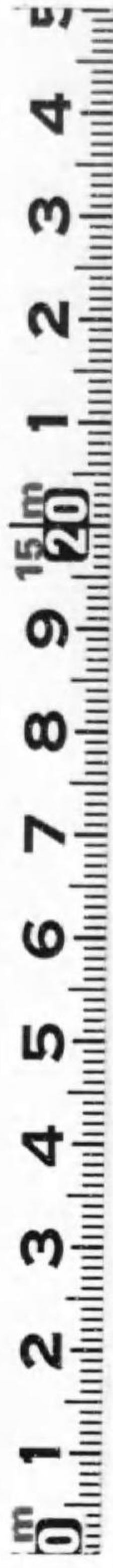
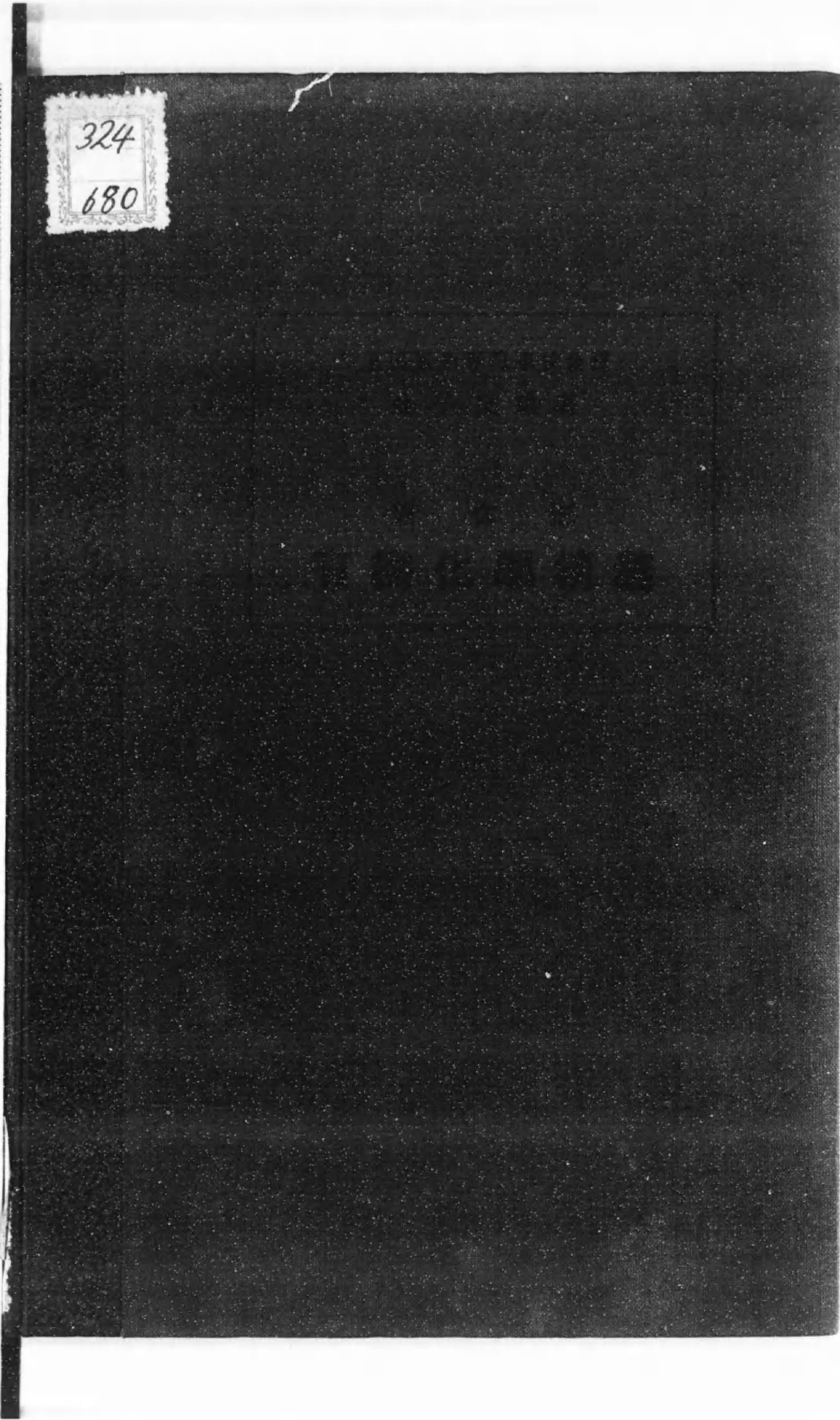




始



324
680



224
680

上田監系專門學校教授

金子英雄著

新 体 形

有機化學精義



序

炭素と云ふ豆がある。これで豆細工をしてみると色々の炭素の聚合体が得られる。細工したのは生物体であり吾が住む地球である。吾々が細工をすれば特に合成したとも人造したとも稱せられる。この炭素の聚合体は冬枯れの山でなく更らに水素、酸素や窒素と云ふ木の葉も草花もつけて、炭素化合物となつてひしひしと吾等に迫つてくる。食料と云ひ、衣服と云ひ、家屋と云ひ、多くの日常品と云ひ、石油と云ひ、皆この炭素化合物の混合物に外ならぬ。この炭素化合物を究める化学が有機化学である。ツェペリン伯の飛來！ その氣囊の中には、やさしくも力ある炭素化合物の存在を忘れてはならぬ。一杯の牛乳！ その中には自然の調理の下になれる多くの營養物がふくまれて居る。

さて有機化学は物理化学、コロイド化学の發展に伴ひ一段とその眞價は發揮せられ更に最近人造世界の出現により益々その重要さを増して來た。こゝに於て非才微力をも顧みず有機化学の入門書として、本書を編んだ次第である。不備の點は御教示に基づいて補つてゆき度いと考へてゐる。本書の特徴は次の様である。



- (1) 入門書なれば出来る丈け平易に書いたこと。
- (2) 有機化学、炭水化物の何物かを知らぬ前にそれらの定義を述べるのが洋書に見られる傾向である。そこで本書に於ては日常見なれ聞なれた物について吟味し、その組み立てを知り而して後有機化学とは何んぞやを論じた。
- (3) 出来るだけ定性実験を學生に課さしめ、論述せることを呼び起しつゝ観察せしめたこと。
- (4) 従來の有機化学研究上の分類を廢し、學習上の便宜に基づく体系を作りて論述せること。従つて同じ事を繰り返すことは略した。
- (5) 講義中は筆記をやめ、問答的に論述し而して後實際を観察せしめて應用力を養はしむ。従つて本書は毎週二時間程度の授業を基準とした。
- 尙有機物理化学にふみ入るべきであるが、本書は入門書でもあり、紙數の増加もあるので殆んど論述を略した。然しこの入門書で得られた知識は更らに有機物理化学にまで延長開花せしめなくてはならぬと信ずる。

昭和四年十一月

於千曲河畔 編者 識

目次

第一篇 大地より出でて

第一章 石油

1 石油の成因…………… 1	5 炭化水素…………… 6
2 石油の精製…………… 3	6 メタン系炭化水素…… 8
3 石油の補給…………… 5	7 エチレン系炭化水素…11
4 アスファルトとオゾケ ライト…………… 5	8 アセチレン系炭化水 素……………12

第二章 自然を顧みて(其一)

9 有機化学……………14	12 異性……………19
10 メタンの構造……………16	13 エチレンの構造……………22
11 有機化合物……………17	14 二重結合……………24

第三章 石炭

15 石炭……………25	19 中油……………29
16 石炭の乾溜……………26	20 重油……………30
17 石炭タール……………27	21 アントラセン油……………30
18 軽油……………27	22 コロイド燃料……………31

第四章 自然をかへりみて(其二)

23 芳香族炭化水素……………32	25 ナフタレンの構造……………36
24 ケクレのベンゼン構 造式……………33	26 アントラセンの構造……………33
	27 核と側鎖……………38

(2)

目次

28 位置異性.....39	30 ベンゼンの對稱的構造42
29 核置換の法則.....40	總括、再考問題其一.....45

第二篇 大地に育くまれて

第一章 木材の乾溜

31 木瓦斯.....46	35 醋酸.....50
32 木醋酸.....47	36 アセトアルデヒド.....51
33 木精.....47	37 アセトン.....52
34 フォルマリン.....48	

第二章 アルコール

38 アルコール.....53	42 アルコールの異性体...61
39 アルコールの組成.....54	43 多價アルコール.....62
40 酒精.....58	44 芳香族アルコール.....65
實驗第一.....59	實驗第二.....66
41 脂肪族一價アルコー ル.....60	總括.....66
	再考問題其二.....67

第三章 フェノール

45 フェノール.....68	48 三價フェノール.....73
46 一價フェノール.....69	實驗第三.....74
ナフトール.....70	再考問題其三.....75
47 二價フェノール.....71	

第四章 アルデヒド及びケトン

49 アルデヒド.....75	51 アルデヒドの特有反 應.....78
50 アルデヒドの構造.....75	

目次

(3)

實驗第四.....81	54 ケトンの反應.....83
52 ケトン.....82	55 アルデヒドの分類.....84
53 ケトンの構造.....83	56 ケトンの分類.....87

第五章 キノン

57 キノン.....89	アントラキノン.....91
ベンゾキノン.....90	再考問題其四.....92
ナフトキノン.....91	

第六章 自然を顧みて(其三)

58 有機酸.....93	62 二塩基性酸.....100
59 醋酸の構造.....94	63 不飽和多塩基性酸...103
60 飽和一塩基性酸.....95	64 芳香族一塩基性酸...104
61 不飽和一塩基性酸.....98	65 芳香族二塩基性酸...106

第七章 自然を顧みて(其四)

66 酒石酸.....108	70 フェノールカルボ ン酸.....118
67 光學的異性体.....109	實驗第十.....121
68 ラセミ化合物の分 割.....113	71 ケトン酸.....122
69 オキシ酸.....114	72 防腐劑.....124
實驗第九.....117	總括.....125

第八章 セルロース

73 セルロース.....127	77 葡萄糖の構造.....132
74 葡萄.....129	78 セルロースの構造...133
75 葡萄糖.....130	79 人造絹糸.....134
實驗第十一.....131	80 混織纖維の分離法...140
76 葡萄糖の異性体.....131	總括.....140

第九章 蔗 糖

- | | |
|-------------------|----------------|
| 81 蔗糖..... 141 | 84 轉化..... 144 |
| 82 蔗糖の構造..... 142 | 實驗第十二..... 145 |
| 83 蔗糖の定量..... 143 | 85 果糖..... 145 |

第十章 米

- | | |
|----------------|----------------------|
| 86 澱粉..... 146 | 88 麥芽糖..... 149 |
| 實驗第十三..... 148 | 89 澱粉, 麥芽糖の構造... 149 |
| 87 糊精..... 148 | 90 酒精酸酵..... 150 |

第十一章 自然を顧みて(其五)

- | | |
|-------------------|-----------------|
| 91 炭水化物..... 152 | 94 二糖類..... 156 |
| 92 ペントース..... 152 | 95 重糖類..... 157 |
| 93 ヘキソース..... 154 | 總 括..... 159 |
| | 再考問題其六..... 162 |

第三篇 花の精 木の香

第一章 松 杉 の 香

- | | |
|------------------|----------------|
| 96 テルペン..... 163 | 實驗第十四..... 164 |
|------------------|----------------|

第二章 自然を顧みて(其六)

- | | |
|------------------------------|---------------------|
| 97 テルペン類の關聯
体..... 165 | 99 芳香アルデヒド..... 172 |
| 98 芳香アルコール及
其誘導體..... 170 | 100 芳香ケトン類..... 173 |
| | 101 芳香エステル..... 174 |
| | 102 芳香ニトロ化合物... 176 |

第三章 エ ー テ ル

- | | |
|----------------------|-----------------|
| 103 エチルエーテル..... 177 | 再考問題其七..... 179 |
|----------------------|-----------------|

第四章 實 の 油

- | | |
|-------------------|--------------------|
| 104 植物の油..... 179 | 105 木蠟と漆蠟..... 180 |
|-------------------|--------------------|

第五章 自然を顧みて(其七)

- | | |
|-----------------------------|-----------------------|
| 106 脂 油..... 181 | 114 脂肪酸の合成..... 190 |
| 107 脂油の物理的性質... 182 | 實驗第十五..... 191 |
| 108 脂油の化學的性質... 183 | 115 シヤボン(石鹼)..... 191 |
| 109 植物油..... 185 | 實驗第十六..... 193 |
| 110 動物油..... 188 | 總 括..... 193 |
| 111 動物脂..... 188 | 116 エムルジョン..... 194 |
| 112 脂油中の不飽化物... 188 | 117 リポイド..... 196 |
| 113 植物体中の脂油の
合成..... 189 | 118 ヴイタミン..... 197 |

第六章 エ ス テ ル

- | | |
|----------------------|-----------------|
| 119 エステルの生成..... 198 | 再考問題第八..... 200 |
| 120 エステルの通性..... 199 | |

第四篇 結合状態素原子の行動

第一章 蛋 白 質

- | | |
|------------------|------------------|
| 121 蛋白質..... 201 | 124 鶏 卵..... 203 |
| 122 大 豆..... 201 | 125 牛 乳..... 204 |
| 123 小 麥..... 202 | 126 血 液..... 205 |

(6)

目次

127 膠.....206	実験第十七..... 207
128 絹糸.....207	

第二章 自然を顧みて(其八)

129 蛋白質の物理的性質.....208	実験第十八..... 214	134 共軛蛋白質の性質.....214
130 蛋白質の分類.....208		135 蛋白質の分解.....215
131 蛋白質の呈色反応.....212		136 食物の体内酸化.....216
132 蛋白質の沈殿反応.....213		137 蛋白質の構造.....216
133 蛋白質の凝固反応.....213		

第三章 アミノ酸

138 アミノ酸.....217	III 異種環状アミノ酸..... 221
I モノアミノモノカルボン酸 218	139 アミノ酸と味.....223
II モノアミノジカルボン酸 .. 221	總括..... 223
III デアミノカルボキシル酸.. 221	実験第十九..... 224

第四章 尿素及び其關聯体

140 尿素.....224	142 尿酸.....227
141 カルバミン酸.....227	143 プリン.....229
実験第二十..... 227	總括..... 230

第五章 コロイド状態

144 コロイド状態.....231

第六章 酵素

145 酵素.....236	147 無機酵素.....238
146 主なる酵素.....237	148 助酵素と抗酵素.....239

目次

(7)

149 酒精酸酵.....240	再考問題其九
150 ホルモン.....240	

第七章 窒素含有異種環状化合物

151 ビリヂン及びその誘導体.....242	156 キノリン誘導体.....246
152 キノリン及びイソキノリン.....243	157 ケシ中のアルカロイド.....247
153 インドール.....244	158 アルカロイドの一般性.....247
154 アルカロイド.....244	実験第二十一..... 249
155 ビリヂン誘導体.....245	実験第二十二..... 249

第八章 アミン類

159 脂肪族アミン.....250	実験第二十三..... 258
160 芳香族アミン.....253	再考問題第十..... 259

第九章 ニトロ化合物

161 ニトロ化合物.....259	実験第二十四..... 263
162 爆発薬.....261	

第十章 ニトロベンゼンとアニリンとの中間窒素化合物

163 還元中間体.....263	体.....265
164 アゾ化合物.....264	166 ヒドラゾ化合物.....267
165 アゾ化合物の誘導	再考問題其十一..... 267

第十一章 デアゾ化合物

167 デアゾ化合物.....268	168 デアゾ化合物の構
--------------------	--------------

造……………269 | 169 Diaz反応 ……271

第十二章 酸 ア マ イ ド

170 酸アミド ……274 | 171 窒素誘導体の通観…276

第十三章 色 素 の 世 界

172 染料……………276	178 青 藍……………289
173 發色團と助色團 …… 277	179 硫化色素……………290
174 染料の種類……………277	180 指示薬……………291
175 トリフェニルメタ ン色素……………279	181 植物色素…………… 291
176 アゾ色素……………284	總 括…………… 294
177 アントラセン色素…285	再考問題其十二…………… 295

第五篇 特殊元素含有化合物

第一章 ハロゲン化合物

182 ハロゲン化アルキ ル……………297	185 重ハロゲン化物……………302
183 ハロゲン置換体…297 實驗第二十五…………… 299	186 ハロゲン化合物の 生理作用……………307
184 グリニユアル氏試 薬……………301	187 ハロゲンの検出及 微量定量……………308 再考問題其十三…………… 308

第二章 含硫黄化合物

188 マーカプタン……………309	191 チオ酸……………312
189 チオエーテル……………310	192 チオアミド……………313
190 チオシヤン酸……………311	193 スルフォン酸……………313

194 スルフィン酸……………316 | 195 含硫黄環状化合物…316

第三章 含砒素化合物

196 カコデイル化合物…317 | 197 サルバルサン……………318

第六編 有機物を顧みて

第一章 有機化合物の分析

198 有機化合物中の元 素……………319	實驗第二十六…………… 321	201 元素定量分析……………321
199 主なる元素の検査…320	202 實驗式の作り方……………324	
200 微量分析法……………321		

第二章 分子量の測定

203 分子量の測定……………325 |

第三章 液体の會合

204 分子會合……………328 | 205 純液体の會合……………329

第四章 有機物質の分離

206 直接分離法……………331 |

第五章 有機物質の通性

207 有機物質の通性……………339 |

第六章 物理的性質の測定

203 融點及び沸點の測定……………340	210 粘 度……………342
209 液体の比重測定……………341	211 測定による鑑別……………342
	212 溶解度……………343

第七章 界面現象

213 吸 着……………343

第八章 有機物質の熱化學

214 有機化合物の生成熱……………345

—(以 上)—

第 一 篇

大地より出でて

第一章 石油 (Petroleum)

大地より出づるものに清泉あり。その清澄さ、うまさ及び落つきのある冷かさ。豈オアシスに湧き出づる水のみ貴からんや。吾々生物を始め無生物の變化に極めて大切なるは更めて云ふに及ばず。古くより越後の國に 燃水——クサウヅ(臭水)の油——の大地より出づるものあり。コーカサスの山麓にカスピ海の水もて消し止めえず夜となく晝となくゆらめきし聖火あり。時の經るに従ひ燈用とし、燃料とし、藥用とし或はセメントやモルタルの代用として壁などを築く材料として石油は人類に利用せられたり。科學の進歩に伴ひ石油の眞價は發揮せられ、その用途は激増し今や世界的雄躍の一大原動力となれり。古來より神祕に包まれて來りし石油の生ひ立ちは如何。

1. 石油の成因。遠き昔、大地の中に生せし石油の成因に就きて諸説あり。曰く昔海中に住みし魚類、軟体動物等が地中に埋れて分解して石油を生じたりと考へるもの、曰く海草の如き植物体より生じたりと考へるもの或は炭化物(カーバイト)と水との作用に歸す

る説等あり。Pontonié氏は、石油の生成は恐らく湖沼中に多く棲息せし動物体や浮草等が湖底に埋り、微生物の爲めに腐泥し、地熱と地壓のために或る觸媒の存在で分解せるによると考へたり。觸媒としては、フーラアース、フランコニットや腐泥等のコロイド状藻類を多く含む酸性白土、存せる海、湖沼中の泥土ならんと推測せらる。

此より先、動物体の分解によりて石油を生せりと云ふ動物説に従へば、動物体中の蛋白質は分解しその窒素の大部分は失はるると雖も尙その一部は残存すべきものならむ。然るに多くの石油は、微量の窒素を含むに過ぎざりき。之れ動物説の一難點なりしが Engler (1888) 氏出でて、魚油を加壓蒸溜して石油に似た物質を得るに及んで此の説を有力化せり。我國に於ては小林久平 (1921) 氏は先づ脂油に觸媒として酸性白土を混じ蒸溜して人造石油を得たり。石油は商業經濟戦のみならず、世界發展、國防上等に極めて大切なるものなれば、油田開發の外、人造石油の研究盛んに行はるゝに至れり。即ち魚油、植物油、樹脂等に酸性白土、泥炭、木炭、銅、アルミニウム、酸化鐵等の觸媒を加へ加壓蒸溜す。

Rind 及 Badwell (1926) 氏等は天然瓦斯の成分たるエタンにラヂウムを放射せしめて液状オクタンを作れり。之れ亦石油生成の一因と考へたり。

2. 石油の精製。大地より出でたるものは特臭ある黑色螢光を呈する液体(比重0.74~0.97)なり。之を原油と稱し主として炭素と水素とよりなる化合物の混合物なり。玉磨かざれば光なしとや。原油を蒸溜釜に入れて蒸溜すれば、先づ沸點の低きものより溜出し始む。かく化合物の沸點の差によりて蒸溜物を分つことを分溜と云ひ、石油は分溜によりて揮發油、重油等を得。之れら石油の種類はその比重によりて簡単に區別さる。比重は通常ボーマ比重計(Baumé hydrometer)によりて測らる。分溜の結果は次の如し。

(1) 揮發油(ガソリン)	比重 55~80	} 液体
(2) 燈油(ケロシン)	40~45	
(3) 輕油	27~33	
(4) 機械油	15~23	
(5) 燃料油(重油)	15 20	
(6) ワセリン, パラフィン		} 固体
(7) ビツチ(蒸溜殘渣)		

但し揮發油中には、次の如きものあり。

石油エーテル(沸點40°~70°C), ナフサ(沸點80°~110°)
 石油ベンチン(沸點50°~75°C), ガソリン(沸點70°~90°)
 クリーニング油(沸點120°~150°C)

尙機械油には、エンジン油、マシン油、スピンドル油、バルブ油、シリンダー油等の種類多し。

揮發油は飛行機、自動車用、脂油の浸出用、ゴム製品の原

料の溶剤クリーニング及び炭坑の安全燈等に用ゐられ、極めて重要なものなり。燈油は燈火用を始めとして、農業發動機用、石油ストーブ用等に、軽油は發動機燃料用、燈火用、機械洗滌用、殺虫用等に、機械油は諸機械の減摩用に、燃料油に至りては、軍艦、商船、ディーゼルエンジンの燃料用として重要なものにして尙冶金爐用等に廣く用ゐらる。

ワセリン (Vaseline) は白色の軟かき固状油なれど次第に空氣中では黄味をおぶ。膏藥の原料、硝子栓等の密着劑、火傷藥、香料の製造、機械の防錆等に用ゐらる。パラフィン (Paraffine) は、白色の固体にして蠟燭の原料、パラフィン浴、マッチの製造、絶縁用、パラフィン紙の製造等に用ゐらる。

液状パラフィン は褐炭を乾溜して得たる粘稠液体なり。

石油はかく産業の隆盛に、文化向上に、極めて重要なものにして重油は太平洋を支配し、揮發油は空中を制服するに至れり。されば英國は、早くもベルシヤの油田開發に着手し、續いてトルコ、マセドニヤ、スレース等の油田を支配し、更に他方メキシコに投資して石油の採掘を行へり。米國は、國內に豊富なる油田を有するに拘らず早くから隣國メキシコの油田開發につとめしを始めとして、次第に東亞の油田採掘に着手せんとせり。我國に於ては、日露協約により北樺太の油田の

開發を行ひ、撫順より産する頁岩の乾溜により揮發油、重油を又南洋タラカン及びボンヂユ島の重油の採掘に努力しつつあり。此に於て吾々は油田の開發以外に、魚油等の石油化、石炭の石油化、重油より揮發油化等の第二の手段を考へ、その需要を激増し重要な石油の補給をなさざるべからず。

3. 石油の補給 脂油等より人造石油を製出せし事は、已に石油の成因の所にて述べたり。Bergius氏は粉狀石炭をタール油中に混じ、高壓加熱の下で水素を通じて水素化して、石油類似の生成物を得、之れより軽油、重油等を得たり。最近フランスにては落葉より揮發油を生せしめたりと。重油を4-5氣壓位に加壓しつつ、425°C位に熱すれば分解して多くの揮發油を生ず。之の方法をクラッキング (Cracking) と云ふ。

4. アスファルトとオゾケライト アスファルト (Asphalt) は、石油の蒸發及び一部酸化の爲めに生じたる殘留物にして、主成分は炭素、水素及び酸素なり。工場の床を作り又道路を作るにも用ゐらる。

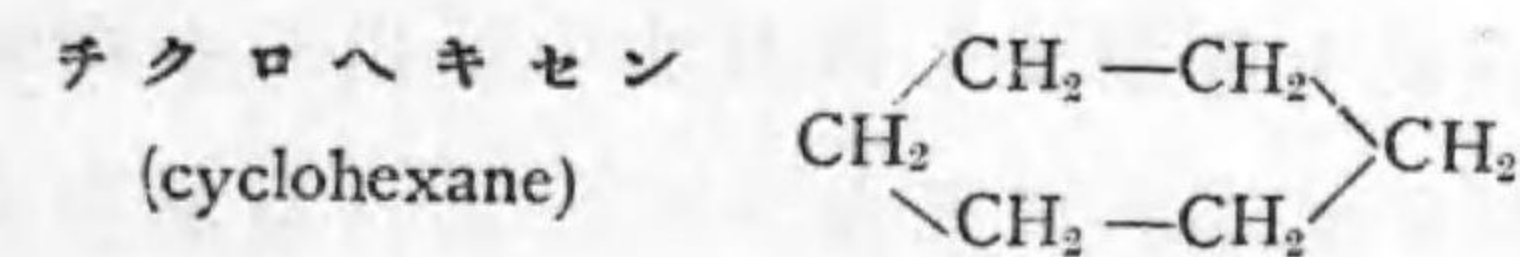
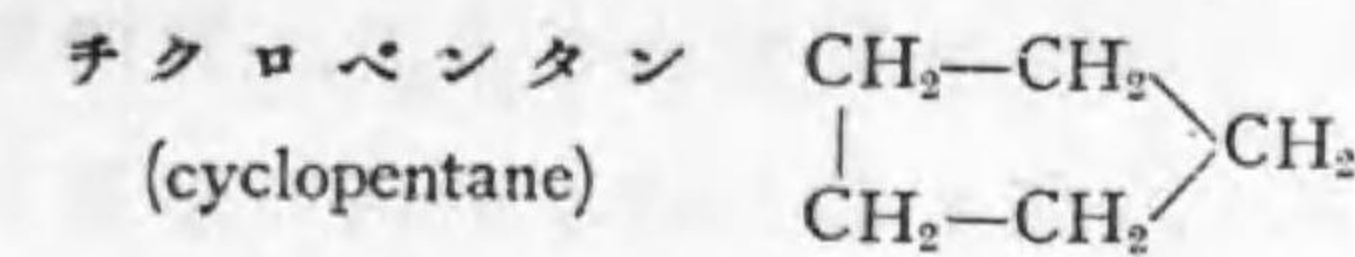
オゾケライト (Ozokerite) も石油の蒸發殘留物にして主にパラフィンよりなり地蠟とも稱す。蜂蠟の代用品セレンシンを作るに用ゐらる。セレンシンはパラフィン等を混じ、防水布塗料、織物の仕上、防虫紙、製革用等に用ゐらる。

5. 炭化水素 (Hydrocarbons) 石油は、主として炭素(83—87%)と水素(12—14%)よりなる。炭素の水素化合物を炭化水素と云ふ。

従つて石油は炭化水素にして、分溜によりて、多くの油に分ちうるを以て、多くの炭化水素の混合物なり。炭素と水素とは、直接には結合せしめ難く、天然に産する石油は安定なるものなり。

炭素原子は四價、水素原子は一價なれば、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 ……一般に C_nH_{2n+2} なる炭化水素の炭素は、水素で飽和されてゐるため飽和炭化水素 (saturated Hydrocarbons) とも云ふ。飽和しており、炭素と水素との結合が丈夫である爲め、酸、塩基、酸化剤や還元剤等の物質に對して、何等の親しみ即ち親和力 (Affinity) を現はさず保守的なり。それ故パラフィン族 (Paraffins, parum (little) affinis (affinity)) とも更に第一番目の CH_4 をメタン (Methane) と云ふ所よりメタン系炭化水素とも云ふ。米國ペンシルバニア及びガリシヤの石油は、主としてメタン系炭化水素よりなる、 C_nH_{2n} にて表はされる炭化水素は、明かに飽和炭化水素より水素原子を不足す。従つて不飽和炭化水素であつて、之をエチレン系炭化水素 (Ethylene series Hydrocarbons) と云ひカルフオルニヤの石油に多く含有せらる。今この炭化水素の炭素原子が直線的に鎖状結合せる時は、水素原子数が不足し不

飽和となれり。然れども炭素原子が環状に結合した場合は如何、飽和炭化水素となりうる。之はメタン系飽和炭化水素の如く鎖状結合をせず環状をなすため飽和環状炭化水素又はナフテン系炭化水素 (Naphtene series Hydrocarbons) と云ひ、その簡單なるものに



等あり、ロシアのバクー石油、ギリシヤの石油及び我國の石油等に多く含有せらる。従つて世界の石油を大別してアメリカ石油とロシア石油とになす。石油を人造するに當り用ふる觸媒如何により成分を異にする石油をう。世界各地に産出する石油の成分を異にすることも了解することを得む。

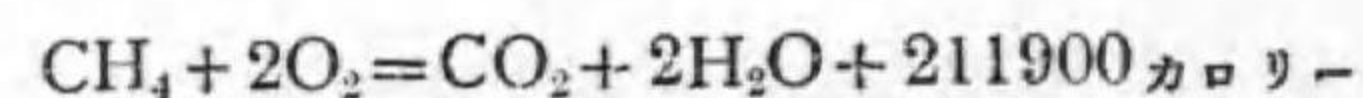
アメリカ石油とロシア石油の區別法、

試験管に約2ccづつのクロロフォルムに溶かした0.2% 沃素液と20% $NaNO_2$ 水溶液を加へ、更らに檢せんとする石油を加へてよく振盪す。沃素の色の消ゆるまで H_2SO_4 (1:3) を滴下して振盪す。アメリカ石油は2~3滴の H_2SO_4 によりて沃素の色消ゆれどもロシア石油は2~3滴の H_2SO_4 では一時間放置せざれば變化を生せず。

6. メタン系炭化水素

(1)メタン(Methane) CH4 天然瓦斯中に多く含まれ、沼の底を棒でつくると気泡となりて立ち昇る故沼氣 (Marsh gas)とも云ふ。植物体が空氣の乏しき所で分解して生じたものなり。然らば、植物が地中に埋れて炭化して石炭となりし際にもメタンを生ぜざるや。實際炭坑内には、メタンは存し、空氣と混じ、時々炭坑の爆發を起すに至る。石炭を乾溜せし際、石油の噴出する際等にもメタンの姿を見逃してはならぬ。更に沼氣の成因から米糠、生大豆、落葉、藁、草、新聞紙等の醱酵によりても生ずる事が想像されよう。實際家庭燃料として此等の物を原料としてメタンを作る。

メタンは無色無臭の氣體で、燃えて多量の熱を生ず。他物質と馴染む力極めて少なり。然れども空氣10容とメタン1容と混ぜるものは、爆發性大なれば注意を要す。

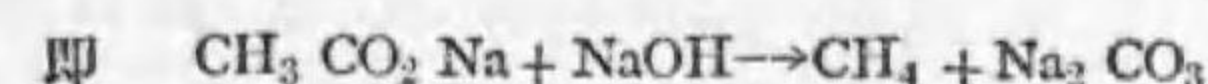
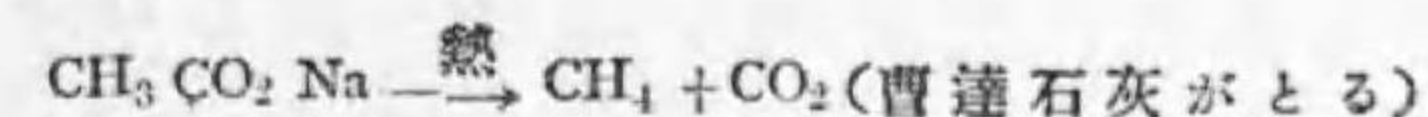


メタンは米糠の如き複雑な化合物の分解により作られる外元素からも合成し得。

- (イ) C + 2H2 ⇌ CH4 (ニッケル觸媒, 475°C)
(ロ) CO + 3H2 → CH4 + H2O (Ni觸媒, 250°C)
CO2 + 4H2 → CH4 + 2H2O (同)
(ハ) CS2 + H2S + 4Cu → CH4 + 4CuS (加熱)
CS2 + 2H2O + 4Cu → CH4 + 2CuS + 2CuO (H2Oは水蒸氣, 加熱)

この反應をベルツローの合成(Berthelot's synthesis)と云ふ。

(ニ) 實驗室では無水醋酸曹達に曹達石灰(NaOHとCa(OH)2)を加へて熱す。



生ずる氣體を先づ濃硫酸中に通じて少量の不飽和炭化水素を吸収せしめ次にメタンを水上にて捕集す。之れメタンは濃硫酸と作用せず又水に溶けがたきためなり。

(2)エタン(Ethane) C2H6 エタンもメタンの如く無色無臭の氣體にしてよく燃ゆ。石油や天然瓦斯中に含まれて出づ。その性メタンに類す。その他のメタン系炭化水素をあぐれば次の如し。

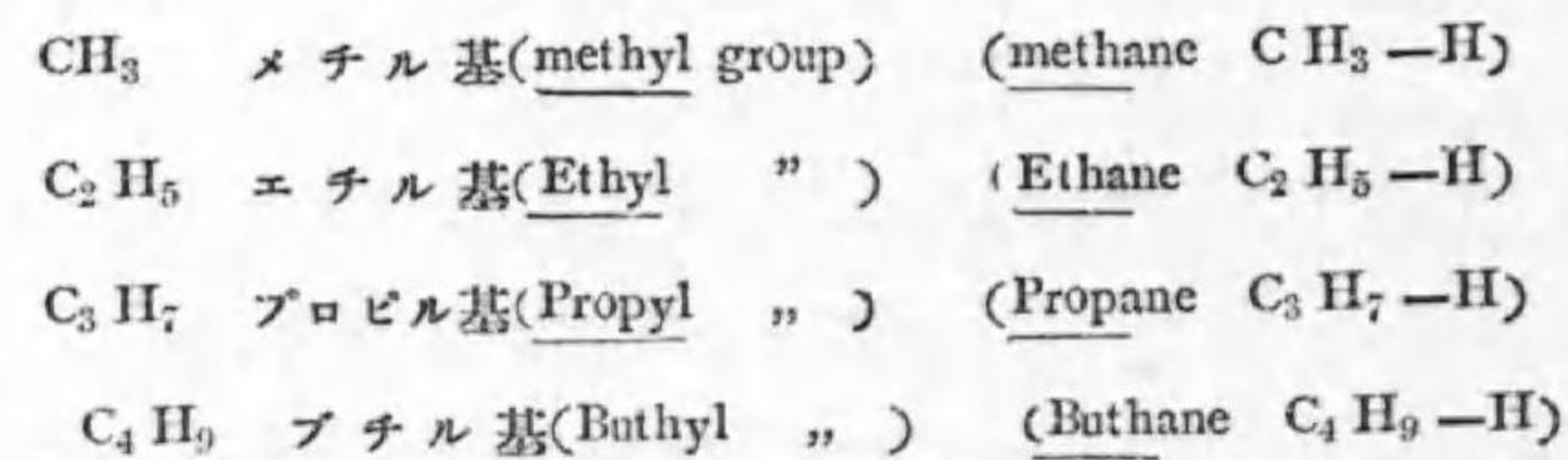
Table with columns: Name, Molecular Formula, Structural Formula, m.p., b.p., and State. Rows include Methane, Ethane, Propane, Butane, Pentane, Hexane, Heptane, Octane, and Hexadecane/Hexacosane.

炭素の少なきものは、輕き氣體なれど、その炭素數を増すにつれ液狀より固狀を呈するに至る。かゝる狀

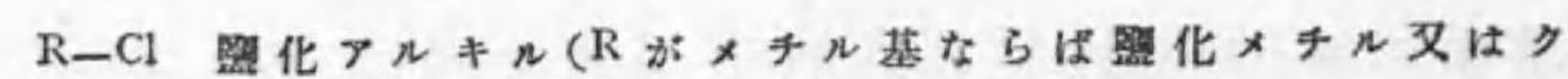
態の變化につれて融點及び沸點は上昇す。炭素原子は、多數連鎖状に結合する特性を有する事を知る。

一つの元素が一化合物から取り去られ、その場所へ他の元素の入ることを置換 (substitution) と云ひ、生じた化合物を置換体 (Substitution product) と云ふ。メタンは飽和化合物なれば他の元素又は基が入るには、置換によらなければならぬ。エタン (CH_3-CH_3) は見掛上はメタン (CH_3-H) の水素原子をメチル基 (methyl group) CH_3- で置換せるものと考へらる。その他順次同様な關係を有し組成上エチレン基 (Ethylene group) CH_2- つづつ増して行く。その爲め物理的恒數が一様に變つてゆく。かゝる多くの化合物の一列をなづけて同族列 (Homologous Series) とす。メタン系炭化水素の同族列化合物の分子式は、一般に $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ で表はさる。そして $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ をアルキル基 (Alkyl group) と稱す。

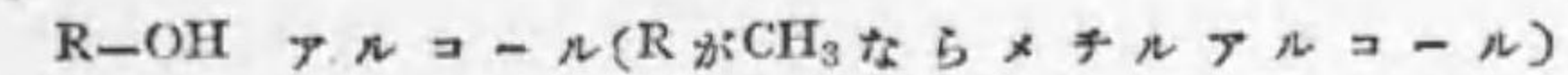
簡單なるアルキル基は次の如し。



一般にアルキル基を R にて表はす。然らば飽和炭化水素は RH にて表はさる。今 RH 中の水素原子を一つ他の元素又は基にて置換せる化合物の名稱は次の如し。



ロルメタンと云ふ)

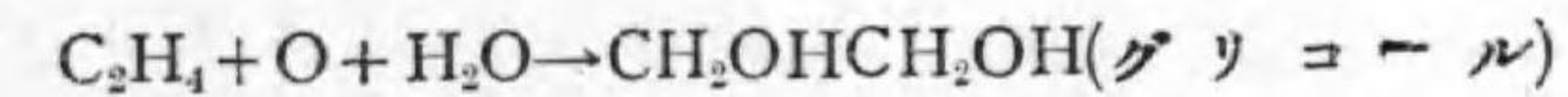
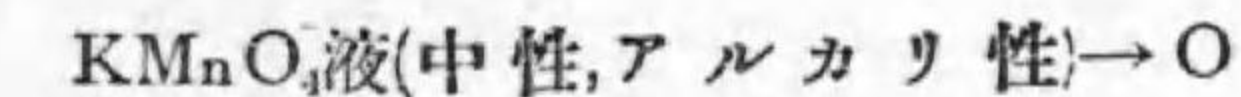


7. エチレン系炭化水素

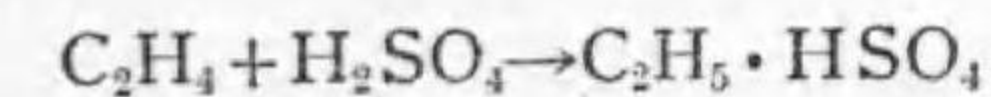
(1) エチレン (Ethylene) 不飽和炭化水素なる故元素の結合に當り置換によらずとも之を添加 (Addition) せしむる事を得。實際一原子の水素と臭素又は二原子の臭素を直接にエチレンに添加せしむ。飽和炭化水素と異なり反應性に富む。

褐色の臭素水の中へエチレンを通ずれば次第に色はうすくなり遂に消ゆ。その理由如何。

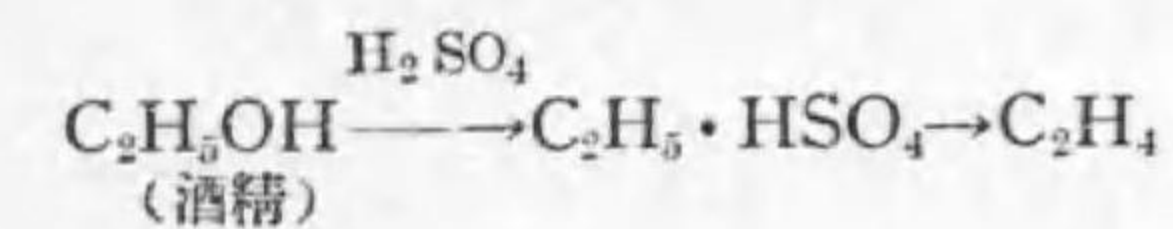
エチレンは容易に酸化せらる。故に赤紫色のアルカリ性 KMnO_4 溶液にエチレンを通ずれば脱色す。



これ等の反應は飽和炭化水素に見られざるものなり。エチレンは濃硫酸に吸収せられて硫酸エチルを生ず。之れ瓦斯分析に利用さるゝ反應にして、瓦斯の減量よりエチレン量を知る。



通常エチレンハ酒精に濃硫酸を加へて熱して作る。



多量に製せんとするには、酒精を温き磷酸中に通ずる

か、酒精を Al_2O_3 等の酸化物を有する加熱銅管中に通ず。

(注) 濃硫酸、燐酸、 Al_2O_3 等は脱水作用をなす。

(2) 其他の化合物

	C_nH_{2n}	b.p.	燃焼熱(カロリー)
エチレン (Ethylene)	C_2H_4	-102°	341.1
プロピレン (Propylene)	C_3H_6	-50.0	499.3
ブチレン (Butylene)	C_4H_8	-5.0	650.2

理論上よりは CH_2 ($n=1$) がえられようが次の如く



炭素の結合手が遊離して存す。このまゝ存在することは自然的には考へられず、互に結合し合ふてゐると考へるのが至當であろう。結合すればエチレンとなる。従つてエチレンがこの系列の化合物中では、最も簡単なものとなる。エチレン系炭化水素をオレフィン (Olefines = oil forming) と云ふ。

(註) 添加によりて生ずる化合物を添加物 (Addition Product) と云ふ。

8. アセチレン系炭化水素

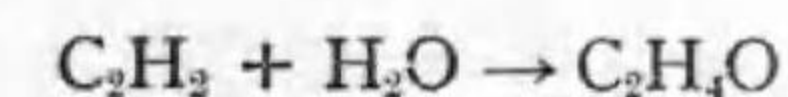
アセチレン (Acetylene) C_2H_2 1836年 Davy氏によりて、炭素と水素より合成せられたるものにして、カーバイトの細粉を水中に落して製しう。



アセチレンは燈用として用ゐらるることは周知の事に屬す。室内にて用ふる際は、同時に生ずる悪臭ある NH_3 , H_2S , H_3P 等の不純物を除去しなければならぬ。

アセチレンは無色の氣體にして、アセトンに溶けやすし。それ故アセトンで濕せるアスベスト(石綿)の如きものにアセチレンを加壓の下で吸収せしめて用ふ。酸素アセチレン燐は高温のため鋼等の金屬の切斷、熔融等に用ゐらる。

硫酸銀の稀溶液にアセチレンを通すれば、水分子を添加してアセトアルデヒド (Acetaldehyde) を生ず。



次に塩化第一銅のアムモニア液にアセチレンを通すれば、アセチレン化銅の赤色沈澱を生ず。之れアセチレンの鋭敏なる検出法にして又アセチレンを混合氣體中より分離する手段ともなる。但し乾かせるアセチレン化銅を強打するか或は 100°C 以上に熱すれば爆發す。之れアセチレンの一特性なり。

コークス(炭素)から電氣力の助けによりて生れしカーバイトは、水と作用してアセチレンを生ず。往時は主として燈用に供せられしが合成化學の進歩に伴ひ、前述せし如くアセトアルデヒドとなし更に酸化し醋酸、無水醋酸として醋酸セルローズの製造を始め染

料醫藥等の製造に用ゐられ、アルデヒドは又還元せられて酒精となり、人造酒、溶劑、種々の工業藥品の製造に供せらるに至れり。

(附) アセチレン定量 1g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ に 20% アモニア 4c.c. と 3g の塩酸ヒドロキシルアミン $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ とを加へ、之を水にて 50c.c. にうすめたる試薬中に一定量のアセチレンを含む瓦斯を通ずれば(又試薬に觸れしめて振盪す)アセチレン銅の赤色沈澱を生ず。之を濾過しヒドロキシルアミンを含む水にて洗ひ乾燥後磁製ルツボに入れ少量の濃 HNO_3 を加へて蒸發乾固し次に焼灼して CuO となし、冷却後秤量す。

1g $\text{CuO} = 140.8 \text{ c.c.}$ アセチレン (15°C , 1 氣壓)

第二章 自然を顧みて (其一)

9. 有機化學 (Organic chemistry) 有機化合物は天然に動植物の如き生物体(有機体)と關聯して存し、最初は其等よりのみ得られたれば斷然岩石、鑛物、鹽類等の無生物より生ずる無機化合物とかけ離れてゐると考へたり。従つて有機化合物の生成は、有機体の生活力によるものであるとなし、無機物に對する化學法則は、全く有機物には適用せられぬと思へり。然るに Wöhler (1828) 氏出でて動物生活の生産物たる尿素を無機

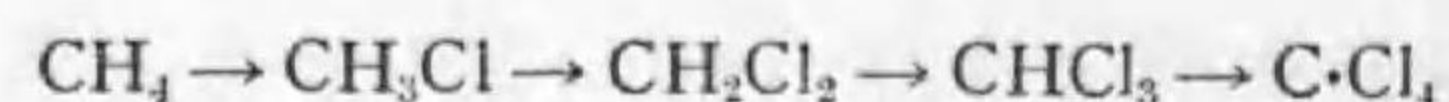
物たるシヤン酸アムモニウムより人造せり。この劃時代的の發見は、天然に生活体の作用により生ぜし有機化合物は無生物より作られしものと同一程度のもので、全く同一の化學法則が成立することを實証せり。まもなく多くの有機化合物は、實驗室に於て無機物の生成に用ひし同一性質の反應によりて、多く作り出されたるのみならず時の經るにつれ、生物体中に當時發見せられざる新有機化合物まで合成さるゝに至れり。アルカロイド類、藍(インディゴ)色素(アリザリン等)樟腦ゴム等は、その主なる合成品なり。

こゝに於て有機化合物と無機化合物との區別は天然に産出する狀況を以てする能はず。有機化合物とは炭素の水素化合物及びその誘導體を指す。之れ炭素の化合物はその數多く且つ互に關聯して他の元素の化合物と一般に異なる作用を有する團體を作るによる。従つて有機化學は炭素化合物の化學なり。

10. メタンの構造 炭化水素中最も簡単な組成を有し然も根本をなすものはメタンなり。そのメタンは如何なる工合に作り上げられてゐるか。異なる元素又は基が互に一分子を作り上げてゐる配列につき考へて見よう。

(イ)メタンに塩素を混じ放置すれば、徐々に反應してクロルメタンを生ず。前に述べたる如くメタンは飽

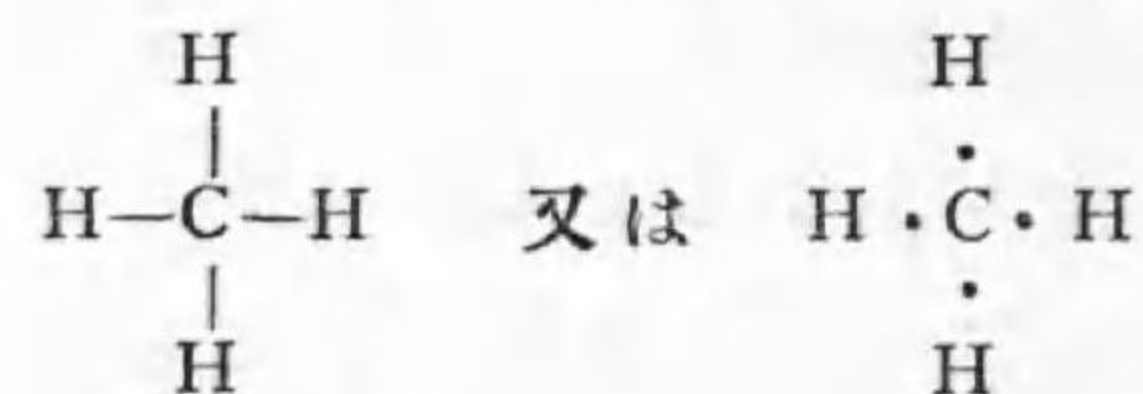
和化合物である故塩素は置換によりて結合せるものと考へらる。



塩素は四原子以上置換せぬことよりメタンの飽和せることを知る。

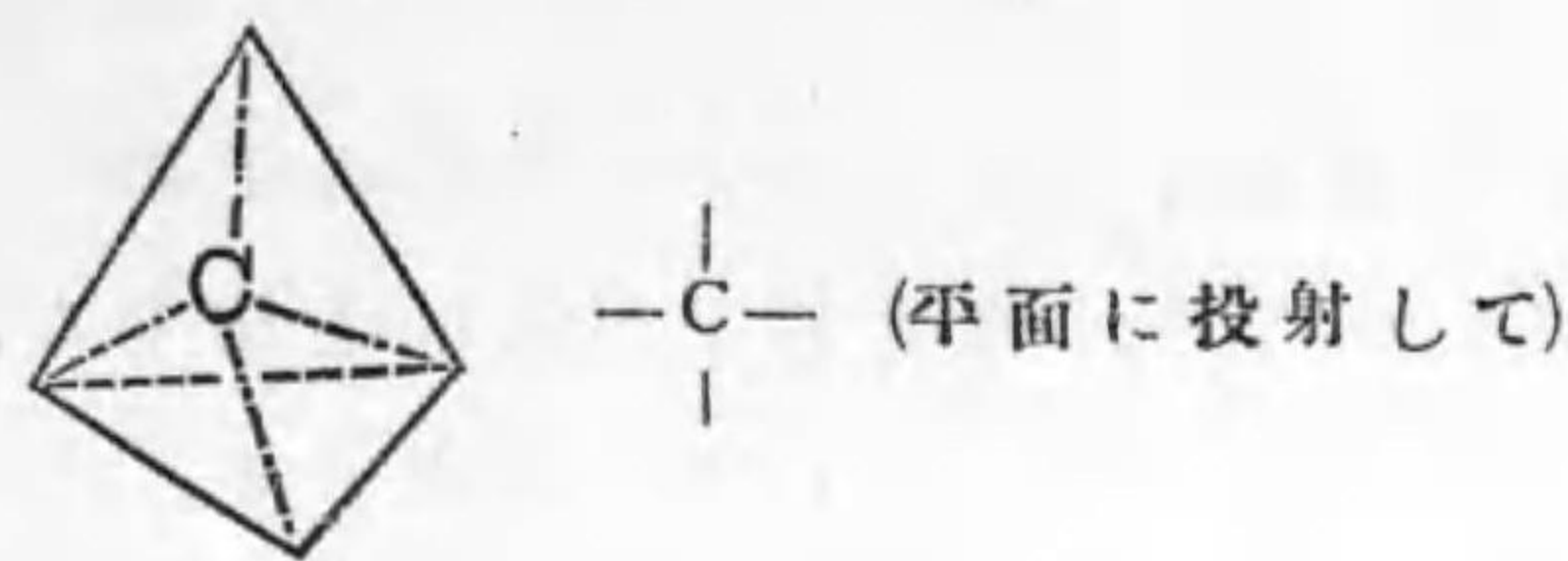
(ロ)メタンに作用し結合せる塩素は、置換したる水素と同一の位置を占む。若しメタン中の四つの水素原子が炭素に對して異なる關係にあるならば、その時々によりて異なる水素を置換した塩素置換体を生ずべきなり。従つてモノクロルメタン(CH_3Cl)が二つ或は二つ以上生ずる事になる。然し實際モノクロルメタンは何回作るも又どんな仕方で行ふも CH_3Cl の式に相當する第二の化合物を作りえぬ。即ちモノクロルメタンは一つしか知られておらぬ。従つてメタン分子中の四つの水素原子は炭素に對して同一の關係を有する事を示す。換言すればメタン分子は對稱的なり。

(イ)と(ロ)から メタンの構造式は



となる。この式は空間に於ける原子の配列を表はしたるものでなく、簡単にメタンに関する多くの重要事實の平面的表示に外ならぬ。

炭素原子は正四面体の中心にあり、その各頂點が結合手となる事を Lebel 氏や van't Hoff 氏等は考へ Bragg 父子は X 線によりて確めたり。

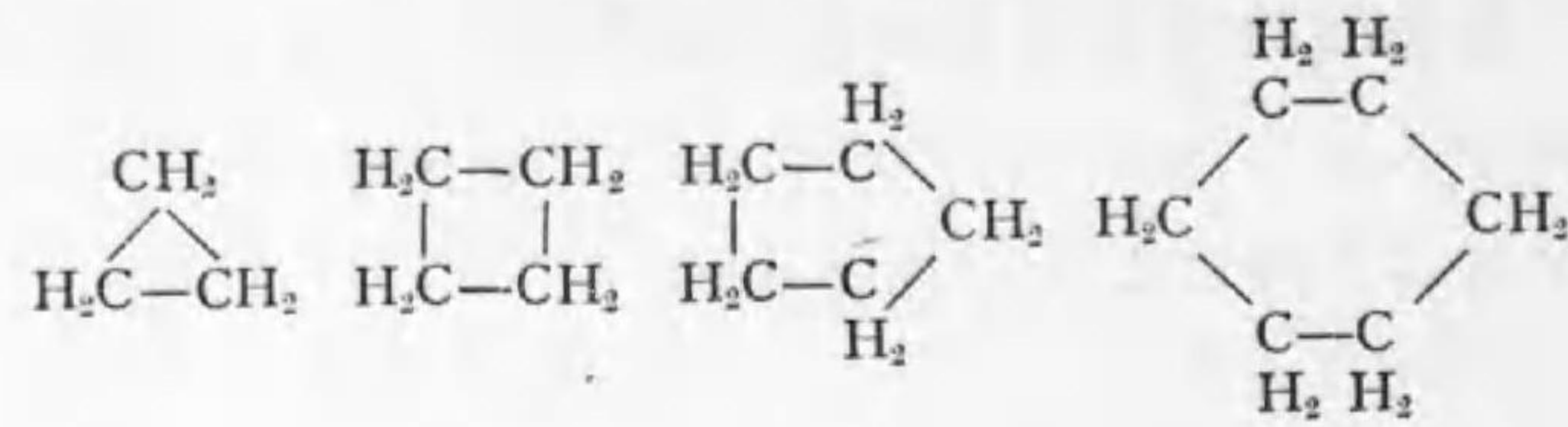


11. 有機化合物 (Organic compounds) メタン系炭化水素を始めとして、炭素は直線的に鎖状に長く結合して安定の化合物を作れり。之れを鎖状化合物 (Chain compound) と云ふ。石鹼を作るに用ゐらる脂肪も亦著しき鎖状化合物の代表者なれば脂肪族化合物 (Aliphatic compound) とも呼ぶ。

炭素以外の元素にして數個以上結合して安定なる化合物を作りうるものありや。

ロシア石油中に含まれたるナフテンの炭素は、如何なる結合をなせしか。炭素原子が環状に結合す。かく環状結合の化合物を環状化合物 (Cyclic compound) と云ふ。之れに對し前鎖状化合物を A-cyclic (Open chain) Compound と云ふ事あり。

炭素が環状に結合する數は必ずしも一定せず三個四個、五個又は六個等の場合あり。

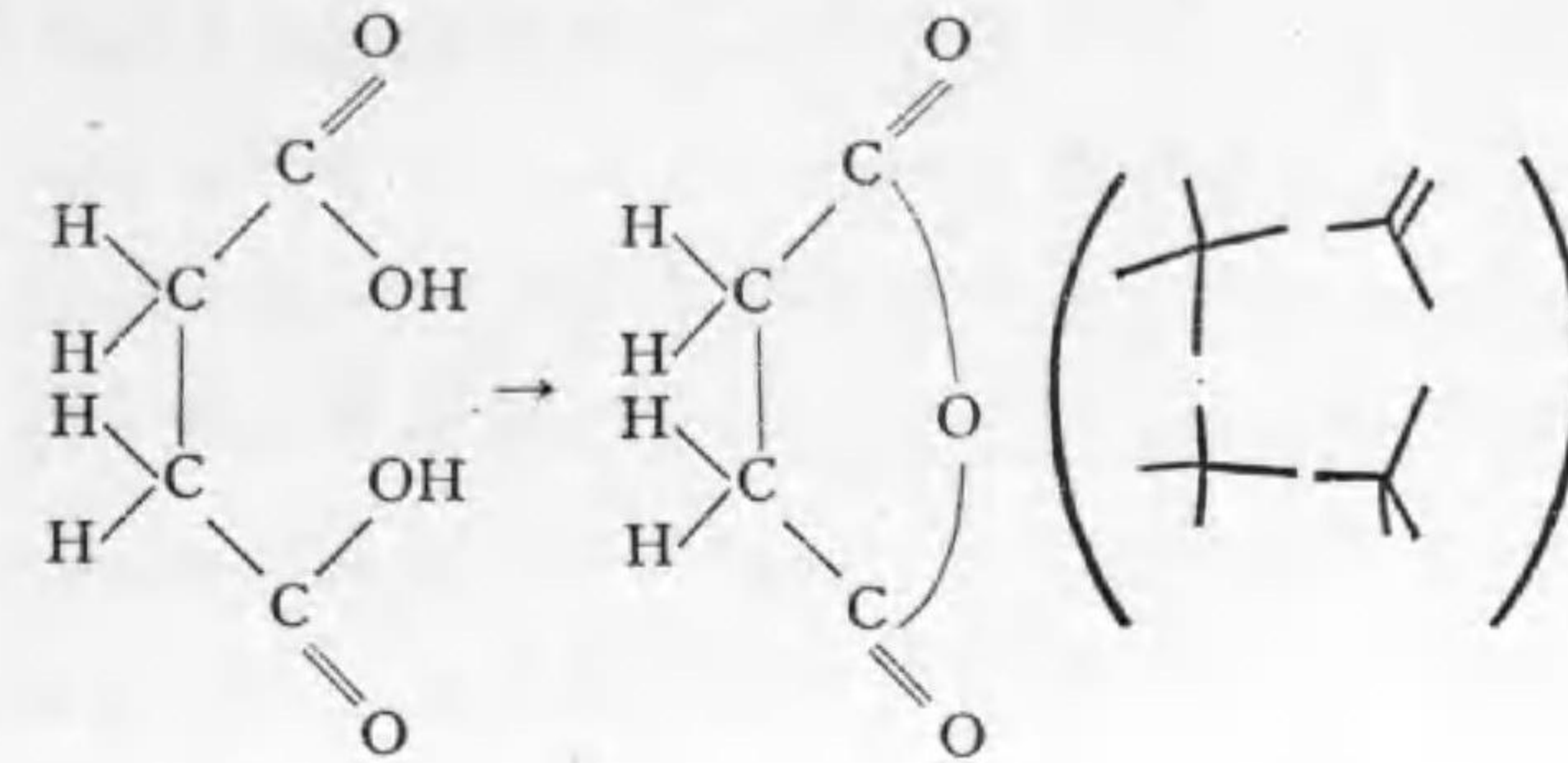
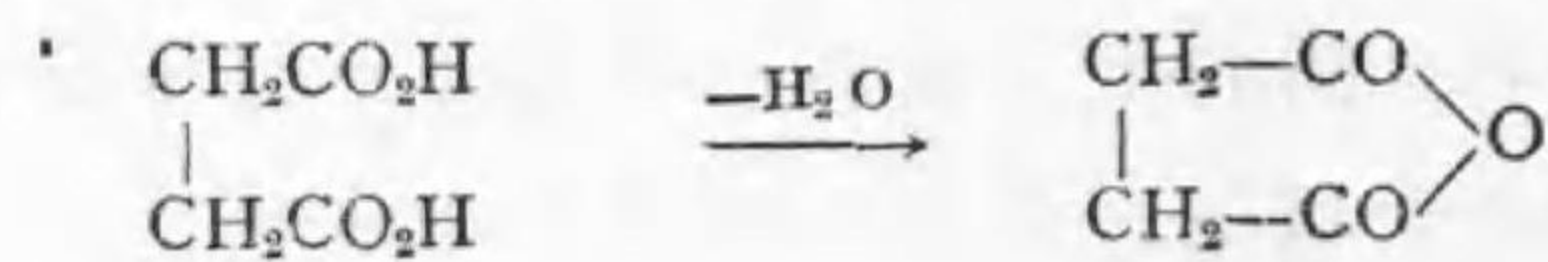


炭素が正四面体の中心にある時、結合手間の正常の角度は $109^{\circ} 28'$ なり。炭素原子が数個連結する時はこの正常角より或は縮められ或は廣げらる。その差の大なるほど分子内に張力を生ずるため不安定となる

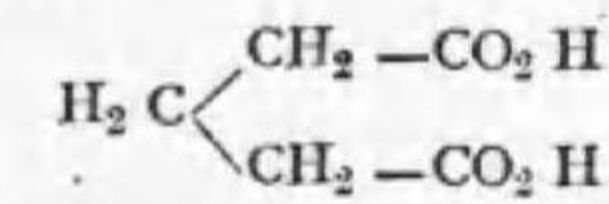
	(正常角よりのふれ)	(内部分子の張力による位置エネルギー)
三メチレン環	$24^{\circ} 44'$	22.9
四 // //	$9^{\circ} 44'$	25.7
五 // //	$0^{\circ} 44'$	1.9
六 // //	$5^{\circ} 16'$	0.1

之れによれば五メチレン及び六メチレン環が安定にして作りやすき事を示す。

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \end{array}$$
 なる化合物は未熟の葡萄等の中に天然に含まれ琥珀酸と名づけらる。之れを急に熱すれば水を失ひて環状をなす無水物となる。



次にグルタル酸は次の如き分子式を有する結晶なり。之れを熱した場合には容易く無水物を作る。その理如何。



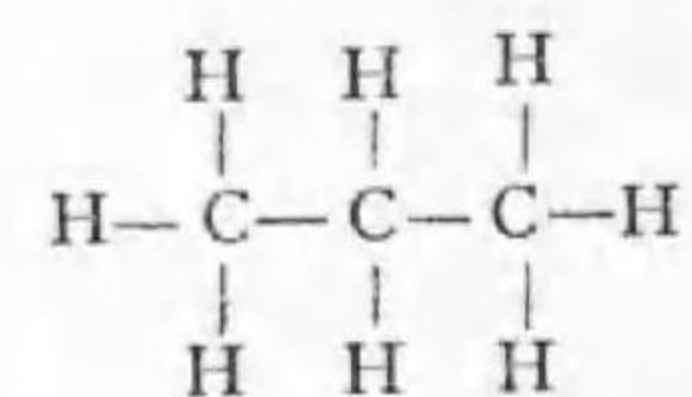
原子が結合して生ずる環には、ナフテン類の如く炭素原子のみのもので、今上に述べたる無水物の如く炭素原子の外に酸素原子を含むものあり。又他のものには、炭素原子の外に窒素原子、硫黄原子等を含めるものあり。炭素原子のみよりなる環を有する化合物を、炭素環状化合物 (Carbo cyclic compound) と云ひ、炭素原子の外に他の元素の原子を以て組み立てたる環を有するものを多元環状化合物 (Hetero cyclic compound) と云ふ。

12. 異性 (Isomerism) エタンには唯一つの塩化エチル $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ がえられるのみなれば、メタンの如くエタン中のすべての水素原子は炭素原子に對して、同一の關係を有することが推察出來よう。

所がプロパンにつきては一つの新しき事實が存す。それはその沃素一置換体なるモノ沃素プロパンは通常沃化プロピル (Propyl iodide) として知られてゐるが、

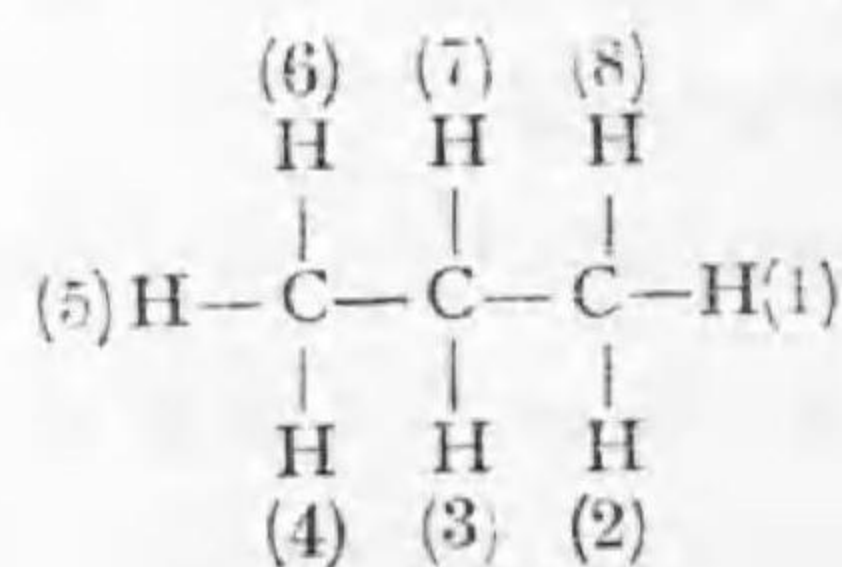
同一の C_3H_7I なる分子式を有し、しかもすつかり性質の異なる二つの化合物が知らる。この二つの化合物は共にプロパンから沃素を置換して作られるもので、どちらも沃化プロピルであるが、その物理的性質は異なる。

さてプロパンの構造式は次の如し。

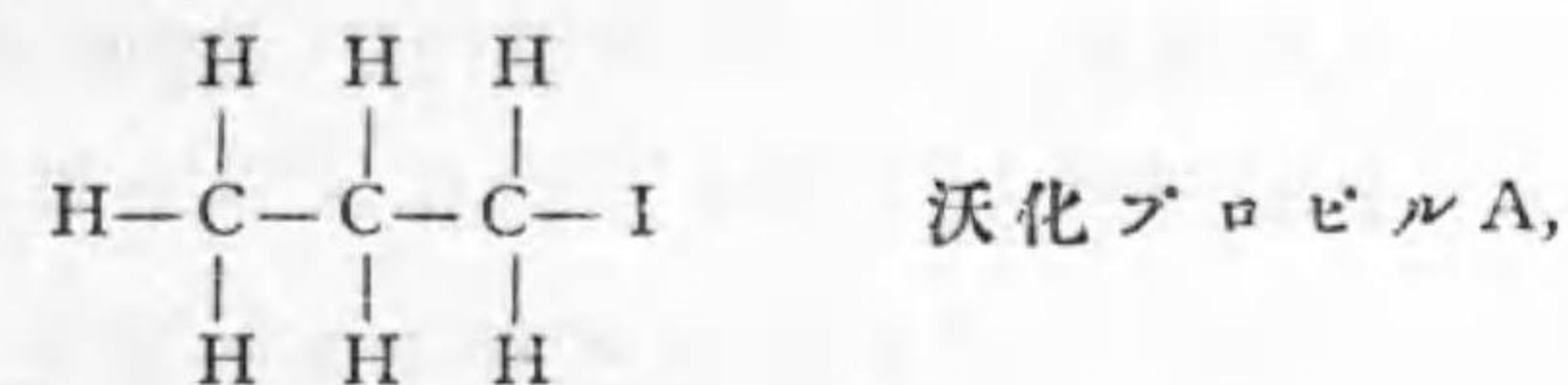


プロパン中には8個の水素原子あり。そして對稱的化合物なれば、すべての水素原子は、炭素に對して同一の關係を有してゐるのであらう。

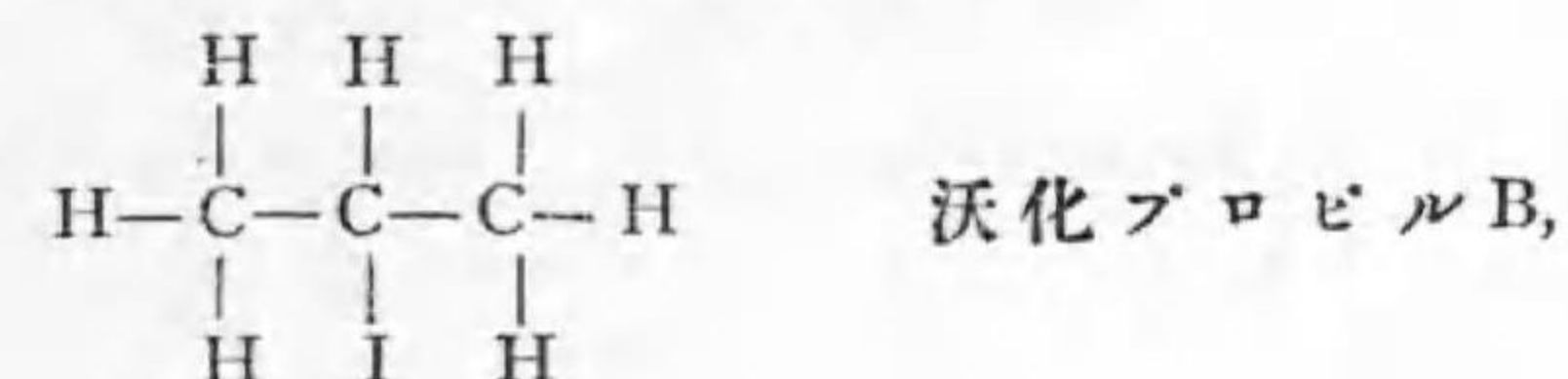
しからは沃素で水素が置換されて生ずる沃化プロピルには何等の差を生ぜざるはずなり。されど事實二つの沃化プロピルが有す。それは、プロパン分子中に炭素原子に對して、異なる關係にある二つの水素原子がなくてはならぬ。又事實は沃化プロピルは、二つきりしか出来ぬから異つてゐる水素原子は、プロパン中に二つか二組しか存在せぬことになる。



これから見ると、1, 2, 4, 5, 6, 8, の六つの水素原子は同一の關係を有し、3と7とも亦同じ關係にあるが、前者とは異つてゐる。前者の水素原子の結合せる炭素原子は、水素原子二つと一つの他の炭素原子とを有するに反し、後者の水素原子の結合せるものは、二つの他の炭素原子と一つの水素原子とを有す。そこで沃素が前者の水素原子と置換せるときは



後者の水素原子と置換せるとき、

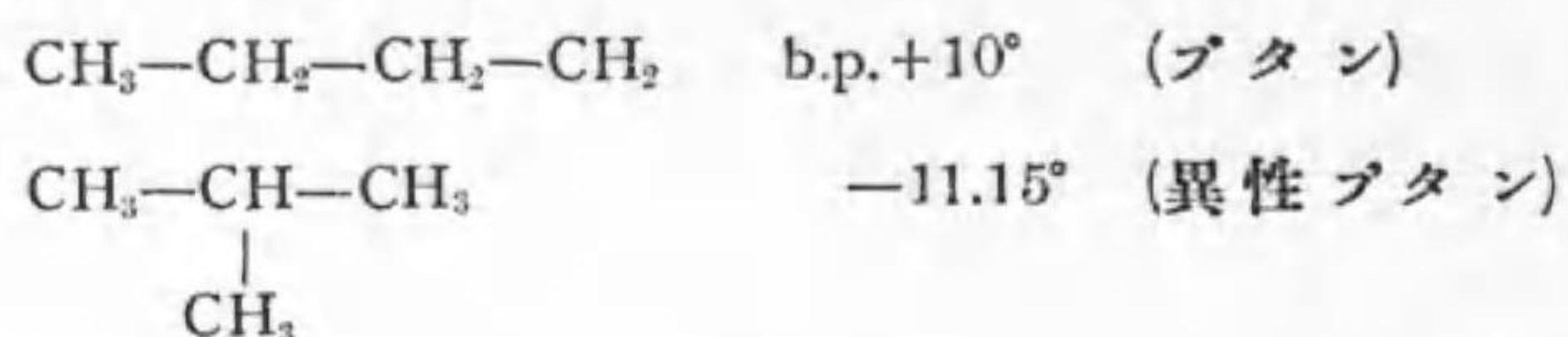


を生じ、二つの化合物が出来るわけであらう。二つしかも二つきり沃化プロピルが知られてゐる事實は、プロパン中には二組しかも二組きりの水素原子を有すること、二組の水素原子と沃素が置換した際には、二つの異つた沃化プロピルを生ずることとなる。沃素に限らず塩素、臭素、メチル基、水酸基、アミノ基等の一置換体も同様に二つの化合物が存す。

斯く同一の組成及び實驗式 (empirical formula) を有ししかも物理及び化學的性質をことにせる二つ或はそ

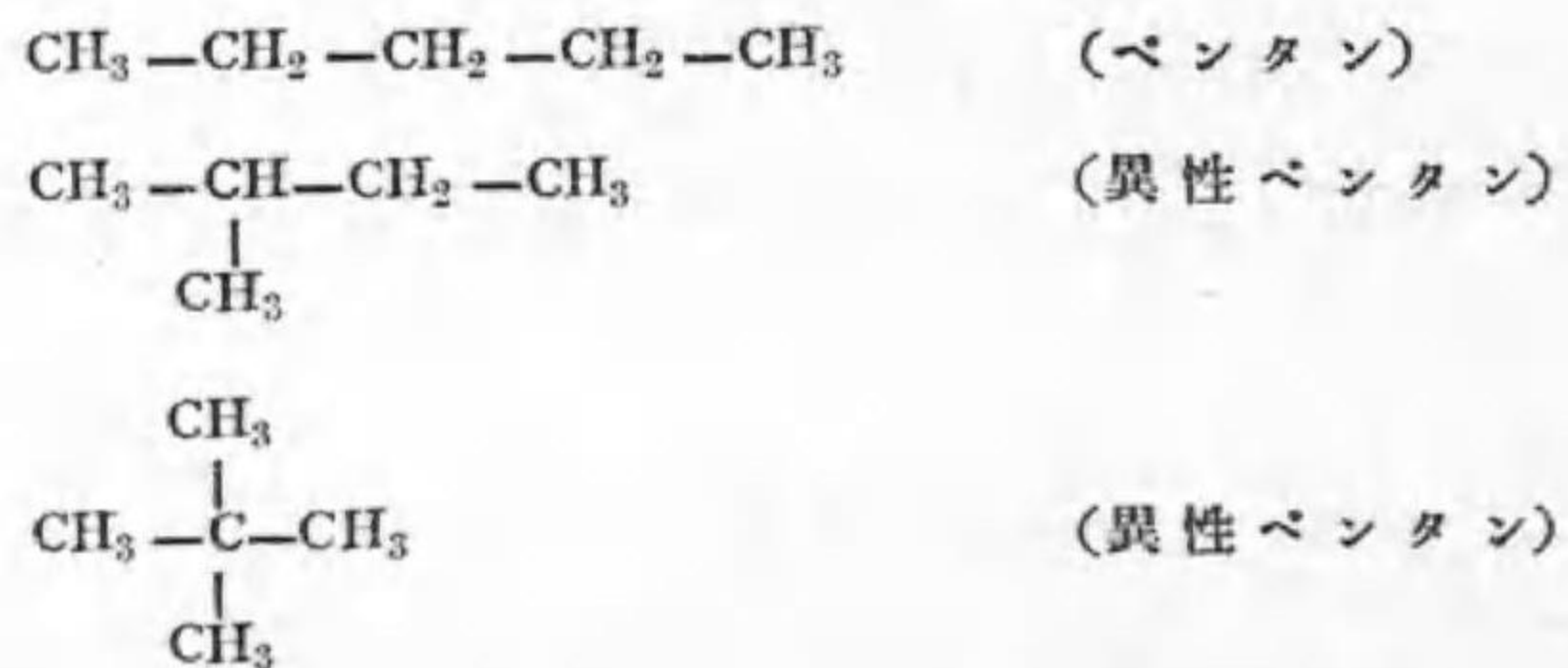
れ以上の化合物の存在する現象を異性 (Isomerism) と云ひ、化合物自身を異性体 (Isomer) と云ふ。その差が構造上にある場合は、特に構造異性体 (Structural isomer) と云ふ。

所が一置換体を作らずとも、ブタン自身には已に二つの異性体が知らる。



炭素の数を増すにつれて、異性体の数を増してゆく。

ペンタンに於ては、異性体が三つ知られてゐる。



上の多くの化合物を見ると、直線的鎖状結合をなすものと、枝状結合の化合物とあり、前者を正(ノルマル)化合物 (Normal compound)、後者をイソ化合物 (Iso compound) といふ。

かく炭素原子の鎖状結合の異なるによつて生ずる異性体を特に連鎖異性体 (chain isomer) と云ふ。

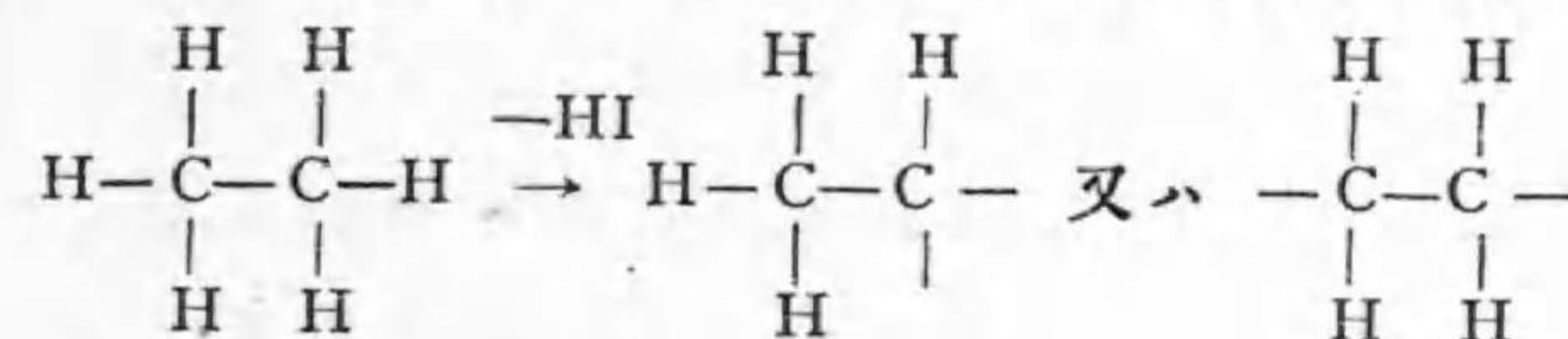
13. エチレンの構造 前に述べたる如くエチレン

はメタン系炭化水素に比して極めて活動的なり。其原因を探究してみよう。

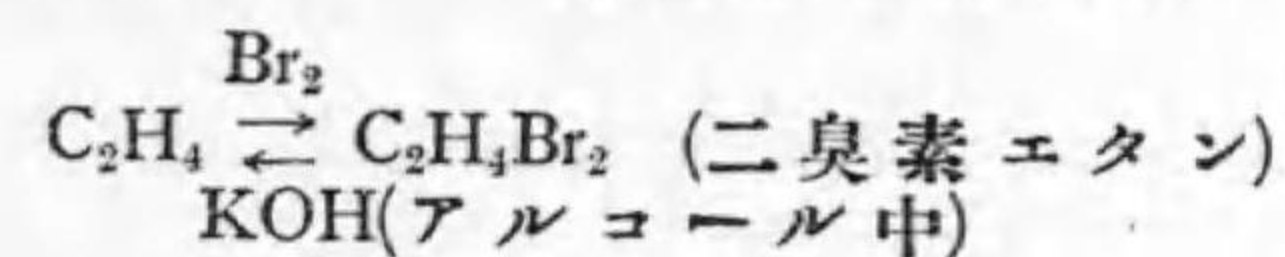
分子式からも知らるゝが尙 HBr とよく作用して之を添加して臭化エチル $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ を生じ易し。故にエチレンの炭素は飽和して居らざるに違ひなし。



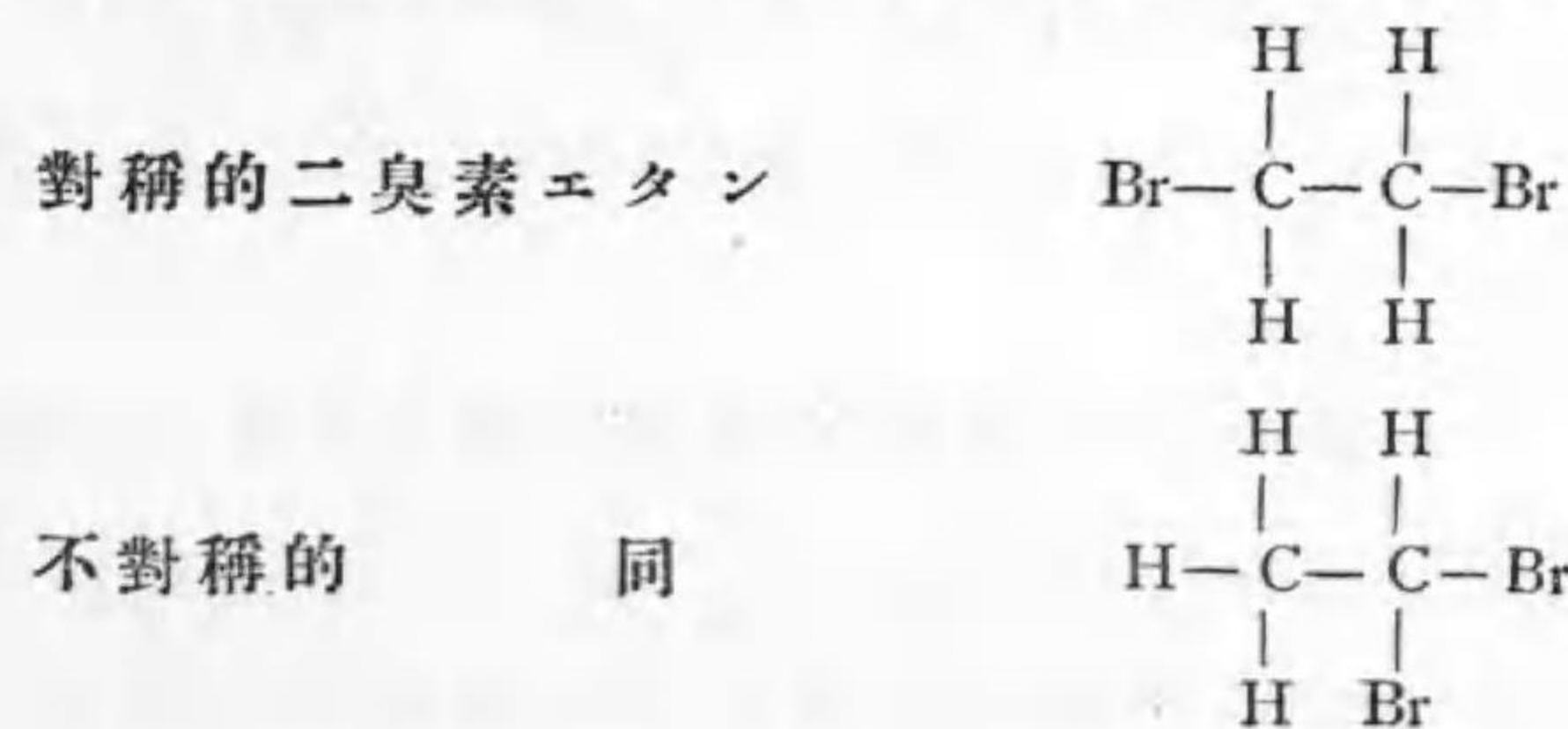
次に沃化エチル $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ にアルコールに溶かした KOH 液を加ふれば HI が取れエチレンを生ず。この際 HI の水素原子と沃素原子は、同一の炭素原子に結合せるものが取り去られたるか異なる炭素原子に結合せるものが夫々取られたるか。それによりて次の如くなる。



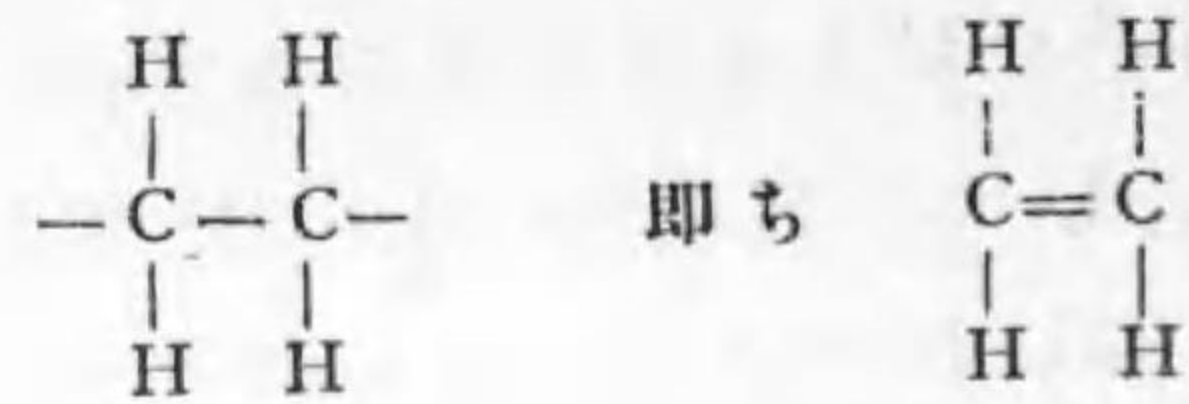
次にエチレンと臭素との反応についてみると、



所で二臭素エタンには二つの異性体が存す。

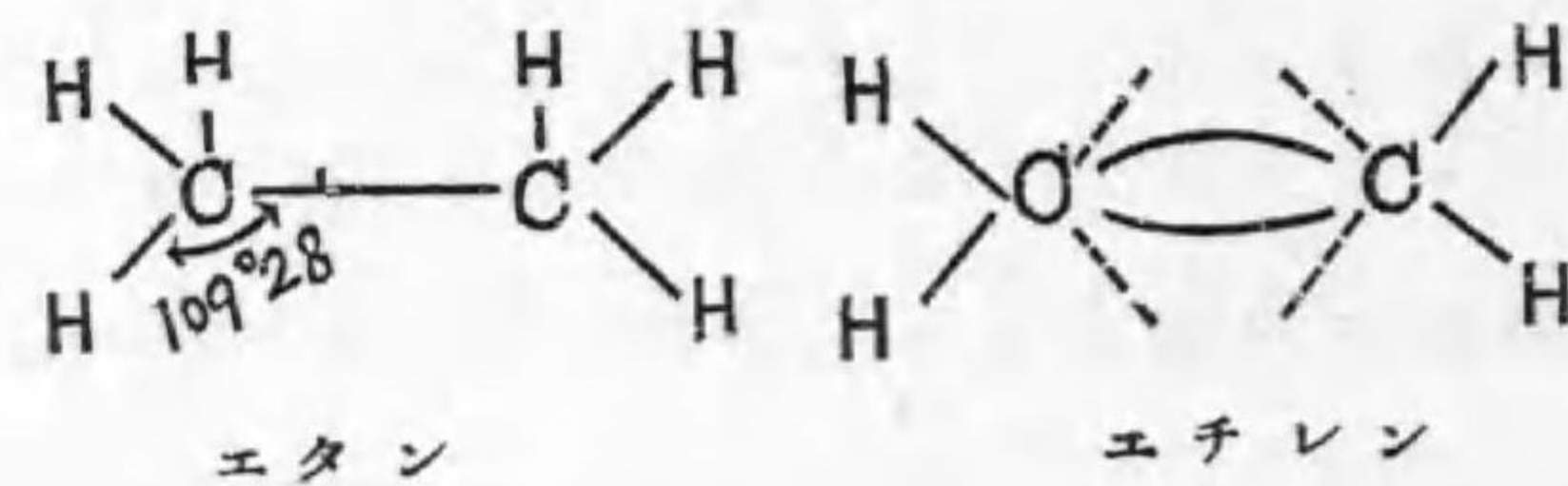


前者にKOHを作用せしむるとエチレンを生ずるも後者はKOHとアセトアルデヒドを生じエチレンを生ぜず。従つてエチレンを生ぜし對稱的二臭素エタンよりエチレンの分子式を考へると次の如し。



14. 二重結合 (Double bond) 上の構造式

に於て、遊離不飽和結合手がそのまゝ存在しておると考へるより互に結合し合ふてゐると思ふのが至當であらう。そうすれば炭素と炭素とは二重に結合す。そして二重結合にあるエチレンは、エタンよりもずっと安定の如くに思はれる。けれど實際は、却つて不安定にして、メタン等より遙かに反応しやすし。この二重結合は不安定であることを炭素の立体的關係を表はす正四面体説によりて説明してみよう。



エタンの場合には炭素の結合手間の角度は $109^{\circ}28'$ なれど二重結合では、合するため互に $55^{\circ}28'$ に撓めらる。従つて二重結合の炭素原子間の結合にはもとへ

戻らんとする可成りの張力を生ず。即ち位置のエネルギーの増加によりて、不安定状態におかれ、従つて反應を生じやすくなる。

實際エチレンがエタンより位置のエネルギーを多く有することは、その燃焼熱の大なる事より推定することが出来る。

第三章 石 炭

15. 石炭 (Coal)

「石炭を山間に産し、土を掘る黒色燃すべし」。

黒き燃ゆる石——石炭は、古くより燃料として用ゐたり。蘇東坡は石炭を礬(黒色の玉)と呼べり。燃えて多量の熱を生ずるばかりでなく、數々の重要物質が含まれ、ほんどに役に立つ玉、動的の寶なり。

「火ありて燭無く、硫黄の氣を作す。已に銷ゆれば則ち白灰と成る。」

「その色黒くして漆の如く、堅きこと石の如くにして、光あり、火に焼けば席を照らして極めて明かなり、能く久しくもゆ」と。

大地より出でて汽車を走らせ、金石を鍛錬するに用ゐらる石炭の主成分は炭素よりなれど、その他酸素、水素、微量物(窒素、硫黄、その他の無機物)をも含有す。

	炭素	水素	酸素	灰分	發熱量(Cal/kg)
褐炭	68	5.5	26.5	2-10	2000-3200
黒炭	80-90	4-5.5	3-14	2-10	6600-7900
無煙炭	98-99	—	—	3-8	7500-8100

石炭としては、灰分その他硫黄の如き夾雑物の少なく發熱量の大なるもの程品位がよし。先づ黒き石炭二十世紀の文明の建設者に接してみよう。

16. 石炭の乾溜 (Dry distillation of coal) 外觀黒色の塊なる石炭を乾溜してみると、氣體や液狀物質がえられる。我國で始めて石炭を乾溜して石炭瓦斯をえたのは明治五年頃にして高温乾溜により得らるゝものは次の如し。

石炭瓦斯	15.6% (容積)
石炭タール	5.0%
瓦斯液	8.0% (1.5~3% アムモニアを含む)
コークス	68.5%

石炭瓦斯の主成分はメタンの外水素、酸化炭素を含む故燃料として用ゐられ又燈用にも供せらる。黄ばんだ電燈の光りの間に、青白い静かな光をなげる瓦斯燈の光美しくし。

石炭を低温で乾溜し、生ずる瓦斯を冷却すれば原油を得、之れを分溜すれば揮發油、燈油、重油及びパラフィン油等がえられる。

17. 石炭タール (Coal tar) 暗黒色粘油狀の石炭タールは、始めは木材の防腐、塗料等に用ゐられるに過ぎざりしが、分溜によりて次の如き種々の有用原料物質がえられ殊に染料工業の發達に伴ひて大に利用さるゝに至れり。

これが分溜結果は次の如し。

(溜出物) (主成分)

1. 輕油(ナフサ) 170°Cまで ベンゼ及び其の誘導體
2. 中油(石炭酸油) 170°~230° 石炭酸, ナフタレン
3. 重油(クレオソート油) 230°~270. クレゾール, ナフタレン, ナフトール等
4. アントラセン油 270°以上 アントラセン, フェナントレン
5. ビッチ (殘渣)

18. 輕油 (Light oil, crude naphtha) 比重0.975の油にしてベンゼン, トルエン, キシレンに少量のチオフエン石炭酸, ビリヂン塩基等を含む。

(1) ベンゼン (Benzene) C_6H_6 石炭タールより始めて分ち取りしは A.W. Hoffmann (1845) 氏なりき。石炭タールより多量に作られ、他の化合物の製造原料として極めて重要なるものなり。石炭タールより得たるベンゼン中には、その性質の類似なチオフエン (Thiophene, C_4H_4S) を含む。チオフエンの存在は、ベンゼンに少量の濃硫酸とイサチンの微量を加ふればインドフェニン (Indophenin) の美しくしき青色を呈することによりて

知らる。之をインドフェニル反応と云ふ。ベンゼン中にチオフエニル存在せば、染料製造上色彩の鮮明さを害し、内燃機関の燃料として用ふれば機関を腐蝕する等の害あるを以て之を除去せざるべからず。

(1) ベンゼンに赤色酸化水銀とステアリン酸を加へて waterbath 上で熱した後ベンゼンを蒸溜すれば、チオフエニルを除去することを得べし。

(2) 濃硫酸と數回處理し、チオフエニルをスルホン酸となし水にて洗滌し去らしむ。

ベンゼンは無色の液体 (m.p. = 5.4°, b.p. = 80.4°, 比重 0.8736 (20°C)) にして、一種の芳香を有し、非常に燃えやすし。故に燃料としても用ゐらる。水に溶けざれどアルコール、エーテル、石油等に溶解す。脂油、沃素等の水に溶けがたき物質をよく溶かすを以て有用なる溶劑なり。その主なる用途はベンゼンの誘導体の製造、ニトロベンゼンの製造なり。

ベンゼンは安定な化合物にして、アルカリ、酸化劑等によりてもおかさ難し。されど濃硝酸、濃硫酸等とは作用してニトロベンゼン、ベンゼンスルホン酸等を生ず。

(2) **トルエン** (Toluene) $C_6H_5 \cdot CH_3$ ベンゼンに似たる液体 (b.p. = 110°) にして防腐劑として用ゐらる。メチル基を有するため脂肪族化合物の性質を表はし、酸

化すれば安息香酸となる。ニトロ誘導体 (T.N.T.) は爆發藥なり。トルエンは燈油を加壓して熱してえらる。(Rittman 氏法) 安息香酸、サツカリン、爆發藥の製造等に用ひらる。

(3) **キシレン** (Xylene) $C_6H_4(CH_3)_2$ 石炭タール中には三つのキシレン異性体を含む。メタキシレン最も多く且つ工業上重要なり。

(4) **溶劑ナフサ** (Solvent naphtha) 140°C 以上で溜出する輕油にして、キシレンの外にメジチレン (Mesitylene) 等の化合物を含み、ゴム等の溶劑として用ひらる。

19. **中油** (Middle oil, creosote oil) 比重 1.01 の油にして有用なる石炭酸とナフタレンとを含む。

(1) **石炭酸** (Phenol, Carbonic acid) $C_6H_5.OH$ 消毒に用ひらる特臭ある石炭酸は無色の針狀結晶 (m.p. = 42°) にして、永く空氣にふるれば赤味をおふ。有毒なり。水に溶けがたけれど有機溶媒には溶けやすし。染料、爆發藥、サリチル酸、醫藥等の製造原料なり。塩化第二鐵液により紫色を呈し、臭素水を加ふれば三臭素フェノールの沈澱を生ず。

石炭酸はベンゼンからパラジウム黒又は塩化アルミニウムの存在で酸化しても作らる。

(2) **ナフタレン** (Naphthalene) $C_{10}H_8$ 特臭を放ち虫よけに用ひられる白色、光澤ある結晶 (m.p. = 80°C) にして

揮發しやすし。ナフタレンの蒸氣は、よく光る焰を生ず。主として色素工業に、その他防腐、防虫剤、爆發藥、ナフタレン烟煤等の製造に用ひらる。尙ナフタレンを觸媒の存在で還元すれば、テトラリン(Tetralin, 四水素ナフタレン)、デカリン(Decalin, 六水素ナフタレン)等を生ず。之等は航空機燃料として用ひらる。

20. 重油 (Heavy oil) 比重 1.04 の油にして、主としてナフタレンを含みその他アントラセン、フェナントレン、石炭酸、クレゾール等を含む。木材の防腐劑燃料、減摩劑、烟煤の製造等に直接用ひらるることあり尙この中よりナフタレンを始め有用物質を分つことを得。

クレゾール (Cresol) CH_3 , C_6H_4 , OH 性石炭酸に類似す。消毒劑に用ひらる。クレゾールの石鹼液をリゾール (Lysol) と稱し、同じく消毒劑なり。メタクレゾールは爆發藥の製造に用ひらる。

21 アントラセン油 比重 1.10 の油にして、主として、アントラセン、フェナントレン及びナフタレンを含む。

(1) アントラセン (Anthracene) $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ 純粹のものは無色、光澤ある板狀結晶 (m.p.=213°C) にして、美しくしき青色螢光を呈す。沸騰ベンゼンには、容易に溶ける。主としてアリザリン等の色素の製造原料として用ひ

らる。

(2) フェナントレン (Phenanthrene) $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ 無色の光澤ある板狀結晶 (m.p.=99°C) にして、アントラセンの異性体なり。

22 コロイド燃料 細粉せる石炭、タールやその他の類似物質を鑛油中に分散せしめ、カルシウム石鹼等の如き保護コロイドによりて安定化せしめたものなり。よく燃えしかも烟、灰、塵埃等を生せず且つ手數をばぶき得る利あり。

その他固狀アルコールも一つのコロイド燃料なり。例へばアルコールに醋酸石灰を加へ更にステアリン酸等によりて安定化せしめてアルコゲルとなす。(拙編コロイド化學要論參照)

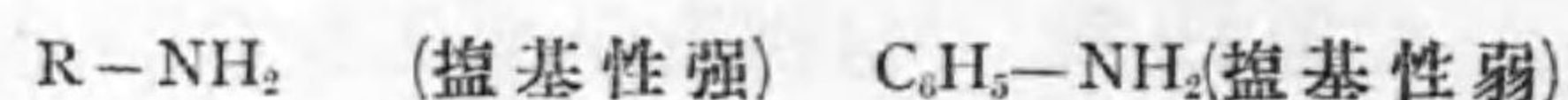
第四章 自然をかへりみて (其の二)

大地より出で極めて大切なるものに石油と石炭とあり。其外觀は、石油は液狀をなせどその中に細かく分散せるパラフィンの如き固狀物質を含む。之に反し石炭は固狀をなせど、その乾溜によりて色々の液狀物質や純白な固狀物質がえられる。これらの多くのものは皆炭素と水素とよりなる炭化水素なり。

23. 芳香族炭化水素 (Aromatic hydrocarbon) 石炭タール中よりえらる軽油の主成分なるベンゼン及びその水素原子を他の基で置換した炭化水素は芳香を有する故、之を芳香族炭化水素と云ふ。例へばベンゼン、トルエン、キシレン、メチチレン、ナフタレン、アントラセン等で、その他シメン (Cymene, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)、トリフェニルメタン (Triphenylmethane, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$)、スチレーン (Styrene, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CH}_2$)、ジフェニル (Diphenyl $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$) 等あり。

(1) C_6H_5- をフェニル基 (Phenyl radical), C_{10}H_7- をナフチル基 (Naphthyl radical) と稱す。一般にアリル基 (Aryl radical) と總稱す。

(2) フェニル基はアルキル基 ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}=\text{R}$) に比して陰性を有す。従つて次の如き差違を生ず。



(3) ベンゼンの誘導体を芳香族化合物 (Aromatic Compounds) と云ふ。

(4) 芳香族炭化水素に對してメタン系炭化水素等を脂肪族炭化水素 (Aliphatic hydrocarbons) と云ふ。前者は濃硫酸と作用してスルホン酸を生ずれども後者はスルホン酸を生ぜず。

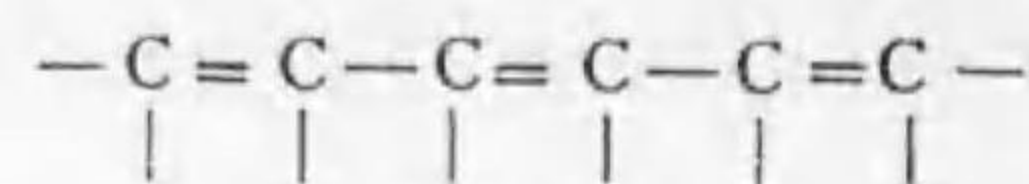
(5) 様々の炭化水素 ($\text{C}_n\text{H}_{2n+x}$)

(i) $x=2$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	メタン系炭化水素(鎖状)(飽和)	脂肪族炭化水素
(ii) $x=0$	C_nH_{2n}	{ エチレン系炭化水素(鎖状,不飽和) ナフテン系 " " (環状,飽和)	
(iii) $x=-2$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$	アセチレン系 " "(鎖状,不飽和)	
(iv) $x=-4$	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	テルペン類(環状)	芳香族炭化水素
(v) $x=-6$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$	ベンゼン及其誘導体(環状)	
(vi) $x=-12$	C_{10}H_8	ナフタレン(環状)	
(vii) $x=-18$	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	アントラセン(環状)	

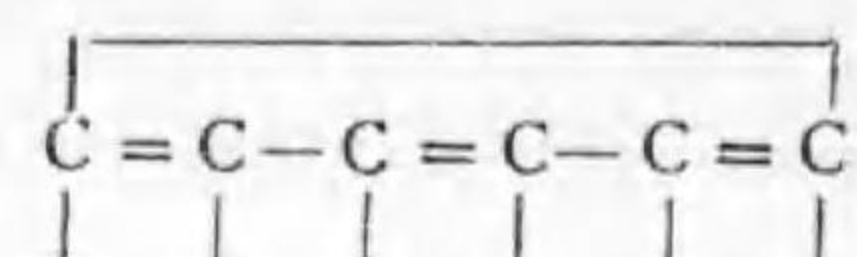
x が減すにつれ鎖状化合物は不飽和度を増加すれども環状をなす時は大に其不飽和度を減す。然らば此等の環状をなす芳香族炭化水素は、如何なる構造を有するか。

24. ケクレ (Kekulé) のベンゼン構造式 ベンゼン (C_6H_6) はヘキセン (C_6H_{14})、ヘキシレン (C_6H_{12}) 等の脂肪族炭化水素に比して水素原子數遙かに少なし。然らばその不飽和性大にして容易に酸化剤等によりて分解せしめられる筈なり。然れどもベンゼンは可成安定なる化合物であることは已に述べたる所にして KMnO_4 やクロム酸等を加へて熱しても殆んど變化なし。之れベンゼン中の炭素原子はメタン系炭化水素中の炭素原子とその結合の趣きを異にするによるならむ。

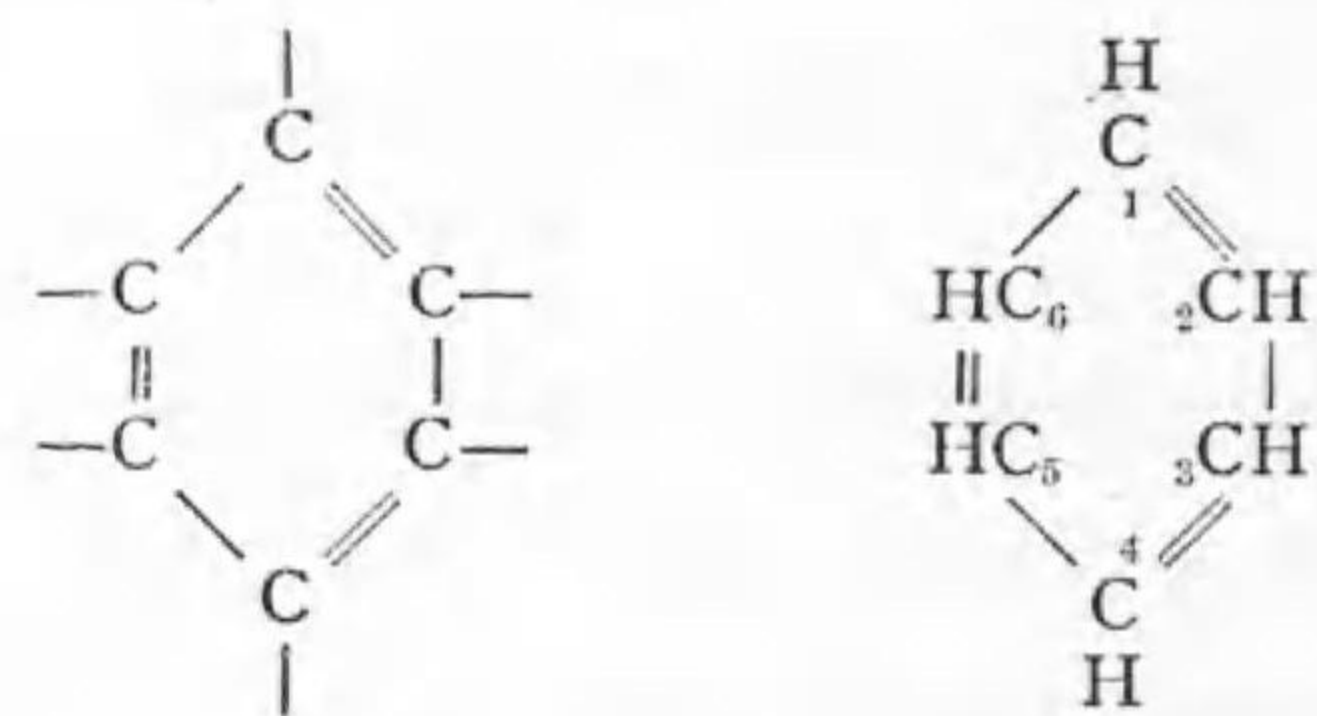
Kekulé (1867) はベンゼン構造式を先づ次の如く考へたり。



上の如く二重結合を一つおきにして一直線にならぶれば八つの遊離せる結合手を生ず。所がこの両端をつなぎ合せると、



今度は遊離結合手は六つとなる。そこで、それぞれへ水素原子が結合したものがベンゼンであるとすれば次の如くなる。

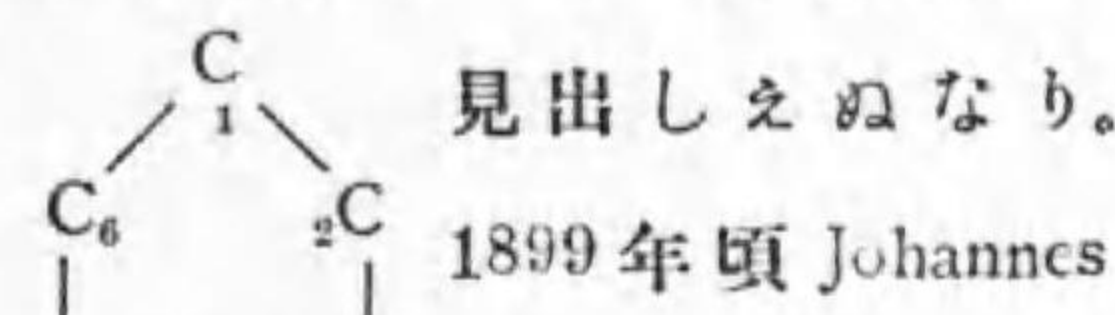


炭素原子は環状をなす。かゝる構造式をケクレのベンゼン構造式と云ふ。

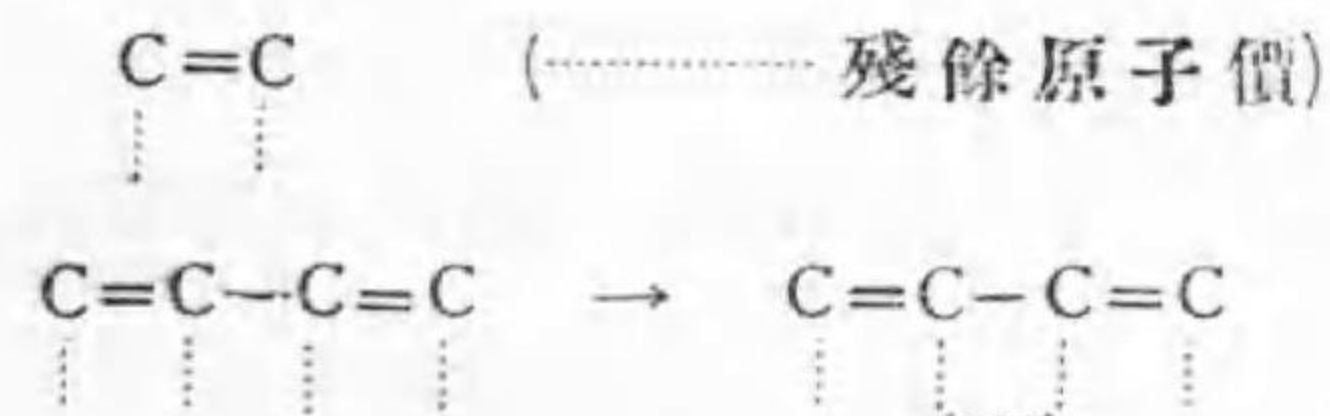
ベンゼンにはエチレン結合(二重結合)が三つ存在することになる。かゝる不飽和性は、ベンゼンが水素、ハロゲン等と反応しやすく且つ二、四、六、原子を添加せしむる事其他分子屈折等によりて示さる。

P. Debye 及び P. Scherrer 氏等はベンゼンの構造をx線によりて研究し六つのベンゼン核を作る炭素原子は

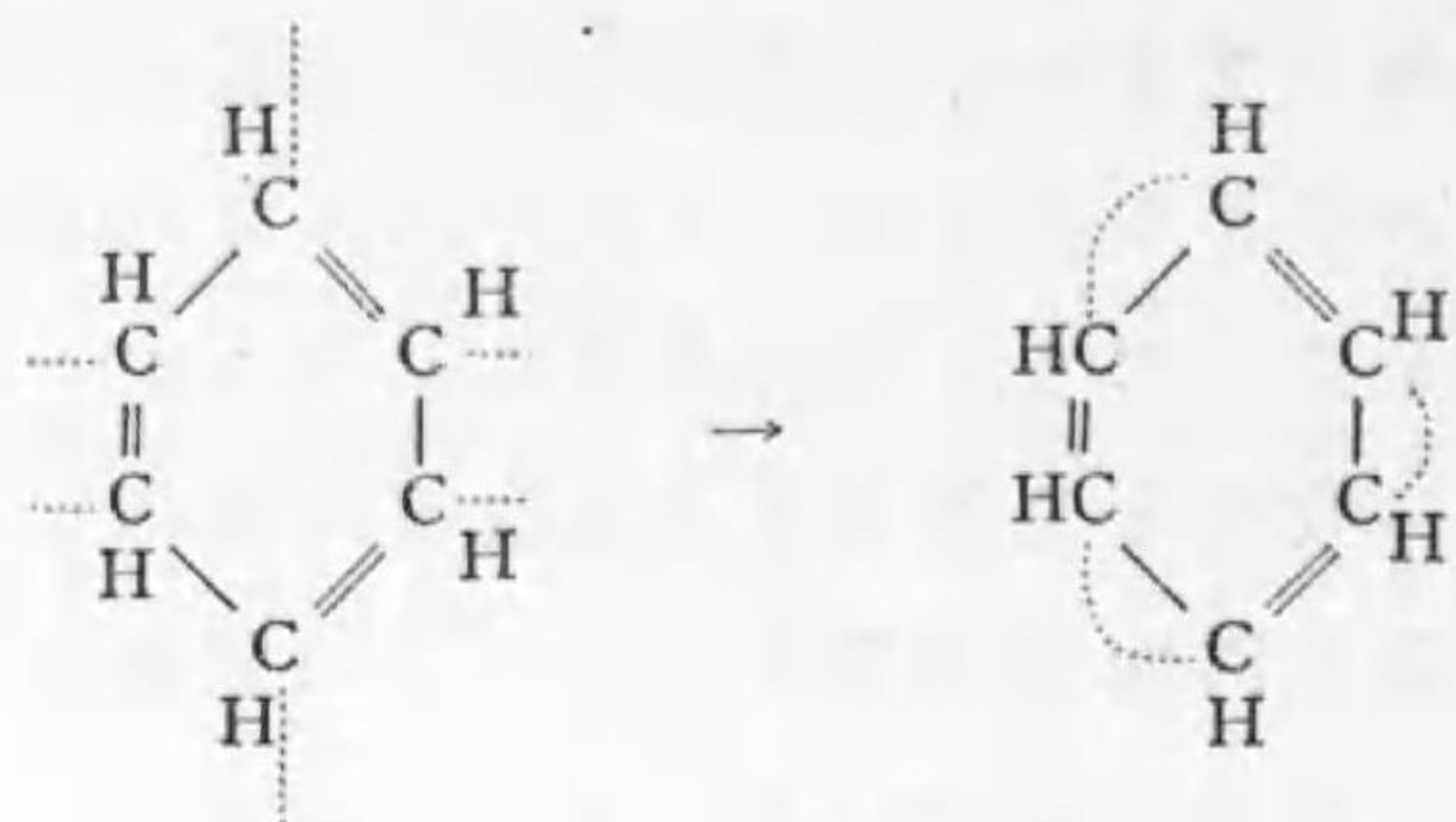
同一平面内にす存る事を推定し、Bragg 氏も亦x線により金剛石、石墨の原子構造を究めたるに六炭素環より成る事を證したり。此等の考へは、ベンゼンの環状構造式と一致點を見出しうるも、炭素の第四の結合手は如何と云ふ問題が残存す。例へば二重結合が固定しておると考ふれば1-2と1-6との關係を同一視することは出来ぬ。されど實際はその間に何等の差も



