

63
138₁



始



63-1381

工學博士吉川龜次郎著 中卷

工業電氣化學

東京 丸善株式會社

大正 8. 3. 28 購本

工業電氣化學 中卷 目次

第四編 金屬の電氣化學……………一頁

第一章 陰極に於ける金屬の電解的析離……………一

第一節 陰極に於て發生すべき水素の金屬に及ぼす影響……………一

第二節 陰極に於ける合金の生成……………六

第三節 電解に因り析離したる金屬の形狀……………九

第二章 陽極に於ける金屬の行爲……………一五

第一節 溶解性陽極の行爲……………一六

第一 溶解性陽極の電位……………一六

第二 化學的單純なる金屬陽極の行爲……………一八

第三 合金の陽極行爲……………一九

目次

一

第四節 種々の原子價を有せる金屬の陽極に於ける行爲……………二二
 第二節 半溶性半不溶性陽極の行爲……………二九

第三章 電氣分析……………三五

第一節 金屬の定量分析總論……………三五
 第二節 電氣分析施行法……………四四
 第三節 各金屬の定量及相互の分離……………四九
 第一 銀……………四九
 第二 銅……………五〇
 第三 水銀……………五三
 第四 ニッケル及コバルト……………五四
 第五 カドミウム……………五五
 第六 亜鉛……………五五
 第七 アンチモニー及錫……………五六

第八 鉛……………六〇
 第九 滿佗……………六一

第四章 電鍍及電鑄術……………六一

第一節 電鍍術……………六四
 第一 ニッケルの電鍍……………七二
 第二 銅及真鍮の電鍍……………七五
 第三 銀の電鍍……………七八
 第四 金の電鍍……………七九
 第五 亜鉛の電鍍……………八一
 第六 鋼の電鍍……………八三
 第二節 電鑄術……………八四
 第一 銅の電鑄槽……………八九
 第二 ニッケルの電鑄槽……………九八

第三節 エルモール氏銅管製造法……………九九

第五章 水溶液の電気冶金……………一〇一

第一節 銅の電解精錬……………一〇二
第一 併列接続法……………一〇六
第二 直列接続法……………一一八
第二節 不溶性電極を使用して銅溶液より銅を採収するに就きての種々の主張……………一二三
第三節 銀の電解精錬……………一二六
第四節 金の電解精錬……………一三一
第一 ウラール、ウキル氏の方法……………一三一
第二 青化金液の電解採金法……………一三三
第五節 錫の電解精錬……………一三七
第六節 鉛の電解精錬……………一四一

第七節 ニッケルの電気冶金……………一四四
第八節 亜鉛の電気冶金……………一四八
第九節 他金属溶液の電解精錬……………一五四
第十節 溶解性陽極を以て金属化合物の製造……………一五七

第五編 電解的還元並に酸化……………一六三

第一章 電解的還元……………一六三

第一節 總論……………一六三
第一 陰極の觸媒作用……………一六四
第二 陰極材料の電解的還元にあぼす影響……………一六五
第三 被還元物反應速度の電解的還元にあぼす影響……………一六六
第四 陰極材料と陰極壓の關係……………一六六
第五 陰極に於ける過剩電壓の影響……………一六七
第二節 原子價に變化を起す電解的還元……………一六九

第三節 酸素酸イランの還元特に硝酸及其鹽類の還元……………一七四

第四節 芳香族ニトロ化合物の電解的還元……………一八三

第一 ニトロ、ベンゾールの電解的還元……………一八五

第二 ニトロ、ベンゾールの電解的還元によりアニリンの製造……………一八六

第三 ニトロ、ベンゾールの電解的還元に當り起るべき副變化……………一八七

第五節 難還元體の電解的還元……………二〇一

第一 ケトーンの電解的還元……………二〇三

第二 尿酸誘導體、酸性アミド及酸性イミドの電解的還元……………二〇六

第六節 不飽和化合物の飽和……………二〇九

第二章 電解的酸化……………二一〇

第一節 總論……………二一〇

第一 イランの有せる電荷數の變化による電解的酸化……………二一一

第二 陰性イランの酸素含有量を増し若くは水素含有量を減少する電解的酸化……………二一三

第一 陽極材料の影響……………二一三

第二 温度の影響……………二一七

第三 電流密度の影響……………二一七

第四 觸媒劑の影響……………二一八

第五 陰極還元作用の防止……………二二〇

第二節 電解的酸化の應用……………二二一

第一 陽極に於けるイランの異性變化……………二二一

第一 陽性イランの異性變化……………二二二

第二 陰性イランの異性變化……………二二八

一 過滿俺酸加里の製造……………二三〇

二 赤色血滴鹽の製造……………二三一

第三 陽性イロンの陰性イロンに變ずる電解的酸化……………二三二

第二 陰性イロンの異量變化……………二三六

第一 過硫酸並に過硫酸鹽類の性質及其製法……………二三六

第二 過炭酸及其鹽類の製法……………二四六

第三 陽極に於ける脂肪酸アルカリの電解的酸化……………二四七

第一 醋酸アルカリの電解的酸化……………二四七

第二 醋酸と同族酸類のアルカリ鹽の電解的酸化……………二五四

第四 陰性イロンの酸化により其酸素含有量を増加せしむる反應……………二五六

第一 過沃度酸及其鹽類の製造……………二五七

第二 過鹽素酸及其鹽類の製造……………二五八

目次終

工業電氣化學 中卷

工學博士 吉川龜次郎著

第四編 金屬の電氣化學

第一章 陰極に於ける金屬の電解的析離

第一節 陰極に於て發生すべき水素の金屬に及ぼす影響

水溶液の電解に於て金屬イロンが陰極に於てイロン状態より遊離状態に轉ずるは其金屬が溶液に對する特有電位よりも電解の爲め其陰極に外部より與へられたる反對電位(成極電位と名けん)の高きが爲めに起る者なり而して此成極電位の如何によりては水溶液中必ず存在する所の水素イロンも亦析離し得べきものにして其の放電析離する電位は水素瓦斯が其溶液に對する

成極電位



特有電位と陰極表面に析離したる金屬に對する水素の過剩電壓によりて定まるものなり故に之を公式によりて示せば次の如し

$$E_1 = \eta + \frac{0.0002}{1} T \cdot \log \frac{P_1}{P_2}$$

而して金屬の析離すべき電位は亦次の如し

$$E_2 = \frac{0.0002}{n} T \cdot \log \frac{P_2}{P_1}$$

但し η は過剩電壓を示すものにしてP及Pの表示は既に前編に於て陳べたるものに同じ

去れば此兩電位の關係に就き次の三つの場合を生ず

- 第一、 E_1 の價 E_2 より大なる場合、此時に於ては反對に外部より與へたる電位即ち成極電位が E_1 より小なるも能く金屬を析離するを以て水素を發生することなし
- 第二、 E_1 及び E_2 同價なる場合、此時は金屬並に水素共に析離す
- 第三、 E_1 の價 E_2 より小なる場合、此時は獨り水素のみを發生して金屬を析離することなし

電流密度と過剩電壓

電位序列に於て低位置の金屬は其溶液酸性にして P_1 の價大なる時に於ても第一の場合となるべく又其位置高き陽性の金屬は第三の場合となるべし然れども若し其過剩電壓にして大なる時は陽性金屬たりとも第二若しくは第一の場合となると少からず故に亞鉛は陽性金屬なるも水素の之に對する過剩電壓大なるが故に $2n.H_2SO_4 + In.ZnSO_4$ なる溶液より水素を發生せしめずして亞鉛のみを析出せしめ得べきも鐵及ニッケルは亞鉛より陰性なるに拘はらず過剩電壓小なるが故に同一状態の溶液より水素を發生するが如し此後者の場合に於て若し其酸性度を少なくし P_1 の價をして小ならしめば亞鉛の如く析出することを得るなり而して水素の過剩電壓は同一の金屬に向つても其電流密度によりて異なり即ち左記金屬の二ノルマル硫酸に於ける過剩電壓と電流密度を示せば次の如し

過剩電壓量

金屬名稱

一平方センチメートルの電流密度

〇・〇一アムペヤ

〇・〇五アムペヤ

〇・一〇アムペヤ

| | | | |
|-------|--------|--------|--------|
| 水銀 | 一一八オルト | 一二六オルト | 一三〇オルト |
| 錫 | 〇、九八 | 一、一一 | 一、一六 |
| 銅 | 〇、五七 | 〇、七〇 | 〇、七九 |
| ニッケル | 〇、五六 | 〇、六八 | 〇、七四 |
| 白金鍍白金 | 〇、〇五 | 〇、〇六 | 〇、〇八 |

陽性金属
を析離せし
むるに
必要なる
条件

即ち電流密度を増加せば過剰電圧も亦増加するが故に爰處に若し E_1 と E_2 同價なる場合ありて金属及水素共に析出するとあれば須らく電流密度を増大して其過剰電圧を増加し以つて水素を析離せざらしむべし而して電流密度を増すもイランの濃度に變化を來すことなければ p_1 及び p_2 の價は常に同じきが故に更に金属イランの濃度を増すも亦 E_1 の價を小ならしむる一因となるなり従つて陽性金属を水溶液より析離せしむるに必要な條件は左の二個條なりとす

- 第一、可成電流密度を大にすべし
- 第二、可成金属イランの濃度を大にして其酸性度を小ならしむべし

今其一二の例を示さば次の如し

クロミウムは其水溶液より電解分離せしむること困難なる金属なれども若し其濃度一リートル中一〇〇瓦の金属を有する溶液にして而も其鹽類は酸性に乏しき硫酸若しくは鹽酸鹽ならしめば電流密度一〇アムペヤなる時は立派なる金属の析離を見るべし然れども其濃度減退するか或は密度低下せば陰極に於て直ちに水素を發生しクロミウムは水酸化クロムとなるなり又硫酸亞鉛の一ノルマル溶液を亞鉛の陽極を以て電解するに常溫常壓に於て電流密度〇、五アムペヤを以てせば但し酸性度は〇、一ノルマルとす亞鉛は殆んど理論的に析離するも若し其硫酸亞鉛の濃度〇、〇〇一ノルマルとなれば譬ひ他の條件は凡て同一なるも水素は非常なる勢を以て發生し亞鉛の分離と共に水酸化亞鉛を生じて其電解液は直ちに乳白狀となるべし特に其溫度上昇して九十度に達せば水酸化亞鉛の生成益盛となるなり之れ溫度高まれば水の電離次第に増加して金属鹽類の加水分解を盛にするを以てなり従つて又水素は其過剰電圧を減じ其發生も亦容易となるべし

陰極と析
合金の折合金の溶
壓

第二節 陰極に於ける合金の生成

陰極は其種類の如何により分離し來る金屬と合金を作ることあり斯る場合に於ては其金屬を分離せしむるに要する電氣作業量は其金屬を合金たらしめずして其儘に分離せしむるときよりも少なくして足る之れ合金の溶壓は其個々の金屬の溶壓よりも小なるが爲めにして合金の生成は結局復極作用となればなり去ればアルカリ及アルカリ土類金屬も此原理に基づき水溶液より電解分離せしめ得るものにして陰極材料は水銀、鉛及錫を以て尤適せりとす此等合金は普通結晶體にして遊離せるアルカリ又はアルカリ土類金屬よりも水を分解するの力遙に少なし例へばソヂウムは水素よりも約一、五ボルト陽性なり然るに其水銀との合金は僅に一ボルト陽性なるのみ而して水銀に對する水素の過剰電壓は一、三ボルトなるが故に水銀陰極を使用して陰極に一ボルト以上の成極をなさしむるも水素を發生せずしてソヂウムを分離せしむること容易なり去れば陰極水銀中ソヂウムの含量は一、八八%迄達せしむることを得べし之れ其結晶體の成分は $Hg_{80}Na_{20}$ 若しくは $Hg_{85}Na_{15}$ なればな

正變化によりて水素の發生することなきは前述の如くなるも實際に於ては電解進行し水銀中ソヂウムの含量増加し來たれば其合金は接觸せる水と副變化を起し之によりて水素を發生す特にアマルガム(水銀との合金)は比重輕きが故に其表面に浮び結局表面のソヂウムの量は比較的底部よりも多し故に其副分解も亦漸次増加し遂にアマルガムの生成量と分解量は平衡を保つに至るべし故に實際の電解に於てはアマルガムをして永く其場所に止まらしむるを得ず少量のソヂウムを含有せば直ちに電解室より取出さざるべからず之れ既に前編に於て見たる所なり

若し陰極は水銀の如く液體ならずして固體なる時は其合金の生成は一層其表面のみに止まるなり故に電解暫時進行せば合金即ち其表面の部分は再び水を分解し始め其電流を切斷せば其陰極に残留するアルカリ金屬の量至極少なるを見るべしハーバー氏研究の結果によれば鉛とソヂウムの合金は其ソヂウムの量四、五乃至六、一%に達する迄は水素極よりも〇、六乃至〇、三四ボ

ルト陰性なり然れども之よりソヂユムの量を増加して八%に達せば一躍して水素よりも陽性となり水を分解すると盛にして水素の發生と共に細粉狀の鉛を散布すべし去れば鉛の表面は最初平滑なりしも漸次粗面となり其電流密度大なるときは其質堅固なりし鉛も遂には海綿狀に變すべし亞鉛者鉛ローズ氏合金、タリウム、アンチモン、砒素も亦然り水銀と雖ども其電流密度一平方センチメートルに付き七アムペヤなるときは水銀の粉霧を擴散すべく白金も亦白金黒を以て被覆せらるゝに至るものなり

以上陳ぶる所は析離する金屬と電極の合金する場合なれども爰に又二種若しくは二種以上の金屬が同時に析離して陰極面に於て相互に合金を作るとあり例へばニツケル鹽液の電解に於て若しマグネシウム鹽存在せば二、一乃至二、六%のマグネシウムを含めるニツケルを分離すべし蓋しマグネシウムは水溶液より合金として斯くの如く析離する者なるも單獨には決して析離せざるものなり又コバルト、ニツケル及鐵の如き其電位序列に於て殆んど同位置を占むるものは其混合溶液より相互に合金となりて分離す然れども其

析離せる
金屬の合電極の水
素の收力

分離する割合は決して溶液中に於けるイランの比をなさず去れば電鍍術に於て一定せる成分の眞鍮を分離せしむることあるも之れ單に一瞬間に於ける薄膜のみにして到底厚き膜を得ること能はざるなり

陰極が電解に因り析離せる金屬と合金するが如くパラヂウム極は能く水素を吸収す故にパラヂウムを陰極として酸又はアルカリ性の液を電解せば最初の間は少しも水素を發生せずして其極は恰も復極物の如く作用し其陽極に面せる部分は次第に突出し電解漸次進行して陽極に面せる部分水素を以て飽和するに至れば其背面も亦次第に水素を吸収し始め曩きに曲れる部分は漸次に又垂直となるを見るべし斯くの如く兩面共に水素を以て飽和せば爰處に始めて水素を發生す金、白金、銀、鉛、眞鍮及錫も亦多少此性ありて鐵も亦幾分か之を吸収するなり故に第一鹽化鐵又は第一硫酸鐵溶液より電解を受け析離せる鐵は淡灰色にして水素を含み其量は電流密度に正比例せり而して其水素の量は電解の當初に於て析離したるものに多し

第三節 電解に因り析離したる金屬の形狀

電解により析離する金属は常に必ず結晶形をなし相互種々に綜合して金属層を作るなり鐵、コバルト、ニッケルは其單純なる鹽類溶液より一様緻密なる細粒状の層を作りニッケルの如きは時に鏡面の如き光澤ある層をなすべく銅、クロム、亜鉛は稍粗粒より成れる層を作り銀、鉛、タリウム、錫の如きは針状に結晶して其結晶時としては陽極に達することあり白金は往々粉状に析離す

抑も析離せる金属層の性質は種々の原因によりて影響せらるゝものなり今其大要を示さば實に左の如し

第一、液の濃度が及ぼす影響、同一の鹽類溶液にありても其濃度異なるときは析離せる金属層の性状異なり濃厚なる溶液は密着せる金属層を作り稀薄なる溶液は氣孔多きものを作る之を例せば硝酸鉛の飽和液より析離したる鉛又第一鹽化錫の飽和液より析離したる錫の密質なるに其等鹽類の稀薄なる液よりは海綿状の鉛又は錫を析離するが如く濃厚なる硫酸銅よりは密着せる銅を得稀薄なるものよりは粉状銅を得るが如し

電解液の濃度と析離金属の性状

電流密度と析離金属の性状

第二、陰極に於ける電流密度の及ぼす影響、溶液全體は尙濃厚なるも電流密度大なる時は陰極周圍に於けるイランの減少速なるが故に其析離する金属は多孔性海綿状となるべし故に其液を能く攪拌して槽内各部の濃度を常に均一ならしめば譬ひ電流密度稍大に過ぐるとあるも密着せる金属層を得べし去れば攪拌の速度如何により同一濃度の液より同一電流密度を以てして尙種々異なりたる金属層を得るなり例へば一ノルマルの硫酸銅液中より次の如き結果を得

攪拌程度 電流密度 一平方センチメートルに付アムペヤ數 金属層の性状

緩慢なる攪拌 〇、〇七 多孔性粉末

陰極を圓筒状となし一分間に一千乃至三千回轉をなせるとき 〇、二乃至〇、三 密着せせる細微の結晶

第三、温度の及ぼす影響、温度高きときは密着せる金属層を得易し之れ擴散速度増加するが故に各部濃度を均一にする一助となればなり

第四、溶液中に共存せる鹽類の及ぼす影響、鉛及カドミウムは常に扁平なる結晶若しくは枝状に結晶するものなれども硅弗化水素溶液は密着せる細粒

鹽類と析離金属の性状

温度と析離金属の性状

第四編 第一章 陰極に於ける金属の電解的析離

狀の析離層を得亞鉛は普通粗なる粒狀に結晶するものなるにアムモニヤ液よりは枝葉狀に析離するが如し

複鹽と析離層の析
離層の析
離層の析

第五、複鹽の及ぼす影響 複鹽中より析離せる金屬は多くは細微なる粒狀分子の密着して平滑なる層を作るなり金、銅、銀、亞鉛の青化複鹽硫酸若しくは酒石酸鹽より析離する場合の如し

金屬の等
價量と其
析離層の
析離層の析

第六、析離する金屬の等價量の及ぼす影響 例へば二等價量の鹽類より析離せる鉛は粒狀結晶なるに四等價量の鹽類より析離せる鉛は海綿狀なり

有機物と
析離層の
析離層の析

第七、有機性附加物體の及ぼす影響 電解質の溶液中にベンゾール、バイロガ

ロール、レゾルチナール、サリゲニン、オルトアミドフェノール、ハイドロキノリン、膠、魚膠、護謨質等の溶液又は單寧材の煮汁を加へて陰極に析離する金屬の性質を變じて結晶性を減じ且平滑に固着せる附着層を得ることは電鍍業者並に金屬精鍊業者の屢認むる所なり此等有機性附加物存在の下に析出せる金屬層は常に多少の有機質を含有せるを以て其質稍脆弱なりと雖ども電鍍業並に金屬精鍊業に従事するものは爲めに大に其操作を簡易ならしむるを

以て現時盛に之を應用するに至れり然れども此等有機性附加物が如何なる作用をなして金屬附着層の性質を善良ならしむるやに到りては誰も之れが説明を試むるものなかりしが近年に到り米人エドワルド及びケルンの兩氏深く之を研究して遂に次の結論を世に公にせり

金屬溶液より其金屬を電解析離するに當り溶液中に少量の有機性物質を附加して以て其析離金屬層の性質を善良ならしむるは全く其附加物の還元作用あるに基づくものなり故に同じく有機性物質たりとも其還元作用なきものにありては譬ひ其存在多量なりとも之れ徒に其抵抗を高むるに止まり析離層の性質に何等影響を及ぼすことなし而して有機化合物中此還元作用の強きものは其成分中に水酸根又はアミド基を含有し或は此兩者を交へ有するものにして其數多ければ多き程其還元作用も強きものなり去れば析離金屬層の性質を善良ならしむる爲め附加する物體を撰定するには可成水酸根並にアミド基を含有するものを探ばざるべからず今前記有機性附加物體の組成を見るに其構造複雑にして明ならざるものありと雖ども何れも皆ベン

アミド基を併有するもの多きが故に、
 其金屬層の性質を變化せしむるの力を有せるなり然れども其効果に至り
 ては各差等あるものにして、バイロガロール $[C_6H_5(OH)_2]$ は、レゾルチナール
 $[C_6H_3(OH)_3]$ よりも良好なる金屬層を作り、單寧酸 $[C_6H_3(OH)(COOH)_2]$ は、バイロガロ
ール よりも好果を與ふるものなり之れ其水酸根の數によりて異なるものな
 りとす又膠質の附加物は單寧酸よりも一層良好なる結果を呈するは膠質に
 於ては水酸根の外アミド基をも併有するが爲にして分子複雑し且つ水酸根
 及アミド基が分子中にて相接近して存在せる程良好なる結果あるものなり
 斯くの如く有機性附加物は金屬層の性質を變化するものなりと雖ども其効
 力は永續するものにあらず之れ此等還元劑は電解中漸次酸化消費せらるゝ
 が爲なれば之を使用するには可成少量宛時々に附加すべきものなりとす
 非常に稀薄なる金屬溶液を電解せば陰極に於て析離せる金屬は暗色の無定
 形物と成るも此析離物を更に濃厚なる溶液中に永く放置するか或は永く空
 氣中に暴露せば次第に普通の形狀に復し色を變じて密質となるべし、銀、銅、カ

鍍白金電極

ドミウム、亞鉛に於ては往々此現象あるものにして特に白金に於て著し白金
 の斯くの如き形狀は甚だ安定なる者にして高温度に熱するにあらざれば復
 色變形することなし併も此時多量の熱を放散す此等黑色の析離物は幾分水
 素を含有せるものにして其生成原因明かならざるも溶液中金屬不純物ある
 ときは生じ易し故に白金面上に黑色白金を鍍せんと欲せば通常少量の醋酸
 鉛を溶液に加ふるなり吾人は此白金電極を名づけ鍍白金電極と稱す

第二章 陽極に於ける金屬の行爲

金屬の陽極として使用せらるゝ時の行爲は左記の三の場合に區分すること
 を得

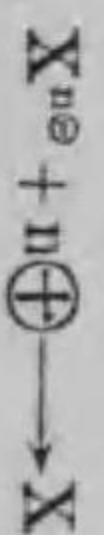
第一の場合、陽極に於ける電流作業の全部はカシオンを作るに用ゐらるゝ
 とさにして其變化は次の公式によりて表示するを得る者なり



此場合に於ては陽極金屬は凡て其溶液に溶解し得るものにして銀、銅、鉛、錫、

カトミウム及亜鉛等の如し

第二の場合、陽極に於ける電流作業の全部はアニオンの放電に使用せらるるものにして其變化は次の公式により表示せらるるものなり



此れは不溶性金属を陽極としたる場合にして白金、イリヂウム、パラヂウム、の如し鐵、ニッケルもアルカリ液中にては此部に屬す

第三の場合、陽極に於ける電流作業の一部は金属の溶解に殘部はアニオンの放電に使用せらるるものにして苛性曹達液中に挿入せられたる銅の如し即ち一部酸化銅を生ずると同時に又酸素を發生す金も冷鹽酸中にては一部金を溶解し又一部は鹽素を發生するものなり

第一節 溶解性陽極の行爲

第一 溶解性陽極の電位

陽極に於て金属がイラン状態に轉ずるは恰も陰極に於て金属イランの放電すると正反對にして一方にエネルギーを要せば他方に於ては同量のエネルギー

ギルを發生するなり去れば亜鉛は放電に於てエネルギーを要するが故にイランに轉ずるの時エネルギーを發生し銅は之に反して放電の際エネルギーを發生して溶解の際之を吸収するなり

今電解に於て放電すべき金属と溶解すべき金属と同一なる時は其各作業量は相互に打消すが故に斯る場合に於ては電流の爲すべき作業は單に陽極より溶解したるイランを陰極方面に輸送するにあるのみ去れば其電壓は單に内部の抵抗より起る電位差のみなれば若し電流の強さ小なるときは電壓も亦甚だ小に結局任意の電壓を以て其電解を行ひ得べきの理なり然れども實際に於ては斯く理論的に行ふこと難し何となればフッラデー氏の法則により示すが如く電流のカシオンを輸送するの度は決して陰極に於て放電するものに及ばず從て陰極周囲は稀薄溶液となり陽極周囲は濃厚となりて爰處に濃淡電池を作り其電位は電解に使用せらるる電源の電壓と反對に作用し其電壓を高むべく又電流密度大なるとき陽極周囲の鹽類濃度は非常に増加し陽極表面に結晶して鹽類の被覆を作り陽極金属の電氣導度を妨ぐるに

り益其電壓を高むべし去れば溶解性陽極の場合と雖ども其電壓を無限に小ならしむること能はざるなり

第二 化学的單純なる陽極金属の行爲

化学的單純なる金属とは唯一個の原子價を有するものを云ふなり例之亞鉛又は銀の如し此等の場合に於ては陽極より送入したる電量と其溶解せし金属の量とは正確に符號すべきものなるに實際に於ては溶解せる金属の量は幾分か電流相當量よりも多し之れ一種の複雑なるイオンを作るが爲めなり例令ば銀の溶解に於ては單に



なる變化のみ起らずして次の如き



反應も共に混り起るが如し斯くの如くして生じたる複雑なるイオンは其儘存在すること能はずして又直ちに次の反應を起すべし



陽極渣滓

而して此反應は陽極周圍に於て起るが故に $(n-1)\text{Ag}$ は渣滓となりて或は陽極に附着し或は器底に沈降す之を陽極渣滓と云ふ而して陽極渣滓の生ずるは尙又他にも原因あるなり即ち機械的作業を受けたる金属は其各部同一様の性質を有するものにあらざれば機械的作業を受けたるものによりては外部は内部よりも密に又鑄術を受けたるものは外部先づ凝固するが故に其内部は或は壓迫を受け或は伸長を受け居るなり而して金属の溶壓なるものは其金属が有せるエネルギーより起るものなれば各部一樣ならざる金属は其有せるエネルギーの量も亦各部に於て異なるが故に其溶壓も亦其各部に於て異なるものなり斯かる陽極を使用したるとき電流の作業は常に其溶け易きものより溶解せしむるが故に溶壓の少なき部分は常に溶解に遅れて其儘離脱して渣滓を作るなり故に普通軋輾に掛りたる部分並に急に冷却せられたるものは其溶壓少なきが故に渣滓となり易きものなり

第三 合金の陽極行爲

前項陳ぶる所は化学的純粹なる金属に就て陳べたれども實際に於ては斯か

る純粹なるものを得難く普通多少の不純物を含有すべし而して合金なるものは化學的追證し得る量にて存在する種々の金屬の混合體にして或は酸化物、硫化物、燐化物となり或は又炭化物となりて存在するものにして何れも皆金屬の性状を備ふるものなり去れば合金の陽極行爲を論ずるは實際に於て最必要なるものにして今便宜上 A 及 B なる二種の金屬を含有する場合に就て説明すべし此時又次の三個の場合を生ず

第一、A 及 B なる金屬の混合體一樣ならずして A 及び B 互に相隣接して存せば其陽極電位は此二金屬中陽性金屬の電位を示すものなりとす
第二、A 及 B の混合一樣にして所謂固形溶液をなすときは其溶壓は A 及 B の各電位の中間數を以てす而して其一方の金屬非常に多量なるときは其多量なる金屬の電位に近接す例へばカドミウムと錫の合金に於て其著しき例證を見るべし

合金中カドミウム
の百分量

カドミウム、硫酸カドミウムの一ノルマル液、及合金よりなる連鎖の起電力(ミリボルト)

| | |
|------------|--------|
| 八九、三乃至五七、一 | 〇.二正 |
| 四一、八 | 〇.〇〇 |
| 一〇、七 | 〇.二負 |
| 二、七 | 二.六頁 |
| 一、一 | 一三.七六頁 |
| 〇.〇 | 一六三.〇頁 |

而して此表を見れば A が B にて飽和し或は B が A にて飽和する迄は其溶壓に殆んど變化なきも此飽和度を越ゆれば其溶壓大に變ずるを知るべし

第三、A 及 B の合金が凝固するに當り一種の化合物を作りて合金より分離するときは其過剰に存在する金屬が此化合物よりも陽性なるか或は陰性なるにより或は其金屬の溶壓を示し或は其化合物の溶壓を示すものなり故に斯くの如き場合に於ては其過剰に存在する陽性金屬の量丈は容易に分離せしむることを得るも絶對的に之を分離することは到底電解法の能くせざる所なり例へば銅及亞鉛の合金より Zn_2Cu 以外の亞鉛を分離し得るが如し

故に今左に二種の金属の化合比の二三を示すべし

| | | | | | |
|-------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| AnAl | NiAl ₂ | Pt ₂ Al ₁₀ | MgAl | MgCd | CuCd ₂ |
| PtSn ₄ | RhSn ₂ | IrSn ₂ | RuSn ₂ | Cu ₂ Sn | WFe ₂ |
| | | | | | CrFe ₂ |

第四 種々の原子價を有せる金属の陽極に於ける行爲

今金属Mが二種の異なりたる原子價を以てイランに變ずとし其イランをM_nなる符號にて示さん蓋しn及h共に陽性電荷數を示しhを以てnより大なりと假定せん此に於て亦次の三の場合を生ずべし

第一、金属原子の轉じてイランに化するや先づ下級の化合物を作るの時にして其電位は次の公式によりて示し得べき場合

$$(1) E_{(M \rightarrow M_n)} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_n}{P_n}$$

第二、金属原子のイランに轉ずるや一躍して高級イランとなるのときにして其電位は次の公式により表示し得べき場合

$$(2) E_{(M \rightarrow M_n)} = \frac{RT}{hF} \ln \frac{P_n}{P_n}$$

第三、下級イランの追加電荷を受けて高級イランに轉ずるの時にして其電位は次の公式にて示し得べき場合

$$(3) E_{(M_n \rightarrow M_n)} = \frac{RT}{(h-n)F} \ln \frac{K}{P_n}$$

今一金属のグラム原子量に金属より一躍して高級化合物となるが爲めに得又は費す所の電気作業量は其金属が先づ下級の化合物となり然る後更に高級化合物に轉ずるにより其各場合に得又は費す所の電気作業量の和に等しきは熱力学の原則によりて明なり去れば其道の迂回如何に拘らず其到着點同一なれば其作業量同一なるなり故に次の公式成立すべし

$$h \cdot F \cdot E_{(M \rightarrow M_n)} = n \cdot F \cdot E_{(M \rightarrow M_n)} + (h-n) \cdot F \cdot E_{(M_n \rightarrow M_n)}$$

之より金属が一躍して高級化合物となる電位を求むれば次の如し

$$E_{(M \rightarrow M_n)} = \frac{n E_{(M \rightarrow M_n)} + (h-n) E_{(M_n \rightarrow M_n)}}{h}$$

ルイター氏は此公式を研究して遂に(1)(2)同價なるときは(3)も同價なるべく又此三者の價同一ならざる時は(2)の價は常に(1)と(3)の價の中間にあることを發見せり故に(1)の價尤高きときは(3)の價は尤低かるべく(3)尤高きときは

(1) 尤低きものなり去れば此三價の排列は尤高きものより始めて次の二様に
なすことを得べし

第一種排列法



第二種排列法

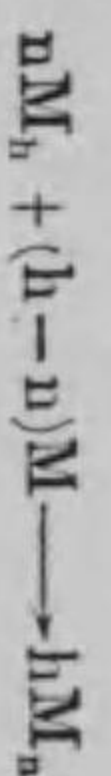


然れども此三電位の價は其溶液中に存在するイロンの量により異なるもの
なるはネルンスト氏公式により明なるものにして M_1 イロンの量増加せば (1)
の電位は次第に減じて一層低かるべくこれに反して (3) の電位は次第に増加
して一層高かるべし又 (2) の價は M_1 イロンの量の減少せるときにも一層高く
なるものなり

