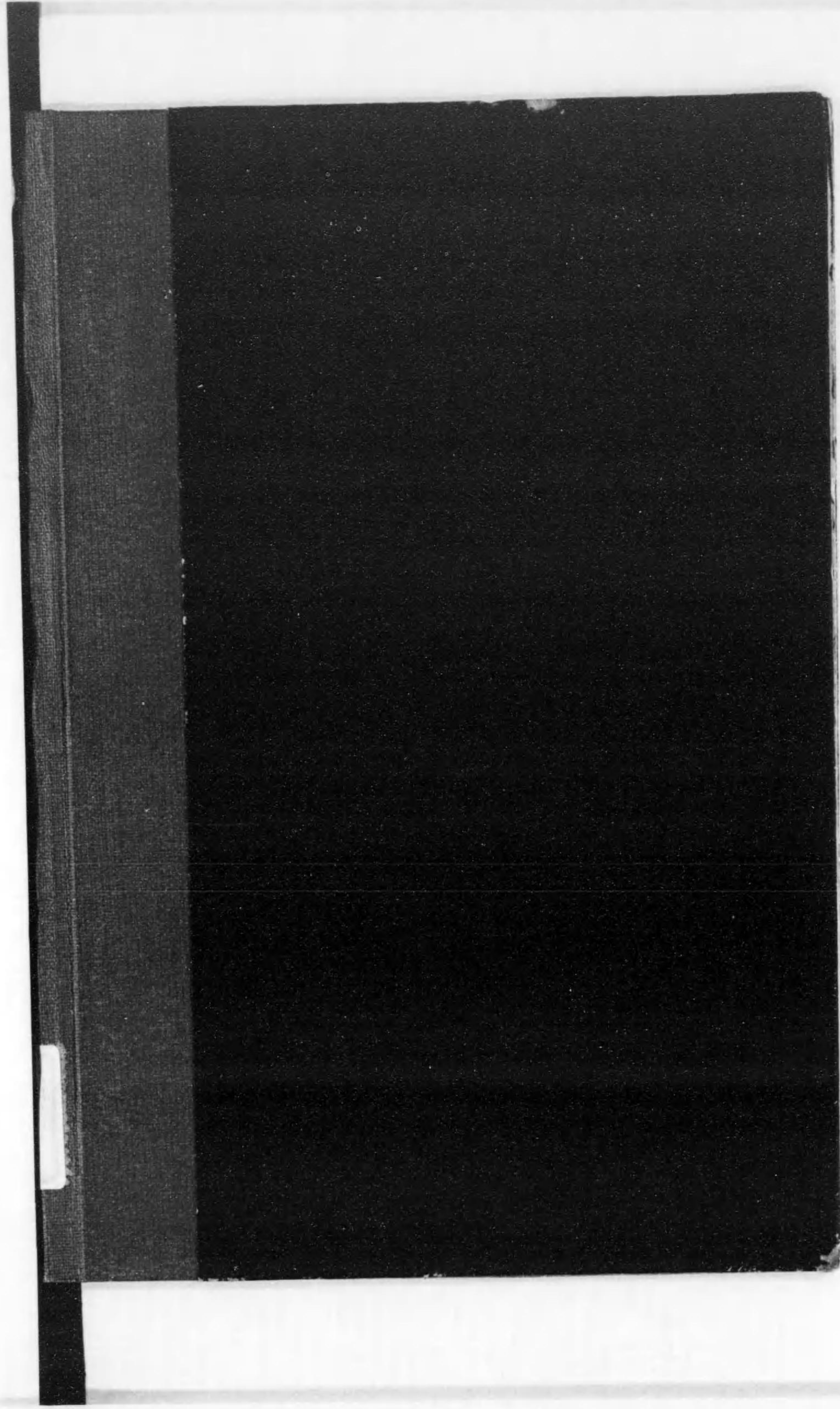


始



330
22

330-22



述平正藤齋

應用電氣化學

電機學校叢書
第十八卷

大正九年七月



應用電氣化學

目次

第一章 電氣化學工業に就て

1. 總説	1
2. 電氣化學工業の發達史概要	2

第二章 アルレニースの電離説及其他の附帶事項の二三に就て

3. 電離説	5
4. 電解物と非電解物	6
5. 溶液の滲透壓	8
6. 溶液の凝固點及沸騰點	13
7. 摘要	18

第三章 ファラデー氏法則

8. 電解に關する重要な法則	21
9. ヴォルタメーター又はクロムメーター	23
10. 摘要	26

第四章 電解に要するエネルギー

11. 電解に要するエネルギー算出	27
-----------------------------	----

第五章 電池

12. 電池に關する一般的説明	39
13. 電池内に於て起電力の發生する理論	40
14. ダニエル電池の起電力の計算に就て	43
15. 一次電池の區別と二次電池	45
16. 摘要	48

第六章 水溶液の電解工業

17. 水の電解に就ての一般的要領	51
-----------------------------	----

18. 水素及酸素発生装置の工業的製造装置と二三の附帯事項	53
19. 電解法に依て生成したる水素及酸素の工業的應用	55
20. 摘要	59
21. 苛性ソーダの製造に就ての一般的要領	60
22. 苛性ソーダ製造の實驗的装置	61
23. 苛性ソーダの工業的製造装置	64
24. 電解鹽素の利用法	79
25. 苛性ソーダの原料たる食鹽の品質に就て	85
26. 摘要	88
27. 鹽素酸ポッタシュームの製造に就ての一般要領	90
28. 鹽化ポッタシュームの電解に就て	92
29. 電槽内の温度と次亜鹽素酸ポッタシュームの成生する關係に就て	103
30. 鹽素酸ポッタシュームの理論的生産量に就て	104
31. 鹽素酸ポッタシュームの製造工業經營上注意すべき二三の事項に就て	105
32. 摘要	108

第七章 電気分析法

33. 總説	109
34. 電極の準備	112
35. 電気分析の起原と其作業に就ての二三の注意事項	113
36. 銅の電気分析法としての一般的要領	115
37. 銀の電気分析法としての一般的要領	116
38. 金の電気分析法としての一般的要領	118
39. 鉛の電気分析法としての一般的要領	121
40. ニッケルの電気分析法としての一般的要領	123
41. 亜鉛の電気分析法としての一般的要領	125
42. 錫の電気分析法としての一般的要領	127
43. コバルト電気分析法としての一般的要領	129
44. 鐵の電気分析法としての一般的要領	132
45. アンチモニーの電気分析法としての一般的要領	134
46. カドミウムの電気分析法としての一般的要領	137
47. ビスマスの電気分析法としての一般的要領	139
48. 水銀の電気分析法としての一般的要領	141
49. 白金の電気分析としての一般的要領	143

50. モリブデナムの電気分析法としての一般的要領	144
51. 金屬の分離法總説	145
52. 鐵より銅を分離する方法	146
53. コバルト又はニッケルより銅の分離法	147
54. カドミウムから銅の分離法	148
55. 亜鉛から銅の分離法	149
56. 銀から銅の分離法	150
57. 鉛から銀の分離法	151
58. 鉛から銅の分離法	151
59. 亜鉛から鐵の分離法	152
60. ニッケル及コバルトから鐵の分離法	153
61. クロミニウムから鐵の分離法	154
62. アルミニウムから鐵の分離法	155
63. マンガンから鐵の分離法	156
64. 亜鉛からコバルトとニッケルとの分離法	157
65. 銅と金との合金(金貨)	158
66. ニッケルと銅との合金(ニッケル貨幣)	158
7. 銅、亜鉛及ニッケル合金(洋銀)	159
68. 市販鉛中に含む銀の痕跡を定量する方法	160
69. アンチモニー、砒素及錫の合金(ブリタニアメタル)	160
70. 摘要	161

第八章 電鍍法

71. 電鍍總説	163
72. 電鍍作業上の一般的注意事項	163
73. 電鍍槽に就ての一般的解説	165
74. 陽極の懸垂法	166
75. 電鍍工場の一般的設備	167
76. 研磨器械	169
77. 研磨刷毛	170
78. 光澤器具	171
79. 銀電鍍浴液	172
80. 電槽	173
81. 電流と電壓	173

82. 陽極	173
83. 電鍍作業の手順	174
84. 金電鍍浴液	174
85. 電槽	176
86. 電流と電圧	176
87. 陽極	176
88. 電鍍作業の手順	176
89. 銅電鍍浴液	177
90. 電槽	179
91. 電流及電圧	179
92. 陽極	179
93. 電鍍作業の手順	180
94. ニッケル電鍍浴液	181
95. 電槽	183
96. 電流及電圧	183
97. 陽極	183
98. 電鍍作業の手順	183
99. 鐵電鍍浴液	184
100. 電槽	186
101. 陽極	186
102. 電鍍作業の手順	186
103. 黄銅電鍍浴液	186
104. 陽極	187
105. 電鍍作業の手順	188
106. 洋銀電鍍浴液	188
107. 陽極	188
108. 青銅電鍍浴液	189
109. 錫電鍍浴液	189
110. 亜鉛電鍍浴液	190
111. 白金電鍍浴液	191
112. 電鍍法總説	192
113. 型材料	193
114. 弾性ある型材料	197
115. 型を導體化せしむる方法	197

116. 活版業者の應用する電鍍總説	198
117. 彫刻せる金屬版の場合	198

第十章 水溶液の電気冶金

118. 銅の電解精錬法總説	201
119. 電槽	203
120. 電解液の成分	205
121. 陽極泥状物の處理法	206
122. 銀の電解精錬法一般的要領	206
123. 金の電解精錬法總説	208
124. 鹽化法	208
125. 青化法	209
126. 電槽と電極	210
127. 亜鉛の濕式電解法一般的要領	210
128. 錫の電解精錬法一般的要領	219
129. 廢棄錫の電解法に依る回收法	220
130. ニッケル電解精錬法一般的要領	221
131. 電解に依りて得るニッケルの品位	223
132. 鉛の電解精錬法一般的要領	224
133. Keith 氏及其他二三の實驗	224

第十一章 熔融鹽の電解工業

134. 總説	226
135. アルミニウム原料	227
136. 原料の精製法	228
137. 製造法	229
138. 電槽	231
139. 電解反應	233
140. アルミニウムの品位	234
141. マグネシウムの一般的要領	235

第十二章 電熱工業一般

142. 總説	237
---------	-----

第十三章 電熱を應用する製造工業

143. 炭化硅素製造方法	210
144. 性質と用途	244
145. 炭化石灰製造方法	215
146. 炭化石灰の品位	252
147. 炭化石灰の性質	253
148. 人造炭素(一名人造黒鉛)總説	254
149. 人造炭素の原料	255
150. 人造炭素製造の原理	256
151. 電氣爐	256
152. 人造黒鉛電極	257
153. 燐の一般的の要領	258
154. 空中窒素固定工業の總説	260
155. 電弧法	262
156. フランク及カラー法	264
157. ハーバー氏のアンモニア合成法	268

應用電氣化學

東京 E.C 工業株式會社 齋藤正平 述
 常務取締役兼技師長

第壹章 電氣化學工業に就て

1. 總説 電氣化學工業は電氣の有する特性を化學上に應用して其効果を收むるものであつて、其方法は極めて嶄新で、舊來の化學的方法を驅逐して斯業獨特の製品を製造し、化學工業の上に根本的革新を加へたのである。而して舊來の化學的製品に較べると品質優良、價格低廉であると共に此れ迄化學的方法では製造し得ざるものも、電氣化學的方法では立派に製造することの出来るものが尠くない。實に此工業の進歩發達したるには驚かざるを得るのである。特に此の十五ヶ年間に於ける歐米各國の電氣化學工業は著しき發達を遂げて居る。然るに刻下の時局は我國に電氣化學工業の勃興を促し、此れが爲め異數なる發達を遂げつゝある。そこで從來輸入品であつたものも、どんどん電氣化學的方法で立派なる製品を製出し得る様になつた。要する所此れ迄我國に於て電氣化學工業の勃興せんで居つた譯を簡短に申して見ると、必要に迫られて居らんから研究もせんで居つたと云ふことになる。然らば何故十數年前迄は歐米各國に於て電氣化學工業が盛でなかつたかと云ふに、夫れには二つの源因がある。一は電氣

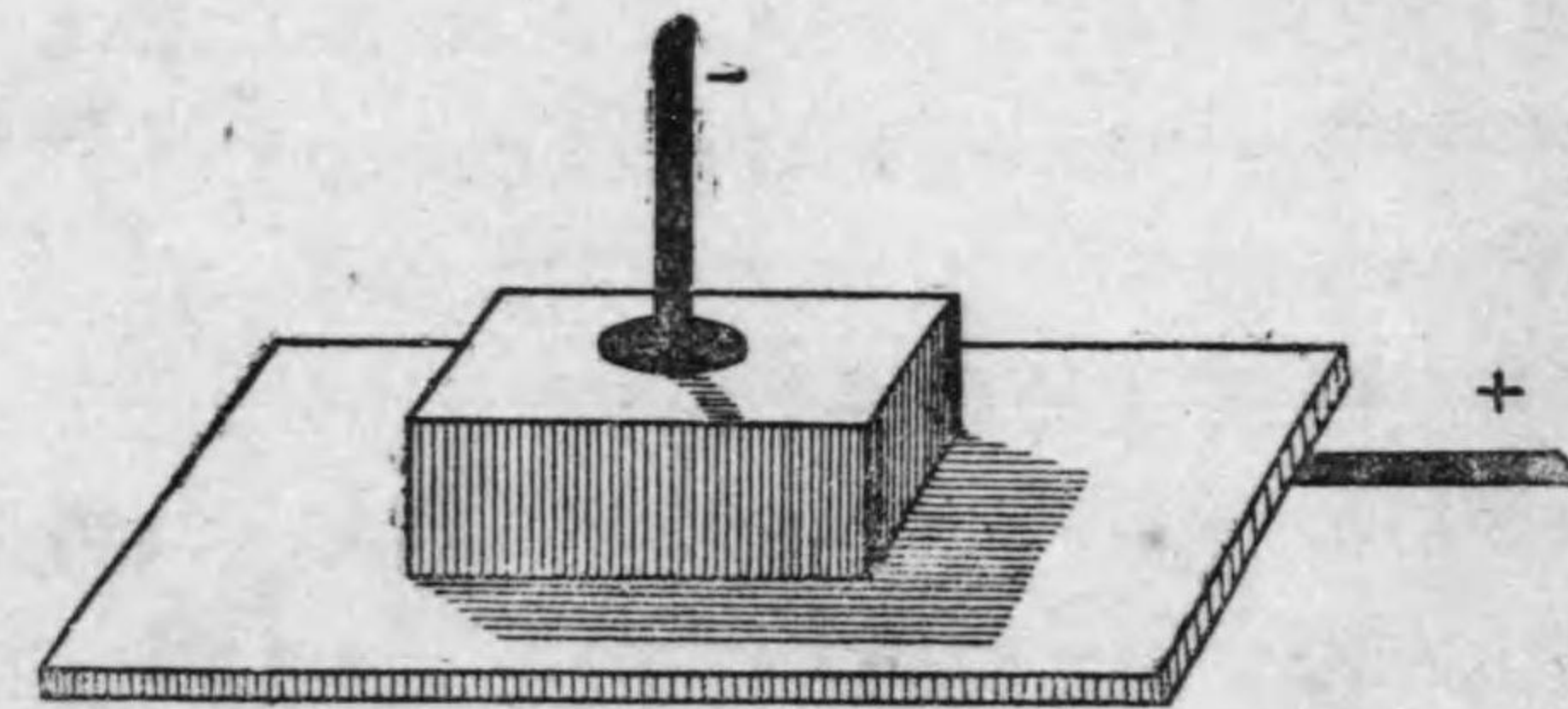
學用特種の發電機の完全なるものがなかつたことである。現今學術の進歩は發電機の上に大なる改良が加へられて如何なる電流でも自由自在に發生せしむることが出来る様になつた。もう一つの原因は電力の不廉なることであつた。電力は石炭で水を熱して蒸汽を發生させ蒸氣機關で此れを力に變換し、其力で發電機を動して居たから電力は割合に高價で容易に工業に應用することが出来なかつたのである。然るに過去十年許と云ふものは水力を電氣に變換することになり、電氣は低廉に供給し得る様になつたのである。斯くの如く發電機は改良され、水力電氣は起され、低廉なる電氣は供給せらるゝに至つたので、始めて電氣化學工業が隆盛を極めた譯である。今後の發達に就ては殆んど豫測するに苦む程である。現時の電氣化學工業は實用的のもので往時の如き研究時代は既に経過したのであるけれども、往時に於ける電氣化學發達の一般狀況を叙述し、併て現時學說の基礎をなせる研究事項を説明するは順序であると信ずるから其概要を次に述べようと思ふ。

2. 電氣化學工業の發達史概要 1772年 Recaria

氏はライデン瓶 (leyden jar) より發生する火花を以て酸化亞鉛より亞鉛を分離し得ることを發表しましたが。1786年 Galvani 氏は蛙脚實驗で電流作用に關する種々の説を發表した。1793年 Volta 氏は Galvani 氏の説を排して接觸説をば發表した。同年 Fabroni 氏は化學的作用に因する物であるとして發表した。1790年 Paetz 及 Van Troostvik 氏は火花を以て水を分解し得ること

を實驗しました。又 1800年 Nicholson 氏は電流で水を分解した實驗をやられた。Henry 氏は酸類溶液を電流で分解し得ることを發表した。1803年 Hissinger 及 Berzelius 氏は電流に依りて鹽類溶液中に浸せる金屬板面に此等化合物の分解析出物が分離することを發表した。Cruikshank 氏は電池の亞鉛極に連續したる金屬板面に溶液中の金屬が析出することを實驗せられた、此れが電氣分析を電流に依つて實地に應用せらるゝに至つた端緒である。1807年 Sir Humphary Davy 氏は電流の作用に依つてソヂウム又はポツタシウムを分離し得ることを實驗された。夫れは第1圖に示した様に苛性ソーダの板片に穴を明けたものを、電池の陽極に連續した白金板上に載せ、穴には少許の水を以て濕ふし其中に

第 1 圖



水銀を入れ電池の陰極に連結して電流を通ずると、苛性ソーダは分解して陰極にソヂウムを分離し水銀と合金を生じ、終に電流を通ずる時間永くなると其合金は全く固狀を呈する様になるのである。夫れて此の合金をレトルトに入れ乾餾するとソヂウムはレト

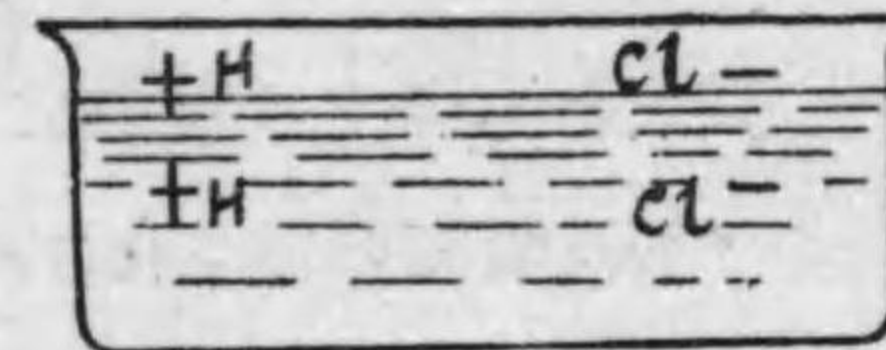
ルト中に残留し水銀は溜出するのである。何故に苛性ソーダは電流の作用に依つて斯くの如き反應を呈するものであるかと云ふことは、餘り明瞭に證明されてなかつたが、1887年に至り瑞典の學者アルレニース氏 (S. Arrhenius) に依りて遺憾なく此等の現象を解説された。同氏の當時唱道された解説は學者間に餘り耳を傾けられなかつたが近時に至りては大に重要視せらるゝに至つた。

第貳章 アルレニースの電離説 (theory of electrolytic dissociation) 及其他の附帶事項の二三に就て

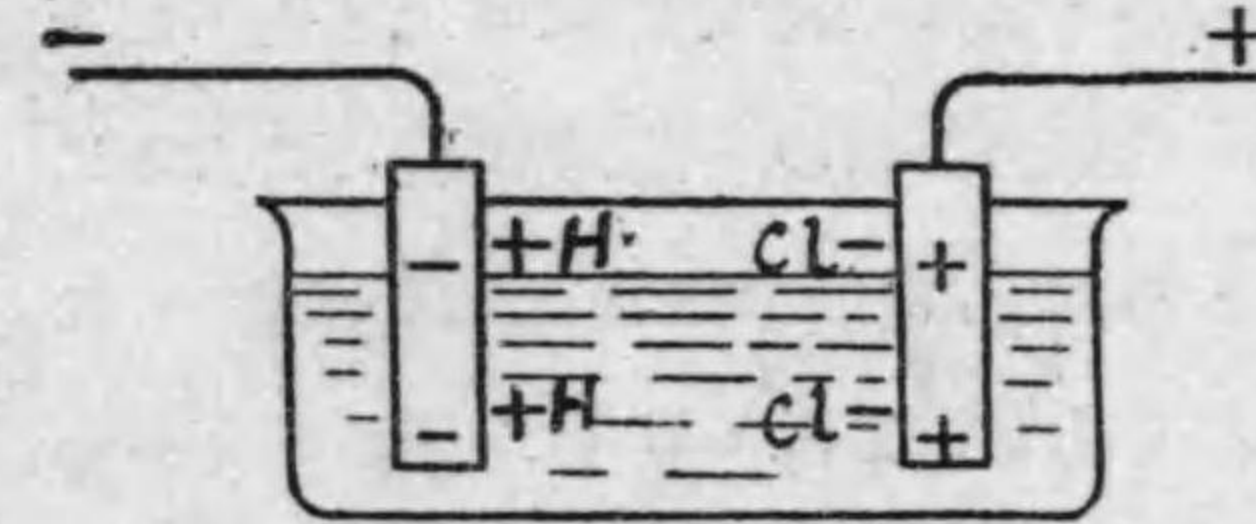
3. 電離説 アルレニース氏の説に依ると鹽類は水に溶解すると其成分に分たれ、各成分は少量の電氣を荷ふて居ると云

第 2 圖

a



b



ふことである。今、鹽酸溶液に就て電離の場合第2圖の圖解を以て説明すれば次の通りである。圖中(a)は鹽類の溶液が各分子に解離し H 原子は陽電氣を荷ひ Cl 原子は陰電氣を荷ふた場合の狀態を示したもので、別に外部から電流作用を受けて

居ないのである。此の場合果して H が陽電氣を荷ひ Cl が陰電氣を荷つて居ると云ふことは容易に信據する事が出来んから、此れは疑問として茲に述べ置く。圖中 (b) は電極を挿入し電流を通じたる場合であつて、此の場合は同性電氣は相互に排斥せられ異性電氣は相互に吸引せらるゝ法則に依り、H は陰極に向ひ Cl は陽

極に向て移動するのである、即ち H は元來が陽電氣を荷ひて電極に到着したから陽電氣と極の陰電氣と相中和して、全く電氣を失ひ普通の水素となりて發出するのである。Cl は元來が陰電氣を荷ひて電極に到着したから陰電氣と極の陽電氣と相中和して全く電氣を失ひ普通の鹽素となつて發出するのである。電槽内に電極を挿入し電流を通じたる場合は電流は陽極より陰極に移動するので、一般的に金屬類及水素は電槽内では陰極に向ひ他は陽極に向つて移動するものである。陰極に向つて移動する陽電氣の原子の数は陰電氣の原子数より頗る多くあるものである。

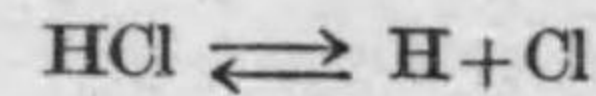
4. 電解物と非電解物 電氣を傳導する物質に二種あつて、一は金屬類他は鹽類、アルカリ類及酸類の如き化合物の水溶液である。前者の金屬類は電氣を傳導する爲め何等物質上に變化を與へないけれども、後者の水溶液は物質の組成上に變化を來たし分解するのである。今一般の化合物の水溶液に就て考ふるに此等の中には電氣を傳導するものと、電氣を傳導せないものと、二様あつて能く電氣を傳導するものを**電解物**と稱し、傳導せないものを**非電解物**と稱してゐる。

電 解 物		非 電 解 物	
鹽化ソーダ	NaCl	糊精	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n
鹽化ポッタシム	KCl	蔗糖	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁
硫酸ポッタシム	K ₂ SO ₄	メチルアルコール(木精)	CH ₃ OH
硝酸ポッタシム	KNO ₃	エチルアルコール(酒精)	C ₂ H ₅ OH

苛性ソーダ	NaOH	エーテル	C ₄ H ₁₀ O
硫酸銅	CuSO ₄	クロホルム	CCl ₃ H
硝酸銀	AgNO ₃	プロピルアルコール	C ₃ H ₇ OH
鹽 酸	HCl	ブチルアルコール	C ₄ H ₉ OH
硫 酸	H ₂ SO ₄	アミルアルコール	C ₅ H ₁₁ OH
硝 酸	HNO ₃	アセトン	CH ₃ COCH ₃
醋 酸	CH ₃ COOH	グリセリン	C ₃ H ₅ (OH) ₃
蓚 酸	C ₂ H ₂ O ₄	アセトアルデヒド	CH ₃ CHO
	等		等

アルレーヌ氏は水溶液の電解傳導度に就て研究されたる結果、溶質中に活分子と不活分子との二種あり。活分子とは電氣傳導の作用を有するもので不活分子とは此の作用を有せざるものである。然し不活分子の水溶液又十分稀釋すれば活分子に變化するものであることを説明してある。金屬類を除く外酸、鹽、アルカリの無水物は全く電氣の不導體であるけれども、此れを水に溶解すると初めて導體となるのである、食鹽と水とは殆んど電氣を傳導せんけれども、此二物を合して溶液を作ると能く電氣を傳導するのである。今此の食鹽の水溶液を蒸發すると食鹽を殘留し、水は水蒸氣となりて再び發出し、冷却すれば前の通り水となるのである。夫れで水溶液中にありて食鹽は何等の變化を受けてないと云ふことが明かである、即ち水中にありては食鹽の分子は二原子の Na

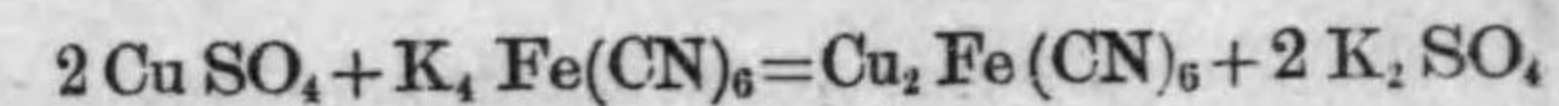
と Cl とに解離し各相異なる電荷を有し夫々獨立して存在する様になるのである。夫れて分子が原子に分れ、原子は直ちに反對の電氣性を有するものに變化するものであると云ふことが解かる。斯くの如く一物質が陰陽の電氣を有する兩部分に解離する現象を電離と云ふのである。前の例に於て述べたる鹽酸の水溶液は



となりて陽電氣を荷ひたる水素原子を水素イオンと云ひ、陰電氣を荷ひたる鹽素原子を鹽素イオンと云ふのである。イオンと云ふものは電氣を荷ひたる原子若くは原子團の總稱であつて、其陽電氣を荷ひるものを陽イオン (positive ion or cation) と云ひ、陰電氣を荷ひるものを陰イオン (negative ion or anion) と云ふのである。

5. 溶液の滲透壓 (osmotic pressure) 前記イオンの存在を證明するには先づ物質が氣體をなす場合と、水溶液中にある場合との性質に就て考究すること肝要である。氣體の性質に就てはボイル氏 (Boyle) の法則があつて、一定温度の時氣體の有する壓力は其濃度に正比例するものであることを言つてある。又たゲールサク氏 (Gay Lussac) の法則が一定容積に於て氣體の壓力が温度一度の上昇するに従て零度の時の壓力の 1/273 を増加するものであることを言つてある。アヴォガトロ氏 (Avogadro) の法則は等温度、等壓力に於て氣體の等容積中には同数の分子存在するものである事を言ふてある。今氣體に關するボ

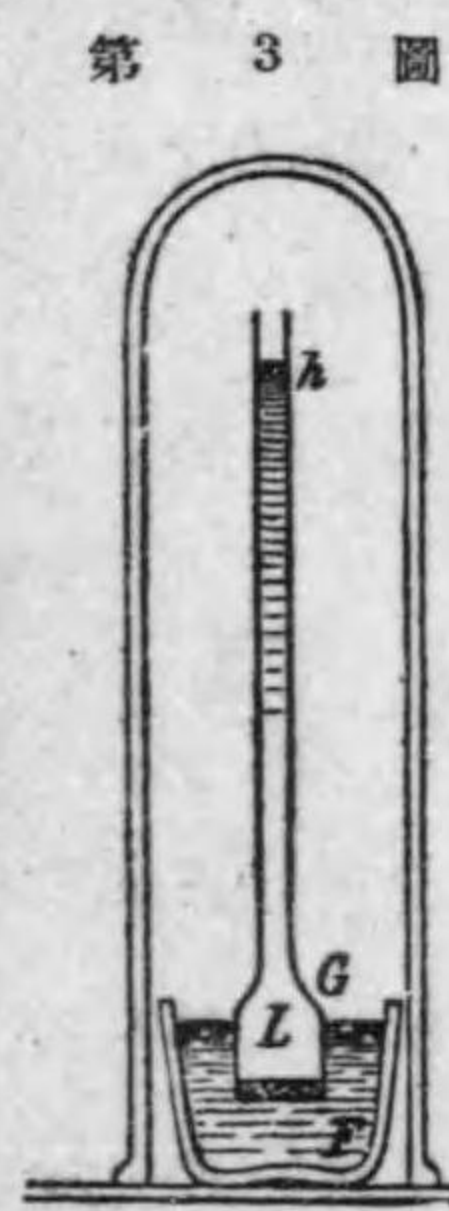
イル氏の法則は水溶液中の化合物に適用することが出来るかと云ふに唯だ其測定法の異なる許りて敢て出来ないものでない、即ち水溶液中に含む物質の壓力を測定するには溶液の滲透壓力と云ふものを測定すれば宜しくある。氣體を一定容積の器物内に入れば擴散して其器物内を充實するのである、此の場合温度が一樣であれば各所に一樣に擴散する譯であつて氣體の分子は相互に反撥して器壁は壓力を受くるのである。此の壓力は氣體の濃度の増減に依つて支配せらるゝものである。此等の關係は恰も溶液内の化合物の場合に就ても同様に考ふことが出来る、例へば或る溶媒中に或る溶質を入れるれば溶質は徐々に上に移動して遂には溶質が其全體に擴散するに至るのである、即ち溶質は氣體と同様擴散するの性質を有して居る。氣體の擴散を適當なる容器の隔壁で遮斷すると氣體は此れに壓力を及ぼすようになる、溶液に於ても同様である、適當なる隔壁を設けると溶媒は自由に此れを通過するけれども溶質は通過することが出来ずして、其隔壁に壓力を及ぼすのである。此れが實驗は 1877 年獨逸國の植物生理學者ベツフェル氏 (W. Pfeffer) に依りて能く説明されてある、夫れは第二銅イオンがフェロシアンイオンと水溶液中に於て化合して



フェロシアン化第二銅 $\text{Cu}_2 \text{Fe(CN)}_6$ の赤褐色なる無定形沈澱物を生成する反應を多孔性なる素焼の筒内中に於て完結せしめたのである。此れを實驗するには多孔性なる素焼の筒を硫酸銅の 3% 水

溶液中に浸し、後で水にて洗ひ次に濾紙にて拭ひ乾し、外面が全く乾きたる所でフェロシアン化ポッタシウムの3%水溶液に浸して筒の氣孔中にフェロシアン化第二銅が生じて此の氣孔を閉塞する様になるのである、此の閉塞したる筒内に純水を入れると普通の素焼筒と毫も變つたことがなく、壓力を加ふれば水の滲出速度は遅いが矢張滲出する今純水の代りに蔗糖の水溶液を入れるれば自然に濾過することがないのである、壓力を増して行けば始めて滲出するけれども蔗糖溶液は滲出せないで純水のみが滲出するのである。種々なる濃度の蔗糖溶液を作り實驗したるに水の滲出は常に一定の壓力を要するので、此の壓力は溶液の濃度に比例して居るのである。

第3圖に示せる如く、膀胱膜で小なる玻璃管底を張り、此れ着色したるアルコールを入れてFなる容器の純水中に入ると、



第3圖

アルコールはhの玻璃管に上昇するのを見る。此れは外部の水が膀胱膜を通じて滲入するので、此際極少量のアルコールは滲出するが管内の液の高さが或る一定の高さに至れば最早水は滲入せんのである。此れはアルコールが膀胱膜外の水を吸収して膨脹するには一定の強さがあるので、此れを名けて滲透壓力と云ふのである。此の壓力を精確に測定するには溶媒のみを通過し溶

質を通過せぬ所の完全なる半透性 (semi permeable) の隔膜を使用することが必要であるけれども、斯くの如き理想的の半透性のものではないからベッフエル氏の使用したる素焼筒が先づ適當である。夫れは第4圖に示せる如きAなる素焼筒にBなる壓力計と連



第4圖

續せる部分とCの如く完全に連合せしめ、蔗糖の溶液をDなる口より入れて後で此れを融閉せしめ、純水中に入ると壓力計の水銀は漸次上昇して或る一定の最大壓を表はすに至るのである。扱て筒内に於ては水と蔗糖とは外方に滲出しようとするけれども、外方に於ての水は素焼筒膜を通じて滲入するのである、内方に於ての水の分子は通過し難き蔗糖の分子と衝突して外方

に出ることが出来ないのである。本装置に依りベッフエル氏の實驗されたる成績を示せば次の通りである。

蔗糖 $C_{12}H_{22}O_{11}$	
濃度 %	滲透壓力 (水銀柱ミリメートル)
1	535
2	1016
2.74	1518
4	2082

6		3075
濃度(C)	壓力(P)	P/C
1	535	535
2	1 016	508
2.74	1 518	554
4	2 082	521
6	3 075	513

上記濃度 C で壓力 P を除したる値は殆んど不變なるもので多少の差はあるけれども此れは實驗上より來る誤差である。斯くの通り滲透壓力は其溶質の濃度に比例するものであることを知る。次に同じ濃度の溶液を取り其溫度を種々に變換して壓力を測定して見ると次の如き結果を呈するのである。

溫度(C)	壓力(P)
6.8	505
13.2	521
14.2	531
22.0	548

即ち溫度が上昇すれば滲透壓力も増加するものである。此れ迄研究された成績に徴すると、溶液の滲透壓力は其絕對溫度に正比例するものであると云ふことになつて居る。

ベッファ-氏は蔗糖溶液の滲透壓力を 32°(C) にて實驗したる

に 544 ミリメートルを得、14.2°(C) にて實驗したるに 510 ミリメートルを得て、依つて 32°(C) の滲透壓力より 14.2°(C) の滲透壓力を計算したるに次の如き結果を得て、殆んど實驗値と一致したのである。

$$544 \times \frac{273 + 14.2}{273 + 32.0} = 512 \text{ ミリメートル}$$

又たフアントホッフ氏 (J. H. Van't Hoff) の説に依ると溫度一定の時、同瓦分子を含む溶液は其溶媒の何種を問はず、各が有する滲透壓力は相等しきものである。今 P を以て溶液の滲透壓力を表はし V を以て其稀釋度を表せば

$$PV = RT$$

なる方程式は何れの溶液にも適用することが出来る、R なる常數は氣體に於けるものと同一の値を有してある。

同上式の V をリートルにて表はし、P を氣壓にて表せば、R の値は 0.082 となるのである。今此方程式を溶液の場合に當り R の値を算出すると次の通りになる。

溶媒なる水 100 瓦中に溶質なる蔗糖 1 瓦を溶解したる溶液の 0°(攝氏) に於ける滲透壓力は 493.3 ミリメートル即ち $493.3/760 = 0.649$ 氣壓であつて、此溶液が 0°(攝氏) に於て容積は 100.6 立方センチメートルである。夫れて蔗糖の 1 モル即ち $C_{12}H_{22}O_{11} = 342$ 瓦を溶解せる溶液の容積は $100.6 \times 342 = 34405.2$ 立方センチメートル = 34.4052 リートルなれば

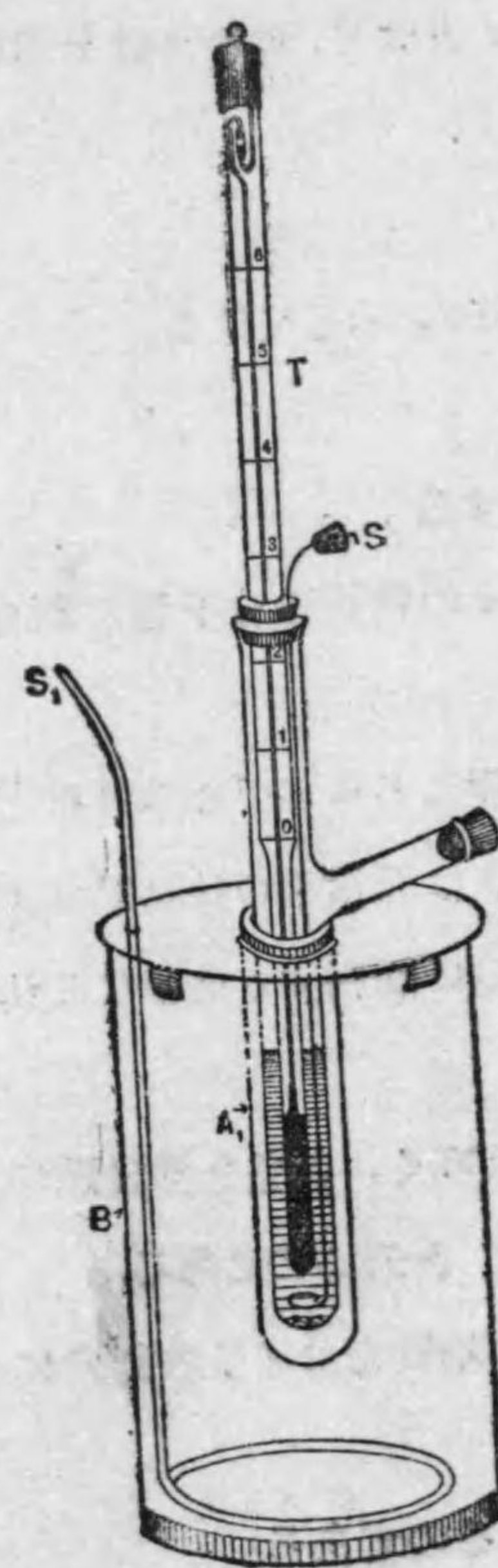
$$R = \frac{0.649 \times 34.4052}{273} = 0.082$$

て、R の値は溶液に於ても氣體の場合と同一であることを見るのである。

6. 溶液の凝固點及沸騰點 溶液は純粹なる溶媒より低き凝固點 (freezing point) を有するもので其差を凝固點の降

下 (lowering of freezing point or depression of freezing point) と云ふのである。然るにブラグデン氏 (Blagden) は凝固點の降下は溶液の濃度に比例するものであることを発見し。又ラフール氏 (Raoult) は任意の溶媒の一定量中に種々の溶質の同數分子を溶解したる溶液の凝固點の降下は總て同一であることを発見した。夫れて溶液凝固點の降下は溶液中に含まれてある溶質の分子の數に比例し、溶質の品質には關係せないのであることが知らるゝ様になつた。溶液の滲透壓力と凝固點の降下とは頗ぶる密接なる關係を有するものであつて、此二者は相互に比例してあるが故に滲透壓力の強さを知れば此から凝固點の降下度を算出することが出来るのである。メチルアルコール及エチルアルコール 1 モル溶液の凝固點の降下は共に零下 1.84 度で、蔗糖の凝固點は同じく零下 1.85 度である。然るに理論上より算出したるもの 1 モル水溶液の凝固點は零下 1.86 度であつて、殆んど實驗値と計算値とは一致してゐる。要するに非電解質物の溶媒一立中に溶質の 1 瓦分子を含む溶液は 1.86 度降下せしむるものである。然るに此れに反し電解質物 1 瓦分子を一定の溶媒に溶解したるものゝ凝固點の降下は常に非電解質物の降下度より大なるもので、非電解質物の約二倍である。電解質物が溶解すると分子は解離しイオン化するのである。然らば電解質物の凝固點の降下は如何にして測定するものであるかと云へば次の方法に依るのである。

第 5 圖



第 5 圖はベックマン氏 (Beckman) の溶媒及溶液の凝固點を測定する装置である。此れに使用する寒暖計は最も精密なるもので一度の百分の一を檢視することが出来るものである。此れで測定するには先づ精密に水の重量を秤量して A なる管に入れ、此管は又た A₁ 管に入れ其周囲は氷と食鹽との混合物にて充實せしむるのである。A と A₁ との間には空洞ありて内管の凝固を一樣ならしめ、S は白金製攪拌器で上下に動搖せしむることが出来るものである。斯くの如くして寒暖計の度盛は徐々に降下し水中に氷片の析出するを見る。同じ操作數回反覆して其平均値を取りて水の凝固點を定むるのである。次に試験せんとする化合物の重量を秤りて測管より A 管中に入れて溶解せしめ、其凝固點を測定すること前の如く數回の平均値を取りて算出するのである。

溶媒 100 瓦中に溶質 P 瓦を溶解したる時に凝固點の降下 t° となれば其 1 分子量 M を溶解したる時は其降下は $\frac{t}{P}M$ となる、此れを分子降下と稱する。同一溶媒に於ては溶質の如何を問はず一定の常數がある、此れを K を以て表はす、此の常數を求むるには次の式に依るのである。

$$K = \frac{t}{P}M.$$

次に溶液の凝固點に關する重要なる法則を示して見よ。

1. 溶液の凝固點は溶媒より低い。
2. 凝固點の降下は溶液の濃度に比例する。
3. 凝固點の降下は同一の溶媒中に種々の物質の分子量の割合に溶解する時相等しい。

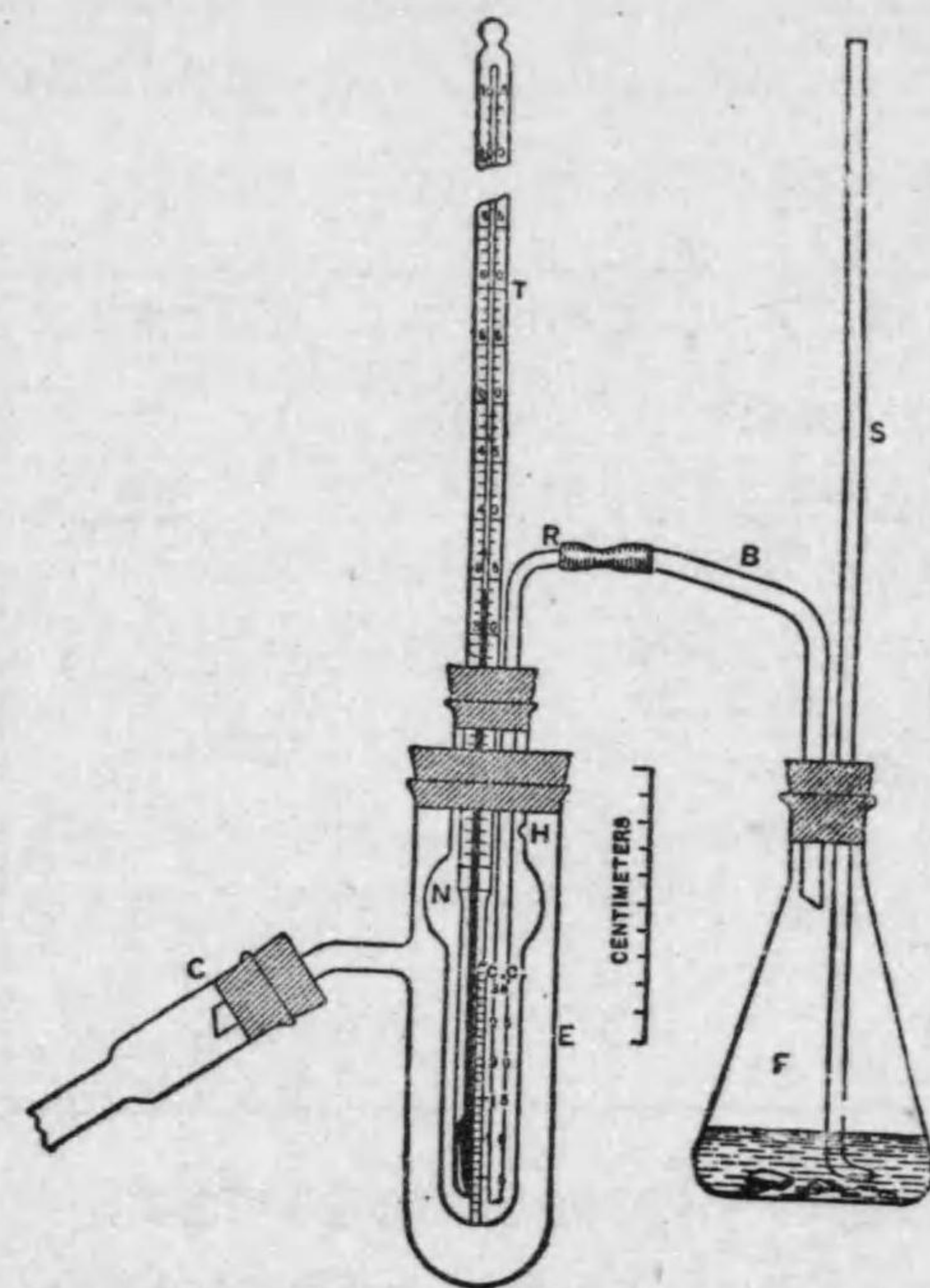
液體の沸騰點は壓力一定なる時常に不變なるものであるけれども、若し此れが他の溶質を含んで居るときは其溶液の沸騰點は多少上昇するのを見るのである。次に沸騰點に關聯する重要なる法則を掲げて置く、

1. 溶液の沸騰點は溶媒の沸騰點よりは高く、其差を沸騰點の上昇 (elevation of boiling point) と云ふのである。
2. 沸騰點の上昇は同一溶媒中に種々の物質を分子量の割合に溶解したる時相等しくなる。
3. 沸騰點の上昇は溶液の濃度に比例するのである。

溶液の沸騰點を測定する最も簡短なる装置はランドベルグ氏 (Landsberger) の方法であるけれども、其後ウォーカー (Walker) 氏

ラムステン (Lamsden) の二氏は此れに改良を加へて、第 6 圖に示すが如き装置をされた。圖中 F は沸騰溶媒を含むフラスコ、蒸氣

第 6 圖



は B 管を通過して溶液を有する N 管に至る、而して N 管は E なる大管にて圍繞せられ、蒸氣は H なる穴を通じて N から逃げ去る、凝結管 C に至り再び液體となる様になつてある。溶液の沸騰點の上昇は此れ又た滲透壓力に比例するものである、濃度一モル水溶液の沸騰點上昇は 0.52 度

である。

鹽類水溶液は其滲透壓力割合に大なることは凝固點の降下、沸騰點の上昇等に依り推知することが出来る。例へば食鹽水溶液一モルの凝固點の降下は零下 3.4 であつて、其滲透壓力が普通の溶

液の殆んど二倍に相當して居る。其他硝酸、鹽酸、苛性ソーダ、鹽化アンモニウム等に就て見るに同様の結果である、要するに食鹽其他の諸物質の一分子は殆んど二分子に等しき作用を呈しゐるに拘らず、此れに反し醋酸、アムモニア水等の如きものは殆んど他の物質と異なることはない。次に二三の物質の一モル濃度の凝固點の降下及沸騰點の上昇を示して見よう。

溶 質	凝固點の降下	沸騰點の上昇	
食 鹽	NaCl	3.40	.93
ナリ硝石	NaNO ₃	3.40	.83
苛性ソーダ	NaOH	3.62	.85
硝 酸	HNO ₃	3.58	—
鹽 酸	HCl	3.58	—
醋 酸	HCO ₂ H	1.90	—
アムモニア	NH ₃	1.99	—
蔗糖	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	1.85	.52
メチルアルコール	CH ₃ OH	1.84	—
エチルアルコール	C ₂ H ₅ OH	1.84	—

7. 摘要

以上述べたる所の概要は次の通りである。

- 1) 一溶質が水溶液中に於て陰陽の電氣を有する兩部分に解離する現象を電離と云ふのである。要する所電離の原因は水であるから、水溶液を蒸發して水を除去すると、陰陽の電氣は相互に中和し元の溶質となるのである。
- 2) 酸、鹽基及鹽類の水溶液は其一部分陰陽の電氣を有する二

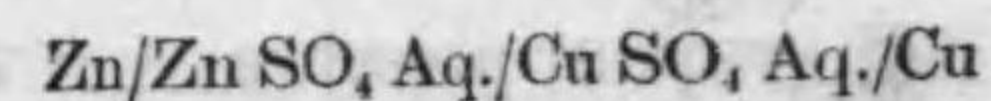
成分に解離するのである。陽電氣を帶ぶるものを陽イオンと云ふ。一般に金屬元素及水素は陽イオンとなるものである。

- 3) 溶液に於て溶質の電離する割合は其溶質に依り、又た溶液の濃度に依りて異なるものである。溶液に於て溶質の電離の割合即ち電離せる量の溶質全量に對する比を其溶質の電離度と云ふのである。鹽酸の如き強酸、苛性ソーダの如き強鹽基、及強酸と強鹽基との中和に依りて生成する鹽類の如きものは其電離の割合大なるものである。溶液は稀薄になれば其電離度は一般に増加するものである。
- 4) 電解質と非電解質との區別は溶液中に於て電離に居ると否とに依りて定まる。溶液中に於て電離し居るものは一般に急速なる反應を呈するものである。夫れて食鹽か又は鹽化アンモニウムの如きものは溶液中に於て電離してあるから、硝酸銀に依つて直ちに鹽化銀の沈澱を生ずるものである。クロ、ホルムの如きものは殆んど電離して居らぬから、水溶液に於て硝酸銀に依つて反應せないのである。
- 5) 溶媒中に溶解する溶質は氣體の擴散すると同じく溶媒中に於て發散するのである。此の發散現象を溶液の滲透と云ふて、其壓力を滲透壓力と云ふのである。溶液の滲透壓力は氣體の壓力の場合と同様なる法則に依りて支配せらるゝものである。又た此の滲透壓力は凝固點の降下或は沸騰點の