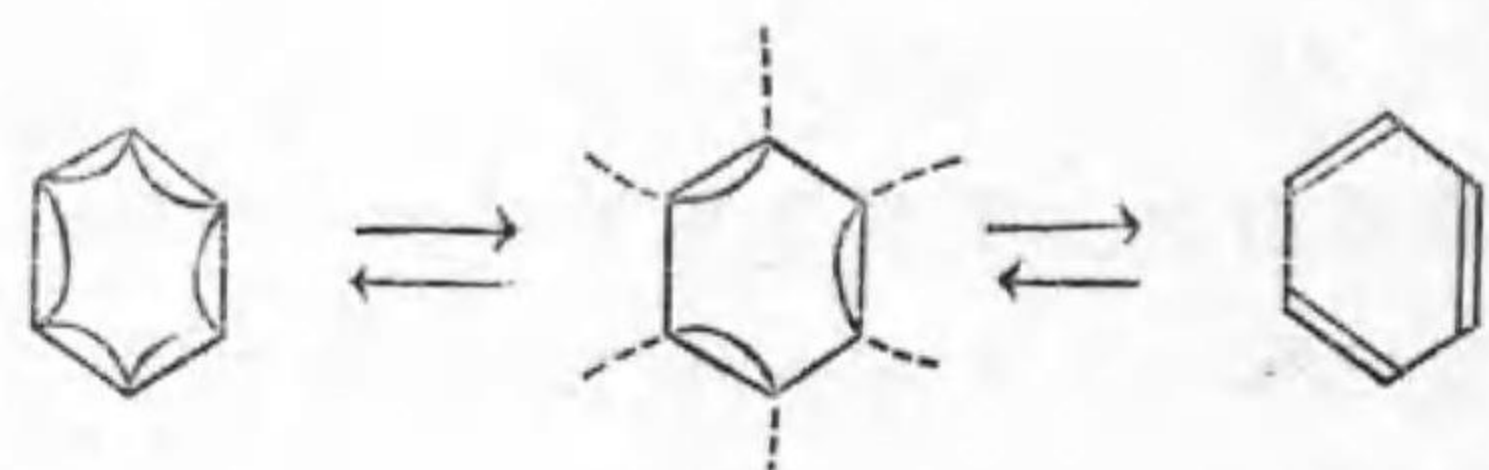
1899年頃 Johannes Thiele 氏はエチレンの如く二重結合をなす炭素原子を含む物質は反応性に富み常温ですらハロゲンの二原子を二重結合をなす炭素に添加せしむる事實に留意せり。而してこの反応性を高むる原因は、二重結合をなす炭素原子が二重結合によりて全く飽和されておるものでなく、その一部の原子價は遊離して残存せるによると考へたり。かく残れる原子價を殘餘原子價(Partial valency)と稱せり。




上の如く中部の殘餘原子價は互に中和して不活性となる。かゝる場合には他物の添加は其兩端に起る。この考へをベンゼンに適用すれば、



となる。従つて次の如き平衡が成り立つものと考えらる。



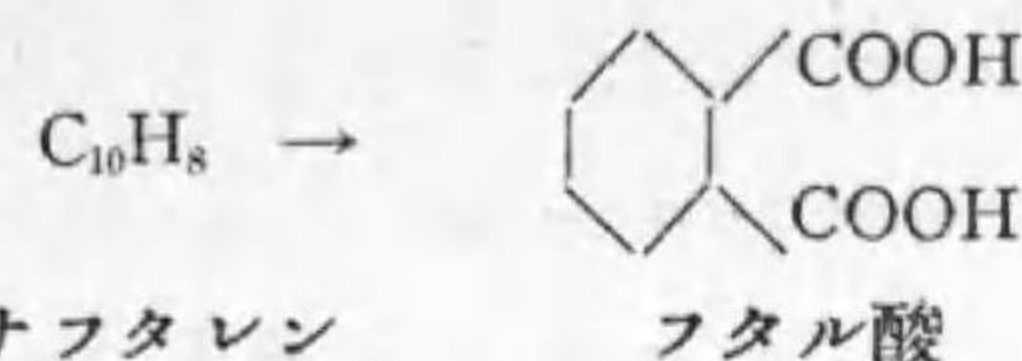
かくチャーレ氏の残餘原子價説を適用したるケクレのベンゼン構造式は目下一般にみとめられて用ひられてゐる。そして略して  を以て表はす。されど常に頭の中には上の平衡を入れておかなければならぬ。


ベンゼン構造式中に見る如く $-C=C-C=C-$ 即ち二重結合が一つ置きに存する結合を共軛二重結合 (Conjugated double bond) と稱す。

25. ナフタレンの構造 ナフタレン $C_{10}H_8$ は多くの點に於てベンゼン C_6H_6 に類似してゐる。たとへその状態こそ異なれど共に石炭タールよりえらるるなり。

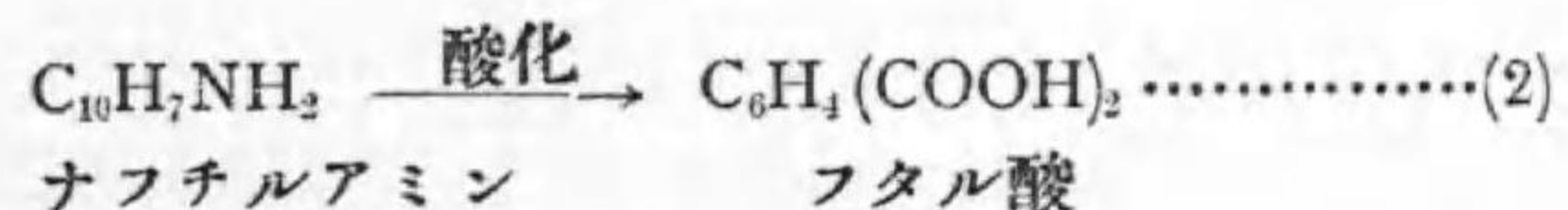
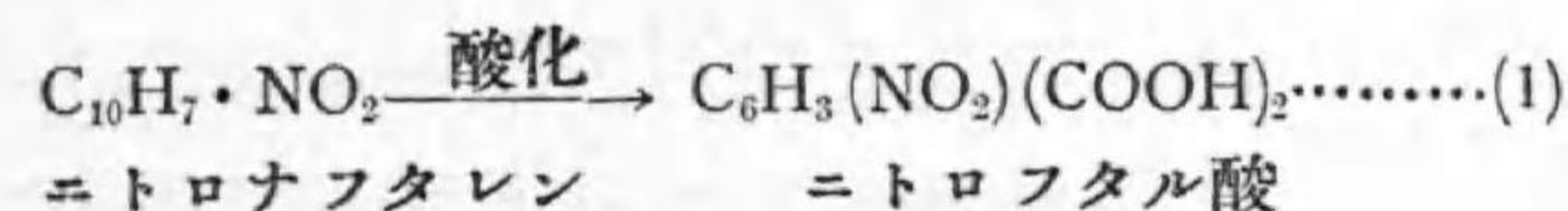
それ故第一にナフタレンはベンゼンに類似な構造を有することが考へらる。

ナフタレンを硝酸又は硫酸と共に煮沸すれば、徐々に酸化されてフタル酸 (Phthalic acid) を生ず。



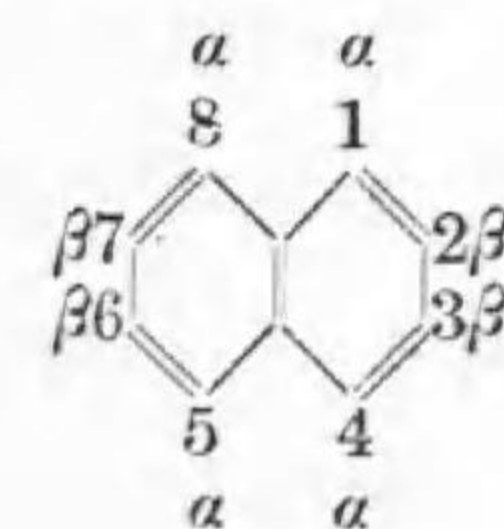
これによりてナフタレン中には  基が存在することを知る。

次にナフタレンに硝酸を作用せしめてニトロナフタレン $C_{10}H_7 \cdot NO_2$ を作り、之を還元してナフチルアミン $C_{10}H_7 \cdot NH_2$ となし、双方を酸化すれば次の如し。



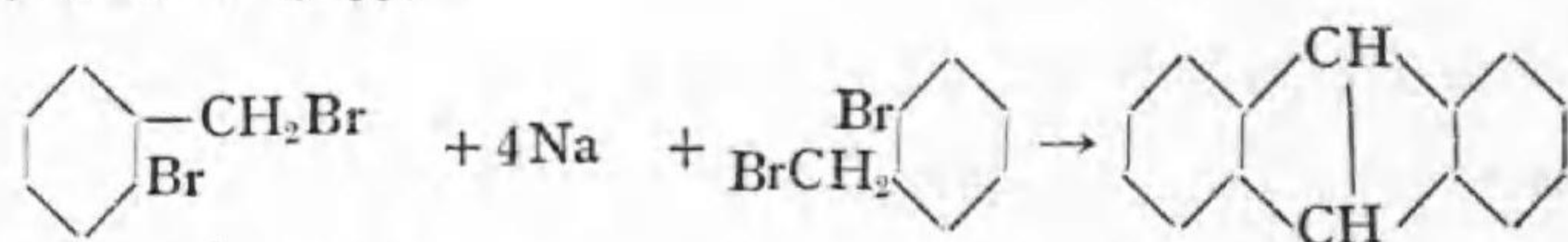
(1)よりナフタレン中にはベンゼン核を有することを知り、(2)よりフタル酸中のベンゼン核は(1)のニトロフタル酸のベンゼン核と同一ならざることが分る。

其他の事實より Erlenmeyer (1866) 氏は、ナフタレンの構造を右の如く考へたり。

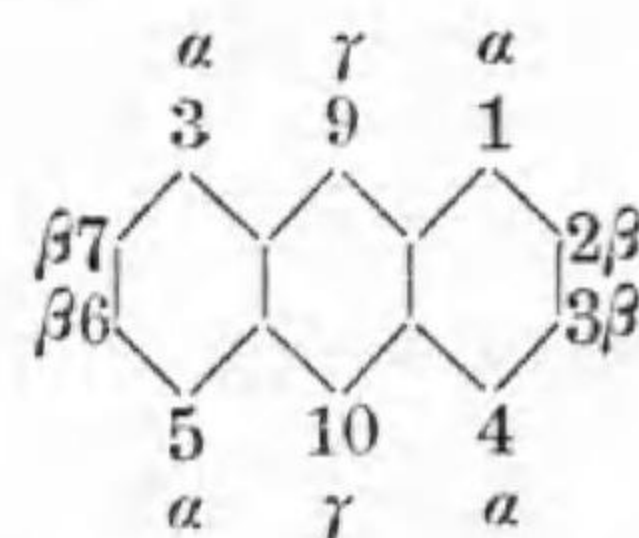


26. **アントラセンの構造** アントラセンはベンゼンやナフタレンと類似な作用を呈することよりその構造の類似も想像しうる。所が硝酸を作用せしむるとベンゼンの時の如くニトロ化合物を生ぜずして、アントラキノン (Anthraquinone) $C_{14}H_8O_2$ をうることは前者と異なる反応なり。この點はナフタレンに近く且つ脂肪族化合物に見られざる現象なり。それでアントラセンは環状体をなすことを知る。

アントラセンはオルソブロムベンジルブロマイド (O. Brom-Benzylbromide) に金属ナトリウムを作用せしめて作ることを得。

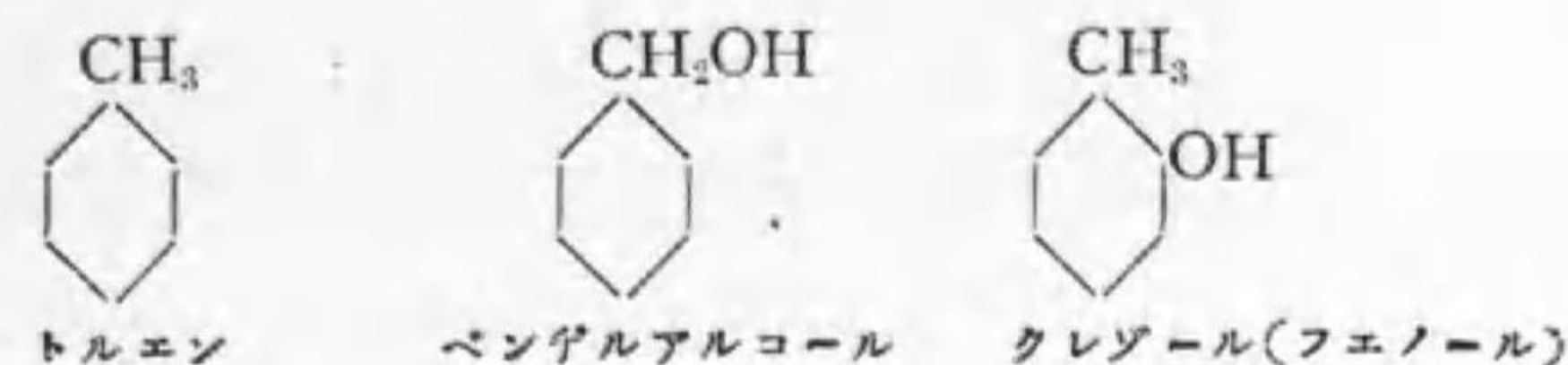


その他の多くの事實よりアントラセンの構造は次の如く考へらる。



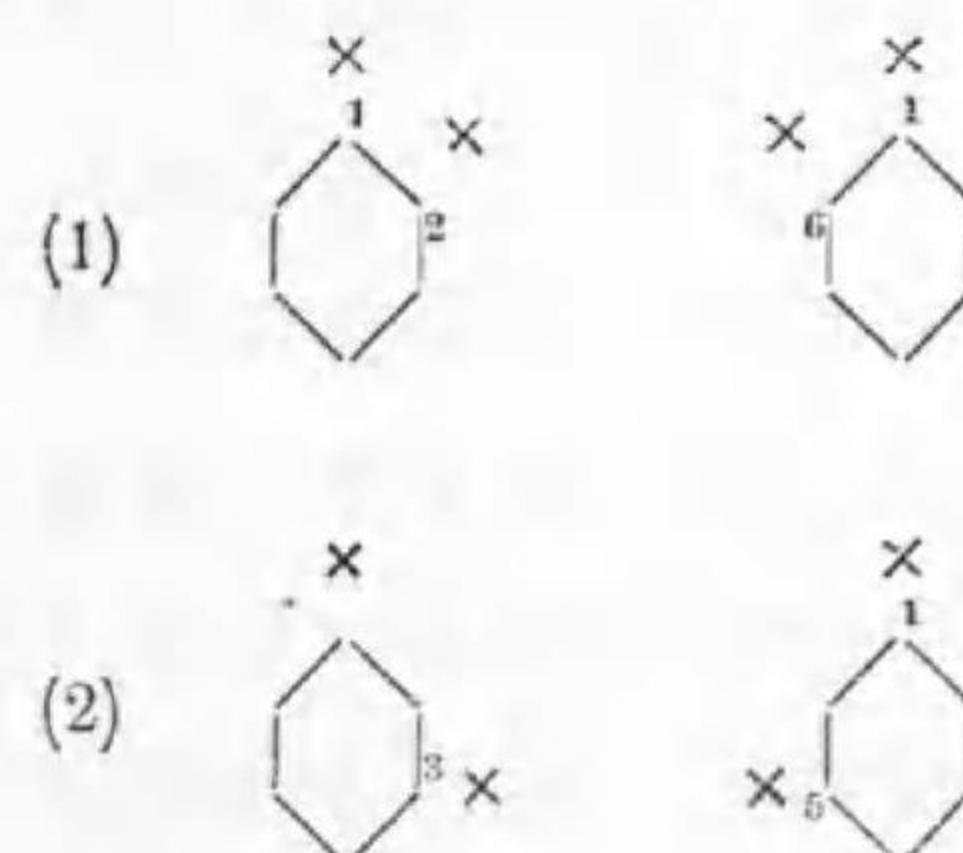
27. **核と側鎖 (Nucleous and Side chain)** ベンゼン核に結合してゐるアルキル基及びその誘導基を側鎖と云ふ。ベンゼン核は芳香族性を、側鎖は脂肪族性を表はす。ハロゲン (Cl, Br) は日光の下では側鎖置換体を生

じ、暗冷所では核中に置換す。OH 基の側鎖置換体は芳香族アルコールにして、核置換体はフェノールと稱せらる。

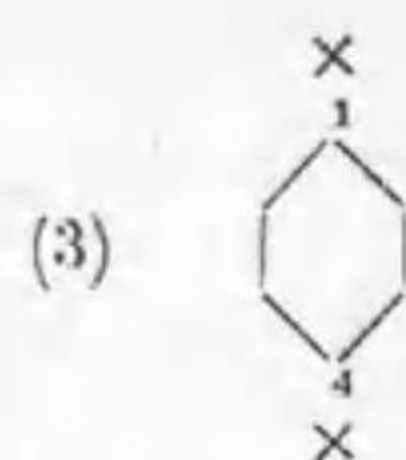


28. **位置異性 (Position isomerism)** ベンゼン中の水素原子が對稱的に配列しておるとすれば、唯一つの置換体を生ずべきなり。實際も唯一つの一置換体を生ずるのみなり。所がベンゼン核の水素原子を二つ以上の原子又は基にて置換すれば、異性体を生ず。かくその位置の相違によりて異性体を生ずることを位置異性と云ふ。かゝる異性体はベンゼン核中の置換位置によるものなれば、核異性体と稱す。

今 x をベンゼン核中の水素原子の置換元素又基とすれば次の如し。(1 を中心として考ふ)



ベンゼン中の六水素原子は對稱的に配列しておらば、1-2と1-6及び1-3と1-5との關係は全く相等し。然らばベンゼンの二置換体は三つあ



り。実際に於ても三つの異性体存在す。

(1)をオルソの位置 (ortho position), (2)をメタの位置 (meta Position) 及び(3)をパラの位置 (para position) と稱し、夫々の化合物をオルソ化合物 (o. compound), メタ化合物 (m. compound) 及びパラ化合物 (p. compound) と云ふ。

ナフタレンにつきましては、一置換体に二つの位置異性体あり。即ち $C_{10}H_8$ 中の八つの水素原子がベンゼンの如く一様な関係を有せざるによる。結合関係の差をナフタレンの構造式中 α , 及 β , にて表はせり。(25節参照)即ち 1, 4, 5, 8, の水素原子と置換せるものを α 化合物, 2, 3, 6, 7, の水素原子と置換せるものを β 化合物と云ふ。二置換体には10個の異性体存す。

29. 核置換の法則 ベンゼンの一置換体に第二の置換を行ふ時、ベンゼン核中のいづれの場所の水素原子が置換されるであらうか。

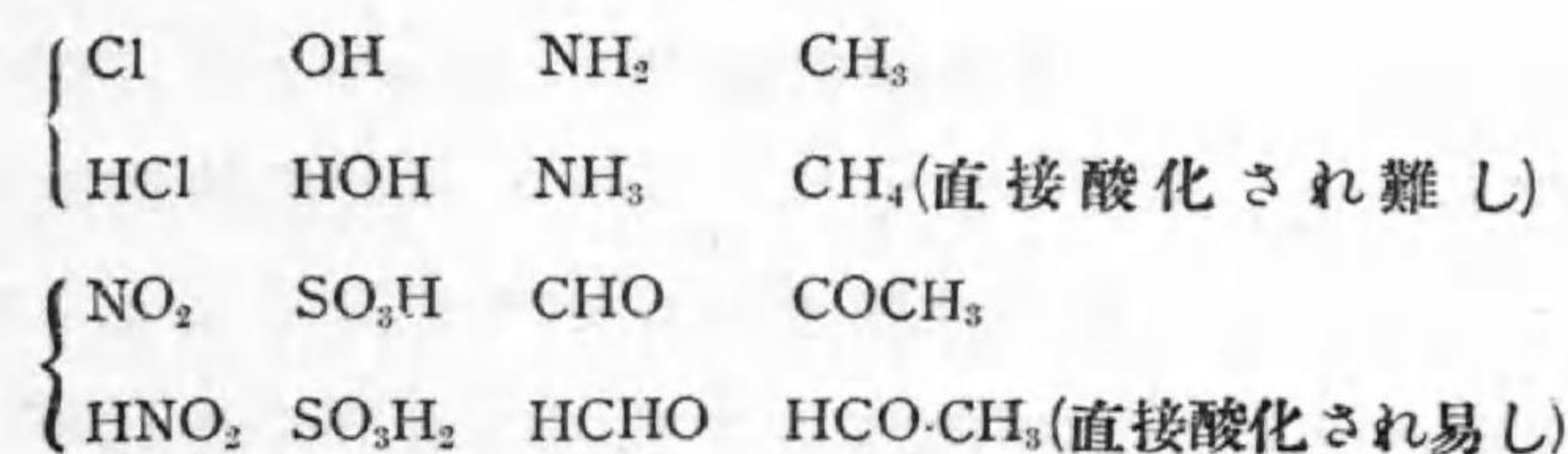
この置換には、已にベンゼン核中に存在する基、第二に置換せんとする基、温度及び用ふる觸媒等によりて影響をうくるものなり。今他の條件を同一にして置換を行ふ時には、次の如き一般的な核置換の法則が存す。

(1). ハロゲン, OH, NH_2 , アルキル基 (CH_3) は、第二の置換基たるハロゲン, NO_2 , SO_3H 等を主にパラの位置に入らしむ。多少はオルソの位置に入らしむるもメタの位置に入らしめがたし。

(2). NO_2 , SO_3H , CO_2H , CN, CHO, $COCH_3$ は第二置換基ハロゲン, NO_2 , SO_3H 等を主にメタの位置に入らしむ。オルソとパラの位置には入らしめがたし。

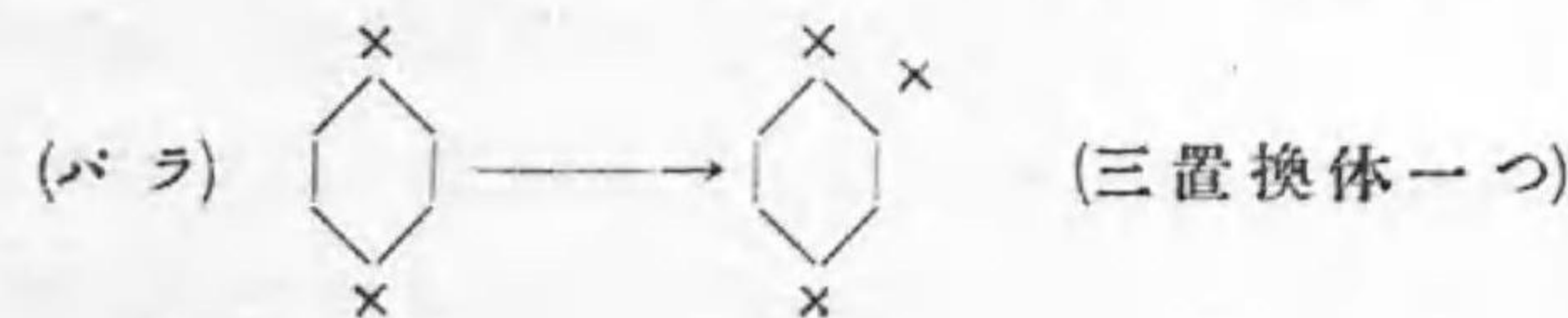
之を總括すれば一置換体の原子又は基の水素化合物が直接に酸化されがたき場合は、二置換基はオルソ及びパラに入り、直接酸化されやすき場合は二置換基はメタに入りやすし。之を **Crum Brown** の法則と云ふ。

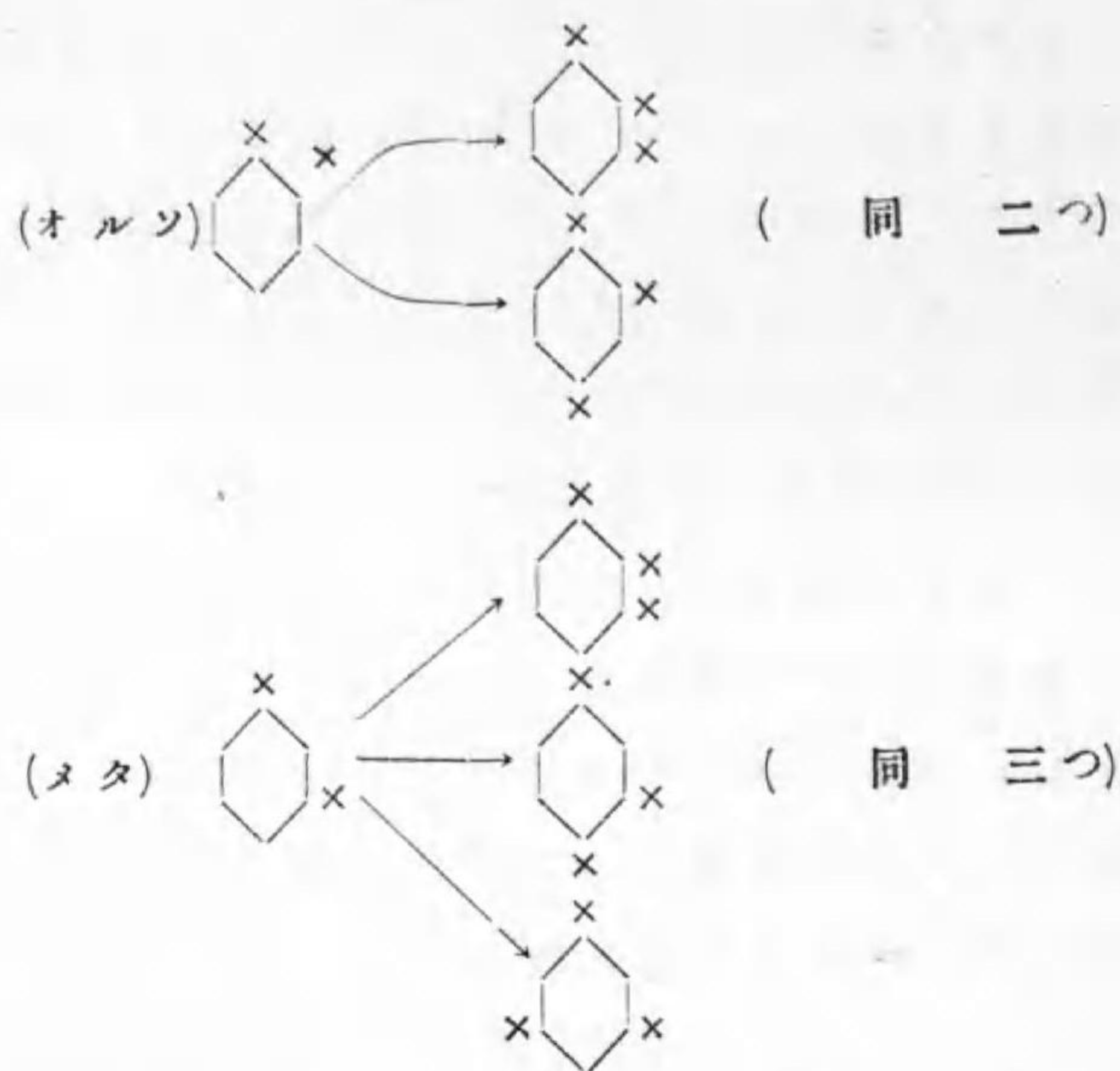
例へば



この置換の法則よりベンゼン核に置換したる置換基の位置を大体推定することが出来る。

更に同種二置換体の位置を決定するには、その三置換体を作り、その異性体の数によりて知ることを得





30. ベンゼンの對稱的構造 (Symmetrical Structure of benzene) 前節に於ては、ベンゼンは對稱的構造即ち六つの水素原子は同格であることを假定せり。實際同格であることを證明しやう。

Ladenburg 氏は、石炭酸 C_6H_5OH に PBr_3 を作用せしめてブロムベンゼン $C_6H_5 \cdot Br$ を作り、更に CO_2 とナトリウムと所理して安息香酸 $C_6H_5 \cdot CO_2H$ に變せり。この事より CO_2H と OH とは、ベンゼン核中で同一の場所に結合しておることを知る。次に安息香酸に水酸基を入るれば二置換体を三つ生ず、この三つのヒドロ安息香酸 $C_6H_4(OH)(CO_2H)$ を還元すれば再び安息香酸と

なり、熱すれば石炭酸となる。えたるいづれの安息香酸或は石炭酸もそれぞれ全く相等し。若し三つのヒドロ安息香酸の CO_2H が第六の位置を占め、 OH 基が 3, 4, 5 の位置にあるとせば次の如し。

	1	2	3	4	5	6	
C_6	H	H	H	H	H	CO_2H	(安息香酸)
C_6	H	H(OH)	H	H	CO_2H		} (ヒドロ安息香酸)
C_6	H	H	H(OH)	H	CO_2H		
C_6	H	H	H	H(OH)	CO_2H		
C_6	H	H	H	H	H(OH)		(石炭酸)

三つのヒドロ安息香酸を熱してえたる三つの石炭酸が全く同一であり尙最初安息香酸を作りし石炭酸とも等しきよりベンゼン核中の 3, 4, 5, 6 の位置にある水素は同格なり。

同一のことが三つのヒドロ安息香酸を還元してえたる三つの安息香酸に就きても云ひうる。

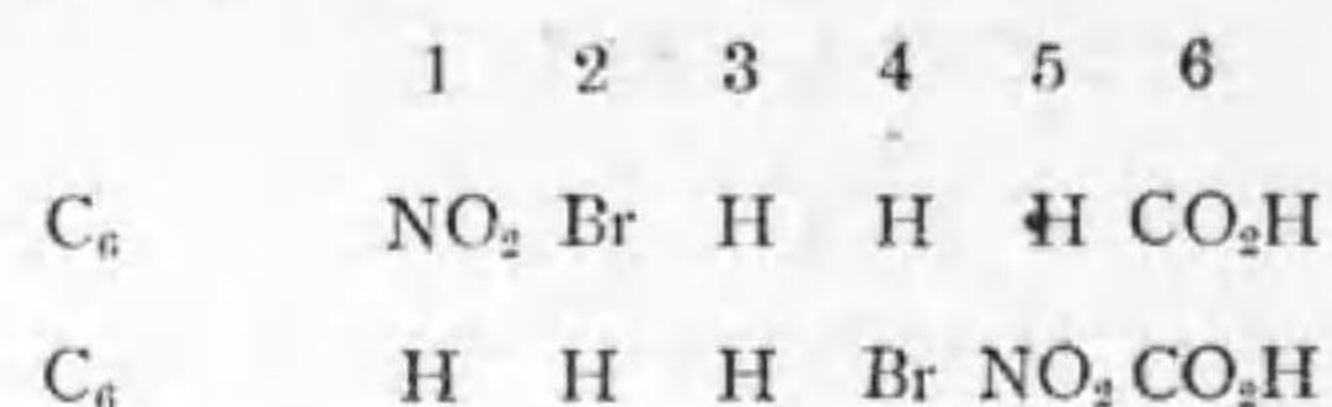
次に安息香酸に臭素を置換せしむれば置換の法則によりて、 CO_2H に對してメタの位置に入りブロム安息香酸を生ず。

	1	2	3	4	5	6
C_6	H	Br	H	H	H	CO_2H
C_6	H	H	H	Br	H	CO_2H

生じたブロム安息香酸は全く同一のものであるよ

り 2 と 4 の水素原子は同格なり。

このブロム安息香酸に更にニトロ基を置換せしむれば次の如し。



えたる二つのニトロブロム安息香酸より同一のニトロ安息香酸を生ずる事より 1 と 5 の水素原子は炭素に對して同格なり。以上によりて 1, 2, 3, 4, 5, 6 の總ての水素原子は炭素に對して同格であること即ちベンゼンは對稱的構造を有することを知る。

(總括)

大地より出で重なるものに石油と石炭とあり、分溜によりて數多の有用物質がえらるゝことを述べたり。その多くのは炭素の水素化合物即ち炭化素なり。炭化水素には飽和、不飽和化合物あり又構造上より鎖状及び環状化合物あり。無色の可燃性物なり。かの世界を短時日間に一週し航空史上光輝ある歴史を作れるツェツペリン伯號を忍ぶ時、その氣囊中に身輕ではあるが力づよきエタン、プロパンやブタン等のメタン系炭化水素の偉大さを思ひ浮べなくてはならぬ。今まで吾々生活上に大なる利用もなきものと雖も、何

人かにより如何なる役に利用せらるゝか測り知るべからず。吾等も亦微力を盡して、この地上に吾等と共に存する數多き有機化合物を路傍の石と見ずに進んで組みし究め、それが本來の美質を利用し益々吾々人類に貢献すべきなり。

再考問題 其一

1. メタン系炭化水素の狀態及び特性を述べよ。
2. メタンの性質に就きて述べよ。
3. メタンと空氣との混合物 50CC を燃やし残留氣體より CO_2 と水蒸氣を取り除きたるに 41CC となれり。50CC 中に存せしメタンの體積(cc)を問ふ。
4. ヘキセンに幾つの異性体存すべきか。其名稱と分子式を問ふ。
5. エタン、エチレン及びアセチレンを如何にして區別するや。
6. 炭素と水素とよりなる油あり、其沸點は $68^\circ \sim 69^\circ C$ なり。油 2 瓦をクロ、フォルムに溶かし沃素を加ふれば 6 瓦脱色せりと云ふ。油の組成を求む。但し

Amylene	C_5H_{10}	b.p. = 39°
Hexylene	C_6H_{16}	68°
Heptylene	C_7H_{14}	98°
7. ケクレのベンゼン式につき述べよ。
8. 芳香族化合物の主なる特性をあげ、よつて來る所を調べよ。
9. 置換の法則を實例をあげて記せ。
10. 位置異性とは何か。
11. ナフタレンとアントラセンの構造性質及び用途を比較せよ。
12. 石炭タールよりえらるゝ有費物質を列記せよ。

第二篇 大地に育まれて

第一章 木材の乾溜

(Dry distillation of wood)

自然の美鬱蒼たる千年の雄大なる森を眺め入る時は
幽玄の哲理の湧くを覚えむ。

O Taler weit, O Höhen,

O schöner, grüner Wald! (Eichendorf)

吾々の住家を造り家具となり、紙となり炭となり或は
なつかしき焔をゆらぐ薪となりて吾等に接するもの
は木材なり。加工すれば衣服となる。石炭は太古大
地に育まれたる植物より生じ、その乾溜によりて多
くの有用物質をえたり。今木材を乾溜すれば如何なる
物質をうるであらうか。

乾溜生成物は次の如し。

(1) 木瓦斯…… H_2 , CO , CH_4 の如き炭化水素

(2) 木醋酸……醋酸、木精、アセトン等

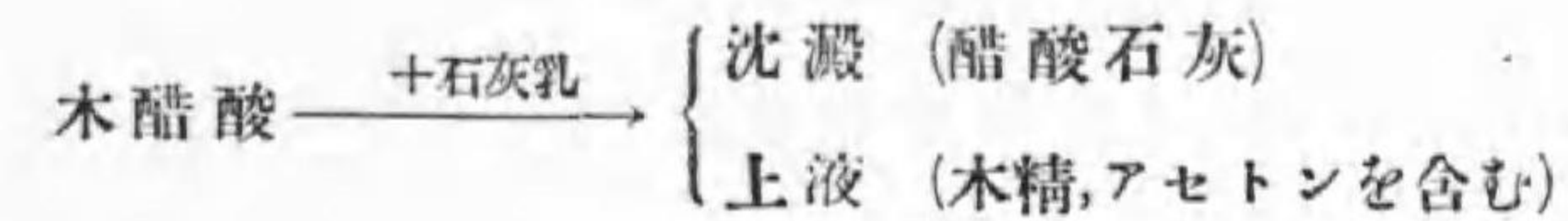
木タール……クレオソート、アルコール、炭化水素

(3) 木炭

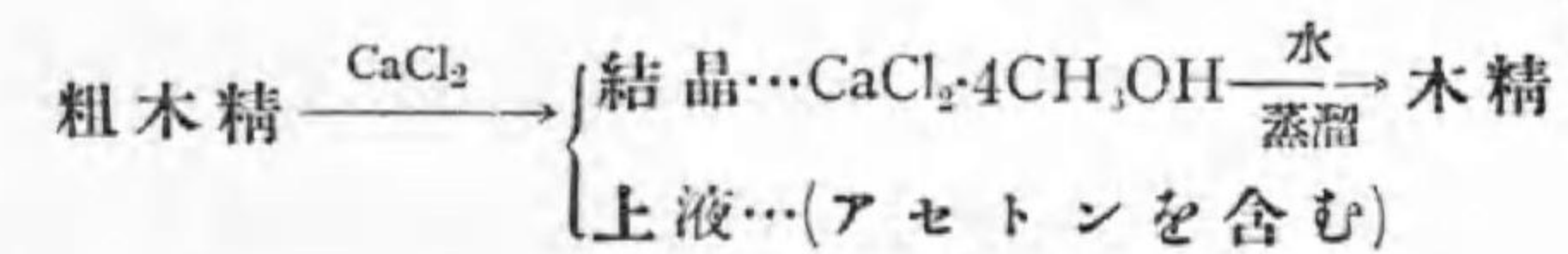
31. 木瓦斯 (Wooh gas) 乾溜温度高く且つ急激に熱
する時は、多量に木瓦斯を生ず。木材としては樅、楓、ブ

ナ等の潤葉樹を用ふ。木瓦斯の主成物は CO , H_2 , CH_4 ,
 C_2H_4 等なれば燃料に供せらる。

32. 木醋酸 (pyroligneous acid) 木醋酸の主成物は醋
酸 (10% 位) 木精 (2% 位) アセトン (0.5% 位) にして、多
く製出せしめんには乾溜温度低く且つ徐々に加熱す
べきなり。



33. 木精 (メチルアルコール) (Wood spirits, methyl al-
cohol) 前節にて得たる上液を蒸溜すれば粗木精をう
少量のアセトンを含むを以て無水 $CaCl_2$ を加ふ。



木精は $CaCl_2$ と結晶を作るを以て上液と瀘別し、水を
加へて蒸溜し脱水して木精を得。

木精は無色、香氣を有する液体 (b.p. = $66^\circ C$) にして水
とよく混和す。有機物の溶剤、染料、ニス、の製造、燃料、變
性アルコール等に用ゐらる。

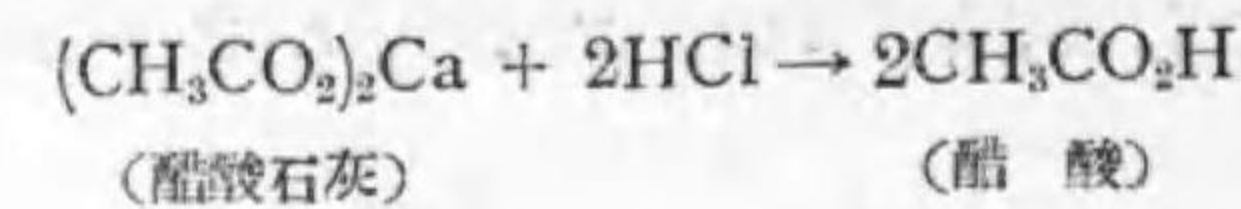
尙木精を白金、酸化銅等の觸媒の存在で熱すれば酸
化されてホルマリンを生ず。故にホルマリンの
製造原料なり。

木精は木材乾溜による外水瓦斯よりも合成さる。

學作用によりては原物質に戻らず。ペーケライトは
 フォルムアルデヒドと石炭酸の縮合によりて生じた
 るものなり。

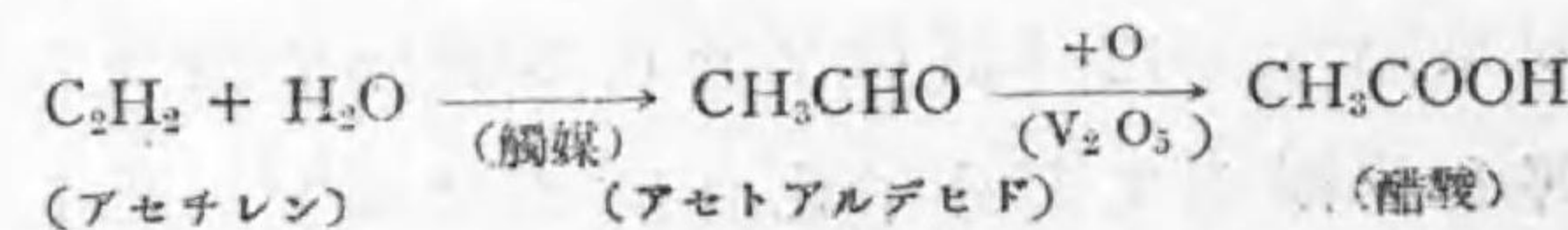
35. 醋酸 (Acetic acid)

32節で得たる醋酸石灰 $\xrightarrow[\text{蒸溜}]{+HCl}$ 醋酸



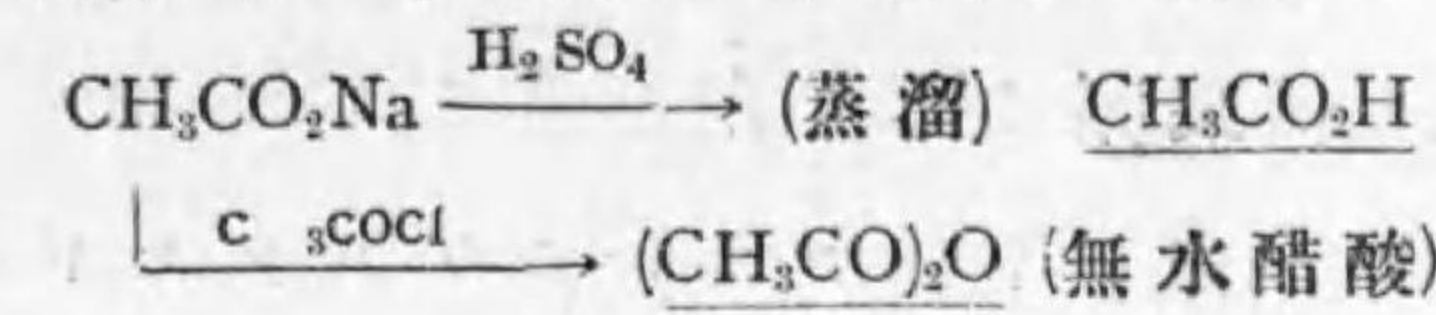
醋酸は刺激臭酸性を有する無色の液体 (b.p.=118°C,
 m.p.=16.7°C. 比重1.049) なり。水を含まざるものは17°
 で氷の如く氷る故氷醋酸 (Glacial acetic acid) と稱せら
 る。水,アルコール等によく混ず。水に溶解難き有機
 物の溶剤,人造絹糸,色素,アセトン,香料,醋酸塩等の製造
 に用ひらる。即ち醋酸はアルコール類と結合して芳香
 を有するエステルを生ずる故香料の製造に用ひら
 るるなり。例へば醋酸イソアミル (梨子様香氣), 醋酸
 ボルネオール (縦の香氣) 醋酸ベンデール (ジャスミン油
 様香氣) などなり。

醋酸は木材乾溜の外 醋酸マンガンの醋酸液, 水銀塩
 等の接觸作用によりてアセチレンと水とよりアセト
 アルデヒドとなし, 更に觸媒の存在に於て空氣にて酸
 化して合成することを得。



醋酸塩は結晶しやすく其主なるものは次の如し。

- (i) 醋酸石灰はアセトンの製造原料なり。
- (ii) 醋酸曹達 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ は氷醋酸, 無水醋酸の製
 造, 緩衝劑溶液の調製及び防腐劑に用ゐらる。



CH_3COCl (塩化アセチル) は無水の醋酸曹達上に塩素
 と SO_2 の混合物を通じて製す。

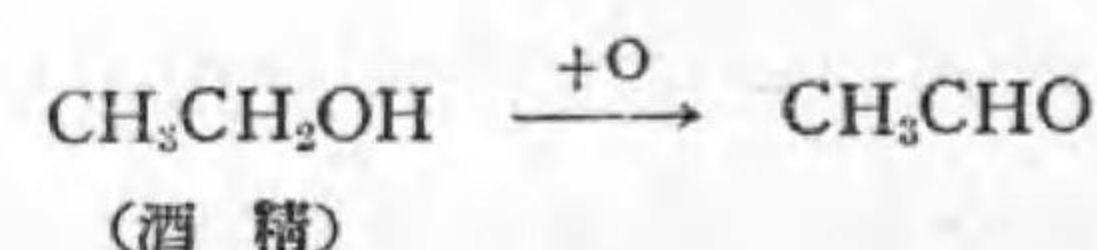
- (iii) 醋酸鉄, 醋酸アルミニウムは媒染劑, 醫藥等に用ゐ
 らる。これら化合物の溶液を熱すれば纖維上に塩
 基性塩を沈着せしむるを以て媒染劑として用ゐら
 る。
- (iv) 醋酸鉛 (鉛糖) $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 甘味と收斂性を有
 すれど有毒なり。鉛白の製造に用ひらる。
- (v) 醋酸銅 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ は綠色顔料 (綠青, パリ綠),
 殺虫劑等に用ゐらる。

醋酸は酢 (Vinger) 中に含まれ主成分なり。之れ酒中の
 酒精が醋酸バクテリヤ (*bacterium aceti*) の作用によりて
 變せるによる。林檎酸, 酒石酸, 琥珀酸, 含窒素化合物等
 の少量をも含み, 調味劑, 食物の貯藏, 鉛白, 顔料の製造に
 用ゐらる。

36. アセトアルデヒド (Acetaldehyde) 醋酸合成に當
 りて生せるアセトアルデヒドは特臭を有する無色の

液体 (b.p.=20° 比重0.783) にして還元性を有す。之れ自らは酸化されて醋酸に變ずる爲めなり。アセトアルデヒドに數滴の濃硫酸を加ふれば重合して無色芳香を有する液状パラアルデヒド (Paraldehyde, b.p.=124°C) を生ず。催眠劑として用ひらる。

アセトアルデヒドはフオルムアルデヒドの如く酒精を 250°~350°C に加熱せる銅網上に通じて酸化して製しう。



シッフ氏液 (Schiff's reagent) にアセトアルデヒドを加ふれば赤紫色を呈し、フェーリング氏液 (Fehling's solution) に加へ温むれば藍青色は緑色を経て脱色し同時に亞酸化銅の赤色沈澱を生ず。

(註)シッフ氏液はフクシンの赤色水溶液に SO_2 又は NaHSO_3 にて色を消したるもの。フェーリング氏液は次の二液を等量に混和せるものなり。

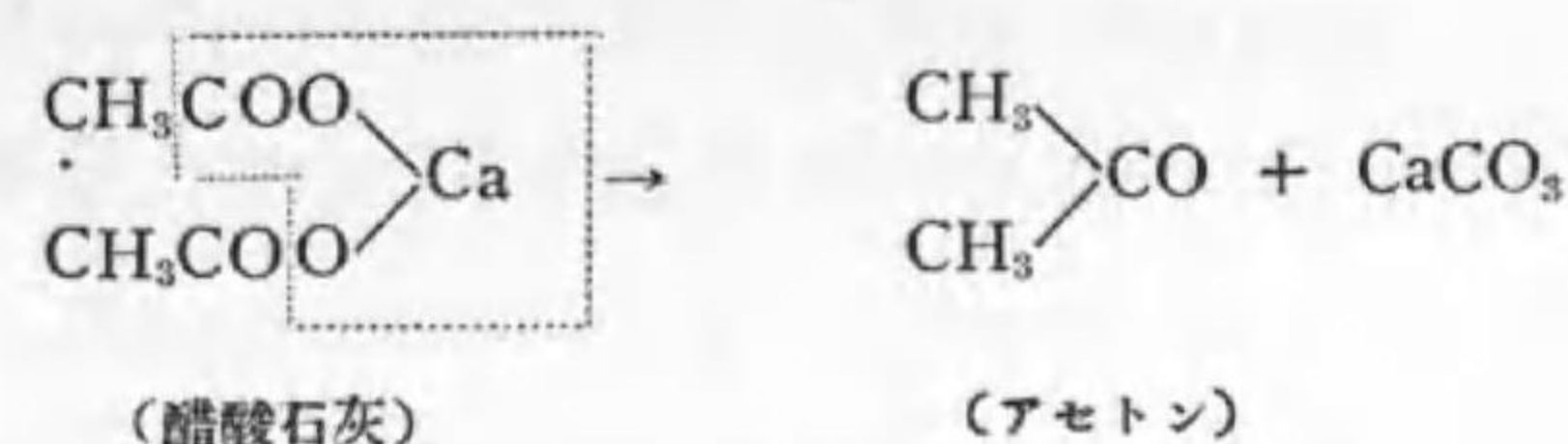
(第一液) 69.3瓦の硫酸銅を一立の水に溶かせるもの

(第二液) 125瓦 KOH と 173瓦の酒石酸加里曹達を水一立に溶かせるもの

37. アセトン (Acetone) アセトンは特臭を有する無色の液体 (b.p.=56°C 比重0.792) にして水とよく混じ貴重なる溶媒なり。樹脂、ゴム類、醋酸セルローズ、アセチレン等をよく溶かすを以て人造ゴム、人造絹糸、爆發薬、

の製造に用ひられ、尚クロ、フオルム、ヨードフオルム、スルフォナル等の製造にも用ゐらる。

アセトンは木材乾溜物の一成分なり。通常醋酸石灰を 300°C で乾溜して製す。



尚加熱せる Al_2O_3 上に醋酸の蒸氣を通ずる場合、葡萄糖溶液を 40°C で空氣を断ちて bacillus butylicus を作用せしむる場合にも生ず。

葡萄糖 → アセトン + 正ブチルアルコール
之れ等の反應は工業上のみならず生物學上興味あるものなり。

第二章 アルコール

38. アルコール (Alcohol) アルコールと名づけられるものは多數あり。飽和炭化水素の一水素原子を水酸基で置換せるものを、一價アルコール (Monobasic Alcohol) と稱し、その中重要なるものは、酒精 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) と木

精(CH₄O)等なり。

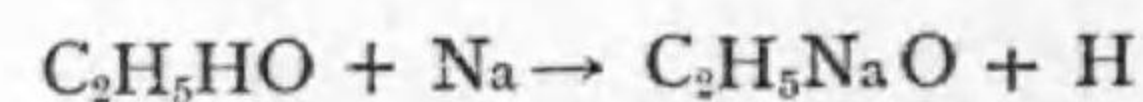
39. アルコールの組成

木精 CH₄O メタン CH₄

酒精 C₂H₆O エタン C₂H₆

アルコールの組成は、炭化水素に更に一つの酸素原子が結合せるものなり。外見上炭化水素の酸化物の如くに見ゆ。

(1). (事實一) アルコールに金属ナトリウムを加ふれば水素を発生し、ナトリウムアルコール (Natrium alcoholate) の新化合物を生ず。生ずる水素量は、ナトリウム一原子量に對して同じく一原子量なり。従つてナトリウム一原子がアルコール中の一水素原子と置換せることになり、アルコールはCH₃NaO, C₂H₅NaOとなる。ナトリウムと置換しうる水素原子は、アルコール分子中にただ一つ存するのみなり。故にアルコールの水素原子中の一つは他のものとは異りたる關係にあり。



この反應は、水とナトリウムとの反應に類似す。



かゝる類似は、アルコールと水とが似通へる構造を有する爲めならむ。それ故アルコール中のナトリウム

と置換しうる水素原子は、炭素と結合してゐるよりもむしろ酸素と結合してゐると考へらる。



(2). (事實二) PCl₃ や PCl₅ がアルコール及び水に夫々如何なる風に作用するかを比較すれば次の如し。

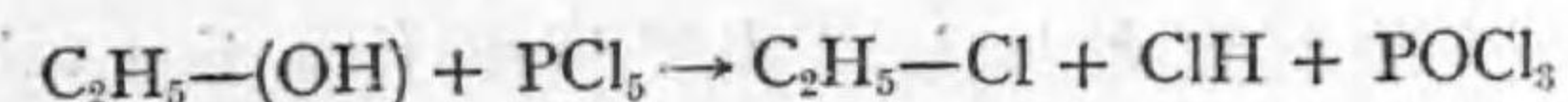
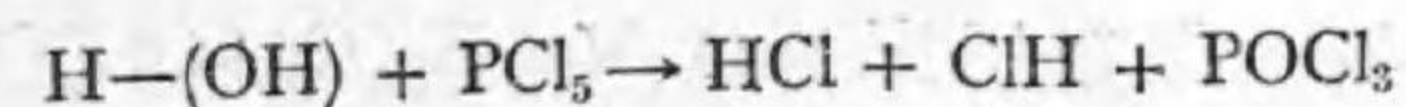


PCl₃ 中の塩素原子は水分子の水酸基と置換して塩酸を生ず。この模様をアルコールにあてはめると



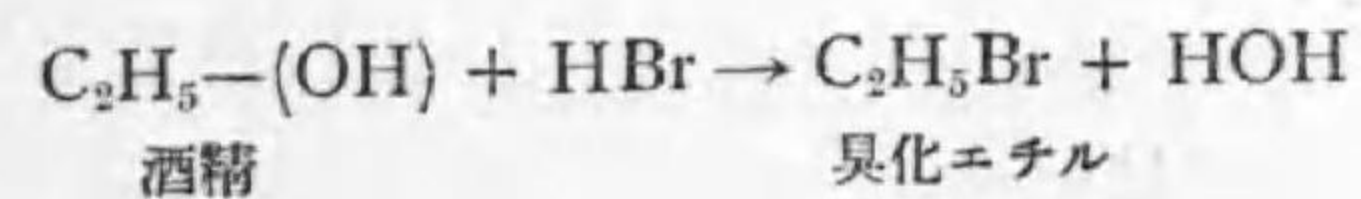
となる。又實際アルコールと PCl₃ との反應は上式通りなり。従つて水は H-(OH) で表はされてゐる故アルコールは CH₃-(OH), C₂H₅-(OH) で表はさる。即ちメチル基又エチル基と水酸基と結合しており、上記の類似反應は OH 基に基づくものと解する事を得べし。

PCl₅ の場合にも類似な反應をなす。



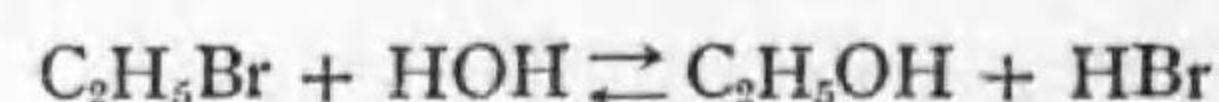
化合物中水酸基の有無、その数は、PCl₃ や PCl₅ の反應及び置換塩素原子数によりて知ることを得。

(3). (事實三) アルコールに HBr を加ふれば、臭化物と水とを生ず。



生せし水は、アルコールのエチル基を水素で置換して生せし事明かなり。之れアルコール中に水酸基を有する第三の事實なり。

然らば逆に臭化エチルと水とより酒精を生じうるや。



この反應は可逆反應 (Reversible reaction) なり。即ち反應によりて生せし物質は、又互に反應して原物質に分解するものなり。さて均一系に於ける化學反應速度は溫度一定せる時は、その反應に與る各物質の活動量 (Active mass) に比例す。活動量とは、單位體積中に存する物質の濃度 (モル/立) にて、之を質量作用の法則 (Law of mass action) と稱す。

従つて上記の反應に於て

$$\text{左から右へ進む反應速度 } V_1 = K_1[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}][\text{H}_2\text{O}]$$

$$\text{右から左へ進む反應速度 } V_2 = K_2[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}][\text{HBr}]$$

K_1 , K_2 は比例恒數にして速度恒數 (Reaction velocity const.) と云ひ、[] を以て夫々の濃度を示す。

時間の經つにつれて速度 V_1 は $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ や H_2O 濃度を減するより次第に減少し、その反對に V_2 はますます増加して、遂に双方相等しくなりて平衡に達するであらう。平衡に於ては、

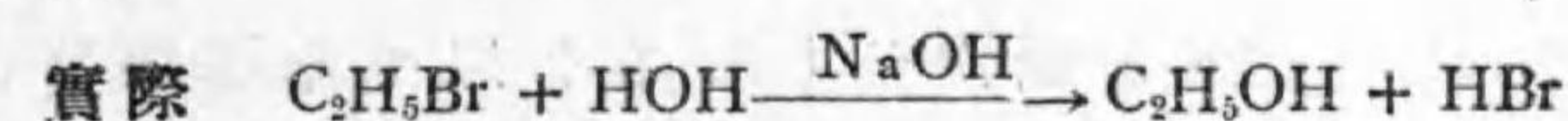
$$V_1 = V_2 \quad \text{なれば}$$

$$K_1[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}][\text{H}_2\text{O}] = K_2[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}][\text{HBr}]$$

$$\frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}][\text{HBr}]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{K_1}{K_2} = K$$

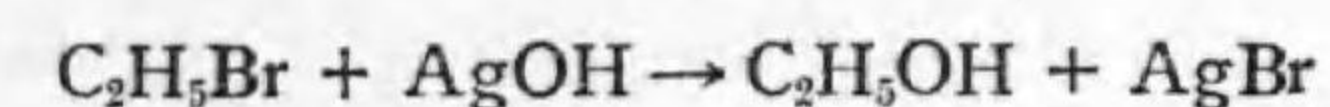
K を平衡恒數 (Equilibrium Constant) と云ふ。

今 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ と H_2O とより $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ を作る反應に於てアルカリを加へて HBr を中和して取り除けば、 K は一定なるを以て、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ と H_2O との一部は更に反應して分母を小さくし、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ と HBr とを新成するに至らむ。



この反應に於て少量のアルカリを用ふれば、 HBr は中和されて反應は左から右にのみ進みて多くアルコールを合成することを得。

この際 HOH の代りに、水酸基を有す AgOH , $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 等を用ゆるも、同じくアルコールを作ることを得む。



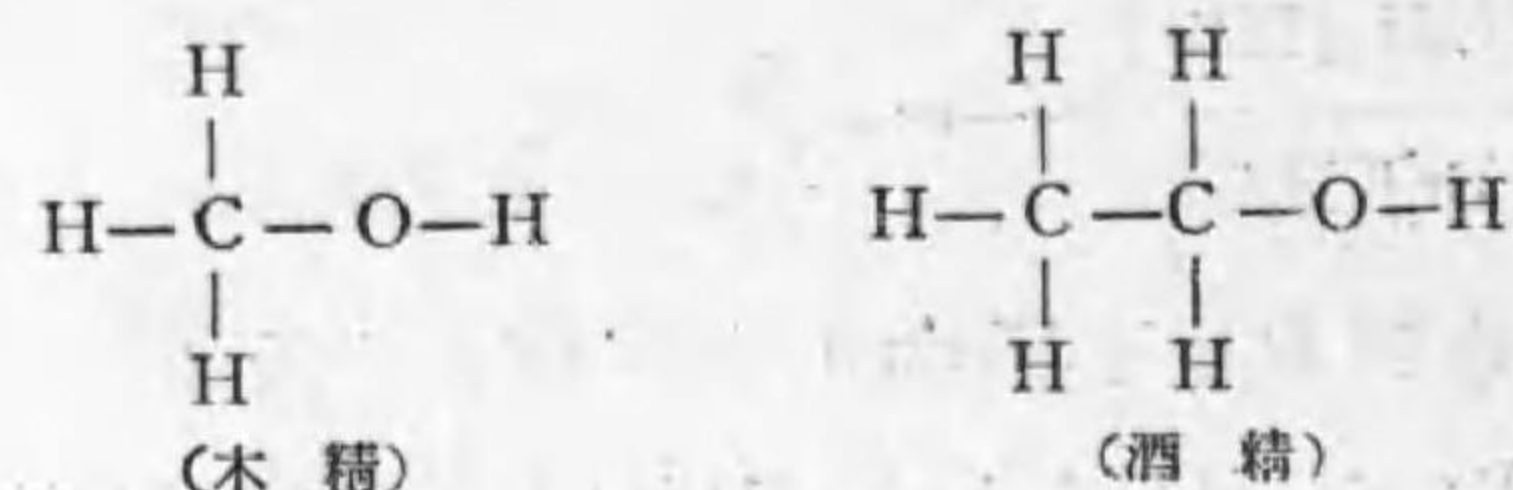
この際は生せし AgBr は沈澱するを以て、アルカリを加ふる必要なし。その理如何。

(4). (事實四) アルコールは水の如くある無水物と結晶化合物を作る。

$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (結晶水) の如く $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 等を生ず。

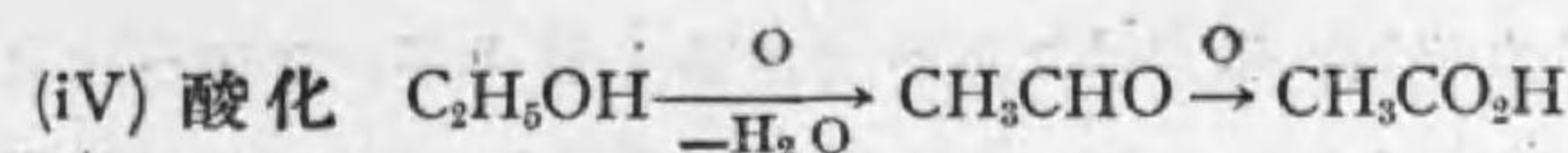
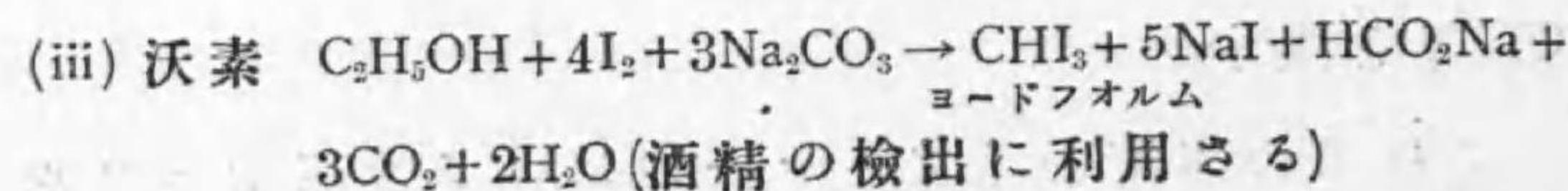
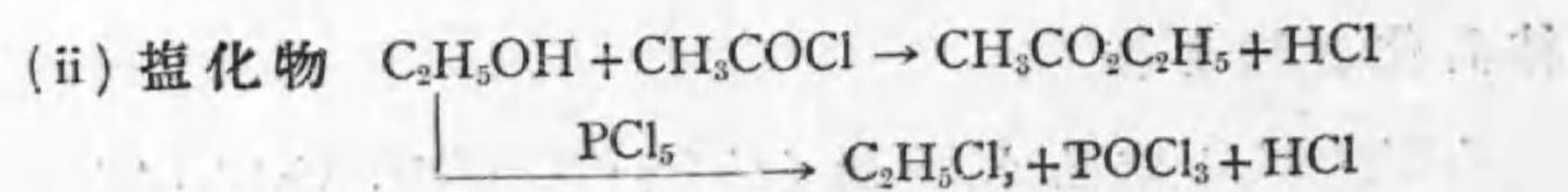
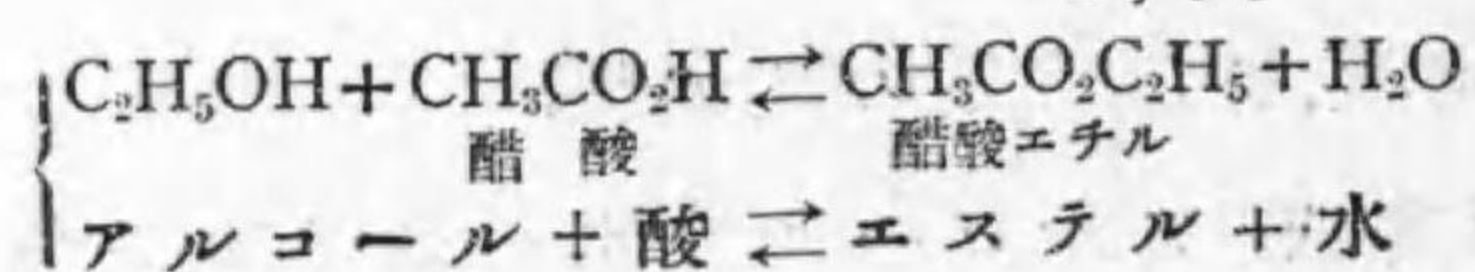
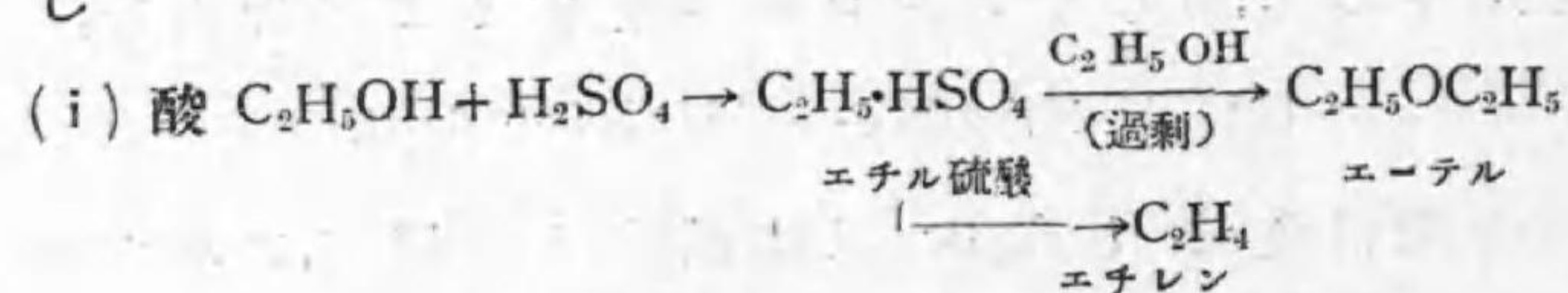
これらの事實からアルコールは、メチル基やエチル

基と水酸基とが結合して生ぜし化合物なる事を知る。



40. 酒精(エチルアルコール) 酒精は酒類の主成分にして無色芳醇なる液体 (b.p=78°) にして水とよく混ず。脂油,ゴム,樹脂の如き水に溶けがたき物質をよく溶かす故溶媒として用ゐらる。酒精は蛋白質,酵素等の和水性コロイドを凝固せしむるを以て此等物質の分離,精製及び殺菌等に用ゐられ更に燃料,染料,飴,丁幾香料,クロロフォルム,ヨードフォルム,エーテル等の薬品の製造,人造酒の製造等に用ひらる。

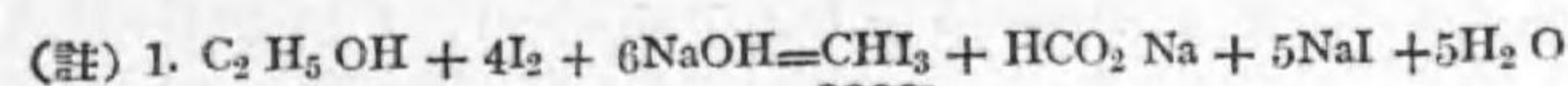
エチルアルコールの主なる反応をあぐれば次の如し



実験第一 酒精の実験

1. ヨードフォルム反応 (40節 反応 iii)

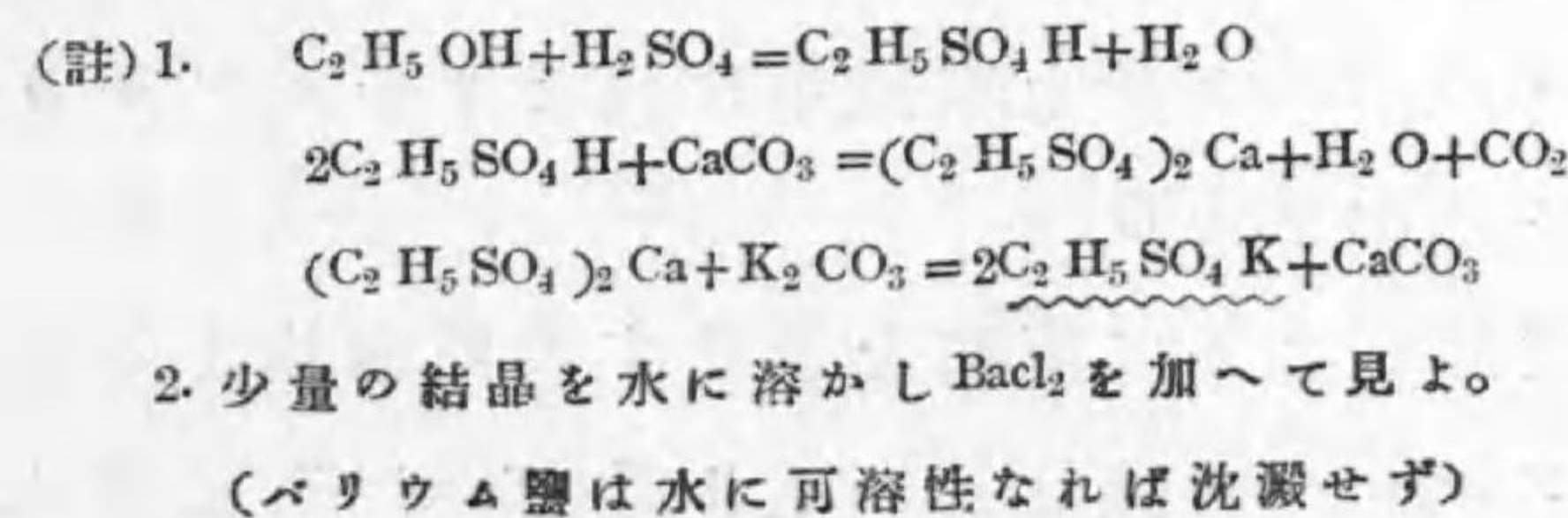
数滴の酒精を試験管にとり之に KI 液にとかした沃素液を約 5C.C.加へ次に沃素の色が消ゆるまで稀 NaOH 液を加ふよく振盪して徐々に 60°C 位に温む。しばらくすればヨードフォルムの黄色結晶を生ず。特具あり。結晶を顕微鏡下で検せよ。(星形をなす)



- 2. 木精はかゝる反応を呈せず。
- 3. アルデヒド,ケトン等も此の反応をなす。
- 4. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の b.p. は 78.3°C.
- 5. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の比重は 0.793 (15°C)

2. エチル硫酸加里の製法

半立の丸底フラスコに無水酒精 70g を入れ次に徐々に濃 H_2SO_4 50g を注ぎよく混ず。之れに垂直冷却器をつなぎ water bath 上で 2 3 時間加熱す。冷却後冷水 500C.C. 中に注ぎよく攪拌す。次に水で糊状にせる炭酸石灰を加へて中和す。(遊離 H_2SO_4 を除く)之れを加熱し磁製漏斗で吸引濾過す。透明な濾液を water bath 上で熱し約 50g K_2CO_3 液を少しづつ加へ弱アルカリ性となす。可溶性のエチル硫酸石灰は加里鹽となり石灰は炭酸鹽となりて沈澱す。後者を濾別し濾液を water-bath 上で殆んど蒸發して冷却すればエチル硫酸加里の結晶を析出す。濾過し結晶を少量の酒精で洗ふ。



3. 結晶水溶液に稀 HCl を加へて煮沸した後 BaCl₂ を加へて見よ (硫酸バリウム白色沈澱を生ず、之れ HCl により硫酸とアルコールとに分れたる筈なり)。

41. 脂肪族一價アルコール			b.p.
メチル	アルコール	(Methyl alcohol) CH ₃ OH	66
エチル	アルコール	(Ethyl alcohol) C ₂ H ₅ OH	78
正プロピル	アルコール	(n. Propyl alcohol) C ₃ H ₇ OH	97
正ブチル	アルコール	(n. Butyl alcohol) C ₄ H ₉ OH	117
正アミル	アルコール	(n. Amyl alcohol) C ₅ H ₁₁ OH	138
			m.p.
セチル	アルコール	(Cetyl alcohol) C ₁₆ H ₃₃ OH	50
セリル	アルコール	(Ceryl alcohol) C ₂₇ H ₅₅ OH	79
ミリシイル	アルコール	(Myricyl alcohol) C ₃₀ H ₆₁ OH	86

アルコール中の炭素原子数を増加するにつれて沸點は上昇し次第に水に溶けがたき油狀液体となり且つ不快な香を有するに至る。セチルアルコールの如く炭素原子数を16以上有するものは固狀をなし蠟狀無臭にして水に溶けず。アルコールはエステルとなりて廣く動植物中に存す。例へば冬綠油中にはメチルアルコールのエステルを含み、鯨蠟中にはセチルアルコールのエステルを、蜜蠟中にはミリシイルアルコールのエステルを含む。

酒精醱酵によりて酒精を製造する際酒精より沸點の高いアルコール類をフーゼル油 (Fusel oil) と云ひ、そ

の中には、正プロピルアルコール、醱酵ブチルアルコール (b.p.=108°), イソアミルアルコール (b.p.=131°) 及び活性アミルアルコール (b.p.=128°) 等を含む。アミルアルコールは溶劑、果實エッセンス香料の製造、無煙火薬の安定劑、弾性ゴムの合成等に用ひらる。

42. アルコールの異性体 木精、酒精には異性体存せざれども、プロピルアルコールには二つ、ブチルアルコールには四つ、アミルアルコールには八つの異性体あり。例へば

{ CH ₃ ·CH ₂ ·CH ₂ (OH)	正プロピルアルコール
{ CH ₃ ·CH(OH)·CH ₃	イソプロピルアルコール (b.p.=82.10)
{ CH ₃ (CH ₂) ₂ ·CH ₂ (OH)	正ブチルアルコール
{ (CH ₃) ₂ ·CH·CH ₂ (OH)	醱酵ブチルアルコール
{ (CH ₃) ₂ ·CH·CH ₂ ·CH ₂ (OH)	イソアミルアルコール
{ CH ₃ ·C ₂ H ₅ ·CH·CH ₂ (OH)	活性アミルアルコール

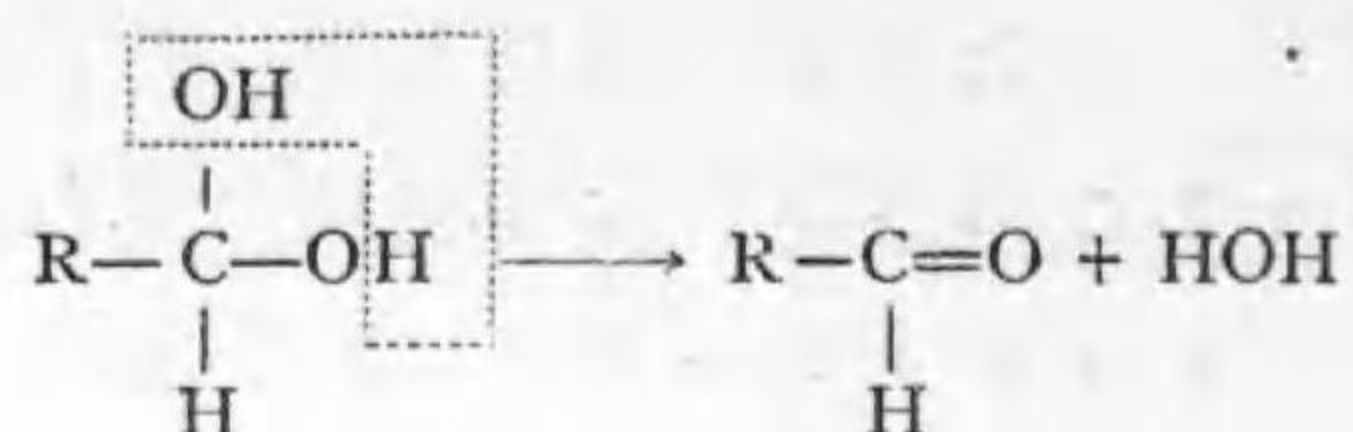
OH 基のある炭素原子に結合せる水素原子が二つあるものを第一アルコール (Primary alcohol) 一つあるものを第二アルコール (Secondary alcohol), 全くなきものを第三アルコール (Tertiary alcohol) と稱す。その組み立て上に差異あるを以て、其の反應にも違ひを生ずる事は後述す。

第一アルコール (例) CH₃·CH₂OH

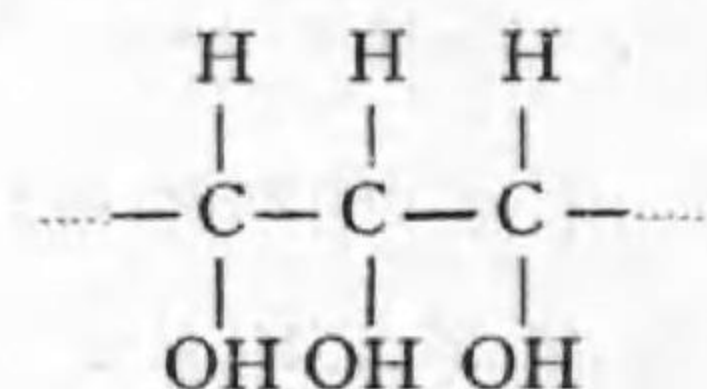
第二アルコール CH₃·CH(OH)·CH₃

第三アルコール (CH₃)₃COH

43. 多價アルコール (Polyhydroxyalcohols) 同一の炭素原子に二つ以上の OH 基が結合せる時は、不安定にして水分子を失ひやすし。



然れども二つ以上の OH 基が別々一つづゝ異なる炭素原子に結合せる化合物は安定なり。OH 基を二つ以上有するものに多價アルコールあり。

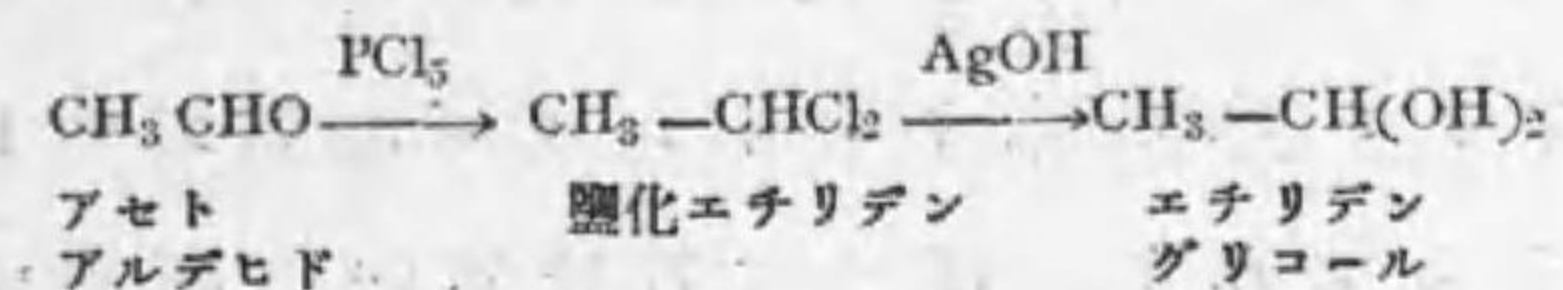


(1). 二價アルコール

グリコール(エチレングリコール, glycol or Ethylene-glycol) CH₂OH·CH₂OH

グリコールは甘味を有する無色の重き液体 (b.p.=195°, 比重=1.128(0°C)) にして水及び酒精とよく混り合ふ。アルコールなれば酒精の如くエステルやエーテルを生ず。たゞ一價のアルコールより水酸基の数が一つ多き故複雑す。グリコールに HCl 又 PCl₅ を作用せしむればエチレンクロロヒドリン (Ethylene chlorohydrine) CH₂·Cl·CH₂OH を生ず。F. E. Denny 氏(1928) は之

が植物の發芽促進、開花促進に有効なることを實驗せり。



エチリデングリコールは存在しうるや。若し存在せぬとすれば如何なる化合物に變化するや。

又 CH₃-CHOH-CH₂OH をプロピレングリコール (Propylene glycol) と云ふ。安定なる化合物なるや。

(2). 三價アルコール

グリセリン(グリセロール, glycerine or glycerol)

CH₂OH·CH·OH·CH₂·OH

無色の粘る油状の液体 (b.p.=290°, 比重=1.20(常温)) にして甘味を有し、吸水性にとむ。水や酒精によく混和す。有機物の溶劑として醫藥化粧品の製造に用ひらる。

グリセリンに濃硫酸と濃硝酸とを作用せしむれば無色油状のニトログリセリン (Nitro glycerine) を生ず。この爆發薬の製造はグリセリンの重要な一用途なり。

グリセリンを稀酸と共に 210°~260°C に熱して蒸溜すれば無色の液体 (b.p.=96.6°) なるアリルアルコール (Allyl alcohol) CH₂=CH·CH₂OH を生ず。之れは天然に芥子油、蒜油等の中にエステルとなりて含存せらるる一價不飽和アルコールなり。

グリセリンは天然に高級脂肪酸と中性エステルを作り脂肪、油となりて廣く存す。例へばパルミチン(Palmitin), ステアリン(Stearin), オレイン(Olein) やブチリン(Butyrin) となりて存す。従つて石鹼製造の副産物としてグリセリンは多量にえらる。

(3). 高級多價アルコール (Higher polyhydroxyalcohols)

高級多價アルコールの一般性としては、

(a). Erythritol, Arabitol, Mannitol 等はすべて甘味を有す。

(b). 一つ以上の不齊炭素原子を含む。(Cで表す)従つて多くの立体異性型が存在し得。不齊炭素原子とは四つの異なる元素又は基を結合する炭素原子を云ふ。

		m.p.	
エリスリトール (Erythritol)	$\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_2\text{CH}_2\text{OH}$	126°	
アラビトール (Arabitol)	}	102°	
キシリトール (Xylitol)		—	
ラムニトール (Rhamnitol)		121°	
マンニトール (Mannitol)	}	165°	
ダルシトール (Dulcitol)		$\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$	188.5°
ソルビトール (Sorbitol)			110°

エリスリトールはエステルとなりて、ある苔中に存しアラビトールはアラビヤゴム中に存するアラビノー

スより得らる。マンニトールやダルシトールは甘露蜜(manna)中に存しソルビトールは果實中に存す。

44. 芳香族アルコール (Aromatic alcohol)

一價アルコール m.p.

ベンヂルアルコール (Benzyl alcohol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ —

桂皮アルコール (Cinnamic alcohol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}\text{OH}$ 33°

デフェニルカルピノール (Diphenyl carbinol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$ 63°

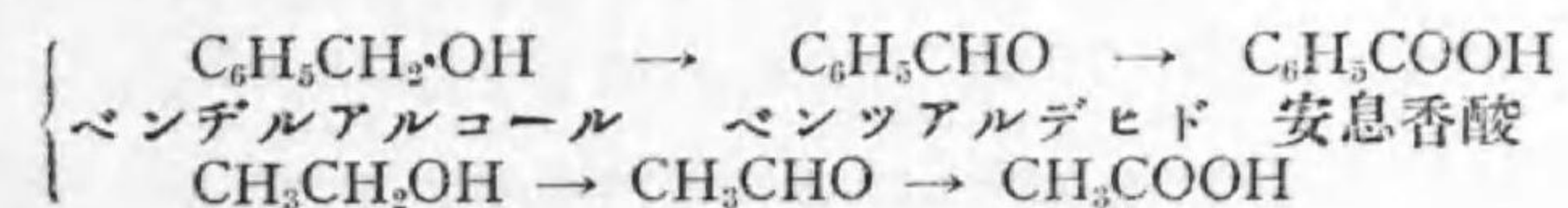
トリフェニルカルピノール (Triphenylcarbinol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{OH}$ 159°

多くは無色の結晶にして、其の性脂肪族アルコールに類す。芳香族アルコールにも第一、第二、第三アルコールあり、前表につき観察せよ。

(1) ベンヂルアルコール (Benzyl alcohol)

芳香を有する無色の液体 (b.p.=206°C) にして水に溶けがたけれど酒精、エーテルにはよく溶く。香料の製造に用ひらる。天然にはジャスミン油、丁香油、アカシヤ花油等の中に存す。

ベンヂルアルコールの性は酒精の如き脂肪族アルコールに類す。例へば酸化すれば次の如し。



(2) 桂皮アルコール (Cinnamic alcohol) 蘇合香等の中に存し、ヒヤシンス様香氣を有する光澤ある白色針状結晶 (m.p.=33°C) にして石鹼、クリーム等の香料として用ひ

らる。

実験第二

- 5%グリセロール水溶液 1cc を試験管にとり臭素水(臭素 3cc を水1立に加へたるもの) 10cc を加へ沸騰せる湯煎上にて20分間煮沸し過剰の臭素を追ひ出し冷却す。えたる液より 0.5cc をとり出し之に5%レゾルシン酒精溶液を加ふれば赤色を呈す。
- リトマスに微アルカリなる硼砂溶液にグリセロールを加ふれば酸性に變ず。(之れ硼砂グリセロールを生じたるによる) 硼砂グリセロールは無色ブレンゼン燈の焰に綠色を興ふ。

(註) マンニットや還元糖もこの反應を呈す。

アルコール (Alcohols) の總括

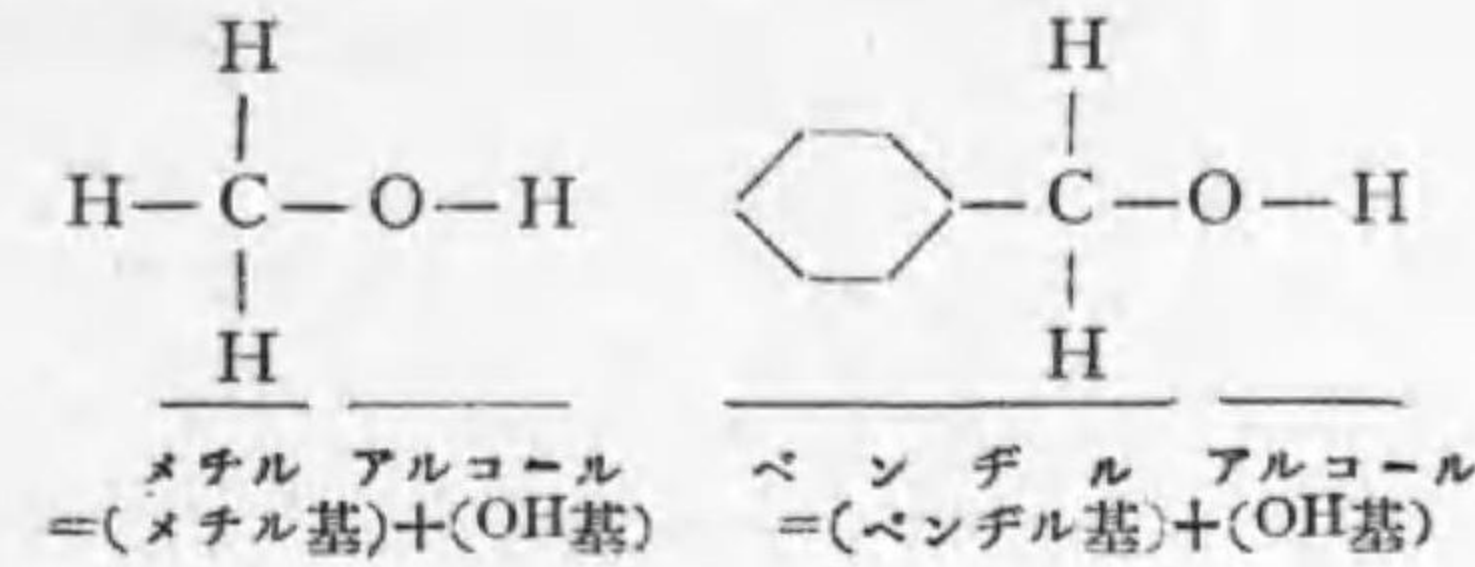
(1) 定義 脂肪族炭化水素の水素原子及び芳香族炭化水素の側鎖中の水素原子を OH 基で置換せる化合物なり。OH 基の数により一價、二價、三價(多價)アルコールと呼ぶ。

(2) 名稱 アルコール化合物を表はすに次の仕方あり。

- (イ) アルキル基 + アルコール(エチルアルコール)
- (ロ) 炭化水素 + オール(エタノール)
- (ハ) アルキル基 + カルピール(メチルカルピノール)

(3) 性質 中性無色の液体又は固体にして、OH 基を有する炭素に結合せる水素は酸化されやすし。酸化されやすき水素原子数によりて第一、第二、第三アルコールと呼ぶ。

4. 構造



5. 種類

(i) 脂肪族アルコール

- 一價飽和アルコール (エチルアルコール)
- 一價不飽和アルコール (アリルアルコール)
- 二價飽和アルコール (グリコール)
- 三價同 同 (グリセロール)
- 多價同 同 (エリスリトール)

(ii) 芳香族アルコール

- 一價飽和アルコール (ベンチルアルコール)
- 一價不飽和アルコール (桂皮アルコール)

再考問題 其三

- CH₃OH と C₂H₅OH を如何にして區別するや其等の酸化体の状態用途を問ふ。
- 酒精は將來の一大燃料たりうるやを論ぜよ。
- 觸媒は合成化學に大なる役目をなし其の進歩を助けたり。例をあげてその効果を述べよ。
- 木精と酒精との主なる反應をあげよ。

なる二つの化合物の名稱及び其の酸化体の分子式と名稱を述べよ。

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \\ | \ | \ | \\ \text{HC}-\text{C}-\text{C}-\text{OH}, \\ | \ | \ | \\ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \end{array} & & \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{HC}-\text{C}-\text{CH} \\ | \ | \\ \text{H} \ \text{H} \\ \text{OH} \end{array}
 \end{array}$$

6. C₅H₁₁OH の組成を有するアルコールの構造式を書き(1)名稱(2)

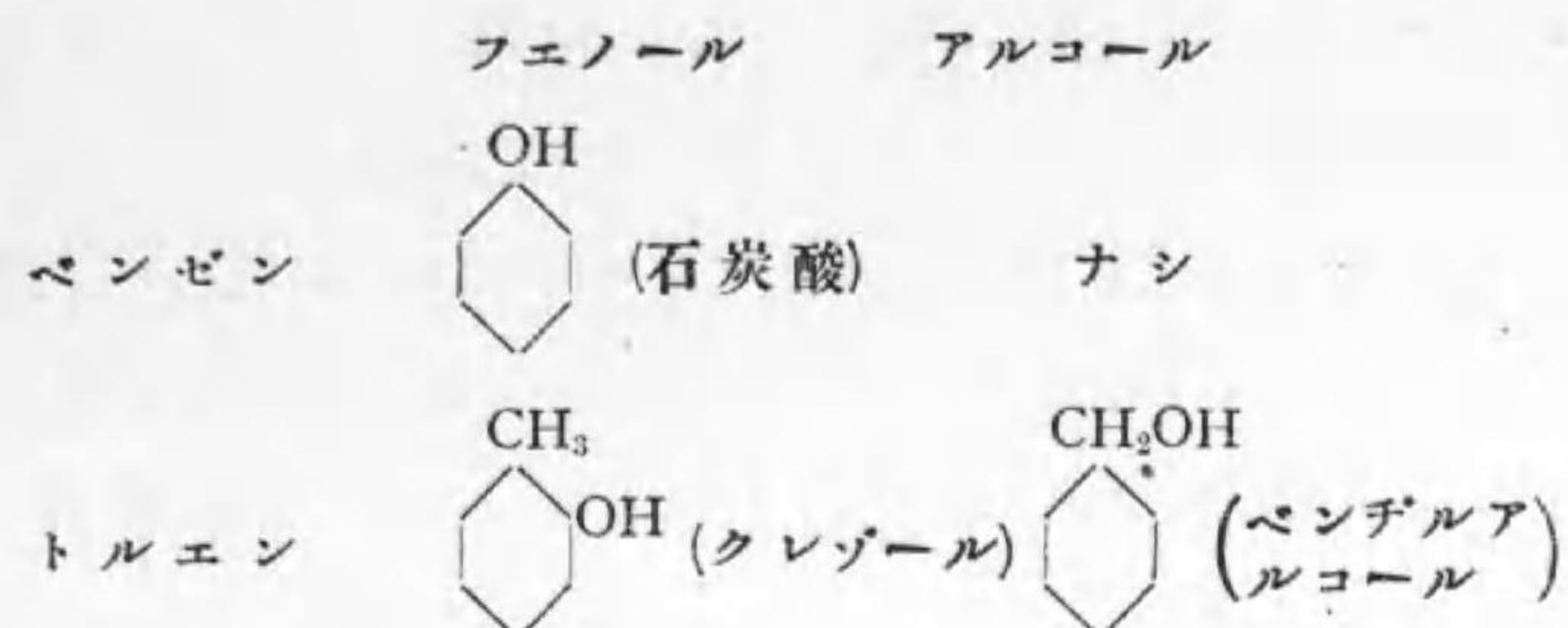
- 第一、第二、第三アルコールなるやを記し(3)不飽炭素原子を有するやを述べよ。
- 7 第一、第二、第三アルコール及び一價、二價、三價アルコールの區別を述べよ。
- 8 第一、第二、第三アルコールの特性例をあげて記し且つ各々が酸化作用を受けたる時に起る變化を記せ。
- 9 一價アルコールの状態、特性を主なる例二つをあげて比較論述せよ。
10. グリセリンの分子式及び性質用途を記せ。
11. 木材の乾溜によりて生ずる物質及び之より製造せらるる薬品の主なるものにつきて記述せよ。
12. $C_9H_{10}O_3$ なる組成を有する化合物あり、鹽化アセチルと所理すれば $C_9H_{14}O_6$ なる組成化合物を得たり。原物質中にはアルコール水酸基幾つ存するや。

第三章 フェノール (Phenols)

45. **フェノール** ベンゼン炭化水素の OH 基置換体にベンチルアルコールの如きアルコール類存せり。即ちアルコールはベンゼン同族体の側鎖中に OH 基を置換せるものにして脂肪族アルコールにその性類せり。OH 基は尙ベンゼン核中の水素原子と置換しうべきなり。かゝる置換体をフェノールと稱し、OH 基の數により一價、二價、三價フェノールと呼ぶ。

ベンゼンには側鎖を有せざれば OH 基置換体はフ

エノール(石炭酸)を生ずるのみなり。されど側鎖を有する同族体にはフェノールとアルコールとを生ず。



アルコールは中性なれど、フェノールは酸性を呈す。之れ陰性を有するフェニル基 C_6H_5- の影響に基づくものなり。

46. 一價フェノール

		分子式	m.p.
石炭酸(フェノール)	Carbonic acid	C_6H_5OH	41
O. クレゾール	O, Cresol	$CH_3C_6H_4OH$	31
チモール	Thymol	$C_3H_7C_6H_3(OH)(CH_3)$	41.5
カルバクロール	Carvacrol	$C_3H_7C_6H_3(OH)(CH_3)$	—

多くは無色の結晶にして水、酒精、エーテルに溶解やすく、其水溶液は酸性を呈し、之に $FeCl_3$ 液を加ふれば緑色紫色乃至黄色を呈す。(フェノール類の呈色反應)

フェノールを濃硫酸に溶かし、ニトロサミンを加ふれば赤色～褐色を呈し、水及びアルカリの過剰を加ふれば深青色～深緑色を呈す。之れをリーベルマン氏

ニトロソ反応 (Liebermann's nitroso reaction) と云ひフェノールの検出に用ひらる。

フェノール類の酸性は極めて弱く両性を有す。

(1) 石炭酸(19節)

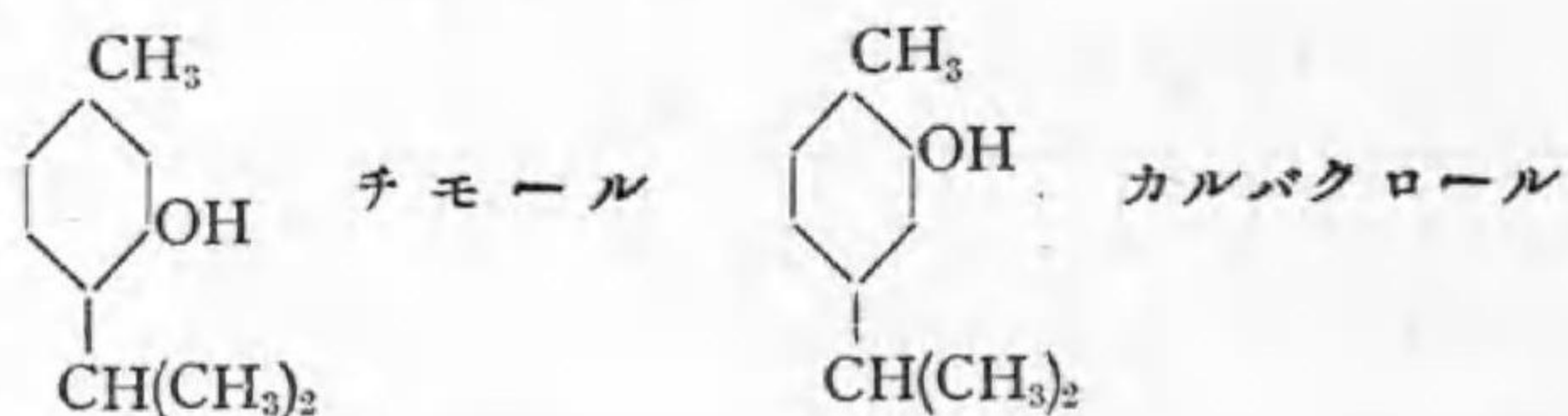
(2) クレゾール(20節)

(3) チモール

麝香草、薄荷草等の中に含まれチタニウムの検出、消毒剤等に用ひらる。

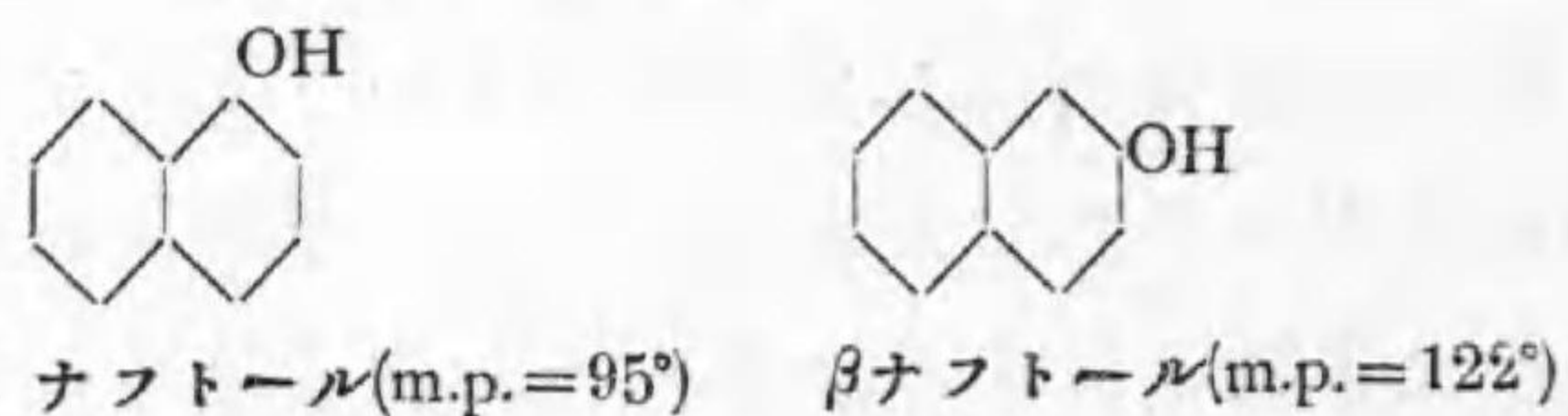
(4) カルバクロール

種々の精油に含まる液体 (b.p.=237°) にして樟腦を沃素と共に蒸溜してえらる。



(5) ナフトール (Naphthols)

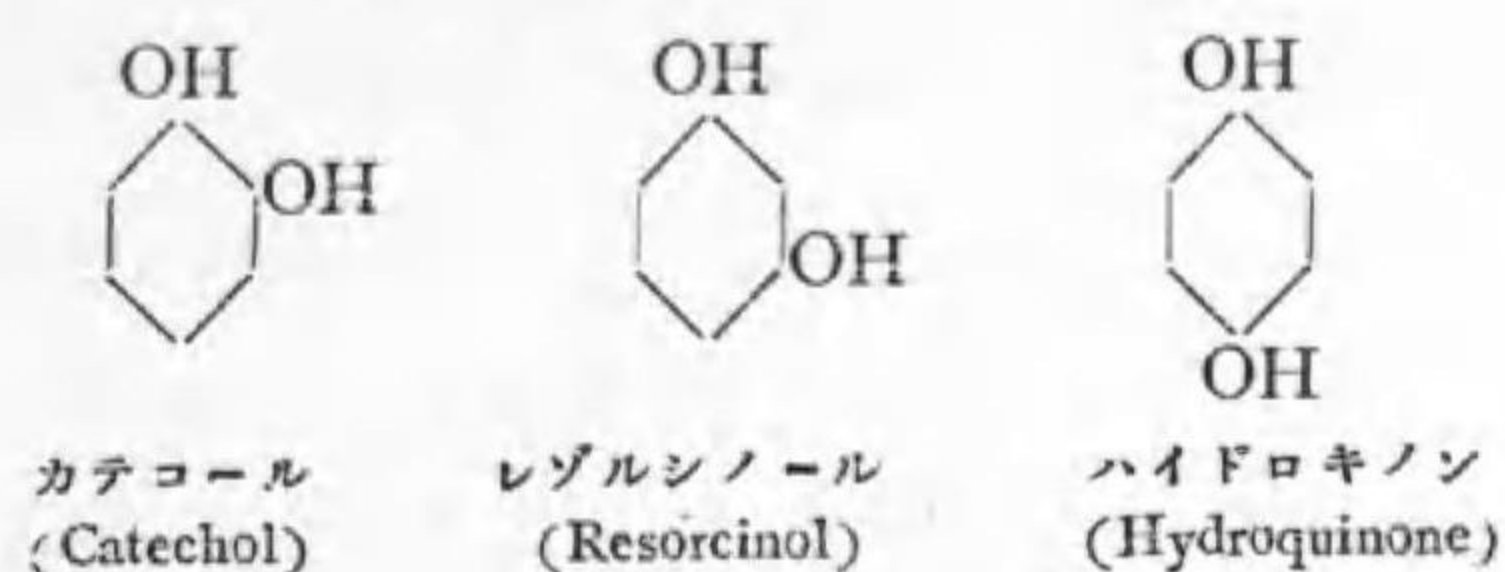
ナフタレンのOH基置換体をナフトールと云ふ。



フェノール様臭氣を有し、其の性もフェノールに類す。たゞフェノールよりも反応性に富み、金属酸化物とKOHとを熔融すれば、酸化されてフタル酸と安息香酸

を生ず。その誘導体には重要な染料あり。又 α ナフトールは炭水化物の検出に用ひられ、コバルト金属錯塩によりて、数時間後淡紫色を呈す。ナフトールの α アムモニア性水溶液に紫外線を當れば α 化合物は類緑白色、 β 化合物は藍紫色の螢光を呈す。

47. 二價フェノール



	m.p.	比重	+FeCl ₃
カテコール (ピロカテキン)	105	1.37	緑色
レゾルシノール (レゾルシン)	118	1.767	紫色
ハイドロキノン	169	—	褐赤色

無色の結晶にして水に溶けやすし。OH基を有する化合物は概ね水に溶けやすく、OH基を増すにつれて益々溶けやすし。又酸化されて黒變しやすき故着色瓶に貯ふ。従つて皆還元性を有す。故フェーリング氏液を還元す。

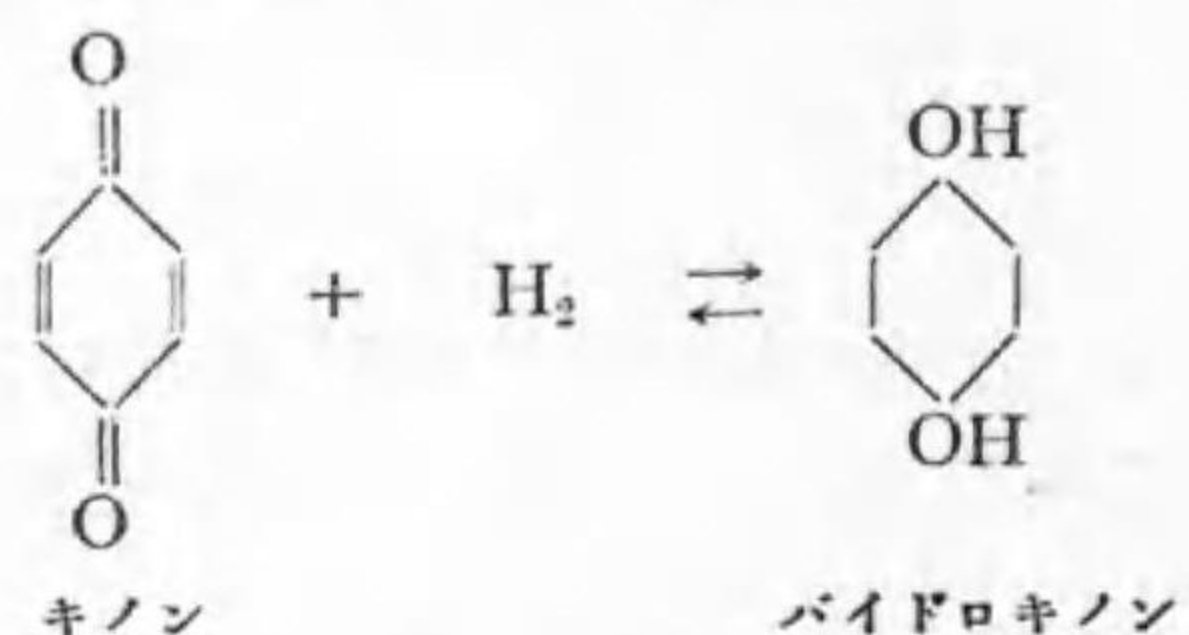
(1) レゾルシノール

フタル酸無水物と混じ熱して生ずる褐赤色の塊をNaOH液に溶かし次に多量の水の中に注げば美しくしき緑色の螢光を呈す。フルオレセーン (Fluorescene) を生

じたるによる。之をフルオレセーンの反応と稱しレゾルシノールの検出に用ひらる。

(2) ハイドロキノン

この水溶液はFeCl₃液により先づ褐赤色を呈すれど次に酸化されて黄色のキノンに變ず。還元剤として寫眞の現像薬等に用ゐらる。キンヒドロロン (Quinhydron) は液中では次の如き平衡を保つ。



$$[\text{H}_2] = \frac{[\text{バイドロキノン}]}{[\text{キノン}]} \cdot K \quad (\text{質量作用の法則より})$$

故に水素の濃度はバイドロキノンとキノンとの濃度の比が一定せば一定となる。従つて白金線をキンヒドロロン液中に浸さば、白金極は一定の起電力を有する水素電極を作る。之をキンヒドロロン電極と稱し多くの溶液のPH價を測定するに用ゐらる。

キンヒドロロンの調製

25g ハイドロキノンを65°Cの温水300^{C.C.}に溶かし次に別に鐵アンモン明礬100gを同じく温水300^{C.C.}に溶かしこの兩者を混すればキンヒドロロンは直ちに波澱す。冷却して吸引濾過して二、三回冷水にて洗ひて乾

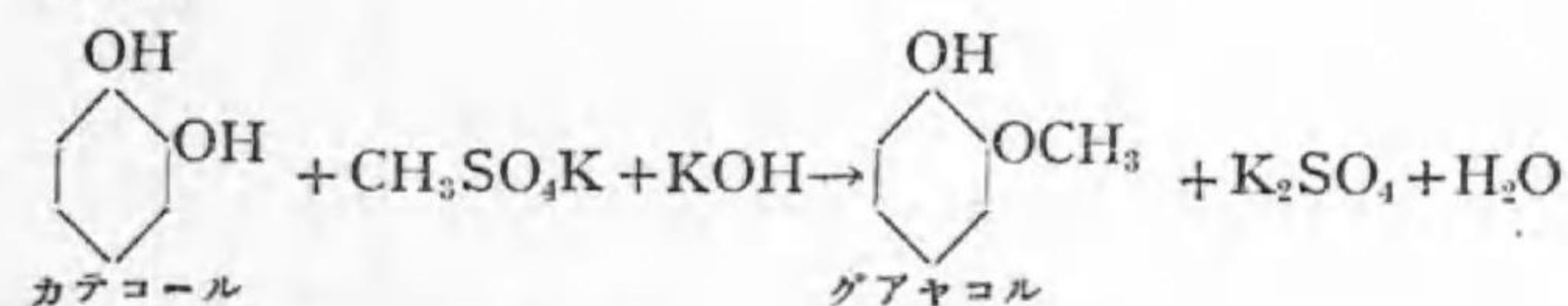
かす。

キンヒドロロン標準電極

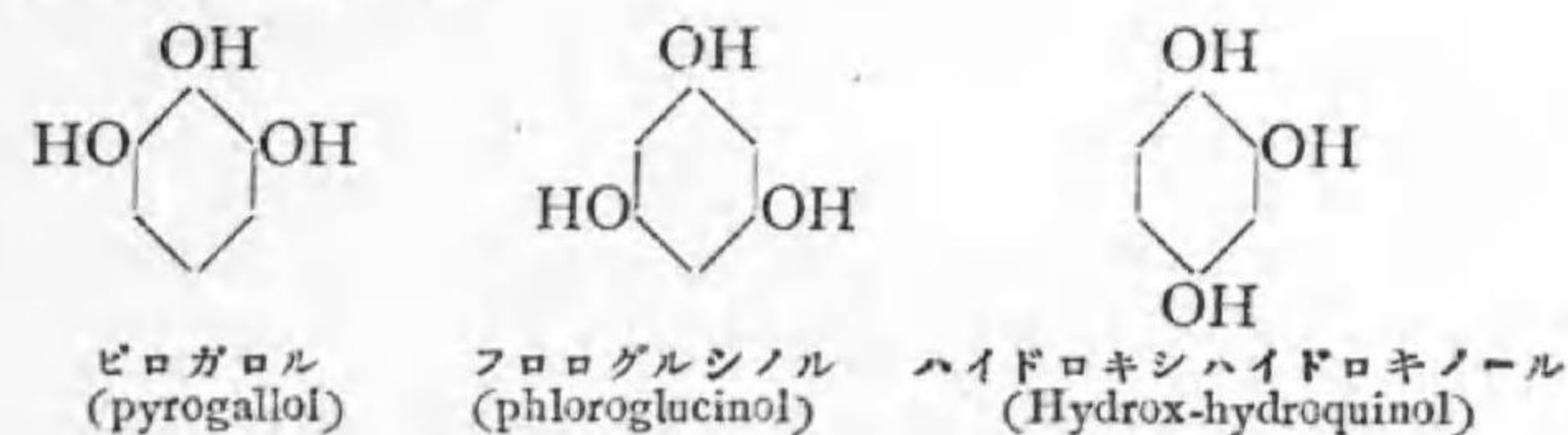
$\frac{N}{10}$ HCl液1容に對し $\frac{N}{10}$ KCl液9容とを混じ、その適量中にキンヒドロロンを飽和するまで加へ(底部に一部残存す)之に白金板を浸したるものなり。

(3) グアヤコル (Guajacol)

特臭を有する無色の結晶 (m.p.=28.5°) にして水、酒精に溶け、其の水溶液にFeCl₃を加ふれば綠色を呈す。醫藥に用ゐられグアヤコルチンキは酸化酵素の検出に用ゐらる。グアヤコルは天然にも産すれどカテコールにメチル硫酸加里とKOHを加へて加熱して製すことを得。



48. 三價フェノール



	m.p.	+FeCl ₃
ピロガロール (焦性没食子酸)	132	赤紫色
フロログルシノール (フロログルチン)	217	青紫色
ハイドロキシハイドロキノール	140.5	—

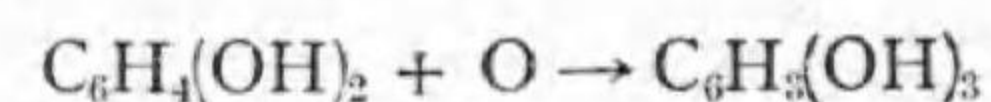
極めて水に溶けやすき白色針状結晶にして、空気中では次第に酸化されて黒變す。水溶液はアルカリ性になれば殊に酸素を吸収して黒褐色を呈す。従つて酸素吸収劑として尙還元劑等に用ひらる。

