に觸れしめずして十分に熱し、最も良好なる赤封蠟をその厚紙の熱したる部分に附け、横寫せんとする所の物體の表面より幾分か大となる迄、圓形を畫くべし。適宜その紙面に封蠟熔液の高くなる時手にせる封蠟と分離せしむる時は、紙上に封蠟の軟かなる層を止むべく、その表面は平滑たらしむべし。

斯くしく物體の表面をその封蠟面に押し付けその紙の餘白を挟み切り、酒精數滴を押し附けたる印刷面に滴下して濕すべし。次に硬き刷毛にて黒鉛を蠟の表面に摺り付け銅線の一端を赤熱し、これを蠟模型の端に挿入附着すべし。而してその接着したる部分に黒鉛を塗抹し、是れを電池の亞鉛竿頭の螺旋に連結すること、「ガタベルチャ」製模型の場合と異ならず。

(三) 蜜蠟 蜜蠟は單獨に使用せらるゝことなく種々のものを混じて使用する。此のものは破損し易きものなれば、魚蠟、松根油等を混入す。

蜜蠟に混合すべき物質の主なるもの次の如し即ち壓力を加ふること能はざる場合に於ては蜜蠟 八匁五分、羊脂 二匁八分、黒鉛 一分五厘を混合溶解し、尙ほ活版用として使用する場合に於ては蜜蠟八匁七分五厘、松根油九匁五分、黒鉛三匁二分を充分に混和溶解使用すべし。

以上の方法と異り、表面より歴しつて活版の模型を取らんとする普通の方法は、蜜蠟八匁五分、松根油一匁二分、黒鉛三分の割合を以て混合したるものを十分に溶解し、その殆ど凝結せんとするとき、活版を押しつけて模型を製造すべし。

溶解したる蜜蠟を用ひて、小物體の模型を作らんには、その殆ど凝結せんとするに及びて、これをその表面に注下すべし。此の場合に於ては、先以つてその物體の表面に少許の油を塗布し、周囲は、これを紙片にて巻き包み全體を少しく傾斜せしむべし。斯くして低き方より徐々に蠟を注入して漸次表面に及ぼし少しく凝結したる時は猶豫することなく、直

ちに周囲の紙を取除かざるべからず。然らずして若し紙を取除せざる時は、蠟は強く紙に固着して、凝結、收縮するに際し、その中央に割目を生ずべし。紙を取除したる後二三時間開放するときは、その模型は安全且つ容易に物體より分離することを得べし。

(四) 硬脂及び硬脂酸 硬脂なるものは脂中に含有する所の凝結質のものにして、硬脂酸は化學的使用によりて脂中より分離せしめたるものにしてその共に性質を同じうす。二者共に其の代用品として模型の製作に供用せらるゝものなり。その製法に二つあり。

(一) 鯨腦油 六匁 蜜蠟 一匁二分
羊脂 一匁二分を混合して溶解す。
(二) 晒蜜蠟 六匁 硬脂 二匁三分 金蜜陀 三匁六分を土瓶に入れ、低温にて漸次温め間斷なく攪拌しつゝ後静かに放置し、金蜜陀の過分沈下するを待ち、其の上澄液を淺き皿に傾瀉し、冷却したる後用ゆべし。

(五) 速溶性金屬 速溶性合金は、概ね水の沸騰點に於て溶解するものにして、或る合金の如きは、沸騰點以下數十度に於てすら溶解するの性あるが爲めに、模型製作用として甚だ重要なものなり。且つ亦此の種々のものは電氣の良導性なると、

扱以上の金屬を溶解せんとするには坩堝或は最も清淨なる鐵杓に盛り低き熱度にて溶解せしめ、鐵板等の面上に注加し、小粒として冷却せしむべし。而して此の手續きを數回繰返すべし。

尙此の溶解上に於て最も良法は、金屬を細末となす事にして、即ち深き壺に水を盛り、これに長さ三寸許りの麥稈を浮べ、其の水を攪拌して一定の方向に動かさしめ、其の上より溶解したる合金を注入する時は忽ち數多くの細粒となるべし。茲に於て徐ろに水を注出して細粒を集め再び、是れを溶解し、又是れを水中に注入すること再三再四、然る後初めて完全なる合金を得べし。その精製したるものは細粒にて保存すべし。

(六) 石膏 模型用の石膏は極めて上等のものたらざるべからず。焼き過ぎざるものを取りて、能く粉碎し、密閉したる瓶中に貯へ空中の濕氣に遇ふと雖も崩壊せざるものを良好なりとす。

石膏にて模型を製作せんとするには、先づ細或は柔軟なる襪襪に少しの油を含まして物體の表面を磨擦し、全面に油氣を行渡らしめたる後、水に溶かせる石膏乳を刷毛にて物體の表面に残る所なく塗付して斑點なきに至ら

しめ、残りの石膏乳をその表面に注ぐべし。尤も此の際厚紙の如きものにて、物體の周圍を軽く巻きて石膏乳の流出せざる様になし置くべし。

石膏乳は最も固結し易きものにして、操作敏捷ならざる時は、暫時にして糊状となり操作甚だ困難なるが故に初めに十分水を混合し、成るべく軟かに溶くべし。斯くして製作したる模型は、有孔性にして水を吸収するが爲めに浴中に入るゝこと能はざるが故に耐水性のものに變ぜざるべからず。

先づ適宜の平たき皿に蠟を溶かし、石膏模型の表面を此の蠟液の中に入れて、斯くする時は蠟は毛細管作用によりて上面に達するを以て、其の時是れを取り出して冷却せしむべし。こは主に少き模型に適用すべきものにて模型の大なるものには行ひ難し。

今石膏を以て鯉の模型製作の一例をあげんに稀薄なる糊水を石膏粉に澱ぎて適度に泥状となし、油を塗布し置きたる硝子板上にこの石膏乳を注ぎ其の上に鯉を押し付け、半體の模型を取るべし。其の周圍は尙十分に石膏乳にて包まれざるの缺點あるが故に、最初鯉を押し付けたる時、直ちに別の石膏乳をその周圍に注ぐべし。

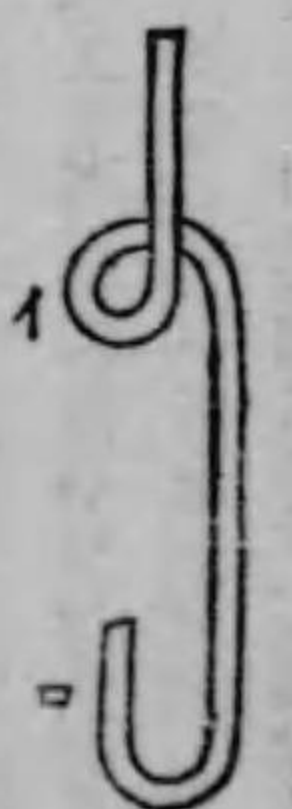
強き壓力に對しても容易に毀損せざるが爲め極めて便益なり。されば精密なる物體の模型例令ば、動物、花、果物等の模型を造るに極めて適當なれども、唯その價格の不廉なる爲め使用するもの少數なり。

- (一) 蒼鉛 八匁 鉛 四匁 錫 四匁
此の合金の熔點は華氏二百十度なり。
 - (二) 蒼鉛 八匁 鉛 五匁 錫 四匁
此の合金の熔點は華氏百九十八度なり。
 - (三) 蒼鉛 八匁 鉛 三匁二分 錫 四匁八分
此の合金の熔點は華氏百九十八度なり。
 - (四) 蒼鉛 八匁 鉛 五匁 錫 三匁
此の合金の熔點は華氏二百二度なり。
 - (五) 蒼鉛 八匁 鉛 五匁 錫 四匁
「アンチモニー」一匁
 - (六) 蒼鉛 八匁 鉛 四匁 錫 二匁
此の合金の熔點は華氏二百度なり。
 - (七) 蒼鉛 八匁 鉛 四匁三分 錫 二匁二分
「カドミニウム」一匁六分
此の合金の熔點は華氏百四十一度なり。
- 此の合金の熔點は華氏百四十四度なり。以上の中第七は最も低温度に於て溶解するを以て最も模型製作用に便なりとす。

三四分を經過する時は、石膏全く固結するを以て、其の鯉の周圍の縁は鋭き小刀にて細工し、平面の縁とし、其の幅は五六分たるべし。次て其の縁に水と石鹼を數回塗布し、鯉の残り半體の上に縁に至る迄石膏乳を十分厚く注加すべし。

以上の如くして暫時を經れば石膏乳は乾固するを以て深く注意しつゝ是れを分離すべし。前以て塗布せる、水と石鹼は石膏模型の兩部分を粘着せざれば容易に分離す。次は是れを爐上にて徐々に暖むるときは遂に全く固結するに至るを以て、その表面に蠟を溶解すべし。而して蠟の全く冷却したる時に此度は黒鉛をその全面に塗抹し、電導線を連結す。即ち圖示するが如き硬き針金の(イ)と(ロ)との間に懸け其の上端は模型の黒鉛面と連続せしめ、其の接合點には十分黒鉛を塗抹

第七圖



し、尙此の曲りたる針金は末端を除き他の部分を全部「パラフィン」又は「ワニス」を塗りて鍍着を防ぐべし。斯くして準備全く整ひし時は電池の陰極線に電導線を接続して靜かに

銅液中に沈下し、その陽極線には銅板を懸垂すること前述の如し。

尙片面の模型も同一方法を行ひ、兩半體の銅鍍着十分なりと認むる時は、是れを各模型より剝離し、周邊に附着する銅片は、剪刀或は鋸にて削取り去り、二個のものを鑲付となすべし。其の方法は、周邊の接合すべき部分に、鹽化亞鉛の溶液を塗付し、錫鍍を着けて兩半身を互に合せしめ、鯉の全形としたるものを針金にて縛し、酒精燈にて熱する時は錫鍍は溶解し、終に兩部分接着するに至る。

弾力性材料、弾力性模型材料は、非常に凸凹を有し、その下部の著しく細き物體等に適用すべきものにして、前掲の諸種の材料にてはかゝる物體に適用するを得ず。即ちその模型を取り離すに當り物體又は模型の何れかを破砕せざるべからざるが故なり。

されば斯くの如き場合に於てこれを引き抜く時、その跡は一旦損ずるが如くなるも、直ちに舊形に復すべき最も弾力性のものたらざるべからず。

即ち膠十二匁、糖蜜三匁を混合し作るものにして、先づ良好なる膠を細かに刻み冷水に浸して十二三時間を経過する時は柔軟となるが故に、是れを湯煎しつゝ間斷なく攪拌し十分

不電導性の「ワニス」を塗布して銅の附着するを防止す。

以上の手續を終る時は銅線を附し、銅板を浴中に懸垂すべし。

浴中に模型を懸垂する時は銅の薄膜は直ちに其の全表面に附着するものにして、電流適度の際には赤黄色を呈するに至る。若し銅色にして薄からんか、是れ電流の弱きが爲めにし、強きに過れば、暗褐色となる。

殊に電流の強き非常なる場合に於ては、陰極に瓦斯の發生を見る。何れも皆良好の結果を得難きを以て、常に是れが調整肝要なり。

今強きを直す場合には抵抗「コイル」を入れるべく、或は陽極を引き揚げて陰極より遠ざけ、以てその抵抗の増加を計るべし。然れども猶此の方法に於ては、兩極をして、適當の距離に遠ざかしむること容易ならざるものにして

或る場合に於ては距離近きに過ぎて電流の強きに過ぐるの患あり、反之遠きに過ぎて電流の弱きに過ぐるの患あり。もし弱きに過ぐる場合に於ては初め抵抗「コイル」を入れしものならば速かに是れを取り去ること最も肝要なり。

然れども、もしこの事をなし難き場合に於ては、兩極をして相接せしめ、是れが抵抗を

に溶解してその固形を止めざるに及んで漸次糖蜜を加へ、尙攪拌してよく混和せしめ、次第に冷却せしむべし。

此の混合物は時日を経るに従つて水分を蒸發し乾燥するものにして、弾力性を有するが故に容易に剝離することを待たず。然れ共水に逢へば膨脹するの性あるが故に浴中に入る、は未だ安全ならざるを以て、重格魯誤酸加里「パーセント」を含む水溶液中に浸したる後日光に曝し乾燥せしむべし。

第二節 木版による電氣製造法

電氣版の應用中、磨滅し易き木版を變じて電氣銅版を複製すること最も必要なり。その製造法は先づ木版の表面に黒鉛を塗抹して平坦なる臺上に置き、木版の周圍を木版面より二三分程高くして金屬製の框にて圍むべし。「カッターベルチャ」を掌にて練り球形となし、割目、條目なからしめたるものを版面の中央より全部へ漸次強く押しつゝ廣がらしむ。この場合往々「ガタベルチャ」と版面との間に空氣の入る事ありて、複製の精密を缺くことを以て注意すべし。「ガッターベルチャ」が版の全面を被ひたる時は

減殺すべきもの故深く注意すべし。電流の強き適當なる時、時々浴中の液を攪拌しつゝこれを行ふ時は、漸次銅は鍍着し、その厚さ適當なりと認むる時は、引揚げて電流を止むべし。

次に銅板と模型との間に最も薄き鑿の如きものを挿し込み分離せしむべく、もし力のみを用ゆる時は或は曲り或は版面に損傷を與ふるもの故、此の際特に注意を怠るべからず。

第四節 各種電鍍法

絹又は木片に施す電鍍法、絹又は木片の如き電氣不良導體ならば、先づその鍍すべき部分に電氣良導體たらしめざるべからず。二法あり。

一は前述の黒鉛を刷毛にて塗抹しその薄膜にて被ふべく、又一は化學的方法によつて、金又は銀の薄膜を以て被ふものにして、前者は主に「ガタベルチャ」、黄蠟、樹脂様化合物又は油と石膏とを以て製したる模型の如き、彫刻物に使用し、後者は多少弾力性を有する物體又は黒鉛等を以て塗抹することを待ざるものに適用すべし。

弾力性化合物は「アレキサンドル、ボックス」氏の特許液を以て電氣良導體となすべし。そ

その「ガッターベルチャ」の上に寒冷なる鐵板を置き徐ろに壓力を加ふる時は「ガッターベルチャ」は堅固となるが故に、これを版面より剝離し模型の表面に十分黒鉛を塗抹し、電線線として銅線をこれに連結し、鍍金槽に浸すこと前述の如し。浸液時間は電流の強弱、模型の形状により異なるが通常は一尺四方の銅版を製するに八時間より十一時間を要す。以上の如くして分離したる銅版は極めて薄きもの故、その内部に錫鍍を塗り活字用金屬、又は錫の合金を以て裏附をなすべし。

第三節 銅版による電氣版製造法

銅版による電氣版を製造せんとするには、版面と模型との間に於ける附着力を防止するの法を施すべし。もし此の法を施さざる時は、兩面附着して分離する事能はざるに至るべし。通常此の附着は薄膜によつて防止すべきものにして、即ち銅版を銀液に浸すこと同時にして、その表面に薄き洗銀を與へ、此の上に沃度丁幾を注ぎ、淡褐色とならしめたる後、綿又は布にて少しく擦り、極めて薄き沃化銀を全面に行き渡らしむべし。斯くして準備成る時は、その背面に耐水性且

