

# 自動定電位電解装置の試作と応用

岡 宗次郎・武藤 義一・永塚 澄子

## 1. まえがき

電気分解によって銅を白金電極に附着させ、その重量を天秤ではかる電解重量分析はわれわれに馴染深いものであるが、つい最近まではせいぜい電源として蓄電池のかわりに直接に交流電源を利用する程度しか進歩の余地がないように思われていたもので、すでに1930年にかの N. Furman が“今や電解分析は博物館ものとなった”と述べた程である。但しその間でも理論的研究は絶えず行われていて、いま本文で問題としている陰極電位を一定値に限定して電解する定電位電解法もすでに1907年に H. J. S. Sand<sup>(1)</sup> が行っている。しかし少くとも1時間以上かかる電解中、絶えず陰極電位を監視しながら電流を調節するという事は、当時用いられたガルバや可変抵抗を想像しただけでどんなに労力を要するかわかるもので、当然のことながら殆んど実用されるに至らなかった。

このような状態がしばらく続いたが、最近に至って電子工学が分析技術の分野にも広汎に取入れられるようになると面目を一新してしまうことになったのである。すなわち厄介なガルバの代りに便利な真空管電圧計が用いられ、蓄電池と大型可変抵抗による電解電流調節の代りにスライダックと整流器による簡単な調節法が用いられるようになったのである。そのために次第に実用的になってきたときに、調節を手動によらず全く自動的に行う装置が考案されたためにこの方法は急に進歩を示して今日に至った。

他方においてポーログラフイーに関する研究が著しく進歩し極反応の機構が次第に解明されるようになったことは定電位電解法の発達を促した別の原因であって、そのためにこの方法は単に電解重量分析法としてではなくして、水銀陰極法の発展ももたらすし、ポーログラフ法や比色法などの他の分析法との組合せによる新しい分析分野を進めつつある。また分析法にとどまらず有機や無機の各種化合物の電解製造の面にも広い応用が期待されつつあるのが現状である。

本文ではこの定電位電解法の原理を簡単に解説してから、筆者等の試作した自動装置の概要を述べ、それによる応用例を挙げることにした。

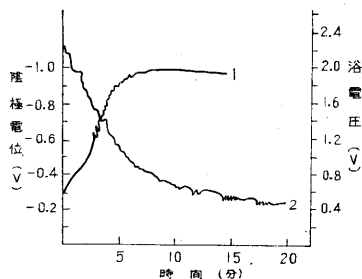
## 2. 定電位電解法の原理

いま白金極を用いて銅を電解する場合を考えると、銅イオンは陰極に金属となって析出し附着するから、その反応は陰極の電解液に対する電位で左右される筈である。そしてイオンから金属を析出させるに必要な最小の陰極電位は金属イオンの種類と濃度によって一定であって、多くのものについて測定されている。従って銅を電解するときに、いま述べた最小の電位が銅より大きいような他の金属イオン（たとえば錫イオン）が共存していても、銅の析出電位に陰極電位を限定しておけば銅だけを白金極に附着させることができる。

けれども浴電圧 (Terminal voltage) を一定にしても陰極電位を一定に保つことはできない。何故ならば浴電圧  $E$  は、

$$E = e_c + e_a + IR$$

で与えられ、ここで  $e_c$ ,  $e_a$  はそれぞれ陰極と陽極の液に対する電位差、 $R$  は両極の電解液の抵抗、 $I$  は電解電流であるが、これらの3者の値は電解の進行につれておのおの独立に変化するからである。従って陰極電位を一定に保つためには甘汞極 (Calomel electrode) のような補助電極を液中に挿入して上式中の  $e_a$  の値を測定し、それが一定となるように  $E$  ( $I$  でも同じである) を調節しなければならない。このような電解法を定電位電解法 (Controlled cathode potential electrolysis または Limited cathode potential electrolysis) と呼んでいる。



