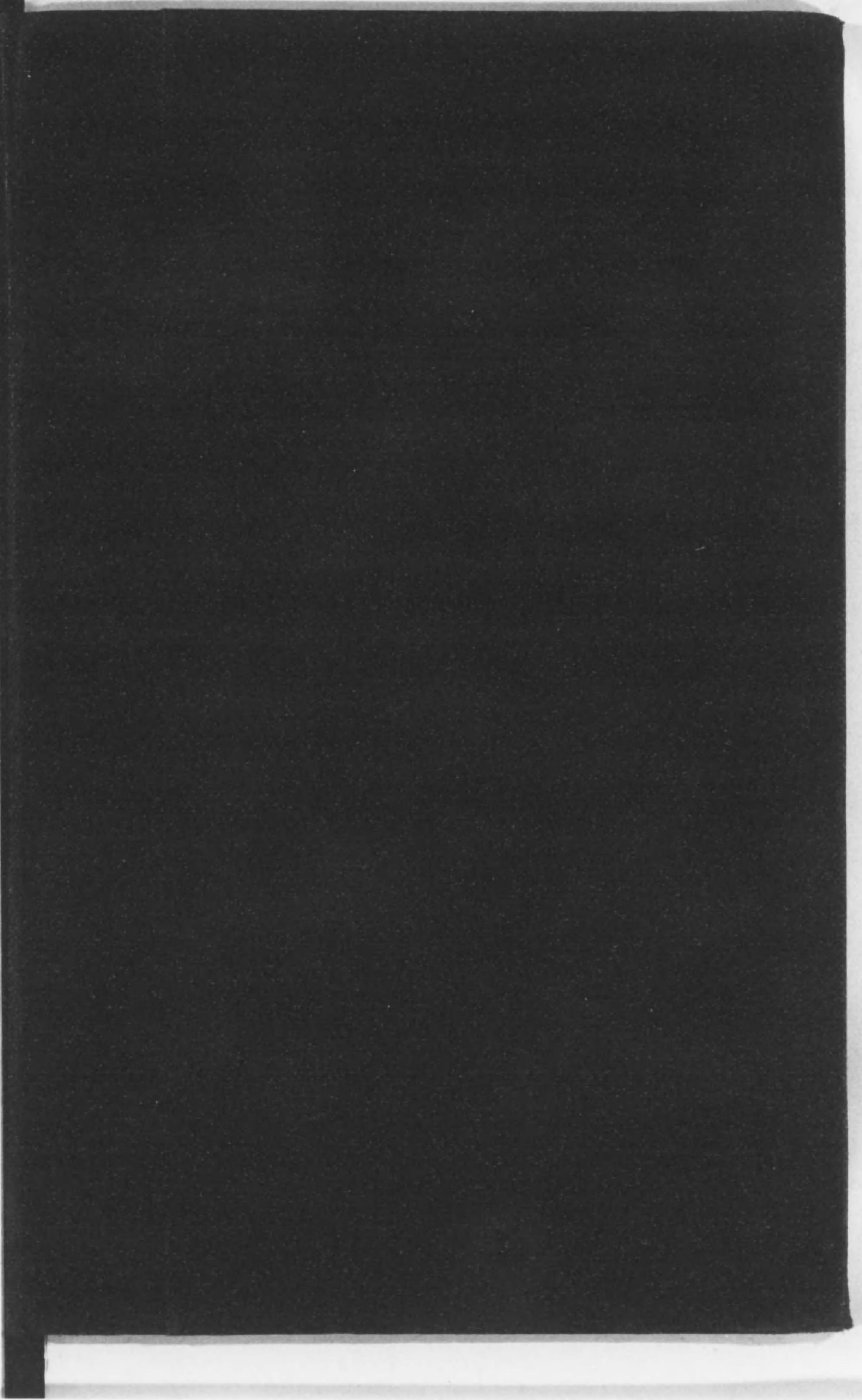


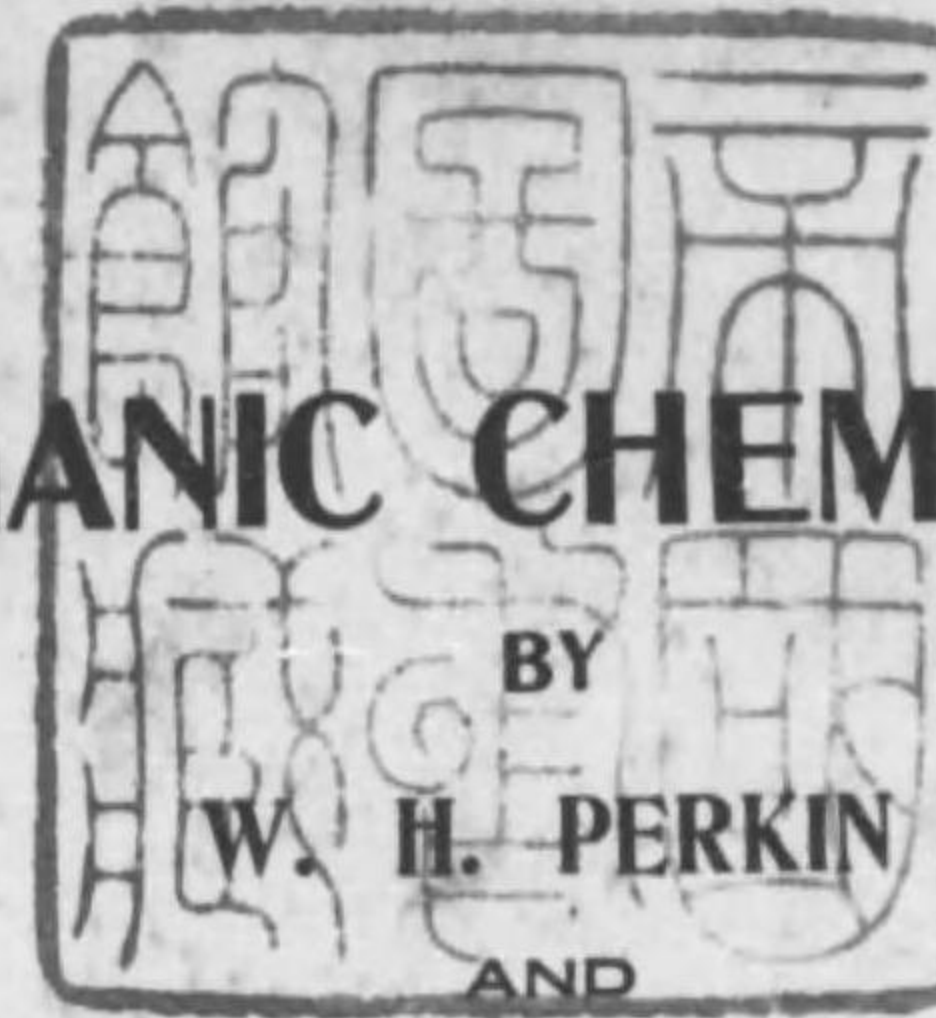


始



47  
128

ORGANIC CHEMISTRY



F. STANLEY KIPPING

新 說

有 機 化 學

第 一 編

理學博士 龜 高 德 平  
理學博士 眞 島 利 行  
理 學 士 湯 田 重 太 郎  
共 譯

改訂增補第十三版

東 京  
丸 善 株 式 會 社



## 譯 序

パーキン、キツピング兩氏著有機化學及び無機化學は同種類の化學教科書中の双壁とも稱すべきものにして本書は實に其前者の譯書なり。本書第一版は明治四十二年六月の發行にかゝる、爾來年を閲すること約二十星霜、幸に世の歡迎を受け版を重ねること十二回に及べり、我國化學教育界に寸功ありしことを竊かに欣幸とする次第なり。

此間有機化學は長足の進歩をなしたりと雖今日尙有機化學の教科書として本書の右に出づるものあるを見ず、之れ原著者等の讀者に對する説明の極めて懇切丁寧なると教材の撰擇、排列に多大の注意を拂ひ殆んど間然する所なきとに因るものなり。苟も本書を繙くものは益々深みに釣り込まれ不知不識の間に有機化學の根底を理解し決して難解に苦しみ記憶に困難を感ずるが如きことなし、然かも最新の研究にして重要なものは之を網羅し時世の進運に伴はざるが如き虞あるなし、殊に本改訂版は最新有機化學の研究を巧みに編入し更に進んで斯學を專攻する者に有力なる素地を與ふるものと稱し得べし。

本譯書は不幸にして大正十二年關東の大震火災に遭遇し紙型全部を燒燼し遂に絶版の止むなきに至れり、其後書肆の督促、讀者の懇請切なるものありしに拘らず譯者の怠

慢なる荏苒今日に及べり謝するに辭なき次第なり。

幸に機熟し昨秋再興に著手し茲に漸く第十三版として讀者に見ゆるに至れり、本版は原書最新版の譯書にして舊版と大に其面目を改め稍高尚なる事項も編入せらるゝに至れり此等につきては原序中に解説せらるゝを以て茲に之を省略す。尙本譯書は教科書としてはあまりに大に過ぎ携帯に不便なるを以て上下兩卷に分ち第一編及び第二編を別冊となしたり。

本書が従前の如く大いに世の歡迎を受け我國の化學教育界に幾分貢獻する所あらんことを希望して止まず。

昭和三年四月

譯者識す

## 原 序

世界的に廣く愛讀せらるゝ本書は有機化學の不斷の進歩によつて茲に完全なる改訂の必要を感じ題目の全部を現代的のものたらしむるに至れり、且つ其後の經驗に徹し改善を要する部分には排列其他に於て變更を加へたり。

曩に別に附録として挿入したる題目も第一及び第二編中に編入し且つ新に多くの章節を附加したり(例へばグリニヤール氏試藥、炭水化物の立體的排置、環狀パラフィン類等の如し)斯くして本書の大きさは幾分の増大を見るに至れり、之れ主として醫學生及び學位受験者の要求に應ぜんが爲めの事項を加へたるためなり。

同時に初學者の利益も充分に顧慮したり、種々なる活字にて書せる本書の排列及び脚註等は初めて有機化學を學ばんとする人士に對して講學の好指針たるべし。

本書の本來の目的及び一般計劃等は依然として變化なし、されば茲に初版の序文中よりその要點を摘録すべし。

第一編即ち脂肪族化合物編に於て最初に有機化合物の分離精製及び分析竝に分子量測定に最屢使用せらるゝ方法の一般を記載し、次に模範的化合物の製法及び性質を記せり、之には特殊の物質に關する個々の事實よりも寧ろ一般反應の部に屬すべき變化に注意を拂ひたり。構造の間

題をも亦稍詳かに論議し、且つ模範的化合物の多數に關しては與へられたる構造式の論據たる事實を特に説明したり。此方法を探りし所以は余等の意見にては其意義を明瞭に理解しつゝ構造式を不斷に使用することは初學者にも事實を記憶に留むる上に最も大なる幫助の一たるを信すればなり。

第二編の劈頭には石炭タール及び其取扱ひ法を記載し、それよりベンゼンの製法及び性質の記載に移り、終に既述の事實に照らして其構造に論及せり、斯くして學生に芳香族化合物の脂肪族化合物と相違する重要な特性を知らしめ、續いて有機化合物を二大部門に分類する所以を會得せしむるに至る。

次に芳香族化合物の重要な部類を記述せり、然れども第一編に於けるとは少しく異なる體裁を探れり、即ち各部類の物質の性質の汎論を先にし模範的化合物の一層詳細なる記載を後にしたる點是なり。茲に至りては學生は既に第一編に與へたる概論を學びたる爲稍秩序的なる方法につき幾分の經驗を得たるを以て前半に於てこの方法を採用したらんときに伴ふべき不利益は避けえらるべし。

構造の問題に就ては第一編の如く特別の注意を拂ひたり、其目的の一は斯かる事項を熟考し且つ其性質を他の構造既知の物質の性質と比較して與へられたる物質の構造式を推論することを學生に練習せしめんが爲なり、此希望

に合せんが爲稍詳細に論議しじたる後始めて其物の承認せられたる構造式を支持する最も重要な證左を擧ぐるを屢適當と思惟したり。

一貫せる主要なる目的の一は實驗的見地(理論的化學の教科書に於てなし得べき範圍にて)より記述せんとせることなりき、何となれば充分なる實習の講義に伴ふにあらざれば眞に満足なる進歩は期し得べからざるを以てなり。

### 1922年改版序

有機化學の正常の發達は最近の世界大戰によつて甚だしく阻害せられ、本書の最後の改訂版以來最早十一年を経過したるに拘らず1911年版は余等の見る所にては本書のもともと目的としたりし人士に對して尙殆ど其要求を満足する程なり。

されど尙二個の重要な問題に關して注意を拂ふの要あり。砂糖屬化合物に關する比較的進歩せる化學を論ぜる第三十九章は充分現代的なりと稱するを得ざりき、此等化合物の立體的關係を表出するに代數的記號を使用せるは其最も著しき點なりとす。是を以て此章は全然改訂したり、尙説明の補助として稀には代數的記號を保存せりと雖此屬の重要な總ての化合物の排置は普通の投影式によりて之を表出したり。

次に考慮を加へたる重要な問題は有機化学に觸媒を使用することになりき、多くの接觸作用の記載は既に本書中諸處に散在せし所なりと雖尙多くの重要な實例の缺如せるものありき、サバチエー氏及びその共働者の獨創的研究によりて促されたる學術の大なる發達は僅かに數行中に略述せられたるに過ぎざりき。茲に於て本書を尤大ならしむるは甚だ好まざる所なれども短き一章を加へて上の缺陷を補ひ、且つ脂油の硬化に觸媒を應用する工業上極めて重要な事項を附加することゝなしたり。

又諸處に數多の有用なる小變更を試みたり、されど茲には唯其二三を例示するに止めん。イサチン、インドール及び他の青藍に關する化合物の簡單なる記述を第四十一章に添加し、又或加成反應に關するチーレ氏 (Thiele) 説も簡單に第四十二章に増補したり。グリセロール及び蔞酸より蟻酸及びアリル-アルコールを製する際に起る反應の説明はチャッタウー氏 (Chattaway) の研究を採用したり、尙フォルム-アルデヒドよりメチル-アミン類を製するウェルナー氏 (Werner) 法も舉示したり。テルペン類の章中或部分に改訂を加へ又多くの比較的新しい合成的製品をも記載したり、されど幾分其重要度を減じたる事項は之を省略せり。

一千九百二十二年八月

原 著 者

## 第一編 目 次

第一章 有機化合物の組成, 精製, 及び分析	1
有機なる語の起源及び現今の意義	1
有機化合物の組成	3
有機化合物の分離及び精製	4
定性的元素分析	12
定量的元素分析	18
炭素及び水素の定量	18
窒素の定量	22
鹽素, 臭素, 及び沃素の定量	26
第二章 分析の結果より式の誘導及び	
分子量の決定	29
第三章 有機化合物の構造	47
第四章 飽和炭化水素	53
パラフィン類或はメタン族の炭化水素—メタン或は	
沼氣—エタン—プロパン—ブタン類—ペンタン類	53
異 性	64
同 族 列	66
一 般 式	66

概論及び概説	68
商業上重要なパラフィン類及び他の飽和炭化水素	70
<b>第五章 不飽和炭化水素</b>	73
オレフィン類或はエチレン族の炭化水素	73
エチレン及び其誘導體	74
プロピレン, ブチレン類及びアミレン類	80
概論及び概説	82
アセチレン族の炭化水素	83
アセチレン	84
アリレン-クロトニレン	90
概論及び概説	91
<b>第六章 一價アルコール類</b>	94
メチル-アルコール	94
エチル-アルコール	99
葡萄酒及び麥酒の製造, アルコール醗酵	103
アルコール及び酒精の製造	106
基	109
エチル-アルコールの同族體	111
プロピル-アルコール-イソプロピル-アルコール	114
ブチル-アルコール類-アミル-アルコール類	115
概論及び概説	116

<b>第七章 エーテル類</b>	120
メチル-エーテル	120
エチル-エーテル	120
メルカプタン及び硫化物	124
概論及び概説	126
<b>第八章 アルデヒド類及びケトン類</b>	129
フォルム-アルデヒド	129
重 合	132
アセト-アルデヒド	134
アセト-アルデヒドの重合	138
クロラール-クロラール-ヒドラー	139
アセト-アルデヒドの同族體	141
ケトン類	141
アセトン	142
アセトンの縮合	145
オキシム, ヒドラゾン	147
シヤン-ヒドリン	150
概論及び概説	150
<b>第九章 脂肪酸</b>	160
蟻 酸	160



醋 酸	165
醋酸の同族體	172
プロピオン酸	173
正酪酸—イソ酪酸—纈草酸	174
パルミチン酸—ステアリン酸	176
脂肪酸の誘導體—酸鹽化物	176
無水物—醋酸無水物	179
アミド—アセト—アミド	180
醋酸のハロゲン換成體	182
概論及び概説	185
脂肪, 油, 石鹼, ステアリン, 及び牛酪	188
脂肪及び油類の組成	188
石 鹼	190
ステアリン及びグリセロール	191
牛 酪	192
<b>第十章 エステル類</b>	194
ハロゲン—エステル及びパラフィン類の他のハロゲン	
誘導體—鹽化メチル	195
クロ、フオルム	196
四鹽化炭素	198
ヨードフオルム	198
鹽化エチル, 臭化エチル, 沃化エチル	199

アルキル—ハロゲン化合物	201
硝酸のエステル—硝酸エチル	203
亞硝酸のエステル—亞硝酸エチル	204
ニトロ—パラフィン類	205
硫酸のエステル	207
硫酸エチル水素, 硫酸二メチル	207
有機酸のエステル—醋酸エチル	209
エステル化	211
<b>第十一章 アセト醋酸エチルミマロン酸エチルによる脂肪酸及びケトンの合成</b>	216
アセト醋酸エチル	215
他のケトン酸類	222
マロン酸エチル	223
<b>第十二章 窒素, 燐, 砒素, 珪素, マグネシウム, 亞鉛, 水銀等のアルキル化合物</b>	227
アミン類	227
第四アンモニウム誘導體	233
アミン類の製法及び認定	235
同族體の高級化及び低級化	238
フオスフィン類	239
砒素, アンチモン及び蒼鉛の誘導體	241

有機珪素化合物	244
有機金属化合物	245
グリニヤール氏試薬	246
亜鉛及び水銀のアルキル化合物	249
<b>第十三章 グリコル類及び其酸化生成物</b>	252
エチレン-グリコル	253
ヒドロキシ-カルボン酸類—グリコル酸	258
乳酸	261
ヒドラクリル酸	262
二カルボン酸類	265
蔞酸	266
マロン酸	271
琥珀酸	272
ヒドロキシ-二カルボン酸—林檎酸	277
酒石酸	279
ヒドロキシ-三カルボン酸—枸橼酸	283
<b>第十四章 立體的異性</b>	286
光學的異性	288
酒石酸の光學的異性	299
外價化合物の分割	303
不飽和化合物の立體的異性	305

<b>第十五章 三價及び多價アルコール類</b>	307
グリセロール	307
クロ、ヒドリン類	310
ニトロ-グリセリン	312
グリセロールに關せる不飽和化合物	314
アリル-アルコール, 沃化アリル, 臭化アリル	314
硫化アリル, アクロレイン, アクリル酸	316
多價アルコール類—エリスリトル—マンニトル	319
<b>第十六章 炭水化物</b>	322
單糖類—葡萄糖—マンノーズ—ガラクトーズ	323
果糖	327
葡萄糖及び果糖にフェニル-ヒドラゼンの作用	330
二糖類—蔗糖, 麥芽糖, 乳糖	332
多糖類—澱粉, 糊精, 纖維素	336
棉火薬, コルダイト, 人造絹絲	341
<b>第十七章 シヤン化合物及び其誘導體</b>	344
シヤン瓦斯	344
シヤン化水素	346
フェロ-シヤン化カリウム—フェリ-シヤン化カリウム	352

ニトリル類或はシヤン化アルキル .....	353
シヤン酸—シヤナマイド .....	356
チオシヤン酸—イソ—チオシヤン酸アリル .....	358
<b>第十八章 アミノ酸及び其誘導體 .....</b>	<b>362</b>
グリシン .....	363
尿 素 .....	365
尿 酸 .....	367



## 第 一 章

### 有機化合物の組成, 精製, 及び分析.

有機なる語の起原及び現今の意義。動物或は植物より直接或は間接に得られたる酒精, 砂糖, 脂肪及び多くの他の物質は太古より人の知りし所なれども此等に関する研究は第十八世紀の終り頃迄は多く進歩せざりき, 然るに此頃に至りて此等多数の天然産物の成分は佛國化學者ラヴォアジエ氏 (Lavoisier 1743—1794) によりて確定せられたり。天然産物は其數夥しきも植物質のものは殆ど總て炭素, 水素及び酸素より成り, 動物質のものも主として同じ三元素より成れど, 其他屢窒素を含み, 時としては燐及び硫黄をも含むことを初めて示したるは實にラヴォアジエ氏其人なりき。

成分の斯く特殊なること及び恐くは又此等の天然産物が礦物質の化合物と異りて可燃性なる事實とは人をして動植物質のものは皆特殊の生活力の作用によりて生成せられ, 且つ其生成は礦物質のものゝ生成を支配する定律より全く異なる規律に従ふと誤信せしむるに至れり; 従て動物質或は植物質の如何なるものも實驗場に於て人工的即ち合成的に製することは不可能なりと考へられたり。

此等の理由に依りて動物及び植物より、換言すれば生活する有機物より直接或は間接に得られたる化合物は有機化合物と稱せられ、無機化合物即ち礦物質のものより區別せられたり。

有機及び無機化合物の間にかくの如き劃然たる障壁を設くることは西曆1828年までは一般に承認せられたり、此年ウェーレル氏(Wöhler)はシヤン酸アムモニウムより或る動物機關の排泄物なる尿素を得たり、シヤン酸アムモニウムは實驗場に於て生成せられしが故に當時に於て無機質或は礦物質なりと見做されたり；故に此合成は所謂有機物質なる尿素の生成に生活有機體の作用を必要とせざることを證明せしものなり。

此重要なる発見の後多くの他の所謂有機物質が實驗室に於て無機材料より製せられ得ること発見せられ、終に總て有機化合物の生成は無機化合物のときと同じく全く生活力の補助を仰ぐを要せざること一般に承認せらるゝに至れり。

斯くて此の二種の化合物間に假想したる差異は全く空想的のものなること認知せられ有機及び無機なる語は其原意義を失ひしこと勿論なり；然るに現時猶化合物を分類するに此等の語を使用するは次の理由によるなり：

(1) 既知の炭素化合物の数は他の何れの元素の化合物の数よりも遙に大なり。(2) 此等の炭素化合物は其相互間に密なる關係あり、而して其一般の行爲に於て他の元素の化合物より大差あり；實に炭素化合物はこれ等のみにて一の特殊なる團體を形造れり。故に此等を他の元素の化合物より別ち有機なる名によりて區別するを便なりとす、但し

此名は炭素が總て動植物質のもの、最も重要なる組成成分なりとの事實を想起せしむ；故に有機化學は炭素化合物の化學なり。

炭素の簡單なる化合物の二三例へば無水炭酸及び酸化炭素の如き一般に重要なるものは便宜上無機化學書に記載せらるゝを常とす；然し此等も炭素を含むが故に又有機化合物なり。

極めて多數の炭素化合物が知らるゝ理由は之を發見するに難からず、動物及び植物の主なる組成成分は皆炭素の誘導體にして此等の多くは非常に多量に存在す；此等の天然に産する化合物の各を起點となして多くの他の化合物を人工的に實驗室にて製するを得；此等の新物質が復尙進んで研究する原料となる。

**有機化合物の組成** 有機化合物は其數極めて多きに拘らず概ね二種乃至四種或は五種の元素より構成せらる。それ等の多くは炭素及び水素のみより成り炭化水素と稱せらる。炭素と總て他の元素との著しき差異は炭素原子が相互に及び水素と殆ど無制限に化合して例へば  $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_8$  等の炭化水素を作ることなり、而して又屢其物質の分子は甚だ多數の原子より成ることあり。他の元素は水素と數種以上の化合物を作ること稀にして又相互に結合するの能力は非常に制限せらるるものゝ如し。

砂糖、澱粉及び酒石酸の如く植物界に存在する有機化合物は一般に炭素、水素、及び酸素より成り、少數のもの(例へばモルフィン及びストリキニン)は窒素をも含めり。動物界に存在するものは一般に炭素、水素、酸素の外窒素を含有す；例へば尿素及び尿酸は此等の四元素より構成せらる；少數の植物性及び動物性のものは又硫黄及び磷を含む。

實驗室にて製せらるゝ有機化合物は上に述べたる二種或は二種以上の元素の外層又ハロゲン或は金属を含む。非金属元素の大部分の有機誘導體も已知に屬す、恐らくアルゴン族を除く他の元素を含む炭素化合物は總て之を製し得べきならん。

有機化合物の分離及び精製。すべての有機化合物に對してその式を決定せんがために定量分析を行ふことの必要なることは言ふを要せず而して分析をなすに第一に必要なは此等物質を純粹の状態に於て得るにあり。混合物中より一の純粹なる有機化合物を分離することは屢極めて困難の事業なりとす。而して種々の混合物に應じて臨機に種々の方法を用ふること必要なり。故に一般に適用さるゝ方法を述ぶることは不可能なりと雖も有機物の分離及び精製に用ひらるゝ重要な操作を簡略に示さんとす\*。

先づ第一に其少量を白金板上にて燃やす；若し不燃性の残渣を残すときは恐らく或る有機酸の鹽なるか或は不純物として無機化合物を含有するなり。

無機物より有機物を分離するには通常アルコール、エーテル、ベンゼン、クロ、フォルム、石油等の如き或る溶媒と共に其物質を振盪し或は暖むれば可なり。蓋し多くの有機化合物は此等の溶媒の何れかに溶くるも無機化合物は一般に全然不溶性なるか或は殆んど不溶性なり。水或は稀薄酸類は屢同じ目的に向て用ひらる、蓋し多くの無機物質は此等の液體に可溶性なるも多くの有機物は不溶性なればなり。

\*學生は此等の操作につき幾分の智識を有すること必要なり。然らざれば種々の化合物の製法につきての記載を理解し得ざるべし。

二種或は夫れ以上の有機物の分離も時としては同様にして行はる。例へば蔗糖、酒石酸及び安息酸の混合物の場合にはエーテルを加へて浸出すれば安息酸のみは溶け去る、次にアルコールを以て處理すれば酒石酸は蔗糖よりも其中に溶け易きが故に二者を分別するを得。

水溶液となり或は細末狀をなして水中に懸れる固狀或は液狀の有機化合物はエーテル、ベンゼン、クロ、フォルム等の如き水と混ぜざる或る溶媒と共に振盪すれば屢分取するを得。此の目的に向ては分液漏斗(第1圖)を用ふ、此漏斗中にて劇しく振盪したる後混合物を靜止して二層を形造るに至らしめ二溶液を分離するには活栓(a, a')を廻轉し下層を流出せしむ若し必要なれば更に溶媒を加へて抽出を反覆す。抽出液の合したるものを乾燥せしめ(9頁)而して溶媒を蒸溜し或は徐に蒸發せしむ。



第一圖

\*エーテル、石油又はベンゼンにて抽出する際に此等溶媒は上層に浮ぶもクロロフォルムは水より重くして沈む。エーテルを以て抽出するに當りては先づ水溶液を鹽化ナトリウム、鹽化カルシウム、又は或る他の溶け易き鹽を以て飽和しエーテル及び抽出すべき有機化合物の水に對する溶解度を減するを可とす；此の操作を鹽析(Salting out)と稱す。

結晶法は適當なる溶媒の使用せらるる限り固狀の有機化合物を分離

\*本書を始めて學修する讀者は諸例題とエチレン、メチル-アルコール、アセト-アルデヒド、エーテル及び蟻酸の詳細なる製法の記述とを除き他の小活字にて書せる部分は省略するも差支なし。

精製するに最も有効なる方法なり。

物質の約一厘を或る溶媒 (例へば水, エーテル, アルコール, 二硫化炭素, ベンゼン, 軽石油等\*の如き) の 1-2 c. c. と共に試験管にて熱したる後温液を冷却せしむ; 此時若し物質が結晶となりて析出すれば溶媒は適當なりと考へられ物質の残部も同様に処理す若し不溶性の部分あれば別に検査す。若し冷却するも結晶が析出せざるときは溶液を蒸發して濃く次に冷却せしむ; 若し之れにても猶結晶を生ぜざるときは或る他の溶媒を試む。

最後に得たる結晶は吸引濾過器上に集め溶媒の少量を以て洗ひ而して若し必要なれば再結晶によりて更に精製す。

少量の母液或は油状不純物より結晶性生成物を分つには素焼の磁器板上に壓搾し液體を吸収せしむるを最も可なりとす。

若し混合物中の一成分のみが用ひたる溶媒によりて溶かざるゝならば此の特別の成分を純粹の有様にて得ること容易なり何となれば他の成分は濾過すれば容易に除去し得るを以てなり; 然し二種或は二種以上の成分が可溶性なるときは此等を更に分離するには通常分別結晶による。此操作に於ては物質の溶解度に於ける差異を利用す。二種(或は二種以上)の物質の温溶液を徐に冷却すれば其の一は屢他に先ちて結晶となりて析出するを以て濾過によりて分離するを得; 母液中に残れる物質は溶液を更に濃厚ならしめて結晶として得らる; 前後二回に得たる結晶は再び別々に溶し而して上の分別法を反覆し各物質が融點の測定(12頁)によりて純粹となれるを示すに至らしむ。

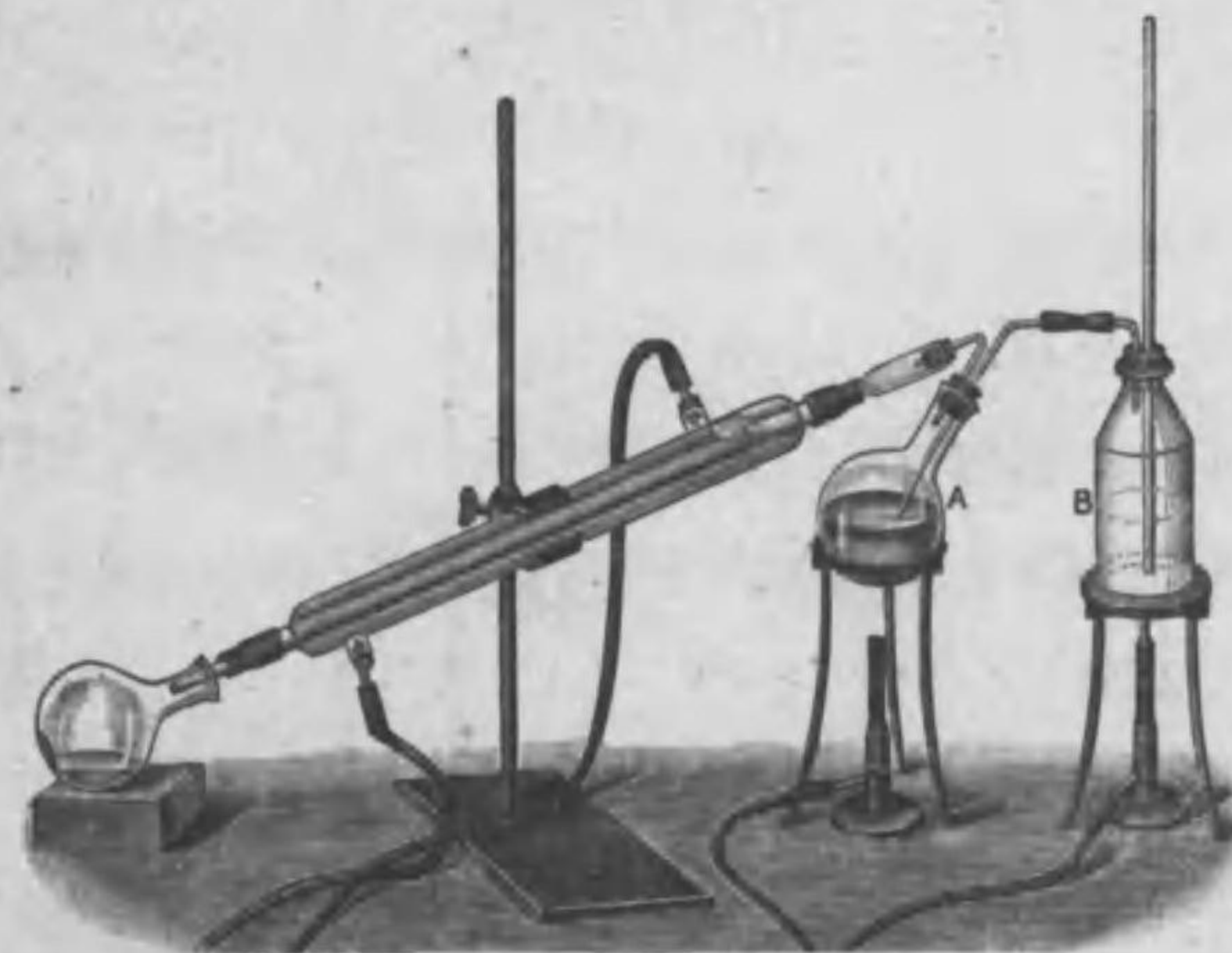
骨或は血を空氣と觸れしめずして強熱して製したる獸炭は溶液中より着色せる或は樹脂質の不純物を吸収する性質を有するが故に有機化合物を精製するに屢用

\*エーテル, 二硫化炭素の如き極めて點火し易き液體を溶媒とするときは不慮の災害を避くるため大に注意を要す。

ひらる。此の目的には不純なる物質を或る適當なる溶媒に溶し獸炭の少量を加へ而して混合物を少時間熱す(逆流冷却器を附して, 75頁, 20圖); 後濾過するときは通常無色か或は甚だ淡色の溶液を得, 而して溶質は一般に前より結晶し易くなる。獸炭は其使用に先ち煮沸せる鹽酸を以て之を反覆浸出してカルシウム鹽及び他の不純物を除去し, 能く洗ひ, 乾かし, 而して後坩堝に入れ蓋をなし強く熱すべし。

固状並に液状の有機物質の分離及び精製に屢用ひらるゝ他の方法は水蒸氣蒸溜(略して汽溜と稱す)なり。物質及び少量の水をフラスコ(第2圖のA)に

入れ之を冷却器と連結し湯浴或は砂浴上にて熱す; 次に別器(B)にて發生せしめたる水蒸氣を盛に混



第 二 圖

合物中に通す。溜出液は揮發性の有機物を溶解し或は浮游して保つが故に後に至りてエーテルを以て抽出し或は濾過し或は狀況に應じて或る他の方法にて處理す。此の簡單なる方法にて總て他の方法を適用する能はざる化合物を分取し得ること屢なり; 然し之が適用の範圍は唯水蒸氣中にて揮發性なる比較的少數の有機物質のみなり。或る化合物は通常の方法にて蒸溜するときは分解し爲めに蒸溜し得ざれども水蒸氣中にては揮發性にして假令其の沸點は水のそれより甚だ高きも變化

せずして溜出す。

物質が極めて徐に揮発するときは屢過熱したる水蒸氣を用ふ；此の時はB器より發生する水蒸氣を先づ熱したる銅製の螺線管に通じ次にAなるフラスコ中に導く。

分解せずして沸騰する有機物質は蒸溜によりて精製せらる。物質を蒸溜瓶(第3圖のA)に入れ瓶を冷却器に連結し瓶口を閉づるに寒暖計

を挿入せる木

栓を以てす；

寒暖計の球は

側管(B)の開

口部の直ぐ下

にあらしむ、

而して突沸を

防ぐため素焼

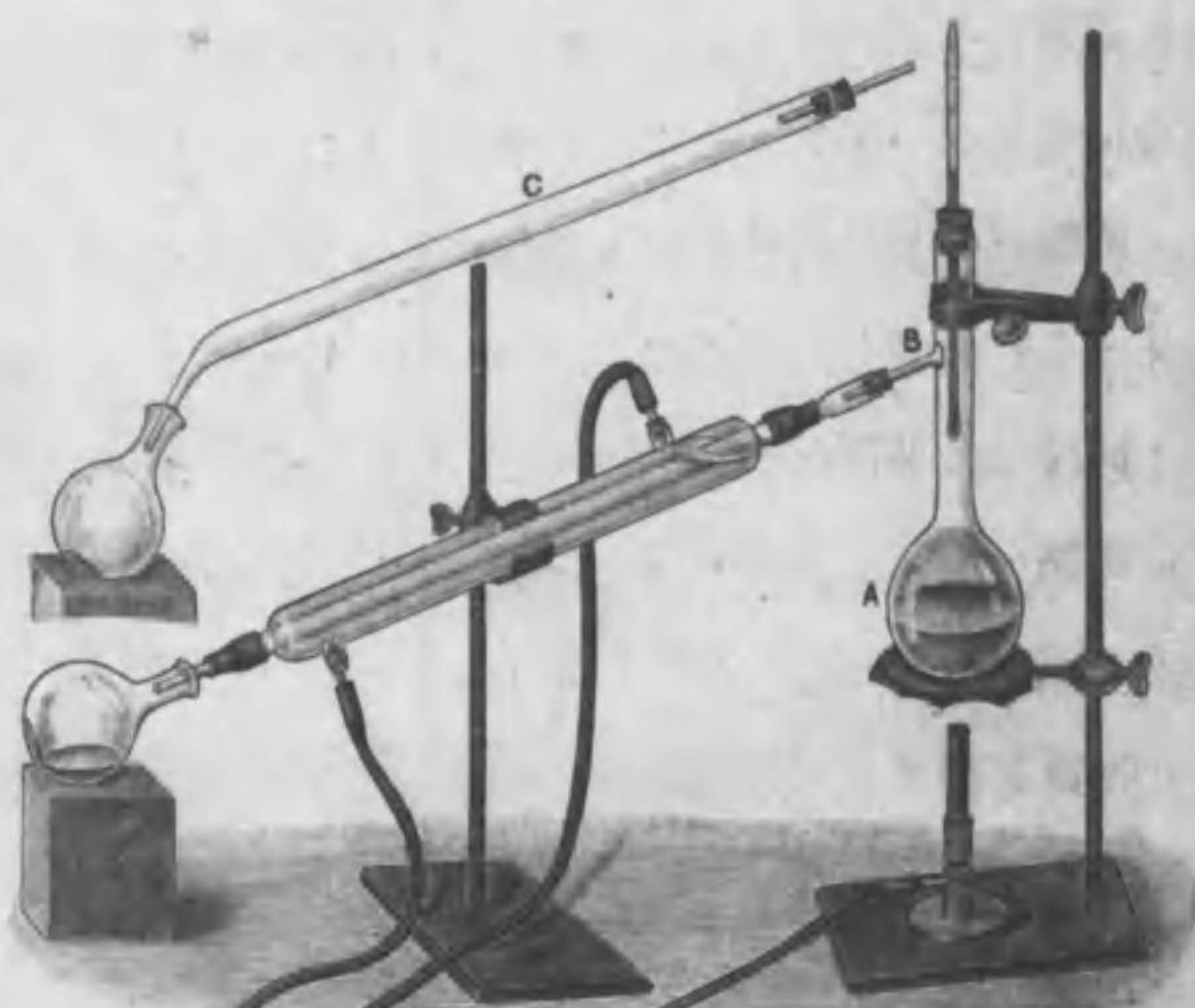
の磁器片或は

白金の數片を

蒸溜瓶の中に入

れる。<sup>\*</sup> 約130°より以上の温度にて沸騰する液體の場合にはリービッヒの冷却器を用ふるときは破碎する恐れあるが故に冷水套を有せざる長き硝子管(C)を用ふ。若し精製すべき化合物が不揮發性の不純物のみを含むときは寒暖計は液が沸騰し始むるや否や急に上昇し暫時にして

<sup>\*</sup>これは必ず液體を熱する前になさざるべからず、液體が過熱されたる時固體を加ふれば急激なる突沸を生ず。



第三圖

止まり殆ど全液が溜出する迄略静止の有様を保つ。然し操作の終り頃には再び昇り始む；此時蒸溜を止むれば不純物は蒸溜瓶に残留す。このとき溜出液を新なる蒸溜瓶に移して再溜するときは其の液體の沸點<sup>\*</sup>なる一定温度にて沸騰す。

分解せずして沸騰する純粹なる物質は皆一定せる沸點(略字 b. p.)を有す。沸騰は壓に關し壓減すれば降下す故に減壓の下にて蒸溜を行へば通常の氣壓の下にては分解する物質をも蒸溜するを得、蓋し後の場合に於ては一層強く熱するを要するが故に分解するなり。

沸點は物質の物理的恒數の内最も重要なるものの一にして物質を認定するに貴重なる一方便たり。沸點を觀察するには第3圖に示したると同様なる装置を以て行ふべし、而して液の稍多量を蒸溜し以て一定の沸點を有することを確むべし；若し一定の沸點を有せざれば不純なるか或は分解しつゝあるの徴なり。

物質を蒸溜する前に注意して其の含める水分を除去すべし、即ち液體なれば場合に應じて熔融鹽化カルシウム、炭酸カリウム、苛性加里、或は他の脱水劑の小片數個と共に振盪し次に傾瀉或は濾過すべし。

二種(或は二種以上)の揮發性物質の混合物を上記の如くして蒸溜すれば液體は其數成分の沸點の中間なる或る温度にて沸騰し始む。蒸溜を續くれば沸點は昇り操作の終り頃には通常高温度にて沸騰する液體の沸點と殆ど等しくなる。例へばアルコール(沸點 78.3°)と水(沸點 100°)との混合物の場合には寒暖計は最初は二物質の割合に應じて78.3°と100°との間の或る温度を示し而して溜出液の最初の部分は原の混合

<sup>\*</sup>12頁の脚註を見よ。

物よりもアルコール分の多くを含有す。蒸溜の間に寒暖計は徐に且つ引續て昇り終に 99-100° を示す、此温度にて溜出する部分は殆ど純粹なる水より成れり。沸點の變化するは混合物の成分に變化を生ずるに由る；アルコールは水よりも揮發し易きが故に速く溜出す。故に 5° 或は 10° の間隔を置いて數部分に分ちて溜出液を集むれば液體の混合物を或る程度まで分離するを得、此操作を分別蒸溜（略して分溜）と稱す。各部分を別々に再溜して猶分離を行ひ、かゝる操作を十分に反覆すれば混合物の各成分を一定温度にて沸騰する殆ど純粹の有様にて得べし。然し此の如き分離を満足に行ふには液體の沸點の間に少くも 20-30° の差あるを要す；時としては之より大なる差あるも猶完全なる分離の行はれざる場合あり。

分別蒸溜の一例としてベンゼン（沸點 81°）の 50 c.c. とダイレン（沸點 140°）の 50 c.c. との混合物の場合を取らん、混合物は約 87° にて沸騰し始め寒暖計は徐に昇りて 140° に至る；もし受器を 10° 毎に變更すれば次の諸部分を得べし。

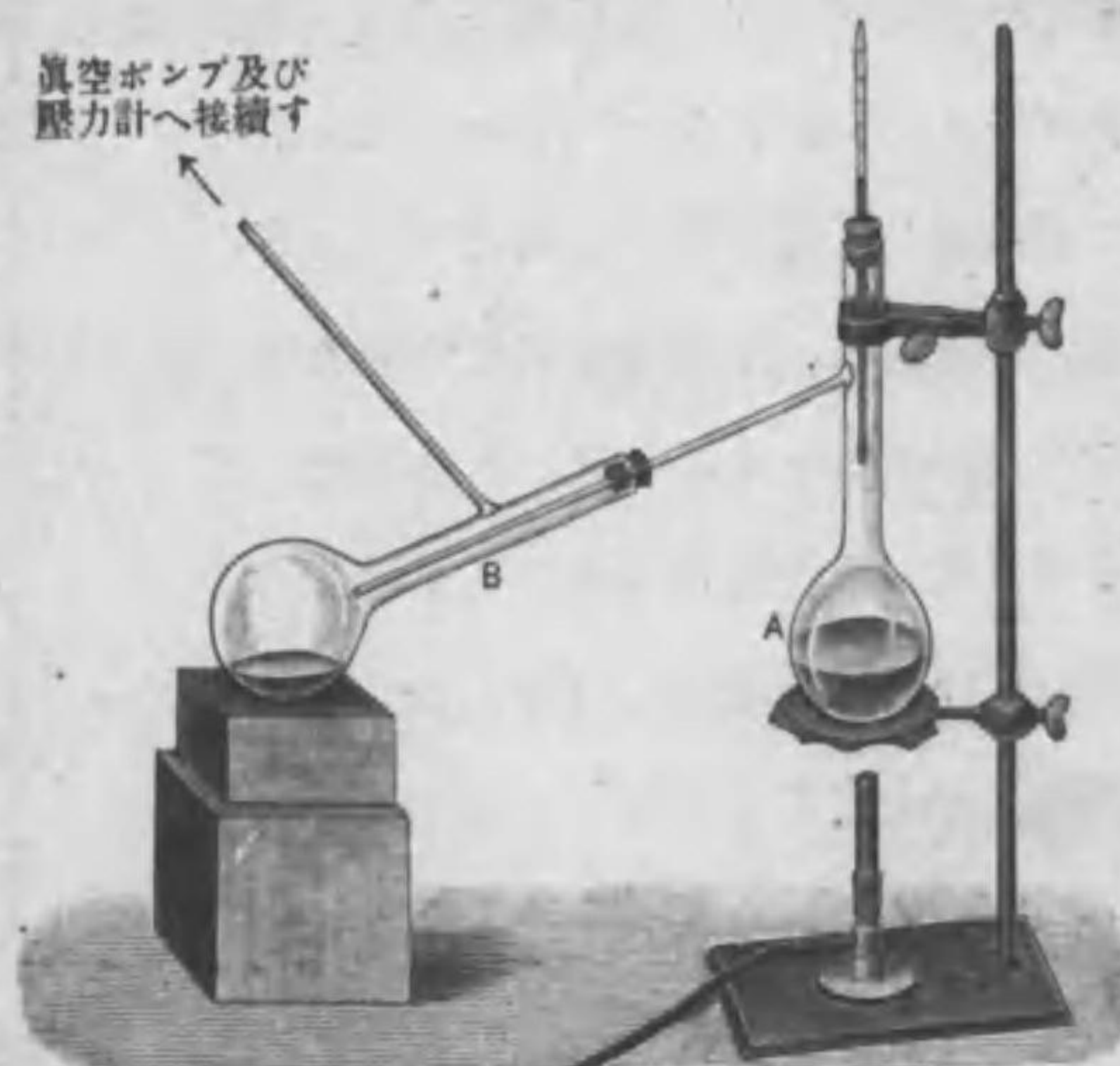
87-100°	100-110°	110-120°	120-130°	130-140°
33 c.c.	16 c.c.	8.5 c.c.	8 c.c.	33 c.c.
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)

最初と最後との部分は他のものよりも多し蓋し此等が集めらるゝ温度は二成分の沸點に近ければなり。若し(1)及び(5)の部分を別々に再溜するときは(1)は 81-85° にて沸騰する部分を多く生じ(5)は 135-140° にて沸騰する部分を多く生ず；他の部分は別々に集め(2)、(3)或は(4)に加ふ。此の如き操作を(2)(3)及び(4)なる部分に就きて反覆すれば混合物の大部分は終に二個の主なる部分に分かれ、それよりベンゼン及びダイレンが最後の蒸溜によりて殆ど純粹の有様にて得らる。

分別蒸溜の作業を甚だ容易ならしむるには長頸を有するフラスコを用ひ或は混合物の蒸氣が冷却器に入る前に長き直立管（分溜管）を通過

せしむ。かくすれば高き沸點を有する液の蒸氣は一部分冷縮せられ其液は揮發性の成分と共に溜出せずして蒸溜瓶に還流す。

分別蒸溜は屢減壓の下にて行ふ之れ既に通常の蒸溜の場合に述べたる理に由る。此の目的に供する簡單なる装置は一の蒸溜瓶(第 4 圖の A)の側管を第二の瓶(B)の頸に挿入し B の側管を水ポンプ及び壓力計と連結して容易に組立て得るなり\*。蒸溜すべき液を A に入れポンプを働かし壓が充分低くなれる時通常の如く蒸溜を行ひ受器を變更する間は一時操作を中止す。



第 四 圖

純否の檢定 與  
へられたる化合物

が純粹なるか否やを知るは種々の目的に於て甚だ重要なことなり。もしも與へられたる物體が固體なる時にはその純否を驗するため顯微鏡試験によること屢あり。純粹なる物質は等質にして若し結晶せる場合には全部同一形に結晶す。更に信頼すべき檢證は融點を觀測するにあり。

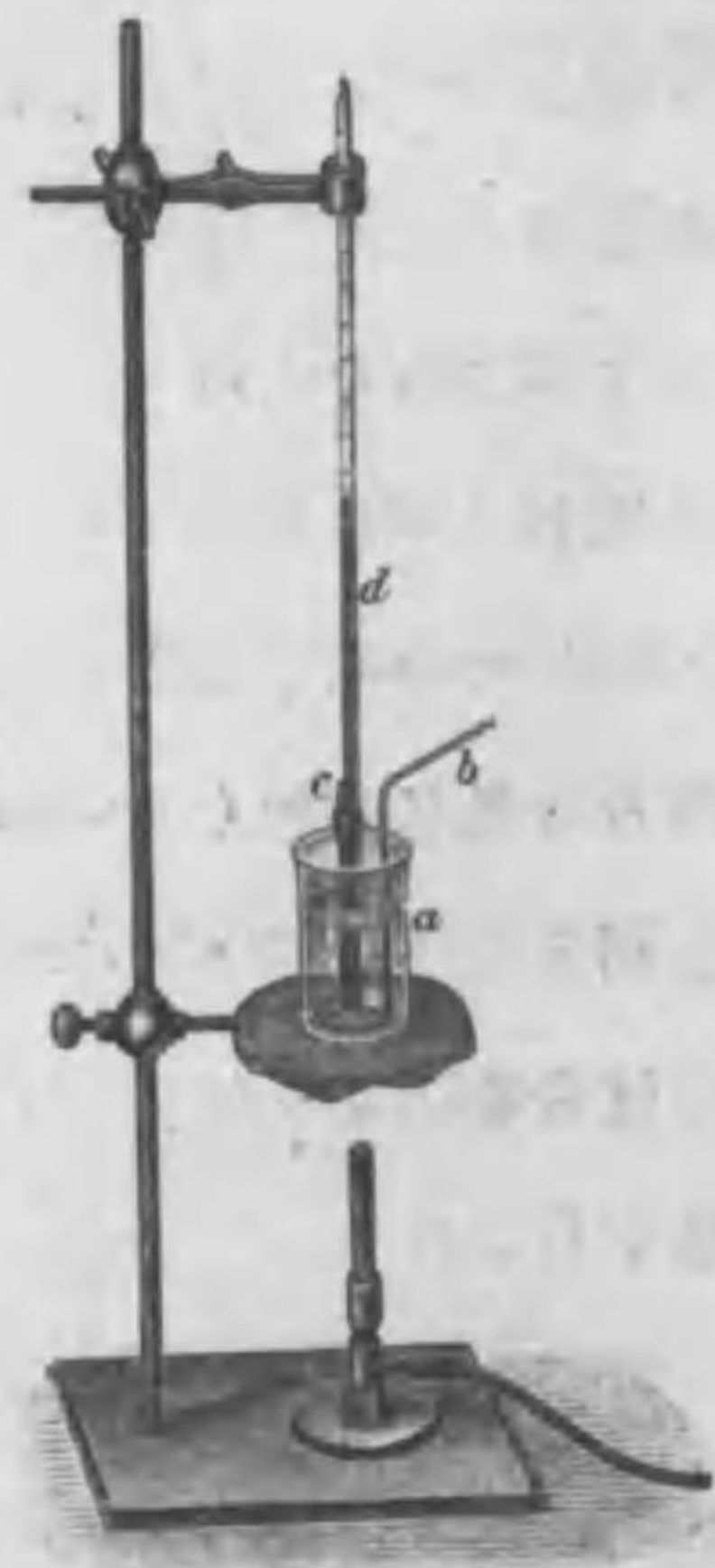
分解せずして融解即ち液化する純粹なる物質は一定の温度に於て之

\*減壓蒸溜を行ふには種々の形式の特別の装置を使用す。



をなす此温度を其化合物の融點(略字 m. p.)と稱す；然れども物質不純なるときは唯に融點が低下するのみならず通常又不定となり或る温度に於て軟化して糊狀となり此温度より著しく高く熱するに非ざれば全く融けず。故に融點の測定は純否の有益なる検査法にして又一の化合物を認定する一方便なり。

融點を測定するに一般に用ひらるゝ装置は約 50 c.c. 容量のピーカーの中(第 5 圖の a)に濃硫酸及び硝子製の攪拌棒 (b) を有するものより成る。下端を閉じたる毛細管(c)中に物質の微量を入れ之を小き護膜輪によりて或は單に毛管引力によりて寒暖計(d)に附着せしむ。硫酸を断えず攪拌しつつ徐に熱し物質の液化する温度即ち其の融點を記録す。分解せずして蒸溜する化合物の場合に於ては沸點の測定或は寧ろその物質の蒸溜に際しての行爲を吟味することはそのものゝ純否を決定するに便なり。



第五圖

### 定性的元素分析

有機化合物の定性分析に用ひらるゝ方法は比較的簡單にして無機物質の場合に用ひらるゝ方法とは全く異なる。有機化合物の大部分は水にも又酸にも不溶性なり唯にそれのみならずたとへ此等の溶媒に可溶性なる有機化合物も唯少數の場合を除き通常の濕道分析法によりて其等

を認識するに足る特殊の行爲を呈することなし。尙且つ無機化合物の混合物は直接に先づ定性試験次に定量試験に附し得るも有機化合物の混合物につきは此等の試験を行ふに先だちて先づその成分に分離するを要す。されば有機化合物に關して用ひらるゝ定性分析なる語は通常純化合物を構成する元素の検出を意味す。よつてこの方法を定性的元素分析といふ。この操作は各有機化合物の式を決定するに必要な階段なり。

有機化合物の検査の目的が其物質を認定する——即ち既知組成の或る物質と同一なることを證する——にあればその方法を一般に認定 (Identification)\* と稱す。一つの化合物はその外觀、臭氣、結晶形、溶解度及び他の諸性質を観察し及び其融點或は沸點†を決定して之を認定し得ること屢なり。然れどもかゝる方法も尙不充分なるとき或は又その化合物の本性が全く未知なる時は定性的元素分析及び又屢定量的分析を行はざるべからず。

可檢物質が有機化合物なること已知なれば勿論之につき炭素を試験するの要なし然れどもその物質の本性が全然不明なれば次の諸方法によりて此元素を検出す。

其の物質の少量を白金板上にて熱す。此物若し點火して燃え盡すか

\*二種の固體の一致することを檢定する最良法は可檢物の少量を之と同一物なりと想像せらるゝ化合物の約同量と混合し其の融點を測定するにあり；若し其の融點が個々の成分のそれと同一なれば二物の同一物なることは確定せりと考ふるを得。

†物質の眞測したる融點或は沸點は通常眞の値より 1—3° 低し蓋し寒暖計の水銀柱の一部は一般に熱せられたる液體或は蒸氣中に浸されざればなり。

或は膨脹して黒色塊を生じ續て強く熱するとき全く消失すれば有機物なること殆ど確實なり。有機酸の金屬鹽類は斯く處理するときには通常炭化し猶續て熱するときには炭素質の物は燃え盡して残渣を残す、之を水或は酸に溶かし無機分析の通常の方法によりて検査す。例へば醋酸ナトリウムは炭酸ナトリウムを残し；醋酸銅は酸化銅を；又醋酸銀は金屬銀を残す。若しハロゲン、硫黄、或は磷が此酸の中に存在するときには此等は一般に金屬と化合して残渣中に発見せらる。

多くの有機化合物は濃硫酸と共に熱するとき炭素質の物を分離し黒色に變するが故に此の操作は往々炭素の存在を指示す。

若し此等の試験法の何れも確乎たる決定を與へざるときは可檢物(0.1—0.5瓦)を<sup>100</sup>乃至<sup>50</sup>十倍量の純酸化銅と混じ、一端を閉ぢたる硬硝子の細管中にて赤熱し逸出する氣體を石灰水中に通す；かくすれば有機化合物は悉く\*分解せられて無水炭酸を生ず、無水炭酸は石灰水を白濁せしむることによりて検出するをうべし。

有機化合物中の水素を試験するの必要は稀にして、信頼すべき唯一の方法は乾きたる物質の少量(0.1—0.5瓦)を乾きたる酸化銅と混じ混合物を乾きたる空氣或は酸素を通しながら熱するにあり；若し水素が存在するときには酸化せられて水となり其の生成は通常眼にて見らるゝも猶満足に證明するには燃焼の生成物を秤量したる鹽化カルシウム管を通過せしめ重量の増加を見るにあり。

有機物中に窒素の存在は可檢物の少量(0.1—0.5瓦)を硬硝子管中にて

\*アルカリ及びアルカリ土金屬の炭酸鹽及びシアン化合物は安定なるゆへ分解せず。

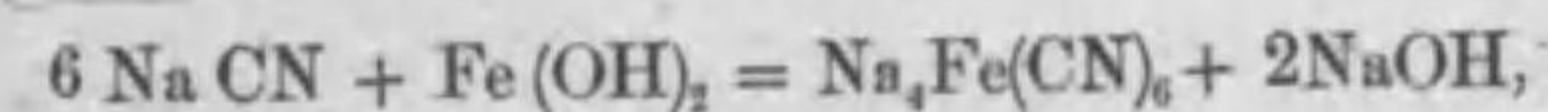
曹達石灰\*と強熱して検出せらる。此時アムモニア發生すれば窒素の存在を證す。然し窒素を含める或る有機化合物は曹達石灰と共に熱するもアムモニアを發生せざるが故に次の試験を行ひたる後にあらざれば窒素の不在を確言する能はず。

可檢物の少量(0.1—0.2瓦)を豌豆大のナトリウム(或はカリウム)の輝きたる一片と共に細き試験管に入れて徐に熱す、此際注意すべきは(殊に揮發性化合物の場合に於ては)金屬を物質と能く接觸せしめ以て充分に之を炭化せしむるにあり。

かくしたる後混合物を強く熱し終には赤熱となす、少し冷却せしめたる後水の約5c.c.を有する蒸發皿中に試験管の熱端を浸して破碎せしめ可溶性の生成物を水に溶す。†

かくして得たるアルカリ性の溶液を炭素質の物より濾別し濾液に硫酸第一鐵溶液の數滴を加へ、混合物を少時間暖め純鹽酸を以て酸性となし鹽化第二鐵液の一滴を加ふ、若し可檢物中に窒素存在するときには濃き青綠色を呈し或はベルリン青の沈澱を生ず。

此試験法の基つく原理は有機化合物中の窒素と炭素の一部とはナトリウムと結合してシアン化ナトリウムを生じ；此物のアルカリ性溶液を硫酸第一鐵と共に暖むれば先づ水酸化第一鐵を沈澱し次でフェロシアン化ナトリウムを生ず、



\*曹達石灰を製するには消石灰と苛性曹達とを密に混和し混合物が全く乾燥するまで強く熱す。

†此際眼に危害を受けざる様注意を要す。

故に酸性となしたる溶液に第二鐵鹽を加ふれば<sup>\*</sup>ベルリン青を生ず。

有機化合物中に鹽素、臭素、或は沃素の存在は一般に無機物質の検査法によりて、例へば硝酸銀を用ひて、或は二酸化マンガン及び硫酸と共に熱して、検出するを得ず；さればクロ、フォルムは鹽素の甚だ多分を含有するも純粹なるものは硝酸銀によりて沈澱を生ぜず又二酸化マンガン及び硫酸と共に熱するときは單に沸騰し去る。

ハロゲンの簡單なる検出法は次の如し、銅線の一片を取り、ブンゼン燈の酸化焰中にて其の一端を熱し焰に綠色を附與せざるに至らしめ、次に可檢物の少量を線端に附着せしめ焰中にて熱す、もしハロゲン存在すれば綠色を呈するを常とす、之れ揮發性なる銅のハロゲン化合物の生成するによる。然し此の検出法は時としては失敗することあり、且又ハロゲンの内何れが存在するかを示さざるが故に次の方法が一般に採用せらる：—

窒素の検出法に就て述べたと全く同様に可檢物をナトリウム或はカリウムの輝きたる片と共に注意して熱し；アルカリ性の溶液を炭素質の物より濾別し濾液の一部分を硝酸を以て酸性となし硝酸銀を以て試験し、若し沈澱を生ずれば可檢物中にハロゲン(或は窒素、下を見よ)の存在する證なり、而してハロゲンの内何なるかは溶液の殘部或は沈澱を通常の検査に附して決定しうべし。此の検出法の基づく所は鹽素、臭素或は沃素を含む有機化合物がナトリウムと共に熱せらるゝときは

\*操作中に水酸化第一鐵の一部分は通常水酸化第二鐵に酸化せられ之を鹽酸にて酸性となせば鹽化第二鐵に變化す；故に別に第二鐵鹽を加へざるもベルリン青の沈澱を生ずることあり。

†この着色は鹽化銅の如き揮發性物質に基づく。

ハロゲンは金屬と化合してナトリウムの鹽化物、臭化物或は沃化物を生じ通常の方法にて検出せらるゝにあり。

窒素の存在するときは上のハロゲン検査法は明答を與へず、蓋し沈澱はシアン化銀のみなるや知るべからざればなり；此の如き場合に於て然もハロゲンの存在が銅検査法によりて確定せられざる時は沈澱を集め、乾かし、磁製坩堝の蓋の上にて焼く、然るときはシアン化物は分解せられて銀を残すもハロゲン化銀は唯熔融するのみなり。次に此殘渣を稀硝酸と共に暖む若し之に全く溶解るときはハロゲンの存在すること確實なり。

硫黃及び磷を検出するには白金板の一片上に載せたる炭酸カリウムと硝石との熔融混合物或は熔融したる過酸化ナトリウムの中に可檢物を極少量づゝ徐ろに加ふべし；かくするときは硫黃は硫酸に、磷は磷酸に酸化せらる。殘渣を水に溶し上記の二酸を其カリウム鹽の溶液に就きて通常の如く検査す。尙他の方法も同様の原理に基くものにして後に(28頁)記載するが如く密封管中にて硝酸を以て可檢物を酸化するにあり。

硫黃を検出する他の一法は上記の如く可檢物をナトリウム或はカリウムと共に熱し、アルカリ性溶液の一部分を輝きたる銀貨と接觸せしむるにあり；若し可檢物が硫黃を含有するときは硫化アルカリを生じ爲めに銀貨の上に黒點を生ずるにより直に之を認むることを得。

有機鹽類中の金屬は通常分析法によりて検出し得れども通則としてその化合物を燃焼せる後殘渣中における金屬を試験するが最良の方法なり。(14頁参照)

定量的元素分析\*

定性的分析は一般に其物質中に存在する諸元素に對する一連の試験法よりなるが如く定量的分析も亦其等の諸元素を定量する一個或はそれ以上の方法よりなるものとす。此理由及び又或元素の存在は適用すべき分析法を幾分變更するの要あるを以て定量分析を始むるに先ち定性分析を完結せざるべからず。

炭素及び水素の定量 總ての有機化合物†は赤熱したる酸化銅と接觸せしむれば分解し炭素は無水炭酸に、水素は水に變化す；可檢物の秤定したる重量を用ひ燃焼を行ひたる後生成物を捕集秤量すれば炭素及び水素の百分比は容易に定めらる。此の目的に向て一般に用ひらるる装置は次の數個の挿圖に示すものなり

鹽化カルシウム管或は水管(第6圖)は粒狀、無水の鹽化カルシウム或は濃硫酸を以て濕したる輕石末を以て充たし水分を吸收するの用を



第六圖

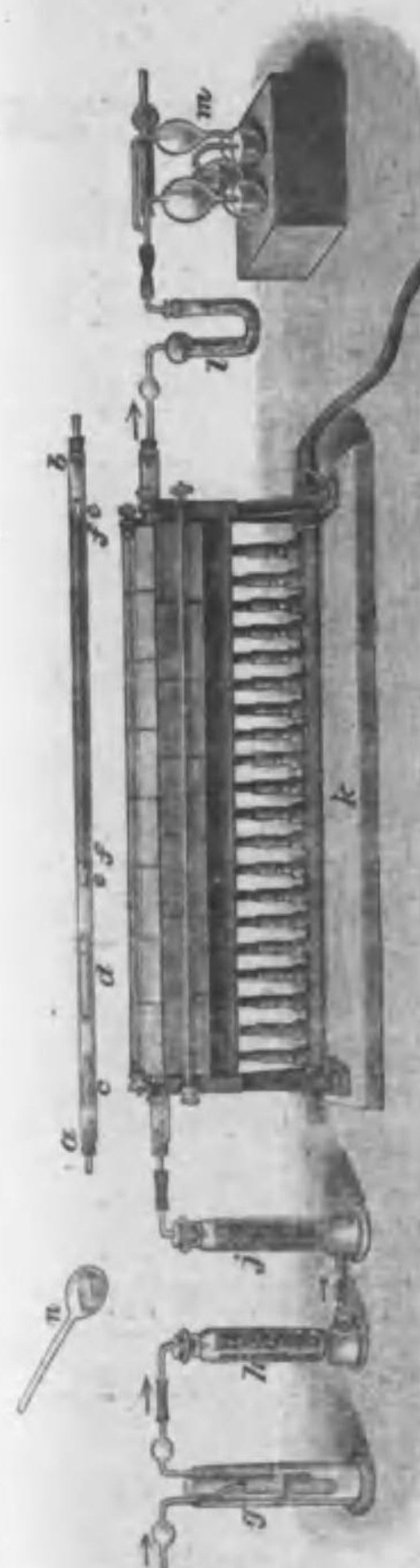


第七圖

なす；加里球(第7圖)は圖に示す如く濃き苛性加里液(比重約1.28)を以て其一部分を充たし、小管(a)は無水の鹽化カルシウムを有し氣體が

\*次に掲ぐる方法は有機化合物の定量分析に於て最も普通に採用せらるゝ所のものなり茲に之を記載するは唯操作の大意を示さんと欲するのみにして實驗上の詳細を知らんと欲せば實驗室に於ける實地練習によらざるべからず。  
†14頁の脚註に記載したるものは例外なり。

加里液を通過する際に伴ひ來る水蒸氣を保留するの用をなす。鹽化カルシウム管及び加里球は燃焼の前及び後に注意して秤量す、但し秤量の際は此等の兩端を閉づるゴム帽子(b, b)は除去すべし；鹽化カルシウム管の重量の増加は生成したる水の量を示し、加里球の重量増加は生じたる無水炭酸の量を表はす。



燃焼を行ふには長さ約90厘にして兩端開きたる硬硝子製の燃焼管(第8圖のab)中に於てす；管のf-fなる間は粒狀酸化銅の層を以て充たし其の兩端を寬き石絨栓(e, e)にて塞ぐ。分析を始むる前に管は燃焼爐(k)中にて暗赤熱に熱し管中の濕氣或は有機物質の痕跡をも除去せんが爲め、注意して濕氣及び炭酸瓦斯を除きたる空氣を通す斯の如き空氣は先づ洗滌瓶(g)に入れたる加里液を通過せしめ次に濃硫酸を以て濕したる輕石を入れたる二個の塔\*(h, j)を通過せしめて之を得べし

