

互學博士吉川龜次郎校閱
理學士野原三郎著

應
申
電氣化學實驗

東京丸善株式會社

明治
26
年

應用電氣化學實驗

緒言

ヴォルタが電池を發見するや電氣化學的研究盛に起り感應電流による發電機發明されて後は特に規模宏大なる研究をも作ひファラデーが電解の定律を發見するに至り電氣化學は科學の一要素となり今日に至りては廣く工業にも應用され電氣化學工業は復た工業の一要素となるに至れり而して其の應用の範圍は日に月に擴大して停止する所を知らざるなり

我國の現状を見るに三四の電氣化學工業的起業なきに非ずと雖も他の起業と比較する時は其の數九牛の一毛と謂ふを得べき乎

是れ電氣化學が邦人と親昵せざるの結果に外ならざるを以て此の小冊子により應用電氣化學の實驗を示し應用電氣化學の何物たるかを紹介し得れば著者の最も光榮とする所なり

著者は此等應用電氣化學實驗をなし又た此の小冊子を著述するに當り工學博士吉川教授を煩せし事少からずよりて茲に感謝の意を表す

明治四拾壹年三月

著者識

應用電氣化學實驗目次

第一編

概説

電氣單位	一頁
電解	四
電流計	一〇
電量計	二二
電量計による電流計の校正	一五
電流能率	一七
電壓計	一八
電氣エネルギー能率	一九

電氣抵抗器.....二〇

鉛蓄電池.....二一

電解的電流變成機.....三三

第二編

無機化合物の電解.....三七

第一章

不溶性陽極による電解.....三七

過硫酸.....三七

過硫酸カリウム.....四三

過硫酸アンモニウム.....四六

水酸化ナトリウム.....四七

透膜法.....四八

水銀法.....五一

次亜鹽素酸ナトリウム(漂白液).....五四

鹽素酸ナトリウム.....五九

鹽素酸カリウム.....六二

過鹽素酸ナトリウム.....六三

過鹽素酸カリウム.....六四

硝酸の還元.....六五

過酸化鉛.....六七

第二章

溶解性陽極による電解.....六九

過マンガン酸カリウム.....六九

鉛白.....七〇

硫化カドミウム.....七一

水酸化金屬……………七三

銅の精練……………七五

亜鉛の精練……………七八

水銀の精練……………七九

第三章

電鍍……………八〇

鍍金……………八一

鍍銀……………八四

ニッケル電鍍……………八五

鍍銅……………八六

真鍮電鍍……………八七

第三編

有機化合物の電解……………八九

第一章

有機酸の電解……………八九

エタン……………九三

二臭化エシレン……………九四

メシールアルコール……………九六

第二章

有機化合物の還元……………九七

芳香族ニトロ置換體の還元……………九七

アニリン……………一〇三

パラアミノフェノール……………一〇五

パラアミノフェノールズルホン酸……………一〇七

ベンチリデンフェニールヒドロオキシラミン……………一〇九

第三章

有機化合物の酸化

アゾキシベンゾル	一一〇
アソベンゾル	一一一
ヒドラソベンゾル及ベンチデイン	一一三
カーボニール化合物の還元	一一五
イソプロピルアルコール	一二七
イソプロピルアルコール及ピナコン	一二八
ホルネオール	一二〇
デスオキシカフエーイン	一二一
ヨードホルム	一二三
プルプロガリン	一二五
カナリン黄	一二六

第四編

熱電氣化學

マグネシウム	一二八
リチウム	一三〇
鉛	一三一
合金	一三三

目次終

略語解

粉	Decimetre
糲	Centimetre
秬	Millimetre
立	Litre
氈	Cubic centimetre
V.	Volt
瓦	gram
匙	Milligram

應用電氣化學實驗

工學博士 吉川龜次郎校閱
理學士 野原彝夫著

第一編

概説

電氣單位

電流が電導體中を通過する状態は水流が水道管内を通過する状態に酷似するものにして、截斷面一平方糲なる水道管内を水が一秒に付き一米の速さにて流るゝ時は、其の截斷面を一秒間に一〇立の水が通過すべし。此の水流の速さ一秒に付き一米に相當して電流には電流の強さなるものあり。一秒間に水道管の或截斷面を通過せし水量一〇立に相當して電流には電量なるものあり。

第一編 概説

4 Electric quantity

- 1 Electric Current
- 2 Electric conductor
- 3 Intensity of current

- 1 Ampere
- 2 Coulomb
- 3 Ampere hour

り此の電量は電流の強さと時間との相乗積にて示さるゝものとす
 或恒一なる強さの電流を硝酸銀の水溶液に通じ電解を行ひ一秒間にして陰
 極に〇〇〇一一一八瓦の銀を析出する時は此の電流の強さを一アンペル¹な
 りと云ひ電流の強さの單位と決定するものなり
 一アンペルの電流の強さの電流を一秒間通ぜし時の電量を一クロム²と云
 ひ電量の單位となす

電量は電流の強さと電流を通ぜし時間との相乗積なるを以て〇五アンペル
 二秒間の電量も二アンペル〇五秒間の電量と共に一クロムにしてアンペ
 ルは電流の強さの單位にしてクロムは電量の單位たる事を忘るべからず
 若し大なる電量を示さんと欲するときはクロムの代りに一アンペル時³を
 用ふべし此は一アンペルの電流を一時間通ぜし時の電量なり
 水が水道管内を流るゝ時は常に水流は摩擦作用の爲めに水流の速さを減少
 さるものにして若し水道管の截断面を増大する時は摩擦作用減少し従つて
 水流の速さは増大するものなり此と全く同様に電流が電導體中を通ずるに

- 1 Electric resistance 4 Volt
- 2 Ohm
- 3 Potential

當りても電導體は電流の通過を妨害する傾向即ち電氣抵抗なる作用を有す
 るものにして此の電氣抵抗の單位には截断面一平方耗にして長さ一〇六三
 厘なる水銀柱が攝氏零度に於て有する電氣抵抗を取り之れを一オーム²と云
 ふ
 電氣抵抗は電導體の截断面の面積に反比例し長さに比例して増減するもの
 なり

更に同一なる截断面を有し同一なる延長を有する水道管を用ふと雖も其の
 傾斜の度を異にし水壓に大小あらしむる時は水流の速さに大小を生ずるも
 のにして電流にも水壓に相當せる電壓なるものありて電流を送る原動力た
 り而して此の電壓の大小は電流の強さに大小を來すものなりとす

電壓の單位をボルトと云ふ一ボルトの電壓とは抵抗一オームある電導體に
 一アンペルの電流を送るべき電壓にして此等電壓電氣抵抗及電流の強さの
 間には次の關係存するものなり

左の式中 I は電流の強さをアンペルにて示し E は電壓をボルトにて示し W

- | | |
|-------------------|-------------------|
| 1 Electrolyte | 5 Negative charge |
| 2 Dissociate | 6 Cation |
| 3 Ions | 7 Anion |
| 4 Positive Charge | 8 Electrodes |

- | | | |
|-------------------|----------------------------------|----------|
| 1 Ohm's law | 5 Horse power | 9 Acids |
| 2 Electric energy | 6 Faraday | 10 Bases |
| 3 Watt | 7 Conductors of the first class | 11 Salts |
| 4 Kilowatt | 8 Conductors of the second class | |

應用電氣化學實驗

は電氣抵抗をオームにて示すものにして此の關係をオームの定律と云ふ

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

電氣エネルギーは電壓と電流の強さとの相乗積にて示さるものにして電壓一ボルト電流の強さ一アンペルなる時の電氣エネルギーを其の單位と定め一ワットと云ふ
ワットは工業的單位として餘り小にして不便なるを以て一〇〇〇ワットを單位となし一キロワットと云ふ而して一キロワットは一三六馬力に相當する電氣エネルギーなりとす

電解

フアラデーは金屬及同様の物質にして化學的變化を伴ふ事なく容易に電流を通ずるものを第一種の電導體と云ひ液體にして化學的變化をなすと同時に電流を通ずるものを第二種の電導體と名けたり

(粹純なる水は電流を通ぜざるものなりと雖も酸鹽基又は鹽を溶解せる水溶

液なる時は容易に電流を通ずるものなり此の如く第二種の電導體なる水溶液を構成する酸鹽基及鹽を電解質と云ふ

電解質の水溶液中に於て溶解せる電解質の凡ては分子状態に存するものに非ずして其の電解質の一部若くは全部は電離してイオンの状態の下に存するものなり例へば鹽化ナトリウムの水溶液なる時は鹽化ナトリウムはナトリウムイオン及鹽素イオンに電離し居るものにしてナトリウムイオンは陽電荷を有し鹽素イオンは陰電荷を有するものなり此等兩イオンの電荷は性質全く相反せる電荷たるに關らず電量は互に相等しきものなるを以て水溶液全體に付て觀察する時は勿論電氣的中性なるものなりとす又分子状態電解質も電氣的中性なるものにして陰又は陽電荷を有するものに非ざるなり

ナトリウムイオンの如く陽電荷を有するものを陽イオンと云ひ鹽素イオンの如く陰電荷を有するものを陰イオンと云ふ
今二個の白金電極を取り一の電池の兩極に結ぶ時は白金電極は夫々陰陽兩電荷を有すべしされば此等白金電極を鹽化ナトリウムの溶液中に入るゝと

きは異性相引き同性相撥ぬとの法則に従ひナトリウムイオンは陽電荷を有する白金陽極に遠り陰電荷を有する白金陰極に引き付けられ陰陽兩電荷は互に中和され原子状ナトリウムを遊離すべし而して遊離せるナトリウムは直に左の式にて示すが如く水を分解し水素瓦斯を發生すべし



鹽素イオンは之に反し陰電荷を有する白金陰極に遠り陽電荷を有する白金陽極に引き付けられ兩電荷は互に中和され原子状鹽素を遊離すべし而して原子状鹽素は次の式にて示すが如く直に分子状態を取り鹽素瓦斯として發生すべし



此の如き現象を電解と云ひ鹽化ナトリウム水溶液の如く電解をなし得る電解質の水溶液を電解液と云ふ時としては兩極の電解液を區別し陽極の電解液を陽極液と云ひ陰極の電解液を陰極液といふ事あり
換言すれば電流が電解液中を通過するは電流がイオンにより運搬さるゝに

- | | |
|----------------|---------------|
| 1 Cathode | 4 Electrolyte |
| 2 Anode | 5 Catholyte |
| 3 Electrolysis | 6 Anolyte |

1 Radical

外ならず即ち陰電流は鹽素イオンにより陽極に運搬され陽電流はナトリウムイオンにより陽極に運搬され夫々中和作用を起し不絶電流を通ずる事となるべし

若し硫酸銅の水溶液を電解する時は陰極に銅を析出し陽極には酸素瓦斯を發生すべし

金屬銅が析出せるは陽イオンが電荷を中和され遊離せるに外ならざるが酸素瓦斯の發生は副反應によるものにして硫酸イオンが陽極に至り電荷を中和する時は硫酸根を遊離すべきなり然りと雖も硫酸根は左の式が示す如く直ちに水を分解し酸素瓦斯を發生するものなりとす



フアラデーは多くの測定の結果電解により電極に析出せし物質の質量と電解に用ひし電量間には一定の法則あり同電量を用ひて析出せる異なる種々の物質の質量の間にも一定の法則ある事を發見し卓越せる次の定律を提出したり

第一 電解により析出する物質の質量は電解に用ひし電量に比例す

第二 等しき電量を用ひ種々の電解質を電解し種々の物質を析出せしむる

時は此等物質の質量の比は此等物質の**化學等量**の比に等し

第一定律は析出する物質は電量に比例し電流の強さには關せざることを示す

硝酸銀の水溶液に一クロロムの電量を通じ電解を行ふ時は陰極に〇・〇〇一
一一八瓦の銀を析出するを以て

$$\frac{107.93}{0.001118} = 96538$$

式の示すが如く銀の一瓦等量を析出せしむる爲には九六五三八クロロムの電量を要すべし

硫酸銅の水溶液なる時は一クロロムに付き銅〇・〇〇〇三二九四瓦を析出すれば銅の一瓦等量を析出するには

$$\frac{31.8}{0.0003294} = 96539$$

九六五三九クロロムの電量を要すべし

此の如く九六五四〇クロロム計りの電量を用ひて電解を行ふ時は一瓦等量

- 1 Chemical equivalent
- 2 Gramequivalent

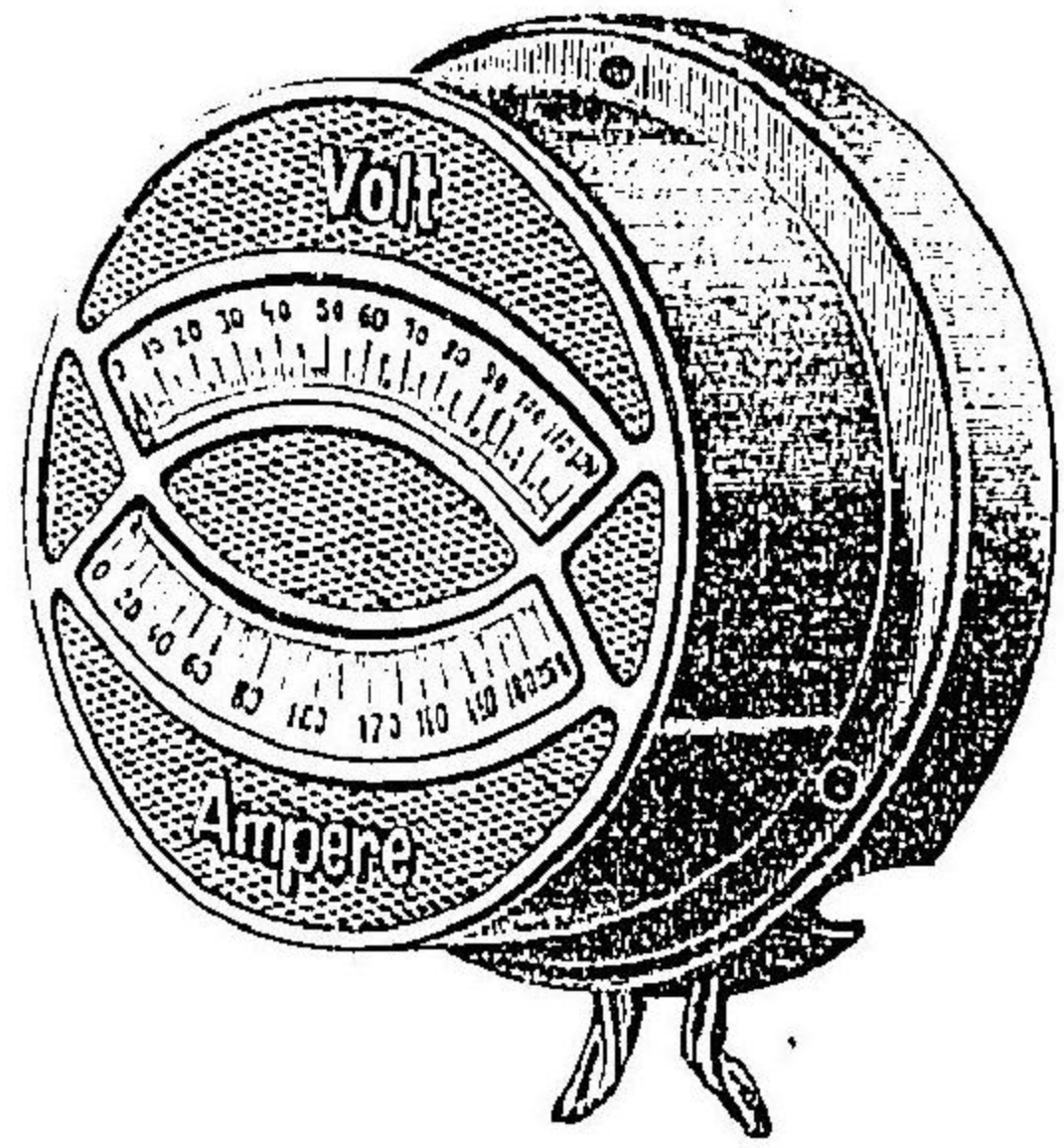
の物質を析出すべし従つて等しき電量を用ひて電解を行ふ時は析出する物質の質量の比は化學等量の比に等しき事を知るべし
今一クロロム及一アンペル時の電量により析出すべき主なる物質の量を示すべし

原 素	化學等量	一クロロムに付き析出する瓦數	一アンペル時に付き析出する瓦數
鉛	一〇三・四五	一〇七・一六五	三八五・八〇
鹽素	三五・四五	〇・三六七二一	一・三二二〇
金	六五・七三三	〇・六八〇九	二・四五一三
沃素	一二・六八五	一・三一四〇	四・七三〇三
カリウム	三九・一五	〇・四〇五五	一・四五九八
銅	六三・六〇	〇・六五八八	二・三七一七
銅	三一・八〇	〇・三二九四	一・一八五八
マグネシウム	一二・一八	〇・一二六二六	〇・四五四五
アトリウム	二三・〇五	〇・二三八七六	〇・八五九六

1 Shunt

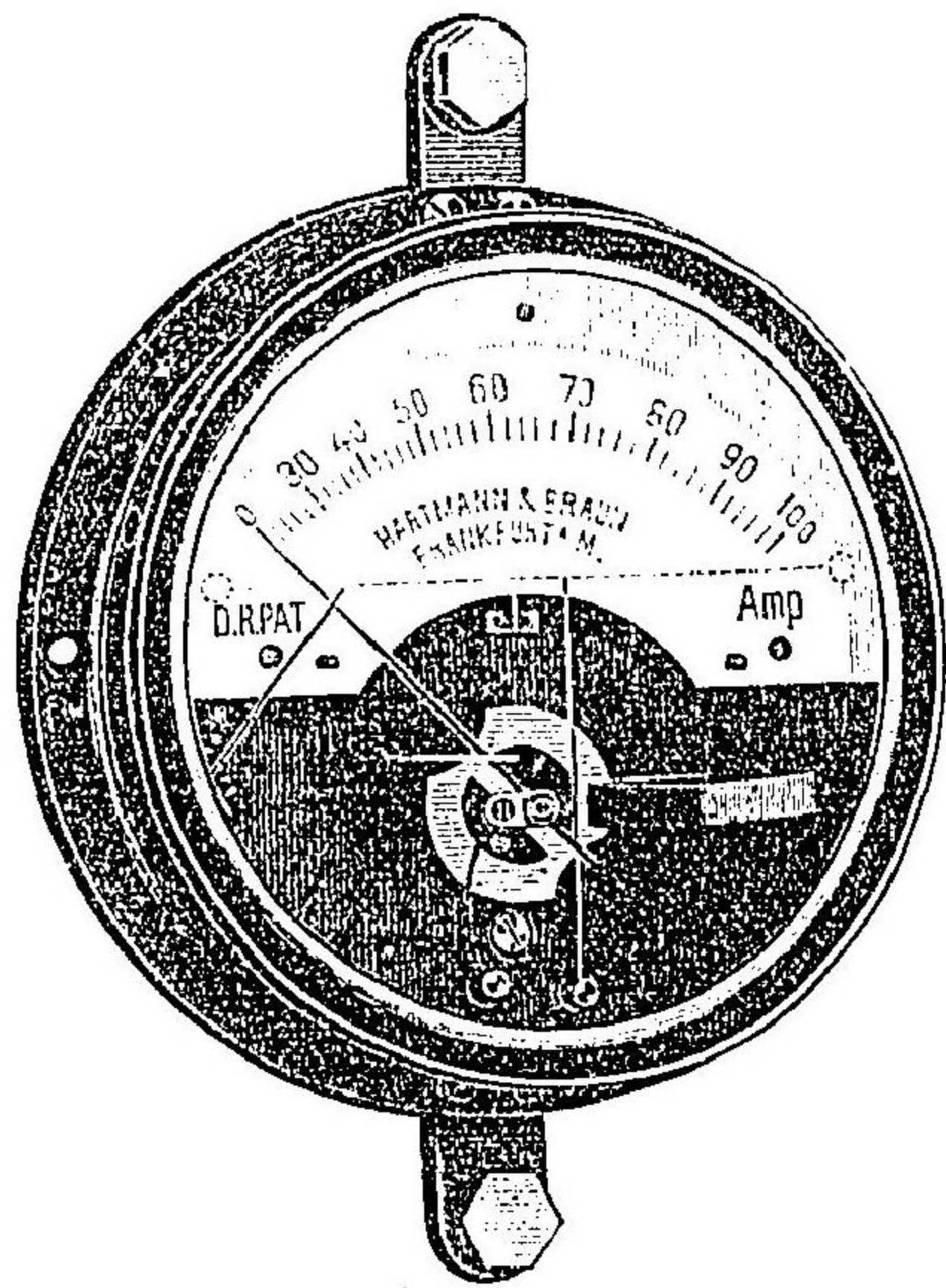
第壹編概説

第一圖



直流及交流用電流計 電流を
 金屬線に通ずる時は金屬線は熱
 して膨脹し延長すべし此の延長
 する事と電流の強さとの關係を
 利用し電流の爲に起る金屬線の
 延長の程度を指針にて示さしむ

第二圖



二

ベル又は〇乃至二〇〇アンペルなる電流
 計をも製作し得べし或は一の電流計に近
 道を備へあるものは其の近道の有無によ
 り〇乃至二〇〇アンペルの電流の強さを
 讀み得ると同時に又〇乃至二アンペルの
 電流の強さを精密に讀み得るものなり

- 1 Ammeter for direct current
- 2 Solenoid
- 3 Ammeters

應用電氣化學實驗

ニツケル

二九三五

〇、三〇四〇二

一、〇九四五

白金

四八七〇

〇、五〇四四六

一、八一六〇

水銀

二〇〇〇

二、〇七一七

七、四五八

水銀

一〇〇〇

一、〇三五九

三、七二九

酸素

八〇

〇、〇八二八七

〇、二九八三三

銀

一〇七九三

一、一一八〇

四、〇二四八

水素

一〇〇八

〇、〇一〇四四一

〇、〇三七五八九

亞鉛

三二七

〇、三三八七三

一、二一九四

電流計

直流用電流計 ソレノイドに電流を通ずる時はソレノイドは磁性を生じ
 其の磁力の大小は電流の強さの大小に比例する事實により電流計は製作さ
 れたるものにして其の刻度は實驗的に定められたるものとすされば其の刻
 度数はソレノイドの形によりて任意に左右し得るものにして〇乃至二アン

一〇

る装置を作り實驗的に刻度し置く時は指針により直ちに電流の強さの讀みを取り得べし故に此の電流計は直流及交流の電流に使用し得るものにして且つ他の磁野内にて使用し得るの便あり

電量計

一定の電量を用ひ電解を行ふ時はファラデーの定律に従ひ電量に相當する質量の瓦斯を發生し又は金屬を析出するものなるを以て發生したる瓦斯又は析出したる金屬の質量により電解に用ひられし電量を測定し得るものなり實際に銀銅及酸水素瓦斯電量計あり今銅及酸水素瓦斯電量計に就て記載すべし

銅電量計 ビーカーに二枚の純粹なる銅板を陽極として入れ其の中間に薄き銅板を陰極として吊し電解を行ふべし

陰極として用ふる銅板は始め砂紙にて磨き水酸化アルカリ溶液にて充分に洗ひ脂油を去り後稀硫酸にて洗ひ其の表面を新鮮となし置き水にて洗ひ無

- 4 Copper voltameter
- 5 Beaker
- 6 Sand paper

- 1 Alternately current
- 2 Magnetic field
- 3 Voltameter

水アルコールにて洗ひ急に乾燥して重量を計りて後始めて陰極として用ひ得べし

電解液は硫酸銅一五瓦硫酸五瓦及アルコール五瓦を水一〇〇瓦に溶解したるものを用ひ陰極の電流密度は常に一平方分に付き一、二五アンペル以下ならしめ電解液には水素瓦斯を吹き込み攪拌しつゝ電解を行ふべし而して電解を中止せる時陰極銅板を取り出し水にて洗ひ無水アルコールにて洗ひ急に乾燥して重量を測り析出せる銅の量を知り計算により電解に用ひられし電量を知るものとす

或電流を一時廿分間銅電量計に通ぜしに三、八七七瓦の銅を析出したりとする時は其の電流の強さは左の計算により二、四五一アンペルなりし事を知るべし

$$\frac{3.876}{1.1} = 2.907$$

$$\frac{2.907}{1.186} = 2.451$$

一、一八六なる數は一アンペル時に析出すべき銅の重量を瓦にて示したるも

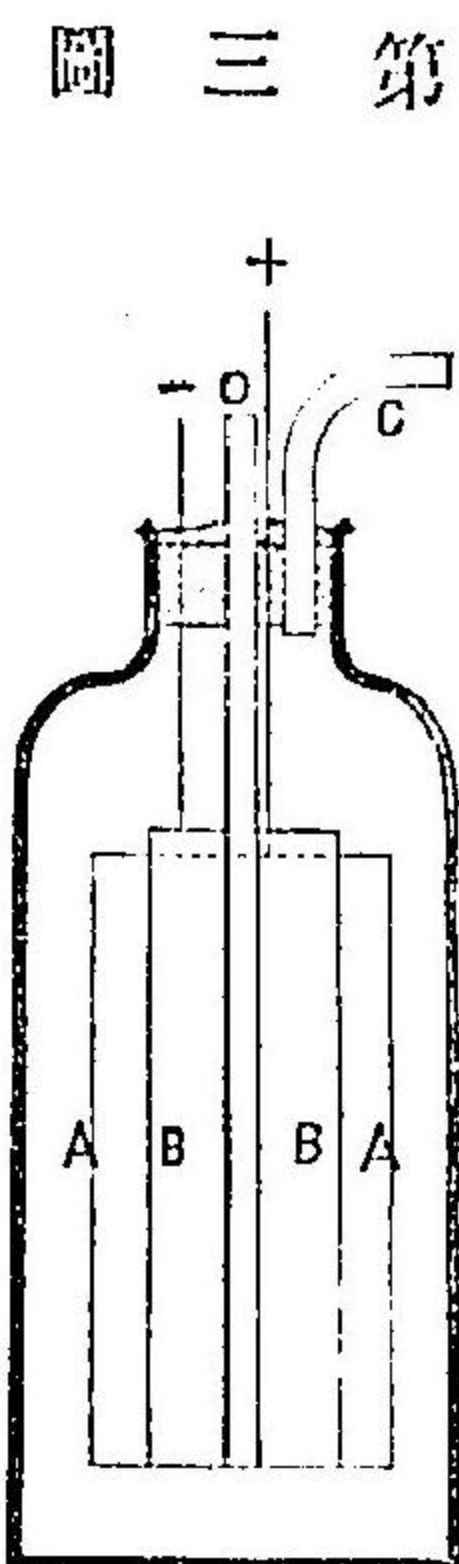
1. Current density

1 Detonatinggas voltameter

のなり

酸水素瓦斯電量計

圖の如く廣口の瓶内に二つの圓筒状ニッケル板A及Bを入れ鹽化物なき純粹なる水酸化ナトリウムの一五プロセント溶液を電解液として注入し發生瓦斯を導き去る硝子管C及電解液に時々水を補足する爲に硝子管Oとを備へたるコルク栓を施したる装置を作るべし而してA極を陰極としB極を陽極となし電流を通ずる時は水を組成する割合に



酸素及水素瓦斯を電量に相當したる容量丈け析出すべしよりにて瓦斯容量を測り電量を計算すべし

一クロムの電量により析出すべき酸水素混合瓦斯の容量は攝氏零度七六〇耗の氣壓の下にて〇・一七四一立方糎なり従つて一アンペルの電量を用ふる時は六二七〇立方糎の瓦斯を析出すべし

