

1424
117

東京工業試験所報告 第十三回 第三號

水銀法ニ依ル電解苛性曹達製造ニ就テノ研究

納本

(大正七年七月)

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 1 2 3 4 5

始



14₂₄-117



水銀法ニ依ル

電解苛性曹達製造ニ就テノ研究



大正
7. 8 6
内交



水銀法ニ依ル電解苛性曹達製造ニ就テノ研究

東京工業試験所技師理學博士 山崎 甚五郎

電解あるかり工業ニ關シ曩ニびりたり式電解曹達製造法ニ就キ實驗研究ヲ遂ゲ其結果ノ詳細ハ當所第拾回報告書ニ於テ世ニ公ニセリ、幸ニ此報告ニ基ツキ斯業ハ直ニ民間ニ於テ大規模ナル工場設備ヲ以テ實施セラルレ既ニ或ル二、三ノ工場ニ於テハ孰モ好成績ヲ擧ゲ優良ナル製品ヲ市場ニ出シ進ンデ海外輸出ヲナスノ域ニ達セリ眞ニ邦家ノ爲賀ス可キト共ニ之ガ健全ナル發達ヲ謀ラザルベカラズ其後余ハ之ト並ビ行ハレ得可キ所ノ水銀法ニ於テ新考案ヲ施セル一裝置ニ就キテ實驗研究ヲ行ヒタリ依テ茲ニ其結果ヲ報告セムトス

抑鹽化あるかり水溶液電解ニヨル苛性あるかり製造ニ於ケル水銀法ハ陰極トシテ流動性金屬ナル水銀ヲ使用シ陰極ニ析離シタルあるかり金屬ハ直ニ之トあまるとがむヲ造ル此あまるとがむヲ別室ニ導キ水ヲ以テ分解シテ苛性あるかりヲ生ゼシメ水銀ハ循環シテ再ビ陰極トシテ役立タシムルモノナリ

此ノ如ク水銀法ハ純理論ノ見地ヨリ他ノ法ニ比シ最モ有利ニシテ單一操作ヲ以テ純粹ノ苛性あるかり溶液ヲ生スルナリ此ノ方法ハ今ヲ去ル凡三十五年前ニ發明セラレ以來此ニ屬スル特許裝置ハ實ニ多數ニシテ枚擧ニ遑アラズ然ルニ其實用ニ適スルモノ甚ダ僅少ナリ之ヲ以テ見ルモ其考案ハ簡單ナレ

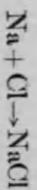
ドモ夫レガ實用的操作ニ幾多ノ困難ヲ見出ス可キヲ證スルモノナリ

今其作用ノ要點ヲ記サムニ水銀法ニ於テハ水銀ニ對スル水素ノ過剩電壓ノ大ナル事ヲ利用シ陰極ニ於テ水素ヲ發生セシメズシテなとりうむノミヲ析出セシムルナリ、陰極ノ電流密度ヲ大ニシ溫度ヲ上昇セシムレバ水素ノ過剩電壓ハ益増加ス、斯ノ如ク電流密度ノ大ナル事ヲ必要トスル故ニ可能的兩電極ヲ接近セシメ電解槽ノ電壓ヲ小ニスルヲ要ス而シテ實用上ニ於ケル極電壓ハ通例五ゾると内外ナリ

電流能率ハ一般ニ九五—九六%ニシテ其損失ノ原因ハ種々アリ、而シテ陰極ニ於ケル水素ノ發生其一原因ヲナス即チ電解液ノ流レガ緩漫ナルカ又あまるがむが甚ダ濃厚トナリタルトキハ水素ヲ發生ス陽極ニ炭素ヲ使用スルトキハ酸ヲ生ジ之ガ電解ヲ受ケ水素ヲ多ク發生シ殊ニ陽極ヨリ剝脫シタル炭素粉末ガ水銀面上ニ落ち之ガ比較的低キ過剩電壓ニテ水素ヲ發生セシム又電解液ガ金屬鹽ヲ含有スルトキハ陰極ニ於テ還元セラレ其金屬ガ水銀トあまるがむヲ造ラザルトキハ炭素末ト同様ノ作用ヲナス次ニ電解作用以外ニあまるがむト電解液トノ化學反應ニヨリ水素ヲ發生ス此反應ハ高溫度ニ於テハ甚ダ容易ニ起ルヲ以テ電解液ハ六〇度以下ニ保持スルヲ要ス、高キ電流密度ヲ用ヒ生ジタルあまるがむヲ可及的速ニ陽極室ヨリ除去セバ此化學反應ヨリ來ル損失ヲ比較的少クスル事ヲ得可シ

此等ノ結果トシテ鹽素瓦斯中ニ水素瓦斯ヲ混ズ而シテ普通二—三%ナレドモ操作不完全ナルトキハ多量ヲ含有シ危險ナル爆發ヲ惹起ス

次ニ損失ノ他ノ原因ハ陽極ニ發生シタル鹽素ガ滲透シ陰極ニ達シあまるがむニ作用シ再ビ結合シテ原鹽ヲ作リ



電流能率ヲ凡三%降下セシム

電解液ハ通常三〇%ノ食鹽水ヲ注入シ電槽ヲ通過スル間ニ電解ヲ受ケ凡二〇%トナルヲ以テ再ビ飽和セシメザルベカラズ而シテ食鹽ハ豫メ精製シ硫酸なとりうむ及びかるしうむ並ニ鐵鹽ノ不純物ヲ除去スルヲ要ス

上記ノ如ク水銀法ニ於ケル裝置ニ於テ最重要ナルハ電解室ニ於テ生ジタルあまるがむヲ酸化室ニ移動セシムルニアリ若夫レ完全ニ移動セズシテあまるがむハ電解室ニ集積シ其量ガ一定濃度以上ニ達スルトキハ副反應ヲ起シ電解作業能率ヲ降下セシムルナリ今茲ニ說カントスル裝置ハ水銀ノ循環ヲ完全ニシ上記ノ困難ヲ除去セルモノト云フヲ得可シ

