

## ファラデーの電気分解の法則 —原論文を読み解く— (後編)

金見 紘征 (秋田大学名誉教授)

### 1. はじめに

本稿では、1834年、ファラデーが *Philosophical Transactions* (*Phil. Trans.*) 誌に電気分解第2法則を発表したシリーズ [7] 論文<sup>1</sup> を読み解く。先に、本稿の前編<sup>2</sup> で彼のシリーズ [3], [4], [5] 論文<sup>3</sup> を取り上げた。彼は、シリーズ [3] 論文で電気の同一性を確かめた。また、まさつ電気とボルタ電気による電気分解実験から電気分解第1法則を提唱したが、その実験的根拠は必ずしも明解ではなかった。シリーズ [4] 論文では液体、固体の電導性と電気分解性を調べ、液体の高電導性を法則とみなした。液体として、常温の水溶液よりも高温の熔融塩を主として調べたのが特徴である。シリーズ [5] 論文はシリーズ [7] 論文の序説と位置づけられる。pole 引力説を実験的に否定し、水は電気分解の必須物質でないことを示し、当時の電気分解に関する諸説を論評した。そのような経緯を背景としたシリーズ [7] 論文は、シリーズ [5] 論文【11】章「電気化学分解について」を引き継ぐ【11】章「電気化学分解について—続編」と、【13】章「物質の粒子または原子に付随する電気の絶対量について」から構成されている。本文46ページ、17図の大論文であり、これまでの電気分解の研究を集大成し、ファラデーの法則として知られる重大発見を報告する論文と明らかに認識して執筆された。1833年12月31日に脱稿して翌年1月9日に受理され、2月13日まで3回、王立協会で読みあげて査読されて修正掲載された。彼の研究ノート<sup>4</sup> によれば、1833年8月末から1834年1月中旬までの実験内容を含んでいる。本稿の末尾にその間の研究ノートの要約を付表にして示す。この論文の内容に入る前に、簡単に研究ノートからわかる研究経過を述べる。

この研究ノートを一見してわかることは、彼の猛烈な実験ぶり、実験の多様性と日々の創意工夫である。4か月余りの研究内容を見ると、普通にはその5倍以上の時間がかかりそうな実験量である。この年は彼にとって最も猛烈に研究した年で、さすがに12月25日は実験していないが、教会で過ごした日曜日(たとえば12月22日)以外はほとんど休養を取ったふしがない。すでに5月23日の段階で、研究計画を検討しているが、その後は第2法則準備の基礎実験をした以外は連続講演などをしていて、研究ノートの記述は少ない。そして、8月27日になって、第2法則発見を目指す宣言をして、本格的に研究をスタートした。この目的を果たすには、これまでの定性的実験から定量的実験にグレードアップする必要があったが、さまざまな工夫をして実験法を整備した。彼は全ての実験を実質的には単独で行ったので、実験試料、実験

法、実験結果と解析、全てに精通していた。9月23日に記したように、再実験する際には、溶液を入れる容器を入れ替えたりして特定の試験管のくせ (ulterior effect と言っている) が現れないかにも注意を払った。単純に同一条件での再実験はしなかった。自分でも気付かない実験上のくせを真実と見間違ふことを心配するほどの徹底ぶりである。面倒をいとわず、実にさまざまな電極、溶液で実験した。たとえば、1834年1月7日には、鉛とスズについて熔融塩電解、水銀と亜鉛について水溶液電解実験を行い、それぞれの金属の電気化学当量を求めている。扱う物質も異なり、研究手法も異なる熔融塩電解と水溶液電解の実験を一日のうちに一人でこなすことなど普通には信じられないが、彼はこういうことを手際よくやり遂げることができた。日々、新しい実験に計画的にチャレンジし、順調に進んだ研究も進まなかった研究も研究ノートに記して有効な知見とした。彼は不確かな知識に影響されるのを嫌い、確かな実験をして決着をつけることを志向した真の実験科学者であることが研究ノートから読み取れる。

以下の文中では、前編と同様に、ファラデーがシリーズ論文の段落につけた通し番号を ( ) 内に、また、比較参照する研究ノートの段落番号を < > 内に示す。

### 2. 論文【11】章「電気化学分解について—続編」

この章の構成は、

11. On Electro-chemical Decomposition, continued.

Preliminary.

(iv) On some general conditions of Electro-chemical Decomposition.

(v) On a new Measurer of Volta-electricity.

(vi) On the primary or secondary character of bodies evolved at the Electrodes.

(vii) On the definite nature and extent of Electro-chemical Decomposition.

である。目次と本文中の題名の表記が若干異なるので、ここでは本文中の表記を記す。(iv) から始まるのはシリーズ [5] 論文【11】章の続編だからである。本稿でもこの番号をそのまま用いる。緒言で、使うべき科学用語を吟味した。(iv) で電気分解についてこれまでに得られた一般的な知見について考察し、(v) では、電気分解量を定量測定するために開発したボルタ電量計の特性を述べ、(vi) では、電気分解した化学物質の特性を調べた。最後に (vii) では、定量的研究成果としてファラデーの第2法則を提示した。

### 3. 論文【11】章の緒言

この【11】章では(661–667)に詳しい緒言をつけている。彼は、初めの段落(661)で、これまでの自分の研究成果から得られた理論は従来のものと全く異なるので、従来の表現法では言いつくせないと言明した。そこで、得られた現象を適切に記述するには新しい科学用語が必要であると考え、二人の友人(脚注1)<sup>5</sup>の助けを得て、ギリシャ語を語源とする多くの科学用語を命名した。新しく科学用語を提案して新発見を発表するとは、何とも気宇壮大で意欲的である。ファラデーの命名した科学用語は、electrode, anode, cathode, ion, anion, cation, electrolysis, electrolyteなどである。(666)の脚注によれば、この論文の投稿査読後に用語のいくつかを変更した。単純、明快、仮説によらないことに留意して命名したと説明しており、科学用語命名の規範を示したものと言える。彼は、電気分解はpole(極)に物質が引き付けられることによるという引力説に反論し、「決定力はpoleのところにあるのではなく、分解する物体内部にある」と述べた。このことについてはシリーズ[5]の論文で論考している、強いこだわりがあった。poleと称するものは電流の出入り口であり、仮説である引力説を想起させるpoleは用語として不適切であるとみなした。そこで、それまで使われてきたpoleのかわりに、分解する物質と接して電気の流れの方向に関与するものとして、electrode(電極)と名付けた。-odeはギリシャ語で道の意味であると注釈しているから、電気の道の起点の意味で命名した。電流の入口をanode(アノード)、電流の出口をcathode(カソード)と呼んだ。anoは上方に、cathは下方に、の意味である。電気分解では、アノードを正極(陽極)、カソードを負極(陰極)とした。アノードでは酸素、塩素、酸などが生成し、カソードでは可燃物、金属、アルカリ、塩基が生成すると説明した。彼は電池の場合については述べていないが、これで、電気分解、電池、どちらにおいてもアノードを酸化反応の起こる電極、カソードを還元反応の起こる電極と定義できた。いずれの電極を正とするか負にするかは人為的な約束事であり、科学現象に基づいてアノード、カソードを命名したのは彼の卓見である。なお、現在の電極電位の定義によれば、電池ではアノードが負極、カソードが正極になるが、当時は極性を逆に取り扱っていた。電気分解される媒体をelectrolyte(電解質)、また、analysis, analyzeの類語として、electrolysis(電気分解)、electrolyze(電解する)を用いた。anode(アノード)に向かう物体をanion(アニオン、陰イオン)、cathode(カソード)に向かう物体をcation(カチオン、陽イオン)、それらを合わせてion(イオン)と名付けた。ionはギリシャ語の語源では動くものの意味である。

1868年、ファラデーの研究に関する伝記を書いたチンダル<sup>6</sup>によれば、当時、electrode, electrolysisは科学の分野で流布したのに対し、anode, cathodeなどはしばしば使わ

れたもののまだ流布まではしておらず、ion, anion, cationなどはあまり使われていなかったようである。新しい科学用語が広く認知されるには時間がかかるものである。

### 4. 論文【11】章の(iv)電気化学分解のいくつかの一般的条件について

この節は(669–703)を含み(668は欠番)、これまでになかった電気分解についての一般的知見を記している。(669–675)で、まず、電気分解される物質とされない物質に整理して分類している。そして、(676)で、忘れてならないのは、固体のとき非電導性であるが液体になると電導性になる物質は電気分解されることであると強調している。(677)で、電気分解できないのは電導性が不足しているからであり、電導が電気分解によるのではないと主張した。このことについてはシリーズ[4]論文で考察している、当時、電気分解されるから電導性が現れるのか、電導性だから電気分解されるのかに論争があったからである。(680)で、電気が流れても電気分解できない例として、硫酸、リン酸、硝酸、ヒ酸、などを挙げ、(681–686)で、それぞれの酸の特性を述べている。ここで注目すべきは、水溶液ではなく脱水して無水物を調製し、高温溶融させて溶融塩電解をしていることである。以下の具体例を次々示している。硫酸は濃厚になると電導性が悪くなった。リン酸は無水物を得るのが難しく、溶融リン酸で負極に水素、正極にもガスが発生するが、酸そのものは電気分解されず、おそらく水の電気分解であると考えた。ヒ酸は電気分解するが、無水物が得られたかどうか確信がなかった。亜硫酸は電導してゆっくり電気分解するが、無水物が得られなかった。硝酸は電流によっては直接電気分解されないと信じられる物質とした。(687–689)では、電導せず、電気分解しない物質があることを述べ、塩化硫黄、三塩化リン、四塩化エチレンを例示して特性を記した。(690–693)で、アンチモン、水銀化合物は溶融すると電導するが、電気分解しにくかったことを記した。(694, 695)で、アンチモン金属を通常の硫化アンチモンと一緒に溶融すると1:1比の新しい硫化物が得られたと推測した。しかし、後に間違いであることがわかった(脚注2)。(699, 700)で、溶融二リン酸ナトリウム中の水を完全に除去できなかったのは不満であるが、ホウ砂ではうまく実験できたと言い、(702)で、水が存在すると二次的効果が現れて真の結果が得られないから、水の除去に細心の注意を払うべきであると記した。個々の物質のより具体的な特性については改めて(vi)で詳しく論じている。

### 5. 論文【11】章の(v)ボルタ電池の新しい計測器について

この節は(704–741)を含む。ファラデーは自作したボルタの電堆を電気分解に使った。そして、発生する水素量、酸素量を測定して電氣量を測るVolta-electrometer(ボルタ

(脚注1)二人の友人の一人はDr. W. Whewellである。ファラデーの膨大な手紙類は“The Correspondence of Michael Faraday”に収録されている。1834年5月6日付けのWhewellからファラデーへの手紙(上記本 vol. 2 No. 717, Faraday’s Diary vol. 2 p. 272にも挿入)によれば、anodeとcathodeの代わりにvoltode, galvanodeという案もあったそうであるが、どちらが正か負かわからなくなるとの理由でその案は取り下げられた。研究ノートによれば、それまでは、アノードをcisode, カソードをexodeとして使用していた。

(脚注2)ファラデーの実験を迫したベルツェリウスは1:1比の硫化物は生成されないと論文で批判した。研究ノートによれば、このことを人づてに聞いたファラデーは1835年9月6日~12日まで再実験を行い、結局、自らの実験が間違いであったと結論した。そして、自らの間違いについてPhil. Mag. Series 3, 8, 475 (1836)に公表した。このようにして、2個のアンチモンの存在は否定された。

Table 1. 発生水素, 酸素の同一性の検証例 (研究ノート, 1833年9月28日より).

