

カルチウムノ原料トシテ用キラル、モノニ炭酸石灰及水酸化石灰ノ二種アリ此兩者何レヲ選ムベキヤ文献ニ徴スレバ炭酸石灰ヲ用ヒル時ハ水酸化石灰ヲ用ヒルヨリモ遙ニ純粹ナル枸橼酸石灰ヲ得ル事ヲ得ルモ天産石灰石ハ通常炭酸マグネシアヲ含ミテ  $Mg_3(C_6H_5O_7)_2$  形リ  $C_6H_5(C_6H_5O_7)_2$  ニ比シテ溶解度大ナルガ爲ニ從テ減失ヲ來ス事大ナリトセラシカノミナラズ實驗ニ調スル時ハ炭酸石灰ハ水酸化石灰ニ比シテ反應速度遅ク尙且酸量ノ減少ハ特ニ其速度ヲ減退スルモノニシテ常溫ニテ凡ソ  $\frac{1}{2}$  溶液ヲ完全ニ中和スルニ殆ド十時間ヲ要シタル事ヨリ考フレバ吾人ノ要求ヲ遠カル事遙ニ大ナリト稱スベキモノナリ、然ルニ水酸化石灰ハ其反應速ナルニモ係ラズ其過剰ニ於テハアルカリ性ヲ呈シ果汁中ノゴム質類ノ凝固ヲ來タシ枸橼酸石灰ノ不純ヲ促ス事特ニ甚ダシキモノナリ、モシカ、ル不純ナル枸橼酸石灰ヲ原料トセバ次ノ操作ニ於テ硫酸分解後枸橼酸ノ結出ヲ妨グル事甚ダ大ナルガ爲ニ極力純粹ノ枸橼酸石灰ノ製出ニ努力セザルベカラズ然ルニ液ヲ酸性ニ保タシムル事ニヨリテ膠質類ノ凝固ヲ防ギ得ルガ爲ニモシ液ヲ微酸性ニ保タシム

ル程度ニ於テ最多量ニ水酸化石灰ヲ加ヘナバ殆ド吾人ハ溶液ニ對シ攝氏二十五度ニ於テハ  $CH_3O_7$  トシテ重量百分率ニテ 0.971% ノ損失ヲ以テ即含有枸橼酸ヲ 5% トセバ全枸橼酸ノ  $(0.971 + 5) \times 100 = 14\%$  ノ損失ヲ以テ枸橼酸全部ヲ石灰鹽トシテ捕ヘ得ベシ此點ニ於テ吾人ハ炭酸マグネシウム含有ノ恐れアル石灰石ヲ原料トスルヨリモムシロ其反應速度ノ迅速ナル水酸化石灰ヲ原料トセン事ヲ推選セントスルモノナリ、

### 第三節 水酸化石灰ノ添加及加熱

第一章第一節ニ得タル果汁ノ一定量ヲトリテ之ヲ二分シ滴定ニヨリテ酸量及必要石灰量ヲ算出シ計算量ヨリ約一割多量ノ水酸化石灰ヲ水ニ處理シナルベク不純物ヲ器底ニ沈下セシメ上部ノ石灰分ヲ適宜ノ法ニヨリテ一方ノ液中ニアルカリ性ヲ呈スル迄注入スベシ而テ前ニ豫メ分離シ置キタル果汁ヲ以テ之ヲ微酸性ニシ尙果汁ノ殘リアラバ殘餘ノ石灰ト交互ニ加ヘ最後ニ微酸性ヲ保持セシメテヤム、  
カクシテ作レル溶液中ニハ可ナリ長時間枸橼酸石灰ハ溶液トシテ存在スル

性質アリ此時間ノ長短ハ溫度ト濃度ニ逆比スルモノニシテ約1%以下ノ酸量ナラバ下ニ示ス操作上何等ノ不都合ヲ生ゼザルベシ  
 如上ノ如クシテ得タル果汁中ニハ石灰添加ニ際シ枸橼酸ノ作用ヲ受ケガタキ石灰質アリテ之ヲ直チニ全部釜中ニ投シテ處理セバ操作中アルカリ性トナル不都合アリ爲ニ比較的目的ノ粗キ布ヲ以テ此液ヲ濾過シツ、釜中ニ投入スベシ

カクシテ直チニ加熱シ行クバ溫度ノ上昇ト共ニ枸橼酸石灰ノ沈澱ヲ來シ攝氏七十五—八十度ヲ超過セバ沈澱ノ生成著シク増加スルモノナレバ之ヲ時々攪拌シ攝氏百度ニ達セシムル事勤分加熱ヲ止ムベシ、  
 加熱時間長キニ失スレバ不純物及ビ枸橼酸石灰ノ炭化ヲ來シ枸橼酸石灰ノ着色ヲ甚ダシカラシムル恐レアリ但加熱時間不充分ナレバ石灰鹽ノ沈澱完全ナラザルガ故ニ適度ノ加熱ヲ行フベクナルベク純粹度ノ高キ枸橼酸石灰ヲ得ントセバ攝氏八十度ヲ超過セシムル事ナシニ長時間加熱スルガ可ナルモカ、ル不經濟ナル方法ハ吾人ノ使用ニ堪ヘザル處トス