去れば一の金屬十陽極として一の溶液中に立つとき第一の排列法によりて
行爲するか或は第二法によりて行爲するかは其溶液中に存在する各種イロ
ン相互の量によりて定まるものなり故に今此二の場合を説明するに便なら
しめんが爲め先づ溶液中には最初此二つのイロンの孰れをも存在せざる者
と假定すべし斯る場合に於ては金屬中には第一の排列法に屬するものと又

第二の排列法に屬するものとに分つことを得べし

第一排列法に屬するものが陽極として使用せらるゝ時は先づ下級のイロン
を作るべし之れ其電位が尤正なるが故に其變化は尤容易に起り電氣の作業
量尤少くして足ればなり然るに此變化次第に進行して M_1 イロンの量増加し
來れば (1) の電位は次第に低位となり遂に (2) の電位と同價となることあるべ
し去れば金屬は下級のイロンを作ると同時に亦一躍して高級イロンを作り
初むべし斯くの如き場合に於てはルイター氏の法則により (3) なる電位も亦
同一の價を有するが故に高級イロンは又下級イロンの酸化によりて生ずべ
きなり然れども此變化の起るは電流密度大にして下級イロンの陽極に接近
存在するもの多量なる場合にして若此方法により下級イロンの數減少せば
金屬のイロン化するときの割合は下級イロンを作ること多く高級イロンを
作ること少くなるなり若し偶然の作用により高級イロンの量比較的多く
なることあれば此溶液は甚だ不安定なるものにして高級イロンは金屬に共
電荷の一部分を割讓して下級のイロンに化せしむること次の如し



故に此類の溶液に於ては常に下級のイロンを以て其大部を占むるものなり
此下級イロンを作り易き金属二三を示せば次の如し

第一硫酸鐵液中に挿入せられたる鐵

第一鹽化錫液中に挿入せられたる錫

鹽酸中に挿入せられたる錫

錫酸曹達液中に挿入せられたる錫

硫酸中に挿入せられたる錫

鹽酸中に挿入せられたる鉛

硅弗化水素酸中に挿入せられたる鉛

苛性曹達溶液中に挿入せられたる鉛

以上は二等價量を以て溶解す

食鹽液又は鹽酸液中に挿入せられたる蒼鉛又はアンチモン

以上は三等價量を以て溶解す

第二排列法に屬する金属がイロンを含有せざる溶液中に陽極として立つときは先づ高級イロンを作るべし然れども其高級イロンの量次第に増加せば(2)なる電位は次第に負となりて(1)なる電位に近づき遂に同價となりて金属の轉じてイロンに化するに當り一部は直ちに高級イロンとなり他の一部は下級イロンとなるべし然れども此類の溶液に於ては常に高級イロンを以て充滿せり若し偶然の結果により下級イロンの量割合に増加せば直ちに原子状態の金属を析離して高級イロンに變ずること次の如くなるべし



故に此第二排列方に屬する金属は時としては陽極渣滓を作るべし銅及び金は此第二種に屬する金属なり故に濃厚酸性の硫酸銅中にて空氣に觸れしめずして銅を溶解せば第一硫酸銅 (Cu_2SO_4) は多量に生ずるも亦直ちに分解して



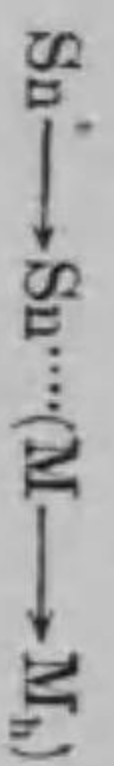
となり銅は渣滓となりて器底に沈降すべし

而して此銅の陽極電位は能くルイタールの法則を證明するものにして其各電位は次の如し

$$\begin{aligned} E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} &= -0.51 \quad \text{ボルト} \\ E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} &= -0.33 \quad \text{''} \\ E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} &= -0.15 \quad \text{''} \end{aligned}$$

以上陳ぶる所はM_n及びM_n共に單純なる鹽類を作りし場合なれども若し其一方のイオン電液中の他成分と複鹽を作るか或は兩者共に複鹽を作るも其程度を異にするときは其趣全く異なるべし即ち其複鹽を作る力の強きものによりては其遊離せるイオンの量甚だ小にして何程溶解したればとて其イオンの滲透力を増すことなし故に溶解性陽極の大部分は其複鹽を作る力の大なるイオンの形を以て溶解すべし去れば二個の原子價を有する金屬の陽極行爲は其金屬の性質によりて異なるのみならず又其電液の性質によりて大に異なるものなり例へば錫は單純なるイオンを作る場合には第一種に屬し下級イオンを作り易き性質の者なりと雖ども其電液苛性曹達なる時は苛

性曹達は高級イオンと複鹽を作るの性あるが故に



となりて生じたるイオンは遊離存在するとなし従つて $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}$ の價は減少するとなく而して $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}}$ は暫時にして其價を減じて前者よりも低くなるを以て此種の溶解中止するなり去れば其金屬は殆んど全く高級イオンとなりて溶解するが故に單純なる鹽類の時第一種に屬せしものも複鹽となるの時第二種に轉ずるなり又銅は單鹽の場合に於ては第二種の金屬なりしが其電液青化加里の溶液なる時は Cu^+ よりも Cu^{2+} 即ち下級イオンの方複鹽を作るの力大なるが故に青化加里の溶液に於ては銅は第一種に轉ぜり又鹽化アルカリを電液となすときも銅は第一種に轉ずるものなり去れば電液の如何により金屬は或は第一種として行爲するあり又第二種と行爲することありて多くの場合に於ては單鹽を作る時と複鹽を作るときは其所屬異なるものなり

第貳節 半溶性半不溶性陽極の行爲

(溶性金屬の不活状態)

溶性陽極
の不活状態

以上述ぶる所は陽極金屬が最僅なる成極電位を受けたるとき直ちに化學變化を起し而も其變化の速度大なりと假定して論述せしなり然れども其最僅なる成極電位に相當する所の變化は之を起す時遭遇する抵抗によりて其速度を非常に遅退せしめ時としては全く其速度を失ひて陽極より電液中に電流を通ぜざるに至るとあり斯る場合に於て更に電流を通ぜしめんと欲せば陽極の成極電位を一層高からしめざるべからず然るときは其結果により更に電流を通ずと雖ども其生成するイオンの種類前者と全く異にして其イオンの酸化度は前者より非常に高し或は亦全くイオンを構成するの力を失ひ却つて電液中に存在する陰性イオンを放電せしむ斯くの如く溶性陽極が不意に其成極電位を高め未だ嘗て期待せざる變化を呈するに至りたるを名けて不活状態に變ぜりと云ふなり

此不活状態に達せざるも成極電位を高めしめ以て一層酸化度の高きイオンを構成する性質を有するもの、著しきものはクロミウムなりとす此者は普

通Cr⁺⁺⁺なる二等價イオンを作り其特有電位は殆ど鐵と同位なるに其電解液がアルカリ鹽類の溶液なるか或はアルカリ液なるときは常温に於ては(-0.69)なる電位を示し六等價のクロムイオンとなり水酸化イオンと作用して



なる變化を起しクロム酸となる然れども其の温度沸騰點なるときは二等價のクロムイオンを作るものなり此者は鹽化亞鉛の純アルコール溶液中にては三等價イオンを作り鹽化クロミウムとなるものなり

斯くの如く不活状態に變ぜしクロミウムを電解液中より取出し之を細密に檢するに全く貴金屬の性状を示し冷き酸類の作用を受けず又空氣中に暴露するも其光澤を失ふとなし又クロム液中にて白金と相對峙して電極たらしむるも其時に電位差を來さず硝酸又は鹽素酸の如き強酸化力ある液中にても亦然り斯くの如く不活状態に變ぜしクロミウムも一たび陰極として使用し水素の作用を受けしむれば忽ち舊の活状態に復するものなり此不活状態に變ぜしクロミウムの重量其他物理學的性質を檢するに少しも活状態に

あるものと異なることなく又活状態にあるものを永く空氣中に晒せば其活性を減じ不活状態にあるものを永く空氣中に放置せば其活性を復するが故に斯くの如き性質の變化は單に其表面の變化に止まるものなるべし

滿俺及鉛も亦クロミウムに類せる行爲あるものなり即ち滿俺は磷酸曹達溶液中に於ては二等價イロンを作るにアルカリ溶液中に於ては七等價となり(MnO₂)を作り又鉛は普通二等價なるに強き硫酸、磷酸又はクロム酸中にては四等價の過硫酸鉛を作るものなり

不活状態となりし結果高き原子價を有せるイロンを作らずして其表面より酸素を發生せしむるものは鐵なり元來鐵を硫酸中に浸せば水素を發生して第一硫酸鐵を作る然るに鐵を同硫酸中に陽極として使用せば最初は此變化を起すも電流の強さを増せば最中溶解せず水素を發生せず又電流をも通ぜざる状態に達す此に於て更に其成極電位を高むれば今や酸素を發生して電流を通じ全く不活状態に變ず然れども一度電流を切り更に之を接続せば又活状態と成て水素を發生すべし斯る現象は觸り硫酸中に止まらずして酸素

鐵の不活状態

酸、アルカリ、鹽水酸化アルカリ又は青化加里液中に於ても亦然り然れども若し此等液中に鹽素族元素のイロンあるか或は第一硫酸鐵の濃度相當なるときは最早不活状態に變ずるとなし去れば鐵の不活状態は電解液の成分に大なる關係あるものにして其電解液強アルカリ性なるときは六等價の鐵イオンを作り鐵酸となる其他鐵は強酸化劑例へば強硝酸に觸るれば其活性を失ひ又電池を構成してアルカリ液中にて溶電極即ち陰極として使用せらるゝときは其電流發生中時としては不意に不活状態に變じ電流を發生せざるこゝとあり斯る場合に一旦其回路を開放せば又電流を發生す故に鐵は電池の陰極として使用し難きも最初に電解の陰極として使用して一度水素の作用を受けたるものは電池の陰極として使用せらるゝも不活状態に變ずることなし之れ鐵蓄電池に鐵を使用し得る所以なり

ニツケル、コバルトは能く鐵に類す

白金は殆んど總ての電液に對し不活状態にあり然れども青化加里液、鹽酸及臭酸には多少溶解するが如し今鹽酸に就て試験せる結果を見るに次の如し

鹽酸の強さ 温度

| 鹽酸の強さ | 温度 | 電流密度 (平方センチメートル) | 白金を溶解する爲めに使用せられたる電流作業百分率 |
|--------|------------|------------------|--------------------------|
| 三〇% | 一六、五乃至一八、三 | 二アムペヤ | 〇 |
| 三六% | 一〇、乃至一二、〇 | 一 | 〇、三 |
| 三二、四九% | 二五、〇 | 三五分の一 | 一〇、七九 |
| 二五、七九% | 二五、〇 | 同 | 七、四八 |
| 二〇、〇一% | 二三、四 | 同 | 一、〇二 |
| 一六、二五% | 二四、五 | 同 | 〇、〇六 |
| 一一、一八% | 二四、二 | 同 | 〇、〇八一 |
| 三二、〇% | 四八、〇乃至五二、〇 | 一 | 四、一六 |
| 三二、〇% | 六〇、〇乃至七〇、〇 | 一 | 五、二 |

白金屬中イリヂウム、パラヂウムは白金の如く不活ならず故に稀硫酸並にアルカリ液中にても多少溶解す
金は白金と殆んど同一程度の不活状態にあるも鹽素に對しては白金より非常に弱し

バナヂウム、ニオブウム、モリブデナム、ウチルフラム、ルテニウムも亦不活状態の金屬なり其内バナヂウムは鐵に類せる行爲ありとす

第三章 電氣分析

第一節 金屬の定量分析總論

電解により金屬を其溶液より分離析出せしむることは常に成功するものと云ひ難し必ずや或條件具備して而して後初めて行ひ得べきものなり其具備すべき條件とは即ち水を電解的發生せしむるに要する電位よりも金屬を電解析離せしむるに要する電位の小さなべきか或は少なくとも同價なるべきの一事なりとす之を公式にて示さば次の如し

$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{P_M}{P_H} < \frac{RT}{F} \ln \frac{P_H}{P_H} + \eta$$

而して分析に於ては金屬イランの陽極によりて補充せらるゝことなきが故に P_M の價は漸次減少すべきなり然るときは何時しか金屬析離に要する電位は上昇して水素發生電位と同價なるか或は一層大となるとき到來すべし此

金屬を分離析出せしむる條件

時期到来は溶液中の金属が化学的方法により検定し得ざる迄析離したる後に於て起るを要す則ち一リットル中十萬分の一乃至百萬分の一グラム原子量に達せるときに初めて到来すべきなり去れば電気分析に於ては理論上決して全部の金属を定量すること能はざるなり而して P_M の價は溶液の濃度に關係するものなれば其溶液の量少なき程結果は精密なるものなり

去れば電気分析に於て酸性溶液より析出せしめ得るものは其水素及び金属イオンの濃度同一なる場合に於ては水素よりも遙に陰性なる金属なりとす即ち P_M の價 P_H より小なるものにして銀、水銀、銅及蒼鉛は之に屬するなり又電位序列に於て水素よりも陽性なる金属と雖ども若し其時の状態 P_H の價 P_M に比し非常に小なるとき即ち酸性微弱なるとき又は水素の此金属に對する過剰電壓非常に大なるとき或は兩條件具備するときは其金属が序列に於ては水素よりも陽性なるに拘らず定量的に析離せしむることを得るなり此場合は電気分析に於て最必要なる所なるを以て次に之を詳説すべし
今水素より陽性なる金属の硫酸鹽溶液をとり其濃度を十分の一ノルマルと

す之を微弱なる酸性となし白金電極を以て電解し其陰極電流密度をして恰度其處に存在せる少量水素イオンの發生せざる程度に止むれば先づ金属イオンのみ析離すべし此場合に於ては此陰極面に析離したる金属に對する水素の過剰電壓大なるが故に最初の間は水素の析離發生すること困難なるべし然れども同時に陽極に於て生ずる游離酸は擴散して水素イオンの量を増し又金属イオンは漸次減少するを以て過剰電壓の如何に拘らず遂には

$$\frac{RT}{2F} \ln \frac{P_M}{P_H} = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_H}{P_H} + \eta$$

なる時機到着し金属イオンは水素イオンと共に析離し初むるなり是より後は金属の析離は次第に減じ水素の發生は次第に増加して金属に對する電流作業能率は次第に減却するも水素に對する電流密度は爲めに増大するが故に η の價は亦漸次増加するを以て水素の析離は金属の析離を全く壓倒すること能はず長時間電流を通ずれば遂に金属イオンを定量的に析離せしむることを得せしむ去れば電気分析に於ては電流密度を選擇し時間を惜まず作業するは尤必要なる條件なりとす今此例證を掲ぐればカドミユムの如きも

電気分析
の條件
の否

のなり此者は陽性金屬なるも水素の之に對する過剩電壓大なるが故に酸性液より定量的に分析することを得又〇・二%の溶液にして二倍量の酸性を有するものよりも電流密度七アムペヤなるときは七三%又二四アムペヤなるときは九〇%を析出し得るなり

ニッケルはカドミウムよりも陽性にして水素の之に對する過剩電壓はカドミウムよりも小なり去ればニッケルは最早カドミウムの如く弱酸性の液より析離せしむること能はず然れども其液中性にして電解の終りに及び其酸性度僅に〇・〇三ノルマル以下なるときは長時間を費せば定量的析離をなさしむることを得べし

亞鉛に至りては其陽性度一層強きが故に中性の液より析離せしむること能はず之れ陽極に於て生ずる遊離酸の結果にして若し此酸を他の有機酸にて代らしむるときは有機酸は電離作用甚だ小なるが故に亞鉛も此液より析離せしむるを得るなり之れ亞鉛の電氣分析に當り醋酸曹達を其液中に加ふる所以なりとす

斯くの如く無機遊離酸の水素イオンの爲めに陽性金屬の電解分離を妨げらるゝ場合に於ては其電解液を通常アルカリ性になすものなり例へばニッケル及コバルト鹽はアムモニヤを以てアルカリ性の液となし亞鉛にありては苛性アルカリを使用するが如し此時に於ては共に複鹽となるも其程度弱くして金屬イオンの量痛く減少せざるが故なり若し其程度強くして金屬イオンの量も水素イオンの減少量の如く大なれば此操作は無効に屬すと雖ども亞鉛及ニッケル、コバルトは恰度其程度適當なるものなり

然れども重金屬のアルカリ化合物は其多くは不溶性の者なり故にアルカリ溶液は前記三金屬には應用し得るものなりと雖ども他金屬には應用すると能はず従つて何物かアルカリ性にして併も溶解性の化合物を作るものを求めざるべからず此目的を達し得る所の者種々あり即ち青化加里硫化アルカリ、蔘酸、枸橼酸、酒石酸、磷酸等のアルカリ鹽類之なり此等鹽類が金屬鹽溶液に加はるときは其金屬は常に複雑なる鹽類を作りて金屬は陰性の複雑なるイオンとなり此者更に二次の電離を起し金屬イオンと複雑なるイオンを作る

能力ある陰イオンとに分れ其間に平衡を保つべし故に今青化鹽に就き其例を示さば實に次の如し

金屬の青化加里と共に作れる複鹽の公符號は $K_xR(O\dot{N})_y$ にして此者溶液中に於て先づ電離して



となる即ち $[R(O\dot{N})_y]^{x-}$ は x 陰電荷を有せる複雑なるイオンなり此複雑なるイオンは更に電離して



となる然れどもチアン、イオンの數大なるが故に金屬イオンは其量僅なるものなれば實際に於て金屬イオンの放電するもの甚だ少なく結局電解は變じて複雑なるイオンと其敵手即ちカリウムカの放電となり陽極に於てチアン、イオンの撲滅せらるゝ量に相當する金屬のみ放電するなり去れば斯くの如く複雑なる鹽類を作らしめ之より其金屬を析離せしむる場合に於ては其電解非常に長時間を要し作業甚だ遅々たるべく其電流作業能率甚だ惡き者なり

斯くの如く電解液中に他の鹽類を加へば其金屬イオンの析離を容易ならしむと雖ども一利あるものは又一害あるを免れざるの理に戻らず此附加物は其他方面に於て障害を起すものなり例へばチアン鹽は白金陽極を幾分か溶解せしめて陰極に析離すべく枸橼酸、酒石酸等有機物の附加は陰極にて析離する金屬に幾分の炭素を含有せしめ硫化物は陽極に於て硫黄を分離す故に斯の如き附加物なしに作業し得らるゝ金屬は可成此附加を避くべきなり

其他電氣分析に於て電解液中に復極物の存在を避くべし蓋し復極物中特に硝酸は陰極に於て還元せられて亞硝酸又はアムモニヤとなる故に其結果は P_H の價を小ならしめ以て P_H の價を増大せると同じく水素の放電を容易にし金屬の放電をして難からしむ去ればカドミウムは既陳の如く硫酸液中より析離せしむることを得るも等量硝酸液中よりは析離せしむること能はず又ニッケルはアムモニヤ液中より析離し得るも若し硝酸鹽存在するときは遂に不可能となるなり

亦鹽化物を含有する液の電氣分解は可成避るを宜しとす之れ陽極に於て鹽

素を發生して室内空氣を悪しくし且つ器物を傷むるが爲めなり殊に其電解液アルカリ性なるときは陽極にて發生溶解せる遊離鹽素は陰極にて生ぜる稀薄なるアルカリ液と化合して次亞鹽素酸を作り此成生物は復極作用をなし水素の發生を容易にし金屬の析離を妨ぐるが故なり然れども其アルカリ液強ければ鹽素酸鹽となりて此妨害作用なし故にニツケルをアムモニヤ液より析離するに當りても若し鹽素を發生すべき化合物存在せば成るべくアムモニヤ性強き間に其電解を行ふか或はアムモニヤを時々追加すべし錫及アンチモニーの電解に於ては常に硫化物を使用するものなるがポリサルフワイド(重硫化物)は復極作用あるが故に使用すべからず以上論述する所を以てせば電氣分析に最適當せる鹽類の形は硫酸鹽なるを知るべし

二種以上の
金屬の
化合物の
分離

電氣分析に於て其電解液中は存在する金屬單に一種なるときは其作業單純なりと雖ども若し二種若しくは二種以上の金屬イラン同時に存在するときは其分離の爲め稍複雑となるものなり此分離に就ては二法あり第一法によ

れば電解槽の電壓を加減して常に恒一ならしめ因りて以て低電位の金屬を析離せしめ高電位の金屬を液中に殘留せしむるなり例へば M_1 及び M_2 なる金屬イラン共存するときは此法によりて相互を分ち得るは次の條件を満足せしむる場合なりとす即ち其條件とは P_{M_1} の價普通の分析法によりて検出し得ざる迄小となりたるとき譬ひ P_{M_2} が如何なる價を有すればとて

$$\frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{P_{M_1}}{P_{M_2}} < \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{P_{M_2}}{P_{M_1}}$$

なる關係を保持すべきなり去れば P_{M_1} 及び P_{M_2} が等價なるとき其各電位の差大なる程此條件を満足せしむること容易なりとす(但し電解質が複鹽を作るときは此限りにあらず之れ銅銀及金の如き普通の場合に於て電位の低きもの程複鹽を作り易く従つて其電位遙に高まるを以てなり)故に二金屬の電位の差大なるときは電解槽の電壓をして高電位を有する金屬の分離すべき電壓より僅に低く選定し陽極の複極を防止する爲め鍍白金せる電極を使用し溫度を高めて電解液の抵抗を減じ且つ液を能く攪拌してイランの擴散を促がし長時間を費して恒電壓の下に電解を行ふものなり其第二法は恒電壓を使

用する代りに恒電流を使用するものにして兩金屬の分離する各電壓の中間に水素の發生する電壓を有する場合に應用するものなり去れば低電位の金屬析離したる後は水素のみ發生すべきなり然れども電位序列に於て一は水素より高く他は水素より低ければとて必しも此法を應用し得るに限らず例へばカドミウムと銅の中間に水素あるは電位序列の示す所なりと雖どもカドミウムに對する水素の過剩電壓高きが故に此場合に於てはカドミウムは銅の分離後引繼ぎ析離するが如し又亞鉛及カドミウムは電位序列に於ては水素より共に陽性なるも此法によりて分つとを得るは過剩電壓の賜なるが如し蓋し少量のカドミウムの多量の亞鉛中に混合せるときは普通化學分析法にては到底之を定量し能はざるもニノルマルの硫酸液を使用せば電氣分析によりて能く之を定量し得るものなり

第二節 電氣分析施行法

電氣分析の長所とする所は其結果の精密なると其操作の單簡なるにあり去れば之れが應用範圍は稍制限せらるゝものにして或る特種の場合に使用せ

らるゝのみ之れ複雑なる操作を施して其應用を擴張するが如きは其本意にあらざるのみならず多くの金屬には電氣分析の力を借らずとも他に單簡精密なる定量法ありて斯くの如き金屬に對し電氣分析を強ひて應用せんとするは却て奇を好む者たればなり其裝置は通常白金皿の内面光澤を消したる(第百二十圖)容量約二二五立方センチメートルなる者を陰極兼容器となし之に第百二十一圖乃至百二十三圖に示したる者を陽極となすなり而して之に電流を通ずるには第百二十四圖に示すが如き保持器を使用すGは太き硝子棒にしてP及Hを陰陽兩電導線端とす白金皿はHの環形をなせる上に乗り

第百二十圖



第百二十一圖



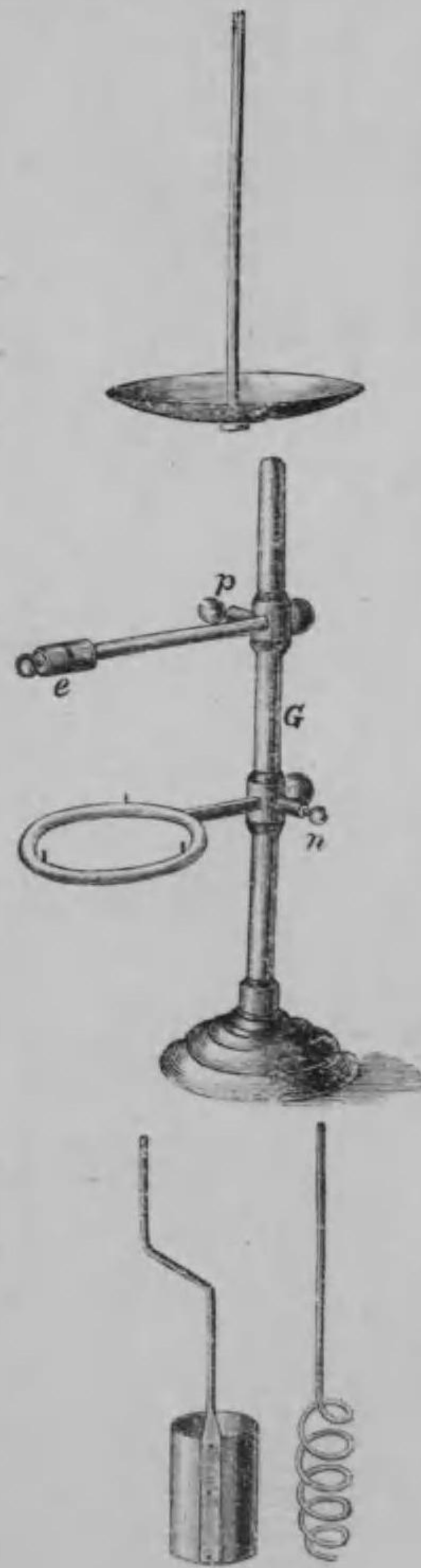
第百二十二圖



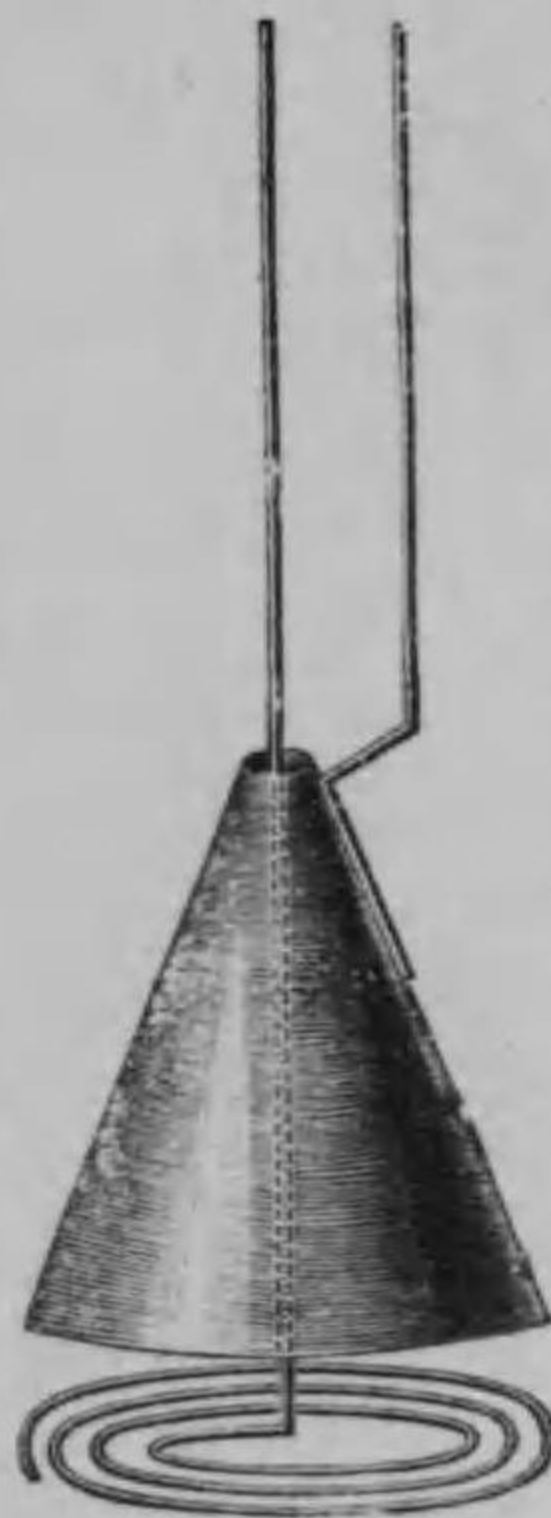
第二百二十三圖

第二百二十四圖

第二百二十五圖



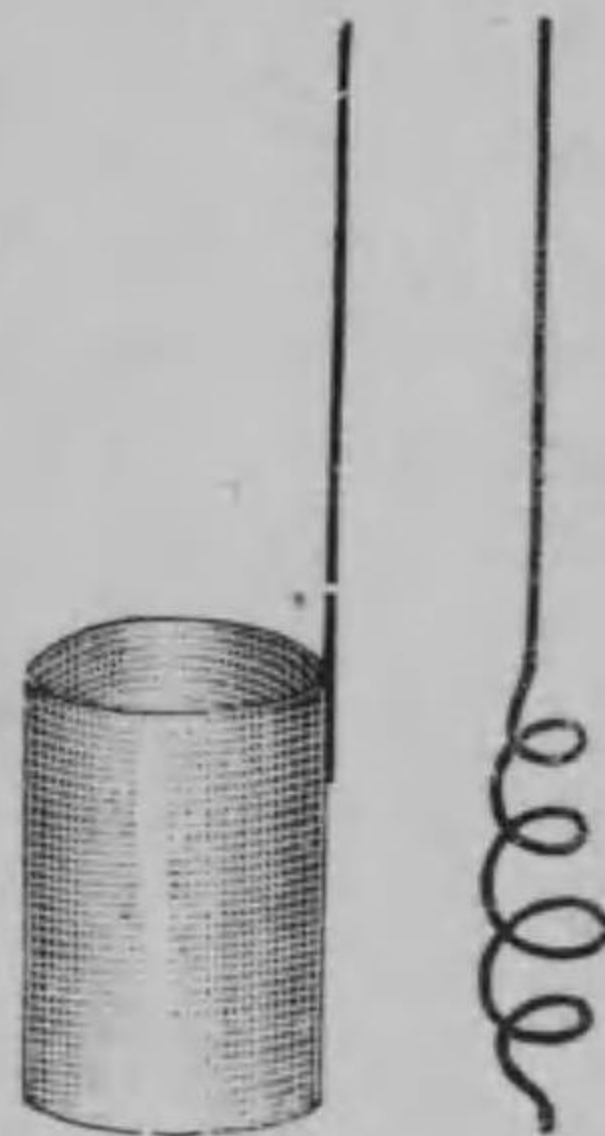
第二百二十六圖



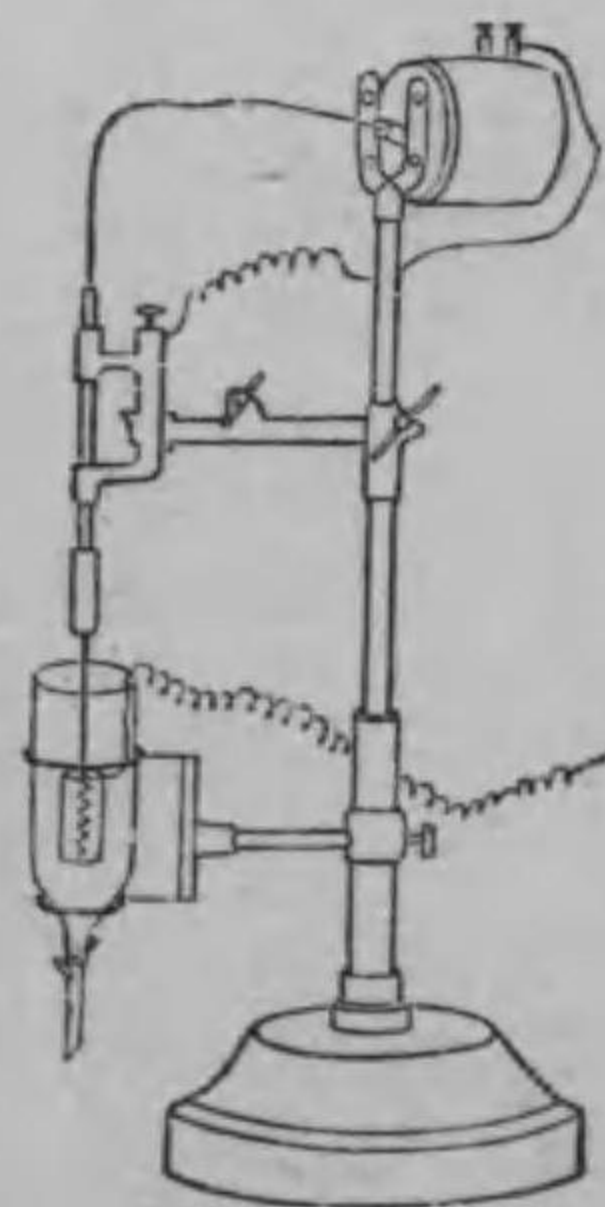
陽極はPの一端eによりて懸垂せらるゝなり又電解液の量大なるものにありては白金皿にては不便なるを以て第二百二十五及二百二十六圖に示すが如き装置を使用することあり此時に於ては液を容るゝには硝子器を用ゐ上圖の電極を之に挿入懸垂するなり其の分析作業を行ふには陰極となるべき白金器をアル

