

# 濃硫酸法木材加水分解に関する研究 (第8報)

酸回収工程について (その四)

イオン交換樹脂膜 Amberplex C - 1 , A - 1による電解脱硫酸  
に関する基礎的研究

唐 牛 勇  
松 野 武 雄

Wood Hydrolysis with Strong Sulfuric Acid  
Acid-recovery (4)

Some Fundamental Researches on the Electrophoretic Deacidification on Sulfuric  
Acid Utilizing Ion-exchange Resin Membrane Amberplex C - 1 , A - 1

Isami KARAUSHI  
Takeo MATSUNO

横浜国立大学工学部, 助教授

Department of Engineering , Yokohama University

Assist . Prof .

## 目 次

前 論 .....	66
§1. 実験方法及装置 .....	67
§2. 試 験 結 果 .....	68
第1部 電流効率に関する研究 .....	70
§1. 緒 言 .....	70
§2. 試 験 法 .....	70
§3. 試験結果と考察 .....	71
Summary .....	73
第2部 Amterplex膜を通しての溶質, 溶液 .....	74
の漏洩に関する研究	
§1. 緒 言 .....	74
§2. 漏洩係数の測定、及び $H_2SO_4$ とGlucose .....	75
の同時漏洩について	
A. 試験方法 .....	75
B. $H_2SO_4$ のみの溶液についての測定	
(各種濃度の $H_2SO_4$ soln. を組合	
せた時の陰及び陽イオン膜につい	
ての $K_s$ , $K_w$ の変化について)	
B - (1) 結 果 .....	76
B - (2) 考 察 .....	81
B - (2) - (a) 陰及び陽イオン膜間での相違 .....	81
B - (2) - (b) 液の組合せ方による $K_s$ , $K_w$ の .....	82
変化について	
B - (2) - (c) 附 記 .....	82
C. Glucoseのみの溶液についての測定結果と考察 ...	82
D. $H_2SO_4$ とGlucoseの同時漏洩について、その各 .....	83
溶質についての $K_s$ , $K_w$ の測定結果と考察	
Summary .....	84
§3. 結 言 .....	84
第3部 浴電圧の解析に関する研究 .....	86
§1. 緒 言 .....	86
§2. 膜に関する電圧 $E_m$ 及び $iR_m$ についての検討 .....	86
§3. 溶液の電気抵抗による $iR_{soln}$ について .....	89
§4. 電極に附属する電圧について .....	89
A. $E^{cal_{cr_{ei}}}$ の内容とその変化について .....	90
A - (1) 電極有効面積と液断面積を相等しくして ...	90
行った試験	
A - (2) 電極有効面積と液断面積が一致せぬ場合 ...	93
について	
B. $^{cal_{cr_{ei}}}$ 妥当性の実測による検討 .....	95
§5. 総括及び結論 .....	96
Summary .....	97
第4部 木材糖化液中に存在する、糖以外の有機物が .....	98
電解液に及ぼす影響について	
§1. 緒 言 .....	98
§2. 電解条件を変化させて行った比較試験 .....	98
§3. 同一膜を同一条件で連続使用した比較試験 .....	101
§4. 木糖液と合成液の相違に対する一考察試験 .....	103
§5. 総 括 .....	104
Summary .....	104

## 前 論

先に、著者の一人、松野が専売公社製のイオン交換樹脂膜を用い、主として電流効率に際する研究を行い多少の知見を得た。今回は、国産の膜で、しかも工業的に量産の可能性がある某社製の膜については別個に研究を行っているので、それと対応し、外国産の工業生産的な膜である Rohm and Haas Co. の Amberplex 膜を用いて研究を行った。

この膜を工業的に使用する事は、価格その他の面で実行不可能と考えられ、出来得れば国産の上記の膜について、木材糖化という特種な面で用いた場合に起る種々な問題の解決を研究する事が望ましい。亦基礎数値の測定により、側面的に応用化に貢献するという事も重要事であろう。不幸にして、諸種の社会的制約により、この希望を果し得ず、上記の外国産の膜を用いる外ない状態であった。

従って、工業的な概念から外れずに尚実用可能な知見を得る為、膜の種類に関せぬ共通的な基礎問題を求めそれを究明する事とした。

初て、濃硫酸木材糖化液より、イオン交換樹脂膜を用いる電解透析法で脱硫酸を行う場合に、特に問題となる点を考えれば次の諸点であろう。

- (1) 電流効率を最良にする条件
- (2) 浴電圧の問題
- (3) 糖洩れの問題
- (4) 木材糖化液中の糖以外の有機物質（リグニン、其他）の影響の問題

以上の内で、(1)については、実用化せんとする膜について詳細に調べているので、当方では特に主要点にしなかった。(2)の方は、(1)の問題とも当然関係するのであるが、それとは別個の問題も存するので、その方を取扱う事とした。(3)以降の問題も重要な事であり、この点を主として取扱う事とした。

勿論、これらの問題はお互に関連性があり、特に一つだけを別個に取扱う事が困難である従って、各問題が相当錯綜した物となる事が予想される。以下各研究項目別に研究結果を述べる事とする。

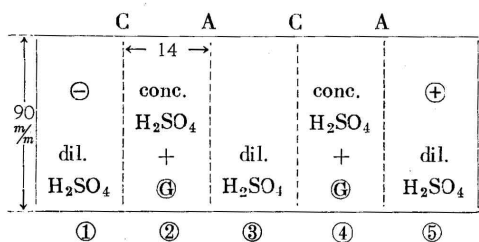
Amberplex 膜の性質の内から、その主要なものを Rohm and Haas Co. のパンフレットより抜粋して次表に示して置く、(但し、電気的性質は電解質の種類により異って来る為除外した)。

Table 1. Amberplex膜の一般的性質 (完全水和物について)

膜の種類	物理的性質							化学的性質		
	色	重量 about (lbs./ft <sup>2</sup> )	抗張力 about (lbs./inch <sup>2</sup> )	伸長度 (破壊時) (%)	Mullen 破裂度 (lbs./inch <sup>2</sup> )	Dimensional stability	耐用 温度 (°C)	交換 能 (about meq/gr)	溶剤に対する抵抗力	
							溶解性の ない溶媒		溶解性の ある溶媒	
Amberplex C-1 (陽イオン交換膜)	褐色	0.153  (大略 746 g/m <sup>2</sup> )	370  (大略 26.02 kg/cm <sup>2</sup> )	25  }	25~30  (大略 1.76~2.11 kg/cm <sup>2</sup> )	優秀 電解質の性質濃度により変化し乾燥により30~40%収縮	95	2	水、アルコール、アルデヒド類、有機酸類、其他大抵の溶媒	aliphatic. 及び aromatic hydrocarbons
Amberplex A-1 (陰イオン交換膜)	黄色	0.139  (大略 679 g/m <sup>2</sup> )	350  (大略 24.6 kg/cm <sup>2</sup> )	15  }	12~16  (大略 0.84~1.13 kg/cm <sup>2</sup> )	同上 乾燥により25~35%収縮する	同上 但し強アルカリの場合は50°C	1.1	同上	同上

尚参考の為本研究にさきだち昭和30年に実施された実験結果の概要を次に示す。

### §1. 実験方法及装置



左に示すような装置(メタアクリ樹脂)を電解槽とし、陰、陽のイオン交換膜(陰イオン膜をA、陽イオン膜をCで示す)を夫々2枚交互におき、  
室には稀薄硫酸溶液を、  
室には濃厚硫酸溶液と葡萄糖の混合溶液をいれる。また  
室は陰極室で

陰極として鉛板(6.4×6cm)を用い、  
室は陽極室で、陽極には白金板(5×7.5cm)を用いた。

本実験に用いた膜は専売公社の中央研究所で作製した不均一膜で、膜の厚さ及び硫酸中における膜の比抵抗は次のようなものである。なお比較のために Amberplex の膜 (Rohm and Haas Coの不均一膜) の性質も併記する。

膜の種類	厚さ cm	(Specific resistance of membrane in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> soln. at 25°C)*				
		1 %	5 %	10 %	20 %	40 %
専売公社 陽イオン膜	0.119	86.3	48.5	32.8	—	—
同上 陰イオン膜	0.076	1013.0	211.5	143.0	(100)	(70)
Amberplex C-1	0.062	—	140.4	57.0	10.7	—
〃 A-1	0.078	912.4	252.9	131.3	92.6	—

(Kohlrausch Bridge法による電導度測定より算出)

## S2. 試験結果

### ( ) 脱酸の電流効率

種々の硫酸濃度の組合わせにおける硫酸の脱酸電流効率を表に示す。

Dil. soln. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	Conc. soln. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	Current density. (A/dm <sup>2</sup> )	Time of current flowed (hrs.)	Current efficiency (%)
1	10	2.5	2.25	56.6
1	20	2.5	3	53.5
1	40	2.5	4	55.3
2	15	2.5	5	57.5
5	40	2.5	6	54.5
10	20	2.5	3	33.0
10	40	2.5	3	32.6
5	10	2.5	3	41.2
10	15	2.5	3	34.1
15	20	2.5	3	29.2
5	10	2.5	3	41.2
5	10	1.9	3	34.2
5	10	1.2	3	28.4

上表より次のことが判る。

- a) 濃度差の影響は余りみられず、稀薄溶液側の濃度の大きさによって電流効率は大体決る。即ち稀薄側の濃度がよりうすい程、電流効率は良好となる。
- b) 濃度差が同一の時も、上述のことと同じ。
- c) 電流密度の大きい程、電流効率はよい。但し、上表の電流密度の範囲内でのことと思われる。

### ( ) 浴電圧

電解後における浴電圧の値の大小は脱酸の電力消費量に関する重要な項目である。所で浴電圧は電極電位と電解液及び膜により生じる電圧降下の和から計算して求める

ことができる。そこで以下、一例について実側の浴電圧の値と、理論的に計算して求めた値とが一致するか否かを検討した。

稀薄側 2 %硫酸溶液，濃厚側 15 %硫酸溶液の場合、電流密度2.5A/dm<sup>2</sup>で電解すると、実測の浴電圧は時間と共に次のようになった。

Time	Voltage (V)	Temp. of soln. (°C)
0	8.3	9
1	6.0	
2	6.0	30.0
3	6.0	
4	—	
5	1.0	36.5

5時間後には稀薄側の濃度は5%、濃厚側は10%程度になっているから、電解液の抵抗を求めると次のようになる。

$$5\% \dots\dots 5 \times \frac{4}{38} = 0.53$$

$$10\% \dots\dots 3 \times \frac{2.8}{38} = 0.22$$

膜による全抵抗は次のような内訳けとなる。

$$\left. \begin{array}{l}
 \text{陽イオン膜} \left\{ \begin{array}{l} 48.5 \times \frac{0.119}{38} = 0.15 \\ 32.8 \times \frac{0.119}{38} = 0.11 \end{array} \right. \\
 \text{陰イオン膜} \left\{ \begin{array}{l} 211.5 \times \frac{0.076}{38} = 0.42 \\ 143.0 \times \frac{0.076}{38} = 0.29 \end{array} \right.
 \end{array} \right\} 0.97$$

陽極電位と陰極電位の和は2.45Vであり、また電流の大きさは2Aであるから、浴電圧の計算値は

$$E_{calc.} = 2.45 + 2(0.53 + 0.22 + 0.97) = 5.89V$$

従って実測の電浴圧6.0Vより約0.11V小さく出ている。この原因については日下の所、よく判らない。

次に流量による浴電圧(実測)の変化をしらべた結果、下のようになった。

( ) 葡萄糖の洩れ

a) 電流を流さぬ場合

流 量	0 cc/min.	3.4~5.7	27.2~30.0	73
浴電圧	8.75V	8.60	8.00	7.75

, ), 室に蒸溜水, 室

に20% Glucose溶液をおいて24時間後における, , 室への糖の洩れを測定した。その結果を示すと、

室 +0.079g

室 -0.190

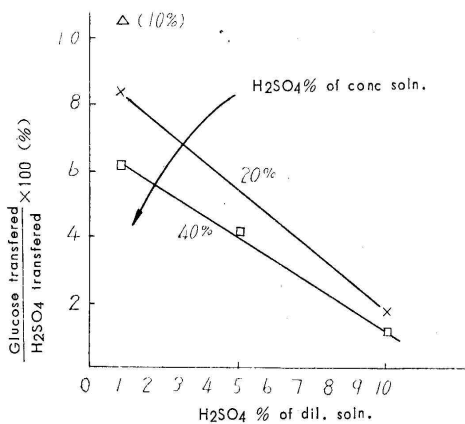
室 +0.189

室 -0.202

室 +0.112

b) 電流を流した場合 電流を流して、電解した場合の糖の洩れについての結果を次表に示す。葡萄糖溶液は, 室に入り何れも20%の濃度である。

Dil. soln. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	Conc. soln. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	Electr-icity flowed (Fr.)	Leakage of glucose (mg)				Glucose transferred H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> transferred × 100 (%)
			①	③	⑤	Sum	
1	10	0.317	1,157	1,028	271	2,456	13.6
1	10	0.189	323	362	39	724	7.2
1	20	0.233	346	413	234	993	8.4
1	40	0.522	824	874	33	1,731	6.1
5	40	0.466	322	566	127	1,016	4.2
10	20	0.233	50	45	46	140	1.9
10	40	0.233	30	32	27	88	1.2



上の結果を図に示したのが左の図である。これらより判ることは、

イ) 陽イオン交換膜の方が余分に洩れる。即ち比抵抗の小さい方の膜が洩れも大。

ロ) 電気量の増大と共に洩れは多い。

ハ) 脱酸した硫酸量に対する糖の洩れは、濃厚溶液の硫酸である程、少い。

## 第1部 電流効率に関する研究

Part . Some Experiments on Current Efficiency

### § 1 . 緒 言

昨年度の研究により、「電流効率は主として稀薄側液の濃度により支配せられる」という事の外、多少の傾向を見出した。これらの傾向が Amberplex膜についても顕われるものであるかどうかという点を多少調べた。

### § 2 . 試 験 法

電解は第1図の如き装置を用いて行った。槽はメタアクリル及び塩化ビニール製の、厚さ約1cm (極室約1.5cm) の枠槽5箇より成り立って居る。各枠槽間に、陰、陽各イオン交換膜をゴムパッキングと共に挟み、槽全体は外部より4箇所を締具を以て固定した。