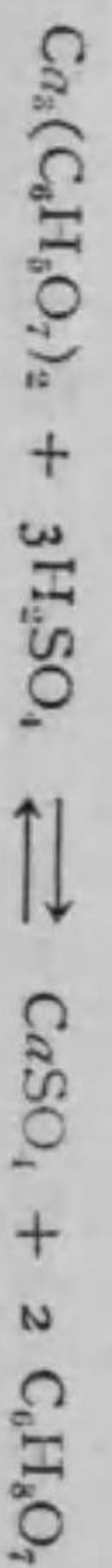
#### 第四節 洗 滌 法

前節ニ得タル枸橼酸石灰ハ之ヲ木製ノ槽ニ移シ沈靜後其上澄液ヲ出來得ル限リ除去シ之ニ使用果汁ト同量ノ湯或ハ水ヲ加ヘ減壓或ハ加壓ノ元ニ濾過シ更ニ之ヲ果汁ノ約三倍量ノ水ヲ以テ洗滌セバ殆ド純白ナル枸橼酸石灰ヲ得ベク此時使用スル水ガカルチエームイオンヲ含メバ純水ニ比シテ枸橼酸石灰ノ減失ヲ減少セシメ得ベシ、カクシテ得タル石灰鹽ヲ鉛張リノ釜ニ移シテ硫酸分解ヲ行フモノトス、

### 第三章 枸橼酸石灰ノ硫酸分解

#### 第一節 枸橼酸石灰ノ硫酸分解ニ對スル理論

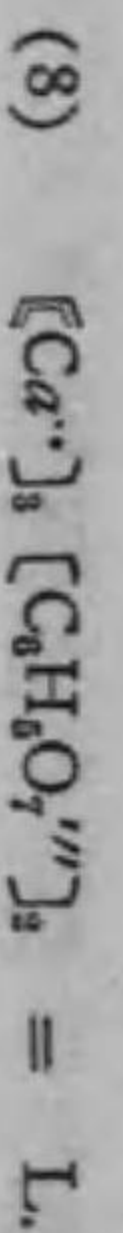
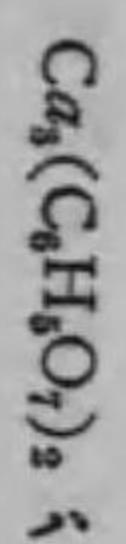
枸橼酸石灰ガ硫酸ヲ加フル事ニヨリテ枸橼酸ト硫酸石灰ヲ生ジ逆ニ硫酸石灰ニ枸橼酸ヲ加フル時ハ硫酸ト枸橼酸石灰ヲ生ズルモノニシテ下ニ示ス平衡式ヲ以テ表サルベキモノナリ、



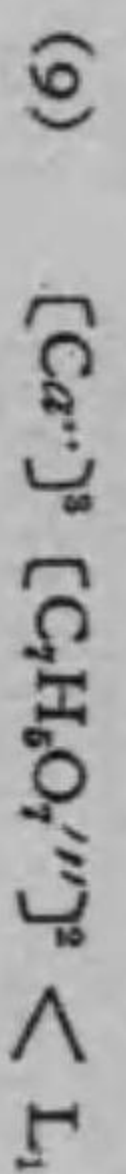
本平衡ハ下ニ掲グル諸式ニヨリテ支配セラレ且質量作用ノ定律ガ成立スルモノト假定シテ推論ヲ試ミントスルモノナリ質量作用ノ定律ハ枸橼酸ガ弱酸ナル事及ビ硫酸ヲ一規定液以下ノ濃度ニ止ムル事ニヨリテ其成立ヲ假定スルモ敢テ大過ナシト信ズ



今個体ノ枸橼酸石灰ニ硫酸ヲ添加シタル場合ニ起ル變化ヲ追究スルニ

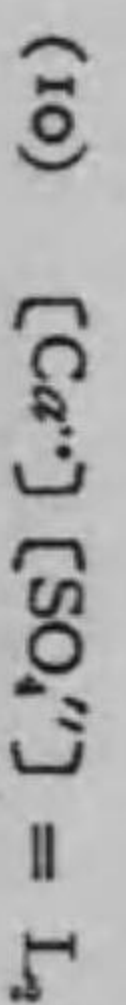


ナル溶解積ニ達スル迄溶解シ(2)式ヲ左ヨリ右ニ進行スベシ然ルニ  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{--}$  ナル「イオン」ハ硫酸ヨリ來ルH「イオン」ノ爲ニ(7)(6)(5)式ニ從ヒテ夫々右側ヨリ左側ニ其反應進行スベキヲ以テ  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{--}$  ノ濃度ハ減少シ其結果液中ニ於テ