裝置並ニ測定法

本研究ニ使用セシ電解槽第一圖及第二圖(互ニ直角ニ交ル兩切斷面)ハせめんと製長方形ノ槽ニテ隔壁ニヨリ四個ノ室I₁ II₁ I₂ II₂ニ區分スI₁及II₁ハ所謂陽極室II₁及II₂ハ陰極室ナリ、各室ハ孰モ同一水平面ニアル薄キ水銀層ヲ有ス而シテ陽極室ト陰極室トハ細キV狀ノ溝H₁及H₂ニヨリテ相連絡ス、然

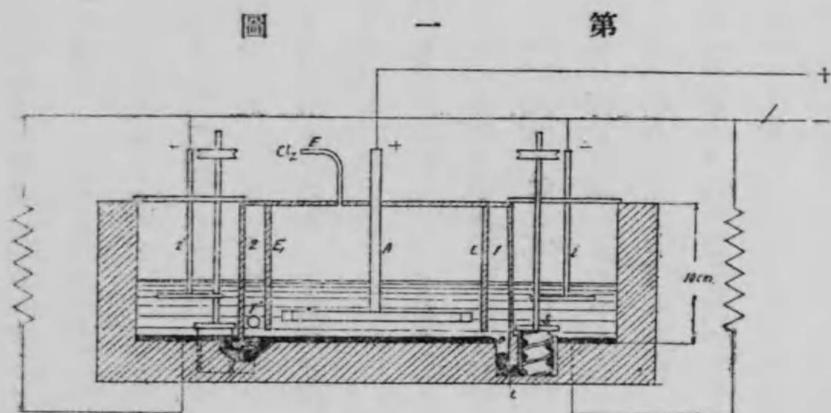
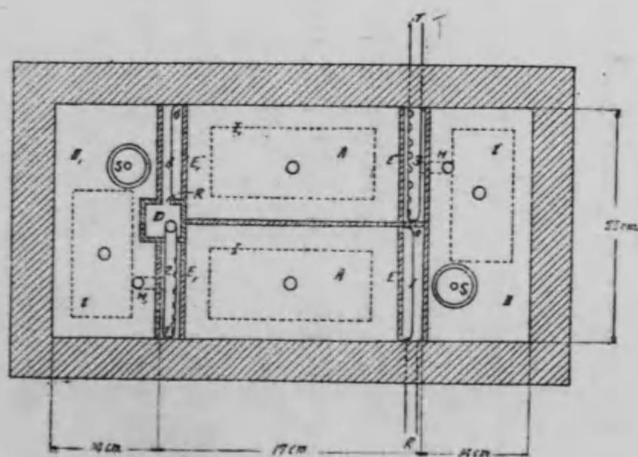


圖 二 第



レドモ單ニ水銀ノミガ相通ズルモノニシテ溶液ハ水銀ノタメニ阻止セラレ互ニ通ズル事能ハザルナリ
 此ノ如ク本電解槽ハ各一個ノ陽極室ト陰極室トヨリナル相等シキ二個ノ電解槽ヲ組合セタル如クニ
 シテ各陽極室並ニ各陰極室ハ夫々同一構造ヲ有ス陽極室ニ於テハE₁及E'₁ハ隔壁ニ接近シテ平行ニ
 設ケラレタル副壁ニシテ其下端ハ底ニ達セズ僅ノ間隙ヲ有ス茲ニ於テ隔壁ト副壁間ニ小ナル室1 2
 3 4ヲ構成ス

T 及ビT'ハ水平ニ置キタル電解液注入管ニシテ其側面ニ數多ノ細キ流入口ヲ有ス、Rハ電解液ノ流
 出口O及ビO'ハ僅カニ突起セル椽ナリ、蓋ニハ陽極A鹽素放出口Eあまるがむノ試料ヲ採取スル管
 (圖中略ス)及ビ寒暖計ヲ附ス、陽極Aハあぢそん黒鉛板ヨリ成リ其下面ニ發生スル鹽素瓦斯ヲ容易ニ
 上部ニ導ク爲ニ數多ノ小孔ヲ穿テリ而シテ兩極間ノ距離ヲ適當ニ定メ水平ニ置ク
 陰極室ニ於テSハ螺旋裝置ニシテ其圓筒ノ下端ニ近ク側壁ニ孔アリLナル溝渠ニヨリ陽極室ニ通ズ
 而シテ圓筒ノ上端ニ近ク側壁ニ同様ナル水銀ノ出口ヲ備ヘ螺旋機ハ補助機ニヨリ回轉セシムル如ク連
 結ス、iハ鐵電極ナリ