上昇と密接なる連繫を有するものである。水溶液の滲透壓力と凝固點の降下とは相互に比例するものであるから、滲透壓力の強さを知れば此れから凝固點の降下を推算し得るのである。尚ほ滲透壓力に関する一二の注意すべき事項を附記して見よ——(イ)滲透壓力は其溶液の濃度一様であつても其溶質に依りて同一でない、一般に電解質のものは其滲透壓力大なるものである。(ロ)滲透壓力は濃度に比例し、又た温度と共に増加するものである。

第五章 電池

12. 電池に関する一般的説明 電池を分ちて一次電池 (primary battery) 及二次電池 (secondary battery) の二種とする。一次電池は電池の兩極板を金屬導線にて連結すると直ちに電流の發生を見るけれど、二次電池にありては其兩極板を連結しても直ちに電流の發生を見ないのである。先づ或る電源より電流を通して電池内に化學的變化を與へ、其兩極板に化學的變化を受けしめたる後、其兩極板を連結すると始めて電流の發生を見るのである。要する所二次電池は電源より電流を供給し、使用せないて置くときは電氣的エネルギーを化學的エネルギーとして蓄積するが、使用するに到りて始めて化學的エネルギーが電氣的エネルギーとして表はれるのである。然るに電池には可逆性 (reversible) のものと、不可逆性 (irreversible) のものとあつて、一次電池の或種のものと二次電池は總て前者の性質を具備し一次電池の或種のものは後者の性質を有してゐる、前者は或る一定量の電氣を反對の方向に通ずると舊態に復し得るもので、後者は復舊せざるものである。ダニエル (Daniell) 式電池の如きは可逆性電池の性質を有するものである。



今 96 540 クーロムの電氣を亞鉛より銅の方向に通ずるとき

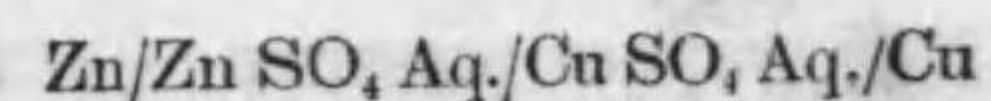
上昇と密接なる連繫を有するものである。水溶液の滲透壓力と凝固點の降下とは相互に比例するものであるから、滲透壓力の強さを知れば此れから凝固點の降下を推算し得るのである。尚ほ滲透壓力に関する一二の注意すべき事項を附記して見よ——(イ)滲透壓力は其溶液の濃度一様であつても其溶質に依りて同一でない、一般に電解質のものは其滲透壓力大なるものである。(ロ)滲透壓力は濃度に比例し、又た温度と共に増加するものである。

欠

欠

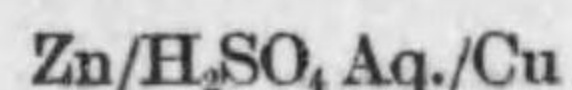
第五章 電池

12. 電池に関する一般的説明 電池を分ちて一次電池 (primary battery) 及二次電池 (secondary battery) の二種とする。一次電池は電池の兩極板を金屬導線にて連結すると直ちに電流の發生を見るけれど、二次電池にありては其兩極板を連結しても直ちに電流の發生を見ないのである。先づ或る電源より電流を通して電池内に化學的變化を與へ、其兩極板に化學的變化を受けしめたる後、其兩極板を連結すると始めて電流の發生を見るのである。要する所二次電池は電源より電流を供給し、使用せないて置くときは電氣的エネルギーを化學的エネルギーとして蓄積するが、使用するに到りて始めて化學的エネルギーが電氣的エネルギーとして表はれるのである。然るに電池には可逆性 (reversible) のものと、不可逆性 (irreversible) のものとあつて、一次電池の或種のものと二次電池は總て前者の性質を具備し一次電池の或種のものは後者の性質を有してゐる、前者は或る一定量の電氣を反對の方向に通ずると舊態に復し得るもので、後者は復舊せざるものである。ダニエル (Daniell) 式電池の如きは可逆性電池の性質を有するものである、



今 96 540 クーロムの電氣を亞鉛より銅の方向に通ずるとき

は、亜鉛の半グラム原子の溶解すると同時に銅の半グラム原子の沈澱するのを見るのである、而して後同量の電氣を銅より亜鉛の方向に通ずると銅の半グラム原子溶解すると同時に亜鉛の半グラム原子の沈澱するのを見る、斯くの如く電池は全く舊態に復歸するのである。然るにヴォルタ (Volta) 式電池の如きは不可逆性電池である。

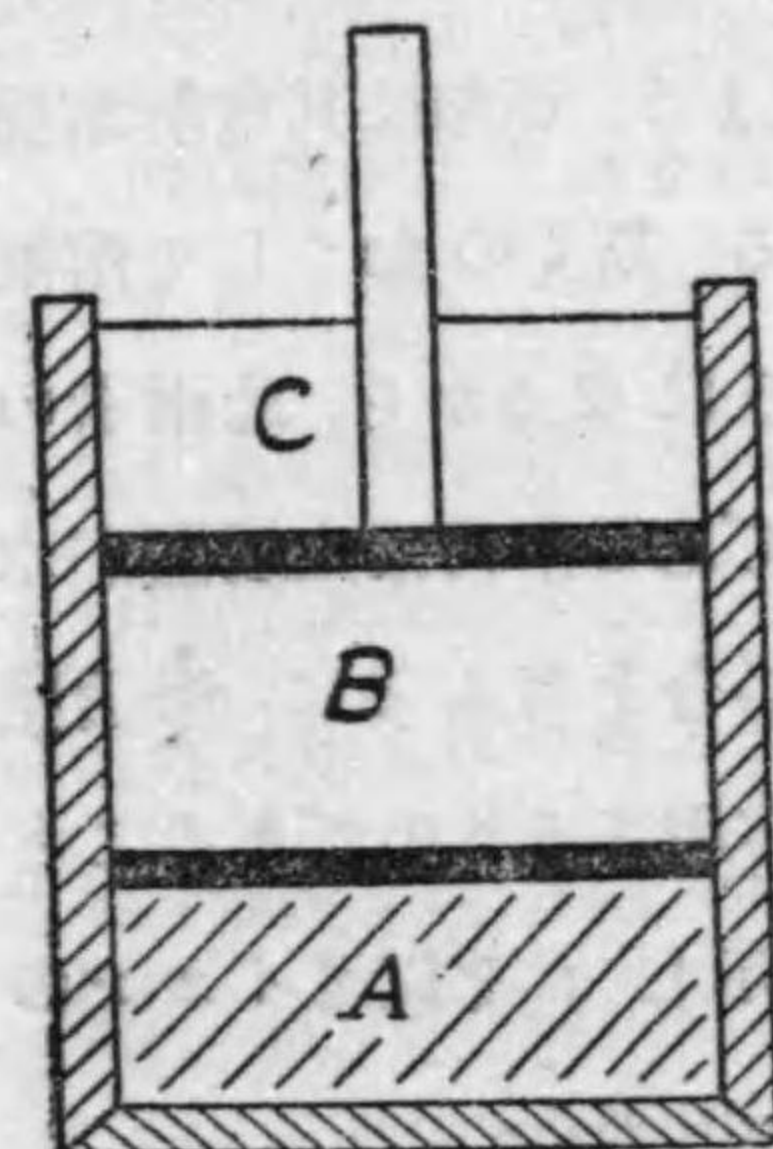


今 96540 クーロムの電氣を亜鉛より銅の方向に通ずると亜鉛の半グラム原子の溶解すると、同時に水素の 1 グラム原子銅面より発生する。又た同量の電氣を銅より亜鉛の方向に通ずると銅の半グラム原子溶解し、水素の 1 グラム原子を亜鉛より発生するのを見る、斯くの如く電池内の液は $\frac{\text{Zn}}{2} + \frac{\text{Cu}}{2}$ を得て 2H を失ふものであるから、舊態に復らないのである。故に此種のもを不可逆性電池と云ふのである。二次電池の如きは殆んど完全なる可逆性電池である。電池としては可逆性のものでないと其結果たるや最大効果を収むることが出来ないのである。

13. 電池内に於て起電力の発生する理論 電池の事を論ずるに當り、電池起電力の発生する理論を解釋するは其順序とする所である。此解釋はネルンスト氏 (W. Nernst) に依りて唱導されたる電解溶壓の説を能く説明することが肝要である。物體が蒸發すれば其蒸氣壓 (vapour pressure) を有することは既に明かである、此壓は其物の飽和蒸氣の壓に等しくある。例へば

今一個のシリンドル内に於て水を蒸發せしめ分銅を有する氣密のピストンを以て覆ふとする。若しピストンの重量が水蒸氣の壓より小なるときはピストンは上昇して水は悉く蒸發するけれども、ピストンの重量が水の蒸氣の壓力より大なるときはピストンは降下して水蒸氣は液化するのである。若しピストンの重量が水蒸氣の壓と相等しきときは、ピストンは靜止の状態を取るのである、依りてピストンの重量は飽和水蒸氣の壓に等しくあるから其水蒸氣の壓を測定し得るのである。物體の溶解壓 (solution pressure) は所謂蒸氣壓力に等しくあつて、物體の溶解するは種々なる溶媒

第 10 圖



に接して溶壓を呈するから、其測定法の如きは前に述べた所のものに同一なる譯である。第 10 圖は此れが説明に供する圖解であつて、A はシリンドルの底部に蔗糖の少許を入れ置てある所、B は蔗糖の飽和溶液を入れてある所、此れに分銅の具へてある半透性のピストン C に水を入れ試験するときは、半透性のピストンは溶媒のみを通過し蔗糖又は其他の溶質を通過せないのであるが。若しピストンの重量が蔗糖の滲透壓より小なる時はピストンは上昇すると共に水は C より B に滲透して餘分の蔗糖を溶解する。若しピストンの重量が蔗糖の滲透壓より大なる時はピストンは降下すると共に

に、水は B より C に滲出して蔗糖溶液をじて大に過飽和ならしむるから、蔗糖は終に沈澱する。若しピストンの重量が蔗糖の滲透壓と相等しき時は蔗糖の溶解と沈澱とは相平衡してピストンは全く静止するのである。此の場合に於てはピストンの重量は蔗糖の飽和溶液の滲透壓に等しくあつて其溶解壓を知ることが出来る。

以上述べた関係を電解溶壓に應用することが出来る、即ち電解溶壓とは單體殊に金屬體の原子状態よりイオン状態に變化せんとする傾向を有する化學的固有性を謂ふものである。今亞鉛を以て蔗糖に代へ、亞鉛イオンの飽和溶液を以て蔗糖の飽和溶液に代へて考ふると、自ら電解溶壓と滲透壓との關係を知ることが得る。亞鉛板の水と接したる場合を假想して見よう、亞鉛は其電解溶壓に依りて幾分の陽イオンを水中に移送する、斯くの如くして溶液は陽電氣を荷ひ亞鉛板は陰電氣を荷ふようになるから、此兩者の間に電位の差即ち起電力の發生を見るのである。尙ほ金屬體が水と接觸せないで其鹽類の溶液と接したる場合を考ふるに、滲透壓と電解溶壓とは相互に反對の方向に於て作用するものであることを知る、即ち P を以て金屬の電解溶壓を示し q を以てイオンの滲透壓を示せば次の如く言ひ顯はすことが出来る。

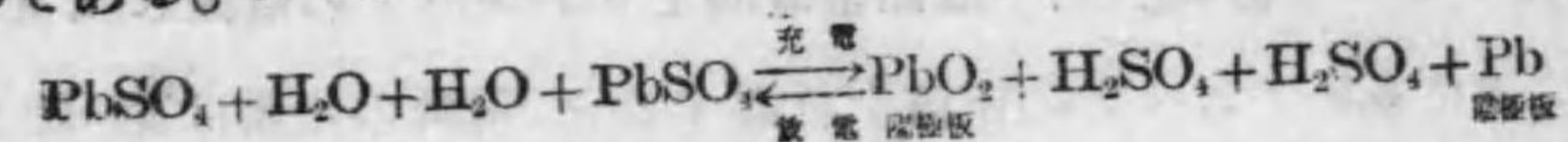
- (1) $P > q$ なるときは金屬は陰電荷を受くるものである。
 - (2) $P < q$ なるときは金屬は陽電荷を受くるものである。
 - (3) $P = q$ なるときは電位の差を生ずることがないのである。
- (1)の場合には金屬體より溶液中へ陽イオンを移送し、水と接した

欠

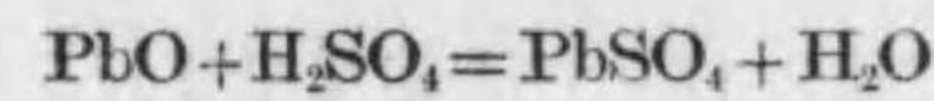
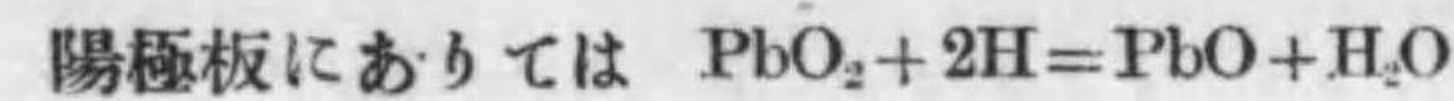
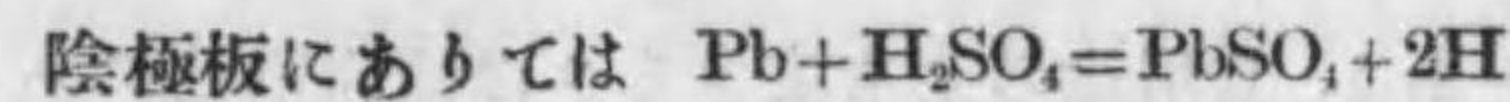
欠

15. 一次電池の區別と二次電池

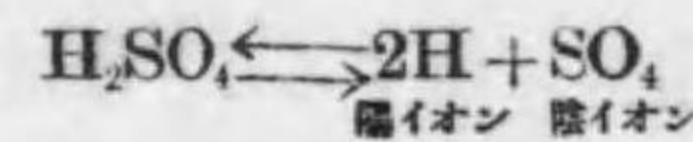
一次電池には液體電池と乾燥電池とあり、其用途の尤も廣きものは液體電池にありてはダニエル、レクランシー、ブンゼン、重クローム酸、エヂソンラランド等である。乾燥電池にありては其種類類ぶる多けれども、其大體はレクランシー電池の變形體のものである、此の乾燥電池には從來能く使用され來りたる乾燥電池と、注水用乾燥電池とある、此等電池の性質及製法等は拙著電氣用化學に説明してあるから省略することにした。又二次電池に關することは電機學校の編纂に係る蓄電池あるを以て、其一般に就き説明するを避け、茲には化學的方面より觀察したる事項のみに就て講述することにした。前に説明した通り蓄電池は電氣的エネルギーを化學的エネルギーの形に變じて蓄積し、其必要に應じて再び電氣エネルギーに變化せしめ得る所の一種の装置である。可逆性の一般電池は理論上何れも蓄電池として用ゆることが出来るが、實用的のものは鉛蓄電池に限られてあるのである。鉛蓄電池の初めて考案されたるは第十九世紀の半頃 Sinstedten 氏鉛電極間に於て稀硫酸を電解し海綿狀の鉛及二酸化鉛を生成することを實驗しました。現時の如く實用的鉛蓄電池を創製したるは Gaston Planté 氏である。二枚の鉛板を稀硫酸中に浸漬すると相互に作用を受けて其表面に硫酸鉛を生ずる、然るに此れに電流を通ずると次の如き反應を呈するのである。J. H. Gladstone 氏 及 A. Tribe 氏説に依ると



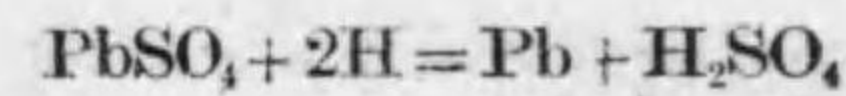
前記の電解式を解剖して見ると、



此等化学的変化は可逆性のものであるから、一度放電せる蓄電池に放電せる時に生じたる電流と反対の方向に電流を通ずると、硫酸は電解して

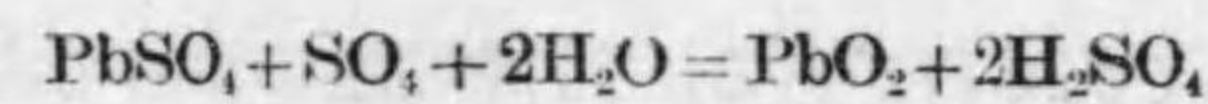


陽イオンは發生機の原子状水素を生じ、放電の爲め生じたる硫酸鉛を還元し、



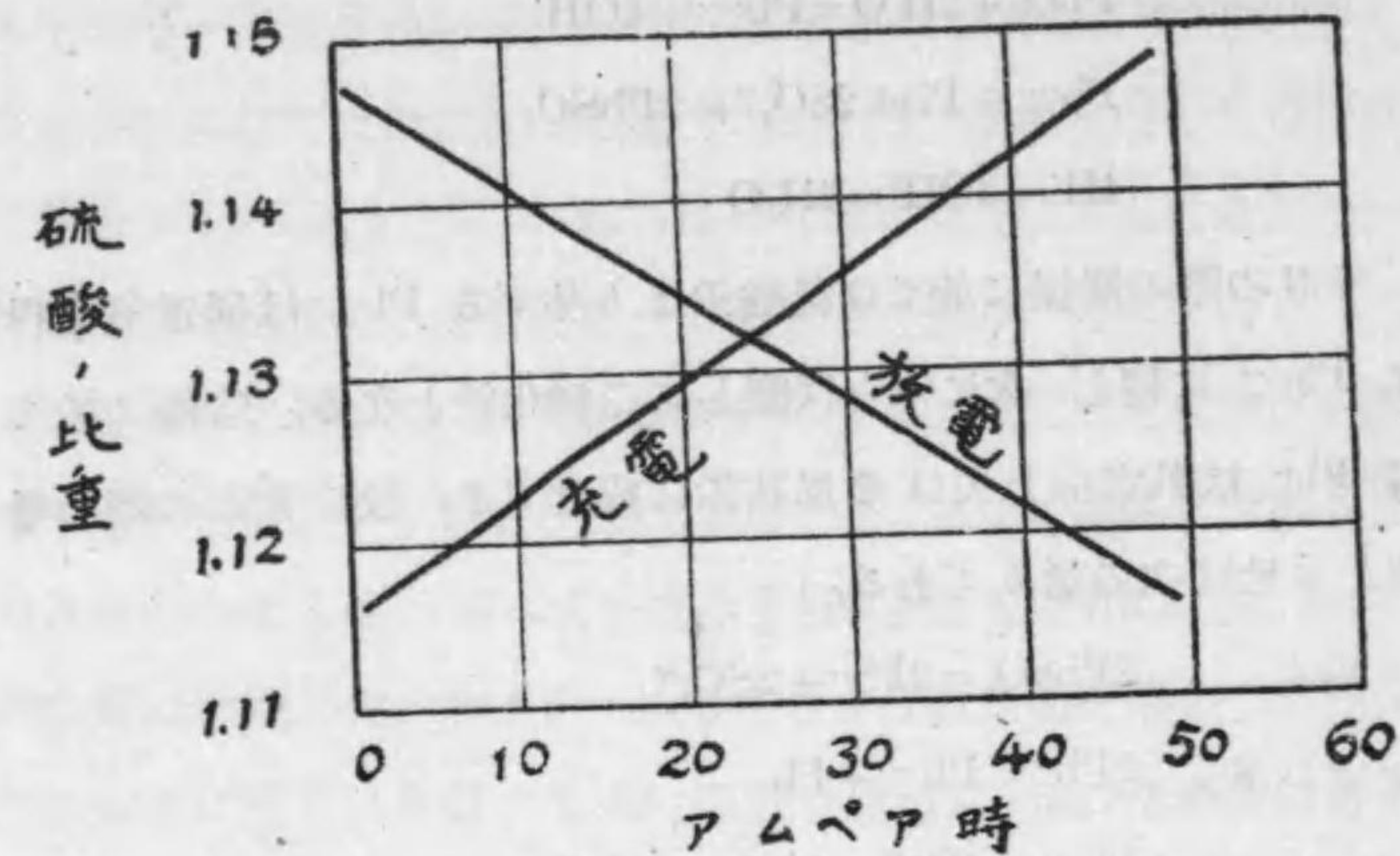
即ち海綿状鉛と硫酸を再生するのである。

陰イオンとしては發生機の硫酸根を生じ同じく放電の爲め生じたる硫酸鉛に作用し次の反應を呈する、



即ち過酸化鉛と硫酸とを再生して放電前の兩極及電解液と同一の状態になる。

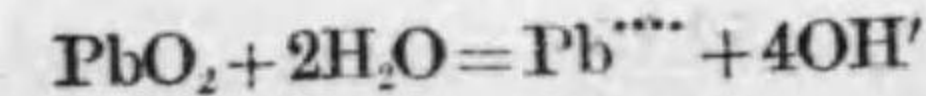
Gladstone 氏及 Tribe 氏の方程式に於て見る如く充電すると水の量を減じ硫酸の量を増し、放電すると硫酸の量を減じ水の量を増す。故に充電及放電の際に於ては電池内の硫酸の濃度は漸次に變化するのである。例へば鉛蓄電池を5アムペアの電流にて充電し、次に6.5アムペアの電流を放電すると、硫酸の比重は第11圖



に見るが如く變化するのである。

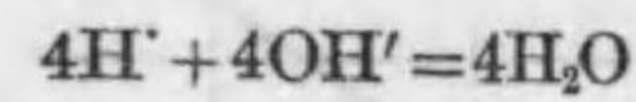
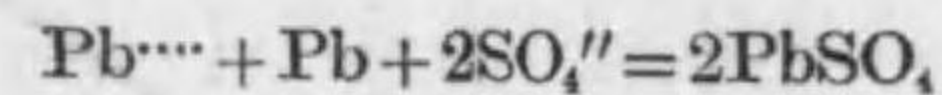
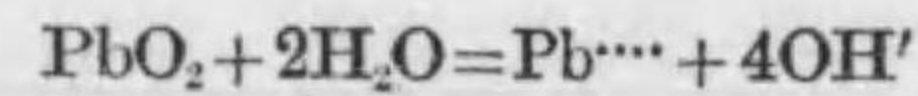
鉛蓄電池内に於ける化学的變化は既に説明してあるが、M. Le Blanc 氏は電離説に依りて説明されたから、簡短に其要領を述べよう。

同氏の説に依ると二酸化鉛は水に多少溶解して次の如く電離して居るものと言はれて居る。

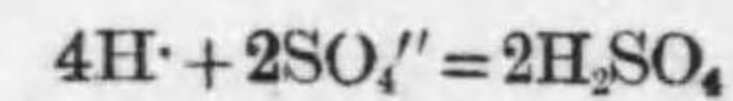
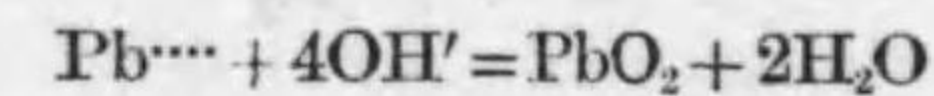
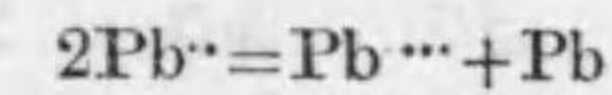
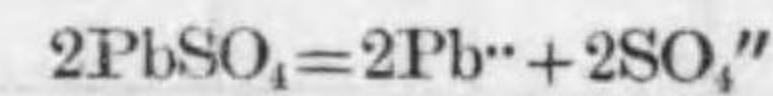


放電の際は4價の鉛イオンは其電荷の半を陽極に與へて2價のイオンとなり、次で SO_4^{2-} と化合して硫酸鉛を生ずるのである、陽極に於て Pb^{4+} が半放電したる電氣は陰極に來り Pb^{2+} を生じ、此れも SO_4^{2-} と化合して硫酸鉛を生じ H^+ と OH^- とは化合

して水を生ずる、故に放電の際の變化を示せば次の通りである。



充電の際の陽極に於ては硫酸鉛より生ずる Pb^{4+} は陽電氣を得て Pb^{2+} に變じ、次に水と反應して二酸化鉛となる。陰極に於ては Pb^{2+} は其電荷を失ひ金屬狀鉛に變化する、故に充電の際の變化を示せば次の通りである。



鉛蓄電池の起電力は硫酸の濃度に依りて變化するものであつて、濃度が大なれば従て起電力も大となるのである、此等の關係を示せば次の通りである。

硫酸比重(15°C)	硫酸含量%	起電力
1.553	64.5	2.355
1.420	52.15	2.253
1.266	35.26	2.103
1.154	21.44	2.008
1.035	5.16	1.887

16. 摘要 第五章に於て説明したる所を尤も簡短に言ひ

表はして見れば次の通りである。電池は化學的エネルギーを電氣的エネルギーに變ずる装置であるから、其應用の途たるや仲々廣い。電池の事に就ては既に詳しく述べたから茲には電池内の作用に就て簡易に述べようと思ふ、即ち組合せたる電池に於ては金屬の一は鹽より還元せられ金屬となりて析出し、他の一は酸化せられイオンとなりて溶解する、然らば何れの金屬が還元せられ何れが溶解するかと言ふに、双方の溶液に他の金屬を浸せば容易に此れを知り得るのである。例へば一方の金屬には亞鉛を用ひ、他の一方の金屬には銅、銀、カドミウム等の種々なる金屬を用ひ、尙ほ其鹽の溶液に浸して實驗するに、亞鉛は溶解し、他の金屬は沈殿するのである、此際電壓計を用ひて其電壓を測定するに次の如き結果を得たのである。

Ag—Zn 1.57 ヴォルト [1]

Cu—Zn 1.10 ,, [2]

Cd—Zn 0.35 ,, [3]

次に前記の三金屬を組合せて電池を作れば次の如き電壓を得るのである。

Ag—Cu 0.47 ヴォルト [4]

Ag—Cd 1.22 ,, [5]

Cu—Cd 0.75 ,, [6]

然るに前記の結果を夫々組合せば次の如き結果を得るのである。

[1]の電圧=[4]の電圧+[2]の電圧

[1]の電圧=[5]の電圧+[3]の電圧

次に二次電池に関する其大要を説明して見よう。

二枚の電極中一枚は鉛板で、他の一枚は二酸化鉛で覆はれたる鉛板である。此等を稀硫酸中に浸漬すると2ヴォルト以上の電圧を有し強き電流の電池を得る。此電池が使用せらるゝと一方の金属鉛は硫酸鉛に變じ恰もダニエル電池の亜鉛が硫酸亜鉛に變化すると同一の變化を呈するのである。他の一方の二酸化鉛は4價より2價に還元せられ、硫酸と化合して硫酸鉛に變化するのである。斯くの通り兩極板は何れも硫酸鉛で覆はるゝようになつたから、前と反對の方向に電流を通ずると一方に於ては硫酸鉛還元せられ、金属鉛になる、他の一方に於ては酸化せられて二酸化鉛となる。故に電池は使用前のものに復舊したことになるのである。

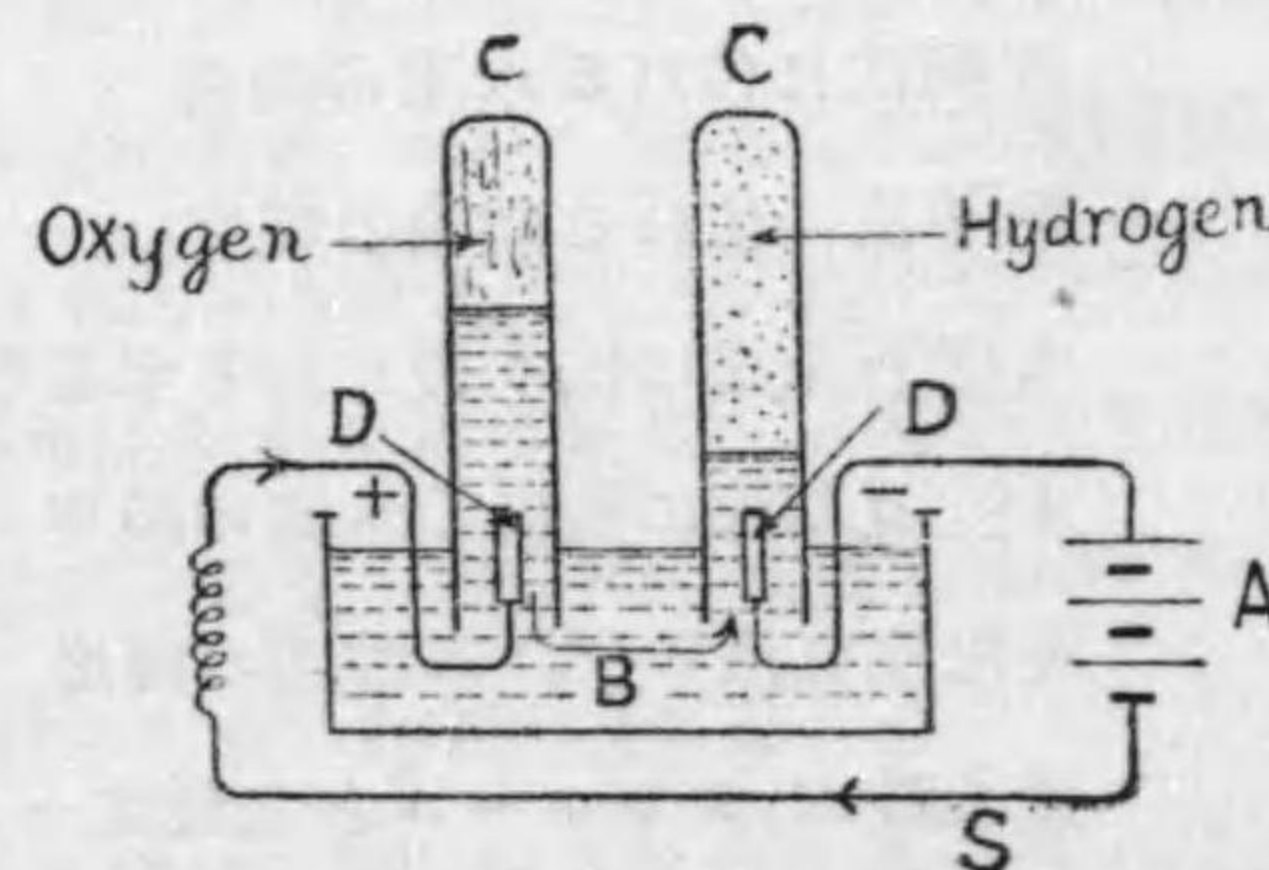
第六章 水溶液の電解工業

第一 水の電解

17. 水の電解に就ての一般的要領 1800年 (Nicholson) 氏及 (Carlisle) 氏は電流にて水を電解することを企てたのであつた、其當時は別に應用の途がなく餘り研究もされてなかつた、然るに現今は水の電解が一種の工業となつて盛に歐米各國では經營さるゝようになつた。其原理は甚だ簡短なるものである、即ち純粹なる水は電氣の傳導體でないから、此れに酸か又はアルカリを加へて良傳導體にせねばならぬ、然るに酸又はアルカリを加へたるものを電解しても水素及酸素を發生して酸根又はアルカリ金属を析出せないのである。此れが實驗を簡短にやつて見ようとせば第12

第 12 圖

圖の裝置に依るのである。普通工業的電解裝置は木製槽の内面に鉛板を張りたるもので、其電極と電解液との關係は次の通りである。

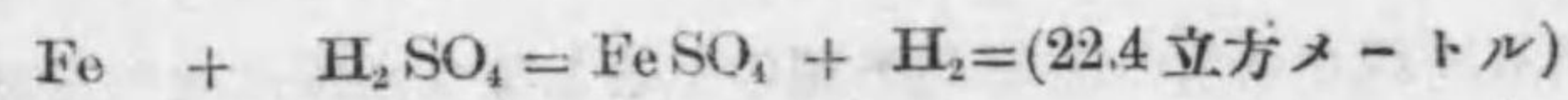


眞鍮極板の場合は、10% 炭酸ポツタシユーム溶液。

鉛極板の場合は、20% の硫酸溶液。

鐵極板の場合は、15%の水酸化ナトリウム溶液。

水を電解するには 2.8乃至 3.0 ヴォルトを要するので、今假りに 3.0 ヴォルトを使用するとし 1 立方メートルの水素、1/2 立方メートルの酸素を製造するに要する電力を計算せば 7.5 キロワット時で足るのである、1 キロワット時 1.5 錢とすれば約 11.0 錢を要する。然るに電解法に依らず、化學的方法で水素を製するとせば次の算式で



$$55.5 \text{キログラム} \quad 98 \text{キログラム} \quad 115.5 \text{キログラム} \quad 2 \text{キログラム}$$

$$2.46 \text{キログラム} \quad 4.38 \text{キログラム} \quad 5.15 \text{キログラム} \quad 0.089 \text{キログラム} = (1 \text{ 立方メートル})$$

水素 1 立方メートルは如何に安價に計上するも 50 錢以下になることはない、夫れで電解法で製したるもの、約 4.5 倍に當るのである。加之其製品の品位は非常なる差があつて、電解法の純度を得ることは頗ぶる六ヶ敷のである。

電解法に依れる水素の純度 99—99.8%

電解法に依れる酸素の純度 96—97%

水化石灰法に依り製したる水素の純度 98.4%

水性瓦斯法に依れる水素の純度 98.4%

液化空氣法に依れる酸素の純度 94—97%

鹽素酸ポタシウムと二酸化マンガ

ンとの方法にて製したる酸素の純度 84—95%

電解法に依れる瓦斯の不純物は主に酸素及水素の相互混合するこ

とである。水の電解法に依るときは兩瓦斯が同時に製造し得ると共に共合的に單獨的用途に供することの便利がある。

18. 水素及酸素瓦斯の工業的製造装置と二三の附帶事項

電解法に依り酸素及水素を分別採集する爲め種々考案されたるものがあるが、現今米國インターナショナル・オキシゼン會社 (International Oxygen Co.) で使用して居る電槽に就て説明して見よう。電槽の構造は二重鐵槽で、外槽は陰極、内槽は穿孔されありて蓋に吊されてある陽極がある。隔壁には石綿を用ひ、電解液は水酸化ナトリウム液である。各電槽には約 2 ヴォルト 300 乃至 400 アムペアの電流を通じ 1 キロワット時に付水素 0.2 立方メートル酸素 0.1 立方メートルを製造する。電槽に蒸餾水を使用すれば水素の純度は 99.5% 酸素の純度は 98.5% のものを得ることは六ヶ敷ないのである。水の電解で最も六ヶ敷ことは兩極に於て發生する兩瓦斯の混合することである。其原因は何であるかと言ふと、一極の瓦斯に飽和されたる溶液が他極に到りて此瓦斯を放出するからである、夫れで酸素及水素電解製造の際は溶液の動搖に源因する瓦斯の混合は十分にこれを避けねばならぬのである。要する所は電解に依りて生ずる瓦斯の氣泡電極より離れて他方に瀾散するを防ぐことは最も必要である、夫れには次の事項に就て能く注意することが肝要である。

a) 電流密度。電流密度を小にして電極上に發生する氣泡が電極より離るゝことがなく其面上を滑走する様にせねばならぬ、

夫れには成るべく電極面を平滑ならしむる必要がある。電流密度小なるときは同大の気泡同一の速度で極面を滑走し、気泡が相互に衝突することが少ないけれども、若し電流密度大なるときは大なる気泡を発生して小なる気泡と衝突する機会が多く、速度が大なるから能く極面より離れる様になるのである。兎角大気泡が小気泡よりも瀾散する傾向が多いからである。

b) 温度の變化。温度の變化の爲に電解に依りて生ずる小気泡は著しく膨脹して気泡を大にし液面に浮び易からしむることである。夫れて温度上昇は兩極の瓦斯を分離するには良好であるが、一方瓦斯の液體を通じて瀾散すると云ふことを考へねばならぬ。水の電解は普通 70 乃至 80 度で行はれて居るが、此の場合の瓦斯の瀾散は常温度のものに較べると數倍になるから、瓦斯の分離を目的とする爲めには温度の上昇は大に研究を要するのである。普通電槽は保温の目的を以て砂を滿したる木製箱中に藏められてあつて、磁器製脚で絶縁し、石造臺の上に置かるゝのである。電解液の電気抵抗は温度の上昇に依りて減少するから、電槽の熱絶縁をなすことが必要になつて居る。斯くの通り温度上昇の爲めに基因する瓦斯の瀾散と電解液の電気抵抗の減少と云ふことは相互に相容れざる點があるから、此等は餘程考を要せねばならぬのである。

c) 雜件。電槽は主に鐵を使用してあるが、消耗するのは専ら陽極鐵板の爲である、此れとて僅少なる價格のものであるけれど

も、一定時日を経過した後では、必ず取替ふる必要がある、ニッケル板を使用すれば此等の手数を要せぬけれども、價格が頗ぶる高くなるのである。電槽には消耗する水を補充する爲め注水の監督が大切である、夫れは電槽の容量で異なるが大概是 2 時間位宛てやるのである。其外水酸化ナヂューム液が蒸發及機械的に瓦斯と共に飛散するから、適當量の水酸化ナヂュームを時々補充する必要がある。1 立方メートルの瓦斯發生量毎に電槽能率に依り毎日 10 乃至 12 グラムの水酸化ナヂュームと 1 乃至 1.5 リートルの水を補充せんければならぬのである。發生したる瓦斯は自動的に瓦斯メートルに吸入せられ、200 氣壓までの任意の氣壓に壓搾せらるゝのである。或る特殊のもの即ち運搬目的のものには鋼鐵製の容器 (seamless steel gas cylinder) に滿して高壓壓搾機で壓搾するのである。

陽極の消耗の外電槽の使用諸材料が時々取替ふる必要がある即ち絶縁材料(エポナイト、玻璃等)瓦斯誘導管の充填材料(パラゴム)及水酸化ナヂュームを計上し、1 立方メートル半の瓦斯を製造する毎に監督並に維持に要する總費用は發生装置に依り異なるけれども約 2 錢と見做して差支なからうと思はるゝ。

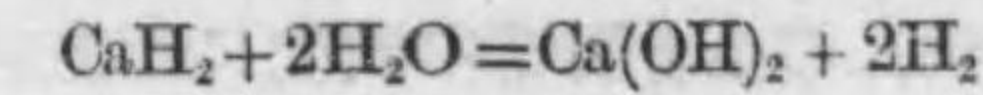
19. 電解法に依て生成したる水素及酸素の工業的應用 現今に於て水素及酸素の需要は頗ぶる多方面に亘り一々枚擧することが煩雜であるが、其主なるもの二三を擧ぐれば軍用氣球の氣囊を充滿する爲め使用せらるゝ水素量は甚だ大なる

もので、1914年に於て佛國は120000立方メートル、獨國は243000立方メートルを使用してある、獨國及日本の軍用、氣球の氣囊に充満する水素瓦斯は何れも電解法に依りて製したるものを使用してゐる。軍用水素製造装置に就ては種々研究すべき事項があるけれども、就中次の條件を具備する必要がある。

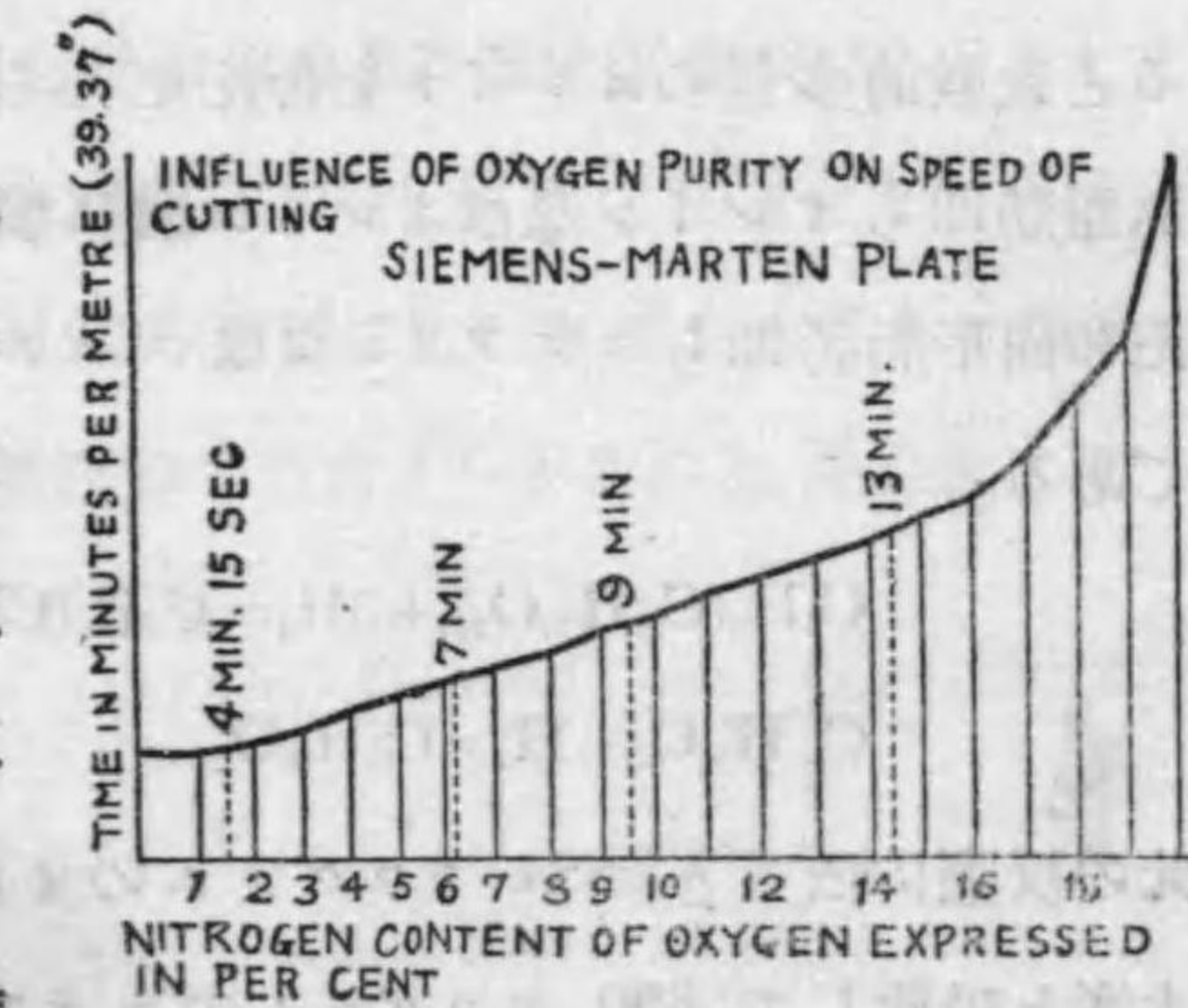
- 1) 瓦斯の純粹なるものを選択すること、純度は少くも99%たること。
- 2) 連続的操作に依り1時間最小限度500立方メートルを製造し得ること。
- 3) 出来得る限り使用水量の小なること。
- 4) 原料は無限なること。
- 5) 迅速に組立て直ちに操作し得ること、併て其操作は煩雜ならざること。
- 6) 重量小にして運搬容易なること。

同上の要領、依り製造したる水素を貯藏することも併て講究し置く必要がある。其貯藏法には三様あつて、一は150乃至200氣壓に壓搾し置くこと。二は水化石灰に化生し置くこと、此の方法は佛人(G. F. Taubert)氏の考案されたるものであつて、**ヒドロリーテ(hydrolith)**と呼ぶ。夫れは鹽化石灰を電解法で製した石灰を、水素中にて熱し水素化合物なる CaH_2 を作り、此れに水を作用せしめて再び水素を得ることである。炭化石灰に水を作用さして、アセチレン瓦斯を作ると同じことである其反應は次の通りて

ある。

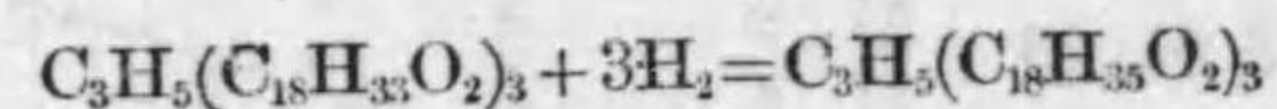


水化石灰即ち(hydrolith)は白色結晶性粉末で、其1キログラムより約1立方メートルの水素瓦斯を生ずるが、其價が餘り高いから野外軍事作業用の外には使用されて居ない。三は液化し置くことである。次に其應用に就て見ると水素、酸素及アセチレン酸素焔は金屬工業の融着、鍛接、切斷等に尤も必要なものである、アセチレン焔は特に厚き塊片の鐵鍛接に適用するも、酸素水素焔は薄き板片用として尤も適當してゐる。前焔は4乃至6吋を切斷し得るも、後焔は24吋のものを切斷することが出来る。切斷作業には瓦斯の純度が頗る有用なる條件となつて居る。次に酸素の純度に依るシーメンスマルテン鐵板を切斷するに要する速力を示して見れば**第13圖**の通りである。又貴金屬工業、玻璃工業、水晶熔融等には酸素混合物の火焰に依る高温度を要するものであるが、以上述べた所のものは工業としては甚だ大なるものでない。將來工業として有望なるものは、接觸的水素添加法の飽和固形脂肪を製造



として有望なるものは、接觸的水素添加法の飽和固形脂肪を製造

する工業である。これは今より十五六年前即ち 1901 年ゼンデレンス氏 (Senderens) の金属觸媒の研究に始まつたのである。夫れはニッケル、コバルト、銅、鐵などの上を水素と共にニトロベンゼンを通し此れを還元してアニリンを製することを研究した、此れがニッケル觸媒を用ひて有機物に水素を添加する最初の發明であつた。1902 年レプリンス氏 (Leprince) は細粉状の金属を觸媒として蒸氣状態の脂肪油を水素と共に通過せしめ、不飽和脂肪油を飽和脂肪に硬化する方法を發明したのが、此れが硬化法の起原である。今日では此の硬化法は化学界の趣味ある問題として盛に研究され又た實績も十分に擧げられてゐる。脂肪はパルミチン (palmitine) $C_3H_5(C_{15}H_{31}O_2)_3$ 、ステアリン (stearine) $C_3H_5(C_{17}H_{33}O_2)_3$ 及びオレイン olein $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$ の混合物である。固形脂肪は多量のステアリンを含んでゐるが、液状脂肪になると比較的少量のオレインを含んでゐる。夫れで今は不飽和液状脂肪即ちオレイン及びオレイン酸に觸媒を用ひて水素を添加し飽和固形脂肪即ちステアリン又はステアリン酸に変化せしむるのである。



此の反應に依ると、884 キログラムのオレインは 6 キログラムの水素を吸収して 890 キログラムのステアリンを生じ、282 キログラムのオレイン酸は 2 キログラムの水素を吸収して 284 キロ

グラムステアリン酸を生ずるのである。以上の外、酸化物又は水酸化物等適當の觸媒を用ひて 600 至乃 700 度に熱したる管中に窒素と水素との混合瓦斯を 150 乃至 250 氣壓の下にて通して直接にアムモニアを合成するハーバー法 (Haber) のアムモニア合成法の工業がある、此等には何れも水素を多量消費せらるゝのであるから、此の方面に向て水素の利用法を講じたなら大に有利と思はる。

20. 摘要 以上述べた所の概要を摘記すれば次の通りである。

- 1) 水を電解して得た所の水素及酸素をして混合せぬ様にするには其電極間に隔壁を設け且つ電槽をして成るべく動搖せぬ状態にあらしめ、電解中は電流密度及温度の上昇等に注意を拂ふことは尤も肝要である。
- 2) 電解に依りて得た所の水素及酸素は工業的應用としては、種々あるが、就中水素は飛行船氣囊に充填せしむる爲め使用せらる、夫れは他の氣體に比し上昇力大なるが爲めである。例へば諸氣體の 1 立方メートルの上昇力を比較して見ると次の通りである。

水素	1.20 ^{キログラム}
石炭瓦斯	0.7 ^{キログラム}
水瓦斯	0.62 ^{キログラム}
水瓦斯分別蒸留に依る	

リンデ法不純水素 1.175^{キログラム}

水瓦斯石灰法に依る水素 1.18-1.19^{キログラム}

其他水酸素焔は金属の融接、切斷等に使用せらるゝと、又た油類の硬化法並に水素窒素の合成法に依るアムモニア製造に使用せらるゝのである。

第二 食鹽の電解に依りて製造する苛性ソーダ

21. 苛性ソーダの製造に就ての一般的要領

電氣化學の盛んでない今日より十四五年前までは、殆んど化學的方法で苛性ソーダを製造したものである。然るに現今は殆んど電氣化學的方法で盛に製造せらるゝようになつた、其源因と云ふものは品質の善良なると、價格の低廉なるとにあるのである。次にこれが電解に關する一般的要領を述べて置かうと思ふ。

食鹽を電解して苛性ソーダを製造するには乾式法と濕式法とあつて此れを又た次の如くに分類する。

乾式法.....熔融法

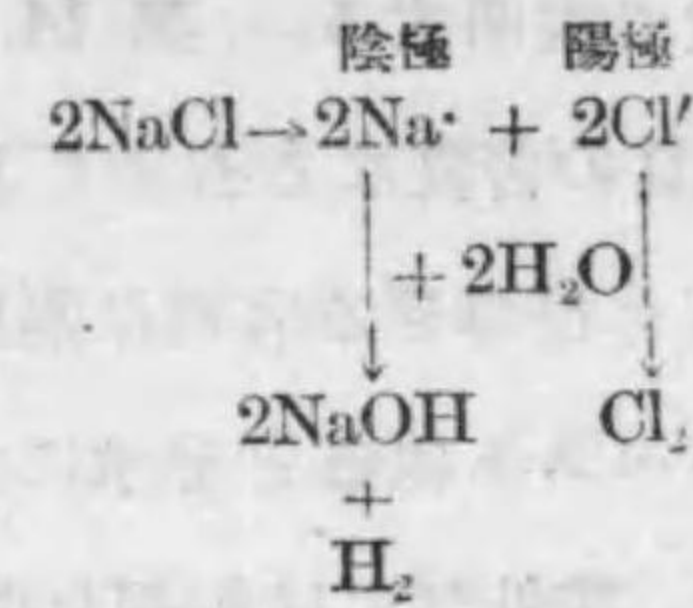
濕式法.....隔壁法

水銀法

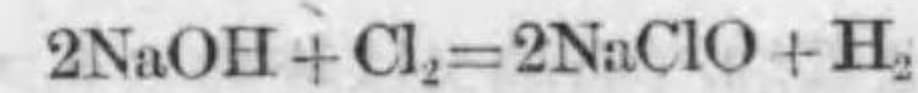
鐘形法

食鹽の溶液に電流を通ずると次の如く分解する譯であるけれども、其實は仲々簡短に行くものでない、即ち電解に依りて果成したるものが相互に混合するから此れが六ヶ敷しいのである。若し此

