

14  
498

(大正十一年二月)

大阪工業試験所報告 第二回 第八號

合成醋酸ノ電解的製造法ニ就テ



始



1421-4981

# 合成醋酸ノ電解的製造法ニ就テ

## 目次

緒言.....	一
本邦醋酸工業界ノ現況.....	二
實驗.....	六
一、裝置.....	六
二、原料ノ調製.....	九
三、「あるではい」とノ分析.....	一〇
四、製品醋酸ノ分析.....	一一
五、硫酸濃度ノ影響.....	一一
六、電解温度ノ影響.....	一四
七、陽極電流密度ノ影響.....	一五
八、電極材料ノ影響.....	一七
九、過酸化鉛陽極ノ電流密度ニ對スル影響.....	二〇

大正  
11. 3. 3  
寄贈

寄贈



二

十、觸媒ノ影響……………二一

十一、電氣量ノ影響……………二五

十二、觸媒分量ノ影響……………三二

十三、過酸化鉛陽極ニ就テ……………三四

十四、原料「あるではいど」水溶液濃度ノ影響……………三六

十五、電解陽極液ノ處理……………三九

十六、溶媒トシテ稀醋酸使用ノ可否……………三九

實驗要旨……………四〇

結論……………四一

正 誤 表

頁	行	誤	正
四	一五	醋酸輸出國	醋酸輸出國別表
一三	一〇	醋酸卽收率	醋酸收率
二一	表中一	電氣量 「あんべあ」	電氣量 「あんべあ時」
三三	五	酸陰	酸化
三五	表中四	三・七一三	三・七一三

# 合成醋酸ノ電解的製造法ニ就テ

工業試験所技師

角 谷 清 明

緒 言

醋酸ハ日常ノ食料品トシテ有要ナルノミナラズ工業的用途ニ於テ就中染料工業ノ中間物製造原料、醋酸纖維素工業、無水醋酸、「あせちん」ノ原料トシテ缺ク可カラザルモノタリ。此外醫藥等ニ使用サルル額モ僅少ナラズ。殊ニ戰時中ハ火藥製造上重要ナル工業藥品タリ。然ルニ以前ヨリ行ハレツ、有リシ醋酸製造法トシテハ木材乾留ニ由ル方法ト醱酵法ニ由ル方法トノ二途ナリシガ彼ノ歐洲戰亂中ヨリ戰後ニ掛ケテ異常ノ進歩ヲナシタルハ現今米國、獨逸等ニ行ハル、合成醋酸ナリトス。木材乾留ニ由ル法ハ醱酵法ニ比シテ極メテ優勢ニシテ戰前迄ハ醋酸工業界ニ於テ獨占ノ状態ニ在リシガ「あせちん」瓦斯ヨリ醋酸合成ノ新法ハ戰時中ヨリ漸次發達シ工業的ニ最モ有望ナル方法トシテ世人ノ注目スル所トナレリ。此方法ノ概略ハ炭化石灰ヨリ作レル「あせちん」瓦斯ヲ酸化水銀ノ觸媒ヲ入レタル硫酸ニ吸收セシメテ「あせちん」ニシテ「あせちん」ヲ合成シ更ニ之ヲ酸化シテ醋酸ヲ合成スルニ在リ。「あせちん」瓦斯ヨリ「あせちん」ニシテ「あせちん」ヲ合成ニ就テハ我國ニ於テモ先キニ詳細ナル研究發表有リテ其生成能率モ吸收サレタル「あせちん」瓦斯ニ對シテ九〇%ニ昇ルニ至レリ。第二段ノ反應タル「あせちん」ニ對シテ「あせちん」ノ酸

合成醋酸ノ電解的製造法ニ就テ

化ハ之ヲ二大別スルヲ得。即チ或ル種ノ觸媒ノ存在ノ下ニ「あるではいご」蒸氣ヲ空氣又ハ酸素ニ由リテ酸化スル方法ト「あるではいご」水溶液ノ電解的酸化之レナリ。前者ニ關シテハ既ニ二、三ノ特許有リテ現ニ米、獨、佛ニ於テ大規模ニ行ハレツ、有リ。後者ニ在リテハ電力費其他ノ關係上工業的ニハ甚ダ振ハザル状態ニ在ルガ如シ。從テ我國ニ於テモ詳細ナル研究無キガ如シ。殊ニ「あせちれん」瓦斯ヲ酸化水銀ノ觸媒ヲ含ム稀硫酸電解液中ニ吹キ込ミツ、電解スル事ニ由リテ「あるではいご」ノ中間物ヲ取り出サズシテ一舉ニシテ醋酸ヲ合成スル特許有リ。電解的方法ハ作業頗ル簡單ナルヲ以テ之ガ工業的價值ヲ見ムト欲シ先ヅ「あせご」あるではいご」ノ電解的酸化ノ場合ニ起ル諸條件ニ就キ研究ヲ開始シタリ。將來合成醋酸製造事業ヲ我國ニ於テ開始セムトスルニ際シ當業者ノ參考トモナラバ幸甚ナリ

### 本邦醋酸工業界ノ現況

我國ニ於テ木材乾留ニ由リテ醋酸製造ヲ試ミタルハ明治二十七、八年頃ナリシガ當時ノ未熟ナル技術ト規模トヲ以テシテハ外國輸入品ニ敵ス可クモ非ザリキ。其後内地ニ於ケル醋酸ノ需用ハ諸工業ノ發達ト共ニ逐年増加シ醋酸工業モ漸次活氣ヲ呈スルニ至リシガ外品ノ壓迫ハ依然トシテ免ル能ハザリキ。然ルニ明治四十四年關稅ノ保護ヲ受クルニ及ビテ茲ニ自給ヲ全ウスルニ至リシガ其矢先歐洲戰亂勃發シ南洋護謨栽培地ハ從來ノ輸入國タリシ獨逸ノ供給杜絶スルニ及ビ代リテ之ガ供給ヲ本邦ニ求ムルニ至リシ爲メ本工業ハ非常ナル殷盛ヲ極ムルニ至リシガ戰後大正八年以後ニ至リ醋酸ノ暴落ニ遇ヒ斯業ノ收支相

償ハザルニ至リテ我貿易市場ハ大打撃ヲ蒙ルニ至レリ。全ク戰時中ハ輸入杜絶ノ爲メ單ニ一時的ニ斯業ノ殷盛ヲ來シタルモノニシテ戰後更ニ低廉ナル米品ノ出現ト共ニ斯ク恐慌ヲ來スニ至リシハ吾人ノ大イニ考慮セザル可カラザル點トス。左ニ醋酸トシテノ生産及ビ輸出ノ狀況ヲ農商務省統計表中ヨリ摘録シテ此間ノ消息ヲ明白ニス可シ

醋酸生産累年表

大正 四年	四二八五二一六封度	一一三二二五七四圓
同 五年	五六五八一七一封度	二六一三〇四三圓
同 六年	六九九三七六〇封度	四〇三五八五三圓
同 七年	九六五六五五四封度	四〇六四六三八圓
同 八年	一〇三八五七五四封度	四一五九五五八圓

醋酸輸出累年表

大正 四年	三八〇六九八圓	一一五二二二一斤
同 五年	一一〇二二五二圓	一二九八〇一三斤
同 六年	三五一三〇一九圓	四二五七七三七斤
同 七年	三五九九五〇九圓	三五二五八七八斤

合成醋酸ノ電解的製造法ニ就テ

同 八年	二四六三五・一六圓	三六八二六・八二斤
同 九年	一四四四七・七五圓	二二四〇二・九一斤
同 十年二月迄	二二〇八圓	五八〇〇斤
同 九年二月迄	五二八六〇・五圓	八五六九〇〇斤
同 八年二月迄	二〇五三八・一圓	二七五三〇〇斤

醋酸縣別生産累年表

	大正五年	大正六年	大正七年	大正八年
東京	二八〇八六・五〇封度	二〇〇一二・六六封度	九五五〇八・四封度	一一〇六一・五四封度
大阪	二六一七五・二二封度	四四三九八・〇〇封度	七六〇三一・四五封度	六八五八三・六二封度
新潟	—	二二六〇〇・〇〇封度	八四四五九・七七封度	一一一一三・二〇封度
和歌山	—	三〇〇〇〇・〇〇封度	一五六五二・二二封度	七一七四六・七七封度
静岡	二〇〇〇〇・〇〇封度	二〇〇〇〇・〇〇封度	—	—
神奈川	—	—	六五〇〇〇・〇〇封度	六〇〇〇〇・〇〇封度
兵庫	—	—	—	五三〇八三・一〇封度

醋酸輸出國(單位一〇〇〇圓)

	大正六年	大正七年	大正八年
英領印度	四六六七斤	六〇七六斤	二二七〇斤
海峽植民地	二八四二〇斤	一七七〇九斤	二九七七・一斤
蘭領印度	八四六九斤	九六九六斤	二四二四斤
露領亞細亞	三五一斤	一〇〇九斤	一六四
比律賓	二三八斤	一九八斤	二四六斤
支那	二〇四斤	一五二斤	二八八斤

要スルニ本工業ノ盛況ハ戰亂ニ因リテノ南洋輸出ニ起因スルモノニシテ戰後ノ今日南洋貿易著シク不況ヲ極メ南洋市場ハ今ヤ生産費其他ニ於テ優勢ナル米品ニ壓セラレムトシツ、有ル狀態ニ在リ。况ンヤ

合成醋酸ノ電解的製造法ニ就テ

醋酸石灰ノ自給不可能ナル現狀ニ於テヲヤ。今ヤ斯業ハ安價ニ且ツ品質優良ナル醋酸石灰ヲ製出シ戰時獲得シタル南洋市場ノ維持ヲ圖リ進ミテ新販路ノ開拓ニ努力セズムバ我國醋酸工業ノ前途憂フル可キ者有リ