Dハ固形電解物ヲ入ルベキ室ニシテ兩陽極室ニ連絡シ電解溶液ハDヲ通過シ一ツノ陽極室ヨリ他ノ
 陽極室ニ流レ行クナリ

此電解槽ニ於テ各極ノ連結ハかすとねる氏ノ方式ニ依ル而シテ水銀ハ所謂兩極作用ヲナシ陽極室ニ

水銀法ニ依ル電解苛性曹達製造ニ就テノ研究

於テハ陰極トシテ作用シなとりうむあまるがむヲ作り此あまるがむハ陰極室ニ於テ陽極トシテ作用シ
なとりうむヲ溶解セシメ苛性曹達ヲ生ジ鐵極ヨリ水素ヲ發生ス

次ニ電解槽ノ操作ヲ説明セム

陽極室及陰極室ノ水銀ハ同一水平面ニアリ又螺旋裝置内ニモ適量ノ水銀ヲ入レ次ニ陽極室ニ電解液
陰極室ニ水或ハ苛性曹達溶液ヲ滿タス然ルトキハ陰陽兩極室ノ液ハ水銀ニ阻止セラレテ互ニ混ズルコ
トナシ而シテ螺旋機ヲ一定回轉數ヲ以テ回轉セシムルトキハ螺旋裝置内ノ水銀ハ汲ミ上グラレ陰極
室ノ水銀面ヲ少シク高クス從ツテ陽極室ノ水銀面モ高マル然ルトキハ水銀ハOナル突起椽ヲ越ヘテ四
所ニ流レ落ち再ビ螺旋裝置内ニ入ルシテ水銀ヲ絶エズ循環セシム次ニ電流ヲ通ズレバ陽極室ニ於
テハ鹽化なとりうむ溶液ハ電解ヲ受ケ鹽素ハ陽極ニ析出シ而シテなとりうむハ水銀ノ表面ニ析離シ直
ニあまるがむトナルあまるがむノ比重ハ水銀ヨリ輕キガ故ニ常ニ表面ニ浮ビ水銀ノ循環運動ト共ニ流
レテ螺旋裝置内ニ入り陰極室ニ至ル爰ニテ電流ノ助ニヨリあまるがむハ酸化セラレテ苛性曹達ト純粹
ノ水銀トニ分解シ同時ニ陰極面ヨリ水素瓦斯ヲ發生ス再生シタル純水銀ハV狀管ヲ通ジテ再ビ陽極室
ニ入り同様ノ作用ヲ受ク斯クシテ一操作ハ完結スルナリ而シテ此操作ハ常ニ連續シ行ハレ陽極室ニ於
ケル水銀ノ表面ニ波動ヲ起スコトナク平滑ニ流ル依テ陽極ニ對シ可成的短距離ヲ有セシムルコトヲ
得、電流ノ分布ハ一樣ニシテ溶液ノ電氣抵抗少ナク又電解中短絡ヲ生ズルコトナク從ツテ副反應ヲ促

ス憂ヒナシ、螺旋機ノ回轉速度ヲ自由ニ變化シ並ニ分岐回路ノ抵抗ヲ調節スルコトニ依リあまるがむ
中なとりうむノ含有量ヲ任意ニナスコトヲ得ベシ

電解作用中殊ニ注意ヲ要スルハ電解物ノ飽和溶液ヲ水銀面上ニ一樣ニ注入スルコトナリ、然ルニ本
裝置ニ於テハ外部ノ溜ヨリ前記ノ特殊注入管ニヨリ水銀面ニ接近シテ水銀ノ流レト同一方向ニ流入セ
シム、茲ニ於テ水銀面上ニ浮遊セルあまるがむ及ビ陽極ヨリ剝脫セル炭素粉末等ノ固形物ヲシテ停滯
スルコトナク一方ニ流レシメ常ニ水銀面ヲ新鮮ニ保持ス

次ニ一ツノ陽極室ニ於テ電解ヲ受ケタル電解溶液ハ稀薄トナリテD室ニ入り固形電解物ニ觸レ再ビ
飽和ノ状態トナリテ第二ノ陽極室ニ入り流レテR'ヨリ流出ス、陽極室ニ於ケル副壁ハ電解液ノ流入
ヨリ起ル陽極室液ノ旋回運動ヲ阻止シ流入溶液ト鹽素ヲ含メル液トヲ混合スルコトナカラシムルナリ
此ノ如クニシテ水銀面ニ接觸セル電解液ハ殆ド鹽素ヲ含有セザル濃厚溶液ナルガ故ニあまるがむ中ノ
なとりうむガ鹽素ノ作用ニヨリ失ハル、憂ヒ更ニナシ

鹽素瓦斯放出管ヲ出デタル瓦斯ハ吸收塔ニ導ク而シテ陽極室ヲ出デタル所ニ瓦斯分析ヲナス爲ニ外
氣ヲ少シモ混和セズ且光線ヲ受ケザル様瓦斯ヲ採取シ得ル裝置ヲ附ス

電流ハ發電機又ハ蓄電池ヨリ直接單獨ニ送り正確ナル電流計並ニ調節抵抗器ヲ連結シ常ニ一定ノ電
流ヲ通ズ、又電壓計ヲ結ビ電解槽ノ電壓ヲ測定セリ電流計並ニ電壓計ハ孰モ記錄式ニシテ電解中ノ模

様ヲ明ニ示セリ

電解槽内ノ溫度ヲ一定ニ保持スルタメ陰極室内ニ彎曲セル太キ硝子管ヲ入レ其中ニ湯水ヲ環通セシメ所要ノ溫度トナス、陰極室液ノあるかりノ濃度ハ硫酸ノ規定溶液ニテ滴定セリ

陽極瓦斯分析ニハへんべる氏瓦斯分析裝置ヲ使用セリ（工業化學雜誌第十九篇第二百十七號大正五年三月並ニ當所報告第十回三九九頁參照）此場合ニ於テハ陽極瓦斯中ニハ鹽素ト共ニ少量ノ水素ガ共存スルヲ以テ化學光線ノ作用ニヨリ鹽化水素ヲ生成スルヲ以テ試料ヲ採取スル瓦斯びゆれトハ特製ノ赤色硝子ニテ製作セルモノニテ之ニ外套硝子管ヲ箝メ外套管中ニハいをしんBノ稀薄溶液ヲ滿シ化學光線ノ作用ヲ避ケ而シテびゆれトノ刻度ヲ外部ヨリ明瞭ニ讀ミ得ル様ニセリ（當所報告第九回二八五・三〇五頁參照）陽極瓦斯中ニハ酸素並ニ炭酸瓦斯ヲ含有スト雖孰モ共ニ微量ナルヲ以テ兩方ヲ合算シテ表ハスコト、セリ

あまるとがむノ分析試料採取ニハこつクヲ附セルびべトヲ使用シ電解液ノ少シモ混入セザル様ニナシ凡三十瓦ヲ秤量瓶中ニ採取シ其量ヲ定メ然ル後水ヲ加ヘ鐵線ヲ其中ニ挿入シ電池作用ニヨリテあまるとがむヲ分解セシメ生ジタルあるかりヲ五〇分ノ一規定ノ硫酸溶液ニテ滴定シあまるとがむ中ニ於ケルなとりうむ含有量ヲ算出セリ陰極室ニハ適量ニ水ヲ注入シ常ニ所要一定濃度ノあるかり溶液ヲ流出口ヨリ流出セシメタリ、電解ヲ行フニ當リ其電流能率ハ一定濃度ノあるかり溶液ヲ陰極室ヨリ流出セシメ

