

//////////////////////////////////// *Polarography Lounge* //////////////////////////////////

ファラデーの電気分解第2法則の一考察

A Consideration on Faraday's Second Law of Electrolysis

金児 紘征*

Hiroyuki KANEKO*

Received February 20, 2017

ファラデー (Michael Faraday, 1791-1867) は 1833 年に電気分解第 1 法則¹⁾、1834 年に第 2 法則²⁾を発表した。彼自身の表現に従えば、第 1 法則は、「化学力は通過する絶対電気量に比例する」(The chemical power is in direct proportion to the absolute quantity which passes) であり、第 2 法則は、「(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」(Electrochemical equivalents coincide, and are the same, with ordinary chemical equivalents) である。彼はこの法則をまとめて「定電気化学作用の原理」(The doctrine of definite electro-chemical action) と称した。それらの論文の内容については別稿^{3,4)}で解説した。

第 2 法則は第 1 法則の比例定数の算出に関する法則であるから、必然的に第 1 法則を包含している。第 2 法則を発表した論文は科学研究をいかに計画して実行するかを考える上で大変参考になる。その解説⁴⁾の中で、ファラデーの研究手法の特徴についても簡単に論考した。そこで取りあげた特

徴を参考までにあげると、次の 11 項目である。

- (i) 空理空論を排した。
- (ii) pole 引力説を排した。
- (iii) 定量実験を行った。
- (iv) 本来の結果と 2 次的結果を区別した。
- (v) 多種類の化学物質を用いた。
- (vi) さまざまな実験法を用いた。
- (vii) 電気化学当量の決定に熔融塩電解法を用いた。
- (viii) 常に実験法を進化させた。
- (ix) マイクロスケールケミストリーであった。
- (x) 自らの実験を自ら検証した。
- (xi) 研究ノート作成を重視し、最大限に利用した。

第 2 法則は偶然に発見されたという性質のものではなく、考え抜かれた研究の賜物である。本稿では、実験すれば直面すると想定できる問題をファラデーはどのように解決していったかを調べる視点に立って第 2 法則発見の過程を考察する。

始めに、ファラデーの思考過程の節目となる事項を研究ノート⁵⁾の記載から取りあげる。彼は、研究ノート、論文の内容を簡潔に記すために、文章の段落に段落番号を付けた。本稿では、研究ノートに付けた段落番号を< >、論文に付けた段落番号を()で示す。

- 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する。

秋田大学理工学部物質科学科 (〒010-8502 秋田市手形学園町 1-1) Department of Material Science, Faculty of Engineering Science, Akita University (1-1 Tegata Gakuen-cho, Akita City, 010-8502, Japan)

Tel: 018-889-2408

*E-mail: kaneko@gipc.akita-u.ac.jp

//////////////////////////////////// //////////////////////////////////

//////////////////////////////////// *Polarography Lounge* //////////////////////////////////

- 1833年8月27日：<600> 同量の電気で作成した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する。
- 1833年9月23日：<801>電気化学当量 (electrochemical equivalents) の用語を提示し、物質に対する電気化学当量表を作成することの重要性を指摘する。
- 1833年9月28日：<851, 852> 金属塩水溶液を用いなかった。理由として、金属が析出するのは発生した水素によって還元されたからであり、それで電気化学当量を証明したことに必要はないと述べる。
- 1833年12月17日：<1176> 溶解塩電析による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する。
- 1833年12月19日：<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る。
- 1833年12月20日：<1233, 1234> それぞれの物質の電気化学当量は唯一であると考え。<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と自問する。

まず、第1法則から、電気量と電気分解量の間には定量関係があることがわかった。そして、その関係はいかなる実験条件によっても影響されない本質的な関係ではないかと推論した。さらに、実験でそのことが確かめられると、その関係は電気化学等量が化学当量に一致する関係ではないかと考え、明確に「電気化学当量は化学当量に一致するか」を研究目的とした。

この思考のプロセスを辿ると、始めから第2法則の発見を目指して研究計画を立てたわけではないが研究の進行とともに研究計画が明確化したことがわかる。そして、きわめて筋よく研究が進展したことがわかる。そこで、始めから第2法則の命題、「電気化学当量は化学当量に一致するか」を研究目的としたとして考察する。