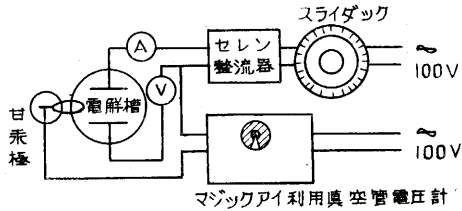
第1図 陰極電位の変化

陰極電位の変化の状況を説明するために J. J. Lingane の測定例を第1図に示す。これは白金極 (160cm<sup>2</sup>) を用いて酒石酸溶液 (0.5 モル, pH=4.5, ヒドラジン添加) から 0.2g の銅を析出させたときの時間による電位の変化を示したものである。図の曲線1は浴電圧を 2.0 V に一定して電解したときの陰極電位 (飽和甘汞極に対する) の時間による変化を示し、曲線2は陰極電位を

-0.36V (飽和甘汞極に対し) に限定しつつ電解したときの浴電圧の変化を示したものである。

### 3. 自動装置の種類

はじめに述べてあるように定電位電解は手動で行うことも必しも不可能ではなく、例えば筆者等<sup>(3)</sup>は第2図に示すようにマジックアイを利用した真空管電圧計とスライダックを利用して実験に成功している。しかし長時間に渉って操作することは極めて不便であった。



第 2 図 手動調節装置の一例

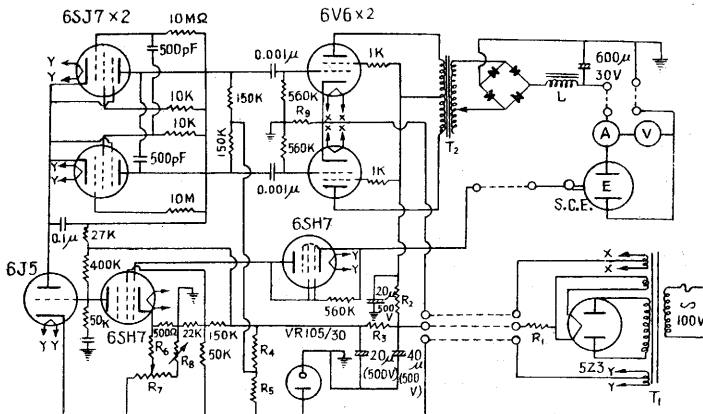
自動装置には多くの考案があり、Lingane の近著<sup>(4)</sup>にも 13 例ほど紹介されているが、それらの原理<sup>(5)</sup>や一部の回路<sup>(6)</sup>は他誌に簡単に紹介したので参照していただければ幸である。

これらの自動装置を大別すると可逆モーターを利用して抵抗やスライダックを変動に応じて作動させる方式とモーターを利用しない全真空管式のものとがあり、モーター利用のものもガルバノメーター・リレー、磁気飽和リアクター、アンプリダイン、光電管、サイラトロンその他の併用装置に応じて多種多様である。

筆者等はモーターを利用しない装置について研究を行い、マルチパイプレーター式、サイラトロン式、磁気飽和リアクター式の3種の試作を計画した。しかし後の2者は未完成であるので、ここでは完了した最初の方式のものをだけを述べることにして、他のものは完了してから機会があれば報告したいと思っている。

### 4. 試作装置の概要

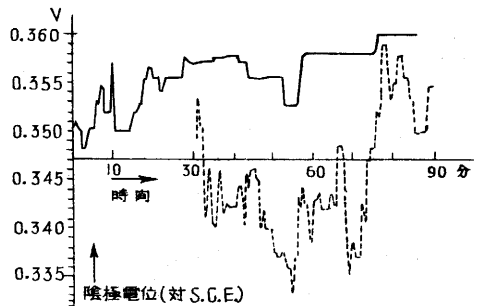
筆者等は可動部分のないものが試作に容易であるのと



第 3 図 試作装置の回路

電解電流としてなるべくリップルのないものを得ようとしたため、Greenough-Williams-Taylor<sup>(7)</sup>の方式を採用し、マルチパイプレーターによる矩形波の波高を陰極電位に応じて制御し、それを整流して直ちに電解電流とする装置を用いることにした。

