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

電気化学者は見た！—測定法の歴史—（後篇）

Electrochemists Witnessed
—History of the Methodologies and Instruments in Electrochemistry— (Part 2)

木原壯林*

Sorin KIHARA*

Received; August 13, 2014

4. 電池が切り開いた新しい化学

18 世紀末にボルタの電池が発明されると、化学反応や化学計測への電気の利用が開始された。

4.1 水の電気分解

1800 年、カーライル (Anthony Carlisle : 英) とニコルソン (William Nicholson : 英) は初めて水の電気分解に成功した。

ロンドン大学解剖学教授のカーライルは、ボルタの報告を手にとると、早速自分でボルタの電堆を作ったが、そのとき、電堆の電極とそれをつなぐ導線との接触をよくするために、接点に水を 1 滴たらした。そのとき、水の中に小さな泡の発生を観察し、この泡について、物理学者のニコルソンとともに研究した。2 人が、水を入れたビーカーに 2 本の白金導線を差し込んで、ボルタの電堆につないだところ、水中の両方の電極から泡が立った。水素と酸素であった。

この研究は、電気の作用と化学反応の間に、深い関係があり、電流には化学反応を起こす能力があることを明らかにし、電気

分解という新しい化学分析、化学分離、化学合成・・・の方法の幕開けとなった。

なお、この実験は、ボルタの論文がロンドン王立協会の年報に印刷される前に行われている。ニコルソンは投稿論文を内部で、発表前に見ていたと考えられる。

4.2 金属の電解析出

1800 年、クルイックシャンクス (William Cruickshanks : 英) は、金属は負極に沈着し、酸は正極に沈着することを発見し、定性的分析試験に金属の電析を利用することを推奨した。例として、銅が亜鉛の上に電析することを示した。

同時期に、リッター (Johann Wilhelm Ritter : 独) も硫酸銅水溶液の電解によって銅を析出させた。

4.3 「結合の電気化学仮説」の提唱

1806 年、デービー (Humphry Davy : 英) は、「全ての物質は正の電気を持つ部分と負の電気を持つ部分が結びついてできている」という「結合の電気化学仮説」を発表した。この仮説は、無機化合物には適用できたが、有機化合物の反応の多くは説明できないことが後に分かった。

4.4 電解による新元素の発見

1807 年、デービーは、水酸化カリウム溶液の電解によってカリウム単体を発見した。また、水酸化ナトリウム溶液からはナトリウムを単離した。

*京都悠悠化学研究所 (〒607-8466 京都市山科区上花山桜谷 40-5) Kyoto Institute for Interesting Chemistry (40-5 Sakuradani, Kamikazan, Yamashina, Kyoto 607-8466, Japan)
Tel/Fax: +81-75-501-7102
E-mail: kiharas-chem@zeus.eonet.ne.jp

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

1808 年、デービーは、石灰と水銀の混合物を電解して、カルシウムを単離したが、これは、ベルセリウスが同様な方法でアマルガムを得たと聞いて、自ら試したものである。さらに、マグネシウム、ストロンチウム、バリウムも単離したが、6 つもの元素を発見したのはデービーのみであり、この成果で、ナイト (1812 年)、准男爵 (1818 年) に叙せられた。科学上の業績でナイトを叙勲されたのはニュートンに続き 2 人目である。

デービーは、この他、塩素が元素であることを見出し、ホウ素とヨウ素の発見にも関わる。また、笑気 (亜酸化窒素：後に麻酔に使われる)、アーク灯 [公会堂の地下室に 2000 個の電池を設置して照明を行った (電気を利用した人工の照明の始まり)]、安全灯 (炭鉱で使う) も発見した。欧州旅行など、どこにでも携帯実験室を持ち歩いて、実験をした。ファラデーの育ての親であるが、ファラデーの名声が高くなると師弟の間に確執が生じた。それでも、死の直前に、最も重要な発見は何であったかと聞かれたデービーは、「Faraday」と答えたと言われる。

4.5 電気泳動の発見

1808 年、ロイス (Ferdinand Friedrich Reuss、露) は水中の粘度粒子が電場下で移動することを発見した。

5. 電池の発展

本章では、ボルタの電池のような一次電池 (充電によって再生できない電池)、二次電池 (充電によって繰り返し使用できる電池)、燃料電池、イオン電池などの開発の歴史を年代順に概観する。