### 實 驗

#### 一、裝 置

實驗ノ主反應式タルヤ左ノ一方程式ニ盡ク

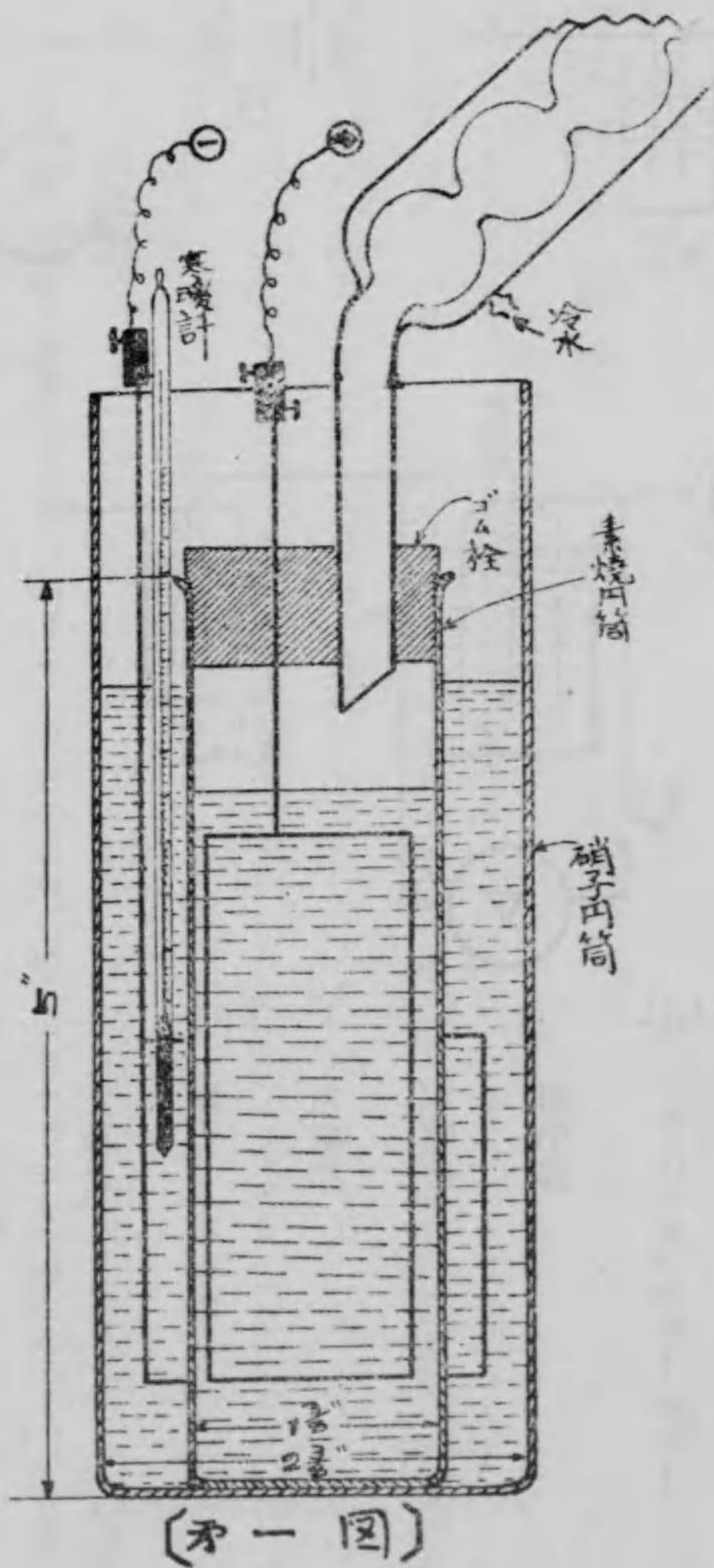


而シテ此酸化作用ハ電解ニ由リテ得タル電荷ヲ帶ベル所謂活性狀態ニ在ル酸素ニ依ルモノナレ共此外副反應ニ因リテ生ズル物質即チ「おぞーん」、「かろ」氏酸、過酸化水素等モ亦酸化作用ヲ助クルモノナリ。「おぞーん」瓦斯ノ發生ハ實驗中瓦斯ヲ導ケル護謨管ノ屢々犯サレ又特臭ニ由リテ明カニ其生成ヲ認識スルヲ得タリ。而シテ其生成ノ理由ハ左ノ二反應式ヲ推定スルヲ得



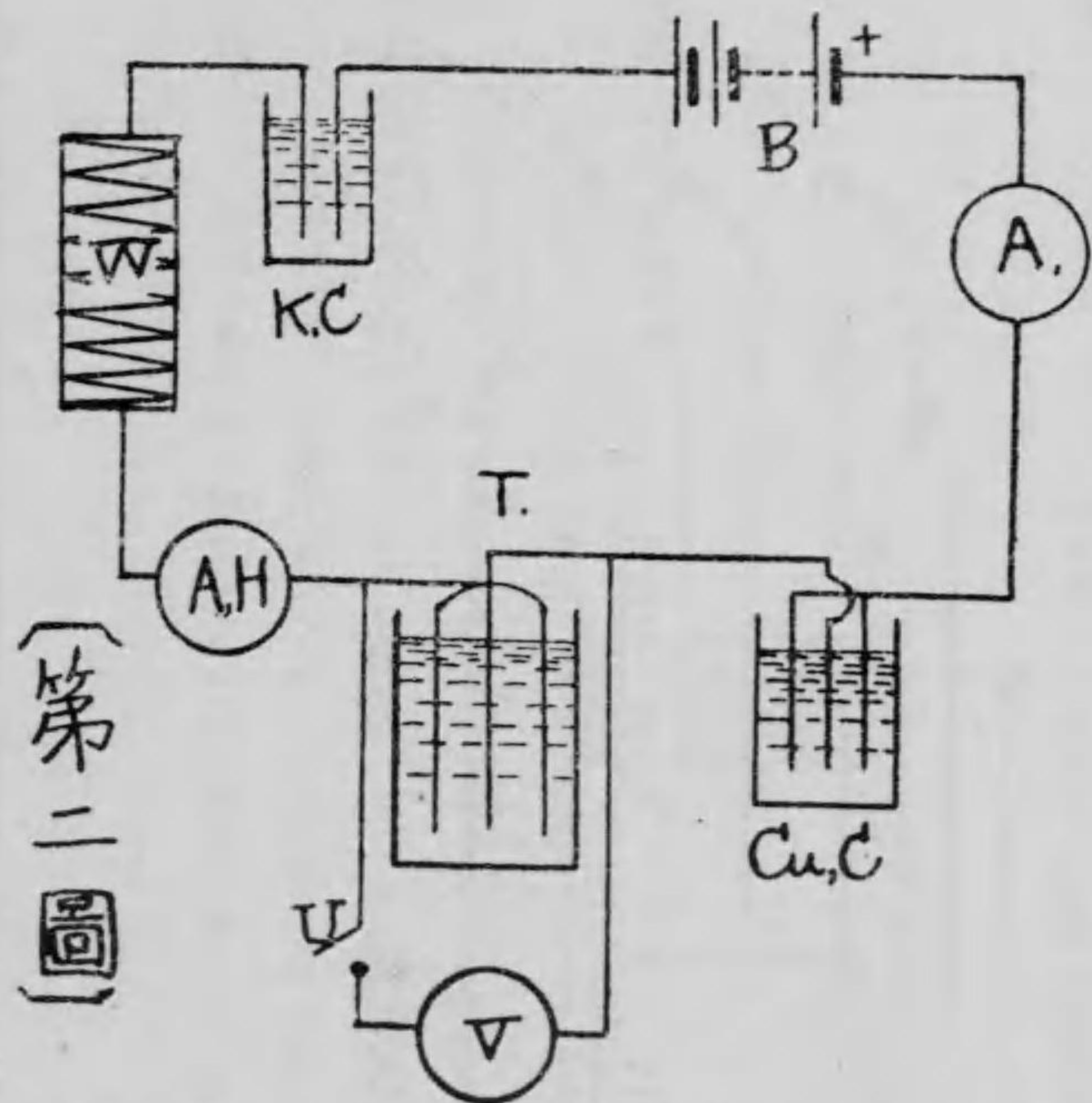
而シテ電解液トシテ稀硫酸ヲ用ヒ陽極室ト陰極室トハ素燒圓筒狀ノ隔膜ヲ以テ分割シ水素瓦斯ノ混入

ヲ防グ 本研究ニ使用シタル實驗裝置ノ略圖左ノ如シ



合成醋酸ノ電解的製造法ニ就テ

而シテ電線ノ連結様式第二圖ノ如シ



〔第二圖〕

- B. ……電源、一・二—一・六「ゲおると」
- A. ……電流計、〇—一〇「あんべあ」
- Cu.C. ……銅「く—ろめた—」
- T. ……電解槽
- V. ……電圧計、〇—二五「ゲおると」
- U. ……開閉器
- A.H. ……「あんべあ、あわ—めた—」
- W. ……抵抗器
- K.C. ……爆鳴瓦斯「く—ろめた—」

陽極室ハ適當ノ濃度ノ硫酸ト原料「あるではないぞ」水溶液トノ混合液ヲ以テ充タシ陰極室ハ比重一・二ノ稀硫酸ヲ以テ充タシ適當ノ電極ヲ用ヒ適當ノ電流密度ニテ適温ニ於テ適量ノ電流ヲ通ズル時ハ陽極室ニ於テ「あるではないぞ」ハ醋酸ニ酸化サル 最少ノ電力ヲ用ヒ最大ノ醋酸收率ヲ得ムガ爲メニ具備ス可キ條件ニ就キ試験ヲ施行シタリ

### 一、原料ノ調製

「あせとあるではないぞ」ハ目下炭化石灰ヨリ發生スル「あせちれん」瓦斯ヨリ工業的ニ合成セラル、モノニシテ之ガ合成法ニ關シテハ多クノ研究發表セラレ最近ニ越智氏ノ發表セル研究成績ニ由レバ適當ノ條件ノ下ニ於テハ觸媒ノ存在スル吸收液ニ吸收サレタル「あせちれん」瓦斯ニ對シ「あせとあるではないぞ」ノ收率九〇%ニ昇レリト云フ（東京工業試験所報告第十五回第八號參照）本研究ハ「あるではないぞ」ヨリ出發シテ醋酸ヲ作ルニ在レバ出來得ル限り純粹ナル「あるではないぞ」ヲ使用セムトシ本實驗ニハ「わちるあるこほる」ヲ酸化シテ「あるではないぞ」ヲ作レリ 即チ酒精ヲ重「くろ—うむ」酸加里ト硫酸ニテ酸化シ得タル「あるではないぞ」蒸氣ヲ攝氏二〇度ニ保持セル逆流冷却器ヲ經テ「わ—てる」ニ吸收セシメ之ニ鹽化「あむもにあ」ト生石灰ニ由リテ發生セシメ更ニ生石灰管ヲ通過セシメタル乾燥セル「あむもにあ」瓦斯ヲ吹き込ミテ「あるではないぞ」ヲ「あるではないぞ」、あむもにあ「トシテ採取セリ 之ヨリ原料タル「あるではないぞ」

