

369
4

事故本
欠頁
PP227-246
1997.8.5

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25

始



369-4

工學士木村晋三校閱
丸山護著

通俗工業化學
叢書第一編

最新工業電氣化學講義

大正
6. 9. 14
內交

東京出版社發行

序

我が國工業界に於ける化學工業は、從來に於て屢々勃興すべき素因と機會があつたにも拘はらず、遂に久しく興起するの運命に到らなかつた。従つて其の製品の如きも僅かに二三種のものを除くの外は、大概海外からの輸入に待つやうな有様であつた。然るに歐洲大戰の影響は、急轉直下の勢を以て、我が國化學工藝品の全盛時代を現出した。是に於て吾人は奮然として覺醒せざるべからずである。其の覺醒の遲速は實に國家百年の大計を過たぬとも限らないのだ。然れども、化學工業なるものは唯單に原理のみを以て律することも、又經驗のみを以て成すこともそれは共に不可能である。今の機會に乗じて新たに化學工業を起さんとしても、技術的

智識に富める適當な従業者がなかつたならば、其の事業の成否は豫め知るべきである。

我が國の化學工業界は今正に大飛躍の機運に向つて居る。其の意氣は實に冲天の勢があるけれども、一方では頻りに優秀なる技術者缺乏の聲が高い。何が故に日本今日の文明にして、優秀なる技術者が多く生れないだらうか。今其の原因を尋ねて見ると、化學工業に屬するものは單に機械上の作業のみならず、其の一舉手一投足でも皆化學の原理に基いてなさなければならぬ。若し少しでも其の應用を誤つたら、全く其の製品が無駄になつてしまふことが少くない。尙ほ裝置操業法等に於て秘密なるものが多く、爲めに吾人が實地に當つて實驗創意の上、其の特有の方法を考究しなければならぬ等の困難が優秀なる技術者を生まざる最大原因では

なからうか。

時代は進歩して一日も休むことがない。されば斯業に従事する士も亦其の要求に應じて愈多くなつて來る。故に、本邦化學工業界の將來は只向上の一語あるのみだが、従業者及び斯學に入らんとするものに適切な参考書の乏しいことは實に遺憾といはざるを得ない。若し有つても或は高尚なものとか、或は難解なる洋書の類で一般向きとしては適當せぬ。是に於てか著者は、廣汎な化學工業中の一科目たる電氣化學工業を選び、出來得る限り簡易平明なる文字を以て、比較的低級なる學生及び現業従事者の参考書としたい考へで、本書著述の潜越を敢てしたのである。而して最新に於ける實際的學理を緯とし、著者の嘗つて自ら苦んだ經驗を経として出來た本書は、必らず學生諸君と現業員諸君の好伴侶たるべき

は固く信じて疑はざる所で、幸に諸君の善友たることを得ば、
著者は實に衷心から欣快とする。

大正六年五月廿七日海軍記念日に於て

著 者 識

凡 例

- 一、本書は、主として現業員並に中等程度の工業學校生徒に電氣化學工業に関する豫備的智識を與へ、引いては其の應用を自在ならしめんが爲めに編纂したるものである。故に力めて文章を平易にし、尙ほ専門的の術語には、最初に出た場合に於て出来るだけ詳細に註解を施した。
- 一、本書は初學者を目的として編纂したるものであるから小學卒業の學力と多少斯業の智識を有するものは、一讀して其の大體に通ずることが出来ることと信ずる。
- 一、本書の内容は電氣化學の全般に亘つて居るけれども、前項の目的に副はんが爲めに、成るべく高尚な六ヶ敷い理論を避け、現在に於て實際採用されつつある操業法のみ就いて説明することにした。
- 一、本書は、各種工業學校の教授要項及び其の實際の講義を参照して記述したる所が多い。故に生徒諸君が本書を参考書として使用せられたならば、至極便利であらうと思ふ。
- 一、電氣化學工業は、電流の作用に因つて化學的反應を起さしむる方法であるか

ら單に化學上の智識ばかりで解することは不可能である。故に先づ本書は第一篇に於て電氣化學工業に必要な基本の電氣學を説くことにした。しかし單に其の一般に就て述べたばかりであるから、電氣に關する豫備智識を得やうとするならば、先づ其の専門書に就て研究しなければならぬ。それは即ち本書の主要な目的以外であるから、そこまでは及んで居ない。

一、電氣化學工業に屬するものを大別して電解工業及び電熱工業の二篇としたが、尙ほ特殊なものを集めて卷末に附けて置いた。電解工業といふのは、電流の作用により直接分子間に分解化合を起させるもの、また電熱工業といふのは、電流に依つて生ずる熱を利用して營む工業といふ意味である。しかし、其の所屬が甚た妥當でないものもあるけれども、便宜上斯うした迄であるから、讀者諸君に於ても之を諒とせられたい。

一、本書を執筆するに當り、内外の書籍及び報告書等を参考引證した箇所も多く、又學友諸氏の助力を仰いだことも少なくない。特に感謝に堪えないのは、木村氏が忙中多大の時を割いて、本書校閲の勞を採られたことである。茲に記して甚大なる謝意を表して置く。

最新工業電氣化學講義

目次

第一編 電氣化學工業に必要な電氣學一斑

第一章 基本電氣學	一
第一節 導體と不導體電氣の量	一
第二節 クーロンの法則	三
第二章 電位	五
第一節 電位及び電位の單位	五
第二節 電氣容量	八
第三節 蓄電器	一〇
第三章 電流・熱電流・電池	一四
第一節 電流	一四
第二節 電池	一六

第三節 熱電流・熱電堆・熱電對……………二二

第四章 第一次電池と第二次電池……………二五

 第一節 第一次電池……………二五

 第二節 第二次電池……………三三

第五章 動電力と抵抗……………四〇

 第一節 オームの法則……………四〇

 第二節 全抵抗及び電池の抵抗……………四二

 第三節 電池の継ぎ方……………四五

第六章 電流の効果……………四七

 第一節 ジュールの法則……………四七

 第二節 フアラデーの法則……………五〇

第二編 電解工業……………五五

 第一章 ハロゲン鹽溶液の電解……………五五

 第一節 總說……………五五

 第二節 電解法に依る次亞鹽素酸及び鹽素酸の製造……………六〇

 第三節 漂白液(次亞鹽素酸曹達液)の製造……………六六

 第四節 鹽素酸加里又は曹達の製法……………七二

 第二章 電氣曹達及び鹽素製造法……………七六

 第一節 總說……………七六

 第二節 垂直隔膜法……………八二

 第三節 鐘形法(無隔膜法)……………八九

 第四節 水銀法……………九五

 第五節 鹽化アルカリの熔融電解……………一〇二

 第三章 電解に依る沃度及び臭素化合物の製造……………一〇五

 第一節 ヨードフォルムの製造……………一〇五

 第二節 臭素の電解製造……………一〇六

 第三節 臭素鹽の電解製造……………一〇八

 第四章 電氣分析法……………一〇九

 第一節 總論……………一〇九

 二

 三

第二節 銀の定量法……………二二四

第三節 銅の定量法……………二二五

第四節 ニッケル及びコバルトの定量……………二二二

第五節 錫の定量……………二二三

第六節 水銀の定量……………二二三

第七節 亜鉛の定量……………二二四

第八節 鉛の定量……………二二四

第九節 アンチモニーの定量……………二二五

第五章 電鍍及び電鑄術……………二二六

第一節 電鍍術……………二二六

第二節 電鑄術……………二二五

第六章 金屬の電解精鍊……………二七一

第一節 銅の電解精鍊……………二七一

第二節 銀の電解精鍊……………二七九

第三節 金の電解精鍊……………二八〇

第四節 亜鉛の電解精鍊……………二八四

第五節 錫の電解精鍊……………二八七

第七章 電解的酸化及び還元……………二八九

第一節 總説……………二八九

第二節 電解的酸化……………一九九

第一 陽極に於けるイオン荷数の變化に依る酸化……………二〇〇

A、過マンガン酸加里の製造……………

B、赤色血濁鹽(赤血鹽)の製造……………

第二 陰性イオンの電解的異量變化……………二〇八

A、過硫酸及び其の鹽類の製造……………

B、過炭酸及び其の鹽類の製造……………

第三 脂肪酸アルカリの電解的酸化……………二二三

A、醋酸アルカリの電解的酸化……………

B、醋酸屬アルカリ鹽の酸化……………

第四 陰性イオンの酸化による酸素の増加……………二二六

目次……………五

A、過沃度酸及び其の鹽類の製造
B、過鹽素酸及び其の鹽類の製造

第三節 電解的還元 二二八

第一 鐵・クロム等の第一鹽及びバナヂウム・モリブデン・チタン

等鹽類の製造 二二八

第二 硝酸及び其の鹽類の還元 二二二

第三 芳香屬ニトロ化合物の還元 二二四

第三編 電熱工業

第一章 電氣熱を應用せる工業 二二七

第一節 炭化石灰(カーバイド) 二二七

第二節 炭化珪素(カーボランダム) 二二七

第三節 シランダム 二二四

第四節 人造黒鉛 二二四

第五節 磷 二二六

第六節 酸化バリウム 二二五

第七節 二硫化炭素 二二三

第一章 空中窒素工業 二二五

第一節 總論 二二五

第二節 空氣硝酸の製造 二二八

第三節 石灰窒素 二二八

第四節 窒化アルミニウム及び空氣アムモニヤ 二二六

第二章 熔融鹽の電解工業 二二八

第一節 總論 二二八

第二節 ナトリウムの製造 二二八

第三節 アルミニウムの製造 二二七

第四節 カルシウムの製造 二二九

第五節 マグネシウム及び亜鉛の製造 二九五

第四編 水の電解及びオゾーンの製造

目次

第一章 水の電解……………二六

第二章 オゾーンの製造……………二九

目次終

通俗工業化學叢書第一編 最新工業電氣化學講義

工學士 木村 晋三校閱
丸山 護 著

第一編 電氣化學工業に必要な電氣學一斑

第一章 基本電氣學

第一節 導體と不導體・電氣の量

乾燥せしめたる硝子又は封蠟の如きものを手に持ち、これを電氣を帯びた金屬に觸れしめても、其の金屬の帶電状態には變化を及ぼさない。しかし金屬を手に持ちて之を帶電金屬に觸れしめると、帶電状態に非常な變化を及ぼして、全然電氣を失つて了ふか、或は其の電氣量に減少を來すものである。此の現象は言ふ迄もなく、硝子封蠟の場合には、帶電體の電氣が硝子封蠟を傳つて移動を起さなかつた

第一節 導體と不導體・電氣の量

から、帶電状態に變化がなく、金屬の場合には帶電體の電氣が之を傳はり、人體を経て地球に移動したがために、非常な變化を起したものである。此の金屬の如く接觸して帶電體の帶電状態に變化を及ぼさしめ得る物質を電氣の導體といひ、硝子封蠟の如く何等の變化をも及ぼさしめ得ざる物質を電氣の不導體といふのである。金屬人體地球水水等は導體で、空氣封蠟硝子毛布等は不導體である。後者の不導體を用ひた場合に事實電氣を導くことのあるのは、其の物質自身が導くのではなくて、其の物質に附着せる無數の微小水滴が電氣を傳へるのであるから、若し不導體をして完全なる不導體たらしむるには、充分乾燥せしめて置かなければならぬ。不導體は以上述べた如く導體の電氣の移動を妨げるものであるから、之を一名絶縁體といふことがある。

電氣に關する數多の現象を知るには、帶電の現象は帶電體に在る電氣と稱する特種の量に依るものであると考へるが便利である。電氣には陰陽の二種あつて互に反對の性質を有し、兩者等量に混ずれば帶電の状態を現はさないが、若し何れか一種の電氣が多ければ、其の差だけの帶電状態を現すものと考へるのである。又電氣は導體中では自由に動くことが出来るが、不導體中では動くことが出来ない。

い。電氣量の多少を測るには通常次の如き定がある。即ち甲乙の帶電體の電氣量を比較するに、甲が一定の距離で標準とする第三の帶電體丙に作用する力と、乙が同距離で丙に對し作用する力と、互に相等しい時には、甲乙二帶電體の電氣量は互に相等しいと云ひ、若し甲の作用する力が乙の作用する力の幾倍かに當れば、甲の電氣量は乙の電氣量の幾倍あると云ふのである。

故に或電氣量を單位に取れば、之に比較して他の電氣量を數で表すことが出来る。通常相等しい同名の電氣量が單位の距離を距て、單位の力で排斥すれば、其の何れか一方の電氣量を單位とする。此の單位は實用上に於て餘りに小さ過ぎるから、其の 3×10^9 倍即ち三〇億倍を採つて實用單位とし、之を一クーロンといふのである。

第二節 クーロンの法則

クーロン氏は二つの帶電體の間に作用する力を測定するのに、振り秤なるものを用ひた。之は軽いエポナイトの棒の一端に錫箔で覆つた小さい燈心球を固定して球に電氣を與へ、之を細い針金で水平に吊し、其の靜止の位置を別に設けた度

盛で讀むので次に同様のエポナイトの棒を先のエポナイトを吊した針金と並行して水平エポナイトの兩端から等距離に置き其の下端の小球に同名の電氣を與ふれば電氣の斥力に依つて水平の棒は回轉する。そこで針金を吊して置く圓盤を逆に廻して棒を始の位置に戻し圓盤の廻轉角度を讀むので帶電體の間の斥力の吊された棒を廻はさうとする作用は丁度針金の弾力が廻轉を妨げる作用と釣合つて居る。今帶電體の間の斥力を F とし棒の吊點より小球の中心までの距離を l とすれば斥力の能率は F/l である。又針金の振れの角即ち圓盤の廻轉の角を θ とし單位の角の振れより生ずる弾力を $K\theta$ とすれば θ 角の振れより生ずる弾力は $K\theta$ である。故に次の關係が成立する。

$$Fl = K\theta \dots \dots \dots (1)$$

次に垂直の棒を動かして二つの小球間の距離を變へて同一の實驗を行ふ時は針金の振れの角は兩球の中心の距離の自乗に逆比例することが分る。故に兩球の距離を r とし比例の常數を C とすれば次の式を得られる。

$$\theta = \frac{C}{r^2} \dots \dots \dots (2)$$

(2)式の θ の値を(1)式に入れると。

$$Fl = \frac{KlC}{r^2} \dots \dots \dots (3)$$

此事實を文字に書き替へれば次の如くなる。

二つの帶電體の間に作用する力は帶電體の距離の自乗に逆比例する。

之をクーロンの法則といふのである。

さて前にも述べた如く甲乙の單位の電氣は單位の距離に於て單位の力で互に相斥引する故若し甲の電氣量が單位で乙の電氣量が a であれば其の間に作用する力は a 單位である。一般に甲の電氣量が 1 で乙の電氣量が a ならば其の間に作用する力は al 單位である。然るに甲乙の間の距離が 1 より r に増せば其間の作用はクーロンの法則に依つて $1/r^2$ に減する。故に al の電氣を有して居る物體が r の距離にあれば其の間に作用する力 F は次式で表はし得るものである。

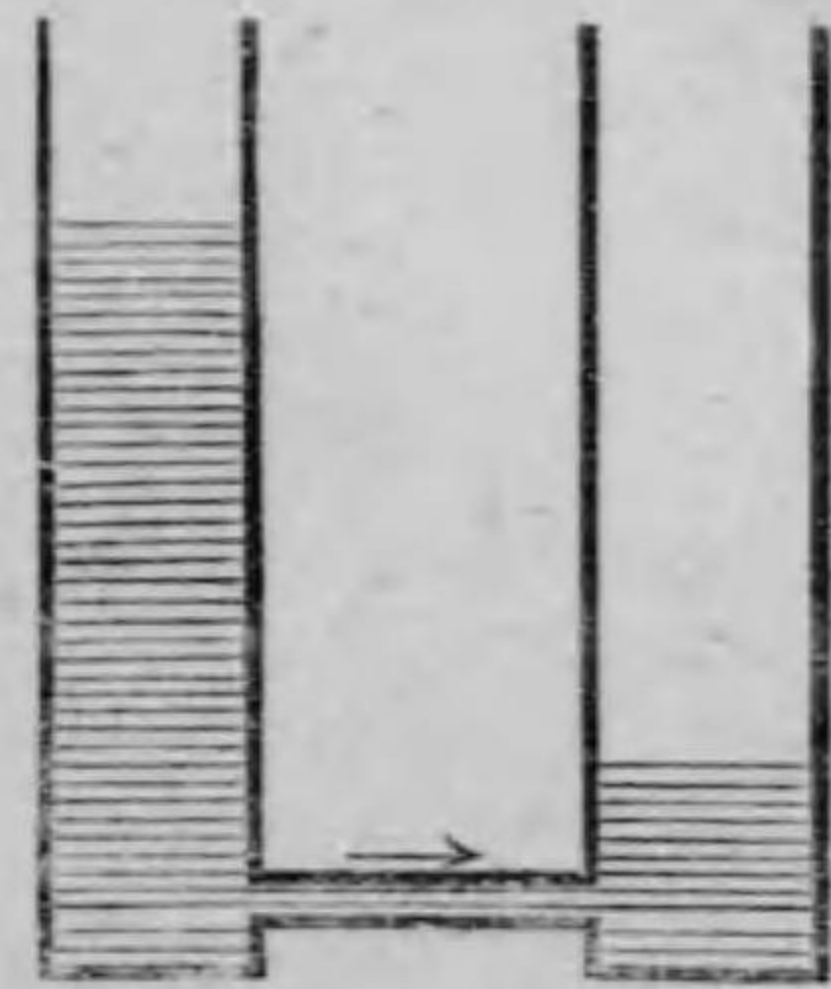
$$F = \frac{al}{r^2}$$

第二章 電位

第一節 電位及び電位の單位

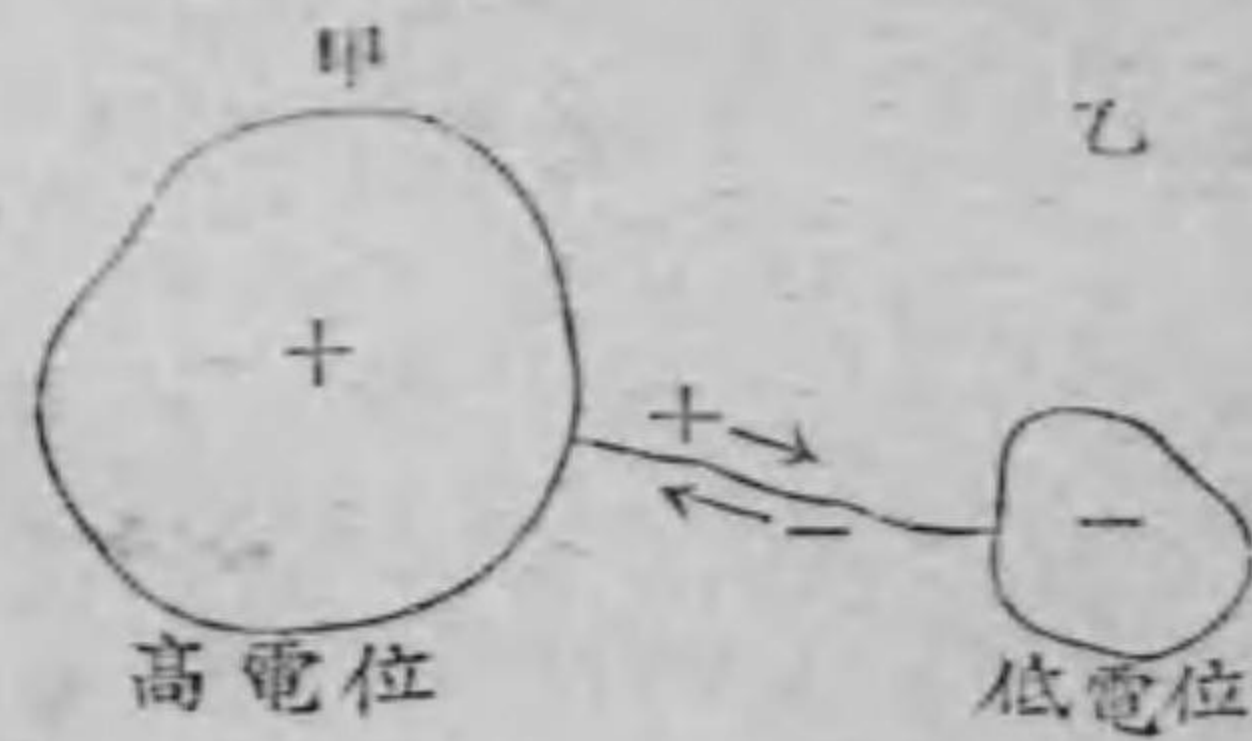
桶其の他何の器に限らず之に水を入れると其の量が多くなればなる程水位が

高くなる、又或物質に熱を加へるに熱の量が多ければ多い程物質の温度が高くなる。之と同様に導體に電氣を與へるに電氣の量が多ければ多い程電氣は益々導



體の表面に密集する、而して此導體に於ける帯電の
状態を言ひ表はすに電位なる語を以てする。即ち
一つの導體では導體にある正電氣(陽電氣)の量が多
ければ多い程導體の電位は正にして高く、又導體に
ある負電氣(陰電氣)の量が多ければ多い程其の電位
は負にして低いとしてある。

圖の如く器の水位の高低は一の器の時は水の多少に依つて定るが二つの器なれば水位の高低は單に水量のみに依つて判定することが出來ない。例へば切口の廣い器は同量の水を入れるも切口の狭い器より水位の昇りは僅かである。簡單にして明瞭に此例を實驗せんとならば太細二本の試験管を採つて之に同量の水を入れて見る、必ず水位に幾何かの高低を生ずるであらう。之に依つて二つの器の水位の高低を見るには他の方法に依らなければならぬ。今此の二つの器を第一圖の如く底部に於て細い管で連絡すると水は水位の高い方より低い方に



向つて流れる、故に水の流れる方向を見て水位の高低は見分けることが出來るのである。
温度の場合も同様で一つの物質の温度の高低は熱量の多少に依つて定るが、二つの物質の温度の高低は此方法に依ることは出來ない。併し二つの物質を接觸せしむれば熱は常に温度の高い方より低い方に向つて流れるから熱の流れる方向に依つて温度の高低を知ることが出來る。

電氣の場合も是等と同様で二つの導體の電位の高低は單に電氣量の多少に依つてのみ定めることが出來ないが、二つの器の水位の高低或は二つの物質の温度の高低を定めると同じ方法で定めることが出來るものである。即ち第二圖に示めすが如く二つの帶電體甲と乙とを導線で繋いだ時其の間に少しも電氣が流れなかつたら甲乙兩導體の電位が等しいので若し甲より乙に若干電氣が流れたならそれだけ甲は乙より高電位に在つたのである。而して甲を陽電氣、乙を陰電氣とする時甲より乙に陽電氣が流れても乙より甲に陰電

氣が流れても甲の電位は乙の電位より高いといひ、之と反對であれば甲の電位は乙の電位より低いといふのである。之に依つて見ると電氣量と電位との關係は恰も水量と水位との關係或は熱量と溫度との關係に相似たものである。

若し導體の二點間に電位の差があると電氣は直ちに電位の高い方より低い方に流れて兩者が過不足なき平衡の状態に至つて止むものである。故に導體の電氣が静止の位置にある時には導體の各部に於ける電位は同一でなければならぬ。之を導體の電位と稱するのである。通常半徑一種の球狀の導體に單位の電氣を與へた時の電位を以て電位の單位とする。故に同じ導體に二單位の電氣を與へると其の電位は二で、 n 單位の電氣を與へた時の電位は n である。今日實用に供して居る單位は此單位の三分の一を取つて實用單位とし之を一ボルトと名づけて居る。而して電位の高低を測る器械を電壓計(ブレンツシユアメーター)又は電氣計(ボルト、メーター)といつて居る。

第二節 電氣容量

物質を熱する時其の物質の種類及び大小に依つて同量の熱を加へても溫度の上昇が同一でない。之と同じて或物質に同量の電氣を與へても物質の種類及び大小に依つて電位の上昇は同一でない。即ち各導體を同じ電位に迄高めるには之に與ふべき電氣の量に相異がある。丁度直徑の異つた二つの桶に水を入れて同一の水位にするには一方の五升に對して他方が七升とか一斗とかを要するといつた如きものである。そこで導體の電位を單位だけ上げるに必要な電氣量を其の導體の電氣容量と名づける。

今此所に一つの導體があつて之に一タクロンの電氣を與へた所其の導體の電位が一ボルトだけ上昇したとすれば此導體の電氣容量は一ファラッドであるといふ。若し二タクロンの電氣を與へて一ボルトだけ上昇したら其の電氣容量は二ファラッドであるし一タクロンの電氣を與へて二ボルトだけ上昇したら其の電氣容量は $\frac{1}{2}$ ファラッドである。一般に C ファラッドの電氣容量を有する導體に Q タクロンの電氣を與へた時に導體の電位の上昇が V ボルトであるとするれば次の如き關係が成立する。

$$Q = \frac{1}{C} \sum V = \frac{Q}{C} \sum V = 0$$

前にも述べた如く地球は導體の一であつて其の電氣容量は非常に大なるものである。故に之に吾人が實際に使用する所の最も多量の電氣を與へても殆ど其の電位には變化を及ぼさない。換言すれば地球の電位は無量大とも見做され得る者である。依つて吾人は便宜上地球の電位は零に等しい者であるとし總ての物體の電位を測るに之を基本として比較測定するのである。例へば山の高さを測るに海面を高さなきものとして之より其の高さを測定するが如きものである。

第三節 蓄電器

或一つの導體の電位は其の導體の表面に分布せる電氣の量に依つて定るが導體は内容の充實したものでも中空になつて居るものでも電氣は其の内面に迄分布するものではなく單に其の表面だけに止るものである。其の帶電した導體の近傍に他の導體を持來すと前者の電位は乙の電位の爲めに必ず相當の影響を受けるものである。例へば陽電氣を帯びた甲導體を針金で金箔驗電器なるものに連接し金箔の開きに依つて其の電位を知り次に絶縁した導體乙に手を觸れて電位を零として之を甲に近づけると金箔の開きは減じて甲の電位の降つたのが知

られる。此時別の金箔驗電器を針金で乙に連絡して見ると電位の零なりし乙が多少電位の昇つて居ることが知られる。依つて更に乙に手を觸れて其の電位を零となし甲の近傍にあらしめると甲の連続せる驗電器の金箔は益々開きを狭めて電位の降ることを示めて居る。斯くして手を觸れた儘の乙體を長く甲體の近傍に在らしめると甲體の電位をして殆ど零に近からしめることが出来る。

依つて甲の電位を元の儘に存し減少せしめぬやうするには更に之に多量の電氣を與へなければならぬ。即ち甲體に於ては乙體の影響を受けて電位こそ降下すれ其の電氣量に於ては前後少しも變りなき筈であるから今電位を同一に保つ爲めに之に多量の電氣を與ふれば甲體の電氣容量が著しく増大することになる。即ち甲體の電氣容量は電位零なる乙體を近づかしめることに依つて大いに其の電氣容量を増すことが出来るのである。更に乙にも陽電氣を與へて十分電位を昇らしめた後之を甲體に近づける時には金箔の開きに依つて甲の電位の却つて上昇したことを知られる。故に甲を元の電位に留むるには甲より或量の電氣を取去らなければならぬ。即ち最初と同量の電氣では同位の電位より高くなるから甲體の電氣容量が減少したのである。是等の現象は恰も或る温度にあ

る物體甲にそれより低温度にある物體乙を近づけると乙の温度が多少昇る代りに甲の温度が降り、甲より高温度に在る丙體を甲に近づければ却つて甲の温度が上昇するのと同様である。

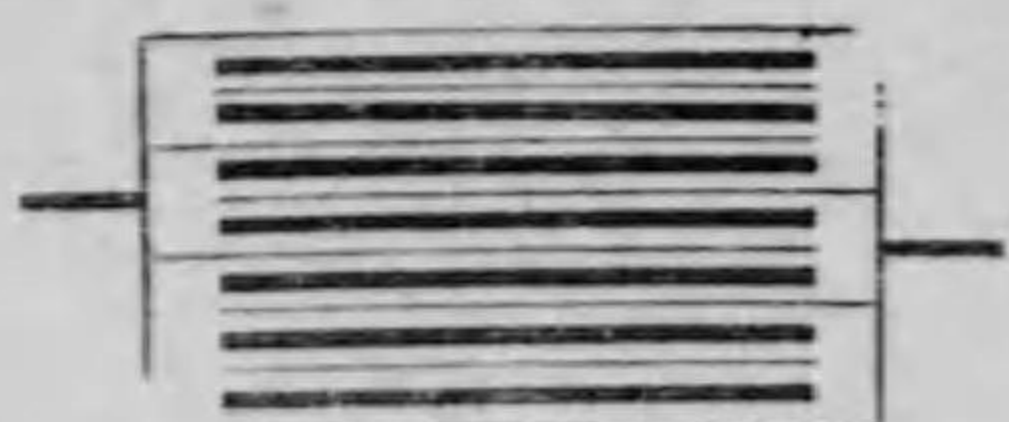
蓄電器は此原理に依つて造られたもので面積の廣い金屬板を極めて接近して平行に立て其の中の何れか一方を針金で地面に繋いで電位を零とし他の一に電氣を送るやうになつて居る。通例蓄電器は大なる電氣容量を有するやうに造られてあるから可なり多量の電氣を與へても其の電位の昇りは僅少なものである。従つて多量の電氣を蓄へて置くに便利なものである。多くの實驗した結果に依ると蓄電器の電氣容量は、

- 一、相對する兩金屬板の面積に正比例し、
- 二、兩金屬板の間の距離に逆比例し、
- 三、兩板の間に在る絶縁物體の種類に關する。

即ち同様の構造で出來て居る蓄電器でも金屬板の面積が二枚とも同一で且つ廣いと其の電氣容量を増し又金屬板の面積も絶縁物體も皆同一であつても兩金屬板の距離が異つて居れば距離の小なる方が大なる方より電氣容量が大である。

又二枚の金屬板の間に介在して兩板を絶縁して居る物質の種類に依つても電氣容量に可なりの相異を生ずるもので硝子を用ひた時には空氣の時の約四倍となり又硫黃の如きものを用ひると空氣の時の約三倍にもなるものである。

ライデン瓶なるものは蓄電器の一種で其の構造は丁度廣口瓶の側壁及底面の内外に相對して錫箔を貼付け蓋に金屬の棒を通し棒の下端より鎖を下げて底面の錫箔に觸れしめ以て連絡したものである。之に蓄電するには外面の錫箔を直接又は導體を経て間接に地球と連絡せしめ中央の金屬棒を起電機に繋ぐのである。起電機には通例數箇のライデン瓶を附して其の電氣容量を大にしてあるもの



第三節 蓄電器

のである。工業的に用ひらるゝ蓄電器は右の理に基いたものであるが其の構造を異にして、薄い雲母かパラフィンに浸した紙の兩面に錫箔を張り、之を圖の如く排列連結したもので兩板間の距離が著しく近く面積も相當大であるから此電氣容量は可なりに大なるものである。今數十枚の錫箔と雲母或はパラフィン紙とを交互に重ね錫箔を一つおきに繋いで二組の簇を造り一方を地面に連結し他を起電機に繋いで充電すれば電氣

を通して十分蓄電すること)非常に容量の大なる蓄電器を得られる。

第三章 電流・熱電流・電池

第一節 電流

電位の違つた二つの導體甲及び乙の間を針金で連絡すると陽電氣は電位の高い物體より電位の低い物體に流れ、陰電氣は反對に電位の低い物體から電位の高い物體に流れる。此時導體が單に帶電體であれば電氣の流れは暫時にして止み兩導體の電位が等しくなる。恰も高さの稍異つた二つの桶に水を充たし兩者を管で連絡すると、水は水位の高い方から低い方に向つて流れるが兩水面が同一水面に達すると水の流れが止むのと同じである。併し水面の高き桶に外より絶えず水を加へて何時も他の桶より水面を高位に保てば水の流れが絶ゆる時のない如く電氣も高電位に在るものに他の起電機から電氣を送つて其の電位を保たしめると電氣は甲より乙に流れて絶ゆる時がない。此電氣の流れを電流といふので起電機又は發電機の廻轉の止まぬ間は電流は絶えぬものである。單位時間に針金の切口を流れる電氣の量を電氣の強さとし正電氣の流れる方を

電流の方向とする。

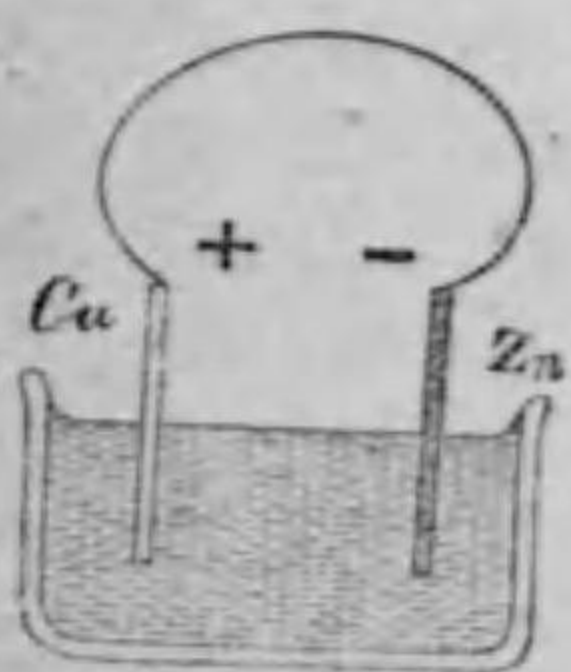
陽電氣が針金の一方から他方に流れる時になす作用は陰電氣が同量だけ同じ方向に流れる時になす作用と全く反對である。故に若し同量の陰陽兩種の電氣が同一の針金を同じ方向に流れると其の作用は全く零となつて其の結果は少しも電流の通せぬに等しい。然し或量の正電氣が針金を一方に流れる作用と同量の負電氣が反對の方向に流れる作用とは全く同一であるから、若し單位時間に m 單位の正電氣と n 單位の負電氣とが同一の針金を反對の方向に向合つて流れる時は $(m+n)$ 單位の正電氣が一方にのみ流れるか同量の負電氣が反對の方向に流れるのと同じの結果になる。

一秒間に一クーロンの正電氣或は負電氣が針金を一方に流れるか、或は又一方に流れる正電氣の量と他方に流れる負電氣の量との和が一クーロンである時は其の電流の強さを一アムペアといひ之を普通に電流の單位として用ひて居る。電流の流れる針金の近傍に磁針を持ち來せば磁針は南北の方向から電流の強さに應じて相當の傾きをなすものであるから針金に電流が通じて居るか否かを見分けるには、針金の近傍に磁針を近づけて見るが良い。

第二節 電池

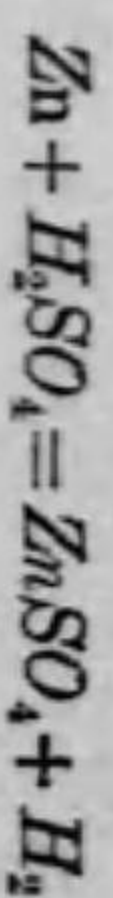
第一、ボルタの電池

金屬は如何なる種類のもので常にも多少の電氣を帯びて居るものであるから此等を互に接觸した時には其の間に電位の差を生ずる。此現象を接觸電氣といつて居るが此輪道中の電氣は各金屬に於て電位が違つて居つても輪道中を電流が流れるといふことがない。然るに若し其の中の一金屬を酸類又は鹽類の溶液で置き換へれば其所に化學的の變化の起ると共に輪道中を絶えず電流が流れる換言すれば異つた金屬の二或は三を連結して其の兩端を酸又は鹽類の溶液中に浸すと液を導體の一部として其所に電流が流れる。斯の如くして電流を得る装置を電池といふのである。



ボルタの電池は最も初歩的な簡單な電池であるが其の構造は圖に示す如きもので銅、亜鉛及び稀硫酸の三つより成る輪道である。硝子の器に稀硫酸を盛り銅と亜鉛の板を液中に對立せしめ此兩金屬を針金で連結すると先づ銅極に陽電氣を帯び

亜鉛極に陰電氣を帯びて其の間に約一ボルトの電位の差を生じ電流は陽極から針金を経て陰極に向つて流れ兩極の電位が同一にならうとする。これと同時に亜鉛は硫酸に作用して次の如き化學反應を起して硫酸亜鉛を生ずると共に水素は銅板面より發生する。



