

耕地白糖製造の清淨に關する研究 (第九報)

第一 壓濾の水洗水のアルカリ度に就て

濱口 榮次郎・清水 俊秀・楊 祖 馨

緒 言

第一炭酸法に於て良好な第一濾過汁を得ることは以後の操作を容易ならしめ且良質の砂糖を得る所以である。然るにフィルターケーキに残留する糖分を回収せる純率の低い甘水がこの第一濾過汁に加はり爲にその質を著しく悪化せしめることは著者の年來主張し來つた所であり又甜菜糖に關する幾つかの文獻にも明示されてゐる所である。

SPENGLER u. BÖTTGER¹⁾ は水洗前のケーキと水洗後のケーキを糖汁に加へて炭酸飽充を行つたが前者は後者よりも着色が著しかつた。これは水洗に際して着色を支配するが如き成分が洗ひ出される爲であると看做してゐる。斯る見地から又燃料經濟の點から甜菜糖工業では甘水の一部を石灰の消和に用ひてゐる。

STANEK u. PAVLAS²⁾ は甘水を第二飽充槽に加へずに第一飽充槽に戻すことを推奨してゐる。

PACKETT³⁾ は甘水を分析し水洗が進むにつれて糖分は減少し非糖分は増大して遂に廢糖蜜と同一純率の甘水が出て來ることを指摘してゐる。

BOGTSTRA⁴⁾ は水洗に依て硫酸石灰が溶出されることを推測してゐる。

これより先 SCHLOSSER u. HEINEMANN⁵⁾ も水洗に依る可溶性石灰鹽の増加を報じてゐる。

以上の文獻に示される通り水洗操作は砂糖以外に多量の非糖分を溶出する操作である。然もこの甘水の非糖分はこれに石灰を加へ工場操作と同一方法で炭酸瓦斯を飽充しても容易に除去出來ないものである。⁶⁾

従て水洗作業に就ては數多の研究があり又著者に於ても以前から研究を續けて來たのである。然るに従來の文獻は水洗水の節約或は壓濾機の能率向上を目的とし(間接的には甘水の質にも關係するであらうが)直接良質の甘水獲得の爲に行つた實驗は殆ど見受けられない。

著者は甘水の純率低下の原因の一つは微酸性水洗水の使用に依るものと推測し石灰水使用に依てその害を防止せんと實地に應用して好結果を得た。これは清淨された非糖分の沈澱状態を安定ならしめるが爲である。現今各工場で使用されてゐる水洗水は中性と云ふよりも寧ろ

微酸性に傾きこれが爲 $\text{pH} > 12$ から $\text{pH} = 10.5$ (第一炭酸飽充の終末アルカリ度) 迄に凝固されたる或は石灰沈澱物中に吸着又は吸藏されたる非糖分を再分散せしめること、及び有機酸石灰鹽の溶解度を増大することは想像に難くない。

著者はこれに関する文献を求めたが甜菜糖に関する WOLSCHWJANSKY⁷⁾ の論文があるのみである。同氏は石灰水使用に依て非糖分の再溶を防ぎ糖分の抽出を容易ならしめ水洗時間を短縮すると述べ 70-80° に於て 0.08% の石灰水を用ひ最も好結果を得たと報じてゐる。

實 験

本實驗では相互比較を期待した爲工場と同様な操作を採ることが出来なかつた。工場操作に従へば条件を一定にすることが出来ないからである。單に供試ケーキを數種の溶媒と振盪して溶液、沈澱間の平衡状態を觀察しその結果を以て工場操作に敷衍適應せんとするものである。

供試ケーキ 600 g を 2 リットル入エルレンマイヤーフラスコに秤取しこれに下記飽和點に近い石灰水、蒸溜水及びその中間のアルカリ度を有する三種の石灰水即ち計五種の溶媒を各々 1200 cc 宛加へ一時間振盪して濾過した。各濾液に就て分析した結果は次の如くである。