合成醋酸ノ電解的製造法ニ就テ



水溶液ヲ調製セムニハ先ヅ「あるではいご、あむもにあ」ノ水溶液ヲ作り之ヲ稀硫酸ヲ以テ中和シタル後徐々ニ加温シテ發生セル「あるではいご」蒸氣ヲ攝氏二〇度ニ保持セル逆流冷却器ヲ經テ寒劑ニテ冷却セル容器中ノ蒸溜水ニ吸收セシム スクシテ任意ノ濃度ノ「あるではいご」水溶液ヲ得タリ

### 三、「あるではいご」ノ分析

本研究ニハ「あるれん」氏著有機工業分析書ニ記載セル「ろつくす」氏法ヲ採用セリ 其大要ヲ擧グレバ一二・六瓦ノ亞硫酸曹達ヲ四〇〇〇珉ノ水ニ溶解シ之レニ一規定硫酸一〇〇珉ヲ加ヘ九五%純酒精ヲ加ヘ全量ヲ一立トナシ一晝夜放置ス 液中ニ品出セル芒硝ヲ濾過シ去リテ濾液ヲ試薬ニ供ス。供試「あるではいご」溶液ハ二%以下ノ濃度タル可シ。此ノ適量ヲ「びべつご」ニテ一〇〇珉ノ秤量「ふらすこ」中ニ採リ前記調製ノ試薬ノ一定量ヲ之レニ加ヘ五〇%純酒精ヲ以テ一〇〇珉トナス 別ニ一〇〇珉秤量「ふらすこ」中ニ亞硫酸試薬ノ同量ト五〇%酒精トヲ含ミ「あるではいご」溶液ヲ含マザルモノヲ作り四時間乃至五時間靜置シ後十分ノ一沃度規定溶液ニテ兩者ノ亞硫酸曹達ヲ夫々滴定シ其差分ヨリ「あるではいご」含量ヲ算出ス、即チ分析反應式左ノ如シ



而シテ十分ノ一規定沃度溶液一珉ハ「あせご」あるではいご「〇・〇〇二二瓦ニ相當ス。

### 四、製品醋酸ノ分析

電解ヲ終リシ陽極室液ニハ製品タル醋酸ノ外酸化セラレザリシ不反應「あるではいご」游離硫酸及硫酸ノ電解ニ由リ生ジタル過硫酸及過酸化水素等混在ス可キモ電解液硫酸稀薄ナルヲ以テ過硫酸及過酸化水素等ノ諸電解生成物ハ極メテ微量ニシテ定量ス可キ程度ヲ認メズ時ニハ定性的ニモ認メザル場合多カリシヲ以テ先ヅ醋酸、硫酸及「あるではいご」ノ混合液ナリト推定シ之ヲ直チニ苛性曹達規定溶液ニテ「ふのーるふたれーん」及「めちるおれんち」ヲ指示薬トシテ酸度ヲ滴定シ其差分ヨリシテ醋酸量ヲ算出セリ。而シテ不反應「あるではいご」ハ酸性亞硫酸曹達溶液ニテ定量スルコト前述ノ如シ

### 五、硫酸濃度ノ影響

隔膜内陽極室液ハ原料「あるではいご」水溶液ト硫酸トノ混合液ナレ共「あるではいご」溶液一定量ニ對シ之レニ加フベキ硫酸濃度ヲ種々ニ變ジテ如何ナル結果ヲ及スヤヲ實驗セル成績第一表ノ如シ

第一表

裝置	前述第一圖ノ如シ
陽極	白金圓筒、幅七・八浬、高ナ五・〇浬
陽極液	原料「あるではいご」水溶液七〇珉ニ對シ稀硫酸二〇珉ヲ混ズ但實驗番號第五四、

合成醋酸ノ電解的製造法ニ就テ

第五二、第五三ノ陽極液ハ原料「あるではいご」六〇珎ト稀硫酸一五珎トノ混液ト  
 ス而シテ表中硫酸濃度ノ欄ニハ此際使用ノ稀硫酸ノ規定度ヲ示セルモノトス  
 實驗番號第一ヨリ第九迄ハ鉛、實驗番號第一八、第五二、第五三、第五四、ハ白  
 金板

陰極液 比重一・二稀硫酸トス但シ實驗番號第一ノ陰極液ハ一規定硫酸二〇〇珎トス  
 電流 「あんべあ」

實驗番號	硫酸濃度	電壓「あんべあ」	溫度「攝氏」	電氣量「あんべあ時」	原料「あるではいご」	不反應「あるではいご」	醋酸收率	電流酸化能率
一	一N	八・七一五・八	五一〇	一〇・三三二	八・三三瓦	〇・九〇瓦	四一・〇四%	四二・九七%
二	一N	六・五五〇	五一六	一〇・六二六	八・三三瓦	〇・七九瓦	五七・五%	六一・八二%
三	三N	七・五一四・五	四一〇	一〇・一五六	八・三三瓦	〇・二二瓦	六五・八七%	六七・九五%
四	四N	五・五一四・五	四一六	一一・五二五	八・〇二瓦	〇・〇五瓦	五九・四七%	七一・八七%
五	五N	六・七一四・四	五一七	一一・五三五	八・三三瓦	〇・〇八瓦	五九・〇一%	六八・八八%
六	六N	六・五一四・一	六一〇	一一・七三二	八・五七瓦	〇・一五瓦	七三・三二%	六四・三三%

八	九・六N	六・〇一四・〇	六一八	一一・四一九	八・五七瓦	〇・一六瓦	七四・六三%	六七・一七%
九	一一N	五・七一四・〇	五一〇	一一・九五五	八・五七瓦	〇・一五瓦	七六・八九%	六七・四〇%
一八	一一N	四・二一三・九	四一七	一一・〇二九	七・五七瓦	〇・一六瓦	八〇・七二%	七三・八三%
五四	一四・二N	四・五一三・七	四一九	六・七八二	六・七八瓦	〇・三六瓦	七五・〇五%	七五・五六%
五二	一六・五N	四・二一三・五	四一九	八・八四三	七・二四瓦	〇・三〇五瓦	六三・五九%	五五・六六%
五三	三五N	四・〇一三・二	五一八	九・二七六	七・二四瓦	〇・一四瓦	六一・四八%	五五・〇一%

實驗番號第八ヨリ以下ニ於テ陽極室ヨリ排出スル瓦斯中ニ「おぞーん」ノ臭氣ヲ次第ニ加ヘ來レリ。而シテ一實驗ニ於テモ實驗ノ終局ニ近付クニ從ヒ即チ陽極室ヨリ發生スル瓦斯ノ量増加ニ伴ヒテ瓦斯中ノ「おぞーん」ノ含量ヲ増加シ爲メニ實驗ノ終局ニハ陽極室ヨリノ瓦斯ヲ導ケル護管ハ酸化破壊セラレタリ。第一表中醋酸即收率トハ消費サレタル「あるではいご」即チ反應ニ預リシ「あるではいご」ガ全部醋酸ニナリシ時ノ理論數ト實際分析上得タル醋酸量トノ百分率ヲ示ス數ナリ。電流酸化能率トハ分析上定量サレタル醋酸ガ原料「あるではいご」ニ一原子ノ酸素ガ結合シテ酸化サレテ生成シタルモノトシテ之ニ要スル電氣量ノ理論數ト電流回路ニ直列ニ入レタル銅「くろめたー」ヨリ得タル事實上消費シタル電氣量トノ百分率ヲ示ス。以下各表ニ現レタル字句ノ意味ハ總テ之ト同一ナリトス

第一表ニ明カナル如ク原料「あるではいご」水溶液七〇珎或ハ六〇珎ニ對シ加フ可キ二〇珎或ハ一五珎ノ硫酸濃度ガ一規定液ヨリ順次増加スルニ從ヒテ醋酸收率及ビ電流酸化能率次第ニ増加シ一一規定液ヨリ一四・五規定液迄ノ濃度ヲ最モ適當ナリトス。硫酸ノ濃度之ヲ超過スル時ハ醋酸收率、電流酸化能率共ニ減退ス。之ニ反シ電解槽兩極間ノ電壓ハ濃度増加ト共ニ次第ニ減少スルヲ示セリ

六、電解溫度ノ影響

前記第一圖ニ示セル装置全体ヲ湯煎中ニ置キ外部ヨリ「ぶんせん」燈ニテ加熱シテ毎回ノ實驗ノ溫度ヲ異ラシメタリ。其結果第二表ノ如シ

第二表

實驗 番號	「溫 攝氏」	「電 流」	「電 壓」	「電氣 量」	「原 料」	「不 反應」	「醋 酸 收 率」	「電 流 酸 化 能 率」
陽極	白金圓筒(前回使用ノモノ)							
陽極液	「あるではいご」水溶液七〇珎、一四・三規定硫酸二〇珎							
陰極	白金板							
陰極液	比重一・二硫酸二五〇珎							

二八	四〇―五〇	一・五	三・七―三・〇	六・七五四	六・八九二瓦	〇・〇九九瓦	六四・九%	七九・一九%
二九	二〇―三〇	一・五	三・五―三・二	八・四二五	六・八九二瓦	〇・二五三瓦	七一・三六%	六九・三四%
三〇	一〇―二〇	一・五	三・八―三・五	一一・二九八	八・五五六瓦	〇・二四四瓦	七〇・八九%	六四・二〇%
三一	五―一五	一・〇	四・〇―三・五	一一・二九八	八・五五六瓦	〇・二九〇瓦	七二・五四%	六五・三二%