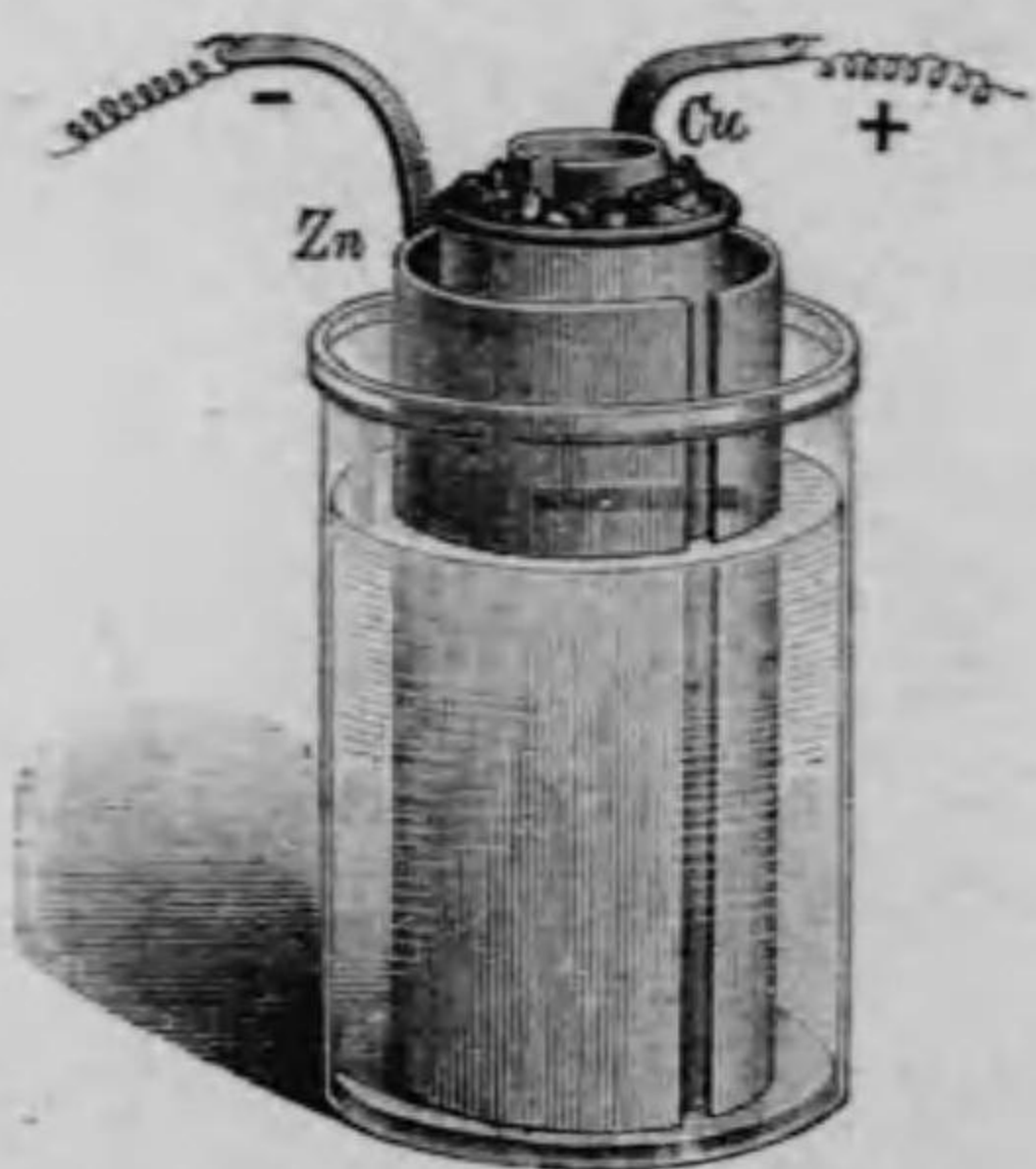
此化學變化は亞鉛板に陰電氣を生せしめると共に銅板に陽電氣を送るから此反應の續く間は輪道の中に絶えず電流が流れる。電池の兩極を連結しない時の兩極の電位の差は接觸電氣の法則に従つて極に用ひた金屬の種類及び性質並に液の品質等に依るもので極の形状、大小又は液の多少には關しない。又極の一つが外より電氣を得て豫め或電位を有すると有せぬにも關しない。此電池の電位の差を電池の動電力といふのである。

純粹の亞鉛であれば硫酸に觸れても化學變化を起さないが多少でも不純物を含有すると前記の如き反應を起して硫酸亜鉛と水素瓦斯とを生ずる。殊に亞鉛中には鐵を含有するので之が硫酸に浸さると亞鉛と鐵と硫酸との間に一の輪道を造つて電池を使用しない時でも此所に局部の電流を生じて亞鉛は無益に消

費せられる。此小なる局部の電流を局部電流と稱し務めて之の少いやうにしなければならぬ。一純粹の亞鉛を得ることは非常に困難であるのみならず得られても高價な者である。故に局部電流を起さしめずに比較的不純の亞鉛極を用ひるには亞鉛の面をよく磨いて水銀を塗り水銀のアマルガムで表面を被ふて置けばよい。ボルタの電池では化學反應に依つて生ずる水素瓦斯は一部氣泡として銅板面に附着し多少電流の流れるのを妨げるばかりでなく電流を逆の方に送らうとする小さい動電力を生じて電池の動電力を著しく弱める。通常電池の動電力が弱つて來て電流の流れなくなるは之が爲めで此作用を名づけて電池の分極作用といふて居る。此分極作用を防ぐには次に述べる電池の如くして二種の異つた液を用ひ發生した水素を他と化合せしめるのである。

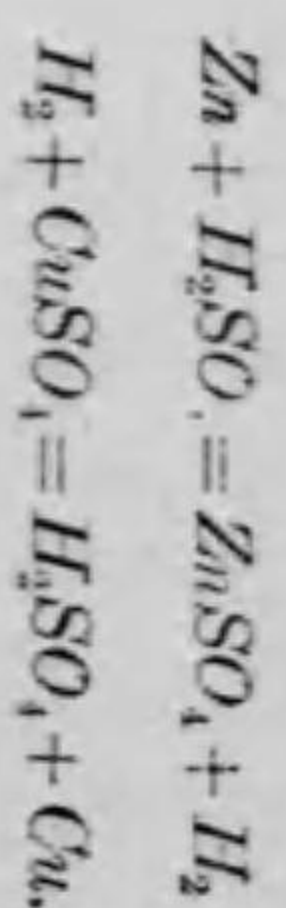
第二、ダニエルの電池

ダニエルの電池は陶器又は硝子製の圓筒に稀硫酸を盛り内に圓筒形の亞鉛板を立て更に其の内側に濃い硫酸銅溶液を入れて銅板を浸漬した素焼の土器を挿入したもので亞鉛の面には水銀を塗つて電極の局部作用を防ぎ亞鉛の無用消費を妨げるやうにしてある。圖はダニエルの電池を示めすもので此電池では銅は



第五圖

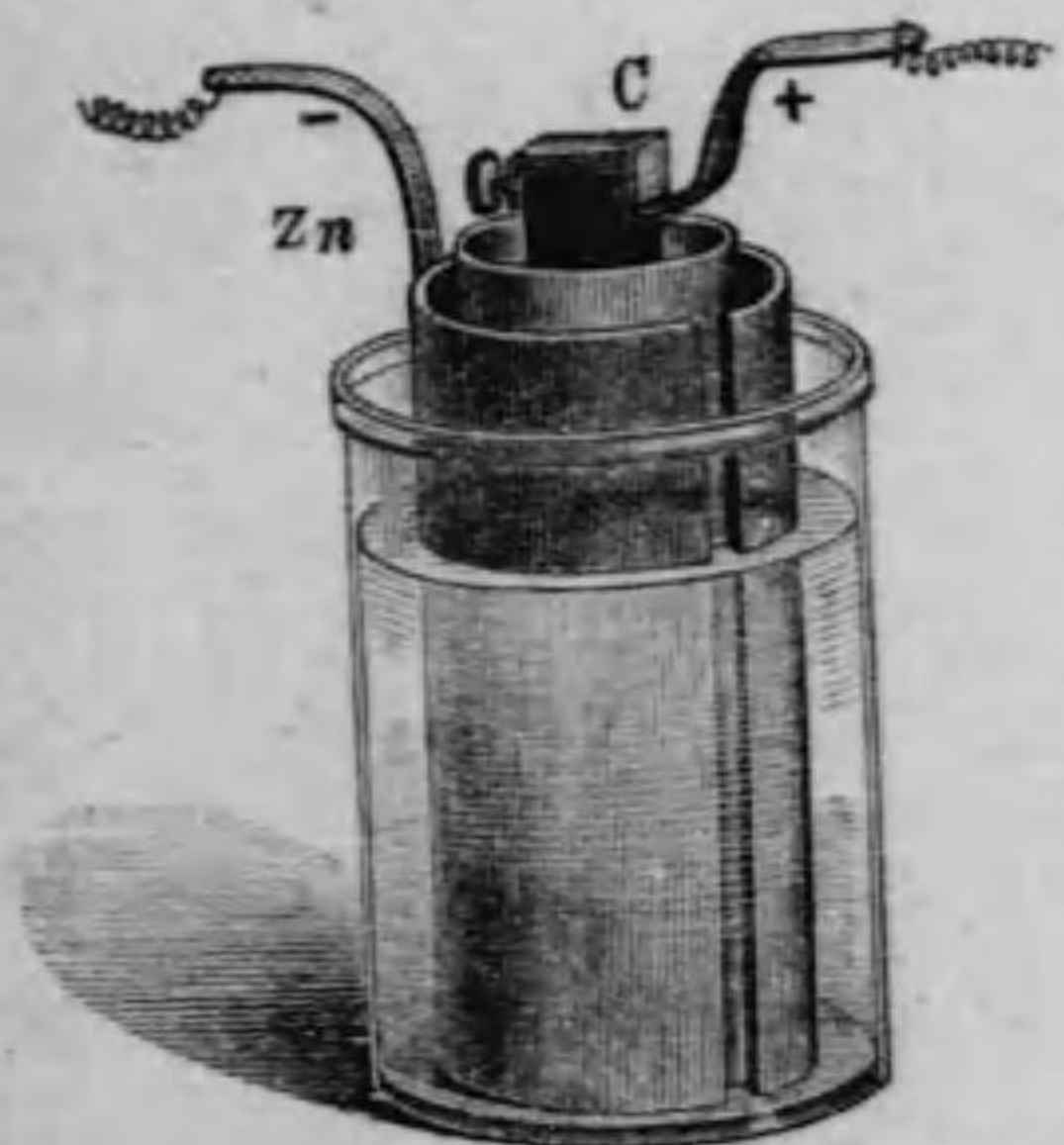
陽極亞鉛は陰極で動電力は一〇八ボルトである。此電池は強き電流を得る目的には適しな
いが分極作用が至つて少いから随つて電流の衰弱の度は極めて小さいものである。兩極を針金で連結すると亞鉛は硫酸に作用して硫酸亞鉛と水素とを生じ此水素は素焼を通つて其の内部にある硫酸銅に作用し硫酸と銅とに分
解せしめ、拆出した銅は銅板面に附着する故に
ボルタの電池の如く水素が銅板面に附着して電流の流れを妨げるといふことが
ない。此電池の内部に起る化學反應は次の如くである。



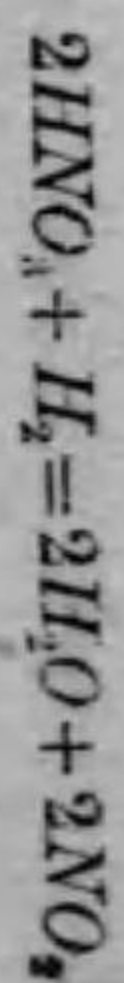
此反應に依つても知らるゝ如く素焼内の硫酸銅は電流の流れ居る間は連續して分解せられて硫酸と銅とになるから漸次に硫酸銅の不足を生じて來る故に素焼内には豫め過剰の硫酸銅の結晶を入れ置く必要がある。

硫酸銅の溶液は稀硫酸の溶液より比重が大であるから硫酸銅の溶液の上に徐々に稀硫酸を注入すると兩者の境界を明かに認めることが出来る。此比重の關係を利用して素焼を用ひずにダニエルの電池を造ることがある。即ち圓筒の下部に硫酸銅の溶液と結晶とを入れ其の上部に稀硫酸液を注ぎ銅の陽極を下に亜鉛の陰極を上置き置けば立派に一種の電池を得られる。斯くして得た電池を重力電池と名づける。

第三、ブンゼンの電池



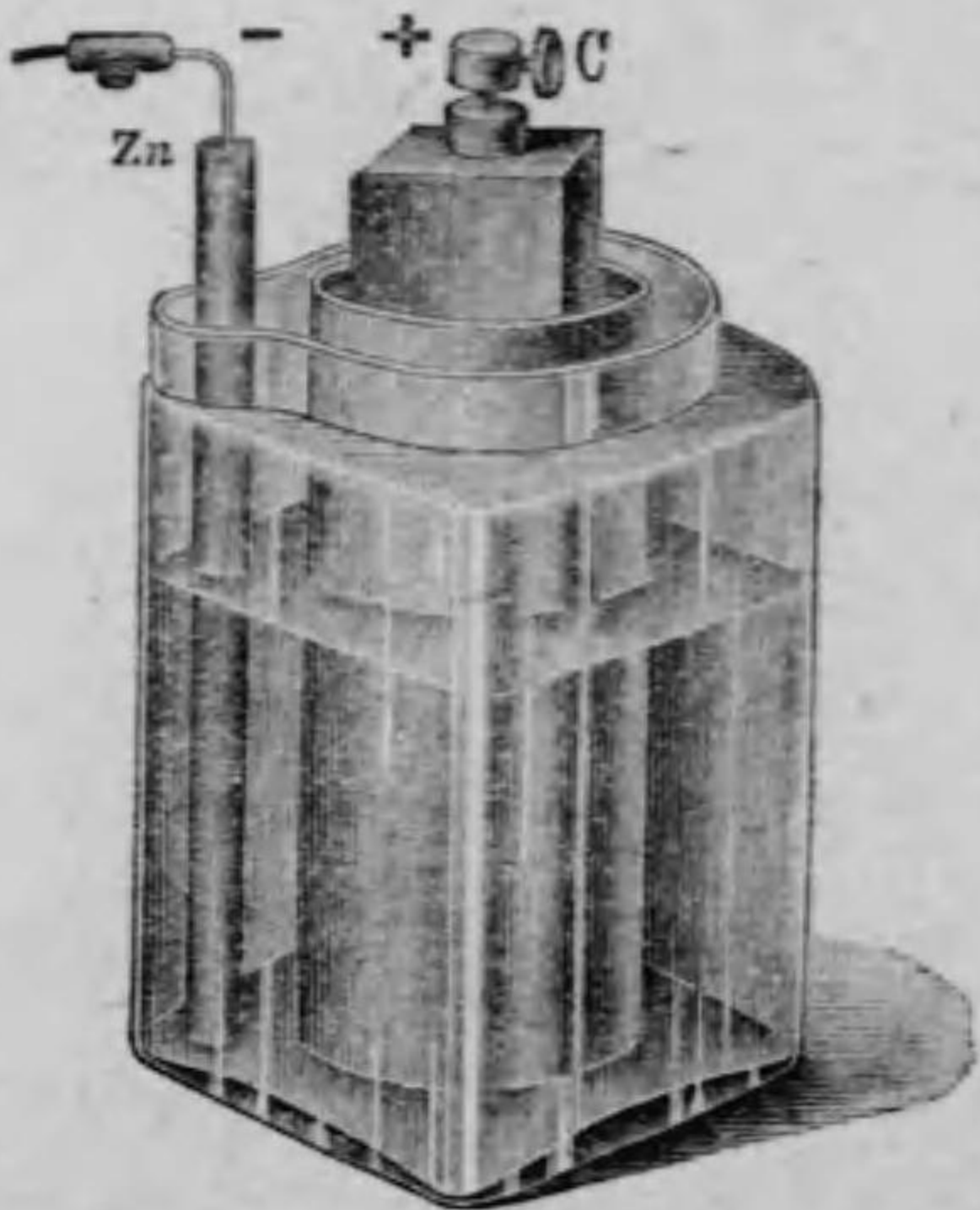
ブンゼンの電池は磁器又は硝子の圓筒中に稀硫酸を盛り之に同じく圓筒形の亜鉛板を立て其の内部に強硝酸を盛つて炭素棒を立てた素焼の土器を置き炭素を陽極、亜鉛を陰極としたもので、此電池の動電力は一、九ボルトである。電池の内部に起る化學反應を示めせば先づ硫酸と亜鉛との作用に依つて水素を發生し其の水素は素焼を通じて硝酸に作用し次の如き反應を起して、



水と二酸化窒素(亞硝酸瓦斯)を生じ、其の二酸化窒素の一部は硝酸に溶解し他の一部は空氣中に放出する。ブンゼンの電池は強い電流を要する時に用ひられ其の分極作用も亦著しく少いものである。

第四、ルクランシエの電池

ルクランシエの電池はブンゼン電池の稀硫酸の代りに鹽化アムモニウムの濃い溶液を用ひ又硝酸の代りに炭素の粉と二酸化マンガンの粉とを混合して用ひたもので炭素は陽極、亜鉛は陰極となるものである。上圖は此電池で此場合には亜鉛は圓筒形の板を用ひる代りに圖の如き棒を用ひてもよい。動電力は一、五ボルトである。電池の兩極を針金で連結した時其の内部に起る化學變化は鹽化アムモニウムと亜鉛との作用に依つて鹽化亜鉛、アムモニヤ、水素等を生じ此水素が素焼の壁を通じて内部に侵入し二酸化マンガんに作用して酸素を奪つて水を生ずるから分極作用は少しも



第七圖

起らない。之等の反應を化學式で示めして見ると次の如きものとなる。



此電池に於て鹽化アムモニウムを木髓の如き多孔質のものに浸すと全く液體が存在せぬことになり取扱ひに非常に便利になる。

通常いふ乾電池なるものは斯くして造つたもので圖は其の全形を示のしたものである。乾電池には種々改良工夫せられたものが多いが動電力其の他に於ては大同小異である。

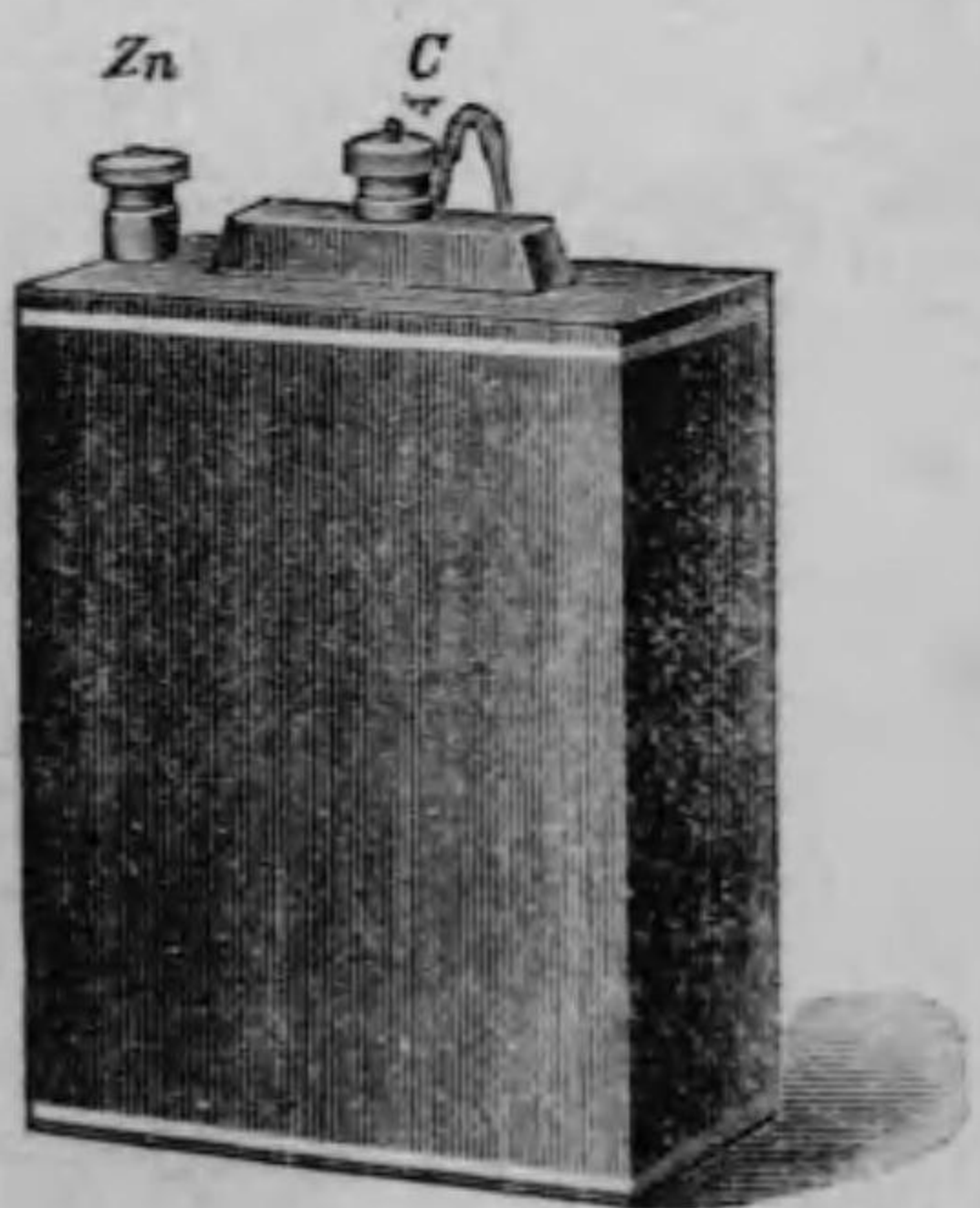


圖 八 第

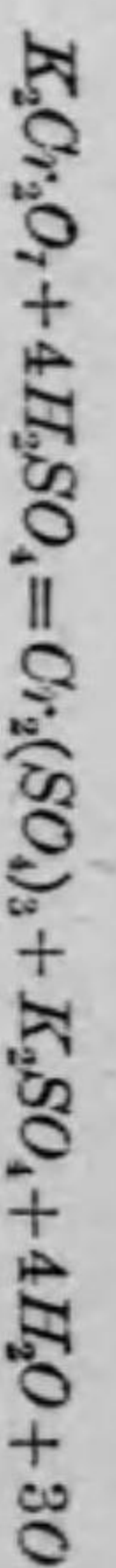
第五、重クロム酸電池

重クロム酸電池は形狀に於ては種々異つたものがあるが何れも構造は大略次圖の如きものである。磁製又は硝子の容器に重クロム酸加里の稀硫酸溶液を入れ之に亞鉛棒と炭素板とを對立挿入したもので通例は二枚の炭素板間に亞鉛棒を配して造つてある。此電池に於ては亞鉛棒は陰極二枚の炭素板は陽極である。



動電力は二ボルトで強い電流を得る時に用ひられるが、通常用ひらるゝ重クロム酸電池は尙九強い電流を得る爲めに長方形の大なる浴槽中に三組乃至五組位の電極を挿入して之を並に繋いだものである。電池を使用しない場合に

は亞鉛棒の損失を防ぐために之を液より引上げて置く。此電池に於て使用せらるゝ際起る反應は先づ重クロム酸加里が硫酸に作用して、



の如く分解し酸素を發生すると共にクロム明礬 $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4]$ の溶液を生ずる。而して此際に生ずる酸素は陰極に於て亞鉛板と硫酸とが作用して生ずる、



水素と化合して水を生ずるから水素の爲め分極作用をせらるゝことがない。然し溶液中に生ずるクロム明礬のため動電力は漸次に衰へて来る。

第三節 熱電流・熱電堆・熱電對

二つの異つた金屬を端と端とに於て接続して輪道を造ると接觸電氣に依つて二つの金屬の間に電位の差を生ずるものであることは前述の如くである。併し此の電氣は帶電の状態に在つて電流となつて移動することはないが、金屬と金屬との繼目の一つを熱するか或は冷して他の繼目との間に温度の差を生ぜしめると弱い^ナがら其の所に電流を生じて輪道を電氣が流れる。其電流を名づけて熱電流^カと唱へる。熱電流の動電力と其の方向とは導體の種類に依つて異なり同じ二種の導體では繼目の温度の差が小さい程動電力は小さく、温度の差が大になるに従つて動電力も亦大となる。又一つの繼目の温度が他の繼目の温度より高い時と低い時とは熱電流の方向が相反する。例へば一つの繼目の温度が一〇度で他の繼目の温度が一〇〇度であれば金屬が銅と洋銀の時に輪道に生ずる動電力は〇、〇〇一五ボルトで、鐵と洋銀の場合には〇、〇〇二七ボルトである。アンチモンと蒼鉛の場合には最も大で繼目に於ける温度の差が前者と同一で〇、〇一二ボルトの動電力を生ずる。

電流は以上の如き微弱なものである時でも容易に測定し得るから熱電流を利用して極めて僅かの温度の差を測定することがある。通常之に用ひるものはアンチモンと蒼鉛とを一定の隔りを設けて交互に積み重なるやうな位置に置き兩端に於て順次に繋ぎ合せ、第一のアンチモンと最後の蒼鉛との間を針金を以て連結したもので輻射熱が繼目の一方に當つて之を暖めると此輪道に電流を生ずるから其の電流の強弱に依つて豫め測定して造つた表に依つて其の温度を知られる。アンチモンと蒼鉛とを幾つも繋ぎ合して用ひるのは動電力を増すためである。斯くの如きものを熱電堆^カと名づける。

水銀は三五〇度で沸騰し零下三九度で凝結するから三五〇度以上の温度又は零下三九度以下の温度は水銀寒暖計で測定することが出来ない。斯かる場合には二種の針金で造つた熱電對^カなるものを用ひる。低温度の測定には銅と鐵との一對の熱電對を用ひるが便で高温度の測定には白金及びビロジウムの合金と白金との一對を用ひることがある。此熱電對によるとよく一六〇〇度位までの高温を測定することが出来るものである。

第四章 第一次電池と第二次電池

第一節 第一次電池

適當なる溶液中に銅或は炭素及び亞鉛を兩極として浸漬すれば輸道中に電流を生ずるが此の原理に就ては古來多大の研究を費された。従つて種々の學說も出て居るが其の中最も信據すべき一二を照會せんに、有名なる化學者フアラデー曰く接觸説は導電體なる二物體相接する時は其の接觸點に力起り之が然めに一物體は他物體に自己の有する電氣を與へ他の物體は自己固有以上に此電氣を受けること、又接觸點はそれ〴〵電氣を取捨するけれども接觸の爲めに起つた電氣は維持することが出来なくて其の背後に存する物質に其の電氣を與へること、又接觸點にて分子をして新なる状態たらしめた力は其の状態を保持することが出來ないこと、並に接觸する物質には永久に變化がなくても是等の事柄が起り其の化學的力には毫も關係のないこと等を假定する。之れに反して化學作用説では接觸點に於ては接觸する物質は互に化學作用を起し場合に依つては其の作用する力の一部を放棄することを得る事、好機に際せば其の力は悉く力學的の力に變すること、又其の際には生じた電流力は使用し始めた時の力に變すること、又其の際には生じた電流力は使用した始めの力に全く等量なること、並に電流は化學的力が實際に作用し其の一定量を消費して相當の化學變化を起さなければ決して

生成するものではないこと等を假定するといつて居る。

又ゴリア氏は次の如く述べて居る、主要なる原因は腐蝕せられる金屬及び之と結合して腐蝕を起す液體の元素は其の内に蓄積せる不斷の運動エネルギーにあるので接觸は唯一箇の靜力的状態に過ぎない。化學作用は之等の物質の分子運動が熱と電流とに一部分變化する方法である」と。

之等の説明は現今では舊式に屬するものであるが吾人が電流の起る理由や化學作用を以て電流を起すべき方法を説明するには極めて簡易な實例を基礎とするが便利で、例へばピーカー中に稀硫酸を入れて之に異種の二金屬白金と亞鉛の如きを浸漬し相接しないやうにして其の上部を導線で繋げば電流は白金より亞鉛に向つて流れ水素の氣泡は白金板上から立上るのが見られる。此際に起る化學的變化を分析に由つて驗するに溶液中には先に入れた稀硫酸のみではなくて硫酸亞鉛なるものを溶解し一方亞鉛棒は之に相當する丈けの分量を減じて居る。然るに白金には少しの變化も來してない。依之見るに斯かる方法で生ずる電流は物理的に他に何等の變化あるのではなく全く化學的作用に依つてのみ生ずるものであることが知られる。即ち亞鉛が硫酸と作用して硫酸亞鉛を生ずる作

用にて電流が生ずる。併し此推理は電流生成の説明としては誠に不完全なもので現今の學說としては斯かる説明法に依らず電氣解離説なるものに依つて居る。今ボルタの電池に就き電氣解離説にて説明せんに、亞鉛の棒を硫酸加里の如き中性鹽の溶液中に浸す時は、亞鉛イオンは溶液の張力液の各分子が互に引合ふ力の爲めに、溶液中に離れ散じ行くことは恰もエーテルの各分子が空氣中に揮散し行くが如きもので、浸した亞鉛は電氣にて陰性となり溶液は陽電性のイオンを受けけるから自らは陽電性のものである。此の如くして溶液中に電位の差の起るまで分解して行く硫酸加里内に亞鉛を浸すと亞鉛イオンが離れて暫時にして僅かながら電位の差を生じて來る。一般に電解質中に亞鉛を浸すと陽イオンが溶液中に過多に存するため暫時にして亞鉛イオンの發生が止み従つて電流も中止する。故に多數の亞鉛イオンを發散せしむるには一方から陽イオンを取除いて行かなければならない。而して若し亞鉛を他の金屬例へば白金と導線で連絡すると白金線は亞鉛の如く陰電荷を受けるから等しく溶液中に在らしめると白金は其の溶液中の過多の陽亞鉛イオンを吸引する故に亞鉛イオンは白金の面上に近づき之と接觸して中和し電荷を失つて金屬亞鉛として析出して來る。

又カリウムの場合に於ては水を分解して水素を遊離放出せしむるのである。以上の如き作用はイオンの性質ばかりでなく電極の種類性質にも大いに關係するもので硫酸加里の分解に當つて亞鉛の爲めに生ずる電位の差は未だカリウムの電荷を白金に與へしむるには足らぬも若し之に少量の硫酸を加へると亞鉛の爲めに生ずる電位の差は水素をして電荷白金に與へしむるに十分であるから水素イオンは白金面上に至つて之と電氣的に中和し電荷を失つて水素が白金面上から氣泡となつて放出する。此の如くして電流は白金極より導線を経て亞鉛の方に流れるから亞鉛は益々溶解して亞鉛イオンとして液中に散出し順次に電流を繼續せしむる。

實際上又は實驗上金屬と溶液との間に存する電位の差を定めることは肝要なことで之を定むるには規定電極を用ひるが最も便利である。此電極と測定せんとする電極とを接せしめると二電極の動電力は之を適當に接せしめれば兩側の電位の差となるから該金屬の電位差を知ることが極めて容易である。規定電極装置と稱するものは廣口瓶の底に純粹の水銀を入れ其の上部に鹽化第一水銀を置き尙其の上に鹽化加里の規定液を入れ別に白金線を硝子管で包んで栓を貫い

て其の一端を水銀中に達せしめたもので白金線の下端は螺旋状をなして居る。此外サイフォン管が鹽化加里の規定液中より出て其の管中にも此液を充して置き他の端は測定せんとする金屬との電位差を測るべき液の中に入れて置く。水銀と鹽化加里との動電力は〇・五六ボルトであるから之を標準としてボルト計で測定する。

ノイマン氏が以上の方法で種々研究の結果金屬と其の鹽類の規定液との電位の差を測定して次の表に示めず結果を得たのである。

金屬	鹽化物
マグネシウム	一・二三一ボルト
アルミニウム	一・〇一五
亜鉛	〇・五〇三
カドミウム	〇・一七四
鐵	〇・〇八七
コバルト	マイナス〇・〇一五
ニッケル	同 〇・〇二〇

錫	同	〇・〇八五
鉛	同	〇・〇九五
金	同	一・三五六
白金	同	一・〇六六

金屬は溶液中の金屬に對し電位差の大なる時は小なる金屬を其の溶液より析出せしむる。金屬を此性質に従つて配列すると次の如くなるものである。

マグネシウム	亜鉛	アルミニウム	カドミウム	鐵	コバルト
ニッケル	鉛	水銀	銀	銅	

即ち亜鉛は銅鹽溶液中より銅を析出し鐵は銀鹽液より銀を沈澱せしめる。故に右の上位の金屬を電極として下方の金屬の溶液に用ひれば、陰極となつて殆ど總べてのイオンを驅逐することが出来る。故に亜鉛は多くの場合電極として用ひることが出来るものである。右の金屬の序列は第一次電池の製作上極めて重要なものである。

電池内に於ける化學作用が知られると計算に依つて其の動電力の大略を知ることが出来る。而して電池の化學的エネルギーと之に依つて起る電氣的エネルギー

ギーとの間には一定の關係があつてエネルギーの變化は適當の約束の下に之を具體的に表はすことが出来るものである。即ちダニエルの電池では亞鉛は電池の一極に溶解し銅は他の電極上に析出する。此反應に際し生ずる熱量は溶解せる硫酸銅と硫酸亞鉛の生成の差で即ち一瓦當量に付き $106034 - 55960 = 50130$ カロリである。而して亞鉛の三二・五瓦が銅の一等量を硫酸銅液より移動せしむる時は $50130 + 2 = 25065$ カロリーの熱を遊離する。而して後に述べるファラデーの法則によつて約九萬六千五百クーロンの電氣は移動した亞鉛の三二・五瓦より得べく、従つて電池内で移動が起ると九萬六千五百クーロンだけの電氣を使用する事が出来る理である。然れども一方ジュールは〇・二四カロリーの熱量に相當するから之に相當する電氣的エネルギーは $25065 + 0.24 = 104240$ ジュールで電池の動電力は $\frac{104240}{96500} = 1.08$ ボルトとなるのである。而してダニエルの電池の動電力は實際測定して見ると一・〇九乃至一・一一ボルトの動電力を有することが知られ、計算の結果と極めてよく相似たものである。

第二節 第二次電池

第二次電池は各種の第一次電池に比して遙かに優れたもので電氣化學の上に頗る重要なものである。第二次電池に於ては分極作用を起す事がない。之は水素は亞鉛に對して陰電性であるから反對動電力が起つて爲めに外電路の電流に大變動を生ずるもので、此障害を除くために陰極に發生した水素と化合して水を生成するもの例へば重クロム酸加里の如き酸化剤を用ひて居るからである。

第二次電池の鉛板と硫酸とを用ひる所謂蓄電池に於ては其の化學的變化は大體想像せられて居るのみで明確には知られない。而して電極及び電解液は一般に變化の起つた後に始めの状態に復歸する事がある。例へばビーカー中に稀硫酸を入れ之に純亞鉛及び白金片を浸すと前節にも述べた如く之を適當な針金で連絡しなければ化學作用は少しも起らない。而して亞鉛イオンは溶液中に推し出され水素イオンは白金板上に其の電荷を放電する。此稀硫酸を分析すれば硫酸亞極が新に存在して一方一定量の水素が瓦斯として遁れたのを知られる。但し此水素は白金極上で放電して瓦斯狀に變ずると共に小氣泡となつて極の面上に附着し之が爲めに分極作用を生ずる。そこで此液に重クロム酸加里を加へると此氣泡を生せしめぬのみならず動電力をして一定ならしめることが出来る。

又極も白金を用ひずとも酸化銅を用ひることが出来る。而して電解液としての硫酸は漸次硫酸亞鉛の濃溶液となり亞鉛極の亞鉛量を減少する。之を反對に外より電池内に電氣を送れば所謂充電せられて電氣容量の大なるものとなる。併し單に之丈けでは未だ蓄電池として使用するには足らない。

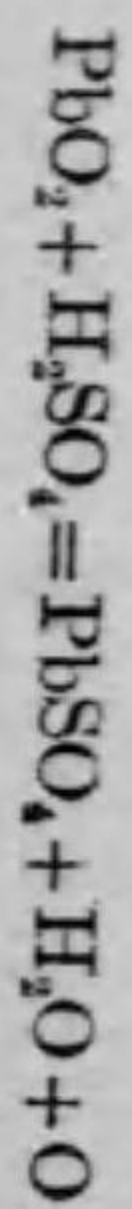
硫酸と亞鉛とを用ひる蓄電池は先づ簡易なるものに就きて説明せんに長方形の硝子瓶又はビーカーの高さ及び幅共に約六吋厚さ二吋半位のものを取り電極とす可き鉛は厚さ八分の一時以下の鉛板で一定の形となし、稀硫酸で十分に洗滌して容器中に立てる。容器中には濃硫酸(比重一・八四)の一分を蒸溜水一〇分に稀釋したものを入れて蓄電池とする。之に充電するには四ボルト以下の動電力にて約八アムペアの電流を數分間通するのみで良い。充電に際し最初に起る内部の變化は兩鉛板間で水を分解し遊離した水素は陰極面より酸素は陽極面より發生する。而して反應の進むにつれ陽極板の有する金屬光澤が漸次發生する酸素の爲め酸化せられて暗灰色となり陰極板は特有の鉛灰色を呈して来る。此兩作用が充分起つて居る間は兩極面から何等の瓦斯も發生しない。併し其の後に附與した電流が若し電池に蓄電しなかつたら數分間の後陰極面に氣泡が現はれ次

で陽極面にも氣泡が現はれて瓦斯を發生し來り電流は唯酸中の水を分解するに過ぎなくなるものである。此第二次電池を充分充電すれば少時間中は動電力を二ボルト以上にすることが出来る。併し之は眞に少時間で漸減は必ず免れることが出来ない。

充電放電を數回繰り返せば亞鉛板は多少多孔質となり海綿狀を呈して来る。

此海綿狀の電極は少時間二、四ボルトの動電力を現はさしめ得るものである。數回充電放電を行つた後は適當な外抵抗を通じて放電せしめ同一時間を隔て、電流を止むれば其の動電力は二ボルトより僅かに降つたのみで、或時間の間は此値で放電を繼續し終りに近づいて急に減少する。換言すれば蓄電池は一定時間内は不變の電壓で電流を出す但其の後は急に電壓が降るものである。