次に管の空虛なる部分のみを冷却せしむ。

水管(l)はゴム栓によりて管のb端に挿入し、加里球(m)はゴム管の短

\*實際に於ては此くの如き乾燥装置の二對を用ふるを常とし一對は空氣に、一對は酸素に用ふ。

片によりて水管と連結す、然る後細き磁製或は白金製の $\dot{\text{小舟}}(d)$ に載せて精密に秤り取りたる可検物の 0.15 乃至 0.2 瓦を燃焼管中に入れる；尙新に焼きたる銅網の巻きたるもの $(e)$ を小舟の後に入れ以て燃焼生成物が後方に擴散するを成るべく防ぐの用に供す、極めて揮發性の液體を分析するには可検物を薄肉の硝子球 $(n)$ は之を擴大して示す)に入れて秤り取り後此の球を小舟中 $(d)$ の所に置くべし。

上記の如く注意して濕氣及び無水炭酸を除去せる空氣を徐に管中に通過せしむ、次に瓦斯バーナーに點火して $(c)$ の下より始めて物質の燃焼を開始し且つ調節す、管の全部が徐に暗赤熱に熱せられたるとき空氣の流通を絶ち純粹の酸素を流入せしめ以て有機物質の殘部を完全に燃焼せしめ且つ酸化銅の一部分の還元によりて生じたる銅を酸化して再び酸化銅に復せしむ；終に再び空氣を通じて酸素を装置中より全く驅出せしむ、以上の全操作は可検物の性質に應じて $1\frac{1}{2}$ 乃至 3 時間を要す、次に水管及び加里球を取り離し此等の兩端はゴム帽子を以て閉ぢ約 2 時間放置して十分に冷却せしめ後再び秤量す。

加里球の重量の増加は燃焼の間に生成したる無水炭酸の吸収に由るが故に此増量の  $\frac{12}{44}$  即ち  $\frac{3}{11}$  ( $C/CO_2$ ) は秤量したる物質中にある炭素の量を表はす；又水管の重量の増加は生成したる水の量に相應するが故に此増量の  $\frac{2}{18}$  即ち  $\frac{1}{9}$  ( $H_2/H_2O$ ) は水素の量を表はす。<sup>\*</sup> 故に炭素及び水素の百分比は計算し得べし。

實例 可検物の 0.1582 瓦を燃焼せしめたるに水の 0.0614 瓦及び無水炭酸の 0.3620 瓦を生じたり；故に物質の 0.1582 瓦は水素の  $0.0614 \times \frac{9}{1} = 0.0068$  瓦及

<sup>\*</sup>此所及び今後の計算に於て原子量は近似値  $H=1, C=12, O=16, N=14$  を用ふ。

び炭素の  $0.3620 \times \frac{3}{11} = 0.0987$  瓦を含有す、從て物質の 100 分は水素の  $\frac{0.0068 \times 100}{0.1582} = 4.3$  分及び炭素の  $\frac{0.0987 \times 100}{0.1582} = 62.4$  分を含有せり。

可検物若し炭素、水素、酸素のみより成るときは上の數の和と 100 との差は酸素の量を表はすべきなり；故に此の物質の百分組成は下の如し。

C.....	62.4	パーセント
H.....	4.3	„
O.....	33.3	„ (差により)

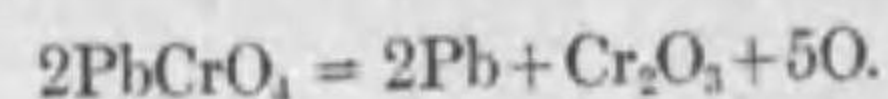
酸素を直接に定量する満足なる方法なきが故に此の元素の百分比は差によりて求むるを常とす。

炭素及び水素の定量に關聯して次の諸點を注意すべきなり、可検物若し窒素を含有するときは燃焼管の前部 $(b)$ にて酸化銅の一部分の位置に長さ約 4 インチの輝きたる銅網の巻きたるを挿入するを要す<sup>\*</sup>；燃焼の間之を赤熱に保ち以て操作の間に生じたる窒素の種々の酸化物を分解するの用に供す、蓋しかくせざれば此等は鹽化カルシウム管の水及び加里球中の液によりて吸収せられ誤れる結果に導けばなり、可検物が $\dot{\text{ハロゲン}}$ を含有するときはハロゲン又は銅のハロゲン化合物が吸収装置に達するを防ぐため銀網の巻きたるものを用ひざるべからず。

一般に $\dot{\text{ハロゲン}}$ 、 $\dot{\text{硫黄}}$ 、或は $\dot{\text{磷}}$ を含有する物質を分析するには $f-f'$ の間(第 8 圖)

<sup>\*</sup>銅網の巻物を成るべく有効ならしむるため全く酸化するまで吹管焰にて熱し未だ赤熱なる間に試験管中に入れたる少量(*l.e.c.*)の純メチル-アルコール中に浸すべし；メチル-アルコールは酸化銅を還元して銅の表面を著しく輝かしむ；次に燃焼を始むる前に巻物を半時間 160-180° に熱してメチル-アルコールを全く除去すべし。

に酸化銅の代りに熔融したるクロム酸鉛を充たす。クロム酸鉛は酸化銅の如く高温度に於ては強き酸化剤にして其の作用は下の方程式によりて表はさるべし、



燃焼の間に生じたる無水亜硫酸、五酸化磷、或はハロゲンハ鉛によりて  $\text{PbSO}_4$ 、 $\text{PbCl}_2$  等として完全に抑留せられ以て吸収装置内に移り行くを防ぐ。

**窒素の定量**。窒素の測定に三法あり；デュマー氏法にては窒素として、ウィル及びヴァレントラップ氏法或はキールダール氏法にてはアムモニアとして定量す。

1. **デュマー氏法 (Dumas' Method)**。此方法の基づく所の事實は含窒素有機物を酸化銅と共に熱するときは全く分解して無水炭酸、水、及び窒素(或は其酸化物)となるにあり。若し燃焼の氣狀生成物を熱したる銅の上に通じて窒素の酸化物を分解し、次に苛性加里液の上に捕集すれば無水炭酸は吸収せられ残れる氣體は實際上純粹なる窒素より成る；既知重量の物質より得たる氣體の體積を測定すれば窒素の百分比は容易に知るを得べし。

分析を遂行するには炭素及び水素の定量に用ひたると同様なる燃焼管(第8圖)中に於てす。但し前端(b)に銅網の巻物を有し(21頁の脚註を看よ)又可檢物の秤定したる量を小舟に入れずして細粉狀酸化銅と密に混和し之をc—e間の空所に充たしむ。物質を熱し始むる前に無水炭酸\*を管中に通じて空気を驅出するに至らしむ、此點に達したるかは氣泡が加里液を通過するとき殆ど全く吸収せらるゝによりて知る；

\*無水炭酸はキップの装置より或は天然の菱苦土石を熱して發生せしむ。

†空氣の痕跡までも驅出することは不可能なるが故に氣泡は決して完全に吸収せらるゝに至らず。

之と同時に銅網の巻物及管の前部を熱して暗赤熱に至らしむ。此時氣體の流通を止め、物質と酸化銅との混合物を徐に熱して燃焼を始め、逸出する氣體は水銀上に加里液を満たせる刻度管中に捕集するか或は猶便利なるは第9圖に示したる装置に集む。

管の全部が暗赤熱に昇り氣體の發生止むに至れば直に無水炭酸を再び燃焼管内に通じて窒素の殘部を悉く驅出するに至らしむ。次に刻度管を拇指を以て閉ぢ水を入れたる圓筒中に倒立せしめ、後ち拇指を去る然るときは水銀は沈降し強き加里液は水と混和す。約半時間の後ち管の内外に於ける水の平面が均しくなる如き位置に直立せしめたる後窒素の體積(v)を読み同時に氣體の溫度(t)——即ち管の周圍の水の溫度——及び氣壓計の高さ(B)を觀測すべし。

第9圖に示せる装置(シッフ氏のニトロメーター)は現今窒素の定量に一般に用ひらるゝ所のものにして目盛したる管(ac)には活栓(a)及び液溜め(d)を附屬せしめ此の液溜めによりて管中に加里液(比重1.3)を充たし又全装置中の壓を加減するを得；管の下部(cb)には



第九圖

水銀を入れ置き加里液が燃焼管(c)に移り行くを防がしむ。燃焼管中に無水炭酸を稍永く通じたる後ち側管(b)を燃焼管に連結し液溜め(d)を降下す。氣泡が加里液中を上昇するとき殆ど全く吸収せらるゝ

に至りて燃焼を始め、操作の終りに管中に残れる窒素は上述せる如く無水炭酸によりて此の装置内に送入す。此時装置を約一時間放置して冷やし；次に液溜め(d)を上げて其中の液面が管(ac)中の液面と同一なるに至らしめて窒素の體積(v)を読み取り、又温度(t)及び氣壓(B)を觀測す。

可檢物の秤取量中にある窒素の重量は上記の方法の何れかによりて其體積(v.c.にて)を測定すれば容易に求め得べし。温度tに於ける水蒸氣張力\*(水銀の耗にて)をTとすればvなる體積は温度t, 壓B-Tにて測定せられたるが故に0°, 760耗に於ける體積Vは $v \times \frac{B-T}{760} \times \frac{273}{273+t}$ なり。然るに窒素の1c.c.は標準の温度及び壓にて0.001251瓦の重量を有するが故にV.c.c.の重量は $V \times 0.001251$ 瓦なり。

實例 可檢物の0.2248瓦は16°, B=753.5耗, T=13.5耗にて窒素の7.1c.c.を發生せり。故に氣體の重量は $7.1 \times \frac{740}{760} \times \frac{273}{289} \times 0.001251 = 0.00817$ 瓦にして其の百分比は $\frac{0.00817 \times 100}{0.2248} = 3.63$ なり。

2. ウィル及びヴァレントラップ氏法 (Will and Varrentrapp's Method) の基く所は既に述べたる如く多くの含窒素有機物は苛性アルカリと共に熱すれば分解し其の窒素の全部はアムモニアに變ずる事實に在り；可檢物の一定量を分解して生成したるアムモニアを定量して窒素の百分比を定むるを得べし。

\*最も要用なるTの値を擧ぐれば次の如し：

t =	10°	12°	14°	16°	18°	20°
T =	9.14	10.43	11.88	13.51	15.33	17.36耗

第9圖に示したる装置を用ふるときは濃き加里液の蒸氣張力は純水のそれより遙に小なり；もし加里液が1.3の比重を有するときは實際に於てはt°に相當する水蒸氣張力の半分をBより引き去るを常とす。

此目的に用ひらるゝ装置(第10圖)は一端(a)を引き延ばして封じたる長さ約45厘なる

硬硝子管(ad)より成り；石絨塊を(a)端に寛く嵌めa-bの間は



第十圖

粗粉狀の新に焼きたる曹達石灰を充たし；b-cの間は秤量したる物質と細粉狀の曹達石灰との密なる混合物を充たし、管の殘部(c-d)の間は粗粉狀の曹達石灰のみを充たし全體の位置を固定するため石絨塊をdに置く。

吸收装置(e)は稀鹽酸を有しアムモニアを吸收するの用をなす；之をゴム栓によりて管の開きたる端に挿入す。管を軽く打ち叩きて上部に氣體生成物の逃出す道を十分に開き\* 後ち管を燃焼爐中にて徐に熱すること(dより始め)窒素を容量的に定量するが如くす、而して全體が赤熱に昇せられたるとき管中に残れるアムモニアを吸收装置中に引き入るゝため封端(a)を破碎し他端より此装置を通じて空氣を吸入す。

生成したるアムモニアの量は鹽化白金を以て沈澱せしめて重量的に定量するも可なれども一般に規定鹽酸の一定容量を豫め吸收球中に入れ置き、アムモニアによりて中和せられたる量は残れる酸を規定アルカリによりて滴定して容量的に決定す。

曹達石灰法は餘り良法にあらず、蓋し操作中に生じたるアムモニアの一部が分解せらるゝため一般に過少の結果を與ふればなり。此の分解を幾分か防ぐには物

\*此注意を怠るときは管は閉塞して劇しき爆發を生ずることあり。

質と曹達石灰との混合物に少量の砂糖を加ふべし。猶又此の方法の適用せらるる範圍に制限あり、蓋し多くの含窒素有機物殊に芳香族に屬するものは曹達石灰と共に熱するも其の窒素の全量をアムモニアとして發生せざればなり。

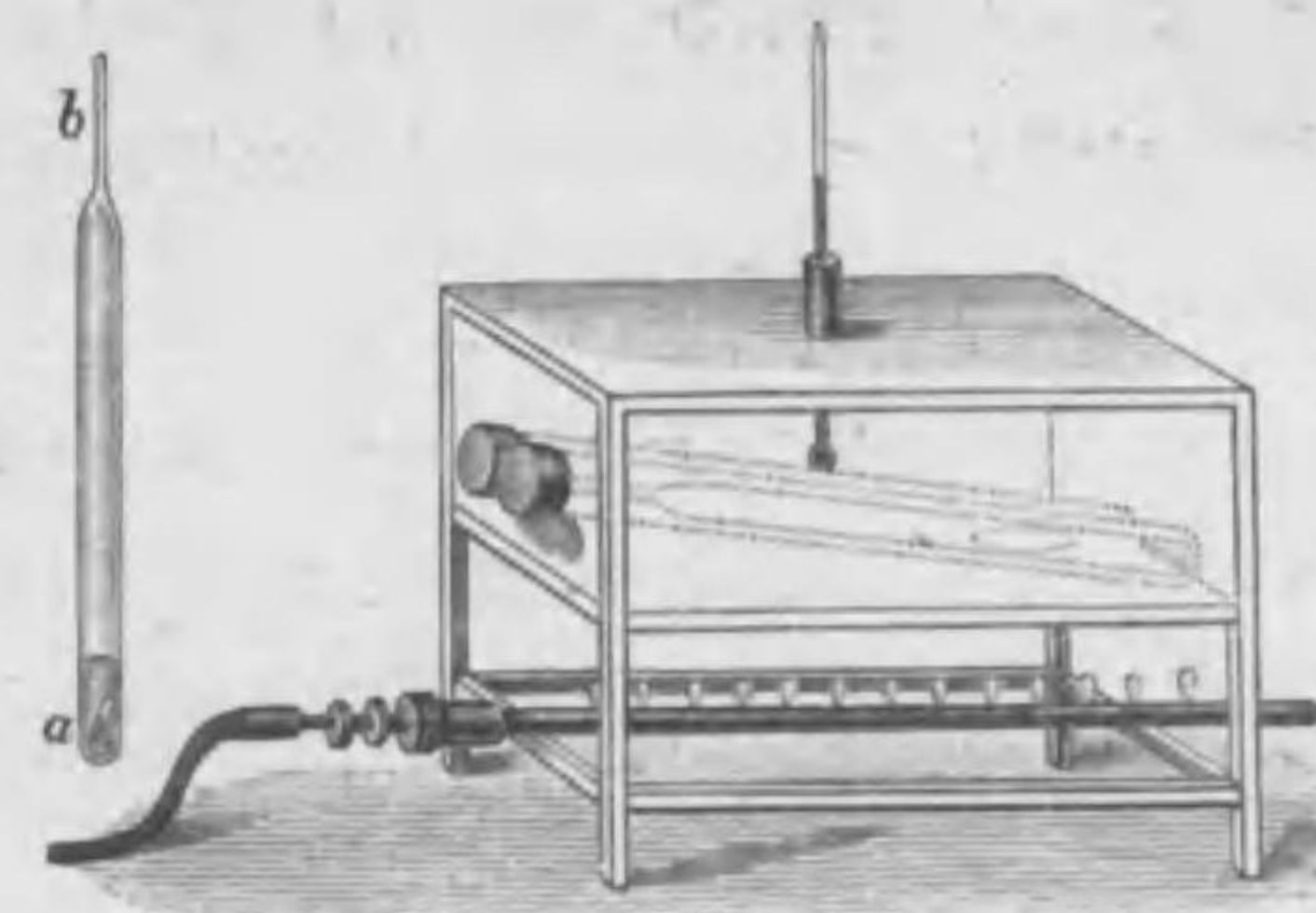
3. キールダール氏法 (Kjeldahl's Method) は殊に農學實驗室に於て食料、肥料等の分析に多く用ひ其の基づく所の事實は含窒素有機化合物を濃硫酸にて完全に分解するときは其の窒素は硫酸<sup>●●●●●</sup>アムモニウムの形にて得らるゝにあり。

可檢物(0.5—5瓦)を硬硝子製の圓底フラスコに入れ濃硫酸の約20 c.c.を以て覆ひ、次にフラスコを直接にアルガン灯の上にて最初は極て徐に、後には酸が沸騰するほど強く熱す、液は最初炭素質物の析出によりて通常暗黒色となるも永く熱して殆ど無色となるに至らしむべし；一般に此操作を早むるため最初15—30分間熱したる後硫酸カリウム(5—10瓦)を加へ以て全液の沸點を上昇せしむ、生成したるアムモニアは水蒸氣<sup>\*</sup>を通じながら苛性曹達の過量と共に蒸溜し規定硫酸中に捕集し滴定によりて測定す。

鹽素、臭素、及び沃素の定量。有機化合物中のハロゲンはカリウス氏(Carius)の創意に成れる方法によりて甚だ容易に定量せらる、此の方法は硝酸銀の存在に於て高温度にて硝酸を以て可檢物を酸化するにあり、かくするときは炭素は全く酸化して無水炭酸となり水素は水となり、ハロゲンは銀と結合す；かくして生成したる銀の鹽化物、臭化物、或は沃化物を集め常の如く秤量す。分解を行ふには長さ約40寸、徑<sup>25</sup>耗にして一端(a、第11圖)を封じたる強き硝子管(ab)中に於てす；可檢物は小硝子管にて秤り取り之を硝酸銀の結晶數片と共に大管に入れ、純濃硝酸(約10 c.c.)を加へ開きたる端をbに示す如く引き延ばして封

<sup>\*</sup>此の方法を反覆使用する場合には特別なる蒸溜装置を用ふ。

す。次に管を鐵筒に入れ特別構成を有する装置(第11圖)にて完全なる分解を保證する温度(通常約180°)にて4時間熱す；極めて安定なる化合物の場合には甚だ高き温度及び永續し



第十一圖

たる熱灼を要し、且つ發烟硝酸を用ひざるべからず。全く冷却したるとき封管を開き<sup>\*</sup>、内容物を蒸溜水にてビーカー中に洗ひ出し約15分間徐々に沸騰せしめたる後ハロゲン化銀を通常の如くして秤量す。

ハロゲン定量の他の一法、殊に分解され難き物質の場合に有用なる一方法は可檢物を純粹なる新に焼きたる生石灰(大理石を焼きて製したる)と共に細き燃焼管の長さ約50寸にして一端閉ぢたるものゝ中に於て熱するにあり。管中に裝填するには先づ少量の石灰を入れ次に物質と約其の10倍重量の生石灰との混合物を入れ、管の殘部は生石灰を以て殆ど充たす。管を靜に打ち叩きて上部に氣體の通過する道を設けたる後(25頁の脚註參照)管を燃焼爐中にて熱す、但し先づ管の前部を赤

<sup>\*</sup>封管を取扱ふときは極めて大なる注意を取らざれば屢爆發して重き傷を負ふことあり。管は鐵筒より取り出すべからず、唯毛管部のみが突出するまで注意して引き出し或は叩き出す、猶手を保護するため布を覆ふべし；次に注意してアンセン燈を毛管部の尖端に當て硝子の軟化し内部の氣體が吹き出すに至らしむ；壓の減却したる後管を通常の如く鑊を以て切る、然し之をなす前に毛管部を檢査し固狀の粒子によりて閉塞せられざることを慥むべし。



熱となしたる後物質の分解を始めしむべし。全く冷却したるとき管の内容物を注意して稀硝酸の過量中に振り出し、生じたる酸性溶液を炭素質の物より濾別し、濾液に硝酸銀を加へてハロゲンを沈澱せしむ。

硫黄及び燐を定量するには上述せる如く可検物を硝酸と共に封管中にて熱す、但し硝酸銀を加ふるを要せず。然るときは硫黄の全部は酸化して硫酸となり、燐は燐酸となるを以て此等を通常分析法によりて定量す。

硫黄及び燐また時としてハロゲン（有機酸及び或る不揮発性の中性化合物にのみ適用せらる）を定量する他の方法は可検物を白金坩堝中にて炭酸カリウムと硝石との混合物<sup>\*</sup>或は過酸化ナトリウムと共に熱して生成物が無色となるに至らしむ。此のときも物質は全く酸化せられ、生成したる硫酸鹽或は燐酸鹽は残渣について定量す。

<sup>\*</sup>炭酸カリウムの充分多量を用ひざればその混合物は爆発性のものとなる。

## 第二章

### 分析の結果より式の誘導及び分子量の決定

有機化合物の定量分析をなす目的は通常下の二者の内何れかなり：

(a) 特別なる化合物が果して想像したる物質なるかを證明するため、(b) その式を決定する目的にて先づその物質の百分組成を定むるため。

第一の場合に於ては分析の結果を理論より算出せる百分組成と比較し若し二列の値が實驗誤差の範囲内にて相一致するときは可検物は想像したる物質と同一なるの證となす。

實例…脂肪を硝酸にて酸化して得たる一物質は琥珀酸  $C_4H_6O_4$  なるやの疑あり、之を分析したるに次の結果を得たり：C=40.56, H=5.12, O=54.32(差より)パーセント。然して琥珀酸の式より其の百分組成を計算すれば C=40.68, H=5.08, O=54.24 パーセントなるが故に此の分析によりて曩の想像を確むるを得。

第二の場合には分析の目的は物質の式を導くにあるが故に無機化合物の場合と全く同様の方法を採れば可なり即ち各元素の百分比を其元素の原子量にて除し、かくして得たる比數の各を其中の最小なる値或はその値の或る簡單なる分數にて除して比を整数にて表はさしむ。

實例…一物質の百分組成は C=84.0, H=16.0 なるを發見せり；其の式を導け。炭素の一原子は水素の一原子より12倍重きが故に炭素の原子數と水素の原子數との比は  $\frac{84}{12} : \frac{16}{1}$  即ち 7:16 なり；故に  $C_7H_{16}$  なる式が此の物質に與へらる。

實例…一物質の百分組成は C=39.95, H=6.69, O=53.36 なり；其の式を導け。前の如くして原子數の比は 3.33:6.69:3.33 なるを知る。

$$C = \frac{39.95}{12} = 3.33, \quad H = \frac{6.69}{1} = 6.69, \quad O = \frac{53.36}{16} = 3.33;$$



は  $C_3H_5O_3Ag (=196.9)$  なるべし。

されどこの銀鹽の分析より酸の分子式を確定し得ざること明なり。若し酸が  $C_6H_{12}O_6$  なる分子式を有して置換せられ得べき水素の二原子を含有し即ち二鹽基性なりとすれば其の銀鹽  $C_6H_{10}O_6Ag_2$  は又以前の如く銀の 54.82 パーセントを含み、而してそれより計算したる酸の最小分子量は同じく 90 なるべし。然れども若し酸が二鹽基性なるときは水素の唯一原子を置換したる酸性鹽  $C_6H_{11}O_6M'$  も得らるべし、此鹽の分析によりて最小分子式  $C_6H_{11}O_6$  を得。若し如何にしても此の酸性鹽を得ざるときは  $C_6H_{12}O_6$  なる分子式を不可とする證左と見做し得べし然れども之を斷定すること困難なり。

鹽を分析する代りにその酸を規定アルカリにて滴定することも酸の當量即ち最小分子量を求むるに屢實施せらる。

多くの有機鹽基は鹽酸と結合して鹽を生ず。此鹽は鹽化アムモニウムと同じく鹽化白金或は鹽化第二金と共に錯鹽を生ず。此等の錯鹽は通常  $B_2H_2PtCl_6$  或は  $B'H_2AuCl_4$  なる組成を有す、此所に  $B'$  はメチルアミン  $CH_3N$ 、エチルアミン  $C_2H_5N$  等の如き一酸性鹽基の一分子を示す。此等の鹽を磁製坩堝中にて灼熱するときは純粹なる細末狀の白金或は金が残留す；從て鹽中に於ける金屬の百分比は甚だ容易に決定せらる。鹽の一分子は白金或は金の 1 原子を含むと假定し且つ鹽は上記の組成を有すと假定すれば鹽基の分子量を計算するを得。

實例……有機鹽基の白金錯鹽(プラチニウム鹽化物)を灼熱したるに白金 36.9 パーセントを生ぜり；その最小分子量如何。白金の 36.9 分は鹽の 100 分中に含まる

が故に白金の 195 分は鹽の  $\frac{100 \times 195}{36.9} = 528$  分中に含まる。而して 195 は白金の原子量なるが故に鹽の最小分子量は 528 なり。故に鹽基 ( $C_3H_5N$ ) の當量即ち最小分子量は  $\frac{B'_2H_2PtCl_6 - H_2PtCl_6}{2}$  即ち

$$\frac{528 - (2 + 195 + 213)}{2} = \frac{528 - 410}{2} = 59.0$$

酸の場合に於けると同じく鹽基の場合に於ても分析の結果より計算したる最小分子量は眞の分子量にあらざるやも知るべからず。或る鹽基は二酸性にして  $B''_2H_2PtCl_6$  なる組成のプラチニウム鹽化物を生ず、從て分子量 118 の二酸性鹽基は分子量 59 の一酸性鹽基の鹽と白金の同じ百分比を有するプラチニウム鹽化物を生ずべし。

他の試験法……上の數個の實例より見らるゝ如く化合物の分子中に或る特殊なる元素の唯一原子のみが存在すと假定すべき理由あれば其特殊元素の百分比を與ふる任意分析の結果より眞らしき分子量を計算し得べし。

是を以て酸或は鹽基以外の化合物の眞らしき分子式も其物の或る簡單なる誘導體を製し之を分析して定め得べし。

實例……一の液狀炭化水素の百分組成は  $C=92.31$ ,  $H=7.69$  なり；故に其の實驗式は  $CH$  なり。此の炭化水素を臭素にて處理すれば臭化水素及び  $C=45.86$ ,  $H=3.18$ ,  $Br=50.96$  パーセントより成る臭素誘導體を生ず。此の誘導體の實驗式は下の如し。

$$\left. \begin{array}{l} C = \frac{45.86}{12} = 3.82 \quad + 0.637 = 6 \\ H = \frac{3.18}{1} = 3.18 \quad + 0.637 = 5 \\ Br = \frac{50.96}{80} = 0.637 \quad + 0.637 = 1 \end{array} \right\} = C_6H_5Br.$$

今經驗上吾人の知る所にては一般に分子中の炭素原子の數は臭素を以て處理するも變ぜざるが故に炭化水素の眞らしき分子式は  $C_6H_6$  なり；之れより大なることはあり得るも小なる能はず。例へば  $C_{12}H_{12}$  なる炭化水素は  $C_{12}H_{10}Br_2$  なる臭素誘導體を生ずるを得、此等はそれぞれ  $C_6H_6$  及び  $C_6H_5Br$  と同じ百分比を有すべし。

眞らしき分子量は其化合物の沸點及百分組成を知りて稍確實に推定し得ること屢なり。例へばアセトンに濃硫酸と共に蒸溜すれば一の炭化水素に變ず之を分析して  $C_3H_4$  なる實驗式を有するを知る。此の炭化水素が  $163^\circ$  にて沸騰する事實は其の分子式が  $C_3H_4$  或は  $C_6H_8$  にあらずして恐らく  $C_9H_{12}$  なるべき事の甚だ強き證左となる、蓋し分子中に炭素の唯三或は六原子を含む他の炭化水素は  $163^\circ$  より甚だ低き溫度にて沸騰す、而して類似の化合物につきて分子量の増加は一般に沸點の上昇を伴ふを以てなり。

分子量の測定—分子量測定の原理は勿論有機及無機物質につき同一なり然して何れの無機化學教科書にも記載せり。\* 使用せらるゝ方法も亦同一なり唯多くの無機化合物の分子量は未知なるも有機化合物の分子量は普通の方法の何れかによりて決定せられざる場合比較的少し。この理由及び又一般に分子式の智識は有機化合物の場合に於て無機化合物の場合に於けるよりも一層重要なるを以て他の場所(上記引用書中)にも記載せらるゝに拘らず茲に其主要なる分子量測定方法を擧示すべし。

分子量測定法中最も重要なるものゝ一は蒸氣密度の測定による方法なり。蒸氣密度とは氣體或は蒸氣の一定體積が同體積の水素より幾倍重きかを示す數なるが故に $V$ は又一物質の一分子が水素の一分子(=2)より幾倍重きかを表示す；蓋し氣體の同體積は同數の分子を含有すればなり。又一方分子量は當該物質の一分子が水素の一原子(=1)より幾倍重きかを示す數なり；従て分子量は蒸氣密度の二倍なり：即ち  $M.W. = V.D. \times 2$ 。之れ比較の標準となすものが二分の一の大きさを有するによるなり。

\*Kipping and Perkin, Inorganic Chemistry (邦譯「新説無機化學」丸善發行)

時として空氣の密度を單位に取りて蒸氣密度を表す事あり；空氣は水素より14.43倍重きが故に空氣と比較したる蒸氣密度は水素と比較したる値の  $\frac{1}{14.43}$  なり。

### 蒸氣密度の測定.

一物質の蒸氣密度を實驗的に定むるに次の二法あり、(a) 已知重量の其物質の蒸氣が已知の溫度及び壓力に於て占むる體積を測定す、(b) 已知の溫度及び壓力に於て其物質の蒸氣の已知體積の重量を測定す。次に觀測したる蒸氣の體積を  $0^\circ$  及び 760 耗に換算し、一方にはかく換算したる蒸氣の體積と同體積の水素(同じく  $0^\circ$ , 760 耗にて)の重量を計算し此重量を以て蒸氣の重量を除すれば蒸氣密度を得。次に分子量を誘導し得べし。

實驗的に測定せる分子量は實驗的誤差に基き屢數單位丈理論値と異なることあり；然れども之は餘り重要ならず、之れ多くの場合に於て唯實驗式の幾倍なるやを決定すれば足るを以てなり。

實例……一の有機液體あり實驗式  $C_4H_{10}O$  を有す；其液體の 0.062 瓦は  $50^\circ$  及び 720 耗にて 23.2 c.c. の蒸氣を生ぜり、其の分子式如何？  
 $0^\circ$  及び 760 耗に於ける體積  $= 23.2 \times \frac{720}{760} \times \frac{273}{273+50} = 18.57$  c.c. 而して標準狀況に於て水素の 1 c.c. の重量は 0.0000899 瓦なり；故に 18.57 c.c. の重さは 0.00167 瓦なり。

$$\frac{\text{蒸氣の重量}}{\text{水素の重量}} = \frac{0.062}{0.00167} = 37.1 = V.D.$$

是を以て分子量  $= V.D. \times 2$  即ち  $37.1 \times 2 = 74.2$ 。而して分子式は  $C_4H_{10}O$  なり、従て此の場合實驗式は分子式と一致す。

蒸氣密度の測定は其物質が實驗の狀況の下にて分解せずして蒸氣に變するにあらざれば行ふ能はず。然し多くの場合に於て不揮發性の化

合物も揮發性の或る簡單なる誘導體に變ずることを得、從て後者の蒸氣密度を測定して母體たる物質の分子量を定むることを得。

次に蒸氣密度を測定するに用ひらるる方法の二三を擧げん。

### ゲーリュサック氏或はホフマン氏法

(Gay-Lussac's or Hofmann's Method).

長さ約85糎、徑35耗の目盛せる氣壓計管(第12圖の $ab$ )に水銀を充たし水銀器中に倒立せしめ、其外部を太き管( $c$ )にて包圍し二管の中間に一定の既知の溫度にて沸騰する或る液體の蒸氣を流通せしむ。<sup>\*</sup>此目的を達するため外管( $c$ )の上端はAなる普通銅製にして盛に沸騰せる液體を有する器に連結す。凝縮したる液體を側管( $f$ )を通じて流れ出でしめ之を集めて其後の使用に供す。



第十二圖

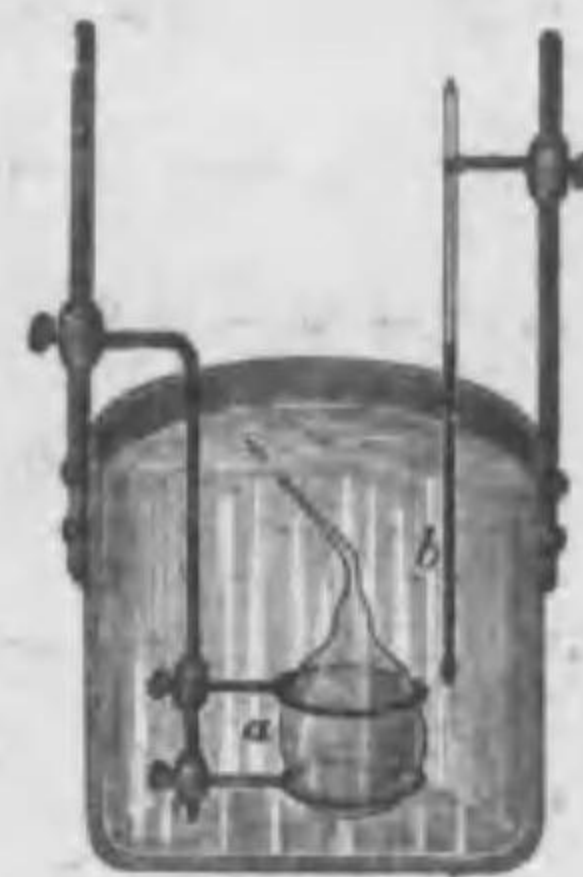
氣壓計管が一定溫度を保つに至り有栓の小瓶( $d$ )に全く充たしたる物質の秤定せる量(約0.05瓦)を開きたる管端( $b$ )の下に置く；然るときは小瓶は直に管中の水銀の表面に昇り物質はトリセリ真空中にて氣化し水銀は押し下げらる；水銀表面の動かざるに至れるとき蒸氣の體積を讀む。蒸氣の溫度は氣壓計管を熱するに用ひたる液體の沸點にし

<sup>\*</sup>最も普通に用ひらるる液體は水( $b.p. 100^\circ$ )、ゼイレン( $b.p. 140^\circ$ )、アエリン( $b.p. 183^\circ$ )及び安息酸エチル( $b.p. 213^\circ$ )なり。

て；壓は水銀槽中の水平面上内管( $ab$ )の水銀柱の高さを氣壓計の高さより減じたるものとす。此等の讀みは共に豫め $0^\circ$ に換算すべし。<sup>\*</sup>蒸氣の重量は實驗に取りたる物質の重量なり。

此方法の大に便利なる所は甚だ減少したる壓の下にて物質の蒸氣密度を測定するが故に其物の通常の沸點より甚だ低き溫度にて氣化し、從て減壓下にて始めて分解せずして揮發する物質の場合に屢適用し得るにあり。

ヂュマー氏法 (Dumas' Method). 約200c.c.容積の球狀器(第13圖の $a$ )の頸を引き延ばして細管となせるものを注意して秤量し、其の時の溫度( $t'$ )及び氣壓( $B'$ )を觀測す。次に球を徐に熱し急に其の細管の端を液體(可檢物)中に沈めて物質の稍多量(約8-10瓦)を球中に入らしめ；次に球を寒暖計( $b$ )を挿入したる油浴(第13圖には其縦斷面を示す)の中に浸し少くも其の化合物の沸點以上 $20^\circ$ なる恒溫度



第十三圖

に熱す。球中にありし空氣は物質の急速なる氣化によりて直に驅逐せられ、球は液體の蒸氣を以て充たさる。氣體が細管より發出せざるに至れば液體の全部が氣化したるを知る是に於て直に細管の尖端を吹管にて封じ、油浴の溫度( $t'$ )及び氣壓計の高さ( $B'$ )を觀測す。球を放冷し、次に清く拭ひ、乾かして後ち秤量す。

次に細管の尖端を水(或は水銀)の中にて破碎すれば水は突入して殆ど全く球を充たし唯球中にありし蒸氣の冷縮によりて生じたる液體の

<sup>\*</sup>水銀の膨脹に就て補正す。

微量を混するのみなり；かく水を以て充たしたる球の重量を再び秤りて水の重量より其の内容即ち容積(v)を知る。容積は又液體を球より目盛せる圓筒に移して直接に測定するを得。

球を最初秤りしときは空氣を充たしたるも第二回の秤量に於ては蒸氣を充たせり；故に第二回の重量より第一回のもを減すれば其差Wは體積vの蒸氣の重さより體積vの空氣の重さを減じたるものなり。\*空氣の重さを計算するには $t^{\circ}$ 及びBに於ける體積vを標準の溫度及び壓力に改算し之れに標準狀況に於ける空氣の1c.c.の重さなる0.001293を乗すれば可なり；此の重さをWに加ふれば $t^{\circ}$ 及びBに於て體積vの蒸氣の重さを得。次に $t^{\circ}$ 及びBに於ける蒸氣の體積vを標準の溫度及び壓力に改算し、之を標準狀況に於ける水素の同體積の重さにて除すべし。

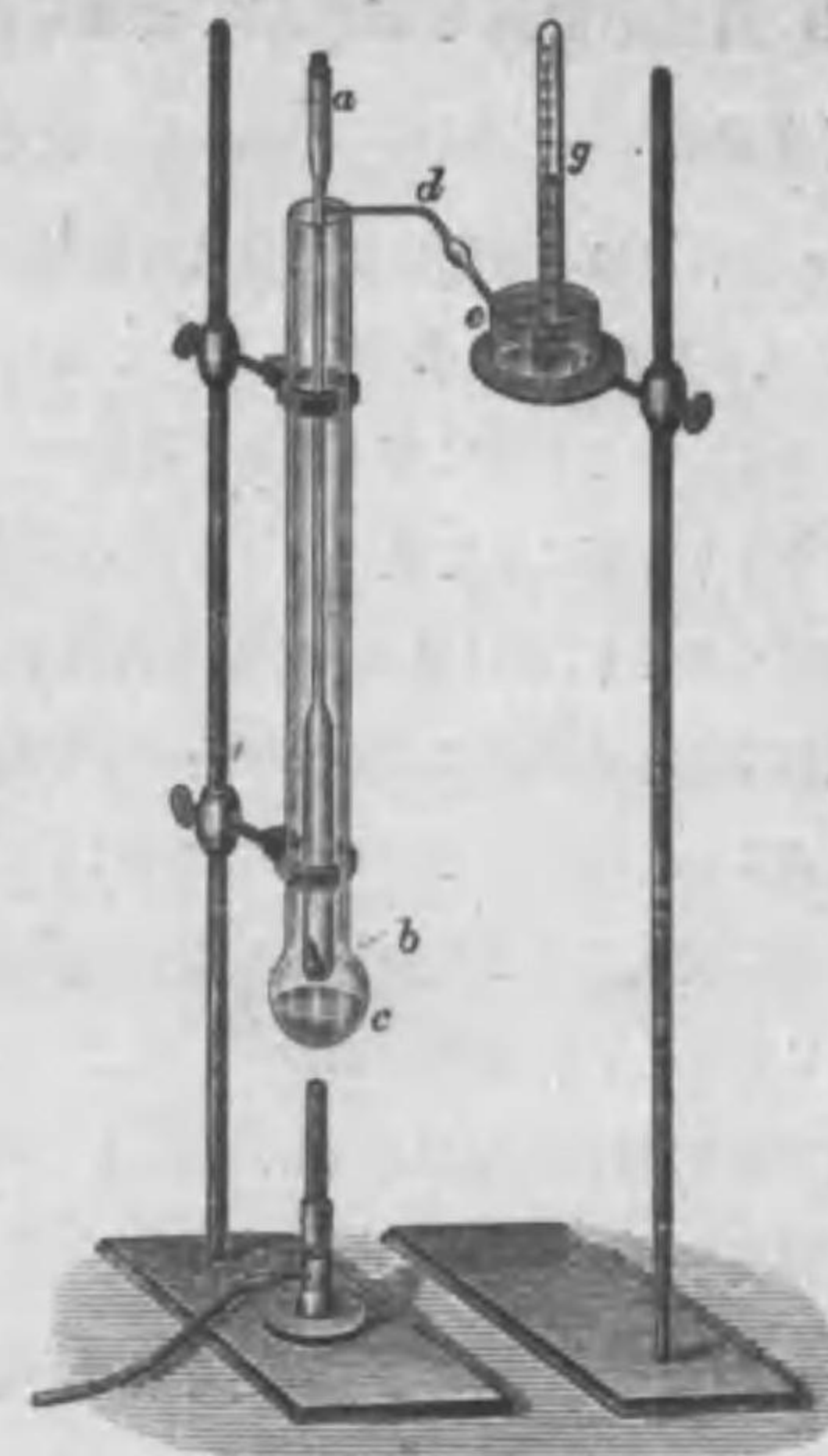
ヴィクトル・マイエル氏法 (Victor Meyer's Method). 此方法は簡便なると測定の迅速なるとより現今一般に用ひらる；其の装置は第14圖に示さる。有球管(ab)はゴム栓によりて閉ぢられ(aにて)、外筒(c)に入れたる或る恒溫度にて沸騰する液體†の蒸氣によりて熱せらる；空氣が膨脹するに至ればeなる器中にある水の下に沈める細管(d)を通じて逸出す。有球管(ab)の溫度が一定となり空氣の泡がdより逸出せざるに至るとき目盛管(g)に水を充たし之をdの端の上に倒立せしむ；次にゴム栓(a)を取り去り液體の秤定量(約0.05瓦)を以て全く充たし

\*實驗中に起る空氣の溫度、氣壓計の高さ、及び球の容積の變化は無視するを得。

†36頁脚註：高き沸點を有する物質の蒸氣密度を測定するにはチフェニルアミン(沸點310°)或は破炭(沸點448°)を用ふるを得、有球管(ab)は又金鑿浴にて恒溫に熱するを得。

たる小瓶或は小球(第12圖のd)を装置中に落し\*成るべく速に再び栓を施すべし。物質は直に氣化し其の蒸氣は装置中より空氣の幾分を驅出して目盛管(g)に入らしむ。空氣が逸出(dより)せざるに至れば水が(e器中の)装置中に吸入せらるゝを防ぐため直にゴム栓(a)を取り去るべし。

蒸氣の體積は目盛管中の空氣の體積(v)を測りて定めらる†、其の溫度( $t^{\circ}$ )及び氣壓計の壓力(B)も同時に觀測す。g中の空氣の體積



第十四圖

はab中の温き蒸氣が實際占有せし體積と等しからず、蓋し置換されたる空氣は冷却せられ且つ異なる壓力の下にて測定せらるればなり；然し此の體積は與へられたる重量だけの蒸氣を同一の溫度及び壓力の下に置くとき占有すべき體積に等し。

體積vの空氣の溫度は $t^{\circ}$ 、氣壓計の高さはBなるが故に標準狀況に於ける體積は $v \times \frac{273}{273+t} \times \frac{B-760}{760}$ なるべし但しTは $t^{\circ}$ に於ける水蒸氣張力なり(24頁脚註参照)次に標準狀況に於ける上記と同じ體積の水

\*器底の破壊するを防ぐために少許の乾きたる石棉、硝子毛、或は砂をb中に挿め入れ置くべし。

†23頁を比較せよ。

素の重量を計算し之を以て實驗に用ひたる物質の重量を除すれば蒸氣密度を得。

c 内に於ける液體の沸點は蒸氣密度を測定せんとする物質の沸點より少くとも 25° 高きを要す之れ物質をして急に氣化せしめんがためにして若し然らざれば其の蒸氣は管の上部に昇りて再び冷縮せらる。ab 管中の空氣の溫度は一般に底に於けるよりも頂に於て低けれども之は關係なし；又置換されたる空氣が蒸氣より低溫度にあるも、或は蒸氣が空氣を置換する際少し冷却せらるゝも差支なし。其の理由は此等の原因により ab 管中より驅出せられたる空氣の體積に幾分の減少を生ずるも之は後で冷却する際に正しく相殺すればなり；即ち原の溫度低ければ後に收縮すること少なし。例へば熱き蒸氣が 250° にては 25 c.c. の體積を占むるに空氣の平均溫度が 230° なりしがため空氣の唯 24.04 c.c. を置換したりとするも 230° に於ける空氣の 24.04 c.c. も 250° に於ける 25 c.c. も共に d に冷却すれば同體積を占むべし。

氷點法による分子量の決定。砂糖を水に溶かしたる溶液は純水よりも低き氷點を有す、而してかく氷點の降下する度合は或る範圍内の濃度につきては溶液中にある砂糖の重量に正比例す；例へば砂糖の 1 分が水の 100 分中に溶かされたる時は氷點は約 0.058° 降下す—即ち純水の氷點は 0° なるも此の溶液の氷點は -0.058° なり；砂糖の 2 分を水の 100 分中に溶かすときは氷點は 0.116° 降下し、3 分を溶かせば 0.174° 降下するが如し。

他の溶媒例へば醋酸、ベンゼン等に他の有機化合物を溶かしたる溶液も同様なる働きをなし、而して十分稀薄なる溶液にては氷點降下は溶質の何たるに拘らず溶媒の一定重量中にある溶質の分子の數に（殆ど）比例す。然らば種々の物質の分子量に比例する量を同一溶媒の一定量（然も十分大なる量）中に別々に溶かすときは氷點の降下は總ての

溶液に於て（殆ど）同一なり、然し溶媒が異れば氷點降下も亦異なる。稀薄溶液を用ひてなしたる實際の實驗より一の與へられたる溶媒の 100 瓦中に任意の物質の一瓦分子を溶かすときに生ずべき氷點降下を計算し得；かくして見出したる恒數 K を其の溶媒の分子降下と稱す。

例へば若し砂糖の 1 瓦を水の 100 瓦中に溶かして氷點に 0.058° の降下を生ずるときは 342 瓦（砂糖の一瓦分子）は理論上 19.8° (=K) の降下を生ずべきなり。

任意の溶媒に就て此の恒數を見出したる上は一物質の知られたる量を含む十分稀薄なる溶液の氷點の降下を觀測すれば其物質の分子量 M を定むるを得。若し物質の 1 瓦を溶媒の 100 瓦に溶かすときは觀測したる降下 D は  $K \times \frac{1}{M}$  なるべし、蓋し K は一瓦分子即ち M 瓦によりて生ずる降下にして一般に氷點降下は溶質の重量に正比例すればなり。若し又物質の P 瓦が溶媒の 100 瓦に溶かされたる時は降下  $D = K \times \frac{P}{M}$  従て分子量  $M = \frac{K \times P}{D}$ ；K 及び P は已知なるが故に降下 D を實驗的に定むれば分子量 M を計算するを得。

有機化合物の分子量を測定する此の方法は最初にラオルト氏(Raoult)によりて用ひられたるが故に通常ラオルト法或は氷點法と稱せらる。實際の觀測をなすにはベックマン氏(Beckmann)の案出したる装置(第15圖)によりて下の如く行ふ：徑約 3 厘なる大管(A)は側管(B)を備へ其の上口を閉づる木栓(C)には攪拌線(a)及び 1/100° に目盛せる寒暖計(b)を挿入す。溶媒の秤定量(約 25 瓦)を管(A)に入れ、此管を更に大なる管(D)中に嵌む、此の外管は空氣外套の用をなし以て溫度の急激なる變化を防ぐ。次に此の装置を金屬板(E)に穿てる孔を通して冷却器中に挿入す、其の器は溶媒の氷點より約 5° 低き溫度を有する液を以て一部分

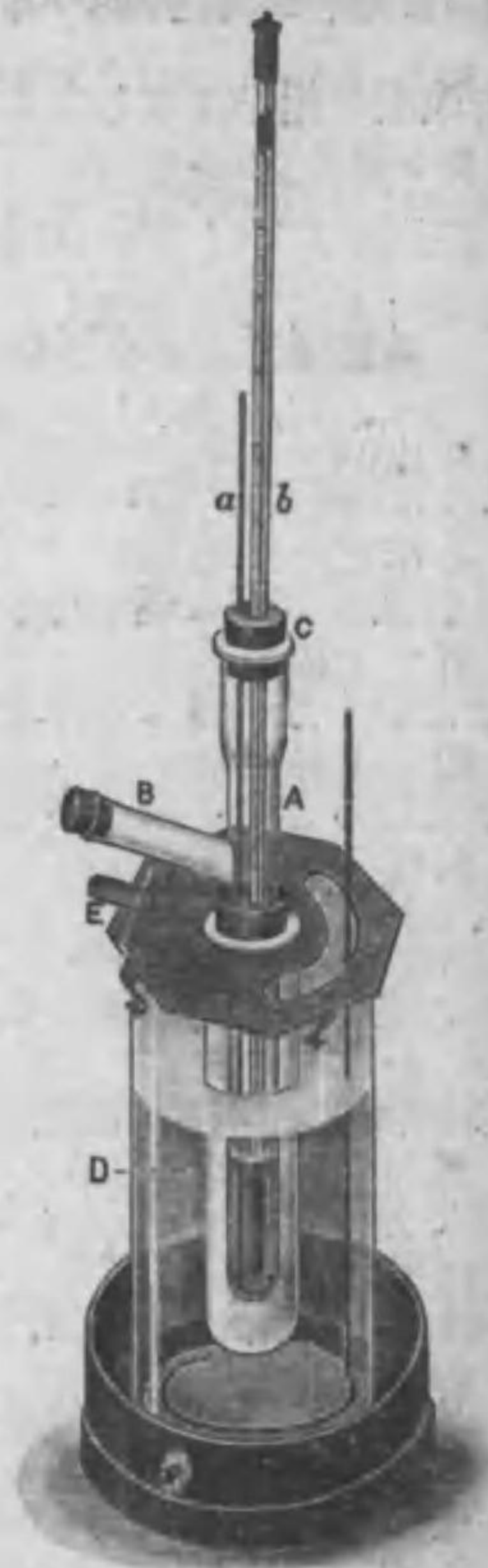
充たさる。今溶媒(A中の)を断へず攪拌すれば寒暖計は急に降り溶媒の氷点以下に降下し結氷を始むるに至る；此時寒暖計は再び昇るも暫時にして一定となり溶媒の氷点なる温度を示す。次に物質の秤りたる量を側管(B)を通じて入れ、先づ溶媒を全く溶解せしめたる後前と同じくして溶液の氷点を定む；兩氷点の差は降下(D)なり；次に上式を用ひて物質の分子量を計算す。

實例。蔗糖( $C_{12}H_{22}O_{11}$ )の4.98瓦を水の96.9瓦に溶かしたるに0.295°(D)の氷点降下を生じたり。溶媒の96.9瓦は物質の4.98瓦を含むが故に100瓦中に含む量Pは5.14瓦なり。水の恒数Kは1°なり；故に蔗糖の分子量Mは $\frac{19 \times 5.14}{0.295} = 331$ なるべきを知る、眞の値は342なり。

蒸氣密度より分子量を測定するときの如く實驗値と理論値とは數單位の差あること屢なり、然ども既に述べたる理由により毫も差支なし。

最も屢用ひらるる溶媒の恒数Kを擧げんに：醋酸39, ベンゼン49, 石炭酸76, 水19。

かゝる實驗に用ひらるる寒暖計は甚だ大なる球を有し度盛の總數は僅に六度に過ぎず、而して最小の度盛は $\frac{1}{100}$ 度に當る。球に連結せる毛細管は16圖に示せる如く水銀貯器に終る、而して球を温むれば水銀の一部はこの貯器中に流入し寒暖



第十五圖

計を靜に叩けば水銀の大部分と離る。かくして球中の水銀を減じ(若し要すれば之を増加するを得)毛細管中の水銀柱の頂点を適當なる度盛に置くことを得。吾人の要求する點は寒暖計が温度の差を極めて精密に指示するにあるのみ。

沸點法による分子量の決定。種々の物質の分子量に比例する量を一定量の然も充分多量の與へられたる溶媒中に溶かすときは溶液の沸點は同一度だけ上昇す；稀薄溶液を用ひて行ひたる實驗より沸點の實際の上昇を知り、之より計算によりて分子上昇—即ち溶媒の100瓦中に物質の一瓦分子を溶かすことによりて生ずる上昇—を知るを得。

かくして定めたる値は(近似的に)一の恒数Kなり、然し異なる溶媒につきて其値は異なる；今Kの値を知れば其の溶媒に可溶性なる物質の分子量は溶媒の既知の重量中に物質の既知の重量を溶したるために生じたる沸點の上昇Eを見出して實驗的に定むるを得。此際 $M = \frac{K \times P}{E}$ なる式を用ふ。(41頁参照)

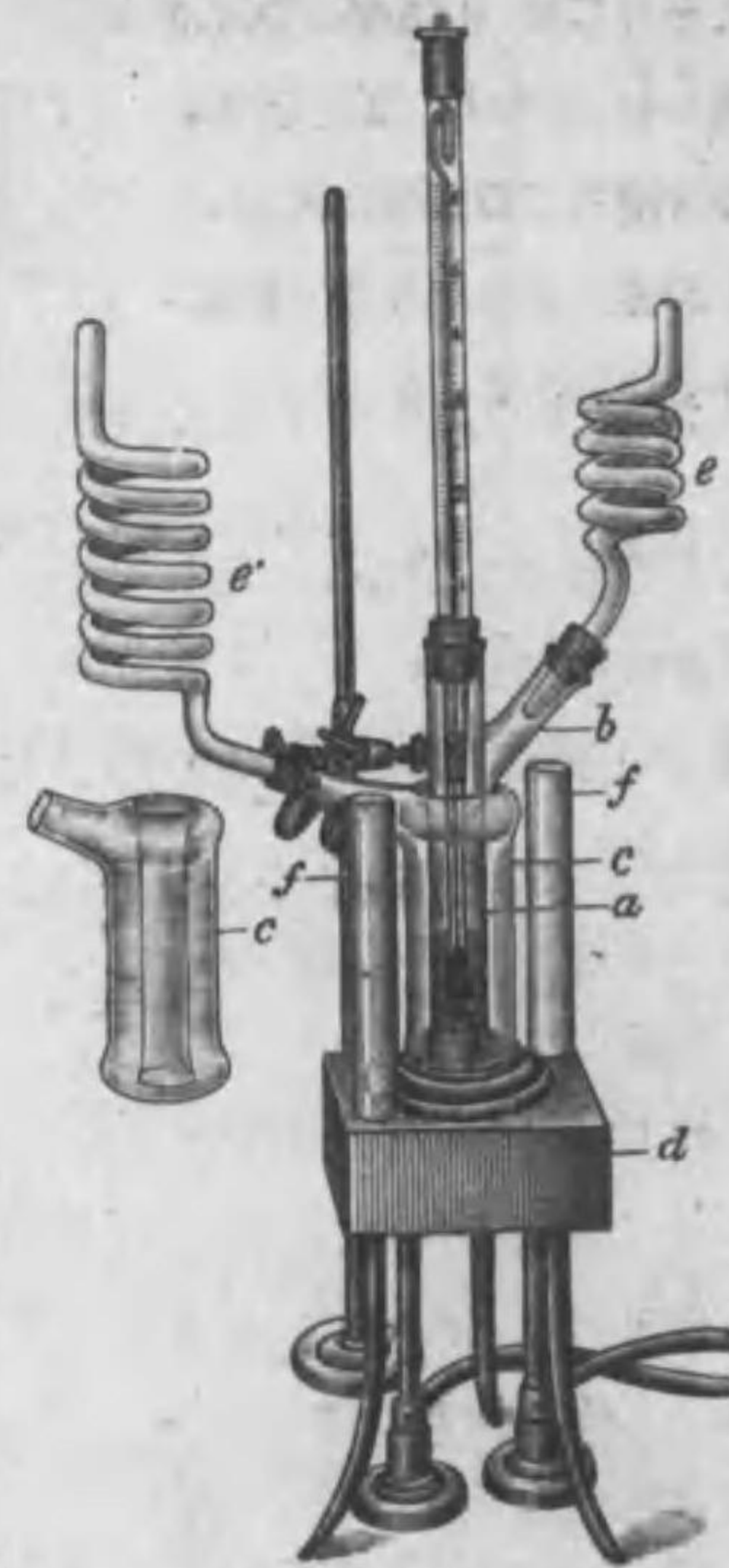
ベックマンの考案にかゝる装置は第17圖に示すが如し。溶媒の一定量を(a)管に入れ寒暖計を挿入し數多の小硝子球を側管(b)より入れ寒暖計の球部を殆んど蔽はしむ。この球の目的は液體を規則正しく沸騰せしむるにあり。(a)管は外管(c)にて包圍せられ(c)内にも亦溶媒を容れる。この外管の目的は過熱を防止するにあり。この装置を圖示する如く石綿棒の上におき冷却器(e, d)を附す。煙突(f, f')を有する石綿



第十六圖



棒を極めて徐々に下方より熱す溶媒が若干時間(少くも五分間)一様に沸騰するに至りて水銀柱の位置を讀む。是に於て冷却器を去りて錠形に壓搾せる物質の一定重量を側管より入れ手早く再び冷却器を附す。溶液の温度は最初下降すれども再び急速に上昇し二三分後には水銀柱の位置は一定となる。溶媒及溶液につきての讀みの差は上昇 E を示す。



第十七圖

装置の更に簡單なる形の一はランズベルグ氏(Landsberger)によりて案出せられたるものなり(第18圖)。管(a)は高さ約16寸、徑約3寸にして此中に溶媒の適當量を容れる而して蒸氣を逸出せしむるための小孔(b)を有す;此の管(a)は木栓によりて大管(e)中に挿入せらる、此の大管は空氣外套の用をなし其の外口(d)は通常のローベック冷却器に連結す。内管(a)を閉づる木栓を通じては $\frac{1}{100}$ に目盛せる寒暖計及び管(e)を挿入す、而して(e)管の下端は斜に切り或は之に多數の小孔を穿てり。(a)管中の溶媒は直接に熱せずしてフラスコ(f)中より發生せしむる同じ溶媒の蒸氣を通じて熱す;かくするときは過熱を避くるを得。

最初に溶媒のみの沸點を測定す之が爲にはフラスコ(f)中の溶媒を熱し其の蒸氣を(a)中の溶媒に通じて寒暖計が恒温度を示すに至らしむ。次に(a)中の溶媒をフラスコ(f)中のものと混和し最初使用したると略同量を(a)管に注ぎ還す。是に於て物質の秤定量を(a)に入れ、再び(f)より蒸氣を通して再び恒温度に達する

に至らしむ。兩温度の差は沸點上昇 E なり。第二回の温度の讀みに際し(a)中にありし溶媒の重量を求め、物質の分子量を計算し得べし。

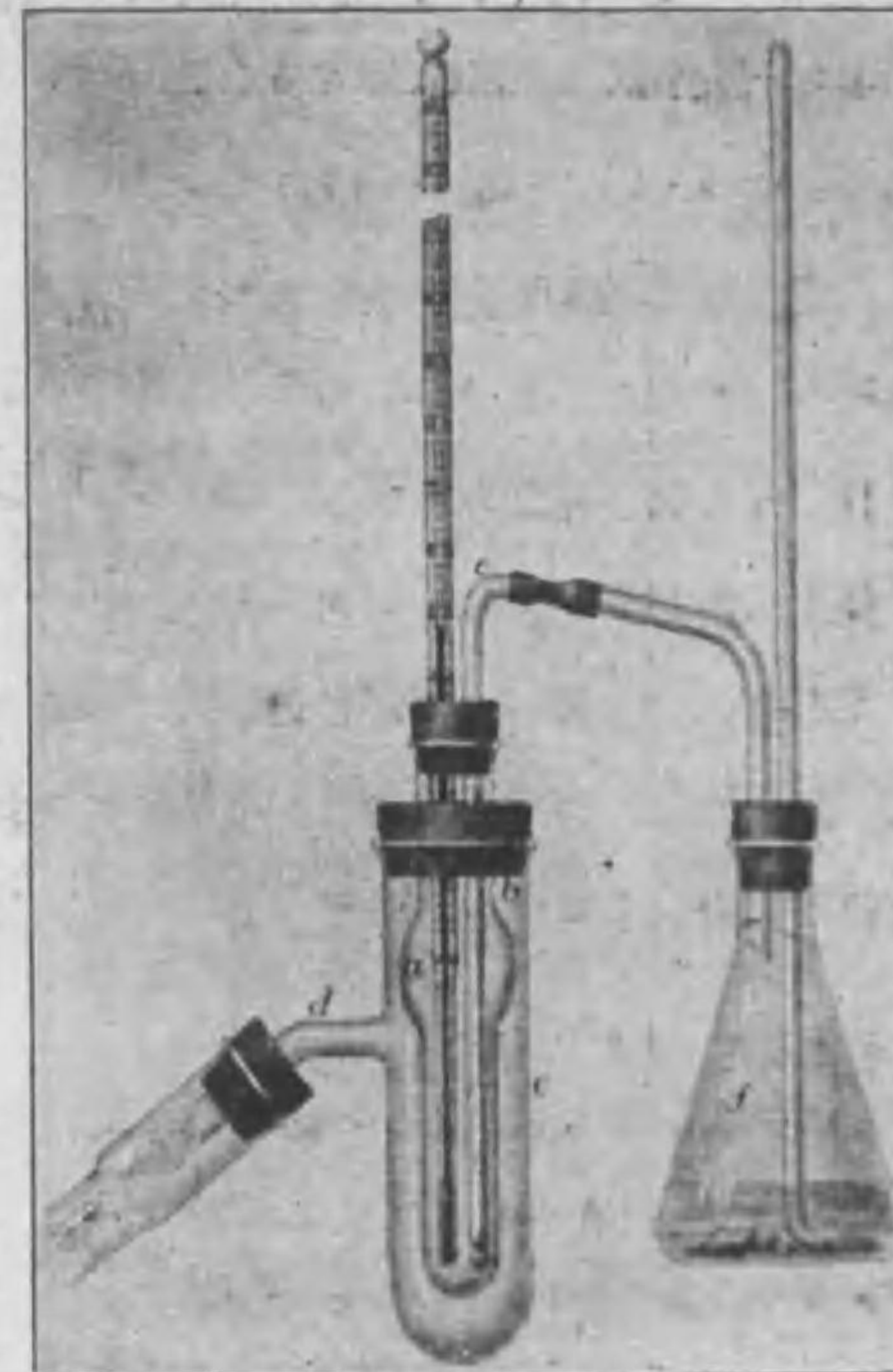
(a)管に目盛し置けば之によりて讀みたる溶媒の體積に其の沸點に於ける比重を乗して充分精密に溶媒の重量を定むるを得。最初(a)に入る溶媒の量は之が恒温度にて沸騰しつゝあるとき全量が約10瓦となる如く撰ふべし。

實例。ナフタリンの0.562瓦を二硫化炭素に溶したるに沸點を $0.784^\circ$ 上昇せしめたり;溶媒のみの重量は12.7瓦なりし、故に溶媒の100瓦

は物質の4.42瓦を含有すべきなり。二硫化炭素に對する恒數 K は 23.7 なり;故に計算したる分子量は $\frac{23.7 \times 4.42}{0.784} = 134$ にして眞の値は128なり。

一般に用ひらるる溶媒の恒數は次の如し: 醋酸 25.3, ベンゼン 26.7, 水 5.2, エーテル 21.1, エチル-アルコール 11.5, アセトン 16.7, クロ、フォルム 36.6.