の液の製法左の如し。

- (一) 燐溶液 蜜燐六匁四分を取りて熔融し、是れに弾力性護膜八分を小片に刻みて、硫化炭素十六匁の中に溶解したるものを注意しつゝ注加し徐々に攪拌す。別に燐六匁四分を取りて硫化炭素九十六匁に溶解し、これに「テレピン油」及び「アスファルト」の細粉六匁四分を加へ、此の混合物の全部溶解するを待ちて弾力性護膜及び蠟の溶液に注加し、徐々これを振り動かしつゝ能く混和せしむべし。
- (二) 銀溶液 硝酸銀三匁を蒸餾水二匁七才に溶解すべし。
- (三) 金溶液 硝酸一容量に鹽酸二容量乃至三容量を混和したる王水二匁乃至三匁に純金地金五分乃至六分を溶解し、全く溶解したるものに蒸餾水を加へ、稀釋して二匁七才とすべし。

以上三溶液を以て電氣良導體となさんには、先づ清潔になしたる器具に導線を附し、これを燐溶液中に沈め、或は此の溶液を用ゐて器具の表面を塗布し、その餘滴なきに至らしめ、殆ど乾燥するに至りて、これを銀液に浸し、その全く金屬光澤の面を備ふるに至るまで、浸漬し是れを引き揚げて蒸餾水にて清洗すべ

此の場合に於ては特に注意して静かに洗ふべし。もし然らざる時は、光澤を損じ、銀液の附着したるを剥離せしむるに至るの患あり。是れを清洗し終りて暫時を經る時は乾燥するを以て、次に金液に浸し、黄金色を早するに至つて引揚げて餘滴なきに至らしめ、蒸餾水を以て前の如く静かに清洗し、斯くして後に鍍銅すべしものとす。

又別法としては、最初鶏卵の蛋白と食鹽の飽和溶液を等分に混合し、これを鍍金せんとする物體の表面に塗布し、その上に硝酸銀の濃厚なる溶液を塗布し、これを日光に曝す時はやがて黒色に變ずべし。その十分黒色となるに至り、硫酸銀飽和溶液を其の上に塗布し、以て良導體のものとなすべし。

第五節 電氣蝕刻法

電氣蝕刻法とは、電氣の作用によりて種々なる彫刻を施すことなり。

前述の如く、銅を鍍金するに當り陽極として用ひし、銅板は漸次溶液中に溶解すれども若し其の表面に「ワニス」の如きものにて隨意に書畫を寫し置くときは、其の部分のみは溶解することなし。故に浴中より取り出し「ワ

ニス」を除去する時は、其の部分は隠起して初めに寫したる書畫の存在するを見るべし。電氣蝕刻法は此の理によつて起りしものなり。銅板は極めて平滑なるものを選び、その面に「ワニス」にて書畫を寫し、電氣の陽極に連結して硫酸銅液中に沈むべく、此の場合に於ては陰極にも陽極と同大の銅板を連結すべし。次に五六時間後、其の銅板を槽中より引き揚げ「ワニス」を除去する時は、其の跡には書畫は鮮明に隠起し、「ワニス」を塗布せざりし部分は硫酸銅液の爲めに腐蝕、溶解し去られ粗糲のものとなるべし。

茲に於て版面は出來上りたるものなれば、銅版用の「インキ」を以て印刷に附するを得。

抑も電氣 刻法は上記の外、尙種々ありと雖も、如何なるものも其の理論は一なるが故に以下電氣蝕刻法に付詳述せんに、先づ銅線を銅板に鍍付けとなし、その裏面の腐蝕せしめざる部分は悉く「ワニス」を塗抹し表面の蝕刻すべき部分には、蜜蠟五匁、亞麻仁油一匁の混加液を厚薄なく塗布すべし。又彫刻物を明瞭に現出せしめん爲め銅板面の全體を油煙にて蒸すことあり。

斯く下地の成りし時は最も銳利なるものにて隨意に書畫を彫り、是れを電池の陽極に連結

し、陰極にも亦銅板を懸垂すべし。電流を通ずるときは彫刻したる部分は溶解し、腐蝕するに至るべし。

又最も、簡單にして行ひ易きは、石版用の「インキ」若しくは「ワニス」を以て任意に銅板面に書き、これを鍍金したる後、その「インキ」若しくは「ワニス」を除去して硫酸銅液に浸すの方法にして彫刻の勞を省略するを以て甚だ簡便なり。電氣蝕刻法に於て版面を腐蝕せしむるに用ゆる液即ち浴は腐蝕せしむべき金屬と同種のものたらざる可からず。故に銅板の腐蝕用としては硫酸銅を、亞鉛板の腐蝕用としては硫酸亞鉛を用ゆるが如し。

然れども銅板、亞鉛板は、硫酸、鹽酸、硝酸、醋酸等の稀薄溶液を用ゆる電池に於ては悉く腐蝕せらるべきものなるが故に、是れを實際に應用するに於ては甚だ便益多し。

(附) 燒附鍍金及び其の他の鍍金法

(一) 金の燒付法 純金粉を坩堝中にて暗赤色を呈する迄に加熱したる後、約八倍量の水銀を注入し充分に攪拌して全く溶解したる後加熱を留め冷却し、之を紙皮にて濾過すれば金アマルガムを得るなり。又た單に加熱せ

ずして乳鉢内に研磨して製する事あり。次に燒付けせんとする器物を取り充分に研磨清洗し、一反硝酸水に浸したる後先きの金アマルガムを塗布し、炭火又は蠟中に入れ加熱して水銀分を蒸發せしむれば、金燒付けを終りたるものとす。

(二) 銀の燒付法 本法は即ち前法の金に代ふるに銀を用ひたるのみにして、其の他の操作は凡て同様なるものなり。

(三) 金の浸漬鍍金法 本法は鍍金せんとする金屬の溶液を製し、之れに鍍金せらるる物體を浸漬して目的を達するものなり。勿論前法及び電氣鍍金によれるものよりは保存力僅少なるものなれども、使用の目的によりては時々必要なるものなり。

金鍍金をなさんとするには焦性磷酸曹達八十分を温湯百分に溶解し、之れに鹽化金二分を加へたるものに少量の青酸カリを加へて煮沸し、尙ほ全量一千分となるに至る迄水を加へて鍍金浸液とす。

鍍金せんとする物質は充分清洗し、全く油脂肪等の附着し居らざる様にして右の浸液中に浸漬すべし。

尙ほ一法として眞鍮、銅、銀等に美麗なる黄金色を生ぜしむる浸漬液あり左の如し。

酸化金 二〇分 重石炭酸カリ 二六分
沈降炭酸石灰 一〇分 青酸カリ 六〇分
蒸餾水 一〇分

百分の水を二分し、一方に鹽化金を溶し、一方に青酸カリ及び重石炭酸カリを溶し、以上二溶液を合して沈降炭酸石灰を加へてよく攪置し浸漬液とす。次に鍍金せんとする金屬を充分に研磨して錆及び油分を絶對に除去し、毛布等の小片に浸漬液を附してこの金屬面を摩擦すれば美麗なる黄金色を呈するに至る。この方法によりたる鍍金は比較的耐久性にして、且つ堅牢なるものなり。

(四) 銀の浸漬鍍金法 苛性カリ 二十瓦を蒸餾水五十瓦中に溶解したる液中へ硝酸銀三十二瓦を投入するときは水酸化銀の沈澱を生ずるを以て、之を濾過し洗滌したるものを青化カリ 百瓦と蒸餾水半「リットル」との溶液中に投じ、全く溶解したる時再び之を濾過し、この濾液の全量「リットル」に達する蒸餾水を注ぎて重湯煎にかけ加温しつゝ鍍金せんとする器物を浸漬し、適宜の鍍銀を得たるときは引出し、鋸屑中に入れて乾燥し、白堊製の磨粉にて研磨すべし。此の際鍍銀せんとする器物は鍍金の場合と同じく、充分研磨し油分を去るべし。尙ほ一法として硝酸銀液

に食鹽又は鹽酸を注加して得たる鹽化銀一分と、酒石英八十分、食鹽八十分とを熱湯中に溶解せしめて浸漬液とし、銀鍍せんとする器物をこの浸漬液中に投入するか、又は布片にて金屬面を摩擦すれば鍍銀せらるるなり。此の方法に於ても鍍銀せんとする器物を研磨し淨することは勿論なりとす。

(五) 銅の浸漬鍍金法 本法は鐵器に對し一時的の銅鍍を施す方法なり。即ち鐵器を研磨して脂肪分を去り、之を硫酸銅適宜の水溶液に浸漬するものなり。勿論本鍍銅は一時的のものにして到底耐久性のものならざるを以て堅牢なる鍍銅を求むる場合は電鍍法によりざるべからず。

(六) 錫の浸漬鍍金法 鍍金せんとする器物は豫め研磨清洗せざる可からず、即ち「アルカリ性液若しくは石鹼液にて洗淨し、次に稀硫酸中に浸し、尙磨粉を用ひ充分に研磨したる後、各一個づつを亞鉛片にて擦磨し、之れを次の浸漬液中に入るべし。

硝酸鹽錫 二百乃至三百瓦 明礬 三百瓦
酒石 二百瓦 水百リットル
浸漬する事八時間乃至十時間に至るときは鍍金せらるるを以て、液中より引出し、炭酸マグネシウム八乃至十瓦を水「リットル」中に

溶解したる溶液中に投じ、よく洗滌し乾燥せしむべし。

鍍金に鍍金するには次の浸漬液を製すべし。
(一) 第一 鹽化錫一分を水十分中に溶解す、苛性ソーダ二分を水二十分中に溶解す、右一二液を混じり、鍍金せんとする鍍金器の研糊清浄せられたるものを、熱灼して投入すべし。此の際浸漬液中には錫塊五六個を入れ置き、よく攪拌すべきものとす。

尚ほ別法として水百分(燕麥粉三分を加へ煮沸して糊状となし、布を以て濾過したる液へ鹽化ソーダ百分、結晶第二鹽化錫十七分、第二鹽化錫液六十七分、硫酸二十五分を混和したるものを浸漬液とし、鍍金するも好結果を呈するものなり。

(七) 亞鉛面に耐久性黑色鍍金法

比重一・一二五を有する硝酸亞酸化マンガン一五乃至六分を百分の水に溶解したる溶液中へ所要の亞鉛を投入するか、刷毛にて亞鉛面上に塗布し、之れを炭火又は瓦斯焰上にて徐々に乾燥(此の際硝酸亞酸化マンガンは亞鉛の熔點より稍々低き熱度にて分解するを以て注意を要す)し、再び「マンガン」溶液中に浸すか又は塗布し、次に乾燥する等此の操作を反覆すること七乃至八回に及び、最後に再び

加熱して亞麻仁ワニス」を以て充分に塗擦するときは深黒色美麗なる亞鉛面を得らるゝに至り、而かも空氣及び酸に對する抵抗力は銅を以て被ひたるものより遙に有効なる鍍金を得らるゝなり。

(八) 硝子へ鍍銀する法

銀鏡を製出する方法にして、製法完全ならば頗る美麗なる鏡面を得るものなり。本法には實用的方法として左の二法あり。

(一) 先づ鍍銀せんとする硝子を充分に研磨し絶體に清潔になすべし。次に別操作として硝酸銀一分、水二十分の割合に溶解したる銀液に強アンモニア水を加ふるとき沈澱を生ずれど、尚ほ僅かづつアンモニア水を加ふるときは遂に一反生じたる沈澱を消失す、茲に於て「アンモニア水」注加を中止し、之れに苛性カリ一分と水二十分の溶液を加ふるときは再び沈澱を生ずるを以て又「アンモニア水」を加減しつゝ注加して該沈澱を消滅せしむ、此の際沈澱は全く消滅せずして僅に残滓を留むれども之れは懸濁しこの濾液に前の硝酸銀液を加へてこの液が茶汁色を呈するを度とし、硝子瓶中に取り鍍銀液とす。次に鍍銀せんとする硝子板を取り置き皿若しくは木槽の底部より五分許

を距て、鍍銀面を下向けに設置し、槽の一隅より硝子の鍍銀面を浸漬する迄蒸餾水を注入し、一旦硝子板を引上げ、この蒸餾水中へ前操作に於ける鍍銀液を(水百分に對し半量の比)を加へてよく攪拌し、再び硝子板を沈没せしむべし、かくして十五分乃至二十分に至れば全く絶美の銀鏡面を得らるゝものなり。

(二) 先づ十%の硝酸銀液百センチリットルを取り前法の如く沈澱の消滅するを度として「アンモニア水」を注加し、之れに水を加へて「リットル」に稀釋し第一液とす。別に十%の「フォルムアルデヒド」の溶液を製し第二液とす。研磨清浄せられたる硝子を取り、第一液二分と第二液一分との比に混合したる液を一時に硝子面に流布すべし。かくすれば五分乃至十分間に於て溶液中に存在する銀分は皆光り輝く皮膜となりて硝子面に附着するなり。かくして得たる硝子銀面は清水を流して洗滌乾燥せしむべし。この硝子は鏡面として使用せんとする場合は鉛膜の上に漆を塗布すれば直ち鏡として使用せらるゝものなり。

電氣化學工業 終

第四編 鑛業

一 採鑛法

第一章 總說

吾人日常の生活に對し自然的地殼中に埋藏せらるゝ諸物質を應用する事多く、世の文明に進むに従ひ其の多きを加ふと言ふも敢て不可なし。銅、鐵、石膏、石灰、硫黃、黑鉛、石炭、石油等の如き其の一例とす。是等の鑛物は政府規定の鑛業法案の法規の下に鑛業家によりて採取せられ、或物は冶金術によりて精鍊せられて市場に出づ。而して鍛冶工の手によりて種々合金加工せられたる後吾人百般の器物等となりて現はるゝものなり斯くの如く利用多きを以て採鑛の種類、程度等によりて世界文明は標準せらる。所謂歴史家は石器時代、銅器時代、鐵器時代等の區別を立つ。或は又其の産額によりて各國の富強の趨勢を知るが如く、吾人の人生生活に缺くべからざると共に、國家社會と其の運命を