トナリ之ガ爲ニ更ニ  $\text{Ca}_2[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]_2$  ノ溶解ヲ促ガスト同時ニ一方  $\text{Ca}^{++}$  「イオン」及「 $\text{SO}_4^{--}$ 」イオンノ濃度ヲ増加スベキヲ以テ之等ノ變化ガ反覆セラレタル結果

遂ニ



ナル溶解積ヲ超過スルニ至ラバ  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ノ沈澱ヲ生ズベシ從テ溶液中ニ  $\text{Ca}^{++}$  及  $\text{SO}_4^{--}$  「イオン」ノ減少ヲ來シ更ニ  $\text{Ca}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$  ノ溶解及解離ヲ促スト同時ニ硫酸ノ電離ヲ促進シ前ト同一ノ反應ヲ反覆スベシ

此反應ノ終點ハ温度及反應物質ノ量ニヨリテ左右セラルベク今枸橼酸石灰ヲ全部溶解スルニ足ル丈ノ硫酸ヲ用ヒタリトシテ其平衡關係ヲ數量的ニ誘導セント欲ス

此反應ノ終ニ於テハ  $\text{CaSO}_4$  ヲ以テ飽和シ  $\text{Ca}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$  ニ關シテハ不飽和ナル  
 ベシ今溫度ヲ攝氏二十五度ニ保テテ此反應ヲ進行セシムルモノトシ必要ナ  
 ル (25°C ニ於ケル) 恒數ヲ擧グル事下ノ如シ。

- (11)  $\frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]} = K_1 = 0.45$  } J. B. Goebel (Zeitschr.  
 f. Physk. Chem. 71, 652, 1910.)
- (12)  $\frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = K_2 = 1.7 \times 10^{-2}$  }
- (13)  $\frac{[\text{H}^+][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]} = K_3 = 8.2 \times 10^{-4}$  } White & Jones, Amer. Chem. Journ.  
 44, 197, 1910
- (14)  $\frac{[\text{H}^+][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^-]} = K_4 = 3.2 \times 10^{-5}$  } W. A. Smith Zeitschr. f. Physik.  
 Chem. 25, 193-264, 1898.
- (15)  $\frac{[\text{H}^+][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}]} = K_5 = 7.0 \times 10^{-7}$  }
- (16)  $[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = I_2 = 6.70 \times 10^{-5}$  (之ヨリ以下ノ數值末尾參照)
- (17)  $[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}]^2 = I_1 = 5.94 \times 10^{-16}$
- (18)  $[\text{CaSO}_4] = 7.11 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$

尙攝氏廿五度ニ於ケル飽和溶液ノ値ヲ上グレバ

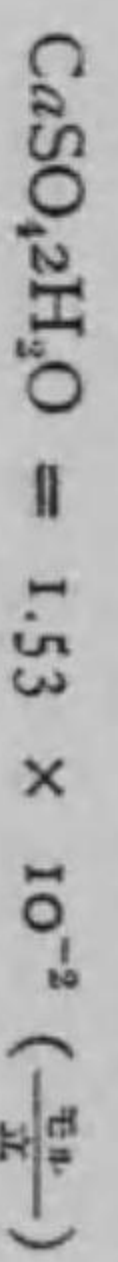
(19)  $[\text{Ca}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$

從テ

(20)  $\frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{Ca}_2\text{SO}_4]} = K_6 = 9.41 \times 10^{-3}$

(21)  $\frac{[\text{Ca}^{2+}]^2[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}]^2}{[\text{Ca}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]} = K_7 = 4.44 \times 10^{-13}$