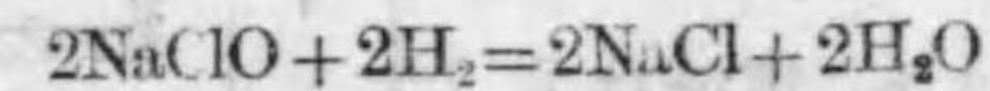
れが理想的に混合せないものであつたなら其製法が簡略で又た其電流能率が良くあるのである。



然るに陽極に發生したる鹽素は陰極に化生したる苛性ソーダに反應して次の如く變化する。



茲に化生したる次亞鹽素酸ソヂュームの量が1.5%以上になると電流能率が非常に悪くなり、90%のものが30%位に降下するのである。其理由は次の反應式に於て見る通り陰極に化生したる次亞鹽素酸ソヂュームが水素の爲め作用せられて、再び舊の食鹽を化生するから結局多量の電流を使用して食鹽より食鹽を合成すると云ふ實に馬鹿げたことをやる事になる。此れが爲め60%許の電流は無益に消費せらるゝ譯である。



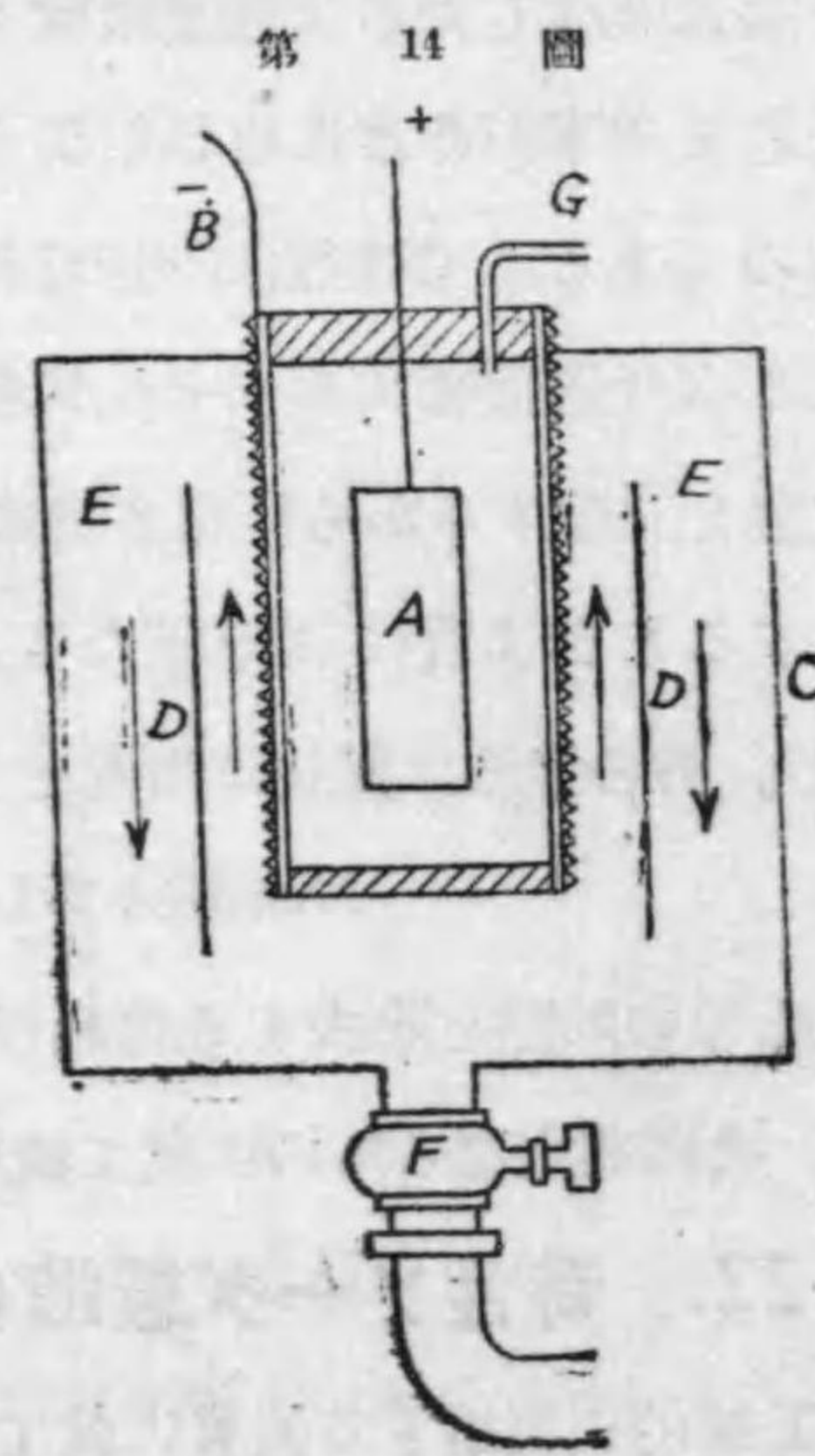
此等の缺點を除去する爲め種々なる装置を考案されてあるから、次に其主なるものに就て説明して見よう。

22. 苛性ソーダ製造の實驗的裝置

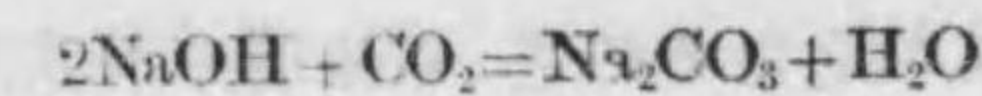
苛性ソーダを工業的に製造する装置に就て説明する前に、實驗室などに於て

實驗され得る簡易なる装置に就て説明しようと思ふ。前に述べて置た濕式法中の隔壁法 (diaphragm process) の (Townsend's diaphragm method) に就て説明する。第 14 圖の A は白金陽極 (白金がなかつたなら品質の善良なる石墨でよろしい) B は銅線の陰極で此内部に電解液を包容せる容器は隔壁の作用をなすものである、(セメントとアスベスト繊維とを水にて練り泥状物にしたるものを以て容器を作り、其外部には銅網を捲き 尙ほ其上に銅線を螺旋狀に纏捲したるものである。此容器の底部はセメントで固めるのである、斯くの如く製作したるものを完全に乾して後使用する。) D は鐵板、E は鑛油、(石油又は流動パラフィン油の類) F は苛性ソーダ液排出口 G は鹽素瓦斯導出管である。

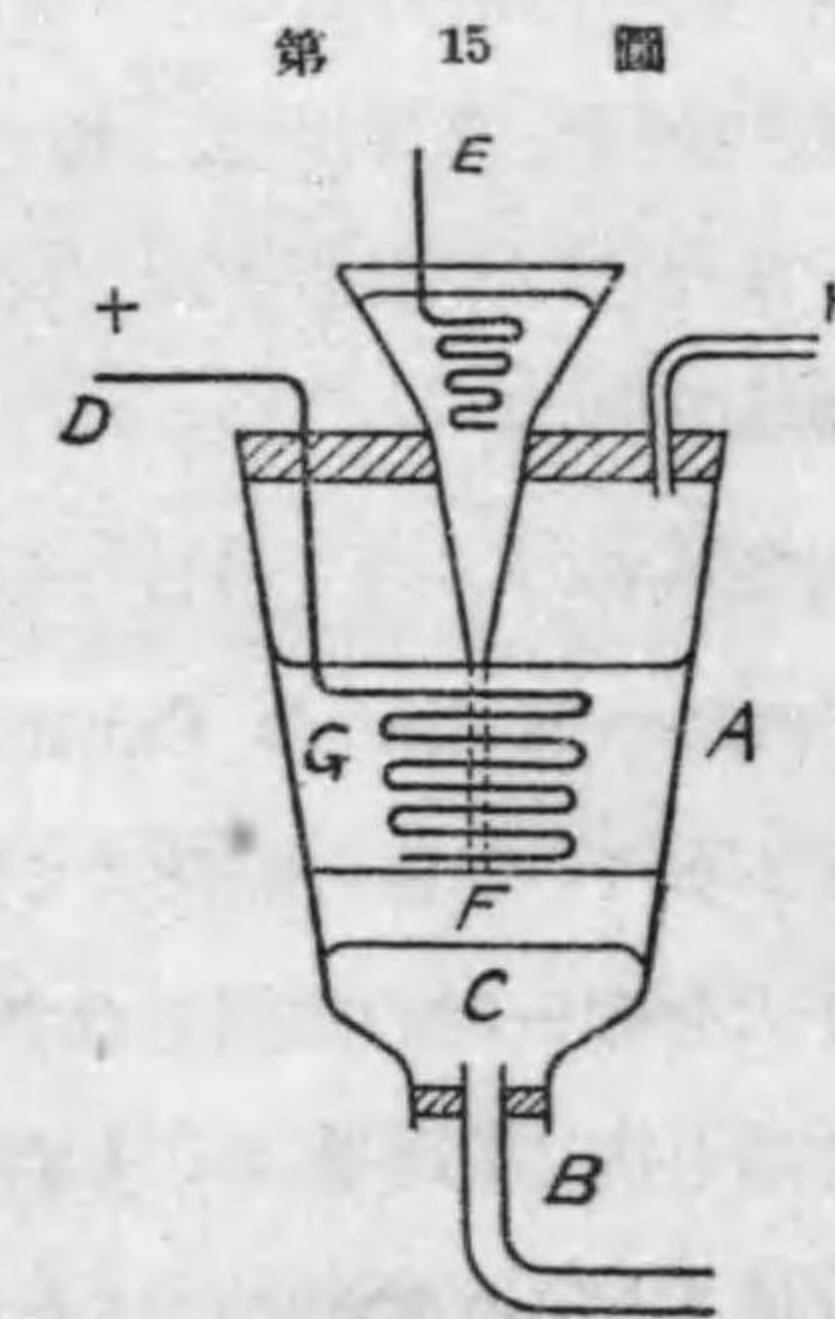
上記準備を整へた所で、電解液容器に食鹽の飽和溶液を入れて溶液が隔壁を透して外部に浸出したなら電流を通ずるのである。然る時は白金陽極より盛に鹽素を發生する、電壓は 4 ヴォルト、電流は 7 アムペア位に保て置けばよい。愈苛性ソーダ液が溜れば E なる鑛油を入れて苛性ソーダが空氣中より炭酸瓦斯(二酸化炭素)を吸入し



て炭酸化合物に變化するのを防ぐのである。



苛性ソーダの濃度は浸出速度小さくて、電流の強さを比較的大くする時は濃度 25% 位に達し得るけれども、電流能率は電流の強さ比較的小なる時良くて、電流の強さ大なる時に寧ろ能率が悪くなるのである。電流の強さ小なるときは其能率 90% 位になることは餘り困難でないのである。次には同じく濕式中の隔壁法である水銀法 (Mercury Process) の (Phodin and Solvay) 氏の方法に就て説明する。第 15 圖の A は玻璃製容器、B は電解生成物排出管、C は水銀層、D は白金陽極、E は玻璃製漏斗内にある水銀中の銅又は鐵陰極、F はクロロホルム、G は食鹽の飽和溶液、H は鹽素瓦斯排出口である。斯くして電解液に 4 ヴォルト 1 アムペア許の電流を通ずると陽極よりは鹽素を發生し、陰極よりは水銀が間斷なく滴下するから、電解の爲に析出したるソヂウムと化合して水銀合金 (amalgam) を作り、此の水銀合金はクロ、ホルム層を通過して水銀層に降下し、終に B なる排出管に至るのである、排出管から抽出したる水銀合金に水を加ふると直ちに作用して純粹な



苛性ソーダと水素瓦斯とを生ずるのである。此の方法に依る時は品質の善良なるものを得ると、電流能率が非常に良くて95%以上に達することがある。

23. 苛性ソーダの工業的製造装置 工業的製造装置には熔融法と、濕式法とあるが、熔融法に就ては後章電熱工業の部に於て説明することにし、茲には濕式法のみ就て説明することにした。

a) 水銀法。本法は陽極に石墨を、陰極に水銀を使用す、陰極にありてイオン状態を失ひ分子状態となりたるソーヂウムを水銀と合金せしめたる後、此れを分解して苛性ソーダを製するのである。此の方法に依るときは純粹なる苛性ソーダを得ると、同時に電流能率97%と云ふ極めて良好なる結果を得るが、水銀が高價であるから、固定資本に尠からざる金高を要する。此の方法を英國のカストナーケルラー會社 (Castner-Kellner) 及獨國と白耳義國とのソルベー會社 (Solvay) で採用して居る。

Castner-Kellner's Caustic Soda Plant. 本法は第16圖に示すが如く、二個の隔壁にて電槽を三室に區分し、其隔壁の下は約十六分の一吋の間隙を有する様装置し、其間隙には水銀を一樣に充填し置くのである。左右兩室には食鹽溶液を注入し石墨の陽極を挿入し、中央室には純水を注入し鐵を束ねたる陰極を懸垂するのである。電槽の外装底部の一端は固定せる臺の上に据へ付け置き、他端は側心車軸の上に安置されありて、此の車軸を一分間

に一回の別にて廻轉さすると、槽の一端は上下運動をなし水銀は左右に傾流するのである。斯くの如くして電流を通ずると陽極よりは鹽素を發生すると共に、陽極にソーヂウムを析出し水銀と合金してアマルガムを作るのである。然るに中央室の水がアマルガムに作用して苛性ソーダを分離すると共に水銀は舊の流動状態に復歸するのである。

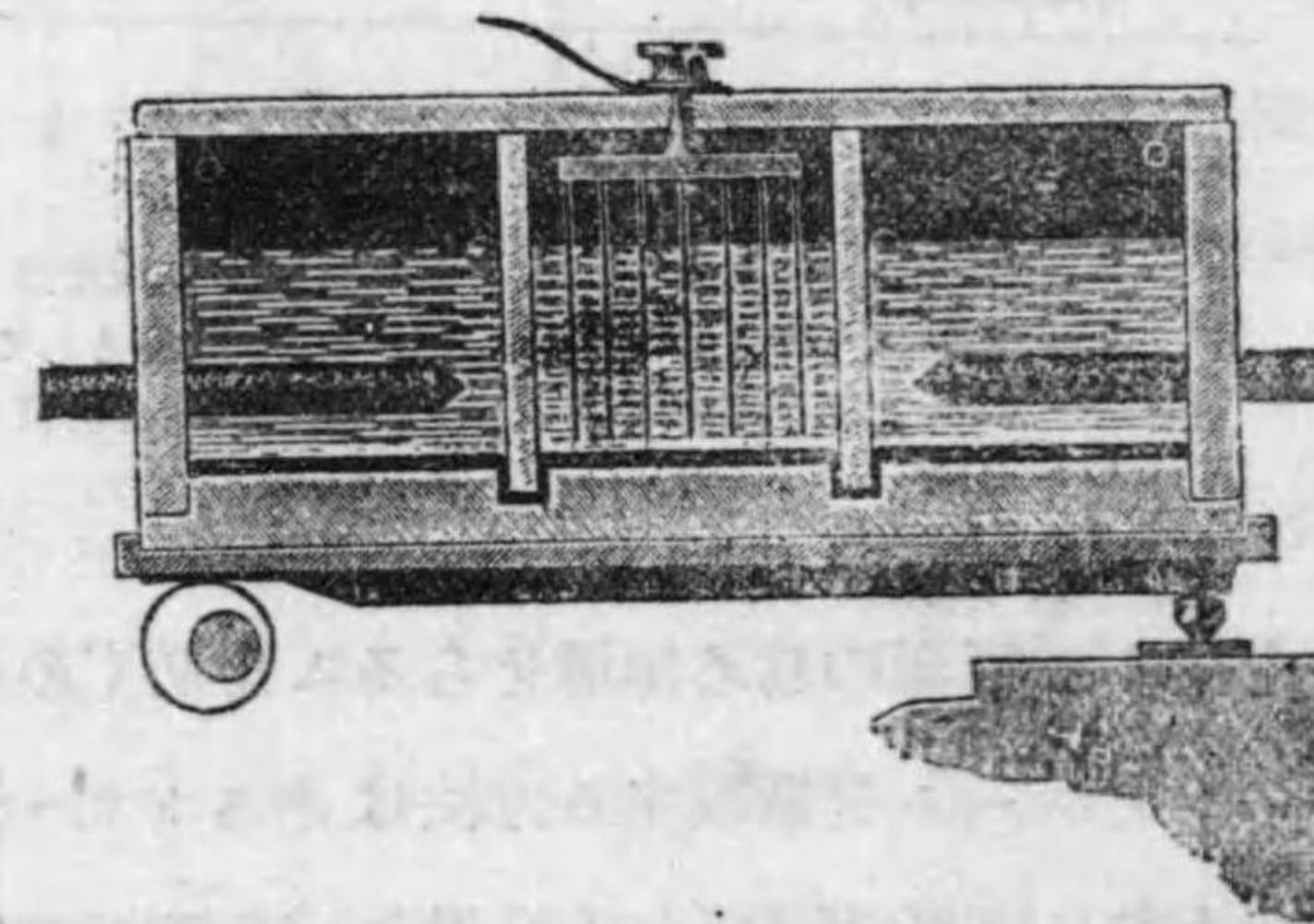
電槽の大きさは其設備に依りて異なるが、普通使用せらるゝものは高さ6吋幅長各4呎位のものである。而して此設備では一日に65ポンドの食鹽を電解して44ポンドの純苛性ソーダと、40ポンドの鹽素とを收得

することになつて居る。24時間作業で1馬力にて苛性ソーダ12ポンド鹽素10.8ポンドを製造し得る。

而して其品質は約1%の食鹽を不純

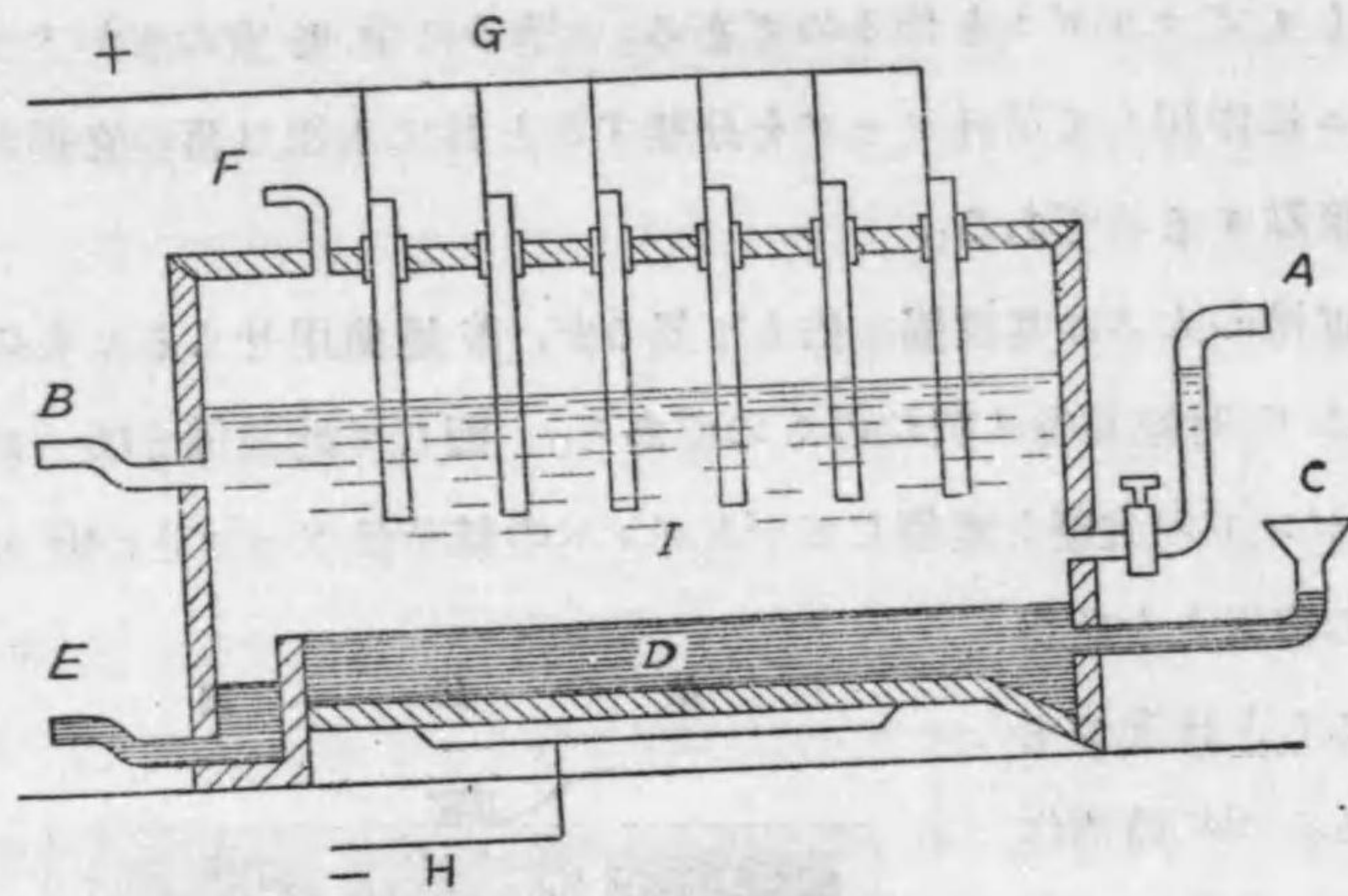
物として含有しあるのである。本圖に示したる電槽では底部に使用する水銀量は約150ポンドで足るのであつて、水銀が陰極としてあるときは電流密度は水銀面1呎平方で110アムペア電壓約4ヴォルトを要するのである。

第 16 圖



Solvay's apparatus. 本法の電槽は第 17 圖に示すが如きものであつて石盤石又は鐵板を以て作り鐵製のものは其内面にセメン

第 17 圖



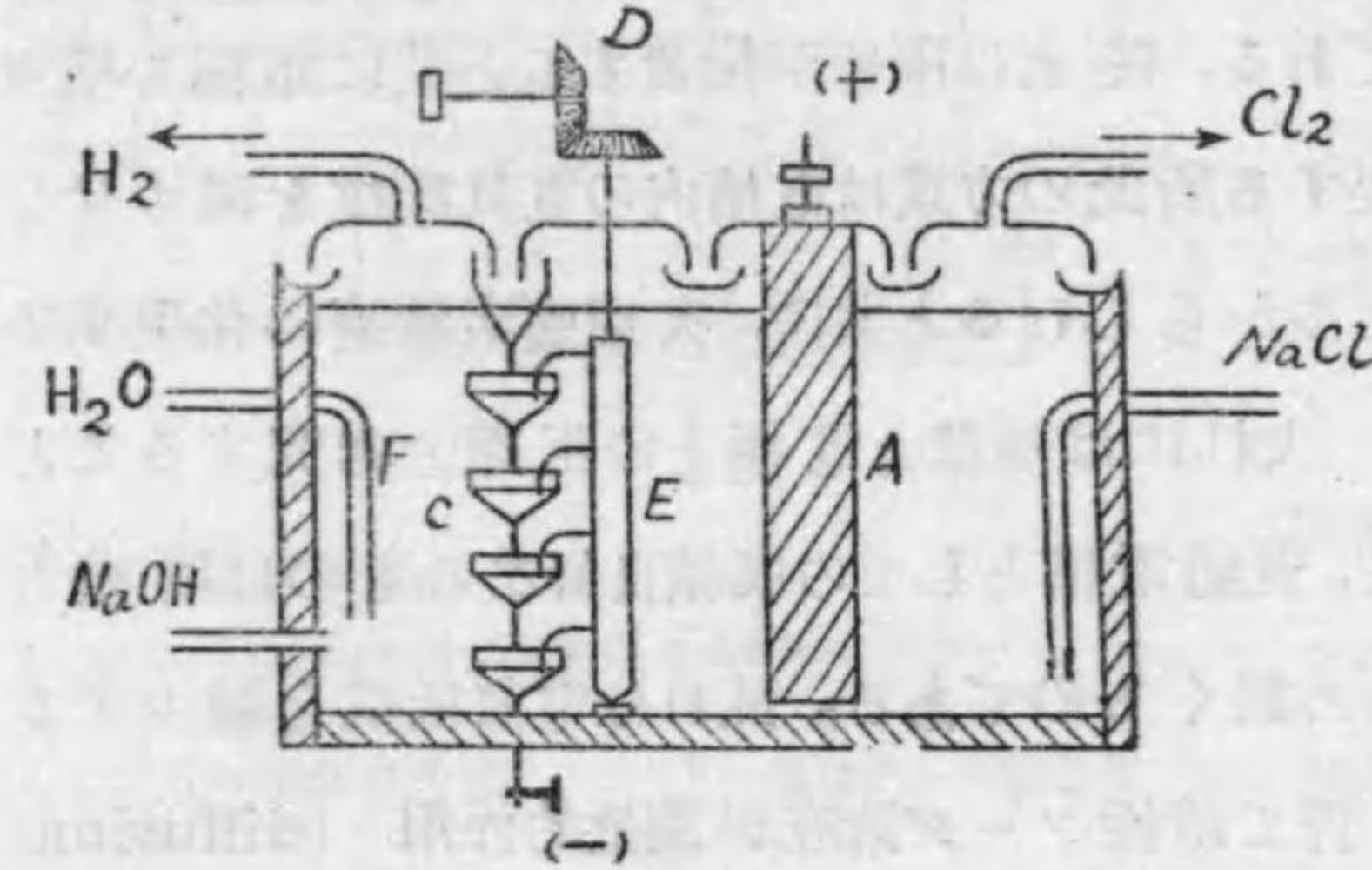
- | | |
|------------|-------------------|
| A=食鹽溶液注入口 | B=食鹽溶液流出口 |
| C=水銀注入口 | D=水銀、陰極として槽内にあるもの |
| E=水銀合金の流出口 | F=鹽素瓦斯導出口 |
| G=陽極 | H=陰極 |
| I=食鹽溶液 | |

トを塗りて鹽素の爲め作用せらるゝを防ぐのである。水銀合金中のソヂウムを攝取する方法はカストナー法と異つて居る。電槽の上部には炭素陽極を入れ置き、下部には水銀を入れ置て陰極の働きをするのである。食鹽溶液は水銀の上に注入し置て電解すると鹽素は陽極面より發生し、ソヂウムは水銀と合金して一種の合金を作る。圖中右方より水銀を注入すれば水銀は次第にソヂウムと混合して輕き部分なる合金は表面に浮ぶと共に、漸次

に左方に押出され水銀合金のものが最も多く集積するようになる。此合金を別器の水に入れて苛性ソーダを製するのである。此方法は電槽の全部を動搖する必要がないから、其構造は極めて簡單なるものでよいが、此の方法に依るときは可なり多量の水銀を運搬するに多くの動力を要すると、多量の水銀を要するとの欠點がある。

Wildermann's apparatus. 本法は第 18 圖に示すが如き装置

第 18 圖



のものであつて A なる陽極は石墨の合劑 (バラ護謨 57% 硫黄 33% 細末石墨 10% より成れるものを

中空鐵管の周圍に塗布したるもの)である、C なる陰極は水銀を漏斗内に充填し置きたるもので D なる齒車装置に依りて傳導せらるゝ動力に依り E なる攪拌機は漏斗内の水銀を攪拌し、陽極より移送し來れるソヂウムをして水銀と合金せしむるのである。斯くして此の合金は F なる槽の側に移送せられ、F 中の水と作用して苛性ソーダを製するのである。本法に依るときは水銀極表面積 10 呎平方毎に 300 乃至 700 アムペアの電流 5 乃至 8 ヶ月

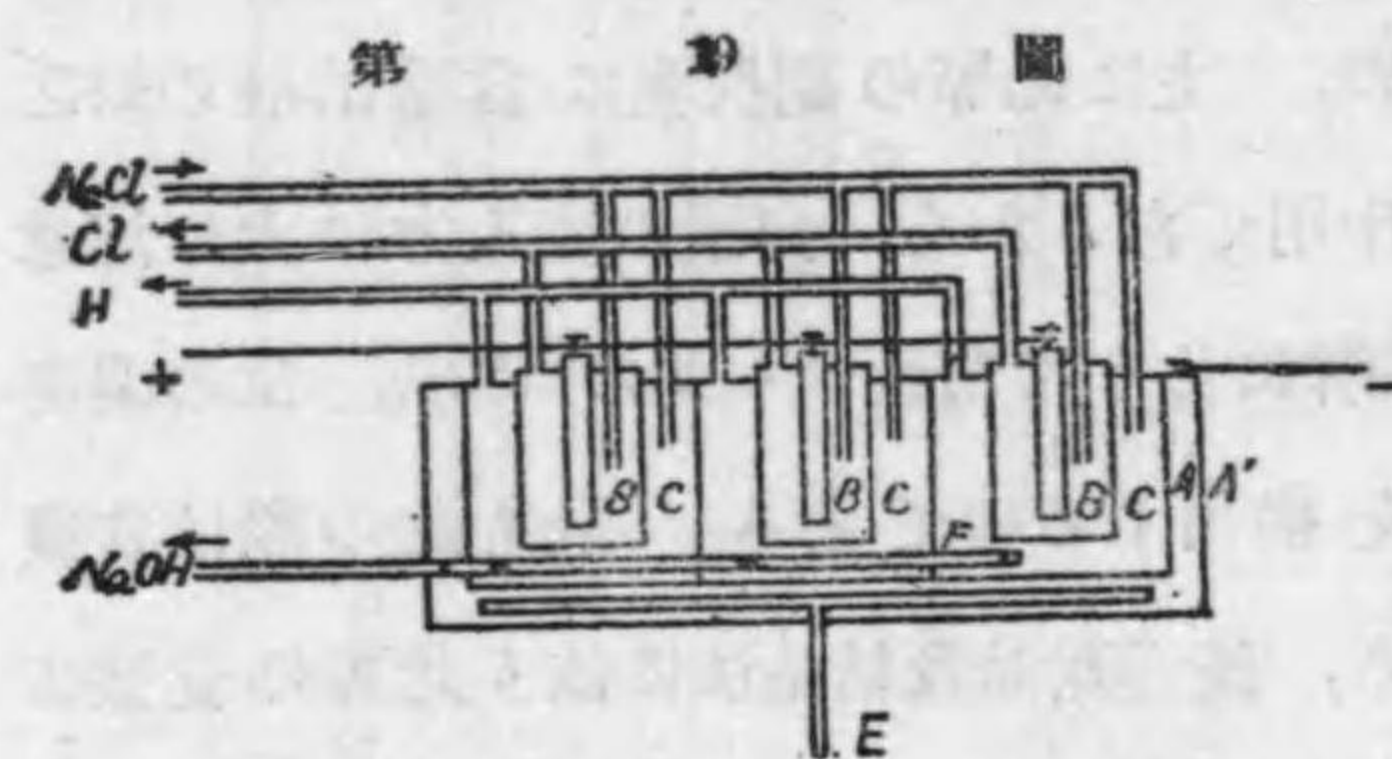
トの電圧で足るのである、若し電流を 110 アムペアにすれば電圧は 4 ヴォルトにて足るのである。水銀面 1 呎平方毎に 330 アムペアの電流を使用し総電流 6000 アムペアに達する設計の電槽は一晝夜に苛性ソーダ 440 封度鹽素 400 封度の生産能力を有してゐる。

b) 隔壁法。本法の構造は大概相似たるもので、其隔壁の種類に依りて各特徴を有してゐる。今此の隔壁を分類して見ると隔壁縦置式と、隔壁横置式とある、前者は隔壁が縦置すると共に電極も縦置するのである、後者は隔壁が横置すると共に電極も横置するのである。要する所此の方式は電槽内の電気抵抗を減少せしめて電流の消費を少からしむると共に、次亜鹽素酸鹽の化生するを防ぐのである。夫れには隔壁と電極との距離を考究することが尤も肝要なので、普通電槽としての成績良好なるものは隔壁と電極と相密着せしめ置くものである。此れは電気抵抗を減少する目的に能く適ひ、併て苛性ソーダ溶液が彌散的作用 (diffusion) に依りて陽極液内に擴散するのを防ぐことが出来るのである。尙ほ陽極液と陰極液との落差の關係を調べて置くことは本工業に於て尤も大切なるものである。例へば陽極液が隔壁を滲出して陰極に來る速度が大なれば苛性ソーダの含量は減少するも電流能率は良好なるのである。夫れて苛性ソーダ含量の多きを要求する場合は落差を小にし、陽極液の滲出速度を小ならしむることが必要である。此場合陰極液が陽極液の方に擴散する程度が増大し易き

が故に次亜鹽素酸鹽を多量に化生せしめて電流能率を降下せしむるから此れは大に注意せんければならぬのである。

隔壁縦置式に依る製造法の主なるもの一二に就て説明すれば次の通りである。

Stroof's apparatus. 本法は佛國の La-matte bei Compieme. 獨國の G. Griesheim-Electron 社及 Allgemeine Electricität Gesellschaft 等て採用されてゐる。電槽は第 19 圖に示すが如き装置で

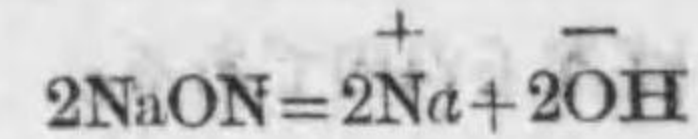


A = 鐵槽を兼ねたる陰極
 A' = A 鐵槽の外部を圍繞せる鐵槽
 B = 陽極
 C = Stroof 氏の隔壁
 E = 水蒸氣注入管
 F = 苛性ソーダ抽出管

あつて、電槽は鐵板にて作られ其中を鐵板にて數個に區劃して陰極の働をするのである。其中には Stroof 氏のポートルメント製の隔壁を挿入し、其隔壁

の中央には夫々陽極を挿入し、其陰陽兩極は並列に連結せしむるのである。此電槽の外部を鐵板にて圍み水蒸氣を通じて陰極槽を温むるの用に供する。斯くの如く装置したる後、陽極槽に食鹽の飽和溶液を其容積の約四分の三迄で充し、陰極槽にも少許の溶液を入れ置て電解を始むる。電圧は 4 ヴォルト電流は 100 乃至 200 アムペア(毎平方米に付)にて足るのである。而して陰極には水素及苛性ソーダを生じ陽極には鹽素が発生する。然るに茲に生成し

たる苛性ソーダが再び電解されて

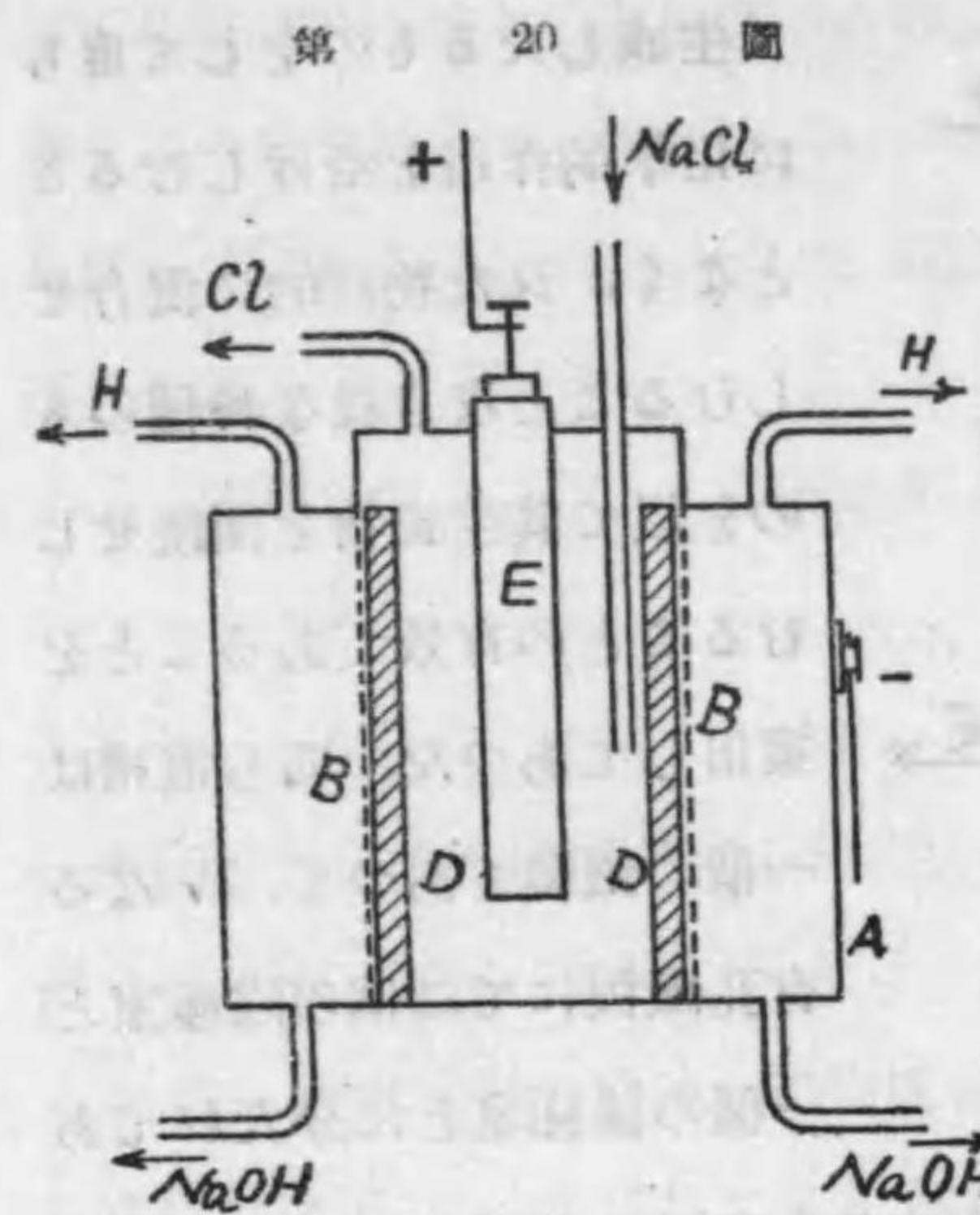


となり陰極には $2\text{NaOH} + 2\text{H}$ を生じ陽極には $\text{H}_2\text{O} + \text{O}$ を生ずることがある。要するに此の如き副反応は水の分解に基因するものであつて、此等の作用は甚だ有害なるものである。何んとなれば茲に生成したる發生機の酸素は甚だしく炭素電極を腐蝕し炭酸を發生せしむるようになる。夫れて此副反応を生ずることなき様注意せんければならぬ。主に此等の副反応は食鹽溶液の缺乏に近くなつた時に起る作用であるから、食鹽の注入方に大に注意せんければならぬ。電解に依りて苛性ソーダの 10% 位の濃度のものを得たならこれを排出するのである。最も此の際は食鹽の混入は免れぬのである、後で煮詰及結晶法に依り此等の食鹽は分離することが出来る。何んとなれば食鹽は苛性ソーダの濃厚溶液に溶解せんから比較的容易に分離し得るのである。又た鹽素は隔壁を透して擴散することがあるから苛性ソーダ中には少量の鹽素酸鹽を混入することがある。

Allgemeine Electricitat Gesellschaft では本装置に依り 33 000 馬力を使用して年産額 70 000 000 キログラムのアルカリを製造して居るのである。

MacDonald's apparatus. 本法の電槽大さは種々あるが普通使用されてあるものは高さ 1 呎幅 1 呎長さ 2 呎位のものである。其構造は第 20 圖に示してあるが如きもので、圖中 A は

鐵製容器で、B なる有孔鐵板に連結し陰極として働作するのである、B の背面には D なる隔壁があつて、A なる容器を三室に區

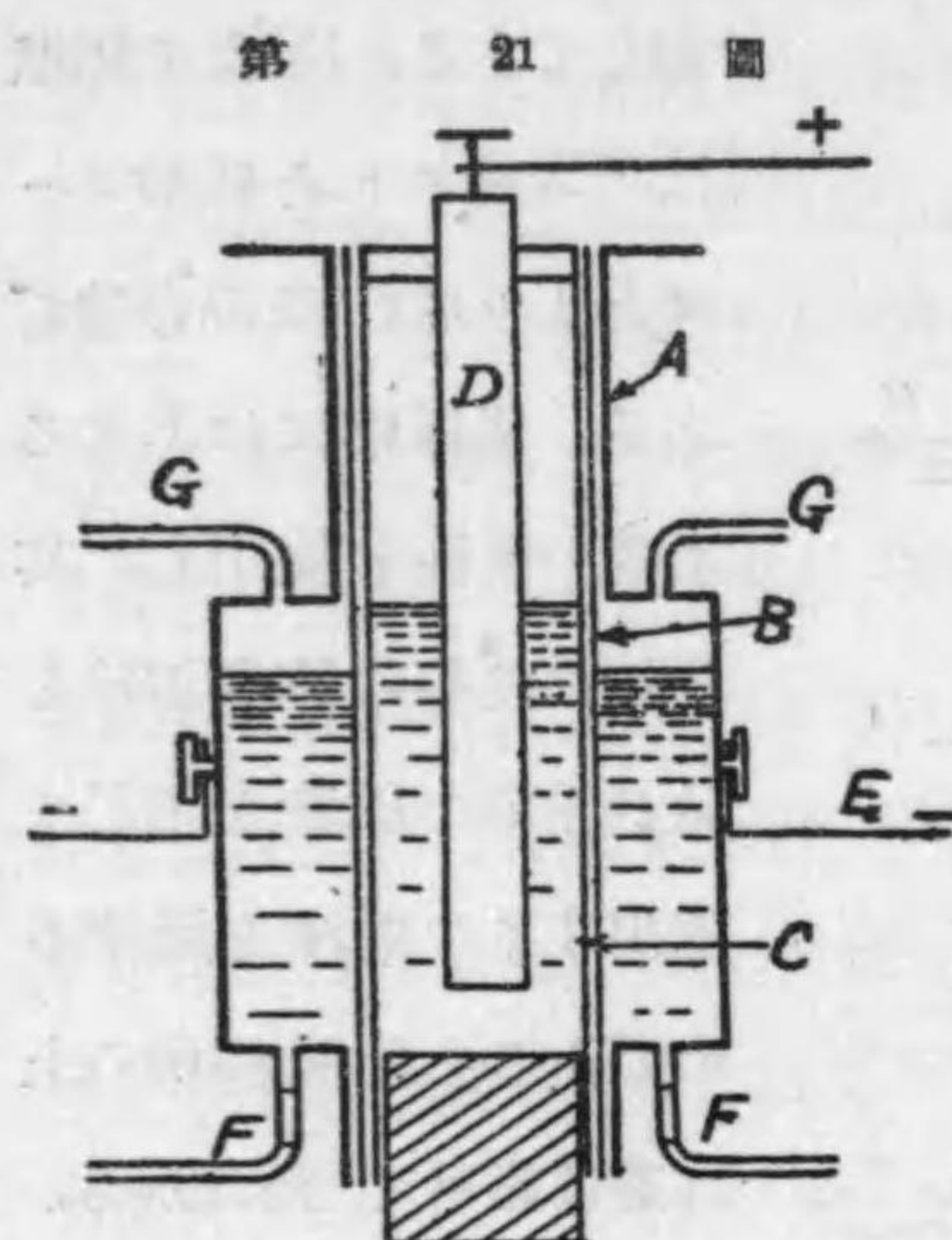


劃してある、D なる隔壁はアスベストと硅酸ソーダとより成れる混合物である。陽極槽には E なる石墨の陽極を使用し、其中には食鹽の飽和溶液を入れ溶液が隔壁を通じて滲出するや電流を通ずるのである。此陽極槽の上部蓋は鐵材であるから、鹽素に作用せらるゝを防

ぐ爲め特に其内面にセメントを塗着してある。電壓は 4 ヴォルト電流は 420 アムペアで足るのである。此の装置では 24 時間に苛性ソーダ 30 ボンド鹽素 28 ボンドを製造し得る事になつてゐる。

Townsend's apparatus. 本法は Hargreaves 氏 Bird 氏の方法に改良を加へたるもので、此方法の要旨は陽極室より滲入したる液の電解に依り生じたるアルカリ液をして再び電解せしめざる爲め炭酸瓦斯を通じて炭酸アルカリに変化させると云ふのだ。此れは誠に製造工業として不得策極まる操作である。何んとなれば價の高きものを變化して價の低き炭酸鹽を作ると云ふのであるか

ら、夫れてタウンセント氏は此等の缺點を改良する爲め第 21 圖に示したるが如き装置を考案されたのである。其要旨は陰極に於



て生成したるものをして直ちに化學的作用を受けしむることなく、又た物理的に混合せしむることなき様な特種のものをして其生成物を圍繞せしむることの有効であることを案出してあつた、即ち電槽は一個の鐵製であつて、B なる有孔鐵板にて二個の陰極室と一個の陽極室とに分れてあ

る、陽極は D なる石墨で、陰極は有孔鐵板の内面にアスベストセメントより成る C なる隔壁を塗刷しありて外圍の鐵槽と連結されてあつて陰極として働き居る。陽極室中には食鹽溶液を入れて有孔鐵板の外部に溶液が滲出するに及んで、電流を通ずるのである。陰極室には石油を充滿し置く然るに兩室にある兩液は比重の差があるから兩液が水平面同一であつても、常に壓力は陽極より陰極に向ひて壓出し食鹽溶液は隔壁を通じて陰極室に滲入するようになつてゐる。夫れて電流を通ずると陰極室に集れる食鹽溶液は電解されて苛性ソーダとなる。其反應の速度は電流の強さに依るものであつて、電流が強ければ其析出する所のアルカ

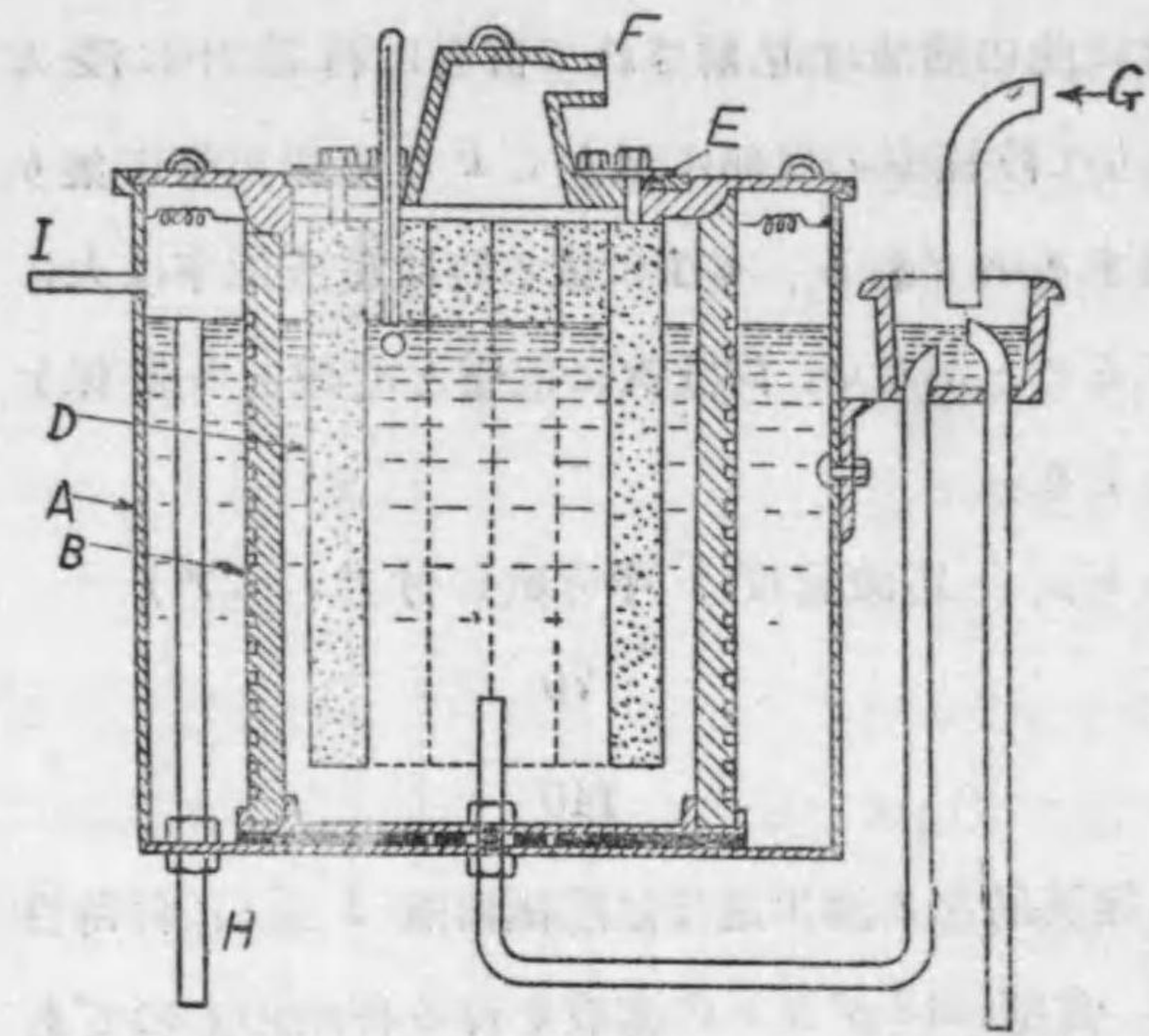
リ量も從て増加する、而して食鹽溶液の隔壁を通じて出づるや直ちに滴下するが故に此の滴流は電解されて直ちに石油中に浸入し、比重の差に依りて陰極室の底部に至りて F なる排出管に集り徐々に外部に流出するのである。本法に依る時は電流能率は大に良好で 90% を下ることがない、尙ほ次に電壓と電流との關係を示して置くことにする。

電壓(ヴォルト)	電流密度(1 平方呎に付アムペア)
3.5	70
4.7	140

本法に於て尤も經濟的なる滲出速度は陰極溶液 1 立に付苛性ソーダ 150 グラム、食鹽 213 グラムの溶液を得る程度のものである。若し電流密度を増加し滲出速度を減少せしむれば、陰極溶液 1 立に付苛性ソーダ 250 グラム、食鹽 140 グラムの割合のもの迄高上せしむることが出来る。本法の裝置で現今盛に作業しつゝあるものは澤山あるが、其中でも米國のナイアガラ附近の Hooker Electrochemical Co. は尤も盛大なるもので 5000 アムペアの電槽 52 個 4000 アムペアの電槽 21 個を使用して居る。