氷點及び沸點法は總ての物質には適用せず; 電解質の場合に於て或る溶媒例へば水、醋酸、及びアルコールを用ひて得たる結果は溶質の分子が一増簡單なる部分(イオン)に解離すとなす説と一致し; 或る非電解質の場合に於てはエーテル、ベン



第十八圖

ベン、及び二硫化炭素の如き溶媒を用ひて得たる結果は溶質の分子は會合すること即ち一層複雑なる集團を形成することを示す。

### 第三章

#### 有機化合物の構造

上來記述せる方法によりて一の有機化合物の分子式確定せられたりとするも猶該物質の研究上最も困難にして重要な階段を履まざるべからず。

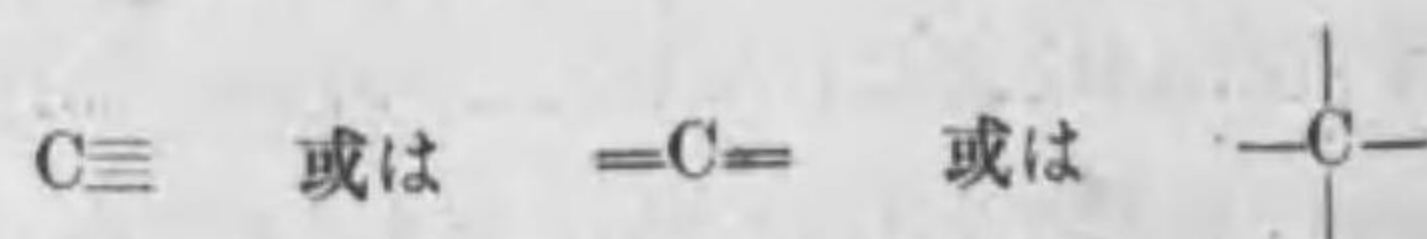
二種或は二種以上の化合物が同一の分子式を有し然も單に固状態に於てのみならず液状及氣状態に於ても其化學的及物理的性質を異にする數多の場合あり。例へば分子式  $C_4H_{10}$  を有する化合物に二種、分子式  $C_5H_{12}$  を有するものに三種、分子式  $C_5H_8O_2$  を有するものに少くも六種ある等の如し。

若し一の化合物の性質は單に其分子を構成する原子の性質及び數にのみ關するものならば上記の如き事實は説明すること能はざるべし。茲に於て次の結論に達す (a) 分子を構成する原子は一定の状態に排列す (b) 同一分子式を有する二種或は二種以上の化合物が知らるゝ時はその一の分子は排列、構成或は構造に於て他と相違すと。

分子内の原子の眞の排列は直接に觀察し得ずといへども (a) その化合物を構成する元素の原子價及び (b) その化合物の化學的及物理的性質を考察して其構造に關して明瞭なる觀念を得べし。

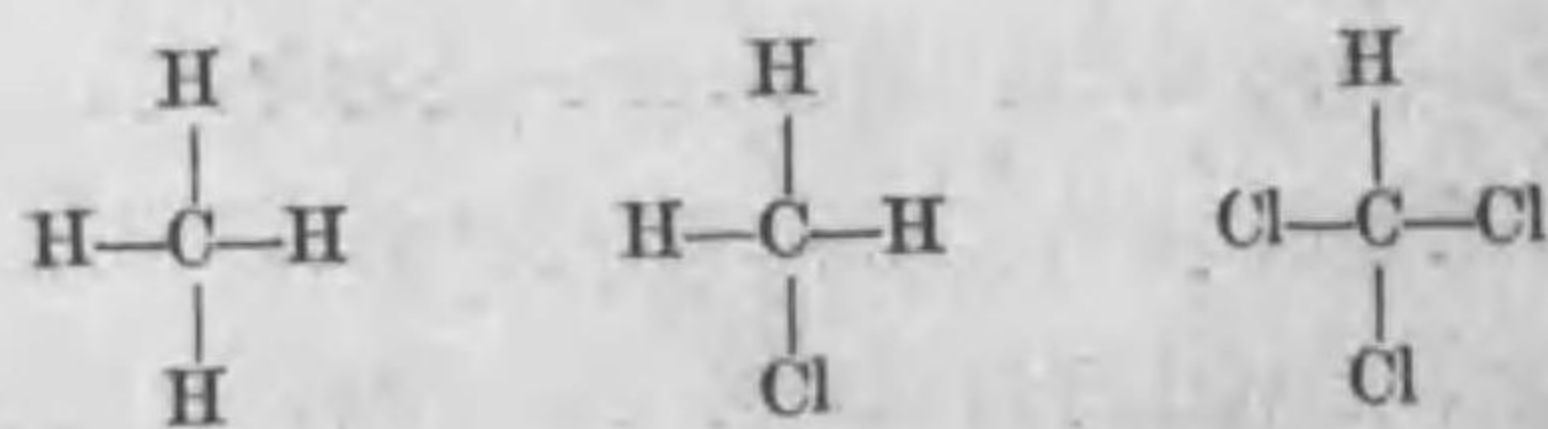
一元素の原子價はその元素の一原子と原子價已知の他の元素とよりなる化合物の分子式より導かる。炭素の場合に於ては分子内に唯一箇の炭素原子を含む所の (a)  $CH_4$  及び  $CHCl_3$ , (b)  $CO_2$  及び  $COS$ , (c)  $COCl_2$  及び (d)  $HCN$  の如き化合物の分子式を考ふ。

此等の總ての化合物に於て炭素原子は (a) 4個の一價原子, (b) 2個の二價原子, (c) 1個の二價及び2個の一價原子, 或は (d) 1個の三價原子及び1個の一價原子—即ち4個の一價原子或は其の原子價當數と結合す。一酸化炭素  $\text{CO}^*$  の疑しき場合を除きては唯一個の炭素原子を有する化合物にして其の炭素原子が4個の一價元素或は其の原子價當數よりも多く或は少く結合せるものなし; 故に炭素は四價なり, 此の事實を表はすため次の如き符號を用ふ。

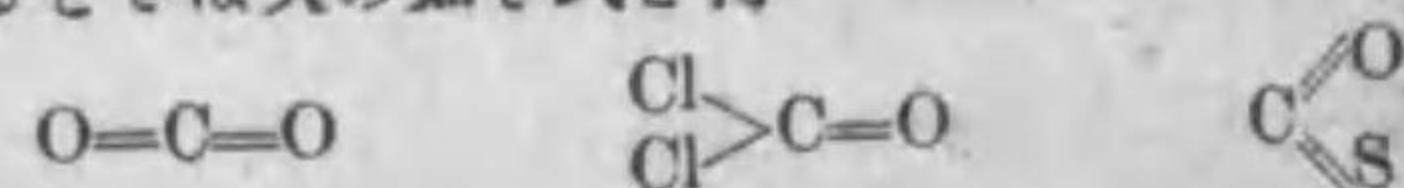


同様にして一價の水素原子は  $\text{H}-$ , 二價の酸素は  $\text{O}=\text{}$  或は  $-\text{O}-$ , 三價の窒素は  $\text{N}\equiv$  或は  $-\text{N}-$  によりて表はさる, 他は之に準ず; 記號より引ける線の數は原子の原子價を表すなり。

$\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CHCl}_3$  等の如く炭素原子が4個の一價原子と結合せる化合物の場合に於て炭素の原子價を示す所の4線の各の端に一價原子を置くときは次の如き式を得:



$\text{CO}_2$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{COS}$  等の如き化合物の場合に於て各二價原子の記號に二線を附するときは次の如き式を得。



同様にして  $\text{HCN}$  は  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$  なる式にて表し得べし。

\*COに於て酸素は四價なりと假定するを得。

此の種の式を圖式と稱し記號が一本或はそれ以上の線にて連結せらるゝ時には此等元素は直接結合すといふ。斯くして  $\text{COCl}_2$  なる化合物の場合に於て酸素原子は炭素原子と直接結合す; 二個の塩素原子も然り; 然れども酸素と塩素原子とは直接結合せず。その考へは炭素原子が酸素原子及び二個の塩素原子を保持又は固定して全體として一定の構造を有する分子を形成すとなすにあり。それ故圖式は化合物の構成或は構造を表示す——即ち圖式は唯に分子内の各原子の原子價を示すのみならず尙原子の排列をも示すものなり。總てかゝる圖式に於て任意與へられる記號に來り或はそれより出づる線の數は明にその記號の示す元素の原子價に相當すべきものなること明なり。例へば二硫化炭素の式は  $\text{C}\begin{array}{c} \text{S} \\ < \\ \text{S} \end{array}$  とは書せず又二酸化炭素も  $\text{O}-\text{C}-\text{O}$  とは書せず, 何となれば茲に元素の原子價は其記號より引ける線の數によりて正しく指示せられざるを以てなり。

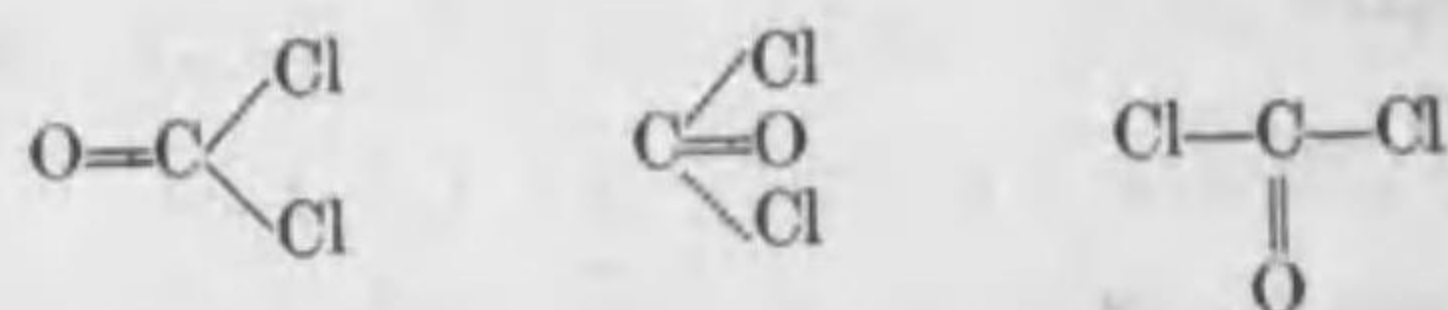
原子價を表す此等の線は價標 (Bonds) 或は結鎖 (Linkings) と稱せらる; 化合物  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$  に於て水素原子は一結鎖にて又窒素原子は三結鎖にて炭素と結合すと稱せらる。水素原子と窒素原子とは直接に結合せずして共に炭素と結合す。

斯の如き線或は價標は之を短くし或は長くするもその意味を變ぜざること明なり。一般には之を短くし  $\text{H}:\text{C}:\text{N}$ ,  $\text{O}:\text{C}:\text{S}$  の如くす, 然る時は圖式と稱せずして構造式と稱するを常とす。然れ共此等名稱の間に根本的の相違あることなし。

次に指摘すべきは一の構造式又は圖式に於て分子内のすべての原子は必ず一平面(紙面上)内に横はるが如く表はさるれども分子内の原子

は三次の空間に排列せらると結論すべき理由あること之なり。この困難あるに拘はらず單なる分子式の代りに構造式を用ふることは有機化學に於て甚だ必要なり。其理由は後章述ぶる所によりて明なり。従つて構造式の意義及びその制限につきて明瞭に理解し置くを要す。式は原子が空間的に如何に排列せらるゝやを表示せんと欲するものに非ずして單に如何なる原子が直接相結合するやを示すに過ぎず。故にこの條件を満足し且つ分子内原子の原子價を正當に表はす限り式は如何に之を書するも全く隨意なり。

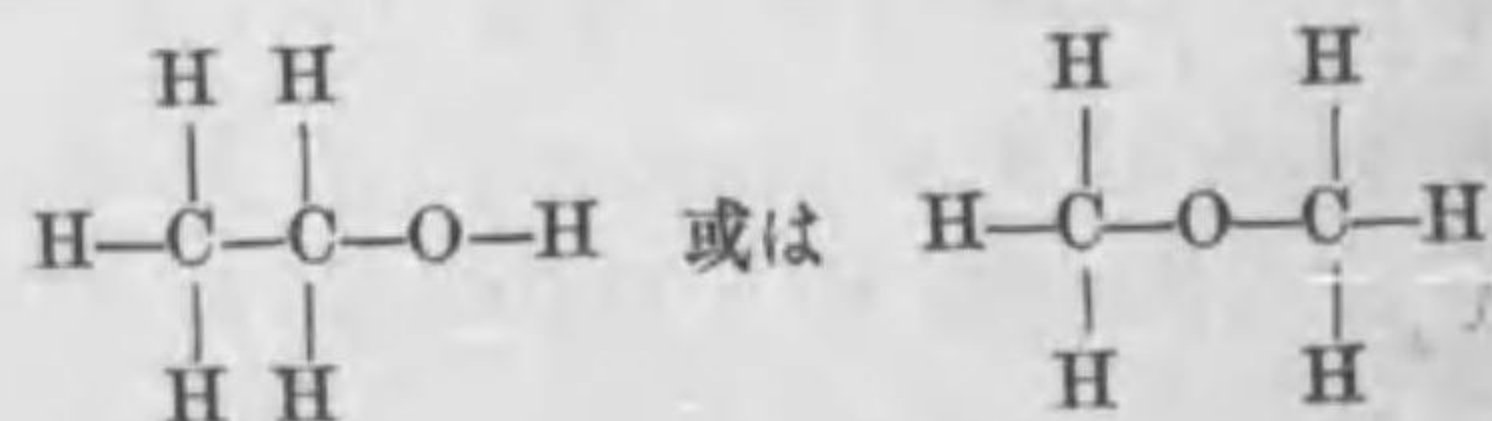
かくして



なる式は何れも能く鹽化カルボニルの構造を表はすに適す。以上思考せる總ての場合に於て構造式は全然原子價の考察に基けり。

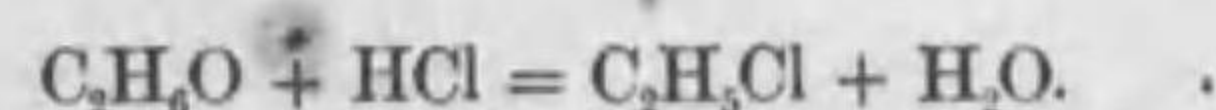
次に一例を擧げて分子の構造を式にて表さんにはこの化合物の化學的性質をも研究せざるべからざることを示すべし。

エチルアルコールなる化合物は  $C_2H_6O$  なる分子式を有す。水素は一價、酸素は二價、炭素は四價なる假定の下にエチルアルコールの分子は次の二つの圖式の一によりて表し得べし——即ち、



これ等は夫々構造式  $CH_3-CH_2-OH$  及び  $CH_3-O-CH_3$  に相當す。<sup>(I)</sup> <sup>(II)</sup>

偪てエチルアルコールは容易にナトリウム作用を受く然して  $C_2H_5NaO$  なる組成の化合物を生ず、此化合物は一個の水素原子(a)を金屬の一原子にて置換して生ず；エチルアルコールの五個の他の水素原子は如何に多量のナトリウムを用ふるも置換せられず。更にエチルアルコールを一定狀況下に鹽化水素にて處理すれば水素の一原子と酸素の一原子とが鹽素の一原子によりて置換せられて組成  $C_2H_5Cl$  なる化合物を生ず、



この化合物を水と熱すればエチルアルコールに變す、此際一原子の鹽素は一原子の水素と一原子の酸素とによりて置換せらる；この變化は事實上記變化の逆なり。

此等及他の實驗よりエチルアルコールの一個の水素原子(a)は他の五個の水素原子と其結合状態を異にすと結論す。又其の一個の水素原子は酸素原子と密接の結合をなして一價の原子團—OHを形成す；もし然らずとせば一價の鹽素一原子が一價の水素一原子及び二價の酸素一原子を置換し或はそれ等によりて置換せらるる理由を了解すること困難なり。

\*此等及同種の他の構造式に於て各一價原子は線(或は點或は括弧)を引かずに直ぐ前に或は直ぐ後にある記號の原子と直接結合すと思はるべきなり。斯くして  $CH_3-CH_2-OH$ ,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ , 或は  $CH_3 \cdot CH_2(OH)$  なる式に於て  $CH_3$  基の三個の水素原子はこの原子團の炭素原子と直接結合す；次に來る二個の水素原子は第二の炭素原子と直接結合し酸素原子とは結合せず。構造式に關して起るこの種の困難は誤解を生ずることあり之を避くる良法は上記及他の多くの場合に使用せらるゝ圖式と構造式とを注意して比較研究するにあり。

是に於てエチル-アルコールの化學的行爲の研究よりその分子の構造が上に擧げたる式の I にて表はさるべきことを知る；式 II にて表はさるゝ化合物は全く異なる行爲を呈すること後に述ぶるが如し(120頁)。且又  $C_2H_5Cl$  なる化合物はナトリウムによりて置換せらるべき水素原子を有せず是を以てエチル-アルコール中ナトリウムによりて置換せらるゝ特別の水素原子(a)は酸素原子と密接の結合をなし-OHを形成するものと同なりと結論せらる；従つてこのナトリウム誘導體の構造を  $CH_3CH_2ONa$  と書す。

さて同一状況下に上記の諸點に於てエチル-アルコールの如く行爲する任意化合物例へばプロピル-アルコール  $C_3H_7O$  は一原子の水素と一原子の酸素とをエチル-アルコールに於けると同一結合状態に於て有すと想像し得べし而してこの結論を表示する  $C_3H_7(OH)$  なる式にて表はさる。されば一化合物の構造は種々の状況下におけるその物質の化學的行爲を注意深く研究し、なほ出來得ればその行爲を構造既知の他の化合物のそれと比較して決定せらるべきなり。類似の行爲を呈する化合物は類似の結合状態にある原子或は原子團を有すと思考せらる。

かゝれば原子價の考を藉りて分子を組成する全原子の結合状態を決定し且つ其結果を構造式にて表はすことを得；然る時はこの式は唯に化合物の構造を示すのみならず尙其の化合物の重要な化學的性質を簡明に概括するものなり。

## 第四章

### 飽和炭化水素

#### パラフィン類、或はメタン族の炭化水素

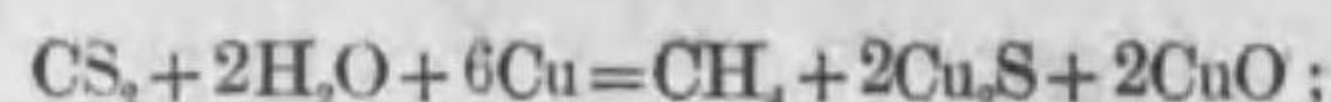
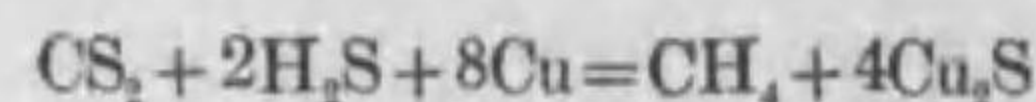
既に述べたる如く炭素は水素と共に非常に多數の化合物を生ずる點に於て總ての他の元素より異なる；此の如く水素と炭素とのみより成れる化合物は炭化水素 (Hydrocarbons, *Kohlenwasserstoffe*) と稱せらる。

メタン或は沼氣  $CH_4$  (Methane, or Marsh-gas, *Methan* oder *Sumpfgas*) は最も簡單なる炭化水素なり。此の物は其の名の示す如く沼澤其の他水の下にて植物質の分解或は腐朽が行はれつゝある場所に存在す\*。沼氣は又アメリカ及びロシアの石油地方に於て地中より進出する氣體の主成分の一なり；此物は又石炭坑中にあり、石炭の割れ目より逸出する氣體 (fire-damp) は時としてはメタンの 80-90 パーセントの多量を含有し之が空氣と混じて石炭坑に於ける爆發の原因となる。通常石炭瓦斯はメタンの約 40 パーセントを含有するを常とす。

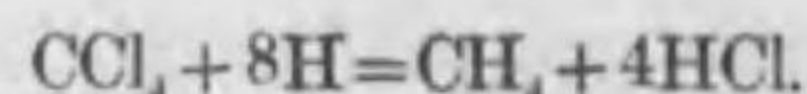
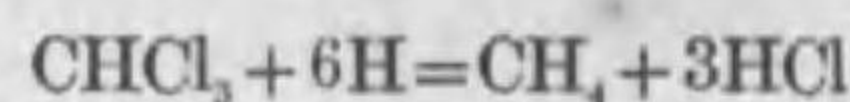
メタンは約  $1200^\circ$  に於て炭素と水素との直接結合によりて少量に生成<sup>†</sup>せられ；又硫化水素或は水蒸氣を二硫化炭素の蒸氣と共に熱したる銅の上に通ずるとき (ベルテロー氏 Berthelot),

\*沼池或は澤を棒にて攪拌すれば往々メタン、無水炭酸及び他の氣體より成れる氣泡の昇るを見る。

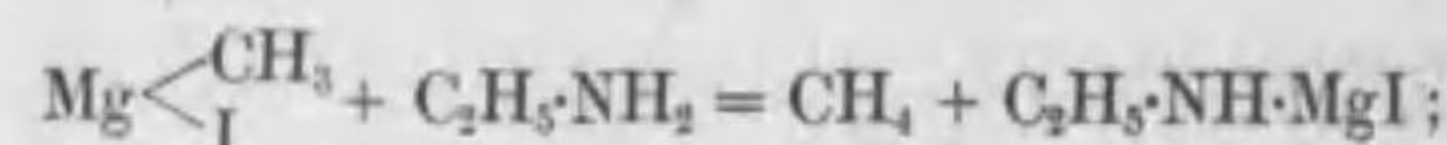
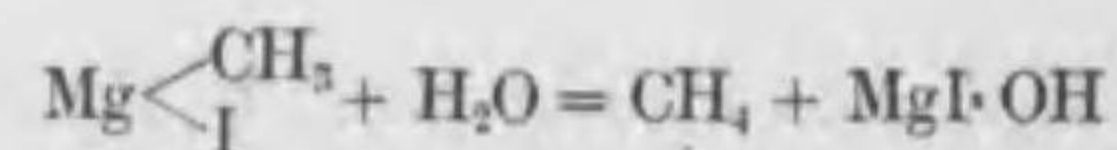
†生成せらる及び得らるる語は其の方法が理論上重要にして然かも該化合物を實際に製取するには適當せざるときに用ひらる。



及びクロロホルム(196頁)或は四鹽化炭素(198頁)\*をナトリウム-アマルガムと水(55頁脚註)とを以て還元するとき等に得らる、

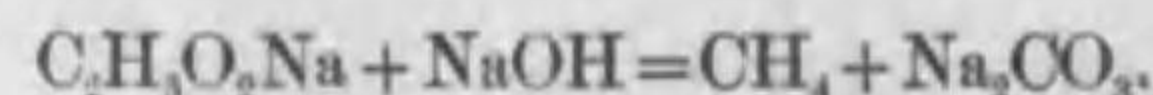


メタンは又沃化マグネシウム-メチル(247頁)を水或はアミンにて分解する時に生成す、



又一酸化炭素及び水素の混合物を220°に熱せるニッケルの細粉上に通する時にも生ず、

メタンを製取するには無水の醋酸ナトリウム或は醋酸カリウム(一分)を曹達石灰(四分)と共に硬硝子製の管或はレトルト中にて熱し、發生する氣體を水上に捕集す、



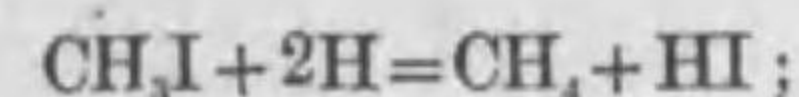
此の如くして得たる氣體は水素、エチレン(74頁)及び他の不純物の少量を含む;然し若し曹達石灰の代りに酸化バリウムを用ふれば殆ど純粹のメタンを得、

純粹なるメタンを製取するには沃化メチル†を約同體積の95パーセ

\*多くの化合物は止むを得ず其の性質を記載する以前に引用せらる、かゝるときには其記載の頁を附録す、

† $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ , 及び  $\text{C}_4\text{H}_9$  なる原子團はそれぞれメチル, エチル, プロピル, 及びブチルと稱せらる(110頁)

ント-アルコールに溶かしたるものを分液漏斗より亞鉛-銅偶\*の多量を有するフラスコ中に滴下す、沃化メチルは含水アルコールが亞鉛-銅偶の上に働きて生ずる發生機水素によりて還元せられ、熱を加へざるもメタンを徐に然かも連続的に發生す、



此の氣體をして亞鉛-銅偶を有する管を通過せしめ以て伴ふ所の沃化メチルを除去し、次に水上に捕集す、

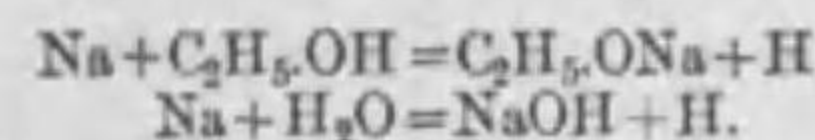
同様にメタンの總てのハロゲン誘導體(194頁)は或る適當なる方法†にて生ぜしめたる發生機水素を以て處理すればメタンに變ず、

メタンは無色無味の氣體にして、180氣壓の下に-11°にて液化す、此物は淡青色無光の焰を以て燃え、空氣或は酸素の或る割合と共に甚だ爆發性の混合物を生ず、

\*亞鉛-銅偶を製するには銅粉(水素中にて酸化銅を還元して得たる)を清淨なる亞鉛箔或は亞鉛の鍍粉と共に石炭瓦斯の氣中にて熱して混合物が凝塊となるに至らしむ;或は清淨なる亞鉛の鍍粉を硫酸銅の2パーセント溶液中に浸し先づアルコールにて洗ひ次にエーテルにて洗ふ;就中第一の方法にて製したるものは其結果を與ふ、

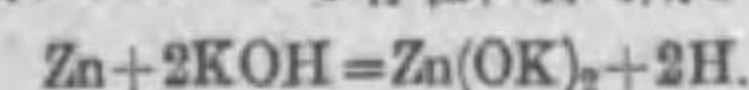
†有機化合物を還元するに最も應用ひらるゝ物質は次の如し、ナトリウムとアルコール;ナトリウム-アマルガムと水;亞鉛、鐵、或は錫と酸;鹽化第一錫と鹽酸;沃化水素;硫化水素;及び無水亞硫酸及び觸媒と共存する水素、

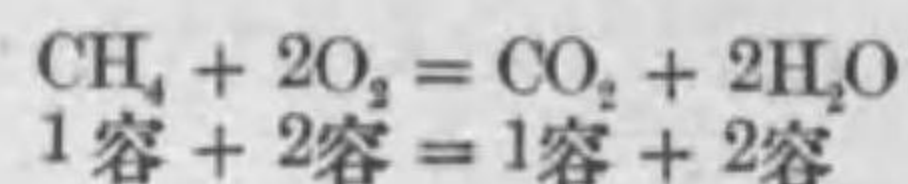
ナトリウムが物質のアルコール溶液或は温ひたるエーテル溶液に働くときは最も強き還元劑の一となる、



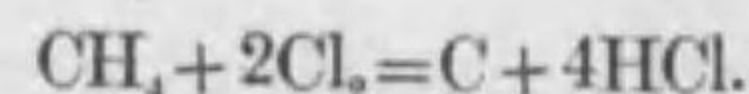
高温度を要する場合にはエチル-アルコールの代りに沸騰アミル-アルコール(115頁)を用ふ、ナトリウム-アマルガム即ちナトリウムと水銀との合金は水溶液或は含水アルコール溶液の上に金屬ナトリウムと同様に働く、但し水銀の存在するためナトリウムの働きが大に緩和せらる、

亞鉛及び鐵は一般に鹽酸、稀硫酸、或は醋酸と共に用ふ、亞鉛粉は時としてアルカリ性の溶液例へば加里、曹達、或はアモニアの存在に於て用ひらる、





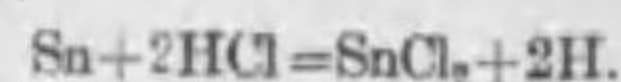
水には殆ど不溶性なるもアルコールには稍溶解易し。甚だ安定にして此の氣體を臭素、苛性加里、硝酸、硫酸、過マンガン酸カリウム溶液、及びクロム酸溶液を通過せしむるに吸収せられず又何等の變化をも受けず。暗所に於て鹽素と混するも作用起らず；若しメタンの一容と鹽素の二容との混合物を直射日光に曝らすときは爆發を起し炭素を遊離す、



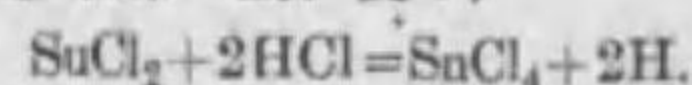
室内光線にては爆發起らず、然し若干時間後には鹽化水素と四種の他の化合物との混合物を生ず、其中にある各個の割合は存在する鹽素の量及び實驗の状況に應じて異る、

極めて還元し難き物質は炭酸鉛と混じて高温に熱す、

錫は鹽酸と共に用ひらる、



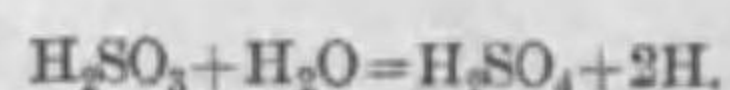
鹽化第一錫は鹽酸のみによりては働かれざるも還元し得べき物質の存在に於ては極めて強き還元剤にして自からは鹽化第二錫に變ず、



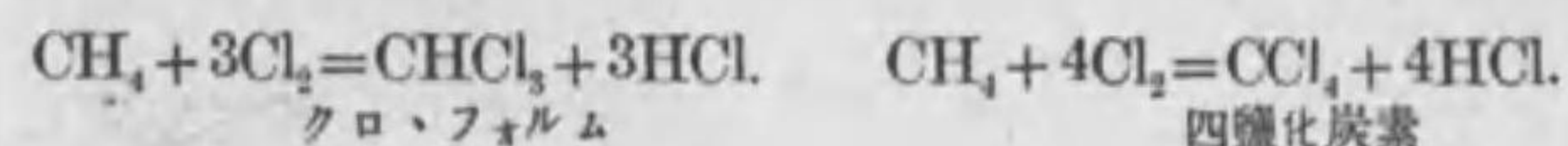
濃き水溶液に於ける沃化水素は高温に於ては水素と沃素とに分解して極めて強き還元作用をなす；此の際混合物に赤燐の少量を加へ以て沃素を再び沃化水素に變ずるを常とす ( $3\text{I} + \text{P} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HI}$ )

硫化水素は容易に硫黄と水素とに分解するを以て一般に硫化アモニウムの形にて緩和なる還元剤として用ひらる、

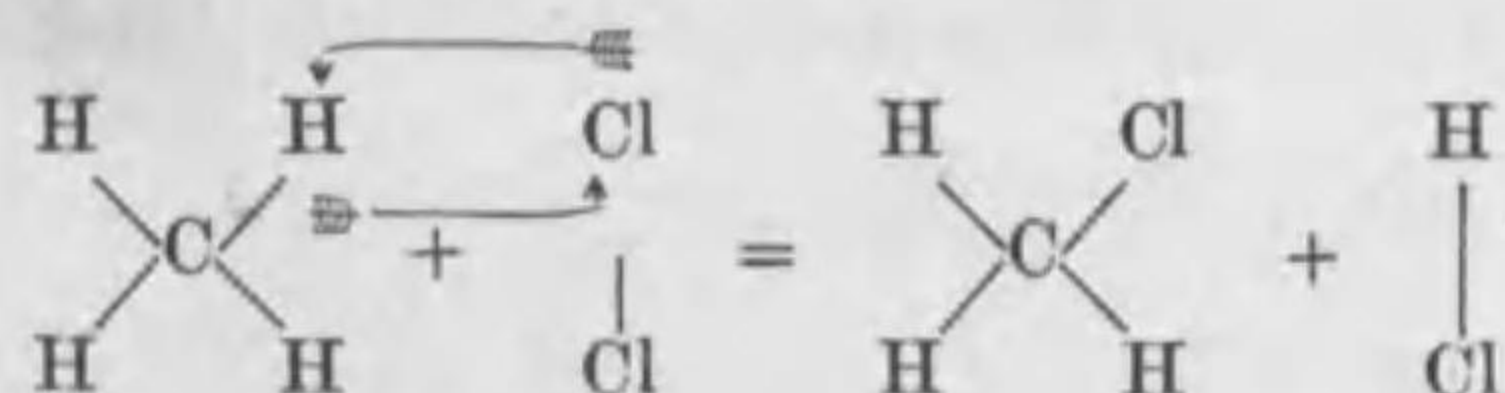
無水亞硫酸は廣く用ひられず；然し水及び還元され得べき物質の存在に於ては硫酸に變じて還元作用をなす、



水素(分子狀)はニッケルの細粉の存在に於て約  $250^\circ$  の温度にて多くの物質と直接に結合す(サバチエー氏及ザンダラン氏法 Sabatier and Senderen)又白金黒或は膠狀パラヂウムの如き觸媒の存在に於ては常温にても多くの化合物と結合す(第二編, 623頁)



此等の化合物は皆一個或は一個以上の水素原子を鹽素の當量にて置換して生成せらる。炭素原子は四個以上の一價原子と結合する能はず、故に何等かの作用が起るとせば水素は置換されざるべからず。例へば鹽化メチル  $\text{CH}_3\text{Cl}$  の生成に於ては水素原子の一は鹽素の優勢なる引力のために炭素より奪取せられ、而して鹽素の一原子は分子中の空位を占め、更に他の原子を動搖せしめず或は其の結合の有様を變ずることなし；此の變化を圖式的に示せば次の如し：



二鹽化メチレン  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  の生成に於ては上の工程を反覆するものと想像し得、又他の生成物の場合に於ても同様なり；換言すれば上例に於て鹽素の作用はメタンの分子を全く其の原子に分解し之をして再び鹽素と結合して全く新分子を形成せしむる如きものにあらず、唯或る原子が位置を變ずるのみなり。此等の變化の如く或る原子が單に他の原子の當量によりて置換せらるゝのみにして分子の殘部の結合の有様は變ぜざるときは此の變化を置換 (Substitution, *Substitution*) と稱し、此の結果として生じたる化合物を換成體 (Substitution Product, *Substitutionsprodukt*) と稱す。

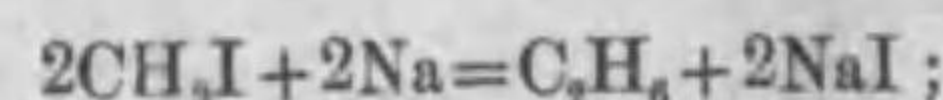
上述せる四種の化合物はメタンの及び相互の換成體なり；鹽化メチ

ル  $\text{CH}_3\text{Cl}$  はメタンの一換成體、二鹽化メチレン  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  は其の二換成體等なり；クロ、フォルム  $\text{CHCl}_3$  はメタンの三換成體にして、鹽化メチルの二換成體なり。

若し上に述べたる如き方法にて發生機の水素を働かしめて此等の換成體の何れかがメタンに變すれば此の變化も一の置換なり。

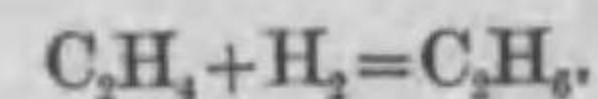
メタンに於て或は其の鹽素換成體の何れかに於て變化を生じ得べき唯一の方法は置換法なり。炭素の原子は既に結合し得べき最多数の原子と結合せるが故に若し他の原子が分子に入らんとせば既に結合せる原子の或るものを排除せざるべからず。此の如く總ての炭素原子の最大の結合力が用ひられ、置換によらざれば誘導體を生じ得ざる化合物は飽和化合物 (Saturated Compounds, *Gesättigte Verbindungen*) と稱せらる。

**エタン** (Ethane, *Ethan*),  $\text{C}_2\text{H}_6$  はメタンと同じく石油地方に於て地中より逸出する氣體中に存在す。鹽化メチル或は沃化メチルを乾きたるエーテル溶液に於てナトリウム\* を以て處理するとき生成す。



此の反應は元素よりエタンを製する方法となる、蓋しメタンは既述せし如く其の元素の直接結合によりて生じ、次に之を鹽素を以て處理すれば鹽化メチルに變するを以てなり。

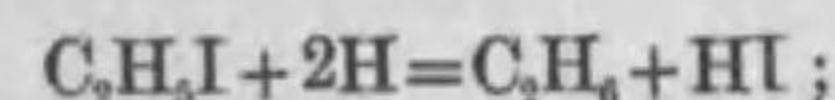
エタンは又エチレン (74頁) を白金黒の存在に於て水素にて處理する時に已に常溫に於て生成す。



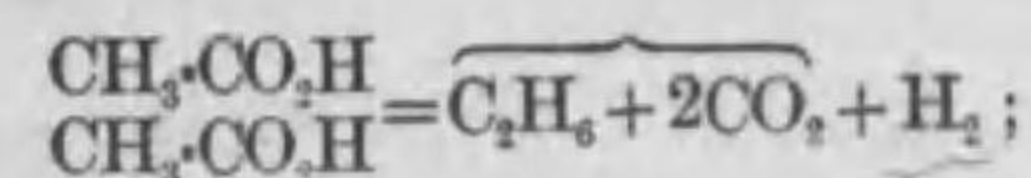
\*ナトリウムはナトリウム壓搾器にて線状となせるものを最も多く使用す。

臭化マグネシウム-エチル (247頁) は水又はアミン類 (アニリンの如き) によりて容易に分解しエタンを生ず。此等の反應は沃化マグネシウム-メチルの場合に起る所のものと類似す (54頁)。

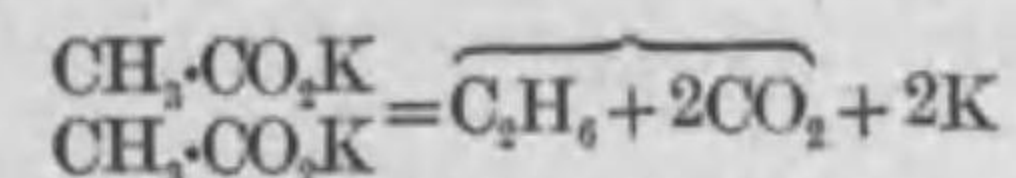
エタンを製するには純粹なるメタンの製法に於て述べたると全く同様に亞鉛-銅偶と水とを以て沃化エチルを還元す。



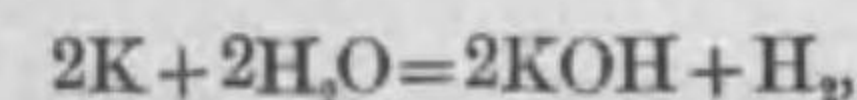
又は稀醋酸或は醋酸カリウムの濃水溶液を電解す (コルベ Kolbe 氏法)。醋酸を用ひるときはエタンと無水炭酸は陽極に、水素は陰極に於て發生す。



醋酸カリウムを用ふるときは次の變化を生ず：

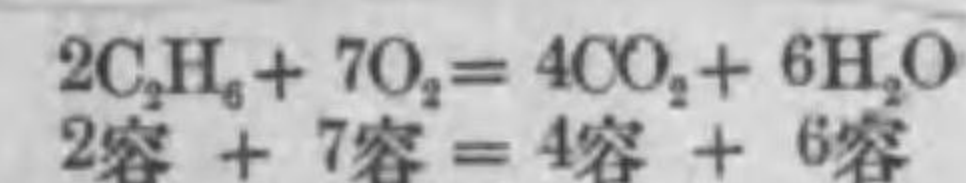


及び



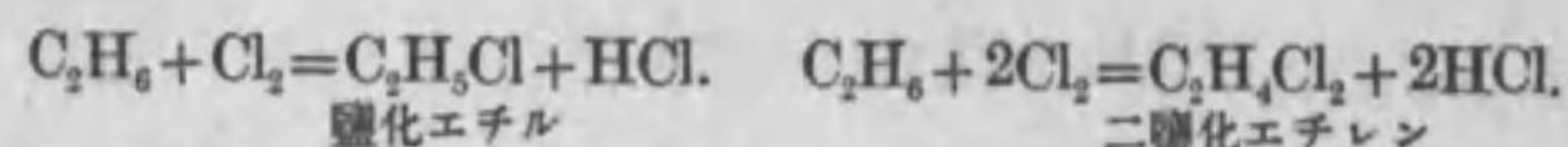
即ち前の場合と同一の氣體を發生す。

エタンは無色無味の氣體にして 46 氣壓の下に  $4^\circ$  にて液化す；水には實際的に不溶性にしてアルコールに少し溶く。可燃性にして弱き光輝ある焰を以て燃え、空氣或は酸素と混じて爆發せしめ得。

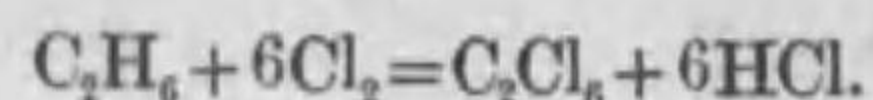


極めて安定にして常溫に於てはアルカリ、硝酸、硫酸、臭素、或は酸化剤の作用を受けず。鹽素と混じて室内日光に曝らせば種々なる換成體を生ず、此際水素の 1, 2, 3, 4, 5 或は 6 原子が鹽素の當量によりて置換せらる。

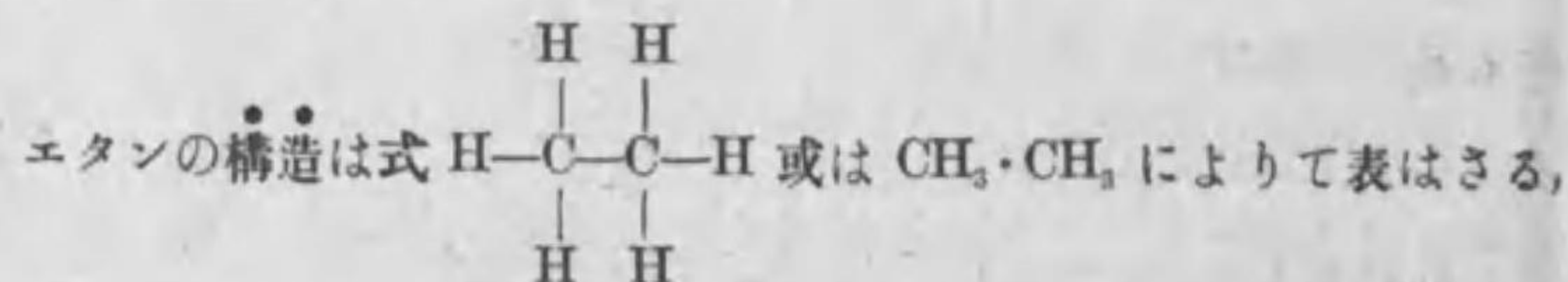




最後の生成物は六鹽素エタンなり。

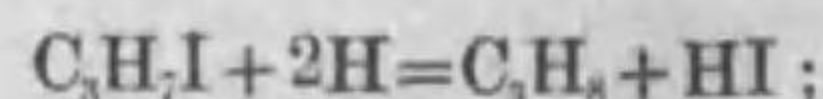


エタンはメタンの如く鹽素或は何れの元素とも直接に結合する能はず；即ち飽和化合物なり。

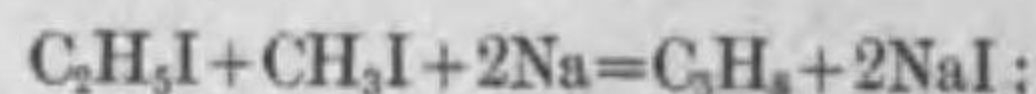


こは主として原子價の考に基くものなり。炭素の二原子は直接に結合し居らざるべからず、蓋し水素は一價なれば自ら二個の炭素原子を連結する能はざればなり；且つ炭素は四價なるが故に炭素原子の各は又直接に三原子の水素と結合せざるべからず。

プロパン (Propane, Propan),  $C_3H_8$ , は石油中に存在す、沃化プロピル或は沃化イソプロピル (202頁) を亜鉛と酸或は亜鉛-銅偶と水とを以て還元して之を得べし。

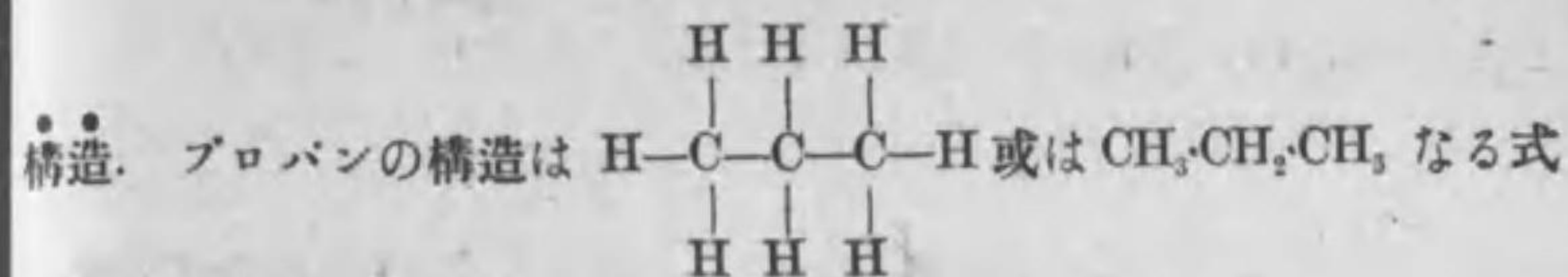
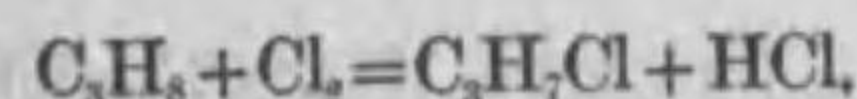


此物は又沃化エチルと沃化メチルとの混合物をナトリウムと共に熱する時に (メタン及ブタンと共に) 生ず。



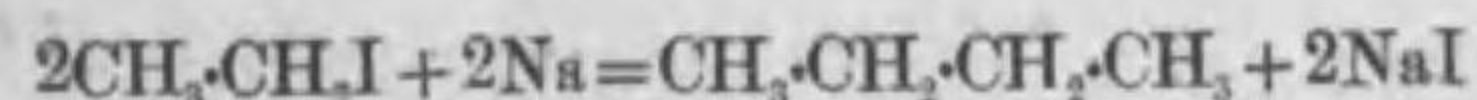
又臭化マグネシウム-プロピルを水或はアミンにて分解する時生ず (54頁)。

プロパンは氣體にして化學的性質に於てメタン及びエタンに酷似す。而れどもエタンよりも光明ある燐を以て燃ゆ。室内にて鹽素を以て處理すれば水素の一或は數原子が鹽素の當量によりて置換せられ鹽化プロピル及び他の換成體を生ず。

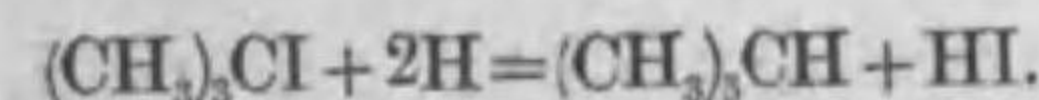


によりて表はさる、こは主として原子價の考に基くものなり、然し此炭化水素の誘導體 (114頁) の研究によりて充分確證せらるゝ所なり。エタンがメタンの水素一原子を一價の原子團  $CH_3-$  にて置換して誘導せられたるものと思考し得る如くプロパンは同様にしてエタンより誘導せられしものと思ふを得。

ブタン類 (Butanes, Butane),  $C_4H_{10}$ , 分子式  $C_4H_{10}$  を有する化合物に二種あり。其の一なる正ブタン (Normal butane, Normal butan) は石油中に存在し、沃化エチルをナトリウムと共に熱して之を得べし。



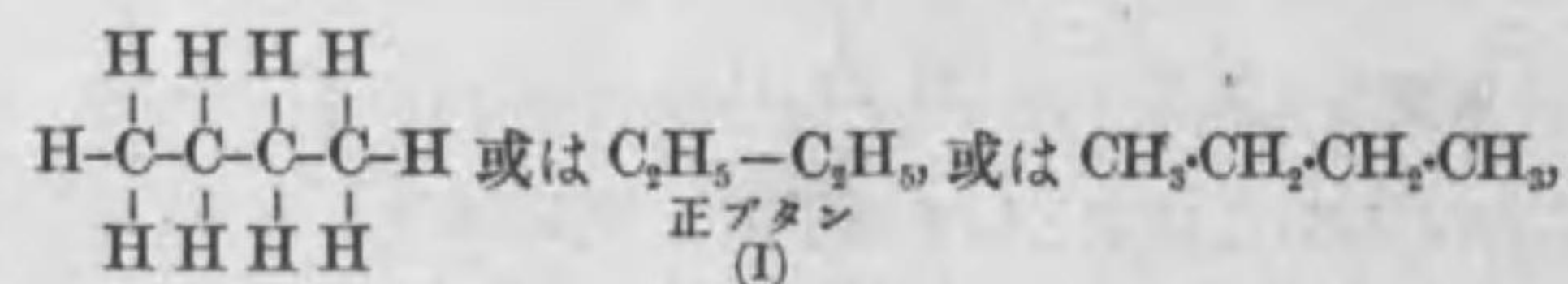
他の一はイソブタン (Isobutane, Isobutan), 或は三メチル-メタンにして第三沃化ブチル (203頁) を發生機水素を以て還元するときに生成す。



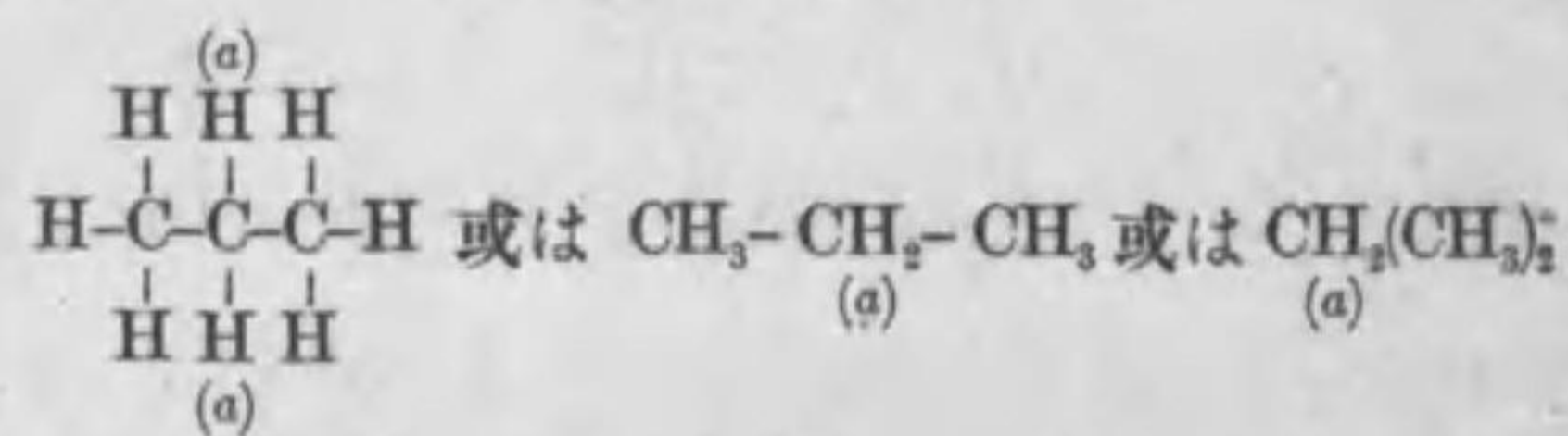
此等二個の炭化水素は同一の分子式を有し然も其性質に於ては著しく異れり。此等は通常の状態下に共に氣體なるも一氣壓の下にて正ブタンは約  $0^\circ$  に於て液化すれどもイソブタンは約  $-17^\circ$  までは液化せず、化學的性質に於て此等はプロパンに、及び相互に相類似す。此等は共に鹽素と換成體を造る、然れども正ブタンより得たる化合物は何れもイソブタンより生ずる同一分子式を有するものより異る。

二種のブタンの構造. 正ブタンが上述せし如くして沃化エチルより

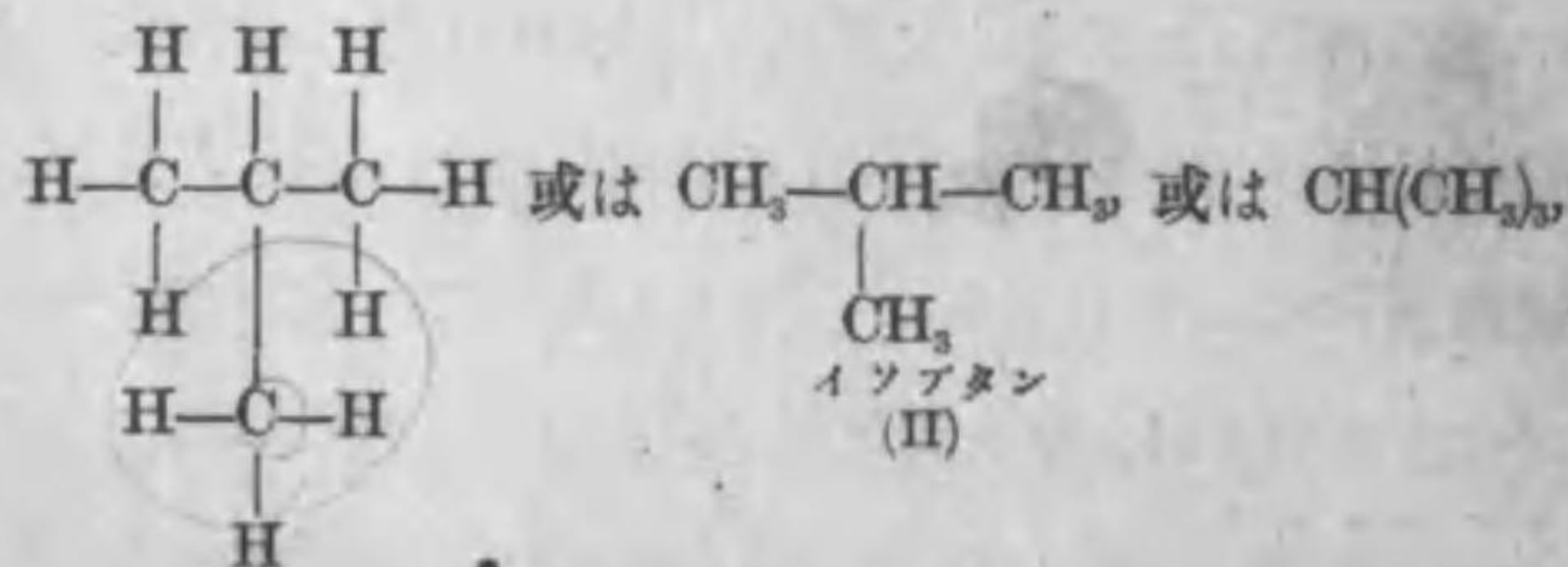
生成せらるゝことは此の炭化水素が二個の  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$  基の結合によりて生成せられしものなることを示す。故に此の物は次の式にて表はさる、



事實正ブタンはプロパンの水素一原子を一價の原子團  $\text{CH}_3\text{-}$  によりて置換して生じたるものと思ふを得。然れどもプロパンの圖式を精査するときは其中的水素の八原子は分子の他部に對して皆同じ結合の有様にあらずして其の二原子 (a),

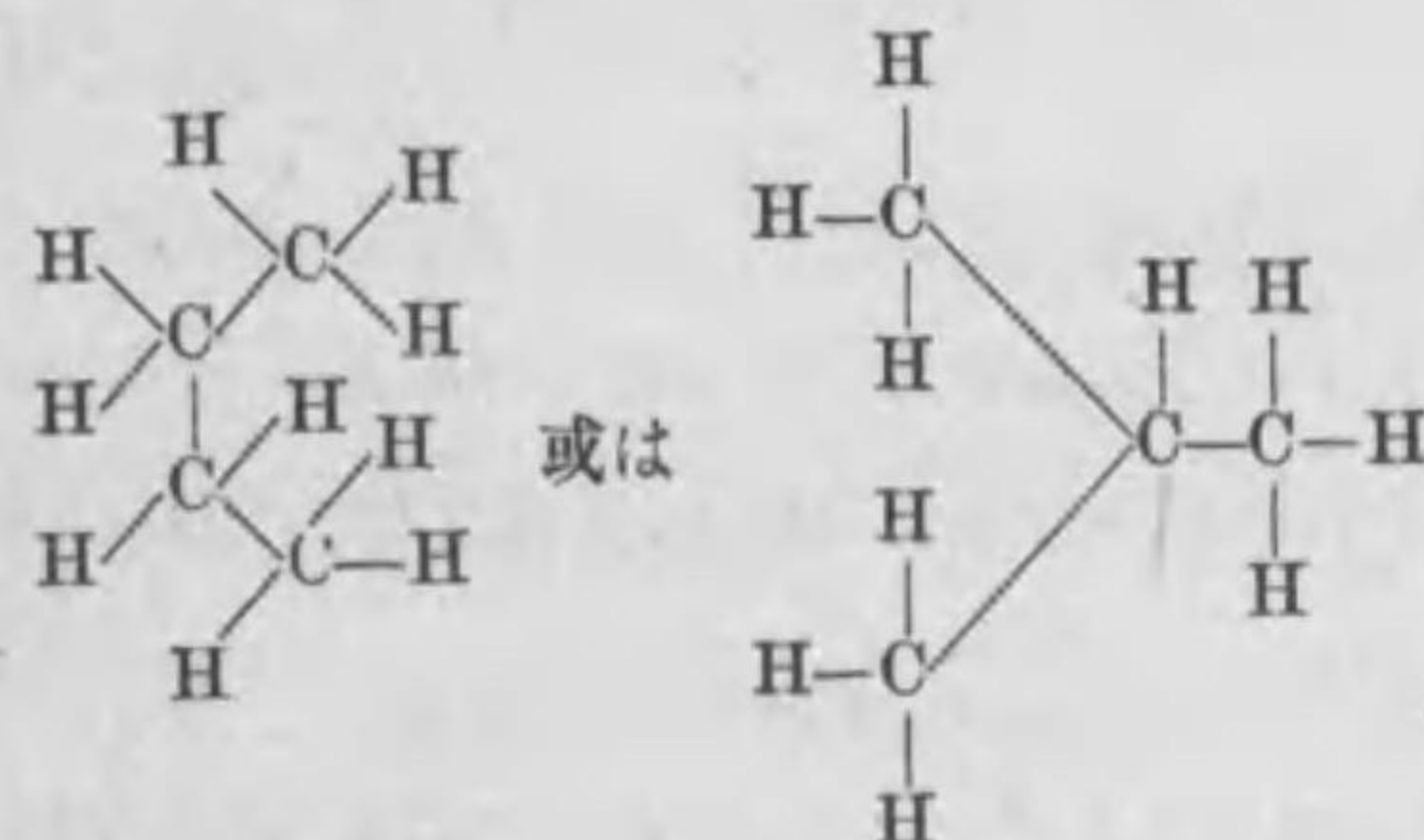


が結合せる炭素原子は自身二個の他の炭素原子と結合す而して他の六個の水素原子が結合せる炭素原子は唯一個の他の炭素原子と結合するを見るべし。プロパンより正ブタンの構造を有する炭化水素を誘導するには同様の位置を占むる六個の水素原子の一を  $\text{CH}_3\text{-}$  基にて置換せざるべからず。又一方 (a) なる水素原子の一が  $\text{CH}_3\text{-}$  なる團によりて置換せらるゝときは生成物の構造は次式によりて表はさるべし。



斯くの如くして分子式  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  を有する二個の炭化水素の存在を説明するを得；此等二化合物の分子は其構造を異にす従て其性質にも相違あり。

第二の重要な注意事項は四個の炭素原子及び十個の水素原子より構成せらるる圖式は炭素は四價、水素は一價なることを假定すれば上記二式に限ることなり。例へば次の二式は一見上記二式の何れとも異なる排列を表はすが如しと雖も



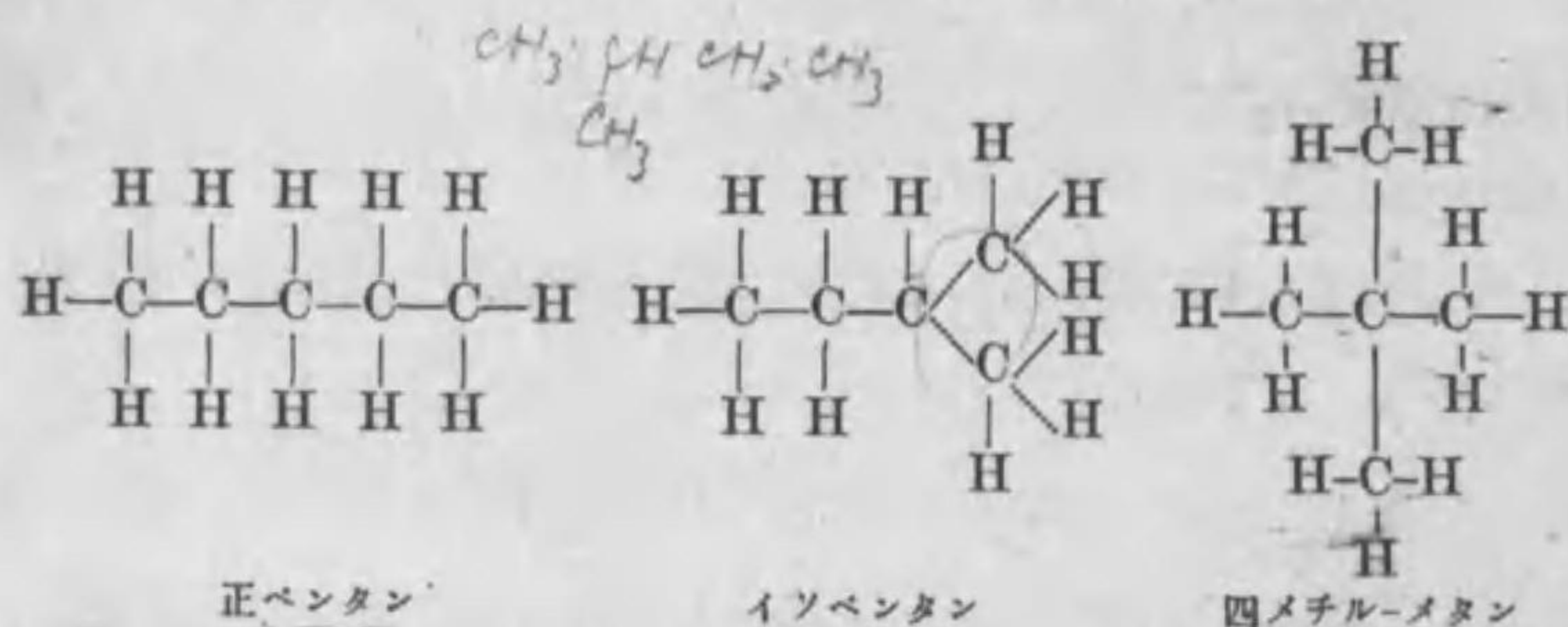
精密に検査すれば (I) 或は (II) と同じ結合の有様を表はし従て同一式なるを知るべし。此等の理由により (I) 式は正ブタンの又 (II) 式はイソブタン (或は三メチルメタン) の構造を表はすものと結論するを得。此等の結論は二個の炭化水素の種々なる他の生成法及び化學的行爲の研究によりて確證せらる。

ペンタン類 (Pentanes, *Pentane*).  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  なる分子式を有する炭化水素は三種知らる；其中二種類即ち正ペンタン (Normal Pentane, *Normal Pentan*) (沸點  $37^\circ$ )\* 及びイソペンタン (Isopentane, *Isopentan*) (沸點  $30^\circ$ ) は石油中に存在し無色の動き易き液体なり。其第三者即ち四メチルメ

\*別に言明したるときの外此書に記載する沸點は皆通常の氣壓下に於て測定したるものなり。

タン (Tetramethylmethane, *Tetramethylmethan*) (沸點 9.5°) は合成的に之を得べし。

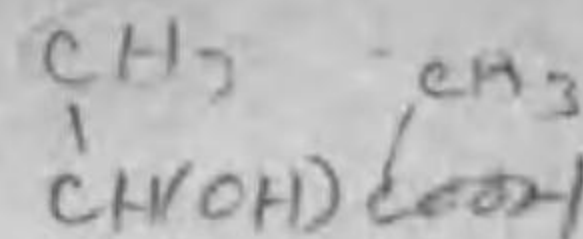
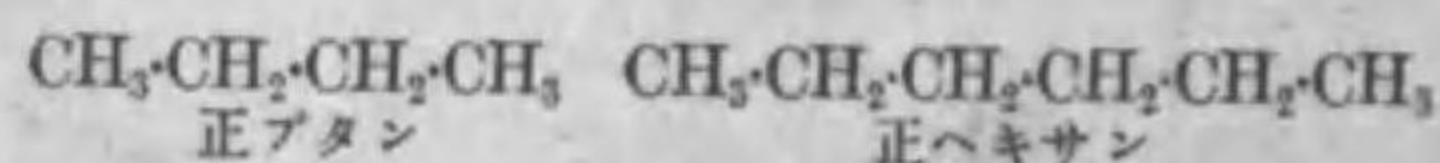
此等三種のペンタンの構造は夫々次式によりて表はさる。



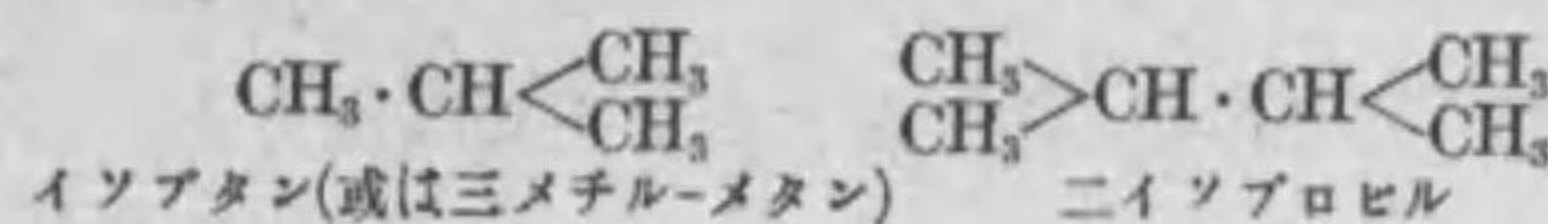
此等の式は原子價の考に基き此等化合物の性質並に合成法の注意深き研究を参照して定められたるものなり。此等は皆ブタンの水素一原子に  $\text{CH}_3$ - 團を置換して (正ペンタンとイソペンタンとは正ブタンより、四メチル-メタンはイソブタンより) 誘導したるものと思ふを得。

異性  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  なる二種の炭化水素及び  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  なる三種の炭化水素の如く同一の分子式を有し然も其構造を異にする化合物は異性 (*Isomeric, Isomerisch*) なりと稱す。此の現象を異性 (*Isomerism, Isomerie*) といひ、化合物を異性體 (*Isomer, Isomer* 或は *Isomerides, Isomerid*) と呼ぶ。異性は已に説明せる如く分子内原子の結合或は配置の有様を異にするに由て起る然して異性體は物理的並に化學的性質を多少異にするを常とす。

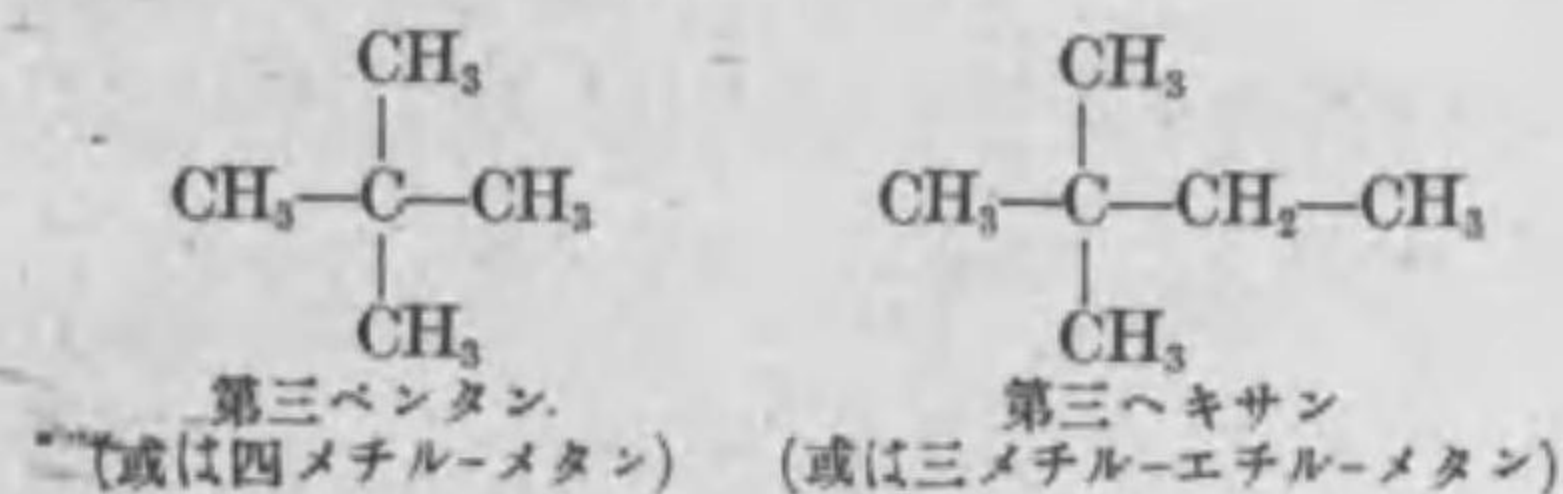
異性飽和炭化水素は通常正或は第一、イソ或は第二、及び第三なる語を用ひて之を區別す。正或は第一炭化水素とは其中の何れの炭素原子も二個より多くの他の炭素原子と直接に結合せざるものを云ふ、例へば



第二或はイソ炭化水素とは其の中の少くとも一個の炭素原子は三個の他の炭素原子と直接に結合せるものを云ふ、例へば



第三炭化水素とは其の中の少くとも一個の炭素原子は四個の他の炭素原子と直接に結合せるものを云ふ、例へば



イソ及び第三炭化水素の場合には出来得れば化合物の構造を容易に表はす如き名を用ふるを便なりとす；此の如き名の例は上に括弧内に記入せり。

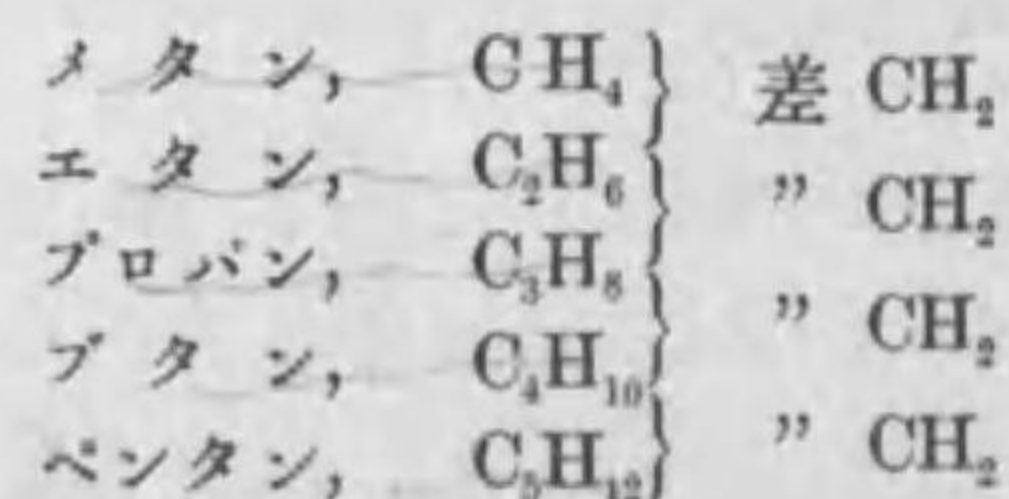
三個のペンタンの各に於て其一個の水素原子を  $\text{CH}_3$ - 基にて置換すれば  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  なる炭化水素の異性體數種を生ず。而してその各より同様の方法を反覆して少くとも  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  なる炭化水素の一個を得べし以下之に準ず。かくして理論上多數の炭化水素が存在すべきこと明なり而して事實石油 (70頁) より及び他の方法によりて甚だ多數のものを得たり。

分子中における炭素原子の数が增加するに従ひ存在し得べき異性體の數は急激に増加す而して理論上  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  なる分子式の異性體は 7 個、 $\text{C}_8\text{H}_{18}$  は 18 個、又  $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$  につきては 802 個を下らざる異性體が生成せらるべきなり。

炭化水素メタン、エタン、プロパン等は總て同様の反應によりて生ぜらるゝのみならず此等は又其構造の類似より化學的性質に於ても甚だ大なる類似を示す；此等の理由によりパラフィン類 (*Paraffins, Paraffine*) 或はメタン族の炭化水素と總稱せらる。パラフィンなる族名を此の一團體に與へたる理由はパラフィン蠟が主としてメタン族の高級員より

成れるにあり。パラフィン蠟は著しく不活潑且つ安定なる物質にして強酸類、アルカリ類等の作用を受けず；パラフィンなる名稱はラテン語の微少なる親和力 (*parum affinis*) の義にして上の理由によりて與へられたり。全パラフィン類は飽和炭化水素なり。

**同族列** (*Homologous series, Homologe Reihe*). パラフィン類を分子量の増加する順序に排列するときは一列を作り其の各員はそれに先だつものよりも炭素の一原子及び水素の二原子を多く含めり。

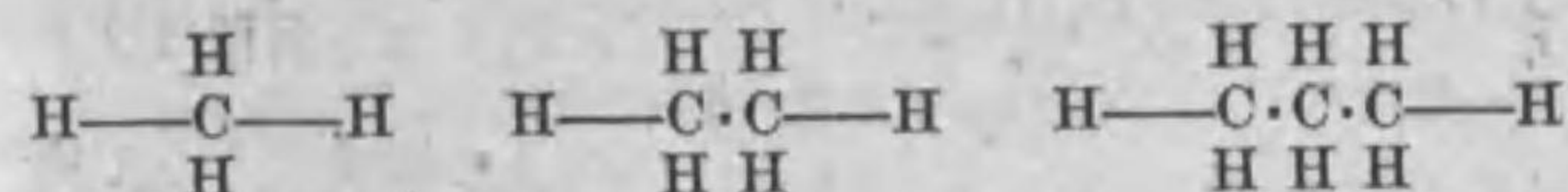


其各員が構造に於て類似し従て其化學的性質に於ても亦相類似する一連の物質群を同族列と稱す。(*Homologous series, Homologe Reihe*) 而して其の諸員を相互の同族體 (*Homologues, Homologe*) といふ；有機化合物には多くの同族列あり。

同族列の列員は其構造の類似より常に多少化學的行動に於て類似すと雖其化學的並に物理的性質は分子量の増加に連れて緩徐なる然も規則正しき變遷を受く。

**一般式** (*General formulæ, Allgemeine Formeln*). 一の同族列の全員の分子組成は一般式によりて表はさる。パラフィン列の場合に於て一般式は  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  なり、之れ分子中に炭素の  $n$  原子を含む各員は水素の  $2n+2$  原子を含むの意なり；例へばプロパン  $\text{C}_3\text{H}_8$  には  $n=3$ ； $2n+2=8$ 。其の然る所以はパラフィン類の二三の圖式を次の如く書して容易に知

り得べし。



即ち炭素の各原子に對して水素の二原子づゝあり、且つ各分子は兩端に別に水素の二原子を含むこと明かなり。此等のすべてのパラフィン類の分子式は普通の方法—即ち先づ定量的元素分析次に蒸氣密度の測定—によりて確定せられたるものなることを附言するも強ち無用の事にあらざるべし。

パラフィン類はその不活潑性のため相互を區別し或は認定すること容易ならず。氣狀パラフィン類はその已知容積を酸素の過剰と混じり度管中にて爆發せしめて之を區別し且又認定するを得；生起する收縮及生成せる炭酸瓦斯の容積の測定より其分子式を確め得べし。高級員の場合には沸點、融點及び比重をその化合物の認定に使用する。

パラフィン類は常溫に於て臭素又は硫酸の作用を受けず是を以てオレフィン類、アセチレン類及び芳香族炭化水素より區別すること容易なり。

一の同族列の諸員は相似たる方法或は一般法によりて得らるゝが故に之をさへ記述すれば各員の製法を別々に記載するの要なし。又化學的性質も大に相似たるが故に列の諸員の一般性質さへ記載すれば各員の詳細なる記述は省略するを得；物理的性質は分子量の増すに従ひ規律正しき徐々なる變遷を受くるが故に之れ亦一般に論ずるを得。

次に擧ぐるはパラフィンに關する主要なる事實を概括汎論したるものなり；然し有機化學を學修する初年の間は此處に、及び後に掲ぐる概論を読むことを省略するを有利とす。

## 概論及び挿説.

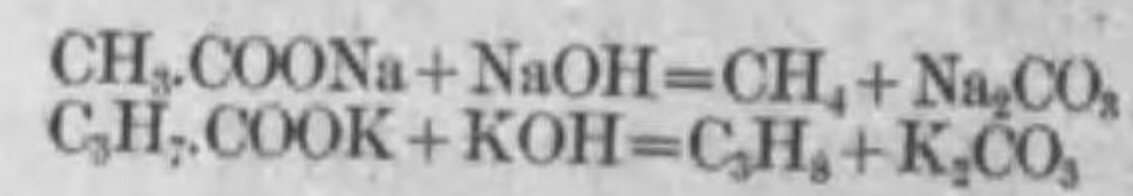
パラフィン即ちメタン族 (Paraffin or Methane series; *Paraffin oder Methan-Reihe*). 一般式  $C_nH_{2n+2}$  なる飽和炭化水素一此族の比較的重要なる列員は次の如し: 可能的異性體の数は括弧内に入れたる數字にて示す尚正炭化水素の沸點を掲ぐ.