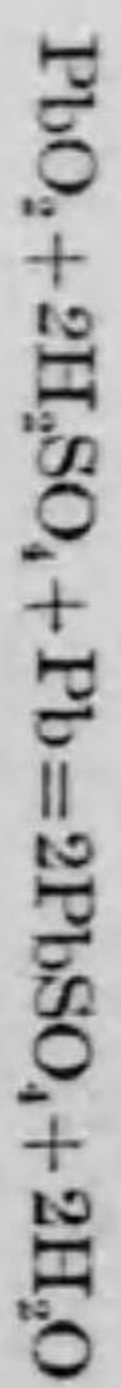
蓄電池に就ての理論は極めて六ヶ敷ものであるが現今最も多く用ひらるゝ學說を述べて見ると過酸化鉛の各分子は酸素一原子を失ひ、海綿狀鉛は酸素一原子を得て硫酸の二分子は電解物より出で、過酸化鉛又は海綿狀鉛に作用し其の代りとして水二分子を與へる。陽極では



なる變化をなし陰極では。



なる變化を起して居る。此二變化を一式に纏めれば



此の如く十分放電した後は硫酸を電解液より取出し電極板に硫酸鉛を析出して硫酸鉛と水とを生ずるのである。然れども此作用は自ら制止するもので極限に發展することがない故に過酸化鉛は皆作用を蒙ることがなく放電の終りになれば酸化鉛の結晶は硫酸鉛で包まれて了ふものである。

通常の學說としては右の如きものであるが前述の蓄電池では電極が單一であるため其の電氣容量が極めて少く、殆ど實際的の効用は認むべくもない。故に研究に使用するのみで其の容量を大ならしめることは到底困難なことである。蓄電池は鉛板面を粗にすることに依つて多少其の電氣容量を大ならしめることを得るのみならず又之を作用を活潑ならしむべき物質中に入れて製すると容量を一層大ならしめることが出来る。通常市販の電池は特別に製造した鉛板(グロッド)を用ひてあるが其の鉛板の種類は多種多様である。蓄電池は使用する際注意

すべきことは多々あるも就中電解液を一様ならしめ液中の濃度を大差なからしめることは肝要なことである。又外より電極板の間に物體の落ち込まぬやうにし蒸發分解の爲めに水分の不足するのを補つて行かねばならぬ。蓄電するに不變電壓と不變電流との二種があつて電流は常に電池の動電力より稍高い電位差を以てしななければならぬ。例へば十個の電池を行に連ねて蓄電するには約三〇ボルトの電壓を以て電流を送らなければならぬ。又電池の堪え得る電流密度を知る必要がある。即ち電極板の大きさに對し一定の電流よりも強き電流を送つてはならない。之は電池を使用するに當つて強電流の爲めにバツクルせしむる事が多いのはダイナモを以て其のアーマチュアを焼くことあるのと同じで電流の大なるは尙多量の熱をも生じエネルギーを浪費することにもなるのである。故に若し時間にして許すならば充電する電流は比較的小ならしめるがよい。併し又餘りに小過ぎても不可で斯かる場合には陽極板に白色硫酸鉛を生じて過酸化鉛とならぬ恐がある。良好の電池であれば電極面一平方呎に對し約八アムペアの電流を供給するが最も安全である。而して放電する時も荷重があつて尙電池の電壓を一、八ボルト以下に降らしめてはならない。次に蓄電池の容量をア

ムペア時で計算する公式を示めして本節を終ることにしよう。
トレットウエル氏の説に依れば水素一封度の燃焼又は遊離は一二一六〇アムペア時に相當して居るといふ依つて。

$$1 \text{ 封度の容量} = \frac{12160 \times V}{W}$$

V.....イオンの原子價の變化

W.....作用を受けた分子量の和

12160...水素 1 封度の容量

兩電極の最終生成物たる硫酸鉛に就て上式を用ひれば硫酸鉛一封度に對し四〇、二四アムペア時又は八〇、四八ワット時を得られる。

ウエードの蓄電池の化學的理論に基いて動電力を計算する公式は、

W.....仕事のジュール數 Q.....電解物中を通じたクーロム數

H.....分解したイオンの單位量 e.....電氣化學當量

の再化合の爲めに生ずる熱 c.....化學當量

のカロリー數 h.....水素の電氣化學當量

J...仕事當量即ち4.2

即ち0.00001038

E...動電力

$$(1) \quad W = QE. \quad (2) \quad W = QJeH$$

$$(1) \text{と} (2) \text{より} \quad E = JeH \dots\dots\dots(3)$$

$$\text{又} \quad (4) \quad e = hc$$

$$\therefore E = JhcH = 4.2 \times 0.00001038cH$$

$$E = 0.0000436cH$$

$$\text{然るに} \quad E = \frac{0.0000436 \times \text{生成熱}}{\text{原子價}}$$

電池の方程式は大抵水素の二原子即ち其の當量の移動に依つて示される。故に

$$\frac{0.0000436 \times 46000}{2} = 1 \text{ ボルト}$$

であるから

$$E = \frac{\text{生成熱}}{46000} \text{ ボルト}$$

である。

第五章 動電力と抵抗

第一節 オームの法則

二つの桶に水を盛り其の水位の差を一定に保つて此二つを種々の太さ或は長さの管で連絡し一定時間中に其の中を流れる水の量を検すれば管が太い程流れる水の量が多く又同一の太さの管では管の短い程流れる水の量が多い。又一定の温度の差を有つて居る二つの物體を種々の導體で連絡すると一定時間に導體を熱が移動して行く量は導體の性質其の太さ長さ等に依つて異つて居る。同一の物質なれば針金が太くて短い程細くて長いものより之を経て移動する熱量が大である。

電氣の場合でも之等と同様で一定の電位の差を有する電池の兩極を種々の導線で連絡するに導線の品位その太さ長さ等に依つて導線を流れる電流に強弱がある。即ち導線が電氣の流れに抵抗する度合に多少がある。導線の抵抗の大小は其の兩端の電位の差を針金を流れる電流の強さで除した商に依つて測る、故に針金の兩端に於ける電位の差が同じでも針金を流れる電流の強さが弱ければ

弱い程導線の抵抗が大である。オームの研究した所に依ると、導線を流れる電流の強さは導線の兩端に於ける電位の差に比例し又同一の物質ならば抵抗は其の長さに正比例し切口の面積に逆比例する。之をオームの法則といつて居る。

右の法則に依ると電位の差と電流との比即ち導線の抵抗は其の兩端の電位の差の大小には關係がなく導線の性質太さ長さ等に依つて一定の價を有つて居る故に假りに導線の兩端の電位の差をEボルトとし導線を流れる電流の強さをCアムペアとすれば抵抗Rは次式に依つて得られる。

$$E = CR \quad R = \frac{E}{C}$$

若し導線の兩端の電位の差が一ボルトで之を流れる電流の強さが一アムペアである時は此導線の抵抗は一オームであるといふ。一オームは長さ一〇六、二種、切口の面積一平方糎の水銀柱が温度零度の時に有する抵抗に等しい。又温度が昇れば一般に導線の抵抗は増すものである。

長さ一糎切口の面積一平方糎の或物質を電流が切口に垂直に流れる時の抵抗を此物質の比抵抗と名づける。比抵抗をL長さを一糎切口の面積をS平方糎と

する同一質の導線の抵抗Rは次式に依つて計算せられる。

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

第二節 全抵抗及び電池の抵抗

今 ABCD なる三導線を次圖の如く順次に連絡したとし各導線の抵抗を R_1, R_2, R_3 オーム、A B C D 等の諸點の電位をそれ E_A, E_B, E_C, E_D ボルト、全導線を流れる電流の強さを C アムペアとすればオームの法則に依つて次式が得られる。

$$E_A - E_B = R_1 C \quad E_B - E_C = R_2 C$$

$$E_C - E_D = R_3 C$$

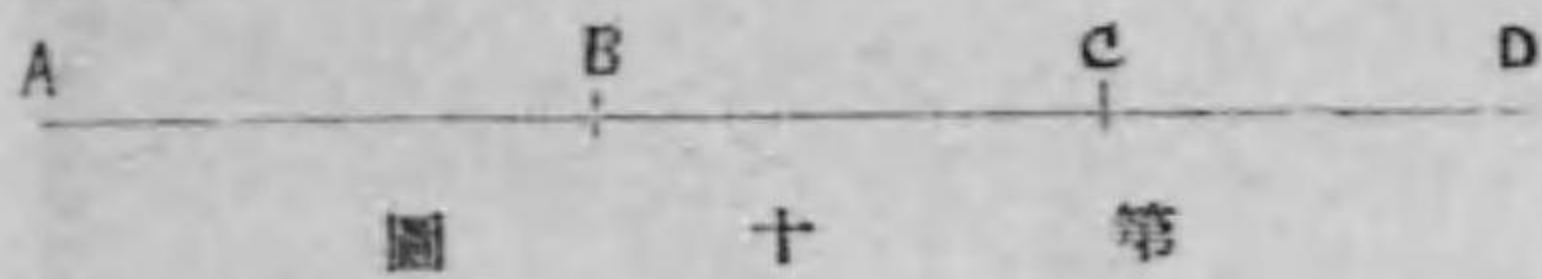
此三式を加へ合せると。

$$E_A - E_D = (R_1 + R_2 + R_3) C$$

故に全抵抗を R オームとすれば。

$$\frac{E_A - E_D}{C} = R_1 + R_2 + R_3 = R$$

即ち導線を斯くの如く連結した場合には其の全抵抗は各導線の抵抗の和に等しい。導線を斯やうに並べることを行並びといふのである。



若し $R_1 = R_2 = R_3 = r$ ならば。

$$R = 3r$$

次に各導線の兩端を下圖の如く一束として之に電流を通ずれば導線の兩端 A B の電位の差は各線に共同である。之を E ボルトとし各導線を流れる電流の強さを C_1, C_2, C_3 アムペアとすれば。

$$E_A - E_B = E = R_1 C_1 = R_2 C_2 = R_3 C_3$$

即ち各導線を流れる電流の強さは、その導線の抵抗に逆比例する言ひ換へれば抵抗の大きい導線には弱い電流が流れ抵抗の小さい導線には強い電流が流れる。今全電流を C アムペア全抵抗を R オームとすれば。

$$C = C_1 + C_2 + C_3$$

$$\text{又} \quad R = \frac{E}{C} \quad \text{或は} \quad \frac{1}{R} = \frac{C}{E}$$

$$\text{故に} \quad \frac{1}{R} = \frac{C_1 + C_2 + C_3}{E} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3}$$

即ち全抵抗の逆数は各抵抗の逆数の和に等しいことになる。故に全抵抗は各導



圖 一 十 第

線の抵抗の何れよりも小である。若し $R_1 = R_2 = R_3 = r$ であれば。

$$P = \frac{r}{3}$$

導線を斯やうに並べるとを列並びといつて居る。

◎電池も一つの導體であるから電流が其の内を流れるに多少の抵抗がある。此抵抗を電池の内抵抗といひ之に對して電池の兩極を結ぶ導線の抵抗を外抵抗といふのである。電池の内抵抗は電極の大きさとその間の距離に依つて違ふもので、兩極の液に浸された面積が廣ければ廣い程抵抗は小である。又兩極の距離が大ならば大なる程抵抗は大である。ダニエル電池では内抵抗は二オーム乃至五オーム位でブレンゼンの電池或は乾電池では〇・二オーム乃至〇・五オーム位である。次に内抵抗 b オームの電池の兩極を抵抗 r オームの導線で繋ぐとき導線を流れる電流を C アムペアとすれば電池の兩極より導線を経て陰極に至る動電力 e は Cb ボルトである。故に電池の輪道を閉ぢない場合の兩端の電位の差即ち電池の動電力 E は e と e' との和に等しい故に。

$$E = e + e' = C(r + b)$$

或は $C = \frac{E}{r + b}$

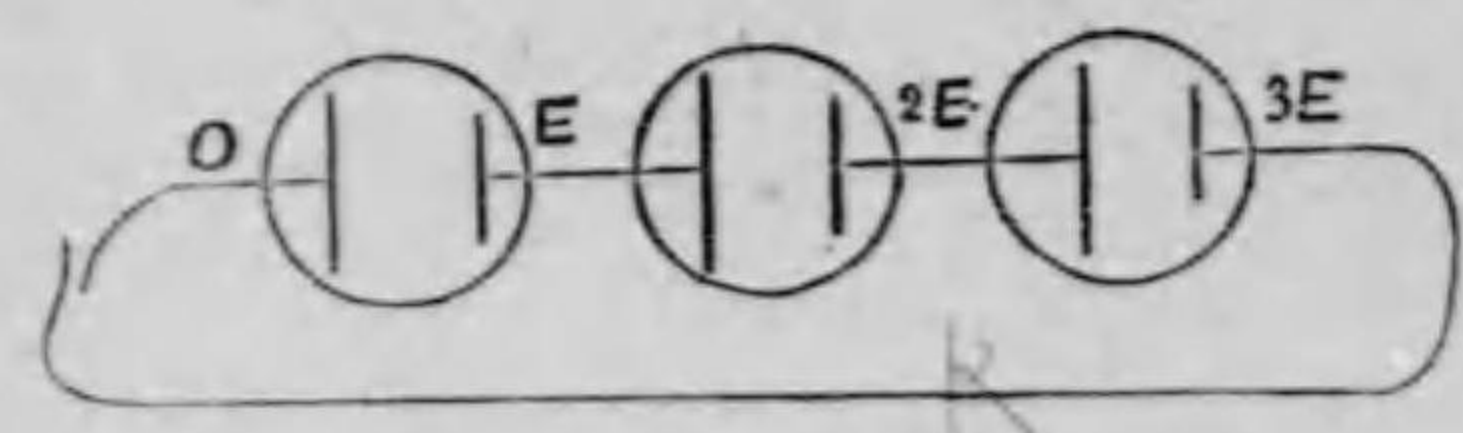
此式に依つて電池の内抵抗と外抵抗とを知れば電流の強さを求めることが出来る。又電池の全動電力は導線を流れる動電力より大であるから電池の兩極を導線で連絡する時の兩極の間の電位の差は電池の動電力よりも小である。

第三節 電池の継ぎ方

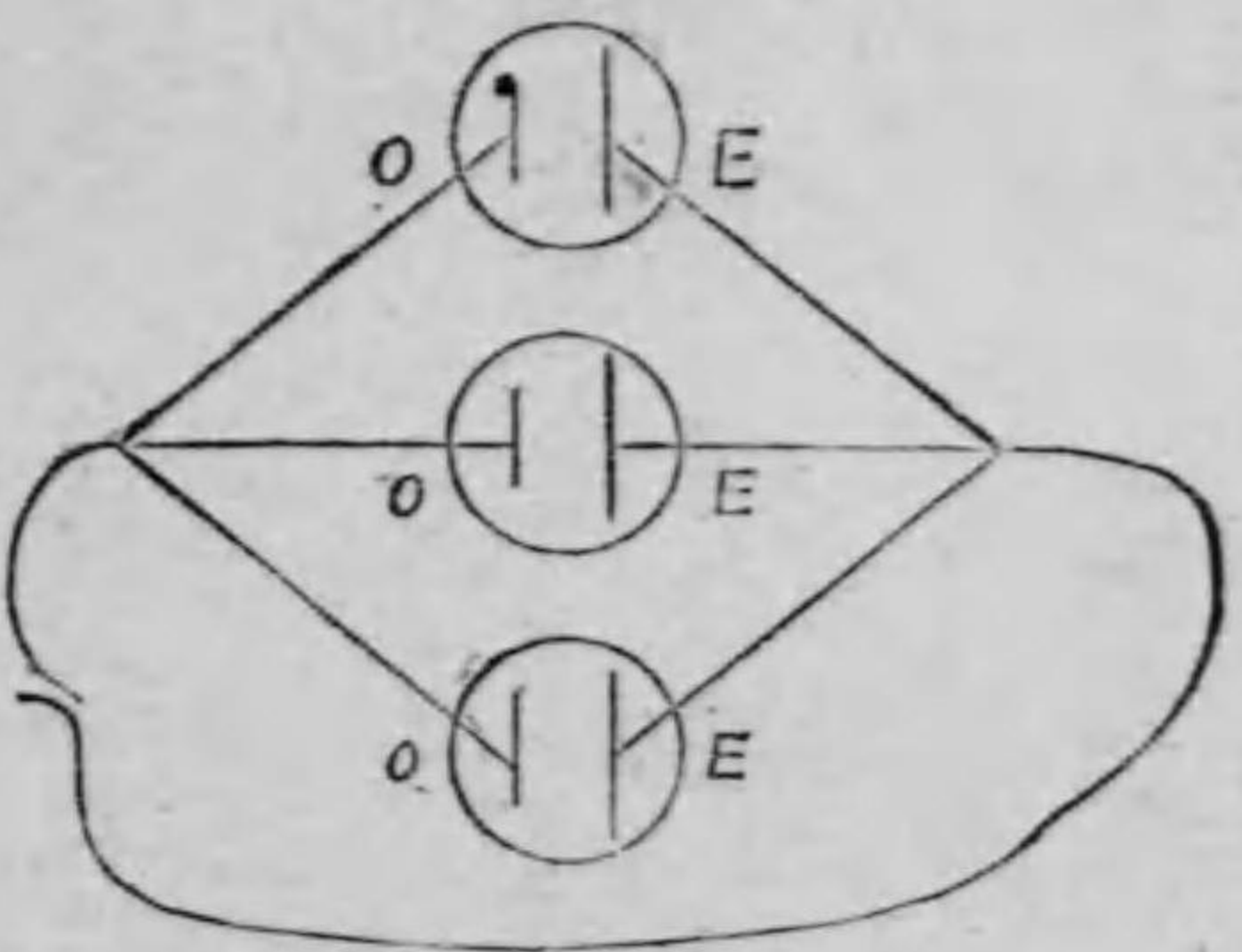
動電力 E ボルトの n 個の電池を順次に一つの電池の陽極と次の電池の陰極とを連絡して行並びに続けば全内抵抗は各電池の内抵抗の n 倍に等しく、又電池の兩極の電位の差即ち動電力は一極の電位の絶対的の値が幾何であつても常に同一であるから n 個の電位を行並びに継ぐ場合の全動電力は各電池の動電力の n 倍に等しい。故に此輪道を流れる電流の強さを C アムペアとし外抵抗を R オームとすれば。

$$C = \frac{\text{全動電力}}{\text{全抵抗}} = \frac{nE}{R + nr} \dots\dots\dots(1)$$

次に各電池の陽極と陰極とを上圖の如く各別に一束として列並



第二十圖



びに繋がば全内抵抗は各電池の内抵抗の $\frac{1}{n}$ となり全動電力は各電池の動電力と異なる。故に次の式を得られる。

$$C = \frac{E}{R + \frac{r}{n}} = \frac{nE}{nR + r} \dots\dots\dots (2)$$

十 内抵抗 r が外抵抗 R に比して著しく小さい場合に三之を行並びに繋がば(1)から。

$$C = \frac{nE}{R} \dots\dots\dots (3)$$

なる式を得られ列並びに繋がば(2)より

$$C = \frac{E}{R} \dots\dots\dots (4)$$

なる式を得られる。此結果から比較して見ると内

抵抗の小さい電池から強い電流を得んとするには電池を行並びに繋がばよく若し列並びに繋がば電流は一つの電池の場合と大差はない。

次に電池の内抵抗 r が外抵抗 R に比し著しく大なる場合には電池を行並びに繋がると(1)式より。

$$C = \frac{E}{r} \dots\dots\dots (5)$$

なる結果を得られ又列並びに繋がば(2)式より。

$$C = \frac{nE}{r} \dots\dots\dots (6)$$

なる結果を得られる。故に内抵抗の外抵抗に比して比較的の大なる場合は前と全く反対で列並びに繋がば強い電流を得られることになる。若し P 個づゝ行並びに繋がば電池の q 組を造り之を列並びに繋がば前と同じ理に依つて各組の動電力は PE ボルトとなり其の内抵抗は Pr オームとなる。又此 q 組を列に繋がば動電力は増減せずに内抵抗は $\frac{1}{q}$ に減ずる。故に。

$$C = \frac{PE}{R + \frac{Pr}{q}} = \frac{PqE}{qR + Pr} = \frac{nE}{qR + Pr} \dots\dots\dots (7)$$

r は電池の總數 $n \times r$ を現はす數である。故に、

第六章 電流の效果

第一節 ジュールの法則

電流が輸道中を流れると輸道の各部は多少熱せられる。之は電流が輸道の抵抗に逆つて流れるために電流の有するエネルギーの一部が電流から導體に移つ

て熱のエネルギーに變化するからで、丁度机上に接して置かれた物體を其の儘動す時物體と机との摩擦の爲め其の接觸面に熱を生ずるのと同じである。

ジュールは電流と之に依つて生ずる熱量との間の關係を各方面から研究して一の法則を發見した。即ち。

輪道の一部に單位時間に生ずる熱量は電流の強さの自乗と其の部分の抵抗との相乗積に比例する。

といふので之をジュールの法則といつて居る。

今輪道の一部の抵抗を r とし此部分を流れる電流の強さを C とし t 時間に發生する熱量を H とすれば。

$$H \propto C^2 t$$

J を比例の常數とすれば。

$$JH = C^2 t$$

電流より生ずる熱量に就てのジュールの研究した所に依れば J は熱の仕事當量に等しい。此仕事當量は單位の熱量を仕事の單位で表した數であるから JH 即ち $C^2 t$ は發生した熱量を仕事の單位で表したものに等しい譯である。又電流に依つ

て生ずる熱量は電流のする仕事に等しいから $C^2 t$ は電流のする仕事の量を表はすことにもなる。

さて輪道の一部の兩端に於ける電位の差即ち其動電力を E で表はせばオームの法則に依つて。

$$E = C r$$

故に

$$JH = ECt = EQ$$

Q は t 時間に流れる電氣の總量である。此式の示す所に依ると電位の差 E を有する導體の二點間を Q の電氣が流れる時電流のする仕事は EQ に等しい譯で若し Q を單位に取れば電流のする仕事は E と等しくなる。即ち導體の二點間の動電力は單位の電氣が其の間を流れる時の電流のする仕事に等しい。

電流の單位時間にする仕事即ち工率は電氣事業の盛な今日では最も重要な量である。前式に依れば電流の工率は動電力と電流との相乗積に等しい。普通一ボルトの電位の差を有する二點の間を一アムペアの電流が流れる場合に電流のする仕事を工率の單位に取つて之をワットといつて居る。ワットは英國の一馬力の七百四十六分の一に相當するものである。

第二節 ファラデーの法則

少量の稀硫酸を多量の水を以て稀釋した液中に二個の白金板を浸し之を兩極として電流を通すれば溶液の一部は分解して陽極に酸素を發生し陰極に水素を發生する。此現象を電氣分解といひ電解物が電流に依り分解されて生じたものをイオンと稱し陰極に集るを陽イオン陽極に集るを陰イオンと名づける。電流に依つて種々の電解質を電解するに同一のイオンは如何に電解質が違つても必ず同一の極に集るもので水素及び金屬化合物の何たるに關せず陰極に集るが如きものである。

ファラデーは電解に就き多くの實驗の結果電流と之に依つて分解せらるゝイオンの量との間に一定の法則あることを發見し次の如く述べて居る。

- 一、電流に依つて分解せられるイオンの量は電解物を通る電流の強さと電流の通る時間との相乗積即ち電氣の總量に正比例する。
- 二、同じ電氣量に依つて分解せられる種々のイオンの量はイオンの化學當量に比例する。

イオンの化學當量とはイオンの原子量を原子價で割つたものである。第一の法則に従へば電解物を通じて弱い電流を長時間送るも強い電流を單時間送るも其の電氣の總量に於てさへ同一であれば分解せられるイオンの總量は相等しいものである。

一クロロンの電氣量が電解物を通つて分解せられるイオンの量を其のイオンの電氣當量と名づける。今電解物を通る電流をCアムペア電流の通る時間をt秒イオンの分解せられる量をmグラム其の電氣當量をKとすればファラデーの第一法則に依つて。

$$m = KCh$$

又第二の法則に従ふと種々の電解物に同一の強さの電流を通じて水素・酸素・鹽素銀等を發生するものとすれば水素が一瓦發生する間に酸素は八グラム、鹽素は三五グラム銀は一〇八グラムを生ずる。今或元素の原子量はW、原子價はnであるとすれば化學當量は $\frac{W}{n}$ であるから水素の電氣當量を 0.0001038 、一〇三八グラムとして此元素イオンの電氣當量は。

$$K = 0.0001038 \times \frac{W}{n}$$

故にQクーロンの電氣量の爲めに分解せられるイオン量mは。

$$m = 0.0001038 \times \frac{W}{n} \times Q$$

となる譯である。

一クーロンの電氣量が銀を析出する量は研究した學者に依つて多少の相違がある。ロード・レーレ・セツチウイック夫人は一・一七九なる厩數を得、コールラウシュ氏は一・一八三なる厩數を得た、又或者は之より多く、或者は少き結果を得て居るも概略之等の平均數は一・一八一厩である。而してイオンの質量は全く任意であるけれども一價イオンには瓦分子量多原子價イオンには瓦等量を用ひるが便である。銀の原子量は酸素の原子量を一六として一〇七九三であるから銀の瓦原子量を分離するに要する電氣量はコールラウシュの得た一・一八一厩を用ひると。

$$\frac{107.93}{0.001181} = 96530 \text{ (クーロン)}$$

となる。此電氣量は總ての一價原子價物の瓦原子量を分離する。故に此數は常數として重要で唯學者に由つては九六三四〇とする人もある。次に最も重要な元素の化學當量と電氣化學當量との表を掲げ置く。化學當量と電氣化學當量

とを混同してはならない。化學當量は唯其の原子量を原子價で除した商で電氣には何の關係もない。

化學當量の表

原子量 原子價	化學當量	元 素	原子量 原子價	化學當量
27.1/3	9.03	鉛 Pb ^{IV}	206.9/2	103.45
137.4/2	68.7	リ シ ム ウ ム	7.0/1	7.03
79.96/1	79.96	マグネシウム マ シ ウ ム	24.36/2	12.18
112.4/2	56.2	マンガン マ ガ ン	25/2	27.5
40.1/2	20.05	水銀 水 銀	203.3/1	203.3
35.45/1	35.45	水銀 水 銀	203.3/2	101.65
52.1/2	26.05	窒素 窒 素	14.01/3	4.67
63.6/1	63.6	ニッケル ニ ケ ル	58.7/2	29.35
63.6/2	31.8	酸素 酸 素	16/2	8.00
19/1	19	カリウム カ リ ム	39.15/1	39.15
197.2/3	65.73	銀 銀	107.93/1	107.93
1.008/1	1.008	ナトリウム ナ ト リ ム	23.05/1	23.05
116.85/4	29.21	錫 錫	11.9/4	29.75
55.3/2	27.65	ストロンチウム ス ト ロ シ ウ ム	87.6/2	43.8
55.9/3	18.63	亜鉛 亜 鉛	65.4/2	32.7

$$10000 \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$$

或元素の電氣化學當量を知るには其の化學當量に水素の一クーロンに對する電氣化學當量を乗すれば、其の電氣化學を一クーロンに對するマイクロ瓦で得られる。又一瓦に對する電氣化學當量は此の逆數である。

複イオン即ち SO_4^{2-} OH^- 等の電氣化學當量も右と同様にして求めることが出来る。 SO_4^{2-} は二原子價 OH^- は一原子價である、而して是等の化學當量は其の原子量の和を原子價を以て除したものである。

ファラデーの法則は $\text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O}$ 五クーロンの如き小電流に於ても正しく、又工業的に銅を精練する場合の如く數百萬クーロンの電氣を使用する時も絶對的に正確なるもので除外例といふものは少しも存しない。従つて凡てイオンの化學當量は電氣に對し同一の電氣容量を有するものと信じてよい。而して此の法則は又デュロンプリーの法則と言はれて居る原子の熱容量同一なる現象と好く類似して居る。即ち元素の原子量に其の比熱を乗すれば其の積は略同一で、是は所謂原子熱である。此の法則には多少の除外例はあるも多くの場合に適用するを得べく、原子熱は六・六八位の間にあるも平均して六・五を常數とする。

電氣化學當量の表

元 素	原 子 量	原 子 價	化 學 當 量	電 氣 化 學 當 量	
				一クーロンに對するマイクロ瓦	一瓦に對するクーロン
水 素	1	1	1	10.38	96340
酸 素	15.96	2	7.98	82.83	12070
鹽 素	35.37	1	35.37	267.10	2721
窒 素	14.01	3	4.67	48.47	20630
アルミニウム	27.04	3	9.01	93.50	10700
鉛	206.40	2	103.20	1071.00	933.7
亜鉛	64.88	2	32.44	336.70	2970
ニッケル	58.60	2	29.30	304.20	3287
水銀	199.80	2	99.90	1077.00	961.3
水銀	199.80	2	199.80	2074.00	482.2
銅	63.18	2	31.59	327.90	3050
銅	63.18	1	63.18	655.80	1525
銀	107.70	1	107.70	1118.00	894.5
金	196.2	3	65.40	678.90	1473

元 素	Al ⁺⁺⁺
アルミニウム	Al ⁺⁺⁺
バリウム	Ba ⁺⁺
ブロン	Br ⁻
カドミウム	Cd ⁺⁺
カルシウム	Ca ⁺⁺
塩素	Cl ⁻
クロム	Cr ⁺⁺⁺
銅	Cu ⁺
銅	Cu ⁺⁺
弗素	F ⁻
金	Au ⁺⁺⁺
水素	H ⁺
沃素	I ⁻
鐵	Fe ⁺⁺
鐵	Fe ⁺⁺⁺

第二編 電解工業

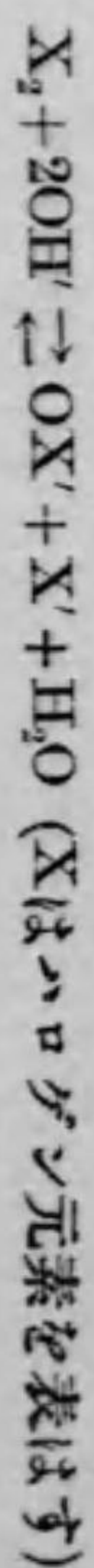
第一章 ハロゲン鹽溶液の電解

第一節 總説

ハロゲン鹽とは鹽素臭素沃素弗素の化合物の總稱であつて此等鹽類の水溶液を白金を陽極として電解すると陰極には此等の化合物を造る金屬元素を發生し陽極にては其のハロゲン元素を生すべきものである。然し一旦は斯くの如く解離するけれども其の生じた金屬又はハロゲン元素の種類如何に依つて其の物が極で放電極の電氣とイオンそれ自身の電氣と中和してイオンが元素の形に變ることとして元素の形に變るや否や其の一部或は全部は溶液中の水或は他のイオンと化合して一の新化合物を生成することが多く例へば弗素は元素と爲るや否や水と化合して弗化水素を生じ一方酸素又はオゾンを發生するし鹽素は大部分其の儘に發生するも一部分は溶液中の水酸イオンと化合して次亞鹽素酸を生じ

又金屬にても陰極に生ずるナトリウムカリウムの如きは元素に還るや否や烈しき作用を起して水と化合し苛性曹達苛性加里を生じ一方水素を發生する如きである。而して陽極に生ずる新生成物の量は陰極に析離する金屬の種類に依つて其の量を異にすることが多く例へば鹽化物の電解に於ても陰極に析離する金屬がニッケル又は鉛の如き重金屬であれば陽極に於て生ずる次亞鹽素酸の量は比較的僅少であるが反之アルカリ又はアルカリ土金屬の如きであれば生ずる次亞鹽素酸の量は非常に多くなるものである。陽極に於て等しく鹽素を發生するものに於て陰極に析離する金屬の如何に依つて其の生成する次亞鹽素酸の量に多少がある。其の理を考へるに陰極に析離する金屬が重金屬の如きである場合には此金屬が直接水と作用して新化合物を生成することがないから従つて溶液中に水酸化イオンを造ることなく多少にても存在するとすれば全く溶劑から來たもののみであるから其の量も至つて少く之と化合して生ずる次亞鹽素酸も亦自然僅少な譯である然るにアルカリ又はアルカリ土金屬の如きものであれば析離するや否や直ちに溶液中の水と作用して水酸化物を生成し溶液中に水酸化イオンを放つから其の量が頗る多く勢ひ之と化合して生ずる次亞鹽素酸の量も多

くなるのである。然し之等の作用を見らるゝのは一容器内に在つて自由に電解した場合であつて、若し兩極間を隔膜を以て距てるか他に適當の手段を採るかすれば次亞鹽素酸の生成量を頗る僅少にすることが出来るもので、此性質は獨り鹽素のみならず臭素及び沃素の如きも有する所のものである。故に弗化アルカリ鹽以外のアルカリハロゲン鹽の中性水溶液を白金を電極として電解すると其の兩間に隔膜も有せず又特別の手段も講じなければ陰極の周圍に生じた水酸化イオンと陽極に解離して生じたハロゲン元素とが相互に作用して



なる變化を起し次亞ハロゲン酸イオンとハロゲンイオン及び水とを生ずるものである。而して此變化の有様をよく液に就て考へて見るに陽極の周圍に於ける液の成分と陰極の周圍に於ける液の成分とが必ずや相當の相違があつて、陽極の附近に於ては多量のハロゲンと次亞ハロゲン酸とが存在するも漸次陰極に近づくと従つてハロゲンの量を減じアルカリの量を増し、全く陰極の附近に於ては多量のアルカリと次亞ハロゲン酸とのみ存在するに至るであらう。陽極の周圍に於ける其の生成物はハロゲンの種類に由つて更に異つた變化を起すもので、例へ

ば沃素であれば



の如き變化を起して沃度酸を造るも鹽素及臭素などであれば其の反應の速さが徐々であるから陽極の周圍では次第に次亞ハロゲン酸の濃度が増して其の後に初めて沃素酸又は臭素酸などが生ずるものである。

此ハロゲン酸は更に陽極の酸化作用を受けて過ハロゲン酸に變化するものであるが、其の液中にハロゲン化鹽類の尙多量に存在する間は決して酸化せらるゝ事がないもので温度を高めるか特別の操作を施さねば過酸化物にはならぬものである。故に通例はアルカリハロゲン鹽類の最終生成物はハロゲン酸鹽であるから天然物を其の儘使用することが出来るし且つ反應後に再び生じたハロゲン化合物は亦其の儘直ちに電解せらるべき材料とすることが出来る。

電解的にハロゲン酸を製造することは以上述べた如く比較的簡單に行ひ得るものであるが、然し一方から見れば頗る不利なる點もあつて、陰極に析離した金屬が水に作用して發生する水素は陽極にて生成したものを還元する作用をするから常に其の生成量は理論上の計算とは一致するものではない。而して水素の營

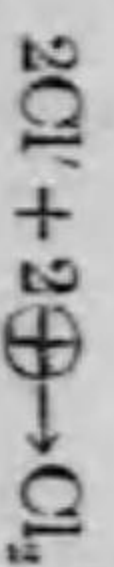
む還元作用は鹽化物を電解した時生ずる水素が最も強烈であるから、斯かる場合には陰極の電流密度を出来るだけ大にして水素の此作用を妨害するやうにしなければならぬ。又陰極に鐵を用ひると鹽素酸鹽の如き次亞鹽素酸鹽の如く甚だしく水素の還元作用を受けぬものですら烈しく作用を受けるやうになるから、斯かる場合には絶対に鐵の陰極を用ひてはならない。

臭素や沃素の酸化物に於ては此水素の還元作用を受けることが非常に烈しいものであるから其の鹽類の溶液を電解し始めて暫時の間は陽極の酸化作用が進むも水素の還元作用が進むにつれ漸次に酸化作用の量を減じ、遂に兩者同一となるに及んで全く何等の作用も休止せられ電流の作用能率(はたらく割合)が零となつて了ふものである。故に之等を電解する時にはクローム酸又はバナヂウム鹽類などを加へて水素の還元作用を止めることは必要な事である。

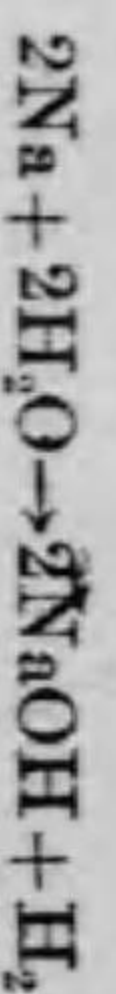
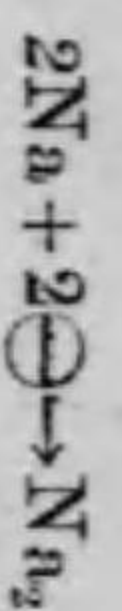
第二節 電解法に依る次亞鹽素酸及鹽素酸の製造

中性鹽化アルカリの水溶液(例へば食鹽水の如き)に其の一リットルに對し凡そ二瓦の割合で重クローム酸加里を加へて白金電極を用ひて電解すると陽極に於

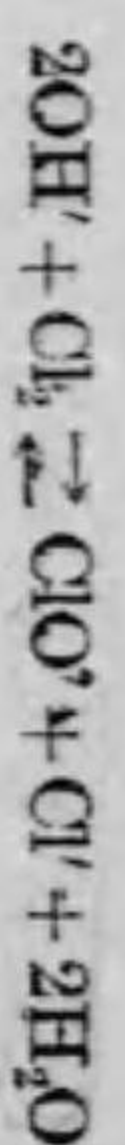
ては次の如き反應を起して鹽素を發生し、



陰極に於ては又次の如き反應を起してナトリウムを析離し、同時にナトリウムは水に作用して副分解を起して苛性曹達を生じて水素を發生する。



併し陽極にて鹽素瓦斯を發生するのは最初の僅少な時間だけで忽ち陰極より發生する水素の攪拌作用を受けて、アルカリに作用し副變化を起して



となり、次亞鹽素酸鹽で可なりの濃度に達すれば陽極の酸化作用を受けて鹽素酸鹽に變化する。然らば一定の濃度にある酸化物の溶液に於て鹽素酸鹽が生じて來るのは如何なる時機からであるかといふに、之を知ることには次亞鹽素酸鹽又は鹽素酸鹽の製造に緊要なことで製造の能不能も此點に存するのである。

