ストリン、重金属、 SO_4^{--} 、 Cl^- 、 Ca^{++} 其他所定の不純物を検出しなかつた。

かくして本法に従えば、灰分以外略々局方適の葡萄糖液が澱粉糖化液から一挙に得られることが創めて実験的に明らかにされた。

東京工業大学資源化学研究所 (昭和24年9月27日受理)

Summary

In general, electrolysis of a solution obtained by the hydrolysis of polysaccharides with acid, placed in the cathode chamber of a diaphragm electrolytic cell, allowing acid ions to transfer quantitatively into the anode chamber, acids can be recovered, if sulfuric or nitric acids are used, as anolyte, and monosaccharides of high purity can be obtained from the neutral sugar solution as catholyte. A new process of preparing monosaccharides, designated as the electrolytic preparation of sugars, combines this process of acid saccharification of polysaccharides and an electrolytic process of neutralization.

Fundamental studies of this process were carried out in order to determine its feasibility and following points were made clear.

1) The amount of acid in acid saccharification solution decreases in direct linear proportion to the amount of current passed and is removed quantitatively. In the case of sulfuric and nitric acids, these acids are recovered almost quantitatively.

2) The dissolved monosaccharides (glucose, xylose, fructose) are not electrolytically reduced.

3) Any acids that are suitable for saccharification and have a large transport number can be used in this process.

4) Glucose of high purity can be obtained in a very high yield by the electrolytic deacidification of saccharification solution obtained by treating starch with sulfuric acid at a room temperature.

(Received September 28, 1949)

118. 水口 純：電解製糖に関する研究 (第2報) 基礎的研究 (其2)

Jun Mizuguchi: Studies on the Electrolytic Preparation of Sugars. II.

Preliminary and Fundamental Researches (Part 2)

(Chemical Laboratory of Natural Resources, Tokyo Institute of Technology)

第1報に於て知られた本法の特徴の2, 3について実験的に之を明らかにした。研究結果の概要を次に記す。

(1) 回収硫酸反覆使用の可能性について 陽極液として電解的に回収された硫酸を用いて再び糖化及び電解を行つて製造実験を10回反覆した結果実験の部に記される様に回収硫酸による糖化速度及び電解脱酸の電流効率、脱酸状況及び製品の品質等の諸点について新しい硫酸を用いた場合と少しも異なる所が認められなかつた。

電解の際若干の葡萄糖は当然陽極室に滲透するが、之が回収硫酸の純度に影響を與えないことは、著者が別に行つた有機化合物に対する過酸化鉛陽極の表面作用の研究⁶⁾の結果からも説明し得る。

即ち Table 2 に示す様にこの電解の陽極室に在る葡萄糖、其他の有機物は電流効率高く分解せられて CO_2 と

6) 電気化学協会第17回大会講演発表〔昭25, 4, 26〕; 電化, 投稿予定。

Table 2. Electrolytic Oxidizing of Organic Compounds to CO_2
Gas with Pt or Pb-PbO₂ Anode in the 5% H_2SO_4 Solution.

Sample	g	Current (Fr/mol)	CO_2 (g) (theoretical)	CO_2 (observed) (g)	
				Pt	Pb-PbO ₂
$\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CHO}$	20	4	4.9	0.05	2.1
$\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{COOH}$	17	2	2.4	0.014	0.7
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	8	2	7.9	0.57	5.3
HCOOH	6	2	5.8	1.33	4.5
HCHO	3	4	4.3	0.15	2.8

なり液外に逸出する事実から、回収硫酸中には有機酸は殆ど存在しないことが考えられた。又ベンチデンによる分離定量法では共存有機酸は定量し得なかつた。

又陰極液中に無機性不純物が含まれていても回収陽極液は極めて純度高く得られることは電池用硫酸の電解的製出⁷⁾の実験結果からも予想せられた所である。

毎回得られる葡萄糖結晶塊の品質を局方試験に従つて検定したが、反覆に伴う品質の差異は認められなかつた。

以上の3点から本法の特徴の1である硫酸の電解的回収及びその反覆使用の可能性を立証することが出来た。

(2) 最適陽極硫酸濃度の決定 2%硫酸による澱粉の常圧糖化液を陰極液とし、陽極液硫酸濃度を2%から30%迄の範囲で夫々電解を行つた。実験結果を一括表示した Table 4 によれば陽極硫酸濃度の電解に及ぼす種々の影響は明らかである。