共にするものと言ふべし。本編章を分ち採鑛冶金、金屬合金術、金屬加工法とし、以下順次其の實驗的方法につきて記述せんとす。

第二章 鑛床學

第一節 鑛床の起原及び種類

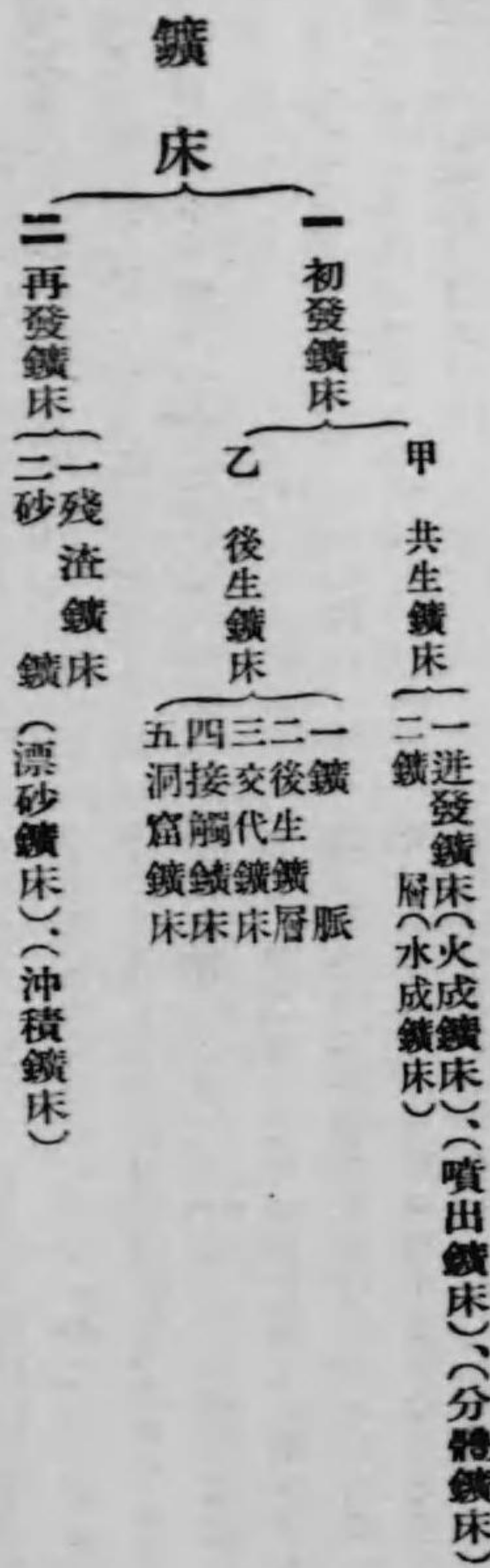
有用の鑛物にして廣く地殼中に散布するとも其の量僅少なるときは之れを工業上鑛石として採掘するに足らず。之れに反して多少一ヶ所に集合して工業上採掘に足る程度に有用鑛物を含有すれば、其の地層を鑛床と云ふ。而して鑛床の性質、形狀、構造、分布及び其の成因を研究する學を鑛床學と稱す。外國に於ても鑛床學の發達せしは甚だ古けれども、鑛床學の發展せしは近代なり。十八世紀末に獨逸「フライベルグ」鑛山學校教授「ウエルネル」氏が地質學を創め、一七九一年鑛脈に就いて論じ、鑛脈は地殼の罅隙を通じて降下する水が、其の中に溶解含有する鑛物を之れに沈澱せしめて生じたるものなりとなせるを以て古來鑛床を岩石の一部分なりと單純に信じ居たる考を打破する事となり、爾來鑛床は普通の岩石と特異なるものとの考を以て研究の歩を進めたるなり。之れ鑛床學の端緒とするを

得れども、未だ充分なる研究はせられざりき。越えて十九世紀の中葉に至り、前記學校教授「コッタ」氏は一八五九年に鑛床學を大成し、一八七〇年頃に至りては單に鑛床の形狀、構造を論ずるのみならず、其の成因等即ち其の本源を研究するに至りて、茲に大完成の域に達したるなり。其の研究に大貢獻をなし、人としては獨人「グロデック」氏に起り、次いで「ステルツネル」、「ケムプ」、「ボセブニー」、「フオーグト」、「ウキード」の諸氏を擧げざるべからず。

元來鑛床なるものには金屬鑛床及び非金屬鑛床の二あれども、鑛床は元之れ鑛山研究によりて發達せるものなれば、其の後の發達も主として前者にのみ隆盛を極め、單に鑛床と言はば前者を指すが如き觀あらしむるに至りたるも是非なげむ。本邦に於ては明治維新後他の諸學科と共に輸入せられたるものにして、我邦古來行はるゝ山相學は其の研究の途に於ては鑛床學に酷似するも、此のものは鑑定術を研究せるものにして、鑛床學其のもの、研究と言ふ事能はざるなり。

鑛山を研究し金屬に對して知らむとするものは須らく此の鑛床に對して一般的の智識を有せざる可からず。今少しく之れについて述べ

んに、鑛床の分類は前述の如く先づ之れを二種となせども、茲には先づ其の前者即ち金屬鑛床に就いて述べん。而して之れを分類する

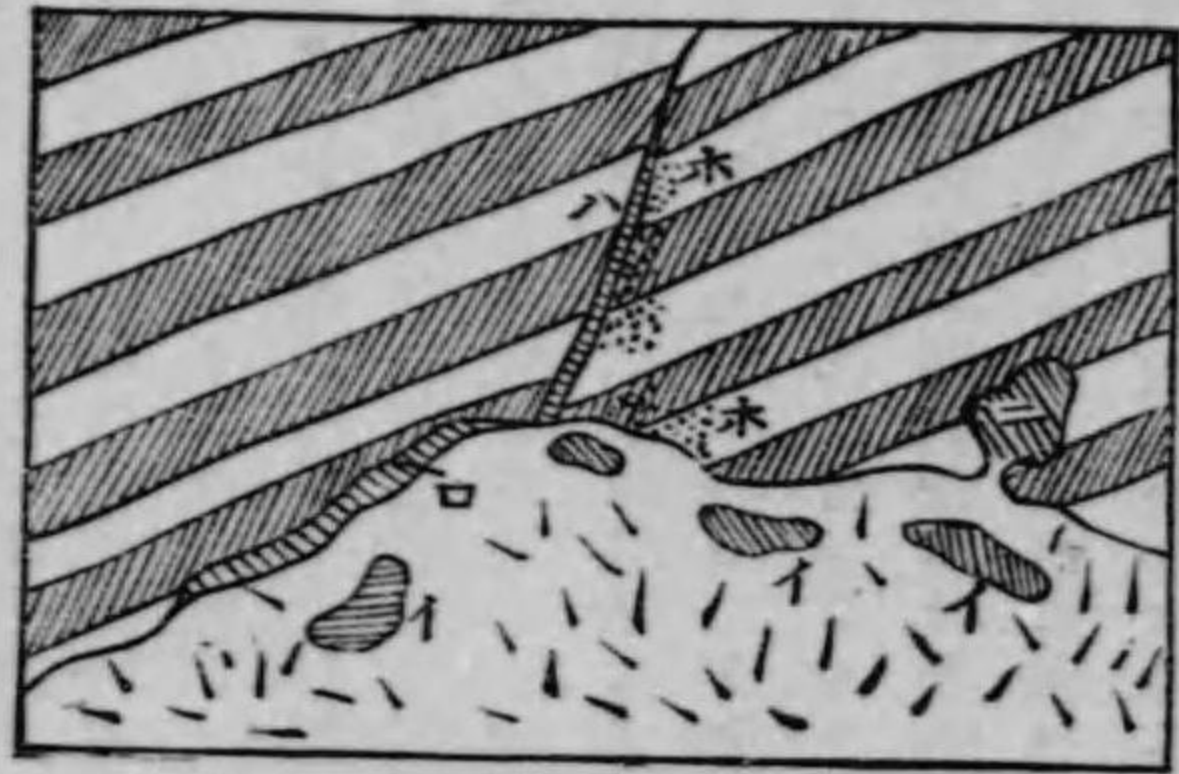


さて初發鑛床とは其の鑛床を形づくる金屬鑛物の原料が地底の熔けたる岩漿の中より熔液或は瓦斯として上方の地層を貫きて浸潤し來り地層の或一定の所に至りて凝結固定したるものにして、之れに對して再發鑛床なるものは初發鑛床が水の侵削と風化及び其の他諸種の作用を受けて溶解し、又崩落して茲に新鑛床を造りたるを言ふ。今先づ初發鑛床より説き起さんとす。之れは又分ちて共生鑛床、後生鑛床との二とす。而して前者は鑛床と其れを生める周囲の岩石(母岩と稱す)と同時に出來したるものにして、又後者は母岩生成後其の中に新成したるものなり。予は先づ共生鑛床より説かんに之れ又迸發鑛床と鑛層とに分

つべく。而して前者は火成岩中に廣布するか、又は不規則小塊の鑛床をなして存するものにして、其の成因は金屬鑛物が母岩と共に熔融せる岩漿となりて地底より出て來り、固結して岩石となるに當り金屬鑛物が分れて一定の所に多量に集りてなれる鑛床なり。正長岩中の鐵鑛、橄欖岩中の白金或は「クロム鐵鑛」、玄武岩中の自然鐵、斑岩中の「チタン鐵鑛」或は黃銅鐵、花崗岩中の錫石、「ベグマタイト」類岩脈中の金等は其の著例とするも頗る稀なる鑛床に屬す。本邦に於ける例は獨り橄欖岩中或は斑岩中の「タロム鐵鑛のみとす。次に後者たる鑛層なるものは片岩或は水成岩中に層をなして産す。之れは水成岩と同様に

金屬鑛物が水底に沈生したるものとす。片岩及び古生層の赤鐵鑛層或は「マンガン鑛層」、古生層又は中生層の沼鐵鑛層、第三紀層の褐鐵鑛層、第四紀層の沼鐵鑛、新時代の「マンガソ」土類等にして、本邦の新時代の沼鐵鑛は其の唯一の例となす。次に共生鑛床に對する後生鑛床は之れを更に五とす。今逐次是等について述べんとす。其の一鑛脈なるものは探鑛上工業上に最も必要のものにして、又金屬鑛床中最多なるものなり。此のものは如何なる母岩、火成岩、水成岩の別なく、後に其の裂隙に鑛物の填充する事によりてなれる板狀の鑛床なり。地殻の横壓を主とし、或は火成岩の冷却によりて後生する裂隙に熱溫泉が浸入し來り其の中に溶解したる幾多の鑛物が地表に近き爲に冷却して溶解度の減退によりて、此處に填充物として固結するものとす。此の説は現今世に存在する諸説中最も信據せらるべきものにして溫泉上昇説と稱するものなり。之れは古來説かれざるにはあざざりしが、特に「コウタ」「ステルツネル」兩氏によりて唱へられ、尙且「ゴセブニー」氏がなしに充分の證明あり。鑛脈をなす鑛物は普通金屬鑛物に混ふる非金屬鑛物を以つてす。此の場合此の後者を脈石

と言ふ。併し又金屬鑛物のみよりなるものあり。而して其の非金屬は普通に石英、次は方解石、重晶石等にして、金屬鑛物は黄金の外は自然金屬なるもの少く、或は硫化物或は硫化物なるもの多し。鑛脈は金鑛脈、金銀鑛脈、銀鑛脈、銅鑛脈、錫鑛脈、鉛鑛脈、亞鉛鑛脈、水銀鑛脈、「アンチモニー」鑛脈等となりて産し其の種類實に夥し。本邦に於ては金鑛、銀鑛、鉛鑛、「アンチモニー」鑛、銅鑛の大部分は亞鉛鑛の過半数之れにして、佐渡及び薩摩の金山、生野鑛山、院内銀山、足尾尾去澤及び阿仁の銅山等あり。ホ鑛、染、片岩或は水成岩の層面の裂隙に流れ込みたる溫泉が之れに鑛物を充填せるものは次に説く所の後生鑛層の如くなれども、之れ層狀鑛脈



〔床鑛の種各〕

(本邦にある古生層の金鑛脈の一種の如し)にして全く鑛脈の一種なりとす。其の二後生鑛層なるものは片岩若しくは水成岩に裂隙なき時に其の浸透に容易なる場處を撰んで、之れに強熱溫泉が鑛物を熔かし、流れ來りて細粒狀の空處に其の鑛物質を熔降し、尙溫泉が漸々周囲の岩石を溶かし去り、之れへ又溫泉中の鑛物を充たして大なる集合となすものなり。成生の方法は斯の如くなれども片岩或は水成岩の層面に扁平凸鏡狀若しくは層となりて、又普通に緻密質なれば前記鑛層と紛らはしけれども後生鑛層なるものに於ては其の各端は母岩に移り變る事判然たらずして自然に變じ居るが故に判別に大なる苦心を要せず。片岩の硫化鐵層、獨逸「マンス、フェルド」の含銅板岩層、南アフリカ「トランスヴァール」に於ける含金礫岩層等其の著例とす。本邦にては九州中央より中國を西東に紀伊、大和、志摩、三河、遠江に亘る山地及び常磐の山地なる硫化鐵層にして、別子、日立、久根、日平の諸銅山等皆著名なるものなり。其の三なる交代鑛床なるものは鑛脈に次ぐ重要鑛床にして、之れも亦強熱を有する溫泉が鑛物質を熔し來りて、周圍岩石の浸透性弱きも腐蝕容易なる部分なれば茲に層狀の鑛床な

らぬ不規則の鑛塊となりて現れたる者なり。此の場合周圍岩石が石灰質ならば最も適當せり。而して此の鑛床は若し原岩石が凝灰質或は火成岩ならば金屬鑛物多く、石灰質ならば非金屬鑛物も亦多量なり。金、銀、銅、鐵、亞鉛、鉛、「アンチモニー」、「マンガン」等の鑛床を生成し居るものなり。此の例を本邦にて求むるに小坂、加納の鑛山等之れなりとす。此の鑛床は次に説かんとする接觸鑛床に似るも、此の交代鑛床なるものは柘榴石、綠簾石、透輝石等の如き特別の接鑛物を伴ふ事なく又火成岩と密接の關係なき事によりて區別し得るなり。其の四接觸鑛床なるものは、水成岩を貫流し來れる火成岩中の水分の大部分が後日瓦斯となれる強熱溫泉として其の水成、火成兩種の岩石の接觸部を傳はりてより鑛床を造るなり。而して其の浸蝕作用甚だ強大ならずば前記の交代鑛床となる。之れ泉中の溶解分は沈積するを以つてなり。然るに之れに反して若し強大なるに當つては浸蝕を受けし水成岩は多くは石灰岩中の石灰分は熱泉中の溶解硅酸分、鐵分などの化合によりて茲に透輝石、柘榴石、綠簾石、斧石等の如き所謂隨伴鑛物たる接觸鑛物を新生し、之れが又同泉中の溶解酸化鐵或は硫酸鑛物の如き諸種の金屬鑛物と混

合によつてなれるものなり。磁鐵鑛床、赤鐵鑛床、磁鐵鑛床等と共に出づる銅鑛床等其の一例とす。本邦にて例を求むるに磐城八英、石見の笹ヶ谷等の銅山、釜石、仙人等の鐵鑛、木浦、尾平の錫鑛と銅鑛との如きは著名なるものとす。

其の五洞窟鑛床なるものは甚だ稀有の鑛床に屬し、石灰岩が地下水に溶解し去られて生ぜる洞窟を他の原因にて充すに金屬鑛床を以つてせるものなり。其の例は唯中央歐羅巴の各處に産する石灰洞中の豆狀褐鐵鑛粒の鑛床の如きあるのみ。

次に再發鑛床について少しく詳述せんとす。之れを分ちて殘流鑛床及び砂鑛の二となす。先づ前者より説かんに之れは大なるもの頗る稀なるが、初發鑛床の一部成分が化學的作用の結果除去せられ、殘餘の成分が別種の化合物と化して残り、茲に新鑛床をなせるものなり。黃鐵鑛床が褐鐵鑛床となりたるが如き其の一例となす。本邦にて此の例を探ぐれば美作備前鑛山に於ける褐鐵鑛床の如き之れなり次に砂鑛なるものは、風雨の爲め母岩と共に分解崩落して砂礫と化し、水力によりて適處に運送沈生の結果生じたものにして、自然金、自然白金、磁鐵鑛、褐鐵鑛、錫石、イリ

