

54.24
169.1

應用電氣化學

工學博士

田中正三郎著

365.1/04

內田鶴園新社

著者略歴 明治 30 年 愛媛県に生る
 大正 10 年 京都帝大工業化学科卒
 大正 12 年～昭和 18 年 徳島高工教授
 昭和 18～30 年 京都、仙台、新居浜各工専校
 長、愛媛大学教授、工学部長
 昭和 2～4 年 電気化学研究のため独乙へ留学
 昭和 13 年 工学博士
 現 在 立命館大学理工学部長
著 書 電気化学実験法、電解化学及電池、其他

APPLIED ELECTROCHEMISTRY



昭和 31 年 4 月 20 日 初 版 印 刷
 昭和 31 年 4 月 25 日 初 版 発 行
 昭和 34 年 3 月 25 日 訂 正 第 1 版 発 行
 昭和 49 年 4 月 1 日 訂正 6 版通算 9 版印刷
 昭和 49 年 4 月 5 日 訂正 6 版通算 9 版発行

NDC 572

応用電気化学

著 者 田 中 正 三 郎
 発行者 内 田 悟
 印刷者 寺井藤左エ門

発行所 株式会社 内田老鶴園・新社 東京都千代田区九段北1丁目2番1号
 電話（東京）265-3636 振替口座 東京 6371 番
 印刷／美園印刷社・製本／佐技製本所

Published by UCHIDA ROKAKUHO PUBLISHING CO., LTD.
 1-2-1, Kudan-kita, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

U. R. No. 24-9

(分) 3054 (製) 50007 (出) 0505

序

拙著、應用電氣化學概論（昭和 15 年出版）は當時の高等専門
學校程度の應用化學，藥學，冶金，電氣等の諸科に於ける應用電
氣化學の教科書乃至參考書用として編纂したもので爾來 5 版を重
ねたが，其間に世界大戰の勃發あり，戰時中並びに戰後斯界の進
歩發達は著しく，電氣化學の新分野に於ける研究並びに新興電氣
化學工業が多數出現して來たため，又一方新制大學の發足に伴い
専門學科目學習法改善の必要等に對處すべく，茲に全篇を通じて
増補訂正を加え「應用電氣化學」と改めて出版するに至った。

電氣化學の測定，試験及び電解製法等の詳細に就ては拙著「電
氣化學實驗法」並びに「電解化學及び電池」に譲り，本書では主
要な電氣化學の基礎事項を出来るだけ平易簡明に説明し，工業的
應用の現勢を概説することを主眼とした。しかし電氣化學そのも
のが初學者にとってはかなり難解の學科である上に，淺學の著者
が拙文を以ての記述であるから，誤りや不明の點も多いことと
信ずる。今後斯界關係識者の御教示を仰ぎ，訂正加筆して行きた
いと思う。

昭和 31 年 早春

京都の寓居にて

著 者 識

應 用 電 氣 化 學

目 次

第一篇 電氣化學總論

第 1 章 總 説	1
1. 電氣化學と電氣化學工業	
2. 電氣單位及びオームの法則	
3. 電導體及び電氣分解	
第 2 章 ファラデーの法則	6
1. ファラデーの法則	
2. 電氣能率及びエネルギー能率	
3. 電流密度及び電流濃度	
4. 電量計	
第 3 章 電解質の電導	13
1. 電解質の電導度	
2. 電導度の測定	
3. 非水溶液の電氣傳導	
第 4 章 電離度、電離恒數及び活量係數	18
1. 電離度	
2. 電離恒數及び稀釋律	
3. 活量及び活量係數	
第 5 章 イオンの輸率並びに速度	23
1. イオンの輸率	
2. イオンの當量傳導度	
3. イオンの移動速度	
第 6 章 電池及び電動力	28
1. 電池（可逆及び不可逆）	
2. 電池電動力の發生	
3. 電動力の測定	
4. 濃淡電池	
5. 瓦斯電池	
6. 酸化還元電池	
第 7 章 電 極 電 位	39
1. Nernst の電極電位式	
2. 電極電位一般式	