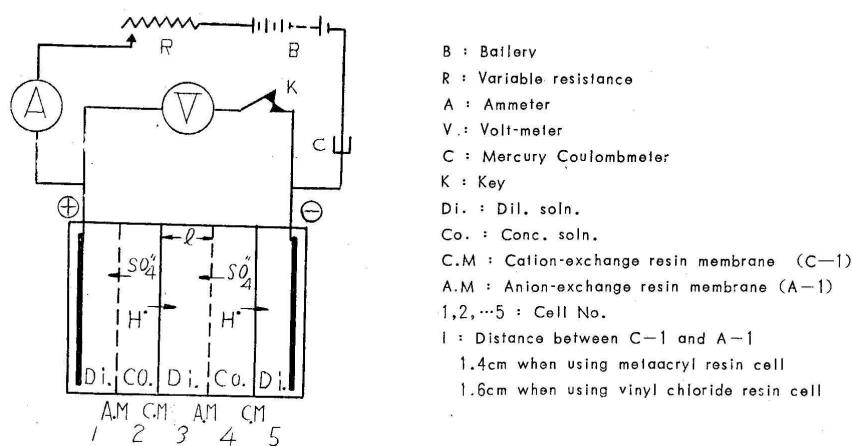


Fig. 1 Scheme illustrating the apparatus on the Study of current efficiency

膜は、使用液の中間濃度の液に20時間以上浸漬して置き、使用时蒸溜水で軽く洗浄、表面を拭い枠槽間に挟んだ。

注液は、細い脚管と活栓を附した1c.c.目盛付円筒形分液漏斗で同時に行った。排出は、各槽室の下部に付した活栓により同時に行った。液量を0.1c.c.迄読み取り成分分析を行った (Glucoseの定量法: 小林達吉, 田淵武士 "第三磷酸ソーダを用いる半微量定量法, 日本農芸化学会誌 28, 171~4, 1954)。各室内部の洗浄液の $H_2SO_4$ の全量分析より残溜液量を出し加算する。各室液量と濃度とより、成分量を知り電解前後の量より移動量を算出したが、濃厚液側(2, 4室)と稀薄側(1, 3, 5室)の増減量に多少の差が生じたので平均値を以て移動量とした。

通電量は水銀電量計による測定である。電極は、陽極が $5.05 \times 7.5cm = 37.9cm^2$ の白金板

陰極は6.1×6.5cm=39.7cm<sup>2</sup>の鉛板である。

電解は、大型水槽中に電槽を浸漬して行い電解による電解液温の上昇を防いだが、電槽が熱伝導悪く温度は一定に保ち得なかった。

### § 3. 試験結果と考察

電解条件を多少変化させて行った試験結果を第2表に、主要点について図示し、第2図に示した。

Table .2 Results of the experiments by electrophoretic deacidification on sulfuric acid using five cell chambers

Species of membrane	Amberplex C-1 and A-1											Membrane of Japan Salt Monopoly Bureau
Experiment class	1			2		3					4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10
dil.soln. (gr/100cc)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10.24			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4.87		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5.01					4.87	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20
conc.soln.(gr/100cc)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20.67			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20.62		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 21.52, Glucose 9.68					Wood saccharified soln.	Glucose 20
Current density (A/dm <sup>2</sup> )	2.52	3.78	5.04	5.04	7.56	0.00	2.52	5.04	8.82	8.82	5.04	5.26
(A) Time current flowed (hrs.)	6	4	3	4.5	3	4.5	4.5	4.5	4.5	2	4.5	3
Electricity passed (Fr.)	0.229	0.226	0.232	0.336	0.336	0.000	0.171	0.298	0.606	0.272	0.336	0.224
Increasing concentration of center cell (gr/100cc)	3.9	3.76	3.78	5.35	5.96	2.82	3.67	7.79	7.79	3.98	5.84	—
Volume variation of center cell (cc)	-1.1	+1.3	+3.5	+2.3	+8.2	-15.6	-6.0	+1.8	+13.7	+4.0	±0.0	—
(B) Transferred H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (gr)	8.01	7.98	8.14	13.94	14.89	3.82	8.67	13.24	22.67	10.15	13.45	7.51
Time gradient of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> transferred, (B)/(A) (dm/dt)	1.335	1.995	2.713	3.098	4.963	0.850	1.927	2.942	4.150	5.075	2.989	2.503
(C) Sum quantity of glucose leaked (gr)	—	—	—	—	—	0.247	0.408	0.665	1.378	0.410	0.538	0.140
Rate between glucose and H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (C)×100/(B) (%)	—	—	—	—	—	6.47	4.71	5.02	6.08	4.04	4.00	1.86
Current efficiency (%)	35.6	36.1	36.2	42.4	45.2	—	51.8	45.2	37.9	38.1	40.8	34.2
Maximum temperature of electrolyte soln. (°C)	29.0	31.0	34.0	31.0	36.7	—	30.5	33.5	40.0	37.5	31.8	—
Maximum end-electrode potential (volt)	3.87	4.46	4.72	5.0	6.6	—	4.25	5.2	7.1	6.3	5.2	5.6
Remarks (effective area of membrane)	81 cm <sup>2</sup>			81 cm <sup>2</sup>		63 cm <sup>2</sup>					81 cm <sup>2</sup>	81 cm <sup>2</sup>

Wood saccharified solution : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 21.7gr/100cc  
Glucose 11.42gr/100cc



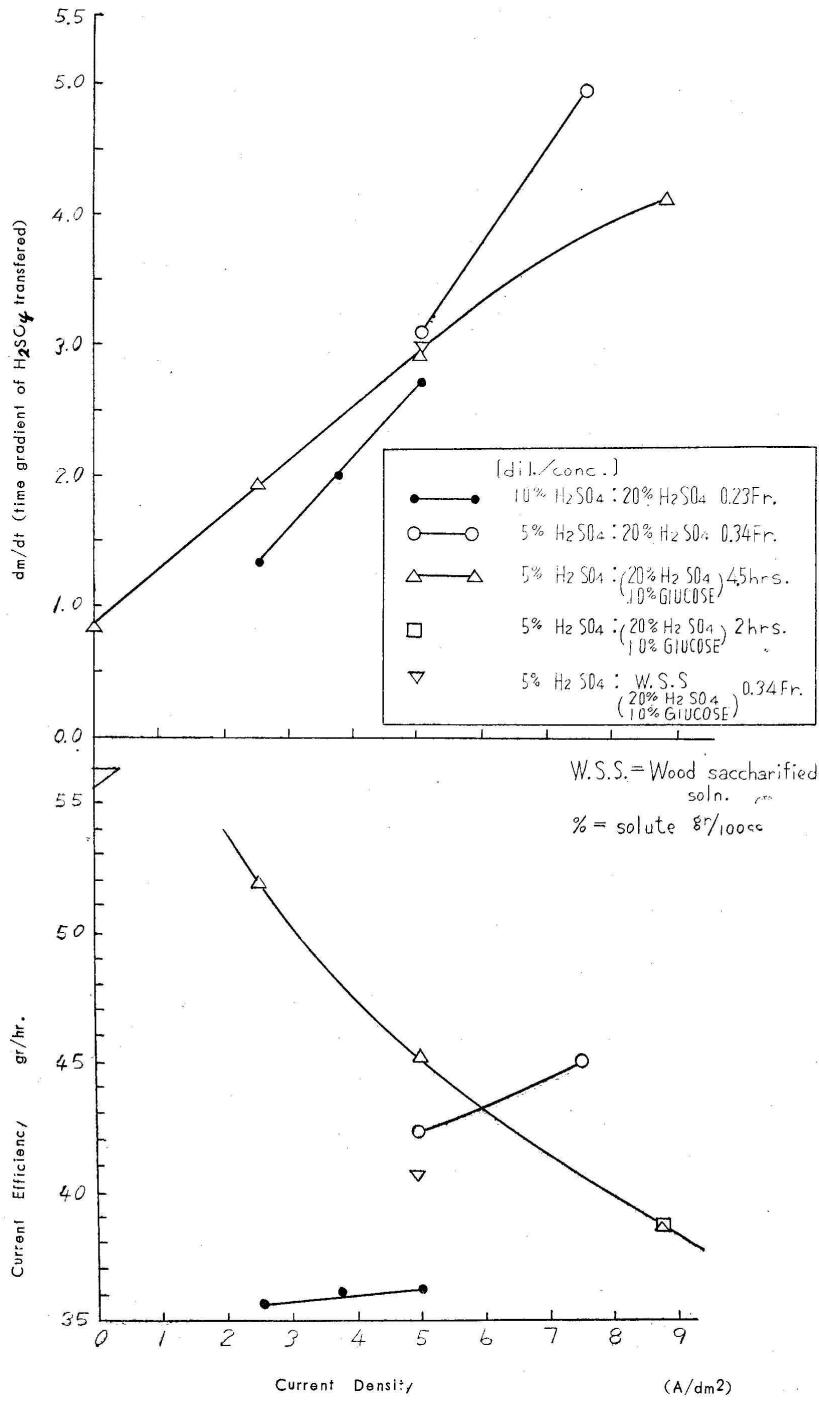


Fig. 2 Variation of current efficiency and time gradient of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> effected by current density.

第2表中の第1, 2系列は、通電量を同じにし、電流密度と通電時間を変えたものであって昨年度の実験法と同じである。

この場合は昨年度と同じ傾向を示して居り、膜の種類に関せず同傾向を呈するものである事が分る。即ち、稀薄側液濃度がより薄い程、及び電流密度の大なる程電流効率が良いという傾向は、膜の変る事によっても顕れる事が判然としている。

それに反し、第3系列の場合には、通電時間が同じで、電流密度を変えた場合、即ち通電量に変化がある場合であるが、この時は電流密度の増大につれ電流効率は低下の傾向を見せている。

以上の二つの実験法による反対の傾向があるに拘らず、 $H_2SO_4$  の移動の時間傾斜は第 2 図の上図にも明かな様に、電流密度と直線関係にある事は両者共同じである。

両者の傾向の分れた原因としては、結局前者では通電量を同じくし、通電時間を変えたが後者では時間と通電量共に変えた所にあると考えられる。更に、理論的にもこれらの傾向の分れる原因を証明出来るであろうが、本質的には何らの益もなく、亦複雑となるので省略する。

何れにしても、以上の傾向は膜種類に関せず顕れる事であり、実験法によっては必ずしも電流密度に伴い電流効率が向上しないということは注目すべきであろう。即ち、電流効率に関しては、濃、淡両液の  $H_2SO_4$  濃度差を大にする以外に、電解時間と電流密度の組合せ如何が極めて重要であると言えよう。

木材糖化液についての data も一応参考の為第2表中に示した、然しこの点は別個に厳密な比較試験を行ったのでその方を参照されたい。只この簡単なdataからではあるが、それ程大差が生ぜぬ様に感ぜられた。

## Summary

The writers experimented on the electrophoretic deacidification of sulfuric acid using five chamberd electrolytic cell under certain conditons ,utilizing the ion-exchange resin membranes Amberplex C-1 and A-1 which manufactured by Rohm and Haas Co . (U.S.A. ) .

Especially ,one object was to ascertain how the current efficiency is effected by the electrolysis conditions .Tests were conducted under two conditons :current density and time were varied under the same quantity of electricity flowed ,and the quantity of electricity was varied under same time which current flowed.

From these tests ,the writers leaned that the variation of current efficiency is different .Under the former condition ,the current efficiency increases with the decreasing of dil .soln .concentration and with the increasing of current density .Reversely ,there is a tendency for the current efficiency to decrease with the increasing of current density under latter condition .

Consequently ,it may be said that the combination of electrolysis time and current density effected to current efficiency as did also the concentration difference between conc . soln . and dil . soln .

## 第2部 Amberplex膜を通しての、溶質、溶液の擴散漏洩に関する研究

Part . Research of the Diffusion-leakage on Solute and Solution across

Amberplex Membrane

### § 1 . 緒 言

濃硫酸木材糖化液よりの電解透析において、硫酸が膜を通して擴散漏洩する事が、回収効率上ゆるがせに出来ない。然し、硫酸のみでなく糖の漏洩も同時に起る事であり、この点よりも膜を通しての溶質漏洩という点は重要問題である。

硫酸の漏洩について、特に Glucoseとの同時漏洩については現在の所未開拓分野に属する問題である。従って、この分野を少しく調べ、この両者の漏洩の様相を検討する事とした。

今イオン交換樹脂膜を挟んで、濃度の異なる同一電解質の二液を置く時、膜中における特定イオンの選択性が完全であるならば、陰又は陽イオンの何れかだけを通し、溶質及び溶媒の通過は完全に阻止される筈である。然し実際の膜にあつてはこれが不完全である為、溶質電解質が膜を通して擴散漏洩する。亦、溶媒である水だけが稀薄側液より濃厚側液へと浸透圧差により移動する事も、現実の膜では考えられず、両液の浸透圧差は前記の溶質漏洩より極めて低下し、膜中のイオン選択性に基く濃度の溶液が移動すると考えるのが至当である。

木糖溶液と回収硫酸液を並流法若しくは向流法で相接する場合何れにしても両液の容積変化は自由に行われる状態にある。

この様な場合の溶質の擴散洩漏量は、濃厚液よりの擴散量と、稀薄側液より濃厚側に浸透圧差により移動する溶液に含有された溶質量との差として見掛上測定せられるに過ぎない。他方容積変化も同様であつて、擴散漏洩する濃度の液の容積が差引かれたものが觀測されるに過ぎない。

予備実験により、溶質である  $H_2SO_4$  及び Glucose の漏洩と容積変化が Fick の法則に当てはまる事を知った。更に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とでは  $H_2SO_4$  , Glucose の漏洩機構に相違があり相であり、 $H_2SO_4$  と Glucose の同時漏洩においては、各单独の場合とは異なる相様を示す事を知った。

これ等の点を更に詳細にする為、膜についての漏洩特性を表すものとして八幡屋等（旭硝子研究報告 Vol. , No.2 , P80 , 1953）の漏洩係数を導入し、これを以て比較検討する事とした。