メタン	(1)	$CH_4$	沸點	$-11^\circ$	180	氣壓
エタン	(1)	$C_2H_6$	"	$+4^\circ$	46	"
プロパン	(1)	$C_3H_8$	"	$-45^\circ$	1	"
ブタン	(2)	$C_4H_{10}$	"	$0^\circ$	1	"
ペンタン	(3)	$C_5H_{12}$	"	$37^\circ$	1	"
ヘキサン	(5)	$C_6H_{14}$	"	$69^\circ$	1	"
ヘプタン	(9)	$C_7H_{16}$	"	$98^\circ$	1	"
オクタン	(18)	$C_8H_{18}$	"	$125.5^\circ$	1	"
ノナン	(35)	$C_9H_{20}$	"	$149.5^\circ$	1	"
デカン	(75)	$C_{10}H_{22}$	"	$173^\circ$	1	"

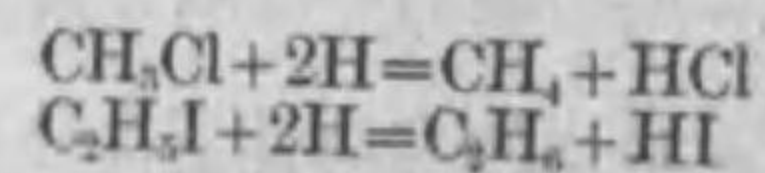
**命名法** 此族の炭化水素の名は皆アン (an 英語にてはエーン ane) なる語尾を有す. 高級のものは分子中にある炭素原子の数を示す文字を其名の首に有す.

**所在** パラフィン類は天然に石油或は礦物ナフタとして巨額に産し又天然瓦斯として及び地蠟或はオズケリット (72頁) として少量に産す.

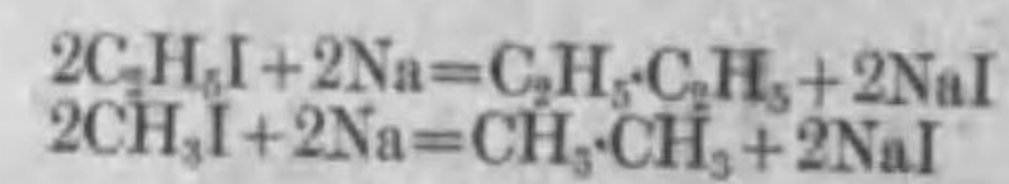
**生成法或は製法** (1) 脂肪酸 (160頁) のアルカリ鹽を苛性加里, 苛性曹達, 或は曹達石灰と共に乾溜す.



(2) パラフィンのハロゲン換成體に發生機水素を作用せしむ

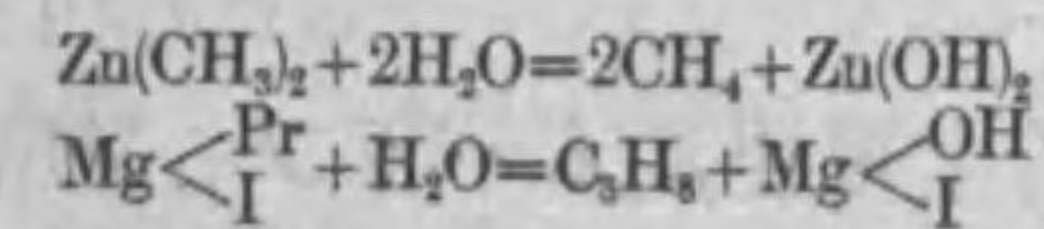


(3) アルキル<sup>\*</sup>-ハロゲン化合物にナトリウム或は亜鉛を作用せしむ (ウユールツ氏法 Würtz)

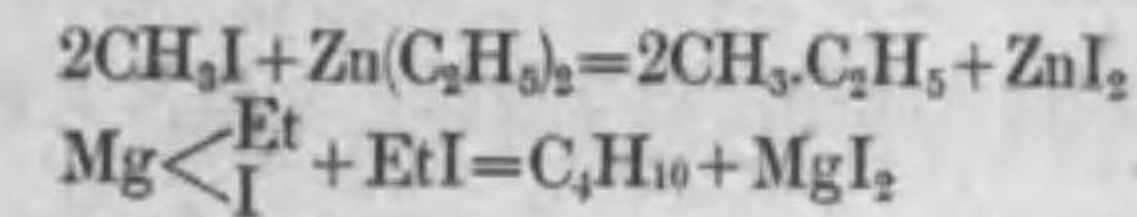


\*アルキルなる語の意義は 110 頁に述ぶ.

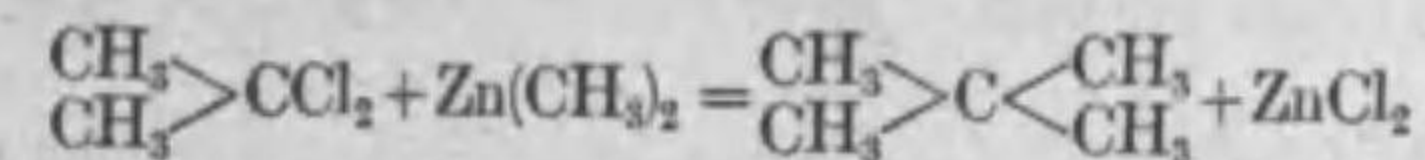
(4) 亜鉛アルキル化合物 (249頁) を水にて分解す (フランクラント氏法 Frankland) 或はマグネシウム-ハロゲン化アルキル (246頁) を水にて或は第一又は第二鹽基にて分解す (247頁).



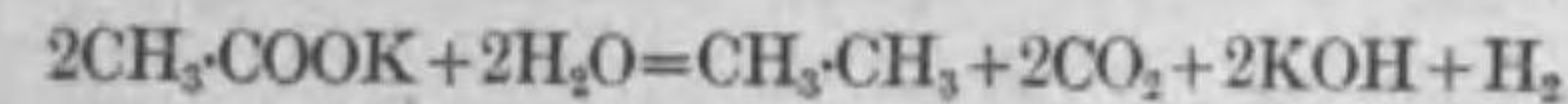
(5) アルキル-ハロゲン化合物を亜鉛アルキル或はマグネシウム-ハロゲン化アルキルにて處理す



四メチル-メタンの如き第三炭化水素はパラフィンの或る二ハロゲン誘導體 (155頁) より製するを得.



(6) 脂肪酸のナトリウム或はカリウム鹽の水溶液を電氣分解す (コルベ氏法 Kolbe)



**物理的性質** 此族の最初の四員は通常の状態にては無色の氣體にして炭素原子の 5 より約 16 に至るまでを含む炭化水素は通常の下にて無色の液體なり. 其沸點は高級となるに従ひて規則正しく昇れども相隣れる正炭化水素の沸點間の差は漸次小となる (表を見よ).

凡そ  $C_{16}H_{34}$  (融點  $18^\circ$ ) より高級なるものは無色の固體なり. 比重はブタン  $C_4H_{10}$  (比重 0.6) より高級のものに至るに従ひ増加し 0.775 乃至 0.780 に至りて殆んど一定す. 此値は固體の場合にその融點に於て測定したるものなり.

パラフィン類は水には全く不溶なるか或は殆んど不溶なり, 然しアルコール, エーテル及び他の有機液體には可溶なり.

**化學的性質** パラフィン類は大に安定なるを特徴となす. 常温に於ては硝酸, 發煙硫酸, アルカリ, 或はクロム酸及び過マンガン酸カリウムの如き強き酸化劑の作

用を受けず、高温に於ても唯極めて緩徐なる作用起るのみなり。然れども此等は日光に於て鹽素によりて容易に、臭素によりて稍難きも又侵されて換成體を生ず。沃素はパラフィンに作用せず。

### 商業上重要なパラフィン類

北アメリカのペンシルヴェニア、東南ロシアのバク及び世界の他部に於て自然に或は穿掘のため地中より一種の瓦斯が非常なる壓を以て逸出す。此の所謂天然瓦斯の成分は種々なれども通常大部分はメタン及び水素にして他の氣狀パラフィンの少量及び他種の炭化水素を含めり。此物は多くの場所にて種々の工業上の目的に燃料として用ひらる。

上述せし地方にては石油或は礦物ナフタの巨額は天然泉より或は人工の掘井より得らる。

天然瓦斯及び石油の起原は詳かならず。然れども地殻の下層に於て(海産)動物の脂肪質遺骸の乾溜によりてか或は炭化物の上に水の作用によりて生ぜらるゝことはあり得べきことなり\*。

粗製石油は水より軽く粘度及び色には種々の別あるも一般に粘稠なる黄色或は褐色の液體にして反射光線にて見るときは綠色を呈す。成分は殆んど全く炭化水素の混合物にしてペンシルヴェニア産のものは主としてパラフィンより成りバク産のものは芳香族炭化水素及びナフテン列即ち環狀炭化水素列(第二編 623頁)の炭化水素より成る。

石油は石炭瓦斯に次で現時の最も重要な燃料の一なるのみならず多數の工業上重要な物質の原料なり。粗製石油は其まゝにては燈料に用ひず。之れ一は極めて揮發性の炭化水素を含み發火し易き危険あり。

\*炭化物例へば炭化アルミニウムは水にて分解してパラフィン類を生ず。  
 $Al_4C_3 + 6H_2O = 3CH_4 + 2Al_2O_3$

ると一は甚だ高き温度に於て漸く揮發する高分子量の炭化水素を含むによるなり。依て其中より種々の目的に適當なる物質を分取するため粗石油を大なる鐵器より蒸溜し溜液を別々に集む。アメリカ産石油より此くの如くして得らるゝものは石油エーテル或はペトロール (b. p. 40-70°), ガソリン (b. p. 70-90°) 及びリグロイン或は輕石油 (b. p. 80-120°), 以上は無色の動き易き液體にして石油エンヂンに用ひ又樹脂、油、護謨等の溶劑として用ふ; 洗滌油 (Cleaning oil) (b. p. 120-150°), 物を洗ふに用ひ又假漆の製造に於てテレピン油に代用す; 精製石油, ケロシン或は燈油 (b. p. 150-300°), 燈料に用ふるもの\*; 300°以上にて集めたる部分は減摩油, ワセリン等として用ふ, 而して殘餘の炭素質の物を電氣事業に用ふ。

ロシア産石油も亦種々の生成物を與ふ即ち石油ベンヂン, ケロシン, ソーラー油, ワセリン及びパラフィンにして此等はアメリカ産石油より得たるものと成分に於ては稍異なるも性質及び用途に於て相類似せり。

通常のパラフィン蠟は又カネル石炭或は頁岩の乾溜によりて生ずるタールより得らる。

此タールを分別蒸溜するときは石油よりの生産物に似たる種々の液體(例へばフォトゲン (Photogene) 及びソーラー油 (Solar oil) 等溶劑或は燈料として用ふるもの)及び固狀パラフィン或はパラフィン蠟を生ず, 後者は濃硫酸を以て洗ひ再蒸溜して精製す。

パラフィン蠟は無色, 半結晶性の蠟狀物にしてエーテル等に溶解する

\*石油より生産する沸點低き物は皆極めて點火し易く又空氣と爆發性混合氣を造る(之れ石油エンヂンに用ふる所以なり)故に非常の注意を以て取扱はざるべからず。燈用石油は揮發度大なるパラフィン類を含むべからず, これ引火點測定によりて知り得べし, 然らざれば危険なる爆發を誘起するの恐あり。

も水には不溶なり融點は其成分に應じて約 45-65° の間にあり、其主なる用途は蠟燭の製造にあり (192頁)。

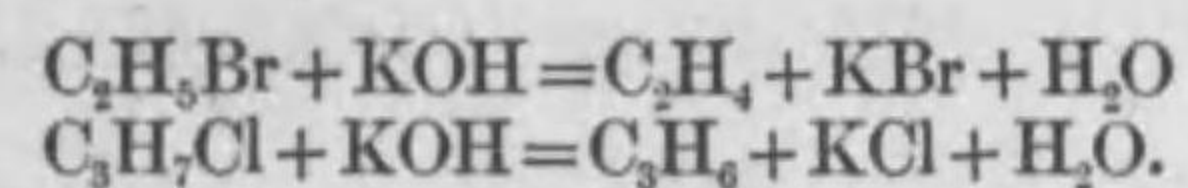
オゾケリット (Ozokerite) は天然に地上に存在する固状パラフィン或は地蠟にしてガリチア及びルーマニアに發見せらる。濃硫酸にて所理し次に蒸溜して精製す。

## 第五章

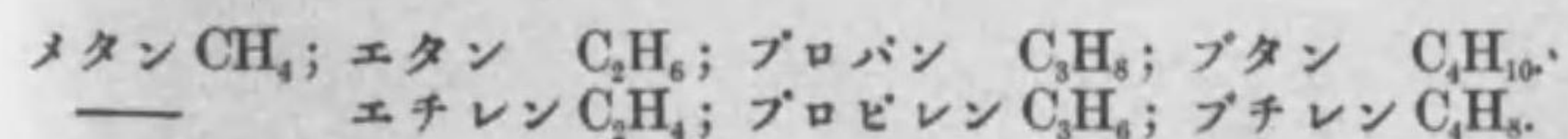
### 不飽和炭化水素

#### オレフィン類、或はエチレン族の炭化水素

臭化エチル、鹽化プロピル等 (194頁) の如きパラフィン類のハロゲン一換成體は苛性加里のアルコール溶液と共に熱すれば炭化水素に變ぜらる、



此の如き方法及び後に記載すべき他の方法によりて得たる化合物は相當するパラフィン類より水素二原子を少く含有し、なほこの炭化水素は互に類似せる化合物より同様の方法にて生成せらるゝ故夫等自身に於ても構造相似て一般式  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  の同族列を形成す；此等のものゝ名稱は相當するパラフィンの名の語尾なる  $\text{ア}^{\bullet}\text{ン}$  (ane) を變じて  $\text{イ}^{\bullet}\text{レン}$  (ylene) とにして誘導す、

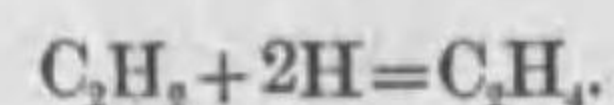


此列の最も簡單なるものはエチレンにして、メタンに相當する炭化水素  $\text{CH}_2$  (メチレン) は未知なり、之をメタンのハロゲン一換成體より或は他の方法によりて製せんとて種々試みたるも皆不成功に終りたり；此の事實は二價なる炭素を含める化合物の存在し能はざることを證明するものゝ如し。

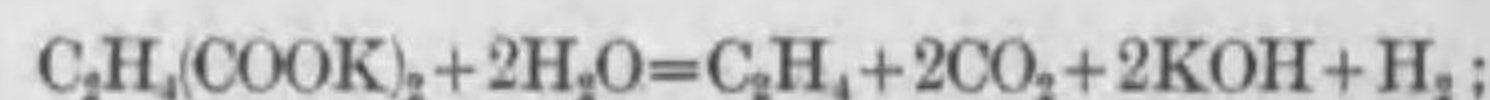
オレフィンなる語は $\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\overset{\cdot\cdot}{\text{L}}\overset{\cdot\cdot}{\text{E}}\overset{\cdot\cdot}{\text{F}}\overset{\cdot\cdot}{\text{I}}\overset{\cdot\cdot}{\text{A}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot\cdot}{\text{T}}$  (olefiant) 瓦斯即ち生油氣なる語より導かれたり。蓋しエチレンは鹽素と化合して油狀液(二鹽化エチレン、或はオランダ液)を生ずるがため此物に最初生油氣なる名を與へたるなり；然るに今日にてはオレフィンなる名稱は族名となり此族の全炭化水素に適用せらるゝに至れり。

エチレン (Ethylene, Äthylen)  $\text{C}_2\text{H}_4$  は多くの有機物質の破壊蒸溜の際生成し、又石炭瓦斯中にありて體積にて其の約6パーセントをなせり；石炭瓦斯の燐の光明は多くエチレンのためなり。

エチレンはアセチレン(84頁)をアセチレン銅の形として亞鉛粉とアムモニアとにて還元するとき生成す、

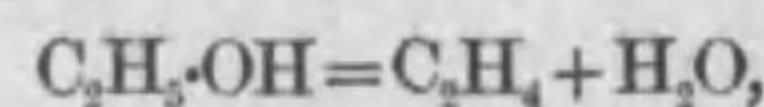


エチレンは又琥珀酸カリウム(272頁)の溶液を電解して得らる(ケクレー氏法 Kekulé),



エチレンと無水炭酸との混合物は陽極に於て發生し、陰極に析出するアルカリ金屬は水に作用して水素を遊離せしむ。エチレンの此の生成法は醋酸カリウムの電解によりてエタンを生成することを想起せしむ(59頁)

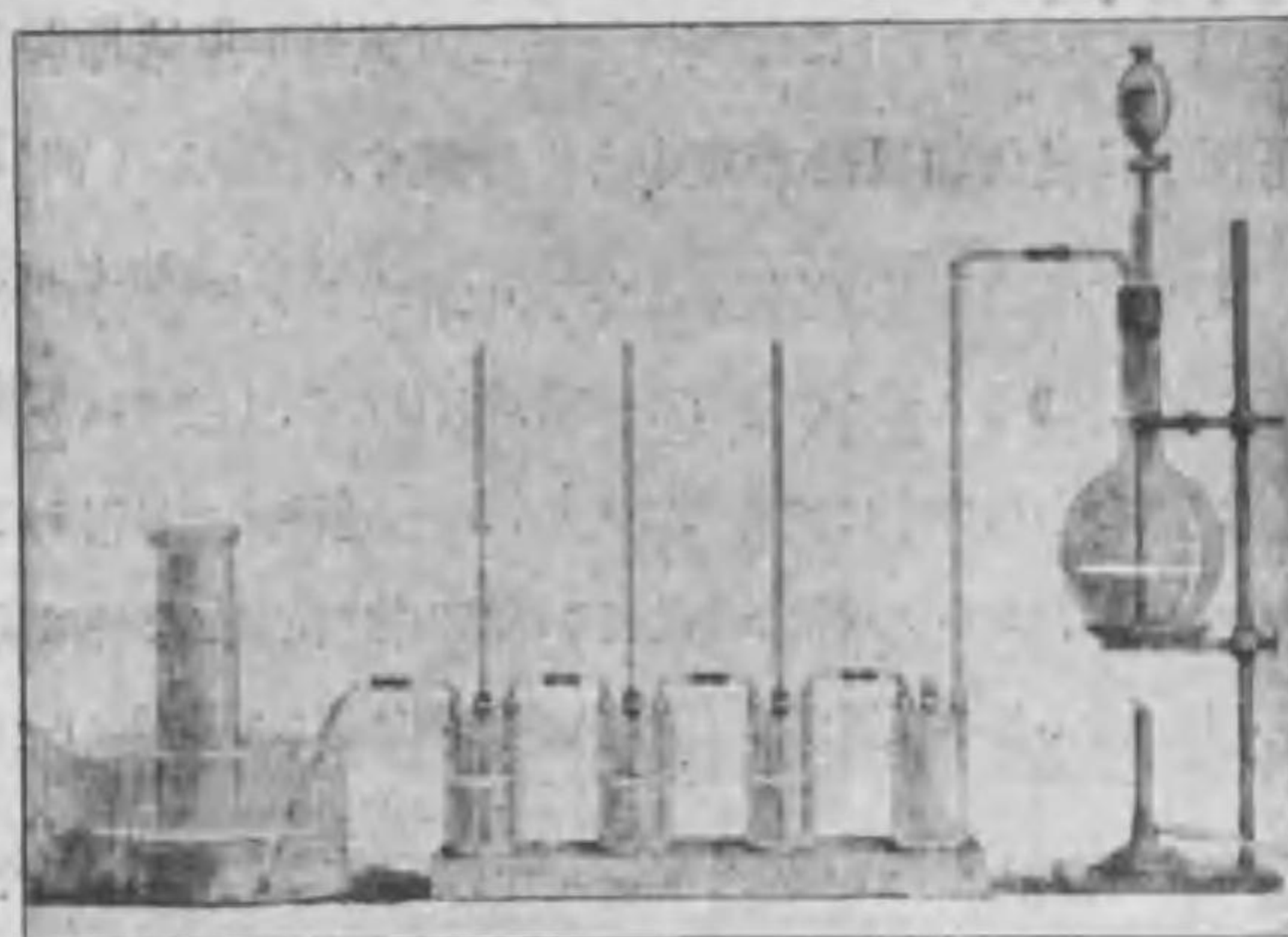
エチレンを製するにはエチル-アルコールを濃硫酸或は磷酸と共に熱す；終局の結果は次の式によりて表はすを得、



然し反應は實際二段に行はる(208頁)。

95パーセント-エチル-アルコール(25瓦)と濃硫酸(150瓦)との混合物を大なるフラスコ(第19圖)に入れ約165°(寒暖計の球部を液中に浸すべし)に熱す、かくして發生したる氣體は先づ水中を通過せしめ次に苛性加里の溶液中を通過せしめ以て

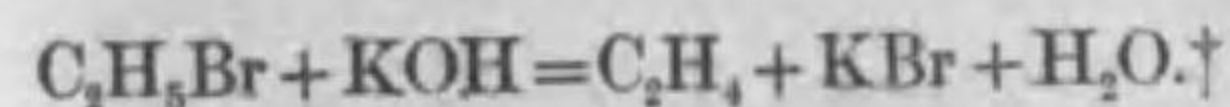
無水亞硫酸及び無水炭酸を除去し、終に水上に捕集す。\*氣體の發生が減退せしとき猶多量の瓦斯を得んと欲せばアルコールの1分と硫酸の2分(重量にて)との混合物を漏斗を通じて滴下せしむ、



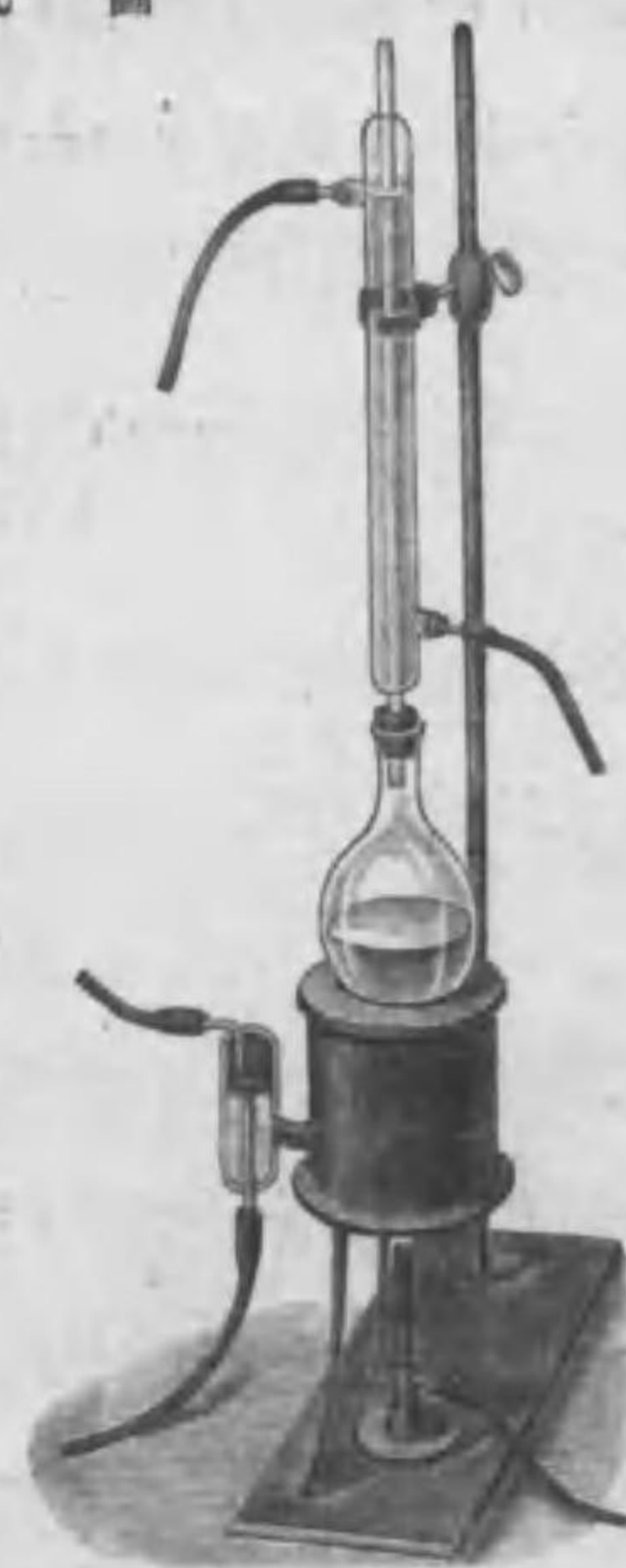
第十九圖

温度は一定に保つべし。フラスコ中の液體は酸の酸化作用によりて著しく黒變するを常とす、而して良きアルコールを用ふるにあらざれば炭素質物の多量を生ず。此理に由り磷酸を用ふるを便とす、此の場合には約220°に熱したる舍利別狀磷酸にアルコールを滴下す；此の方法によれば收量多く且つ氣體は精製するを要せず。

エチレンを製する他の、前法より不便なる方法は沸騰せる苛性加里のアルコール溶液(酒精加里)を入れたるフラスコに有栓漏斗より臭化エチルを滴下するにあり、



フラスコは湯浴上にて熱し、それに附せる



第二十圖

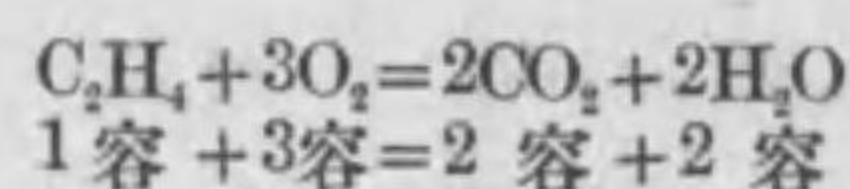
\*無水の硫酸アルミニウムの約5%が存在するときは反應は一層速に進行するを以て混合物を左程に強熱する必要なし。†酒精苛性加里(苛性加里のメチル或はエチル-アルコール溶液)は屢有機化合物に對して苛性加里の水溶液とは異りたる反應をなす。後者は臭化エチルに比較的徐ろに作用しその大部分をエチル-アルコールに變ず(99頁)。



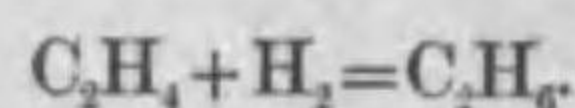
逆流冷却器(20圖)には其の上端に導氣管を連結し水槽中に通ぜしむ、  
 反應中に臭化加里は溶液中より分離す。

逆流冷却器は揮發性溶媒或は溶液中に存在する物質の逸出するを防ぐ必要ある  
 時に常に用ひらる；この冷却器を用ひざれば逸失し去るべき蒸氣も凝縮して液體  
 となりてフラスコ中に歸還す。フラスコは金網上或は砂浴上にて熱すべし、然し  
 アルコール、エーテル及び其他低き沸點の物質を用ふる時は湯浴を用ふるを常と  
 す。圖示せる如き装置にては液體を數日間連續して煮沸せしむることを得。

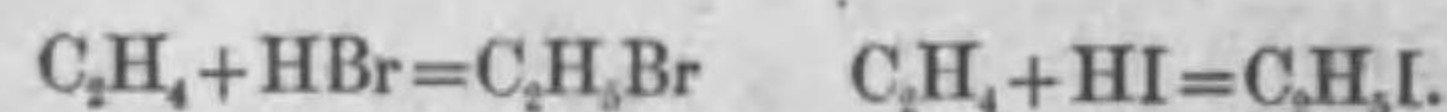
エチレンは無色の氣體にして一種の甘き、餘り不快ならざる臭氣を  
 有し、60氣壓の壓力の下に10°にて液化す；水には唯僅かに溶解する  
 のみなれどもアルコール及びエーテルには水に於けるより易し、  
 光輝ある焰を以て燃え、空氣或は酸素と甚だ爆發性の混合物を生ず。



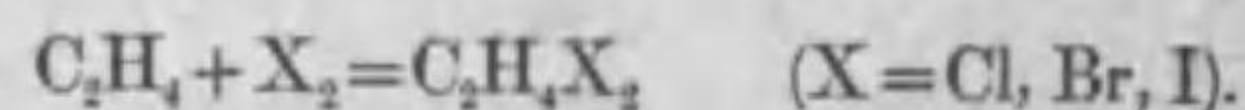
化學作用に於てはパラフィンと全く異り、高溫度に於て(海綿狀白金の  
 存在に於ては常溫に於て)水素と直接に結合してエタンを生ず。



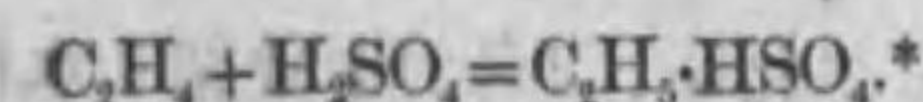
鹽酸の作用を受けずと雖ども100°に於て濃き臭化水素及び沃化水素酸  
 とは直接に結合して夫れ夫れ臭化エチル及び沃化エチルを生ず、



鹽素、臭素及び(アルコールに溶かせる)沃素と直接に結合す、



發煙硫酸に吸収せられ之と直接に結合し、通常の硫酸とは徐に結合し  
 て硫酸エチル水素(207頁)を生ず、



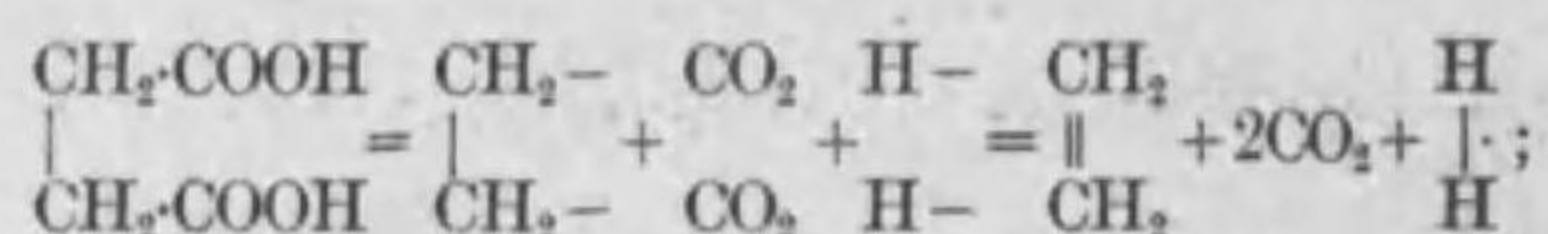
エチレンの構造。エチレンの分子式は分析及び蒸氣密度測定よりして  
 $\text{C}_2\text{H}_4$ なることを證明し得、この分子内における二個の炭素原子は水素  
 が一價元素なることよりして直接に相結合すべきを知る、なほエチレ  
 ンの全生成法の研究も同一結論に誘導す。何となれば臭化エチル及び  
 エチル-アルコールの分子内の炭素原子は直接相結合するを知る、然  
 してこれ等の二化合物がエチレンに變化するに當り互に相分離すと想  
 像すべき理由なきを以てなり。エチレン分子内の四個の水素原子は總  
 て炭素原子と直接結合せざるべからず従つて夫々式 $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ 及び $\text{CH}_2\text{-}$   
 $\text{-CH}$ にて表はさるべき二個の可能的方法の一に従ひて排置せらるべし。

扱て分子式 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ なる二個の異性化合物あり、一は二臭化エチレン  
 にしてエチレンと臭素との直接結合によりて生成し(79頁)、その異性體  
 なる二臭化エチリデンはアセト-アルデヒドより得られ $\text{CH}_3\text{-CHBr}_2$   
 なる構造を有することは已知に屬す(156頁)、此等は分子式 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ を  
 有する理論上存在し得べき只二種の化合物なり、然して二臭化エチリ  
 デンの異性體は $\text{CH}_2\text{Br-CH}_2\text{Br}$ なる構造を有せざるべからざるを以て  
 この式は二臭化エチレンの構造を表はすものと結論す。且つ又二臭化  
 エチレンはエチレンと臭素との直接結合によりて生成するを以てエチ  
 レン分子内の各炭素原子は二個の水素原子と結合せざるべからず。然  
 るときはエチレンの構造は式 $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ にて表はさるべし。然れどもか  
 かる式は炭素の四價なることを示さず、又エチレンが直接に $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$

\*エチレンが發煙硫酸に吸収せらるゝことはヘムペル氏(Hempel)の瓦斯分析装置にて容  
 易に示し得べし。

HBr 等と結合する事實を想起せしめず、此等及び他の理由によりエチレンの構造は  $\begin{matrix} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{matrix}$  或は  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  或は  $\text{CH}_2:\text{CH}_2$  なる式にて表はさる。而して二個の炭素原子は二重價標 (Double bond) 或は二重結鎖 (Double linking) にて結合すと稱せらる。

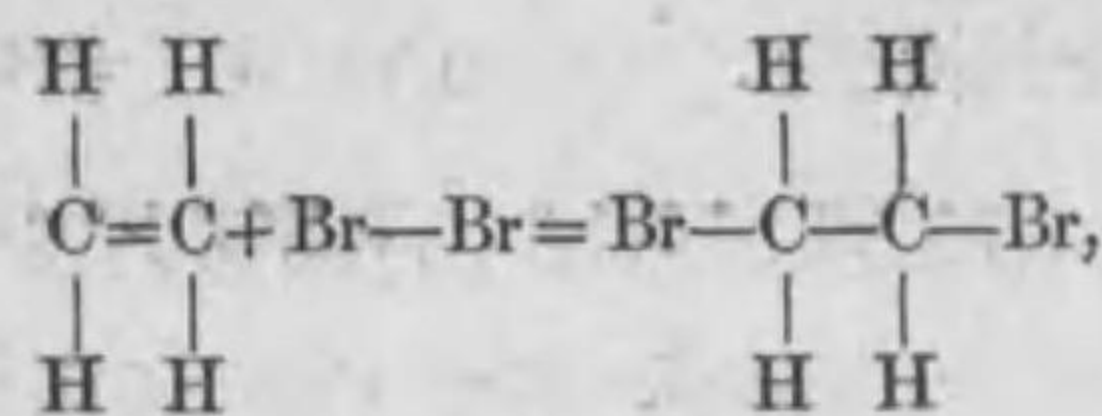
エチレンの構造に関する上の意見は次の分解式によりて明瞭に理解し得る如く琥珀酸の電解によりて此の氣體の生成する事實によりて支持せらる。



二重價標は何等の器械的意義を有せず即ちそれによりて結合せらるゝ二個の炭素原子は單一の價標によりて結合せらるゝものより一層強固に互に相引き合ふ事を意味するものと想像すべからず、任意化合物の構造式中にある二重價標は單に實驗的に確定せられたる或る事實を表出するの便法たるに過ぎず。その事實とはこの化合物は二個の一價原子或は一價の原子團と直接結合し得ること及びこれ等の原子及原子團は二重價標によりて結合せらるゝ炭素原子と結合すること即ち之なり。

エチレンの如く直接に或る他の原子或は原子團と結合する力を有する炭素原子を含有せる總ての有機化合物は不飽和 (unsaturated, ungesättigte) なりと稱せらる。此の如き化合物の圖式に於て此等の特殊の炭素原子は二重價標によりて連結せりとして表示せらる。斯かれば構造式は化合物の比較的重要な化學的性質を總括す。不飽和化合物が直接結合をなすときは二重結鎖は破れたりと稱し、此時まで二線によりて連結せられたる二個の炭素原子は唯一線にて結合せらるゝことエタンの圖式に於けるが如し；例へばエチレンと臭素との結合は次の如き

圖式にて表はさる、



而して二臭化エチレンの式は此物質がパラフィン類の如く飽和化合物にして置換によるにあらざれば誘導體を與ふることなきを示す。

不飽和化合物と原子或は原子團との直接結合によりて生じたる物質は換成體に對して加成體 (additive products, additionsproducte) と稱せらる。

不飽和化合物は二個或はそれ以上の不飽和炭素原子を含む事あり、然れども此等の化合物は常に一價の原子或は原子團の偶數と化合す。單獨の不飽和炭素原子は決して不飽和炭化水素の分子中に存在せず、この事實はエチレンの構造を表はすに  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$  なる式を使用せざる主なる理由なり、かゝる式は一の不飽和炭素原子の存在と他の同様の原子の存在とが互に相關聯することを指示することなし。

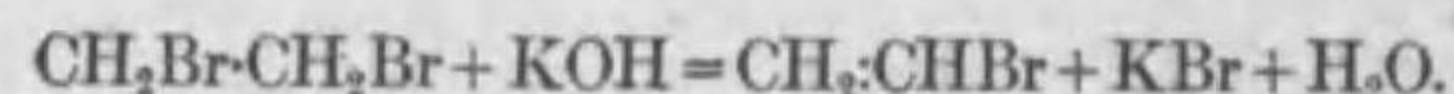
エチレンの誘導體—二鹽化エチレン (Ethylene dichloride, *Aethylenchlorid*)  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 、或は  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$  は以前は和蘭液或は和蘭化學者 (發見者) の油と稱せられたり。之を得るにはエチレンと鹽素との直接結合による、無色の液體にして  $0^\circ$  に於ける比重 1.28, 沸點  $85^\circ$  なり。此の物は鹽化エチリデン  $\text{CH}_3\cdot\text{CHCl}_2$  (156頁) と異性體なり。

二臭化エチレン (Ethylene dibromide, *Aethylenbromid*),  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$  或は  $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$  を製するにはエチレンを臭素に通じ臭素の赤褐色が消失するに至らしむ；生成物は蒸溜によりて精製す。\* 無色の結晶體にして、

\* 臭素を容れたる洗滌瓶中にエチレン (亞硫酸瓦斯を充分除去せる) を通ず此際臭素の蒸發による損失を防ぐ爲め其上に水を入れ置くべし。洗滌瓶が遊離臭素を全く有せざるに至り重き油狀生成物を分液漏斗にて分ち鹽化カルシウムにて乾かし (9頁) 後ち蒸溜す。

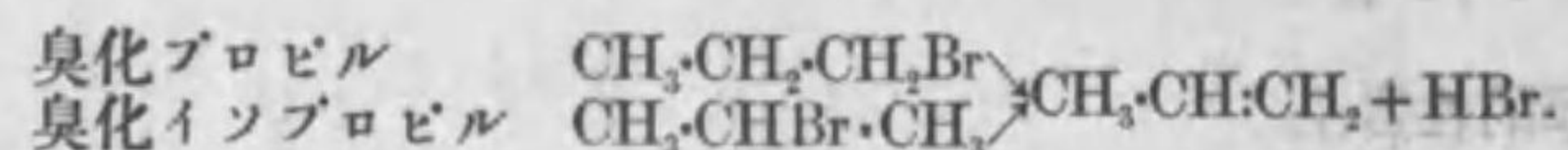
融點 9.5°, 沸點 131°, 0° に於ける比重 2.21 なり。此物は臭化エチリデン  $\text{CH}_2\text{CHBr}_2$  (156頁) と異性なり。

エチレンの換成體例へば  $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$  クロル-エチレン或は鹽化ヴィニル (Chlorethylene or Vinyl chloride; *Monochloroethylen oder Vinyl chlorid*)  $\text{CH}_2\text{:CHCl}$ ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$  ブロム-エチレン或は臭化ヴィニル (Bromethylene or Vinyl bromide)  $\text{CH}_2\text{:CHBr}$  はエチレンをハロゲンにて所理しては得られず、蓋し此際には加成體を生ず、此等はエチレンのハロゲン加成體に酒精加里を作用せしめたる時の最初の生成物なり (85頁)。

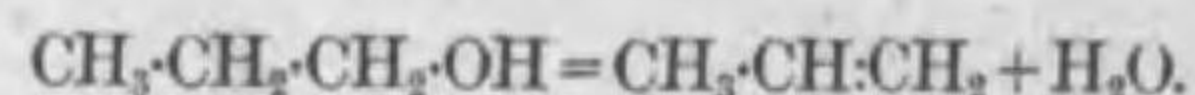


鹽化ヴィニルは氣體、臭化ヴィニルは無色の液體にして沸點 16°; 共に不飽和化合物にして臭素、臭化水素等と直接に結合す。

**プロピレン** (Propylene, *Propylen*)  $\text{C}_3\text{H}_6$  或は  $\text{CH}_3\text{:CH:CH}_2$  は臭化プロピル或は臭化イソプロピルを酒精加里と煮沸するときに生成す。



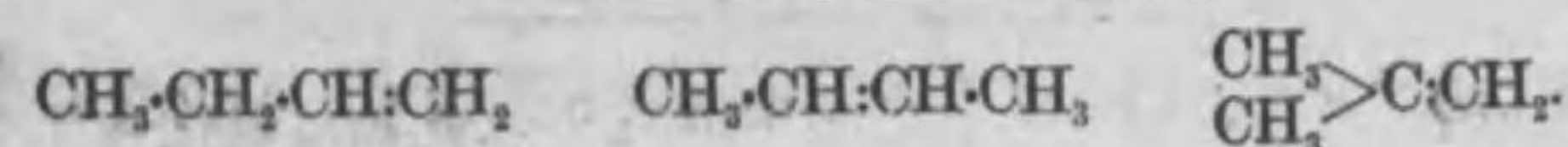
此物を製するにはプロピル-アルコール (4容) を硫酸 (3容) 及び 5 パーセントの無水硫酸アルミニウムと共に約 105° に熱す。



氣體にして其の性質エチレンに酷似す; 不飽和化合物なるが故に容易に臭素と結合して二臭化プロピレン (Propylene dibromide, *Propylen dibromid*)  $\text{CH}_2\text{CHBr-CH}_2\text{Br}$  を生ず、後者は沸點 141° の油狀液なり。

オレフィン族の高級のものはプロピレンの場合に用ひたると同様の方法によりて得らる。

分子式  $\text{C}_4\text{H}_8$  の三個の異性ブチレン (Butylenes, *Butylene*) あり、即ち



正或は  $\alpha$ -ブチレン       $\beta$ -ブチレン      イソ或は  $\gamma$ -ブチレン

最初の二化合物は正ブタンより、第三の化合物はイソブタンより誘導せらる。而して一のオレフィンにつき存在し得べき異性體の數は相當するパラフィンの異性體の數より多きことは注意すべきなり。三個のブチレンは皆無色の氣體にして鹽素、臭素、臭化水素等と直接に結合す。

**アミレン**或は**ペンチレン類** (Amylenes or Pentylenes; *Amylene*)  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  には五個の異性體あり、就中最も重要なものは三メチル-エチレン或は  $\beta$ -イソアミレン (Trimethyl-ethylene or  $\beta$ -iso-amylene)  $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C:CH-CH}_3$  にしてフーゼル油 (105&107頁) を鹽化亞鉛と熱して (異性體と共に) 得らる; 無色の液體にして沸點 32° なり。

パラフィン族の飽和炭化水素とオレフィン族の不飽和炭化水素との間の化學的性質上の大なる差異は輕石油とアミレン (市販の) との性質を對照して明示し得べし。今臭素の數滴を輕石油の例へば 50 cc 中に加ふれば溶液は長き間臭素の色を保有す、而して何等かの作用起れば臭化水素を發生す、之れ置換作用の行はるゝによる。之に反して臭素を注意してアミレン中に滴下すれば臭素の色は直に消失し激しき反應を生ず、然かも臭化水素を發生せず。充分の臭素を滴下したる後液狀生成物 (臭化アミレン) を水中に注げば沈降す、之に反してアミレンは水上に浮遊す。

濃硫酸は輕石油と混和せず、又之れと認め得べき作用を呈することなし; 然れども若し注意してアミレン上加ふる時は激しき反應を生じ此不飽和炭化水素の幾分はアミル硫酸となりて溶解す (115頁)。

軽石油は過マンガン酸カリウムの稀溶液と振盪するも脱色することなし、然れどもアミレンは直に酸化せらる。

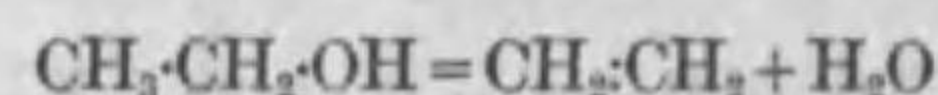
気状オレフィン類はパラフィン類につきて述べたると同様の方法によりて之を區別し又は認定し得べし其の最も便利なる方法はオレフィンを液状二臭化物に變じ次にその沸點を測りて之を認定するにあり。

#### 概論及び擴説。

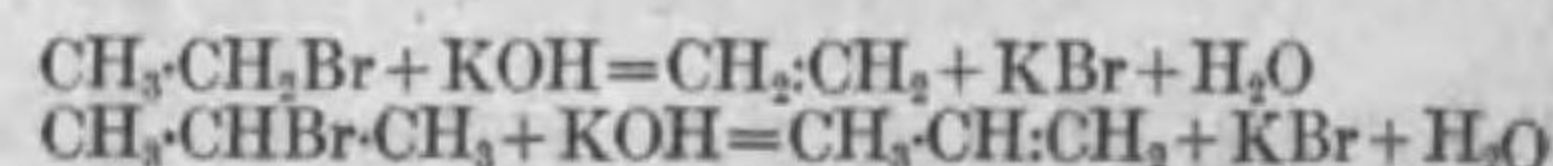
オレフィン族或はエチレン族 (Olefine or Ethylene series; *Olefin oder Athylen-Reihe*)  $C_n H_{2n}$ なる一般式の不飽和炭化水素。——此族の最も重要なもの下の如し、出來得べき異性體の數を括弧内に挿入す。

エチレン(Ethylene)(1)	$C_2H_4$	アミレン (Amylene)(5)	$C_5H_{10}$
プロピレン(Propylene)(1)	$C_3H_6$	ヘキシレン(Hexylene)(13)	$C_6H_{12}$
ブチレン(Butylene)(3)	$C_4H_8$		

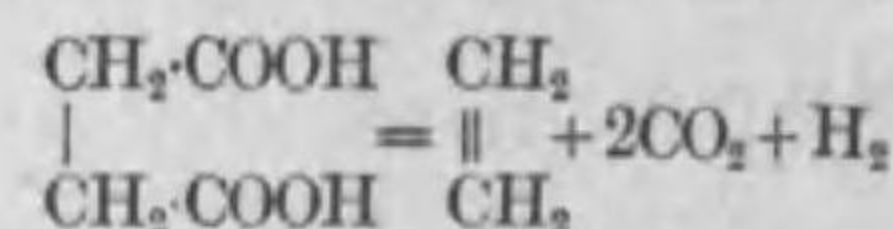
製法—(1) アルコール類を硫酸或は磷酸と共に熱す(208頁)



(2) アルキル-ハロゲン化合物(201頁)を酒精加里と熱す



(3) 成る二鹽基酸のアルカリ鹽類の水溶液を電氣分解す。

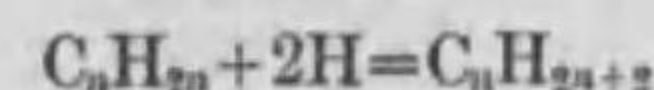


物理的性質 此族の最初の四員は氣體、次の十四許は液體にして其れより高きものは常溫にて固體なり沸點はパラフィン類に於けると同じく高級となるに従ひて上昇す。水には全く不溶なるか或は殆んど不溶なるもアルコールには容易に溶解す。

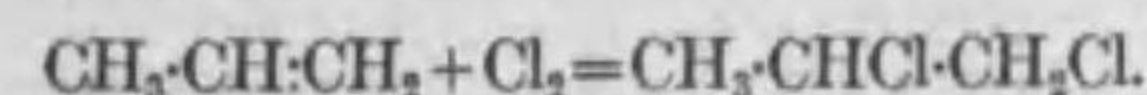
化學的性質 オレフィン類は光輝ある有煙の焰を以て燃え而して酸素或は空氣と混じて爆發せしむるを得。此等は不飽和の炭化水素にしてパラフィン族の飽和炭化水素より化學上の性質著しく異れり即ち後者は常溫に於て唯鹽素によりて作用せられ換成體を生ずるにオレフィン類は一般に  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HClO$ ,

$H_2SO_4$ 等と容易に結合して飽和加成體を造る。

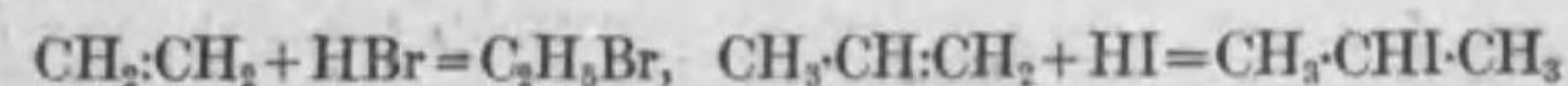
オレフィン類は發生機の水素を以て所理すればパラフィン類に變ず。



此等は鹽素及び臭素と、時としては沃素と結合してパラフィン類の二換成體と見做すべき飽和化合物を造る。

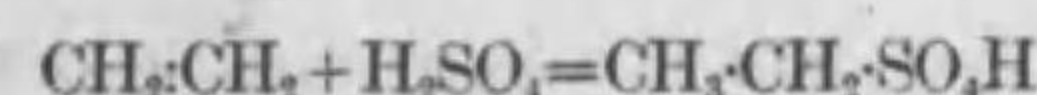


此等は臭化水素及び沃化水素と結合してアルキル-ハロゲン化合物を生ず、然し一般に鹽化水素とは結合せず。

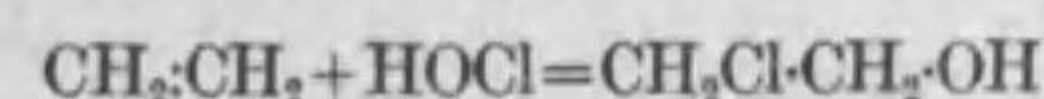


此際ハロゲン原子の結合する炭素原子は一般に水素原子の最少數と結合せるものなり、例へばプロピレン  $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2$  は臭化水素と結合して臭化イソプロピル  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_3$  を生じ臭化プロピル  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$  を生ぜず、又正ブチレン  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$  は  $HI$  と結合して第二沃化ブチル  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHI \cdot CH_3$  を生ずるが如し。

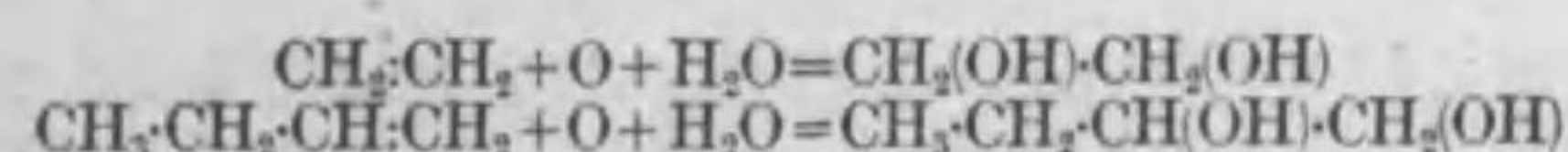
發煙硫酸、時としては通常の硫酸も容易にオレフィン類を吸収して硫酸アルキル水素を造る。



次亞鹽素酸は水溶液に於てオレフィン類をクロロヒドリン(256頁)に變ず。

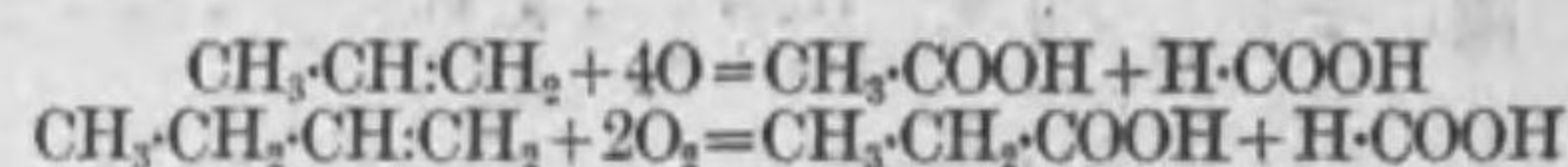


オレフィン類はパラフィン類と異りクロム酸及び過マンガン酸カリウムによりて容易に酸化せらる。酸化を適當の狀況の下に注意して行ふときは原のオレフィンと同數の炭素原子を有する生成物を得べし、例へばエチレンはエチレン-グリコル(253頁)を生じブチレンは相應するブチレン-グリコルを生ず。



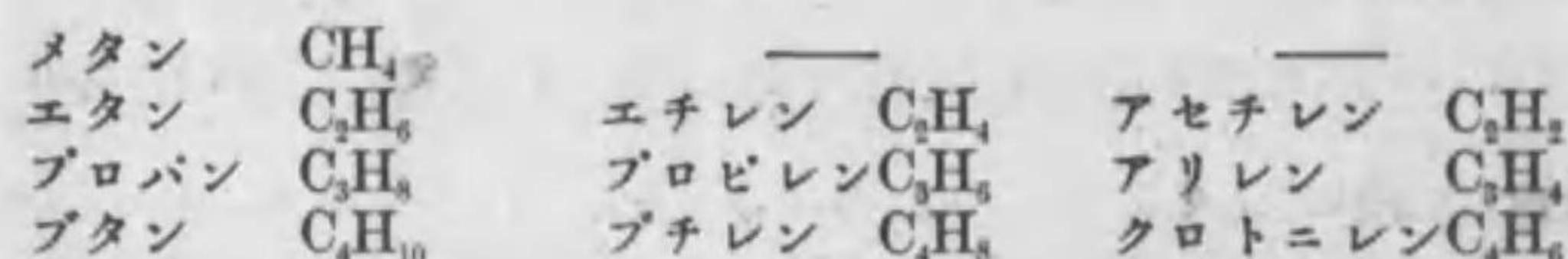
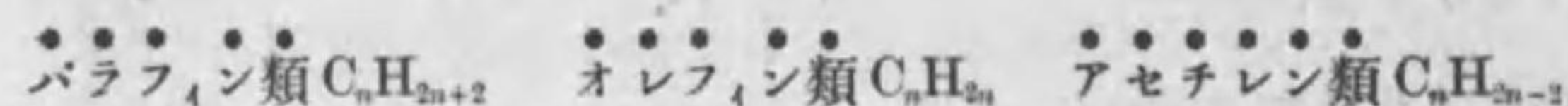
一般に言へば  $-CH=CH-$ なる基を有する物質が酸化せらるゝときは此基は第一に  $-CH(OH) \cdot CH(OH)-$ なる基に變ぜらる、斯様にして生じたる化合物は容易に其以上の酸化を受け元來不飽和なりし炭素原子が分離せらる例へばプロピレンを劇

しく酸化すれば終に醋酸と蟻酸とを生じ、 $\alpha$ -ブチレンよりはプロピオン酸と蟻酸とを生ずるが如し。

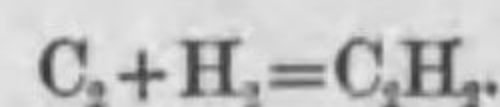


### アセチレン族の炭化水素

アセチレン族の炭化水素とオレフィン族の炭化水素との関係はオレフィン族とパラフィン族との関係に等し；換言すればアセチレン族の各員は相應するオレフィン類よりも水素二原子を少く含有す、即ち此の列の一般式は  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  なり。



**アセチレン** (Acetylene, *Acetylen*)  $\text{C}_2\text{H}_2$  は此の列の最も簡單なるものにして石炭瓦斯中に少量(體積にて約 0.06パーセント)に存在す。炭素よりなる兩電極間に電弧を生じつゝある球内に水素を導入するときに生成す(ベルテロー氏法 Berthelot),

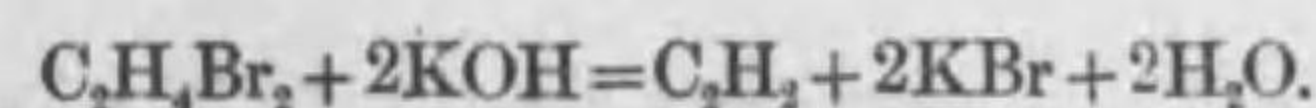


かくアセチレンを其組成元素より合成する方法は極めて興味あり、蓋しエチレンは發生機水素の作用によりアセチレンより生ぜられ、而してエチレンは相次で硫酸及び水を以て所理すれば容易にエチルアルコールに變すればなり(99頁)。且つエチルアルコールよりは多數の有機化合物を生ずるが故に炭素及び水素を基點として總て此等の化合物を製し得べきなり。

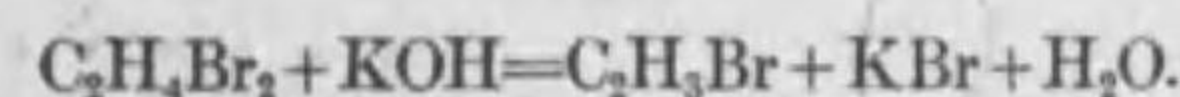
アセチレンはメタン、エチルアルコール、石炭瓦斯及び他の物質の不完全燃焼の際に生ず、又此等の物質を赤熱管中を通過せしむるときにも生成す。

通常のプロペン燈の下口に點火せしめ其直上に硝子漏斗を倒に吊るし其上端は管にてウォルフ瓶に連結せしむ；水ポンプ或は吸氣器を用ひて燃焼生成物をしてウォルフ瓶に入れたる鹽化第一銅のアンモニア性溶液中を通過せしむ；然るときは赤きアセチレンの銅誘導體を沈澱す。此生成物を集め水にて洗ひ鹽酸と共に吸め發生するアセチレンを水上に捕集す。

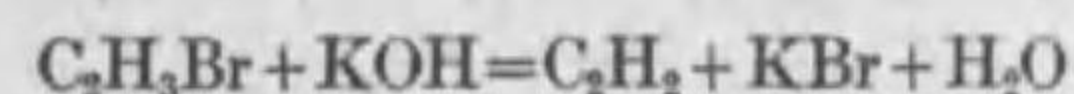
アセチレンは又沸騰しつゝある酒精加里に二臭化エチレンを滴下する時にも生成す(75頁参照),



反應は茲に二段に進行す其の第一段の生成物は臭化ヴィニルなり

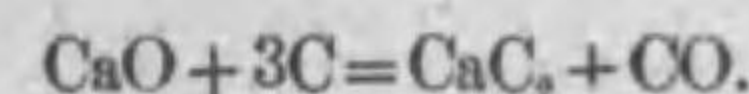


此物は其後アセチレンに變化す,



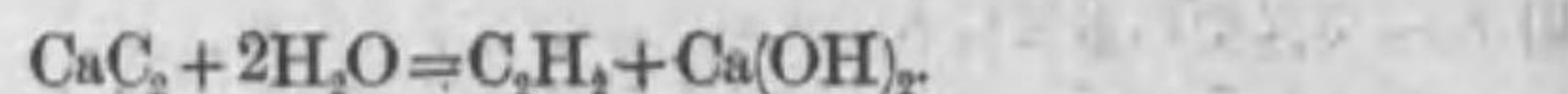
装置は臭化エチルよりエチレンを製する時に使用したると同一のものを用ふ而してアセチレンの生成したることは其氣體を鹽化第一銅のアンモニア性溶液中に通過せしめて知り得べし。

アセチレンを現今實驗場にて製し又は多量に製造するには炭化カルシウム (Calcium carbide, *Calciumcarbide*)  $\text{CaC}_2$  と稱する極めて硬き灰色結晶性の物質を用ふ。後者を製するには炭酸カルシウム或は酸化カルシウムと骸炭との混合物を電氣爐中にて甚だ高き温度に熱す,



炭化カルシウムを冷水中に置けば熱を發して速に分解しアセチレンを

発生す。



此の反應はアセチレンの工業的製造に利用せらる。

實驗場及び講義實驗用には炭化物の一小塊を水を充たして水槽中に倒立せる瓦斯圓筒の下に置くべし；然し若しアセチレンの氣流を得んと欲せば一小フラスコを取り其底に砂の層を置き尙其口には點滴漏斗及び導氣管を備へたる栓をなし先づ栓を去りて炭化物を入れ再び栓をなして點滴漏斗より冷水を其の上に徐に滴下す然るときはアセチレンは斷えず盛に發生す\*。