第二表ヨリシテ醋酸收率ハ電解溫度上昇ト共ニ減少スルニ反シ電流酸化能率ハ増加スル傾向ヲ有ス。電解槽内兩極間ノ電壓ハ溫度上昇ト共ニ減ズ。即チ電力消費ノ減少スルヲ意味ス。然レ共若シ之ヲ工業的ニ行ハムトセバ加温ニハ相當ノ設備ヲ要スルノミナラズ溫度上昇ノ爲メ「あるではいご」ガ蒸發シテ電解槽ヨリ逸出スルモノヲ冷却スル裝置ノ完全ナルヲ要シ且ツ餘リニ溫度ヲ上昇セシムル時ハ「あるではいご」ノ重合等起サシムルノ不利有リ。然レバ普通一五度以下或ハ常溫ニテ充分ナル可シ。然レ共電解ノ進行シテ陽極室液ノ醋酸濃度ノ増加ト共ニ電解槽ノ溫度次第ニ上昇スル故ニ電解槽ノ溫度ヲシテ一五度以下ニ保持セシムルニハ寧ロ冷水ニテ電解槽ヲ冷却スルヲ要ス

七、陽極電流密度ノ影響

第三表

合成醋酸ノ電解的製造法ニ就テ

裝置 前回ニ同ジ電解槽ハ冷却セリ

陽極 滑面白金圓筒、幅七・八糎、高サ五・〇糎

陽極液 「あるではいご」水溶液七〇糎、一四・三規定硫酸二〇糎、但實驗番號第五四ハ「あるではいご」水溶液六〇糎、一四・二規定硫酸一五糎

陰極 白金板

陰極液 比重一・二硫酸二五〇糎

實驗番號	電流 「あんべあ」	電壓 「ゲおるこ」	溫度 「攝氏」	電氣量 「あんべあ時」	原料 「あるではいご」	不反應 「あるではいご」	醋酸收率	電流酸化能率
二五	一・〇	一三五	五一・八	一一・二九八	八・五六瓦	〇・一九〇瓦	七二・五四%	六五・三%
三〇	一・五	四四一・三・六	四一・三	一一・二六八	八・五六瓦	〇・二四瓦	七〇・八九%	六四・二%
五四	二・〇	四九一・三・七	四一・九	八・〇〇八	六・七八二瓦	〇・三六瓦	七五・〇五%	七五・五%
二四	三・〇	六〇一・三・八	四一・〇	一〇・八八	七・八八瓦	〇・二四八瓦	八二・七四%	七〇・六四%
二一	四・〇	五〇一・四・四	四一・三	一〇・三五七	五・七七一瓦	〇・二〇三瓦	八三・九八%	五四・七%
二二	六・〇	六〇一・四・八	八一・一	一一・一九九	五・七七一瓦	〇・三九瓦	八四・四八%	五一・四%

一二三	八・〇	七〇一・五・一	八一・六	九・四三九	四・五〇瓦	〇・二五瓦	八五・七四%	四八・九%
-----	-----	---------	------	-------	-------	-------	--------	-------

即チ電流密度増大ト共ニ醋酸收率ヲ増セ共電流酸化能率ヲ減少ス。電流増加ト共ニ陽極表面ヨリノ瓦斯發生盛トナルハ電荷ヲ失フ際ニ「あるではいご」ヲ酸化スル暇無クシテ逸出スルモノニシテ明カニ電流ノ損失タリ。電流密度ガ醋酸收率及ビ電流酸化能率ニ斯ク影響ヲ及ス原因ハ種々ノ物理化學的條件ノ變化ニ因ルモノナレ共過電壓ガ此結果ヲ來サシムル一因トモ觀ルヲ得可シ。即チ白金電極ガ電解液ニ於テ酸素發生ニ對スル過電壓ガ電流密度ト共ニ次第ニ増加スルモ或一定ノ電壓ニ達スレバ電流密度増スモ過電壓ハ増大セザル事實ヲ思ハシム。要スルニ滑面狀白金板使用ノ際ニハ前記ノ面積ノ物ニ對シニ「あんべあ」乃至三「あんべあ」最モ良好ナル結果ヲ示ス。即チ每平方粉ニ付キ二・五六四「あんべあ」乃至二・八四六「あんべあ」最モ適當ナリ

### 八、電極材料ノ影響

陽極物質トシテ白金以外ニ過酸化鉛、鐵、「につける」等ヲ使用シテ數回ノ實驗ヲ試ミタレ共過酸化鉛電極ハ成績最モ佳良ニシテ鐵、「につける」其他ノ金屬ハ其結果不良ニ終レリ。今過酸化鉛電極ト白金電極トノ成績ヲ比較スルニ第四表ノ如シ

合成醋酸ノ電解的製造法ニ就テ

第四表

裝置 前回ニ同ジ

陽極液 白金陽極ノ場合ハ「あるではいご」水溶液六〇珎、一四・二規定硫酸一五珎、過酸化

鉛陽極ノ場合ハ「あるではいご」水溶液六〇珎、一四・二規定硫酸二〇珎

陰極液 比重一・二硫酸

電流 二「あんべあ」

實驗 番號	陽極 圓筒	陰極 圓筒	電 壓	溫 度	電 氣 量	原 料	不 反 應	收 率	電 化 能 率
五四	白金	白金	四・五―三・七	九―四	八・〇〇八	六・七二瓦	〇・三六瓦	七五・〇五%	七五・五%
四三	過酸化鉛	鉛	四・二―三・〇	九―二	八・三三七	六・一四五瓦	〇・〇九一瓦	七〇・五%	六二・二四%

鐵、「につける」等ガ白金ニ比シテ成績不良ナルハ全ク電極ヲ形成スル各金屬ノ酸素瓦斯發生ニ對スル過電壓ノ大小ニ因ル事明白ナリ。各金屬ガ一規定苛性加里溶液ニ於テ酸素瓦斯ニ對スル過電壓第五表ノ如シ

第五表

(Coehn u. Osaka; Zeit. anorg. Chem. 34, 86, 1903.)

過電壓(「ゲおるご」ニテ負數ヲ示ス)

金屬名	過電壓(「ゲおるご」ニテ負數ヲ示ス)
金	〇・五二
白金(滑面)	〇・四四
「ばらちうむ」	〇・四二
「かごみうむ」	〇・四二
銀	〇・四〇
鉛	〇・三〇
銅	〇・二五
白金(鍍)	〇・二四
鐵	〇・二四
「につける」	〇・二二
「につける」(海綿狀)	〇・〇五

以上ノ數字ニヨリテ觀ルニ「あるかり」性溶液ニテハ金最モ高ク滑面狀白金板之ニ次グ。而シテ酸性溶液ニ於ケル前記試驗成績ヨリ觀ルモ又滑面白金ハ最モ優秀ナル成績ヲ示ス。之レ白金ノ酸素ニ對スル過電壓ガ他金屬ニ比シテ大ナル事實ヲ證スルモノナリ。而シテ過酸化鉛ニテ被覆サレタル鉛電極ガ白金ト

合成醋酸ノ電解的製造法ニ就テ

殆ド同様ニ好成绩ヲ示ス所以ハ過電壓以外ノ理由ニ基クモノト推斷サル。即チ電極被覆ノ過酸化鉛ガ酸化作用ニ對シテ一種ノ接觸的作用ヲナスモノナリトノ説モ亦首肯セラル。然レバ陽極材料ハ同一ノ材料ニテモ其電極ノ表面ノ状態ニ依リ大ナル影響有ルモノノ如シ。而シテ本實驗ニ於テハ出來得ル限り純粹ナル鉛板ヲ取り機械的ニ其面ヲ良ク研磨シタル後約二〇%濃度ノ稀硫酸中ニテ之ヲ陽極トシテ每平方粉ニ付キ二「あんべあ」ノ電流密度ノ電流ヲ通シ其表面ヲ酸化シ約三〇分間ノ後逆ニ之ヲ陰極トシテ電流ヲ通ジテ表面ノ酸化鉛ヲ還元ス。斯クスル事ニ乃至三回繰リ返シ最後ニ陽極トシテ仕上グタル過酸化鉛被覆ノ鉛ヲ以テ實驗ニ電極トシテ使用シテ好成绩ヲ得タリ

### 九、過酸化鉛陽極ノ電流密度ニ對スル影響

實驗結果第五表ノ如シ

第五表

裝置	前回ニ同ジ
陽極液	過酸化鉛被覆圓筒狀鉛、幅七・八浬、高サ五・〇浬
陰極液	「あるではない」水溶液六〇㊦、一四・二規定硫酸二〇㊦
陰極	鉛

陰極液 比重一・二硫酸一五〇㊦

實驗番號	電流「あんべあ」	電壓「ゲおる」	溫度「攝氏」	電氣量「あんべあ」	原料「あるではない」	不反應「あるではない」	醋酸收率	電酸化能率
四四	一・五	三・七一三〇	九一・一五	八・一六五	六・二九五瓦	〇・〇六四瓦	六六・七三%	六一・七七%
四三	二・〇	四・二一三〇	九一・二	八・三三七	六・一四五瓦	〇・〇九一瓦	七〇・五八%	六二・二四%
四五	二・五	四・〇一三・二	一〇一・一五	八・七四四	六・一四五瓦	〇・〇四九瓦	六〇・六二%	五一・二七%

以上ノ結果ヨリシテ電流二「あんべあ」即チ電流密度每平方粉ニ付キ二・五六四「あんべあ」ノ時最も適當ナリ

### 十、觸媒ノ影響

凡ソ電解的酸化ニ於テハ電解還元ノ場合ト等シク電極ノ接觸作用ニ因リテ著シク酸化力ヲ促進セシムル事ハ前記實驗ニ於テ過酸化鉛陽極ガ好成绩ヲ得タル事實ニ由リテ明白ナル事ナレ共此外電解液中ニ或ハ溶液トシテ或ハ固体トシテ存在シテ電流ノ爲メニ酸化サレ中間物トシテ強力ナル酸化劑ヲ作り此物質ガ酸素ヲ再ビ吐キ出ス際ニ被酸化物質ニ作用シ即チ觸媒トシテ働キテ著シク酸化能率ヲ増大セシムル事有ルハ良ク知ラレタル事實ナリ。本實驗ニ於テモ種々ノ物質ヲ加ヘテ實驗ヲ重ネタル結果第六表ノ如シ