即ち各膜について、 $H_2SO_4$  及び Glucose の各单独の場合と混合の場合について、数種の濃度差の液の組合せ方で漏洩係数を測定してみた。

参考の為に、この漏洩係数の表示法をここに更録しておこう。

溶質についての漏洩係数は

$$K_s = 2.303 \cdot \frac{k}{S} \cdot \frac{m}{(C_o - C_t)} \dots\dots\dots (1)$$

容積変化についての漏洩係数は

$$K_w = 2.303 \cdot \frac{k}{S} \cdot \frac{v}{(C_o - C_t)} \dots\dots\dots (2)$$

で表わし得る。但し、kについては実験的に

$$-kt = \log \frac{C_t}{C_o} \dots\dots\dots (3)$$

が成立する（理論的にも成立する - 旭硝子研究所小田吉男氏私信）。

亦  $\frac{m}{(C_o - C_t)}$  の値はmと  $(C_o - C_t)$  の実験的直線関係の傾斜に相当する。

（(2)についても同様）

上式中 S = 膜の有効面積 (effective area of the membrane)

C<sub>o</sub> = 膜の両側の液の初めの濃度差 (concentration difference between initial both solutions across membrane)

C<sub>t</sub> = t時間後の両液濃度差 (concentration difference between both solutions after t-times passed)

m = 溶質移動量 (quantity of solute transferred by leakage)

v = 容積変化量 (quantity of volume-Change of solution)

## § 2 . 漏洩係数の測定、及びH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とGlucoseの同時漏洩について

### A . 試 験 方 法

内径3cmの同形のガラス製槽二個（両者を合せた時U時形となる）の間に膜をゴムパッキンと共に挟み（膜の有効径 4cm, S 12.57m<sup>2</sup>）、締具で固定した。各槽の開口部には、先端を毛細管とせる約 10cm の細管を施したゴム栓を以てふさいだ。更に、膜を挟んだ後に、ゴムパッキング外よりパラフィン封蝋を行い、膜が直接水と接しない様にした。

膜は予め型を変換して置き、測定に使用する両液の中間濃度の液中に充分平衡せしめて置く。測定開始前、少くとも一時間は使用する液を両槽に入れ、膜中に濃度傾斜をつける様にした。

この液を空け槽内を軽く2, 3回洗浄し、槽内壁と膜面を写真用ビスコーススポンジでよく拭い取り、その後測定液をホールピペットで同量（殆どの実験が75cc）仕込む。

所定時間 25 ± 0.3 の恒温水槽中に浸漬保持した後、可及的速かに両槽内容物を同時に取出し、その容積を 0.1cc迄読み取り、又濃度の分析を行った。槽内に残留せる液を洗浄し、その全液を H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> により分析し残留液量に換算して排出液量に加算したが、初めの注入液量とは 0.1cc 以内でよく合致した。従って蒸発による液量減少は殆どないと見作し得た。

以上の様にして各時間毎の液量と濃度から、移動せる溶質量と容積増減量を求めた。

分析は、 $H_2SO_4$ は中和法により、Glucoseは前報と同方法により行った。

B  $H_2SO_4$ のみの溶液について測定 (各種濃度の  $H_2SO_4$  soln. を組合せた時の陰及び陽イオン膜についての  $k_s, k_w$  の変化について)

B - (1) 結果

Amberplex C - 1 及び A - 1 の各々について、膜の両側の硫酸液濃度を多少変化せしめたものについて測定した結果より、 $\log C_t / C_0$  と  $t$  の関係を第3図に、 $m$  と  $(C_0 - C_t)$  及び  $v$  と  $(C_0 - C_t)$  の関係を夫々第4, 5図に示した。

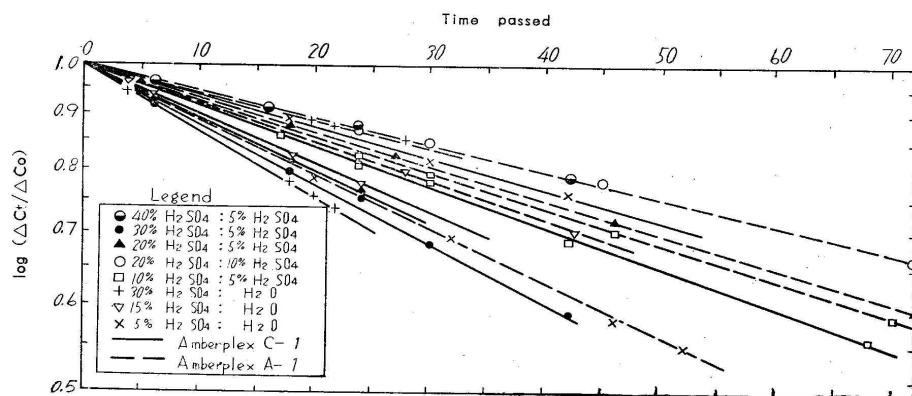


Fig. 3. Relation between time and  $\log C_t / C_0$

3~5図より求められた  $k$  以下の数値と、それを用いて算出せる  $k_s, k_w$  の値は第3表に示した。

亦  $k_s$  及び  $k_w$  と初めの濃度差  $C_0$  との関係を図示して見ると第6, 7図の様になる。

Table 3. Results of the experiments on  $k_s$  and  $k_w$  using Sulphuric acid solution.

Species of membrane	(conc. soln. $H_2SO_4$ %)	(dil. soln. $H_2SO_4$ %)	Concentration difference (%)	$k$	$m / (C_0 - \Delta C_t)$	$v / (\Delta C_0 - \Delta C_t)$	$k_s \times 10^4$ $H_2SO_4$ gr / % · $cm^2$ · hr.	$k_w \times 10^4$ soln. cc / % · $cm^2$ · hr.
Amberplex C-1	30	5	25.499	0.005525	0.053	+ 2.03	0.537	+20.36
	20	5	15.131	0.004841	0.057	+ 2.70	0.506	+23.94
	10	5	5.730	0.003725	0.087	+ 3.70	0.594	+25.22
	30	0	32.451	0.006051	0.049	+11.61	0.542	+27.24
	15	0	16.104	0.004503	0.053	+ 2.46	0.437	+38.95
	5	0	5.159	0.002867	0.100	+ 4.72	0.526	+61.00
Amberplex A-1	40	5	36.862	0.002480	0.370	-0.06	1.679	-0.272
	20	5	16.393	0.003099	0.341	-0.30	1.934	-1.702
	10	5	5.730	0.003297	0.417	-0.463	2.521	-2.796
	20	10	11.097	0.002484	0.397	-0.310	1.799	-1.408
	30	0	32.451	0.002550	0.404	-0.180	1.887	-0.841
	15	0	16.104	0.003460	0.400	-0.402	2.534	-2.545
	5	0	5.159	0.004997	0.375	-0.520	3.431	-4.733

% = gr/100cc

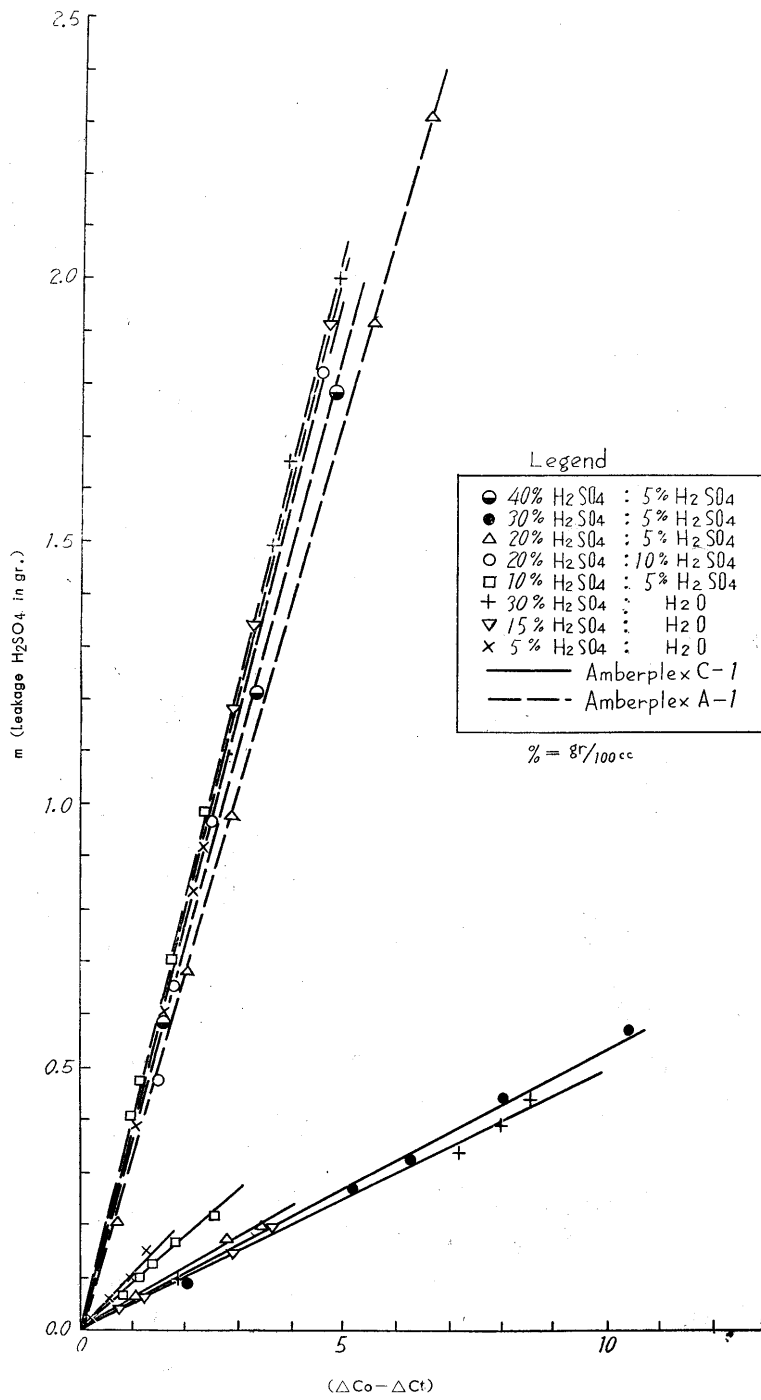


fig. 4 Relation between leakage H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, m and ( Co - Ct )