ドスミン」等は之れを造る。美濃の砂錫、北海道の砂白金、「イリドスミン」等其の好例なりとす。

第二節 鑛床の位置決定法及び用語

鑛床の位置を決定するには二つの直線を以つてし、此の兩者は常に相離るべからざる肝要なるものとす。其の一は走向線(走向線)にして其の二は傾斜線とす。



ち地層面又は鑛脈と想像水平面との交叉線の方向なり。併しながら實際に於ては地層面又は鑛脈は平坦なる場合少きを以つて、走向線は所々に變化をなし曲線となる事多きものなり。

(イ) 走向線 地層面又は鑛脈の上に於て走向と直角に交はる線の方向なり。而して此の線と地層面となす角を傾斜度或は單に傾度と稱す。傾斜線は實際に於ては直線ならずして上下左右に幾分か屈曲す。されば一部分の傾度を局部傾度と稱し、全部に亘りて平均をせるものを平均傾度と稱す。

今右の走向線及び傾斜線を測定するには、一小器械(普通懐中なし得る様になせり)たる傾斜儀(クリンメーター)を使用す。此の器は種々あれども其の普通なるは圖示するが如きものにして、磁針と之れと同軸心を自由に廻轉し得る金屬製垂子あり。別に水準器を具ふるは水面を知るに便なり。今之れによりて走向線の横側面を當てがひ、水準器によりて器を水平の位置に保たしむる時は、磁針は常に南北を指すを以つて、之と前記の横側面に平行する様になせる南北線となす角度は盤面の目盛によりて知らる。之れ即ち前記横側面と

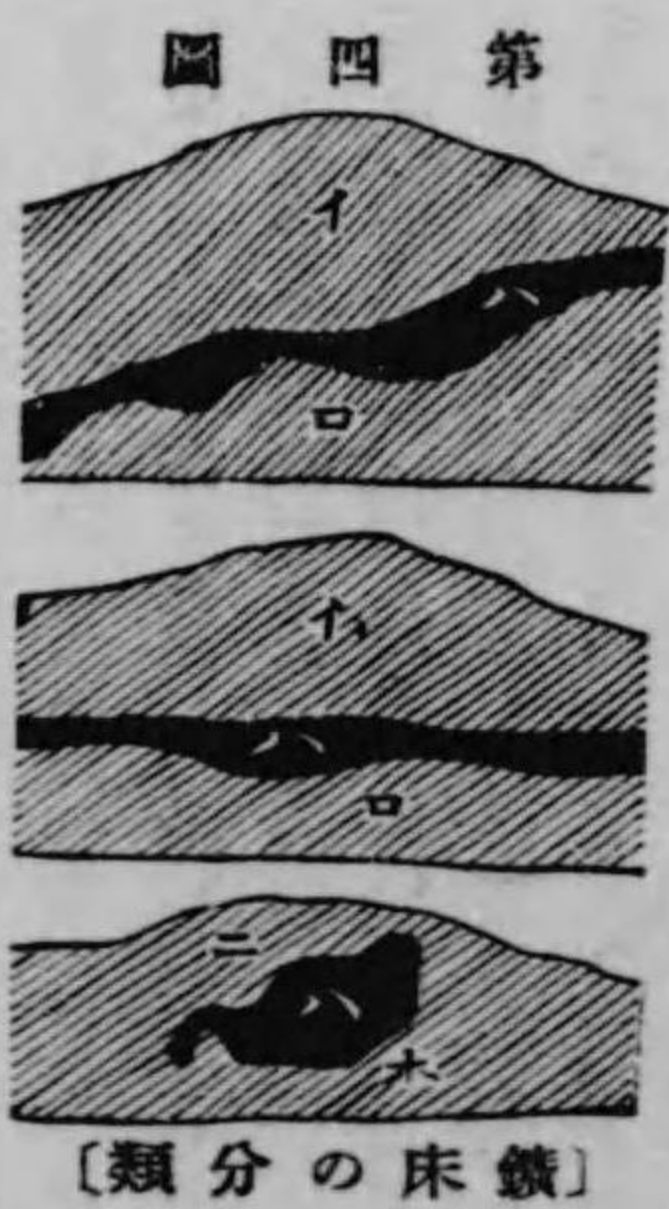


第三圖 [法定測斜傾]

地層又は鑛脈の面との交叉線の方向即ち水平面と地層又は鑛脈の面との交叉線の方向線即ち走向線なり。又た傾斜線の方向を知らんと欲せば、同じく傾斜儀の長き横側面を地層又は鑛脈の面に當て、走向線と直角に置くべし。然る時は前記の傾斜儀中の垂子は地球の引力によりて鉛直に下垂して、之れと傾斜儀の盤

面の南北線となす角度によりて傾斜の度を知るを以つて又傾斜線の方向も知ることを得るものとす。又傾斜角を測るに半圓形にして其の兩端を直線に結びつけたる小器即ち傾斜儀を用ゆる事あり。此の器の直線の側の中央より重りを附したる短き糸を垂る。此の器の直線部を鑛床に當てがふ時は重りの糸と半圓の中央なる零度の目盛との間の角を知る。之れ即ち鑛床の水平面となす角即ち傾斜角なり。此の角度を九十度より減じたる角を傾角と言ふ。此の角

を用ゆる所もあり。英尺の或一部の如き之れなり。此の場合に眞の傾斜角を知らんとせば九十度より減ぜざるべからず。右の如くして走向と傾斜とを知る時は、鑛床の位置を決定し得るが故に探鑛に當つて無益の勞力を減じ、隨つて探鑛に大なる便益を與ふるものなり。次に鑛床について必要なる用語の二三を擧ぐれば、鑛床を蔽ひ又は包む地質等は之れを地山又は母岩と言ふ。鑛床の走向によりては種々の名を附せられ、例へば傾斜走向、水平走向



を有する鑛床の母岩の上部は之れを上盤、又下方を下盤と言ひ之れを圍繞する時は上方を冠、下方を臺と稱す。鑛床の短軸の距離を平行走向の鑛床にては厚さと言ひ、斜傾走向のものは幅と言ふ。而して鑛床の地表

に曝露せる所を前述の如く露頭と稱す。此のもの全く地上に現はざるべからざるものにあらず。或時は潜頭と言ひて地下に在る事あり又よし露はるゝとも其の細微なるが爲に吾人に發見せられざるものもあり。更に非金屬の鑛床に就きて論ずる所多くあれども、今之れを論ずるは金屬探鑛に必要な感あるを以て、此の全部を石油、石炭等の採取の場合に譲るべし。

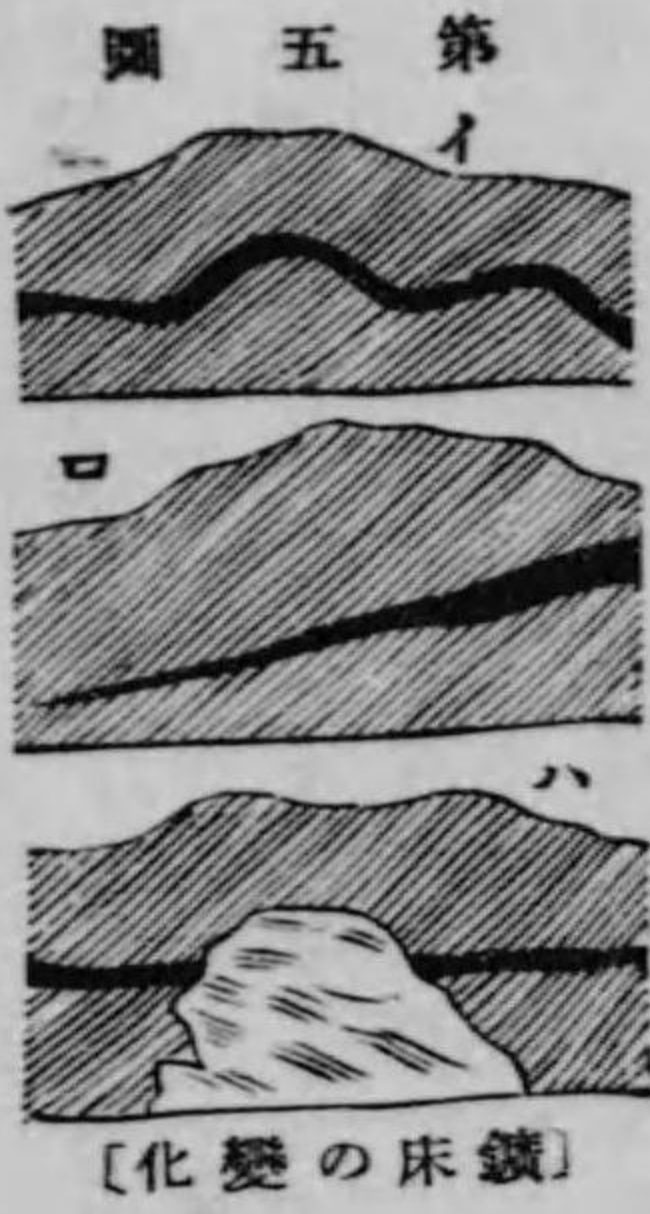
第三節 鑛床中鑛層の變化

重要鑛物採取につきても必要なるは、前記分類表中にも示せる鑛層と鑛脈なる事既に説きたり。今茲に兩者中前者の變化について一言せんとす。元來初發鑛床中に屬する共生鑛床なる鑛層と後生鑛層との區別を明かに決定するは非常の難事にして、通常兩者を鑛層と總稱し、前者は狹義の鑛層として區分す。後者に屬するものは別子、久根、日平、日立の各銅山の銅層之れなり。されど其の性質を確定する判然たる説を有せず。

鑛層は地盤と共に其の變動を受くるものなるを以つて、常に地層と同一の方向を有するものとす。而して其の變化の度も多からず。

(一) 厚薄の變化

- (イ) 地盤が元來に起伏を有せし時。
- (ロ) 地盤が湖水或は海の岸の如く漸次に傾斜せる時。
- (ハ) 地盤に岩石の突起を有する時にして之れ鑛山家の最も恐るゝ斷層の一現象となりて現る。此の斷層のところ最も壓力を強く受けて最も薄し。



〔鑛床の變化〕

(二) 鑛層の出來せし後に變化を生ずるものにして、之れ地質の壓力、移動の爲めに自終鑛層に對し其の其の厚薄を生ぜしむるものにして、其の壓力の最も強く受けたる所は最も薄き處なりとす。

二 位置の變化 之れ地球中心の熔解物質の冷却の爲、地皮は中心に向ひて緊縮するが故に、側面より壓迫を受け、其の程度により

て次の二種に變ず。

- (一) 傾斜 此の緊縮力の小なる時地層の起伏も小となり、其の傾斜の程度も小なれども、薄き時は此の度も強く、急激なる斜面となる。即ち傾斜角は一層大となるものなり。
- (二) 斷層 此の緊縮力大となり遂に地層の彈力を超過する時は地層の裂隙となる。此の力は上下運動を惹起し、茲に鑛山家に最も恐れらるゝ斷層となるものなり。

(三) 地質の變化 鑛層生成に際して生ずる現象にして、鑛物其のものに變化を與ふるものなり。例へば含銅鐵鑛にして方鉛鑛に變じ、片麻岩中の雲母は時に石墨又は鐵雲母に變ずるが如し。

第四節 鑛床中鑛脈の變化

今鑛脈の變化について述ぶる前、少しく前記鑛脈について記せる所を補はしめよ。之れ吾人は此の鑛脈なる者に就て重要な金屬を採取する事多く、頗る有要なる鑛床なればなり。

(一) 鑛脈の状態

(イ) 鑛脈 地層の劈開に平行し、又は之れを横斷し裂隙を充填するものにして、其の幅及び長さは不規則にて、二三寸に過ぎざら



第六圖 〔足尾銅山鑛脈の一部〕

るものあり、又は數里に亘るものもなきにあらす。第六圖は足尾銅山鑛脈の一部を縮圖せるものなり。

(二) 管狀鑛脈 之れは地面と平行せる鑛脈にして、容積は概して規則正しく、されど時としては地層の傾斜に伴ふものも七あり。

(三) 平行鑛脈 之れは地層即ち母岩に平行するものにして、時に二つの鑛脈連結する事あり。此の鑛脈は最も普通のものなれども、時に異常の鑛質或は元岩の入る一帶に會する事あり。

り。又此の鑛脈が無数の小條に分裂し所謂鑛條に連結する事あり。

此の如く鑛脈を有する鑛床を地山と言ひ、鑛脈との接觸面を「ヒハダ」と稱す。此の「ヒハダ」の滑かなる時は之れを「カミミハダ」と稱す。

此の如き鑛脈も地山の變遷の爲め著しく其の形を變じ、其の位置をも變ずる事あり。故に其の探鑛に際しては一種の探鑛家の手腕によると雖、此の鑛山探鑛の當初に於て最も嚴重なる「ボーリング」を行ひて後に憂の殘らざる様注意せざるべからず。世に所謂山師と稱し鑛山師を危險なる一種の投機事業となすは此の點にあり。即ち露頭と僅かの「ボーリング」とによりて直ちに全山の價値を定むるが如きは即ち斷層に遇ひ又は僅少鑛脈のみにして茲に大なる失敗を招く事一般に見らるゝ事實なりとす。地層の關係諸岩石の種類よりして鑛脈の走向、性質を具體的に知りし時即ち所要の金屬含有量を決定するにあり。即ち試料檢定なりとす。之れ専門の化學家に委ねるものにして、無機鹽類、金屬の定量は精密なる含有量を諸原料によりて決定すべし。かくして鑛山として探掘するも有望なるものは一定の法規に従ひて茲に開鑛準備に移るものとす。

右の如く開鑛に至る迄は充分の注意を拂はずんば、不慮の大失敗に終るものなるが、吾人が金屬を採取する鑛床は多く鑛脈に屬するものなる事既に説けるが、此の鑛脈の變化に注意するは緊急の事なるを以て充分の注意をなすべきものとす。さて鑛脈の變化には種々の場合ありて、第一鑛脈が後に生じたる空穴の爲に斷層、剪斷、鋭き突き込み、折摺を起す事あり。第二脈幅の變化あり。第三走向、傾斜の變化を起す事あり。第四鑛脈末端に於ける注意即ち末端の分枝等となり、又枝が相合する等の變化。第五脈物配置の變移。第六鑛脈の露頭の變質によりて内部の鑛脈と似ざるものとなり探鑛に不便を與ふる事。第七鑛脈が後日富化する變化。第八富度の變化を起す事。第九鑛脈自身の成分に變質する事。第十斷層に於て變化し錯綜せる状態に變ずる事あり。