即ち電解時間及び SO_4^{2-} の輸率値及び浴電圧其他の点を綜合した結果、陽極硫酸濃度は5~10%程度が最適であつて、之以下の濃度に於ては電解脱酸は完遂せられるが電圧及び所要時間が大きくなり、又30%程度の高濃度の場合は陽極室から陰極室へ拡散する硫酸の量と電解的に陽極室に移行する硫酸の量とが平衡を保ち電解を続行しても SO_4^{2-} 陰性とは成り切らなかつた。

又各種硫酸濃度に於ても葡萄糖收率、硫酸回収率等は影響を受けず、共に定量的に近い値であつた。

(3) 電解脱酸に伴う糖液の精製効果に就て 本法の電解によれば、酸糖化液は陰極液として電解的に脱酸せられ中性に向ふと同時に (a) 各種重金属が陰極に於て析離し糖液中から除去される、(b) 不純物が凝固浮上し或は電解還元等のために糖液が著しく脱色せられる、(c) 中和剤を加えないので糖液の灰分含量が著しく小さいことの3大効果が伴つて来る。

この様に酸糖化液の中性化と各種精製効果とを同時に果すことは電気透析法でも及び得ない所の本法の著しい特徴である。

上記3大効果について以下に研究結果の概略を記す。

(a) 重金属除去について：鉄、銅、鉛、ニッケル等を故意に添加した澱粉糖化液について電解に伴つて重金属イオンが消失する状況を検した所 Fig. 11, 12 に見られる通り電解脱酸完了 (SO_4^{2-} 陰性) となる頃には夫等の金属の内鉄、銅、鉛は全く検出し得なくなり、ニッケルは痕跡程度に迄除去されることが判つた。又之以外の実験に於ても陰陽両極材料として共に鉛を用いて居るが勿論糖化液中には鉛を検出し得なかつた。

(b) 電解前後に於ける糖液の色の強さ及び灰分含量について中和法との比較：硫酸を以て澱粉を常圧又は高

7) 水口、林、松本：電化，17，178〔昭24〕。

圧で糖化した液を用い之を基準として、電解的に脱酸した液或は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 又は BaCO_3 を以て中和した液について夫々色の強さ及び灰分含量の比較を行つた結果、中和法によれば色は原液と大差無く又灰分含量は原液より著しく多くなるのに対して、電解法によれば液の色は原液の数分の1程度になり灰分も2分の1程度に低くなることが知られた。

因に普通の電気透析に於ける糖液中の重金属除去は、中性室に在る糖液中の重金属イオンが陰極室へ移動し去るためによるのであるが本法に於ては陰極室に在る酸糖化液中の重金属イオンが陰極に於て析出するのである。此点両者は異つた機構に基いて重金属除去を行つて居るものと考えられる。

実 験 の 部

(1) 回収硫酸による糖化及び電解の反覆 先ず新硫酸を以て糖化を行つた液 1.5 l を陰極液とし 3% H_2SO_4 を陽極液として電解した。電解後陽極液の約半量を探り 2% に稀釈し前同様澱粉糖化に供した液を陰極液とし、陽極液には蒸留水を加えて元と同じ容積として次回の電解を試みた。之を反覆してその都度糖化速度、電解脱酸度、製品の純度及び収率等を調べた。澱粉糖化：水分 14.2%，灰分 0.12%，窒素分 0.12%，澱粉價 85.4% の精製馬鈴薯澱粉 1 部に対し 2% H_2SO_4 1.5 部を以て乳化した液を予め用意した 2% H_2SO_4 1.5 部の煮沸しつつある中へ少量宛投入し、全量投入後略 4 時間煮沸した。電解槽：第 1 報 Fig. 5。