カリ、水、アルコール等にて充分に洗滌し之を乾燥して秤量し電解液中に挿入して電流を通じ數時間の後電解終了せば陰極を能く水洗し次に酒精及エーテルにて洗滌乾燥して其増加量を測定するにあるなり此時に當り電流密度の選定は析離して白金表面に附着する金屬の形狀性質に大關係を有するものにして密度大に過ぐるときは其形狀海綿狀となり洗滌秤量に困難なるべし去れば電流密度は餘り大にすべからずウキンクラ一氏は此困難を少なくせんが爲め網狀電極を作れり此者は第二百二十七圖に示すが如く網製圓筒にして其利益とする所は第一代價低廉なり第二析離する金屬が其終りに於て常に粉狀に析離し剝落せんとする傾向を防ぐなり故に電流密度も制限を受

第二百二十七圖



第二百二十八圖



くると少なし通常の電極を使用せば蒼鉛は常に海綿狀に析離するも網狀電極を使用せば其虞なきが如し第三網狀電極に於ては此網眼を通じて液の交通自在なるが故に極の各部に於ける電流の分配一様となり電解液の各部濃度の差を來すこと少なきが爲め海綿狀に析離すること少なし特に當時は液の各部濃度の差の大なるは海綿狀析離の大原因となること多きを以て第二百二十八圖の如く其電極を烈しく回轉し一分時間六百乃至八百回轉をなさしむ斯くの如く急速の回轉をなさしむるときは其析離時間も非常に減縮するものにして普通一乃至四時間を要するものも五乃至十八分間に析離し終らしむるを得べし

凡そ電氣分析を行ふには其作業中決して電流を切斷すべからず之れ電流を中絶せば其陰極面に附着したる金屬表面に或は酸化物の被覆を作り爾後附着する所の金屬を海綿狀ならしめ或は又一旦附着したる者を溶解するを以てなり去れば電解を畢り其附着物をして電解液より取出すにも可成電流を通じたる儘之を取出すべし取出したる電極は速に之を水洗し次に熱湯を以

て洗ひ尙アルコールを以て之を洗滌して可成的速に乾燥秤量すべし

第三節 各金屬の定量及び相互の分離

既に前節陳べたるが如く電氣分析は何の金屬にも應用し得る者にあらず去れば今左に其普通使用せらるゝものゝみを説述すべし但し本節記載の電流密度は一平方デシメートル表面に於ける密度を掲ぐ

第一 銀

銀は普通青化加里の複鹽電解液より定量せらるゝものにして其溶液中にはアルカリの鹽素族化合物を含むべからず此青化溶液中に於ては銀は $Ag(CN)_2$ 、 $\uparrow Ag_2 + 2CN^-$ なる平衡を保存する者にして外に尙一〇〇立方センチメートルに對し二瓦の遊離青化加里を含有するを適度とす之に要する電流密度は〇、一乃至〇、二アムペヤにして一夜间電流を通じて翌朝之を終るを便とす其析離せる金屬は白色の光澤なき堅牢なる被覆物なり

若し此電解液中銅の不純物ありて其分離を要するときは青化加里の過剰量を一、五乃至二瓦となし電壓を二、三乃至二、四以下に保持すべし普通蓄電池一

個を使用す其蓄電池は瓦斯體の發生餘り強ならざる迄充電したるものたるべし蓋し此法は銅中に銀の不純物あるとき其銀を採取するに使用せらるゝものにして之れ又一夜間電流を通じ置くを宜しとす

第二 銅

銅の電氣分析をなさんと欲せば其溶液中白金、金、銀、水銀、蒼鉛及アンチモニー、砒素を豫め除去し置かざる可らず又鹽素イランあれば第一鹽化銅を含有せる析離物を生ずるが故に成べく鹽化物を避くべきなり銅は普通酸性の液より析離せらるゝ者にして硝酸又は硫酸を以て之を酸性にせり硝酸を使用する時は其結晶の色は淡赤色にして銅の純色を示すべし一瓦の試料銅を一〇立方センチメートルの硝酸比重一・三乃至一・四に溶解し一〇〇乃至一五〇立方センチメートルに稀釋し電流密度一乃至一・五アムペヤを以て白金皿にて施行す凡二三時間にして其析離を畢るべし硝酸を以て酸性になしたる場合に於ては其最終析離物は粉狀とならずと雖ども若し此電解液中尙定量すべき金屬の殘存せるものあるときは硝酸は復極作用をなし障害を來すこと多

きを以て蒸發乾涸熱灼して硝酸根を打破せざるべからず故に寧ろ硫酸を以て酸性となすを便なりとす硫酸を使用するときは先づ試料たる銅を硝酸にて溶解し之に硫酸を加へて蒸發乾涸熱灼して硝酸を驅逐し殘渣を水に溶解せしむるなり其溶液の濃度は水一〇〇に對し銅〇・三を適度とし其酸性度は一〇〇立方センチメートルの溶液に對し二ノルマルの硫酸一〇乃至二五立方センチメートルを加ふるなり普通一個の蓄電池を以て網狀電極にて電解すれば海綿狀析離物を生ずるとなし其溫度常溫なるときは〇・二乃至〇・三瓦の銅を析出せしむるに一夜を要するも之を熱して其溫度を六〇乃至七〇度たらしめば約一時間半以内に終了すべし蓋し銅の分解電壓は一ノルマル溶液にては一・四ボルトにして蓄電池の電壓は約二ボルトなるが故に一個の蓄電池は能く此作業をなし得るなり而して其電解液中ニツケル鐵、コバルト、カドミウム及亞鉛等の不純物は此一個の蓄電池の電壓のみにては析離するべしと能はざるが故に銅の電氣分析に於て一個の蓄電池を選用するは操作簡單なるのみならず又精密なる結果を得るに必要の事なりとす

銅と砒素
の析別

蓄電池一個の電壓は又電解液中に少量の硝酸を含める者より或は又強きアムモニア性の者より能く銅を析離せしむることを得べし今〇・二乃至〇・三瓦の銅を前の如く溶解し熱灼残渣を一〇〇立方センチメートルの水に溶解し之に二瓦の硫酸アムモニヤと一〇立方センチメートルのアムモニヤ(比重〇九一)を加へ電解せば一個の蓄電池にて四時間に其電解を終了することを得るなり但し此法は銅と砒素を析別するに使用せらるゝ者にしてニッケル及コバルトの存在を許さず又砒素は五原子價の形にて存在せしむるを要す故に砒素を含める者より銅を定量せんと欲せば常の如く之を硝酸に溶解し硫酸鹽に化し之をアムモニヤにて中和し更に二瓦の硫酸アムモニヤと比重〇・九一のアムモニヤ一〇立方センチメートルを加ふべし然るときは銅は



なる複雑なる形にありて陰極壓を高むるも濃厚なるアムモニヤ液は陽極壓を低くするを以て二ボルトの電壓は能く銅を析離せしむることを得るなり然るに砒素は此時砒酸鹽(AsO_4^{3-})となりて存在し其複雑鹽を作るの力強きが

故に二ボルトの電壓にては析離すること能はざるも若し亞砒酸鹽(AsO_3^{3-})にして存在することあれば此ものは其複雑鹽を作るの力弱きが故に二ボルトの電壓にて析離すべし去れば此場合に於ては砒素の全部は砒酸鹽として高級原子價を有せしめざるべからず而して試料中に於ける銅と砒素の割合は砒素の量殆んど銅と等量に達する迄能く此法によりて分離せしむることを得べし

銅は斯くの如く二ボルト以下の電壓を以て能く析離するものなるに獨り銀と析別せしむるとき二ボルト以下にて析離せざりしは其電解質青化鹽なるが爲め其分解電壓は二三ボルトなればなり然れども銀を析離したる後青化物を打破して他の形狀に變ぜしむれば又二ボルト以下にて能く銅を析離せしむるを得べし

第三 水銀

此電解液には銀及銅あるべからず其溶液を硫酸にて稍酸性にし銅又は真鍮の網狀電極を以て〇・五乃至一アムペヤの電流密度を使用し電解せば七時間

にして之を結了すべし

第四 ニッケル及びコバルト

ニッケル及びコバルトは普通の化學方法にては定量し難き金屬なるも電氣分析法は能く此兩者を析別し得る者なり電解液には銅、アンチモニー及砒素等の金屬並に硝酸根を有すべからず鐵、アルミニウム及滿俺も成るべく存在せざるを宜しとす其電解液を作るにはニッケル又はコバルトの溶液一〇〇立方センチメートルに對し〇・九一の比重を有せるアムモニヤ二五立方センチメートルを加へ尙之に五瓦の硫酸アムモニヤを加ふるなり使用する所のアムモニヤは可成純粹にして有機物を含有すべからず通常網狀白金電極を使用し〇・七乃至一アムペヤの電流密度を以て一乃至一時間半に電解を畢るべし若し電解液中ニッケル并にコバルト共に存在するときは兩者同時に析離するを以て電極を秤量したる後再び此附着物を硝酸にて溶解し硫酸を加へたる後蒸發乾涸熱灼して之を少量の水に溶解し醋酸を以て弱酸性になし亞硝酸加里を加へてコバルトを $K_2CO_3NO_3$ として沈澱せしめ充分洗滌したる

後之を溶解して前の如く再び電解によりてコバルトを定量するなり

第五 カドミウム

此者は電解液中に硝酸根及びカドミウムより陰性の金屬なかつせば二ノルマルの遊離硫酸液より〇・三乃至〇・五アムペヤの電流密度を以て二乃至三時間にて充分之を析離す之に使用する陰極は豫め鍍銀又は鍍銅し置くべし電解終了せば電流を切斷することなく兩極を引上げ水を以て充せる硝子器中に挿入し尙暫時電流を通じ然る後之を洗滌乾燥して秤量すべし此電解液に亞鉛あるも共に析離することなし

第六 亞鉛

亞鉛の電解液中には硝酸根並に之より陰性の金屬あるべからず電極は豫め鍍銀又は鍍銅したるものを用ゆべし又電解法により汞和せしめたる眞鍮極にても可なり此電解液を作るには亞鉛の中性溶液一〇〇立方センチメートルに對し三瓦の醋酸曹達を加ふる者にして電解中は常に醋酸を以て酸性たらしめ遊離せる硫酸を存在せしむべからず又中性の亞鉛溶液一〇〇立方セ

センチメートルに對し二ノルマルのアルカリ液一〇立方センチメートルを加へたる液にても可なり〇、三乃至〇、五アムペヤの電流密度を以て〇、一乃至〇、二瓦の亞鉛を約三時間にて析出せしめ得べし其析離せる金屬は美麗なる淡灰色の者にして陰極に固結すべし電解終了せばカドミウムの時の如く處置するなり

カドミウム及び亞鉛の電解に當り鍍金せる電極を使用するは此等の金屬は電解析離するとき白金と強く合金する性あればなり故に一旦合金すれば之を溶解せしむること難くして白金表面に黒色の斑紋を殘し又強ひて之を溶解せしむれば白金の表面を脆弱になす者なり

第七 アンチモニー及錫

電氣分析は普通の方法に於て定量し難きアンチモニーに至りて能く其特色を露はし又之と分離せしめがたき錫を能く分離せしむるものなり
アンチモニーを電氣分析に處するには之を硫アンチモン酸曹達液となし電解する者にしてアンチモニーを容易に秤量し得べき密着せる附看物として

得るものなり但し此液中錫の存在せるとあるも或條件の下には又之をして充分に分離せしむることを得るものとす之れ錫は普通の場合に於ては硫化アルカリ溶液よりアンチモニーと共に放電析離するものなれども適當なる條件を充せば析離することなければなり

元來硫化アルカリ溶液を用ひて錫若しくはアンチモニーを電解するに當り通常感ずる所の困難は陽極に於て重硫化物を作るにあるものにして此生じたる重硫化物は陰極に逍遙し來り爰處に復極作用を起し金屬の析離を碍害すべければなり故に此障害を避けんにはアンチモニーの場合にありては青化加里を加へ錫の場合にありては亞硫酸曹達を加ふる者とす蓋し青化加里は次の反應によりて復極作用なきロダン鹽を生ずるなり



又亞硫酸曹達は重硫化物と共に陽極にて酸化せられて次亞硫酸鹽に化す此者亦復極作用を有せざるなり

硫化曹達は常に新鮮なる者を使用する者にして之を作るには苛性曹達に硫

化水素を飽和せしめ之を結晶せしむるなりアンチモニーが金屬狀體にあるか或は分析の途中硫化アンチモニーとして來る時は成るべく少量の硝酸に酒石酸を加へて溶解せしめ之を稀釋して苛性曹達液にて中和し結晶せる硫化曹達を水に飽和せしめたる者の五〇乃至八〇立方センチメートルを加へ尙之に其液が無色となる迄青化加里を加へて煮沸し次に之を白金皿中にて六〇乃至七〇度迄放冷し〇・一七アムペヤの電流密度を以て一時間半乃至二時間にて電解を行ふなりウキンクラ氏は網狀電極を使用せば〇・七乃至〇・八アムペヤにて常溫にて青化加里を加へずして凡四時間位に作業するとを得と云へり但し此時は金屬の總量〇・三瓦以下なるべし若し錫の存在するとあれば試料液に結晶硫化曹達を飽和せしめ二乃至四瓦の苛性曹達を加へ五乃至一五立方センチメートルの三〇%青化加里液を加へ三〇度の溫度にて一乃至一・一ボルトの電壓を以て電解すべし

錫は獨立存在せるときは蓀酸溶液より電解析離せしむるを可とするも若しアンチモニーを驅除したる後の液より定量せんとなれば青化加里は錫の析

アンチモ
ニ及錫
を分離
せしむ
る條
件

離を海綿狀になすが故に先づ之に硫酸を注意深く加へて温め以て青化加里を打破すべし然る後之に三〇瓦の硫酸アムモニヤと少量の亞硫酸曹達及び硫化アムモニヤを加へて一・二五アムペヤの電流密度を以て五六度の溫度にて電解すべし其作業七八時間を要す

アンチモニー及錫は此方法にても分離すること困難なるものにして適當なる條件を満足せしめたる時初めて行はるゝものなり其條件とは硫化物を非常なる過量に使用すると之なり蓋しアンチモニー及錫は硫化曹達と共に化合して複雑鹽を作り陰性イオンとなる者にして此複雑なるイオンは電解液中少量ながら電離して左式に示すが如き平衡を保てるものとす



然るに此複雑鹽を作るの力はアンチモニーに於て弱く錫に於て強きが故に硫化曹達非常に過量なるときアンチモニーの電離して存在せる量は錫に比

して非常に多きを以て兩者の分離を可能的たらしむるなり去ればアンチモニーを析離したる後はアムモニヤ鹽を加へて硫化物の量を減ぜざれば錫を析離せしむること能はず蓋しアムモニヤ鹽を加ふれば生じたる硫化アムモニヤは加水分解を受け液中硫化物の量を減ぜしむればなり

第八 鉛

鉛は通常過酸化鉛として陽極に析出す一〇〇立方センチメートルの溶液に一〇瓦の遊離せる硝酸を加へ光澤を消したる白金電極を陰極として一、五アムペヤ密度を以て電解せば常温に於ては二時間半若し五〇乃至六〇度の温度なれば一時間にて電解結了すべし此附着物は能く洗滌乾燥したる後之を一八〇乃至一九〇度に熱し秤量し計算に依り其量を定むるなり其生成は陽極に於て四等價の鉛を生じ硝酸と化合して過硝酸鉛を作り加水分解により過酸化鉛となるなり斯くの如く鉛は陽極に析離するが故に銅と混ずるも容易に相互より分離することを得べし之れ銅は陰極に鉛は陽極に析離すればなり而して硝酸液なるが故に他の陽性金屬の共に析離するの憂なきなり

第九 マンガン

此ものも鉛と同じく硝酸液より陽極面に過酸化マンガンとして析離する者なるも容量分析法によりて定量するを宜しとす

第四章 電鍍及電鑄術

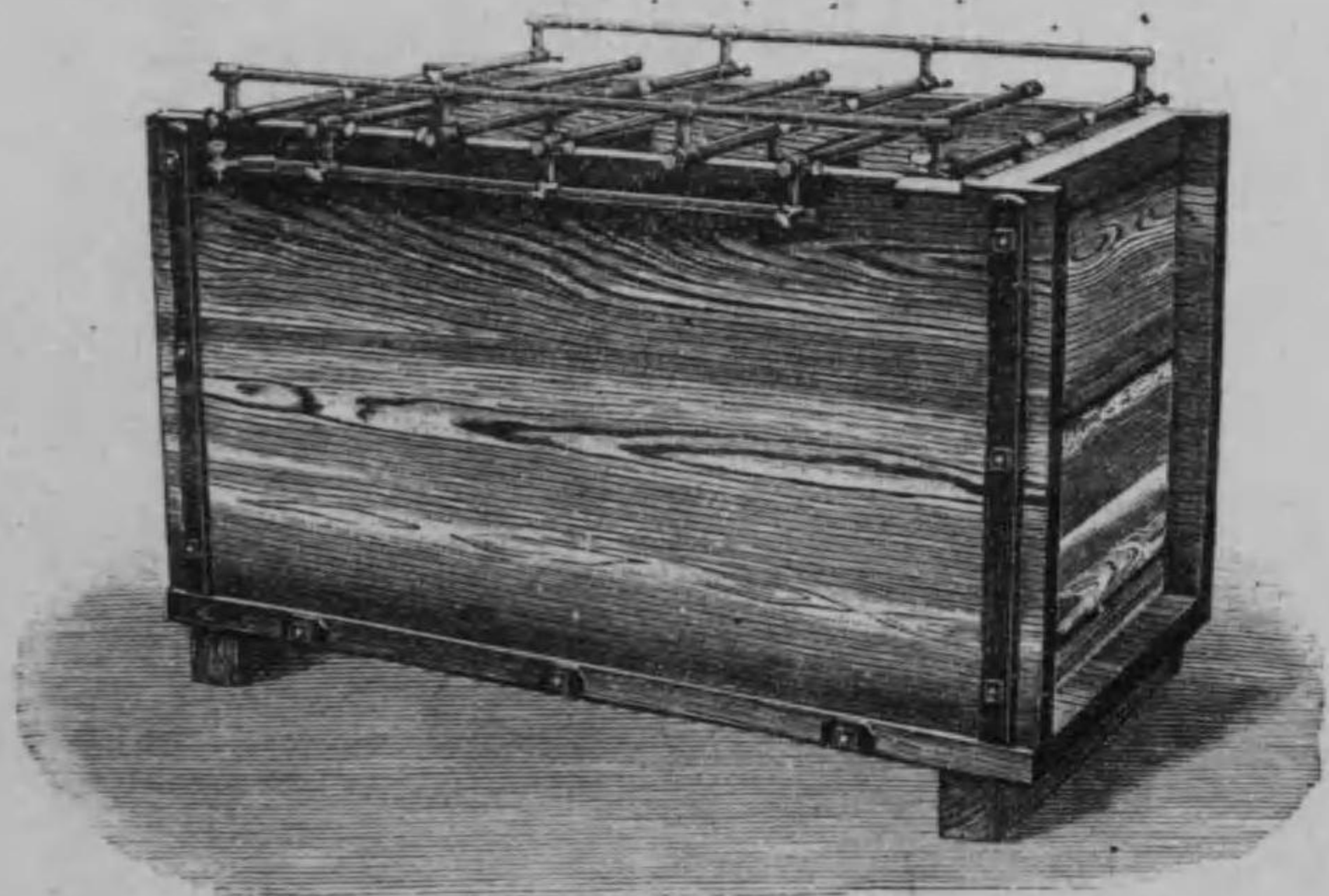
電氣化學工業中其尤昔時より發達進歩せしは金屬又は非金屬導體の表面に電氣の力を以て他の金屬被覆層を作らしめ一は以て其表面の外觀を善良にし空氣及液體の腐蝕作用に抵抗するの力を増さしめ他は以て他物の形狀を模寫するの術なりとす此金屬表面上に他金屬被覆層を作り以て光學的化學的及機械的性質を善良ならしむる者を名づけて電鍍術と云ひ非金屬導體上に他金屬被覆物を厚く作りたる後其地體たる非金屬物を剝脱して以て其陰影を存立せしむるものを名づけて電鑄術と云ふ

此兩術に關する一般作業は被覆を受くべき物體を以て陰極となし電解液中含有する金屬と同一純粹なる者を以て陽極となして電解を行ふなり去れど

第百二十九圖



第百三十一圖

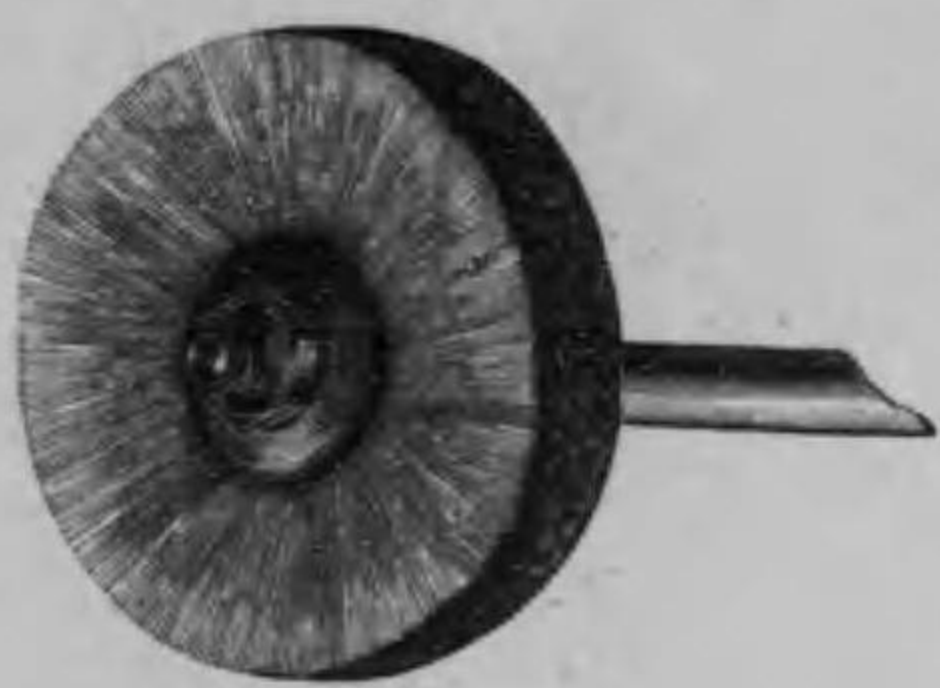


此陽極は溶解性の者にして陰極表面に析離したるものは常に陽極の溶解によりて補充せられ其電解液の成分は常に恒一濃度を有するものとす従つて析離して陰極を被覆せし金属は美麗なるものなり其電解槽は通常磁製器にして第百二十九圖に示すが如きものを使用するなり器の上縁には小許の溝渠を作り之に銅の太き棒を横へて數本併行せしめ交互に電流回路の陰陽兩端に接続せしむ故に電解槽内陽極並に陰極は此太き銅棒に懸垂して電解液中に挿入せらるゝなり大なる作業に於ては第百三十圖に示すが如き木製の槽を使用す然るときは其内面に鉛板を張り銅棒は此鉛板より絶縁せらるものとす此槽の電壓は通常最高三五ボルトなり而して其電流は被覆を受くべき物體表面の大小より異なる者なり去れば其發電機は特別製の者にして低壓高電流の者たり時としては電壓を稍高めんが爲め數槽併列に使用することあるも斯くの如き場合に於ては一槽の電極を取り換ゆるが爲め全槽の電流を切らざるを得ざるなり故に通常直列接続式は此等作業に於て最も不便なりとする所なり

第一節 電鍍術

既に陳べたるが如く電鍍術に於ける被覆層は其地金の外觀を美ならしめ兼ねて其表面の保護者たらしむるものなれば其器物の使用中被覆層の剝落することを許さず故に地金と被覆層とは能く密着するを要す此密着力は地金の質によりて強弱あるのみならず電解液の成分並に其電解時間の長短によりて大に影響せらるゝものなり

第三百一十一圖



元來電鍍を受くべき物體は其表面平滑にして光澤を有する純粹なる金屬面たらざるべからず然れども工業製作品は其表面常に粗糙にして且つ酸化物を以て被覆せらるが故に斯る物體にありては先づ機械的作業により其表面を平滑にせざるべからず之を行ふには第三百三十一圖に示すが如き針金製刷毛を以て之を摩擦するか或は細き砂を強く其表面に吹き付くるにあるなり斯る作業を要するものは多くは鐵器にして他の金

第三百二十三圖



屬器には其必要を認むるもの少なし特に鑄鐵製器物にありては硬固なる鑄層を有するが故に之を除去する爲め先づ鹽酸の七%溶液に硫酸を加へたるものを以て其表皮を除去し然る後金屬製刷毛の作用を受けしむ此操作を畢れば次に光澤を附する操作に取り掛るものにして木板又は破布を以て作りたる第三百三十二圖の如き圓盤を以て之を摩擦するなり
斯かる器械的作業を行ふを要せざるものには其油質を去るが爲めにアルカリ又は炭酸アルカリの一〇%溶液石灰乳又は石油ペンデンを以て能く之を洗滌するものにして其の油質を去りたる者を能く水洗せば直ちに電鍍し得べきなり然れども左記の金屬は尙各特種の取扱をなすを宜しとす
鉛又はブリタニヤメタル錫九〇分アンチモニー一〇分は細粉せる浮石と水又は沈降性炭酸石灰を以て充分に之を磨き光澤を附す
亞鉛及銅には特に酸類を以て其酸化物を去り以て其表面を平滑ならしむる

ものにして各其成分を異にす即ち亞鉛に用ゆる酸液は

| | |
|----|-------|
| 鹽酸 | 一〇〇、〇 |
| 硫酸 | 一〇〇、〇 |
| 食鹽 | 〇、五 |

にして極少時間之に浸漬し銅及び其合金に用ゆるものは二種ありて先づ

| | |
|-------|-------|
| 五四%硝酸 | 一〇〇、〇 |
| 食鹽 | 〇、五 |
| 煙煤 | 一、〇 |

に少時間浸漬して其酸化物を去り此煙煤を加ふるは液中に少量の亞硝酸を
作らしむる爲めなり)次に

| | |
|-------|-------|
| 硫酸 | 一〇〇、〇 |
| 六二%硝酸 | 七五、〇 |
| 食鹽 | 〇、五 |

の酸液中に少時間浸漬して光澤を増さしむ斯く光澤を附したるものは能く

水洗し特に油質の除去を充分ならしむる爲め更にアルカリ液にて洗ひ水洗
して再び酸類を以て之を洗ふべし之れアルカリは酸化物を作り易ければな
り之に使用する酸類は鐵には五%の硫酸を用ゐる銅及其合金には三%の青化
加里を用ゐる鉛及ブリタニヤメタルには弱硝酸を使用す次に再び能く之を水
洗すべし

斯くの如く準備せるものは直ちに電解槽内に陰極として懸垂することを得
るなり然れども爰處に注意すべきは被電鍍物は可成電流回路と接続したる
後電解槽内に浸漬すべきとなりとす之れ被電鍍物を電流不通の儘電解槽中
に挿入し時間を経過せば折角清淨になしたる金屬表面を酸化し之に電鍍を
施すも其被覆層の結着不充充分なるが爲め被電鍍物が電解液に接するや否や
電流を通ぜしめんとするに外ならざるなりアルミニウムの如き即ち之なり
又作業中は決して電流を中斷せしむべからずニッケルの如きは電流の中斷
したる時其表面に酸化物を作り更に之に電流を通ぜば新に析離したる薄層
は最初に析離したる層と密着するの性を失ひ剝落するの虞あればなり

配流の分

電流の分配は物體の各部均一ならしむべし若し均一ならざるときは被覆層に厚薄を生ずべきなり抑も電流を物體の各部に均一に分配せんと欲せば其各部より陽極に向ふ最近距離をして均一ならしめざるべからず去れば陽極の面は少くも陰極面積と同一なるべく若し被電鍍物體の形狀不規則なるか或は圓形なるときは陽極は可成小片の者を多數に用ゐる陰極の形狀に従ひて排列せざるべからず特に茶碗亦是花瓶の如く内部空虚なるものありては其内部にも陽極を挿入し且つ時々其位置を變更するか或は機械作用によりて常に之を動搖せしむるを要す

偏平なる板に電鍍を施すには往々之を一槽中に二列又は三列に併行陳列して陰極となし其間隙及兩端に陽極を挿む故に其數常に一列丈け多し斯く併行接続するの便は槽と陽極數を節約することを得れども各個の電流密度を一樣ならしむると困難なり故に丁寧なる作業に於ては之を直列にすべし電鍍に要する時間は其電鍍を受くべき金屬の性質と其被覆層の厚薄によりて異なり通常短きは數分間長きは數時間を要す緻密なる彫刻物に厚き銀電

電鍍に要する時間

鍍を施さんと欲せば六七時間を費すものなり斯くの如く長時間を要するものありては陰極周囲の液の濃度を一樣に保たんが爲めに陰極を動搖せしむるの装置を用ゆべし然れども劇しく液を攪拌せしむべからず之れ槽底に沈降せる陽極渣滓及塵埃を浮遊せしめ液を溷濁し陰極表面に點々附着し被覆面を粗にするの恐れあればなり而して電解液中には電解の度を重ぬるに従ひ陽極渣滓並に塵埃を増すを以て電解液は凡半年に一度位濾過清淨するの必要あるべく且電鍍工場は可成塵埃少なき光線の宜しき處たるべし以上陳ぶる所の注意を以て電鍍するも尙其結果の良好なるを保しがたし之れ電解液の性質並に其地金と被覆層との結着性の如何により其結果に大影響を及ぼせばなり蓋し單純なる金屬鹽液より析離したる者は其層結晶性にして固着力少なきも複鹽より析離したるものは粉狀にして固着性多し又或種の金屬は常溫に於ても合金を作るの性あり例之銅の如し此者は殆んど總ての金屬と合金するの性あるが故に之を以て他の金屬面を被覆せば被覆層と地金の間に合金を生じて結着力強く又銅の表面に他の金屬層を析離

中間層

せしむるも亦其間に合金を作るを以て其結着力強し然るにニッケルの如きは此合金力に乏しきが故に亜鉛、鉛及錫等の表面に直接にニッケル電鍍を施すも其の結着力甚だ悪しく爲めに普通銅を以て中間層となし先づ地金の表面に銅を施し然る後ニッケルを施して其の結着力を増さしむ而して銅は獨りニッケルのみならず銀及金を電鍍するにも中間層として使用せらるゝを

電鍍層の厚さ

電鍍物被覆の厚さは其物體使用の目的によりて異なり例之玩具のニッケル電鍍の如きは僅に一ミリメートルの一〇〇乃至一〇〇〇分の一なるも食器の銀電鍍にありては一〇分の二ミリメートルに達せしむる者とす而して其附着せしめし貴金屬の量は通常其電流の強さと時間によりて計算するものにして其被覆一様なる場合に於て一平方デシメートル表面上一アムペヤ時の電流が附着せしむる厚さ及び其量次の如し

| | | | |
|------|--------|--------|--------------|
| 金屬名稱 | 附着せし重量 | 附着金屬比重 | 附着層の厚さ |
| ニッケル | 一、〇九六五 | 九、〇 | 〇、〇一二二ミリメートル |