Canadian Salt Co. の Plant. 本設置は 1911 年以降 Canadian Salt Co. にて使用しつゝあるもので、其構造は第 22 圖に示す通りである。本電槽は Gibb type の變形體と云ふべきもので、圖中 A は鑄鋼で製したる容器である、B は隔壁でアスベストの合成物から作られてある、其隔壁は底部に接近する程厚くなる、

第 22 圖



陰極は隔壁の周りを套状に置かるゝ、陽極は炭素棒の中空状のもので作られてあつて、電槽の上部蓋の E なる所で支へられてゐる。又其蓋の上部には瓦斯出口 F がある

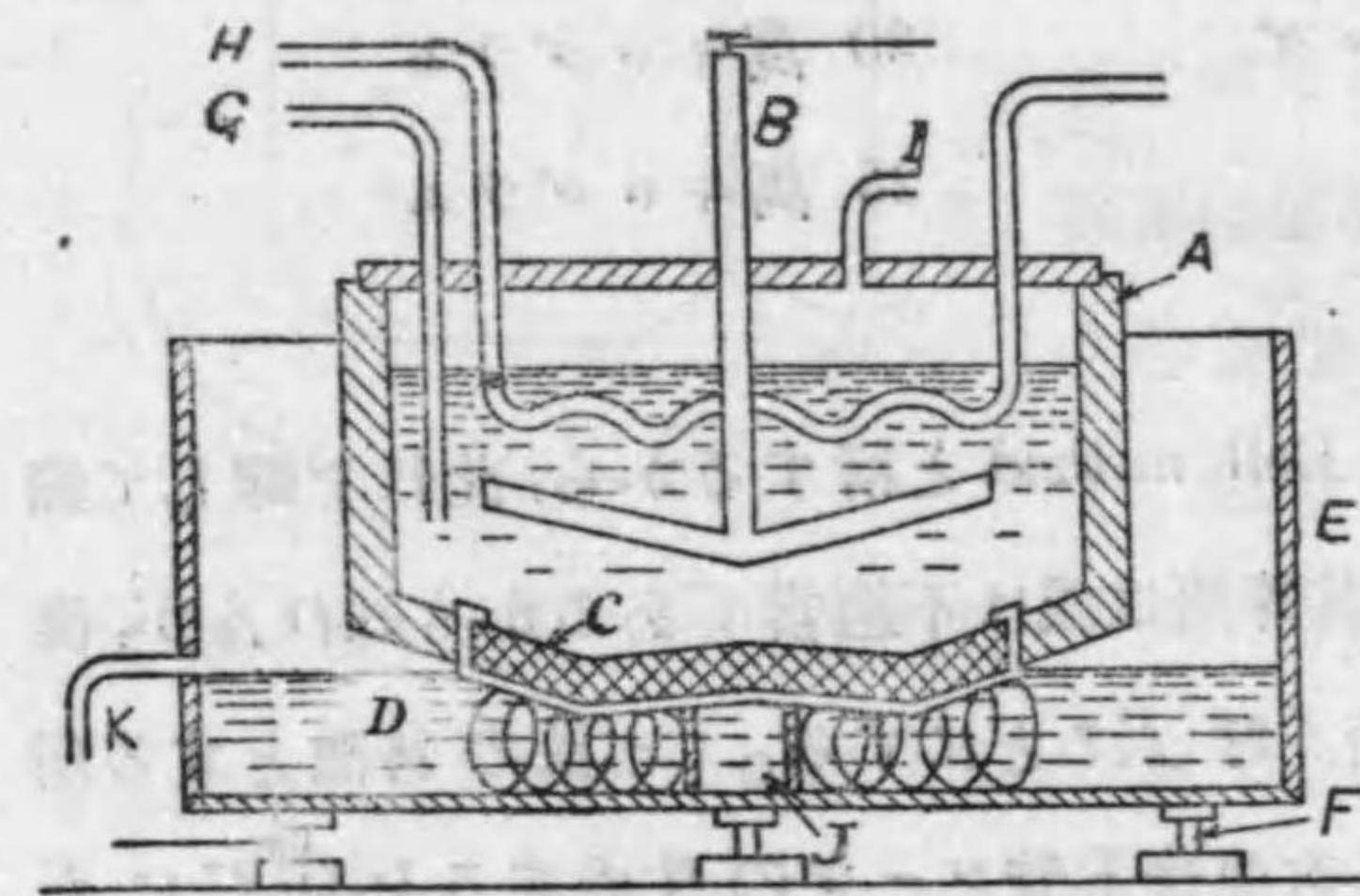
る、G は食鹽溶液の注入管、H は苛性ソーダの抽出管、I は水素の排出口である、斯くの如くして陰極室に於て生成したる苛性ソーダは真空罐蒸發機 (Vacuum pan evaporator) にて凝縮して純苛性ソーダを製造する。陽極室に於て生成したる鹽素瓦斯は漂白室 (bleaching chamber) に誘導せらる、漂白粉を製造する爲め水酸化石灰に作用せしむるのである。Sandwich の設備は 256 Gibb Cells より成り (8 列より成り各列は 32 電槽より成るもの) 550 kW Westing house generator (210 ヴォルト, 2500 アムペア) を以て作業しつゝある。各槽は 7 ヴォルト, 312 アムペアを消費して居ると云ふのである。

隔壁横置式 本法に依るときは陰極液中に生成したる苛性ソー

ダが隔壁を透して陽極液中に滲入するを防ぎ、併て電流の流通する方向と液の浸入する方向と相一致するの特徴がある。然れども本法に依るときは苛性ソーダ液の濃度は縦置式のよりも低度のものである。

Billiter-Siemens's apparatus. 本装置は Siemens & Halske 會社が特許権を有する改良式のものである。其構造は第 23 圖に

第 23 圖



示せる通りて、A なる鐵函の内面はセメント塗を施したるもので、此れに陽極液を入れ、B なる陽極は石墨を使用し、其下には C なる隔

壁を置いて D なる鐵格子の上に支持し置かるゝ、E なる陰極槽を T 字型の F なる鐵脚にて支持せられて鐵格子に連結されてある。今陽極槽中に食鹽水を G より入れ、H なる磁器管に湯又は蒸氣を通じ 70 乃至 85 度に熱する、上部の蓋には I なる管を設け鹽素を誘導するのである、C なる隔壁の下部には停滯するを誘導する爲めの j なる導管がある、又た k なる苛性ソーダ排出口は隔壁の下面が陰極液にて浸さるゝ程度の高さの所に設けてある。上記の要領で作業するには電壓は 3.6 ヴォルト、電流は陰極

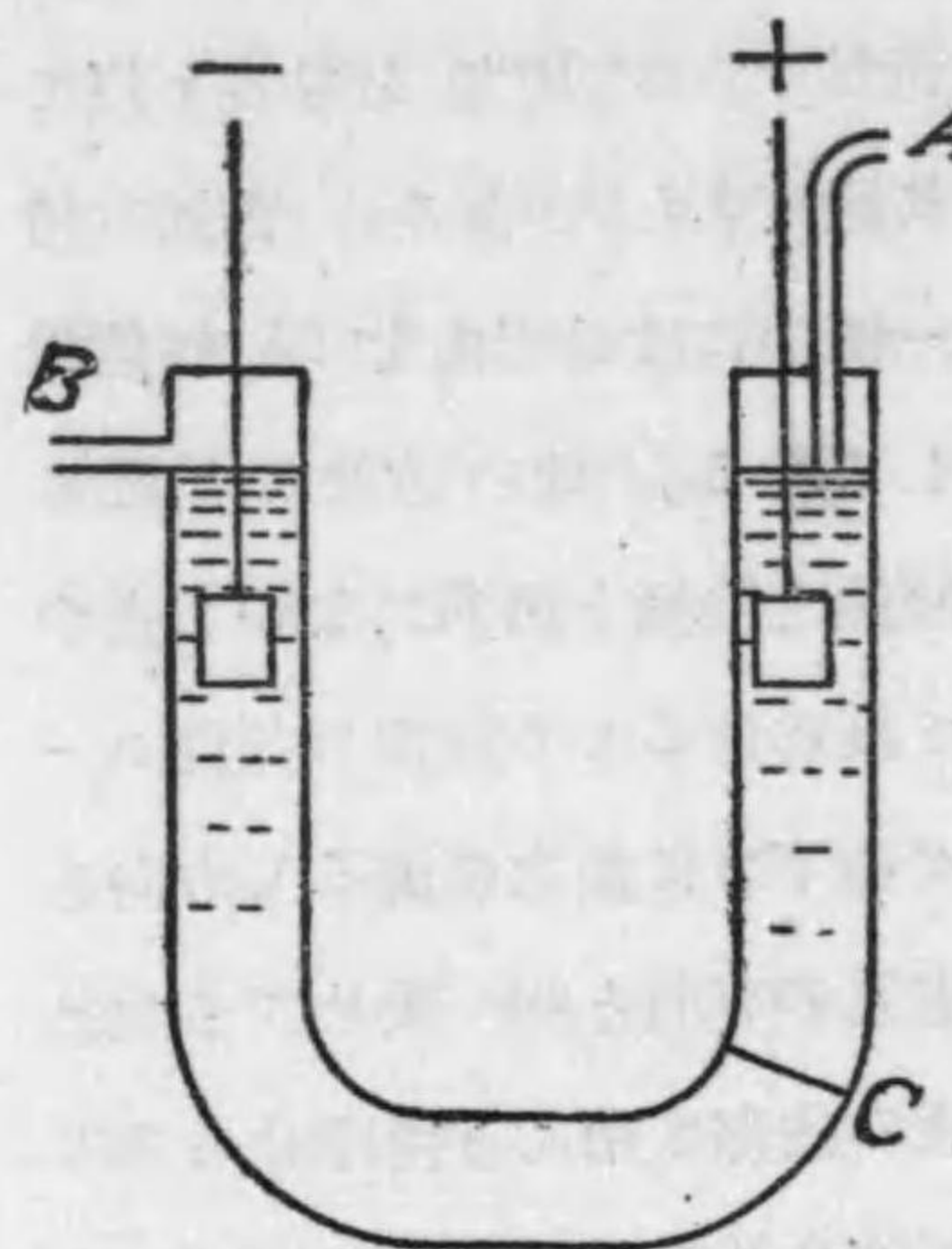
面即ち隔壁面一呎平方に付 45 アムペアにて良好なる成績を収むることが出来る。然るときは 1 立の陰極液中には 130 グラムの苛性ソーダを含有するものを得る、此の作業中陽極液が苛性ソーダを有するときは陽極である石墨を損傷することが甚しくあるから、時々鹽酸を加へて中和することが尤も大切である。Ascherleben カリ工業會社では電槽一個に付 200 乃至 300 アムペアのもの 13 個を使用し年産額

苛性ソーダ	30 萬キログラム
鹽素	25 萬キログラム

を製造してゐる。

C. 鐘形法 原名で Bell method と稱するから、此れを譯して鐘形法と云ふのである、其譯語は或は不適當であるかも知れんが、從來よりの慣例に倣ひ斯く呼ぶことにする。本法の特徴とする所は隔壁を使用せずして次亞鹽素酸ソーダの生成するを防ぐにある。夫れには陰極に於て發生する水素の攪拌作用に依り、アルカリ液の陽極に驅逐せらるゝを防げばよいのである。然れども本法に依るときは苛性ソーダの含有量は他の方法に較べ一般に少ないから、苛性ソーダを抽出する爲め多量の燃料を要すると云ふ缺點がある。工業的製造法を説明する前に鐘形法の實驗的装置に就て其大要を説明することにす。第 24 圖の如き U 狀管を取り此れに食鹽水を入れ其兩肢管に電極を挿入し電解すると、陰極肢管は水素を發生すると共にアルカリを生ずることは既に説明して

第 24 圖

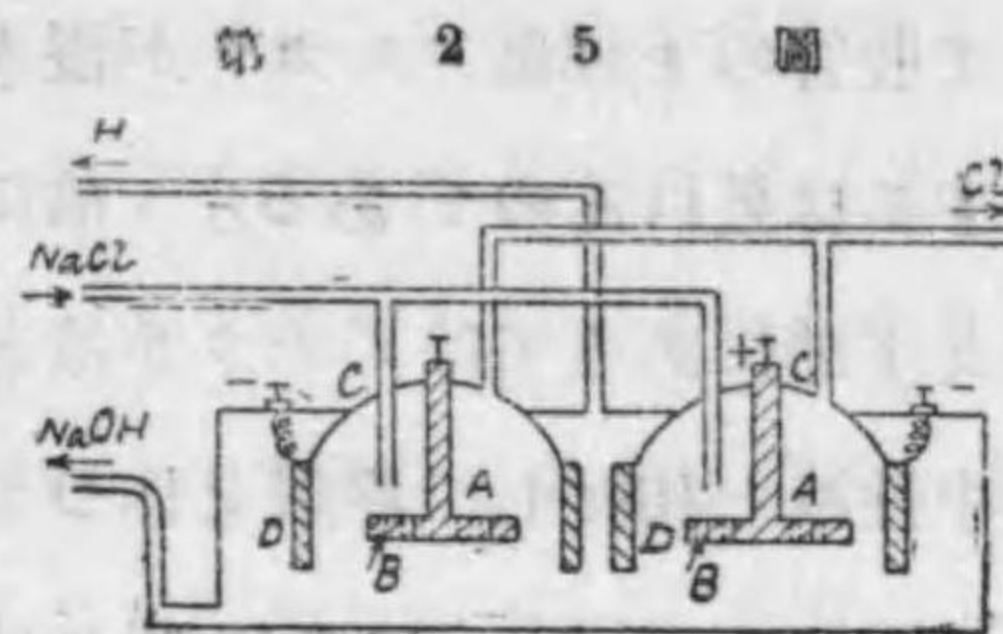


ある通りである。然るに水素の發生すると共に攪拌作用に依りて肢管の下部迄アルカリが混入するは免れんのである。故に其下部にありてはアルカリ液と中性液と相接して界限を作つて居るのである。然るに陽極肢管は鹽素を發生すると共に此の鹽素は溶解して鹽素液と中性液との界限を呈出するようになる。換言すれば U 狀管中の溶

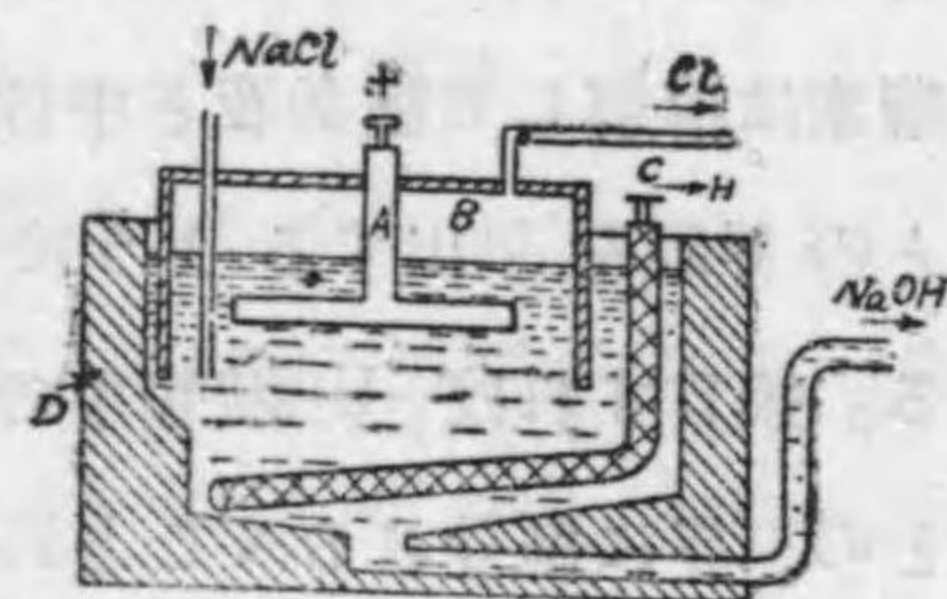
液はアルカリ液と中性液と鹽素液との三界に區分さるゝこととなる。然るにアルカリの水酸イオンは電解の進捗すると共に陽極に向つて移動するようになるのは此れ又た免れん所である。故に漸次に此の傾向が顯著になれば食鹽液を一方から注加すると共にアルカリ液を他方から抽出することは必要である。其抽出方の速度に依つてはアルカリの界限を或る局部に留め隔壁を使用したると同一の成績を収むることが出来るのである。

Aussig's Apparatus. 第 25 圖に示せる A なる T 形陽極は炭素で夫れには B なる多數の小孔があつて極板の下面に發生する鹽素が小孔を通じて上部に浮出する、C は鐘形の鐵板で其内部には鹽素の爲め作用されないようにエナメルを塗てある、而して

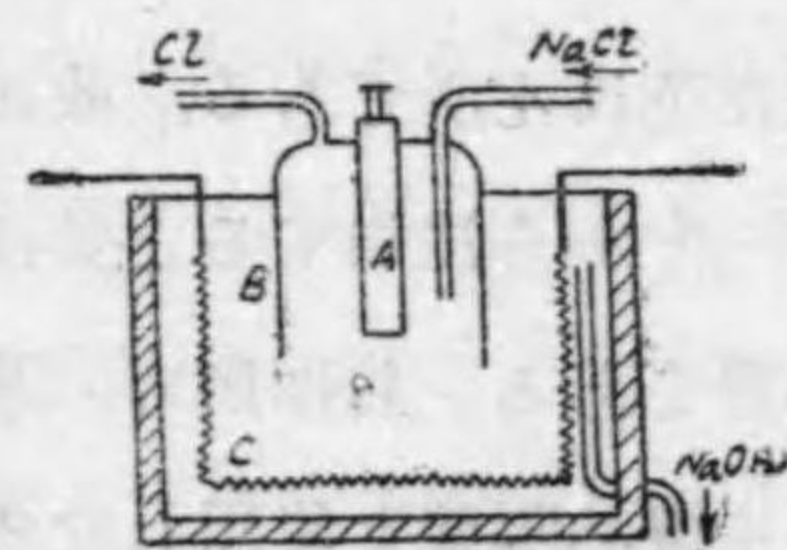
其下端の周囲には D なる鐵板を捲付け陰極としてある。電壓は 3.5 ヴォルト、電流能率は約 85% 苛性ソーダ 10% を得るを以て



第 25 圖



第 26 圖



第 27 圖

其適度としてある。普通電槽一個中には鐘形極を 25 個使用してある。此の方法の缺點は陽極と陰極と直角になつてあつて液の流るゝ方向即ち苛性ソーダの下方に漸次に流るゝ方向と電流の方向と相一致せざる爲め液の内部は殆んど攪拌せらるゝが如き状態を呈して苛性ソーダが陽極に接近することの機会が多くなるのである。夫れて第 26 圖に示せる如き装置のものを使用すれば其缺點を防ぐことが出来る。圖中 A は炭素陽極 B は鐘形鐵板 C は鐵網陰極である。本法は液の流るゝ方向と電流の方向と相一致するから第 25 圖の装置に比するときは大に良好なる成績を得るのである。

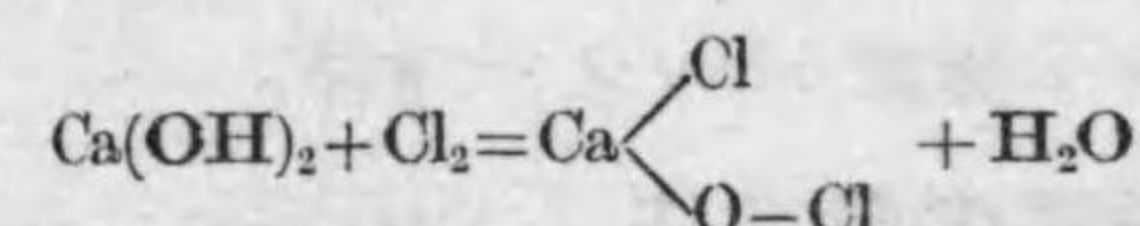
Billiter-Leykam's apparatus. 本法は水素の爲め液が攪拌せられ、電流能率低減するのを防ぐことを考案したのである。第 27 圖の A は陽極の T 形石墨で、B なる鐘形鐵の内に保持せられて

ある、C は陰極の鐵棒で少しく斜に置かれ、其周囲はアスベスト布にて管狀囊に作製したるもので覆ふてあつて、陰極より發生する水素は液中に浮出することなく、此の囊を通過して外部に誘導せらるゝようになつて居る。液温は 85 度迄に上昇し得る様設計されてある。而して外装は D の如く石材の類を以て作造せられてある。本法に依る時は電流能率は甚だ良好で 95% 以下なることはない、電槽の大きさは種々あるけれども普通使用されて居るものは高 4 呎幅 4 呎長 20 呎電壓は約 3.1 ヴォルト、電流密度は 60 アムペア (1 平方呎に付) である、而して 24 時間の生産額は苛性ソーダ 100 ポンド鹽素 89 ポントである。

24. 電解鹽素の利用法 前に説明した通り苛性ソーダの製造装置は種々あるけれども未だ全く電気アルカリ法が普通化学法を壓倒するに至らぬのである。其理由は副産物である、鹽素の處分に窮してゐるからである。現今これが利用法として種々考案されてあるが其主なるものは漂白粉、鹽化錫、鹽酸、鹽化硫黄、四鹽化炭素、四鹽化アセチレン、三鹽化エチレン、クロ、ホルム等である。此等とて餘り大なる設備の下に製造されて居らない、然らば此等の鹽素を大氣中に放棄したならば如何であるかと云ふに、其害毒たるや實に大なるもので動植物の枯死するに至るを見るのである。鹽素利用法を尤も有利に講究するてないと到底電気アルカリ法がアルカリ工業を獨占することは困難である。現在行はるゝ鹽素の處分法では電気アルカリ法の産出し得る最大限度は

世界アルカリ全額の約2割弱に當つて居る、其大部分はアムモニアソーダ法である。我國に於て電気アルカリ法を盛に實施したいならば差當り鹽素を利用して漂白粉を製造する事を考に置かねばならぬ。然るに我國に於ての漂白粉の需要は15 000 000 ポンドで其價格は約860 000 圓になつて居る、其他刻下の有望なる利用法は鹽化硫黄の製造であると思ふ。次に此等二三の有利なる方法の装置に就て説明して置かうと思ふ。

a. 漂白粉の製造法 電解に依りて得たる鹽素を消石灰に吸収せしむるときは次の反應を呈して漂白粉を得るのである。



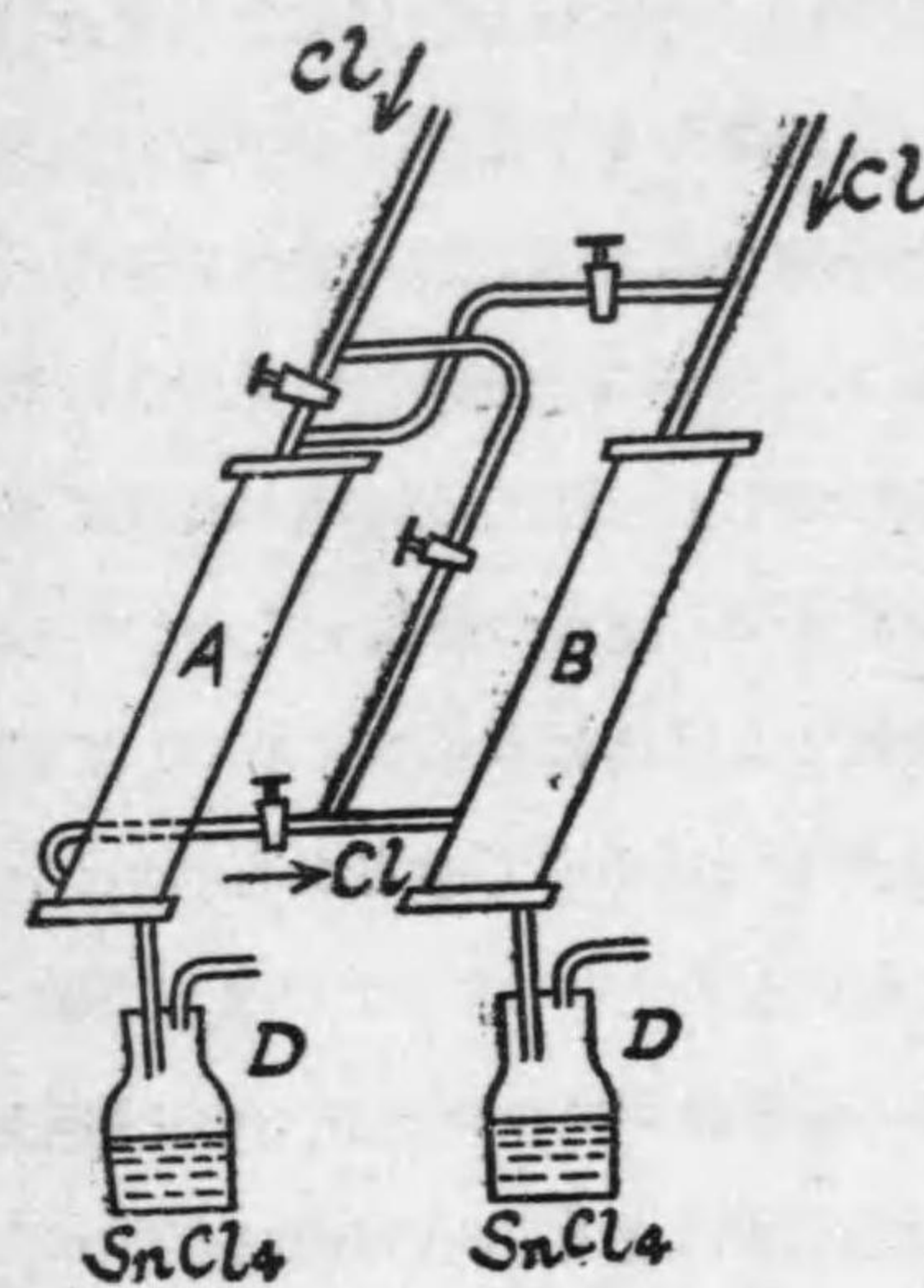
其製造装置としては先づ鉛板又は鐵板で十分に密閉せる室を作り、其内面にはセメントを塗り平滑ならしめ、尙ほ其上に十分にタールを塗りて鹽素の爲め作用せらるゝを防ぐのである。而して其室は可成大なるものゝ方が製造能率が能くあるから、近來は高さが1間幅が6間長さが12間位の室を用ひらるゝことになつた、其底部には煉瓦石屑を敷き其上にアスハルトと砂との混合物を熔融し流込み其表面を平滑にするのである（電槽は工場の二階に据へ付け漂白室は其階下に設備する方が總てに付けて便利である）。而して消石灰を底部に約3寸3分許の厚さに散布するのである、此の際消石灰をして波形状に散布せしむると吸収作用が能く、又た其表面積を増大せしむることの利益がある。電解に依りて得る

鹽素を室の頂上より送入するときは消石灰は鹽素を吸収するが（鹽素中に空氣を混入することは無害なるのみならず、寧ろ有利なことである、元來漂白室内の温度は35度以下であることを要求するけれども、石灰の鹽素との化學作用に依つて此れより以上の温度になり易くある、鹽素に50%の空氣を混じて使用すれば此等の患を除くことが出来る）。時間が長くなれば其吸収力が悪くなるから其時は鹽素の供給を一時止めて職工が其室内に入り消石灰を攪拌すると共に固塊となりたるものを粉碎して再び波形状にすることの必要がある。斯くの如くして職工の操作が終れば再び室を閉ぢて鹽素を供給するのである、鹽素の吸収を完全ならしむる爲めには少くも20時間放置せんければならぬ、斯くして得たる漂白粉は約36%の鹽素を含んで居るのであるから、此れを樽詰として市販に供するのである。

b. 廢棄鐵葉中の錫の回收法 鐵葉屑100キログラム中には錫の2乃至3キログラムを含んで居るけれども、此の外に鐵葉の鑲着に錫鐵を使用してあるから、此れを計上すると可なりの錫を得ることが出来る。夫れて此等の錫を回收するには乾燥せる鹽素瓦斯を40乃至50度に温めたる鐵葉に作用せしむると、錫は發烟性の液體である四鹽化錫となる、故に適當なる装置の下に此の滴下するところの液體を受器に収集すればよいのである。此れに適當なる水と鹽化アムモニウムとを加ふると $\text{SnCl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ なる複鹽を生じて木綿の捺染並に生絲の目付劑として多量に使用せらるゝ

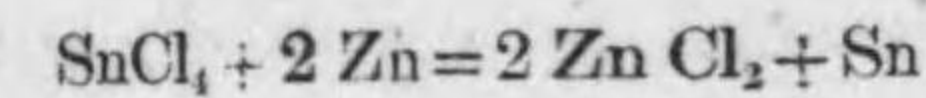
のである。此の操作が尤も都合のよきことは鹽素は錫にのみ作用して鐵に作用せないことである。此れは鹽素瓦斯の全く乾燥せると、温度の低き爲めとである、鹽化鐵は 100 度以上の温度に於て始めて化生するもので、其以下では化生しないのである。今此れを工業的に應用しようとするならば第 28 圖に示せる如き装置に依るのである。圖中 A 及 B は傾斜せる鐵管で上口より十分乾燥せる鐵葉屑を入れて此れに C なる管より乾燥せる鹽素瓦斯を送入すると、直ちに四鹽化錫が生じて D なる受器に滴下する。A の鐵管より出たる鹽素瓦斯を更に B なる鐵管中に導くのである、錫が失盡したならば空氣を送入して残留せる所の鹽素瓦斯を驅出する、此の場合は鹽素瓦斯の送人は B にのみ行ふのである、斯くして A 管より残留せる鐵屑を取出し更に新に鐵葉屑を入れて前と同様なる操作を行ふのである、此の如く錫を除去したる鐵屑は金屬の熔鑪で熔融するのである。本法に依るときは獨り錫を回收し得るのみならず、

第 28 圖



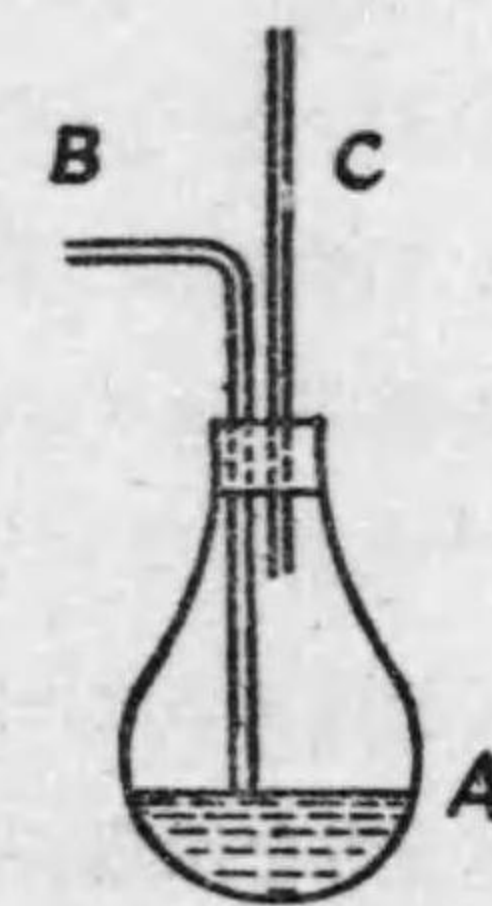
又鐵を回收し得るの利益がある。尙ほ四鹽化錫から金屬錫を抽出する場合は四鹽化錫に水を加へ此れに金屬亞鉛を加へると錫と亞鉛とは次式に見るが如く置換して錫は金屬錫となり析出し、亞鉛は鹽化亞鉛となるのである、此の鹽化亞鉛は電柱、枕木等の木材防腐劑及金屬鐵着用の融劑として多量に使用されて居る。

又鐵を回收し得るの利益がある。尙ほ四鹽化錫から金屬錫を抽出する場合は四鹽化錫に水を加へ此れに金屬亞鉛を加へると錫と亞鉛とは次式に見るが如く置換して錫は金屬錫となり析出し、亞鉛は鹽化亞鉛となるのである、此の鹽化亞鉛は電柱、枕木等の木材防腐劑及金屬鐵着用の融劑として多量に使用されて居る。



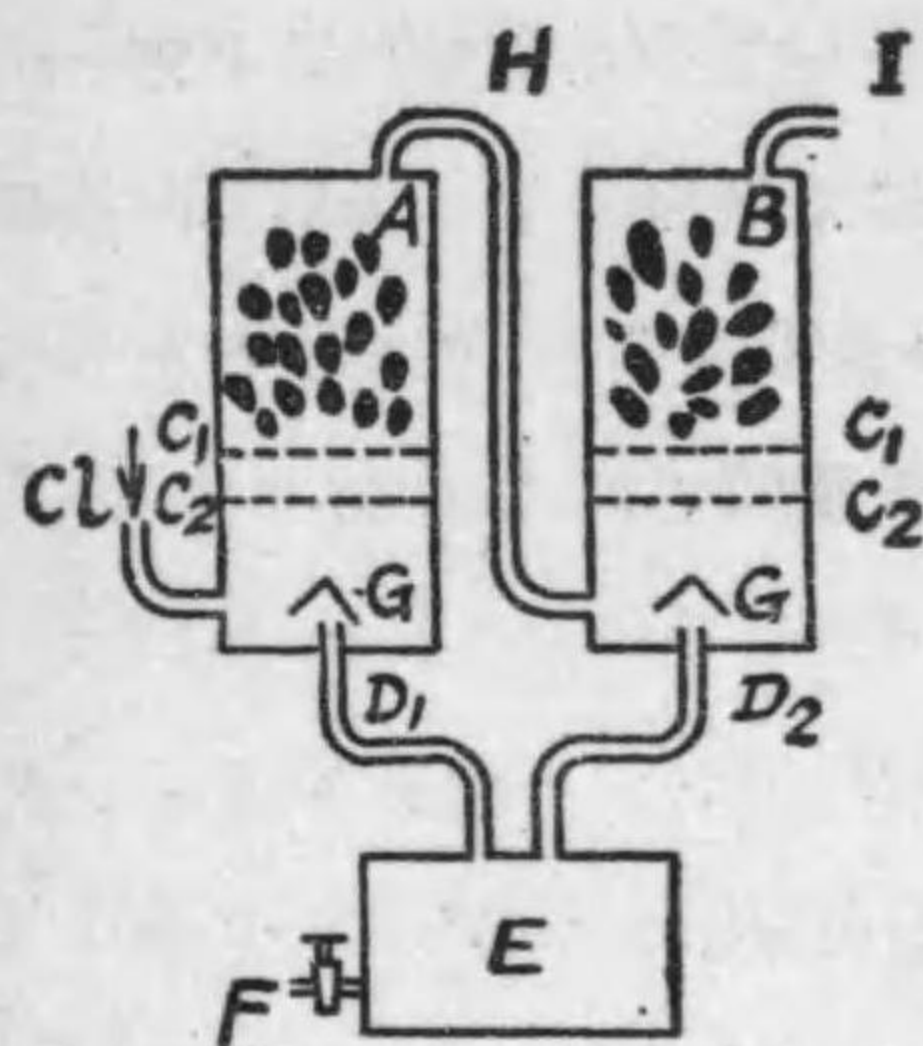
c. 鹽化硫黃の製造法 精製硫黃 32 ポンドと鹽素 35.5 ポンドとを化合させると 67.5 ポンドの一鹽化硫黃が生ずるのである。

第 29 圖



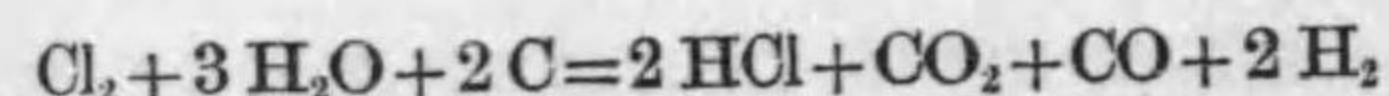
其製造装置は極めて簡短なるものであるが先づ實驗的のものに就て説明して見よう、第 29 圖に示せるは其装置であつて、A なる丸底瓶に B 及 C なる二個の玻璃管を挿入してある、瓶中には硫黃を入れ 120 度に温め熔融したる後、鹽化石灰にて能く乾燥したる鹽素瓦斯を B 管より通じ C 管を凝縮管となすときは硫黃と鹽素とは化合して暗黄赤色の油状なる一鹽化硫黃を生ずるのである、尙ほ此の一鹽化硫黃を精製するには枝付フラスコにて乾餾し 135 乃至 139 度にて溜出する所の部分を捕集すれば琥珀色刺戟性なる比重 1.705 を有する一鹽化硫黃を得るのである。此れを工業的に製造するには第 30 圖の装置に依るのである。圖中 A 及 B なる室は鉛板にて作り其中には粗く穴を明けてある C₁ 及細かなる穴を明けてあ

第 30 圖



る C_2 なる鉛板を以て仕切りを付けてある、 C_1 なる鉛板の上には硫黄塊を装填しあつて C_1 より落下する所の硫黄塊を C_2 の鉛板で受ける、 D_1 及 D_2 なる管は A 及 B なる室内に生じたる一鹽化硫黄を E なる受器に導く管である、F は一鹽化硫黄を抽出する口で、G は管の上部の覆ひである、此れは硫黄の少片が管を塞ぐのを豫防する爲めである、H は A 室より逃れ出る鹽素瓦斯を室に導ひて完全に化合せしむる所の導入管である、I は B 室より遊離する鹽素瓦斯及一鹽化硫黄瓦斯を石灰室に誘導する管であつて、有害瓦斯の大氣中に發散するを防ぐのである。

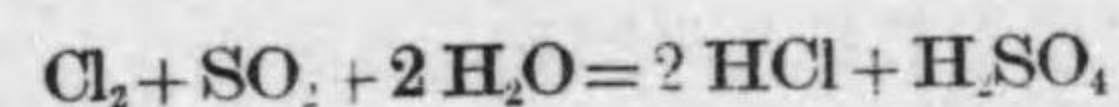
d. 鹽酸の製造法 電解鹽素を利用して鹽酸を製造することは尤も有利な方法として唱導されて居る。其方法は鹽素を水蒸氣と混じて赤熱せるコークス中を通じ次の反應を呈して鹽酸を生せしむるのである。



斯くの如くして瓦斯は總て吸收塔に誘導せられ鹽酸のみを凝縮し其他の瓦斯は燃料として使用せらるゝのである。此の方法を實際に行ふにはコークスを積める二基の塔を設備し置き交互に使用す

るのである。其一基の塔には空氣を吹入し反應に適當である温度即ち攝氏 1000 度に熱する間に他の一基の塔には鹽素と水蒸氣とを通じ反應を誘起せしむるので、其反應は僅かに 7 分乃至 8 分間起らしむればよいのである。

以上の外獨逸國の特許である Askenasy 氏及 Mugdau 氏の發明なる鹽素利用法に就て次に簡易に説明して置く。夫れは鹽素と二酸化硫黄と水とを混じて鹽酸及硫酸を製造するのである。其方法は耐酸性塔内に鹽素及二酸化硫黄を下方より送入すると共に水の霧狀となしたるものを塔上より落下せしむると次の反應を呈して鹽酸及硫酸を生ずるが鹽酸は瓦斯體となりて上部より、硫酸は下部より、夫々誘導して冷却せしむるのである。



25. 苛性ソーダの原料たる食鹽の品質に就て

我國は四周皆海であるから、食鹽の原料には頗る豊富である、然るに此の豊富である食鹽を海水より抽出するには半天日法と云ふて、海水を或る濃度迄太陽熱を利用して蒸發せしめ、然る後燃料を用ひて蒸發せしむるのである。此方法に依ると天候の快晴なると否とは生産額並に製造費等に至大なる影響を與ふるのであるが、獨逸國のように岩鹽から抽出するものに較べると非常なる煩雜に堪へないのである。此れが爲め食鹽の市價と云ふものは甚だしき相違があつて、獨逸國の 1 キログラムは約 2 錢許に當つて居るが、我國の最劣品でも鹽稅附加のものは約 33 錢強に當つて居る

のである、我國に於て市價の割合に低廉である臺灣又は關東州の食鹽でも約 10 錢強に當つて居る、而して其食鹽の品質はどうであるかと云ふと遙かに劣つて居るのである。獨逸國の岩鹽は約 95 % 含んで居るけれども、我國のものは約 85 % 位のものである、假りに獨逸國の食鹽が 95 % 我國のものが 85 % として其純食鹽の 1 キログラムの價格を對照して見ると次の通りである。

獨逸國の純食鹽の 1 キログラムの價格 2.1 錢

我國の純食鹽の 1 キログラムの價格 39.1 錢

であつて、獨逸國の價に比し約 18 倍強に當つて居る、此れ又高き原料のものを使用せんければならぬと云ふ、實に不利なる状態にあるのである。尙ほ參考の爲め外國産及我國産の二三の品質を次表に示して見よう。

岩鹽の分析 (I)

	I	II	III	IV	V	VI	VII
NaCl	99.3	100.	99.85	99.43	98.14	99.63	98.36
KCl			Trace	Trace	Trace		
CaCl ₂			Trace	0.25		0.09	
MgCl ₂		Trace	0.15	0.12		0.28	
Na ₂ SO ₄							0.03
CaSO ₄	0.5			0.2	1.86		0.55
CaCO ₃							0.52
MgCO ₃							0.13

Clay, Ferric oxide and other insoluble matter.	0.2						0.53
	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>100</u>

表中 I=Vic in France. II=Wieliczka in Poland. III=Berchtesgaden. IV=Hall, Tyrol. V=Hallstadt Austria. VI=Schwäbise Hall. VII=Wilbermsglück.

岩鹽の分析 (II)

	VII			IX	X		XI	XII
	a	b	c		a	b		
NaCl	97.0	98.89	72.16	99.55	94.57	25.09	98.3	98.55
CaCl ₂			1.65	Trace				0.99
MgCl ₂		1.11	5.57		0.97		0.05	0.02
NaSO ₄						1.57		
CaSO ₄			10.72		0.89	1.23	1.65	0.44
MgSO ₄			2.06			42.07		
CaCO ₃	3.0		3.71					
MgCO ₃			2.89	0.45				
Clay, Ferric oxide. water			1.21		3.35 0.22	1.83 23.21		
	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>100</u>

表中 VIII=Algeria a=Djebel merah b=ouled fibrous c=Kebbah impure IX=Halsten n. s. X=Boring at stassfürth XI=Cheshire XII=Cardona.

海水を蒸發して得たるものゝ鹽類分析

	XIII	XIV	XV	XVI
NaCl	91.5	74.7	76.3	86.

AlCl ₃	2.6	6.5	1.2	3.6
CaCl ₂	1.1	1.4	3.8	0.9
MgCl ₂	2.0	3.6	3.6	2.0
Na ₂ SO ₄	2.8	13.8	12.6	7.5
(Na ₂ SO ₄)	—	—	2.5	—
	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>100</u>

表中 XIII=Irkwatsk. XIV=Selenguisk. XV=Oustkoutsk. XVI=Okhotzk.

日本産食鹽分析

	行徳産		*臺灣産		*印臺灣産 ¹⁾ を淡水に溶解し 再結晶した るもの		關東洲産鹽		
	a	b	a	b	a	b	a	b	c
NaCl	89.95	87.97	89.51	86.92	91.00	89.79	91.04	87.88	93.95
MgSO ₄	0.98	1.05	0.78	1.7	0.51	0.63	0.83	0.99	0.07
CaSO ₄	0.35	0.9	0.29	0.78	0.05	0.11	0.21	0.50	0.48
KCl	0.45	0.78	0.30	0.59	0.19	0.32	0.3	0.21	0.46
MgCl ₂	1.75	1.91	1.34	1.52	0.57	0.87	1.51	1.76	0.29
不溶解物	0.12	0.15	0.97	0.87	—	0.05	0.14	0.52	0.96
水分	6.40	7.24	6.81	7.62	7.68	8.23	4.73	6.40	2.33

上記の通り原料の市價が高きのみならず、又た品質が甚だ悪い、夫れに電力料が此れ又た甚だ高くあつて、1キロワット年の料金米國のナイアガラは40圓、諾威は12圓、我國では稀れに40圓以下の所もあるけれども、其多くは80圓位になつて居るので、結局生産費が高く従て其製品の市價が高くなると云ふことになるのである。

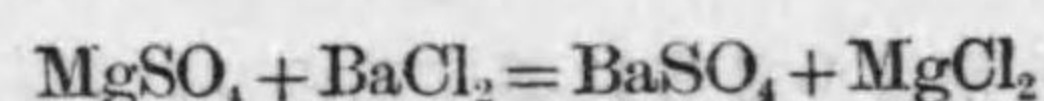
26. 摘要 苛性ソーダの電解的製造法は前に説明した

通り隔壁法、水銀法及鐘形法とあるが、隔壁法とは滲透性を有する隔壁を以て陽極を圍繞するものである。水銀法とは水銀を陰極とし電解に依りて得たるソーダを混汞せしめ、更に此の混汞物を水にて分解し苛性ソーダを製造するのである。鐘形法とは隔壁を使用せずして、陽極液と陰極液を混合せしめぬのである、夫れには電解に依りて得たるアルカリの流出する速力と、食鹽液を注入する速力と、同一の速力であるように調製するのである、而して陽極液と陰極液との中間には中性液があつて、此れが殆んど隔壁と同一の作用を呈するのである。以上三法中電流能率の關係を見るに隔壁法が80乃至85%、水銀法が90%、鐘形法が85—90%である、而して製品の品質は水銀法に依るものが一番に善良であるけれども、高價なる水銀を多量に要するの缺點がある。隔壁法は隔壁の選擇が六ヶ敷且つ破損し易く取扱上困難だと云ふ缺點がある。鐘形法は以上の如き缺點がないから、寧ろ此方法は一般に採用せらるゝ所となつて居る。

苛性ソーダの電解的製造に依ると其濃度は一般に稀薄であるから、此れを蒸發せしむる爲めには尠少なからざる燃料が要するから、苛性ソーダ工業を企圖するには燃料の低廉で且つ電力の低廉である土地を選ぶことは尤も必要である。

原料のことは既に説明した通り、一般に内地産のものは其品質が悪く、其不純物の主なるものはマグネシウム、石灰及硫酸鹽等である、此等の内マグネシウム及石灰は電解中陰極面に析出し

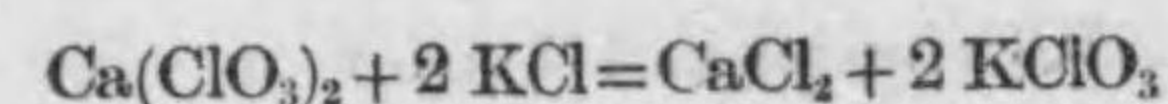
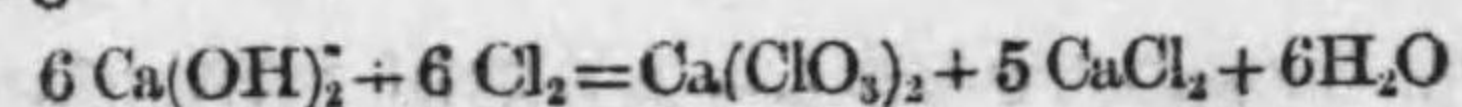
其製品の品質を不純ならしむると共に電力を消耗せしむる。又硫酸は陽極に酸素を発生せしめ、炭素極を損傷せしむるのみならず、水素イオンの発生に伴ふて電流能率を低減せしむる缺點があるから、此等の不純物は豫め除去せんければならぬ。夫れには先づ硫酸鹽の多量を含んで居る時は其水溶液に鹽化バリウムを加ふると次式に見るが如く硫酸は沈澱するから（硫酸は或る程度迄除去せらるゝけれどもマグネシウムを除去することは出来ぬから此れは後とて除去する）其上澄液を使用するのである。此際鹽化バリウムが電解液中に残留せんように注意せんければならぬ。夫れには豫め硫酸の分量を測定して置いて此れに對應するより幾分か少く加ふることが肝要である。



第三鹽化ポッタシュームの電解に依り製造する鹽素酸ポッタシューム

27. 鹽素酸ポッタシュームの製造に就ての一般的要領

鹽素酸ポッタシューム製造を始めて企てられたるは1786年ベルトレー氏 (Bertholet) であつて、其製造法は水酸化カルシューム即ち石灰乳 (milk of lime) に鹽素を通じて鹽素酸カルシュームを製し、次に鹽化ポッタシュームを加へてポッタシュームとカルシュームと置換せしむるのである、其化學的反應を示せば次の通りである。



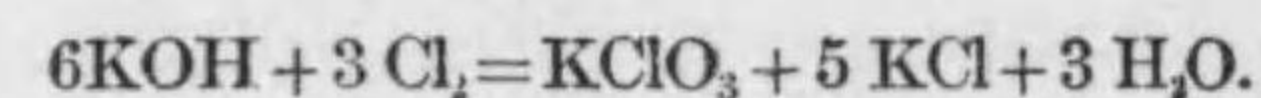
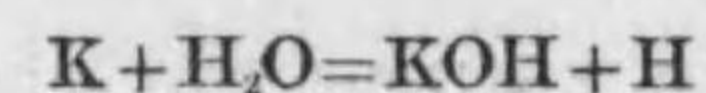
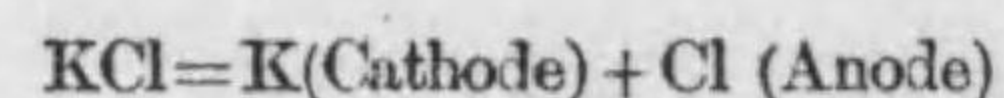
此の方法に依るときは次の如き不便且つ煩雜なる取扱をせければならぬ。

- 1) 鹽素を製造すること。
- 2) 鹽素を石灰乳に吸収せしむること。
- 3) 鹽素酸カルシュームのカルシュームを鹽化ポッタシュームのポッタシュームに置換せしむる爲め熱する必要あること。

1) の鹽素の製造工業は衛生上最も注意を要すること取扱上最も困難とする所である。

2) の鹽素を石灰乳に吸収せしむることは鹽素酸化合物生成上必要であるが供給した鹽素全量の六分の一は鹽素酸化合物として有効に使用されてあるけれども、殘量の六分の五は單に鹽化物となりて何も有用されぬのである。