或電流を二分間酸水素瓦斯電量計に通ぜしに攝氏零度七六〇耗の氣壓の下

にて八三五四立方糎容あるべき混合瓦斯を析出したりとせば通ぜし電流の強さは左の計算により三九九七アンペルなりしなるべし

$$\frac{8.354}{60 \times 2} = 0.6961$$

$$\frac{0.6961}{0.1741} = 3.997$$

電量計を用ひて電流計の刻度

の校正を行ふ方法

電流計の刻度が正しく電流の強さを指示するや否やを定めんと欲せば銅電量計電流計及電氣抵抗器を直列に置べし而して例へば電流計の一アンペルの刻度が正しく一アンペルの電流の強さを示すやを知らむと欲する時は抵抗器を調整して電解中常に電流計が一アンペルの刻度を示すべき電流を通じ電解を行ふべし一時間の後電流を絶ち電解によりて電量計の陰極に析出したる銅の重量を測るべし

- 1 Series
- 2 Resistance

銅は一クーロムの電量にて〇.〇〇〇三二九四瓦析出するものなれば一アンペル時なる時は

$$0.0003294 \times 60 \times 60 = 1.186$$

一、一八六瓦の銅を析出すべし

故に電流計の一アンペルの刻度にして正確なる時は一時間一アンペルの電流を通ぜしが故に實際に析出せる銅の量も一、一八六瓦なるべきなりされど若し析出せる量が一二九四瓦なりとするときは

$$\frac{1.194}{1.186} = 1.007$$

一アンペルの刻度は一アンペルを示さずして一、〇〇七アンペルを示す事を知べし

此の如くして各刻度の校正をなし其の結果を表にて示し或は曲線にて表はし置く時は後に其の電流計を用ひ直に精確なる測定を行ひ得べし又比較により容易に他の電流計の校正を行ひ得べし

若し酸水素瓦斯電量計を代用せんと欲する時は此の電量計を銅電量計に代

入すべし而して電流は電流計が例へば一アンペルの刻度を示す様に抵抗器により調整すべし電量計より酸水素瓦斯を発生すべしよりて発生瓦斯を瓦斯計に導くべし同時に時間の読みを取るべし此の如くにして発生瓦斯が五〇乃至一〇〇並に達せし時電流を絶ち時間の読みを取るべし而して瓦斯の容積を測定し同様なる計算を行ひ電流計の校正を行ひ得べし

電流能率

理論上電解に用ひし電量に比例して電解物を生成すべきものなりと雖も副反応等の爲に電解物の量は理論的計算の示す数量の分數だけ生成さるものなり

計算の示す數量を百分とし實際に得たる電解物の量を百分率にて示したる數を電流能率と云ふ

電流能率は電解液の温度及濃度により左右さるものにして電流密度即ち電極の面積一平方粉に付き幾アンペルの電流を通ずるかによりても大に左右

- 1 Current efficiency
- 2 Concentration

さるものなりよりて常に大なる電流能率を得る事を勉めんと欲せば電流密度電解液の温度及濃度等に注意を拂はざるべからざるなり

電壓計

直流用電壓計 或二點間の電壓を測定せんと欲せば其の二點間を通ずる電流の強さを測定すべし且つ其の二點を結ぶ電導體の電氣抵抗を知る時はオームの定律により求る電壓を知り得べし故に電氣抵抗已に知れたる電流計は再び電壓計として使用され得べし従つて直流用電流計の刻度を電流の強さを示さずして電壓を示す様に實驗的に度を刻し置く時は直流用電壓計として用ひらるべきなり

電流計の電氣抵抗は甚だ小なるものにして全電流を通ずるものなるが電壓計は電氣比抵抗大なる合金の長き細線にてソレノイドを作りあるが故に電氣抵抗甚だ大にして二點間の電壓を測定せんと欲する時に當りても其の全電流を通過せしむべきものに非ずして唯其の二點間に近道として挿入し測

- 1 Voltmeter
- 2 Specific resistance

定を行ふものなりとす

圖に示す電壓計は蓄電池用ポツケツト電

壓計なり

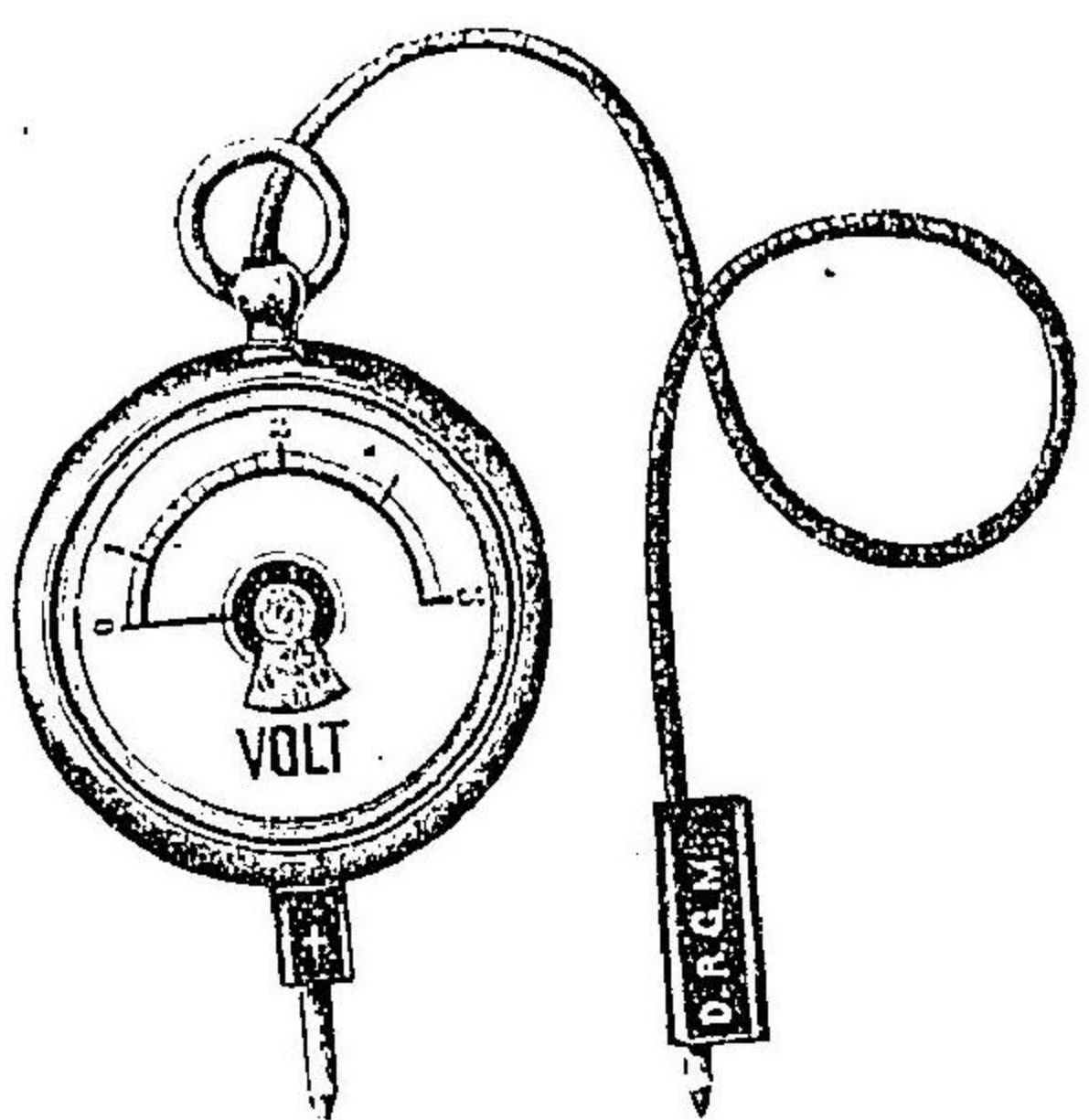
交流用電壓計 交流用電流計の如く熱

の爲に起る金屬の膨脹により電壓を測る

装置なりとす

電氣エネルギー能率

第四圖



或電解液を電解するには理論上一定なる電壓を要するものにして一定量の電解物を得る爲には一定なる電量を要するものなり故に理論上一定量の電解物を得る爲には一定量の電氣エネルギーを要すべし

己に述べたるが如く電解に用ひし凡ての電量は電解に利用され盡すものに非ずして其の一部は副反應等の爲に徒らに消費さるものなり又理論上一定なるべき電壓はポラリゼーション電解液の濃度及温度等の影響を受け一

- 1 Pocket voltmeter
- 2 Polarisation

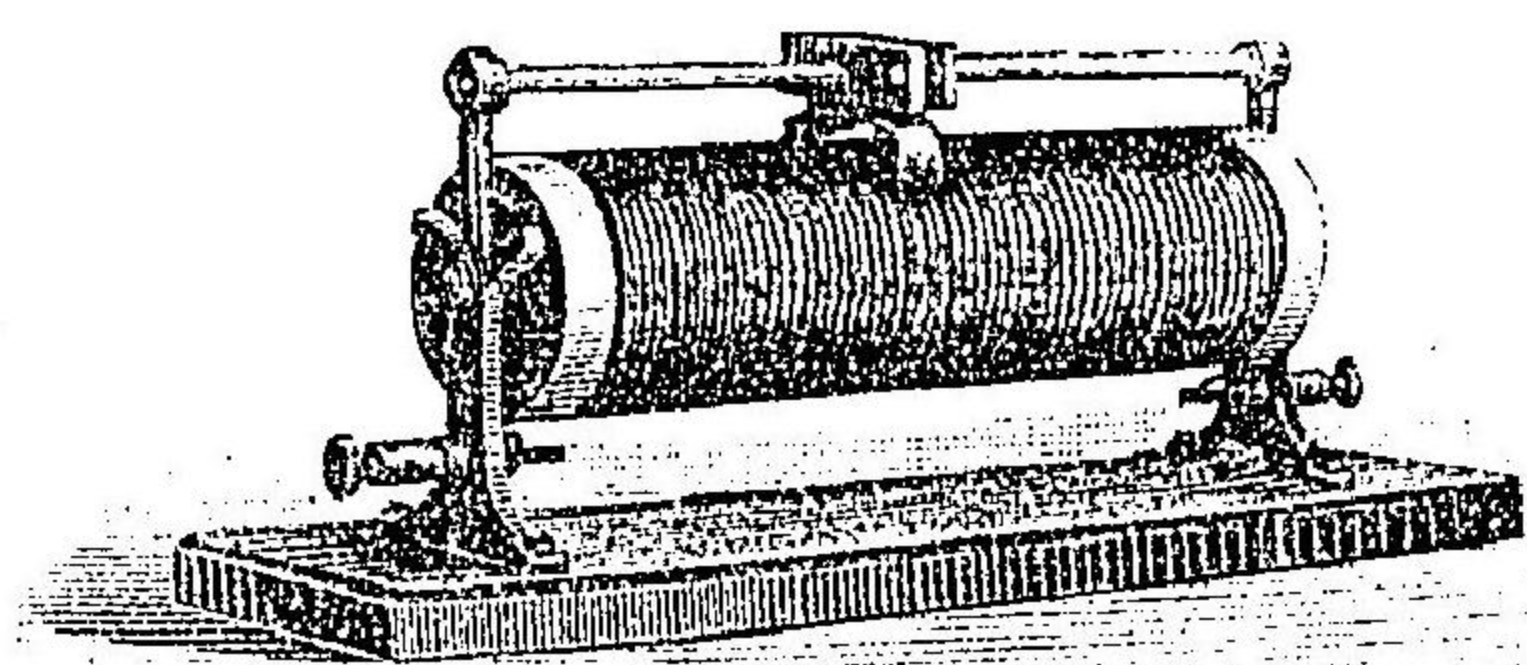
般に理論の要求するよりも大なる電圧を用ひざる時は電解を行ふ能はざるものなり従つて一般に一定量の電氣エネルギーを用ふるも理論的に計算せる量の電解物と與ふるものに非ざるなり

理論的計算による電解物の量を百分とし實際に得たる電解物の量を百分率にて示したる數を電氣エネルギー能率と云ふ

電氣抵抗器

オームの定律に従ひ一の輪道の電氣抵抗を増加する時は電流の強さ減小し之に反して電氣抵抗を減小する時は電流の強さは増加するものなりよりて電氣的作業をなすに當り電氣抵抗器を備へ置き輪道の電氣抵抗を増減する時は任意の強さの電流を通じ得べし

第五圖

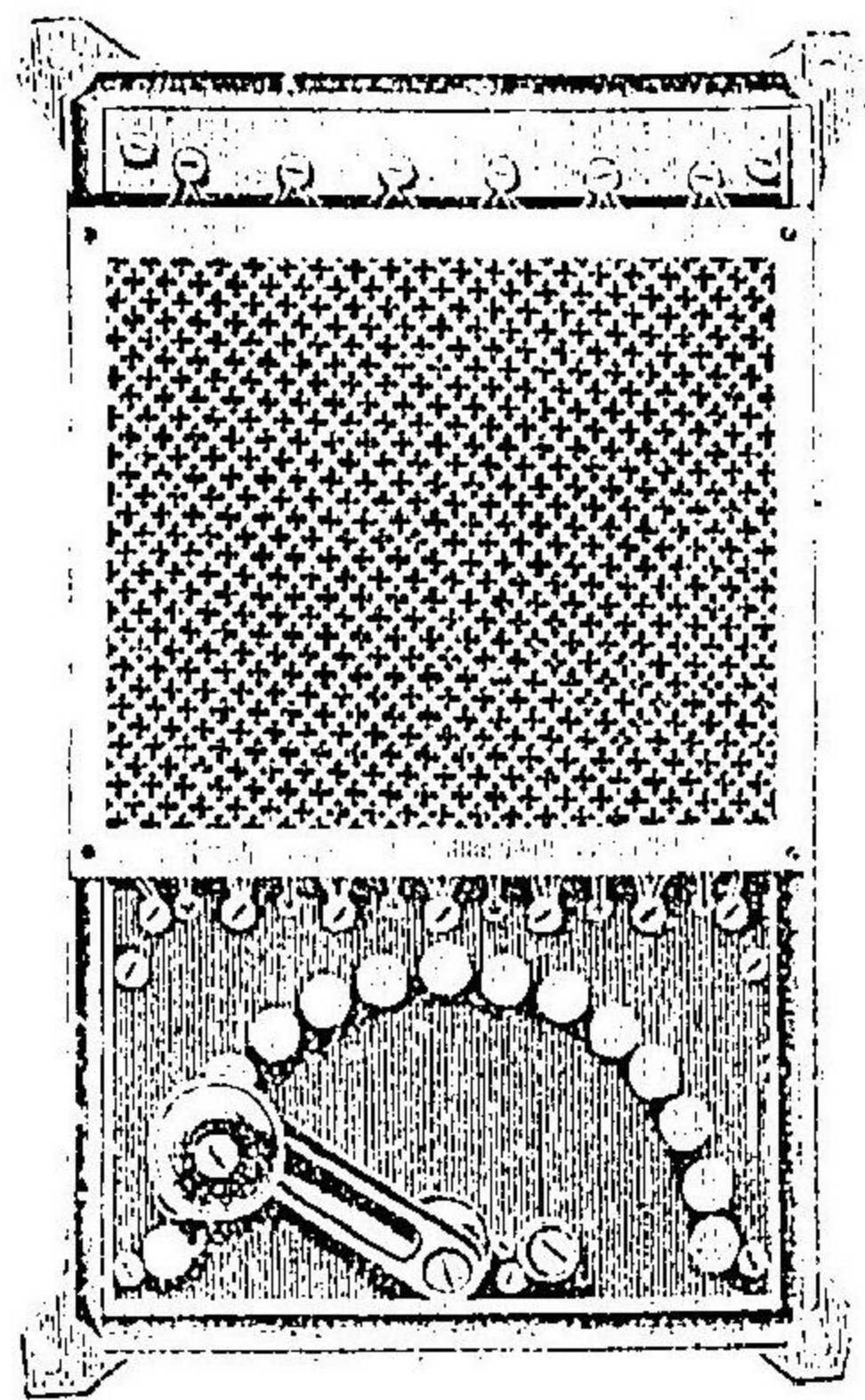


1 Electric energy efficiency
2 Circuit

1 Temperature coefficient

一般に電氣抵抗器は比電氣抵抗大にして抵抗の温度係數小なる合金線にて製作さるものにして諸種の型式あり

第六圖



若し大なる強さの電流を調整せんと欲する時は液體抵抗器を用ふべし此の装置は硝子製又は磁製の皿に電流の強さの大小に應じ小量又は多量の硫酸又は苛性曹達を溶解せる水溶液を入れ夫々二枚の鉛又はニッケル板電極を備へ兩電極間の距離を伸縮する時は電流の強さを調整し得べし

此の時は大なる強さの電流を通ずるを以て水溶液は熱せられ温度上昇するが故に冷却装置を備へ置べし

鉛蓄電池

電氣化學實驗に使用する電流は主として鉛蓄電池によるものなるを以て今鉛蓄電池に就き概説すべし

電池より得らるゝ所の電氣エネルギーは電池内に起る化學變化に伴ひ游離する化學エネルギーの變態せるものに外ならずダニール電池にありては



右に示す化學變化をなし電流を生ずるものにして電池内に亞鉛及硫酸銅が存在し此等化學變化が繼續する間は絶えず電流を生じ其の電流は亞鉛及銅の兩極を連結せる導線中を銅極より亞鉛極に向ひて通じ電池内にては亞鉛極より銅極に向ひて通ずるものなり

電池内に起る全化學變化に付て考ふるに硫酸の全量は前後恒一にして變化ある能はず唯金屬亞鉛及硫酸銅が硫酸亞鉛及金屬銅に變化せる化學變化ありしのみにして此の化學變化により電流を生ぜし事を知るべし

此の化學變化は可逆的のものなるを以て今此の電池に他の電流を銅極より送入し亞鉛極より出で去る様に通ずる時は

- 1 Lead accumulators
- 2 Daniell's cell
- 3 Reversible



前と全く反對なる化學變化をなし電池は放電せし以前の狀態に復歸すべしされば更に放電し得るものにしてダニール電池は蓄電池として使用し得べきものとす

蓄電池とは可逆的化學變化をなす電池に外ならずして電氣エネルギーを化學エネルギーとして蓄へ置き任意の時に化學エネルギーを電氣エネルギーに變化せしめ得るものなり

ダニール電池は實際蓄電池として使用する能はざるものにして普通蓄電池としては鉛蓄電池を使用するものなり此は海綿狀鉛と過酸化鉛とを夫々兩極となし稀硫酸を電解液となせる素焼圓筒等の透膜を有せざる電池なりとす

鉛蓄電池には多くの種類ありと雖も此は唯海綿狀鉛及過酸化鉛の生成方法を異にするか又は此等物質を鉛板に固着せしむる方法を異にするに止るものにして放電及蓄電の時に起る化學變化に至りては凡て一般共通のものな

- | | |
|---------------|-----------------|
| 1 Discharge | 4 Lead peroxide |
| 2 Accumulator | 5 Diaphragma |
| 3 Spongy lead | 6 Charge |

りとす

鉛蓄電池を放電する時は陰極の海绵状鉛は硫酸と硫酸鉛を生成し陰極には陰電荷を生じ陽電荷を有する水素イオンを游離すべし此等水素イオンは陽極に移り陽電荷を陽極に與ふべし而して陽極の過酸化鉛は電荷を失ひたる原子状水素の爲酸化鉛に還元され直に硫酸に作用されて硫酸鉛となるべし此の如くにして電流は電池内にては海绵状鉛より過酸化鉛に向ひ電解液を過りて通じ兩極を連結せる導線内にては過酸化鉛の極より海绵状鉛の極に向て電流通ずるものなりとす而して此の電流は海绵状鉛及過酸化鉛存在して硫酸と硫酸鉛を生成する化学變化ある間繼續するものにして次の化学式は此等變化を示すものなり

陰極に於ては



(1)

陽極に於ては

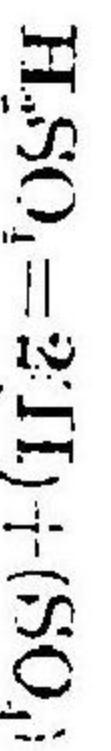


(11)



(111)

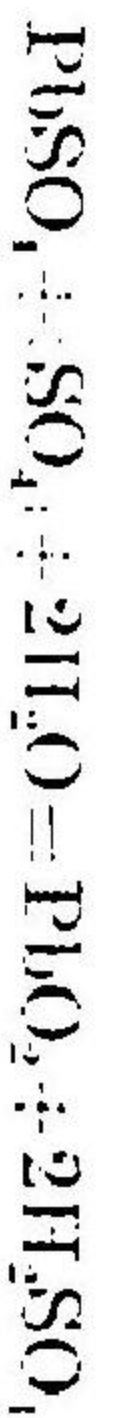
此等化学變化は可逆的のものにして一度放電せる蓄電池に放電せる時に生じたる電流と反對の方向を有せる他の電流を通ずる時は硫酸は電解され



陰極には發生機の原子状水素を生じ放電の爲に生じたる硫酸鉛を還元し



海绵状鉛及硫酸を再び生成し陽極に於ては發生機の硫酸根は陽極の硫酸鉛に作用し次の酸化作用をなすものにして



過酸化鉛及硫酸を再び生成し兩電極及電解液は放電以前の狀態に復歸さるべし此の如くにして陰極活動物質は凡て海绵状鉛となり陽極活動物質は凡て過酸化鉛に復歸され即ち充分に蓄電されたる時尙電流を通ずる時は發生機の水素原子は已に還元すべき者なきを以て直ちに分子狀態となり瓦斯として發生すべし又發生機の硫酸根は已に酸化すべきものなければ水を分解

I. Active mass

して酸素瓦斯を發生し硫酸を再び生成すべし而して徒らに電流を消費する事となるべし

此等兩電極を準備する爲には二枚の鉛電極を用ひ稀硫酸を電解し暫時にして電流を絶ち兩鉛極を導線にて結ぶ時は始め通ぜし電流と反對の方向を有する電流を出し放電すべしされば更に數十回蓄電及放電を繰返す時は比較的大なる電量を蓄電し得る鉛蓄電池を得べしされど數十回の蓄電及放電を繰返す爲には大なる消費を要し且つ不便多きを以て實際には堅牢なる而も硫酸に侵され難き鉛の合金にて格子を作り其の格子目に鉛化合物を填充し陰陽兩極を作り置き陽極が二枚なる時は陰極三枚を取り陽極三枚なる時は陰極四枚なるが如く常に陰極を陽極より一枚多く取りて陽極の兩側には必ず陰極ある様に配列し並列に連結して電池用硝子器に入れ販賣され居るものにして若し稀硫酸を注入し數回蓄電及放電を繰返す時は直ちに使用し得べきものなり

此の如くにして準備されたる蓄電池を蓄電する時は電極の格子内にある鉛

1 grate
2 Parallel

化合物は陰極に於ては海綿狀鉛に還元され陽極に於ては過酸化鉛に酸化されるものにして此等活動物質は一耗以上の厚さを有する薄層となり居るべし蓄電池の蓄電量は全く此等活動物質の量によりて左右さるるものにして理論上海綿狀鉛三、八七瓦及過酸化鉛四、四七瓦存する時は一アンペルの電量を放電し得べし從て電池内には此等活動物質の量に相當せる硫酸溶液を要すべきなり然りと雖硫酸の量を理論の要求するだけ取る時は放電の終に至らば著しく其の濃度を減小し電壓の降下を來し且つ(一)及(三)なる化學反應は溶液中の硫酸が各電極に擴散し來りて始めて起り得べきものなるを以て一定の硫酸の濃度なき時は一定の強さの電流にて放電する能はざるに至るべし故に始め一アンペルの蓄電量に對し比重一、一五の稀硫酸二五瓦を電池に注入するを適度となすよりて蓄電量二〇アンペル時計りの小なる蓄電池には五〇〇瓦を要する事となるべしされど市販の蓄電池なる時は單に比重一、一五の稀硫酸を準備し置き兩電極を充分に被ひて剩餘ある位に注入すれば丁度適度なるべし

1 Dynamo

上記の如くにして新なる蓄電池に硫酸溶液を注入する時は直ちに電池の陽極をダイナモの陽極に電池の陰極をダイナモの陰極に連結し蓄電池固有なる蓄電量数の十分の一位の強さの電流を通じ蓄電を行ふべし然る時は數時間にして兩極より酸素及水素瓦斯を發生し始め遂に瓦斯の發生劇しく爲に電池は已に透視すること能はざるに至るべし故に此の劇しき瓦斯の發生を度となしダイナモと絶ち更に電池の蓄電量数の八分の一位の強さの電流を以て電池の電壓一、八ボルトとなる迄放電すべし又蓄電量数の七分の一位の強さの電流を通じ沸騰するが如く劇しく瓦斯を發生する迄蓄電すべし而して蓄電量数の六分の一位の強さの電流を出さしめ電池の電壓一、八ボルトとなる迄放電すべし同様なる操作を繰返すこと貳三回なる時は一定の電壓及固有なる蓄電量を有する鉛蓄電池を得べし

蓄電池を放電する時は蓄電せる電量の九〇プロセント以上を得るものにして電流能率大なる物なり然りと雖も若し非常に強き電流にて放電し又は蓄電する時は電流能率は著しく减小さるべし何となれば放電の時に當りては

活動物質は硫酸鉛の層にて被はれ(一)及(三)の反應をなし難き状態となり且つ硫酸は充分に擴散し來りて反應に與る暇なく蓄電量より遙に小なる電量を放電せる時已に放電する能はざるに至り能率の减小を來すべし此に反して非常に強き電流にて蓄電する時は電流は活動物質の酸化及還元にのみ使用されずして未だ充分蓄電されざる以前に兩極より瓦斯を發生し電流の一部は徒らに消費さるべし且つ兩極の活動物質の周圍にある硫酸の濃度は擴散作用後るるが爲に著しく濃厚となり電壓上昇すべしよりに電氣エネルギーの徒らに消費さること大となり電流能率及電氣エネルギー能率の减小となるべし

非常に強き電流にて蓄電又は放電を行ふ時は以上の弊害あるのみならず活動物質剝落し電極を速に使用に堪えざるに至らしむるものなれば必ず蓄電量数の三分の一以上の強さの電流にて蓄電し又は放電する事あるべからず電壓一、八ボルトとなる迄放電せる蓄電池に電流を通じ更に蓄電する時は電壓は急に二、二ボルトに上昇して蓄電の終りに近く迄二、二ボルトに保ち後二、

四ボルトに上昇し酸素及水素瓦斯を発生し始むべし更に暫時にして二、七ボルトに上昇し瓦斯の発生劇しくなり電池は透視する事能はざるに至るべし此の時ダイナモと絶ち放置する時は電圧は直ちに二、四ボルトに降下し數分ならずして更に二ボルト迄降下すべし

蓄電する時に當り電圧が二、二乃至二、七ボルトに上昇するは全く電極面に瓦斯が発生すると電極の活動物質の周囲の硫酸の濃度一時的に増大せるとに起因するものにして蓄電後発生瓦斯は發散し去り硫酸は擴散作用により電池内は一様の濃度となり