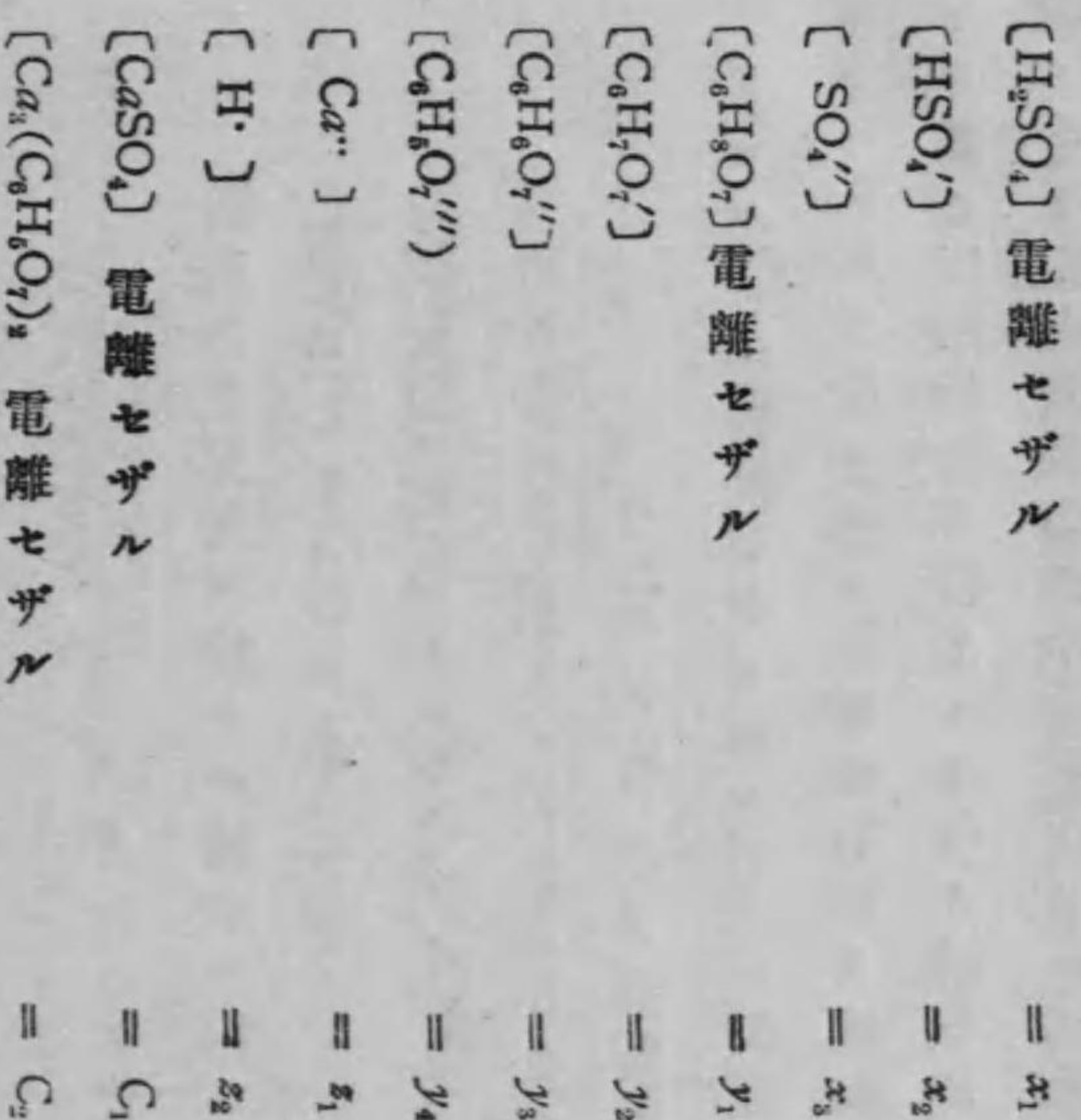
攝氏二十五度ニ於ケル純水ニ對スル溶解度ヲ上グル事下ノ如シ



兩者共ニ A. Seidell's Solubilities of Inorganic & Organic Substances

(1911) p. 97-89 ノ溶解度ヨリ略算セルモノナリ。

今ニ「モル」ノ枸橼酸石灰ニ對シナル濃度ノ硫酸一立ヲ加ヘテ反應ヲ進行  
 セシメ平衡成立後ニ「モル」ノ硫酸石灰ヲ析出シタリトシ且考察ヲ簡單ナラシ  
 メンガ爲ニ反應前後ニ於ケル容積ノ微小ナル變化ヲ暫ク無視シテ推論セン  
 ト欲ス、今平衡成立後溶液中ニ存在スル諸物質ノ濃度ヲ夫々下ノ如ク表ハス



本溶液ハ CaSO<sub>4</sub>ニ就テ飽和シ Ca<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>ニ就テ不飽和ナルガ故ニ

$$(22) \quad C_1 = 7.11 \times 10^{-3} \quad (\text{末尾参照})$$

$$(23) \quad C_2 < 1.34 \times 10^{-3} \quad (\text{末尾参照})$$

尙以上列舉セル諸數量間ニハ下ノ關係成立スベシ

$$(24) \quad \frac{x_2 x_3}{x_1} = K_1 = 0.45$$

$$(25) \quad \frac{x_2 x_3}{x_3} = K_2 = 1.7 \times 10^{-2}$$

$$(26) \quad \frac{y_2 y_3}{y_1} = K_3 = 8.2 \times 10^{-4}$$

$$(27) \quad \frac{y_2 y_3}{y_2} = K_4 = 3.2 \times 10^{-6}$$

$$(28) \quad \frac{y_4 z_2}{y_3} = K_5 = 7.0 \times 10^{-7}$$

$$(29) \quad z_1 z_2 = I_2 = 6.70 \times 10^{-8}$$

更ニ溶液内ニ於ケル陰陽イオンハ電氣的當量ナラザルベカラザルガ故ニ

$$(30) \quad 2z_1 + z_2 = x_2 + 2x_3 + y_2 + 2y_3 + 3y_4$$

又最初用ヒタルモル比「 $\frac{m_1}{m_2}$ 」ノ枸橼酸石灰中酸基ハ悉ク溶液中ニ存在スベキガ故ニ

$$(31) \quad 2m = y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + 2C_2$$

又「 $\frac{m_1}{m_2}$ 」ノ硫酸石灰ハ固体トシテ析出セシガ故ニ殘存セル C<sub>2</sub>ノ分子ハ次ノ關

係アリ

(32)  $3m-n = s_1 + C_1 + 3C_2$

又最初用ヒタル  $C^{[e]}$  ノ硫酸ノ酸基中ノ  $n^{[e]}$  ハ硫酸石灰トシテ析出セシヲ以テ溶液一立中ニ残存スル硫酸基ノ總量ハ  $C-n^{[e]}$  ニ等シ即