合成醋酸ノ電解的製造法ニ就テ

第六表

裝置 前同ニ同ジ  
 陽極 滑面狀白金圓筒(前回使用ノモノ)  
 陽極液 「あるではいご」水溶液七〇ㄲ、一四・三規定硫酸二〇ㄲ  
 陰極 白金  
 陰極液 比重一・二硫酸二五〇ㄲ  
 電流 「あんべあ」

實驗番號	觸媒名	觸媒分量	電壓「ゲおる」	溫度「攝氏」	電氣量「あんべあ時」	原料「あるではいご」	不反應「あるではいご」	醋酸收率	電流酸化能率
三二	「くろうむ」 酸加里	〇・五瓦	四〇・一三・二	一九・二〇	九・二二	七・五四瓦	〇・七三瓦	七五・四八%	七三・六%
三三	鹽素酸加里	〇・五瓦	三三・七三・二	八一・二〇	九・二〇	七・七六瓦	〇・三四瓦	七三・四五%	六八・一五%
三六	「せりうむ」 「くろうむ」 明化	〇・二瓦	四〇・一三・六	六一・一〇	九・三七	七・五〇五瓦	〇・一九四瓦	七三・一五%	六九・二%
三七	「くろうむ」 明化	〇・二瓦	四〇・一三・七	一〇・二〇	九・五〇四	七・三七二瓦	〇・一八五瓦	六八・二%	六二・五五%
二六	「あなちうむ」 化	一・〇瓦	一四・〇〇	五一・二	一〇・六〇八	八・五九瓦	〇・二二瓦	八五・四三%	八一・六二%

實驗番號	觸媒名	觸媒分量	電壓「ゲおる」	溫度「攝氏」	電氣量「あんべあ時」	原料「あるではいご」	不反應「あるではいご」	醋酸收率	電流酸化能率
三四同	上	〇・二瓦	四〇・一三・六	九一・一四	九・二〇	七・一六五瓦	〇・一九三瓦	九〇・八四%	八三・三九%
三八炭素	(イ)	〇・二瓦	一三・五	五一・二〇	八・九三九	七・三三二瓦	〇・〇八二瓦	六一・二%	六四・五八%
四〇炭素	(ロ)	〇・二瓦	三三・七三・〇	八一・二〇	九・一五	七・二九瓦	〇・一九四瓦	六七・八一%	六三・七五%
四一炭素	(ハ)	〇・二瓦	三三・七三・〇	五一・二〇	九・〇九九	七・八九二瓦	〇・二四瓦	六〇・二%	六二・三五%

備考

炭素イ……松屑、礬砂ノ混合物ヲ攝氏三〇〇度ニテ燒ケルモノ  
 炭素ロ……椰子實纖維ヲ攝氏七〇〇度ニテ燒ケルモノ  
 炭素ハ……米粉、礬酸ノ混合物ヲ攝氏七〇〇度ニテ燒ケルモノ  
 酸化「ゲあなちうむ」……「ゲあなちうむ」酸「あむもにうむ」ヲ燒キテ作レルモノニシテ主成分ハ五酸化

「ゲあなちうむ」ナリ

以上ノ結果ヨリ觀ルニ酸化「ゲあなちうむ」ハ特ニ優秀ニシテ而モ其分量モ一瓦ヲ用ヒタル時ヨリ其五分ノ一タル 〇・二瓦ヲ使用シタル時ノ方ガ醋酸能率及電流酸化能率共ニ良好ナリ。之ニ關シテハ更ニ實驗ヲ重ネタレバ項ヲ改メテ記ス可シ。此他ノ觸媒ニ就キテモ二、三實驗ヲナシタル共何レモ酸化「ゲあなちうむ」ニ劣ル事遙ナリ。炭素ハ酸素ノ吸收性旺盛ナルヲ以テ接觸的効果有ラムト豫想シタル共以上

ノ如キ物ニテハ其結果不良ニ終レリ。酸化「ゲあなちうむ」ハ固体トシテ電解液中ニ投入シタレ共一部ハ硫酸ニ溶解ス。然レバ陽極液ノ硫酸濃度ニ幾分ノ變化ヲ及ス可キヲ想ヒ更ニ硫酸ノ濃度ヲ少シク濃クシテ同様ノ實驗ヲ試ミタル結果第七表ノ如シ

第七表

装置 前回ニ同ジ  
 陽極 滑面白金圓筒(前回使用ノモノ)  
 陰極 白金  
 陰極液 一・二比重硫酸二五〇珎  
 電流 二「あんべあ」  
 接觸劑 酸化「ゲあなちうむ」、〇・二珎

實驗番號	あるではいど 水溶液七〇珎ニ 對スル二〇珎硫 酸規定度	電壓「ゲおる ど」	溫度「攝氏」	電氣量「あんべ あ」時	原料「あるで はいど」	不反應「あるで はいど」	醋酸率	電流酸化能率
二四	一四・三N	四〇・一三・六	九一・四	九・一〇〇	七・一六五珎	〇・一三珎	九〇・八四%	八三・三九%
二五	一六・五N	三・七・一三・五	一〇一・二	九・七九七	七・一六五珎	〇・一三珎	六九・六〇%	六三・九八%

即チ接觸劑トシテ酸化「ゲあなちうむ」ヲ加フルモ陽極室液ノ硫酸ノ濃度ヲ増加スル必要無キヲ知ル

### 十一、電氣量ノ影響

前記各實驗ニテ測レル電氣量ハ總テ銅「くーろめたー」ヲ以テ測定セル數字ナリ。本實驗ニ於テハ電流回路ニ直列ニ更ニ「あんべあ、あわー、めたー」ヲ入レ各實驗毎ニ電氣量ヲ變ゼリ。他ニ爆鳴瓦斯「くーろめたー」ヲ更ニ直列ニ入レ別ニ密閉シタル電解槽陽極室ヨリ只一本ノ逆流冷却器ヲ經テ逸出スル陽極室發生瓦斯ヲ目盛セル硝子管ニ集メ一定時間ニ爆鳴瓦斯「くーろめたー」ヨリノ酸素瓦斯量ト比較シテ各實驗ノ終リニ於ケル電流收率ヲ合セ試驗セリ。第八表ノ如シ

第八表

装置 前回ニ同ジ  
 陽極 滑面狀圓筒白金板(前回使用ノモノ)  
 陽極液 原料「あるではいど」水溶液六〇珎、一四・二規定硫酸一五珎  
 陰極 白金  
 陰極液 比重一・二硫酸二五〇珎  
 觸媒 酸化「ゲあなちうむ」、〇・二珎  
 電流 二「あんべあ」

合成醋酸ノ電解的製造法ニ就テ



實驗番號	電氣量 「あんべあ時」	電流 收率	電壓 「ゲおるご」	溫度 「攝氏」	原料 「あるでいご」	不反應 「あるでいご」	醋酸 收率	電流 酸化能率
四六	四・二六六	九〇・三〇%	四〇・〇三・五	八一・二	六〇・二瓦	〇・二六瓦	五三・六五%	九六・五%
四七	五・六九八	八三・七四%	四・五一三・五	七一・〇	六〇・二瓦	〇・二四七瓦	七四・八六%	九三・四三%
四八	六・六一五	七六・五九%	三・七三・五	一〇一・五	六〇・二瓦	〇・二八瓦	八四・五%	九二・四%
四九	八・三九六	三六・三%	三・七三・六	一〇一・五	六〇・二瓦	〇・二二瓦	九〇・三八%	七・〇四%

即ち第八表ヨリシテ六瓦程ノ原料ニ對シテハ電氣量七・五「あんべあ」時ヨリ八「あんべあ」時迄ノ間ニ於テ醋酸收率並ニ電流酸化能率共ニ良好ナリ。即チ實驗番號第四八及第四九ハ之ヲ示セリ。而シテ各實驗ノ終局ニ於テ測定セル電流收率ハ電氣量増加ト共ニ次第ニ減少スレ共其度台一様ナラズ。即チ電氣量増加ト共ニ其減少度モ亦著シ。此間ノ消息ヲ更ニ明白ニセムガ爲メニ左ノ實驗ヲナセリ。即チ爆鳴瓦斯「くろめたー」ニ由リテ實驗ノ當初ヨリ各時間經過毎ニ電流收率ヲ測定シ其變化ヨリ電解槽中ニ於ケル「あるでいご」ガ酸化サルル速度ノ變化トセリ。但陽極室ヨリノ發生瓦斯ハ純酸素ノミニハ非ズシテ醋酸ノ電解ニ伴フ炭酸瓦斯、一酸化炭素ヲ含メ共此混合陽極室發生瓦斯ヲ以テ純酸素ト見做セバ「あるでいご」ノ酸化サルル速度ノ大体ノ變化ヲ推知スルヲ得可シ。第九表ノ如シ

第九表

裝置	前回ニ同ジ	
陽極液	過酸化鉛	
陰極液	「あるでいご」水溶液、六〇匹、一四・二規定硫酸一五匹	
陰極	鉛	
陰極液	比重一・二硫酸一五〇匹	
電流	二「あんべあ」	
溫度	攝氏、四度―一七度	
原料	「あるでいご」一八・三七三四瓦	
時間	電壓「ゲおるご」	
	一定時間ニ於ケル陽極室瓦斯發生量	
〇	七・五	需流收率(%)
二分後	六・二	〇
四分後	六・〇	〇
六分後	五・五	〇
七分後	五・二	〇
一〇分後	四・七	〇