比較事項	容器 (1)	容器 (2)	容器 (3)	研究ノート 段落番号	論文 段落番号
硫酸水の比重の違い	比重: 1.495 (-) 水素 30.4 (+) 酸素 14.4	比重: 1.336 (-) 水素 30.0 (+) 酸素 15.4	比重: 1.232 (-) 水素 30.4 (+) 酸素 15.3	<836>	(727)
測定法, 電極形状の違い (硫酸水1.336)	白金板 全体積 (混合) <u>55.3</u>	白金線 全体積 (混合) <u>55.3</u>	白金板 (-) 水素 36 (+) 酸素 18.3 計 <u>54.4</u>	<837>	(715)
測定法, 電極形状の違い (硫酸水1.336)	白金板 全体積 (混合) <u>74.3</u>	白金線 全体積 (混合) <u>73.25</u>	白金板 (-) 水素 49.25 (+) 酸素 24.4 計 <u>73.65</u>	<838>	(715)
溶液の違い	硫酸水 比重: 1.336 全体積 (混合) 27.0	飽和硫酸ナトリウム (-) 水素 8.4 (+) 酸素 9.4 計 27.8		<839>	(730)

(注) Faraday's Diary vol. 2 p. 128 より筆者編集. 数値は vols 表示の体積. 論文中に記された数値を下線付きで示す.

電量計) を改良した. このボルタ電量計で電氣量を精密測定できたことが彼の成功の秘訣である. この論文に引き続くシリーズ [8] 論文で, 改めて, ボルタ電池の特性を詳しく調べている. 現在でも, ファラデーほどボルタ電池, またボルタ電量計について詳しい人はいないのではないかと思われるほどである.

この節の初めの (704) で,

The chemical decomposing action of a current is constant for a constant quantity of electricity, notwithstanding the greatest variations in its sources, in its intensity, in the size of the electrodes used, in the nature of the conductors (or non-conductors) through which it is passed, or in other circumstances.

「電流の化学分解作用は, 電源とその強度, 使われる電極の寸法, 電流が流れる電導体 (または非電導体) の特性, その他の環境のどのような大きな変化にも関わらず, 一定の電氣量では一定である。」

という結論を先に述べ, 具体的な証明は後にしている. その他の環境には当然, 温度因子も含まれるが, 不思議なことにファラデーは温度の効果については何も指摘しておらず, 実験的検証もしていない.

ついで, 電氣量を測定するために彼が改良したボルタ電量計についての知見を詳しく述べている. (705, 706) で, これまで比較基準として役立ち, また, 明確に少量の測定もできる電量計を作製すべく努力してきたと述べ, 溶液としては硫酸酸性水溶液がよいことを示した. (707-711) で, 注意すべきことは発生ガスの再結合を避けることであると知見を示した. そして, 5種類の形状の電量計を製作したと言っているが, 実際には6種類を図解している. それぞれ, 単極で白金板, 白金線を用いたもの, 2極でV字管, L字管, 下方に大きな容器のあるもの, 発生ガスを水上置換できるようにしたものである. (713) で, 発生水素と酸素の混合ガス体積を測定する方法では, 電極と接触させないことが必要であると改めて述べている. 白金の触媒作用については, この論文に先発するシリーズ [6] 論文【12】章で詳しく論じた.

(714) で, 電極形状の影響を調べるために, 白金板と白金線を準備した. そして, (715) で, 同一電氣量が流れるように3本の試験管を直列につないで実験した結果を示した. 白金線を用いた場合, 水素と酸素の混合ガスの体積が74.3 volsで, 白金板では73.25 volsとなり, 水素と酸素を別々に取り出せる試験管で得た体積和は73.65 volsであった. 別の電氣量による実験で得た体積は, それぞれ55.3, 55.3, 54.4 volsであった. このようにして, 測定法および電極形状が異なっても結果が異なることを確かめた. 研究ノートによれば, より詳しいことがわかる. 彼は自作の電量計にビューレットの目盛のように付けた目盛で vols 表記して小数点一桁まで目視した. この段階では論文, 研究ノートともに vols 表示しかしていないが, 後の研究ノートの<1174>では, 48.5 vols = 2.05 立方インチとしたから, 1 vol = 0.69 cm<sup>3</sup> で換算した. 1833年9月28日に行なわれたこの実験の結果を参考までに Table 1 に示す. (715) の結果は電量測定に適していると判断した比重1.336の硫酸水で得ている. 論文では水素, 酸素混合体積のみを示したが, 研究ノートからは水素, 酸素の具体的な測定体積もわかる. ただし, 白金線と白金板に対する74.3と73.25のガス体積の値が, 論文と研究ノートでは入れ替わっていて混乱がある.

(716-721) で, それまでの研究ノートに記した知見をまとめている. (716) で, 混合ガス体積を測ると別々に体積を測った場合に若干の相違が生じるのは, 発生ガスの溶解度, 特に正極から出る酸素ガスの溶解度に起因する. (717) で, 負極で発生する水素の泡は大きくて, 溶液に溶けにくい, 正極で発生する酸素の泡は小さくて均一に発生するため, 溶存されやすい. (718) で, 白金板よりも白金線を電極にしたほうが, 少ない溶液で効果的にガスを収集できるなどと述べた. また, 収集ガスに窒素が含まれることがわかったが, これは溶液に空気が溶存していることに帰すことができる. (719) で, これも電極面積が大きいほど顕著になると述べた. (720) で, ガスの溶解をできるだけ避けるために, 電極を垂直に配置した.

(721)で、酸素より水素が溶解しにくいから、水素を捕集するほうがよいとした。実に詳しく電量計の取り扱いのノウハウについて記している。

(722-726)で、一定電気量による水素、酸素の発生体積におよぼす intensity (強度) の効果を調べた。シリーズ [3] 論文 (360) では強度の意味は不明瞭であったが、(724)で、おそらく電気量を電極面積と時間で割った値であると言っているから、ここでは電流密度の意味に捉えている。(725, 726)で、ボルタ電池の通電の仕方、すなわち大きい白金板電極の電解容器と小さい白金線電極の電解容器をつないでも、電解容器を並列にして分流しても、一定電気量では強度の影響はないと述べた。

つぎに、(727-734)で、一定電気量におよぼす硫酸水溶液の濃度の影響を調べた。比重 1.495 から硫酸溶液の濃度を 70 倍希釈するまで調べても変化はなかった。比重 1.336 で最も一定の結果が得られた。濃厚溶液では著しく酸素発生量が少なかった。水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸ナトリウムでも希硫酸と同量の水素、酸素が発生した。硫酸アンモニア、炭酸水素カリウム溶液での水素発生も同様であり、溶液の性質の違いは結果に影響がなかった。(735)で、たとえば硫酸銅のような金属塩水溶液が負極で還元される場合には、正極の酸素を測定するのが効果的であるとした。

(736-741)で、電気量測定計として2つの型、酸素と水素を一緒に捕集する装置と水素のみを捕集する装置があることを述べ、その特性を論じた。彼は両方の方法を用いた。比較測定器としては特別な注意は必要がないが、絶対測定器としては、気圧、温度補正が必要で、1立方インチの100分の1の目盛 (0.16 cm<sup>3</sup>) が適切であり、精密測定のためには水蒸気分圧の補正がさらに必要であるとした。当時、イギリスでは温度は 60°F (16°C)、大気圧は 30 インチ (762 mmHg) を標準状態として取り扱っていた。彼は化学分析に精通しており、36歳の時に自著“Chemical Manipulation”<sup>7</sup> (脚注3) を出版し、引用している。なお、この本の文章にも段落番号を付けている。

これらの電気量測定用機器は現在持ちうる唯一かつ実際の測定器であると言ひ、彼はこれを Volta-electrometer (ボルタ電量計) と命名した。ダニエルが Volta-meter と改名し、やがて現在の Gas-Coulometer となった。

(740)で述べているが、生成した金属や他の物質の量を測定する方法もあるが、その一定性がよってしかるべき原理が確立するまではその方法を手広く利用することはやめるといのが彼の態度であった。生成物重量を測定して電気化学当量を求めているから、この測定法を当然よく知っていたが、精密測定のためには、ボルタ電量計に代わるものはないと思っていた。彼が自信を持って第2法則を発表できたのは、このボルタ電量計を使って、電気化学作用の特性を定量的に明らかにすることができたことによる。(741)に対する1838年論文集の第1巻注では、早くも1811年にはボルタ電気量の尺度として電気分解量が使われたが、当時はまだ正確な測定のための原理も注意事項も知られていなかったと述べている。

彼は、ボルタ電池の特性については精通しており、この後、シリーズ [8], シリーズ [10] 論文で詳しく論じている。シリーズ [10] 論文の末尾の (1160) で、溶液の電導力を増すこと、大きい電極を使用すること、電極を近接することを特に心がけるべきことと指摘した。

## 6. 論文【11】章の (vi) 電極で生成する物体の本来の性質と二次的性質について

(iv) 節で電気分解物質について基本的な特徴を述べたが、この (vi) 節の (742-782) ではより詳しく説明している。(742)で、電気分解による生成物の本来の性質と二次的性質を区別する必要がある、この区別ができないと現象を大きく誤解してしまうと述べ、自らの研究手法を示している。そのまま区別せずに結果を示せば第2法則が成立しない場合が多く、ファラデーはその区別を明確にして取り扱ったからこそ第2法則を発見できた。