第三章 探鑛法

第一節 探鑛の動機

如何にして此の貴重なる鑛物を地表より探掘すべきかと言ふに、先づ第一着手として、かゝる鑛物を含有する鑛床の發見に力めざるべからず。

らず。此の鑛床の發見法之れを探鑛と言ふ。今其の動機について少しく述べんとす。

- (一) 偶然的發見 他の鑛物採取の目的にて行へる探鑛の際、偶然に發見せらるゝものなり。
- (二) 鑛山なき地方に於ける探鑛
 - (イ) 落石 鑛脈に屬する鑛物が自然崩落に會し、落石し、路間に落下し又は雨水の爲に一部崩解し、河水に混じて沈澱する事あり。之れを落石と稱す。此のものを發見する事によりて、其の附近に鑛脈の存在を決定する事を得るものなり。而して河中の落石圓形ならば、其の鑛床の遠く河上に在るを知るべく、又た稜角の鋭き時は附近に在る事を鑑定し得べし。金剛石、「ルビー」等は落石として産出する事多く、殊に北海道に於て一時盛に喧傳せられたる砂金は即ち之れにして、其の落石の比重を應用して水鏡によりて金を採取するものなり(金の冶金の條参照)。
 - (ロ) 露頭 地表上に其の鑛床の一端を露出するものを言ふ。而して突起部に現れ又は凹地に露出せる露頭によりて有益多量なる鑛床を發見する事あり。
 - (三) 地表上諸種の現象 鑛脈の發見は時に地表の諸種の現象によりて行はるゝ事あり。

例へば鑛脈と基を同じくする温泉中に含む金屬の沈下せしむる事により、又た露頭の爲め一種の光輝を發し、即ち脈光として發見せらるゝ事あり。又た土壤と密接の關係を有する植物、例令ば佐渡の金山草の如きによりて鑛脈を豫知する事あり。又た硫化瓦斯の臭氣によりて硫黃の存在を豫知し、石油臭氣によりて石油の發見せらるゝ等之れなり。

第二節 探鑛の方法

(一) 落石追求法 今落石によりて有益鑛物の發見せられし時は、其の形狀大小によりて其の出處の遠近を豫知し、其の附近の地層を検し、落石の來れる源即ち落石の漸々多くなる方に向いて追求を行ふ可し。

(二) 壕探法 鑛脈の走向、厚薄等を探求する法にして、露頭等の發見により、地層走向の大體を感知せし以上は、試錐器を以つて、或は穿孔し、或は單に壕を掘りて鑛床の探査試料の採取を行ひ、其の鑛脈能率を検するなり。さて其の試錐器即ち「ボーリング」は此の壕探法を行ふに當り、深く穿孔探求するに至便なるものなり。而して此の器械を用ゆるに左記諸種の形式あり。

(イ) 撞擊式 錐を先端に附し、蒸汽又は

空氣の壓力等の原動力を使用して之れを高く曳き上げ、錐及び其れに附しある鐵棒の重量によりて自然的に落下せしめて地表を反覆撞擊し以て穿孔す。此の方法は主として油井の試探に應用せらるゝものなり。器は高さ約七十五呎の櫓を造り、之れに滑車を附し、之れに錐と鐵棒とを結着せしめたる紐をかけ、他の一端には揚砂機を附す。而して之れを反覆落下せしむるものとす。此の錐の落下衝突の場合には器全體に對して撞擊震動を與へ、隨つて作業の困難を來すを以つて、之をして圓轉たらしめんが爲め、錐の頂上に衝突起より下方に轉下し、又は鐵管は此の衝突起より下方に轉下し、又上る時は錐は鐵管を手頼りて上らしむる様になせり。

此の錐に種々の形式ありて、錐の形をなせる鐵形錐尖を以つて先づ地表を穿孔し鑛岩に達するや、先端尖鋭なる錐又は自由に擺落する自由擺落器を附して之れを穿孔し、此の錐の水に達する事なき時は、岩石の穿孔は極めて困難なる故、之れに水を注入し穿孔を容易ならしむ。又た岩層が疎鬆なるか又は植土質なる時は此の操作によつて土壤崩落し頗る困難なり。故に之れに鐵管を挿

入しつゝ之れを挿入し行くなり。之れに砂揚器を附す。即ち此の錐の上部を鐵管に挿入すると同時に掘られたる土壤及び溜水は此の鐵管内に入る。而して引き上げる時は此の鐵管は下の錐の衝突起に閉塞せられて砂及び水は此の鐵筒中に入り、排水砂揚の作用を併用し得るものなり。又た特別の砂揚器を要する事あり。

此の撞擊式にも種々の種類あり。單に人力を以てなすあり、深盤の固着せる時は高所より落下せしむるあり、急激に落下を反覆するあり、又た砂金鑛の如き疎鬆なる地層を穿つもの等あれど、要するに原理は上記の如くにして、唯其の方法、錐體落下の高低、落下運動の速度、錐體形式の變化に過ぎざるものなり。

(ロ) 迴轉式 迴轉錐は先端に岩石を截切する爲め金剛石又は鋼片を嵌入し、又は此の迴轉錐の先端を硬き鋭尖なる刃を附せしめて此れを迴轉せしめ、岩石を切斷するなり。此の推進は普通水壓を利用す。但し一方岩石は碎載し易くせしめ、此の水及び碎かれたる岩石は鐵管の外部に螺旋形の溝道を通じて外部に出さる内、中心に壓心あり推進の度毎に之を引き上げて其の鑛物を檢す

るものとす。

斜層又は斷層に到着する時は、之れに膠の液汁を流入し、此れを固め後に之れを採穿して其の膠劑の方向によりて斷層の有無、地層の轉向を得知せらるゝなり。此の迴轉式は主として金屬探鑛探求に使用するのみならず、石炭の探求に缺くべからざる方法なりとす。

第三節 探鑛圖の製法

漸く試探をなさんとせば先づ該鑛山の特徴なる現象の位置を記載し或は露頭を明記し、隣區との關係を記し、鑛脈の走向、廣さ、母岩の走向及び隣區の母岩鑛脈との關係等を記し所要の面積を記載し、其他附近の状況例へば山地、河澤、樹木等を測量し、探鑛圖なるものを作製し、試掘許可の願書を當局に出すべし。

第四節 探鑛に際しての注意

將に探鑛に従事せんとせば歴史、地理は更なり、經濟的狀態を出來得る限り調査し、地層走向の方向、斷層の有無を外観にて視察し、落石、草木等に注意を拂ひ、鑛脈の發見と其の方向とを概定せし時は、綿密なる「ボーリ

第三章 開鑛作業

探鑛をなさんとせば先づ第一に地表より鑛脈に到達せざるべからず。此の作業を開鑛作業と言ひ一種の經理作業なり。之れに對し探鑛は生産作業と言はるべきものなり。開鑛せんと欲せば先づ其の鑛脈の位置状況に注意し、運搬、排水、採光、通氣に最も便ならしめんが爲め堅坑の各種又は各種の坑道、通洞、育洞等を開穿しつゝ鑛脈に到達し、探鑛をして最も生産的にならしむべし。今各坑道について一言せん。

通洞は地表に開口する坑道にして、運搬、排水、通氣等の爲め最も必要なるものとす。其の廣さも探鑛の大小によりて一定せず、運搬車の單線式なるものは狭くて可なれども復線なるものは約八尺幅を有せざるべからず。又運搬採光の爲めの電線を引く時は高さを充分にせざるべからず。又其の排水の量により、

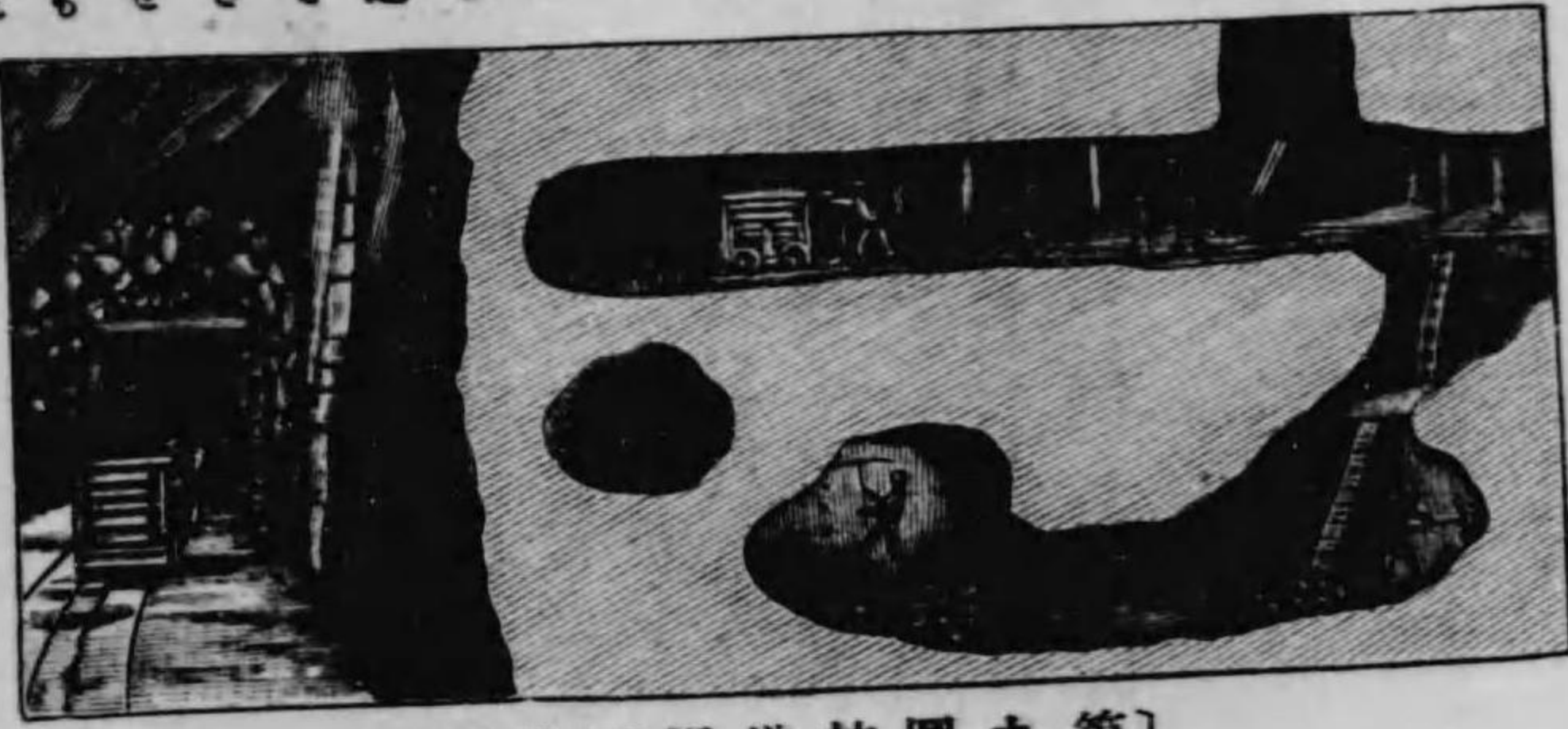
長さにより相當の傾斜を有するを要す。此の通洞の長さものなる時は精密なる測量により同時に出來得る限り多方面より開坑し、其の

〔第八圖 尾尾銅山全景及び坑道圖〕



一貫を速成せしむるを最も可なりとす。坑道は通洞と同一の意義を有するものなれども、只地表に開口せざる故に之れを坑道と言

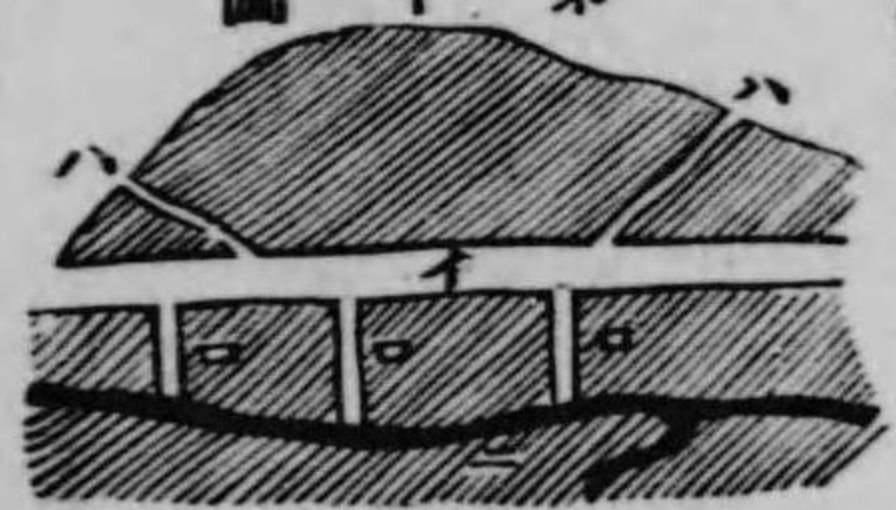
ふ。其の形により斜坑道、横十字坑道、斜下坑道、斜上坑道等あり。又其の用途によりて水坑道、通氣坑道等あり。前者は坑内に於ける排水に



〔第九圖 坑道断面模圖〕

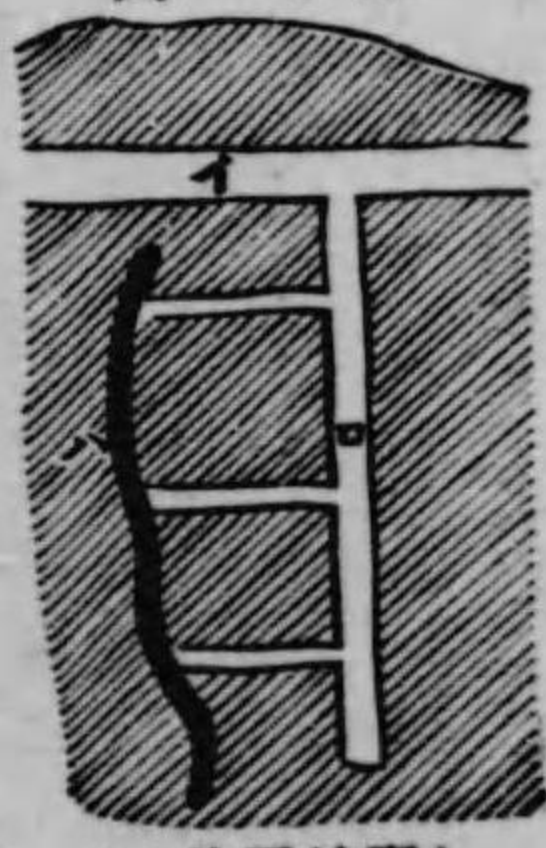
關し動力を與ふる水を油し後者は坑道の空氣を交換せしむるものなり。堅坑は垂直に掘り下ぐるを規定とし其の用途に對して其の廣さは一定せざれども大抵十五平方坪を最小として百平方坪を最大となす。其の形により斜堅坑、直堅坑等あり。各々其の特徵を有す。例へば直堅坑は掘り下げ排水

に便なり。斜堅坑はたとへ掘り下ぐるに不便なれども、鑛脈垂直なる時其の鑛脈全體に對しての品質を採定するに便ありとす。以上の各坑道は各々其の特徵を有し、其の善悪は一概に之れ第



