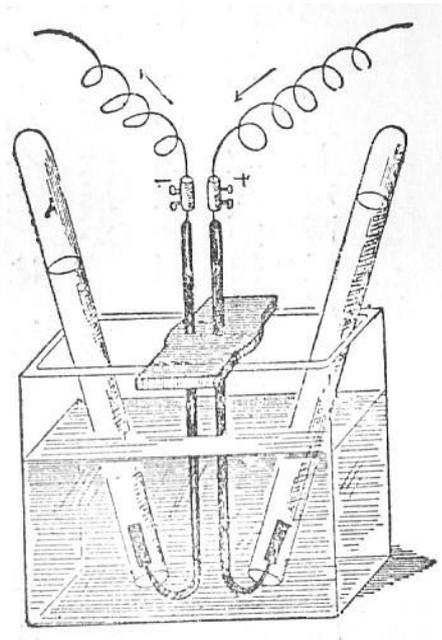


## 7 電流の化学作用

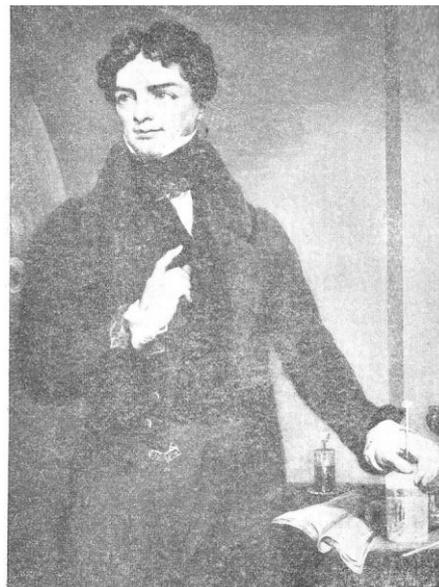
針金に電流が通っているかどうかは、火花の出ることや、又人体や動物体に対する刺激によっても知られるが、その外の作用の中で最初に見出されたのは化学作用である。既にヴォルタが電池をつくった際に、水の電気分解の実験を行ったことは上に記した通りである。簡単に之を行うには、希硫酸のなかに二枚の白金板を浸し、之を電池の両極に結びつけて電流を通せばよい。電池の陽極につながれた白金板に沿うては酸素、又陰極につながれた方には水素の気泡が発生し、液面に上るのが見られる。この



第 30 図 水の電気分解

際電流は希硫酸中の水を酸素と水素とに分解したのであって、同様の現象は希硫酸の外、種々の酸、塩基及び塩類の水溶液を用いても見られる。一般に電流によって分解せられるよ

うな溶液を電解質と名づけ、之に電流が導き入れられ、又は流出するための金属板をそれぞれ陽極及び陰極と云う。電気分解の現象は、最初ドイ



第 31 図 マイケル・ファラデー

ツのグローツス(1805年)によって、恰度磁石の極が鉄に力を及ぼすと同様に、分解せられる各成分が両極から引力及び斥力を受ける為であると解せられ、又イギリスのハンフリー・デヴィーによって同様の解釈が与えられたが、成分が何故に電気力にはたられるかについて十分明らかでなかった。ところが1833年に至ってファラデイが始めて、溶液内では電解質の分子成分が最初から解離して存在して居り、即ち各々陽及び陰電気を有する二種のイオンを形作っていることを仮定し、之等が電流の通過に伴う電位差のためにそれぞれ陰極及び陽極に運ばれるのであると説明してから、今日までこのイオン解離説が信ぜられている。希硫酸の例で云えば、硫酸分子は水素イオンと硫酸根イオンとに解離し、前者は陽電気、後者は陰電気をもっているから、之等は電流によって両極に運ばれ、前者はその儘遊離してあらわれるが、後者は更に水に作用して酸素を遊離させ、その結果水の分界をなすことになるのである。解離の際に、溶液の成分のうち金属又は水素イオンは常に陽電気を帯び、従って陰極に集まり、他の成分のイオンは之に反している。