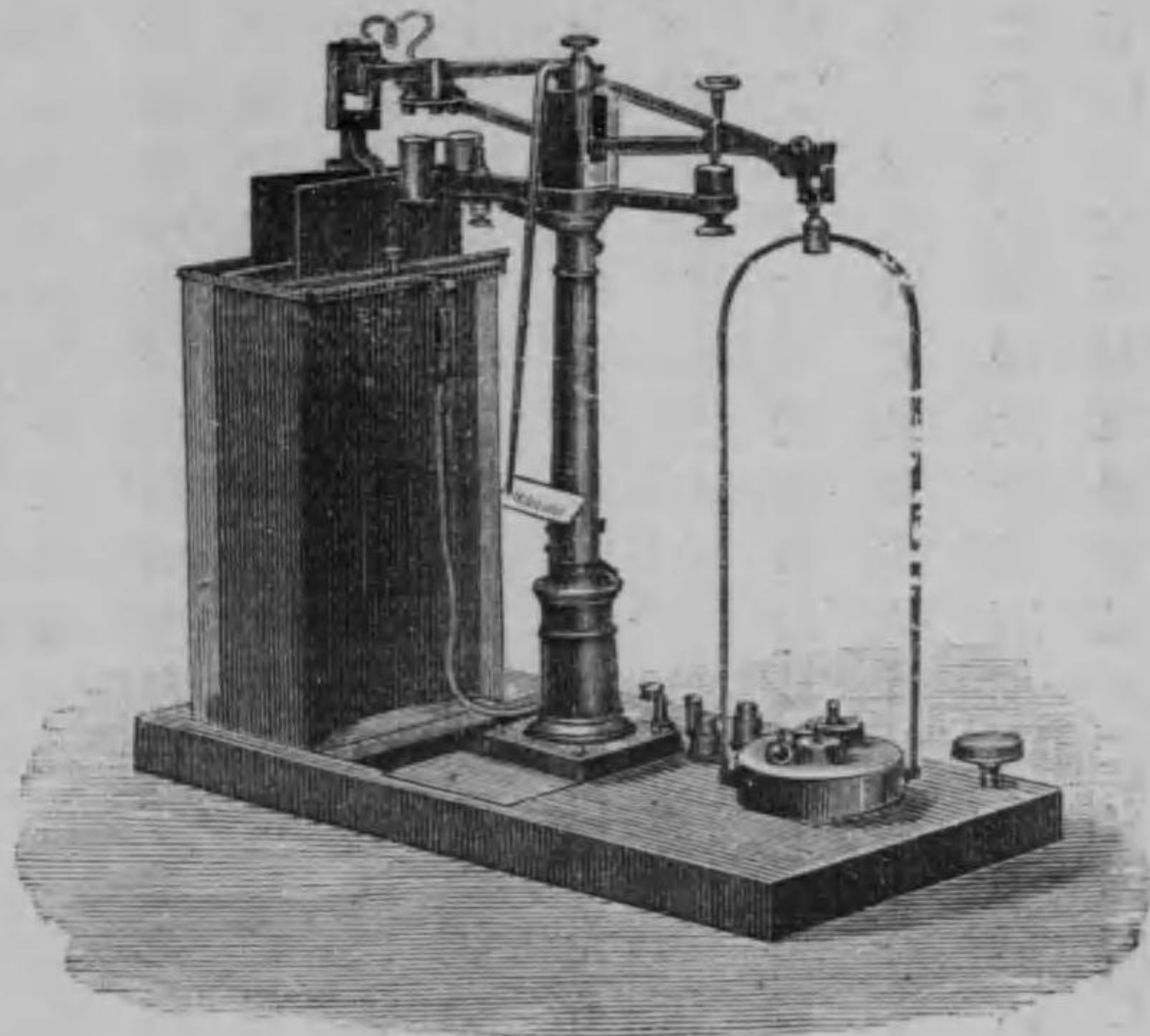
電鍍用天秤

| | | | |
|----|-------|------|--------|
| 銅 | 一、一八一 | 八、九 | 〇、〇一三二 |
| 銀 | 四、〇二六 | 一〇、六 | 〇、〇三八〇 |
| 金 | 二、四四五 | 一九、三 | 〇、〇一二六 |
| 亜鉛 | 一、二二〇 | 七、一 | 〇、〇一七二 |

又電鍍作業中被覆物の重量を測定せん爲めに天秤を使用することあり第百三十三圖は其装置を示せるものにして其原理は天秤皿の一方を被電鍍物にて換へ之を電鍍槽中に懸垂し他の皿には被覆層と同一の重量を載せ電流を通ずるなり天秤は其初め不平均をなすも次第に電鍍せらるゝに至れば遂に水平を保つに至るべし此水平を保ちたるるとき自然に電流を切斷せしむる様に構造せり

電鍍完了せば其物體を取出し能く水洗し次に之を熱湯中に投入し然る後温めたる鋸屑を以て之を拭ひ其水分を去らしむるなり又物體によりては時として電鍍終了後之を琢磨するの必要あることあり例之銀及ニッケルの如し此等は通常破布圓盤を以て之を琢磨し細密なる彫刻物にありては瑪瑙製

圖三十三百第



空氣の作用に能く耐へて腐蝕せざるのみならず又能く平滑なる被覆層を作るを以て廣き應用ある者なり即ち鐵及亞鉛製器物に對しては常に清潔美麗なる外見を與へ錫、葉鐵、鉛又はブリタニヤメタルに對して光澤ある堅牢の表

の鑿様の者を以て之を仕上げ光澤を附するなり

以上陳ぶる所は電鍍術の一般操作の大略にして余は之より普通使用せらるゝ各金屬に向つて其槽の造り方及其作業の要點を説述する所あらんとす

第一 ニッケル電鍍

金屬ニッケルは其質堅牢にして之を琢磨せば美麗なる光澤を發し其色澤は銀に似て白く

面を作るものなり此者を電鍍せんと欲せば何れの地金を使用するも常に銅の中間層を用ゆべし又ニッケル自身の表面に更にニッケル電鍍をなさんとするにも此中間層を必要とするなり

ニッケルを電鍍するには通常酸性の槽を使用す然れども其酸性は弱酸性たるを要するが故に枸橼酸亦は硼酸を以て弱酸性となしたる硫酸ニッケルを使用す其調合法次の如し

第一液 硫酸ニッケル五〇瓦を五〇〇瓦の水に溶解す

第二液 枸橼酸二〇瓦を水に溶解し之に苛性曹達液を加へて殆んど之を中和す其程度は青色リトマスが漸くに赤變するを度とす斯く中和したる液を五〇〇立方センチメートル迄稀釋す

此兩液を混ざれば直ちに電解に供し得るなり此電解槽は三ボルトの電壓を要するものにして〇・五乃至〇・六アムペヤ(一平方デシメートルに對す以下之に倣ふ)の電流密度を以て美麗なる光澤を有せる被覆層を得べし此槽を使用するに當り最注意すべきは其酸性度なり即ち全く中性となる時は其被覆層

暗色を呈し酸性強きに過ぐれば其被覆層剝落し易し而して冷槽にては〇、〇一ミラメートル以上の被覆層を作り難きを以て厚き層を得んと欲せば之を七〇乃至八〇度の温に熱し用ゆべし

一層厚き被覆層を得んと欲せば次の如き成分を使用す五〇瓦の強硫酸と二〇瓦のアルコールを能く混じて一二時間温浴上にて熱し之を冷却して更に水八〇〇瓦を加へ(此時非常なる熱を発生せざる様注意すべし)之を四分す其四分の三は水酸化ニッケル若しくは炭酸ニッケルを以て中和し残る四分の一をマグネシヤにて中和す此兩者を混じ一リットルに稀釋して使用すれば〇、二乃至〇、三アムペヤの電流密度を以て能く厚き被覆層を作るべし

其他ニッケル槽には諸多の調合法ありと雖も各皆特種の場合に使用するものなれば爰處に之を陳ぶるの必要を認めず

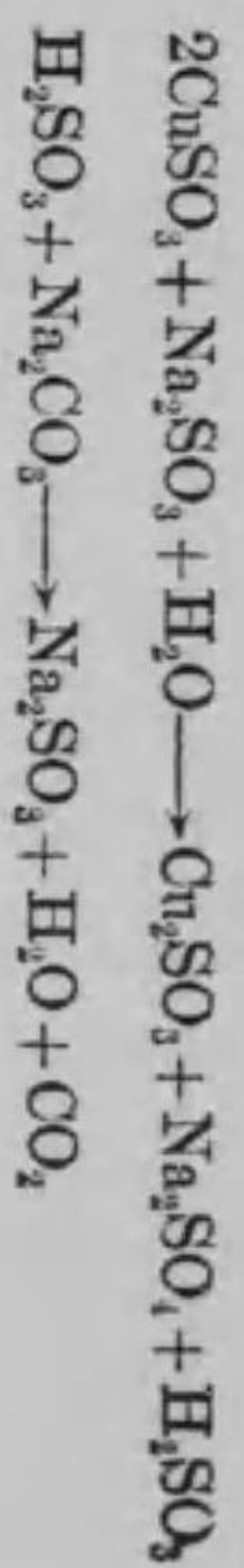
凡そニッケル電鍍をなすに當りては陰極表面に於て常に水素瓦斯の発生を認む此水素の発生は電流作業能率を悪くするは勿論又其酸性度を減ずる者なり故に其酸性を常に一定に保たんと欲せば時々酸を補充すべき者なれど

もニッケル陽極は其溶解徐々にして往々酸素の一部分を発生することあり此酸素の発生は酸性度を増す者にして其適度を得ば長短相補ひ特に酸を補充するの必要なるべし蓋しニッケルの溶解度は鍛製の者に少なく鑄製の者に多し故に陽極多數なる時は此兩者の數を適當に選び用ゆべし

第二 銅及真鍮の電鍍

銅及真鍮の電鍍は主として他金屬の電鍍に際し其中間層として使用せらるる者にして通常青化加里液を使用す此槽を作るに尤も注意すべきは青酸を発生せしめざるとなり蓋し青化銅に於ける銅の原子價は一なるに此青化銅を作るに用ゆる醋酸銅に於ては其原子價二なり去れば醋酸溶液中に青化加里を投ずれば有毒なる青酸瓦斯を発生すべければ原料の銅鹽類は使用の時豫め先づ一價銅に變じ置かざるべからず此目的を達する爲め通常青化加里の溶液中に亞硫酸曹達と結晶曹達を加ふ之れ次式に示す反應により銅は二價より變じて一價となるが故なり





此槽の調合法は先づ

第一液 二〇瓦の醋酸銅を五〇〇瓦の水に溶解す

第二液 二〇瓦の青化加里と二五瓦の結晶亞硫酸曹達及一七瓦の結晶曹達を五〇〇瓦の水に溶解す

斯くの如く作りたる第一液を漸次第二液に注加す

此槽を以て電鍍するに三ボルトの電壓を要し〇・三アムペヤの電流密度を以て凡半時間電鍍せば中間層として適當なる銅を鍍し得べし

ニツケル電鍍の中間層としては銅よりも眞鍮を以て鮮明なる色澤を與ふるものとす故にニツケルの下地としては多くは眞鍮を使用す眞鍮槽は青化加里中に銅及び亞鉛を溶解したるものにして銅は青化鹽としては其の電位殆んど亞鉛の電位に同じく且つ銅は亞鉛と合金せんとするの力大なれば譬ひ其間に多少の差ありとするも互に相牽引補佐して共に析出する者なり又電

流密度は此析出する合金に大關係を有するものにして〇・一アムペヤなるときは兩者の陰極電位尙幾分懸隔して殆んど獨り銅のみを析出するも〇・三アムペヤとなるときは槽内各電解質量等一なるも能く銅八〇亞鉛二〇の割合を以て析離せしむ而して電流密度は之より高くなるも析離する割合に變化を及ぼすとなく却つて其色澤に綠色を帯び來るべく又其電流作業能率を悪くすべし青化加里の量も亦其結果に影響する者にして餘り過剰なる時は其電流作業能率を害するを以て可成少量に使用せんとを望むも餘り過少なる時は兩金屬の陰極電位差を大ならしめ銅のみを析離し且つ陰極に於て單純なる青化鹽を沈澱するが故に其成分も亦尤注意すべき所にして通常使用せらるゝ調合法は次の如し

第一液 一二五瓦の結晶醋酸銅及一六二瓦の醋酸亞鉛を五〇〇瓦の水に溶解す

第二液 三五瓦の青化加里と二五瓦の結晶亞硫酸曹達及一〇瓦の炭酸曹達を五〇〇瓦の水に溶解すべし

此第一液を徐々に第二液中に注加すれば一リットルの成分は次の如くなる

銅

〇〇六三グラム原子量

亜鉛

〇〇六八グラム原子量

過剰青化加里

〇一四グラム分子量

其適當なる電流密度は〇三乃至〇五アムペヤなりとす而して陽極材料は可成析出すべき金屬と同成分より成る眞鍮を用ゆべく若し斯る材料を得ざるときは時々電解液を檢定して其不足成分を補ふべし

第三 銀の電鍍

鍍銀は甚だ容易なるが故に尤廣く且つ尤古くより行はる其槽を作るには沈澱法によりて得たる純粹なる青化銀二五瓦を水に浮遊せしめ次に二五瓦の青化加里を三〇〇乃至五〇〇の水に溶解し此溶液を漸次攪拌しつゝ前者中に加へて一リットルに稀釋し用ゆるなり其陽極は可成純銀を使用すべし普通使用せらるゝ電流密度は〇一乃至〇四五アムペヤにして其電壓は約一ボルトなり其地金は多くは銅又は其合金にして若他金屬なる時は豫め鍍銅を

なし置くべし尙一層其密着力を増さんと欲せば此銅層表面に水銀を施すべし之を行ふには二〇乃至二五瓦の青化水銀加里と二五瓦の青化加里を一リットルの水に溶解し鍍銅したる物體を暫時此中に浸漬するものなり此銅層又は水銀層上に鍍せられたる銀は普通乳白色をなすが故に琢磨して光澤を附するを要す厚き鍍銀層を得んと欲せば一樣なる鍍層を得んが爲め電解液を靜に攪拌せしむべし之をなすに尤も便利なる装置は側心半徑により物體を靜に上下に動搖せしむるにありとす

銀槽は長時間の使用で多少其成分を異にす之れ陰極地金が徐々に溶解し來ると青化鹽の分解すると空氣中の炭酸瓦斯が入り來りて多少の副變化を起すが爲めなり去れば其使用は半年長くと一年間にして廢液とせざるべからず之より銀を回復せんには亞鉛粉を投じて銀を沈澱せしむるにあるなり

第四 金の電鍍

此槽も金と青化加里の複鹽を使用するものにして鹽化金を水に溶解し之にアムモニヤを加へて沈澱せしめ能く水洗すべし此沈澱は爆裂性あるが故に

乾燥せしむべからず)濕りたる儘之を青化加里の溶液に溶解しアムモニヤの臭氣を失ふ迄能く煮沸すべし

鍍金には温槽と冷槽あり温槽は小なる物體に鍍金し冷槽は大なる物體の鍍金に使用せらる冷槽は其裝置單簡なりと雖も濃厚なる電解液を要す其成分次の如し

冷槽一リートル中には三、五瓦の純金と一〇乃至一五瓦の青化加里を有す

温槽一リートル中には一瓦の純金と五瓦の青化加里を有し其温度七〇乃至七五度なり

此槽の電壓は一乃至一、三ボルトにして電流密度は〇、一乃至〇、一五アムペヤを適度とす陽極には純金を使用すべし地金には常に銅又は鍍銅したるものを使用す其操作適度なるときは水素の發生なく光澤なき堅牢なる附着物を得べし之を琢磨せは潤黄色を得るなり此槽は金に乏しきとき或は又電流密度の過大なるとき水素を發生し附着物は褐色を帯び甚だしきときは海綿狀沈澱となるべし又青化加里多きに過ぎたるときは金は淡黄色に變じ槽内銀

の不純物あるときは綠色を帯び銅を含めるときは赤色を呈す

此槽も亦使用中次第に其成分を變ずるが故に時々金の補充を要し殊に其陽極の溶解は定量的ならざるを以て其補充を怠るべからず

第五 亞鉛の電鍍

亞鉛は非常に電位高き金屬なるが故に之を鐵面に施せば却て其錆を防ぐ者なり之れ亞鉛は濕氣ある所にて鐵に接せば恰も一電池を作りたるが如く作用し溶解して鐵面に水素を發生せしめ以て鐵の酸化を防げばなり是を以て鐵は古來より亞鉛を以て被覆せらるゝものにして其方法は熔融せる亞鉛中に新表面を有せる鐵を浸漬せしめ其表面に亞鉛を附着せしめたるなり然れども此法に於ては鐵面に亞鉛の薄層を作ると同時に幾分の鐵は又亞鉛中に溶解して爰處に硬亞鉛を生ず此硬亞鉛は最早使用に堪へざるものにして之より亞鉛を回復するは甚だ困難なり故に當時は最早此方法を使用せず専ら電鍍術に依れり

亞鉛槽は弱酸性の皓礬液を使用す例へば

二〇〇瓦 鐵の不純物なき純粹なる皓礬

四〇瓦 硫酸曹達

一〇瓦 鹽化亞鉛

〇、五瓦 硼酸

一〇〇〇瓦 水

使用電流密度は〇、五乃至二アムペヤにして美麗なる附着物を得るなり而して其厚さは能く〇、〇五ミリメートルに達せしむることを得、陽極には純粹なる亞鉛を使用すべし元來亞鉛は常に能く理論的に溶解する者なれば其槽の酸性を變ずるとなき者なるも此電解に於ては陰極に於て水素を放散するが故に槽は常に鹽基性となるの傾向あり然る時は析離物は海綿狀となるが故に槽は時々少量の硫酸を加へ弱酸性に保つゝの注意をなさざるべからず而して液は又常に攪拌して其濃度各部に於て一様ならしむべし此槽の抵抗は随分大なる者なれば通過電流は常に最短距離をとり被覆物體に凸凹ある時は其大部分を凸部に析離す故に槽は可成温めて四〇乃至五〇度の温度を用ひ其抵抗を減ずべし特に陰極の形狀複雑なるものありては陽極は殆ど陰極

の形を取らしむることあり

鐵の針金に亞鉛を鍍するには此をして先づアルカリ槽を通ぜしめて油質を去り次に石灰乳を含める擦子にて之を摩し更に淨水中を通ぜしめたる後亞鉛槽に入らしむ此より出て來りたる者は熱湯を以て之を洗ひ乾かすなり

第六 銅の電鍍

銅の電鍍は印刷業に於て銅版の表面を堅くして其磨滅を減じ以て其印刷數を多からしむるが爲め多く用ゐらるゝ者なれども之れ決して眞の銅電鍍にあらずして被覆層となりし鐵が多少の水素を含めるに過ぎざるなり然れども此水素を含める鐵は銅の如く硬きが故に普通名けて銅電鍍と云ふ此槽を作るには種々の調合法ありと雖其尤便宜なるは

一三五瓦 硫酸鐵

一〇〇瓦 鹽化アムモニア

一〇〇〇瓦 水

にして其電鍍に要する時間は僅に二三分時間に過ぎず其電流密度は劇しく

銅電鍍

水素を発生せしむるを程度とす

以上陳ぶる所の電鍍は尤普通に使用せらるゝものなり尙此外錫及白金等の電鍍ありと雖ども其使用至極特種の場合にあれば此小冊子に於ては之を説くの必要なかるべし

第二節 電鍍術

電鍍術とは電解法により析離せしめたる金属を以て他の物體の摸擬物を作るの術なり去れば其陰極となるべきものは原形の精密なる陰影物たらざるべからず其電解操作は全く電鍍術に異ならずと雖も其異なる點は被覆層と陰極の間に決して結着性あるを許さざるにあるなり又被覆物が其陰極より離脱するも獨立して其形狀を保持し得る迄厚く電鍍せざるべからず此陰極となるべき原形の摸型材料には種々あり即ち熔融温度低くして水に不溶性の金属又は合金は温槽に使用する陰極を作るに用ゐられ蠟の混合物にして融解せしめて原形上に鑄込み之を冷却凝固せしむるも其性質原形を損傷せしめざるものは冷槽の陰極として使用せらるゝ者なり去れば溶融温

摸型材料

ワイズ氏摸型材料

ロイズ氏摸型材料

度の低き合金並に蠟は共に熔融して之を凝固せしむる時結晶質の者たらしむべからず又ガタバルチャの如き一定の温度迄温められたる時柔軟可塑性となる者は之を温め柔軟になしたる後之を原形上に載せ壓搾器により壓して其陰影を摸寫せしむるを得べく石膏も亦摸型材料として使用するを得れども石膏は原形緻密なるものには不適當なりとす其他紙幣及有價證券の原版を摸寫するには充分なる緻密度を要するが故に通常電鍍術によりて其陰影を作り更に之を陰極として再び電鍍を行ふものなり
金属摸型材料には種々あり其大要次の如し
ワイズ氏成分は其熔融温度七六度にして左の成分より成る

| | |
|-------|----|
| カドミウム | 二分 |
| 蒼鉛 | 八分 |
| 鉛 | 四分 |
| 錫 | 二分 |

ロイズ氏成分は九四度の熔融温度を有し左の成分より成る

| | |
|----|----|
| 蒼鉛 | 二分 |
| 鉛 | 一分 |
| 錫 | 一分 |

其他尙種々の熔融温度の低き合金ありて時々使用せらるゝもの次の如し

| | | | | |
|----|----|----|----|------|
| 第一 | 五分 | 八分 | 三分 | 八〇度 |
| 第二 | 二分 | 五分 | 三分 | 一〇〇度 |
| 第三 | 八分 | 八分 | 三分 | 一〇八度 |

此等合金を以て陰影を作るには之を恰度熔融度に融解せしめ置き原形を凡そ二三寸の高さより落下せしめば原形表面の冷却せる爲め合金は其表面に凝固附着すべし故に之を取り離して陰影となすなり

電鍍法によりて陰影を作るには電鍍の後原形より分離し易からしむる爲に原形の表面を沃化銀、硫化物又は蠟及カ、ヲバターのアルコール溶液にて被覆し置ざるべからず而して硫化物を作るには原形を硫化水素瓦斯に曝さし

め沃化銀を作るには物體を青化銀の青化加里溶液に浸漬し然る後之を沃度液中に浸潤せしむるなり斯くの如く中間層を作り之に電鍍せば操業終了後容易に此陰影を原形より離脱せしむることを得るなり

臘又は脂肪を以て陰影模型を作るに其調合法種々あり

| | |
|----------|-----|
| 白蠟 | 一二〇 |
| ステヤリン | 五〇 |
| 豚脂 | 三〇 |
| 上等アスフワルト | 四〇 |
| 水簸黒鉛 | 五 |
| 黄色密臘 | 七〇〇 |
| バラフキン | 一〇〇 |
| ベネチヤテレピン | 四〇 |
| 水簸黒鉛 | 一七五 |

クレツス氏調合法

カールケムプ氏調合法

ハツケ
グツケ
グ
ハツケ
グツケ
グ

| | | |
|---------|-------|----|
| ハツケグツケグ | テレピン油 | 二〇 |
| 松脂 | | 一〇 |
| 黒鉛 | | 五〇 |

模型を電
氣の導性
をたらし
める法

其他種々の調合法あり之れ時候の變化と共に幾分其成分を變ずるものなり
ガタベルチャは高價なるが故に普通使用せずと雖ども青酸液の作用を受け
ざるが故に銀の電鑄術にのみ使用せらるる之を柔軟にせんには七〇乃至八〇
度に熱すべし膠は時として使用せらるるも下等品の模型に止まり石膏も亦
陶磁器の模型に使用せらるるのみ
斯くの如く作れる陰影は其多くは電氣の不導體なり故に之に導性を附與せ
ざるべからず之を行ふには黒鉛を撒布し柔軟なる布片若しくは毛筆を以て
之を琢くなり或は化學的に硫化銀の被覆を作り之に導性を附與するも可なり
例之

硝酸銀 一〇〇

水

| | |
|-------|-----|
| アムモニヤ | 二〇〇 |
| アルコール | 二五〇 |
| | 三〇〇 |

の溶液を作り之を陰影の皮面に浸潤せしめ密閉せる器中に入れて硫化水素
を通ぜしむれば硫化銀を作るなり斯くの如く準備せられたるものは直ちに
電鍍に處することを得るなり

第一 銅の電鑄槽

電鑄術中尤緊要なるは銅にして通常丹礬液を使用す而して之によりて析離
被覆せしむべき銅層は甚だ厚きを要するが故に其槽の酸性度溫度及び其電
流密度は餘程注意を要すべきなり教授フェルスタル氏は此電鑄槽に就き深
く研究する所ありて此被覆物の脆弱にして離脱し易きは全く銅と共に亞酸
化銅の沈澱によるものなることを發見し其亞酸化銅生成の原因を探究して
次の結果を得たり

第一、常溫に於て濃厚なる丹礬溶液に電流を通ずるに其電流密度〇、〇一ア

フェル
スタ
ルの
研究

ムベヤ(一平方デシメートルに付き)なるときはCu⁺イオンは單に其電荷の半を失ひてCu²⁺イオンに變ずるものなれども其電流密度次第に上昇せば其放電も亦漸次完全となりてCu⁺イオンの生成を減少す然れども未だ全く之を拒ぐこと能はざるなり

第二、丹礬液中に於けるCu⁺イオンがCu²⁺に轉ぜむとするの傾向は温度の上昇と共に増加するものにして攝氏一〇〇度に達せば其電流密度〇.三アマベヤに昇るも陰極に於て放電する者の殆んど全部は尙Cu⁺となりて液中に残留す第三、丹礬液中にCu⁺イオンの生ずるは譬ひ電流を通ぜずと雖ども若し遊離銅の存在せるときは



なる反應によりて生ずるものにして此反應は丹礬液が硫酸亞酸化銅を以て飽和するに至りて止む

第四、硫酸を以て酸性にしたる丹礬液中に於てCu⁺イオンの成立するはCu⁺イオンの濃度大なるに従ひ益多し

第五、中性丹礬液に於てCu⁺イオンの濃度一定の度に達せば



なる變化を起して亞酸化銅を沈澱し遊離酸を生ず此沈澱は時としては非常に光澤ある結晶をなせり

第六、若し丹礬液が充分酸性なるときは前記反應を起すことなくして



なる變化により亞酸化銅の代りに銅を沈澱す去れば此反應は可逆的反應なりと云ふべし

第七、以上の事實より考ふれば溶液の酸性充分なるときは電流は譬ひCu⁺イオンのみを生ずるも副變化によりて銅を沈澱してCu⁺イオンを生ずべし然れども此副變化によりて沈澱したるものは結晶性にして併も其沈降一様ならず然るに電流によりて析離したるものは平滑なるが故に電鑄術に於ては可成副變化によりて銅の析離するを避くべし

第八、Cu⁺イオンが陽極に逍遙接觸せば再び電荷を受けてCu⁺イオンとなるが

爲め電流作業能率を損失す

以上陳ぶる所により銅の電解に於て電流密度の選定は非常に重要なる者に
して其液の酸性度及其槽の温度と共に其製品の性状を左右すること甚だ大
なるを知るべし今常温に於て丹礬液の濃度酸性度及び電流密度が其製品の
性状に及ぼす一例を示せば次の如し但し丹礬並に硫酸の量は一リットル中
グラム等量を示せり

| 丹礬 | 硫酸 | 電流密度 | 析離附着物の性質 |
|-----|----|---------|------------|
| 二〇〇 | — | 一三〇アマペヤ | 表面所々に粒状を呈す |
| 二〇〇 | — | 一〇〇 | 淡赤色にして固着せり |
| 一〇〇 | 一〇 | 七〇 | 細粉状 |
| 一〇〇 | 一〇 | 四〇 | 能く結著せる淡赤色 |
| 〇二五 | — | 一〇 | 暗赤色粉状 |
| 〇二五 | — | 〇七 | 美なる淡赤色 |
| 〇二五 | 一〇 | 一八 | 暗赤色粉状 |

| | | | |
|-----|---|-----|----------|
| 〇〇五 | — | 〇三 | 暗赤色粉状 |
| 〇〇五 | — | 〇一五 | 能く固着し淡赤色 |

今硫酸を以て酸性になしたる液中に於けるイラン逍遙の割合を考ふるに素
より其解離の度によりて異なりと雖ども硫酸の電離度は銅の電離度に比す
れば非常に大なるものなれば其量僅に一%位にして電流の殆んど全部は硫
酸によりて運搬傳達せらるべきなり然れども水素の放電率は銅の放電率よ
り高きが故に陰極に於ける放電はCuイランによりて成さるべく若し陰極周
圍にCuイラン不足せる時初めて水素を放電す此水素の放電は析離物を海綿
状になすなり又硫酸は硫酸銅より軽きが故に陰極周圍に於ては上層と下層
に於て其濃度を異にす試に一九%の丹礬と三五%の硫酸より成る槽を七時
間電解し其兩極の距離八センチメートルの中央部に於て種々の深より試液
をとり之を分析するに次の結果を得たり此時使用せし槽の深は五〇センチ
メートルにて其電流の強さは四〇アマペヤなりとす

| 表面よりの深 | 硫酸銅% | 硫酸% |
|--------|------|-----|
|--------|------|-----|

○表面

| | | |
|------------|------|-----|
| 二五 センチメートル | 一一、七 | 三、九 |
| 五〇 | 二一、〇 | 三、四 |
| | 二九、三 | 三、〇 |

去れば同一電流によりて液の底部に於ける部分は其表面に於ける部分よりも多くの銅を附着するのみならず濃淡電池の原理に基き表面部は溶解し下部に附着するが故に其の附着層は甚だ不平均を呈すべし去れば此場合に於ても機械的作用によりて液を徐々に攪拌するか或は陽極を下部に陰極を下部に排列すべし斯くの如くすればCu⁺⁺イオンは常に陰極周囲に豊富なるが故に其電流密度は割合に上昇するも水素を発生せざるの理なり今實驗により諸種の酸性度に於て水素を発生し初むる電流密度を定めたる結果次の如し

| 硫酸銅含有量 | 液 中 硫 酸 含 有 量 | 中性なりしとき | 〇、六%を含まるとき | 三%を含まるとき | 六%を含まるとき |
|--------|---------------|---------|------------|----------|----------|
| 一、〇% | 〇、三二 | アムペヤ | アムペヤ | アムペヤ | アムペヤ |

| | | | | |
|------|-------|------|------|------|
| 二、五 | 一、二〇 | 〇、八〇 | 〇、六八 | — |
| 五、〇 | 二、六〇 | 一、六〇 | 一、四四 | 一、四〇 |
| 一〇、〇 | 五、一二 | — | 三、四〇 | 三、二〇 |
| 一五、〇 | 七、八〇 | — | 五、七二 | 四、六〇 |
| 二〇、〇 | 一〇、二〇 | — | 七、〇八 | 六、〇〇 |

此表を見れば丹礬濃度の増加に伴ひ電流密度を増加し得べしと雖も若之に酸を加ふるときは頓に其密度を降下す而して一旦酸を加へたるものに更に酸を増加するも決して非常に電流密度を降下することなかるべし之れ二〇%の丹礬に一%の硫酸を加ふれば電流を傳達するに使用せらるゝ水素及銅イオンの割合は相半するも五%の酸量となれば銅イオンは全く水素イオンの爲め排斥せられて電流は水素のみによりて傳達せらるゝが故なり去れば此槽に於て亞酸化銅の沈澱を防止する爲めに加ふべき硫酸の量は僅に四%にて充分なる者なり而して電流密度は實際の場合に於て其攪拌困難なる時は前表にて示せる者の二分の一乃至三分の一なるも若し徐々に攪拌するこ