電気化学当量は水素に対する比であるから、水素と比較する必要がある。さまざま

な方法が考えられるが、ファラデーは同一電気量で水素発生量に対する求めたい試験物質の電析量を測定した。結論から先に言えば、彼が行った方法が最も疑念が少ない直接的な方法である。ファラデーは次のように実験を進めた。

- (1) 同一電気量で実験できるように、水素発生装置と金属電析装置を連結した。ファラデーはこのような実験系を放電列 (discharging train) と称した。
- (2) 電気量を測定するために、水の電気分解による水素発生体積を測定するボルタ電量計 (Volta electrometer) を開発した。
- (3) 電析物を1次結果と2次結果に分類した。
- (4) 電析実験に使う試料としてスズ、鉛の溶解塩を選んで実験した。
- (5) 水素発生量に対する電析量の比を解析した。
- (6) 得られた知見を法則であると主張した。

続いて、それぞれの段階の項目について検討する。

(1) 放電列の実験系構成

現在、電析実験をするのであれば、電気量を制御、計測できるクーロメータを使用するはずである。当時は電気量を制御できなかった。当時の電源は電解質水溶液中に銅と亜鉛を浸漬したボルタ電池であり、すぐに電圧降下してしまい、安定的に電流を流せなかった。銅と亜鉛の間を隔膜で仕切って安定した電流が流せるダニエル電池が発明されたのは1836年で、ファラデーの法則発見の2年後である。つまり、当時は水の電気分解と、調べたい試料の電析実験を別々の実験で同じ電気量に制御することはできなかった。そこでファラデーが行った工夫は、比較すべき物質の電解セルを連結することであった。この実験系では、電気量の漏えいがなければ、どれだけの電気量であるかはわからなくても、厳密に同一電気量の実験であることは保証できる。したが

////////////////////////////////////

//////////////////////////////////// *Polarography Lounge* //////////////////////////////////

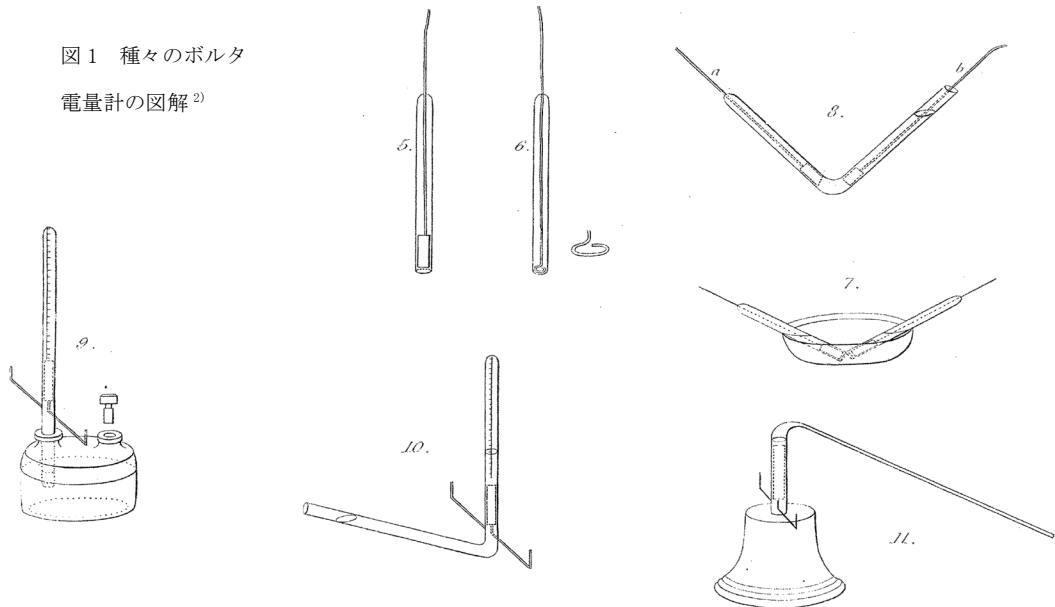
って、この手法は比較法として極めて優れたアイデアである。ファラデーは電解セルを何個も並べて **discharging train** と称したのは、まさに列車の連結のイメージであった。