3. 合金の電位	4. 単極電位差の測定	5. 標準電極	
第 8 章 電解に伴う現象	51		
1. 電解分極	2. 水溶液の分解電圧	3. 陽極電位, 陰極電位の測定	
	4. 水素發生の過電壓	5. 酸素發 生の過電壓	

第二篇 水素イオン濃度の測定 及び電示滴定法

第 1 章 水素イオン濃度の測定	61
1. 水のイオン積と水素指數 (PH)	2. 水素電極法 (瓦 斯電池法)
3. キンヒドロン電極法	4. アンチ モン電極法
5. 硝子電極法	6. 緩衝溶液及び PH 測定の應用
第 2 章 電位及び電導滴定法	72
1. 沈澱反應	2. 酸化還元反應
3. 酸アルカリ間 の反應	4. 電導滴定法
第 3 章 ポーラログラフ法	82
1. 總 說	2. 測定裝置
	3. 電流電位曲線例

第三篇 金屬の溶解及び析出

第 1 章 金屬の溶解及び析出總說	85
1. 金屬電極の分極曲線	2. 金屬の不働態
3. 陽イオンの同時放電	4. 電解による金屬の分離
5. 電解分析例	
第 2 章 電鍍及び電鑄	97

1. 電気鍍金總説	2. 電気鍍金例	3. 電鍍法	
第3章 金属表面の電解的處理			107
1. 電解に於ける交流の應用	2. アルミニウムの陽極酸化と其應用		
3. 電解研磨			

第四篇 金属の電解精製及び採取 (濕式電気冶金)

第1章 金属の電解精製	118
1. 銅の電解精製(電気精銅又は分銅)	2. 銀及び金の電解精製
3. 鉛及び錫の電解精製	4. ニッケルの電解精製
5. 鐵の電解精製	6. 電解による金属粉末の製造
第2章 金属の電解採取	129
1. 銅の電解採取(電気收銅)	2. 亜鉛及びカドミウムの電解採取
3. マンガンの電解採取	4. クロム及びコバルトの電解採取

第五篇 アルカリ鹽・鹽基の電解

第1章	電解曹達工業總説	134
1.	電解法	
2.	原料食鹽の精製	
3.	電解生成物の處理及び用途	
第2章	苛性曹達及び鹽素	138
1.	水銀法	
2.	隔膜法	
3.	成層法（鐘形法）	
第3章	鹽化アルカリの電解	145
1.	電解漂白液（次亞鹽素酸曹達液）	
2.	鹽素酸鹽	

3. 過鹽素酸鹽

第4章 水の電解…………… 152

1. 電解法 2. 電解槽の型式

第六篇 電解酸化並びに還元

第1章 總 説…………… 157

1. 電解酸化及び還元の種類 2. 電解還元における陰極
の選擇其他 3. 電解酸化における陽極の選擇其他

第2章 無機化合物の電解製造…………… 163

1. 陽極溶解による製法例 2. 赤血鹽 3. 過マン
ガン酸加里 4. クロム酸 5. 過酸、過酸鹽及び
過酸化水素 6. 二酸化マンガンを及び過酸化鉛
7. 其他の例