【註一】 (第三表迄)

- A : 1046 mg CaO/L の石灰水で處理した濾液
 B : 565 mg CaO/L ”
 C : 372mg CaO/L ”
 D : 78 mg CaO/L ”
 E : $\text{pH} = 5.9$ の蒸溜水 ”

【註二】

以下諸表に示される量は各濾液 100 cc 中に含まれるものである。

第一表 (1 月下旬のケーキ)

試料 (ケーキ) の水分 50.79%

	蔗糖分	固形分	眞正純糖率	炭酸灰分	炭酸灰分/蔗糖分	pH
A	1.7170 g	2.1527 g	79.76	0.0512 g	2.98%	12.9
B	2.0785	2.6377	77.33	0.0751	3.61	11.9
C	1.3595	1.7397	78.15	0.0607	4.47	11.6
D	1.4395	1.9018	75.69	0.0789	5.48	10.6
E	1.5785	2.0921	75.45	0.0858	5.44	10.5
第一炭酸汁	—	—	—	—	—	11.6

【註三】

實驗上の簡便を期して溶媒として使用せる石灰水に含まれる CaO は第二炭酸飽充で CaCO_3 として沈澱されるものと看做した。故に A, B, C, D 各濾液の固形分より溶媒として使用せる各々の石灰水中の固形分を引き去つたものを固形分として掲げた。(後述するが如く溶媒として使用せる石灰水中の石灰の一部がケーキとの振盪に依て沈澱するからこれも眞の溶出固形分ではないが) この沈澱石灰量は總固形分の量に比

し著しく小であるからこの値は略真である。) 以下諸表に於て固形分とあるのはこの溶出固形分を意味する。炭酸灰分も同様にして計算したものであるがこれは後述するが如く無理があるから参考値として記したにすぎないものである。

第二表 (2月6日のケーキ)

試料(ケーキ)の水分 49.36%

	蔗糖分	固形分	真正純糖率	炭酸灰分	炭酸灰分/蔗糖分	pH
A	1.2832 g	1.5670 g	81.89	0.0652 g	5.08%	13.4
B	1.2925	1.6037	80.59	0.0932	7.21	12.6
C	2.0708	2.6367	78.54	0.1519	7.34	12.3
D	1.5616	2.0178	77.39	0.1220	7.81	12.2
E	1.3220	1.6633	79.48	0.1086	8.21	12.0
第一炭酸汁	—	—	—	—	—	10.5

濾液 E と第一炭酸汁の pH 値を比較して見ると烈しい石灰の after slacking が認められる。

第三表 (2月27日のケーキ)

試料(ケーキ)の水分 51.40%

	蔗糖分	固形分	真正純糖率	色價	炭酸灰分	炭酸灰分/蔗糖分	pH
A	1.1977 g	1.4321 g	83.63	84.3	0.0672 g	5.61%	12.9
B	1.2429	1.4966	83.05	90.7	0.0941	7.57	12.2
C	2.3804	2.8276	84.18	65.9	0.1891	7.94	11.5
D	1.2844	1.5203	84.48	101.9	0.1181	9.19	10.7
E	1.2123	1.4601	83.06	108.7	0.1247	10.23	10.3
第一炭酸汁	—	—	—	—	—	—	10.5

【註四】

上表から第十表迄の色價の項は Stammer^o/100 g Sucrose で表はしたものである。著者は pH 値の變化に依る色價の變化を懸念し稀鹽酸で A, B, C, D 各濾液の pH 値を E 濾液の pH 値迄に下げて色價の比較觀察をなしたが Stammer 比色計を使用する限りに於て相互間に色價の差を認め得なかつた。

【註五】

第四表より第九表迄の A, B, C, D, E の意味は次の如くである。

A : 1245 mg CaO/L の石灰水で處理したもの

B : 552 mg CaO/L ”

C : 372 mg CaO/L ”

D : 98 mg CaO/L ”