海綿狀鉛：硫酸溶液：過酸化鉛

なる正規の状態に歸する時は鉛蓄電池固有なる電圧二ボルトを示すべし今充分蓄電し電圧二ボルトを有せるものを放電する時は電圧は一、九ボルトに降下し久しく一、九ボルトに保つものにして終に一、八ボルトに降下すべし此の時尙放電を繼續するときは暫時にして零ボルトとなり活動物質を損傷し電池は再び使用すること能はざるに至れば決して電圧一、八ボルト以下と

なる迄放電すべからず

蓄電池の電圧は全く電池内の化學反應に左右さるものなるを以て電池の大小には關する事なし又殆ど温度の影響を被る事なきものなりとす

されど電池の内抵抗は電池の大小換言すれば電極面の大小に關するものなりと雖も兩極の距離は大ならず電解液は電導度大なる硫酸溶液なるを以て電池の内抵抗は甚小なるものにして又硫酸の濃度は刻々變化して溶液の電導度に變化あるべしと雖も此も消却し得べき程度のものにして電池の内抵抗は普通〇、〇一乃至〇、一オームなり

一旦蓄電せる蓄電池を放置する時は放電する事なしと雖も自己放電をなし蓄電量を減小するものなり此の自己放電なる現象は絶縁不完全なる事が其の主因となり又空中酸素の爲に

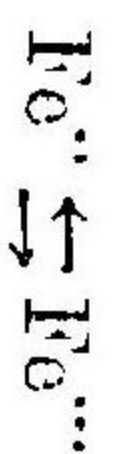


なる化學反應をなすによるものなりとす

蓄電池は久しく蓄電せずに放置さると雖も一定の電圧を保ち使用し得る事

- 1 Internal resistance
- 2 Self discharge
- 3 Insulation

少からずと雖も餘り久しく放置する時は内抵抗を増加し且つ蓄電量の減小を來すものなるを以て放電せざる時なりと雖も二週間に一回宛位は必ず蓄電する事を要すべし若し不注意の爲に内抵抗を増加し蓄電量を減小したる蓄電池あらば二三回放電及蓄電を繰返す時は正規なる状態に復歸し得べし蓄電池に使用すべき硫酸は純粹にして鹽酸及金屬鹽の不純物あるべからず何となれば不純硫酸を用ふる時は灰青色なるべき海線狀鉛の陰極は暗灰色又は汚灰色となり使用に耐へざるに至るべし若し鐵鹽を不純物として混有する時は



右の反應をなしエネルギーの消失を來すものなれば鐵鹽をも不純物となすべからず

硫酸溶液は蓄電の時發生瓦斯の爲に散亂さるゝものなるを以て硝子板にて電池を被ひ置くか又は液狀パラフィンを溶液面に加へ置くべし此の如き注意を施すと雖も尙溶液は機械的に散亂するものあり水は蒸發し去り又其の

一部は電解の爲に分解さるゝものなるを以て時々蒸餾水を補ひ加へ時としては硫酸を加ふる事を要すべし

電解的電流變成機

ダイナモは種々の點に於て直流ダイナモより交流ダイナモが便利あるを以て多く据へつけられ居るものは交流ダイナモなり若し此のダイナモより生ずる交番電流を用ひ蓄電池の蓄電及電解を行はんと欲する時は電流變成機を以て交番電流を直流電流に變成せざるべからざるなり何となれば交番電流なる時は不絶電流の方向變化して蓄電及電解を行ふ能はざるを以てなり電流變成機の説明は電氣工學に屬するを以て省略し今小規模なる實驗室にて便利に且つ有功に變成し得る電解的方法に付て説明すべし

アルミニウムを陽極となし或電解液を電解する時はアルミニウム電極は酸化され酸化アルミニウムの薄層にて被はれ電壓二五ボルト以下ならば電流は次第に其の強さを減少し遂に全く通ずる能はざるに至るものなり此の現

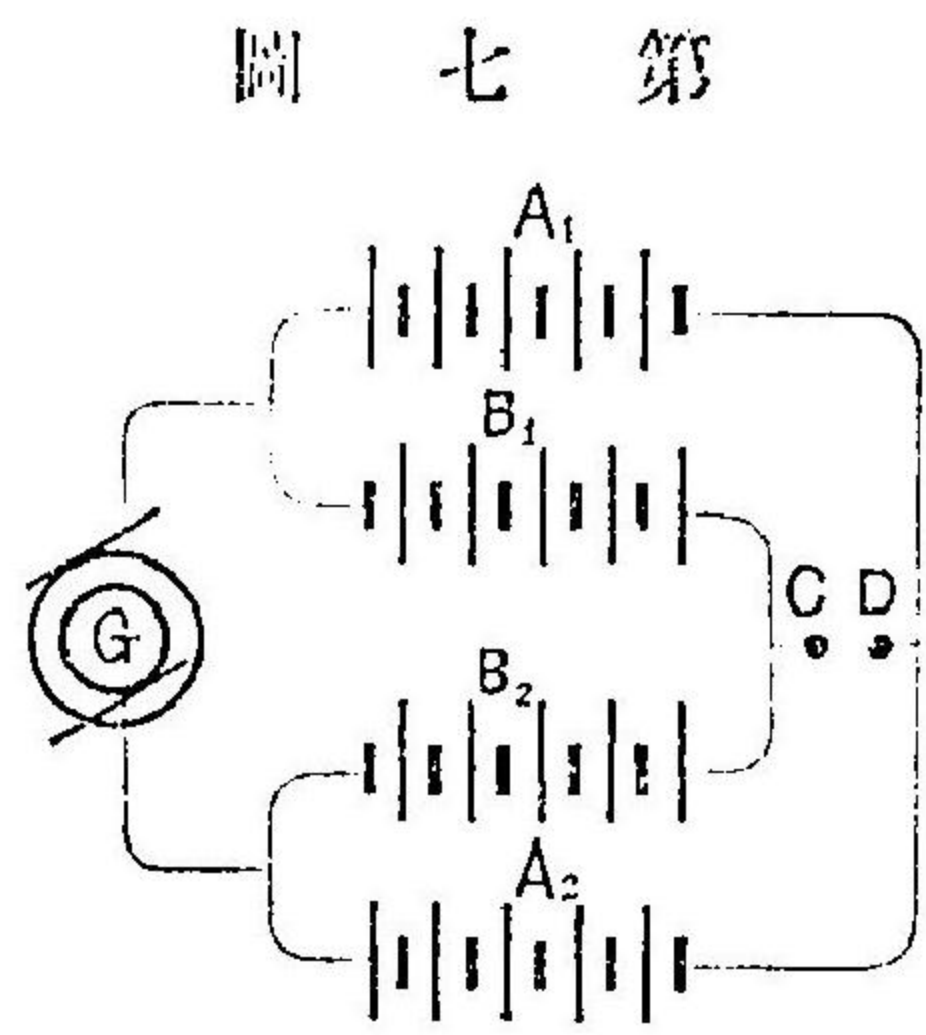
象はアルミニウム陽極と電解液とが**ダイエレクトリック**なる性質を具有する酸化アルミニウムの薄層にて隔てられ酸化アルミニウムの薄層は一種の**コンデンサ**を形成するに原因するものにして普通のポラリゼーションに因るものには非ざるなり

今或電圧に打ち勝つべき**ダイエレクトリックポラリゼーション**をなすだけの個数のアルミニウムを陽極となし鉛又は石墨を陰極となせる電池を直列に並べ例へば一〇ボルトの交番電流を直流電流に變成せんと欲する時は五個の電池を直列に置きて交番電流を通ずる時はアルミニウムを陽極となすべき方向を有する正電流は**ダイエレクトリックポラリゼーション**により全く打消されアルミニウム極を陰極とすべき方向を有する負電流のみを通じ交番電流を直流に變成し得べしされば勿論電流の二分の一は徒らに消費されし事となるべし

今次の如くアルミニウム極を一の電極とし他の電極に鉛を用ひたる電池五個を直列に置きたるものをA₁A₂B₁及B₂に置きA₁とA₂又B₁とB₂とは夫々同方

- 1 Dielectric
- 2 Condenser
- 3 Dielectric polarisation

向の電流を通じA₁及A₂とB₁及B₂とは反對の方向の電流をのみ通じ得る様に配列し置きて圖の如く連結しGなるダイナモより交番電流を通ずる時は正電流はB₁及B₂を通ずる能はずしてA₁及A₂を通じ得ればA₁及A₂を通じてDに於て合しCの方向に通ずべし之に反して負電流はA₁及A₂を通ずる能はずと雖もB₁及B₂は通じ得るものなるを以てB₁及B₂を通じCに至りて合しDに向



て通ずべし即ち正電流としてはDよりCに向て通ずる事となりDよりCに向て不絶正電流が通ずる事となるべし
此の如くにしてD C間に於て交番電流は全く直流電流に變成さるものにして電流の消失は一〇プロセント以内に止るものなり

此のアルミニウムを陽極とせる電池は低温なる時は殊に有効なるものにして攝氏零度に於ては一の電池にて能く五〇ボルトの電圧に堪へ酸化アルミニウムの層は破損さる事なく變成機として充分に使用され得べし

此の装置には多くは強き電流を通ずるものなるを以て温度上昇し易ければ必ず冷却装置を備へ置くべし何となれば若し温度上昇する時は酸化アルミニウムの層は結晶質となり僅かに高き電圧の爲にも破損され充分に交流を直流に變成する事能はざるに至るを以てなり

此の電池は圓筒状アルミニウム板を陽極となし電池の中央に入れ其の周圍に鉛管を螺旋状に巻き冷水を通じあるものを陰極として入れ酸性磷酸アンモニウムの冷飽和溶液を電解液として注入して準備すべし若し温度上昇する時は電流の變成充分ならざるのみならずアルミニウム極の侵蝕さるゝ事速なるものなれば必ず攝氏二〇度以下に保たざるべからざるなり

第二編

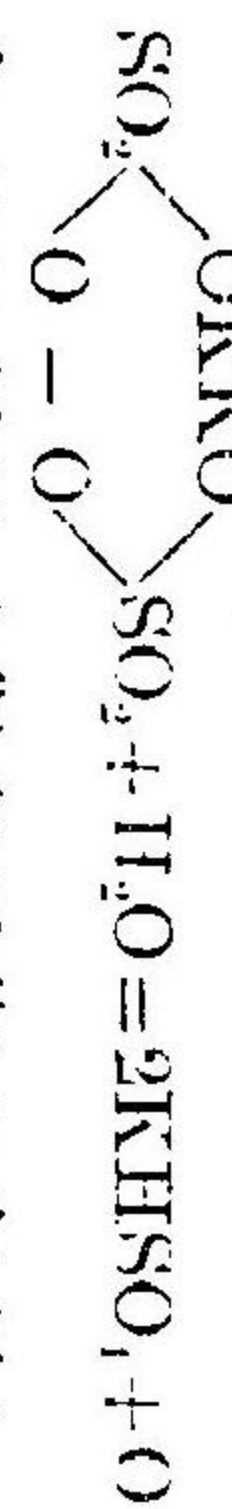
無機化合物の電解

第一章

不溶解性陽極による電解

◎過硫酸

過硫酸及其のアルカリ鹽類は過酸化水素の誘導體なる構造式を有するものにして水と熱する時は次の反應をなし



重硫酸カリウムを生成し酸素瓦斯を發生する強き酸化剤にしてハロゲン¹の水素酸を酸化せしむる時はハロゲンを游離せしめアルコール及オルト²ニトロフェノールはアルデヒド³及ニトロヒドロキノンに酸化さるゝものなり然りと雖も過硫酸及其の鹽類は稍安定なる化合物なるを以て酸化作用は

- | | |
|--|---------------------|
| 1 Persulphuric acid H ₂ S ₂ O ₈ | 5 O. nitrophenole |
| 2 Derivatives | 6 Aldehyde |
| 3 Potassium bisulphate | 7 Nitrohydroquinone |
| 4 Halogen | |

完全に行はると雖も急激なる酸化作用をなし他の化合物の分解を伴ふ患ある事なし

溶液中に存する過硫酸の定量は



なる二反應により第一鐵鹽を第二鐵鹽に酸化せしめて測定を行ふものとす例へば一〇珪丈け過硫酸溶液をピーカーに取り出し若し過硫酸鹽なる時は五珪丈けの稀硫酸を加ふべし過剰なる硫酸第一鐵アンモニウムの規定溶液を加へ後一〇〇珪の熱湯を加へ直ちに過マンガン酸カリウムの規定溶液を用ひて過剰なる第一鐵を逆滴定し過硫酸を滴定すべし此の時熱湯を加ふるは第一鐵鹽と過硫酸との反應は低温にては甚だ緩慢なるものなるを以てなり

結晶狀過硫酸鹽なる時は單に熱すれば



- 1 Ferrous salts.
- 2 Ferric salts
- 3 Potassium permanganate

重量の減小を來すを以て此の減小によりて過硫酸鹽を定量し得べし過硫酸は電解によりてのみ生成し得らるゝものにして電解により此の酸を生成し得る事は電解の時イオンの電荷が電極に於て中和さるゝや直ちに新物質を構成する面白き一例にして而も此の實驗をなすに當り硫酸溶液の濃度を變へ電解液の溫度を變へ且つ電流密度をも變へて種々なる場合に就て實驗する時は硫酸の濃度電解液の溫度及電流密度が過硫酸の生成に著しき影響を及ぼす事を知り得べし

硫酸の稀薄溶液を電解する時は主として H^+ 及 SO_4^{2-} 兩イオンが兩極に於て電荷を中和され發生機の水素は直ちに分子狀態の水素瓦斯となりて陰極より發生すべしされども電荷を中和されたる硫酸根は其の儘にて存する事能はず直ちに水と作用して



陽極には硫酸を生成し酸素瓦斯を發生すべし

若し五〇乃至六〇プロセントの硫酸溶液を電解する時は水素は前場合の如

く多量に発生すと雖も酸素の発生は著しく小となるものなり
 是れ硫酸の濃厚なる溶液と稀薄なる溶液とは電離の状態を異にするに起因
 するものにして濃厚なる溶液にありては硫酸は主として H^+ 及 HSO_4^- なる兩イオ
 ンに電離し兩イオンが電解により電荷を中和さるものとす
 H^+ が電荷を中和され水素として発生するは稀薄溶液の場合と異なるなしと雖
 も HSO_4^- が電荷を中和さるゝや水と反應して



硫酸を生成し少量なりと雖も尙酸素瓦斯を発生すべしされど



なる反應による時は過硫酸を生成し酸素瓦斯を発生する事なし
 されば硫酸溶液濃厚なる時は HSO_4^- なるイオン電離され此のイオンの電荷が中
 和さるゝ時は主反應として (二) が起り硫酸根は縮合して過硫酸を生成す従つ
 て酸素瓦斯の発生を伴ふ (一) の反應著しく減退する事を知り得べし
 陽極の電流密度を増大する時は殊に (二) の反應盛となり過硫酸の生成する量

を増加し得るものなり

一旦生成せる過硫酸は温度高き時は水と反應し



分解して硫酸を生成し酸素瓦斯を発生するものなるを以て電解により過硫
 酸を生成する時低温を必要とする所以を知り得べし

故に過硫酸を電解により生成せんとする時は硫酸の濃度を大とし陽極の電
 流密度を大とし且つ電解液の温度を常に低温に保つべし

装置は内容一〇〇cc 計りの素焼圓筒を内容二〇〇cc 計りのビーカーに入れ
 表面二〇平方厘米位の白金板を白金線に鍛接せる電極を其の白金線により電
 極臺に固定し白金板が圓筒の中央にある様に置き陰極となし更に徑〇、五
 厘米長さ一七種の白金線を細き硝子管に融封し硝子管を把臺に固定し管内に
 は水銀を入れ導線を挿入し電流を白金線に通ずる様となし白金線を圓筒の
 外部に螺旋状に巻きて陽極となすべし

電解液としては六〇プロセントの硫酸溶液を圓筒の内外に同一水平面にあ

- 1 Weld
- 2 Seal
- 3 Stand

る様に注入しニアンベルの電流を通ずる時は陽極に過硫酸を生じオゾン及酸素瓦斯を發生すべし此の時電解液の温度は上昇し易きものなれば豫めビーカーを冷水又は生寒劑中に入れ置かざるべからず
電解中三〇分乃至四五分毎に電解液の一部を取り出し前述せる滴定を行ひ電流能率を測定すべし

此の爲には豫め校正を施したる電流計を用ひ正しく電流の強さを測定し電流の強さは抵抗器を用ひて常に恒一に保たしめ同時に電流を通ぜし時間を測定すべし而して電解に使用されし電量を知り此の電量に對する生成物の量を計算し實際に生成せしもの量は滴定により測定し此等二量を比較しプロセントにて示す時は此の數が電流能率なり

今ニアンベルの電流を通じ四時間硫酸溶液を電解せしに過硫酸二二、一二三瓦を生成せり平均電流能率は幾何なりや

使用せし電流が凡て過硫酸の生成に使用されるとせば過硫酸の瓦當量九七瓦は九六五四〇クロムの電量により生成さるべければニアンベル四時

間の電量

$$2 \times 1 \times 60 \times 60 = 28800$$

二八八〇〇クロムにては過硫酸を

$$97 \times \frac{28800}{96540} = 28.94$$

二八、九四瓦生成すべしよ

$$100 \times \frac{22.12}{28.96} = 76.4$$

電流能率は七六、四プロセントなり

此の如くにして測定し得たる結果を表となし又は縦軸に電流能率を取り横軸に電量を取り曲線にて其の關係を示す時は了得する處少からざるべし
若し電解液の温度及濃度を變更し電流密度を變更して種々の場合に就て實驗し電流能率を測定し表にて示し又は曲線に畫きて互に比較研究する時は温度濃度及電流密度が電解に及ぼす影響を明かにし得べし

◎過硫酸カリウム

過硫酸の生成に用ひし装置を其の儘に用ひ得るものにして唯ビーカー内に

硫酸にて酸性となしたる重硫酸カリウムの冷飽和溶液を注入するを異にするのみなり

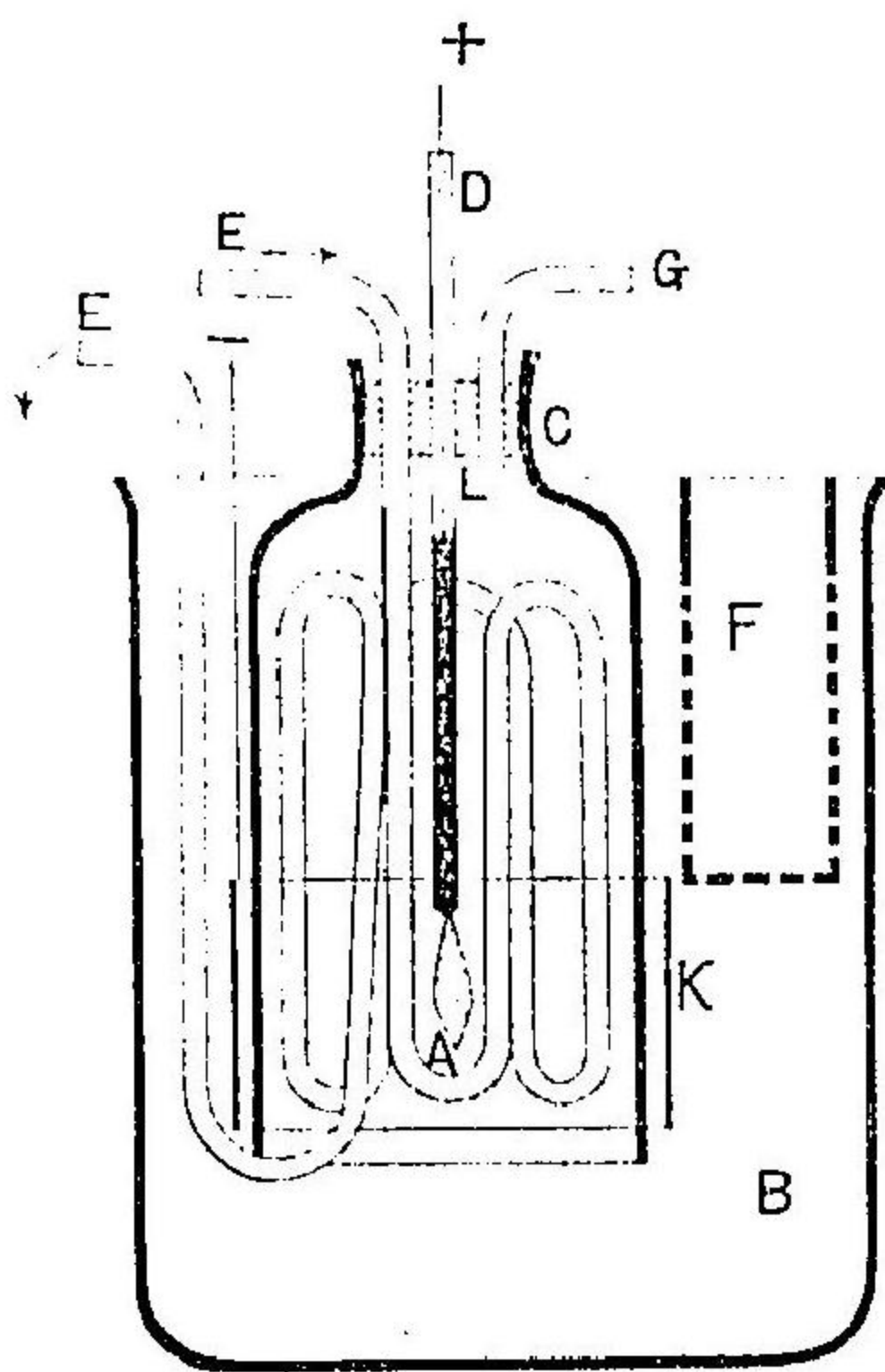
圓筒内には前に用ひし六〇プロセント硫酸溶液を入れ二アンペルの電流を通ずる時は暫時にして過硫酸カリウムは細小なる結晶となりてビーカー内に生成し雪の降るが如くにして其の結晶は器底に堆積すべし従つて電解の進行すると共に電解液中の重硫酸カリウムの濃度は減小すべし故に電解液中に多くの細孔を穿てる磁製の圓筒に重硫酸カリウムの結晶を充したるものを吊し置きて常に飽和の状態にあらしむべし

素焼圓筒内にはカリウムイオンが集り來りて電荷を中和さるゝや硫酸の酸性を中和するを以て時々硫酸を加へ酸性を保たしめざるべからざるなり
電解を行ふ事三四時間にして電流を切り過硫酸カリウムの結晶を硝子綿を用ひて漏斗上に濾し取り素焼板上にて乾燥する時は不純なる過硫酸カリウムを得べし

1 Glass wool

電解は低温にて行ふ事を要するを以て次に示す装置を用ふるを便なりとす

第八圖



徑五糎高さ一〇糎位の底なき廣口瓶Cに表面二平方糎位なる白金極Aを融封せる硝子管Dをコルク栓Lにて白金極Aが瓶Cの下端にある様に固定し硝子管D内には水銀を入れ導線を挿入すべしG硝子管は發生せる瓦斯を

導き去るに供するものなり

瓶Cの外部には表面二〇平方糎位の白金極Kを置き電解液を冷却する爲に冷水を通じある屈曲せる硝子管Eを備ふべし

此等装置をビーカーB内に置きビーカー内には電解液として硫酸にて酸性となしたる重硫酸カリウムの冷飽和溶液を入れ白金極Aを陽極となしKを陰極となし二アンペルの電流を通ずる時は電解進むと共に生成したる過硫酸カリウムは結晶して析出し器底に堆積すべし従つて重硫酸カリウムの濃

1 Ammonium persulphate $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

度減小すれば前述せるやうに多くの細孔ある磁製の圓筒Fに重硫酸カリウムの結晶を充たし電解液中に吊し置く時は飽和の状態を繼續し得べし此の時A電極よりは酸素及オゾンが発生すと雖もG管より逃れ去りK電極には水酸化カリウムを生ずと雖も直ちに電解液中の硫酸に中和され單に水素瓦斯を發生すべし此等は全く瓶Cにて境されたる陰陽兩極室にて起る變化にして互に相妨ぐる事なきを以て大なる電流能率にて過硫酸カリウムを生成し得べし

◎過硫酸アンモニウム

硫酸アンモニウムにて飽和したる五プロセント硫酸溶液を前装置にて前同様に電解する時は過硫酸アンモニウムの結晶を析出すべし此の時は硫酸アンモニウムが重硫酸カリウムよりも大なる溶解度を有するを以て電解を行ふに便利多し

析出したる過硫酸アンモニウムの結晶は硫酸アンモニウムを不純物となすを以て急に攝氏五〇度位の水に溶解し急に冷却する時は純粹なる結晶を得べし

◎水酸化ナトリウム

過硫酸及其のアルカリ鹽類を電解的に生成するに當り電解液の濃度温度及電流密度と電流能率とは密接なる關係を有し適當なる條件の下に電解を行ふに非ざれば電流能率は甚だしき減小を來す事を知りたり同様にアルカリの鹽化物の水溶液を電解するに當りても電解液の濃度及酸性中性又はアルカリ性なる事は電流能率を變化せしむるのみならず主反應が副反應に副反應が主反應となり全く異なる電解物を與ふるものにして此等條件の差異より同一なるアルカリ鹽化物を電解すと雖も水酸化アルカリと鹽素瓦斯を生成し次亞鹽素酸アルカリを生成し鹽素酸アルカリを生成し或は過鹽素酸アルカリを生成するものなり

今鹽化ナトリウムの水溶液を電解する時は陰極にはナトリウムを析出し陽極よりは鹽素瓦斯を析出するものにして陰極に析出したるナトリウムは直ちに水と作用し水酸化ナトリウムを生成し同時に水素瓦斯を發生すべし此の如くにして生成したる水酸化ナトリウムは溶液となるものなるが若し此

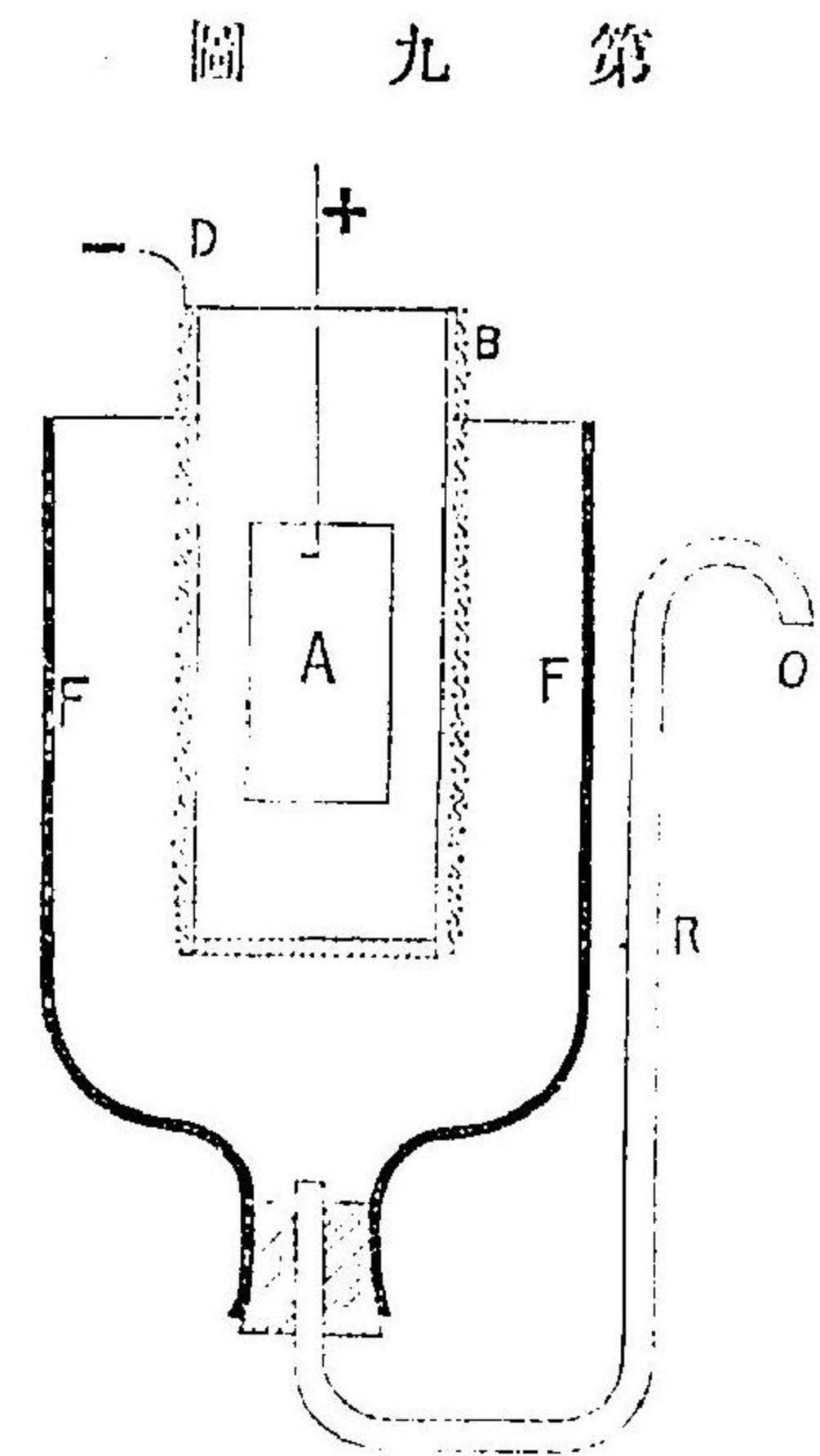
1 Caustic soda NaOH

の溶液をして陽極に至らざらしむる時は陽極よりは盛に鹽素瓦斯を發生すべしよりにて電氣アルカリ工場にては多くは鹽素瓦斯を消石灰に吸收せしめ漂白粉として市場に出し居れり

今此のアルカリ生成に就て實驗し工業に用ひられ居る主意を説明すべし

◎透膜法

透膜を準備するには徑四厘計りの竹筒を取り之に西洋紙を巻きつけ後に透膜を抜き取るに便とし置き細くして短き纖維のアスベストに少量のセメントを加へ水にて泥狀となしたる者を薄く紙面上一面に得んとする透膜の廣さに擴ぐべし而して其の上に銅線網を巻き銅線を以て強く銅線網を巻き其銅線の一端はDにて示す如く電流の導線たらしめ置くべし而して后透膜を損傷せざる様



第九圖

- 1 Diaphragma metho.l
- 2 Asbestos
- 3 Portlandcement.