(743)で、次のように説明した。電気分解でできた物質が結合せず変化しなければ本来の結果である。水の電気分解で生成する水素、酸素は本来の結果である。硫酸ナトリウムから生成する酸とアルカリは化合物であるが、本来の結果である。しかし、電気分解した物質が検出される前に変化すれば二次的結果であるとした。

(744)で、二次的結果には2種類あることを示し、電極で電気分解された物質と電極が反応すること、および、電導体に含まれる物質と反応することであると分類した。(746)で、窒素は条件により、正極でも負極でも発生すると述べ、正極で発生することを二次的結果と考えた。この段落の脚注によれば、従来、金属は発生期の水素によって還元されると考えられていたが、1804年、ベルツェリウス (J. J. Berzelius, 1779-1848) らは、金属は直接、電極で還元して得られると反論した。これに対し、ファラデーは水溶液中における金属の電析は二次的結果とみなした。(748-750)で、二次的結果を例示した。その中の (749)で、濃厚酢酸カリウム水の場合、アノードで発生するガス量とカソードで発生するガス量比は4:3であり、アノードでは炭酸ガスと一酸化炭素ガスの混合であるが、カソードでは純粋の水素ガスであった。また、希薄酢酸カリウム水では、アノードで発生するガスは炭酸ガスと一酸化炭素ガスのほかに炭化水素を含んでいたと記した。研究ノートによれば1833年9月28日に詳しく調べており、その結果を Table 2 に示す。Table 2 の実験 (1) に示す濃厚酢酸カリウム水の実験で、酸素発生量が過剰おかしいと考えてガス組成を調べ、改めて別の電気量による実験 (2) でガス組成を調べている。さらに、実験 (3) で希釈の効果を定量的に調べている。この場合、水酸化カリウムに吸収されないガスを一酸化炭素であると予想したが、酸素と燃焼させるとより過剰の酸素を必要としたため、たぶん炭化水素であると推測した。この実験はコルベ (H. Kolbe, 1818-1884) によるコルベ電解<sup>8</sup>として知られている有機電解合成実験の先駆けである。このように研究ノートを読むと、実際にどのように実験を進めたかがわかり、論文の内容が詳しく測定した実験結果をふまえていることもわかる。

(脚注3) この本は学生向けの実験手引書であり、その序文にはその心得が述べられていて示唆に富む。その冒頭で、「化学は必然的に実験科学である。その結論はデータから引き出され、その原理は事実から得られる証拠によって支持される。したがって、常に事実と照らし合わせる必要がある。」と述べた。

Table 2. 二次的結果測定例 (研究ノート, 1833年9月28日より).

	容器(1)	容器(2)	容器(3)	研究ノート 段落番号	論文 段落番号
実験(1)	硫酸比重: 1.336 全体積 37	濃厚酢酸カリウム水 (-) 24.6 (+) 34.5 (CO 16.4, CO <sub>2</sub> 12.1, 一部のCO <sub>2</sub> はたぶん溶存)	濃硝酸 (-) 亜硝酸 (+) 酸素 12.3	<844>	
実験(2)	硫酸比重: 1.336 全体積 50.4	濃厚酢酸カリウム水 (-) 33.4 全体積のほぼ2/3 (+) 42.4 (CO 23, CO <sub>2</sub> 19.4)		<845>	(749)
実験(3)	硫酸比重: 1.336 全体積 56.3	希薄酢酸カリウム水 (-) 37 (+) 25 (水酸化カリウム吸収分 11.3, 未吸収分 13.6 たぶん炭化水素)		<847>	(749)

(注) Faraday's Diary vol. 2 p. 128 より筆者編集. 数値は vols 表示の体積.

結果が本来のものか二次的かについて多くの物質について調べたが, (751)で, 二次的なものがいかに多いかに驚いたと言い, (752-776)で, さまざまな物質について無水物と水溶液にしたときの特性を具体的に述べている. 硝酸, 硝石, 硝酸アンモニウム, 亜硫酸, 硫酸を含む亜硫酸, 硫酸, 塩酸, 各種塩化物, ヨウ化水素酸, ヨウ化物, フッ酸とフッ化物, シアン化水素酸とシアン化合物, 鉄シアン酸と鉄シアン化合物, 酢酸, 酢酸化合物, 酒石酸, 他の溶液などを列挙して詳しく現象を述べているが, その内容については割愛する. 実験には危険が伴う. 電気分解で発生した水素の爆発でしばしばガラス管が破損しているが, 意に介していない. フッ酸, シアン化水素酸のような危険な物質もためらわずに使用している. 1834年1月10日の研究ノート<1363, 1364>にシアン化水素酸の電気分解を行っているが, 硫酸も加えたりしたから危険極まりなかった. フッ素実験には損傷も承知でガラス容器を使っているが, 保存用容器の検討もしている.

(782)で, 実に多くの二次的結果があるが, 電気分解の定量性の原理に反する現象はないことに満足していると述べてこの章を締めくくっている.

## 7. 論文【11】章の(vii)電気化学分解の定量性とその程度について

この節の(783-821)で, 第2法則の根拠となる実験結果を詳しく述べている.

彼は電気化学当量の証明のために溶融塩電解を行なった. 水溶液中よりも数段実験の難しい溶融塩中で実験したのは, 先に(746)で述べたように, 水溶液中の金属の電析は本来の結果であると確信が持てなかったからである. 師のデイヴィー譲りで溶融塩電解に精通しており, ランプで試験管を加熱して試薬を溶融させ, 試験後にその試験管を叩き壊して電析重量を測定している. 彼は(789)では1つの試験管しか示していないが(原論文 Fig. 14), 1833年12月26日の研究ノート<1262>に記した図(Fig. 1)によれば, 溶融塩化鉛, 溶融ヨウ化鉛, 溶融塩化第一スズの3つの試験管とボルタ電量計を直列につないで放電列にしている.

塩化スズの溶融塩電解では, (790, 791)で, ボルタ電池の水素, 酸素発生に相当する電析スズの電気化学当量は



Figure 1. 試験管を連結した溶融塩電解例. Faraday's Diary (©英国王立研究所の厚意による: www.faradaysdiary.com).

57.9であり, スズの化学当量として得られている58, 57.9の値と一致すると述べたが, (792)で, しかし, いつもそうなるのではなく, 測定ガス体積が2.05から10.29立方インチの間で4回実験した時の平均値は58.53であったと記した. 鉛の化学当量は103.5(現行値は103.6)である. (794, 795)で, 3回の溶融塩化鉛で得られた鉛の平均の電気化学当量は100.85であった. (796)で, 水を除去できなかったため, 塩化アンチモンからアンチモンの電気化学当量を得られなかった. (797-799)で酸化鉛は高温にしないと溶融しないためつぼを用いているが, 93.17にしかならず, 同様にホウ酸鉛で得た値は101.29であった. また, (802)で, ヨウ化鉛では75.46と73.45にしかならなかったと正直に実験結果を記している. この場合, Fig. 1に示す試験管では正極で生成した過ヨウ化物が負極の鉛と反応すると推定した. 参考のために, 彼の研究ノートの実験結果と論文の記載の対応をTable 3に示す. このTable 3の対比から明らかなように, 研究ノートのデータと論文のデータは完全に一致する. そして, 研究ノートのコメントにあるように, 既知の化学当量を目安にして実験結果を評価していたことがわかる.

(807-813)で, 第1法則の別の検証として電極材料の影響を調べている. (809)で, 希硫酸中の実験で, 正極に白金, 銅, 銀の電極を用い試験管を連結した場合に水素発生量は一致すること, (810)で, 塩酸中で亜鉛, 銀, 白金の電極を用いた場合にも一致することを示した. (813)で, 正極に銀を用いた溶融塩化銀中の実験では, アノードで溶解した銀重量を測定したと述べたが, 測定値は示さなかった. 12月21日の研究ノート<1239>によれば, 正極の銀の溶解量から求めた電気化学当量は89.616で化学当量の108からはずれていた. 改めて, 正極の溶解量と負

Table 3. スズ, 鉛の電気化学当量の測定結果.

	Sn	研究ノート 段落番号	論文 段落番号	Pb	研究ノート 段落番号	論文 段落番号
1833年 12月17日	59.805* (塩化スズ) 最初の実験としては実に近い.	<1175>	(792)*			
1833年 12月18日	56.833* (塩化スズ) 小さすぎる. さまざまな理由があるが, 定量性を示すには十分である.	<1182>	(792)*	105.11* (塩化鉛) 予想しうる限り近く非常によい 97.26* (塩化鉛) 足りなさすぎる.	<1185> <1187>	(795)* (795)*
1833年 12月21日				<u>75.459</u> (ヨウ化鉛) 非常に悪い.	<1238>	(802)
1833年 12月23日				<u>101.29</u> (ホウ酸鉛, 酸化物) 外れておらず, 非常によく見える <u>93.17</u> (酸化鉛) あまりに足りなさすぎる.	<1256> <1257>	(799) (798)
1833年 12月24日	<u>57.9</u> * (塩化スズ) ぴったりである.	<1260>	(791)	80.51 (塩化鉛) 非常に足りない	<1261>	
1833年 12月26日	59.57* (塩化スズ) かえって大きすぎる.	<1267>	(792)*	100.19* (塩化鉛) 非常に小さいがほぼ近い <u>73.45</u> (ヨウ化鉛) 非常に足りない <u>89.04</u> (ヨウ化鉛) 小さすぎる	<1265> <1266> <1271>	(795)* (802) (803)
	平均: <u>58.53</u> 4データより (59.805, 56.833, 57.9, 59.57)		(792)	平均: <u>100.85</u> 3データより (105.11, 97.26, 100.19)		(795)

(注) 筆者作成. 論文中に記された数値を下線付き, 記載された平均値に使った研究ノートの数値を\*印付きで示す.

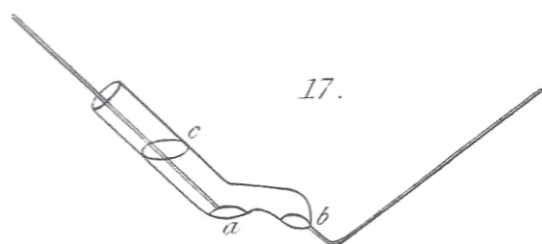


Figure 2. 金属の溶解・析出実験用ガラス試験管の形状.