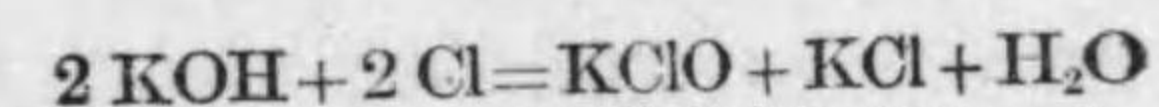
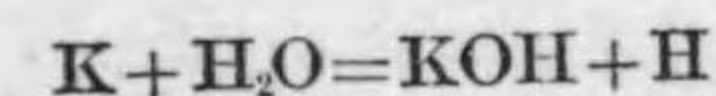
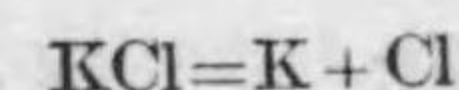
3) の置換の爲め加熱することも甚だ煩雜なる操作の一つである。然るに電解法に依るときは1) 及 3) の如き手数が懸らず又た2) の如き不經濟的のことは更にないのである。加之其品質は頗ぶる善良なるもので生産費の如きは在來の方法に較べると約五分の三で間に合ふのである。夫れて現今では鹽素酸鹽の製造は専ら電解法に壓倒さるゝやうになつた。理論的に鹽素酸ポッタシュームを製造する反應式を示して見ると甚だ簡單なるものである、即ち鹽化ポッタシュームが電解さるゝ反應を示せば次の通りである。



本式に於て見る通り、鹽素は僅かに六分の一のみ有効に使用されてあるやうであるけれども、鹽化ポッタシウムは依然溶液中にあるから、繼續的に電解されることになつて結局は少しも化學的製法の時のやうに損失にならぬのである。此電解法の一般に就て説明するには此れ迄諸學者が研究された沿革を述べて置くは製造上大に参考になると思ふ。1889 佛國のゴール (Gall), モントロー (Monttaur) の二氏が隔壁法で、電極には白金イリヂウム、電解液には 25% の鹽化ポッタシウム溶液、温度は 45 乃至 55 度、電壓は 5 ヴォルトで實驗されてあつた、其後ハーザーマン (Haüssermaun), ナスホー (Naschold) の二氏は隔壁法で、陽極液は弱アルカリ液で實驗された、製造上隔壁を使用すること頗ぶる困難であるが、若し隔壁を使用せず製造することが出来れば此れに勝つたことがない、夫れて無隔壁法で種々研究された結果製造上何等差支がないと云ふことになつた。無隔壁法で研究された主なる人々は Aettel, Wohlwill, Haber and Grinberg, Foerster Muller, Loreng & Webrlin の諸學者であつた、夫れて此無隔壁法に就て其大要を説明して置く。

28. 鹽化ポッタシウムの電解に就て 鹽化ポッタシウムの水溶液に電流を通ずると前に説明したやうな簡

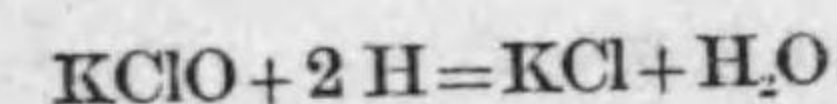
單なる反應で終るが、始めは仲々複雑なるものである、依つて電解に關する反應に就て説明して見やう。鹽化ポッタシウムが電解されると陽極には鹽素を生じ、陰極にはポッタシウムを生ずると同時に此物は水に作用して水酸化ポッタシウムと水素とを生ずる。此際無隔壁法であると、陽極に發生せし鹽素と水酸化ポッタシウムと相互に反應して次に次亞鹽素酸ポッタシウム (potassium hypochlorite) を生ずるが、此物は更に鹽素酸ポッタシウムに變化する、其反應を示せば次の通りである。



次亞鹽素酸ポッタシウム



電解液が攝氏 70 乃至 80 度に保たると次亞鹽素酸ポッタシウムが生ずることなく殆んど全部が鹽素酸ポッタシウムになるのである。此の場合に於て陰極に生ぜし水素の還元作用が防止することが出来れば、電流能率は非常に良くなるのである。次亞鹽素酸ポッタシウムが水素の爲に還元せらるゝ反應を示せば次の通りである。



斯くの通りで折角生成したる次亞鹽素酸ポッタシウムが元の鹽化ポッタシウムになるのであるから、次亞鹽素酸ポッタシウムを生成せしむる爲めに消費したる電力は何等の効果がないと云ふこ

どになる、此の還元作用を防止するには電解液中にカルシウム鹽又はクロム鹽を少許加へて置けばよいのである、其の電解液の成分を示せば次の通りである。

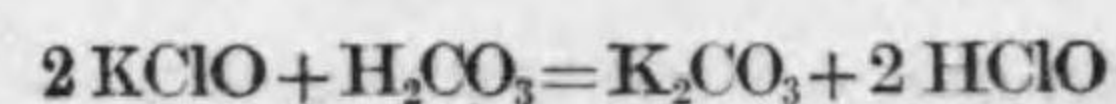
鹽化ポッタシウム	100	グラム
炭酸ポッタシウム	1	”
重クロム酸ポッタシウム	1	”
蒸餾水	250	”

同上の成分のものを砂皿上にて熱し陰陽極には白金を使用するけれども陰極には黒鉛又はニッケルの螺旋状形のものを使用することがある、兩極間隙は約1センチメートル以内にして置くのである。尚ほ鹽化ポッタシウムの電解に必要な二三の條件を示せば次の通りである。

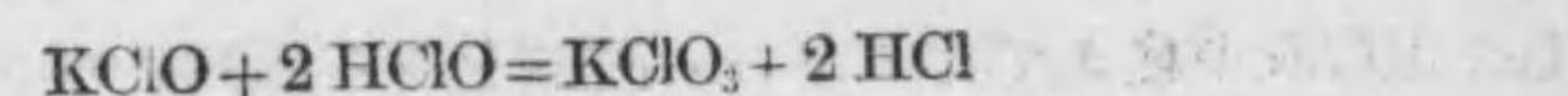
電 壓	4.5—5.7	ヴォルト
電流密度(1平方デシメートルに付)	18—20	アムペア
温 度	45—60	度

以上の外電解に関し注意すべき事項を述べれば次の通りである。

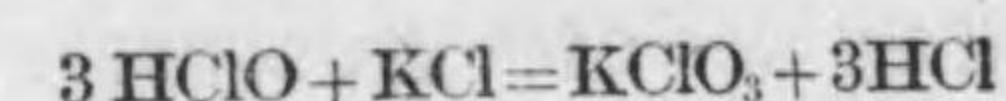
1) 電解液を微弱酸性にして置くことである、此れは次亜鹽素酸ポッタシウムの一部が炭酸と反應して



を生ずるが、次亜鹽素ポッタシウムと遊離したる次亜鹽素酸とは次の如く反應して鹽素酸ポッタシウムを生ずるのである。



2) 電解液を攪拌して全體一樣なる溶液を得ると共に次亜鹽素酸は次の如く副反應するのである。



3) 過鹽素酸(perchlorates, KClO_4)の生成するを防ぐ爲に温度を攝氏40度以下にせぬ様注意することが必要である、温度上昇は電解液の抵抗を減少せしむるのである。

レーデルリン氏(Lederlin)は鹽素酸ポッタシウムの製造に関し1892年佛國に於て特許を受け1896年以降ホートサヴォイユ(Hautesavoie)のセッド(Chedde)に於て製造された。1899年には2200トンの製品を産出し、其後毎年4000トン宛の製品を市場に出した、同所にて使用する動力は12000馬力であつて、現今電解法に依り鹽素酸鹽を製造して居る所は可なり大なるものである。同氏の電解装置は別に此れと認むべき特徴も見出さぬのである、エボナイト製框内に電極を保持してあつて、陽極には白金薄板[厚0.01ミリメートル、表面10平方ミリメートル(半面にて)]陽極には白金鍍金屬板(銅、鐵、眞鍮、青銅のものを用ひ全體の表面を32平方デシメートルあらしむる)を使用してあつた。兩電極間の間隙は12乃至15ミリメートルで、電解液中にはクロム酸鹽の添加をして十分の効果あらしむる爲めクロム酸鹽は重クロム酸鹽の状態に於てあらしめてあつた。さうでないと同氏の改良法たる全く一時的のものであつて、收得量は直に減少するのである。而

して電解液中絶えず重クローム酸鹽を得る爲めにはクローム酸鹽の必要量を加へたる後電解液中に鹽酸を附加すべきことを推奨してあつた、何んとなれば重クローム酸鹽を絶えずクローム酸鹽に変化するから、鹽酸は絶えず加へて置く必要がある。電槽を42個連結し230ヴォルト(毎電槽5.4ヴォルト), 2400アムペア, 60日間40回の作業を行つた、電解液は98.5%の鹽化ポッタシュームを以て各立方米中に230キログラムの鹽化ポッタシュームと13キログラムの重クローム酸ポッタシュームとを含有するものを使用してあつた。作業中の温度は75度で電解液がボーマ32度になると結晶し始むるから、電流を絶ち液を取出して弱酸性となし此れを冷却して析出する所の結晶を集めるのである。母液中には毎立方米に230キログラムの鹽化ポッタシュームを含むようにし再び電槽に注入するのである。各次の作業で電流を通じ始むる時に於ける液は1立方米中に13キログラムの重クローム酸ポッタシュームを含んであるけれども、電解完了後液を取出す時は8キログラムとなつて居る、残りは還元されてクローム酸ポッタシュームとなつてある、夫れで液に酸を加ふるとクローム酸ポッタシュームは次の反應を呈して重クローム酸ポッタシュームとなるのである。



若し電解液中にクローム酸ポッタシュームが溶解して居らなければ酸を加ふる必要がないのである。

以上の作業に依りて得たる成績より其能率を算出して見れば次

の通りである。

40回の作業に使用したる電流

134 400 000 アムペア時

結晶及電解液中に溶解してある鹽素酸ポッタシュームの總量

93 000 キログラム

1アムペア時に生成する鹽素酸ポッタシューム量

$$\frac{93\,000\,000}{134\,400\,000} = 0.69 \text{ グラム}$$

理論的に1アムペア時に生成すべき鹽素酸ポッタシュームは0.763グラムである、然るに實際作業で收得したるものは0.69グラムであるから、 $\frac{0.69}{0.763} \times 100 = 90\%$ 理論数の示す所の90%に相當して居るのである。此作業中陰極は別に腐蝕又は破壊の状態を呈してなかつたけれども、水及鹽化ポッタシューム中の不純物の爲め白霜を以て覆はれてあつたのみである。

明治四十一年農商務省が日本化學工業株式會社に囑託して、電氣法鹽素酸ポッタシュームの製造をやつた、其成績を掲載することは頗ぶる斯業上参考になると思ふから其詳細を記述することにした。

1. 設備

實驗せし場所 神奈川県足柄下郡宮城野村瀬戸山

家屋及配電室 間口2間奥行8間木造一棟。

配電室は1坪で、配電盤には電壓計、電流計、電

- 流開閉器を備へ其他には避雷器、表示燈等を設備してあつた。
- 電槽装置 電槽は1斗6升の水壘20個を使用し、之れを二重磚子の上に載せ絶縁を保たせてあつた。漏出する液を受くる爲め其間に瀬戸引皿を置いてあつた。
- 電極 陽極は獨國ヘラウス會社製の白金イリヂューム合金の網を使用し、陰極は米國アヘソン會社製の黒鉛を使用してあつた、陽極の電流密度は1平方デシメートルに付25アムペアとし、凡て20個の陽極40個の陰極板を使用し、電極の接續B.W.G. #2を以て直列に連結してあつた。
- 電力 電力は宮の下水力發電所より供給せられ、電壓は112ヴォルト電流は130乃至200アムペアであつた。
- 粗製結晶器 5斗5升入酢壘6個を使用してあつた。
- 粗製結晶溶解釜 3斗5升入の鐵釜1個を使用してあつた。
- 精製結晶器 3斗5升入の清酒空樽3個及石油空罐10個を使用してあつた。
- 洗滌器 小判形琉璃引鐵器2個を使用してあつた。
- 除水器 底に小孔ある圓筒形の陶器2個を使用してあつた。

- 乾燥装置 疊表20枚及木製乾燥臺10個を使用し天日乾燥を行つてあつた。
2. 作 業
- 作業人員 技術者1人、職工3人
- 作業時間 正午十二時より午後六時迄
- 作業法 原料鹽化ポッタシュームをボーマ比重計20度(比重1.162)に溶解し此れに少量の重クロム酸ポッタシュームの溶液を加へ各電槽に移し、電解を持続すること約32時間、其比重約25度(比重1.21)となるに及びて電流を絶ち、ゴム製サイフォンで樽に流下せしめ直ちに粗製結晶器に移し冷却するを待ち電槽には新に電解液を入れ電解を持続するのである。
- 粗製結晶器に移したる液は一晝夜冷却し、其析出したる粗製鹽素酸ポッタシュームと分ち、液は翌日の電解液に使用し結晶は此れを冷水にて洗滌し釜に入れ水を加へ加熱するのである。其溶解するや精製結晶釜に移し冷却するを待ち結晶と分ち、液は此れに鹽化ポッタシュームを加へて電解液に使用し結晶は冷水で洗ひ除水し、後、天日乾燥法に依ること約20時間で乾燥されたる製品は此れを石油空箱に入れ、百ポンドとし荷

造の市場に出してある。

3. 成績

一期実験の時日 四十一年八月十五日より同年十月末迄。

電力消費高 12 045 馬力時

原料使用高 鹽化ポッタシューム 200 貫(約 1.667 ボンド)

生産高 精製鹽素酸ポッタシューム 50 ボンド, 母液中に 34 ボンド, 粗製鹽素酸ポッタシューム 1 616 ボンド依りて鹽素酸ポッタシューム 1 ボンドに要する電力は 7 馬力時, 原料は鹽化ポッタシューム 1 ボンド弱であつた。

二期実験の時日 四十一年十一月一日より同年同月二十八日迄

電力消費高 8 974 馬力時

原料使用高 鹽化ポッタシューム 143 貫(約 1 190 ボンド)

生産高 精製鹽素酸ポッタシューム 1 320 ボンド夫れて鹽素酸ポッタシューム 1 ボンドに要する電力は 6.8 馬力時, 原料は鹽化ポッタシューム 1 ボンド弱であつた。

三期実験の時日 四十一年八月十五日より四十二年二月末迄

馬力消費高 39 720 馬力時

原料使用高 鹽化ポッタシューム 617 貫(約 5 142 ボンド)

生産高 鹽素酸ポッタシューム 5 660 ボンド夫れて鹽素酸ポッタシューム 1 ボンドに要する電力は 7 馬力

時, 原料は 0.9 ボンドであつた。

以上三期の実験に徴すると鹽素酸ポッタシューム

1 ボンド製造するに要する電力は平均 7 馬力時

原料は鹽化ポッタシューム 1 ボンド弱である。

4. 試験費用

試験費總高 7 197.91^円

内 譯

土工費並に家屋新築費 437.70^円

白金イリヂウム網代 4 660.00^円

諸機械並に装置費 549.70^円

作業費補充金 1 550.51^円

作業費決算表

支出

作業支出金總高 2 342.91^円

内 譯

鹽化ポッタシューム 33 俵代(1 圓に付 3.800 の割) 173.70^円

電力料 625.00^円

技術者俸給並に職工給料 1 291.34^円

旅費 82.89^円

荷造費並に運賃 81.14^円

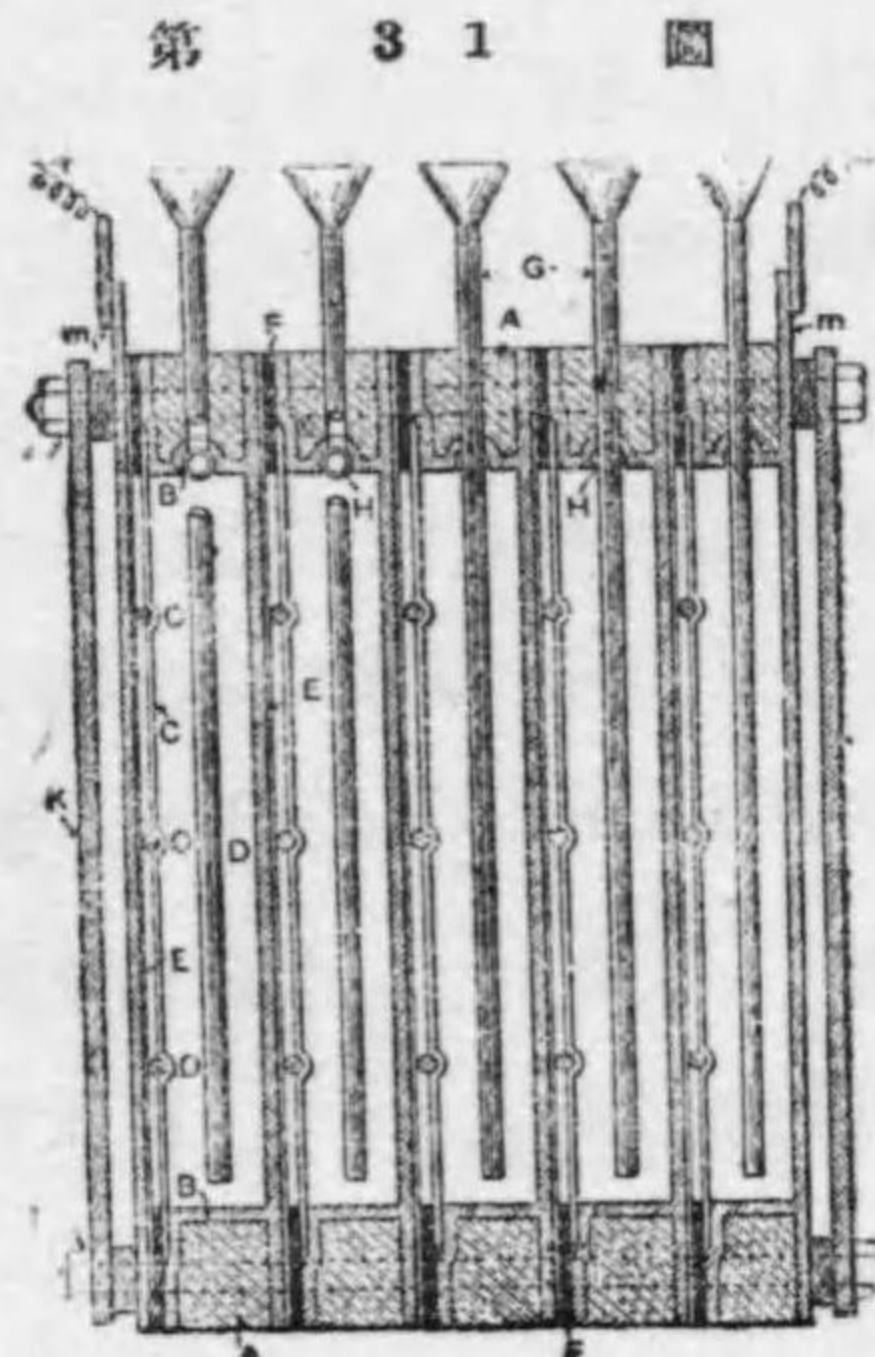
燃料 47.73^円

諸雜費 41.11^円

収入

鹽素酸ポッタシューム賣上代(@1ポンド14錢の割) 792.40

National Electrolytic Co. の apparatus. 第 31 圖に示せる装置はナイアガラ瀑布の同社で採用しつゝあつたもので、圖中 A は木製の框で、B なる鉛を以て覆はれてある、陰極は一列の垂直なる



銅線 C より成りて、絶縁材料 O なる桿で其位置を保持せらるゝと共に F なる絶縁板に依つて固着せられてある。陽極は D より成りて、其外面に緊密に E なる白金箔で覆はれてある、而して鹽化ポッタシュームの溶液は G なるパイプより供給せられ、生成したる鹽素酸ポッタシューム溶液は H なるパイプに依りて取り去らる。陰陽兩極の距離は甚だ少くあつて僅かに

$\frac{1}{8}$ 吋位のものである。而して其電解液の供給すべき速度は電槽内の温度 50 度の時、電解液中鹽素酸ポッタシューム 3% 以内にある様調整するのである。Rechard 氏の本電槽に就て實驗されたる概要を示して見ると其大さは長さ 66 センチメートル、幅 8 センチメートル、高さ 46 センチメートルで、電解液の 1 時間に流入する速度は 28 メートルで、其電解液の温度は 60 乃至 70 度で、電流密

度は陽極 1 平方デシメートルに付 55 アムペアであつたそうだ。同氏の説に依れば鹽化物を鹽素酸に變化せしむる爲めには理論上 1.4 ヴォルトで足るけれども實際此の電槽に供給されたるエネルギーの三分の二は熱に變化してあると云ふてある。

29. 電槽内の温度と次亞鹽素酸ポッタシュームの生成する關係に就て 電槽内の温度上昇するときは次亞鹽素酸ポッタシュームは漸次に鹽素酸ポッタシュームに變化するものであることは既に知る所である、此等の關係に就て次に説明して置く。

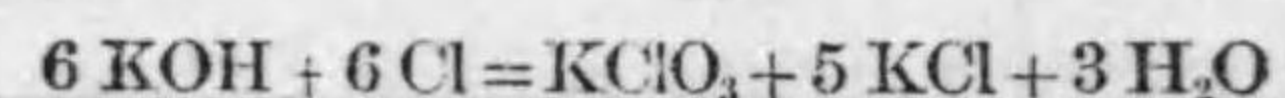
20% 鹽化ポッタシューム溶液を取り此れに二個の白金電極を入れ 5 ヴォルト 20 アムペーアの電流を通ずると、電槽内の温度は始め 15 度(攝氏)のものが漸々上昇して 2 時間目には殆んど 55 度になつた。夫れて電槽内の液を一時間毎に試験して鹽酸と次亞鹽素酸との生成する割合を見るに次表の通りである。

時 間	電解液 1000 cc. 中に含有する鹽素量(グラム)	
	鹽素酸として	次亞鹽素酸として
1	1.54	10.12
2	1.55	12.03
3	1.66	.41
4	2.37	8.88
5	4.42	7.99

本表に見るが如く二時間迄は次亜鹽素酸鹽の生成は鹽素酸鹽の生成より速かであつたけれども、温度上昇するに従ひ次亜鹽素酸鹽の量は減少し、鹽素酸鹽の量漸々増加した、夫れて此關係を考料すると鹽化ポッタシュームは電解の爲め一度は次亜鹽素酸鹽となり、次で鹽素酸鹽に變化するものであることが知らるゝ。次に鹽素酸鹽の生成温度を確定する爲め 25% の鹽化ポッタシューム溶液を取り電流を 3 アムペアとし、温度を種々に變化して電解し、各實驗の時間は 2 時間で供試験溶液は 750 cc. とした。温度が高き爲め溶液蒸發するから、成績を比較する爲め各實驗後減量だけ水を加へて 750 cc. とし試験した。次表は 1000 cc. 中に含有する鹽素の重量である。

温度	電流	電壓	鹽素酸	次亜鹽素酸
20	3 アムペア	3. ヴォルト	8.025 グラム	372.75 グラム
40	3	3.8	32.12	199.55
50	3	3.5	45.43	108.11
60	3	3.6	51.79	74.31
70	3	3.5	54.52	35.54
80	3	3.3	60.83	8.18

30. 鹽素酸ポッタシューム 理論的生産量に就て 鹽素酸ポッタシュームの製造上の反應式は前に説明したる通り



であつて、電解に依りて生成せし鹽素は六分の一のみ鹽素酸ポッタシューム生成に供せられ、他の六分の五は再び鹽化物の生成に供せらるゝことになる。然るに 1 アムペア時に析出する鹽素量は 1.332 グラムであるから、其六分の一即ち 0.2203 グラムは鹽素酸ポッタシュームの生成に供せらるゝのである。鹽素酸ポッタシューム組成百分率を見れば次の通りである。

$$\text{K} = 31.93 \%$$

$$\text{Cl} = 28.92 \%$$

$$\text{O} = 39.15 \%$$

$$\frac{100.00}{100.00} (+)$$

鹽素は 28.92% を含んで居る譯であるから、1 アムペア時に生成せらるべき鹽素酸ポッタシュームは次の通りである。

$$28.92 : 100 :: 0.2203 : x = 0.7617 \text{ グラム}$$

鹽化ポッタシュームの電解に適當なる最小電壓は 2.5 ヴォルト (Kershow 氏の計算に依る) であるから、1 キロワット時の電力に依りて製造せらるべき鹽素酸ポッタシュームは次式に示す通り

$$2.5 : 0.7617 :: 1000 : x = 304.6 \text{ グラム}$$

である。

31. 鹽素酸ポッタシュームの製造工業經營上注意すべき二三の事項に就て 戦前迄我國の鹽素酸ポッタシューム製造工業は甚だ微々たるもので月額の製造能力は 70 乃至 100 トンで年額約 1000 トンに過ぎなかつた。戦亂に際し輸入

杜絶となるや急に此れが製造を企圖するもの多くなり、現今に於ては大小の製造會社三十餘箇所を以て算せらるゝに至つた、其内の主なるもの、製造所及製造能力等を示せば次の通りである。

日本化學工業株式會社	年額 2 500 トン
日本電化工業株式會社	„ 1 200 „
横濱化學工業株式會社	„ 1 150 „
鈴木商店	„ 540 „
九州軌道株式會社	„ 480 „
横濱魚油株式會社	„ 320 „
東京化學工業株式會社	„ 180 „
嵐山電車株式會社	„ 120 „

以上の製造所の總生産高は年額約 8 000 トンを以て算せられてある、而して我國の需用高は年額約 5 000 トンで残り約 3 000 トンは自然外國に輸出せらるゝ事である。現時に於て鹽素酸ポッタシューム製造工業は尤も有利なるものとして一般に認められてあるけれども、此れが果して平和克復後と雖ども此好況を持続すべきや否やは大に疑問である。此の製造工業は他の電解工業とは餘程趣が異つて居る、技術としては甚だ簡短なる事である、故に研究すべきは原料である所の鹽化ポッタシュームと電力との二者にあるのである、此れが原料は英國では海草(昆布、^{アサノ}搗布目)を焼た灰から製造して居る年額 4 000 乃至 4 500 トンのものと此の外礦物(長石、明礬礦)鹼水(苦鹽等) 灰(煙草莖、甘蔗莖、藍草莖、大豆殼)等から

製造する年額 7 000 トンとて鹽化ポッタシュームの總額は 10 000 トンと算定されてある。英國では海草灰(年額 1 000 乃至 1 500 トン)佛國では海水を蒸發(年額 2 000 トン)したのち、獨逸ではスタッフオルト市の附近にある無限の岩鹽層(年額 3 000 000 トン)から製造して居る。兎も角我國では原料は頗ぶる豊富であるけれども、其品質は獨逸産のものに較べると餘り良くない、戦前迄は其産額は 2 000 トンであつたけれども現今では約 5 倍即ち 10 000 トンと計上されてある。又た電力は 1 封度に付 7 馬力時と計上されてある、此れをキロワット時に換算すれば鹽素酸ポッタシューム 1 トンの製造に要する電力は 11 530 キロワット時となる、1 キロワット時 5 厘とすれば其電力代は 58.95 圓になる若し 1 キロワット時 15 錢とすれば其電力代は 176.85 圓になるのである。戦前時價にて 1 トンに對する諸材料價等を計上するに鹽化ポッタシューム 80 圓(1 トン)電力代 58.95 圓荷造包裝費 30 圓其他の諸雜費 40 圓此等を合計すれば 208.95 圓となる。而して鹽化ポッタシューム 1 トンは鹽素酸ポッタシューム 1 トンを製造するが故に其原價は 9.3 錢となる、然るに戦前外國より輸入したるものは 1 封度 15 錢強に當つて居るから若し此れを 15 錢に賣るものとすれば約 6 割強の利純を得るのである。

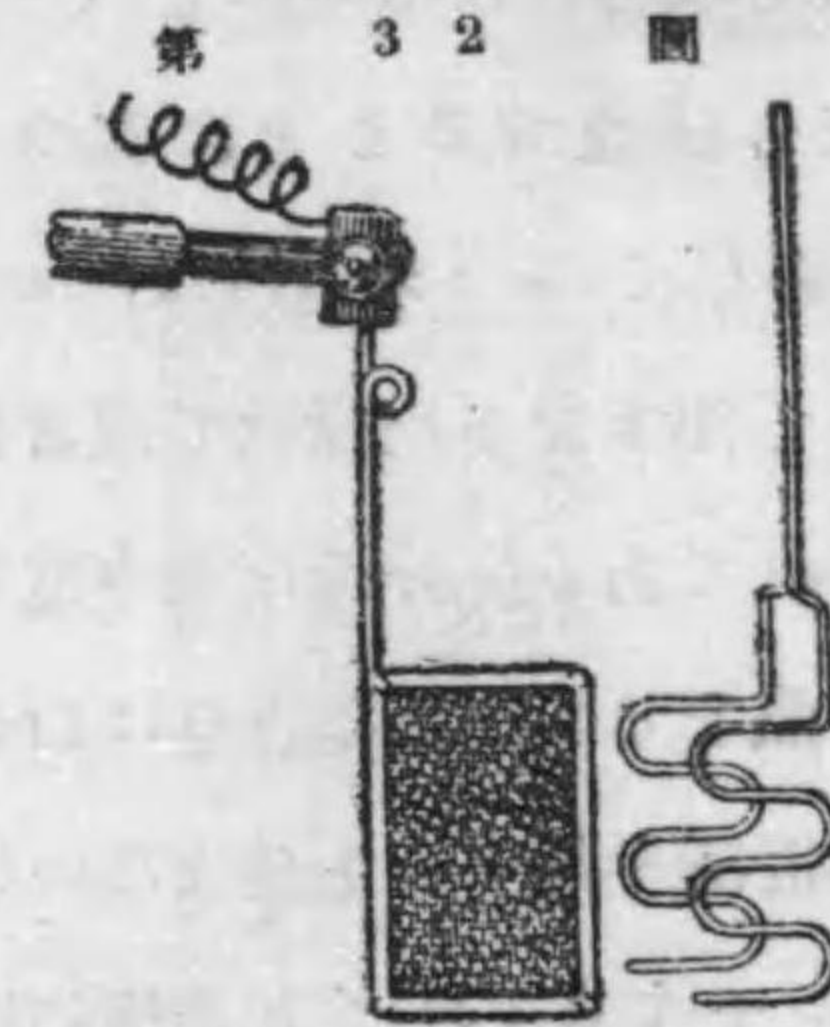
鹽素酸ポッタシュームの應用の主なるものは燐寸の頭藥及醫藥用である。醫藥用又は化學用の物は誠に少額の物であるけれども、燐寸用に供せらるゝものは實に莫大なるものである。大正五年燐

寸の輸出高は約 14 000 000 圓を以て算せられてあつた。此れは歐洲戰亂の爲め印度及南洋方面に歐洲より燐寸の輸入が杜絶した爲めであるが故に我國に於ては此れが原料である鹽素酸ポッタシウム³²の需要も激増したのである。今後と雖ども燐寸の品質歐洲製のものに比し劣る所なく、價格の點に於ては甚だしき差がなかつたなら、無論日本製品が歡迎せらるゝ譯である。

32. 摘要 鹽素酸ポッタシウムは鹽化ポッタシウムの溶液中に隔壁を設け陽極室と陰極室とに分け陰極室に生成したる苛性カリと陽極室に生成したる鹽素とを別室で化合せしむる方法と、電解液中に石灰鹽又はクロム鹽の少許を加へて還元作用を防ぎ鹽素酸鹽の生成を促進せしむる方法とあるが、現今は藥品を加へて電解する方法が一般に採用されてある。又鹽素酸鹽の生成に適當なる溫度は 40 乃至 70 度であつて、此等の溫度で電解すると還元作用が少く又一旦は生成したる次亞鹽素酸鹽が容易に鹽素酸鹽に変化し得るの特徴がある。

第七章 電氣分析法

第壹電氣分析施行に就て



第 32 圖

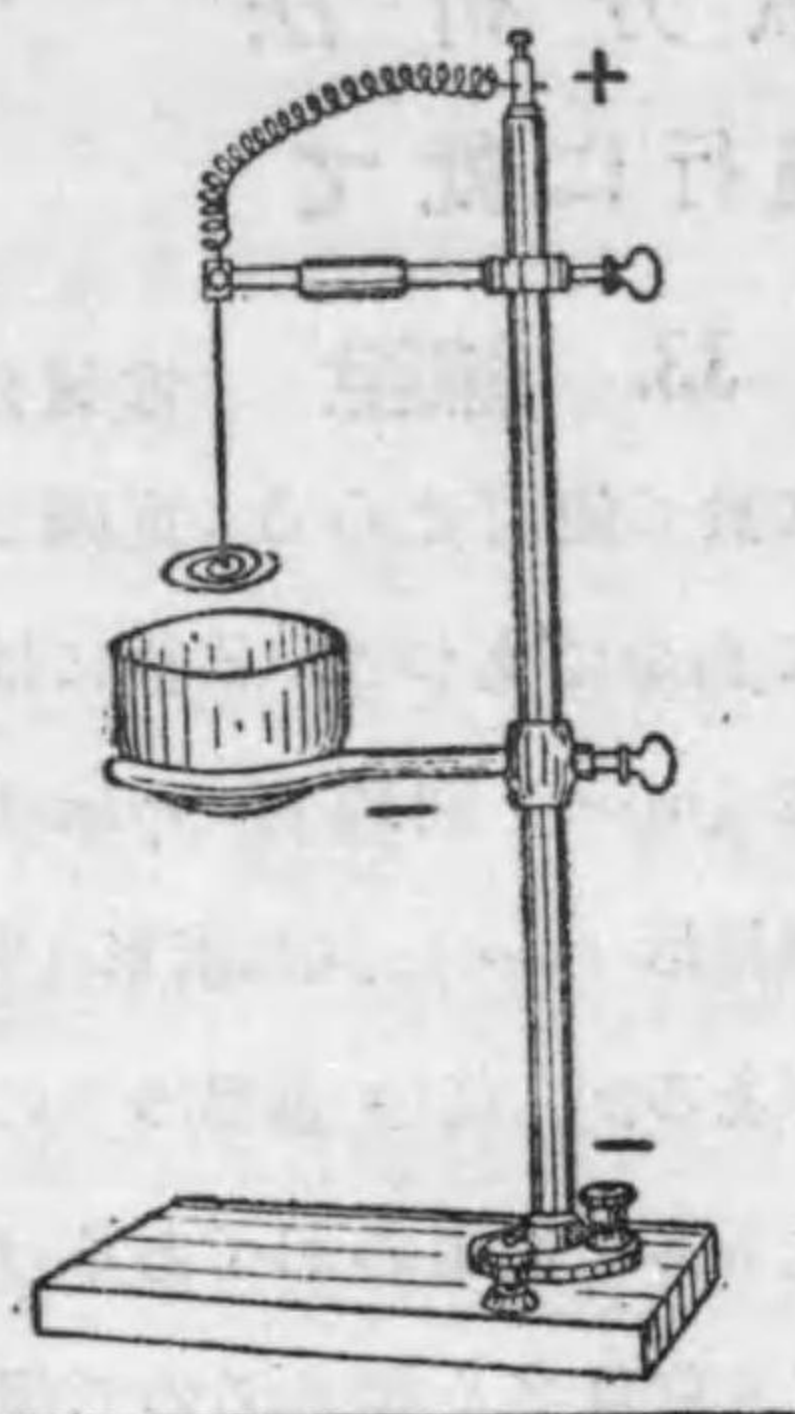


第 34 圖

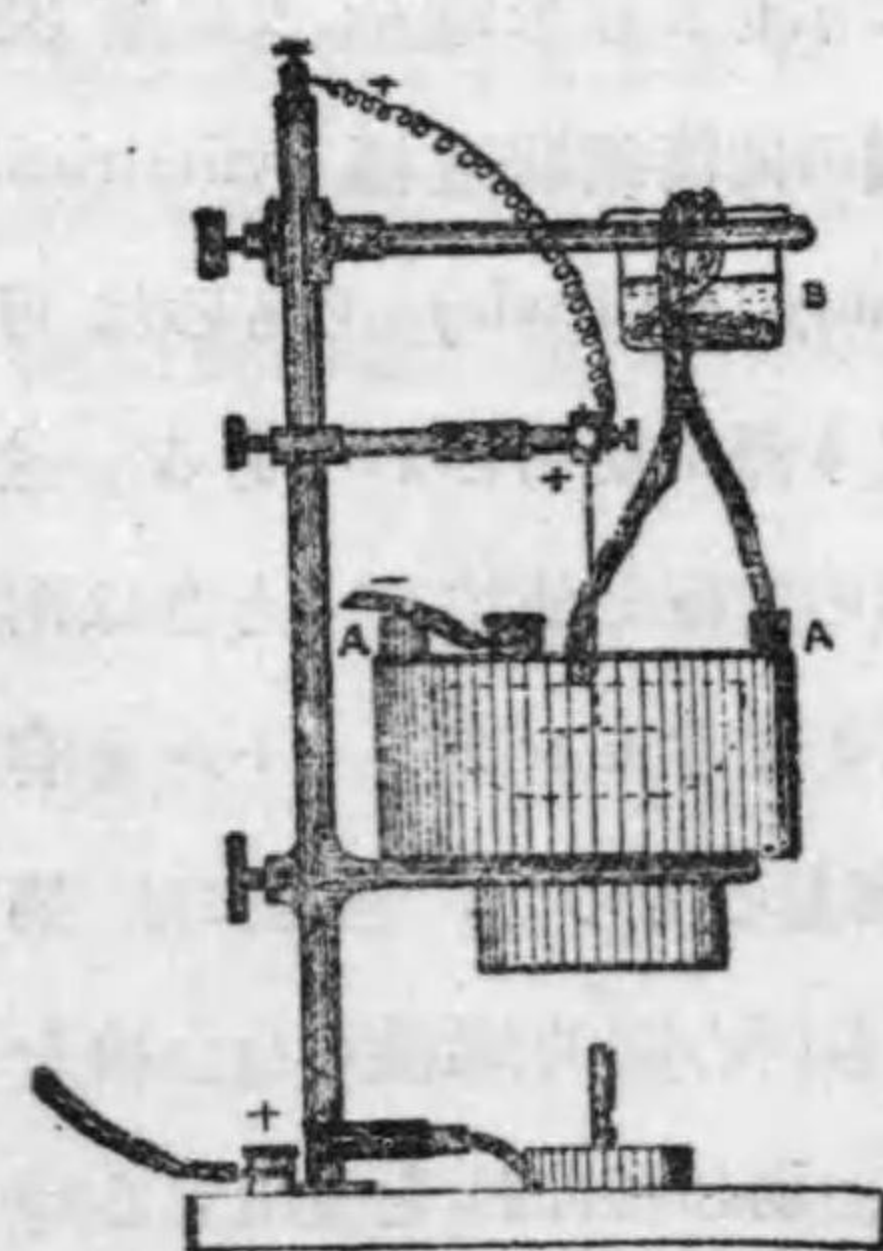


33. 總說 電氣分析に於て使用せらるゝ電極は主に白金であつて、陰極には盆形 (basin) 圓筒形 (cylinder) 圓錐形 (cone) 又は旗形 (flag) 等あるが、就中盆形³²のものは尤も多く使用されてあるけれども重量多く掛かるので價格が可なり高くなる。第 32 圖に示せる旗形電極、又は第 33 圖の圓筒網狀電極 (cylindrical gauze electrode) のものは可なり澤山使用されてある。盆形の電極を使用するときは溶液の 150 乃至 180 立方センチメートルを容るゝに適當なる容量のもので、陽極には第 34 圖に示せる如き同心圓的螺旋の白金線を使用するのである。而して此れを使用する時の装置は第 35 圖に示せる臺の上に支持する

第 35 圖

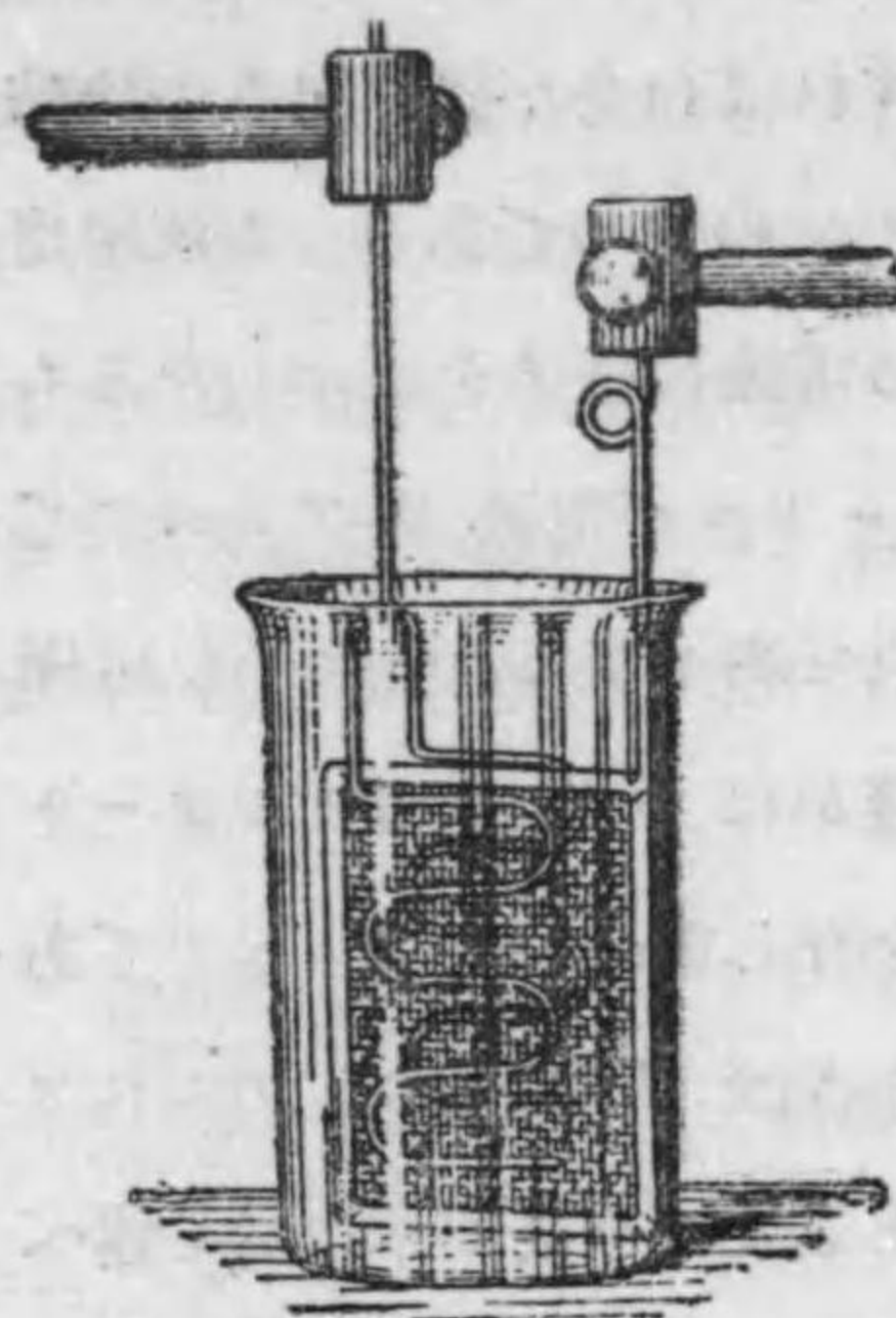


第 36 圖



ことが尤も便利である、但し此臺は石盤石又は大理石の上に眞鍮製の棒を取付けたるもので、(一)の電流を流通することになつてゐる、而して(+)の電流は、エポナイトで作りたる絶縁物で適當に保持されてゐる。分析作業中電解溶液を熱する必要あるときは白金盆形の電極を熱するも差支ないけれども、やゝもすれば瓦斯燈の燃焼不完全の爲め白金に作用し炭化物を生成することがあるから、寧ろ第 36 圖に示せる如き水浴装置を使用すればよいのである、此の水浴は普通の水を使用すれば水が蒸発するから水とグリセリンとの等容より成る混和溶液を使用すれば 130 度に熱するも沸騰することがない、或特種電解溶液は 50 乃至 60 度に熱するのであるから此混和溶液を使用すればよいのである。第 37 圖は電流密度の關係を

第 37 圖

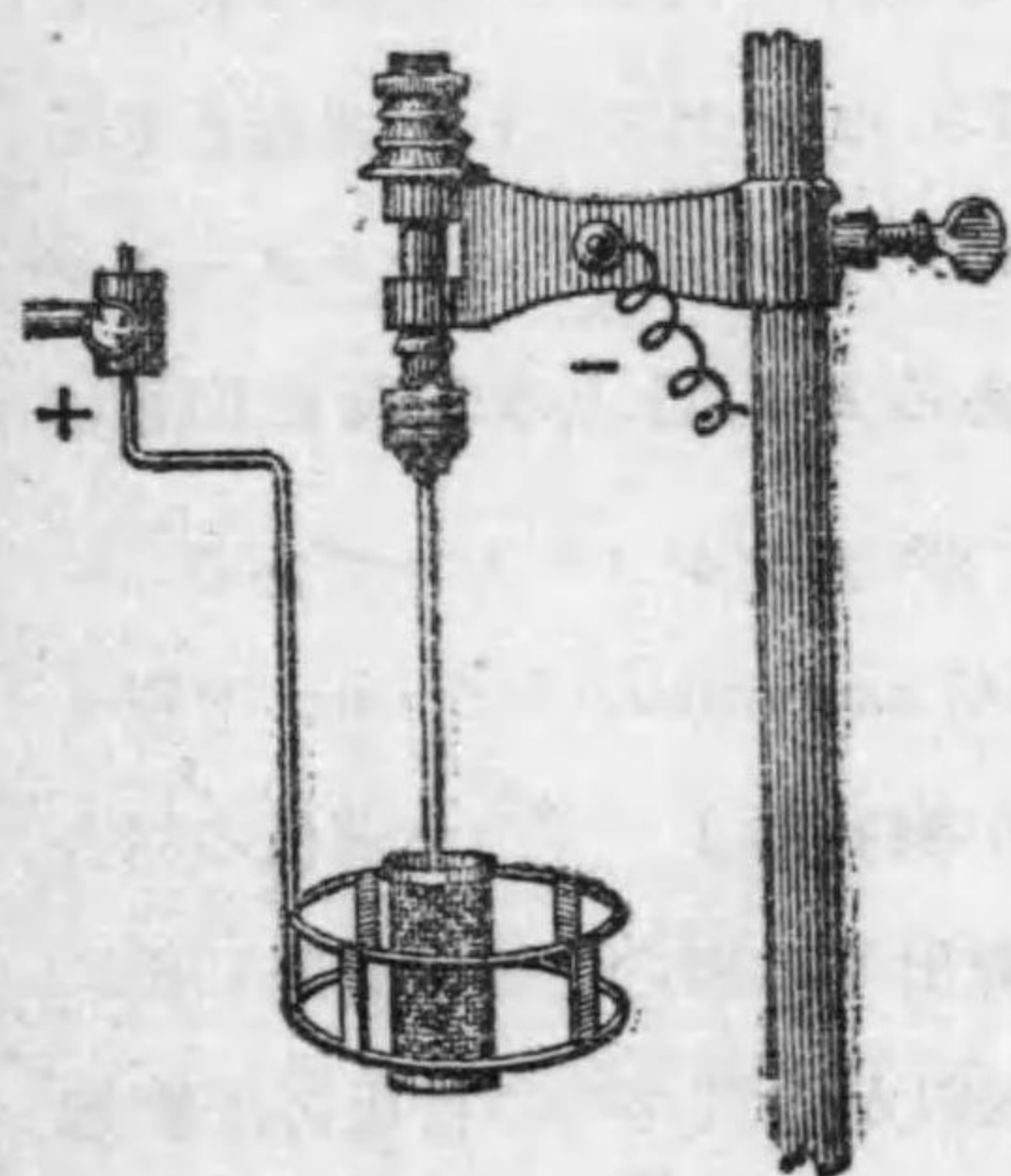


會得し易からしむるの装置であつて 2 個の陽極距離は 2.5 センチメートルで其中央に陰極を挿入してあるから、各側よりの距離は 1.25 センチメートルとなるのである、陰極の大きさは高さ 6 センチメートル幅 4.2 センチメートル支持線の長さが 7.5 センチメートル陽極としてのループが 7.5 センチメートルある即ち同上の陰極表面積は

50.4 平方センチメートル即ち $\frac{1}{2}$ 平方デシメートルである。一般分析の目的には電流密度は (C. D.) per square decimeter を以て表示するを便利としてある。陰極が網状形よりも白金薄板の場合が多く使用されてゐる、然れども析出する所の金属が剝離し易きピスマス。又はアンチモニー或は水銀が過酸化物の析出には網状のものを使用の方が優つて居る、而して網状線の太さは可成細きものであつて一平方センチメートルに付 80 乃至 90 の孔眼を有する如きものが適當である、若し線の太さが餘り細過ぎるときは表面に水素が集積して成極作用を誘起するの傾向がある。陰極の重量が白金薄板で作られてあるときは約 14.5 グラムのものであるけれども、尙ほ薄味のものゝ時は 8 グラム位に減少するこ

とが出来、然れども餘り薄きものを使用する時は白金から析出物を分離することが困難でやゝもすれば白金が毀れ易きの缺點がある、網状電極の重量は約 15 グラムのものである。電流密度は既に説明した通り表面單位に對する電流の強さを表示したるものである、若し表面積 1 平方デシメートルで電流 2 アムペアであるときは C. D. は 2 アムペアを以て表示する、然れども電極

第 38 圖



が僅かに 0.25 平方デシメートルを有し電流 2 アムペアであるときは C. D. は 8 アムペアである故に今後本章に於て述べる電流密度は sq. decimeter を以て表示することにする。迴轉電極 (rotating electrode) は第 38 圖に示せる如きものであつて、此電極を使用するときは金屬の析出する割合大に促進し、併て高き電流密度のものを使用

し得るの利益がある。

34. 電極の準備 (preparation of electrode)

電気分析に於ては装置は一般に清潔なるを要するのである、陰極の上に塵埃又は油狀質等の附着物があれば是非此等は避けねばならぬ、然らざれば析出金屬の附着が十分でなくなるのである。電

極を清潔にする爲めには最初硝酸又は鹽酸で熱するか、又は硫酸と重クローム酸ポタシユームの混和液を以て温めるのである。若し油狀質のものが尙ほ残留してあれば苛性アルカリで能く洗ひ次にブンゼン燈焰又は吹管焰にて赤熾熱に熱するのである。斯くの如く處理したる後に第 39 圖に示せる乾燥器 (desiccator) 中にて 20 乃至 30 分間冷却すればよい。陰極を焼きたる後は其表面

第 39 圖



には指を決して接觸せしめぬことが大切である、何んとなれば指の油質物は析出金屬を損傷せしむるからである。白金を焼く前に金屬の析出したるものは除去することが最も肝要である、然らざれば合