(1) ビロガロール

没食子酸を熱して製せらるゝ白色針状結晶にてその水溶液に微量の FeCl_3 を含む FeSO_4 液を加ふれば深青色となり、コバルト錯塩を加ふれば黒變す。

(2) フロログルシノール

天然にはある樹脂中に含まる。レゾルシノールを加里熔融して製し得。



ペントースと稱する炭水化物をフロログルシノールの濃 HCl 液に加へて温むれば櫻赤色を呈す。之れペントースの検出に利用さる。松の木片、葉等もこの反應をなすは分解してペントースを生ずるによる。

実験第三

フェノール類の性質

- 石炭酸を水に溶かし之を三分し、
 - その一部に FeCl_3 液を加へよ。(紫色を呈す)
 - その一部に臭素水を加へよ。(白色結晶性沈澱を生ず。トリブロムフェノールなり。)
 - 第三部へ同容の稀アムモニア水と次亜鹽素酸曹達液數滴を加へて靜かに温めよ。(青色を呈す)
- 固狀 NaNO_2 の小片を 5c.c. H_2SO_4 に加へて溶けるまで徐々に温

む。之れに 0.5g 石炭酸を加へよ。褐色より深青色に變ず。之れを水中に注げば櫻赤色となり之れにアルカリを加へよ。(青色に變ず)

- ピロガロール(焦性没食子酸)の水溶液の一部に FeCl_3 液を加へて見よ、他部にアルカリを加ふれば如何なる變化を生ずるや(黒褐色に變ず)

再考問題 其六

- 石炭酸とベンデルアルコールとの性質の異同を述べよ。
- フェノール類の呈色反應について知る所を述べよ。

第四章 アルデヒド及びケトン

(Aldehyde and Ketone)

49. アルデヒド

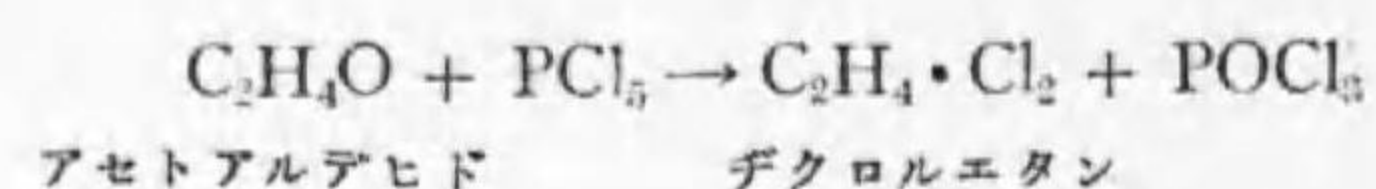
アルコールを酸化すれば、どんな化合物を生じたであらうか。試みに酒精に稀硫酸と重クロム酸加里とを加へて酸化せしむると特臭ある揮發性物質を生ず。之れと同時に液は褐黄色から綠色に變ず。か様な變化によりて生せる揮發性物質をアセトアルデヒドと云ふ。(36節)

分析の結果 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ の組成を有す。酒精 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ と比較すれば水素二原子少なし。かゝる組成を有するものを一般にアルデヒド (Alcohol dehydrogenation \rightarrow Aldehyde) と云ふ。

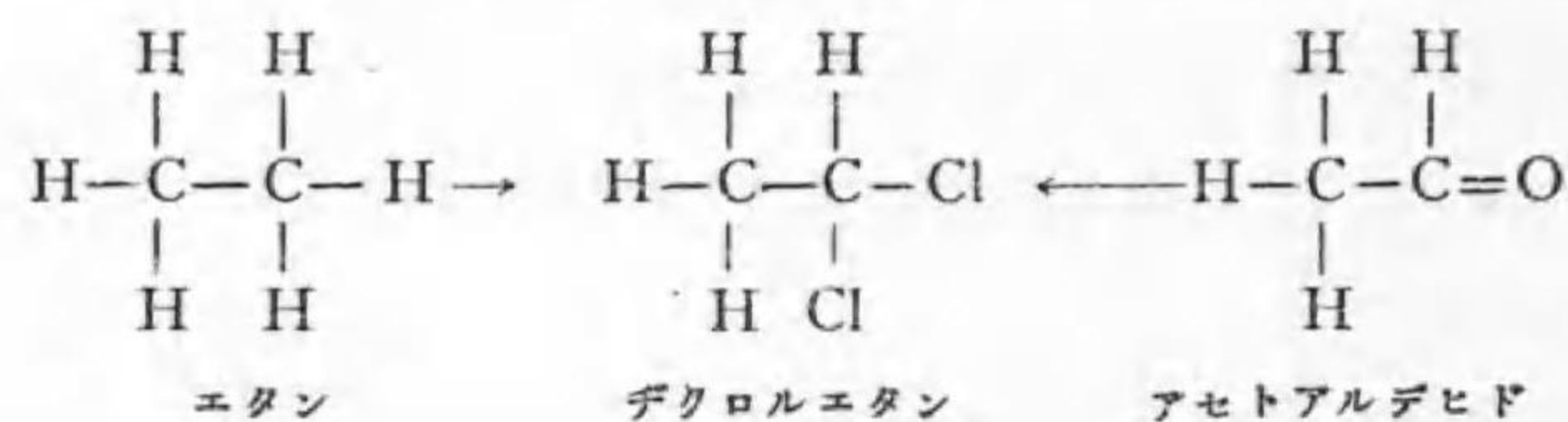
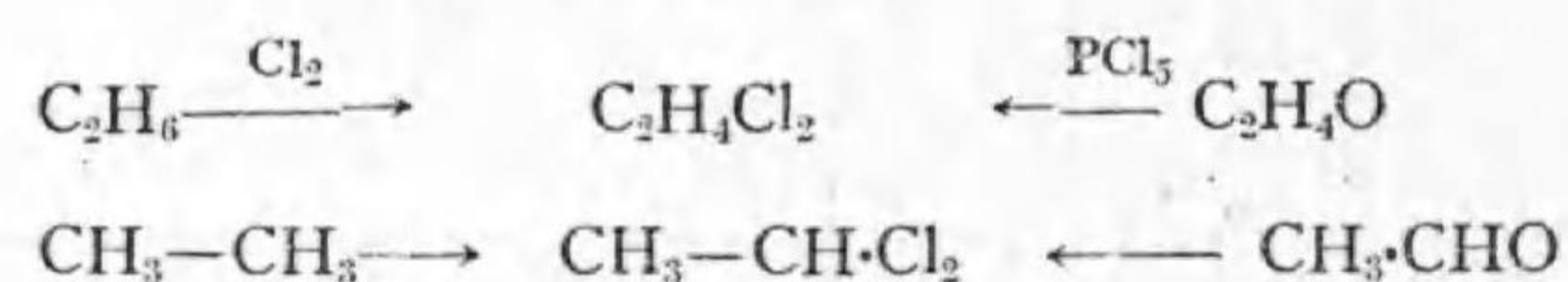
50. アルデヒドの構造

アルデヒドは OH 基を有するや。

アルデヒドにナトリウムを加ふるも、水素を発生せず。それ故アルデヒドは水酸基を有せず。尙 PCl_5 、 PCl_5 とアルデヒドとの反応は、アルコールとの反応と異なる。

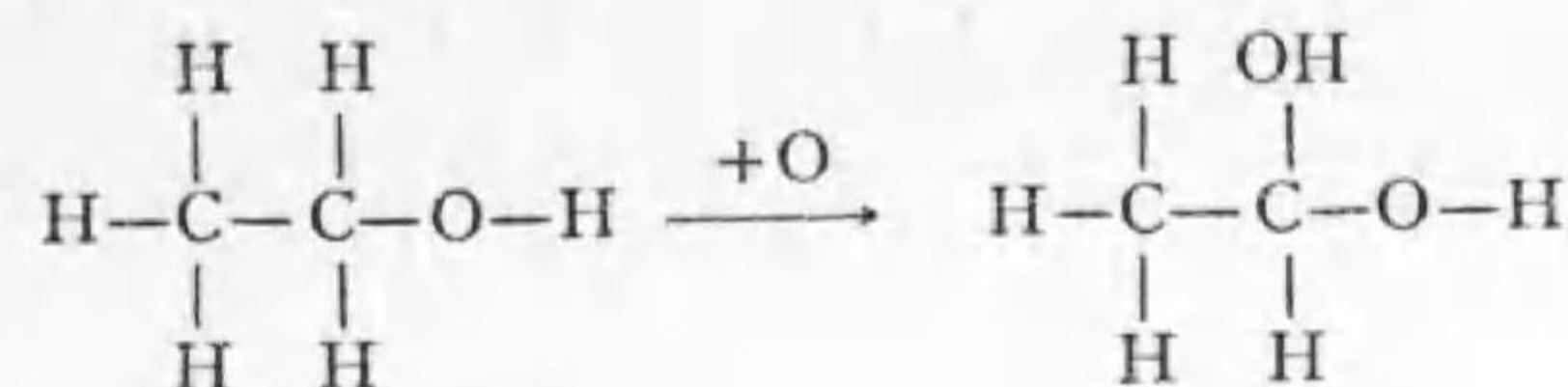


故にアルデヒド中には OH 基が存在せぬ。 dichloroethane は不対称化合物即ち同一炭素に結合せる二つの水素原子は、塩素によりて置換せられたるものなり。そこで上の反応に於てアルデヒド中の酸素一原子はエタン中の同一炭素原子に結合してゐる二つの水素原子の位置を占めておらねばならぬ。

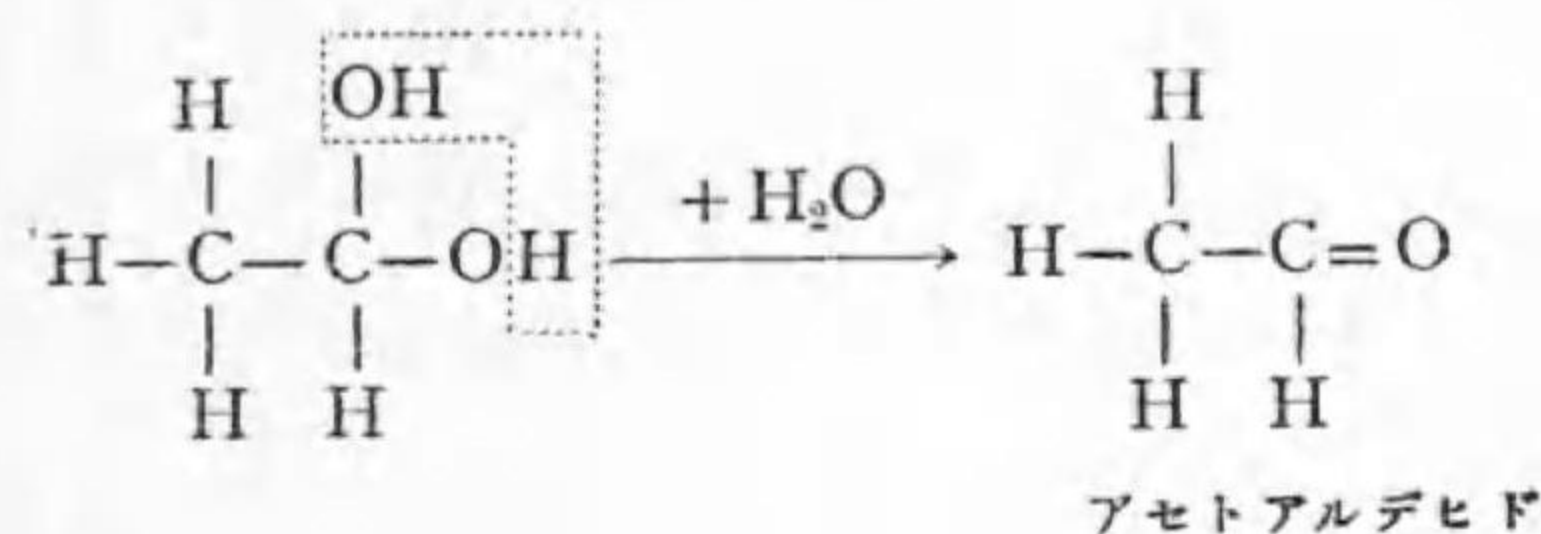


アセトアルデヒドの構造よりホルムアルデヒドは HCHO となり一般に $\text{R}\cdot\text{CHO}$ で表はさる。但し R はアルキル基を示す。 $-\text{CHO}$ 基はアルデヒドに特有なるものなれば之をアルデヒド基 (Aldehyde group) と稱し、水素と酸素とは別々に同一炭素に結合す。

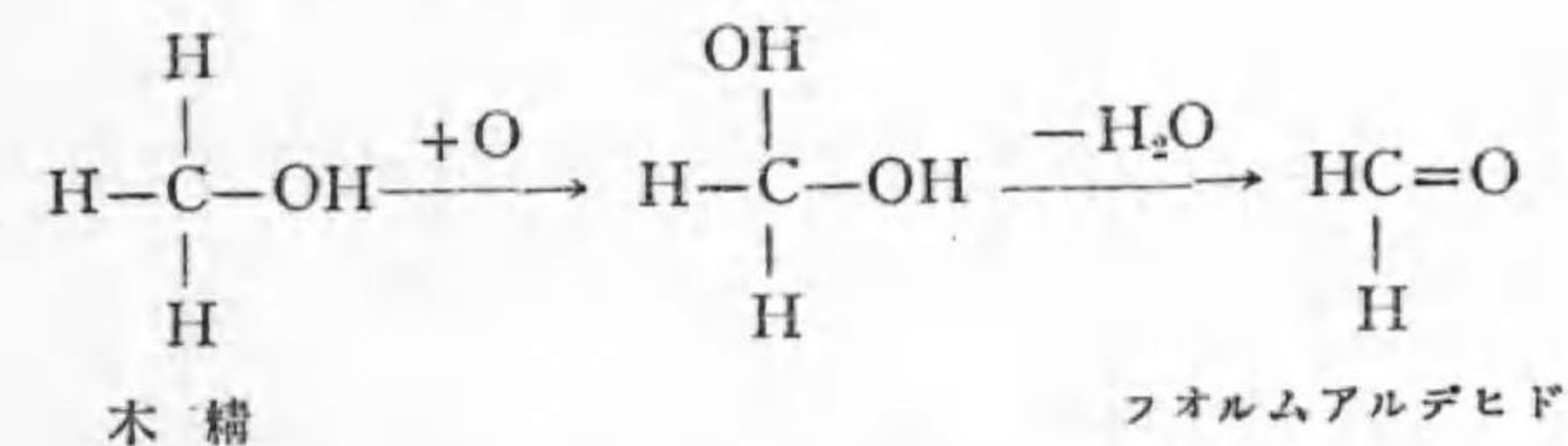
飽和炭化水素は安定な化合物で容易に酸化されがたけれども、アルコールは一般に酸化される。酸化されうる水素原子は、水酸基の結合せる炭素に結びつけるものなり。



同一の炭素に二つ以上の OH 基が結合せるものは不安定にして水分子を失ひて



アルデヒドを生ず。同様に



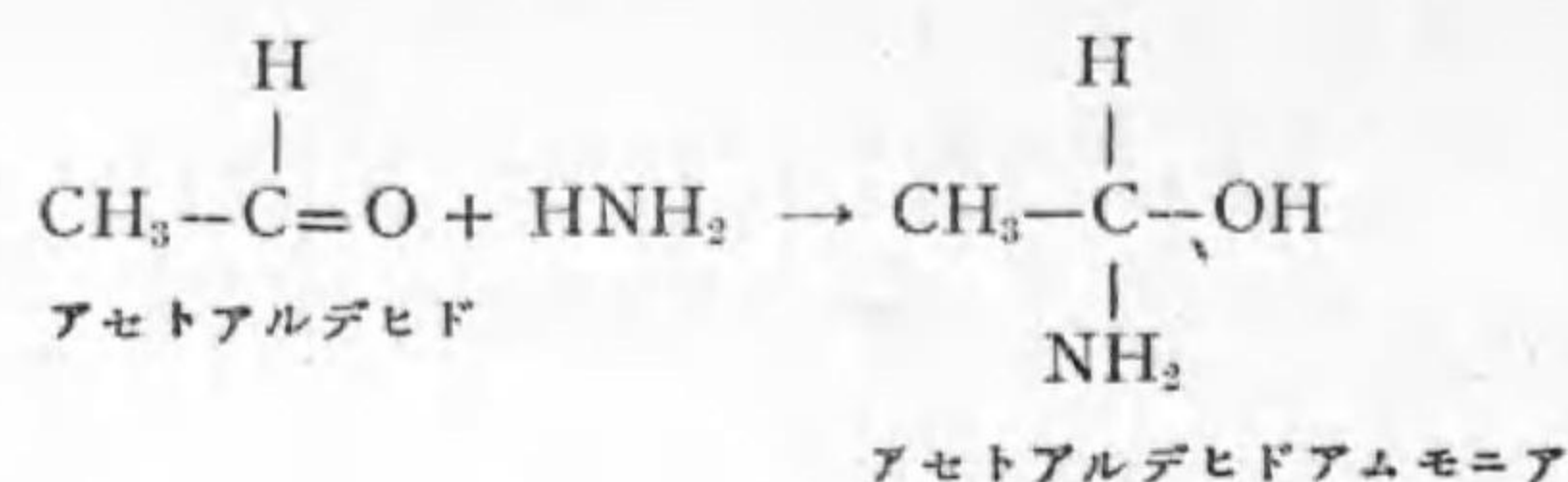
かく考ふればアルコールよりアルデヒドの生成する事をよく説明し得。 $=\text{CO}$ 基をカルボニル基 (carbonyl group) と稱す。然らばアルデヒド基はカルボニル基と酸化されうる水素原子よりなる。従つてアルデヒドの特有反応にはカルボニル基及びそれに結合せる

水素原子とに基づくものあり。

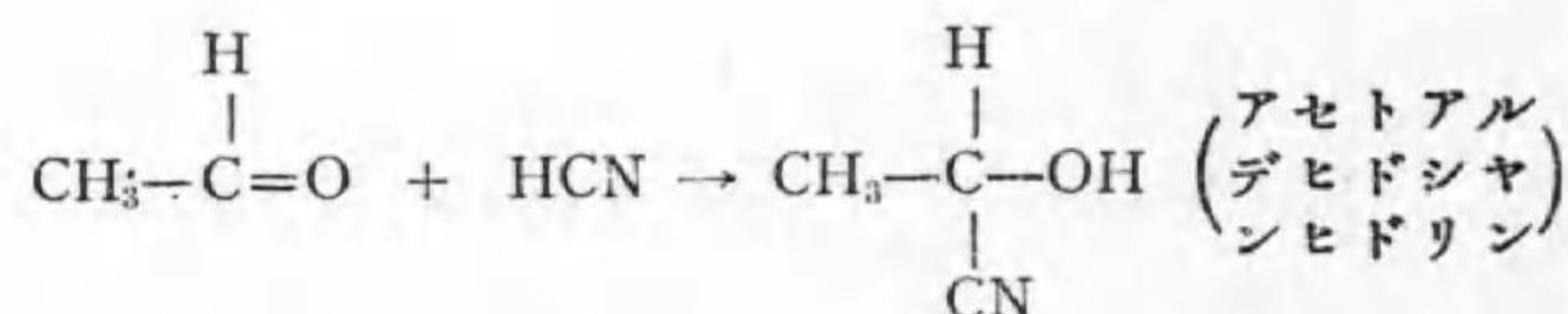
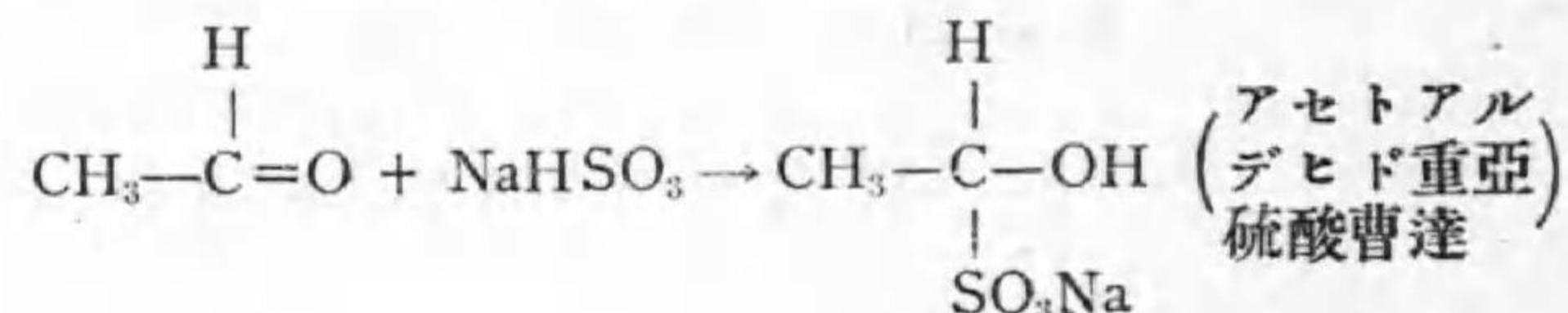
51. アルデヒドの特有反応

(1) =CO 基に基づく反応

(a) アルデヒドは NH_3 , NaHSO_3 , HCN 等と容易に結晶性の添加物を作る。



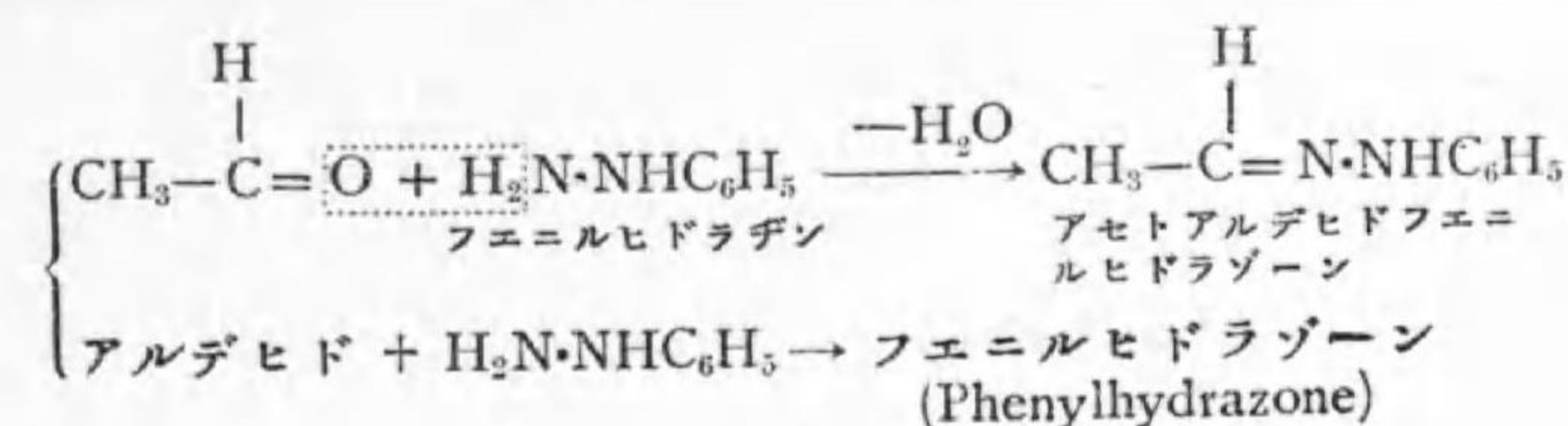
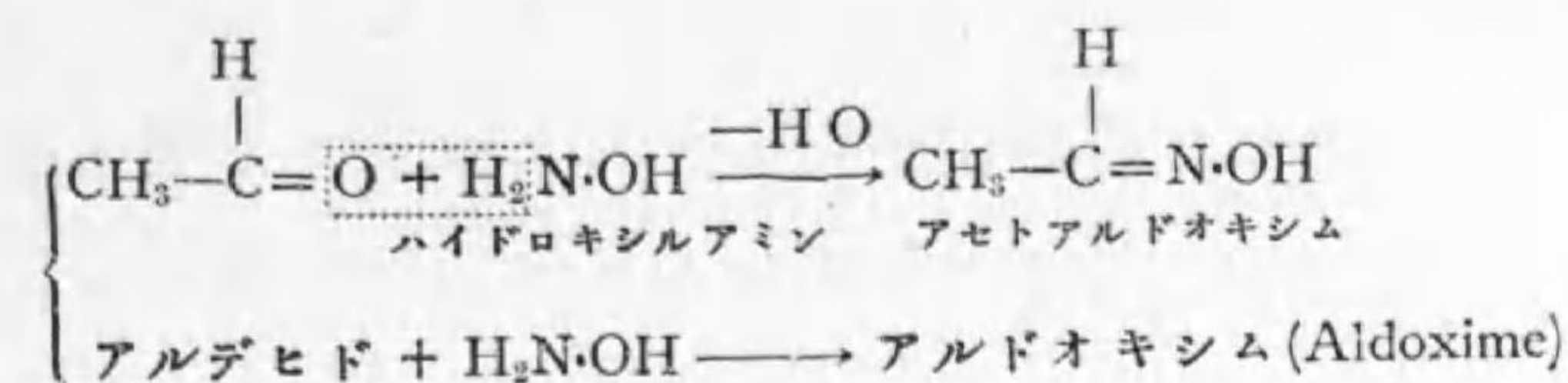
NH_3 中の一水素原子が酸素と結合して OH となり残りは一團となりて直接炭素に結合す。同様に



生ぜし結晶添加物を稀酸と共に温むれば再びアルデヒドとなる。故にアルデヒドの分離及び精製に利用せらる。アルデヒドアムモニアはゴムの和硫の際促進剤として用ゐらる。

(b) アルデヒドはヒドロキシルアミン (Hydroxylamine), フェニルヒドラジン (Phenylhydrazine) と作用して新

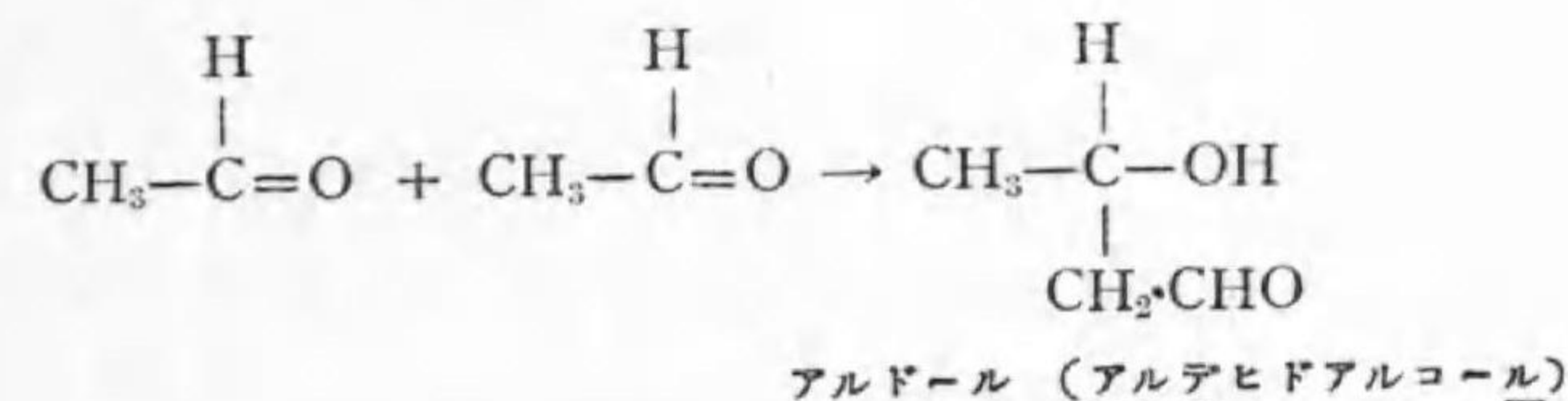
化合物を生ず。即ち =CO 基中の酸素原子はアミノ基 ($-\text{NH}_2$) 中の水素二原子と結合して水となりて分離す。



生ぜしアルドオキシムやフェニルヒドラゾンの物理的性質を測定して、アルデヒドを識別する事を得。

塩酸ヒドロキシルアミンは、之に Na_2CO_3 を加へて後アルデヒドに加ふ。

(c) アルデヒド分子は自ら稀アルカリ液又は塩類溶液中では縮合す。之をアルドール縮合 (Aldol condensation) と云ふ。(49頁)

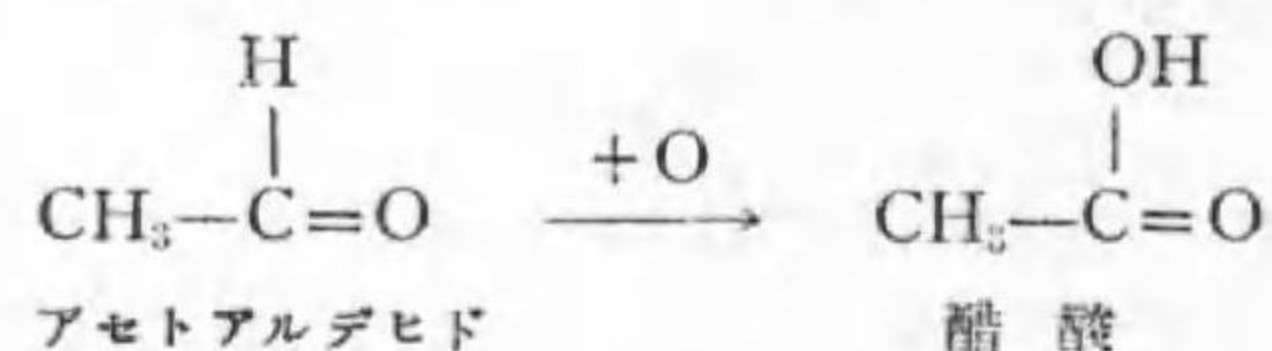


アルドール (m.p. = 95~98°C) よりブタジエンを作り人造ゴムの原料となす。

(d) シッフ氏液に加ふれば赤紫色を呈す。(52頁)

(2) アルデヒド基中の水素原子に基づく反応

アルデヒドは還元性を有す。フェーリング氏液より Cu_2O の赤色沈澱を生ず。尙アムモニア性硝酸銀溶液にアルデヒドを加ふれば還元して銀を析出するを以て銀鏡を生ず。之れアルデヒド基中の H 原子が酸化されやすき爲めなり。(52頁)

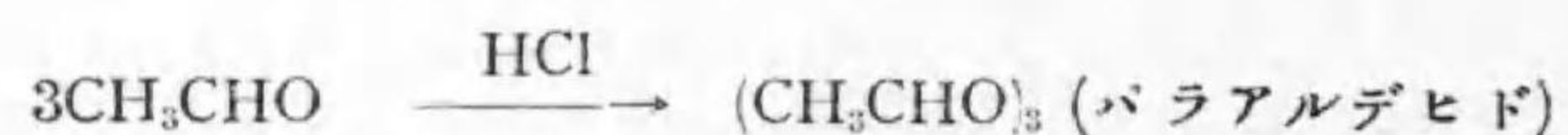


即アルデヒドは酸化されて酸を生ず。

(3) アルデヒド全体に基づく反応

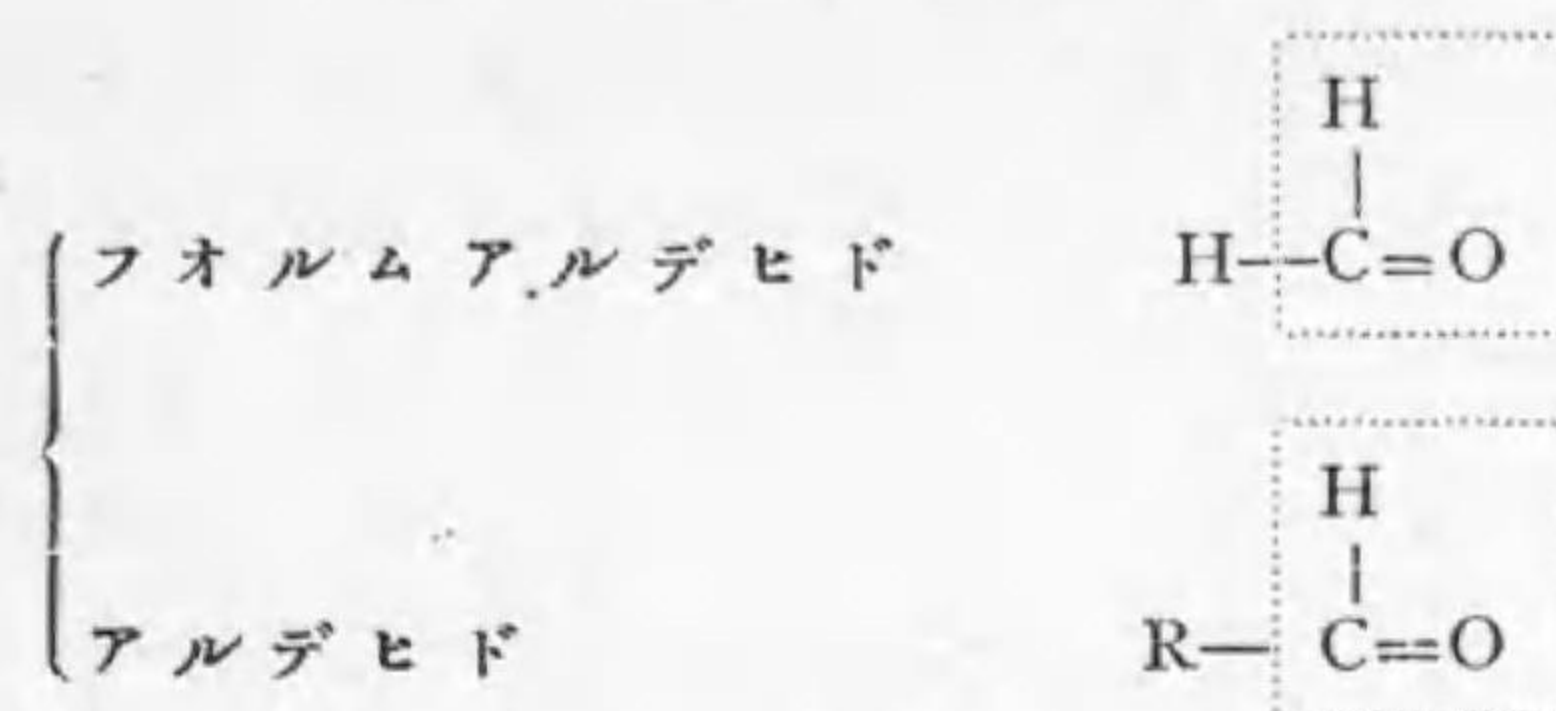
(a) アルデヒドを濃アルカリ液と熱すれば、黄色樹脂状物質を生ず。之をアルデヒド樹脂 (Aldehyde resine) と云ふ。

(b) アルデヒドは容易に重合体を生ず。(49頁)



アルデヒドを零度で HCl にて重合せしむれば、メタアルデヒド (metalddehyde) を生ず。バラ及びメタ化合物は重合の結果アルデヒドの特性を失ふ。

(4) フォルムアルデヒドの特反応

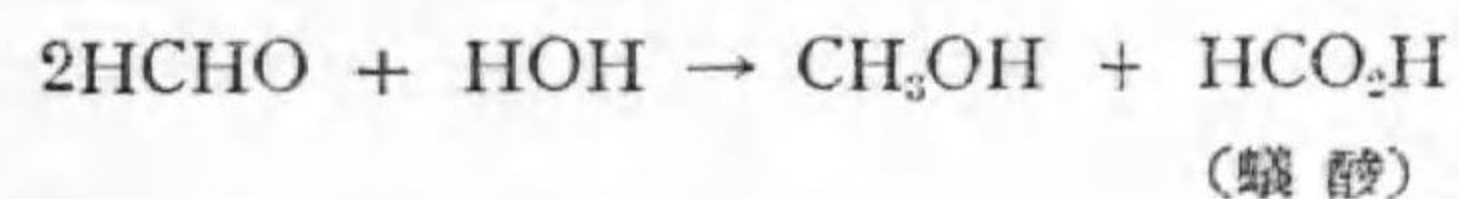


フォルムアルデヒドは一般アルデヒドの如くアルキル基を有さず、Rの代りにH原子を有す。従つて一般アルデヒドと異なる反応を呈すること次の如し。

(a) フォルムアルデヒドは過剰の NH_3 と作用して $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ を生ず。(34節)

(b) アルデヒド樹脂を生ぜず。

(c) アルカリ液と作用すればアルコールと酸を生ず



之を canni zzaro 反応と云ふ。

その他は一般のアルデヒド反応を呈す。

実験第四

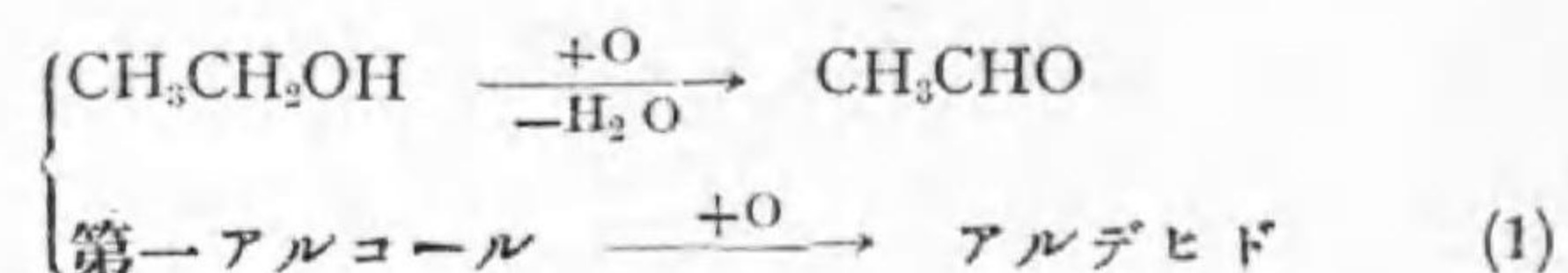
フォルムアルデヒドの反応

1. フォルマリンの稀釋液 10C.C. に新らしく作れる鹽酸フェニルヒドラジン液 2C.C., 5% 赤血鹽液 1C.C. と濃 HCl 5C.C. を加ふれば美赤色を呈す。
2. フォルムアルデヒドはアムモニア性硝酸銀溶液を強く還元し銀鏡を生ず。
3. フォルムアルデヒドをアニリン飽和水溶液に加ふれば白濁す

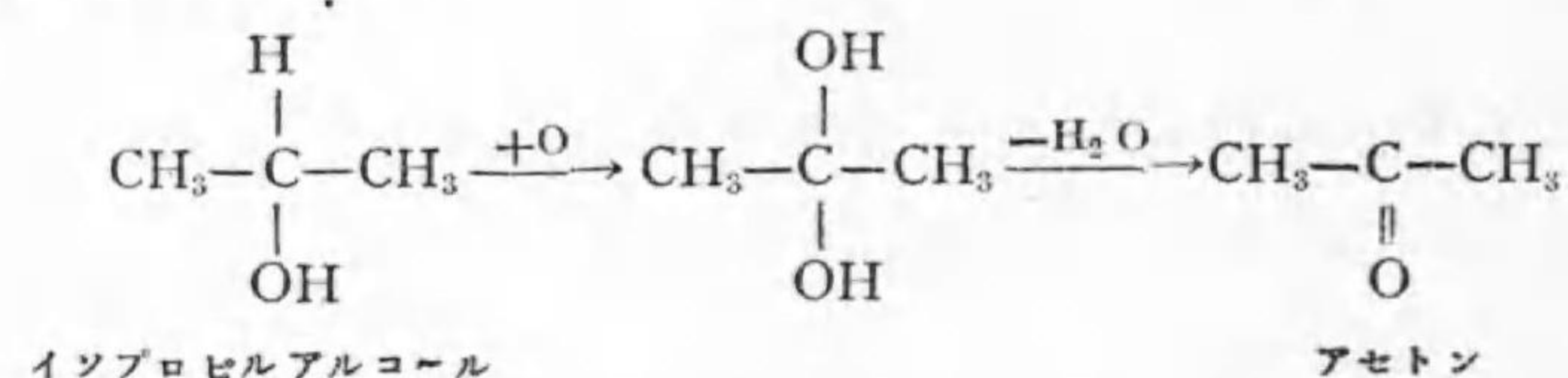
(2), (3)はフォルムアルデヒドと同列のアルデヒドのなす一般反応なり。

(問) 蟻酸の分子式は $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ なり。酸なれどアルデヒドの反応を呈しうるや。

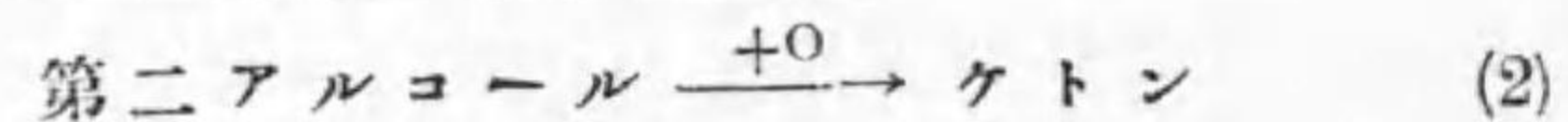
52. ケトン (Ketone) 酒精を酸化すればアルデヒドを生ずる事は已に述べたる所なり。アルコールの酸化により常にアルデヒドをうるや。



所が今第二アルコールなるイソプロピルアルコールを酸化してみると



アセトンを生ず。一般に RCOR' なる分子式を有する化合物をケトン (Ketone) と稱す。ケトンは二つのアルキル基とカルボニル基とを有し、第二アルコールの酸化によりて生ずるものなり。



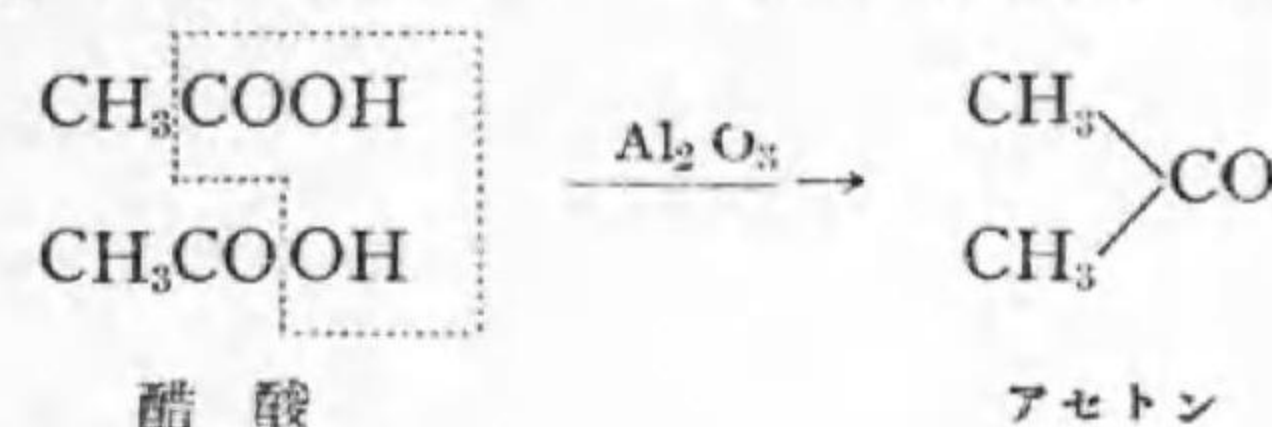
(1),(2)の反応を見るに酸化されうるH原子を含めり。然らばかゝるH原子なき第三アルコールは酸化されがたき事を了解し得む。強いて酸化すれば分解す。

53. ケトンの構造 ケトンの代表アセトンの構造に就きて更らに前節と異なる方法で確かめて見よう。

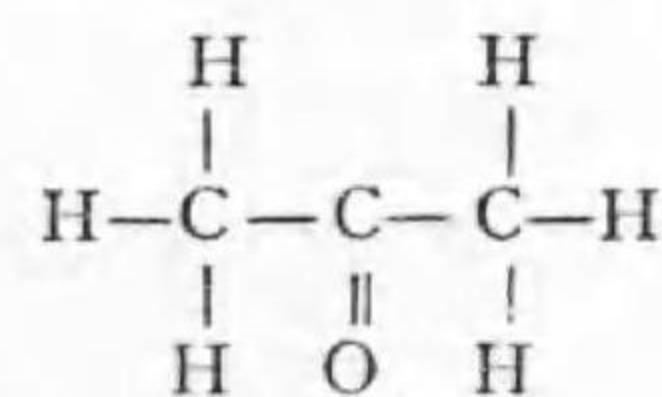
(a) アセトンに PCl_5 を作用せしむればアルデヒドの如く作用して酸素原子の代りに塩素二原子置換す。従つてアセトン中にはカルボニル基の存在を知る。

(b) アセトンを還元すれば、イソプロピルアルコールを生ず。このアルコール中には CH_3 基二つ存在する事は知られたる所なり。而してアルコール中の二つのメチル基は酸化によりて何等の變化を受けずしてアセトンを生ず。(前節参照)

(c) 醋酸や塩化アセチルより合成することを得。



之等の事實よりアセトンの構造は



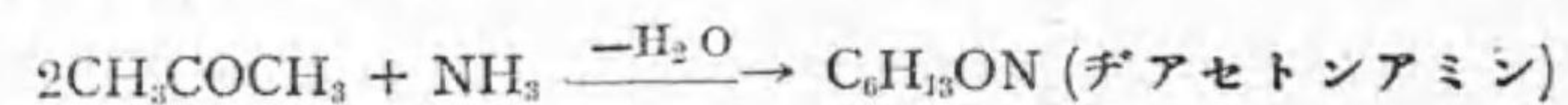
にして前節の結果と一致す。

54. ケトンの反応 ケトン $\text{R}-\overset{\text{R}'}{\text{C}}=\text{O}$ とアルデヒド $\text{R}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{O}$ とを比較すればケトン中のカルボニル基は二つのアルキル基に結合するに反し、アルデヒドは一

つのアルキル基及び水素原子と結合す。従つてカルボニル基に基づくアルデヒドの特反應(添加反應,オキシム反應,縮合等)は亦ケトンも呈す。然れどもアルデヒド基中の水素原子に基づく反應及びアルデヒド全体に基づく反應はケトンは呈さず。

	アルデヒド	ケトン
シッフ氏液	直ちに赤紫色を呈す	長時間後赤紫色
フェーリング氏液	還元す	還元せず
酸化	酸化されて酸を生ず	酸化されがたし
アルカリと加熱	アルデヒド樹脂を生ず	生ぜず
重合	重合す	重合せず

尚ケトンは NH_3 と添加物を作るに止らず尙水分子を失ひて塩基を生ず。



55. アルデヒドの分類

(1) 脂肪族アルデヒド

	分子式	b.p.
ホルムアルデヒド (Formaldehyde)	$\text{H}-\text{CHO}$	-21
アセトアルデヒド (Acetaldehyde)	CH_3-CHO	20.8
プロピルアルデヒド (Propionic aldehyde)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO}$	48.8
ブチルアルデヒド (Butyric aldehyde)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CHO}$	74.0

同一炭素数を有する飽和炭化水素名の語尾に al を附して呼ぶ事あり。例へばホルムアルデヒドをメタ

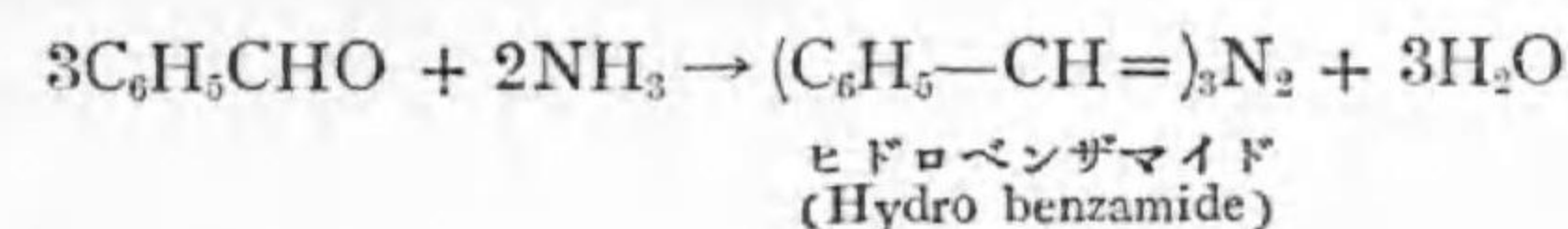
ナル (Methanal) と云ふ。

(2) 芳香族アルデヒド

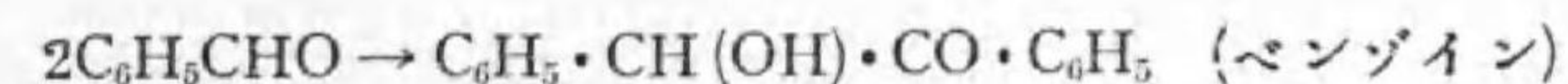
	分子式	b.p.
ベンツアルデヒド (Benzaldehyde)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$	180
桂皮アルデヒド (Cinnamic aldehyde)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	247

芳香族アルデヒドの一般性及び反應は、脂肪族アルデヒドに類似す。容易くアルデヒドは酸化されて酸となり従つて還元性を表はす。

又アルデヒドは NaHSO_3 や HCN と添加物を作る。が NH_3 とは添加物を生せずして水分子を失ひて NH_3 二分子の誘導体なる縮合体を生ず。



又芳香族アルデヒドはオキシム,ヒドラゾンを作る。ベンツアルデヒドを KCN と所理すれば縮合してベンゾイン (Benzoin) を生ず。

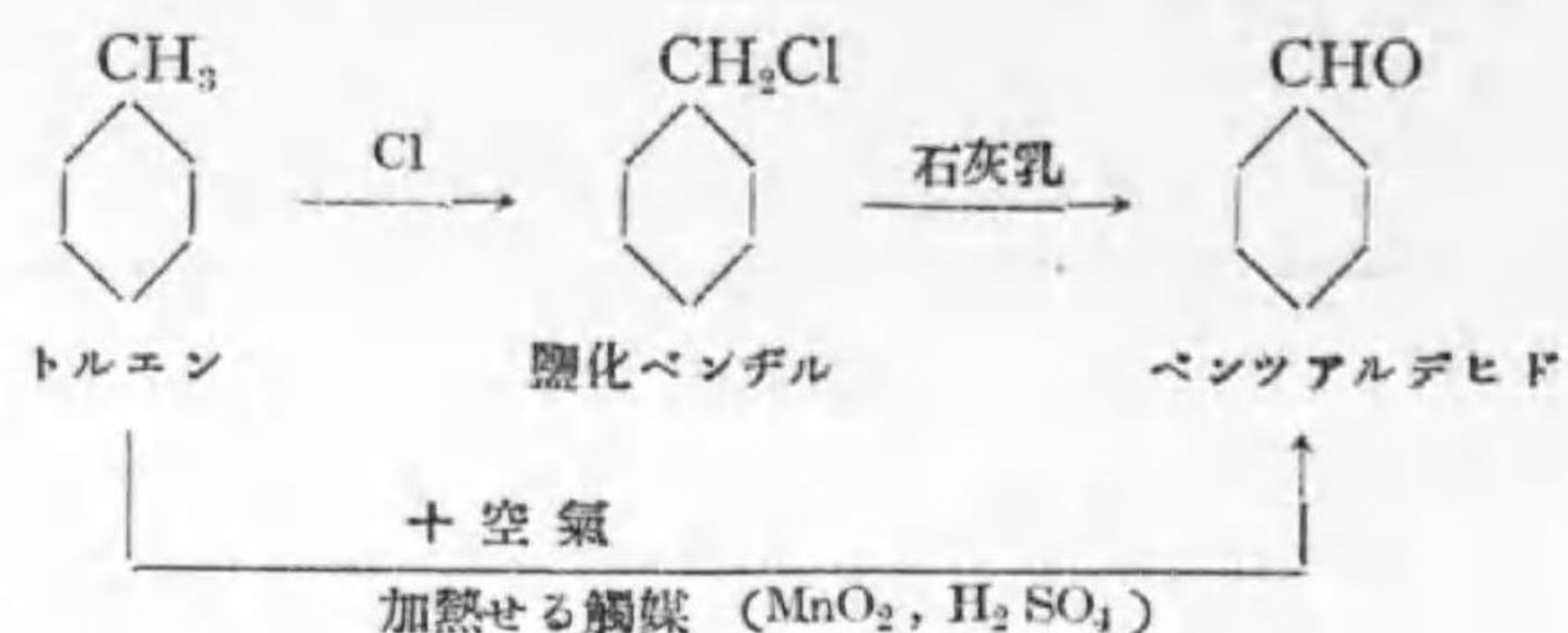


脂肪族アルデヒドと異なる所は芳香族アルデヒドは重合せぬ事なり。(脂肪族ケトンに類す)

(1) ベンツアルデヒド

芳香を有し屈折率の大なる無色の液体 (b.p.=180°) にして水に溶けがたし。色素,香料の製造に用ゐらる。天

然には苦扁桃中に配糖体となりて存す。従つて之れより得るを以て苦扁桃油とも稱す。工業的にはトルエンより製す。



(2) 桂皮アルデヒド

桂皮油 (Cinnamon oil) の主成分にして芳香と甘味とを有する無色の液体 (b.p. 247°) にして人造桂皮油, その他の香料の製造に用ひらる。空気中では酸化されやすし。

(3) フェノール性アルデヒド

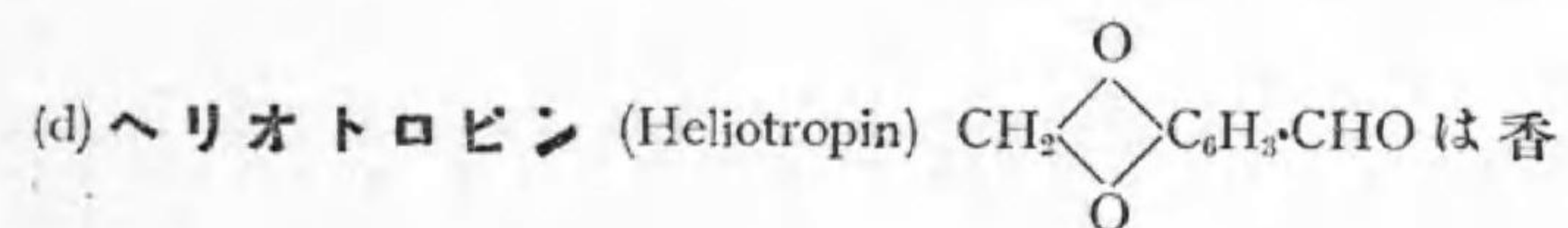
	分子式	b.p.
サリチルアルデヒド (Salicyl aldehyde)	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OH} & (2) \\ \text{CHO} & (1) \end{cases}$	196.5
アニスアルデヒド (Anis aldehyde)	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OH} & (4) \\ \text{CHO} & (1) \end{cases}$	245
ワニリン (Vanillin)	$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{CHO} & (1) \\ \text{OCH}_3 & (3) \\ \text{OH} & (4) \end{cases}$	285

(a) サリチルアルデヒドは芳香を有する無色の液体にして水に溶く。クマリンの如き香料の製造に用ふ

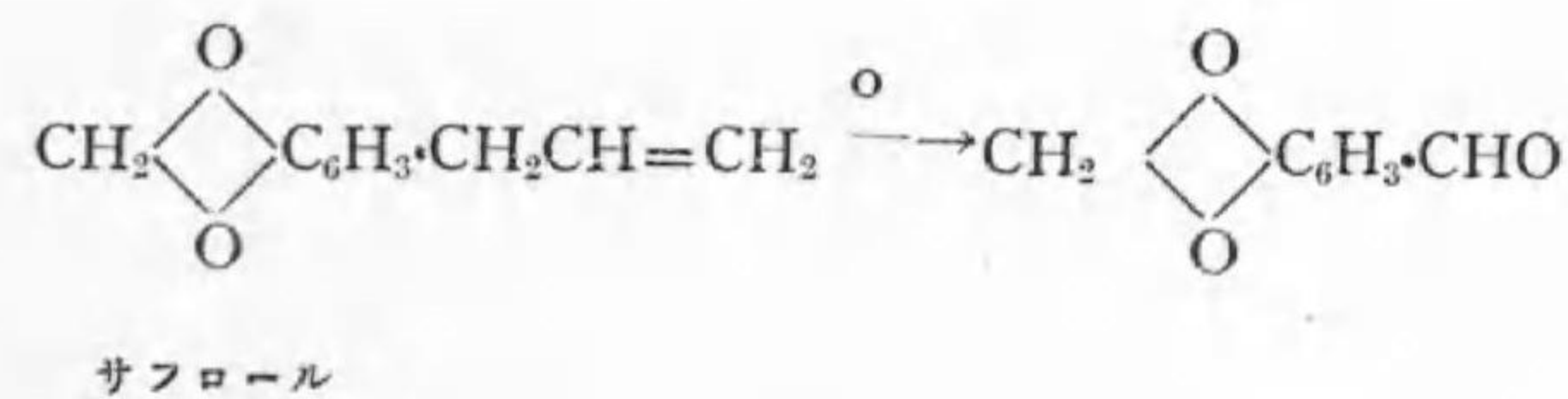
サリチルアルデヒドはアルデヒド及びフェノール性を具有す。例へば酸化されやすき爲め還元性を有し一方 FeCl_3 液によりて深紫色を呈す。石炭酸に KOH とクロ、フォルムを作用せしめて作る。

(b) アニスアルデヒドはアニス油, 芳香油等の中に含まる。多く香料として用ゐらる。

(c) ワニリンは芳香を有する針状結晶 (m.p. 81) にして温アルコールやエーテルに溶け易し。菓子, 飲料物その他化粧品に用ひらる。オイゲノールを酸化して得。



氣を有する無色光澤ある結晶 (m.p. 35.5°) にしてアルコールによく溶く。石鹼香料, 防腐劑, ストリキニン中毒の解毒劑等に用ゐらる。之はビペロナルとも稱しサフロールの酸化によりて製す。



56. ケトンの分類

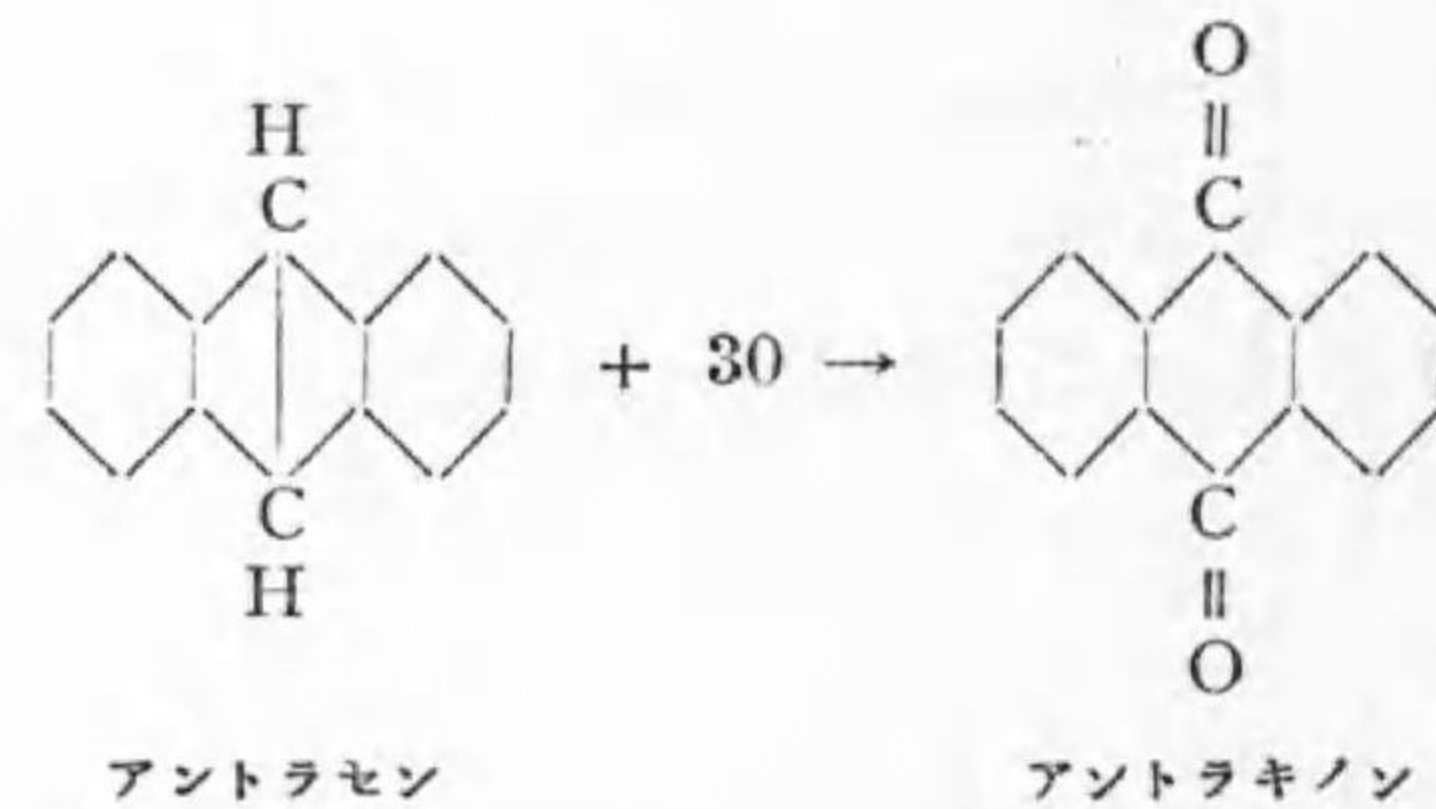
(1) 脂肪族ケトン

ントラセンを空氣と混じ、加熱せる V_2O_5 上を通じて接觸酸化しても生ず。

ベンゼン	C_6H_6	ベンゾキノン	$C_6H_4O_2$
ナフタレン	$C_{10}H_8$	ナフトキノン	$C_{10}H_6O_2$
アントラセン	$C_{14}H_{10}$	アントラキノ	$C_{14}H_8O_2$

此等の中に同一の關係の存する事は、此等キノン間に亦類似な構造を有することを示す。

アントラキノンは刺激臭を存せざる結晶 (m.p.=271°) なり。



1, 2, 5, 8 テトラオキシアントラキノンの 0.1% 酒精溶液はベリリウムの微量検出に用ひらる。

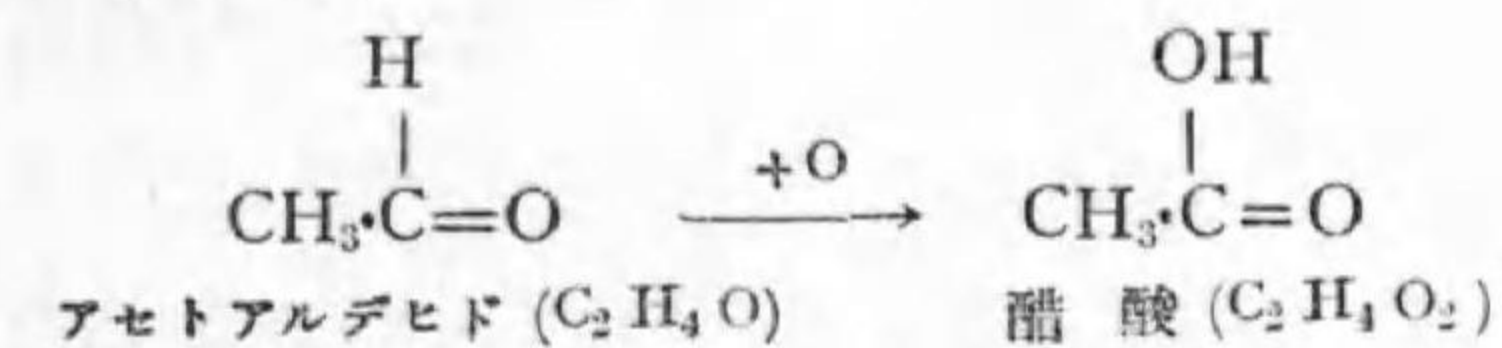
再考問題 其四

1. アルデヒド及びケトンの通式を記せ。
2. フォルムアルデヒドの製造を述べよ。
3. アルデヒドとケトンとの化学的性質を述べよ。
4. アルデヒド及びケトンの特有反応を列挙し糖類と如何なる關係を有するかを述べよ。
5. 石炭は極めて有用なる食料となりうるや。

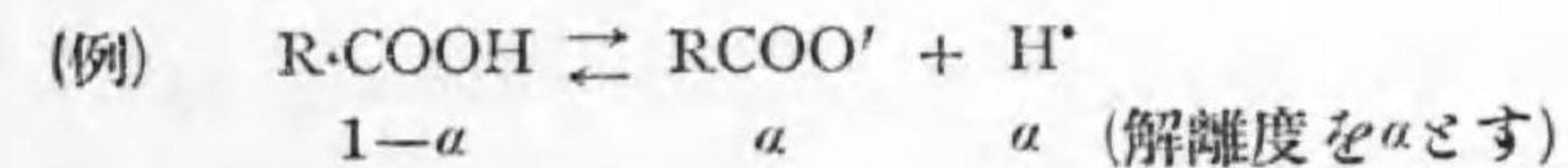
6. フォルムアルデヒド及びアセトンにつき知る所を記せ。
7. 一つのアセトンあり、之を酸化せるにケトンを生ぜり。如何なるアルコールなるや理由を附して述べよ。

第六章 自然を顧みて (其三)

58. 有機酸 (Organic acid) アルデヒドを酸化すれば酸を生ぜし事は前章にて述べたり。アルデヒドが酸化さるときはアルデヒド基中の水素が酸化されて OH 基となれり。



従つて酸はアルデヒドより酸素原子を一つ多く含む。
-COOH 基は酸に特有なる原子團にして、カルボキシル基 (Carboxyl group) と稱す。カルボキシル基中の H 原子は電離して酸性を表はし従つて金属と置換して塩を生ず。



酸の稀釋度を V とすれば夫々の濃度は $\frac{1-a}{V}$, $\frac{a}{V}$ となる。従つて質量作用の法則より

$$\frac{\frac{a}{V} \times \frac{a}{V}}{\frac{1-a}{V}} = K \quad \text{即} \quad \frac{a^2}{(1-a)V} = K$$

この平衡恒数Kを酸の解離恒数と云ふ。即ちKの大なるものほどよく解離す。その結果酸性大なり。有機酸は一般に解離恒数K小なり従つて酸性弱し、-COOH基を含むを以て又カルボン酸 (Carboxylic acid) とも稱せられ、その数によりモノカルボン酸、ジカルボン酸等と呼ぶ。モノカルボン酸は一塩基性酸、ジカルボン酸は二塩基性酸なり。

59. 醋酸の構造

(1). 酸に金属を作用せしむると、一つの水素原子が金属と置換して塩を生ず。従つて一つの水素原子は他のものと炭素に對して異りたる關係を有す。

(2). 尙 PCl_5 の作用より、一つの水酸基を有する事を知る。従つて一つの水素原子と一つの酸素原子は他の原子と異りたる關係にあることを知る。

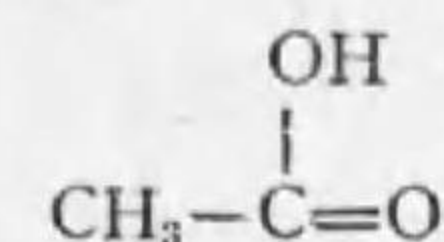
∴ $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ は $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}(\text{OH})$ となる。

(3). 残りの三つの水素原子はメチル基を作りて存することは、メチル基を有する酒精 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ の酸化によりて、醋酸がえられる所より推定せらる。シヤン化メチル (Methyl cyanide) CH_3-CN を水と共に煮沸すれば、醋酸を生ずるより醋酸中には、メチル基の存在することを知る。



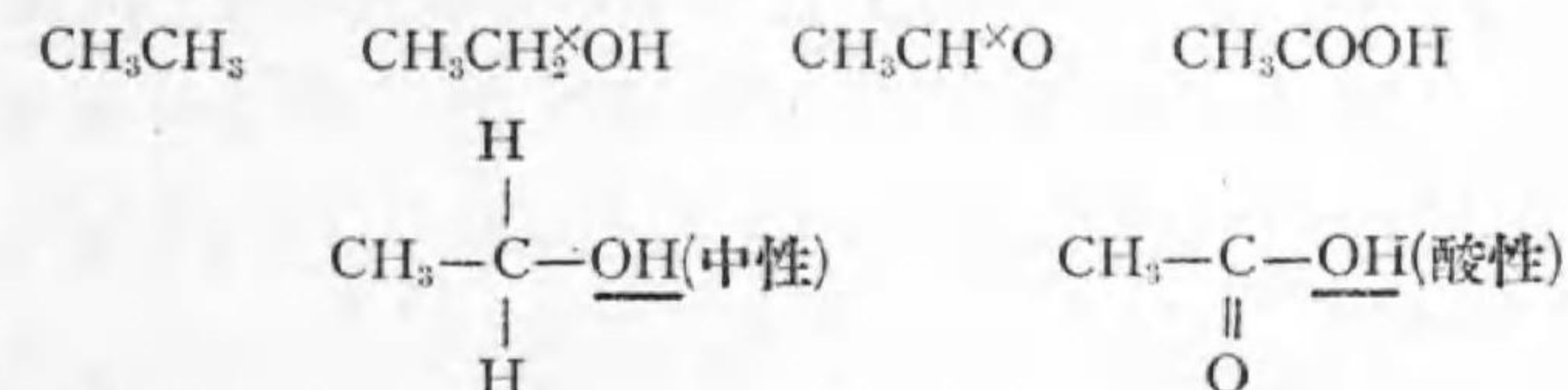
(4). 残る炭素と酸素の一原子づつはカルボニル基

を作りて存すとすれば、醋酸の構造は次の如くなる。



この構造式は已に前節に於てアルデヒドの酸化によりてえたるものと一致す。

翻つて炭素と水素との結合を考ふるに、飽和炭化水素は酸化されがたけれど、その水素を水酸基で置換せるアルコールは酸化されてアルデヒドとなり更に酸化されて酸を生ぜり。



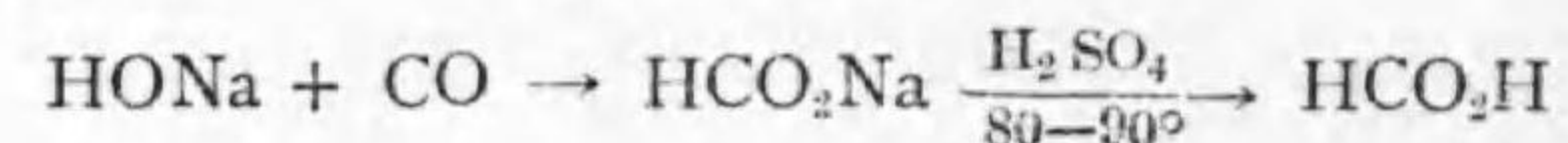
(H[×]は酸化され易きH原子なり)

60. 飽和一塩基性酸 (saturated monobasic acids)

	R-CO ₂ H	m.p.	b.p.	K(25°C)	比重
蟻酸 (Formic acid)	H-CO ₂ H	8.0	161	2.1 × 10 ⁻⁴	1.220
醋酸 (Acetic acid)	CH ₃ -CO ₂ H	16.7	118	1.86 × 10 ⁻⁵	1.049
プロピオン酸 (Propionic acid)	C ₂ H ₅ CH ₂ H	-22	141	1.4 "	0.992
酪酸 (Butyric acid)	C ₃ H ₇ CO ₂ H	-8	162	1.5 "	0.964
缙草酸 (Valeric acid)	C ₄ H ₉ CO ₂ H	-35	187	1.6 "	0.932
カプリン酸 (Caproic acid)	C ₅ H ₁₁ CO ₂ H	-2	265	1.5 "	0.929
ミスチン酸 (Myristic acid)	C ₁₃ H ₂₇ CO ₂ H	54	-	-	0.862
パルミチン酸 (Palmitic acid)	C ₁₅ H ₃₁ CO ₂ H	62	-	-	0.853
ステアリン酸 (Stearic acid)	C ₁₇ H ₃₃ CO ₂ H	69	-	-	0.941

炭素原子の少ない酸は無色刺激臭を有し酸性を呈する液体なれど炭素原子の増加せるものは蠟状をなす固体にして刺激臭なく又酸性も極めて弱し。即ち解離恒数Kは炭素原子の増につれて減す。蟻酸最も酸性強しと雖も無機の強酸に比すれば遙かに弱し。有機酸は弱酸なる所に特性を有し、生物体中に存しうる事を了解出来よう。炭素原子の増加は酸性の減少を伴ふ外に、水への溶解度及び比重を減じ、沸點を増す。又炭素原子の増加は、水の界面張力降下度を増加せしむ。飽和一鹽基性酸は自然界に於てはアルコール(主としてグリセリン)とエステルを作り脂肪、油等となりて存す。従つて脂油の加水分解によりて得られたるものなれば之等を脂肪酸(Fatty acids)と稱す。

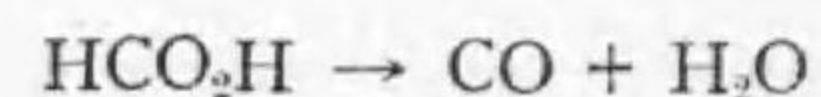
(1) **蟻酸**は蟻(Formicidae)の中に遊離して存する故此名あり。非常に刺激臭を有する無色の液体にして、工業的にはCOを輕石を少量加へたる曹達石灰と共に7氣壓の下で210°Cに加熱して製す。



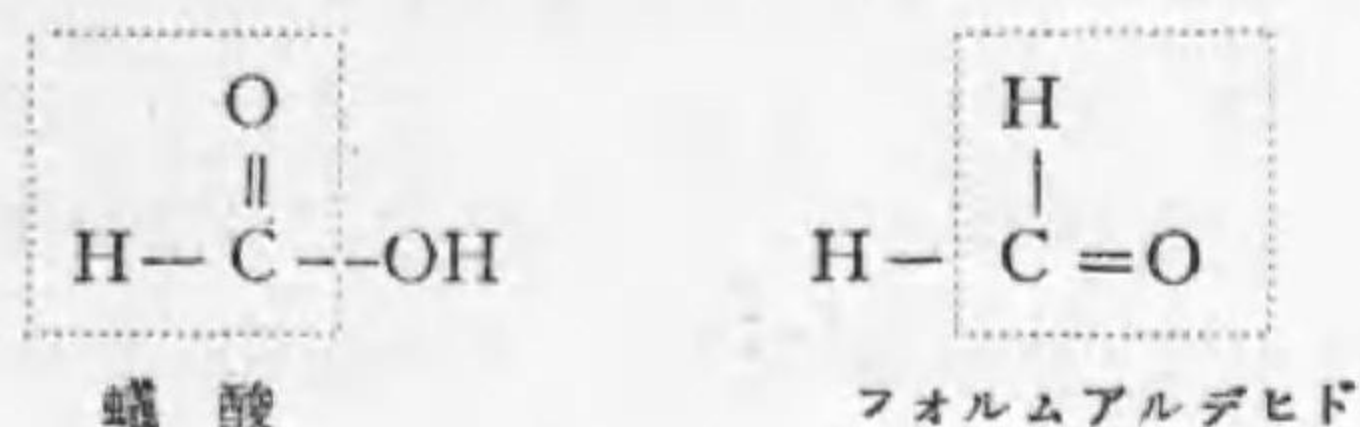
又はシアン化曹達と水蒸氣とを170~190°Cに熱す。



強き酸性を呈し、濃硫酸と共に熱すれば分解してCOを生ず。



蟻酸は他面アルデヒドと類似の構造を有する故還元性を有す。醫藥、纖維、鞣皮工業等に用ひらる。



蟻酸アムモニウムは還元剤に、蟻酸石灰は香料の製造に、蟻酸メチルは人造ラム酒の香料、蟻酸エチルは溶媒として用ひらる。蟻酸を有する水溶液にCe(NO₃)₃液を加ふれば蟻酸セリウムの沈澱を生ず。(微量検出)

(2) **醋酸** (35節)

(3) **酪酸**はグリセリンと結合して動植物界に存す。バターの主成分にして尙肉汁中に存す。乳酸にBacillus butyricusが作用すれば酪酸を生ず。酪酸醱酵と云ふ。

(4) **パルミチン酸**はエステルとなりて油脂の主成分をなす。無色蠟状物質にして水に溶けがたし。酒精エーテル中には溶ける。

実験第五

脂肪酸の実験

1. 蟻酸の一滴又は蟻酸鹽の結晶數片をクロム酸溶液(ボーマ30%の硝酸に重クロム酸加里を0.5%迄溶解せるもの)3~4C.C.中に加へて冷所に放置すれば紫藍色となる。(硝酸クロムを生ぜしによる。)(特殊反應)
2. 蟻酸鹽溶液に中性醋酸鉛液を加ふれば、白色の蟻酸鉛の結晶を生ず。之は温水によく溶解し、冷却すれば光輝ある小さき針状

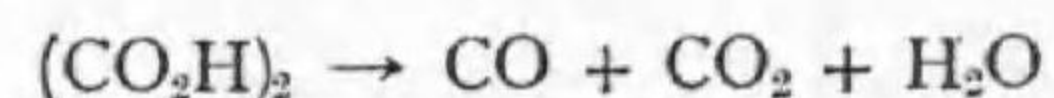
乾性油に酸化鉛,醋酸鉛又は硼酸マンガンを加へて数時間加熱したる油は,空気にさらせば速かに乾く故ペイント,印刷用インキ,リノリウム,防水油布等の製造に用ひらる。

62. 二塩基性酸

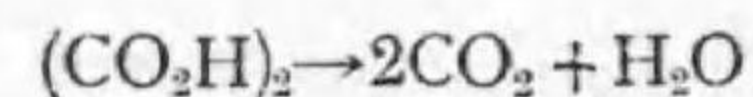
二 鹽 基 性 酸	分子式	m.p. K(25°C)
蓍 酸 (Oxalic acid)	(CO ₂ H) ₂	189 4×10 ⁻²
マ ロ ン 酸 (Malonic acid)	CH ₂ (CO ₂ H) ₂	133 1.6×10 ⁻²
琥 珀 酸 (Succinic acid)	(CH ₂ CO ₂ H) ₂	183 6.6×10 ⁻⁵
グ ル タ ル 酸 (Glutaric acid)	CH ₂ (CH ₂ CO ₂ H) ₂	97 4.7×10 ⁻³

よく結晶する固体にして m.p. は,炭素の偶数奇数なるかにより異り,強く熱すれば水を失ひて無水物になりやすし。水蒸氣と共に揮發しがたき爲め揮發脂肪酸と分離することを得。

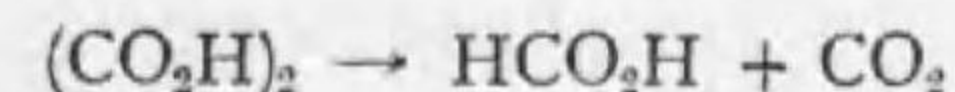
(1)蓍酸 美しくしき無色プリズムの結晶にして,水にやゝ溶解有毒なり。蓍酸を濃硫酸の如き脱水剤と共に熱すれば分解す。



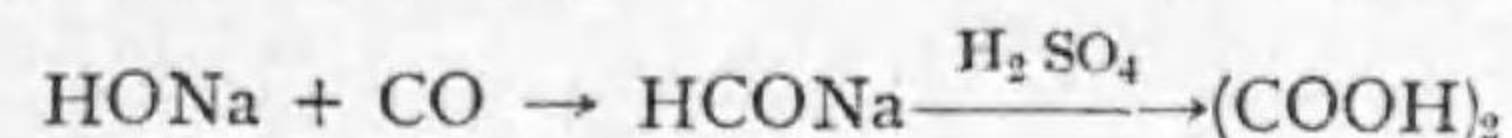
従つて蓍酸が KMnO₄, MnO₂, クロム酸等の酸化剤によりて酸化されるれば CO₂となる。



これにより KMnO₄ を硫酸の存在で蓍酸によりて滴定しその濃度を定むることをうべし。蓍酸をグリセリン中で熱すれば,その分解は途中で止る。

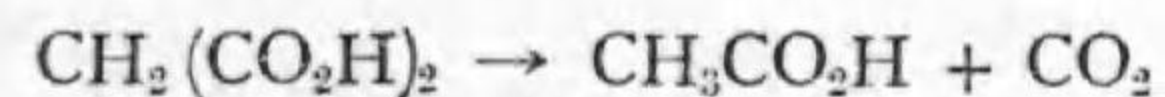


蓍酸は酸性加里塩又は石灰塩となりて植物中に存す。工業的には鋸屑,澱粉,糖類等を酸化して製す。尙NaOHを加熱せるコークス上加へ,その上に温かき CO を通じて蓍酸となす法あり。(Goldschmidt's Process)



蓍酸塩は媒染剤に,蓍酸第一鐵加里は還元剤に用ひらる。蓍酸又は塩の酸性水溶液に AgNO₃ 液を滴下すれば,蓍酸銀の沈澱を生ず。(微量検出)

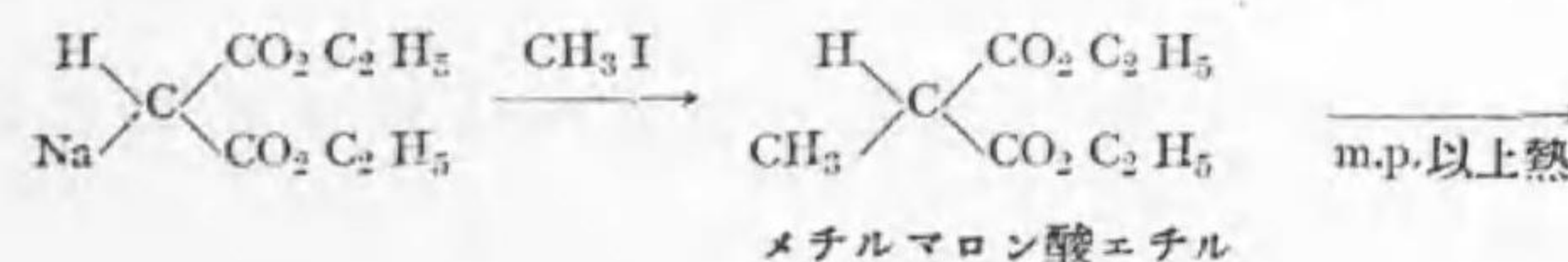
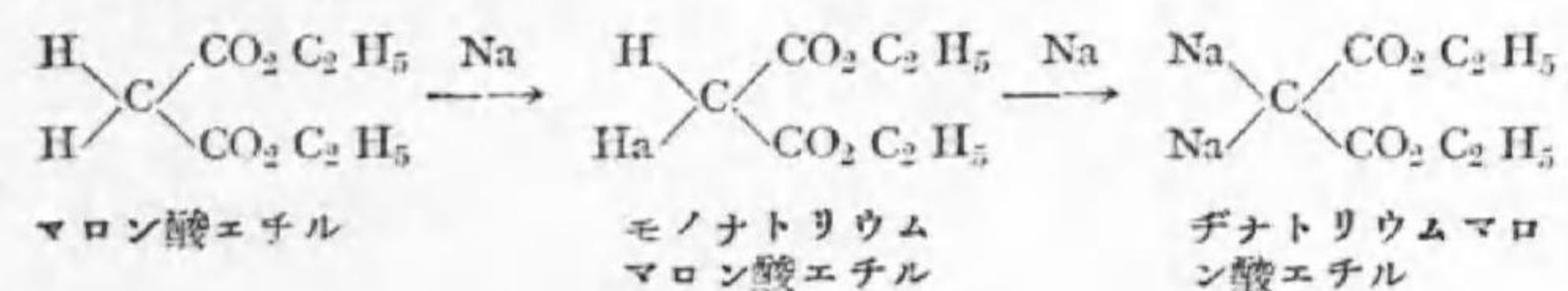
(2)マロン酸 白色針状結晶で水に溶解やすし。m.p. 以上に熱すれば CO₂ を失ひて醋酸に變ず。

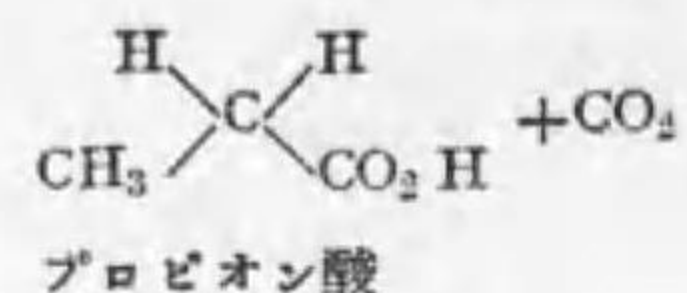


この反應は同一の炭素原子に二つのカルボキシル基が結合せる化合物を熱する場合に起る分解なり。

マロン酸エステル CH₂ $\left\langle \begin{matrix} CO_2R \\ CO_2R \end{matrix} \right\rangle$ は合成化學上重要なものなり。即ち二つの CO₂H 基を結合せる炭素にある水素原子は,著しく酸性をおびるに至る。

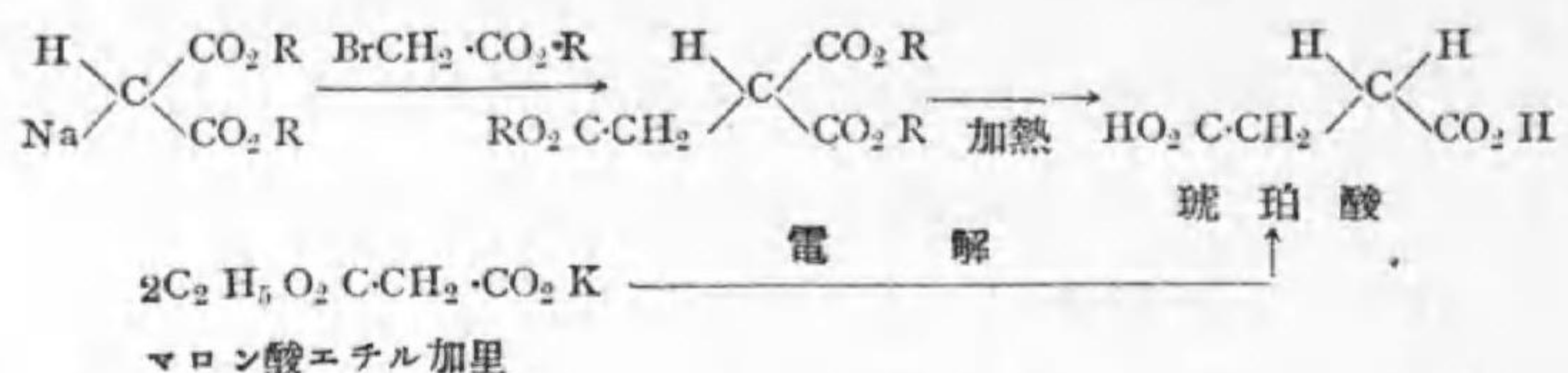
従つて例へば



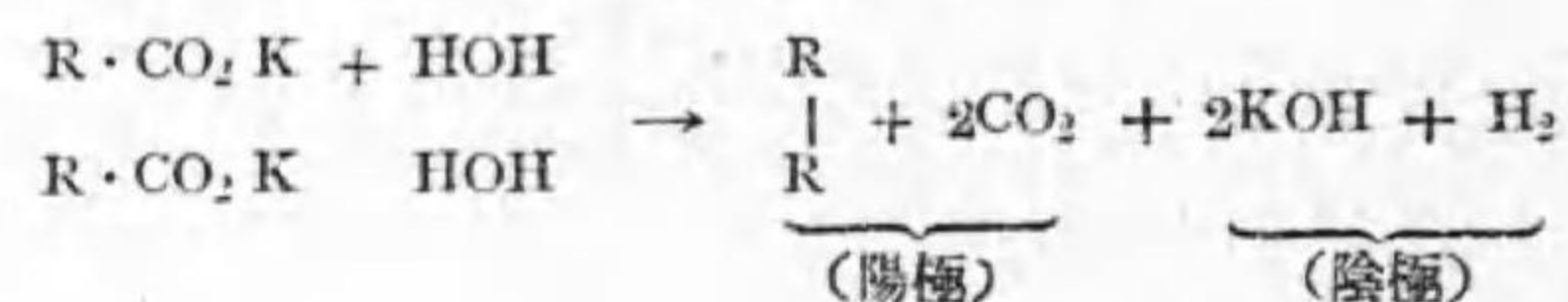


の如くにして脂肪酸を合成することを得。之れをマロン酸エステル合成 (Malonic ester synthesis) と云ひ、二鹽基性酸の一般合成に利用さる。

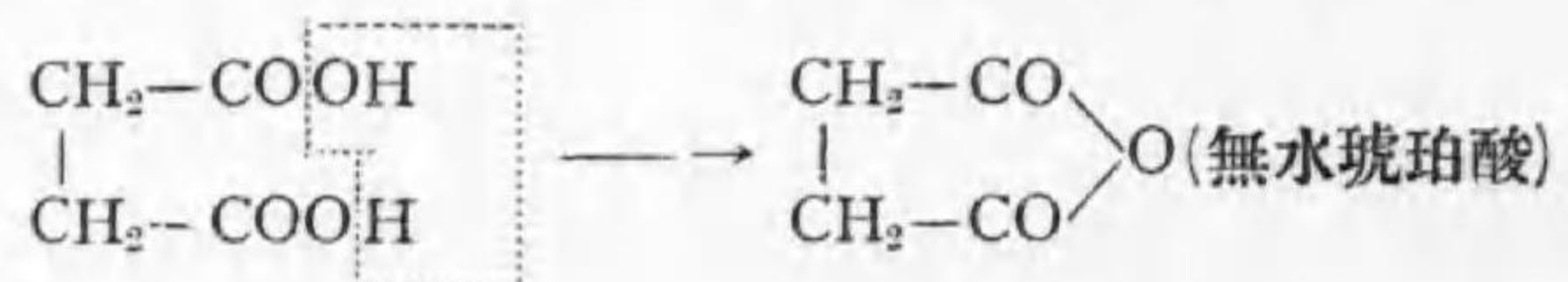
他の合成法としては



之れは R-CO₂K の濃溶液を電解すれば次の如くなるコルベ氏反應 (Kolbe's reaction) を利用せるなり。



(3) 琥珀酸 琥珀酸は清酒、葡萄、褐炭などの中に少量含有す。始め琥珀 (Amber) より蒸溜して製せるを以て此名あり。酒石酸、林檎酸等よりバクテリアやカビ菌等によりてえらる。板状又は柱状無色の結晶にして、235°で急激に熱すれば水を失ひて無水物に變ず。



琥珀酸の水溶液に第二鐵塩を加ふれば、琥珀酸第二鐵を沈澱す。

実験第六 蔞酸の實驗

- 少量の温水に蔞酸を飽和近くまで溶かし、之れを冷却せよ。(結晶析出)
- 蔞酸の水溶液を硫酸の存在で過マンガン酸加里液に加へ温めよ。(赤紫色消ゆ)
- 蔞酸の水溶液にアムモニアを加へて中和し次に CaCl₂液を加ふれば蔞酸石灰の沈澱を生ず。この沈澱は醋酸に不溶なり。

実験第七 琥珀酸の實驗

琥珀酸の結晶を時計皿に取り稀アムモニア水数滴を加へて蒸發乾固して過剰のアムモニアを追ひ出し、之に水を加へて溶解せしめ FeCl₃液数滴を加ふれば黄金色のコロイド状沈澱を生ず。(琥珀酸鐵の沈澱なり)

63. 不飽和多鹽基性酸

	分子式	m.p. 比重 K.(25°C)
フマル酸 (Fumaric acid)	C ₂ H ₂ (CO ₂ H) ₂	286 1.625 1×10 ⁻³
マレイン酸 (Maleic acid)	C ₂ H ₂ (CO ₂ H) ₂	130 1.590 1.3×10 ⁻²

この二つの酸は立体異性体にして、フマル酸がトランス型、マレイン酸がシス型なり。



と云ふのは、マレイン酸は無水物を作りやすく、フマル酸は作らざること、マレイン酸の方が酸性(K)の大なること等よりも推定されうる。

フマル酸は天然に多くの植物中に含まれ、針状結晶にして水に溶けがたし。之れに反しマレイン酸は水に極めて溶けやすきブリズムの結晶なり。

マレイン酸の燃焼熱(327カロリー)は、フマル酸の燃焼熱(319カロリー)より大なり。従つてフマル酸に熱を加へて蒸溜すれば、エネルギーを吸収してマレイン酸を経て無水マレイン酸を生ず。同様にフマル酸に紫外線をあつれば同様エネルギーを吸収してマレイン酸となる

64. 芳香族一塩基性酸

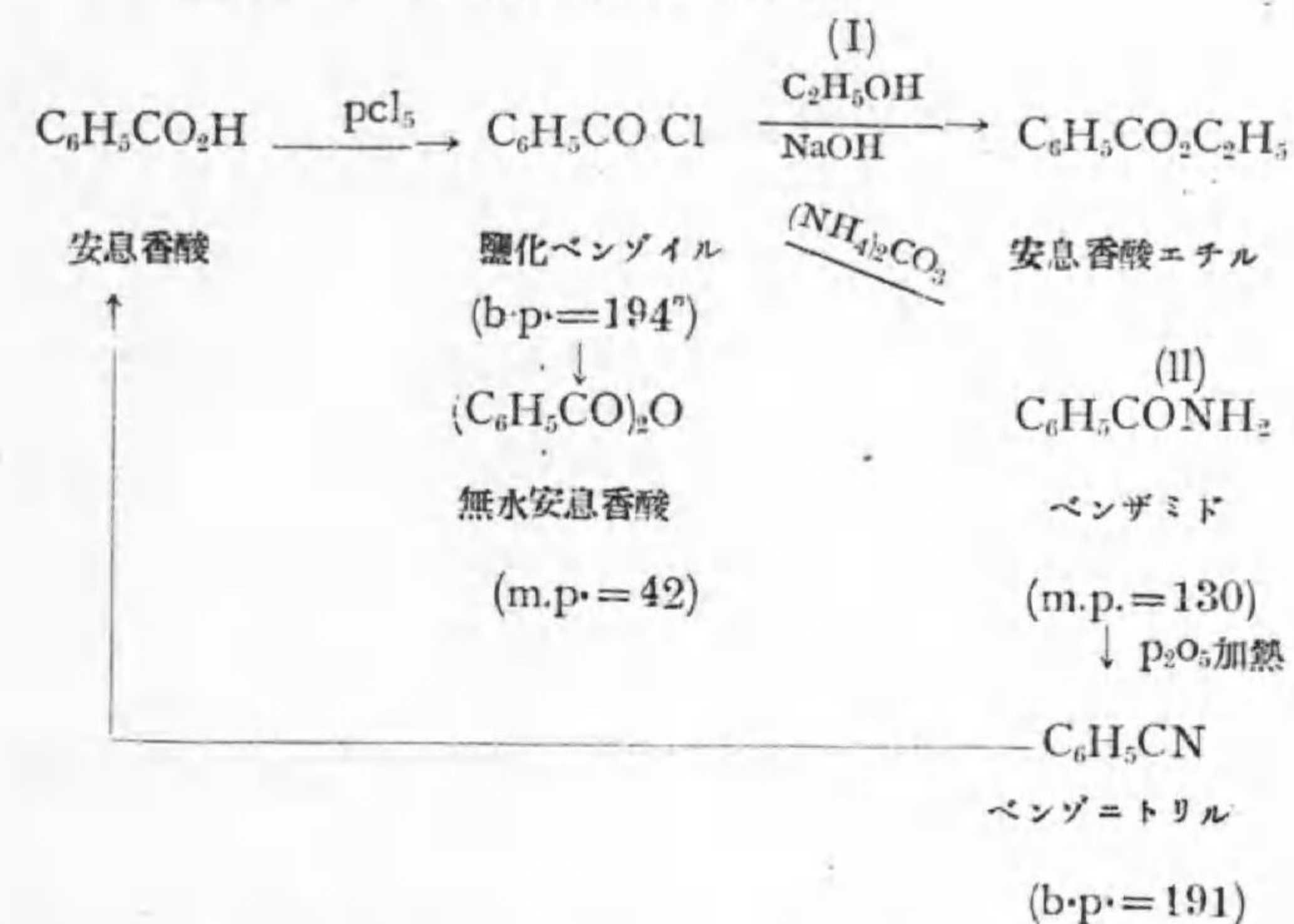
		分子式	m.P
安息香酸	Benzoic acid	C ₆ H ₅ CO ₂ H	121.4
桂皮酸	Cinnamic acid	C ₆ H ₅ CH=CH.CO ₂ H	134
フェニル醋酸	Phenylacetic acid	C ₆ H ₅ CH ₂ .CO ₂ H	76
馬尿酸	Hippuric acid	C ₆ H ₅ CONH ₂ .CH ₂ CO ₂ H	187
アントラニル酸	Antranyl acid	C ₆ H ₄ (NH ₂)CO ₂ H	144
0-ニトロ安息香酸	O.Nitrobenzoic acid	C ₆ H ₄ (ON ₂).CO ₂ H	147

芳香族一塩基性酸は、一般に結晶をなし、冷水には溶けがたけれど温水、酒精、エーテル等には溶く。その性質は脂肪酸に類す。

(1). 安息香酸は安息香(Benzoin)等の樹脂中に存す。工業的には、塩化ベンズルを60%硝酸にて酸化して製す。



光澤ある白色針状結晶にして、100°C位でたやすく昇華す。水酸基又はアミノ基を有する化合物と作用して、一價のベンゾイル基C₆H₅CO-をOH又はNH₂基中の水素原子と置換して結晶性の誘導体を生ずるためOH又NH₂基を有する化合物の検出、識別又は、分離等に用ひらる。其他アニリン青、醫藥の原料なり。ナフトールの安息香酸は消毒剤に用ふ。

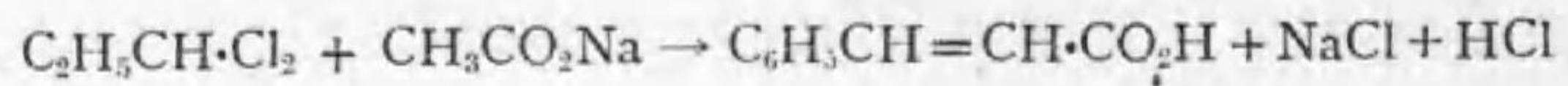


(1) のエステル化反應をショッテン・バウマン氏反應(Schotten and Baumann's reaction)と云ひセルローズエステルの製造に利用せらる。

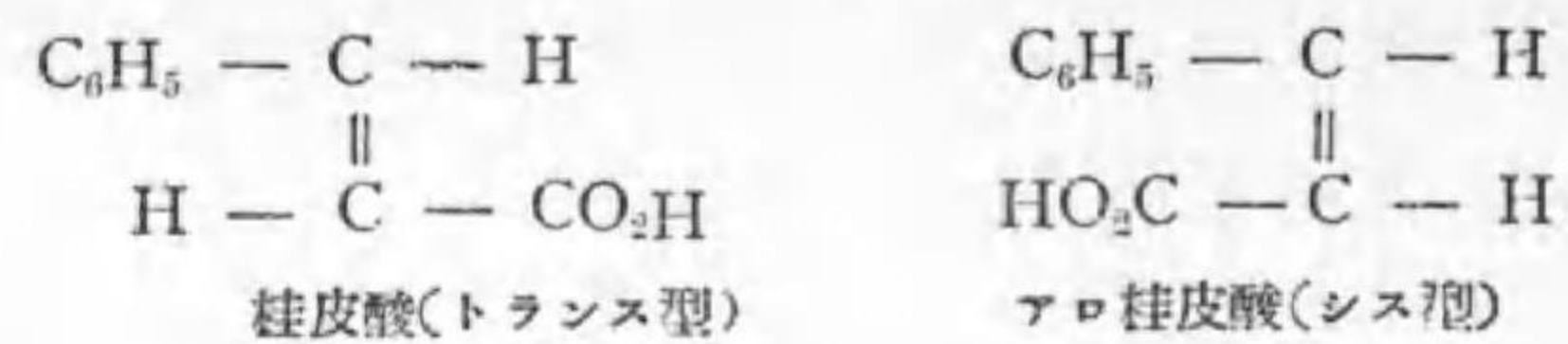
(II) のベンザミドは互變異を示す。



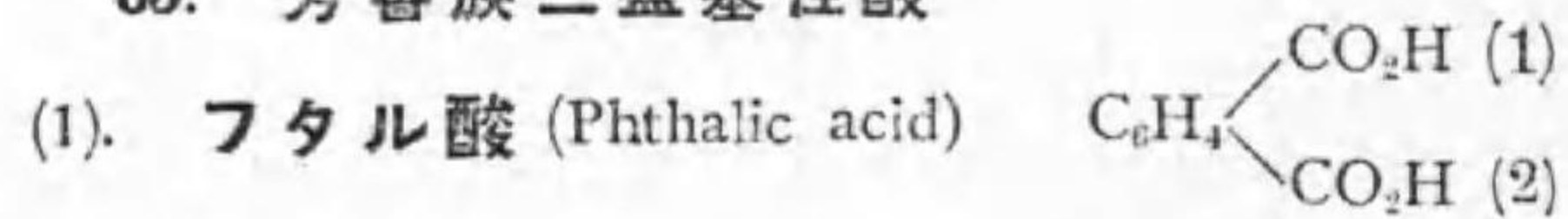
(2). **桂皮酸**は桂皮油,安息香,トルバル等の中にエステルとなりて存す。工業上では塩化ベンゼンに醋酸曹達を加えて熱して製す。



針状又は柱状の結晶にして,立体異性体存す。

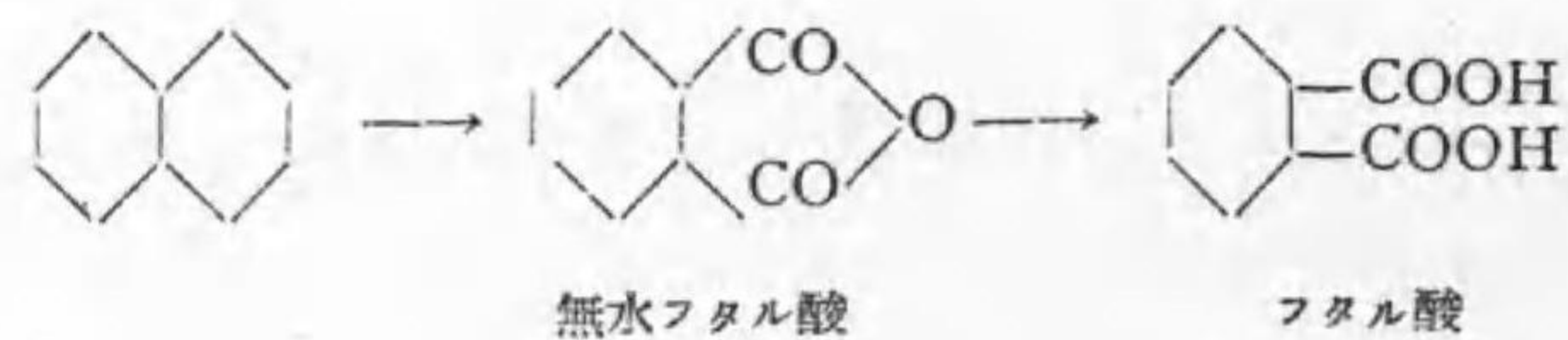


65. 芳香族二塩基性酸

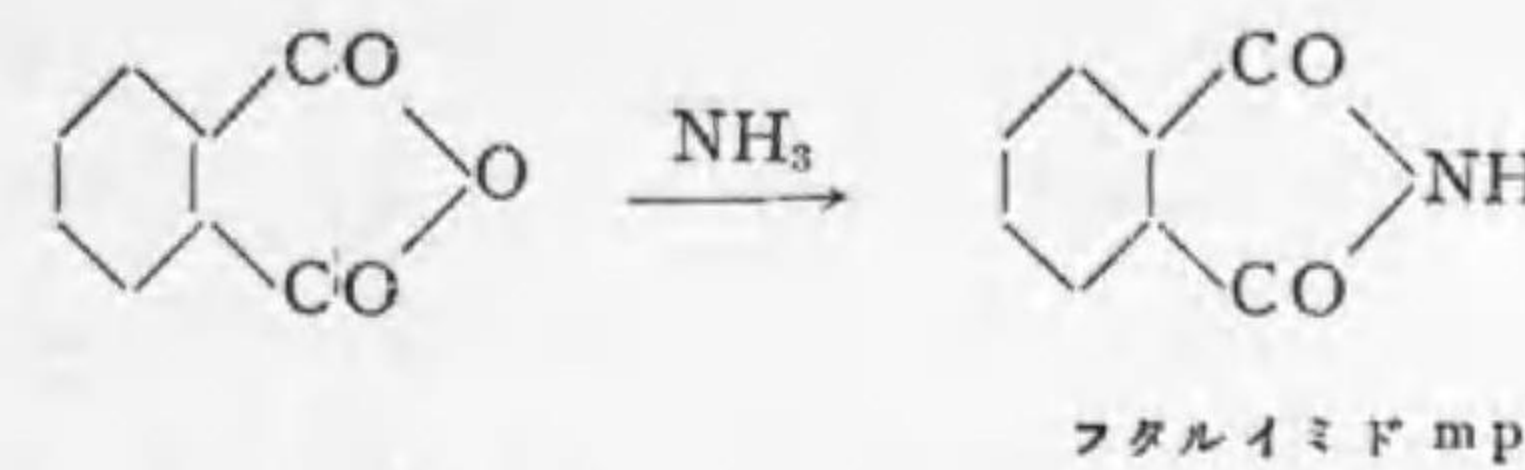


無色柱状結晶(m.p.184)にして熱湯,酒精,エーテル等に溶く。急激に熱すれば無水フタル酸を生ず。

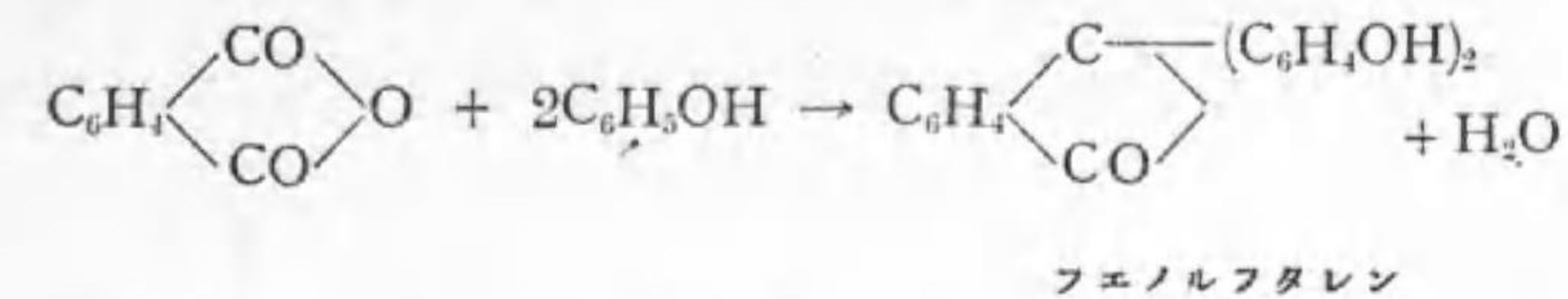
フタル酸は工業的にはナフタレンと空気の混合物を500°位に加熱せる觸媒(V_2O_5)上に通じて酸化せしめて先づ無水フタル酸となし,水を作用せしめてフタル酸となす。



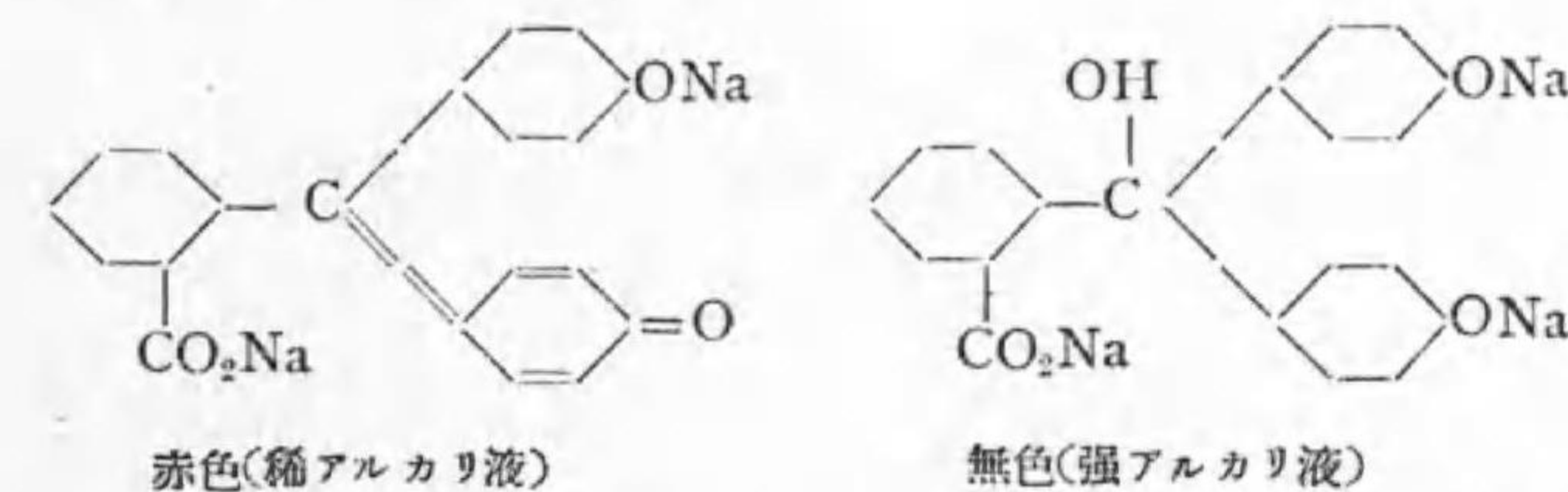
(2). **無水フタル酸**(Phthalic anhydride) 昇華しやすき針状結晶(m.p.128)にして,青藍,エオシン,フルオレセー等の色素の製造に用ひらる。即ち無水フタル酸を氣流中で熱すればフタルイミドを生ず。



無水フタル酸に石炭酸と脱水劑を加へて熱すれば**フェノルフタレン**(Phenolphthalein)を生ず。



フェノルフタレンは水に不溶なれど酒精に溶け指示薬として用ひらる。フェノルフタレンは酸性,中性液では無色なれども,稀アルカリ性(pH 8~10)液では赤色を呈す。キノイド型を生せるによる。強アルカリ性中では再び無色に變ず。



石炭酸の代りレゾルシンを用ふれば,**フルオレシン**(Fluorescein)を生じ,この加里塩の四臭素誘導体は暁の空の色を思はしむる**エオシン**(Eosine)にして絹糸の染料なり。フルオレセーのNa塩をウラニン(Uranine)と稱し赤色を呈し,水に溶けて強き黄緑色の螢光を發す。

実験第八

安息香酸水溶液 5C.C. に氷醋酸 1 滴, 10% FeCl₃ 液 5 滴と H₂O₂ 5 滴を加へて徐々に加熱して煮沸せしむれば紫赤色を呈す。(安息香酸が酸化されてサリチル酸を生成せるによる)

再考問題 其五

1. 脂肪族炭化水素アルコール, アルデヒド, ケトン, 酸の一般式及び特殊の性状を記せ。
2. 蟻酸とフオルムアルデヒドの性質の異同を論ぜよ。
3. 酒精の酸化体の分子式及び特性をあげ且つ相互の関係につきて述べよ。
4. C₄H₁₀O なる分子式を有する化合物が酸化されて C₄H₈O と C₄H₈C₂ なる化合物を生ぜり, この酸化を構造式を以て論じ且つ化合物の名稱を記せ。
5. オレイン酸とパルミチン酸との差違をのべよ。
6. 植物中に含まる二鹽基性有機酸二つをあげ分子式, 性質及び用途を記せ。
7. 琥珀酸グルタル酸は何故に無水物を生じやすきか。
8. 氷醋酸と無水醋酸との性質を比較せよ。
9. 脂肪酸とは何んぞや。一鹽基カルボン酸と二鹽基カルボン酸との性質を比較せよ。
10. 如何にして蟻酸を醋酸に, メチルアルコールをエチルアルコールに変化することを得るか。
11. C₆H₅CH=CHCO₂H なる化合物の製法を問ふ。

第七章 自然を顧みて (其四)

66. 酒石酸(Tartaric acid) $\begin{matrix} \text{CH(OH)·CO}_2\text{H} \\ \text{CH(OH)·CO}_2\text{H} \end{matrix}$

葡萄の中には, 甘き葡萄糖の外に酒石酸及其塩等が含まる。すっぱい味。酒石酸は尙酸性カリ塩等となりて他の植物中に廣く分布す。葡萄酒酸酵桶の底に沈澱する結晶は酸性酒石酸加里で, 之を再結晶せるものが酒石(Argol)なり。