極の電析量を測定できるように, Fig. 2 (原論文 Fig. 17) に示す形状にガラス管を細工して実験した. bの白金線はガラス管に封着する. aの白金線にあらかじめ金属粒を溶着させてガラス管に挿入し, 溶融塩をcの位置まで入れて, 加熱溶融する. a, bをそれぞれ正極, 負極として電気分解する. 正極側は発生ガスを放出できるように開放管になっている. 実験後, ガラス管を壊して, a部における重量減少, b部における重量増加を測定する.

このようにして, (814-819)で実験結果を示した. 溶融塩化鉛, ヨウ化鉛などを用い, 正極の鉛の溶解重量と負極の析出重量が一致し, 求めた鉛の当量が(817)で塩化鉛の時は101.5, (818)でヨウ化鉛の時は103.5になったこと, (820)で溶融塩化第一スズについてスズの溶解重量と析出重量が一致し, 求めたスズの当量は59であるなどを示した.

正極の溶解重量と負極の析出重量が一致することを示すことは電気分解の法則の重要な検証実験である. 研究ノートを調べると, この実験を1834年1月6日, 7日に行っている. この論文は一旦, 1833年12月31日に脱稿しているから, その後, 重要実験と認識して急いで実験

を行い, 加筆したと思われる. 論文の中では実験条件, 実験結果をあまり詳しく述べていない. 研究ノートからは発生ガス体積50ml程度, 重量300mg程度の増減で当量測定していたことがわかる. 塩化鉛で2回の実験を行い, 1回目は, 析出量からは99.5, 溶解量からは94, 2回目は析出量から99.81, 溶解量からは97.04であった. 温度, 大気圧を測定して体積補正の必要性を指摘し, 水蒸気分圧を補正するだけでも化学当量との誤差の2/5は説明できると言っている. その記述にしたがって99.81の値を補正するとほぼ101.5になるが, これを(817)で用いたと推定される. ヨウ化鉛で実験した場合は, 析出量からは96, 溶解量からは103.7となった. 96になった原因として, 混乱して別実験の電線を使ったようだと言っているから, 実験前の重量測定を取り違えたらしい. 先に(802)でヨウ化鉛から求めた鉛の電気化学当量が予想に反して小さかったが, Fig. 1の形状からFig. 2の形状にしてアノード生成物とカソード生成物が反応しないように工夫したためにより妥当な値が得られた.

溶融塩化スズの実験では, 溶解量と析出量が一致し, 59.51の値となったが, 少し高すぎると述べている. ここでの彼の研究態度は, 厳密に測定するというよりは, 溶解量と析出量が一致することを確認すればよいというつもりであったと思われる. なお, この段階では水蒸気分圧補正しているが, 先に示したTable 3では補正していない. ガス体積についても当初の(715)などではvols表示し, 後の(791)では立方インチ表示している. 同一論文内で一貫した取り扱いをしていないということになるが, 彼はその時々での処理の仕方に基づいた記述をした.

彼はなぜ塩化鉛, ヨウ化鉛, 塩化スズなどを使用して実験をしたか, それらの試料の選択の理由をここでは述

べていない。しかし、シリーズ [8] 論文の (916) では低電圧で電気分解しやすい順番は経験によれば、ヨウ化カリウム水溶液、熔融塩化銀、熔融塩化第一スズ、熔融塩化鉛、熔融ヨウ化鉛、塩酸水溶液、硫酸水溶液であると述べた。つまり、彼がシリーズ [3] の論文で、電気分解の有無の検証にヨウ化カリウム溶液を浸した試験紙を好んで用いたのには十分な根拠があったわけである。

ファラデーは、(821) と (822) の段落の間に区切り線を引いて仕分けている。そして、(822-851) で、ここまでの実験結果を踏まえ、検討に入っている。(822) で、ここで示す The doctrine of definite electro-chemical action (定電気化学作用の原理) は新しい見解を導くことを確信すると表明して、重大な間違いがないことを望むと前書きし、彼が定義した電極、アニオン、カチオン、イオンなどの意味を実験結果に即して説明し、(826-836) で、11 か条にまとめている。(830) で、単イオンの電気化学当量値は1つであり、複数值ではないと言い、多価イオンの存在は想定していなかった。

(832) で、この法則は2次の効果がある場合にはそのまま適用できないと述べたが、脚注では、それにもかかわらず電流は定量の電気化学作用を起こすと記した。

(835) で、電気化学当量は異なった物質から得られても同一である。(836) で、

Electro-chemical equivalents coincide, and are the same, with ordinary chemical equivalents.

「(異なった物質から得られた) 電気化学当量は一致し、通常の化学当量と同一である」

と述べた。(835) の内容を踏まえた (836) の文章が第2法則に対する彼の表現である。いくつかの電氣量で電気化学当量が化学当量に一致することを実験的に示したことは第1法則の比例定数が一定である証であるから、これは第1法則を包含している。この表現は物質の化学量と電氣量は同一であるという概念の表明である。これと比較すると、現行の第2法則では、この概念は内在してしまい、電気分解質量とクーロン量の換算を示す具体的、技術的表現になっている場合が多い。ファラデーが用いた電気化学当量の用語は電気化学的に求められる当量の意味で、本稿でもそのまま用いる。ただし、化学当量と一致すれば区別する意味はなくなる。そこで、現在の電気化学当量の定義はグラム当量をファラデー定数で除した値、すなわち1クーロン当りの質量である。たとえば銀の電気化学当量は0.001118 gである。

ところで、ファラデーはどれだけの電氣量で実験したかについては論文中では水の分解量に換算すると0.49742 グレインであったと一例を (791) で示し、(792) でスズの測定時の発生ガス体積範囲を述べただけで、論文を読んだ限りでは電氣量と電析量の具体的な関係が不明である。研究ノートにはボルタ電量計で測定したガス体積だけでなく、温度、大気圧で換算した水の電気分解量も記している。そこで、Table 3 に示した実験データ、および、文中に示したようにその後追加して実験した1834年1月6、7日のデータを用いて、筆者が作成した水の電気分解量に対するスズ、鉛の電析量のグラフを Fig. 3 に示す。Table 3 の数値は水蒸気分圧補正をせずに求められているが、統一をとるために、この Fig. 3 では当時に標準状態としていた 60°F、大気圧 30 インチで水蒸気補正した水分解

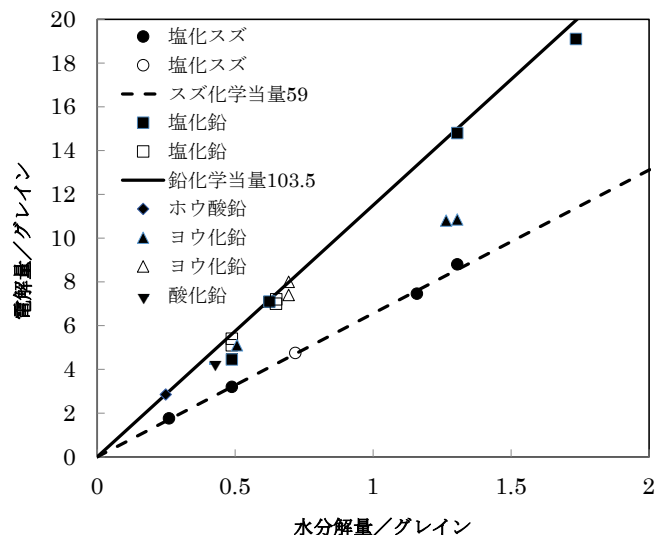


Figure 3. (Color online) 水分解量に対するスズ、鉛の電析量。(著者作成。黒塗りデータは Table 3 に対応し、白抜きデータは文中に示した 1834 年 1 月 6、7 日のデータに対応する。)

量 (約 1.9% 減) を用いた。したがって、求まる電気化学当量も約 1.9% 大きい値になる。

これが現代の我々がイメージするファラデーの実験であるが、当時はグラフ表現がまだ一般的でなく、ファラデー自身もグラフは作成しなかった。後の (853) で 1 グレイン (0.0648 g) の水の分解電氣量について検討しているが、それを目安に実験したことがわかる。スズについてはよい比例関係が得られ、化学当量を知らずとも電気化学当量の算出が可能であることがわかる。ただし、鉛についてはそのままではよい比例関係は得られないが、Table 3 のヨウ化鉛のデータを除くとほぼ比例する。ファラデーはこのヨウ化鉛のデータが直線からはずれた原因を究明して、実験法を改良して正極における溶解量と負極における析出量から算出した白抜きデータが一致することを確認した。すなわち、アノードにおける溶解量とカソードにおける析出量が一致すること、およびその値が化学当量に一致することを実験的に示して第2法則を導いている。

(839-844) で、これまでの結果の補充説明をした。その中の (843) で、金属塩水溶液からの金属電析量が電氣量の定量測定に使える可能性を論じ、酢酸水銀、酢酸亜鉛などを例示した。(845-847) で、Table 4 に示すイオンの電気化学当量の表を提示して、この表は実態のあるもので仮想的なものではないと強調した。

実際に彼が求めたものは限られており、電気化学当量は化学当量に一致するという考えに基づいて、多くはこれまでに得られた化学当量をそのまま用いている。この表のいくつかの項には?や(?) 符号が付いている。(849) で、アルミナは調べられるべきと言っているが、ホール (C. H. Hall, 1863-1914) とエール (P. L. T. Hérault, 1863-1914) がアルミニウムの熔融塩電解に成功したのは 50 年後の 1886 年である<sup>9</sup>。アンチモンについて、(796) に示したように、信頼できる電析量測定ができなかった。

12月19日の研究ノート <1207> で、この表は真の電気化学当量であり、仮説ではないと言い、「自らの研究はいささかも仮説のたぐいに加担するようなものでなく、真

Table 4. 電気化学当量表.

## 847. TABLE OF IONS.

*Anions.*

Oxygen . . . . . 8	Cyanogen . . . . . 26	Phosphoric acid . . . . . 35·7	Citric acid . . . . . 58
Chlorine . . . . . 35·5	Sulphuric acid . . . . . 40	Carbonic acid . . . . . 22	Oxalic acid . . . . . 36
Iodine . . . . . 126	Selenic acid . . . . . 64	Boracic acid . . . . . 24	Sulphur (?) . . . . . 16
Bromine . . . . . 78·3	Nitric acid . . . . . 54	Acetic acid . . . . . 51	Selenium (?) . . . . .
Fluorine . . . . . 18·7	Chloric acid . . . . . 75·5	Tartaric acid . . . . . 66	Sulpho-cyanogen . . . . .