(2) ボルタ電量計の開発

次に実際の電気分解について、水素発生量が電気量の正確な尺度になることを確信し、その測定計をボルタ電量計 (**Volta electrometer**) と命名した。この測定計を開発したことにより定量測定できるようになった。今までは定性測定に終始していたから、定量測定できるようになったのは画期的であった。それまでにすでにガルバノメータ (**galvanometer**) はあった。その測定原理は 1820 年の Oersted の実験に基づく⁶⁾。これは磁針の触れる向きで電流の流れる方向を検知するもので、ファラデーもよく使っていた。また、磁針の偏角で電流の大きさを測ることができた。瞬間的に電気を流すような特殊な実験条件では電気量も測ることができた⁷⁾。ファラデーは電気分解第 1 法則を発見した時には、このガル

バノメータを電量計として利用した。ただし、電気化学当量を測定しようとするような定量測定用には不適だった。一方、ファラデーによれば²⁾、1811 年に Gay Lussac と Thenard は化学分解量を電気量の尺度に使ったが、それを正確な測定法にできることはまだ知られていなかったとのことである。大発見の前段階としてしばしば新しい測定法の開発を伴うが、ボルタ電量計を開発したのもそれにあたる。測定法の適否は研究成果を左右する。あらかじめ電気量と発生水素量との関係がわかっていたわけではない。現在であれば、すでにファラデーの法則を知っているから、発生水素量を測定して電流効率 100% で電気分解できたか否かを検討できる。彼の場合は、100% の電流効率で電気分解できれば発生水素量はどれだけの分量に当たるかを実験で確かめるのが目的である。水溶液の電気分解で発生する水素の発生量、すなわち、その体積は使用した溶液、電極材料の種類と形状、容器の形状など、さまざまの影響を受ける可能性がある。当時はそのことについて、何の知見もなかった。そこで、彼は前もつ

図1 種々のボルタ電量計の図解²⁾



//////////////////////////////////// *Polarography Lounge* //////////////////////////////////////

表1 発生水素, 酸素の同一性の検証 (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: <u>1.495</u>	比重: 1.336	比重: 1.232	<836>	(727)
	(-) 水素 30.4 (+) 酸素 14.4	(-) 水素 30.0 (+) 酸素 15.4	(-) 水素 30.4 (+) 酸素 15.3		
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)
	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 18.4 (+) 酸素 9.4 計 27.8		<839>	(730)

(注) Faraday's Diary vol. 2 p. 128 より筆者編集. 体積はvol表示. 論文中に記されたデータを下線付きで示す. (文献(4)の表を再録)

て、それらの設定条件の違った水の電解セルを連結して特性を調べた。それぞれの目的に応じて、さまざまな電解セルを作製した。論文では図1に示すように、7種類の電解セルを挙げている。単極で白金板(引用図番号(5)、白金線(6)を用いたもの、平底容器(7)、V字管(8)に2極を挿入して水素と酸素を別々に収集できるようにしたもの、下方に大きい容器付き(9)、L字管(10)で対の電極を挿入して水素と酸素をまとめて収集できるようにしたもの、発生ガスを水上置換できるようにしたもの(11)である。表1に著者が論文中のデータを整理して作成した表⁴⁾を示す。極めて精度のよい測定データである。ファラデーの実験の腕が冴えていることの証である。論文で発表したデータは研究ノートのデータと一致し、いささかの差異もない。その

実験結果から、水素の発生量がそれらの実験条件に依らないことを証明した。すなわち、どのように測定しても水素発生量が一致するという事は、この値が電気量と1対1の対応値であることの保証である。このようにして、ボルタ電量計が妥当な電量計である確信が得られた。

なお、これらの一連の実験で疑問に思うことが一点ある。当然、科学実験で検証すべき実験パラメータである温度の影響を調べていないことである。これらの実験の測定温度の記載は研究ノート、論文ともに一切ない。これらの実験は放電列による比較実験であるから、温度の記載がなくても別段、不備ということではない。常温で実験したに違いないが、それでは高温ではどのような結果が得られるだろうか。誰でも知りたいと思う事項である。おそらく、ファ



//////////////////////////////////// *Polarography Lounge* //////////////////////////////////

ラデーは温度の影響はあるはずがないと実験的に考えていたに違いない。

(3) 電解物を 1 次結果と 2 次結果の物質に分類

次に問題となるのは、どのような物質の電気化学当量を測定するかを選択である。選択を間違えて、副反応が起こるような物質を選べば、とうてい第 2 法則は得られなかったに違いない。たぶん、普通にはどうしてよいかわからず試行錯誤の実験を繰り返すのではないだろうか。理想的、すなわち電流効率 100% で電気分解できる物質は少ないから、たぶんそのようなやり方では第 2 法則は発見できなかったに違いない。ファラデーはそのような見通しの立たないイージーな方法は取らなかった。ほとんどの物質について電気分解特性はわかっていたから、彼は徹底的に調べた。最もその時になってから慌てて調べ始めたわけではない。すでにこの研究に着手する前に、ありとあらゆる物質を電気分解して定性的な知見は得ていた。その過程で、理想的に電気分解しそうな物質とその電気分解が副