ボルタの電池には、銅電極で発生する水素が電極を覆い、水素イオンの電極への到達を妨げるために、電流が次第に減少していくという難点がある。

1836 年、ダニエル (John Frederic Daniell : 英) は、硫酸の代わりに硫酸銅を使って、

ボルタの電池の難点を克服した。ダニエル電池の亜鉛電極側の電解液は、初期には、ボルタの電池と同じ希硫酸であったが、後に硫酸亜鉛に代えられた。なお、正極と負極の電解液は素焼きの円筒で隔てられ、両液の混合を防いでいる。

または、

図 19 ダニエル電池

1839 年、グローブ (William Robert Grove : 英) は、ダニエル電池の銅電極の代わりに白金電極、硫酸銅溶液の代わりに硝酸を用いて、ダニエル電池より 1.8 倍も発生電圧が高い電池を発明した。この電池では、白金電極で発生する水素を硝酸で酸化して取り除いている。

この電池には、有毒な酸化窒素を発生する、高価な白金を用いるなどの欠点がある。

1839 年、グローブは、電極として白金、電解質として希硫酸を用い、正極に酸素、負極に水素を供給して、起電力を得た。現在の燃料電池の原型である。この電池によって、水を電気分解している。

1842 年、ブンゼン (Robert Wilhelm Bunsen : 独) は、バーナーを開発し、分光学的手法でセシウムとルビジウムを発見) は、白金の代わりに炭素、硝酸の代わりに重ク

////////// Polarography Lounge //////////

ロム酸を用いてグローブ電池を改造した。

1859年、プランテ (Gaston Planté : 仏) は、2枚の鉛板の間に2本のゴム帯を挟んで円筒状に巻き、希硫酸中で充放電をくり返して、正極を二酸化鉛、負極を鉛とした鉛蓄電池を開発した。初めての二次電池である。

図20 プランテ式鉛蓄電池

1868年(1866年または1867年ともいわれる)、ルクランシェ (Georges Leclanché : 仏) は、正極として炭素、負極として亜鉛、電解液として塩化アンモニウム、発生する水素を取り除く消極剤として二酸化マンガンを使ったマンガン電池(ルクランシェ電池)を発明した。

1885年、ガスナー (Carl Gassner : 独) は、マンガン電池の塩化アンモニウム溶液に澱粉を入れて糊状にし、液がこぼれないようにした乾電池の特許を取得した。最初の乾電池である。

1887年、屋井先蔵(やいさきぞう : 日) は、マンガン電池の炭素棒にパラフィンを染み込ませて電解液の漏れを防ぐことに成功し、日本で初めての乾電池を作った。

1899年、ユングナー (Waldmer Jungner : スウェーデン) は、正極として水酸化ニッケル、負極としてカドミウム粉末、電解液として水酸化カリウム水溶液を用いるニッケル・カドミウム電池を開発した。

1901年、エジソン (Thomas Alva Edison : 米) は、正極として水酸化ニッケル、負極として鉄粉、電解液として水酸化リチウム

を含む水酸化カリウムを用いるニッケル・鉄電池を開発した。

1917年、フェリー (C. Féry : 仏) は、正極として炭素(吸着する酸素が還元される)、負極として亜鉛、電解液として塩化アンモニウムを用いる空気電池を発明した。

以後、様々な電池が提案されているが、本稿の対象とする年代の外であるので、以下に代表例のみ記す。なお、以下では①：電池名、②：発明年、③：発明者、④：正極、⑤：負極、⑥：電解液である。

①アルカリ乾電池、②1947年、③エバレディー社(米)、④二酸化マンガ、⑤亜鉛、⑥水酸化カリウム水溶液

①ボタン型酸化銀電池、②1960年、③エバレディー社、④酸化銀、⑤亜鉛、⑥水酸化カリウム水溶液

①リチウムイオン電池、②1985年、③吉野彰ら(日)、④コバルト酸リチウム、⑤炭素、⑥リチウム塩を含む非水溶液

①小型ニッケル・水素電池、②1990年(実用化)、③松下電池工業(日)、④ニッケル、⑤ミッシュメタル(水素吸蔵合金)、⑥濃厚水酸化カリウム水溶液

6. 熱電効果の発見

ボルタは、2種の金属の間には電位差があり、電解質溶液を介して2金属を接合すれば電気を取り出せることを示した。

一方、2つの金属の直接接合で電気を得ようと考えたのは、ゼーベック (Thomas Johann Seebeck : 独) である。ゼーベックは、磁針と平行に螺旋状に巻いた銅のリボンを置き、その端にビスマスを載せ、他方の端を手でつまんでビスマスに接触させたとき、磁針が動くことを発見した。しかし、手の代わりに、ガラス棒で銅リボンの端をビスマスに接触させても磁針は動かなかった。