*Cations.*

Hydrogen . . . . . 1	Tin . . . . . 57·9	Mercury . . . . . 200	Strontia . . . . . 51·8
Potassium . . . . . 39·2	Lead . . . . . 103·5	Silver . . . . . 108	Lime . . . . . 28·5
Sodium . . . . . 23·3	Iron . . . . . 28	Platina . . . . . 98·6?	Magnesia . . . . . 20·7
Lithium . . . . . 10	Copper . . . . . 31·6	Gold . . . . . (?)	Alumina . . . . . (?)
Barium . . . . . 68·7	Cadmium . . . . . 55·8	—	Protoxides generally.
Strontium . . . . . 43·8	Cerium . . . . . 46	Ammonia . . . . . 17	Quinia . . . . . 171·6
Calcium . . . . . 20·5	Cobalt . . . . . 29·5	Potassa . . . . . 47·2	Cinchona . . . . . 160
Magnesium . . . . . 12·7	Nickel . . . . . 29·5	Soda . . . . . 31·3	Morphia . . . . . 290
Manganese . . . . . 27·7	Antimony . . . . . 64·6?	Lithia . . . . . 18	Vegeto-alkalies generally.
Zinc . . . . . 32·5	Bismuth . . . . . 71	Baryta . . . . . 76·7	

に実験的なものであるべきである。」と、自らの研究態度を規定している。

この章の最終項の(851)で、電気化学当量の有益な利用法は、値が疑わしい時に、真の化学当量、また定比例値、ないしは物質の原子番号がいくらであるかを決定できることであると言ひ、さらに高権威者が提示した値のいくつかに倍の値を与えているが、この値が正しいと信じて述べている。彼は高権威者がだれのことか名指しをしなかったが、スウェーデンのベルツェリウスのことである。ベルツェリウスが化学分析で原子量を測定して1826年に発表した原子表は有名であり、銀、リチウム、ナトリウム、カリウムについては現行値の2倍の値が記されている。それがファラデーの表では正しく訂正されている。銀については、先に示した(813)に関連する研究ノートの結果からは数値的な一致は得られなかったが、1価であることは明らかである。ただし、当時の研究ノートからは、リチウムについて実験した記述はなく、カリウム、ナトリウムについては定性的な実験はしているが、定量実験をした記述はなく、いずれもどのようにして原子価が1価であると判断したかは不明である。

ファラデーは(830)で述べたように、まだ異なるイオン価数の存在には気づいていなかった。ただし、論文では述べていないが、12月20日の研究ノート<1236>には、同一物質で2つの電気化学当量が存在するということがあるだろうか、たとえば酸素の電気化学当量がある物質については8、別の物質については12というようにと自問した。この場合、たとえば、FeOとFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で鉄の電荷を2価に固定して考えればそういうことになり、逆に酸素の電荷を2価に固定すれば、鉄には2価と3価が存在できると解釈できるから、彼は多価イオンの存在の可能性そのものを否定していたわけではなかった。

## 8. 論文【13】章「物質の粒子または原子に付随する電気の絶対量について」

シリーズ[7]論文【11】章は上記で終わるが、引き続いて【13】章がある。【12】章は水素と酸素の再結合に関する白金の触媒作用を論じたもので、シリーズ[6]論文で発表した。

【13】章は、(852-874)を含む。(852)で、一定の電気化学作用があるという上記の理論によれば、物質が異なっても同じ電気化学当量に対応する電気の絶対量があると思われると述べた。(853)で、少量の化合物がどのように電気によって分解されるかを観察するのは素晴らしいとして、1グレイン(0.0648g)のわずかな水を3.75分で分解するのに要する電流は1/104インチ太さの白金線を赤熱することが可能で、脚注では、電線の長さを示さなかったのは同一の電流では長さに関係なく加熱されるからと説明している。(861)で、その電流量で起電機30回転荷電で生じたライデン瓶の電流量を1単位とした場合、ライデン瓶800,000単位に相当すると試算している。論文ではこの試算の根拠を示さなかったが、1834年1月17日の研究ノート<1382-1387>で改めて実験して確かめている。(脚注4)

(854-859)で、電流によって電気分解させることと化学反応によって電流を発生させることとの関係を論じた。そして、それまではボルタ電池で発生する電流で電気分解をして化学反応を調べたが、より直接的に化学反応と電流の関係を明らかにするためにつぎの実験を行なった。現在のガルバニック腐食に類する実験であり、亜鉛の表面に水銀滴をふりかけて指でこすってアマルガム化した亜鉛を用いた。(863-866)で、希硫酸に浸した状態でアマルガム化した亜鉛と白金を接触させ、白金上で発生する水素発生量と亜鉛の減少重量を測定した。比較のために

(脚注4) 実験試料は、本稿前編(脚注1)に示したのと同じ太さで長さが8倍の白金線と亜鉛線を一回ねじってX型にし、両端を白金線で結んだガルバニック対である。同じ濃度で30倍の分量の硫酸水に浸漬した。7日間で亜鉛の重量減は6.8グレインであったが、1グレインの水は3.6グレインの亜鉛に相当するから3.7日となり、8倍長の試料であったから同一長に換算すると、29.6日になる。比較する元の電池は3.2秒通電であったから比を取ると、800,000になる。これとは別に29.25時間浸漬した試料では重量減は0.6グレインで、比は1,200,000になった。



白金と接触しないアマルガム化した亜鉛では重量変化がないことを確かめた。この現象はアマルガム化により水素過電圧が高くなって水素発生型腐食が抑制されることによる。(863)の脚注では純度の悪い亜鉛では腐食しやすいことは当時の化学者の間ですでによく知られていて、高純度の亜鉛を使うのがよいと言っている。水素発生量と比較して求めた亜鉛の電気化学当量は32.31で化学当量は32.5であった。これで亜鉛の酸化により発生する電気量で当量の水が分解されることを確かめた。研究ノートによれば、アマルガム化した亜鉛としない亜鉛の腐食性の違い、また電極に用いたときの特性の違いについて1834年2月12日に調べている。

(869)で、化学当量が電気化学当量に一致するということは、原子説を採用すると、原子が等価の電気をもつことになると言いながら、jealousと表現していて、原子という用語が気になっていると言わなくてはならないと付け加えている。poleという用語が概念を持っていた言葉であるから避けたいと考えたのと同様、原子説と一体となったatomという用語を使うことに対して強い抵抗感があった。彼は10年後の金曜講演録<sup>10</sup>でボスコヴィチ(Boscovich, 1711-1787)が原子は粒子でなく力の中心であるという説をとらえたことに親近感を表明し、立証されていない原子粒子の存在に懐疑的であった。

最後に、(874)で、以前に電気による定量的な磁気作用が明らかであることを示し、それ以上は調べていないが、電気による定量的な化学作用の解明の成功にも比すべきことであると締めくくっている。

このようにしてシリーズ[7]論文は完結した。ファラデーが原論文で電気分解の法則を導出した方法は、我々が現在イメージするファラデーの法則の導出法とはずいぶん異なる。電気量に対して電析量を測定したグラフを作成して法則を導出したわけではなかった。彼は、ボルタ電量計と試験管を直列につないで同一電気量で測定した。12月19日の研究ノート<1213>で、比較量が測定できるからよい原理であると述べている。電気化学当量を測定しようとすれば、原理的には、この方法が最も疑念の生じない方法と考えられる。電気漏れさえなければ、正しく電気量が測定できているかを電氣的に検証する必要もなかった。換算のためのファラデー定数も不要であった。ファラデー定数はファラデーの法則から逆算して得られる値であるから、それも当然のことである。ボルタ電量計で得られた水素発生量に対して電析量を測定しているから、その比は原理的に電気化学当量である。電気化学当量が化学当量に一致することを明らかにして定電気化学作用の原理と称したのは実験法に準拠した当然の帰結であった。彼は最終段落の(874)で、磁気作用も定量的であることを思い起こしているが、電気と磁気と化学をトライアングルのような関係に見立てていた。シリーズ[3]論文の(377)で示した第一法則もこの3者の関係を示したものである。12年後のシリーズ[19]論文<sup>11</sup>の冒頭で、物質の力のさまざまな形は共通の起源があり、相互変換できると長い間考えてきたと述べている。したがって、彼にとって、広く存在する自然法則の一環として、それが電気現象と化学現象に現れたのが定電気化学作用の原理、すなわち電気分解の法則であると位置づけることができる。

9. ファラデーの法則はその後、いかに認知されたか。

このようにして、ファラデーの電気分解第1、第2法則が発表されたが、今では自明のこの法則も認知されるのに意外なほど時間がかかった。ベルツェリウスは、電析量は物質の化学特性によって異なると考え、ファラデーの実験は間違いであると批判した<sup>12</sup>が、電圧と電気量の性質の違いに気付かなかった。第1法則の検証は実験的に簡単であり、ファラデーの知見はめっき技術の発展に貢献した<sup>13</sup>。しかし、第2法則の検証は容易でなかった。電気分解に伴う二次反応の影響を多くの場合に避けがたかったためであるが、これにはファラデーが想定しなかった多価イオンの影響も含まれていた。第2法則は近似的には成立するが、厳密に正しいかどうか疑われていた。その上、そもそも化学者はそのことにあまり関心を持たず、物理学者がその意味の重要性に関心を持ったのもほぼ50年後の1880年代になってからであった<sup>14</sup>。

ヘルムホルツ(H. Helmholtz, 1821-1894)<sup>15</sup>が1881年に行った有名な講演、'The modern development of Faraday's conception of electricity'で、ファラデーの法則の意義とその後の発展を振り返った。そして、「化学物質が原子からなるという仮説を認めるなら、正、負の電気もまた、電気的当量、または当量のようにふるまう定まった基本物体に分けられると解釈せざるを得ない。」と論じた。1894年、ストーンイ(G. J. Stoney, 1826-1911)<sup>16</sup>は電気の最小量に着目し、「電気の原子」の意味で、electronと命名した。そして、1897年、トムソン(J. J. Thomson, 1856-1940)<sup>17</sup>が陰極線の実験で電子を発見した。