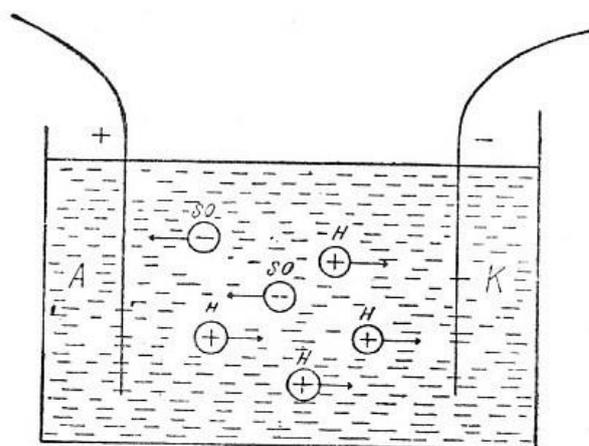
ファラデイは更に電気分解について精密な実験を行った結果、重要な法則を見出だした。即ち電気分解の際に両極に析出せられる物質の量は電流の強さとその通じる時間との相乗積、従って針金から流れ入った全電気量に比例し、又一定の電気量によって析出せられる物質の量は、その化学当量に比例すると云うのである。精密の測定によれば、1アンペアの電流によって銀は毎秒0.001118グラムを析出するから、一般に或る電流によって毎秒析出せられる銀の量を測るならば、上の量と比較して電流の強さを計算することができる。それ故今日では1アンペアの

電流の標準としてこの銀の析出量を用いている。又銀の原子量は 107.88 であり、原子価は 1 であるから、1 化学当量を析出するに必要な電気量は

$$107.88 / 0.0001118 = 9.649 \times 10^4 \text{ クーロン}$$

となる。上のファラディの法則によって、この値は 1 価イオンの有する電気量をあらわすものであるが、之がどんな物質から計算しても常に同一になると云うことは、電気の理論にとって非常に大切な事柄であって、後に明らかになった通りに、電気が原子的構成を有する、即ち電子から成ると云うことの一つの確実な根拠となるのである。

電流によって化学作用が起ると云う事実と、逆に電池に於いて見るように、化学作用によって電流を生ずると云う事実との間には密接の関係がなければならない。希硫酸のなかに亜鉛と銅とを浸した簡単な電池について考えると、この場合には亜鉛が漸次硫酸にはたらかれて硫酸亜鉛として溶液中に溶けてゆく。その結果硫酸中の水素陽イオンが他方の銅



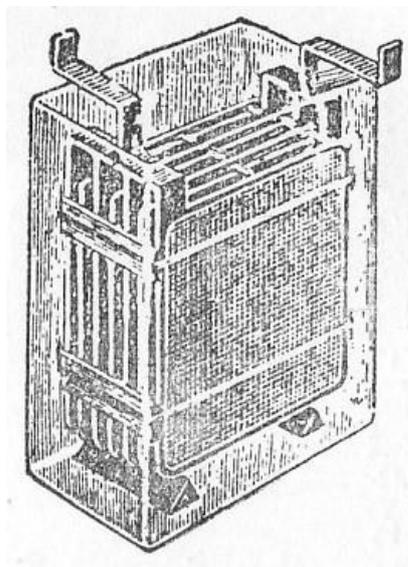
第 32 図 電気分解に於いてイオンの移動する有様

板を高圧電位に保って電流の源泉とすると考えられる。併し電流を通ずるに従ってこの作用が活発に起ると、遂には遊離せられた水素が気泡の儘で銅板に附着したり、また硫酸根イオンが過剰に

亜鉛板に集まったりすることに

よって、電池の内部にも又銅板から亜鉛板に向うような電位差が生じることを免れない。そして之は電池の外部起電力と反対にはたらくものであるから、之がために電池の電流は弱まる結果を来す。この現象は最初イギリスの化学者ジェームス・キールによって見出だされたものであって、通常電池の分極と名づけられている。分極を避けるには、重クロム酸カリのような消極剤と称するものを溶液中に入れ、その化学作用によって陽極に集まる水素を取り除くようにする。