第3章 有機化合物の電解製造…………… 171

1. 電解酸化 2. 電解還元

第七篇 界面動電現象と其應用

第1章 界面動電現象…………… 182

第2章 電氣滲透及び其應用…………… 184

1. 透電恒數と電氣滲透の關係（移動の方向） 2. 流動
速度 3. 實驗法 4. 電氣滲透の應用

第3章 電氣泳動及び其應用…………… 189

1. 電氣泳動の方向と速度 2. 粒子の荷電の値及び符號
3. 實驗法 4. 電氣泳動の應用

第4章 電解透析及び其應用…………… 197

1. 隔膜及び電極
2. 実験装置
3. 電解透析の應用

第八篇 一次電池

- 第1章 總 説..... 203
1. 電極材料
 2. 復極作用及び復極劑
 3. 局部作用及び混合法
- 第2章 實用濕電池..... 206
1. ダニエル電池
 2. 重力電池
 3. プンゼン電池
 4. 重クロム酸電池
 5. ル克蘭シェ電池
 6. 酸化銅電池（ラランド電池）
 7. 空氣電池
- 第3章 乾電池（マンガン—亜鉛系）..... 213
1. 使用材料
 2. 製造法及び構造
 3. 化學反應及び特性
 4. 積層乾電池
- 第4章 新特殊用電池..... 219
1. 水銀電池
 2. 銀化合物電池
 3. 過鹽素酸電池
 4. マグネシウム電池

第九篇 蓄 電 池

- 第1章 鉛蓄電池の構造..... 227
1. 構成並びに型式
 2. プランテ式極板
 3. ベー
スト式極板
- 第2章 鉛蓄電池の特性..... 234
1. 化學反應及び起電力
 2. 容量、能率及び試験法
 3. 硫酸鹽化及び保守上の注意

第3章 アルカリ蓄電池…………… 238

1. エジソン蓄電池 2. ユングナー蓄電池及其他
3. 焼結式蓄電池

第十篇 熔融鹽の電解

第1章 電 氣 爐…………… 246

1. 電氣爐の分類 2. 電氣爐用耐火材料 3. 電極
及び其把持装置 4. 特殊電極

第2章 熔融鹽の電解總説…………… 253

1. 熔融鹽の電導度 2. 電流損失の諸原因 3. 金
屬霧の生成及び其防止法 4. 分解電壓及び陽極效果

第3章 ナトリウム、カリウム及びリチウム…………… 257

1. 苛性苛達より Na の製造 2. 食鹽より Na の製造
3. カリウム及びリチウム

第4章 カルシウム、弗素、ベリリウム

及び輕金屬の電鍍・精製…………… 261

1. カルシウム、バリウム及びストロンチウム 2. 弗素
3. 稀土類元素 4. ベリリウム及び輕金屬の電鍍・精製

第5章 マグネシウム…………… 267

1. 無水 $MgCl_2$ の製造 2. 鹽化物電解法

第6章 アルミニウム…………… 272

1. 鑛石及びアルミナの製造諸法 2. ボーキサイトより
アルミナの製造 3. 氷晶石及び炭素電極 4. アル
ミナの電解

第十一篇 電熱化學工業

第1章 炭化物	279
1. 炭化石灰（カーバイド）	279
1. 原料	
2. 電気爐	
3. 電極及び其他	
2. 炭化珪素（カーボランダム）	284
1. 原料	
2. 電気爐及び製品	
3. 關係炭化物類	
第2章 石灰窒素，炭素電極及び黒鉛	289
1. 石灰窒素	289
1. 生成反應	
2. 電気爐	
2. 炭素電極	292
1. 炭素質電極の原料	
2. 製造工程の概要	
3. 焼成爐	
3. 人造黒鉛	295
1. 黒鉛化用電気爐	
2. 用途及び電極の油浸處理	
第3章 還元蒸溜及び熔融	298
1. 磷及び磷製品	298
1. 磷の製造	
2. 磷酸及び熔成磷肥	
2. 二硫化炭素	301
3. 人造鋼玉（アラシダム）	302
4. 金屬チタン	302
1. 研究及び製造諸法	
2. Kroll 法(Mg による還元法)	
3. 砂鐵よりの製造例	
5. 其他の還元熔融及び電熱窯業	304

1. 還元熔融	2. 電熱窯業	
第4章 鐵，鋼，鐵合金類		305
1. 製造及び精鍊法の概要	2. 電氣銑	3. 電氣鋼
及び電氣鑄鐵	4. 鐵合金類	
索 引		1~6

第一篇 電氣化學總論

第 1 章 總 說

1. 電氣化學と電氣化學工業

(a) **電氣化學** (Electrochemistry) とは化學の一部門で、化學變化と電氣との關係を攻究する科學である。例えば下の如き場合を研究するのは純然たる電氣化學である。