ところで、第2法則の厳密な実験的証明には時間がかかった。やっと1880年代から硝酸銀水溶液からの銀の析出を用いて電気化学当量が精密に測定されるようになり<sup>18</sup>、通常の実験条件の違いによらないことが多くの研究者により立証された<sup>19</sup>。ただし、温度の影響については調べられないままであった。ファラデーは多くの実験条件を例示して第2法則が実験条件によらないことを立証したが、温度の効果については一切述べなかった。実験温度が著しく異なる熔融塩電解、水溶液電解をしているから、温度の影響はないと確信していたには違いないが、実際に実験的に検証するのが難しいと考え、あえて言及しなかったと思われる。1902年、リチャーズ(T. W. Richards, 1868-1928)ら<sup>20</sup>は、250°Cの熔融塩電解と25°Cの水溶液電解で行った銀の電析量が誤差0.005%以内で一致することを確かめ、第2法則に温度の影響が全くないことを実験的に立証した。この段階になって、ファラデーの第2法則は近似的に成立するのではなく、厳密に成立する自然法則であることが明らかになった。

10. ファラデーの研究流儀の意義

ファラデーにはその大発見の業績とともに、その研究流儀にも特筆すべきものがある。その研究流儀であったからこそ、立て続けに大発見ができたとも言える。そこで、その研究流儀の意義を電気分解の法則の発見に即して考察する。

(1) 空理空論を排した。

当時はまだ中世以来の空理空論(metaphysics)の残渣が残っていた。ヘルムホルツ<sup>15</sup>は、「ファラデーの主なね

らいは仮想的な物質や力をできるだけ用いずに事実のみで新たな概念を表明することであった」と述べた。ファラデーが見つけた電気分解の法則は実験的な裏付けの少ない俗説が飛び交う中でその反証実験をして辿りついた法則であった。

(2) pole 引力説を排した。

pole による物質に対する引力・斥力で電気分解されるのではないこと、電気分解に伴って溶液内で物質輸送が起こることをシリーズ [5] 論文で実験的に証明した。電流の流れ、電気分解の有無を調べるため、酸、アルカリ指示薬の着色変化を利用する可視化実験法を有効に用いた。pole という言葉自体が引力、斥力を連想させるため、代わりに electrode の用語を用い、電極は電流の出入り口と位置づけた。

(3) 定量実験を行った。

空理空論が意味を持つのは、必要な知見が得られていない段階だからである。そこで定性実験で満足せずに、定量実験を志向した。そのキーテクノロジーがボルタ電量計の使用、および同一電流量で実験するためにボルタ電量計と直列に試験管をつないだ放電列にして比較したことであった。

(4) 本来の結果と二次の結果を区別した。

電気分解の法則は電流によって直接的に得られる電析物に対して成立する。しかし、電析物と電極または溶液内物質との反応による二次の結果に対しては成立しない。定性実験をしていては、この本来の結果と二次の結果の明確な区別ができず、電気分解の法則は得られなかったに違いない。定量実験をしたからこそ、つじつまの合うものと合わないものを仕分けすることができた。現在は電析実験をしてファラデーの法則と合致しない割合を電流効率何%と処理して何の不思議もないが、ファラデー自身は自らの法則が完全に成立する実験系を探す必要があった。

(5) 多種類の化学物質を用いた。

手に入るありとあらゆる化学物質を電気分解した。無機化合物のみならず、有機化合物も取扱い、弱酸から強酸、弱塩基から強塩基、それらの塩を含んでいた。それは彼の飽くなき好奇心によるもので、限定された物質での結果だけで判断すると、その物質の特殊な性質を一般的性質と見間違えう恐れがあると危惧したに違いない。

(6) さまざまな実験法を用いた。

ボルタ電池による電気分解で、電極材料の種類、その形状、寸法、ボルタ電池の個数を変えている。まさつ電気でも電気分解した。ボルタ電量計も形状の異なるものを何種類も作製し、測定法も酸素と水素体積を別々に分析する形式と、混合気体にして分析する形式のものを併用した。液体のみならず固体でも電気分解した。

(7) 電気化学当量の決定に溶融塩電解法を用いた。

水溶液電解による金属析出は発生水素による二次の結果と判断し、あえて実験は難しくなるがその疑念の少ない溶融塩（無水にできないとその影響は想定されたが）電解を行った。解釈が結果に影響し、後で否定されることを慎重に避けた。電析だけでなく、溶解からも電気化学当量を求めて一致することを確認した。

(8) 常に実験法を進化させた。

研究ノートを見ると、臨機応変に実験法を改善していくプロセスがわかる。始めにボルタ電量計の特性を調べ、

一对の試験管と組んで調べ、次いで2対、3対と連結して調べている。ボルタ電量計自体についても実験の過程で、次々新しい形式のものを工夫して用いた。溶融塩の加熱の場合も、高温溶融のために容器はガラス管、るつぼ、加熱法も吹管、酸水素吹管と変えていった。実験器具、実験法を固定化せず常に進化させ、実験がやりやすいからと言って、手慣れた方法だけに固執しなかった。

(9) マイクロスケールケミストリーであった。

第1法則の証明では小規模ボルタ電池を構成して通電時間は3.2秒、電気量は0.87mCであった。電流の向きと電気分解の有無の検証のために、試験紙に浸したヨウ化カリウム水溶液を好んで用いた。定性実験ではよくV字型試験管を用いたが、20ml程度の溶液量で済んだ。電気化学当量測定用の溶融塩電解でも、通常、電気量はせいぜい300C、電析重量は数百mg、比較のための水の分解体積は数十mlであった。彼は自著<sup>7</sup>の中でも少量の試薬を使った小規模実験を薦めている。現在、化学教育実験で推奨されているマイクロスケールケミストリー<sup>21</sup>の先駆けである。

(10) 自らの実験を自ら検証した。

彼は不確かな知識で議論することを嫌い、自らの実験で決着をつけることにこだわった。したがって、他の研究者の研究結果によらずに自らの実験結果を自ら検証する手法を常に心がけた。まさつ電気とボルタ電気の両方で電気分解したこと、ボルタ電量計で水素体積、また水素と酸素の混合体積を測定する方法を併用したこと、電析だけでなく溶解からも電気化学当量を求めたことなどがある。

(11) 研究ノート作成を重視し、最大限に利用した。

彼の研究ノートの特徴については別稿<sup>22</sup>で紹介したが、具体的な記述については付表に例示した通りである。この付表から明らかなように、ほとんどの日の実験結果を論文段落番号と対照することができる。これを可能にしたのは、無駄を排し、マンネリ化した実験がないことによる。毎日、このような実験をすれば記す価値があるとあらかじめ想定した実験をしたと思われる。研究ノート作成の時点で何を知見とするか、文章に段落番号を付けて整理している。そのような研究ノートを手直して論文を作成したから、手早く完成させることができた。

## 11. 結言

本稿と前稿ではファラデーの電気分解の法則の内容と発見に至る過程を彼の研究ノート、論文から紹介した。最後に、彼の電気分解の法則と研究の仕方を要約する。

ファラデーによる電気分解の法則は、

(第1法則) The chemical power, like the magnetic force, is in direct proportion to the absolute quantity which passes.

(第2法則) Electro-chemical equivalents coincide, and the same, with ordinary chemical equivalents.

である。そして、彼は温度の影響については調べなかったが、電気分解量は電気量以外のパラメータには関係しないことを確かめた。第1法則、第2法則を別々に誘導しており、現在の我々がイメージするように電気量に対して電析量を求めてグラフに示して比例関係を確認して比例定数を求めたわけではなかった。シリーズ [7] 論文で、電気分解第2法則を導出した方法は卓越しており、導出

のためにさまざまな工夫をした。まず、電気量測定のための信頼できる電気量測定器を考案する必要があり、水の電気分解による水素、酸素体積を測定するボルタ電量計を開発した。ボルタ電量計と電解試験管をつないだ放電列にして同一電気量で比較できるようにした。熔融塩電解を行い、スズ、鉛で求めた電気化学当量は化学当量に一致した。ボルタ電量計で測定した水素量を基準にして電析量と比較して電気化学当量を求めたから、原理的に疑念のない方法であった。彼自身は、自らの法則を The doctrine of definite electro-chemical action と呼んだ。なお, anode, cathode, electrode, electrolyte, electrolysis, ion, anion, cation などの新しい科学用語を提唱した。

研究の仕方の実例については付表に示した通りであり、その特徴的なことを述べる。(i) 自らを実験科学者と規定した。当時はまだ空理空論の雰囲気があったが、彼は他人の見解に頼らずに自らの実験結果を自ら検証して研究を進めた。第2法則は原子説の有力な実験的根拠であるにも関わらず、その解釈に極めて慎重であったのもそのためである。彼は説を主張するのではなく、説の実験的根拠を得ることにこだわった。(ii) 多種多様な実験をした。無機化合物、有機化合物の実に多種類の化学物質を用い、電極材料も白金だけでなく各種材料を用いた。通常行われる水溶液電解のみならず、実験的に手間のかかる熔融塩電析を行い、固体の電気分解もした。(iii) 常に実験法を進化させた。多種多様な実験をしたことと関連するが、状況に応じて常に実験法を改良していった。ボルタ電量計を開発し、さまざまな形状のものを作製して定量実験した。(iv) 研究ノート作成を重視し、その記述を最大限に利用した。本稿の付表に研究ノートの内容を例示したが、論文段落番号と研究ノート段落番号を対照することができる。毎日、行った実験を振り返り、研究ノート作成の時点で何を知見とするかを整理した。研究ノート、論文ともに段落番号を付けて文章を整理したのは記述上の際立った特徴である。

我々が現在イメージするファラデーの法則と原論文を読んだ印象はずいぶん異なることを説明した。偉大な法則を記した古い論文ということだけでなく、現在でも味わい深い論文であり学べることは多い。彼の論文は研究ノートに準拠して執筆されていることにもよるが、得られた研究成果だけでなく、それに辿りついた経緯がよくわかる貴重な論文である。また、彼の研究流儀は科学実験研究を行う場合に見習うべきことが多いことも指摘した。実験研究はいかにすべきかのケーススタディーの手本になると思う。さらに、彼の研究ノートを参照すれば、研究ノート、実験ノートのつけ方の手本として大いに参考になると思われる。

## 謝 辞

本稿を完成させるにあたり、多くの方々のお世話になった。私がロンドン大学、インペリアルカレッジに在外研究員として滞在した時の指導教授、M. Spiro の夫人がファラデーの妹の子孫であったので、それ以来、ファラデーに親近感を抱いていた。本稿の執筆計画を元理化学研究所主任研究員、玉虫伶太さんに相談したところ、大いに激励され草稿に批評いただいたが、惜しくも本年6月21日に逝去された。元理化学研究所研究員、高橋勝緒さんには文献の入手援助と多くの助言をいただいた。神奈川大学名誉教授、佐藤祐一さんにも執筆について激励いただいた。東北大学名誉教授、佐藤謙さん、同じく准教授、竹田修さんには熔融塩電解の実験法についてご教授を。元秋田大学助教、中川時子さん、畏友の大日方克人さんには原稿の内容確認をいただいた。秋田大学附属図書館、理化学研究所図書館、東北大学附属図書館北青葉山分館では古い文献の閲覧また借用をさせていただいた。深謝する次第である。