- 1 Draught chamber
- 4v.

に注意して竹筒より抜き取り底部よりは全く電解液の浸出せざる様にセメントを填め一二月放置する時は透膜Bを得べし
外套瓶Fは細口瓶の底を抜きたるものを用ひ硝子管Rをコルクにて固定すべし

外套瓶Fを置き其の中央に透膜Bを吊し白金電極Aを陽極としてB内に吊し置きBには銅線Dより電流を通じ銅線網を陰極となし置き直ちにB内に鹽化ナトリウムの冷飽和溶液を注入すべし暫時にして溶液は透膜の外壁一面より浸出し始めて電流が通じ白金極よりは鹽素瓦斯を發生し銅線網よりは水素瓦斯を發生し水酸化ナトリウム水溶液を生ずべし此の時電流の通じ始めしを度とし外套瓶Fに石油を注入し電流の強さを七アンペル計りに保つべし

此の實驗は鹽素瓦斯を發生するを以て通氣室内にて行ふべし又は透膜Bに栓を施し栓には硝子管を備へ鹽素瓦斯を鹽素吸收裝置に導き去る様に用意し置き尙他の硝子管を時々鹽化ナトリウム溶液を補足する爲に備へ置くべし

し

電解中陰極銅線網にてはナトリウムイオンの電荷中和されナトリウムを析出すナトリウムは鹽化ナトリウム溶液の水と反應して水酸化ナトリウムを生ず而して水酸化ナトリウムは不絶浸出する鹽化ナトリウム溶液に溶解し水酸化ナトリウム及鹽化ナトリウムの混合溶液を得べし混合溶液は滴下して外套瓶下内に集り遂にR管端Oより出て來るべし

水酸化ナトリウムの生成は石油中にて行はるゝを以て空中炭酸に作用され炭酸ナトリウムを生成する患なかるべし又此の裝置による時は透膜の存在するが爲に一旦生成したる水酸化ナトリウムが陽極に擴散して電流能率を降下せしむる事もなかるべし

管端Oより出て來りたる混合溶液の水酸化ナトリウムの濃度は電流の強さ及溶液の浸出速度に關するものにして電流の強さ大にして浸出の速度小なる時は濃厚にして二五プロセント溶液を得べしされど電流能率は電流の強さ比較的小なる時は九〇プロセント以上に達し得るものなれど強さ大なる

時は能率は降下するものなり

混合溶液より水酸化ナトリウムを分離せんと欲せば溶液を蒸發し沈澱し來る鹽化ナトリウムの結晶を掻き出し遂に蒸發乾固する時は少量の鹽化ナトリウムを不純物とせる水酸化ナトリウムを得べし

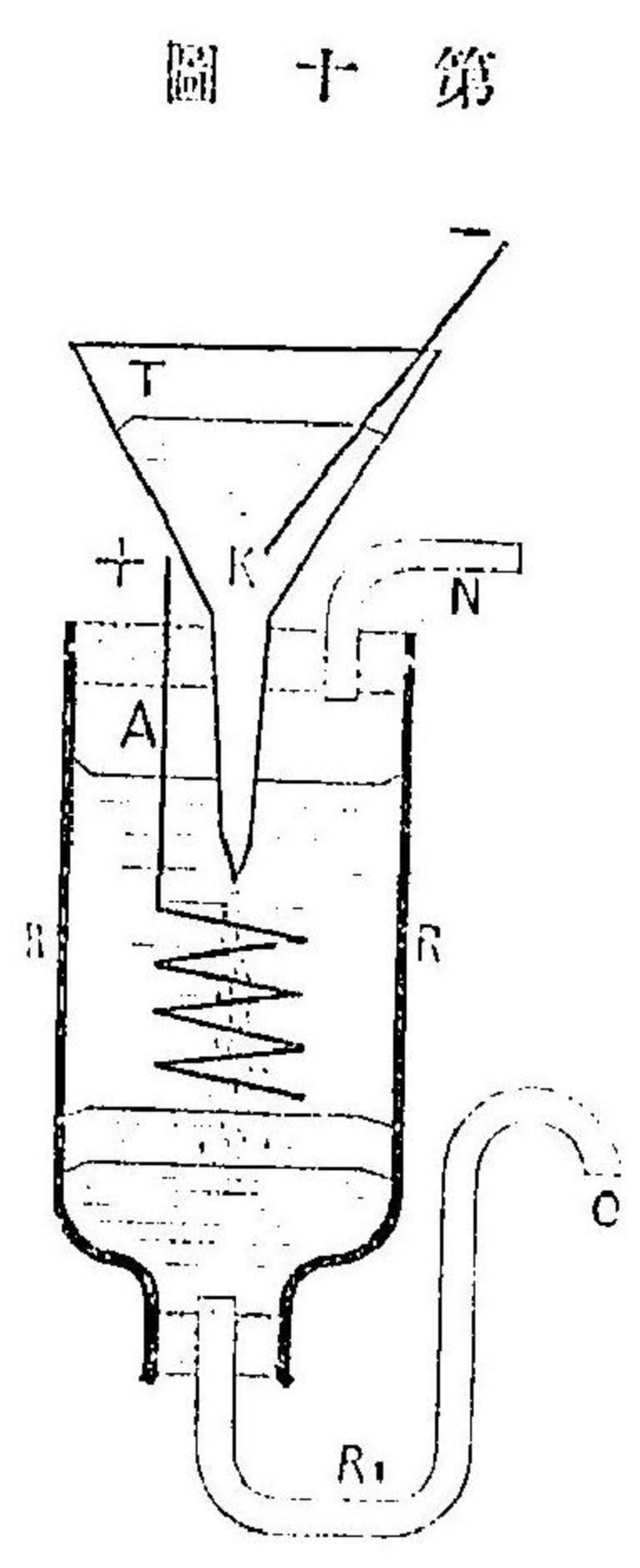
◎水銀法

水銀を陰極とし白金を陽極となし鹽化ナトリウムの水溶液を電解する時ナトリウムイオンが水銀極に至り電荷を中和さるゝや直ちに水銀と化合し及なる化合物を生成し此等化合物は残りの水銀に溶解して汞和物を生成す而して白金極にては鹽素イオンが電荷を中和され鹽素瓦斯を發生すべしナトリウム汞和物を水と接觸せしめ置く時は相反應して水酸化ナトリウムを生成し純粹水銀を残し水素瓦斯を發生すべし故に此の水銀法も透膜法と共に種々の裝置を用ひ工業的に作業し居るものにして水酸化ナトリウム溶液は蒸發乾固して發賣し鹽素瓦斯は液狀鹽素となし又は消石灰に吸收せしめ漂白粉として市場に出し水素瓦斯は直ちに瓦斯燃料となし又は輕氣球用

- 1 Mercury method
- 2 Amalgam

1 Chloroform

として壓縮し販賣するものとす
 汞和物はナトリウムの量一プロセントとなる時は粥状となり二プロセントに達する時は固状となり全く流動性を失ひ取扱甚だ不便となるを以て電解中常に汞和物に含有するナトリウムの量は一プロセント以下に保たざるべからざるなり且つ汞和物が含有するナトリウムの量大となるに従ひ電解中鹽化ナトリウム水溶液と作用し分解して次第に多くの水素瓦斯を發生し電流能率を減小せしむるのみならず發生せる水素瓦斯は鹽素瓦斯に混入し鹽素瓦斯の性質を著しく劣等ならしむるものなるを以て純粹に近き水銀を陰極となすを理想とすべし
 今徑三厘長さ一五厘位の硝子管Rに硝子細管R₁をコルクにて固定せるものを取り二〇呎計りの水銀を注入し一〇呎計りのシロ口ホルムを注入し更に



第十圖

4v.

鹽化ナトリウムの冷飽和溶液を注入すべし螺旋形の白金極Aを備へ硝子製漏斗の下端を毛細管とせるものTを其の中央に置き漏斗内には水銀を盛り白金極Kを水銀中に挿入し置くべし而してA極を陽極となしK極を陰極となし一アンペル計りの電流を通じ電解を行ふ時はTの毛細管より不絶進出する水銀は陰極となり析出するナトリウムと汞和物を作り汞和物はクロロホルム層を過り水銀層に落ち遂にR₁なる細管の端Oより迸出すべし白金極Aよりは鹽素瓦斯發生するを以てN硝子管にて消石灰中に導き吸収せしめ漂白粉を生成すべし
 此の時水溶液を作らずナトリウム汞和物と作用せず且つ鹽化ナトリウム溶液より比重大なるクロロホルムの層をR管中にあらしむるは一旦生成せる汞和物をして電解液の爲に分解する事なからしめんが爲にして三回程繰返して汞和物を漏斗に移し繰返して汞和せしむべし而して後汞和物を入れたるピーカーに水を加ふる時は汞和物は水と作用して純粹なる水酸化ナトリウム溶液を生じ水素瓦斯を發生すべし而して純粹なる水銀を器底に殘留す

べし此の分解作用をなさしむるに當り鐵片を汞和物と接觸せしむる時は電池作用により分解の速度大に増大すべし従つて水素瓦斯の發生著しく増進するものなり若し鐵片にニッケル片を代用する時は分解の速度殊に増大するものなり

電解液をして常に鹽化ナトリウムに飽和せしめ陰極水銀をして出来る次けナトリウムの含有量を小ならしめ電解を行ふ時は電流能率を九七プロセントに達せしめ得べし此の水銀法の特長とする所は電流能率大なると純粹なる水酸化ナトリウムを生成するにあり

◎次亞鹽素酸ナトリウム(漂白液)

二〇プロセントの鹽化ナトリウム溶液を内容五〇〇珪計りのピーカーに取り表面二〇平方糎位の白金板又は石墨を兩電極となし兩極の距離を二糎位とし且つ兩極は可成電解液の下層に置き發生瓦斯をして電解液を攪拌せしむる様となし置きピーカーを冷水中に入れ低温に於て三アンペル計りの電流を通じ電解を行ふ時は陰極にてはナトリウムイオン電荷を中和されナト

1 Sodium hypochlorite NaClO

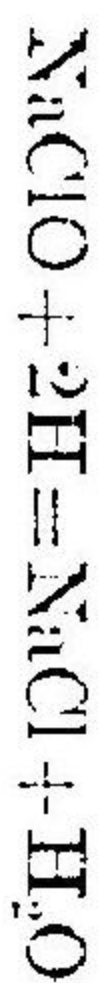
4v.

リウムを析出しナトリウムは直ちに水に作用され水素瓦斯を發生すると同時に水酸化ナトリウムを生成すべし然るに水酸化ナトリウムは直ちに溶液となり擴散し陽極に至るべし而して陽極にて電荷を中和され瓦斯状態となり發生する鹽素に作用され



次亞鹽素酸ナトリウム溶液を得べし

電解中三〇分毎に電解液の一部を取り出し沃土法により滴定し電流能率を計算する時は始め九〇プロセント内外の電流能率に達すと雖も次亞鹽素酸ナトリウムが生成し其の濃度を増加するや電流能率は急激に減小し次亞鹽素酸ナトリウムの濃度一五プロセントに達する時は電流能率は三〇プロセント迄降下すべし是れ一旦生成せる鹽素酸ナトリウムが電解液中を擴散して陰極に至り次の反應をなし還元さるゝを以てなり



次亞鹽素酸ナトリウムの量一層増加する時は其の陰極に擴散し來る量も増

加し還元作用も増進するものなるを以て次亜鹽素酸ナトリウムが或濃度に達する時は生成さるる量と還元さるる量と平衡を保ち電流能率零となる事あるべし

陰極の電流密度を増大する時は還元作用減退し従つて電流能率増加さるゝものなり何となれば陰極に析出したるナトリウムと水と作用し爲に生じたる發生機の水素は凡て次亜鹽素酸ナトリウムに相遇し還元するの餘地を有せず互に結合し分子状態の水素瓦斯となるもの電流密度の増大と共に増加するを以てなり

始め陽極に於ては瓦斯の發生なしと雖も次亜鹽素酸ナトリウムの濃度加はると共に酸素瓦斯を發生し始むべし是れ



なる二反應によるものにして此はClOがClより小なる電氣エネルギーにて電荷を中和さるものなるを以てClの濃度大なるにも關らずClOが電解に與り

電荷を中和され爲に酸素瓦斯を發生するものなり従つて電流能率の減小を來すものなるが若し陽極の電流密度を増大する時はClの電荷の中和を催進し電流の損失を減小し得るものなりとす

今更に電解液中に〇、一プロセントの鹽化カルシウムを加ふる時は電流能率を大に増加し得るものなり是れカルシウムイオンが陰極にて電荷を中和さるゝや直ちに水酸化物を生成し陰極面に沈澱し水酸化物の薄膜を生ずべし爲に陰極に於て電荷を中和されたる發生機の水素は次亜鹽素酸ナトリウムと接觸する迄に多小大なる時間を要する事となり發生機の原子状水素は互に結合し分子状態となる傾向を増大し還元作用を減退せしめ電流能率を増加し得るものなり

然れども水酸化カルシウムの薄膜は水素瓦斯發生の爲に破られ易く且つ此の爲に電氣抵抗を増加し電解に大なる電壓を要する事となり電氣エネルギーの損失大となり工業には應用する能はざなり

若しクローム酸ナトリウム又はクローム酸カリウムを鹽化カルシウムに代

用する時は極めて薄く而も丈夫に陰極面に固着せる膜を生じ還元作用を大に減退せしめ且つ電氣エネルギーの損失をも大に防ぎ得るものなり
 電解の時温度を低く保つ事は必要なる條件なり若し攝氏二五度以上に上昇する時は次亞鹽素酸ナトリウムが鹽素酸ナトリウムに轉移する速度急に増大し且つ陰極に於ける還元作用も温度の上昇と共に急に速度を増大するを以て次亞鹽素酸ナトリウムを生成する電流能率は非常なる減小を來すべし故に電解は必ず低温にて行はざるべからざるなり
 實驗の結果〇、五プロセントのクローム酸ナトリウムを加へたる二〇プロセントの鹽化ナトリウム溶液に電流密度一平方粉に付き一五アンペルの電流を通じ攝氏二〇度以下にて電解を行ふを最も適宜なりとす
 鹽化カリウム及鹽化バリウムは同様にして次亞鹽素酸鹽となし得べしと雖も鹽化カルシウム及鹽化マグネシウムは不溶解性水酸化物を生ずるを以て能はざるなり

此の如くにして得たる次亞鹽素酸ナトリウム溶液は能く植物纖維を漂白す

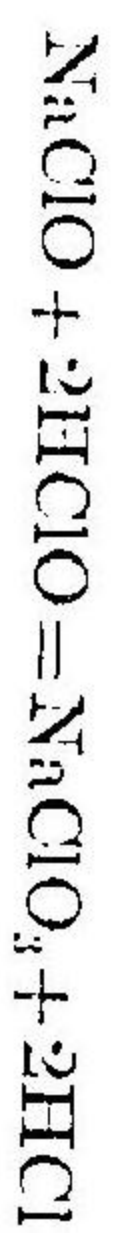
るものなれば工業的に生成され居れり而して此の方法によりて得たる漂白液は化學的に生成したる同量の游離鹽素を有するものより大なる漂白力を有するものなり是れ電解によりし漂白液には過剰なるアルカリ水酸化物なく游離の次亞鹽素酸を含有するに基因すべし

◎鹽素酸ナトリウム

鹽化ナトリウムの濃飽和溶液二五〇錠に付き炭酸ナトリウム二瓦及クロム酸ナトリウム一瓦を加へたるものをピーカーに入れ炭酸瓦斯を吹き込み弱酸性となし置きピーカーは砂皿上に置き瓦斯燭を調節し温度を攝氏四〇乃至六〇度に保ち表面二〇平方粉計りの白金極を陰陽兩極となし一極位の距離に相對して出し四アンペル計りの電流を通じ電解を行ふ時は次亞鹽素酸ナトリウムを生成し次亞鹽素酸ナトリウムの一部は炭酸と反應し



次亞鹽素酸を游離すべし而して次亞鹽素酸ナトリウムと游離せる次亞鹽素酸とは次の反應をなし



鹽素酸ナトリウムを生成す其の外次の副反應ありて



鹽素酸ナトリウムを生成し少量の鹽素瓦斯を發生す

常温にて電解を行ふも鹽素酸ナトリウムは次亞鹽素酸ナトリウムより生成さるものなりと雖も温度を上昇せしむる時は生成の速度著しく増大し且つ過鹽素酸ナトリウムの生成を防ぎ得て大に電流能率を増大せしめ得るものなり

鹽素酸ナトリウムは陰極に於て發生機の水素の爲に還元さる事甚だ微なりと雖も鹽素酸ナトリウムを生成するに必要な次亞鹽素酸ナトリウムは大に發生機の水素の爲に還元さるゝものなるを以て鹽素酸ナトリウムを生成する電流能率を増大せしめんと欲せば次亞鹽素酸ナトリウムの還元を防ぎ此を生成する電流能率を増大せしめざるべからず故に次亞鹽素酸の生成の

時と同様にクロム酸ナトリウムを加ふるものなり

電解液は稍高温に保たれ居るを以て次亞鹽素酸ナトリウムが鹽素酸ナトリウムに轉化する速度は大にして鹽化ナトリウムが酸化され次亞鹽素酸ナトリウムとなるや直ちに鹽素酸ナトリウムに轉化し電解液中に存在する次亞鹽素酸ナトリウムの濃度は常に小なるものなり且つ電流密度大なるが爲に温度高くして次亞鹽素酸ナトリウムが陰極に於て還元さる事を催進すと雖も全體に於て還元作用を非常に小ならしめ得るものなり従つて大なる電流能率を保ち得るものなり

次亞鹽素酸ナトリウム溶液を生成せし時其の濃度大となるや陽極に於て次の反應をなし



酸素瓦斯を發生せしが此と同様に鹽素酸ナトリウムも濃度大となる時は次の反應により



I. Transform

酸素瓦斯を発生し電流の損失を伴ふものなり
 電解を行ふ事一〇時間位にして電流を絶ち電解液を蒸發し結晶して沈澱せる鹽化ナトリウムを去り母液を冷却する時は鹽化ナトリウム及クロム酸ナトリウムを不純物として含有する鹽素酸ナトリウムの結晶を得べし故に純粹なるものを得んと欲せば再結晶をなさしむべし

◎鹽素酸カリウム

鹽素酸ナトリウムの生成と全く同様にして鹽化カリウムを代用して電解する時は鹽素酸カリウムを生成すべし然るに鹽素酸カリウムは溶解度小なるを以て比較的速に電解液は鹽素酸カリウムに飽和され結晶を析出し始むべしよりに此の時電流を切り電解液を冷却し充分に結晶を析出せしむる時は不純なるものを得れば再結晶を行ひ純粹なる鹽素酸カリウムの結晶を得べし
 母液に鹽化カリウムを補ふ時は再び電解を行ひ鹽素酸カリウムを生成するに使用さるものなり

1 Recrystallisation

2 Potassium chlorate $KClO_3$

1 Sodium perchlorate $NaClO_4$

8.5-16v

滴定法により鹽素酸鹽を定量せんと欲せば溶液の一定容を取り硫酸第一鐵の規定溶液の過剰と硫酸とを加へ暫時沸騰せしめし后過マンガン酸カリウム規定溶液にて逆滴定を行ひ測定すべし
 此等鹽素酸鹽は酸化劑として工業上有用なるものなるが今日にては主として此の電解的方法により製造さるものなり
 同様なる方法により臭素酸及沃土酸のナトリウム及カリウム鹽も生成さるものとす

◎過鹽素酸ナトリウム

粗製の鹽素酸ナトリウム二〇乃至五〇瓦を水一〇〇瓦に溶解し二三滴の硫酸を加へたるものを電解液となし前装置を用ひビーカーは冷水又は碎氷中にて低温に保ちつゝ二アンプルの電流を通ずる時は陽極に於て次の反應をなし



過鹽素酸を生成し陰極に生ずる水酸化ナトリウムと過鹽素酸ナトリウムを

生成すべし此の電解中は不絶電解液を攪拌するよりも時々攪拌するを適宜とす

此の反應は攝氏五〇度以上昇する時は僅かに起り一〇〇度に至る時は認る能はざるものなり而も二〇度以上に上昇する時は次の反應ありて



酸素瓦斯を發生し電流の損失を來す事甚だ大となるべし然りと雖も陰極に起る還元作用は甚だ少くして顧るに足らざるものなりとす

過鹽素酸ナトリウムは溶解度大なるを以て結晶法により鹽素酸ナトリウムと分離する事大に困難なりより工業的にはカリウム鹽に轉化せしめ過鹽素酸カリウムの結晶として得るものなり電流能率は大なるものなり

◎過鹽素酸カリウム

過鹽素酸ナトリウムを生成せしと全く同様に粗製鹽素酸カリウムの冷飽和溶液を硫酸にて少し酸性となし低温にて電解に處する時は過鹽素酸カリウムを生成すべし然に此は過鹽素酸ナトリウムに反し溶解度甚だ小なるを以

1 Potassium perchlorate KClO_4

て電解を行ふ事暫時にして過鹽素酸カリウムは陽極より光澤ある板狀の結晶として析出し雪の如くに降下しビーカー内に堆積すべし

故に若し電解液を常に鹽素酸カリウムに飽和せしめ不絶過鹽素酸カリウムを生成せんと欲する時は多くの孔を穿てる磁製圓筒に鹽素酸カリウムの結晶を充たし電解液中に吊し置くべし

電流能率は大なるものなり

過臭素酸鹽は電解により容易に生成し得と雖も過沃土酸鹽の生成は困難なるものにして而も此の電解はアルカリ性電解液を用ひ行ふ事を要するものなり

◎硝酸の還元

硫酸銅の如き金屬鹽の存在に於て電解的に硝酸を還元する時はアンモニアを生成すべし然るに硫酸及汞和せる鉛の存在に於て還元する時は硝酸は殆ど定量的に**ヒドロオキシラミン**に還元さるものなり

是れ硝酸を還元する時は亞硝酸となり亞硝酸は**ヒドロオキシラミン**にヒド

1 Hydroxylamine

ロオキシラミンは更にアンモニアに還元さる順序のものなるべし



若し銅鹽類存在する時は硝酸は直ちにアンモニアに還元さると雖も硫酸と汞和せる鉛が存在する時は還元ヒドロオキシラミンに止るものなり是れ陰極に用る金屬により水素イオンは放電する電壓を異にするものなれば此の差異により還元の程度に差異を生ずるものなるべし

内面を汞和せる鉛製の圓筒を取り陰極となし此の圓筒の底に硝子板を入れ其の上に素焼の圓筒を置き其の内に冷水を通じある螺旋狀鉛管を入れ陽極となすべし而して圓筒の外表面には攪拌器を備へ鉛の桶は更に生寒劑中に入れ置くべし

圓筒の内外に五〇プロセント硫酸溶液を注入し二四アンペルの電流を通じ五〇プロセント硝酸溶液三〇ㇼを二時間位の間に徐々に陰極液中に滴下し還元作用を受けしむべし滴下し盡せし後尙充分に硝酸の痕跡を残すまで還元せしむる爲に五〇分間計り電流を通ずべし

電流を切るや直ちに陰極液をピーカーに取り出し温き鹽化バリウムの濃溶液を電解液を必ず攝氏三〇度以下に保つ様に注意して滴下し硫酸ヒドロオキシラミンを鹽化ヒドロオキシラミンに轉化せしむべし此の時鹽化バリウムは丁度硫酸を沈澱し盡す丈け用ひ決して過剰を用ふべからず沈澱したる硫酸バリウムは濾し去り清澄なる濾液を得濾液を湯浴上にて蒸發乾固する時は八プロセント位の鹽化アンモニウムを含有する鹽化ヒドロオキシラミンを得今此を半容の湯に溶解し急に冷却して再結晶を行ふ時は純粹なる鹽化ヒドロオキシラミンを得べし

鉛板面を汞和せんと欲する時は先づ板面を砂にて磨き後アルカリ溶液にて脂油を去り更に稀硝酸にて酸化物を溶解せしめ新鮮なる金屬面を得たる後布片にて水銀を擦り付ける時は鉛板面を容易に汞和し得べし

◎ 過酸化鉛

内容六〇〇ㇼ計りのピーカーに鹽化ナトリウム又は鹽化カリウムの二〇プロセント溶液を入れ充分粉末となしたる密陀僧を加へ硫酸紙又はアスベス

1 Leadperoxide PbO_2

2 Litharge

1 Sodium plumbate

ト紙にて包みたる鉛板又は石墨極を陰極となし鉛板又は白金板を陽極として電流密度一平方粉に付き一乃至一・五アンペルの電流を通じ電解液を劇しく攪拌し密陀僧を常に浮遊せしめつゝ電解を行ふ時は密陀僧は次第に酸化され淡褐色となり遂に暗褐色の過酸化鉛に酸化さるべし此の時過酸化鉛を濾し取り充分に水にて洗ひ鹽化物を去り后稀硝酸を加へて温め密陀僧を溶解せしめ再び水にて洗ひ過酸化鉛を得べし

此の酸化作用は密陀僧が鹽化ナトリウムの電解により生成したる水酸化ナトリウムと反應し鉛酸ナトリウムを生成し鉛酸ナトリウムは電解により生成したる次亞鹽素酸ナトリウムに酸化され過酸化鉛となるものにして電解中鹽素瓦斯を發生する事なし



過酸化鉛はマッチ工業に用途あるを以て工業上有用なるものなり

第二章

溶解性陽極による電解

◎過マンガン酸カリウム

炭酸カリウムの四〇プロセント水溶液を電解液となし陽極には鐵とマンガンの合金フエロマンガンを鐵線に鍍付けし其の鍍付けの部分はバラフキンにて被ひて電解液の侵蝕を防ぎあるものを陽極となし陰極にはニッケル板を用ふべし

陰極は素焼の圓筒内に吊し此の圓筒はビーカーの中央に据へ置き圓筒の外側に陽極を吊し圓筒の内外に上記の電解液を注入し電流を通ずる時は陽極室に過マンガン酸カリウムを生成すべし然るに過マンガン酸カリウムは濃厚なる炭酸カリウム溶液中には甚だ溶解し難きものなるを以て遂に結晶して析出すべし同時に鐵は鹽基性炭酸鐵となりて沈澱すべし

時々蔭酸又は第一鐵鹽の規定溶液にて電解液を滴定する時は電流能率を定

- 1 Potassium permanganate KMnO_4
- 2 Ferromanganese

め得るものなるが過マンガン酸カリウムの生成には電流密度は殆ど影響を有せざるものなり
 若し鐵とクロムとの合金フエロクロムをフェロマンガに代用し水酸化カリウム溶液を電解液として電解を行ふ時はクロム酸カリウムを生成す

○鉛白

鹽素酸ナトリウム又は鹽素酸カリウム一二瓦及炭酸ナトリウム三瓦を一立の水に溶解したるものをビーカーに取り鉛板を電極となし兩電極間の距離及兩電極とビーカーの底との距離を一〇厘位となし陰極の背面に細き硝子管にて炭酸瓦斯を吹き込みつゝ電流密度一平方粉に付き〇.五アンペルの電流を通ずる時は陽極より鉛白は濃霧状となりて生成しビーカーの底に沈澱堆積すべし

是れ電解中には陰イオンとして鹽素酸イオン存在し主として電解に與る此のイオンが陽極に至り電荷を中和さるゝや鹽素酸根は陽極の鉛と化合し

- 1 Ferrochrome
- 2 Lead white
- 2 V.