電池の分極は電池本来の作用を妨げるものであるが、併し之を都合よく利用すると、別に電流の源として役立たせることができる。例えば希硫酸のなかに2枚の白金板を浸したような電気分解器では、暫く電流を通じた後でこの電流を断ち、新たに針金で白金板をつなぐと、分解のために生じた電位差のためにもと通じた電流とは反対の向きの電流即ち分極電流が得られる。この事実は1801年にフランスのガウトローによ



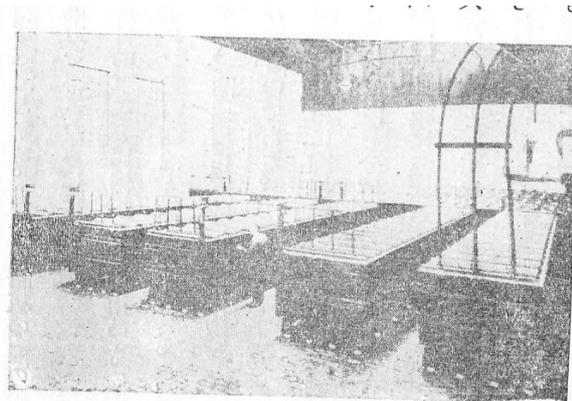
って見出だされ、次いで1803年にドイツのリッターによって之を利用して電流を得る特殊の装置、即ち蓄電池が考案せられた。之は丸い鉛板の間に希硫酸を滲ませた綿布又はフランネルを挟んだものであった。

電流によって分極を起させることを蓄電池の充電と云い、之を針金でつないで電流を得るのを放電と称しているが、最初に充

第 33 図 蓄電池の電槽

電並びに放電を幾度も繰り返すと二枚の鉛板の面が、それぞれ漸次過酸化鉛及び硫酸鉛をもって蔽われて凹凸を生じ、却って分極に対する有効表面を増すことが、1859年プランテによって観察せられ、之によって普通の電池よりも起電力の大きな

蓄電池を作ることができた。其後1881年フォールによって改良せられ、最初から格子型の鉛板に酸化鉛を填めたものを極板として用いるようになった。之を希硫酸に浸して外部から電流



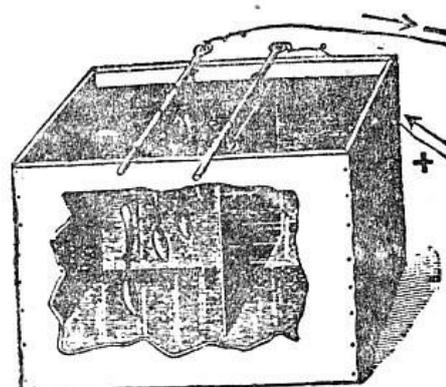
第 34 図 蓄電池室

を通ずると、陽極は過酸化鉛陰極は海綿状の鉛となるので、通常かような板数枚宛を組み合わせ

せて電槽に入れ、蓄電池とする。一对の鉛板の間の起電力は凡そ2ボルト程であるが、大きな起電力を得るためには多数の蓄電池を直列につないで一室に備える。又据置用の外に自動車などに備える移動用のものとしては別にエディソン式蓄電池と云う

のがある。陽極板に水酸化ニッケル、陰極板に水酸化鉄、電解液に苛性カリ溶液を用いたものである。

電気分解は種々の実用に応用せられる。硫酸銅、硝酸銀、塩化金などの溶液を分解すると、それぞれ銅、銀、金など



第 35 図 電気鍍金装置

の金属が陰極に集まるから、陰極導体の表面は之等の金属で鍍金せられる。この場合に陽極としては鍍金する金属の板を用いて溶液から費消せられる金属を補うようにする。又電鍍術では蠟や石膏で木板又は彫刻などの型を取り、その表面に石墨を塗って導体としたものを陰極とし、電気鍍金と同様にしてその表面に銅を厚く附着させ、電気銅版や銅像などをつくる。更に電気冶金としては金属化合物の溶液から電気分解によって金属を陰極に析出させ、之を精製する目的に用いられ、又この方法で種々の物質の純粹結晶をつくることもできる。