## 文 献

1. M. Faraday, *Phil. Trans.*, **124**, 77 (1834).  
また、<http://rstl.royalsocietypublishing.org/124/77.full.pdfhtml>.  
ただし、本文中に引用図はなく、原論文では、シリーズ [6] 論文 (*Phil. Trans.*, **124**, 55 (1834)) の前頁、Royal Society のアーカイブではシリーズ [6] 論文の末尾に付いている。
2. 金児紘征, *Electrochemistry*, **83**, 1032 (2015).
3. *Philosophical Transactions* 誌に 1831 年から 1852 年までに発表した 29 編のシリーズ論文を収録した Michael Faraday “*Experimental Researches in Electricity*” がいくつかの出版社から再販されている。Royal Society のアーカイブ、<http://rstl.royalsocietypublishing.org/content/by/year> から検索できる。
4. M. Faraday, *Faraday's Diary of Experimental Investigation*, edited by Thomas Martin, 2nd edition (2008). <http://www.faradaysdiary.com/>.
5. *The Correspondence of Michael Faraday*, 6 vols. edited by Frank A. J. L. James, The Institution of Engineering and Technology (2012).
6. J. Tyndall, *Faraday as a Discoverer*, Green and Company (1868). Project Gutenberg のサイトで公開。
7. M. Faraday, *Chemical Manipulation*, John Marray (1827).
8. H. Kolbe, *Annal. der Chemie u. Pharma.*, **69**, 257 (1849).
9. H. N. Helmes, *J. Chem. Educ.*, **7**, 233 (1930).
10. M. Faraday, *Philos. Mag.*, **24**, 136 (1844). 論文集第2巻にも収録。
11. M. Faraday, *Phil. Trans.*, **136**, 1 (1846).
12. R. G. Ehl and A. J. Ihde, *J. Chem. Educ.*, **31**, 226 (1954).
13. J. M. Thomas, *Michael Faraday*, p50 Adam Hilger (1991).
14. S. M. Guralnick, *Isis*, **70**, 59 (1979).
15. H. Helmholtz, *Pop. Sci. Month.*, **19**, 242 (1881).
16. G. J. Stoney, *Phil. Mag., Series 5*, **38**, 418 (1894).
17. J. J. Thomson, *Phil. Mag., Series 5*, **44**, 293 (1897).
18. L. Rayleigh and H. Sidwick, *Proc. R. Soc. Lond.*, **37**, 142 (1884).
19. K. E. Guthe, *Bull. Bur. Stand.*, **1**, 349 (1905).
20. T. W. Richards and W. N. Stull, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, **38**, 409 (1902).
21. 荻野和子編「マイクロスケール化学実験—マイクロスケール実験広場から—」, 日本化学会 (2003).
22. 金児紘征, 現代化学, **526**, 42, 東京化学同人 (2015).

付表 ファラデー研究ノートの要約 (シリーズ [7] 論文関連)

年月日	研究ノートの内容と段落番号	論文段落番号との関係
1833年 5月16日	<521> 実験条件を変えても同一の電流であれば同一のガス体積を発生するという法則があるだろうかと自問した.	
5月23日	<545, 546> 複数の電解容器の電極をつないで一定電流量を流す時, 実験条件に関係なく一定量のガス発生, または化学作用が生じるかを確かめる必要があると述べた. 異なる溶液, 異なる寸法の電極の影響を調べる実験計画を提示し, 起こりうる現象を簡単に考察した.	<545, 546>→(704)
8月27日	<600> 「同量の電気でも常に等価の化学分解物を生成し, いかなる条件でも常に同一であるかどうかの調査を遂行する」と宣言し, 第2法則発見の研究を本格的に開始した.	
8月30日	<601-605> 起電機で発生する電流で, 長さ70フィートのひもを硫酸ナトリウム溶液などに浸して電気分解し, リトマス紙, ターメリック紙で酸, アルカリの生成を確認した.	シリーズ [5] 論文関連 <601, 602>→(455)
8月31日	電流量測定法についてさまざまな改善をして定性的実験を行った. <606-610> 寸法の異なる電極で同量のガスが発生することを確認し, beautiful と記した. <611> 一對の板状電極の試験管と一對の線電極の試験管を準備した. <612-618> 線電極のほうが板状電極より発生ガス量が多くなることを観察し, その理由を考察した. <619-622> 水酸化カリウム, 水酸化ナトリウム, 硫酸ナトリウム水, 硫酸マグネシウム水, <626> 硝酸第一水銀水, <627> 硫酸銅溶液などでガス発生を調べた.	<606, 607>→(725) <611>→(714) <612>, <618>→(718) <618>→(719) <619-625>→(730) <627>→(735)
9月2日	<628-631> 水と他の物質との電気分解の違いを考察した. <632-635> ある強度 (電圧) 以下では電気分解が起こらない閾値があると考えた. また, 関連文献を批評した. <636, 637> 電気分解して電導するのか, 電導して電気分解するのかを考察した. <638> 電解試験管を並列にして電流分岐して電解した場合を確かめる必要があると述べ, <640, 641> 溶液中の両極の間に別の金属板を挟んだ場合には, その影響がないことを確かめた. <642-646> 板状電極の方が線電極よりも発生気泡が小さかった. 電極の配置を変えて実験した. <648-650> 電極物質が溶液中を移動することに気付いた.	<638>→(726) <642>→(716, 717)
9月3日	この日の記述は数行しかない. <654> 炭素を正極に用いて負極への移動を調べたが, よくわからなかった. 木炭末の場合は移動した.	
9月5日	さまざまな形の電解容器を用い, 定量測定を開始した. <657> アンモニア水, <659> V字管を用い, 硫酸アンモニウム添加アンモニア水, <661-665> アンモニウム塩水, 濃厚硝酸アンモニア水で実験し, 正極で二次的結果を得た. <672> 電極にスポンジ白金を使用し, 発生水素と酸素を再結合させた結果を GOOD と記した.	<659>→(708), (748) <661>→(754)
9月6日	<677-681> 硝酸水の電気分解では負極で亜硝酸が発生した. また, 硝酸水の希釈効果を調べた. <682, 683> 窒素を得る目的で溶融硝酸アンモニウム, また硫酸を添加して電気分解したが, 発生ガスを窒素とは同定できなかった.	<677-681>→(752)
9月7日	<686-693> 読むべき論文, 約40編をテーマ別に分類して列記した. 彼はしばしば研究ノートに必読論文を記し, 短評している.	
9月12日	<696-700> 電導が電気分解によらないことを考察した. <701> 水に添加して電気分解を調べる物質をリストアップした.	
9月16日	<702-707> 急に思い立って, 鉄の磁性に関する実験を行った.	
9月17日	<708-712> 塩酸水を電気分解したら正極で塩素のみが発生し, 水は分解されないが, 等量の水素が発生することを確認し, very curious and beautiful と記した. <713> 電気分解後のガスが時間がたったら減ったことに気付いた.	<712>→(758)
9月18日	<715-718> ガスがコルクのところから漏れたのではないことを確認し, 水素と酸素の再結合を想定した. <719-721> 希硫酸を電気分解し, 発生ガスをそのままにしておいた.	
9月19日	<722-725> 前日の発生ガスの体積が時間とともに減少する現象を定量的に確認し, 白金による触媒作用と判断した. <726-742> 混合ガスをさまざまな条件で保存して調べた. <743> 今後, さまざまな金属, 溶液を用いてこの現象を調べることにした.	シリーズ [6] 論文関連
9月20日	<748-751> 希硫酸, 硫酸ナトリウム水, 塩酸水の電気分解で発生する水素体積, 水素と酸素の混合体積がそれぞれ一致することを確認した. <753-757> 塩酸水についてさまざまな希釈して調べた. また, 電池の強度を変えて調べた.	<753>→(760) <757>→(761)
9月21日	<760> 白金線電極でハーメチックシールをした気密性の新しい電量計を作製した. 混合ガスを測定する方式と別々に測定する方式の試験管に同じ溶液を入れて比較した. <761, 782> 水酸化ナトリウム水, 硝酸水, 硝石水, 硫酸水, 塩化カルシウム水, <783> 酢酸鉛水などで定量実験した. <784> 得られた鉛結晶は金属光沢はあるが, 透明で薄かった.	<760>→(709) <765>→(753) <783>→(750)
9月23日	試験管を点検するなどして, 本格的に精密実験を開始した. <785, 786> 試験管に番号をふり, 入れ替えたりして特定の試験管のくせが現れないかにも注意を払った. <787-789> 放電列を並べ替えたり, <791-797> 溶液を入れ替えたりしても結果は変わらなかった. <792> 管を垂直にすると気泡が脱離しやすくなった. <801> この日に, 初めて電気化学当量 (electro-chemical equivalents) の用語を用い, 物質に関する電気化学当量表を作成することの重要性を指摘した.	<785, 786>→(707) <792>→(720) <795>→(731) <797>→(728), (758)

Continued on next page.

Continued.