アセチレンは無色の氣體にして 48 氣壓の壓の下に 1° にて液化す。大蒜に類する特有の臭氣を有す。水には僅かに溶け、アルコールには一層容易に溶く。アセチレンは強き吸熱化合物にして大氣壓の下にて爆發(雷酸鹽を用ひて)せしむるを得；アセチレンと空氣或は酸素とを適當の割合に混じたるものに點火すれば猛烈に爆發す†。アセチレンは開口集氣瓶中にて或は通常の魚尾燈より燃やすときは甚だ油煙多き煙を生ず、炭素の割合甚だ大なる炭化水素は皆幾分か此の行爲をなす；然れども特別に製造したる點燈器を用ふれば油煙の生ずるを防ぎ、煙は殆ど眩目すべき光明を放ち、且又化學線に甚だ富めり(故に寫眞術に用ふ)‡。

アセチレン煙の光度極めて大なるより、其の原料たる炭化カルシウムを廉價に製造する方法の發明せられしとき此の瓦斯こそ將來の點燈材ならんとの大なる望

\*工業上の炭化カルシウムは燐化カルシウムを含むことあり、從て上の如くして得たるアセチレンは燐化水素(フォスフィン)并に他の不純物を含有することあり。

†アセチレンと空氣或は酸素との混合物は普通水の瓶或は他の開口集氣瓶中にて爆發せしむるも尙安全ならず。

‡アセチレンの光度は通常の石炭瓦斯に約 15 倍す。

を屬せられたり；然しアセチレンは單獨にて少量には點燈用に供せられ(自轉車用ランプ)又更に多量にオイルガスを増炭するに用ひられ(主として鐵道列車に燃やす)尙又酸素アセチレン吹管煙の發生に使用せらると雖も今日迄未だ豫期の如く盛んに用らるゝに至らず。之が原因の一部は次の如しアセチレンは每平方インチ 30 ポンド以上の壓力の下にあるときは爆發し易く、從て瓶或は圓筒中に安全に貯藏する能はず；又一氣壓の下にても金屬製瓦斯溜に貯藏すべからず、蓋し金屬と爆發性の誘導體を生ずることあるべければなり。アセチレンはアセトンに容易に溶けるが故にその溶液は屢々壓縮アセチレンの代りに用ひらる(大氣壓の下にてアセトンの 1 容はアセチレンの 24 容をとかず)。

●●●●● (Copper acetylide, *Acetylenkupfer*)  $\text{C}_2\text{Cu}_2$  はアセチレンを鹽化第一銅のアムモニア性溶液中に通ずるとき沈殿する褐赤色無定形の化合物なり；其の生成はアセチレンの鋭敏なる檢出法となる、而して此の化合物の助けによりてアセチレンを容易に他の氣體より分別するを得。乾きたる上の物質を鐵砧上にて打ち或は約 120° に熱するときは爆發す、此物は鹽酸によりて分解してアセチレンを生ず\*。

●●●●● (Silver acetylide, *Acetylen Silber*)  $\text{C}_2\text{Ag}_2$  はアセチレンを硝酸銀のアムモニア性溶液中に通ずるときに得らるゝ無色無定形の化合物なり。此物は銅化合物よりも遙かに爆發し易く、硝子棒を以て徐に磨擦し或は熱するも爆鳴す†。

アセチレンを熱したるナトリウム或はカリウムの上に通ずるときは水素を發生し  $\text{C}_2\text{HNa}$  及び  $\text{C}_2\text{Na}_2$  の如き金屬換成體を生ず、

\*鹽化ゲニル(80頁)の痕跡も同時に生成す、然れどもアセチレン銅をシアン化カリウムの溶液と暖むる時は純粹のアセチレンを得。

†空氣乾燥を行へる約 0.1 瓦のアセチレン銀を濾紙にて包み之を金屬線にてレトルト壺に吊し加熱すべし。

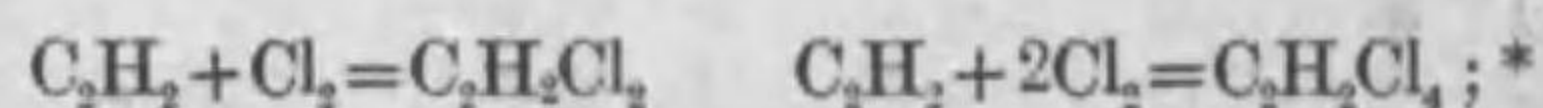
カリウムアセチライドはデヴィー氏 (Davy) が木炭と煨燒酒石 (炭化せる酒石酸カリウム水素) とを鐵製瓶にて熱してカリウムを製する際に始めて得られたり; デヴィー氏は此化合物が水にて分解して輝きたる烟を以て燃ゆる一種の氣體, 所謂 '重炭化水素' (Bicarburet of hydrogen) (アセチレン) を生ずることを示したり。

アセチレンは發生機水素と直接に結合して先づエチレン (74頁) となり, 次にエタン (58頁) に變ず。



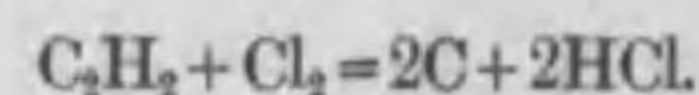
微粉末状ニツケル存在に於ては分子状の水素と結合して上記二個の同一生成物を生ず。

鹽素と直接に結合して二鹽素エチレン及び四鹽素エタンを生ず;



又臭素とは二臭素エチレン及び四臭素エタンを生ず。

アセチレンは鹽素と爆發的に結合す。半分程鹽素 (空氣を混ぜざる) を充し水槽中に倒立せる集氣圓筒の下に炭化カルシウムの小片を置く時はアセチレンの泡が鹽素氣に達する時小音を發して作用し炭素を遊離す。此等の狀況の下に起る反應は恐らく次の方程式にて表し得べし。



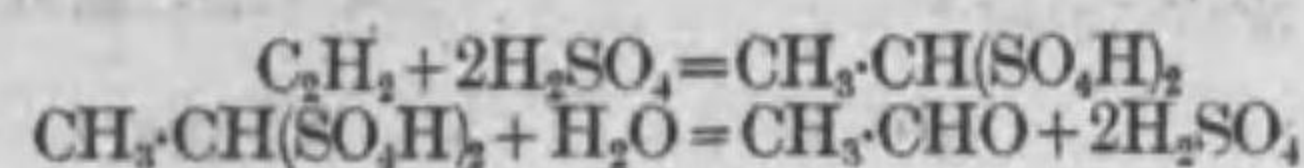
アセチレンはある狀況の下にてハロゲン酸と化合し最初エチレンの換成體を生ず。例へばアセチレン銅を鹽酸にて分解すれば鹽素エチレン  $C_2H_3Cl$  の少量を生ず。

硫酸はアセチレンを吸収す。† 其溶液を水にて稀釋し後ち蒸溜すればアセト-アルデヒド (134頁) を溜出す。

\*此等の化合物は大規模に製造せらる。不燃性にして羊毛より脂油の抽出及びワニスやペンキの製造に用ひらる。

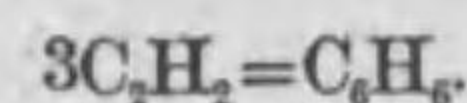
†これはエチレンの場合の如くヘムベル氏瓦斯分析装置にて示すを得。

この變化は二段に生じエチレンがエチル-アルコールに變化するに對應す。



アセト-アルデヒドは工業的に 1 パーセントの酸化第二水銀及び 5 パーセントの硫酸第二鐵を含有する 20 パーセント硫酸中にアセチレンを通じて製造せらる。觸媒が其効力を失ひ反應が遅緩するに至れば時々少量の軟マンガン礦を加ふべし。

アセチレンを暗赤熱に熱するときはベンゼンに變ず (第二編 375 頁)。



アセチレンの構造 アセチレン分子内二個の炭素原子は直接に相結合すべきを以て第一に考ふべきは二個の水素原子が同一の炭素原子に結合するか或は異なる炭素原子に結合するかの問題なり。即ち  $CH_2-C$  或は  $CH-CH$  なる式の何れが分子内原子の排列を表はすかにあり。扱て臭化エチル  $CH_3-CH_2Br$  よりエチレン  $CH_2:CH_2$  の生成に當り一個の水素原子と一個の臭素原子とは異なる炭素原子より除去せられたり。二臭化エチレン  $CH_2Br \cdot CH_2Br$  よりアセチレンの生成は一見上と同種の變化にして唯二分子の臭化水素を失ふものなるを以て此脱失は二段に生起しその各はエチレンの生成の時に起ると同様のものなりと推論し得べし。類推法に基くこの議論は明に  $CH-CH$  なる排列を指示す。

然れども炭素は四價にして又アセチレンは或元素の四個の一價原子と直接結合するを以てアセチレンの構造は  $H-C \equiv C-H$  或は  $CH \equiv CH$  或は  $CH:CH$  なる式にて表はさる。これによりて分子内二個の炭素原子はエチレンの分子内におけるものより一層不飽和なることを示さんと企圖するなり。アセチレンの構造に關するこの見解はアセチレンにつ



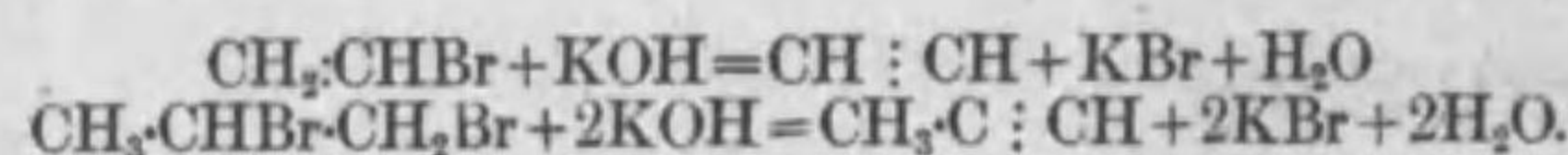


## 概論及び概説

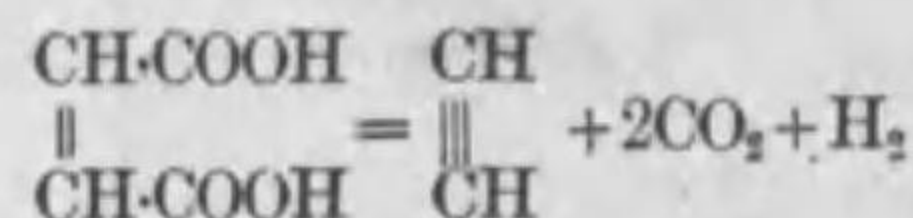
$C_nH_{2n-2}$  なる炭化水素は二部に區別するを得：(1) 眞のアセチレン族にしてアセチレンの如く  $-C \equiv C-$  なる基を含有する化合物より成る；(2) 二オレフィン類即ちアリレン (Allene)  $CH_2=C=CH_2$  及び二アリル (Diallyl)  $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$  の如く其構造オレフィン類に似たるもの。(1) は大體に於てアセチレンの如く作用し (2) はオレフィン類に似たり。

**アセチレン族**  $C_nH_{2n-2}$  なる一般式の不飽和炭化水素。此族の最も重要なものはアセチレン  $CH \equiv CH$ 、アリレン  $CH_2=C=CH_2$  及びクロトニレン  $CH_3C \equiv C-CH_3$  なり。

**製法** (1) オレフィン類の一ハロゲン換成體或はパラフィン類の二ハロゲン換成體を酒精加里にて所理す。



(2) 不飽和二鹽基酸のアルカリ鹽の水溶液を電氣分解す。

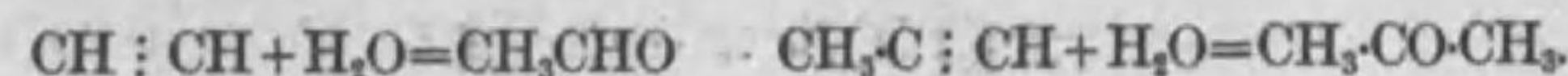


**物理的及び化學的性質** アセチレン族の炭化水素は  $C_{12}H_{22}$  に至るまで氣體或は揮發性の液體にして一種の臭氣を有す。水には僅かに溶くもアルコールには溶解易し而して光輝ある極めて煤多き焰を擧げて燃ゆ。

眞のアセチレン族にして  $-C \equiv CH$  なる基を有する炭化水素は鹽化第一銅或は硝酸銀のアンモニア性溶液にて所理するときはアセチレン銅  $C_2Cu_2$  或はアセチレン銀  $C_2Ag_2$  の如き金屬化合物を生ず。銅化合物は赤色にして銀化合物は白色なり。何れも爆發性にして就中後者は前者よりも甚し。此等の化合物は鹽酸及び温シヤン化カリウム液によりて分解せられてアセチレンを再生す。二オレフィン類及び眞のアセチレン族の者にて  $CH_3-C \equiv C-CH_3$  の如く  $\equiv CH$  なる基を有せざるものは上の如き金屬化合物を造らず。

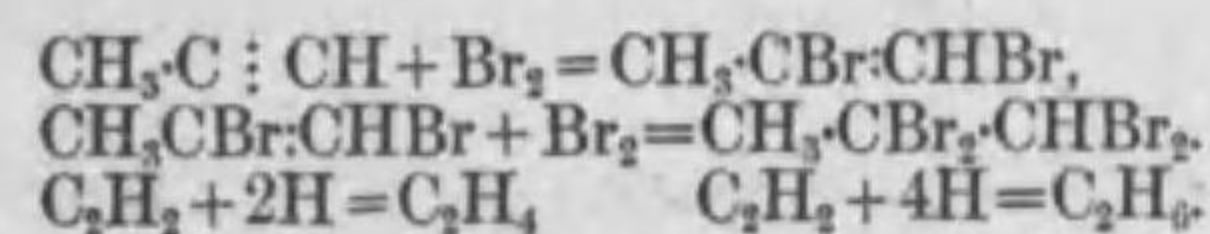
眞のアセチレン族の炭化水素は水の一分子と結合せしめ得、此目的には此炭化

水素を強硫酸に溶かし次に水を加へて暖むるか；或は鹽化或は臭化第二水銀の濃水溶液と共に振り依て生ずる沈澱を稀鹽酸にて分解するか；或は單に此等を水と共に約  $325^\circ$  に熱すれば可なり。



高級の炭化水素に水の一分子が加はるに當りては酸素原子は水素と結合し居らざる炭素原子と結合す。例へば上式 (第二式) に示す如くアリレンはアセトンを生じプロパルデヒド  $CH_3-CH_2-CHO$  を生ぜず。

$C_nH_{2n-2}$  なる炭化水素は皆直接に鹽素、臭素、ハロゲン酸等の二分子と及び發生機の水素と結合す、其作用は二段に行はる。



オレフィン類と同じく容易に酸化せられ遂には原化合物よりも其分子中に炭素原子の少数を含む化合物に變ず。

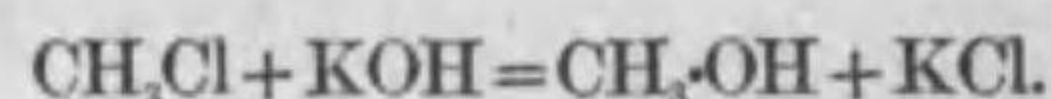
## 第六章

## 一價アルコール類

一價アルコールは一般式  $C_nH_{2n+1}\cdot OH$  或は  $R\cdot OH^*$  なる同族列を形成す。此等はパラフィン類より其水素一原子を水酸基  $HO-$  にて置換して導きたるものと考ふることを得。

メチル-アルコール	$CH_3\cdot OH$	は	メタン	$CH_4\cdot H$	より
エチル-アルコール	$C_2H_5\cdot OH$	”	エタン	$C_2H_6\cdot H$	”
プロピル-アルコール	$C_3H_7\cdot OH$	”	プロパン	$C_3H_8\cdot H$	” 導かる

メチル-アルコール (Methyl alcohol, *Methylalkohol*) 或は木精  $CH_3\cdot OH$  は自然界の或る精油中に化合せる形にて存在す、一例を挙げばサリチル酸と化合して、サリチル酸メチルとなり、ウインターグリーン (*Gaultheria Procumbens*) の油中に存在す。メチル-アルコールをメタンより造るには、此炭化水素を先づ鹽化メチルに變じ、後ち稀薄なる苛性加里の溶液と密閉器中にて熱するなり、



此等の操作は其實施困難にして只理論的に興味あるのみ、メタンは合成的に之を得べきを以てメチル-アルコールも亦元素より生成せしむることを得。

メチル-アルコールは木材の乾溜の生成物より大規模に製せらる。木材を鐵のレトルト中に入れ空氣に觸れざる様にして熱するときは、種々の氣體を發出し水、 $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{メチル-アルコール}}$ 、 $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{醋酸}}$ 、 $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{タール}}$  及び其他の生

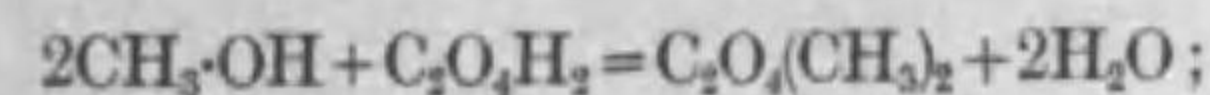
\*Rはアルキル基(110頁参照)を示す。

成物は受器に集溜し木炭はレトルト中に残留す。

此溜出液を暫時放置したる後、メチル-アルコール、醋酸、アセトン及び其他の物質を溶解して褐色を帯ぶる水溶液を注出して木タールより分ち、銅器に入れて再蒸溜す、此際生ずる蒸氣を暖き石灰乳の中を通過せしめて醋酸を除去し、後ち受器に凝縮せしむ。此溜出液を水にて稀釋するときは、炭化水素及び他の油状の不純物は稀薄なるアルコールには不溶性なるを以て分離して表面に集る；此水溶液を木炭を通して濾過し分溜す；之によりてメチル-アルコールは水の大部分と分離せらる然れども尙幾分の水を含有す之を除去する爲に生石灰を加ふ。其後生石灰及び水酸化カルシウムより蒸溜し分ちたる液體は 98-99 パーセントのメチル-アルコールを含有すべし。

此生成物は尙アセトン及び他の不純物を含有す之を無水鹽化カルシウムの粉末と混合すべし、然る時はメチル-アルコールは之と化合して  $CaCl_2 \cdot 4CH_3O$  なる組成を有する結晶體を生ず、之を徐々に熱するか又は綿布の間に挟み壓付けモアセトンを除きて後之に水を加て蒸溜す；然るときはメチル-アルコールの水溶液を得、之を生石灰と共に反覆蒸溜して脱水し得べし、されど尙アセトン及び其他の不純物の痕跡の存在を免るゝこと能はず。

實驗室にて純粋のメチル-アルコールを製せんと欲せば此不純なる液體を無水蓚酸と暖む。然るときは蓚酸メチル (270頁) を生成す、



此結晶性物質を濾過筒にかけ少量の水にて洗ひ次に苛性加里にて加水分解す。再生したるメチル-アルコールをアルカリ溶液より蒸溜し次に先づ生石灰、後にカルシウムと共に蒸溜して水分を全く除去す。

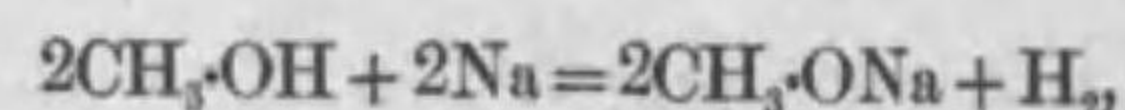
メチル-アルコールは無色の流動し易き液體にして  $20^\circ$  に於て 0.796 の比重を有し、 $66^\circ$  にて沸騰す、葡萄酒の如き愉快なる香と焼くが如き

味とを有す。水とは任意の割合に混合す、此際幾分の體積の縮少あり、且つ熱を發生す；點火すれば淡青き光輝なき焰を上げて燃焼す、若し其蒸氣を空氣又は酸素と混せば爆發性のものとなる、

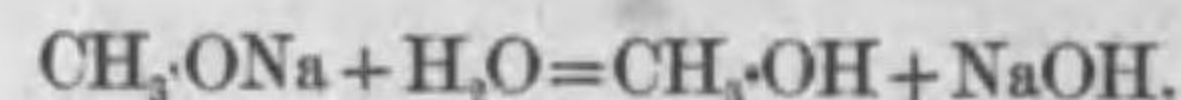


此物は有機性染料及びワニスの製造に於て溶媒となし又變性酒精(107頁)の製造に多く用ひらる。

メチル-アルコールにナトリウム又はカリウムを投ずる時は容易に溶けて水素瓦斯を發生し $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}_3$ 或は $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}_3$  (Methoxides or Methylates; *Methoxide od. Methylate*) と名けらるゝ金屬化合物を生成す、

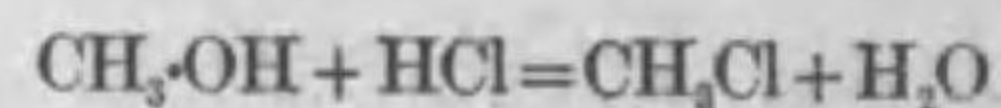


此反應は水のナトリウムによりて分解せらるゝと類似のものなり。ナトリウム-メトオキシドはメチル-アルコールには容易に溶解す、されど水素を通じつゝ其溶液を蒸發するときは固體の有様にて取り出すことを得；此物は無色、結晶性、甚だ潮解し易き化合物にして空氣中より容易に炭酸瓦斯を吸收し、又水に遇へば分解して再び元のメチル-アルコールを生ず、

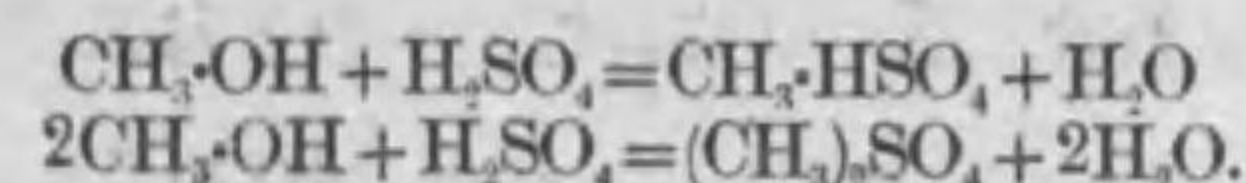


カリウム-メトオキシドも同様の性質を有す。

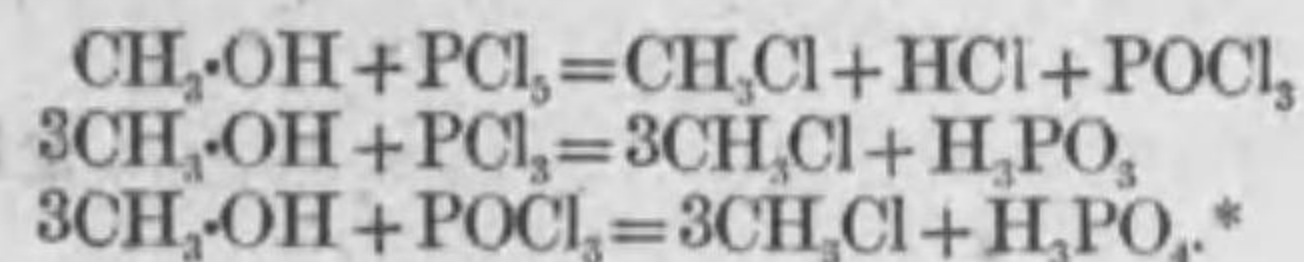
メチル-アルコールは試験紙に對しては中性なるも、弱鹽基性水酸化物の如く作用し、酸と化合して $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}_3$  (或は $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}_3$  状態) と水とを造る；鹽化水素を以て飽和せしむるときは鹽化メチルを生ず、



又硫酸と共に暖むるときは硫酸メチル水素と極めて少量の硫酸二メチルを生ず、



此等の反應は金屬水酸化物を酸にて處理する時の反應と比し得べし唯この場合に於ては酸の大過剰が存在するも尙其反應不完全なり(211頁)五鹽化磷、三鹽化磷、或は酸鹽化磷をメチル-アルコールに加ふるときは著しく熱を發生し、鹽化メチルを生ず、



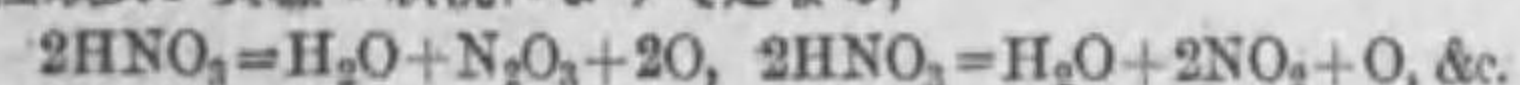
磷の相當する臭化物も之と同様に作用す

メチル-アルコールは容易に酸化<sup>†</sup>せらるゝものにして、先づフォルム

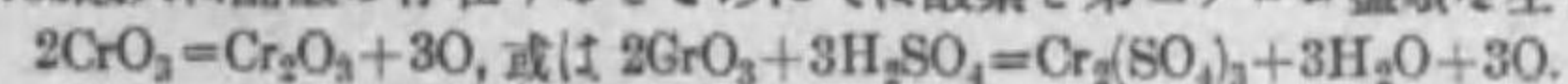
\*此等の反應は唯僅が生起するのみ；主要なる生成物は亞磷酸又は磷酸のエステル類なり、  
 $3\text{CH}_3\cdot\text{OH} + \text{PCl}_5 = \text{P}(\text{OCH}_3)_3 + 3\text{HCl}$   
 $3\text{CH}_3\cdot\text{OH} + \text{POCl}_3 = \text{PO}(\text{OCH}_3)_3 + 3\text{HCl}$

†有機化合物を過酸化によりて酸化するに用ひらるゝ物質は硝酸、クロム酸、過マンガン酸カリウム、二酸化マンガンを硫酸、鹽素水及び臭素水なり。

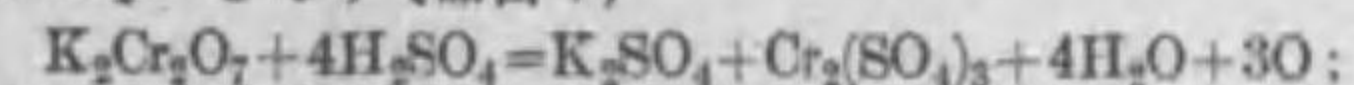
硝酸は其酸素の一部を與へて自ら還元して窒素の酸化物となる、後者の種類は酸化せらるゝ物質の種類及び實驗の狀況によりて定まる、



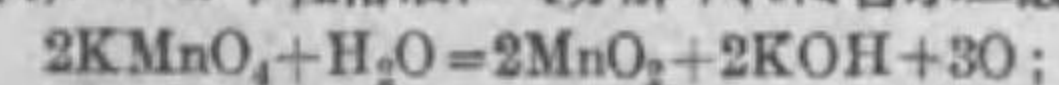
クロム酸は硫酸又は醋酸の存在するところにては酸素と第二クロム鹽類を生ず、



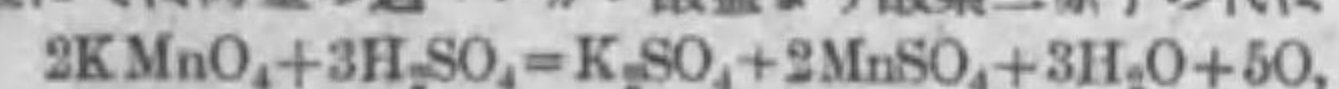
重クロム酸カリウム及び硫酸の混合物はクロム酸の代りに使用せられ酸素と硫酸第二クロム及び硫酸カリウムの混合物とを與ふ。此等の硫酸鹽は黒紫色八面體のクロム明礬、 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  となりて晶出す、



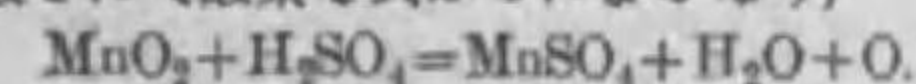
過マンガン酸カリウムは、アルカリ性溶液にて分解すれば含水二酸化マンガンの沈澱を生ず、



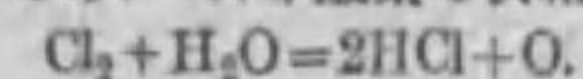
然れども酸性溶液にては同量の過マンガン酸鹽より酸素三原子の代りに五原子を與ふ、



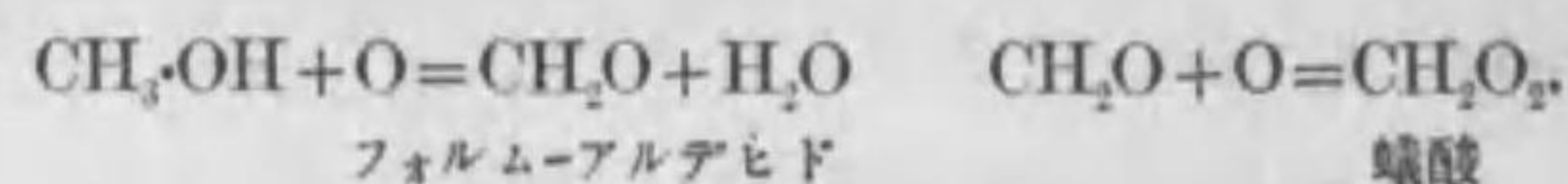
是れ二酸化マンガンを硫酸とて酸素を與ふるによるなり、



鹽素及び臭素は、水の存するところにては、酸素を供給す、

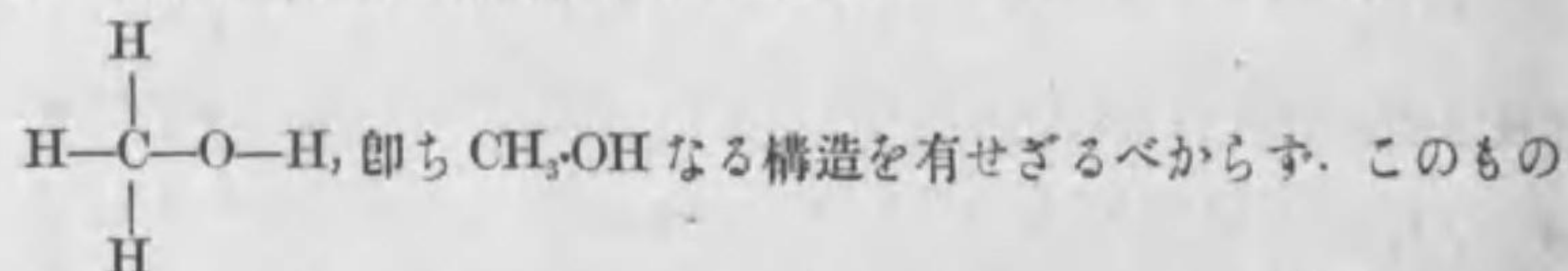


アルデヒド,次に蟻酸,最後に炭酸を生ず.

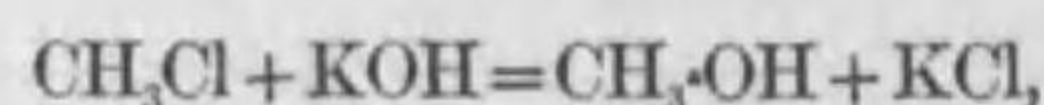


メチル-アルコール中の水の存在は比重の測定により,アセトンの存在は沃度フォルム反応(102頁)によりて検出せらる.

メチル-アルコールの構造  $\text{CH}_3\text{O}$  中に  
ある諸原子が通常の原子價を持つならばメチル-アルコールは



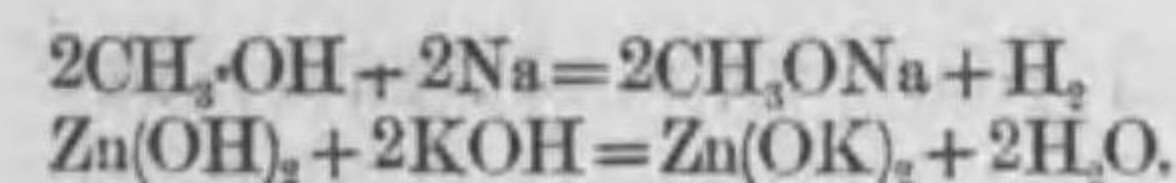
の生成法及び化学的性質を研究すれば同じ結論に達す. 例へば水素の四原子中唯其の一個がナトリウム若しくはカリウムによりて置換せらる,されば此格段なる水素原子は他の三原子より異なる結合をなし居るものと結論せざるべからず;然るにメチル-アルコールは鹽化メチルに稀薄なるアルカリ溶液を作用せしめて得らる,



而して鹽化メチル中の三箇の水素原子は明に炭素と直接結合しあるものにして此等は金属によりて置換せられず.されば,メチル-アルコール中置換され得る水素原子は直接炭素原子と結合し居るものにあらざること明なり;故に唯一の他の可能性は此水素の酸素と化合することなり.又酸素原子は水素の一原子と伴はずして取り去ること能はざる事實は酸素水素が直接に結合するとする上式より説明するを得べし,この事實の適例はアルコールを鹽化水素,五鹽化磷,五臭化磷等にて處理する場合なり,此時は一價の水酸基は一價のハロゲンの一原子によ

りて置換せらる.又メチル-アルコールと水酸化金属間の類似も亦説明することを得;此アルコールは水  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  より其水素一原子を一價の  $\text{CH}_3$ -基によりて置換して誘導せられたりと思ふ得ること恰も水酸化ナトリウム  $\text{NaOH}$  がナトリウムの一原子にて置換して生ぜらるゝと同様なり.メチル-アルコールは實際,水酸化メチルにして多くの他の鹽基性水酸化物の如く酸と作用すれば鹽類及び水を造るを見るなり(194頁).

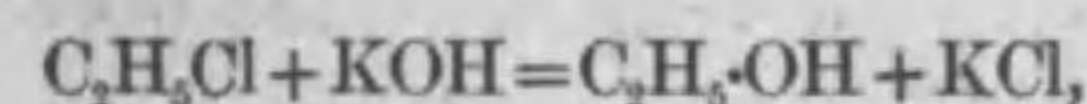
水及び或る水酸化金属の如く,メチル-アルコールは置換し易き水素原子を有す.



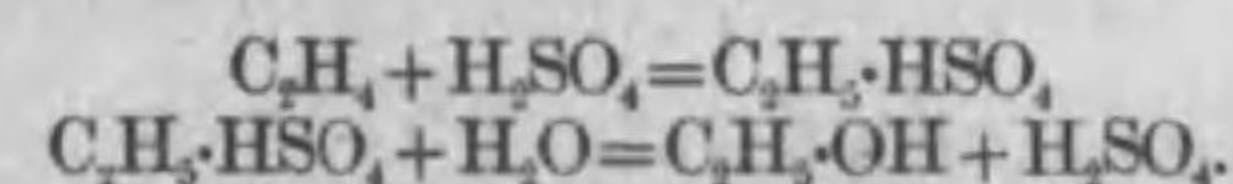
メチル-アルコールは又メタンなるパラフィンの水酸基換成體と考ふることを得;一箇の水酸基を有するを以て一價アルコールと名けらる.

エチル-アルコール (Ethyl alcohol, *Aethylalkohol*), アルコール又は酒精 (Spirit of wine, *Weingeist*)  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$  は凡ての醱酵液中に含まるゝを以て最も古くより知られたるものなり;有機酸と化合して種々の植物中に存在す.

此物はエタンを鹽化エチルに變じ(60頁)之を稀薄なるアルカリ溶液と加壓下に熱して得べし,



又はエチレンを發烟硫酸に通じて,生ずる硫酸エチル水素を水と共に煮沸しても之を得べし,



此等の反應は理論上頗る重要なものなり何となればエタン及びエチレンは共に之を合成し得るものなるを以てなり。エチル-アルコールは又アセト-アルデヒド(134頁)をナトリウム-アマルガム(ナトリウムと水銀との合金)と水とを用ひて還元するときに生成す、



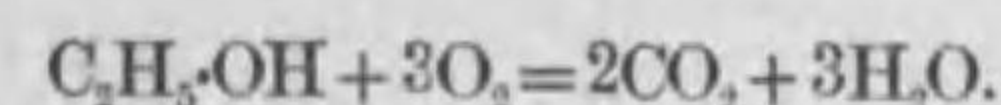
アルコールを製するには蔗糖或は葡萄糖の稀薄水溶液(5-10%)を廣大なるフラスコに入れ、之に酵母の少量を加へ、暖室(20°位の)に保存するにあり。然るときは暫くにして泡立ち醱酵(103頁)を始む、若しフラスコに木栓をなし之に導氣管を連結し石灰水中に導くときは其瓦斯の無水炭酸なるを證明することを得。凡そ廿四時間を経過せば酵母を濾過し其溶液を冷却器に連結したるフラスコ(砂皿上に熱したる)より蒸溜し、其約三分の一が溜出するに至りて止むべし。此方法により揮發性なるアルコールは一部分水より分離することを得(分溜)。此處に出でたる蒸溜液は葡萄酒の如き臭氣を有するものにして稍不純なるアルコールの水溶液なり。此溶液を冷却器を附せるフラスコ中に入れ、之に生石灰の小塊の多量を徐々に加へ、數時間の後湯浴上にて蒸溜すべし。數度此方法を繰返し、其度毎に新しき生石灰を充分に加ふる時は、僅に約0.2%の水を含有するアルコールを得べし、されど此方法によりて全く無水にすることは不可能なり。通常市販の無水アルコール(Absolute alcohol)と稱するものは0.5%以下の水を含むアルコールなり。

無水アルコール中の水分を除去するにはカルシウムを使用す。今此金屬の小片數個を液體と數時間接觸せしめ置き然る後アルコールを溜出せしむ此際空氣中の

濕氣を吸収せざる様装置するを要す。

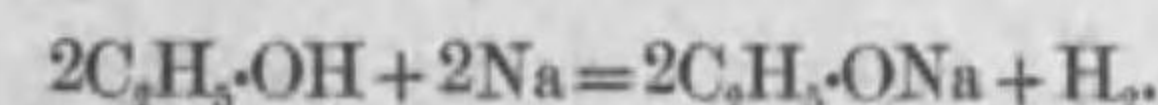
葡萄酒、麥酒及び火酒はアルコールを含む、此等よりアルコールを製するは比較的容易の業なり。即ち液を蒸溜す、かくして色素及び他の固形體を去り後ち之を生石灰と共に蒸溜して脱水す；されど尙其中に揮發性不純物の痕跡を含有するを常とす。

アルコールは無色の、流動し易き液體にして0°に於て0.8062の比重を有し；葡萄酒の如き愉快なる香氣と焼くが如き味とを有す、78°にて沸騰し、約-130°に冷却するも凝結することなし(之れアルコール寒暖計に用らるゝ所以なり)。アルコールは點火すれば帶青色の光輝なき燐を上げて燃焼す、其蒸氣は空氣又は酸素と爆發性の混合物をつくる。



水とは如何なる割合にも混合し其際熱を發し體積の縮少あり；例へばアルコールの52容と水の48容の混和物は唯96.3容を占むるのみなり。

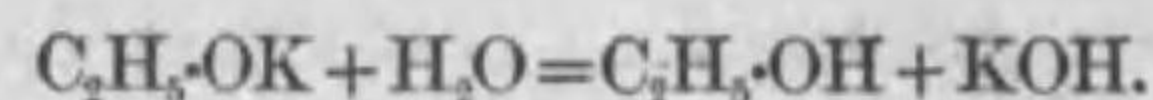
エチル-アルコールはメチル-アルコールと其化學的性質甚だ能く相類似す。ナトリウム又はカリウムを投ずれば速に溶解して水素を發生しエトオキシード或はエチラートを生ず、



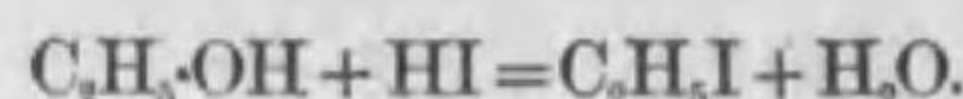
此等の化合物は容易にアルコールに溶解す、されど水素氣流を通じて蒸發するときは固體として取り出すことを得。此物は無色\*、吸水性の物質にして、空氣中より直ちに無水炭酸を吸収す、又水によりて分解し

\*不純なるアルコールは黄色或は褐色のエトオキシード溶液を生ず之れ不純物が金屬によりて分解せられ且つ炭化するを以てなり。

て再びアルコールを生成す、



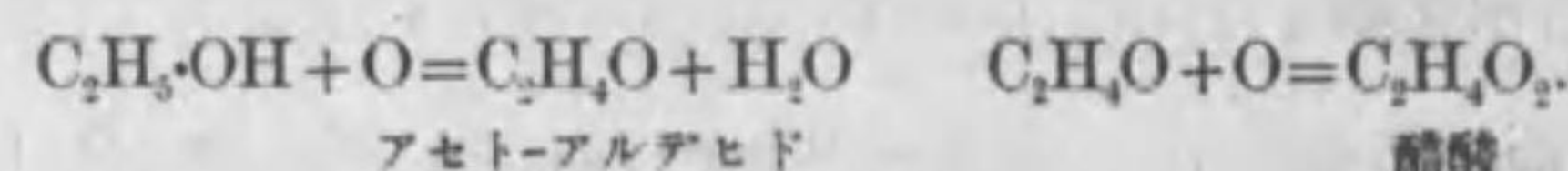
アルコールは試験紙には中性なるも、弱鹽基性水酸化物の如く作用し酸にて處理すればエステルに變じ同時に水を生ず、



燐の鹽化物或は臭化物を以て處理すれば、鹽化或は臭化エチルを生ず、此際烈しき反應を起す(97頁参照)、



アルコールは容易にクロム酸によりて酸化せられて、先づアセト-アルデヒドとなり此物更に酸化せられて醋酸を生ず、



アルコールは $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{mycoderma aceti}}$ なる酵母の作用によりて或狀況(166頁)の下に常温に於ても空氣中の酸素によりて醋酸に酸化せらる。

稀薄水溶液中のアルコールの存在は容易に検出するを得、(1) 溶液を少量の重クロム酸加里及び稀硫酸と徐々に暖む、もしアルコール存在せば $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{アセト-アルデヒド}}$ の特異臭を生じ重クロム酸鹽は還元せらる、(2) 沃度の少量を溶液に加へて徐々に暖め次に沃度の色が消えるまで苛性加里液を滴下すべし。アルコールが存在すれば直に或は暫くして\* 黄色の $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{ヨードフォルム}}$ の沈澱を生ず。ヨードフォルムは其臭を嗅ぎ又顕微

\*ヨードフォルムはアルコールに可溶性なり故に若しアルコールが多量に存在すれば水にて稀釋するにあらざれば沈澱を生ぜざることあり。

鏡下に檢して六方晶の特徴ある外見を有することによりて認識するを得。此反應(リーベン(Lieben)氏ヨードフォルム反應)によりて水の2000分中にアルコール一分の存在を検出するを得。メチル-アルコールは此反應を呈せざるを以てこの方法は兩アルコールを區別し或はメチル-アルコール中のエチル-アルコールを檢査するに特に大切なり、尤もアセトン、アルデヒド及び其他の化合物も此反應を呈するが故にヨードフォルムの生成はエチル-アルコールの存在の證明とはならず。

アルコール中の水分は次の試験によりて検出するを得然れども水の量少き時はあまり容易ならず、

(1) 少量の無水硫酸銅を加ふ、水が存在する時は無色の粉末は徐々に青色に變じ水化鹽を生成す。

(2) 輕石油の多量を加ふ、もしも水が存在すれば混合液は混濁す、これ水が極めて小なる滴粒となりて分離するによるなり。

水の存否及びその量は又比重を測定して知り得べし。

エチル-アルコールの $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{構造}}$ は既に論究したり而して此化合物の生成

法及び其化學的性質は  $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$  即ち  $C_2H_5\cdot OH$  なる構造式にて

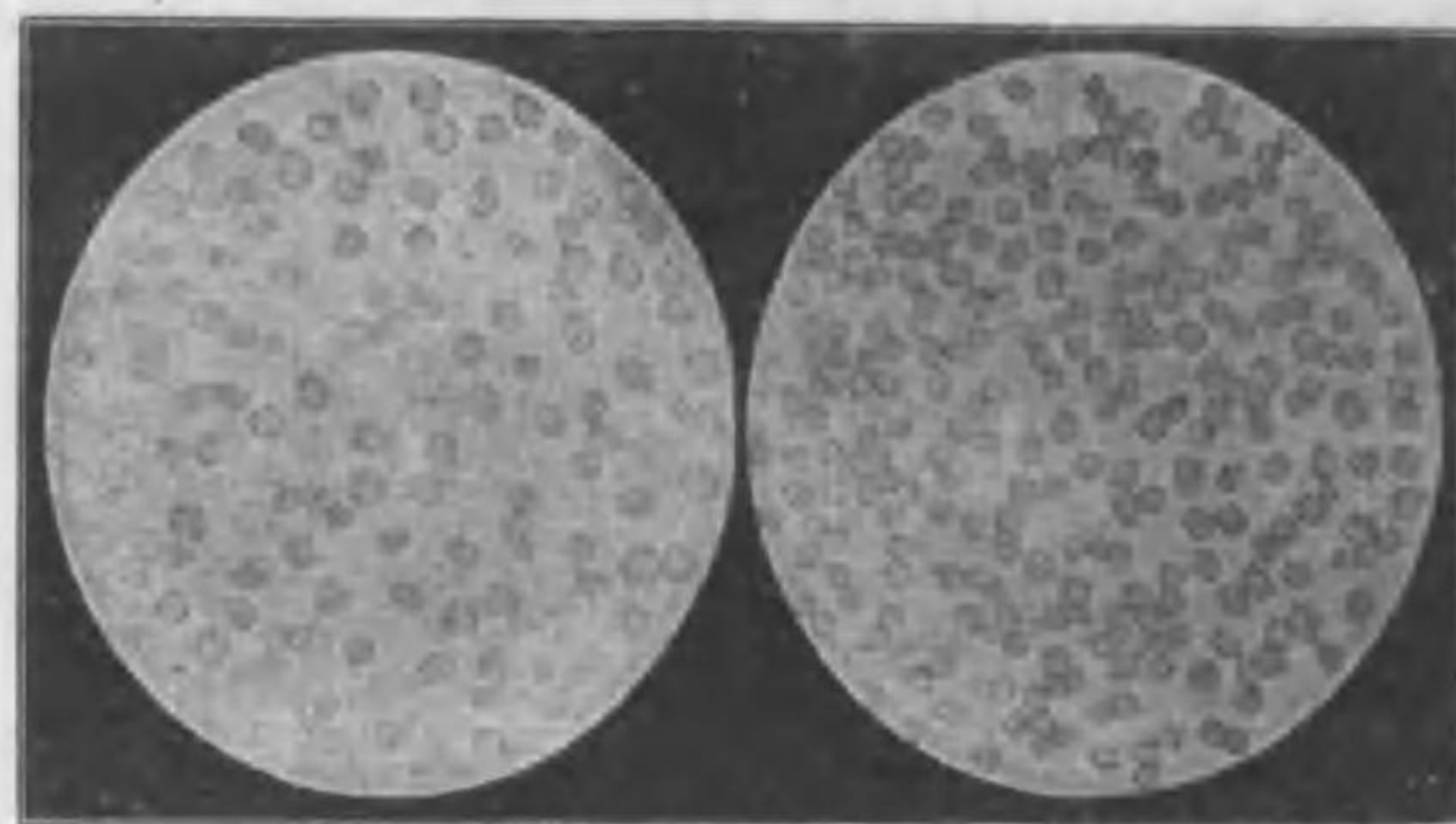
充分説明し得ることを示したり。エチル-アルコールはメチル-アルコールの如くパラフィンの一水酸基換成體なり兩者はその構造相類似するを以て其性質に於ても亦相類似す。

$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{葡萄酒及び麥酒の製造}}; \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{アルコール酸酵}}$ 。

葡萄の液汁を數日間常温に保存するときは、葡萄酒に變ず、之れ其液

汁中にある種々の砂糖(322頁)即ち葡萄糖及び果糖が分解してアルコール及び炭酸瓦斯に変化するによる。此変化は葡萄、その莖及び空氣中に存在する小なる植物性有機體(イースト Yeast) によりて惹起せらるるものなり、此変化を<sup>●●●●</sup>醱酵 (Fermentation, *Gährung*) と稱し、其醱酵を誘起するものを<sup>●●●●</sup>酵母 (Ferment, *Ferment*) と稱す。總ての葡萄酒、麥酒、火酒及び市販のアルコールの全部は醱酵によりて生成せられたるものなり。

釀母 (Saccharomyces) は直徑約 0.01 耗なる圓き殆んど透明なる活細胞にして、通常、鎖の如き群に集合しあり；擴大して直徑を 350 倍となし之を見るときは釀母細胞は第 21 及第 22 圖に示すが如き形狀を有す。



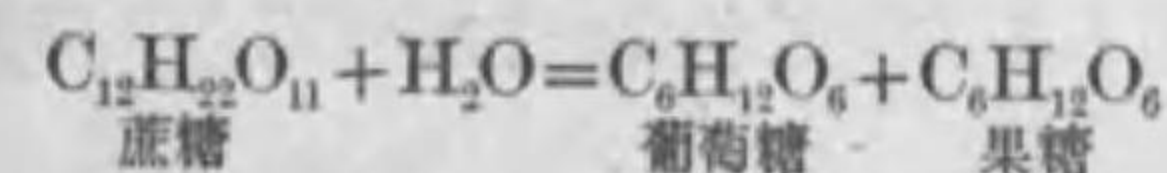
第二十一圖 パルトン釀母 第二十二圖 ロンドン釀母

之を其食料として必要なる無機鹽類及び窒素化合物を含有する或砂糖の溶液中に置くときは、細胞は直に芽を出し繁殖を始む、勿論此際温度は約 5-30° の間になし置くを要す；若し此限界を大に過ぐれば此植物は生長を止め、遂には死するに至る。釀母 (Yeast) の作用はその細胞中に含まるゝ或酵素 (Enzymes) による而して醱酵は生活せる有機體の存在することなきも細胞の汁液によりて生起せしむることを得。酵素は無生、無器官、無定形の窒素化合物にしてその組成複雑なり、此物の化

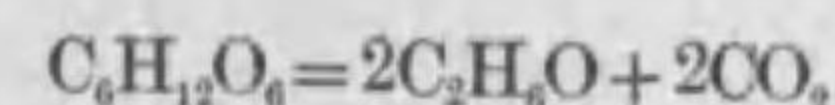
學作用を誘起するは觸媒的に働くものの如く、概してある一定の酵素の作用は一種或は數種の物質に限られ、又異なる酵素は異なる結果を生ず。酵素は高温度に於て如何様にか變化してその活動性を失ふ。

酵素は無機觸媒と異りそれが誘起する變化の間に漸次消費せられて遂に全く消失するに至る。曾ては明確なる一物質と信ぜられたる酵素も實は甚しく性質を異にし化學變化に際し各自特殊の作用を呈する二つの成分則ち酵素及び其共働體 (Coenzyme) よりなる混合物なることが知られたり。

釀母の細胞は次の數種の酵素を含有す。(1) チマーゼ (Zymase) は葡萄糖及び果糖の酒精醱酵を生起す。(2) インヴァーターゼ (Invertase) は蔗糖を加水分解し葡萄糖及び果糖の混合物に變ず。



(3) マルターゼ (Maltase) は麥芽糖 (335頁) を加水分解し葡萄糖に變ず。葡萄糖及び果糖の酒精醱酵の際に起る主なる化學變化は次の方程式にて表はさる、



然し麥芽より麥酒の製造及び穀粒、馬鈴薯等よりアルコールの製造に際しては少量のフーゼル油、グリセロール、琥珀酸、乳酸及び其他の物質をも生成す。フーゼル油はエチル-アルコールの高級同族體の不定混合物なり、(114 及び 116頁)

アルコール製造の際に生ずるフーゼル油は麥芽或は他の植物性物質中の蛋白質の分解生成物なるアミノ酸に酵素の作用によりて生成す。(第二編 528頁)

麥酒 (Beer, *Bier*) は麥芽 (Malt, *Malz*) 及びホップ (Hops, *Hopfen*) を用ひて製造す。麥芽とは大麥の粒を最初水に漬け後取出し、之を濕りたる室にて或適當の温度の下に發芽せしめたるものなり。此發芽の際





10%と少量のパラフィン油とを含有す、パラフィン油の混することはアルコールを飲料に適せざらしむれども溶剤として著く其價値を減ぜず；變性酒精は甚だ安價なるを以て事情の許す限りはアルコールの代りに使用せらる。

變性酒精は商業上得失相償ふべき方法を以て其組成成分に分離すること能はず、唯水及びタール状の不純物は強き苛性加里液を加へて蒸溜し後ち生石灰を用ひて水を去り殆んど全く除去することを得べし；斯くして精製したるものは或化學上の實驗にては純エチル-アルコールの代りに使用することを得れど其精製法は甚だ煩勞にして且つ消耗多し。

**アルコール量測定** アルコールの見本品につき其強さ換言すれば純アルコール水溶液中のアルコールの百分比を判定するには唯或格段なる温度に於て其比重を測定し、而して之を水とアルコールとの總ての割合の混合物の比重表と對照すれば足れりとす。例へば 15.5° に於て比重 0.8605 を有するものは表によれば重量にて 75% のアルコールを含有することを示すが如し。

課税其他一般の目的にはアルコールの百分比が直接に刻まれある比重計を用ひて比重を測定す。英國にてアルコールの強さを計るに基準とするものは**檢定酒精** (Proof-spirit) にして重量にて 49.3% 又は體積にて 57.1% のアルコールを含める溶液なり；此物は國會條令により華氏 51° に於て同體積の蒸溜水の正しく封の重量を有するものと規定せらる。此檢定酒精よりも弱き或は強き酒精は之を**檢定酒精以下**或は**以上**のアルコールと稱ふ (Under or over proof) 例へば檢定以上 20° と云へば此アルコールの 100 容を水にて稀釋し 120 容の檢定アルコールを得ることを意味す、又檢定以下 20° と云へば其 100 容は 80 容の檢定酒精

と同量のアルコールを含有することを意味するものなり。

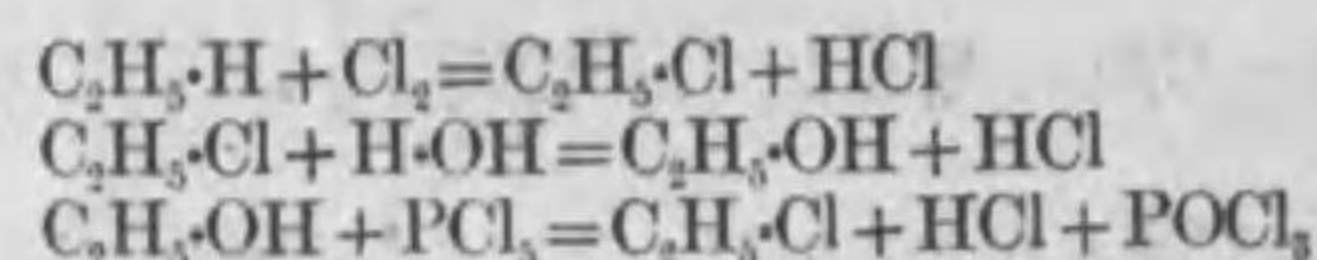
**檢定酒精**なる語源はアルコールの強さを試験するに昔時は之を火薬の上に注ぎ之に焰を觸れたるによる。若し其試験品が多量の水を含有するならばアルコールは燃え去るも、火薬は多量の水の爲に濕りて燃焼せず；されど強アルコールならば火薬も亦燃焼す。此試験によりて火薬を正に燃焼せしめ得る標品を「檢定を経た酒精」と名けたり。

麥酒、葡萄酒、火酒等の中にある**アルコール**を定量するには試験品の一定量を冷却器と連結せるフラスコ中に入れて蒸溜し全容の約三分の一が溜出するに至りて止む。此溜出液はアルコールの全量を含有するものにして、之を水にて稀釋し、もと取りしと同容となし比重計を用て其比重を測定し、之を表に照してアルコールの百分比を定むるなり。蒸溜を行ふを要する所以は試験品中にある砂糖類其他の溶解物が比重に影響を及ぼすこと大にして直接の測定を全く價値なからしむるによる。

能く知られたる**醱酵性飲料**中のアルコールの重量百分比は大に變化あるも粗ぼ下の如し

ブランデー (Brandy)	50%	ポルト (Port)	20%
ウイスキー (Whisky)	50%	シエリー (Sherry)	16%
ギン (Gin)	40%	ホック (Hock)	8%
クラレー (Claret)	7%		
バートン-エール (Burton Ale)	5.5%		
貯藏麥酒 (Lager-beer)	3%		

**基 (Radicals)**. 有機化合物の構造の研究より一連の化學操作の間に屢或る原子團は全く變化せざることを知る。例へばエタンは鹽化エチルに、鹽化エチルは又エチル-アルコールに變ずることを得、而してエチル-アルコールは再び鹽化エチルに變じ得べし。總て此等の反應間に  $C_2H_5$  なる原子團は變化せず而して事實恰も單獨原子の如く行動す。



同種の多数の例を舉示し得べし  $\text{CH}_3\cdot\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\cdot\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$  等の相互變化は其例なり  $\text{CH}_3\cdot$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$  の如く單獨原子の如く作用し多数の化合物中に其儘入り込む原子團は基或は時としては屢化合物基(Compound radicles)と稱せらる。基は一價, 二價………原子の如く作用するに従ひ一價, 二價………に分つことを得。例へば  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ ,  $\text{CH}_3\cdot$  等の基は上記の方程式に示せる如く水素の一原子或はその原子價當量と結合するを以て一價なり。

アルキル(Alkyl)(或はアルコール基)なる名稱はパラフィン類即ちメタン, エタン, プロパン, ブタン等の分子より水素の一原子をとりさりと理論的に得らるゝ總ての一價の原子團に與へらる, 而して此等を區別する名稱は炭化水素の名稱の語尾アン(ane)をイル(yl)と變じて誘導せらる。斯くしてメチル  $\text{CH}_3\cdot$ , エチル  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ , 或は  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot$ , プロピル  $\text{C}_3\text{H}_7\cdot$ , 或は  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot$ , イソプロピル  $\text{C}_3\text{H}_7\cdot$ , 或は  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot$ , ブチル  $\text{C}_4\text{H}_9\cdot$ , 或は  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot$ , イソブチル  $\text{C}_4\text{H}_9\cdot$ , 或は  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot$ , 等と稱す。

パラフィン類即ち以上の假設的アルキル基と水素との結合によりて生成せる化合物例へば  $\text{CH}_3\cdot\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{H}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{H}$  等は屢水素化アルキル(Alkyl hydrides)と稱せられ又相當する鹽素化合物例へば  $\text{CH}_3\cdot\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{Cl}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{Cl}$  等は鹽化アルキルと稱せらる, 以下之に準ず。任意のアルキル基を表はすに屢 R なる文字を以てす。例へば一價アルコールを表はす式  $\text{R}\cdot\text{OH}$  に於て見るが如し。Me, Et, Pr, Bu 等なる記號は又屢

$\text{CH}_3\cdot$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\cdot$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\cdot$  等の代りに用ひらる而して一個の基にして二個の異性形をとり得る時例へば  $\text{C}_3\text{H}_7\cdot$  に於ては  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot$ , 或は  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot$ , の何れかを表すに前者を  $\text{Pr}^n$ , 後者を  $\text{Pr}^i$  と書す。

アルキレン(Alkylene)なる名稱はメタンより誘導せられたりと思ふし得る假設的の二價の基メチレン  $\text{>CH}_2$  に與へらる。同様にオレフィン類は獨立して存在し得るものなれども屢アルキレンとして分類せらる, 而してそれ等が鹽素と造る化合物例へば  $\text{CH}_2\cdot\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{Cl}_2$  等は總稱して二鹽化アルキレンと稱せらる。

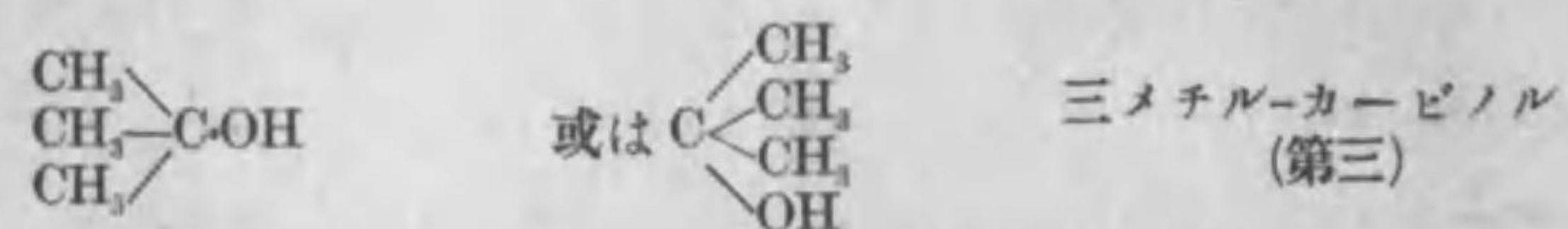
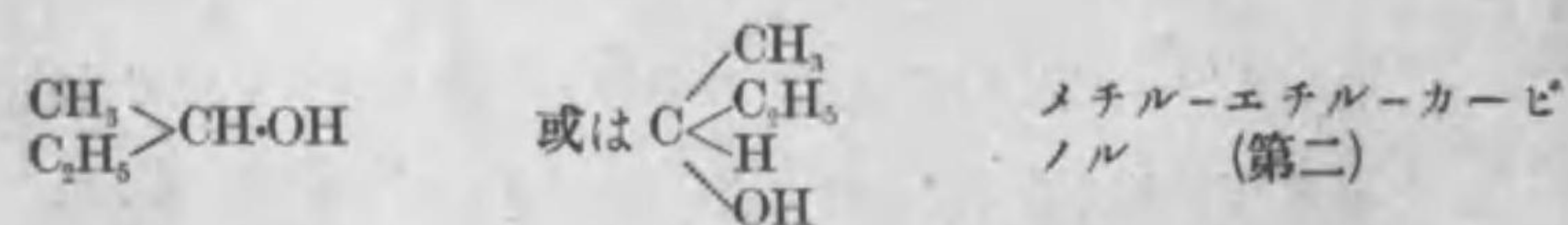
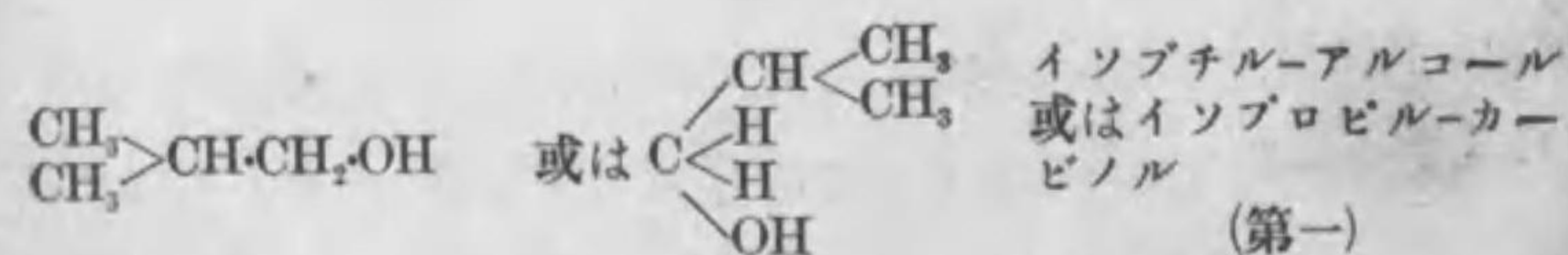
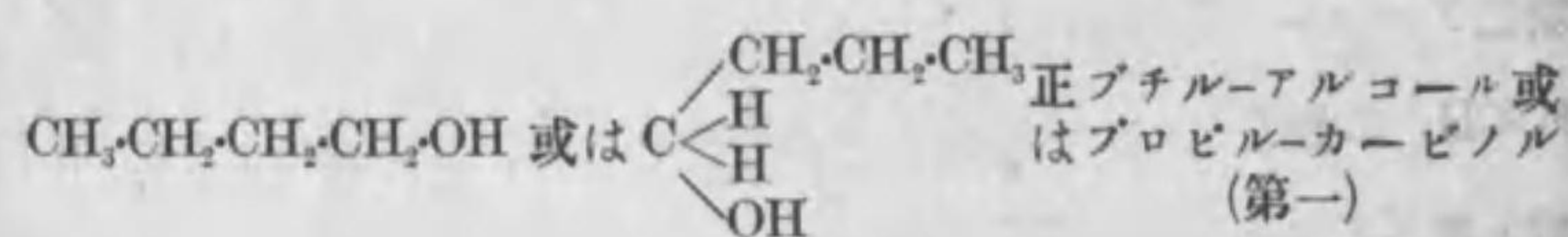
他の甚だ重要な基は水酸基  $-\text{OH}$ , カルボニル基  $=\text{CO}$ , カルボキシル基  $-\text{CO}\cdot\text{OH}$ , シヤン基  $-\text{CN}$ , アセチル基  $-\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , アルデヒド基  $-\text{CHO}$ , アミノ基  $-\text{NH}_2$ , ニトロ基  $-\text{NO}_2$  等なり。

學生の銘記すべき主要なる目的の一は此等及び諸他の基の行爲につき明瞭なる觀念を得, 又これ等を含める物質の性質が此等によりて如何に左右せらるゝかを學ぶにあり。

エチル-アルコールの同族體。一價アルコール列の諸員は悉くパラフィン族の水素一原子を一價の水酸基  $\text{HO}\cdot$  にて置換して生じたるものと考ふるを得べし。最初の二員を除いてはすべて異性體を生ず, 然も一個の炭化水素より二箇以上の異性のアルコールを生ずるを以て異性體の數はパラフィン族の場合に於けるよりも一層多數なり。例へばプロパン  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$  は唯一個存在するのみなるも, 之より二種のアルコールが誘導せらる即ちプロピル-アルコール,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ , 及びイソプロピル-アルコール  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_3$  或は  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$  之なり。

$$\text{OH}$$

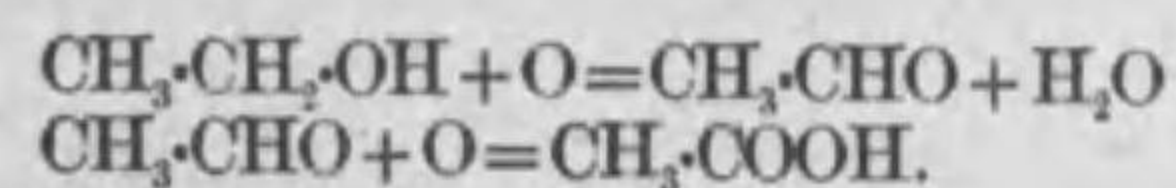
種々の異性體をその構造を表す名によりて區別するためにアルコール類はメチル-アルコール  $\text{CH}_3\text{OH}$  の誘導體なりと考ふ、此特殊の目的にメチル-アルコールをカービノル (Carbinol) と稱す。例へばプロピル-アルコール  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  はエチル-カービノルと名くことを得べし、何となれば之れはカービノルの水素一原子をエチル基  $\text{C}_2\text{H}_5$ -にて置換して生ぜられたるものと考ふるを得るを以てなり。イソプロピル-アルコール  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{OH})$  は二メチル-カービノルと稱すべし、之れカービノルの水素二原子を二箇のメチル基  $\text{CH}_3$ -にて置換して得らるゝものと考ふるを得るによる。此等の命名法は四箇の異性體あるブチル-アルコール  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  の場合を考ふるときに知得せらるる如く其物質の構造を表明するの便宜あり。