最初に試作した装置<sup>(8)</sup>は第2図に示すようなもので6SJ7 x 2のマルチパイプレーター(MV)によって波高約20Vの矩形波(約2000c/s)を発振し、6V6PPにて増幅後に出力トランスを通してセレン整流器に導いてある。電解槽には飽和甘汞極(S.C.E.)を挿入し陰極は接地してある。S.C.E.よりの入力には6SH7で増幅(ヒーター変動打消のため前に2極管接続の6SH7をおく)後に6J5に入り、6J5はMVの陽極負荷になっているので入力に応じて6J5のバイアスが変化し、それによってMVの波高が制御される。基準電位は定電圧放管に接続した電位差計によって与え、これが電解電流の出力を決定する。目的とする陰極電位を与えるようにこの電位差計を予め調節しておけば、陰極電位の変動は直ちにMVにfeedbackされることになる。整流後の平滑回路は約20mHのチョークと600μFのケミカルコンデンサーを用いた。

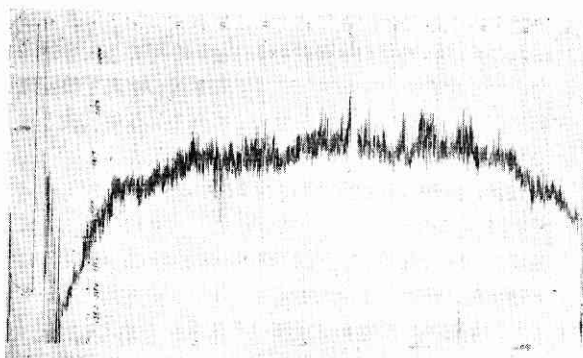


第 4 図 試作装置の変動状態

試作装置の性能を検討するため塩酸溶液中の銅を試料とし、電解槽中にもう1個別にS.C.E.を挿入して電位差計に接続し、陰極電位の変動を追跡した。その結果が第4図で、電解開始から秒毎に読みとった値を実線で示してある。なお破線はヒーター変動打消用6SH7を除いたときのものである。この結果から変動は10mV以内に抑えられることを知った。

また電解中の陰極電位の瞬間変動を知るために当所にて試作されたポーラログラフ用自動平衡型ペン記録電位計によって追跡した結果が第5図である。この結果から瞬間変動は±10mV以内であることを知った。

整流後のリップルは一次側が2000c/s程度であるのでほとんど無視できるし、



第5図 試作装置の瞬間変動状態

変動状態も上の如く 0.01V 程度なので分析用としては完全である。但し出力は端子電圧 4V で1 A位であり分析以外の目的には不十分のこともあり得るので、後で述べるように大容量に改造したものを別に試作した。

この装置は良好な成績が取められたので、京都の柳本製作所と共同して実用的の製品を製作したが、その外観は既に本誌 News 欄で紹介<sup>(9)</sup>してある。

本装置はその後に水銀陰極法に利用するとき平滑回路のケミカルコンデンサーを 2000 $\mu$ F にしてリップルを完全に除去した。

また出力を約2倍にするため電力増幅管を 6L6 PP とし、電源トランスや出力トランスをそれに応じたものにして新しい装置を試作した。この装置では入力の増幅管に 6AC7 を用いてある。

### 5. 銅合金分析への応用<sup>(8)</sup>

銅合金の分析に際して各成分を予め化学的処理によって分離することなく、試料を分解した溶液を電解して目的成分だけを定量することが望ましい。その目的に対して本装置を利用した。通常の電解では硫酸または硝酸酸性で電解するが、単一溶液より順に銅、錫、亜鉛などを電着させるようなときには硫酸酸性が望ましく、塩素の発生は塩酸ヒドロキシルアミンまたは硫酸ヒドラジンなどの還元剤で防止できるので差支えない。