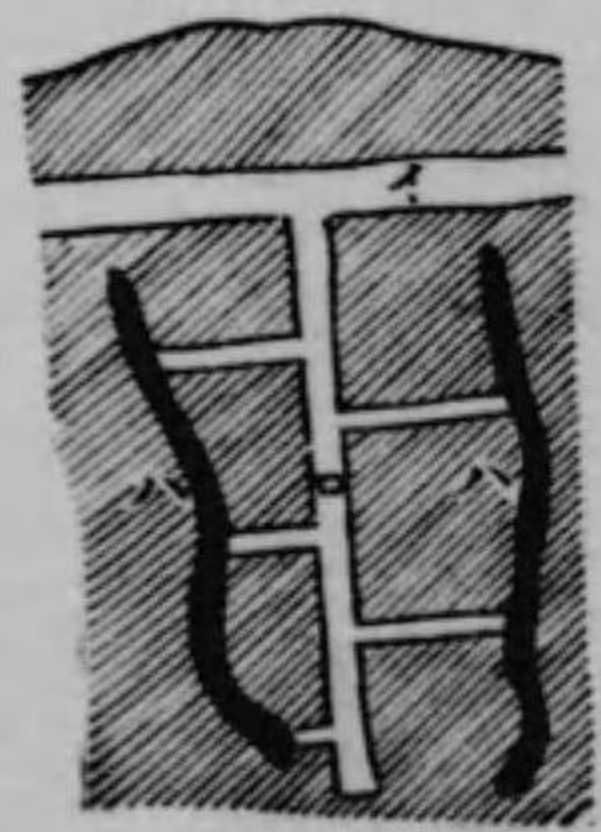
〔一其圖坑〕

の善悪は一概に之れ第を論ずべからず。例へば水平鑛脈を有するものは、其の上に通道を造り之れより堅坑を十間、二十間おきに掘り下ぐるを可なりとす。垂直に鑛脈の在る中は堅坑を以つてせざるべからず。又垂直に



〔二其圖坑〕

二平行の鑛脈を有するものは、其の中央に大堅坑を造りてなすを便とす。以上は唯其の二三例に過ぎざれども、要するに鑛脈の状況、水利の關係、通風及び經濟的關係よりして種々の坑道を設計案出せざるべからず。



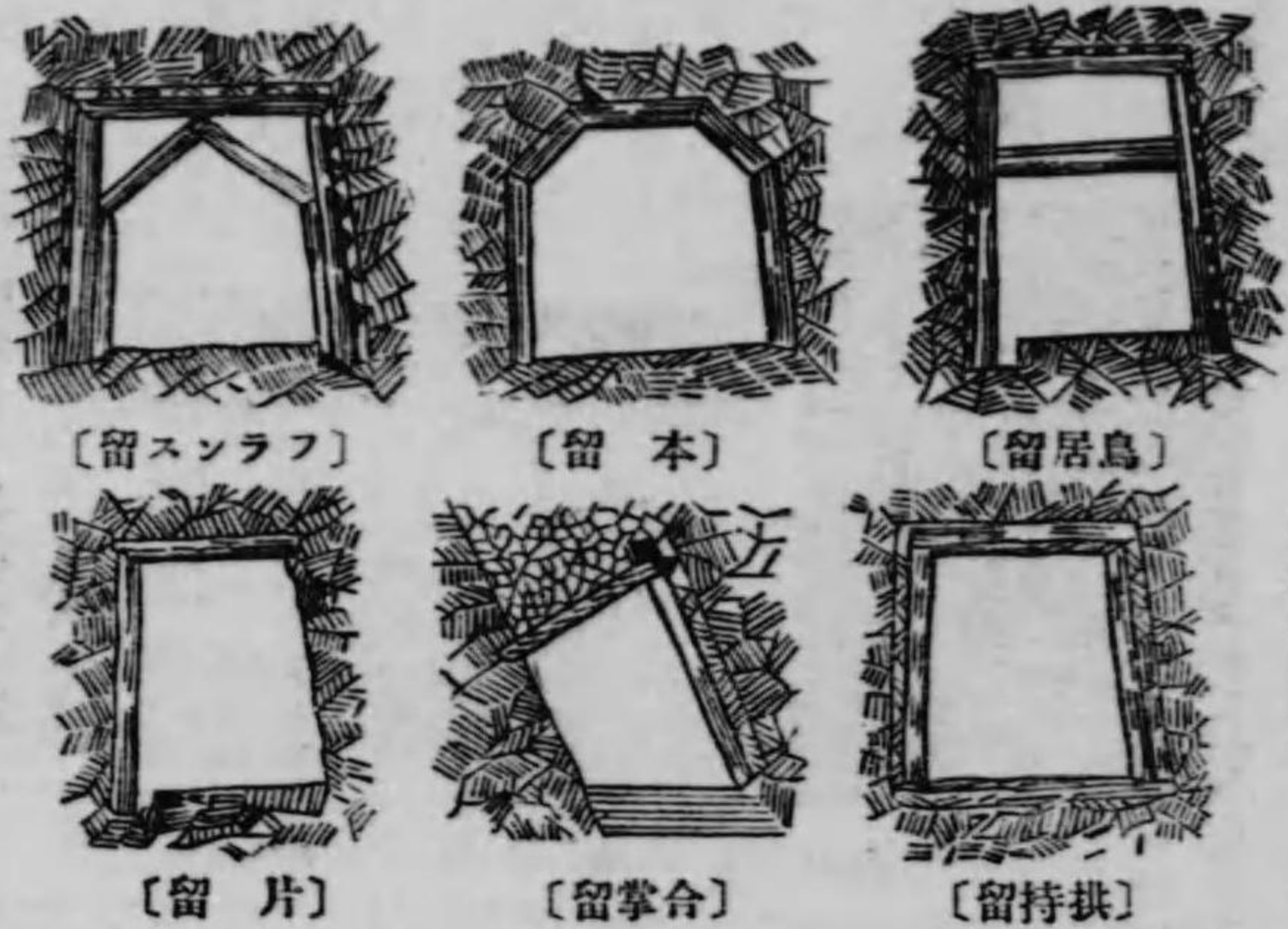
〔三其圖坑〕

坑道及び通洞、堅坑の開鑿に際しても其の周圍の壁の墜落、摩解等を防ぐ爲め木、鐵及び鐵骨木材にて周圍を蔽ふものとす。坑内作業に於て或は爆發物を用ゆる事ある時、瓦斯爆發等に際し、此の工事の完全に行はれざる爲め大なる損害を來す事あり。又或時は二歩道を知らずして開鑿し此の物落下して坑道を塞ぎ以つて人命を奪はるゝ事幾多の鑛山に於て見る所なり。次に大體に就いて各坑の止附法を略説すべし。

第一節 坑道の止附法

天井と横壁とに板張をなし、之れに横木をうづを最も完全の方法とすれども、其の土質の關係上片側のみを板張とせざる事あり。圖の如し。兩者共に天井より道を廣くするを原則となす。其の片側の岩石、天井の母岩等比較的軟き時は次の如き輕便なる止附をなす。冠木を斜に岩に附着して支柱とするものなり。又冠木を

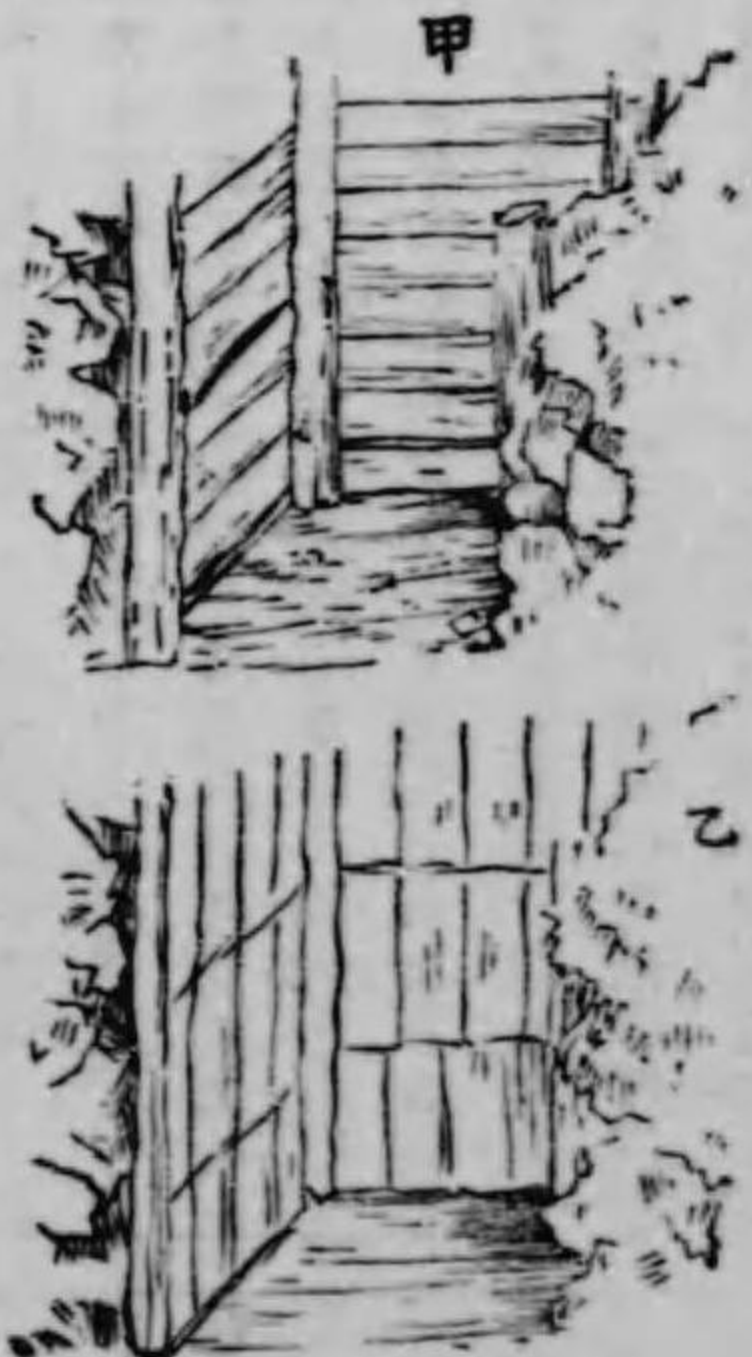
全然廢して三角形をなましむる事あり。之れ普通小鑛山に用ゐらるゝ方法なりとす。



第二節 堅坑の止附法

- (一) 此の止附法に二種あり。(第十五圖) 密周止横木を幅廣くし密に閉止堀とし堅木を鐵棒等の金屬骨を用ゆ。甲圖の如し
- (二) 正附法堅木を密にし横木を支柱として四

甲毎に井戸を穿つ如くに切止するものなり。乙圖の如し。(三) 「プラット」堅坑と坑道との交叉點は交通の頻繁なる所なるを以つて特に堅くす。之れを「プラット」と言ふ。排水、運搬及び其の經濟的研究よりして該鑛脈に最も適當なる坑道を縱横に造り遂に鑛脈に達す。

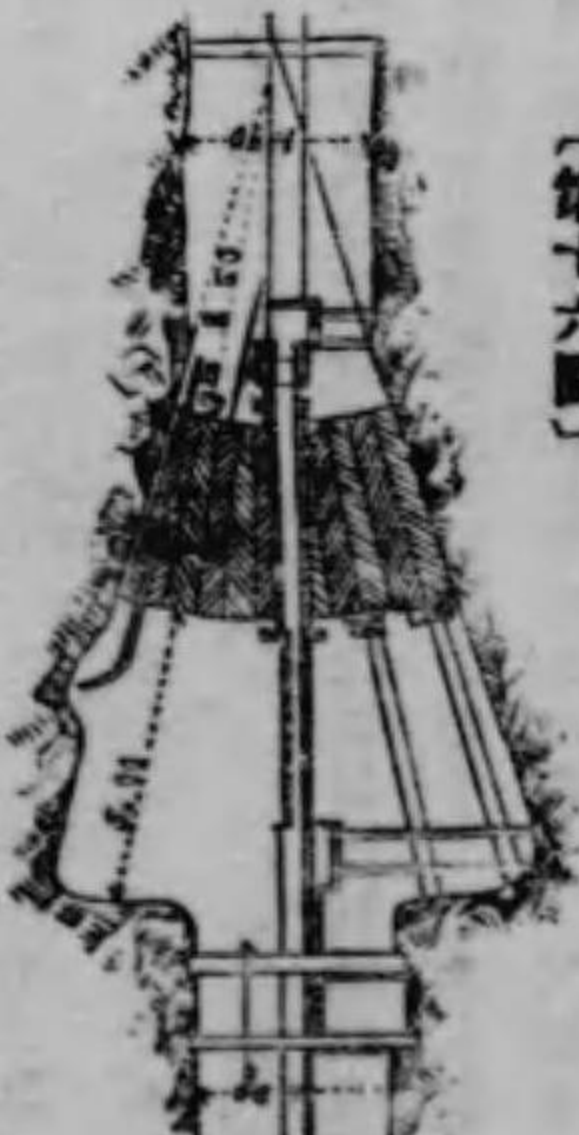


〔第十五圖〕

第四章 排水作業

雨雪の地層に浸潤せしものは地下水となり、地層間を貫流するものなり。故に地層を掘り行く時は其の地下水の湧出を見る。鑛坑開鑿に於ても此の水の坑道に浸潤流出するは又免るべからざる事なり。故に排水の作業を行はずんば採鑛を妨害する事夥し。堅坑、坑道開鑿に對し止附法を行ふは即ち一種の堰水法の

〔第十六圖〕



〔堰水防内坑〕

第十六圖は堰水にして水の高壓に耐ふる防水堰とす。材料は木材、石材、煉瓦、鐵骨コンクリート、堰門の戸は木材、鐵條、鐵鋼、鐵鋼等を用ゆ。此の堰は坑内の岩石堅固、石目、割もなしたるに於て坑道を楔形に切り抜けて堰座を造る。建築の時は通行管、放流管、漏氣管を取り付け竣成後第一に通行管次に放流管次に漏氣管を塞ぐものとす(漏氣管は坑内空氣の排出の後塞ぐものとす)。



〔法水排坑堅〕

意義をも含有す。さ七十七の點に注意を怠る時は排水に對し多大の勞力を費さざるべからざるに至る。

地表より高き所に在る鑛山を採掘するには坑邊に排水道を造り、又は堅坑の深底部より之れを地表に開口せしめて自然に排出せしむるなり。されど地表以下にて採掘するものに於ては人為的に排水作業を行はざるべからず。之れには所謂唧筒を用ひ又電力、蒸氣力によりて之れを運轉せしむるものもあり。