反応を伴う物質に仕分けた。副反応を伴う物質は、電析物が電極と反応する場合と電析物が溶液と反応する場合に分類した。この仕分けができたことが法則発見に役立った。ファラデーが 1 次結果と 2 次結果を認識して測定した測定例を表 2⁴⁾ に示す。濃厚酢酸カリウム水では、カソードの水素は硫酸の時と同様に定量的に発生したが、アノードの酸素は定量的発生にはならなかった。一方、濃硝酸では、アノードの酸素は定量的に発生したが、カソードでは亜硝酸が発生した。このように両極の電解生成物を分析して比較したことが重要である。濃厚酢酸カリウム水ではアノードで副反応が起こり、濃硝酸ではカソードで副反応が起こったと判別できる。さらに、彼は酢酸カリウム水のアノード酸化物の組成を調べ、CO₂, CO の他に炭化水素が生成したことを突き止めている。

(4) 熔融塩の電析

ファラデーによれば、1804 年までは金属は発生期の水素によって還元されるという意見が受け入れられていたようである。

表 2 2 次結果測定例 (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	濃厚酢酸カリウム水	濃硝酸	<844>	
	全発生量 37	(-) 24.6 (+) 34.5 (CO 16.4, CO ₂ 12.1, 一部の CO ₂ はたぶん溶存)	(-) 亜硝酸 (+) 酸素 12.3		
実験 (2)	硫酸比重: 1.336	濃厚酢酸カリウム水		<845>	(749)
	全発生量 50.4	(-) 33.4 全体積のほぼ 2/3 (+) 42.4 (CO 23, CO ₂ 19.4)			
実験 (3)	硫酸比重: 1.336	希薄酢酸カリウム水		<847>	(749)
	全発生量 56.3	(-) 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)			

(注) Faraday's Diary vol. 2 p. 128 より筆者編集。数値は vols 表示の体積。
(文献(4)の表を再録)

////////////////////////////////////

////////////////////// *Polarography Lounge* ////////////////////////

表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				75.459 (ヨウ化鉛) 非常に悪い.	<1238>	(802)
1833年 12月23日				101.29 (ホウ酸鉛, 酸化物) 外れておらず、非常によく見える 93.17 (酸化鉛) あまりに足りなさすぎる.	<1256> <1257>	(799) (798)
1833年 12月24日	57.9 (塩化スズ) びったりである.	<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 73.45 (ヨウ化鉛) 非常に足りない 89.04 (ヨウ化鉛) 小さすぎる	<1265> <1266> <1271>	(795)* (802) (803)
平均: 58.53 4 データより (59.805, 56.833, 57.9, 59.57)			(792)	平均: 100.85 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
きて示す. (文献(4)の表を再録)

その時になって Hisinger と Berzelius は、金属は電気によって直接得られると主張した。しかし、ファラデーは、依然として、金属は電気では直接には還元されないと考えていた。そして、そのような疑念が生じない物質として熔融塩を選ぶことを着想した。熔融塩は水分を除去するのが難しいという技術的な問題はあがるが、水がなければ水との副反応の心配がない。熔融塩から金属が電析すれば直接還元には違いない。現在は金属も、水溶液から電気化学的に直接還元されると知っているから、誰も水溶液で実験するよりも先に実験の面倒な熔融塩で確かめようとする人はいないだろう。

次に、熔融塩を使うとして、何の物質の熔融塩を選ぶかが問題となる。ここで熔融のしやすさを考えて、低融点金属であるスズ、鉛の熔融塩を選んだ。電解実験に適切な物質を選んだのが電気化学当量を測定できた秘訣である。銀では測定した電気化学当量に納得がいかず、論文では銀でも行っ

たとのみ記している。アンチモン、ビスマス、カリウムなどの熔融塩でも試みたが、電気化学当量の算出に至らなかった。なお、現在の知識があれば、多価の電荷による影響はないのか調べる必要がある。当時はファラデーも他の誰も、イオンが多価の電荷を持つことを想定していなかった。