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

図 21 熱電効果を発見したゼーベックの実験

手で押さえると電気が流れるが、ガラス棒で押さえると流れない。

この違いについて、手には体温があるためだと考えたゼーベックは、接触させた金属の一方の端を温めて確認した。熱起電力の発見（1821 年）である。

図 22 熱起電力の実験

7. 電気と磁気の関係の解明

1820 年は電磁気学の夜明けの年と言われる。

7.1 エールステッド、電流の周辺に磁気が生じることを発見

「磁力と電気力の同一性」の証明を目指していたエールステッド（Hans Christian Ørsted：デンマーク）は、磁針に平行に置いた導線に電流（10 A 程度の大電流と推測される）を通じて、次の性質をもつ磁針の振れを観察し、電気と磁気の間には密接な関係があることを明らかにした。

図 23 電流下での磁針の振れ

- ① 磁針は、ガルバニズムがある時（電流下）のみ、電線に横向きの力を受ける。
- ② 磁針は、電線の上下では反対方向に振れる → 磁針に働く力は渦のように電線を回っている。
- ③ 磁針を振らせる力は、鉄線でも銅線でも、電線の種類によらない。
- ④ 電線をガラスや陶器などの絶縁物の中を通して、磁針に働く力は変わらない。

7.2 アンペール、「電流」、「ガルバノメータ」の命名、「泳者の法則」の発表

1820 年、エールステッドの発表後 1 週間、アンペール（André-Marie Ampère：仏）は、「慣性を持つ電気流体が抵抗のあるパイプの中を動電力（現、起電力）によって一定の速度で流れる」と考え、流れているものを「電流」と呼ぶこと、電流の大きさと方向を示す磁針を「ガルバノメータ」と呼ぶことを提唱した。また、電線上を電流の向きに泳ぐ小人を使って、「小人が顔を磁針の

図 24 泳者の法則（前篇第 1 章に記した文献 4 より引用）

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

////////// Polarography Lounge //////////

方に向けたとき、磁針の北極は必ず小人の左手の方向を指す」という「泳者の法則」(後の「右ねじの法則」)を発表した。なお、1802 年、ビショッフ (Karl Gastav Christoph Bischoff: 独) は、金箔検電器の金箔の開き具合をマイクロメーターで正確に測定する装置を開発し、「ガルバノメータ」と呼んだ。

1820 年、アンペールは、電流が流れている 2 本の電線の間には、電流の向きに依存して、引力および反発力が働くことを発見し、電磁作用に関するアンペールの法則「閉じた経路に沿って生じる磁場の大きさの和は、閉じた経路を貫く電流の和に比例する」を発表した。この法則から、平行電流 (I_1 , I_2) 間に働く力 F は、2 本の導線間の距離を r とすると、次式で表される。

$$F = A(I_1 \cdot I_2) / r$$

図 25 アンペールの実験装置

A, F は水銀入りの小鉢につけ、正方形 BCDE にした銅線が自由に動けるようにしてある。(前篇第 1 章に記した文献 4 より引用)

1820 年、ビオ (Jean-Baptiste Biot: 仏) とサバル (Félix Savart: 仏) は、電磁作用 (電線を通れる電流によって生じる磁場と距離、方向、電流の大きさの関係) に関するビオ・サバルの法則を発表した。この法則は、静的な近似の下では、アンペールの法則と同等である。

1820 年、アラゴー (François Jean Dominique Arago: 仏) は、電流によって鉄を磁化させた。電磁石の発見である。

8. 電流の流れ易さ (伝導率)、流れ難さ (抵抗) の研究、電圧の概念の確立

8.1 電流と抵抗の関係の解明

1781 年、キャベンディッシュ (Henry Cavendish: 英) は、電池も検流計もない時代に、電流と抵抗の関係を測定した。ライデン瓶から取り出した電気を導線で、塩溶液を満たしたガラス管に導き、液柱の長さを変化させて、管内を流れる電気の量を測った。このとき、電流の測定器はなかったので、自身の体に電気を流し、しびれ具合で電気の強さを評価した。ここで見付けた結果は、後の「オームの法則」に他ならないが、キャベンディッシュはこれを公表しなかったので、1879 年にマックスウエル (James Clerk Maxwell: 英) が本人に代わって発表するまで世に出なかった。

8.2 デービーとオームの研究

デービーは電流の流れ易さ (伝導度)、オームは電流の流れ難さ (抵抗) に注目して研究した。

デービーの実験 (1821 年～)