E : 第三表迄に同じ

第四表 (3月15日のケーキ)

試料(ケーキ)の水分 51.75%

度糖 6.30 (ケーキに對して)

	蔗糖分	固形分	真正純糖率	色價	ゴム質物	ゴム質物/蔗糖分	pH
A	2.3588 g	2.6872 g	87.87	80.5	0.0042 g	0.18%	12.3
B	2.3466	2.7214	86.23	88.6	0.0098	0.42	11.3

第七表 (4月17日のケーキ)

試料(ケーキ)の水分 48.65%

全窒素 0.35%

	蔗糖分	固形分	真正純糖率	色價	色素數	全窒素/蔗糖分	pH
A	1.8731 g	2.1316 g	87.87	110.0	775	0.25%	13.1
B	1.9685	2.2347	88.09	114.0	925	0.25	12.3
C	2.4541	2.8377	86.48	106.0	1234	0.21	11.7
D	2.0967	2.4708	84.86	139.0	1147	0.23	10.8
E	2.1015	2.5418	82.63	150.0	1138	0.24	10.7
F	—	—	—	—	—	—	10.9

第八表 (4月下旬のケーキ)

試料(ケーキ)の水分 51.77%

糖度 6.60%

ゴム質物 0.31%

全窒素 0.31%

	蔗糖分	固形分	真正純糖率	色價	色素數	ゴム質物/ 蔗糖分	全窒素/ 蔗糖分	pH
A	1.8614 g	2.2031 g	84.49	85.4	394	1.12%	0.27%	13.1
B	1.4130	1.6659	84.82	111.6	485	1.24	—	12.0
C	1.1692	1.4265	81.96	122.6	488	1.15	—	11.7
D	1.8451	2.1711	84.98	109.5	684	1.13	0.27	10.6
E	1.4484	1.7349	83.49	127.0	673	0.99	0.31	10.1
F	10.1912	11.7272	86.90	33.6	304	0.47	—	11.5

(第九表 (5月8日のケーキ)

試料(ケーキ)の水分 51.66%

糖度 6.30%

ゴム質物 0.32%

全窒素 0.28%

	蔗糖分	固形分	真正純糖率	色價	色素數	ゴム質物/ 蔗糖分	全窒素/ 蔗糖分	pH
A	0.9846 g	1.2535 g	78.55	115.8	402	1.37%	0.36%	13.3
B	1.5635	2.1202	78.74	106.2	591	1.30	—	12.1
C	1.0133	1.3053	78.01	102.7	580	1.24	—	11.8
D	1.7798	2.2949	77.55	112.9	637	1.26	—	10.8
E	1.0106	1.3195	76.59	137.5	659	1.15	0.25	10.0
F	11.0702	13.0768	84.66	33.4	402	0.21	—	11.5

第十表 (I) (5月16日のケーキ)

第十表、第十一表に用ひた石灰は最純沈降炭酸石灰から調製した。

【註八】

A, B, C, D, E の意味はその如くである。

A : 1088 mg CaO/L の石灰水で処理した濾液

B : 544 mg CaO/L ”

C : 363 mg CaO/L ”

D : 91 mg CaO/L ”

E : pH=5.8 の蒸溜水 ”

F : 第一壓濾汁

	蔗糖分	固形分	真正純糖率	色價	炭酸灰分	灰酸灰分/蔗糖分	pH
A	1.7183 g	2.1004 g	81.81	43.6	0.0461 g	2.63%	12.6
B	1.6010	2.0096	79.67	69.3	0.0613	3.83	11.6
C	1.7337	2.1812	79.48	91.1	0.0903	5.21	11.4
D	1.1356	1.4858	76.43	123.3	0.0737	6.49	10.6
E	1.8385	2.3568	78.01	95.7	0.1242	6.76	10.2
F	11.6221	13.9648	83.22	31.8	—	—	10.9

第十表 (II)