透明な水にとけやすき柱狀結晶(mp=168°~170°)で, 清涼飲料水の製造, 染色等に用ひらる。酒石を精製し酒石英(Cream of tartar)となし, 媒染劑, パン粉の製造に用ふ。

又酒石酸ナトリウム, カリウム塩をロツシエル塩(Rochelle Salt)と稱し, フェーリング液の調製及び醫藥に用ひ

らる。吐酒石(tartar emetic) $\begin{matrix} \text{CH·OH·CO}_2\text{K} \\ | \\ \text{CH·OH·CO}_2(\text{SbO})_2 \end{matrix} \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ は, 醫藥, 媒染劑として用ひらる。

酒石酸の製造

25~30°C. の葡萄糖 5~10% 溶液に新しき過酸化酵素液を加へ, CO₂を通じつゝ徐々に H₂O₂の如き過酸化物を加へて攪拌す。炭酸石灰を加へて, 生ずる酸を中和し最後に煮沸すれば, 酒石酸石灰は沈澱す。之を分ち酸にて分解して, 酒石酸を得。

酒石酸鹽の檢出

酒石酸鹽の中性液に綠礬(FeSO₄·5H₂O)液一滴と H₂O₂液數滴を加へ更に NaOH を加へて, アルカリ性とすれば紫色を呈す。

67. 光學的異性体

(1) 旋光性(Optical activity)

光は横波にしてその特性に偏光 (Polarised light) なる現象あり。光はその進行の方向に直角な平面内では、總ての方向に振動しうるが、一度ニコル (Nicol) を通過すれば、光の振動の方向は一定の方向のみに限らる。之を偏光と云ひ、その振動面を偏光面 (Polarised plane) と云ふ。従つて一つのニコルを通りて生ぜし偏光は、それと軸を平行におきたるニコルは何の苦もなく通りうるが、直角 (Cross) におきたるニコルは通りえぬ。所が cross したニコル間の光の通路に酒石酸の溶液をおけば、多少明るく見ゆ。それで全く光りを遮断するためには第二のニコルを右或は左へ旋廻しなければならぬ。

之れは、ニコル間に置きし物質が偏光面を旋廻したためなり。斯様に偏光面を旋廻しうる物質を旋光体 (Optical active Substance) と云ひ、その性を旋光性 (Optical activity) と云ふ。尙右に旋廻するものを右旋体 (dextro-rotatory, d で表はす)、左に旋廻するものを左旋体 (levo-rotatory, l で表はす) と云ふ。此等左右旋光性の物質が等量混在する時は互に打消して旋光性を示さぬ。之れ不旋光体 (optically inactive substance, i で表はす) にしてラセミ酸 (Racemic acid) と云ふ。左右旋光体及び不旋光体は同一の分子式を有したる旋光性のみを異にす。之れを光學的異性体 (optical isomer) と云ふ。

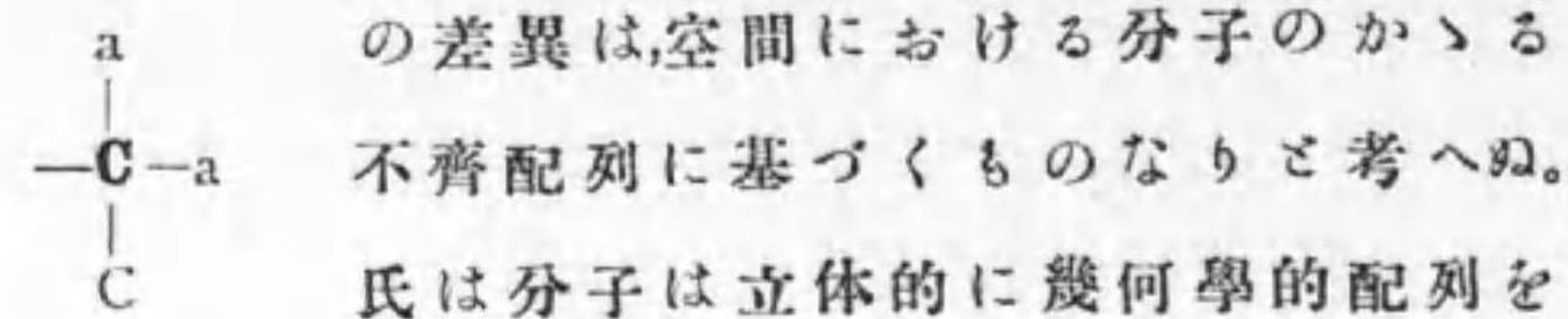
(2). 不齊炭素原子と旋光性

John Herschel (1820) 氏はつとに結晶性物質の異なる旋

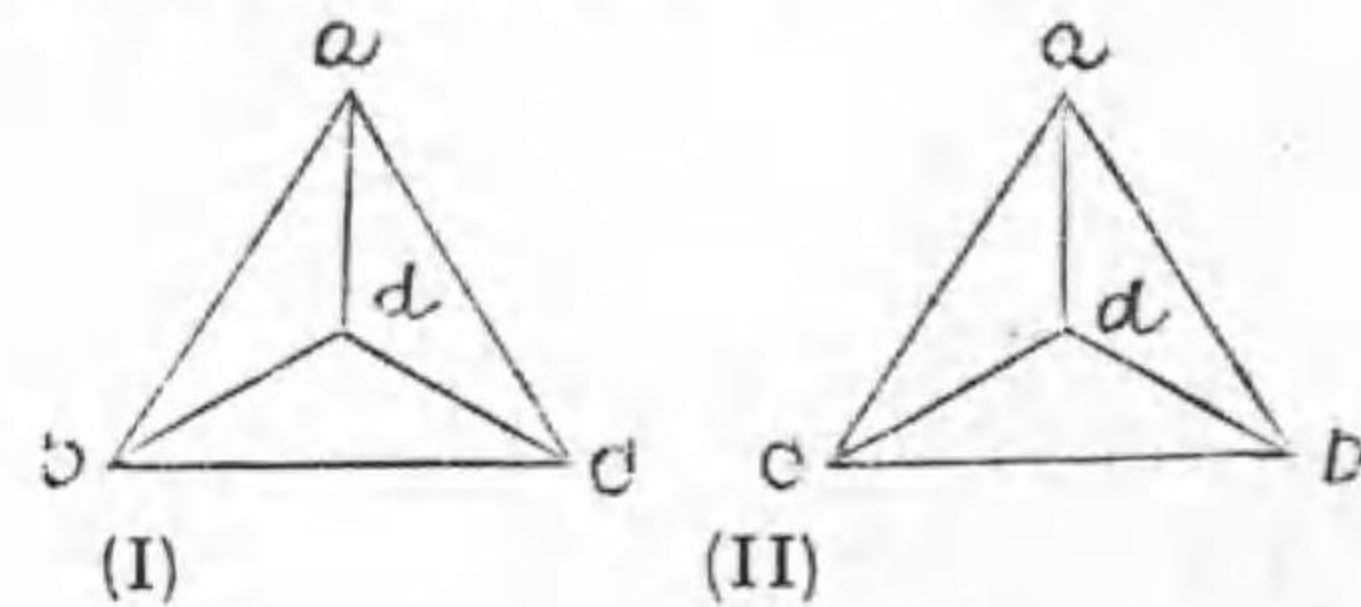
光性の問題に關して述べて曰く「之れは結晶の不齊形に基くものなり」と。

1848年 Pasteur 氏は、酒石酸の研究に當りて、Herschel 氏の暗示や、d 酒石酸の結晶形が不旋光のラセミ酸のそれと同一であると云ふ Mitscherlich 氏の論述を思ひ浮べたり。酒石酸の結晶をよく観察すれば結晶形の二つの對掌体をなす異なるもの存す。二つに分ち夫々を水に溶かし偏光計でうかがひ見たるに一つは右へ他は左へ光を旋廻する事を見出せり。そして二つの結晶溶液を混ずると不旋光体がえられ宛もラセミ酸塩液の不旋光性と同様なりき。そこで Pasteur 氏は當時知られてゐた右旋光体の酒石酸とラセミ酸のアムモニウム曹達塩との外に左旋光体が存在すべき事及び不旋光体は、右旋光体と左旋光体とが等量混在するためなりと考へたり。實際ラセミ酸は、結晶形によりて、左右兩旋光体に分つことを得。その後 Pasteur 氏は更に d 酒石酸のシンコニン塩を熱して、メゾ酒石酸 (Meso tartaric acid) をえたり。之はラセミ酸の如く不旋光体であるけれど左右兩旋光体に分つことは能はざりき。1873年に至りて Wislicenus 氏は、酒石酸で見らる異性体は分子中の原子の空間的配列の異なるためならむと述べたり。Van't Hoff 氏は、四つのことなる原子又は基を結合してゐる炭素原子を不齊炭素原子 (Asy-

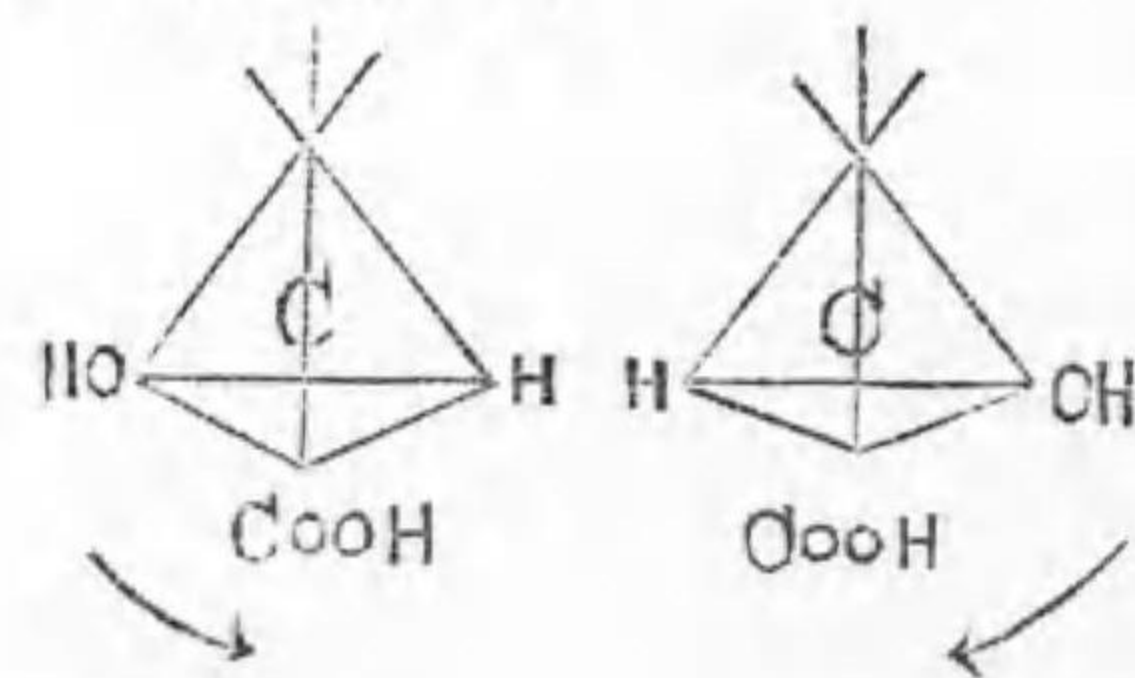
mmetric carbon atom) と稱し、すべての旋光体は、少くともかゝる炭素原子を一つ含むことを見出せり。従つて旋光性は化合物中に、かゝる不齊炭素原子(太文字となす)の存在によるものであるとし、右旋光体左旋光体の



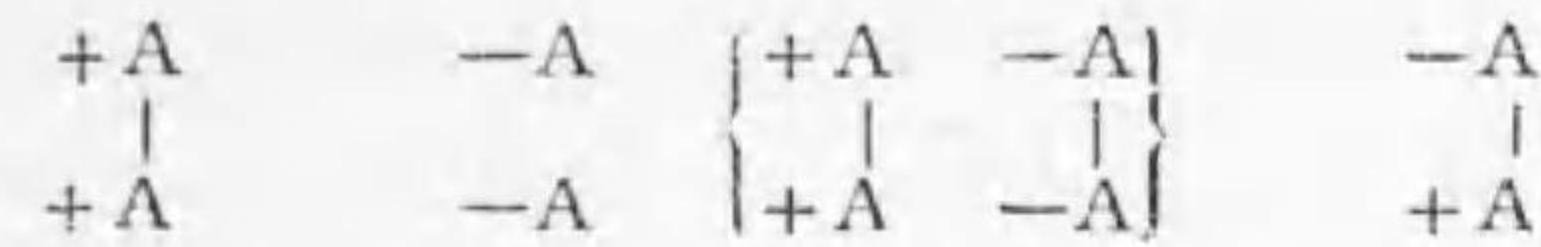
なしてゐると考へ、かく立体關係によりて生ずる分子異性を立体異性(Stereo isomerism)と云ふ。



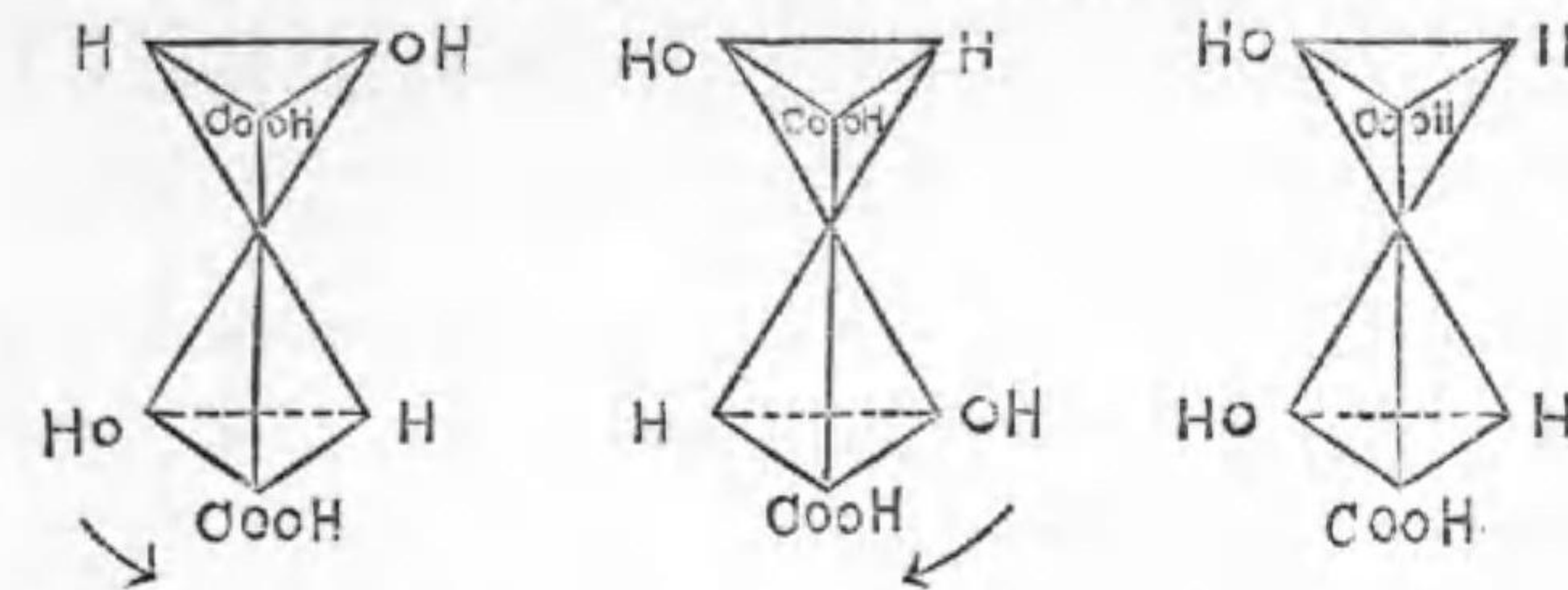
上圖の異性体は、丁度右手と左手或は物体とその像との關係を有し、全く重ね合ふこと能はず。(I)圖で表はされた分子は、不齊のため右旋性を有するとすれば(II)の分子は同様左旋性を有すべく、この二つが等量混在すれば不旋光体をうることにならう。尙酒石酸につきては次の如し。



右を+A、左を-A、とすれば、酒石酸の異性体は、



d. 酒石酸 l. 酒石酸 ラセミ酸 メゾ酒石酸
(右旋光体) (左旋光体) (不旋光体) (不旋光体)



ラセミ酸は、dとlとが等量存在するため不旋光体をあらわすので、之を旋光体に分割することを得。されど同じ不旋光体なるメゾ酒石酸は、分子内で互に消滅し合ひて不旋光性になりたるものなれば分割することは能はず。

68. ラセミ化合物の分割

(1). 機械的分離 (Mechanical Separation) 酒石酸塩の時はラセミ化合物の塩を28°C以下で結晶せしむれば、二つの結晶形が現はれる。そこで機械的に結晶形の差より分つ。

(2). 光學活性体を加へる法、ラセミ化合物に光學的活性のシンコニン(Cinchonine)ストリキニン(Strychnine)等を加へてアルカロイド塩を作ればl酒石酸塩は、先

づ結晶析出す。之を分ちたる後 d 酒石酸塩を結晶せしむ。かくアルカロイド塩の分別結晶によりて分つことをう。

(3). 生物學的方法 (Biological method) Penicillium glaucum と云ふ一種の糸状菌は、酒石酸アムモニウム、其他のラセミ体塩の溶液中でよく生長す。その際營養物として、d・酒石酸アムモニウムのみを攝取するより液中には微生物の作用を受けざりし l 酒石酸塩が残る。それで之を結晶せしめて l 酒石酸塩を分つことを得。

この Penicillium glaucum は尙 l ロイシン (leucine) d・グルタミン酸 (glutamic acid) 等のアミノ酸を分解するが、d・ロイシン、l・グルタミン酸等には、大した作用を及ぼさぬ。

酵素 (Enzyme) も光學的活性を有し、その特性の一つとして、ラセミ体に対しては、その光學的異性体の一方のみに作用す。例へば麦芽糖と異性麦芽糖との光學的異性体の混合物に対して、マルターゼ (Maltase) は麦芽糖のみを分解し、又エムルシン (Emulsin) は、異性麦芽糖のみを分解するにすぎぬ。トリプシン (trypsin) は d・アラニール、ロイシン (Alanyl leucine) を分解消化しうるが d・d・アラニール、ロイシンには作用を及ぼさぬ。

斯様に光學的に活性体が一つの異性体のみに先取的に作用を呈する事實は、注目すべき現象なり。

69. オキシ酸 (Oxy acid) OH 基には、アルコール性の

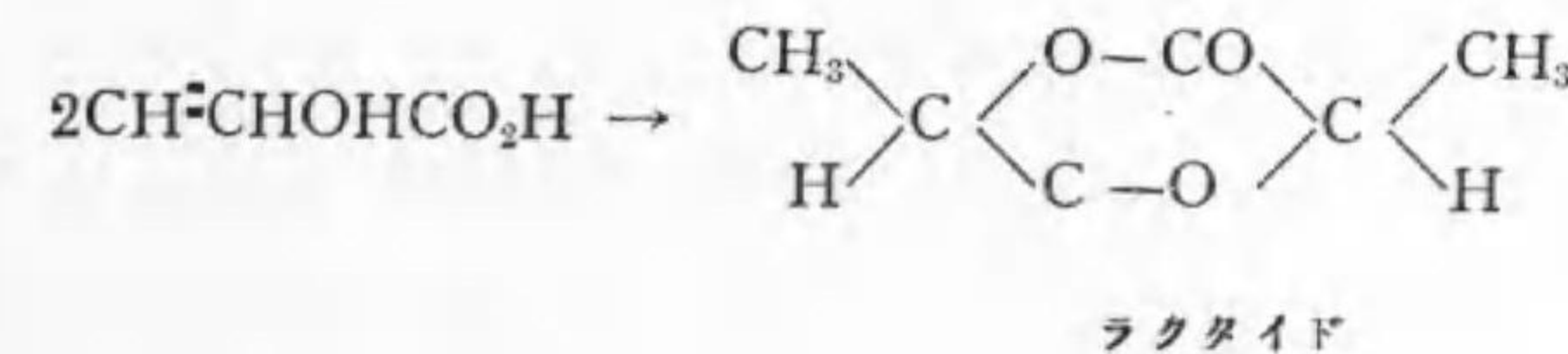
ものとフェノール性のものと存する事は已に述べたる所なり。尙今まで述べ來りし酸は COOH 基のみを有するカルボン酸なり。アルコール性 OH 基と COOH 基を同時に一分子中に含む酸をオキシ酸又はアルコール酸或はオキシカルボン酸とも稱す。

(1) 脂肪族オキシ酸

		m. p.	K _{25°C}
グリコール酸	H-A	80	—
乳酸	CH ₃ -A	18(不活性)26(活性)	1.4×10 ⁻⁴ , 4×10 ⁻⁴
林檎酸	B-A	100	—
酒石酸	A-A	170	9.7×10 ⁻⁴
枸橼酸	B ₂ , C	100	—

但し A...CH(OH)·CO₂H B...CH₂CO₂H C...C(OH)·CO₂H 葡萄の酸味を思ひ出させる。葡萄その他の植物中に含有せらる。

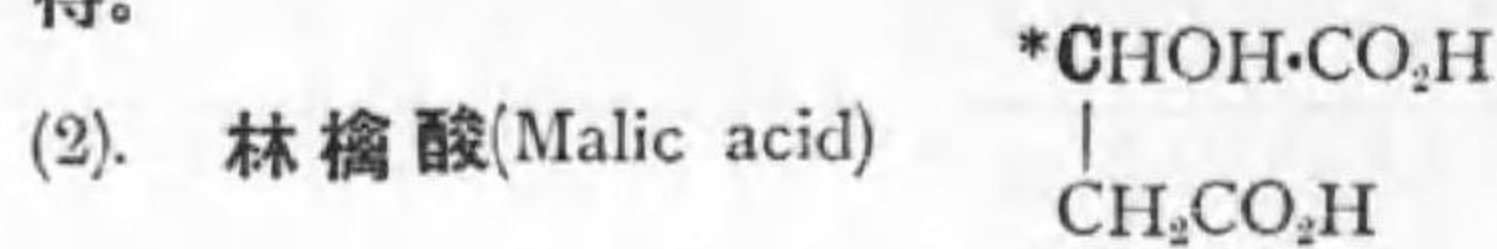
(1). 乳酸 (Lactic acid) CH₃C*H·OH·CO₂H 乳酸は葡萄糖や蔗糖の乳酸醱酵により又牛乳中に存する乳糖よりも作る事を得。えたる乳酸は不活性にして粘き無色無臭、吸水性の液体で水に溶解す。熱すれば水を失ひて二分子よりラクタイド (Lactide, m p. 124°) を生ず。



染色に用ひられ、アンチモン塩は媒染剤なり。

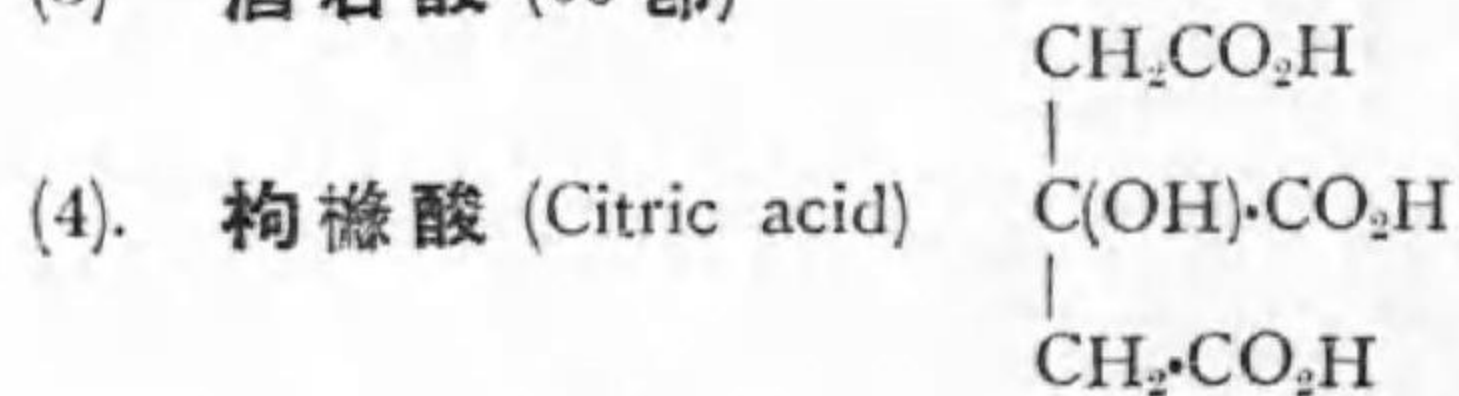
d. 乳酸は肉汁中に存し、その物理的性質はI乳酸と異なれど化学性は同一なり、不活性乳酸に *micrococcus acidiparalactici* を加へて分割して得らる。

l 乳酸は蔗糖に *bacillus acidilactici* で醗酵せしめて得。



葡萄、林檎等の果實中に廣く分布され、植物の成長に大切なものなり。左旋性を有す。水に非常にとけやすき針状結晶(m.p.=100°)なり。濃厚溶液は右旋性で、稀釋するにつれて左旋性となる。ベンゼンを觸媒の下で酸化してマレイン酸となし、之れより林檎酸を製す。

(3) 酒石酸(66節)

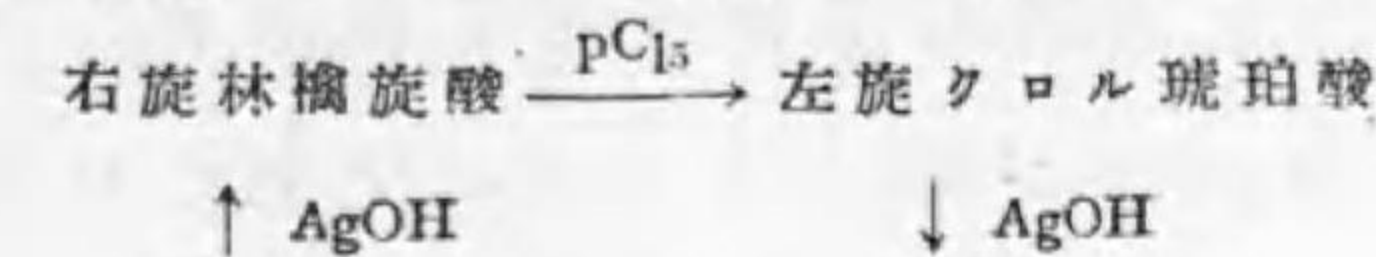


天然には、未熟のレモン等の果物中に含まる。工業的には、葡萄糖に *cytromyces* なる菌を作用せしめて製す。この際には枸橼酸の外琥珀酸、林檎酸、酒石酸等も生ず。大きなプリズムの結晶でレモナーデの如き清涼飲料の製造染色等に用ひらる。

枸橼酸マグネシウムは醫藥に、枸橼鐵アムモニウムは青寫眞に、中性枸橼酸アムモニウムは磷酸塩の分離

に用ひらる。

右旋及び左旋林檎酸は、 pCl_5 及び $AgOH$ の作用によりて互に遷移することを得。即ちこれらの化合物の働きによりて、不齊炭素原子に結合せる二つの原子又は原子團がその位置をかへうる。



右旋クロル琥珀酸 ← 左旋林檎酸

斯様に一つの旋光体が反對の旋光体に遷り、再びもとの旋光体に移る輪行轉位をワルデンの遷移(Waldens inversion)と云ふ。

實驗第九

オキシ酸の實驗

1. ウッフエマン氏反應(Uffelmann's reaction) 1%石炭酸水溶液10 C.C.に $FeCl_3$ 液數滴を加へて紫藍色を呈せしめ、之に乳酸(又は酒石酸、林檎酸等)1-2滴を加ふれば黄色を呈す。
2. 乾ける試験管に林檎酸の結晶をとり加熱すれば、先づ融解し次に水及びマレイン酸の白煙を生じ管壁に美しく白色針状結晶を附着せしむ。
3. 酒石酸又は酒石酸鹽の0.1-0.2%水溶液1滴を試験管に取り之に2%レゾルシン液2滴と濃硫酸3C.C.を加へて熱すればバラ赤色より紫赤色となる。(強熱すべからず)(特殊反應)
4. 酒石酸の水溶液に $CaCl_2$ 液を加へて見よ。(酒石酸石灰を沈澱す。之は醋酸又はアルカリに溶解す)
5. 酒石酸鹽の中性液に $FeSO_4$ 液一滴と H_2O_2 數滴を加へ更にアルカリ液にてアルカリ性とすれば紫色を呈す。6.5%枸橼酸溶液10C.C.を注意して濃 $NaOH$ 液で微アルカリ性となし、之に10% $CaCl_2$ 5C.C.を加へて熱せよ。(枸橼酸石灰を沈澱す)

(II) 芳香族オキシ酸 マンデル酸(Mandelic acid) $C_6H_5CH(OH)CO_2H$ 水に溶けやすき結晶にして、その性乳酸に

類す。

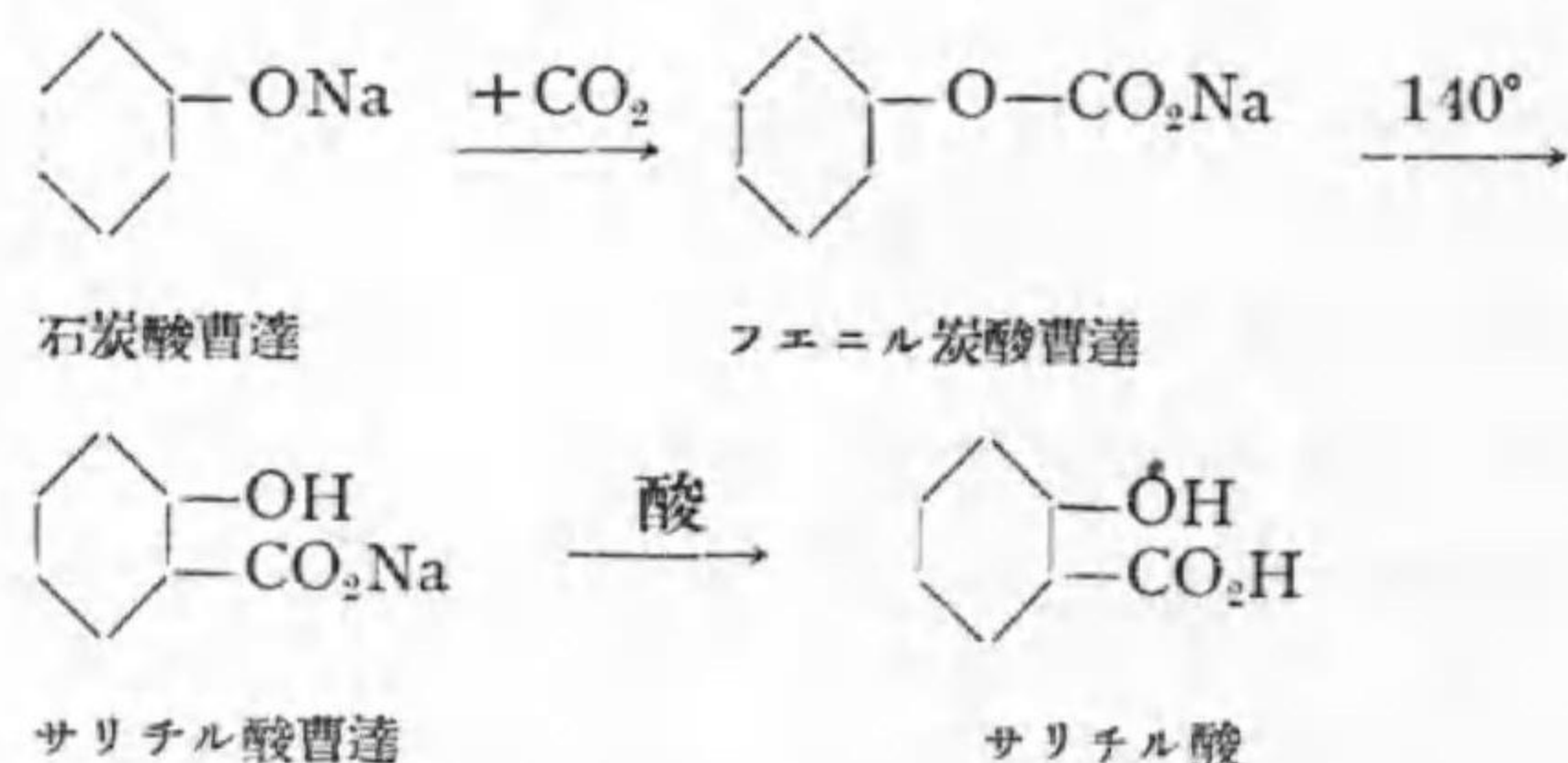
{ 左旋性マンデル酸 (m.p. 133°)
 { 不活性 // (m.p. 118°)

不活性酸はシンコニン塩にて分割することを得。

70. フェノールカルボン酸 フェノール性 OH 基と CO₂H 基とを含む酸である。

	分子式	m.p.
サリチル酸 (Salicylic acid)	C ₆ H ₄ (OH)CO ₂ H	155
プロトカテキニ酸 (Protocatechuic acid)	C ₆ H ₃ (OH) ₂ CO ₂ H	199
没食子酸 (Gallic acid)	C ₆ H ₂ (OH) ₃ CO ₂ H	239
タンニン酸 (Tannic acid)	—	—

(1). サリチル酸 冬緑油中にエステルとなりて存す。工業的には石炭酸曹達を 120~140°C に加圧加熱し CO₂ を作用せしめて製す。



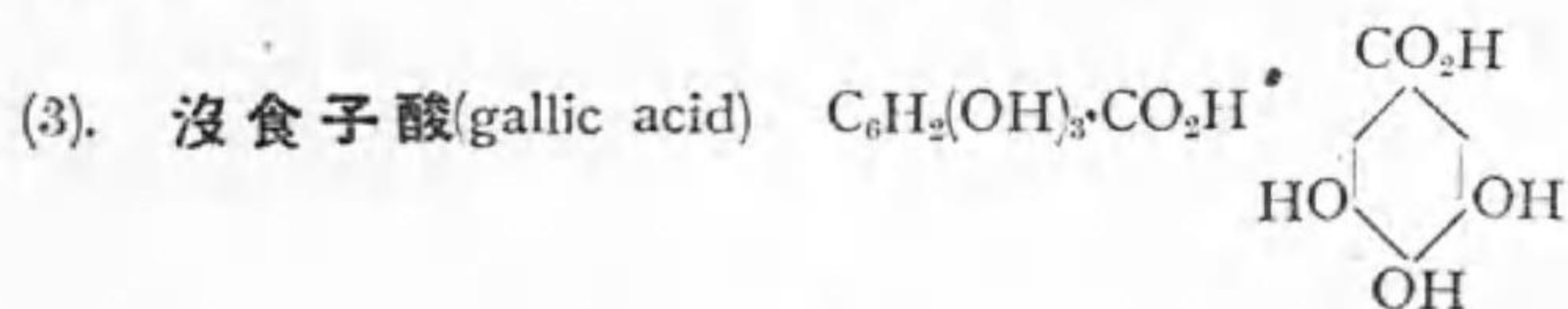
サリチル酸は冷水に溶けがたきも温水に溶く。白色の結晶にして其中性液に FeCl₃ 液を加ふれば深紫色を呈す。(フェノール反応)

サリチル酸は強き防腐力を有し、無臭なるにより防腐剤として食料品の貯藏、醫藥の製造等に用ひらる。

撒曹(サリチル酸曹達)及びザロール(salol, サリチル酸フェニル)はリウマチス病藥、防腐剤等に用ひられ、アセチルサリチル酸 CH₃CO₂C₆H₄CO₂H はアスピリン(Aspirin)と稱し解熱劑、神經痛藥として用ひらる。サリチル酸ナフチル、サリチル酸キニン等も防腐剤として用ひらる。

(2). プロトカテキニ酸

水に溶けやすき結晶にてその水溶液中に FeCl₃ を加ふれば綠色を呈し、NaHCO₃ を加ふれば紫色となり遂に赤色となる。強熱すれば CO₂ を失ひてカテコールを生ず。樹脂、タンニン等の中に含まる。



茶を始め、五倍子、樅の實等廣く植物中に含まれて存す。タンニンを稀酸と共に煮沸すれば生ず。絹糸光澤針狀結晶にして熱すれば焦性没食子酸 C₆H₃(OH)₃ を生ず。水に溶けやすく、そのアルカリ性水溶液は、空氣の酸素を吸収して黒褐色に變ず。故に還元性を有し寫眞術に用ひらる。

又没食子酸の水溶液に FeCl₃ 液を加ふれば青黑色を

呈す。故に黒インクの製造に用ふ。

(4) タンニン酸 $C_{26}H_{16}O_{16}[COC_6H_2(OH)_2OCOC_6H_2(OH)_3]_5$

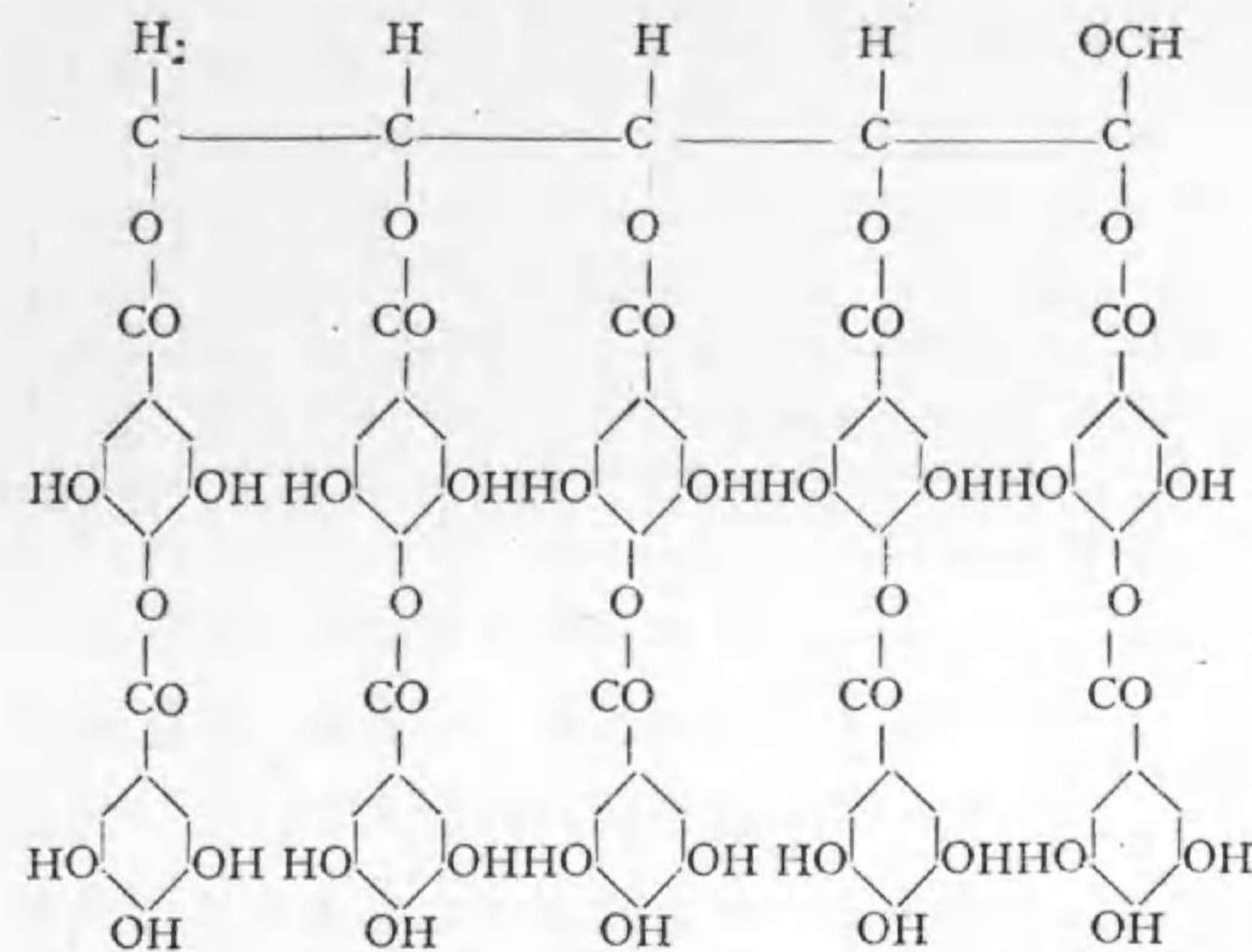
タンニンはペンタ デガロール葡萄糖 (penta digalloyl glucose) にして茶,五倍子,樫の實等の中に配糖体となりて存し,單にタンニンとも云ふ。

粉状物質にして水に溶けその水溶液は非常に收斂性に富み $FeCl_3$ 液を加ふれば深黒青色を呈す。故に黒インクの製造に用ふ。タンニンは膠,蛋白質,寒天,澱粉の如き和水性コロイドを凝固沈澱せしむ。即ちタンニンは脱水作用をなすと同時にコロイド粒子の界面に吸着せらる。葡萄糖基の端をコロイド粒子の方向にフェノール基を水の方に向けて配列すると考へらる。アルカリ性液中ではフェノール基 $-OH$ は $-ONa$ となり電離するためより和水性を帯びる故タンニンは脱水作用をなさず。故にタンニンは酸性液に於て鞣皮を行ふ所以なり。

尙タンニンは繊維に吸着され色素と不溶性の化合物を作るを以て媒染劑に用ひられ又絹糸の増量等に用ひらる。モリブデン酸アムモニウム10%液をタンニンの水溶液に加ふれば赤褐色を呈す。(檢出)

タンニンは没食子酸を $POCl_3$ と共に熱して作る。その構造は次の如し。

オキシ安息香酸は數分子結合してデブシイド (Depside)



を生ず。デブシイドもその程度の差こそあれタンニンの如く和水性コロイドに對して作用す。

實驗第十

1. サリチル酸の水溶液に $FeCl_3$ 液數滴を加へて見よ。(紫色を呈す何故なるや)
 2. サリチル酸の結晶數片に木精 1C.C. 濃硫酸 10 滴を加へて熱すれば特有の芳香を生ず。(メチルサリシレート生成による)
- ニ タンニン水溶液に金屬鹽液を加へて見よ。
- 鐵鹽(濃青黑色を呈し沈澱す)
 - 鉛鹽(白色沈澱を生ず)
 - 銅鹽(褐色同 同)
 - 水銀鹽(橙色 同)

71. ケトン酸 (Ketonic acid)

ケトン酸はCO基とCO₂H基を有する酸なり。

	分子式	m.p.
焦性葡萄糖 (Pyroracemic acid)	CH ₃ COCO ₂ H	90
アセト酢酸 (Acetoacetic acid)	CH ₃ CO.CH ₂ CO ₂ H	—

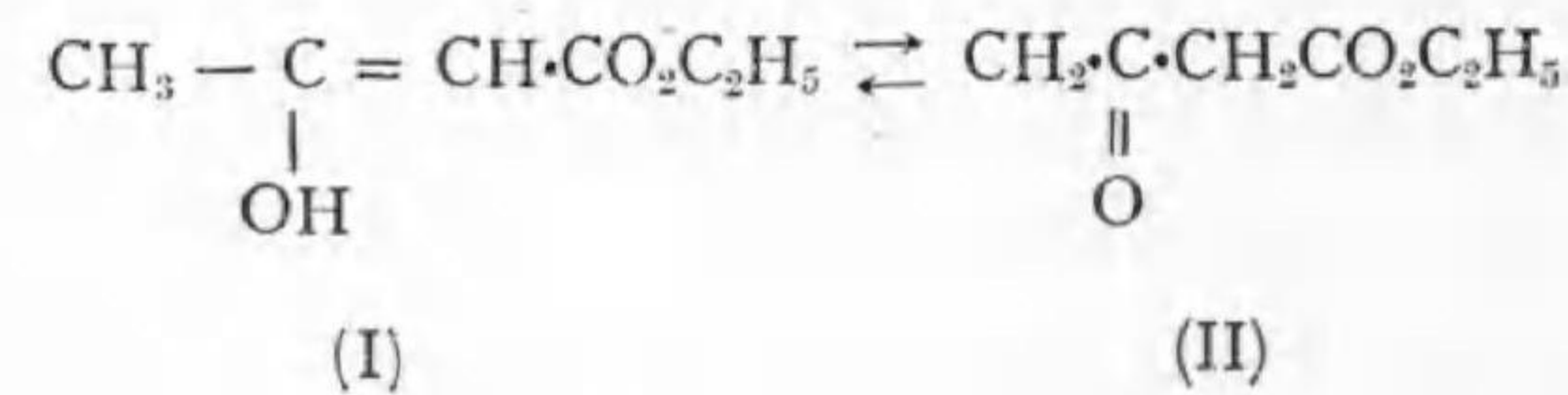
(1). 焦性葡萄糖

糖類よりアルコールを生ずる際の間体と見做され、稀硫酸を加へて熱すればアセトアルデヒドに變ず。



(2). アセト酢酸 アセト酢酸は蛋白質、脂肪等の分解によりて生じ、エチルエステルは合成化學上重要なものなり。

アセト酢酸エチルは、或る時はアルコールの性質を表はし、或る時はケトンとして作用す。従つて、二つの異性体は次の如き構造を有し互に變じ合ふものと考へらる。



(I).をエノール型(Enolform) (II).をケト型(Ketoform)と云ふ。かかる現象を互變異(Tautomerism)と云ひ、異性体を互變体(Tautomer)と云ふ。

エノール型(不飽和)	ケト型(飽和)
1.このナトリウム鹽に鹽酸のエーテル液を加ふれば油狀となりて分れ出づ。	エーテルに溶かし-78°Cに冷却すれば結晶(m.p.=-39°)を拆出す。
2. FeCl ₃ を加ふれば紫色を呈す。	FeCl ₃ を加へても何等色を生ぜず。
3.臭素と結合す。	臭素と結合せず。
4.光線をケト型より強く屈折する。	屈折する力エノール型より小なり。

互變速度は、温度及び溶媒の性質(PH・價等)によりて異なる。即ち温度の上昇及び水、アルコール類の如く水酸基を有する溶媒の時は、互變速度は早まり、炭化水素やハロゲン誘導体を溶媒とする時は遅くなる。今平衡状態に於けるエノール型の割合は次の如し。

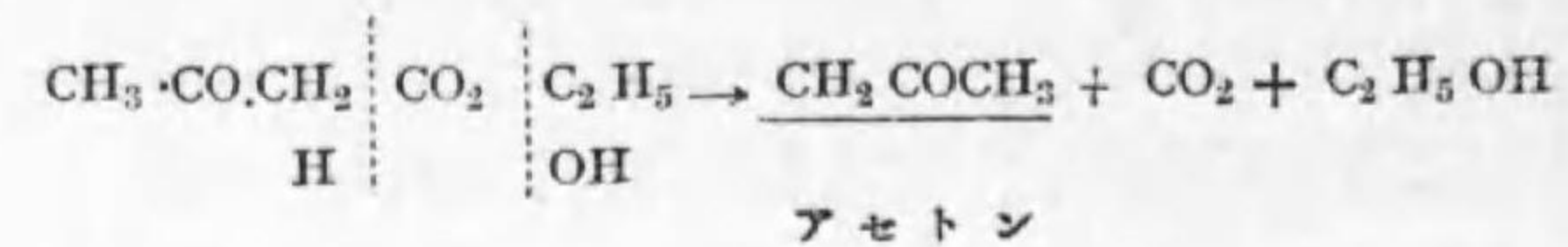
溶媒	%	溶媒	%
水	0.4	エーテル	27.1
木精	6.9	二酸化炭素	32.4
酒精	12.	ヘキセーン	46.4

従つて、アセト酢酸エステルは、ケトン及びアルコールの性を有す。即ち一部エノール型を含むを以てFeCl₃液を加ふれば紫色を呈し、アルカリを加ふれば、エノール型として、作用し可溶性鹽を作りてアルカリに溶く。このエステルのナトリウム鹽の水溶液に酸を加ふれば、エノール型が先づ粒狀に沈澱し、後にケト型に變ずるため消ゆ。之れケト型がエノール型より、はるかに水に

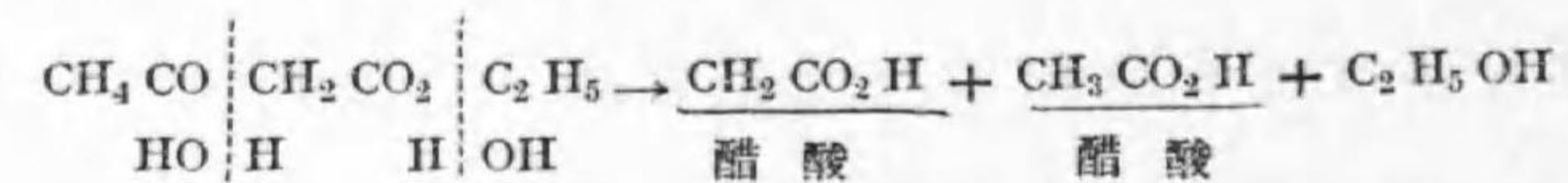
溶けやすきためなり。

アセト醋酸エステル合成

(1) ケトン分解 エステルを稀酸又は稀アルカリ水溶液と煮沸すればケトンを生ず。

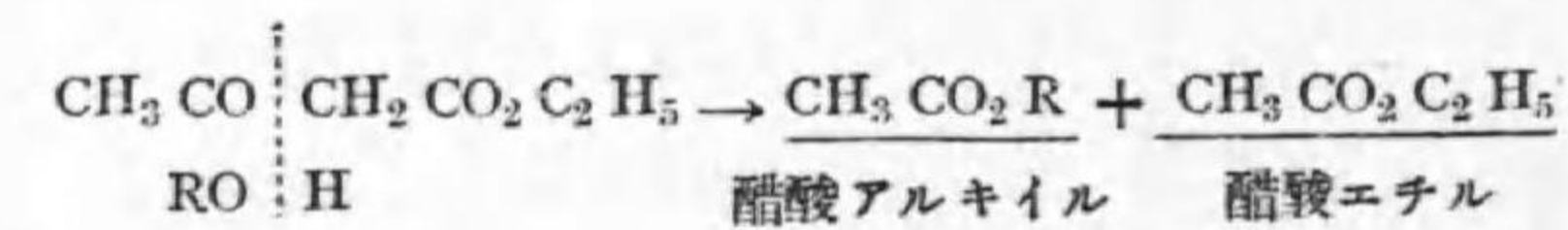


(2) 酸分解 エステルを濃い KOH のアルコール溶液と煮沸すれば分解して脂肪酸を生ず。



生ぜし醋酸はアルカリと結合して醋酸加里となる

(3) エステル分解 エステルをナトリウムアルコレート(RNa)と煮沸すれば分解して脂肪酸エステルを生ず。



二つの CO 間の水素原子が色々のアルキル基で置換すれば、多くのケトン脂肪酸エステル等を合成することを得。

72. 防腐劑

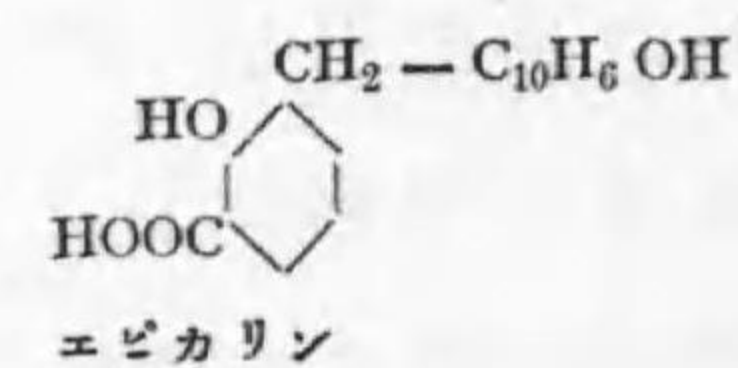
(1) フェノール類

石炭酸 C₆H₅OH

クレゾール, リゾール

チモール (Thymol)

エビカリン (Epicarin)

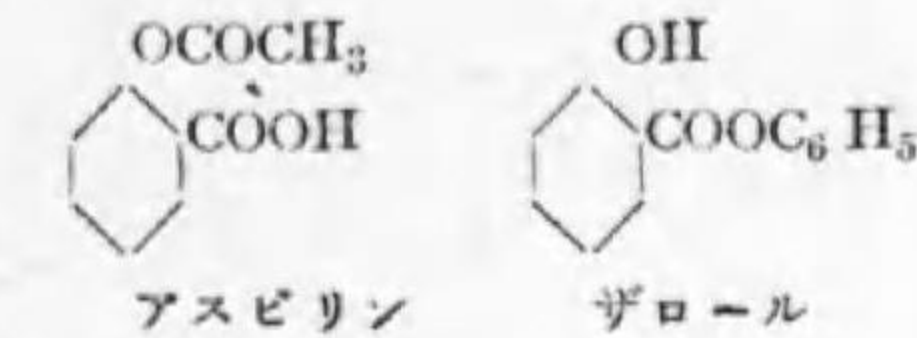


フェノールの核中に鹽素又は臭素を加入せるものは防腐力を増す。

(2) サリチル酸誘導体

アスピリン (Aspirin)

サロール (Salol)



(3) クレオソート

クレオソフォルム (クレオソートとフォルムアルデヒドとの縮合物)

(4) ナフタレン

キノリン

(5) フォルムアルデヒド (フォルマリン)

パラフォルム (Paraform)

リゾフォルム (Lysoform) (フォルマリと加里石鹼とを熱して作れるもの)

ウトロピン (Urotropin) 及其誘導体

(6) 没食子酸

タンノフォルム (Tannoform) (タンニンとフォルムアルデヒドとの縮合物)

デルマトール (Dermatol) (HO)₃.C₆H₂.COOBi(OH)₂

アイロール (Ainol) (HO)₃.C₆H₂.COOBi(OH)₂

(7) ハラゾン (Halazon) HOOC-C₆H₃(SO₂NCl₂)

エカヨードフォルム (パラルデヒドとの化合物)

(8) 樟腦

總括

(1) 有機酸は弱酸にしてカルボキシル基 CO₂H を含有

す。その数により一塩基性酸、二塩基性酸と呼ぶ。例へば

	脂 肪 族 酸	芳 香 族 酸
一塩基性酸	飽和 { 酢 酸 { パルミチン酸	安 息 香 酸
	不飽和 オレイン酸	桂 皮 酸
二塩基性酸	萆 酸	フ タ ル 酸

(2). ベンゼン核中の水素原子を OH 基と置換せる化合物をフェノールと云ひ、酸性を有す。例へば

一価フェノール	石炭酸(特にフェノールと云ふ)
二價 //	レゾルシノール
三價 //	ピロガロール

(3). カルボキシル基と OH 基とを有する化合物にフェノールカルボン酸とオキシ酸とあり。例へば

フェノールカルボン酸	サリチル酸、タンニン酸
アルコール酸	マンデル酸

(4). フェール類と FeCl₃ との呈色反應 (水溶液)

石炭酸	藍色
クレゾール	//
レゾルシン	紫藍色
オルシン	//
フロ、グルシン	//
サリチル酸	濃紫色

モルフィン	濃青色
ヒドロキノン	濃綠色沈澱(キノヒドロソなり)
バイロカタキン	綠色
アドレナリン	//
没食子酸	青黑色
ピロガロール	黃色(褐赤色の沈澱を生ず)
グワヤコール	赤色(消えやすし)

第八章 セルローズ (Cellulose)

73. セルローズ 今まで述べ來れる所は、木材を石炭と同様乾溜によりて如何なる物質を生ずるかを論じ而して主生成物たる木精、アセトン及び醋酸より更らにアルコール、その酸化なるアルデヒド、ケトン、酸の性質を述べたり。次に木材の本体をそのまま調べ更らに化學的所理によりて如何に變ずるかを見む。

木材の主成分にしてその骨組みをなすものはセルローズなり。其他木汁、リグニン(Lignin)、糖類、ゴム質、色素、蛋白質及び無機物等を含有す。

セルローズは炭素、水素の外に更に酸素原子を結合して生ぜし複雑なる化合物 $(C_6H_{10}O_5)_n$ にして、その成分の割合は次の如し。

	炭素 (%)	水素 (%)	酸素 (%)
セルローズ	44.44	6.14	49.42
木材	43.87	6.24	49.40
綿	43.30	6.40	50.30
紙	43.87	6.12	50.01

唐松,エゾ松,トド松等の木質均一なる部分をとり剥皮除節してよく細かく切りてチップとなし,蒸溜釜に入れ,不純物を除くために苛性曹達,酸性亜硫酸石灰等を加へて, 145°C 内外にて迅速に煮沸す。之れによりてリグニン,ゴム質等の不純物は可溶性となりてのぞかれ,純粹なるセルローズを残す。このセルローズを取り出し,漂白しよく碎きてパルプを作る。パルプは人造絹糸,紙の原料なり。

セルローズは比較的安定な白色物質にして,多少吸水性を有し,水及び通常の溶剤にとけがたし。しかしシュワツェル氏液(Schweitzer's reagent, 水酸化銅をアムモニアにとかせるもの),酸化ニッケルのアムモニア液,塩化亜鉛,チオレヤン化石灰等に溶解す。製紙人造絹糸防水紙の製造に用ひらる。

次にセルローズは除々に濃硫酸に溶く。之れアミロイド(Amyloid)に變せる爲めなり。紙を硫酸(4:1)中にしばらく浸し,表面をアミロイドとなし後水洗し,稀アムモニア水で洗へば,表面平滑な丈夫な紙を生ず。

之を硫酸紙(Parchment Paper)と云ふ。

セルローズを 17~24% 位の濃アルカリ液中に浸せば甚だしく膨化し,著しく物理的性質を異にするに至る。例へば木綿糸を上記のアルカリ液に常温で 10~30 分間浸せば,糸は丸く膨れて半透明となり,著しく縮み且つ絹糸状光澤を呈するに至る。吸湿性と色素の吸着力とを大いに増す。かゝる操作をマーセル化(Mercerisation)と云ふ。シルケットの製造,人造絹糸の製造に利用せらる。

セルローズは尙酸と作用してエステル(Ester)を作る例へば硝酸と作用してニトロセルローズ(Nitrocellulose, cellulose nitrate)を生じ,濃硫酸の存在で無水醋酸と氷醋酸と作用して醋酸セルローズ(Acetyl cellulose, cellulose acetate)となり,爆發物,セルロイド,人造絹糸の製造に用ひらる。

セルローズを塩酸溶液に加へて熱すれば分解して還元性大なる葡萄糖(Glucose)となる。

74. 葡萄 (Grape)

未熟の葡萄は,如何にも酸ばいが熟したものは云ひ知れぬ甘さを含む。丸い粒々の集團,水々しい光澤と底知れぬ奥ゆかしき色。結晶の模型を想像す。

肺臓内の氣泡を思はせる姿。自然の香のつよい葡萄の中には、ごんなものがいみじくも貯へられておるであらうか。

75. 葡萄糖(Glucose) $C_6H_{12}O_6$ セルローズを酸と共に煮ると葡萄糖を生せり。この葡萄糖は天然には、葡萄の中に多く含まれてゐる故この名あり。蜂蜜中の重要成分で甘味を有する結晶 (m.p.=86° 通常の粗品は褐黄味をおびた塊状) なり。水に溶けやすく、その水溶液の一部にフェーリング氏液 (Fehling's Solution) を加へて温むれば、亞酸化銅の赤色沈澱を生ず。又他の一部に塩酸フェニルヒドラジン (Phenylhydrazine chloride) と醋酸曹達とを加へて温むれば、フェニルグルコサゾン (Phenylglucosazone) を生ず。之れは特宥な形を有する深黄色針狀結晶 (m.p.=204~205) なり。葡萄糖の檢出に利用せらる。

葡萄糖は約 20~30° に於て酵母 (Zymase) によりてよ

く醱酵して酒精を生ず。故に酒類中の酒精分を増すのに用ひらる。その他甘き爲め菓子類、製藥の製造、光澤をよくする爲め人造絹糸の製造の際等にも使用す。工業的には澱粉に稀塩酸 (1~3%) 又は稀硫酸 (0.5~1%) を



加へて加水分解して襲す。

葡萄糖を結合してゐる物質を配糖体 (Glucoside) と云ふ。

實驗第十一

炭水化物の實驗

葡萄糖について

- (1) 水、酒精に溶解するや。(水に溶く)
- (2) その水溶液 1c.c. をとり、NaOH 液數滴を加へて温めよ。(黄色より褐色に變ず)
- (3) 水溶液 2c.c. に 0.5c.c. 許りのフェーリング氏液を加へて温めよ (赤色沈澱を生ず)
- (4) 0.5 瓦位の葡萄糖を 50 c.c. の水に溶かし、フェニルヒドラジンの醋酸鹽の少量を加へ、よく混じて water bath 上で温めよ。(黄色針狀結晶を生ず)
生ぜし結晶は顯微鏡にて檢せよ。
- (註) 1g フェニルヒドラジンを同量の醋酸に溶かし、50c.c. に水でうすむればフェニルヒドラジンの醋鹽酸を生ず。
- (5) モーリツシニ反應、數滴の葡萄糖液と數滴のメナフトールのアルコール液とをませ、注意して濃硫酸を加ふればその境に紫のリングを生ず。
- (6) 以上の實驗を蔗糖につきてなせ。

76. 葡萄糖の異性体

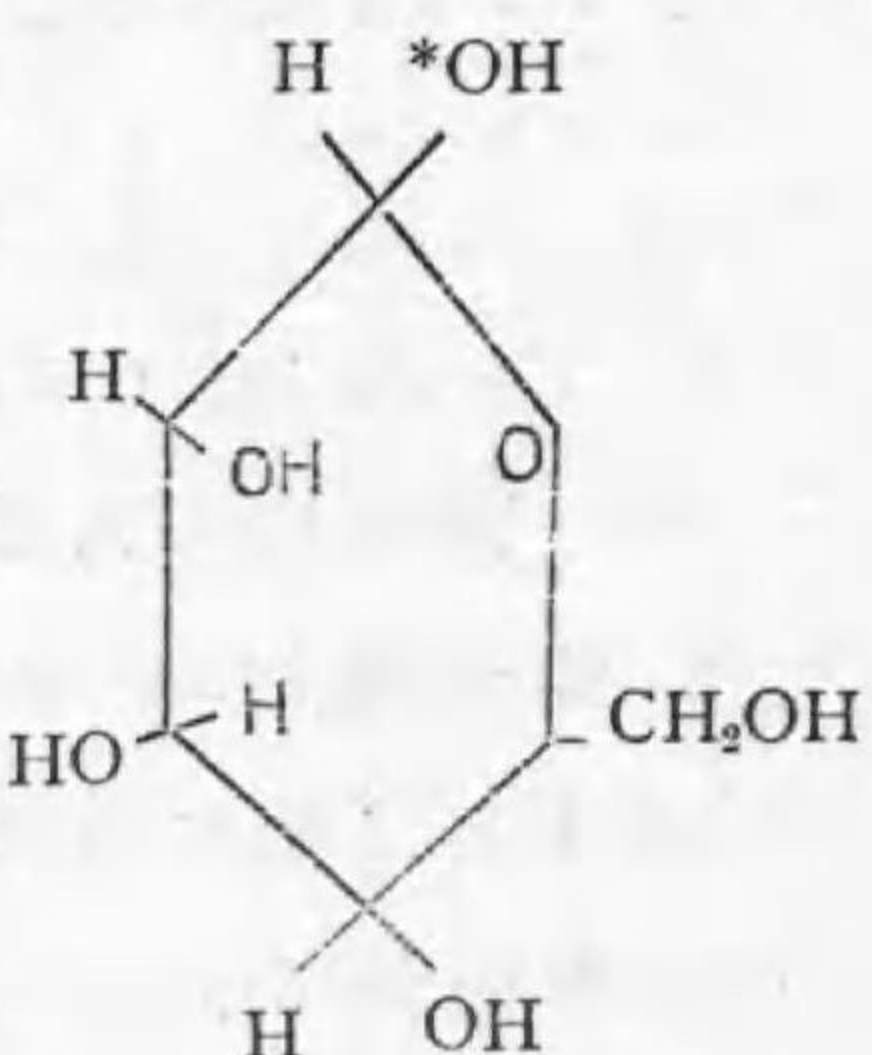
- (1) 旋光變異 (Mutarotation) 葡萄糖の溶液を放置しおくと、凡そ二倍に旋光力が變化す。この旋光度の變化を旋光變異と云ふ。かゝる現象を説明するには、葡萄糖に二つの旋光度を異にし然かも平衡を保ちてゐる

二つの形が存在すると考へなければならぬ。

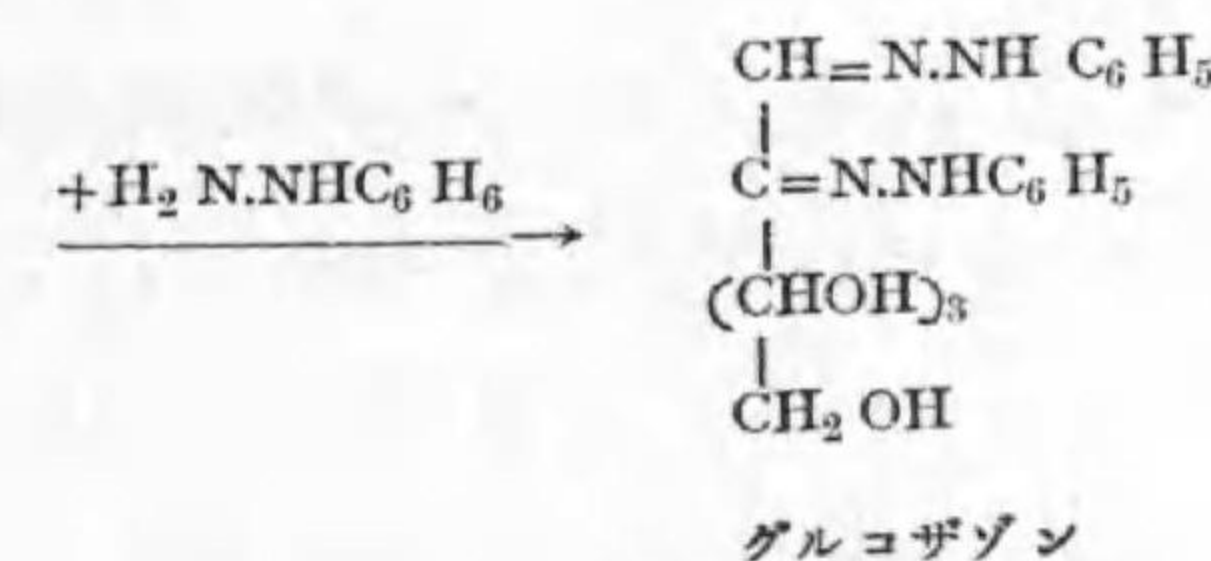
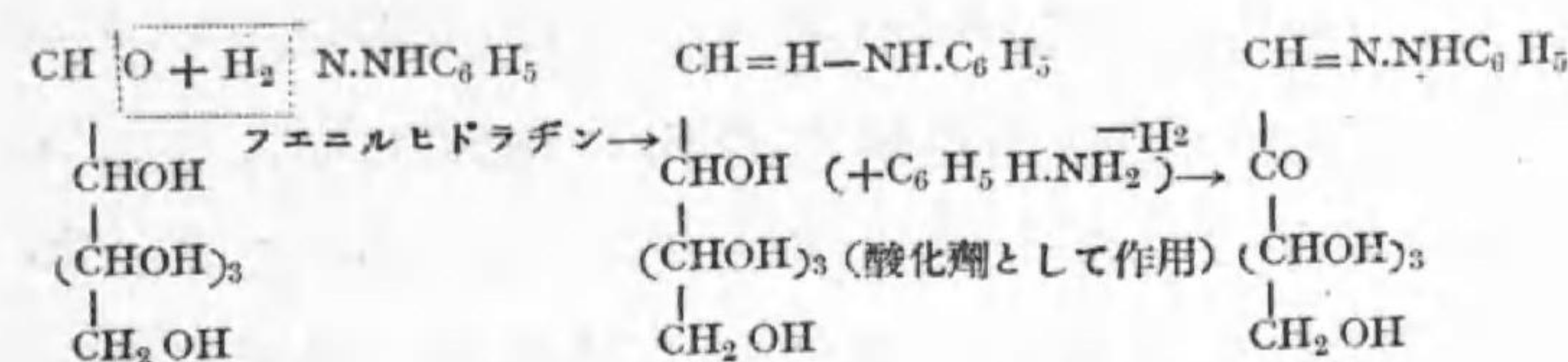
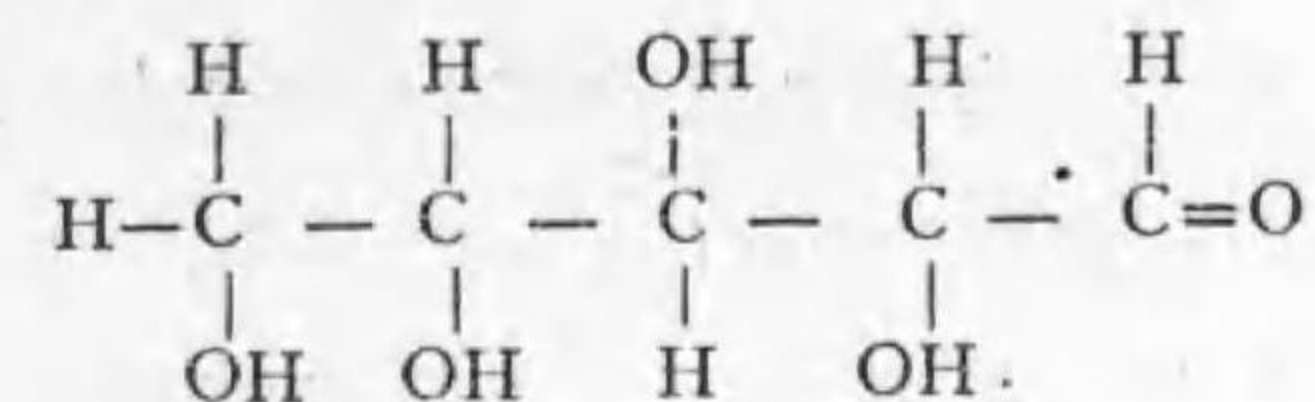
1893年 Emil Fischer 氏は、葡萄糖を木精にさかし、その中に乾ける塩化水素を通じメチルエステルを作れり。之の時、エステルに二つの異性体あることを発見し、 α 及び β メチルグルコシド (methyl glucoside)とよべり。Armstrong 氏はこの二つのエステルを加水分解して α 及び β 葡萄糖を得、この二つは互に移り合ひ平衡に達す。この混合物を γ 葡萄糖と稱せらる。

(2) α 及び β 葡萄糖 室温に於て水より結晶しうる葡萄糖 $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ は、 α -葡萄糖で比旋光度 $[\alpha]_D = 109.6$ なり。 α 葡萄糖の液にアルカリを加ふれば、次第に比旋光度は減じ遂に一定 $([\alpha]_D = 52.5^\circ)$ となる。之れ葡萄糖の一部がその異性体なる β -葡萄糖に變化し平衡に達したる爲めなりと考へらる。 β 葡萄糖は濃い α 葡萄糖の液を 110° にて蒸發し、殘物に等量の水を加へて溶し、更にアルコールを加ふれば沈澱す。比旋光度 $(\alpha)_D$ は 198° なり。

77. 葡萄糖の構造 葡萄糖の構造に就きては W.N. Haworth (1927) 氏は右の如く考へたり。即ち d 葡萄糖にして * 印を附したる OH 基は還元性を司さざり、 $-CH_2OH$ の側鎖は多くのグルコースの反



應に與るものなりと考ふ。次に葡萄糖は、水溶液中に於ては、次の如き鎖状をなすと考ふれば、グルコザンの生成反應は次の如し。

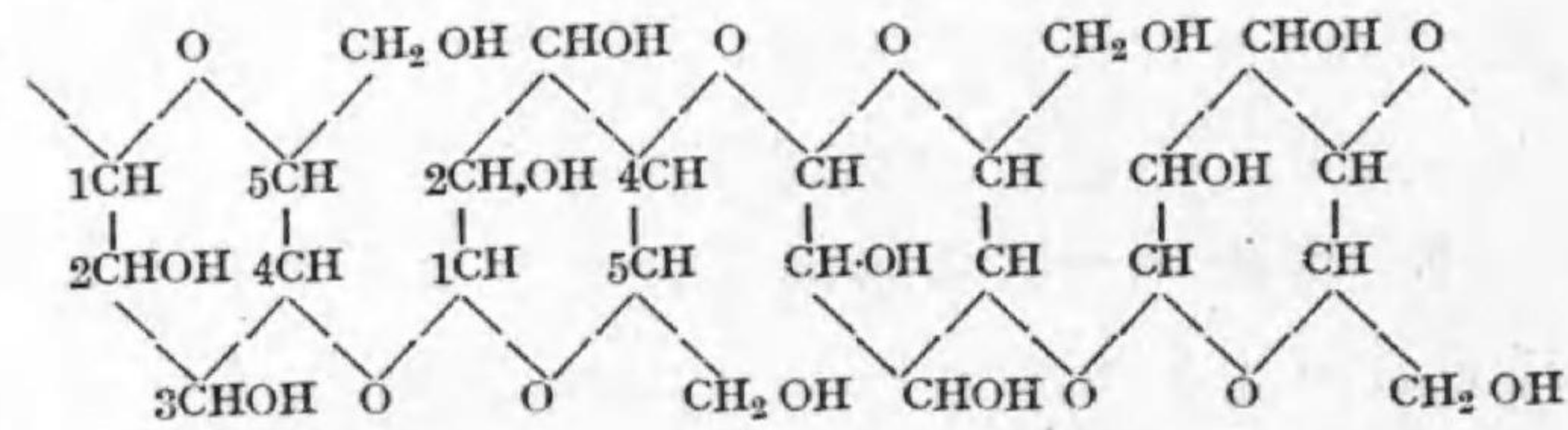


78. セルローズの構造 セルローズを HCl 液と熱すればヒドロセルローズ (Hydrocellulose) となり遂に葡萄糖に變ず。従つてセルローズの構成單位は無水葡萄糖の連結せるものならむと考へらる。

セルローズの構造に就きては Herzog 及 Jancke (1920) Bragg 父子 (1925), de Smedt や Keesom (1926), Sponsler (1927) Weissenberg (1926) や K.H. Meyer 及 H. Mark (1928) 氏等の研究あり。Meyer 氏等は約 40 位の葡萄糖殘基が 1-5 リン

グ型でβグルコシド結合によりて、1-4の位置を主原子價を以て結合す。かゝる主原子價結合系の40乃至60計りが互に平行に配列し、副價による分子力によつてセルローズ粒子を組み立つと考ふ。分子力はOH基の有する副價に基づくものなり。セルローズの基礎的聚合体の高さは二つの葡萄糖殘基よりなるセルビオース(Cellubiose)殘基の長さ一致す。セルローズは溶液中では、基礎的聚合体に相當する大きさのコロイド粒子として存在し、アルカリの作用、エステル化、エーテル化等の化學反應は、その聚合体の側面に起るものと考へらる。

W.N. Haworth(1928)氏によれば、セルローズ纖維は次の如き構造を有するものと考へたり。



78. 人造絹糸 (レーヨン)

僅か四十年にして世界の一大工業となれるものに、人造絹糸工業あり。最も手に入りやすきセルローズは又特殊の化學的物理的作用をなすを以て原料として人造絹糸を製す。即ち先づセルローズをコロイド化し次に糸狀に凝固せしめたるものなり。

(1) ヴイスコース絹 バルブを約18%位のNaOH液中に充分に常温に於て2時間位浸漬してアルカリセルローズとなし、過剰のアルカリを壓出せしめて後破砕機に入れて細片し、常温で數日間熟成せしむ。熟成後アルカリセルローズにCS₂を加へてセルローズザントゲン酸曹達となす。之れを稀アルカリ液に溶かしてヴィスコースとなし濾過して再び數日間熟成せしめて後紡糸す。凝固液はH₂SO₄及び硫酸塩(Na₂SO₄, MgSO₄等)、葡萄糖の水溶液なり。えたる糸を水洗、Na₂Sにて脱硫し、漂白すれば人絹をう。この方法は操作の比較的簡單なること、生産費の低き事等によりて世界の大部分の工場で行はれつゝある方法なり。ヴィスコース絹は光澤強く、軟か味少なく強力伸度の不充分なる事、濕氣あれば伸びてもとへ戻らず大に強力を減ずること、被覆性の乏しき事等の欠點あり。これらの欠點に對しては夫々改良方法行はれつゝあり。

(2) 銅絹(Cupro silk) 綿又はバルブをシュワイツェル氏液(酸化銅アムモニア液)に溶解せしめて銅化合物のコロイド液となし、一定時間熟成せしめて酸性凝固液中に紡糸してえたるものなり。牽引紡糸せるものは15デニールと云ふ天絹と區別のつき難きものが生産さるゝに至れり。光澤天絹に類し、諸性質もはるかにヴィスコース絹に優り、アムモニアの合成と本邦の如

き銅の産額多き國では將來發展すべき方法の一にして、日本ベンベルグ會社の設立を見たり。

(3) 醋酸絹 (Acetate silk) バルブ等を無水醋酸、氷醋酸及び少量の H_2SO_4 の存在にて醋酸化せしめ、次にアセトン可溶性となす爲め50%醋酸を加へて一部加水分解せしめ水を加へて沈澱せしむ。之れを乾燥せしめて後アセトンに溶解してコロイド液となし温室内で紡糸してアセトンを蒸發せしめて糸となしたるものなり。

醋酸絹は其光澤軟かく天絹に似通ひ手觸よく又暖味を有す。之れに加ふるに耐濕性と絶縁性あり又被覆力に乏み紫外線を透過する等の特性を有す。多量に醋酸が合成さるゝ日近ければ醋酸絹の雄飛も亦近き將來にあろう。

(註) 醋酸セルローズは飛行機等の塗料、パイロキシリンとして自動車々体等の塗料、包装紙、裝飾紙、活働寫眞のフィルムの製造等に廣く用ひらるゝに至れり。

尙人絹にはバルブヲ硝化して作れるニトロ絹、セルローズと有機酸よりなるエステル絹(醋酸絹も一種)多く研究せられつゝあり。

人造絹糸の諸性質 人造絹糸の性質は同一種のものに於ても製造技術上の影響、原料の差、凝固浴組成の差違によりて一定ならざれども、その一例を示し大略をうかゞわむとす。

(1) 糸の織度と充實度 糸 450 米の長さの單纖維の重量が0.05gの時は、糸の織度を1デニール(Denier)と云ふ。人造絹糸は通常數十本の單纖維よりなり120,150,300デニールの糸として使用さる。人造絹糸の断面は一般に不規則にしてその度を表はすに充實度を以てす。充實度とは糸の断面の最長の直径を直径とする圓の面積と糸の断面との比を%で表はせるものなり。

	(織度デニール)	充實度 (%)	比重
グイスコース絹	1.4~26~3.8	67.7	1.56
銅 絹	1.1~1.4~2.5	83.5	1.53
醋酸絹	1.8~2.9~4.3	28.3	1.25
天然絹糸	1.2~1.5	88.3	1.35

り。糸の充實度は糸の光澤、透明性、被覆力等に関係を與ふ。糸の光澤は主として糸の表面性質、透明さ等によるものにして人造絹糸は一般に天然絹糸よりも透明なれば、やゝ金屬性又は硝子様光澤を有す。

(2) 糸の強度と伸度 6時間濕度60の室内に放置せる糸45cmを検糸器によりて強さ及び伸びを測定し數回の平均値をとる。

	強度(瓦/デニール)	伸長率 (%)
グイスコース絹	1.56~1.6	17.6~25.0
銅 絹	1.6~1.8	10.2~12.2
醋酸絹	1.2~1.25	18~23
天然絹糸	3.5~4.06	20.38

人造絹糸は天然絹糸に比して強度がずっと小なれど實用域には達してゐる。伸長率も天絹に比して多少乏るも醋酸絹の如く天絹より大なるものあり。伸長率大なるものは皺になりがたし。

(3) 糸の含水量と耐水性

	含水量(%) (比湿度)	水に濕せる時 長さの増(%)	水に浸せる時 強度の減(%)
ビスコース絹	13.71 (68)	4.80	65~75
銅絹	12.11 (78)	3.65	46~47
醋酸絹	6.64 (68)	0.14	25~30
天然絹糸	11.10 (60)	—	10~20

含水量は醋酸絹をのぞきては天絹より大なり。耐水性に乏しきことは人絹の欠點にして之れが増加の研究行はれつゝあり。人造絹糸を水中に浸せば水は小結晶間に吸収せられ小結晶の流動性をうながしために糸の強度は減少し伸びると考へらる。

人造絹糸の識別 人造絹糸の識別する方法多々あれどその特性の數例を示す。

(1) 醋酸絹の特性

(a) 他の人造絹糸より熱すれば徐々に溶けて燃え且つ直ちに球狀の脆き灰塊に變ず。(他の人絹は綿の如く燃えて灰少し)。

(b) 純アセトンに溶解す。(他の人絹はとけず)

(2) ニトロ絹の特性 1% デフェニルアミン硫酸液

に浸せば無色の液は深青色を呈し速かに溶けて青色液を生ず。

(ビスコース絹銅絹は青色を呈せず且つ徐々に溶けるのみなり)。

(3) ビスコース絹の特性 少量の醋酸と硫酸を加へたる水をフラスコに入れ、之れにビスコース絹を加へ、その口に10%醋酸鉛液にて浸せる濾紙を置き、水浴中でフラスコを四時間加熱すれば濾紙は淡褐色乃至黒色に變ず。(同一方法を銅絹につきて行ふも濾紙は白色に止る)。

(註) 銅絹は上記の諸性質をあらわさぬものなり。

(4) 其他の方法

試薬	ビスコース絹	銅絹	醋酸絹	天然絹糸
40% NaOH液	不溶	不溶	不溶	速溶
ピクロカルミンK	薄赤色	赤色	黄緑	濃赤色
ピクロカルミンS	青色セズ	濃赤青色	黄緑色	赤褐色

(註) ピクロカルミンK

磷酸アンモニア曹達4gとNa₂CO₃1gとを水26c.c.にとかし、之れにピクロカルミン5gと更に水75c.c.を加へて作る。

ピクロカルミンS

カルミン酸2gに過剰のアムモニアを加へて煮沸し之にアムモニアにて中和せるピクリン酸30%液を15c.c.位加へ更にHClを加へて酸性とし、水にて100c.c.とせるものなり。このピクロカルミンS中に人絹等を一二分間浸し、HClにて酸性とせる水にて洗ふ。

80 混織繊維の分離法

織物繊維の精製 一定量の試料を秤り、始め1% HCl液に、次に0.05—1% Na_2CO_3 液に浸し各々30分間煮沸して水洗す。之を105°Cにて乾燥す。減量は水分及び仕上劑量を示す。

(1) 絹糸と木綿の分離定量法 精製せる試料の一定量を秤り40% HClに浸漬す。絹糸は速溶し、木綿は溶けがたき故残物を集めて水洗して乾燥後秤量すれば、木綿の量を得。減量は絹糸量なり。又絹糸と羊毛の分離法も同様に行ふ事を得。

(2) 木綿と羊毛の分離法 精製せる試料の一定量を秤り5% KOH液中に浸漬して20分間煮沸すれば羊毛は溶け木綿は溶けがたし。故に残物を水洗し105°Cにて乾して秤量す。木綿は5%程溶解する故残物量に1.05を乗じて木綿量となし、羊毛はその差より求む。

(木綿が羊毛に比して多き時なり。羊毛多き時は H_2SO_4 (1:1)液に12時間浸漬して木綿を溶かし分離す。)

總括

1. 葡萄糖の三大性質

- (1) 物理性、偏光面を回轉す。($\alpha_D = +52.6^\circ$)
- (2) 化學性、苛性アルカリの存在でBi, Hg, Ag, Cu, 等の塩は還元されて金屬を沈澱す。
- (3) 生物學性 酵母の作用を受けて酒精醱酵をな

す。

2. 葡萄糖の無水型は、他のより複雑なものゝ基礎的構成分子をなすを以て複雑化につれ如何にその三大性を變化するかに留意すべし。

第九章 蔗 糖 (Cane sugar)

81 蔗糖 云ひ盡くせざる砂糖の甘さ。甘蔗(Sugar cane)より製せらるゝ故に此名あり。別名サツクロース(Sucrose)とも云ひ $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ なる分子式を有す。

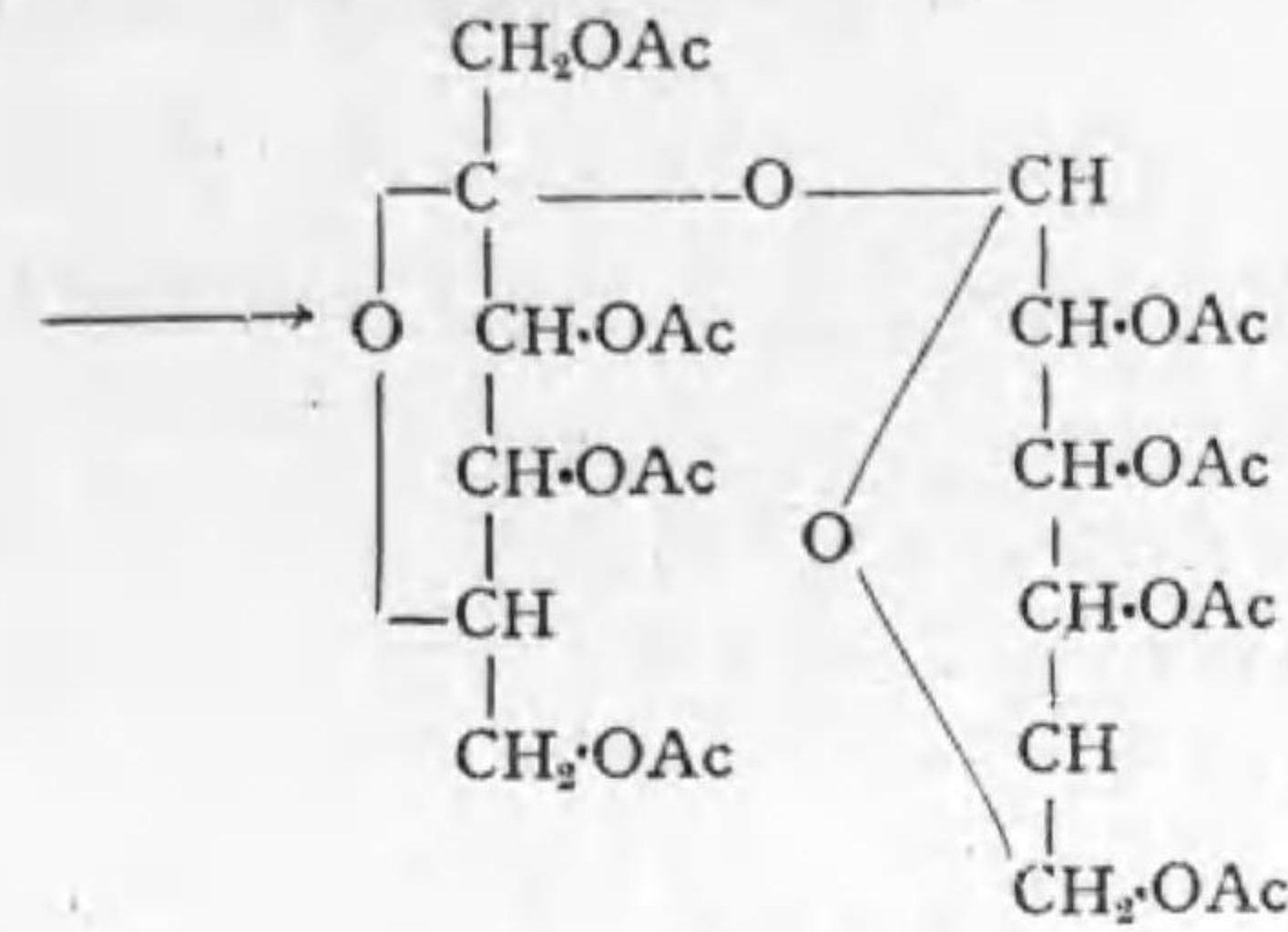
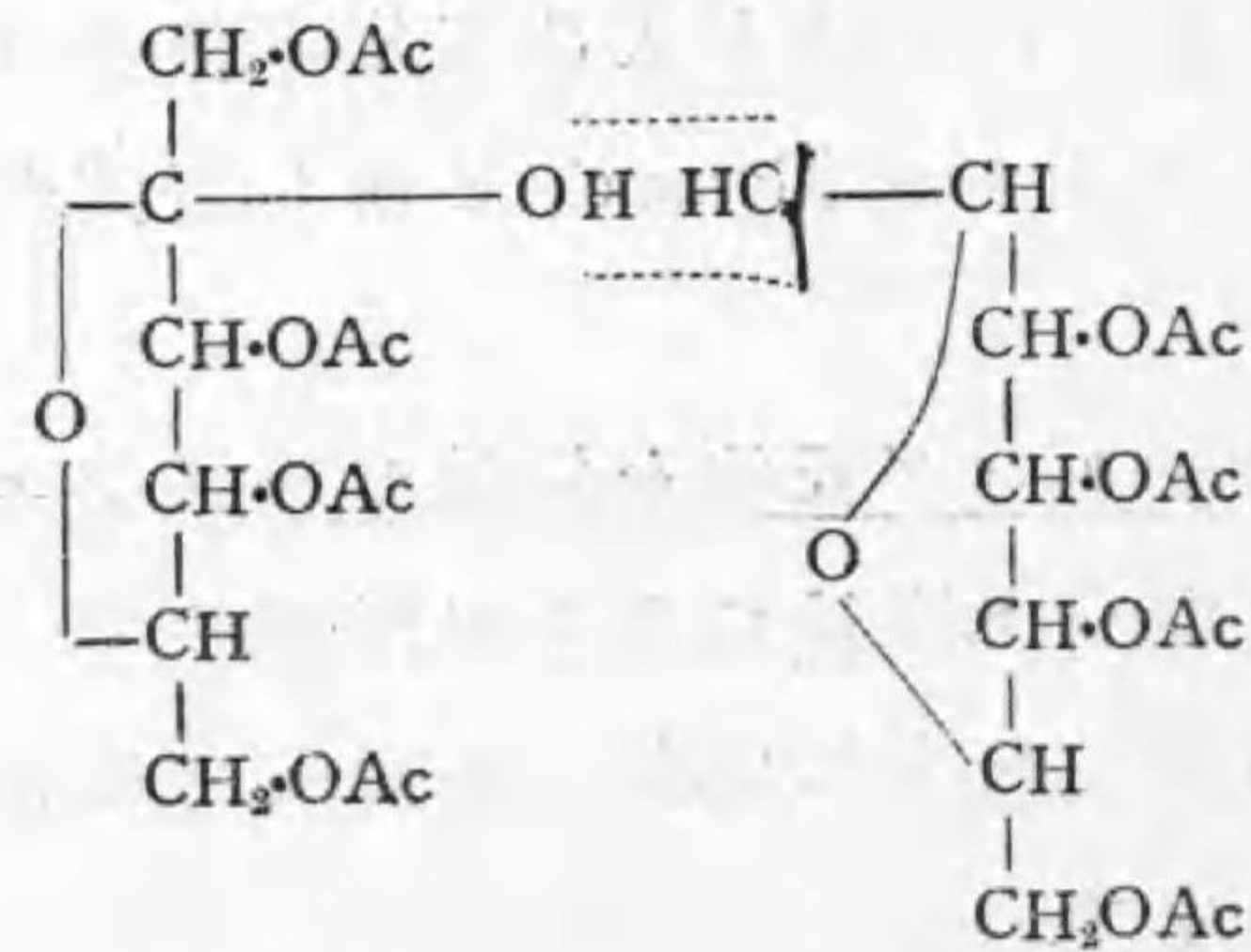
蔗糖採取の原料には甘蔗(15~20% 蔗糖)の外甜菜(Sugar beet, 7~17%) サタウ蘆(Sorghum cane, 7~12%) サタウ楓(Sugar maple 2~3%) 等あり。冷水にとけ甘味を有する柱狀の結晶(m.p.=160°)にして、稀アルコールには溶けがたし。故にアルコールより結晶精製することを得。210°Cに熱すれば、水を失ひ無定形淡褐色の物質となる之をキャラメル(Caramel)と稱し、製菓、色付け等に用ひらる。

蔗糖はフエリング氏液を還元せず又フェニルヒドラゾーンを作らず、酵母によりて醱酵せず。

稀酸を加えて熱すれば、加水分解して葡萄糖と果糖(Fructose)を生ず。

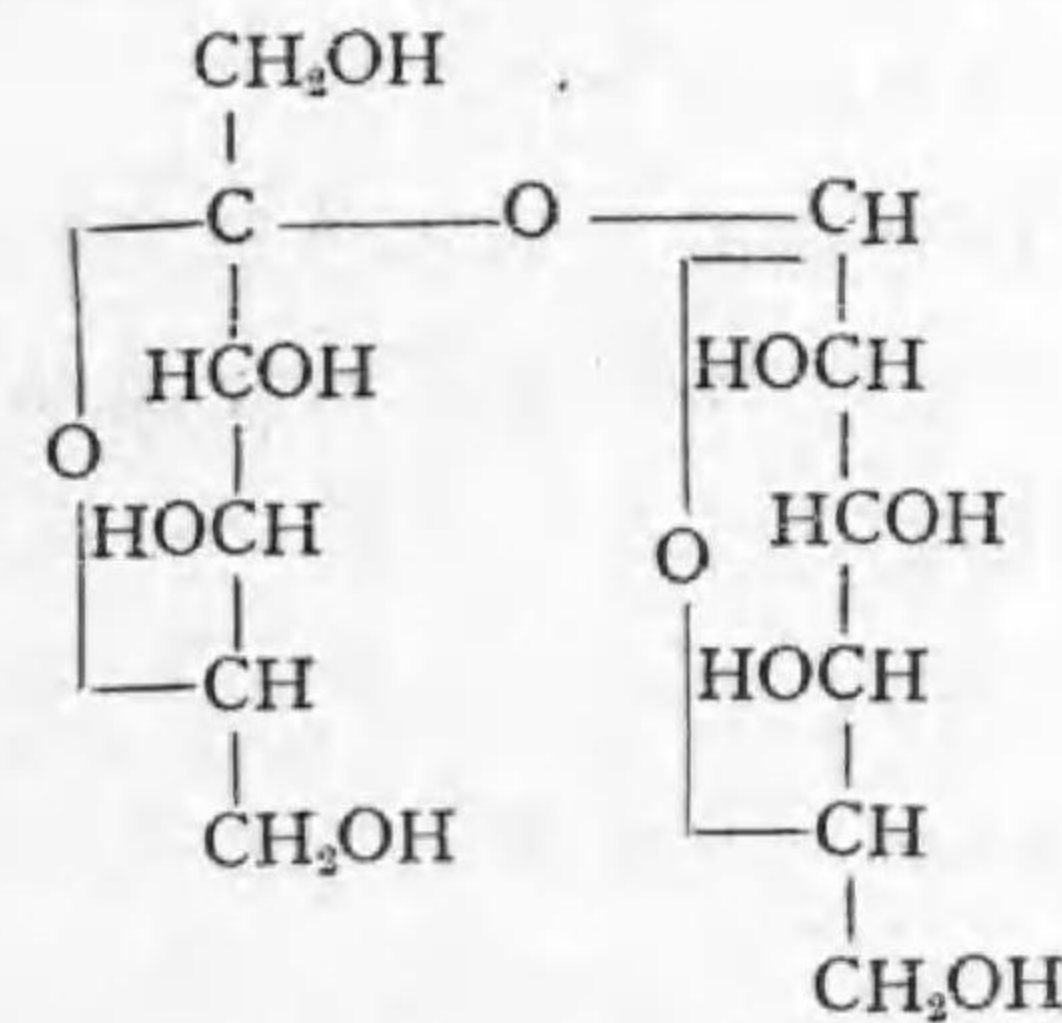
Ca(OH)₂ Sr(OH)₂ の如き塩基の水溶液に蔗糖を加へ熱すれば、カルシウムサツカレート (Calcium Saccharate) C₁₂H₂₂O₁₁·3CaO 又ストロンチウムサツカレート (Strontium saccharate) C₁₂H₂₂O₁₁·2SrO を沈澱す。之れ甘蔗よりしぼりし液に石灰等を加へて澄ませる時に生ずるものなり。この沈澱を水中に懸垂せしめ CO₂ を通ずれば Ca 等は CaCO₃ 又 SrCO₃ となりて沈澱し、蔗糖溶液をう。故に蔗糖の製造に利用さる。蔗糖は他物の沈澱生成を保護する作用あり、又防腐作用を有す。

82 蔗糖の構造 植物体のみによりて神祕的にも作られし蔗糖は A.Pictet 及び H.Vogel (1928) 氏によりて合成せらるに至れり。氏等は四アセチリグルコース (Tetracetyl glucose) と等分子の四アセチルγフラクトース (Tetracetyl γ Fructose) とをクロ、ホルムにどかし、P₂O₅ の存在で十五時間煮沸し水分子は失はれ八アセチルサツクロース (Octacetyl Sucrose) をえたり。Ac をアセチル基 CH₃CO- とすれば、



八アセチルサツクロース

得たる八アセチルサツクロースをナトリウムメチレート CH₃ONa で鹼化して、サツクロース(蔗糖)を合成せり。之は天然に産する蔗糖と全く同一の性質を有す。従つて蔗糖の構造式は次の如し。



蔗糖はフェーリング氏液を還元せぬ故アルデヒドでなく又フェニルヒドラゼンを作らぬ故ケトン性を有せず。稀酸によりては、加水分解して

葡萄糖と果糖を生ずる事等も上の構造式によりて説明さる。

83 蔗糖の定量

(1) 偏光計 (Polarimeter) により比旋光度を測定して蔗糖の濃度を定む。

$$\text{比旋光度}(\alpha)_D = \frac{100\alpha}{l.p.d}$$

α旋光度

l液層の長さ(デシメーター)

p溶液 100g 中に存する蔗糖量(瓦)

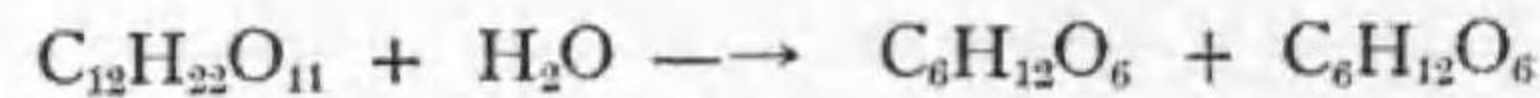
d溶液の比重

(註) 特に蔗糖濃度を定むる偏光計を檢糖器(saccharimeter)と云ふ

(2) フェーリング氏液還元度を定む。

13.0g 蔗糖に水 75c.c. を加へ HCl(比重 1.188) 5c.c. を加へて 70°C 温水中で五間分温めて分解せしめ急激に冷却して蒸溜水で 100c.c. とす。この中より 50c.c. を取り Na_2CO_3 で中和し 1 立となす。磁製皿中にフェーリング氏液 50c.c. に水 50c.c. を加へて煮沸し、ビュレットより分解せしめし蔗糖液をフェーリング氏液中に滴下せしめて、その青色の消ゆるまで加ふ。その滴定數(c.c.)より轉化糖(次節参照)の量を求め 0.95 を乗じて蔗糖量となす。

84 轉化(Inversion) 蔗糖を稀酸で加水分解すれば葡萄糖と果糖とを生ぜり。之れら三者は皆光學的活性体にして比旋光度は次の如し。



蔗糖 葡萄糖 果糖

$(\alpha)_D = +66.5^\circ$ $+52.9^\circ$ -93°

加水分解の結果旋光角は反射側へ轉向す。故に生成混合物を轉化糖(Invert sugar)と云ひ、この變化を轉化と云ふ。この轉化はインベルターゼ(Invertase)と稱する

酵素によりても行はる。

轉化速度は用ふる酸、インベルターゼ、溶液の pH その他の物質等によりて影響をうく。

實驗第十二

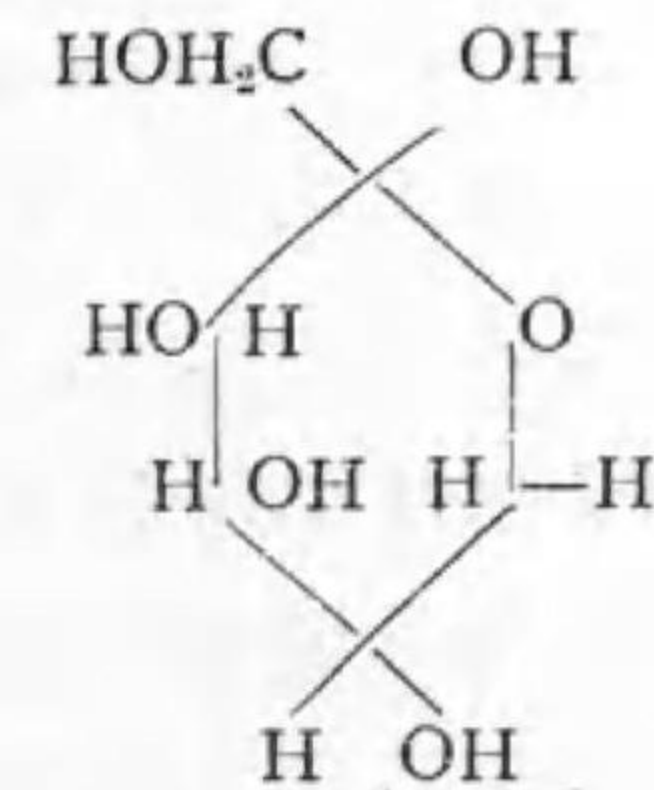
1% 蔗糖溶液についての實驗

- (1) 葡萄糖液について爲したる(1)と(2)の實驗をなせ。
- (2) 3c.c. の蔗糖液に 1 滴の濃硫酸を加へて一分間煮沸し之にフェーリング氏液を加へて見よ、如何なる變化を生ずるや。
- (3) 4 滴の蔗糖液に 4 滴の 2% のナフトールのアルコール滴と 5 c.c. の濃鹽酸を加へ、一分間煮沸せよ。(紫色を呈す)。

85 果糖(Fructose) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 天然の果物、西瓜蜂蜜等の中に含まるゝものに果糖あり。葡萄糖と同一の分子式を有す。果糖は細かき針狀結晶 ($m.p, 95^\circ$) にて甘味少なく潮解性强し。葡萄糖の如くフェーリング氏液を還元し、オサゾンを作り、酵母によりて醱酵を受く。但し醱酵の受け方は葡萄糖より遅し。之れ立体構造の差違に基づくものならむ。葡萄糖は右旋性なるに反し果糖は左旋性なり。その構造は次の如し。

葡萄糖の構造と對比して考ふべし。

蜂蜜の成分は次の如し。



果糖(37.11%) 葡萄糖(36.2%) 蔗糖(2.63%) の外に糊精(2.89%) や有機酸(0.69%) 等存す。

蜂が花より取り入れたるものは蔗糖なれど蜂蜜囊中で加水分解して葡萄糖と果糖とに化す。

第十章 米 (Rice)

米は稻の實、稻は生き根、命の根又はヨネ(世の根)にして我國民の主食物なり。

稻の穂に十里の雨の静かなり(子規)

乳色のコロイド状の汁がいつの間にかゲル化す。米は大部分澱粉(starch)よりなり其の他蛋白質、脂肪、糖分、ゴム質等が自然に調合されて存す。

86 澱粉(starch)

	澱粉	水分	蛋白質	灰分	粗纖維
馬鈴薯澱粉	81.27	17.58	0.53	0.50	0.07
小麥澱粉	84.11	13.94	1.13	0.46	0.17

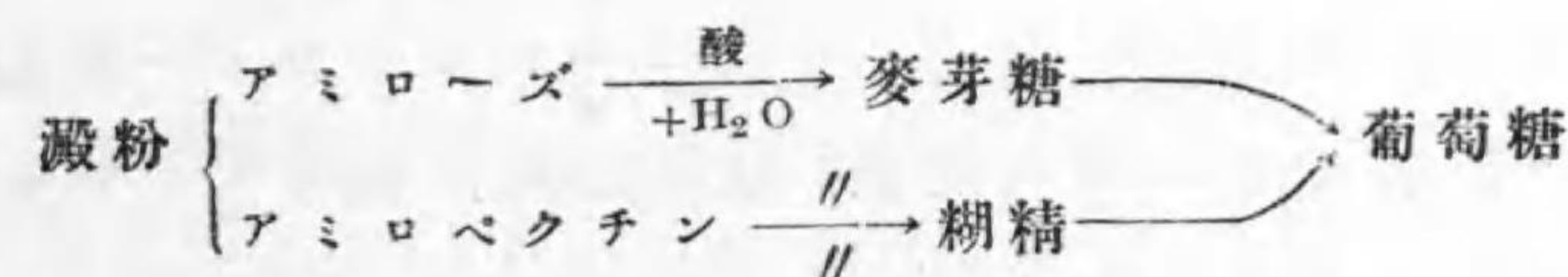
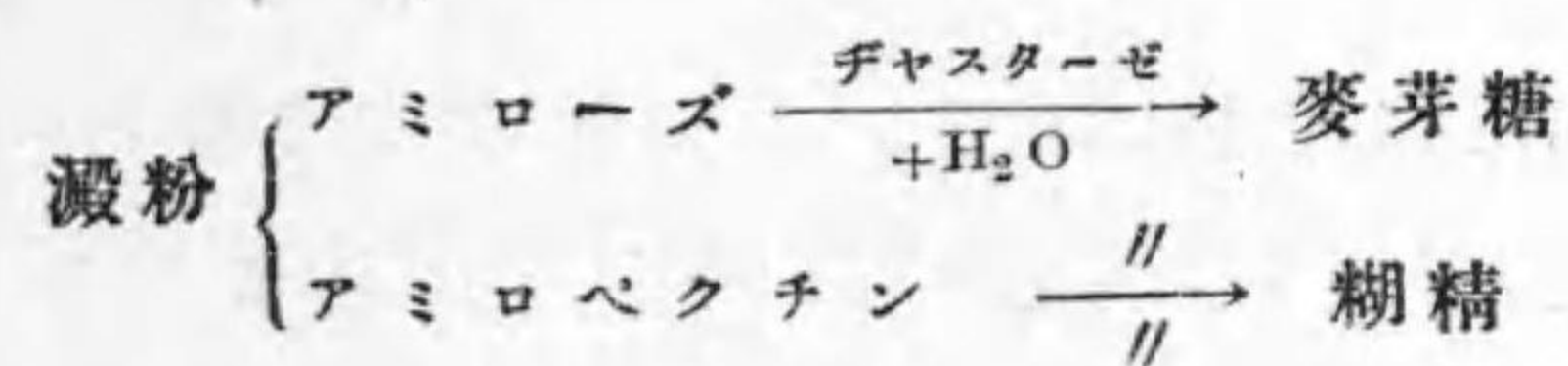
澱粉は葡萄糖と並びて食料とし且つ工業上の原料として大切なるものなり。澱粉は綠色植物の種子(米、小麥、玉蜀黍、豆等)球根(馬鈴薯、甘藷)等の中に多く存す。植物中では澱粉は粒状をなしており、その形大きさは植物によりて異なる。沃素と特有な青色吸着化合物

を作る。この反應も亦澱粉の種類やその粒子の大きさによりて異なる。糠米澱粉は藍色に糯米は紅色を呈す。

粘狀澱粉は全く水に溶けざれど水と共に煮ると粒の表皮は膨化して遂に破れて澱粉コロイド液を生ず。澱粉液はフエーリング氏液を還元せず、フェニルヒドラゼーンを作らず又酸酵を起さぬ。

澱粉を稀塩酸中に浸し置きたるものは温湯によく溶けやすし。之を可溶性澱粉(Soluble starch)と云ふ。澱粉はアミロース(Amylose)部分とアミロペクチン部分よりなる。

澱粉は酵素及び酸によりて容易に加水分解をなし次第に粒子の大きさを減じコロイド性を失ふ。この際に多量に蓄積されたるエネルギーは遊離して吾々の活動の源を作る。



之れによりて澱粉は、葡萄糖の如きもの無水基の聚合により生じたる事が推定されよう。

澱粉の用途は食料、洗濯等に用ふる外、葡萄糖、糊精、酒精の製造に用ひらる。

実験第十三

1. 澱粉3gに水25c.c.を加へて攪拌分散せしめ、之を熱水(13c.c.位)中に攪拌しつゝ注入して澱粉糊を作り、水を加へて150c.c.とす。
2. 澱粉糊に3c.c.HCl(ボーマ22°)を加へてよく攪拌し、之を煮沸し直ちに其1c.c.を10c.c.の水を入れたる試験管に加へ更に沃度液2~3c.c.を加ふれば青色となる。若し加熱中2~3分毎に可検液1c.c.づつをとり前記の如く所理すれば藍紫、紫赤、赤、桃黄色と順次に變化し遂ひには着色せざるに至る。(約半時間後)かくしてえたる液にフェーリング氏液を加ふれば大に之を還元す。

(澱粉→葡萄糖)

3. 少量の澱粉に冷水を注ぎ、之を顕微鏡にて檢せよ。
(註) 1.27瓦沃素と2.5瓦KIとを水100c.c.に溶かし、之を10~100倍にうすめて沃素液となす。

87. 糊精(デキストリン, Dextrine) 糊精は澱粉よりヂアスターゼの作用によりて生ぜり。澱粉、糖類と共に米の如き穀物、植物汁中に存す。工業的には澱粉を0.5% HNO₃にて濕し、100~110°C位に加熱して糊精となす。

微淡褐色の粉末にして冷水にだけ吸着性强し。フェーリング氏液を還元しフェニールヒドラゾーンを作る。沃素との呈色反應は次の如し。

アミロデキストリン(Amiro dextrine)	青色	混在すれば紫色となる
エリスロデキストリン(Erithro dextrine)	紅色	
アクロデキストリン(Achroo dextrine)	無色	

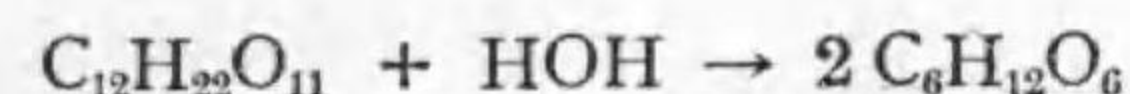
糊精は酵母によりて醗酵せざれどもヂアスターゼによりては加水分解して麦芽糖となる。又酸によりては葡萄糖に變ず。糊、製菓、醸造、印刷等に用ひらる。

牛に乗つて飴買ひにゆく日永かな(子規)

飴は古くより食せられ米、麥、粟、稗等より作られ、その主成分は麦芽糖(55.52%)、糊精(26.38%)及び水分(17.05%)なり

88. 麦芽糖(マルトース, Maltose) C₁₂H₂₂O₁₁·H₂O

澱粉にヂアスターゼが働きて麦芽糖を生ず。之は名前の示す如く麦芽中に存する糖にして澱粉より生じたるものなり。飴の主成分にして工業的には酒精の製造中に作らる。水に溶けやすき白色結晶にしてフェーリング氏液を還元し、オサゾーンを作る。されど酵母によりては醗酵せず。酸又はマルターゼ(酵素)によりては加水分解して葡萄糖を生ず。