筆者等は銅と錫を対象とし合成試料について実験を行った結果、限定電位として銅は、0.36V、錫は 0.56V が適当であることを見出し、実際の試料としてネーバル黄銅（組成 Cu 59.56%、Sn 1.49%、Zn 37.74%、その他 1.21%）中の銅を定量して良好な結果を得た。分析値の一例を挙げると 59.17%、58.90%、59.68%、58.94%。で、所要時間は 90~120 分であるから、精度は多少劣るようでも迅速法として実用性のあることを認めた。なおこのときは錫の分析はあまり好結果が得られなかったが後に再実験した結果では pH を 3~4 に調節し電位を 0.70V としてほぼ目的を達した。

分析操作は試料 0.1g を 1:1 HCl 20cc と 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 20cc とに加熱溶解し、塩酸ヒドロキシルアミン 3g を

加え、容量を 200cc とし室温で攪拌しつつ電解する。銅の電解が終了してから塩酸ヒドロキシルアミン 3g を追加し、酒石酸カリと苛性ソーダ溶液とで pH を 3~4 としてから、銅を附着させたままの白金極を陰極として錫の電解を行う。

### 6. 鉄鋼分析への応用<sup>(10)</sup>

鉄鋼中の微量の錫の定量は一般に硫化水素で分離してからヨード滴定法によって行われるが、ヨード滴定法の時間を短縮する目的でこれを電解法に代らせることを研究した。硫化水素分離をせずに直接電解することが望ましいが、これは成功しなかったので将来再び研究したいと思っている。なお錫を定量するときに銅鍍した白金極を用うるのであるが、同時に銅の定量も行った。

実験は純銅粉と塩化第一錫で合成試料を調製し、一旦硫化物としてから濃 HCl と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> で分解後銅合金の場合に準じて電解し、また FeCl<sub>3</sub> と Na<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> も添加して Fe と As の共存の影響も検討し、実用できることを確かめてから実際の試料を用いて実験した。

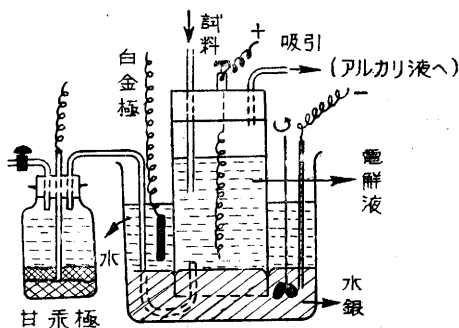
分析操作は鉄鋼試料 5~10g をとり硝酸で分解し、さらに酸化後に硫化水素を充分に通じて硫化物を沈澱させ分別する。沈澱を塩酸と過酸化水素とで酸化分解し遊離の硫黄を除去する。この液に塩酸ヒドロキシルアミン 10g を加え約5分間加熱してから液量を 100cc とし、陰極電位を 0.36V に限定して銅を電解定量する。次に電解残液に塩酸ヒドロキシルアミン 5g と酒石酸カリ 3g を加え pH 計を利用して pH が 3~4 になるまで苛性ソーダ溶液を加え、陰極電位を 0.70V に限定し錫を銅鍍白金極上に析出させて定量する。

分析値の一例を挙げると Cu 0.25% Sn 0.040% の炭素鋼を用いて分析した結果は、Cu%は 0.25、0.26、0.23 であって、Sn%は 0.039、0.039、0.039 であった。