一定電流ヲ以テ一定時間内ニ流出セシ液ノ量ヲ測リ其中ニ含有セルあるかりヲ定量シ電流能率ヲ算出セリ而シテ殊ニ特別ノ場合ノ外ハ常ニ長時間ノ平均數ヲ以テ定メタリ

B. 電解ニ使用セル溶液

(a) 液 日本藥局方純鹽化なとりうむノ飽和溶液ナリ

(b) 液 關東州鹽ヲ水道水ニ溶解シ其原鹽中ニ含有スルかるしうむ及びまぐねしうむ等ノ大部分ヲ苛性曹達ヲ以テ沈澱セシメ其上澄液ヲ鹽酸ヲ以テ過剩ノあるかりヲ中和セシモノナリ（當所報告第十回三九九頁又ハ分冊びりた一式電解曹達製造ニ就テヲ參照）溶液中ニ含マレ居ルかるしうむ及びまぐねしうむハ大略左ノ如シ

カルシウム	〇・一〇%
マグネシウム	〇・一〇%
硫酸根	〇・八〇%

測定ノ結果

實驗第一乃至第五ニ於テハ電解液ハ常ニa液ヲ使用シ螺旋機ノ回轉速度ハ毎分四〇〇回トシ電流密度溫度並ニあまるとがむノ濃度及ビ陰極室液ノあるかり濃度ガ電解反應ニ及ボス影響ニ就テ研究セリ

204 此等實驗中水銀ハ多ク前回ノ實驗ニ使用セルモノヲ引續キ使用セリ從ツテ二ヶ月ニ渡リ繼續セシ場合アリ

實驗 第一

電流ノ強サ 五〇あんへあ ($D_k = 20.8 \text{ Amp/dm}^2$)

溫度 四〇度

あるかり濃度ハ試料一坵ニ對スル酸ノ規定液ノ量ヲ坵ニテ現ハス

電解時間 (時)	陰極室液ノ あるかり濃度 $\frac{H_2}{H_2SO_4}$	あまるとりうむ含有量 %	陽極瓦斯 (%)	備考
	$\frac{H_2}{H_2SO_4}$		Cl_2 $CO_2 + O_2$ H_2 殘餘	

零	六・九〇	六・九〇	〇・〇一〇	九九・四〇一	〇・四〇一
二	六・八〇	六・九〇	〇・〇一〇	九九・四〇一	〇・四〇一
五	七・〇〇	七・〇〇	〇・〇一〇	九九・四〇一	〇・四〇一
八	七・一〇	七・〇〇	〇・〇一二		
一三	七・一〇	七・一〇	—		
二〇	六・九五	七・〇〇	〇・〇一一	九九・四〇一	〇・三〇二
二三	六・九〇	六・九〇	〇・〇一二		

二四時ヨリ溫度
三五度トナス

二六	六・九〇	六・九〇	〇・〇一六		
二八	六・八〇	六・九〇	〇・〇二一	九九・二〇三	〇・二〇三
三〇	六・九五	六・九五	〇・〇二六		
四六	七・〇〇	六・九〇	〇・〇五四	九九・二〇一	〇・四〇三
四八	六・九五	六・九五	〇・〇五六		
五一	六・九〇	六・九五	〇・〇五六	九九・二〇一	〇・三〇三
五五	六・九〇	六・八〇	〇・〇五七	九九・二〇一	〇・三〇三
六九	六・八〇	七・〇〇	—		
七一	六・九〇	六・九〇	—	九九・二〇二	〇・三〇三

七一時間ニ流出セシ液中苛性曹達含有量

四六六〇瓦
八七・九%

實驗 第二

電流ノ強サ 五〇あんへあ ($D_k = 20.8 \text{ Amp/dm}^2$)

溫度 四五度

あるかり濃度ハ試料一坵ニ對スル酸ノ規定液ノ量ヲ坵ニテ現ハス

水銀法ニ依ル電解苛性曹達製造ニ就テノ研究

あまるがむ中なとりうむ含有量〇〇一五!〇〇四〇%

電解時間 (時) 陰極室液、
 あるかり濃度、
 $n/1 H_2SO_4$ 陽極瓦斯(%)
 H_2 $CO_2 + O_2$ H_2 殘餘

零	七〇〇	七〇〇	九九〇	〇〇一	〇〇六	〇〇三
二	七〇〇	七〇〇	九八〇	〇〇一	〇〇六	〇〇三
六	七〇〇	七〇〇	九八〇	〇〇一	〇〇六	〇〇三
一一	六九〇	七〇〇	九八〇	〇〇一	〇〇六	〇〇三
一四	七〇〇	七〇〇	九八〇	〇〇一	〇〇六	〇〇三
一八	六九〇	七〇〇	九八〇	〇〇一	〇〇六	〇〇三
二一	七〇〇	七〇〇	九八〇	〇〇一	〇〇六	〇〇三
二四	七〇〇	七〇〇	九八〇	〇〇一	〇〇六	〇〇三
三〇	六九〇	七〇〇	九八〇	〇〇一	〇〇六	〇〇三
三五	七〇〇	七〇〇	九八〇	〇〇一	〇〇六	〇〇三
四八	七〇〇	七〇〇	九八〇	〇〇一	〇〇六	〇〇三
五三	六九〇	七〇〇	九八〇	〇〇一	〇〇六	〇〇三