1 L 中に含まれる無機各成分は次の如くである。

	Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂
A	痕跡	-0.0952 g	痕跡	痕跡	0.3160 g	0.0112 g
B	”	+0.0641	”	”	0.2870	0.0112
C	”	+0.1626	”	”	—	0.0110
D	”	+0.2047	”	”	—	0.0107
E	”	+0.3653	”	0.0081 g	0.3267	0.0172

第十表 (III)

各無機成分の蔗糖分に対する百分率は次の如くである。

	CaO	SO ₃	SiO ₂
A	-0.55	1.84	0.07
B	+0.40	1.79	0.07
C	+0.94	—	0.06
D	+1.80	—	0.09
E	+1.99	1.78	0.09

第十一表 (I) (5月19日のケーキ)

試料(ケーキ)の水分 50.55%

	蔗糖分	固形分	真正純糖率	炭酸灰分	炭酸灰分/蔗糖分	pH
A	2.2135 g	2.7522 g	80.43	0.0327 g	1.48%	11.9
B	2.2298	2.7650	80.46	0.0838	3.76	11.2

	蔗糖分	固形分	眞正純糖率	炭酸灰分	炭酸灰分/蔗糖分	pH
C	2.3731	3.0323	78.26	0.1097	4.62	10.7
D	2.2519	2.9092	77.41	0.1337	5.94	10.2
E	2.1337	2.7823	78.47	0.1424	6.52	10.1
F	10.4712	12.2910	85.19	0.3160	3.02	10.2

第十一表 (II)

1L 中に含まれる無機各成分は次の如くである。

	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	CaO	MgO	P_2O_5	SO_3	Na_2O	K_2O	SiO_2
A	痕跡	-0.1284 g	痕跡	痕跡	0.3465 g	0.0354 g	0.1870 g	0.0108 g
B	”	+0.1136	”	”	0.3453	0.0392	0.1936	0.0085
C	”	—	”	”	0.3545	0.0398	0.1939	0.0065
D	”	+0.3779	”	0.0038 g	0.3553	0.0400	0.1939	0.0112
E	”	+0.4205	”	0.0159	0.3634	0.0353	0.1942	0.0163
F	”	+0.6279	”	0.0430	0.7120	0.1612	0.9176	0.0710

第十一表 (III)

蔗糖分に対する無機各成分の百分率は次の如くである。

	CaO	P_2O_5	SO_3	Na_2O	K_2O	SiO_2
A	-0.58	—	1.57	0.16	0.84	0.05
B	+0.51	—	1.55	0.18	0.87	0.04
C	—	—	1.49	1.17	0.82	0.03
D	+1.68	0.02	1.58	0.18	0.86	0.05
E	+1.93	0.07	1.66	0.16	0.89	0.08
F	+0.60	0.04	0.63	0.15	0.83	0.07

第一壓濾汁の比重と固形分、ケーキの水分、及び第十一表 (II) の数字を基礎に下記の如く 1000 cc の A, B, C, D, E 各濾液に含まれる“溶出されたる沈澱態の無機各成分”の量を近似的に計算することが出来る。即ち