溶解性鹽素酸鉛を生成すべし而して鹽素酸鉛は炭酸ナトリウムと作用し鹽基性炭酸鉛即ち鉛白を生成し沈澱するものなり此の如く陽極を次第に溶解するものなれば時々鉛の細片が剝落する患あるべし爲に鉛白を汚損する患あるべし故に陽極の鉛板は豫め布片又は硫酸紙にて包み置くを安全なりとす陰極に於てはナトリウムイオンが電荷を失ふや水酸化ナトリウムを生成するを以て炭酸瓦斯を吹き込み炭酸ナトリウムに變化せしむべし炭酸瓦斯を吹き込むには電解液全體を攪亂せざる様に注意し鉛白の沈澱を容易ならしめ且つ炭酸瓦斯の過剰の爲に重炭酸ナトリウムを生成せざる様に注意すべし

炭酸ナトリウムにクロム酸ナトリウムを代用する時はクロム黄を生成すと雖も優等品を得る事困難なり

○硫化カドミウム

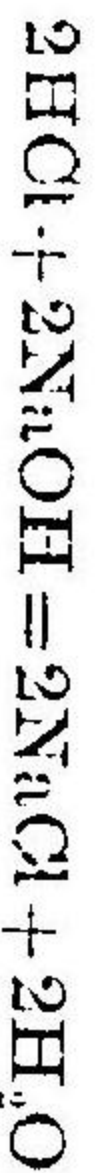
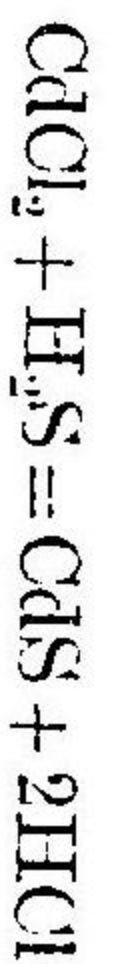
棒狀硫化銅を陰極とし金巾にて包みたる棒狀カドミウムを陽極となしアルカリの鹽化物硫酸鹽又は硝酸鹽の一〇プロセント溶液を電解液となし電解

- 1 Chrome yellow
- 2 Cadmium sulphide CdS.

を行ふ時は硫化カドミウムを生成すべし

電流を通ずるに當り先づ白金又は石墨を陽電極となし暫時電解を行ひ后カドミウム電極と取換へて電解を行ふ時は硫化カドミウムを生成し沈澱すべし電解中電解液を攪拌する事を要す此の時はカドミウム電極を廻轉せしむるを尤も便なりとす

硫化カドミウムは次に示す反應により生成さるものなりとす



陰極の反應は後れ勝ちのものなるを以てカドミウムは硫化物の外水酸化物として沈澱するが故に沈澱を濾し取る以前に少量の硫化水素水を加へ后充

分に水にて洗ふべし若し陽極に他の金屬を用ふる時は其の金屬の硫化物を生成し得るものなり

◎ 水酸化金屬

水又は中性鹽の水溶液に不溶解性なる金屬水酸化物を得る電解的方法は左の如し

カリウム又はナトリウムの鹽化物硫酸鹽硝酸鹽又は醋酸鹽の水溶液を電解液となし白金又はニッケル板を陰極となし水酸化物を生成せんと欲する金屬を陽極となし電解を行ふ時は次に示す反應により陽極の金屬は次第に溶解し水酸化物となりて沈澱すべし



Mは二價の金屬を示す

陽極金属は次第に溶解し其の破片剥落し機械的に水酸化物を不純となす思あるを以て陽極を硫酸紙又は布片にて包み置くを安全なりとす
 電解中電解液を攪拌する事を要するが電極を廻轉するを尤も便利なりとす
 此の方法の特長とする所は電解液常に中性なるを以て縦令酸性を有する水酸化金属なりと雖も溶解する患なしアルカリ鹽の量は増減を生ずる事なく一定の濃度を保ち得て而もアルカリ鹽は能く水に溶解するを以て水酸化物の水洗甚だ容易なりとす

生成したる水酸化金属の性質は電解質の如何により種々に左右し得るものにして鹽化ナトリウム硝酸カリウム及硫酸ナトリウムの一〇プロセント溶液を用ひカドミウム銅鉛鐵水銀及錫を電解する時は次に示す水酸化物を得

	鹽化ナトリウム	硝酸カリウム	硫酸ナトリウム
カドミウム	Cd(OH)_2	Cd(OH)_2	Cd(OH)_2
銅	CuOH	Cu(OH)_2	Cu(OH)_2
銅(攝氏百度ニテ)	Cu_2O	CuO	CuO

鉛	—	PbO_2	—
鐵	FeO	Fe_2O_3	FeO
水銀	—	Hg_2O	—
錫	Sn(OH)_2	Sn(OH)_2	Sn(OH)_2

此等電解は攝氏七〇乃至八〇度にて行ふを尤も便利なりとす何となれば高温にて沈澱したる水酸化物は凡て水洗及濾過を容易に行ひ得るものなるを以てなり

◎銅の精練

銅水素ニッケル亜鉛鐵等の陽イオン存在する電解液に電流を通ずる時は銅イオンは最も容易に水素イオンは之に次ぎ他の陽イオンは比較的困難に陰極に至り電荷を中和され析出するものにしてニッケル亜鉛鐵等を不純物とせる不純銅は電解により精練さるものとす

今不純銅を陽極となし銅の精練を行ふ時は電解液は次第に不純物の爲に組成を變更するものにして若し硫酸を電解液となし不純物鉛鐵ニッケル等を

除かんと欲する時鉛は硫酸鉛として沈澱し其の他の鐵ニッケル等は電解液に溶解し次第に濃度を増大し一定の濃度に達する時は陰極に不純銅を析出し始るものなり

硫酸銅一五〇瓦及硫酸五〇瓦を一立の水に溶解したるものを電解液とし一平方粉位の二枚の不純銅板を陽極となし其の中間に陰極として一平方粉位の純銅の薄板を吊し兩極の距離を三糎位となし電解液には水素又は炭酸瓦斯を吹き込みつゝ一乃至三アンペルの電流を通ずる時は陽極なる不純銅は溶解し純粹なる銅を陰極に析出すべしされど不純銅中には鐵ニッケル等の外電解液に不溶性の物質ありて陽極面に海綿狀に残存し次第に剝落するものなりとすよりて瓦斯の吹き込み方餘り急なる時は海綿狀物質は液中に浮游し陰極にも沈澱し析出せる銅を機械的に不純となすものなるを以て瓦斯は徐々に吹き込み攪拌作用をなさしめざるべからず

二四時間位にて電流を絶ち陰極を取り出し水にて静に洗ひ后無水アルコールにて洗ひ急に乾燥して析出したる銅の量を知り電流能率を定むべし

更に電解を繼續する時は陽極は次第に溶解し純粹銅を析出し電解液は漸次鐵ニッケルに富み遂に不純銅を陰極に析出するに至る此の不純銅を析出し始る時の電解液の組成は電流密度と關係あるものにして次の實驗は此の關係を明かにし得べし

始め用ひし電解液に砒素の粉末を混じ熱して砒素に飽和せしめ殘留せる砒素を濾し去り冷却したる后其の溶液を電解液となし鉛板を陽極として電流密度一平方粉に付き一五アンペルの電流を通じ陰極が灰色となり砒素が銅と同時に析出するに至りて電流を絶ち電流能率と電解液の組成とを定むべし更に其の電解液を用ひ電流密度を一平方粉に付き一アンペルに減小し電解を行ひ再び陰極が灰色となり不純銅を析出する時電流を絶ち電流能率と電解液の組成とを定る時は各電流密度に對して砒素が析出し始る電解液中の銅と砒素との量の比を知り得べし

同様にして亞鉛ニッケル及鐵の及ぼす影響を知り得べし一定の電流密度にては純粹銅を析出する電解液なりと雖も電流密度を増大する時は不純物を

析出する事あり又電解液中にある不純物の量は一定なるも銅の量を減小する時は不純物を析出する事は前述の關係の如し
 凡て不純物が析出するに先ちて水素瓦斯の發生あるものにして殆ど同時に陰極に析出する銅は灰色に變ずるものなれば明かに肉眼にて此の點を發見し得るものなり

此の方法による時は眞鍮より銅を分離し得べし

◎亞鉛の精練

市販の純粹亞鉛中には尙不純物として鉛カドミウム鐵等を含有するものにして此の亞鉛を精練せんと欲する時は先づ亞鉛を熔融して徑二乃至五糎長さ一〇糎位なる細き節を込めたる二個の竹筒に鑄込み未だ凝固せざる間に丈夫なる短き鐵線を亞鉛中に挿入し置き後に電流を通ずるに便ならしめ置くべし此の如くにして準備したる棒狀亞鉛を陽極となし白金板亞鉛板又は石墨を陰極となし電解を行ふべし
 装置はビーカー内に二個の棒狀亞鉛極を吊し其の中央に陰極を置き兩極の

- 1 Standard cell
- 2 Mercurous nitrate

間には攪拌器を備へ置き濃厚なる硫酸亞鉛溶液に〇、一プロセント以内の硫酸を加へ酸性となしたるものを電解液となし靜かに攪拌しつゝ電流密度一平方粉に付き一アンペルの電流を通ずる時は純粹なる亞鉛を陰極に析出すべしされば析出したるものを集めて乾燥し熔融して鑄型に鑄込む時は純粹なる亞鉛を得べし

◎水銀の精練

標準電池其の他の目的に純粹なる水銀を要する事あり故に市販の水銀を精練する方法を述べん

第一硝酸水銀の水溶液を電解液となしビーカーに入れ陰極として白金板をビーカーの底部に置き又は已に精練して純粹となしたる水銀を入れ陰極となすべし而して此の上に硝子製三脚を置き三脚の上に小さき結晶皿を置き市販の水銀を入れ陽極となし陰極の電流密度一平方粉に付き一、二アンペル以下の電流を通じ電解液を攪拌しつゝ電解を行ふ時はビーカーの底部に純粹なる水銀を得べし

第三章

電鍍

1 Electroplating

電鍍¹は裝飾及器物の酸化を防ぐを目的とし金屬器物の表面に貴金屬の薄層を被覆せしむる操作なりとす
 電鍍を行ふべき器物の表面酸化金屬に被はるゝか又は其の表面に脂油附着し居る時は完全なる電鍍を行ふ能はざるものなるを以て次の豫備的操作を必要となすべし

器物の表面圓滑ならざる時は電鍍を行ひし後も尙其の表面圓滑ならずして美麗なる電鍍を行ふ能はざるものなるを以て器物を酸化鐵又は酸化鉛と油にて充分に光輝を發する迄琢磨すべし而して鐵器なる時は濃硫酸一分を水十五分に溶解したる水溶液に投入し眞鍮青銅洋白の器物なる時は濃硫酸五分濃硝酸一〇〇分食鹽一分なる溶液に投入し器物の表面にある酸化金屬を溶解し去り後充分に水洗し更に苛性曹達の一〇プロセントの温水溶液に

1 Saponification 2 Electroplating bath 3 Vergoldnung

入れ鹼化作用により脂油を充分に表面より溶解し去らしむべし若し礦油が附着し居る患ある時は此の操作の代りに器物をベンゾルにて洗ひ脱脂せしむべし

脱脂せる器物を水洗する時は其の表面に再び金屬酸化物を生ずる事ありよりて更に鐵亞鉛の器物なる時は濃硫酸一分及水二〇分なる水溶液に寸時浸し銅眞鍮青銅の器物なる時は青化カリウム一分及水一五分の水溶液に浸し酸化金屬を溶解せしむべし而して充分に器物を水洗し始めて電鍍を行ひ得るものとす

豫備的操作を終へたる器物を直ちに陰極となし電鍍浴²に入れ電流を通ずる時は電鍍を行ひ得べし適當なる電流を通ぜし時器物を取り出し充分に水洗し直ちに乾燥せしむる手段を施すべし若し光輝を發せしめんと欲する時は電鍍せる器物を鋼鐵又は瑪瑙の筥にて磨かば其の目的を達し得べし

◎ 鍍金

金は美麗なる黄色の貴金屬にして被覆力に富み鍍金³により極て薄き金の層

を器物に被覆するも器物は美麗なる外觀を呈し且つ酸化を防ぎ得るものなるを以て鍍金は多く用ひらるゝものとす

銅真鍮等には良く直ちに鍍金を行ひ得るものなりと雖も亜鉛錫鉛鐵等には直接に鍍金する能はざるを以て亜鉛等の器物に鍍金を行はんと欲するときには豫め銅又は真鍮電鍍を行ひ置く事を要す若し器物に極て薄き鍍金を行ふ時は金色は地金の色澤を帯ぶものにして銅なる時は赤色を真鍮なる時は綠色を帯ぶものなるを以て銅と真鍮との撰擇を要すべし

鍍金浴には¹温浴と²冷浴の二種あり温浴は金の含量の小なる鍍金浴を用ひ電壓小なる電流にて鍍金し得るの便ありと雖も一定の高温度に保たざるべからざるの不便あり何となれば金色は著しく温度の影響を受るものにして温度高き時は³暖色を帯ぶものなるを以て一定の色澤を得る爲には一定温度を要するを以てなり

電流の強さ大なる時は金色悪しきのみならず器物を被覆せる金は剝落するものなるを以て電流の強さは器物の表面一平方粉に付き〇、一乃至〇、二アン

- 1 Hot bath
- 2 Cold bath
- 3 Warm tone

ペルを適度とす

◎温浴

黄血鹽三〇瓦炭酸カリウム一三瓦及鹽化アンモニウム三、六瓦を熱湯一立に溶解し濾過して冷却せしめ少量の水に中性鹽化金二瓦を溶解したる者を加へ後時々水を補ひつゝ半時間計り沸騰せしめて鍍金浴を得べし

此の鍍金浴を用ふる時は陽極に金板を置くと雖も金は溶解せざるものなるを以て鍍金すべき器物の表面の二分の一以上の面を有する石墨極を陽極となし攝氏七五度に於て電壓一、八乃至二ボルトの電流を通じ時々鹽化金を補ひて鍍金を行ふ時は器物を美麗なる金色に鍍金し得べし

◎冷浴

鹽化金五瓦を水五〇瓦に溶解しアンモニア水を溶液がアルカリ性となる迄加ふる時は黄色の沈澱を得べし

此の沈澱は乾燥する時は僅かに摩擦するも爆發するものなるを以て溶液の存在の儘一夜间放置し翌日濾過水洗すべし而して青化カリウム二四瓦を水

二〇〇瓦に溶解したる溶液に此の沈澱を溶解せしめ更に水を加へ一立となす時は鍍金浴を得べし
純金板を陽極となし電壓二乃至二、五ボルトの電流を通ずる時は鍍金を行ひ得べし

◎鍍銀

銀は美麗なる白色の貴金屬にして鍍銀は鍍金と共に多く用ひらるゝものなり
硝酸銀四二、五瓦を水三〇〇乃至四〇〇瓦に溶解したるものに青化カリウム一六、二瓦を水一〇〇瓦に溶解したるものを劇しく攪拌しつゝ加ふる時は重き白色の沈澱を生ずべしよりにて數回傾瀉して水洗すべし而して青化カリウム四八、八瓦を水三〇〇乃至四〇〇瓦に溶解したるものに其の水洗したる沈澱を溶解し水を加へて一立となし半時間程水を補ひつゝ沸騰せしめ濾過する時は鍍銀浴を得べし
純銀板にして器物の表面より大なる表面を有するものを陽極となし〇、七五

1 Versilberung

乃至一ボルトの電壓を有する電流を通ずる時は鍍銀を行ひ得べし
此の時も亞鉛錫鉛鐵ニッケル等には直接に鍍銀する能ざるを以て豫め銅又は眞鍮電鍍を施し置かざるべからず

◎ニツケル電鍍

ニッケルは銀白色の金屬にして磨けば光輝を放ち他の普通金屬よりも錆び難きものなるを以てニツケル電鍍は用途甚だ廣大なり
亞鉛錫鉛鐵等は電鍍し難きものなるを以て豫め銅又は眞鍮電鍍を施し置くを便利にして且つ有効なりとす
硫酸ニツケルアンモニウム四五瓦硫酸ニツケル一五瓦硫酸アンモニウム一七、五瓦枸橼酸一五瓦及硫酸マグネシウム七、五瓦を一立の水に溶解したるものを電鍍浴となす時は鐵鋼鐵面に電鍍し得べく又眞鍮青銅にも良く電鍍し得るものなり

純ニッケル板にして電鍍すべき器物より大なる表面を有するものを陽極となし電壓二乃至二、五ボルト器物若し鐵又は鋼鐵より成る時は二、五乃至三ボ

1 Vernickelung

ルトの電流を通ずる時はニッケル電鍍を行ひ得べし
 器物の表面に析出せるニッケルの量は陽極より充分に補ふこと能はざるものなるを以て時々電鍍浴に硫酸ニッケルを加ふべし且つ電鍍浴内に游離したる硫酸を中和する爲に炭酸ニッケルをも加ふべし

更に硫酸マグネシウム三五瓦硫酸ニッケル四五瓦鹽化アンモニウム一六瓦鹽化マグネシウム二瓦硫酸アンモニウム七五瓦及硫酸ナトリウム五瓦を一立の水に溶解したるものを電鍍浴となし前と同様なる状況の下に電鍍を行ふ時は白色のニッケル電鍍を眞鍮青銅等にも行ひ得べし

◎ 鍍銅

鍍銅は或特別なる目的の外眞鍮電鍍と共に間接の目的に用ひらるゝものにして電鍍浴に酸性浴とアルカリ性浴との二種あり然れども實際にはアルカリ性浴即ち青化カリウムを用ふる電鍍浴のみ用ひらるゝものとす
 青化銅カリウム八〇瓦を三〇〇瓦の熱湯に溶解し此に青化カリウム二瓦を

1 Verkupferung

加へ無水炭酸ナトリウム一〇瓦を加へ溶解せしめ濾過して後水を加へて一立となし鹽化アンモニウム二瓦を加へ溶解せしむる時は容易に殆ど凡ての金屬に鍍銅を行ひ得る電鍍浴を得べし
 銅板を陽極となし攝氏二〇乃至二五度にて電壓二五乃至三五ボルトの電流にて鍍銅は施さるものにして器物を被覆せる銅を磨く時は光輝を放つべし若し此の儘に器物を保存せんと欲せば其の表面にワニスを塗り置くを適宜とす

◎ 眞鍮電鍍

眞鍮は亜鉛二四乃至四〇分と銅二六乃至六〇分より成る美麗なる黄色の合金にして銅の含量大となれば赤色に傾き亜鉛多ければ黄色乃至綠色となるものにして眞鍮電鍍をなすに當りても電鍍浴中に銅多き時は器物を被覆せる合金は赤色を帯び亜鉛多き時は黄色なるべしよりて種々の割合に銅と亜鉛とを配合する時は種々の色澤ある眞鍮電鍍を行ひ得べし
 此も主として間接の電鍍法にして鍍銅より不便にして且つ困難なるものな

1 Vermessingung

り然りと雖も特に白色のニッケル電鍍を更に行はんと欲する時等に止む事を得ず用ひらるゝものなり

青化銅カリウム四〇瓦及青化亜鉛カリウム四〇瓦を熱湯二〇〇瓦に溶解し青化カリウム二瓦無水炭酸ナトリウム一〇瓦及鹽化アンモニウム二瓦を順次に加へ溶解せしめ冷却し濾過し水を加へ一立となす時は眞鍮電鍍液を得べし此の如くにして新に作りたる電鍍液にては完全なる電鍍を行ふ能はざるものなるを以て始め數時間眞鍮板を陰陽兩極に用ひ適當なる電鍍を行ひ得るに至り始めて陰極に電鍍すべき器物を吊し電壓三乃至四ボルトの電流を通ずべし

第三編

有機化合物の電解

第一章

有機酸の電解

凡て有機酸は水溶液内にて僅微なる電離をなし水溶液の電導度は甚だ小さな物なるを以て電解を行はんと欲せば比較的大なる電壓の電流を要し電気エネルギーの消費従つて大なり故に有機酸の電解を行はんと欲する時は電離度大なる其のアルカリ鹽を用ひ目的を達するものなり今白金電極を用ひ**プロピオン酸カリウム**の水溶液を電解し有機酸鹽の電解に伴ふ化學反應に就て概説すべし

プロピオン酸カリウム水溶液を電解する時は陰極に於てはカリウムイオン電荷を中和され次の反應をなし



水酸化カリウムを生成し水素瓦斯を發生すべしされど陽極に於ては電荷を中和されたる酸根は電解液其の他の狀況により次に示す諸種の反應をなすべし

第一 有機酸鹽の溶液稀薄なる時は無機酸鹽の多くの場合の如く電荷を中和されたる酸根は次の反應により



水を分解して再び酸を生成し酸素瓦斯を發生す酸素は電解液の性質溫度其の他の狀況により複雑なる酸化作用をなす事あり

第二 有機酸鹽の水溶液の濃度大なる時は電荷を中和されたる酸根は次の三反應をなし分解又は縮合をなすものとす



二個の酸根は各一分子宛の炭酸瓦斯を分裂し去りて残りの炭水素根は相結合して飽和炭水化合物ブテン¹を生成す

1 Butane



二個の酸根の一は分裂して炭酸瓦斯を析出し同時に一原子の水素は他の酸根に移り不飽和炭水化合物エシレン¹を生ずべし而して分裂せずして一原子の水素加はりし酸根は再び酸を生成すべし



一の酸根は分裂して炭酸瓦斯を發生し去り炭水素根を残し此の根は酸根と結合して酸と酸より一個²炭素原子数少きアルコールとのエステルなる**プロピオン酸エシールエステル**を生成するものなり

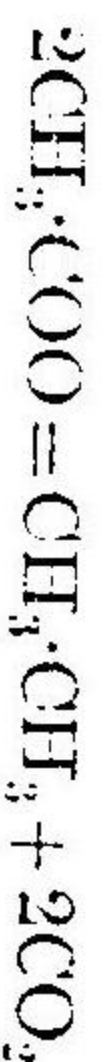
此等第一及第二反應は有機酸の電解により起る凡ての場合を包含するものにして此等以外の反應は全く此等主反應の生成物間に起る副反應に外ならざるなり

如何なる狀況の下に電解を行ふ時は第一の反應をなし若くば第二の反應をなすか一般の法則を發見し説明する事能はずと雖も凡て電解液稀薄なるか電流密度小なるか若くは電解液稀薄にして電流密度小なる時は第一の反應

1 Ethylene
2 Propionic acid ethylester

1 Ethane

起り易きものにして此に反する時は第二反應起り易きものの如し
 温度が反應に及ぼす影響は大なるものにして温度高き時は第一反應主とな
 り低き時は第二反應主となるものにして若し攝氏一〇〇度なる時は他の状
 況如何に關らず全く第一反應のみ起るものなり
 酸の種類も亦反應に影響を有するものにして脂肪族の酸なる時は電解の状
 況により第一及第二反應をなすものなりと雖も芳香族の酸なる時は唯第一
 反應をなすに止るものなりとす
 第二反應の内(a)又は(b)なる反應が起るは他の狀況如何に關らず全く酸の
 化學的性質にのみ關係するものにして次の例により明かに了解さるべし
 醋酸鹽の水溶液を電解に處する時は第二(a)反應に従ひ



エタン¹及炭酸瓦斯を生成し副反應として



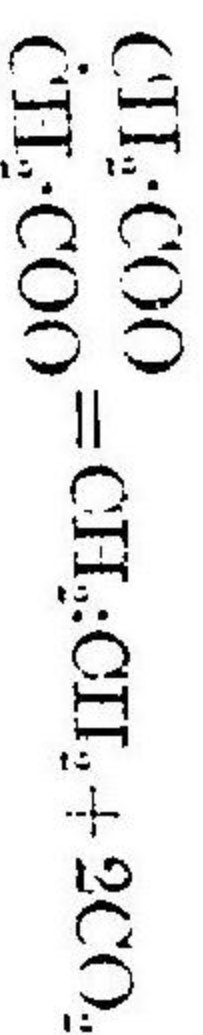
再び醋酸を生成しエシレン及炭酸瓦斯を發生し第二(b)反應をも伴ふもの

- | | |
|--|--|
| 1 Trichloroacetic acid | 4 Sodium succinate |
| 2 Trichloroacetic acid trichlormethylester | 5 Ethane C ₂ H ₆ |
| 3 Hexachlorethane | 6 Glacial acetic acid |

なり

此の外醋酸は第二(c)反應をもなすものなるが三鹽素醋酸なる時は第二(c)反
 應に従ひ三鹽素醋酸三鹽素メシルエステルを多量に生成し第二(a)反應は
 僅かに起りて微量の六鹽素エタンを生成すべし