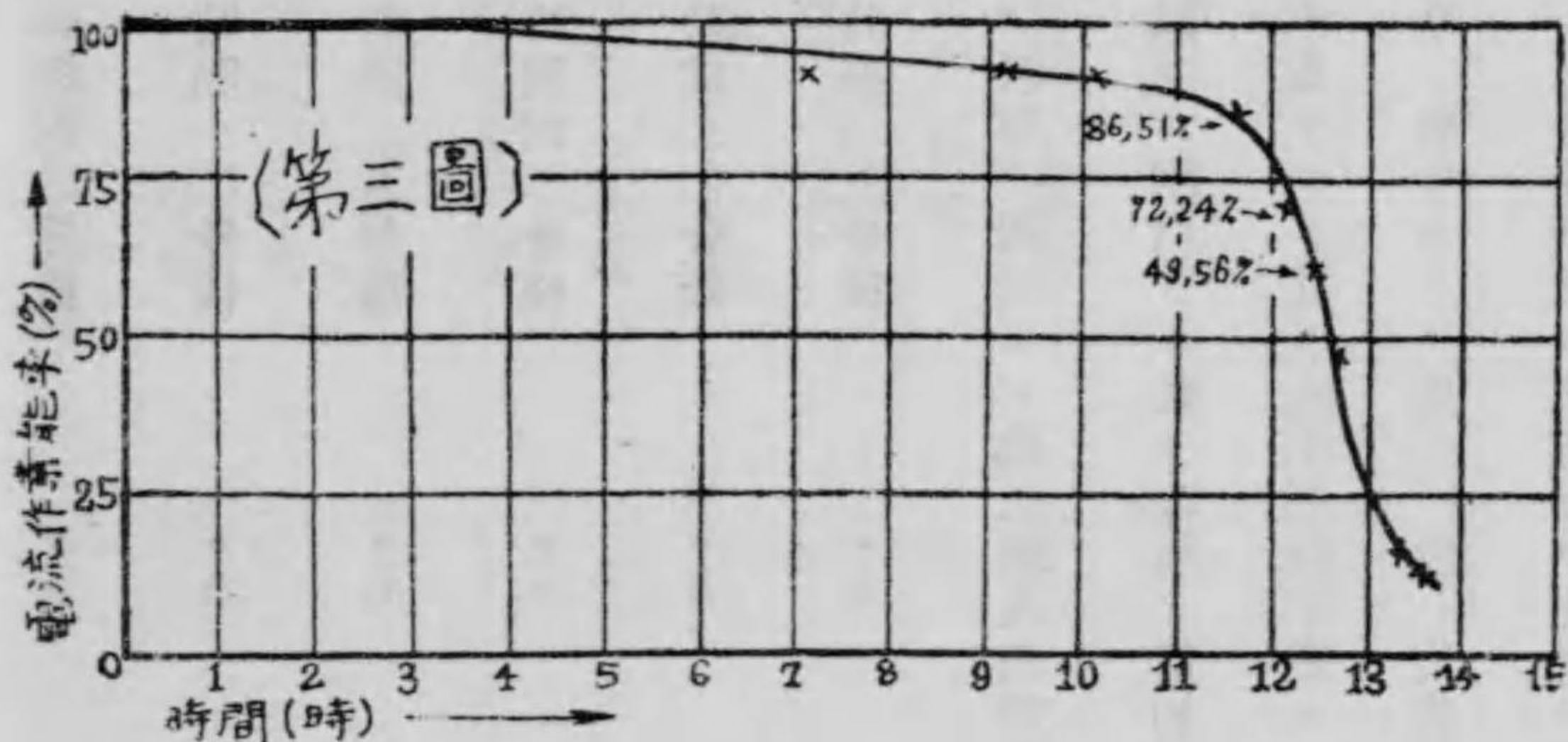
合成醋酸ノ電解的製造法ニ就テ

一分後	四・五		
一六分後	四・二		
二二分後	三・七		
二七分後	三・五		
三二分後	三・二		
三時間二五分後	三・二		
四時間〇分後	三・二		
六時間五分後	三・二		
六時間四〇分後	三・二		
七時間一〇分後	三・〇		二・六耗
七時間五五分後	三・〇		
八時間一〇分後	三・〇		
八時間四〇分後	三・〇		
九時間一〇分後	三・五		二・四耗
一〇時間一〇分後	三・五		二・九耗
			九二・七七
			九一・一八

一一時間四〇分後	三・五	四・六耗	八六・五一
一二時間一〇分後	三・五	九・四耗	七二・二七
一二時間二五分後	三・五	一二・五耗	六二・四六
一二時間四〇分後	三・五	一六・九耗	四九・五六
一三時間二〇分後	三・五	二七・八耗	一六・四二
一三時間三五分後	三・五	二八・五耗	一四・五四

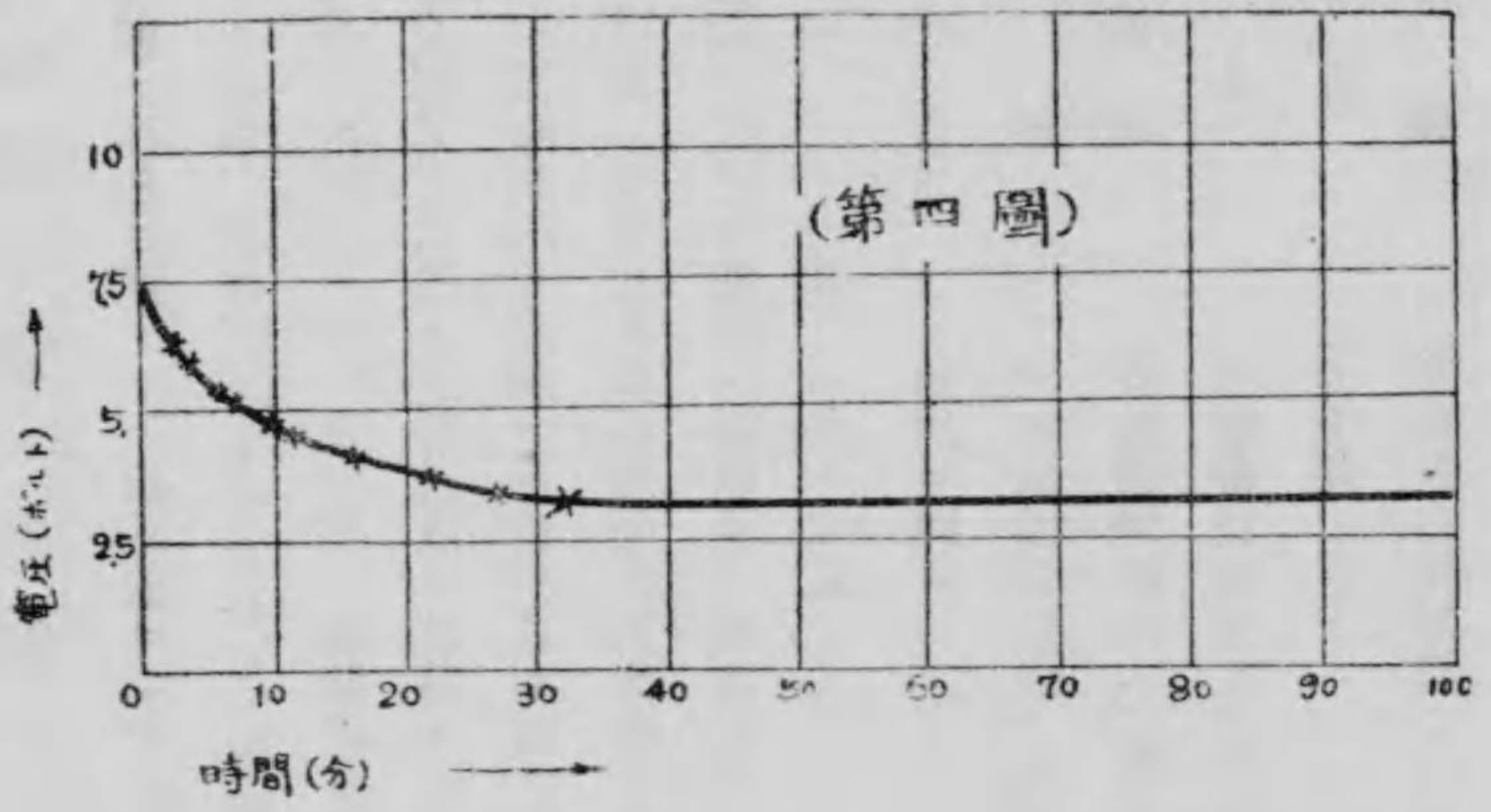
以上ノ數字ヲ圖示セバ第三圖及第四圖ノ如シ

第三圖ニテ明白ナル如ク電解ノ當初ニ於テハ陽極表面ヨリ瓦斯ノ發生ヲ認メズ。放電セル酸素ハ專ラ酸化ニ消費サレテ其電流作業能率正ニ一〇〇%ナレ共其時間ノ經過ト共ニ次第ニ其能率ヲ減少シ電極表面ヨリ瓦斯ノ發生スルヲ見ル。然レ共其電流作業能率ノ減少度合極メテ徐々ニシテ九〇%以下ニ降下スル事無クシテ作業時間ノ大部分ヲ經過シ其能率八六%附近ヨリ頓ニ減退ヲナス。而シテ何レノ場合ニテモ



其作業能率九〇%以下ニ降り初メテヨリ一時間内外ニシテ二〇%附近迄降下シ夫レヨリ又降下ノ度合頗ル緩漫トナル。然レバ電解作業繼續時間即チ電解ニ要スル電氣量ヲ最モ經濟的ニ使用セムトスルニハ正ニ電流作業能率八〇%附近ニ降下セシ時ヲ以テ電流ヲ切斷ス可キナリ。而シテ電解作業開始後何時間ニシテ此狀態ニ達スルヤハ原料「あるではいご」ノ量ニ由リテ決ス可キモノナレ共熟練セバ陽極室ヨリノ瓦斯發生狀態ニ由リテ推知スルヲ得可シ

合成醋酸ノ電解的製造法ニ就テ



第四圖ハ電解開始後ニ於ケル電解槽兩極間ノ電壓ヲ測定セル曲線ニシテ電流ヲ通ジタル當初ニ於テ著シク電壓ノ上昇ヲ見ルト雖時間經過ト共ニ僅々三〇分間位ニシテ最低ノ恒數ニ達シ作業時間中ノ大部分ハ無變化ナリ。然レ共作業ノ終リニ近付キテ電壓ノ上昇ヲ見ル事有リ。殊ニ原料「あるではいご」ノ濃キ時ニ於テ然リ。而モ鉛電極ヲ使用シタル時ニ於テ認ム可キ事實ニシテ之レ陽極室内ニ於テハ電解ノ進行ト共ニ醋酸及硫酸ノ濃度ヲ増加スル爲メ過酸化鉛陽極ガ之等ノ酸ノ爲メ殊ニ醋酸ノ爲メニ化學的ニ侵蝕サレ其表面ガ化合物ノ薄キ層ニテ覆ハル、爲メニ電氣電導度ヲ減ジ電壓ノ上昇ヲ來タスモノト推斷サル