ケーキの水分 50.55%

第一壓濾汁の比重 1.05

第一壓濾汁 100 cc 中の固形分 12.3 g

100 g のケーキに含まれる水分=50.55 g

100 cc の第一壓濾汁に含まれる水分=100×1.05-12.3=92.7 g

故に 100 g のケーキに含まれる第一壓濾汁に相當する糖汁は $\frac{50.55}{92.7} \times 100 = 54.5$ cc

而して本實驗法に於て理論的に 1000 cc の濾液を得るに要するケーキの瓦数を x としケーキと石灰水の振盪に於ける液體の容積の變化を無視すれば

$$0.545x + 2x = 1000$$

$$x = 393 \text{ g}$$

393 g のケーキに含まれる第一壓濾汁に相當する糖汁は $\frac{393}{100} \times 54.5 = 214 \text{ cc}$

即ちケーキ 393 g (1000 cc の濾液を得るに要せし量) の中には 214 cc の第一壓濾汁に相當する糖汁を含む。故に第十一表 (II) の F (第一壓濾汁) の各項に 0.214 を乗すれば 1000 cc の濾液を得るに要せしケーキ 393 g に含まれる第一壓濾汁に相當する糖汁に溶存せる無機各成分の量を得る。これを A, B, C, D, E の各項から減すれば 1000 cc の各濾液に含まれる“溶出されたる沈澱態の無機各成分”の量となる。その結果は第十一表 (IV) に示される。

【註九】

A' : 1000 cc の A 濾液に含まれる“溶出されたる沈澱態の無機各成分”の量
 B' : 1000 cc の B 濾液 ” ”
 C' : 1000 cc の C 濾液 ” ”
 D' : 1000 cc の D 濾液 ” ”
 E' : 1000 cc の E 濾液 ” ”

第十一表 (IV)

	CaO	P ₂ O ₅	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂
A'	-0.2628 g	—	+0.1941 g	+0.0009 g	-0.0094 g	-0.0044 g
B'	-0.0208	—	+0.1929	+0.0047	-0.0028	-0.0067
C'	—	—	+0.2021	+0.0053	-0.0025	-0.0087
D'	+0.2435	-0.0054	+0.2029	+0.0055	-0.0025	-0.0040
E'	+0.2862	+0.0067	+0.2110	+0.0008	-0.0022	+0.0016

+ 符號のついた量はそれだけの量の沈澱態のものが溶出されたことを意味し、- 符號は負の量が溶出されてゐるからそれだけ溶存せるものが沈澱したことになる。

考 察

1) 眞正純糖率

多少の例外はあるが大體に於てアルカリ度の高い濾液即ち濃度の高い石灰水で處理したものの程純糖率が高い。殊に A 濾液と E 濾液を比較すれば一目瞭然である。然し最も純糖率の高い A 濾液と雖も第一壓濾汁のそれに比して著しく低い。

2) 色價

アルカリ度の高い濾液程色價が小さい。山根、上吹越、弓削諸氏¹⁰⁾はフミン酸を含む蔗糖溶液に就て第一炭酸法を行ひその終末點を pH < 12 にすると甚だ脱色率が悪いと報じてゐるが斯ることが一つの原因をなしてゐるかも知れない。

最も色價の小なる A 濾液と雖も第一壓濾汁に比し著しく高い値を示してゐるから甘水に依る着色現象を認むるに足るものである。

3) 色素數

これもアルカリ度の高い濾液程良好である。即ちアルカリ度高き水洗はコロイド質を溶出せしむる事が少い。

4) 窒素化合物

アルカリ度の高い A 濾液の窒素含量が高いこともあるが大體に於てアルカリ度の變化に依る全窒素の溶出量には大した變化が認められない。然し窒素化合物の性質に就ては不明である。尙ケーキに存在する窒素量の大部分が溶出されずに残つてゐるのは變性した蛋白の不可逆性に基くものであらう。(ケーキ窒素量の約 3-4% 溶出)