琥珀酸ナトリウム溶液を電解する時は第二(b)反應により

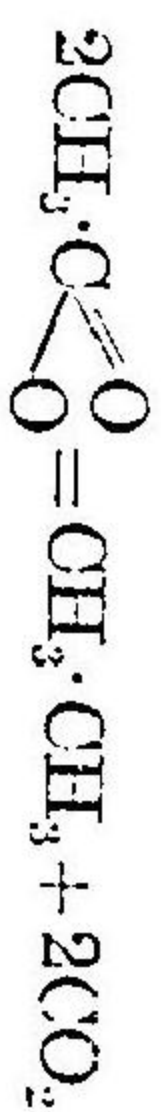


エシレン及炭酸瓦斯を發生するものなり

◎ エタン

一の素焼圓筒を取り其の三分の二位を醋酸ナトリウムの冷飽和溶液にて充
 たし尙一乃至二プロセント位の氷醋酸を加へ酸性となし置き瓦斯の漏れざ
 る様に圓筒にゴム栓を施すべし而してゴム栓には發生せる瓦斯を導き去る
 硝子管と先に過硫酸の生成の時に用ひし細き硝子管に白金片を融封したる
 電極とを挿入し陽極室となし此の圓筒をビーカー内に入れ圓筒には丈夫な
 るニッケル線を巻き陰極となすべし而してビーカー内にも陽極液に等しき

溶液を入れビーカーは冷浴内に置き常に低温に保たしめ二アンペルの電流を通じ電解を行ふ時は陽極室に於て第二(a)反應起り式の示す如く



エタンと炭酸瓦斯の混合瓦斯を發生すべし故に若し純粹なるエタン瓦斯を得んと欲せば一度水酸化ナトリウム溶液を通過せしめ後捕集すべし

電流密度は一平方粉に付き六〇乃至八〇アンペルにして電解液の温度は甚だ上昇し易きものなるが攝氏二〇度を越ゆべからず何となれば温度上昇する時は著しく電流能率を減小するものにして始め電流能率九〇プロセントなりしものも攝氏三〇乃至四〇度にては六〇プロセントに減小し一〇〇度となる時は一プロセントに至るものなるを以てなり

◎ニ臭化エシレン

廣口瓶に水一〇〇珽に付きプロピオン酸ナトリウム四〇乃至五〇珽を溶解しプロピオン酸三〇珽を加へたるものを入れゴム栓を施すべし而してゴム栓にはエタンを生成せし時に用ひし白金極及ニッケル極をニッケル極が白

1. Dibromoethylene C₂H₂Br₂

金極を取圍む様に挿入し置き且つ發生瓦斯を導き去る硝子管を備へ置き白金極を陽極となしニッケル極を陰極となし電流密度一平方粉に付き七〇乃至一〇〇アンペルの電流を通じ攝氏三五度以下に保ちて電解を行ふ時は陽極に第二(b)反應起り次式に示す如く



エシレン及炭酸瓦斯を發生すべし而して陰極に於ては水素を發生するを以て硝子管よりはエシレン炭酸瓦斯及水素瓦斯の混合瓦斯が逃れ出べしよりて此等混合瓦斯を臭素水内に導く時はニ臭化エシレンを生成すべし此の生成は發熱を伴ふものなれば臭素水を入れたる瓶も冷浴にて低温に保つ事を要す

此の電解は電氣抵抗少くして行はるゝを以て電解液を低温に保つ事比較的容易なり

一〇時間位にして電流を絶ち臭素水溶液を水酸化ナトリウムの稀薄溶液にて洗ひ水にて洗ひ後鹽化カルシウムを加へ置き水分を取り分留し攝氏一二

1. Bromine water

七度乃至一三二度の沸騰點を有するものを凝縮せしむる時は二臭化エシレンを得べし

◎メシールアルコール

醋酸カリウム二五瓦炭酸カリウム五二瓦及重炭酸カリウム五五瓦を水一立に溶解しエシレンの生成に用ひし装置にて電流密度一平方粉に付き二〇乃至二五アンペルの電流を通じ電解を行ふ時はメシールアルコールを生成し得べし此の時は電流密度は餘り大ならざるに關らず電解液の電導度甚だ小なるを以て溫度上昇し易くアルコールの損失を招き易きを以て注意して電解液を常に低溫に保つべし

陽極に於て電荷を中和されたる醋酸根と水酸イオンとは次の反應をなし



メシールアルコールを生成し炭酸瓦斯を發生するものなれば醋酸の濃度は次第に減小すべし故に電解液が酸性とならざる程度に時々醋酸を加ふべし五〇乃至六〇アンペルの電量を通ぜし後電流を絶ち電解液を分留する事

- 1 Methyl alcohol CH_3OH .
- 2 Fractional distillation
- 7 V.

五分の一容位なる時は生成せるアルコールは蒸餾物に移るべしされば蒸餾物に先づ無水炭酸カリウムを加へ水分を取り後其の上澄液に煖性カルシウムを加へ充分に水分を取り蒸餾する時は蒸餾物としてメシールアルコールを得べし

第二章

有機化合物の還元

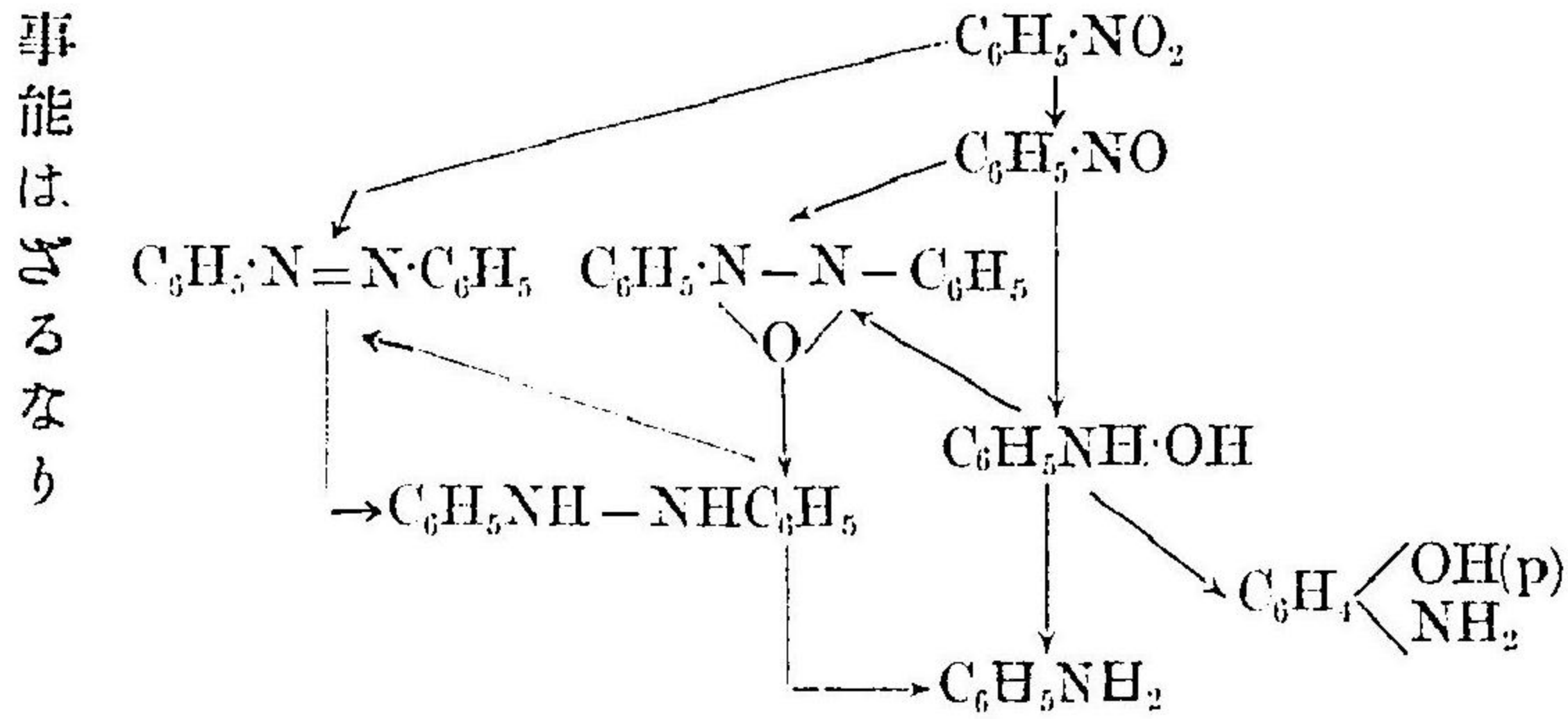
芳香族ニトロ置換體の還元

芳香族ニトロ置換體を電解的に還元する事は比較的容易に行はるゝものなり従つて研究結果も多くして且つ有用なるものなり此の還元作用も電解の状況を變化する時は種々異りたる結果を來すものにして同物質を還元するに當り電解液が酸性強き酸性中性又はアルカリ性なる時は夫々異なる生成物を與へ又電極に用ふる金屬により還元の程度に差異を來すものなり

- 1 Distillate

- 1 Phenylhydroxylamine
- 2 Nitrosobenzene
- 3 P.aminophenol

- 1 Nitrobenzene
- 2 Aniline
- 3 Azoxybenzene
- 4 Azobenzene
- 5 Hydrazobenzene
- 6 F. Haber



第三編 有機化合物の電解

ニトロベンゾルの還元生成物はニトロソベンゾル、¹フェニールヒドロオキシラミン、及アニリンにして、²ニトロソベンゾルはニトロベンゾルより還元され易きものにして直ちにフェニールヒドロオキシラミンに還元さるべし然るにフェニールヒドロオキシラミンは酸性溶液中にては稍安定なるものにして遂にはアニリンに還元さるものなりとす。若し佳なり強き酸性溶液にて強くニトロ化合物を還元する時は中間生成物を捕る事能はずして直ちにアミド化合物を生成すべし若し甚だ強き酸性溶液を用ふる時は化学的副作用によりフェニールヒドロオキシラミンは直ちに同分體なる³パラアミノフェノールに轉移すべし而して此以上に還元する

九九

應用電氣化學實驗

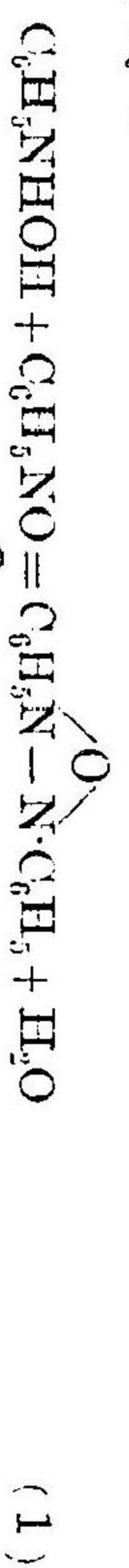
九八

電極に用ふる金屬の爲に還元の程度を異にするは金屬自身が直接に還元作用に影響を及ぼすものに非ずして金屬により水素イオンが放電する電壓を異にするものなり此の電壓の大小が還元の程度に差異を來すものなるべし化学的に¹ニトロベンゾルを還元するに當り用ふる溶液酸性なる時は²アニリンを得若しアルカリ性なる時は³アゾオキシベンゾル、⁴アゾベンゾル及⁵ヒドラジンを得るものなるがニトロベンゾル及ニトロ置換體を電解的に還元するも化学的方法と同一の結果を與ふるものにして而も容易に還元し得るものなり

⁶ハーベル氏はニトロベンゾルの電解的還元作用に就て研究せり此の研究は芳香族のニトロ置換體に應用さるものにしてニトロベンゾルを電解的に還元する時は直接なる還元作用の外副作用あるものにして此等を次の如くにして説明したり

直角なる矢を以て直接に起る還元作用を示し斜なる矢を以て化学的副反應を示せり

更にアルカリ性溶液を用ふる時はフェニールヒドロオキシラミンは次の化學的反應により



(1)の反應は游離アルカリある時は殊に進行の速度大にしてアゾオキシベンゾルを生成すべし而してアゾオキシベンゾルは徐々にアニリンに還元されるものにしてフェニールヒドロオキシラミンは一度アゾ化合物となるものなり而して(2)は副反應にすぎず

此の如くして生成したるアゾオキシベンゾルはヒドラゾベンゾルに還元されるものにして此のヒドラゾベンゾルの生成するに當りニトロベンゾル残存する時は次の反應により



アソベンゾル及アソオキシベンゾルとを生成すべし又ヒドラゾベンゾルはアルカリ溶液中にありて空中酸素に接觸する時は酸素の爲に酸化されて



アソベンゾルを再び生成すべし

アソベンゾルは直接間接に還元生成物として或適當なる條件の下に得らるゝものなり

此等還元作用を化學式を用ひ説明する時は次の如し

第一 酸性溶液中にて還元する時は還元作用は順次に行はれアニリンを最終生成物として捕へ得るものなり



第二 強き酸性溶液にて還元する時は第一(a)及(b)反應によりヒドロオキシラミンを生成し此は強き酸の爲に同分體なるパラアミノフェニールに轉移すべし

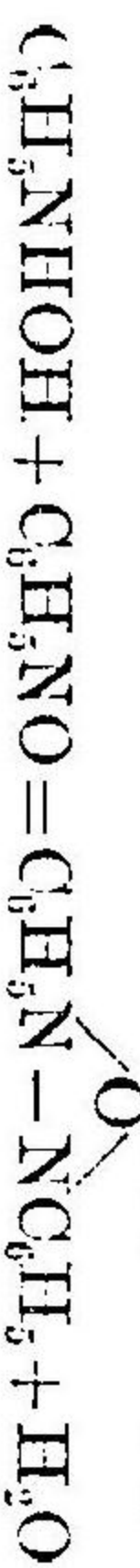


バラアミノフェノールは已に還元する能はざれば最終生成物たるべし若しニトロベンゾールとベンザルデヒードと同時に還元する時は



ベンチリデンフェニールヒドロオキシラミンを生成すべし

第三 アルカリ性溶液なる時は第一(a)及(b)反応をなしニトロベンゾール及フェニールヒドロオキシラミンを生成し此等化合物は次の如くにして



アゾオキシベンゾールを生成しヒドラゾベンゾールに還元するべし

ヒドラゾベンゾールを生成するに當りニトロベンゾール残存する時は次の反應をなし



ヒドラゾベンゾールは再び酸化されてアゾベンゾールとなりニトロベンゾールは還元すると同時に縮合してアゾベンゾールとなるべし

アゾベンゾールは徐々にヒドラゾベンゾールに還元するものなるがアルカリ

性溶液内にては空中酸素の爲にヒドラゾベンゾールは再びアゾベンゾールに酸化されるものなればアゾベンゾールは比較的捕へ易きものなりされどアゾオキシベンゾールを得るには特別な注意を要すべし
ヒドラゾベンゾールはアニリンに還元し難きものなれば已にニトロベンゾール存在せざるアルカリ溶液を副反應を起らしめざる様に注意して還元する時は容易に生成し得べし

◎アニリン

細長さビーカーに素焼圓筒を入れビーカーを陰極室とし圓筒を陽極室となすべし而してビーカー内にて内容の三分の二を充す様に陰極液を入れ残り三分の一は蒸發するアルコールを凝縮する冷却器たらしむべし
陽極液としては比重一・二の稀硫酸を用ひ陰極液としてはニトロベンゾール二〇瓦アルコール一五〇瓦及比重一・二の稀硫酸一二五瓦の溶液を用ふべし而して陽極としては鉛板を用ひ陰極としては細孔を穿てる鉛板を用ふる度毎に硫酸水溶液内にて電解に處し表面を過酸化鉛の薄層にて被覆せしめたる

ものを用ふべし

電流密度は陽極に於ては任意なれど陰極に於て一平方粉に付き三乃至七アンペルならしめ且つ陰極液の容量三〇〇珎に付き一五乃至三〇アンペルの電流を通ずる様に装置し置き電解を行ふ時は電解液は沸騰し還元作用行はれ二六乃至二七アンペル時にして還元作用結了すべし

電流を絶ち陰極液を取りアルコールを蒸發せしめ徐々に冷却する時はアニリンは硫酸アニリンとして結晶となり析出すべし此の電流能率は九〇プロセントに達しニトロベンゾルの八六プロセント迄アニリンに還元し得るものなり

同様にして**オルトルオル**は**オルトルイデン**に**メタトルオル**は**メタトルイデン**に還元され**パラトルオル**も**パラトルイデン**に還元さるゝものなり
 ニトロベンゾルの還元生成物フェニールヒドロオキシラミンは酸性溶液内にては全くアニリンに還元さるものに非ずして強き酸性溶液内にて**パラミノフェニール**に轉移するが如く酸性溶液内にてても徐々に此の轉移作用行

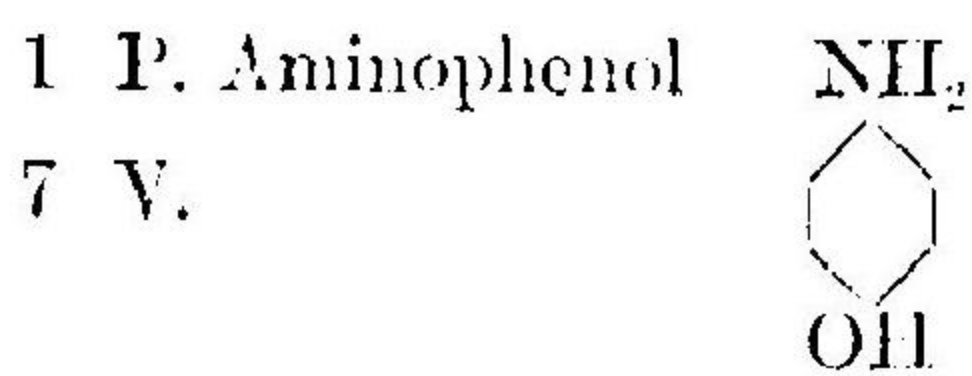
- 1 O. Toluene
- 2 O. Toluidine
- 3 M. Toluene
- 4 M. Toluidine

はれアニリンの生成すべき量を減殺すべし且つ酸性溶液内にててもアルカリ性溶液内にて行はるゝニトロベンゾルとフェニールヒドロオキシラミンとの縮合作用ありてヒドラゾベンゾル及アゾオキシベンゾルを生成し此等の分子内轉移によりベンジデインを生成し再びアニリンの量を減殺するものなり

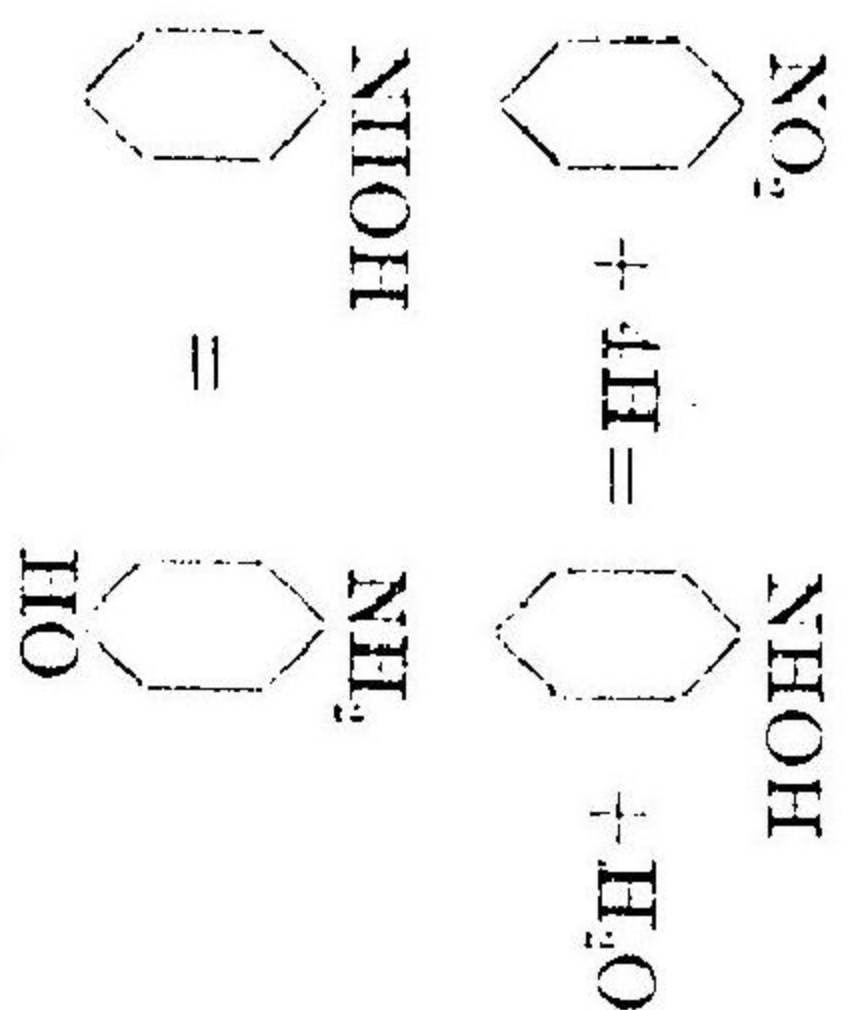
此の電解を行ふに當り過酸化鉛にて覆ひたる鉛板を陰極に用ふるは過酸化鉛は電解により海綿狀鉛に還元され海綿狀鉛は大に電極の面積を擴大にする事を得且つ鉛は過電壓大なる金屬なるを以て強き還元作用を起し得る効力あるを以てなり鉛の代りに錫をも用ひ得べし錫は過電壓鉛より小なりと雖も海綿狀金屬を作る傾き大なる金屬なるを以て効力小ならざるものなり

◎ **パラアミノフェニール**

ビーカーに素焼圓筒を入れビーカーを陽極室とし圓筒を陰極室となし濃硫酸に少量の水を加へたるものを陽極液としニトロベンゾル二〇珎を純粹濃硫酸一五〇珎に溶解し數滴の水を加へたるものを陰極液となし白金電極を



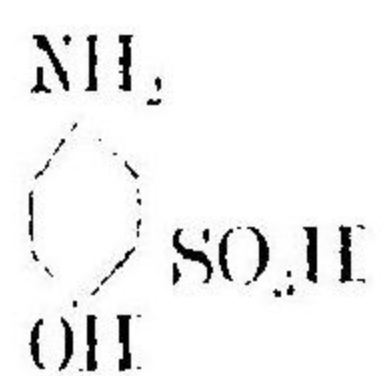
用ひ電解を行ふ時は次の反應によりパラアミノフェノールを生成すべし



兩極共に電流密度一平方粉に付き四乃至六アンペルの電流を通ずる時は電解液の温度は上昇し直ちに攝氏七五乃至八〇度に達すべしされど注意して八五度以上に上昇せしむる事あるべからず

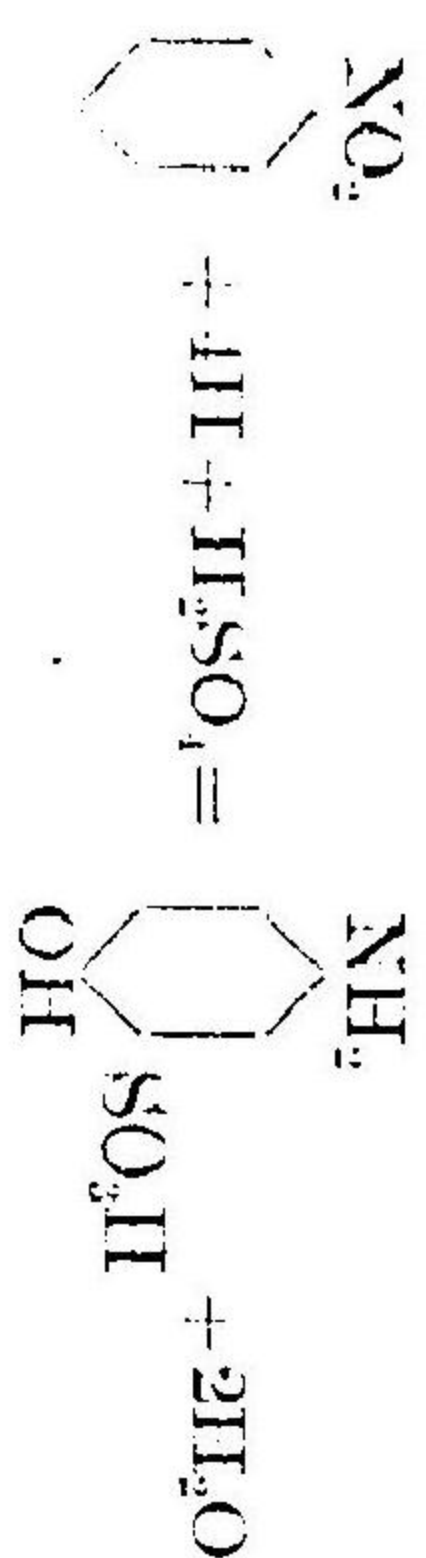
時々電解液を攪拌しつゝ電流を通ずる事理論の要求する二倍の電量なる時は陰極液は深青色となるべしよりて電流を絶ち陰極液をピーカーに取り出し攪拌しつゝ急に冷却する時は不純パラアミノフェノールは青黒色なる結晶として析出すべし故に結晶を硝子綿又はアスベストを入れたる漏斗上に集め吸ポンプにより母液を去り后素焼板上に取り出し充分に母液を去らし

1. P. Aminophenolsulphonicacid



め直ちに熱き稀薄なるアルコールに溶解せしむべし而して冷却する時はパラアミノフェノールの結晶を得べし
副生成物として硫酸アエリン、パラアミノフェノールズルフォン酸及色素を生ずるものにしてズルフォン酸はアルコールより結晶せしめたるパラアミノフェノール中に混入するものなるが此を除かんと欲せば結晶を炭酸ナトリウム溶液中に投入し沸騰せしむる時はズルフォン酸を浸出し得べしよりて溶液を熱き間に濾過すべし濾液に鹽酸を加ふる時はズルフォン酸を沈澱すべし

◎パラアミノフェノールズルフォン酸

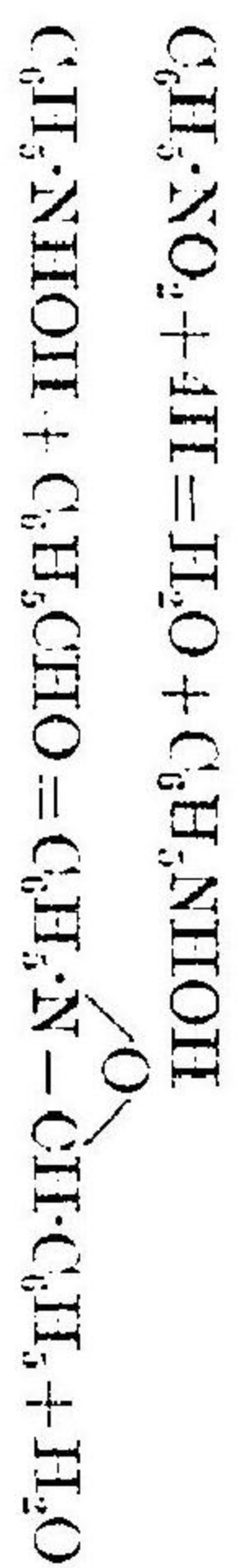


前と同様なる装置を用ひ濃硫酸を陽極液となしニトロベンズル四〇瓦を比重一・八六乃至一・八八の弱き發烟硫酸に溶解したるものを陰極液となしビ

カーを砂浴内に置き瓦斯焔にて熱し温度を攝氏八〇乃至一二〇度に保ち陰極の電流密度一平方粉に付き二乃至六アンペルの電流を通じ電解を行ふべし此の時高温ならしむるは單に電解液の電導度を大ならしむ爲に外ならずして電解中時々少量の硫酸ナトリウム溶液を陽極液に加へ陽極液たる硫酸が發烟硫酸となる事を防ぐべし

理論の要求するよりも二〇プロセント計り過剰なる電量を用ひて電解を行ひし後電流を切り陰極液を取り出し冷却せしめ後三倍容の冷水中に注入し數時間静置し濾過する時は濾液中にはアニリン及パラアミノフェノールが硫酸鹽として混入するものなれば熱したる炭酸ナトリウム溶液と振蕩し急に濾過して不純物の析出したるものを去り濾液としてズルフォン酸ナトリウム溶液を得べし更に濾液に注意して鹽酸を加ふる時は光澤ある淡紫色のパラアミノフェノールズルフォン酸の結晶を析出すべしよりて充分冷却せし後濾過し結晶を漏斗上にて水洗する時は殆ど純粹なる結晶を得べし若し更に純粹なる物を得んと欲せば沸騰水に溶解し再結晶を行ふべし

◎ベンゼリデンフェニールヒドロオキシラミン



前の装置を用ひ濃硫酸三容を水一容に加へたるものを陽極液となしニトロベンゾール一八瓦及ベンザルデヒド二〇瓦を氷醋酸四〇瓦に溶解したるものに濃硫酸四〇瓦を加へ陰極液となしピーカーを冷浴中に置き電解液を常に攝氏二〇度以下に保ち陰極の電流密度一平方粉に付き四乃至六アンペルの電流を通じ電解を行ふべし

三〇乃至四〇アンペルの電量を用ひし時電流を絶ち陰極液を冷水又は水中に注入する時はニトロベンゾール及ベンザルデヒドを不純物とせる赤褐色の結晶を析出すべし此の結晶を漏斗上に集め水及稀薄アルコールにて洗ひ後アルコールに溶解し再結晶を行ふ時は白色針狀の結晶にして融點攝氏一〇八乃至一〇九度なる純粹のベンゼリデンフェニールヒドロオキシラミンを得べし

1 Benzylidenephenylhydroxylamine $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{O})\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$
6 V.