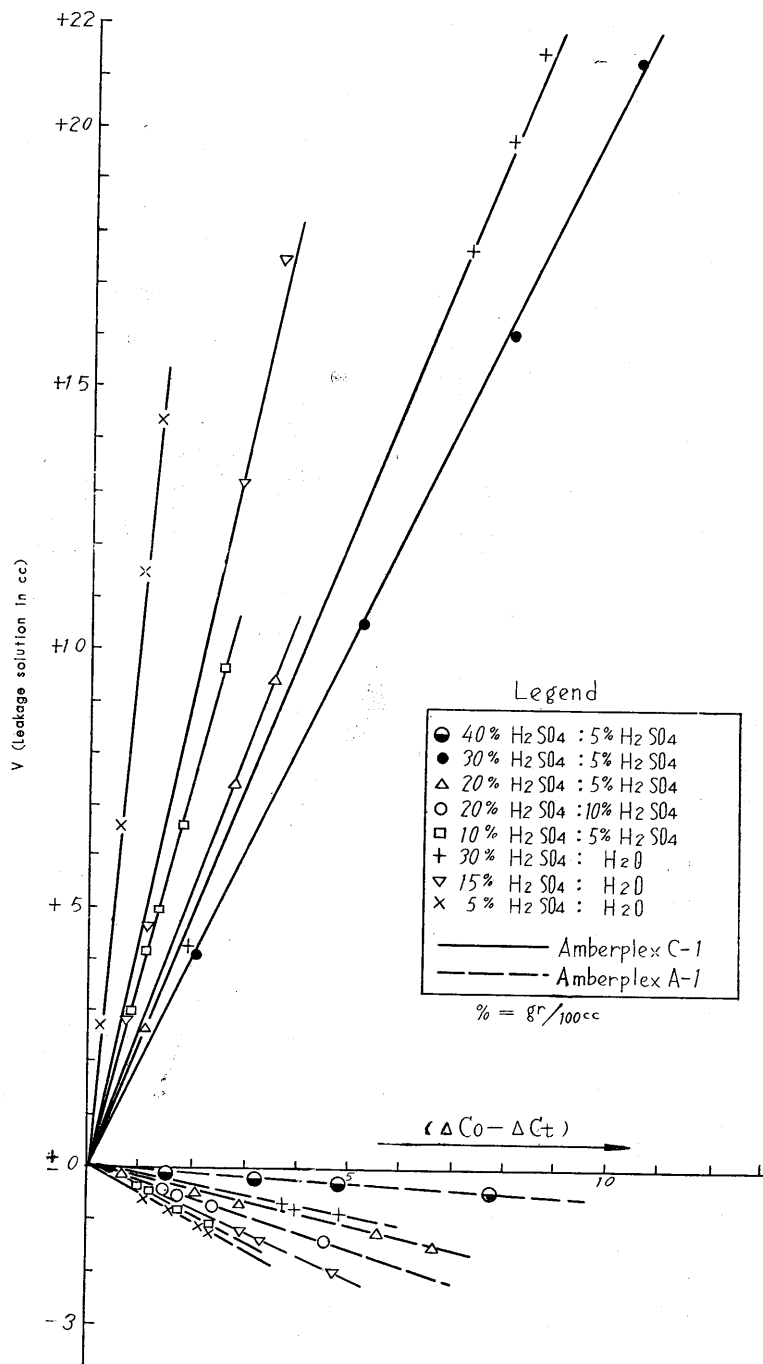


Fig. 5. Relation between leakage solution volume  $v$  and  $(C_o - C_t)$

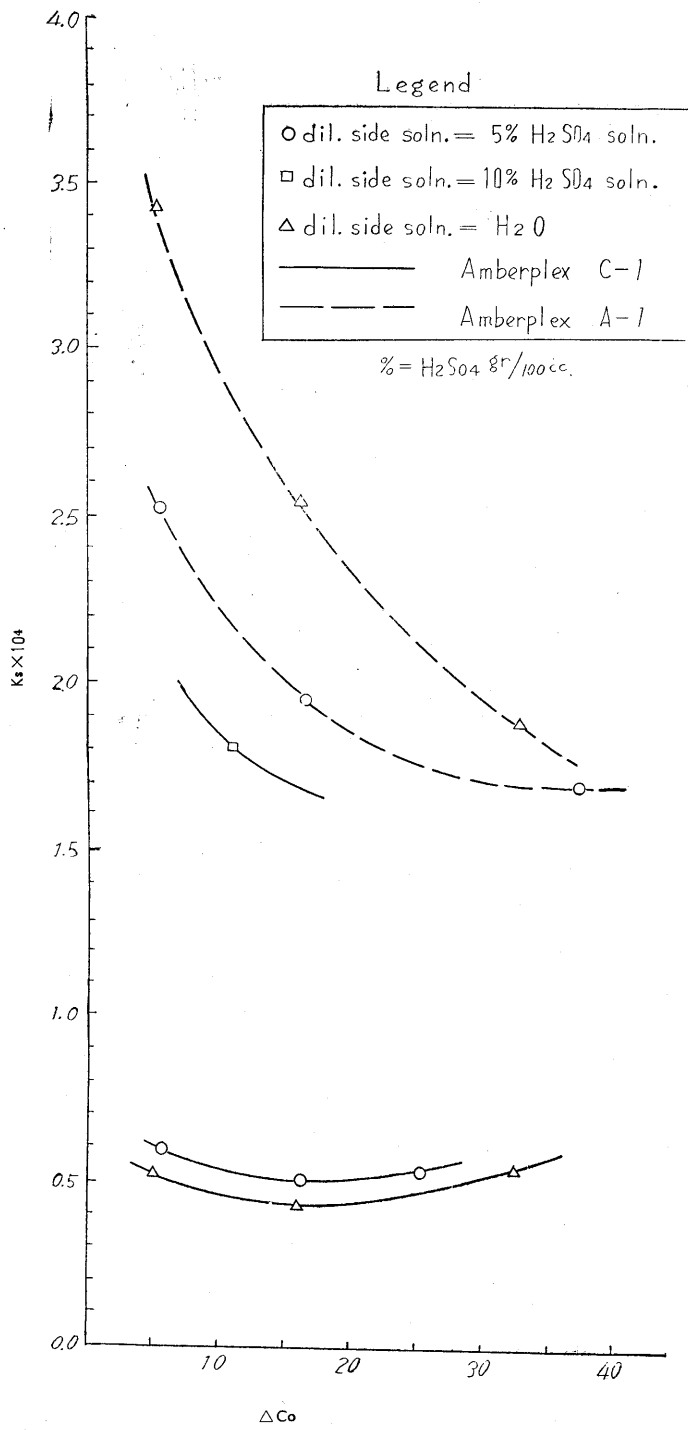


Fig. 6. Relation between  $K_s$  of sulfuric acid and initial concentration difference  $C_0$ .



Legend

- dil. side soln. = 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> soln.
- dil. side soln. = 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> soln.
- △ dil. side soln. = H<sub>2</sub>O
- Amberplex C-1
- - - Amberplex A-1

% = H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gr/100cc

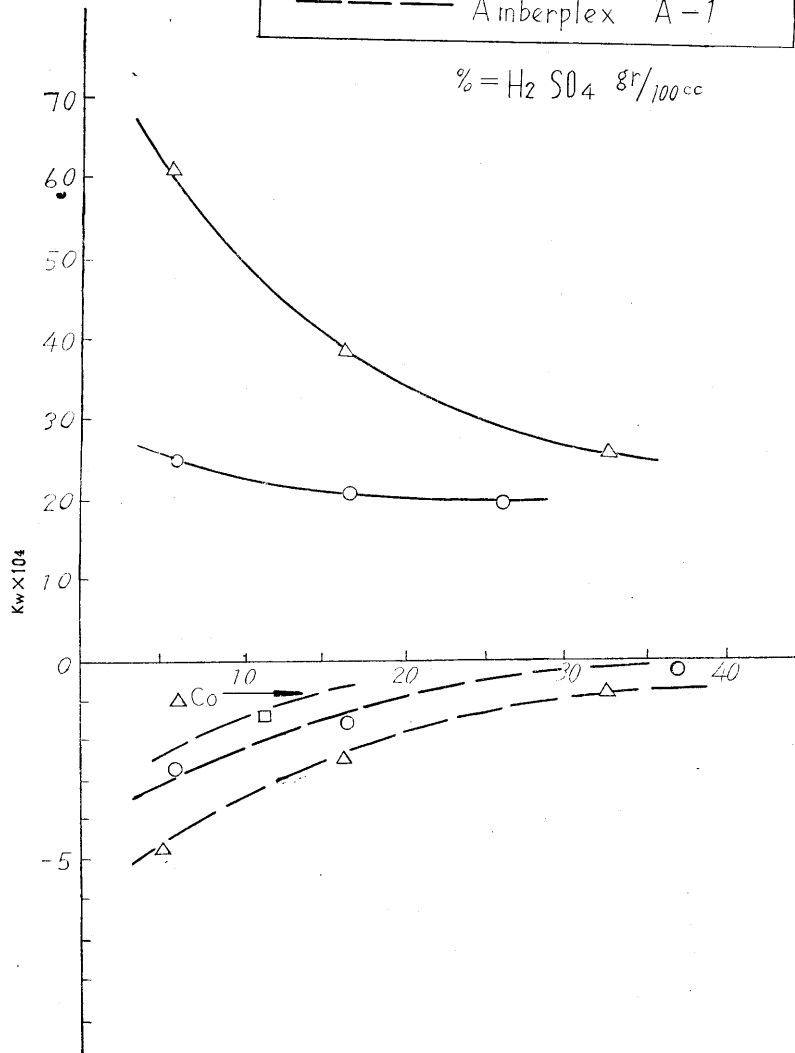


Fig. 7. Relation between  $K_w$  of sulfuric acid solution and initial concentration difference  $C_o$

但し上記の結果中、 $v$  及び  $K_w$  について負号を附したものは、浸透圧差による正常の移動とは逆に濃厚側の液において容積増加をしたもの(Amberplex A - 1でだけ見られる)である。

以上の結果より、 $K_s$ ,  $K_w$  が膜の種類と液の組合せ方で相当変化のある事が分った。

B - (2) 考 察

B - (2) - (a) 陰及び陽イオン交換膜間での相違

本実験に使用せる膜の厚さ、及び各種濃度の硫酸液中での比抵抗測定値は次表の如くである。

Species of membrane	Thickness (cm)	Specific resistance of membrane in $H_2SO_4$ soln. (at $25^\circ C$ , $g/cm$ )			
		1 %	5 %	10%	20%
Amberplex C-1	0.062	—	140.4	57.0	10.7
Amberplex A-1	0.078	912.4	252.4	131.3	92.6

この値より、A - 1の方がC - 1 に比し極めて抵抗が大であり従ってporosityも小であると考えられるが、 $H_2SO_4$  の漏洩に関しては逆に、Porosityが大であると考えられる C - 1の方が著

しく小さく、A - 1 に比し約1/3程度である。

亦容積変化に就いてはC - 1の方が大であって porosity に支配されている事が分る。

さて  $H_2SO_4$  の移動が以上の様にporosityといった物理的なものに支配せられていない様であるが、それでは如何なるものによって支配せられているのであろうか？ この事は以上の様な各一種類の膜だけについての知見のみによっては予測し得ない処であるが、一応既存の報文より得られた知識との対比により概略の考察を行ってみよう。

八幡屋等の研究(前出報文)の dataでは、諸種のイオン交換膜の 0.5N - NaCl液中での比抵抗値と、0.5N 対 3N - NaCl液組合せによる NaCl の $K_s$ 間には略々相対的關係が見られる。

しかも、この場合に、陽イオン交換膜は何れも比抵抗値が小で  $K_s$  が大となっている。

亦 永松、清山、坂井等(電気化学 23 No.5, 241, 1955)によれば、含水量が大きく、交換容量の小さい膜の方が溶質の  $K_s$  が大であって、特に含水量が大きな因子であると言っている。

前者の方から考えれば、A - 1よりもC - 1の方の  $K_s$  が大となり相に考えられるのであるがその逆であるのは NaCl という一価一価の中性塩と  $H_2SO_4$  という強酸分子の相違(膜中での拡散機構及び膜の物理性に及ぼす影響等の相違)によるものであろうかとも考えられる。亦後者に対比する時は、C - 1はA - 1に比し含水量大であるが交換容量は小である(第1表参照)から、含水量が大きな因子とする事も  $H_2SO_4$  の移動に関しては当てはまっていない。

但し、これは CationとAnion 交換膜間では当てはめ得ないのかも知れない。結局陰及び陽イオン交換膜間での  $K_s$  の相違は、以上の如き中性塩に関する説は当てはめ得ないもの様であり、特に陰イオン交換膜における  $H_2SO_4$  移動の機構はこれらのものとは別個のものと考え得る様に感ぜられる。化学的な機構を導入し、その Driving Forceを考えざる限りこの点の解明は出来ない様にも考えられるという事に留めたいと思う。

B - (2) - (b) 液の組合せ方によるKs, Kwの変化について

容積変化を無くし、膜を通して溶質の拡散のみを行わせた場合には、拡散係数は両液の濃度差のみに依存する筈である。然しこの実験の様な場合には、見掛けの測定値を基としたKsは、初めに述べた如く互に逆向きのものの差を表すに過ぎない。従って、KsとKwとは必ずしも一定になるとは限らず、液の組合せ方により変化の生ずる事は予測せられる。しかも上記の様な理由で、KsとKwの変化の様子は一般的に逆関係にある事が考えられる。

C - 1について：稀薄側液の濃度が同一な系列について見る時、Coが或程度以上では上記の一般的考え方が当てはまる様である。Coが小さい処では当てはまらなくなる。この部分では膜の物理的、化学的性質が変化しているのかも知れない。亦Ksの変化はFig.6に見る様に大差がなく略々一定値と見作す場合にはKwによりKsは支配されないとも言え相である。

A - 1について：Ks, kw間の変化は上記の一般的考察がそのまま当てはめ得る様である。即ち稀薄側液濃度の一定な系列についてはCoの増大につれて浸透圧差に基く移行液量が増し、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の拡散移行量をそれだけ減ずる。亦稀薄液H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>濃度がより小なる程同一Coであっても浸透圧差は小となり、従ってKsは大にKwは大になるものと考え得る。

勿論以上の考察は誠に簡略化したもので、液の組合せ方による膜の物理性、化学性の変化等も当然これらの変化に寄与している事が考えられる。

B - (2) - (c) 附 記

この様な液濃度差及び膜の型に基くKsの変化について見当る報文Dataを多少引用する。

永松等の報文(前出)；Cation交換膜のNa - 型について、濃度差の大である程kが小となっている。然しそれと共にKwも小となっている(同発表者：電気化学、24 No.2, 80, Table 1. 1956)。Ca - 型の膜では吾々の得た傾向と同じな事を見出し得る。

八幡屋等の報文(前出)：Nepton CR - 51について、その各種塩類中でのKs測定値間で、2価 - 1価塩, 1価 - 1価塩, 1価 - 2価塩等により変化がみられる。

C Glucoseのみの溶液についての測定結果と考察

測定法及び表示法はH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の場合と同様である。多少の組合せについて得られた結果を第4表に示す。

Table . 4 . Results of the Ks , Kw measured on the glucose

Species of membrane	(Conc. soln. glucose %): (dil. soln. glucose %)	Concentration difference (%)	k	m/ΔCo-ΔCt	v/ΔCo-ΔCt	Ks × 10 <sup>4</sup> glucose gr/ % · cm <sup>2</sup> · hr	Kw × 10 <sup>4</sup> soln. cc/ % · cm <sup>2</sup> · hr
Amberplex C-1	30 : 5	25.145	0.001790	0.070	1.875	0.2295	6.14
	15 : 5	9.704	0.001347	0.205	1.875	0.505	4.62
Amberplex A-1	30 : 5	26.798	0.000444	0.124	1.500	0.101	1.22

% = glucose 9r . /100cc

この結果より、両種の膜間ではH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の時とは逆にporosityの大であると考えられるC - 1

の方がKsが大であり、亦Kwの方より明瞭に大となっている事が分る（約5倍）。

即ちGlucoseの如き非電解質は膜中を拡散移動するのに、専ら膜のporosityに支配せられるものである事が容易に想像せられる。亦Kwの方は、前述の如くやはりporosityに支配せられる事も明瞭に顕れている。

C - 1での data より、KsとKwとの変化は H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の時と異り一義的に逆関係にある事が予想される。

GlucoseのKsがC - 1はA - 1の2乃至5倍程度であって、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の如くA - 1がC - 1の20倍程度といった大きな差が出ない事も膜中を移動する機構に関係する処であろう。

実際的な見地から考えれば、A - 1の方は H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> のみ余分に拡散移動させ、Glucose は余り移動しないが、C - 1では、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の移動は極めて小でその反面 Glucose と水の移動が活発であり回収効率上と糖漏れの点で余り感心出来ない様に考えられる。

#### D . H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とGlucoseの同時漏洩についてその各溶質についてのKsの測定結果と考察

以上のようにして H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と Glucose ではその漏洩機構に大差がある事を知ったが、両者の混合物の場合の如く同時漏洩を行う場合、相反する機構によりどの様な変化を来すかの知見を得る為多少の実験を行った。

Ksは夫々各溶質に対するものを出した。

結果を第5表に示す。

Table .5 . Ks of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and glucose on the simultaneous leakage of both solute in mix solution

Species of membrane	conc. soln. (solute %): (dil. soln. solute %)	k		m/ (ΔCo - ΔCt)		Ks × 10 <sup>4</sup> solute gr / % · cm <sup>2</sup> · hr	
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	gluc-ose	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	gluc-ose	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	gluc-ose
Amber-plex C-1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 30% (gluc-ose 30%): H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5% (gluc-ose 5%)	0.00619	0.00323	0.144	0.035	1.631	0.207
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 30% (gluc-ose 15%): H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5% (gluc-ose 5%)	0.00680	0.00581	1.50	0.0256	1.867	0.272
Amber-plex A-1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 30% (gluc-ose 30%): H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5% (gluc-ose 5%)	0.002485	0.000381	0.338	0.135	1.538	0.094
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20% (gluc-ose 30%): H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5% (gluc-ose 5%)	0.002677	0.000278	0.343	0.155	1.681	0.079
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 30% (gluc-ose 15%): H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5% (gluc-ose 5%)	0.002852	—	0.346	—	1.806	—