(1) 電氣エネルギーが化學變化を惹き起す例。電氣分解により水は水素及び酸素瓦斯を發生し、硫酸銅液では陰極に銅を析出し、陽極に酸素瓦斯を發生するが如きである。

(2) 化學エネルギーが電氣エネルギーに變化する例。一次電池。

(3) 兩者を兼ねた例。蓄電池（二次電池）では外部から電氣エネルギーを供給して電池内に化學エネルギーの形で蓄積（充電）し、必要に應じて此化學エネルギーを電氣エネルギーに變化（放電）させて使用する。

電氣化學は多方面の産業と密接な關係があり、又電氣化學の關與した製品は吾人の衣食住に不可欠の重要性をもっているもので、**應用電氣化學** (Applied electrochemistry) とは電氣化學の工業への應用を研究するものである。

(b) **電氣化學工業** (Electrochemical industry) は電氣化學を工業に應用したもので、下記の如く低温並びに高温電氣化學工業の 2 種に大別出来る。一般に電氣化學工業は電氣化學的變化を利用する工業のみをいうに止まらず、又電氣爐を利用する高温工業、即ち所謂**電氣爐工業** (Electric furnace industry) をも含む。電氣爐に於ては燃燒を利用する爐では到底得られない高温度を發生するから特殊な化學變化を生じ、他の方法では得難い種類の製品が得られる。

(I) 低温電氣化學工業に屬する主なるもの。

- a) 水溶液の電解：鹽化アルカリの電解，水の電解，電解酸化還元による化合物の製造，電鍍及び電鑄，電解研磨，金屬の精製及び抽出等。
- b) 電池及び蓄電池：一次電池，乾電池，鉛蓄電池，アルカリ蓄電池等。
- c) 界面動電現象：電氣滲透，電氣泳動，電解透析等。

(II) 高温電氣化學工業に屬するもの。

- a) 熔融鹽の電解：ナトリウム，マグネシウム，アルミニウム，弗素等の製造。
- b) 電熱製造：炭化石灰，石灰窒素，炭化珪素，二硫化炭素，人造黒鉛，鐵合金，チタン等の製造。

(c) **本邦の電氣化學工業** 本邦に於ては明治初年既に電鍍が行われていたが，電氣化學工業としては，明治 17 年に電氣精銅，同 28 年に鉛蓄電池，同 33 年に炭化石灰，同 35 年に電解曹達，同 42 年に鹽酸加里，同 43 年に石灰窒素が始められ，第一次世界大戰によって急激に發達し，一時本工業の多種類にわたって實施せられたが，戦後一部の事業は廢止された。然るに滿州事變に際會してから再び躍進の一途を辿り，マグネシウム，アルミニウム等の輕金屬の製造に成功し，特に電氣爐工業に於ける發展著しく本邦電氣化學工業は遂に確立され，米，獨に次いで世界第 3 位に達していた。第二次世界大戰で蒙った甚大な諸工場の被害も其後逐年復舊されつつある外，今次大戰中歐米で研究開發された新しい諸問題を取り入れ試験研究又は工業化されているものも多い。例えば，鹽化アルカリの電解に於ける立型迴轉式水銀電解槽，立型解汞塔，金屬表面處理に於ける高速度光澤鍍金，電解研磨，電池に於ける積層乾電池，酸化水銀電池，其他金屬チタン，イオン交換樹脂膜等，近年の進歩發展は目覺しい。