◎アゾオキシベンゾ

少しの硫酸を加へ酸性となしたる硫酸ナトリウム溶液を陽極液となしニトロベンゾル三〇瓦と二五プロセントの水酸化ナトリウム溶液二四〇瓦との乳状混合溶液を陰極液となし電解する時は次の反應により



アゾオキシベンゾルを生成すべし

装置は細長さビーカーに素焼圓筒を入れ圓筒外に白金又は鉛の陽極を置き圓筒内にはニツケルの圓筒状金網を圓筒の内壁に密着せしめる様に入れて陰極となし其の中央には乳状混合溶液を常に強く攪拌せしむる爲に攪拌装置を備ふべし

陰極の電流密度一平方粉に付き五乃至七アンペルの電流を通じ電解を行ふ時は電解液の温度は次第に上昇し暫時にして陰極液は赤褐色に變色すべし電流を通ずる事一九アンペル時位にして劇しく水素瓦斯を發生するに至るものなり二〇乃至二一アンペル時の電量を用ひし後電流を絶ち陰極液をレ

1 Azoxybenzene $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{O})\text{NC}_6\text{H}_5$
7 V.

トルトに取り蒸氣を吹き込み蒸餾を行ふ事半時間計りなる時は蒸餾物中にニトロベンゾル、アニリン及多少のアゾオキシベンゾルは移るべし蒸餾は母液がニトロベンゾルの臭氣を失ふを度となして中止し母液を冷水にて洗ひ揮發油に溶解せしめ再結晶をなさしむる時は純粹なるアゾオキシベンゾルを黄色を帯びたる板状又は針狀の結晶として得べし

◎アゾベンゾ

素焼圓筒を細長さビーカーに入れ圓筒内には白金又は石墨の陽極を圓筒外にはニツケルの金網を陰極として吊し置き炭酸ナトリウムの冷飽和溶液を陽極液となしニトロベンゾル二〇瓦及結晶錯酸ナトリウム五瓦を七〇プロセントのアルコールに溶解したるものを陰極液となし陰極の電流密度一平方粉に付き六乃至九アンペルの電流を通じ電解を行ふ時はアゾオキシベンゾルを生成すべし



アゾベンゾルはアゾオキシベンゾルが一層還元されたるものにして電解を

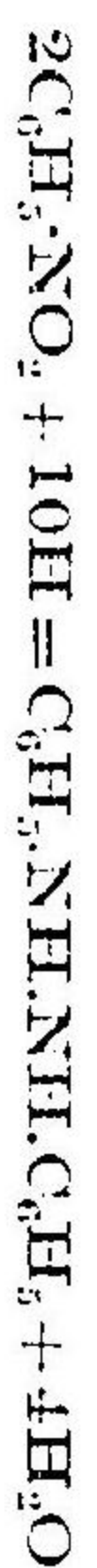
1 Azobenzene $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{N})\text{C}_6\text{H}_5$
8 V

始るや電解液の温度は次第に上昇しアルコールの沸騰點に達すべし而して蒸發し去るアルコールの一部は細長さビーカーの側壁に凝縮し發散を防ぎ得るものなるが此の時アルコールの凝縮するビーカーの外壁を布片にて巻き冷水を注ぎ常に冷却せしむる時は一層アルコールの蒸發發散する事を防ぎ得べし

電解液の温度上昇すると共に水素の發生劇甚となるべし而して理論の要求する電量一七、四アンペル時を通ずる時は電流密度を一平方粉に付き二アンペルに減小し尙一乃至二アンペル時の電量を通ずべし而して電流を絶ち陰極液をフラスコに取り半時間計り空氣を吹き込み不純物として存在するヒドラゾベンゾルを凡てアゾベンゾルに酸化せしむべし而して后アルコールを蒸發し去り放冷する時は生成せるアゾベンゾルの大部分は赤色板狀の結品として析出すべし更に母液に水を加ふる時はアゾベンゾルの残りの部分析出すべしよりに此等結品を揮發油に溶解し再結品を行ふ時は純粹なる結品を得べし

◎ヒドラゾベンゾル及ベンジデイン

アゾベンゾルを電解的に生成するに當り水素を劇しく發生し始るや直ちに電流密度を一平方粉に付き一乃至三アンペルとなし四、四アンペル時の電量を通ずべし此の時陰極液は深赤色となるべし更に電流密度を甚だ小となしビーカーを冷水中に置き電解を行ふべし而して〇、五アンペル時の電量を通ずる時は次の反應により生成したるヒドラゾベンゾルを結品として析出すべし



結品の爲に粥狀となりたる陰極液は吸ポンプを用ひ急に濾過し漏斗上にて稀薄なる醋酸溶液にて洗ひアルコールにて洗ひ后揮發油に潤して急に乾燥する時はヒドラゾベンゾルの結品を得べし母液をフラスコ中に入れ水二〇〇珪に數滴の硫化アムモニヤ溶液を加へたるものを注入する時は稍不純なる残りのヒドラゾベンゾルの結品を析出すべし
ベンジデインはアゾベンゾルより分子内轉移により生成し得るものにして

1. Hydrazobenzene $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH.C}_6\text{H}_5$

2. Benzidine $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$



ヒドラゾベンゾルを電解により生成するに當り終りに電流密度を甚だ小となし〇五アンペル時の電量を通じたりしが此の時は〇五アンペル時の電量を通ずる迄の操作を終りし時陰極液に二三滴の重硫酸ナトリウム溶液を加へ電流を絶つ事なく素焼圓筒を取り出し濃硫酸二〇〇珪に付き水四〇〇珪を加へたる熱き溶液に注意して陰極液を注入し后劇しく沸騰せしめアルカリを硫酸にて中和せしむると同時に上記反應によりヒドラゾベンゾルを硫酸ベンゼインに轉移せしむべし而して溶液を冷却する時は硫酸ベンゼインは粉狀の結晶となりて析出すべし結晶中には轉移作用急激なりし爲及亞硫酸の存在せし爲に生成したるアゾベンゾルを含有するを以て吸ポンプを用ひ結晶を母液と分離してアルコール及後にエーテルに潤しアゾベンゾルを溶解浸出せしめ硫酸ベンゼインの結晶を得べし

若し游離のベンゼインを得んと欲せば硫酸ベンゼインの結晶を乳鉢に取りアンモニア水を加へて能く擦り后濾過し漏斗上に残る結晶より充分に

硫酸アンモニアを水にて洗ひ去り后結晶を沸騰水に溶解し再結晶を行ふ時は融點攝氏一二二度にして無色板狀なるベンゼインの結晶を得べし

カーボニール化合物の還元

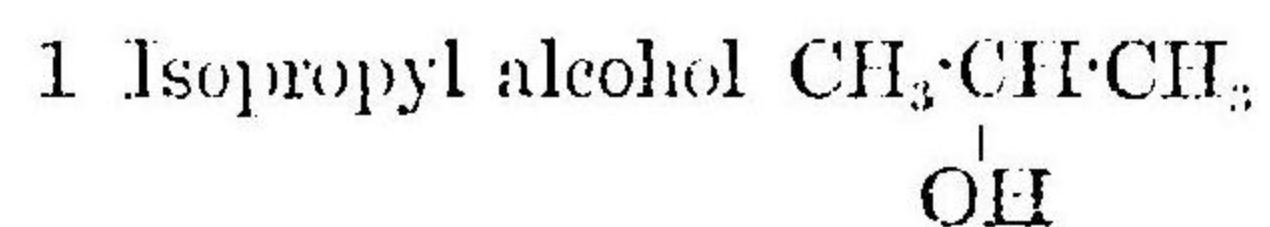
カーボニール化合物は芳香族ニトロ置換體よりも遙に還元し難きものにして還元作用あらしめんと欲する時は大なる過電壓を要し且つ電極の表面大なる海綿狀鉛を以て被覆したる純粹なる鉛の陰極を用ふべし而して此の過電壓は他の金屬の微量を混入すと雖も大に减小するものにして其の影響の強さは白金銀錫銅水銀亞鉛鐵の順序に従ひ次第に减小あるものなり若し白金の痕跡ある時は過電壓は著しく减小し還元作用あらしむる能はざるに至るものなりされど鐵なる時は佳なり多量に混入すと雖も單に還元作用を遅緩するに止るものなりとす

此の如くカーボニール化合物の還元には鉛の外他の重金屬の存在を許さざるを以て電解液及鉛電極は不純金屬を含有すべからず従つて導線等より銅が電解液に溶解せざる様勉めざるべからざるなり又素焼圓筒中にも多少の

金属を含有するを以てカーボニール化合物の還元を使用せんと欲せば豫め次の操作をなし置かざるべからず

圓筒を稀薄なる水酸化ナトリウム温溶液に浸す事二三時間にして沸騰水に三時間計り浸し後比重一・〇三位の稀鹽酸に二日計り浸し置き更に一週間計り水中に浸し充分に水洗されたるものを電解に使用する時は圓筒の爲に電解液を不純となす患なかるべし

電極として用ふる鉛板は特別なる取扱を要するものにして先づ純粹なる鉛板を砂にて充分に磨き二〇プロセント稀硫酸中に入れ陽極となし電流密度一平方粉に付き二アンペルの電流を通じ半時間位にして取り出し冷水にて洗ひ沸騰水中に浸す事二三分の後沸騰アルコール中に浸し取り出すや直ちに空気を吹きかけ急に乾燥する時は過酸化鉛の薄層を以て被覆されたる鉛の電極を得べし此の電極は貯藏し得るものにし今陽極として使用する時は使用后水にて充分に洗ひ急に乾燥せしめ置く時は更に使用し得るものにして陰極として使用する時は先づ過酸化鉛は海綿狀鉛に還元され海綿狀鉛を



以て被覆されたる陰極となりカーボニール化合物を還元する作用を全ふするものなり使用后硫酸中にて更に電解的に酸化し置く時は再び陰極として使用し得るものにして而も此の酸化は繰返す程陰極としての品位を良くするものなり

カーボニール化合物の還元は過電壓の大小が非常なる影響を及ぼすのみならず電解液中の硫酸の濃度も至大なる關係を有するものにして濃厚に過る時は硫酸還元され硫黄析出すべし故に必ず三〇乃至六〇プロセントの硫酸溶液ならざるべからず

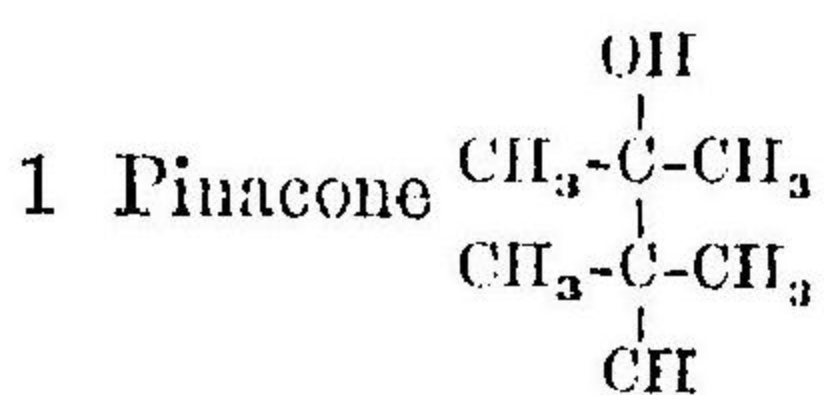
電解液に少量の錯酸鉛を加ふる時は不純金属の悪しき影響を避け得るの便あり

◎イソプロピルアルコール

アセトン二〇瓦を四〇プロセントの稀硫酸一〇〇瓦に加へたるものを陰極液となし一〇プロセント稀硫酸を陽極液となし電解する時は次の反應によりイソプロピルアルコールを生成すべし

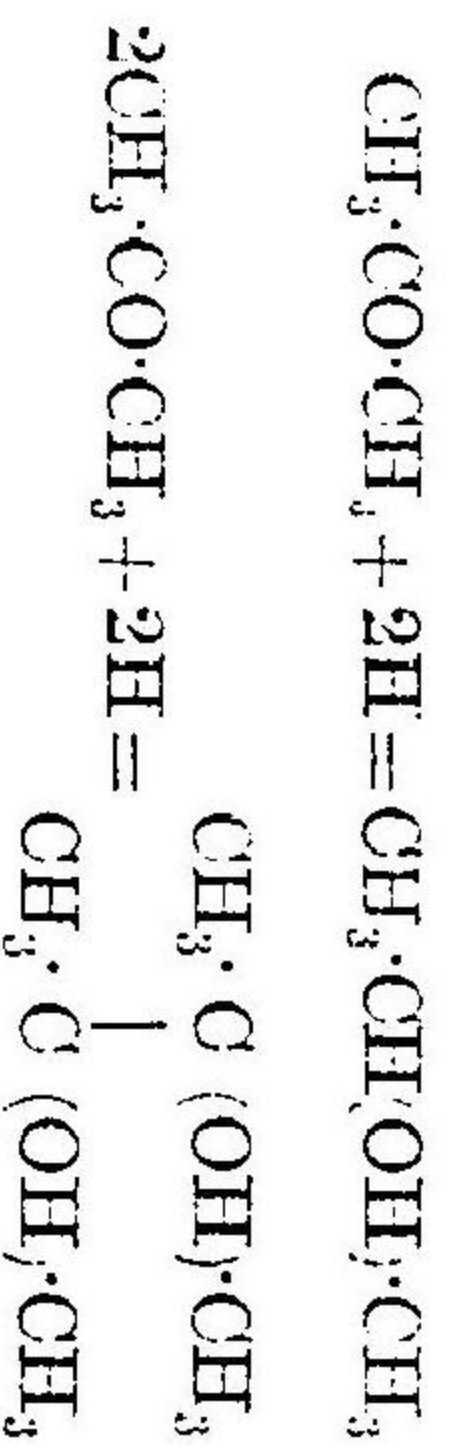


ピッカーに水銀を一種位の深さに注入し前に過硫酸生成の時用ひし硝子管に白金片を融封したる電極を取り來り水銀中に挿入し水銀面を陰極となし素焼圓筒を水銀面上五厘計りの處に置き圓筒内には鉛管を陽極となして入れ鉛管には冷水を通じピッカーは冷水中に溶せしめ四アンベル位の電流を通じ溫度を常に攝氏二五乃至三〇度以下に保ちつゝ、電解を行ふ時は十時間位にして還元作用は結了すべしよりに陰極液をフラスコに取り注意して固形状水酸化ナトリウムを徐々に加へ硫酸を中和せしめ溶液アルカリ性となるや過剰の無水炭酸カリウムを加へフラスコを湯浴上に置き蒸餾を行ふ時は生成したるイソプロピルアルコールは蒸餾物中に移るべし蒸餾物に少量の無水炭酸カリウムを加へ分餾して攝氏八〇乃至八一度の沸騰點を有するものを凝縮する時は一八瓦計りのイソプロピルアルコールを得



◎イソプロピルアルコール及ピナコン

前装置の電極を硫酸中にて取扱ひたる鉛板に取りかへ同電解液を用ひ電流密度一平方粉に付き四アンベルの電流を通じ低溫にて電解を行ふ時は左の反應によりイソプロピルアルコール及ピナコンを生成すべし



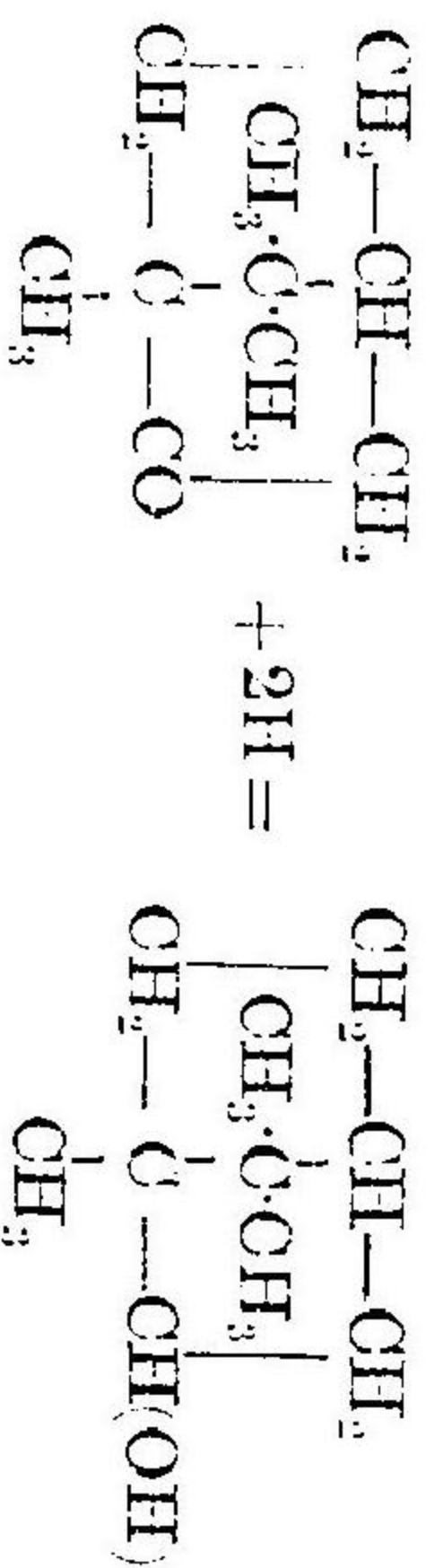
電解中水素瓦斯を劇しく發生するものなるが還元終るや前の如く陰極液をフラスコに取り固形状水酸化ナトリウムにて中和し過剰の無水炭酸カリウムを加ふる時は溶液は二層となるべし此の上層はイソプロピルアルコールとピナコンの混合溶液にして下層は炭酸カリウムの濃水溶液なり故に分液漏斗を用ひて上層液を取り分餾する時はアルコールは攝氏八〇乃至八一度ピナコンは一七一乃至一七二度の沸騰點なるを以て容易に分離し得べしピナコンは水と



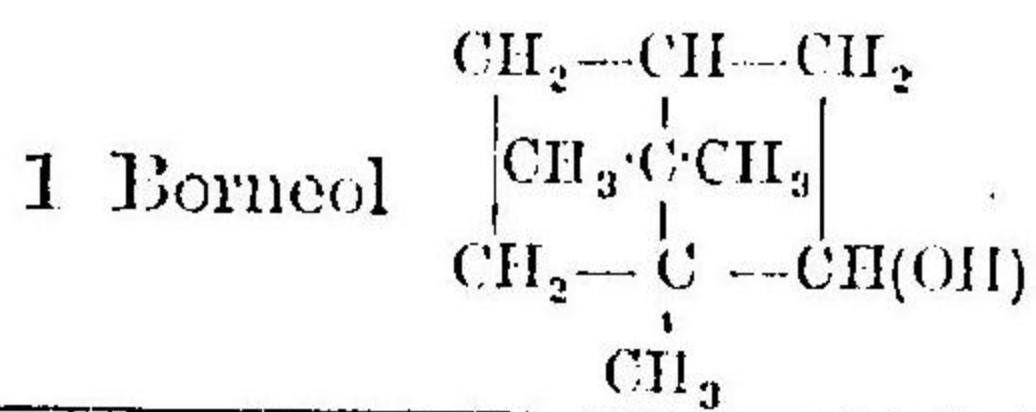
なる組成を有する結晶質のものを作る此の結晶の融點は攝氏四二度にして無水ピナコンの融點は三三度なり

◎ボルネオール

樟腦のカーボニール根を還元する時は第二アルコール根となりボルネオールを生成すべし



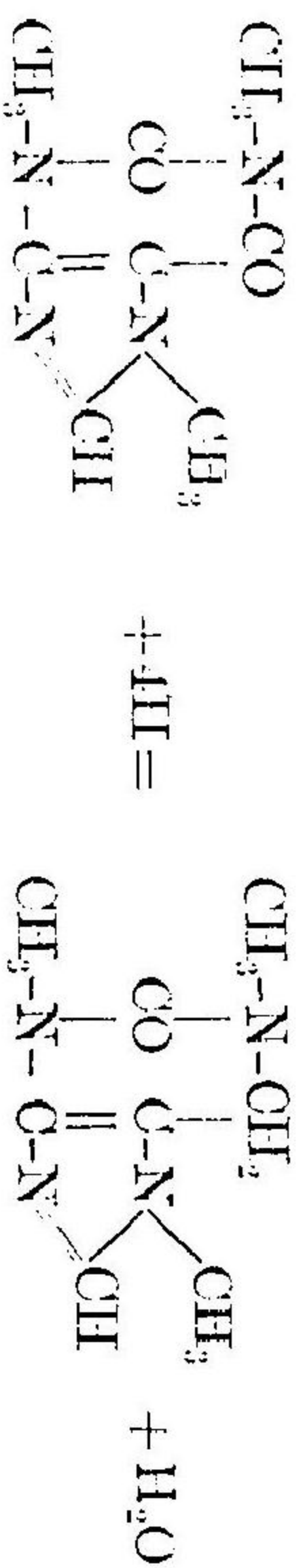
前と全く同様の装置を用ひ七〇プロセントの硫酸を陽極液となし樟腦一〇瓦をアルコール一〇〇乃至一二〇瓦に溶解し此に七五プロセントの硫酸六〇乃至一〇〇瓦を加へたるものを陰極液となし樟腦沈澱すればアルコールを加へつゝ攝氏二〇度以下にて電流密度一平方粉に付き一〇乃至一二アンペルの電流を通じ電解を行ふべし始めは電解液の電導度小なる爲に電圧一五ボルトに達すと雖も電圧は次第に降下すべし



三〇アンペル時位の電流を通ぜし後電流を絶ち陰極液をビーカーに入ると時は液は二層となるべし今此に過剰の水を加ふる時は半結晶質のものを沈澱すべしさればエーテルを注入し振蕩して生成したるボルネオールを抽出せしめエーテルを蒸發せしむる時はボルネオールの結晶を得べし更に揮發油を用ひ再結晶を行ふ時は融點攝氏二〇四乃至二〇五度なる純粹なるものを得べし

◎デスオキシカフェイン

カフェインを電解的に還元する時は其の分子内に存する一のカーボニール根の酸素は水素に置換されデスオキシカフェインを生成するものなり



前の装置を用ひカフェイン一五瓦及硫酸二二瓦を水四〇瓦に溶解したるものを陰極液とし五〇プロセントの硫酸を陽極液となし低温にて電流密度一

1 Desoxycaffeine C₈H₁₀N₂O.

2 Caffeine

6 V.

平方粉に付き三乃至六アンペルの電流を通ずる事一〇アンペル時なる時はカフエーンを還元し盡すべし

陰極液をビーカーに取り同容の水を加へ消石灰を加へ硫酸を中和せしめ同時に沈澱せる硫酸カルシウムは濾し去り濾液は湯浴上にて六〇乃至七〇度となる迄蒸發せしめ回数クロ、フォルムと振り生成したるデスオキシカフエーンを抽出せしむべし而してクロ、フォルムを蒸發する時は黄色にして不純なるデスオキシカフエーンの結晶を得べし

此の黄色なる結晶を一〇プロセントの稀鹽酸に溶解しクロ、フォルムと振る時は還元されずして殘留したるカフエーン及分解作用により生じたる色素とを抽出する事を得べしよりに鹽酸溶液を水酸化アルカリにて中和し更にクロ、フォルムと振る時はクロ、フォルムにより純粹なるデスオキシカフエーンを抽出する事を得故にクロ、ホルム溶液を蒸發する時は一分子の結晶水を有し融點攝氏一一八度なる純粹なるデスオキシカフエーンの結晶を得るなり

第三章

有機化合物の酸化

有機化合物を電解的に還元する事は比較的容易にして従つて研究結果稍々多數ありと雖も酸化は甚だ困難多し例へば或物質を酸化せしめんとするに當り凡て酸化せしめんと欲する時は其の大部分は一層遙かに酸化さるゝの憂あり此の憂を除かんとせば僅かに其の一部のみを酸化するに止まらざるべからざるものなり従つて研究結果も甚だ小數にして一般なる法則を發見する能はざるなり

◎ヨードホルム

無水炭酸ナトリウム二〇瓦及沃化カリウム二〇瓦を水二〇〇瓦に溶解し無水アルコール五〇瓦を加へたるものをビーカーに取り表面〇、五平方粉の白金極を陽極となし表面〇、二平方粉の白金極を硫酸紙にて包みたるものを陰極となし兩極間に炭酸瓦斯を吹き込みつゝ二アンペルの電流を通じ攝氏五

1 Jodform (III),
3.6 V.

○乃至七〇度にて電解を行ふ時は



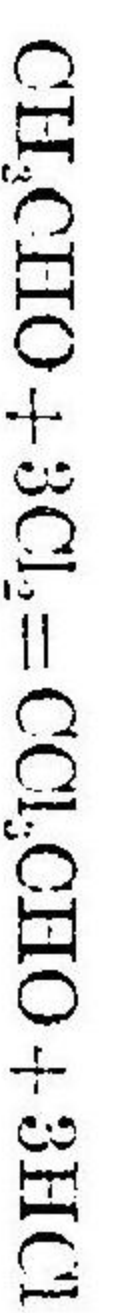
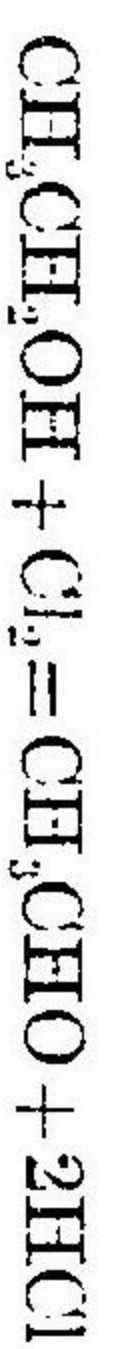
なる反應によりヨードホルムを生成すべし

炭酸瓦斯は陰極に生成する游離アルカリを中和すると同時に攪拌作用をなさしむるものなるが若し此の時游離沃土を生じ電解液褐色となることあらば瓦斯を吹き込むことを中止すべし電解を行ふこと五時間計りにして電流を切り電解液を放置し冷却せしむる時はヨードホルムは結品として析出すべしされば此の結品を濾し取り漏斗上にて水洗し素焼板上にて乾燥する時はヨードホルムを純粹なる結品として得べし母液には更にアルコール及沃化カリウムを加ふる時は母液中に過剰なる沃土酸カリウム及炭酸カリウムを生成する迄幾度も繰返して電解を行ひ得るものとす

鹽化カルシウム四〇乃至七〇瓦を水一〇〇瓦に溶解せる溶液四五〇瓦にアルコール五乃至一〇瓦を加へたるものを攝氏四九乃至七三度にて一平方分に付き八アンペルの電流密度にて電解する時はクロ、ホルムを生成するも

1 Chloroform CHCl_3

のにして此の生成は



なる反應によるものなるべし

◎¹プルプロガリン

一五プロセントの硫酸ナトリウム溶液五〇〇瓦にピロガロール二八瓦を溶解し冷水中に静置せる蓄電池用硝子器に注入すべし而して冷水を通じある二個の鉛管を陰極として硝子器内の兩側に吊し更に二個の表面〇五乃至一平方粉なる白金極を陽極として硝子器内の他の兩側に吊すべし而して此等電極の中央に硝子又は木製の攪拌器を備ふべし

常に電解液を低温に保ち劇しく攪拌しつゝ二アンペルの電流を通じ電解を行ふ時は電解液は瞬時にして黄色となり次で橙黄色に變ずべし而して後プルプロガリンを沈澱し始むべし此の時温度上昇する時は褐色の不純物を沈

1 Purpurogallin

4.4 V.

澱するを以て電解は必ず低温にて行はざるべからざるなり
 八時間位にして電流を切り電解液をビーカーに取り一時間放置すべし而して沈澱を濾し取り漏斗上にて水洗し素焼板上に取り出し乾燥する時は黄色にして光澤ある純粋なるプルプロガリン一〇瓦計りを得べし若し尙熱き氷醋酸より再結晶せしむる時は暗黄色なる針状又は板状の結晶を得べし
 プルプロガリンはアルコールに溶解性のものにして媒染劑と化合する時はアリザリンに類似せる色澤を與ふるものなり

◎カナリン黄

硫青酸カリウム又は硫青酸アンモニウム溶液に鹽酸を加へ電解に處する時は酸化作用起りてカナリン黄生成沈澱すべし此は $C_3H_3HS_3$ なる實驗式にて示さる物質なりと雖も其の分子構造式は尙不明なるものなり
 カナリン黄は酸及普通の有機溶媒には不溶解性のものなれども炭酸アルカリ水酸化アルカリ及硼砂溶液には溶解性のものにして絹糸及綿糸の黄色染料として及綿糸の鹽基性染料の媒染劑として用途を有するものなり

- 1 Canarine $C_3H_3HS_3$
- 2 Potassium thiocyanate
- 3 V.