導体に電気を流して、次の現象を観察した (通過する電気量は電気分解の量で測定)。

- ① 図 26 のように白金と銀とから成る導体に電流を流すと、白金は灼熱するが、銀は低温のままである。
- ② 磁気はどこでも同じである (導体を通過する電気の量に関係: 電流は、導体を流れていくうちに減少しない、すなわち回路の中では、電流は一定であることを証明。)
- ③ 不良導体ほど灼熱しやすい。次の系列になる [()] 内は現在測定されている 20 °C での電気伝導率: $\times 10^6$ ジーメンス (S) /m]。
鉄 (9.9)、白金 (9.4)、スズ (7.9)、亜鉛 (16.8)、金 (45.5)、銅 (59.0)、銀 (61.4)
- ④ 伝導度は温度上昇に反比例して減少する。

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

- ⑤ 針金を平なりボン状にしても伝導度は変わらない → 表面積ではなく断面積に依存。
- ⑥ 電流を通すに必要な電池の極板数（電圧;このとき電圧という言葉はない）は針金が短いほど少なくて済む。

図 26 デービーの実験

オームの研究

1827 年、オーム (Georg Simon Ohm: 独) は、「電流は起電力に比例し、抵抗（オームの表現では“長さ”）に反比例する」という「オームの法則」を発見した。オームは、初期には太さや長さの違う導体にボルタの電池を使って電流を流し、電流の大きさをガルバノメータで測定したが、その振れが変動した。そこで、ゼーベックが発見した熱起電力を利用する電池によって、安定な電流を得て、実験を行った（6 章参照）。この厳密な測定によって得られた法則は、電圧、電流、抵抗の関係を明らかにし、電気回路理論の基礎を与えたが、「理論の裏付けのないものは認めない」とする当時のドイツ哲学の指導者ヘーゲルによって拒否され、14 年後の 1841 年に英国王立協会が評価する（コブリーメダルの授賞）まで認められなかった。

なお、このオームの実験においては、ボルタの電池（化学反応に依拠して電気を得るために、変動を避けられない）の代わりに、熱起電力を利用する安定電源を採用しただけでなく、内部抵抗と外部抵抗を区別して測定するなど、精確な測定に細心の注意が払われている。その詳細は、前篇第 1 章に記した文献 1 に紹介されている。

図 27 オームの実験

（前篇第 1 章に記した文献 1 より引用）

9. ポテンショメータ（電位差計）の発明と電気回路解析法の確立

1841 年、ポグゲンドルフ (Johann Christian Poggendorff: 独) は、電池から電流をとらずに電池の起電力を知る次の 2 種の方法 (“Compensation method”, “Null method”) を初めて提案した。これは、電位差計の原理である。

- ① 図 28(a) の回路で、検流計 G に電流が流れないとき、次式が成り立つ。

$$E = E'(I/I')$$

- ② 図 28(b) の回路で、検流計 G に電流が流れないとき、

$$E_2 = \frac{R_1}{R_1 + R_2} E_1$$

であり、そのとき、

$$E_2 = IR_1 \quad (I: E_1 \text{ 回路の電流})$$

が成り立つ。なお、この実験において、電流計 S の目盛は、電気分解による析出物の重さを目安にして決定された。

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

(a)

(b)

図 28 ボッゲンドルフの実験

10. 化学反応を利用して回路を流れた電気の量を測定 ーホフマン電量計ー

1866 年頃、ホフマン (August Wilhelm von Hofmann : 独) は、水の電気分解を利用して、電気量を測定するための装置 (Hofmann voltameter) を作成した。

図 29 ホフマン電量計の概念図
希硫酸などの電解質水溶液の白金電極での電気分解で、水素と酸素が上部に溜まる。

(a)

(b)

$$V_1 - V_2 = R_1 i_1 - R_2 i_2, \quad V_2 = R_2 i_2 + R_3 i_3$$

図 30 キルヒホッフの回路の例

(a) : 第一法則のための回路

(b) : 第二法則のための回路

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

11. 電気回路の電流、電圧の計算法

1846 年、キルヒホッフ (Gastuv Robert Kirchhoff: 独) は、次のキルヒホッフの法則 (前頁、図 30 参照) を発見した。

第一法則 (電流の法則): いくつかの導体の接点に入る電流の総和とそこから出ていく電流の総和は等しい。

第二法則 (電圧の法則): 閉回路内の起電力の総和と電流と抵抗の積の総和は等しい。

れぞれに被覆した銅線を巻き付け (環 A、B: 図 32 参照)、環 A の銅線に電池をつないで電流を流した途端に、環 B の銅線の近くに置いた磁針が振れ、この銅線に電流が流れたことを示したが、環 A の銅線に電流を流し続けても「異様なこと」に環 B の銅線に電流は流れ続けることはなかった。しかし、環 A の銅線を電池から外すと、その瞬間、環 B の銅線には、先ほどとは逆の向きの電流が流れた。一方、ファラデーは、磁気から電気を造ることにも成功した (1931 年)。