次亞鹽素酸鹽の最大生成時機即ち鹽素酸鹽の生成時機を知ることには右の如く重要なことではあるが實際に於て此時機を判定することは非常に困難なことで

ある。例へば同濃度の溶液に於ても海綿狀白金電極を用ひた場合と板狀白金電極を使用した場合とで次亞鹽素酸鹽の生成量を異にし又液の温度が低温な場合と高温な場合とで甚だしく其の量に相違がある。此外電流密度の如何溶液の濃度如何等は頗る影響するものであるから實際製造の場合には細密の注意と深遠なる經驗とを要するものである。今次に各種の場合に於ける次亞鹽素酸鹽の最大濃度を得られる條件を表示すれば、

食鹽液標準濃度	四・八	四・八	四・八	一・七	一・七	一・七
温 度	一三	一三	五〇	五〇	一三	一三
電 流 密 度	一七	一七〇	一七	一七〇	一七	一七〇
海綿狀白金電極を用ひた場合	六・一	八・九	三・一	六・四	四・八	六・五
一リットル中に次亞鹽素酸に含まるる板狀白金電極を用ひた場合	三・四	六・八	一・七	四・二	二・八	四・七
酸素量(瓦)						一・五
						三・五

此表で見ると所では次亞鹽素酸鹽の在り得べき量は至つて少いが、食鹽の濃度が大きく且つ温度が低かつたなら相當に濃厚な状態に迄達せしめることが出来るものである。

次に鹽化アルカリ溶液の強酸性なるものを電解すると陰極にては水酸化イオ

ンを造らずに單に水素イオンのみ放電して其の瓦斯を發生し、陽極にては鹽素イオンが放電して其の瓦斯を發生する。而して溶液中に水酸化イオンが存在せぬことになるから陽極から發生する鹽素瓦斯は副變化をすることなしに其の儘に瓦斯として放散する。其の結果は單に溶液中の酸性を弱めることあるも酸性が微弱となつて來ると鹽酸の水素イオンのみでは放電を充分ならしめることが出來ぬから茲にアルカリ金屬も放電を起して水と副變化を起し水素を發生せしめる。然るにアルカリ金屬が放電して水と副變化を起すと一方に水素を發生せしめると同時に苛性アルカリを生じてそれが溶液中で解離し水酸化イオンを生じ鹽酸の水素イオンは却つて此水酸化イオンを中和するに使用せられるから、遊離せる鹽素に對しアルカリが不足となつて遂に其の一部は水酸化イオンと化合して遊離の次亞鹽素酸を造るに至るものである。而して此遊離せる次亞鹽素酸が其の鹽類と作用して鹽素酸を造ることになる。斯くして生じた鹽素酸は酸素を發生せしめぬものであるから電流を損失することがない。此法に於ける酸性度は生じた次亞鹽素酸の總量の約三分の一を流離せしむる程度が最もよい。

又鹽化アルカリのアルカリ溶液を電解する時には鹽化アルカリにアルカリを

加へてアルカリ性となし之を電解するのであるが、此法に由ると次亞鹽素酸の生成率が非常に少く殆ど最初から鹽素酸鹽を造り併かも其の電流作業能率が悪いから何れにしても餘り香ばしい方法といふことは出来ぬ。

以上は電極に白金を用ひた場合のことであるが白金は非常に高價なものであるから工業的には何れも電極に炭素を用ひて居る。併し白金と炭素とは電流作用に於ても溶液に對する作用に於ても決して同様ではない。故に炭素極を使用する場合には先づ如何なる反應を起すものであるか之を研究して置く必要がある。

抑白金電極と炭素電極との異なる點は白金は頗る緻密であるのに反し炭素は甚だ氣孔に富んだものであることで、爲之白金電極に於ては其の電解作用面附近に於ける鹽化物は液を攪拌しただけで容易に補充することが得るも炭素電極に於ては氣孔内に於ても此反應が起り而して氣孔内の液は容易に交替し難いから鹽化物の補給は白金電極を用ひた場合の如く平滑には行はれない。故に液全體の濃度が如何に大でも氣孔内にある液は稀薄溶液に等しくなつて居るので電流の傳達は困難となり酸素の發散は白金極の場合よりも多量となり従つて鹽素酸の生成も早く初まるのである。即ち炭素電極を用ひた時には白金電極を用ひた

時より次亞鹽素酸鹽の生成量が少く其の電流作業能率も良好ではない。但し電流密度は白金極のときより炭素極の時は小さいのが通例である。

尙又炭素極を使用した場合には發生する酸素瓦斯は決して純粹なものではなくて多量の炭酸瓦斯を含有して居る。之は一層多量に發散する酸素が炭素面を侵して炭酸瓦斯を生ずるもので炭素極はそれだけ侵蝕作用を受けるものである。併し其の程度は如何なるものも同一といふ譯ではなく炭素極の氣孔の多少並に氣孔の種類に由つて異なるもので氣孔が少く且つ小さければ電解の状態は非常に白金極に似寄り氣孔が多く且つ大であれば内部で起る電解が益々多くなるから前記の如き作用も亦従つて甚だ大となるのである。唯鹽素瓦斯は炭素極を侵す力が甚だ微弱なものであるから若し酸素さへ發生しなかつたら鹽化アルカリの電解に於て炭素極は長き使用に堪えるものである。

此電解に用ひる炭素極の壽命は工場經濟の上に頗る影響があるものであるから左に同一の溶液を諸種の炭素極に由つて六時間六〇度の溫度で電解した時に各炭素極の示めた状態を素示して見やう。但し此場合には五〇瓦の食鹽を二五〇立方センチ米の水に溶かし之に〇五瓦のクローム酸加里を加へたものを電

流二・一アムペアで電解した場合で炭素極の長さは何れも長さ七センチ米、幅四・五センチ米である。

炭素の種類	氣孔度	灰分	純炭素	電極をばす炭素量	二七〇アムペア時による電極の減量	二七〇アムペア時による電極の減量
エッチソン黒鉛電極	二二・九%	〇・八%	六九・〇%	七・五%	五	五
ル・シヤボン會社	二二・二	三・〇	五四・〇	一六・〇		
人造炭素極	一一・二	〇・四	六三・〇	一二・〇	七・六	三七
葉狀瓦斯炭素	一一・二	〇・三	五二・〇	二四・〇	一〇・四	三四
粒狀瓦斯炭素	二二・二	一・八	六一・〇	二〇・〇		
人造炭素(軟)	二二・一	二・三	五六・〇	二七・〇	一三・〇	一〇・六
人造炭素(粒)	—	六・一	四五・〇	三一・〇		
人造炭素(堅)	二二・五	一・二	四六・〇	三七・〇	一六・〇	五・〇
人造炭素(普)	二七・八	四・二	四四・〇	四一・〇	一六・二	三二・五

右の表に由つて見るとエッチソン黒鉛電極が最良好であることが知られるであらう。

第三節 漂白液(次亞鹽素酸曹達液)の製造

電解製漂白液の普通の漂白粉と異なる點は電解漂白液には遊離のアルカリを含有して居ぬから漂白する際に纖維を傷けることがなく又石灰鹽でないから漂白作業をした後稀硫酸で處理する必要もない。之等は普通漂白粉液に比して優つて居る點とも言ふべきだが、又一方電解漂白液は濃厚なる液を得ることが出來ぬし液體であるから運搬に不便で使用地で造らねばならぬ缺點もある。加之不純物として多量の食鹽を含んで居るから食鹽の高價な今日では甚だ不經濟であると言はねばならぬ。以上の原因からして電解漂白液は小仕掛で上等の漂白を爲るのに應用せらるゝもので、今日實際に用ひられて居る所は洗濯業及木綿葉細胞等の漂白等である。製紙業の木纖維漂白に於ては濃厚な漂白液を要するから、之に應用して居るものは食鹽の電解に依つて苛性曹達を造り遊離して來る鹽素瓦斯を集め之を消石灰に吸収せしめて漂白粉を造り之を水に溶解したものである。

電解漂白液を造るには可成濃厚な食鹽の中性液を用ひ石灰又は苦土などの不純物を含まぬやうにし之に少量のクロム酸鹽類を加へ、白金電極に依つて電解する。温度は寧ろ低い方がよい。併し工業上に於ては白金の電極を用ひたり人工で温度を下げたりすることは此物の製造上經濟が取れぬから従つて電極も炭

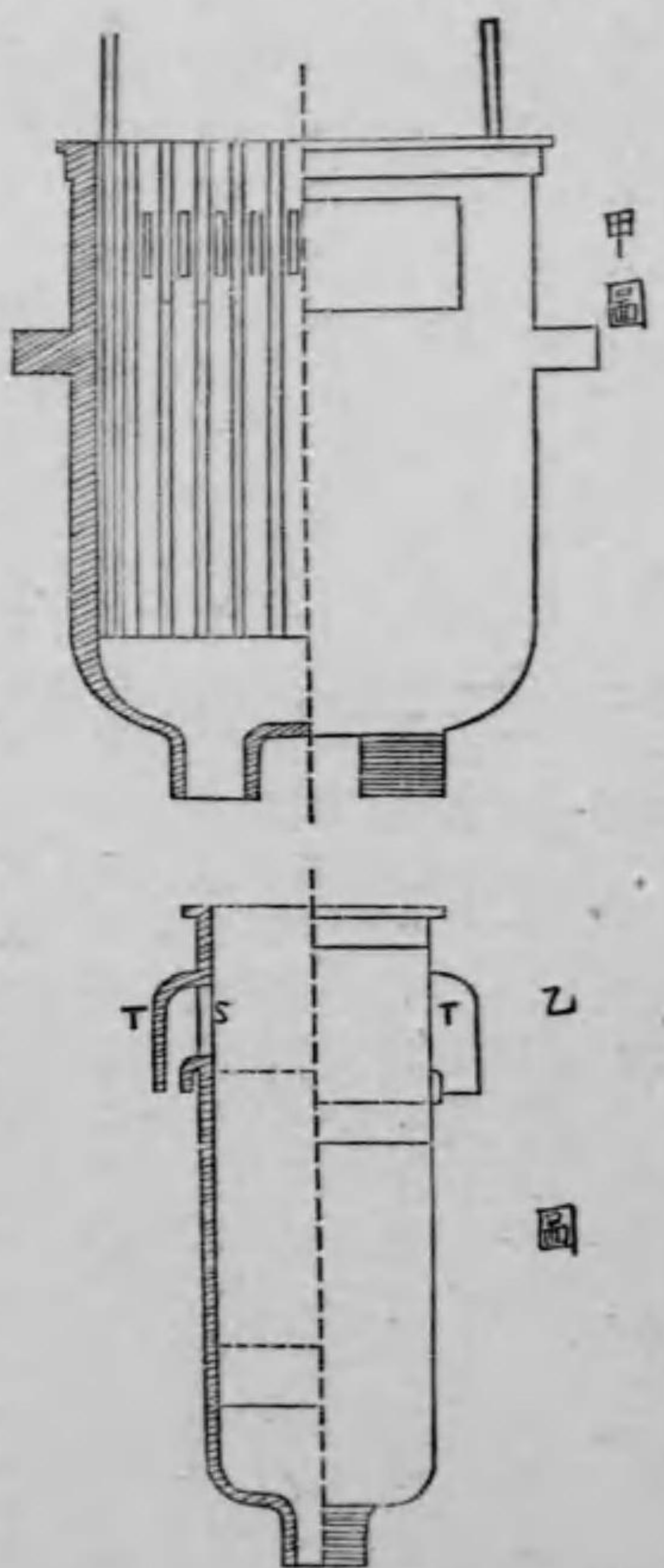
素を用ひ冷却法も出来るだけ自然を巧に應用することを工夫するだけだから、理論上の結果に比して必ず幾分其の電流能率の劣ることは誠に止むを得ぬのである。左に参考迄に電解漂白液を造る經濟上最良の計算實例を掲げやう。

食鹽液百リ ツトル中に 含まるる食 鹽量(疋)	電流能率 (電力 キロワット時)	瓦斯體として得 らるる鹽素一疋 を造るに要する		食鹽一疋の價格一錢の時		食鹽一疋の價格二錢の時	
		一キロワット時 の代價	五厘の時 の代價	一キロワット時 の代價	五厘の時 の代價	一キロワット時 の代價	五厘の時 の代價
六・三	四四・五	一〇・三	一一・五五	二六・九〇	一七・八五	三三・二〇	三三・二〇
一〇・〇	五九・〇	七・二	一三・六〇	二四・四〇	二二・六〇	三四・四〇	三四・四〇
一五・〇	六六・〇	六・二	一八・一〇	二七・四〇	三三・一〇	四二・四〇	四二・四〇
二〇・〇	七一・〇	五・七	二二・八五	三一・四〇	四二・八五	五一・四〇	五一・四〇

右の表で見らるゝやうに食鹽溶液の濃度が大なれば大なる程其の電流能率は益良好となつて行くけれども製造費は反之彌々多くなつて丁度濃度と製造費とは比例して行くのである。又食鹽の價格が安くて電力が高價な時にも食鹽が割合に高價で電力が安い時にも一〇%溶液を用ひれば最も經濟的であることが知られる。電解をなすに當り最も注意すべきは前にも述べた如くに其の溶液中に石灰や礬土などを含有して居ぬこと、食鹽液は豫め苛性曹達を以て此等の不純

物を除去して置くを要する。又電解液中にある部分には假令導線と雖白金以外の金屬があつてはならない。

第一 ケルネル氏の裝置、電解漂白液の製造に最も普通に用ひらるゝはケルネル氏の裝置で硝子板は他の絶縁物で造られた雙極を用ひ其の中央に白金イリ



第 十 四 圖
ジウム線(太さ十分の一ミリ米)を併行又は網形に捲き付けられて居る。甲圖に示めすは電解器で磁製角器の相對

する二側壁に多くの溝があつて其の溝の中に雙極を挿込み之を數枚併行せしめて其の各の間に生じた空隙を各一個の電解室たらしめたものである。併し圖にて見る如く各電解極は器底迄達して居らぬから電解室は器底に於て相互に連絡して居る。兩端室の電極は單極作用をなして發電機に接続し各室の電壓落差は

約五・五ボルトで、一一〇ボルト發電機用の電解器は雙極一九枚の二〇室から出來て居る。

此装置の電解室は狭いから電解が進行すると其の温度が上昇する虞があるから之を冷却しなければならぬ。此爲めに電解器の底部に二つの孔を有し各部の電解室を之に連絡してポンプによつて冷却せる液を器中に送り、電解を受けて温度の上昇した液をS及びTなる孔から冷却器に流出滴下せしめ、冷却器内には磁製の蛇管が在つて其の内に冷水を流通せしめて液を冷却するやうにして居る。ケルネル氏の報告した所に依ると、濃度一〇%の食鹽液を電解液として其の一リットルに對し〇・八及び一・二瓦のクローム酸曹達を之に加へ、温度を一二—一五度にして電流九〇—一〇〇アムペアを用ひ兩極端の電壓の差を一〇六ボルトにて電解した時に次表の如き結果を得たといふことである。

一リットル中活鹽素の量(瓦)	一リットルの電解液にクローム酸曹達〇・八瓦を加へた時		一リットルの電解液にクローム酸曹達一・二瓦を加へた時	
	電流能率	一疋の活鹽素を造るに要する電力 キロワット時間	電流能率	一疋の活鹽素を造るに要する電力 キロワット時間
四・〇	七九・〇	五・一	八八・三	四・五
三・八	七九・〇	五・一	二六・三	二五・〇

一リットル中活鹽素の量(瓦)	一リットルの電解液にクローム酸曹達〇・八瓦を加へた時		一リットルの電解液にクローム酸曹達一・二瓦を加へた時	
	電流能率	一疋の活鹽素を造るに要する電力 キロワット時間	電流能率	一疋の活鹽素を造るに要する電力 キロワット時間
六・八	七〇・九	五・六	一四・七	一四・五
六・九	七〇・九	五・六	七六・三	一四・五
九・〇	七〇・九	五・六	六六・二	一一・二
九・四	七〇・九	五・六	一〇・六	一一・二

右の報告から推せば此電解器(二〇電解室一二〇アムペアのもの)を用ひた時は一リットルの液中に一〇瓦の活鹽素を含んで居る漂白液を一晝夜に四・九リットルだけ造ることが出來て丁度三六%の鹽素を含む漂白粉一二九疋に相當するものがある。

第二 ハース及ラツテル氏の漂白液製造装置

此装置はケルネル氏の装置に比して装置を製作する費用が少く電解液の循環が自然に行はれるから動力の費用も節約することが得る利點がある。電極には炭素を用ひるが其の炭素は質が一樣で可成氣孔の少きものを用ひなければならぬ。此装置は炭素極を用ひるから最初に述べた如くに如何しても炭酸瓦斯を發生して極を減滅せしめ且つ生じた漂白液を不安定にして電流の能率を低下せしめる缺點がある。併し其の變化は殆ど氣孔中に起るから水素と漂白成分とが接

觸する機會が少く自然に還元作用が減少するばかりでなく瓦斯に對する過剩電壓も亦少いから結局に於て電力に大差はない。

此電解器はセメントか他の不導體を以て造つた断面の長方形をして居るもので炭素極が雙極作用をなして極と室壁とを兼ねて居る。大體の操業法に於てはケルネル氏の装置に同じであるが、液の循環作用は各室内にある液が瓦斯發生の爲め其の比重が軽くなり電解器の液面に表はれた部分より比重の差に依つて溢れ出て新しい液は室底から入れ來り別に操作を用ひずして營まれるのである。而して電解に依つて高まる温度は冷水を通せる蛇管を槽中に置いて此液の循環を利用して冷却せられる。此方法で液を循環せしむる速度は電流密度に比例するもので、電流密度が大であれば瓦斯の發生も亦大であるから従つて液の比重を益、輕減し且つ熱を發生することも多いから比重の差を來すことが愈大となり循環も亦相應して速かとなるのである。通例一〇アムペアの電流密度を用ひて電解する今更に此装置に依つて電解した場合の報告を録すると、

作業能率は一リットル中一七〇瓦の食鹽含有液を使用し二十八室即ち二十七个の雙極を用ひて電解し、電壓一一六・五ボルト(各室に於て四・一六ボルト)宛で六

一五アムペアを通した時次の如き結果を得た。	電流能率	活鹽素一疋を造るに要する電氣量(キロワット時間)	活鹽素一疋を造るに要する食鹽(疋)
一リットル(の活鹽素)宛	二・五五	九五・〇	三・三一
四・五九	八二・〇	三・八二	六六・六
七・四一	六八・二	四・六一	三七・〇
八・八二	六四・八	四・八五	二二・九
一一・二二	五九・一	五・三二	一九・三
一三・三五	五四・八	五・七四	一五・一
一四・三二	五二・八	五・九六	一一・七

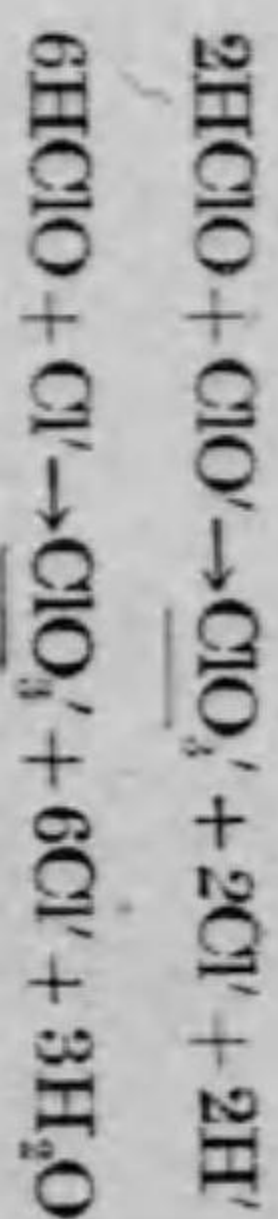
此表に見る所から前のケルネル氏電解報告に比較すると略同一の電力及び食鹽で却つて濃厚な成品を得られるから結局装置製造費及び修繕費等が低廉であるだけ前者より利益が多いことになり、最早今日では前者を捨て、此装置に依らんとする氣運になつて居るのである。

第四節 鹽素酸加里又は曹達の製法

電解的に鹽素酸鹽を造ることは現今の工業界に於て頗る重要な位置を占むる所となり之が爲め舊式の製造法は全く廢つたといつても良い位になつた。今

ロマツチを始め諸種の爆發物又は醫藥等に用ひらるゝ鹽沒[。]即ち鹽素酸加里鹽酸加里は主として此製法に依つて造つたものである。

鹽化加里又は曹達の溶液に重クローム鹽酸を加へて電解を行ふと始めは橙色を呈するも電解が漸次進行すると黄色になり、若し酸性が適度であると引續いて黄色を呈して居る。陽極には白金とイリヂウムとの合金板を用ひ電流密度は一〇—二〇アムペアで其の液の温度は七〇—七五度位が適度とする。(次亞鹽素酸鹽の場合と比較せよ)斯く温度が高く且つ液が酸性であるから電解の初頭に於ける次亞鹽素酸鹽の生成量は極めて少く、其の上此の僅かな次亞鹽素酸が次の如き反應を受けて鹽素酸鹽に變るのである。



故に電解が終つた後に残つて居る次亞鹽素酸鹽の爲めに電流を損失すること、も少く且つ次亞鹽素酸の爲めに容器を腐蝕されることも至つて少い。

工業上に試みるには陰極を白金とすることが出来ない。極としては白金は最良のものであるが其の價が高いから經濟上許されない。とはいへニツケル鐵銅

等は工業的使用の場合に電流を中斷せしむる憂があり若し電流が中斷すれば直ちに極が腐蝕されねばならない。且つ鐵は鹽素酸を還元する作用が強いから之等の何れも使用することが出来ない。因て陰極には通例黒鉛を用ひるのである。電解器の様式としては種々あるけれども其の多くは秘密に屬して明らかに知ることが出来ない。併し通例はセメント製の長方形のものを用ひて居るやうである。電極は鉛蓄電池のそれに似たもので陽極は兩面陰極に對して可成其の電流密度を大にして置く。又別の装置ではハース及フエツテル氏漂白液製造装置と同一の構造で白金の薄い板を其の雙極としたものもあるが此器に於ては水素發生の爲めに白金は次第に海綿狀となつて遂に破壊することすらあるのである。

何れの装置を用ひるも之に由つて鹽素酸加里を造るには鹽酸加里的二五%溶液を造り少量の重クローム鹽酸を加へて七〇度に温め電解しつゝ稀鹽酸を之に滴下する。然る時は鹽素酸加里即ち鹽沒は結晶して器底に沈澱して來るから之を掬ひ取りつゝ新しき溶液を漸次加へて行けば連續して製造操作を行ふことが出来るものである。斯くして得た鹽素酸加里は針狀の結晶で黄色を帯びて居るから之に蒸氣を吹込んで溶解し更に冷却せしめると葉狀の普通の結晶を得られ

る。此製造に於て鹽化加里の代りに食鹽を用ひると鹽素酸加里の代りに鹽素酸曹達を得られるが鹽素酸曹達は非常に溶解性の大なるものであるから器内で結晶せしむることは困難である。故に液中の食鹽量の凡三分の二が鹽素酸曹達になつた時に一旦電解を中止して液を別器に移し蒸發する。然る時は先づ食鹽が結晶して出るから之を濾過し母液の濃度が一リットル中七五〇瓦の溶解物があるに至つたら最早食鹽の殘留するものが僅かだから之を冷却せしめて鹽素酸曹達を品出せしめるのである。

此電解に要する電壓は四五ボルトで電流能率を八五%とすれば一疔の製品を得るに要する電力及鹽類の量は次の如くである

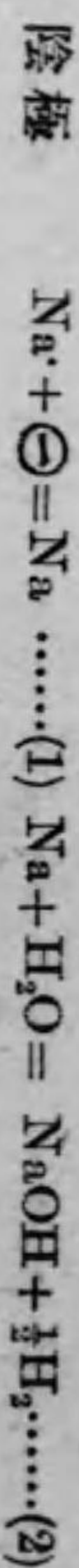
鹽素酸加里	六九三キロワット時間	〇六一疔鹽化加里
鹽素酸曹達	七九八キロワット時間	〇五五疔食鹽

第二章 電氣曹達及鹽素製造法

第一節 總說

食鹽の溶液を電解する時は左の如き反應が起つて陽極に鹽素瓦斯を發生し陰

極にナトリウムを析離し其のナトリウムは直ちに溶液中の水と作用して苛性曹達を生成することは前節に述べた如くである。



然れども通例は此鹽素の一部分が溶解して低温度にて次亞鹽素酸曹達を生じ更に次亞鹽素酸曹達の一定量に達した後か又は初めより温度の高い時は鹽素酸曹達を生ずることは前節に由つて明かな所である。此理から考へて若し陽極附近の液と陰極附近の液とをして絶對に混合せしむることがなかつたら陽極附近に如何に鹽素が溶解するとも陰極附近の苛性曹達は益増加するのみで次亞鹽素酸曹達は勿論鹽素酸曹達は少しも生じないことになる。電氣曹達法は此理に基いて食鹽液の電解に依つて苛性曹達を製造する方法である。

併し實際に於ては斯くの如く簡單な理論のみに依つて製造の出来るものではなく陽極に於て鹽素の外に多少の酸素をも發生し殊に其の極に炭素を用ひた時には此の外に尙酸素が極を侵して造る炭酸瓦斯をも生じて來るものである。今白金電極を以て食鹽溶液を電解し兩極の生成物をして混淆せしめぬやうにして

も陽極に生じた鹽素は溶液中の水に作用して僅少なから鹽酸及び次亞鹽素酸を造り、溶液が稀薄であると遂に次亞鹽素酸も電解せられて酸素を發生せしむるやうになり。又水の水酸化イオンも放電して益、酸素の量を増加せしむるものである。而して食鹽溶液の濃度が薄稀であれば稀薄である程酸素を發生するに消費せらるゝ電量が多くなり又陽極附近の酸性度も高まつて来る。

又鹽酸も電解せられて鹽素酸液と酸素とを生ずるが至極稀薄な溶液であると生成した鹽素酸の量と酸素の量とが比例して増減はしない。工業上使用する電極は通例炭素であるが其の氣孔内に於ける反應は全く此稀鹽酸の電解に相似したものであるから炭素極を使用した時には殊に其の炭素の量を増加するものである。以上各種の場合に發生した酸素は其の儘瓦斯體として放散せらるゝことなく必ず其の一部は炭素極に作用して炭酸瓦斯となり鹽素及び酸素等に混入して發散するものである。之れ炭素極を使用して食鹽溶液を電解し苛性曹達を造るに當つて一の障害となる所のもので、電極の損失は勿論得らるゝ鹽素瓦斯をして不純なる物たらしめることは免れ得ぬ所である。但し其の電流密度を大にして温度を低くすれば幾分此缺點を減少せしめることが出来るものである。

食鹽又は鹽化加里液を電解して工業的に苛性曹達又は苛性加里を造る場合に兩極に於ける生成物を混淆せしめぬ爲めの方法としては種々あるも之を大別すると次の四種に分けることが出来る。即ち

- 一、多孔性なる隔膜を垂直にして陽極を包む法……垂直隔膜法
- 二、多孔性の隔膜を水平に置いて陽極を包む法……水平隔膜法
- 三、隔膜を用ひずに兩極にて發生する瓦斯の攪拌力の及ぶ部分を緻密なる電氣の不導體で隔離し攪拌力の及ばぬ部分で液を連絡せしめ以て電流を通せしめる法……鐘形法

四、以上は何れも陰極に白金又は炭素を用ひて電解するものなるも、特に水銀を陰極として析離する金屬ナトリウム又は加里とアマルガムを造らしめ、此アマルガムを液以外に搬出して水と作用せしめ分解して苛性アルカリを造る法……水銀法

今や世界のアルカリ及び鹽素工業界に於ては日進月歩の趨勢に従つて大いに此操作簡便にして利益多き電氣曹達法を採用するに至り迂遠にして費用多きアムモニヤ曹達法及ルブラン曹達法の如きは遠からずしてアルカリ工業界より其

の影を没せんとする機運を呈するに至つた。我が國にても大正三年世界大戰亂の勃發する以前は假令電氣曹達法は多くは特許の秘密を有して居つたとはいへ僅かに存在する會社工場ですら殆どルブラン法又はアムモニヤ曹達法に依つて製造して居つたが大戦の起ると共に必要上續々として電氣曹達法に依る會社工場を生じ舊きものも亦概ね之に改むるに至つた。電氣曹達法の斯界に及ぼす功績も亦大なりと言はねばならぬ。併し電氣曹達法と雖多少缺點とする所がない譯ではない。今日斯業者の最も苦痛に感じて居る所は此法は餘りに發生する鹽素の量の過多なることである。即ち此法に於ける鹽素の量は常に生成せらるゝアルカリの量に等比して生成せらるゝのに現今に於ける世界の鹽素使用量は僅かにアルカリの量の三分の一に過ぎぬから何等か他に鹽素の用途を發見せぬ限りは此困難を除くことは出來ない。幸にして今日は未だアルカリの全需要額を産出するに至らぬと他にアムモニヤ曹達法なるものがあつて純度に於て殆ど電氣曹達に劣らぬ位の製品を造り且つ鹽素を少しも發生せぬので鹽素の處理法に尙大なる困難を感せず居るが、之がやがて電氣アルカリ工業界を席捲し得べくして實際に捲席することの出來ぬ所以である。

電氣アルカリ工業に於て苛性アルカリ及び鹽素を得らるゝ外副産物として亦水素瓦斯を得られる。此水素は泡出する際食鹽及び苛性アルカリを飛散せしめ其の損失を來すばかりでなく電氣導線をも腐蝕する憂がある故陰極室を閉ぢて其の水素瓦斯を集め之を燃料其の他に利用しやうと工夫した者もあるが、結果は未だ十分に成功はして居ない。而して電解に依つて得たアルカリ液は稀薄であるから成品とするには之を蒸發する必要がある。故に此法を行ふには第一に電氣の價格が低廉でなければならぬが次に必要な條件としては燃料の安價であらねばならぬことである。故に此工業を創始せんとするならば以上の二つの條件を基礎として工場地の選定をしなければならぬ。次には原料品であるが原料品は言ふ迄も無く及ぶだけ純粹なるものを選ぶべきで、通例不純物として石灰苦土及び硫酸等を含有するも石灰苦土は陰極の表面に堆積して電流傳度を妨げ且つ成品を不純ならしめるし硫酸は陽極から酸素を發生せしめて炭素極を損失せしむる上に水素イオンを造つて電流能率を低下せしめるから、最初少しの手數をかくるも之等は豫め除去して置くやうにしなければならぬ。

第二節 垂直隔膜法

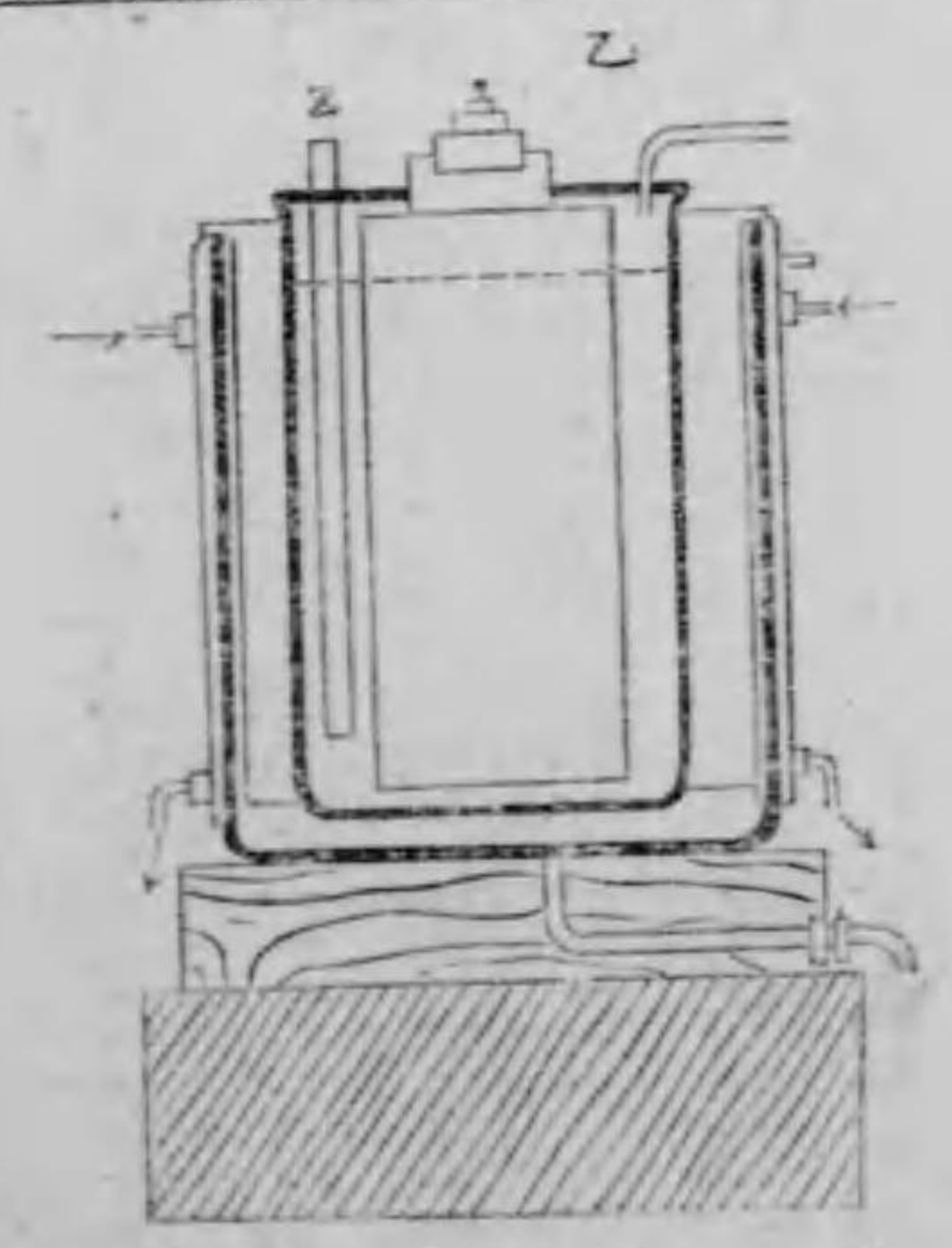
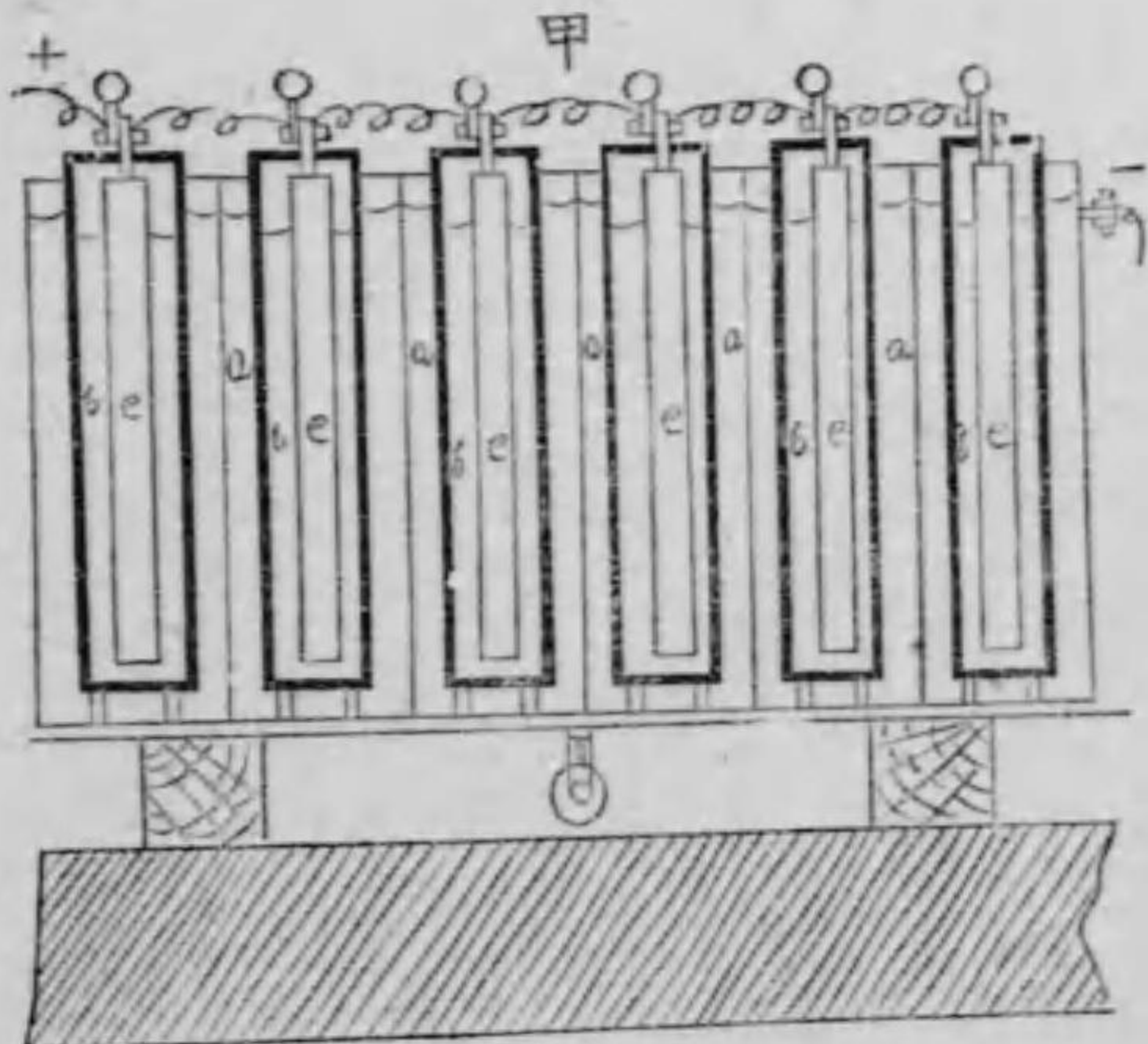
第一 グリンスハイム電解装置。