% = solute gr/100cc

以上の結果より、両溶質の同時漏洩の場合は、その漏洩機構が極めて複雑化し、各単独のものKsより只機械的に合成出来るものでない事が明瞭である。

各単独の場合の Ksに比し変化した主なる点と各膜間で含量変化による Ksの変化を述べよう。

(イ) C - 1においては、Glucoseの混在により $H_2SO_4$ の漏洩速度が格段に大となり、その混在量が少い方が $K_s$ は大となる様である。Glucoseの $K_s$ は逆に単独の時より低下する。

(ロ) A - 1については、 $H_2SO_4$ の $K_s$ がGlucoseの混在により小となるがその混在量の少いものの方が $K_s$ の低下率は小である。逆に、Glucose含量の同一なもの間の比較では、 $H_2SO_4$ 含量の小なるもの程 $H_2SO_4$ の $K_s$ は大でありしGlucoseの $K_s$ は多少低下する傾向が見られる。

Glucoseの $K_s$ は、単独の時に比し何れも低下している。

以上の傾向は、各溶質の漏洩機構の錯綜した組合せより顕れるものであろう。従って各溶質の漏洩機構の詳でない現在、数式化等は出来難い。

陽イオン交換膜について、純然たる拡散法により、電解質と非電解質の同時拡散を

G . Manecke and H.Heller(Discussions of the Faraday Society No.21,1956 "Membrane Phenomena " p.101 ) が調べているが、 $H_2SO_4$  と Glucose については取扱っていない。その中ででの考え方は本報告の結果の考察には参考となるが、本報の様な容積変化の自由である場合にはそれとは相当変化があり、その考え方がそのまま当てはめ得ない様である。

### § 3 . 結 言

膜を挟んで濃度の相異なる同種の液を相接する場合に起る溶質漏洩と容積変化を、 $H_2SO_4$  及びGlucoseの各単独の場合と混合液の場合について漏洩係数という特性数値を以て調べた。

その結果陰、陽イオン交換樹脂膜により各溶質の漏洩機構に格段の差異のある事、及び混合の場合は各単独の時のものよりは簡単に導き得ず相当な変化を見せる事を知った。亦液の組合せ方によっても変化があり、単に濃度差のみに依存しない事を知った。

最後に、 $H_2SO_4$  の移動に関しては陰イオン交換膜の方が有効に働く事が推定されるという事を特に附言したい。

実際に使用する膜についてこれらの変化を詳細に調べる事は、実際的に非常に大切であり今後に残された問題である。

## Summary

The writers studied the diffusion-leakage of solute and solution across Amberplex C-1 and A - 1 using  $H_2SO_4$  Solution or glucose solution and both mixed solution under the condition that the solution volume is easily variable(open chamber) .And in order to indicate this quantity of leakage we used the leakage coefficients  $K_s$  and  $K_w$  introduced by Mr .Yawataya and others .

By these studies it was ascertained that the leakage velocity of  $H_2SO_4$  and glucose across C - 1 or A - 1 differs greatly , namely  $H_2SO_4$  leaks out faster across A - 1 than C - 1 and contrariwise glucose faster across C - 1 than A - 1 .On the other hand , the variation of solution volume is larger across as C - 1 than A - 1 for each solute .And also,

### 第3部 浴電圧解析に属する研究

Part . Some Studies of the End-electrode Potential in Electrophoretic  
Deacidification on Sulfuric acid utilizing Amberplex C - 1 , A - 1

#### § 1 . 緒 言

従来の研究において、浴電圧のみを特に問題としたものはないが、従属的な値から、本法による浴電圧が理論計算値より多少高い様な懸念を持たれた。若しこの懸念が真であり、その存在個処が膜附近にあるとすると、本法の実施上由由しき問題となる。この点を解明せんとして研究を行った。

浴電圧の構成因子と考えられるものは、(1)電極に附属する電圧 $E_{el}$  (分解電圧, 過電圧, 実験上入った電極附属の抵抗に基く電圧等)、(2)膜に関する電圧 (膜抵抗に基く電圧 $iR_m$ 、膜の両側の液に濃度差がある時の膜電圧 $E_m$ ) 及び、(3)溶液抵抗に起因する電圧 $iR_{soln}$  の三者であり、略記すれば次の如くである。

$$E = E_{el} + iR_{soln} + (E_m + iR_m)$$

here E : End-electrode potential

$E_{el}$  : Electrode potential

$iR_{soln}$  : Potential caused from electric resistance of electrolyte solution

$E_m$  : Membrane potential

$iR_m$  : Potential caused from electric resistance of ion-exchange resin membrane

この中で、 $E_{el}$  は電解条件や電極の状態によって変化するもの、及び実験操作上入るものを含んでいるので内容が複雑であるが、他のものは理論数値の出し易いものである。従って $E_{el}$ については、一応後で検討し直す事とし、膜を挿入せずに電解した時の浴電圧  $E_{obs}$  と溶液抵抗に基く電圧の理論計算値  $iR_{soln}^{calc}$  の差を  $E_{el}^{calc}$  として置く、この値を用いて実験を進め、理論計算値と実測値を比較検討するという間接法を採用した。亦、この  $E_{el}^{calc}$  の妥当性は、最後に実測によって確めた。

実験の全体を通じ、測定は $25 \pm 0.3$  恒温水槽中で行った。各個の実験法は後述する。

$H_2SO_4$  液の比抵抗値は計算により求めた。即ち化学恒数表 (化学便覧) より  $H_2SO_4$  液の規定度、比電導度、その温度傾斜等を用い、吾々の使用している分析% (gr/100cc) に合致する様な25 の値を求め出して用いた。

亦電極は鉛極である。

#### § 2 . 膜に関する電圧 $E_m$ 及び $iR_m$ についての検討

膜の比抵抗値は、交流法によって求められる。従って、直流電解の下で、その比抵抗値が

そのまま当てはめ得ぬ事も一応懸念される。特に本法の如く高濃度硫酸の電解では、異常現象の発生も考えられた。これらの点を先ず最初に明かとする為、C-1, A-1 を夫々別個に用い、膜の両側の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 液に濃度差の有る時と無い時につき、電流密度を変える等電解条件に変化を与えて浴電圧を測った、この実測値より、上記  $E_{el}^{calc}$  を用いて  $E_m^{obs}$  乃至は  $(E_m + iR_m)^{obs}$  を出し、交流法により求めた膜比抵抗実測と膜の厚み実測値を基とした計算数値と対比検討した。

実験装置と結線の略図を第8図に示す。aとbの部分は100V電灯差込みソケットとテーブルタップで、余分な抵抗の入る事を防ぎ、且つ同一状態で実験を行える様にしたものである。

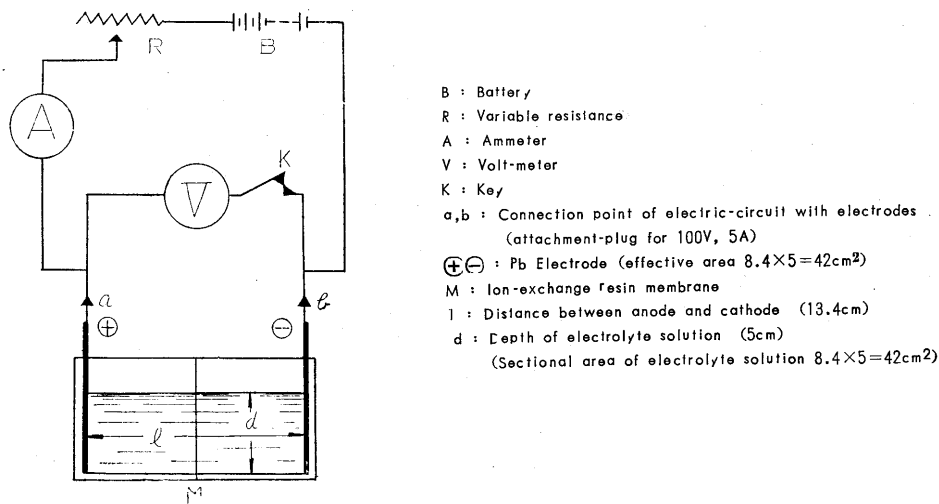


Fig 8 Scheme illustrating the apparatus on the study of the end-electrode potential reference to the electrophoretic deacidification on sulfuric acid solution utilizing ion-exchange resin membrane.

予備実験によって、電圧の略々平衡に達する時間及び電極表面状態の安定になる様子等を知りそれらによってなるべく同一条件で浴電圧を測定出来る様にした(同一条件による偏差0.02volt程度)。

膜両側の液に濃度差のある時は、濃厚液を常に陽極室に入れる様にした。亦  $E_m^{calc}$  の計算で

$$E_{cation-m}^{calc} = (2n_+ - 1) \frac{0.0002T}{2F} \log \frac{a_1}{a_2}$$

$$E_{anion-m}^{calc} = (1 - 2n_+) \frac{0.0002T}{2F} \log \frac{a_1}{a_2}$$

但し  $n_+$  : 膜の陽イオン輸率

$a_1$  と  $a_2$  : 膜の両側の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 液の平均活量 ( $a_1 > a_2$ )

T : 絶対温度

F : Faraday Constant . H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>ではnF = 2

中、n<sub>r</sub>の実測値がないのでKCl乃至NaCl中での値（高分子：1953年3月号）を代用し、aについては電気化学便覧 p.126 の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>液の平均活量係数と濃度とより計算した。E<sub>m</sub><sup>calc</sup>の値はこの様に多少の仮定値を用いても0.005 ~ 0.007 voltで大勢に影響はない。

亦この濃度差のある時のiR<sub>m</sub><sup>calc</sup>は、近似的に膜内の濃度傾斜を直線的と見作り、両液濃度の平均値に対応する比抵抗値を基とした。得られた結果を第6, 7表に示した。

Table 5. iR<sub>m</sub><sup>obs</sup> and iR<sub>m</sub><sup>calc</sup> when both solutions across membrane are equal concentration .

Current density		3.57 A/dm <sup>2</sup>			4.76 A/dm <sup>2</sup>		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentration		5 %	10%	20%	5 %	10%	20%
Measured value of end-electrode potential	when insert membrane						
	} cation-m(volt)	5.82(5.87)	4.75	4.22	6.72(6.75)	5.28	4.55
	} anion-m(volt)	6.37(6.25)	4.97	4.43	7.43(7.32)	5.60	4.83
without-membrane H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> soln. (volt)		5.58	4.64	4.19	6.40	5.13	4.52
	difference voltage						
iR <sub>m</sub> <sup>obs.</sup>	} cation-m(volt)	0.24(0.29)	0.11	0.03	0.32(0.35)	0.15	0.03
	} anion-m(volt)	0.79(0.67)	0.33	0.24	1.03(0.92)	0.47	0.31
iR <sub>m</sub> <sup>calc.</sup> (=iω <sup>1</sup> /S)	} cation-m(volt)	0.311	0.126	0.024	0.414	0.168	0.032
	} anion-m(volt)	0.623	0.324	0.228	0.831	0.432	0.304

% = H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gr/100cc

Table 7. E<sub>obs</sub> and E<sub>calc</sub> When both solutions across membrane are different concentration

Current density		3.57 A/dm <sup>2</sup>		4.76 A/dm <sup>2</sup>	
Conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> % : dil. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %		10% : 5%	20% : 5%	10% : 5%	20% : 5%
Amberplex	E <sub>obs.</sub> (volt)	5.32	5.08	6.03	5.68
C-1	E <sub>calc.</sub> (volt)	5.3343 ÷ 5.33	5.0606 ÷ 5.06	6.0623 ÷ 6.06	5.6916 ÷ 5.69
Amberplex	E <sub>obs.</sub> (volt)	5.63	5.37	6.43	6.07
A-1	E <sub>calc.</sub> (volt)	5.5891 ÷ 5.59	5.3165 ÷ 5.32	6.4031 ÷ 6.4	6.0345 ÷ 6.03

% = H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gr/100cc

上表の測定結果は通電5分後の値3回の平均値であるが、第6表で5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の時以外はiR<sub>m</sub><sup>obs</sup>とiR<sub>m</sub><sup>calc</sup>の差は最大0.02 volt程度、第7表でE<sub>calc.</sub>とE<sub>obs.</sub>の差はC-1で最大0.03volt A-1で最大0.05volt程度である。5%の時C-1で通電1分後、A-1で10分後の値を基とすると第6表( )内の数値となりその差は極めて小となる。同様にして第7表の場合にも測定値の採り方により差は極めて小となる。これは膜の厚みの影響や、膜内液の移動の難易等に原因があるのであろう。

何れにしてもこの程度の差は、実験値のとり方にもよる事であり、実験誤差範囲内と考え



得る。従って何ら有意的な差と認め得ない。この様にして、膜の両側の液に濃度差があるうと無かろうと、又電流密度が変わっても、実測値よりのものと理論値は有意差がなく、直流電解下においてこの部位に特異現象が発生するとは認め難い。よって比抵抗値も理論計算にそのまま使用して差しつかえないものと推定した。

### § 3 . 溶液の電気抵抗による $iR_{\text{soln}}$ について

この部分には別に異常現象の因となるものは考えられない。一応念の為電極有効面積と液層長さの異なる電解槽を用い測定した。両者から得られる  $E_{\text{el}}^{\text{calc}}$  に大差なければ、計算基準の溶液比抵抗値に誤りが無いものと判じ得る。

第8表の如く両者に有意差がない。

Table . 8 . Certification results of  $iR_{\text{soln}}$  by changing the distance between both electrodes

Effective area of electrode (= Sectional area of electrolyte soln.)	42cm <sup>2</sup> (using 5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )				81cm <sup>2</sup> (using 5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )			
	3.57A/dm <sup>2</sup>		4.76A/dm <sup>2</sup>		1.85A/dm <sup>2</sup>		3.57A/dm <sup>2</sup>	
Distance between both electrodes	13.4cm	17.7cm	13.4cm	17.7cm	8.4cm	11.2cm	8.4cm	11.2cm
Measured value of end-electrode potential $E_{\text{obs.}}$ (volt)	5.63	6.36	6.46	7.42	3.86	3.96	4.46	4.76
$iR_{\text{soln}}^{\text{calc}}$ (volt)	2.21	2.91	2.95	3.89	0.39	0.51	0.74	0.99
$E_{\text{el}}^{\text{calc}} = E_{\text{obs.}} - iR_{\text{soln}}^{\text{calc}}$ (volt)	3.42	3.45	3.51	3.53	3.47	3.45	3.72	3.77
Difference (volt)	0.03		0.02		0.02		0.05	