とを得ば三乃至四アムペヤを使用す而して通常使用せらるゝ槽の成分は

二〇〇瓦 結晶丹礬

二〇瓦 硫酸

一〇〇〇瓦 水

なりとす

陽極材料は普通純粹なる伸銅を使用するものにして其作業の際不溶の儘離脱するものゝ陰極表面に附着するを拒がんが爲め此陽極は通常素焼圓筒又は硫酸紙を以て包めり其電壓は陰陽兩極の距離により素より相違あるべきも普通は〇、七五乃至一、五ボルトの間にありとす其電解時間は附着層の厚さによりて異なるものにして通常〇、一五乃至〇、二ミリメートルの厚さに達せしむるなり電解終了せば陰極を取出し能く洗滌したるの後其陰影摸型を離脱せしむ此電解時間は甚だ長時間を要するが故に可成之を縮少せんが爲め近年に至り一層濃厚なる成分を使用するに至れり即ち其成分は次の如く

丹礬 二六〇乃至三四〇瓦

硫酸 二乃至七瓦

水 一リートル

にして其酸性度非常に稀薄なり之れ其丹礬液濃厚なるが爲め陽極に於て丹礬の結晶するを拒がんが爲めなり而して槽内の成分を可成一様ならしめんが爲め壓搾空氣を之に吹き込み温度を二六乃至二八度に保ち四、五乃至八アムペヤの電流密度を以て電解せしむ然る時は其所要時間は前者の約三分の一にして同一なる厚さの析離層を得べし斯くの如く酸性に乏しきが故に此槽の電壓は二六乃至二八度の温度に於ても尙四、五乃至六ボルトを要すべし斯くの如くして得たる摸擬物は其厚さ甚だ薄きが故に獨立して其形狀を永く保持せしむること難く特に電鑄作業の多くは印刷版を製造するにあれば到底其壓搾に耐へしむると能はず故に斯る摸擬物は他金屬を以て之を裏打ちするを要するなり此目的に向ひ通常鉛及錫の合金を其裏面より鑄込むものにして此合金と銅の密着を良好ならしむる爲め先づ融解せる純錫を之に注ぎて薄き錫層を作り其上に合金を鑄込み冷却せる後此合金の裏面を平滑

に銷り取り以て印刷用に供するなり

電解によりて析離せる銅は普通の者より其質堅牢なりと雖ども未だ多數の印刷に耐ゆること能はず故に此銅模型は通常鋼電鍍を受くるものとす

第二 ニッケル電鍍槽

銅の電鍍模型は其表面軟弱なるが爲めラングバイン氏はニッケル電鍍術を研究して好果を得たり氏が用ゐしニッケル槽は電鍍術に使用せしものと同じ即ち

五〇瓦 強硫酸

二〇瓦 酒精

を一二時間温浴上に熟し冷却せしめたる後水八〇〇立方センチメートルを加へ之を四分し其四分の三は水酸化若しくは炭酸ニッケルにて中和し其四分の一をマグネシヤにて中和し兩者を混合したる者なり其電流密度は〇・二乃至〇・三アムペヤにして至極堅牢なる附着物を得べし然れども此槽は長時間を要するが故に通常ニッケルの薄層を得れば其餘は銅を鍍して使用する

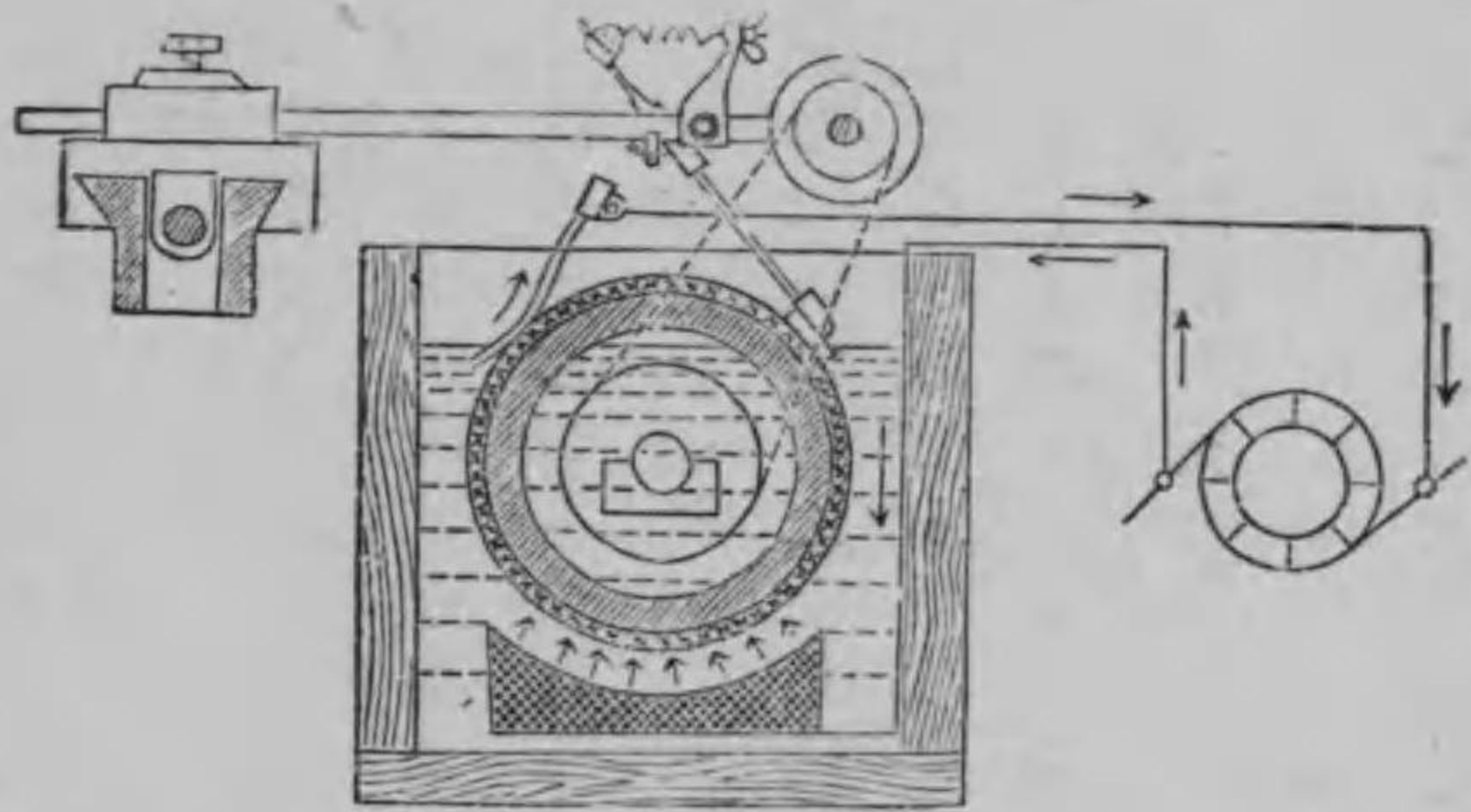
ものとす

第三 エルモール氏銅管製造法

前述電鍍術は細密なる模型を作るものにして其鮮明なることは到底機械力の及ぶ所にあらず故に印刷工業に多く應用せらるると雖も何れも皆小仕掛なる作業にして大なる器物を作る者にあらず其大なる工業に應用せらるゝ者は即ちエルモール氏の縫目なき銅管を作るにありとす此銅管は蒸汽機等壓力大なる所に用ゆるものなり元來電解によりて析離したる銅は其質脆弱にして機械的作業を受け難し故にエルモール氏は此缺點を補足せんが爲め薄層を析離したる毎に之を壓縮し其結晶性を打破して其表面を平滑にし以て其質を密ならしめたり

其装置は第百三十四圖に示すが如く木製の槽を作り内部は鉛板を以て之を張り之に電鍍液を充せり陽極は種々の銅片より成り其表面圓凹形をなして器底に仰臥す其純度は凡そ九八%にして溶解の際含有貴金屬を副産物として残留せしむ陰極は木軸の周圍に蠟を鑄て純然たる圓筒となし其表面に錫

第百三十四圖



箔を張り尙之に黒鉛を塗附したるものにして槽内に水平に横へ陽極の凹部と同中心を取らしむ此木軸は硝子製の軸受の上に横はるものにして徐々に回轉し電氣傳達の爲めに刷子を附し之によりて錫箔を摩擦せしむ其電鍍液の成分は知るに由なしと雖ども既陳の者と大差なかるべし其電流密度は六アムペヤにして電壓は一五ボルト以下なりとす上圖に示せるものは一槽内一本の銅管製造装置なりと雖ども若其槽大にして管の徑小なる時は數本を同時に併行に接続し得るなり此作業中銅の薄層が錫箔の上に附着するに至れば其表面を平滑ならしめんが爲め瑪瑙の槌狀の者をして其表面を壓迫せしむる者にして蠟圓筒の回轉するに従ひ全環周は其壓力を受け結晶

性を失ふべし此瑪瑙の槌は螺線軸の作用によりて木軸に併行して前進後退運動をなすが故に獨り一部の環周のみならず圓筒の全面は其壓迫作用を受けて全表面は平滑となる也此瑪瑙槌の運動速度は銅の附着層凡三〇分の一ミリメートルに達する毎に再び同一の位置に來るを度とするものにして其壓迫力は銅表面が僅に結晶性を失ひて光澤を失ふ程度に止め決して摩擦により新に光澤を附せしむるが如き壓力なるべからず斯くの如くせば其附着層決して海綿狀となることなく密着質の者を得べし其附着層が所要の厚さに達せば爰處に電解を中止し圓筒を槽外に取出し熱湯中に浸漬せば蠟型は融解し去るべし其製品の大さは徑二、五長五米突迄の管を製造し得るなり故に又此法により捺染のロール管を鍍銅することも亦敢て難きにあらざるなり

第五章 水溶液の電氣冶金

冶金術に於ける水溶液の電解は既に廣く應用せらるゝものにして其範圍は

今や大に擴張せられ將來益其發展を見んとするの傾向あるに至れり而して其應用の種類は之を二種に分つことを得

第一種に屬するものは普通冶金製産物の精練に屬するものにして其原理は其製産物を陽極として電解せば其主なる金屬及び之より陽性の金屬は溶解して電解質を作るも貴金屬は陽極渣滓となりて槽底に沈澱し又陰極には其主なる金屬のみを析離して之より陽性の者は其儘液中に残留するなり去れば此法の長所は陰極に於て一層純粹なる金屬を得るのみならず陽極に含ま

る、貴金屬を悉く析別採取することを得るものなり
第二種に屬するものは普通冶金術に於て生じたる金屬溶液に不溶性の陽極を挿入し此溶液中の金屬を析離採取するにあるものとす
今左に其重要なるものを順次叙述すべし

第一節 銅の電解精練

一八八四年マーチンス氏は銅の冶金半製品たるコンセントレイション、マツトを電解によりて精練せんことを企て獨國ストロールベルグ及び伊國カザル

ザに於て大仕掛に之を實驗せり此マツトなるものは銅の成分尙貧しきものにして氏が用ゐし原料は實に左の如き成分の者たり

| | |
|----|-------|
| 銅 | 一七、二% |
| 鉛 | 二三、七% |
| 鐵 | 二九、二% |
| 硫黃 | 二一、〇% |
| 銀 | 〇、〇六 |

斯くの如き原料を陽極として使用せば電氣導度甚だ乏しきが故に之を溶解するに困難なるのみならず既に理論條下に陳べしが如く純粹なる金屬を分離せしむること能はざるが故に氏が試験は遂に不成功に畢りたり去れば銅の電解精練は普通冶金術に於ける最終製品にして既に九八%以上の銅を含有する者に適用し得べき者にして何如なる原料にも適用し得べきにあらざるなり抑も銅の電解精練の目的たるや其僅に含有する不純物も其銅をして電機製造又は電氣導線用たらしむるに對し大に其導度を減ずるが故に此

不純物を去りて電氣導度を完全ならしめ且つ其不純物として存在する貴金屬を採取するにあるなり其製品の純度は實に九九九%以上にして電機製造に向ひ少しも間然する所なきなり是を以て輓近電機製造業は大に改良せられ其改良は電氣工業の發達を促して電機の需用は日に其數を増し従つて銅の電解精鍊も亦益多忙を窮め世界各國に於て盛に行はるゝに至れり特に米國は銅の産地なるが爲め其業尤盛なり今同國に於て輓近十數年間に於て電解精鍊を受けたる銅の産額統計を見るに

| | |
|-------|--------|
| 一八九三年 | 三七五〇〇噸 |
| 一八九九 | 一五〇〇〇〇 |
| 一九〇二 | 二三一三〇〇 |
| 一九〇七 | 四〇〇〇〇〇 |

にして同國に於ける銅の産額の實に八割以上に達せり而して此精鍊により得たる陽極渣滓よりは銀七五〇〇〇〇キログラム金九五〇〇キログラムを得たり此等金銀は普通の冶金術に於ては分別すると能はざる者にして電解

精鍊を行ふて初めて得らるべきものなり去れば電解精鍊なるものは單に銅の品位を高めるのみならず實に金銀の如き貴重なる金屬を採取することを得るものにして之により米國は一ヶ年約一千七八百萬圓の利益を收むることを得たり

斯くの如く銅の電解精鍊は國家經濟及び電氣工業發達上に於て至大の關係を有するものなるが其初めて斯業の成功を告げしはロイヒテンベルグのマキシミリアン侯にして實に一千八百四十七年の事なり然れども其當時尙發電機なかりし爲め其作業は試験的なりしも其後發電機の發明と共に斯業は愈工業的に行はれキリヤニ氏の研究によりて陽極中に含有せらるゝ各種不純物の行爲を明にせられ斯業の發達は着々歩を進め以て今日前記の盛況に達するを得たり

今キリヤニ氏の研究により得たる各種不純物の電解に於ける行爲を叙すれば左の如し

銅の電解精鍊に當り陽極に存在し得る不純物は第一酸化銅、第一硫化銅、セレン

キリヤニ
の
研究

ニウム、テルリウム、金、白金、銀、蒼鉛、アンチモニー、砒素、鉛、ニッケル、コバルト、鐵及
亞鉛なりとす

此等不純物中ニツケル、コバルト、鐵及亞鉛は銅より陽性金屬なるが故に電解に際し電解液(丹礬と硫酸を各標準濃度の割合に含有せるもの)に溶解し來るも其各が此液より析離すべき陰極壓は少なくも銅より〇、七五ボルト高位にあるを以て銅と共に析離すること難く陰極周圍に於ける銅イオンの補給充分なるときは決して析離せず液中に残留す

第一硫化銅、セレンニウム、テルリウムは不溶解の者なれば金、銀、白金と共に陽極渣滓となりて残留す第一酸化銅は一部溶解するも一部は不溶渣滓となる此一部溶解したる第一酸化銅は其量少なきが故に通常の電流密度にては析出すること能はず

陽極渣滓は前記不純物の混合體なりと雖ども銅も亦其重要成分なりとす此れ既に前章に陳べたるが如く陽極に於て起る副變化により生ずるものにして其量は電流密度の小なる程多く又酸性度及温度の高まる程多きなり

ノイマン
氏の研究

蒼鉛、アンチモニー及砒素は銅の精鍊に於て非常なる困難を醸するものなり何となれば此等金屬の其鹽類溶液に對する電位は銅の其溶液に對する電位と大差なければなり此三元素はノルマル溶液を作ること能はず譬ひ之を作るも直ちに其大部分は鹽基性鹽類となりて分離するが故に其の測定せられたる電位はノルマル溶液に對するものにあらずして之より遙に稀薄なる溶液に對するものなりノイマン氏研究の結果によれば此等電位は次の如し

アンチモニー

頁〇、一〇ボルト

蒼鉛

頁〇、二一

砒素

頁〇、二七

而して銅は其ノルマル溶液に對して頁〇、三〇八ボルトなるが故に此等三元素は共に析出し銅の質を脆弱にし且つ其色を悪くするものなり故に今此三金屬の性質を陳べ以て其除去法を考究すべし
砒素は硫酸液中に於ては硫酸砒素の形を以て溶解するも直ちに加水分解を受けて亞砒酸を生ず



而して此反應は殆んど完全に行はるゝものにして砒素の量多きときは硫酸銅を減少せしめ遊離硫酸量を増加せしむるものなり此亞砒酸は其量増加せば陽極の酸化作用を受けて一部砒酸に化し共に存在す此亞砒酸及び砒酸は其一部液中の鹽基成分と化合して沈澱し陽極渣滓を構成すアンチモニーは先づ三等價を以て溶解して硫酸アンチモニーを作るも此硫酸鹽は硫酸のノルマル液中にては殆んど其大部分を鹽基性鹽又は酸化アンチモニーとして沈澱して渣滓を生ずるなり又一部は加水分解を受けてアンチモン酸を生ず去ればアンチモニーの溶解は電解液中銅の量を減じ其加水分解は酸性を増し鹽基性鹽の生成は酸性を減ずるの結果を呈するなり若鉛は其性質全くアンチモニーに同じ

斯くの如く此等三元素は一部沈澱し一部は溶液となるも其比は各異なり實驗の結果によれば實に左表の如し

| 元素名稱 | 陽極中に於ける含量百分率 | 陽極中に含まるゝものゝ内電解液中に溶解存在する百分率 | 渣滓となりて沈降する百分率 |
|--------|--------------|----------------------------|---------------|
| 砒素 | 〇〇五八六 | 七七一〇 | 二二九〇 |
| アンチモニー | 〇〇六五一 | 三八八六 | 六一二四 |
| 蒼鉛 | 〇〇三二〇 | 二一七八 | 七八二二 |

斯くの如き割合を以て三者共に電解液中に溶解するものなるが之をして陰極に析出せざらしめんと欲せば須らく其析離電位をして銅の析離電位より高からしめざるべからず今此三者が電解液中にて解離する反應を見るに



なり去れば此析離電位を高めんと欲せばネルンスト氏の公式により其金屬イオンの量を少なからしむべし今質量反應の法則によるに電解液中硫酸の濃度を増すときは Sb^{3+} 及び Bi^{3+} イオンの量を減ず去ればアンチモニー及蒼鉛の

析離を拒がんと欲せば必ず硫酸の量を一定度迄増加せしむべし然るに硫酸の量を増加せば砒素イランの量は物質變化の法則により増加すべき者なれども砒素は其解離度少なきを以て譬ひ硫酸の量を増加するも其影響を受くること少なし故に此等三原子の不純物ある時は硫酸の量を増加すべきなり或は又電解液中少量の鹽素イランを誘導せばアンチモニーは鹽基性鹽化アンチモニーとなりて沈澱するを以て其害を減ずることを得但しアンチモニーは尤有害なるものなれば此不純物あるときは少量の食鹽を加ふると最必要なりとす

砒素、蒼鉛及アンチモニーの陽極に存在するときは前記の方法により其有害性を除去し得べしと雖ども可成陽極に斯かる有害成分を含有せしめざるを宜しとす元來銅鑛には此等夾雜物なき者なしと雖ども然れども其冶金方法の如何により粗銅中に含有せらるゝ此等不純物の量異なり即ち反射爐にて作られたるものは其量多くコンバーターにて作られたるものは其含量少なきこと次表に示すが如し

| 元素名稱 | 反射爐により作れる銅 | | コンバーターにて作れる銅 | |
|---------|------------|-------|--------------|-------|
| | 第一種 | 第二種 | 第三種 | 第四種 |
| 銅 | 九八、八六八 | 九九、三 | 九八、〇二 | 九九、二 |
| 銀 | 〇、一〇九 | 〇、三四 | 〇、二〇 | 〇、二四 |
| 金 | 〇、〇〇七 | — | 〇、〇〇七 | 〇、〇二 |
| 鉛 | 〇、〇七六 | 〇、〇〇九 | 〇、一一 | — |
| 蒼鉛 | 〇、〇九〇 | 〇、〇三二 | — | — |
| 砒素 | 〇、三九二 | 〇、〇五九 | 〇、〇一六 | 〇、〇二 |
| アンチモニー | 〇、三四五 | 〇、〇六五 | 〇、〇二 | 〇、〇〇七 |
| 鐵 | 〇、〇五四 | — | 〇、一六一 | 〇、〇一〇 |
| ニッケル | 〇、〇一六 | — | 〇、〇四二 | — |
| 亞鉛 | — | — | 〇、〇一六 | — |
| セレンニウム等 | — | — | 〇、〇〇九八 | — |
| テルリニウム等 | — | — | 〇、〇四八 | — |

去れば銅の電解精鍊を行はんと欲せば其原料は可成コンバーターにて作ら

銅の電解液

れたるものを使用すべし

銅の電解精練に使用する電解液は結晶硫酸銅一二五乃至一六四瓦を一リートルの液に溶解したる者とす即ち其濃度は一乃至一と三分の一ノルマル溶液なり而して其酸性度は二ノルマルにして一リートル中九〇乃至一〇〇瓦の硫酸を含有せるものなり其電流密度は經濟の點より云へば可成大ならしむべし之れ高價の銅をして長く槽内に停滯せしめば其金利を損するが爲めなり然れども餘り其密度を大にせば陰極電位大となり爲めにアンチモニー砒素若鉛等の不純物を析離せしむるの虞あるを以て此等不純物少なき時に限り高き電流密度を使用し得るものとす今キリアニ氏の經驗によるに前記第一種の銅に於ては其密度〇・二乃至〇・三アムペヤを越ゆべからざるも第三及第四種に於ては一・八乃至一・五アムペヤを使用することを得ると云へり此後者の如き強電流を使用せば必ず其電解液を攪拌するか或は電解液を循環せしめ銅イランをして常に陰極周圍に豊富ならしむべし

槽の電壓は電流密度の影響を受くるや勿論たり今電流密度を大にし其電壓

シワ
プ
及
バ
ク
ム
氏
の
研
究

を高からざらしめんと欲せば槽内抵抗を減ずべし是を以て通常電解液には硫酸を加へて其導度を増大するも硫酸の量過剰なるときは硫酸銅は陽極にて結晶すべし去れば硫酸の量を二ノルマルに保ち尙一層其槽の抵抗を減ぜんと欲せば槽の温度を高むるより他に方便なきなり然れども温度を高むれば液中に第一酸化銅を生ずるを以て爲めに酸性度を減ずべし而して其温度昂昇の爲め酸性の減少する程度は左の實驗によりて其大要を知ることを得べしシワツプ及びバウム兩氏は結晶硫酸銅一六%と硫酸九%を含有せる液を電解液とし純銅を陽極とし電流密度を二アムペヤとし種々の温度にて三アムペヤ時の電流量を通じ以て陽極の減量と陰極の増量を比較し且つ其電壓を測定せしに其結果左の如し

| 温度 | 陽極減量 | 陰極増量 | 差 | 異 |
|-----|---------|--------|--------|-------------------------------|
| 二〇度 | 三、五一八〇瓦 | 三、四八四瓦 | 〇、〇三四瓦 | 一センチメートル距離に於ける電壓の差 〇、二五ボルト |
| 五〇 | 三、六三六一 | 三、五五三七 | 〇、〇八二四 | 〇、一三四 |
| 七〇 | 三、六五九四 | 三、四六七二 | 〇、一九二二 | 〇、〇九八 |

九〇 三、七九三六 三、三九七四 〇、三九六二 〇、〇七八

即ち温度高ければ銅の溶解大なること明なり従つて硫酸は



の作用により吸収せらるゝが故に此濃度を常に一樣に保持せんと欲せば多数の槽を直列に接続し其液を各槽に循環せしめ其内或一槽に不溶性の陽極例へば鉛を使用すべし然るときは



の變化により過剰の銅を析離し硫酸を再生すべし斯くの如き特別槽を名けて酸性復舊槽と云ふ此槽の電圧は少なくとも二五ボルトにして電解液の温度を高め節約したる電圧の一部は之れが爲めに失ふものにして温度高ければ其復舊槽數増加するが故に結局温度を高むるは餘り利益にあらざるなり去れば普通使用せる液の温度は四〇度乃至六〇度なりとす

電解槽に於ける銅の濃度及酸類の濃度は斯くの如くして一定に保持するとを得れども不純物の増加は之を除去するの法なし去れば電解槽は時々此等

酸性復舊槽

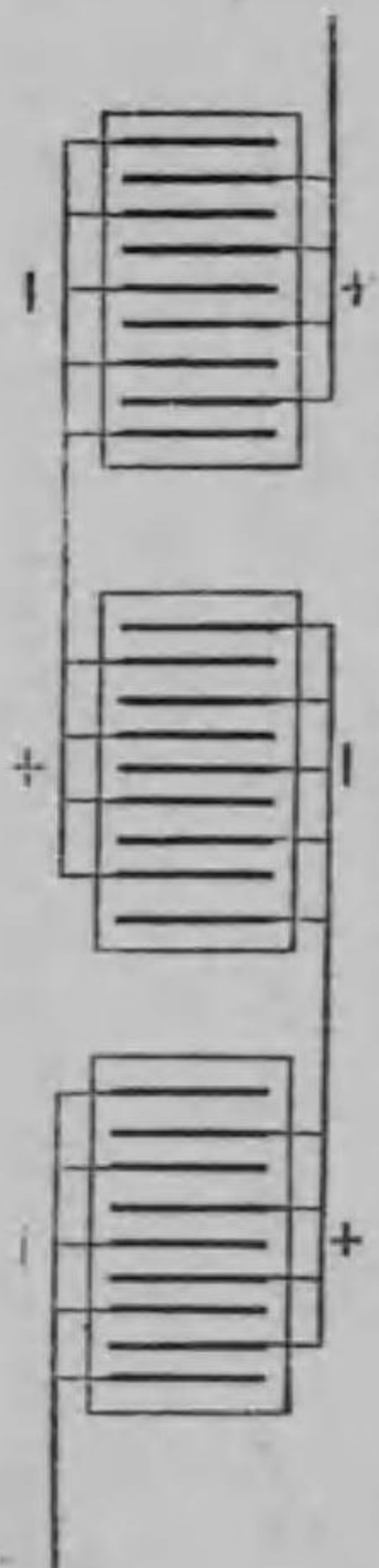
電解槽

不純物を除去するが爲めに新しき液を以て之を容れ換へざるべからず其度數は全く陽極の純度によりて異なるものにして不純なれば其交換度數も亦多しとす

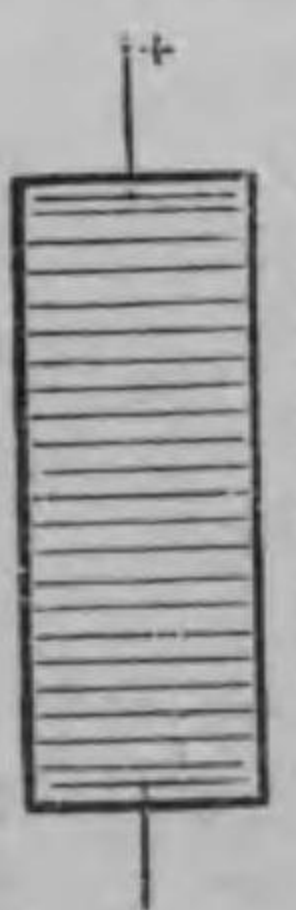
以上陳ぶる所により吾人は銅の電解精鍊を行ふ原理の大要を知ることを得たり故に之より其作業方法を陳べんとす

電解槽の構造に二種あり其一は併列接続法にして一槽内に多數の陽極と陰極を併列し此槽の多くを直列に接続せるなり故に此方法に於ては強き電流を使用することを得るものにして第百三十五圖に示すが如し其二是直列接

第百三十五圖



第百三十六圖



續法にして一槽内にある凡ての電極をして雙極作用をなさしめ其兩端にある電極のみを電流回路に接続せしむ去れば槽内各極により隔てられたる液

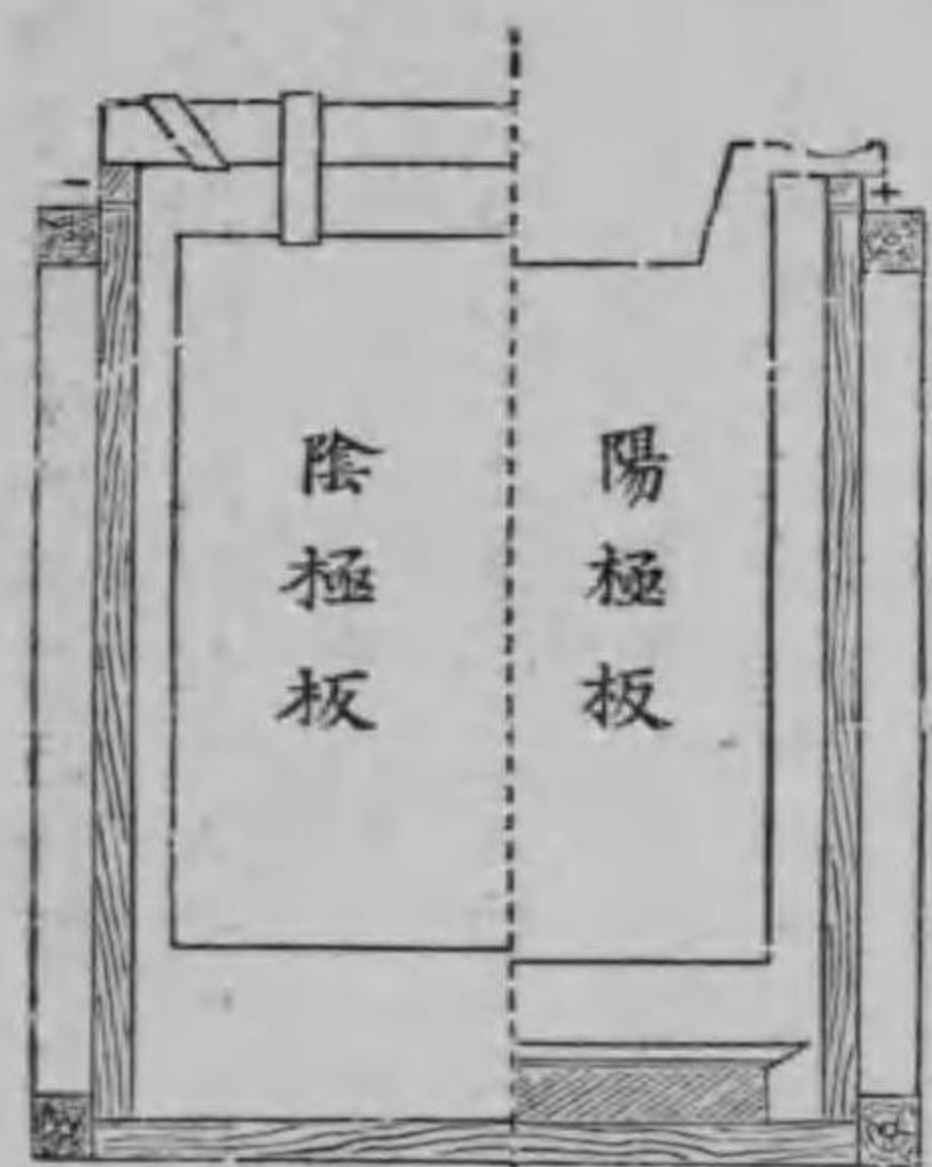
は相互交通することなし第百三十六圖は即ち此槽の接續法を示せるものなり而して此各槽には強き電壓を使用することを得るも其電流は僅少なるものなり故に此法に於ては斯くの如き槽を多數併列に接續せらるゝものにして其槽數は兩者共に通常百有餘槽に達す

併列接續法

併列接續法 槽は木製の角箱にして内部に鉛板を張り計りたり其槽の長さ側壁の上部には鉛より能く絶縁せられて銅の導線を有すること第百三十七圖に示すが如し此導線の一方は陽極に接續し他方は陰極に接續す槽側壁頭

上には此電氣誘導線と直角に木棒を横へあり之は陰極板を釣り下ぐるの用に供する者にして銅の薄片を以て之に捲き付け陰極導線に接續す此各陰極板に挟まれて陽極あり鍍銅板にして其一部の突出物が直ちに陽極導線に鈎して電氣を傳ふると同時に自