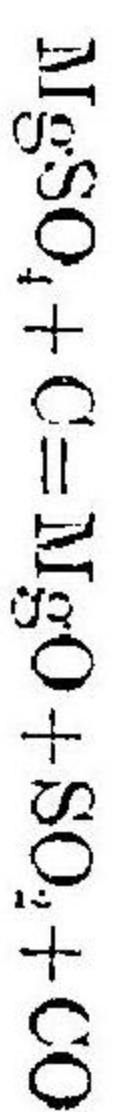
硫青酸カリウム又は硫青酸アンモニウム三〇瓦を水三〇〇乃至四〇〇瓦に溶解し強鹽酸二〇瓦を加へビーカーに取り表面〇五平方粉位なる白金極を陽極となし小き二つの白金極を陰極として陽極の兩側に置き攪拌器を備へ劇しく攪拌しつゝ常に溫度を攝氏七〇乃至八〇度に保ち置き三アンペル計りの電流を通じ電解を行ふべし此の時は頭痛を起すべき非常に不快臭ある有毒瓦斯を發生するものなるを以て此の實驗は通風室内にて行ふか又は發生瓦斯を下水管に導き去る方便を取らざるべからざるなり
 電解進むと共にカナリン黄を沈澱として析出すべし電解を行ふこと四時間位にして電流を絶ち電解液を冷却し置き後沈澱を濾し取り漏斗上にて數回温水にて洗ひ后素焼板上に取り出し乾燥する時は五瓦計りの生成物を得べし

第四編

熱電氣化學

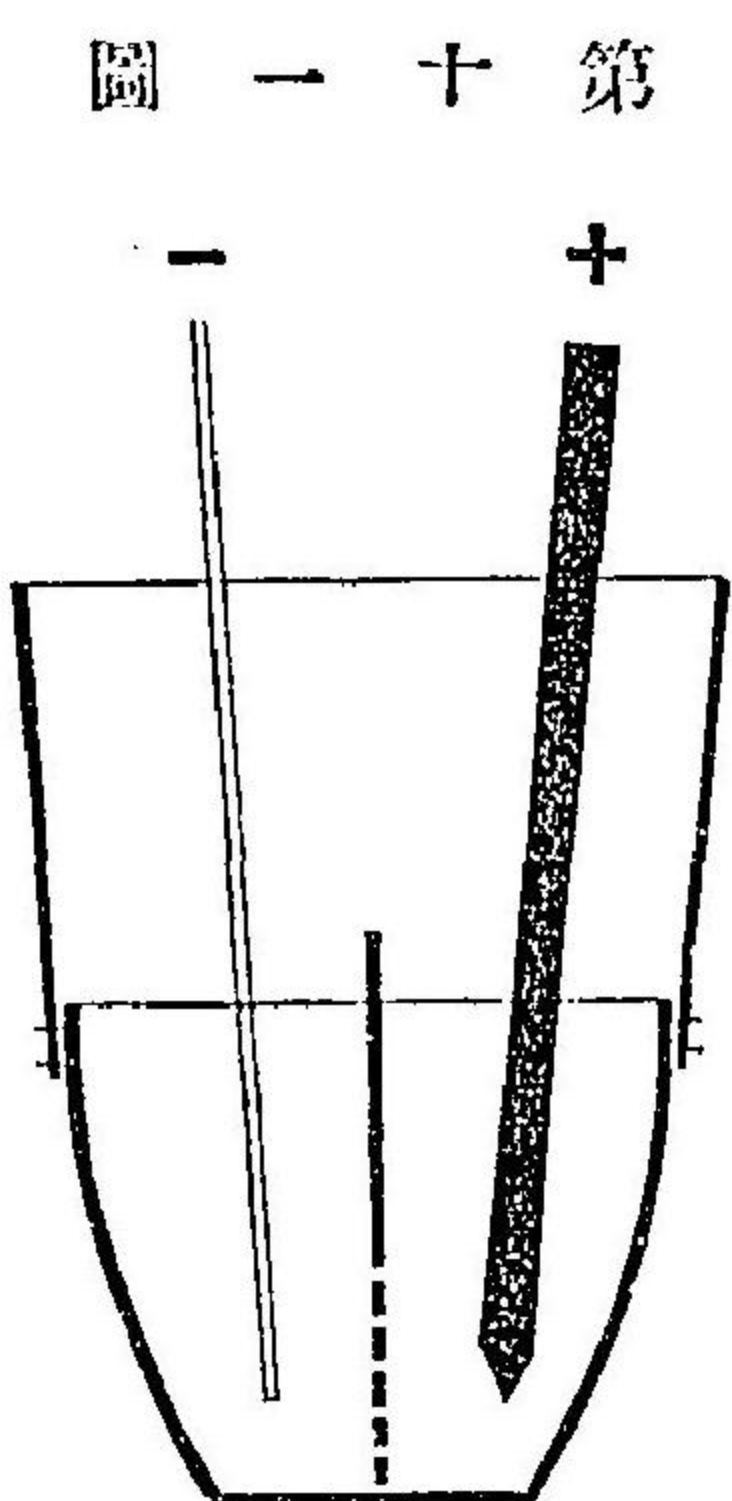
◎マグネシウム

カーナライトを熔融し電解を行ふ時は金屬マグネシウムを析出するものなるが豫め先づカーナライトを粉碎し置くべし若しカーナライトなき時は鹽化カリウム及鹽化マグネシウムを KMgCl_3 組成となる様に混合し代用すべし而して此の粉末少しを取り熱したる石墨坩堝に入れ熱する時はカーナライトは其の結晶水によりて熔融すべし而して此の結晶水は泡立ち蒸發し去るものなりされば木片にて掻きまはしつゝ結晶水が蒸發し去る迄熱し更に少しの粉末を加へ同様な操作をなし遂に凡てのカーナライトが結晶水を失ひ微紅色の熔體となりし時鋸屑少しを入れ石墨電極にて掻きまはし次の反應により不純物たる硫酸鹽を分解せしむべし



硫酸が痕跡を止るに至りて此の操作を止め沈澱せる酸化マグネシウムを取り去り熔體を鐵の型に鑄込みて冷却せしむべし而して后熔體を粉碎し瓶中に貯へ置くべし

圖の如き大なる磁製坩堝を取りアスベスト板にて圓筒を作り坩堝を巻き銅線にて固定し置きて電解中瓦斯焰より來る濕氣の浸入を防ぎ坩堝中にはアスベスト板にて境劃を作り其の下部には細孔を穿ち置き上部は板の儘となし置きて陽極に發生する鹽素が陰極室に移り行きて妨害をなす事を防ぐべし陰極としては幅さ一厘の鐵片を用ひ陽極としては徑四厘計りの石墨電極を用ふべし此の石墨電極に電流を通ずる爲には其の上部に銅の裸線を強く巻きつけ螺旋付きピンチコックにて壓し置くを最も便なりとす



此の如く準備したる后坩堝に貯へ置きたる材料を入れ熱して微紅色なる熔

體となし三乃至一〇アンペルの電流を通じ電解を行ふべし温度はカーナライトを漸く熔體として保ち得る位の出来る丈け低温を最も勝れりとす
一—二時間の後電流を切り直ちにアスベスト板及石墨電極を取り出し陰極の鐵片にて掻きまはし尙少しの螢石末を加へて掻きまはし直ちに鐵の型に鑄込み生じたるマグネシウムが空中酸素の爲に酸化され燃燒をなす事を防ぎて冷却せしむべし
冷却せる后熔體を破碎する時は還元されたるマグネシウムは粒狀をなして熔體内に析出し居るべし

◎リチウム

リチウムは高温に於ては酸化され易きのみならず磁器等を侵蝕するものなるを以てリチウム鹽の熔融物を電解し金屬リチウムを得るには種々の困難あるべし

鹽化リチウムの熔融點は攝氏六〇〇度なるが同量の鹽化カリウムを混合するときは熔融點は三八〇度に降下するものにして純粹なる鹽化リチウムの代りに此の混合物を電解する時は多小電流能率の减小は逃る能はずと雖も温度低きが爲に生成したるリチウムが器具を侵蝕する事甚だ小となり且つ高温度に於て起る他の副反應をも防ぎ得て操作甚だ便なり
高温度にては硫酸を不純物とせるリチウムを得るが此の時は一プロセント内外のカリウムを不純物とせるリチウムを得べし
鹽化リチウム及鹽化カリウムの同量を混合せるものをマグネシウムを生成せし装置を用ひ同様なる條件の下に電解を行ふ時は金屬リチウムを生成し得べし

◎鉛

熔融狀鹽化鉛を電解する時は鉛を還元し得るものにして装置はマグネシウムを得し場合と同一なり但し此の時は坩堝中に入れしアスベスト板は單に熔體の表面より一糶の深さに至る位のものにて陽極に發生せる鹽素瓦斯が陰極面に移る事を防ぐを以て足れりとす

此の時鉛は坩堝内に粒狀となりて集るものなるを以て實驗を終りし時熔體

を圓錐狀の型に鑄込む時は析出せる鉛を取り去るに便なるべし

◎合金

輕金屬を電解により還元するに當り坩堝の底部に重金屬を熔融し置き此を陰極となす時は輕金屬と重金屬との合金を得べし

今實驗の爲に錫とマグネシウムとの合金を得べし此の爲にはマグネシウムを得し時と同様に圓筒狀アスベスト板を固定せる坩堝を取り一〇瓦計りの錫を入れカーナライトを加へて熔融せしめ導線に硝子管を被ひ導線とカーナライトと接觸せしめざる様に注意し熔融狀錫を陰極となし石墨電極を陽極となし電解を行ふ時は錫とマグネシウムとの合金を得べし

合金は硅素及硫黄を不純物として含有するものなり是れ硅素は坩堝の硝子質より來り硫黄は不純物なる硫酸より來りしものなるべし

索引

索引

イ

イオン (Ion)	5
イソプロピルアルコール (Isopropylalcohol)	117, 118
陰イオン (Anion)	5
陰電流 (Negative current)	7
陰電荷 (Negative charge)	5
陰極 (Cathode)	5
陰極液 (Catholyte)	6

ろ

六塩素エタン (Hexachlorethane)	93
---------------------------------	----

は

馬力 (Horse power)	4
パラトルイジン (P. Toluidine)	104
パラアミノフェノール (P. Aminophenol)	99, 105
パラアミノフェノールスルホン酸 (P. Aminophenol-sulphonic acid)	107

に

ニトロベンゼン (Nitrobenzene)	98
ニトロソベンゼン (Nitrosobenzene)	99
ニトロフェノール (Nitrophenol)	37
ニトロヒドロキノン (Nitrohydroquinone)	37
ニッケル電鍍 (Vernickelung, nickel plating)	85
二臭化エチレン (Dibromoethylene)	94

ほ

ボルト (Volt)	3
ボルネオール (Borneol)	120
ポケット電圧計 (Pocketvoltmeter)	19
放電 (Discharge)	23

並列 (Parallel) 25
 ベンザリデンフェニールヒドロキシラミン (Benzylidenephenylhydroxylamine) ... 109
 ベンザイジン (Benzidine) 113
 整流機 (Rectifier) 33

と

鍍銅 (Verkupferung, copperplating) 86
 透膜 (Diaphragma) 23
 透膜法 (Diaphragma method) 48
 鍍金 (Vergoldnung, goldplating) 81
 鍍銀 (Versilberung, silverplating) 81
 銅(精練) (Copper) 75
 銅電量計 (Copper voltameter) 12

ち

直流電流 (Direct current) 10
 直列 (Series) 15
 重硫酸カリウム (Potassium bisulphate) 37
 蓄電 (Charge) 23
 蓄電池 (Accumulator) 23
 ダイエレクトリックポラリゼーション (Dielectric polarisation) 34

り

リチウム (Lithium) 130
 硫化カドミウム (Cadmium sulphide) 71
 輪道 (Circuit) 20

を

オルトルイジン (O. Toluidine) 104
 オーム (Ohm) 3
 オームの定律 (Ohm's law) 4
 温度係数 (Temperature coefficient) 21
 温浴 (Hot bath) 82

わ

ワット (Watt) 4

か

海綿状鉛 (Spongy lead) 23
 過硫酸 (Persulphuric acid) 37
 過硫酸カリウム (Potassium persulphate) 43
 過硫酸アンモニウム (Ammonium persulphate) 46
 化学当量 (Chemical equivalent) 8
 カナリン黄 (Canarine yellow) 126
 過マンガン酸カリウム (Potassium permanganate) 69
 過塩素酸カリウム (Potassium perchlorate) 61
 過塩素酸ナトリウム (Natrium perchlorate) 63
 過酸化鉛 (Lead peroxide) 23, 67, 75

よ

陽イオン (Cation) 5
 ヨードホルム (Iodform) 123
 陽電流 (Positive current) 7
 陽電荷 (Positive charge) 5
 陽極 (Anode) 6
 陽極液 (Anolyte) 6

た

ダイナモ (Dynamo) 28
 ダニエル電池 (Daniell's cell) 22

れ

冷浴 (Cold bath) 82

そ

ソレノイド (Solenoid) 10

な

内抵抗 (Internal resistance)	31
鉛 (Lead)	131
鉛蓄電池 (Lead accumulator)	22
鉛電極 (Lead electrode)	116

ろ

クロホルム (Chloroform)	124
クロム黄 (Chrome yellow)	71
クロム酸カリウム (Potassium chromate)	70
クーロム (Coulomb)	2
瓦當量 (Gram-equivalent)	8

ま

マグネシウム (Magnesium)	128
---------------------------	-----

み

プロピオン酸カリウム (Potassium propionate)	89
プロピオン酸エチルエステル (Propionic acid ethyl ester)	91
プルプロガリン (Purpurogallin)	125
フェニールヒドロキシラミン (Phenylhydroxylamine)	99
ブテン (Butane)	90
負電流 (Negative current)	31
ファラデーの定律 (Faraday's law)	7

に

琥珀酸ナトリウム (Sodium succinate)	93
交番電流 (Alternately current)	12
汞和せる鉛 (Amalgamated lead)	67
格子 (Grate)	26
合金 (Alloy)	132
コンデンサ (Condenser)	34

ね

エタン (Ethane)	92, 93
エシレン (Ethylene)	91
鉛白 (Lead white)	70
鹽素酸カリウム (Potassium chlorate)	62
鹽素酸ナトリウム (Sodium chlorate)	59

て

抵抗器 (Resistance)	15
テオキシカフェイン (Desoxycafeine)	131
電鍍 (Electroplating)	80
電導體 (Electric conductor)	4
第一種 (First class)	
第二種 (Second class)	
電池 (Cell)	5
電離 (Dissociation)	5
電量 (Electric quantity)	1
電量計 (Voltmeter)	12
電流 (Electric current)	1
電流能率 (Current efficiency)	17
電流の強さ (Intensity of current)	1
電流計 (Ammeter)	10
電流密度 (Current density)	13
電荷 (Electric charge)	5
電解 (Electrolysis)	4
電解液 (Electrolyte)	6
電解質 (Electrolyte)	5
電壓 (Electric potential, Electro motive force)	3
電圧計 (Voltmeter)	18
電気エネルギー能率 (Electric energy efficiency)	20
電気抵抗 (Electric resistance)	3
電極 (Electrode)	5

あ

アニリン (Aniline)	98, 103
-----------------------	---------

アルコール (Alcohol)	37
アルデヒド (Aldehyde)	37
アゾベンゼン (Azobenzene)	98, 111
アゾキシベンゼン (Azoxybenzene)	78
亜鉛(精練) (Zinc)	78
アンペア (Ampere)	2
アンペア時 (Ampere hour)	2

お

酢酸鹽 (Acetate)	92
酸化第一銅 (Cuprous oxide)	74
酸化第一鉄 (Ferrous oxide)	75
酸化第一水銀 (Mercurous oxide)	75
酸化第二銅 (Cupric oxide)	74
酸化第二鉄 (Ferric oxide)	75
三鹽素酢酸 (Trichloroacetic acid)	93
三鹽素酢酸三鹽素メチルエステル (Trichloroacetic acid trichloromethylester)	93
酸水素瓦斯電量計 (Detonating gas voltameter)	14

き

キロワット (Kilowatt)	4
近道 (Shunt)	11

め

メタトルイジン (M. Toluidine)	104
メチルアルコール (Methylalcohol)	96

し

硝酸の還元 (Reduction of nitric acid)	65
磁野 (Magnetic field)	12
自己放電 (Self discharge)	31
次亜鹽素酸ナトリウム (Sodium hypochlorite)	54
真鍮電鍍 (Vermessingung, Brassplating)	87

ひ

ヒドロキシラミン (Hydroxylamine)	65
ヒドラゾベンゼン (Hydrazobenzene)	98, 113
漂白液 (Bleaching liquor)	54
ピナコン (Pinacone)	118
比抵抗 (Specific resistance)	18

せ

正電流 (Positive current)	34
絶縁 (Insuration)	31

す

水酸化カドミウム (Cadmium hydroxide)	74
水酸化第一銅 (Cuprous hydroxide)	74
水酸化第一錫 (Stannous hydroxide)	75
水酸化第二銅 (Cupric hydroxide)	74
水酸化ナトリウム (Caustic soda)	47
水酸化金属 (Metallic hydroxide)	73
水銀(精練) (Mercury)	79
水銀法 (Mercury method)	51
素焼圓筒 (Porous cell)	116



明治四十一年五月二十日印刷
明治四十一年五月廿五日發行

著作 野原 癸夫

發行 丸善株式會社

東京市日本橋區通三丁目十五番地

右代表者 專務取締役 小柳津要

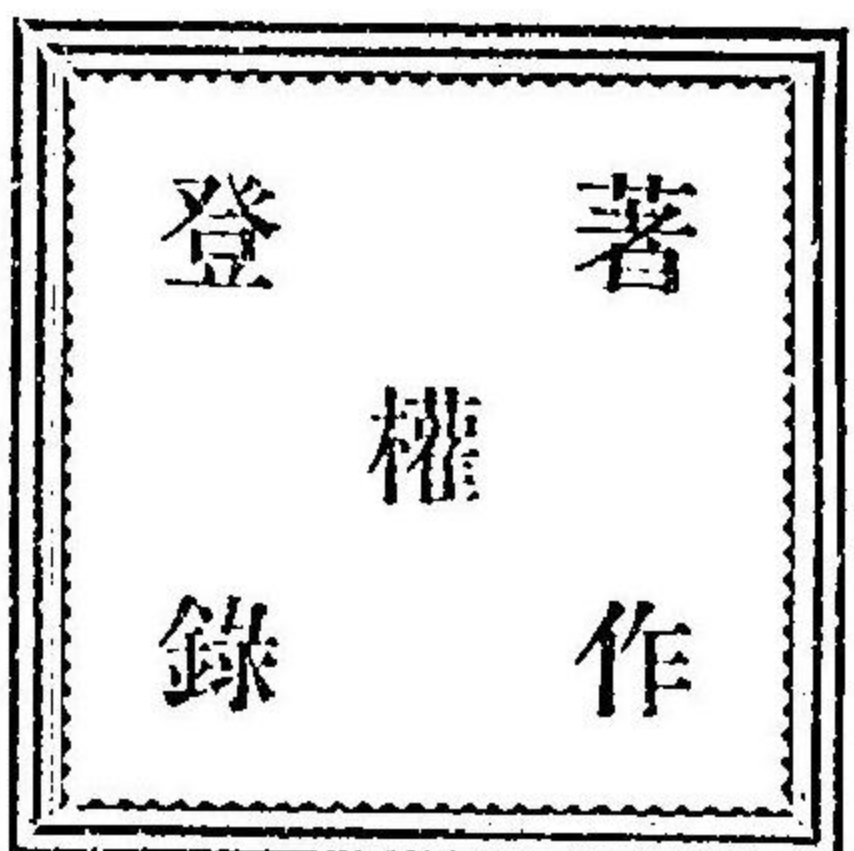


印刷 藤本 兼吉

東京市牛込區市ヶ谷加賀町二丁目十二番地

印刷所 株式會社 秀英舎第一工場

東京市牛込區市ヶ谷加賀町二丁目十二番地

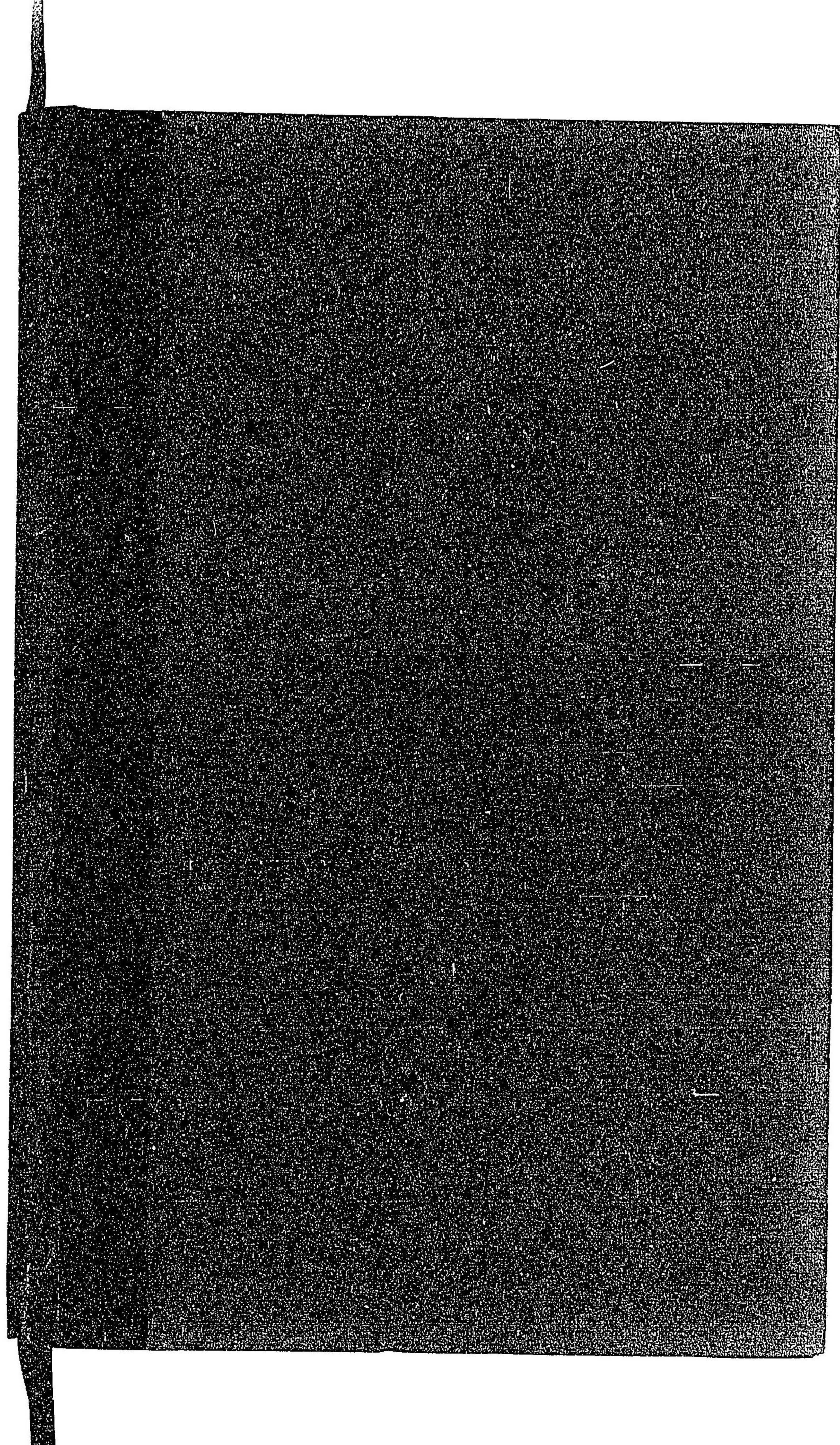


發行所

東京市日本橋區通三丁目 丸善株式會社
大阪市東區博勞町四丁目 丸善株式會社大阪支店
京都市三條通b麩屋町西へ入ル 丸善株式會社京都支店

63

112



067478-000-2

63-112

応用電気化学実験

野原 彝夫/著

M41.5

CDI-0033



30. 9. 10