実験結果 実験結果を総括して Table 4 に示す。又新硫酸を用いた場合と回収 10 回目の硫酸を用いた場合について糖化速度及び電解脱酸の 2 点から比較検討した結果 Table 3 及び Fig. 9, 10 に見られる通り新硫酸と

Fig. 9 Saccharification of Starch with New or Recovered H_2SO_4
(by Boiling under Atmospheric Pressure)

Fig. 10 Electrolysis of Starch Saccharified Solution with New or Recovered H_2SO_4

回収硫酸との間には全く差が見られなかった。

又糖化液或は電解後の糖液の色の度合及び製品の収率及び純度は毎回同じであつた（純度は水分及び僅かな着色以外局方適）。

Tabl 3 Results obtained by the Re-using of Recovered H_2SO_4

Order of re-using	Catholyte		Volume of catholyte (l)		Glucose loss (%)	Recovery of H_2SO_4 (%)	Duration of electrolysis (hr)	Transport number of $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{--}$ (observed)	Saccharification (%)
	H_2SO_4 (n)	Glucose (g/l)	before electrolysis	after electrolysis					
0	0.32	232	1.5	1,550	8.1	91.2	4½	0.16 ₂	90.3
1	0.33	236		1,605	9.0	86.2	4½	0.16 ₅	98.7
2	0.31	230		1,670	4.1	93.4	4½	0.15 ₁	89.6
3	0.31	234		1,665	4.9	95.4	4½	0.15 ₃	90.4
4	0.31	235		1,620	8.1	—	4½	0.14 ₇	88.8
5	0.32	244		1,630	5.2	81.5	5	0.14	92.4
6	0.32	246		1,615	3.1	94.8	4½	0.15 ₁	91.1
7	0.31	236		1,635	1.5	99.7	4½	0.15	92.7
8	0.32	241		1,630	2.3	101	4½	0.15 ₂	91.5
9	0.29	240	2.2	1,635	4.3	—	4½	0.14 ₁	92.0
10	0.39	250		—	—	99.7	5½	—	92.2

(2) 最適陽極硫酸濃度の決定 実験条件 今回は電源として大容量鉛蓄電池を用い、毎回電解に当つて充電して、加電圧を 20V に一定し初電圧及び初電流を測定した。陰極液として粗製甘藷澱粉を前同様に糖化した液を用いた以外実験(1)と同様に行つた。実験結果を一括して Table 4 に示した。

Table 4

H ₂ SO ₄ Concn.in Anolyte (%)	Initial voltage (V)	Initial Current (A)	Durati- on (hr:min)	After Electrolysis			Yield of Glucose (%)	Current passed (Ahr)	Trans- port number • of ½ SO ₄ ⁻⁻	Electric power (knh/ kg H ₂ SO ₄)
				Anoly- te (l)	Catholyte					
					vol (l)	pH				
2	↑ 13.1	30.6	↑ 4:50	1.45	↑ 1.50	5.6~5.8	100	85	↑ 0.16 ₅	45
5	11.7	38.2	4:00	1.54	1.45	5.6~5.8	100	87	0.16	41
10	11.0	46.4	3:45	1.57	1.37	5.4~5.6	98	87	0.16	43
15	9.6	55.3	4:10	1.62	1.40	5.4	98	100	0.14	45
20	8.0	↓ 58.2	4:00	↓ 1.65	1.42	~5.4	100	103	0.14	42
30*	8.4	53.3	↓ 5:00	1.62	1.38	4.2~4.4*	99	↓ 115	0.12	49

* Trace of SO_4^{--} is not removed in this case.