(23)  $C-n = s_1 + s_2 + s_3 + C_1$

尚

(34)  $\frac{s_1 s_2 s_3}{C_2} = K$

ハ質量作用ノ定律ガ成立スル限り飽和溶液ノ場合ノ價ヨリ求ムルヲ得ベシ

即

(35)  $K = 4.44 \times 10^{-18}$  (末尾参照)

(36)  $C_2 = \frac{s_1 s_2 s_3}{4.44 \times 10^{-18}}$

故ニ  $s_1, s_2, s_3, y_1, y_2, y_3, y_4, s_{12}, s_{23}, C_2, m, n, (C_1 \text{ 既知})$  ナルニ個ノ數量間ニ二個ノ獨立ナル方程式ヲ得タリ即チ之等ノ三個ノ數量中何レカ二種ノ値ヲ自由ニ定ムル事ニヨリテ溶液ノ組成ハ一定スルニ至ルベシ之與ヘラレタル系ハ四成系ニシテ之ニ相律ヲ適用スル時ハ

自由度 = 成分數 + 2 - 相ノ數 = 6 - 1 相ノ數

今個相トシテ  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  ヲ成立セシメ此他ニ溶液ノ相ヲ作ル時ハ相ノ數ハ二個ナリ

∴ 自由度 = 6 - 2 = 4

而大氣壓及 25°C ヲ取リテ平衡ヲ論ズル時ハ更ニ二個ノ自由度ヲ失フガ故ニ

自由度 = 4 - 2 = 2

結局二個ノ自由度ヲ餘マス故ニ溶液内ノ或ル任意ノ二成分ノ濃度ヲ自由ニ選擇スル時ハ最早他ニ自由度ナク溶液ノ組成ハ一定スルニ至ルベケレバナ

今

$s_1 = 6.70 \times 10^{-3}$

$s_2 = 3 \times 10^{-3}$  トヤヨ

$C_1 = 7.11 \times 10^{-3}$  ハ已知ニシテ

(29)  $m = s_3 = 10^{-3}$

$$(23) \text{モリ} \quad x_2 = 1.76 \times 10^{-3}$$

$$(24) \text{モリ} \quad x_1 = 1.18 \times 10^{-3}$$

又 (26) (27) (28) (30) ナ解キテ

$$y_1 = 2.12 \times 10^{-1}$$

$$y_1 = 5.80 \times 10^{-3}$$

$$y_2 = 6.20 \times 10^{-4}$$

$$y_4 = 1.44 \times 10^{-10}$$

$$(36) \text{モリ} \quad C_2 = 1.41 \times 10^{-14}$$

$$(31) \text{モリ} \quad m = 1.09 \times 10^{-1}$$

$$(32) \text{モリ} \quad n = 3.13 \times 10^{-1}$$

$$(33) \text{モリ} \quad C = 3.42 \times 10^{-1}$$

ナル總テノ數值ヲ得、

即 0.109 [モル]ノ枸橼酸石灰ニ對シ 0.342 [モル]ノ硫酸一立ヲ注加シテ平衡ニ達セシメタリトセバ硫酸石灰 0.313 [モル]ノ沈澱ヲ析出ス即最初用ヒタル枸橼

酸石灰中ニ含マル、[カルチウム]ノ

$$\frac{n}{3m} = 9.6\%$$

ハ硫酸石灰トシテ沈澱セシメ得ベク之ニ要スル硫酸ハ理論數 0.326 [モル]ニ對シ 0.342 [モル]ナルガ故ニ其過量ハ

$$\frac{C-3m}{3m} = 4.72\%$$

溶液トシテ得ラル、モノハ枸橼酸硫酸硫酸石灰(及ビ其電離ニ基ク[イオン])ニシテ溶液一立中ニ於ケル[カルチウム]ノ總量ハ

$$x_1 + C_1 + 3C_2 = 1.38 \times 10^{-2} [\text{モル}]$$

硫酸根ノ總量ハ

$$x_1 + x_2 + x_3 + C_1 = 3.59 \times 10^{-2} [\text{モル}]$$

又如何ニ硫酸及カルチウムヲ加減シタリトテ溶液一立中ニ兩者共ニ  $C_1 = 7.11 \times 10^{-3}$  [モル]ヨリ減少シ得ザルハ理論ノ要求スル處ニシテ本法ニヨレバ第一回ノ結出ノミニテハ[カルチウム]及硫酸根ノ附着ハ免レガタシ(局法ハ之等ノ痕跡ヲ許容セリ)