第五章 採光法

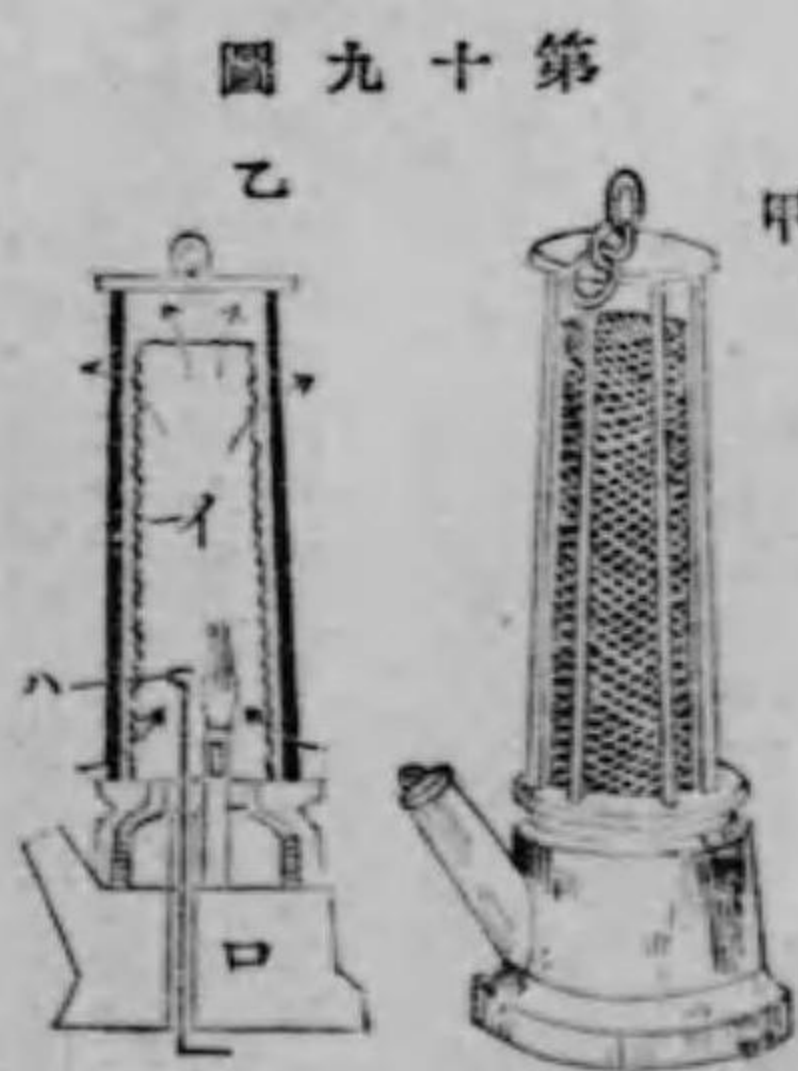
地層を採掘する坑道は日光に照らずして暗黒なるは當然なるを以つて、吾人は此の作業を行ふ上に於ては光明を探らざるべからず。然れども火氣に危険なる瓦斯の發生の爲人工的火照を得られざる場合は止むを得ず、往々無光のまま作業する事もあり。本邦越後の油田の



第十八圖 火燈

如きは其の一例なり。又日光の反射を應用し鏡にて日光を探る事もあり。人造燈火としては右の如き危険瓦斯のなき時に蠟燭、火把及び其の他の裸燈(油燈、「アセチリン燈」等)あり又電氣燈をも用ゐらる。

若し危険瓦斯發散の傾向ある時は是等の裸燈は使用する事を得ず。爰に於てか安全燈なるものゝ必要を生ずるなり。安全燈の有名なるものは「デヴィー」の安全燈なり。此のものは一八一六年英人「デヴィー」氏の發見にかゝるものにして金網を以つて蔽ひたる燈なりとす。之れ燈火は金網を通過せる時は其の熱力を夫を以つて、其の外部の瓦斯に點火する事なし。即ち此原理によりて發明せられたる者とす。されど此のものは發見當時は頗る粗末なるものにして、單に火を金網にて蔽ふに過ぎざるものなりしを以つて、英國に於ては炭坑に於ける瓦斯爆發の統計を増加せり。之れ所謂安全燈と言ふも決して絶対に安全なるにあらずして、瓦斯の速度の早き時、燈火の運動の激しき時は、瓦斯は金網を通過して侵入し來るが故に爆發を免れざるに至るものなり。されば其の後に此の金網と火との間に硝子を入れて其の安全の度を増さしめたる「クラテ」或は「ポチー」燈の發見となる。されど其の油



第十九圖 安全燈

煙のため暗く、又一度坑内に滅火せしものは之れを地表に持ち出して點火せざるべからざる不便あり。かくの如く不便甚しきために坑夫等は坑内に於て自ら點火し、坑内瓦斯に點火せる爲害を招きたる事多かりき。此を改

第六章 探鑛作業

漸く鑛床に達すれば始めて生産的作業の探鑛を行ふ。此の探鑛の方法は各坑道の種類並びに鑛脈の關係、鑛床の質によりて次の如き各種の方法ありとす。

其の探鑛法に種々の名を附せども要するに廢石を充填しつゝ採取する法と、廢石も共に運搬するか又は廢石を出す必要なき善良なる鑛脈に於て行ふ法の二種に大別せらるべし。前者に屬するものは上掘法と下掘法及び横掘法長壁法あり。

(イ) 上掘法

探鑛者の上部を掘りつゝ行く方法にして、軟質の鑛脈には絶対に危険なる故避けざるべからず。されども廢石を引き揚げ、積疊するの憂なき便はあるなり。

(ロ) 下掘法

探鑛者の下方に向つて進む方法にして、最も長法とすれども、廢石積重に勞力を要する事甚しきのみならず、殊に探鑛を運搬するに不便なる方法なり。

(ハ) 横掘法

脆弱なる鑛床に用ゆる方法にして、鑛脈の下部より順次に上方に向ひ、水平に探鑛しつゝ進行するなり。

(ニ) 長壁法

一つの探鑛面を同時に進通せしめつゝ探鑛し行く法なり。又後者の法に屬するものは次の如し。

(ホ) 柱房法

二個の平行せる探鑛面を採鑛し行き、此の兩者の間に介在する柱を第二の作業とし柱を破壊し行く方法なり。但し炭柱を取り去る時は木柱を其の代りに立てゝ取り拂ふにあり。

其の他鑛石の分布薄き場合は、其の厚く重なる方面に向ひて掘りつゝ進行する方法あり又砂鑛として貴金屬を含有するもの例へば寶石、金、白金等の採取には、或は川の流れの方向を轉向せしめて堅坑を掘るものあり。又重金屬の比重を利用し、其の砂鑛を流しつゝ、黃金を沈澱せしむる等の方法あり。又古來我邦にて用ゐられたる露天掘とて地表探鑛法を行ふものもあり。

(一)「シャベル」、鋤若しくは箕を以つてなす法
(二)鶴嘴を以つてなす法
(三)鎚及び鑽を以つてなす法
(四)鐵鑿を以つてなす法
(五)爆破薬を以つてなす法
(一)運動の方法より之れを分てば次の如し。
(一)撞撃法。
(二)迴轉推進法。
今「ウェルネル」氏の報告せる岩石硬度の分類を示せば次の如し。
(一)轉動し、又水性の如き岩石(土砂、砂礫)
(二)軟質の岩石(粘土、白堊、石灰)
(三)鱗狀に展解する岩(片岩、粘板岩)
(四)堅き砂石(砂岩、石灰岩)
(五)最も堅き岩石(石英、黃鐵鐵)
以上の如く坑道開鑿につき種々の方法あるを知れるが、如何なる用具にて之れを採鑛するかと言ふに次の如し。
(一)人力を用ひて探鑛する具。
(二)水力又は蒸氣力を用ひて探鑛する具。
(三)空氣を以つて探鑛する具。
(四)電力を用ひて探鑛する具。



第十二圖 岩鑿の景光

一般には人力を用ひ、其の不能なる處は爆發藥を以つて破壊するなり。先づ岩石の適當の處に螺旋推進機を以つて穴を造り、之れに爆發藥を充填し、之れを燒す、電撃にて爆發せしめ其の岩石を破壊するものなり。而して爆發藥には二種あり。即ち緩性爆發藥と急性爆發藥之れなり。前者は其の力甚だ弱く、後者は急にして強大なる爆發力を有す。

斯くの如く爆發藥を裝填して岩石の破壊を行ふを破壊法と言ふ。されど爆發藥は時に坑内に發生する瓦斯に點火して大事を引き起す事往々にして之れあり。故に安全爆發藥の必要を感ずれども全く安全のものとは之れなし。唯其の安全程度の高きのみ。今爆發藥の種類を述べんに普通使用せらるるものには
(一) 煙硝類。之れは硝石、炭粉、硫黄の三物を大約次の如き百分率に割合して用ゆるものなり。
硝石七十%、炭粉十六%、硫黄十四%
此れは必ず先づ硝石を鉢にて粉末となし、次に木炭粉と混じて最後に硫黄を混ぜしべし但し此の硫黄を混入せし時極めて靜かに混合せしむるを要す。之れ發火して爆發する事あればなり。必ず忽にすべからず。斯くの如く混合せるものを管に入れ又直接に

岩穴に入れて爆發せしむるものとす。硝石の代用として硝酸ソーダを用ゆる事あり。之れ其の價低廉なるを以つてなり。然れども潮解性を帯ぶるが故に「バラファイ」紙に入れ置く事必要なりとす。
(二) 「ダイナマイト」。之れは硝酸及び硫酸に「グリセリン」を作用せしめて製造するものなり。此のものは鎗にて打撃する時は爆發するものなり。
(三) 硅藻土ダイナマイト。前者の三ニトログリセリンを硅藻土に吸收せしめしものなり
(四) 綿火藥。木綿に硝酸グリセリンを作用せしめて生ずるものなれど、其の價高價なり此の他爆發ゼラチン、「ゼラチン、ダイナマイト」等あり。
安全爆發藥としては硝酸アムモニア、「カーボナイト」、安全ゼラチンダイナマイト」等あり。本邦にて用ゐらるる火藥としては種々あり委細は第五編火藥の部を参照すべし。
今其の肝要なる火藥の種類及び其の用途等の大體を抄せん次に次の如し。
(一) 有煙火藥。重に乾地に用ひ爆發力を強要せざる土類、切石等の破壊に用ゐらるるものにして、其の價最も低廉なり。
(二) 壓搾綿火藥。防水性殊に凍結に堪へ、大阪

砲兵工廠にて製造せらるるものなり。
(三) 「ダイナマイト」本邦製に左の六種あり
(1) 松印。耐水完全にして海中、水中の工事に用ゆ。
(2) 梅印。耐水完全なり。但し爆發力稍劣る
(3) 鶴印。耐水性ならず。爆發力強し。
(4) 龜印。爆發力劣り、耐水性ならず。
(5) 不凍性。寒氣に逢ひて凍らざる特性を有す。
(6) 安全ダイナマイト。發火性瓦斯中にて用ゐらる。
以上は主なる爆發藥にして其の土壤、岩石等使用の度によりて同一ならず。例へば金屬鑛を破壊せんとせば壓搾ダイナマイト」を用ゐ、花崗岩の如きものには梅印の少量を混ぜる等なり。
さて爆發をなさしむるには導火線を造り、發火せしむる事あり。又は雷管を用ゐて發火せしむる事もあり。雷管發火器は絲を引きて其の發火を促すあり。又は電氣を用ゐて發火せしむる事もありて其の種類一様ならず。又各々其の價格に高低あり。其の効力も一様ならず故に各其の鑛山に於て特有なる爆發法を研究し最も採鑛を經濟的ならしめ、同時に人命の安全を謀らざるべからず。其の破壊の方法

ては岩層の裂罅に沿うて爆發せしむる事あれども、時としては其の裂罅に直角に爆發せしむる事なきにしもあらず。其の土質、鑛石の採取の方法如何によりて千差萬別なり。故に吾人は其の採鑛の目的、狀態によりて其の火藥の力及び其の岩層の硬度、走向を熟考して之れを行ふを要す。

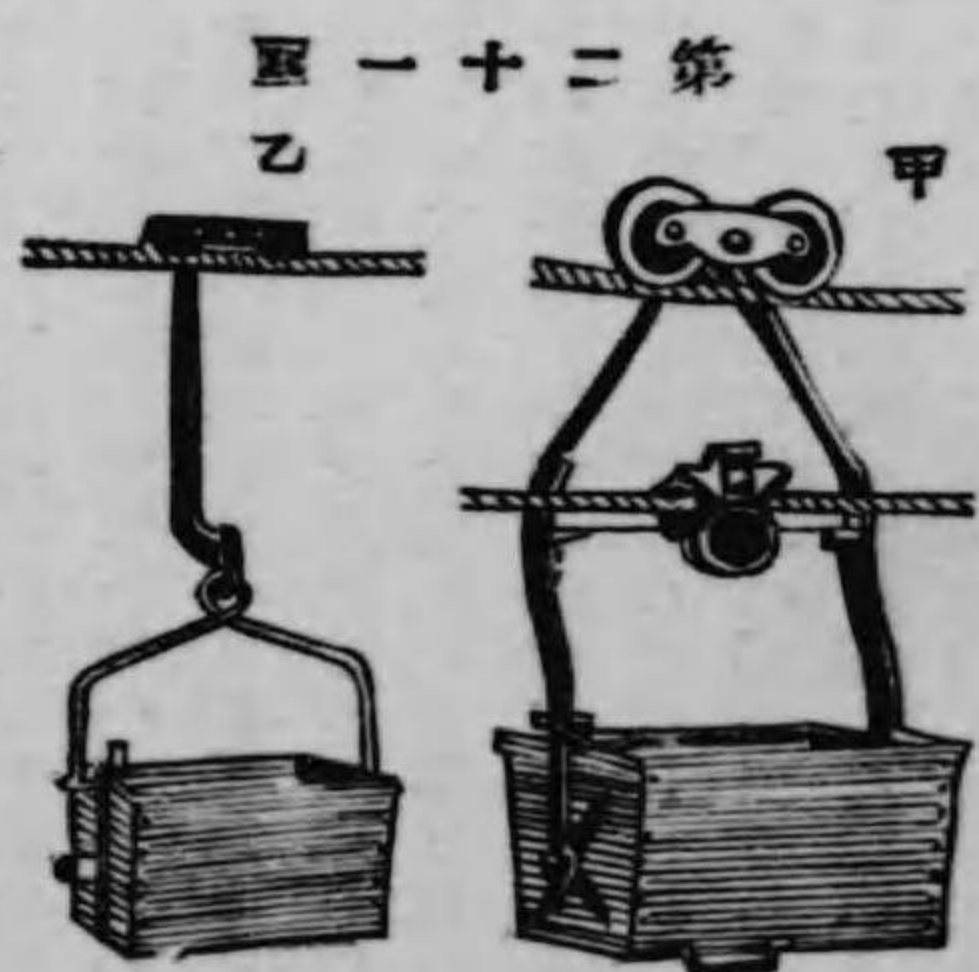
第七章 運鑛作業

人力にて打碎し又は火藥力によりて爆發粉砕せし鑛石は之れを坑外運鑛所に運搬せざるべからず。此の作業を運鑛作業と言ふ。昔時は單に繩籠にて之れを運搬せしものにして、今各坑道に於ける運鑛法に就いて記述せん。

(一) 堅坑に於ける運鑛法 之れには

巻揚器を使用するものにして、此の器は一つの揚鑛索と一つの「ロープ」により支持せらるる巻揚器、「ロープ」の先端に附着して鑛石を入る箱及び「ロープ」を引く装置よりなる。
(1) 揚鑛器 本器の最も簡單なるは籠にして竹製、鐵製あり。
(イ) 吊桶 次に稍々進歩せるものは桶なり之れは木製、鐵骨木製及鐵製のものあり
(ロ) 揚鑛車 此の桶が堅坑の四壁に衝突し