5) ゴム質物

第四、第五、第六、第八、第九表参照。

第五、第六表の供試ケーキはゴム質物の含量低く第八、第九表のものはそれに比して含有量が高い。

第四表では A に含まれる量は E のそれに比し著しく低いが(約 $\frac{1}{2}$) 第五、第六表では兩者の差が小さくなり(約 $\frac{1}{3}$)、第八、第九表では寧ろ A の方が稍々高くなつてゐる。即ち第四、第五、第六表では E に含まれる量は略一定し A に含まれる量が漸増して E のそれに接近してゐる。更に第八、第九表の如きゴム質物含有量の高い(前者の二倍強)ケーキを處理した場合は E に溶出された量も激増して居るが(二倍弱)第四表から第六表迄に漸増して E の溶出量に接近しつゝあつた A の溶出量もこの漸増關係を持続し遂に E に於ける含有量を稍々凌駕するに至る。ケーキのゴム質物含有量が製糖後期に於て高くなるのは過熟期に於ける特異的現象であるか或は工場の管理法の變化に依るのであるかは不明である。(第四表第一壓濾汁の pH=10.6, 第五、第六表共に 10.9, 第八、第九表共に 11.5) 第一壓濾汁のゴム質物含有量からこの間の消息を知り得るが不幸にして管理 pH 同一の第八、第九表の數字を得たに過ぎないのであるから本報告に於てはこれ以上のことは述べられない。

然し A に於ける含有量の漸増現象から熟期に依るゴム質物の性質の變化を推測することが出来る。尙第一壓濾汁の含有量が著しく低くなつてゐるから振盪操作に依て多量のゴム質物が溶出されてゐることを認むるに足るものである。ケーキゴム質物量に對する溶出量は約 10-30% である。

6) 灰分

第一、第二、第三、第十、第十一表参照。

第十、第十一表に依れば硫酸、加里、曹達の溶出に關しては A, B, C, D, E 何れの場合も略同程度である。鐵、マグネシヤに就ては痕跡にしか存在しないからこゝでは論じない。磷酸に就ては微量ながらアルカリ度の高い石灰水を用ひた方が溶出量少く珪酸に就ても石灰水を用ひると溶出量を少くするが必ずしもアルカリ度の高い石灰水を使用する必要はない。石灰に

就ては使用石灰水のアルカリ度が高い程その溶出防止に著しい好結果をもたらしてゐる。

次に第十一表 (IV) に就て考察する。

これに依れば加里、曹達はケーキに沈澱態としては存在せず A, B, C, D, E 各濾液に含まれてゐるものは元々ケーキ中に含有してゐた第一壓濾汁に相當する糖汁に溶存してゐたものである。

珪酸、磷酸に就ては量が少くないから本報告ではこれ以上述べない。

硫酸は振盪に依て沈澱態のものが著しく溶出されてゐる。溶液の平衡から云つてこれ等溶出された沈澱態の硫酸が A, B, C, D, E 中で全部石灰と結合してゐるとは斷じられないが CaO 以外に問題になる程多量に存在してゐる鹽基は加里と曹達のみであり而もこの二つの鹽基は振盪に依て沈澱態のものが溶出されてゐないからこれ等溶出された沈澱態の硫酸は元來ケーキ中には石灰鹽として存在してゐたものである。これがスケールの主成分になることは周知のことである。

石灰に就ては A, B の場合に於て負の量を溶出してゐるから逆にケーキに含まれてゐる第一壓濾汁に相當する糖汁の中に溶存してゐた石灰の沈澱が起つてゐることになる。然らば如何なる形態で沈澱したか A の場合に就て考へて見る。

先づ硫酸鹽でないことは上記の如く多量の沈澱態の硫酸石灰の溶出で明らかである。或は獨立に各濾液に含まれてゐる硫酸が全部硫酸石灰の形態で存在するとしてもその量は 0.883 g CaSO₄/L を越えず即ち共存鹽類の影響を無視すれば $\frac{1}{2}$ 飽和にも達せず又各濾液の硫酸量に大なる差異がない所からも極めて明らかである。

【註十】

A, B, C, D, E 各濾液中 SO₄ を最も多量に含有する E 濾液では第十一表 (II) に依り 0.3634 g SO₄/L である。これが全部 CaSO₄ の形態で存在するとして 0.8829 g CaSO₄/L である。而して蔗糖溶液に於ける CaSO₄ の溶解度は次の如くである。¹¹⁾

g CaSO₄/1000 g 蔗糖溶液で表はしたもの

蔗糖溶液の濃度	30°	40°
0%	— g	2.157 g
10	2.041	1.730
20	1.808	1.652

本實驗當時の室温 約 25°C

その他炭酸鹽でないことは勿論である。即ち未だ炭酸瓦斯で完全に中和されてゐない Ca(OH)₂ を含むケーキ中の第一壓濾汁に相當する糖汁に更に石灰水を加へても炭酸石灰の沈澱を生じ得ない筈である。アルカリ度に依る CaCO₃ の溶解度の相異に依る石灰の沈澱は次の註に示すが如く蔗糖溶液に於ける CaCO₃ の溶解度が極めて小なることに依て考へるには及ばない。