金を生じて装置を損傷せしむるからである。又た白金を煙質火焰 (smoky flame) にて熱することは避けねばならぬ。何んとなれば前にも説明したる通り、炭化物が生成するからである、故に白金が曇れるようになったら、細粒の砂又は輕石 (pumice powder) にて其表面を磨くことが必要である。此の作業が注意してなされるなら白金の重量が感知し得る程變化せぬのである。

35. 電気分析の起原と其作業に就ての二三の注意事項

化學分析は今より約 290 年餘り前に Robert Boyle 氏に依りて創案されたるものであるが、電氣を應用したる電気分析は 1801 年 Cruikshank 氏に依りて創めて提起されたのである。1812 年 Fischer 氏は砒素の少量を電気分析法にて鑑識し得る

ことを推薦した。1815年以降は電氣を應用したる分析法が大に研究され現今は實用的のものとして大に供用せらるゝに至つた。特に純鹽類より金屬を抽出することは最も容易に且つ便利に行はるゝようになつた、又た化學的純粹の状態に於て種々の金屬を分離し得らるゝことになつた。例へば銀と銅とを含む溶液は電氣分析法に依り容易に分離することが出来る、夫れは此の二種金屬の電解電壓が異なるからである、故に電解電壓の異なる理由を利用して種々なる金屬を最も簡易に分離し得るのである。要するに電解に依りて得る物質は酸アルカリ又は中性溶液或は陽極に或は陰極に析出するに依りて大略其種族を識別することが出来るのである。電氣分析を行ふに於て色々注意すべきことがあるが就中其主なるもの二三を擧ぐれば次の四項である。

- 1) 電解溶液の濃度、溫度、電解電壓及電流密度は可成一定状態に於て保持すること。
- 2) 電解溶液が電流を通じつゝある際飛散せぬよう注意すること。
- 3) 電解中は電流を切斷せぬこと、然らざれば陰極に析出する金屬表面は酸化し、爾後附着する金屬をして海綿狀を呈せしむるに至ること。
- 4) 電解を了し電極を溶液より取出す時は電流を通じつゝある儘にて取出し、電極は最も急速に蒸餾水にて洗ひ、次に温湯にて洗ひ、更に無水アルコールにて洗ひたる後エーテルに

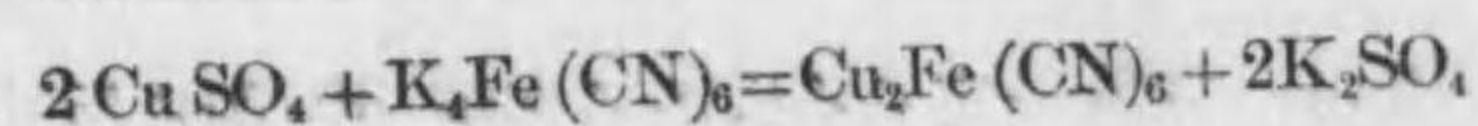
て能く洗ひ、重量一定するに至る迄第 35 圖に示せる乾燥器にて乾燥し秤量すること。

第貳 銅の定量法

36. 銅の電氣分析法としての一般的要領 銅は硝酸又は硫酸を含む溶液から容易に析出することが出来る。然し最も善良なる析出法はアンモニアの過剰を含む青化溶液からである。

硝酸法 硫酸銅又は他の銅鹽の 1 グラムを水の 140 立方センチメートルに溶解し、此れに硝酸(比重 1.42) 5 乃至 10 立方センチメートルを加へる、若し旗狀電極を使用するなら水は 120 立方センチメートルで澤山である。電解は常温又は 45 乃至 50 度に熱せられて行はるゝが終りの場合は極めて短時間に完了するのである。電流密度は 0.8 乃至 1.2 アムペア電壓は 2 乃至 2.8 ヴォルトでよい、然るときは陰極は光澤ある赤色の皮膜を以て覆はれる、冷溶液の時は 2.5 乃至 3 時間にて完全に析出するのである。

電解完了反應 電解溶液の 1 乃至 2 滴を試験管に取り、此れに過剰の水を加へ、アンモニア水を加へアルカリ性とし、次は醋酸の少許を加へ酸性としたる後、黄色血滴鹽液の 1 乃至 2 滴を加へると若し銅が電解溶液に残つて居ると次式に示すが如く紫赤色の反應を呈するけれども、銅がなければ何等の變化がないのである。



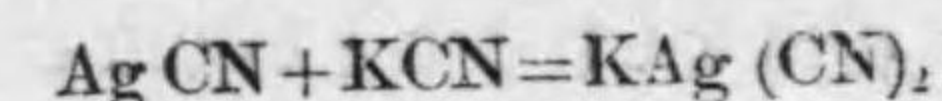
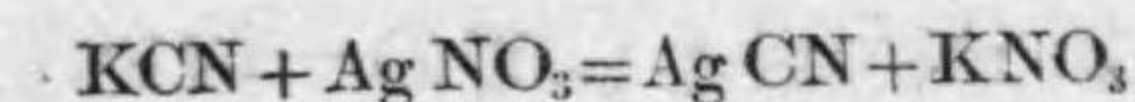
青化法 銅析出の最も美麗なるものは青化ポッタシュームを含む溶液から得らるゝ、即ち銅鹽を蒸留水の 30 乃至 40 立方センチメートルに溶解し、次に青化ポッタシューム溶液の新らしきものを加ふるのである。斯くすると緑黄色片の沈澱物 (greenish yellow precipitate) が最初生ずるから、尙ほ過剰の液を加ふると此の沈澱物が溶解して無色となるか、又は蕪色状のものとなる。(此際青化ポッタシュームの餘り過剰を加へることは避けねばならぬ) 一般に行はるゝ所では銅鹽の 1 グラムに對し青化ポッタシュームの 1 乃至 1.5 グラムが適當であるとしてある。電流密度は 0.8 乃至 1.2 アムペア電圧は冷溶液の時は 5 乃至 6 ヴォルト温溶液の時は 4 乃至 5 ヴォルト銅の全部は 2 乃至 2.5 時間で析出するのである。

第 參 銀 の 定 量 法

37. 銀の電気分析法としての一般的要領 銀は酸アルカリ中性溶液又は複青化物より沈澱せしむることが出来る、就中尤も良好なる結果を得るのは青化法である。銀は遊離硝酸を含んで居るときは一般に結晶状で且つ羽毛の如き状態で分離するから陰極に完全に附着せないのである。加之やゝもすれば銀の一部は過酸化物の状態で析出することがある、斯くの如き場合は酒石酸又は乳酸の如き有機酸を附加することに依りて此の析

出するを防ぐことが出来る。電流密度は非常に弱き時は析出金屬陰極に能く附着するけれども電流非常に強き時は褐色乃至灰色の粉末状態で析出するのである。銀鹽は一般にアムモニアに溶解するからアムモニア溶液から析出せしめやうと試たけれども何れも不結果に了つた、しかも析出する金屬は褐色の粉末で能く電極に附着せんのである、中性溶液は此れ又た不満足なる結果を呈して居たのである。

青化ポッタシューム溶液から析出せしむる方法は先づ銀の 1 グラムを取りて水に溶解し此れに青化ポッタシュームの新らしき溶液を加ふるのである、さうすると白色の凝乳状の沈澱物最初生ずるけれども過剰の青化ポッタシュームを加ふると其溶液は無色透明の青化銀ポッタシュームの複鹽を生ずるのである。



此試験に使用すべき青化ポッタシュームは最も純良なるものでなければならぬ、夫れにはアルコール製の苛性カリ溶液に青化水素を通ずるに由りて得らるゝのである。若し青化ポッタシュームの不純なるものを使用するときは析出銀は褐色を帯び粘着性は不良となる。銀鹽の完全なる溶液を得やうとするならば銀鹽の 100 乃至 120 立方センチメートルに青化ポッタシュームの 3 乃至 4 グラムを附加するの必要がある、其他の要領は次の通りである。

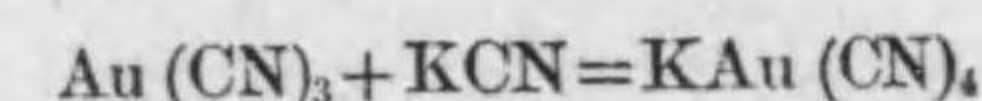
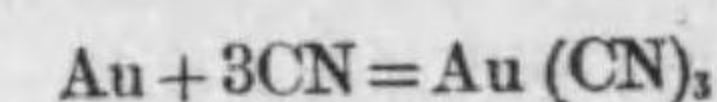
	I	II
電流密度	0.5 乃至 1 アムペア	0.2 乃至 0.35 アムペア
電 壓	5.6 乃至 6 ヴォルト	3.2 乃至 3.7 ヴォルト
温 度	50 乃至 60 度	常 温
時 間	1 乃至 2 時間	4 乃至 5.5 時間

電解完了反應 電解溶液の少許を取りこれに稀硝酸を加へたる後鹽酸の 2 乃至 3 滴を加へ煮沸し白色凝乳状の沈澱物又は白濁物が生ずるかを検するのである。然し此等の反應があればこれを青化ポッタシュームに溶解して再び電解するのである。

第 四 金 の 定 量 法

38. 金の電気分析法としての一般的要領 金は電流に依つて金溶液より析出せしむることが出来る。然し酸又はアルカリ溶液よりは満足なる析出は殆んど不可能である。何んとなれば金は褐色の粘着性なき無定形の沈澱物として析出する故に酸又はアルカリ溶液より析出せしむるときは溶液の色は綠色状又は紫色状を呈する、これは金の細微なる小片が溶液中に懸浮してある爲めである。實際金の析出を完全ならしむる溶液は次の參種である、即オーリサイアノイド化合物 (auricyanides) とチオサルト (thio-salts) 及チオサイアネート・アムモニウム (ammonium thio-cyanate) である。

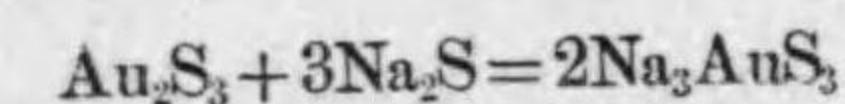
オーリサイアノイド法 金鹽の溶液に青化アルカリの溶液を加ふるときは白色の沈澱物を生ずるけれども、此れも青化アルカリの過剰に依りて溶解する。



同上の如く得たる溶液は次の要領に依つて電解する。

	I	II
電流密度	0.15 乃至 0.4 アムペア	0.6 乃至 0.8 アムペア
電 壓	3 乃至 3.25 ヴォルト	3 乃至 3.2 ヴォルト
温 度	常 温	50 乃至 60 度
時 間	10 乃至 12 時間	2 乃至 3 時間

チオサルト法 金溶液に硫化アルカリ(硫化ソーダ又はポッタシューム)の溶液を加へると最初褐色の沈澱物を生ずるけれども、過剰に加へれば次の如く反應してチオ鹽が生ずる



同上の溶液を常温にて電解するには次の要領に依るのである。

電流密度	.1 乃至 0.25 アムペア
電 壓	2 ヴォルト
時 間	5 乃至 6 時間

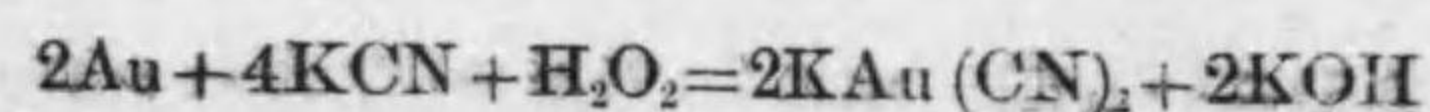
チオ青酸アムモニウム法 水の 70 乃至 80 立方センチメートル

にチオ青酸アムモニウムの5乃至7グラムを溶解し、攝氏50乃至60度に温め此れを金液に混攪しつゝ加へる、若し溶液が冷えて居ればチオ青酸金の沈澱物が生ずるけれども、熱するときは溶解して溶液は最初赤色であるが漸次に無色に変化する、依りて蒸留水を加へて所要の容積に稀釋したる後次の要領に依りて電解する。

	I	II
電流密度	0.2 乃至 0.4 アムペア	0.2 乃至 0.4 アムペア
電 壓	1.2 乃至 1.7 ヴォルト	1.2 乃至 1.5 ヴォルト
温 度	常 温	40 乃至 50 度
時 間	4.5 乃至 5.5 時間	1.5 乃至 2 時間

電解完了反應 溶液の少許を取りて此れに濃厚硫酸の2乃至3滴を加へ煮沸し複鹽を分解せしめ、第一鹽化錫 (stannous chloride) の2乃至3滴を加へ、紫色又は^{スミレ}堇菜色を呈すれば未だ電解の完了せざるものである。

析出物の除出法 析出金の尤も良好なる除去法は青化ポッタシウム溶液にて電極を覆ひ此れに過酸化水素の3乃至4立方センチメートル或は過酸化ソヂウム又は重硫酸アムモニウムの2グラムを加ふるときは析出物は1分乃至2分間にして溶解する、若し溶液を温むるときは數秒間にて除去することが出来る。其反應を示せば次の通りである。



第五 鉛 の 定 量 法

39. 鉛の電気分析法としての一般的要領 鉛は他の金属と異り、弱酸、中性又はアルカリ溶液から金属状態で析出せしむることは全く困難である。普通鉛は過酸化物となりて陽極に析出するものである。而して満足なる成績は硝酸の過剰を有する溶液より得るのである、故に茲には此の方法に就て述べることにする。

硝酸鉛 1 グラムを蒸留水の 30 立方センチメートルに溶解し此れに硝酸の 25 乃至 30 立方センチメートルを加へて所要の容量に稀釋し 175 立方センチメートルを超過せしめぬのである、陽極として使用すべき尤も適當なる電極は旗形のもので、可成其表面は粗雜なるものゝ方がよい。何となれば過酸化物は平滑なる表面の上に粘着せぬからである、若し電解中陽極に金属鉛が析出したなら數立方センチメートルの濃厚硝酸を加ふることが尤も必要である。電解は常温又は 50 乃至 55 度でも施行し得るけれども、餘り温度が高くあると過酸化物が剥げ落る傾向があるから注意をせんければならぬ。電解すべき要領は次の通りである。

	I	II
電流密度	0.5 乃至 1.8 アムペア	1.3 乃至 1.6 アムペア
電 壓	2 乃至 2.5 ヴォルト	2.2 乃至 2.6 ヴォルト

温度	常温	50 乃至 55度
時間	2 乃至 3 時間	1.5 時間

電解の始め黄色状の析出物が得られ中頃には橙黄色又は赤色となり最後には暗褐色又は黒色に變化する。

電解完了反應 鉛の溶液 2 乃至 3 滴を取り此れにアムモニア水を加へてアルカリ性とし硫化水素又は硫化アムモニウムを數滴を加へると、若し溶液中に鉛が残つてあれば黒色乃至褐色の着色反應又は沈澱物が生ずる。或はアムモニア水にてアルカリとしたる溶液に醋酸を加へて酸性とし、此れにクローム酸ポッタシウム又は重クローム酸ポッタシウムを加へ黄色のクローム酸鉛が生ずれば鉛が未だ完全に電解が完了して居らぬのである。

析出が完了したなら電極を引上げ直ちに水及アルコールにて洗ひ重量不變となる迄、180 乃至 210 度の空氣浴中にて熱することが尤も必要である。何んとなれば過酸化物は多少水酸化物を析出して居るからである。

析出物の除去法 過酸化物は酸にて單に熱するのみにては除去することは出來ず、然れども硝酸と葡萄糖 (glucose) の混合物にて温めると尤も容易に且つ迅速に溶解し得るのである。而して其混合物の尤も適當なるは濃厚なる硝酸と水との等容に葡萄糖の 4 乃至 5 グラムを加へ靜かに熱するときは析出物は尤も速かに溶解するのである。

第六 ニッケルの定量法

40. ニッケルの電氣分析法としての一般的要領

ニッケルは無機酸又は有機酸を含む溶液より析出せしむることは不可能である、普通はアムモニアの過剰を含む硫酸ニッケル・アムモニウム又は硫酸ニッケル・ポッタシウムの複鹽溶液から析出せられる。ニッケル鹽を水に溶解し硫酸アムモニウムの 4 乃至 5 グラムを水に溶解したるものに加へ、尙ほ此れに比重 0.88 を有する水酸化アムモニウム(普通アムモニア水) 30 乃至 35 立方センチメートルを加へたる後所要の容量にて稀釋するのである。若しニッケル鹽の 1 グラムより多くを使用せらるゝならば水酸化アムモニウムの分量を増加する必要がある。さうでないとニッケルの析出が屢々暗褐色状の外観を呈する。又た酸化ニッケルが陽極に於て析出すべき傾向がある。硝酸鹽の存在はニッケルの析出する割合を遅からしむるの缺點があるから、此れは絶対に存在せしめぬとが必要である。若し硝酸鹽を含む時は電解する前必ずニッケル鹽は硝酸を驅逐する爲め硫酸の少許を加へ乾涸する迄蒸發せしむるのである。溶液は常温に於て電流密度 1 乃至 1.5 アムペア電壓 2.8 乃至 3.5 ヴォルトで電解すれば約 2.5 時間で完了するのである。若し溶液が 45 乃至 50 度に温めらるゝ時は大に其時間を短縮することが出来る。斯くの如くにして得たる析出金屬の色は銀灰色乃至白金色を呈するのである。

電解完了反応 溶液無色とならばピペット (pipette) にて約 1 立方センチメートルを吸取り此れに硫化水素水の 2 乃至 3 滴を加ふるのである、若し褐色の反応があればニッケルの析出が完了したのでないから、更に電解を繼續せなければならぬ。ニッケル析出が完了せしを確かめたる上は陰極を蒸留水にて數回洗ひ、次にアルコールにて洗ひ乾燥器にて重量一定する迄乾燥するのである。

析出物の除去法 ニッケルは電解的析出に依る時は大なる不働態 (passive state) のもので、容易に溶解せしむるとは甚だ困難である。茲に尤も注意を要することはニッケルが果して白金電極から完全に溶出されてあるか否やを鑑識することである、ニッケルの痕跡にても残つてある白金を焼く時は大に白金の質を害するのである。其結果は其局部に黒色の斑點が露出するから此れは大に注意を要する、普通は温かき硝酸又は硫酸が其溶解剤として用ゐられてある。

ニッケル析出に関する二三の方法 善良なる析出は中性無機鹽を含むニッケルの中性溶液より得ること六ヶ敷あるが硫酸ポタシウム又はソヂウムを含むニッケルの中性鹽は高き電壓を使用すれば其析出をして良好ならしむることが出来る。ニッケル析出をして尤も良好ならしむるには 蓚酸アムモニウム又は酒石酸アムモニウムを使用するにありと雖、此等の有機性鹽類を使用すれば析出物中に炭素の多少混入するの傾向がある。若し電流密度の餘り高からざるものを使用すれば一般に良好なる結果を得る

のである。

ニッケル鹽水溶液に蓚酸アムモニウム水溶液を混和して得たる溶液を電解するに最も適當なる温度は 45 乃至 50 度で電流は 1 アムペア電壓は 3 乃至 3.5 ヴォルトで 4 乃至 5 時間で完了することが出来る。若し電解が常温で行へば 5.5 乃至 6.5 時間を要する、斯くの如くして得たる析出物は光輝ありて平滑なる外觀を有して居る。

酒石酸ニッケル・アムモニウム複鹽の溶液からは一般に良好なる析出物を得る。其結果は蓚酸鹽を使用したる時の如く全く信頼せらるゝのである、酒石酸アムモニウムを使用すれば電流密度は 0.9 アムペアを超過せず 0.4 乃至 0.6 アムペアが適當である。温度は約 40 度の時 4 乃至 5 時間で析出が完了する、其電壓は 3.8 乃至 5.5 ヴォルトでよい。最も光輝ある析出物は 0.1 乃至 0.2 アムペアの電流を使用したる時に於て得らるゝのである。

第七 亞鉛の定量法

41. 亞鉛の電気分析法としての一般的要領 亞鉛溶液中に無機酸の痕跡にても含んで居るときは析出十分でない、又中性溶液の時は海綿狀の粘着性なき析出物を得るのであるから、次に二三の溶液から亞鉛を得ることに就て説明して置くことにする。此等の方法に就て説明する前に電解用電極に就て簡短に説明する。若し白金電極を使用すると白金と亞鉛とは強い合金

を作り白金の品質を大に害するから、普通は銅の薄き皮膜を以て白金面を覆ふてある、斯くの如く製したる銅覆白金電極の代りにニッケル電極を使用することもある。

青化溶液法 亜鉛の甚だ善良なる析出は青化ポッタシューム溶液より得るが、分析的結果は餘り正確なるものではない、最初亜鉛化合物を水に溶解し此れに青化ポッタシュームの少許を加へて青化亜鉛を生ぜしめ、次に此れを青化ポッタシュームの過剰にて溶解せしめて得たる無色なる溶液をして所要の容量に稀釋し、次の要領に依り電解するのである。

	I	II
電流密度	0.5 乃至 1.0 アムペア	0.5 乃至 1.1 アムペア
電 壓	4.75 乃至 6.0 ヴォルト	4.5 亜鉛 6.0 ヴォルト
温 度	常 温	50 乃至 60 度
時 間	8 乃至 16 時間	6 乃至 7 時間

電解完了反應 亜鉛の全部が完全に電解されたるか否やを見るには、溶液の少許を取りて青化物を分解せしむる爲めに鹽酸を加へ次に黄色血滴鹽又は赤色血滴鹽を加へる、若し反應があれば尙ほ電解を繼續する必要がある。

蓚酸法 蓚酸アムモニウムを含有する亜鉛溶液からは善良なる品質のものを得る、此の際溶液は蓚酸又は酒石酸を加へて弱酸性の状態に保たしむることが尤も必要である、若し此の注意を缺け

ば海綿状のものが析出する。溶液は先づ硫酸亜鉛の1グラムを水に溶解し此れに蓚酸ポッタシューム又は蓚酸アムモニウム4乃至5グラムを含有する温き溶液を加ふるのである。最初蓚酸亜鉛が析出するけれども過剰に蓚酸アルカリを加ふると皆溶解する、斯くの如くして得たる溶液を 0.5 乃至 0.6 アムペアの電流 3.7 乃至 4.3 ヴォルトの電圧で電解するのである、電解の始めには蓚酸又は酒石酸の5% 溶液を約 3 立方センチメートル加ふることが必要である。又た溶液は中性又はアルカリ性の状態にあらしめる様注意することが大切である。此の目的に對してサイフォン装置を設備するのがよい、電解に要する時間は 3 乃至 4 時間で足る。此方法の故障とする所は亜鉛を析出する際やゝもすれば炭素の痕跡混入するのである。

電解完了反應 溶液の少許を取りアムモニアを加へてアルカリ性とし、此れに硫化アムモニウムを加ふるに依りて白色の沈澱物が生ずるか否やを検するのである、若し沈澱物がなければ電解が完了したのである。

第八 錫の定量法

42. 錫の電気分析法としての一般的要領 錫鹽

の溶液に黄色硫化アムモニウムを過剰に加へると、錫鹽の多少沈澱するけれども大部分は溶解する、若し溶液が酸性であるときはアムモニア水にて中和し此際多少生成せし沈澱は硫化アムモニウ

ームにて溶解して錫溶液を作り適當の容量に迄蒸留水にて稀釋するのである。電解温度 50 乃至 60 度であるときは電流密度 1 乃至 1.8 アムペア電圧 3.5 乃至 4.5 ヴォルト電解に要する時間は 3.5 乃至 4.5 時間で澤山である。若し硫黄が陰極に析出した場合にアルコールにて洗いたる後玻璃棒の先の護膜片の附着したるもので磨拭すると能く除去することが出来る。

電解完了反應 溶液の約 1 立方センチメートルを取り此れに稀硫酸を加へる、若し溶液が褐色又は黄色の硫化錫化合物を析出するときは更に電解を繼續する必要がある。硫黄の少許は硫化アムモニウム分解の爲め析出することがあるから、此れと混同せぬ様注意することが肝要である。

複硫酸化合物法 硫酸アムモニウム又硫酸を含む錫溶液は電解に依りて尤も満足なる結果を得る。但し此際硫酸の過剰を含有して置くことは此れ又た必要である。そうでないと硫酸アムモニウム分解に依りて水酸化錫を生成することがある。次に硫酸溶液の成分と電解に関するこの要件を述べて置く。

硫酸アムモニウム	4 グラム
錫	0.3 グラム
硫酸	9 乃至 10 グラム
電解温度	50 乃至 60 度
電流密度	1 乃至 1.5 アムペア

硫酸の代りに醋酸を使用して何等差支がない、寧ろ醋酸の場合は析出物の外觀が良好である、此れは硫酸の場合の如く電流に依つて醋酸が分解せらるゝことない爲めである。

析出物の除去法 錫は電極に尤も能く固着してあるから、容易に除去すること六ヶ敷のである。夫れて電極の表面を銅鍍又は銀鍍したるもので使用することがある。酸類を用ひて析出物を除去する場合即ち電極を強鹽酸で煮ると其作用が甚だ緩慢である。硝酸は電極の表面を酸化物を以て覆ふから、之れを除去して新鮮なる酸で作用せしむることの必要がある。

第九 コバルト定量法

43. コバルトの電氣分析法としての一般的要領 ニッケル及コバルトは化學的及物理的性質に於て相互に似たる點多く従て此の二金屬を分離することは頗ぶる困難である。故にコバルトをニッケルより純粹の状態に於て溶液より分離析出せしむることは尤も困難とする所である。然るに電解法に依り注意して施行するときは案外に良好なる結果が得られる。析出物の尤も光輝あるものは次亜磷酸ソヂウムを電解液に加へらるゝ時に得られるのである。然し其結果に約 5% は過分に顯はるゝ。此れは純コバルトとして析出するのでない、從來よりコバルトを析出せしむる爲め硫酸アムモニウムとアムモニアと使用してあつたが、何れも析出物は不變なる暗褐色を呈してあつた、有機性の

鹽類即ち酒石酸アムモニウムを使用するときは尤も良好なる析出物を得る、然し此れ又結果は一般に過分に顯はるゝ、此れはニッケルより尤も容易に酸化し易きに源因するのである。然し茲に奇異なることはコバルトの善良なる析出物が濕りたる空氣中に於て光輝を保持してあることである、尤も満足なる結果即ち分析的も亦外觀的に於ても磷酸ソヂウム (NaH_2PO_4) 及磷酸を使用する時にれら得るのである。

硫酸アムモニウム及アムモニア法 大體はニッケルの分析法に述べたる如く同じ方法で溶液を作るのである、然しアムモニアは可成過分に加へることは必要である。尤も善良なる析出は 0.3 乃至 0.4 アムペアの低電流で始むることが大切である、液温は 30 乃至 40 度で電解が約 30 分間繼續したる後は電流密度を 1 アムペアに上昇するのである。

電解完了反應 完了反應はニッケルの時に於て行ふた如く硫化水素水を使用するのである、或は電解液の 2 乃至 3 滴を試験管に取り醋酸を加へて酸性とし、此れにチオ青酸アムモニウムの約 2 立方センチメートルを加へ然る後アミールアルコール 2 立方センチメートルとエーテル 1 立方センチメートルとを加へ振盪する時、若し溶液中にコバルトが残つてあれば強き青き色がエーテルとアミールアルコールとの層中に顯はれる此の試験は尤も鋭敏なる方法である。

析出物の除去法 ニッケルの場合に比するときはコバルトは可

なり強度の硝酸にて尤も容易に除去し得るのである。

酒石酸アムモニウム法 コバルト鹽を水に溶解し此れに酒石酸アムモニウム溶液を加へたる後、蒸留水にて適當の容量に稀釋し淡紅色の溶液を作り、0.2 乃至 0.4 アムペアの電流にて電解せしめ一時間後には 1 アムペアに上昇せしむるのである、然るときは析出せるコバルトは光輝ある外觀を呈するのである。

磷酸ソヂウム及磷酸法 磷酸ソヂウム (sodium dihydrogen phosphate) 及磷酸を含む溶液は尤も正確なる結果を得る、其溶液は水の 70 乃至 80 立方センチメートルに溶解し、コバルト鹽に磷酸の 5% 溶液のもの 2 立方センチメートルを加へ、更に磷酸ソヂウム 10% 溶液のものを 20 乃至 25 立方センチメートル加ふるのである、此際磷酸ソヂウム溶液を加ふるときは玻璃棒にて能く攪拌しコバルト鹽と磷酸ソヂウムとの複鹽物を生成するのを防ぐことが大切である。斯くして所要の容量に稀釋し電解するのである。電解溶液を作るには磷酸ソヂウム水素又は磷酸ソヂウム・アムモニウム又は磷酸ソヂウム・ポッタシウムを使用することが肝要である、若し磷酸一二水素ソヂウム (Na_2HPO_4) 又は Na_3PO_4 を使用するときにはソヂウムとコバルトの複鹽を作り殆んど不溶解性なる紫色の粉狀のものを沈澱するに至る、故に磷酸ソヂウム水素に磷酸の可なり多量を混和するものを使用する時は大に良好なる結果を得る。電解は 0.2 乃至 0.3 アムペアの電流密度で冷溶液にて行ひ約 1 時間經過後、電流を 0.8 乃至

1.2 アムペアに上昇せしむる、此の際液温は 50 乃至 60 度に保持し電圧は 2 乃至 3.5 ヴォルトに於て施行するのである。

第一〇 鐵の定量法

44. 鐵の電気分析法としての一般的要領 現時尤も能く採用されてある方法の主なるものに就て次に説明する。

硫酸アムモニウム法 茲に説明する方法は Classen 氏の提案に係るもので鐵の分析法としては一般に承認されてある、即ち硫酸アムモニウム又は醋酸アムモニウムの 5 乃至 7 グラムを温湯の少量に溶解し此れに第一硫酸鐵アムモニウムの水溶液を加へて約 150 立方センチメートルに至らしむる、分析施行中往々水酸化鐵の少量片狀を呈して沈澱することがある、斯くの如き場合は其沈澱物を溶解せしむる爲め硫酸の少量を加ふることが必要である。此れは主に分析施行中電解液がアルカリとなるからである、故に硫酸法は酒石酸鹽を使用したる時よりも深き注意を要するのである。本法の電解要領は次の通りである。

	I	II
電流密度	0.6 乃至 1.2 アムペア	0.6 乃至 1 アムペア
電 壓	4 乃至 4.3 ヴォルト	3.7 乃至 4.3 ヴォルト
温 度	常 温	50 乃至 60 度
時 間	4 乃至 5 時間	2.5 乃至 3.5 時間

電解完了反應 電解液の約 1 立方センチメートルを取り此れに

鹽酸を加へて酸性としたる後、チオ青酸ポッタシュームの 2 乃至 3 立方センチメートルを加へて赤色の反應を呈するや否やを検するのである、若し電解液中に鐵分が残つてあれば反應があるから、此の場合は電解を繼續するのである、析出したる鐵は一般に磨きたる鋼の様な外觀を有してあるけれども、時には曇翳狀 (foggy look) 又は褐色狀の斑點を有して居ることがある。

電解が完了せし時は析出物を最も速かに蒸留水で洗ひ、次に無水アルコールにて洗ひたる後は蒸汽浴中にて乾燥するのである。若し乾燥が十分に早くないと、結果は多く顯はるゝ此れは銹を生ずる爲めである。稀硫酸は最も能き溶媒であるが析出物が溶解せらるゝときは溶液中に於て炭素の微片が発見せらるゝ、此れと共に水素が特有の臭氣を有して發生せらるゝ、此れは炭素を含む金屬が酸に依りて溶解せらるゝ時に起る一般の反應である。

酒石酸アムモニウム法 酒石酸アムモニウムの 3 乃至 4 グラムを水に溶解し此れに鐵鹽の溶液を加ふるときは黄色の溶液を得る。此れを電流密度 1 乃至 1.3 アムペア電圧 4.7 乃至 6 ヴォルトで電解するときは第二水酸化鐵の沈澱物が決して生成せぬことの利益がある。此の方法に依るときは硫酸アムモニウムを使用したる時の如く特別の注意を要せぬ、然し此の方法の缺點とする所は硫酸アムモニウムの場合と同様に析出鐵中に炭素の混入することがある、故に分析上の結果は何時も高く顯はるゝことである、此れとても電流密度を少しく加減して餘り高く上げせない

其結果は殆んど誤差がないと見做さるゝことが出来るのである。0.8 乃至 1.1 アムペアの電流を使用するときは $2\frac{3}{4}$ 乃至 4 時間にて完全に析出せしめ得るが、若し電解が液中を通して行はるゝ時は 0.25 乃至 0.4 アムペアで十分である。

鐵の分析に於て第二鐵鹽の場合は第一鐵鹽の場合より析出に可なり多くの時間を要するのである。

第一— アンチモニー定量法

45. アンチモニーの電気分析法としての一般的要領

アンチモニー電解に使用する電極は第 33 圖に示したる如き網状又は粗雑なるものゝ方がよい。夫れは析出金属に粘着力がないから、磨き上たる表面に固着すると云ふことが六ヶ敷ある。故に磨上たる如き表面のものはアンチモニーの分量少くあるときは用ひらるゝのである。アンチモニーの溶液は第一硫化ソヂューム溶液の 70 乃至 80 立方センチメートルを加へて電解液を作りたる後 50 乃至 60 度の温度、0.8 乃至 1.1 アムペアの電流密度、1.8 乃至 2.5 ヴォルトの電圧で電解するときは $2\frac{1}{2}$ 乃至 $3\frac{1}{2}$ 時間で完了する、冷溶液の時は 0.2 乃至 0.4 アムペアで 17 乃至 18 時間でよい。Classen 氏の實驗に徴しアンチモニーの溶液にアムモニア性の過酸化水素の過剰を電解液が無色となる迄加へて熱する、此際過酸化物の餘り過分を加ふるときは硫化アルカリを分解して硫化アンチモニーが沈澱するやうになる、故に電解液が無

色となるか又は硫化アンチモニーが沈澱するやうになれば硫化ソヂュームの 70 立方センチメートルを加ふるのである、過酸化水素を使用する代りに青化ポッタシュームの溶液を黄色電解液が無色となる迄加ふることがある。

電解完了反應 電解液 1 立方センチメートルを取り此れに鹽酸を加へて酸性としたる時電解液が橙色の沈澱物又は呈色反應があれば電解が完了して居ないのである。

析出物の除去 陰極に析出したるアンチモニーは硝酸と酒石酸との混合物にて溶解せしむることが出来る、若し酒石酸を使用せぬとアンチモニーの化合物を生じ、此れを除去することか六ヶ敷ある。

青化ポッタシュームを含む硫化溶液よりの析出法 アンチモニー鹽を硫化ソヂューム溶液の 60 乃至 80 立方センチメートルにて處理し、次に新製青化ポッタシューム溶液の 20 乃至 30 立方センチメートルを加へるのである、若し此の分量にて十分でない時は溶液が無色となるが故に此際は更に溶液を注加するの必要がある。本溶液を電解する要領は次の通りである。

電流密度	0.3 乃至 0.8 アムペア
電 壓	1.7 乃至 1.9 ヴォルト
温 度	20 乃至 30 度
時 間	5 乃至 6 時間

若し冷溶液で 0.1 乃至 0.2 アムペアで電解するときは約 18 時間許を要するのである。

酒石酸化合物より折出せしむる方法 電氣用化學に於て述べたる如くアンチモニー化合物は酒石酸及酒石酸鹽に溶解するものである、遊離酒石酸を含む溶液よりアンチモニーを折出せしむることは甚だ徐々たるものである。又中性酒石酸鹽として酒石酸アムモニウムを含んであるときは $2\frac{1}{2}$ 乃至 3 時間で電解が完了する、冷溶液の時は無定形状態で析出するから餘程注意して洗ひ且つ乾燥せんければならぬ、低き電流で高き温度で析出する金屬は一樣に粘着性を有し且つ光輝を有して居る。

普通溶液はアンチモニー鹽を水に溶解し此れに酒石酸アムモニウムの 8 乃至 10 グラムを加て製せられる、又アンチモニー鹽が酒石酸で溶解せらるゝときは後でアムモニアで中性にすることの必要がある、斯くの如くにして得たる溶液は次の要領で電解するのである。

	I	II
電 流 密 度	0.25 乃至 0.5 アムペア	0.2 アムペア
電 壓	3 ヴォルト	2.5 ヴォルト
温 度	70 乃至 80 度	常 温
時 間	$2\frac{1}{2}$ 乃至 3 時間	液中を通じて

第一二 カドミウム 定量法

46. カドミウムの電氣分析法としての一般的要領 カドミウムは極めて少量の酸を含む溶液より海綿状にあらざる金屬を析出し得ると雖ども、多量の遊離無機酸を含む溶液からは析出が六ヶ敷ある、善良なる析出は中性又はアルカリ溶液より得られるけれども一般に海綿状にして且つ粘着性なるものが得られる、故に其析出にして満足なるものを得んとするには電流密度に深く注意することが尤も必要である。カドミウムの分析法には青化法と、弱酸溶液法と、蓚酸又は酒石酸法がある。

青化法 カドミウム鹽（主に硫酸鹽又は醋酸鹽）の 5 グラムを取りて水に溶解し、此れに青化ポッタシューム溶液を加へて最初生成せし沈澱を再び溶解するに至る迄加へるのである。青化鹽の可なりの過剰は電氣分析上寧ろ利益があつて且つ析出物をして堅固ならしむるの特徴がある、電解を施行するに就て主なる要領は次の通りである。

	I	II
電 流 密 度	0.5 乃至 0.75 アムペア	0.1 乃至 0.3 アムペア
電 壓	4.6 ヴォルト	3.3 乃至 4.5 ヴォルト
温 度	常 温	50 乃至 60 度
時 間	6 乃至 8 時間	5 乃至 6 時間

電解完了反應 電解溶液の少量を取つて硫化水素水を加へ黄色の沈澱又は着色がなければ電解が完了したのである。

酸性溶液法 極めて少量の酸を含む溶液よりは屢々善良なる粘着性の析出物を得ることがある、即ちカドミウム鹽及硫酸アムモニウムの約3グラムを水に溶解し、此れに20%の硫酸液1乃至2立方センチメートルを加へ次の要領に依り電解するのである。

電流密度	0.1 乃至 0.3 アムペア
電 壓	2.5 ヴォルト
温 度	60 乃至 70 度
時 間	3 乃至 4 時間

以上の要領で電解したるものは海綿状を呈してなかつたならば必ず光輝ある銀白色である。又硫酸の代りに醋酸或は蟻酸を使用しても差支がない。

醋酸又は酒石酸法 カドミウム鹽の溶液に醋酸アムモニウムの8乃至10グラムを加へ常温又は高き温度で電解するのである、此際電解液に少量の醋酸を加へて微弱酸性に保たしむると其析出物は重き且つ粘着性を有するものとなる。電解に關する要領を示せば次の通りである。

	I	II
電流密度	0.5 乃至 0.7 アムペア	0.5 乃至 1.0 アムペア

電 壓	2.5 乃至 3.5 ヴォルト	2.5 乃至 4 ヴォルト
温 度	50 乃至 60 度	常 温
時 間	3.5 乃至 4 時間	4 乃至 5 時間

カドミウム鹽の溶液に酒石酸アムモニウムの約5グラムを加へ此れに酒石酸溶液の2乃至3滴を加へ50乃至60度の温度で電解するのである。

第一三 ビスマス 定量法

47. ビスマスの電気分析法としての一般的

要領 ビスマスは電解法に依り析出せしむることの尤も困難なるものゝ一種である、ビスマス溶液の種々なる成分に就て電解すると一部分は陽極に於て酸化物として、一部分は陰極に於て金屬として析出するのである。時には酸化物として析出せぬこともあるけれども、此の場合は粉末状又は海綿状を呈して粘着性なきものを得る。Balachowsky氏はビスマスを電解するには次の事項に就て尤も注意が大切であることを指摘せられた。

- 1) 弱酸性溶液であること。
- 2) ハロゲン物の痕跡を含有してあるべきこと。
- 3) 低電流密度であること。
- 4) 粗雑電極 (roughened electrode) であること。

5) 尿素 (urea) 又は アルデハイド (aldehyde) を附加すること。

又 Balachowsky 氏は遊離硝酸を含む溶液を使用せられた、其溶液は硫酸ビスマス $\text{Bi}(\text{SO}_4)_3$ の 0.6 乃至 1.1 グラムを水に溶解し此れに硝酸の 5 乃至 7 立方センチメートルと尿素の 3 乃至 5 グラムを加へたるものであつた、此れを電解するには次の要領に依るのである。

電流密度	0.04 乃至 0.06 アムペア
電 壓	1.7 乃至 2 ヴォルト
温 度	60 乃至 70 度
時 間	8 乃至 10 時間

尿素を使用する代りにフォルムアルデハイドを等しく使用しても差支がない。Wimmenauer 氏は硝酸ビスマスの溶液に水の 2 分とグリセロールの 1 分とより成る混合物を混用して実験した、此れと同時に同氏は廻轉式陽極を使用して過酸化物の生成するを防ぎ得ることを承認せられた、電解溶液は硝酸にて酸性にしたるものを使用する場合には電流密度を最初 0.1 アムペアに終りには 0.05 アムペアに減少し温度は 50 度以上にせぬようにせられた。

Dr. Kohn 氏は遊離硝酸を含む溶液からは不規則なる結果を得るも、硫酸を含むものからは尤も良好なる結果を得る事を実験せ

られた。尙ほ同氏は電解溶液中にメタホスホリック酸 (metaphosphoric) 又は枸橼酸 (citric acid) を含むものを使用するときは尤も善良なる結果を得ることを發表せられた、電流密度は最初 0.08 アムペア終りには 0.2 アムペアに昇ぼされた。

第一四 水銀定量法

48. 水銀の電気分析法としての一般的要領 水銀の普通の分析法は甚だ煩雑であるけれども、電気分析法に依るときは案外容易に分離析出し得るものである。水銀の電解には旗形電極は尤も適當なるものである、何んとなれば水銀は剝脱することなしに尤も能く固着するからである、此の目的には金電極（金の中に 5% 白金を含んであるものは堅牢であるから）を使用すれば満足なる結果を得るのである、水銀はアマルガムを生ずる爲に甚だ堅く固着する、此れはブンゼン燈にて熱するに依つて容易に除去することが出来る。

水銀溶液は硝酸又は硫酸を含むものより析出し得る、又鹽酸を使用してあるものよりも析出し得るが、就中尤も満足なる結果は硫化ナジウム又は青化ポタシウム溶液より得るのである。

硫酸法 水銀鹽を水に溶解し其 100 立方センチメートルに濃硫酸の 1 乃至 2 立方センチメートルを加へ電解するのである、最電流密度は 0.3 乃至 0.8 アムペアで終りには 1 アムペアに増

加するのである、電圧は 3.3 乃至 3.6 ヴォルト温度は常温でも又は 0.5 乃至 60 度の時でも施行し得るのである。

電解完了反応 電解溶液の 1 立方センチメートルを取り此れに硫化水素水を加へ溶液が褐色の反応を呈するようであつたなら、未だ電解が完了して居らぬから更に電解を繼續せんければならぬのである。又銅線の清潔なる細片を電解溶液中に懸垂し約 10 分間経過すると水銀が残つてあれば銅線の上に水銀が析出するけれども、水銀が残つてなければ銅線の上は何も變りがないのである。

硝酸法 水銀溶液の 100 立方センチメートルに濃厚硝酸の 2 乃至 3 立方センチメートルを加へ約 50 度に熱し電解するときには第二鹽化水銀の約 0.5 グラムは 4 乃至 5 時間で完了するのである。其時の電流密度は 0.1 乃至 0.2 アムペア電圧は 2 乃至 2.3 ヴォルトで適當である。

鹽酸法 電解溶液 100 立方センチメートルに鹽酸の 1 立方センチメートルより多くを含まぬ時は電流密度は硫酸法の場合と略ぼ同様でよいのである。

硫化ソチューム法 水銀鹽の溶液に硫化ソチュームの 20 乃至 25 立方センチメートルを加へ其容量を 125 乃至 150 立方センチメートルにし次の要領で電解するのである。

電流密度	0.11 乃至 0.15 アムペア
電 壓	2.5 乃至 2.7 ヴォルト

温 度	65 乃至 70 度
時 間	4 乃至 5 時間

青化法 金屬水銀の 0.1 乃至 0.2 グラムに對し青化ポッタシウム 1 乃至 1.5 グラムを使用し次の要領で電解するのである。

電流密度	0.02 乃至 0.1 アムペア
電 壓	1.6 乃至 3.4 ヴォルト
温 度	65 度
時 間	3 乃至 4 時間

同上の溶液より析出したる金屬は灰色の外観を呈して居る。

第一五 白金定量法

49. 白金の電氣分析法としての一般的要領 白金は金の如く遊離の無機酸を含んで居る溶液から析出することが出来るけれども、其析出物は粘着性なきものである、然れども極めて弱き電流を使用するときは重き鍍の状態で析出するが、若し強き電流を使用するときは白金黒の状態で析出するのである。鹽化白金の溶液中に濃厚鹽酸又は硫酸の 2 乃至 3 滴を含んであるときは次の要領で電解し得るのである。

電流密度	0.01 乃至 0.04 アムペア
電 壓	1.8 ヴォルト

温度	50 乃至 60 度
時間	4.5 乃至 6 時間

電解溶液中の遊離磷酸及磷酸ソーダムを含有してあるときは強電流 (0.07 乃至 0.1 アムペア) を使用し得る、白金電極は使用前銅にて被覆し置くことが普通である、此れは後で白金の析出物を除去するに便利なる爲めである。

第一六 モリブデナム 定量法

50. モリブデナム電気分析法としての一般的要領 モリブデン酸ソーダムの中性溶液を電解するときは毫も析出物が出来ぬけれども、此れに硫酸の痕跡を加ふること直ちに陽極に於て三二酸化物 (sesqui-oxide) が析出するのである。モリブデン酸鹽を水に溶解し 125 立方センチメートルに稀釋し此れに濃硫酸の 0.1 乃至 0.2 立方センチメートルを加へて電解するのである、然し此の溶液に硫酸アモニウムの 3 乃至 4 グラムを加へると電導度を増進し得るの利益がある。本溶液に就ての電解の要領を示せば次の通りである。

電流密度	0.02 乃至 0.05 アムペア
電圧	2 乃至 2.25 ヴォルト
温度	70 乃至 85 度
時間	2.75 乃至 4.75 時間

同上の要領で電解が完了したなら析出物を水にて洗ひ、次に硝酸にて處理し、乾涸する迄蒸發せしむるのである、然るときは白色の粉末なる三酸化モリブデナム MoO_3 を生成する。若し白色の三酸化物中に青色の斑點状のものが認識されたなら、再び硝酸にて處理し、前と同様乾涸する迄蒸發するのである。

電解完了反應 電解液の少許を取り此れに鹽酸を加へて酸性とし、更にチオ青酸アモニウムの數立方センチメートルを加へたる後亞鉛の小片を入れ茲に赤色の反應があれば、電解が完了して居らぬのである。磷酸は此の着色反應を消滅せぬけれどもチオ青酸鐵の赤色反應は消滅するのである。

第一七 金屬の分離法

51. 總說 金屬の電気化学的方法に依る分離法は種々あるが其主なる場合を挙げれば次の通りである。

1) 可變電壓に依りての分離法 種々なる金屬鹽類の分解は一定なるものがないから、此等鹽類の溶液に一定の電壓を加へ自然と金屬が分離するに至るのである。

2) 或種の金屬は陰極に於て分離し又或種の金屬は陽極に於て酸化物として分離する。金屬類の溶液に於て或る金屬は陰極に於て金屬狀に析出し、或る他の金屬は陽極に於て酸化物の状態に於て析出するが如きことがある。例へば硝酸で酸性にしたる溶液は銅を陰極に於て金屬狀にて析出するけれども、鉛は過酸化物の

状態にて陽極に於て析出するのである。

3) 電解物の選擇に依る分離法 或る金屬は酸性溶液より析出するが、他の金屬は中性又はアルカリ溶液の場合に限り沈澱することがある、又或る金屬は強酸性溶液より析出するけれども、他の金屬は稀薄酸性溶液より析出するが如き其例である。

4) 分解値の人工的改變に依る分離法 錯鹽 (complex salts) の生成するに依り改變し得る即ち複青化物又はチオ硫化物に變化する如き其一例である。

第一八 銅合金の場合

52. 鐵より銅を分離する方法 銅は金屬中尤も容易に析出し得るものである、何となれば此れは強酸溶液からも、又弱アルカリ溶液或は青化ポタシウムを含む溶液からでも、分離し得るのである。

銅及鐵の分離を實施するには先づ硫酸銅及第一硫酸鐵アムモニウム又は鐵明礬の各1グラムを含む溶液を作り此れに濃厚硫酸の2.5乃至3立方センチメートルを加へて酸性とし次に水を加へて130乃至150立方センチメートルに稀釋するのである。常溫なれば約1アムペアの電流密度で電解し得る。銅の完全に析出に要する時間は3乃至4時間でよい。電解溶液が温かくあるときは3時間で完全に析出する。電解の完了試験は電解溶液に陰極板を新に挿入し十分間經過後此陰極板に析出物がなければ電解は

完了したのである。そこで陰極板を取出し能く洗ひ且つ乾して秤量するのである。以上の如くして得たる溶液は鐵を残留してある許りであるから、此れに蓚酸アムモニウム又は酒石酸アムモニウムとアムモニアとを加へて中和せしむるのである。若しもアムモニアを除き過剰に加へたなら蓚酸又は酒石酸を加へて中和せしめんければならぬ。此の混和溶液は40度乃至50度で0.8乃至1アムペアの電流密度で電解し得るのである。銅及鐵を含む電解溶液中に硫酸を使用する場合の障碍は銅が屢々海綿狀に且つ粘着性なき状態に於て析出することである。若しも硫酸を使用する代りに硝酸の4乃至5立方センチメートルを用ゆると銅は重く且つ堅き状態で析出する。硝酸を中和すると硝酸鹽が存在し鐵は一部分水酸化鐵として沈澱する、此れが爲め此の場合はアムモニアの過剰を加ふることが尤も良いのである。そうすると鐵は水酸化鐵として全部沈澱する故に此の沈澱を瀘別し温湯を以て能く洗ひ、次に酒石酸又は蓚酸の温溶液の少許で溶解し、尙ほ此溶液にアムモニアを加へて中和し電解するのである。然てないと硝酸を驅出する爲め溶液に少許の硫酸を加へて溶液を蒸發乾涸し、茲に残留せる鹽類を水にて溶解し、此に酒石酸又は蓚酸の3乃至4グラムを加へ更にアムモニアを以て中和し電解するのである。