12. 電磁誘導の発見

12.1 アラゴの不思議な円板

1824 年、アラゴ (Dominique François Jean Arago: 仏) は、銅の円板を糸で吊り下げ、その下で磁石を回すと銅円板 (磁化されない) も回ることを発見した。この誘導電動機の原理となる現象は、1855 年、「銅円板の下で磁石を回すと、電磁誘導によって銅円板に渦電流が発生して、銅板に磁石を作り出すため」と説明された。

図 32 電磁誘導の発見に関して、ファラデーの実験日誌の余白に描かれた図
(1831 年 8 月 29 日)

図 31 (a) アラゴの不思議な円板と
(b) 銅円板が回る原理

13. 電気の同一性の確認

1832 年までにファラデーは、電気の発生のもとが、化学的、摩擦、磁氣的、熱的、生物的などの何れであっても、ショックを与え、水を分解し、火花を発生し、磁気を生じさせるなどの普遍的な作用を示すことを検証した。

12.2 電磁誘導を実現

1831 年、ファラデー (Michael Faraday: 英) は、電磁誘導を発見した。

軟鉄のリングの右半分 A と左半分 B のそ

14. 電気分解の法則の発見

1833 年、ファラデーは、「電気化学分解」の実験で、希硫酸の入った容器を並べたものにさまざまな導体を使って電流を流した

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

り、電流を取り出したりした。その結果、電気化学的作用の程度は、電気の量だけによって決まるという結論（ファラデーの第一法則）を得た。また、1833 年末には、さまざまな物質を溶かした水溶液を用いて「電気化学分解」の実験を行い、「一定量の電気によって析出または遊離する物質の量は、その物質の化学当量に依存する」というもう一つの結論（ファラデーの第二法則）を得た。

図 33 電気化学分解に関する日誌の

余白に描かれた図

(a) : 1833 年 9 月 21 日

(b) : 同 12 月 27 日

ファラデーの法則を、ファラデー自身は次のように表現している。

第一法則： 化学的作用または分解力は、そのとき通過する電気の量に正確に比例する。

第二法則： 電気化学的当量は、通常の化学的当量に一致する。

この二つの法則は、電気化学の定量的な理解の基礎になっているのみならず、分析化学においては、重量分析法とならぶ絶対定量法 = 電量分析法の根拠となっている。

15. 電気分解に関わる現象を正確に記述するための用語を提案

1833 年、ファラデーは、電気で分解する力は「極」にあるのではなく、分解される物質にあり、「極」は電流が出入りする通路に過ぎないと考えた。そこで、ファラデーは、「極」に代る用語として“electrode”を造語した。さらに、正負の「極」を、次のような由来によって、陽極 (anode)、陰極 (cathode) と命名した。

電解液中の電流は、地球の周りの電流に平行で、同じ方向であると考えられる。東の方へ導く電極を anode、西の方に導く電極を cathode という。ana は「上方（太陽の昇る方）へ」、kata は「下方（太陽の沈む方）へ」という意味であり、hodos は「道」を意味する。

イオン (ion)、陽イオン (cation)、陰イオン (anion)、電解質 (electrolyte)、電気分解 (electrolysis)、などもファラデーの提唱による。ion は「行くもの」、cation は「上に行くもの」、anion は「下方に行くもの」の意味を持つ。

なお、ファラデーは、上記の他、多数の研究を行っている。以下はその例である[木原壮林, 本誌, **59**, 91 (2013) 参照]。

- 1821 年：電磁回転の（モーターの原理）の発見
- 1823 年：塩素の液化
- 1825 年：ベンゼンの発見
- 1835 年：ファラデーケージの実験
- 1838 年：真空放電におけるファラデー暗部の発見
- 1845 年：光と磁場のファラデー効果発見
- 1845 年：酸素の著しい常磁性を発見

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

16. 電気伝導率測定法の確立とその活用

16.1 コールラウシュブリッジの開発

1870 年代初頭、コールラウシュ (Friedrich Wilhelm Georg Kohlrausch : 独) は、ホイーストンブリッジを改良して、交流電流を用いた電気抵抗測定装置 (コールラウシュブリッジ) を考案し、各種の電解質溶液の電気伝導率を測定した。