第百三十七圖



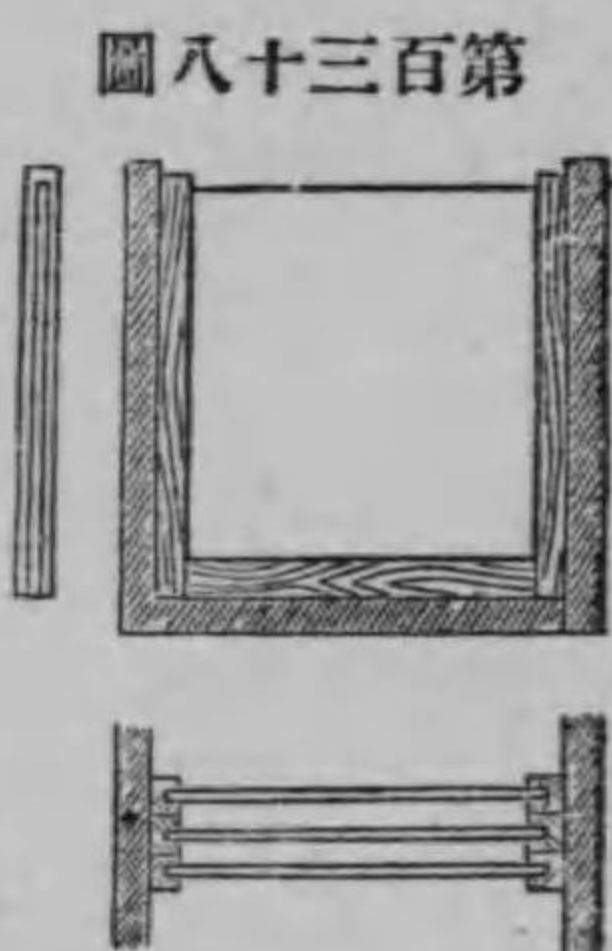
身懸垂す此陽極は二五乃至七七ミリメートル厚き板にして其面積二分の一平方メートルに達し陰極は同大の薄き純銅より成る大なる槽にありては陽極二十枚と陰極二十一枚より成る者にして其通過電流の強さは密度一八アムペヤなる時實に三六〇〇アムペヤに達す陰陽兩極の距離は通常四乃至五センチメートルにして其温度五〇度なる時其電壓は僅に〇三ボルトなり其電流作業能率は通常能く九五%に達するものにして其損失に歸するものは副變化によりて起るものにあらずして短絡によりて起るものなり此計算によれば一噸の純銅を得るに要する電力は凡三〇〇キロワット時を要し一日の製産高一噸なる工場にありては僅に一二五キロワットの發電機を以て足れりとす其電壓は槽數により異なるものにして百個を使用せる時は約三三ボルトにて可なり

此各槽の据付には地面との絶縁を完全にすると必要なり之が爲め通常厚き硝子板又は釉薬を施せる煉瓦或は又油槽を以て槽を支ふるなり而して電解液の循環を行ふには各槽を梯狀に据付け段々を作り重力によりて高さより

低きに向ひ流れしむ故に電解液貯藏槽二個を設け一は高く据へ付けて蒸汽蛇管を之に通じ適當の溫度になれる者を電解槽中に流入せしめ他の貯藏槽は低く据付け電解槽より流出する者を集め之より所要に應じポンプを以て最高層の貯藏槽に歸らしむるか或は其内部に含有する不純物を除去する爲めに精製室に送らしむ蓋し精製室なるものは不純なる電解液を蒸發結晶せしめ得たる純粹なる丹礬を以て再び純粹なる電解液を作る所なりとす液の循環速度は電流密度により異なる者にして其密度一平方メートルに付一〇〇アマペヤなる時は一時間一三、五リートルを循環せしむべく又其密度四〇〇アマペヤなる時は二七リートルを循環せしむべし而して電解液は電解の進行と共に不純物を増すものなれば凡三乃至四週毎に其全電解液を交換する者にして之と同時に電極をも新にすべし

直列接続法

直列接続法 此槽は普通石版石を以て作られ其電極は木の枠によりて挟まれて側壁に密着し之によりて一槽内を數百室に區分すると第百三十八圖に示すが如し此各併列せる室の兩端室には特別の電極を有す陽極は精鍊すべ



き銅より成り陰極は鉛板より成る其中間に位すべき電極は即ち仕切壁にして同じく精鍊を受くべき銅板より成る故に此銅板は一面陽極となり他面は陰極となりて雙極作用をなすなり此陰極作用をなすべき面は析離し來る所の銅と密着せ

第百三十八圖

ざる爲め其四周に石炭テールを塗りて黒鉛を全面に塗附す此槽に於ては各電極間の距離甚だ小にして足るが故に併列式に比すれば所要の電位甚だ少なく攝氏四五十度の溫度に於ては僅に〇、一三ボルトなりとす故に普通雙極百三十枚を使用するも其各槽に於ける電位落差は僅に一七ボルトにして其通常使用せらるゝ電流密度は一、九アマペヤなり此槽の電流作業能率は短絡により損失する所多きを以て前者に比すれば甚だ悪きも尙能く九〇%に達す従つて一噸の純銅を製造するに要する電力は前者の約六乃至七割にて足り同一量の作業をなすに要する電力は少なり又工場面積も小にして足り電解液量も僅にして足ると雖ども直列式にありては其使用液量少なきが故に

各局部間濃度の差異速に起り且つ不純物の量を増加する割合大なるが故に液の循環を速にし且つ液の交換を屢せざるべからず其他中間の電極は其陽極作用をなす表面の溶解を一樣ならしむる爲め其鑄造を受けたる後は之をロールに掛け且つ之を槌打せざるべからず若し此手数を省略せば不平均なる溶解を起し其速に溶解せる部分は折角析離せしめたる銅を再び溶解せしむるの虞あるなり殊に直列式の不便は其一面のみ使用せらる者なれば陽板は併列式の場合の如く厚く鑄造するとを得ず通常五乃至七ミリメートルにして二週間毎に取り替ゆるの必要あるべし従つて此等不便に對する勞力は少からざる者にして其作業費用は敢て兩者間に差異なきのみならず或は却つて直列式を以て不廉なりと云ふに至れり去れば此法に於ては陰板製造費を節し接續點を省き得るの便あるも廣く使用せられずして僅に米國 ボルチモア 及び ニコールン 會社並びに本邦に於て日光製煉所に於て使用せらるゝのみなりと云ふ

今電解精鍊によりて得たる銅を分析するに左の如し

| | 第一種 | 第二種 | 第三種 |
|--------|---------|--------|--------|
| 銅 | 九九、九九三七 | 九九、九五 | 九九、九六 |
| 砒素 | — | 〇、〇〇一二 | 〇、〇〇〇九 |
| アンチモニー | 〇、〇〇〇八 | 〇、〇〇三三 | 〇、〇〇二三 |
| 銀 | 〇、〇〇〇四 | 〇、〇〇〇三 | 〇、〇〇〇一 |

而して其陽極渣滓の成分は左の如し

| | 第一種 | 第二種 | 第三種 | 第四種 |
|--------|--------|--------|-------|-------|
| 銅 | 一一、〇一 | 一三、八二 | 四一、〇〇 | 一八、〇 |
| 銀 | 五三、八九四 | 五五、一五〇 | 二一、〇〇 | 四五、〇〇 |
| 金 | 〇、二九六 | 〇、一九八 | 〇、〇五 | 〇、一一四 |
| 鉛 | 〇、九一 | 二、〇七〇 | | |
| 蒼鉛 | 三、九三 | 〇、三四〇 | | |
| アンチモニー | 六、二五〇 | 二、四四 | | |
| 砒素 | 二、一〇七 | 一、〇九〇 | | |

| | | |
|--------|-------|--------|
| セレンニウム | 〇、三九四 | 〇、七一八 |
| テルリウム | 一、一七四 | 〇、八九二 |
| 硫酸根 | 五、二六八 | 一〇、六八〇 |
| 水 | 二、三六五 | 二、六〇四 |
| 鐵 | — | 〇、八〇〇 |

此表中第三及第四種の試料は同一鑛石より來り其電解方法も全く同一法によれりと雖も其中間作業を異にせるが故に斯る差異を生ぜるなり即第三種の試料はコンパーターより得たるものを直ちに使用し第四種の試料はコンパーターより出て來りしものを更に酸化的熔融に處し之れにボーリングなる操作を施したるものなり故に其の陽極の成分及物理的性質一様となり溶解も不平均を來さざりし爲め銅量少なきなり此の渣滓を作らしむるときは電流密度は可成高きものを用ゐたり

此渣滓より金銀を分離せしめんには之を硫酸(四倍に稀釋したるもの)にて煮

陽極渣滓の處理法

沸して銅、砒素、蒼鉛及びアンチモニーを溶解し其不溶分には更に密陀僧を加へて試金術の方法により鉛、蒼鉛及アンチモニーを去るなり此時殘留せる貴金屬は尙セレンニウム及びテルリウムを含有するを以て熔融せる硝石を以て酸化し去るべし蓋しセレンニウムの酸化物は硝子に赤色を與へ鐵綠色の反對色なるが故に此渣滓は鐵の色を消すに使用せらる

第二節 不溶性電極を使用して銅溶液より銅を

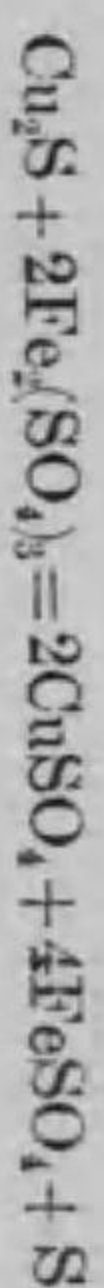
採取するに就ての種々の主唱

手功を加へたる鑛石或は銅冶金の半製品を陽極として之より銅を採取する方法遂に不成功に畢りしを以て其後之を溶解し之より銅を採取せんとする諸種の方法は多くの技術家によりて唱道せられたり今其主なるもの二三を記し以て讀者の参考に資せんとす

第一、ジーメン及ハルスケ會社の方法

此方法の原理は銅の鑛石を粉碎し之を適度に焼き其含有せる鐵分を酸化せしめ之を強き酸性の第二硫酸鐵の溶液に溶解せしむ然るときは

ジーメン、ハルスケの方法



なる反応により硫酸銅を生ずるを以て之を濾過し其溶液を電解に處するなり之に使用する電解槽は木製の箱にして鉛板を以て之を張り詰め電極を水平に上下に挿入す上方の極は陰極にして鉛板より成り下方即ち槽底に横はるものは陽極にして炭素板を使用す而して陰陽兩極間に其渣滓の混同を拒ぐが爲め麻布を以て之を隔つるなり此電解に於ては陰極に於て銅を析出し陽極に於て酸素を放散す然れども其酸素は泡出するとなくして鐵鹽類を酸化す従つて酸素の過剰電壓を來すとなく爲に凡〇七ボルトの電壓を節することを得又複製せられたる第二硫酸鐵は銅を採取したるの後再び焼成したる鑛石を溶解するに使用せらるゝものなれば溶劑は循環使用することを得るなり

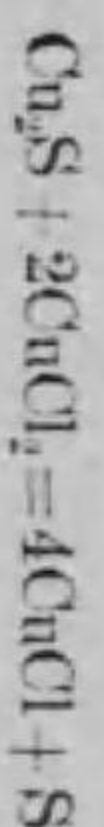
此方法は實に巧妙なるものにして小仕掛には能く其効果を著はし理論上一點の批評を下すべき餘地なしと雖も之を大仕掛に行ふには種々の困難を來すものなり即ち第一鑛石を酸化焼成するに當り希望通り鐵のみを酸化して

ヘフネル
氏の方法

銅を其儘に残すと難く銅は酸化して溶劑中の硫酸を吸収し鐵をして鹽基性硫酸鐵となり沈澱せしむ第二溶解及濾過は長時間を要して到底工業的たらざる事第三溶液を電解するに當り其濃度を異にするを以て其電流密度を一定せしむること能はず若し電流を常に同じ強さに保持するとき其陰極に於て水素を發生すると同時に陽極にても酸素を發生し陽極は漸次破損するのみならず槽の電壓は爲めに上騰するを以て此法も亦遂に不成功に畢りたり

第二、ヘフネル氏の方法

此方法の原理はジーマンス及ハルスケ氏の方法と同じく鑛石を一部酸化し其内に含有せらるゝ第一硫化銅を溶解せしむるに第二鹽化銅を含める食鹽水を以てするにあるなり其反應次の如し



第一鹽化銅は不溶性の者なれども此溶劑中には多量に食鹽を有するを以て複鹽を生じて溶解すべし之に石灰水を投ずれば銅以外の金屬は沈澱するを

以て之を濾過し其液を電解に處す之に使用せらるゝ電解槽は隔膜を以て陰陽兩極を分ちたる者にして電解液は先づ數多の陰極室を通過し大部分の銅を析出せしめたる後陽極室に循環せしむ然る時は尙幾分殘留せる第一鹽化銅は更に陽極室にて酸化せられて第二鹽化銅となり溶劑を複製せしむ從つて陽極に於て發生する鹽素の過剩電壓を減却するとを得且つ陰極室に於ける銅は一原子價を以て存在するが故にジーマンス及ハルスケ氏の方法よりも電力を要すること遙に少なくして足るなり去れば此方法も理論上甚だ面白きものなれども之を實行するに當りては前者と同一の困難あるを免れざるなり

第三節 銀の電解精鍊

種々の冶金術に於て得たる粗製銀及び銅の電解に於て陽極渣滓として得たる合金性の粗製銀より銀を精鍊するの法は當時専ら電解法によりて行はれ舊來の方法は全く之れが爲めに壓倒せらるゝに至れり之れ舊來の方法にありては一に酸類の力に依りて純銀鹽類を生ずるものなりと雖ども電解法に

於ては此酸を要せず且つ其製品は鹽類にあらずして金屬銀を直に製出し得ればなり

其電解液は可成的廉價にして能く電氣を傳達し併も陽極に於て不可溶性の沈澱を生ぜざるものを採用せざるべからざるが故に通常硝酸銀液を使用す此液より電解により析出する所の銀は針狀結晶をなして陰極に附着するが故に陰陽兩極間に架橋状態をなし爲めに往々電路の短絡を來すことあり是を以て此電解槽には常に陰極表面に附着する結晶を機械的脱落せしむる方法を講ぜざるべからず從つて剝落せる針狀結晶と槽底に沈滯すべき陽極渣滓とを混合せしめざる爲め陰陽兩極室は隔膜を以て相互に隔離せしむるか或は陽極を硫酸紙にて包繞し其渣滓を槽底に脱落せしむべからず陽極の成分は銀を主成分とすれども尙他に多少の金、白金、銅を含有す此内金及白金は渣滓となりて溶解せざるも銅は硝酸銅となりて溶液中に來るなり故に此溶液より銀及銅を分つには其分解電位の差に因るものにして其各分解電位は次の如し

銀のノルマル硝酸銀に對する電位

頁〇、七七一ボルト

銅のノルマル硝酸銅に對する電位

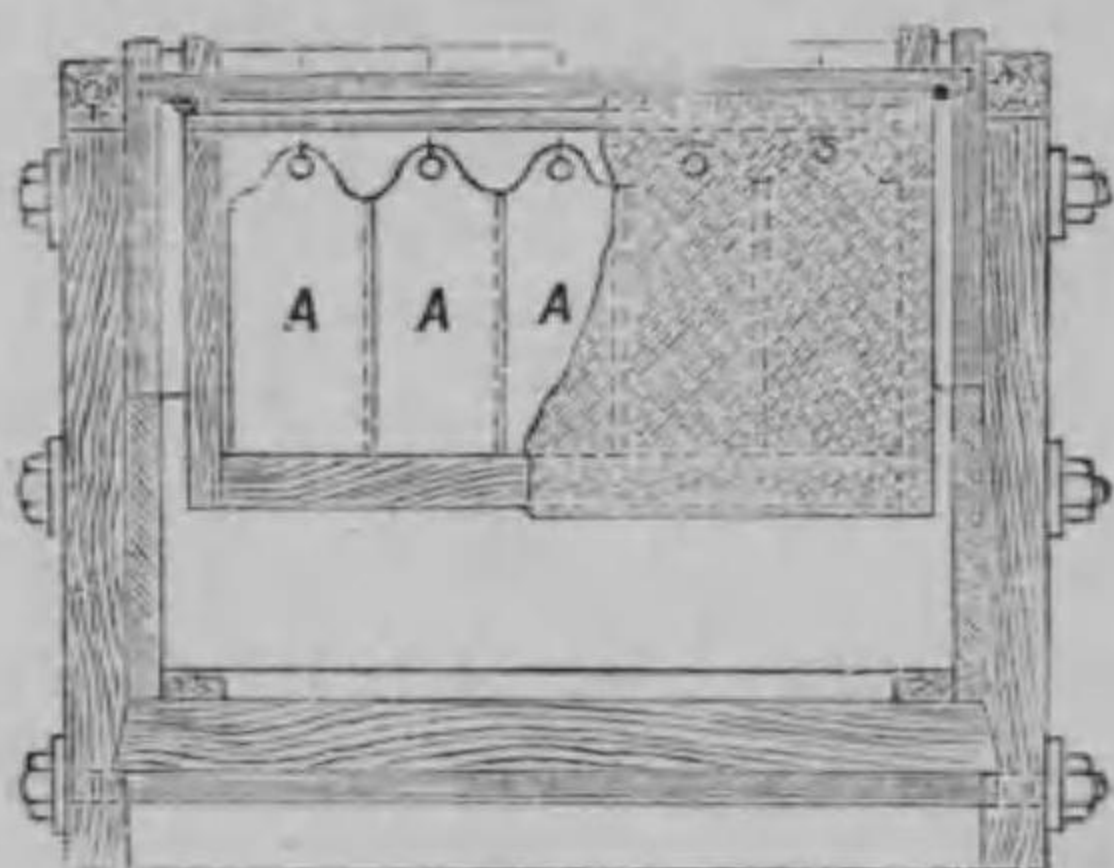
頁〇、三〇八ボルト

即ち銅は銀より凡〇、四六ボルト高電位を有するが故に液中に銅の量餘程増加する迄は能く銀のみを析離せしむることを得るなり

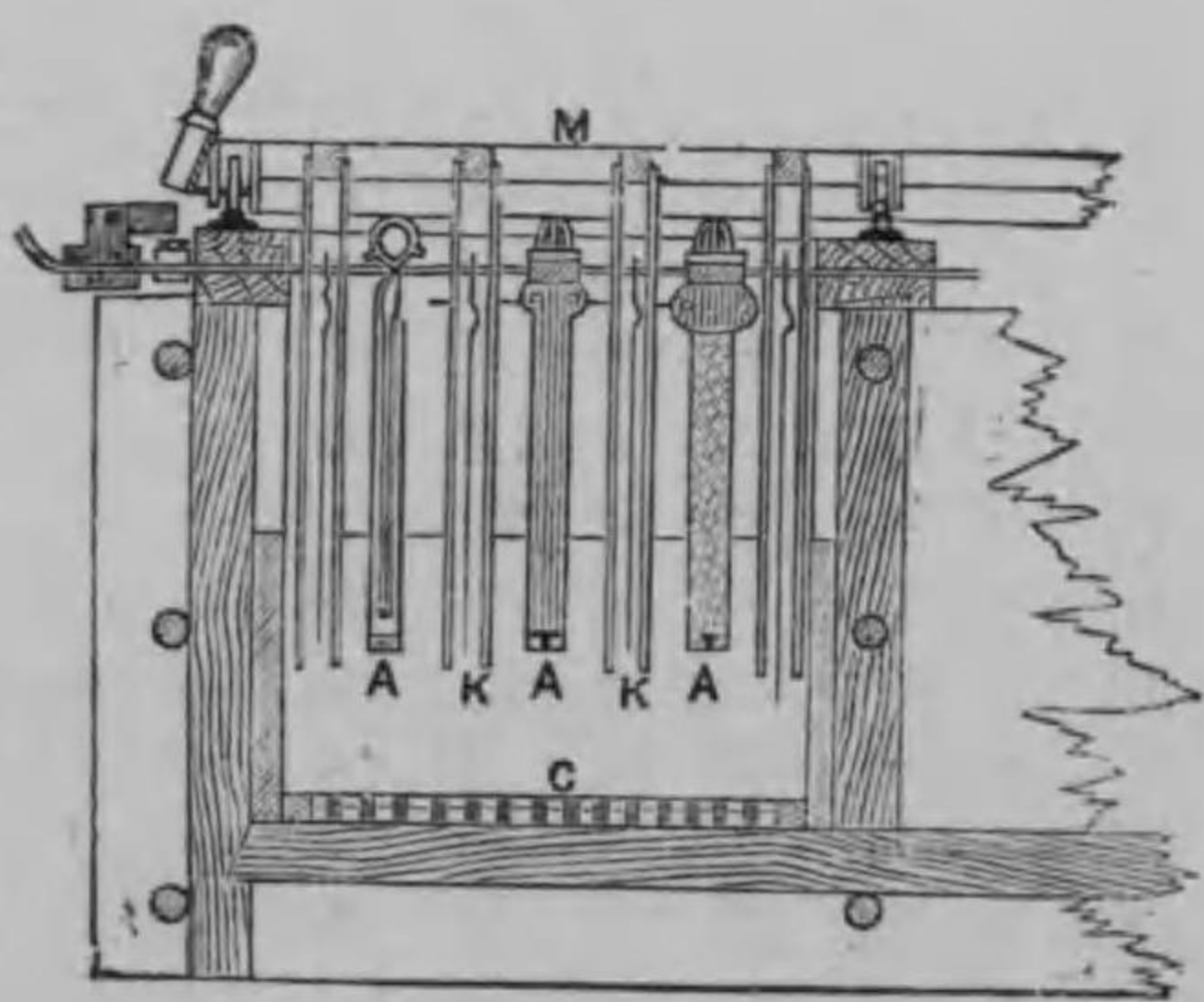
モエビエ
ス氏の銀
精鍊槽

此原理を基礎として構成せられたるモエビエス氏の銀精鍊槽は當時獨國フランクフルト、アム、マイン市金銀精鍊所及び同國ハムブルグ市の北獨精鍊所に於て使用せらる其構造第百三十九及第百四十圖に示すが如し此槽は長き木製の箱にして内部に石炭テールを塗り數多の仕切壁を以て數室に分割せり斯く分割せられたる各室は恰も銅の精鍊の場合に於ける併列式の如く槽の長側壁の頭上に電氣導線を設け之より直角に數本の分岐線を槽上に横へて陽極若しくは陰極を懸垂し兼て電氣を誘導せしむ去れば此各室は直列接續法を取れるなりKは陰極を示せる者にしてAは陽極なりMを結晶破砕器とす陽極は厚さ一センチメートルの銀板にして普通九五%の銀を含有し木製の枠に帆布綿製の透膜を張りたる者を以て包圍せらる陰極は其結晶を剥

第百三十九圖



第百四十四圖



落せしめ易き爲め其表面に塗油せる溝き銀板を用ゆ剝落せし銀の結晶は木製の篩の上集合するを以て日々之を取出すなり結晶破砕器は前進後退運動をなすものにして其軸に懸垂せる棒を陰極の表裏面に接近して運動せしむるなり

此電解液は〇、五乃至一、〇%の銀と〇、一乃至一、〇%の硝酸を含有せる者にし

て陰極電流密度は二、五アムペヤを適度とす其電壓通常一、五ボルトなり電解進行せば銅は電解液中に集中すと雖ども銅量五%に達する迄は躊躇することなく電解を持続せしむることを得べし然れども通常は時々純粹なる硝酸銀液を注加して液中に於ける銀の量を増加せしめ其銅量をして銀量より増加せしめざる様にす今假りに電解液の當初の成分は一%の銀を含めりとせん此液を以て電解を創始し陽極に於て溶解せる銅量

$$\frac{31.8}{107.9} = 0.295\%$$

の割合を以て液中に存在するに至れば銀は液中に皆無となるべきの理なり去れば液中の銀の量を常に同一ならしめんには屢硝酸銀を追加せざるべからざるも陰極變化は斯くの如く理論的ならざるが故に前記計算の示すが如く急に全く銀を有せざる液とならざるなり而して銅の溶解は遊離硝酸を消費するものなるが故に銅量の液中に増加すると共に硝酸も亦時々補充せざるべからず

此精鍊によりて得たる陽極渣滓は尙金、銀、白金を含有せり故に之を硝酸にて

煮沸するときは銀のみを溶解し金及白金を得べし之を熔融し電氣精鍊法によりて金を白金より分離せしむるものとす

第四節 金の電解精鍊

金の電解精鍊には二法あり一はウツォールウキル氏の法にして鹽化金の溶液を電解に處し他は青化金の複鹽を電解質となすものにして所謂サイヤナイド法之なり

第一法、ウツォールウキル氏方法

不純なる金も亦電解精鍊法によりて精製し得べきものにして其原料として來る所の者は通常銀、鉛、白金、パラヂウム、イリヂウム、ロヂウム、ルテニウム等の不純物を含有せり此等の不純物より金を精製せんが爲めにウツォールウキル氏は一リートルの液中に鹽化金三〇瓦と比重一、一九の硫酸三〇瓦を含める溶液を作りて電解液となせり其陽極は六〇平方センチメートル厚さ四乃至五ミリメートルの不純なる金板を使用し陰極には純金の薄葉を使用して攝氏七〇度に於て電流密度一〇アムペヤを以て電解せり其槽は磁製の小器

ウツォール
ウキル氏
金精鍊法

金の精錬
に於ける
不純物の
行爲

にして一〇乃至三〇リットルの容量を有し之を二重浴となし湯煎法によりて所要の温度を保持するなり此電解に於ける不純物の行爲は次の如し銀は鹽化銀となりて渣滓を作り一部は器底に沈降するも一部は陽極に附着すべし従つて陽極の電氣抵抗を増加するが故に陽極原料中五%以上の銀を含むものは此法によりて処理し難きなり鉛は鹽化鉛となりて液中に溶解するも其分解電壓金に比し甚だ高きが故に金と共に析離することなし然れども液中に多量に集中せしむるは宜しからざるが故に時々槽中に硫酸を滴下して硫酸鉛として沈降せしむイリジウム、ローヂウム及ルテニウムは陽極渣滓となりて沈降するも白金及パラヂウムは液中に溶解せる儘存在す此二者中多きは白金にして金の二倍量に達する迄は析離することなし而して此等金屬の液中に來るは液中に於ける金の減少を意味するものなれば電解進行せば時々適當量の鹽化金を注加し可成白金量をして金量の二倍に達せしめざる様注意すべし此注意を怠らざれば液中に於ける白金量六〇瓦に達する迄は電解を持續することを得るなりパラヂウムは通常其量甚だ微なるも一

リットル液中五瓦に達すれば最早電解を中止すべきものとす去れば白金若しくはパラヂウムの最大限に達したる液は槽より抜き出し亞硫酸を以て金を還元し次に鹽化アムモニヤによりて白金鹽を結晶せしめ殘液を蒸發して縮少し之にアムモニヤを加へてパラヂウムを沈降し再び之を多量のアムモニヤに溶解し鹽酸を以て $PdNH_4Cl_2$ を沈降せしむ

此電解に要する電壓は凡一ボルトにして其電解液は徐々に攪拌するを宜しとす精製せられたる金は純粹なるものにして一〇〇〇分中凡九九八乃至一〇〇〇に達す

電解槽底篩下に集合せし陽極渣滓は鹽化銀、硫酸鉛、ローヂウム、イリジウム、ルテニウム及び粉狀金より成るものにして之を處理するには炭酸アルカリにて融解せば鉛は炭酸鉛となるべく之を硝酸にて處理せば硝酸鉛となりて溶解す故に之を濾過し其殘留物を熔融して鹽化銀を傾瀉法によりて分ち殘留せる金及白金族の金屬より再び電解法によりて金を分離せしむるなり

第二法、青化金液の電解採金法

青化金液
の電解採
金法

金を青化金に變じ其青化加里との複鹽を溶液にし之より電解により金を析離採取するの法は當時南部阿非利加北部亞米利加及び西部澳大利に於て僅少の自然金を含める鑛石より其金を採取するに廣く應用せらるゝものにして其金の含量は通常一噸の鑛石中一〇乃至二〇瓦の者にも能く此法により採取し得る者とす斯る貧鑛より其金を採取するには先づ汞和法を應用し其汞和法の力及ばざるに至り初めて此青化法を使用するものにして先づ金鑛を粉碎し水を加へて淡き泥狀となし汞和銅板の僅に傾斜せる者の上を流れしむ然るときは其含有金量の約二分の一は汞和銅板上に吸收せらるべしと雖ども多量泥土中に廣く散布せる金は到底悉く此汞和銅板に觸るゝこと能はざるが故に凡そ二分の一は吸收せられずして去るなり故に此銅板より流れ落つる泥土は水簸法によりて之を三種に區分してコンセントレート、テロリング及びブスライムとなし此三種各別々に處理するなり

コンセントレートと稱するものは全鑛石量の凡そ一割を占めテロリングは其五割を占む此兩者は各〇・一乃至〇・〇五%の青化加里の液を以て凡そ五乃

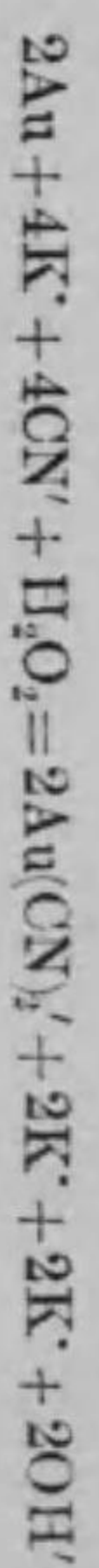
の青化加里
遊離す
に及ばず
反應

至七日間浸漬しスライムは〇・〇一%の青化加里液を以て凡そ五乃至八時間浸漬するときは其含有せる金は悉く溶解して青化金となるべし故に此を傾瀉法若しくは濾過法によりて分離し其清澄の液を電解せしむ

抑も遊離せる金と青化加里の間に起る反應は空氣中酸素の酸化作用に負ふ所甚だ多しポートルンデル氏研究の結果によれば其反應は



にして水の存在せる所にて金屬の酸化せらるゝ常則に従ひ過酸化水素を生ず此過酸化水素は又金に對する青化加里の作用を助くるものにして

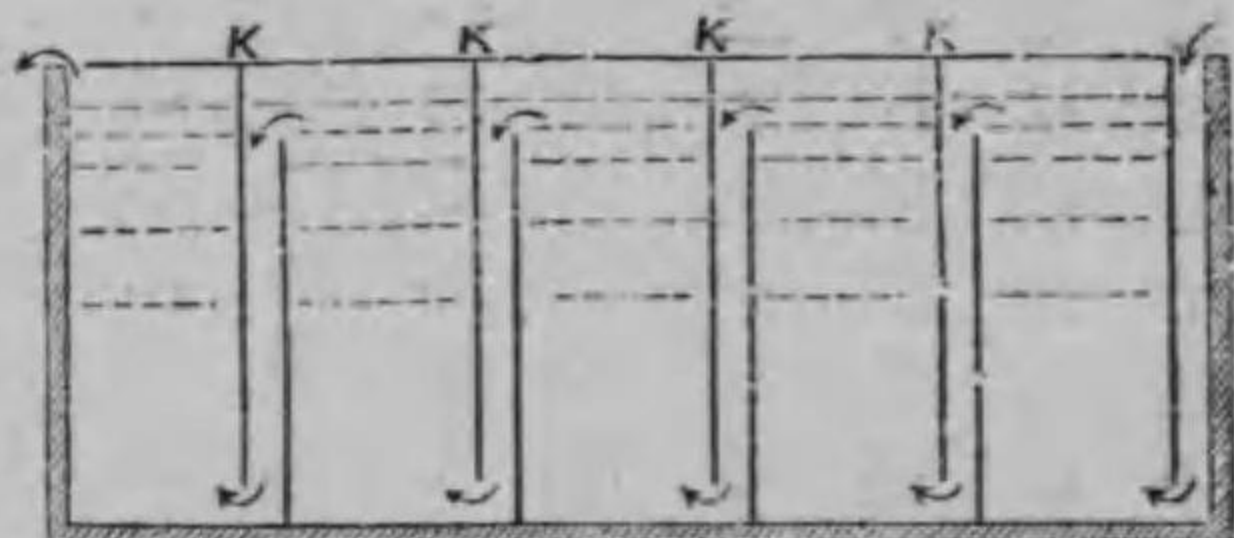


の反應により金は複鹽を作りて溶解すると同時に液はアルカリ性になるなり故に青化加里を以て金を溶解せしむるには鑛石及び液中に能く空氣を疏通せしむべし之れ其溶解作用を神速ならしむるのみならず金鑛中に常に共存する硫化鐵鑛も永く液中に浸漬せば徐々に酸化作用を受けて硫酸鐵となりブルシヤン青を作り青化加里を消費するの虞あるが故に神速なる溶解は