53. コバルト又はニッケルより銅の分離法 硫酸又は硝酸を含む酸性溶液より鐵と銅とを分離するが如き方法で此等金屬を分離することが出来る。硫酸を使用するときは粘着性

に乏しき析出物を得るが、硝酸を使用すると善良なる析出物が不變に得らるゝのである。

電解溶液中に硫酸が含まれ合金中にニッケルが含まれてある場合に就て説明すると、銅を完全に析出せしめ残液から、ニッケルを直接に析出せしめ様とせば、其残液をしてアムモニアを以て強アルカリ性にして置くが大切である。若し合金中にニッケルでなくコバルトが含まれて居る場合なれば銅を析出せしめたる後は残液をしてアムモニアで弱アルカリ性とし、次に磷酸を加へて酸性とする、尙ほ此れに磷酸水素アムモニウム (ammonium dihydrogen phosphate $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) の 3 グラムを加へて電解するのである。

コバルト及ニッケルは硝酸鹽を含む溶液より析出する事六ヶ敷。銅を析出せしめたる残液には一旦硫酸を加へて殆んど蒸發乾涸するに至らしめ硝酸を驅出することが必要である。然る後は前に説明したる要領で電解するのである。

54. カドミウムから銅の分離法 カドミウムから銅を分離するには硝酸又は硫酸を使用するゝが就中硝酸を使用すると良好なる結果を得るのである。Smith 氏及び Wallace 氏の實驗に依ると溶液の 100 立方センチメートルに硝酸の 2 立方センチメートルを加へたるものを 50 度の温度、2.5 ヴォルトの電壓 0.1 アムペアの電流で電解してある。又た Heidenreich 氏は溶液比重 1.09 の硫酸 15 立方センチメートルを加へ 1.85 ヴォルト以下の電壓で電解して良好なる結果を得てある。要する所は銅が完全に

析出したる後は残液に水酸化ナトリウム(苛性ソーダ)を加へて殆んどアルカリ性とし、次に最初青化ポタシウムに依つて生じたる青化コバルトの沈澱が溶解する迄十分に青化ポタシウムを加ふるのである。後は第七章第一二の青化法の要領で電解すればよいのである。

Smith 氏は次の溶液を含むものを使用することの特に便利であることを推薦してあつた。即ち比重 1.035 の磷酸ソーダ水素 (hydrogen disodium phosphate) 溶液 20 立方センチメートル比重 1.347 の磷酸溶液 10 立方センチメートルより成るものである。本電解溶液は 60 度の温度で 0.07 乃至 0.08 アムペアの電流で 2.5 ヴォルトの電壓で銅の電解に要する時間は約 3 時間で足るのである。

カドミウムは最初析出せられ銅は残液中にある場合に就て説明して置かふ。若しもカドミウムと銅との混合溶液に青化ポタシウムの過剰を加ふると銅の析出を防止する、然し此れはカドミウムに取りても思はしくないのである、そこで此の操作を能く行ふ爲めには青化ポタシウムを過剰に加ふるに依りて最初に生ぜし銅とカドミウムの沈澱物を溶解せしめ、尙ほ青化ポタシウムの 3 乃至 4 グラムを加へ 2.6 乃至 2.7 ヴォルトを超さぬ電壓で電解する、そうでないと銅は沈澱するようになるのである。

55. 亜鉛から銅の分離法 酸性溶液は此の二金属の分離に使用せらるゝ、即ち硝酸は銅の析出には善良なる結果を與

へるけれども、亜鉛には思はしくない點がある。何んとなれば硝酸を使用すると銅を析出したる後は少許の硫酸を殘液(銅の抽出後の)に加へて硝酸を驅出する爲め蒸發乾涸せなければならぬ。而して亜鉛鹽を水に溶解し硫酸の過剰を中和する爲めアムモニアを加ふるのである、然し亜鉛溶液中の硫酸の痕跡を含ましてあるは寧ろ良好なる析出物を得るのである、青化溶液より亜鉛を析出せしむることは満足なる結果を得る。

56. 銀から銅の分離法 銀から銅の分離は電解電壓を變化せしむる方法に依るのである、電解溶液としては數種あるが其主なるものは硝酸を以て酸性にせし溶液又は複青化溶液を使用するのである Freudenberg 氏は銀の分離に硝酸(比重 1.2)の數立方センチメートルを含む溶液を使用してあつた、而して電解電壓は 1.3 乃至 1.4 ヴォルトを使用して定量的に沈澱せしめてあつた、茲に残る所の銅は高き電壓 2 乃至 3 ヴォルトで電解されてあつた Smith 氏は此の二金屬を複青化溶液より分離してあつた即ち合金の 0.4 グラムを含む溶液に青化ポタシウムの 4.5 グラムを加へ、尙ほ此の溶液を 120 立方センチメートルに稀釋して電解してあつた。若し此際電解溶液が 65 度乃至 75 度に温められてあるなら、銀の沈澱は尤も能く促進される。M. Heidenreich 氏は Aachen の實驗所で此の方法で試験されたか次の成績を得てあつた。

硝酸銀(銀の 63.42 %のもの)と硫酸銅との混和溶液但し此の

混和溶液中には硫酸銅の約 0.7 グラムを加へてあつた。

供試料 AgNO ₃ KCN グラム グラム	電流密度 (アムペア)	電 壓 ヴォルト	時間 (時)	析出物 (%)
0.2379 2	0.07 乃至 0.03	1. 乃至 1.2	8	63.34
0.2303 2	0.04	1. 乃至 1.28	8	63.43
0.3099 2	0.03	1. 乃至 1.39	63	63.40
0.3327 2	0.09	1.2 乃至 1.3	4(温)	63.27
0.6037 6	0.19 乃至 0.08	1.2 乃至 1.3	6	63.33

57. 水銀から銀の分離法 銀及水銀の二金屬は青化ポタシウムの溶液より分離することが出来る、即ち水銀は銅より低電壓で析出し得るのである。Smith 氏及び Spencer 氏は 55 度乃至 70 度の温度で 0.06 乃至 0.08 アムペア、電流密度 2.5 ヴォルトの電壓で電解することの適當であることを推薦してあつた。水銀の約 0.1 グラムを析出せしむるには 3 乃至 4 時間を要してあつた。斯くの如くして得たる析出物は光輝ある白色の純水銀である。

58. 鉛から銅の分離法 硝酸の可なり多量を含んである電解溶液から銅と鉛とを同時に分離することは左程困難でない。射砂旗形電極(Sand blasted Flag Electrode)又は粗雜なる皿を陽極として使用し普通陽極として使用する所の線狀のものを陰極として使用するのである。電解溶液の 100 立方センチメートルに濃厚硝酸の約 7 乃至 8 グラムを加へて攝氏 55 度乃至 60 度の温度 1 乃至 1.75 アムペアの電流密度 1.4 乃至 1.5 ヴォルト

電圧で電解するのである。然るときは鉛は約 1.5 時間で完全に析出するか、銅は析出する爲め可なり長き時間を要する。若し銅の分量が多き時は鉛が析出し盡したる所で一先電極(電極の上に析出したる過酸化鉛)を引上げるのである。大なる表面積を有する新しき陰極を電解溶液中に浸漬し銅の電解を始むる時は普通の陰極は今陽極として働くようになる。銅の析出は硝酸を含む溶液より普通の方法に依りて操作するのである。

第一九 鐵合金の場合

59. 亞鉛から鐵の分離法 鐵は遊離硫酸を含む溶液からは析出せぬが、亞鉛は遊離硫酸の甚だ過剰を含まぬ溶液よりは沈澱せしむることが出来る。Classen 氏は此の二金屬を分離するに就て複蓆酸化合物方法(double oxalate method)を採用してあつた。

- a) 亞鉛及鐵の中性溶液を蓆酸アムモニウムの 8 乃至 10 グラムの温溶液に注入し、電解中は蓆酸の少量を加へて酸性に保たしめ、0.5 乃至 1 アムペアの電流密度で電解してあつた。電解完結せし時に電極を引上げ普通の如く洗ひ且つ乾して秤量するのである。電極を 30% の硫酸液に浸漬し静かに熱すると、析出物は徐々に溶解する。析出金屬の全部が溶解するや否や溶液を水で稀釋し過マンガン酸ポタシウムの規定液で滴定し鐵の分量を計算するのである。

- b) 硫酸ソーダ及遊離硫酸の痕跡を含む溶液よりは尤も満足なる分離を行ふことを得る、電流密度は 0.4 乃至 0.8 アムペアで冷溶液で電解することが出来る。
- c) Vartmann 氏は rochelle salt と苛性ソーダを使用することの尤も良好なる結果を得べきことを推薦してあつた。Rochelle Salt の 3 乃至 4 グラムを電解溶液に加へ尙ほ苛性ソーダの 10 乃至 20% を過剰に加へるのである。而して 0.07 乃至 0.1 アムペアの低き電流密度で電解する。電解の終りには温度を攝氏 50 度乃至 60 度に上昇するがよい。斯くの如くするときには鐵は 3 乃至 4 時間で析出するが亞鉛は溶液中に残るやうになる。
- Hollard 氏及び Bertiaux 氏の方法に依ると鐵及亞鉛の硫酸鹽に亞硫酸を加へ此れに青化ポタシウムを有する苛性ソーダ液で殆んど中和せしむるときはフェルサイアナイドポタシウムを化生し同時に亞鉛は析出するようになるのである。

60. ニッケル及コバルトから鐵の分離法 ニッケル又はコバルトの含有物中鐵を定量する最も満足なる方法は種々あるけれども、Classen 氏は double oxalate method が最も適當なるものとして推薦してあつた。即ち合金として同時にニッケル及鐵とを析出せしむるのである、茲に於て合金は秤量されたる後、硝酸又は鹽酸にて溶解して得たる溶液中の鐵を定量する爲め過マン

ガン酸ポタシウムにて滴定するのである。

鐵鹽及ニッケル鹽を混合したる溶液に蓚酸アムモニウム約 6 乃至 8 グラムを加へ 60 度乃至 70 度の温度、0.5 乃至 1.5 アムペアの電流密度で電解するのである、然るときは 2 時間乃至 3 時間で合金の全部が析出する。鐵及ニッケルの合金は稀硫酸又は鹽酸の何れにても溶解することは非常に六ヶ敷ある、然れども十分なる時間を與ふるときは此等を溶解せしむることが出来る。十分濃厚なる温鹽酸は最も能き溶解劑である。鐵は十分の一規定重クロム酸ポタシウムにて滴定することが出来る。酒石酸アムモニウムは蓚酸アムモニウムの如く又た全く分離に向て使用せらるゝ、實際析出物は蓚酸化合物の溶液を使用するよりも酒石酸化合物の溶液を使用したる物は最も外觀に於て能き者を得るのである。

鐵とコバルトの混合物にはニッケルと鐵とに於ての時の如くに同じ方法を繰返ることが出来る。唯だ一つの困難は鐵を滴定する時溶液の色が赤色を呈することである、此赤色は溶液に硫酸ニッケルの少許を加ふることに依りて中和することが出来る、綠色なるニッケル鹽と赤色なるコバルト鹽との色は殆んど無色の溶液となるやうになるのである。

61. クロミニウムから鐵の分離法 鐵とクロミニウムとを含む溶液に蓚酸アムモニウム又は酒石酸アムモニウムを加へ電解すると鐵は陰極に於て析出する、クロミニウム鹽はクロ

ム酸鹽の状態に變化するから鐵の析出が完了したら電極を引上げ洗ひ平常の如く乾燥すればよいのである。

クロム酸鹽としてクロムを含む溶液は稀硫酸で酸性とし硫酸鐵アムモニウムで滴定する、此定量法は硫酸鐵アムモニウムの過剰量(秤量せる分量)を溶液に加へて酸化作用を營ましめ、茲に酸化せずに残留せる所の鐵を過マンガン酸ポタシウムで滴定するのである。

他の定量法は硫酸で溶液を酸性にし、然る後に二酸化硫黄で還元せしむるか、又は鹽酸で酸性にしたるものにアルコールを加へて煮沸し、還元したる溶液中にあるクロミニウムはアムモニアを加へて水酸化物として沈澱せしめ、茲に生ぜし水酸化物を濾過し洗滌乾燥したる後燃焼にて得たるものを Cr_2O_3 として定量するのである。

62. アルミニウムから鐵の分離法 鐵とアルミニウムの分離は恰も鐵とクロミニウムの分離と同様なる方法で行ふことが出来る、即ち此の混和溶液に蓚酸アムモニウム又は酒石酸アムモニウムの過剰を加へ電解するのである。電解の始めに鐵は析出するけれども、鐵の分量が減少するに至れば炭酸アムモニウムが蓚酸アムモニウムの分解に依りて生ずるやうになる、此際水酸化アルミニウムの少量が白色膠狀の塊片として析出することがある。若し析出せし水酸化アルミニウムの分量が少許なるときは考慮するに及ばないけれども、多量が析出するやうになると陰

極に固着し除去するのが困難なるやうになる。此の結果は鐵の分量が過多に現はれ、アルミニウムの分量が過少に表はれるやうになる。

電解液として蓚酸アムモニウムを使用するときは水酸化アルミニウムは沈澱せぬので、寧ろ蓚酸鹽を使用するに勝つてあるとして承認されてある。此の場合電流密度は 1 アムペアを超過せず 0.8 アムペアに保持することが肝要である。

63. マンガンから鐵の分離法 鐵とマンガンとは一所に産するから此等の金屬を分離することは困難であるけれども電解法に依ると案外良結果を得るのである。此分離法はマンガンを陽極に析出せしめ、鐵を陰極に析出せしむるのである。時には鐵の上に酸化マンガンが析出することがある。

Classen 氏は鐵とマンガンの分離に蓚酸法が適當なるものとして推薦してあつた、此方法に依ると陽極に於て水酸化マンガンと共に水酸化鐵が析出することがある。

A. Hollard 氏 Bertiaux 氏は電解液中に亞硫酸を加へて置くときは酸化鐵の沈澱を防ぎ得ることを實驗してあつた、其電解液は枸橼酸アムモニウムと硫酸アムモニウムとの混合物であつて 48 度の溫度で 1 アムペアの電流密度で電解すると鐵はマンガンより尤も早く析出するやうになる、夫れて電極なども可成大なるものを使用するのが良好である、夫れて鐵が析出するや否や陰電極を引上げ鐵を稀硫酸で溶解し過マンガン酸ポタシウムで滴定する

のである。

鐵とマンガンとを含む溶液は蓚酸アムモニウムの過剰を加へ電解するのである、然るときは鐵はマンガンより最初に析出する而して暫時の後過酸化マンガンが分離するやうになる、マンガン分離し始むるや T. Kuster 氏は該溶液に亞磷酸 (phosphorous acid) の少許を加ふるときは過酸化マンガンの沈澱するのを防ぎ得ることを實驗してあつた、常溫では電流密度 1.5 乃至 2 アムペアで電解する。此際マンガンが陽極で析出するやうであつたなら、10% の亞磷酸の 1 乃至 2 立方センチメートルを加ふることが必要である、さうすると析出せしマンガンは直ちに消失して溶液は赤色となるのである。

第二〇 亞鉛合金の場合

64. 亞鉛からコバルトとニッケルとの分離法

此等の混合鹽類を水に溶解して、此れに rochelle salt (potassium sodium tartarate) の 5 乃至 6 グラムを加へ、尙ほ此れに水酸化ソヂウムの過剰を加へたる後所要の容積に迄稀釋し、0.3 乃至 0.6 アムペアの電流で電解するのである、然るときは亞鉛は析出するがニッケルとコバルトは溶液中に残るやうになる。亞鉛の全許が 3 乃至 4 時間で析出する。コバルト鹽類は酸化物として陽極に於て析出すべき傾向があるから此際は hydroxylamine sulphate 又は chloride の少許を加へると溶出するやうになる。

第二一 金貨

65. 銅と金との合金(金貨) 英國などで使用せらるる金貨(sterling gold)は91.66%が金で、残りは銅である。獨國では90%の金、10%の銅である。純金は24 carat と言はれてある。英貨は22 carat である、18 carat は金の18分と銅又は其他の金屬が6分含んであるので15 carat は金の15分と其他の金屬普通は銅又は銀が9分から成つてあるのである。金銀の合金を分析するには先づ王水で溶解し、次に蒸發乾涸せしむるのである。茲に得たる殘滓を少許の稀鹽酸で分離し得たる溶液に水酸化ナトリウムの稍や過剰を加へ、次に青化ポタシウムを加ふるのである。斯くして得たる溶液を0.05乃至0.08アムペアの電流密度2ヴォルトを超過せざる電壓で60乃至65度の溫度で電解するのである、然るときは金は約3時間で全部析出する。

第二二 白銅貨

66. ニッケルと銅との合金(ニッケル貨幣) 合金は硝酸で溶解し、可なりの程度に稀釋したる後で、濃厚な硝酸少許を加へ普通の方法で銅を電解するのである。銅を抽出したる後は其殘液に少許の硫酸を加へ乾涸するに至る迄蒸發し、硝酸の過剰を逐出せしむるのである。そこで水を加へ此れに硼酸アムモニ

ウムの約3グラムと濃厚アムモニウムの30立方センチメートルを加へ普通の方法に依りニッケルを電解するのである。

合金中には鐵の少許含有しあるから、アムモニウムを加へ水酸化物として沈澱せしめ、此れを濾別したる後ニッケルを電解するのである。

獨國などで使用するニッケル貨幣は銅75%ニッケル25%米國のものも獨國のものと同じ成分である。

第二三 洋銀

67. 銅、亞鉛及ニッケル合金(洋銀) 合金を硝酸で溶解し銅のみをニッケルから分離する時の如くして析出せしむるのである。其殘液中には亞鉛とニッケルがあるから、硝酸を逐出する爲め硫酸の少許を加へ蒸發せしむるのである。そこでニッケルを析出せしめ其殘液から亞鉛を析出せしむる順序になるのである。

亞鉛の析出法 rochelle salt の5乃至6グラム及苛性ソーダの過剰を電解液に加へ、常溫で0.3乃至0.5アムペアの電流を通ずると3乃至4時間で亞鉛の全部が抽出する若し陽極で酸化ニッケルが分離するやうな傾向があつたなら、hydroxylamine hydrochloride の0.2乃至0.5グラムを加へるのである。そうすると酸化物が再び溶液中に溶出するようになる。

ニッケルの析出法 銅を抽出したる殘液から直接ニッケルを抽出する方法がある。夫れは硝酸を逐出したる後其溶液に炭酸アム

モニウムの 10 グラムと比重 0.88 の水酸化 アムモニウム 10 立方センチメートルとを加へて溶液を 150 立方センチメートルに稀釋し 0.3 乃至 0.5 アムペアの電流密度で電解するが電解の終り際には 1 アムペアに高上せしむるのである、電解中温度は 55 乃至 60 度に保持することが大切である。

溶液中に残る亞鉛は蓚酸で酸性にして析出せしむるのである、此れは亞鉛の分析法に於て述べたる要領の通りである。

第二四 極微量銀の定量法

68. 市販鉛中に含む銀の痕跡を定量する方法

鉛の多量中に少量の銀分含有するを定量する方法が種々あるが、其中でも次の方法は尤も信頼するに足るものである。十分なる酸を含む溶液よりは鉛は陰極より金屬鉛として析出することがない、唯だ陽極では過酸化物の状態で析出する。金屬狀の鉛を析出せしむる爲めには電解電壓が高く且つ遊離酸の分量が重要なものである。銀は可なりの酸性溶液と低き電壓とを要するけれども、多くは結晶狀又は海綿狀の粘着性なきものを得るのである。Kuster 氏及 Steinwehr 氏は 1.38 ヴォルトを超過せざる電壓を使用するに依つて上記の困難を避け得ることを實驗してあつた。

第二五 ブリタニアメタル

69. アンチモニー砒素及錫の合金 (ブリタニア

メタル) 此等の合金を王水にて處理し、溶液を作りたる後湯溶にて殆んど乾涸するに至る迄蒸發し、茲に得たる殘滓を少許の苛性ソーダで處理し次に硫化ソーダ液で處理して溶液を作り此れを前に説明したる要領で電解するのである。アンチモニーを抽出したる殘液には砒素と錫とが含まれてあるから、此の溶液を稀鹽酸で酸性にするときは砒素と錫とは硫化物として沈澱するにより此の混合硫化物を濾過し能く洗滌し最後に炭酸アムモニウムで作用せしむると硫化砒素は溶液の方に移り硫化錫は不溶解物として残るようになるから、此れを硫化アムモニウムで溶解し前に説明してあつた錫の電解法で處理するのである。炭酸アムモニウムの溶液には砒素が溶解してあるから、此れは硫化物として重量分析法に依り定量するのである。

70. 摘要 電氣分析法は普通の化學分析法に比する時は其装置と設備が完全であれば其操作が甚だ簡易であると共に其成績等も比較的正確なる結果を得るのである。其要領は既に第七章電氣分析法第一電氣分析施行に就て述べたる通りだ、夫れて其要領を能く會得してあれば電氣鍍金術の實務に従事するには、又水溶液の電氣冶金工業を實施するにも、大に參考となるのであるから能く注意して學修することが尤も大切である。尙ほ電氣分析を施行するに就て常に注意を拂はんければならぬ二三の事項を次に摘記することにする。

1. 電解溶液が酸性液、アルカリ性液或は中性液何れが適當で

あるかを調べること。

2. 電解に尤も適当したる溶液の濃度、温度、電流密度及電解電圧の関係を能く調べること。

3. 電解には如何なる種類及形體の電極が適當であるかを調べること。

4. 電解が完了したる時其電極を能く始末し置くこと。

5. 電解中、健康に有害なる瓦斯及び腐蝕性の瓦斯が発生せざるか又電解溶液は毒性質のものでないかと云ふことを能く調べること。

欠

欠

である。銅板と型との分離を行ふには其間に薄き鑿を挿入して此れを剥ぎ取るようにせんければならぬ。若し容易に剥ぎ取ることが六ヶ敷ければ、其全周邊に對して鑿を入れ丁寧に幾度となく剥方を試むるのである。若し此剥方が亂暴になると曲り又は傷を生じ用に足らぬから餘程注意して取扱はなければならぬのである。

第一〇章 水溶液の電氣冶金

第壹 銅の電解精鍊法

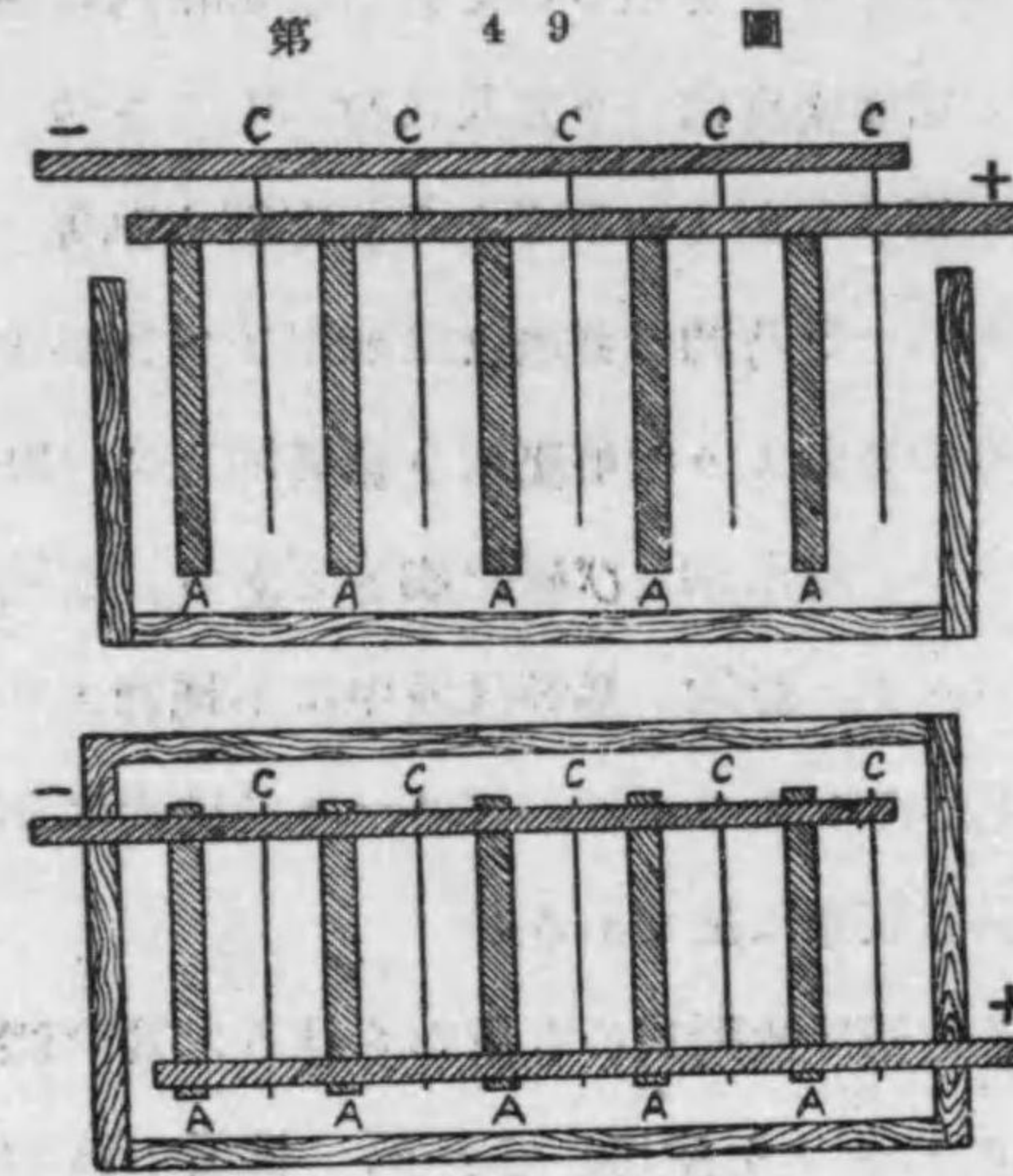
118. 總說 不純銅を陽極とし純銅を陰極とし電解すると、陽性の金屬は溶解して電解質を作り、貴金屬は陽極殘滓として沈澱するけれども、銅は陰極に析出し、此れより陽性のものは電解液中に殘留するのである。此の要領を以て銅の電解精鍊法を行ふのである。精鍊法として普通採用されてあるものゝ裝置を示せば次の如きものである。即ち陽極には粗銅の鑄造したるものを、陰極には電解法に依り精製したる純銅の薄板を使用し、電解液は硫酸を以て酸性にしたる硫酸銅液であつて陽極板の品位、電解液の成分及酸の濃度並に電極の裝置等は精鍊上頗ぶる關係する所が大なるもので居る。陽極板として使用して居るものゝ品位は次の如き組成成分を有してあつて大概 98 パーセント以下のものは電解精鍊の結果が良成績を得ぬから、98 パーセント以上の品位のものを使用することが肝要である。

銅	98.6	パーセント
砒素	0.8	”
アンチモニー	0.10	”
鉛	0.10	”
鐵	0.10	”
ニッケル	0.10	”
硫黄	0.10	”
銀	0.05	”

即ち此の品位を有する粗銅を次の大きさのものに鑄造する

長	3.3 尺
幅	1.65 尺
厚	約 6. 分

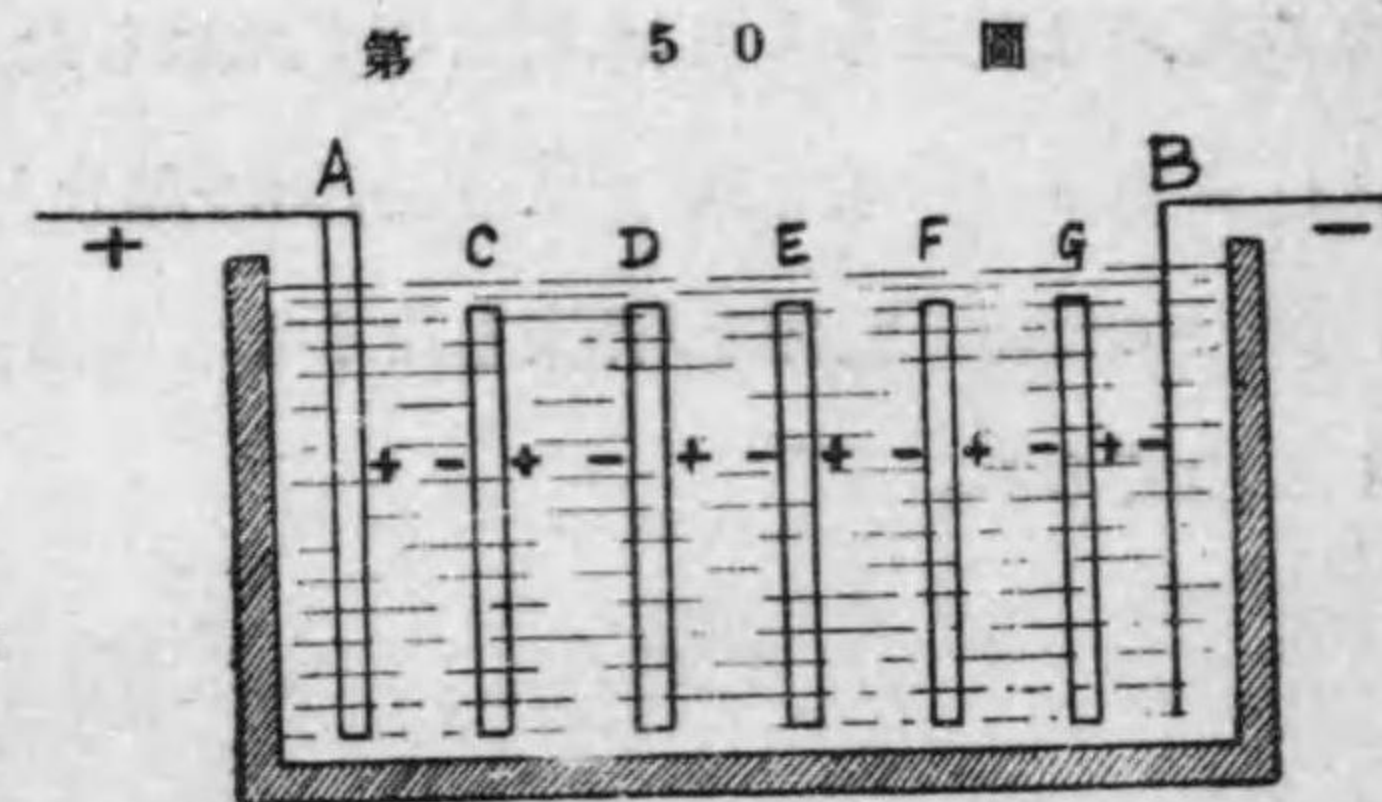
陰極の純銅は長及幅は殆んど陽極と同大であるけれども、厚は約 4 厘位で、其兩極の間隙は約 1 寸 6 分を有せしむるのである。電極の接続を示せば第 49 圖に示せる通りであつて、電槽内に多數の陽極と陰極とを並列せしめあつて（陽極のみを一行に連結し陰極のみを一行に連結したる場合、陽極は一枚多き陰極間に挿入せらるゝもの）此の槽を直列に接続せしむるのである。此様式は三菱、小坂、日立及古河などで採用して居る。並列式と異なる直列式と云ふものがある、此れは Hayden 氏の考案になれるもので、米國などでは可なり採用されてる。現に Baltimore Electrical Re-



fining Co. では此の方式を賞用して居る。我國では古河の鑛業所で並列式と相俟て使用して居る。其接続は第 50 圖に示せる通りである。電槽の兩端に陰極と陽極とを置き其間に多數の粗銅板を挿入してあるのである。即ち陽極に面せる側に純銅が析出せられ、其反対側は溶解する、換言すれば、一枚の粗銅板が其一面は陰極で他面は陽極であるのである。

119. 電槽 電槽には二種あつて一は並列式用一は直列式用である、即ち並列式電解で使用する電槽は脂質に富める耐濕性松板を以て製造し其内部にはパラフィン蠟を滲透しありて電解液などの爲め作用せら

るゝを防ぐのである。其大きさは色々あるが普通使用されて居るのは 3^尺 × 8^尺 × 3^尺 位のものが其内側に



は鉛板を張り外側にはコールタールを塗るのである。電槽内に通ずる電圧は約0.3 ヴォルト、電流密度は一平方尺に付 20 アムペアであつて温度は或る程度迄高き方がよいのである。電解中粘泥 (slime) は槽底に沈降するから一定時間の経過後は取出すべき必要がある。其粘泥の主なるものは銅より溶解し易き金属即ち金、銀、白金、セレンニウム、テルリウム、酸化銅及び硫化銅等である。溶解し易き鉄、ニッケル、コバルト、亜鉛、錫等は液中に不純物として溶けて居る。溶解し難きアンチモニー、ビスマス及砒素は不純物として銅中に混入し易き状態に於てある。

直列式電解法に使用する電槽は並列式の電槽から見ると其形體が小さく、其内部にはアスファルトを塗用してあり、適當の區割に木材で多数の粗銅板を支持してあるのである。電槽の兩端は前に述べた通り陰極と陽極との極板を使用してある、各粗銅板間の距離は約 8 分、粗銅板の厚は約 1.5 分、電槽に通ずる電圧は約 0.15 ヴォルトで、電解完了後の状態を見ると木材内に挿入されたる部分は其儘にして他の部分は幾分位置を變換してある、作業完了したるものは電槽より取出して能く洗滌したる後木材内の所謂作用されざる部分の縁を切り取り、純銅の部分と區別をするのである。

以上の要領で粗銅を精煉したるものゝ品位は次の如き成績を呈するのである。

	粗銅 パーセント	電解精製銅 パーセント
銅	99.250	99.925
砒素	0.033	0.001
アンチモニー	0.054	0.002
鉛	0.009	0.001
ビスマス	0.002	—
鐵	痕跡	—
ニッケル	0.002	—
セレンニウム及テルリウム	0.008	—
酸素	0.300	0.070
銀	0.338	—
金	0.001	—
計	99.997	100.000

120. 電解液の成分 普通電解液は硫酸で酸性にしたる硫酸銅より成れる物であつて、其組成成分を示せば次の通りである。

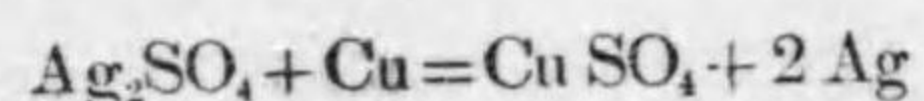
結晶硫酸銅	12.5	パーセント
硫酸	4.2	”
水	83.3	”

尙ほ電解液に就て一二の注意すべき點があるから、次に其概要のみを述べて置く。

- (I) 銅の分量が十分であるときは、溶液は飽和し結晶が析出する危険がある。
- (II) 硫酸の分量十分であるときは、水酸化第二銅の陰極に於て分離するを防ぐことが出来る。

- (III) 硫酸の分量が陰極に於て分離すべき銅の代りに水素が遊離するに至る迄の多量を要せぬこと。
- (IV) 電解液中に極少許の鹽酸又は鹽化物を入れて置くと銅中に含有の銀分を沈澱析出せしむることが出来る。
- (V) 電解液の温度は成るべく高くするが良いが、然し餘り高くあると液體の蒸發多くなるから、先づ攝氏 35 乃至 40 度位の所が適當である。

121. 陽極泥狀物の處理法 前に述べた陽極泥狀物は銅及不溶解物等であつて、此の内銀及硫酸鉛は主なる成分である。元來原料銅の性質に依り自ら不純物にも差があるは免れない、此等不純物中貴重物は銀及金であつて、此等の多量を含んであるものは鉛を用ゐて灰吹法 (cupellation) で銀及金を残留せしめ、此れを硫酸で沸騰處理せしむるのである。そうするときは茲に化生したる硫酸銀を温湯で稀釋すれば硫酸鉛から硫酸銀が溶解分離するから、後硫酸銀溶液に銅を加へて銀を沈澱析出せしむるのである。



金と硫酸鉛とは木炭で還元して金分のみを回収することが出来る。其他の不純物中少しく價値を有して居るセレンウムとテルリウムとは二酸化硫黄で還元せしむることが出来るのである。

第二 銀の電解精鍊法

122. 一般的要領 銀の原料は多く鉛精鍊の際副生物と

して得たる銀が主なるものである。其粗銀は普通銀、ビスマス、銅などを含んで居る。電壓は 1.2 ヴォルト電流密度は一平方寸に付約 2.7 アムペアで 1 馬力時には約 2.5 斑の銀を電解するのである。電解装置は一個の木製タンクを或る適當の數に區劃し、其内部には總て黒鉛を塗つてある。其大きさは色々あるが米國 Pittsburg の Pennsylvania Lead Company などを使用して居るものは $3^* \times 0.6^* \times 0.56^*$ で各電槽は $0.6^* \times 0.42^*$ を有する位になつて居る。4 個の陽極と 3 個の陰極とを有して、陰極は $0.55^* \times 0.33^*$ の薄葉銀又は銀帶 (silver belt) で、陽極は $0.46^* \times 25^* \times 0.0127^*$ のものである。原料は其主成分が多少異つて居るのは免れんが、其普通品位を有するものを示して見ると、銀 98 パーセント、金 0.3—0.8 パーセント、銅 1—1.5 パーセント其他は不定の不純物から成つて居る。銅の含有は不純陽極の方から溶解するので止むを得るのである。銀の電解沈澱する迄は銅の含有して居るのは何等支障を呈せぬのである。電解液中には遊離硝酸 0.1 パーセント位含んで居る。又た硝酸銅を含有して居るものは鉛をして過酸化に變化せしめ陽極に沈澱せしむるの特徴がある。又た陰極の上側には附着銀の特に緻密に固着するのを防ぐ爲め、黒鉛を塗つて置くことが大切である。そうすると電解銀をして削子 (scraper) で容易に分離せしむることが出来るのである。

第三 金の電解精鍊法

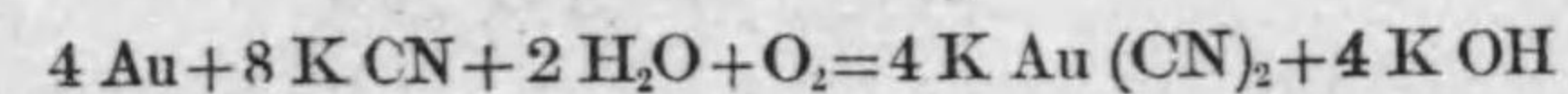
123. 總説 金の電氣的精煉法は或る程度迄は實際應用することが出来るけれども一般のものではない、即ち不純物として銀、白金、パラジウム、イリジウム、ルセニウム等の可なり除去されたるものには此れを應用することが出来るが、銀より金を電氣的に分離し、又は金、銀、銅の合金中より金を回収するが如き場合には出来ないから、特別の方法に依らなければならぬのである。現今行はれ居る方法としては二つある、其一は鹽化法で、他の一は青化法であるから、此等に就て簡単に説明して置くことにする。

124. 鹽化法 金の電解精煉は電解液の性質と電流密度とに十分注意を拂はざれば良好なる成績を収むることが困難である。電解液中に適當なる鹽酸が含んで居れば電流密度は一平方呎に付 10 アムペア(一平方呎に付 90 アムペア)の割で陽極より鹽素瓦斯を發生せしむることがなくて作業することが出来る。而して此の場合は電解液 1 リートルに對し金 25 乃至 30 グラムを含んで居ること、又た陽極より溶解したる不純物の附着を避くる爲め電壓は 1 ヴォルト以下に調整し置くことが肝要である。

以上の注意を拂ふて作業すれば結晶性の粘着性に富める状態に於て金を析出せしむることが出来る。斯くすれば溶解せし不純物は陰極に於て析出することなく、又た或る種の金屬は不溶解の状態に陽極殘滓として殘留せしむることが出来る。茲に生じたる陽極殘滓の主なるものは鹽化銀、鉛化合物、ロヂウム、イリジウム

ルセニウム及粉狀金等である。此等を炭酸アルカリで處理すると、鉛は熔融して炭酸鉛となるから、此れを硝酸で溶かし硝酸鉛として水に溶解せしめたる後濾過し、其殘留物を熔融すれば鹽化銀は傾斜法に依り分離し茲に残れる金及白金族のものは更に電解法に依り金を分離せしむるのである。

125. 青化法 金は天然に遊離の状態に於て石英鑛脈(quartz veins) 又は砂土(alluvial)中に含有され又たは硫化鐵鑛、硫化銅鑛、鉛鑛中にも少量は含まれて居る。此等の鑛石中より全く分取するには多くは器械的方法に依るけれども、貧鑛では化學的方法に依り抽出するのである。石英鑛(auriferous quartz)より金を分取するには最初鑛石を十分に粉碎し水を加へて泥狀物となし混汞銅上(amalgamated copper plate)を水流せしむるのである。そうすると金は水銀に吸収せられ金と水銀との合金を作るから、後で此れを注意し蒸餾すると金は殘留するのである。水銀と合金を作ることの出来ぬものは青化法(cyanide process)に依り此れを抽出する。夫れは 0.1 乃至 0.5 パーセントの青化カリ液中に粉碎鑛石を約五、六日間浸漬して置くと金は悉く溶解して青化金を化生する、此溶液は大氣中の酸素を吸收して金は複青化々合物となる其反應を示せば次の通りである。



同上の如くして得たる複青化々合物溶液に電流を通ずるのである此の時陽極は鐵(Siemens Halske 會社は鐵板を使用して居る爲

め液中にプルシアン青 [Prussian blue $\text{Fe}(\text{CN})_6$] を生ずるの缺點がある) 黒鉛又は過酸化鉛(米國では)を使用し陰極には鉛を使用して居る。斯くして得たるもの、純度は 85 乃至 90 パーセントのもので、不純物の主なるものは銀、鉛であつてこれを再び熔融し直して電解法に依り精煉するのである。電流密度は甚だ低いもので一平方メートルに付 0.5 乃至 0.3 アムペア電圧は 1.75 乃至 2 ヴォルトである。

126. 電槽と電極 電槽には色々あるが、通常使用されるものは鐵製であつて、其大きさを示せば次の通りである。

長	6 米
幅	2.4 „
深	1.2 „

此れに懸垂すべき陽極は薄き鐵板であつて、其大きさは

長	2.1 米
幅	0.9 „
厚	0.003 „

であるが、陰極のものは殆んど陽極のものと同じであつて、陰陽兩極の間隙は約 0.2 米位のものである。

第四 亞鉛の電解精煉法

127. 亞鉛の濕式電解法の一般的要領 亞鉛の電解精煉法に就ては餘り詳かに記述されたるものがないから、特に

此は記述することにした。

亞鉛の冶金に就て現今知られて居る方法は還元乾餾法と電氣分解法とであつて、此等の方法を更に分別すれば次の通りである。

還元乾餾法	燃焼熱法
	電氣熱法
電氣分解法	乾式電解法
	濕式電解法

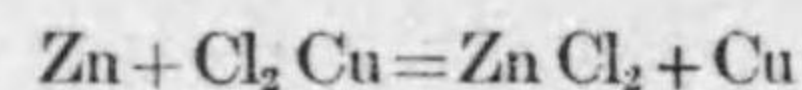
茲で説明して見ようと云ふのは電氣分解法中の濕式電解法である。電氣熱を應用して亞鉛を抽出するには亞鉛量の多き鑛石に向ては至極適當である、又た操作も簡單で且つ經濟的であるけれども、亞鉛鑛の亞鉛量減少するに従ひ電氣爐の形體を擴大にし多量の電力を消費するが故に 25% 以下なるときは經濟上不利となるのである。然れども亞鉛の鑛石を各所より收集して大規模に精煉せんとせば電解法は甚だ有利となるのである。何んとなれば我國の亞鉛鑛は銅、銀等を含むが故に此等を回收せんとせば勢ひ電解法に依らなければならぬのである。又た亞鉛量の含有量甚だ貧弱なるものを處理するにも比較的電解装置は有利なるものである。

濕式電解法には鹽化鹽と硫酸鹽とを使用するものとに分類するのである。鹽化鹽の電解法には乾式と濕式とあるが此等に就ては左程の優劣がないのである。濕式にて使用する陰極の電流密度は一平方メートルに付 100 乃至 200 アムペアである而して電力の經濟に關しては電解液を全く純粹にすることを得れば尤も良好である。

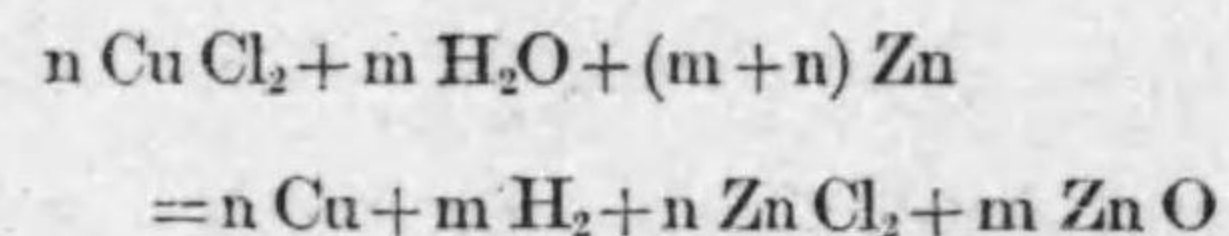
然るに電解液の精製と云ふことは頗ぶる困難であつて、此の點から考ふると寧ろ不純物を含有し、且つ多量の電力を消費するの不利なるに甘んじたる方得策である。

電解液なる亜鉛鹽類中には多くは鐵を含有して居つて電解する上に於て大に困難を感ずるのである。此の目的に向つて電解液中に鹽素を通じ鐵を全部三價の鹽に變じ酸化亜鉛を加へて此れを酸化第二鐵として沈澱するように企てられたが此等は理想通りの好成績を收められなかつたのである。故に電解液中に鐵のあることは大に考慮を要するのである。

電解液中に不純物として銅を含有して居るときは完全に除去することが出来る。其化學的變化を示せば次の通りである。



此の如く理想的に銅は析出するようであるけれども、實際は次の反應を呈するのである。



即ち銅の n 量を沈澱すると、同時に水素の m 量を發生して亜鉛は無益に消費せらるゝのである。尙ほ他の缺點は鹽素瓦斯の損失することである。

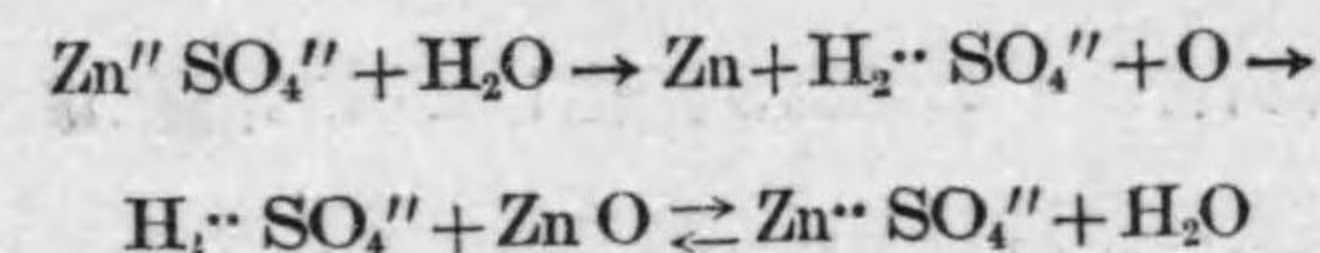
亜鉛の濕式電解法 濕式電解法に依る亜鉛の多くは海綿狀に析出するのであるが、此れは電解液の精製がよくないからである。若し純粹なる電解液を使用したならば其析出は實に容易なもので

ある。然るに鹽化亜鉛の精製は頗ぶる困難であつて、現今多く採用されてある電解液は硫酸亜鉛である。

硫酸亜鉛は電解すれば陽極に $\text{SO}_4^{''}$ を生ずると共に鹽化亜鉛の場合の如く鹽素瓦斯發生せずして水と化合して酸素を發出して硫酸を生ずるのである。



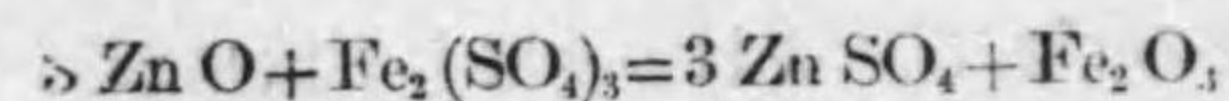
斯の如く電解液中には亜鉛の析出すると共に硫酸を生ずるが故に其電解液に亜鉛を補充せんければならぬのである。そうせぬと、陽極に硫酸を生じてあつて電解の進行すると共に益々電解液を酸性にして亜鉛を析出せずに水素を發出するようになる。即ち硫酸亜鉛を使用した電解液を精製することは容易であるが、他に一つの困難なる故障がある夫れは硫酸亜鉛の電解は次式に示す如く進行して電解液の補充は酸化亜鉛でなければならぬことになる。



茲に使用する酸化亜鉛は全く純粹なるものであると電解は甚だ容易であるけれども、鑛石より酸化亜鉛の純粹なるものを製造することは六ヶ敷のである。夫れのみならず價格が高くて經濟上此れを使用することを許さぬのである。そこで硫酸亜鉛の電解法を成るべく經濟的に行はんとせば硫酸亜鉛の飽和溶液を電解して或る程度迄、亜鉛を析出したる後、茲に化生したる硫酸亜鉛と硫酸との混和溶液を以て焙燒鑛を溶解抽出するのである。そうすると硫

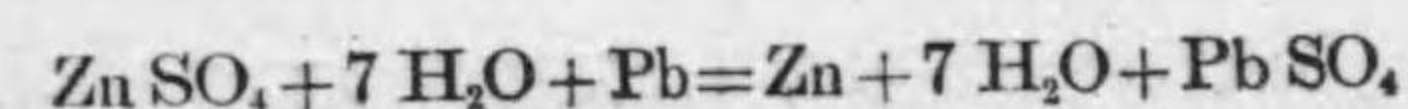
酸は酸化亜鉛を溶解するから再び硫酸亜鉛の飽和溶液を得るのであるが實際電解の進行すると共に硫酸亜鉛の量を減少し硫酸の量を増加し亜鉛の析出を減じて水素の発生を盛ならしむるのである。夫れて電流作業能率は平均 85% 位になつて居る。斯の如く硫酸の濃度は電流作業能率上に至大の關係を有して居るから餘り濃厚なるものよりは寧ろ稀薄なるものを使用する方が得策である。