図 34 コールラウシュブリッジ

$$G : \text{検流計}, Z_c = Z_2 \frac{Z_4}{Z_3}$$

16.2 純水の電気伝導率の測定

1994 年、コールラウシュは、石英の蒸留フラスコを多段に連結して、空気に触れさせずに水の蒸留を繰り返した後、得られた水の電気伝導率 κ を測定した。例えば、26 °C では、 $\kappa = 6.30 \times 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$ と報告している。ここで、水のイオン積 $[1.0 \times 10^{-14} (\text{mol dm}^{-3})^2, 25 \text{ °C}]$ と H^+ および OH^- のモル伝導率から水の理論的 κ を計算すると $5.5 \times 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$ (25 °C) となる。この κ とコールラウシュの値とはほぼ一致し、コールラウシュの実験の綿密さを示す。なお、

現在超純水と呼ばれるものの κ は $(6 \sim 8) \times 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$ (25 °C) で、理論値に近い。

純水のイオン積については、アレニウスが酢酸ナトリウムの加水分解の程度から (1887 年)、オストワルドが濃淡電池によって (1893 年)、ウィッツが酢酸エチルと水の鹼化反応によって (1893 年)、コールラウシュが伝導度測定によって (1894 年、上述)、 $1.41 \times 10^{-14} \sim 1.1 \times 10^{-14}$ と推定している。

16.3 「コールラウシュの法則」の発見

コールラウシュは、1875 年、イオン独立移動の法則、1900 年、平方根則を発見した (今日では、両者を併せてコールラウシュの法則と呼ぶ)。

イオン独立移動の法則

溶液中の塩のモル伝導率は、無限希釈状態においては、陽イオンと陰イオンのそれぞれに定められる定数の和で表される。すなわち、塩 M_mX_n の無限希釈におけるモル伝導率 (極限モル伝導率) を A_∞ とすると、これは陽イオン M に対して定められる定数 $\lambda_{\text{M}\infty}$ と陰イオン X に対して定められる定数 $\lambda_{\text{X}\infty}$ によって次式で表される。

$$A_\infty = m\lambda_{\text{M}\infty} + n\lambda_{\text{X}\infty}$$

$\lambda_{\text{M}\infty}$ 、 $\lambda_{\text{X}\infty}$ は M 、 X の無限希釈におけるイオン伝導率 (極限イオン伝導率) と呼ぶ。

この法則は、無限希釈溶液中では、陽イオンと陰イオンの間の相互作用が消失し、理想溶液として振舞うことを示す。

コールラウシュの平方根則

強電解質のモル伝導率 A は、濃度 c が充分低い範囲では次式で表される (A は定数)。

$$A = A_0 - Ac^{1/2}$$

17. アレニウスの電離説とその証明

(この電離説以前は「電場が与えられたと

//////////////////// Polarography Lounge //////////////////////

きにのみ電解質は解離する」と考えられていた。)

1884 年、電解液の電気伝導率についての研究をしていたアレニウス (Svante August Arrhenius : スウェーデン) は、「電解質は溶液に溶かしただけで、一定の割合で電離する」という電離説を発表した。

ここで、弱酸 HA の解離を考える。

HA の初期濃度を c 、電離度を α とすると、解離平衡定数 K は次式 (質量作用の法則) で表される。

$$K = \frac{\alpha^2 c}{(1 - \alpha)}$$

アレニウスは、電離説によって電解質溶液の凝固点降下を説明した。また、「酸」と「塩基」の定義も行った。

オストワルド (Friedrich Wilhelm Ostwald : 独) は希釈率 (1885 年) によって、ファン・ト・ホッフ (Jacobus Henricus van 't Hoff : 蘭) は浸透圧 π の考察 [$\pi = icRT$ ($i = 1 + \alpha$)] (1887 年) によって、アレニウスの電離説に物理学的根拠を与えた。

18. pH の電気化学測定

18.1 白金黒付白金の利用

1889 年にネルンスト (Walther Hermann Nernst : 独) によって提案された式を最初に濃度測定へ適用したのは、1893 年、ル・ブラン (M. Le Blanc : 仏) である。ル・ブランは、自ら発明した水素電極によって水素イオン濃度を測定し、「水素を白金黒付白金の表面に流すと、同白金で得られる電位は、水素イオン濃度にネルンスト応答する」ことを見出した。一方、1895 年、タワー (Olin Tower : 独) は、2 液間を電気的に結ぶもの (塩橋) として、塩化カリウムを用いると、拡散電位が無視できるまでに減少することを発見した。以後、水素イオン濃度は、水素イオン濃度が既知、未知の 2 水溶液中に置いた水素電極とボグゲンドルフ型の補償法を用いて測定された。コールラウシュ