實驗第一ハ電流ノ強サ五〇あんべあ陰極室液ノあるかり濃度ハ二八%ニテ溫度四〇度ニ於テ電解ヲ

水銀法ニ依ル電解苛性曹達製造ニ就テノ研究

電 流 能 率

一四三時間ニ流出セシ液中苛性曹達含有量 九四七八・二瓦

八八・七%

一四三	七〇〇	七〇〇	九八・九	〇・二	〇・六	〇・三
一四二	七〇〇	七〇〇	九八・九	〇・二	〇・六	〇・三
一三〇	七〇〇	七〇〇	九八・九	〇・二	〇・六	〇・三
一二五	六九〇	七〇〇	九八・九	〇・二	〇・六	〇・三
一二〇	七〇〇	七〇〇	九八・九	〇・二	〇・六	〇・三
一一七	七〇〇	七〇〇	九八・九	〇・二	〇・六	〇・三
一〇七	七〇〇	七〇〇	九八・九	〇・二	〇・六	〇・三
一〇〇	七〇〇	七〇〇	九八・九	〇・二	〇・六	〇・三
九五	七〇〇	七〇〇	九八・九	〇・二	〇・六	〇・三
七七	六九五	七〇〇	九八・八	〇・三	〇・六	〇・三
七二	七〇〇	七〇〇	九八・八	〇・三	〇・六	〇・三
六〇	六九五	七〇〇	九八・八	〇・三	〇・六	〇・三

開始シ二四時間ノ後他ノ條件ヲ其儘ニナシ唯溫度ノミヲ三五度ニ降下セシメ電解ヲ持續セリ、茲ニ於テあまるがむ中なとりうむ含有量ハ漸時増加シ遂ニ一定量ニ達セリ而シテ陽極瓦斯ノ成分ハ殆ンド變化ナク鹽素九九・二%水素〇・四%以下ニシテ炭酸瓦斯並ニ酸素ハ孰レモ僅少ナリ而シテ實驗第二ニ於テハ電流ノ強サハ實驗第一ト同ジク溫度四五度ニテあまるがむ中なとりうむ含有量ハ〇・〇一五〇・〇五%ニ保持シ一四七時間連續シテ電解ヲ行ヒタリ水素瓦斯ハ實驗第一ニ比シ多少増加ノ傾向アレドモ顯著ナラズ何レモ僅ニテ〇・六%以下ナリ

實驗×第三

電流ノ強サ 四五あんへあ (D_K = 18.8 Amp/dm²)
 溫度 四五度

あるかり濃度ハ試料一耗ニ對スル酸ノ規定液ノ量ヲ耗ニテ現ハス

電解時間 (時)	陰極室液ノ あまかり濃度 c.c. $\frac{n}{V} H_2SO_4$ II	あまるがむ中な とりうむ含有量 %	陽極瓦斯 (%) Cl ₂ CO ₂ +O ₂ H ₂ 殘餘	備考
零	七・一五	七・一五	〇・〇二六	
二	七・一五	七・一五	〇・〇二六	
四	七・〇五	七・一五	〇・〇二七	九九・四 〇・一 〇・三 〇・二

一一	七・一五	七・一五	〇・〇三八	
一六	七・〇五	七・一五	〇・〇四一	
一九	七・〇〇	七・一〇	〇・〇四三	
二二	七・一〇	七・一五	〇・〇四八	九八・九 〇・二 〇・六 〇・三
二四	七・一五	七・一五	〇・〇五〇	
二七	七・一〇	七・一五	〇・〇五二	
三〇	七・二〇	七・一〇	〇・〇五五	
三五	七・二〇	七・一五	〇・〇五四	
四七	七・一五	七・一〇	〇・〇四四	九八・九 〇・二 〇・六 〇・三
四九	七・一〇	七・一〇	〇・〇四二	
五一	七・一〇	七・〇五	〇・〇五五	九九・〇 〇・二 〇・六 〇・二
五六	七・一〇	七・一五	〇・〇七一	
六一	七・一五	七・一〇	〇・〇八五	
六九	七・二〇	七・一五	〇・〇八一	
七一	七・一五	七・一五	〇・〇七四	

水銀法ニ依ル電解苛性曹達製造ニ就テノ研究

第十三回報告 第三號

一五〇	一四六	一四三	一四一	一二八	一二五	一二一	一一九	一一七	九八	九五	九〇	八二	七七	七五
七・二五	七・一〇	七・一五	七・二五	七・一〇	七・一〇	七・一〇	七・一五	七・三〇	七・一五	七・一五	七・一〇	七・一五	七・二〇	七・一五
七・二〇	七・一五	七・一五	七・二〇	七・一〇	七・〇〇	七・二〇	七・一五	七・二〇	七・一〇	七・一〇	七・一〇	七・一〇	七・一五	七・一五
〇・二二三	〇・一四一	〇・一四三	〇・一四八	〇・一四一	〇・一四五	〇・二三三	〇・一二六	〇・一一九	〇・〇九二	〇・〇八七	〇・〇七七	〇・一〇四	〇・〇八八	〇・〇八二
九九・二〇・二〇・三〇・三	九九・二〇・二〇・五〇・一					九九・〇〇・二〇・四〇・四			九九・〇〇・二〇・四〇・四					九八・九〇・二〇・四〇・五

一四三時ヨリ温度ヲ五〇度トナス

水銀法ニ依ル電解苛性曹達製造ニ就テノ研究

一六七	一六九	一七二	一八九	一九一	一九五	二〇二	二一三	二一五	二一九	二二一	二二六	二三七	二四一	二四三
七・一〇	七・一五	七・二五	七・〇五	七・一五	七・一五	七・一〇	七・一〇	七・二二	七・一五	七・一五	七・一五	七・一〇	七・一五	七・二〇
七・二五	七・二〇	七・二〇	七・〇〇	七・一五	七・一五	七・二〇	七・一五	七・一八	七・二〇	七・一五	七・一五	七・二〇	七・一五	七・一〇
〇・二二一	〇・一一四	〇・一一七	〇・〇六一	〇・〇六一	〇・〇七〇	〇・〇七四	〇・〇六七	〇・〇六七	〇・〇七二	〇・〇八八	〇・一二一	〇・一五〇	〇・一六一	〇・一六五
							九九・四〇・一〇・二〇・三	九九・四〇・一〇・二〇・三						九九・二〇・一〇・五〇・二