此法の創始せられたのは獨逸で工業上に應用して製造を開始したものはマツテス及ウエーバー合名會社であつたが其の後一層改良を施しグリンスハイムエレクトロン會社等は五千乃至六千馬力の電力を使用して製造を始め又有名なるバージシアニリンソーダ會社にても採用するに至つた。今日では同國のみにて此法に一萬三千餘馬力の電力を使用して居るといふことである。併し今日では遙かに多く米國に於て採用せられるやうになり隔膜に石綿を使用して製紙工場に於て廣く應用せられて居る。

一般に電解アルカリ工業に於て其の電流能率を良好ならしむるには濃厚な食鹽溶液を使用して稀薄なアルカリ溶液を得るを以て満足しなければならぬ。故に此稀薄液を蒸發乾固する爲めには多量の燃料を要するから隔膜法でアルカリを製造するに當つても電力の低廉なるべきことは勿論必要だが又石炭其の他の燃料が低廉であるべきことも重要なことである。

電流の強さは電解の變化に何等の影響をも來さぬものであるから電流を強くすれば電解装置を節約し得るが之が爲めに隔膜の抵抗を増加して高き電壓を要することになり強電流は却つて損失が多くなる。故に其の隔膜に對する電流密度は一乃至二アムペア位が適當である。又前述の如くに炭素極を使用した場合には發生した酸素は電極に作用して炭酸瓦斯を發生し引いて此鹽素で製造する漂白粉の品質を粗惡ならしめ、ウエルドン法にて造つた漂白粉より其の活鹽素の量が少くて三〇—三三%位なるが普通である。

圖はグリンスハイム、エレクトロン會社式の電解装置で槽は鐵で造られ長方形を成して自身が陰極となつて居る。長き部分の壁は二重になつて蒸氣を以て八五度—九〇度に熱することが出来る。槽中に多數の陽極を併列し其の陽極室はセメントを以て造つた枠にセメント製隔膜を張つたもので炭素又は磁鐵鑛製の陽極を入れてある。bはセメント製隔膜Cは陽極である。陽極室の天井はセメント又は磁鐵板で蓋はれ鹽素瓦斯取出口、鹽液注入口及び電氣傳導口の三つを備へ枠に固く取付けて瓦斯を他に洩らさざるやうにしてある。此陽極室の間には又なる鐵板があつて併列に接續せられ陰極となつて居る槽の下部に管の見え



八四
て居るは此所
より生じたア
ルカリ液を取
出す所である
此装置は稍舊
式に属して居
るもので電流
能率はよき方
ではないが最

も廣く用ひられて居る。一個の槽は凡そ四ボルトの電壓を要するものであるから斯くの如き槽を數多直列に接続して一の發電機と回路を造るものである。此装置を以て作業するには先づ陽極室には濃厚な食鹽液を入れ陰極室へは之より稍稀薄な液を入れて九〇度位迄加熱し然る後電流を通ずる。陰極室の食鹽は電解を續けて居ると漸次に濃度を増して來るから一定の濃度に達したら電解を止めて其の中の液を新しいものと取替へ再び電解する。故に一個の電解室

から見ると間斷法になるが實際には槽中の各室に順次に液を入れて電解し又順次に液を取替へて行くから發電機をして連續し運轉せしめ作業は絶え間なく行つて行くものである。又一個の電解室に就ても相當の工夫さへすれば連續的に仕事を爲し得るもので即ち食鹽液の注入口と流出口とを各別に設けて置いて一方から流出せしめつゝ一方から新液を注入して行けば單に兩口に電氣を絶縁する装置を設けた丈で其の目的を達することが出来る。陽極に於ける食鹽液の濃度は盛んにアルカリを解離して鹽素を發生して行く爲め暫時にして減じて行くから之も亦濃度を一定に保つ爲めに新しい食鹽液を補充しなければならぬ。前圖の乙圖に示めた如なる管は此食鹽を注入する口である。

此装置に依つて得らるゝアルカリ溶液は非常に稀薄な液で〇・七五ノルマル苛性曹達で言へば其の四〇瓦を一リットルの水に溶かしたものは濃度一ノルマルの苛性曹達液であるの苛性曹達と二―三ノルマルの食鹽水(一リットル中に食鹽の五八五瓦を含んで居るものは食鹽の一ノルマル溶液である)より成つて居る。故に五〇%の溶液となる迄蒸發すると溶解して居る食鹽は殆ど結晶して出て了ふものである。依つて之を掬ひ取り食鹽は再び電解に使用し母液は其の儘石鹼

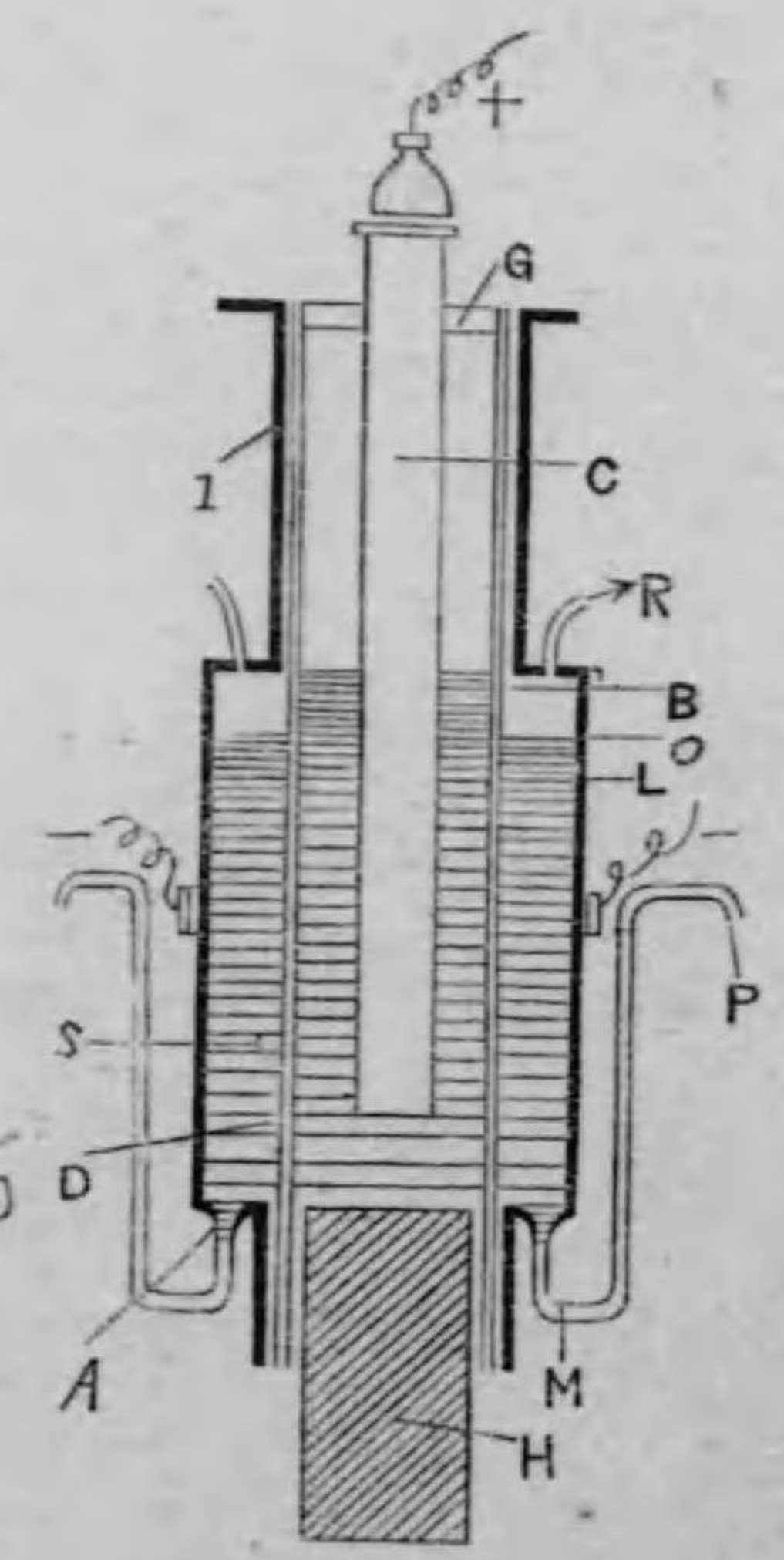
製造其の他に使用するか或は更に蒸發を續けて乾固し尙融解凝固せしめ以て市場に販賣する。斯くして得たるものはまだ不純物が多く純度は漸く八〇%に達するのみである。

第二タウソンセント氏電解装置。

先にハーグリーブ及びバード兩氏の考案になる電解装置を更にタウソンセント氏が改良したもので、此装置の特徴ともいふべきは陰極に於て生じた生成物をし用ひ電解を受けしむることなきやうに其の生成物の生ずるや否や直ちに電解力の達せざる範圍に迄遠ざけ以て其の得率を大ならしめんとしたことで、此目的より化學的には不活質で物理的には混合し得ない石油の如き物質を以て生成物を包むやうになつて居る。

次圖に示めせるは同氏の考案になる装置で陽極室はGなる蓋及びDなる二枚の直立せる隔膜並にHなる電氣の不導體で圍まれ、Cなる陽極は其の蓋Gを貫いて居り蓋の上の部分になる所は發電装置に接続する特別なる形となつて居る。sbは隔膜でDなる鐵板陰極に密接して居り此陰極に無數の小孔があつてIなる鐵箱で壓せられて位置を保つて居るものである。陽極室には濃厚な食鹽液で充

たし陰極室は石油を以て充たして置く、食鹽液と石油とは比重に大差があるから譬ひ兩液の水平面が同一であつても常に壓力は陽極から陰極に向つて施されるから食鹽液は隔膜を通じて陰極室に流れ入り、電流を通ずると陰極室に集つた食



第十圖

鹽液は電解を受けて苛性曹達になるのである。其の反應の速度は通過する電流に相當するから電流が強いと其の液のアルカリ含量も亦増加して來る。食鹽液が陽極室から陰極室に流れるとき隔膜を通過すると共に滴狀になつて陰極室に出で、直ちに電解を受けて苛性曹達を生じそれが石油中に混入して比重の差に依つて直ちに器底に沈みAなる漏斗狀の所に集つてPなる管によつて槽外に流れ出るのである。故に陽極室に注入する液量を隔膜を通過する液量とを加減すれば液の水平面は常に一定の位置に保たれ其の液量及び電流の強さの加減に依つて種々の濃度のア

ルカリ液を造ることが出来るのである。通常注入する食鹽液は一定の速度を保つて注入するやうにし生成品に其の一リットル中一五〇瓦の苛性曹達と二一三瓦の食鹽を含有して居る位とし電壓は五ボルト位と爲して居る。

此法に於ては陽極で酸素を発生しないから従つて電極を侵されることがなく無論炭酸瓦斯の生ずるやうなことがない。故に電極の損失頗る少くて電流能率が割合によい。之れに用ひる隔膜は米人ベীগランドなる人の發明にかゝるもので石綿の粉及び酸化鐵の粉等をコロイド状の水酸化鐵と共に鍊つて之を石綿の布に塗り付け乾燥し兩三回程かくして出来上つたものを用ひるので、鹽素に對してもアルカリに對しても犯されることがなく且つ其の膜は可なりの強さを持つたものである。

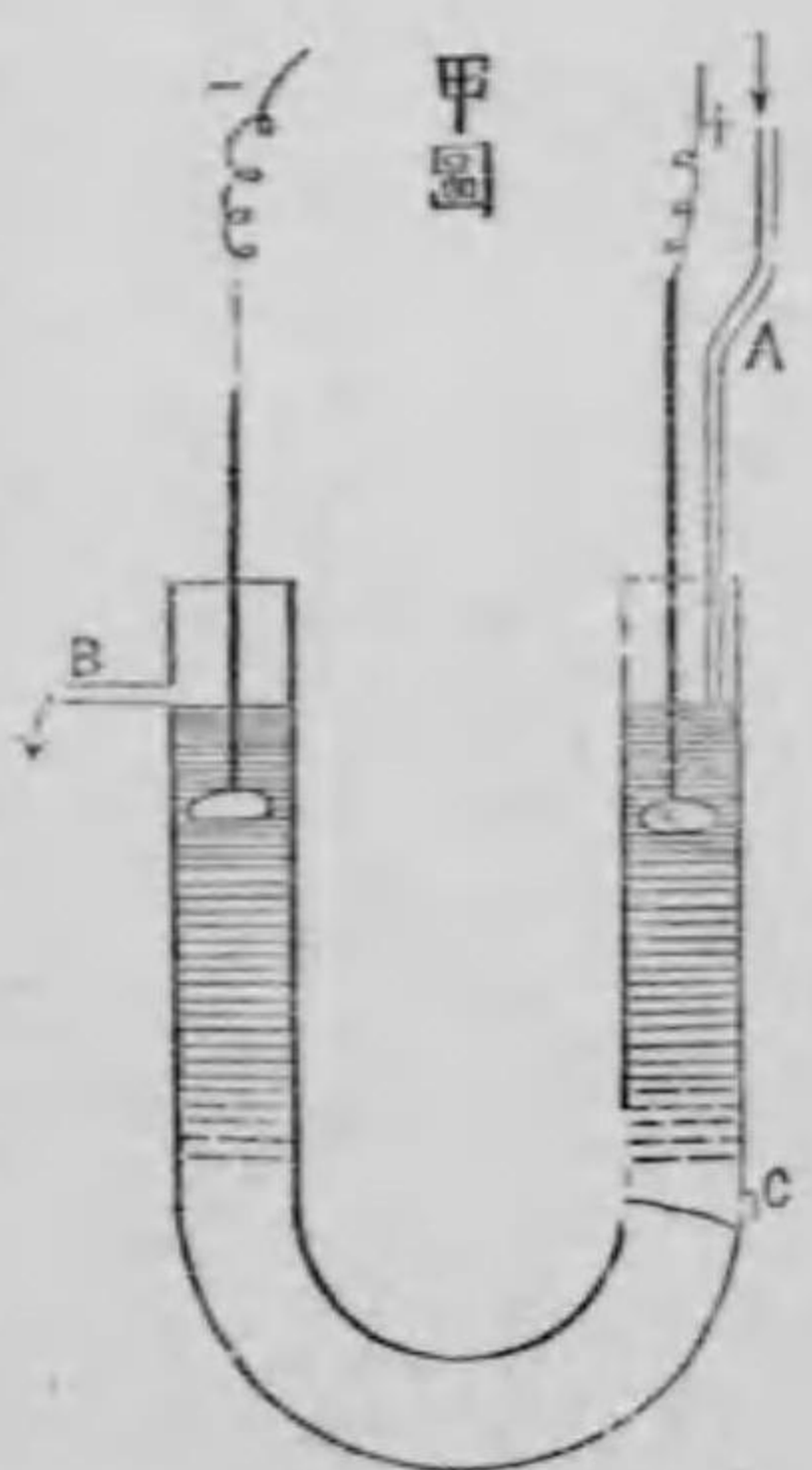
水平隔膜法は種々の不便があつて現今餘り用ひられて居らぬが、其の代表とも言ふべきピリツター・シーメンズ式装置に於ては鐵板の容量を陰極とし容器の底面に對して水平の位置に波状又は板狀の陽極を置き、陽極と陰極との間に石綿又は石綿の布に硫酸バリウムを塗つて造つた隔膜を置いて大體陽極を包むやうにし陽極室に濃厚な食鹽液を入れ、液は上より下に流れて膜を通して陰極に出で電

解されるやうになつて居るものである。

尙右の外隔膜電解法にはマクドナルド氏の装置、ハーグレイブ及バード氏装置、カーミカエル・ル・ソイル氏の装置等あるも原理に於ては何れも大同小異であり且つ以上説明した所のものに比し格別優つた所もないから本節には其の説明を省略する。

第三節 鐘形法 (無隔膜法)

此法の原理に就て少しく述べれば電解に由つて生じたアルカリが陽極に吸引せられ行く速さには液の濃度に依つて一定の速度があつて、自然に放置すると陰

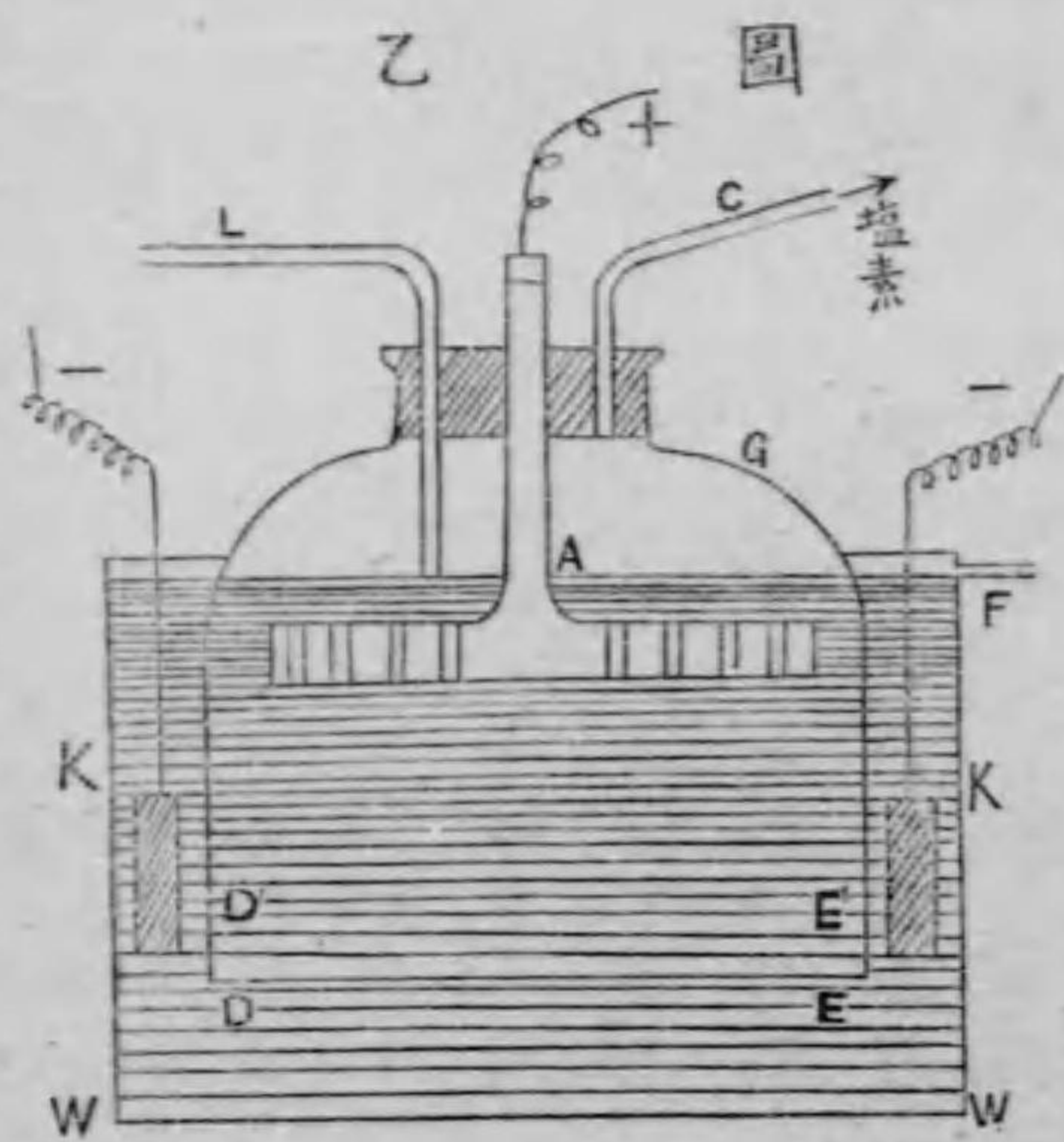


第十圖

極に發生する水素の攪拌作用でアルカリが陽極の方に驅逐せられ次で陽極に吸引されて電氣的に中和し酸素を発生せしめることになるのである。之を防ぐために隔膜法では隔膜を用ひてあつたが、隔膜を使用せずともアルカリ液をして陽極に接

近さへせしめねば再び電解を受けて酸素を發生するやうなことはない譯である。それで今甲圖の如きU字管をとつて之に鹽化アルカリ溶液を入れ其兩肢管に電極を挿入して電解して見るに陰極で發生した水素瓦斯は其の攪拌力に到底陽極附近に及ぶことが出來ない。然も陰極附近に於てはアルカリの生ずる量に比して食鹽の失はるゝ量が少いから其の濃度は結局幾分か濃厚となつて攪拌作用の爲め肢管の底部迄アルカリが混在するに至り其の結果底部に於てアルカリ性液と中性液とが相接して居る限界が明かに層をなして生ずるのを見られる。又陰極で發生した鹽素は一部溶液中に溶解して液に飽和するに至りそれが或程度迄の液量を占むるから下部中性液との間に之亦明かな限界層を造つて來る。此場合に於て丁度アルカリ溶液と鹽素溶液との中間に中性液が存在して兩液の混合を妨げて居るかのやうに見え又實際に於て然るのである。故にアルカリの水酸化イオンにして陽極に引付けられる力さへなかつたら終始此状態を持続して兩液の混淆することなきも、水酸化イオンは其の量の増すに従つて陽極に引かるる力が大となるからアルカリ液が漸次に中性液を侵略して鹽素溶液に接近して來る。若し此の時Aなる管よりアルカリ液の進行し來る速度と同じ速度で新液を

注入しアルカリ液をB管より流出せしむればアルカリ液と中性液との境界は殆ど一定の所に止つて絶対に鹽素溶液と混淆するやうなことがない。即ち此方法に於てはアルカリの進行と反對の方向から食鹽液を其の進行速度と同一の速度で流し永久の中性液層を造つて此中性液をして恰も隔膜の如き作用を爲さしめるもので鐘形法一名重力法ともいつて居る。



第三節 鐘形法

工業上に應用せらるゝ鐘形法の大體の裝置は乙圖に示めすやうなもので、電氣の不導材料を以て造つた扁平な容器Wの中に同一の材料で造つた鐘形の器Gを吊したもので、鐘形内に液面に近く扁平なる陽極Aがあつて炭素より成り板面に數多の細孔を有して居る。此孔は發生した鹽素瓦斯の發散を容易ならしむる爲めである。鐘の下端に近く其の外部に鐘を圍繞して陰極を取付けてある。故に陰陽兩極間は其の距離は割合に近く然も其の斷面

が大であるから液體の抵抗を小ならしめることが出来る。Dは鹽素の出口でLより食鹽液を注入しFよりアルカリ液を流出せしめるのであるがDEとD'Fとの間は恰も中性液が存在して居る所となるのである。

中性層の退却速度即ちアルカリ液の進行速度は電壓差の大小及び水酸化イオンの擴散する絶対速度に依つて定まるもので、一センチ米毎に一ボルトの壓差があるとき水酸化イオンの擴散する速度が攝氏十八度の溫度に於て一時間六四八センチ米である。然るに鐘形法の場合に於ては其の電壓差僅に一センチ米に付き〇・二ボルトに過ぎないから其の電流は水酸化イオンのみに依つて輸送さるゝものとするも其の速度は僅かに一時間一二九センチ米に及ぶだけである。

陽極に於て發生する鹽素は其の周圍の液中に溶解飽和すべきが其の溶解度は鹽化物の標準液一リットル中僅かに〇・〇六瓦等量だけである。故に濃厚な液では尙更其の量が減少し而して此鹽素は擴散してアルカリ液の方に向ひ進み其の爲めアルカリ液の進行が幾分遅れるも、電解の進行と共に益々進行して限界層が愈陽極に近づいて來ると、此附近に於ける鹽素の溶解せる濃度も非常に大となるから勢ひ其の速度が減少して來るも、若し層が陽極に頗る接近するに至れば其の

状態は隔膜のない通常の電解と同一になつて了ふものである。故に之を避けるには陽極室に食鹽液を新に注入して限界層の退却を餘儀なくしかくて限界層の移動を防止するやうにしなければならぬ。

以上は主として白金電極を用ひた場合のことであるが、炭素極を用ひた場合には稍趣を異にした點もある。即ち炭素極に於ては多くの氣孔中に於て電解が起るから幾分鹽酸を生ずる、故にアルカリ液の進行は先づ此鹽酸と遊離溶解せる鹽素の爲めに阻止せられ速度が愈々緩かとなり従つて限界層を一定の位置に止めて置くため注入する食鹽液の量を少くしなければならぬし電流能率も悪い。然れども此損失は炭素極に於ける陽壓が低くてよいかから其の點に於て補はれ電力としては白金極も炭素極も同一生産量に對しては殆ど異なる所がなく寧ろ炭素極は價格の廉なるだけ利得が多い位である。

次に此方法に於ては電流の強度と注入する液量とアルカリの濃度との間には一定不變の關係があるもので今一例を述べて見れば電流の強さを一〇〇アムペア其の能率を八七%鐘の面積を二分の一平方メートルとする時は其の所謂のアリカリ液の濃度は九%となるといふ。此方法に於て食鹽液の注入は最も注意を

要すべき重要事項である。

鐘形法では液の抵抗を減するが爲めに液の温度を高めることが出来ない。之れ温度が上昇すれば水酸化イオンの擴散する速度を増大せしむるばかりでなく鹽素の擴散力をも増加し其の電流能率を害することが非常に多くなるからで、通常常温で行つて居る。

此鐘形法に依つて作業する場合の方法に就て學者の研究したものを次に紹介して置けば、ホイゼルマン氏の報告に依れば流出液中のアルカリの濃度を一〇—一五%たらしむるには電流能率を八五—九〇%にして其の電圧を四—五ボルトとしなければならぬといつて居る、又ジ、アドルフ氏の報告に依ると

鐘の面積に對する電流密度

一・五アムペア

鐘の下端と陽極との距離

七〇センチ米

使用せし鹽化加里液の濃度

二七五%

電壓

四ボルト

流出液中のアルカリ量

二ノルマル

流出液中の鹽化加里量

一七五%

電流作業能率

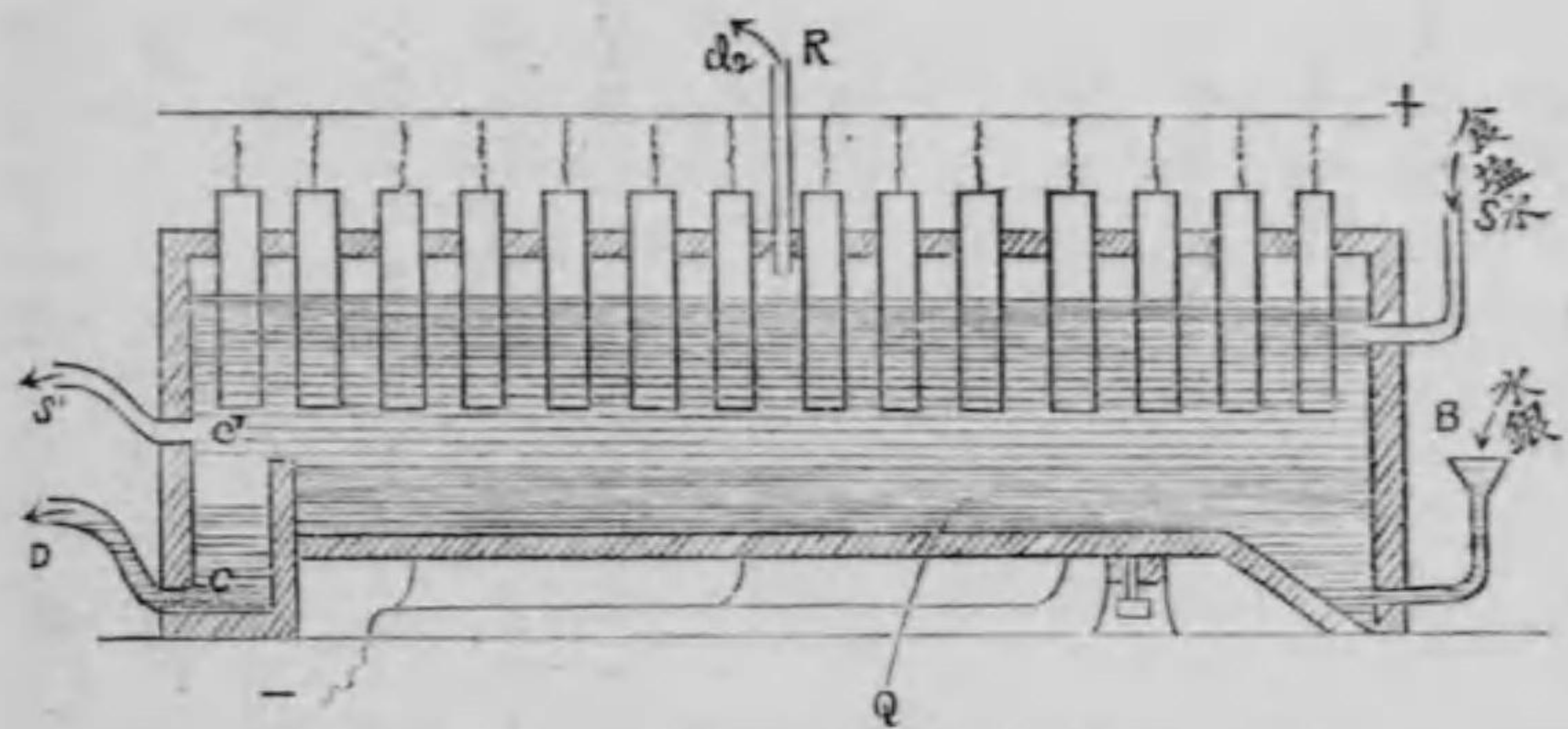
八二・一%

鐘形法と隔膜法とを比較して見ると生成したアルカリ液は共に不純であるけれども前者は後者よりも電流能率は良好で併も其のアルカリの濃度が大である。従つて其の蒸發に要する燃料に於て幾分節約することが出来る、亦電解電圧が殆ど同一であつて其の温度低いから陽極の損傷も少なく爲めに製産費は低廉である。唯缺點とする所は陽極液の注入方法の複雑なことである。』

第四節 水銀法

前節迄に説明したものは何れも陰極には鐵板か容器其ものを用ひたのであつたが此の法では水銀を陰極として、電流に依つて析離した金屬ナトリウムをして直ちに水銀とアマルガムを造らしめ、此のアマルガムを流出せしめて之を水に作用せしめアマルガム中のナトリウムをして水と共に苛性曹達を造らしめ後に水銀を残す方法で、此水銀は再び槽中に運ばれて使用せられ恰もナトリウムを運搬するの役目を爲して居る。ナトリウムは溶液中の水とは作用することなしに、中和してイオン形を失ふや否や水銀とアマルガムを造り槽外に運び出されて他の

清澄な水と作用して苛性アルカリを造るのであるから此法に依つて得たアルカリ液は不純物を含むことなく純粹の成品を得ることが出来る。又中途に於て副變化を生ずることがないから恰も重金属の鹽化物を電解した時の如き反應を生じて電流能率は頗るよい。此法に於ては陽陰二極を隔膜の如きもので隔てる必要もなければ又操作中液が混淆しても差支ないから其の装置を造る場合には之等は殆ど念頭に置く必要なく唯々液體の抵抗を減するやうにのみ工夫すべきである。液は成る可く濃厚なるものがよく電流密度は一〇アムペアであるとき損失となる能率は僅かに二―三%位のものである。ナトリウムアマルガムが幾何位になつた時外に流出せしむべきかといふに、此アマルガムは水銀より比重が軽いから常に水銀の表面に浮び出て或程度に達すれば外皮の如き形



第九十圖

となつて水銀を包み其の作用を妨害するから、實際作業の場合には約〇・二%位のアルカリを含むに至れば之を室外に流出せしめるのである。殊に電流が大である場合には表面の水銀の交替を繁くしなければならぬ。工業上は通常八―五アムペアの電流密度を用ひアマルガム中のアルカリの量を〇・二%以下に止めて置く温度の高き時に於て特に然りである。アマルガムの槽内に堆積したりや否やは鹽素と共に發生し來る水素の量に依つて知ることを得べく作業状態の最もよい時に於ては鹽素瓦斯中に約二%の水素を含むのみなるもアマルガムの蓄積された量が多くなると水素の量も亦それにつれて多くなるものである。温度は電流の大なる時に昇る事も大であるから斯かる時には人工で温度の冷却を圖つて適度に止め置かなければならぬ。但し水素は原料中に鐵石灰・マグネシヤ等の不純物等が存在する時は之等の爲めに發生することもあるから水素の量を以て檢定せんとするには先づ之等の有無を檢し務めて原料中より除去するを要する。炭素極を使用した時に陽極に起る變化に多少異なる所あるは前に述べた所と同一で従つて其の得らるゝ瓦斯も亦水素や酸素・炭酸瓦斯等の混淆したもので其の量は五%にも達するものである。

となつて水銀を包み其の作用を妨害するから、實際作業の場合には約〇・二%位のアルカリを含むに至れば之を室外に流出せしめるのである。殊に電流が大である場合には表面の水銀の交替を繁くしなければならぬ。工業上は通常八―五アムペアの電流密度を用ひアマルガム中のアルカリの量を〇・二%以下に止めて置く温度の高き時に於て特に然りである。アマルガムの槽内に堆積したりや否やは鹽素と共に發生し來る水素の量に依つて知ることを得べく作業状態の最もよい時に於ては鹽素瓦斯中に約二%の水素を含むのみなるもアマルガムの蓄積された量が多くなると水素の量も亦それにつれて多くなるものである。温度は電流の大なる時に昇る事も大であるから斯かる時には人工で温度の冷却を圖つて適度に止め置かなければならぬ。但し水素は原料中に鐵石灰・マグネシヤ等の不純物等が存在する時は之等の爲めに發生することもあるから水素の量を以て檢定せんとするには先づ之等の有無を檢し務めて原料中より除去するを要する。炭素極を使用した時に陽極に起る變化に多少異なる所あるは前に述べた所と同一で従つて其の得らるゝ瓦斯も亦水素や酸素・炭酸瓦斯等の混淆したもので其の量は五%にも達するものである。

槽中から取出したアマルガムは他の清澄水で處理して苛性アルカリを得ると共に水銀を回収するが此反應は極めて緩慢なものであるから實際には或方法に依つて其の速度を早めなければならぬ。今日電解水銀法に種々の異つた種類の在るは此の分解速度を速める方法と回収した水銀を電解室に送還する方法に於て相異つて居るのみと言つてよい位である。

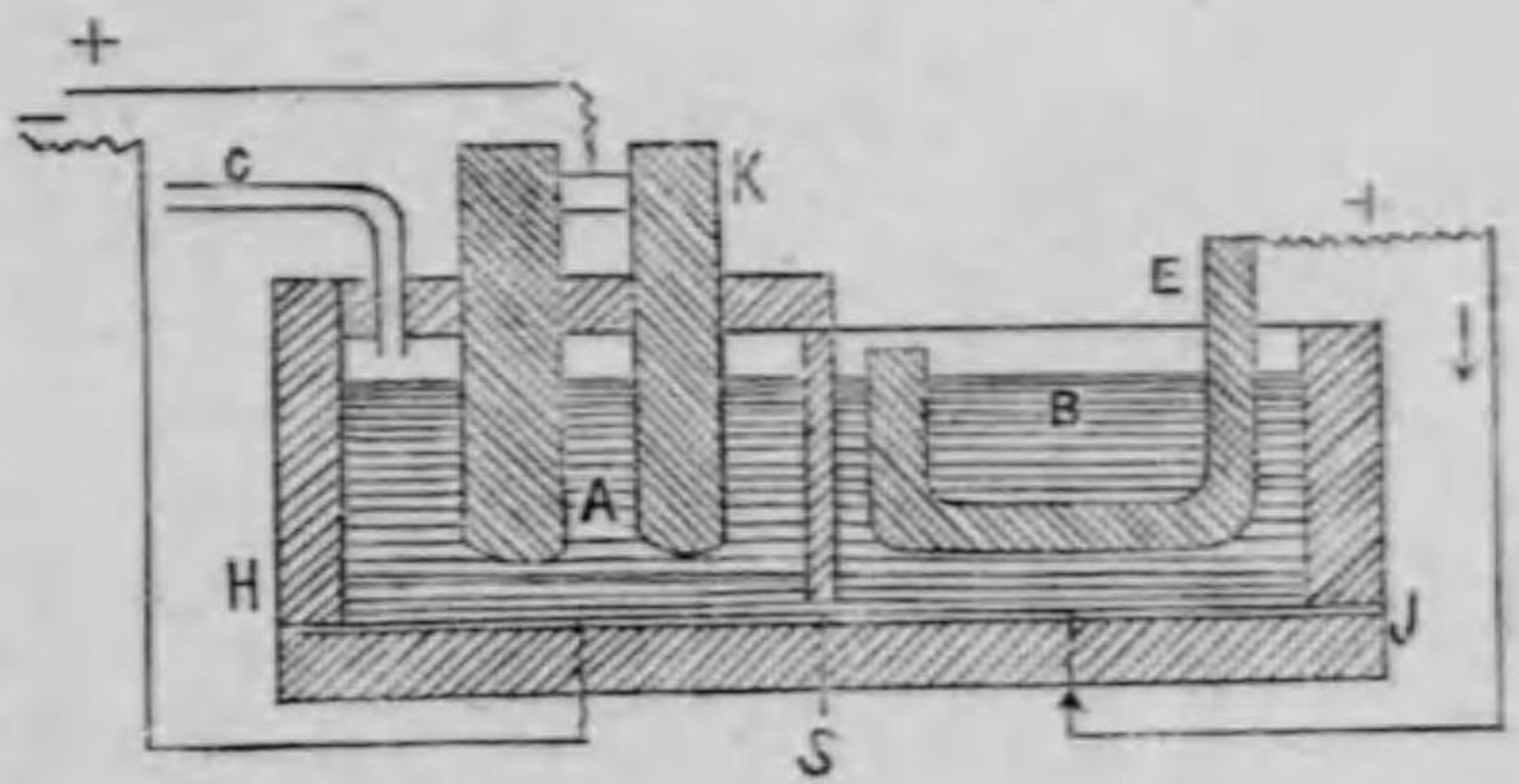
第一、ソルベール式電解装置

圖に示めたものはソルベール式の電解装置で電解とアマルガムの分解を別々の室で行ふやうになつて居る。此槽は石版石又は鐵板で造られたもので鐵板で造つた時には内側にセメントを塗つて鹽素の作用を防ぐやうにして置く、Qにて示めされた層は水銀で底部より電流を通じられて居る。Cは器底に水銀を殘留せしめて置く所、Dは其の流出口、Bは其の注入口で電解液はSより注入してSより流出せしめるのである。槽の蓋は電氣の不導體で造られた無數の孔を有して炭素陽極は此蓋を通じて外に表はれ總て一の導線に連絡して居る。中央に在るRなる口は鹽素瓦斯の放出口で之より貯藏室其の他へ連絡するのである。水銀と電解液の流れる方向の同一なのはアマルガムの流出を助ける爲めで電壓は通