やセーレンセン (Søren Peter Lauritz Sørensen : デンマーク) は、水素電極と甘こう電極の組み合わせを用いた。なお、セーレンセンは、水素イオン濃度を表すために、濃度の常用対数に負符号をつけたイオン指数 (ion exponent) を用い、p なる符号で表すことを提案した。

18.2 ガラス電極の開発

1906 年、クーレマー (M. Cremer : 独の植物学者) は、塩化ナトリウム溶液と硫酸溶液を 0.02 mm の厚さのガラス膜で隔てると、両液間に 0.23 V の電位差が生じることを発見した。

1909 年、ハーバー (Fritz Haber : 独) とクレメンジービッツ (Z. Klemensiewicz : 独) は、クーレマーの研究を発展させ、両液間の電位差 (甘こう電極で測定) は水素イオン濃度に依存することを見出し、チューリングンガラス (カリガラス) のガラス電極を水素電極の代わりに使用できる可能性を示唆した。しかし、大抵のガラス膜は水素イオン以外にも応答し、高抵抗であったため、実用されなかった。

図 35 ハーバーとクレメンジービッツのガラス電極

1930 年、マクインス (Duncan Arthur McInnes : 米) とドール (Malcom Dole : 米)

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

が膜を作るに適したガラスを発見し、真空管式電圧計が開発され、pH メータが実用され始めた。

18.3 キンヒドロロン電極、アンチモン電極の開発

1920 年、ビールマン (Einar Biilmann : デンマーク) は、キンヒドロロンの飽和溶液に浸した光沢のある白金電極は溶液の pH に応答することを発見した。1923 年、ウール (Alfred Uhl : オーストリア) とケストラネック (W. Kestranek : オーストリア) は酸化膜を持つアンチモンが pH に応答することを発見し、土壌の pH 測定に利用した。

以上の他の pH 測定法の歴史については、F. Szabadvary, *History of Analytical Chemistry*, Pergamon, Oxford (1960), Chap. 13 を参照されたい。

19. 電極反応の自動計測法、ポーラログラフィーの開発

1925 年、ヘイロフスキー (Jaroslav Heyrovský : チェコ) とシカタ (志方益三 : 日) は、滴水水銀電極を用いて、電極反応の電流－電位曲線を自動記録できる装置＝ポーラログラフを発明した。

この装置は、以下のような、画期的な特長を有し、電気化学、分析化学のみならず化学全般の発展に大きく貢献した。

- ① 微小作用電極 (水銀滴) と大面積の水銀池対極を用いる測定法であるので、対極での電流密度が小さく、対極近傍の溶液組成が変わり難いので、対極の電位をほぼ一定に維持できる。それ故、測定中に変化せず、濃度に依存しない電極電位の測定が可能となり、異種化学種の電位の正確な比較も可能となった。
- ② 滴々更新される滴水水銀電極の採用で、再現性のある電流－電位曲線の測定が可能になった。そのため、電流－電位曲線に立脚して、電極反応の理論的解析も可能となった。
- ③ この装置は、化学反応を自動記録した最初の

装置である。

- ④ この装置は、当時の最高感度の定量分析装置であった。

図 36 ヘイロフスキーシカタのポーラログラフ (ヘイロフスキーの原写真)

図 37 ヘイロフスキーシカタの原論文
[J. Heyrovsky, M. Shikata, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **44**, 496 (1925)] 中の
ポーラログラフ説明図

A : 電池 (2 V または 4 V)、B : 摺動抵抗 (ポテンショメータ・ドラム; マンガニン線 20 回巻; 40 Ω)、D : 電流感度調節用分流器、E : 水銀池、V : 滴水水銀電極電解セル、G : 鏡付ガルバノメータ、F : 印画紙を巻き付けた回転ドラム (B と同期)、M : モーター、L : ランプ (測定は暗室で行う)

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

Polarography Lounge

図 38 ヘイロフスキーシカタの原論文
(図 37 説明文参照) 中のポーラログラム
($5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Pb}^{2+}$)

20. その後の電気化学計測法小史

ポーラログラフィーの開発以降も、数々の電気化学測定法が発明、提案された。その詳細を紹介するには、膨大な紙面を要するので、表 1 に年表として、発明・発見綱目、研究者、発表年のみを列挙する。(ただし、比較的よく活用されている 1981 年までの発明・発見に留める。また、計測法以外の綱目も若干含める。)

表 1 電気化学計測法小史

(ポーラログラフィーの開発の後から 1980 年代初頭まで)