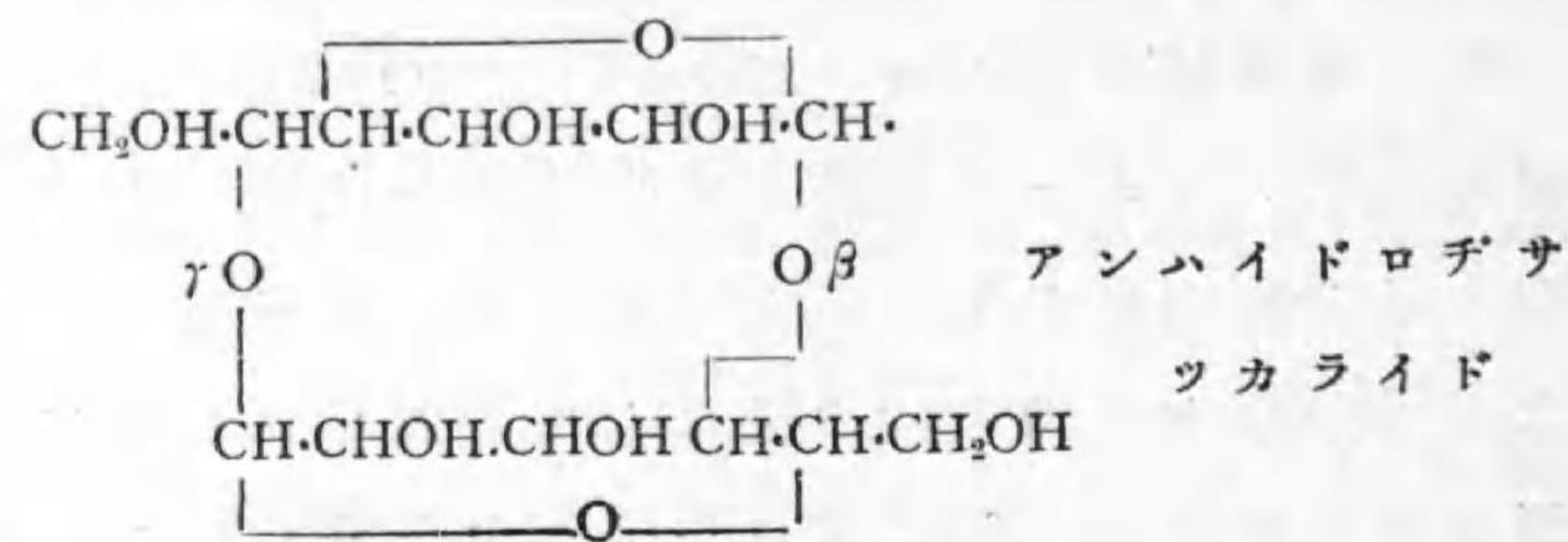
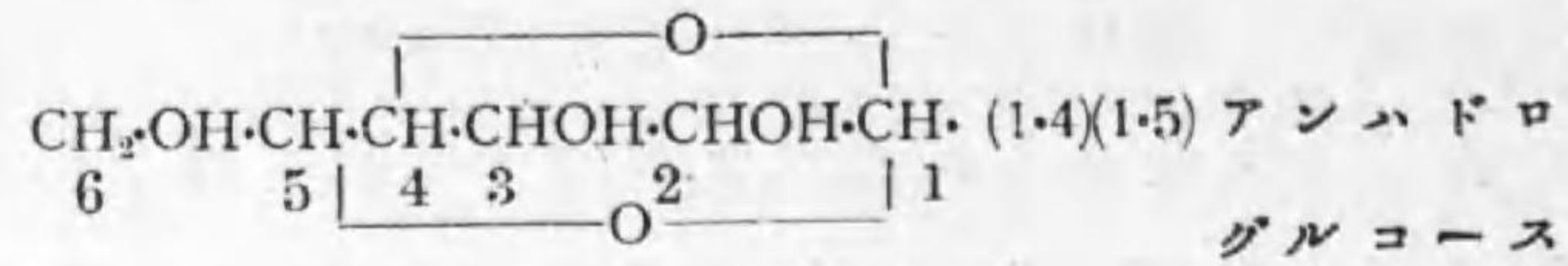


麦芽糖 葡萄糖

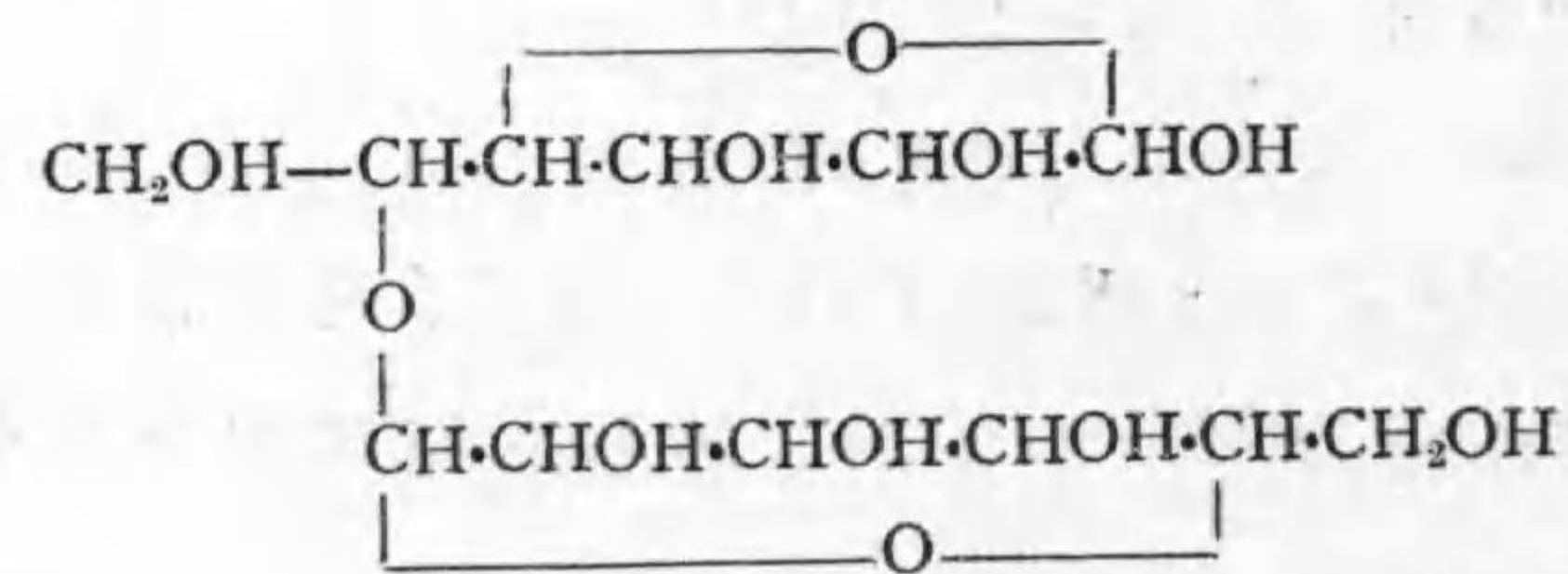
A. Pictet 及び H. Vogel 兩氏(1927)はγ及びβ葡萄糖の等量を13~15 m.m.の低壓で160°Cに熱して麦芽糖を合成せり。

89. 澱粉、麦芽糖の構造 澱粉の構造につきてはK Josephson(1928)氏は基礎的構成要素はアンハイドログルコース(Anhydro glucose)C₆H₁₀O₅であると考へ、アミロースはアンハイドログルコースが二分子結合せるアン

ハイドロヂサツカライド(Anhydro disaccharide)の聚合せるものなりと考へたり。アンハイドログルコース及びアンハイドロヂサツカライドの構造は次の如し。



麦芽糖の構造は澱粉の基礎的構成分子アンハイドロヂサツカライドから γ . β . の部分が加水分解して、 γ 麦芽糖, β 麦芽糖を生ずることより求めらる。



90. 酒精醱酵 (Alcoholic fermentation) 清酒,ビール,葡萄酒等中の主成分なる酒精は葡萄糖の酒精醱酵によりて生じたるものなり。1897年 Buchner 氏はこの酒精醱酵は細胞より分泌される酵母の接觸作用によるもの

なる事を證せり。



葡萄の如く葡萄糖と酵素とを有するものは、葡萄汁が自然に酒精醱酵を起してブドウ酒となる。



工業的に酒精を製造する原料は澱粉(馬鈴薯米甘藷等)セル

酵母

ローズなり。澱粉は酵母の作用によりて直ちにアルコールを生せざれど、先づ麦芽中にあるヂャスターゼやマルターゼの酵素によりて、葡萄糖にかへられ、次に酵母を加へてアルコールとなす。醱酵液(4~5%酒精)を數回蒸溜して、90%以上のアルコールとなす。木材(鋸屑等)の場合は先づ酸で葡萄糖となし、後酵母を作用せしむ。

酒精醱酵液中には酒精以外に高級アルコール即ちフーゼル油を含有することは41節にて述べたり。即ちフーゼル油中にはイソアミールアルコール,活性アミールアルコール,プロピルアルコール,醱酵ブチルアルコール等存す。フーゼル油の検出法は次の如し。

ワニリン1瓦を濃硫酸200c.c.中に溶かせる液2c.c.に水にて約5倍量にうすめたる酒精1c.c.を加へ、更らに

蒸留水を滴加しゆけば赤紫色を呈す。

第十一章 自然を顧みて (其五)

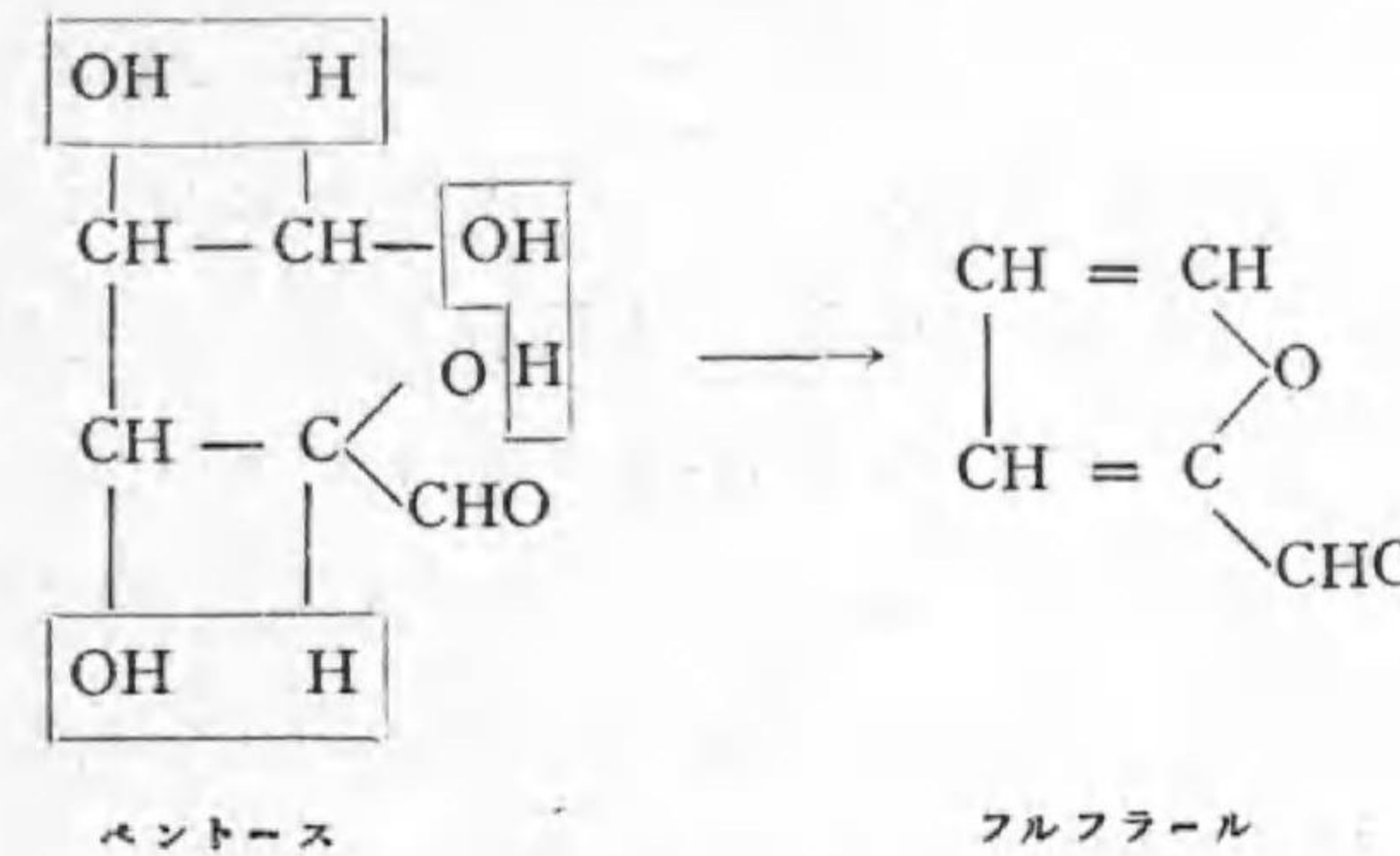
91. 炭水化物 (Carbohydrate) 葡萄糖 $C_6H_{12}O_6 = C_6(H_2O)_6$ 、蔗糖 $C_{12}H_{22}O_{11} = C_{12}(H_2O)_{11}$ 、澱粉、セルロース $(C_6H_{10}O_5)_x = [C_6(H_2O)_5]_x$ の分子式を見ると、これらの化合物は炭素と水との化合物の如き組成を有す。故に炭水化物と名づけらる。熱するか又は濃硫酸の如き脱水酸で所理すれば水と炭素とに分かる。葡萄糖の如く $C_nH_{2n}O_n$ の分子式を有する炭水化物を単糖類 (Monosaccharose) と云ふ。加水分解によりて簡単な糖類に分解すること能はざるものなり。

n = 4	テトロース (tetrose)	エリスロース
5	ペントース (Pentose)	アラビノース、キシロース
6	ヘキソース (Hexose)	葡萄糖、果糖、ガラクトース

92. ペントース (Pentoses) $C_5H_{10}O_5$ ペントースはその重合体なるペントザンを酸と煮沸して加水分解して得。ペントースは結晶をなし、フェーリング氏液を還元し、銀鏡を作れども酵母の作用をうけて醗酵をなさず。ペントース中には三つの不斉炭素原子を有する故 8 個の異性体を生ずべし。その中主なるものは次の如し。

ペントース	m.p.	旋光性	オサゾーンの m.p.
アラビノース (Arabinose)	160°	右旋性	157~158°
キシロース (Xylose)	140~160°	右旋性	160°

ペントース又はペントザンを塩酸と熱して蒸留すればフルフラール (Furfural) を生ず。



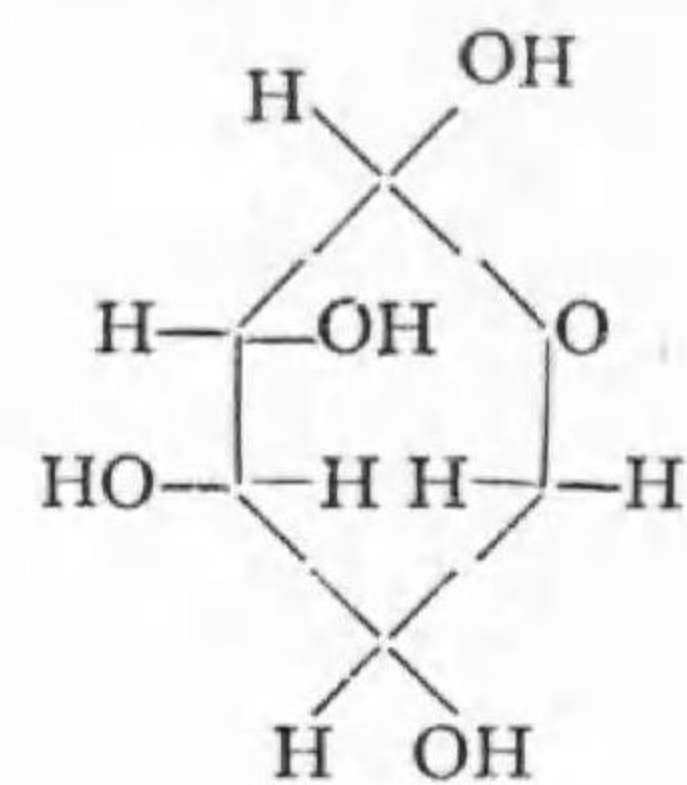
フルフラールの生成は、これに稀醋酸とアニリンとを加ふれば赤色を呈することより知らる。

この反応はペントースの検出、定量に利用さる。

- (1) アラビノース はアラビヤゴムを稀硫酸と熱すればえられる結晶で甘味を有す。フェニルヒドラジンと作用して、フェニルアラビノサゾン (Phenylarabinosazone) の沈澱を生ず。
- (2) キシロース は木糖 (Woodsugar) とも稱せられ、木質ゴムの加水分解によりてえられ、名前の示す如く甘味あり、營養價も可成り有す。フェニルヒドラジンとよりフ

フェニルキシロザゾン(Phenylxylosazone)を生ず。

(3)ペントースの構造 アラビノース及びキシロースはシッフ氏液を加ふるも赤色を現はさず又NaHSO₃と添加物を作らぬ等は、アルデヒドの特性を示さぬものなり。之は次の如き環状結合を有するものと考へらる。(グルコースの構造参照)



ペントースをCH₃IとAg₂Oとによりてメチル化すればメチル基四つと結合し更に之を酸化すれば、三メトキシグルタル酸(Trimethoxyglutaric acid)COOH·CH(OCO₂)CH(OCH₃)·CH(OCH₃)·CO₂H

を生ずる事等より推定することを得。

93. ヘキソース(Hexose) C₆H₁₂O₆ ヘキソースは自然に遊離又は結合して存す。その主なるものは先に述べたる葡萄糖なり。ヘキソースの歴史的にも亦生理學的にも大切なる合成は、フォルムアルデヒドよりのものなり。

Loew氏はフォルムアルデヒドに直接石灰水を作用せしめて甘味を有するフォルモース(Formose)を得たり。且つ酵母によりて醗酵を受けるよりメトース(Methose)と呼べり。之れは恐らくFischer氏やTafel氏等がグリセロール(glycerose)C₃H₆O₃をアルカリで縮合せしめてえ

た糖類アクロース(Acrose)と同一のものであらうと考へらる。

蔗糖、澱粉、セルロース等の加水分解によりてヘキソースを生せしことは已に述べし所なり。今ヘキソースは異性体14個分離又は合成されその主なるものをあげれば次の如し。

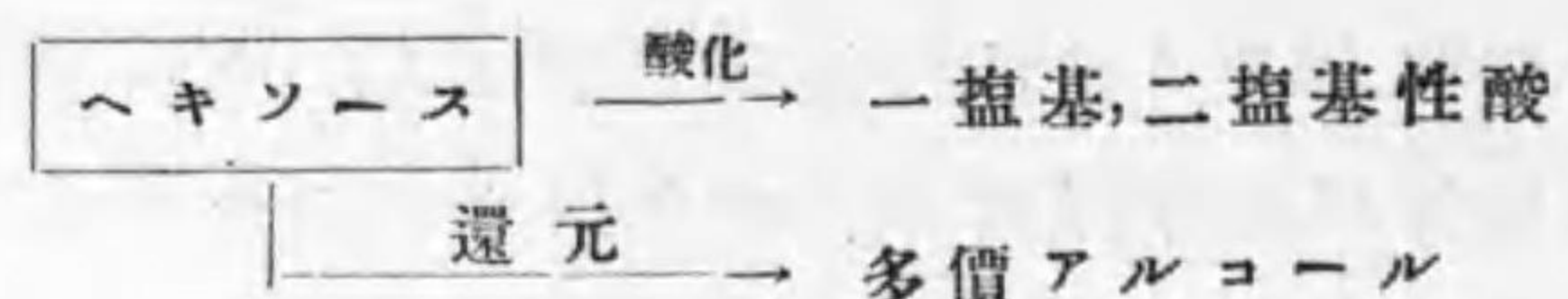
	m.p.	[α] _D (20°C)	オサゾーンのm.p.
葡萄糖 (Glucose)	146°	+52.5°	204~205°
d マンノース (Mannose)	136°		195~200°
d. ガラクトース (Galactose)	168°	+83.9	—
果糖 (Fructose)	95°	-92°	—

果糖はdフラクトースと稱することあり。之れは空間における配列に基づきてなづけられたもので光學的活性如何によりたるものに非ず。光學的には左旋性なり。

ヘキソースはフェーリング氏液を還元しフェニルヒドラゼンとオサゾーンを作る。之れによりてヘキソースの識別又は定量する事を得。酒精醗酵をなす。但し左旋性の果糖は、葡萄糖よりもはるかに醗酵の受方がおそし。

メチルフェニルヒドラゼン (Methyl phenyl hydrazine) C₆H₅·CH₂·N·NH₂は果糖と黄色のオサゾーンを作るが他の三者とは作らぬ。果糖はケトンの性質を有す故にケトヘキソース(Ketohexose, 一般にケトースKetose)と云

ひ、葡萄糖等はアルデヒドの性質を示すを以てアルドヘキソース (Aldohexose, 一般にアルドース, Aldose) と云ふ。



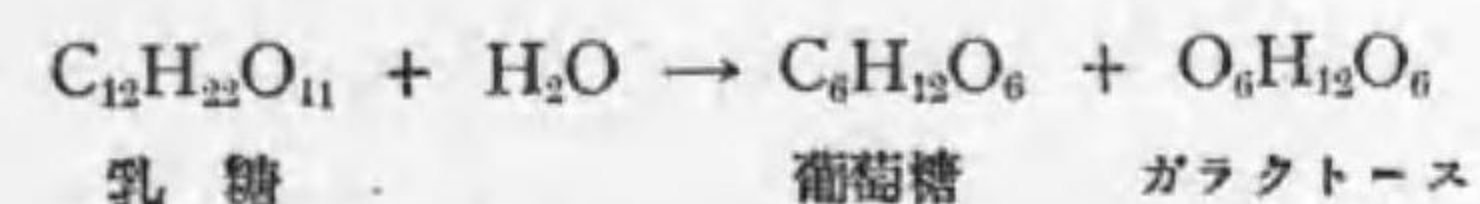
- (1) 葡萄糖 (75節)
- (2) 果糖 (85節)
- (3) ガラクトースは乳糖, 寒天, フノリ等を加水分解すればえられるヘキソースなり。硝酸にて酸化すれば、粘液酸(Mucic acid)を生ず。

94. 二糖類(Disaccharose) $C_{12}H_{22}O_{11}$ 加水分解により一分子より二分子の単糖類を生ずる糖類を二糖類と稱し其主なるもの次の如し。

二糖類	m.p.	比旋光度(20°C)
蔗糖 (Sucrose)	160°	+66.50
麦芽糖 (Maltose)	—	+144.0
乳糖 (Lactose)	203°	+55.2

- (1) 蔗糖 (81節)
- (2) 麦芽糖 (88節)
- (3) 乳糖は牛乳等の乳(3~5%)中に存す。水に溶け易き大きな結晶にして其水溶液はフエーリング氏液を還元す之れ蔗糖と異なる性質なり。オサゾーンを作れ

ども酵母によりては醗酵せぬ。加水分解すれば葡萄糖とガラクトースとに分解す。



乳酸バクテリアによりては乳酸醗酵を起す。



0.1%乳糖水溶液 10c.c. に一瓦の醋酸鉛を加へて加熱して溶かし、アムモニア水を滴加して混濁せしめ、後二三分間煮沸すれば赤色となる。放置すれば鮮赤色の沈澱を生じ上液は橙~ピンクとなる。

乳糖(赤色) 葡萄糖(淡黄色)

(例)牛乳中の乳糖を定むるには牛乳25c.c.にピクリン酸の醋酸溶液 25c.c.を加へて振盪し過し、濾液を旋光計にて検しその濃度を定む。但しピクリン酸醋酸液は0.25%醋酸に0.1%のピクリン酸を溶解せるものなり。

95. 重糖類 (Polysaccharides) 大なる分子量を有する炭水化物の總稱にして、植物の主要成分なり。眞の糖類に非ず。加水分解して始めて糖類を生ずるものなり。

- (1) ヘキソザン(Hexosan) $(C_6H_{10}O_5)_n$
 グルコザン(Glucosan)...澱粉・セルロース・糊精・肝糖
 フラクトザン(Fructosan)...イヌリン
 マンナン(Mannan)
 ガラクタン(Galactan)
- (2) ペントザン(Pentosan) $(C_5H_8O_4)_n$

ペクチン・ゴム

重糖類は甘味を有せず。水に不溶にしてコロイド液を作る。葡萄糖の如き結晶質より多くのエネルギーを含有す。但し糊精とイヌリンは水に溶解す。

重糖類は酸又は酵素によりて加水分解して単糖類を生ず。

(1) 澱粉 (86節)

(2) セルローズ (73節)

(3) 糊精 (87節)

(4) 肝糖(グリコーゲン Glycogen) 動物の肝臓中に多く存する故肝糖なる名あり。白色の粉末にして、その水溶液に沃度液を加ふれば褐色を呈す。炭水化物の食物の消化によりて体内で作られ、肝臓に貯へらる。酵素によりて分解して、葡萄糖となりて血行に入り各細胞に供給さる。

(5) イヌリン(Inuline) グリヤの球根等の植物体中に含まれ酵素や酸によりて加水分解して果糖を生ず。

白色粉末にして水に溶け、その水溶液に沃度液を加ふるも呈色せず。

(6) マンナンは象芽棕櫚中に多く存し、寒天はガラクトンの一つで共に少量は、小麦等の穀類や豆中に存す。加水分解すれば、マンナンよりはマンノース、ガラクトンよりはガラクトースを生ず。

(7) ペクチン(Pectin) はペクトセルローズとなりて、果實の汁液等の中に含まる。加水分解すれば遂にはアラビノースを生ず。

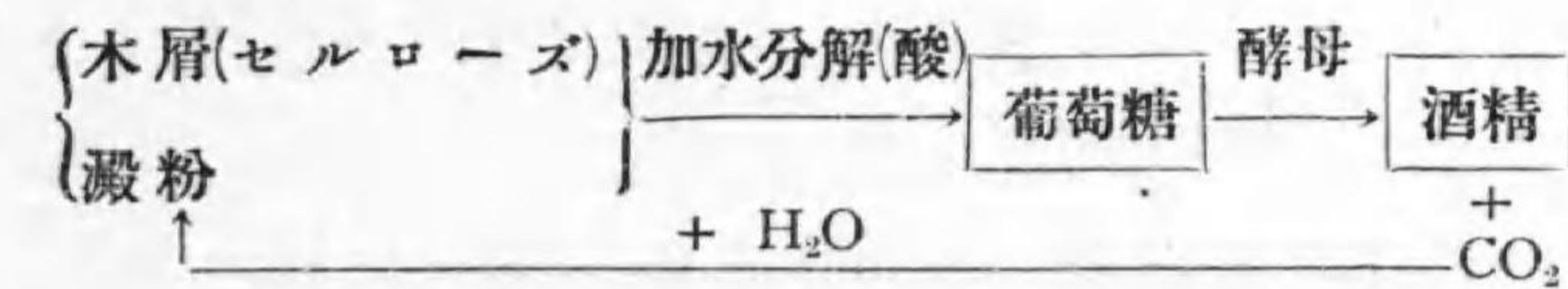
(8) 樹皮より滲出する無定形物質をゴム(gums)と云ひ、水を混すれば和水性コロイドを生ず。複雑な炭水化物にして水に溶かせば粘り液となる。酸で加水分解すればヘキソース又はペントースを生ず。

(9) アラビン(Arabin)はアカシヤ類の樹皮より分泌するアラビヤゴム(gum arabia)の主成分でCa.Mg.K塩となりて存在す。加水分解すればアラビノースを生ず。

(10) キシラン(Xylan)は木質ゴムにして、松の木屑等を稀アルカリ液で浸出し、酒精及びHClを加へて沈澱せしめたる白色粉末の物質にして、温水にとけ冷せば不透明液となる。加水分解すればキシロースを生ず。

總括

(1) CO₂の循環と有機物



自然の大なる調和力が大氣中よりCO₂を、地中より水分を取り入れ、日光の下色々のものの助けをかりて、巧妙にも澱粉、セルローズ等を作り、黄金の稻の穂は日一日と重みを加へ、林の木々は次第に太り高く伸びて

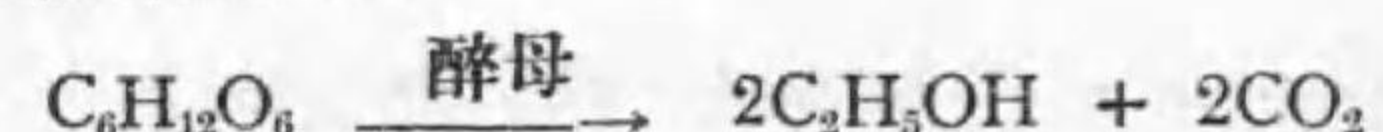
ゆく。それが吾々の命をつなぎゆくかてともなり雨露をしのぐ家、寒さを追ひやる爐の火を作り、着物を造るなり。

この澱粉やセルローズをそのまま用ひる外に人工を加へて分解すれば、葡萄糖となり更に酵母の作用によりて、酒精となりて多くの働きをあらはすことが出来る。酒精と同時に沸々として立ち昇る炭酸瓦斯は軽く大氣の中にその姿をけしてゆく、やがては又植物に吸はれてゆくであらう。斯くて廣い宇宙には建設と分解とが絶えず行はれてゆく。

(2)炭水化物はアルコール化合物なり。炭水化物は塩化アセチル又は無水醋酸との作用により水酸基を有すること及びその数は炭素数より一つ少なきことが知らる。従つて炭水化物はアルコール化合物なり。多くのOH基は一つづつ別の炭素原子に結合することは想像されよう。更に単糖類を還元すれば、同数の炭素を有する正多價アルコールを生ずることよりも知らる。

(3)炭水化物の反應(Reactions of Carbohydrate)

(i)葡萄糖の如きものは、酵母の如き微生物の作用によりて酒精醸酵す。



この酒精醸酵は特殊的で炭素原子が3,6,又は9の糖

類のみが、特有な酵素の作用をうけて起るものなり。尙同じヘキソース中でも種類によりて醸酵の難易のあることは、既に述べたる所なり。之れは糖類分子の立体化學的配列と密接な關係を有するものと考へらる。

糖類のバクテリア醸酵は、酵母による酒精醸酵とは全く異なる。この場合の醸酵生成物は、主に乳酸、酪酸、醋酸及びCO₂等なり。

乳糖 乳酸バクテリア 乳酸

(ii)フェーリング氏液との反應 フェーリング氏液と炭水化物との反應は、ある糖類と他の炭水化物との識別に重要なものである上に又ある糖類の定量に利用さる。

(a)フェーリング氏液を還元するもの

葡萄糖, 果糖, 糊精, 麥芽糖, 乳糖,

(b)フェーリング氏液を還元せぬもの

蔗糖, 澱粉, セルローズ,

但し—は單糖類, =は二糖類, ~は重糖類を示す。

蔗糖は従つて轉化せしめて轉化糖となして、フェーリング氏液によりて定量し得。

(iii)炭水化物の檢出反應

(a)可檢体約5疋許りに水10滴と10% α ナフトールのクロロフォルム液2滴を加へて振り、更に靜かに

濃硫酸 1c.c. を加ふれば、二液層間に赤色リングを生ず。振盪混和すれば、深紫色となる。若し α -ナフトールの酒精液を用ふれば、紫色のリングを生ず。之を Molisch 氏反應と云ふ。

(b) 各炭水化物を識別するには、オサゾーンの結晶を作り、その結晶形の観察又は融點の測定をなす。尙上記せるフェーリング氏液に對する作用、可溶性のものは比旋光度の測定も大切である。

(c) ベントースは、氷醋酸とアニリンとを加へて熱すれば、赤色を呈す。

再考問題 其六

1. 植物が合成する有用物質をあげ、その用途を記し、おもむろに人類のみ靈長ならざる理を述べよ。
2. 葡萄糖の檢出につきて記せ
3. 葡萄糖と果糖との性質を比較せよ。
4. 蔗糖溶液は右旋性を有するに之を稀酸と煮沸せる後は左旋性を有す。何故か。
5. 澱粉よりえらるゝ有用物質の特性と用途を記せ。
6. 葡萄糖澱粉及びセルローズの混合物より各々を分離定量する方法如何。
7. 蔗糖は姿を變へて自動車を走らせうると云ふ。其理如何。(蔗糖 \rightarrow 葡萄糖 \rightarrow 酒精(燃料))
8. 乳糖と乳酸との關係につきて記せ。
9. 炭水化物と炭化水素との差異を問ふ。
10. セルローズの主なる性質をあげよ。
11. 炭水化物の檢出を問ふ。
12. 澱粉に稀酸を加へて煮沸すれば如何なる變化を生ずるや。如何にしてその變化の起りたるかを知るや。
13. 食品中に含有する、炭水化物の名稱及び其の化學式を記し各々につきて之を含む食品の名稱の一例を示せ。
14. 糖類を分類して其の主なる性質を記せ。

第三篇

花の精木の香

第一章 松杉の香

96. テルペン(Turpentine)

松や杉の森にたゞよふ香氣は靜寂と相まちて幽玄の哲理を覺えしむ。松脂よりは芳香を有するテルペンが葉よりは芳香油、根よりは松脂油等が得らる。

テルペンは樹脂の如き固体やテルペン油 (Oil of Turpentine) を含む液体なり。

テルペン油は、松柏科植物の汁液及びレモン油の如き精油中に含まる無色可動性の液体 (b.p. = 158~160°) で多くの物質の混合物なり。空氣に曝せば、次第に色を生じ遂には樹脂化する。水に不溶なれど磷、硫黄、ゴム、樹脂等をよく溶かす故ニス、油ペイントの製造、香料の製造、醫藥等に用ひらる。

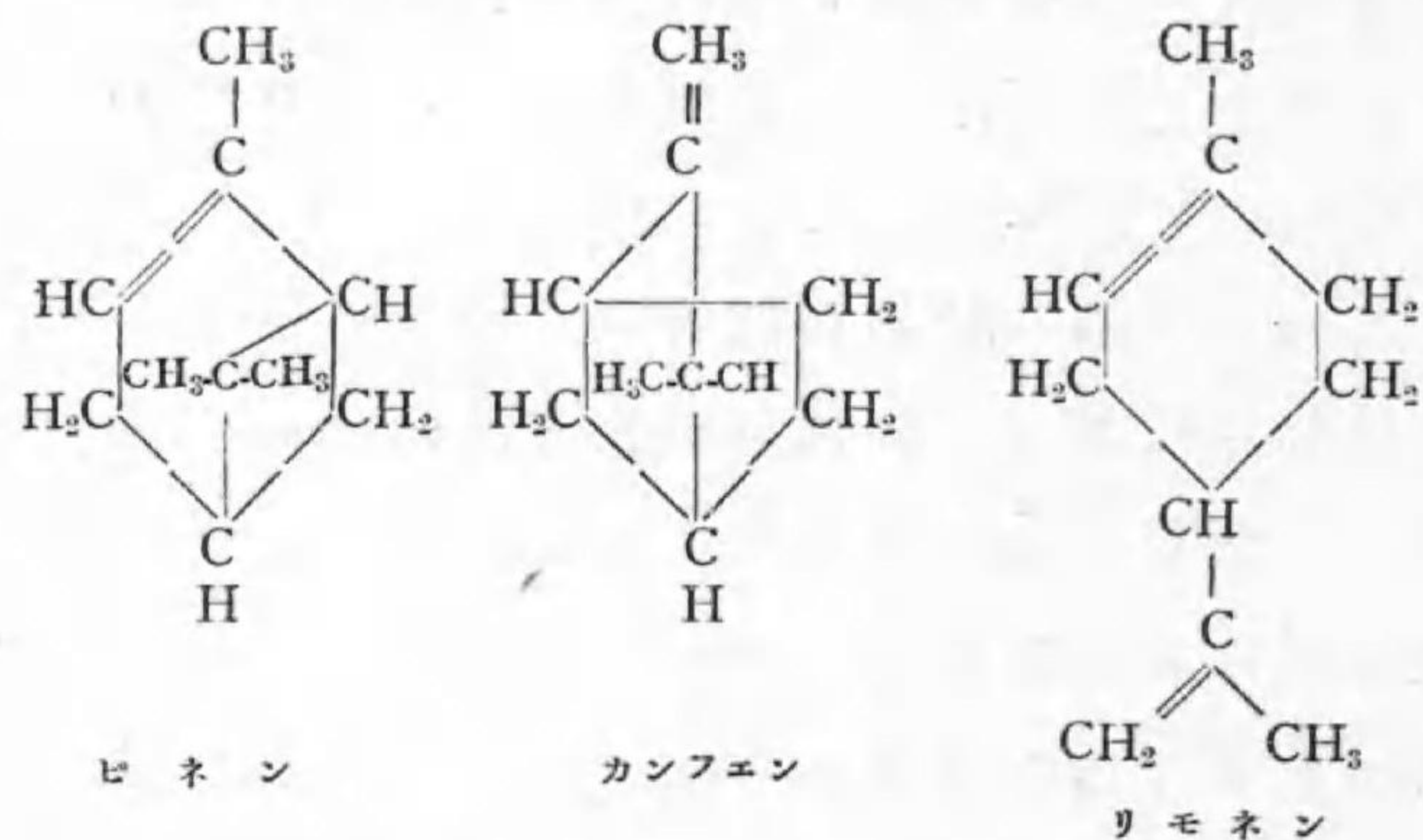
テルペン油の主成分ピネン (Pinene) $C_{10}H_{16}$ は、無色可動性の液体 (b.p. = 156°) なる炭化水素にして、人造樟腦の製造原料なり。

松柏科の植物の葉よりえたる芳香油中には、リモネン (Limonene) を含む。リモネンは無色の芳香を有する液体 (b.p. = 175°) にして、レモン油 (Lemon oil) 等の中にも含

まる。松の葉等よりえたるリモネンは左旋光体なるに反しレモン油中のものは右旋光体なり。

ビネンの如く $C_{10}H_{16}$ の組成を有するヒドロ芳香族炭化水素をテルペンと總稱しその主なるもの次の如し。

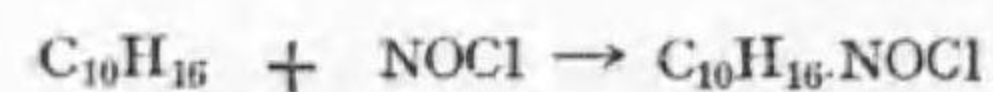
テルペン類	分子式	m.p	b.p
ビネン (Pinene)	$C_{10}H_{16}$	—	156°
カンフェン (Camphene)	$C_{10}H_{16}$	48°	160°
リモネン (Limonene)	$C_{10}H_{16}$	—	175°



実験第十四

ビネンの反応

松香油(ビネンを含む) 3.c.c.を試験管にとり、之に亜硝酸アミル4.c.c. 氷醋酸 7.c.c.を加へ寒剤中でよく冷却したる後振盪しつつ濃鹽酸と氷醋酸の等混和液 7.c.c.を滴加すれば緑青色液より白色結晶を析出す。(ビネンニトロソクロライドの結晶)吸引濾過し、少量の酒精で洗ふ。

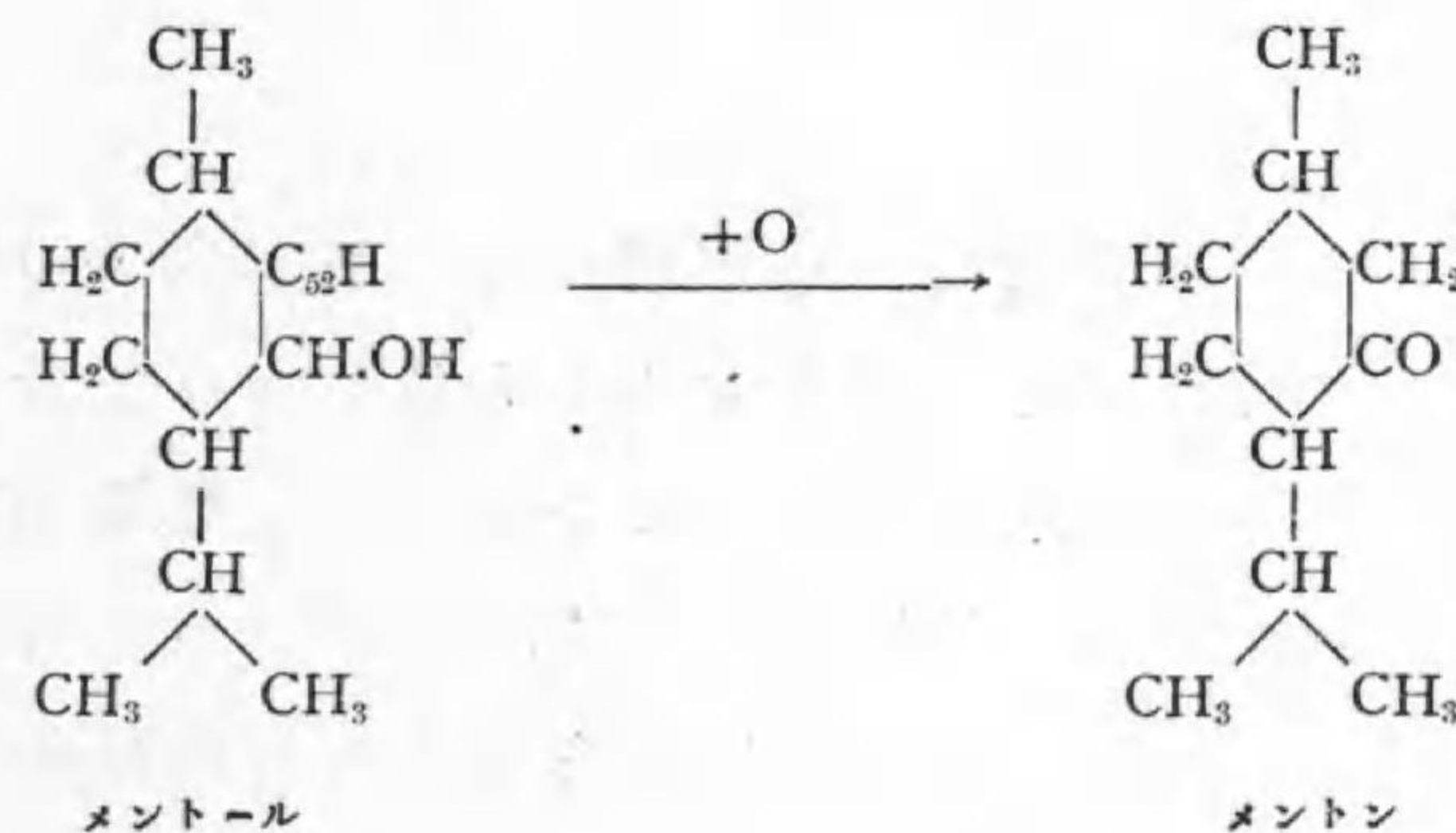


第二章 自然を顧みて (其六)

97. テルペン類の關聯体

(1) 薄荷油

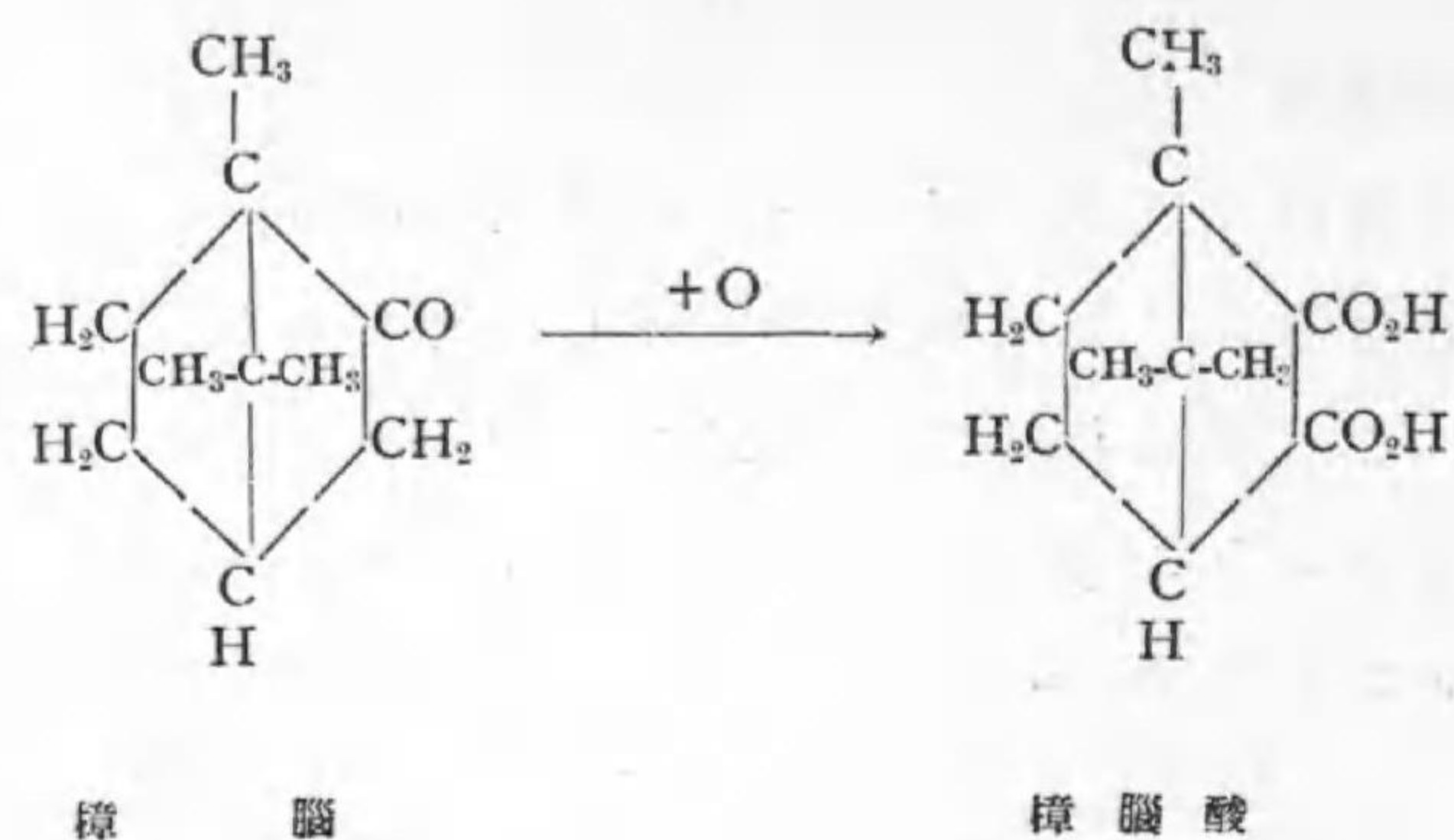
薄荷油の主成分メントール(薄荷腦, Menthol) $C_{10}H_{19}OH$ は遊離状又は醋酸塩として存し、冷却すれば結晶(m.p. = 41°)となりて析出す。第二アルコールにして酸化すればメントン (Menthone) $C_{10}H_{18}O$ (b.p. = 206°)と稱する液状ケトンを生ず。



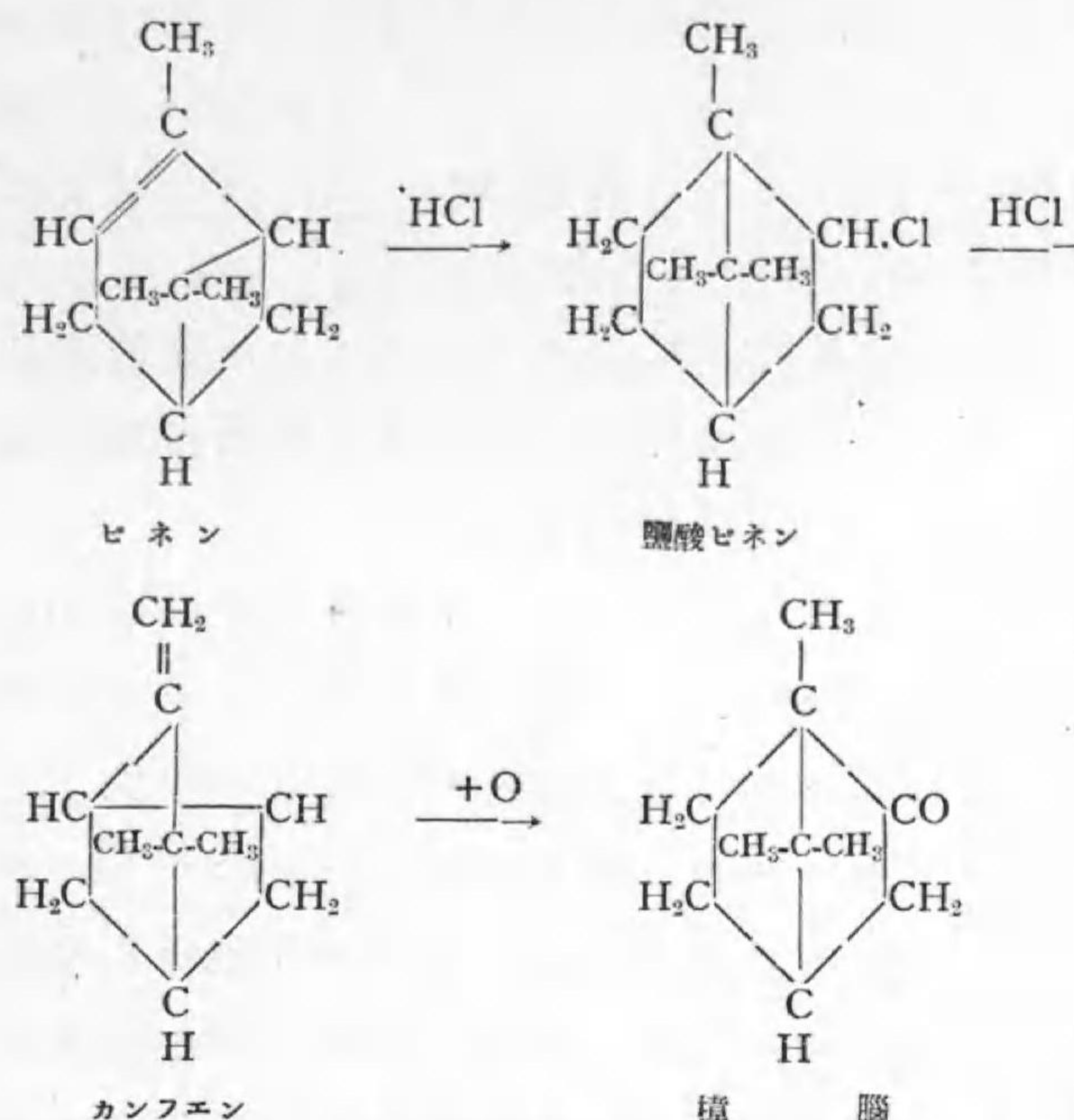
(2) 樟腦(カンフォール, Camphor) $C_{10}H_{16}O$

台灣に産する樟腦の根幹、枝葉等を水蒸氣蒸溜によりてうる特臭ある右旋光体白色結晶(m.p. = 175°)で揮發しやすし。冷水には溶けがたけれど酒精等には溶く。

故にカンフルチンキ等の醫藥,セルロイド,爆發藥の製造等に用ひらる。樟腦はケトンにして強いて硝酸と共に煮沸して酸化すれば樟腦酸(Camphoric acid)を生ず。



樟腦とピネンとの構造上の關聯は遂に科學の力の躍動となりて樟腦は今やピネンより人造せられて,世界に雄飛するに至れり。即ちピネンに乾ける塩化水素を通じて塩酸ピネン $C_{10}H_{17}Cl$ となし,次にアルカリにて加水分解してカンフエン $C_{10}H_{16}$ となし,之を電解酸化すれば樟腦を生ず。又塩酸ピネンに醋酸鉛と硫酸を加へて $180^{\circ}C$ に熱すればイソボルネオールの醋酸エステルとなり之れを加水分解してイソボルネオールを遊せしめ加熱空氣にて靜かに酸化して樟腦となす。

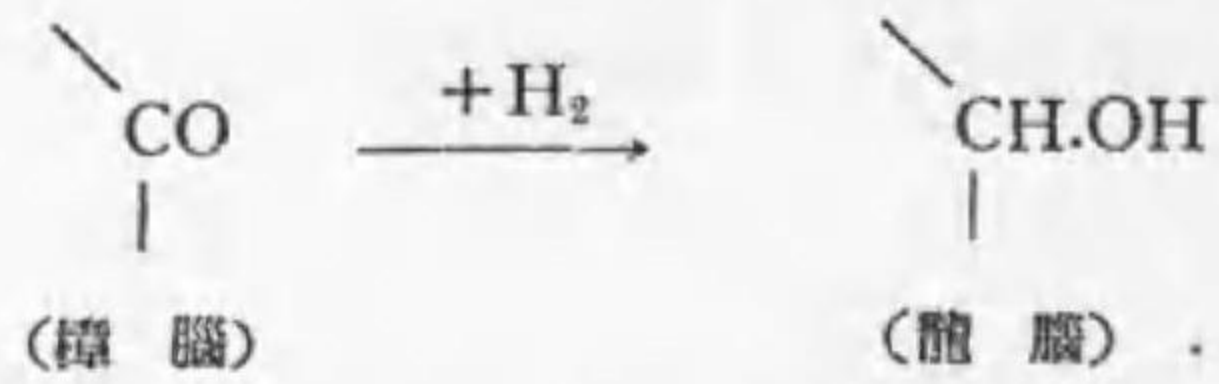


別法としては,ピネンに醋酸と硫酸の混合物を加へて直ちにイソボルネオールのエステルとなし,之れを酸化して樟腦となす。

樟腦に p_2O_5 を作用せしむればシメン(Cymene) $C_{10}H_{14}$ を生ず。無色爽快な香氣を有する液体 (b.d.= 175°)なり。

(3) 龍腦(ボルネオール, Borneol) $C_{10}H_{17}OH$

ボルネオ,スマトラ等に産する龍腦樹,納香等よりえらる無色小葉狀結晶 (m.p.= $203^{\circ}C$)にして,メントールと同じく第二アルコールなり。人工的に樟腦を酒精に溶かし金屬ナトリウムにて還元しえらる。



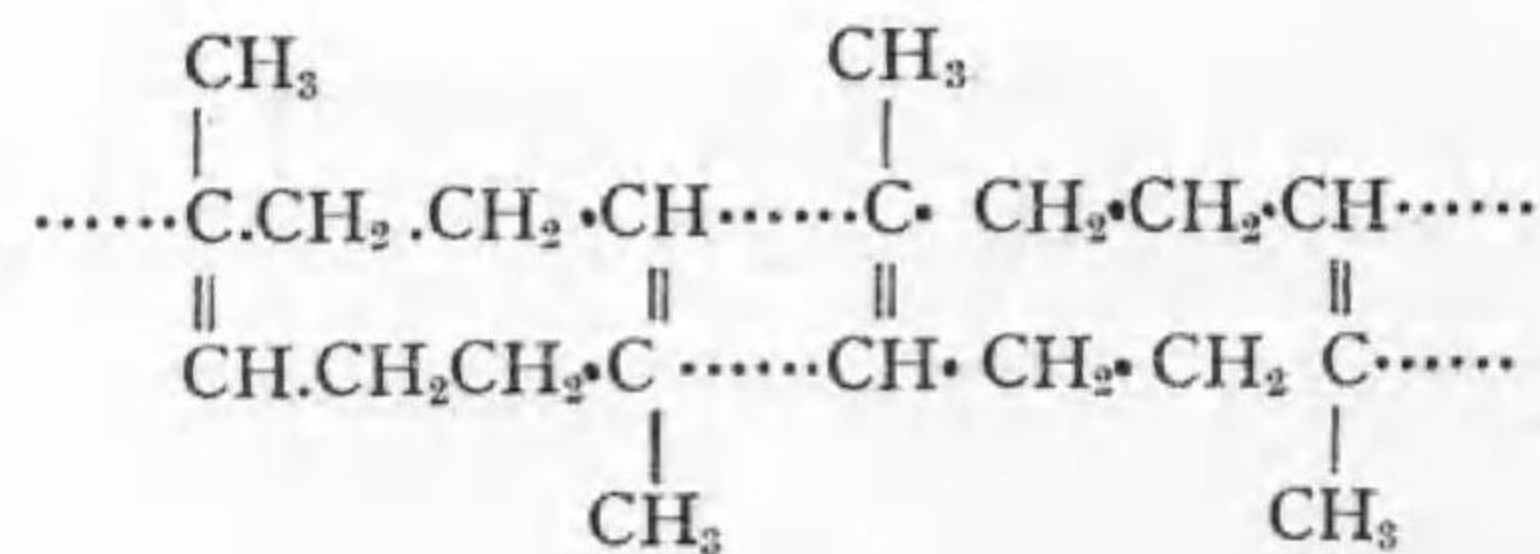
(4) 弾性ゴム (Rubber) (C₁₀H₁₆)_n

アマゾンの大森林,中部アフリカ,メキシコ等暑い日光をうけて,ゴムの樹は野生し,マレイ半島,蘭領東印度セイロン等にはゴム樹を栽培す。

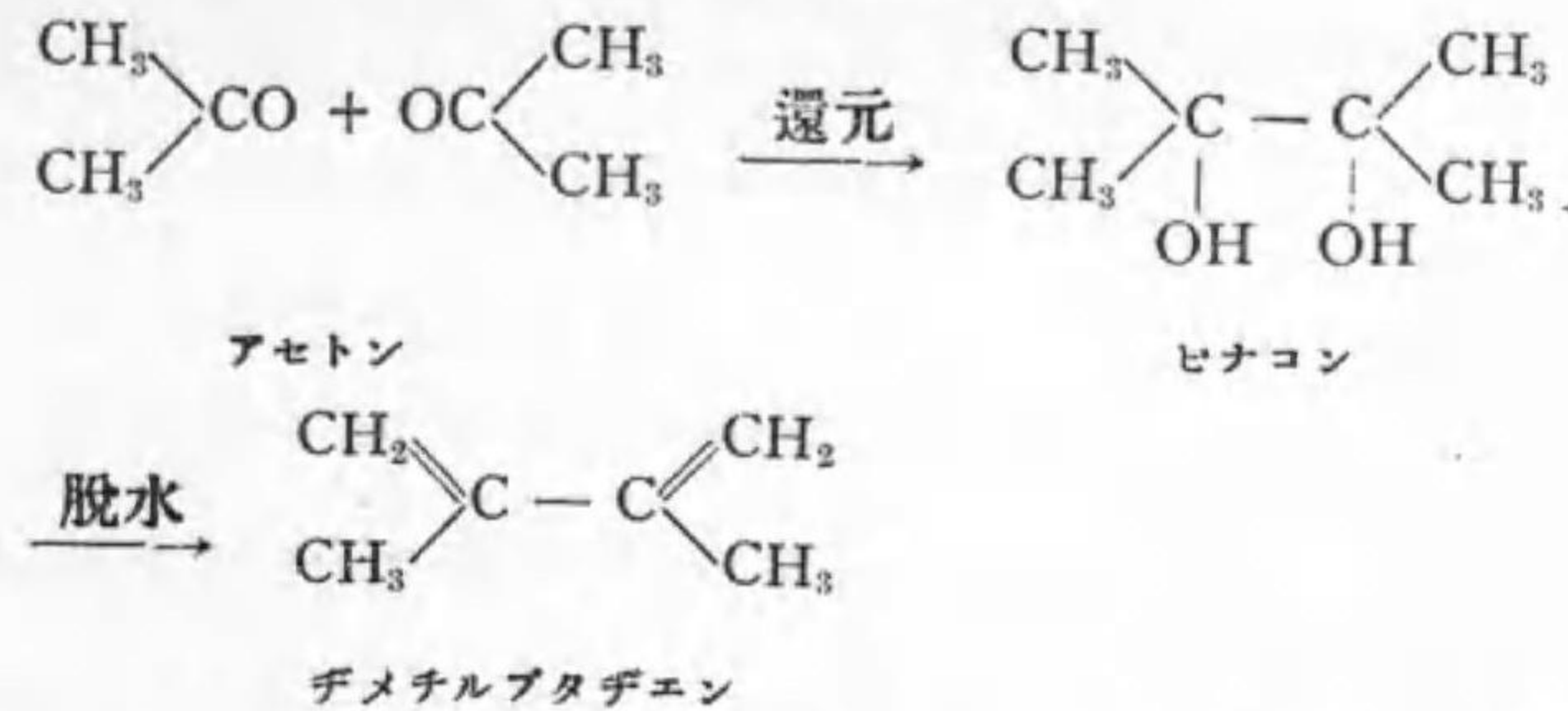
ゴムの樹幹よりえたるコロイド状乳液中には 41.4%位のゴムを含む。乳液に醋酸又はフォルマリンを加へて凝固せしむれば黄色,褐色の生ゴムを生ず。

ゴムは防水布,タイヤ,防水塗料,ホース,ベルト,エボナイト,靴類,醫療用具,文房具,化粧用具,ゴム印,玩具,建築用品,電氣用品等種々に用ひらる。弾性ゴムに臭素を作用せしむれば,四原子の臭素を吸収す。又クロ、フォルムに溶かしてオゾンに作用せしむれば,デオゾナイト (C₁₀H₁₆O₆)_n に變ず。

Harries 氏は弾性ゴムに次の如き構造式を與へたり即ち基礎的原子が八個結合して,弾性ゴム分子を作るものとせり。



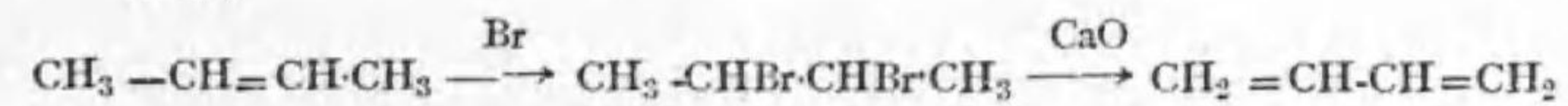
アセトンをベンゼンにて稀釋し,之にアルミニウム箔を加へて熱してピナコン (Pinacone) のアルミニウム塩となし,アルカリにて處理してピナコンを遊離せしめ,觸媒の下で加熱すれば,ジメチルブタジエン (Dimethyl-butadien) を生ず。(Dubosc 氏法)



ジメチルブタジエンを密閉器中に入れ,數十時間約 60°C に加熱しつゞける時は,重合して人造ゴムを生ず。又イソプレン (Isoprene, C₅H₈) に金属ナトリウムを加へ,同じく密閉器中にて長時間加熱しても人造ゴムを得。

(註) ブタジエンをうる方法

- I. ブチルアルコールを鹽素化して,モノを経てジクロル化合物となし,其蒸氣を 470° 位に加熱せる曹達石灰上を通ず。
- II. ブチルアルコールを P₂O₅ と所理して,ブチレン CH₃-CH=CH-CH₃ となし,次に臭素と化合せしめ, CaO を加へてブタジエンとなす。



イソプレンをうる他の法,

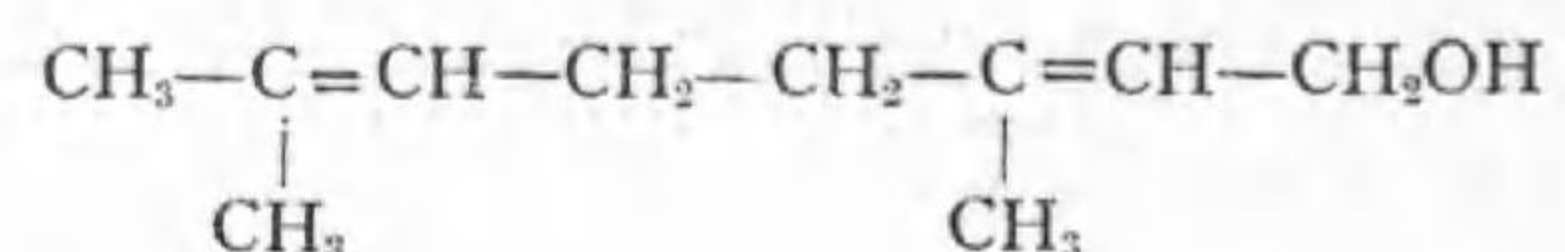
- I. アミルアルコール → モノクロル化合物 → ジクロル化合物 → イソプレン

II. テルペン油の蒸気を600°Cに加熱せる金属網上を通ず。

98. 芳香アルコール及其誘導体

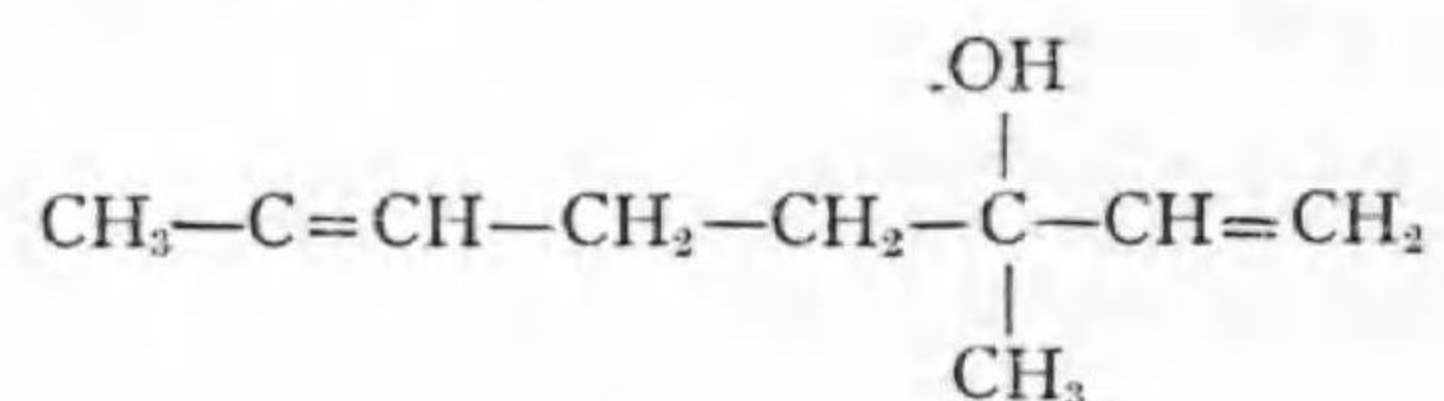
(1) ゲラニオール (Geraniol)

バラ油,ゲラニウム油,チトロネル油等の精油中に多量に存す。バラの如き香氣を有する無色の液体(b.p.=110~111°C)なり。



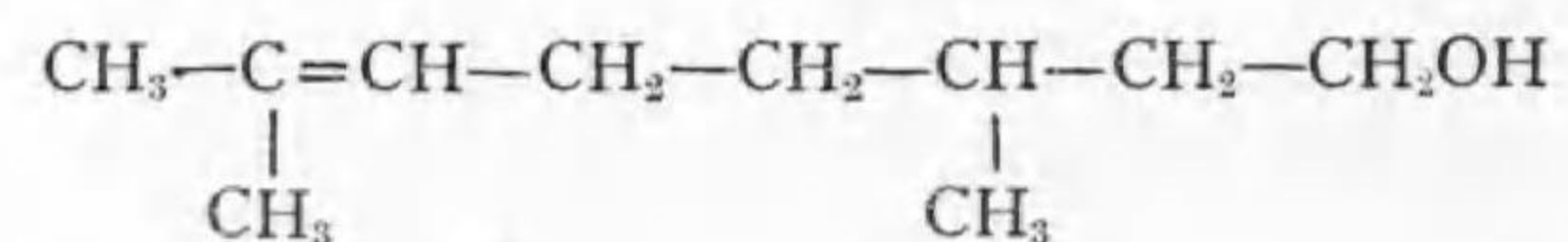
(2) リナロール (Linalol)

リナロエ油,ネロリー油,ベルガモット油等の精油中に多く含まる無色の芳香油(b.p.=197~199°C)にして,ゲラニオールを水と共に加圧しつゝ熱してもえらる。石鹼香料等に用ひらる。



(3) シトロネロール (Citronellol)

バラ油,ゲラニウム油,シトロネル油の主成分で無色バラ様の香氣を有する液体(b.p.=177~118°C)なり。



(4) ネロール (Nerol) C₁₀H₁₈O

ネロリー油中にエステルとして存す。リナロール

よりも合成され人造バラ油を作るに用ふ。

(5) ボルネオール(龍腦) (97節)

(6) テルピネオール(Terpinol) C₁₀H₁₇OH

天然の揮発油中に存す。又テルペン油よりも人造せらる。αテルピネオールは強きフリーダ様香氣を有する結晶(m.p.=35~36°)にして,液状テルピネオールと共に多く香料として用ひらる。

(7) メントール(薄荷腦) (97節)

(8) ベンチールアルコール(44節)

(9) フェニルエチルアルコール(phenyl ethyl alcohol)C₆H₅CH₂CH₂OH ネロリー油,バラ油中に醋酸エステルとして存す。ゆるき香氣を有する無色液体(b.p.120°)にして人工花油の製造に用ひらる。

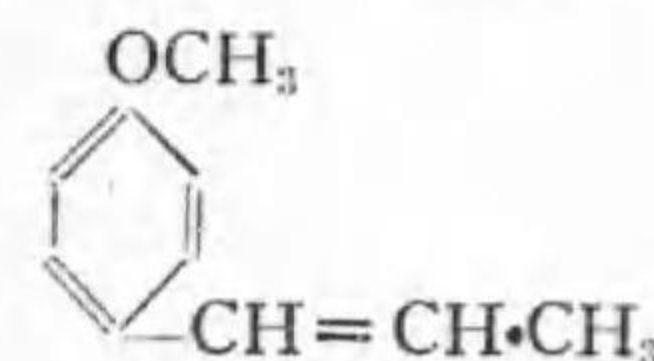
(10) 桂皮アルコール(42節)

(11) カルバクロール(carbacrol)

揮発油中に存する粘性ある液体(b.p.238°)にして,石鹼香料等に用ひらる。

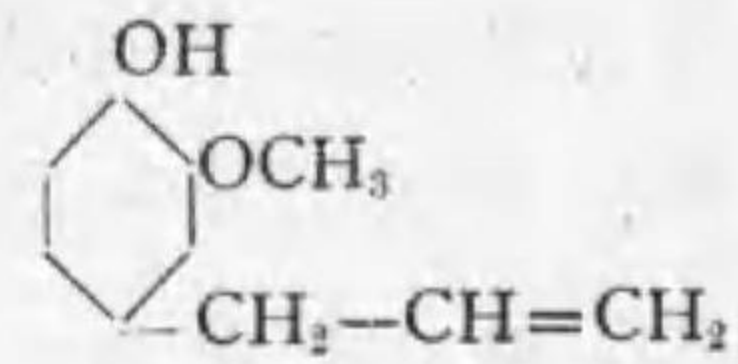
(12) アネトール(Anethol)

アニス油の主成分にして,白色光澤のアル結晶(m.p.=22.5°C)にして芳香を有す。又合成され水齒磨,石鹼等の香料として用ひらる。



(13) オイゲノール(Eugenol)

丁香油等の主成分にして、無色香氣ある液体(b.p.=247.5°c)にして石鹼等の香料に用ひらる。

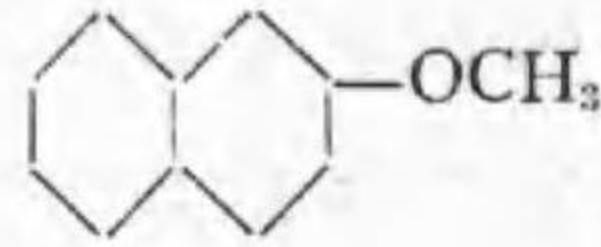


(14). サフロール (Safrol)

ササfras油の主成分にして香氣ある無色の液体(b.p.=230°)にして、石鹼香料等に用ひらる。

(15). βナフトールメチルエーテル(β-Naphtolmethylether)

βナフトールより作れる芳香ある美しくしき鱗片状結晶(m.p.=70~72°)にして、橙花油の代用品、石鹼、ハミガキ等の香料として用ひらる。

(16). チフェニールエーテル (Diphenylether) (C₆H₅)₂O

ヒヤシンス様香氣を有する針状又は柱状結晶(m.p.=27~28°)にして、廣く香料として用ひらる。

99. 芳香アルデヒド類

(1). n-オクチルアルデヒド (n.octylaldehyde)

強き香氣を有する液体(b.p.=60~63°)にして、人造バラ油の原料なり。(CH₃-(CH₂)₆-CHO)

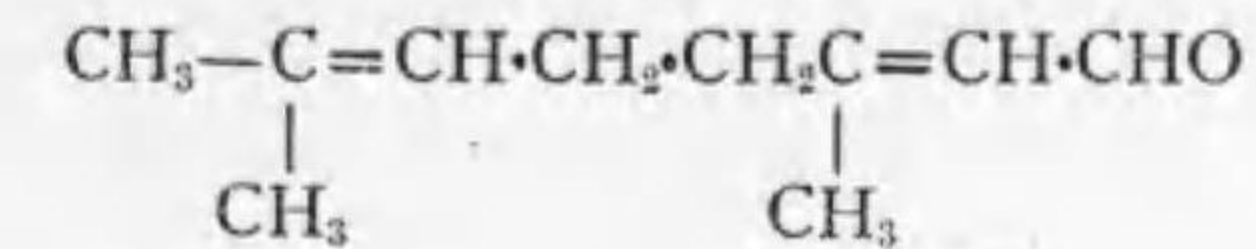
(2). n-デシルアルデヒド (n-decylaldehyde)

人造バラ油、人造バイオレット油の製造に用ひらる。

(3) シトラール (ゲラニアル, Citral or geranial)

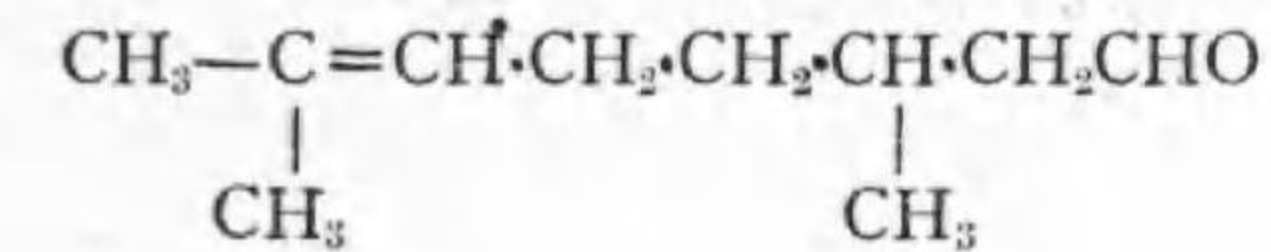
レモンガラス油等の揮発油中にあり、ゲラニオールを酸化してもえらる。枸橼油様の香氣を有する微黄

色の液体(b.p.=228°~229°)にして、リモナーデの製造、枸橼油の代用品、人造スミレ油等の製造に用ひらる。



(4). シトロネラール (Citronellal)

シトロネルレモン油中に存す。又シトロネラールを酸化してもえらる。香氣ある液体(b.p.=205~208°)にして、ゲラニオール等と共に人造バラ油の製造に用ふ。



(5). サリシルアルデヒド (55節)

(6). ベンツアルデヒド (55節)

(7) フェニルアセトアルデヒド (phenyl acetaldehyde)

C₆H₅CH₂CHO 強きヒヤシンス様の香氣を有する無色の液体(b.p.205~207)にして、人造ヒヤシンス油の製造、香料に用ひらる。

(8). アニスアルデヒド (55節)

(9). バニリン (55節)

(10). ヘリオトロピン (55節)

(11). 桂皮アルデヒド (55節)

100. 芳香ケトン類

(1). アセトフェノン (55節)

(2). カンファール(樟腦) (97節)

(3). ジヤスモン(Jasmon) $C_{10}H_{16}O$

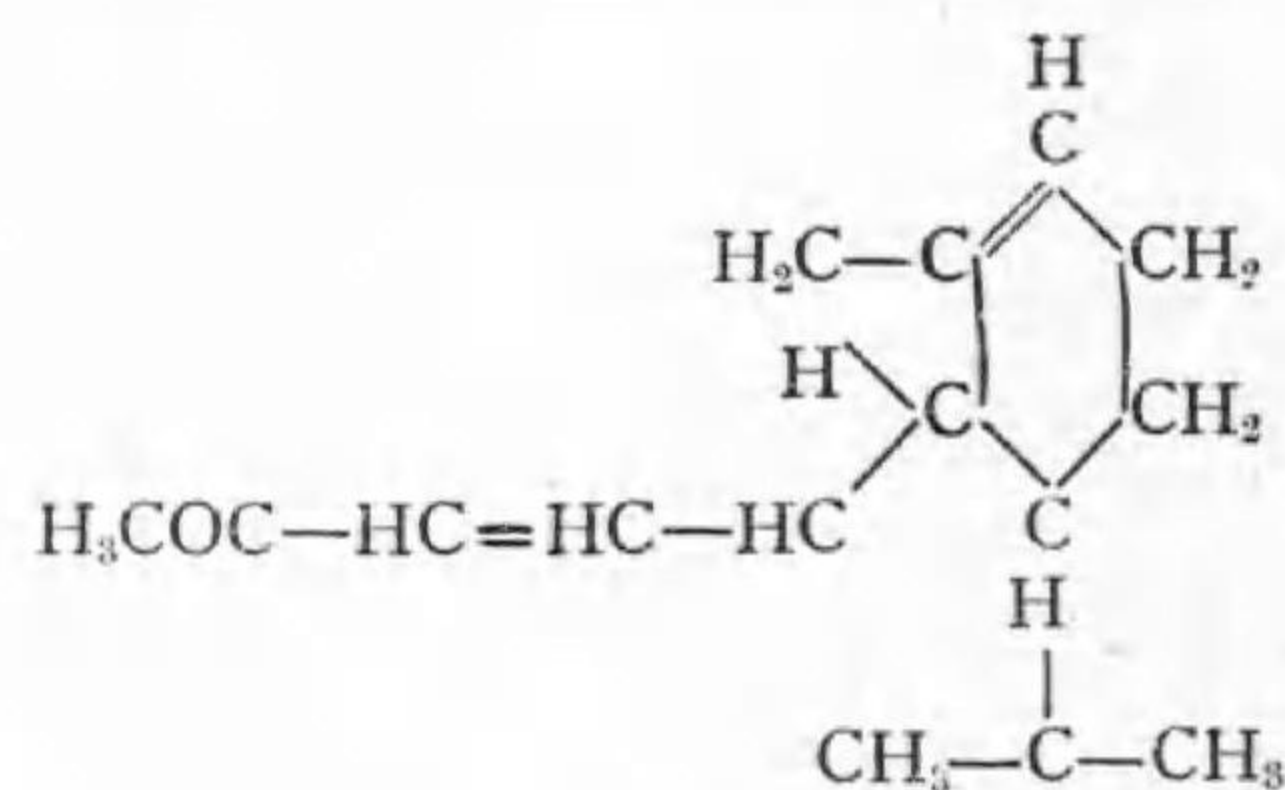
ジャスミン油の芳香成分にして、人造ジャスミン花油の原料たり。

(4). イロン(Iron)

イリス根の芳香主成分なり。その他合成もされ、人造イリス油、人造スミレ油の原料とす。

(5). ヨノン(Jonon)

人造スミレ香料の原料、石鹼香料等に用ひらる。



101. 芳香エステル

(1). 蟻酸ベンチル(Benzyl formate) $HCO \cdot OC_6H_5$

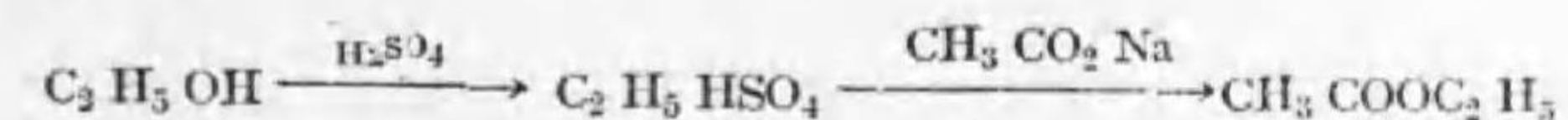
無色の苦扁桃様の香気を有する液体($bp=202^\circ C$)にして、石鹼等の香料に用ひらる。

(2). 蟻酸エチル(Ethyl formate) $HCO \cdot OC_2H_5$

グリセリン中に酢酸と酒精とを加へて熱して製す。芳香を有する無色の液体($b.p.=54^\circ C$)にして、果實エッセンスの原料である。

(3). 醋酸エチル(Ethyl acetate) $CH_3COOC_2H_5$

酒精に硫酸を加へて硫酸エチルとなし、之に醋酸曹達を作用せしめて製す。



芳香を有する無色の液体($b.p.=74^\circ c$)にして、多く果實のエッセンスとして用ひらる。

(4). 醋酸イソアミール(Isoamyl acetate) $CH_3-COO_5H_{11}$

イソアミールアルコールに硫酸の存在で氷醋酸を作用せしめてえらるゝ無色の梨子様の香気を有する液体($b.p.=148.4c, 737m.m.$ の下)で果實エッセンスの原料なり。

(5). 醋酸リナロール(Linalol acetate) $CH_3COOC_{10}H_{17}$

ベルガモット油、ラヴェンデル油の芳香主成分にして又合成さる。無色の液体にしてベルガモット油の代用品、人造香料の製造に用ひらる。

(6). 醋酸ボルネオール(Bornyl acetate) $CH_3COOC_{10}H_{17}$

無色の樅の香気を有する結晶で室内香料、石鹼香料、化粧品等に用ひらる。

(7). 醋酸ベンチル(Benzyl acetate) $CH_3COOCH_2 \cdot C_6H_5$

塩化ベンチルに氷醋酸と醋酸加里とを加へて熱してえらるるジャスミン様の香気を有する液体($b.p.=215^\circ C$)にして、人造ジャスミン油の原料なり。

(8). 醋酸テルピネオール(Terpinyl acetate) $CH_3COOC_{11}H_{17}$

リリー等の合成香料に用ひらる。

(9). 酪酸エチル(Ethyl Butylate) $C_5H_7COOC_2H_5$

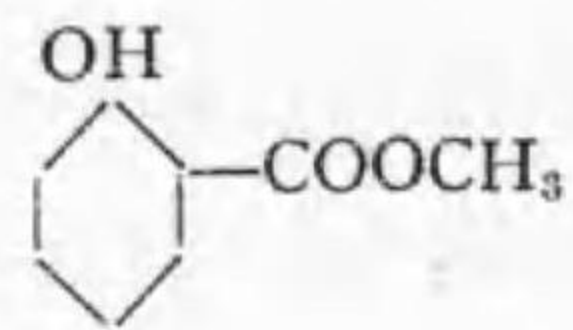
パイナップル様の香気を有する無色の液体 (b.p.=
120°C) で飲料の香料,果實エッセンス等に用ひらる。

(10). 安息香酸イソブチル(Isobutyl benzoate) $C_6H_5COOC_4H_9$

無色芳香を有する液体(b.p.=237°C)で石鹼等の香料に
用ひらる。

(11). サリチル酸メチル(Methyl salicylate)

無色の芳香液(b.p.=224°C)で人造
冬緑油なり。その他ハミガキ,石鹼等
の香料に用ひらる。

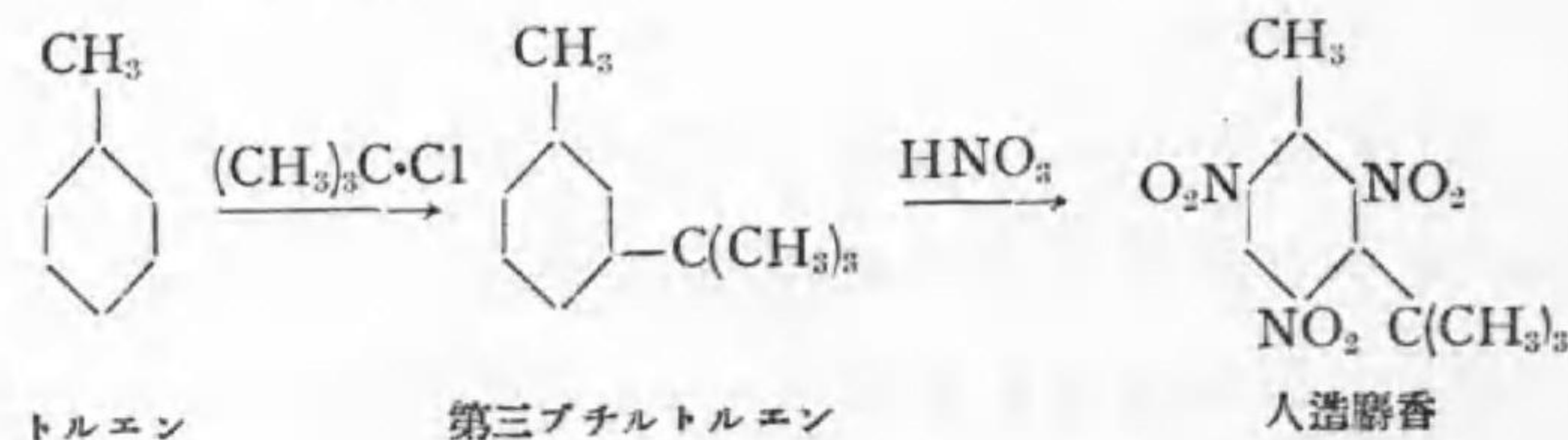


102. 芳香ニトロ化合物

(1). ニトロベンゾール(節)

(2). 人造麝香

黄白色針状結晶(m.p.=96°C)にして芳香を有す。香料
として用ひらる。トルエンに $AlCl_3$ の存在で第三塩化
ブチルを作用せしめて第三ブチルトルエンとなし,之
をニトロ化して製す。

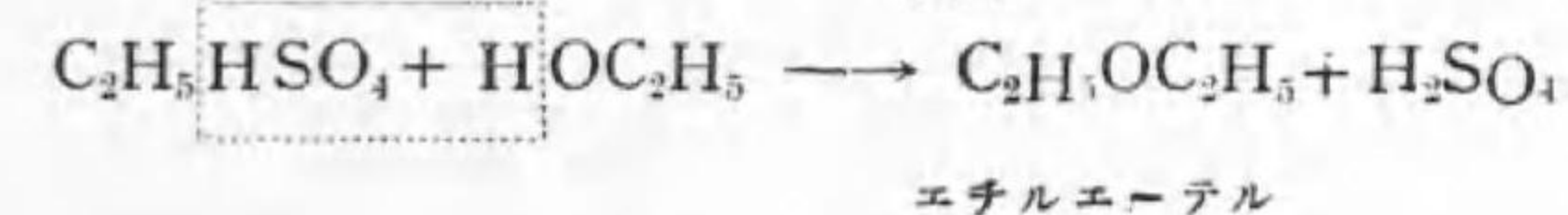
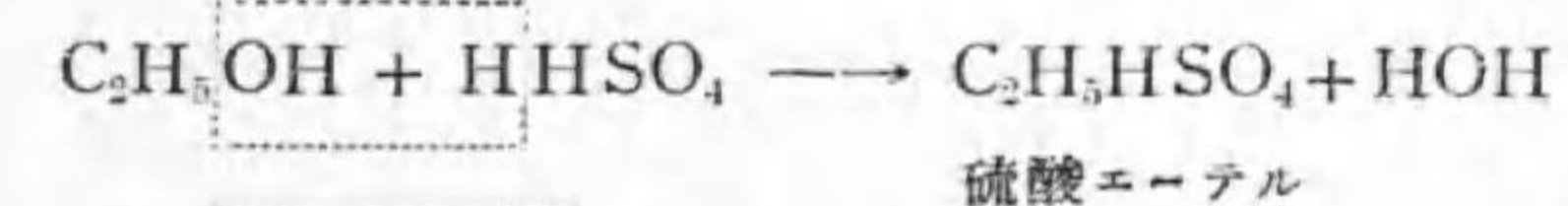


第三章 エーテル

花の精油などの中には,多く芳香を有するエステル
が存在せり。植物には直接関係なれども快香を有
するものにエーテルと名づけるものあり。

103 エチルエーテル (Ethyl ether)

揮発しやすき無色可動性の液体(b.p.=34.5°,比重0.719(15°
C)にして極めて引火しやすし。水には溶けがたけれ
ど酒精にはよく混ず。脂油,アルカロイド,樹脂等の溶
劑,麻醉劑及び火薬,ニトロ絹,コロヂオン等の製造に廣
く用ゐらる。酒精に濃硫酸を加へ 120° 位に加熱して
エーテルを製す。



この際酒精が過剰に存しなければならぬ。尙5%
 $Al_2(SO_4)_3$ の存在では副生成物を生じ難し。

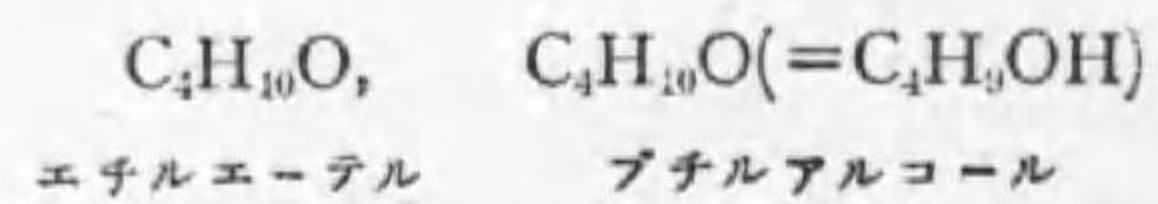
副生成物の一つにアルコールが硫酸のために脱水せられてエチ
レンを生ず。(11頁)

硫酸の一部は分解せられ或は水にて稀釋せらるるを以て方程式
上では硫酸を更らに加へずとも酒精をエーテルに變ぜしむるも
實際は新に硫酸を添加する必要あり。

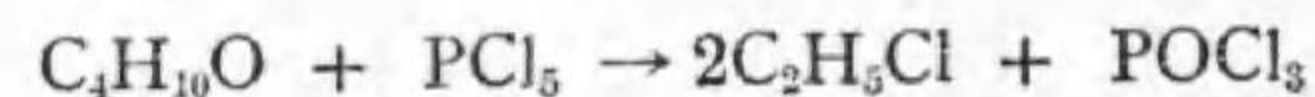
エーテルは尙アルコールの蒸氣を 250°C 位に加熱せる

觸媒等(Al₂O₃, ThO₂, W₂O₅, TiO₂)上に通じても製せらる。

エーテルの構造



エチルエーテルの分子式はブチルアルコールと同一なれどもアルコールより安定なり。アルコールは金属ナトリウムと作用して水素を発生したれどもエーテルはナトリウムと作用せず。従つてOH基を有せず。又一分子のエーテルにPCl₅を作用せしむれば二分子の塩化エチルを生ず。



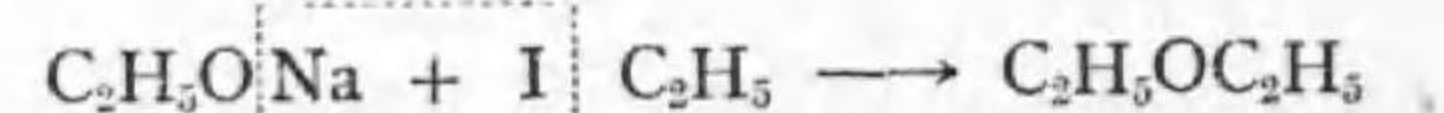
エチルエーテル



ブチルアルコール

かゝる反応によりてもエーテルはOH基を有せざることを知る。

次にナトリウムアルコレートに沃化エチルを作用せしめてエーテルを合成することを得。



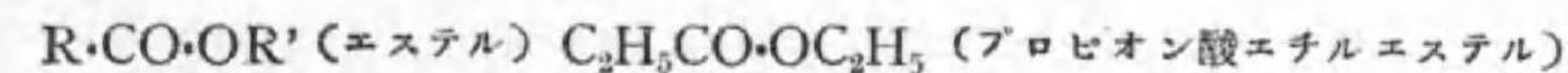
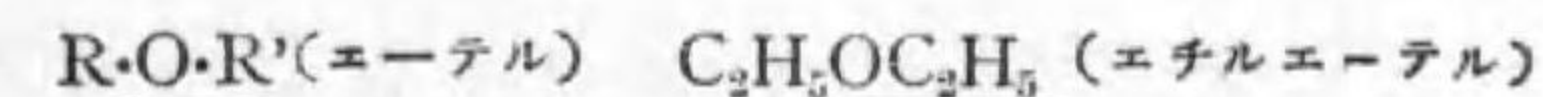
其他の事實よりエチルエーテルはC₂H₅-O-C₂H₅の如き構造式を有することを知る。

總括 1. HOHの水素原子をアルキル基Rにて置換せるものをエーテルと總稱す。エチルエーテルは重

要にして最も普通のものなる故單にエーテルとも稱す。

2 エーテルは冷濃硫酸に溶解し水にて稀釋せしむれば再び分離す。従つて硫酸と作用しがたき飽和炭化水素、ハロゲン化アルキル等と分つ事を得。エーテルは一般に溶媒として用ゐらる。

3 エーテルとエステルとの一般式



再考問題 其七

1. テルベン油に就き知る所を記せ。
2. 樟腦の製法性質及び用途を記せ。
2. 人造ゴムにつきて記せ。
4. エーテルの性質用途をあげよ。

第四章 實の油

104. 植物の油

(1) 菜種油と落花生油 春のさきがけ黄色な菜種の花十字形の小さき花びらも畑一面に咲き揃ひたる姿美しく。そのナタネナの種子から菜種油(Rape oil)が得らる。特有な臭いを有する黄色の液体で、食用、燈用、減摩用を始めとして石鹼の原料、人造ゴムの製造等に用ひ

らる。

繭に似たる落花生の實から採る落花生油(Arachis oil)は淡黄色、好味を有する油なり。菜種油と同じく永く空気にふれしめおくも著しき變化を起さぬ。不乾性油と稱せらる。

食用として用ひらるゝ外、マルセイユ石鹼の製造、製薬に用ひ、減摩等の用途ひろし。

(2) オリーブ油と椰子油 オリーブ樹の子實よりはオリーブ油(olive oil)がえらる。食用として多く用ひられ、機械用等にも供せらる。

南國の静かな月の夜に特有な姿——濱邊に五十尺以上にもものびてゐる——椰子の樹。幾つもの實が大きくふくらむ。その實の中には椰子油(Cocoanut oil)が含まる。雪の様な純白な油で常温では固体をなす。食用、燈用、石鹼、蠟燭等の原料、人造バター等に用ひらる。椰子油の中には炭素の数の少なき酸を多く含有す。かゝる酸より生ずる油は、營養價大なり。之れに似たる性質を有するものにバター、牛脂等あり。尙椰子油より作れる石鹼は、泡が光澤をます特性があるから化粧石鹼を作る際20~30%位、牛脂、豚脂等中に混ぜらる。

105. 木蠟と漆蠟 六月暑さが増してくると、楡樹の雌樹は黄白色の地味な小花を開く。九月の終り頃には果實が熟す。その實の果皮の中には、木蠟(日本蠟)と

云ふ脂肪が含まる。それから蠟燭は古くより作られたり。

晒せしものはステアリン蠟燭を作る。ゆらめくなつかしげな光り。場所によりえがたき感を添ふ。鬢付、石鹼、醫藥、皮革用等に利用さる。

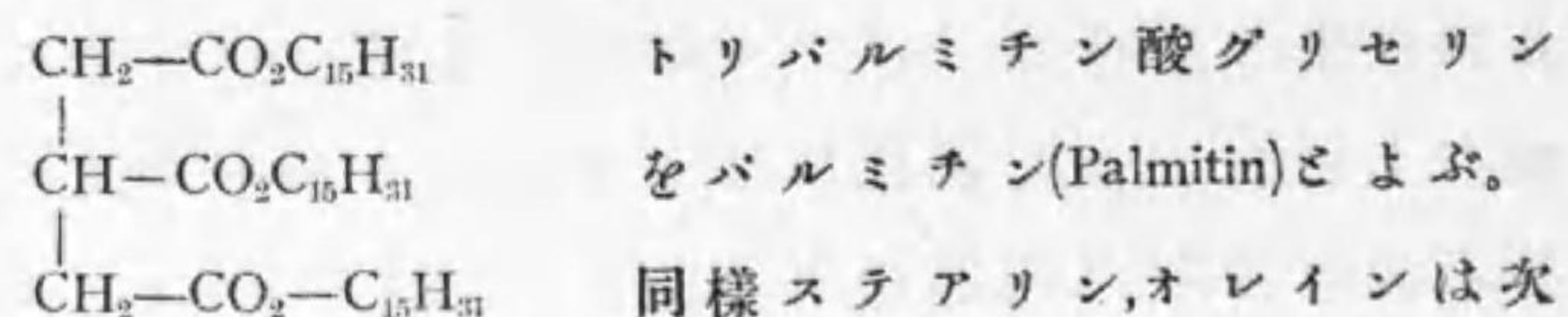
ウルシの樹になる果實の果皮の中にも脂肪即ち漆蠟が含まる。ウルシの樹はハゼの樹に似て、同じく小さな黄色の花をつけ十月實を熟す。漆蠟は帶黄褐色にして固体なり、主として蠟燭の製造に用ひらる。

第五章 自然を顧みて (其七)

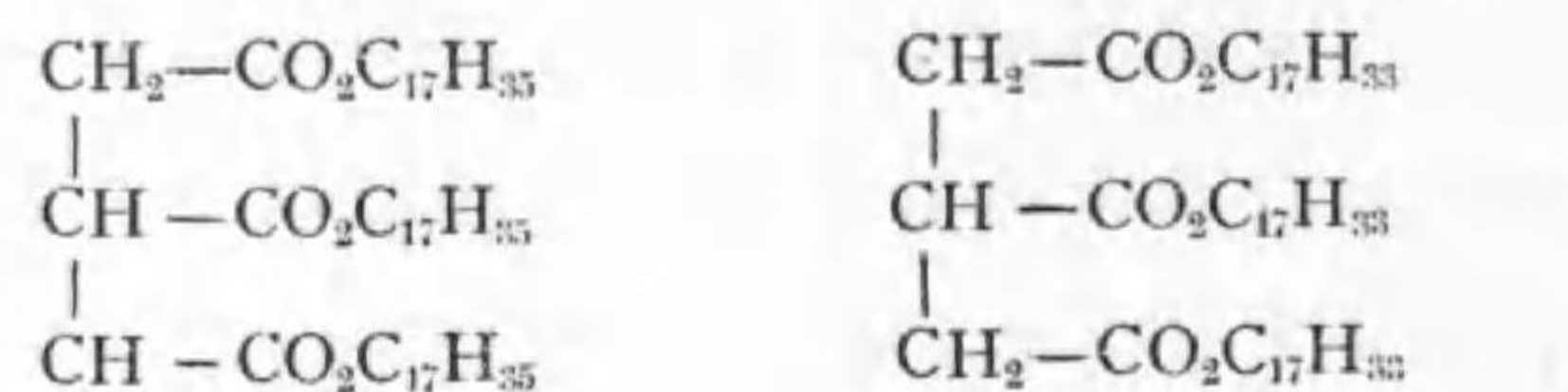
大地より生れし石油の如き鑛油(Mineral oil)あり、テルペンの如き芳香油あり共に炭化水素なり。更らにこれらは揮發しやすきもので揮發油(Volatile oil)なり。花などよりは芳香を有する精油(Essential oil)のえられたる事は第二章で述べたり。この精油中には炭化水素、アルコール、アルデヒドやケトン等あり。前章に於て述べしものは不揮發性油(non volatile oil)なるものにして、それら脂肪油につきて觀察しよう。

106. 脂油(Fats and oils) グリセリンと脂肪酸とのエステルは脂油として廣く動植物界に分布してゐるものゝ主成分なり。

その中でグリセリンの高級脂肪酸の三酸エステル
即ち中性エステルが重要なり。



式を有す。



ステアリン(Stearin) オレイン(Olein)

脂油は上の如きエステルを始め,他の脂肪酸グリセ
リンエステルの混合物なり。

パルミチン	m.p.	} (固 状)
	62	
ステアリン	71.5	} (液 状)
オレイン	-6	
リノレン	-	

これらのエステルの混合の割合によりて,あるもの
は常温で固状又は半固状をなし,あるものは液状をな
す。いづれも脂油であるが前者は脂肪(Fat)と稱せら
る。

107. 脂油の物理的性質

(1)比重は15°Cに於て大体0.91~0.95位のものにして,比
重瓶(Pycnomter)又はウエストファールの天秤(Westphal

balance)にて秤る。

(2)屈折率は油の薄層を光が通る際の屈折角にして,屈
折計(Refractometer)にて測る。屈折率は20°Cで大体1.45
~1.48附近の値を有す。

(3)比粘度は菜種油を標準(100)として,之れに對して同
一の毛細管を流れる時間の比を以て表はす。

(4)溶解 脂油は水,冷酒精には溶けざれどエーテル,ク
ロロフォルム,ベンゼン,二硫化炭素,石油エーテル,アセ
トン等には溶解す。

液状脂油なるオレイン等は,固状脂油(パルミチン,ス
テアリン)及びパルミチン酸オレイン酸等の高級脂肪
酸によく溶く。

(5)膨脹 脂油は他の液体に比して,膨脹係數大なり。

108. 脂油の化學的性質

(1)脂油の特性はアルカリによりて容易く加水分解し
て脂肪酸とグリセリンとに分解す。前者はアルカリ
と結合して鹽に變ず。即ち石鹼(Soap, Seife, Savon)を生
ずる故に脂油の加水分解を特に鹼化(Saponification)と
云ふ。脂油一瓦を鹼化するに要するKOHのモル數を鹼
化値(Saponification value)と云ふ。多くのものは190附近
の値を有す。

(2)脂油は沃素と作用して多くは添加物を作る。それ
で脂油の不飽和度を定むるに脂油に吸収される沃素

の百分率を以てす。之れを沃素値(Iodine value)と云ふ。沃素値の大なるものは不飽和度高き故空氣に曝す時は酸素分子を吸収して自己酸化をなすを以て、著しく變化をなして乾固す。之れ乾性油にして、しからざるものは不乾性油、その中間性を有するものを半乾性油と云ふ。

(3) 尙脂油はオゾン、硫黄等と結合す。沃素と同じく不飽和の度の多いものほどよく吸収す。

(4) 遊離酸(オイレン酸)の量をみるため、一定量の脂油を中性アルコールに60°Cで溶かし、フェノルフタレンを指示薬として $\frac{N}{6}$ KOH 液で滴定す。オレイン液の百分率を以て酸價を表はす。

(5) 脂油を70~100°Cに熱し、空氣を通すれば暗色より透明となる。之を Blowed oil と稱し、滑劑に用ひらる。

主なる脂油の平均物理化學恒數をあげれば次の如し。

	比重(15°C)	酸價	鹼化値	沃素價	屈折率
亞麻仁油	0.931	—	191.5	183.1	1.482(20°)
荏油	0.934	—	193.0	198.5	1.484(15°)
桐油	0.937	—	194.8	155.0	1.505(20°)
大麻油	0.927	—	193.6	164.3	1.477(20°)
罌子油	0.925	—	196.8	137.1	1.477(15°)
大豆油	0.925	5.2	192.6	132.5	1.475(20°)
綿實油	0.922	—	192.5	106.7	1.457(60°)

胡麻油	0.923	—	189.5	107.7	1.473(20°)
オリーブ油	0.915	5.3	191.0	85.4	—
向日葵油	0.924	—	193.0	135.0	1.46(60°)
菜種油	0.915	1.0	174.1	102.6	1.47
芥子油	0.915	—	173.3	98.9	1.46(40°)
落花生油	0.918	0.25	190.5	100.5	1.46(40°)
椿油	0.916	2.48	191.0	81.3	1.46(20°)
苧麻子油	0.959	5.23	183.3	83.4	—
蠟 燭	0.836(100°)	—	208.5	12.1	—
漆 蠟	0.861(//)	7.5	210.3	10.1	—
椰子油	0.916(25°)	31.8	265.2	7.7	1.455(20°)
牛 脂	0.952	—	196.5	40.0	—
豚 脂	0.935	—	—	60.0	—

乾性油・不乾性油を分てば次の如し

植物性脂油

(1) 植物油	乾性油……………荏油、亞麻仁油、桐油等
	半性油……………大豆油、綿實油、胡麻油、菜種油等
	不乾性油……………椿油、落花生油、苧麻子油等
(II) 植物脂……………木蠟、漆蠟、椰子油等	

動物性脂油

(I) 動物油……………蠟油、肝油、鯨油等
(II) 動物脂……………牛脂、豚脂等

蠟は高級脂肪酸と一價アルコールとのエステルなり

109. 植物油 紫白色の小さき花をつけるエゴマ(佐

胡麻の種子より荏油(Perilla oil)を採る。黄色の液体にしてペイント、ニス、リノリウムの製造、印刷用インキの原料、油紙、軟石鹼の製造等に用ひらる。

亞麻仁油(Linseed oil)は亞麻の種子よりえられるもので亞麻の花には、純白、藍、黄色などありて好味を有する黄金色を呈す。亞麻仁油を 250° 以上に加熱すると透明な粘り液となる。之れ重合によるものと考へらる。空氣にさらせば、容易に酸素を吸収して乾固す。

亞麻仁油に鉛、マンガ化合物の少量をどかす時は速かに乾固す。之れをボイル油と云ふ。

乾固するは、亞麻仁油中に含まれてゐるリノレイン酸、リノリン酸等の不飽和化合物が空氣中の酸素分子を吸収して、自己酸化を營むに基づくこと考へらる。重要な乾性油にして、ペイント、ニス、印刷用インキ、リノリウム、鉛石鹼、軟石鹼等の製造に用ひらる。

桐油(Japanese wood oil)はアブラギリの種子よりえらるゝ黄色の液体にして、油紙、塗料、人造ゴム、リノリウム等の製造に用ひらる。

大麻油(Hemp seed oil)はアサ(大麻)の果實よりえられ塗料、軟石鹼の製造に用ひらる。

罌粟油(Poppy seed oil)はケシの種子よりえたるものにして、微黄色を呈し、良品は食用に供せられ、油繪の繪具、軟石鹼等の製造に用ひらる。

大豆油(Soya bean oil)はダイズ(黄大豆)の種子よりうる褐黄色の液体にして、食用の外塗料、石鹼製造の原料として用ひらる。

綿實油(Cotton seed oil)はワタの實よりえたるレモン色の油なれど、粗品は赤褐色乃至黑色を呈す。食用マーガリン、硬化油、石鹼の製造原料、人造ゴム、減摩用、人造豚脂の製造等に用ひらる。

胡麻油(Sesame oil)はゴマの種子より作る。種子中には1%位の蔞酸カルシウムを含む。

主なる用途は食用に供せらる。その他マーガリン、石鹼、人造ゴム等に用ひらる。

椿油はツバキの果實よりえらるゝ特臭のあるもので古くから髪油として用ひらる。石鹼原料、機械用の油として用ひらる。

蓖麻子油(Castor oil)はタウゴマの種子よりえらるものにして、極めて粘稠なる油なり。不乾性にして同容の石油エーテルにどける。

醫藥として下劑に、その他減摩用、ロート油、透明石鹼、モノボール石鹼等の製造に用ひらる。

モノボール石鹼は、硬水にも容易に沈澱せざるを以て、絹練石鹼その他絹の仕上等に用ひらる。

向日葵油(Sunflower oil)はヒマハリの實よりえらるゝもので食用、マーガリン、塗料等の製造に用ひらる。

110. 動物油 鯨油(Sperm oil)は鯨よりえたる液状蠟にして、ドテシールやセチルアルコールと高級脂肪酸とのエステルで、燈用、製皮業等に用ひらる。

肝油(Cod liver oil)は通常鱈の肝臓より造りたるもので、鮮黄色の液体にして、主としてオレイン酸グリセリンで殊にビタミンAを含有するので、ビタミンの製造原料となり、その他精製して滋養強壯剤として用ひらる。

蝋油は蝋よりえたる半乾性油にして、その性質(平均値)次の如し。

比重(15°)	酸 價	鹼化價	沃素價	屈折率(20°c)
0.924	8~7	194.0	132.90	1.464

111. 動物脂 牛脂(Beef Tallow)及び豚脂(Lard)は食用に供せらるゝ外マーガリン、石鹼の製造、機械等に用ひらる。

卵黄はバルミチン、ステアリン、オレイン等よりなる。

112. 脂油中の不鹼化物 脂油中に少量なれど鹼化されざるものあり。

(1) コレステロール(Cholesterol) $C_{27}H_{46}OH$, フイトステロール(Pytosterol), シトステロール(Sitosterol) イソコレステロール(Isocholesterol)。

(2) 蝋から鹼化して生ぜるセチルアルコール等の飽和

高級アルコール。

(3) ラクトーン(Lactone), セレシオン(Seresene), パラフィン等なり。

コレステロール(コレステリン)は胆汁、卵黄等の中に多く存し、動物性脂油中に伴はれて存し、フイトステロール(フイトステリン)は、コレステロールの異性体にして、植物性脂油中に含まる。その含量は0.2~1%位なり。

之れら化合物の分離、識別によりて動物性、植物性油を識別し又その混在を知ることをう。

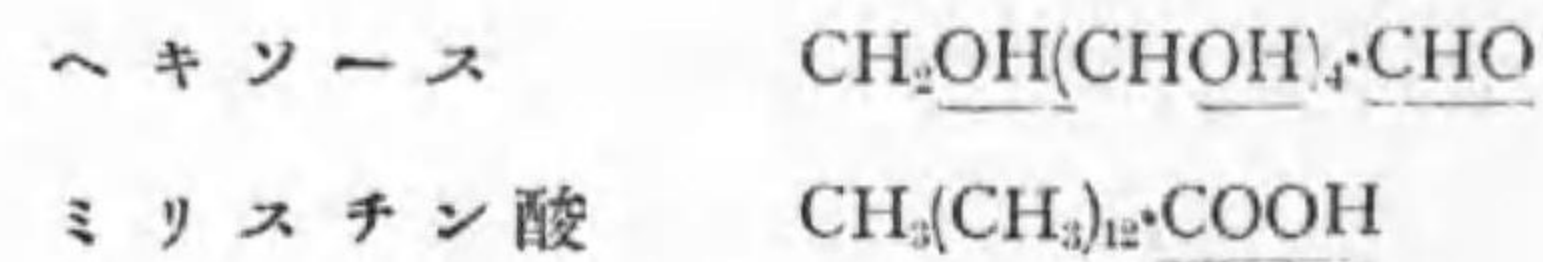
共に脂肪様物質にして不飽和のアルコールなり。水、稀い酸及びアルカリには全く溶けぬ。アルコールにとけ、冷却すれば板状結晶 $C_{27}H_{46}O + H_2O$ を析出す。エーテル、クロ、フォルムその他一般に脂油にとけるものによく溶解す。

コレステロール	m.p. 148~150.8°
フイトステロール	136~143.8

Salkowski 氏反応 コレステロールを1~2c.c.のクロ、フォルムに溶かし等容の濃硫酸を加ふ。クロ、フォルム層は先づ赤紅色となり次第に紫赤色變ず。硫酸は綠色の螢光をおべる暗赤色を呈す。

113. 植物体中の脂油の合成 種子が発芽する時はその中にありし脂肪分解酵素リパーゼ(Lipase)が脂肪

を分解して、脂肪酸とグリセリンとを生ずることは知られたる所なり。植物体中で如何にして複雑な脂肪酸、従つて脂肪が合成せらるゝやは明らかならず。これに對して、一つは糖類より他は蛋白質より生じたるものならむとの説あり。今糖類と脂肪酸を比較してみると、



糖類から脂肪酸になるには、三つの重なる反應が起るであらう。即ち糖類の OH 基の還元、アルデヒド基のカルボキシル基への酸化及び炭素連鎖の縮合之れなり。

尙この外自然に存するすべての脂肪酸の炭素連鎖は直線をなし、その炭素数は偶數である等のことは大いに注意すべき事柄なり。

114. 脂肪酸の合成

(1)炭化水素の酸化 パラフィン₁₇を130°C位に熱し、15~18日間空気を吹き入れると60%位脂肪酸に變ず。又鑛油をオゾンで酸化してもバルミチン酸、オレイン酸等の脂肪酸がえられる。

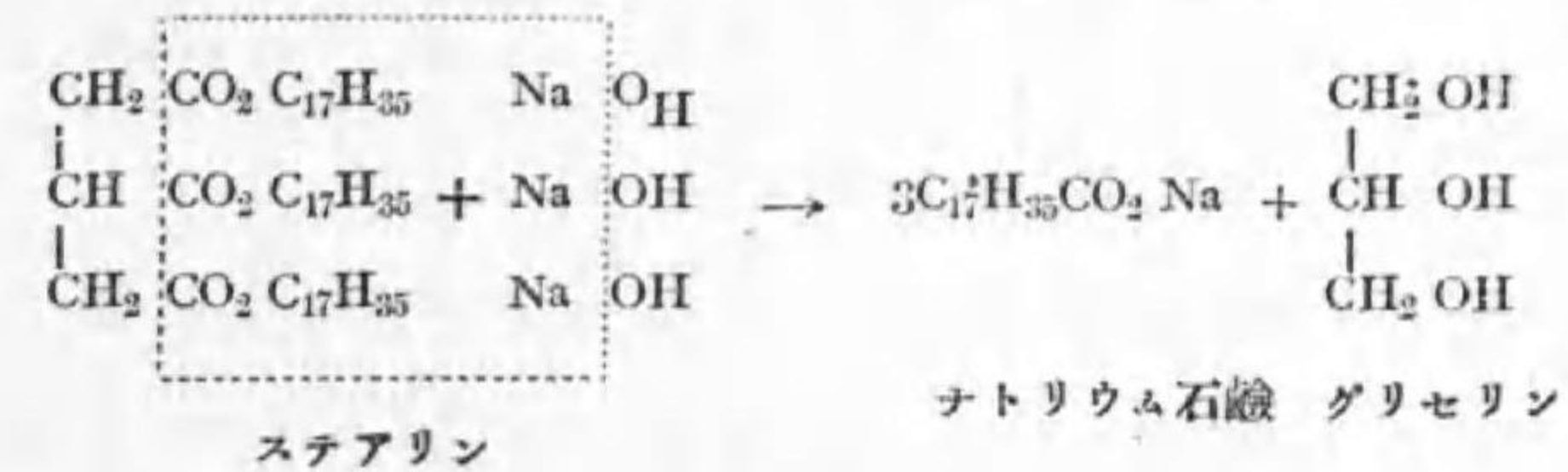
(2)アムモニア性糖液に油脂酵母と稱する糸状菌を繁殖せしめると、多くの油を蓄積す。その乾燥物(脂肪47%)から揮發油を以て、脂油を浸出すること得。