### 7. 水銀陰極法への応用<sup>(9,11)</sup>

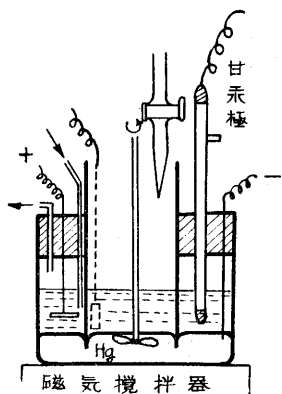
アルカリ金属は常法で電解しても水素の発生が先になるため析出させることが不可能である。けれども水素過電圧の大きい水銀陰極面を利用すれば析出が可能であって、アマルガムを生成する。このときに水銀陰極面上では NaCl と KCl の分解電圧が僅かに異っているから、定電位電解を行えば Na と K の分離定量が可能である。このようにして生じたナトリウムまたはカリウムのアマルガムは水で分解すると苛性ソーダまたは苛性カリを生ずるから中和滴定によって簡単に定量できる。実際には水分解には水銀を陽極として電解して促進させる必要がある。

筆者等はこのような電解と滴定を行う装置として、J.



第6図 水銀陰極電解槽 (その1)

H. Hildebrand<sup>(12)</sup>等の2重筒型電解槽を参考にして2種類の電解槽を試作した。最初のもは第6図に示すようなもので内径50mmのガラス管を100mmの長さで切断したものを内筒とし、300ccビーカーを外筒とし、底に精製水銀を入れて2室を連絡した陰極とした。電解液は内室に入れラセン状にまいた銀線を陽極とした。また発生した塩素をアルカリ液に吸収させるために吸引を行ったが、これは同時に試料取入口から入る気泡によって液の攪拌も行わせるものである。外室には水を入れておき、アマルガム分解の際には外室に白金板を挿入して陰極とし、水銀を陽極に切換えた。陰極電位は図のようなN/10甘汞極で取出している。電解終了後に陰陽を切換えて分解すると外室に苛性アルカリを生ずるので、外室で滴定を行うのである。



第7図 水銀陰極電解槽 (その2)

この装置で実験を行ったが、試料や水銀の交換が不便で滴定の際にも困難を感じ、また電解面積を大にするにも不便であったので、この点を改良することにし、外室で電解し、内室で分解と滴定を行うような第7図に示す電解槽を試作した。外筒は内径105mm、高さ70mm、内筒は外径50mm、高さ90mmのガラス製で、厚さ20mmのゴム製円板をくり抜いて内筒をはめたものを外筒の蓋とした。陽極はアルミニウム板か銀板を帯状に切ったものを用いた。甘汞極は棒状のものを用い、また磁気攪拌器で水銀と電解液の両者を攪拌したが、不充分のときは通常の電動攪拌器を併用した。

分析試料としては適当な濃度のNaCl溶液とKCl溶液とを混合して用い、中和滴定にはマイクロビュレットを使用し0.1%チモールブルー溶液を指示薬としてN/10

HClで滴定した。分解電圧は基礎実験の結果によって、NaClの分解には1.80~1.85V、KClの分解には2.05V以上を用いれば良いことを実験的に定めた。

分析結果の一例を示すと混合試料について次表のような結果が得られた。

	理論値	実験値
(1)	Na 3.10mg + K 1.75mg	Na 2.99mg, K 1.80mg
(2)	Na 4.65mg + K 1.75mg	Na 4.52mg, K 2.10mg
(3)	Na 4.65mg + K 3.50mg	Na 4.69mg, K 4.41mg

これによるとNaはほぼ良いが、Kは良好でなかった。今後の検討を必要とする。なお試作した電解槽の容量と自動定電位電解装置の出力から制限があってNaは10mg以上、Kは5mg以上では完全に分解が行われなかった。

### 8. 分離法としての応用

定電位電解法は前述のような直接定量法として用いる以外に、他の分析法における前処理としての分離用に効果がある。これは他の分離法に比して試薬添加が少いからその妨害がなく、汚過も不要で、迅速に行えるためである。すでにJ. J. Lingane<sup>(13)</sup>はポーラログラフ分析に際しての前放電物質の除去に応用して著しい成果を挙げている。