常五ボルトを用ひて居る。此法の便利な點は電解と分解とを別器で行ふから其の反應が理論的に進行することであるが、水銀の如き重量の大なるものを各所に運搬しなければならぬから其の爲め多くの動力を費し經濟上に不利益な點もある。故に此の缺點を避けるため種々の方法が考案せられ一槽中でアマルガムの分解まで成すやう試みられたものが頗る多い。然し前述の如くアマルガムの分解は同生成に比して頗る遅いがため未だ此困難に打勝つて十分成功したものの案出されるまでには至つて居ないのである。次に述べるケルネル氏の装置の如きも此速度を一樣ならしめんとして研究案出されたものの一である。

第二、ケルネル式電解装置

此装置は同一槽内に於てアマルガムを化學的に分解せしめて苛性アルカリを造る方法で鐵とアマルガムとをアルカリ液中で連絡を保たしめて一種の電池を造らしめて以て分解するのである。圖に示めしたるはケルネル式の電解器で大體圖に見る如く槽は二室より成つてA室は鹽液の電解室、B室はアマルガムの分解室になつて居る。Hの細隙より流れ入る水銀はA室でアマルガムを造りSなる細溝を通つてB室に流入し此所で化學的作用を受けて分解しアルカリを生ずる



と共に水銀は回収せられてJの細隙より室外に流れ出で再びHに供給せられるのである。發電機の兩極からは電解室Aの炭素と水銀に連絡せられ此所の水銀は全く陰極の作用を成して居る。Bなる分解室にあるU字形の物は鐵板で造られ其の一端から連ねられた針金は發電機に關係なく底部より分解室内の水銀に連絡して居る。之れはアマルガムとアルカリ液と鐵板との間の連鎖を成して居るもので此所に一の電池作用が起り發生した電流は鐵板より導線を経てアマルガムに流れ以てアマルガムを分解せしめるのである。故に此装置の電壓は全くソルベー式に同じで高いものである。

以上述べた物の外カストネル式電解装置、ローダン式電解装置及び我が國の吉川式電解装置等があり又カストネル式とケルネル式とを連続したカストネルケルネル式電解装置等あつて夫々に特徴を有つて居るも紙數の都合上本書には遺憾ながら省くことにする。

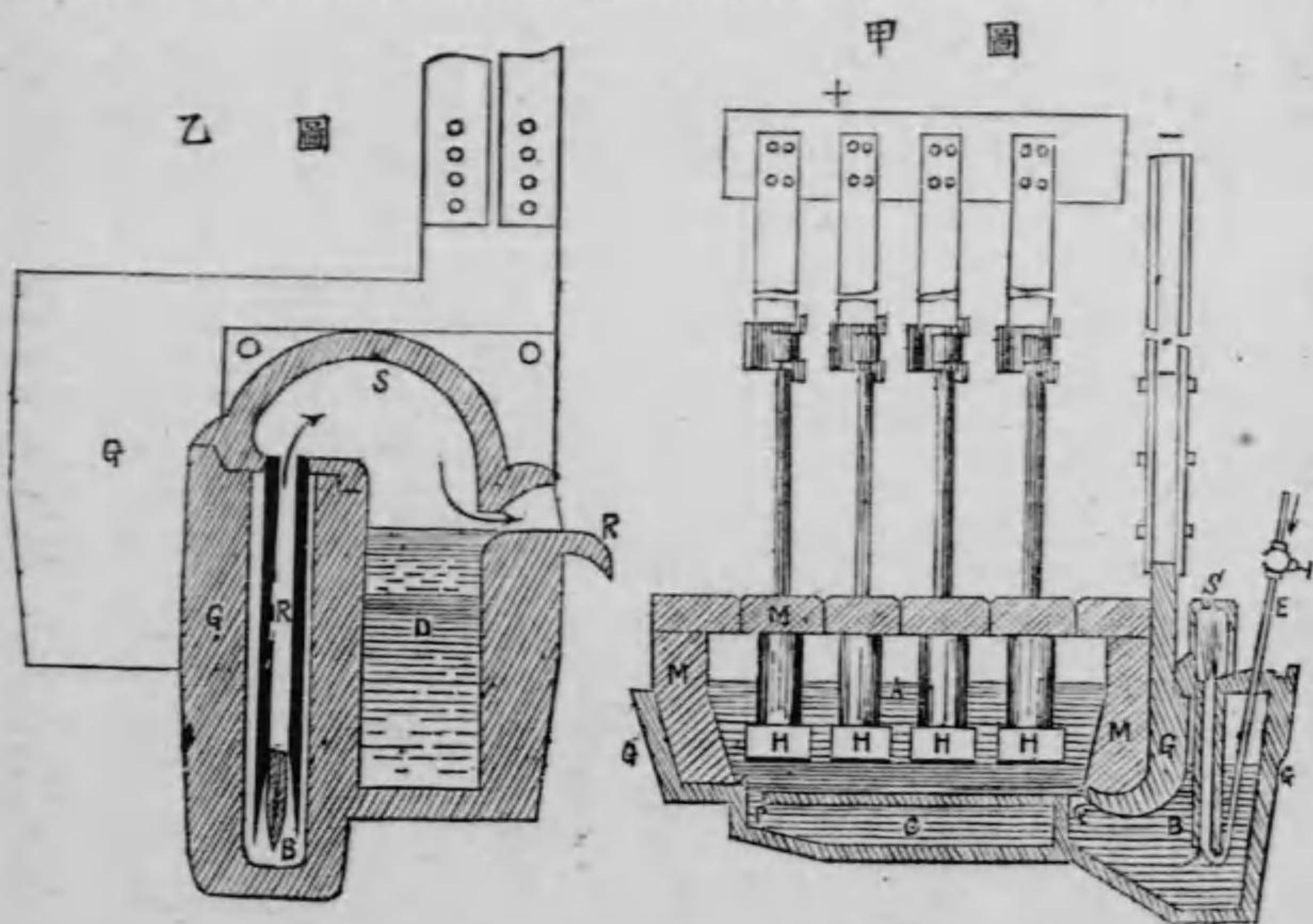
前にも述べた如く電解に依つて得らるゝ苛性アルカリ中水銀法に依つて得らるゝものの外は何れも其の成品中に食鹽を含有して居るから純粹の苛性アルカリを得るためには此の食鹽を除去しなければならぬ。それには先づ電解にて得たアルカリ液を真空釜に入れて蒸發を行ふと苛性アルカリの濃度が増して來るに従つて食鹽は其の溶液に溶け難くなるから釜底に結晶して生じて來る。故に之を掬ひ取つて最早生ぜざるに至れば不純物となつて居る食鹽が無くなつたのだから此液を更に鐵鍋に移して蒸發を續け苛性曹達を結晶せしむるか又は泥狀にして之を型に注入して棒狀に固まらしめるのである。

次に以上述べた種々の装置に依つて電解した時の結果を表に依つて示めして見ると、

名 稱	一噸の苛性曹達を造るに要する電力 キロワット	電壓 ボルト	陽極に生ずる鹽素 中の炭酸瓦斯 %	電流 密度(一平方ミリのみに付) アンペア	電流能率 %	陰極に於ける 苛性曹達の濃度 %
クリンスハイム	三三〇〇	三・八	一〇%	二〇〇	八〇%	五〇
タウンセント	三三〇〇	四・六	二	二二〇	九五	一一二〇〇
ピリターシーメンズ	二五〇〇	三・五	一	四〇〇	九五	一一二〇〇
鐘形法(重力法)	三〇〇〇	三・五	二	二〇〇	八九	一一五〇〇
水 銀 法	三五〇〇	四・五	/	一五〇〇乃至 二〇〇〇	九五	八〇

第五節 鹽化アルカリの熔融電解

第五節 鹽化アルカリの熔融電解



第 十 二 圖

鹽化アルカリを熔融して電解し鹽素瓦斯及び苛性アルカリを製造する原理を説明すると、熔融せる食鹽を炭素極と熔融せる鉛極とを以て電解し折離したナトリウムをして鉛と合金を造らしめ此合金を電解室外に取出し殆ど白赤熱位に加熱して置いて之に水蒸氣を通ずると合金は分解して苛性曹達と熔融状態の鉛とになるから苛性曹達を分離して鉛を再び電解室に返すのである。加熱の有無と水銀と鉛との差あるも大體の操作に於て水銀法の電解に似たもの

である。而して熔融した鉛には四%迄ナトリウムを含有せしめ得るものである。之に用ひる装置は甲圖に示めすやうなもので鑄鐵製の高さ五呎幅二呎深さ一呎位の槽より成り側面の鉛の上部になる所はマグネシヤ煉瓦を以て造られて居る。Gは鑄鐵製の槽Mはマグネシヤ煉瓦の部分を示めし、槽の底は鑄鐵の二重底になつて居り其の上底の一部にPなる孔があつて二底間のC室と上底とを連絡して居る。此C室には熔融せる鉛があつて上底上の鉛が合金となつて取出された後を此室より補ふのである。A室は殆どマグネシヤ煉瓦で包まれ蓋を貫いて炭素極Hが吊されて其の周圍に融解せる食鹽を入れて電解質とする。Pと反対の側に上底と側壁との間にQなる孔があつてB室に通ずるやうになつて居り、R室は合金を分解すると共に熔融せる鉛及び合金の循環を促す室である。其のRなる管はEなる管に由つて過熱蒸氣を送つて此R内に吹き込み其の力によつて合金を吸込んで之をSに吹付けるのである。此部分の擴大した側断面圖は乙圖でSに吹付けられた合金は水蒸氣のため分解されて苛性アルカリと鉛とになりD室に集つて比重の差に由つて鉛は下部にアルカリは上部に浮び出る。而して分解室で生じた水素は燃燒しつゝFから空氣中に出て了ふ。D室の上部に集る

苛性曹達は又Fから漸次に流れ出るもので其の過熱蒸氣は凡そ四―五氣壓の壓力がなければならぬ。電解室Aで発生した鹽素は別に設けられた共同吸氣管に吸ひ込まれて槽外に運び出される。此装置に於ては鹽素が吸氣管に依つて吸收せられ内部の氣壓が減少して居るためマグネシヤ煉瓦の接合點等から空氣が侵入するので発生した鹽素瓦斯は甚だ稀薄なものである。故に此瓦斯を直接晒粉の製造等に使用するには特別の装置をしなければならぬ。

米人アツケル氏の工場では右の如き電解器を五四個備へ其の中四〇―四五個を常に使用し殘餘は修繕其の他に休めて居つたが電力は三〇〇馬力を用ひて其の電壓を六一七ボルトとし電流密度は一平方尺二七五〇アムペアとした。此時の溫度は八五〇度に昇せて食鹽の熔融點より凡七五度高くし其の作業能率は電流が九三%電力が五四%であつた。此結果から見ると電力の凡四六%は熱力に變つた譯で其の熱力の約六分の一は熔融に利用され他は損失となるものである。此法に於ては重量の大なる鉛を循環せしむる爲め高壓の蒸氣を用ひるから一見甚だ不經濟のやうだけれども得られる苛性曹達は非常に濃厚であるから其の蒸發に燃料を要することが少く結局燃料の點では損益ないのである。

食鹽は成る可く乾燥したものを用ひ吸氣機の運轉を盛んにして空氣の混入を多からしめると結果がよいといふことである。

第三章 電解に依る沃度及臭素化

化合物の製造

第一節 ヨードフォルムの製造

ヨードフォルムを化學的に製造するにはアルコール又はアセトンの水溶液に曹達を加へ六〇―七〇度に熱して沃度を作用せしむると生ずるものである。然し之は迂遠な方法で電解に依つて沃度を造り其の周圍にアルコール又はアセトンを置いて直ちに作用せしめ、以てヨードフォルムを造ることは最新の方法である。故に現今では主として此方法に由つて製造されて居るが之を行ふには先づ五―六盞の炭酸曹達と一〇―一六盞の沃度加里とを水に溶解し、之に一〇―二〇リットルの九〇%酒精を加へて更に水に稀釋して一〇〇リットルにして之を六〇―七〇度の溫度で電解するのである。然る時は其所に種々なる反應が起つて結局ヨードフォルムを生ずるが、此反應を起さしめる爲めに炭酸曹達を必要とす

る理屈は、電解作用に依つて起る沃度酸の發生を防ぐが爲めである。

電流密度は一、二アムペアとし陽極に白金を用ひ陰極に鉛を用ひると殆ど理論的に電解することが出来る。電解當量が一アムペア時に就き一四三瓦で電流能率は約九〇%であるが損失のある原因は陰極に起る還元作用と沃度酸の生成するためであるから硫酸紙で陰極を包んで還元作用を防いでやれば此缺點を幾分少くすることが出来る。其の電壓は二・二五ボルトで生じたヨードフォルムは器底に結晶して出て来るから之を順次に掬ひ取つて、アルコール沃度加里及び炭酸曹達を加へて行けば連續して仕事を續けて行くことが出来る。

アルコールの代りにアセトンを使用した時には少量づゝ度々加へなければならぬ。其の理はアセトンの沸騰點は五八度であるのに槽の温度は六〇度であるから一時に多くを加へればアセトンを損失することが益々多くなるからである。併しアセトンはアルコールに比して反應が理論的でなく其の上製品が不純であるから一般に工業的に製造するにはアルコールを原料として用ひて居る。

第二節 臭素の電解製造

臭素の製造には通常沃度製造の際に於ける母液を用ひて居るが、之は臭素は海草其の他に於て多く沃度に隨伴して存在するからで、獨逸などではカーナライトなる岩鹽から鹽化加里を製造した後の母液から採集して居る。此母液は次の如き成分から成立つて居るといふ。

鹽化苦土	三〇—三二%	硫酸苦土	二—三%
臭化物	〇・二—〇・三%	食鹽并鹽化加里	少量

右の表にも見る如く臭素の含有量は極めて少量なものであるから之から臭素を採集するには通常の方法では中々容易なことではなく、先づ鹽素瓦斯を其の中に吹込んで臭素を遊離せしめ以て之を採集するのであるが、元來臭素は鹽素より溶液中に於ける電位が低いものであるから若し此の溶液に電流を通じて電解すると、第一に臭素が電荷を失つて陽極から發生して来るから適當の時機を見て電解を中止し其の液を分別蒸溜すると分離した臭素のみを得ることが出来るのである。臭素の電解製造は此原理を應用したもので、母液を八〇度に加熱して隔膜のある電解槽の陽極室に導いて循環せしめ電解を受けしめるので、大部分の臭素を失つた液は之を別器に移して分別蒸溜をなして残りの臭素を除き、更に微量の臭

素を含んで釜中に残つた熱き液を陰極室に入れて電解し全部の臭素を聚め取るのである。陰極室には水酸化苦土が沈積すべき理であるも水酸化苦土は濃厚な鹽化苦土の溶液には溶解するからさまで妨害にはならぬも電解の時間が長いとそれでも可なりの沈澱物が生ずるから長時間電解する時には時々鹽酸で陰極を洗ひ落さなければならぬ。

第三節 臭素鹽の電解製造

臭素鹽の製造を工業的に行つて居る所は少いが酸化剤としたり他の臭素化合物を造る材料にしたりするので小規模に製造が行はれて居る。其の製造法は臭化アルカリ溶液の可なり濃厚なものに重クロム酸を加へ弱酸性として電解するので陽極は光澤附した白金板か又は熔融せしめた磁鐵鏝を用ひるのである。元來臭素酸鹽は溶解し難いものであるから氣孔の多い炭素の如き極を使用すると其の氣孔内に結晶して管に臭素鹽を損するばかりでなく極をも破壊する虞がある。故にかゝる極は用ひてはならない。但し炭素極と雖陰極に用ひることは差支ない。電流密度は陽極に於て四—一五アムペア位とするがよい。

第四章 電氣分析法

第一節 總論

電氣分析法の主要なる目的は電流の作用に由つて金屬を定量せんとするに在つて、陽極には豫め秤量せられて居る金屬を用ひ之に陰極に於ける不純なる金屬より所求の金屬のみを元素又は化合物の形で固着的状態に沈澱せしめ、以て目方の増加を秤量して原金屬中に於ける所求金屬の量を求むる方法である。然し電解に由つて金屬を其溶液中から分離析出せしめることは比較的困難なことで、之を成功せんとするには必ず次の如き條件を具備するものでなければならぬ。即ち水素を電解的に發生せしめるに要する電位よりも金屬を電解的に析離せしむるに要する電位は小であるか或は同價でなければならぬといふことである。

而して電氣分析に於て酸性溶液から析出せしめ得るものは其の水素及び金屬イオンの濃度が同一である場合に於ては水素よりも遙かに陰性に富んだ金屬であつて、銀、水銀、銅及び蒼鉛等が之に屬して居る。尙電位の順序からいふて水素より陽性である金屬でも若し酸性微弱であるか又は水素の此金屬に對する過剩電

壓が非常に大きいか或は此兩者である場合には其金屬を定量的に析離せしめ得るものである。

一般に電氣分析に於ては溶液中に復極物の存在することを避けねばならぬ。中でも硝酸の存在することは頗る好ましからぬことで硝酸は陰極に於て還元されて亞硝酸又はアムモニヤとなるから水素の放電は容易ならしむるも金屬の放電を困難ならしめ或物に於ては全く電解を不可能ならしめる場合さへあるのである。又鹽化物を含有する液の電解は可成避けたがよい。之は陽極に於て鹽素を發生して室内の空氣を悪くし且つ器物を傷める恐があるからである。然もアルカリ性液の電解に於ては發生した鹽素は直ちに溶液に作用して次亞鹽素酸を作り此生成物が復極作用をして水素の發生を容易にし金屬の析離を困難ならしめる缺點さへもあるのである。但しアルカリ性が強いと鹽素酸鹽となつて此の妨害作用がないから例へばニッケルをアムモニヤ性液から析離するが如き場合には鹽素を發生するやうな化合物の混入せるもアムモニヤを時々加へてやることによつて完全に析離することが出来るものである。要するに硫酸鹽の溶液に於て電氣分解することは何れの場合に於ても最も適當した安全な方法である。

電氣分析に於て其の電解溶液中に存在する金屬が單に一種である時には其操作も單純であるが、二種又は二種以上の金屬があつてイオンに解離して居ると之を分離する必要があるので其の操作も複雑且つ困難となるを免れぬものである。此の分離法に大體二種あつて其の第一法は電解槽の電壓を加減して常に相等しからしめ、以て先づ低電位の金屬を析離せしめて高電位の金屬を液中に残し、次に電位を高めて高電位の金屬を析離せしめる方法で、電解質が複鹽を造るやうな場合を除いては金屬の電位の差が大なれば大なる程好結果を得らるゝものである。故に溶液中に於ける二金屬の電位の差が大で尙複鹽を作る憂のない場合に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位より些か低くして置いて陽極に白金を鍍した電極を用ひ溫度を高めて電解液の抵抗を減じ且つ液をよく攪拌して長時間電壓を著しく高めて電解を行ふものである。其の第二法は常に電壓を一定して置く代りに電流を常に一定して置く方法で二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である。然し電壓の順序が以上の如き場合でも必ずしも此の方法で電解し得るとは限らない。要は金屬の性質に應じて此の法を採用し得ると得ぬとを定めねばならぬ。

金屬分析法の一科として電氣分析法の長所とせらるる所は其結果に於て比較的簡單なるにあるから、複雑困難なる操作を施さねば其目的を達し得ぬやうなもの、電氣分析の目的に適はぬものといはなければならぬ。随つて其の應用せらるゝ範圍も自然制限せらるゝ譯で之以外は寧ろ普通分析術に依るべきである。次に電氣分析に於て其の電極に固着せしむべき金屬又は化合物は、其の固着した程度は緊密で且つ平滑なる状態を必要とし粗雑で脆弱なるは深く厭ふ所である。これ其洗滌に際して剝脱し去る憂があり猶十分に乾燥することが困難だからである。而して此等の缺點を除去する方法としては溶液の加減も必要だが電極の装置を選ぶといふことは誠に緊要なことになつて居る。通常白金皿の内面の光澤を消した容量約二五立方センチメートル(二合二勺強)のものを陰極兼容器となし之に圓盤に柄を附けた如き形の陽極を用ひるが、白金皿では不便であるから容器には硝子器を用ひて其の陰極と陽極を種々なる形に變へて用ひることがある。實際に分析を行ふに當つては陰極となるべき白金器をアルカリ・水・アルコール等で十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が終了したなら陰極をよく水洗し次に酒精及エーテルで洗滌し乾燥し

て速かに其の増加量を秤るのである。此時に電流密度(一平方センチメートルの面積に對し加へらるべき電流の強さ)を加減することは電解して白金面に附着する金屬の形狀性質に大關係が有るもので、密度が大に過ぐると其の形狀が海綿狀となり密度が小なれば所要の時間が非常に長くなり又結果も餘り良好でない。ウキンクラ一氏は此困難を出来る丈け少くする爲め陰極を網狀圓筒形に改良したが、之の特徴とする點は第一價格が低廉であるし、第二析離する金屬は其の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ことで、随つて電流密度を制限する必要がない。第三網狀電極に於ては網の目を通して液が交通自在であるから極の各部に於ける電流の分配が一樣となり電解液の各部分の濃度の差を來すことが少いたため金屬が海綿狀に析離することが少い。殊に最新の方法では液の各部分の濃度を一樣ならしめるが爲め一分間六百乃至八百回位の高速度で回転せしめて居るが、かくすると常に海綿狀に析離せぬのみか其析出時間も非常に減縮するもので普通一時間乃至四時間位を要するものが僅々五分乃至十八分位で析離して了ふものである。

終りに一言し置くことは電氣分析を行ふに際しては其操作を繼續して居る中

は決して電流を断つてはならないことである。電流を途中で断つと陰極面に附着した金屬の面に酸化物を生じ其の後に附着する金屬を海綿状ならしめ又は一旦附着したものを溶解せしめる恐があるからである。此意味よりして同じく電解を終つた後も可成電流を断たずに一方より槽に清水を加へると共に他方よりサイフォンで液を取り出し全く清水のみとなれば電流は少しも通らなくなるから此時を見て電流を断り附着物のある極を取出し次に熱湯で洗ひ更にアルコールで充分に洗滌して速かに乾燥せしめ秤量するのである。

以下節を追ふて各金屬の分析法を記載すべきが電氣密度幾何として示めすものは、一平方デシメートルの表面に於ける密度を指すものなれば、かく豫め心得置くを要する。

第二節 銀の定量法

銀は通例アルカリの鹽素屬化合物を含まない青化加里の複鹽溶液を電解液として定量せられるもので、其の溶液中に於ける銀は $Ag(CN)_2^-$ 、 $AgCl + 2CN^-$ なる状態で存在し、平衡を保つて居り、外に一〇〇立方センチ米(約五五合)に對し二瓦の遊離青

化加里を含有して居る位が適度である。電流密度は〇・一—〇・二アムペアで一週間電流を通じ翌朝に終る位が適當で、之に由つて析離した銀は白色の光澤ない堅牢な物である。若し電解液中に銅の不純物が在る時には之を分離する爲めに青化加里の過剰に存在する量を増して一・五—二瓦とし電壓を二・三—二・四ボルト以下に保てばよい。通例蓄電池一個を使用して居るが蓄電池は餘り強く瓦斯體が發散するやうにならぬ中に充電を止めたものを用ふるがよい。

第三節 銅の定量法

銅の分析を成すに當つては其溶液中に白金、金、銀、水銀、銻、鉛、及アンチモニー、砒素等の存在せぬやう豫め除去し置く必要が在る、又鹽素イオンがあれば第一鹽化銅を含有して居る析離物を生ずるから成る可く鹽化物を避けるがよい。銅は普通酸性の液から析離せられるから硝酸、硫酸を以て酸性とし、硝酸を使用する場合には其結晶の色は淡赤色で銅の純色を示すであらう。硝酸又は鹽酸及水にて十分洗淨し乾燥した白金皿を秤量し之を内面に指又は其他の有機物等を觸れしめず保存し電解液を注入する。電解液は硫酸銅溶液を用ひるが最も結果よく硝

酸銅溶液之に亞で居る。硫酸銅溶液に比重一二の硝酸一—二立方センチ米を加へて溶液全體を一〇〇—一五〇立方センチ米とし、〇二アムペアの電流密度二—二五ボルトの電壓で電流を通じ一二時間位を経過すれば完全に析離するものである。然し其完全に析離したるや否を確めるため此時更に少量の水を加へ、極の新に液面下に入りし部分に三〇分—一時間の後新なる銅の附着するや否を見るを要する。一層精確を期するに於ては更に此時の液を一、二滴硝子棒にて試験管に取り硫化水素を通するのであるが若し硫化銅の褐色の沈澱を生じなければ電解液に最早銅の存在しないのを證明するものである。此手續を経た後前節に述べた方法に由つて水と溶液との交替を行ひ電流を斷りて温水を以て洗ひ更にアルコールで洗滌して五分計り乾燥し冷却して秤量するのである。

硝酸銅溶液より析離せしむるには一〇〇—一五〇立方センチ米の溶液に對し比重一二の硝酸を一〇立方センチ米加へ之を電解液として電解する。但し此場合には硝酸が電流のため漸次分解してアムモニヤとなるため酸性が弱くなり遂には中性若しくはアルカリ性となつて銅が沈澱することがあるから注意して時々硝酸を補つてやる必要がある。電流密度が大なるか電壓が高過ぎるかすれば

析離した銅が黒色を帯びて來るし、黒色の銅は洗淨する際剝落する憂があるから電流は少々強きも電壓は寧ろ低い位に止め置いた方がよい。電流密度と析離時間と析離量との關係は左の如くである。

〇三瓦の銅は〇二アムペア、二—二五ボルトで一—二時間で析離する。

一瓦の銅は〇五—一アムペア、二—二五ボルトで六—七時間で析離する。

陽極を可なりの高速度で回轉し水素瓦斯の發生を止めると電流を強くして短時間で終了せしめることが出来る。

〇五瓦の銅は八アムペア、二—二五ボルトで一〇分間位で析離する。

次に銅鑛及商品銅を實際に電氣定量する方法を擧示する。

第一、銅鑛

一—一五瓦の粉末狀鑛石をビーカーに入れ之に濃硝酸(比重一—二—一〇—一〇—二〇立方センチ米を徐に加へ砂皿の上で加熱して沸騰せしめ、溶解せしめる。溶解が不十分であるならば之に鹽酸を少量加へて溶解を十分ならしめる。次に之を蒸發皿に移し蒸發乾固した後少量の強鹽酸を加へて混濕し再び蒸發して全く鹽化物として了ひ、更に稀鹽酸を加へて溶解して濾過するのである。最初の溶解より鹽酸

を加へて乾固する迄の間には盛んに有毒なる亞硝酸瓦斯を發生するにより其の操作は通氣室内に於てするを要する。斯くて濾過が終れば濾紙上にはシリカ及礦物質を殘し溶液中には銅を始め其の他含有せらるゝ金屬の鹽化物が存在することになる。次に濾液に硫化水素を通ずると銅を始め第二屬の金屬は全部沈澱するから沈降せしめて濾過し硫化水素で沈澱物を十分に洗滌する濾液に再び硫化水素を通じて沈澱を生ぜざるに至れば沈澱物をビーカーに移し之に無色の硫化曹達液を少量加へて加熱する。然る時は砒素を始め錫アンチモニー等は溶解し硫化銅のみは溶解せずに残り塊狀となつて液は清澄になつて来る。此時濾過して沈澱を硫化曹達の稀溶液で洗ひ後硫化水素水にて十分に洗滌するのである。此の沈澱は硫化銅のみの筈なるも尙シリカ及鉛等の殘留し來れるものの存在することがあるから之を除去するため沈澱を少量の水でビーカーに移し強硝酸を加へ之に過剰の強硫酸を加へて蒸發乾固し更に砂皿の上で硫酸の白煙の生ずる迄熱する。斯くすれば硝酸鹽は全部硫酸鹽に變じて了ふから之に冷却して水を加へ數時間放置して置くとシリカ及硫酸等が存在すれば沈澱となつて生じ硫酸銅は水に溶解する。之を濾過すれば不純物は完全に除去せられたことになるか

ら之に四五滴の硝酸を加へて電解質とするのである。

若し濾紙に附着して洗ひ落し得ぬものがある場合には濾紙を乾かして白金線に附けて焼き十分加熱した後硝酸に溶かして加へればよい。又硫化曹達で處理する時熱が不足なれば銅化銅が濾紙を洩る恐がある故沸騰せざる範圍に於て十分に加熱するを要する。砒素アンチモニー等の含有量が少ければ鑽石を硝酸に溶しそれに硫酸を加へて乾固し硫酸の白煙の生ずる迄燒いて冷却し水を加へて溶し濾過した液を用ひて電解液としてもよい。不純物のない電解液より析離した銅は美麗なる色澤を有するも若し砒素アンチモニー等が殘留して含まるゝ時は析離した銅面上に黑色の斑點を生じ其の量が一層多ければ銅が一帶に黑色を帯びて来る。因て此銅を再び硝酸に溶解し之に硫酸第一鐵を加へ更にアムモニヤを加へると蒼鉛は水酸化物となり砒素アンチモニーは鐵と化合して砒酸鐵アンチモン酸鐵となつて共に沈澱する。故に是を濾過して濾液を前の如くして乾固し硫酸を加へて硫酸銅として同様に處理するのである。又砒素アンチモニー等が頗る微量なる時は其の儘電解して之等を銅と共に析離せしめ徐に燒けば砒素アンチモニー等は揮發して了ふから其の後は銅を硝酸に溶かして前の如く處

理してもよい。

第二、市販銅、

一〇瓦の銅を四〇立方センチ米の硝酸(比重一・四)に溶し沸騰せしめて亞硝酸瓦斯の生ぜざるに至つて沸騰蒸溜水で稀め三〇〇立方センチ米とし、若し此時白色の沈澱を生じたならばそれはメタ錫酸であるから之を沈降せしめ濾過して温水で十分に洗ひ濾液に少量の食鹽を加へる、銀が存在すれば此時鹽化銀の白色沈澱を生ずるにより之を濾過し濾液に強硫酸一〇〇立方センチ米を同量の水で稀釋したるものを加へ蒸發乾固して砂皿の上で焼き硫酸の白煙が出るやうになれば止める。之を室温位迄冷却して水で稀釋し四乃至五時間放置して硫酸鉛を沈澱せしめ其の濾液を更に水で一リットルに稀める。此溶液よりビュレットにて五〇立方センチ米を取り硝酸を一―二滴加へて電解液とする。此液の五〇立方センチ米中には試料〇〇五瓦を含有することになるから之に依つて計算するのである、若しビュレットとフラスコとの關係が正しくない時はフラスコの方を訂正するか始めより一瓦の試料を取つて全體を定量すればよい。

第四節 ニッケル及コバルトの定量

第一法 〇・二五―〇・三瓦のニッケルを含む硫酸鹽又は鹽化物(硝酸鹽は不可)に五―一〇瓦の硫酸アモニウム及び三〇―四〇立法センチ米の強アモニヤを加へ之を一五〇立方センチ米に稀釋し冷液にて〇・五―一・五アムペア及二・八―三・三ボルトの電流にて電解すれば大凡三時間位で析離する。尙完全なるや否を確めるには溶液の一滴を硝子管で取つて之に硫化アモニウムを加へ黑色の沈澱を生じなければニッケルが全部析離したものである。之を銅の時の如くして洗滌し乾燥して秤量する。

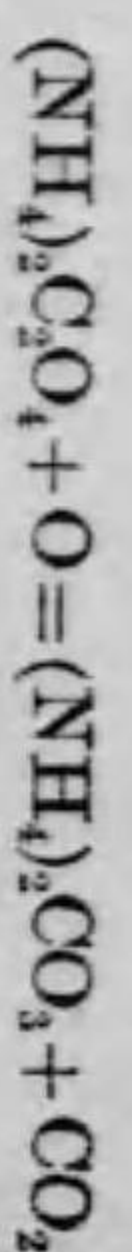
第二法 〇・二五―〇・三瓦のニッケルを含む硫酸ニッケルの溶液を造り之に五―六瓦の砒酸アモニウムを加へ一五〇立方センチ米の水で稀釋し、一アムペア二・八―三・三ボルトの電流を通じて五〇度―六〇度に保つと約四時間で全部析離する、若し室内温度ならば六時間を要する。正確なるや否を檢することや其の他の操作は第一法と同様にするのである。

コバルトは總てニッケルと同様にして定量することが出来る。

第五節 錫の定量

電氣分析に於ける錫の定量法は錫とアムモニアとの蓚酸複鹽から沈澱せしめるのは最も結果がよい。

第一法。錫の鹽化物又は硝酸鹽の溶液に酒石酸を錫の目方の三―四倍を加へアムモニヤにて弱アルカリ性とし、錫の〇・一瓦に對し蓚酸アムモニウム（NH₄）₂CO₃の三五瓦の割合に之に加へ更に蓚酸三・二瓦を加へて六十度に温め、〇・三―〇・四アムベア、三・三―三・五ボルトの電流を通じて電解する。電壓は之より稍高くも差支がない。分解が進むにつれて蓚酸アムモニウムが分解して炭酸アムモニウムと炭酸瓦斯とを生じ其の炭酸アムモニウムの爲めに溶液は漸々酸性を減じて中性若しくはアルカリ性となることがある。



溶液が若しアルカリ性とも成らば雷に錫の析離を止めるばかりでなく、一旦析離したのも溶し出すやうになる傾向があるから之を防ぐために操作中は時々蓚酸を少量づゝ加へて常に酸性に保つて居ることは必要なことである。

第二法。錫がアルカリサルフォ錫酸として存在する時は之を稀薄なる醋酸で酸性とすれば硫酸第二錫が沈澱するから此時直ちに〇・一瓦の錫に對して三・二瓦の蓚酸と三・五瓦の蓚酸アムモニウムとを一〇立方センチ米の水に溶したものを加へ液を透明ならしめる。然し之は暫時の間で液は次第に溜濁を生じ加熱するに及んで益々濁りが濃厚となつて來るが少しも差支はない。此液を冷却して電解液となし〇・三―〇・四アムベア、二・八―三・五ボルトの電流を通ずると約六時間で全部析離する。此間蓚酸は第一法に於けるが如く絶えず加へる必要がある。若し六〇度に加熱して電解すれば一層其の結果がよい。アルカリサルフォ錫酸がアルカリのポリサルフォ錫酸（黄色）である時は、〇・三瓦の錫に對して六瓦の苛性加里と三瓦の酒石酸とを加へ、更に三〇％の過酸化水素水を加へて無色となし、尙少量過剰に加へて之を沸騰せしめ酸素の發生が止んだ時に加熱を止めて冷却し蓚酸と蓚酸アムモニウムとを加へて電解する。

第六節 水銀の定量

水銀の電解液には銀や銅が含有して居つてはならぬ。其の溶液を硫酸で稍酸

性として銅又は真銅の鋼狀電極を用ひて〇・五—一アムペアの電流密度で電解すれば約七時間で全く電解を結了せしめることが出来る。

第七節 亞鉛の定量

亞鉛の電解液中には硝酸根及陰性の金屬が在つてはならぬ。電解液を造るには亞鉛の中性溶液一〇〇立方センチ米に對し三瓦の醋酸曹達を加へたるものを以てし、電解中は之に醋酸を時々加へて酸性を保たしめるを要する。又中性の亞鉛の溶液一〇〇立方センチ米に對し二規定液のアルカリ(例へば苛性曹達なれば一瓦分子量四〇瓦の二倍即ち八〇瓦を一リットルの水中に溶したるもの)液一〇立方センチ米を加へた液でもよい。之を〇・三—〇・五アムペアの電流密度で約三時間電解すると〇・一—〇・二瓦の亞鉛を析出せしめることが出来る。亞鉛を電解するに當つて使用する電極は鍍銀又は鍍銅して、電極を用ひなければならぬ、之れ亞鉛は電解析離する時極めて時極の白金を強く合金を造る性質があるからである。