【註十一】

蔗糖溶液 1000 cc に溶解する CaCO_3 の量は 17.5° で¹²⁾

0%	0.0269 g
5% 蔗糖溶液	0.0357
10% ”	0.0280

而して CaCO_3 の溶解度は温度の上昇と共に減少するから実験温度 25° ではこの値よりも更に小さい。今假りに 5% 蔗糖溶液に溶解する 0.0357 g (第十一表の各濃液の Bx. は略々 3 である。) の CaCO_3 が飽和石灰水添加に依て全くその溶解度を失つたにしてもその量は CaO にして僅かに 0.0200 g である。

鹽化物、硝酸鹽、醋酸鹽はその溶解度が大きいから他の共存物質の影響があつても沈澱するとは考へられないし又 Tachydrate ($2 \text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) も斯る濃度では存在し得ない。

硫化物に就ては考へるには及ばないであらう。

珪酸鹽は微量であるから考慮しないこととする。

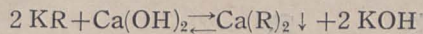
磷酸鹽に就ては假りにケーキ中の第一壓濾汁に相當する糖汁に含まれてゐる P_2O_5 が全部磷酸三石灰となつて沈澱したとしてもそれに要する石灰量は僅かに 0.0109 g である。これに上記炭酸鹽の場合に假定した 0.0200 g を加算しても 0.0309 g の石灰量にしかならず沈澱した石灰量 0.2628 g に比すれば未だ多量の石灰 (0.2319 g CaO/L) が他の形態で沈澱したことになる。

蓚酸鹽はアルカリ性では殆ど不溶であるから混合汁中の蓚酸 (或は處理してゐる間に生成された蓚酸) は清淨に用ひた石灰で沈澱してゐる筈である。故にケーキ中の糖汁に含まれてゐるにしてもその量は實に微々たるもので到底これだけの石灰を沈澱するに足る量ではなく又 25° に於ける蓚酸石灰の水に対する溶解度は 0.0068 g/L であるから上記炭酸鹽の場合の如くアルカリ度に依る溶解度の差異を考慮しても無視出来る位の量にしかない。

亞硫酸は本供試ケーキを得た工場の製造法に依り存在するにしてもその量は僅かなるべく又珪酸分離の時に硝酸で酸化せられ硫酸として定量されてゐるから考慮しなくてよい。

水酸化アルカリの存在に依る Ca(OH)_2 の溶解度の減少も考慮しなければならないが $\text{pH}=10.2$ (第一壓濾汁のアルカリ度、従てケーキに含まれる糖汁のアルカリ度と看做してよい。) のアルカリ度を示す原因が悉く水酸化アルカリにあるにしてもその量は Ca(OH)_2 の溶解度を實驗的に左右する量ではない。(約 0.00015 N の水酸化アルカリ)

以上のことから蓚酸、醋酸以外の有機酸石灰鹽が沈澱したものと推測せられる。第十一表 (II) に於ける A の石灰量が負になつてゐる所から添加石灰水中の石灰も沈澱したことを知る。即ちケーキに含まれる第一壓濾汁に相當する糖汁に溶存してゐた游離の有機酸若しくはそのアルカリ鹽が石灰水添加に依て複分解を起し不溶性乃至難溶性の石灰鹽を形成したのではないかと思はれる。即ち



なる平衡が石灰添加液に依て右に移行したと考へられる。

但し R は有機酸基 (一鹽基酸と假定す)