その他の方法で合成しえた脂肪酸にグリセリンを加へ加壓しつゝ、200°以上に熱するか、或は蓖麻子リパーゼによつて兩者より合成せしむれば、炭化水素又は糖類から脂油がえられよう。但し以上の方法は未だ工業化せられざるものなり。

實驗第十五

1. 脂肪中に數滴の1%オスミック酸水溶液を加ふれば、脂肪中に存するオレインによりオスミック酸は還元せられ油滴は濃黒色を呈す。
2. コレステロールの少量を無水醋酸に溶かし、濃硫酸を滴下すれば紫赤色を呈す。
3. コレステロールの少量をクロ、フォルムに溶かし濃硫酸を加ふればクロ、フォルムはクリムソンより紫に、硫酸は同時に綠色螢光を生ず。紫色のクロ、フォルム液一滴を空氣にさらせば青、緑をへて黄色に變ず。

115. シヤボン(石鹼) シヤボンはバルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸の金屬鹽なり。アルカリ石鹼は、高級脂肪酸にNaOH or KOH等を作作用せしめて作る。



アルカリ石鹼は水、酒精にとけるが無水アルコール、エーテルやクロ、フォルムには溶けぬ。又アルカリ

石鹼は飽和 NaCl 及び $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 液中では溶けにくくなるので凝固析出す。之れを塩析(Salting out)と云ふ。即ち和水性石鹼コロイドは、NaCl 等によりて電荷を中和され、脱水されて凝固するに至る。

この際共通イオンを有するアルカリの濃度大なる時は、少量の NaCl にて析出し始む。アルカリ土石鹼は、水アルコール、エーテルにとけず。

(1) 脂油の鹼化

- (a) オートクレープ中で脂油を高圧の下で鹼化する。
- (b) 脂油に分解酵素リパーゼを作用せしめて鹼化する
- (c) 脂油に Twitchell 氏指薬と稀硫酸とを加へて、過熱水蒸氣を通じて鹼化する。Twitchell 氏指薬は脂油を乳状化する力を有する脂肪酸と芳香族スルホン酸との結合体なり。

(2) 石鹼液の性質 石鹼を水にとかすとコロイド性をおびた溶液を生ず。この石鹼液は強い界面作用を有し、三雲次郎氏は液の浸潤によりて污垢や洗濯物の組織と水和性吸着物を作りて次いで他の石鹼液によりて電氣的に污垢粒子を解膠せしむと考ふ。

石鹼液の洗滌作用は、大いに脂肪酸の種類従つて加水分解性に關することは、以前より知られたる所なり。氏は更に石鹼液の洗滌物質は、主に單石鹼分子、單石鹼イオン、酸性石鹼ゾル等であると論述せり。

實驗第十六

石鹼に関する二實驗

- (1) 遊離苛性アルカリ 10—20g 石鹼をフラスコに入れ、之に加熱せる中性無水アルコールを加へて溶かす。残渣(炭酸鹽、珪酸鹽、硼酸鹽等)あらば澱別し、無水アルコールにて洗ふ。えたる濾液及び洗滌液をフェノルフタレンを指示薬として $\frac{N}{10}$ HCl 液にて滴定して苛性アルカリ量を定む。
- (2) 遊離脂肪酸 石鹼のアルコール液にフェノルフタレンを加ふるも赤色を呈せざる時は遊離脂肪酸の存在する爲めなれば $\frac{N}{10}$ NaOH 液にて滴定す。
1c.c. $\frac{N}{10}$ NaOH = 0.0282g オレイン酸

(註) 化粧用石鹼は、アルコールに透明に溶け、遊離アルカリ、遊離脂肪酸その他の爽雜物を含有せざるもの良し。

總括

1. 脂油は高級脂肪酸とグリセリンとの中性エステルなり。
2. 脂油はアルカリ、リパーゼ等によりて鹼化する。石鹼は脂肪酸の金屬鹽なり。
3. 脂油には生成場所により植物性油と動物性油とあり。その不飽和化合物を含み空氣中で酸化乾固するものを乾性油しからざるものを不乾性油と云ふ。
4. 石鹼製造用脂油
牛脂、豚脂、椰子油、綿實油、オリーブ油、大豆油、落花生油、菜種油、魚油等
用ひらるゝ油は色淡く悪臭なく、水分、非脂肪物質、不

鹼化物等が微量程適す。

5. ボイル油用脂油

亞麻仁油荏油桐油麻實油大豆油等

6. 減摩油

牛脂油豚脂油、オリーブ油菜種油ヒマシ油等

7. ウールオイル(Wool oil)

オリーブ油落花生油豚脂油等

紡績前に羊毛に加ふべき脂油は、不鹼化物の少なきものほご良し。

116. エムルジョン(Emulsion) 水中に油の數滴をおとして、よく振盪すれば油は細かく水中にちらばりてかすんで來る。放置すれば油は水にまざり合はざれば水と油とは分れてしまふ。水の中に比較的大きな粒子の油が分散してゐる如きものをエムルジョン(乳液)と云ふ。即ちエムルジョンは互に溶け合はない二つの液からなる。このエムルジョンは放置すれば不安定であるので別々に分かれてしまふ。それで安定のエムルジョンを作るには、水と油の混液にアルカリ石鹼などを加へて振盪する。放置しても永くエムルジョンとなつてゐることを得。石鹼に限らず他のコロイド、アルコール等の第三物質が存在しなければならぬ。例へば五本の試験管に次の如くとり、

1. 10c.c. 水 + 2c.c. 中性綿實油

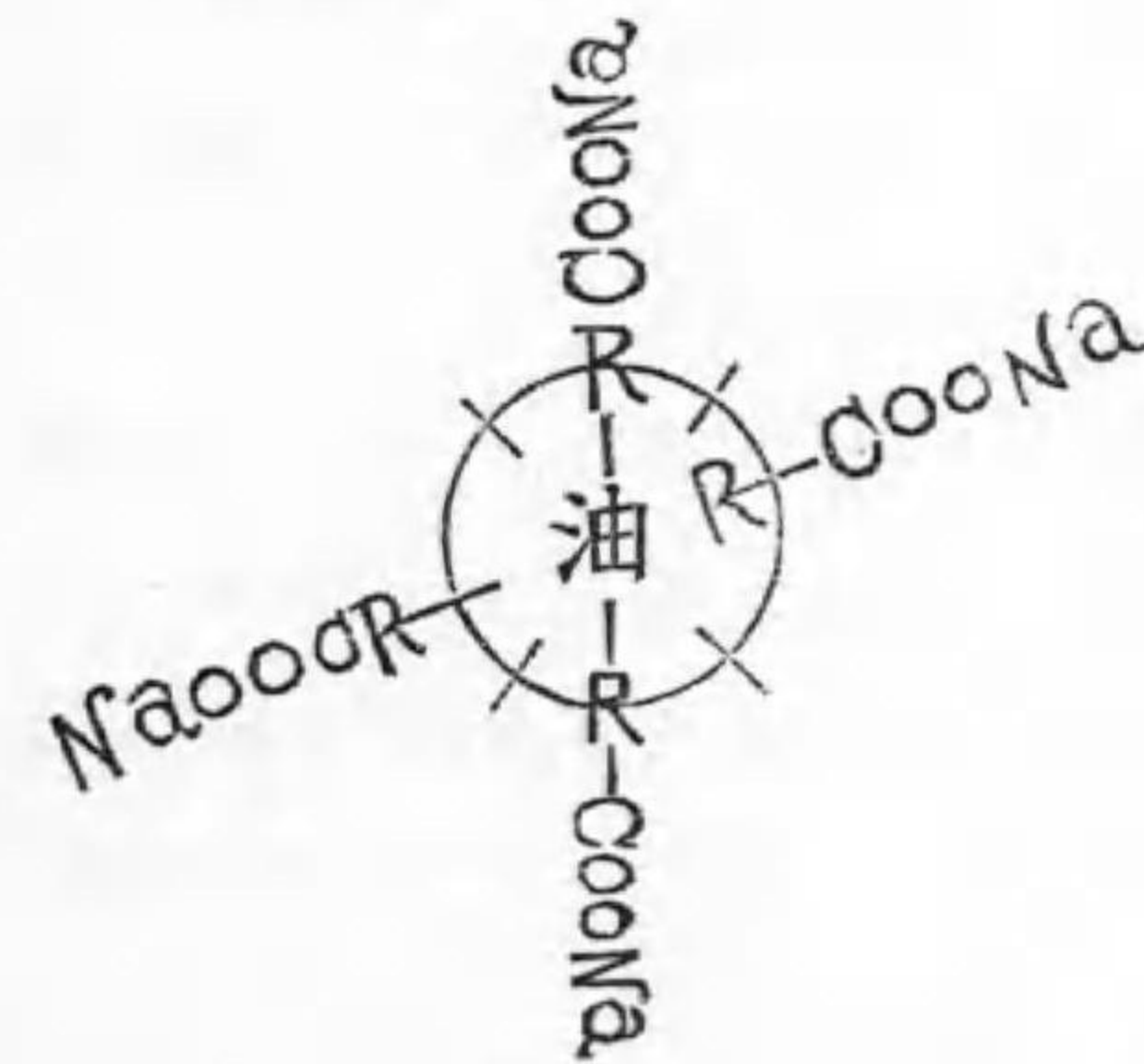
2. 10c.c. 水 + 2c.c. 中性綿實油 + 1 滴 2 規定 NaOH

3. 10c.c. 水 + 2c.c. 中性同 + 2 滴 オレイン酸

4. 10c.c. 水 + 2c.c. 中性同 + 2 滴 オレイン酸 + 1 滴 2 規定 NaOH

5. 10c.c. 水 + 2c.c. 市販オリーブ油 + 1 滴 2 規定 NaOH

これ等を振盪すれば、(4)と(5)とのみは永く安定を保つエムルジョンを作る。(5)からして通常の脂油は遊離の脂肪酸を含むことが(4)と比較して知ることが出来る即ち遊離脂肪酸はアルカリと結合して石鹼を作り、油粒子と水との界面に石鹼分子は、一分子層となり並立すると考へらる。



それで金屬 Na が R の頭より斷面積が大きければ油は水で包まれて oil in water のエムルジョンを生ず。その反對に Ca 又は Zn, Al の如く R の頭より斷面積が小であるときは、水が油でつゝまれて Water in oil のエムルジョンを作る。

分散相	分散媒	例
油	水	牛乳中の脂肪
水	油	バター
纖維素原	血漿	正常血液
血漿	纖維素原	凝固血液

いずれの型のエミュルジョンなるやを検するには次の方法あり。

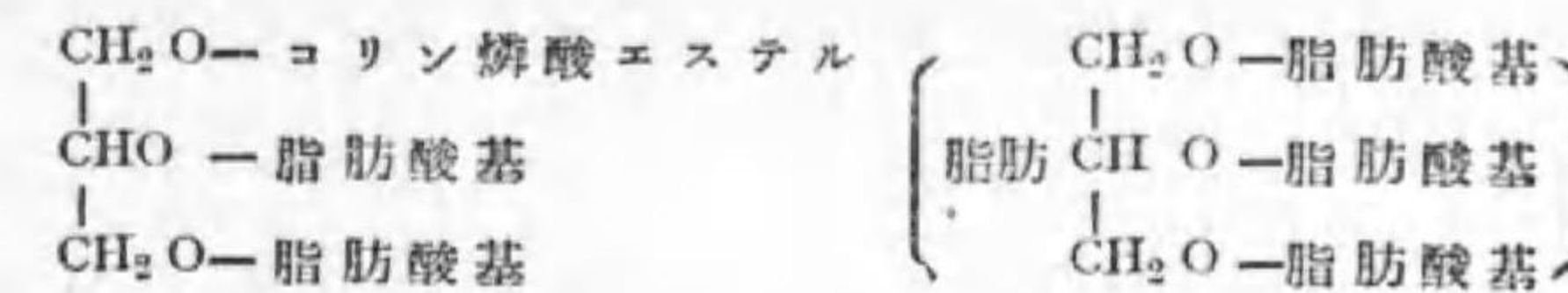
- (1) 水を加へて液が稀釋せらるゝ時は oil in water 型エミュルジョンで、うすまらない時は water in oil 型なり。
- (2) 水にとける色素を加へた時、色が擴まれば oil in water 型、擴がなければ water in oil 型なり。
- (3) 電氣傳導度を測定する時、傳導度大なるときは oil in water 型、小なる時は water in oil 型なり。

動物体中で脂油が消化せらるゝのは、リパーゼの如き酵素によりて加水分解して脂肪酸とグリセリンとに分かれるためであるが、リパーゼは脂油がエミュルジョンの状態にある時に最もよく働く。牛乳中の脂肪は、エミュルジョンとなりて存す。

117. リポイド(Lipoids) リポイドは、脂肪物質の集合名稱で、主なるものにレシチン(Lecithin)あり。レシチンは、腦、神經組織、卵黄、膽汁等に殊に多く含まれ、尙すべての細胞、器官、淋巴、血球、筋肉等内にも存在す。又植物の種子等内にも存す。レシチンは細胞と環境媒質間の

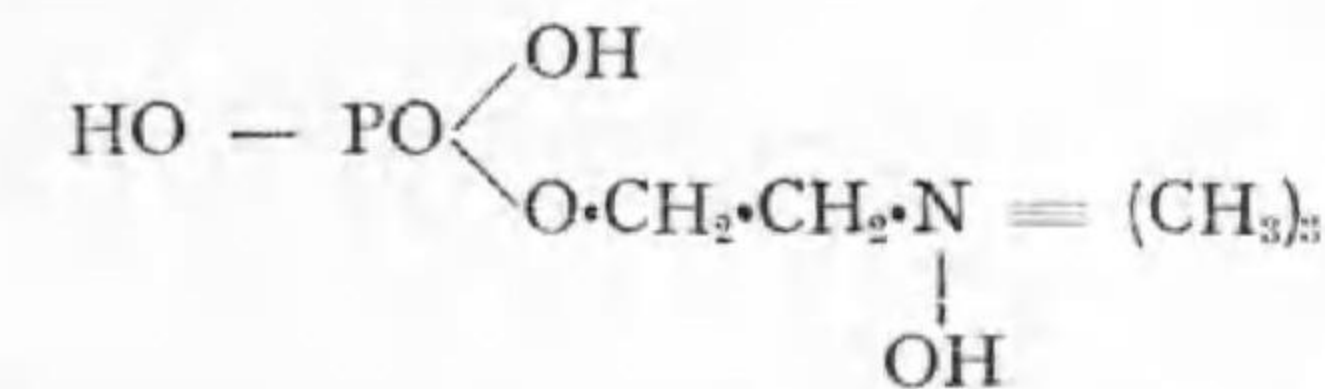
メタボリズムの調節に大切な働きをなす。レシチンは水と自ら進んでエミュルジョンを作る特性を有し、他方脂油とは、よくまざり合ふ力を有す。従つて生理現象に主要なものなり。

レシチンには色々の種類あれど一般には、

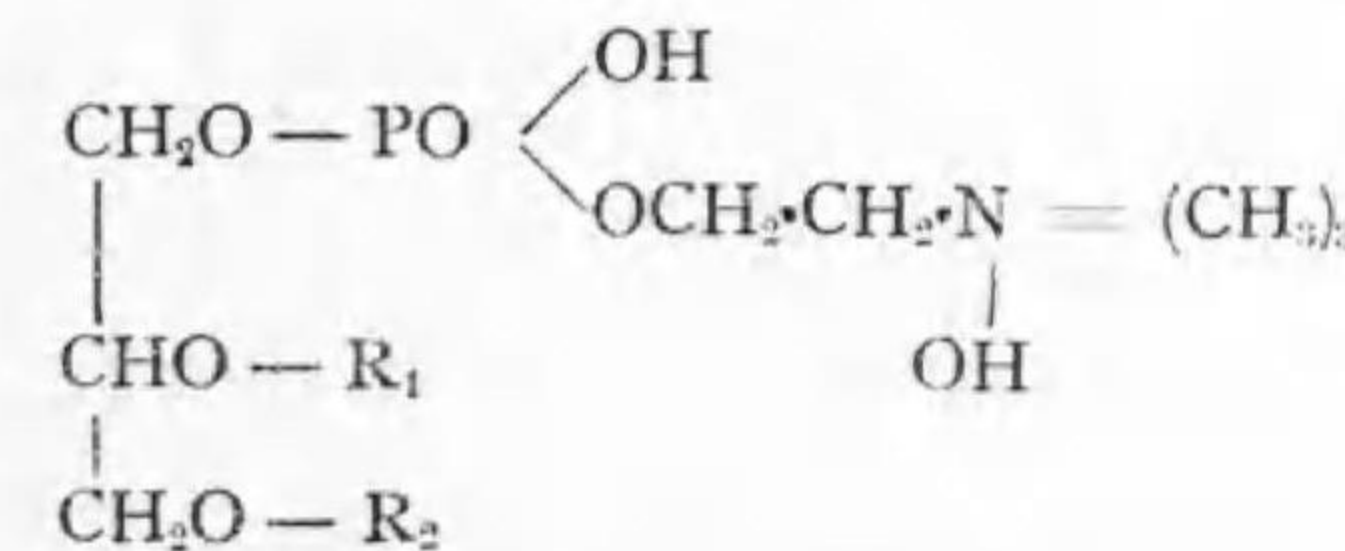


コリン(Coline)は $(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ なる分子式を

有するアルコールの性質を有する第四アムモニウム塩基なり。磷酸とエステルを作れば、



となり、従つてレシチンは次の如くなる。



R_1 R_2 は脂肪酸基を表はす。

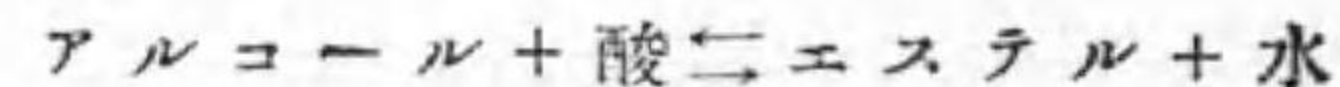
118. ヴイタミン(Vitamin) 黄色な脂油中に含まれて微量なれど生理的には重要なものにヅイタミンあり

卵黄,バターや肝油等の脂油,種子等に含まれ,脂肪にとけるものを**ビタミンA**と稱す。成長に必要なものにして強壯劑として用ひらる。その他**ビタミン**には,脚氣病をふせぐ力を有する**B**あり,水に可溶性にして,米糠,オリザニン,莢豆,夏ミカン,卵黄等に多く含まる。玉葱,ミカン,レモン等に含まれてゐるものに**ビタミンC**が存す。壊血病に對抗する性を有す。**ビタミンD**はAに伴はれて有し酵母の榮養に必要であり佝僂病を治す力を有す。シッフ氏液を呈色せしめぬが,光にあてたDは紫色を呈す。この作用はアルデヒドが呈色する赤紫色とは明らかに區別しえらる。

第六章 エステル

119. エステルの生成

(1) エステルはアルコールと酸との作用によりて生ず。



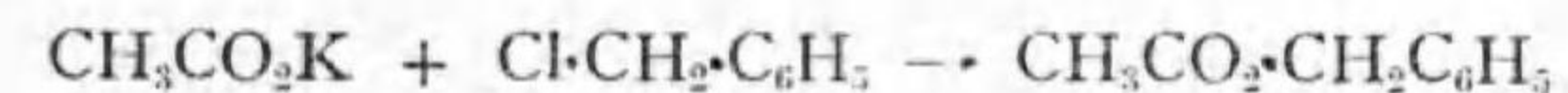
生せしエステルは,加水分解して逆反應を起す。但し加水分解は,酸を中和するアルカリの存在に於て著しく起る。之れに反し,エステル生成は脱水劑の存在に於てよく起る。と云ふのはアルカリ又は脱水劑存せざれば平衡状態に達するためなり。

$$\text{平衡恒数 } K. = \frac{[\text{エステル}][\text{水}]}{[\text{アルコール}][\text{酸}]}$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad [T: \text{絶對温度}]$$

Qは反應物質一瓦についての反應熱(カロリー)にしてR=1.98(カロリー單位)で氣體恒數なり。従つてQ=0の反應に於いては平衡恒數は,温度に無關係となる。エステル化反應に於ては,Qが非常に小さきため生ずるエステル量は,その時の温度に關係せず。

(2) 酸の塩にハロゲン化合物を加へて熱す。



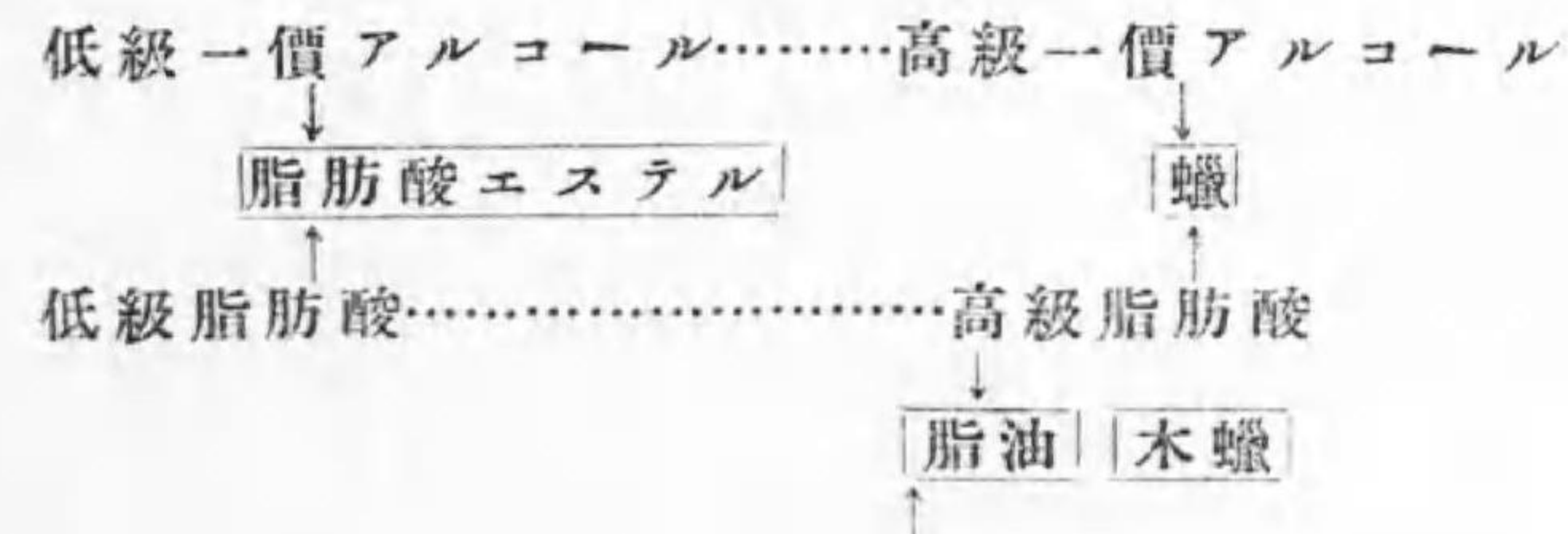
醋酸ベンゼール

120. エステルの通性

(1) すべてのエステルは NaOH 液と共に熱すれば,容易くアルコールと酸のナトリウム塩とに加水分解す。得たるアルコール,酸の種類よりエステルを識別することを得。

(2) 多くのエステルは冷濃硫酸に溶く。

(3) 多くのエステルは,水より軽く水に不溶なり。



グリセリン(三價アルコール)

脂肪酸エステルは、果實に似たる芳香を有する無色揮発性の液体にして水に溶けがたし、果實エッセンスの製造に用ひらる。(101節)

例へば

醋酸イソアミル(Amylacetate)	梨の香
醋酸オクチル(Octyl acetate)	オレンジ
酪酸メチル(Methyl Butylate)	バインナップル
イソ細草酸イソアミル(Isoamylisovalerate)	林檎

蠟(Wax)は、高級脂肪酸と高級一價アルコールとのエステルである。例へば

鯨蠟(Spermaceti) $C_{15}H_{31}CO_2C_{16}H_{33}$ (パルミチン酸セチル)
 蜜蠟(Bee Wax) $C_{15}H_{31}CO_2C_{30}H_{61}$ (パルミチン酸ミリシイル)
 蠟燭の製造等に用ひらる。但し木蠟と漆蠟は脂油なり。

脂油は高級脂肪液とグリセリンとのエステル即ちグリセライド(glyceride)なり。

再考問題 第八

- (1) 油脂は如何なる組成を有するや。
- (2) 油脂の一般性につき知る所を記せ。
- (3) 動植物油のいづれなるかを如何にして區別するや。
- (4) エムルジョンにつき知る所を記せ。

第四篇

結合状窒素原子の行動

大空に限りなき無数の窒素分子は遊離して、動的な酸素分子の行動を和らげつゝ休息す。その行動は静寂さをおぶ。一度アムモニヤ→硝酸塩→亜硝酸塩を経て有機化合物の一員となりたる時は、生物に對しては極めて重要な働きを示す。今まで論じ來れる多くの有機化合物は炭素、水素又は酸素等よりなれるものなり。次に吾々は窒素原子の結合せるものにつきて、その特異な行動を眺めて見よう。

第一章 蛋白質

121. 蛋白質(Protein) 吾々の食物の主成分として、又重要な營養物としては先にのべたる炭水化物、脂油等の外に蛋白質あり。蛋白質が前者などと成分上に大なる差異を有することは、大氣中の酸素の含量%と同じ位窒素原子を含有する事なり。又あるものは硫黄などを含む。従つてその行動には、著しきちがひが起きよう。

122. 大豆(Soyahispida) 莢がばんとはじけると、中からコロコロと轉り出るあの見るからに元氣相な大豆黄にうるんだのも、青いのも又は黒色のもの等あり。

大豆の主成分(平均値)をあげると、

蛋白質	34.70%	
炭水化物	25.50%	(蔗糖、糊精、ペントザン、ガラクトン等)
脂肪	18.00%	(オレイン、コレステロール、レシチン等)

蛋白質の主なるものはレグミン(Legumin)にして、2%以上の食塩水に溶解す。牛乳にも匹敵すると稱せられ日々食膳に上る味噌汁の味噌は大豆、米麴(麥麴)、食塩水等を原料とし、ゆるやかな酸酵を起さしめて作れるもの、醤油は大豆類に小麦、食塩水等を原料として造らる。

尙かたく丸い大豆より身を起したるものに四角の豆腐あり。營養價にこめる植物蛋白を多く含み、吾々の生活に密接な關係を有するものなり。

123. 小麦(Triticum Vulgare) 雲雀の歌をきく麥畑の青い波のうねり。明るい春の空氣の中に鋭く射込んでゐる麥(牟岐)の穂。

小麦の中には約10%位の蛋白質を含み、他の穀類に比すれば、遙かに蛋白質豊富なり。その中主なるものは、

プロラミン類(Prolamine)	4.25%	………	グリアヂン
グルテリン類(Gluteline)	4.00	………	グルテニン

グルテン(麩素, gluten)はグリアヂンとグルテニンとの混合物で粘着性にこみ、共に小麦の胚乳中に存す。

グリアヂン(gliadine)は水、塩類溶液、無水及び稀アルコール液(50%以下)には溶けがたけれど70%アルコール、薄き酸、アルカリに溶解す。加水分解すれば、比較的多量のグルタール酸、プロリン等を生ず。水又はうすきアルコール液中で熱すれば凝固す。植物發芽の際に利用される蛋白質なり。

グルテニン(glutenine)は水に溶けがたけれど、稀薄な酸やアルカリにたやすく溶く。

124. 鶏卵 轉がりやすき卵、丸くて長き卵形、あの卵の卵白の中には、12%位の蛋白質を含有す。微黄色、アルカリ性を呈する和水性コロイド液なり。主なる蛋白質は卵白アルブミン、卵白グロブリン、卵白ムコイド等なり。

卵白アルブミン(Ovalbumine)には結晶性と無定形の二種類存す。水に溶け、熱すれば60~70°Cで凝固す。水溶液は食塩、塩化マグネシウム等によりて凝固沈澱せぬ。卵白グロブリン(Ovoglobuline)は、純水には溶けがたけれど、強酸と強塩基との中性塩溶液にはよく溶く。マグネシウム塩を加ふれば全く凝固沈澱す。

卵白ムコイド(Ovomucoid)は、炭水化物と結合せる蛋白質にして醋酸、食塩、マグネシウム塩によりて凝固沈澱す。

卵黄はアルカリ性を呈する鮮黄色のエムルジョン

で脂肪、ビタミンの外多くの蛋白質を含有す。蛋白質中主なるものは、グイテリン(Vitellin)にして16%位存す。之れは燐を含む蛋白質にして75°Cに熱すれば凝固す。アルコールに溶く。

グイテリンを加水分解すればパラヌクレイン酸(Paranucleic acid)を生ず。従つて燐酸は卵白の灰分中には4.4%に過ぎざれども卵黄中には灰分の65%の多きに達す。尙卵黄中にはレシチン、ビタミンA等を含有す。

125. 牛乳 緑の牧場に悠々と水々しき青草を食んで光と空気との中に充分に融和して生活してゐる牛からは純白な牛乳がえられる。牛乳は自然な甘味と爽快な香舌に觸るゝ滑かな脂肪の粒が調和よく感せらる。

牛乳の主成分をあげれば80%水以外次の如し。

蛋白質	3.8%	灰分	0.7%
乳糖	4.9%	ビタミン等	
脂肪	3.6%		

蛋白質は主としてカゼイン(Casein)にして、牛乳中ではコロイド状燐酸石灰塩と結合して存在す。乳酸バクテリアによりて乳糖より乳酸を生ずればカゼインは凝固沈澱す。カゼインは又犢の胃壁より採取せるラブ(Lab)と稱する酵素によりても凝固す。凝固物より

チーズ(cheese)を製す。

脂肪は小粒子となりて蛋白質コロイド等によりて保護されて水中に安定なるエムルジョン(乳状液)の状態に存在す。この脂肪を分離してバター(Butter)を製す。脱脂乳は更に粉乳等を作り又カゼインを沈澱せしめてペイント、吸着剤、人造象牙、セルロイド模造品ボタン、防水紙、防火剤等の製造原料となす。

牛乳に蔗糖を加へて約三分の一に煮つめたものを煉乳(Condensed milk)と云ひ新鮮な匂ひと味を有し、細く絹糸状に落ちるものを可とす。

牛乳を醗酵せしめたるものにケフィール(kefir)とヨーグルト(Yoghurt)とあり。

灰分は蛋白質に結合せる燐酸石灰等なり。その他微量なれどビタミン、脂肪分解酵素、還元酵素、色素等を含有し、極めてよく調合せられたる自然の一大營養物と云ひうべし。

126. 血液 血液は血漿と血球とよりなる。血漿は水中に蛋白質の如きコロイドやフィブリノゲン(纖維素原)等が分散せるエムルジョンなり。

血液を放置すれば黄色を呈する血清(Serum)とゼリー状をなすフィブリン(Fibrin)とに分離す。血清は塩類溶液中に分散溶解せる蛋白質の溶液にして、蛋白質の含有は約8%位なり。その中主なるものは血清ア

ルブミン(Serum albumin)と血清グロブリン(Serumglobuline)となり。

	凝固温度	15%NaCl液
血清アルブミン	75°C	
血清グロブリン	68-75°	一部沈澱
フィブリノーゲン	56°	同 同

血清は緩衝剤のつとめをなす。血清中へは水にとけやすいものは、その溶解度を減じ、水に溶けがたいものは却つてその溶解性を増す。

血清アルブミン	血清グロブリン
純水に溶く。	純水に溶けず。
熱すれば凝固す。	熱するも凝固せず。
マグネシウム鹽によりて凝固せず。	Mg鹽により完全に凝固す。

フィブリノーゲンの變化生成体なる フィブリン(Fibrin) を極くうすきアルカリ液に溶かさばコロイド液となり、フィブリノーゲンの性を表はす。熱によりて凝固して不可逆的ゲルに變ず。

ヘモクロビン (Hemoglobin) は血液の色素体で蛋白質グロビンと鐵を含む有機物ヘマチン(hematin)との結合体で水、NaCl液に溶解すれどもアルコールには不溶熱すれば凝固す。酸素とゆるく結合しやすく又組織内で酸素を失ひやすく、特有な吸収スペクトルを有す。

127. 膠 (Glue) 植物に對してセルローズの作用を

なすものに動物にありては、コラーゲン(Collagen)あり。結締組織の纖維や骨の基礎物質なり。水、鹽類溶液、酸及びアリカリに對して抵抗性大なり。コラーゲンを水と煮沸すると膠化して徐々に溶け、加水分解して膠を生ず。膠を精製せるものは ゼラチン(Gelatin) なり。

ゼラチンは温湯にはよくとけてコロイド液を生ずれども、冷却すればゲルに變ず。ゼラチンは營養價には乏しけれども色々の實驗に利用さる。

128. 絹絲 (Silk fiber) いわゆる絹糸光澤をなす手觸りのよき天然絹糸は フィブロイン(Fibroin) (約70%) と セリシン(Sericine) (約25%) なる蛋白質より成る。セリシンは絹糸の外面を蓋ひ沸水、石鹼液、アムモニア水等に溶解す。フィブロインは之れらには溶けず、シワイツェル氏液(酸化銅のアムモニア液)、中性鹽の濃液には溶く。アルコール、酸(タンニン、醋酸等)によりて、溶液より沈澱す。

アルカリには溶けて分解す。加水分解すれば多くのモノアミノ酸 $R \cdot CH \cdot NH_2 \cdot COOH$ を生ず。その中主なるものはグリコール(30~40%)、アラニン(20~25%)、チロシン(9~11%)等なり。(138節)

實驗第十七

血液中の鐵の檢出 フィブリンを取

り去りたる血液一滴を小さき磁製皿にとり、徐々に温めてやき赤褐色の灰分となす。之に數滴の濃HCLを加へて溶解せしむ。(溶け

がたき時は温む)之に2-3C.C.の水を加へて稀釋し更に黄血鹽液の數滴を加ふれば青色沈澱を生ず。

第二章 自然を顧みて (其八)

廣く動植物中に存在して吾々の食品の必要成分ある蛋白質は、生活細胞の生命現象と重要な關係を有し生物体の組織の中心をなしてゐるものであらう。

蛋白質はその化學的構造並びに物理的變形に色々なしかも微妙な遷移を現はす力を保有し、兩性をあらはす物質なり。かゝる特性を表はしうるだけ複雑な仕組みをなして、未だ開拓せられざる所多し。

129. 蛋白質の物理的性質 多くの蛋白質は無色無定形の物質で一定のmpを與へぬ。熱すれば炭化す。

蛋白質は、種類により著しく水塩類溶液及び稀アルコールに對する溶解性をこゝにす。従つて、之を利用して、蛋白質の分離精製をなすことを得。

蛋白質水溶液はコロイド溶液を作りNaCl、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等の塩類、アルコール等を加ふれば沈澱す。蛋白質溶液は光學的活性なり。

130. 蛋白質の分類 蛋白質の本体が前にも述べし如く自然の手に委ねたるまゝなれば之れが一定の分類をなし難し。

(1). 單一蛋白質 (Simple Protein) 加水分解すれば、 α -アミノ酸或はその誘導體を生ずる蛋白質を單一蛋白質と云ふ。

(a) アルブミン(Albumin)……卵白、血液(血清)、乳、植物の種子中
卵白アルブミン(124節)
血清アルブミン(126節)
ラトアルブミン……乳中に0.35~0.5%存す。

(b) グロブリン(globulin)……卵白、血液(血清)、乳、植物の種子中
卵白グロブリン(124節)
血清グロブリン(126節)
フィブリノーゲンとフィブリン

ミオジン(Myosin)ミオーゲン(Myogen)……筋肉中に存す。

(c) プロラミン(Prolamine)……小麦等の胚乳中
グリアヂン(123節)

(d) グルテリン(gluteline)……小麦等の胚乳中
グルテニン(123節)

(e) アルブミノイド(Albuminoid)……動物結締組織、骨、角、羽毛、絹糸
コラーゲン
膠、ゼラチン (127節)
フィブロイン(128節)

ケラチン(Keratin)……毛、角、羽毛の成分

エラスチン(Elastin)……靱帯の纖維をなす。

(f) ヒストーン(Histone)

ヒストーン

グロビン

(g) プロタミン(Protamin)……魚類の精液

水に溶解し強き鹽基性を有す。他の蛋白質によりて凝固す。

(2). 共軛蛋白質 (Conjugated Protein) 蛋白質に他の化合物

が結合せるものを共軛蛋白質と云ふ。

(a). ニュクレオプロテイン(Neucleo protein)

細胞核を作れるもので、核酸(Neucleic acid)と結合せる蛋白質なり。

(b). グリコプロテイン(glyco-protein)

卵白ムコイド(124節)

ムコイドは卵白の外血漿、筋肉等の中に存す。

ムシン(mucine)は山芋、唾液等の中に存し、塩類、醋酸、アルコール等を加ふれば凝固沈澱す。

グリコプロテインは炭水化物を結合せる蛋白質なり。

(c). フォスフォプロテイン(Phospho-Protein)

バラ核酸を結合せる蛋白質なり。

ガゼイン (125節).....牛乳中

グイテリン(124節).....卵黄中

(d). ヘモクロビン(Hemoglobin)(126節)

(e). レチトプロテイン(Lecitho Protein)

レシチンを結合せる蛋白質なり。

(3). 誘導蛋白質(Derived Prortein)

(i). 第一蛋白質誘導体(Primary Protein derivative)

之れは加水分解によりて、少しく變化せる蛋白質なり。

(a). プロテアン(Potcan)

水、酸素等が蛋白質に作用して生ずる不溶性物質なり。

(b). メタプロテイン(Metaprotein)

稀酸、稀アルカリの作用により此等に溶けうる様になりたるものなり。

(c). 凝固蛋白質(Coagulated protein)

熱、アルコール等の作用によりて凝固せるものにして、水中性塩溶液に不溶なり。

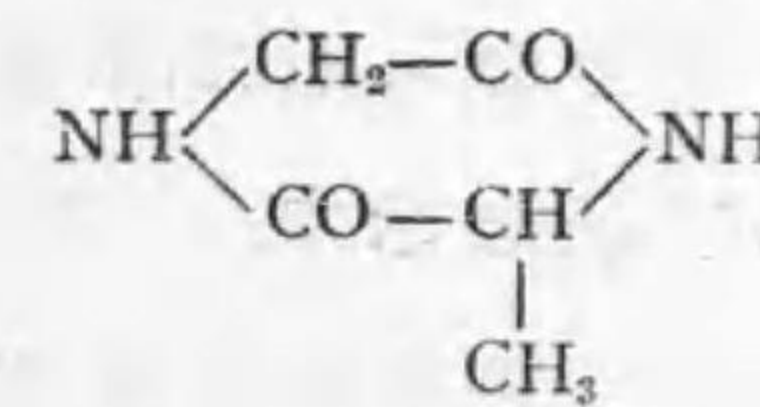
(ii). 第二蛋白質誘導体(Secondary protein derivative)

之れはNaOHの作用、酵素の作用により第一のものより更に加水分解せられたものなり。

分子が小さく崩壊するにつれ中性塩による沈澱性を減す。

	水	熱	(NH ₄) ₂ SO ₄ の飽和
プロテオース(Proteose)	溶	凝固せず	沈澱す
ペプトン(Peptone)	溶	凝固せず	沈澱せず
ペプチド(Peptide)	溶	凝固せず	沈澱せず

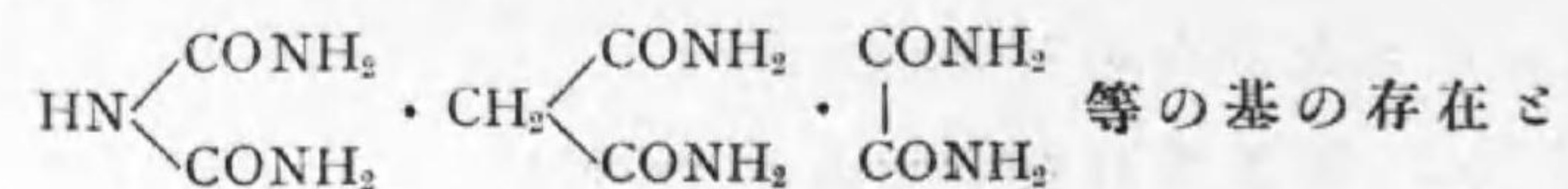
二つ又は二つ以上のアミノ酸の結合せるものをペプチドと云ふ。例へば無水グリシイルアラニン(glicyl-alanine anhydride) や



グリシイルアラニルグリシイルチロシン等なり。

131. 蛋白質の呈色反應

(1).ビュレット反應(Biuret reaction) 2~3c.c.の蛋白質液にNaOH液を加へ、次に0.1%~1%硫酸銅液を滴下すれば赤紫色乃至紫青色を呈す。



關聯す。但しペプトーンは紅色を呈す。

(2).サントプロテイン反應(Xanthoprotein reaction) 蛋白質液に濃硝酸を加ふれば白色沈澱を生ず。之を熱すれば黄色となる。冷却後過剰のアルカリを加ふれば橙色に變ず。之れ蛋白質中にベンゼン核を有し、そのニトロ化合物を生ずるによる。

(3).ミロン反應(Millon's reaction) 亞硝酸を含む硝酸水銀液をミロン氏試薬(Millon's reagent)と云ひ、之れを蛋白質液に加ふれば白色沈澱を生ず。之を温むれば赤桃色を呈す。チロシンの如く石炭酸誘導体の存在を示す。

(4).硫黄反應(Sulphur reaction) 蛋白質液に苛性曹達と醋酸鉛液を加へて温むれば、黑色沈澱(硫化鉛)を生ず。之れシスチン、システイン等硫黄化合物の存在を示す。

(5).アダムキウイツツ反應(Adamkiewicz reaction) 蛋白質液に1容の濃硫酸と2容の水醋酸を加ふれば、赤紫色を呈す。之れトリプトファンの存在を示す。

その他トリプトファンの存在による反應にホブキ

ンス、コール反應(Hopkin and cole's reaction)あり。之れは水醋酸の代りにグリオキシル酸(glyoxylic acid)を用ひ藍紫色を呈し、ノイバウエルロード反應(Neubauer Rohde's reaction)は水醋酸の代りにパラジメチルアミノベンザルデヒド(p-Dimethyl aminobenzaldehyde)を10%H₂SO₄にこかした5%溶液を用ひ、紅紫色を呈し次第に暗紫色に變ず。

132. 蛋白質の沈澱反應 蛋白質溶液は和水性コロイド液なれば過剰の他物質によりて凝固沈澱す。

(1).鑛酸によりて沈澱す。蛋白質に硝酸を注げば白色沈澱を生ず。之をヘラー氏反應(Heller's reaction)と稱し尿中のアルブミンの檢出に用ひらる。

(2).水醋酸と黄血塩の混液を蛋白質液に加ふれば沈澱す。アルブミンの檢出に用ふ。

(3).アルカロイド試薬により蛋白質は酸性液から沈澱す。アルカロイド試薬とは次の化合物なり。

磷タングステン酸、磷モリブデン酸、タンニン、トリクロール醋酸、ピクリン酸、沃化水銀加里、沃化蒼塩加里等

(4).重金属の塩によりて沈澱す。醋酸銅、昇汞、塩基性醋酸鉛、硫酸銅、醋酸鐵等。

(5).酒精、飽和硫酸アムモニウム液により凝固沈澱す。

133. 蛋白質の凝固反應 蛋白質の沈澱は單に物理的状態の變化なれども加熱等による凝固は、状態の變

化と性質の變化を伴ふ現象なり。恐らく化學的構造の變化を來すものである。

實驗第十八

卵白、セラチンに就きて上記の呈色沈澱反應を實驗せよ。

	卵 白	セラチン
ビュレット反應	赤 紫	紫
ザントプロテイン反應	呈 ず。	(微殆不呈)
ミロソ反應	同	(極微)
硫化反應	同	無
ホブキンスコール反應	同	同
アダムキウイツ反應	同	同
+	+	+
醋酸	沈 澱	沈澱せず
+タンニン(醋酸液)	同	沈澱
+硝酸	同	沈澱せず

134. 共軛蛋白質の性質

(1)ニユクレオプロテイン 水には溶けざれど稀アルカリ又は炭酸アルカリ液に溶解す。1%位の稀NaCl液には溶けがたれど濃液(10%位)には溶く。ニユクレオプロテインは上記の呈色反應をなし、醋酸、塩酸、タンニン醋酸液アルカロイド指薬によりて沈澱す。但し過剰の醋酸及び鹽酸を加ふれば再び溶解す。

(註) 核酸は9-10%の磷を含有する化合物にして、容易に稀アリカリに溶け、5%磷酸によりて沈澱す。

(2)グリコプロテイン グリコロテインの溶液はコロ

イド性を有し、其の粘度大にして泡を生じ易し。加壓して水蒸氣を作用せしむれば、グリコプロテインはアルブミン物質等に變じ常に還元性を有する物質を生ず。稀酸を加へて煮沸するも同様の變化をなす。

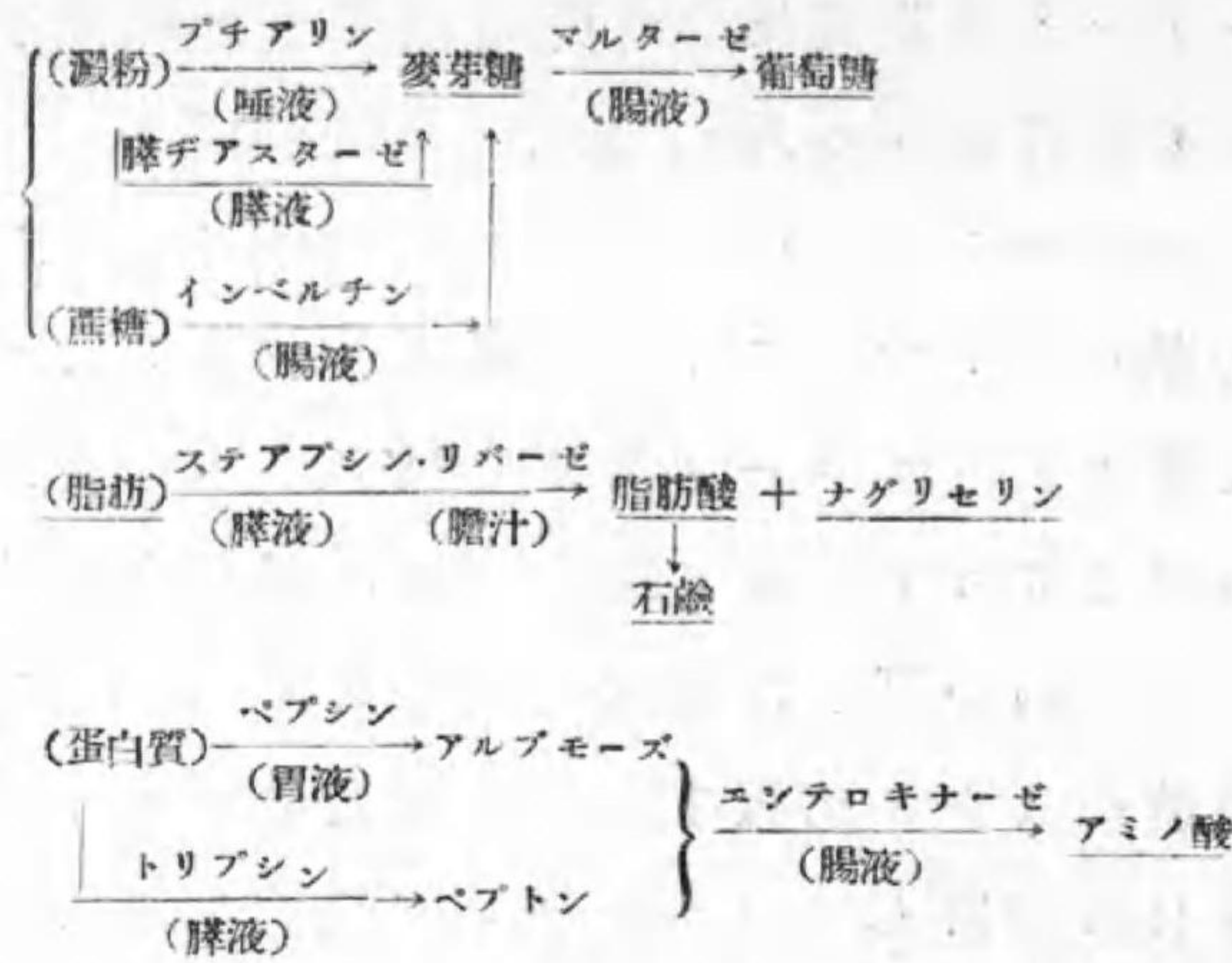
モーリツシユ氏反應(131頁)を呈す。之れ分子中に炭水化物基存在する爲めなり。

グリコプロテインの一なるムシン(Mucine)は上記の呈色反應(ザントプロテイン反應、ビュレット反應、ミロン氏反應、ホブキンコール反應)を呈す。水に不溶なれど極めてうすきアルカリ液(0.170)及び石灰水には溶解す。ムシンの中性液は加熱しても凝固せず。アルコール、醋酸によりて沈澱す。この沈澱を磷酸中で長く煮沸すれば分解して、フェーリング氏液を還元する炭水化物様物質を生ず。

(2)フオスフォプロテイン その性ニユクレオプロテインに類す。純水には溶けがたれど稀アルカリに溶解す。ニユクレオプロテインと同一の呈色反應を呈し、醋酸、タンニン等によりて沈澱す。

135. 蛋白質の分解 濃塩酸又は約25% H_2SO_4 と蛋白質を熱すれば分解してアミノ酸を生じ、エステルとして減壓分溜後加水分解してアミノ酸を遊離せしむ。主なるアミノ酸はロイシン、グルタミン酸、アルギニン、プロリン、フェニルアラニン、アラニン等なり。

136. 食物の体内消化 食物の多くはコロイド状をなす。今食物が体内に入らば酵素の作用によりて漸次コロイド物質より小分子の結晶性物質にかへられて吸収せらる。



c

炭水化物は麦芽糖、葡萄糖等となりて吸収され、脂肪は、膵液、胆汁等によりて乳状化されて吸収され、同時に脂肪酸、グリセリン、石鹼も吸収さる。

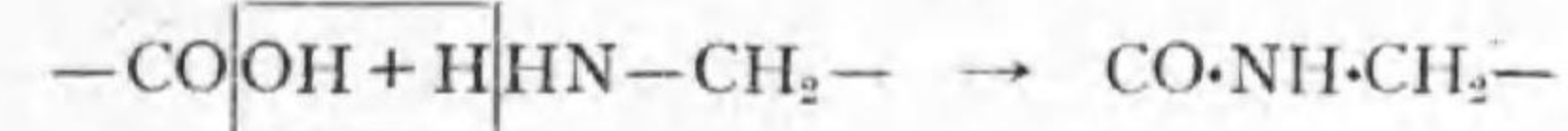
蛋白質は、アミノ酸となりて吸収さる。吸収されると直ちに血清蛋白となりて血行中に入り、重要な生理作用を司さる。務めを果したものは尿素(Urea)等に分解されて体外に排泄さる。

137. 蛋白質の構造 蛋白質は複雑なる構造を有する化合物にして、その構成元素の割合は大略次の如し

炭素 50.6~54.5%

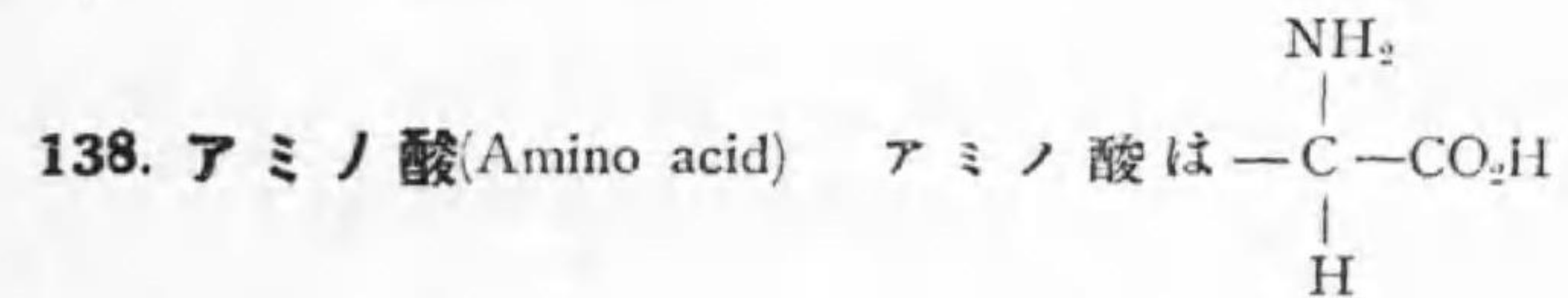
水素	6.5~7.3
窒素	15.0~17.6
酸素	21.5~23.5
硫黄	0.3~2.2

此等構成元素の結合状態は未だ明かならず、従つて蛋白質の構造に對しては諸説あり。先づ蛋白質を分解すればアミノ酸を生ずる事實に基づき Fischer 氏はアミノ酸の鎖状結合体なるポリプテドの聚合によりて蛋白質は構成せらるゝと考へたり。



Abderhalden 氏は Fischer 氏の鎖状物質の外に無水環状の基本体よりなることを唱へたり。當時 Ssadikow 氏等はデチトピペラヂンを蛋白質の環状基本体と考へたり。

第三章 アミノ酸



なる特有の群を有し、多くは結晶状をなし、温水には溶解すれども冷水、通常の有機溶剤には溶けがたく両性を示す。高温に熱すれば溶けて分解し CO₂ を生ず。蛋白質に酸又はトリプシン(酵素)の作用により分解生

成せるアミノ酸は偏光面を廻轉す即ち光學的に活性なれども、蛋白質をアルカリと煮沸してえたもの又合成せるアミノ酸は大概不活性なり。

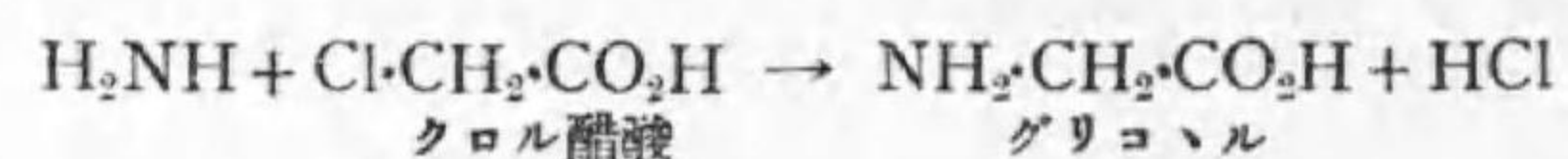
アミノ酸の主なるものをあげれば次の如し。

但し、 $-\text{CH}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ なる特有群をAにて表はす。

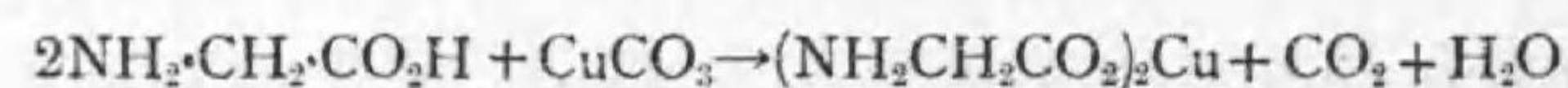
(I).モノアミノモノカルボキシル酸

		MP.
グリココル	(Glycocol) H-A ($\text{H}\cdot\text{CH}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$)	232°
アラニン	(Alanine) $\text{CH}_3\text{-A}$	297°
バリン	(Valine) $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-A}$	298°
ロイシン	(Leucine) $(\text{CH}_3)_3\text{-CH-CH}_2\text{-A}$	293~295°
イソロイシン	(Isoleucine) $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CH-A}$	280°
フェニルアラニン	(Phenylalanine) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH-A}$	264°
チロシン	(Tyrosine) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_2\text{-A}$	235°
セリン	(Serine) $\text{CH}_2(\text{OH})\text{-A}$	246°
シスチン	(Cystine) $\text{CH}_2\text{A-S-S-CH}_2\text{A}$	258~261°
システイン	(Systeine) $\text{CH}_2(\text{SH})\text{-A}$	—

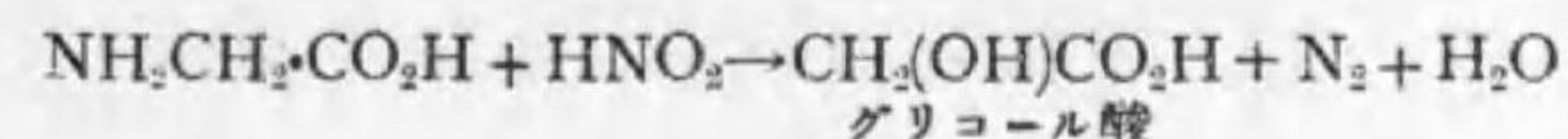
(1) **グリココル**はグリシン(glycine)とも稱し、グロル醋酸にアムモニアを作用せしめて製す。



甘味を有する無色の結晶で、水に溶くるも純酒精には溶けぬ。グリコハル水溶液に炭酸銅を加えて熱すれば、深青色針状結晶なる銅塩を生ず。



グリココル液に亞硝酸を加ふれば窒素を遊離す。



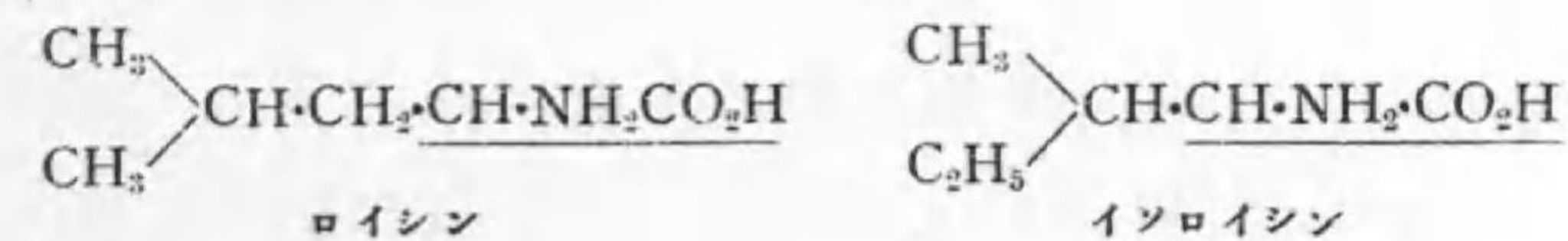
グリココルは絹糸を分解して生ずるアミノ酸中最も多し。但し桑葉分解物中には、少量含有するに過ぎず。故に絹糸(フィブロイン)その他膠等の加水分解によりてえらる。

(2) **アラニン**はグリココルに次いで多く絹糸分解生成物中に含まるゝもので、その加水分解によりてえらる針状結晶にして、甘味を有す。桑葉分解物中のアミノ酸中に多く含まる。

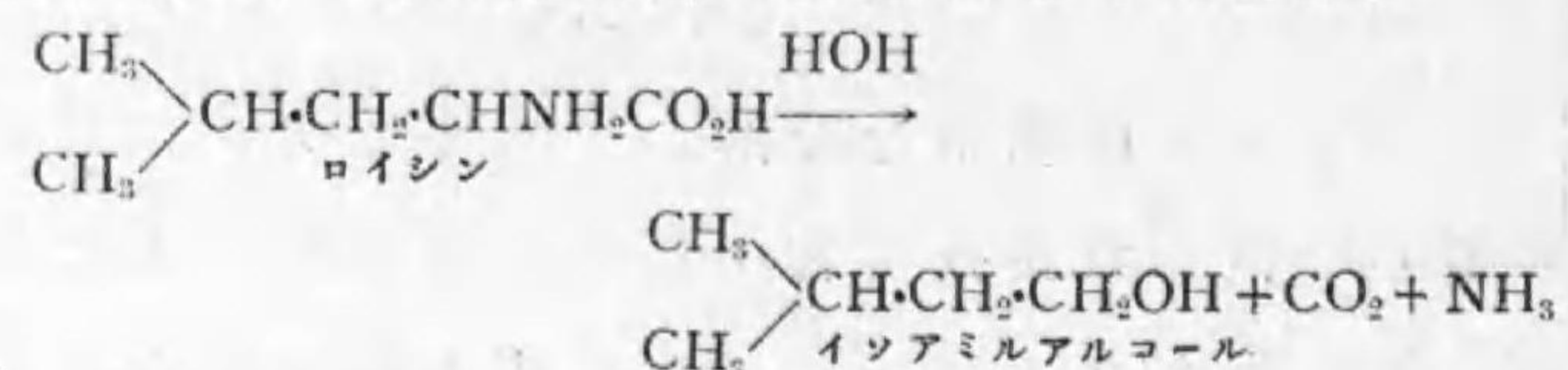
アラニンの銅塩 $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2\text{Cu}$ は藍色の結晶にして水に溶けやすし。

(3) **バリン**は桑葉分解物中に多く含まるゝアミノ酸にして、イソ纈草酸に臭素及び燐を作用してαブロムイソ纈草酸とし、更にアムモニアにて處理してバリンを合成することを得、バリンは小葉状結晶にして水に溶けがたくこの銅塩 $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2\text{Cu}$ も水に溶けがたし。

(4) **ロイシン**は、真珠光澤の小葉状結晶にて少しく苦し。水に溶解すれどもアルコールに不溶なり。銅塩は淡藍色を呈す。



ロイシンは桑葉分解物中にやゝ多く含まるゝアミノ酸にして、一般の蛋白質の分解によりて生ず。



之れ酒精醱酵中に起る變化にして、イソアミルアルコールはフーゼル油の主成分をなす。

(5) チロシンは絹糸その他の蛋白質の分解生成物の一つにして、針状結晶をなす。ミロン氏試薬を加ふれば沈澱を生じ、熱すれば紅色を呈す。

(6) フェテルアラニンは眞珠光澤の小葉状結晶にして僅かに苦味を有す。桑葉分解物中にやゝ多く含まる。

(7) セリンはうすき葉状乃至柱状の結晶にして桑葉絹糸分解物中に含まる。

(8) シスチンは動物体の毛角、ケラチン類中に多量に存す。無色六邊形の小板状結晶にして水及び酒精に不溶なり。シスチンをアルカリに溶し、醋酸鉛を加へて熱すれば硫化鉛の黒褐色沈澱を生ず。

(9) システインは結晶性粉末にして、水にとけ強き塩基性を現はす。硫化鉛反應を呈す。(131節参照)

尙甜葉汁中には、ベタイン(Betaine)と稱するアミノ酸存し $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ の如き構造を有す。



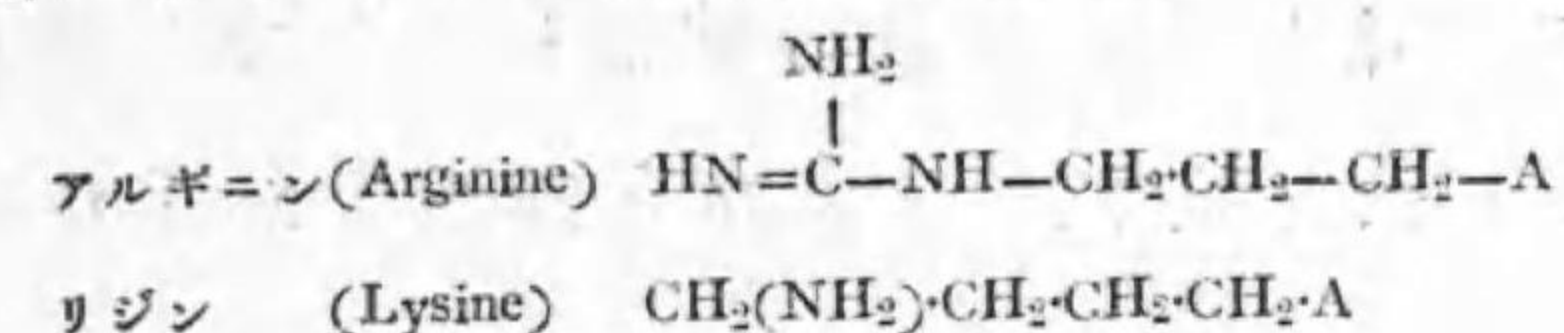
(II) モノアミノチカルボキシル酸

	分子式	M.P.
アスパラギン酸(Aspartic acid)	A-CH ₂ -CO ₂ H	270°
グルタミン酸 (glutamic acid)	A-CH ₂ ·CH ₂ -CO ₂ H	97°

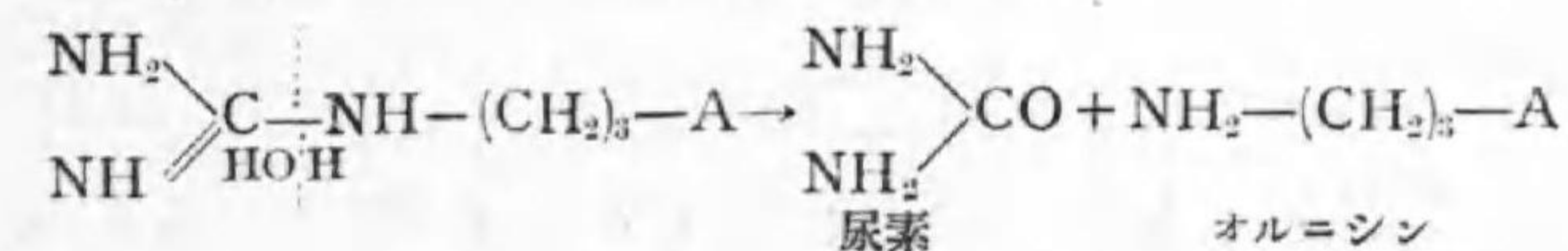
(1) アスパラギン酸は桑葉分解物中に多く含まるゝアミノ酸なり。但し絹糸中には少なし。柱状の結晶をなし、アスパラギンの加水分解によりて生ず。

(2) グルタミン酸はグルテンの加水分解によりて生ずる小葉状結晶にして、一般に植物性蛋白質中には、比較的少量に存す。酸性ナトリウム塩は味の素なりと。

(III) チアミノカルボキシル酸



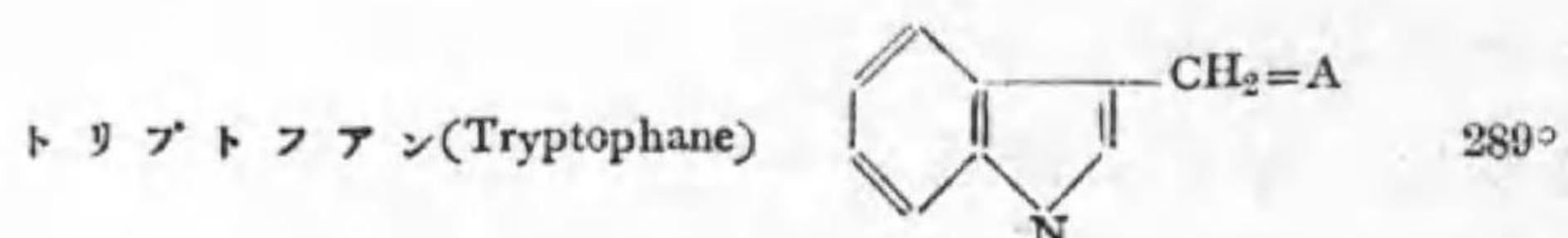
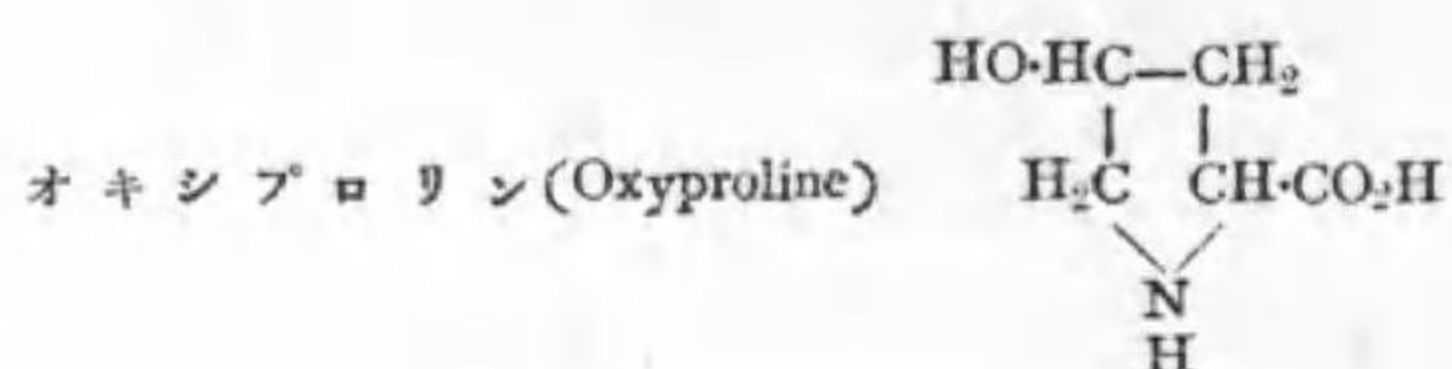
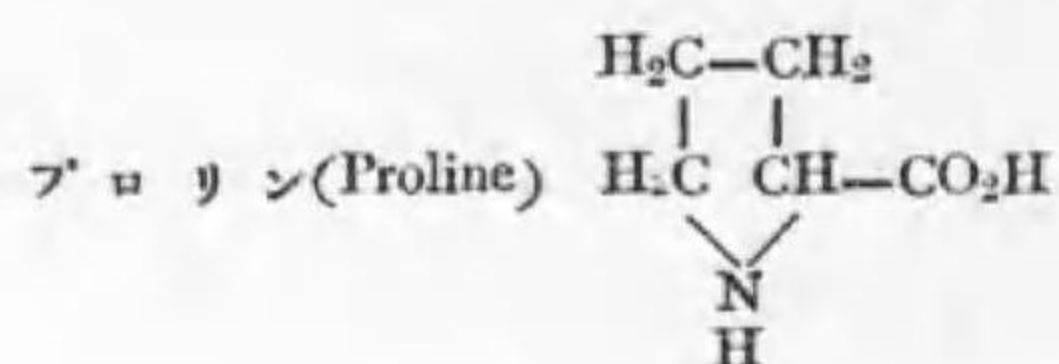
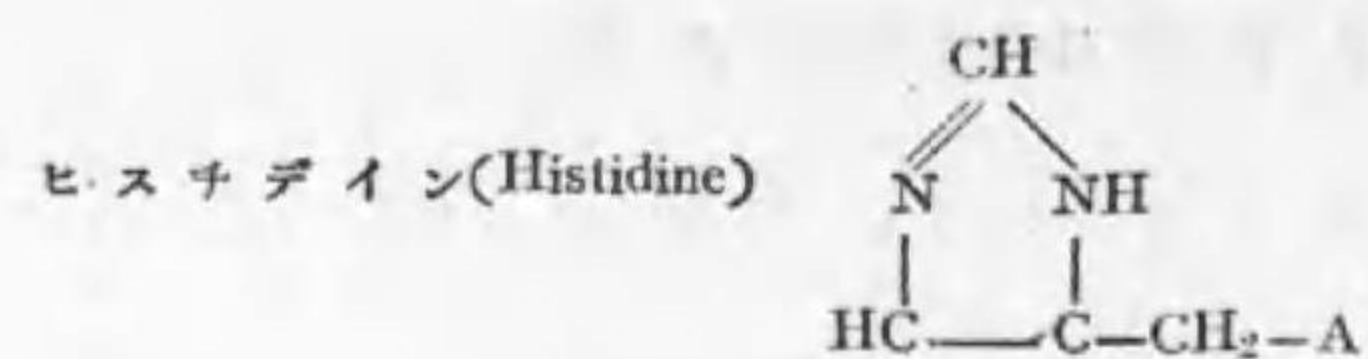
アルギニンは生物の組織中に存するアルギナーゼ(Arginase)、デアスターゼの作用により加水分解して尿素を生ず。



アスパラギン(Asparagine) $\text{NH}_2-\text{OC} \cdot \text{CH}_2-\text{A}$ は柱状結晶(M.P.=226°)にしてアスパラガス、萱類の芽等の中に含まる。

加水分解すればアスパラギン酸を生ず。

(IV) 異種環状アミノ酸(Heterocyclic amino acids)



(1) 1-ヒスチジンは小葉状の結晶にして水に溶けやすくアルカリ性を呈す。臭素水を加へて熱すれば紅色を呈す。

(2) 1-プロリンは平たき針状結晶にして水、酒精にとけやすく桑葉分解物中に多く含まる。オキシプロリンは無色板状結晶にして、水に溶解すれども酒精にはとけがたし。

(3) トリプトファンは主要なるアミノ酸の一つにして小葉状結晶、苦味を有し温水に溶く。トリプトファンの水溶液に臭素水を加ふれば、特有なピンク乃至マゼンタの赤紫色を呈す。

生物の成長に必要なアミノ酸はトリプトファン、シ

ステイン、ヒステイジンやアルギニン等なり。

139. アミノ酸と味 アミノ酸中光學異性体によりて異なる味を有するもの次の如し。

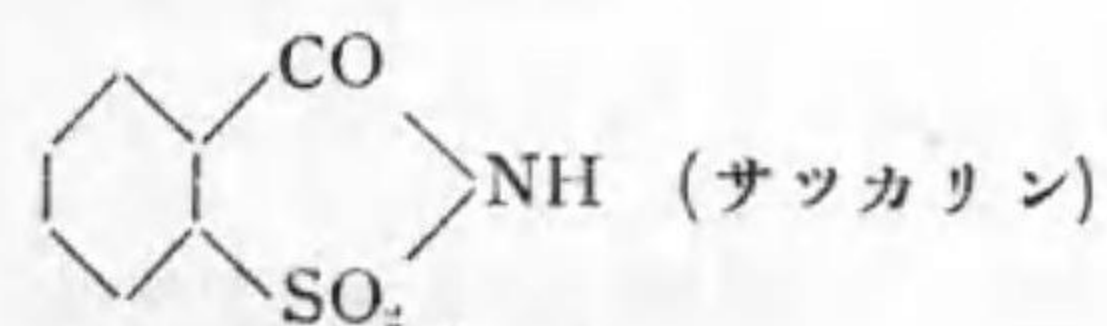
	d.(右旋体)	l.(左旋体)
フェニルアラニン	甘味	苦味
ヒスチジン	甘味	苦味
アスパラギン	甘味(強)	無味
バリン	甘味(弱)	甘味(強)

アミノ酸中には $-\text{C} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{COOH} \end{matrix}$ なる原子團を有せり、かゝ

る原子團がある場合には甘味を生ずる原因となる。

尙味の素はアミノ酸の一種グルタミン酸の酸性ナトリウム塩である事は已に述べたる所なり。

尙蔗糖、葡萄糖の如き糖類や多價のアルコールはいづれもOH基を有し甘味を有せり、従つてOH基も亦甘味の一原因をなすことあり。甘味強きサッカリンは、次の如き構造を有す。



總括

アミノ酸の一般性質

1. アミノ酸に少量の水及び CuCO_3 (又 $\text{Cu}(\text{OH})_2$) を加へ湯

煎上で温むればグリコ、ール及びアラニンは溶けて藍色を呈す。(アミノ酸銅の生成による)

2. グリコ、ール、アラニンの如きアミノ酸は甘味を有し多少水に溶く。

3. アミノ酸をフェノルフタレンに中性になるまでアルカリを加へ之に中性フオルマリンを加ふれば強酸性を呈す。

実験第十九 アミノ酸

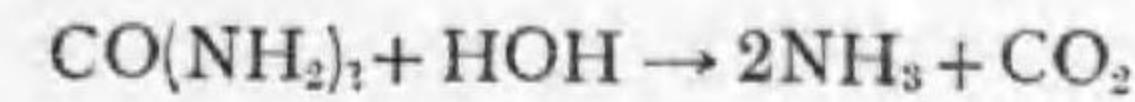
- グリコ、ール水溶液について。
 - 之に FeCl₃ 液を加ふれば赤色を呈す。
 - 水溶液 5c.c. に 3-4% 石炭酸液 1c.c. を混じ次亜鹽素酸加里液 1-2滴を加ふれば青色を呈す。
 - 水溶液に CuCO₃ を加へて熱し溶解せしめ温過し濾液を蒸發濃縮すれば青色針狀グリコ、ール酸銅の結晶を生ず。
- チロシンの水溶液(1立に約0.5瓦溶解す) 1c.c. をとりミロン氏反應をなせ。
- 少量のチロシンを試験管にとり濃 H₂SO₄ 1滴を加へ十分間以上湯煎上で熱し 2-3c.c. の水にて稀釋し少量の BaCO₃ を加へ煮沸しつゝ硫酸を中和して温過す。之にうすき FeCl₃ 液を滴下すれば紫色を呈す。

第四章 尿素及び其關聯体

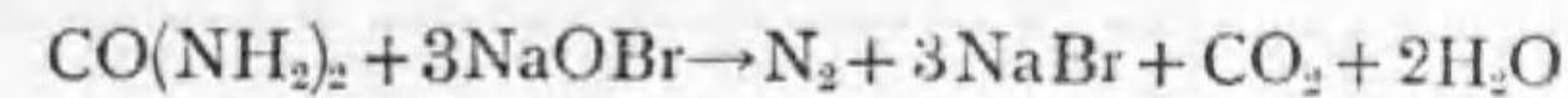
140. 尿素(Urea) CO(NH₂)₂

尿素は柱狀結合(m.p.=132°)にして、水に溶けやすし。

尿素をアルカリと熱するか又は酵素ユレアーゼ(Urease)の作用によりて分解すればアムモニアを生ず。

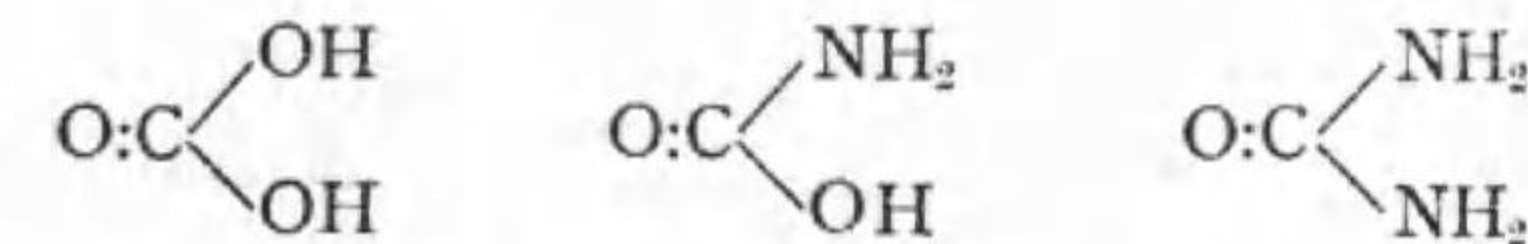


又 NaOCl NaOBr と處理すれば、分解して窒素を生ず。



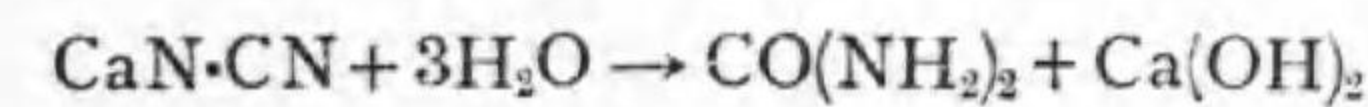
CO₂ を吸収せしめ、發生する窒素の体積を測定して尿素を定量することを得。

尿素は炭酸の OH 基を NH₂ 基で置換せる構造を有す。

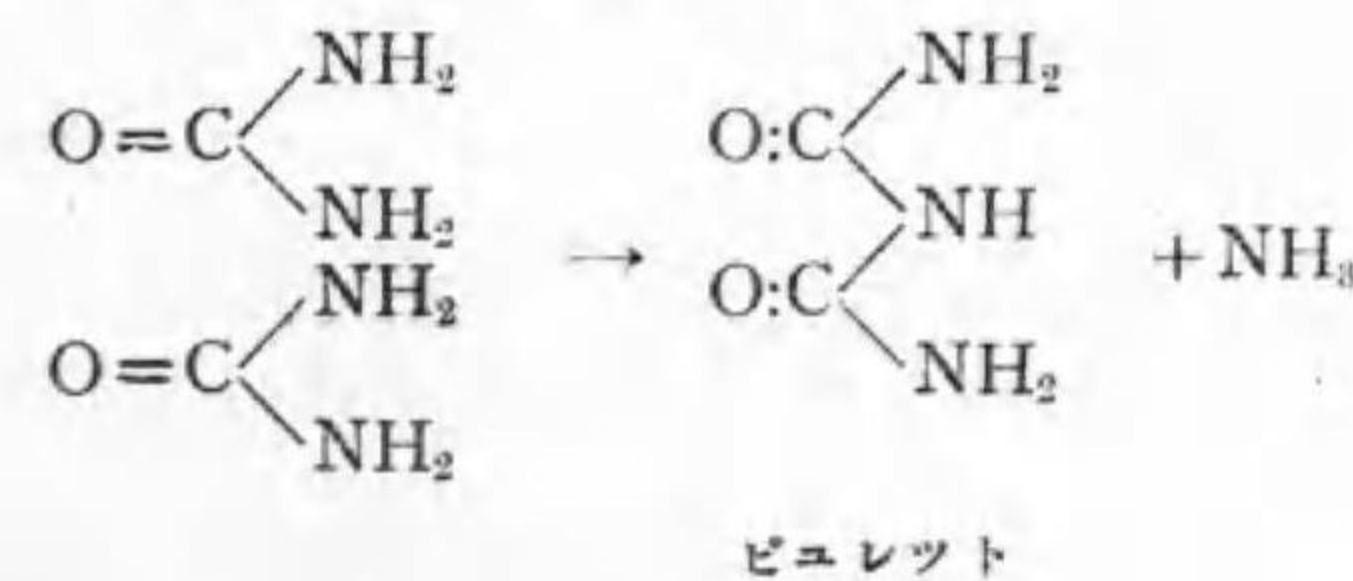


炭酸(カルボン酸)カルバミン酸 尿素(カルバマイド)
(弱酸性) (弱鹽基性)

従つて尿素は硝酸、尿酸等と結晶を作る。カルシウムシヤナマイド CaN·CN を稀硫酸と共に熱すれば加水分解して尿素を生ず。



尿素を 150°~160° 位に加熱してアムモニアを放出せしめたる後の分解物中に、ビユレット(Biuret)を生ず。



之れは蛋白質の呈色反應の一なるビユレット反應

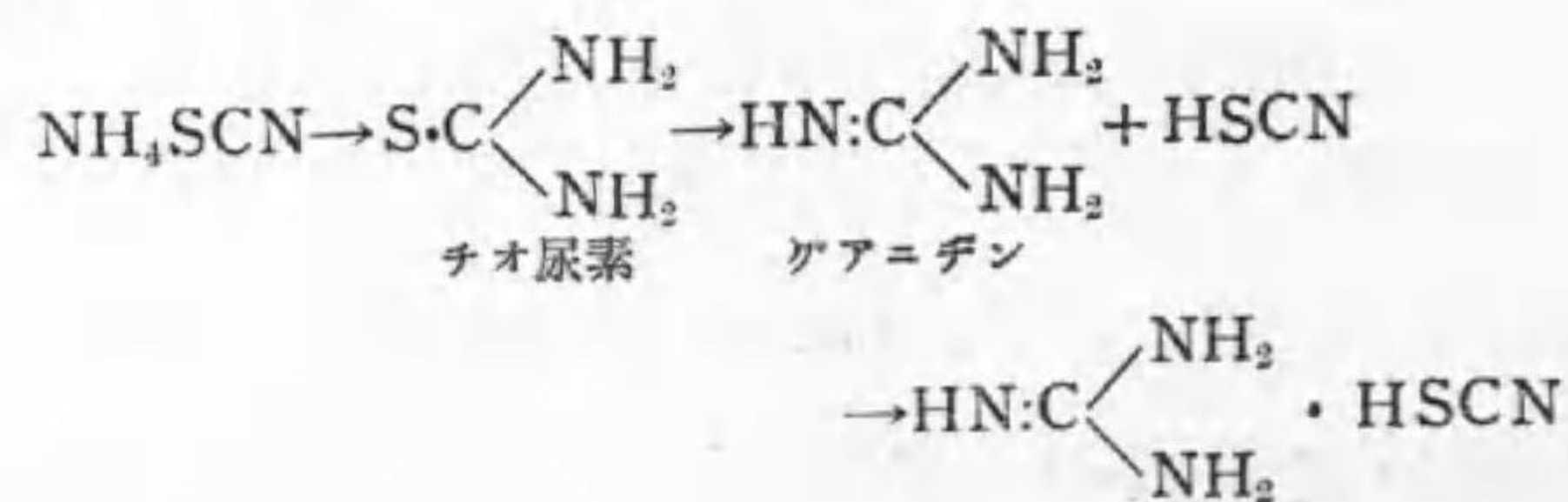
を呈す。(131節参照)

尿素に有機酸基の入りし誘導体をユレイド(Ureide)と稱し、人造絹糸の研究に利用さる。

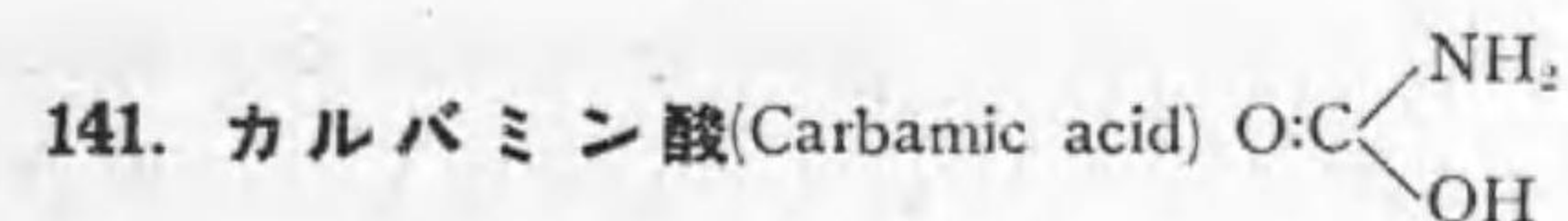
尿素の誘導体の主なるもの次の如し。

	分子式	m.p.
セミカルバチド(Semicarbazide)	$\text{O}:\text{C} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}\cdot\text{NH}_2 \end{matrix}$	96°
チオ尿素 (Thiourea)	$\text{S}:\text{C} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	172°
グアニチン (guanidine)	$\text{HN}:\text{C} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	—

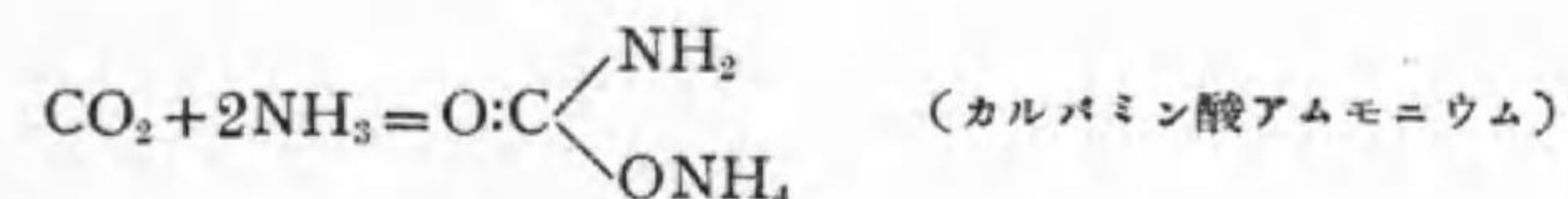
- (1) セミカルバチドはアルデヒド、ケトン等と作用して結晶性の物質セミカルバゾン(Semicarbazone)を作る。
- (2) チオ尿素は、植物の発芽促進力を有す。チオシアン酸アムモニウム NH_4SCN を約 130° に熱して作る。
- (3) グアニチンは無色の結晶にして、空気中より水分及び CO_2 を吸収しやすく、水溶液は強アルカリ性を呈す。始め鳥糞石(Guano)中にあるグアニン(Guanine)を酸化してえたるを以てこの名あり。チオシアン化アムモニウムを 180~185° に熱して製す。



グアニンの誘導体で肉汁中に存するものにクレアチン(Creatine) $\text{HN}:\text{C} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ あり。



遊離酸としては分離しがたけれど、塩、エステル等は容易にえらる。乾ける CO_2 と NH_3 とを作用せしむればアムモニウム塩を生ず。



故に少量は市販の $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 中に含まる。

クロル炭酸エチルエステルに NH_3 を作用せしむればカルバミン酸エチルエステルを生ず。

エチルエステルは、通常ユレタン(Urethan)と呼び、麻醉剤として用ひらる。されどカルバミン酸のエステルをユレタンと總稱す。

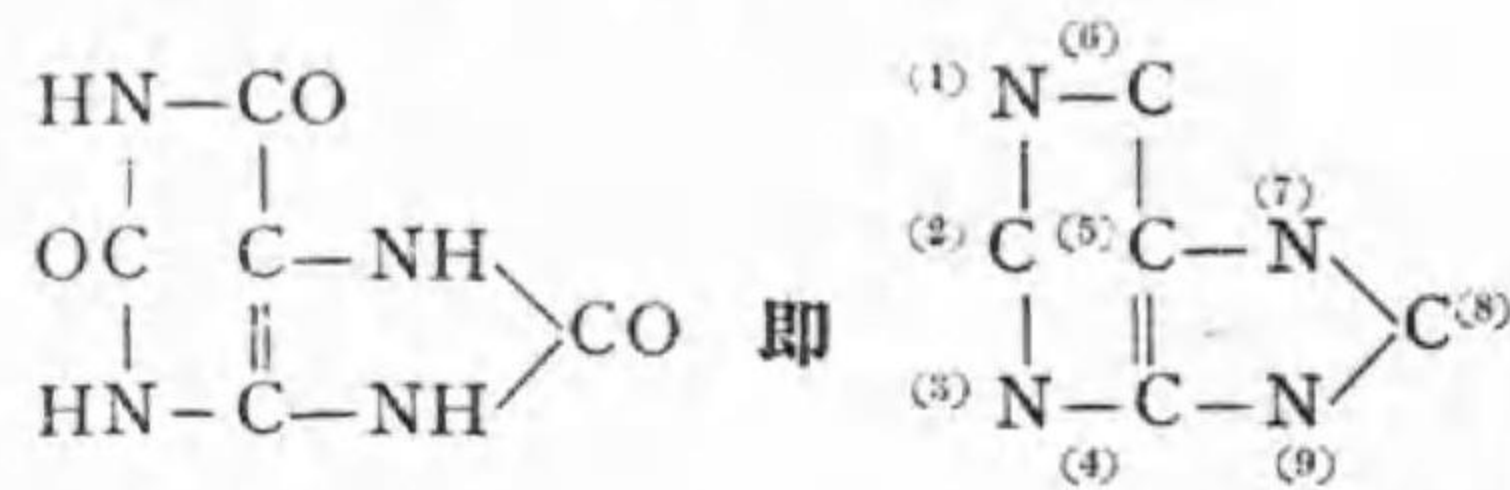
実験第二十

約 0.1 瓦の尿素の結晶を試験管にとり加熱熔融し、しばらくその温度に保つ。(アムモニア發生しビユレットを生ず)。冷却後殘留物に水 2c.c. を加へて熱して溶かし 10% アムモニア水 1c.c. と 1% CuSO_4 液を適加すれば紫紅色を呈す。

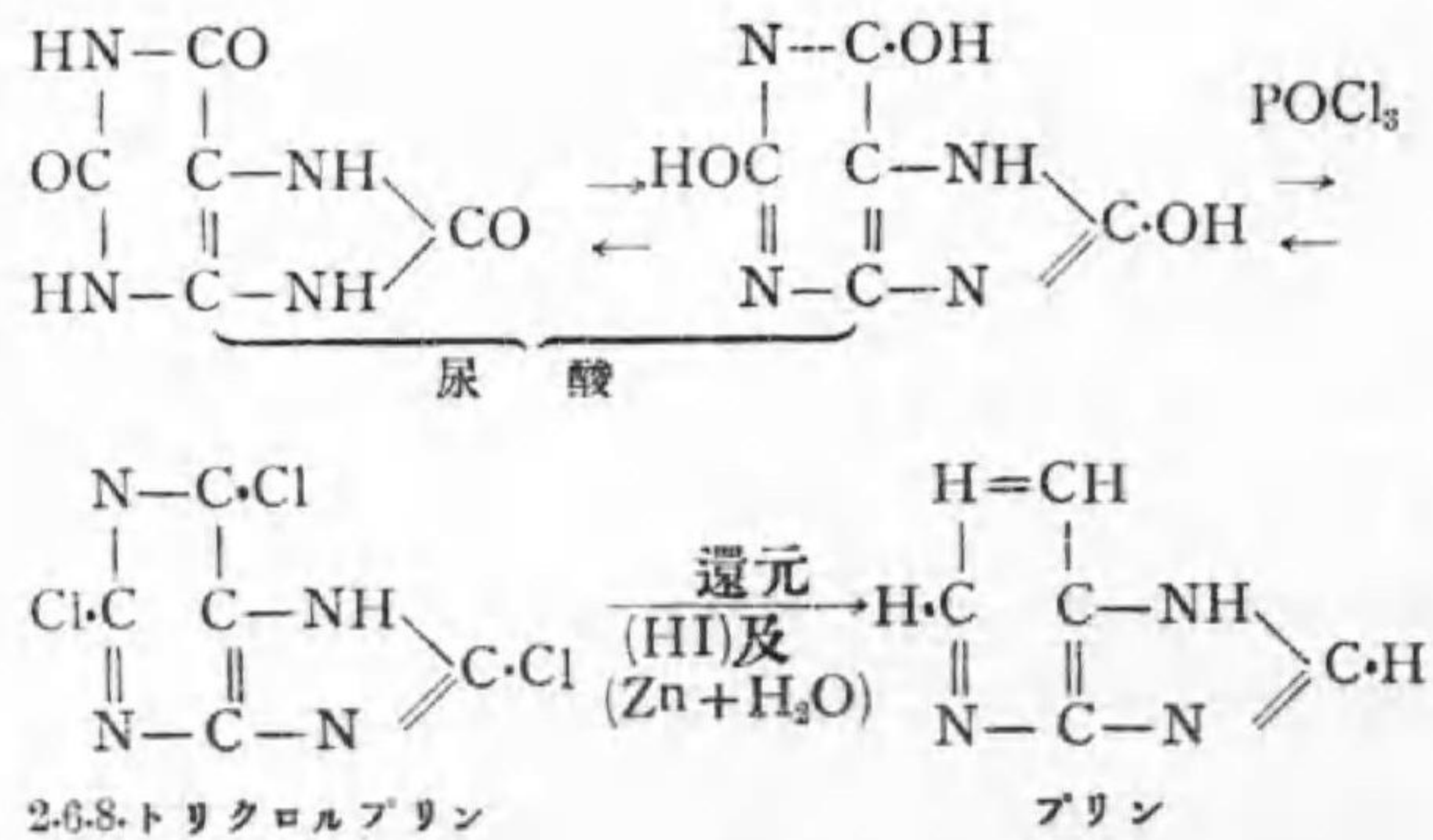
142. 尿酸(Uric acid) $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_4$ 尿酸は主に鳥糞石(グアニン)(約 25%)、蛇糞等の中にアムモニウム塩となりて存在

す。故にそれより製す。水に溶けがたき白色結晶状粉末で弱き塩基性酸塩を作る。尿酸リチウムは水にとけ痛風を治すに用ひらる。尿酸を熱すれば分解して尿素、 HN_3 及び CO_2 を生ず。尿酸を稀硝酸にて酸化し、蒸發し黄色の殘滓にアムモニア水を加ふれば紫赤色を呈す。之れをムレキシド反應(Murexide reaction)と云ひ尿酸の檢出に用ひらる。

尿酸の構造は次の如し。



尿酸を POCl_3 で處理すれば 2, 6, 8, トリクロルプリン (2,6,8,tri chlorpurine) となり、之れを還元すればプリン (Purine) を生ず。



POCl_3 は化合物中の水酸基の檢出に用ひたるもの

で、 POCl_3 中の塩素原子は OH 基と置換す。この反應から尿酸には、上記の如き互變異性体が存するならむと考へらる。

143. **プリン**(Purine) $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4$ は水によく溶ける結晶(m.p. = 212°)で水溶液は塩基性强し。されど酸の性質も具有す。プリンは尿酸族化合物の母体とも見做すこと得。

プリン族化合物

	分子式	m.p.	
ザンチン (Xanthin)	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$	—	(2,6,チオキシプリン)
ヒボザンチン(Hypoxanthin)	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}$	150° (分解)	(6,オキシプリン)
テオブロミン(Theobromine)	$\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}_4\text{O}_2$	290°	(3,7,チメチル 2,6,チオキシプリン)
テオフィリン(Theophyllin)	$\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}_4\text{O}_2$	264°	(1,3,チメチル 2,6,チオキシプリン)
カフェイン (Caffeine)	$\text{C}_5\text{H}_3(\text{NH}_2)\cdot\text{N}_4\text{O}_2$	234°	(1,3,7トリメチル 2,6,チオキシプリン)
グアニン (Guanine)	$\text{C}_5\text{H}_3(\text{NH}_2)\cdot\text{N}_4\text{O}$	360~365° (分解)	(2,アミノ 6,オキシプリン)
アデニン (Adenin)	$\text{C}_5\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{N}_4$	—	(6,アミノプリン)
尿酸 (Uric acid)	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$	—	(2,6,8トリ オキシプリン)

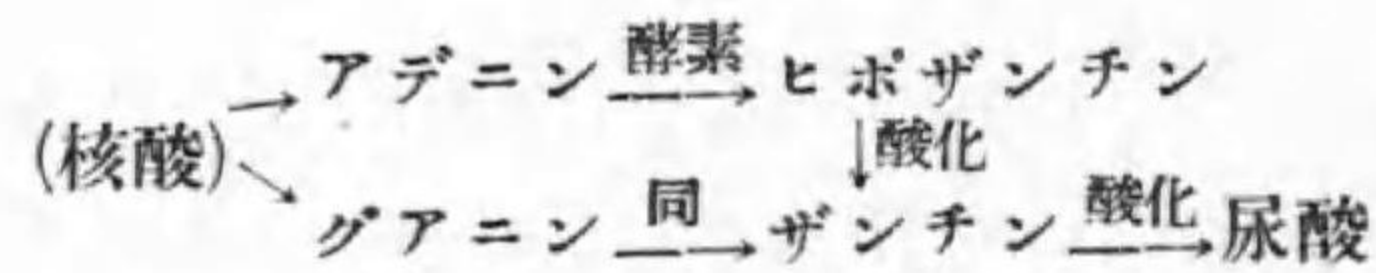
(1) ザンチン は白色無定形の化合物にして水に溶けがたし。動物細胞中に存する蛋白質の一成分をなす。

(2) ヒボザンチン はザンチンに伴はれて細胞中に存す。水に溶けがたき結晶性粉末にして稀い酸、アルカリには溶く。

(3) テオブロミン はコ、ア荳より作る。水に溶けがたき白色結晶状粉末にして、苦味を有す。利尿劑に用ひらる。

- (4) テオフィリンは茶葉中にあり、白色の粉末にして同様利尿剤なり。
 - (5) カフェインはテインとも稱し茶葉、コ、ア萱中に含まる。
- 尿酸 $\xrightarrow{\text{CHI}_3}$ テトラメチル尿酸 $\xrightarrow{\text{POCl}_3}$ クロルカフェイン
還元 \rightarrow カフェイン
- (6) グアニンは動植物の汁液中に存す。水に溶けがたき無定形の粉末なり。
 - (7) アデニンは長き針状結晶なり。核酸の一加水分解物なり。

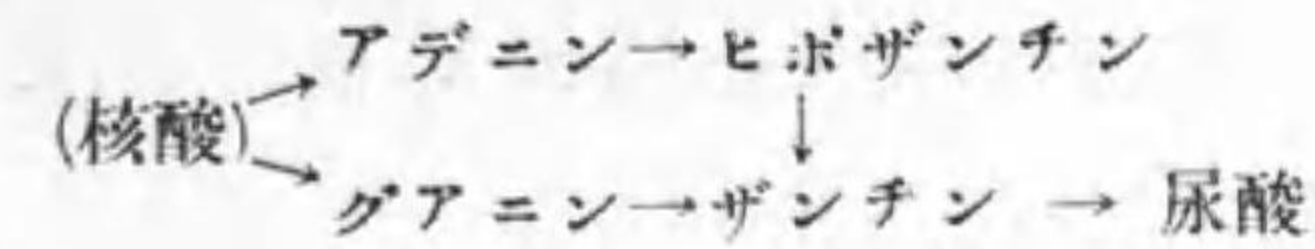
体内に於ける核酸(Nucleic acid)の分解は次の如し。



總括

1. 蛋白質は吾々の食物として極めて重要なものにして、生物体中に於て微妙なる行動をなす。その性は複雑にして其の構造も亦知らるゝ所少なし。即ち蛋白質は両性電解質として亦コロイドとして和水性を示し特有作用をなす。
2. 蛋白質を分類すれば次の如し。
 - (i) 単一蛋白質
 - (ii) 共軛蛋白質
 - (iii) 誘導蛋白質

3. 蛋白質は呈色反應、沈澱反應をなす。
4. 蛋白質を分解すればアミノ酸を生ず。之は結晶質なれど蛋白質の片影を有す。
5. 体内に於けるニユクレオプロテインを形成せる核酸の分解は次の如し。



9. 蛋白質と誘導蛋白質との反應

	蛋白質	アルブミン	ペプトン
醋酸の微酸性液にて加熱す	凝固す	凝固せず	凝固せず
醋酸銅	凝固す	青色沈澱	青色沈澱
飽和ピクリン酸	黄色沈澱	黄色沈澱	沈澱せず (濃液は沈澱)
(NH ₄) ₂ SO ₄	凝固す	沈澱(第一) 沈澱せず(第二)	沈澱せず

第五章 コロイド状態

144. コロイド状態(Colloidal state) 植物中に見出さるゝ多くの有機物例へば澱粉、蛋白質、ゴム質等を水に溶かせば乳濁を生じ通常溶液と異なることを見出すであらう。かゝる溶液は硫酸紙を通りて擴散しがたく、その粘性は水のそれより遙かに大にして又之れに電

解すれば凝固沈澱をなす。之の溶液をコロイド溶液と稱し蛋白質はコロイド状態に存すと云ふ。コロイド溶液の呈する乳光は溶液中に存するコロイド粒子によつて光が分散せらるゝ現象にして、之をチンダル現象といふ。Rayleighは電氣絶縁性の微小粒子によりて分散される光の強さ I 粒子の体積 V 間には、次の関係の存することを見出せり。

$$I = f \left(\frac{v^2}{d^3 \lambda^4} \right)$$

但し λ は分散光の波長、 d は観測者と粒子間の距離、之れによれば短波長の光がよく散らされる結果乳光は青色をます。例へばうすめたる牛乳が青味をおぶる事を説明しうべし。

ゼラチン、寒天などを水中で高い温度に熱するとコロイド溶液を生ずるが、冷却すれば固状に凝集す。之をゲル (gel) と云ふ。セルローズも一つのゲルなり。セルローズを化学的に処理すると、コロイド溶液がえられる。人造絹糸はセルローズのコロイド液化、コロイドの凝固によりて製糸せるものなり。

コロイド状態は如何なる物質でも、ある条件下では生じうべきものなり。植物体中では、エネルギー蓄積のため物質をコロイド状態にかへる。コロイド状態の粒子の界面は、その質量に比例して非常に大なり。従つて界面性質が著しく現はれる。

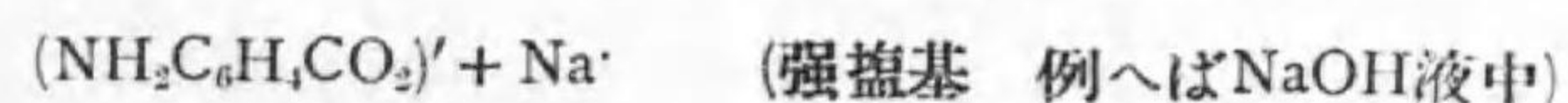
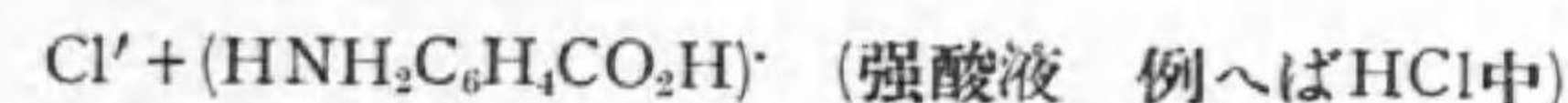
コロイド粒子は電荷を有す。植物体内に有するコロイド状態の物質は、多くは陰電氣をおびてゐる。従つてコロイド粒子は、電場内では陽極が陰極へ泳動す。一つのコロイド溶液に、電解質又は他のコロイドを加へて、ある一定度まで有する電荷を減少せしめると、互に凝集して凝固沈澱す。

コロイド状態には、蛋白質コロイドの如く分散媒なる水と交渉深く互に融和してゐる和水性コロイドと金コロイドの如く水との交渉浅く親しみのうすき反水性コロイドとあり。前者は後者の安定化剤たる電荷を有する上に更に水の薄層によりて包まれてゐてより安定化する。それで電解質を加へて沈澱せしめるには、後者より多量の電解質を加へざるべからず。

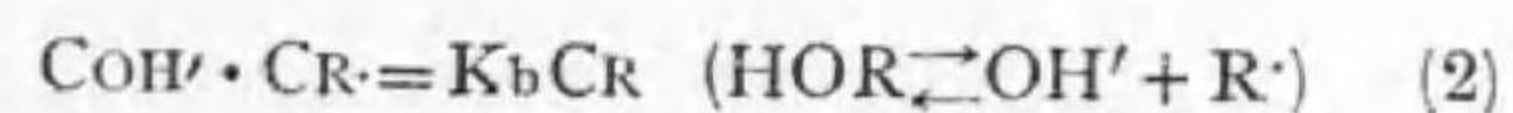
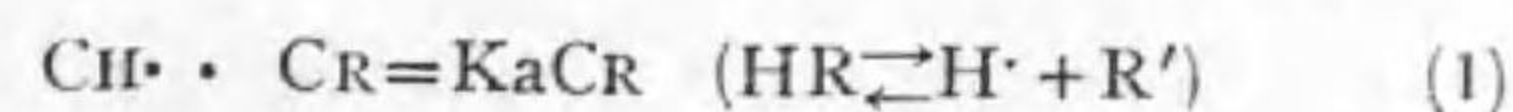
蛋白質ゾルについて少しく述べよう。

(1) 蛋白質の等電點

蛋白質は兩性電解質なり。即ち H^+ 及び OH^- を電離せしむるものなり。今簡単にアミノ安息香酸 $NH_2C_6H_4CO_2H$ につきて考ふるに次の如く解離す。



K_a, K_b をアミノ安息香酸の電離恒数とすれば



CRはアミノ酸の不電離分子の濃度,CR+,CR-はアミノ酸のカチオン及びアニオンの濃度なり。かゝる平衡と同時に水の電離を考へざるべからず。

CH · COH = Kw (Kw = 0.64 × 10⁻¹⁴ at 18°C) (3)

通常アミノ酸は酸性つよき故 Ka > Kb なり。

若し CR = CR' の場合にはアミノ酸液中に電流を通ずるも何等アミノ酸は移動せぬであろう。かゝる状況をアミノ酸の等電點(Iso electric point)と云ふ。

従つて(1)と(2)より

CH / COH = Ka / Kb (4)

Ka > Kb なる故 H イオンの濃度は OH イオンのそれより等電點では大なるべし。従つて等電點は弱酸性液中に存す。又アミノ酸の解離は等電點で最小となる。かゝる状態は弱酸性液で起る故弱アミノ酸の解離は液中より來れる H イオンの爲めに抑制せらるゝものなり。

(3)式より COH = Kw / CH

之れに(4)式の値を代入すれば

CH² = KaKw / Kb

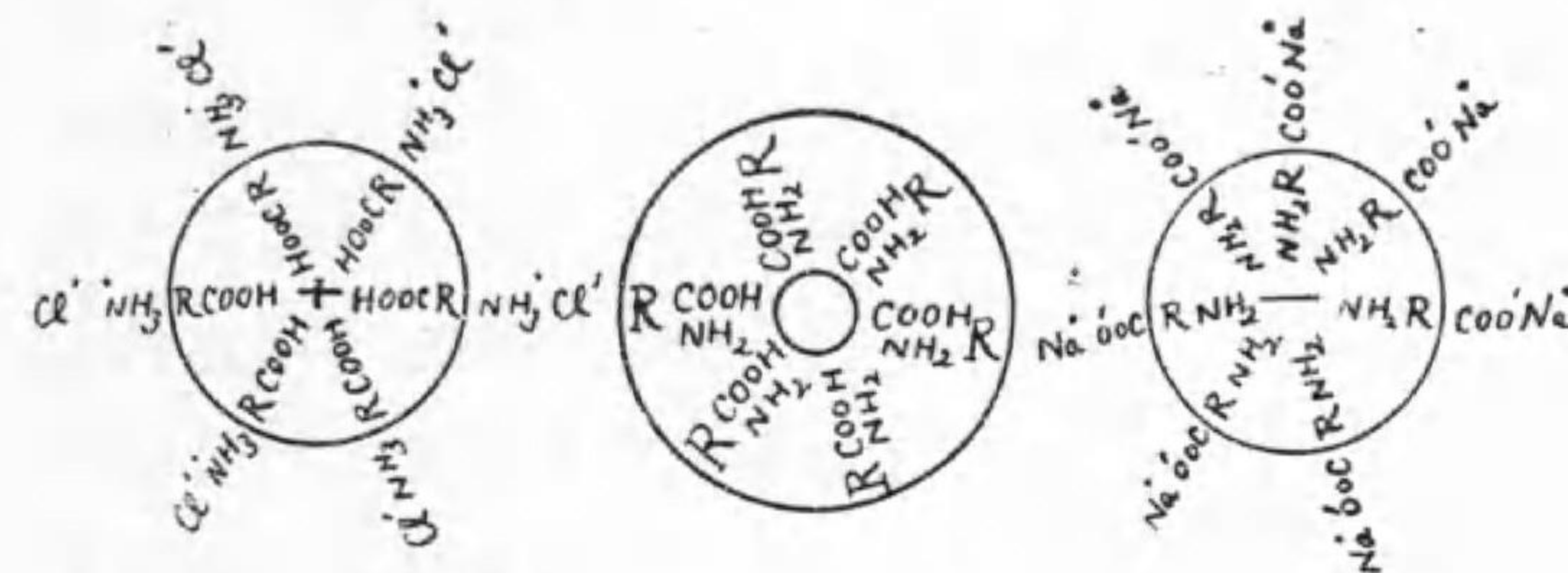
等電點の水素イオン濃度は三つの平衡恒數によつて定められ、アミノ酸の濃度に関せぬ。

	等電點(PH)		等電點(PH)
ゼラチン	4.7	血清アルブミン	4.7

卵アルブミン	4.8	セリシン	4.5
--------	-----	------	-----

(2) 蛋白ゾルのコロイド性

コロイド状蛋白粒子は多數の分子の集合体即ミセルよりなる。従つて外周分子の電離は酸性液では R NH₂ | Cl⁻, アルカリ性液では RCOO⁻ | Na⁺ となる。従つて粒子の電荷は媒質の水素イオン濃度に支配せらる。



等電點では蛋白ゾルの粘度は最小となる。粘度は粒子上の電荷並びに水和度によりて變ず。等電點ではアルコール數、滲透壓等が最小なり。

第六章 酵 素

吾々の食物が消化器に入れば、酵素の助けをかりて容易に分解して吸収される。又葡萄糖は、酵母によりて酒精にかへられる。その他一般自然界に於て複雑な化合物が分解される際には酵素の力に負ふ所が極めて多し。之れと反對に、植物体内に於て簡單なるも