% = H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gr/100cc

### § 4 . 電極に附属する電圧について

電極電位は、理論的には分解電圧と過電圧のみである。然し実測上では、電極に附属する電圧を含んで来る。即ち前記の  $E_{\text{el}}^{\text{calc}}$  には理論電圧以外に、接触抵抗に基くもの等の実験上入った電圧を包含していると見作し得る。この実験上入るものは理論計算上は通常除外せられると考えられる。従って、このものが相当大であれば異常現象と見誤まれる事もあり得る。

この実験上入る抵抗は、そのみを特に抽出して測定する事が出来ない所が案外盲点となっている様にも考えられたので、ともかく  $E_{\text{el}}^{\text{calc}}$  の内容、特に実験上入るものの量の判定を行う事とした。

以上の様な考え方で、電極と導線との接続方法を変えて同一条件で電解し浴電圧の比較を行った。結果を第9表に示す。

Table . 9 . Variations of measured value of end-electrode potential by changing the connection-methode of electlic curcuit and electrode

Connection-methode	Current density		4.76A/dm <sup>2</sup>	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> soln. concentration		10%	20%
	3.57A/dm <sup>2</sup>	20%	10%	20%
(a) 電極導出部を回路線に附した罫口クリップで挟む方法	(volt) 4.58 a)	(volt) —	(volt) 5.10 b)	(volt) —
(b) 電極導出部に銅板を固く捲き付け、端をハンダ付けし、回路線をそれにハンダ付けした方法	4.64	4.19	5.13	4.52
(c) 電極導出部に銅板を捲きつけ、スクリューコックで固く締めコックに回路線をハンダ付けした方法	4.62	4.18	5.12	4.49
(d) 電極導出部に孔を明け、回路線の端をそれに通し、ハンダで熔封した方法	4.58	4.20	5.09	4.52
(e) 電極導出部に銅板を固く捲き、孔を明けて、ターミナルの脚を通してナットで更に締め、回路線をターミナルで接続	4.57	4.12	5.07	4.42

(註) a) 測定値の最大、最小値の差 0.11 volt  
 b) 同 上 0.13 volt  
 (b)~(e)の方法 同 上 0.01~0.03 volt

この様に、接続法により0.07~0.1 voltの低下が見られ、この部位に存する異種金属間の接触抵抗が割に大きい事が予想される。

従って、最良の方法である(e)により接続を行い、この接触抵抗の量を推定する実験を行った。

### A E<sup>calc</sup>の内容とその変化について

#### A - (1) 電極有効面積と液断面積を相等しくして行った実験

電極は同じく鉛板であるが、有効面積を種々変える為前実験迄のものは使用出来ず、別個のものである。

液層深さはなるべく正確を期したがそれ程厳密ではない。極板面積を変えるには、非有効部分にビニール接着剤を塗布しシールした。

実験結果を第10表に示し、図示して第9図とした。

この様に、E<sup>calc</sup>と電流密度の対数とが直線関係を示し、かつ、電極有効面積の変化と共に平行的にずれる。E<sup>calc</sup>とlog Dとの直線関係は、その主因が過電圧(酸素及び水素過電圧の合計)にある事を示している。

Sの変化につれ平行的にずれる部分は前記の接触抵抗によるものと考えられるので、第10図の如くに表示し直して見る。

この様に E<sup>calc</sup>と電流の強さiとは直線関係にあり、iにより支配せられるもの、即ち接触抵抗に基く電圧の同等である事を示している。第9図の直線傾斜より、この接触抵抗の量を算出すれば0.097 8.1 となる。

この抵抗に基く電圧と、使用硫酸濃度に対する理論分解電圧の計算値を差引き、過電圧に相当するものを算出して見ると、第9図の直線部分即ち4乃至12A/dm<sup>2</sup>附近では

Table . 10 . Variations of Eel by changing the S and current density when effective area of electrode is equal to sectional area of electrolyte solution (on 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> soln . )

Current density A/dm <sup>2</sup>	d (Depth of soln. and electrode dipped in)		1 cm	2 cm	3 cm	4 cm	5 cm	6 cm
	S (Effective area = Sectional area of electrolyte soln.)		8.4 cm <sup>2</sup>	16.8 cm <sup>2</sup>	25.2 cm <sup>2</sup>	33.6 cm <sup>2</sup>	42.0 cm <sup>2</sup>	50.4 cm <sup>2</sup>
1.785 A/dm <sup>2</sup>	i	(Amp)		0.3		0.6	0.75	0.9
	E <sub>obs</sub>	(volt)		3.85		3.88	3.91	3.93
	i <sub>Rsoln</sub> <sup>calc</sup>	(volt)		0.593		0.593	0.593	0.593
	E <sub>el</sub> <sup>calc</sup> = E <sub>obs</sub> - i <sub>Rsoln</sub> <sup>calc</sup>	(volt)		3.257		3.287	3.317	3.337
3.57 A/dm <sup>2</sup>	i	(Amp)	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5	1.8
	E <sub>obs</sub>	(volt)	4.53	4.58	4.62	4.65	4.68	4.71
	i <sub>Rsoln</sub> <sup>calc</sup>	(volt)	1.186	1.186	1.186	1.186	1.186	1.186
	E <sub>el</sub> <sup>calc</sup>	(volt)	3.344	3.394	3.434	3.464	3.494	3.524
4.76 A/dm <sup>2</sup>	i	(Amp)	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0	2.4
	E <sub>obs</sub>	(volt)	5.04	5.10	5.12	5.17	5.22	5.26
	i <sub>Rsoln</sub> <sup>calc</sup>	(volt)	1.582	1.582	1.582	1.582	1.582	1.582
	E <sub>el</sub> <sup>calc</sup>	(volt)	3.458	3.518	3.538	3.588	3.638	3.678
7.14 A/dm <sup>2</sup>	i	(Amp)		1.2		2.4	3.0	3.6
	E <sub>obs</sub>	(volt)		6.04		6.17	6.20	6.23
	i <sub>Rsoln</sub> <sup>calc</sup>	(volt)		2.372		2.372	2.372	2.372
	E <sub>el</sub> <sup>calc</sup>	(volt)		3.668		3.798	3.828	3.858
9.52 A/dm <sup>2</sup>	i	(Amp)					4.0	
	E <sub>obs</sub>	(volt)					7.10	
	i <sub>Rsoln</sub> <sup>calc</sup>	(volt)					4.164	
	E <sub>el</sub> <sup>calc</sup>	(volt)					3.936	
10.71 A/dm <sup>2</sup>	i	(Amp)		1.8		3.6		
	E <sub>obs</sub>	(volt)		7.40		7.55		
	i <sub>Rsoln</sub> <sup>calc</sup>	(volt)		3.559		3.559		
	E <sub>el</sub> <sup>calc</sup>	(volt)		3.841		3.991		

% = H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gr/100cc

E<sub>irev</sub> . = 1.78 + 0.621 log D volt (based on the value observed)

here D = Current density (A/dm<sup>2</sup>)

となった。酸素及び水素過電圧に対する文献記載の数値の合算とこの値を比較してみると、何れに対しても上式の係数が多少大である。勿論、過電圧のみを目的とした学術的に厳密な方法によるものではなく、過電圧の安定部分を探し出し、それを基とした文献記載の数値とは相異なるのもやむを得ないのかも知れない。然し過電圧というものは電極状態等により大いに左右せられるものであり、文献よりの引用値が常に正しいとは言えない。ちなみに、文献値も、測定者によりこの係数には大巾な差が見られる。これは、電極の表面状態の差以外に、測定法の差異によるものと判断される。

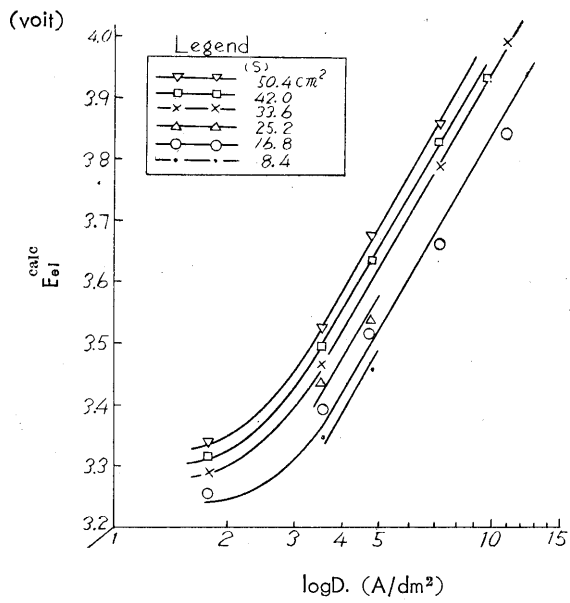


Fig. 9 .Relation between the logarism value of current density and  $E_{ei}^{calc}$

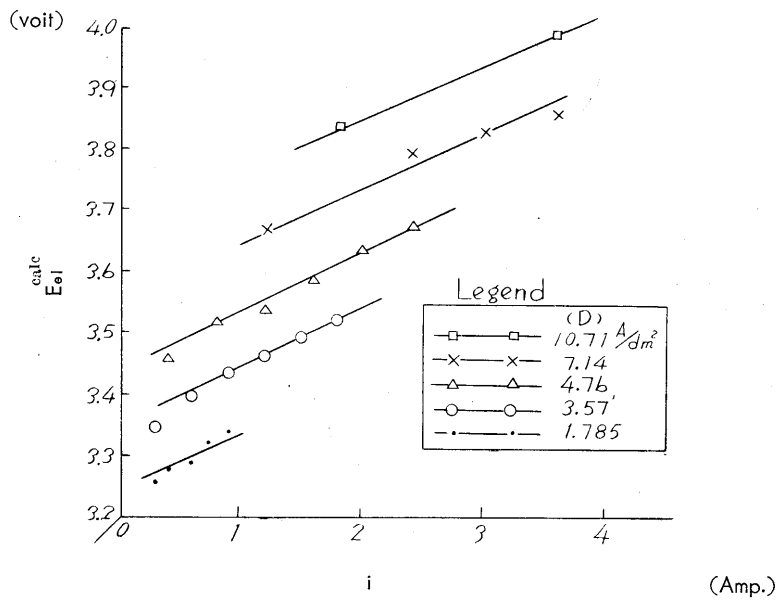


Fig. 10 .Relition between amper and  $E_{ei}^{calc}$

何れにしても上記の如くにして、理論計算値と実測値が合わないというのは  $E_{el}^{calc}$  の内容の検討をやっていなかった事に因がある事が略々明かとなって来た。

A - (2) 電極有効面積と液断面積が一致せぬ場合について、

電極有効面積と液断面積とを常に相等しくする事は実際操作上では少い事と思われる。通常は極板の方が多少共小さくなると考えられる。この場合の電流密度を実効の極板面積に対するものとするか、液断面積に対するものとするかによっても相異が生ずる。亦極板を液中に懸垂し、裏面をシールしない場合の事も考えられる。これらの点を明かとする為多少実験した。

液深さを 5cm<sup>2</sup> (液断面積 42cm<sup>2</sup>) に固定し、陰及び陽極を同時に液より引き上げて行き、浸漬部分の面積 (極有効面積) に変化を与えて電解した。結果を11表に、図示して第11図とした。

Table 11 Variations of the end-electrode potential when the effective area of electrode is not equal to the sectional area of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Soln. layer

Ampere	Depth of electrode immersed in soln.	5cm ※	4 cm	3 cm	2 cm
	Effective area of electrode	42.0 cm <sup>2</sup>	33.6 cm <sup>2</sup>	25.2 cm <sup>2</sup>	16.8 cm <sup>2</sup>
0.7.amp.	D (Current density) (A/dm <sup>2</sup> )	1.785	2.23	2.975	4.463
	E <sub>obs.</sub> (Voltage observed) (volt)	3.91	3.95	3.97	4.10
1.5amp.	D (A/dm <sup>2</sup> )	2.57	4.463	5.95	8.93
	E <sub>obs.</sub> (volt)	4.67	4.73	4.78	5.01
3.0amp.	D (A/dm <sup>2</sup> )	7.14	8.925	11.9	17.85
	E <sub>obs.</sub> (volt)	6.202	6.37	6.42	6.77
4.0amp.	D (A/dm <sup>2</sup> )	9.52	11.9	15.87	23.8
	E <sub>obs.</sub> (volt)	7.103	7.18	7.47	7.88

Effective area of electrode = Sectional area of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> soln.

これより、電極有効面積が液断面積と余り喰違いない限り、浴電圧測定値にはそう大差がない事が分る。電流の強さの相等しい時、E<sub>ots</sub> が電極有効面積の減少につれ多少上昇するのは、勿論電流密度の増大による過電圧上昇に原因があるものと考えられるが、その際の電流密度の増大率に比し余りにも小さい。反って電流の強さそのものにより浴電圧に大巾な差違が見られる事より、この様な際の電流密度は、実効電極面積に対するよりも液断面積に対するものとする方が実際的には良い様である。

従って、電極有効面積と液断面積とが多少喰違っていたとしてもその際の電流密度は液断面積に対するものとして差支えないであろう。故に前論中の事項には何ら影響がない。

斯くして、実測浴電圧と理論値が合致しなかったのは、実験上入る接触抵抗に基く電圧を考慮しなかった事と、過電圧の計算基礎とした文献引用数値が実情に合わなかったものと推

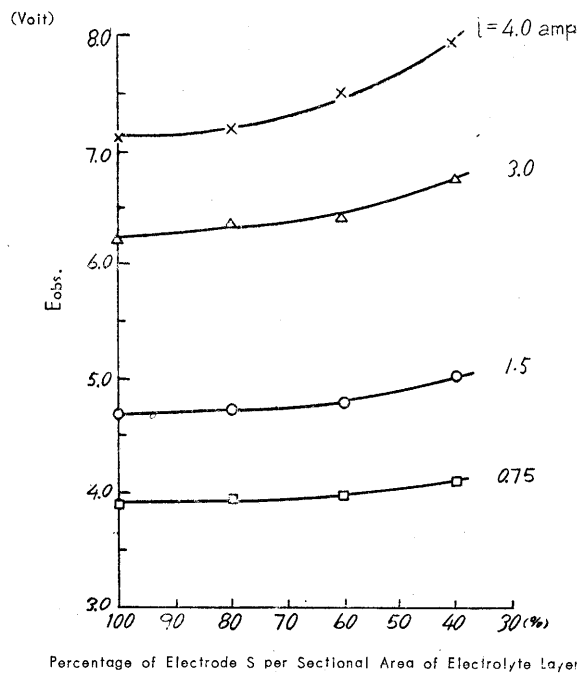


Fig. 11 .