今枸橼酸石灰  $1.09 \times 10^{-2}$  モルニ  $3.42 \times 10^{-2}$  モルノ硫酸ヲ含ム溶液 100 立方  
 方牝ヲ注下シ密封後約攝氏八十度ニ保チテ振盪スル事五時間十二時間放置  
 後二十五度ニ保チツ、時々振盪シツ、三時間經過後之ヲ加熱濾過器ニテナ  
 ルベク二十五度ニ保チツ、濾過シ之ノ 50 立方牝ヲ取リテ 250 立方牝トナシ  
 其 100 立方牝ヲトリ全溶液中ノ硫酸根ヲ定量シ  $SO_4$  トシテ  $2921 \times 10^{-1}$  瓦ヲ得  
 タリ即其偏倚 1.7% ニシテ本理論ノ成立ヲ示セリ

$$s_1 = 6.70 \times 10^{-1}$$

$$s_2 = 10^{-1}$$

ヤセ

$$C_1 = 7.11 \times 10^{-3}$$

ハ己知ニシテ前同様ノ算出ニヨリテ

$$x_3 = 10^{-2}$$

$$x_2 = 5.88 \times 10^{-2}$$

$$x_1 = 1.31 \times 10^{-2}$$

$$y_1 = 4.22$$

$$y_2 = 3.46 \times 10^{-2}$$

$$y_3 = 1.11 \times 10^{-5}$$

$$y_4 = 7.76 \times 10^{-11}$$

$$m = 2.13$$

$$n = 6.37$$

$$C = 6.46$$

$$\frac{n}{3m} = 99.8\%$$

$$\frac{C-3m}{3m} = 1.26\%$$

$$Ca^{++} \text{ノ總量} = 1.38 \times 10^{-2}$$

$$SO_4 \text{ノ總量} = 8.90 \times 10^{-2}$$

トナルカクノ如キ濃度ニ於テ前記ノ理論ガ成立シ得ベキヤ否ヤ實驗ニ徹ス  
 ル由ナカリシモ濃度ノ増加ト共ニ使用硫酸ノ過剰ガ減退シ行クベキ事ハ明  
 ナリ

[附]

攝氏二十五度ニ於ケル  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  及  $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 4H_2O$  ノ飽和溶液ニ於



ケル解離度並ビニ恒數

記號畧解

- C 測定容器抵抗容量、
- K 比傳導度
- ∧ 等量電導度
- ∧<sub>∞</sub> 無限大ノ稀簿度ニ於ケル等量電導度
- L 傳導度ノ單位ヲ以テ示セル「イオン」ノ移動速度
- K 電離恒數
- [ ] 括弧内ニ記セル物質ノ濃度、
- γ 解離度

1. CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O.

使用セル硫酸石灰「メルク」製塩化石灰ヲ分析シタル結果不純物トシテ Mg 以外ノモノナキヲ確メ後之ノ「アンモニア性溶液」ヨリ「炭酸アンモニア」ヲ以テ炭酸石灰トシテ沈澱セシメ水洗後塩酸ヲ以テ溶解シ更ニ硫酸ヲ以テ沈澱セ

シメ充分水洗シタル後特別ニ作レル蒸溜水ヲ用ヒテ攝氏二十五度ニ於ケル飽和溶液ヲ作り電導度測定ニ供シタリ、

$$C = 0.2146$$

$$K = 2.24 \times 10^{-3}$$

$$\wedge = \frac{K}{\gamma} = 73.3$$

$$\gamma = \frac{\wedge}{\wedge_{\infty}} = \frac{73.3}{L \frac{1}{2} Ca^{2+} + L \frac{1}{2} SO_4^{2-}} = \frac{73.3}{1.37} = 0.535$$

$$L \frac{1}{2} SO_4^{2-} = 77 \text{ (25°C) Ostwald.}$$

$$L \frac{1}{2} Ca^{2+} = 60 \text{ (25°C).}$$

従ツテ

$$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = L\phi = 6.70 \times 10^{-5}$$

$$[CaSO_4] = 7.11 \times 10^{-5}$$

$$\frac{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]}{[CaSO_4]} = K = 9.41 \times 10^{-3}$$

2. Ca<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O,

使用シタル枸橼酸ハ「メルク」製品ニシテ全ク蔞酸及酒石酸ヲ含マザル事ヲ確  
メ之ノ約5%溶液ニ(二)ニ於ケル如クシテ得タル炭酸石灰ヲ加ヘテ大部溶解  
セシメ其濾液ヲ加熱シテ得タル沈澱ヲヨク水洗シ $n_5^{\circ}C$ ニ於ケル電導度  
ヲ測定シタリ、

$$C = 0.2146$$

$$K = 2.75 \times 10^{-4}$$

$$\Lambda = 27.2$$

$$f = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{L\frac{1}{2}Ca^{++} + L\frac{1}{2}C_6H_5O_7^{--}}{60 + 70} = \frac{27.2}{130} = 0.209.$$

$L\frac{1}{2}C_6H_5O_7^{--} = 70$  (J. Johnson, Jour. Amer. Chem. Soc, 31, 1015, 1909).