一六八時ヨリ電流ノ強サヲ五〇あんべトナス

二四五 七・一五 七・一〇 〇・一六二
 二六一 七・一〇 七・一五 〇・二〇二 九九・〇 〇・二一〇・五 〇・三
 二六三 七・一五 七・一五 〇・二〇三

一四三時間ニ流出セシ液中苛性曹達含有量

八七四三瓦

電 流 能 率

九〇・九%

自一四四時

二四時間ニ流出セシ液中苛性曹達

至一六七時

含有量

一五〇〇瓦

電 流 能 率

九三・〇%

自一六八時

九五時間ニ流出セシ液中苛性曹達

至二六三時

含有量

六六二四瓦

電 流 能 率

九三・四%

實驗第三ニ於テハ新ニ清淨セル水銀ヲ使用シ最初電流ノ強サヲ四五あんべあ溫度四五度ニテ一四三時間電解ヲ行ヒあまるがむ中なとりうむノ含有量ヲ漸次増加セシメ凡〇・一四五%ニテ一定トナシ茲ニ於テ溫度ヲ五〇度ニ上昇セシニアまるがむ中なとりうむノ含有量ハ漸次低減セルヲ認メタリサレド此間ニ於テ陽極瓦斯中水素ノ量ハ孰レモ僅少ニシテ普通〇・四—〇・五%以下ナリ

次ニ一六八時ニ於テ電流ノ強サヲ上昇シテ五〇あんべあトナシ電解ヲ繼續シあまるがむ中なとりうむノ含有量ヲ〇・〇六〇%ヨリ漸時増加セシメ遂ニ〇・二〇三%ニ達シタリ然ルニ此間ニ於テ陽極瓦斯中水素ノ量ニハ著シキ影響ナク最大値ハ〇・五%ナリ、此實驗ニ於テハ二六三時間ノ長キニ渡リ連續電解ヲ行ヒタレドモ陽極瓦斯ノ成分ハ始終著シキ變化ナク電流能率ハ約九三%ナリ

實驗 第四

電流ノ強サ

五〇あんべあ

($D_k = 20.8 \text{ Amp/dm}^2$)

溫 度

五〇度

あるかりノ濃度ハ試料一坵ニ對スル酸ノ規定液ノ量ヲ坵ニテ表ハス
 あまるがむ中なとりうむ含有量ハ 〇・〇二五—〇・〇五〇%

電解時間

陰極室液ノ
 あるかり濃度 C.C.
 II $\frac{H_2}{H_2SO_4}$ H_2

陽極 瓦斯(%)
 $CO_2 + O_2$ H_2 殘餘

備

考

零 八〇〇 八〇〇

三 八〇〇 八〇〇

九九・〇 〇・二一〇・五 〇・三

五 八〇〇 八〇〇

一三 八〇〇 八〇〇

水銀法ニ依ル電解苛性曹達製造ニ就テノ研究

一六	八・〇〇	八・〇〇	
二一	八・〇〇	八・〇〇	
二七	八・一五	八・〇五	九九・二〇
二九	八・一〇	八・〇〇	九九・二〇
四六	八・〇〇	八・〇〇	九九・二〇
四八	七・九五	八・〇五	九九・二〇
五一	七・九五	八・一五	九九・三〇
六〇	八・〇〇	八・〇五	九九・三〇
七一	七・九五	八・一五	九九・〇〇
七六	八・〇〇	八・一〇	九九・二〇
八二	八・一〇	八・〇〇	九九・二〇
九三	八・〇〇	八・〇〇	九九・二〇
九九	八・〇〇	八・〇〇	九九・一〇
一〇五	八・〇五	八・〇〇	九九・一〇
一一八	八・〇〇	八・〇〇	九九・〇〇

四八時間ヨリ温度五五度トナス

四六時間ニ流出セシ液中苛性曹達含有量 三二〇〇瓦
 電流能率 九三・一％
 自四七時 七二時間ニ流出セル液中
 至一一八時 苛性曹達含有量 五〇〇〇瓦
 電流能率 九三・〇％

實驗第五

電流ノ強サ 五〇あんへあ (D_k = 20.8 Amp/dm²)
 温度 五〇度

あるかり濃度ハ試料一耗ニ對スル酸ノ規定液ノ量ヲ耗ニテ表ハス
 あまるがむ中なとりうむ含有量ハ〇・〇二〇％—〇・〇二七％

電解時間 (時)	陰極室液ノ あるかり濃度 p/1 H ₂ SO ₄	陽極室ノ Cl ₂ CO ₂ +O ₂ H ₂	残餘
	II	残餘	残餘
零	一〇・〇〇	一〇・〇〇	
三	九・九〇	九・九〇	九八・八〇
五	九・九〇	九・九〇	九八・八〇

水銀法ニ依ル電解苛性曹達製造ニ就テノ研究

九	一〇・一〇	一一・一五	
一五	九・九〇	一〇・一〇	
二〇	九・九五	一〇・一五	九八・七〇・三〇・六〇・四
二三	一〇・〇〇	一〇・一〇	
二八	一〇・〇〇	一〇・〇〇	
四五	一〇・〇〇	九・九〇	九八・八〇・二〇・六〇・四
四七	一〇・〇〇	一〇・〇〇	

四七時間ニ流出セシ液中苛性曹達含有量

三三二二瓦

電 流 能 率

九二・〇%

實驗第四ニ於テハ實驗第三ノ終リノ部分ニ於ケル状態ト同一ニシ唯陰極室液ノあるかり濃度ヲ三二%トナシ電解ヲ行ヒタルモノナリ次ニ四八時間ノ後溫度ヲ五五度ニ上昇セシメ一八時迄電解ヲ繼續ス而シテあまるとりうむ含有量ハ〇・〇二五—〇・〇五〇%ナリ、然ルニ陽極瓦斯ノ成分ハ前記實驗ト著シキ差異ナク電流能率ハ九三%ナリ、實驗第五ニ於テハ實驗第四ノ最初ノ條件ト同一ニシあるかり濃度ヲ四〇%トシあまるとりうむ含有量ヲ〇・〇二〇—〇・〇二七%ニ保持シテ電解ヲ行ヒタリ陽極瓦斯中水素ノ量ハ僅ニ〇・六%以下ニシテ電流能率モ良好ナリ