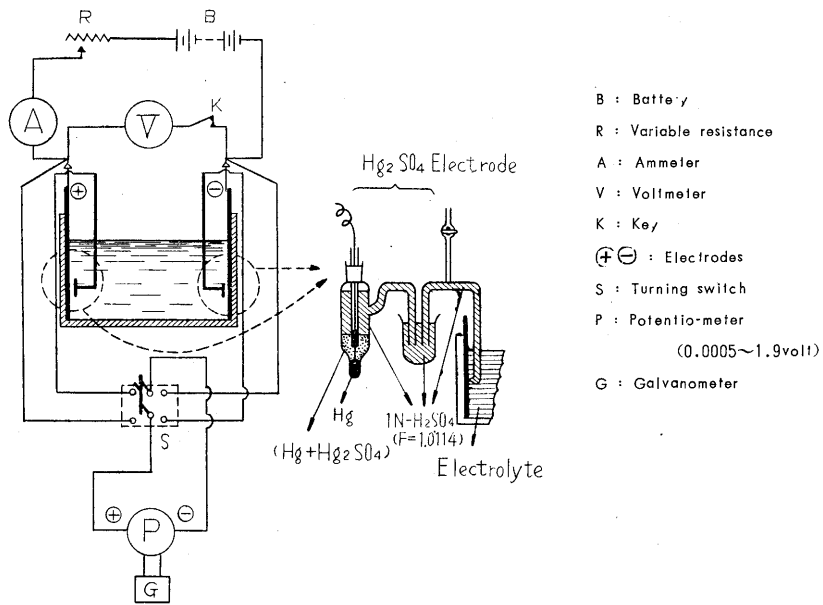


Fig. 12 . Scheme illustrating the apparatus on measurement of electrode potential

諭せられる。

### B $E_{el}^{calc}$ の妥当性の実測による検討

上述迄の推論に用いた  $E_{el}^{calc}$  の妥当性を確かめる為に、硫酸第一水銀電極を補助電極として電極に附属する電圧の実測を行った。

$Hg_2SO_4$  電極は、電解法による  $Hg_2SO_4$  を用いて作製した。実験装置と結線の略図を第11図に示す。

Table . 12 Comparison on of the electrode potential measured and  $E_{el}^{calc}$  calculated from the end-electrode potential

$H_2SO_4$ soln. Concentration	Effective area of electrode	Current-density	Remarks	Time from the moment circuit closed				
				2 min.	5 min.	10min.	20min.	30min.
20.7%	42.0 cm <sup>2</sup>	1.785 A/dm <sup>2</sup>	$E_{obs}$ (volt)	3.62	3.63	3.635	3.64	3.65
			$E_{el}^{calc} = E_{obs} - iR_{soln}^{calc}$ (volt)	3.268	3.278	3.283	3.288	3.298
			$\left\{ \begin{array}{l} \oplus \text{極 } E_{el}^{obs} \\ \ominus \text{極 } E_{el}^{obs} \end{array} \right.$ (volt)	+21.408	+2.1406	+2.1391	+2.1363	+2.1367
			$\left\{ \begin{array}{l} \oplus \text{極 } E_{el}^{obs} \\ \ominus \text{極 } E_{el}^{obs} \end{array} \right.$ (volt)	-1.0999	-1.1049	-1.1128	-1.1228	-1.1293
			$E_{el}^{obs} (\oplus - \ominus)$ (volt)	3.2407	3.2455	3.2519	3.2591	3.2650
		$E_{el}^{calc} - E_{el}^{obs}$ (volt)	0.0273	0.0325	0.0311	0.0289	0.033	
		3.57 A/dm <sup>2</sup>	$E_{obs}$ (〃)	4.105	4.09	4.088	4.088	4.088
			$E_{el}^{calc} = E_{obs} - iR_{soln}^{calc}$ (〃)	3.402	3.387	3.385	3.385	3.385
			$\left\{ \begin{array}{l} \oplus \text{極 } E_{el}^{obs} \\ \ominus \text{極 } E_{el}^{obs} \end{array} \right.$ (〃)	+2.1927	+2.1779	+2.1770	+2.1823	+2.1851
			$\left\{ \begin{array}{l} \oplus \text{極 } E_{el}^{obs} \\ \ominus \text{極 } E_{el}^{obs} \end{array} \right.$ (〃)	-1.1728	-1.1652	-1.1695	-1.1116	-1.1746
$E_{el}^{obs} (\oplus - \ominus)$ (〃)	3.3655		3.3431	3.3465	3.3538	3.3597		
$E_{el}^{calc} - E_{el}^{obs}$ (〃)	0.0365	0.0439	0.0385	0.0312	0.0253			
10.4%	16.8 cm <sup>2</sup>	3.57 A/dm <sup>2</sup>	$E_{obs}$ (〃)	4.48	4.483	4.483	4.475	—
			$E_{el}^{calc} = E_{obs} - iR_{soln}^{calc}$ (〃)	3.302	3.305	3.305	3.297	—
			$\left\{ \begin{array}{l} \oplus \text{極 } E_{el}^{obs} \\ \ominus \text{極 } E_{el}^{obs} \end{array} \right.$ (〃)	+2.1502	+2.1491	+2.1472	+2.1434	—
			$\left\{ \begin{array}{l} \oplus \text{極 } E_{el}^{obs} \\ \ominus \text{極 } E_{el}^{obs} \end{array} \right.$ (〃)	-1.1798	-1.1820	-1.1726	-1.1782	—
			$E_{el}^{calc} (\oplus - \ominus)$ (〃)	3.3300	3.3311	3.3298	3.3216	—
	$E_{el}^{calc} - E_{el}^{obs}$ (〃)	-0.028	-0.0251	-0.0248	-0.0246	—		
	42.0 cm <sup>2</sup>	3.57 A/dm <sup>2</sup>	$E_{obs}$ (〃)	4.553	4.567	4.563	4.557	4.553
			$E_{el}^{calc} = E_{obs} - iR_{soln}^{calc}$ (〃)	3.375	3.389	3.385	3.379	3.375
			$\left\{ \begin{array}{l} \oplus \text{極 } E_{el}^{obs} \\ \ominus \text{極 } E_{el}^{obs} \end{array} \right.$ (〃)	+2.1717	+2.1777	+2.1755	+2.1696	+2.1681
			$\left\{ \begin{array}{l} \oplus \text{極 } E_{el}^{obs} \\ \ominus \text{極 } E_{el}^{obs} \end{array} \right.$ (〃)	-1.1793	-1.1983	-1.2007	-1.1961	-1.1989
$E_{el}^{obs} (\oplus - \ominus)$ (〃)			3.3510	3.3760	3.3762	3.3657	3.3670	
$E_{el}^{calc} - E_{el}^{obs}$ (〃)	0.024	0.0130	0.0088	0.0133	0.0080			

Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 電極と電解極との間の電位差を交互に測ると同時に浴電圧をも測定した。前者には当然接触抵抗に基く電圧も含まれて来る。後者の値よりは上述と同様にして  $E_{el}^{calc}$  を算出する。各極に対する前者の値の差が実測値  $E_{el}^{obs}$  である。

現在迄に行った実験の各条件を含む様種々条件を変えて測定した結果を第12表に示す。

結果より分る如く  $E_{el}^{calc}$  と  $E_{el}^{obs}$  間の差は最大0.04 volt程度であつて、実験誤差許容範囲内に入り有意差とは認められない。かくして  $E_{el}^{calc}$  に妥当性のある事が立証せられた。

ついでに、上表の実測値を基とし、接触抵抗による電圧を差引いた純然たる電極電位を算出した。この際、接触抵抗は両極に均等に分布しているものと仮定した。計算結果を第13表に示す。

Table . 13 . Eanode and Ecathode Calculated from the electrode potential measured

Condition of electrolysis Time passed after circuit closed	concentration of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> soln. Effective area of electrode Current density	20.7 gr/100cc		10.4 gr/100cc	
		42 cm <sup>2</sup>		16.8cm <sup>2</sup>	42.0cm <sup>2</sup>
		1.785A/dm <sup>2</sup>	3.57A/dm <sup>2</sup>	3.57A/dm <sup>2</sup>	3.57A/dm <sup>2</sup>
5 min.	E <sub>anode</sub> (volt)	+2.1031	+2.1029	+2.1191	+2.1027
	E <sub>cathode</sub> (V)	-1.0674	-1.0902	-1.1520	-1.1233
	E <sub>anode</sub> - E <sub>cathode</sub> (V)	3.1705	3.1931	3.2711	3.2260
30 min.	E <sub>anode</sub> (volt)	+2.0992	+2.1101	—	+2.0931
	E <sub>cathode</sub> (V)	-1.0918	-1.0996	—	-1.1239
	E <sub>anode</sub> - E <sub>cathode</sub> (V)	3.1910	3.2097	—	3.2170

即ち、陽極に約2.1 volt、陰極に1.1 volt程度分布している事が分る。

## § 5 . 総 括 及 び 結 論

浴電圧の構成因子中、実験上誤差として入り易い電極附属の電圧を一応  $E_{el}^{calc}$  として置き、膜附近に存する電圧に異常性があるかどうかを検討した。その結果、何ら異常現象は認められなかった。次いで、 $E_{el}^{calc}$  の内容を調べ電極と導線の接続部位に存する異種金属間の接触抵抗が、実験範囲内での最良の接続法を以てしても 0.1 程度である事を知った。更に過電圧に対しては文献記載数値よりかなり高めなものを得、理論値と実測値に差異があるとの懸念はこの二者に原因があり、特に後者が大きく響いている事を知った。 $E_{el}^{calc}$  の妥当性は実測により確めた。



#### 第4部 木材糖化液中に存在する、糖以外の有機物が電解脱酸に及ぼす影響について

Part . Some Experiments in regard to the Affection of Organic Substance other than Sugar exist in Wood saccharified Solution on the Electrophoretic Deacidification of Sulfuric Acid

### § 1 . 緒 言

濃硫酸法による木糖液中に存在する糖以外の有機物の影響を調べる目的で多少の実験を行った。その内特に問題となるのは濃厚硫酸液中に分散している無定形硫酸リグニンでありこのものが、電解脱酸の進行に伴い、膜面、膜中で凝析し、膜細孔をふさぎ電解効率に低下を来すかどうかである。

木糖原液（後加水分解終了液、構造ニグニンは既に濾過により除去されている）と $H_2SO_4$ 、Glucose含量を等しくした人工液とを、2個の電解槽にて直列配線し、同時電解を行って両者の脱酸状態を検討した。

電解条件を変化させた時と、同一膜を繰返し使用し同一条件で電解を行った時との両者を検討した。

### § 2 . 電解条件を変化させて行った比較試験

装置の略図を第 13 図に示す。各電槽  $C_1 \sim C_2$  の中間室に原液を入れ、極液は稀薄  $H_2SO_4$  液である。各電槽の浴電圧を経時的に切替スイッチで交互に測る。電解終了液は排出後液量、 $H_2SO_4$  含量、Glucose 含量を測り、成分移動量を算出する。

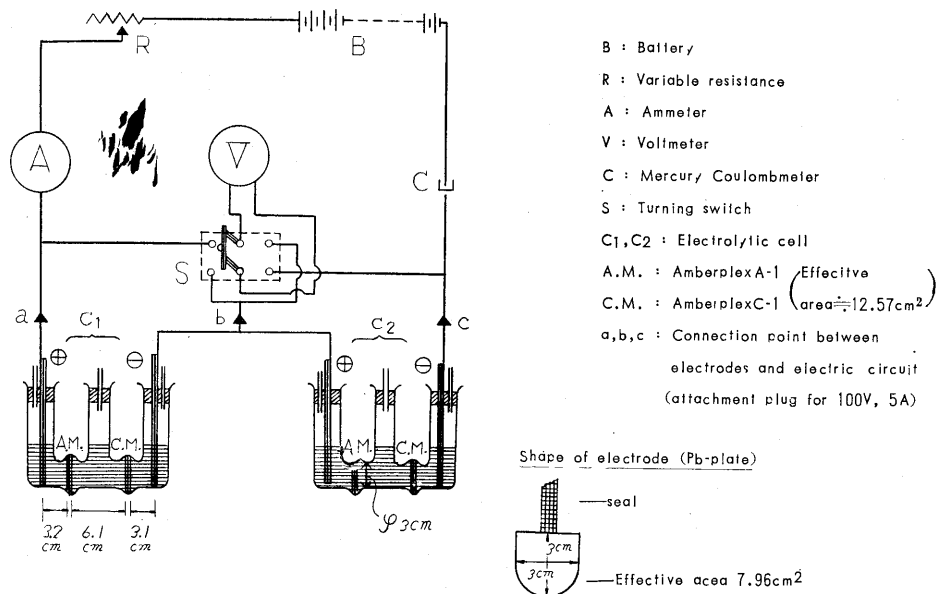


Fig. 13. Scheme illustrating the apparatus using experiment

木糖液は、東京教育大、小林研究室より頂いたもので、その製造条件は次の如くであると言う。

- 原料：シラカバ
- 前加水分解：Pentosanの95%を除き得る条件
- 主加水分解：80%  $H_2SO_4$ 対原料=0.9, 50 で6分
- 後加水分解：40%  $H_2SO_4$ にdil. 後36 で45分