以上の各電解経過の内 30%硫酸を用いた場合は電解終末の頃には SO_4^{--} は微量にはなつたが之以上電解を継続しても常の様に Ba^{++} による白濁は解消するには到らなかつた。

(3) 電解による糖液の精製効果に就て

A) 重金類の電解的除去 糖化液：葡萄糖 240 g/l, 酸度 0.37₅ n, デキストリン反應陰性の糖化液各 1.5 l, 電解条件：前同様、陽極液 5% H_2SO_4 1.75 l, 陰陽両極共に鉛板。

A. 1. 鉄イオンを含む場合： $\text{FeSO}_4 \cdot 0.7 \text{H}_2\text{O}$ 約 0.1 g を糖化液 1.5 l に添加した液を供試液とした。Fe の検出は NH_3 アルカリ性に於ける H_2S 或は H_2O_2 を加へ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ を以て検する 2 法によつた。次に電解中の Fe の量を比色分析によつて測定した電解経過を Fig. 11 に示す。

A. 2. 銅イオンを含む場合： $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ として 0.79 g/1.5 l の液を用いた。Cu の検出は H_2S による変化が認められなくなつた後は Dithizone によつた。他の条件は前同様。電解経過並びに Cu 検出状況を Fig. 12 に示した。

Fig. 11 Electrolytic Removal of Fe^{++} through the Electrolytic Deacidification of Starch Saccharified Solution.

Fig. 12 Electrolytic Removal of Cu^{++} through the Electrolytic Deacidification of Starch Saccharified Solution.

A. 3. ニッケルイオンを含む場合: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ として 0.1 g/1.5 l の液を用いた。Ni の検出は NH_3 アルカリに於ける H_2S を以てし微量となるに及んで Dimethylglyoxime を用いた。電解経過及び Ni 検出の状況を Table 5 に示す。

Table 5 に示した様に SO_4^{--} が明瞭に陰性となる頃には Ni は極めて微量となり、 H_2S によつては確認し難い程度となつたが dimethylglyoxime を以てすれば最後迄極めて微が乍ら桃色が認められ、完全に陰性とは断じ得なかつた。最初に添加する Ni の量を約 10 倍に増した場合でも電解末期の呈色度合は同じ様に極めて僅かな桃色を呈するに過ぎなかつた。

A. 4. 鉛イオンの場合: 前同様に PbCl_2 を入れた塩酸糖化液について試験した結果、 Cl^{--} 陰性となる頃には PO^{++} は検出せられなくなつた。

又この電解に於ては一般に、陰陽両極液共に鉛に接触しているので Pb の混入が考えられたが電解脱酸を終つたいづれの糖液についても Pb は検出せられなかつた (H_2S)。

Table 5 Electrolysis of Starch Saccharified Solution Containing Ni.

Hour	V	A	Ahr	°C	SO ₄ ²⁻	Acidity of Catholyte		Detection of Ni	
						n	pH	H ₂ S	Dimethylglyoxime
0	13	28	0	6	+	0.33 ₅		++++	++++
2 1/3	15	10.3	70.6	21	+	0.02 ₄		+++ pale brown	+++
4 1/3	17	2.6	79.1	12	—	0.01		+	++
4 5/6	17.5	2.5	80.4	12	—		4.5~5.0	± extremely pale green	+ weak
5 5/6	17	2.3	82.8	8	—		5.2~5.4	?	+
7 1/3	17	2.3	86.2	8	—		5.2~5.4	?	+ extremely weak

以上の様にして本法によれば Pb, Cu, Fe 等の重金属を全く或は殆ど痕跡程度に迄含まない液が得られることを実験的に明らかにした。

(B) 糖液の色の強さについて電解法と中和法との比較

B. 1. 常圧糖化液の電解的褪色 前実験 A. 1. 及び A. 3. で得られた電解脱酸液について、原糖化液の色の強さを1と定め、Duboscqの比色計を用いて淡色になつた度合を測り之を溶存葡萄糖当りに補正した結果を次の Table 6 に示す。

Table 6 Decolorization Degree of Saccharified Solution through the Electrolysis

	Starch Saccharified Soln.	After Electrolysis	
		Exp. A. 1	Exp. A. 3
Concn. of Glucose (g/l)	220	195	206
Acidity	0.33 ₅ n	pH 5.2~5.4	
Depth of Soln. (mm)	5 7	40 :	35
Degree of the Colour Intensity	1.0	0.14	0.21 ₅