(5) 解析して得られた電気化学当量は化学当量に一致

ファラデーが実験で得た結果を表 3⁴⁾に整理して示す。表中に示したように研究ノートに記された実験結果の感想を読むと、実験結果に一喜一憂している。彼は化学当量と一致するか否かを尺度にして実験結果を評価していたことがわかる。彼は自分から実験を除いたら何も残らないであろうというほどの実験至上主義者であったが、それにも拘わらず、仮説がなければ実験を進められないということを行っている⁸⁾。測定したスズの電気化学当量の平均値は

//////////////////////////////////// *Polarography Lounge* //////////////////////////////////

量が妥当な測定値であるかを判断するのは容易ではない。副反応の影響が全くないと判断するすべがない。しかし、溶解量が電析量と一致することを実験的に確認できれば、その実験で得られた測定値は確かに副反応の影響はないといえる。すなわち、たとえ化学当量値を知らなくてもこの測定結果が電気化学当量であると確信できる。この実験から、すべてがうまく整合していると確信したに違いない。

(6) 得られた知見を法則であると主張

実験は熔融塩を用いてスズと鉛の電気化学当量を求めただけであったが、彼はこれをより一般的に適用できる法則であると主張した。彼が実験した熔融塩でスズと鉛については実験結果で一致しているから、誰もがそれを認めるだろう。しかし、限定された実験条件と特定の物質だけに適用できる規則性であるか、一般性のある知見であるかは人によって判断の分かれるところである。熔融塩に限定したとしても他の金属ではどうだろうか。熔融塩ではなく、皆が関心のある水溶液ではどうだろうかと実験例の不足を指摘されるであろう。実際、多くの実験系でファラデーの法則が成立しないのがむしろ普通である。そのことをどのように説明するのか。彼は、第2法則それ自体は成立し、それから外れることがあるのは副反応が起こるからであると主張した。これに対し、ベルツェリウスは強く反対した。化学結合力は物質で異なり、同じ分量だけ分解されることはあり得ないと考えた。当時は、恐らく、ベルツェリウスだけでなく、むしろそう考えるのが普通であっただろう。何故、ファラデーはそう考えなかったのか。彼は実験結果によって考えを改めたわけではなく、始めから、同じ量だけ分解されるという仮説を持っていた。

彼自身は言っていないが、第2法則は自然法則であると判断していたのは間違いない。彼は、有名な講演“Observations on Mental Education”⁸⁾の中で、「自然法則は自然に対する我々の知識の基本である。改

善もあるし、例外を認めないということではない」、「ニュートンの万有引力の法則は自然法則であり、ニュートンの法則が成立しないと思われた事例もあったが、詳細な検討の結果、全く間違いのない真実であることが明らかになった」と述べた。星の天体運動に関してニュートンの法則が成立しないという実験結果が得られた時、今では誰でも法則を疑おうとはせずに、考慮していなかった他の星の影響を探そうとする。また、最後になるが、ファラデーの法則は原子説の強力な根拠であるはずなのに彼自身はそれを認めることに躊躇した。彼は、情報不足の段階で慌てて結論を出すのは間違いであると言い、それをおこがましい判断 (presumptuous judgment) と戒めた。

第2法則が実験条件によらない自然法則であるとはっきり認められたのは20世紀になってからであった。

文献

- (1) M. Faraday, *Phil. Trans.*, **123**, 23 (1833).
- (2) M. Faraday, *Phil. Trans.*, **124**, 77 (1834). また、<http://rstl.royalsocietypublishing.org/content/124/77.full.pdf+html>. 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。
- (3) 金児絨征, *Electrochemistry*, **83**, 1032 (2015).
- (4) 金児絨征, *Electrochemistry*, **83**, 1119 (2015).
- (5) M. Faraday, *Faraday's Diary of Experimental Investigation* (Ed. T. Martin), 2nd Edition, www.FaradaysDiary.com (2008).
- (6) 木原壯林, *Rev. Polarogr.*, **60**, 121 (2014).
- (7) H. J. Fisher, *Faraday's Experimental Researches in Electricity: Guide to first reading*, Green Lion Press (2001).
- (8) M. Faraday, *Observation on Mental Education* (M. Faraday, *Experimental Researches in Chemistry and Physics*, Tayler and Francis (1859) に収録).

////////////////////////////////////