発明・発見	研究者 (国)	発表年
定電流クーロメトリー	L. Szebelledy (ハンガリー) Z. Somogyi (ハンガリー)	1938
銀-塩化銀電極	I. M. Kolthoff (米)	1937
電流滴定法	I. M. Kolthoff (米)	1939
定電位電解・クーロメトリー	A. Hickling (米) J. J. Lingane (米)	1940
サイクリックボルタモグラム式	松田博明 (日)	1953
酸素電極	L. C. Clark (米)	1956
Marcus 電荷移動理論	R. A. Marcus (米)	1956-1965
水晶発振子電気化学	G. Z. Sauerbrey (独)	1959
ハロゲン化銀電極 (パラフィン、シリコンゴム支持体)	E. Pungor (ハンガリー) E. Hallos-Rokosinyi (ハンガリー)	1961
酵素電極	L. C. Clark (米) C. Lyons (米)	1962
フロークーロメトリー	藤永太郎 (日) 武藤義一 (日)	1963
F ⁻ 選択性電極 (フッ化ランタン膜)	M. S. Frant (米) J. W. Ross (米)	1966
液膜型イオン選択性電極	W. Simon (スイス) Z. Stefanac (スイス)	1966
液 液界面電荷移動ボルタンメトリー	C. Gavach (仏) J. Gastalla (仏)	1968
光電極反応	本多健一 (日) 藤島 昭 (日)	1972
微小電極	R. M. Wightman (米)	1981
走査型電気化学顕微鏡	A. J. Bard (米)	1981

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

21. おわりに

本稿では、1925年のポーログラフ装置の発明までの電気化学の歴史を、主として計測法に注目して概観した。学問は、理論、各論、方法論の調和的発展の中で深化すると言われるが、しばしば、方法論が軽視される。本稿が、方法論の重要性を再認識する一助になれば幸いである。

筆者は、宇宙の真理の解明は、現在までに、ほんの一部が進んでいるに過ぎず、未だに発見されていない原理、発明されていない計測器は、今まで発見、発明されたものの何百倍、何千倍もあるのではないかと考えている。

今後、独創的な研究、とくに奇想天外な方法論の展開によって、新しい学問領域が開拓され、自然認識が進展することを期待したい。

最後に、筆者の留学先（ミネソタ大学）での恩師、コルトフ（Izaak Maurits Kolthoff: 1894-1993）先生の研究法、とくに化学反応解析法の特徴を紹介しておく。若き読者のご参考になれば幸いである。

先生の方法は、解析しようとする化学反応を徹底的に素反応に分け、その各々に適した既存あるいは新規開発した分析法を適用して、素反応の一つ一つを解析し、それを総合して全容を捉えるというものである。そこには、化学現象の解析を楽しむ、自然哲学者（ファラデーは、現在「科学者」と呼ばれる研究者をそう呼んだ）の姿勢がある。現今のような、有用であれば（とくに経済に役立てば）、反応機構は分からなくても、多くの研究者が集中し、多額の研究費が投下され、それを先端科学（末端科学？）とする風潮の中で、一考に値するのではあるまいか。

なお、コルトフ先生は、「分析化学の父」として多くの研究者を指導された（40名近い日本の研究者も同先生の門下生である）。また、微小電極で「電位（volt）と電流（ampere）」の関係を測定する手法（metry）

を“voltammetry”と命名されたのもコルトフ先生である。

藤永太郎先生のご逝去を悼む

本稿執筆準備中の6月4日に、恩師、京都大学名誉教授・藤永太郎先生が、95歳の天寿を全うされた。

先生は、分析化学、海洋化学、湖沼化学を中心とする化学の発展に多大な貢献をされたが、とくに電気分析化学の分野では、電流規制ポーログラフィー、回転スイッチ式矩形波（交流）ポーログラフィー、カラム電極を用いるフロークロメトリー・クロポテンショグラフィー・電解クロマトグラフィーなどを開発されるとともに、非水溶媒中での電極反応の特性やイオン選択性電極での電位発生機構の解明など、電気分析化学の基盤となる数々の理論的研究も行われた。

先生は、「分析化学は方法論開拓の学問」とであると定義され、その視点を徹底的に教育された。また、化学分野のみならず、社会の諸事を、先生ご自身の視点で評論され、発想の原点の大切さを身をもって示された。とくに、旧制高校で桑原武夫先生の薫陶を受けられた藤永先生のフランス文学にも通じる文化人としてのご見識は、門下生のみならず多く人々の人生観・世界観に大きな影響を与えたといえる。

今日までの藤永先生のご指導に改めて感謝し、お礼申し上げ、ご冥福をお祈りいたします。なお、拙文ながら、本稿を先生の御霊に捧げさせていただきます。