電解は総て  $25 \pm 0.3$  °C恒温水槽中で行った。

電解前の木糖原液は定量用濾紙で濾過するも、残留物はないが、電解後のものは黒褐色微粉を捕集し得た。亦木糖原液を水で稀釈するか、加熱沸騰後一昼夜放置、長期間（2週間以上）、超音波照射後一昼夜放置等によって黒褐色微粉状若しくは凝集状の沈澱物を得た。従ってこれらは総て無定形硫酸リグニンと考えられる。

亦電解終了後の膜面で、木糖液に接する側は黒褐色に着色し、膜下部の木糖液中には特に多量の上記沈澱物がみられた。

実験結果を第14表に示す。

浴電圧の経時的变化状況は何れも同等であるので、一例として実験番号3のものを14図に示す。14表の結果より主要点の比較を行ってみる。

- (イ) 電流効率 ( $H_2SO_4$ の移動量)：両者に大差がみられず、硫酸リグニンと思われる物質の附着が大なる影響を与えない事が分る。電流効率で言えば2%以内の差である。
- (ロ) 糖洩れ：最も著しい影響がみられ、硫酸リグニンと思われる物の附着により約半減する。
- (ハ) 浴電圧：経時的な変化は同様であり、その最高値は木糖液の方が多少高いが、電解進行に伴い差が縮まり問題とならない。初期において高いのは、膜面に硫酸リグニン等が附着する抵抗に基くものかどうか分らぬが、初期のみに顕れるものである事だけは明かである。これ以外の観測事項中、数値的には表し得なかったが2, 3の点を述べよう。
- (イ) 膜面附着の物質は $H_2O$ ,  $H_2SO_4$ ,  $NaOH$ 等により除去し得なかった。

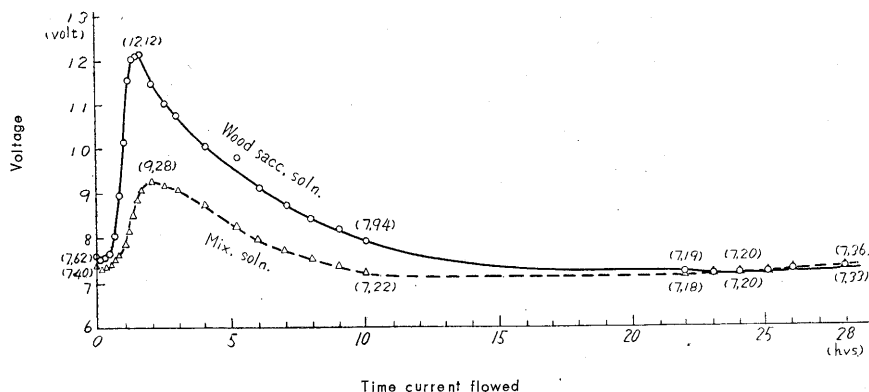


Fig. 14. Variation of the end - electrode potential - typical case (Exp.no. 3 )



- (ロ)上記のものの附着量は、電流密度等の電解条件により定まっている様感ぜられた。又C - 1の方がA - 1より多量に附着する様である（以上膜面沈着物の色の濃さの比較より）。
- (ハ)木糖液に面する膜の前に濾紙を重ねて電解を行った処、浴電圧は初期に異常に高くなり、次いでirregularな変化を示し、突然急激に低下した。その後は同条件の電解と同等となった。この場合は、膜と濾紙間に黒色沈澱物が一杯つまり、しかも重合状態と考えられるものであった。沈澱物が過多となり濾紙を破る時浴電圧がirregular、急激な低下を見せた。濾紙の木糖液に接する面には何らの附着物もない。以上の点より、硫酸リグニンと考えられる物は膜前面において凝析するものとの考えが強くなる。
- (ニ)電流密度を高めるにつれ、膜の上方面に(ハ)における如き重合物が附着し、その量が大となる。この量が多くなると膜面を侵し孔があいて了う。リグニンがphenol基とmethoxyl基を有するaromatic化合物であり、Amberplexがこの様なものに侵される性質を有する事より膜面に附着するもの及び上部で重合状態となったものは硫酸リグニンが主体と考えて差支えない様である。
- (ホ)陰極室液が緑色となる。dimethyl glyoxime、赤血塩、黄血塩の三者で夫々特有な沈澱物を生じ、 $Fe^{++}$ 、 $Fe^{+++}$ を多量に含む事が分った。陰極上に黒色附着物が生じ電析鉄と考えられる。（木糖液の調製中に溶けこんだ鉄イオンが陽イオン交換膜を通して電解透析せられたのである。）

### § 3 . 同一膜を同一電解条件で連続使用した比較試験

同一膜を連続使用した場合、膜面に附着する硫酸リグニンが倍加し、電流効率、浴電圧等に倍加した影響を顕すかどうかを調べた。今回は特に浴電圧の点が問題となるので、前回と異り、陽極上の  $PbO_2$  の量による過電圧の相違等を避ける為、陽極のみ白金極（有効面積約11.15 $cm^2$ ）に変更した。他は前同様である。

木糖液は前回と異なるのでその製造条件を記す。

- { 主加水分解：78% $H_2SO_4$ 対原料=1, 35 1.5hrs .  
 { 後加水分解：50% $H_2SO_4$ にdil. 後100 10min .

電解は24hrs . を1cycleとし、各cycleの電解終了液を分析した。結果を第15表に示す。

Table 15 Results of comparative tests using wood saccharified solution and  $H_2SO_4$ , glucose mix solution when the same membranes have reused over again and have electrolysed by same condition .

Remarks : (1)electrolysis condition Current density ( $D_K$ ) = 6.28A/dm<sup>2</sup>

(2)electrolysis time = 24 hrs. one cycle

(3)electrolyte solution

	composition :	
	$H_2SO_4$ (gr/100cc)	glucose (gr/100cc)
Wood sacc. soln.	53.762	17.446
Mix soln.	53.324	17.418
electrode chamber soln.	10.519g	0.0

volume : } conc. soln. of center chamber 60cc  
 { dil. soln. of electrode chamber 70cc

Number of times	Electricity passed (Fr)	Classification of electrolysis cell	Classification of chamber	After electrolysis			Component transferred		(B) (A) × 100 (%)	Current efficiency (%)	End-electrode potential		
				volume (cc)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (gr/100cc)	Glucose (gr/100cc)	(A) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (gr)	(B) Glucose (gr)			initial (volt)	maximum (volt)	final (volt)
1	0.457	Wood sacc. soln.	⊕	64.5	21.692	0.086	7.111	0.249	3.5	31.8	5.28	5.45	5.00
			⊖	71.5	33.866	14.572							
			⊕	62.6	12.535	0.307							
		Mix soln.	⊕	64.8	22.015	0.094	7.968	0.497	6.23	35.6	5.12	5.27	4.91
			⊖	66.2	35.871	14.972							
			⊕	62.7	12.995	0.437							
2	0.437	Wood sacc. soln.	⊕	65.4	22.208	0.0795	7.641	0.279	3.65	35.57	5.27	5.42	5.02
			⊖	74.1	33.622	14.186							
			⊕	62.4	13.049	0.365							
		Mix soln.	⊕	65.4	22.321	0.134	8.196	0.460	5.62	38.3	5.17	5.25	4.90
			⊖	67.8	35.137	14.6003							
			⊕	62.3	13.411	0.449							
3	0.4175	Wood sacc. soln.	⊕	65.1	21.709	—	7.679	0.316	4.12	37.5	5.30	5.42	4.94
			⊖	73.8	33.196	14.014							
			⊕	61.8	13.259	—							
		Mix soln.	⊕	65.4	21.848	—	8.091	0.576	7.12	39.5	5.22	5.26	4.86
			⊖	67.5	35.250	14.629							
			⊕	62.1	13.528	—							
4	0.467	Wood sacc. soln.	⊕	64.6	22.628	—	7.892	0.208	2.63	34.5	5.28	5.40	4.90
			⊖	73.5	22.294	14.171							
			⊕	63.0	12.868	—							
		Mix soln.	⊕	65.3	22.899	—	8.504	0.467	5.49	37.2	5.19	5.26	4.82
			⊖	67.2	34.964	14.643							
			⊕	63.0	13.151	—							

この程度の連続使用によつては確実な事は言えないかも知れないが、上表結果より一応大略乍ら次の様に言えよう。

- (イ) 電流効率、糖洩れ、浴電圧等はその相違が倍加される傾向は見当らない。従つて連続使用の際、同一電解条件では一定の効果を期待出来そうである。
- (ロ) 上記の様な結果の生ずるのは、膜面に沈着或いは凝析する硫酸リグニンが電解条件により一定し、それ以上は附かない為によるものである様考えられる。
- (ハ) 浴電圧の経時的变化は何れも同じで、最高値差にも差が見られない。従つて木糖液測が高値を出すのは、硫酸リグニンが膜面に附着する際の抵抗とは考え難い。附着した後の抵抗値に差が生ずるならば最初よりの差は説明出来ない。

#### § 4 . 木糖液と合成液の浴電圧の相違に対する一考察試験

前述(八)に対する解釈として、膜よりも液そのものの抵抗値に相違があるのではないかという考えを持つ。

通常  $H_2SO_4$  液中に Glucose の如き非電解質が入っても比抵抗値に差異が出るとは考えられないがこの点を確認した。

Kohlrausch Bridge法により常法の如く電導度を測定した。通電後40, 60, 80分後の値の平均値を採り、液の更新による三回の測定平均値を更に平均する。 $\frac{N}{10}$  標準 KCl 液の時の Cell

Constant 2.6200を用いて比抵抗値を算出する。

同一 $H_2SO_4$ 濃度液に対しGlucose含量を変化させたものの測定結果を第16表, 第15図に示す。

Table . 16

Composition of solution		Specific conductivity $\kappa$ ( $\Omega^{-1}, \text{cm}^{-1}$ )	Specific resistance $\omega$ ( $\Omega, \text{cm}$ )
$H_2SO_4$ (gr/100cc)	glucose (gr/100cc)		
9.95	0.00	0.3859	2.594
9.92	4.53	0.3331	3.002
9.93	9.55	0.3217	3.108
9.93	18.10	0.2675	3.738

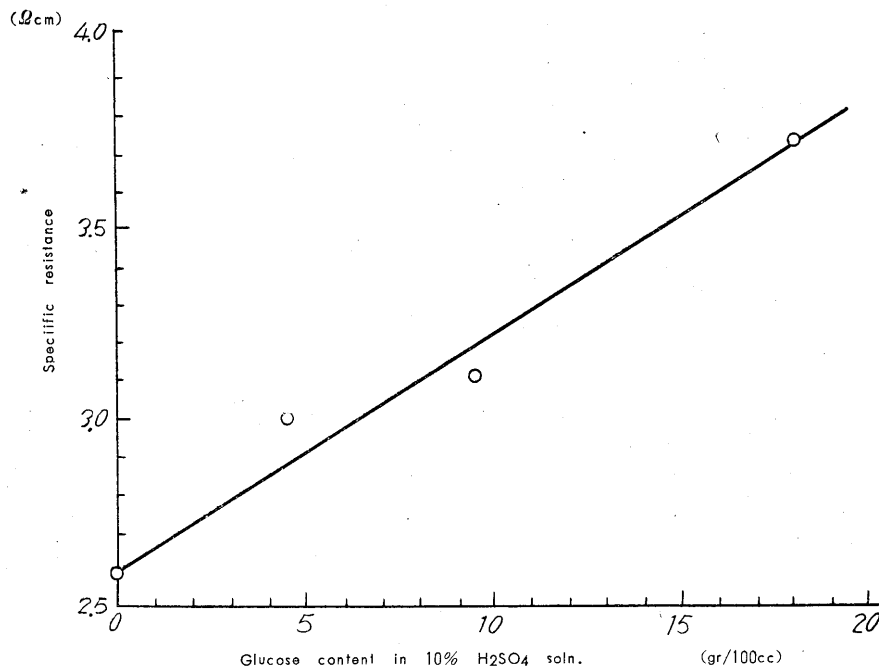


Fig. 15 Relation between specific resistance of  $H_2SO_4$  solution mixed glucose and glucose content

この様にして初めの考え方は当てはまらず、Glucose の混在により液の抵抗が直線的に変化する事が分り、木糖液中の硫酸リグニン等が液抵抗を高めているものとの考えが強くなった。

## § 5 . 総 括

木糖原液（後加水分解後）と $H_2SO_4$ 、Glucose含量を同等とした液とのseries電解により木糖液中のGlucose以外の有機物、特に液中に分散している無定形リグニンの電解効率等に及ぼす影響を調べた。膜をとり換え、電解条件を変えた場合と、同一膜を繰返し使用し、同一電解条件で行う場合の二者で比較検討した。その結果、電流効率で2~3%程度の低下しか見せないで、糖洩れが大略半減するという意外な良い効果が生じ、それは繰返し使用によっても変化が生ぜぬ様である事を知った。

浴電圧は木糖液が多少高いが、電解初期にのみ顕れ、亦繰返しにより変化のない所より連続電解の場合はそう大きな問題とならぬものと推定した。亦、木糖液中の成分含量により、 $H_2SO_4$ 液とは異なる比抵抗値を示す事の一証拠を得た。工業的には、原液の比抵抗値を測れば浴電圧計算が出来、実情に合うものとする事が出来よう。これは今後の問題である。

亦上記の様な小さな膜面では真の影響は判然と掴え得ぬ事が考えられ、中間工業試験の如き場合によってこの結果を確める必要がある、沈着凝析する硫酸リグニンの捕集等も当然技術的問題となるであろう。

## Summary

Research was made on the influence of the organic substances other than sugar existing in the wood saccharified solution upon electrophoretic deacidification utilizing ion-exchange resin membrane. Especially, it was feared that the amorphous  $H_2SO_4$ -lignin suspended in a colloidal state in the solution deposits gradually on the membrane with the result that the concentration of sulfuric acid is decreased by deacidification, and the efficiency of electrolysis begins to drop.

In order to examine these points tests were made of the comparative electrophoretic deacidification using wood saccharified solution and  $H_2SO_4$  solution mixed glucose by the method of varying its electrolysis conditions and so the same membrane reused over again under same conditions. And we knew that the current efficiencies of both solutions were same degree; the leakage of glucose in wood saccharified solution very greatly decreased compared with mix solution but its action was maintained in the case of reusing the same membrane.

The end-electrode potential on wood saccharified solution was higher slightly than on mix solution. The difference did not increase by the reusing of the same