青化加里の損耗を少からしむるの利あり故に時としては特に青化加里溶液中にニトロ、ペンゾール又は赤色血濁鹽の如き酸化剤を加へて其作用を加速せしむ特に鑛石中テルリウムと化合せる金ある時は青化臭素を加へて速に分解せしむる必要あるなり斯くの如く金を浸漬溶解せしめ得たる液は非常に稀薄なる者にして一噸の鑛石より〇・一立方メートルの液を得其内僅に一〇乃至一二五瓦の金を含有す故に之を電解するには僅かなる電流密度を使用するものにして一平方メートルに對し僅に〇・三乃至〇・五アマペヤに過ぎず此電解により液中含有金量の凡そ八〇%を析離せしめたる時は電解を中止し更に青化加里を加へて再び鑛石の溶解に供せしむ

此電解に使用せらるる槽は鐵製長方形の長さ箱にして二重の仕切壁を以て數多の室に分てり此二重の仕切壁は第四百一圖に示すが如く一は槽底に密着し他は其内に空間を存す電解液は第一室に於て下部より入りて上昇し第一仕切壁を越へて第二室の下部に入り又上昇して第二仕切壁を越へて第三室の下部に入る斯くの如く順次に後繼室に入りて廿四時間に於て此槽を

第四百一圖



通過し貯藏槽に集まるなり槽底に密着せざる仕切壁 K は液の表面に出づるものにして此上縁に電気誘導線を横へ陰陽共に併列して此兩導線に懸垂せらる此陽極材料はジーマンス及ハルスケ式に於ては鐵板を使用すと雖ども鐵板を陽極として使用せば液中ブルシャン青を作るの不便あるを以て米國にてはエツチソン氏の黒鉛板又は過酸化鉛板を使用せり陰板は何れにせよ鉛板を使用す此電解に要する電圧は一七五乃至二ボルトなり凡そ一ヶ月に一回位陰極を交換し之を熔融して普通の方法により鉛と分離せしめば約八五乃至九〇%の金を含めるものを得べし其不純物は銀及鉛にして更に之を電解精鍊法にかくれば純粹なる金を得るなり

第五節 錫の電解精鍊

錫の電気冶金中工業上必要なるは葉鐵屑中に含有せる錫を電解法によりて

採取するにありとす元來葉鐵は二乃至三%の錫を含有せる者にして其の使用高甚だ多く従つて其廢棄せらるゝ者も亦甚だ多し之れが爲め共に廢棄せらるゝ錫の量も亦多し故に此廢棄せられたる葉鐵より其價比較的高直なる錫を分離せしめて之を採取するの術は實に化學の原則たる廢物利用に適合せるものなり此作業は葉鐵屑を陽極とし苛性曹達液を電解する者にして錫は陽極より溶解してイオンとなり更に陰極に於て析離するも鐵は此電解液中にては不活状態にあるが故に溶解することなし

此方法の化學變化に就きては未だ明瞭ならずと雖ども既に本編第二章に於て陳べたるが如く錫はアルカリ液に對し其原子價四なるが故に電解液中に來る錫は Na_2SnO_3 なる形狀をとる者ならん去れば此液中に於ける錫イオンの存在量は僅少なるものなりと雖ども苛性曹達液中に於ける水素イオンの量に比すれば其量遙に多し従つて電流を通じ陽極に於て溶解せる錫の量稍増加し來れば此者は再び陰極に析離し始むべし斯く析離したる錫は普通結晶性の者にして往々海綿狀に傾き易きも其温度高きときは稍固着性の附着物

を得べし而して陽極の葉鐵は電解の當初純粹なる錫を容易に溶解すと雖ども次第に溶解し盡して其鐵の表面と接近せる所の者にありては或は鐵と合金せるか或は之と一種の化合物を作れるが故に其溶解容易ならず従つて鐵も鐵酸となりて溶解し陰極に析離し始む然る時は電壓は高まりて遂に陽極より酸素を發生するに至るなり其他葉鐵屑には常に鑢付作業を施せるが故に鉛も亦液中に鉛酸として入り來り鐵と同じく陰極に析離するを以て葉鐵より採取したる錫には常に鐵及鉛の不純物あるを免れざるべし

此電解に使用する槽は鐵製の箱にして容器として使用せらるゝ上に又陰極として使用せらるゝなり陽極には容器と同形にして凡そ其容量五分の三に相當せる鐵網製の籠を用ゆるものにして此内に葉鐵屑を盛るなり電解液は一〇%の苛性曹達液にして之れを七〇度の温度に熱し電解す其電壓は一、五ボルトなり電流通過の當初には陰極に於て水素を發生し陽極に於て錫を溶解するも遂には水素の發生減少して殆んど錫のみを析離す此電解液は循環法によりて徐々に攪拌すべく決して壓搾空氣を吹込みて攪拌せしむべから

ず之れ空氣を吹き込むときは次第に炭酸曹達を生じ爲めに錫酸は結晶沈殿せしむればなり加之流通循環法によりて電解液を攪拌する時は其液は貯藏槽内にて之を温め循環せしむるを得るを以て槽の構造單簡なるのみならず蒸發して失はれたる水分並に苛性曹達の損分は此處にて補充添加するを得るなり斯く循環作用をなしたる液も亦空氣中より炭酸瓦斯を吸収して何時しか炭酸鹽を増加し來るを以て時々貯藏槽には炭酸瓦斯を吹き込み苛性曹達を炭酸化せしめ其中に溶解せし錫を酸化錫として採收し其濾過液に生石灰を加へて再び之を苛性液になし其上澄液を分ち去り再び電解液として使用する

陰極に於て析離せし錫の形狀は多くは海綿狀なるを以て之を機械的に陰極より分離せしめ壓迫固結せしたる後之を熔融せしむ此錫は通常鉛の不純物を含有せる者にして其外に亦陽極渣滓として脱落せし鐵を含有せり其成分は次の如し

第一

第二

| | | |
|---|-------|-------|
| 鉛 | 二、三七 | 一、〇九 |
| 銅 | 〇、〇九 | 〇、〇五 |
| 鐵 | 二、一七 | 〇、一二 |
| 錫 | 九五、四七 | 九八、七四 |

第一種の如き不純物は普通の冶金法によりて骸炭及び熔滓を作る原料を加へて不純物を熔滓として除去する必要あれども第二種の如きは種々の錫化合物を作る原料として直ちに使用することを得るなり此法は獨人ゴールド、シュット氏の發見にして獨國エツセン市にて盛に作業せられ同所のみにも一ヶ年一萬五千噸の葉鐵を作業せりと云ふ

第六節 鉛の電解精鍊

鑛石より鉛を電解法により採取するの法は未だ經濟的成功を見ず然れども普通冶金法により得たる鉛は常に多少蒼鉛の不純物を有して之を分離せしむること困難なるを以て通常其儘使用せられ敢て大害を認めざるも其原料を製造するの原料としては些少の蒼鉛も其色澤を害するを以て之を除去せ

ざるべからず鉛の電解的精鍊は能く此目的を達し得るものにして比較的高價なる蒼鉛をも併せて採取するとを得る者なり

鉛の鹽類多しと雖ども其多くは不溶性にして電解液を作るに困難なり偶々溶解性の硝酸鉛あるも之れより電解的析離する鉛は針狀結晶をなし兩極間に架橋して電解中往々短絡を來すことあり故に米人ベット氏は種々研究の結果容易に此困難を排除し得べき電解質を發見せり鉛の硅弗化水素酸溶液之れなり此硅弗化鉛 ($\text{PbSiF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) は溶解し易き鹽類にして硅石と弗化水素酸より容易に製造し得るものなり且つ此より析離する鉛は美麗なる密着性の附着物にして其厚さは餘程厚くなるも僅に周邊に於て幾分の粒狀を呈するのみ若し液中に〇・〇一%の膠を加ふるときは此粒狀も全く消失するに至るべし

電解中に起る所の反應は鉛より高貴なる金屬特に銅、銀、蒼鉛及アンチモニーは其電流密度一〇アムペヤ以下なるときは全く陽極渣滓として殘留すべし又鉛より溶壓大なる亜鉛、鐵及びニッケルは溶解せる儘析出することなく液

ベットの
の研究

中に集中すべし然れども其量極めて少なきが故に譬ひ此等金屬の溶解するとあるも爲めに電解液中鉛の量に影響を及ぼすこと殆んどなきを以て此電解液は永く使用し得べきの理なるも陽極の氣孔中に浸潤し來りたる中性の硅弗化鉛は陽極鉛の溶解によりて鹽基性となり加水分解を起し弗化鉛及び硅酸を沈降せしむ



故に鉛の量爲めに減ずるを以て時々液を取り替ゆるの必要あるものなり此方法は北米に於て行はるゝ者にして硅弗化水素酸を作るには三五%の弗化水素酸を硅石にて濾過し製するなり此硅弗化水素酸に炭酸鉛を加ふれば弗化水素酸の過剰分は鉛と化合して弗化鉛を作り他の炭酸鉛は硅弗化鉛となりて溶解すべし故に硅弗化水素酸八〇乃至一〇〇に對して鉛を六〇乃至九〇の割合に混じ用ゆ去れば其電解液の成分は一定せるものにあらず而して其陽極の形狀及び其電解方法は一に銅精鍊の併列式に同じ又陽極渣滓は脱落することなく常に極に附着せるを以て電解槽より渣滓を取り去るに液

を抜くの必要なきを以て便なり其電解液は甲槽より乙槽に漸次移流する者にして電流密度は〇、九乃至一、〇アンペア電圧は〇、三六乃至〇、四二ボルトにして其温度は常温を使用す其精錬の結果次の如し

| | 第一原料 其精錬したる者 | 第二原料 其精錬したる者 | 陽極渣滓 |
|--------|--------------|--------------|-------------|
| 銅 | 〇、七五〇 | 〇、〇〇二七 | 一、四〇 |
| 蒼鉛 | 一、二二〇 | 〇、〇〇三七 | 〇、〇〇一 |
| アンチモニー | 〇、六八三 | — | 〇、〇〇二五 |
| 砒素 | 〇、九三六 | 痕跡 | 四、〇〇 |
| 銀 | 一、一〇〇 | 〇、〇一〇 | 七、四〇 |
| 金 | 〇、〇〇五 | — | 〇、〇〇一七 |
| 鉛 | 九五、三一〇 | 殘餘の部分 八七、一五 | — |
| | | | 殘餘の部分 一〇、三〇 |

第七節 ニッケルの電氣冶金

ニッケルの鹽類溶液は冶金作業中屢生ずる者にして之を電解に處し直ちに純粹なる金屬を製出するは必要な事柄にして多くの學者によりて研究せ

られたり其普通なる鹽類溶液は硫酸又は鹽酸鹽なりとす此兩者の溶液より電解により析離せしめたる金屬は常温に於ては薄層の儘離脱するの傾向あり故に其温度を高め五〇度乃至七〇度に於てし液の濃度三%の金屬ニッケルを含める者より一乃至二アマペヤの電流密度を以て析離せしめたる者は銀白色の平滑なる密着性の者となるべし斯く析離したる金屬は其質甚だ柔軟にして能く鍛鍊することを得直ちにロールに掛くことを得るを以て熔融し難きニッケルも此法によりて作るときは此熔融作業を省略することを得て工業上大に經濟なりとす

ニッケルは水素よりも分解電壓高き金屬なるが故に酸性液よりは電解法によりて析離することなし故に液は酸性の者を使用すべからず又ニッケルより分解電壓の低き金屬は豫め除去せざるべからずニッケルは又化學的並に電氣化學的性質鐵及コバルトに類す去れば電解液中此等の金屬あれば共に析離するを以て豫め化學的除去法を行ふべし即ち漂白粉液を以て其液を處理すれば鐵及コバルトは酸化物となりて沈澱するなり

ニッケル精錬の原理は斯くの如く易々たるものなれば一時米國に於て中性液を使用し其電解精錬を始めたが爰處に一の新しき困難を發見せり即ち陰極に附着せし金屬は前記不純物を除去し得たりと雖ども常に多少の炭素を含有せり又陽極として不純のニッケルを使用する時は其五〇%以上を渣滓として沈澱するが故に之を熔融鑄造して再び陽極となさざるべからず然れどもニッケルの熔融點の高き爲めに非常なる經費を要し此法は經濟上の問題より遂に不成功に歸したり斯くの如く溶性陽極を使用するの法は失敗に畢りたりと雖ども其鑛石よりニッケルを鹽類として溶解せしめ不溶性陽極を以て此液を電解せしめ其含有ニッケルを採收するの法は當時稍成功せるものゝ如し元來ニッケル鑛石は常に銅を伴ふものなれば之を溶液となし之より銅とニッケルを分離せしめざるべからず其法二あり左の如し

第一法、鑛石を集積的熔融(コンセンストレーション、スメルチング)に處し銅の一部及ニッケル並にコバルトの全部を所謂スパイゼとなして分ち取り之を酸化的熱灼によりて硫酸鹽に化し之を水に溶解し電解に處するにあり此法

は獨國にて多く行はるゝ方法なるも何處も皆之を秘密に保てるを以て其内容を知るに由なしと雖ども其原理に於ては敢て困難なる所なきなり即ち陽極には過酸化鉛を使用し此處に生成する遊離酸は時々水酸化又は炭酸ニッケルを以て中和するものにして次の鹽化物の電解と敢て其操作を異にすることなし

第二法、此法に於ては鑛石をコンバーター中にて金屬になる迄還元し之を粒狀に粉碎し塔内に積み上方より食鹽水を注ぎ下より鹽素を通じて銅を第一鹽化銅に化し食鹽と複鹽を作りて溶解せしめニッケルは鹽化ニッケルとして其儘溶解せしむ此を電解液としコンバーターより鑄型せられたるニッケル及銅の合金を以て陽極として電解せしむるなり此法は北米にて多く行はるゝものにして其陽極成分は左の如し

銅 五四、三

ニッケル 四三、〇八

鐵 一、〇以下

硫黄 殘餘分

其電壓は〇三ボルトにして陽極にて銅及ニッケルの溶解すると同時に陰極に於て銅のみを析離すべし従つて電解液中にはニッケルの量を増し銅を減ずる者にして最初は純粹なる銅を析離すも次第に不純となるべし故に析離物不純となるの頃之れが電解を中止し之に硫化水素を通じて殘餘の銅を沈澱せしめ之を濾過し次に漂白粉液を加へて鐵及コバルトを酸化沈澱せしめ其濾過液を黒鉛の陽極にて電解してニッケルのみを析離するなり其温度は高きを要するが故に通常之を電解に處するの前蒸發して濃厚となし其食鹽の餘分を結晶せしめ然る後電解を行ふものとす此電解によりて發生する鹽素並に結晶せし食鹽は金屬を溶解するに再び使用せらるゝなり

第八節 亞鉛の電氣冶金

普通冶金術に於て亞鉛を採取するの法は酸化亞鉛を炭末に混じマツフル窯に入れて之を還元蒸餾せしむるが故に其作業中多大なる亞鉛の損失を生ずる者にして通常良好なる結果を得たりと稱する者も尙二五%以上の亞鉛は

損失に歸するなり加之其還元蒸餾に要する熱度甚だ高きを以て窯の損傷著しく其修繕に要する費用亦甚だ大なるが故に亞鉛鑛業界に於ては其電氣冶金術の成功を祈れると久し抑も亞鉛鑛より電解法によりて其亞鉛を採取するの法は敢て難きにあらず其鑛石を酸化せしめ得たる酸化亞鉛を硫酸に溶解し之れを過酸化鉛の陽極にて電解するものにして電解中陽極にて生ずる硫酸は絶へず酸化亞鉛を以て中和するにあるなり或は又鑛石より鹽化亞鉛を作り炭素陽極を以て其溶液を電解するも可なり然るときは陽極に於て鹽素を發生するが故に其鹽素を更に鑛石より鹽化亞鉛を作るに使用す斯くの如く亞鉛の電氣冶金は其原理に於ては少しも困難を認めずと雖ども爰處に一考を要するは其經濟問題なりとす

抑も舊法に於て一噸の亞鉛を製するに要する石炭量は三乃至四噸なりとす今此四噸の石炭を以て蒸汽を發生せしめ之を電力に代ゆれば其量約二三七〇キロワット時を得るなり而して理論上一噸の亞鉛を得るに要する電流量は約八二〇〇〇〇アムペヤ時なれば前記電力にて此作業をなせば電解槽の

電壓は僅に二、八五ボルトならざるべからず此電壓は不溶性の陽極を以て電解を行ふに不充分なるが故に亞鉛の電解的冶金は決して有利の業とは云ひ難し若し鑛山にして非常に低廉なる水力電氣を有すれば此限りにあらざるなり然れども電解法によりて得たる亞鉛は其質甚だ純良にして其市價高きと舊法に於ける窯の修繕費の多額なるは幾分此作業に左袒する者にして獨國に於て一時稍經濟的に作業せられたりしが其後同國に於て純良なる亞鉛鑛の發見ありし爲め電解法は再び其經濟を保つこと能はずして遂に今日に至るも未だ一の成立せる工場あるを見ず去れども普通冶金法に於ては前記の損失あるが故に亞鉛の電氣冶金術は今尙諸學者の腦裏を離るゝことなく研究益盛にして其成功を祈りつゝあれば或は他日良好なる結果を見ることなきを保せず故に今左に其大要を略述すべし

亞鉛の電解に使用せられ得る所の電解質は硫酸鹽又は鹽化鹽なりとす元來亞鉛は陽性金屬なれば其電解に於ては水素の發生ありて爲めに亞鉛の析出を碍ぐべき筈の者たりと雖ども幸に水素の亞鉛に對する過剰電壓大なるが

亞鉛の沈澱を
しめな
るらし
めな
るらし
めな
るらし
めな

故に硫酸並に硫酸亞鉛を各一ノルマルの割合に含有せる液より亞鉛を電解析離せしめ其電流密度一アムペヤなるとき尙能く七〇%の作業能率を得る者なり去れば亞鉛の電解に於ては電流作業能率を損すとなく尙液をして能く酸性たるを得せしむるものとす而して析出する亞鉛は電解の當初に於ては灰色の結晶物なりと雖ども電解稍進行せば粒狀又は枝狀に附着し往々兩極間の短絡を來すとなしとせず殊に其表面は所々特に縁端に多し海綿狀に變ずるの傾向あり此海綿狀の沈澱一旦生ぜば直ちに陰極全面に蔓延する者にして容積大なる電解槽も爲に充滿して電流の短絡を來し且其性非常に酸化せられ易き者なればに之を熔融して模型に鑄込むに當り非常なる損失を來すなり去れば亞鉛の電解に於て尤考究すべきは此海綿狀發生を防止するの策にして之れが目的を達せんには左記四個の條件を充すを必要とす

第一、亞鉛より陰性なる金屬は毫も電解液中に存在すべからず

第二、陰極周囲の液は常に多少酸性なるを要す然るに陰極にて發生する水素は其酸性を減ずるものなれば常に酸の追加補充を必要とし且つ電解液

は能く攪拌して液の成分をして各部一様ならしむべし

第三、陰極の電流密度は餘り小ならしむべからず普通其密度は一乃至三アムペヤとす

第四、電解液は稀釋ならしむべからず尤適當なる濃度は一リートル中四〇乃至六〇瓦の亞鉛含量なりとす

此等條件確守の下に析離する金屬が尙不平均に附着することあればそは必ず陰極下部に於て電流密度未だ充分ならざると電解液の新陳代謝の不完全なるに起因するものにして亞鉛イランの不足なりしによるべし去れば其沈澱は海綿狀となりて其面積を増すが故に電流密度は益減少し水素の放電は愈容易となり鹽基性を増し遂には陰極全部亦使用すべからざるに至るべし故に海綿狀附着物を認むるときは適度の時其電流密度を高め其酸性を増し液の新陳代謝を良好ならしむべし然るときは其海綿狀に傾かんとせし沈澱も亦灰色平滑なる附着物に復すべし

海綿狀亞鉛の誘導物

元來海綿狀態に於ける亞鉛の性狀は未だ明ならずと雖ども其發生を誘導す

るものは細微なる酸化亞鉛若しくは鹽基性亞鉛の析離によるものにして此兩者が重なる原因となるが如し而して此酸化亞鉛及び鹽基性亞鉛の生成は陰極周囲の液が水素の放散によりて鹽基性となり水酸化イランの量を増すに基づく者にして特に電解液中亞鉛より陰性の金屬にして之に對する水素の過剩電壓小なる者ある時は電解に際して此等陰性の金屬先づ析離して水素の放電を容易にし液中に水酸化イランを殘すを以て亞鉛は酸化せられ水酸化亞鉛を沈澱するに至るなり斯る作用の尤烈しきは銅及砒素にして此等の不純物あるときは直ちに海綿狀亞鉛を生ずべし鉛及蒼鉛は亞鉛より陰性金屬なるも水素の之に對する過剩電壓高きが故に大なる害を及ぼすとなく譬ひ此等の金屬析離して陰極表面に附着するとあるも電流密度大なる時は亞鉛は直ちに之を覆ふて附着するが故に海綿狀となるとなし蓋し純粹なる亞鉛を陰極として十分の一ノルマル硫酸を電解するには陰極壓〇、七ボルトを以て水素を發生し一ノルマル硫酸亞鉛より亞鉛を析離せしむるには〇、七八ボルトを要す去れば亞鉛の濃度淡く電流密度小なる場合に於ては初よ

り水素を發生すべきなり故に電流密度を可成的大にし其水素發生を減ずるは亞鉛の精鍊に於て最緊要なる條件なりとす
市場に販賣せる亞鉛を電解精鍊法により精製するには弱酸性の硫酸若くは鹽化鹽溶液より容易に一、五乃至一、八アマムベヤの電流密度〇、九乃至一、〇ボルトの電壓を以て成功するものにして能く九九、九五%の純度の者を得べし此精鍊は時としては工業的に作業せらるゝことあるものなり

第九節 他金屬溶液の電解精鍊

以上陳べたる金屬以外に尙其溶液より電解によりて精鍊又は製造せられ得るもの甚だ多し然れども未だ工業的大仕掛に作業せらるゝものなければ爰處に此等を總括して略述する所あるべし

クロミウムは其水溶液より析出せしむると甚だ困難なる金屬なりと雖ども酸性乏しき硫酸又は鹽酸鹽の一〇%溶液より一〇アマムベヤの電流密度を以て之を析出せしむるとを得べし然れども溶液稀薄なるか又は電流密度小なるときは直ちに水酸化物を析出す

クロミウム

炭

炭素の痕跡なき鐵は又鍛鐵の電解的精鍊によりて製することを得るものにして電解液としては第一鹽化鐵を使用す其溫度常溫なるときは五%の第一鹽化鐵液を作り之に鹽化アムモニヤを加ふ其量は鹽化鐵一分子に對し鹽化アムモニヤ二分子の割とす其の電流密度は〇、二アマムベヤにして銀白色なる純粹の鐵を得べし七〇乃至八〇度の高温に於ては一リートル中一〇〇瓦の鐵を含める溶液を一乃至二アマムベヤの電流密度にて鐵極を使用して電解に處するなり此電解を行ふに當り注意すべきは空氣に因りて電解液の酸化せらるゝを拒ぐにあることなり若し空氣の酸化作用を受くるときは第二鹽化鐵を生ず此者は中性溶液に於ては常に加水分解を受け水酸化物と遊離酸を生ず



此遊離酸は水素を發生し鐵の析出を不平均ならしむ

コバルトは其硫酸又は鹽化鹽溶液より容易に析出せしむることを得るものにして其電解状態はニッケルに同じ

コバルト

カドミウム

カドミウムも亦電解精鍊によりて純粹なる金屬を作ることを得るものなり其硫酸鹽液を電解に處するときは銀白色の密なる金屬を析出し其質結晶性にして亞鉛の如く枝狀となり時としては陰陽兩極間に短絡を起さしむるとあり然れども亞鉛の如く海綿狀をなすの傾向甚だしからず之れを精鍊するには硫酸カドミウムの一ノルマル溶液に硫酸を加へて十分の一ノルマル酸性度となし之を〇、五乃至二、〇アムペヤの電流密度を以て電解するなり然るときは非常に純粹なる金屬を析離し其不純物は僅に〇、〇一以下なりとすカドミウムは又硅弗化水素酸鹽より鉛と同じく遙に厚層平滑なる析離物を作るべし此電解液を作るには硅弗化水素酸の一〇％溶液に硫酸カドミウムを溶解して一リートル中三〇瓦に達せしめ之に二％の膠溶液を加へ一アムペヤの電流密度を以て電解せしむるものとす

タリウム

タリウムは鑛山の煙道内に堆積する塵埃中に存在するものにして電解法によりて之を採取することを得べし即ち此塵埃を食鹽水にて處理し鹽化タリウムを作り之れに硫酸を加へ蒸發して鹽酸を驅逐し硫酸鹽の三分の一ノルマル溶液を作り白金陽極と銅陰極を以て一、五アムペヤの密度にて電解する時はタリウムは陰極表面に光澤ある葉狀又は針狀結晶をなして附着すべし此針狀結晶の發生を拒がんと欲せば電極を水平の位置に置き陰極を下にし陰陽兩極間に硝子棒を運動せしむべし其電解液は等量の酸性液なるを宜しとす然らざれば加水分解を受け沈澱物を作りて電解を阻害すべし斯くして得たる金屬は青化加里と共に溶融し其凝固せし塊を水中に貯ふるものとす

第十節 溶解性陽極を以て金屬化合物の製造

今溶解性金屬をアルカリ鹽類溶液中にて陽極として使用し之を電解せば其溶液中の陰性イオンは其溶解し來る陽性イオンと化合し或は不溶性の化合物を作り其溶解を防止することありと雖ども多くの場合には溶性の化合物を作るものなり斯るときは其陽極周囲の液は其金屬鹽類を以て漸次集中するに至るべし而して其電解質はアルカリ鹽なるが故に陽極に於て一瓦等量の金屬を溶解して鹽類となせば陰極に於ては一瓦等量のアルカリを生ずべ

し去れば此水酸化イロンと金屬イロン相遭遇せば爰に不溶性の水酸化金屬を沈澱し其アルカリ鹽類を復生して中性となるべし而して其沈澱物は其成分に過不及なきを以て至極純粹なりとす例令ば銅陽極は硝酸アルカリ溶液より水酸化銅を、鹽酸アルカリ溶液より亞水酸化銅を沈澱しニツケル陽極は水酸化ニツケル又錫極は錫酸を沈澱するが如し又溶解する金屬イロンと電解質の陰性イロンが不溶性の化合物を作るの場合に於ても若し其電解質に他鹽類を混じ溶解性の複鹽を作らしむれば又前者と同一の理により金屬の酸化物を作ることを得るなり

是等反應の工業上に於ける用途は鉛白及クローム黄の製造にありとす

第一、鉛白及クローム黄の製造

鉛白及クローム黄を製造するに當り其電解液として使用せらるゝ者は一、五%のアルカリ鹽類溶液にして然かも其八〇乃至九〇%は溶解鹽即鹽素酸曹達を使用し残る一〇乃至二〇%は沈澱鹽即ち炭酸曹達若くはクローム酸曹達を使用する者とす其電解に使用する電流密度は〇、二乃至〇、五アンペヤ

鉛白及クローム黄の製造

にして其温度は常溫なり然る時は其電壓約一、四ボルトにして鉛陽極より炭酸鉛又はクローム酸鉛の沈澱するを見るべし而して此作用により生じたる陰極の遊離アルカリは之を中和せざれば鹽基性の沈澱物を生ずべし故に不斷に炭酸瓦斯又はクローム酸を以て之を中和せざるべからず此作業の尤緊要なる點は常に溶解鹽の量を過多ならしめ且つ電流密度を常に小ならしむるにありとす若し電解質總鹽類の量同一なるも溶解鹽の量少なく電流密度〇、五アンペヤ以上なるときは鉛の鹽類の沈澱は陽極の表面に附着し其層内に過酸化鉛を作り陽極壓を高からしめ酸素を發生せしむるの虞あり故に鉛の沈澱は常に陽極より少し離れて生ずる様にせざるべからず之をなす爲め溶解鹽を多くし沈澱鹽を少くするものにして電解の當初に生じたる鹽素酸鉛をして陽極周囲にある沈澱鹽を使用し盡さしめ爾後沈澱鹽をして陽極に接近するの暇なからしむ而して全電解質の稀薄に保持せらるゝものも其目的亦此處にある者にして生じたる鹽素酸鉛をして陽極を去りて陰極方向に擴散するに便ならしむるものなり

過酸化鉛の製造

此鉛白又はクローム黄の製造に使用せらるべき溶解鹽は獨り鹽素酸アルカリに限らず硝酸醋酸及過鹽素酸カルカリ鹽も亦同一の作用をなすものなり

第二、過酸化鉛の製造

鉛の陽極を以て稀薄なるアルカリの鹽素酸鉛を電解し其沈澱鹽として硫酸アルカリを使用せば硫酸鉛を生ずべきの理なれども事實は之に反して過酸化鉛を生ずるものなり此事實は吾人既に蓄電池の陽極を作るに當り見たる所の者にして其理未だ明ならずと雖ども鹽素酸アルカリ又は硝酸アルカリの少量を硫酸中に加へて電解せば溶解せる鉛の全部は過酸化鉛となりて沈澱するものなり

又強硫酸(比重一・七乃至一・八)の電解に鉛の陽極を使用し其電解質の溫度を低く保つときは過硫酸鉛を作るべし此者は白色粉狀沈澱物となりて析離すと雖ども其尙溶解して液中に存在するものは之を放置せば悉く析出す此過硫酸鉛は濃厚なる酸中にては分解せずと雖ども其酸を稀釋せば直ちに加水分解を受け過酸化鉛を生ず

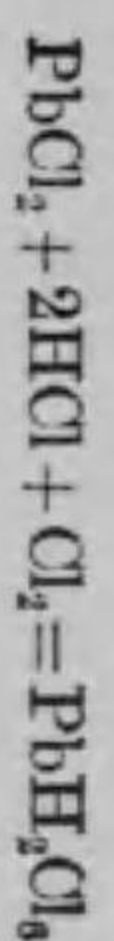
鹽化水素鉛



其他強きクローム酸並に強き磷酸も亦之と類似の反應を呈するものなり

第三、鹽化水素鉛 H_2PbCl_6

今亦強鹽酸中に鉛を陽極として電解せば鹽化鉛を生ずるものなり此鹽化鉛は能く鹽素を吸収して四鹽化鉛を生ず此四鹽化鉛は鹽酸と化合して複鹽を作り H_2PbCl_6 を生ずるなり



エルプス氏は此化合物を甚だ巧妙に製造せり即ち鉛と黒鉛の二陽極を使用し黒鉛を器底に置き鉛を其上に稍間隙を具へて位置せしめたり此等陽極と陰極を隔膜にて隔て、兩陽極に等量の電氣を通ずれば其生成物は恰も前記方式の比を以て生ずるなり氏が用ひし電解質は一・二八の比重を有せる鹽酸にして攝氏一〇度の溫度に於て炭素極密度四アンペヤ鉛極密度〇・六乃至〇・八アンペヤを以て七〇乃至八〇%の能率を得たり

第四、鐵酸鹽 K_2FeO_4

鐵酸鹽

鐵酸も亦陽極の電解的溶解によりて容易に生ずるものなり此者を作るには鐵板を暫時陰極として使用し然る後之を陽極として苛性曹達溶液比重一、四七中にて七〇度の溫度を以て電解せば深赤色となりて生ずるなり其使用電流密度は〇、一アムペヤとす此者は強きアルカリ液中にて煮沸せば酸素を發生し無色の $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ となり却冷せば白色の結晶體となり析出すべし此結晶物は水洗することを得ず水洗せば直ちに加水分解を受けて直ちに褐色の水酸化鐵に變化す