尙アルカリ度の變化に依る有機酸石灰鹽の溶解度の差異も考へられるが本報告ではこれ以上述べない。

以上のことから第一壓濾汁に更に石灰を加へて再濾過すること、或は第一炭酸法に於て pH=12 附近で一旦飽充を止めて濾過することが許されるならば有機酸の除去に關する限り極めて有効であることを推論して置く。

【註十二】

各濾液の炭酸灰分に對する各無機成分の百分率合計は A に於て 138.01%, E に於て 73.47% となつてゐる。E に於ける値には別に不思議はないが A に於ける値は炭酸その他の陰イオンを入れなくても尙 38% の超加となつてゐる。A の炭酸灰分と云ふのは A 濾液の全炭酸灰分から添加石灰水の炭酸灰分を引き去つたものである。即ち沈澱した石灰の量を見捨てた爲に起つた矛盾である。その意味で第一、第二、第三、第十、第十一表の炭酸灰分の項は絶對的なものではなく參考の爲に記したに過ぎないのである。

著者は第一壓濾汁を石灰水で水洗することに依て水洗操作に於ける非糖分の溶出を防止せんとし上記の如く振盪實驗を行つてその効果を檢した。

- 1) 眞正純糖率、色價、色素數では明らかに飽和石灰水に依る水洗は普通の水洗に比し結果を良好にする。
- 2) 窒素化合物に對しては全窒素量的に云へば効果がない。
- 3) ゴム質物に就ては製糖期中頃では普通の水洗に比し好結果を得るが製糖後期では効果が認められない。
- 4) 著者は水洗に依て多量の硫酸カルシウムを溶出すると云ふ今迄の推論を證明したが石灰水に依る水洗はこの硫酸カルシウムの溶出防止に對しては本實驗法に關する限り其の効果が認められない。
- 5) 飽和石灰水に依る水洗は甘水の有害石灰量を低下するのみならずケーキに含まれる第一壓濾汁に相當する糖汁に溶存する有機酸を除去するに効果があるやうに思はれる。更に一步進んで第一壓濾汁に石灰を加へて再濾過を行ふか或は第一炭酸法を二段に分けて pH=12 附近で一回濾過を餘計に行ふかに依て有機酸の少ない第一壓濾汁を得るのではなからうかと思はれる。

本研究に供した試料は主として臺灣製糖株式會社より得た。又研究費の一部は南洋興發株式會社の寄贈に依てゐる附記して共に感謝の意を表す。

文 獻

- 1) SPENGLER u. BÖTTGER : Z. Ver. Dtsch. Zuckerind. **83**, 331, 1933.
- 2) STANEK u. PAVLAS : Z. Zuckerind. Cecho. R. **59**, 185, 1935.
- 3) PUCKETT : Fact about Suger, **27**, 22, 1932.
- 4) BOGTSTRA : Arch. **40**, 924, 1932.
- 5) SCHLOSSER u. NEIMEMANN : Cbl. Zuckerind. **37**, 438, 1929.
- 6) 濱口榮次郎 : 製糖化學彙報, 第二卷 87 頁, 昭和八年.
- 7) WOLSCHWJANSKY : Chem. Cbl. **107**, I, 5000, 1936.
——— : Chem. Abs. **30**, 3677, 1936.
- 8) RUFF a. WITHROW : Ind. Eng. Chem. **24**, 1131, 1922.
- 9) HONIG : Handboek ten dienste van de Suikerriet-Cultuur en de Rietsuiker-Fabricage op Java. I. 335, 1931.
- 10) 山根, 上吹越, 弓削 : 工化, **42**, 281, 1939.
- 11) SEIDELL : Solubility of inorganic and organic Compounds. p. 219, 1919.
- 12) JACOBSTHAL : Rübenzuckerind. **18**, 662, 1868.

國立臺灣大學圖書館

NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY LIBRARY