年月日	研究ノートの内容と段落番号	論文段落番号との関係
9月26日	<802-811> 電気分解で生じた物質と電極との反応の可能性について簡単に考察した。加圧下での再結合について簡単に考察した。	
9月27日	<812-815> 各種溶液で、発生するガスを測定した。<817> 水素は最も単純な元素であるから基準になると言った。<821-827> 発生水素、酸素体積の精密測定を行った。<828, 829> その結果から、電気分解によって単純に物質が生じた場合と、生成物質が電極、溶液内物質と反応する場合があることを示した。<832-835> 関連6文献を記した。	<817>→(734) <828, 829> →(743, 744)
9月28日	<836> 電量計用にさまざまな比重の硫酸水を試していたが、比重1.336の硫酸水溶液がよいと決定して、それ以降はそれを用いた。試験管を連結して<837-839> 硫酸、硫酸ナトリウム水、<841-847> 亜硫酸水、亜硝酸水、酢酸カリウム水で特性を比較した。酢酸カリウム水では正極で炭化水素が生成すると推測した。<849, 850> シアン化カリ、シアン化水素酸水でも実験した。<851, 852> 金属塩水溶液は用いなかったが、金属が析出するのは発生した水素によって還元されるからであり、それで電気化学当量を証明したことにはならないと述べた。<853-861> 2次の効果について論じた。<862> 水の電気分解と比べる物質として、硝石、塩化鉛、塩化スズの溶融塩を挙げた。	<836>→(727), (733) <837, 838>→(715) <839>→(730) <841, 842> →(755, 756) <845>, <847>→(749) <851, 852>→(746)
10月1日	<865-868> 塩酸を用い、正極に銀、白金、亜鉛を用いて発生塩素による漂白効果、塩化物の生成を調べた。<869> さまざまな溶液中でガス発生量は電極の種類に関係しなかったことから、自分の理論とよく合致すると述べた。	<869>→(810)
10月3日	<873> 酢酸鉛水、<874> 塩化カルシウム水、<875> 濃硫酸、<877> フェロシアン化カリウム、ヨウ化カリウム水で電解した。<872, 873> 炭素電極の電池、防食機能に言及した。	<874>→(766) <877>→(769)
10月5日	<878-880> 簡単なコメントを付けた6件の文献を列記した。	
10月10日	<882-1170> 彼は、実験中に水の電気分解で発生する水素と酸素を一緒にしておく、白金の触媒作用で再結合して水に戻ることを9月18日に発見していた。そこで、急にその現象を解明するための実験を開始した。各種溶液、白金電極の処理法、白金以外の金属電極の影響などを調べた。その成果をシリーズ[6]論文として11月30日に脱稿した。	シリーズ[6]論文関連
12月2日		
12月17日	金属の電気化学当量を測定するために、溶融塩で精密実験を開始した。<1172-1175> 塩化スズの溶融塩電解でスズの電気化学当量を求めた。<1175> アノードを cisode, カソードを exode と記した。<1176> スズの実験結果から電気化学当量は化学当量に等しいことを確信した。<1178> 黒鉛を用いると発生した塩素と反応しなかった。電量計で測定した発生ガス体積とともに、温度、大気圧値を記載し、体積補正を行った。	<1172, 1173>→(789) <1175> →(790), (792)*, (793) <1178>→(794)
12月18日	<1181-1187> 塩化スズ、塩化鉛で再実験した。ガス収集管を何度も取り換え、大きい電気量で電気化学当量を求めた。<1189, 1190> 電池の電気発生について考察した。1834年2月19日の結果参照と書き込んだ。	<1182>→(792)* <1185>→(795)* <1187>→(795)*
12月19日	<1192-1194> intensity を定義する必要性を感じ、検証実験を計画した。<1195-1200> 植物、動物に通電した時の効果について論じた。<1207> 電気化学当量表を作成し、この値は真実であり、仮説ではないと述べた。実験する溶融塩を連結して同一電気量で電気分解することを考えた。<1213> これを比較量が測定できるからよい原理であると述べた。	<1207>→(845)
12月20日	<1214-1220> アンチモンの塩化物では電気化学当量が得られなかった。<1221-1227> アンチモン硫化物で実験し、新しい化合物を得たと思った。(注:後に間違いであることがわかった。) <1228> ガスを水上置換して収集する新しい電量計を作製した。<1233, 1234> 物質の電気化学当量は唯一であると考えた。<1236> 2つの電気化学当量を持つということがあるだろうかかと自問した。ion のつもりで electrobeid という造語を用いた。	<1214-1216>→(796) <1221-1227> →(694, 695) <1228>→(711) <1234>→(835)
12月21日	<1237, 1238> ヨウ化鉛、<1239, 1240> 塩化銀で鉛と銀の電気化学当量を求めた。<1241-1245> 白金、黒鉛を電極に用いて硫化アンチモンで実験したが、アンチモン金属を分離できなかった。	<1238>→(802) <1239, 1240>→(813) <1241-1245>→(694)
12月23日	<1251> 一酸化鉛では加熱不足で実験できなかった。<1252> ホウ酸鉛は実験中に泡立ち、中止した。<1253, 1254> アンチモン酸化物は途中で電流が流れなくなり中止した。<1255> ビスマス酸化物も加熱不足で実験できなかった。<1256> ホウ酸鉛の実験では容器を保温するとうまく実験できた。<1257> 酸化鉛の結果はよくなかった。	<1253, 1254> →(693), (801) <1255>→(800) <1256>→(799) <1257>→(798)
12月24日	<1258> 一酸化鉛をガラス容器のかわりに陶器の坩堝を用いて高温溶融しようとしたが、加熱不足で失敗した。<1259, 1260> 塩化スズ、塩化鉛の溶融塩を放電列にしてスズ、鉛の電気化学当量を求めた。	<1258>→(797) <1259>→(806) <1260>→(791)
12月26日	<1262-1272> 塩化鉛、ヨウ化鉛、塩化スズの溶融塩を放電列にして鉛、スズの電気化学当量を求めた。<1273> 1 グレイン (0.0648 g) の水の成分元素を結合して得られる電流は分解して得られる電流と同じだろうと述べ、その値の大きさに驚き、'enormous' と述べた。	<1264>→(793) <1265>→(795)* <1266>→(802) <1267>→(792)* <1271>→(803)

Continued on next page.

Continued.

年月日	研究ノートの内容と段落番号	論文段落番号との関係
12月27日	<1275-1280> 電解中に電極特性が変化することが生成物の割合に影響するかを調べた。硫酸、塩酸中で白金を負極とし、正極を<1275, 1276> 亜鉛, <1277> 銀, <1278, 1279> 木炭, <1780> 銅にして影響がないことを確かめた。	<1275> →(807-809) <1276> →(810) <1277> →(811) <1278, 1279> →(812) <1280> →(807-809)
1834年 1月2日	新年の実験を開始した。<1284-1289> 硫酸, 硫酸水素ナトリウムで電気分解した。<1290> 硫酸ナトリウム, 硝酸マグネシウム, 炭酸ナトリウム, リン酸ナトリウムの結晶の電導性を調べた。	<1285> →(757)
1月3日	<1292, 1293> リン酸, <1294, 1295> ニリン酸ナトリウム, <1296-1298> ホウ酸, ホウ砂を溶融して電気分解した。<1301> 実験計画表を作成し, 翌日に実験した。	<1292, 1293> →(682) <1294> →(699) <1296, 1297> →(700)
1月4日	<1305-1307> 希硫酸と硫酸ナトリウム水などで電気分解し, 酸素発生量が異なることを示した。電気分解による激しい刺激臭があった。<1309>, <1311, 1312> 塩酸水, また硫酸水と混合して塩素の発生状況を調べた。	<1305-1307> →(730)
1月6日	<1313-1320> 溶液中の物質移動に着目し, 溶融塩化鉛の電気分解で, 正極の重量減少量と負極の重量増加量が一致することを確かめ, 両方から鉛の電気化学当量を求めた。この日から, 発生ガス体積算出の際には水蒸気分圧補正をした。	<1313> →(814) <1317-1319> →(815-817) <1318> →(737)
1月7日	<1321, 1322> 溶融ヨウ化鉛, 溶融塩化スズを用い, 前日と同様の実験を行った。<1323-1325> 溶融過ヨウ化水銀で実験したが, 電導するが電気分解しなかった。また, 水溶液からの金属の電析で電気化学当量を測定することを試みた。<1332> 水銀の電析の結果はよくなかったが, <1335> 亜鉛の電析で化学当量に一致する電気化学当量が得られることを確かめ, 水溶液中の亜鉛電析量も電析の基準にできることを確認した。<1338> 亜鉛電解で正極に生じた赤色化合物を新物質発見と思った。2月6日参照と書き込みがある。(その日に鉛, 鉄, マンガンの入った混合酸化物であることがわかった。)	<1321> →(818) <1322> →(819) <1323-1325> →(691)
1月8日	<1339-1342> 硝酸鉛を電気分解した。<1343-1346> イオウ, リン, 炭素の塩化物の電気分解の結果を予想した。<1347> 無水ヒ酸の電気分解の結果について脱水不十分だったため, doubtful と記した。	<1343> →(689) <1345> →(687) <1346> →(688) <1347> →(683)
1月9日	<1349-1352> 2つのアマルガム化した亜鉛板を用い, 希硫酸中に一方はそのまま, 他方は白金板と接触させて比較した。亜鉛板の重量減から亜鉛の電気化学当量を求めた。	<1349-1352> →(863)
1月10日	<1353-1355> 再度, 同様の実験で亜鉛の電気化学当量を求め, よい結果を得たので, excellent と記している。<1356> 1 グレインの水を電解する電流量を電量計で測定した。<1358-1379> 各種物質を電気分解した。ヨウ化水素酸, ヨウ化カリウム, シアン化水素酸, シアン化水銀, 酒石酸, 酒石酸ナトリウム, 安息香酸ナトリウムなどの水溶液, 硫酸と砂糖のシロップ, アラビアガムと硫酸の溶液, 卵白入り炭酸カリウム水, ロジン入り炭酸カリウム水, フッ化水素酸水, フッ化カリウム水など実にさまざまである。<1380> 電流が流れていれば, 加熱は電線の長さに関係しないことを示した。(膨大な実験量であり, その後の数日の結果をまとめたと思われる。)	<1353-1355> →(864-866) <1359> →(767) <1362> →(769) <1363, 1364> →(771) <1368> →(772) <1369> →(773) <1370> →(775) <1372-1375> →(776) <1377> →(776) <1378, 1379> →(770) <1380> →(853)
1月17日	<1382-1387> 1月9日に硫酸水に浸漬した亜鉛—白金ガルバニック対の亜鉛の重量減から, 1 グレインの水を分解するにはライデン瓶, 800,000 個相当であることを実験的に確認した。	<1382-1387> →(861)
1月18日	<1390> 前日と同様の実験を行い, ライデン瓶, 1,200,000 個に相当すると試算した。<1392-1394> フッ素, フッ素化合物で実験することを思い立ち, 一連の実験を開始した。<1395> ダニエル立ち会いの下で, 電圧と電気分解の関係を示す実演をした。	

(注) Faraday's Diary, vol. 2, p. 74~216 より筆者作成。シリーズ [7] 論文は 1833 年 12 月 31 日に脱稿後も, 翌年 1 月 18 日までの実験結果を含んでいる。8 月 27 日以前については関連事項のある日のみを抽出したが, それ以降で日付が連続していないのは, その間の記録がないためである。数日の実験結果をまとめて記載したと思われる部分もある。なお, ( ) \* は本文 Table 3 で示した\*印付きデータ関連である。