第五編 電解的還元並に酸化

既に第一編に於て陳べたるごとく電解の現象は陰極に於ては還元作用となり陽極に於ては酸化作用となるを以て電解によりて化學的製品を還元又は酸化し以て他物に變ずることを得るものなり殊に此種の酸化を行ひ又は還元を行ふに當りては酸化劑を使用するとなく又還元劑を必要とせざるが故に其生成物は非常に純粹なる者を得るにより工業上及び學術上此方法の發達を望むこと甚だ切に方今諸學者の之れが研究の爲め其寢食を忘るゝもの甚だ多し故に今左に其既に研究を了したるものを説述し其既に工業上の應用を有するものに就き聊陳ぶる處あらんとす

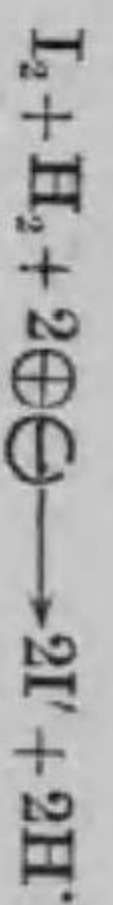
第一章 電解的還元

第一節 總論

抑も電解的還元作用は電解により陰極に於て放電する水素の作用によるも

のにして之を大別して左の二種となす

第一、陰極にて放電したる水素は其電解液中に存在する他の陽性イオンより其電荷の分與を受けて再び水素イオンとなり他の陽性イオンの電荷を減少せしむるか或は更に陰性イオンを作り自己は陽性イオンとなるものにして之を反應式にて示さば次の如し



此前者を名けて原子價に變化を起す所の還元と云ふ

第二、陰極に於て放電したる水素が其液中に共存せる酸素化合物より其酸素を奪取するか或は水素に不足せる化合物と結合する還元作用之なり

此等還元作用は其陰極材料の物理的性質並に化學的性質により大なる影響を受くる者にして被還元物の反應速度も亦其電流作業能率を左右すると甚だ大なり故に今左に諸學者により研究せられたる結果の大要を陳ぶべし

陰極の觸媒作用

第一、陰極の觸媒作用

陰極を構成せる材料が溶性金屬より成りて併も其表面細粉狀若しくは海綿狀なるときは其の還元作用を加速することあり是れ其金屬は溶性なるが故に其溶壓によりイオン状態に化する際其電荷を附近に存在せる被還元物より奪取し以て其還元作用を遂行するものにして其イオン化したる金屬は電解を受けて再び放電し更に又其溶壓によりてイオン化して被還元物の電荷を奪取して更に又復電解を受け放電す故に此種の陰極は斯くの如き變化を反覆して遂に被還元物の還元を完からしむるものにして結局其電極は不變の状態に残留するものなり又不溶性の陰極にありても其表面粗なるときは其滑なるときより還元作用強きものなりとす

第二、陰極材料の電解的還元に及ぼす影響

陰極材料の種類も亦電解的還元を行ふに大なる影響を有する者なり例令ば亞鉛又は鉛より成る電極は能くニトロ、ベンゾールを還元してアニリンとなすの力ありと雖ども白金電極は其力弱くして僅にニトロ、ベンゾールを還元

陰極材料の電解的還元の影響

してフェニール、ヒドロキシルアミンとなすの力あるのみ又硝酸を還元して
 アムモニヤとなすには銅の陰極最適にして中性の鹽素酸鹽を還元するに
 は鐵の外何物も之を能くすること能はず酸性の鹽素酸鹽にありては亞鉛尤
 之に適しカドミウム之に次ぎ白金は更に其力弱きが如く藍酸の還元には亞
 鉛尤能く其効を奏するが如し

第三、被還元物反應速度の電解的還元及び影響

被還元物の反應速度の大小は電力作業能率に大なる關係を有する者なり其
 反應速度の大なる者にありては水素の放電するや否や直ちに之を吸収する
 を以て其電流作業能率を良好ならしむるのみならず其電壓低きが故に其電
 力作業能率も亦大に良好なり之に反して其速度緩なるものによりては發生
 する水素の一部は氣泡となりて放散するを以て其利用せらるゝ水素の量少
 なく従つて陰極壓も亦大なるが故に其電力作業能率大に悪し

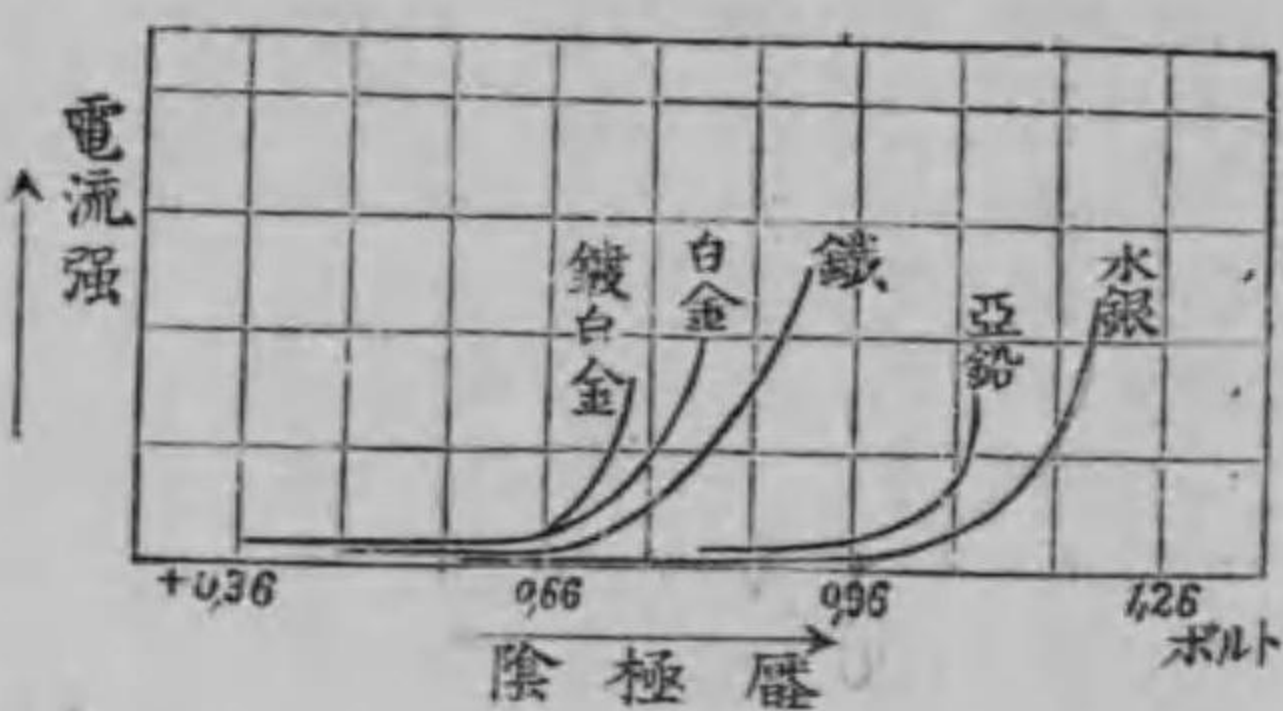
第四、陰極材料と陰極壓の關係

同一の被還元物にありても其陰極材料の如何により還元を受くる所の極壓

被還元物の反應速度に及ぼす影響

陰極材料との關係

第四百二十四圖



を異にす例令ば硝石を一ノルマル苛性加里を一〇
 〇分の一ノルマルの割合に含有せる溶液を種々の
 電極により還元するに其極壓と通過する電流の強
 さの關係を示さば第四百二十四圖に示すが如し即ち
 白金を鍍せる白金極は其極壓最低くして能く還元
 作用をなし水銀の如きは其極壓非常に高くして初
 めて其還元作用を起すを見るべし

第五、陰極に於ける過剩電壓の影響

過剩電壓は又能く難還元體を還元するの功を奏す
 るものにしてケトーン屬の化合物は普通の場合には還元せらるゝことなし
 と雖ども鉛、水銀又はカドミウムの如き水素放散に要する過剩電壓の大なる
 ものによりて能く還元せらるゝものなり

斯くの如く電解的還元を行ふに當り陰極材料を選択すると緊要なるものな
 るが尙此作業をなすに當り注意を怠るべからざるは陰極生成物をして陽極

陰極に於ける過剩電壓の影響

の酸化作用を受けしめざること之なり抑も陽極の酸化作用は鐵若しくはニッケルを使用して其電流密度を大にせば大に緩漫となるものなれば其陽極材料の選擇は其酸化力を制限し得べしと雖ども斯くの如き材料は單にアルカリ液に於てのみ使用し得る者なれば到底之を一般に應用するを得ざるなり去れば何れの場合にも應用し得らるゝものは隔膜を使用するにありとす其通常使用せらるゝ所の隔膜は素燒の圓筒にして之を以て或は陽極を包圍すべきか或は又其陰極を包圍すべきかは其時の状況によりて定まる者なり而して其陽極液として使用せらるべき所の者は陰極液の酸性なるか又はアルカリ性なるにより酸類又はアルカリを使用すべきものにして其濃度は電氣導度の尤良好なる點を選び用ゆべし而して陰極の形狀は被還元體と其接觸を多からしむる爲め通常網狀電極を使用する者にして且つ其液の新陳代謝を良好ならしむる爲め攪拌裝置を備ふるを宜しとす然れども此攪拌裝置は其陰極液を冷却し又は温熱するの必要ある場合に於て大に障害物となる者なれば此種の電解裝置は時としては非常に複雑となり爲めに工業上實

行し難き場合ありて電解的還元の應用範圍廣きに拘らず其實際工業上に應用せらるゝもの比較的少數となるなり

第二節 原子價に變化を起す還元

高き原子價を有する陽性イオンの陰極に於て還元を受け低き原子價を有する陽性イオンとなるは種々の元素に於て發見せらるゝ現象にして此反應は其イオンが金屬狀態に還元せらるゝよりも容易に進行すると往々にして之あり此事柄は既に一千八百五十四年ブンゼン氏が鹽化クロムの溶液を電解して觀測せる事實にして其電流密度の變化に及ぼす所の關係をも同時に明瞭となれり氏は此試験の結果を報告して曰く電流密度は電解作業に大影響を與ふる者にして其密度大なるときは電流が親和力を打破するの力を増加すべし故に鹽化クロムの如き溶液に一定せる強さの電流を通ずるに當り其陰極の大なるときは其表面に於て發生する所の水素は僅に酸化クロムを生ずるのみなるも其電流の強さを其儘に存して陰極面を漸次縮小せば其生成物は亞酸化クロムとなり尙一層其面積を小ならしめば遂に金屬ク

ロームを得べしと蓋し陰極面大なるときは其電流密度小なるが故に其陰極
 壓小なり従つて其還元は單に第二クローム鹽をして第一クローム鹽を生ぜ
 しむるに止まるも極面小となり爲めに極壓も大となれば金屬クロームに迄
 還元せらるるものと云ふべし

斯くの如く陰極壓の高低により其生成物異なる者なれば電解的還元により
 第一鹽のみを得んには其極壓を適度に調節すること必要なりとすクローム
 鹽にありては其液酸性なるときは金屬クロームに達する還元力を防止する
 を以て第一クローム鹽を作らんと欲せば酸性液を使用すべきなり蓋し第一
 クローム鹽は普通の化學方法にては容易に生成しがたきものなれば其の製
 造は常に此電解法によるものにして五〇〇瓦の第二硫酸クロームを五〇〇
 瓦の水に溶解し之に二五〇瓦の強硫酸を加へ鉛板を以て還元するなり其電
 流密度一〇乃至一五アムペヤなるときは青綠色を帯びたる第一硫酸クロ
 ームを得べし

鐵も亦クロームと同じく容易に第二鹽より第一鹽に還元せらるゝものにし

第一クロ
ーム鹽類

第一鐵鹽

て酸性の液に於て電解するも其水素の全部を吸収して決して氣泡を作らし
 むることなし而して金屬鐵は酸性液に於ては析離せざるものにして其使用
 せられたる電流の全部は第一鐵鹽を作るに使用せられ其電流作業能率は良
 好なるものなり然れども第一鹽は又容易に陽極酸化作用を受くるものなれ
 ば第一鐵鹽を作るに當りては陽極液と陰極液の混合を充分に防がざるべか
 らず之れ蓄電池に於て些少の鐵鹽其硫酸中に混ずるときは蓄電池の能率を
 驚くべく害する所以なりとす

電解的還元により原子價の變化を起さしむる反應は又バナヂウムモリブデ
 ナム又はチタニウムの下級化合物を作るに多く使用せらるゝものにして其
 反應生成物は普通化學方法の不能に屬する所なりとす

今四價のバナヂウム例令ばバナヂウム酸(V₂O₅)の強き酸性溶液を電解せば其
 液中還元劑の有無に拘らず陰極室に於ては最初青色なりし液の變じて綠色
 となり(酸性不足なる時は橄欖樣茶褐色)三價バナヂウムを生ずべし更に之れ
 が電解を持續せば紫青色に變じて又二價のバナヂウム鹽を生ず此等鹽類に

バナヂ
ウム鹽類

於てはバナヂウムは恰も鐵、アルミニウム、クロミウム(以上三原子價鐵、ニッケル、コバルト)以上二原子價)と類似せる化學的性質を有するものなり。今此電解的還元を行はんと欲せば、メタバナヂウム酸アムモニヤ (NH_4VO_3) 二五瓦に強き硫酸三一、五瓦を加へ之に飽和せる亞硫酸液二〇〇立方センチメートルを加へて温浴上にて熱せば青色なる四價の硫酸バナヂウムを得べし之を蒸發して亞硫酸瓦斯を驅逐し一〇〇立方センチメートルの水に溶解し五アムペヤの密度を以て電解し其液を能く攪拌せば殆ど理論的能率を以て三價バナヂウム鹽を生ずべし之を冷却せばアムモニウム、バナヂウム明礬を得べし其符號は $\text{NH}_4\text{V}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ にして黄色又は紅褐色の結晶體なり之と同一の操作により鹽酸又は臭酸鹽等鹽素屬の酸を使用せば $\text{VOCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{VBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{VI}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ なる潮解性の鹽類を得べし更に又硫酸に代用するに砒酸を使用し電解を畢りたる時砒酸アルカリを加へば $\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{K}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{NH}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ なる深綠色の鹽類を生ずるものなり

此等三價バナヂウム鹽類溶液を更に電解せば二價に變じ硫酸の場合には

モリブデン
鹽類

VSO_4 なる鹽類を作るべし此者は三價バナヂウムに比し酸化せられ易きが故に容易に之を識別するとを得べくアルカリ鹽と複鹽を作りて $\text{R}_2\text{SO}_4 \cdot \text{VSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ となる

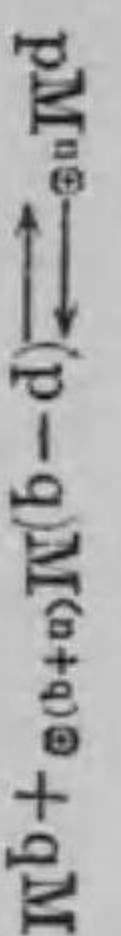
モリブデン酸の酸性溶液を一乃至二アムペヤ密度にて電解的還元之處せば三價のモリブデン鹽を得べし而して其液の酸性度の強弱により其生成物は赤色又は綠色を呈すべし此鹽類は更に電解を持續するも最早其價を低からしむること能はず

チタン
鹽類

四價のチタニウム即ちチタン酸を硫酸又は鹽酸に溶解して電解的還元せば深紫色の三價チタン鹽を得べし其硫酸鹽類に硫酸アルカリを加へば明礬を得べし例令ば $\text{CaTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ の如し又其鹽酸溶液を真空にて蒸發せば $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を結晶す此三價チタンは強き還元力を有するものなれば其電解的製造は多少工業上の用途あり即ち被還元體を溶液中に浮遊又は溶解存在せしめ以て電解せば三價のチタン鹽生じ此者は共に存在する被還元體を還元し亦四價のチタンに變じ電解によりて又還元せられ此作用を反覆す故にチタン

鹽類は斯る場合に於ては所謂觸媒作用をなすものにしてニトロ、ベンゾールを還元してアニリンを作るが如し三價チタンは斯くの如く還元力強きが故に之を精製して獨立固形の鹽類となし製造すること未だ工業上成功すること能はず

斯くの如く高價イロンは還元によりて低價イロンに變ずと雖ども更に之を還元して金屬状態に變ぜしむるは難く僅に電解質中水素イロンの非常に少なきとき初めて成立するのみ然れども低き原子價を有するイロンは其量増加せるとき次式反應を起して高價イロンと金屬に變ずることあり



此反應は可逆的反應にして或一定度に於て平衡を保つものなり例へば一價銅の二價銅に變じ一價金の三價金に變ずるが如し

第三節 酸素酸イロンの還元特に硝酸及其鹽類の還元

酸素酸イロンは種々ありと雖ども其或者は容易に電解的還元を受け其他の

ハロゲン

硫酸化合

次亜硫酸曹達

者は容易に其還元を受けざるものとす即ち鹽素屬の酸素酸鹽にありては沃素酸、臭素酸及び其鹽類は容易に還元せられ鹽素酸及其鹽類は其還元甚だ困難にて過鹽素酸鹽は全く還元せられざるものなり

硫黄は種々の酸化物を作ると雖ども其電解的還元は工業上並に學術上趣味甚だ少なく其僅に電解的還元を受くるは過硫酸鹽及酸性亞硫酸鹽のみなりとす前者の生成物は硫酸にして後者の生成物はハイドロ、サルフワイトなり



此ハイドロ、サルフワイトは又更に還元せられて次亜硫酸曹達となる



去れば酸性の亞硫酸鹽を電解的還元之處しハイドロ、サルフワイトを得んには曹達鹽にては其能率甚だ悪しきも石灰鹽なる時は $CaSO_4$ は結晶し出づるを以て其能率良好となり其生成物は純粹なる者を得べし此者は藍靛の還元で使用せらるゝ者にして酸性亞硫酸曹達中に藍靛を加へ七〇乃至八〇度の

溫度にて〇・三乃至〇・四アムペヤの密度を以て電解せば藍錠は還元して白藍錠となるなり然れども此作用は觸媒作用にあらずしてハイドロサルフワイトが藍錠と結合するを以て常に酸性亞硫酸鹽を補充せざるべからず酸性亞硫酸鹽の還元は斯の如しと雖ども亞硫酸の電解は又全く其趣きを異にし還元の結果硫黄を遊離す之れ其副變化によりて起るものにして先づ



なる還元により硫化水素を作り此硫化水素は其亞硫酸瓦斯と作用して硫黄を遊離するものなるべし

セレニウムの鹽類は電解的還元を受けて金屬セレニウムに還元すと雖ども其析離せる元素は其陰極表面を被覆して隔膜作用をなすが故に其還元作用を持続せしむること能はずテルリウムは電解的還元により容易に元素状態に還元す

硝酸及其鹽類

硝酸及其鹽類の電解的還元

抑も硝酸及其鹽類の電解的還元作業は其趣味甚だ多きものにして電極材料

は其生成物の種類に大關係を有し同一電極と雖ども其新しきと舊きとにより其生成物を異にす故に精密なる研究をなさんには常に其陰極壓の測定をなすを要する者なれども未だ其勞を敢てしたる人なし去れば其秩序ある研究の結果を陳ぶること能はずと雖ども今左に其既に明瞭となれるものものに就て論ずる所あるべし

元來遊離せる硝酸を電解的還元に處して得らるべき物體は理論上より云へば NO , NO_2 , N_2O , N , NH_4OH , NH_3 及 $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ なるべきなり又亞硝酸も其生成物の一なるも此者は非常に還元せられ易きが故に常に生ずるや否や直ちに還元せられて其電解生成物として來る事なく又ピトラデン ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$) は未だ電解的還元によりて生じたることなし又其瓦斯體の量に至りては其量少なきのみならず未だ研究も不充分なるが故に吾人は爰處に硝酸を電解的還元して得べき鹽基性化合物即ちアムモニア及ヒドロキシルアミンに付て考究する所あらんとす

今白金の表面平滑なる電極を以て一定濃度の硝酸を電解的還元するに其電

流密度大なる間は主としてアムモニアを生ずるも其密度減少せば次第にヒドロキシルアミンを多量に生ずるに至るべし而して此のアムモニアを生ずる密度の最低限は硝酸濃度の増加と共に上昇する者なり例令ば一二、六七%の硝酸を電解的還元するに其電流密度〇、一六アムベヤなる時はアムモニヤを豊富に生ずると雖ども其濃度増加して一七、八五%に達せば最早其能率を悪くす故に其密度を高めて一〇アムベヤに昇せば其能率は再び良好となり又更に其濃度を増して三〇、四八%に達せば再び其能率を悪くし更に其密度を昇すを要す而して其濃度八五%なるときはアムモニヤを生ずる電流密度の最低限は八六〇アムベヤなりと云ふ斯くの如く硝酸濃度の如何によりアムモニアに化すべき最低電流密度は異なりと雖も白金極にては其全部をアムモニアに化せしむること能はず故に之に代ゆるに一旦熱灼して其表面を酸化粗粒になしたる銅極を以てせば稀薄なる硝酸液に於て其痕跡迄アムモニヤに化せしむることを得べし其法の精密なる能く定量分析に之を使用し得るものにして鹽素を含有せざる硝酸に硫酸標準液の一定量を加へ電解せば

其アムモニヤとなりしものは硫酸を消費するを以て電解終了後残留せる硫酸を滴定せば之より計算により容易に硝酸量を測定することを得るなり其反應左の如し



今硝酸の電解還元によりヒドロキシルアミンを作ぐるにタイフェル氏は五〇%の硫酸中に硝酸を加へ二四アムベヤの密度を以て電解せり此時其得たる電流作業能率は其使用せし陰極材料の種類により大なる變化を示すものにして氏が得たる結果の一例を示せば次の如し

| 陰極材料 | 電 流 作 業 能 率 |
|--------|-------------|
| 鉛(粗面) | 二六、八% |
| 鉛(承和面) | 六九、七 |
| 銅(光澤面) | 一一、五 |
| 銅(海綿狀) | 一、五 |

亜鉛(光澤面)

四五八

三八三

今此表を見る時はヒドロキシルアミンの生成量は銅極を使用せば最も少なくて汞和鉛極を使用せば最も多きを知るべし銅の斯る現象を呈するは其一旦生じたるヒドロキシルアミンを更に還元してアムモニヤに化するが如く考へらるゝものなれども是れ決して然らず何となれば今ヒドロキシルアミンを五〇%の硫酸に溶解し之を二四アムベヤの電流密度を以て電解的還元之處するも少しも還元せらるゝことなければなり去れば銅極を以て硝酸を電解的還元之處するや中間生成物としてヒドロキシルアミンを作ることなく硝酸の直接還元によりてアムモニヤを生ずるものたるや疑ふべからざるなり斯くの如き直接還元は獨り銅極にのみ止まらず他の極材料にても認識せらるゝものにして硝酸の濃度大なるに従ひ其現象を増加するものなり

ヒドロキシルアミンは斯くの如く汞和鉛極によりて容易に生ずる者なれば工業上此法を使用し製造せらるゝものなり今之を行ふには鉛製の鍋を以て其電解器兼陰極となし其内面を汞和し之に五〇%の硫酸を容れ之に硝酸を

ヒドロキシルアミンの製造

硝酸の還元

滴下しつゝ電解す之れ一方に於て硝酸の量多きときはアムモニヤを生じ易く又他方に於て硝酸多量なるときは電解生成物たるヒドロキシルアミンは之と相互作用を起し硝酸の爲めに酸化せらるゝ恐あればなり故に硝酸は滴加法により常に少量づゝ補充せしむるを宜しとす而して此等の副變化は其温度上昇に従ひ非常なる勢を以て其反應速度を増加するが故に液は常に冷却劑を使用して之を冷却し決して一五度以上に昇らしむべからず硝酸のアルカリ鹽類も亦其電解的還元を受くるに當り硝酸に能く類似せる行爲を示す者なり即ち白金を鍍せる白金電極は殆んど其還元作用なく平滑なる面を有せる白金に至りて其力を増し非貴金屬電極に於て大に其功を奏する者なり其還元生成物は常に先づ亞硝酸鹽を作り之に少量の次亞硝酸鹽を混和す此次亞硝酸鹽の量は水銀極を使用せるときは稍多し此の亞硝酸鹽は又更に還元を受けてヒドロキシルアミン及びアムモニヤを生ず此の亞硝酸鹽は工業上用途廣きものなれば硝酸鹽の還元をして此亞硝酸鹽に止めしめんとて種々の研究をなしたりしが元來此亞硝酸鹽は硝酸鹽よりも酸化力

強きものなれば到底普通の電極即ち鐵亞鉛鉛極に於ては硝酸鹽のみを還元して亞硝酸鹽を其儘靜止せしむること能はざるなり然れども銅は獨り此電解に於て鐵亞鉛及鉛等より異なりたる行爲を示すものにして其表面海綿狀なるときは能く硝酸鹽の酸化力をして亞硝酸鹽の酸化力よりも強からしむる者なり故に一リートル中一九五瓦の硝酸曹達を含有せる液に於ては銅の海綿狀陰極は其電流密度〇、二五アムペヤを以て能く九〇%以上の能率を示し其三分の二の鹽類を亞硝酸曹達に變し又五七八瓦を含有せる液に於ては電流密度〇、四三アムペヤにして八〇%の能率を擧げ其鹽類の二分の一を亞硝酸曹達に化せしむることを得而して此際銅の表面をして常に海綿狀を保持せしむる爲め液中に少量の銅の鹽類とアムモニヤを加ふるを必要とす又陽極の酸化作用を防止せしむる爲め鐵極を使用すべし之れ液がアルカリ性なるが故なり去れば亞硝酸鹽類の工業的電解装置は銅網製圓筒を陰極とし其中心に鐵の陽極を挿入し之に硝酸鹽溶液を入るゝなり而して陰極材料の効果を増し陽極材料の腐蝕を防止する爲め銅鹽のアムモニヤ液に溶かした

るもの少量とアルカリ液少量を加ふべし之を電解せば良好なる能率を以て亞硝酸鹽を生ずるも其經濟的能率は能く普通の化學方法に角逐するや否や明ならず

此亞硝酸鹽溶液を電解的還元處するに水銀極を使用せば次亞硝酸鹽を生ずと雖ども他の材料を使用せば常に又アムモニヤ又はヒドロキシル、アミンを生ず其相互の生成量は電極の種類により異なるものにして亞鉛極に於ては後者を多く生ず然れども亞硝酸鹽の濃度を増加し又其温度高きときは其の能率悪し

第四節 芳香屬ニトロ化合物體の還元

芳香屬のニトロ化合物體 (R-NO₂) を電解的還元處すれば NO₂ は還元せられ種々の變化を起すと雖ども其母體には何等影響を及ぼすことなし故に其生成物は之を次の六種に區分することを得べし

第一、ニトロ化合物體

R-NO

第二、アリール、ヒドロキシル、アミン

R-NHOH

アミノ、フェノール

第三、アゾキシ化合物

第四、アゾ化合物

第五、ヒドロアゾ化合物

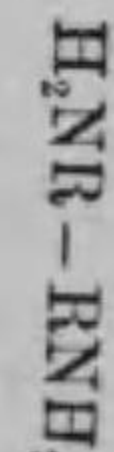
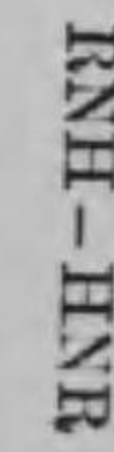
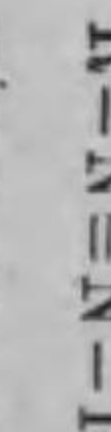
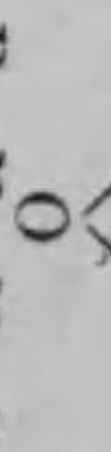
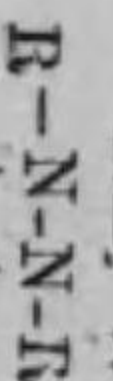
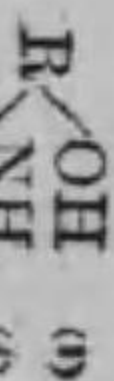
ベンゼン

第六、アミノ化合物

此等の變化を研究せしはエルブス、ブネル、ハーバー、ホイゼルマン、ガツテルマン、ロイプ等の諸學者にして其應用の範圍甚だ廣く之を考究するは甚だ趣味あるものなり而してハーバー氏は此等諸學者によりて研究せられたる結果を綜合し之に秩序を設けて遂に一の法則を編成せり曰く芳香體のニトロ化合物の電解的還元に於ても純粹なる化學的還元にはけるが如く其直接變化は次の順序によりて起るものにして其他の生成物は皆間接作用即ち副變化に基くものなりと



I KE

ハーバー
氏の法則

今此變化を考究するに當り便宜の爲め芳香體ニトロ化合物の代表者としてニトロ、ベンゾールをとり此者の電解的還元變化を陳べんとす

第一 ニトロ、ベンゾール $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ の電解的還元

抑もニトロ、ベンゾールは其溶解せる状態に於ても亦他の溶液(他電解質を有せるもの)中に浮遊せる状態に於ても常に強力なる陰極の復極剤にして其電流密度高き場合に於ても能く水素を吸収して發生せしめず完全なる還元を受くるものなり而して其還元により生ずる所の者はハーバー氏の法則によればニトロ、ベンゾール $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ なるべきなり然るに此ニトロ、ベンゾールも亦強力なる復極剤なれば電解の際幾分か液中に集積せば直ちにニトロ、ベンゾールと共に還元を受けフェニール、ベタ、ヒドロキシル、アミン ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) を生ずべし故にニトロ、ベンゾールの生成量は殆んど皆無と云ふも可なり此フェニール、ベタ、ヒドロキシル、アミンは白金電極に於ては其復極作用甚だ緩慢なるが故に此者はニトロ、ベンゾールを白金電極にて電解的還元し處したる時の最終化合物たるべきなり然れども其性質他物と相互作用を起し易

き者なるが故に此者を其儘に得んこと甚だ難し而して其相互作用は強き酸性若しくは強きアルカリ液中にて尤も強きものなれば強ひて此者を獨立して得んと欲せば電解質は可性的水素イオン又は水酸化イオンの少なきものを選ばざるべからず故にハーバー氏はニトロ、ベンゾールを醋酸又はアルコールのアムモニヤの溶液に鹽化アムモニヤを附加して弱鹽基性になしたるものに溶解し之を電解してフェニール、ベタ、ヒドロキシル、アミンを獨立して分ち取ることを得たり然れども其電流作業能率甚だ悪しくアルカリ液に於て僅に三八%の能率なりき

第二 ニトロ、ベンゾールの還元によりアニリンの製造

白金電極を使用せば如上の結果を呈すと雖どもニトロ、ベンゾールの硫酸アルコール溶液に亞鉛極を使用するか或は其錯酸溶液に鉛極を使用して電解に處すればフェニール、ヒドロキシル、アミンは一層深き還元を受けアニリンとなるべし而してニトロ、ベンゾールを還元してアニリンを作るに其液は酸性にても亦アルカリ性にても可なり其液酸性なるときはニトロ、ベンゾール

がアルコールに溶解せると又電解質中に浮遊せるとを論ぜず亞鉛、鉛、錫、銅、水銀等の陰極を以て一八アムペヤの密度を以て電解し殆んど完全にアミン化合物に變ぜしむるを得べく特に錫及び銅は海綿狀なるとき其作用最強し故にニツケル又は白金電極を使用したる場合と雖ども電解質中に少量の鹽化錫若しくは酸化銅を附加すれば此等金屬は電解を受けて極面に海綿狀をなして附着し錫又は銅の海綿狀陰極を使用したると同一の効果を示してアニリンを生ずべく或は又此等金屬の細粉を電解質中に浮遊せしむるも可なり又アルカリ性電解質を使用するときは之にニトロ、ベンゾールを加へて乳狀となし八〇乃至一〇〇度の溫度に於て銅極を以て電解せば良好なる電流及物質能率を以てアニリンを作ることを得べし

第三 ニトロ、ベンゾールの電解的還元に當り起るべき副變化

白金電極を使用してニトロ、ベンゾールを電解的還元に處する時起るべき第一副變化は其中間生成物たるニトロソ、ベンゾールと其普通の生成物たるフ