### 十一、觸媒分量ノ影響

接觸劑ノ種類ニ關シテハ第六表ニ示セル如ク酸化「ゲあなちうむ」最モ有効ナリ。而シテ陽極室液中ニハ水ノ外硫酸、醋酸、「あるではいご」等存在ス。酸化「ゲあなちうむ」ハ何レモ極メテ少量ヅツ水及ビ酸ニ溶解スルモノナリ。又一部ハ實驗終了後水酸化「ゲあなちうむ」ニ變化スルモノモ有リ得可シ。若シ酸「ゲあなちうむ」ガ之等溶液ニ溶解スル速度ガ實驗作業ノ如キ條件ノ下ニ於テハ極メテ徐々ナリトセバ或ル一定時間内ニ溶解スル量ハ正ニ加フ可キ觸媒ノ分量ニ由ル可ク又接觸作用ハ觸媒ノ表面積ニ由ルト云フ事實ヨリシテモ其接觸的作用能率ハ正ニ其觸媒ノ分量ニ因ル事明白ナリ。然レバ最モ有効ニ働キ得ル範圍ニ於ケル觸媒ノ最少量ヲ見出サムトシ左ノ實驗ヲナセリ。即チ第十表ノ如シ

第十表

裝置	前同ニ同ジ
陽極	滑面狀圓筒白金、面積前回ニ同ジ
陽極液	實驗番號第二六、第三四ハ「あるではいご」水溶液七〇珎、一四・三規定硫酸二〇珎。 實驗番號第五五、第五六、第五七ハ「あるではいご」水溶液六〇珎、一四・三規定硫酸一五珎
陰極	滑面狀白金圓筒

陰極液 比重一・二硫酸二五〇珎  
 觸媒 酸化「ゲあなちうむ」  
 電流 二「あんべあ」

實驗番號	觸媒分量	電壓「ゲおるど」	溫度「攝氏」	電氣量「あんべあ時」	原料「あるではいご」	不反應「あるではいご」	醋酸收率	電流酸化能率
一六	一・〇〇〇瓦	一四・〇	五一・二	一〇・六〇八	八・五九瓦	〇・三四瓦	八五・四三%	八一・六二%
三四	〇・一〇〇瓦	四〇・〇—三・六	九一・四	九・二〇〇	七・一六五瓦	〇・九三瓦	九〇・八四%	八三・三九%
五五	〇・一〇〇瓦	四・七—三・七	三一・〇	九・五三五	六・七六二瓦	〇・三六瓦	九四・六九%	七七・六五%
五六	〇・五〇〇瓦	四・五—三・七	七一・〇	八・九七九	六・七六二瓦	〇・二五瓦	七六・一八%	七三・〇四%
五七	〇・〇〇五瓦	四〇・〇—三・八	五一・〇	五・七四	四・九四一瓦	〇・四七五瓦	六五・七七%	七九・七三%

即チ〇・一瓦附近最モ有効ナリ。而シテ觸媒ノ大部分ハ陽極液中ニ浮游シツ、殘留スルヲ以テ實驗終了後陽極液ヲ濾過スル事ニ由リ回收スル事ヲ得。而シテ之ヲ燒ケバ更ニ何回ニテモ使用スルヲ得。電解液中溶ケ込ミタル觸媒ハ之ヲ蒸溜ニ處シテ醋酸ト硫酸トヲ分別シタル際ニ硫酸ノ部分ニ殘留スルヲ以テ該硫酸ハ再ビ電解液トシテ使用スル際ニ之等「ゲあなちうむ」鹽ハ再ビ接觸的作用ニ有効ナルモノノ如シ

合成醋酸ノ電解的製造法ニ就テ

十三、過酸化鉛陽極ニ就テ

陽極材料トシテ白金ニ代フルニ過酸化鉛被覆鉛極ヲ使用シテ良好ナル結果ヲ得タル事ハ第七、陽極材料ノ影響ノ項ニ既ニ述ベタリ。其際ニ表面ノ過酸化鉛ガ電解的酸化作用ニ對シテ接觸的作用ヲナスモノト推斷シタリ。更ニ此頃ニ於テハ之レニ加フルニ白金陽極ヲ使用シタル場合ニ最モ有効ナリシ酸化「ゲあなちうむ」ノ觸媒ヲ使用セバ如何ナル結果ヲ及スヤ第十一表ニ於テ此成績ヲ示ス

第十一表

裝置 前回ニ同ジ  
 陽極 過酸化鉛(前回ニ使用ノモノ)  
 陽極液 「あるではいご」水溶液六〇珎、一四・二規定硫酸一五珎  
 陰極 鉛  
 陰極液 比重一・二硫酸一五〇珎  
 電流 二「あんべあ」

實驗番號	觸媒名稱	觸媒分量	溫度攝氏	電壓	電氣量	原料	不反應	醋酸收率	電酸化能率
五〇	酸「ゲあなちうむ」化	〇・二瓦	五・八	四・三・四	七・九六二	六・七九六瓦	〇・二二瓦	八四・九七%	八六・五四%

五八同	上	〇・二瓦	五・六	六・三・三	六・二七七	四・九四二瓦	〇・四二六瓦	九七・八八%	八五・六九%
六〇同	上	〇・〇八瓦	三・一〇	四・二一三	一一・九〇三	八・二五瓦	〇・一九二瓦	九六・八五%	八〇・二二%
五九同	上	〇・〇五瓦	四・一九	五・一三三	六・六六三	四・九四二瓦	〇・三二八瓦	九三・五一%	七六・七二%
五一加	重「くろうむ」酸里	〇・二瓦	八・一〇	三・七一三	八・五五七	六・七九六瓦	〇・二四瓦	七・七七%	六七・三六%

此結果ヲ觀ルニ過酸化鉛電極ハ滑面白金電極ヨリモ更ニ優秀ナル成績ヲ示セリ。即チ白金陽極ニテ觸媒トシテ酸化「ゲあなちうむ」ヲ使用シテ最モ好成绩ヲ得タルハ實驗番號第五五乃至第三三(第十表)ニシテ前者ハ醋酸收率九四・六九%、電流酸化能率七七・六五%、後者ハ醋酸收率九〇・八四%、電流酸化能率八三・三九%ナルニ反シ第十一表中ノ實驗番號第五八、第六〇ノ如キハ醋酸收率及電流酸化能率共ニ優秀ナリ。而モ觸媒ノ分量ニ於テモ白金電極ノ場合ニ比較シテ尙少量ニテ足レリ。即チ實驗番號第五九ノ如ク〇・〇五瓦ニテ白金ノ場合ノ最優良ナルモノ即チ實驗番號第五五ニ匹敵ス。即チ白金陽極ノ場合ノ半量ニテ足レリ。然レバ「あるではいご」ノ電解的酸化ニハ過酸化鉛陽極最モ可ナリ。然レ共茲ニ白金ニ比シテ缺點トス可キモノ有リ。即チ電極ノ消耗之レナリ。鉛蓄電池ノ陽極板ニ於テ屢々見ル如ク電解ノ進行ト共ニ過酸化鉛ガ粉或ハ薄キ層トシテ電極表面ヨリ脫離スル事ナリ。之ガ少量ノ時ハ却テ觸媒トシテ働キ電解作業上有効ナルモノノ如クナレ共多量ニ剝脫堆積スル時ハ電解液ニ作用シテ硫酸鉛或ハ醋酸合成醋酸ノ電解的製造法ニ就テ

鉛ヲ作ル。殊ニ濃厚ナル醋酸ヲ作ラムトスル時ニ於テ然リ。然レバ過酸化鉛陽極ハ前述ノ如キ稀薄ナル醋酸製造ニハ理想的ノ電極ナレ共濃キモノニハ不適當ナリ。之レ電解的合成醋酸ノ工業的價値ヲ低下セシムル一因トモナル可シ

十四、原料「あるではいご」水溶液濃度ノ影響

醋酸ノ濃厚液ヲ得ムトセバ原料「あるではいご」ノ濃厚ナル水溶液ヲ使用セバ可ナレ共醋酸ガ陽極室ニ於テ其濃度ヲ増セバ醋酸其物ノ電解ニ因ル損失増加スルモノト觀ザル可カラズ。之等ノ關係ヲ見出サムガ爲メニ次ノ如キ實驗ヲナセリ。第十二表ノ如シ

第十二表

裝置	前同ニ同ジ
陽極液	過酸化鉛(前同ニ使用ノモノ)
陰極液	「あるではいご」水溶液六〇ㇼ、一四・二規定硫酸一五ㇼ
陰極	鉛
電流	比重一・二硫酸一五〇ㇼ
電媒	「あんべあ」
觸媒	酸化、ゲあなぢうむ

實驗番號	原料「あるではいご」	觸媒分量	電壓「ゲおる」	溫度「攝氏」	電氣量「あんべあ時」	不反應「あるではいご」	醋酸收率	電酸化能率
五八	四・四二瓦	〇・一〇瓦	六・〇一三・三	五・一六	六・二七七	〇・四二瓦	九七・八八%	八五・六九%
六〇	八・二五瓦	〇・〇八瓦	四・二一三・〇	三・一〇	一一・九〇三	〇・一九二瓦	九六・八五%	八〇・二%
六一	一八・七三瓦	〇・一〇瓦	七・五一三・〇	四・一七	二五・三六九	〇・二三瓦	八四・七一%	七三・五七%