のよりコロイド状の複雑な物質を作りあげる際にも微妙な酵素の働きを考へずにはおられぬ。と云ふのは吾々が簡単なものを合成するにも多大のエネルギーと時間とを要するが故なり。

物質の合成及び分解に與るエネルギー經濟家なる酵素は、一体どんなものであらうか。

145. 酵素(Enzyme) "Enzymes are colloidal." 酵素は生活細胞の原形質より生成せられたコロイド状の有機物質にして、生活体内に於て接觸作用を誘起せしむるものなり。酵素は純粹の形でうることは困難で、不純物を常に吸着す。従つてその化學的性質を知ることが出來ないが、コロイド性を有し、作用物質の界面に聚積することは知らるゝ所なり。

多くの酵素は、一つの物質のみに働く撰擇特異性を有す。そしてその作用される物質が光學的異性体の混合物なるときは、その一方のみに作用す。

澱粉 $\xrightarrow{\text{ヂャスターゼ}}$ 麦芽糖

{ 麦芽糖 マルターゼによりて分解される。
イソ麦芽糖, マルターゼによりて分解されぬ。

即ち分子の立体化學配列と大きな關係を有す。酵素はある水素イオン濃度の媒質中で最もよくその力を發揮することが出来る。かゝる濃度を最適水素イオン濃度と云ふ。

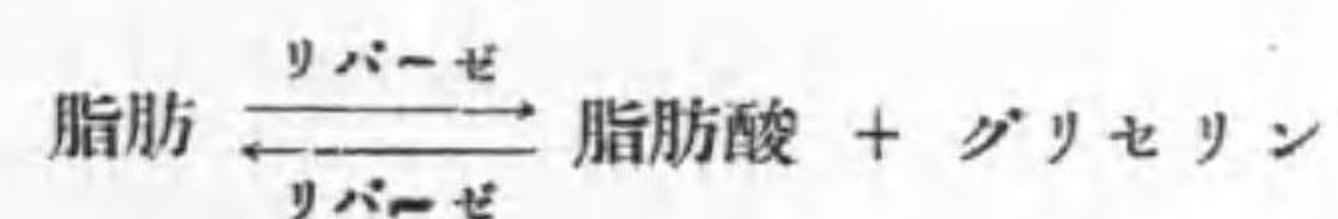
	最適 PH.
インベルターゼ	4.5
マルターゼ	6.3
トリプシン	7.7
ペプシン	1.5~2.5

即ちペプシンは、酸性液で最もよく消化を起し、トリプシンは、アルカリ性液中で消化を起しやすし。

酵素の作用力は、温度によりて大いに影響をうく。最も強く働きうる温度を最適温度と云ふ。大概實驗上から考へると35°~45°位なり。60°C以上に熱すると分解を起しその作用を失ふに至る。生きておると思はる。尙酵素は時の經つにつれてその作用力を減じて老衰す。そして他のコロイドに比して老衰仕方が著し。

H₂S, HCN, HgCl₂等生物に有毒な物質を酵素液に加へると、著しくその作用が減退す。即ちこれらの毒作用を蒙る。がクロ、ホルム、トルオール等の殺菌剤は酵素に何等の影響を及ぼさぬ。

酵素は分解作用を促進せしむるのみならず又合成作用をも助ける性を有す。例へば



146. 主なる酵素

炭水化物作用酵素	作用物質	加水分解物
アミラーゼ (Amylase)	澱粉配糖体	糊精, 麦芽糖
ヂャスターゼ (Diastase)	澱粉	麦芽糖
エムルシン (Emulsin)	配糖体	葡萄糖, $\text{HCN}, \text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$
マルターゼ (Maltase)	麦芽糖	葡萄糖
インベルターゼ (Invertase)	蔗糖	葡萄糖, 果糖
チマーゼ (Zymase)	糖類	酒精, CO_2
ラクターゼ (Lactase)	乳糖	葡萄糖, ガラクトース

蛋白質作用酵素	作用物質	分解物
レンニン (Rennin)	カゼイン	凝固せしむ
エレプシン (Erepsin)	プロテオーゼ ペプトーン	アミノ酸
パpain (Papain)	アルブミン	同
トリプシン (Trypsin)	同 同	同
ペプシン (Pepsin)	蛋白質	プロテオーゼ ペプトーン

脂肪作用酵素	作用物質	分解物
リパーゼ (Lipase)	脂肪	脂肪酸, グリセリン
ステアプシン (Steapsin)	同	同 同

酸化酵素	作用物質	分解物
カタラーゼ (Catalase)	H_2O_2	$\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$
オキシダーゼ (Oxydase)	—	—
チロシナーゼ (Tyrosinase)	チロシン 其誘導体	—

膵液よりえたるパンクレアチン(Pancreatin)は多くの酵素の混合物なり。

147. 無機酵素(Inorganic ferment) 酵素は、廣き界面を有

するコロイド状態にある有機物なり。無機物より作れるコロイド状態の物質も亦酵素作用と一脉の相通するものがあるであらうか。古く G. Bredig 氏は、白金コロイド等が H_2O_2 を分解する種々の有機物と血液、動物の組織等の中から取り出せるカタラーゼの H_2O_2 に對する作用とが、甚だよく類似するのを認め、之を無機酵素とよび、白金コロイド液中にマンガンを分散せしめて、人工的に酸化酵素を作れり。著者は又柴田教授と金屬錯塩が酸化酵素に類する作用をなすことを實驗せり。従つて酵素の本性は、未だ分明せざれども、その状態が一つの重要性なることが推測せらる。

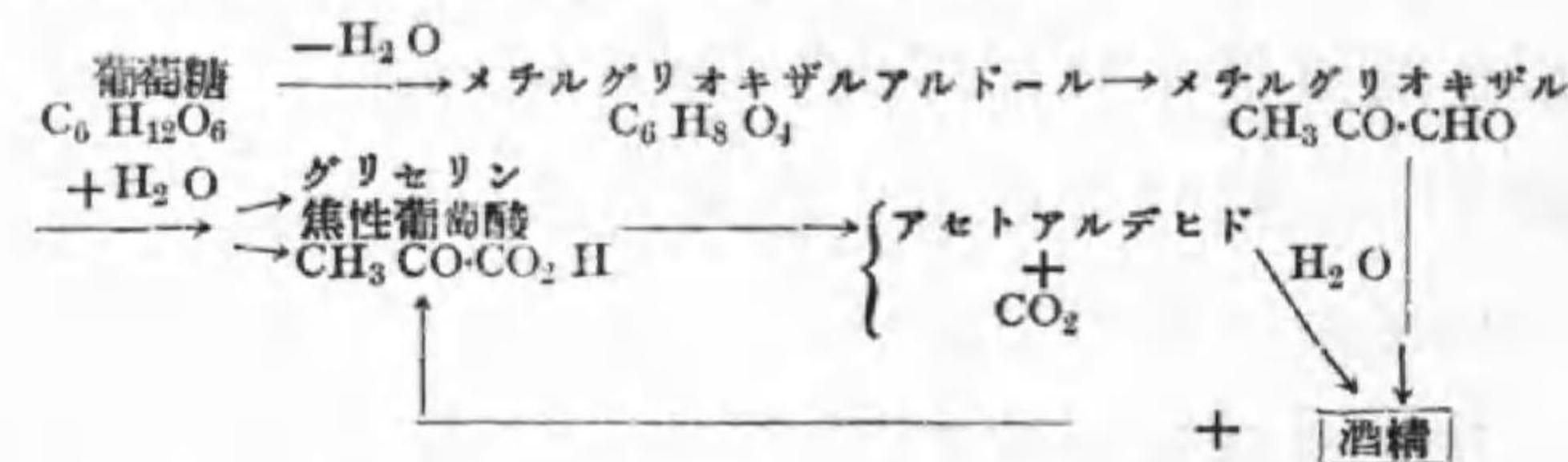
148. 助酵素と抗酵素 (Co-enzyme & Anti-enzyme) 酵母汁を濾過し濾紙上に残つたものは、もはや酒精酸酵を起す力を失ふ。されど濾液を混すると再びその力を現はす。従つてかかる酵素は、コロイドと結晶性の兩成分から成り立つ。後者を G. Bertrand 氏は助酵素と呼べり。

NaClO_3 はリパーゼの助酵素なり。之れに反し酵素の作用を妨げる物質を抗酵素と云ふ。之れは多くはコロイド状物質なり。

多くの酵素は、プロエンザーム(Proenzyme)と呼ばれる不活性状態に作られる。されど之れにある結晶質を加へると又活性化さる。後者をアクチベーター (Acti

vator)と云ふ。

149. 酒精醱酵(Alcoholic fermentation) (90節) 酵素作用の中人生に大なる關係を有するものゝ一つに酒精醱酵あり。酵母を葡萄糖の液に加へると酒精が出来ると同時に沸々としてCO₂の氣泡が立ち昇り、宛も液が沸騰しておる如く見ゆ。糖類が酒精に分解するには、一足飛びでなしに、種々の階段を経てゆくであらう。Neuberg氏は次の如く説明してゐる。

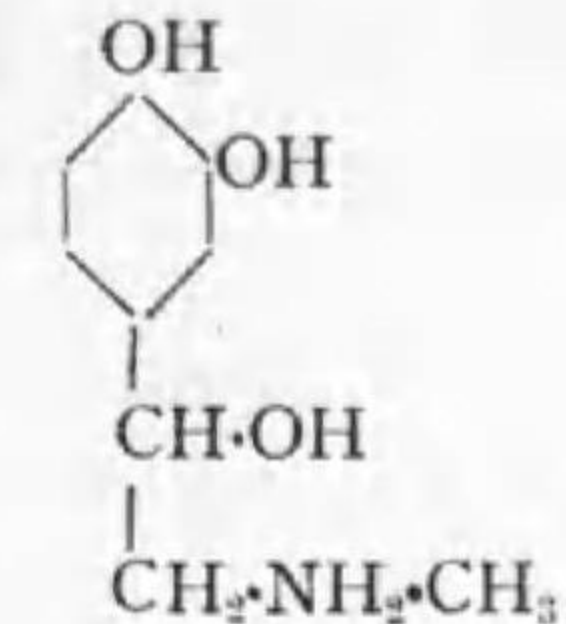


グリセリンは、アセトアルデヒドを還元して、酒精となさしむ。若し亞硫酸石灰を加へて途中で反應を止めしむれば、グリセリンとアセトアルデヒドをうべし。

150. ホルモン(Hormone) 内分泌腺より生じ刺激作用を有する内分泌物の一種をStarling(1907)氏は、ホルモンと名づけた。即ち甲狀腺、副腎、胸腺等よりの分泌物は、直接血液又は淋巴中に入り、一定の排泄管を有せず。ホルモンは生物体諸機能の化學的調節を司さる。

(I) アドレナリン(Adrenalin) アドレナリンは牛の副腎より高峯讓吉(1901)氏によりて、始めて結晶性化合物と

して分離せられたるホルモンにして、其の構造はJowett(1904)氏によりて右の如く決定せられたり。



アドレナリンは、血壓を亢進する作用あり、従つて末梢血管を收縮せしめ血止作用を呈するを以て、血止薬として用ゐらる。牛よりえたるアドレナリンは左旋体にして又人造せらるゝに至る。

(2) インシュリン(Insulin) 膵臓より分泌せらるゝホルモンの一つにインシュリンあり。これは糖尿病に對して卓効を奏す。

再考問題 其九

1. 蛋白質の呈色反應につきて述べよ。
2. 桑葉及び繭層中よりえらるゝ主なるアミノ酸をあげよ。
3. 尿素と尿酸との性質を比較せよ。
4. アミノ酸の特性を記せ。
5. 酵素とは如何なるものか例をあげて其の作用を説明せよ。
6. 蛋白質の等電點に就きて述べよ。

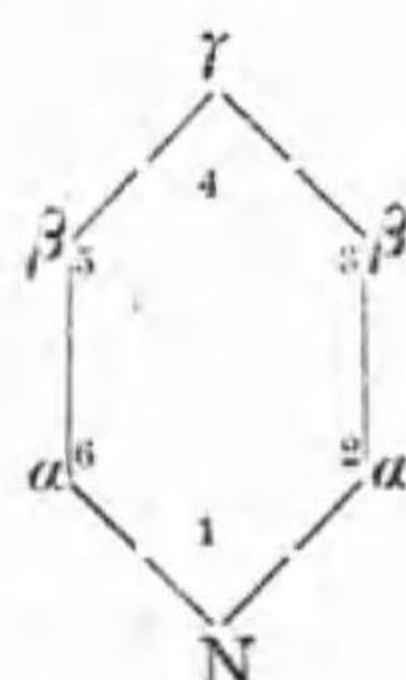
第七章 窒素含有異種環狀化合物

天然の植物中に含まれ、塩基性を有する窒素含有異種環狀化合物の主なるものは次の如し。

151. ピリチン及びその誘導体

	分子式	b.p.	比重
ピリチン (Pyridine)	C ₅ H ₅ N	116°	1.003(0°C)
ピペリチン (Piperidine)	C ₅ H ₁₀ NH	168°	0.859

(1) ピリチンは不快な特臭を有する無色の液体にして水と混じやすく水溶液は塩基性を有す。従つて酸と作用してピリヂニウム塩を生ず。可成安定な化合物で酸化されがたし。塩化白金酸と作用して、橙黄色針状結晶(C₅H₅N)₂·H₂PtCl₆を作る。水にとけその水溶液を煮沸すれば、黄色塩(C₅H₅N)₂PtCl₄を生ず。故にピリチンの検出に用ふ。



ピリチンの構造は左の如し。置換体には三つの異性体存在すべし。

(2) ピペリチンはピペリン酸と結合してピペリン(Piperine)となりて胡椒の主成分をなす。胡椒の特臭を有する無色の液体にして水と混じ合ひ強き塩基性を有す。従つて酸と結合して安定なる結晶塩を生ず。

ピペリチンを濃硫酸と共に300°C位に熱して酸化せしむればピリチンとなる。それ故ピペリチンの還元体なり、弾性ゴムの和硫の時觸媒として用ひらる。

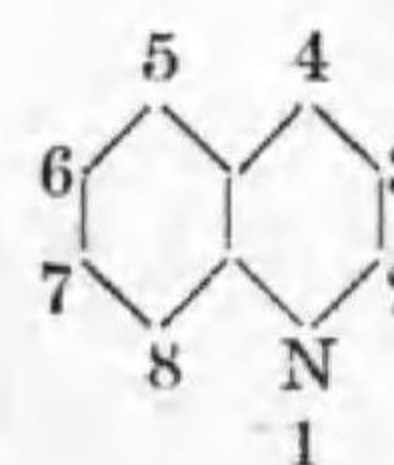
キノリン及イソキノリン

	分子式	m.p.	b.p.	d. 比重
キノリン (Quinoline)	C ₉ H ₇ N	23	238°	1.095
イソキノリン (Isoquinoline)	C ₇ H ₇ N	24°	241°	1.163

(1) キノリンは強く光を屈折する無色油状の液体にして特臭を有し水に溶けがたし。塩基性を有し、塩酸塩硫酸塩は水に溶くれども重クロム酸塩、塩化白金酸塩は溶けがたし。

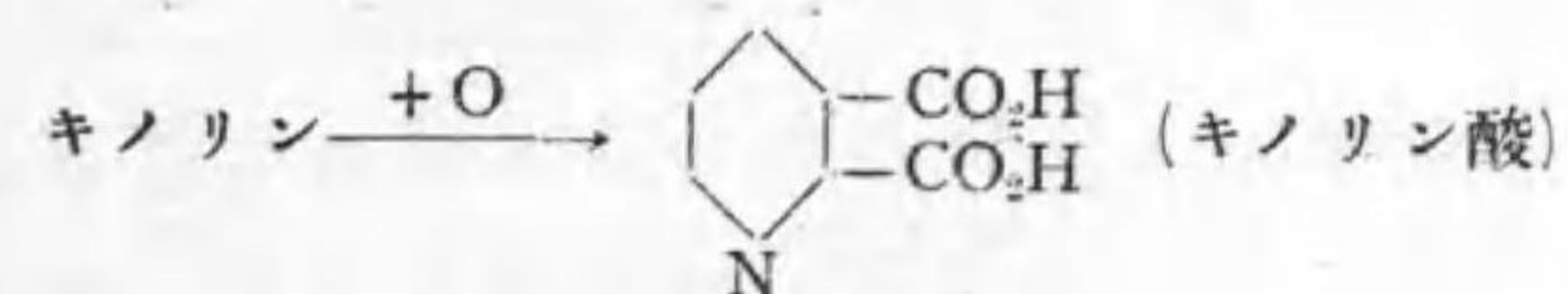
キノリンはキノンの乾溜によりてえらるゝ外 Skraup氏合成法によりて作ることをう。即ちアニリン及びグリセリンの混合物に硫酸とニトロベンゼンとを加へ140°に加熱すればキノリンを生ず。

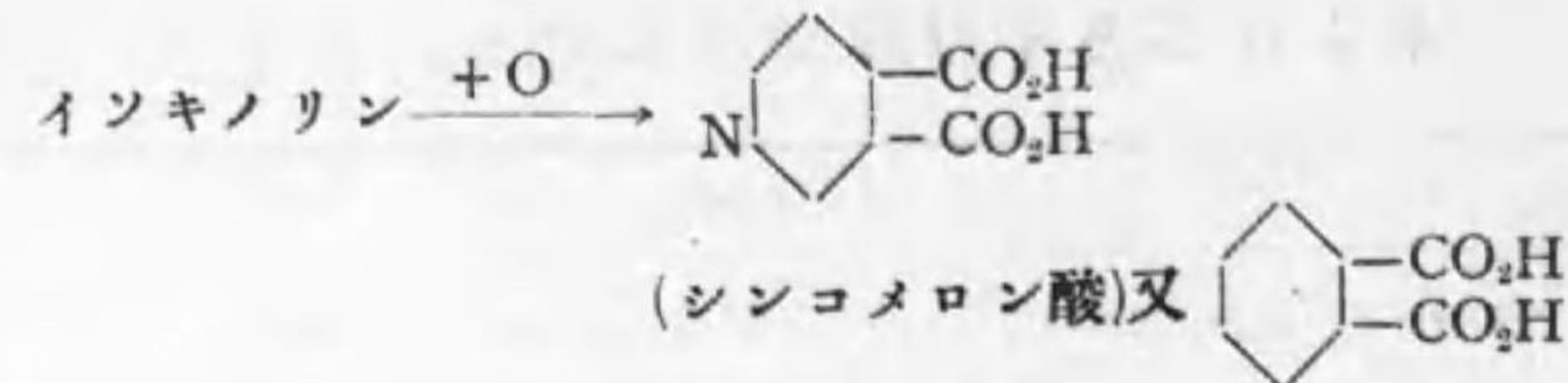
中間生成物アクロレンアニリンの酸化は、ニトロベンゼンによる。



キノリンはベンゼン核とピリチン核との複合より成る。

(2) イソキノリンは、キノリンとは核中の窒素原子の位置をことにする。これは酸化体を見れば分る。

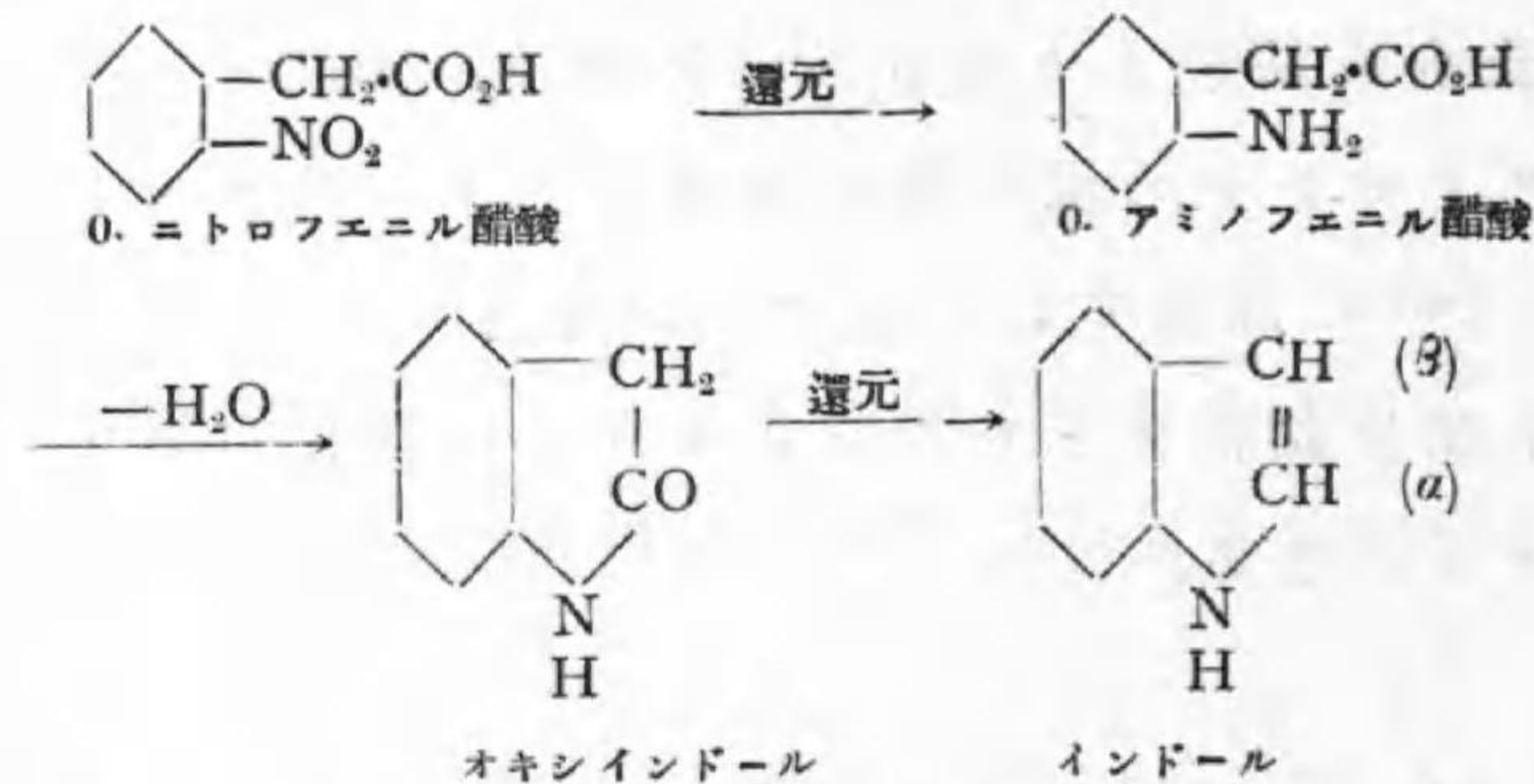




これからイソキノリンの構造は C1=CC=C2C=CC=CN2C1 となる。

153. インドール(Indol) C_8H_7N インドールは白色葉状結晶 (m.p.=52°) にして、純粋なるものは芳香を有し弱塩基性を表はす。

O.ニトロフェニル醋酸より合成し得。



154. アルカロイド(Alkaloids) 植物界に存し塩基性複雑なる構造を有する化合物をアルカロイドと總稱す。多くはピリヂン、キノリン及びイソキノリンの誘導体なり。主なるものをあぐれば次の如し。

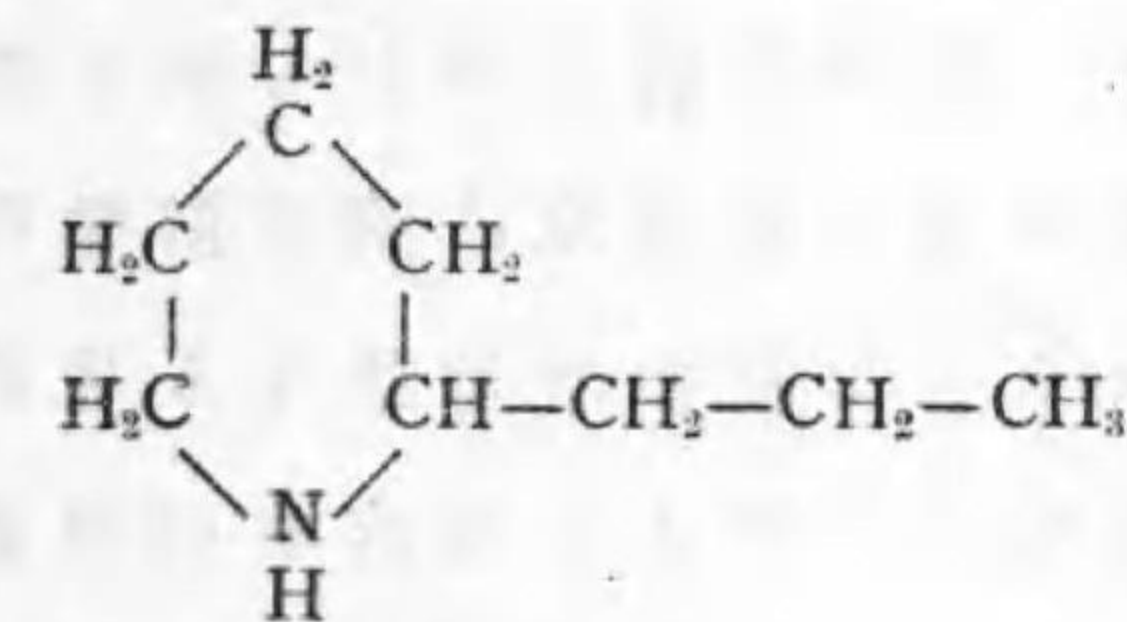
アルカロイド	分子式	m.p.	b.p.	
コニイン (Conine)	$C_8H_{17}N$	—	167	ピリヂン
ニコチン (Nicotine)	$C_{10}H_{14}N_2$	—	241	ピリヂン

アトロピン (Atropine)	$C_{17}H_{23}NO_3$	116	—	誘導体
コカイン (Cocaine)	$C_{17}H_{21}NO_4$	97	—	
キニン (Quinine)	$C_{20}H_{24}N_2O_2$	177	—	キノリン誘導体
ストリキニン(Stryquinine)	$C_{21}H_{22}N_2O_2$	284	—	
シンコニン (Cinchonine)	$C_{19}H_{22}N_2O$	255	—	
ブルシン (Bucine)	$C_{25}H_{26}N_2O_4$	178	—	
モルフィン (Morphine)	$C_{17}H_{19}NO_3$	230	—	

アルカロイドは無色の物質にして、コニイン、ニコチンは液体で他は固体なり、炭素数は奇数なるもの多く窒素原子数は一か二なり。

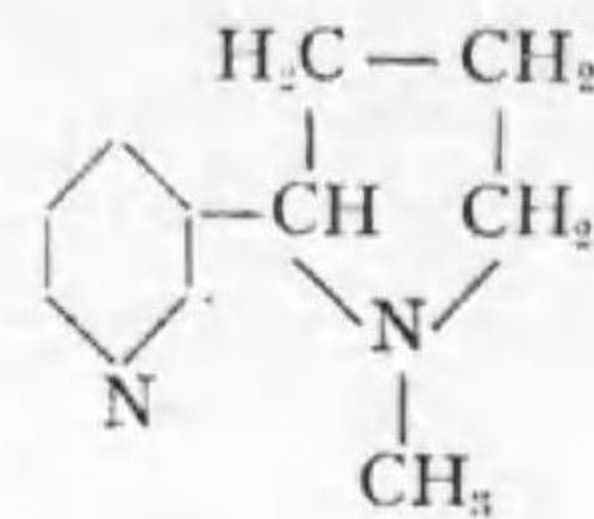
155. ピリヂン誘導体

(1) コニインは、刺戟臭を有する液体にして、水に溶けやすく塩基性を有す。コニイン及びその鹽は非常に有毒なり。



毒人參中に有するアルカロイドで、又合成することも得。

(2) ニコチンは、煙草のアルカロイドにして刺戟臭を有する無色の液体なり。空氣にふるれば褐色に變ず。水に溶けやすく塩基性を有し猛毒なり。



	一本重量(%)	ニコチン含有量(%)
スダ	999	9.5
バツト	973	7.0
エアシツブ	995	6.5
敷島	726	5.5
朝日	635	2.7

(3) アトロピンは、テウセンアサガホ等のアルカロイドなり。水に溶けがたき結晶なれど有機溶媒には溶け猛毒なり。強塩基性を有し硫酸塩は水に溶解す。この水溶液は瞳孔を擴大する作用あるを以て眼科に用ひらる。

(4) コカインは、コカ樹の葉のアルカロイドにして無色の結晶なり。塩酸塩は水に溶け局部麻酔劑として用ひらる。

156. キノリン誘導體

(1) キニン(キニーネ)は、キナ皮のアルカロイドにして水に溶けがたき結晶なり。塩基性弱けれども酸と塩を作る。硫酸キニン、塩酸キニン等は水に溶け解熱劑、興奮劑として用ひられ、マラリヤ病の特効藥なり、塩の水溶液は淡青色の螢光を呈す。又この水溶液に臭素水を加へ、次にアムモニア水を加ふれば綠色を呈す。

キナ皮中には尙シニコニンと云ふアルカロイドあり、その性キニンに類し、その構造式も OCH_3 基が水素原子で置換せるものなり。

(2) ストリキニン(ストリキニーネ)は、ブルシンと共に番木甕(マチン)種子中に存するアルカロイドで、水に溶けがたき結晶なり。その水溶液は、甚だ苦味を有し猛毒なり。少量のストリキニンに濃硫酸を加へ、之に重クロム酸加里の粉末を加ふれば深紫色となり次第に赤色を経て黄色に變ず。ストリキニンを加里熔融すれば、キノリン及びインドールを生ず。

(3) ブルシンは、ストリキニンに類する生理作用を呈す。塩の水溶液に塩化第一錫を加ふれば深紫色を呈す。

157. ケシ中のアルカロイド

(1) モルフィン(モルヒネ)は、未熟なるケシの實の汁液より作れる阿片中の主なるアルカロイドなり。水に溶けがたき無色の結晶なれど塩酸モルフィン、硫酸モルフィンは水に溶け苦味を有し猛毒なり。麻酔劑として用ひらる。モルフィン及びその塩の水溶液に FeCl_3 液を加ふれば、深青色を呈す。

モルフィンを亞鉛末と共に蒸溜すれば、ビリヂン、イソキノリン、ピロール及びフェナセチンを生ず。

(2) 尙阿片中のアルカロイドとしては、ナルコチン(Narcotin) $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_7$ 、ババベリン(Papaverin) $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ 、テバイン(Thébaïn) $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_5$ 、コデイン(Codein) $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_5$ 等あり。

158. アルカロイドの一般性 アルカロイドは、一般に水に溶けがたし。塩基性を有するを以て酸と結合

して塩を作る。塩は水に溶解やすく苦味を有し又著しき生理作用をなす。

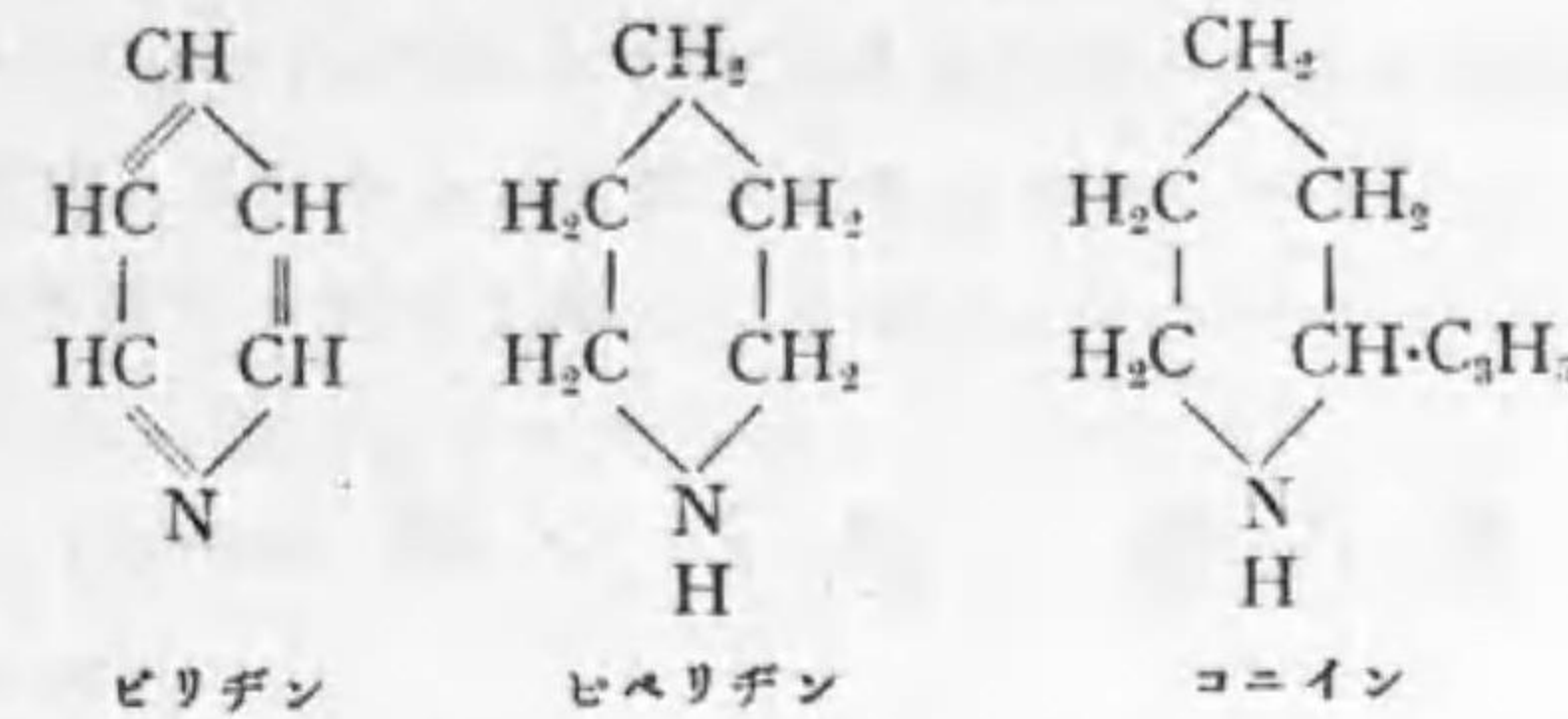
猛毒なれどその適量を用ふれば醫藥に利用し得。

「良藥は口に苦し」か。アルカロイドは、稀酸により植物体より抽出することを得。之にアルカリを加ふれば、アルカロイドを遊離拆出す。アルカロイドは一般に大なる分子量を有するので、その水溶液にタンニン酸、ピクリン酸、燐モリブデン酸、燐タンゲステン酸、沃化水銀加里等を加ふれば、沈澱す。

従つて、かゝる試藥をアルカロイド試藥と稱し、蛋白質の沈澱にも利用せられたること前述の如し。(132節)

	メチル基(CH ₃)	メトキシ基(OCH ₃)	水酸基(OH)
コニイン	1	—	—
ニコチン	1	—	—
アトロピン	1	—	1
コカイン	1	1	—
キニン	1	1	1
モルフィン	1	—	2

ビリヂンの生理作用は微弱なれど、其を還元してピベリヂンとなす時は毒性を増し、更にピベリヂン中のH原子をプロピル基で置換したコニインは、その毒性大に増して前者の八倍となる。



実験第二十一

硫酸キニンの実験

少量の硫酸キニンを水に溶かし数滴の鹽酸を加へたるものにつき実験す。

- (1) 上液の一部に数滴の沃素液を加へ見よ。(褐色無定形の沈澱を生ず)
- (2) 上液の一部に鹽素水を加へ次に過剰のアムモニア水(1:3)を加へて見よ。(青綠色を呈す)
- (3) 上液の一部に硝酸に溶かせる燐モリブデン酸液を加へよ。(黄色沈澱を生ず)

実験第二十二

其他アルカロイドの呈色反應

1. ストリキニンの少量を磁製皿にとり、濃H₂SO₄1滴を加へて溶かし、之に少量のK₂Cr₂O₇の粉末を加へ攪拌すれば濃紫色を呈し直ちに赤褐色を呈す。
2. モルフィンの水溶液にFeCl₃液を加へて見よ。(247頁参照)
3. 稀薄なる鹽酸モルフィン水溶液10c.c.にアムモニア水1c.c., H₂O₂ 1c.c.(5~10倍にうすめたるもの)及び1~4% CuSO₄液1滴を加ふればバラ赤色を呈す。
4. 2%鹽酸コカイン液1c.c.に2% KMnO₄液を数滴加ふれば紫色沈澱を生ず。
5. 3 位のカフェインを蒸發皿にとり、發煙硝酸(ボ-マ40°)にて濕し、湯煎上にて過剰の酸を蒸發せしめ後に小焰上にて乾固せ

しむ。残留物(赤色又は橙色を呈す)にうすきアンモニア水1滴を加ふれば紅紫色となり、苛性曹達を加ふれば青色液となる。

(註) 之れムレキシード反応にして、尿酸も同様の反応を呈す

第八章 アミン類 (Amines)

アルカロイドは、塩基性を有せり。窒素原子を有し塩基性を有する無機物にアンモニア (Ammonia) NH_3 あり。然らば、 NH_3 の水素原子をある基で置換したものは、どんな性質を有するであろうか。

159. 脂肪族アミン NH_3 の水素原子をアルキル基 (R) で置換したと考へられる化合物を、脂肪族アミンと云ふ。低級アミンはアンモニア臭を有する可燃性気体にして、よく水に溶解し塩基性を呈す。故に酸と化合して、アンモニウム塩に類する塩を作る。但しアミンの塩は酒精に溶く。塩を熱すれば解離す。金、白金と結晶性の複塩を作る。高級アミンは無臭にして、水に溶けがたくなること、アルコール類等に似たり。

	分子式	b.p.
メチルアミン (Methylamine)	$\text{CH}_3 \text{NH}_2$	-6°
エチルアミン (Ethylamine)	$\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$	19°
ジメチルアミン (Dimethylamine)	$(\text{CH}_3)_2 \text{NH}$	7°
ジエチラミン (Diethylamine)	$(\text{C}_2 \text{H}_5)_2 \text{NH}$	56°
トリメチルアミン (Trimethylamine)	$(\text{CH}_3)_3 \text{N}$	3.5°
トリエチルアミン (Triethylamine)	$(\text{C}_2 \text{H}_5)_3 \text{N}$	89°

(I) はアミノ基 ($-\text{NH}_2$) を有し第一アミン (Primary amines)

(II) はイミノ基 ($=\text{NH}$) を有し第二アミン (Secondary amines)

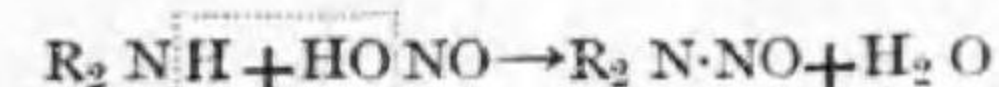
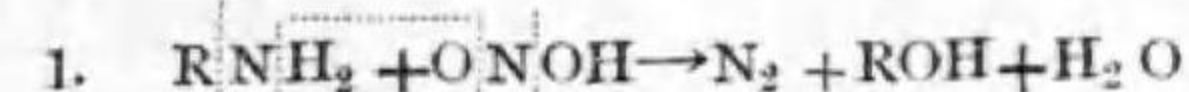
(III) はニトロ基 ($=\text{N}$) を有し第三アミン (Tertiary amines):

と云ふ。窒素原子に結合せる水素原子数の差によりて區別せらるゝもので従つて、かゝる水素原子に基づく反応は、差違を生ずべきであらう。

各アミンは如何なる風にその反応を異にするや。

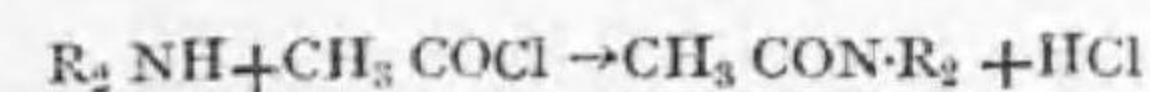
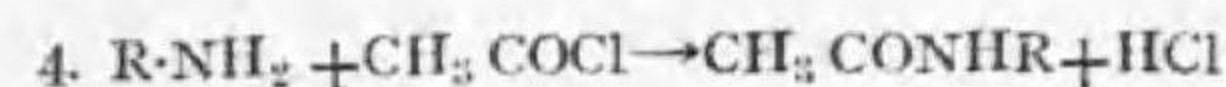
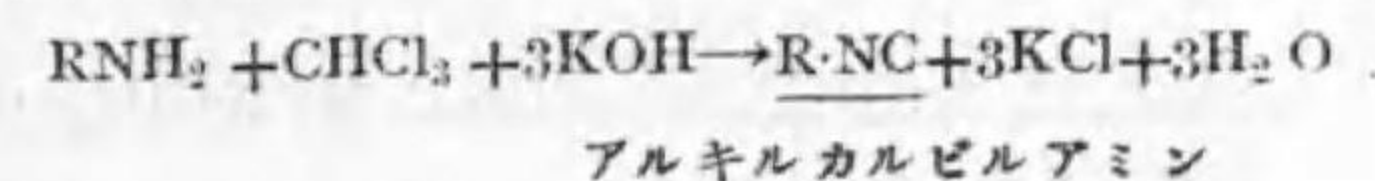
	第一アミン	第二アミン	第三アミン
1. 亜硝酸との反応	N_2 を發生す。	ニトロ化合物	作用せず
2. 鹽化ベンゼンスルフォニールとの反応 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}\cdot\text{H}\cdot\text{CH}_3$ アルカリに溶る	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}\cdot(\text{CH}_3)_2$ アルカリに溶けず	作用せず (Hinsberg氏法)
3. カルビル反応	反応を呈し悪臭を發す	呈せず	呈せず
4. 鹽化アセチルとの反応	反応す	反応す	反応せず

(註)



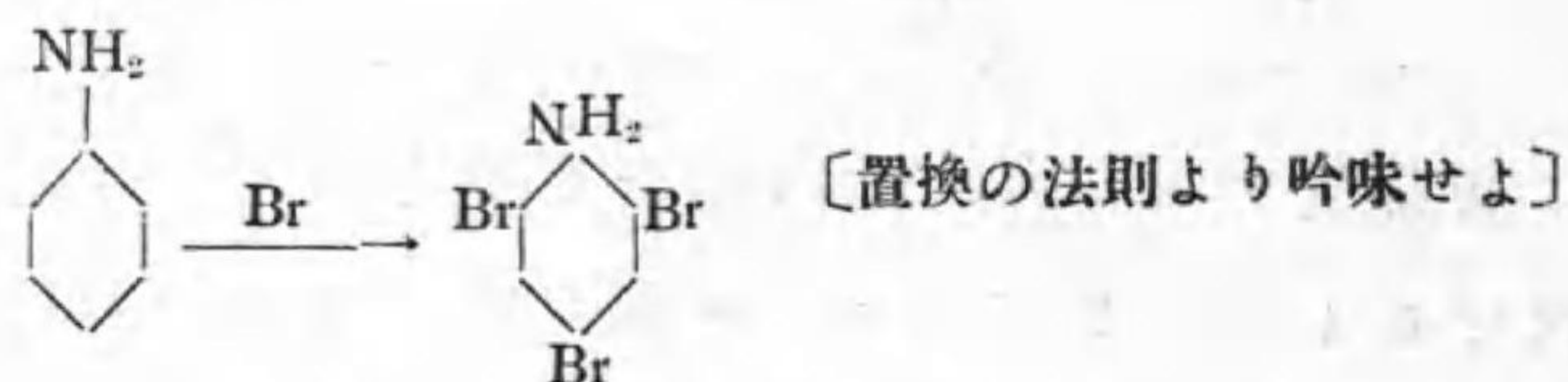
2. 鹽化ベンゼンスルフォニールとアミンとの反応は、 HCl がとれて残りが結合す。アルカリ液中で反応せしむれば、第二アミンの場合のみ $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}\cdot(\text{CH}_3)_2$ を沈澱す。

3. 第一アミンにクロム、フォルムと苛性加里酒精溶液とを加へて温むれば、悪臭あるカルビルアミン (Carbylanine) を生ず。之をカルビル反応と云ひ第一アミンの特性なり。(検出)

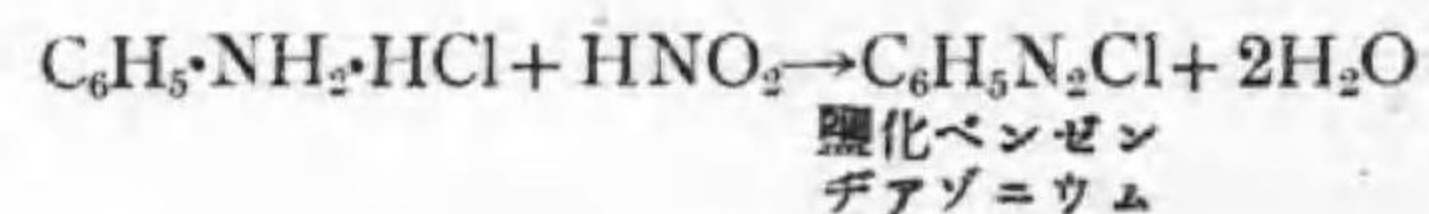


ぶるためアニリンの塩基性は著しく弱く、その水溶液は赤色リトマスに感せず。されど酸と塩を作る。白色塩酸アニリン $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ はアニリンソルト (anilin salt) と稱せらる。

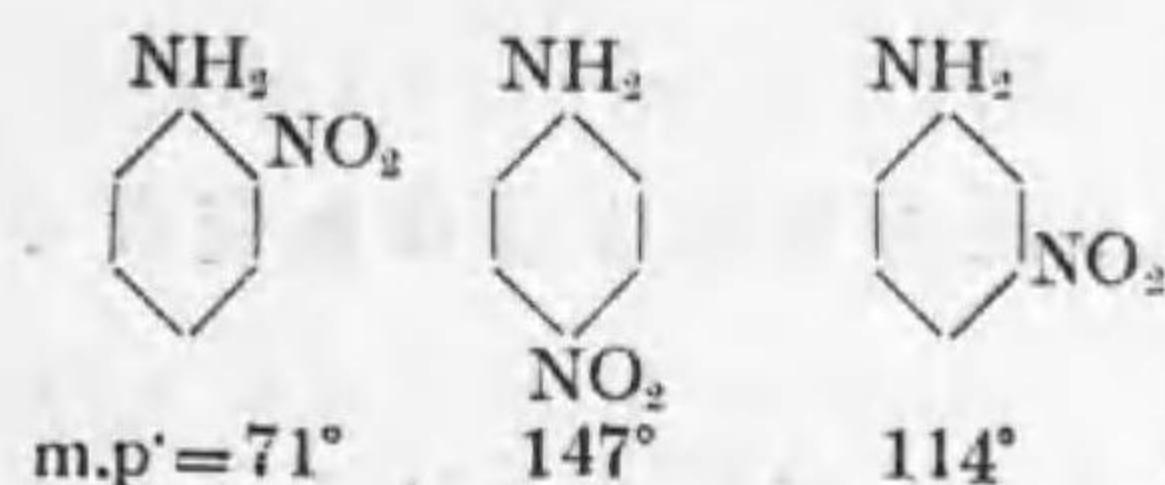
アニリンの水溶液に漂白粉を加へて酸化すれば、紫色を呈す。(検出) 又濃硫酸と重クロム酸加里の濃溶液を加ふれば深青色となる。(検出) 臭素水を加ふれば脱色して、2,4,6-トリブロムアニリン $C_6H_2(Br)_3NH_2$ を沈澱す。(定量)



アニリンは、第一アミンなるを以て、カルビルアミン反応を呈し、フェニルイソシヤナイド C_6H_5NC を生ず。されど亞硝酸との作用は脂肪族第一アミンと異なる。塩酸アニリンの塩酸溶液を冷却し、之に亞硝酸曹達を加ふれば、**チアゾ化合物** (Diazo compound) を生ず。

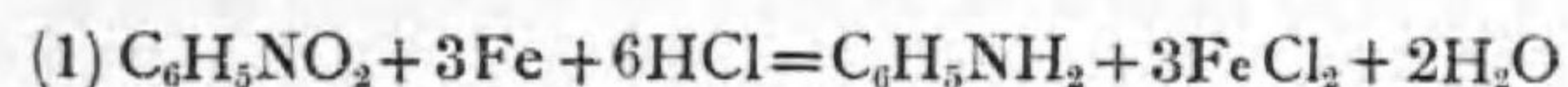


アニリンに硝酸と硫酸との混液を作用せしむればベンゼン核の特性として核中の水素原子はニトロ基と置換しニトロアニリン (Nitroaniline) $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ を生ず。

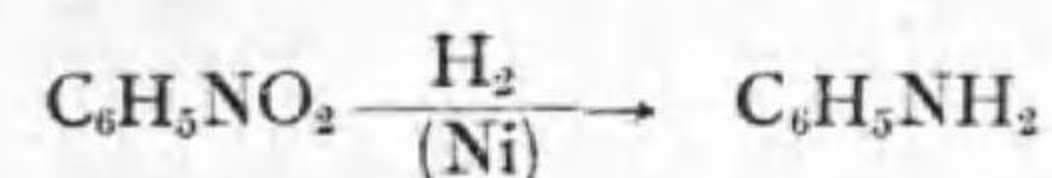


アニリンは又塩化アセチル(又は無水醋酸)と作用して白色板状結晶(m.p.=115°)アセトアニリド(Acetoanilid)を生ず。之れアンチフェブリン(Antifebrin)とも稱し、解熱剤に用ひらる。

アニリンは主として染料の製造、ベンゼン誘導体の製造に用ひらる。工業的には、ニトロベンゼン(Nitrobenzene) $C_6H_5NO_2$ を鐵屑と塩酸にて還元して製造す。



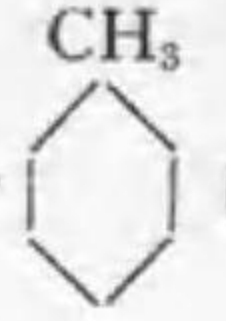
(2) ニトロベンゼン中にニッケルの觸媒の存在で水素瓦斯を通じて還元して製す。



觸媒に用ふるニッケルは純粋な $Ni(NO_3)_2$ を 800° に焼きて NiO となし、之を $350^\circ C$ で還元して粉狀となせるものなり。單にニトロ基のみの還元を接觸せしむるためにチオフエン及び碘化エチルにて處理す。

(2) **トルイチン** には、三つの異性体あり。

	オルト	メタ	パラ
沸 點	201°	203°	200°
アセチル誘導体の m.p.	107°	65°	147°

(a) トルエン  にニトロ基を置換すれば如何なる位置に入るや。ニトロトルエンを還元すれば トルイヂンを生ず。

(b) バラ, トルイヂンをアセチル化し之にニトロ基を入れる場合には次の位置を占る。



(c) 三つの異性体を識別するには, アセチル誘導体の融點をはかる。

(d) オルツ及バラトルイヂンは染料の製造に用ふ。

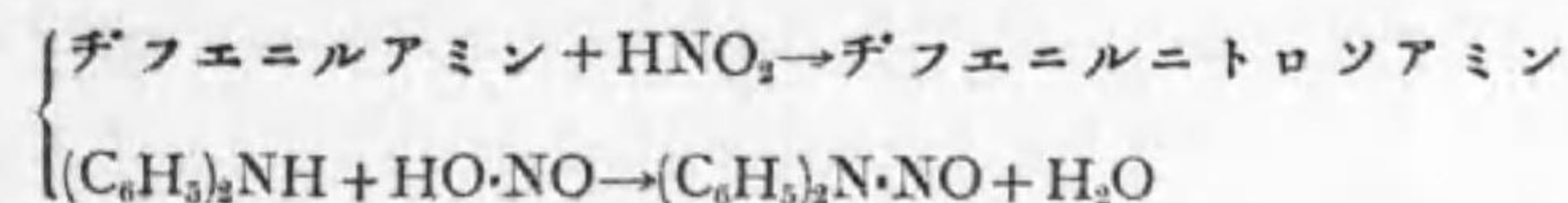
(3) ベンチルアミンは, 脂肪族アミンにその性類し, アニリン等より塩基性强し。

(4) αナフチルアミンは, 無色の結晶なれど空氣にふるれば赤味を帯ぶ。その塩の溶液に FeCl_3 液を加ふれば青色沈澱を生ず。

(5) βナフチルアミンは無色板状の結晶 ($m.p.=110^\circ$) にしてその塩は, FeCl_3 液によりて何等の沈澱を生ぜず。

芳香族第二アミンは, 脂肪族第二アミンと同様亞硝酸と作用して, ニトロソ化合物を生ず。

デメチルアミン + 亞硝酸 \rightarrow デメチルニトロソアミン

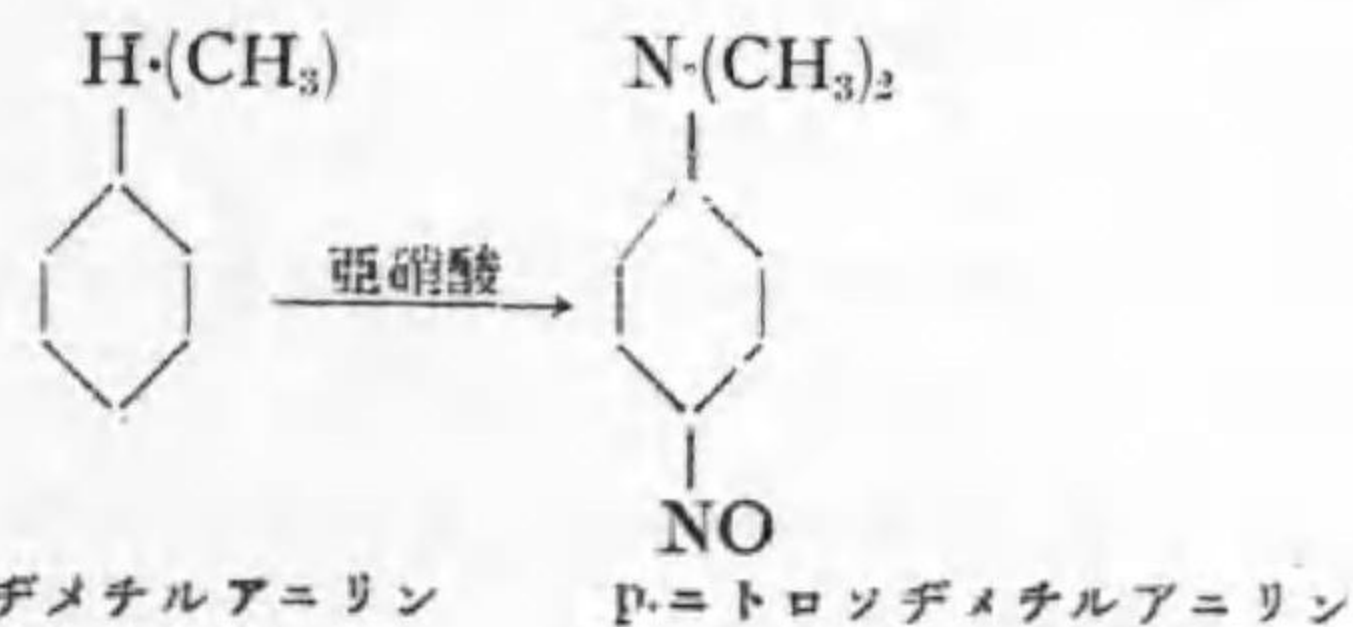


デメチルニトロソアミンは, 黄色の油なるに反しデフェニルニトロソアミンは黄色の結晶なり。又その硫酸溶液に微量の硝酸を加ふれば, テトラフェニルヒドラヂン $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ を生じ深青色を呈す。故に飲料水中の硝酸の比色検出に用ひらる。

(6) メチルアニリンは, 亞硝酸と作用してニトロソメチルアニリンの黄色の油となり, このアルコール溶液に塩酸を加ふれば, 轉位をなしてバラニトロソメチルアニリンに變ず。

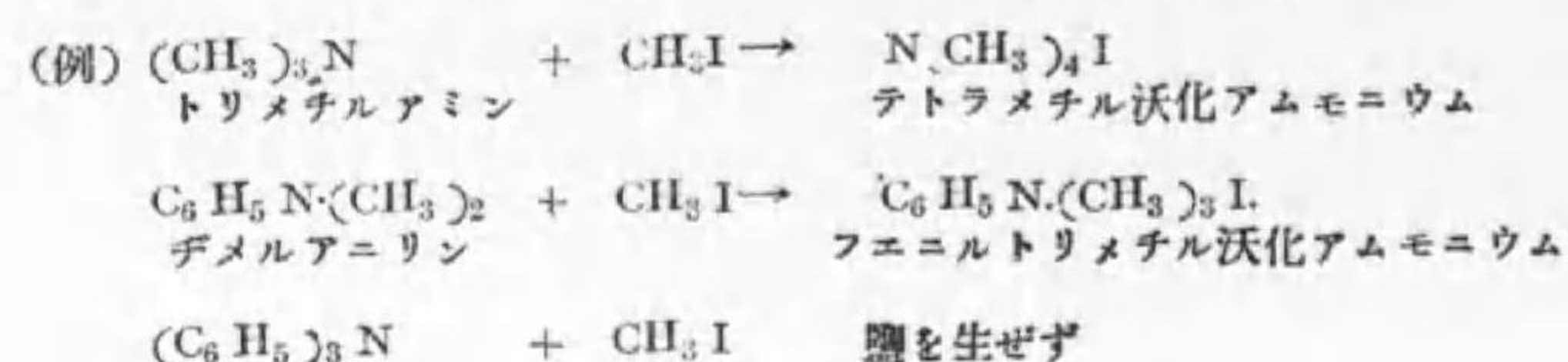


脂肪族第三アミンは, 亞硝酸と何等の作用を起さざりしが, 芳香族第三アミンはベンゼン核中の水素原子と亞硝酸と作用して, ニトロソ化合物を生ず。



バラニトロソデメチルアニリンは美しくしき大なる綠色葉状結晶 ($m.p. 85^\circ$) なり。

(7) トリフェニルアミンは第三アミンなり。第三アミンの塩基性はその置換基の性質によりて大いに異なる従つてハロゲンアルキルに対する反応性を異にす。



(8) フェニレンヂアミン(Phenylenediamine) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$

無色の結晶にしてオルソ化合物は、アルデヒド、ケトン、亜硝酸と反応す。メタ化合物も亜硝酸と作用して深黄色を呈す。故に水中の亜硝酸塩の検出、定量に用ひらる。パラ化合物はたやすく酸化され、 FeCl_3 と SH_2 とにより特有色を呈す。メタ及びパラ化合物は染料の製造に用ひらる。

実験第二十三 アニリンの實驗

1. 漂白粉又は次亜鹽素酸曹達液にアニリン一滴を加ふれば深紫色を呈す。(検出)
2. 一滴のアニリンに數滴の濃硫酸を加へ硝子棒にて攪拌す。後重クロム酸加里液數滴を加ふれば深青色を呈す。
3. アニリン數滴を稀鹽酸 5c.c. に溶かし、流水にて冷却後、亞硝酸曹達液數滴を加ふ。次に NaOH 液 2~3c.c. 中に約 0.5g フェノールを溶かせる液に注げば sodium hydroxyazobenzene の黄色液を生ず。

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$$

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{ONa}$$
4. アニリン數滴を鹽酸(1:1)に溶かし臭素水を加へ振盪して微か

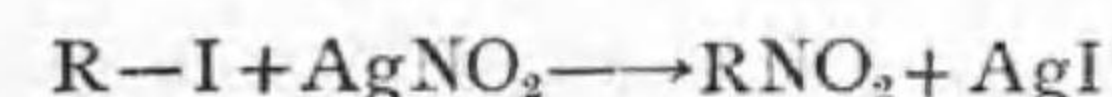
に褐色を保つまで加ふればトリブロムアニリンの沈澱を生ず。水醋酸より結晶せしむれば無色の針狀結晶をう。

再考問題 其十

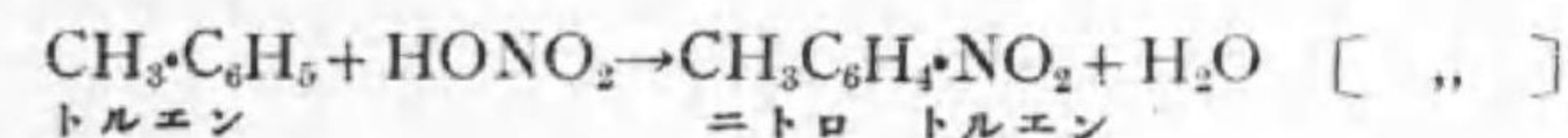
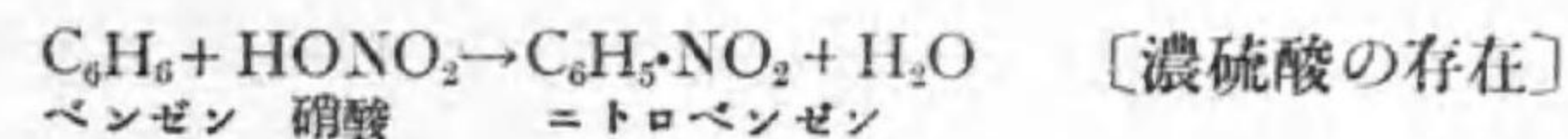
1. アルカロイドの一般性につき記せ。
2. アミンとは如何なるものか。第一、第二、第三アミンの特性を述べよ。
3. アニリンの性質用途を記せ。

第九章 ニトロ化合物

161. ニトロ化合物 (Nitro compounds) アニリン、トルイヂン等のアミンの多くは、ニトロ化合物を還元して製す。ニトロ化合物は、ニトロ基(NO_2 -)を有するもので脂肪族ニトロ化合物は、ハロゲンアルキルに亞硝酸銀 AgNO_2 を作用せしめて製す。



芳香族ニトロ化合物は、ベンゼン系炭化水素に濃硫酸の存在で濃硝酸を作用せしめて製す。この操作をニトロ化(nitration)と云ふ。



ニトロ化は、ベンゼン核中に存する基の種類によりて難易あり。OH, NH_2 , アルキル基等を有するものは

容易にニトロ化されるに反し、 CO_2H 、 SO_3H 等を結合せるものはニトロ化されがたし。又硝酸の濃度大にして温度高き時はモノニトロ化合物の外にジニトロ、トリニトロ化合物を生ず。

ニトロ化合物は酸でなく、エステルにも非ず。従つて加水分解せぬ。即ちベンゼン核は直接に窒素に結合す。

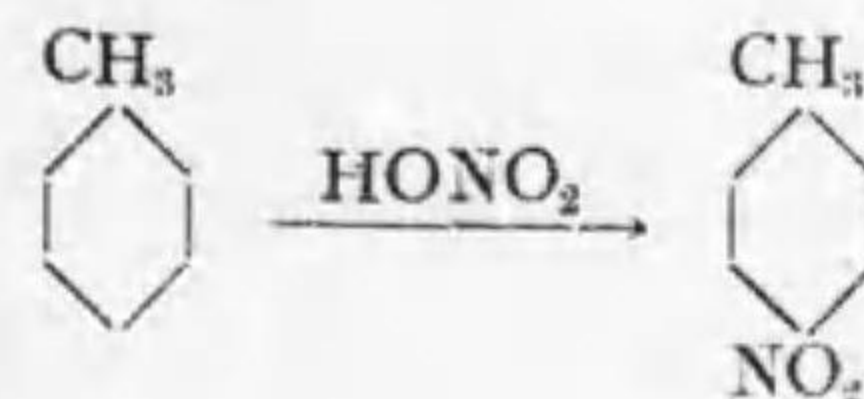
ニトロ化合物を還元すれば、アミノ基(NH_2 -)を有するアミンとなる事は已に述べたる所なり。

	分子式	m.p. b.p.		状態
ニトロベンゼン (Nitrobenzene)	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2$	9°	21°	(淡黄色油)
メタジニトロベンゼン (m.Dinitrobenzene)	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$	9	29°	(淡黄色結晶)
パラニトロトルエン (P.Nitrotoluene)	$\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$	172	299	(黄色結晶)
αニトロナフタレン (Nitronaphthalen)	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$	61	304	(同)

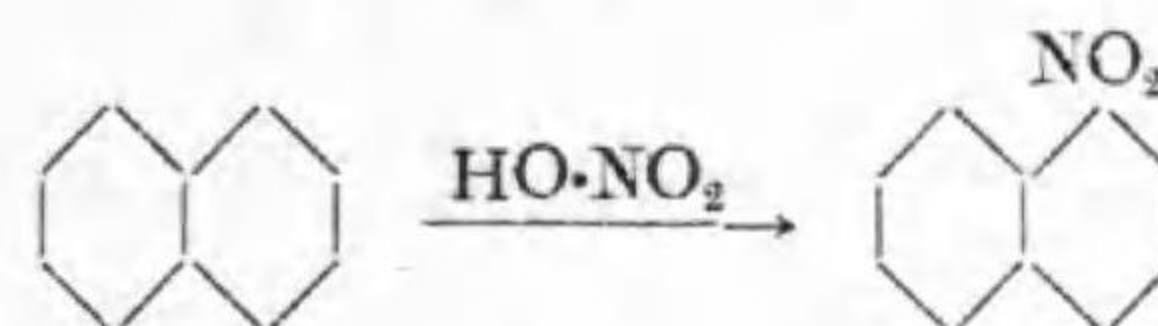
(1) ニトロベンゼンは、苦扁桃油に類する香をもつ淡黄色油なり。蒸気は有毒なれど石鹼の香附、苦扁桃油の代用に用ふ。還元すればアニリンを生ず。染料の製造、芳香族第一アミン、爆発薬の製造等に用ふ。ニトロベンゼンは、ベンゼンをニトロ化して製す。

(2) メタジニトロベンゼンは、ニトロベンゼンを作る時より少しく温度を高むる際多く生ず。還元すれば、メタフェニレンジアミンとなる。染料の製造に用ひらる。

(3) パラニトロトルエンは、次式の如くトルエンをニトロ化して製す。



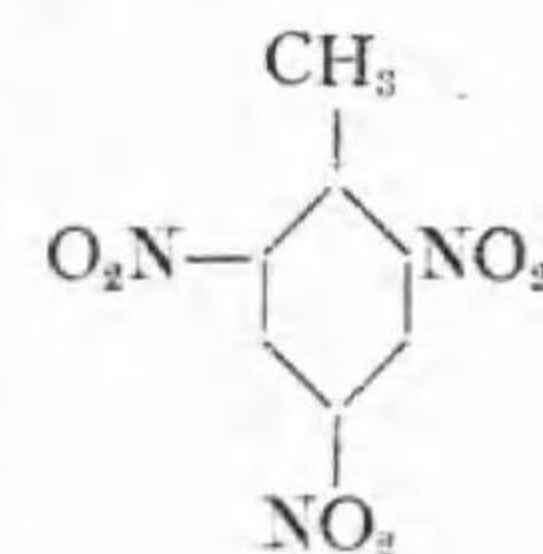
(4) αニトロナフタレンは同様にナフタレンを直接硝酸でニトロ化して作る。



ジニトロ及びトリニトロベンゼン、ジニトロトルエン、αニトロナフタレン等の化合物は、アセトンに溶解色素及び爆発薬の製造に用ひらる。

162. 爆発薬

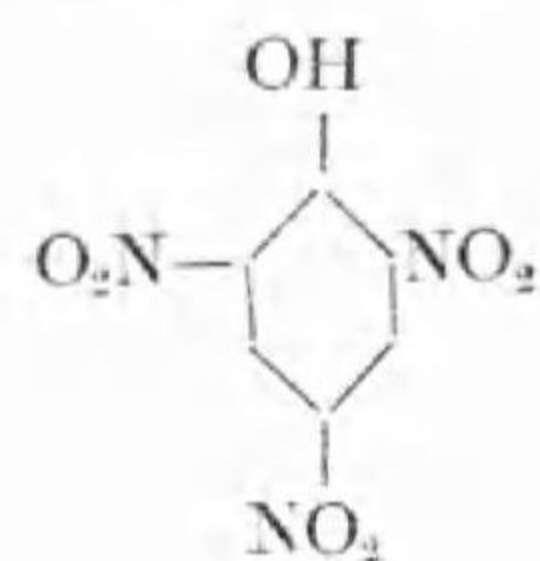
(1) トリニトロトルエン(T.N.T.)は、トルエンを強く濃硝酸と濃硫酸でニトロ化してえらる白色結晶(m.p.=81.5°)で爆発性にとむ。故に單獨又は他物と混じて爆発薬として用ひらる。ピクリン酸より爆発力は5%位小さけれど、後者の如く酸性を有せざる故貯藏中に爆発しやすき塩等を生せず。



硝酸アムモニウムを混じたものをアマートル(Amatol)と稱し多く薬莖に用ひらる。T.N.T.へ硝酸アムモ

ニウム、塩化アムモニウム及び硝石を混じたものをファバーサム火薬(Faversham Powder)と稱し、炭坑等に用ひらる。

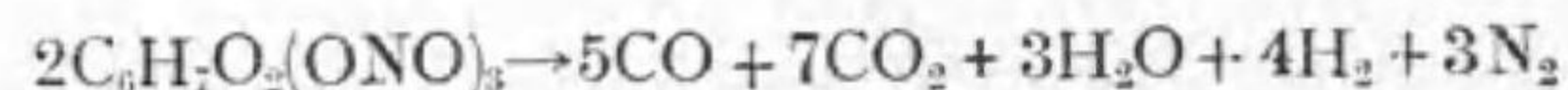
(2) **ピクリン酸**は、トリニトロフェノールでフェノール(石炭酸)をニトロ化してえらる。黄色の結晶(m.p.=122.5°)にしてニトロ基置換のため石炭酸より酸性つよし。絹や羊毛を鮮黄色に染める。



ピクリン酸アムモニウム塩(メリナイト、リダイト)は、無烟火薬の製造に用ひらる。

(3) **ニトログリセリン** (262頁) ニトログリセリンを珪藻土に吸収せしめたものを、ダイナマイト(Dynamite)と稱し、その爆性を保つ上に容易に且つ安全に運搬することを得。珪藻土の代りに鋸屑、バルブ澱粉等に吸収せしめ、之に硝酸アムモニウム、智利硝石等を混じたるものを用ふ。

(4) **ニトロセルローズ**は、セルローズをニトロ化してえらる硝酸セルローズなり。三ニトロセルローズは火綿(gum-cotton)と稱し、無烟火薬の製造に用ひらる。



100°Cでは982立の氣體を生ず。

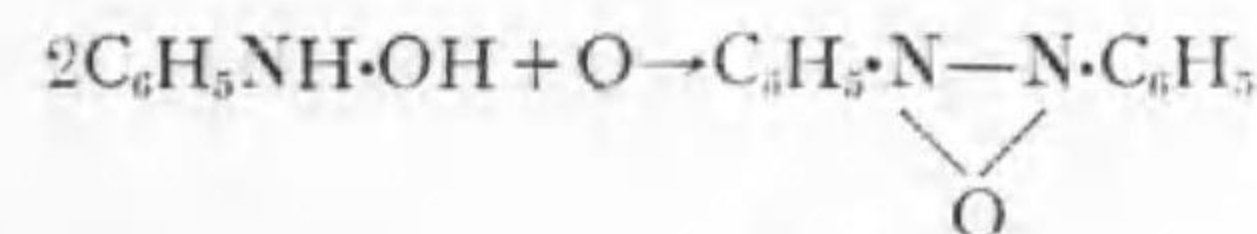
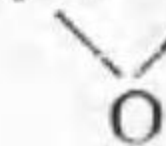
実験第二十四

ニトロベンゼンの生成

0c.c. 濃硝酸と濃硫酸とを混じよく冷却せしめ、之を徐々に冷却せるベンゼン(0c.c. 中に滴下しつつよく混じ合はす。(約三分間位で全部加ふ)次に water bath 上で約10分間温め之を100c.c. 位の水の中に注げばニトロベンゼンは分離す。苦扁桃様の臭氣を有する淡黄色の液体にして水より重し。(比重=1.20s-at 50C)

第十章 ニトロベンゼンとアニリンとの中間窒素化合物

163. 還元中間体 ニトロベンゼンを酸性液で還元すればアニリンを生ぜり。(253頁) 今ニトロベンゼンの中性液を還元すればフェニルヒドロキシルアミン(Phenylhydroxylamine) $C_6H_5-NH \cdot OH$ を生ず。塩基性を有するを以て酸と塩を生ず。塩酸塩は絹糸状針状結晶(m.p.=81°)にして温水酒精によく溶解す。容易に酸化されやすし即ち還元性を有す。フェニルヒドロキシルアミンを酸化すれば、アゾキシベンゼン(Azoxybenzene) $C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_5$ を生ず。

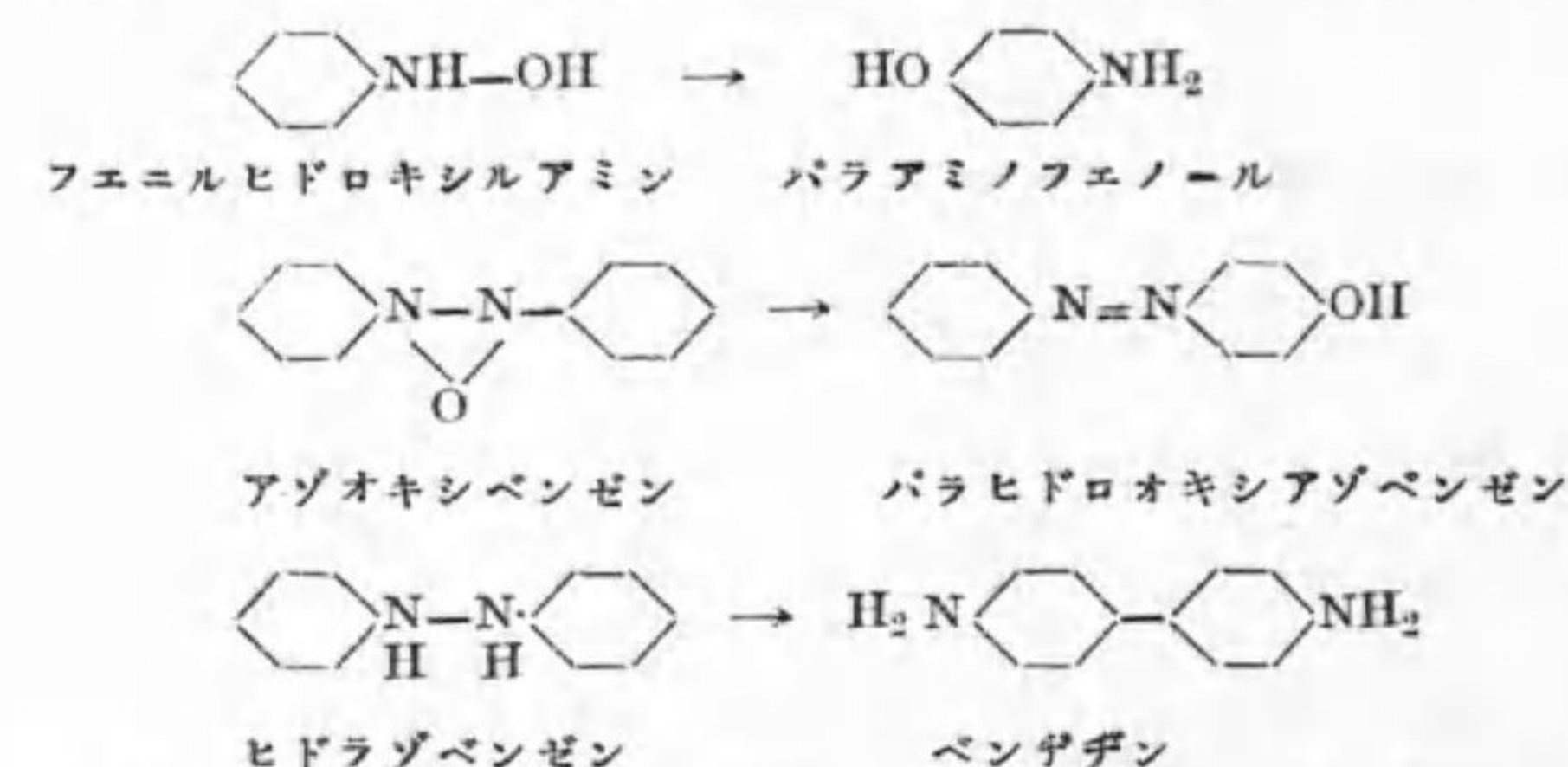


之はニトロベンゼンをアルカリ性液で還元すればえ

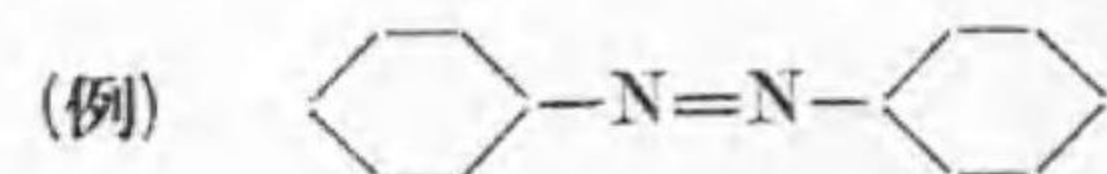
らるゝ化合物にして、酒精に溶解やすき青黄色結晶 (m.p.=36°) なり。

ニトロベンゼンを苛性曹達と亜鉛にて還元すればアゾベンゼン (Azobenzene) $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ を生ず。之は光澤ある橙色結晶 (m.p.=18°) なり。ニトロベンゼン又はアゾベンゼンを酒精性加里液と亜鉛末にて還元すればヒドラゾベンゼン (Hydrazobenzene) $C_6H_5-NH-NH-C_6H_5$ を生ず。

此等の中間体は無機酸と煮沸すれば分子轉位をなす。

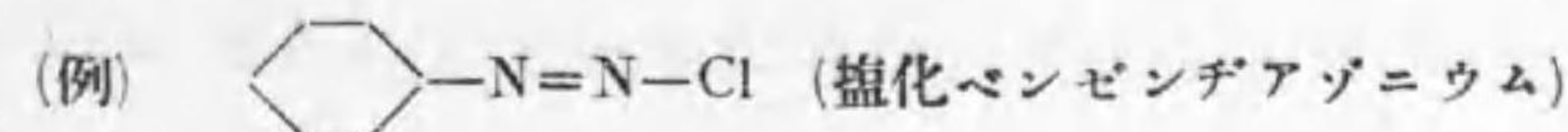


164. アゾ化合物 (Azo-compounds) アゾベンゼン、アゾオキシベンゼン、ヒドラゾベンゼン等は、別々のベンゼン核に結合せる二つの窒素 (Azote) を含み互に直接二重結合又は単一結合をなす化合物なり。



之等をアゾ化合物と云ふ。アゾ化合物に對し、ジアゾ化合物 (Diazo-compounds) あり。二つの窒素原子を含み互に直接結合する所はアゾ化合物の如けれど、その一窒

素原子のみがベンゼン核に結合する化合物なり。



165. アゾ化合物の誘導體

1. アミノアゾ化合物 (Aminoazo compounds)

	分子式	m.p.
アミノアゾベンゼン	$C_6H_5\text{N:NC}_6H_4\text{NH}_2$	126
チメチルアミノアゾベンゼン	$C_6H_5\text{N:NC}_6H_4\text{N(CH}_3)_2$	117
ジアミノアゾベンゼン	$C_6H_5\text{N:N-C}_6H_4\text{(NH}_2)_2$	241
トリアミノアゾベンゼン	$\text{H}_2\text{N-C}_6H_4\text{N:N-C}_6H_4\text{(NH}_2)_2$	142

アミノアゾ化合物は一般に黄色又は褐色の結晶にして水に溶けがたけれど酒精には溶く。塩基性を有し酸と塩を生ず。その色はアゾ化合物と大に異なるものなり。

アミノアゾベンゼンは黄褐色結晶にしてアニリン黄 (Aniline yellow) と稱し、絹糸の染料として用ゐらる。

チメチルアミノアゾベンゼンは水に溶けがたく油に溶解やすき黄色染料にして、バターの色付け等に用ひらる。指示薬として廣く用ゐらるメチルオレンジ (Methylorange) は、この化合物のモノスルホン酸誘導體なり。酸性液 (PH=3.3 以下) では赤色を呈し、PH=4.4 以上よりアルカリ性に於ては橙黄色を呈す。別名ヘリアンミン (Helianthine) と稱す。

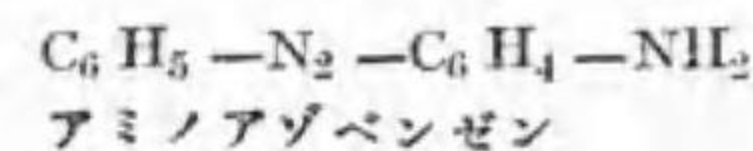
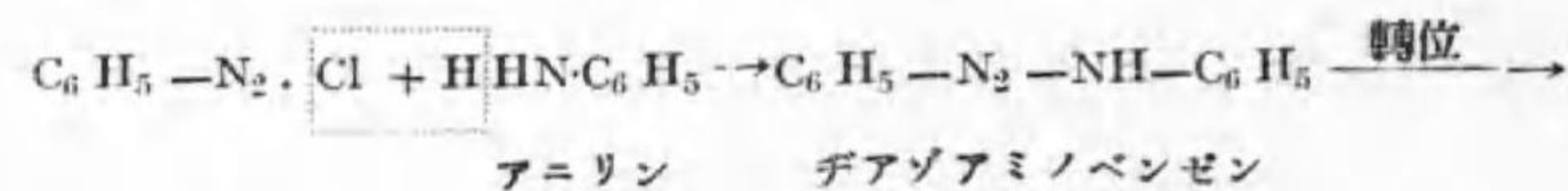
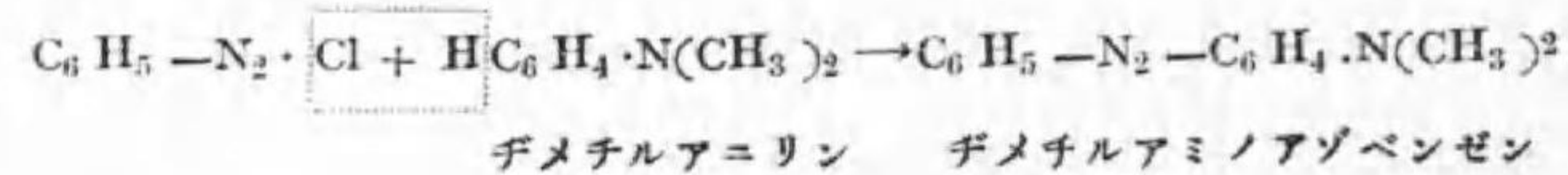
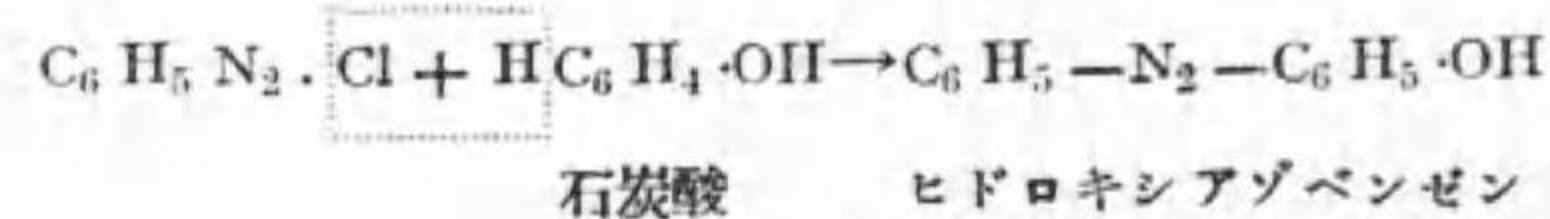


ジアミノアゾベンゼンの塩酸塩はクリソイチン(Chrysoidin) と稱する染料なり。



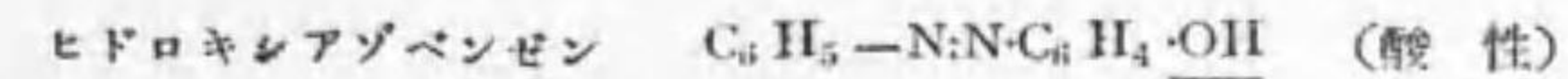
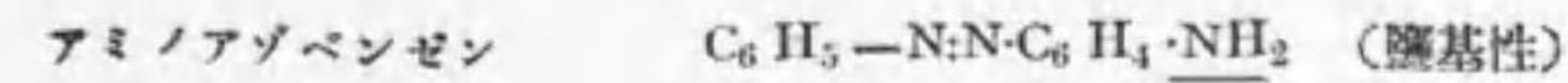
ビスマルクブラウン(Bismarkbrown) と稱する褐色の染料はトリアミノアゾベンゼンとジアゾ化合物との混合物であると考えらる。革の染色に用ゐらる。m-フェニレンジアミン水溶液に亜硝酸を作用せしめて製す。この反応は飲料水中にある亜硝酸の微量検出に利用する。

ジアゾ化合物の鹽はフェノール類又は特に第三アミン基を有する芳香アミン(ジメチルアニリン等)と作用してアゾ化合物を生ず。この反応をグリース氏ジアゾ反應(Griess diazoreaction)と云ふ。

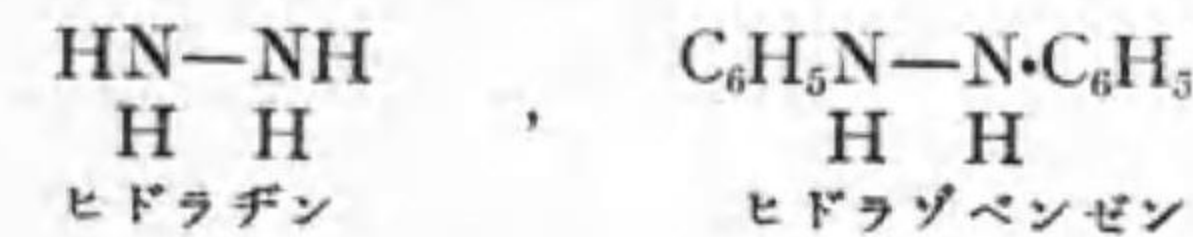


2. ヒドロキシアゾ化合物(Hydroxyazo compounds) グリース氏ジアゾ反應によりて生ぜしヒドロキシアゾベンゼンを始めヒドロキシアゾ化合物の性質は、アミノ

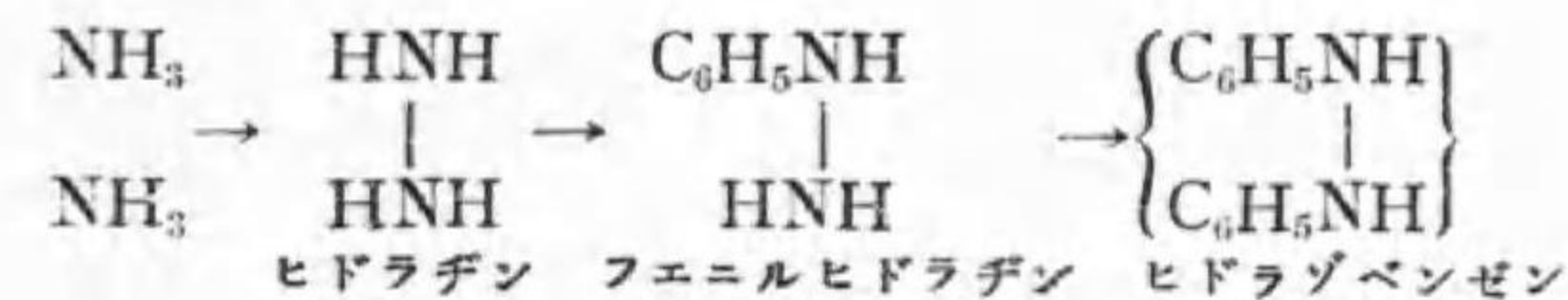
アゾ化合物に類す。一般に黄又は褐色の結晶にしてアゾ色素を造る。主なる色素はナフタレン誘導体なり。



166. ヒドラゾ化合物(Hydrazo compounds) ヒドラゾ化合物は水に溶けがたき無色の結晶にして、酒精にはよく溶く。空気中では酸化されてアゾ化合物を生ず。又ヒドラゾ化合物を還元すればアミノ化合物を生ず。ヒドラゾベンゼンはヒドラジンと稱するジアマイドの誘導体と考へる事を得。



ヒドラジン(Hydrazines)



ヒドラジン、フェニルヒドラジンはアルデヒド、ケトンと添加物を作り又フェニルヒドラジンは糖類とオサゾンを作り此等化合物の検出に用ゐられたり。

(78頁) フェニルヒドラジンは無色の油(m.p.=17.5, b.p.=243.5)にして黒變しやすし、通常塩酸塩として使用する。

再考問題 其十一

- (1) ニトロベンゼンの性質用途を記せ。
- (2) ニトロベンゼンとアニリンとの關係につき知る所を述べよ。
- (3) ニトロベンゼンの還元中間体の主なるものを列記せよ。

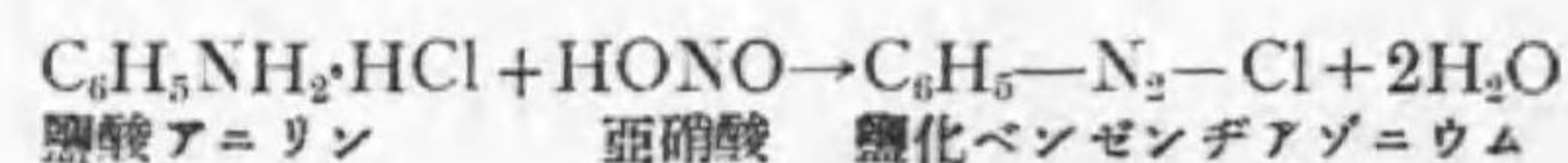
第十一章 チアゾ化合物

167. チアゾ化合物 (Diazo-Compounds) チアゾ化合物の一般式は, $R-N_2-X$ にしてアゾ化合物 $R-N=N-R$ やヒドラゾ化合物 $R-NH-NH-R$ とはことなる。即ち一つの芳香環に對する窒素原子数は, チアゾ化合物は二なるに反し, 他の化合物は一なり。之れチアゾなる名前の生れたる所以なり。

チアゾ化合物は, 非常に不安定にして, 溶液中では反應を極めて起しやすし。之れ多くの染料の製造に用ひられる原因なり。チアゾ化合物ほどこの有機化學に於て有用な生成物を生じ, 直接又間接に多く利用されるものなし。

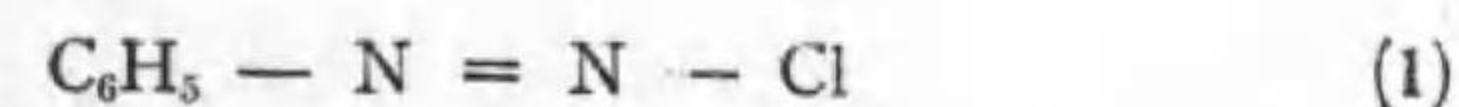
チアゾ化合物は水に溶けるが, 酒精やエーテルには溶けぬ。不安定であるだけ純粹にとり出し得がたいが, 直ちに他物にかへるので溶液として用ひらる。

チアゾ化合物は, 1858年 Peter Griess 氏によりて發見せらる。塩酸アニリンの塩酸溶液を冷却し, 之に亞硝酸曹達を加ふれば, 亞硝酸は塩酸アニリンと作用してチアゾ化合物を生ず。

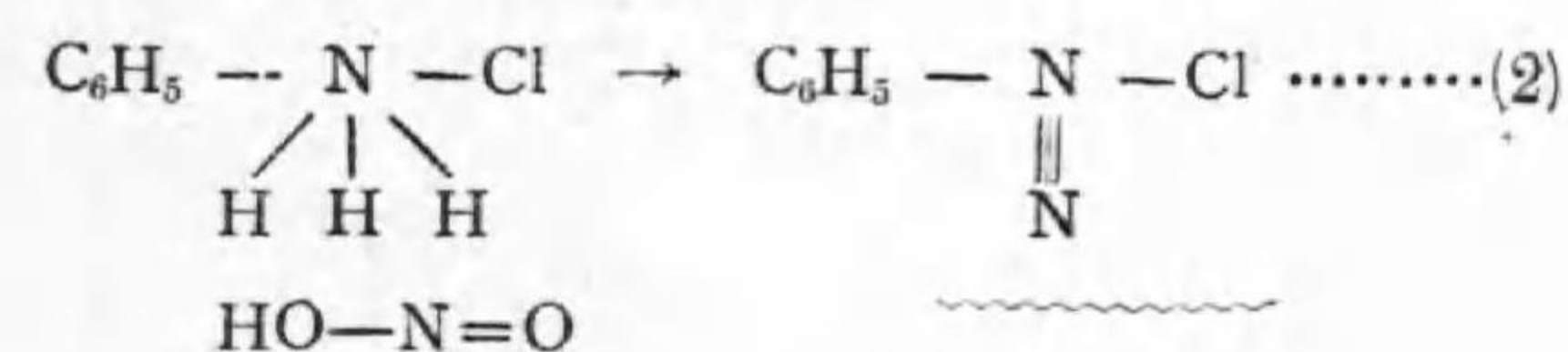


この反應をチアゾ化 (Diazotisation) と云ふ。

168. チアゾ化合物の構造 チアゾ化合物の構造につきては, Griess 氏はその性アムモニウム塩に類似せる所よりその構造も亦類似せむと考へたれど, Kekulé 氏は二つの窒素原子は共に三價にして互に同一の關係を有し, アゾベンゼンに於ける如き形をなすと考へたり。



Bloomstrand, Strecken, Erlenmeyer 氏等はチアゾ化反應よりして次式を提出せり。



(1) と (2) は互變体をなすと考へらる。

水酸化チアゾニウム $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{OH}$ は, その性 NH_4Cl に類するを以て五價の窒素原子を有すと考へらる。之れ AgOH を塩化ベンゼンチアゾニウム $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$ に働かしてえらる。水酸化チアゾニウムに酸を加ふれば中性塩を生ず。所が, 塩化チアゾニウムに KOH を作用せしむれば, チアゾ化合物のアルカリ塩を得。

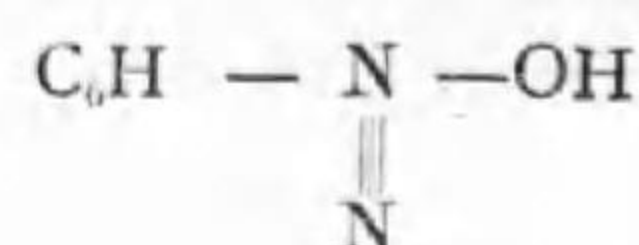
之等の塩をチアゾテート (Diazotate) と云ひ, アルカリ性を有し, 中性チアゾニウム塩の如く不安定ならず。水や酒精にとける結晶なり。酸を加ふれば中性チア

ゾニウム塩に變ず。この際濃アルカリと所理すれば安定なる異性体イソジアゾテート (Iso-diazotate) を生ず。

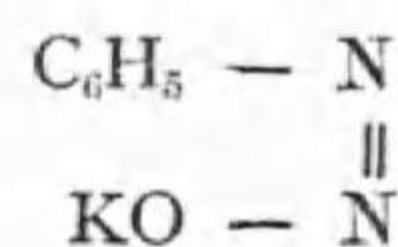
水酸化チアゾニウム ⇌ 水酸化チアゾ化合物

(五價窒素, 塩基性)

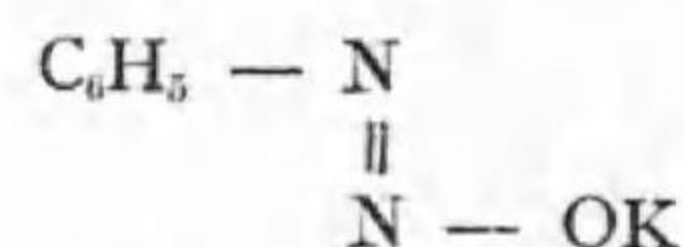
(酸性)



Kekulé 氏の式を擴張して、チアゾテートの異性体の存在を示せるは Hantzsch 氏なり。氏は窒素原子間の二重結合による幾何學的立体異性体なりと考へたり。

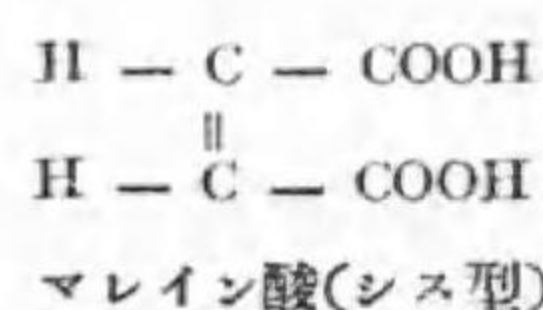


チアゾテート
(シン型)

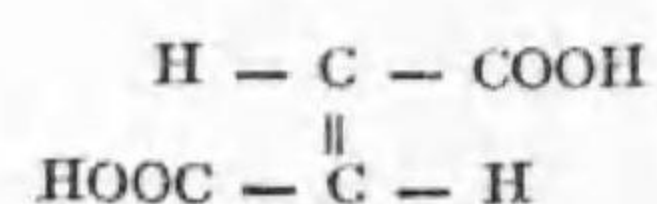


イソチアゾテート
(アンチ型)

フェニル基と他の基が窒素原子の同一側にある時はシン (Syn) とよび、異りたる側にある時をアンチ (Anti) と云ふ。この條件は全くマレイン酸とフマル酸との關係に類似す。

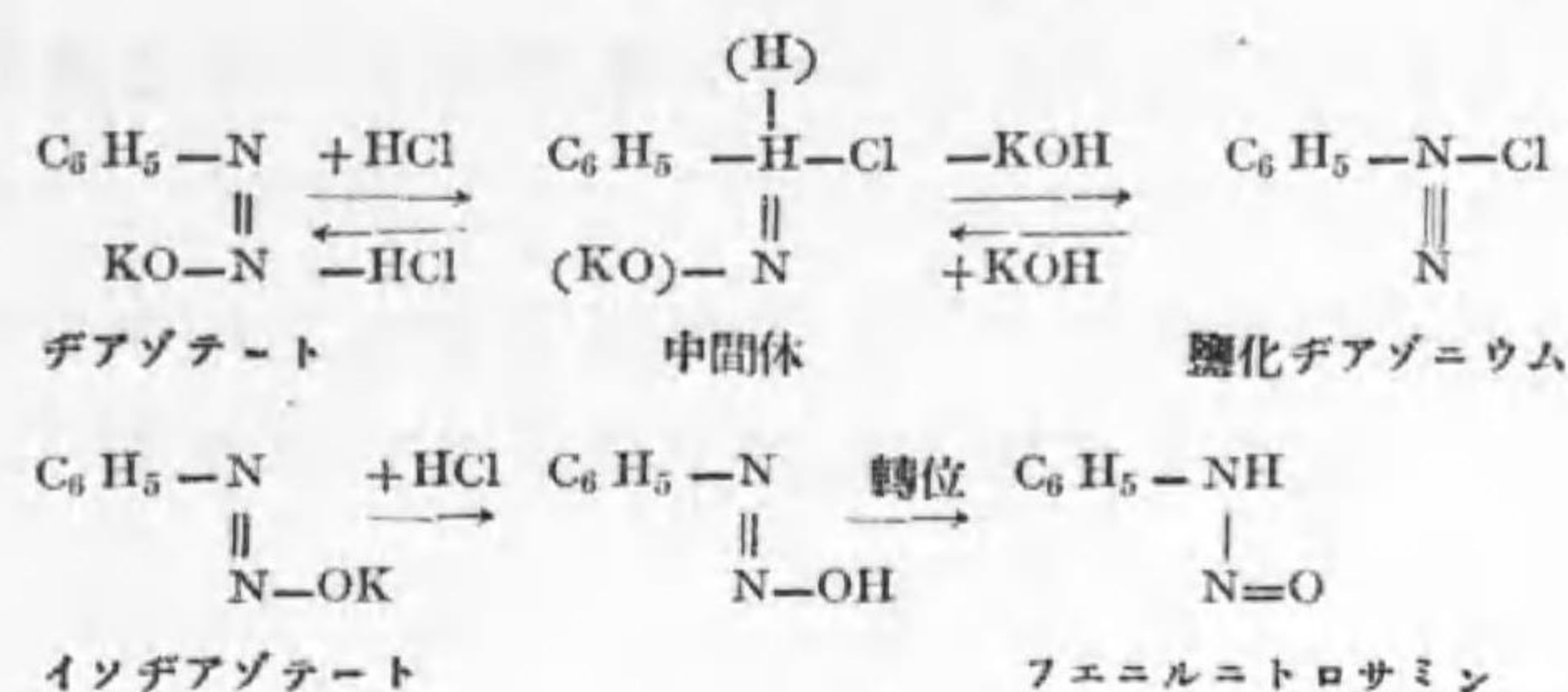


マレイン酸(シス型)



フマル酸(トランス型)

イソチアゾテートは、チアゾテートより安定なるのみならず酸と作用してはチアゾニウム鹽を生ぜずフェニルニトロサミン $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{NO}$ を生ずる特性あり。



故に Bloomstrand 氏の式は、チアゾニウム鹽基及び鹽に Kekulé 氏式を擴張せる Hantzsch 氏式は、チアゾテートの異性体や酸性水酸化チアゾ化合物に適用せられる。之等二つが互變性を有するとせば、すべての事實を説明することを得べし。

- (1) チアゾ化反應
- (2) チアゾニウム鹽基及鹽
- (3) チアゾテート及び水酸化チアゾ化合物
- (4) チアゾテートの異性体
- (5) ニトロサミンとチアゾ化合物との關係等

169. チアゾ反應 チアゾ反應は二つに大別す。

(1) 窒素群がそのまゝ残留する反應

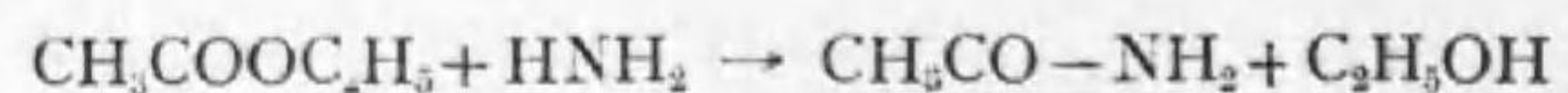
(a) 窒素群の特性を變せざるもの(チアゾニウム鹽, チアゾテート等を生ずる反應)

(b) 窒素群の特性を變ずるもの(ニトロサミン等を生ずる反應)

(2) 窒素群が一部又は全部置換される分解反應。

(1) は已にチアゾ化合物の構造の所で述べたれば、

に多く。醋酸エチルと濃アムモニア水との混合物を蒸溜するか、醋酸アムモニウムを氷醋酸に溶かして熱して製す。



171. 窒素誘導体の通観 生物体の樞機に與ぶかる兩性の蛋白質と、生理作用を有する塩基性のアルカロイドとの外にアムモニアの誘導体(アミン類)及び硝酸亞硝酸の誘導体(ニトロ化合物,ニトロソ化合物),ニトロ化合物の還元中間体及びジアゾ化合物等は、皆大氣中に棲息せる窒素原子を含有するものなり。

芳香族アミン,芳香族ニトロ化合物,ジアゾ化合物等は非常に不安定にして、その結果反應を生じやすき特性を有す。しばしば爆發性,異性現象,互變性とも關聯を有しその誘導体は、染料の製造に用ひらる。

爆發薬として用ひらるものに、トリニトロトルエン (Tri-nitro-toluene) T.N.T. ピクリン酸 (Picric acid) 等の芳香族化合物の外ニトログリセリン (Nitro glycerine) ニトロセルローズ (Nitro cellulose) 等あり。

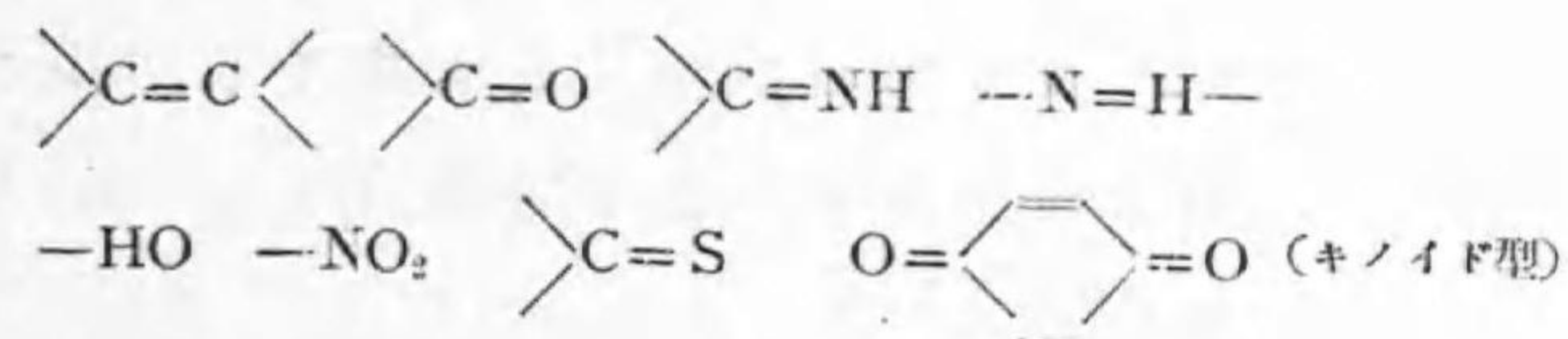
第十三章 色素の世界

172. 染料 (Dyestuff) すべて有色物質は、スペクトル

の可視部に吸収帯 (Absorption band) を有す。炭化水素ベンゼン,ナフタレン,アントラセン等は可視部に吸収帯を有せざれば無色に見ゆ。されど紫外部には幾つもの吸収帯を有す。所が之等化合物の誘導体になれば吸収帯が可視部に移りて、色を呈するに至る。その或るものは複雑な構造を有し、繊維に親和力を有し染料として使用される。染料は經濟的に用ひられ繊維と或る度の親和力を示し可成り發色力ある可溶性物質なり。

173. 發色團 (Chromophor) と助色團 (Auxochrom)

物質の發色力は、何によりて生ずるか。無色物質と結合して之を有色化合物に變せしむる原子を發色團と呼ぶ。例へば次の如きものあり。



發色團を化合物中に有すれど發色(可視部の吸収)せぬものもあり。繊維との親和力は造塩性の助力團と稱する原子團の結合によりて高めらる。

助色團には、-OH -NH₂等あり。従つて染料として用ひられるものの中には一つ或は一つ以上の發色團及び助色團を含有す。

174. 染料の種類 染料を染色仕方より分類すれば

直接に繊維を染める直接染料と、媒染剤などを用ひて染める間接染料とあり。

繊維には次の如きものあり。

- (1)動物性繊維(蛋白質性のもの) 羊毛,天然絹糸等
- (2)植物性繊維(主にセルローズ) 木綿,麻等
- (3)再生繊維 レーヨン

一般に動物性繊維は植物性繊維より染料に對して親和力強し。前者は酸性又は中性液で染め、後者はアルカリ性又は中性液で染色す。

- (1)酸性染料 羊毛,天絹等を直接酸又は酸性塩の液中で染色するものにしてピクリン酸,アゾ染料等あり。
- (2)直接木綿染料 直接木綿を染めるものでベンゼン族染料あり。
- (3)塩基性染料 塩基性の染料にして塩として用ひらる。羊毛,天絹は直接染めうるも木綿はタンニンを媒染剤として染色す。
- (4)媒染染料 金属性媒染剤を用ひて染色するものにしてアリザリン染料あり。媒染剤としてはアルミニウム,クロム,鐵,銅又は錫塩を用ふ。
- (5)バツト染料 繊維には親和力強けれども水,酸又はアルカリに溶けず。還元して水に溶かし繊維に固着せしめたる後空氣等によりて酸化染色せしむるものなり。青藍,インダントレン等あり。

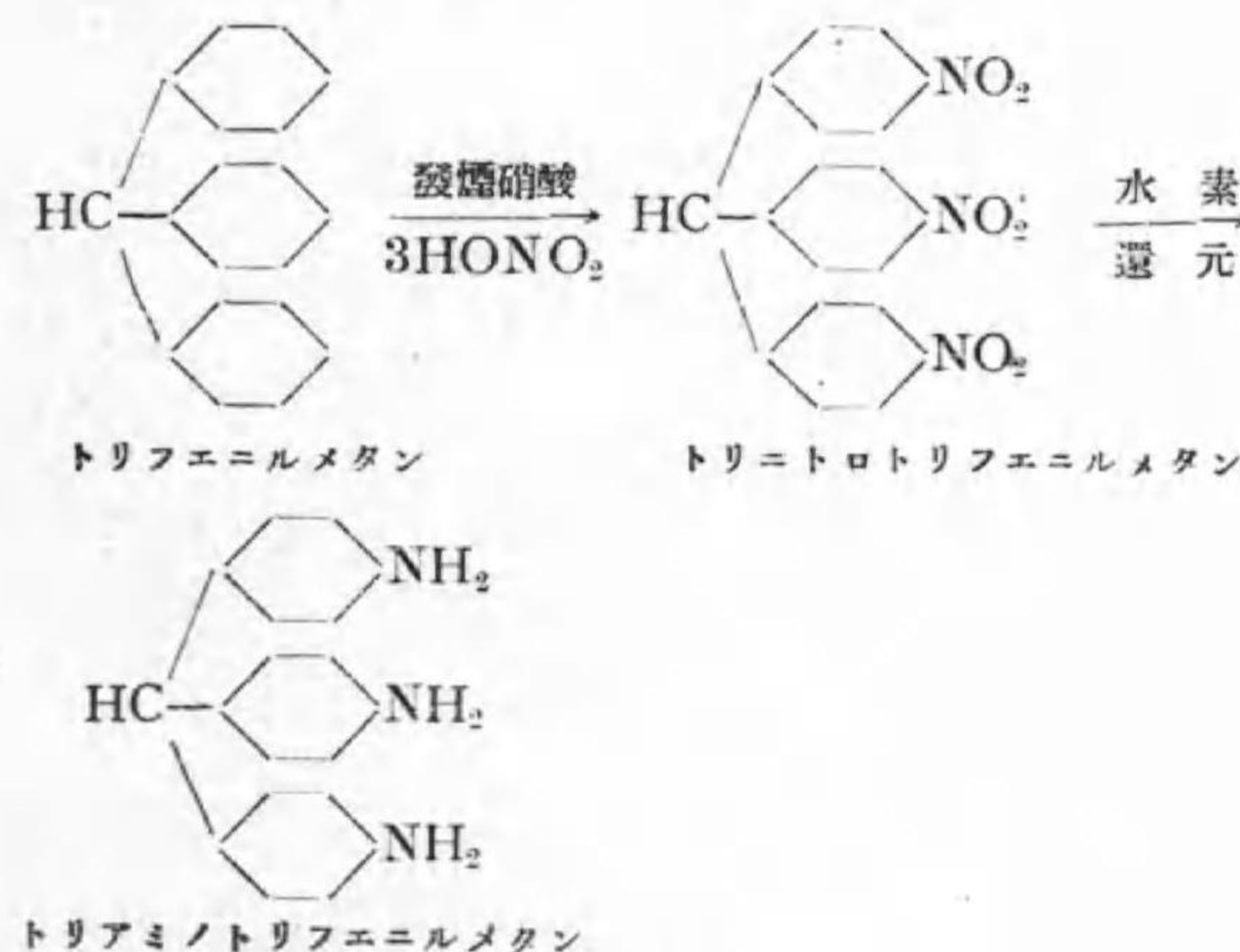
(6)硫化染料 硫化アルカリのアルカリ性溶液中に木綿を染めるものなり。(サルファブラック)

(7)アニリン染料 繊維上にアニリン塩又はその誘導体の酸化によつて生せしむるものなり。

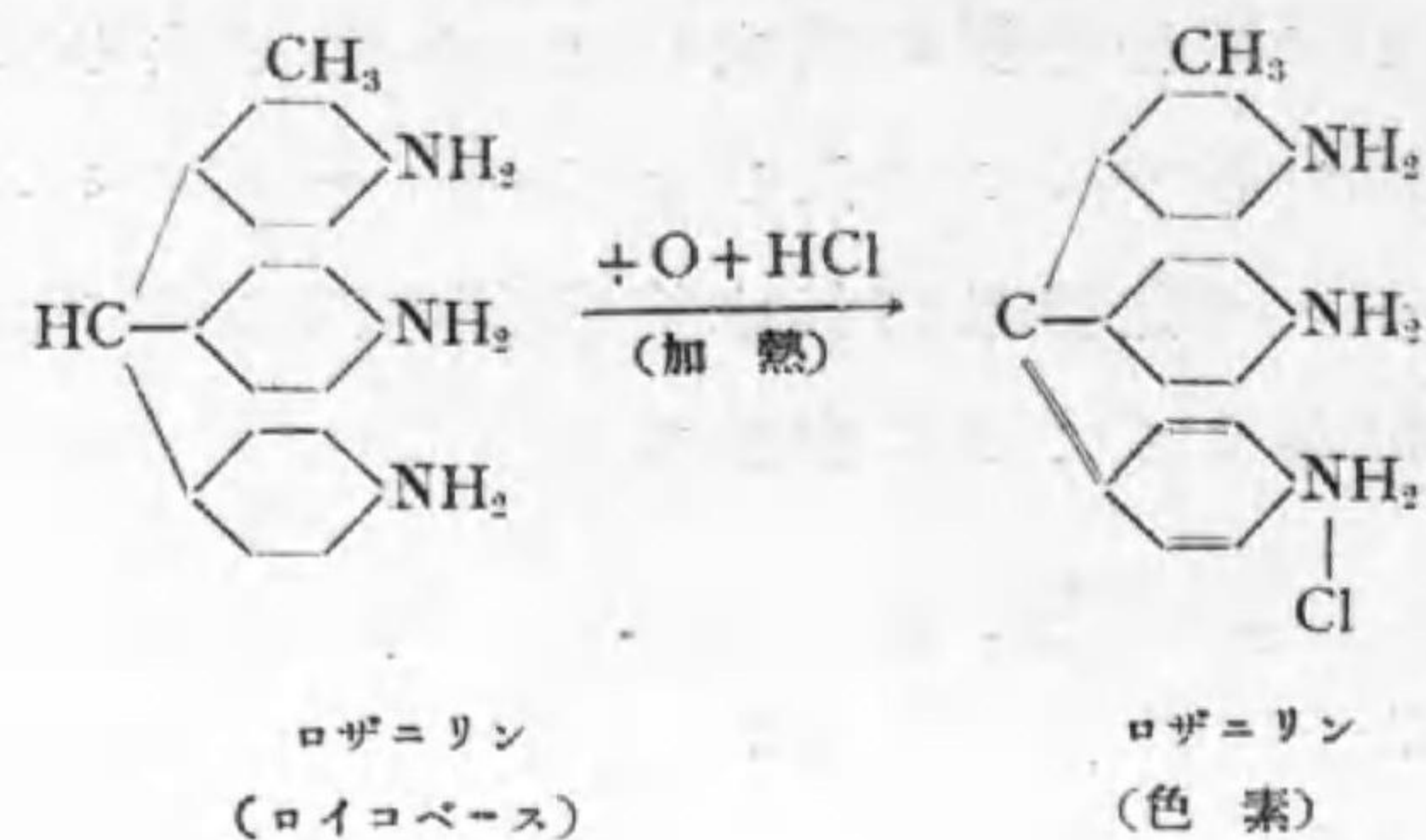
175. トリフェニルメタン色素 (Triphenyl methane dyes)

トリフェニルメタン (C_6H_5)₃CH は、塩化アルミニウムの存在にてベンゼンにクロ、フォルムを作用せしめてえらるゝ結晶 (m.p.=92°) にしてエーテルやベンゼンによく溶解す。トリフェニルメタン色素の母体にして重要なものなり。之は一方メタン性を有すると同時に他方ベンゼンの性質を具有す。

(-)パラローザニリン (Para rosaniline)



トリアミノ化合物は、パラローザニリンとして知らるる色素の中間母体にして、色を有せざるを以てロイ

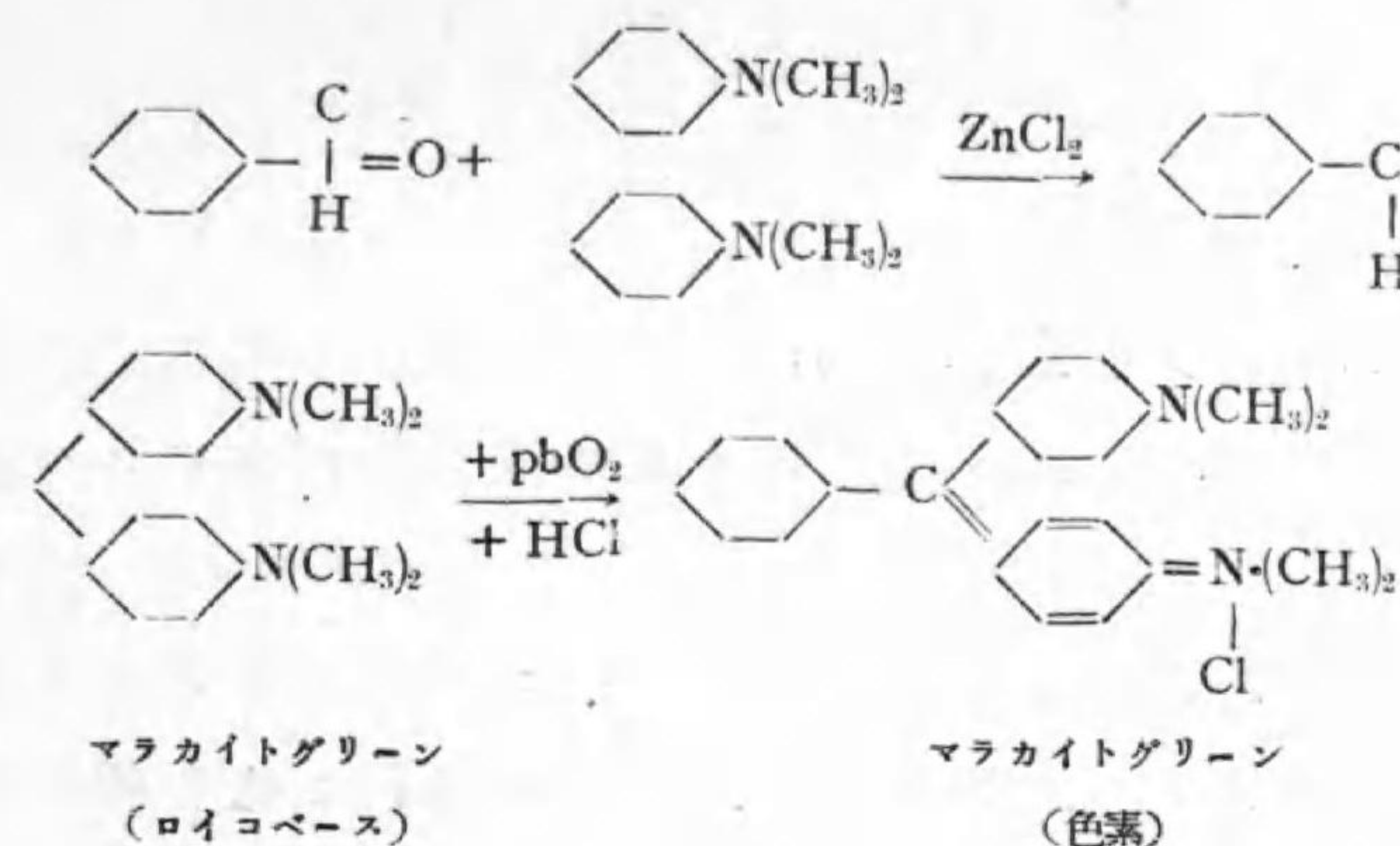


1856年 Wm. Perkin 氏はキニンをアリルトルイジンより酸化して製せんと欲し、粗アニリンをクロム酸で酸化したるに有色化合物を得たり。之よりバラ紫の色素を分離しモーブ (Mauve) と名付け色素としてその當時は使用されたり。このモーブは化学的に製せられたアニリン色素の最初のものなり。佛人 Verguin (1859) 氏は粗アニリンを SnCl_4 (後には HgCl_2 , H_3AsO_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ 等) にて酸化して、赤色色素をえ、之をフクシン (Fuchsin) 又はマゼンタ (Magenta) と呼べり。所が Hofmann (1862) 氏の研究によりて、フクシン (マゼンタ) はパラトルイジンなどより作られるロザニリンとよぶ塩基の塩なる事を明かにせり。

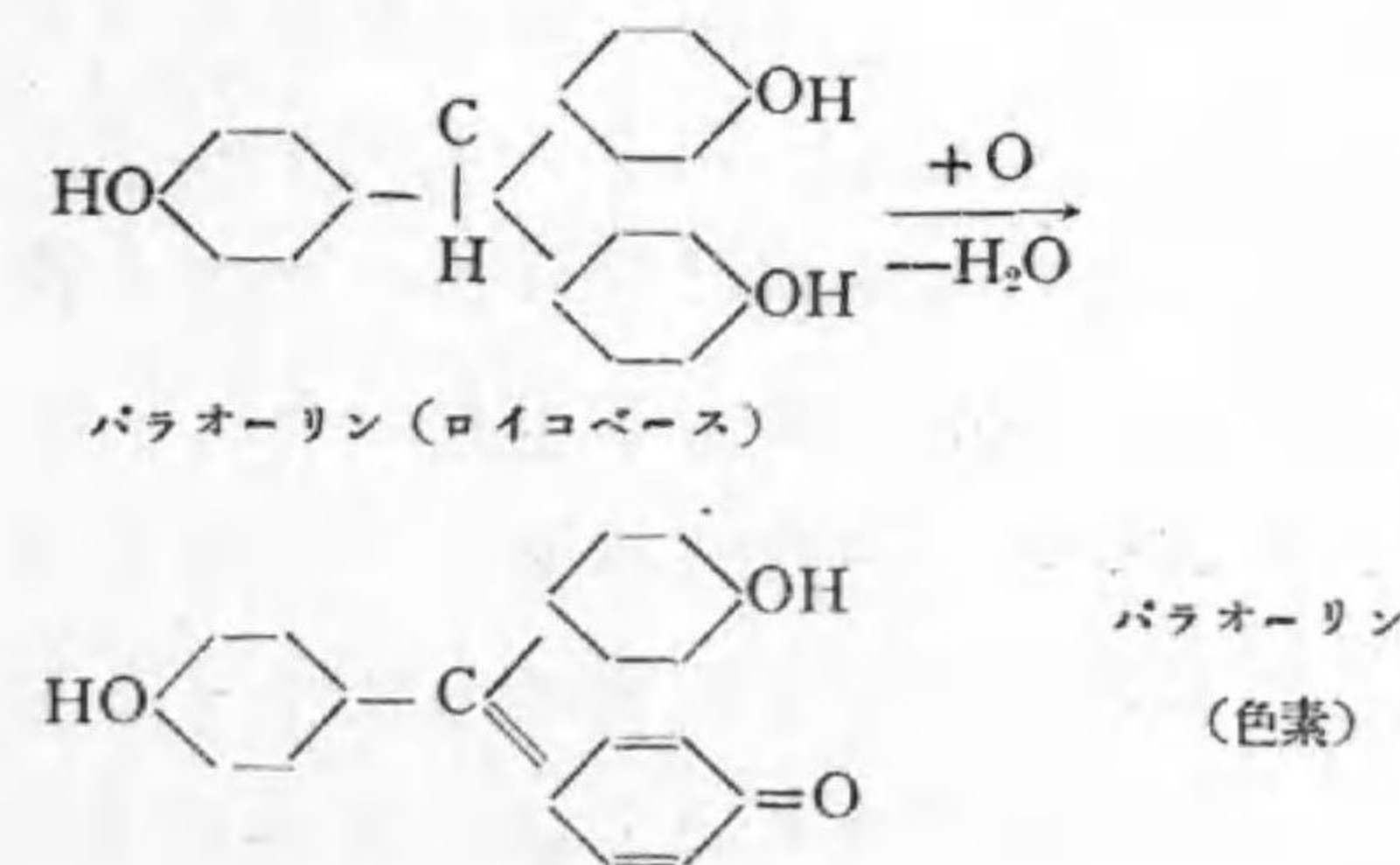
(三) **メチル紫 (Methylviolet)** パラロザニリンのアミノ基 NH_2 中の水素原子を CH_3 基で置換したるものをメチル紫と云ふ。

(四) **マラカイトグリーン (Malachite green)** 1877年 O.