實驗 第六

電流ノ強サ 五〇あんへあ (D_K = 20.8 Amp/dm²)

溫 度 五〇 度

あるかり濃度ハ試料一坵ニ對スル酸ノ規定液ノ量ヲ坵ニテ表ハス
あまるとりうむ含有量ハ〇・〇三〇—〇・〇四〇%

電解時間 (時)	陰極室液ノ あまるとりうむ n/1 H ₂ SO ₄		陽極瓦斯(%)		備 考	
	II	II ₁	Cl ₂	CO ₂ +O ₂ H ₂ 殘餘		
零	八・〇〇	八・〇〇	九八・八	〇・二〇・六	〇・四	
四	七・九五	七・八〇				
一七	八・〇〇	八・〇〇				
二四	八・〇〇	八・〇五	九八・七	〇・二〇・六	〇・五	
三〇	八・〇五	八・〇五				
三九	八・一〇	八・〇〇				
四五	八・〇〇	八・〇〇	九八・七	〇・三〇・五	〇・五	
五〇	八・〇〇	八・〇五				

水銀法ニ依ル電解苛性曹達製造ニ就テノ研究

六九	八・〇〇	八・〇〇	九八・七	〇・四	〇・五	〇・四
七五	七・九〇	八・〇〇				
九三	七・九五	八・〇〇				
九五	八・〇〇	八・〇〇				
九七	八・〇〇	八・〇〇	九八・二	〇・五	〇・九	〇・四
一〇〇	八・一〇	八・〇〇	九八・二	〇・四	〇・九	〇・四
一一五	八・一五	八・一五	九八・二	〇・三	一・〇	〇・五
一二七	八・〇〇	八・〇〇				
一二三	七・九〇	八・一〇				
一四一	八・〇〇	八・〇〇				
一四三	八・〇〇	八・〇〇				
一四六	八・〇〇	八・〇〇	九八・四	〇・四	〇・九	〇・三
一五六	八・一〇	八・一〇				
一六五	八・〇〇	八・〇〇	九八・六	〇・二	〇・八	〇・四
一六八	八・〇〇	七・九〇				

注 入 溶 液 = 二 五 % / 食 鹽 水 ヲ 使 用 ス

一 四 二 時 ヲ リ 電 流 ノ 強 サ ヲ 五 五 あ ん べ あ ト ナ シ 再 ビ 飽 和 溶 液 ヲ 注 入 ス

一 六 六 時 ヲ リ 電 流 ノ 強 サ ヲ 六 〇 あ ん べ あ ト ナ ス

一七二	八・〇〇	八・〇〇	九八・二	〇・四	〇・七	〇・七(?)
一八七	八・〇〇	八・〇〇	九八・九	〇・二	〇・七	〇・四
一九六	八・〇〇	八・〇〇	九八・五	〇・二	〇・八	〇・五
二〇一	八・〇五	八・〇五				
二二三	八・〇〇	八・〇〇	九八・八	〇・二	〇・八	〇・二
九三時間ニ流出セシ液中苛性曹達含有量 六四八三瓦						
自九四時 四八時間ニ流出セシ液中						
至一四一時 苛性曹達含有量 三三二九瓦						
電 流 能 率 九二・九%						
自一四二時 二四時間ニ流出セシ液中						
至一六五時 苛性曹達含有量 一八二五瓦						
電 流 能 率 九二・六%						
自一六六時 四八時間ニ流出セシ液中						
至二一三時 苛性曹達含有量 四〇八七瓦						
電 流 能 率 九五・二%						

實驗第六ハ普通食鹽中ニ含有スル不純物タルカルシウム及びマグネシウム等ノ鹽類ノ少量ヲ含メル食鹽溶液ヲ使用シタル場合ニ就テ研究セリ、茲ニ於テ陰極室液ノあるかり濃度ヲ凡三二%、あまるとりうむノ含有量ヲ〇・〇三—〇・〇四%ニ保持シ溫度ハ五〇度ニテ電解中電流密度ヲ三種(D_K=20.8 Amp/dm², 23.9 Amp/dm², 25 Amp/dm²)ニ變ジタリ、茲ニ於テ陽極瓦斯ノ成分ハ前記實驗ノ結果ニ比シ大差ナキモ水素ノ量ニ於テ僅ノ増加ヲ見ル、次ニ九五—一四一時ニ於テ食鹽ノ飽和溶液ノ代リニ二五%ノ食鹽水ヲ使用セシニ陽極瓦斯中水素ノ量ハ増加シテ約一%ニ達セリ此原因ハ明カニシテ既ニ述ベタル所ナリ、此實驗ノ結果ハ普通食鹽ニ含有スルカルシウム及びマグネシウム鹽ノ不純物ノ少量ハ電解作業ニ於テ大ナラザル損失ヲ惹起スルコトヲ示ス是うあるか及ばたーそん(Trans. Amm. electro chem. Soc. 1903. 3, 185)ノ實驗ト一致ス而シテ電流能率ハ常ニ良好ナル結果ヲ得タリ

今次ニ前記ノ實驗ニ於テ得タル結果ノ大要ヲ表示ス

實驗 番號	溫度	電流 密度 D _K =Amp/dm ²	陰極室液ある かり含有量 (%)	陽極瓦斯(%)			電流能率 (%)
				Cl ₂	CO ₂ +O ₂	H ₂ 殘餘	
一 a	四〇度	二〇・八	二八	九九・四	〇・一	〇・三	〇・二
一 b	三五度	二〇・八	二八	九九・二	〇・二	〇・三	〇・四
二	四五度	二〇・八	二八	九九・〇	〇・二	〇・六	〇・二