即チ陽極液中ノ醋酸濃度約四〇%ノモノヲ得ムニハ醋酸收率及電流酸化能率共ニ著シク低下スル事ヲ知ル。實驗番號第六一ハ即チ之ヲ示セリ。之レ即チ醋酸濃度増加ト共ニ製品タル醋酸ガ主トシテ炭酸瓦斯ト一酸化炭素ニ分解サレ兩者ノ能率ヲ著シク減少セシムルモノト知ル可シ。此間ノ消息ヲ更ニ明白ナラシムル爲メニ種々ノ濃度ノ醋酸ノ一定容量ヲ取り之ニ一定量ノ稀硫酸ヲ加ヘテ電解シ陽極室ヨリ發生ノ瓦斯ヲ分析シタルニ第十三表ノ如キ結果ヲ得タリ

第十三表

裝置	前同ニ同ジ
陽極	過酸化鉛
陽極液	種々ノ濃度ノ醋酸六〇ㇼ、一四・二規定硫酸一五ㇼ

合成醋酸ノ電解的製造法ニ就テ

陰極液 鉛  
 陰極液 比重一・二硫酸  
 電流 二「あんべあ」

實驗番號	醋酸濃度	醋酸總量	炭酸瓦斯	「びろがろーる」 吸收瓦斯	一酸化 炭素
六二	一六・九N	六〇・九六三瓦	七六・七〇%	一三・四五%	三・四二%
六三	一四・〇N	五〇・四七二瓦	七〇・八四%	二一・七四%	三・六一%
六四	八・七N	三一・六五七瓦	六三・六〇%	二九・一〇%	三・三〇%
六五	五・五N	一九・七一六瓦	三五・九〇%	五六・六〇%	三・三〇%
六六	一・七N	九・九四九瓦	二三・七一%	七〇・〇〇%	三・一〇%
六七	一・四N	五・二四六瓦	一八・六〇%	七五・六五%	二・六七%

之レニ由リテ觀ルニ醋酸ノ濃度増加ト共ニ陽極瓦斯中ノ炭酸瓦斯及一酸化炭素ノ含量增大セリ。之レ醋酸ガ電流ノ爲メニ分解サル、度合ガ其濃度ト共ニ増加スルヲ意味ス。此事實ハ實驗第十二表ニ現レタル數字ノ説明ニ過ギズ。然レバ醋酸收率八〇%、電流酸化能率七〇%以内ニテ作業セムトセバ先ヅ陽極液中ノ生成醋酸濃度四〇%附近以上ニ昇ス可カラズ。之レ電解醋酸製造上ノ一大缺點ナリ

### 十五、電解陽極液ノ處理

電解終了後直チニ之ヲ蒸餾ニ附ス。最初ニハ不反應「あるではない」ノ餾出ヲ見ル故此部分ハ更ニ新シキ電解槽ノ陽極液ニ使用ス可ク續イテ水ト共ニ餾出スル醋酸ハ比較的純粹ナルモノナリ。此レヨリ氷醋酸ヲ得ムニハ先ヅ醋酸石灰ヲ作り硫酸ニテ分解スル事普通ノ方法ノ如クスレバ可ナリ。殘溜セル硫酸ト少量ノ醋酸ノ混液ハ之ヲ規定ノ比重トシ原料「あるではない」ヲ溶解シテ繰リ返シ陽極室ニ使用スルモノトス。純粹ナル無水醋酸ノ沸點ハ攝氏一一八・一度ナレ共水溶液ノ場合ニ於ケル蒸氣中ノ醋酸含量ハ蒸餾液ノ濃度ト共ニ増加シ最後ニ蒸餾シ來ル程濃厚ナル蒸氣トナル。然レバ醋酸含量四〇%位ノモノヨリシテ單ニ蒸餾ニ由リ濃キ醋酸ヲ一舉ニシテ得ル能ハズ。他ノ一方法トシテ電解終了後ノ陽極室液ヲ直チニ乳狀石灰ニテ中和シ硫酸石灰ノ沈澱ハ濾過シ或ハ容器ノ底部ニ沈降セシメテ醋酸石灰液ト分離シ之ヨリ醋酸石灰ヲ得ルニ在リ。此方法ニテハ硫酸ハ硫酸石灰トシテ回收スルノミニシテ繰リ返シ電解液ニ使用スル能ハズ。前者ノ方法ニテハ陽極室液ヨリ只一回ノ蒸餾ニテ濃厚ニハ非ザレ共比較的純粹ナル醋酸水溶液ヲ得ル事ト硫酸ノ循環の使用ノ二特點有リ。何レモ一得一失有レ共電解的製造ノ如キ醋酸原液稀薄ナルモノニ對シテハ寧ロ後者ノ方有利ナル可シ

### 十六、溶媒トシテ稀醋酸使用ノ可否

合成醋酸ノ電解的製造法ニ就テ

「あるではいざ」水溶液ニ稀硫酸ヲ加ヘテ電導體トスル代リニ醋酸ヲ用ヒテ電導體トシ之ヲ電解液トシテ「あるではいざ」ヲ酸化シ醋酸ノ稀薄ナルモノヨリ濃キモノヲ作ラムトスル考案無キニ非ザレ共濃厚トナルニ從ヒ醋酸其物ノ比傳導度低下ス。稀醋酸ニテモ其比傳導度稀硫酸ニ比シテ小ナル事遙カナリ。然レバ此方法ハ根本的ニ於テ不可能ナリ

### 實 驗 要 旨

- (一) 陽極電解液硫酸濃度ハ比重一・〇七一—一・〇九附近ヲ可トス
- (二) 電解槽ノ溫度ハ攝氏一五度以下ヲ可トシ寧ロ冷却裝置ヲ必要トス
- (三) 陽極電流密度ハ滑面狀白金圓筒ニハ每平方粉ニ付キ二・五「あんべあ」一三・八「あんべあ」ヲ又過酸化鉛圓筒陽極ニハ每平方粉ニ付キ二・五「あんべあ」附近ヲ適當トス
- (四) 陽極材料ハ普通ノ場合ニ於テ過酸化鉛ニテ充分ナリ。醋酸濃厚ナル時ハ電極ノ消耗甚シキモ濃厚ナル液ヲ電解的ニ作ルハ白金電極ヲ用フ其根本的ニ不利ナレバナリ
- (五) 酸化ノ觸媒トシテハ酸化「ゲあなちうむ」最モ可ナリ。而シテ實驗ニハ陽極室電解液一〇〇耗ニ對シ觸媒ノ量〇・一瓦内外ガ適當ナル結果ヲ得タレ共若シ陽極室電解液ニ攪拌裝置ヲ施サバ其分量モ更ニ低減サル可シ

(六) 電解繼續電氣量ハ陽極室ヨリノ瓦斯發生稍盛ナル時ヲ以テ打切ル可シ

(七) 原料「あるではいざ」水溶液濃度約四〇％附近以上ノモノハ著シク電氣的能率ヲ低下セシム

(八) 實驗番號第五八及第六一ニ於テ陽極室ニ生成セル醋酸ガ全部醋酸石灰トシテ採取シ得タリト假定シテ一噸(一〇〇〇噸)ノ醋酸石灰ヲ得ルニ要スル電力左ノ如シ

實驗番號

「きろわつと」時

五八

一三〇四・五

六一

一三八一・五

### 結 論

「あせちれん」瓦斯ヨリノ合成醋酸ガ木材乾餾副産物トシテ得ラルル醋酸ヲ壓倒セムニハ其價格後者ヨリ低廉ナルヲ最大必要條件トス。現ニ米國、獨逸、佛國等ニ於テハ此合成醋酸ノ研究成リ木醋ニ比肩シテ有利ニ市場ニ現レ居レリ。英國ハ未ダ其期ニ至ラザルガ如シ。木醋ノ生命ハ別ノ木材乾餾副産物タル「めちるあるこほる」ニ在リ若シ將來ニ於テ乾餾ニ由ル此「めちるあるこほる」ヨリ更ニ廉價ニ得ラル、合成「めちるあるこほる」出現スル曉ニハ木醋ハ忽チニシテ合成醋酸ニ壓倒シ去ラル可シ。而シテ目下外國ニテ行ハレツ、有ル合成醋酸製造法ハ第一ニ炭化石灰ヨリ「あせちれん」瓦斯ノ發生、第二ニ「あせちれ



ん」瓦斯ヨリ「あるではいご」ノ製造、第三ニ「あるではいご」ノ酸化ノ三段ノ行程ニ別タル。「あるではいご」ノ酸化ハ主トシテ「あるみにうむ」ニテ内張りセル耐壓(五六氣壓)容器中ニ「あるではいご」溶液ヲ入レ或ル種ノ酸化接觸劑ノ存在ノ下ニ空氣又ハ酸素ヲ吹キ込ミテ酸化スル方法ナリ。而シテ電解的酸化ノ方法ハ恐ラク電力費ノ點ト濃厚ナル醋酸溶液ヲ得ラレザル點等ニ因リテ未ダ工業的ニ大々的ニ行ヒツツ有ルヲ聞カズ。然レ共電解的ノ方法ハ空氣又ハ酸素ニテ酸化スル方法ニ比シテ酸化作業頗ル簡單ナル事從テ全体ノ裝置モ亦頗ル簡單ナル點ニ於テ遙ニ優レリト雖モ只濃厚ナル醋酸ヲ得ラレザル一大缺點ヲ有ス。然レバ極メテ大規模ニ作業セムトスル時ハ其裝置等ノ點ヨリ寧ロ電氣的ノ方適ス可ク又炭ト石灰ヨリ炭化石灰ヲ製造スルニハ是非トモ電熱ニ由ラザル可カラザル關係上炭化石灰ヨリ大規模ニ醋酸ヲ製造セムトスルガ如キ場合ニハ電力モ豊富ニ且ツ安價ニ得ラルル場所ヲ選ブ可ク斯克ノ如キ時ニ於テ兩方法ヲ結合シ先以テ四〇%醋酸濃度位迄ハ之ヲ電氣的ニ製造シ直チニ其電解液ヲ他容器ニ移シ取リテ更ニ之ニ「あるではいご」ヲ加ヘ空氣又ハ酸素ニテ酸化スル方法ニテ濃厚ナル醋酸ヲ得ル方法モ亦一法ト云フ可シ (了)

大正十一年二月十五日印刷

大正十一年二月二十日發行

農商務省  
所管

## 大阪工業試驗所

大阪市北區玉江町一丁目十一番地

印刷人 石 西 豊 藏

電話土佐堀 (二) 九 五 番  
(四) 參 八 七 番



終