

Title	磁鉄極による塩素酸塩の電解製造に関する基礎的研究(第1報) : 過塩素酸塩副生現象に就て
Sub Title	Studies on the electrolytic manufacturing of chlorate with magnetite anode (I) about perchlorate by-product
Author	藤岡, 忠仁(Fujioka, Chuji) 永井, 隆(Nagai, Takashi)
Publisher	慶應義塾大学藤原記念工学部
Publication year	1949
Jtitle	慶應義塾大学藤原記念工学部研究報告 (Proceedings of Faculty of Engineering, Keiogijuku University). Vol.2, No.6 (1949. 9) ,p.102(18)- 107(23)
JaLC DOI	
Abstract	This investigation was performed to study the effect of perchlorate by-product in electrolytic manufacturing of chlorate with Japanese magnetite anode. The perchlorate was produced even at low current densities proportional to chlorate concentration, independent to hydrogen ion and temperature. The production of perchlorate was prevented remarkably by chlor ion. Same electrolysis of chlorate using graphite anode was studied for comparison. So the perchlorate by-product should be remarkable near the end of the electrolytic manufacturing of chlorate, especially at high current densities. From above experiments we concluded that the production of perchlorate has no direct effect to lowering of the chlorate current efficiency.
Notes	
Genre	Departmental Bulletin Paper
URL	<a href="https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KO50001004-00020006-0018">https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KO50001004-00020006-0018</a>

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

a finite depth  $H$ . Let a diaphragm  $A$  which is vibrating in the manner of Case  $B$  be placed at some depth  $F$  below the free surface, as shown in the same figure. Assuming that the diameter  $D$  of the diaphragm is small in comparison with  $H$  and  $F$ , the amplitude of vibration due to that at  $A$  in the figure will approximately be given by

$$\phi_0 = K/R, \quad K = \delta D^2 \rho \omega^2 / 16$$

In order to take into account the effect of bottom wall and free surface we imagine (+) image  $A''$  and (-) images  $A''$ ,  $A'''$  to be placed as shown in Fig. 5. In this way, we conclude that the propagation of pressure wave in the case of Fig. 5 may approximately be given by the formula

$$\phi_0 = K \left[ \left( \frac{1}{AP} - \frac{1}{A''P} \right) + \left( \frac{1}{A''P} - \frac{1}{A'''P} \right) \right]$$

From this expression it can be seen that in the Case of Fig. 5, it is far more difficult to transmit low frequency pressure wave in horizontal direction, than in the Case of water extending to infinity in all directions.

## 磁鐵極による鹽素酸鹽の電解製造に関する 基礎的研究 (第1報) 過鹽素酸鹽副生現象に就て

昭和24年(1949)8月10日受理

故 藤岡忠仁\*, 永井 隆\*\*

**Chūji Fujioka\* and Takashi Nagai\*\*:** Studies on the Electrolytic Manufacturing of Chlorate with Magnetite Anode (I) About Perchlorate By-Product This investigation was performed to study the effect of perchlorate by-product in electrolytic manufacturing of chlorate with Japanese magnetite anode. The perchlorate was produced even at low current densities, proportional to chlorate concentration, independent to hydrogen ion and temperature. The production of perchlorate was prevented remarkably by chlor ion. Same electrolysis of chlorate using graphite anode was studied for comparison. So the perchlorate by-product should be remarkable near the end of the electrolytic manufacturing of chlorate, especially at high current densities. From above experiments we concluded that the production of perchlorate has no direct effect to lowering of the chlorate current efficiency.

### 1 緒 言

現在本邦産磁性酸化鐵を用いて食鹽より鹽素酸曹達を電解製造する際其の成績は餘り良好ではない。此の原因として2つの要素が考えられる。其の第1は本邦産原鑛石から製造

\* 工博, 慶應義塾大學教授, Dr. Eng., Prof. of Keio University.

\*\* 慶應義塾大學工學部講師, Lecturer of Faculty of Eng., Keio University.