一價アルコール類は之を三種に區別す、即ち第一 (Primary, Primär), 第

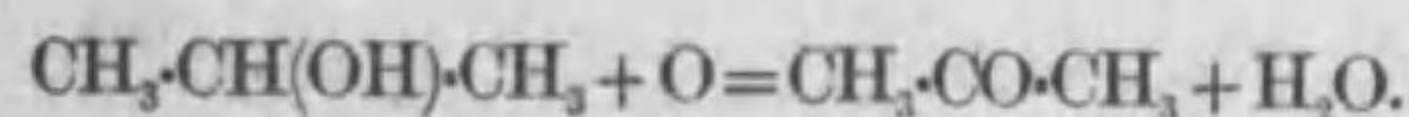
二 (Secondary, Sekundär), 及び第三 (Tertiary, Tertiär) アルコール類是なり。

第一アルコール類とは例へば正\*プロピル-アルコール  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  の如く  $-\text{CH}_2\text{OH}$  基を有するものにして、カービノルの一換成體と考へ得べきものなり。クロム酸等を用ひて之を酸化せば、最初アルデヒド (129頁) に、遂には脂肪酸 (160頁) に變化せらるゝものなり。此際  $-\text{CH}_2\text{OH}$  基は最初  $-\text{C}\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$  に遂には  $-\text{C}\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}-\text{H}$  に變ぜらるゝものなり。



此等の酸化生成物はその分子中にもとのアルコールと同数の炭素原子を有す。

第二アルコール類とは例へばイソプロピル-アルコール†  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$  の如く  $>\text{CH}\text{-OH}$  基を有するものにしてカービノルの二換成體と考へらるべきものなり。酸化によりて此等はもとのアルコールと同数の炭素原子を有するケトン類 (141頁) に變ず、此際  $>\text{CH}\text{-OH}$  基は  $>\text{CO}$  に變ぜらるゝ。



第三アルコール類とは第三ブチル-アルコール  $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{OH})$  の如く  $\text{R}_3\text{C}\text{-OH}$  基を有するものにして、カービノルの三換成體と考へらるべきものなり。酸化せばもとのアルコール分子よりも炭素原子の少きケトン類及び脂肪酸類を生ず、例へば第三ブチル-アルコール即ち三メチル-カービノル  $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{OH})$  を酸化せばアセトン  $\text{CH}_3\text{CO}\text{CH}_3$ 、醋酸

\* (E)なる語は正パラフィン類より誘導せられたる第一アルコールに用ひらる。

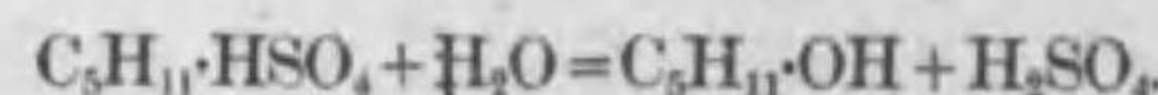
† (I)なる語は屢  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{-}$  なる基を含める第一 (或は第二) アルコール類に適用せらる。



此混合物を硫酸にて処理し二種のアルコール類を硫酸アルキル水素に變じて分離を遂ぐるを得べし、



此等の化合物を重土水にて中和すればバリウム鹽類 ( $C_5H_{11}\cdot SO_4$ )<sub>2</sub>Ba,を生ず、而してイソブチル-カービノルのバリウム鹽は旋光性アミル-アルコールのよりも溶解し難きを以て、之を分別結晶法によりて分離することを得。純粹なる鹽類より、夫等各のアルコールは稀薄なる無機酸と蒸溜し純粹に得らるべし、



市販のアミル-アルコールはフーゼル油を分溜して得るものにして、約87%のイソブチル-カービノルと約13%の旋光性アミル-アルコールとの混合物なり。刺激性の、不愉快なる臭氣を有し、約130°にて沸騰す、溶劑として又香油、香料の製造に使用せらる(214頁)。

### 概論及び攷説

一價アルコール類 (Monohydric Alcohols; Einwertige Alkohole) 一般式  $C_nH_{2n+1}\cdot OH$  或は  $R\cdot OH$  なるパラフィン類の一水酸基誘導體。此族の最も重要なもの下の如し但し括弧内にある文字第一、第二、第三はアルコールの種類を示す。

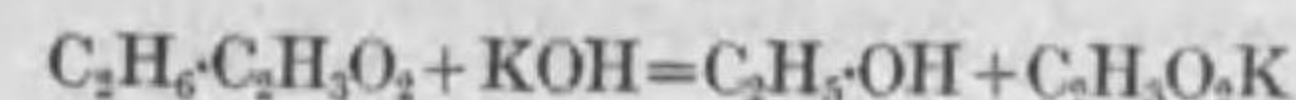
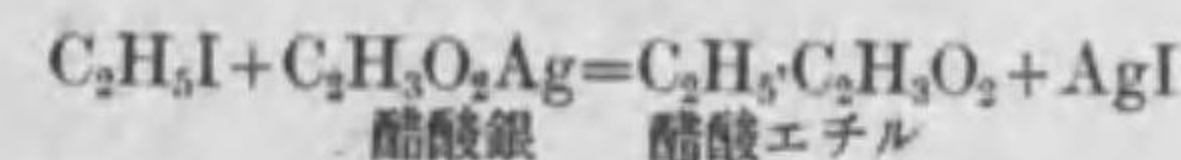
名稱及び成分	沸點	比重
メチル-アルコール (第一).....	66°	0.812 (0°に於て)
エチル-アルコール (第一).....	78°	0.806 "
プロピル-アルコール (第一).....	97°	0.817 "
イソプロピル-アルコール (第二).....	82°	0.816 "
ブチル-アルコール (第一).....	117°	0.823 "
イソブチル-アルコール (第一).....	107°	0.816 "
メチル-エチル-カービノル (第二).....	99°	0.827 (20°に於て)
三メチル-カービノル (第三).....	83°	0.786 "
旋光性アミル-アルコール (第一).....	129°	— "
イソアミル-アルコール (第一).....	131°	0.825 "
他の六種の餘り重要な異性體		

特殊の製法 メチル-アルコールは木材乾溜の生成物より製せらる。エチル-アルコールは醱母の作用により糖類のアルコール醱酵によりて得らる。之と同時に生ぜらるフーゼル油はプロピル、イソブチル、イソアミル及び旋光性アミル-アルコール等を含めり、

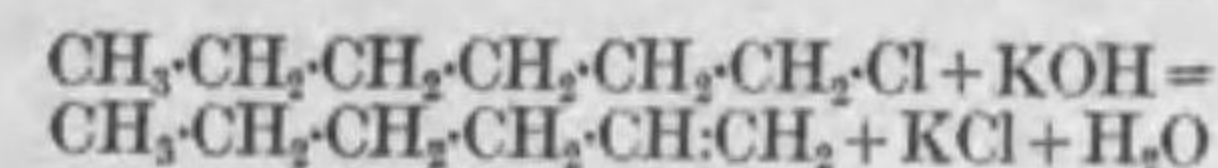
一般製法 (1)アルキル-ハロゲン化合物を水、稀薄なるアルカリ水溶液或は温ひたる新に沈澱したる水酸化銀と共に熱す。



(2)アルキル-ハロゲン化合物と醋酸銀或は醋酸カリウムと共に熱し生成物を加水分解す、

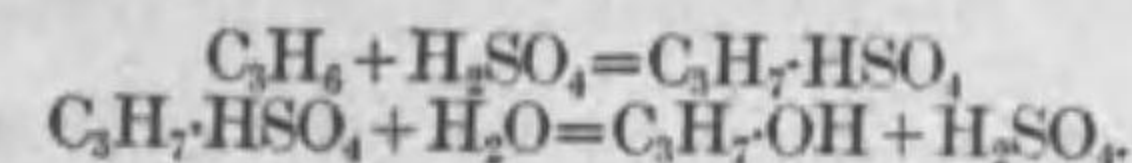


此方法は極めて好結果を興ふ而して高級アルコールの製法に多く用ひらる、之れ蓋し高級パラフィン類 (鹽化ヘキシル  $C_6H_{13}Cl$  の如き) のハロゲン誘導體は直接にアルカリを以て処理するときは主としてオレフィン類に變遷し、

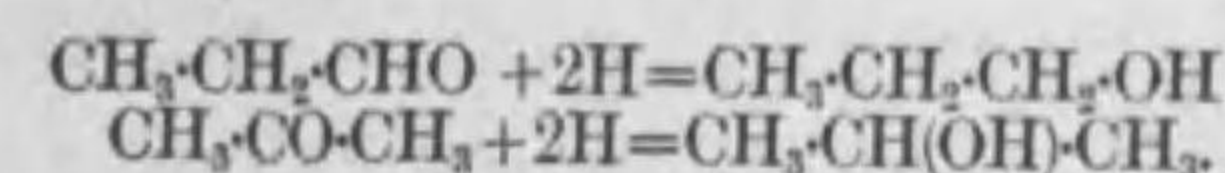


従てアルコール類の收量少ければなり。

(3)オレフィン族の炭化水素を硫酸に溶解し、其溶液を水と煮沸す、

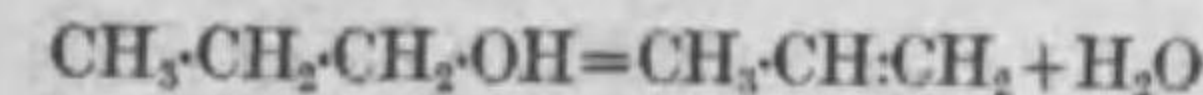


(4)アルデヒド類及びケトン類が發生機の水素を以て還元せらるゝときは前者は第一アルコールを、後者は第二アルコールを生ず、

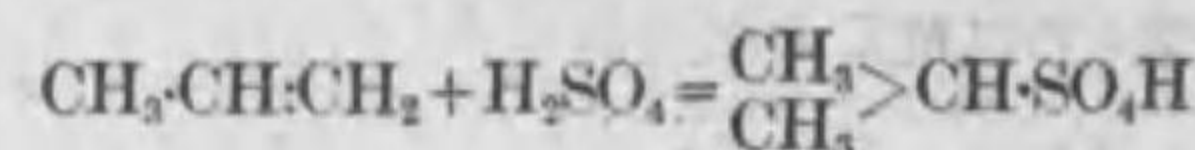


(5)アルデヒド、ケトン、エステル類をグリニヤール試薬 (Grignard reagent) (246頁)にて処理し生成物を無機酸にて分解す。この方法によりて第二アルコールはアルデヒドより、第三アルコールはケトン及エステルより得らる。此等の反應は後に詳述すべし(248頁)。

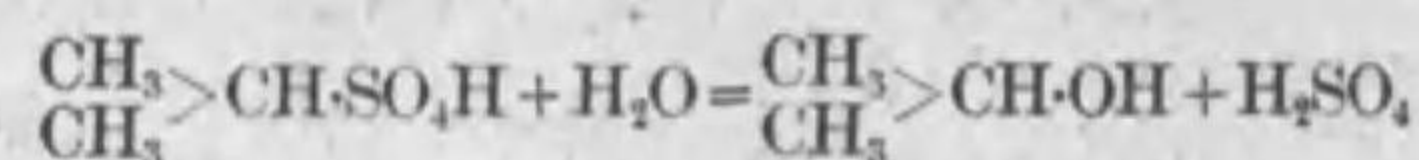
第一アルコールを第二及び第三アルコールに變移せしむること 第二アルコールは之に相當する第一アルコールを先づオレフィン(73頁)に變じて製せらる



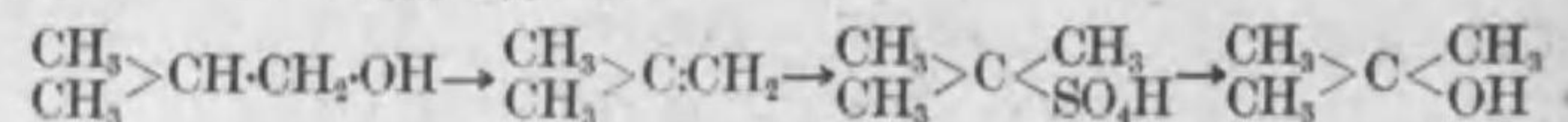
このオレフィンを發煙硫酸に溶かして硫酸アルキル水素を生ぜしむ、此際硫酸の  $SO_4H-$  基は水素原子の最少數と結合せる炭素原子と結合す、



終りに硫酸アルキル水素を水と共に煮沸すれば第二アルコールに變ず



同様にしてイソブチル-アルコールの如き第一アルコールを第三アルコールたる三メチル-カービノルに變じ得べし



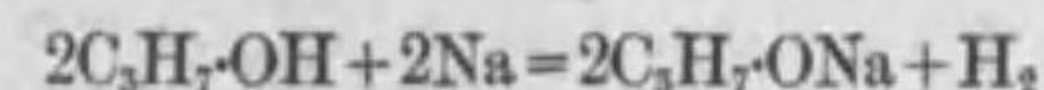
物理的性質  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$  に至るまでの各員は(僅少の例外あるも)常温にて中性無色の液体にして一種特有の臭氣と燒くが如き味とを有す。總ての高級のアルコール例へば鯨蠟中にバルミチン酸と結合して存するセチル-アルコール  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$ 、同じくバルミチン酸と結合して蜂蠟中にあるメリシル-アルコール  $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{OH}$  は固体なり。三メチル-カービノルも亦固体なり、メチル、エチル及びプロピル-アルコールは水と混和すれども高級となるに従ひ水に於ける溶解度は急に減少す、例へばアミル-アルコールは水に唯僅に溶くるのみなり。アルコール類は多くの有機液体と總ての割合に混和す。比重は徐々に増加し沸點も高級となるに従ひて昇る、然れども第一アルコールは第二よりも沸點高く、第二は第三よりも高き温度にて沸騰す(上の表を看よ)。故に物理的性質に於ける規則正しき變遷は構造相等しきアルコール類を比較するにあらざれば明かならず。又一般に同族列の最初のもは稍異常の所作を示すものなり例へばメチル-アルコールはエチル-アルコールよりも高き比重を有し其沸點はエチル-アルコールのよりも  $12^\circ$  低きのみ、高級のものにては二個の引續きたる正アルコールの沸點の間の差は約  $20^\circ$  なり。

一のアルコールの性質をそれが導かれたるパラフィンの性質と比較すれば後者の分子中の水素一原子を水酸基にて置換したるがために沸點が著しく上昇するのみならず水に於ける溶解度が大に増加することを見る。然しながらアルコール  $\text{R}\text{OH}$  中の炭化水素基  $\text{R}$  が分子量を増大するに従ひて物理的性質の上に水酸基の及ぼす影響は減少してアルコールの性質はパラフィンに近似するに至る。

化學的性質 アルコール類がパラフィン類よりも甚だ容易に他の化合物と作用するの事實はその分子中に水酸基の存在するに原因す。アルコールの一般反應の

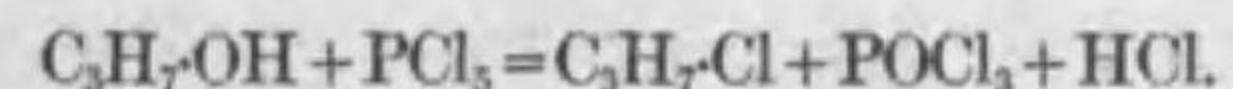
多くに於て變化を受くるは唯この水酸基のみなり。

此等はナトリウム及びカリウムに作用せられて水素を發生す。

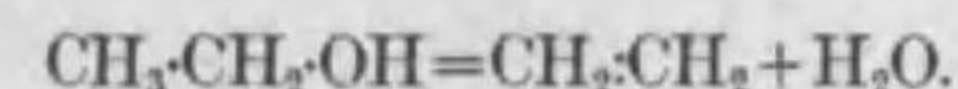


此等は酸と作用してエステルを造る例へば  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{HSO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  の如し。

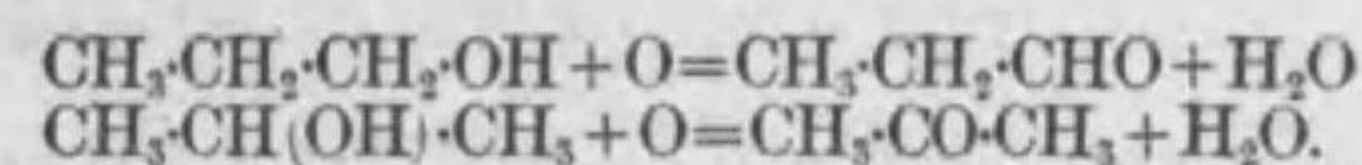
此等は  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{POCl}_3$  を以て(97頁の脚註参照)、或は相應する臭素誘導體を以て、或は赤燐と沃素とを以て所理するときはパラフィン類のハロゲン誘導體に變ぜらる。



硫酸により又磷酸によりてオレフィン類に變ず



酸化劑の作用はアルコールの本性によりて異なる。第一アルコールはアルデヒドに變ぜられ次に脂肪酸となり、第二アルコールはケトンに變ぜらる而して兩者の場合に於て酸化生成物は原のアルコールと同数の炭素原子を其一分子中に含有す、



第三アルコールは更に深甚なる變化をなし一層簡單なる酸類の混合物或は酸とケトンとの混合物を生ず、故に三種のアルコールは酸化に對する異なる行爲によりて區別することを得。

## 第七章

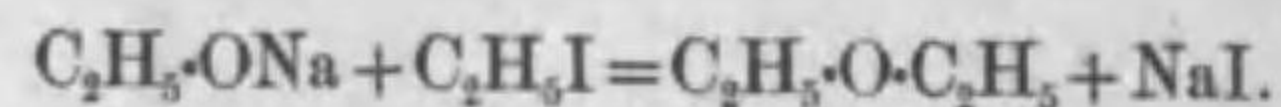
### エーテル類 (Ethers, Äthere).

エーテル類とは例へば二メチル-エーテル  $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$ , メチル-エチル-エーテル  $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  等の如く  $\text{R}\cdot\text{O}\cdot\text{R}'$  なる型の物質なり此等は二個の同一若しくは異なるアルキル基 (110頁) ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 及び  $\text{C}_3\text{H}_7$ , 等) と一個の酸素原子との結合によりてなるものなり, 従て炭化水素基 (アルキル基) の酸化物と見做すことを得.

**メチル-エーテル**  $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$  (Methyl ether, *Methyl-äther*) 或は二メチル-エーテルはメチル-アルコールに硫酸を作用せしめて製せらる, 此際反応は下に記すが如く二段に進行す.

此物は  $-23^\circ$  (760 毫圧) にて液化する一種の氣體にして, 水に容易に溶解す (即ち水の 一容は  $18^\circ$  に於てこのエーテルの 37 容を溶解す).

**エチル-エーテル**  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (Ether, *äther*) 二エチル-エーテル, エーテル或は硫酸エーテルと稱せらるゝものはナトリウム-エトオキシドを沃化エチルと共に暖むる際沃化ナトリウムと共に生成す (ウィリアムソン Williamson 氏法),

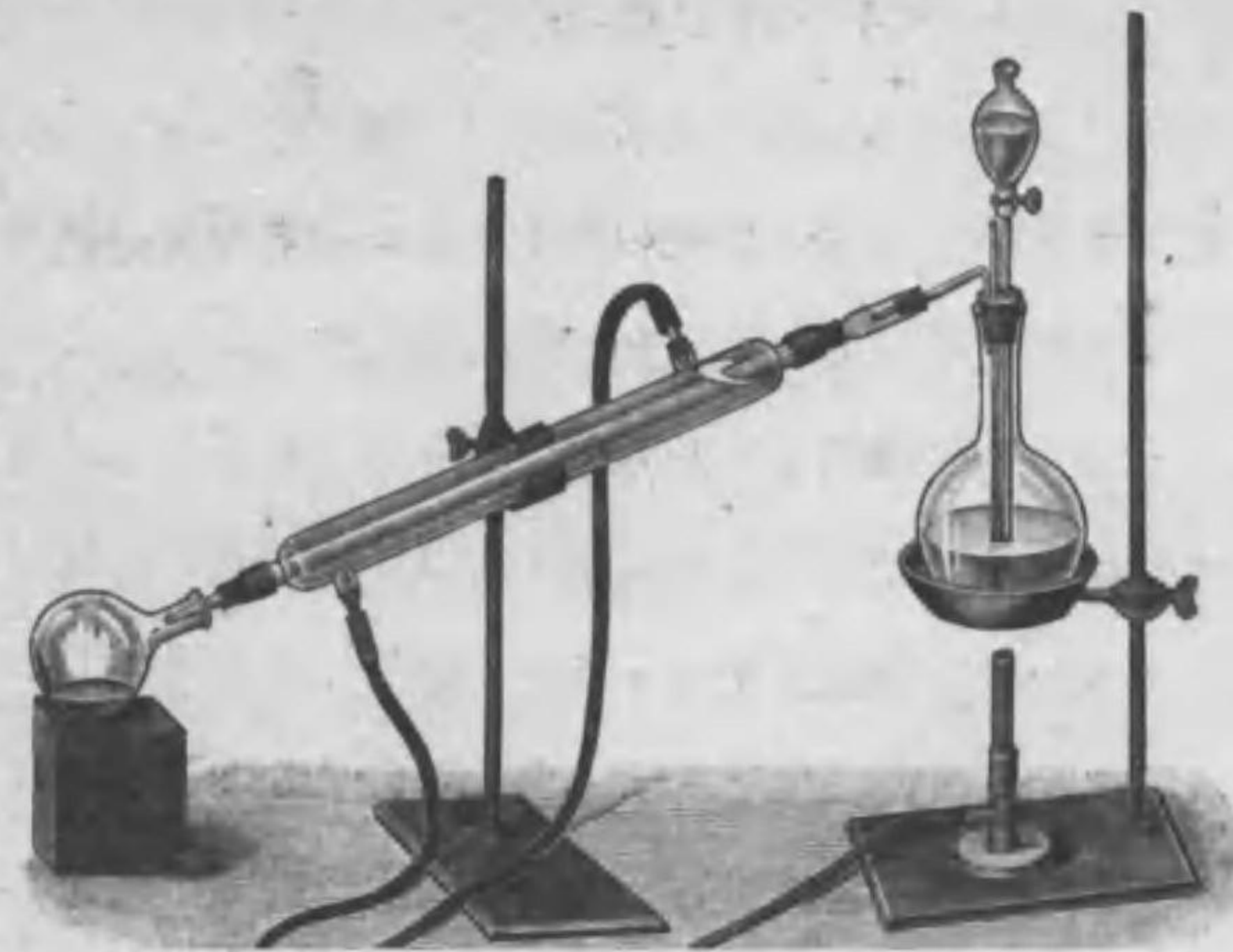


之を製するにはエチル-アルコールを適當なる状況の下に硫酸と共に熱すべし.

エチル-アルコール\* (重量にて 5 分) と濃硫酸 (9 分) とを注意して混和し, この混合物を有栓漏斗と寒暖計を附し且つ冷却器と連結したるフラスコ内にて熱す (第

\*此のアルコールは 10% 以上の水含有すべからず

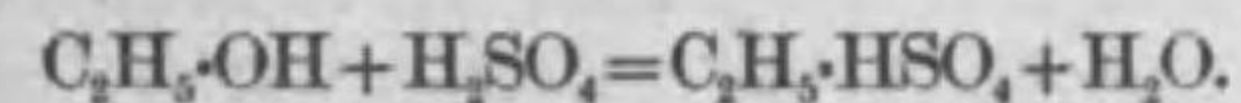
23 圖). 液體の温度が  $140^\circ$  に達するやエーテルは溜出し始む.\* 是に於てアルコールを徐々に有栓漏斗より滴下す. その割合はエーテルの溜出の速さと殆んど同一にし而し



第二十三圖

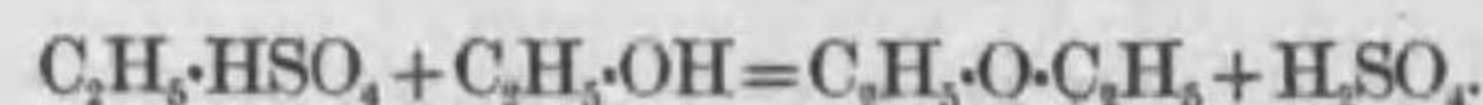
て温度を常に  $140^\circ$ - $145^\circ$  に保たしむ. 又有栓漏斗は液面下迄達せしむべし. 受器に集りたる粗製品はエーテル, アルコール, 及び水の混合物にして尙二酸化硫黄を含有す. 此溶液を分液漏斗内にて稀薄普達と振盪す; エーテル層は表面に集り他と分離することを得, 之を分取し, 鹽化カルシウム又は生石灰上にて乾かし, 湯浴上にて再蒸溜を行ふべし. 斯くして得たるエーテルは尙水及びアルコールの痕跡を含有す, 之を除くには光輝あるナトリウム片を加へ放置し (フラスコは鹽化カルシウム管にて密閉す) 最早水素の發生なきまでに至らしむ. 最後に生成したるナトリウム-エトオキシド及び水酸化ナトリウムより蒸溜によりて分離す.

アルコールよりエーテルの生成は二段に行はるゝものなり, 即ちアルコールを硫酸と熱すれば, 先づ硫酸エチル水素 (207 頁) を生ず,



此化合物が更にアルコールと作用してエーテルと硫酸とを與ふ,

\*寒暖計の球部は液中に浸すべし, 夏時は受器を氷にて冷却するを可とす. 又蒸氣は充分凝縮せしむる様注意すべし, 然らざれば火を引くの虞れあり.

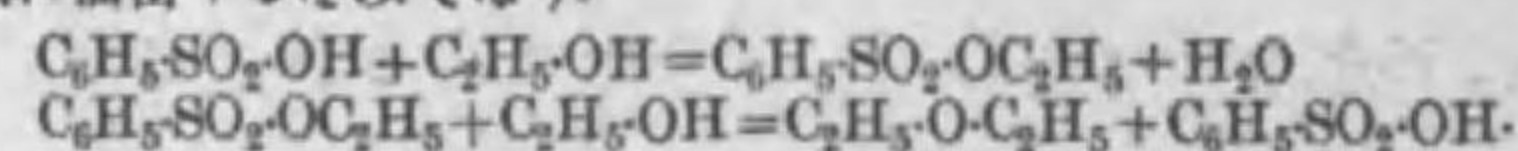


エーテルの生成に關する此説明は最初ウリアムソン氏によりてなされたるものにして、其説の眞なることは純粹なる硫酸エチル水素をアルコールと熱するときにエーテルを生ずることによりて明なり。

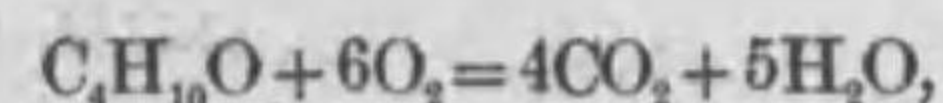
アルコールを硫酸エチル水素に變ずるに必要な硫酸は後者をアルコールと熱する時に再生せらるゝものなるが故に、酸の一定量は理論上アルコールの無限量をエーテルに變化せしめ得べし。實際硫酸の少量はアルコールの多量をエーテルに變化することを得れども、無限に行ふこと能はず、之れ酸が第一段の反應に於て生成せられたる水によりて稀釋せらるゝことゝ、又其一部はアルコールによりて還元せられて二酸化硫黄を生ずること等に由るものなり。されど尙アルコールの硫酸溶液にアルコールを連続的に加へてエーテルを製することを得るを以て之を連続的方法\* (Continuous Process, Ununterbrechende Methode) と稱するなり。

エーテルは無色の流動し易き、中性の愉快なる香氣を有する液にして 0° に於て其比重 0.736 なり。35° にて沸騰し、-80° に至るも凝固せず。此物は甚だ揮發性にして、極めて點火し易きものなり、其蒸氣を空氣又は酸素と混ずるときは爆發性のものとなる。

\*無水硫酸アルミニウムの存在に於てはこの反應は 135° に於て急激に行はる。硫酸の代りにベンゼン-スルホン酸を用ふるときは (Krafft 法) 反應は實際連續的なり何となれば此酸はアルコールによりて還元せられず又生ずる水は酸によりて保持せらるゝことなくしてエーテルと共に溜出するを以てなり。

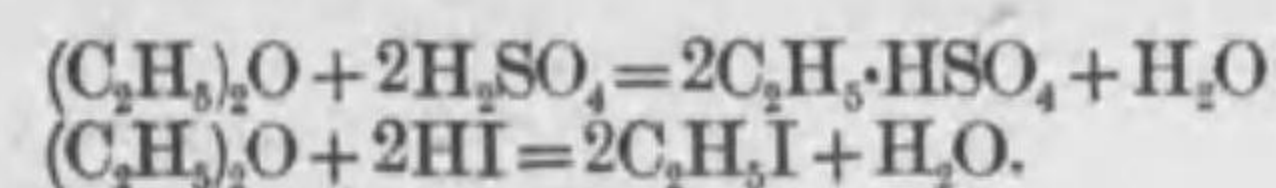


エーテルは又沈澱法によりて造れるアルミナ(酸化アルミニウム)を入れ約 200° に熱したる銅管中にエチル-アルコールの蒸氣を通して製せらる。アルミナは茲に觸媒として働きアルコールをエーテル及び水に變ず、然れども更に高き温度に於てはエチレンをも生成す。



さればエーテルを使用する總ての實驗は火焰又は熱き物質より少くとも 3 米程隔てゝ行ふを要す。エーテルは水の 10 倍容に溶解す、アルコール及び他の有機性液體とは如何なる割合にも混和するものなり。

アルコールと比較せばエーテルは甚だ不活潑なる物質なり。ナトリウム或はカリウムにも、アルカリ又は弱酸にも、或は冷所にて五鹽化磷にも作用せられず。されど濃厚なる酸はエーテルを分解してエステル (194頁) を造る。

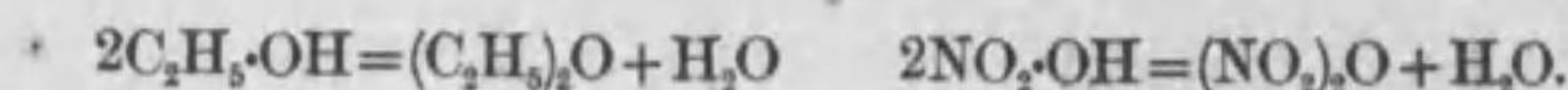


エーテルは外科醫術に於て麻醉劑として多量に使用せらる、之れ吸入すればクロ、フォルムの如く知覺を失はしむるに由るなり。尙樹脂、脂肪、油、アルカロイド等の溶劑として使用せらるゝことも頗る大なり。

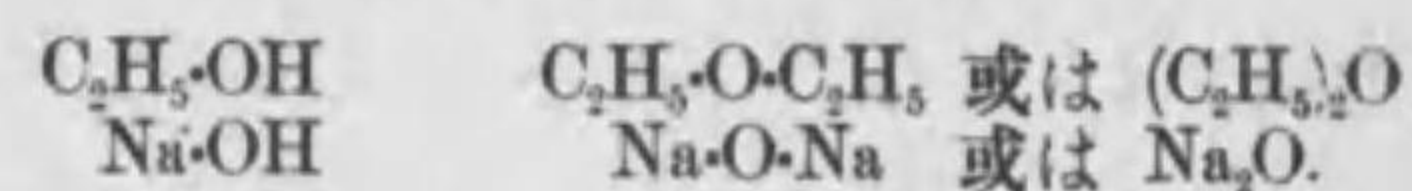
エーテルの構造 エーテルはナトリウム-エトオキシード  $C_2H_5 \cdot ONa$  の上に沃化エチル  $C_2H_5I$  を作用せしめて造らるゝを以て前者のナトリウム原子を一價の基なる  $C_2H_5-$  によりて置換したるものと斷定することを得べし、されば其構造は  $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$  なる式にて表はさるべきものなり。この見解はエーテルの化學的性質の研究によりて確めらる、即ちエーテルはアルコールと異りて一の HO-基を有せず故にカリウム、ナトリウム或は五鹽化磷の作用を受けず。

エーテルは以前はアルコールの無水物にしてアルコール (二分子) より水を成す元素を失ふて生ずること恰も硝酸より無水硝酸の生ずると同様なりと思考せられたり、

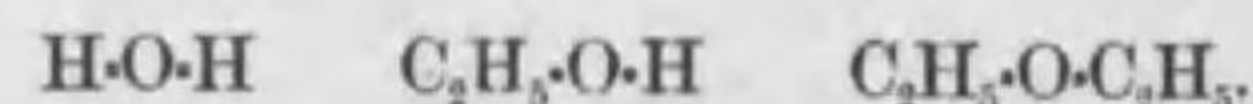




エーテルは寧ろ酸化金属に比すべきものにして酸化エチルと思考せらる、何となれば此物のアルコール即ち水酸化エチルに対する関係は恰も酸化金属の水酸化金属に於けるが如きを以てなり、



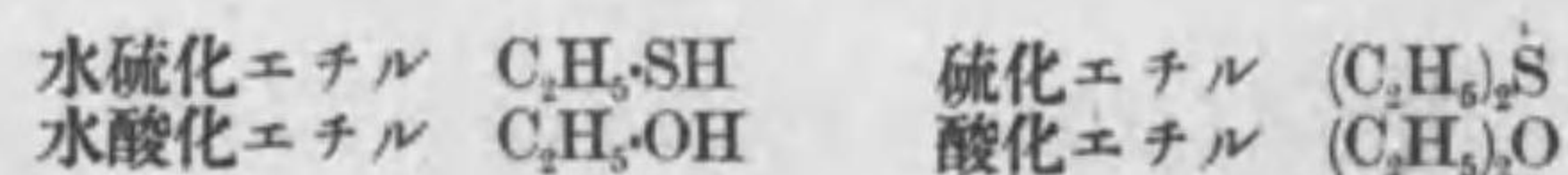
最後に、エーテルは水の二換成體と見ることを得べし、其一換成體はアルコールなり、



エーテルの同族體は其性質エチル-エーテルに酷似す。

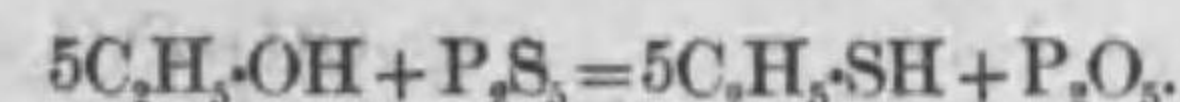
#### メルカプタン及び硫化物

硫化水素より誘導せられたる有機化合物に二種あり——即ち水硫化物と硫化物とにしてその関係はアルコールとエーテル (或は金属の水硫化物と硫化物) との関係と同様なり。

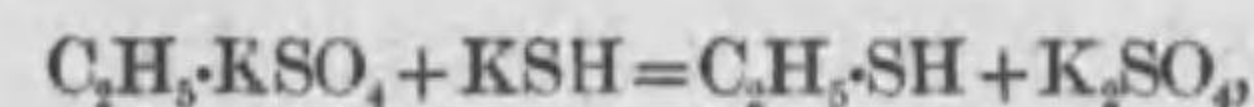


有機水硫化物は通常メルカプタン (Mercaptans, *Merkaptane*) (マーキュリウム=カプタンス *mercurium captans* 水銀を捕捉する意) と稱せらる。酸化水銀と容易に化合して結晶性化合物を造るを以て此名あり。メルカプタンは硫黄アルコール或はチオアルコール (Thio-alcohols) 又有機硫化物はチオエーテル (Thio-ethers, *Thio-äthere*) と見做すことを得。

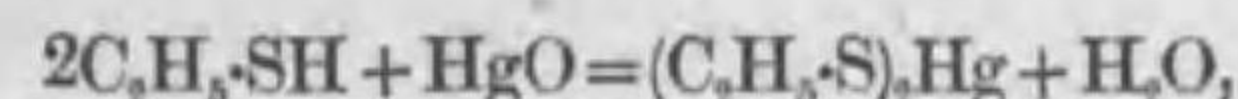
エチル-メルカプタン (Ethyl mercaptan)  $C_2H_5 \cdot SH$  はアルコールを五硫化磷にて処理して得らる、



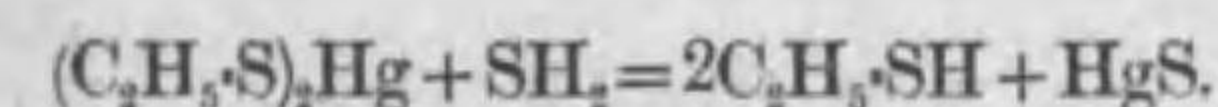
之を製するには硫酸エチル-カリウムの濃溶液を水硫化カリウムと共に蒸溜すべし。



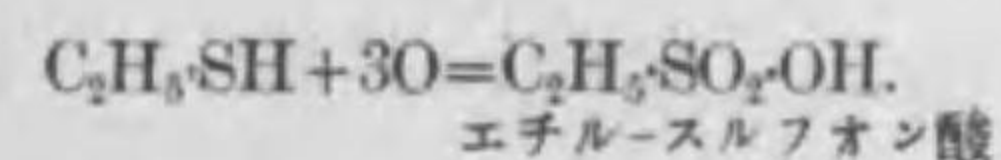
或は鹽化エチルと水硫化カリウムとの反応によるも可なり。エチル-メルカプタンは無色の液體にして極めて不快なる臭氣を有し 36° にて沸騰す。HS- 基中の水素原子は HO- 基中の水素原子よりも遙に容易に金属によりて置換せらる、例へばエチル-メルカプタンをナトリウム又はカリウムにて処理すれば水素を發生してナトリウム又はカリウム-メルカプチド  $C_2H_5 \cdot SNa$  或は  $C_2H_5 \cdot SK$  を生ず、又酸化第二水銀と共に振盪すれば第二水銀メルカプチド (Mercuric mercaptide) を生ず。



この物質は結晶性にして硫化水素により分解してエチル-メルカプタンとなる、

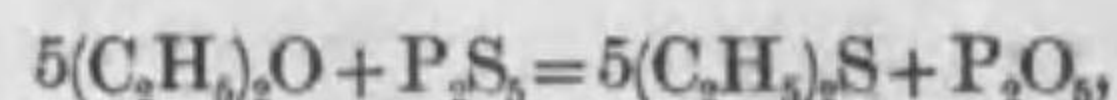


他のメルカプタンも同様の反応によりて之を得べし。此等は極めて不快なる臭氣を有するを其特性とす而して化學的性質に於て、エチル-メルカプタンに類似す；硝酸にて酸化すればスルホン酸に變ず、

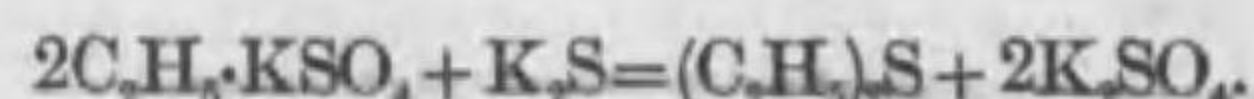


スルホン酸類は  $SO_2 \cdot OH$  基を有し、アルキル基は硫黄原子に結合す。此等は強き酸にしてエチル-スルホン酸カリウム  $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot OK$  の如き鹽をつくる。

硫化エチル (Ethyl sulphide),  $(C_2H_5)_2S$  はエーテルを五硫化磷と熱するか、



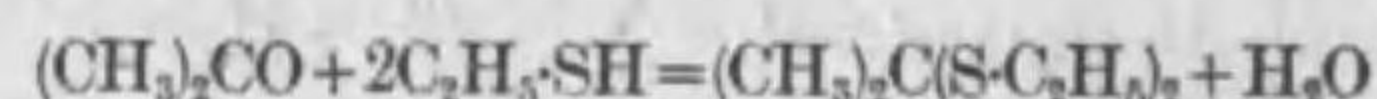
硫酸エチル-カリウムの濃水溶液を硫化カリウムと共に蒸溜して之を得べし、



この物質は無色、中性の悪臭ある液体にして 91° にて沸騰す；エーテルと同様に金属によりて置換せらるべき水素原子を有せず、比較的の不活潑なる物質なり。

他の硫化物も同様の方法にて之を得べく且つ同様の性質を有す；硝酸にて酸化すれば終には極めて安定なる結晶性化合物に變す之をスルフォオン類 (Sulphones) と稱す、エチル-スルフォオン (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> はその一例なり。

**スルフォナル** (Sulphonal) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(SO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> は重要にして且つ興味多き化合物なり初めてバウマン (Baumann) 氏によりて製せられ催眠剤として廣く用ひらる。アセトン及び他のケトンはアルデヒドの如くアルコールと容易に作用してアセタールを生ずることなきものなれども鹽化水素の存在に於てはメルカプタンと縮合す、例へばアセトンとエチル-メルカプタンとはアセトン-メルカプトール (Acetone mercaptole) (b.p. 190-191°) を生ず

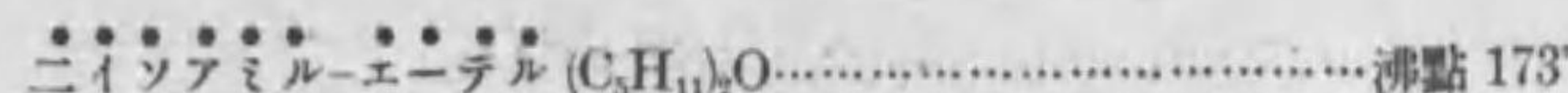


このメルカプトールを過マンガン酸カリウムにて酸化すれば酸素の四原子と直接結合し(二價の硫黄原子は四價或は六價となる) 126° にて熔融する結晶性化合物即ちスルフォナルを生ず。

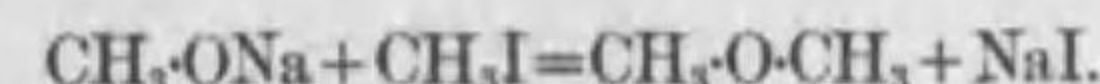
概論及び擴説

高級エーテルの比較的重要なものの二三を擧ぐれば下の如し：

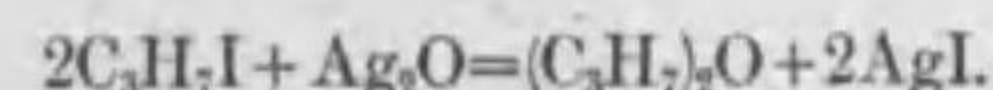
ニプロピル-エーテル (CH <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	沸點 90.7
ニイソプロピル-エーテル (CH <sub>3</sub> > CH) <sub>2</sub> O	” 69°
ニイソブチル-エーテル (CH <sub>3</sub> > CH·CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	” 122°



一般生成法 (1) アルコール類のナトリウム化合物をアルキル-ハロゲン化合物と共に熱す。

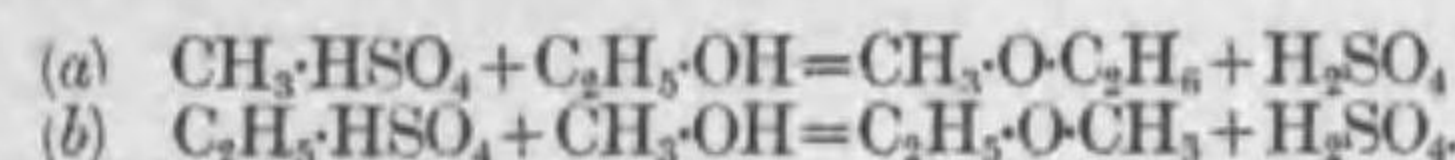


(2) アルキル-ハロゲン化合物を酸化銀と熱す、

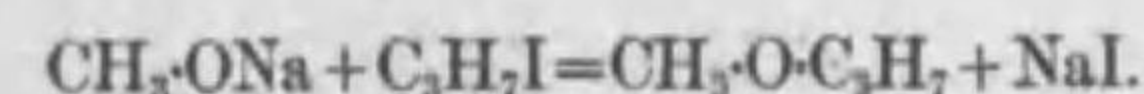


(3) アルコールを硫酸と熱す。この方法は低級アルコールの場合にのみ適用し且つ原則として第一アルコールに限る；第二アルコールは普通に又第三アルコールは常にオレフィン類を生ず。

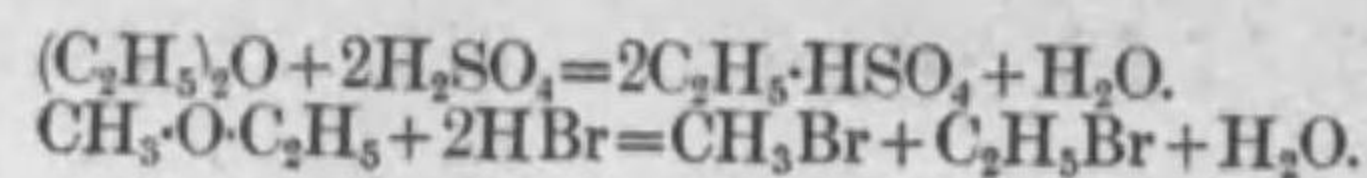
二種のアルコール類の混合物を硫酸にて處理すれば三種のエーテルを生ず、例へばメチル及びエチル-アルコールの混合物はメチル-エーテル、エチル-エーテル、及びメチル-エチル-エーテル、CH<sub>3</sub>·O·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を生ず。最初の二化合物の生成は上にエチル-エーテルの場合に擧げたる方程式より了解せらる。メチル-エチル-エーテルは二様にて生成す (a) 硫酸メチル水素とエチル-アルコールと作用して、(b) 硫酸エチル水素とメチル-アルコールと作用して、



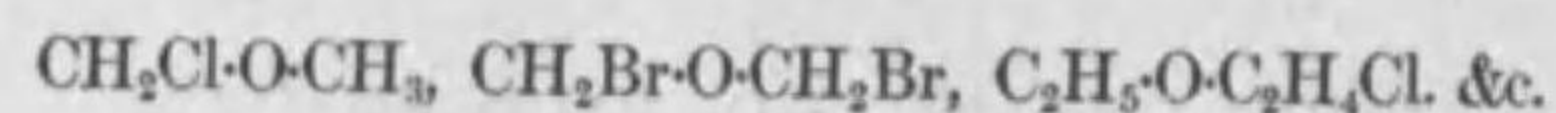
メチル-エチル-エーテル CH<sub>3</sub>·O·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> の如く二種の異なる炭化水素團を有する總てのエーテルは混成エーテルと稱してエチル-エーテル及び上表に記せるエーテルの如く二個の等しき團を有するもの即ち單一エーテルより區別す。混成エーテルは又アルコールのナトリウム化合物をアルキル-ハロゲン化合物を以て處理しても得らる、



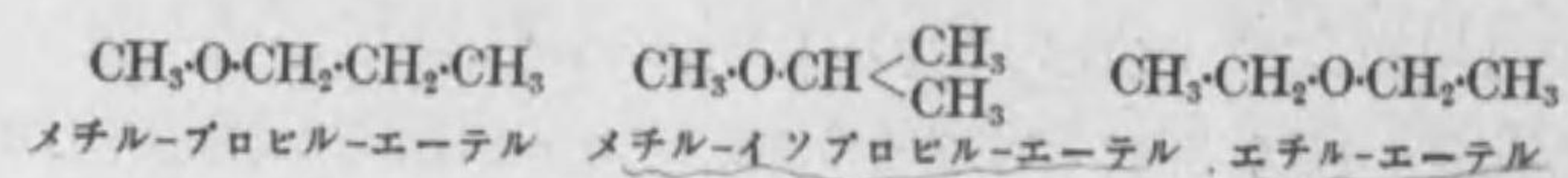
一般性質 氣體なるメチル-エーテルを除く外エーテル類は動搖し易く、揮發性、可燃性の液体にして比重は水より輕し；沸點は皆相應するアルコールのより遙かに低し。化學上の性質は皆エチル-エーテルに酷似す。此等はアルカリ類及びアルカリ金属に作用せられず又稀酸類とも作用せず；然れども強酸類と共に熱するときは分解せられてエステルを生ず、



鹽素及び臭素はエーテルに作用して下の如き換成體を生ず、



エーテル類には異性體あり、例へば  $C_4H_{10}O$  なる式の化合物に下の三種あり、



此等三種のエーテルは又四種のブチル-アルコール  $C_4H_9 \cdot OH$  (115頁) と異性體なり。

## 第八章

## アルデヒド及びケトン

(Aldehydes and Ketones, *Aldehyde und Ketone*)

●●●●●は一般式  $C_nH_{2n}O$  或は  $R \cdot CHO$  なる一の同族體を形成す；此等は第一アルコール類  $R \cdot CH_2 \cdot OH$  の  $-CH_2 \cdot OH$  基より水素二原子を除きて得らるゝものなり。

パラフィン類	アルコール類	アルデヒド類
$H \cdot CH_3$	$H \cdot CH_2 \cdot OH$	$H \cdot CHO$
$CH_3 \cdot CH_3$	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$	$CH_3 \cdot CHO$
$C_2H_5 \cdot CH_3$	$C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$	$C_2H_5 \cdot CHO$

アルデヒドなる語はアルコール-デヒドロゼナタム (*Alcohol dehydrogenatum*, アルコールより水素を去りたるものゝ意) を縮めたるものにして、もとアセト-アルデヒドに與へられたる名なり、何となれば此物はアルコールを酸化して其水素原子を除去して得らるゝものなるを以てなり。

フォルム-アルデヒド  $H \cdot CHO$  (*Formaldehyde, Formaldehyd*) 又メタルデヒド (*Methaldehyde*) は綠色々素なる葉綠素 (*Chlorophyll*) を含有する植物細胞中に存在するとの説あり、而して恐らくは植物が空氣中より吸収する炭酸瓦斯より澱粉及び糖類を生成する彼の驚嘆すべき變化の中間物なるべし。

フォルム-アルデヒドは紫外線に曝せる水中に炭酸瓦斯を通ずるとき



定なる化合物  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$  に變ず、此物は溶液中に保つにあらざれば、 $\text{CH}_2\text{O}$  及び  $\text{H}_2\text{O}$  に分解す。ホルムアルデヒド分子中の酸素原子はメチルアルコール分子中の酸素原子とは異なる結合状態にありとして表はさるゝを見るべし。實際、ホルムアルデヒドは不飽和化合物にして、或状況の下には加成物を造り得るものなり；されど茲に注意すべきはホルムアルデヒドの直接結合する原子又は原子團は一般に二箇の不飽和炭素原子と容易に結合する所のものと同一物ならざること之なり；假令何れの場合にも加成物を造るとはいへ炭素と酸素原子間の二重結合は二箇の炭素原子間の二重結合とは差違あるを免れず。

パラホルムアルデヒド (Paraformaldehyde, *Paraformaldehyd*) は已に述べたる如く、ホルムアルデヒドの水溶液を蒸發する時に生成す；無色、無定形の物質にして、温水には溶解す、其分子式は恐らく  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  なるべし。

三オキシメチレン  $(\text{CH}_2\text{O})_3$  (*Trioxymethylene, Trioxymethylen*) 或は、メタホルムアルデヒドは、無水の液状ホルムアルデヒド (130頁) の重合によりて生ずるものなり、又パラホルムアルデヒドを注意して熱する際にも得べし；不定結晶性の化合物にして容易に昇華し、 $171^\circ$  にて熔融す。強く熱すれば全く分解して純粹なる氣状ホルムアルデヒド  $\text{CH}_2\text{O}$  に變ず、之は蒸氣密度測定によりて證せらるゝところなり；されど其氣體を冷却すれば再び三オキシメチレンを生ず。此物を水の多量と約  $140^\circ$  に熱すれば又ホルムアルデヒドに變化せらる。

重合 (Polymerisation, *Polymerisation*) 既に述べたる如くホルムアルデヒドは自然に又は熱すれば容易に變化して新化合物を生ず、之を或

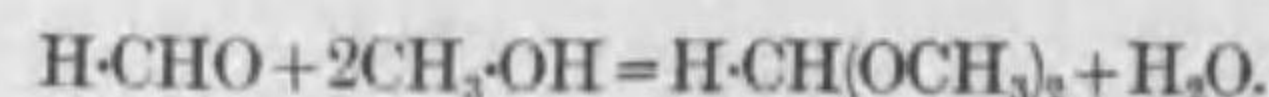
簡單なる方法にて處理すれば再びホルムアルデヒドに復へすことを得。此新化合物はもとの化合物と同じ百分比の組成を有するを以て、此等の分子はもとの化合物の數分子の集結して生じたるものと考へざるべからず。此考は重合なる語を容るゝに至れる所以にして、或簡單なる物質より其分子量數倍に相當して然も其百分組成は原の物と異らざる新物質を生ずることを意味するものなり；斯くして生成したる複雑なる化合物は原物質の異量體 (Polymers, *Polymerides*) 又は重合變體 (Polymeric modification) と呼ばる、此等には原物質を表す爲にパラホルムアルデヒド及びメタホルムアルデヒド等の如き名稱を附す。かくホルムアルデヒドと其重合變體との間の關係は一元素の種々の同素體の間に存在するものと稍相似たりと思考せられたり。然れども現時は變體には原物體と何等の關係又は類似を表はさざるものあること及び夫等の分子は簡單なる分子の單純なる集團に止らずして、多くの場合に於ては其二又は三分子が化學的に結合して原物質に復歸し得ざる一の新しき特種の化合物を生成することを承認す。

されば重合は單なる一の化學的變化に過ぎずして原物質の二分子以上が直接相結合して原物質の分子量に數倍する一新化合物を生成するものなり；尙此種の變化の例は後に記載すべし (138, 345 頁)。

ホルムアルデヒドは種々の重合變體を生ず、而して此變化を受くることの容易なることは此物の最も著しき特性の一なりとす。ホルムアルデヒドの水溶液を石灰水又は他の弱アルカリにて處理するときは、ホルムアルデヒドは重合をなして、フォルモーズ (Formose) を生ず、此物は種々の物質の混合物にして其中に組成  $(\text{CH}_2\text{O})_6$  即ち  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  なる

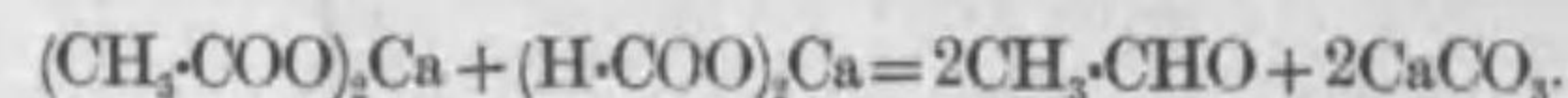
糖類に属するものを含む。此反應は砂糖類の如き複雑なる植物性物質が甚だ簡單なる方法によりて生成せらるゝを示すを以て頗る興味多きものなり(329頁)。

**メチラール**  $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$  (Methylal, *Methylal*) フォルム-アルデヒドの重要な誘導體にして、フォルム-アルデヒドの水溶液にメチル-アルコール及び少量の硫酸を加へて煮沸して得らる、されど通常はメチル-アルコールを二酸化マンガ及び硫酸を用ひて酸化して製せらる、最初生ずるフォルム-アルデヒドが未だ變化せざるメチル-アルコールに作用して此物を生ずるなり、



メチラールは愉快なる香氣を有する液體にして、42°にて沸騰し、水には溶解し、催眠劑として醫藥に用ひらる。稀硫酸と蒸溜すればメチル-アルコールとフォルム-アルデヒドの水溶液とを生ず、此反應はフォルム-アルデヒドを製するに用ひて便利なり。

**アセト-アルデヒド**  $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$  (*Acetaldehyd*, *Acetaldehyd*) (或はエタールデヒド *Ethalddehyde*) はアルコールを木炭を通じて濾すか白金黒或は熱せる白金(130頁参照)の存在に於て空氣に曝す際に大氣の酸化作用によりて少量生成す。この物は又醋酸カルシウムと蟻酸カルシウムとの混合物を乾溜する際にも生ず、



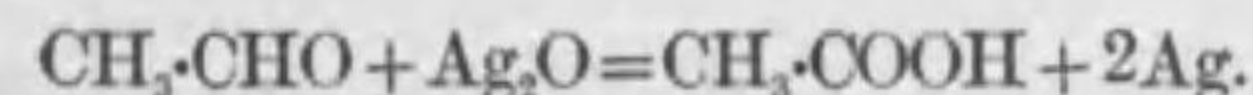
アセト-アルデヒドは重クロム酸加里と硫酸とを以てアルコールを酸化して得らる。

粗粉狀の重クロム酸加里(3分)と水(12分)とを有栓漏斗と冷却器を装ひたる大容のフラスコ中に入れ徐々にフラスコを湯浴上にて熱す、次にアルコール(3分)と濃硫酸(4分)の混合物を徐々に滴下す、而してフラスコは操作中殆んど間斷なく之を振盪すべし。烈しき反應始まり、アルデヒド、アルコール、水及び少量のアセタ

ール(下を見よ)より成る液體は受器に集る。此液體を湯浴上にて分溜し25°以下にて溜出せる部分を集め更に分溜す此際分溜塔を用ふるを有利とす。20°及び22°の間に溜出せる液體はアセト-アルデヒドより成る。而して多くの目的には充分純粹なりと見做すことを得\*。以上總ての操作間受器は水を用てよく冷却すべし。

アセト-アルデヒドを大規模に製するには250°乃至350°に熱せる銅の上にアルコールの蒸氣を通するか又はアセチレン(88頁)よりす。

アセト-アルデヒド又普通單にアルデヒドと稱するものは、無色、可動性且つ點火し易き液體なり、0°に於て0.801の比重を有し、20.8°にて沸騰す。格段なる刺すが如き又窒息せしむる如き臭氣を有す、從て容易に認定し得べし。水、アルコール及びエーテルとは如何なる割合にも混和す。アルデヒドは空氣中に放置すれば徐々に酸化して醋酸を生ず。フォルム-アルデヒドの如く強き還元性を有す；されば酸化銀のアンモニア性溶液より銀を銀鏡として沈澱す、此際アルデヒド自身は酸化せられて醋酸となる、



ナトリウム-アマルガムと水にて還元せばアルコールに變す。アルデヒドを酸性亞硫酸ナトリウムの濃水溶液と振盪するときは直接の結合起り、無色の化合物  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2\text{Na}$  は結晶となりて析出す。此化合物は酸類、アルカリ類、及びアルカリの炭酸鹽類によりて容易

\*純粹なるアセト-アルデヒドはパラアルデヒド(138頁)より製するを可とす而して後者は粗製アセト-アルデヒドより容易に之を得べし。又上に記載せる液體(b.p.20-22°)より次の如くして製せらる：液體を乾燥せるエーテルと混じ其溶液を氷にて冷却して乾きたるアンモニア瓦斯にて飽和す然るときはアルデヒド-アンモニア(136頁)なる結晶性沈澱を得。此沈澱を濾紙上に移しエーテルにて洗ひ次に出来る丈低温度にて稀硫酸と共に蒸溜して之を分解す。最後にアルデヒドを粗粉狀無水鹽化カルシウムと蒸溜して脱水す。

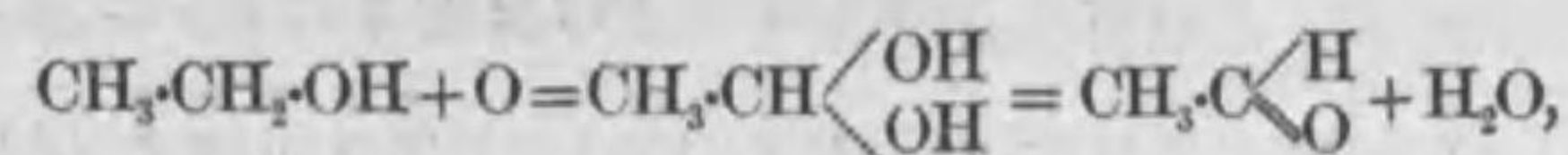
に分解しアルデヒドを遊離す。アルデヒドは又乾きたるアンモニアと直接に結合して無色の結晶性化合物 $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$  (Aldehyde ammonia, *Aldehyd-ammoniak*) ( $\text{CH}_3\cdot\text{CHO} + \text{NH}_3$ )<sub>n</sub>を生ず、此物は酸類によりて分解しアルデヒドを再生す。

アルデヒドは酸類及び他の物質(下を見よ)にて処理するとき甚だ容易に重合す。アルデヒドのアルカリに對する反應も亦甚だ特殊なり；此物を濃苛性加里液と徐々に温むれば激しき反應起り、 $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$ 脂 (Aldehyde Resin, *Aldehyd-harz*) と呼はるゝ褐色の物質に變ず。

アルデヒドは其著しく格段なる臭氣によりて最もよく檢出せらる、其酸化銀に對する還元作用は確證的試験として使用せらる。

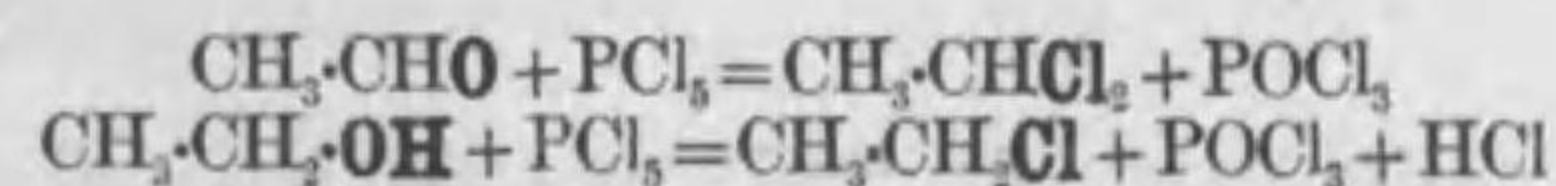
洋紅 (Magenta 即ち Rosaniline) 試験 (シッフ氏 (Schiff) 反應) も亦使用せらる：—ローズアニリン鹽化水素鹽の甚だ稀薄なる溶液に亞硫酸を加へて、其石竹色が丁度消ゆるに至らしめ之に試験液を加ふ、若しアルデヒドが存在すれば直に董色或は石竹色を呈す。此反應はアセト-アルデヒドに特有のものにあらずして、極めて僅の除外例を以て、總てのアルデヒドに共通なるものなり。

構造 アルデヒドはエチル-アルコールの酸化によりて生ぜらるゝこと、恰もフォルム-アルデヒドがメチル-アルコールの酸化によりて生成せらるゝが如し、此等二つの場合に於て終局の結果は二箇の水素原子が第一アルコールの分子より除去せらるゝにあり。扱てフォルム-アルデヒドの生成に於ては此變化は一個の然かも同一の炭素原子と結合せる一個の水酸基及び一個の水素原子の間に起るを知る、何となれば  $\overset{\text{H}}{\text{H}}\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$  は  $\overset{\text{H}}{\text{H}}\text{C}=\text{O}$  に變するを以てなり。今アセト-アルデヒドも同様の方法によりてエチル-アルコールより生成すとせば——即ち反應が二段に起る(132頁参照)と假定せば、



—アセト-アルデヒドの構造は  $\text{CH}_3\cdot\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{O} \end{matrix}$  なる式によりて表はさるべく  $\text{CH}_2\text{—CH}_2$  なる式にあらず後の式は組成元素が其正常の原子價を保有する時に理論的に可能なる唯一の對抗者なり。

されば類推的判斷よりしてアルデヒドの構造は  $\text{CH}_3\cdot\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{O} \end{matrix}$  なる式にて表はさる；此見解は此物の全化學的行爲と極めてよく一致す。アルデヒドは、アルコールと異りて、ナトリウム又はカリウムによりて置換さるべき一の水素原子を有せず、又酸とエステルを造らず；此等の事實はアルデヒドは -OH 基を有せざることを示せる上の式によりて表明せらるゝ所なり。アルデヒドを五鹽化磷にて處理すれば、酸素の一原子は酸素の二原子によりて置換せらる (二鹽化エチリデンを生ず)、此變化はアルコールの場合に於て見るものと著しく相違す、而してアルデヒドが水酸基化合物にあらざることを確證するものなり。今アルデヒド及びアルコールの各五鹽化磷に對する行爲を相對照して式にて示す時は其差違は一層明瞭となる、



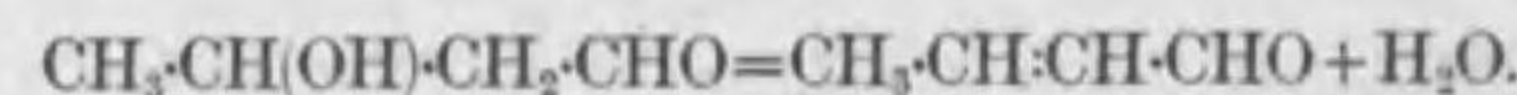
アルデヒドが發生機の水素、アンモニア、酸性亞硫酸ナトリウム、アルコール(下を見よ)等と直接結合する能力を有する事實も亦上記の構造式にて指示せらる；アセト-アルデヒドは、フォルム-アルデヒドの如く、不飽和の化合物にして、二箇の一價原子又は基と直接結合す。

是を以てフォルム-アルデヒド及びアセト-アルデヒドは其分子中に

共に一價の基  $\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$  を有すと結論せざるべからず、此基は通常  $\text{-CHO}$  と書す ( $\text{-COH}$  と書せず之れ  $\text{-C-OH}$  とまぎらはしきを以てなり); 此等アルデヒドの格段なる性質を定むるは此アルデヒド基  $\text{-CHO}$  の存在によるものにして此等二種のアルデヒドの受くる變化の殆んど全部は此等が共に有する  $\text{-CHO}$  基に於てのみ起る; 而して總てのアルデヒドは此種の基を有す。

**アセト-アルデヒドの重合** 此アルデヒドの重合體に良く知られたるもの三種あり即ちアルドール、バラアルデヒド及びメタアルデヒド之なり。

**アルドール (Aldol Aldol)**  $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CHO}$ , は常溫に於てアルデヒドに稀鹽酸或は鹽化亞鉛を作用せしむる時に生ず。無色無臭の液體にして、水と混和す、而してアルデヒドの總て普通の性質を呈す。此物は壓力を減じて蒸溜するときは分解せざるも通常の氣壓の下に蒸溜するか又は脱水劑と共に熱するときは、クロトン-アルデヒド(317頁)と水とに變ず、