B. 2. 高圧糖化液の電解的褪色 硫酸を用いて澱粉を半ば糖化した液（葡萄糖 67.5 g/l, デキストリン 190 g/l, 酸度 0.02₄ n）を用い、前同様に比色し溶存固形物（葡萄糖+デキストリン）当りに色の強さを補正した測定結果を Table 7 に示す。比較に供した中和法による糖液は BaCO₃ を以て原糖化液を中和し、電解法の液と同じ pH にし濾別した液を採つた。

Table 7 Control of the Decolorization Degree of the Saccharified Solutions Neutralized with Chemicals or by Electrolysis.

	Starch Saccharified Soln.	Neutralized	
		with BaCO ₃	by Electrolysis
Acidity	0.02 ₄ n	pH 4.5~5.0	
Degree of the Colour Intensity	1.0	0.9	0.2

(C) 糖液の灰分含量について電解法と中和法との比較

上記 B. 2. で用いた液を採り之と BaCO_3 或は Ca(OH)_2 を用いて中和し約 $\frac{1}{2}$ に濃縮し濾別した液とについて灰分を求め、前同様溶存固形物当りに換算した値を Table 8 に示す。(採取量は灰分として 15~50 mg 位).

Table 8 Control of the Ash Content of Saccharified Solutions Neutralized with Chemicals or by Electrolysis.

	Starch Saccharified Solution	Neutralized		
		Ca(OH) ₂	with BaCO ₃	by Electrolysis
Acidity	0.02 n	pH 4.5~5.0		
Ash Content (%)*	0.24	0.54	0.22	0.13

* percentage of ash/solid matter (glucose + dextrine)

東京工業大学資源化学研究所 (昭和 24 年 9 月 27 日受理)

Summary

Fundamental studies on the electrolytic preparation of sugars were carried out and following results were obtained :

1) Sulfuric acid recovered by this method of electrolysis can be used repeatedly. The most suitable concentration of sulfuric acid for the anolyte is between 5% and 10%. The removal of SO_4^{2-} is not complete above 30% concentration.

2) **Following effects could be numerically presented at the same time.**

It became possible to present following effects numerically which could not be done by the neutralization method, these being effected concurrently with electrolytic deacidification and acid recovery :

- Heavy metals, such as Fe, Cu, Pb, are quantitatively removed ;
- the saccharification solution is decolorized and purified to about 1/5 of the original ; and
- the ash content becomes smaller than that of the original.

Fundamental factors necessary for the practical use of the electrolytic preparation of sugars were thus obtained.

(Received September 27, 1949)

119. 水口 純 : 電解製糖に関する研究 (第 3 報) 澱粉より純葡萄糖の電解的製造

Jun Mizuguchi: Studies on the Electrolytic Preparation of Sugars. III.
Electrolytic Preparation of Pure Glucose from Starch.

(Chemical Laboratory of Natural Resources, Tokyo Institute of Technology)

第 1, 2 報の研究結果によつて, 本法によれば純度高く単糖類が簡単に製造し得る根拠を明らかにし得たので本報に於ては澱粉より純葡萄糖の製造を試みた。

始め精製澱粉を 2% 硫酸を以て常圧で糖化し, 糖化率極大且つデキストリン反應陰性となる迄加水分解した液を電解に附して脱酸した。この液を脱色減圧濃縮し白色結晶塊の含水葡萄糖を得る実験を数回行つた結果 Table 10 に見られる様に全く予期通りの好結果を収め含水純葡萄糖を高收率で得ることが出来た。

而してこの含水葡萄糖は日本薬局方所定の不純物を検出し得ず (灰分 0.04~0.07%), 水分以外は一應局方適の品であると見做されたが其後このものの $C_{\alpha D}$ と C_{RV} とを精査した結果, 常に $C_{\alpha D}$ の方が比較的大きく $C_{\alpha D}/$