される磁鐵極の物理化學的性質に依るものであり、第2に斯る不良電極による食鹽の電解機構そのものに依るものである。其處で先ず第2の要素である本邦産磁鐵極に依る食鹽電解機構を究明する目的を以つて、本報に於ては磁鐵極を用いて食鹽より鹽素酸曹達を電解製造する際の過鹽素酸曹達の副生現象を検討した。從來磁鐵極を用いて鹽素酸曹達を電解製造する場合には、特に鹽素イオンが存在する場合には、過鹽素酸曹達は生成されないとされているが、實際の生産には相當量の過鹽素酸鹽が副生しているのである。其處で先ず鹽素酸曹達濃厚液を本邦産磁鐵極を以つて電解し、過鹽素酸曹達の生成を確め、次いで鹽素酸曹達濃度、水素イオン濃度、鹽素イオン濃度、鐵イオンの添加、電解温度、電流密度等各種電解條件と、生成する過鹽素酸曹達量との關係を求め過鹽素酸曹達副生現象が如何なる場合に著しく現われるか明にし得たので此處に報告する。尙其の副生の機構に關しては追つて後報で報告する豫定である。

## 2 實 驗

a 實驗方針 磁鐵極を用いて鹽素酸曹達を電解製造する際副生する過鹽素酸曹達の量は僅少であることを豫備實驗から認めたので出來得る限り生成する過鹽素酸鹽の量を大きくする爲、實際の鹽素酸曹達製造の極端な場合として、主として鹽素酸曹達の濃厚液を電解し、電解液中の生成過鹽素酸鹽濃度を大とする爲液量を可及的に小量とした。又過鹽素酸鹽の分析法も此の方針に沿つて工夫した。

b 電解方法 電解は恒温水槽中に硝子製角型バット (95×45×23 mm) を置き、之に電解液 50 cc を入れ電解した。陽極には磁性酸化鐵 (關東電氣工業製) を用い、厚さ 2 mm の板狀にして片面を銅鍍金して之に導線を鐙付けした後、全面にクロール・ナフタリンを塗抹して磁鐵極面に 1 cm<sup>2</sup> の窓をあけて使用した。陰極には鐵板を用い陽極と同様に 1 cm<sup>2</sup> の窓をあけて使用した。

c 分析方法 ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 兩イオンが共存する場合、常法によれば初め ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> 量と ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 量の含量を求め次に ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> 量を求めて、其の差から ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> を得るのであるが、前述の如く生成する ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 量は既存する ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> 量に比して遙かに僅少であるので、此の方法では實驗誤差の影響が大きいから、本實驗では成可多量の試料を採り、之に濃鹽酸を作用させて ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> を分解し、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> のみとなつたものを定量した。

鹽素酸曹達の分析は常法に従い N/2 硫酸第 1 鐵アンモン溶液を試料に加え炭酸ガスで酸化を防ぎ加熱、殘留した硫酸第 1 鐵アンモンを N/10 過マンガン酸加里で逆滴定して鹽素酸曹達量を求めた。次に過鹽素酸曹達の分析は前述の如く試料に濃鹽酸を加え、之を徐々に加熱共存する鹽素酸曹達を分解し、鹽素ガスが完全に發生しなくなるに至つて、之に炭酸ガスを吹込み酸化を防ぎつつ三鹽化チタンの一定量を加え約 30 分間煮沸し、冷却後速にロダンアンモンを指示薬として N/10 三鹽化鐵溶液で殘留した三鹽化チタンを逆滴定して過鹽素酸曹達量を求めた。

### d 實驗結果

#### (1) 鹽素酸曹達濃度の過鹽素酸曹達生成への影響

鹽素酸曹達各種濃度の水溶液に 0.7% 鹽酸を加えた電解液を、電流密度 30 Amp/dm<sup>2</sup>、電解温度 14~16°C で電解して得た過鹽素酸曹達量は第 1 表、第 1 圖の如くである。

Table 1.  
Effect of varying the concentration of chlorate on the yield of perchlorate

NaClO <sub>3</sub> concentration (%)	20	30	40	50	60
Total current (AH)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Obtained NaClO <sub>4</sub> (mg)	17	26	37	44	54
Obtained NaClO <sub>4</sub> (mg/AH)	29	44	62	74	90
Current efficiency (%)	0.78	1.18	1.66	1.98	2.41

以上の結果から単位通電量當りの過鹽素酸曹達生成量は電解液の鹽素酸曹達濃度に直線的に比例することが認められた。従つて實際の鹽素酸曹達電解製造で鹽素イオンが減少し鹽素酸イオンが増加するに従つて過鹽素酸曹達の副生現象が著しくなることが豫想される。