て摩擦を起し、其の揚鑛力に甚しき障害を興ふるを以つて、堅坑に鐵軌即ち「シャフト、レール」を敷設し、車輪を揚鑛器に附する事あり。殊に斜坑に於ては是非此の裝置をなさざるべからず。



【器 鑛 運 空 架】

(2) 揚鑛索 索には麻、鐵鎖、銅線、鐵線等ありて各其の特徵を有す。例へば麻は比較的小なる吊桶を揚ぐるに適し、而も巻き付け易く、其の價格も低廉なり。されど鐵鎖、鐵線は大なる重量を有する揚鑛に適し、其の使用も長期に堪へ經濟的のものなり。其の索の選擇は其の鑛物の重量、揚鑛の大きさ、距離に注意し、其の索の重量、使用力、斷張力等を檢定せざるべからず。例へば今鐵線索に就いて見るに左の如き能力を有するものなり。

周圍二吋八分の一 三吋八分の三

一尋の重量四斤 九斤

使用力二千四百「ウェイト」

五千四百「ウェイト」

斷張力 八噸 八噸

(3) 揚鑛架 即ち揚鑛索を支持するものにして、單に支柱に止るものあり、或は車輪となれるものあり、共に一方の索は揚鑛機に巻きつき、揚鑛の目的を達するあり。鐵籠其の物が回轉して井戸の釣瓶の如くなれるものあり。後者は揚鑛器を降下せしむると上揚するとの二つの作業を同時に行ひ、而も其の掛鑛原動力に於て充分に力の節約をなし得るを以つて最も便利なる方法とす。
原動力は人工を以第
つて鐵籠を回轉す二
るもの、索を引く十
ものあり、馬力、二
水壓を利用するも
の、蒸汽機關を利用
するもの等あり
何れも其の採鑛料の大小、原動力利用の如何、労働賃金の多寡等の經濟的思考よりして決定せらるるものなり。



【車 鑛 運】

(二)坑道に於ける運鑛法 我邦昔時は「モッコ」を用ひて運搬せり。外國にては一車輪を用ひ之れを運搬せり。現代の軌道の代りに板を布きて運搬に便ならしめ、現今は皆軌道を用ひて四輪車によりて之れを運搬せり。其の小なる鑛山に於ては未だ此の昔時使用せし「モッコ」一輪車にて之れを運搬する所なきにしもあらず。之れ經濟的の打算に過ぎず。車輪の構造は木製、鐵製あり。木製は濕氣に堪へず、極めて破損し易きも經濟的に於ては鐵製に頗る劣るを見る。

原動力は人力又は獸力を用ゆる事あれども、最も進歩せるは電氣發動機によるものとす。軌道も凹線のものありエ字形のものあり。其の「スウキツチ」(轉轍器)を軌道に具へ軌道の後線の交叉の複雑を防ぐあり。此の轉轍器にも機械的に移動せしむるものあれども、單に人力を以つて車輪を押して其の轉轍器を應用せざるものあり。

(三)斜坑に於ける運鑛法 豎坑と横坑との中間にあるべきを以つて、斜坑の通路の悪しきものは豎坑の時に説明せし如く、坑内に軌道を用ひ揚鑛器を用ひて引き上げの下降の動力を應用し、昇る車輪を扶け一方下降の急速を制限する等の事あり。

第八章 選鑛法

其の他「ブレイキ」を用ひざるべからざる事あり。又四周の状況により其の選鑛法は種々の形式によらざるべからざるが故に、設計者は總べて其の働力の制限と應用等につき熟考の上選鑛法を行はんか、其の生産額に偉大なる經濟的餘裕を生ぜしむる事甚多し。余の實驗せる小金鑛山の選鑛法の一例を挙げむに、其の金鑛は斜坑的に地下に進みて鑛脈を有するものなり。而して其の小鑛區を流るゝ小河ありと雖も、之れに水車を附して揚鑛する程の力なきを以つて運搬に多大の不便を感じり。故に設計者は次の方法を考へて甚大の成功をなせり。即ち鐵車を用ひて運搬車となし、一方坑外に木製の水箱車を造りて之れに水を充満せしめて鑛石を滿載したる車と結合せり。然る時は前者が下向の斜面を滑走し下る時は一方後者は引き上げられて坑口に出て來るものなり。坑口にて鑛石は運び出され鐵車は空車となり、又水箱も水を零して空車となり鐵車の自重によりて兩坑内に歸還すると共に水箱車は再び坑口まで引き上げられ、爲に多大の勞働資金と時間とを僅少の水の應用によりて省かるゝなり。

坑内に採掘したる儘にては其の鑛石に種々の價値なき不用物即ち鑛石の破片、脈石の破片等を多く混するを以つて之れを重要な鑛物と撰分せざるべからず。之れに二種あり、坑外撰鑛と坑内撰鑛となり。坑内撰鑛は前記不用物を重要物と共に坑外に運搬する時は徒らに運搬物を増加し費用嵩むが故に坑内に於て豫め特に識別し易き不用物を撰分して取り除き、兼ねて以後の取扱を比較的容易ならしむるなり。殊に深き坑内にて必要なりとす。されど暗黒なる坑内にて一點の燈火によるものなれば誤りなしとせず。尙坑夫の見なれざる鑛物は不用物と考へらるゝ事なきにしもあらず。又坑内撰鑛には比較的質錢の高き坑夫を使ふものなれば坑外太陽の光線にて作業する便なるに如くはなし。されば其の利害を熟考して適度に行ふべき事なりとす。富鑛の産出する際は他の普通鑛石との混淆を防ぐ爲探鑛場(切羽)に於て探鑛夫自身に行ひ撰分したる鑛石は吹(カマス)或は袋入として之れを坑外に運び出すなり。其の撰分には富鑛帶下に蘆、席を敷きて採取したる鑛石は直に其の上に落下せしむるなり。而して其の貧鑛と富鑛とにより撰鑛の程度は一定すべからず。殊に貴金屬鑛などに至りては精密なる化

學的、器械的の撰鑛をなすものとす。

錫鑛七十%、鉛鑛六十乃至十五%、銅鑛十八乃至二十三%、マンガン鑛五十乃至九十%

今一般の撰鑛に對し説かんが爲めに、茲に錫鑛の撰鑛法を略述せんとす。

(イ)荒碎作業 大なる鑛なる荒碎鑛にて鑛石を碎きつゝ一番鑛、二番鑛、三番鑛等更に鑛石と分割し次の作業に移る。

(ロ)搗鑛作業 之れを搗鑛機にかく。而して此の器械は一つの重き鑛を上下に動かすものにして、圖の(イ)はそれにして(ロ)なる傾斜板に乗せられたる鑛物は自己の重量によりて(イ)の直下なる鐵臺(ハ)の上に至りて細粉に



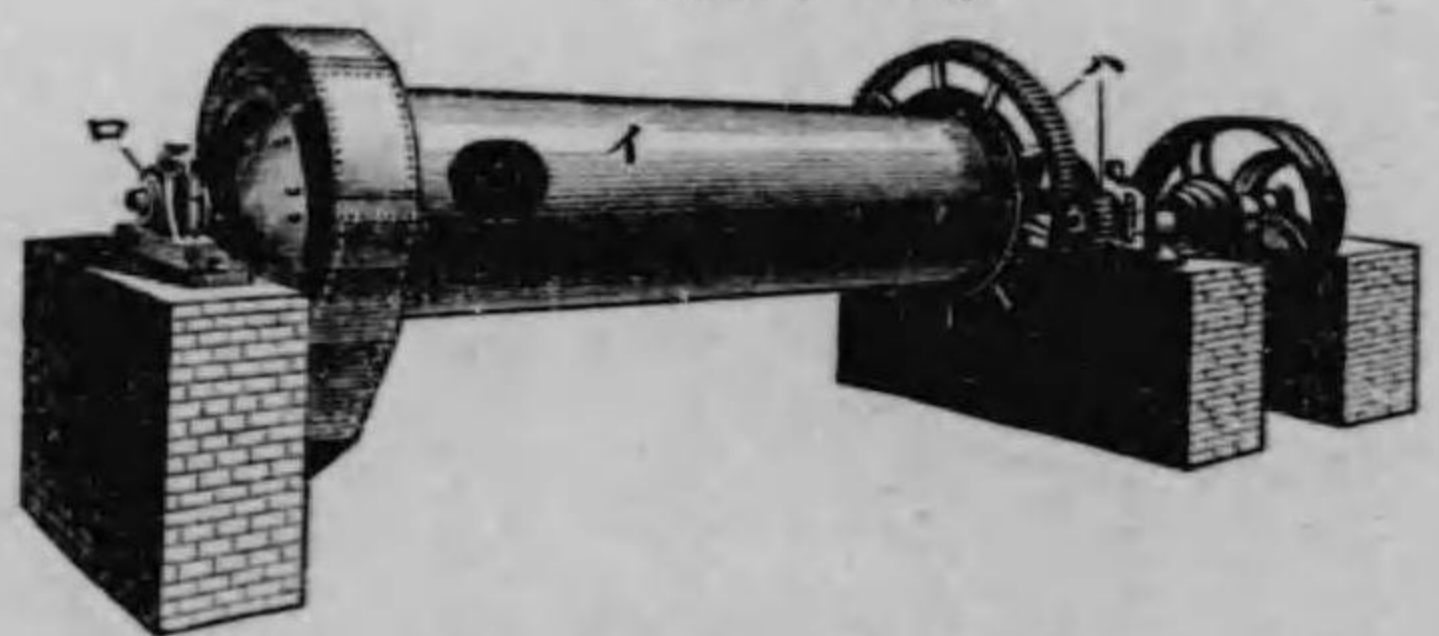
せられ、之れに流水を通ず時は、細粉は流れて次の作業に移る。(イ)の目方、其上下運動の回数は鑛石によりて同一ならず。

(ハ)淘鑛作業 淘汰機、洗鑛斜板、搖篩等によりて淘汰洗鑛するを目的とす。要は鑛物の比重の重きを利用し、之れを水中にて比重の輕き汚物と區別するなり。又同時に洗鑛の目

的も達せらる。

此の淘汰せられたる鑛物は水の儘に之れを洗鑛斜板上を流走せしむる時輕き不純の鑛物は流れ撰鑛は落ちて堆重す之れを搖篩に入れ

圖四十二 第二



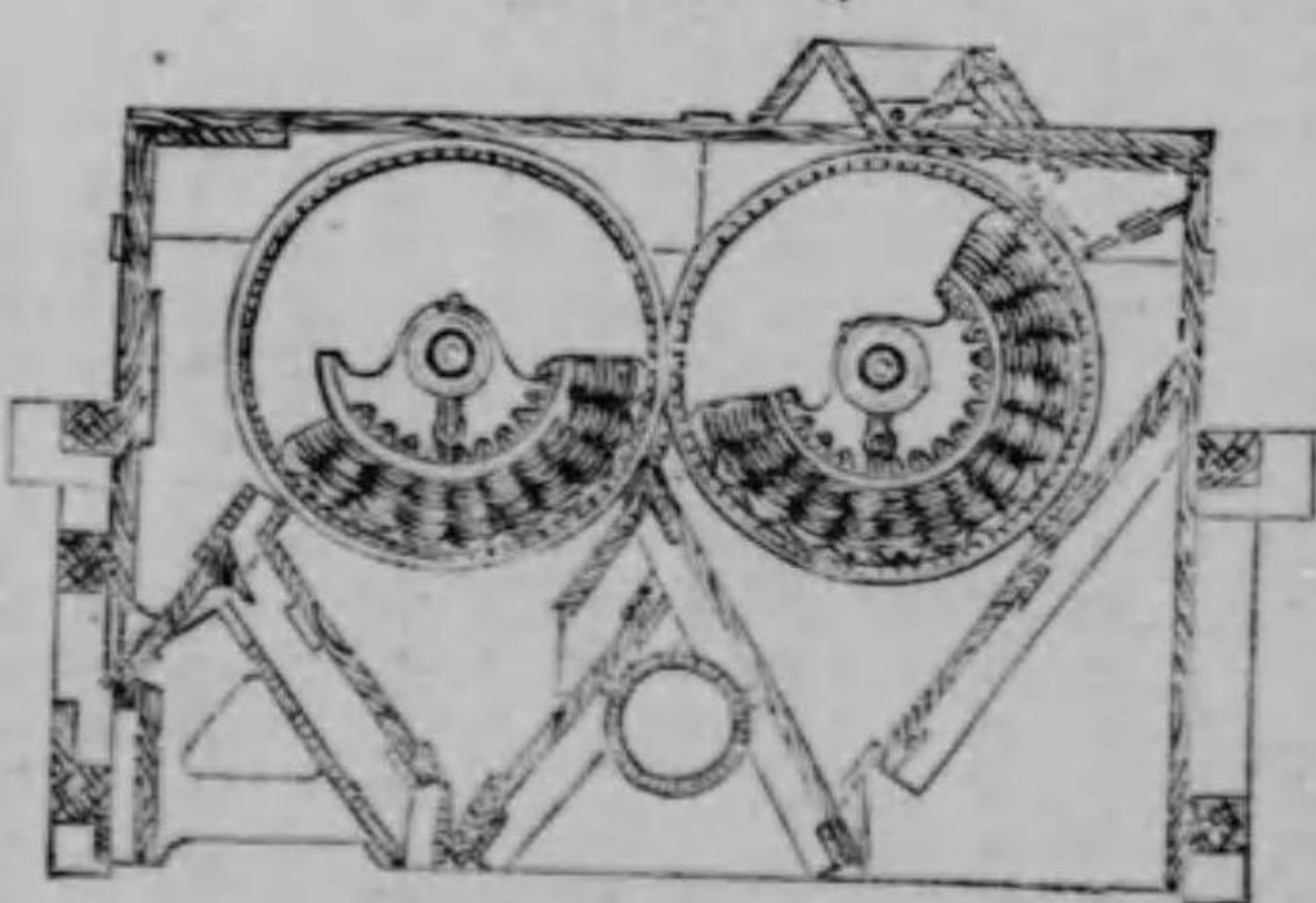
【ルミブーユチ】

之れに激打を與へ、其の上澄を取りて黒錫として販賣する。

(ニ)燒鑛作業 水より輕き雜物(硫化鑛の如き重きものをも含む)を燒く時は酸化錫なる錫鑛は變化せざれども、重き硫化鐵の如きものは輕き酸化鐵となる。之れを洗鑛して撰鑛す。又圖に示すが如き磁力選鑛器を用ひ、電氣磁

力によりて選鑛する方法あり。此の方式に乾濕兩式あり。而して之れ鑛物の磁力を利用するものにして、従來は鐵鑛即ち磁鐵鑛若しくは砂鐵の選鑛に應用し、次に炭酸鐵鑛の如きは之れを燒きて一旦磁鐵鑛となしたる上此の器械によるに至れり。然るに近時銅鑛、亞鉛鑛、鉛鑛の如きにも之れを使用する事を考案

圖五十二 第二



【器鑛選力磁氣電式複】

せり尙他の選鑛法もあれど之れを略す。以上説き來りたる所は鑛山より所要鑛石を採取して之れを選鑛する作業の一般を示せるものにして、之れより愈々冶金精鍊の作業に移