三 a	四五度	一八・八	二八	九九・〇	〇・二	〇・四	〇・四	九一
三 b	五〇度	一八・八	二八	九九・二	〇・二	〇・三	〇・三	九三
三 c	五〇度	二〇・八	二八	九九・〇	〇・二	〇・五	〇・三	九三
四 a	五〇度	二〇・八	三二	九九・二	〇・二	〇・四	〇・四	九三
四 b	五五度	二〇・八	三二	九九・二	〇・二	〇・四	〇・三	九三
五	五〇度	二〇・八	四〇	九九・八	〇・二	〇・六	〇・四	九二
六 a	五〇度	二〇・八	三二	九八・七	〇・四	〇・五	〇・四	九三
六 b	五〇度	二〇・八	三二	九八・二	〇・三	一・〇	〇・五	九三
六 c	五〇度	二二・九	三二	九八・六	〇・二	〇・八	〇・四	九三
六 d	五〇度	二五・〇	三二	九八・八	〇・二	〇・八	〇・二	九五

備考 極電壓ハ溫度、電流密度、あまるとりうむノ含有量等ニヨリ差異ヲ生ズレドモ此等ノ實驗ニ於テハ凡五ぼると見レバ大差ナカルベシ

前記諸實驗結果ハ溫度四〇乃至六〇度ノ間ニ於テ陽極瓦斯ノ成分ニ及ボス溫度ノ影響ハ殆ド認メラズ然レドモ實驗第一及ビ第三ニ於テ見ルガ如ク陰極室ニ於テあまるとりうむノ分解ハ溫度ノ上昇ト共ニ其分解速度増加ス次ニ實驗第三ニ於テ電解中あまるとりうむノ含有量が〇・〇六〇%ヨリ〇・

二〇三%迄増加スルモ陽極瓦斯中水素ノ量ニハ著シキ變化ナク常ニ少量ニシテ〇・五%以下ナルコトヲ認メタリあまるとり中ニ於ケルなとりうむノ含有量増加スルモ陽極室内ニ特ニ滯積スルコトナク一様ニ循環スレバ其増加ハ水素發生ヲ促進スルモノニアラザルコトヲ知ル

極電壓ハ温度ノ上昇ニヨリ著シク減少シ又あまるとり中なとりうむノ含有量ノ増加ト共ニ増加スルナリ (Trausig; Trans. Farad. Soc. 1909. 5, 258. 参照)

陰極室液ニ於ケルあるかり含有量二八%ヨリ四〇%迄ノ増加並ニ電流密度ノ變化ハ陽極瓦斯ノ成分ニ著シキ影響ヲ及サズ而シテ電流能率モ殆ンド一定ナリ

通常食鹽中ニ隨伴シ來ル所ノ不純物タルかるしうむ、まぐねしうむ鹽ヲ多少含有スル食鹽ヲ使用シタルトキハ純食鹽ヲ使用シタル場合ニ比シ陽極瓦斯中水素含有量ニ於テ幾何カノ増加ヲ認メタレドモ其他ニ於テハ著シキ變化ヲ認メズ而シテ水素含有量ハ僅ニ一%以下ナリ

「本装置ニ於テ使用セシ水銀ハ電流ノ強サ一〇〇あんべあニ對シ一二斑ナリ而シテ常ニ同一水銀ヲ使用シ一ヶ月餘ニ亘リ連續電解ヲ行ヒタルモ電流能率並ニ陽極瓦斯ノ成分ニ變化ヲ呈セズ且ツ水銀ノ化學的ビ及機械的損失ハ甚ダ僅少ナリキ

以上ノ實驗結果ハ前章ニ於テ陳述セル理論並ニ本装置ノ要點ヲ完全ニ確證スルモノナリ而シテ之ヲ他ノ水銀法ニ比スルニ水銀ノ使用量電流能率及ビ濃厚ナルあるかり溶液ヲ得ル事等ニ於テ勝ルコトア

ルモ劣ルコトナク殊ニ大ナル電流密度ヲ使用シ得ラル、ノ便アリ

終リニ電解苛性曹達製造ニ於ケル水銀法ニ就キテ一言セムトス

抑水銀法ノ有利ナル點ハ上記ノ實驗ヨリ明カナル如ク純粹ニシテ且濃厚ナル苛性曹達液ヲ良好ナル電流能率ヲ以テ容易ニ得ラルコトナリ從ツテ苛性曹達溶液ヲ蒸發スルニ要スル費用ヲ大ニ節約シ得可ク且ツ又大ナリ電流密度ヲ使用スルノ便アリ尙炭素陽極ノ消耗ハ比較的少シ、此等ハ隔膜法其他ノ及ブ所ニアラザル所ナリ併シ一方ニ於テ水銀法ノ不便トスル點ハ極電壓ノ高キコト並ニ不廉ナル水銀ヲ多量ニ使用スルヲ以テ工業上固定資本ヲ多ク要スルコトナリ、然レドモ水銀ノ爲ニ要スル多額ノ資本ハ恰モ他ノ方式ニ於テ蒸發ニ要スル高價ニシテ且壽命ノ比較的短キ真空蒸發機並ニ苛性曹達ノ精製ニ要スル装置ニ相當ス可シ、然ルニ水銀ハ使用後ト雖直ニ現金ニ換フル事ヲ得レドモ機械ハ其使用後ハ殆ド無價値ノモノトナルハ言ヲ要セズ故ニ水銀ニ要スル多クノ資本ハ敢テ考慮スルニ足ラズトノ説ヲナスモノアリ是或ハ然ラム

附記

本研究實施中當試驗所ガ不慮ノ災害ニ罹リ研究事項ニ關スル記錄ノ一部ヲ消失シタルタメ本文中極電壓ノ正確ナル數並ニあまるとり濃度ト極電壓トノ關係ニ付キテ記述シ得ザルト尙進ンデ大ナル電槽ヲ使用シ之ガ工業的試驗ヲ遂グルニ至ラズ從ツテ本文中多少不備ノ點存スルコトアルハ最モ遺憾ト

大正七年七月二日印刷
大正七年七月五日發行

東京市深川區越中島

東京工業試驗所

電話本所 九四三
九五六
九五

東京市神田區美土代町二丁目一番地

印刷人 島 連太郎

東京市神田區美土代町二丁目一番地

印刷所 三 秀 舍

1424
117

終