(2) 電解液 pH の過鹽素酸曹達生成への影響  
酸性液として鹽素酸曹達 60%, 鹽酸 0.7%, 鹽基性液として鹽素酸曹達 60%, 苛性曹達 0.7% を用い, 電流密度 30 Amp/dm<sup>2</sup>, 電解温度 14~15°C で電解し, 電解液の pH の影響を調べた結果は第 2 表の如くである。

Table 2.  
Effect of pH of the electrolyte on the yield of perchlorate

	Acidic electrolyte	Basic electrolyte
Total current (AH)	0.6	0.6
Obtained NaClO <sub>4</sub> (mg)	54	55
Obtained NaClO <sub>4</sub> (mg/AH)	90	92
Current efficiency (%)	2.40	2.46

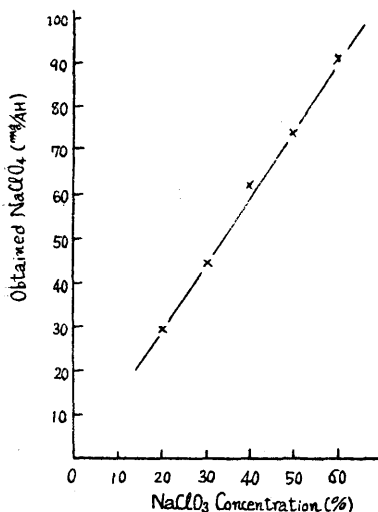


Fig. 1. Effect of varying the concentration of chlorate on the yield of perchlorate

以上の結果の如く電解液の水素イオン濃度の影響は, 磁鐵極に関する限り, 過鹽素酸生成へ殆ど認められなかつた。實際の鹽素酸鹽製造の場合電解液が鹽基性となると其の電流効率が低下するのであるから, 過鹽素酸鹽副生現象と鹽素酸鹽製造電流効率低下現象とは, 此の點に關して直接的關係がないと言ふことが出来る。

(3) 電解温度の過鹽素酸曹達生成への影響

Table 3.  
Effect of temperature on the yield of perchlorate

Temperature (°C)	15	40
Total current (AH)	0.6	0.6
Obtained NaClO <sub>4</sub> (mg)	54	52
Obtained NaClO <sub>4</sub> (mg/AH)	90	87
Current efficiency (%)	2.40	2.32

電解液として鹽素酸曹達 60%, 鹽酸 0.7% 溶液を用い, 電流密度 30 Amp/dm<sup>2</sup>, 電解温度 14~16°C と 39~41°C の 2 つの電解に於ける電解温度の影響を調べた結果は第 3 表の如くである。

電解温度の影響も上表の如く殆ど認められなかつた。

(4) 鐵イオンの過鹽素酸曹達生成への影響

鹽素酸曹達電解製造の際、電解液中には陽極溶解による鐵イオンが存在する。此の鐵イオンが過鹽素酸曹達副生の何等かの原因となりはしないかとの豫想のもとに次の如き電解實驗を行つた。電解液として鹽素酸曹達 60%, 鹽酸 0.7%, 之に鹽化第 2 鐵 0.001 モル加えたものと、無添加のものを、電流密度 30 Amp/dm<sup>2</sup>, 電解溫度 11~13° で電解し鐵イオンの影響を調べた結果は第 4 表の如くである。

Table 4.  
Effect of the ferrous-ion on the yield of perchlorate

	None Fe <sup>+++</sup>	Add Fe <sup>+++</sup>
Total current (AH)	1.2	1.2
Obtained NaClO <sub>4</sub> (mg)	117	116
Obtained NaClO <sub>4</sub> (mg/AH)	98	97
Current efficiency (%)	2.62	2.58

鐵イオンの影響も上表の如く認められなかつた。

(5) 鹽素イオンの過鹽素酸曹達生成への影響

實際の鹽素酸曹達製造の際には電解液中に必ず鹽素イオンが存在するのであるから、鹽素イオンが過鹽素酸曹達生成とどの様な關係があるか検討する爲、次の様な電解液を作つて電解した。