筆者等<sup>(14)</sup>は銅合金の全分析に電解重量法と比色法を併用して系統的に分析する方法を試みた。試料を塩酸酸性液として0.40Vで電解してCuを定量し、0.60VとしてSnとPbとを電着せしめ再電解してPbを分離しジチゾンで比色する。残液を1.10Vで電解してNiを電着させ微量ならばジメチルグリオキシムで比色する。最後に1.40Vで電解してZnを定量し、残液についてP(モリブデン酸アンモン法)、Fe(0-フェナンスロリン法)Mn(過沃素酸法)を比色定量する。この方法でネーパル黄銅(Cu 59.07%, Sn 0.78%, Pb 0.07%, Fe 0.13%, Zn 残部)ヤリソ青銅(Cu 92.72%, Sn 6.35%, Fe 0.45%, P 0.43%)を分析して良好な結果が得られている。

### 9. むすび

以上で筆者等が行った試作装置とその分析への応用の研究の概要を述べたが、この方法は当所菊池教授も有機物電解合成の目的で可逆モーター式装置の試作とそれによる合成研究が行われてをり、また分析法については京都大学石橋研究室の藤永太郎氏によって広汎な研究が行われていることを附記したい。

本研究は当所における工業分析自動化研究の一部であって、当所中間試作研究費並に文部省科学試験研究費の補助を受け、また柳本製作所の協力を得た。ここに厚く謝意を表する次第である。(1954. 8. 19)

(6ページへ続く)

したがって

$$E_0 = \frac{2}{3} \left( \frac{l_1}{l} \right) \left( \frac{LA_1 l_1^2}{R^2} \right) (p_a - p_s) + \frac{32}{5} \frac{\mu}{\delta^3} \left( \frac{LA_1 l_1^2}{R^2} \right)^2 \frac{R\omega}{\delta'} \left[ \frac{5}{2} \left( \frac{l}{l_1} \right) - \frac{2}{3} \left( \frac{l_1}{l} \right) \right]$$

右辺の第1項は、閉じ込みによって漏れを減らした量に  $(p_a - p_s)$  を乗じたもの、すなわちポンプ仕事である。第2項は、すきまの摩擦のために余分にした損失仕事であって、 $p_a, p_s$  には無関係となっている。 $l$  の大きいほどポンプ仕事は小さく、損失仕事は逆に大きくなる。

とくに  $l=l_1$  の場合には

$$E_{0l=l_1} = \frac{2}{3} \left( \frac{LA_1 l_1^2}{R^2} \right) (p_a - p_s) + \frac{32}{5} \frac{\mu}{\delta^3} \left( \frac{LA_1 l_1^2}{R^2} \right)^2 \frac{R\omega}{\delta'}$$

(2)  $l_1 \geq l$  の場合 (第11図)

$p_0$  は (1) の場合 (第9図) と異なり、 $x = -l_1 \sim +l_1$  において次の値をとる。

$$x = -l_1 \sim -l, \quad p_0 = p_a$$

$$x = -l \sim +l, \quad p_0 \text{ は前と同じ式で与えられる。}$$

$$x = +l \sim +l_1, \quad p_0 = p_s \quad \text{よって}$$

$$E_0 = -\frac{q\delta'}{R\omega} \int_{-l_1}^{+l_1} p_0 x dx = \frac{2}{3} \left[ \frac{2}{3} - \frac{1}{2} \left( \frac{l}{l_1} \right) \right] \times \left( \frac{LA_1 l_1^2}{R^2} \right) (p_a - p_s) + \frac{32}{5} \frac{\mu}{\delta^3} \left( \frac{LA_1 l_1^2}{R^2} \right)^2 \frac{R\omega}{\delta'} \left( \frac{l}{l_1} \right)$$