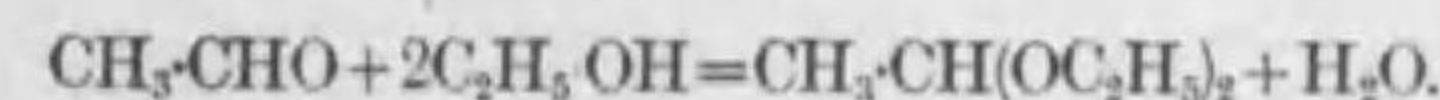
**バラアルデヒド (Paraldehyde Paraldehyd)**  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3$  は常溫に於てアルデヒドに濃硫酸の一滴を加ふるときに容易に生成せらるるものにして、此際殆んど爆發的の作用を起す。此物は無色の佳香を有する液にして、 $124^\circ$ にて沸騰す。水に僅に溶解す、其冷飽和溶液は温むれば混濁を生ず、之れバラアルデヒドは冷水よりも温水には溶け難きを以てなり。濃硫酸の數滴を加へて蒸溜するときはアルデヒドに變じ溜出す\*。バラアルデヒドは催眠劑として醫術に用ひらる。

\*アセト-アルデヒドが硫酸によりてバラアルデヒドに變するは可逆反應なり、そのため(揮發し易き)アセト-アルデヒドが蒸溜によりて除去せらるゝやバラアルデヒドは徐々にアセト-アルデヒドに變するなり。

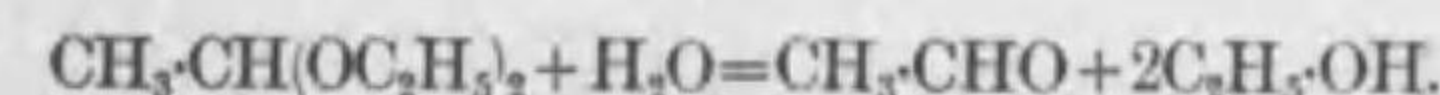
**メタアルデヒド (Metaldehyde Metaldehyd)**  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_8$  は低溫に於てアルデヒドに酸を働かしめて得らる。無色針狀の結晶にして、水には不溶性なり; 分解せずして昇華す、されど餘り長く熱するときは、アルデヒドに變ず、此變化は又稀硫酸と共に之を蒸溜する際にも起る。

バラアルデヒドとメタアルデヒドはアルデヒドの普通の性質を毫も表はさず、即ちアルデヒド基  $\text{-CHO}$  を有せず; 換言すれば此等のものは眞のアルデヒドにあらず(158頁)。メタアルデヒドはバラアルデヒドと異性體なるも此等のものとの關係は未だ確知せられず。

**アセタール (Acetal, Acetal)**  $\text{CH}_3\text{-CH(OC}_2\text{H}_5)_2$ , はアルデヒドとアルコールとの混合物を百度に熱するか又はアルコールを二酸化マンガんと硫酸とを以て酸化する時に生成す(メチラールを比較せよ 134頁)。



此物は無色の液にして佳快なる香氣を有し  $104^\circ$ にて沸騰す; 稀酸と蒸溜すれば分解してアルコールとアルデヒドとを生ず、



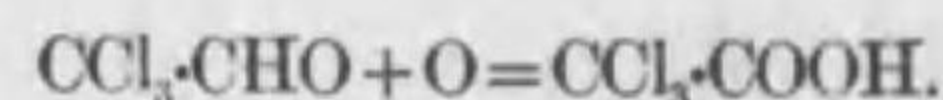
**クロラール (Chloral, Chloral)** (三鹽素アセト-アルデヒド)  $\text{CCl}_3\text{-CHO}$  はリービツヒ氏 (Liebig) がアルコールに鹽素の作用を研究せる際發見せり、此物はアセト-アルデヒドに鹽素の直接作用によりても得らる、然れども大規模にはアルコールより製造す。

アルコールを最初は常溫にて、次には沸點に於て鹽素にて飽和す、此操作は數日間を要す。然るときは重にクロラール-アルコラート (Chloralalcoholat Chloralalcoholat)  $\text{CCl}_3\text{-CH} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$  よりなる結晶を得、之を濃硫酸と蒸溜し、粗製クロラールの油狀溜出液をクロラール-ヒドラートに變ず(下を見よ)。此ヒドラートを水より再結晶し純粹にしたる後、硫酸を加へて蒸溜す、然るときは純粹なるクロラールを溜出す。

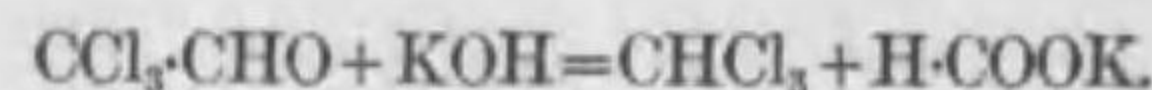


アルコール上に鹽素の作用によりてクロラール-アルコールを生ずるは長き段階の反應を経るものなるも一般型とするに足らざるを以て茲に細説するを要せず；されど鹽素は此際酸化並に鹽化劑として作用するものなることを忘るべからず。

クロラールは 20° に於て 1.512 の比重を有する油狀の液にして、97° にて沸騰す。強き刺戟性の臭氣を有し、其化學的性質はアルデヒドに酷似す、此事實は固より豫期することを得るものなり、何となれば此物はアルデヒドの簡單なる換成體にして、然もアルデヒド基を有するを以てなり。此物は還元性を有し、アンモニア、酸性亞硫酸ナトリウム等と直接結合し又酸化すればアルデヒドが醋酸に變ずる如く三クロル醋酸 (183頁) に變ず、



クロラールに酸の少量を加ふるときは甚だ容易に重合し、メタクロラール (Metachloral) と名くる白色無定形の固體に變化す；同様の變化はクロラールを永く保存するときにも起る。クロラールの最も興味ある反應の一は沸騰せる苛性加里に對する作用なり、即ち此際直に分解してクロ、フォルム (Chloroform) (196頁) 及び蟻酸カリウムを生ず、



純粹なるクロ、フォルムは屢此方法によりて製せらる。

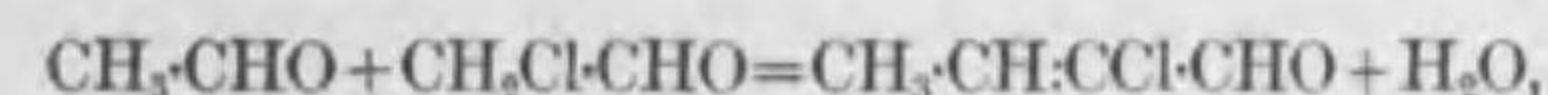
クロラール-ヒドラート (Chloral hydrate, *Chloralhydrat*)  $\text{CCl}_3\text{-CH(OH)}_2$  はクロラールを一分子比の水にて處理する時に生じ、この時熱の發生を伴ふ。クロラール-ヒドラートは無色の結晶をなし 57° にて熔融し、容易に水に溶解す；硫酸を加へて蒸溜すれば分解してクロラールを溜出す。或點に於て此物は甚だ安定なる物質なり；即ち重合體を造らず、

且つアルデヒドの反應の或るものを呈せず。此等の事實はクロラール-ヒドラートはアルデヒド基を有せずして  $\text{CCl}_3\text{CH} \begin{matrix} \text{OH}^* \\ \text{OH} \end{matrix}$  なる構造の物質なることを示すものなり。

クロラール-ヒドラートは催眠劑として醫療上多量に用ひらる。

ブチル-クロラール (Butyl-chloral, *Butylchloral*)  $\text{CH}_3\text{-CHCl-CCl}_2\text{-CHO}$  はアルデヒドに、最初は冷時に後には 100° に熱して、鹽素を通じて得らる；164-165° にて沸騰し水とは容易に化合して、ブチル-クロラール-ヒドラート  $\text{CH}_3\text{-CHCl-CCl}_2\text{-CH(OH)}_2$  を生ず、結晶性の物質にして 78° にて熔融す、醫藥に用らる。

ブチル-クロラールの生成を説明せん先に先づ置換によりて生じたる鹽素アセトアルデヒドが未だ變化せざるアルデヒドと作用し鹽素クロトン-アルデヒドを生じ (アルドールと比較せよ、138頁)、



此物が次に直接に鹽素と結合すとすなり。

アセト-アルデヒドの同族體 アルデヒドの同族體中高級のもの例へばプロパルデヒド  $\text{C}_3\text{H}_7\text{-CHO}$ 、及びブチルアルデヒド  $\text{C}_4\text{H}_9\text{-CHO}$  は此等に相當する第一アルコールを酸化するか、又は蟻酸カルシウムと此等に相當する脂肪酸のカルシウム鹽とを混和し乾溜して得らる；而して其化學的性質はアセト-アルデヒドに類似す。

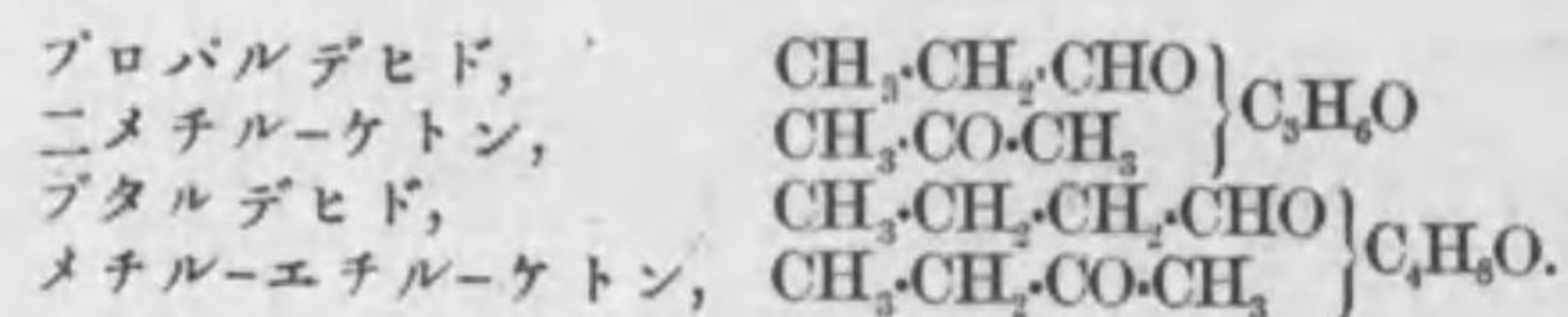
ヘプタルデヒド (Heptaldehyde, *Heptaldehyd*)  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-CHO}$  即ちエナンツール (Oenanthol, *Oenanthol*) は蓖麻子油の乾溜生成物の一なり、無色の油にして 154° にて沸騰し、刺戟性の不快なる臭氣を有す；酸化すれば正ヘプチル酸、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-COOH}$  (176頁) を生じ、還元すれば正ヘプチル-アルコール  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-CH}_2\text{-OH}$  となる。

#### ケトン類

ケトン類は第二アルコールより誘導せらるゝものなり、例へばケトンの最も簡單なるアセトン  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$  はイソプロピル-アルコール

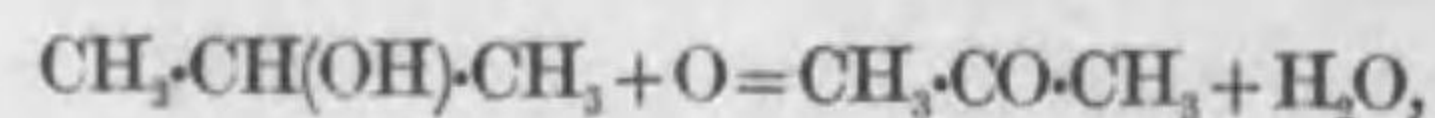
\*同一の炭素原子に二箇の水酸基が結合せる化合物は極めて稀なり；一般に斯の如き物質は甚だ不安定にして容易に水を失ひ、 $>\text{C(OH)}_2$  基は  $>\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  となる。

CH<sub>3</sub>·CH(OH)·CH<sub>3</sub>より誘導せらるゝが如し即ち -CH(OH) 基の二箇の水素原子を失て生成す、其方法は第一アルコールよりアルデヒドを造る場合と全く同様なり。ケトンは R-CO-R 型の物質にしてその分子は二個の同じ或は異なるアルキル基と結合せる二價の基 >C=O を有す、例へば C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·CO·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>·CO·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 等の如し、而して此等の組成は一般式 C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O によりて表すことを得；而して炭素原子の同数を有するアルデヒドと異性體なり。



**アセトン** (Acetone, Aceton) 即ち二メチル-ケトン CH<sub>3</sub>·CO·CH<sub>3</sub> は健康尿中に少量に存在す、されど糖尿病 (Diabetes mellitus) 又はアセトニウリア (Acetonuria) に罹るときは著しく増加す。又血液中にも少量に存在す。

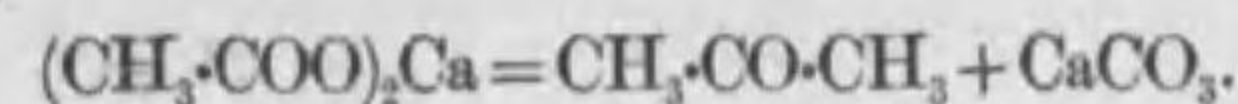
アセトンはイソプロピル-アルコールを重クロム酸加里と硫酸とを用ひて酸化する時に生ず、



又木材其他多くの他の有機化合物例へば砂糖、ゴム等を乾溜する時にも多くの他の物質と共に生成す。

醋酸を除去せる粗製木精 (95頁) は主として水、メチル-アルコール及びアセトンよりなる、而して最後の二つは分溜法によりて水と大略分離することを得、後ち混合物を無水鹽化カルシウムにて処理すればメチル-アルコールは鹽化カルシウムと結合す (95頁)；此粗製アセトンは其後蒸溜法により或は酸性亞硫酸鹽の化合物に變じて精製し得べし (下を見よ)。

アセトンは實驗室に於て又は大規模にも醋酸カルシウム (或はバリウム) の乾溜によりて製せらる、



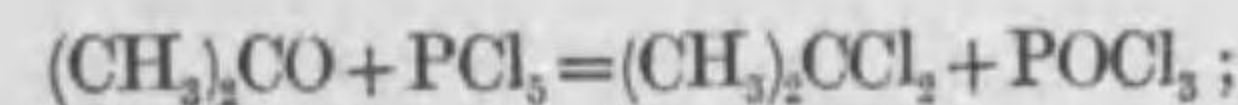
溜出液を分溜し、50-60° の間に溜出する部分を取り、之を酸性亞硫酸ナトリウムの濃溶液と混和す。暫時の後析出する酸性亞硫酸ナトリウム-アセトンの結晶塊を能く壓付けて不純物より分離し、炭酸ナトリウムの溶液と蒸溜して之を分解す其後生成物を鹽化カルシウム上に蒸溜して脱水し得べし。

アセトンは又馬鈴薯澱粉の醱酵によりてブチル-アルコールと共に多量に生成せしめ得べし。

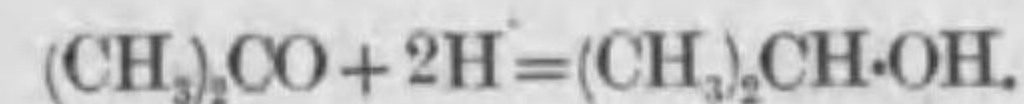
アセトンは無色の流動し易き液體にして 20° に於て 0.792 の比重を有し； 56.5° にて沸騰し、強き特殊の臭氣を有し、水、アルコール及びエーテルとは如何なる割合にも混和す。

其化學的性質は種々の重要な特性に於てアルデヒドと相類す。酸性亞硫酸ナトリウムの濃水溶液と振盪すれば、著しく發熱して直接に結合し、無色の結晶性物質なる酸性亞硫酸ナトリウム-アセトン、  
CH<sub>3</sub>·CO·CH<sub>3</sub>, NaHSO<sub>3</sub>, 即ち (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<math display="block">\begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{O·SO}\_2\text{Na} \end{array} を析出す。此化合物は水に溶け易く、稀薄なる酸或はアルカリに遇へば直に分解してアセトンを再生す。

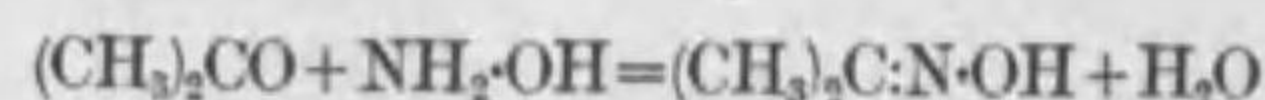
アセトンを五鹽化磷にて處理すればアセトンの酸素原子は鹽素の二原子によりて置換せられ、ββ-二鹽素プロパン (ββ-dichloropropane) を生ず、



還元すればアセトンはイソプロピル-アルコールに變ず、

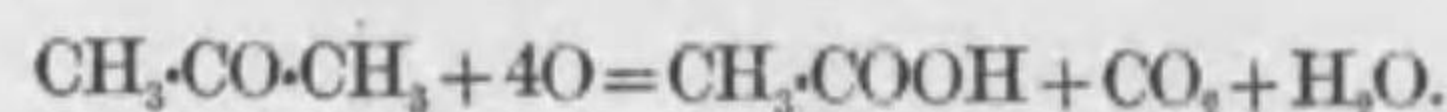


アセトンはアルデヒドの如く水溶液に於てヒドロキシラミンと作用してアセトキシム (Acetoxime) を生ず、



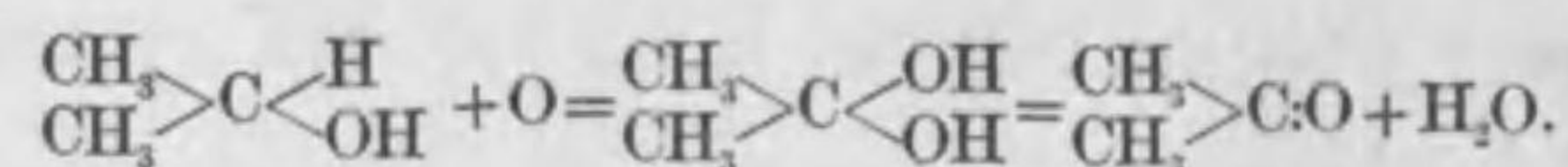
結晶性の物質にして 59° にて熔融す。

同時にアセトンは一、二の重要な點に於てアルデヒドと大に異なる。即ちアセトンは重合を起さず、又酸化銀のアンモニア性溶液を還元せず；アセトンは稍強力な酸化剤によりてのみ酸化せらる、其とき分解して醋酸及び二酸化炭素を生ず、



アセトンは沃度フォルム反応を呈す(102頁)、然して沃度フォルム、クロ、フォルム及びズルフォナルの製造に用ひらる、又溶剤として及び爆薬コルダイト(Cordite)の製造に於て棉火薬を膠化するに使用せらる(342頁)。

構造 アセトンはイソプロピル-アルコール  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 > \text{C} < \text{H} \\ | \\ \text{OH} \end{matrix}$  (114頁) を酸化して其一分子より二箇の水素原子を除去する時に生成す；よりてこの操作に於てエチル-アルコール(136頁)及びメチル-アルコールの酸化(131頁)せらるゝ時と同様の反応が生ずるものとせば  $>\text{C} < \begin{matrix} \text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$  基は酸化せられて  $>\text{CO}$  となる、この変化は次の如く表はし得べし：—



アセトンの構造に關する此見解は其すべての化學的行爲と良く一致す。其水酸基を有せざること、アルコール類と異りて、鹽化アセチルの作用を受けざること又五鹽化磷に對する行爲はアルデヒド(137頁)に類似しアルコールとは全く異なることによりて證せらる。

此等及び尙多くの他の考察はアセトンの  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 > \text{C} < \text{O} \end{matrix}$  即ち  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  なる構造を有することを示す；其特有の性質は二價のカルボニル基 (Carbonyl, Carbonyl) 即ちケトン (Ketonic, Ketonische) 基  $>\text{C}=\text{O}$  の存在に歸すべきものにして、ケトン類の分子は皆此基を有す。

アセトンとアルデヒドとの化學的行爲の類似は此等の圖式を考察すれば直ちに理解することを得べし；即ち此等は何れもカルボニル基を有す、



故に此基のみの與かる反應は此等兩物質に共通なり。斯くして此等は五鹽化磷に對して同様に行爲し又何れも水素及び酸性亞硫酸ナトリウム等と直接結合す；而して最後の二作用及び尙他の多くの反應に於てアセトンはアルデヒドと同じく不飽和化合物の如く行爲す。酸化に關して、アセトン及びアルデヒドの相違も亦上式にて示さる。アセトンはアルデヒド基中にある容易に酸化し得べき水素原子を有せず、故にアセトンはアルデヒドよりも酸化され難く、從て酸化銀を還元せず。

アセトン及び多くの他のケトンは Schiff 氏 (Schiff) の反應(136頁)を呈す、されど其色はアルデヒドの時よりも一層徐々に再現するを常とす；アルデヒドとケトンを區別する遙に優良なる方法は酸化の際の行爲如何を見るに在り(156頁)。

アセトンの縮合 (Condensation, Kondensation) アセトンを或脱水劑にて處理するときは特殊なる變化を受く、即ち其二箇又は二箇以上の分子は水の一若しくはそれ以上の分子を放ちて結合す、

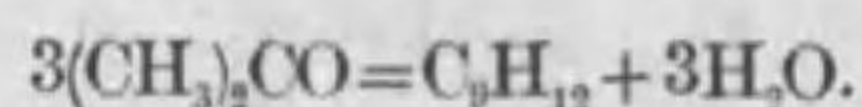


酸化メシチル

フィロロン

此等及び之に類似の反應に於ける如く、同一若しくは異りたる物質の二箇或はそれ以上の分子が、水を放出して結合することを縮合と稱す、而して生成せられたる物質を縮成體 (Condensation products, *Kondensationsprodukte*) と名く；重合と異なるは水を放出する點にあり。

アセトンは三種の興味ある縮成體を造る。アセトンを乾きたる鹽化水素にて飽和し、此溶液を暫時放置するときは、上式に従ひ酸化メジチルとフォローンとの混合物を生ず；されど濃硫酸と之を蒸溜するときはアセトンはメジチレン (Mesitylene, *Mesitylen*) (第二編377頁) と稱するベンゼンの誘導體なる炭化水素を生ず、

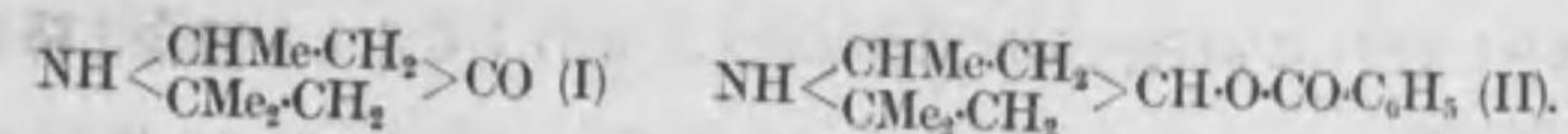


酸化メジチル (Mesityl oxide, *Mesityloxyd*)  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$  は  $130^\circ$  にて沸騰する無色の油にして、強き薄荷の如き臭を有す；稀硫酸と煮沸すれば分解して再びアセトンを生ず。此物の構造は  $\text{CH}_3\text{-CO-CH=C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$  なる式にて示すを得。

フォローン (Phorone, *Phoron*)  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$  は淡黄色稜柱狀の結晶にして  $28^\circ$  にて熔融し、 $196^\circ$  にて沸騰す、愉快なる芳香を有し、稀硫酸と煮沸するときは分解して再びアセトンを生ず、

アセトンをアムモニアにて飽和し數週間放置すればアセトンの大部分は二アセトンアミン (Diacetonamine)  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-NH}_2$  に變ず、このものは酸化メジチルとアムモニアとの加成物なり。この鹽基の酸性蓴酸鹽を酒精溶液に於てバラアルデヒド (或はアセタール) と共に熱する時はヴィニル-二アセトンアミン (Vinyl diacetoneamine) の蓴酸鹽に變化す。このものは三メチル-ケト-ビペリジン (I) なり。ナトリウム及び沸騰アミル-アルコールにて還元せばこのケト誘導體は相當する第二アルコール (それには二種の光學異性體ありてそれぞれ  $163^\circ$  及び  $138^\circ$  の融點を有す) となる。  $138^\circ$  にて融くる鹽基は鹽化水素鹽を造り之を鹽化ベンズイルと熱する時に  $\beta$ -ユーカイン ( $\beta$ -Eucaine) (II) の鹽化水素鹽を生ず；こ

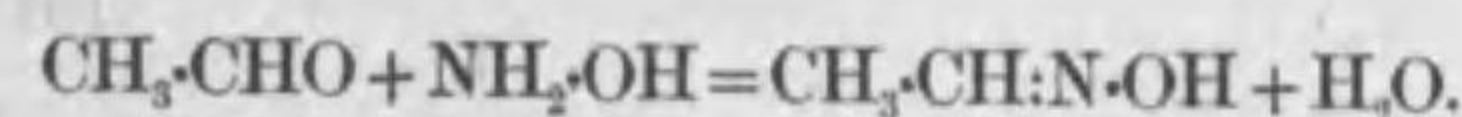
の鹽化水素鹽及び乳酸鹽は局部麻酔劑として用ひらる、



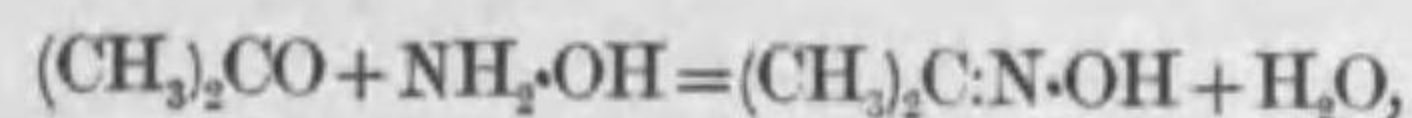
アセトンの同族體はそれに相當する第二アルコールの酸化及び高級脂肪酸のカルシウム鹽の乾溜によりて得らる；其化學的性質はアセトンに酷似す。

オキシム (Oximes) 或はヒドロキシム (Hydroximes). アルデヒド及びケトンは容易にヒドロキシラミン,  $\text{NH}_2\text{-OH}$  (204頁) と作用してオキシムと稱する化合物を生ず。アルデヒドより作られたるものをアルドキシム (Aldoximes) と稱し、ケトンより得たるものをケトキシム

(Ketoximes) と稱す。例へばアセト-アルデヒドはアセト-アルドキシム (Acetaldoxime) を生じ、



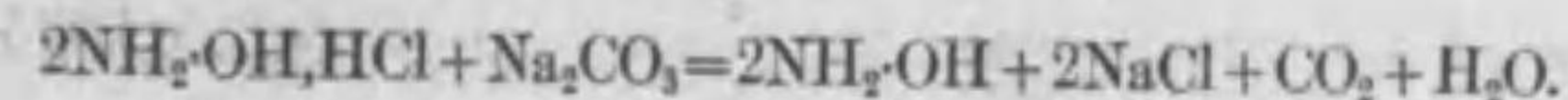
アセトンはアセトキシム即ち二メチル-ケトキシム (Dimethyl Ketoxime) を造る、



此等の二箇の重要なる一般反應はウクトル-マイヤー (Victor Meyer) 氏によりて発見せられたり。この二つの場合に於て其變化は次の如く表すことを得、

$$>\text{C=O} + \text{H}_2\text{N-OH} = >\text{C:N-OH} + \text{H}_2\text{O}.$$

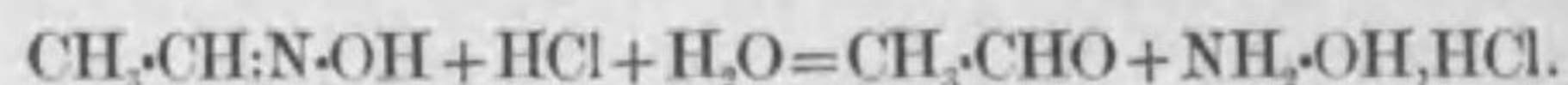
普通オキシムはアルデヒド或はケトン (二分子量) のアルコール溶液をヒドロキシラミン鹽化水素,  $\text{NH}_2\text{-OH}$ ,  $\text{HCl}$  (二分子量) の甚だ濃き水溶液と混じ、更に鹽化水素鹽を分解し鹽基を遊離せしむる爲に炭酸ナトリウム (一分子量) の濃き溶液を加ふ (このとき一般に鹽化ナトリウムの沈澱を生ず)。



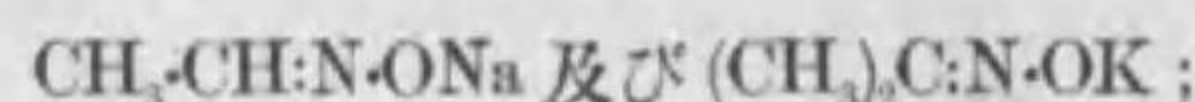
次に此混合物を数時間常温に放置するか或は徐々に加熱す、然る後アルコールの大部分を湯浴上にて蒸發せしむ；此時或は水を加ふる時にオキシムは通常結晶となりて沈澱す、若し析出せざるときはエーテルを用ひて抽出すべし。

オキシムの生成は其溶液に酒精加里を加へて強アルカリ性となす時に大に促進せらるゝものなり；此場合に於てはアルコールを蒸發し去らしめたる後オキシムを沈澱せしむる爲に溶液を稀硫酸にて中和すること屢必要なり。

低級のアルドキシムは概ね無色、揮發性の固状化合物にして、減壓下に分解せずして蒸溜す、又水とは如何なる割合にも混和す；されど高級のものに至れば唯僅に水に溶解す。ケトキシムも亦同様の性質を有す。多くのオキシム化合物は適度に強き鹽酸と熱すれば、分解して鹽酸ヒドロキシラミンとアルデヒド又はケトンとを再生す、



又オキシムは多く苛性アルカリ溶液によりて極めて可溶性なる化合物例へば

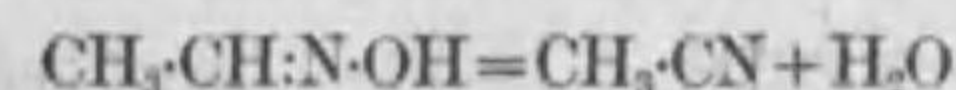


等に變す；然し沸騰アルカリによりても他の分解を生ずることなし。オキシム類は容易に第一アミンに還元せらる(236頁)；又此等は一般に結晶性なるを以て常温に於て液體なるケトン及びアルデヒドを認定するに利用せらる。

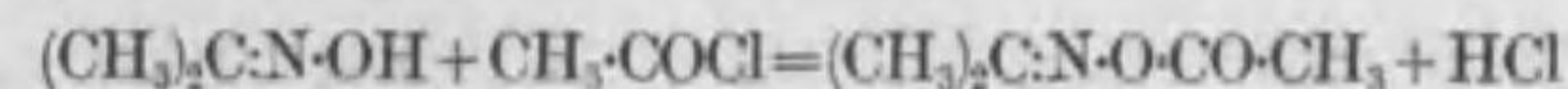
多くのオキシムは鹽化水素(1分子)と直接結合して水にて分解する不安定なる鹽化水素鹽を造る。

オキシイミド或はオキシイミノ基(Oximido or Oximino group) >N-OH の水素原子はアルキル基又は酸基にて置換するを得。此等の誘導體はオキシムのナトリウム誘導體に夫々アルキル-ハロゲン化合物及び酸鹽化物を作用せしむる時に生ず。多くのオキシムは特種の異性を示す其本性は後に論究すべし(第二編 462頁)

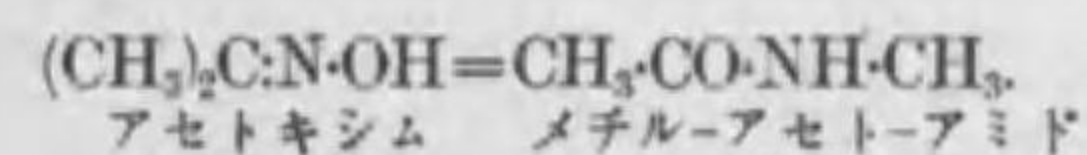
アルドキシムとケトキシム間の一の重要な相違は前者は鹽化アセチルによりて分解してシアン化物即ちニトリル(353頁)を生ずるも



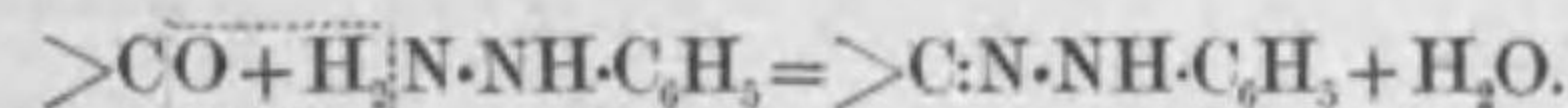
後者はアセチル誘導體に變ずるか



或は格段なる分子内變化(intramolecular change)(365頁)をなしアルキル置換アミド(第二編464頁)を生ずるにあり



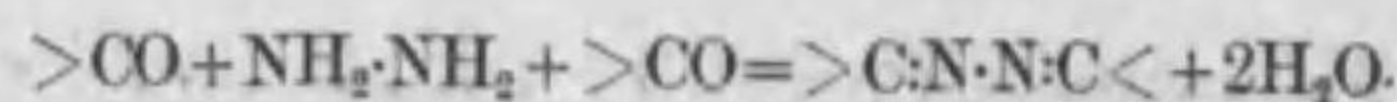
ヒドラゾン(Hydrazones)或はフェニル-ヒドラゾン(Phenylhydrazones)アルデヒド及びケトンはフェニル-ヒドラジンと容易に作用して、フェニル-ヒドラゾン或は單にヒドラゾンと稱せらるゝ化合物を生ず。此等の物質はエミル-フィッシャー(Emil Fischer)氏によりて發見せられたるものにして次の一般方程式に従ひて生成す、



アセト-アルデヒド-ヒドラゾン(Acetaldehyde hydrazone)  $\text{CH}_3\text{CH:N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  及びアセト-ヒドラゾン(Acetone hydrazone)  $(\text{CH}_3)_2\text{C:N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  は夫々アセト-アルデヒド及びアセトンより得らるゝ生成物なり、ヒドラゾンは尙第二編に於て説明すべし、されど茲に解説すべきはオキシムの如く此等は又通常暖き濃鹽酸の作用によりて分解してアルデヒド又はケトンを再生し、又第一アミンに還元せらるゝ(236頁)ことなり。

フェニル-ヒドラジンはアルデヒド及びケトンの檢出に且つ又此等の分離、認定の用に供せらるゝを以て重要な試薬なり(330頁、第二編423頁)。

ヒドラジン  $\text{NH}_2\cdot\text{NH}_2$  も亦アルデヒド及びケトンと作用してアジン(Azines)と稱する化合物を生ず、次式の如し、



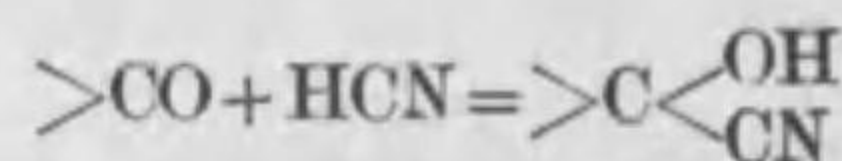
アチンの製造に於てはアルデヒド或はケトンに硫酸ヒドラジン及び炭酸曹達(或は醋酸曹達)のアルコール性水溶液にて處理す。

**セミカーバゾン** (Semicarbazones) はアルデヒド或はケトンとセミカーバジド (Semicarbazide) (第二編 571頁) との反応によりて生ず、次式の如し、



例へばアセトン-セミカーバゾンはアセトンの水溶液をセミカーバジド鹽化水素鹽及び醋酸曹達と共に處理する時に無色の結晶として析出す。セミカーバゾンは通常結晶性にして高き融點を有し水に溶解難き化合物なるを以てセミカーバジドはアルデヒド及びケトンの檢出及び認定に重要な試薬なり。

**シヤン-ヒドリ** (Cyanohydrins, Cyanhydrine) アルデヒド及びケトンは直接にシヤン化水素と結合して、シヤンヒドリンを造る、



之は有機化合物を合成するに屢々用らるゝ所の甚だ重要な反應なり (263, 280, 331 頁参照)。

概論及び擴説。

**アルデヒド類**は  $C_n H_{2n+1} \cdot CHO$  或は  $R \cdot CHO$  なる一般式の同族列を形成す。而して第一アルコールの  $-CH_2 \cdot OH$  基より水素の二原子を除去して誘導せらる。此族の最も重要なもの下の如し

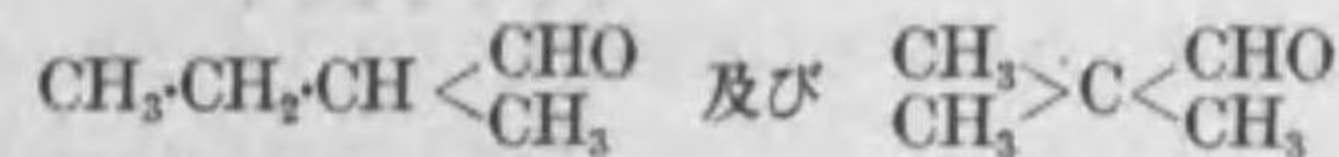
		沸點
ホルムアルデヒド	$CH_2O \dots H \cdot CHO$	-21°
アセトアルデヒド	$C_2H_4O \dots CH_3 \cdot CHO$	+20.8°
プロパルデヒド	$C_3H_6O \dots CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHO$	49°
ブタルデヒド	$C_4H_8O \dots \begin{cases} CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO \\ (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CHO \end{cases}$	74°
イソブタルデヒド		63°
ヴァレラルデヒド	$C_5H_{10}O \dots \begin{cases} CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO \\ (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CHO \end{cases}$	102°
イソヴァレラルデヒド		92°
カブラルデヒド	$C_6H_{12}O \dots CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$	128°
ヘプタルデヒド 或はエナントール	$C_7H_{14}O \dots CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CHO^*$	155°

\* $(CH_2)_5$  は  $-CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2-$  と書すべきを著したるなり。

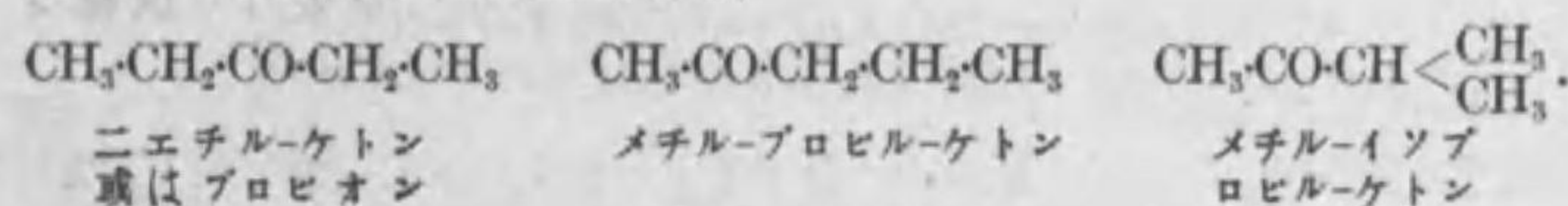
ケトン類は第二アルコールの  $>CH \cdot OH$  基より水素の二原子を除去して誘導せらる而して  $R \cdot CO \cdot R'$  なる一般式を有す。但し R 及び R' は等しき或は異なる基にて可なり。最初の場合に於ては物質は単一ケトンなり。然し R と R' とが異るときは混成ケトンなり (エーテル類と比較せよ)。今重要なケトン類を挙げれば下の如し

アセトン或は二メチルケトン	$(CH_3)_2 \cdot CO$	沸點 56.5°
メチルエチルケトン	$CH_3 \cdot (C_2H_5) \cdot CO$	81°
プロピオン或は二エチルケトン	$(C_2H_5)_2 \cdot CO$	103°
ブチロン或は二プロピルケトン	$(C_3H_7)_2 \cdot CO$	144°
イソブチロン或は二イソプロピルケトン		125°
エナントン或は二ヘキシルケトン	$(C_6H_{13})_2 \cdot CO$	融點 30.5°
パルミトン (Palmitone, Palmiton)	$(C_{15}H_{31})_2 \cdot CO$	83°
ステアロン (Stearone, Stearon)	$(C_{17}H_{35})_2 \cdot CO$	88°

ケトンは同数の炭素原子を有するアルデヒドと異性にして一定の分子式の異性アルデヒドの数は異性ケトンの数より多し。例へば分子式  $C_5H_{10}O$  のアルデヒドは四種あれども——即ち前掲の表 (150頁) に挙げられたる二種の外



——ケトンには三種あるのみなり即ち、



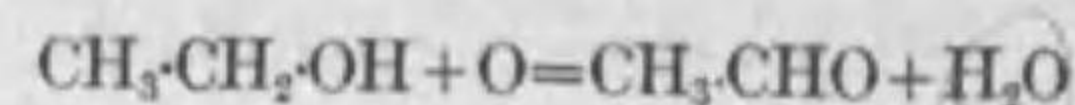
アルデヒド并にケトンはパラフィンの水素二原子の代りに酸素一原子を置換して導かれたりと思ふを得故に兩者は異性體なり。アルデヒドの場合にはパラフィン中の一個の  $CH_3$ -基の水素二原子が置換せらる然るにケトンの場合には  $-CH_2$ -基の水素二原子が酸素原子にて置換せらる。

**命名法 (Nomenclature)** アルデヒドは之を酸化するとき生ずる脂肪酸の名を冠して命名す、然れども又そのアルデヒドに相當する所のアルコールの名稱を冠すること屢なり；例へばホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドは屢メタアルデヒド及びエタアルデヒドと稱せらる。

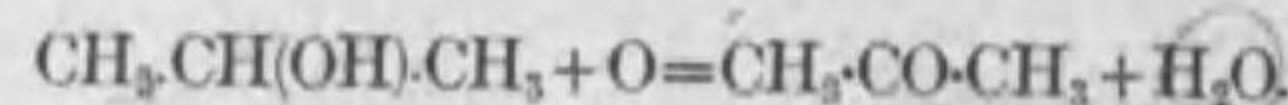
単一ケトンは最初に脂肪酸の鹽の乾溜によりて得られしゆへ通常之を製するに用ひたる酸に因みて名けらる。例へば醋酸よりアセトン、プロピオン酸よりプロピオンなる名を得たるが如し。混成ケトンは其含む所のアルキル基の名を挙げて

命名す上に  $C_5H_{10}O$  なる成分の異性體に就きて例したるが如し。アルデヒド及びケトンは又一般に之が理論上導かるゝ炭化水素の名の後に各アル(al)及びオン(one)なる語尾及び  $>CO$  の位置を示す数字を附して命名するを得。例へばプロパナル(プロバルデヒド), ブタナル(ブタルデヒド), ヘキサノール-3-オン(hexan-3-one)  $CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_2-CH_3$  の如し。

製法 アルデヒドは第一アルコールの酸化によりて生じ

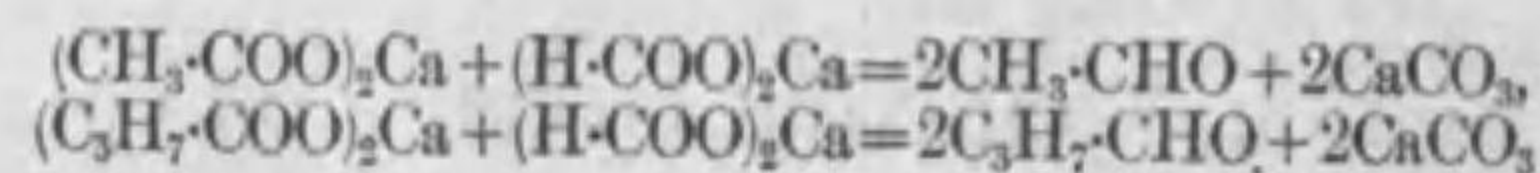


ケトンは同様にして第二アルコールより生ず

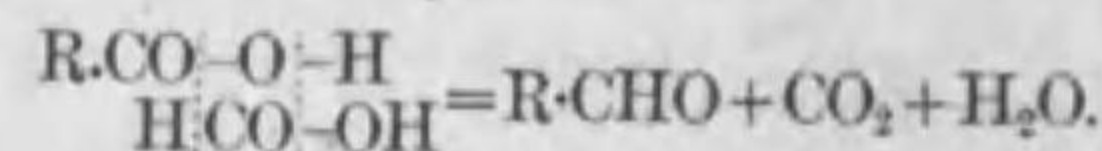


アルデヒド及びケトンはアルコールの蒸氣を  $250^{\circ}$ - $320^{\circ}$  に熱せる還元銅上に通じて得らる, 第一アルコールは水素及びアルデヒドを, 第二アルコールは水素及びケトンを生ず。

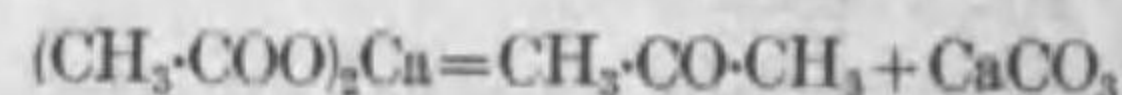
アルデヒド類は脂肪酸のカルシウム鹽を蟻酸カルシウムと共に乾溜して製せらる



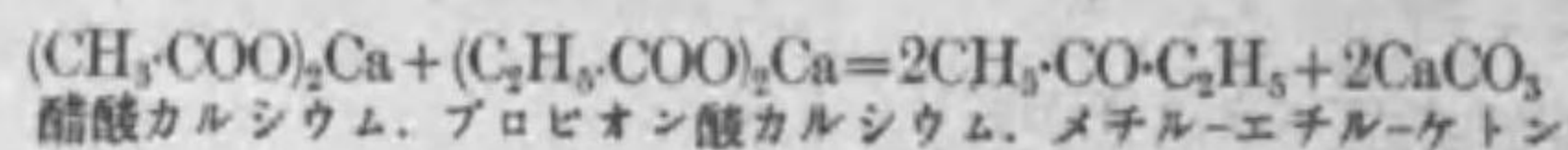
此反應は脂肪酸の一分子と蟻酸の一分子とより水及び無水炭酸を除去するに由るものと考ふれば最も簡単に了解することを得,



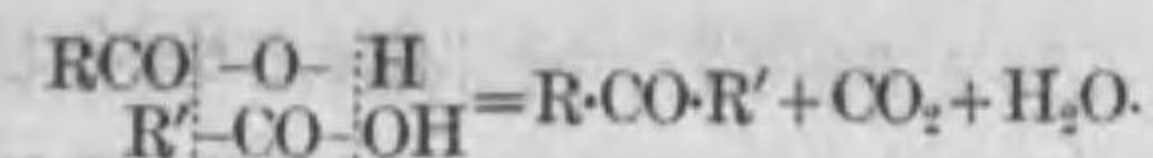
ケトン類は脂肪酸のみのカルシウム鹽を乾溜して製せらる



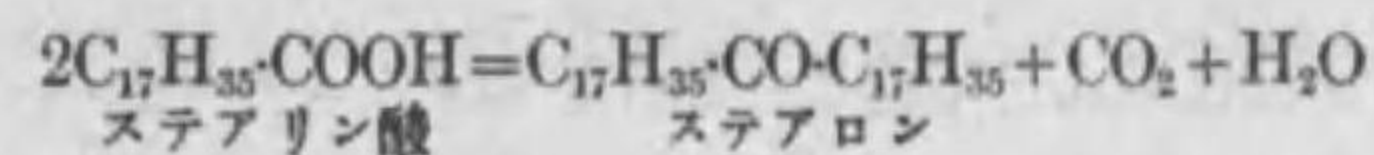
若しも二種の脂肪酸(蟻酸以外の)のカルシウム鹽の混合物を用ふときは混成ケトンを生ず



同時に二種の単一ケトン(アセトン及びプロピオン)は二鹽の單獨の分解によりて生ぜらる。此生成法を容易に了解せしむるには簡單のためにカルシウム鹽の代りに遊離の酸を考ふれば可なり

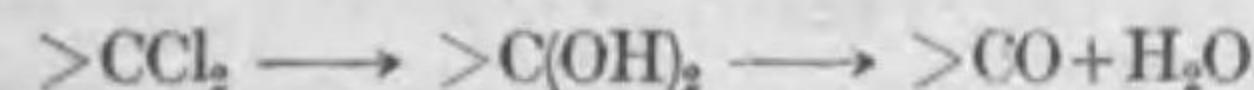


實際にケトン類は高級の脂肪酸を約  $200^{\circ}$  に於て無水磷酸と共に熱して製するを得

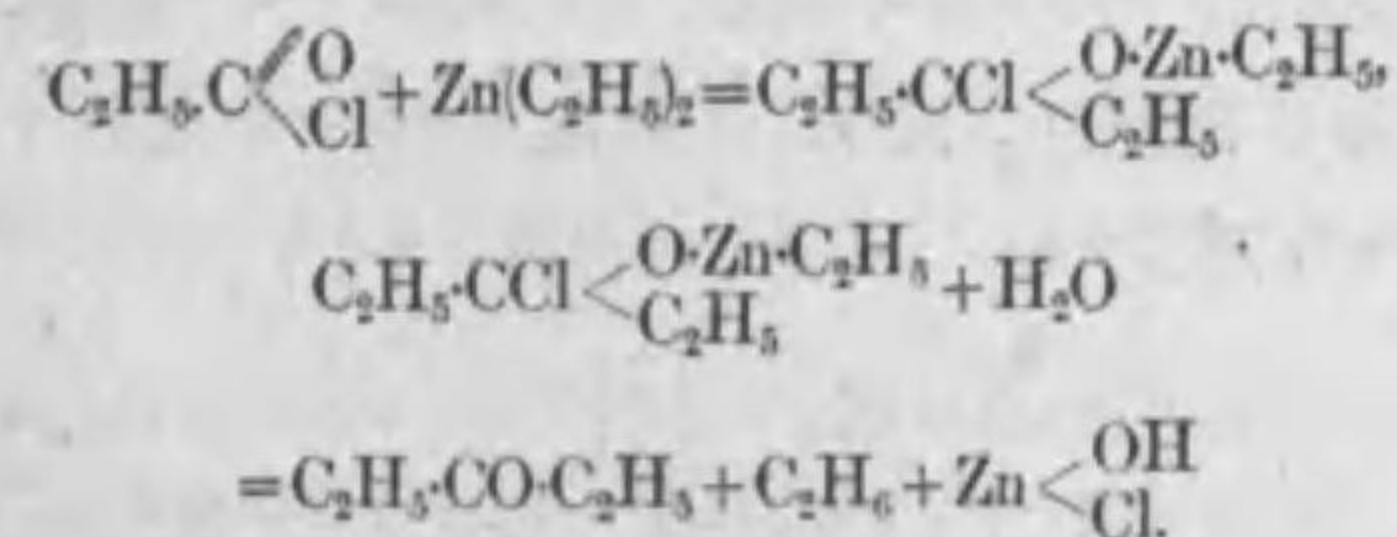


此方法はラウロン, パルミトン等の如き他の方法にては得難き高級ケトン類の製造に殊に要用なり; 一般式  $CH_3CO.R$  なるケトンは  $R-CO-OH$  なる酸の蒸氣を醋酸の蒸氣に混じり  $400^{\circ}$  に熱せる酸化トリウムの上に通じて得らる。

アルデヒド及びケトンは同一炭素原子に結合せる二個のハロゲン原子を有するパラフィン類の二ハロゲン誘導體を加水分解して得らる。最初に生ずる二ヒドロキシ誘導體が水の分子を失ひてアルデヒド或はケトンを生ずるものにして次式にて表はさるべし,



ケトン類を造る一の合成法は酸鹽化物(一分子)を亜鉛アルキル化合物(一分子)にて所理するにあり; 最初に加成物を生じ之が水によりて分解せられてケトンを生ず,



然れども加成物を更に亜鉛アルキル化合物(一分子)にて處理すれば鹽素原子はアルキル基にて置換せらる, 今之を水にて分解すれば第三アルコールを生ず。

ケトン類は又アセト醋酸エチル及び其誘導體の加水分解によりて製せらる, 之れ實際上甚重要な一合成法なり(219頁)。

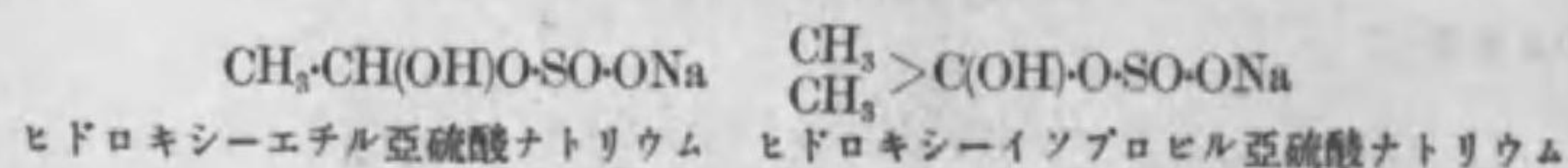
アセチレン族の炭化水素を水と共に約  $325^{\circ}$  に熱するか或は硫酸又は第二水銀鹽にて處理すればアルデヒド或はケトンを生ず(92頁)。

物理的性質 フォルム-アルデヒド(常温にて氣體)を除きてはアルデヒド及び

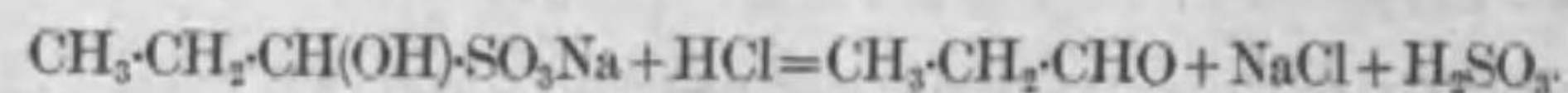
ケトン類は約 $C_{11}H_{22}O$ に至るまで動き易き中性揮発性の無色の液体なり。之より高級のものは固体なり。アルデヒドは通常不快刺激性の臭氣を有するもケトン類は一般に寧ろ快香を有す。アルデヒド及びケトン族に於て最初の二三のものは水によく溶くれどもその溶解度は分子量の増加につれて急激に減少す而して高級のものは全く不溶なるか或は殆んど不溶なり然れどもアルコール及びエーテルにはよく溶解す。兩族の第一員の比重は0.78乃至0.79にして漸次昇りて約0.83に達し其後は殆んど一定となる。兩同族體の沸點は規則正しく上昇すれども之は類似せる構造の物質——例へば正アルデヒド——を比較する時に限り見らるゝ現象なり。

**化學的性質** アルデヒド及びケトンは多くの共通の化學的性質を有す、蓋し二族共にカルボニル基 $>CO$ を含有し構造に於て相似たればなり。而してその反應の大部分はこの特殊の基にのみ起る變化なり。此基の存在により此等は成狀況の下に於て直接に二個の一價原子或は原子團と結合するの力を有す。

總ての下級のアルデヒド及び下級のケトンの多くのものは\*酸性亞硫酸ナトリウムの濃水溶液と共に振るときは結晶性の加成物を生ず。此性質はアルデヒド及びケトンを精製するに大なる効果を有す。而して殊に“亞硫酸化合物”を生ぜざる物質より此等を分別するに有効なることアセトンの製法に於て述べたるが如し(143頁)此等の亞硫酸化合物は水に可溶性なるも通常アルコール及びエーテルには不溶なるか或は殆んど不溶なり。此等は亞硫酸ヒドロキシアルキルの鹽と考ふるを得。アルデヒド及びアセトンが造る化合物は夫々下の如し



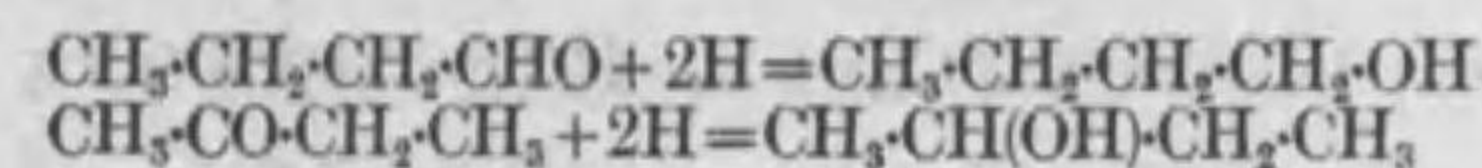
總て此等の化合物は稀薄なるアルカリ或は酸と共に暖むれば容易に分解せられてアルデヒド或はケトンを再生す。



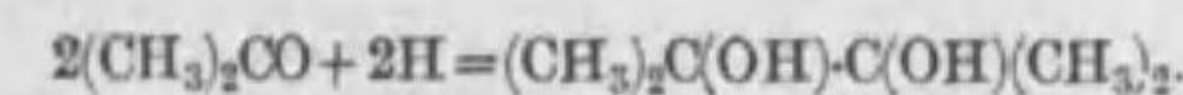
アルデヒド及びケトンはナトリウム-アマルガムと水又は亞鉛と鹽酸との如き

\*僅少の例外ありと雖 $CH_3CO-$ なる基を有するケトンのみが $NaHSO_3$ と容易く結合す。  
†このヒドロキシアルキル亞硫酸鹽は $-SO_3OH$ 基を有するスルホン酸(第二編427頁)とは大なる差異あり。

還元剤によりて容易に作用せられてそれぞれ第一及び第二アルコールを生ず。

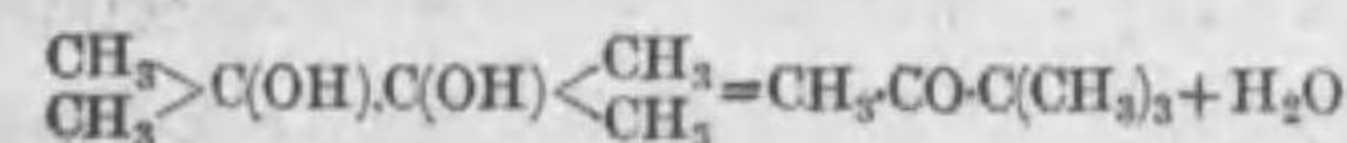


第二アルコールはケトンの還元の一の生成物にあらずして通常 $\begin{matrix} \cdot\cdot\cdot\cdot\cdot \\ \cdot\cdot\cdot\cdot\cdot \end{matrix}$  (Pinacones, Pinakone) に屬する二第三アルコール (Ditertiary alcohol) の幾分を伴ふ。例へばアセトンはイソプロピル-アルコール  $CH_3-CH(OH)-CH_3$  を生ずるのみならず又ピナコンをも生ず。

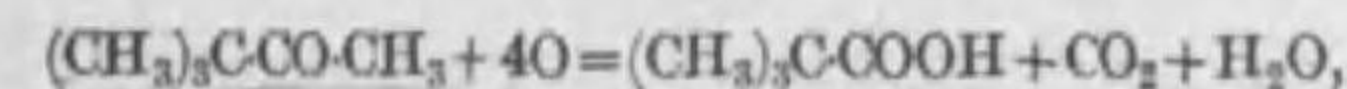


ピナコンの生成を説明するには次の如く假定するを可とす、ケトンを還元するときは之が水素の一原子と結合して一時 $\begin{matrix} R \\ | \\ R > C < \begin{matrix} OH \\ | \\ H \end{matrix} \end{matrix}$ なる物質を生じ、此假設中間體が水素の猶一原子と結合して第二アルコール $\begin{matrix} R \\ | \\ R > C < \begin{matrix} OH \\ | \\ H \end{matrix} \end{matrix}$ を生ずるか或は此二分子が結合してピナコン $\begin{matrix} R \\ | \\ R > C(OH) < (HO)C < \begin{matrix} R \\ | \\ R \end{matrix} \end{matrix}$ を生ず。アルデヒドの還元に當りても同様の化合物(二第二アルコール)を生ずれども少量に過ぎず。

ピナコンは稀硫酸と共に蒸溜すれば分解してピナコリン (Pinacolone, Pinakolin) を生ず。



之れメチル基の移轉(分子の一部より他部に移ること)に基づくものにして甚だ奇なる變化なり。ピナコリンは無色の液体にして $106^\circ$ にて沸騰し薄荷の如き甚だ強き香氣を有す。此物が上記の構造を有することはクロム酸にて酸化すれば三メチル醋酸と無水炭酸となす事實



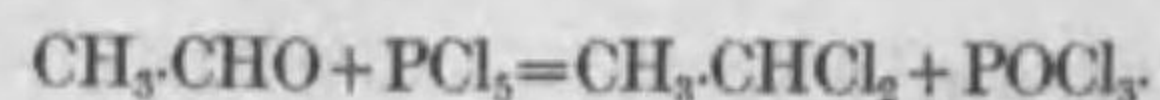
及び此物が三メチル-アセチル鹽化物 $(CH_3)_3C-COCl$ に亞鉛メチルの作用によりて生ずる事實(153頁参照)によりて證明せらる。

アルデヒド及びケトンは五硫化磷或は五臭化磷によりて容易に作用せられて $>CO$ 基の酸素原子がハロゲンの二原子によりて置換せられてパラフィン類の二ハロゲン誘導體を生ず例へばアルデヒドは $\begin{matrix} \cdot\cdot\cdot\cdot\cdot \\ \cdot\cdot\cdot\cdot\cdot \end{matrix}$ 或は $\begin{matrix} \cdot\cdot\cdot\cdot\cdot \\ \cdot\cdot\cdot\cdot\cdot \end{matrix}$ 。

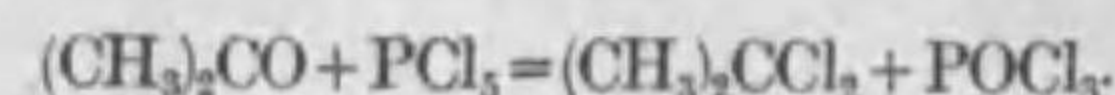
\* $CH_3CH<$ なる二價の基をエチリアンと稱す。



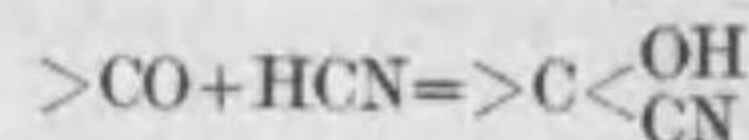
CH<sub>3</sub>·CHCl<sub>2</sub> 及び二臭素エタン或は二臭化エチリデン CH<sub>2</sub>·CHBr<sub>2</sub> を生ず



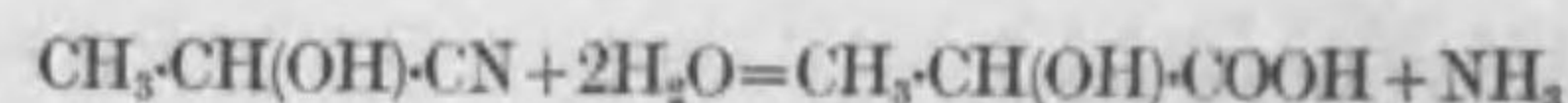
而してアセトンはββ二鹽素-プロパン或はアセトン二鹽化物を生ず



アルデヒド及びケトンのヒドロキシラミン、フェニル-ヒドラジン、ヒドラジン、及びセミカルバチドに對する特有なる行爲は已に記述したる所なり(147—150頁)。  
アルデヒド及びケトンは直接にシアン化水素と結合してヒドロキシシアン化物或はシアンヒドリンと稱する加成物を生ず。此反應は下の一般式によりて表はさる



例へばアルデヒドはヒドロキシエチルシアン化物或はアルデヒドシアンヒドリン CH<sub>3</sub>·CH(OH)·CN を生じ又アセトンはヒドロキシイソプロピルシアン化物或はアセトンシアンヒドリン (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH)·CN を生ず。此等の化合物はアルカリによりて分解せられシアン化水素及びアルデヒド或はケトンを生ず。然れども鹽酸は此等を加水分解し-CN基は-COOHに變ぜられて(346頁)ヒドロキシカルボン酸類を生ず

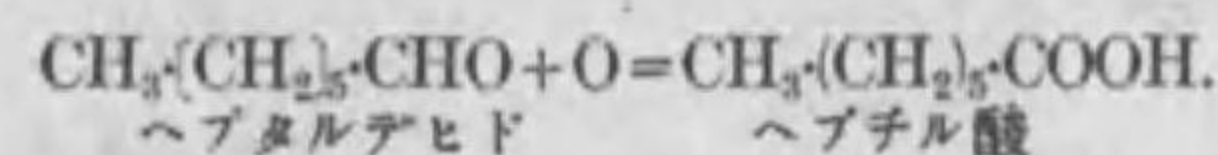
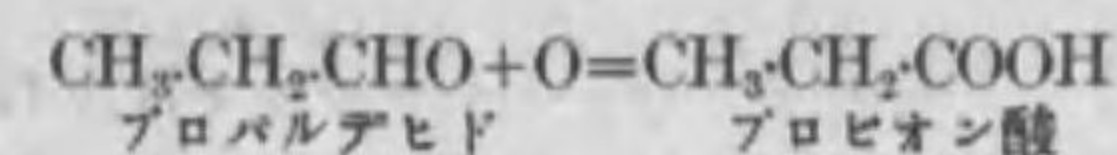


アルデヒド及びケトンはグリニヤール試薬に容易に作用せられ、酸にて分解すれば夫々第二及び第三アルコールを生ずる如き生成物を生ず(248頁)。

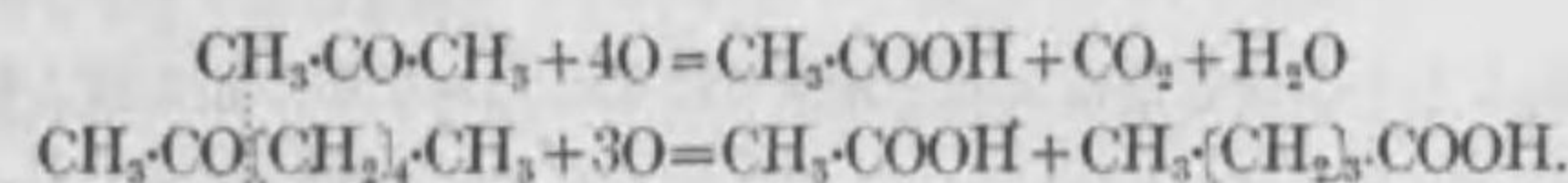
アルデヒドがケトンと異なる要點下の如し：

前者は空氣に晒せば通常脂肪酸に酸化せらる而して容易に水酸化銀のアムモニア性溶液によりて酸化せられて銀鏡を生ず殊に少量の加里或は曹達の存在に於て然りとす。此等は又銅化合物のアルカリ溶液(フェーリング溶液)を還元す。之れに反してケトンは強き酸化剤にあらざれば作用を受けず而して此物とアルデヒドとの酸化剤に對する差異は特徴にして一物質の構造がアルデヒドなるか或はケトンなるかを決定するに利用せらる。

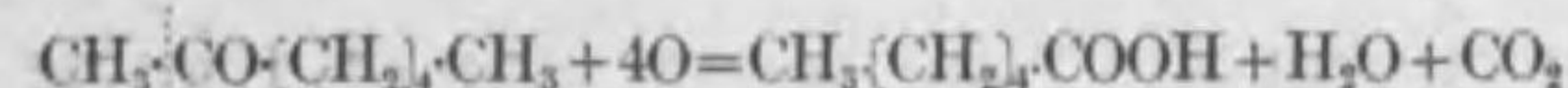
アルデヒドは酸化すれば炭素原子の同數を含む脂肪酸に變ぜられ



ケトンは酸化により分解して通常數種の酸の混合物を生じ其各は原のケトンよりも炭素原子の少數を含有す

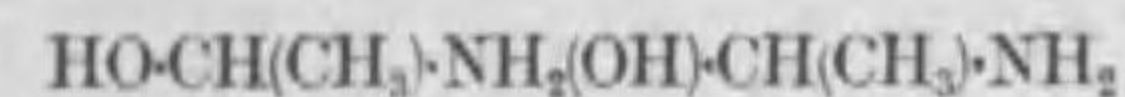


混成ケトンの場合には種々の酸を生じ得。例へばメチルアミルケトンは酸化によりて醋酸と緋草酸とを生じ(此場合には分子は上式に於て點線によりて示したる如く分解せらる)或は無水炭酸とカプロン酸とを生ず、此ときは分子は異なる有様に分解せらる。



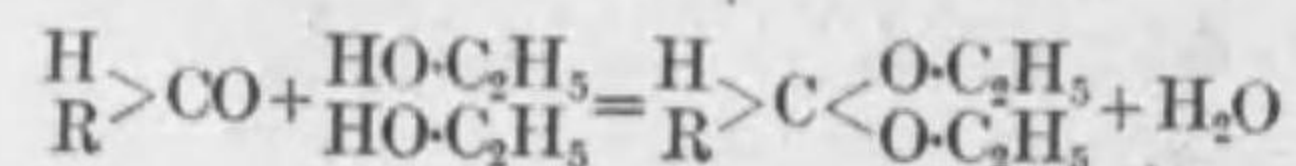
故に混成ケトンを酸化するときは屢多數の生成物を生じ、其生成物の種類によりて原のケトンの構造に就き重要な暗示を得。一般に言へば混成ケトンを酸化するときはケトン基 -CO- は小なるアルキル基と結合して残留するてふ規則(ポポフ氏の規則 Popoff)に従ふ、即ち上例に於ては第一式にて表はしたる分解が殆ど一般に行はる。然れども其後の實驗によればポポフ氏の規則は總ての場合に適用せざるものなること明かとなれり、故に此規則は唯近似的に正確なりと考へざるべからず。

アルデヒドは容易にアムモニアと結合してアルデヒドアムモニアの如き加成物を生ずる點に於てケトンと異なる。此等の化合物は通常結晶性にして水には容易に溶解す。此等は稀酸と蒸溜すれば分解せられアルデヒドを再生す。アルデヒドアムモニアの構造は未知なり；水溶液を氷點法によりて檢すればその分子式は(C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>ON)<sub>2</sub>なるが如し、然れどもその溶液中にて徐々に分解して(C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>ON)<sub>2</sub>なる化合物を生ず而して其構造は

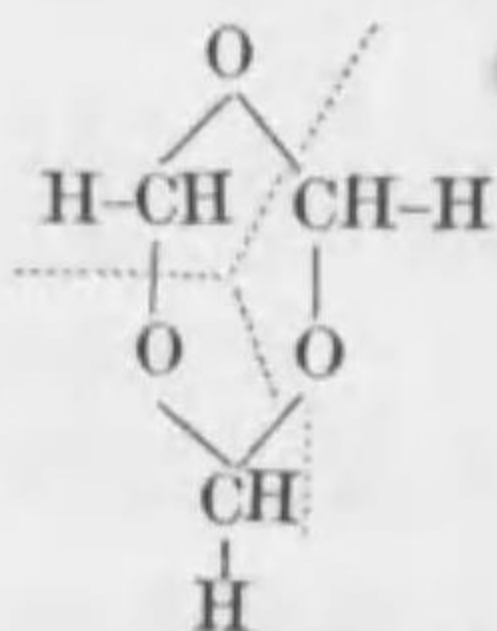


なるものゝ如し。

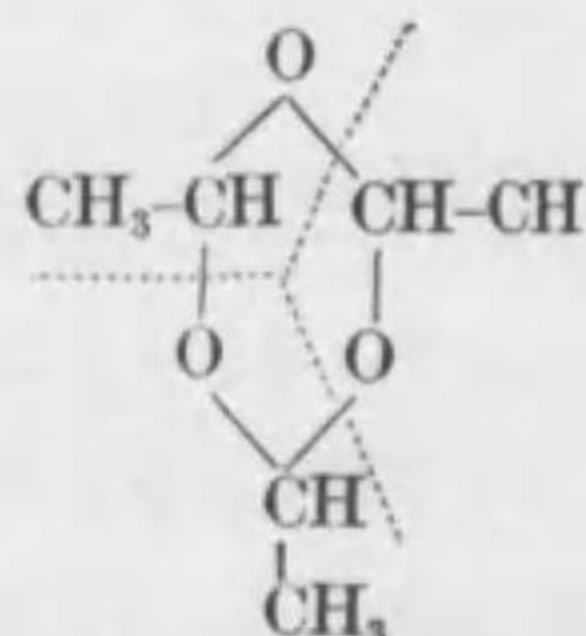
アルデヒドは又アルコールと容易に化合して水を放出しアセタール (Acetals, *Acetale*) と稱する物質を生ずることに於てケトンより異なる



アルデヒド殊に同族列の下級のものは極めて容易に重合を受く此の性質は極めて著しくケトンより區別せらるゝ點なり。重合はフォルム-アルデヒドの場合の如く自然に起ることあるも通常は或る鹽酸或は  $\text{ZnCl}_2, \text{SO}_2$  等の如き或る物質の少量を加ふる時に初めて起る此等が如何なる作用をなすかは未だ説明を得ず。重合の最も普通の形はアルデヒドの三分子が結合して三オキシ-メチレン ( $\text{CH}_2\text{O}$ )<sub>3</sub> 及びバラアセト-アルデヒド ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ )<sub>3</sub> の如きものを生ずるにあり其構造は恐く下式によりて示さるゝならん



三オキシ-メチレン



バラアセト-アルデヒド或はバラアルデヒド

三個の不飽和の分子が結合して異量體を生ずる方法は點線によりて容易に了解せらる。此等の異量體は適當なる方法によりて元のアルデヒドに分解せらる。此等はアルデヒドの基を含有せざるゆへアルデヒドの特有反應を示さず。此等にバラアルデヒド、メタフォルム-アルデヒド等の誤り易き名を與へたるは此等の構造が未知なりしときなり。

アルデヒドは一般にアルカリの存在に於ては極めて不安定にして之によりて性質未知の褐色樹脂に變ぜらる。

ケトンは上述せし如くアルデヒドよりも甚だ安定なり。即ち銀銅等のアルカリ性溶液を還元せず、直接にアムモニア又はアルコールと結合せず又アルデヒドの如く重合せず。

アルデヒド并にケトンは脱水劑を以て所理するときはアルデヒド(138頁)及びア

セトン(145頁)の條下に説明したる如く容易に縮合を受け二個或は二個以上の分子が結合して其中より水を失ふ。此種の縮合が起るときは  $>\text{CO}$  基と直接に結合せる  $-\text{CH}_2-$  或は  $-\text{CH}_3$  基の一の水素原子はその反應に與る。

縮合を受くる分子は常に同一なるを要せず、二個の異なるケトン、二個の異なるアルデヒド或はアルデヒドとケトンとを共に縮合せしめ得、但し兩物質の少くも其一は  $-\text{CH}_2-\text{CO}-$  なる基を分子中に有するを要す。

## 第九章

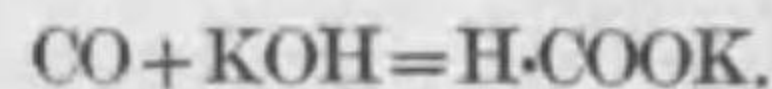
### 脂肪酸 (Fatty Acids, Fettsäuren)

脂肪酸は一般式  $C_nH_{2n+1}COOH$ , 或は  $C_nH_{2n}O_2$  なる同族體を形成す; 此等はパラフィン, アルコール若しくはアルデヒドの誘導體と見做さるべきものなり.