第八節 鉛の定量

鉛は通常過酸化鉛として陽極に析出するもので、一〇〇立方センチ米の溶液中に一〇瓦の遊離せる硝酸を加へ一・五アムペアの電氣密度で電解すると常溫では二時間半で析出が終るも若し五〇度—六〇度に加熱して行へば一時間で電解が終るものである。此の析離した亞鉛は洗滌乾燥した後之を一八〇度—一九〇度に熱し冷却した後秤量計算しなければならぬ。鉛は陽極に析離するから銅等と混じて居つても容易に相互分離を行ふことが出来るもので、殊に硝酸液で電解するから他の陽性金屬と共に析離するの憂は少しもないものである。

第九節 アンチモニーの定量

アンチモニーを電氣分析するには硫アンチモン酸曹達液の形として電解するもので、アンチモニーを容易に秤量し得る密着せる附着物として得られるものである。但し此の溶液中に錫が在つても或條件の下に之を分離することが出来るので、通常の場合には硫化曹達の溶液中よりはアンチモニーは錫と共に析離するものだけでも之に條件に適ふ相當の操作を施せば完全に分離するのである。此場合使用する硫化曹達は新鮮なものを用ひなければならぬ、之を造るには苛性

曹達に硫化水素を飽和せしめて結晶せしむるので、斯くして造りたるものを用ふるが通例である。アンチモニーが金屬の状態にあるか或は操作の途中に硫化アンチモニーとして來る時には、成る可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で中和し、結晶硫酸曹達を水に飽和せしめたものの五〇—八〇立方センチ米を加へて尙別に此液の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で六〇—七〇度位迄冷却して、〇・一七アムペアの電流密度で一時間半乃至二時間で電解を行ふのである。此時ウキンクラー氏の網狀電極を使用すると〇・七—〇・八アムペア密度にして常溫で青化加里を加へずに凡四時間で電解し得るといふことである。但し斯かる場合には金屬の總量が〇・三瓦以下でなければならぬ。錫が共に存在する時には試料の溶液に結晶硫化曹達を飽和せしめ二—四瓦の苛性曹達を加へ五—一五立方センチ米の三〇%青化加里液を加へ三〇度の溫度で一—一・二ボルトの電壓で電解すれば分離することが出来る。

第五章 電鍍及電鑄術

第一節 電鍍術

欠

欠

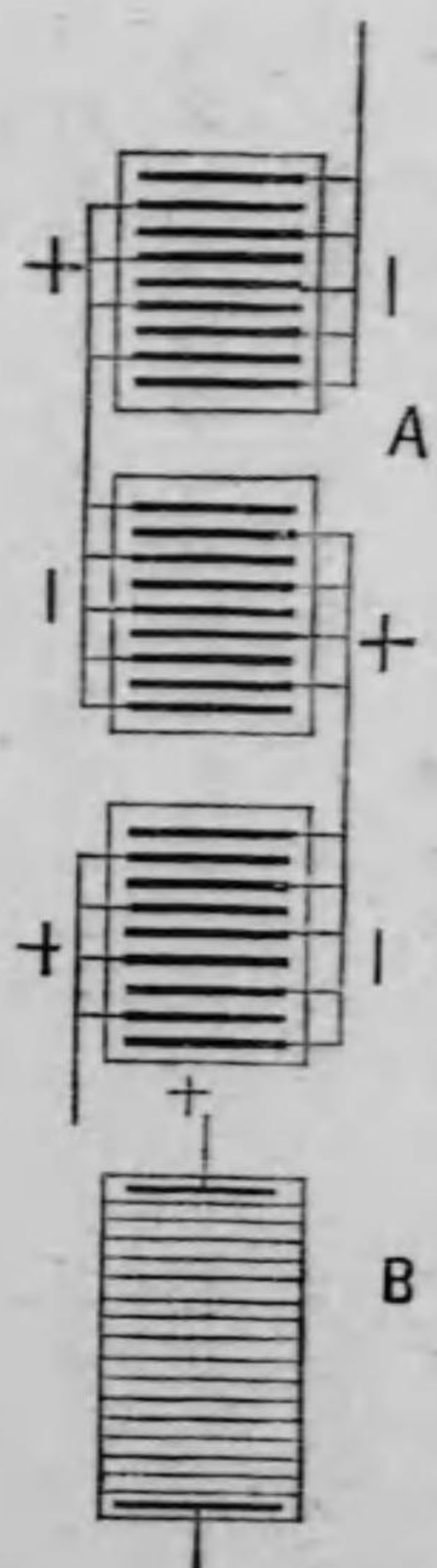
是等の金属の不純物として存在することは銅の精錬に非常に困難を感ずるものである。而して其の一部分は沈澱するが一部は溶液中に溶解するから、之を陰極に析出せしめぬ様にするには其の析離電位をして銅の電位より遙かに大にしなければならぬ。それには必ず或一定度迄硫酸の量を増加するか或は電解液中に少量の鹽素イオンを存在せしむるとアンチモニーは鹽基性鹽化アンチモニーとなつて沈澱し其の害を減ずることが出来るものである。但しアンチモニーは最も有害なものであるから若し此不純物が在つたら少量の食鹽を加へて除去することは必要のことである。

銅の電解精錬に使用する電解液は結晶硫酸銅一二五—一六四瓦を一リットル、水に溶解したもので硫酸は其の一リットル中に九〇—二〇〇瓦を含有したものである。電流密度は經濟の點より云へば可なりが大ならしむべきだが、密度を大にすると陰極の電位が大となつて爲めに蒼鉛アンチモニー砒素等の不純物を析離せしむる恐もあるから是等の不純物の少い時にのみ高き電流密度は使用せられるものである。學者の説によれば陽極に用ひる銅の種類に由つて〇・二—〇・三アムペアより一・八—一・五アムペア位迄使用することが出来るといふことであ

る。電解槽の温度は通常四〇—六〇度とする。

斯くして出来るだけ銅溶液の濃度を一定に保つて電解して行く中に液中の不純物は益々其の量を増して来る。然も之を除く適當な方法が案出されて居ぬから電解槽は此等不純物を除くために時々新しき液を以て容れ替をしなければならぬ。其の度数は全く陽極の純度に由るべきで不純なる程其の度数も多くしなければならぬ。

電解槽の構造には二種あつて併列接続法と直列接続法とである。併列接続法は一槽内に多数の陽極と陰極とを併列し此槽の多くを直列接続したもので強い電流を使用することが出来る。直列接続法は一槽内にある凡ての電極をして雙



第二十三圖は此の兩者の略圖でAは併列式Bは直列式である。而して極作用をなさしめ其の兩端にある電極のみを電流回路に接続せしめ槽内の各極によつて隔てられた液は交互に移動することがないもの

である。第二十三圖は此の兩者の略圖でAは併列式Bは直列式である。而して

直列接続法では強き電壓を使用することが出来るも其の電流は僅少なるものであつて槽数は時に百餘槽に達することがある。

併列接続法 槽は木製の角箱で内部に鉛板を張りつめ長き側壁の上部には能く絶縁されだ銅の導線を有し其の一方は陽極に他方は陰極に接続して居る。側壁上に陰極板を吊り下ぐる木棒が横へられ陰極導線に接続して居る。陽極は鑄銅板で陰極と陰板の間に挟まれ鈎で陽極導線に接続して居り、二五—七七ミリの厚さがあつて其の面積は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ものである。大なる槽では陽板二十枚陰板二十一枚あつて其の通過電流の強さは密度一・八アムペアなるとき實に三六〇〇アムペアに達する。兩極の距離は通常四—五センチ米で温度は五〇度なる時其の電壓は僅に〇・三ボルトで電流能率は九五%に達するものである。此計算に由ると一噸の純銅を得るに凡そ三〇〇キロワット時の電力を要し、一日の製産高一噸なる工場に在つては一・二五キロワット發電機を以て仕事することが出来る。電壓は槽數によつて異なるが一〇〇個を使用するものとすれば約三三ボルトにてよい。電解液は電解の進行と共に不純物を増すから凡そ三—四週間毎に新液と交換するを要し同時に電極も

新にする。
 直列接續法 此槽は普通石版石を以て造られ其の電極は木の枠で挟まれて側壁に密着し一槽内を數十乃至數百に區分されて居る。陽極は精鍊すべき銅で陰極は鉛板を用ひ中間に在る電極は仕切壁となつて同じく精鍊すべき銅を用ひてある。故に此の銅板は一面は陽極となり他面は陰極となつて居る。電極間の距離は甚だ小で併列式に比し所要の電位は極めて少く攝氏五十度に於て僅かに〇・一三ボルトである。通常雙極百三十枚を使用するも其の各槽に於ける電位落差は僅かに一七ボルトで電流密度は一九アムペアを使用されて居る。電流能率は前者に比して頗る劣り九〇%に達するのみであるから一噸の純銅を製造するに要する電力は前者の約六―七割を要し工場の面積も電解液量も少くてよい。然し直列式は使用液量が少いから各局部間に濃度の差を生じて不純物を増加する割合が大であるから液の循環を速にし且つ交換も數多くしなければならぬ。それに中間に用ひる電極は陽極作用をなす表面の溶解を一樣にするため鑄造した後、にロールにかけるか打つかして平にしなければならぬし又其の一面のみ使用するものであるから陽極は併列式の如く厚く鑄造することが出来ない。通常五―

七ミリ米で二週間毎に取り替へる必要がある。故に得失相殺して却つて不便を殘す位であるから餘り用ひられないが我が國では日光製煉所で使用して居る。今電氣精鍊によつて得た銅を分析すると次の如くである。

	第一種	第二種	第三種
銅	九九九九三七	九九九五〇〇	九九九六〇〇
砒素	—	〇〇〇一二	〇〇〇〇九
アンチモニイ	〇〇〇〇八	〇〇〇三三	〇〇〇二三
銀	〇〇〇四〇	〇〇〇〇三	〇〇〇〇一
而して陽極に於ける残渣の成分は左の如きものである。			
	第一種	第二種	第三種
銅	一一〇一〇	一三八二〇	四一〇〇
銀	五三八九四	五五一五〇	二一〇〇
金	〇・二九六	〇・一九八	〇・〇五
鉛	〇・九一〇	二・〇七〇	—
蒼鉛	三・九三〇	〇・三四〇	—
	第一種	第二種	第三種
銅	一一〇一〇	一三八二〇	四一〇〇
銀	五三八九四	五五一五〇	二一〇〇
金	〇・二九六	〇・一九八	〇・〇五
鉛	〇・九一〇	二・〇七〇	—
蒼鉛	三・九三〇	〇・三四〇	—

アンチモニー	六・二五〇	二・四四〇
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・一七五	〇・八九二
硫酸根	五・二六八	一・〇六八〇
水分	二・三六五	二・六〇四
鐵	—	〇・八〇〇

此表中第三及第四は同一の鑛石より來り電解方法も全く同一法に依つたものだが其の中間作業が違つたが爲めに斯かる差異を生じたものである。

此の殘渣より金銀を分離せしむるには四倍に稀釋した硫酸と共に煮沸して、砒素、鉛及アンチモニーを溶解せしめ、溶けぬ部分に更に密陀僧を加へて試金術の方法で鉛、砒、鉛及アンチモニーを除くのである。此時に残つた不溶解分には尙セレンニウム、テルリウム等を含出して居るから熔融した硝石で酸化して除き、セレンニウムの酸化物を更に硝子の赤色着色料として使用する。

第二節 銀の電解精鍊

普通の冶金術によつて得た粗製銀や銅の電解精鍊に於ける陽極殘渣中の合金性銀を精鍊して純銀を得る方法は現今では全く電解精鍊によつてのみ行はるるに至つた。銀の精鍊に用ひる電解液は可成廉價で能く電氣を傳達し併も陽極に於て不溶解性の沈澱を生じないものを用ひなければならぬ。此條件よりして通常硝酸銀溶液を使用するが電解に依つて此液より析出する銀は針狀に結晶して陰極に附着するから之を機械的に脱落せしめ然も陽極の殘渣と混合せぬ様にしなければならぬ。之には隔膜を以て陰陽兩極間を仕切るか或は陽極を硫酸紙で包んで殘渣の槽底に落つるを防ぐのである。陽極に不純物として銅を含有すると溶解して硝酸銅となるから、銀と銅とを分離するには分解電位の差を利用する。電解液には、〇・五—一・〇%の銀と〇・一—一・〇%の硝酸を含むもので陰極密度は二・五アムペアを適度とする、電壓は通常一・五ボルトである。電解が進行すると銅は液の中に集るが銅量が五%になる迄は電解を繼續してもよい、唯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、銀量をして銅量より常に

多量に存在するやうしなければならぬ。而して銅の溶解は液中の遊離硝酸を消費するものであるから銅量の液中に増すと共に硝酸も亦時々補充しなければならぬ。此精錬に依つて得た陽極残渣中には尙金銀白金等を含有して居る。故に之を硝酸にて煮沸するときは銀のみ溶解し金及び白金は後に残渣として得られるから之を熔融して電氣精錬法により金を白金より分離せしめるのである。

第三節 金の電解精錬

金の電解精錬に二つの方法がある。一はウツェルウキル氏法といつて鹽化金の溶液を電解する法で他はシャイアナイド法といつて青化金の複鹽を電解するものである。

第一、ウツェルウキル氏金電解精錬法

精錬すべき金に不純物として存在するものは通常銀鉛白金パラヂウムイリヂウムローヂウムルテニウム等で、之より金を精錬するには、一リッ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造つて電解液となし、其の陽極は六〇平方センチ米厚さ四―五ミリ米の不純な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アを以て電解するのである。槽は磁製の小器で一〇―三〇リットルの容量を有し二重浴となつて居る湯煎法によつて温度を一定に保つて居るやうにする。かくすれば不純物中の銀は鹽化銀となつて残渣となり其の一部は陽極板に附着するから隨つて陽極の電氣抵抗を増すので溶液中に約五%以上の銀を含む時は此法を用ひることが出来ない。鉛は鹽化鉛となるも金と共に析離することがない、但し溶液中に多量に含まるゝ事は好ましからぬから時々硫酸を滴下して硫酸鉛として沈澱せしめるのである。イリヂウムローヂウム及びルテニウムは陽極の残渣となつて沈澱し、白金及びパラヂウムは液中に溶解した儘で存在する。白金は金の二倍量に達する迄は析離することがないものである。

電解の進行するにつれ時々適當量の鹽化金を加へて金量をして白金量の半より何時も多からしめて置けば白金の量が六〇瓦になる迄は電解を繼續することが出来る。此電解に要する電圧は凡そ一ボルトで其の電解液は徐々に攪拌するが良い、精製せられた金は純粹なもので一〇〇〇分中九九八―一〇〇〇の純度を有するものである。陽極残渣は鹽化銀・硫酸鉛・ローヂウム・イリヂウム・ルテニ

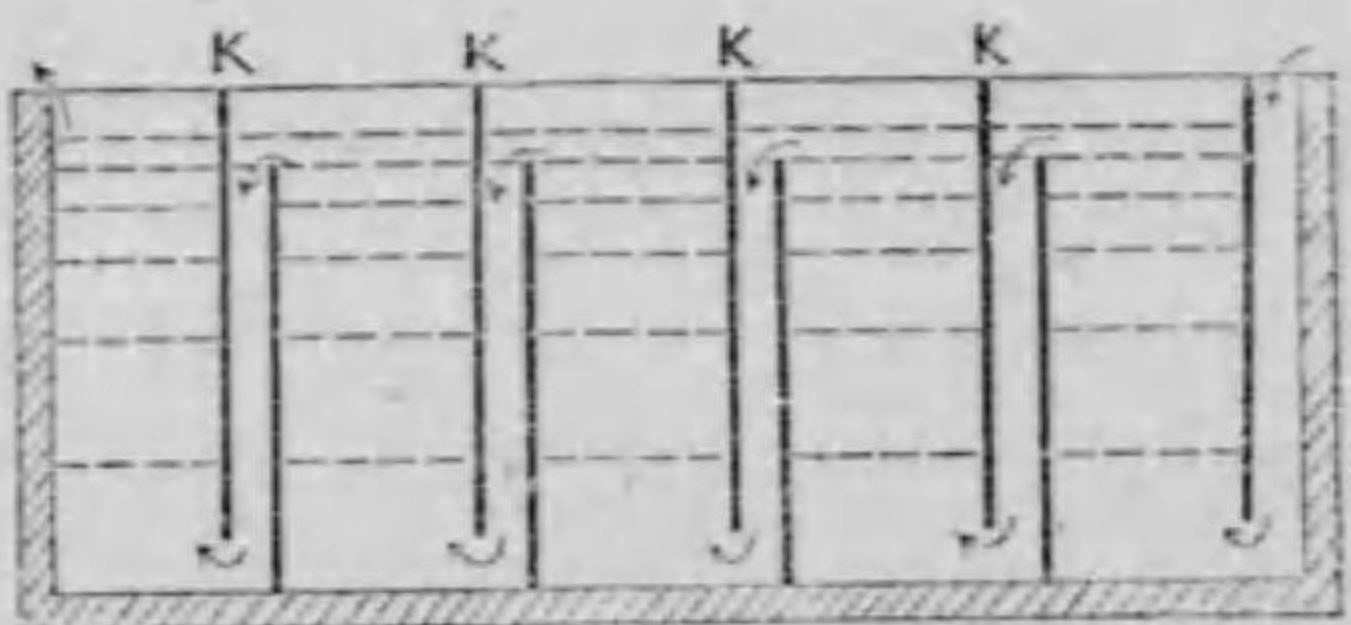
ユウム及び粉末の金より成り、炭酸アルカリで処理すると鉛は炭酸鉛となり、硝酸にて処理すれば硝酸鉛となつて溶解する。之を濾過した残渣を熔融して鹽化金を傾斜法で分ち残留物なる金及び白金を再び電解法で金を分離するのである。

第二、青化金液に由る電解精鍊、

此法は多く鑛石より金を採取する場合に應用せらるゝ法で、金の含量が一噸中僅かに一〇—二〇瓦を含む位でも能く此法で採集することが出来る。先づ金鑛を粉碎し水を加へて泥状となし汞和銅板の僅かに傾斜せしめたものの上を流れしめると含有量の約二分の一は汞和銅板上に吸収せられる。然し殘餘の金は廣く泥中に散布して其の儘流れるから之を水篋法に由つてコンセントレート、テロリング、及びスライムの三種に區分する。

コンセントレートは金鑛石の約一割を占め、テロリングは五割を占めて居り各〇・一—〇・〇五%の青化加里の液を以て凡そ五—七日間浸漬し、スライムは〇・〇—%の青化加里液で凡そ五—八時間浸漬すると其の含有して居る金は悉く溶解して青化金となるから之を傾斜法に由つて分離し之を濾過して清澄な液とし電解するのである。斯くの如くして金を溶解せしめた液は非常に稀薄なもので一噸

の鑛石より〇・一立方メートルの液を得其の内僅に一〇—一二五瓦の金を含有する故に之を電解するには僅かなる電流密度を使用するのみでよく一平方米に對し僅に〇・三—〇・五アムペアに過ぎない此電解により液中に含有せらるゝ金量の凡そ八〇%を析離せしめた時に電解を中止し更に青化加里を加へて再び鑛石を溶解せしむるのである。



第二十圖

此電解に使用せらるゝ槽は鐵製長方形の長い箱で二重の仕切壁を有し數多の室に區分されて居る。圖は此槽を示めたもので、電解液は第一室に於て下部より入つて上昇し第一仕切壁を越へて第二室の下部に入り、かく順次各室の下部より入つて上部より仕切壁を越へて次室に進み、二十四時間中に此槽を通過して貯藏槽に集るのである。槽底に密着して居ない仕切壁は液の表面に出て居り此上縁に電氣誘導線を横へ陰陽共に併列して此兩導線にか

けられて居る。陽極はジーマンス・ハルスケ會社式に由る

チソンの黒鉛板又は過酸化鉛板を用ひ、陰極は何れでも鉛板を使用して居る。此電解に要する電圧は一七五—二ボルトで凡そ一ヶ月に一度陰極を取替へ之を熔融して普通の方法により鉛と分離せしめると約八五—九〇%の金を含んだものを得られ、餘の銀及び鉛は不純物として存在するも更に電解精鍊法にて一〇〇%の純金を得るのである。

第四節 亞鉛の電解精鍊

普通の冶金術に於ける亞鉛の採取は頗る損失の多いもので最も成績を擧げ得た時で尙二五%の亞鉛の損失は免れ難い状態で其の上費用も多大であるから電解法に依る亞鉛冶金術の發達は世人の等しく望む所であつた。亞鉛鑛より亞鉛を電解法により採集するには鑛石を酸化せしめて得た酸化亞鉛を硫酸に溶解し之を過酸化鉛の陽極で電解するもので電解中陽極で生ずる硫酸は絶えず酸化亞鉛を中和するものである。又別の法では鑛石から鹽化亞鉛を造り炭素陽極を以て其の溶液を電解してもよい。斯く亞鉛の電解冶金は則に於ては少しも困難なものではないが唯經濟問題に於て大いに考慮しなければならぬ所がある。普

通冶金術に於て一噸の亞鉛を製するのに石炭は約四噸を要し此四噸の石炭で蒸氣を發生せしめ之を電力に代へると約二三七〇キロワット時を得ることが出来る、而して理論上亞鉛を一噸造るに要する電流量は約八二〇〇〇アムペア時であるから前記の電力で仕事をすると電解槽の電圧は二八五ボルトでなければならぬ。此電圧は不溶性の陽極を以て電解することは不十分であるから結局に於て亞鉛の電解的精鍊は決して普通冶金術より利得のあるものでないといふこととなる。然し水力電氣にして頗る安價に使用し得るものがあらば又格別である。之等の點に於て此法は今日も尙盛んに研究せられつゝある問題の一になつて居る。

亞鉛の電解に使用せらるゝ電解液は硫酸鹽又は鹽化鹽である。元來亞鉛は陽性の金屬であるから其の電解に於ては水素を發生して亞鉛の析出を妨ぐべき筈であるが水素の亞鉛に對する特性に因て硫酸並に硫酸亞鉛を各一ノルマルだけ含まれて居る液からは亞鉛を析離せしめ、其の電流密度が一アムペアの時に尙七〇%の作業能率を得ることが出来るものである。而して析出する亞鉛は初めには灰色の結晶物であるが電解が稍進むと粒狀又は枝狀に附着し殊に其の表面は

海綿狀に變ずる傾があるものである。此海綿狀になることは非常に亞鉛の損失を來たすことと之を豫防しなければならぬがそれには次の條件に由らねばならない。

- 一、亞鉛より陰性な金屬は絶対に溶液中にないこと。
- 二、陰極の周圍の液は常に多少酸性でなければならぬ。之には發生する水素のため酸性を減じられるから時々酸を加へ且つ攪拌してやるのである。
- 三、陰極の電流密度は餘り小ではならない。普通密度は一—三アムペアとする。
- 四、電解液は一定量より稀釋してはならない。適當な濃度は一リットル中四〇—六〇瓦の亞鉛を含有するものである。

右の如くしても尙海綿狀亞鉛の附着する様ならば電流密度を相當高め且つ其の酸性を増してやるがよい。而して銅及び砒素などの不純物があると此傾向を生ずるもので鉛及び蒼鉛等は害を及ぼすものではない。

市場に販賣して居る亞鉛を電解精鍊法によつて精製するには弱酸性の硫酸若しくは鹽化鹽溶液より容易に一五—一八アムペアの電流密度〇九—一〇ボルトの電壓で成功するもので能く九九九五%の密度を得ることが出来るものである。

此精鍊法は時としては工業的に行はるゝことがある。

第五節 錫の電解精鍊

ブリキに鍍金された錫を回收することは錫の電解精鍊の主なるもので、ブリキには元來二—三%の錫を含有し其の使用量が非常に多いから隨つて其の廢物となるものも頗る多く、放棄すれば錫の損失も多大なものである。故に此を回收して再び使用することは廢物利用の目的にも適ひ好ましきことである。而して其の操作はブリキ屑を陽極として苛性曹達液を電解するもので錫は陽極より溶解してイオンの形になり更に陰極に於て析離するも鐵は電解液中で不活の状態にあるから溶解することがない。陰極に析離した錫は普通結晶性のもので往々海綿狀に傾き易いが其の温度が高いと稍固着性の附着物として得られる。而して陽極のブリキは初めは純粹な錫のみを溶解せしむるも次第に溶解して鐵の表面に近くなれば鐵と合金せるか或は之と一種の化合物を造つて居るが爲め其の溶解が容易でなくなり従つて鐵も亦鐵酸となつて溶解し陰極に析離し始める。然る時は電壓は高まつて遂に陽極から酸素を發生するやうになるものである。故

に析離した錫中には通常鐵及鉛等の不純物があるのは免れ難いことである。此電解に使用する槽は鐵製の箱で同時に陰極となつて居るもので陽極には陰極と同形で容量凡そ五分の三なる鐵網製の籠を用ひ其の中にブリキ屑を入れて置くものである。電解液は一〇%の苛性曹達液で之を七〇度に熱して電解し電圧は一五ボルトである。電流を通じた始めには盛んに水素瓦斯が発生するも漸次錫の析離の多くなるにつれ水素發生が減少し殆ど錫のみを析離するやうになる。此電解液は循環法に由つて徐々に攪拌すべく決して壓搾空氣其の他で攪拌してはならない。又液は空氣中より炭酸瓦斯を吸收して漸次に炭酸鹽を増加し來るから時々貯藏槽には炭酸瓦斯を吹込んで苛性曹達を炭酸化せしめ其の中に溶解して居る錫を酸化錫として沈澱せしめ之を濾過して濾液に生石灰を加へ再び苛性液となし上澄液を分ち去つて電解液とするのである。

陰極で析離した錫の形狀は多くは海綿狀であるから之を陰極から分離せしめて壓迫固結せしめた後之を熔融せしめるが通例鉛を不純物として含有する外鐵も少量に含有して居る。其の成分は次に示めす如きものである。

第一

第二

鉛	二・三七	一・〇九
銅	〇・〇九	〇・〇五
鐵	二・二七	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つてコークスとスラッグを造る原料とを加へて除く必要があるが第二種の不純物の如きは種々の錫化合物を造る原料として除去せられず使用されるものである。

以上述べ來つた金屬の精鍊以外に尙鉛・ニッケル等の電解精鍊もあるが工業的に未だ重要な位置にあらぬと實際に採用せる所が僅少であるに由つて其の説明は茲には省くことにする。

第七章 電解的酸化及び還元

第一節 總說

今一つの槽に電解導性の液體例へば稀硫酸の如き液體を入れ之に二枚の白金板を懸垂し白金を導線を以て電池の兩極に連絡し之に電流を通ずると電氣分解

が起つて陰極に水素を発生し陽極に酸素を発生する。此陽極に於て放電して発生する酸素を利用して酸化作用を爲さしめることを電解的酸化と稱し陰極に於て放電して発生する水素を利用して還元作用を爲さしめることを電解的還元と稱するのである。而して電解的酸化及び還元の何れも之を大別して二種宛に分類することが出来るが酸化作用は、

第一、イオンの有する電荷数の變化、例へば一價のイオンが三價のイオンに變るが如き變化。

第二、陰性イオンの酸素含有量の増加若くは水素含有量の減少。

此等の反應は何れも陽極に於て起る所の反應で常に多少の酸素は酸化作用に預らないで発生するもので其の爲めに幾分電流の作業能率を害するものである。故に電解的酸化を營む場合には出来るだけ酸素其の儘で発生する量の少い方がよい。電解的還元は分類して、

第一、陰極で放電した水素は其の電解液中に存在する他の陽性イオンより其の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造り自己は陽性イオンとなるもので、

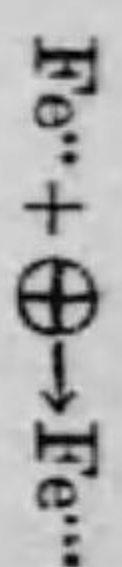
第二、陰極に於て放電した水素が其の液中に共存せる酸素化合物より其の酸素を奪取するか或は水素に不足せる化合物と結合する還元作用

の二とする。而して此等の還元作用は其の陰極材料の物理的性質並に化學的性質によつて大なる影響を受けるもので還元せられ得る物の反應速度も亦其の電流の作業能率を左右すること甚だ大なるものである。

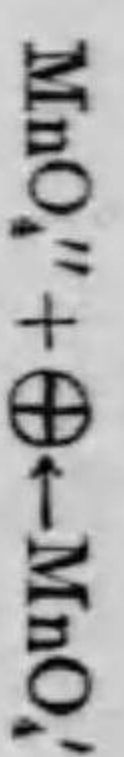
さて實際に電解的酸化及び還元を行ふに當つては種々なる條件が其の結果に様々な影響を與へるもので例へば自己が行はんとする電解的酸化及び還元を爲す可き物質の種類及び状態等に依つて電極の種類を變へ又は電解液を新にし或は電解容器を別にするなど種々の手配をしなければならぬ。此外温度とか電流密度とか觸媒とか細密の注意を要すべきもの多々あるから其の大略に就て以下少しく述べて見やう。

第一、イオンの有せる電荷数の變化。

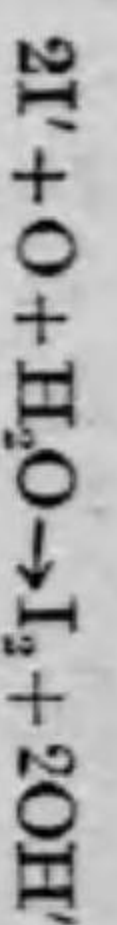
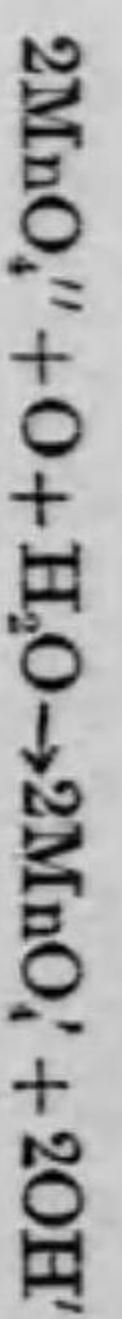
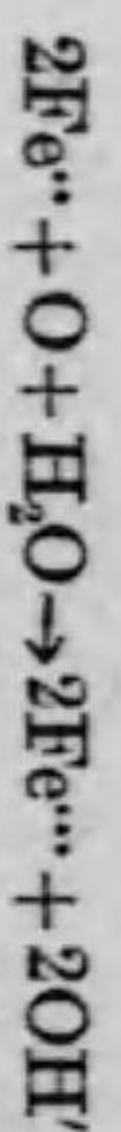
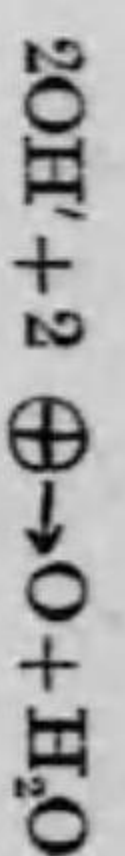
此電解的酸素を更に分けて陽性イオンの電荷数の増加する場合の變化と陰性イオンの電荷数の減少する場合の變化との二に分けることが出来る。例へば前者は溶液中に於て



の如き變化をなす場合で、後者は溶液中に於て



の如き變化をなす場合である。而して陽極に於て放電した酸素が作用する時に此變化を生ずる。即ち



此等の變化は原子の數に於ては少しも變化する所がないが唯其の有する電荷の數に於て變化を來して居るのである。

第二、陰性イオンの酸素含有量を増加するか若くは水素含有量を減少すること、之に屬する電解的酸化は吾人の最も多く見る所のもので、其の酸化作用の速度は物質の如何に關するは勿論であるが、陽極材料の種類とか溶液の温度とか又は電流密度、電解質中の觸媒の如何等に依つても亦甚だしき影響を受けるものであ

る。通常酸性液で用ひられる陽極は白金、イリヂウム及びパラヂウム等で過酸化鉛、過酸化ニッケル等も亦使用される。此等の材料を陽極に用ひた時には或は陽極壓を高めたり或は酸化作用を容易にしたり或は反應を妨げる抵抗を減じたり時には此等の二つ以上同時に行はれたりする便利があつて其の結果は極めて良好である。次に温度の上昇は常に反應の抵抗を減ずるものであるから酸化する爲めのみの陽極壓は小さくてもよいが、反應に際し常温でも酸素を發生するやうなものであれば寧ろ温度を低下せしめなければならぬから酸化作用のみを目的とした場合には温度はあまり上昇せしめぬがよい。次に電流密度は反應に依つて酸素を發生するものとせぬものとで其の及ぼす影響にも差異があり、電流密度が大であると其の極の周圍に生ずる被酸化物を多く存在せしむることが出來ぬから従つて酸素を發生せしむるやうになり又作業能率も悪くなるが、元來より酸素を發生せしむる反應では其の度合に何等の影響も及ぼさないから電壓を高めた丈け酸化作用を受ける機會を増すといふことにもなる。併し何事にも例外のあるといふことは忘れてはならない。最後に電解質中の觸媒の酸化作用に及ぼす影響は可なり大なるもので、有機化合物を酸化する如き場合に於て若し電解

液中にセリウムの鹽類の如きものが存在すると其の酸化作用が非常に都合よく困難なこともなくて進行するがセリウム鹽の如きものが少しも存在せぬと酸化作用が遅くて且つ困難が多いものである。何が故にセリウム鹽類があると斯く反応が容易になるかといふに、セリウム鹽は電流の作用に依つて酸化せられ其の酸化せられて得らるゝ物が強き酸化劑として作用するからである。故に有機物の電解的酸化には必ず之を其の液中に必要とするのである。以上とは稍趣を異にするが全く酸化作用に無關係なものが電解液中に存在するが爲めに其の酸化作用が非常に速められる場合もある。例へばアムモニヤを電解的に酸化する場合に若し電解質の中に少量の水酸化銅が存在するとアムモニヤが全く亞硝酸アムモニヤに變るが之が微量にもない時には其の大部分は窒素に分解して放出し亞硝酸アムモニヤが全く生ずることがない。故に水酸化銅其の物は少しも直接の酸化作用には關係がないがアムモニヤより亞硝酸アムモニヤの生ずるとは全く水酸化銅の觸媒作用に基くものであることが知られる。其の他電解的酸化に於て青酸及び青酸水銀は白金黒の作用を助け鹽酸の少量即ち溶液中の鹽素イオンは硫酸根を過硫酸根に變ずる反應を助け、鹽酸鹽素酸又は硫酸根の少量は沃度酸

を過沃度酸に變ずる反應を助け、又通常醋酸鹽が分解するとメタン(沼氣)と炭酸瓦斯とを生ずるものであるが其の液中に過鹽素酸硫酸又は重炭酸鹽等の少量が存在すると木精と炭酸瓦斯を造り、弗素イオンが存在すると容易に酸化せぬやうなものをも酸化し得るものである。斯く觸媒は電解的酸化を任意に助成することが出来るから、酸化に用ひる電極に制限があつて之に依つて酸化を自由に調節し得られない缺點を補つて優に餘りあることが出来る。

電解的酸化を行ふに當つて尙注意すべき事の一は、陽極に於ける酸化生成物をして液中に流動して陰極に至り再び還元作用を受けしめぬやうにすることである。之が爲めに陰極を素焼の圓筒で包むことがあるも、素焼の圓筒は相當の容積を占める爲め電解槽の有効面積を狭め且つ破損し易く取扱に不便であるから通常電解液中にマグネシウムやカルシウムの鹽類を含有せしめ置くのである。若し此等の鹽類が存在すると、此者も亦電解を受けて陰極面に至り水酸化物と爲つて其の面に限着する。此薄き附着物は恰も素焼筒の如き作用をして陽極の酸化生成物と陰極面と接觸することを妨げるから生成物が再還元を受けるやうなことがなくなるのである。ミュラー氏の研究した所に依るとクローム酸鹽類を用

ひると一層此作用が強いといふことである。但し液が強い酸性であると無効で強いカルカリ性であると其の力が甚だ弱い。其の上クロム酸鹽を用ひる時は電極の種類に依つて其の効力に大小があり亞鉛及び鉛の電極を用ひると其の効が少く水銀極だと全く無効になつてしまふものである。

次に還元作用の受ける種々なる影響に就て少しく述べると、還元作用も亦酸化作用の場合の如く陰極に用ひた材料の種類及其の物理的又は化學的の性質等に依つて、生成物の生成速度電流作用能率等に大なる影響を及ぼすものである。先づ第一に陰極作用が如何なる影響を及ぼすかといふに、亞鉛又は鉛を電極に用ひた時にはニトロベンゾールを還元してアニリンにすることが出来るが白金電極を用ひた時には還元力が非常に弱いから同じニトロベンゾールからフェニールヒドロキシルアミンに迄還元し得るに過ぎない。其の他硝酸からアムモニヤを造るには銅を、中性鹽素酸鹽の還元には鐵を、酸性鹽素酸鹽の還元には亞鉛を、藍靛の還元には亞鉛を電極として用ひねばならぬのは皆同一の理由に由るのである。第二には生成物の生成速度の大小は電流作用能率に大なる關係があるもので、速度の大なるものは水素を放電すると同時に之を吸収して了ふから電流作業能率