電解液	I. NaClO <sub>3</sub>	60%		
	II. NaClO <sub>3</sub>	55%	NaCl	2.8%
	III. NaClO <sub>3</sub>	50%	NaCl	6.0%
	IV. NaClO <sub>3</sub>	40%	NaCl	11.0%

(各々について酸性液、鹽基性液を作り電解)

電流密度 30 Amp/dm<sup>2</sup>, 電解溫度 14~16°C. 此の結果と II, III, IV に就いては NaClO<sub>3</sub> の濃度は同じで食鹽を添加しない場合の結果を第 5 表, 第 2 圖に示した。

Table 5.  
Effect of the chlor ion on the yield of perchlorate

Electrolyte	NaClO <sub>3</sub> (%)	60		55		50		40	
	NaCl (%)	0	2.8	0	6	0	11	0	
Acidic	Obtained NaClO <sub>4</sub> (mg)	54	34		11		4		
	Obtained NaClO <sub>4</sub> (mg/AH)	90	57	83	33	75	6	60	
	Current efficiency (%)	2.40	1.52		0.88		0.16		
Basic	Obtained NaClO <sub>4</sub> (mg)	55	31		10		4		
	Obtained NaClO <sub>4</sub> (mg/AH)	92	51		30		6		
	Current efficiency (%)	2.46	1.36		0.80		0.16		

以上の結果から分る如く、同じ鹽素酸曹達濃度の電解液に食鹽を添加した場合には、添加しない場合に比して過鹽素酸曹達の生成量は減少し、食鹽の添加量が大きくなる程減少率は大きくなる。此の食鹽添加の場合の無添加の場合の過鹽素酸曹達の生成量に對する比率は、添加食鹽量に對して大體直線的關係を示すことが認められた。

上の實驗では鹽素イオンが存在する時、過鹽素酸曹達の生成を抑制するが、過鹽素酸曹達は矢張り生成することを示しているが、更にこのことを明確にする爲、鹽素イオンの

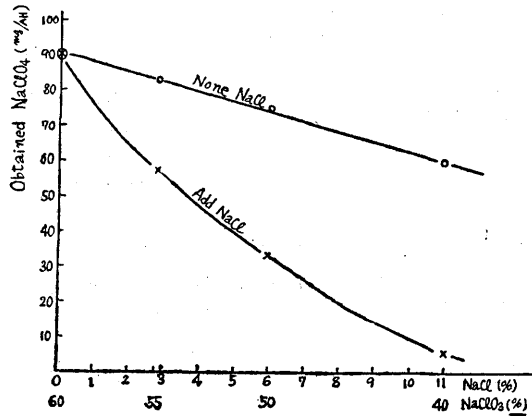


Fig. 2. Effect of the chloride on the yield of perchlorate in acid solutions

存在する電解液の電解中の鹽素イオンと過鹽素酸曹達生成量の關係を求めた。電解液は鹽素酸曹達 50%，食鹽 5% を用い、電流密度 30 Amp/dm<sup>2</sup>，電解溫度 11~13°C で電解した結果を、第6表、第3圖に示した。

Table 6.  
Relation between chloride and perchlorate in electrolysing.

Current passed (AH)	NaCl (%)	Obtained NaClO <sub>4</sub> (mg)
0	5.21	0
0.15	4.98	11
0.30	4.82	18
0.45	4.66	25
0.60	4.37	31

此等の關係から鹽素イオンが存在する場合にも過鹽素酸鹽の生成することを確認し得た。

(6) 電流密度の過鹽素酸曹達生成への影響

陽極電流密度が過鹽素酸曹達生成量にどのような關係を有するか檢する爲次の如き實驗を行つた。電解液は鹽素酸曹達鹽 60%，鹽酸 0.7% 液を用い、電解溫度 10~25°C とし、電流密度を色々變えて電解し、生成する過鹽素酸曹達の量を求めた結果を、第7表、第4圖に示す。なお比較の爲黒鉛陽極の場合をも附した。