パラフィン	アルコール	アルデヒド	脂肪酸
$H \cdot CH_3$	$H \cdot CH_2 \cdot OH$	$H \cdot CHO$	$H \cdot COOH$
$CH_3 \cdot CH_3$	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$	$CH_3 \cdot CHO$	$CH_3 \cdot COOH$
$C_2H_5 \cdot CH_3$	$C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$	$C_2H_5 \cdot CHO$	$C_2H_5 \cdot COOH$

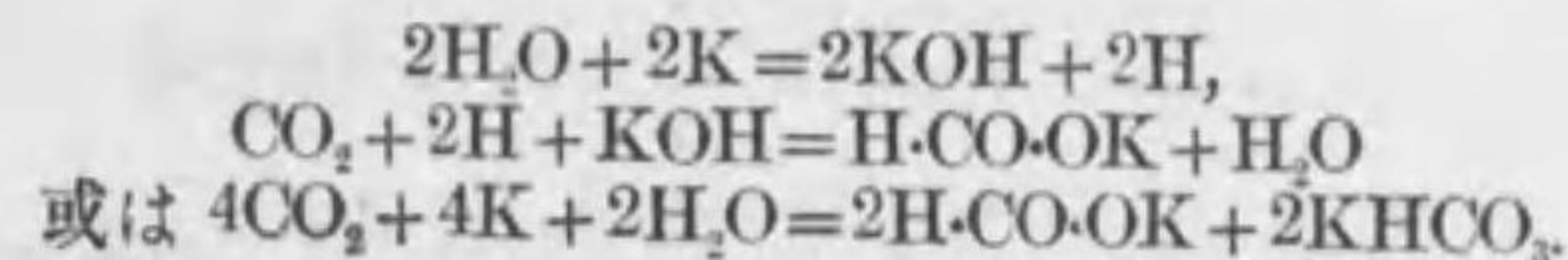
脂肪なる語の此の族の酸類に與へられたるは此等の高級のものゝ多くは天然の脂肪中に化合状態にて存在し, 且其物理的性質も脂肪に類するを以てなり.

蟻酸 (Formic acid, Ameisen-säure)  $CH_2O_2$  或は  $H \cdot COOH$  は天然に<sup>イラッマ</sup> 蕁麻, 蟻 (Formice) 及び他の有機生物中に存在し蟻及び蕁麻の刺痛の效果の少くも一部分は蟻酸の存在に原由す. 蕁麻或は蟻を水と磨り壊し, 之を蒸溜するときは蟻酸の弱水溶液は受器に集溜す. 蟻酸は又其成分元素より簡單なる方法によりて得らる. 即ち大なるフラスコの全内面を濃厚なる苛性加里液にて濕し, 一酸化炭素氣を以て充たし, 之を沸騰水中にて熱するときは此氣體は漸々吸収せらる, (その末端を水銀中に沈めたる誘導管をフラスコに連結することによりて明に示し得べし) 而して蟻酸カリウムを生ず,



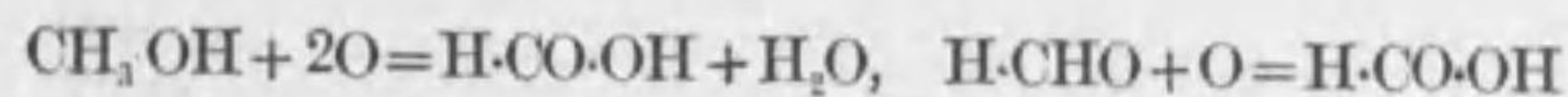
また濕ひたる二酸化炭素氣を金屬カリウムと接觸せしめ置くときは蟻

酸カリウム及び重炭酸カリウムを生ず, 之れカリウムと水との作用によりて生じたる發生機の水素が二酸化炭素を還元するによるものなり,

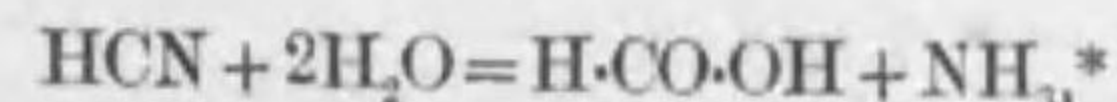


而して蟻酸カリウムを稀硫酸と蒸溜して此酸を得べし.

蟻酸は又, メチル-アルコール或は フォルム-アルデヒドを白金黒粉 (沈澱したる白金) を用ひて酸化し,

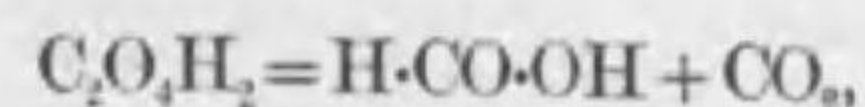


シアン化水素酸をアルカリ又は無機酸と熱し,

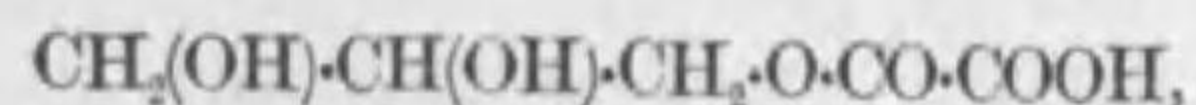


及びクロ-フォルムを酒精加里にて分解するも同様に得らる (197頁)

蟻酸は蓚酸とグリセロール (グリセリン) とを混じ熱して製せらる; 單に蓚酸のみを熱するも之を生ず,



然れども此最後の法によるときは蓚酸の大分は變化せずして昇華するか若しくは分解して一酸化炭素, 二酸化炭素及び水を生ず. グリセロール及び蓚酸を共に熱する時には含水結晶蓚酸  $C_2H_2O_6 \cdot 2H_2O$  より生ぜる無水蓚酸はグリセロールと作用してモノオキサリン (Mono-oxalin),



となる, このものは高温度に於て分解して二酸化炭素及びモノフォルミン (Monoformin),

\*アルカリを用ふればアムモニアを遊離し蟻酸の鹽を得; 然るに無機酸を用ふるときは遊離蟻酸とアンモニウム鹽とを生ず.



となる。

含水結晶酢酸を更に加ふる時はモノフォルミンは酢酸に依つて分解せられモノオキサリン及び蟻酸となり後者は溜出す。

グリセロールはエーテル製造 (122 頁) の際の硫酸の如く理論上蟻酸の無限量を製造する媒介となる。

グリセロール (約 50c.c.) を冷却器を附せるレトルト (Retort) 中に入れ之に結晶酢酸 (約 30 瓦) を加へ此混合物を約 100-110° に熱す; 此温度以下にて己に二酸化炭素の發生始まり、稀薄蟻酸を溜出す、然れど暫時の後に反應は終結す。此時尚酢酸を加へ、液の温度を 100-110° に繼續するときは、再び二酸化炭素を發生し始め、前よりも濃厚なる蟻酸溶液は受器に集溜す。尚時々酢酸を添加するときは、多量に蟻酸を製することを得べし。

無水の蟻酸を製するためには蒸溜したる水溶液を一酸化鉛の過剰と共に最初は徐々に温め、然る後沸騰するまで熱す; 一酸化鉛が最早溶けざるに至れば、暖き中に溶液を濾過し、濾液を蒸發せしめて小容となす、然るときは蟻酸鉛の無色の結晶を得べし。

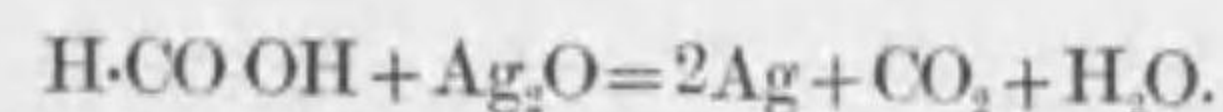
此鹽を注意して乾し、約其  $\frac{19}{20}$  を粗粉になし直立のリービッヒ氏冷却器の内管に入れ棉にて栓をなし外筒に水蒸氣を通じて熱す; 注意して乾燥したる硫化水素氣を鹽の層を通じて導く (上方より) とときは無水蟻酸は受器に集溜す。

此酸を更に冷却器を連結せるレトルト中に入れ、前に残し置きたる乾きたる蟻酸鉛を加へ、暫時徐に熱したる後酸を蒸溜すべし此際濕氣を吸收せざる様注意するを要す; 蟻酸鉛上の此蒸溜は残れる硫化水素を除去する爲に必要なものなり。

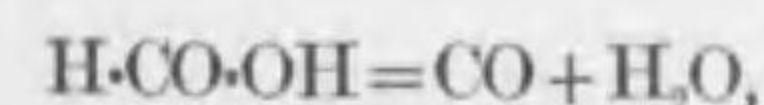
この製法に於て無水の酢酸を使用する時には溜出物は約 95% の蟻酸を含有す、酸性酢酸エチルは大氣壓の下にて熱する時は分解して二酸化炭素及び蟻酸エチルを生ず。蟻酸エチルは 54.5° にて沸騰する液體なり。

蟻酸は無色の流動し易き、吸濕性の液體にして 0° にて 1.241 の比重

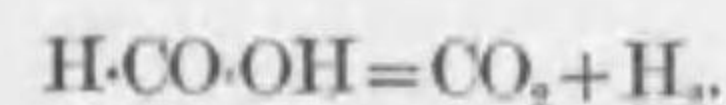
を有し; 低温度にて固體となり、8° にて再熔融し、101° にて沸騰す。此物は烈しき、刺戟性の二酸化硫黄の如き臭氣を有し、又皮膚に觸るゝ時は毒麻の刺傷の如く水腫を生ず; 水及びアルコールとは如何なる割合にも混和す。蟻酸はリトマスに對して酸性の反應を呈し、炭酸鹽を分解し、或種の酸化金屬を溶解す、即ち弱き無機酸の如き作用を呈す。蟻酸は又アルデヒドの如く還元性を有し、アンモニア性水酸化銀の温溶液より銀を沈澱す、此際自身は酸化せられて二酸化炭素に變ず、



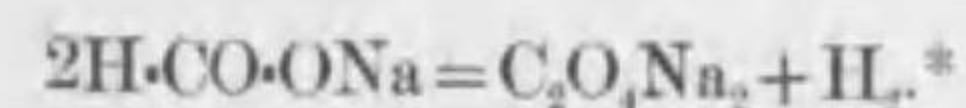
濃硫酸と混するとき、直ちに分解して一酸化炭素と水となる、



又此物を單獨に密閉器中にて 160° に熱するときは、二酸化炭素と水素に變ず、

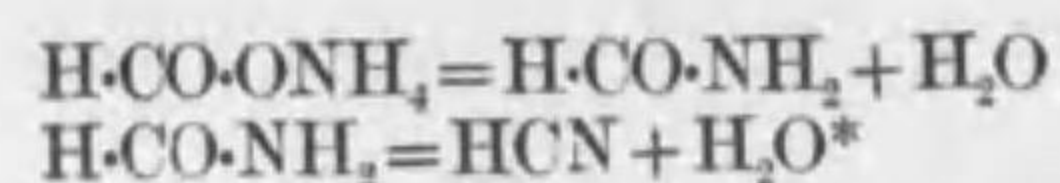


蟻酸の鹽類 (Formates, *Formiate*) は蟻酸をアルカリ、水酸化物等にて中和するか、又は複分解によりて製せらる; 總て水に溶解す、されど鉛及び銀鹽の如き數種の鹽は溶解度少し; 總ての鹽は温濃硫酸によりて分解せられ、一酸化炭素氣を發生す、又稀薄なる無機酸に遇へば蟻酸を生ず。ナトリウム鹽、 $H \cdot CO \cdot ONa$ 、及びカリウム鹽、 $H \cdot CO \cdot OK$  は潮解性にして約 250° に熱するときは、水素を放出して酢酸鹽に變ず、此反應は純粹なる水素を製するに應用し得べきものなり、



\*蟻酸曹達及び粉末狀砒素(或は砒素化合物)の混合物を約 400° に熱する時はアルシンを生ず。アンチモン、燐、硫黄、その他數種の元素の水素化物は同様の方法にて得らる。

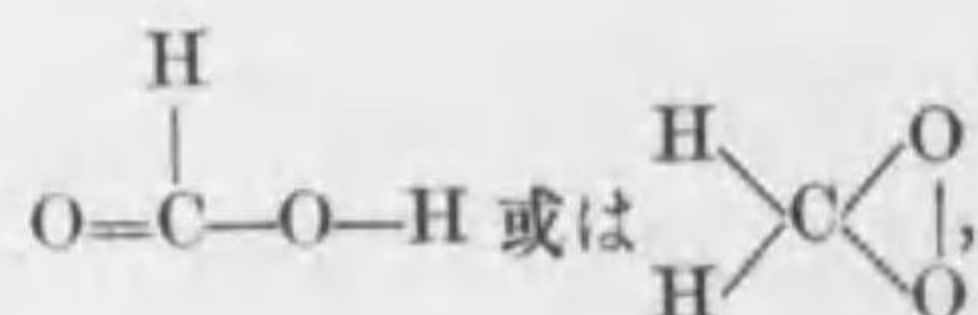
蟻酸アンモニウムを單に約230°に熱するときは、フォームアミド(182頁)に變ず、然れども五酸化磷と共に熱するときは青酸を生ず(347頁)以上二つの反應は何れも水を分離して起る。



蟻酸銀,  $\text{H}\cdot\text{CO}\cdot\text{OAg}$ , は蟻酸鹽の中性濃溶液に硝酸銀を加ふるとき無色の結晶となりて沈澱す、然し不安定にして、日光に晒し或は熱するときは速に黒色化す。

蟻酸若しくは蟻酸鹽を検出するには、若し其溶液酸性ならば曹達を加へて中和し、然して其一部を取り之を酸化銀のアンモニア性溶液と暖むべし；黒色なる銀の沈澱を生ぜば、蟻酸の存在を確むる爲に残りの中性液を蒸發乾固し、殘留物を濃硫酸と甚徐々に(100°以下で)暖むべし、その際一酸化炭素を發生し、試験管の口にて點火し得べし。

構造 蟻酸は  $\text{CH}_2\text{O}_2$  なる分子式を有するが故に次の構造を有せざるべからず、



何となれば各原子が正常の原子價を有すとせば、此二種より外に構造式を表すことを得ざるを以てなり。されど第二の式は蟻酸の反應を正當に表明するものにあらず；此式に於ては二箇の水素原子は其結合法

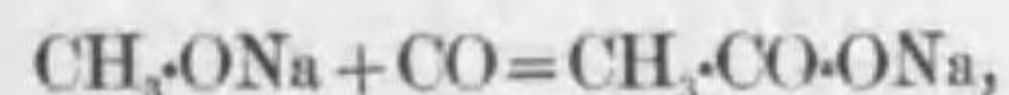
\*蟻酸アンモニウム及び過剰量の五酸化磷の混合物を硝子管中にて熱し、生ずる氣體を苛性加里の溶液に通ず、然る後溶液中にシアン化物の存在は通常の方法にて證明するを得べし(15頁)。

同一のものなることを表はす、然るに此れ甚だ不當なり、何となれば蟻酸の一個の水素原子は容易に金屬によりて置換せらるゝも他は然らず；且つ蟻酸は或點に於てアルデヒドの如く作用することを想起せしめず、

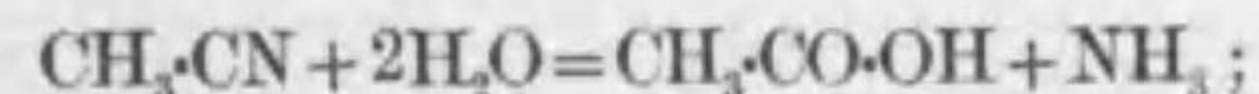
$$\text{H}$$

此事は第一式に於ては  $\text{O}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-$  なるアルデヒド基の存在によりて表示せらる。此等の理由及び醋酸の場合(170頁)を論じたる後に於て一層明瞭となるべき他の理由のために、蟻酸の構造は第一の式によりて現はさる、此式は通常  $\text{H}\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$  又は單に  $\text{H}\cdot\text{COOH}$  と書せらる。メチルアルコール及び他の化合物との類似より、此酸の鹽類を造るときに金屬によりて置換さるべき水素は  $\text{HO}-$  基中のものにして、直接炭素と結合しある水素にあらざることを推定することを得べし。

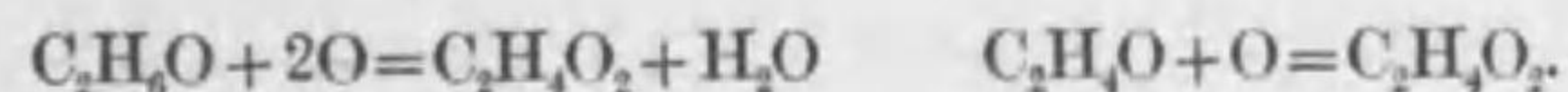
醋酸 (Acetic acid, *Essigsäure*)  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  或は  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$  は自然界にアルコール類と化合して多くの植物の揮發性の精油或は香油中に存在し、又或有機物の腐敗する際にも生成す。此物を造るにはナトリウムメト-オキシードを一酸化炭素の氣中に於て約180°にて徐々に熱すべし、恰も蟻酸を水酸化ナトリウム或は水酸化カリウムより同様の状況の下に造りたるが如し、



又シアン化メチル(354頁)をアルカリ又は鹽酸と煮沸するも得、



又はアルコール若しくはアルデヒドを黒色白金と接觸せしめ、空氣の酸化作用に委する際にも生ず、

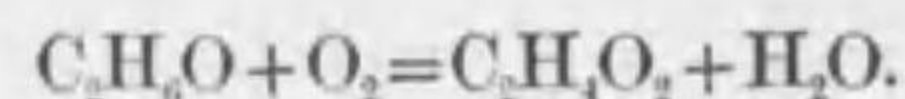


醋酸は木材の乾溜によりて生ずる木醋酸 (Pyroligneous acid, *Holzessigsäure*) と稱せらるゝ褐色の水溶液より大仕掛に製せらる (94頁)

此液を先づ蒸溜し、出づる所の蒸氣を已に述べたる如く石灰乳の中を通過せしめメチルアルコール、アセトン、及び他の揮發性の中性物質と分離す、而して其處に生ずる醋酸カルシウムの溶液を鐵鍋に入れて蒸發す、然るときはタール状或は焦臭ある物質は泡渣となりて浮ぶを以て之を掬ひ去る。終に其溶液を蒸發乾涸せしむ、而して此カルシウム鹽を濃硫酸と共に鑄鐵製の器に入れ真空蒸溜すべし。受器に集まれる醋酸の濃水溶液を過マンガン酸加里又は重クロム酸加里の少量と混じ、再び蒸溜す、此方法により不純物の大部は酸化され、市販の醋酸を得。

醋酸は又醋酸マンガンの存在に於てアセトアルデヒドを大氣中の酸素にて酸化せしめて製し得べし。

酢 (Vinegar, *Essig*) 麥酒、或は弱き葡萄酒例へば紅葡萄酒は、之を空氣中に放置するときは直に酸味を帶ぶ、之れ酒の中にあるアルコールの醋酸に變するに由るものなり、



此變化は式にて表されたる如き、簡單なる酸化にあらずして、活酵母 *Mycoderma aceti* によりて生起する一種の酸酵に由るものなり。此酵母は空氣中に存在するを以て、直に溶液中に入り其處に成長し繁殖し、或方法によりて空氣中の酸素とアルコールとを化合せしめて醋酸を生成す。ポルト (Port) 及シエリー (Sherry) の如き強き酒は、空氣中に放置するも酸味とならず、又如何に稀薄なるも純粹なるアルコールの水溶液は酸敗せず、之れ酵母は強きアルコールによりて殺され、又純粹アルコールの水溶液中には酵母の營養たるべき窒素化合物、無機鹽類等を含むざるを以て生活すること能はざるによ

るものなり、而して麥酒及び葡萄酒中には此等の物質存在せり。

酢は單に醋酸の稀薄なる水溶液なり、尙他に色素及び他の物質即ち粗悪葡萄酒或は葡萄酒滓、酸敗したる麥酒或は他の稀薄なるアルコール性飲料より醋酸酸酵に際して生ぜられたるものを含有す；酢は種々の方法によりて製造せらる。

古き佛蘭西法或はオルレアン法 (Orléans Process) には、葡萄酒の少量を大なる桶の中に入れ孔を數多穿ちたる蓋をなし、桶の内面は豫め温酢を以て濕しあるものとす；酵母は速に酒中に入り酢を生ず、而して溶液は漸々粘泥の如き膜を被る、之れ酵母 (Mother of vinegar, *Essigmutter*) と稱せらるゝものにして活酵母の塊に過ぎず、暫く置きたる後尙酒を添加す、遂に桶の半分程まで充つるに至るまで時々此方法を繰返す；然る後酢の大部を取り出し尙新しき酒を加へて前の如く行ふべし。

近世獨逸法或は速酢法 (Quick vinegar process, *Schnellessigfabrikation*) に於ては、側部に孔を穿ち、又頂上及び底の近くに穿孔せる板をはめたる大なる桶を使用す、此等板の間には棒毛の鉋屑を滿たす、此層は酵母の團體を以て被ふために最初酢を以て濕し置くものとす；次にアルコールの6-10%を有する稀釋したる粗製酒精に凡そ酢の20% 又は麥酒又は麥芽浸出液等を混じて酵母の食物となしたるものを上方より鉋屑に注加す、然るときは之は鉋屑に沿ひ酵母に接觸しつゝ滴下す、此際空氣の供給を充分にするを要す、而して底部に集まる液は再之を鉋屑上に注ぎ、其全く酢に變するまで即ち換言すれば殆ど全部のアルコールが酸化して醋酸となるまで此方法を繰返す。此方法は佛蘭西法より遙に迅速なり、之れ空氣は廣大なる液面の曝露により酸化を速ならしむるによる；此等二法に於て酸酵しつゝある液は之を25-40°に保持するを要す。

佛蘭西法によりて製成せられたる酢は6-10%の醋酸を含有す；然るに稀釋したる粗製酒精より獨逸法によりて得られたるものは唯4-6%の醋酸を含むのみ。酢は食料に用らる又鉛白及び綠青(下を見よ)の

製造に用ひらる；されど市販の醋酸を製するに使用するには餘りに稀薄にして経済的ならず。

純粹なる醋酸は無水醋酸ナトリウムを濃硫酸と共に蒸溜して得べし；此鹽は不純なる市販の醋酸を炭酸ナトリウムを以て中和し、再結晶し、然るのち結晶水を除去する爲に熔融したるものなり。此方法によりて得たる醋酸は唯少量の水を含有するのみにして、冷却すれば無色の結晶塊となる；然るときは之を氷醋酸 (Glacial acetic acid, *Eisessig*) と稱す、之れかく容易に結晶せざる稀醋酸に對して名けたるなり。氷醋酸中にある少量の水を除くには其結晶を幾分稀薄なる母液より濾し分け、之を融解せしめ而して又冷却し再び濾過し、尙要すれば此方法を繰返すべし。

無水の醋酸は無色、結晶狀、吸濕性の固體にして、 $16.5^{\circ}$ にて熔融し、 $118^{\circ}$ にて沸騰す、 $0^{\circ}$ に於ける比重は 1.080 なり；烈しき穿透性臭氣を有し、皮膚に炎症を與へ、鋭き酸味を有す；此物は沸騰點近くに於て可燃性にして弱き光輝ある焰を擧げて燃ゆ。水、アルコール、エーテルとは如何なる割合にも混合し、多くの有機物及び水に溶けざる硫黄、沃素等の如き多くの無機化合物の優秀なる溶劑なり。此物はかなり強き酸にして或種の金屬及び水酸化金屬に容易に作用す；蟻酸とは異りて還元性を有せず。純粹なる酸は過マンガン酸カリウム溶液を脱色せしめず、されど不純ならば多くは之を脱色せしむ。

醋酸は化學實驗室にて、また有機色素竝に工業上甚だ重要な數多の醋酸鹽の製造原料として多く使用せらる、酢の用途は已に之を述べたり。

醋酸鹽 (Acetates, *Acetate*) は醋酸を炭酸鹽、水酸化物等を以て中和し、或は複分解によりて製せらる。此等は結晶性の物質にして、水に溶解し、又無機酸を作用せしむれば分解して醋酸を生ず。醋酸ナトリウム、 $C_2H_3O_2Na \cdot 3H_2O$  は廣く化學實驗に於て使用せらる；熱すれば自身の結晶水にとく、然れども水を驅除すれば再固體となる。無水の鹽は吸濕性を有し、脱水劑として使用せらる。醋酸カリウム、 $C_2H_3O_2K$  は潮解性を有す。醋酸アンモニウムは之を乾溜すれば漸次分解してアセトアミド (181頁) と水とに變ず。醋酸銀、 $C_2H_3O_2Ag$  は醋酸鹽の濃厚なる中性液に硝酸銀を加ふれば無色の結晶として沈澱す；冷水には稍溶解し、日光に晒すも黒變せず。醋酸鉛或は鉛糖 (Sugar of lead; *Bleizucker*) ( $C_2H_3O_2Pb \cdot 3H_2O$  は密陀僧を市販の醋酸に溶かして製せらる、甘き(砂糖の如き) 收斂性の味を有し、甚だ有毒なり；此溶液を密陀僧と煮沸するときは可溶性の鹽基性醋酸鉛  $C_2H_3O_2Pb \cdot O \cdot PbOH$  (*Bleiessig*) を生ず。

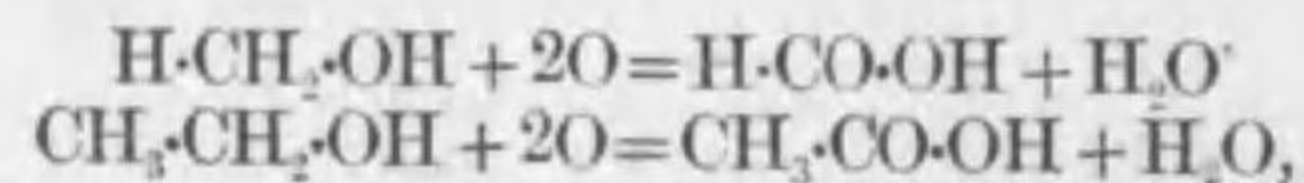
醋酸銅、 $(C_2H_3O_2)_2Cu \cdot H_2O$  は酸化銅を醋酸に溶かして得らる、暗緑青色の物質なり。綠青 (*Verdigris, Grünspan*) は青色の鹽基性醋酸銅  $(C_2H_3O_2)_2Cu \cdot Cu(OH)_2$  にして、結晶水を含む、此物は銅板を酢或は葡萄皮と接觸せしめ置きて製す、之れ葡萄中の砂糖が醱酵を受けてアルコールとなり、次に醋酸に變ずるによるなり。斯くして出来たるものを水にて洗ふ時は、其鹽の一部溶解し、綠色の綠青を得べし；此等二種の鹽基性醋酸鹽は繪具として使用せらる。醋酸銅と亞砒酸銅とは美麗なる綠玉の如き綠色不溶性複鹽  $(C_2H_3O_2)_2Cu \cdot 3Cu(AsO_2)_2$  を造る、普通シュワインフルト綠 (*Schweinfurter grün*)、パリイ綠 (*Parisgrün*) 或はエメラルド綠 (*Emerald grün*) として知らるものなり。此物は昔時は壁紙、絨織、簾等を彩るに多量に使用せられたるものなり；併し其塵の有毒なるを以て、且つ又有有機物の此處に腐敗するときは砒化水素を發して分解し易きを以て、今日にては殆ど使用することなし。

醋酸第一鐵は鐵屑を木醋酸に溶かして多量に製造せられ、その溶液は商業上鐵

の木醋酸鹽即‘鐵液’或は‘黒液’(Black liquor)として知らるゝ所のものなり。醋酸第二鐵は新しく沈澱せしめたる水酸化第二鐵を醋酸にて處理して製せらる。他の鹽類の痕跡を含有する醋酸第二鐵の溶液を熱する時は不溶性の鹽基性鐵鹽を沈澱し溶液は無色となる、この性質は染色及び木綿の捺染に利用せられ、その爲には‘鐵液’が媒染劑として用ひらる。醋酸アルミニウムは硫酸アルミニウムの溶液を鉛糖或は醋酸カルシウムにして處理するか、若しくは沈澱したる水酸化アルミニウムを醋酸にとかして製せらる；此溶液は‘赤液’(Red liquor)\*と稱し、媒染劑として使用せらる、是れ熱すれば醋酸を失ひて不溶性の鹽基性鹽を生ずるによる。醋酸第二クロムは同様の法によりて製せられ同じく媒染劑として用らる(第二編 頁)

溶液中の醋酸若しくは其鹽を検出せんと欲せば溶液を強硫酸の數滴と煮沸すべし、醋酸存在せば其特臭を發するを見るべし。又其溶液の新しき部分を取り若し必要ならば曹達を加へて中和したる後蒸發乾涸し其殘渣にアルコールの數滴と少量の強硫酸とを加へて温む。もし醋酸が存在せば醋酸エチル(209頁)を生ずべし。此物質は其愉快なる果實の如き香によりて認識することを得(アルコール又はエーテルの香と比較すべし)。

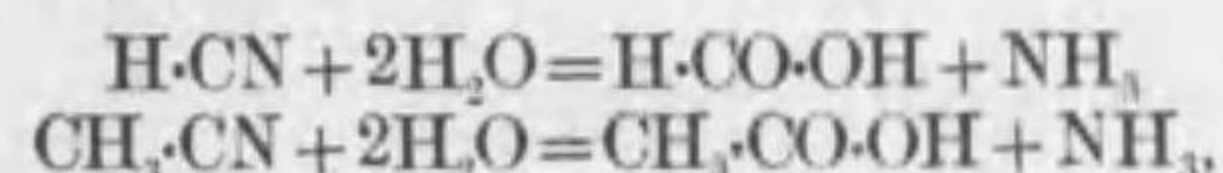
構造 エチル-アルコールの酸化によりて醋酸の生ずることは明に蟻酸がメチル-アルコールより生ぜらるゝと同様の方法による；故にもし此等二つの變化を同様に表すことを得とすれば、



醋酸の構造は  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$ 、或は  $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ | \\ \text{H} \end{array}$  によりて表はさるべ

\*アリザリン赤を染むるに用らるゝより此名あり。

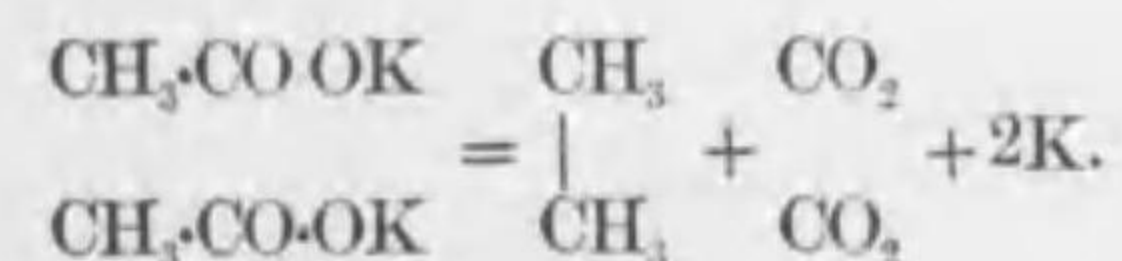
きものなり。又蟻酸は青酸を無機酸と煮沸して得らるゝ如く(161頁)、醋酸はシアン化メチルより同様の状況の下に製することを得。此等の變化を同様に書き表すときは、



即ち醋酸の構造は前と同一の式によりて表はさるべきなり。

醋酸の尙他の生成法を醋酸の種々なる分解及びその蟻酸との關係を含む化學的行動と併せ考ふるときは、上記の構造式は總ての事實の適當なる説明及び概括を與へるものにして他に又此の如き式なきことを見るべし。

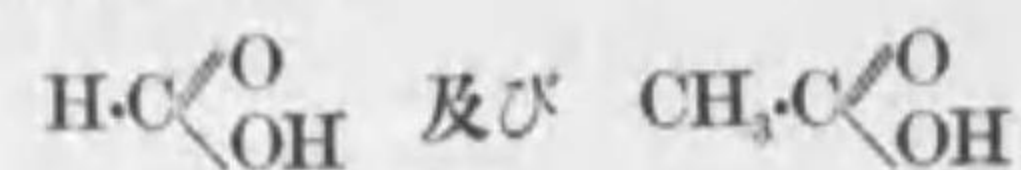
此陳述を支持するために提出し得る種々の證明中、次の二三を列挙すべし：(1) 醋酸は水酸基  $\text{HO}-$  基を有す、之れ其五鹽化磷に對する反應恰もアルコールに類するを以てなり(97, 102頁)。(2) 又メチル基  $\text{CH}_3-$  を有す、換言すれば醋酸中の四箇の水素原子中三箇は直接炭素に結合しあり、之れ四箇の中三箇の水素原子が  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  等の水素原子の如き行爲をなし、遊離の鹽素によりて置換せらるゝ事實によりて示さる；又醋酸カリウムを電氣分解してエタンを生ずることも之を證するものなり、此變化は  $\text{CH}_3-$  基の存在を假定して、初めて次の簡單なる式によりて表はし得るものなり、



されば化學的反應より判定して醋酸は  $\text{CH}_3-$  基と  $\text{HO}-$  基とを有するにより、其の構造は  $\text{CH}_3\cdot\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$  ならざるべからず之れ已に他の考察より到達したる結論を確證するものなり。



蟻酸と醋酸との関係、及び此等の或化學性質上の類似は又満足に次の構造式によりて説明せらる、



斯くして兩式は相互に其構造を確證す此等の酸は共に一價の基  $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$  を有するものとして表され、今迄論じ來れる中性の化合物には嘗て遭遇せざりし所のものなり；されば此等の物質に特有の酸性は此基の存在によるものと斷言することを得べし。且つ又總てのアルデヒドは  $-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$  基を有す、されど金屬にて置換し得べき水素原子を有せず、故に酸が鹽を造る際に置換さるべき水素は  $\text{HO}-$  基の水素原子ならざるべからず。蟻酸及び醋酸に共通なる此格段なる一價の基をカルボキシル (Carboxyl) 基と稱し、通常  $-\text{CO}\cdot\text{OH}$  或は便宜上單に  $-\text{COOH}$  と記す。

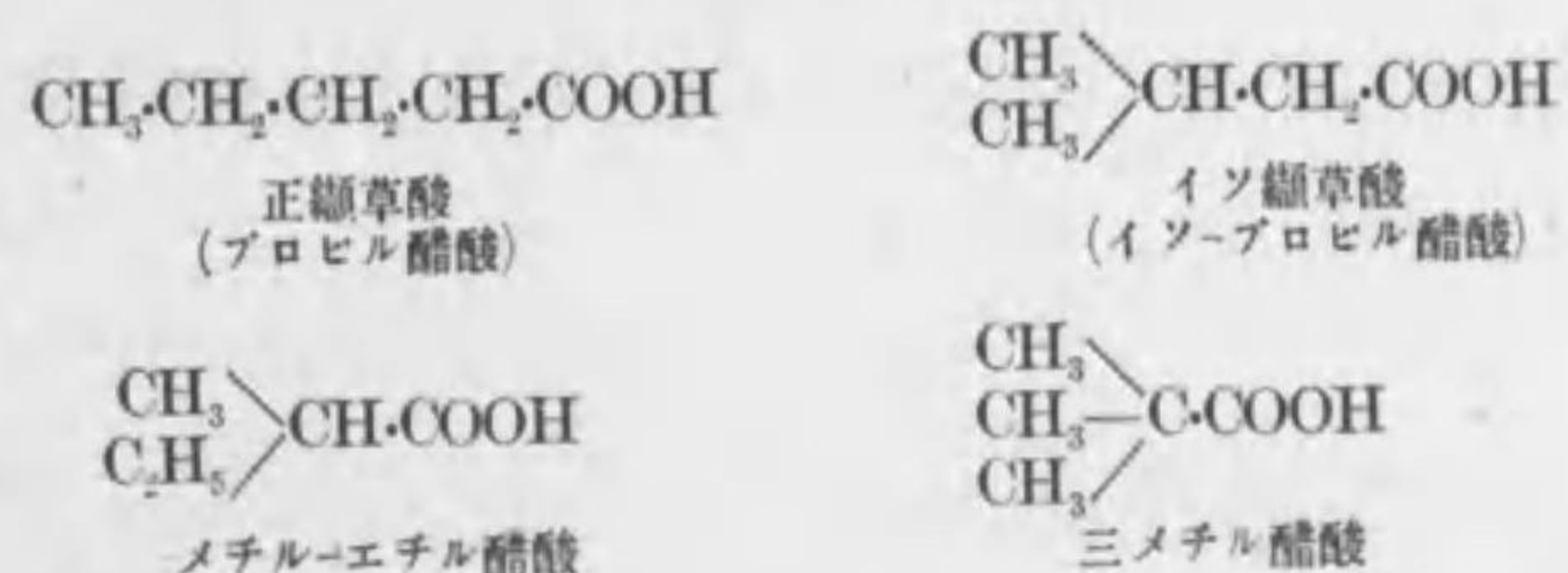
醋酸の同族體 (Homologues of acetic acid) 脂肪酸列の總て高級のものは其化學的性質、其生成法及び其變化に於て蟻酸及び醋酸に類似するを以て此等は總てカルボキシル基を有すと假定せらる。蟻酸を除きて他の脂肪酸は實際パラフィン類より其水素一原子をカルボキシル基にて置換して誘導せらるゝものと思ふを得；例へば醋酸、 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 、はメタン  $\text{CH}_4$  より；プロピオン酸、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ 、はエタン  $\text{C}_2\text{H}_6$  より導かれたりとなすが如し。されば此等の酸は一般式  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  或は  $\text{R}\cdot\text{COOH}$  の一同族列を形成し總て一鹽基酸或は一カルボン酸なり。

他の同族列に於ける如く、其高級のものは異性體となりて存在す、而して何れの場合にも理論上存在し得べき異性體の數はそれに相當する

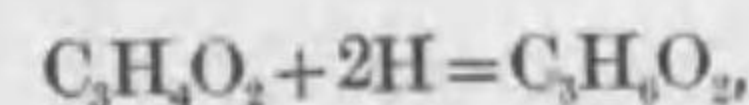
第一アルコールのそれと同一なり。例へば、二箇の異性の酸なる酪酸  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  及びイソ酪酸  $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}\text{COOH}$  は二箇の第一アルコール  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  及び  $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}\text{CH}_2\text{OH}$  にそれぞれ相當するものなり。

一般に正パラフィン (64頁) より其  $\text{CH}_3-$  基の水素一原子を  $-\text{COOH}$  基にて置換して誘導せらるゝ異性體は正酸と稱せらる、例へば正酪酸  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、正纈草酸  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  等の如し；而して  $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}-$  基を有するものは通常之をイソ酸と稱す、例へばイソ酪酸  $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}\text{COOH}$ 、イソ纈草酸  $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}\text{CH}_2\text{COOH}$  等の如し、然れどもイソなる名稱は規則正しく用ひられず。

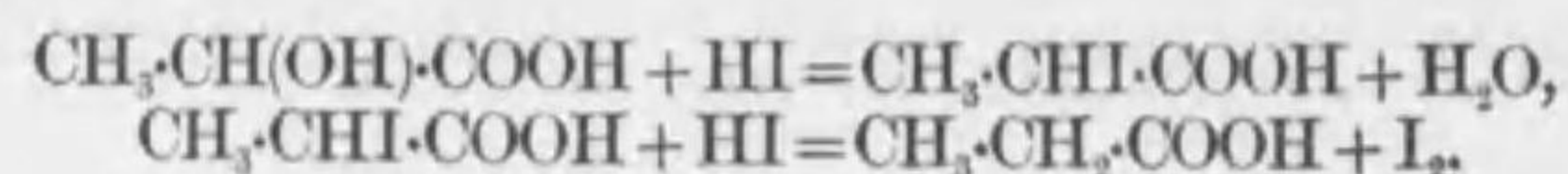
他の異性體を名稱にて區別し且つ此等の構造をも表さんかために脂肪酸は醋酸より誘導せられたるものなりと見做す、之れ恰もアルコール類をカービノル (Carbinol) の誘導體と見做すが如し、例へば  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$  なる分子式を有する四箇の異性體は次の如く名けらる、



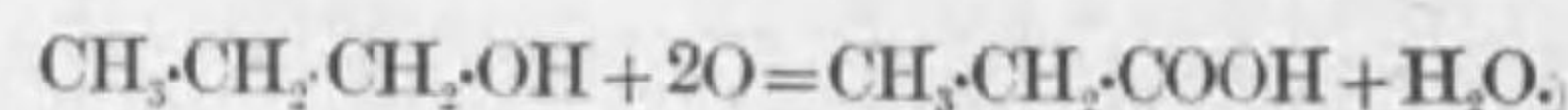
プロピオン酸 (Propionic acid, *Propionsäure*)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  は粗製木醋酸中に含まる；アクリル酸 (318頁) をナトリウム-アマルガムと水にて還元する時に生成す、



又乳酸 (261 頁) を濃厚なる沃化水素酸と熱するときは還元は二段に起りて此酸を生ず、



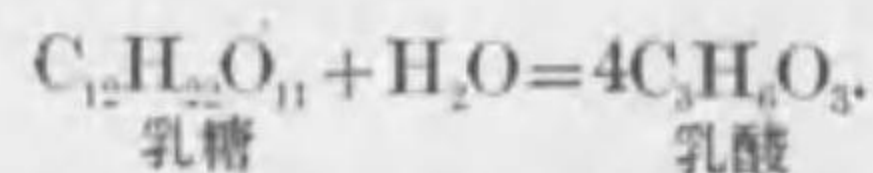
之を製するにはプロピル-アルコールをクロム酸にて酸化するなり、



プロピオン酸は無色の液體にして、141°にて沸騰し、烈しき酸臭を有す；水とは如何なる割合にも混和す。プロピオン酸は一カルボン酸にして、化學的性質は醋酸に酷似す；その鹽類即ちプロピオン酸鹽 (Propionates) は水によく溶く、されど重要なものにあらず。

分子式  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  を有する二種の酸あり。

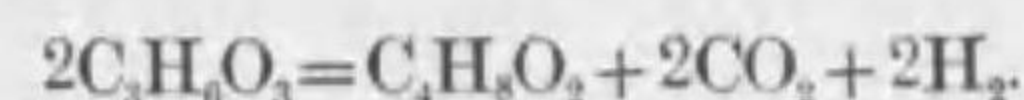
正酪酸 (Normal butyric acid, *n. Buttersäure*)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  は植物及び動物界に存在す；グリセロールと結合して牛酪 (Butter) の重要成分をなすものなり。此酸は動物質の腐敗の際に、又乳酸の酪酸醱酵をなす際にも生ず。牛乳を空氣に晒し置くときは酸くなる、之れ空氣中に存在する微生物乳酸酵母の牛乳中に入りて、其中に在る乳糖を乳酸に変化せしむるによる、



乳酸酵母は乳糖以外の砂糖をも乳酸に変ずる働を有す。今少量の變敗し始めた乾酪を酸くなりたる牛乳の中に入れ、或量の炭酸カルシウム\*を加へて溶液を常に中性に保つ様になし置くときは、酪酸醱酵を始め、乳酸は酪酸に変化す、之れ變敗乾酪中に存在する他の微生物酪酸

\*溶液の酸性餘り強くなるときは酵母は其作用を止む。

酵母の作用による、

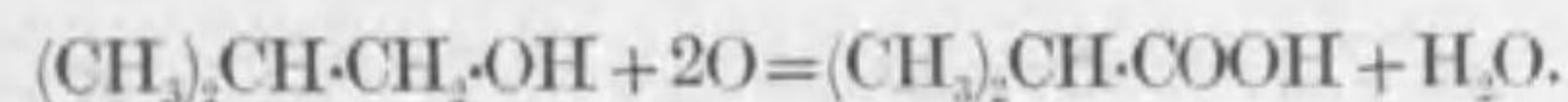


酪酸は通常此等二種の醱酵作用の結合によりて製造せらるゝものなり。

酪酸は酸味を有する濃厚の液にして、163°にて沸騰す。甚だ不愉快なる臭氣を有し、酸敗せる牛酪又は古くなりたる汗の臭氣を想起せしむ、而して實際此等の中に存在するものなり；水とは如何なる割合にも混和す、

酪酸鹽 (Butyrates) 即ち酪酸の鹽類は水に可溶性なり；カルシウム鹽  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Ca}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  は温水よりも冷水によく溶く、されば冷飽和溶液を熱するときは、鹽の一部は結晶となりて析出し溶液は混濁を生ず。

イソ酪酸 (Isobutyric acid, *Isobuttersäure*) 或は二メチル醋酸  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{COOH}$  はイソ-ブチル-アルコールを酸化して製せらる、



155°にて沸騰し、正酸に酷似す、されど水と混和せず。

カルシウム鹽  $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ca} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  は、正酸のそれと異りて冷水よりも温水に一層よく溶く。

分子式  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$  を有する四個の異性體中イソ缬草酸 (Isovaleric acid, *Isovaleriansäure*) 或はイソ-プロピル醋酸  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{CH}_2\text{COOH}$ 、及び旋光性缬草酸 (Optically active valeric acid, *Optisch aktive valeriansäure*) 或はメチル-エチル醋酸 (292頁)  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{CH}\text{COOH}$  の二個は最も重要なものなり。

此等の酸は共に植物オールヒール或は缬草根 (*Valeriana officinalis*) 中に存在し又白芷屬 (ヒロイグサ) (*Angelica archangelica*) の根の中にも存在す；此等の植

物を搗き碎き水と混し蒸溜して得らるゝ酸の混合物は繭草酸として知らる、而して約174°にて沸騰する油状液なり。

此等二種の酸の混合物は市販のアミル-アルコール(115頁)をクロム酸にて酸化して製せらる。

ヘキシル酸 (Hexylic acid, *Hexylsäure*),  $C_6H_{12}O_2$ , は重要なものにあらず; 理論上存在すべき八種の異性體の中七種は實際知られたり、其中には正ヘキシル酸(カプロン酸)(Caproic acid, *Capronsäure*)を含む。

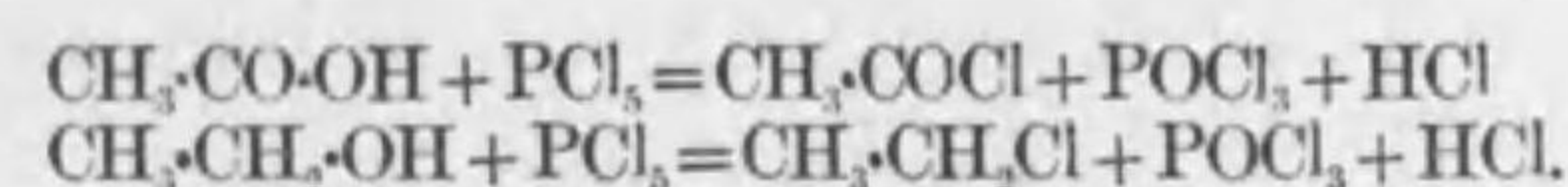
正ヘプチル酸 (Normal heptylic acid, *n-Heptylsäure*)  $C_7H_{14}O_2$  或は  $C_6H_{13} \cdot COOH$  は、理論上存在すべき十七種(その中唯一種のみ知らる)の中の一つにして、蓖麻子油或はエナントアルデヒド(141頁)を硝酸を用ひて酸化して製せらるゝものなり; 油状の寧ろ不愉快なる臭氣を有する液體なり、水には僅に溶解す; 223°にて沸騰し、同族列の低級の酸の如く、水蒸氣と共に容易に揮發す。

パルミチン酸 (Palmitic acid, *Palmitin-säure*),  $C_{16}H_{32}O_2$  或  $C_{15}H_{31} \cdot COOH$ , 及びステアリン酸, (Stearic acid, *Stearin-säure*)  $C_{18}H_{36}O_2$  或は  $C_{17}H_{35} \cdot COOH$ , はグリセロールと化合して多量に動物及び植物の脂肪及び油中に存在す(188頁), 此等より主としてステアリン蠟燭を製するため大規模に製造せらる, 此等の酸は無色の、蠟状の物質にして、夫々62°及び69°にて熔融し、水には不溶性なるもアルコール、エーテル等には能く溶く、又ナトリウム及びカリウム鹽は純粹の水には可溶性にして石鹼(190頁)の主成分なり、されどカルシウム、マグネシウム及び其他の鹽類は不溶性なり。

此等二種の酸の混合物は一時は一定の化合物と考へられ、 $\overset{\cdot\cdot}{\text{M}}\overset{\cdot\cdot}{\text{a}}\overset{\cdot\cdot}{\text{r}}\overset{\cdot\cdot}{\text{g}}\overset{\cdot\cdot}{\text{a}}\overset{\cdot\cdot}{\text{r}}\overset{\cdot\cdot}{\text{i}}\overset{\cdot\cdot}{\text{n}}\overset{\cdot\cdot}{\text{s}}\overset{\cdot\cdot}{\text{ä}}\overset{\cdot\cdot}{\text{u}}\overset{\cdot\cdot}{\text{r}}\overset{\cdot\cdot}{\text{e}}$  (Margarinic acid, *Margarinsäure*) と稱せられたり; 此名稱は今日にては人工的に製せられたる  $C_{17}H_{34}O_2$  或は  $C_{16}H_{33} \cdot COOH$  なるパルミチン酸とステアリン酸との中間なる酸に附與せらる、此物は天然には存在せざるものゝ如し。

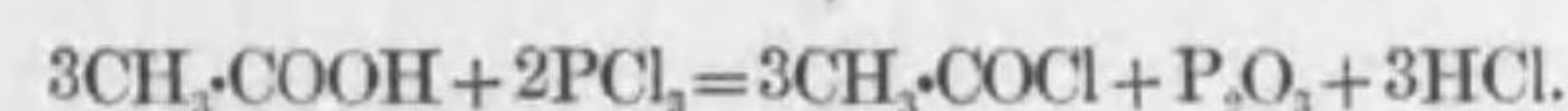
#### 脂肪酸の誘導體

酸鹽化物 (Acid chlorides, *Säure-chloride*) 五鹽化磷を無水の醋酸に加ふるときは烈しき作用を呈して、鹽化アセチル (Acetyl chloride, *Acetylchlorid*)  $CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown Cl \end{matrix}$  を生ず、同時に鹽化水素を發生す; 此變化はアルコールを五鹽化磷にて處理する際に起るものと相類す、

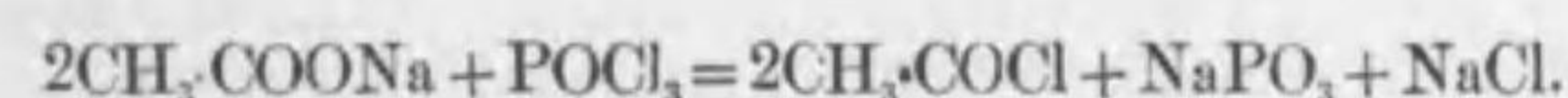


三鹽化磷及び酸鹽化磷も亦醋酸を鹽化アセチルに變ず。

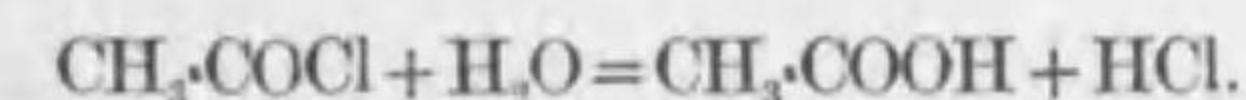
鹽化アセチルは冷却器を連結せる蒸溜フラスコ内に在る無水の醋酸(25瓦)に三鹽化磷(20瓦)を有栓漏斗より注意しつゝ加へて製せらる、



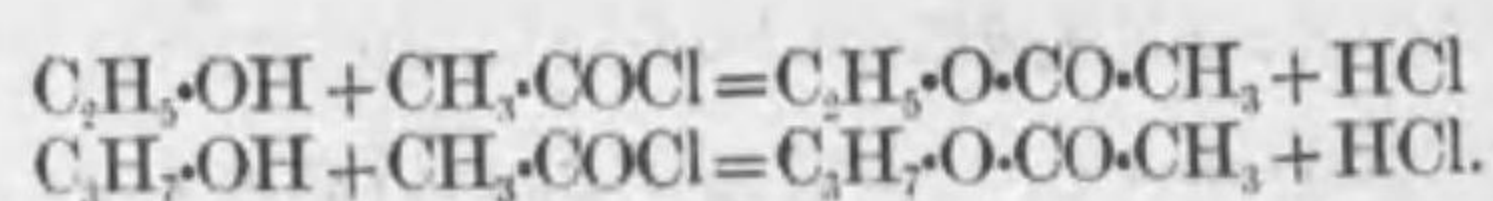
尙他の製造法は酸鹽化磷(1モル)を無水の醋酸ナトリウム(2モル)に滴加するに在り、



何れの場合に於ても生成物は湯浴上にて蒸溜し、濕氣を防ぎたる受器中に集むべし。鹽化アセチルは烈しき臭氣を有する無色の液體にして、55°にて沸騰し、濕りたる空氣中にて發烟す; 水によりて速に分解して醋酸を生ず、



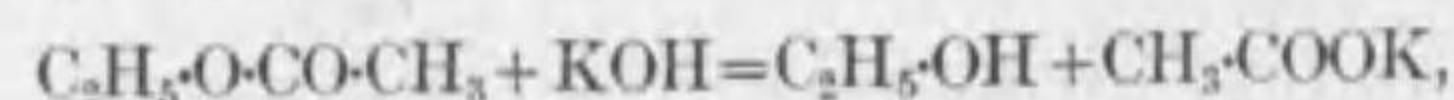
鹽化アセチルは水又はアルカリによりて速に分解せらるゝのみならず、尙一個或はそれ以上の水酸基を有する總ての化合物によりて、多少速に分解せらるゝものなり; 此際の反應は常に鹽化水素を生ずる如き有様に起り、一價のアセチル基  $CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown \end{matrix}$  が水酸基の水素原子を置換す、



されば鹽化アセチルは化合物の分子中に於ける水酸基の存在を検出するために使用することを得るものなり。

之を行ふに必要なは唯試物若し固體なれば粉末にし、充分乾して、過剰の鹽化アセチルに加へ其混合物又は溶液を暫時熱するにあり（逆流冷却器を附して）而して湯浴上にて鹽化アセチルを蒸溜し去る。若し試物が少しも變化せず回收せらるゝならば、之れ水酸基を有せざることを示すものなり。或は新物質に變するならば此物はアセチル誘導體にして、水素原子をアセチル基にて置換して生じたるものなり。

後の場合に於てはその物質を精製し元素分析によりて組成を決定す\*、或はアセチル誘導體は一般に沸騰せる酸及びアルカリによりて分解せらるゝを以て、



物質の一定重量よりこの條件の下に生ずる醋酸の量を計量し得べし。原物質の分子式が既知なればその分子内の水素原子が幾個のアセチル基によりて置換せられしかを決定し得；換言すれば幾個の水酸基が原化合物の分子内に含有せられ居るかを決定し得。

例 分子式  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  (グリコル, 253頁) なる物質が鹽化アセチルによりて實驗式(分析により)  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$  なる化合物に變化せり、この結果は原物質が二個の水酸基を有し、生成物の分子式は  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$  或は  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2$  なりとの結論に導く。この生成物 0.3 瓦を加水分解する時には 0.2466 瓦の醋酸を生ず。この結果は原物質の分子が二個の水酸基を有することを證明す。

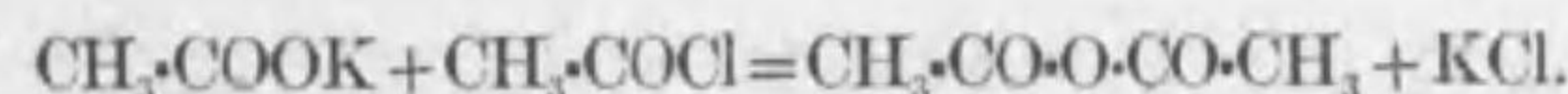
**アセチル基の定量** アセチル誘導體が中性なる時には單に標準のアルカリ或は酸の一定量と煮沸し生ぜる醋酸の量を滴定法によりて決定すれば可なり。

\*アセチル誘導體が原物質と同一若しくは殆ど同一の百分組成を有する時は分子中のアセチル基の数は第二の方法によりて定むべきものとす。

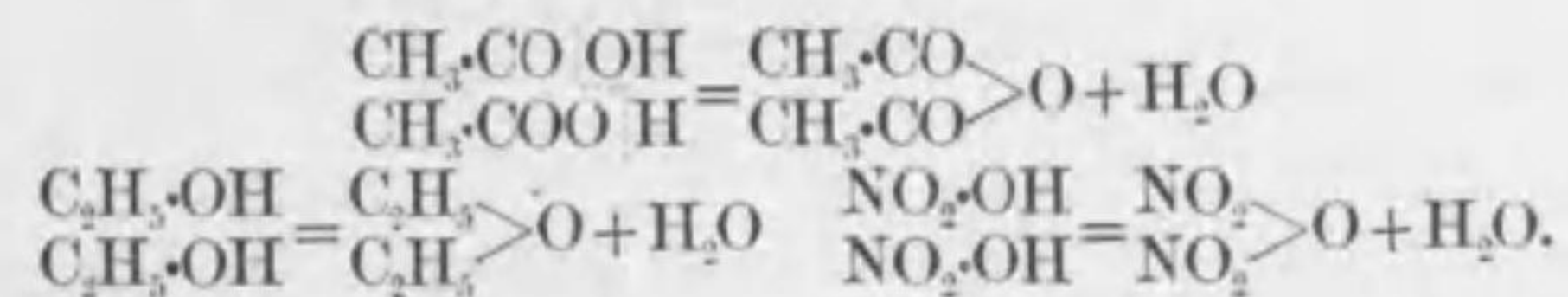
他の場合に於てはアセチル誘導體(約0.2瓦)をベンゼン-スルホン酸(第二編頁)の 10% 水溶液の約 100c.c. と混じ、この溶液を水蒸氣流にて徐々に蒸溜し醋酸が発生せざるに到りて止む、この溜出物を標準アルカリにて滴定す。

蟻酸を除く總ての脂肪酸は上記の法によりて酸鹽化物に變するものなり、例へば鹽化プロピオニル (Propionyl chloride)  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COCl}$  の如し；生成物は化學的性質に於て鹽化アセチルに類似す、酸臭化物例へば  $\text{CH}_3\cdot\text{COBr}$  も、同様の方法によりて製することを得。

**無水物 (Anhydrides, Anhydride)** カルボキシル基  $-\text{COOH}$  の水素原子は一般に鹽化アセチルを以て處理するもアセチル基にて置換することを得ず、されど脂肪酸のアルカリ鹽を鹽化アセチルと熱するときは酸のアセチル誘導體を生ず、



此方法によりて醋酸鹽より得らるゝ化合物は酸化アセチル  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  或は醋酸の無水物と思ふべし、然して酸の二分子より水の一分子を失ひて誘導せらるゝこと恰もエーテルのアルコールより又無機酸の無水物の相當する酸より誘導せらるゝが如し、



**醋酸無水物 (Acetic anhydride, Essigsäureanhydrid)**  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  は無水の醋酸アルカリ(4モル)を酸鹽化磷(1モル)と共に熱して製せらる；之れ鹽が最初酸鹽化磷によりて作用せられて鹽化アセチルを生じ、之れが更に過量の鹽と作用して醋酸無水物を生ずるものにして、一箇の方程式にて示すときは下の如し。