は非常に良好であるばかりでなく其の電壓も低くて良いから電力作業能率も非常に良い。之に反して若し速度が緩かな物であれば發した水素の一部は其の儘氣泡となつて飛び去るから水素を利用せらるゝことも少く、電流電力共に其の作業能率が不良である。第三には觸媒の及ぼすもので、陰極材料が液に溶解性の金屬で併も其の表面が細粉又は海綿狀であると、還元速度を頗る速めることがある。それは溶解性の金屬が溶解してイオン化する時其の附近の被還元物の電荷を奪つて自らイオン化すると同時に被還元物を還元するが爲めで、一旦イオン化した極の金屬溶解物は再び放電して金屬に還り更に前同様の作用を繰り返すから恰も極から溶解した金屬は觸媒作用を爲して其の速度を速めるもので結局に於て極は不變の状態に在るものである。不溶性の陰極でも其の面の粗なるものは平滑なものより還元作用が強いものであるから若し不溶性の極を用ひざるを得ない時には成るべく面の粗なのを用ひるがよい。第四には陰極に於ける過剰電壓の及ぼす影響で陰極に過剰電壓を通すると還元し難き物質も能く還元し得るもので、ケトン類化合物の如きは通常は容易に還元し得らるゝものではないが、鉛水銀又はカドミウムの如き水素を放散せしむるに過剰の電壓を用ひねばなら

ぬやうな極を用ひて電解すると些の困難もなく還元し得るものである。第五には陰極に用ひる材料の種類に依つて電圧を異にしなければならぬこと、例へば硝石一ノルマルと苛性加里一〇〇分の一ノルマルとを含有して居る溶液に電流を通じて還元するに電流の強さに依つて多少の相異はあるも白金を鍍金した電圧を用ひれば最も陰極の電圧を低くしてよく〇七五ボルト位白金及び鐵の順序で漸次電圧は高まり亞鉛に至つて一層増して一〇七ボルト位となり遂に水銀の如きに至れば一・二ボルト位になるものである。斯く電極の種類に依つて還元作用を營むべき極壓が違ふから若し還元を行ふに當つて其の極に相當する迄の電圧に達して居なかつたら、如何に長く電流を通じても還元作用が少しも起るものではない。

以上の如く電解的還元を行ふに當つても電解的酸化を行ふ時の如く其の極の材料(還元の際は陰極材料酸化の際は陽極材料)を選択することは緊要なものであるが尙酸化の場合に於けるが如く電解的還元を行ふ場合に於て注意を怠つてならないことは陰性の生成物をして液中を流動して陽極面に至り同極にて酸化作用をなさしめぬとである。故に之が豫防策として還元を行つて居る間は陽極の營む

酸化作用をして出来る丈け小ならしめることは必要なことで、極に鐵又はニッケルを用ひて電流密度を大にすると目的の如く酸化作用を大に緩漫にすることが出来るから又かゝる際に陽極の材料を選択することも重要なことである。併し鐵又はニッケルの如き材料はアルカリ性溶液には用ひることが出来るも一般に之を使用するといふことは出来ない故一般の場合に應用し得る方法として兩極間を隔膜を以て隔てゝ居るのである。而して隔膜としては素焼の圓筒を用ひ其の時の狀況に依つて或は陰極を包圍し或は陽極を包圍して居る。此陽極に使用すべき液は陰極液の酸性なるかアルカリ性液なるかに依つて酸或はアルカリを用ひ其の濃度は電氣導度の最もよい點を選ばなければならぬ。陰極の形は還元せらるべき物體と最も多く接觸せしむるため通常網狀の電極を使用し、液の濃度を常に一樣ならしめるために別に槽中に攪拌器を取着けて置く。併し陰極液を冷却し又は加熱する場合には此攪拌器は頗る障害物となるから比較的複雑な工夫をしなければならぬ。

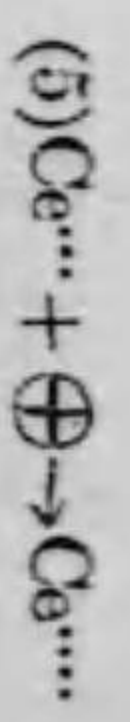
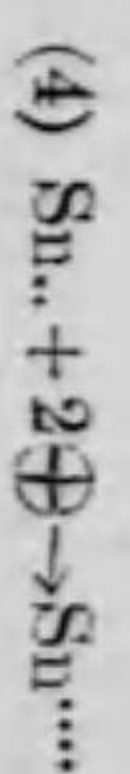
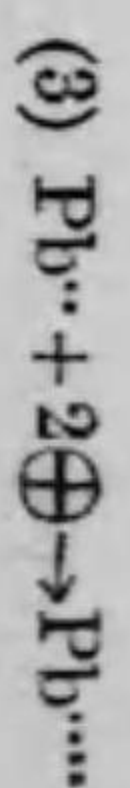
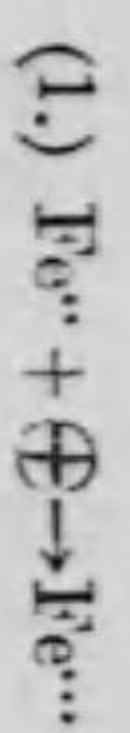
第二節 電解的酸化

第一、陽極に於けるイオン荷数の變化に依る酸化

此酸化を大別して(一)陽性イオンの荷数増加、(二)陰性イオンの荷数減少の二とす。其の酸化作用を營むに當つて電解液中の原料と生成物とが平衡の状態にある時の電位が酸素を發生する時の電位より低くさへなければ電流の作業能率は理論的に進行し被酸化物の量の非常に減少した時に始めて其の能率は減退し來るものである。而して其の能率減退の時機は電流密度が餘り高くなく液の攪拌が程よく成つて居れば頗る遅くして殆ど被酸化物の無くなる迄同率を保つべく、此種の酸化は容易なものである。但し陰極室は成る可く隔膜で包んで液の交通を避けた方がよい。

(一)陽性イオンの荷数増加の場合

之に屬するもの二三の例を擧げると。



電解酸化を行ふ場合には陽極の周圍に其の酸化程度に相當して居る丈の陰性のイオンを存在せしめねばならない。其の理を次の例に依つて説明すると。



鐵の各原子が二價より三價にイオン價を増さしめると之に相當する一價の陰性イオンが生じて來る。此陰性イオン即ち水酸根と結合すべき酸が無つたならば折角酸化を受けた鐵は再び此水酸根と作用して鹽基性鹽に變化する。然るに酸が存在すると水酸イオンと酸に依つて生ずる水素イオンと放電し合ふて水を形成し酸根と鐵とが化合して其の鹽類を生ずる。故に酸化作用を満足に行ふには陽極附近に必ず相當量の酸を存在せしめることが必要である。

四價五價等の高い酸化を行ふ時には生じた高いイオンが水溶液中で加水分解を受けて鹽基性物を形成する傾向がある。而して是等の鹽基性物は多くは不溶性か難溶性である。例へば過硫酸鉛の如きもので此者は水溶液又は弱酸性液で次の如く解離して。



となつて過酸化鉛を沈澱し四價の鉛イオンが存在しなくなる。若し強酸性の液であれば以上の反應が右から左に進むことになつて再び過硫酸鉛となつて水酸化物の存在を許さない。故に高級酸化物を造るには可なりの強酸性液を用ひる

ことは肝要なことで、マンガノコバルト其の他の化合物に於ても皆同一である。有機化合物の電解工業に於て酸化劑として使用せらるゝ硫酸第二セリウムなるものは黄色の結晶であるが之は無色の硫酸第一セリウムを酸化して得たもので其の生成物を陽極の周圍に堆積せしめてさへ置かなければ其の反應速度は非常に大なるものである。之に依つてアンストラセンよりアンストラキノンを造る方法は先づ鉛の容器を兼陽極として用ひ之に二〇%の硫酸と二〇%の硫酸セリウムを加へて能く攪拌し之にアンストラセンを混和して隔膜を用ひず七〇—九〇度位に温め電流密度を五アムペアとして電解すると二八—三ボルトの電壓で完全に酸化し純粹のアンストラキノンを得ることが出来る。但し液の温度は電解の終りに近い時には一〇〇度に達せしむるのである。液中にアンストラセンが無くなつたことは硫酸第二セリウムの黄色を呈するに依つて知られる。之は硫酸第一セリウムが先づ酸化を受けて硫酸第二セリウムに變じ此物がアンストラセンと酸化して自らは元の第一鹽に還元しそれが再び第二鹽に酸化され斯くて硫酸セリウムが第一鹽と第二鹽との間を反復して漸次アンストラセンをアンストラキノーンに酸化して行くが、酸化せらるべきアンストラセンが液中に存在せぬや

うになると第二鹽が第一鹽に還元することがないから液に其の黄色を呈するのである。ナフサリン及びフェナンスラセンも亦同様にしてナフトルキノーン及びフェナンスラキノーンに酸化し得らるゝが、セリウムが存在しなければ是等の酸化は絶對になし得ぬものである。コバルトの鹽類も電解的酸化に於てセリウム鹽と等しい作用をなし得るものである。

(二)陰性イオンの荷數減少の場合。

此場合には陽極液にアルカリ溶液を使用し之に酸化せしむべきものを加へるのであるから、極の材料として鐵又はニッケル等を用ひることが出来る。陰極液としては單純なアルカリ液を用ひるが其の濃度は最初稀薄なものを用ひても電解の進行して來ると共に漸次に其の濃度は増加して來るものである。陰極は通例隔膜で包圍されて居るが之は陰陽兩極液の混合するを防ぎ且つ陽極生成物をして陰極の作用を受けしめぬ爲めである。陽極室のアルカリの濃度は最初酸化作用の起らない間は濃度は漸次減少して來るが酸化作用の起ると共に漸次に増して來るものである。

A、過マンガノ酸加里の製造

マンガン鑛より過マンガン酸加里を製造する方法は現今主として電解法を用ひるに至つたが、先づマンガン鑛を粉碎して苛性加里と混和し之を酸化燐の作用を受けしめつゝ融解し綠色のマンガン酸加里となし水に浸漬して其の濾液を陽極液とし陰極をセメント膜で包んで電解するとマンガン酸加里は酸化せられて過マンガン酸加里を生成するのである。電流密度が適度だと殆ど理論的の能率を得らるゝもので其の電壓は四ボルトである。陽極室で生じた過マンガン酸加里は漸次結晶して來るから一方から之を掬ひ取りつゝ他方からマンガン酸加里を加へて行けば作業は不斷に之を繼續して行くことが出来るものである。但し前述の如く陽極室のアルカリは酸化の進行につれて其の濃度が大となり之が爲め容器を害するから一定時間電解して相當濃度に達したら電解を中止して陽極液を蒸發し過マンガン酸加里を結晶せしめ殘液は蒸發熔融して再び鑛石を融解するに用ひる。

B、赤色血滴鹽、赤血鹽の製造

赤色血滴鹽は黄色血滴鹽を酸化して造るものであるが在來の方法に依ると黄色血鹽の溶液に鹽素瓦斯を吹込んで之を酸化し生成したものであるが、電解的酸化

の方法發見されてからは専ら此方法に依つて製造せられ在來の方法は殆ど用ひられなくなつた。電解法に於ける原理は實に次の如きものである。



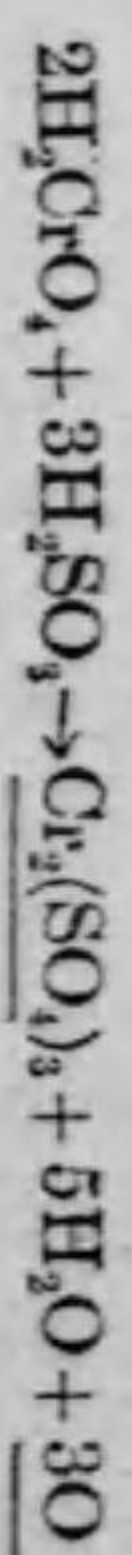
之を製造する時には先づ黄血鹽を苛性加里と共に水に溶解して之を陽極液となし過マンガン酸加里を造る時と同一の装置に依つて電解し生成せしむるもので、電流密度が〇・三アムペア溶液の溫度二〇度位であれば一リットル中に〇・五五瓦分子の黄血鹽を溶解して居る陽極液も僅かに〇・〇四瓦分子(一七%)に減少する迄殆ど理論的能率で赤血鹽に酸化することが出来る、其の後と雖繼續して電解すれば遂に完全なる酸化を行ふことが出来るものである。電解が完結して了ひば溶液は單に赤血鹽とアルカリのみを溶解するものであるから之を蒸發結晶せしめて容易に兩者を分離せしめることが出来るものである。但し多少のアルカリを伴ふことがあるから純粹の結晶を得るには之を水に溶解して更に再結晶せしめねばならない。

(三)陽性イオンを陰性イオンに變ずる酸化。

酸化度の低い陽性のイオンを電解的の酸化に依つて陰性なる酸根に變ずるこ

とが出来たもので一例を挙げると硫酸マンガンの溶液を電解して過マンガン酸塩を造り又硫酸クロムを電解してクロム酸塩を造るが如きものである。然し之等の變化を起さしむるには白金極を用ひては其の反應速度が非常に遅いもので過酸化鉛を用ひた時に始めて速度を速めることが出来る。之は過酸化鉛が一種の觸媒作用をなすからである。

クロム酸は酸化力に富んで居るものであるから有機物を處理する場合に酸化剤として使用せられ特にアンストラセンからアンストラキノンを造りアリザリの原料とする時に高價なセリウム鹽の代用とせられるものである。クロム酸鹽で有機物を酸化する時には溶液中の硫酸と作用して自らは再び硫酸クロムに變じ同時に發生する酸素に依り目的物を酸化するのである。



故に此場合には母液を更に電解してクロム酸鹽となし使用するので電解室中に酸化を受くべきものを入れ置いて電解を續ける時は此二作用が同時に行はれて被酸化物の存在する限り酸化を續けることが出来るものである。故に通常アンストラキノンを造るには重クロム酸加里と過剰の硫酸の在る液にアンス

ラセンを加へ鉛極を用ひて電解するのである。此作業は最初の間は理論的能率に近く反應が進行するもアンストラセンの大部分がアンストラキノンに變化した後はクロム酸鹽の酸化作用はセリウム鹽の如く著しくないから陰極の還元作用を受けるやうになつて来る。之を防がんとしてルブラン氏は陰極附近に耐酸性の素焼の隔膜を用ひたが其の結果は兩極附近の酸の濃度が不平均になつて能率を妨げることは免れ得ない。依つて氏は更に此不平均になるを避けたために工夫してアンストラセンの酸化室と電解室と異なる装置を造つた。其の電解質は一リットルの液中に一〇〇瓦の酸化クロムと三五〇瓦の硫酸を含有するものを用ひ、先づ陰極室を通過せしめる。然る時は硫酸根の移動に依つて多少硫酸を減少するが此液がやがて陽極室に入つて酸化作用を受けると前に失つた硫酸の量を回收すると同時にクロム酸を得られる。而して陽極室を出たものが再び陰極室に還るのであるから結果液は兩極室間を往來して硫酸の過不足も生ぜず永く酸化を行ひ得るのである。唯陽極室を出た液が直ちに陰極室に向はずに一度酸化室に入つて被酸化物を酸化し然る後に陰極室に至るのである。斯くすれば電流作業能率は七〇—九〇%に達し電壓は鉛極を用ひた時に溫度五〇度で三

アムペア三五ボルトなればよし。

第二、陰性イオンの電解的異量變化

此變化を起すものは硫黄化合物であつて其の例は次の如きものである。

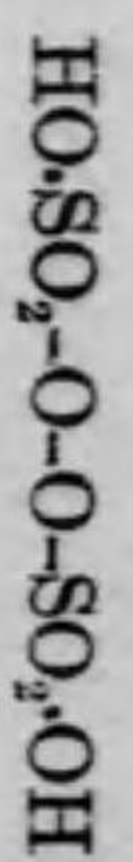


右の如き變化は通常の化學變化に於ても起るものであるが硫酸の異量變化のみは電流の作用を待たねば起り得ぬもので然も最も重要なものである。

A. 過硫酸及び其の鹽類の製法

硫酸鹽を電解して過硫酸鹽を造ることはベルテロー氏の發見したもので其の性狀はバイヤー並にビルグネル氏の研究宣明した所である。遊離の状態にある過硫酸は甚だ分解し易いものであるが過硫酸鹽は頗る安定なもので硫酸の如く鉛及びバリウム鹽等に依つて沈澱を起すことがない。且つ強き酸化力があつて容易に第一鐵鹽を酸化し得るものである。併し沃度加里を分解して沃度を遊離せしむる力は甚だ微弱なものである。過硫酸を構造の上から見ると恰も過酸化水

素の水素をサルフオン酸で置換して生じた如きもので次の如く表はし得るものである。



故に二鹽基性の酸である。而して此鹽類に硫酸を加へて得た一種の化合物はアニリンを酸化してニトロベンゾールに變ずることが出来るも過硫酸には其の性質がない。過硫酸及び其の鹽類の水溶液は更に分解して



の如くなるも此反應は常溫では甚だ緩漫に起るものであるから其のアムモニヤ又は加里鹽を三〇度速かに作業する時は五〇度で飽和せしめ之を冷却結晶せしめて精製することが出来る。但し温度が高いと分解が盛んに起つて酸素が非常に活潑に發生して來るものである。

固体の過硫酸アモニウム並加里鹽等は安定な化合物であるが他の鹽類例へばバリウム鹽の如きものは不安定なもので空氣中に於て常溫でも分解して酸素硫酸硫酸バリウム等に變化する。

過硫酸又は過硫酸鹽を製造する時には成る可く低温度で行ふがよく、強迫的酸

化作用であるから陽極壓を成る可く大にしたがよい。従つて極の材料には平滑な白金を豫め灼熱して用ひるのである。唯電流密度が大きいと液の温度上昇するから斯かる時には外から冷却して三〇度を超えぬやうにしなければならぬ。過硫酸を造るには一般に液が濃厚な方がよく、尙鹽素弗素アムモニウムカリウム・ニツケルアルミニウム等のイオンが液中に多量に存在することは相當の好結果を與ふるものである。然るに過硫酸は陰極の還元作用を受けることが大きいのであるから、一方補助劑を加へて好結果に造つても隔膜を以て陰極に近づくことを妨げねば何の効果もない。但し液が中性である時にはクロム酸を加へたのみでよい。過硫酸の製造には濃厚な硫酸を用ふべきも電流密度が大であれば比較的濃度を低くすることが出来る。次に酸の濃度と電流密度と其の能率との關係を表示して見やう。

常温に於ける 硫酸の比重	一リットル中の 硫酸の量(瓦)	電 流 作 業 能 率
一・一五	二三九	陽極密度 五〇アマヘア
一・二五	四一八	五〇アマヘア
一・三五	六〇五	一〇〇アマヘア
		七・〇
		二九・三
		四三・五
		七二・三
		三・九
		六〇・五

右の表でも見られる如く濃度が餘りに大過ぎると其の能率は却つて悪くなるから寧ろ比較的濃度を小にして電流密度を大にした方がよいのである。過硫酸を精製するには其の液に炭酸バリウムを加へ沈澱物を濾過して過硫酸バリウムの液を得之に硫酸を定量的に加へて酸硫バリウムを沈澱せしめ後に遊離の過硫酸を得るのである。

過硫酸鹽を造ることは流離酸を造るに比し容易で電流能率は硫酸鹽の増加と共に大となり飽和液に於て最も宜い。殊に硫酸アムモニウムは常温でも非常に濃厚な液を造ることが出来其の上過硫酸アムモニウムは結晶し易いから此法で盛に製造せられる。之を造るには一八度に於て硫酸アムモニウムの飽和液を造り之を素燒の容器に入れ之に平滑な白金極を挿入し此素燒器を五〇%硫酸中に浸し陰性として陽性の周圍を取巻ける水を通せる鉛管を用ひ極としてのみならず液を冷却するの用をも爲さしめて電解するのである。温度は一三一―一五度位

が最もよく、過硫酸アムモニウムの結晶の出づるに従つて之を掬ひ取り一方硫酸アムモニウム液を徐々に加へて行けば連続的に操作し得るものである。

過硫酸加里及ナトリウムも右と全く同理で製造することが出来るものであるが過硫酸アムモニウムの如く能率が良くないから之には少量の弗化水素を加へて造り能率を良好ならしめる。

過硫酸鹽は強力な酸化劑であるから工業上多量に使用せらるゝもので、ニトロフェニールを酸化してニトロヒドロキノンとなし又アリザリンを酸化してパルビュリンを造るなどに使用せられて居る。其の他寫眞術に於て過度に現象した乾板を直し、分析術でニツケルとコバルトとを分つなどに使用せられる。

B 過炭酸及び其の鹽類の製造

此者の中で實際に製造し得らるゝものは過炭酸加里のみであるが、それとても常溫で容易に水に作用し分解して、



重炭酸加里と酸素とを造るものであるから工業上に未だ用途は發見されてない。之を造るには氷點下一〇度といふ低溫度を用ひなければならぬ。而して電

解質には飽和した炭酸加里溶液を用ひ雪狀の結晶として得るのである。

第三、脂肪酸アルカリの電解的酸化。

A、醋酸アルカリの電解的酸化

醋酸アルカリの電解的酸化に依つて起る反應は甚だ複雑なもので之を大別すると次の三種とすることが出来る。

一、エタンの生成、二、メチールアルコールの生成、三、酸素の發生。

此等の反應は別々に起るものではなくて電解を始むると共に三つの反應は夫夫に起り又互の生成物の間にも作用起つて非常に複雑した反應を経て居る。而して此等の反應は陽極面の形狀電流密度電解質の性質の其他種々の原因に依つて強弱大小一定したもので其の何れを製造するやといふ目的に従つて條件を變更しなければならぬ。一般に平滑な白金電極を用ひて隔膜を入れ醋酸加里液を電解すれば中性又は酸性液に於てはエタンの生成最も盛んで、電解質に醋酸鹽の量が多く電流密度大で溫度低ければ其の電流作業能率を九〇%に進めることが出来る。而して醋酸加里の量と電流密度と溫度とを徐々に變じて行くとエタンの生成量が次第に變じて木精の生成が漸次に増加して來る。特に電氣密度の減

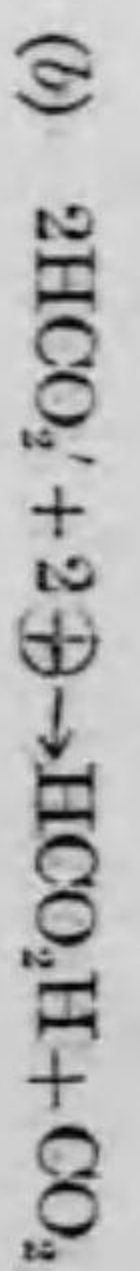
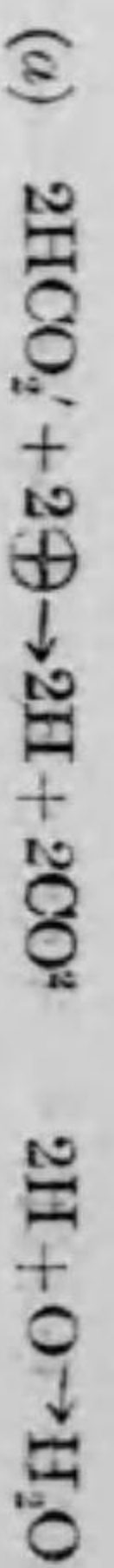
した時に其の能率が大きとなつて来る。酸素の發生は液が稀薄過ぎて温度が一〇〇度の時に最も強いものである。

又電解液中のアルカリの量を増すとエタンの生成が減じてアルコールの生成が増して来て其上酸素の發生を盛ならしめる。而してアリカリの分子數と醋酸鹽の分子數とが相等しい時には酸素のみを發生して他の變化を起すことがない。故に醋酸鹽とアルカリの量を適當に配合すればアルコール生成反應をして其の大部分を占めしむることが出来る。即ち重炭酸加里を醋酸鹽の二に對し一若くは等量に加へて好結果を得るが重炭酸加里は溶解し難いから炭酸加里を混用して、一リットル中に二二〇瓦の結晶醋酸加里と四二瓦の炭酸加里及び三五瓦の重炭酸加里を溶解し之を電解した時九三%の能率でアルコールを得たといふことである。若しエタンを造るのが目的であれば電解中徐々に醋酸を滴加して成る可く酸性を保つ様にしなければならぬ。

陽極に用ひる材料に由つても生成の割合に影響を及ぼすもので、平滑な白金又はイリヂウムを用ひるとエタンの生成量が多くなりパラヂウム又は鐵を用ひると酸素の發生が多くなる。鍍金した白金板であれば酸素の生成は多いが瓦斯と

して放散するは其の一部で他は酸化作用を營み殊に一度電解に用ひたことのある極なれば發生した酸素の全部がアルコール生成に使用される。故に此場合にエタンを造るには高き陽極壓を要し、アルコールを造るには低き陽極壓を要する。B 醋酸屬アルカリ鹽の酸化。

醋酸より分子量の大なる同屬體も亦醋酸鹽と同じく炭化水素及び其のエステル並に不飽和炭化水素を造るもので、例へば蟻酸の如きは酸性・アルカリ性・中性の何れの液でも炭酸瓦斯を發生して次の如く分解するものである。但し陰極で發生する水素の量に因つて種々異つた生成物を得られる。



液中に硫酸があれば次の如くなる。



以上の外此種の鹽類に於ても過鹽素酸ナトリウムの存在は炭素含有量の少きアルコールを造るに便である。故にプロピオン酸よりエチルアルコールを造り

ビユーチール酸よりプロピルアルコールを造ることを得るも其の能率は醋酸鹽の時のやうには行かない。

第四、陰性イオンの酸化による酸素の増加

ハロゲンイオンは電解的酸化を受けて酸素を採り次亜鹽素酸又は鹽素酸の如き形のイオンを造るもので殊に之等に類似の性質を有するものはシヤンイオンである。シヤン加里(青化加里)の四―六ノルマル液を一―四アムペアの陽極密度で電解すると其の全部はシヤン酸加里に變ずることが出来るものである。

A. 過沃度酸及び其の鹽類の製造

過沃度酸の鹽類は普通の化學的方法では其の製造は殆ど不可能のものであるが電解的酸化の方法に依れば左程困難なものではない。即ち平滑な白金陽極を用ひアルカリ性沃度酸鹽を電解すれば得られるのである。此製造に當つて酸素の發生が可なりに多いものであるから陽極の電流密度を成る可く適當に定め其の周圍には沃度酸イオンを一樣に且つ相當の濃度に在らしめるやうにしなければならぬ。電流密度は一アムペアは適當で温度は成る可く低いがい。液中に沃度酸イオンが減少して來ると電流の作業能率が減少して來るが其の最も適當

なる條件の具つて居る時には六七%に達する。電解を終つた液を蒸發すれば鹽基性沃度酸加里を得べきも若し豫め硫酸を以て中和し置き然る後蒸發結晶すれば過沃度酸加里(六〇)の結晶を得られる。之は溶解度の甚だ少きものである。若し加里鹽の代りにアルカリ性曹達を用ひると電解中に鹽基性過沃度酸曹達を析出し極めて難溶性のものである。

沃度酸を中性若くは酸性にして白金極を用ひて電解すれば過沃度酸に酸化せられる理だが實際には生じない。但し陽極に過酸化鉛を用ひた時には能く之を生成し得るものである。即ち素燒の圓筒に陽極を挿入し之に沃度酸を入れ陰極室には硫酸を用ひて陽極室を冷却しつゝ電流密度二八アムペアで電解すると温度一―一三度なる時凡そ九五%の能率で過沃度酸を造り得るものである。

B. 過鹽素酸及び其の鹽類の製造

鹽素酸鹽を電解的酸化すると過鹽素酸鹽を得るものである。之を造るには平滑な白金極を用ひて成る可く低温度で電解するもので電解質の濃度には關係しない。電解法で過鹽素酸鹽を造るには通常曹達鹽を使用する。之は鹽素酸加里は溶解度の小さいものだからである。濃度を通常一〇―二五%とし陽極の電流

密度は二一八アムペアとすれば能率を九〇%に達せしめることが出来殆ど残りなく酸化し得るものである。過鹽素酸曹達は潮解し易いから此溶液に鹽化加里を加へると難溶性の過鹽素酸加里を造ることが出来る若し過鹽素酸曹達中に鹽素酸が残つて居ると此時溶解度の小さな鹽素酸加里を生ずるから之を容易に分離することが出来ない。現今工業上及び其の他に使用せられる過鹽素酸鹽は主として電解法に由つて製造したもので食鹽の電解から始めて造るのである。過鹽素酸鹽の用途は煙火及び爆發物を造るに使用せられるも其の鹽素を分離する度合は鹽素酸鹽より緩慢なものである。此の中で爆發性の最も強いものは過鹽素酸アムモニウムである。

第三節 電解的還元

第一、鐵・クロム等の第一鹽及びバナヂウム・モリブデン・

チタン等鹽類の製造

高い原子價を有する陽性イオンを電流の作用に依つて陰極で還元を受けしめると低い原子價を有するものに變せしめ得るもので恰も陰極で金屬元素を還元

する時の中間生成物の如きものであるが然も金屬に還元するよりも容易に行はるるものである。而してイオン價を低め来る順序は電流の強さ電極面の大小等により夫々異なるもので鹽化クロムの如きも或強さの電流で電解還元する時若し電極面大であれば單に酸化クロムを生ずるのみなるも電流の強さを其の儘として漸次電極面を小にして來ると生成物は亞酸化クロムとなり尙一層小になれば金屬クロムに迄還元するものである。之れ極面大であれば極壓小であるから陽元力も小さいが極面小となれば極壓が大となつて還元力増大するからである故に電解的還元に依つて第一鹽のみを得んとならば極面と電流の強さを調節して極壓を一定にする必要がある。

クロム鹽は酸性液であると金屬クロムに還元せらるゝことがないから通常例酸性液にして還元する。五〇〇瓦の第二硫酸クロ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極を以て一〇—一五アムペアの電流密度で還元すると第一硫酸クロムの青綠色の結晶を得ることが出来る。

鐵も亦クロムの如く第二鹽より第一鹽に還元し得るもので同じく酸性液を用ひると金屬鐵に迄還元することがない。此電流作用能率は比較的良好的なもの

であるが生成した第一鹽は容易に陽極の酸化作用を受けて第二鹽に還る性があるものであるから鐵の第一鹽を造る時に陽極液と陰極液とが混合せぬやうに工夫しなければならぬ。

バナヂウム酸を強き酸性として電解すると液中に別に還元剤がなくも陰極室の青色なる液が漸次綠色の液に變じてバナヂウムは四價より三價に變化する。尙之が電解を續けて行くと紫青色に變じて二價のバナジウム鹽に變化する。此電解的陽元を行はんとすればメタバナヂウム酸アムモニウム (NH_4VO_3) の二五瓦に強硫酸三一五瓦を加へ之に飽和亞硫酸液二〇〇立方糎を加へ溫浴上で熱して青色なる四價の硫酸バナヂウムとし之を蒸發して亞硫酸瓦斯を追ひ出し一〇〇立方糎の水に溶解し五アムペアの密度で攪拌しつゝ電解すれば理論的能率で三價バナヂウムに變化する。之を冷却するとアムモニウムバナヂウム明礬を造ることが出来る。此者は紅褐色の結晶體であるが又ハロゲン屬の酸を用ひれば夫々相應した鹽類を生成することが出来るものである。以上の三價バナヂウム鹽は更に電解を進めると二價のバナヂウム鹽に變じ得るが之が生ずれば容易に色別し得るものである。

モリブデン酸の酸性溶液を一—二アムペアの密度で還元すると三價のモリブデン鹽を得られる。而して酸性度の強弱に依つて生成物は赤色又は綠色を呈するものである。モリブデン鹽類の場合には前者の如く電解を繼續しても三價以下の鹽類に迄還元することは困難なものである。

チタン酸(四價)を硫酸又は鹽酸に溶解して還元すると深紫色の三價チタン鹽を得られる。其の硫酸鹽類に硫酸アルカリを加へると明礬を得られる。又其の鹽酸溶液を真空で蒸發すれば $\text{TiCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CO}$ なる三價鹽の結晶を造り強き還元力を有するから還元剤として使用せられる。即ち還元せんとするものを溶液中に浮遊又は溶解せしめ置くと此三價鹽の爲め還元せられ三價鹽は四價鹽に變化する。而して此作用は連続的に反覆して行はるゝから場合に依つては觸媒の如き作用を營むことになり、ニトロペンゾールよりアニリンを製する際等に使用せられる。但し斯く還元性が強いために未だ獨立固形體として三價鹽を製造するには成功しては居ない。

第二、硝酸及び其の鹽類の還元

硝酸及び其の鹽類の還元には電極材料は非常な關係を有し、材料の異なるに従

つて生成物を異にし、同じ電極でも新しきものと舊きものでも其の生成物に違ひがある。故に其の電解は容易にして然も困難なものと言はねばならぬ。

理論の上より言へば硝酸の電解還元は依つて得らるべきものは NO , NO_2 , NO_2N , NH_2OH , NH_2NH_2 , NH_3 の中でなければならぬ。然れども此等の中で實際に其の量も多く且つ重要なもので吾人の研究すべきものは最後のアムモニヤとヒドロキシルアミンの二である。

平滑な白金板を陽極として一定の濃度の硝酸を電解すると電流密度の大なる間は還元生成物はアムモニヤであるが密度が漸次に少くなつて來るとヒドロキシルアミンを多量に生じて來る。而してアムモニヤを生成し得ざる最小の密度は硝酸の濃度が大きくなる程増して來るものである。例へば一二六七%の硝酸を電解的還元するに電流密度が〇・一六アムペアなる時にはアムモニヤが多量に生ずるも濃度が一七八五%に達すると最早能率は前の如くではない。此時密度を二・〇アムペアに昇すと再び能率が良好となり漸次斯くの如くして濃度八五%に及んでアムモニヤを生成し得る密度の最少限度は八六〇アムペアであるといふことである。而して白金極を用ひれば如何にするも硝酸の痕跡迄もアムモニヤ

に還元することが出來ぬも若し一旦灼熱して面を粗造にした銅極を用ひれば稀薄な硝酸液を用ひて其の痕跡迄アムモニヤに変化せしめ得るものである。

ヒドロキシルアミンを造るには鉛製の鍋を容器兼陰極となし其の内面を汞和し之に五〇%硫酸を入れ之に硝酸を滴下しつゝ電解する。硝酸を豫め多量に加へぬは一方に於てアムモニヤの生成を防ぎ他方に於てヒドロキシルアミンの硝酸の爲めに酸化せられるのを防ぐためである。而して此等の副變化は温度が上昇するに従つて非常な熱で其の反應速度が増加するから液は常に冷却して一五度以上に昇らぬやうにしなければならぬ。

硝酸アルカリの電解的還元は硝酸の電解的還元と甚だ似た反應を起すもので鍍白金極は殆ど用をなさず平滑な白金電極で稍盛に還元作用をなし非貴金屬電極にて始めて盛んに還元作用を營むものである。還元生成物は主として亞硝酸鹽にて之に少量の次亞硝酸鹽を混入し更に電解を受けると亞硝酸鹽はヒドロキシルアミン及びアムモニヤを生ずるものである。併し亞硝酸鹽は工業上用途の多いものであるから還元を亞硝酸鹽迄に止めて更に還元を受けしめぬ様になければならぬ。但し亞硝酸鹽は硝酸鹽よりも酸化力が大であるから鐵、亞鉛、鉛等

の電極を用ひては到底目的に適ふことが出来ない。そこで特性を利用して銅極を用ひるが之は表面が海綿状を成して居る時には硝酸鹽の酸化力を亞硝酸鹽の酸化力より増さしめることが出来ぬ。

第三、芳香屬ニトロ化合物の還元

電解的還元にして實際的工業上に應用せられて居るものは割合に僅少であるが其の僅かな應用範圍内に於て芳香屬のニトロ化合物の還元は重要な位置を占むるものである。此部門に屬するものは二三にして止まらぬもニトロベンゾールを還元してアニリンを製造することは殆ど其の代表的とも稱すべきものである。

ニトロベンゾールを還元してアニリンを製造する原理は石墨鉛又は他の適當なる不溶解物を陽極とし陽極液には硫酸の稀薄液を用ひ陰極室と陽極室との中間に隔膜を用ひて電解する。此際陰極の材料及び陰極液の種類如何は電解の結果に非常な差異を生ずるものであるから實際電解を行ふに當つては此點に大なる留意を拂ふ必要がある。即ち電解液が酸性なる時には陰極としては亞鉛錫銅水銀等を用ひ電流密度も一平方デシメートルに付一八アムペア位とする。然る

時はニトロベンゾールを殆ど完全にアニリンに還元することが出来るもので特に陰極の材料が海綿状の面をなした錫又は銅であれば能率が最も大である。又別に銅或は錫の細粉を液中に浮遊せしめて置いても同様の結果が得られる。此酸性の陰極液を造るにはアルコールを硫酸で酸性となしそれにニトロベンゾールを徐かに溶解するか或は醋酸とニトロベンゾールとを混じて酸性にしてもよい。何れの場合に於ても陰陽兩室の液は別々に絶えず烈しく攪拌して質を一樣ならしめて置かなければならぬ。然らざれば極附近の液は他の部分の液と成分が異つて來て能率に著しき減退を來すことは免れぬものである。

次にアルカリ性液を用ひるならば電極としては銅を用ひるが最も適當して居る。陰極液としては稀薄な苛性曹達液にニトロベンゾールを加へ攪拌して乳状となし之を陰極室に移して加熱して液温を八〇—一〇〇度に保たしめ、以て電解するのである。電解中兩室の液を絶えず攪拌すべきことは酸性の場合と同様である。要するにニトロベンゾールの還元に於ては陰極材料の選び方及び液の調合法に最も注意すべく其の種類も亦各數種あるのである其の最も好結果を得て居る例を示めせば四〇瓦のニトロベンゾールを三〇立方センチメートルのアル