從テ

$$[Ca^{++}]^2 [C_6H_5O_7^{--}]^2 = 5.94 \times 10^{-10}$$

$$[Ca_2(C_6H_5O_7)_2] = 1.34 \times 10^{-5}$$

$$\frac{[Ca^{++}][C_6H_5O_7^{--}]^2}{[Ca_2(C_6H_5O_7)_2]} = K = 4.44 \times 10^{-12}$$

其他ヲ算出スルニ自己測定値ナル  $1.69 \times 10^{-3}$  モルヲ枸橼酸石灰ノ  
純水溶液一立突ニ對スル攝氏二十五度ニ於ケル溶解度トシテ採用シタ  
リ、

又溶解度ハ溶液五十坩ヲトリ之ヲ「アンモニア」蔞酸アンモニウム及約  $\frac{100}{100}$   
過滿蔞酸加里ヲ使用シ容量法ニヨリ測定セリ、

### 第二節 硫酸添加ト加熱

前節ニ述タル理論ノ要求ニ從ヒテ硫酸ヲ加ヘ之ニ枸橼酸ガ約5%位ノ溶液  
トシテ止ル程度ニ水及石灰鹽ヲ加ヘ絶エズ攪拌シツ、加熱スベシ、カクシテ  
液温七十度ヲ超過セバ浮游シヤスキ状態ニアリシ枸橼酸石灰ハ漸時沈降性  
ヲ加フルト同時ニ更ニ白色ヲ増加シ八十度ヲ過ギレバ益々其作用甚ダシク  
殆ド純白トナリ來ル之ヲ百度ニ保持スル事數分ニシテ加熱ヲ止ムベシ、  
使用硫酸ノ量ガ理論ノ要求ト一致セバ液温八十度ヲ過ギル頃ニハ大部ノ硫  
酸ガ硫酸石灰トシテ沈澱スルガ故ニ殆ド枸橼酸ノ分解ヲ引起ス事ナシト雖  
モ過剩ニ硫酸ノ存在スル時ハ其濃度ト温度ノ蒸昇ニ從ヒテ枸橼酸ヲ炭化着

色スル恐レアリ之ガ爲ニ其適量ヲ用ヒル事最モ大切ナリ即溶液ノ一部ヲトリ之ニ約一〇倍ノアルコールヲ加ヘ硫酸石灰ヲ沈澱セシメ之ヲ濾別シ濾化バリユーム溶液ヲ以テセバ硫酸ノ適量ヲ知ルヲ得ベシ、

### 第三節 硫酸石灰ノ分離及洗滌

如上ノ方法ニヨリテ分解成生シタル枸橼酸及硫酸石灰ハ之ヲ濾別シ更ニ硫酸石灰ニ附着セル母液ハ之ヲ遠心分離器ヲ以テ更ニ取り去ルカ或ハ洗滌ニヨリテ附着酸ヲ全部取り去ルベシ此時得タル洗滌水ハ次回行フ枸橼酸石灰ノ硫酸分解時ニ使用スル水ニ加用シ濃厚ノ液ヲ得ルニ勉ムベシ、

## 第四章 結晶法

### 第一節 結晶ニ對スル理論

總テ物質ハ異レル温度ニ對シ異レル溶解度ヲ有ス此性質ヲ利用シテ飽和溶液ヨリ結晶ヲ作ルモノナリ然ルニ枸橼酸ガ一分子ノ結晶水ヲ含ムガ爲ニ此含水枸橼酸ノ蒸氣壓ヨリモ飽和溶液ノ蒸氣壓力ガヒクキ時ハコ、ニ含水枸

橼酸ノ結出ヲ妨グルニ至ルベキヲ以テ濃縮ノ度合ヲアル程度ニ止ムル事必要ナリ、

不純ナル溶液ヨリナルベク純粹ナル結晶ヲ作ルニハ溶液内ノ各分子ノ接觸ヲ出來得ル限リ盛ナラシムル事及結出時間ノ縮少ニヨリテ其目的ヲ達シ得ベシ然レドモカ、ル場合ニ於テハ多ク微細ナル結晶ヲ得ルモノニシテ大ナル結晶ハ結晶ノ徐成ニヨリテ得ラルベキモ多ク不純トナルヲ免レガタシ