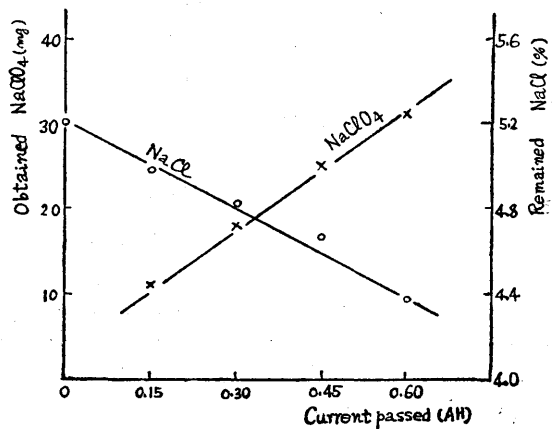


Fig. 3. Relation between chloride and perchlorate in electrolysing chlorate solution

Table 7.  
Effect of the anode current density on the yield of perchlorate

Anode current density (Amp/dm <sup>2</sup> )	Total current (AH)	Obtained NaClO <sub>4</sub> (mg/AH)	Current efficiency (%)	Temperature (°C)
Magnetite 1	0.12	20	0.53	10
" 3	0.39	22	0.59	12

Magnetite	10	0.60	76	2.03	15
"	30	2.10	90	2.40	16
"	60	3.60	132	3.53	18
"	80	3.20	176	4.70	21
"	100	5.00	241	6.44	25
Graphite	15	1.80	16	0.42	13
"	30	2.10	24	0.64	15
"	50	1.0	37	0.99	23

以上の結果の如く比較的低い電流密度で過鹽素酸鹽は生成され、陽極電流密度が大きくなるにつれて過鹽素酸曹達の生成量は増加することが分つた。電流密度約 10 Amp/dm<sup>2</sup> 以下では其の生成量が著しく低下すること、比較の爲使用した黒鉛電極の場合は同一電流密度を用いても磁鐵極の場合に比して其の過鹽素酸鹽の生成量が遙かに少量であることをも知つた。

### 3 結 論

以上の實驗結果を要約すると、本邦産磁鐵極を用いて鹽素酸曹達水溶液を電解した時、生成する過鹽素酸曹達は

- (1) 電解液の水素イオン濃度、溫度、鐵イオン等に殆んど無關係に生成し
- (2) 鹽素酸曹達濃度に直線的に比例して生成し
- (3) 鹽素イオンが存在すれば其の生成は抑制されるが、其の場合にも尙お生成され、
- (4) 電流密度が高くなると其の生成量は大きくなる。又黒鉛電極を用いた時は其の生成量は遙かに僅少である。

此等の實驗結果から實際の食鹽から鹽素酸曹達電解製造する際副生する過鹽素酸曹達は、電解初期の鹽素イオン濃度が大きく、鹽素酸イオン濃度の小さい間は非常に僅かであるが電解が進んで、鹽素イオン濃度が小さく、鹽素酸イオン濃度が大きくなるに従つて次第に増大し、而も其の際の電流密度が大きい程更に増加することが推論される。

以上の如き各種電解條件に就いて過鹽素酸副生現象を考察することによつて、過鹽素酸鹽副生の原因は鹽素酸曹達電解製造の成績不良の直接の條件とはならないことを結論するに至つた。

本研究に對し種々御便宜を與えられた關東電氣工業株式會社に對し厚く謝意を表する次第である。

なお本研究費の一部は文部省科學研究費に依つたものである。

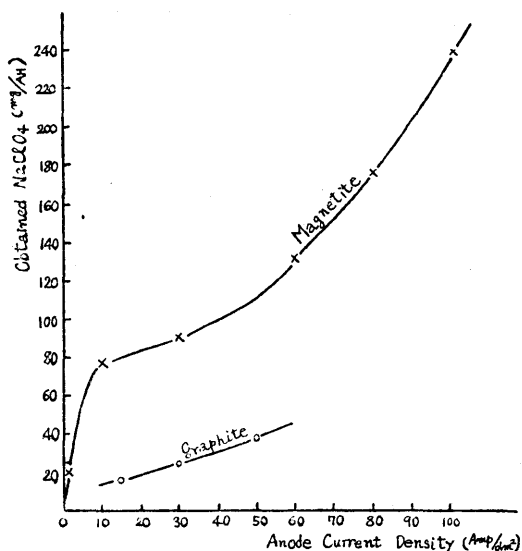


Fig. 4. Effect of the anode current density on the yield of perchlorate