此より鑛石の處理及電解法に就て説明を試みようと思ふ。鑛石は普通硫化鑛で焙燒爐で焼くと酸化金屬と二酸化硫黄とを生ずることは明白なる事實である。夫れて茲に化生したる二酸化硫黄に空氣を混じて攝氏 500 度に熱すると $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ なる三酸化硫黄を生成すると共に酸化金屬に作用して $\text{MO} + \text{SO}_3 = \text{M SO}_4$ なる化生物を生じ酸化物は硫酸化合物に變化するのである。然るに鑛石中に澤山含んである鐵は酸化して第二酸化鐵となり次で一部は三酸化硫黄の作用を受けて第二硫酸鐵に變化するのである。然るに此の第二硫酸鐵は酸化亜鉛の存在に依りて次の如く變化して第二酸化鐵に變化するのである。



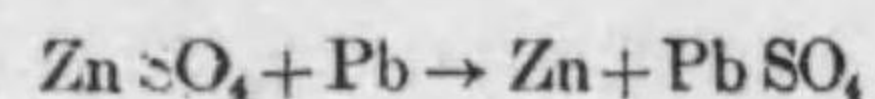
斯の通り焙燒作用に依り鐵を除く外の金屬は大部分硫酸鹽に變化するが幾分の硫化物又は酸化物殘存するのは免れぬのである。鑛石中に含んで居る銅は硫黄との化合が強烈なるが故に硫化銅となる、此れは又た酸化して酸化銅及硫酸銅に變化するのである。

此際硫酸銅は硫酸亜鉛と一所に溶解して居るが、此の混和溶液に硫化水素を通ずると銅は全部沈澱するのである、夫れて銅は亜鉛から分離することが出来、最早亜鉛は鐵、銅から全く分離したることになる。斯くの如くして製されたる電解液は結晶法に依り精製せられ、全く純粹なるものとなるのである。然し愈電解槽に入る、前には必ず一回其結晶を洗滌することに注意せんければならぬのである。電解槽に使用せらるゝ電解液は適度の硫酸を以て酸性にされたる硫酸亜鉛液であつて金屬亜鉛の析出に依りて硫酸亜鉛の結晶を加へて常に飽和状態に保たしむるのである。此の硫酸亜鉛は極めて純粹なるものであるから、電解が容易で且つ析出したる亜鉛は甚だ純粹なるものである。電解中に起る化學的反應を示せば次の通りである。

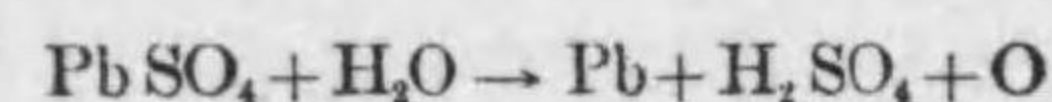


即ち陽極板に當るものは海綿狀の鉛であつて此物は硫酸亜鉛中の酸根を吸収して硫酸鉛に變化するのである、而して陰極板には亜鉛が沈澱する、電解の初期にありての電壓は 0.6 ヴォルトで電解の進むに従ひ陽極板は硫酸鉛で覆はれ 1.0 ヴォルトに達するようになれば、陽極板を取換ふるのである。其平均電壓は 0.8 ヴォルト電流密度は 1 平方米に付約 200 アムペア、電流能率は約 92% に達して居る。本反應式に示したる如く陽極板は硫酸鉛を以て覆はれてあるから、此れを還元して再び使用に適せしめ併て硫酸を回収するのである。

即ち第一の反應で



を呈してあつたが、第二反應では

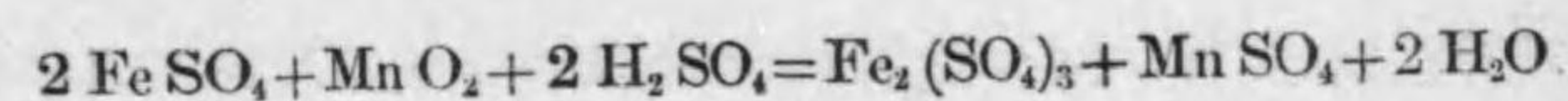


なる變化を呈して鉛を回収すると同時に硫酸を採取することが出来る便宜がある。此の硫酸は焙燒鑛の抽出及硫酸亞鉛の精製並に硫化水素を製する爲めに必要なるものである。斯くの通り海綿狀鉛は第一の反應に於て酸化し第二の反應に於て還元して反覆使用せられ其壽命は蓄電池の陰極板と同様である。夫れて一年に三四回宛硫酸アルカリ液中にて電解し鹽基性硫酸鉛を溶解すれば能く數年の使用に耐ゆるのである。

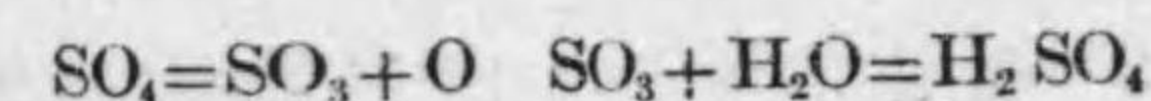
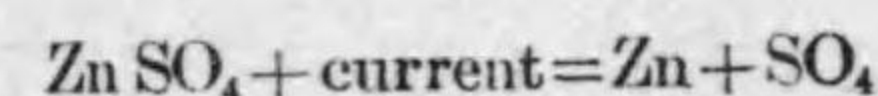
1915年以降亞鉛製煉上最も發達したるは鑛石より直接電氣亞鉛を抽出する大規模の實驗的又は工業的の工場の各國に設置されたることである。就中米國モンタナ州アナコンダ (Anaconda, Montana) に於けるものは最も著名なるもので、一日の電氣亞鉛産出額約5噸で今やアナコンダ會社は一箇年三萬五千噸の電氣亞鉛を産出する計劃を立てたモンタナ州グレートフォールズ (Greatfalls,) に大工場を建設することになつた、アナコンダに行はるゝ方法は1916年フレデリック・レイスト (Fredarick Laist) 及フレデリック・エフ・フリック (Frederick F. Frick) 兩氏に與へられたる米國特許で明かである。即ち其要素は電解液中にマンガンを加へて置くことである、マンガンは酸素の供給者であつて第一鐵化合物

を第二鐵化合物に變化さして鐵を完全に分離するのである。即ちマンガンは電解中第一酸化マンガンをより高級の酸化物とするを以て再び使用に供することが出来る。

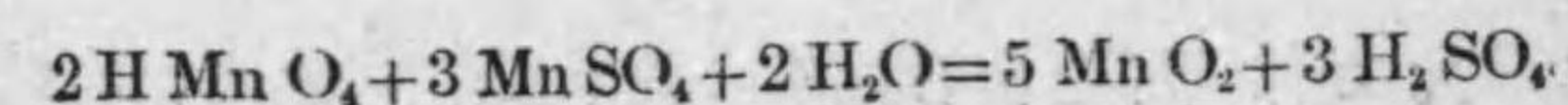
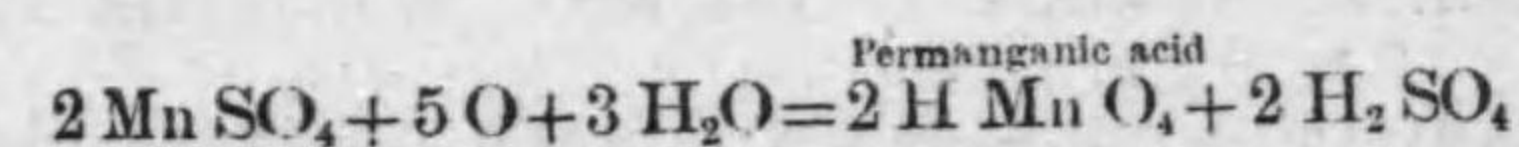
焙燒した亞鉛鑛は、溶解に必要である稀硫酸よりも5乃至10%過剰にして置き温度は50—60度に保て置くのである。此際鐵分の一分子は第一鐵鹽となりて溶解して居るから普通の鹽基性沈澱劑なる石灰や酸化亞鉛では除去することは出来ぬのである。此目的には酸化マンガンの如き高級の酸化物を加へると次式に示す如く第二鐵鹽に變化するのである。



斯くの如くして溶解したる液中には稍や酸分の含有を免れぬから、石灰又は酸化亞鉛を加へて中性又は稍や鹽基性とし、鐵其他の不純物は沈澱をさせるのである。そこで此等の沈澱物を濾過し清澄なる溶液を製し次に不溶解性の鉛陽極、純亞鉛の陰極を用ひて次の如く電解するのである。其反應を示して見ると



此際陽極より生ずる酸素はマンガンを次の如く酸化するのである。



此の反應に依りマンガンの高級酸化物及硫酸溶液を再生するが故に直ちに焙燒鑛の溶解劑として使用することが出来るのである。

亞鉛鑛はウェッジ (Wedge) 式焙燒爐中で攝氏 900 度に熱し焙燒し硫化物として S が 0.3% に至らしむるのである。燃料の消費額は 5—6% である斯くの如くして焙燒したる鑛石はパチュカ (Pachuca) 槽内に入れ、空氣攪拌をなし溶解するのである。但し溶解液は電槽よりの廢液を使用して溶解するのである。斯の如くして亞鉛の 85 乃至 95% を溶解することが出来る。依つて溶解せる溶液に石灰石を加へて遊離の酸を除去したる後攪拌器に装入し水酸化鐵を沈澱せしめたる後ドール氏濃厚器 (Dorr thickner) にて液と沈澱物とを分離するのである。そこで透明なる漲水 (溢液) は貯液槽に移され泥鑛はオリヴァー 壓搾濾過機 (Oliver filter) に送るのである。此時の泥塊は主に鐵、鉛、銀等であるから熔鑛爐で更に金屬の回收を行ふのである。濾過液はドール濃厚器の漲水と混じ亞鉛球を入れある圓筒磨 (Tube mill) に導くようになる。そうすると溶液中の砒素、アンチモニー其他の不純物は鐵と共に沈澱するから、液は實に完全なるものとなる、更に此の液を砂濾槽にて濾過し最後にシュリヴァー (Shriver) 式壓搾濾過機にて清淨し電解液として使用するのである。此等の液は二十一電槽階段狀に排列せるものに装入するが最終の電槽より出づる遊離硫酸 2.5% 亞鉛 5% を含む排液の約半量宛と混じて電槽に導くように

なる。電解液の溫度は鉛コイルに依つて攝氏 70 度とし、陽極は純鉛、陰極はアルミニウムを用ひ其電流密度は一平方呎に付 23 アムペア電槽毎に酸分の増加に依りて減少しつゝ電壓は 3.4—3.8 ヴォルトである、電流能率は 93 乃至 94% 電解 48 時間にて陰極の重量 80 封度に達するから此れを引上げアルミニウム板より剝離するのである。日本某地の鑛山で近年試験的に行はれたる成績を見るに次の通りである。

焙燒鑛 亞鉛 55% を含有するものを稀硫酸 (ボーマ 55 度即ち 70%) に溶解したる亞鉛溶液を使用し、電解電壓 3.6 ヴォルト使用電力、亞鉛噸に付 258 馬力、電流能率 70 乃至 85% 其製品の品位は

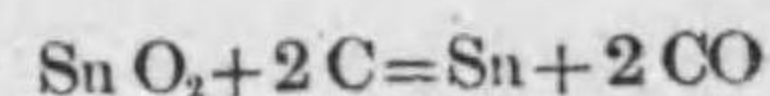
亞鉛	99.96 %
鉛	0.002 „
鐵	0.005 „
砒素	0.002 „
銅	0.026 „

である。

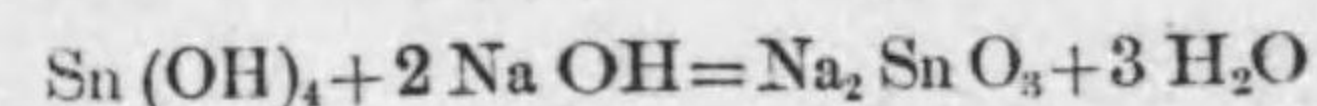
第五 錫の電解精鍊法

128. 一般的要領 錫の原料は主に天然に産する酸化錫であつて、これは比重が (比重 6.8 乃至 7.0) 重くあるから淘汰法 (concentration) で鑛石から分離することが出来る。此酸化物は

酸に不溶解であるから炭素で還元し粗錫を製するのである。



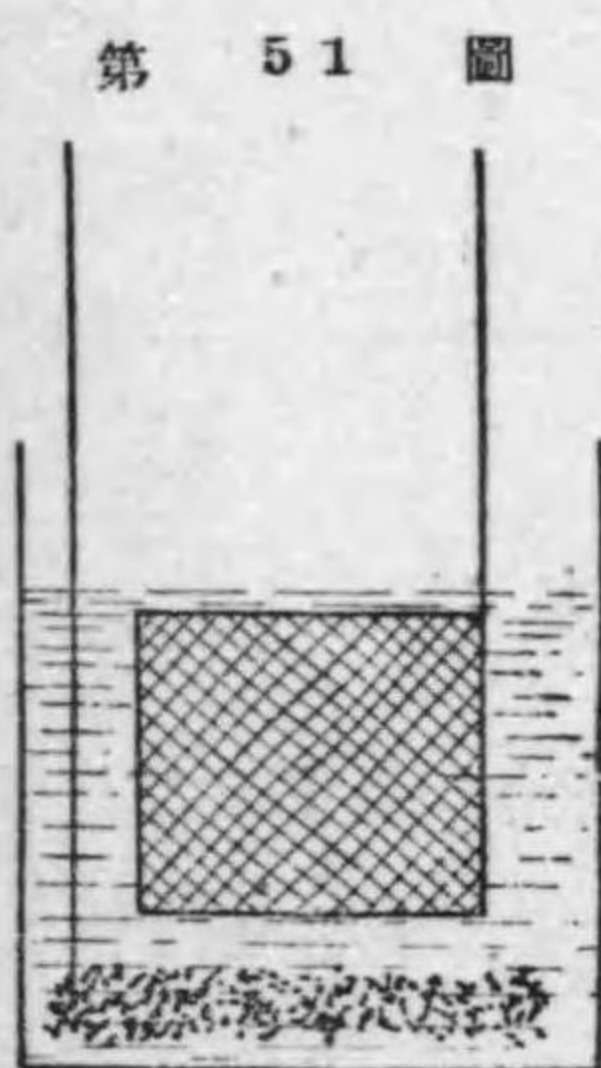
尙ほこれを熔し直して工業上に使用せらるゝ品位のものを得るが普通である。これを電氣的の方法で精煉せんとすれば粗錫又は錫鍍泥を 10 乃至 20 パーセントの煮沸苛性ソーダで溶解して錫鍍ソーダを製し、



此れに硫化ソーダを加へて他の金屬類を除去し得たる溶液を電解液とし電解するのであるが、其濃度は一立中に金屬錫が 10 グラム位を含んである所が適當である。陰極には鐵板、陽極には錫を使用し電流密度は 1 平方米に 300 乃至 400 アムペアの所で操作するのである。

129. 廢棄錫の電解法に依る回收法

錫の電解工業として尤も廣く應用されてあるのは鐵葉板から錫を回收する方法である。現今は一般にアルカリ電解法を採用して居るから、茲には此方法に就て説明して置く、其工程に二つあつて第一工程は錫を苛性ソーダ液に溶解すること、第二工程は錫溶液から電解法に依り錫を分離することである。第一工程を行ふには廢棄錫を金屬製の籠に入れ此れを 10 パーセントの苛性ソーダ液容器に浸し更に其器の底に粉



未酸化銅を入れ置くのである(第 51 圖參照)。然るときは Laland 氏のアルカリ電池の亞鉛を錫を以て代用したる場合と同じことで、電路を閉ぢるや錫は溶解し錫酸ソーダを作り此れと同時に一方酸化銅は還元されて金屬銅となるのである。如斯要領で錫溶液を製し若し溶液が濁つてもしてあれば濾過して第二工程に取掛るのである。此場合陽極には鉛を、陰極には錫を使用し電流密度は一平方粉に付 0.17 アムペア以下でよいが、若し錫の分量などが減少して來るときは電流密度を漸次増加して 0.4 アムペアに迄調整し液温は可成攝氏 70 度を保持して置くことが肝要である。

第六 ニッケル電解精鍊法

130. 一般的要領 粗製ニッケルから電解精鍊法で純良なるものを製造し得ることは一般に知られてあるが、未だ鑛石から採取することは實用的になつて居らぬ。然し寧ろ粗製ニッケルから電解法に依り純ニッケルを製造すること許りても普通の冶金法に較べ其方法の繁雜でないこと、困難でないこと、經費の多くを要せぬ點が利益である。普通ニッケル中に含まれて居る不純物を示して見ると次の通りである。

	I	II
ニッケル	98.39 パーセント	98.68 パーセント
銅	—	0.76 ”
鐵	0.10 ”	0.30 ”

炭素	1.10	パーセント	—
硅素	0.13	”	0.19
硫黄	0.26	”	0.07

Winkler 氏は電解液一立中に純硫酸ニッケル 38.84 グラムを含んであるもの 200 立方糎を取り、此れに硫酸アムモニウム 30 グラム比重 0.9 のアムモニア水 50 グラム、水 250 立方糎に加へたるものを採用してあつた。電流密度は一平方糎に付 0.5 アムペア電圧は 2.8 ヴォルトで電解されてあつた。陽極には不溶解性の白金を、陰極にはニッケル板を使用してあつた。陰極に白金を使用すると後でニッケルを剥ぎ取る時尠らざる手数と困難があるとの故を以てニッケルを特に使用されてあつた。以上の要領で電解したるものは白色の光輝ある金属で水素気流中で熱しても其重量を減ずることのない。所謂酸化物の存在してないものであることを證明してある。

F. Foester 氏は可なり厚きニッケルを製造すべく種々研究した結果次の要領で電解すれば良成績を収め得ることを實驗してあつた。電解液一立中に市販硫酸ニッケルが 143 グラムを含んで居つて陽極には堅牢なるニッケル板を使用し此の内に不純物として含んである鑛泥を回収する爲め陽極を羊皮紙で包んで置く。陰極には薄きニッケル板を使用してあつた。同氏の使用された電極表面は 80 乃至 100 平方糎で、電流密度は一平方糎に付 0.5 乃至 2.5 アムペア、溶液温度は 50 乃至 90 度であつた。以上の要領で電

解すると電解金属の色は光輝ある色乃至錫白色であるが、電流密度を高めると光澤の良い金属を得るのである。今電流一平方米に付 0.5 アムペアにすれば金属表面は粗雑で鈍灰色のものを得る電流を 2 乃至 2.5 アムペアにすれば銀白色のものを得るのである。

Dr. Foester 氏の使用したる陽極ニッケルは次の品位を有するものであつた。

ニッケル	98.89	パーセント
炭素	0.4	”
硅素	0.02	”
銅	0.10	”
鐵	0.43	”
コバルト	0.14	”
マンガ	0.02	”

131. 電解に依りて得るニッケルの品位 粗製ニッケルが電解精鍊せらるゝと如何なる程度迄品位向上するかと言へば次の如き結果を呈するのである。

	粗製ニッケル (パーセント)	精製ニッケル (パーセント)
ニッケル	95.00	99.20
銅	0.55	0.14
鐵	0.75	0.58
硅素	0.25	—

炭	素	0.45	—
硫	黄	0.30	0.03

第七 鉛の電解精錬法

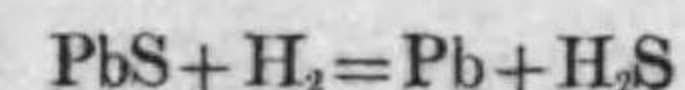
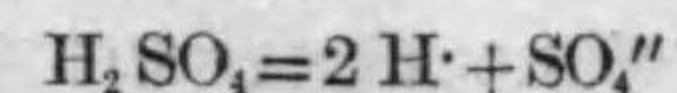
132. 一般的要領 鉛の原料としては一般に粗鉛即ち 96 乃至 97 パーセント含有のものを使用せられてある、これを板状に鑄造し銀分回収する爲め陽極を綿布の類で包み、陰極は薄き純鉛で、電解液は醋酸鉛又は硫酸ソーダに溶解したる硫酸鉛を使用するのである。電解に依りて得たる鉛は粗雑なる結晶状のものである爲め、往々槽底に剥落することがあるから餘程注意せんければならぬ。此結晶状の鉛は壓着して塊状のものになしたる後木炭と共に熱して鉛を熔融し直すのである。此作業中熔滓の生ずること、損失の起ることとは免れんが、此の損失を防がんとせば最初普通の鉛を熔融したる所に此の塊状鉛を入れて熔せばよいのである。

133. Keith 氏及其他二三の實驗 (I) Keith 氏は木製の電槽を作り各電槽には 50 個の陽極を挿入してあつて其大きさは 1.22 米の長さ、0.38 米の幅、0.003 米の厚のもので、其品位は 1 トン中に銀 180 オンス、アンチモン-砒素等を合せて 2.25 パーセント位を含んである、120 馬力の動力で 24 時間に 10 トンの鉛を電解してある。

(II) 鉛の化合物は多く不溶解性のものであるから電解液を作

ることは困難である。硝酸鉛は此の目的に適ふけれども電解鉛は針状結晶のもので、往々兩極を架橋短絡するの缺點がある。夫れで此の缺點を防ぐ爲め硅弗化鉛 ($\text{Pb Si F}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) に膠を附加したるものを電解液として使用すれば此の缺點がなく能く其目的を達することが出来る。元來此硅弗化鉛は溶解し易き化合物であつて、石英と弗化水素酸とより製したる硅弗化水素酸に炭酸鉛を加へて中和して製するのである。而して陰極には白金を、陽極には純鉛を使用し、電解液の尤も適當なる濃度は硅弗化水素酸の 11 パーセント液に鉛を 4 乃至 8 パーセント溶解したるものがよい。電流密度は餘り高くない方が良好の成績を呈する、普通は 1 平方分に付 0.5 乃至 1 アムペア、膠は電解液 1 立に付 0.1 グラムの割合で加へるものである。電解中に起る反應は鉛より高價の金屬即ち銅、銀、ビスマス、アンチモン-等は電流密度 1 アムペア以下であるときは陽極殘滓として殘留し鉛より溶解壓大なる亞鉛、鐵、ニッケルなどは溶解したる儘で液中に溶けて居るのである。

(III) 鉛の鑛石即ち方鉛鑛 (galena) より直接鉛を電解する目的に於て種々研究されてあるが、稍や見るべき結果を得るようになった。其電解液は稀硫酸で方鉛鑛を陰極として電解すると、次式に示す如く水素は硫黄に作用し硫化水素を發生し鉛は海綿状になつて析出するのである。



此方法の缺點と困難とする所は鉛を完全に還元し得ぬことで漸く硫化鉛の 92 乃至 95 パーセントを還元し得るのである、此の外の困難とする所は作業中硫化水素瓦斯の發生の爲め職工の健康を害することである。其生産高は 48 個の電槽を直列に連結し 130 ヴォルトの電壓で電解し 1 馬力時に 2 封度の鉛を製造し得るのである。此方法に依つて得たる鉛は海綿状のものであるから容易に密陀僧^{リザーブ}を製造し得るの利益があるから鉛蓄電池などには尤も便利なのである。

第十一章 熔融鹽の電解工業

134. 總説 既に水溶液から電解法に依り金屬を析出せしむることは述べてあつたが或種の化合物にありては到底水溶液からこれを析出せしむることが出来ぬのである、即ちアルカリ、アルカリ土類及土類金屬は熔融鹽の電解に依らなければならぬ。熔融鹽の電解工業は仲々水溶液の電解工業とは餘程其趣を異にして何分鹽類の熔融點が高くあつて、殆んど 1000 度近くにあるものが多くあるから取扱上頗ぶる困難であること、陰極に析出したる金屬の沸騰點が其鹽類の熔融點と餘り差がない爲め茲に析出したるものが氣化し易き傾向がある。例へば食鹽などを熔融し電解すると、ソーダは陰極に析出し鹽素は陽極に生ずるけれども、何分ソーダの沸騰點(約 860 度)は食鹽の熔融點(約 776 度)と餘り差がないから折角析出したソーダの大部分が氣化し去りて損失に

歸するから、電流の作業能率と云ふものは甚だ悪いのである。又た時には析出したるものが電極又は電爐壁材料などと化學的反應を起して茲に副變化を生じ硅化物又は炭化物となり熔融鹽中に混入し遂にこれが抽出すること困難なるが爲め此れ又た電流の作業能率を大に悪くするのである。

第一 アルミニウム

135 原料 アルミニウムを含んでゐる鑛石は其數が頗ぶる多くあるが、就中其内で尤も澤山に含んでゐるもの、主なるものを擧ぐれば次の通りである。

水晶石	(cryolite)	$\text{Al}_2\text{F}_6\text{NOF}$
ダイアスパー	(diaspare)	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$
ボーキサイト	(bauxite)	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
剛玉	(corundum)	Al_2O_3
明礬石	(alunite)	$\text{K}_2\text{O}3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
白粘土	(kaoline)	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $= \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{SiO}_2$ H_2O

等で、實際アルミニウム製造原料は Red bauxite である、其産地の主なるものは佛國ヴァール (Var) 米國アルカンサス (Arkansas) 及奥國クレイン (Krain) 等で、殆んど無盡藏の産額がある。序に其品位を示せば次の通りである。

佛國などで使用する品位

	白色 (最良品)	薄桃色 (上等品)	薄桃色 (中等品)	普通品
アルミナ (パーセント)	75.7	66.82	52.50	56
酸化鐵	1.9	1.92	24.60	3
硅 酸	8.3	26.26	10.20	12
石 灰	0.3	—	0.35	3 チタンニウム
水 分	13.5	5.00	12.00	26

米國などで使用する品位

	アルカンサス産		ジョージアボーキ サイト會社	アラバマ産 赤色	ビッチバーク レダクション會社
	赤色	薄桃色			
アルミナ (パーセント)	46.44	67.53	60.61	58.60	60
酸化鐵	22.15	痕跡	0.21	9.11	18
酸化チタ ニウム TiO ₂	—	2.92	4.18	—	3.14
硅 酸	4.89	1.34	2.47	9.34	2.13
水 分	26.65	28.00	32.00	28.63	17.00

英國ブリテイシスアルミニウム會社で使用し居るものゝ品位

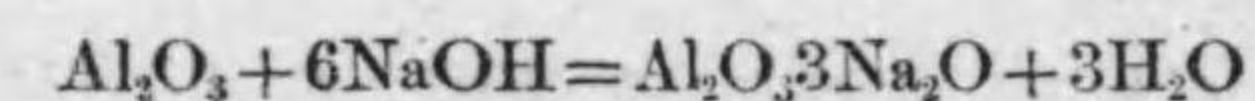
アルミナ (パーセント)	55.153
酸化鐵	2.14
酸化ライタニウム	2.13
硅 酸	10.115
水 分	21.127

136 原料の精製法 原料精製法として現今尤も多く採用

されてあるのはボーキサイドよりアルミナを採用する方法であつて、其目的と工程の順序を示せば次の通りである。

- (1) 鑛石中に含まれてある水分を除去すること
- (2) 鑛石中にある不純化合物を破壊すること
- (3) アルミ酸ソーダを化生せしめ同時に鐵を分離せしむること

ボーキサイドは鐵、硅素其他種々の不純物を含有してあるから直ちに此れを原料として使用することは出来ぬ。夫れを精製して無水酸化アルミニウムを製造する必要がある。其方法はボーキサイドを比重 1.45 の苛性ソーダ溶液中に 2 乃至 3 氣壓の下で攝氏 160 乃至 170 度の溫度を保持せしめ 2 乃至 3 時間煮沸する酸化アルミニウムはアルミ酸ソーダとなりて溶解するようになる。



此れをボーメ 30 度 (比重 1.2) に稀釋し此れを濾過して得たるアルミ酸ソーダの清澄液に少量の水酸化アルミニウムを加へ烈しく攪き混ぜると、終に酸化アルミニウムの約 70 パーセントを沈澱するようになる此の沈澱物を濾過し十分洗滌したる後 1200 度に熱すると無水物なる非吸濕性なる酸化アルミニウムを得るのである。

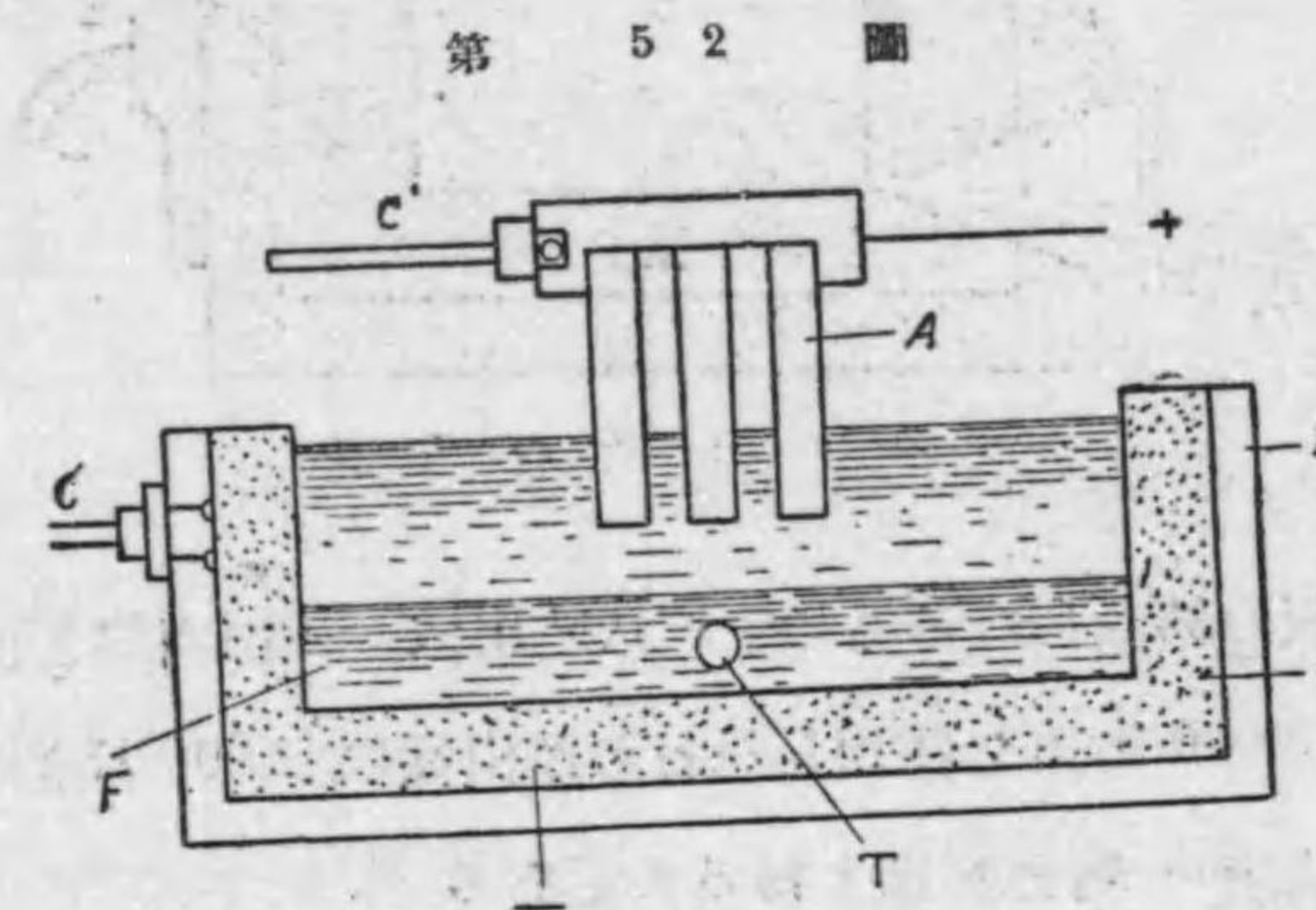
137. 製造法 現今アルミニウム製造法として尤も能く知れて居るものは米國の Hall 法と、佛國の Heroult 法とである。其原理は前に述べた無水酸化アルミニウムを氷晶石、弗化

カルシウム(螢石), 弗化アルミニウム及弗化ソーダなどと混合し炭素電極を使用しこれを熔融せしむると同時に酸化アルミニウムを電解して金属アルミニウムを分離せしむるのである。此際電解物の熔融温度を低下せしむるには氷晶石のみを溶融剤として使用すれば酸化アルミニウム 20 パーセント含有のものを得て熔融點は 920 乃至 1000 度である。けれども氷晶石, 弗化カルシウム及弗化アルミニウムを混和すると 800 乃至 850 度で酸化アルミニウム 30 パーセント含有のものを得るのである。此れより以下に温度を低下せしむることになると金属アルミニウムとの熔融點の差少くなり取扱上寧ろ困難であるから普通は 800 乃至 950 度の範圍内に温度を保たしむるのである。次に注意せんければならぬことは電解物の比重が常に金属アルミニウムの比重より輕き状態に保持せしむることである。夫れには電槽内に時々 $Al_2F_6 \cdot 2KF$ を加ふれば能く其目的を達することが出来る。即ち赤熱では熔融アルミニウムの比重は 2.54 で, Hall 氏の電解物が赤熱での比重は 2.14 である。尙ほ参考の爲め各種原料の原状の時と熔融せし時の比重を示して置く。

	比 重	
	固形體のもの	熔融せしもの
市場にある アルミニウム	2.66	2.54
市場にある グリーンランド氷晶石	2.92	2.08
アルミナにて飽和せし氷晶石	2.90	2.35
次の成分を有する弗化アルミニウム		

を以て混和したる氷晶石 $Al_2F_6 \cdot 2NaF$	2.96	1.97
同上にアルミナを飽和したるもの	2.98	2.14

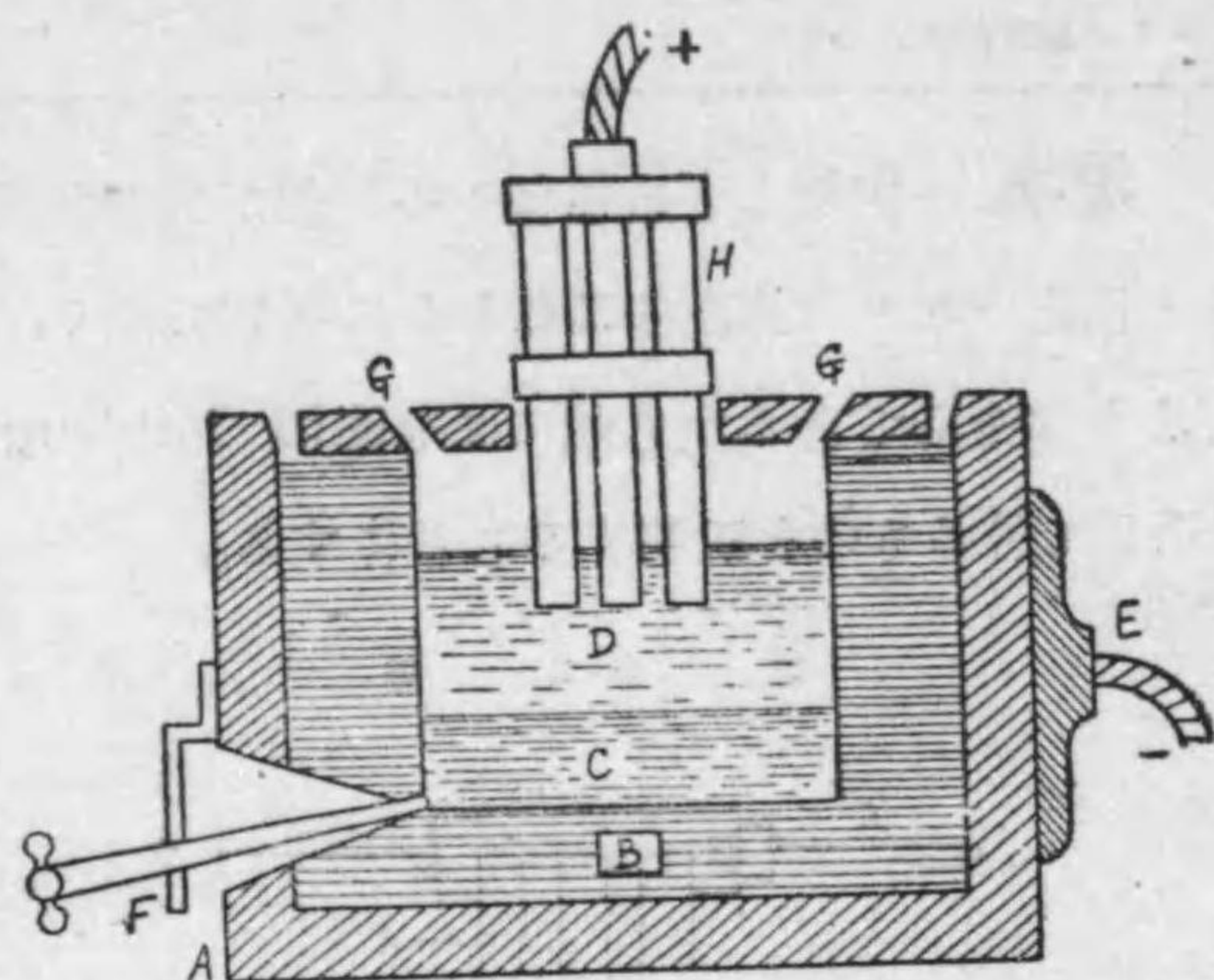
138. 電槽 電槽などには種々の形態があるが其内で著名なるホール法とヘルルト法との二槽を次に掲げて置く、大體は二槽共同じようなものであるから茲には米國の Pittsburg reduction Co. で採用して居るものを説明することにする。



第 52 圖中 A は炭素陽極, C は炭素板を覆ふたるもの, I は鑄鐵板, F は熔融せしアルミニウム, T は吐出穴, C' は握鐵物 (clamp) とケーブル。

第 53 圖中 A は鐵容器にして内部には炭素板を覆ひたるもの, C は熔融せし銅で電槽の陰極に當るもの, D は電解物であつて氷晶石に溶解せしアルミナ, E は鐵容器の壁に迄ケーブルで接續したるもの, G は二つの穴を有する炭素板の覆ひ H は陽極を構成

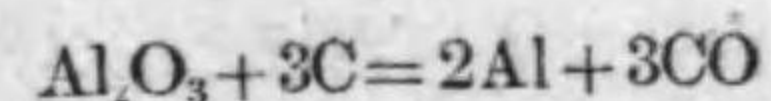
第 5 3 圖



ヘルルト氏の電槽

する炭素板の結束したるもの。Fは吐出穴。本圖の如き装置で電解すると3000馬力を使用し一日の産出額は4000封度即ち300日一年には535噸を製造し得るのである。

第52圖のホール電槽中Aなる陽極はアルミナより遊離する酸素のため腐蝕せらるゝから、時々は必要に應じAなる電極を下げる装置にしてある、其消耗する割合はアルミニウム1封度に對し炭素の約1封度弱を要するのである。



即ちアルミナの102分は炭素の36分に相當して居て、アルミニウムの54分を生成するのであるから、其の使用する炭素の全く純粹なるものでないことゝ器械的の損失とを見込み炭素の消費

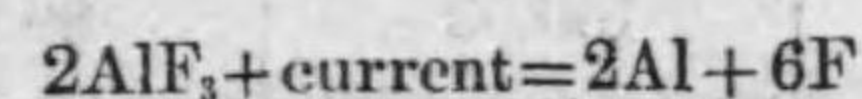
は常にこれより以上であつて、略、還元されたる金屬と殆んど同量と見做せば誤がないのである。

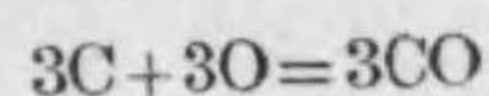
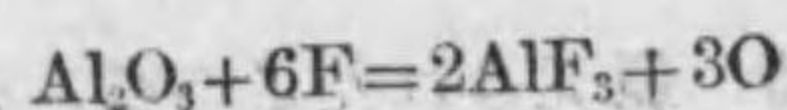
尙ほアルミニウムの製造上尤も必要なる事項に就て Hunt 氏が發表されたるものを摘記すれば次の通りである。

1. 熔融劑及熔融アルミナは共に低温度で液體であることが肝要である。
2. 熔融劑は電解作業の温度で少くも20パーセントのアルミナを熔融し置くことが肝要である。
3. 熔融劑はアルミナより高き電壓で分解せらるゝことが肝要である。
4. 熔融劑の比重は電解に依りて析出されたる金屬アルミニウムより輕きことを要する。
5. 電解に依りて析出されたるアルミニウムが電槽より容易に吐出又は流出せしめ得ること、決して槽内に固形物などが生成し槽内を閉鎖し操作を困難ならしめざること。
6. 熔融劑は電氣的導體であること。
7. 熔融劑は金屬アルミニウムに何等作用を呈せざること。

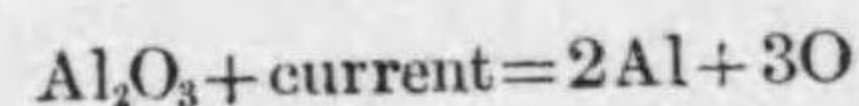
139. 電解反應

電解反應に就ては種々の説があつた、或は弗化アルミニウムが分解して弗素は陽極に遊離し、電極中にあるアルミナに作用し、弗化アルミニウムを再生し直ちに炭素と化合するものであるとの説もある。





然るにホール氏の説は全く異なるのである、今陽極を銅で代用すると銅は直ちに酸化銅で覆はれる、若し弗素を遊離するものとせば、直ちに陽極に作用すべきである、而して當然弗化銅が生ずる譯であるが事實は此れに反し弗化銅などは痕跡でも生成せぬのである。夫れて其變化は電流に依り單にアルミナを酸素とアルミニウムとに分解するに過ぎないのである、其反應を示せば次の通りである。



140. アルミニウムの品位 アルミニウムは全く純粹なるものを得ること六、敷、高き品位を有するものでも 99.6 パーセント位のものである。市場にあるものゝ品位は 98 パーセント位の所が多いので時には 96 パーセント位のものもある。此等は主に鑄物などに使用せらるゝもので、電氣の導傳體として使用せらるゝものは大概 99 パーセント以上を有して居る。次に市場にあるものゝ品位と其不純物の一般を示して置く。

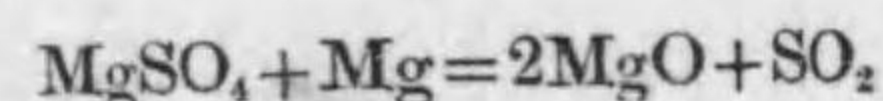
種 別	I	II	III
	パーセント	パーセント	パーセント
アルミニウム	99.59	99.00	98.45
硅 素	0.25	0.87	1.29
鐵	0.16	0.13	0.10
計	100.00	100.00	99.84

第六 マグネシウム

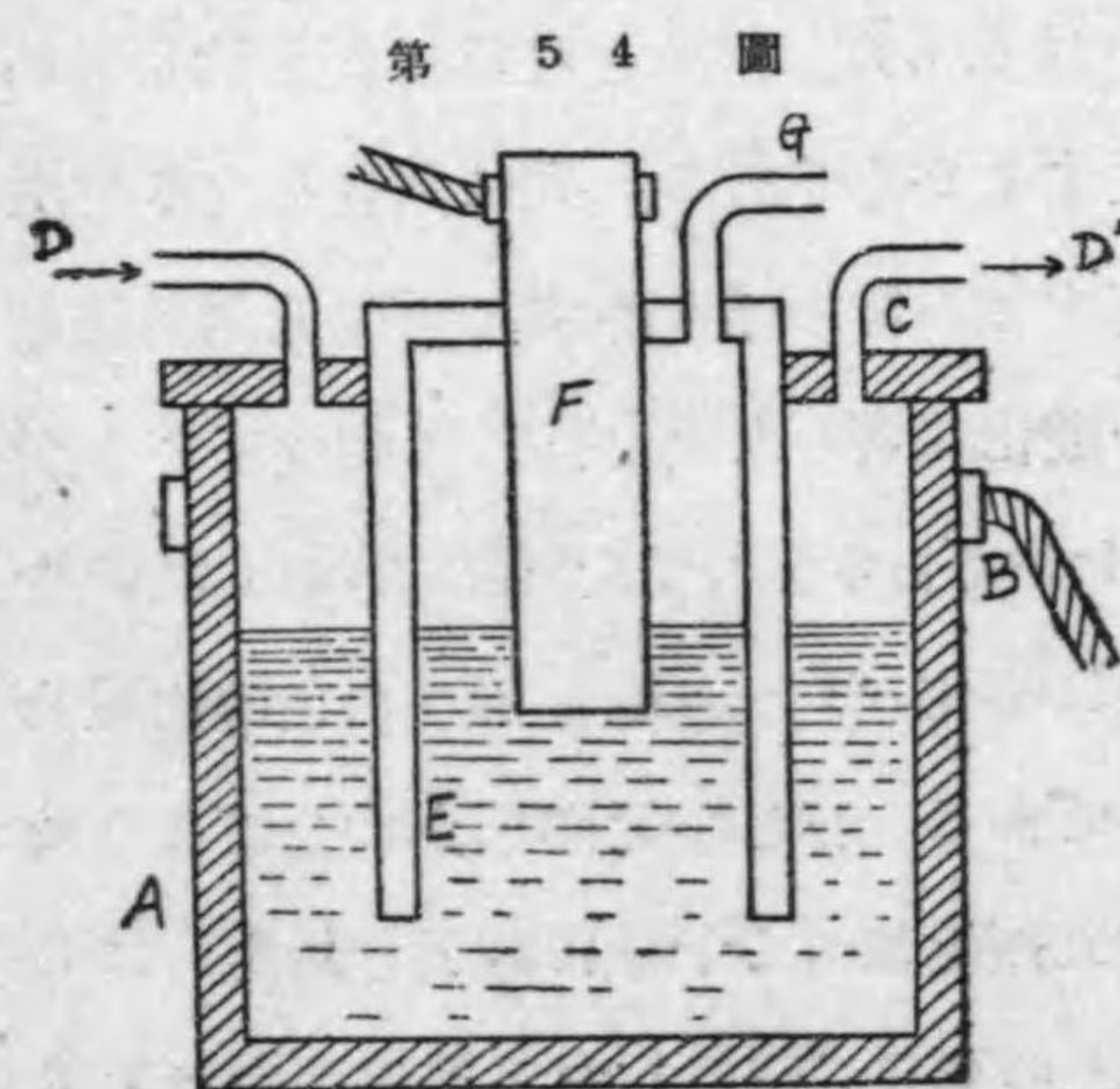
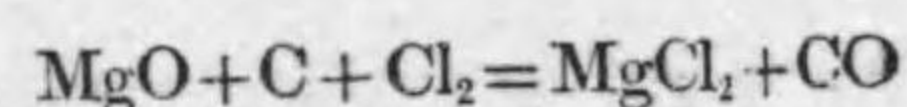
141. 一般的要領 電解法に依りマグネシウムを抽出するには原料としてカーナライト (Carnallite, $\text{MgCl}_2 + \text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$) を使用して居る、而して此れが研究には E. Reichardt, F. Fischer 及 R. Graetzel の諸氏が大に勉められたる結果遂に完成せらるゝに至つた。扱て此電解法には先づ原料の精製法を行はなければならぬから、オエッテル氏 (Oettel) の精製法に就て其概要を述べやう。

黒鉛坩堝中に原料のカーナライトを入れ熱すると其結晶水の爲め溶解し、終に其水分が蒸發するに至る(カーナライトの熔融點は攝氏 700 度以下である) 此際炭素棒を用ひて内容物を能く搗き混ぜることが肝要である。そうでないと瓦斯は集積し一時に爆發状を呈し内容物を飛散させるからである。搗き混ぜるには鐵棒などを使用せぬようにせんければならぬ。何故となれば鹽化物の爲めに作用せられて鹽化鐵が生ずるからである。次に蒸發したる乾潤物に還元剤である鋸屑などを加へ暗赤熱に熱すると還元剤は硫酸マグネシウムに作用して一酸化炭素の火焰を揚げて燃焼するようになる、此の時還元作用が十分であるか否やを確むる爲め、試料少許を取り水に溶解し其溶液に鹽化バリウム液を加へ白色の沈澱物が生ずるか否やを確むるのである。若し還元作用が十分でなく硫酸鹽が残つて居れば更に還元剤を加へて十分に還元作用を行はしむることが肝要である。以上の要領で精製したる清澄溶液を電

解するのである。如斯精製法を行ふときは電流作業能率は頗ぶる良好で 90 パーセント位に達することは敢て六、七敷ないのである。何故に不純物である硫酸マグネシウムが夫れ程害があるかと言へば、電解に依りて析出したるマグネシウムが硫酸マグネシウムの爲めに作用せられて次の如く酸化マグネシウムを化生するからである。



茲に化生したる酸化マグネシウムは更に析出したる金属マグネシウムを包み其表面に薄層を作りて金属を分離することが出来ぬから、止むを得ず此れを次の如く分解し電解せんければならぬ。其電解に要する電圧は 7 乃至 8 ヴォルト、電流密度は 1 平方メートルに付 1000 アムペアである。



次にマグネシウムの電解に使用せらるゝ装置の大要を示して置くことにする。第 54 圖中 A は圓筒狀の鋼鐵製容器で陰極としての働きをする、B はケーブル、C は空氣を全く杜絶する爲めの覆ひ、D

は瓦斯（還元瓦斯などの）入口管、E は底のない磁器製の圓筒で側面には縦の切り目を有して居るもの、F は炭素陽極、G は鹽素瓦斯の逃去口管、D' は還元瓦斯が餘分となりし時の逃げ口。

第十二章 電熱工業一般

142. 總説 電熱工業は電氣エネルギーを熱エネルギーに

變化し得たる所の高熱度を化學に應用し從來不熔融又は不可還元化合物であるものを容易に熔融し又は還元せしむるに依りて其効果を收むるものである。夫れて電熱工業の主要を占むる電氣爐の事を論ずる前に電力と熱力との關係に就て説明を試むるは順序であるから此れに就て記述することにする。

ジュール氏 (Joul's law) の法則 電流は電路中の抵抗を通じて流れると常に熱に變化するものである。今其電流の強さを i アムペアとし、電位の差を E ヴォルトとし、其流通する時間を t 秒とせば、此の t 秒時間になしたる電力作業 W は次の式で示すことが出来る。

$$W = i \cdot E \cdot t = \text{ヴォルトアムペア秒又はワット秒}$$

然るにオーム氏 (Ohm's law) 法則に依り電流と電圧と抵抗とは次の如き關係を有して居るから、

$$i = \frac{E}{R} \quad E = i \cdot R$$

此の E なる値を前記の W に置換すれば次の如くなる。

$$W = i^2 \cdot R \cdot t \quad \text{ワット秒}$$