### 第二節 蒸發濃縮

前章ニ得タル枸橼酸溶液ハ之ヲ湯浴ニテ濃縮スベシ加熱温度ハ溶液中ノ遊離硫酸量ニ逆比スルモノニシテ普通一〇%ノ遊離硫酸ヲ含ムモノハ最高攝氏七十度ヲ超過セザレバ安全ナリ爲ニ濃縮ニ當リ最初百度附近ニテ行ヒ漸時濃度ノ増加ト共ニ温度ノ降下ヲハカルベシ然ラバ液ノ濃縮ニ從テ硫酸石灰ノ沈澱ヲ生ズベキモ之ヲ分離スル事ナシニ更ニ濃縮ヲ續行スベク之理論ノ要求スル如ク硫酸石灰及硫酸ハ本製法ニヨレバ兩者如何ニシテモ溶液中ヨリ完全ニ取り去ルヲ得ザルガ爲ニ濾別結出後母液ト分離スルニ當リ母液

ノ分離ガ完全ナラザル以上カ、チユーム及硫酸根ノ附着ヲ來スガ爲再結晶ノ必要ヲ生ズ局法ニハ之等ノ痕跡ヲ許セルモ、此時ニ當リ溶解速度ノ差ニヨリテ硫酸石灰ト枸橼酸ヲ別ツヲ得ベケレバ濃縮ニ際シ其手數ヲ省畧シ得ベシ、カクシテ攝氏六十度ニ於テ比重大約ボーメ三十八度ニ達セバ適當ノ器ニ移シ冷却結晶ヲ行フ

### 第三節 結 晶

前節ニ得タル濃縮液ハ第一回ノ結晶ニ當リテ純粹度ヲ高カラシムル爲ニ之ニ攪拌ヲ與ヘテ結出セシメ之ヲ遠心分離器ヲ以テ母液ト分チ更ニ結晶ヲ出來得ル限リ少量ノ熱湯ヲ以テ(大約六ト四ノ割)溶解シ直チニ濾過シテ硫酸石灰ト別ツベシ、カクシテ再結晶ヲ行フニ當リ優良製品ヲ得ル爲ニ出來得ル限リ大ナル無色透明結晶ヲ得ルニ勉ムベク之ニ向ツテハ飽和溶液ヲ出來得ル限リ純粹ニシ振盪ヲ避ケテ徐々ニ冷却スベシ

### 第四節 母 液

結晶ト分離シタル母液ハ再三濃縮シテ結晶ヲ繰リ返ヘスベシ純粹ニ溶液ヲ

得タル場合ノ外ハ大抵三回ノ結晶ニヨリテ著シク不純物ノ蓄積ヲ促スモノナレバ之ヲ第二回枸橼酸分解中ノ釜中ニ投ジテ共ニ處理スルカ又ハ不純ノ甚ダシキモノハ更ニ枸橼酸石灰トナシテ處理スベシ

## 第五章 結 論

以上ノ結果下ノ結論ニ到達ス

- 一 果汁ハ出來得ル限リ低壓ニテ壓搾スル事、
  - 二 枸橼酸石灰ハ酸性ノ範圍内ニ於テ水酸化石灰ヲ加ヘナルベク攪拌シナガラ小時間百度ニ保チテ作ルコト、
  - 三 硫酸ハ化學方程式ノ示ス量ヨリ約二%多量ニ加ヘ攪拌シツ、百度ニ達セシムベシ、
  - 四 結晶ハ第一回ニ於テハ操作不便ヲ感ゼザル程度ニ於テ微少ニ作り仕上ニ於テ出來得ル限リ大ナル結晶ヲ作ルベシ、
- 如上ノ結論ニ從ヒテ夏蜜柑十貫ヨリ一%溶液トシテ果汁一、〇〇〇立方尺ヲ得

之ヨリ枸橼酸ノ結晶5.0瓦ヲ得タリ成生率約七十パーセントニシテ理論ノ九十九パーセントニ比シ大ニ損色アルモ只二回ノ實驗ノミニヨリテ得タル結果ナレバ少シク注意シテ大規模ニ行ハハ八十五―九十%ヲ出ル事サシタル困難ニ非ザルベシ、期ヲ得テ實驗ヲ繰リ返シ近キ將來ニ於テ必ズヤ發表ノ期アルベキヲ信ズ、

本論ハ未ダ全タカラズシテ單ニ定性的ニ其方法ヲ述ベタルニ過ギズト雖モ現時九州帝國大學工科大學ニ於テ丸澤教授指導ノ元ニ學生ノ研究中ニ屬スレバ之又近キ將來ニ於テ解決發表ヲ見ルベク讀者ノ期待ヲ望ムモノナリ本論ヲ草スルニ當リ丸澤教授ノ師情ヲ謝スル事切ナリ。尙柑橋ヨリ枸橼酸ノ製出ニ就テハ大正六年一月二十六日發行藥學雜誌ニ長文ノ報告アリ。

大正六年三月

栗山捨三

大正六年三月廿七日印刷  
大正六年三月卅一日發行

〔非賣品〕

發行所 府立大阪工業試驗場

大阪市北區堂島濱通四丁目

印刷人 渡 醇

大阪市東區内淡路町一丁目三番地

印刷所 大阪活版所

大阪市東區内淡路町一丁目三番地

14.21  
135

終