本邦では水力電氣に富み又礦物資源は量は豊富でないが，其種類が多い關係から，電氣化學工業の殆んどあらゆる種類が設立實施されており，其多く

は小工業であるが、窒素肥料に関する電気化学工業、即ち電解水素によるアンモニア合成と石灰窒素製造関係が著しく大規模なのが特徴である。

2. 電気単位及びオームの法則

電気化学に用いられる主なる電気単位を第1.1表に概述して示す。

第1.1表 電 気 単 位

電流の強さ, アンペア (Ampere)	硝酸銀水溶液の電解により1秒間に銀 1.118 mg を析出する電流の強さ。(Aで示す)
電気量, クーロン (Coulomb)	1 アンペアの電流を1秒間通じた時の電気量。電気量=電流の強さ×通じた時間。1 アンペア時 (Ah) = 3600 クーロン, 1 ファラデー (1F) = 96500 クーロン = 26.8 アンペア時
電位差, ボルト (Volt)	1 オームの抵抗を有する導体を毎秒1クーロンの電流が流れる時、其両端に於ける電位差。(Vで示す)
電気抵抗, オーム (Ohm)	長さ 106.3 cm, 切断面 1 mm ² の水銀柱が 0°C に於て有する抵抗 (Ω で示す)。比抵抗 = 1 cm 立方体の抵抗。長さ l cm, 切断面 S cm ² , 比抵抗 r なる導体の抵抗 = $r \frac{l}{S}$
電気伝導度, 逆オーム (又は Mho)	1 cm 立方液体の有する比抵抗の逆数を比伝導度と稱し単位を逆オームで示す。又分子伝導度及び當量伝導度で示す。
電気エネルギー, ワット (Watt)	電圧1ボルト, 電流1アンペアの時のエネルギー。電気エネルギー=電流の強さ×電圧。1 キロワット = 1.36 馬力。1 ワット秒 = 1 ボルト, クーロン = 1 ジュール = 0.239 カロリー。1 ワット時 (Wh) = 3600 ジュール

起電力 (又は電位差) E (ボルト), 導体の抵抗 W (オーム), 通過電流の強さ I (アンペア) の間には**オームの法則** (Ohm's law) により次式の関係がある。

$$I = \frac{E}{W} \quad \text{又は} \quad E = WI$$

電気分解に於て望む強さの電流を回路に流すに際し、加うべき電圧の大きさ、使用すべき電流計、電圧計、抵抗器等の種類の適當のものを選定する場合、

此法則を廣く應用する。

3. 電導體及び電氣分解

電氣の導體を大別すると次の3種となる。

(a) **氣體電導體** 一般に氣體は絶縁體で電氣を通さないが、高電壓をかけられた場合或は放射線を照射された場合に氣體分子はイオン化されて氣體イオンを生じこのイオンにより電氣が導かれることは電解質電導體と同じ。

(b) **金屬電導體** 電子 (Electron) と呼ばれる負の電荷を帯びた微粒子が正の電流の方向と反對の方向に導體中を移動するために電流が生じる。金屬導體に電氣が通ずると、内部には物質の移動はなく、組成の變化もなく、ただ熱が生じ磁氣効果が現われるのみである。

(c) **電解質電導體** 電解質 (Electrolyte) とは酸、鹽基及び鹽類の如く水溶液中でイオンを出すものの總稱で、此溶液に直流電氣 (Direct current) を通ずると、電氣は正或は負に帶電した原子又は原子群、即ちイオン (Ion) によって運搬され溶液中を流れる。この内、陽イオン (Cation) とは正電荷をもって陰極に向うものであり、陰イオン (Anion) とは陽極に向う陰電荷を帯びたイオンである。

以上諸導體の内、金屬は電解質に比較して遙かに良い導體で、例えば銅は 6×10^8 の比電導度で他の金屬もほぼ之れに近い値を示す。しかるに電解質水溶液の電導度は金屬導體の百万分の一の桁である。更に兩者の著しい相異は金屬電導體は炭素、炭化珪素等の例外を除き一般に溫度の上昇と共に其電導度を減ずることで、電解質水溶液のそれは之れと反對で正の溫度係數を持っている。

電解質水溶液に金屬導體を浸し、之れによって電氣を導くが、此金屬を電極 (Electrode) と稱し、直流電源の陽極に接続して電流を溶液中に流し入れる極を陽極 (Positive electrode, Anode)、溶液から電流の出る極を陰極