右辺の第1項は閉じ込みによるポンプ仕事、第2項は摩擦に対して余分に仕事である。

とくに  $l=l_1$  なる場合は (1) の結果と一致する。

上の (1), (2) の場合の結果は、まとめて次のように書くことができる。

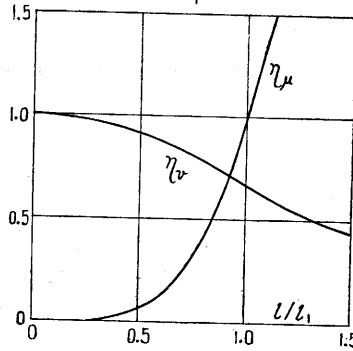
$$E_0 = \eta_v \frac{LA_1 l_1^2}{R^2} (p_a - p_s) + \frac{32}{5} \eta_\mu \frac{\mu}{\delta^3} \left( \frac{LA_1 l_1^2}{R^2} \right)^2 \frac{R\omega}{\delta'}$$

ここに  $\eta_v$  は容積効率であり、前に求めてある。 $\eta_\mu$  は  $E_0$  の第2項 ( $\mu$  を含む項) にかかる係数であり、上に求めたようである。すなわち

$$l_1 \leq l, \quad \eta_v = \frac{2}{3} (l/l_1), \quad \eta_\mu = \frac{5}{2} (l/l_1) - \frac{3}{2} (l_1/l)$$

$$l_1 \leq l, \quad \eta_v = 1 - \frac{1}{3} (l/l_1)^2, \quad \eta_\mu = (l/l_1)^4$$

これをまとめて示せば第14図のようである。



第14図 大きい対称逃げ溝の位置と  $\eta_v, \eta_\mu$  との関係

9. 結言

本文は、歯車ポンプの閉じ込みと逃げ溝にたいする、流体力学的研究の結果を解説したものである。

(1) 閉じ込みの内部に生ずる、圧力分布の一般性質を解説し、その奥に生ずる最大(最小)圧力の変動を、

実例について示した。

(2) 閉じ込み内部の、粘性流れに要する動力を計算し、それが、実測による全摩擦動力の  $1/20$  の程度であることを示した。

(3) 端面逃げ溝のつけ方と吐出量との基本的関係を解説し、逃げ溝の大きさおよび位置と容積効率との関係を明らかにした。

(4) 大きい対称逃げ溝の、容積効率にたいする隔壁の厚さと偏りの影響を明らかにした。

(5) 対称逃げ溝の流れに要する動力を算定し、その成分をなすポンプ仕事と附加的摩擦仕事との大きさを求め、それらが、逃げ溝隔壁の厚さによってどのように変わるかを明らかにした。(1954. 8. 10)

文 献

- (1) Kristal and Annett, Pumps (1940), 139 ページ
- (2) 機械学会論文集, 19巻81号, 22ページ (昭和28)
- (3) 註(2), 26ページ. 係数  $K_1$  は語をかんたんにするための除いてある。
- (4) 註(2), 28 ページ. および註(5)。
- (5) 近刊の機械学会論文集に掲載の予定。

(19ページから続く)

文 献

1. H. J. S. Sand, J. Chem. Soc., 91, 373 (1907)
2. J. J. Lingane, Anal. Chim. Acta, 2, 589 (1948)
3. 阿・武藤, 工化, 56, 58 (1953)
4. L. L. Lingane, Electroanalytical Chemistry, Interscience Pub., New York (1953)
5. 武藤, 電気化学, 22, 385 (1954)
6. 武藤, エレクトロロニアン, 2, (1953)
7. M. L. Greenough, W. E. Williams & J. K. Taylor, Rev. Sci. Inst., 22, 484 (1951)

8. 阿・武藤・永塚, 分析化学, 2, 198 (1953)
9. 生産研究, 5, 251 (1953)
10. 武藤・永塚, 学振報告, 19委 3204 (1954)
11. 阿・武藤・永塚, 工化, 56, 838 (1953)
12. J. H. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc., 29, 447 (1907) 及び H. Ginsberg, Z. anorg. Chem., 167 183 (1927)
13. J. J. Lingane, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18 429 (1946)
14. 阿・武藤, 分析化学討論会 (昭和28年11月, 京都大学) にて講演, 要旨は析分化学, 3, 83 (1954)