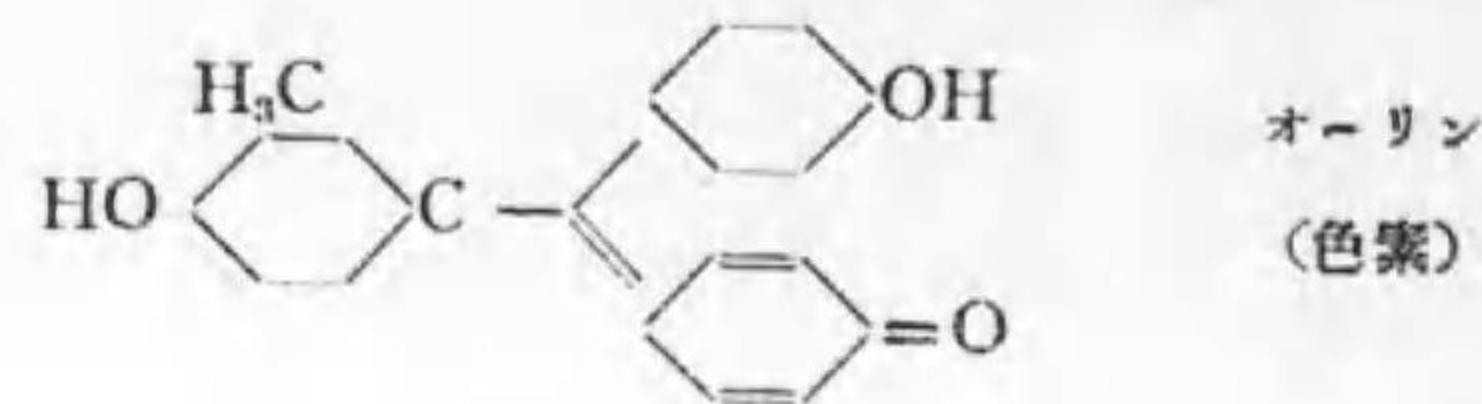
Fischer 氏によりて合成せられたる色素で二分子のジメチルアニリンと一分子のベンツアルデヒドとを ZnCl_2 又は HCl と加熱すれば、水分を失ひてマラカイトグリーンのロイコベースを生ず。



(五) **パラオーリン (Para-aurine)** と **ロゾール酸 (Rosolic acid or Aurine)** ロザニリンのロイコベースをジアゾ化し、次に水で分解すれば、パラオーリンのロイコベースを生ず。



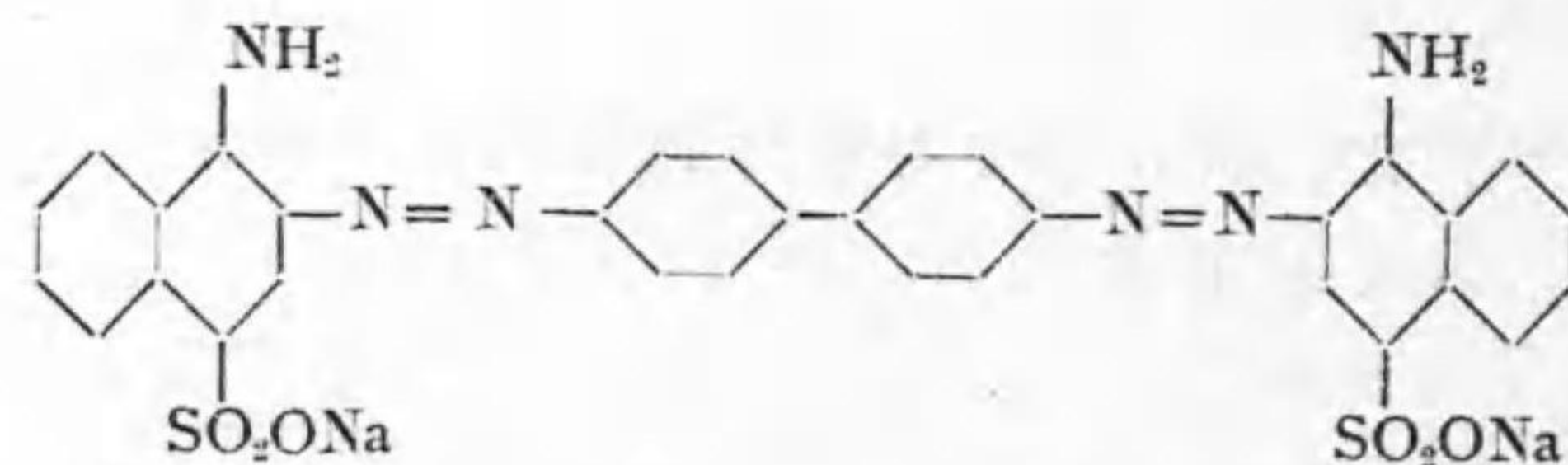
バラオーリンのメチル置換体をロゾール酸(オーリン)と云ふ。ロザニリンの NH_2 基を OH 基で置換せるものなり。



176. アゾ色素 (Azo dyes)

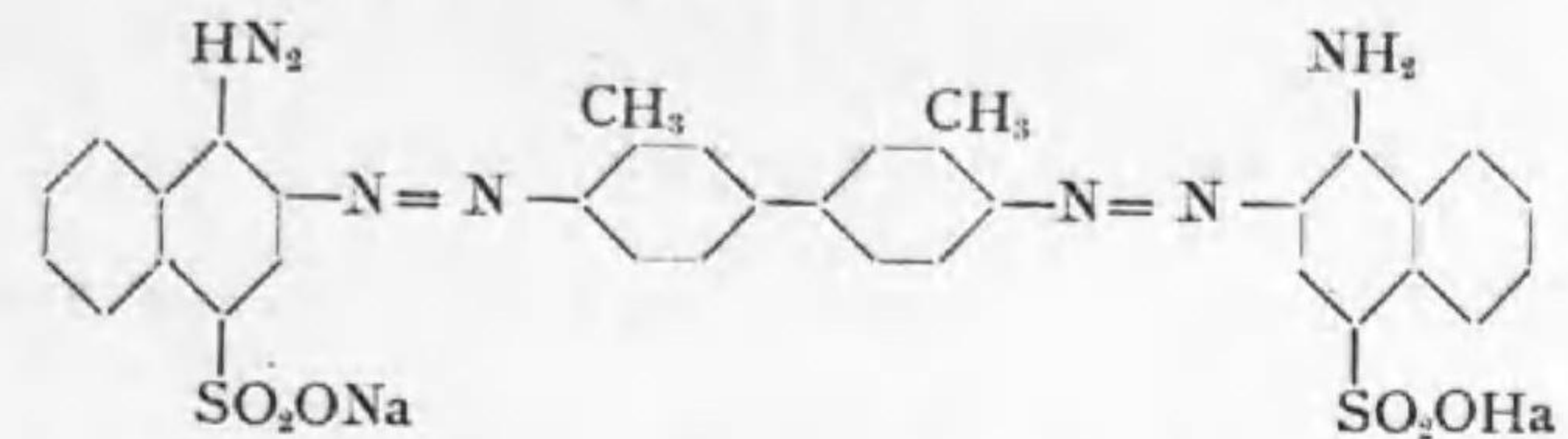
(一) アニリン黄, ヘリアンシン, クリソイジン, ビスマルクブラウン(165節)

(二) コンゴレット (Congored) ベンチヂンをジアゾ化し之にナフチオン酸を作用せしめ得たる化合物のナトリウム塩なり。



直接染料の一つにして酸性液で青色, アルカリ性液で赤色を呈す。故に指示薬として用ゐらる。

(三) ベンゾプルプリン (Benzopurpurin) コンゴレットと同じく赤色の直接染料にして, デメチルベンチヂンより同様にしてベンゾプルプリン 4B をう。



177. アントラセン色素 アリザリン及びその誘導体の色素なり。

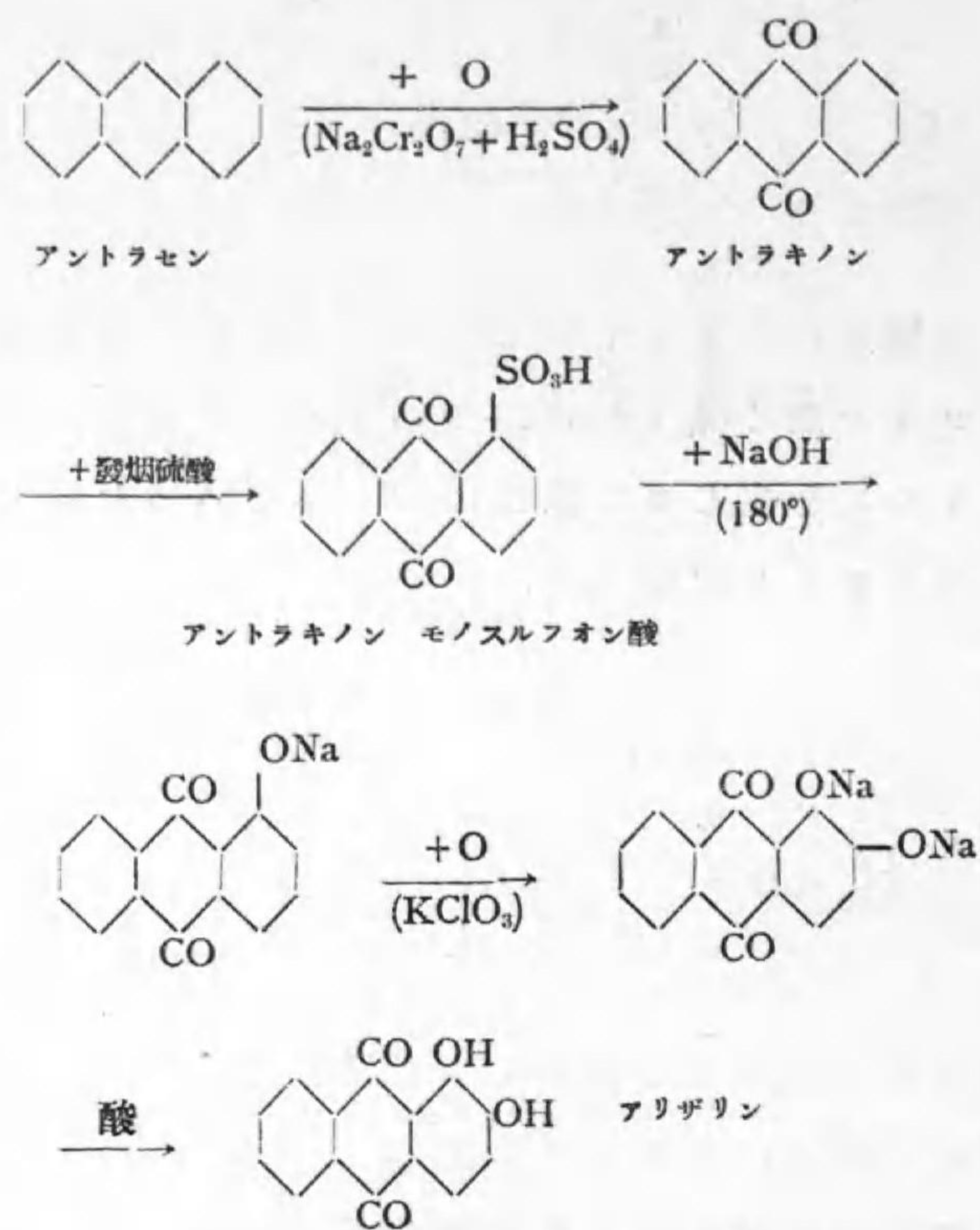
(一) アリザリン (Alizarin) アリザリンは, 古くより栽培せる茜根より製せられたり。その構造の研究によりて, 遂にこの色素を合成し得て有機化学の勝利を示せる一例なり。

アリザリンの名は茜 (Alizari) より起る。茜根中にはルベリスリン酸 (Ruberythric acid) 等の配糖体となりて存す。之を酸酵又酸と沸騰して加水分解すればアリザリンを生ず。

アリザリンは橙赤色針状結晶 ($m.p. = 289^\circ\text{C}$) にして昇華す。水に不溶, アルコールに少しく溶く。ナトリウム塩の水溶液に他の金属塩を加ふれば, 有色の沈澱レーキ (lake) を生ず。アルミニウム塩(赤), 第一鉄塩(黒紫), 第二鉄塩(褐色), 錫塩(赤紫), クロム塩(褐色)等。

アリザリンの構造の探究及び合成に關しては Graebe 及び Liebermann (1868) 兩氏に負ふ所大なり。

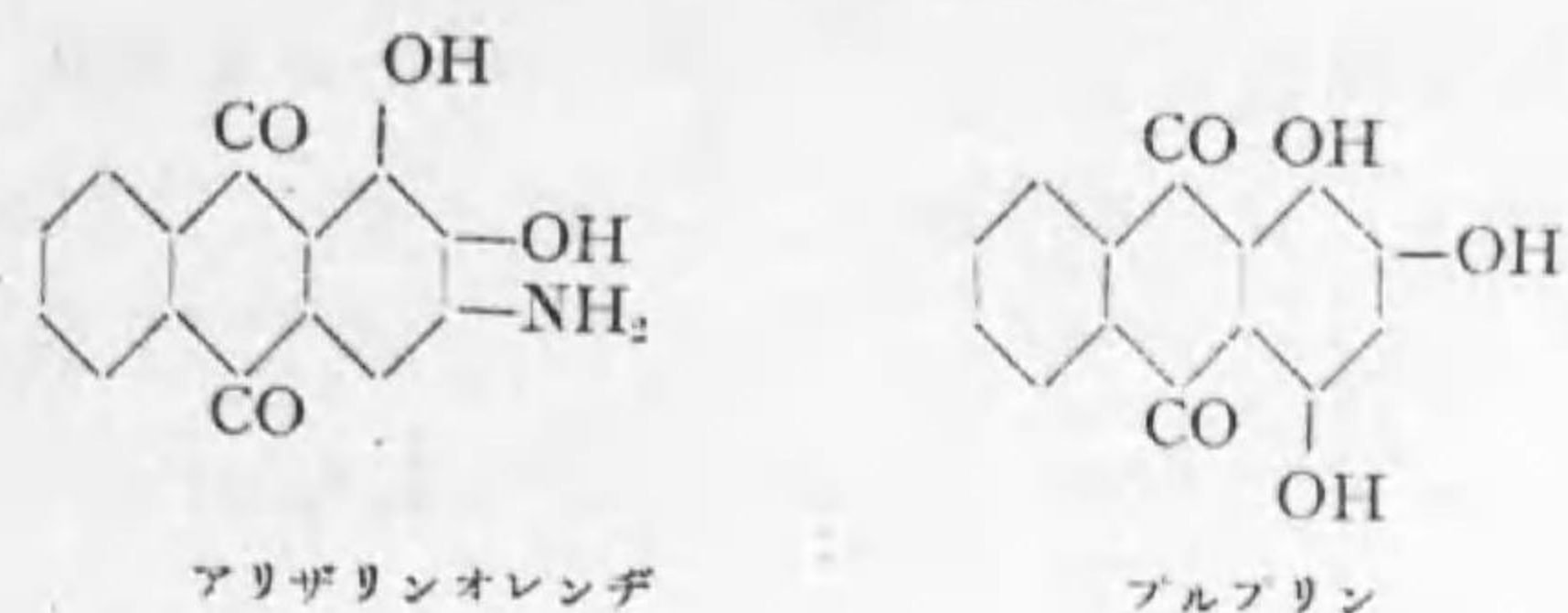
アリザリンを亞鉛末中に亞鉛華を加へしものにて還元すればアントラセンを生ず。



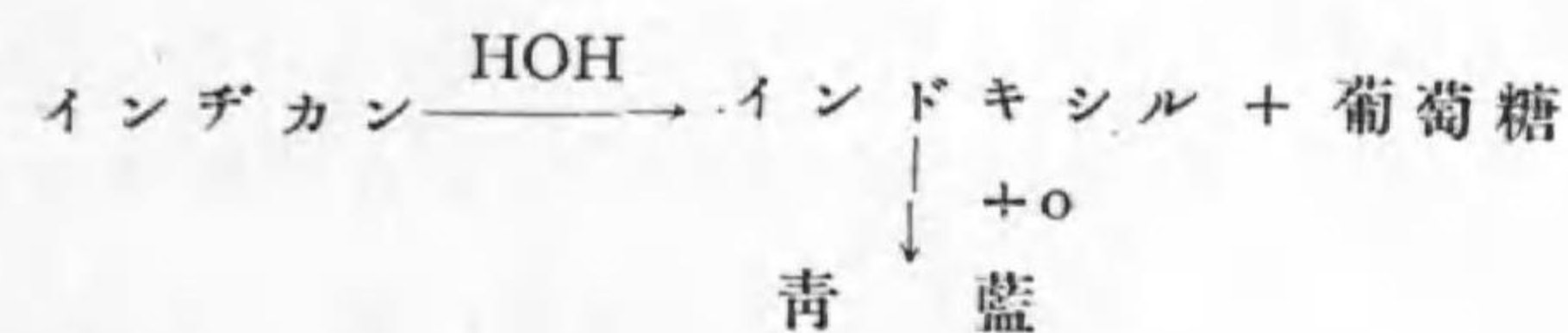
アントラキノンと熔融KOHとの混合物中に電流を通ずる際にもアリザリンを得。

(二)アリザリンのニトロ、アミノ及スルホン酸誘導体も色素として用ひられ、アリザリンオレンジ、アリザリンマローン、アリザリンレッド等あり。

尙茜根中には、プルプリン(Pupurin)と稱する色素含まる。



178. 青藍(インディゴ, Indigo) C₁₆H₁₀N₂O₂ 青藍は天然に藍草中にインヂカン(Indican)と稱する配糖体となりて存す。酵素によりて加水分解すればインドキシル(Indoxyl)を生じ之が空气中で酸化すれば青藍に變ず。

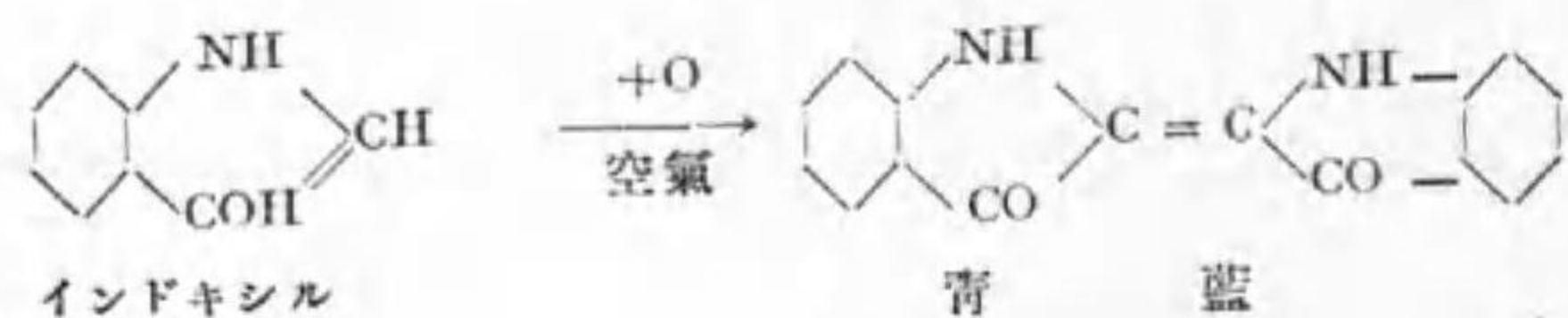
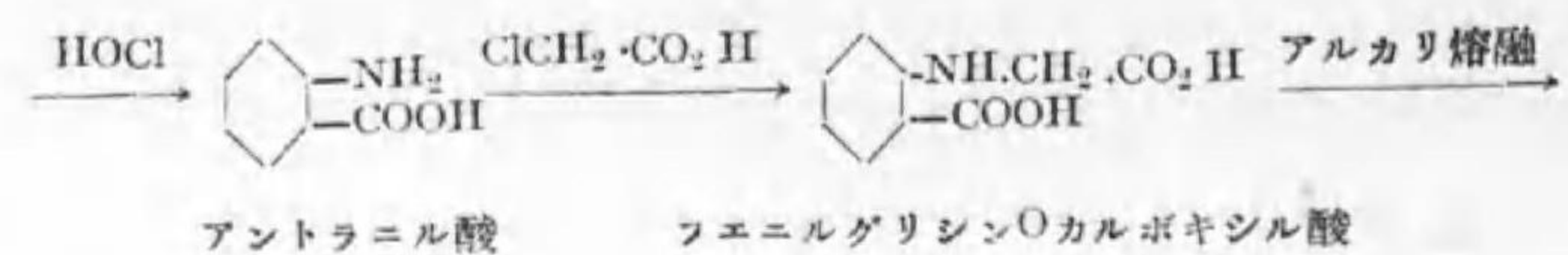
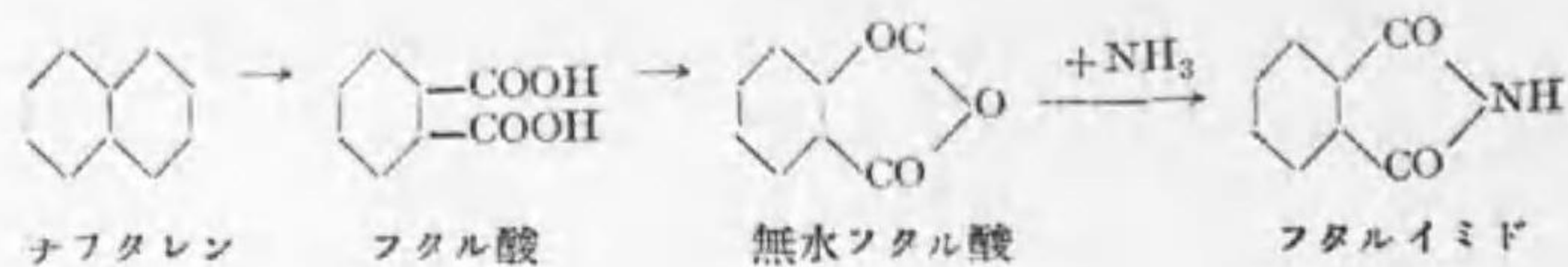


市販の青藍は、暗青色塊状物質にして水に溶けがたし。ロンガリット又は亞鉛とアルカリ等にて還元すれば白色の白藍(Indigo white)を生ず。このアルカリ溶液は容易に空気によりて酸化されて再び青藍に變ずるを以て藍染に應用せらる。

青藍を濃硫酸と温むれば、青藍のヂスルホン酸 C₁₆H₈N₂O₂(SO₃H)₂ となりて水に溶解す。そのナトリウム塩はインヂゴカルミンと稱し染料に用ゐらる。

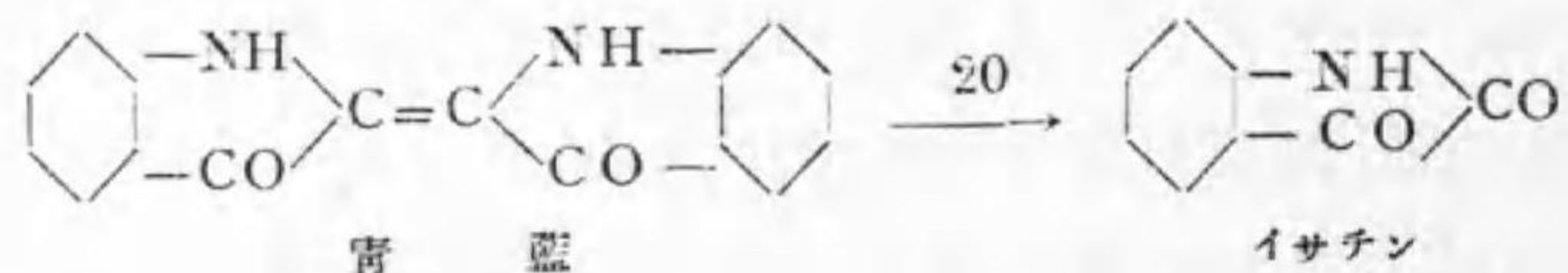
東洋に於ける古き染料なりしが、1878年 Baeyer 氏出でて青藍を合成し近代化學の勝利を博し、人造藍が世界を風靡するに至れり。

工業的合成法の一つとして、ナフタレンを原料とす



インドキシル (Indoxyl) はアルカリ性溶液中では容易に空気により酸化されて青藍に變ず。

青藍を硝酸で酸化すればイサチン(Isatin)を生ず。



イサチンは橙赤色の結晶 (m.p.=201°) にして温湯、アルカリ等には溶解す。チオフェンの検出に用ふ。

(27頁参照)

179. 硫化色素 硫化色素は直接木綿繊維をアルカリ浴より染色す。多くのアミノ、ニトロ化合物等を硫黄、硫化曹達等と熱して得らるゝ黄色或は黒色色素なり。

プリムリン(Purimurin) バラトルイヂンに硫黄を加へ 250°C に熱してえらるゝ化合物をスルホン化して製す。

180. 指示薬 (Indicator) 溶液の水素イオン濃度の變化によりて色をこごにする化合物は、溶液の酸度決定に指示薬として用ひらる。

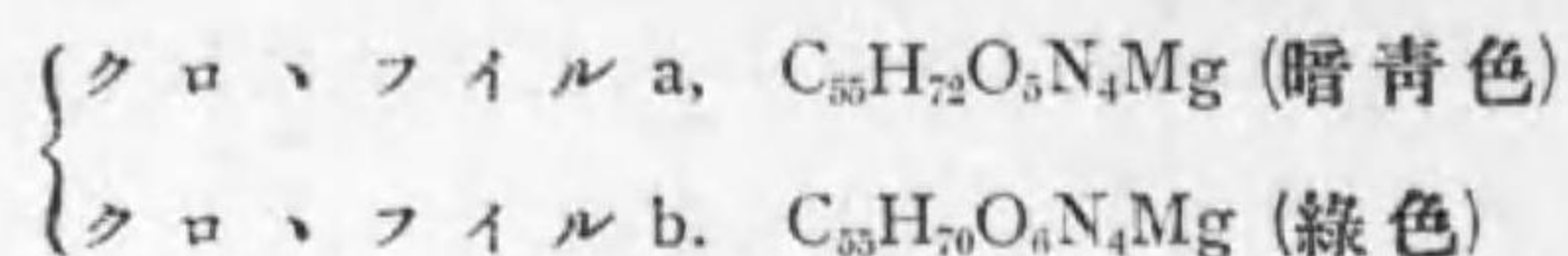
指 示 薬	色の變化を起すPH値範圍
メチルオレンジ	赤色 (pH=3.1)~橙色(pH=4.4)
メチル レッド	赤色 (pH=4.3)~黄色(pH=6.1)
p-ニトロフェノール	無色 (pH=5.0)~黄色(pH=7.0)
ニュートラルレッド	赤色 (pH=6.8)~黄色(pH=8.0)
フェノルフタレン	無色 (pH=8.2)~赤色(pH=10)
アリザリンエロー	黄色(pH=10.1)~紫色(pH=12.1)

} 酸性液
 } アルカリ液

指示薬は一定の pH 間のみで色の變化を生ずるものなれば、比色して可検液の酸度を決定せんとする時はその可検液の種類によりて指示薬を擇ばざるべからず。

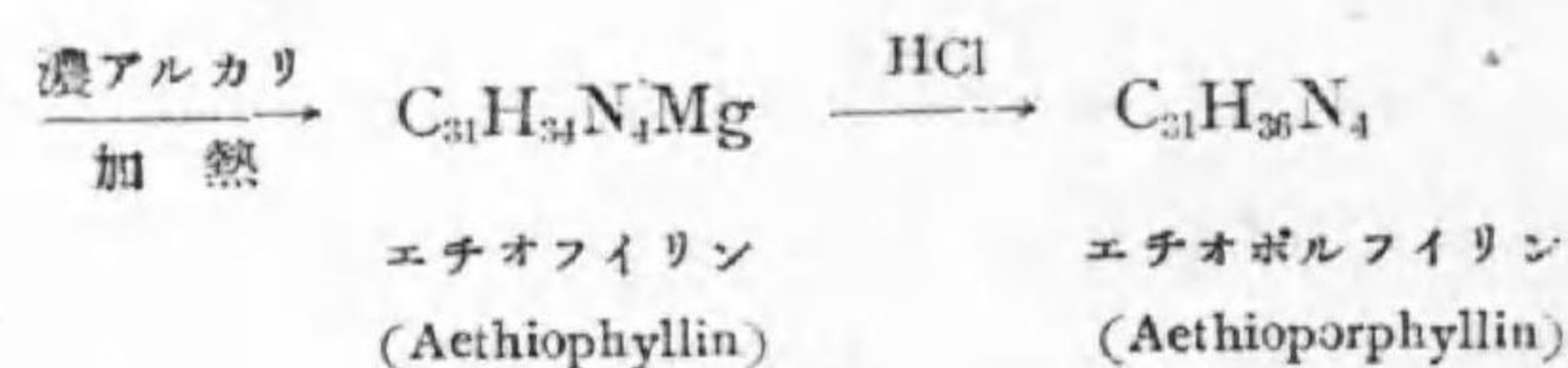
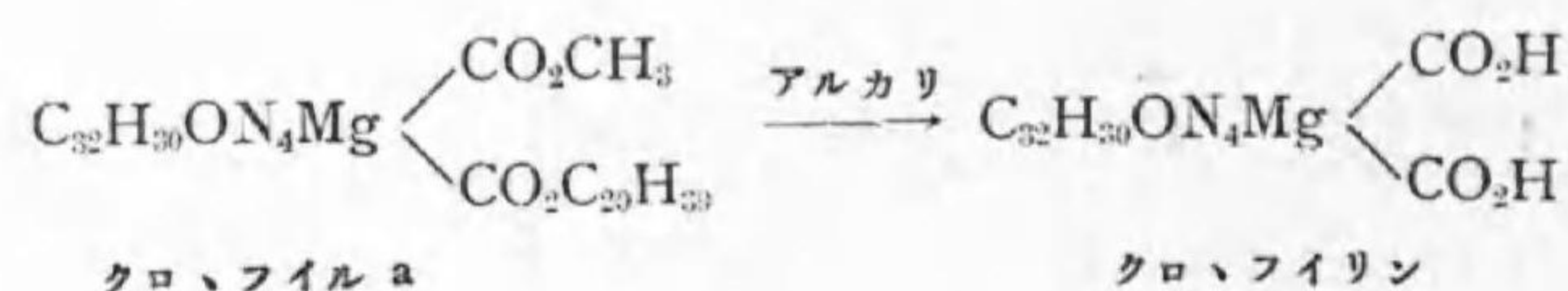
181. 植物色素

(1) 葉緑素 (クロ、フィル, Chlorophyll) 葉緑素は植物体中でコロイド状をなして存し、炭素の同化作用、ビタミンAの成生等に重大な關係を有するものなり。綠色のクロ、フィルは、aとbとあり共にマグネシウムを有す。



a. 及び b は共に酒精, アセトン, エーテル, ベンゼン等に溶く。木精に対する溶解度の差より両者を分離することを得。

クロ、ファイルコロイド液は陰電氣を有し、弱アルカリ液では安定にして赤色の螢光を呈す。アルカリと處理すればクロ、フィリン (Chlorophyllin) を生じ、水に溶けて緑色を呈す。



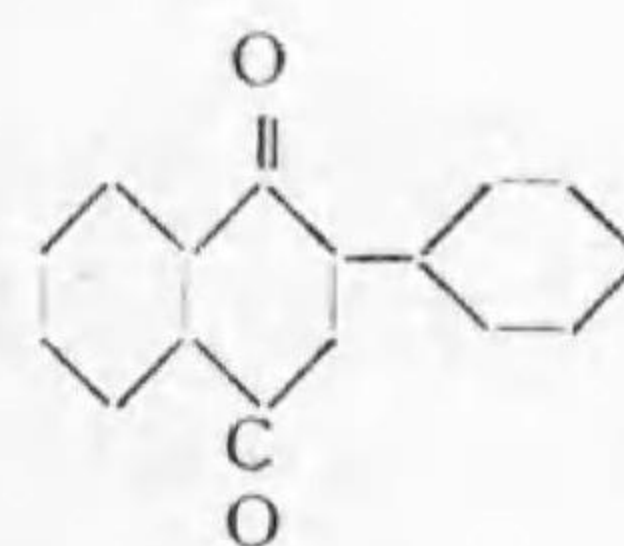
(2) **カロチン (Carotin)** $C_{40}H_{56}$ クロ、ファイルと相伴ふて存する色素にカロチンとザントファイルあり。不飽和の炭化水素で橙赤色の結晶、ベンゼン、二硫化炭素等には溶けやすし。空氣中にて容易く酸化して分解褪色す。濃硫酸を加ふれば深青色を生ず。

(3) **ザントファイル (Xanthophyll)** $C_4H_{56}O_2$ 青色光澤を有する黄色結晶にして、エーテルに溶けやすし。カロチン

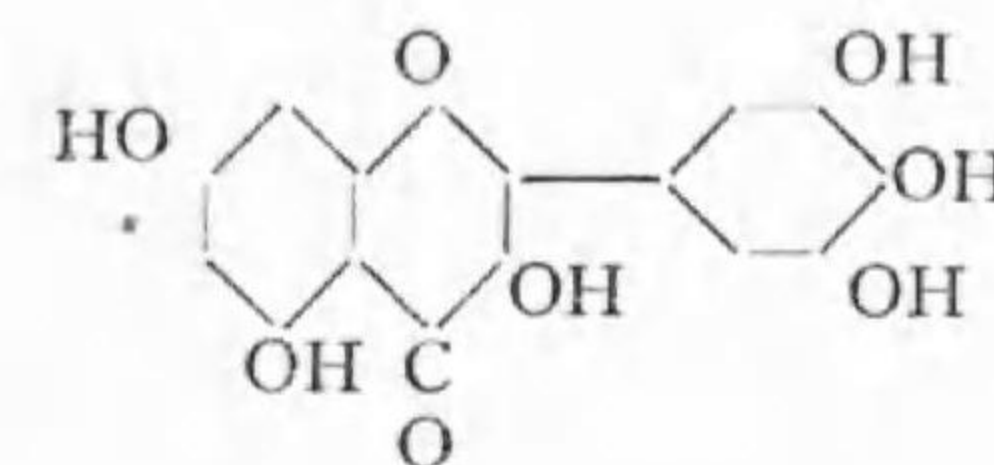
と同じく空氣中では酸化されて分解し、濃硫酸によりて青色を呈す。

(4) **アントザンチン (Anthoxanthin)** 黄色の植物色素をアントザンチンと總稱す。

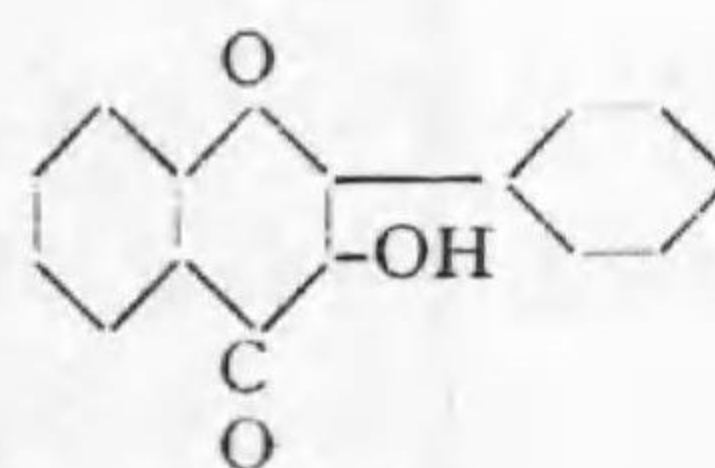
例へばミリセチン (Myricetin) はフラボン (Flavon), ケルセチン (Quercetin) はフラボノール (Flavonol) の水酸基置換体なり。



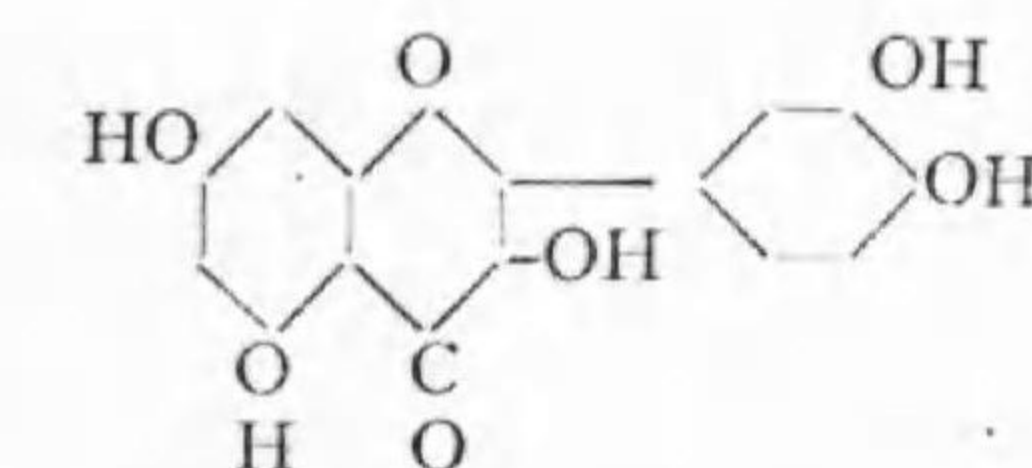
フラボン(無色)



ミリセチン(帶褐黄)



フラボノール

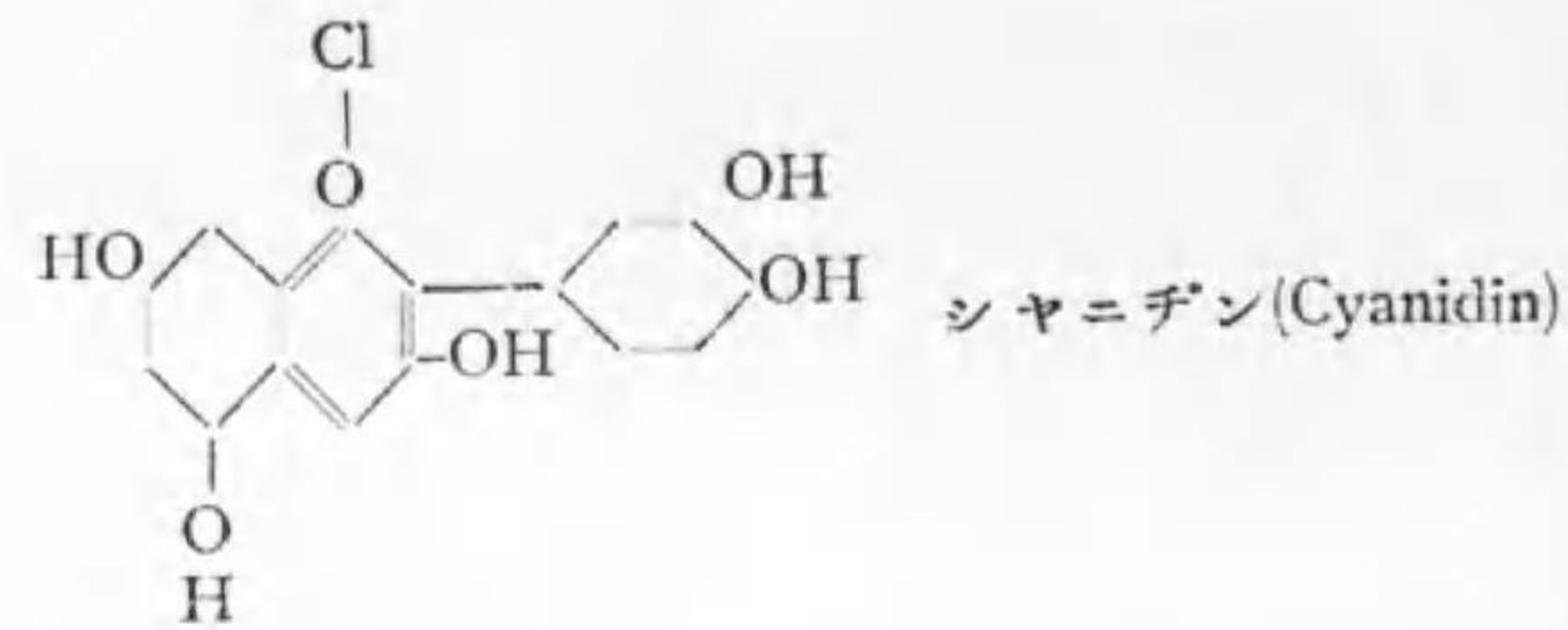


ケルセチン(濃黄)

(5) **アントシアニン (アントシアニン) (Anthocyan or Anthcyanin)** 美しくしき花の色、リンゴ等の果物の色は、一種の配糖体なるアントシアニンなり。之れより糖類を分ちた

る色素をアントシヤニチン (Anthocyanidin) と云ふ。

例.



上の構造式とアントザンチンとの式を比較すればアントシヤニチンは環中に CO 基を有せず又酸基(Cl)と結合せる四價のオクソニウム酸素原子を有す。アントシヤニチンは酸性液では赤色、アルカリ性液では青色を呈す。

總括

窒素原子が一度複雑な蛋白分子を形成するや生物の生活上の中心をなし又吾々の食物として極めて重要なものなりき。窒素含有化合物は又その反応性を高め種々の化合物を作るを以て、多くの染料を合成することが出来よう。物質が発色するには、その化合物中の構造殊にある種の原子團と關聯す而してその組み立が簡單なるものは多く黄色を呈し、複雑化するにつれて赤色、青色、緑青色等の色を呈するもの多し。

(例)	分子量	色
アニリン黄	197	黄
バラロザニリン	281.5	赤
メチル紫 3B	365.5	紫
ロザニリン青	509.5	青

コロイド金が沈澱する時は赤色より青色に變ずることは古くより知られた所なり。従つて光の吸収と粒子の大きさとの關係に就ては多く研究せられたり。その結果最もよく吸収せらるゝ波長及び最大吸収は共に粒子の大きさに關する事を見たり。金コロイドに就ては分散度の増加につれ最大吸収點は短波長へと移り、同時に最大値は初めはまし後は却つて減す。従つて色の強さを増減す。一般にコロイド溶液の色は大にある波長の光がチンダル現象によつて散らされる事に影響をうく。

窒素含有化合物は吾々に對して食物の一構成員となり、色素を組み立て絹絲を作る。窒素含有糸の人造と蛋白質の合成は幾多の希望と光明を藏する將來を導き來るものであらう。

再考問題 其十二

1. デアゾ化合物の特性反應を述べよ。
2. アミンとアマイドとを如何にして區別するや。
3. 發色團クロモフォル助色團オクソクロムとを實例をあげて説明せよ。
4. デアゾ化合物とアゾ化合物との異なる點を説明せよ。

5. アリザリンの構造式を説明せよ。
6. 重要なる染料數種をあげ色と構造との關係をのべよ。
7. 植物色素につき知る所を記せ。

第五篇

特殊元素含有化合物

第一章 ハロゲン化合物

多くの有機化合物は炭素、水素、酸素及び窒素よりなれる事を知れり。その他ハロゲン、硫黄、砒素及び金屬を含むものあり其等につき少しく述べむ。

182. ハロゲン化アルキル(Alkyl halide) 保守的なメタン系炭化水素でさへ、ハロゲンは親しみを表はして化合し、ハロゲン化アルキルを生ず。

183. ハロゲン一置換体

(1) 脂肪族ハロゲン化合物

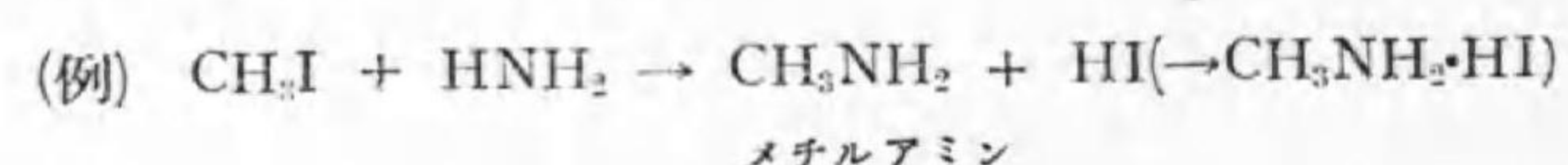
	分子式	b.p.
鹽化メチル (Methyl chloride)	$\text{CH}_3 \text{Cl}$	-23.7
鹽化エチル (Ethyl chloride)	$\text{C}_2 \text{H}_5 \text{Cl}$	12.2
鹽化プロピル (Propyl chloride)	$\text{C}_3 \text{H}_7 \text{Cl}$	46.5
臭化メチル (Methyl bromide)	$\text{CH}_3 \text{Br}$	4.5
臭化エチル (Ethyl bromide)	$\text{C}_2 \text{H}_5 \text{Br}$	38.47
臭化プロピル (Propyl bromide)	$\text{C}_3 \text{H}_7 \text{Br}$	71.0
沃化メチル (Methyl iodide)	$\text{CH}_3 \text{I}$	42.8
沃化エチル (Ethyl iodide)	$\text{C}_2 \text{H}_5 \text{I}$	72.0
沃化プロピル (Propyl iodide)	$\text{C}_3 \text{H}_7 \text{I}$	102.5

大概水よりも重き無色の液体なり。

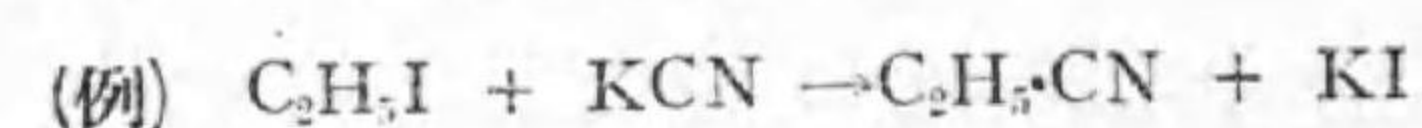
(一) 塩化メチルは銅製圓筒内につめ込んでメチル化剤として、染料製造に用ひ、其他低温を生せしむる際、局部痲酔等に用ふ。

(二) 沃化メチル、沃化エチル兩者はハロゲン化アルキル中最も重要なるものなり。揮發性無色の液体にして、メチル化剤として用ゐらる。沃化物はハロゲン化アルキル中最も不安定だけに、他物と反應しやすき特性を有す。

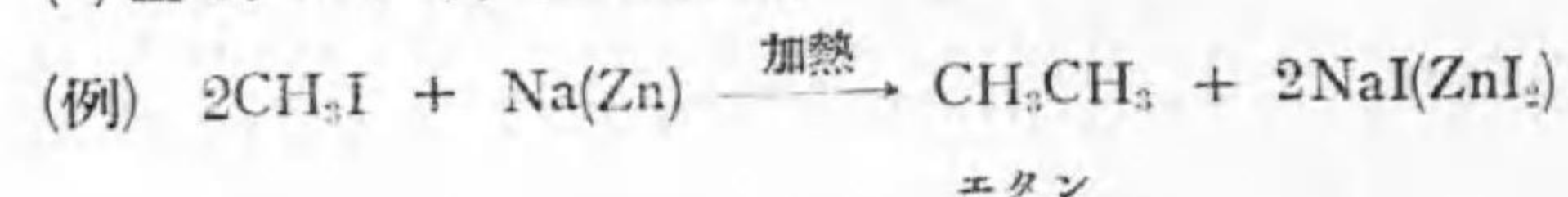
(1) アムモニアとの作用



(3) KCNに對する作用

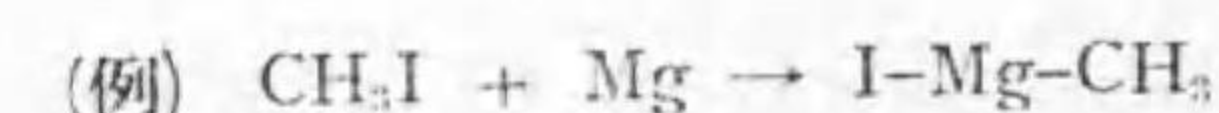


(4) 金屬に對する作用



炭化水素を生ず、之をWurtz氏反應と云ふ。

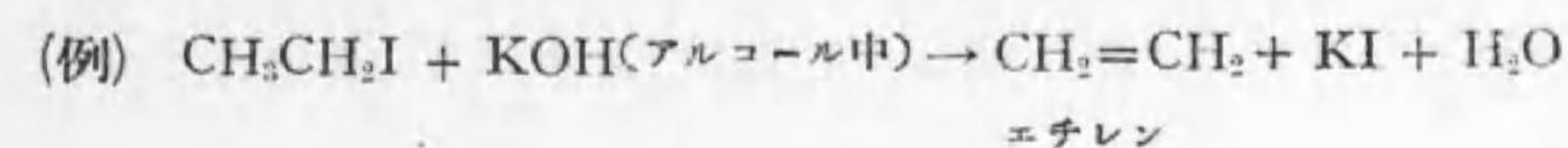
(例) ハロゲン化アルキルをエーテルに溶かし、金屬Mgを加ふれば、ハロゲンアルキルマグネシウムを生ず。



生せし化合物をGrignard氏指薬と稱し、廣く合成化

學に用ふ。

(5) 酒精性加里と熱すれば不飽和化合物を生ず。

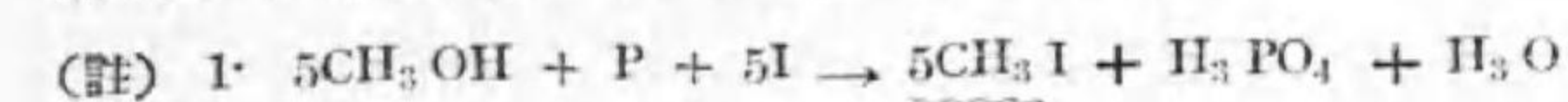


實驗第二十五

沃化メチルの製法

250c.c. 入の丸底フラスコに木精18gと赤燐5gを入れ垂直にせる冷却器をつける。50gの沃素を少しづつ冷却器を取りて加へ直ちに元通りとなす。可成り發熱す。全部入るればそのまま一晩放置す。次にフラスコ内の液を小蒸溜フラスコに移して冷却器をつけてwater bath上で蒸溜す。

溜出物を稀NaOH液と分液漏斗中に入れて振盪し沃素とHIとを除く。下層をなす沃化メチルが無色になるまでNaOH液を加ふ。沃化メチルを分離し、無水CaCl₂の小片を加へて放置す。透明になればwater bath上で寒暖計を有する小蒸溜フラスコから蒸溜すれば沃化メチルを得。(収量45g)



2. CH₃Iのb.p.は45°C.

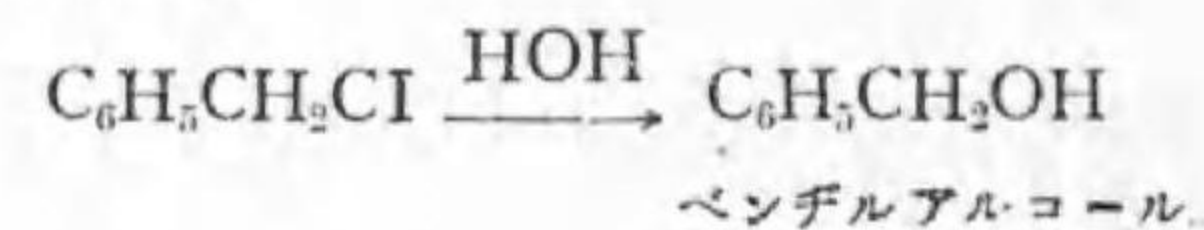
3. CH₃Iの比重は2.27(15°C)

(2) 芳香族ハロゲン化合物

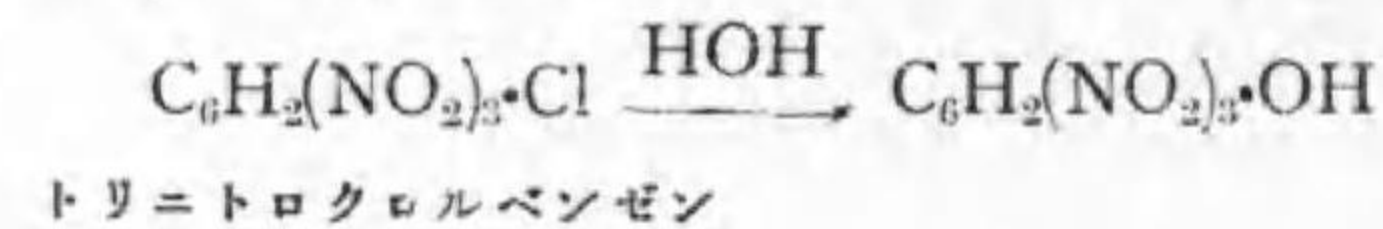
	分子式	b.p	
クロルベンゼン	C ₆ H ₅ Cl	132°	Chlorbenzene
ブロムベンゼン	C ₆ H ₅ Br	155°	Brombenzene
ヨードベンゼン	C ₆ H ₅ I	188°	Jodobenzene
鹽化ベンジル	C ₆ H ₅ .CH ₂ Cl	176°	Benzyl chloride

外觀はベンゼンの如く無色の液体にして、水に不溶な

り。酒精やエーテルには溶解、水蒸気によりて溜出しやすし。ベンゼンと異なる所は、ハロゲン化合物は不燃性であること及びその蒸気は眼や呼吸器を刺激することなり。一般にベンゼン核の炭素原子と結合せるハロゲンは、その結合力大なるためアルカリ水溶液と所理しても OH 基と置換しがたく又酒精性加里と作用せず。されど側鎖中にあるハロゲンはハロゲン化アルキルの如く反応力に富み水と煮沸すればアルコールを生ず。



前者の場合ベンゼン核中に NO₂ 基がある時は、ハロゲンは活性を帯び温水と作用して、同様 OH と置換す。

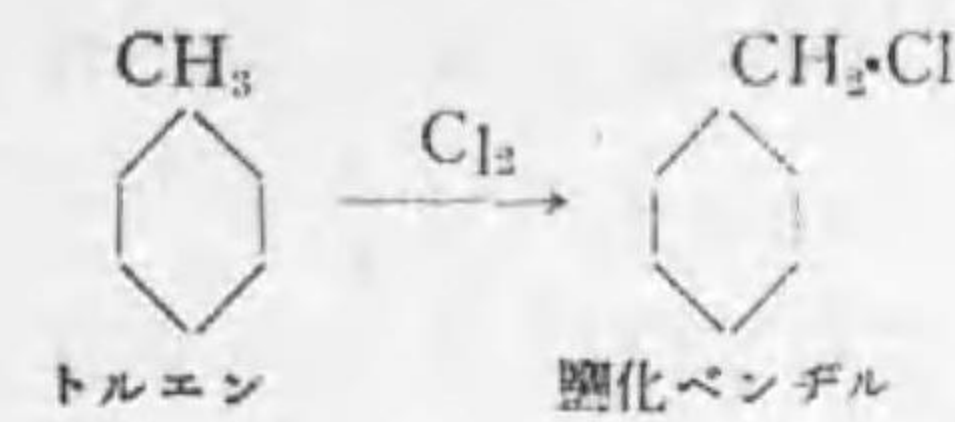


(1) クロルベンゼンとブロムベンゼン 鉄(0.5—1%)又は沃素の觸媒の存在でベンゼンに塩素又は臭素を作用せしむれば容易にクロルベンゼン又はブロムベンゼンを生ず。

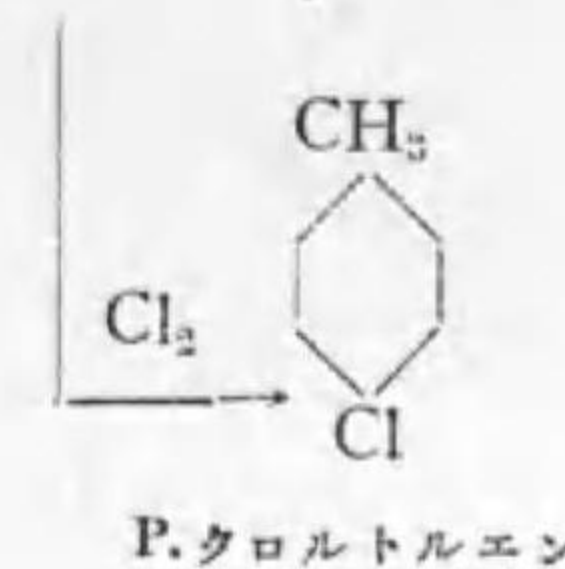


尙石炭酸 C₆H₅OH, アニリン C₆H₅NH₂ と塩素水又は臭素水との作用によりてもえらる

(2) 塩化ベンチル



[沃素と高温或日光照射, Cl₂の濃度小]

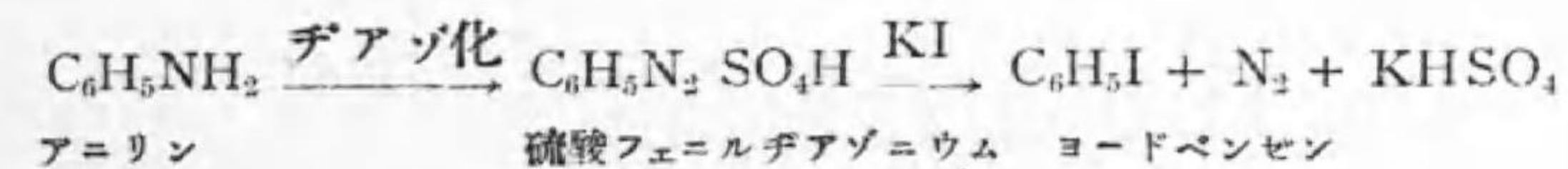


[沃素と常温或冷暗所, Cl₂の濃度大]

アルミニウム或は鉄のハロゲン化物の觸媒の下では例へ前者の条件下でも後者の P.クロルトルエンを生ず。

(註) 前者の条件では、C₆H₅CH₂Cl を生ずる外に C₆H₅CHCl₂ (鹽化ベンチル), C₆H₅CCl₃ (ベンゾトリクロライド) も生ず。

(3) ヨードベンゼン アニリンをジアゾ化しえたるチアゾニウム塩を KI と作用せしめて製す。



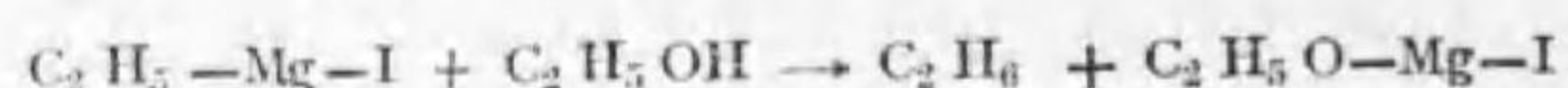
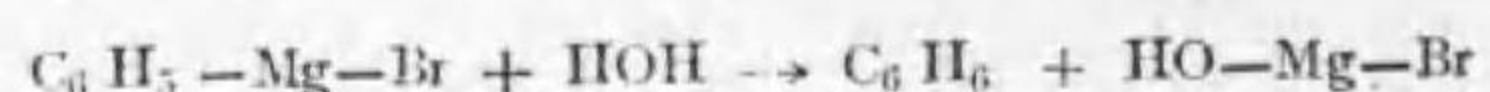
184. Grignard's reagent(グリニユアル氏試薬) ハロゲン化アルキルをエーテルに溶かして、之に金属マグネシウムを加ふればハロゲン化アルキルマグネシウム即グリニユアル氏試薬を生せし事は述べたる所なり。



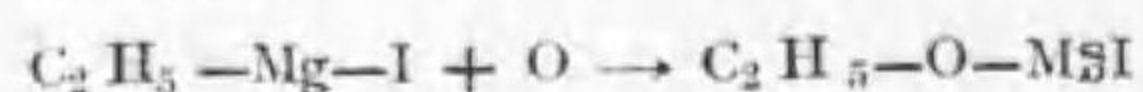
芳香族ハロゲン化物も亦同様に作用す。但し反応を早める爲めにエーテル液中に沃素を加ふ。



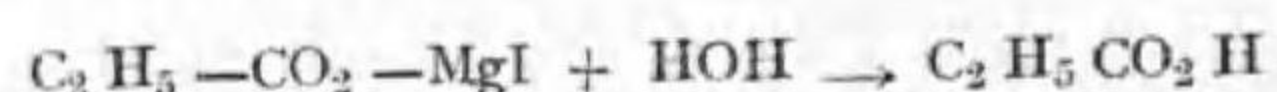
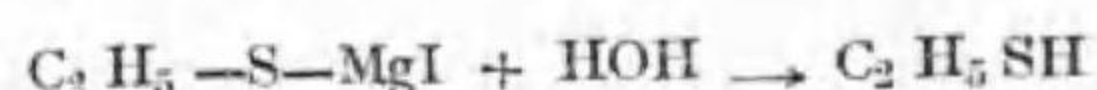
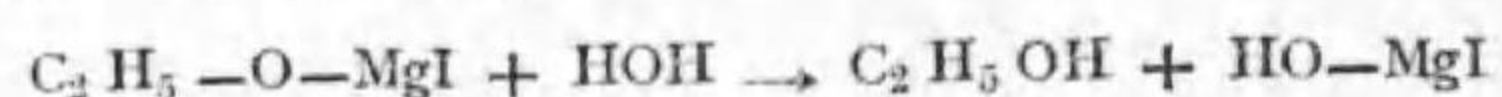
(1) 水、アルコールと作用して炭化水素を生ず



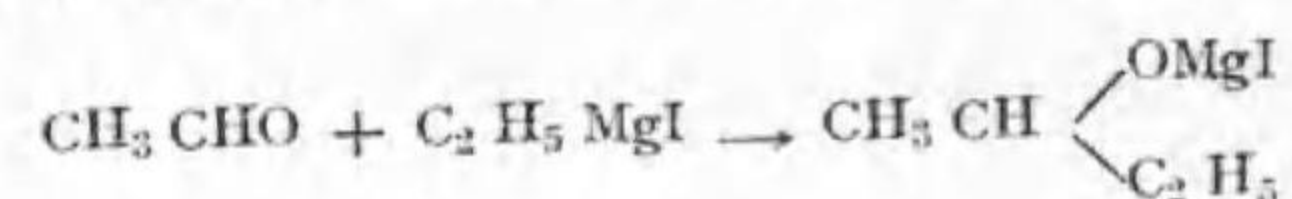
(2) 酸素、硫黄、CO₂等と作用して添加物を生ず。



之等の化合物を加水分解すれば夫々アルコール、マーカプタン、カルボン酸を生ず。



(3) アルデヒド、ケトンの如くCO基を有するものと添加物を作り、加水分解すればアルコールを生ず。

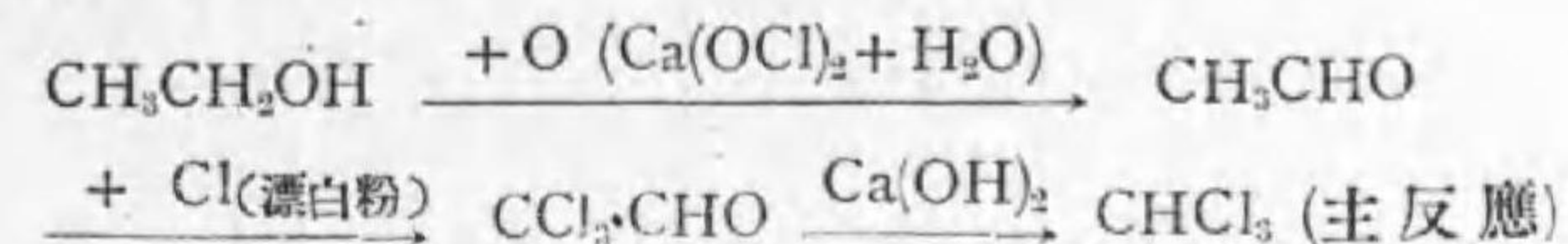


185. 重ハロゲン化物(Polyhalogen compounds)

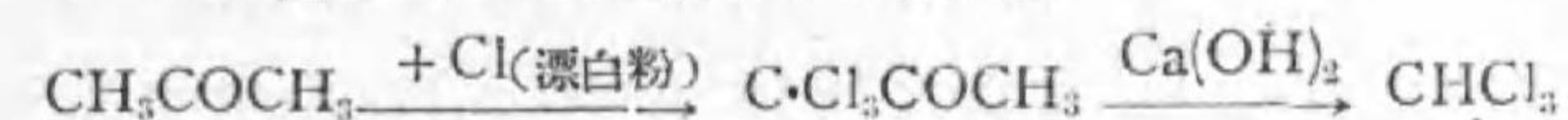
	分子式	mp.	b.p.	状態
クロロホルム	CHCl ₃	—	61°	無色液体
ブロモホルム	CHBr ₃	—	151°	同 同
ヨードホルム	CHI ₃	119°	—	黄色結晶
四氯化炭素	C-Cl ₄	—	76°	無色液体
四氯化アセチレン	CHCl ₂ .CHCl ₂	—	147.2°	同 同

ヨードホルムを除きては、他は總て無色の液体なり。

1 クロロホルム(chloroform) 酒精(85~90%)或はアセトンに漂白粉を加へ、水蒸氣にて90°Cに加熱して塩素化すれば、クロロホルムを生ず。



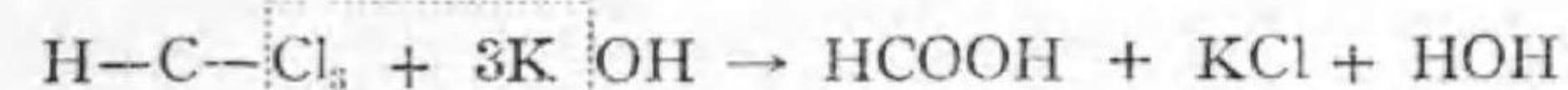
アセトンを用ふれば反應次の如し。



反應後蒸溜すればクロロホルムを得。

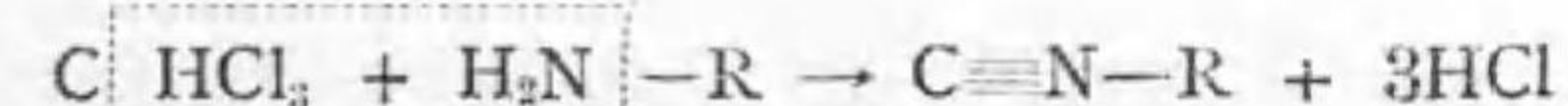
クロロホルムは特臭を有する液体にして、水に溶けがたく且つ不燃性なり。ゴム、脂油等をよく溶解す。クロロホルムは空氣、日光等によりて徐々に分解し消毒劑として用ふ。その際分解を防ぐために1%酒精を加ふる事あり。主なる反應は次の如し。

(1) CHCl₃を稀アルカリ液と所理すれば、蟻酸塩を生ず。



濃アルカリと所理すればCOを生ず。

(2) CHCl₃はアルカリの存在で第一アミンと作用してカルビルアミンを生ず。(251頁参照)



カルビルアミン

カルビルアミンは悪臭あるを以て CHCl_3 或は第一アミンの検出に利用す。

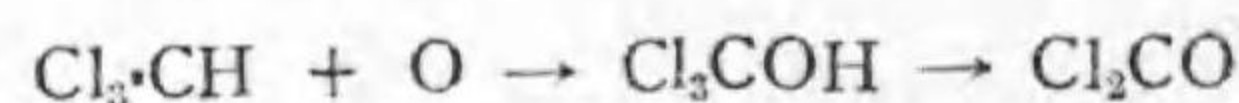
(3) CHCl_3 を濃硝酸にて、ニトロ化すればクロルピクリン(Chlorpicrin)を生ず。



クロルピクリン

催涙せしむる有毒な液体(b.p.=112°)で悪臭を有す。毒瓦斯の一つとして用ひられ又殺虫剤として用ふ。

(4) CHCl_3 を $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ と濃硫酸にて酸化すれば、フォスゲン(Phosgen) COCl_2 を生ず。



2 **ブロモフォルム**(Bromoform) 塩素の代りに臭素を用ひ、酒精及びアルカリとの作用によりブロモフォルムを生ず。土壤コロイドの定量、百日咳の薬等に用ひらる。

3 **ヨードフォルム**(Iodoform) 防腐力を有し特臭ある黄色の結晶にして水に溶けがたく酒精、エーテル等に溶解す。

水に少量の酒精を加へ、 K_2CO_3 にてアルカリ性となし次に少し沃素を加へて温むれば、ヨードフォルムの特有な刺激臭を發す。之れをヨードフォルム反應と稱し、酒精の微量検出法に用ふ。工業的には沃化加里と炭酸曹達を加へた酒精水溶液を 60~70° C で電解酸化

して製す。この際陽極には白金陰極にはニッケル網を用ふ。

CHI_3 にパラフォルムを加へたものをエカヨードフォルムと云ひ防腐剤に用ふ。

ヨードフォルムに沃化水素酸及び赤磷を加へて熱すれば、重き無色の液体(比重 = 3.292 (18°)) 沃化メチレン(methylene Iodide) CH_2I_2 を生ず。ベンゼン(比重 = 0.8736 (20°)) と混すれば、任意の比重の液を生ずるを以て、人造寶石の識別、鑛石の分離等に用ひらる。

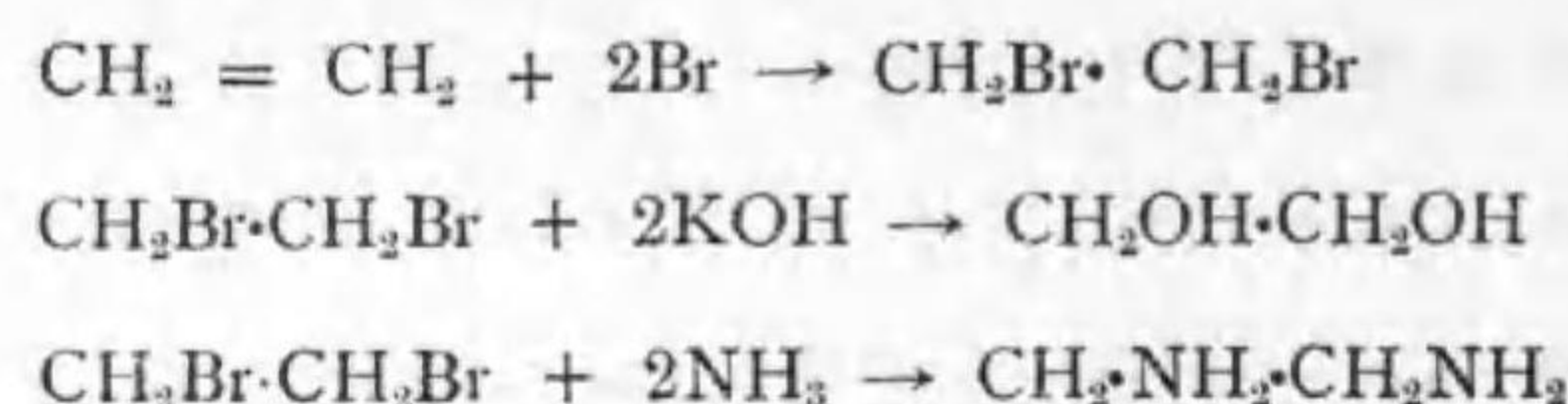
4 **四塩化炭素** (Carbon tetrachloride) クロロフォルムに似た臭ひを有する無色の液体にして不燃性、支燃性なく、脂油等の溶剤、醫藥等として用ゐらる。二硫化炭素に沃素、五硫化アンチモン等の觸媒の存在で塩素を通すれば四塩化炭素を生ず。



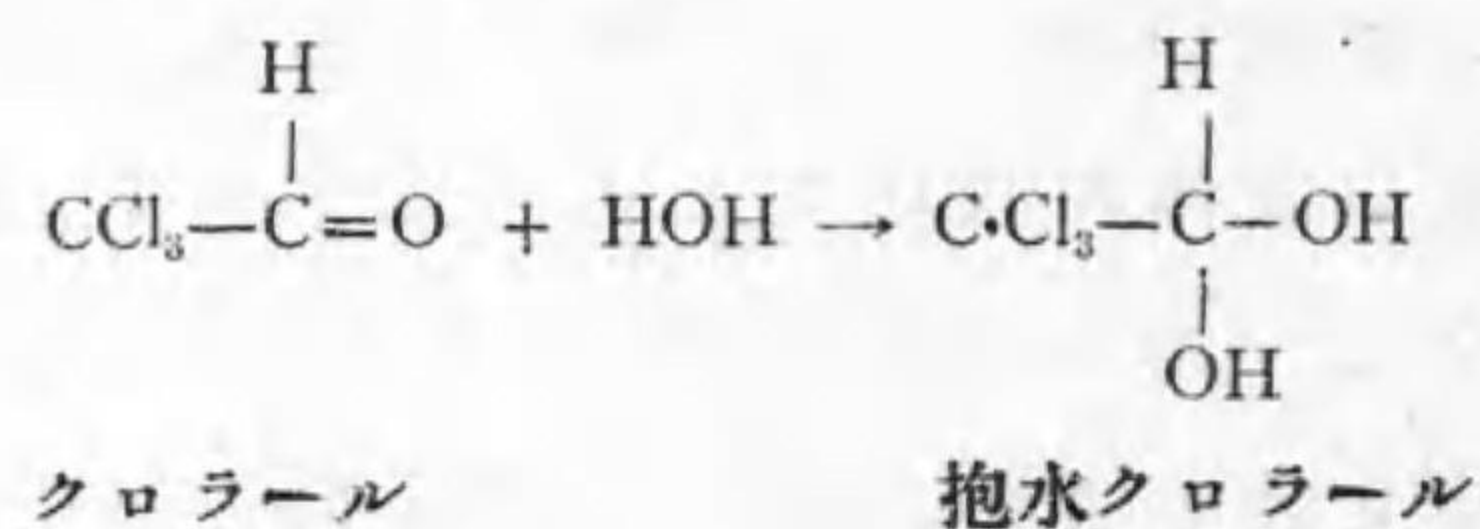
5 **四塩化アセチレン** (Acetylene tetrachloride) 五塩化アンチモンの觸媒の下でアセチレンに塩素を作用せしむれば無色の液体四塩化アセチレンを生ず。醋酸セルローズをよく溶かす故溶剤として用ゐらる。その他不飽和塩化物の製造に用ふ。四塩化アセチレンを水中に懸垂し、亞鉛を加へて蒸溜すればデクロルエチレン $\text{CHCl}=\text{CH}\cdot\text{Cl}$ (b.p.=55°) を、又石灰乳を加へて煮沸すればトリクロルエチレン $\text{CCl}_2=\text{CH}\cdot\text{Cl}$ (b.p.=88°) を生ず。

之れらは脂油の溶剤として用ひらる。

6 臭化エチレン (Ethylene bromide) エチレンに臭素を作用せしめて生ずる臭化エチレン $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$ は極めて反応しやすき液体 (b.p = 131°) にしてエチレン二置換体の製造に用ひらる。

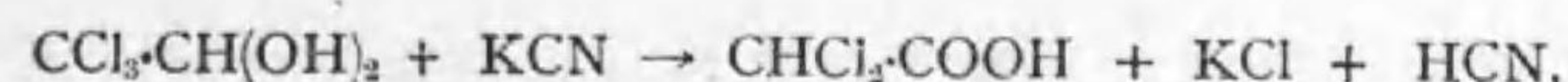


7 クロラール (Chloral) $\text{C} \cdot \text{Cl}_3\text{CHO}$ クロロホルム製法の際には先づ酒精と塩素とよりトリクロルアセトアルデヒド(クロラール)を生じ、更にアルカリ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)によりて CHCl_3 となれり。従つてクロラールは酒精を塩素化して製す。無色油状の液体 (b.p. = 97.7°) にして水と混和せぬ。されど水と共に煮沸すれば水に溶解しやすき抱水クロラール $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{HO})_2$ の結晶 (m.p. = 59°) を生ず。睡眠剤として用ゐらる。



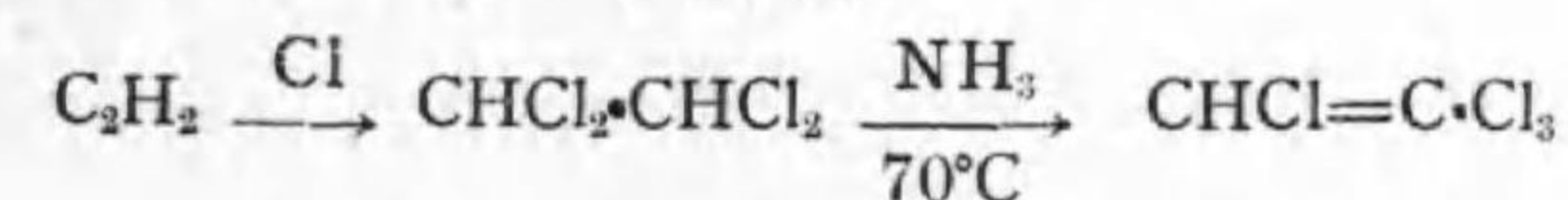
クロラールは重合しやすく又アムモニア性硝酸銀液を還元す。クロラール(抱水クロラール)を發烟硝酸で酸化すればトリクロル醋酸(Trichloroacetic acid) $\text{C} \cdot \text{Cl}_3\text{CO}_2\text{H}$

(m.p. = 55°C) を生ず。又抱水クロラールに KCN を作用せしむればヂクロル醋酸 (Dichloroacetic acid) (b.p. = 190—191°) を生ず。

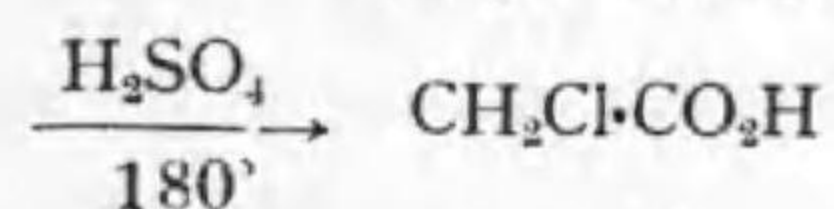


8 クロル醋酸 (Chloroacetic acid) $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ 氷醋酸に 4% S (又 SCl_3) を加へて煮沸しつゝ塩素を通ずればクロル醋酸を生ず。水に溶解しやすき結晶 (m.p. = 63°C) にして其蒸氣は眼を刺激して催涙せしむ。青藍の合成、セルローズエステル、催眠剤ペロナルの製造等に用ひらる。

アセチレンよりの製法



テトラクロルエタン トリクロルエチレン



クロル醋酸

186. ハロゲン化合物の生理作用 脂肪族化合物中に塩素原子置換する時は、毒性を示し且つ麻酔作用をあらわすものあり。麻酔作用を有する塩素化合物は次の如し。

クロロホルム (CHCl_3)、クロラール ($\text{C} \cdot \text{Cl}_3\text{CHO}$)、トリクロルヒドリン ($\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$) 等次にベンゼン核にハロゲンを加入すれば、一般に防腐力を増加す。尚ヨードホルムの如く沃素化合物も

亦この防腐性大なり。

187. ハロゲンの検出及微量定量 検出法は 109 節にあり。

有機物を KOH と熔融し、沃化物は熔融物をアルコールで抽出し、 KMnO_4 で酸化せし後チオ硫酸曹達で滴定す。臭化物及び塩化物は水で抽出せしものゝ一部を取り臭素は perhydrol で酸化せる後クロロフォルムで抽出す。他の酸化性物質を除ける後 KI を加へ遊離する沃素をチオ硫酸曹達で滴定す。塩素は抽出水溶液中のハロゲンの滴定と臭素の量との差より求む。

再考問題 其十三

1. CH_3I と CHI_3 との性質の異同及び名稱を問ふ。
2. CHCl_3 及び CCl_3CHO に就き知る所を記せ。
3. ハロゲン化アルキルとハロゲン化アチルとの性質の異同を論ぜよ。
ハロゲン化アチルは脂肪酸のハロゲン化物にして $\text{RCO}\times$ なる一般式を有す。但し R はアルキル基、 \times はハロゲン原子を表はす。ハロゲン化アチルの代表鹽化アセチル CH_3COCl は無色刺激性の液体 (b.p.=55°) にして空気中では發煙し極めて反應力に富む。
4. ベンゼン核中の水素をハロゲンと置換すれば如何なる性質を帯ぶるに至るか。
5. 脂肪族ハロゲン化合物と芳香族ハロゲン化合物との性質を比較せよ。

第二章 含硫黄化合物

無機化學に於て化學工業の生命をなす硫酸 H_2SO_4 や卵の腐敗せる如き特臭を有する硫化水素 H_2S 等の含硫黄化合物を學びたる時硫黄原子は酸素原子と同族列にあるを以て兩者の化合物も類似せる事を知れり。

HOH (水) HSH (硫化水素)

有機化學に於てはシスチン、システインの如きアミノ酸及びある蛋白質は硫黄を含有し硫化反應を呈すること、チオ尿素等の存することを學びたり。

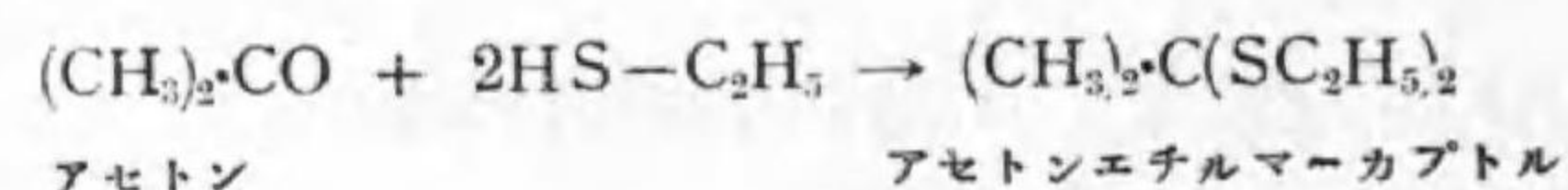
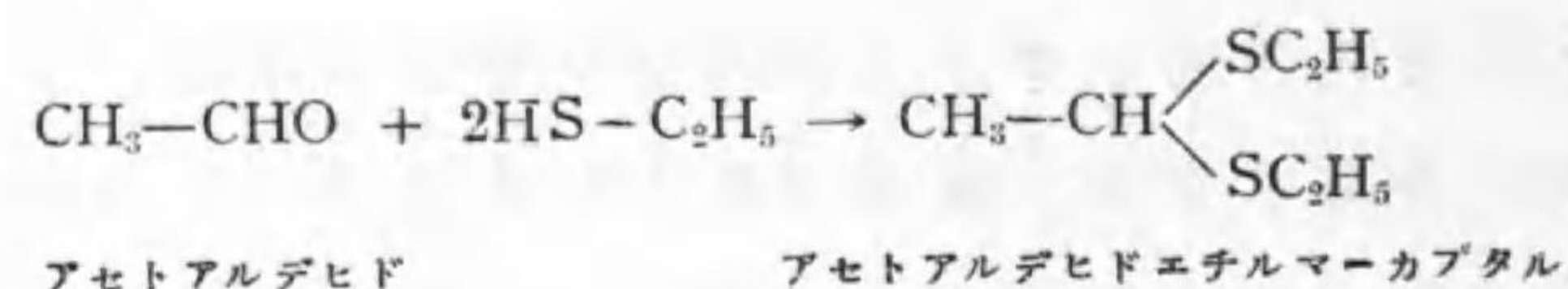
188. マーカプタン (Mercaptan) アルコール $\text{R}\cdot\text{OH}$ の酸素原子を硫黄原子で置換せると考へられるものを $\text{R}\cdot\text{SH}$ マーカプタンと總稱す。マーカプタンは H_2S の水素原子の一つをアルキル基で置換せるものと考ふることを得。

(1) マーカプタン (Mercaptan) アルコールには、多數あれどエチルアルコールを單にアルコールと呼ぶ如くエチルマーカプタンを單にマーカプタンと呼ぶ。惡臭ある液体 (b.p.=36°) にして、 CuO PbO 等の酸化物とマーカプタイド (Mercaptide) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{Cu}$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{Pb}$ を生ず。マ

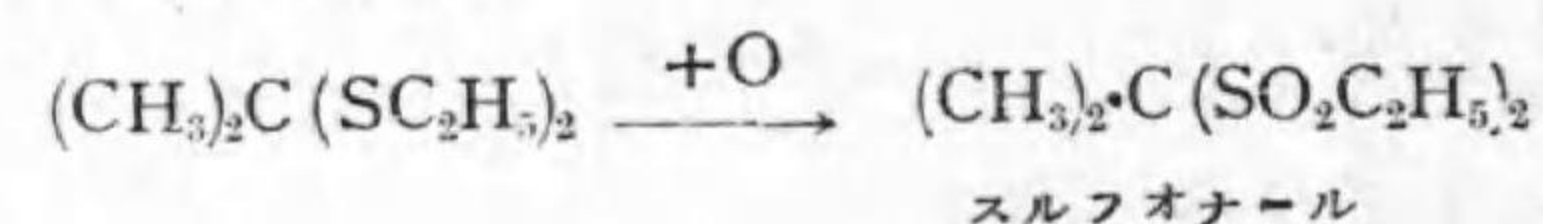
ーカブタンは沃化エチルに硫化水素加里を作用せしめて製す。



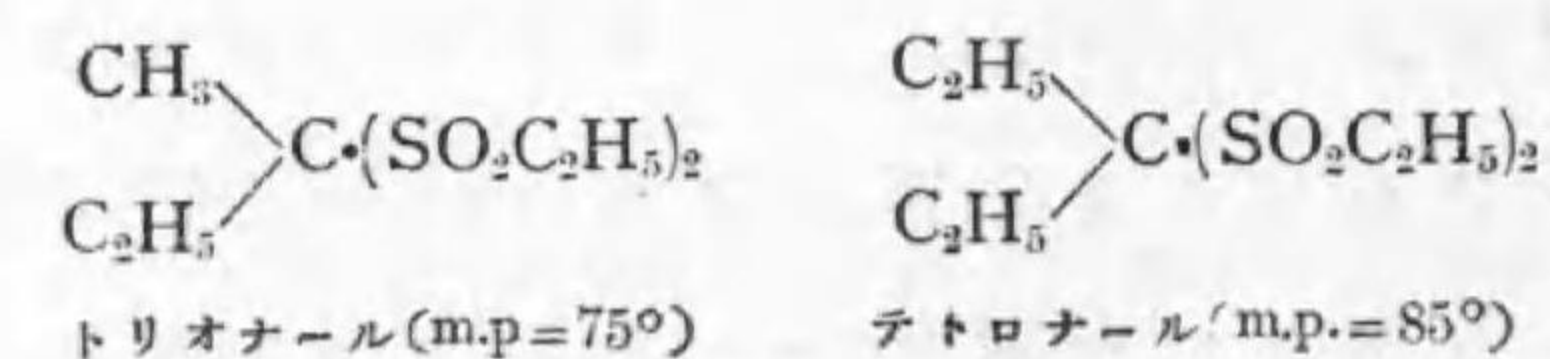
マーカブタンはアルデヒドと化合してマーカブタル (Mercaptal) を、ケトンと化合してマーカブトル (Mercaptol) を生ず。



えたるマーカブトルを酸化すればスルフォナール (Sulphonal) を生ず。

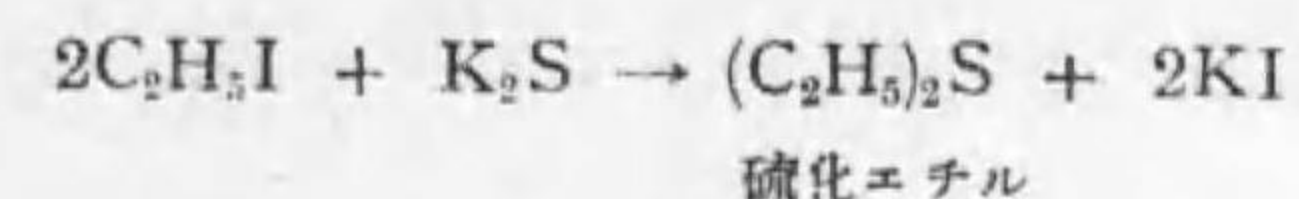


(2) スルフォナール スルフォナールは無色の結晶(m.p.=125°-126°)にして温水及び酒精に溶け催眠剤として用ゐらる。トリオナール(Trional), テトロナール(Tetronal)等も同じく催眠剤なり。



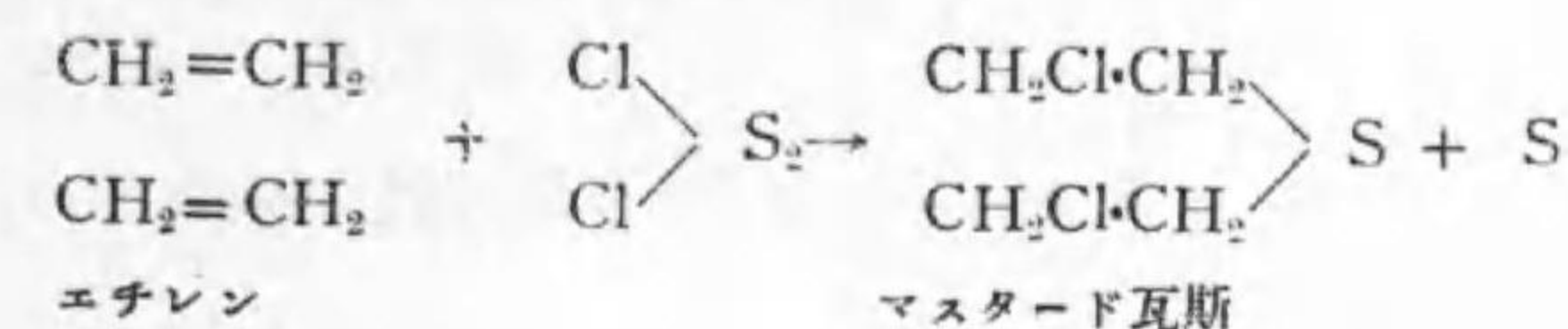
189. チオエーテル (Thioether)

(1) チオエーテル



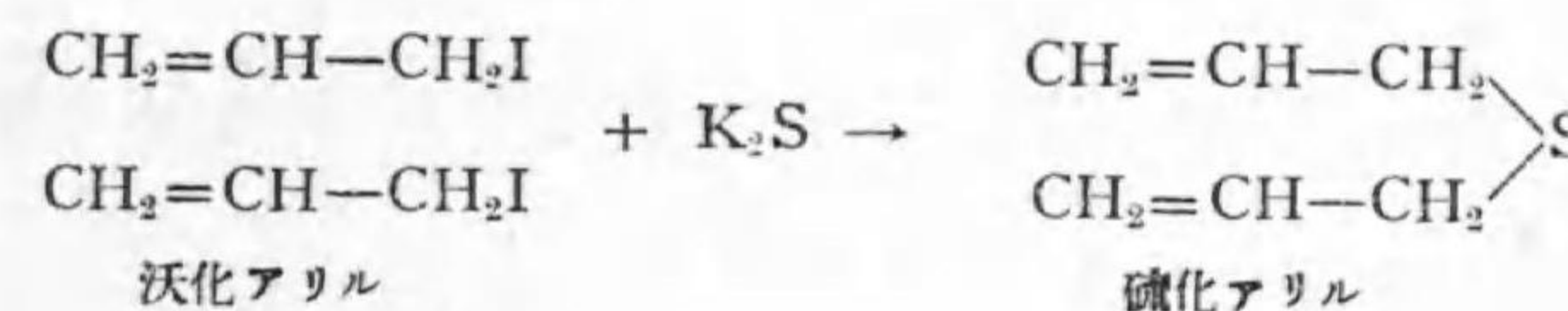
生ずる硫化エチルは單にチオエーテルと稱し、悪臭を有す。

(2) マスタード瓦斯 (Musterd gas) 猛烈なる毒瓦斯(b.p.=216°) でエチレンより製す。



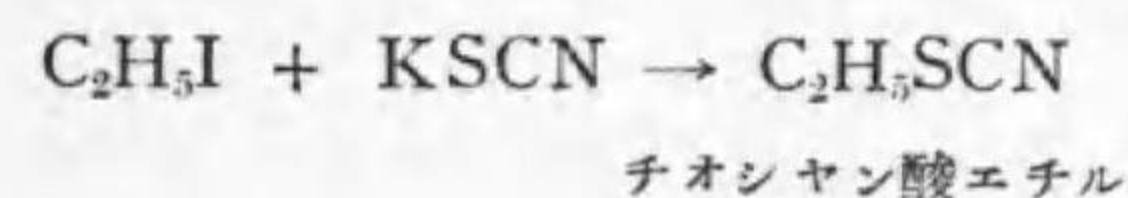
マスタード瓦斯は硫化ββ'ジクロルエチルなり。

(3) 硫化アリル (Allyl sulphide) 硫化アリルはアリルチオエーテルにして、蒜油(Oil of Garlic)の主成分にして悪臭を有する液体なり。

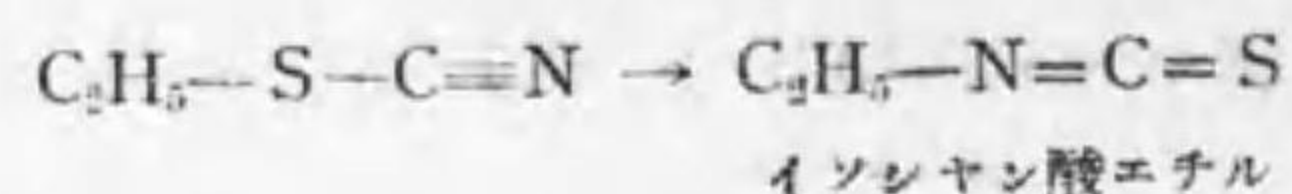


190. チオシヤン酸 (Thiocyanic acid) HCNS

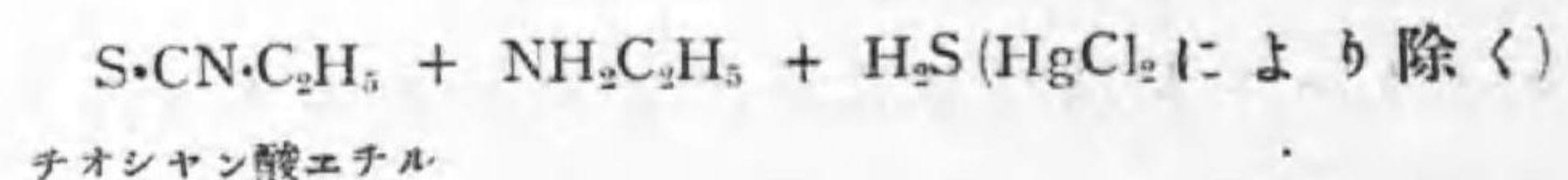
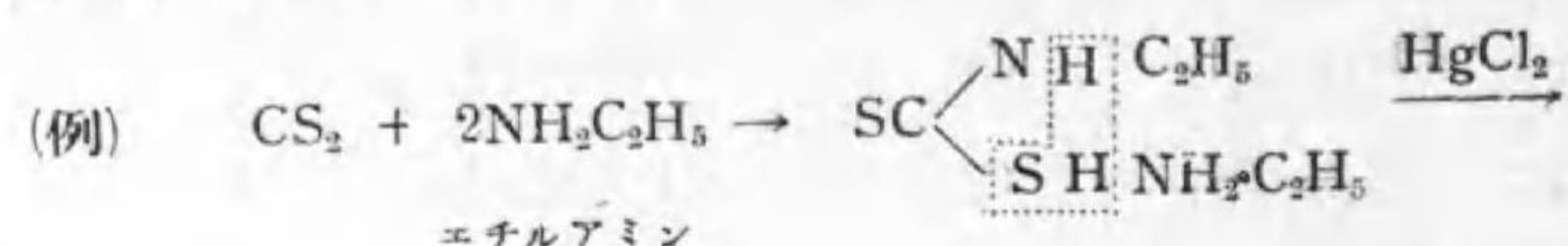
(1) チオシヤン酸エステル 沃化アルキルにチオシヤン酸加里(ロダン加里)を作用せしむれば、チオシヤン酸アルキルなるエステルを生ず。



このエステルを長く熱すれば、イソシヤン酸エチルに變ず。



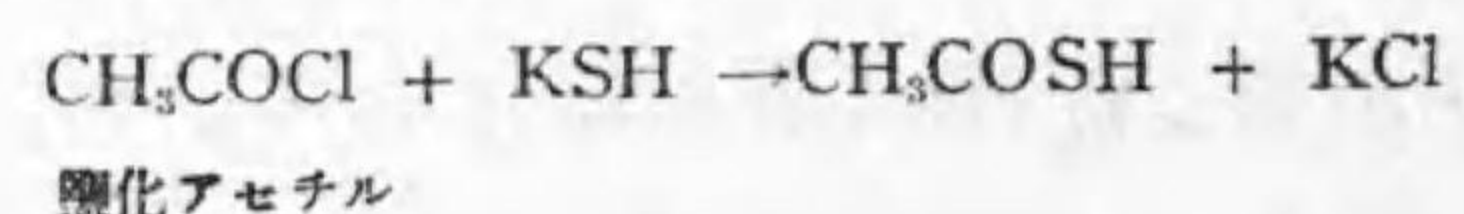
(2) **イソシアン酸アリル** (Allyl isocyanate) イソシアン酸アリル $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{NCS}$ は芥子油 (Mustard oil) の主成分なり。従つてイソシアン酸エステルを芥子油類と総稱し、二硫化炭素と第一アミンとより製す。



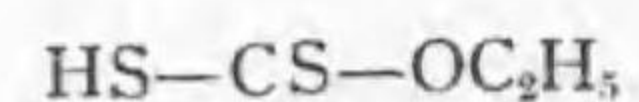
之れを芥子油反応と稱し、逆に第一アミンの検出に利用せらる。

191. チオ酸

(1) **チオ醋酸** (Thioacetic acid) CH_3COSH 悪臭ある液体にして、分析上 H_2S の代用となす。

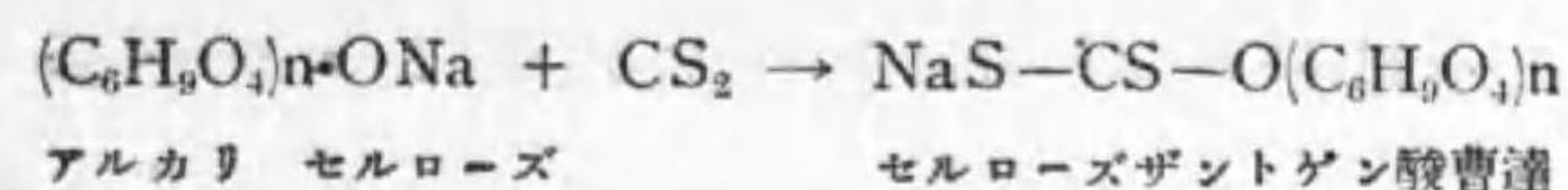


(2) **ザントゲン酸** (Xanthogenic acid) ザントゲン酸はチオ炭酸のエチルエステルなり。その示性式は次の如し。



ザントゲン酸と水とを加壓して 500°C に熱せるものはよくセルローズを溶解し次に分解せしむ。

$\text{C}_2\text{H}_5\text{—}$ 基にセルローズの結合せるものはセルローズザントゲン酸にして更らに H を Na で置換すればセルローズザントゲン酸曹達なり。之はアルカリセルローズに CS_2 作用せしめて生ずるもので硫化反応と稱してヴィスコース絹の製造の一工程なり。



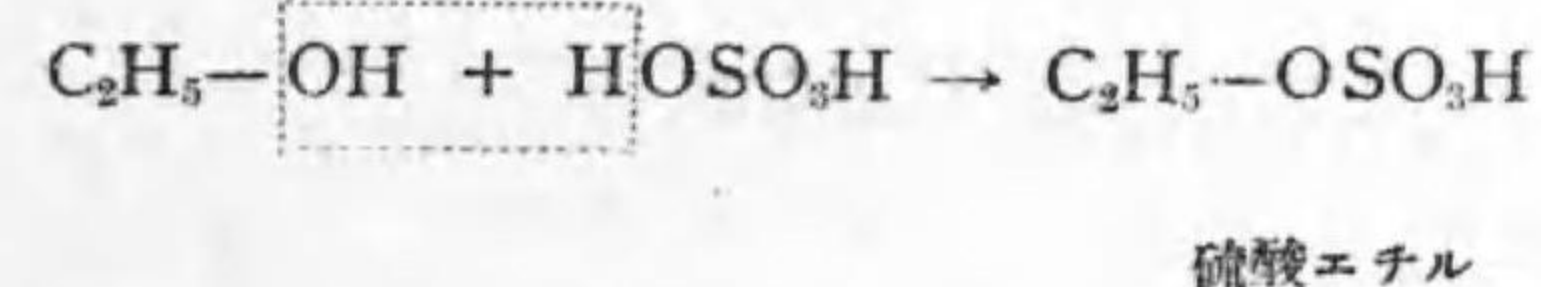
之は赤黄乃至褐黄色、柔質粘状の化合物で、稀アルカリ液に溶解すれば、ヴィスコース (Viscose) を生ず。

192. チオアמיד (Thio amide) **チオ尿素** (Thio urea) $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (140節)

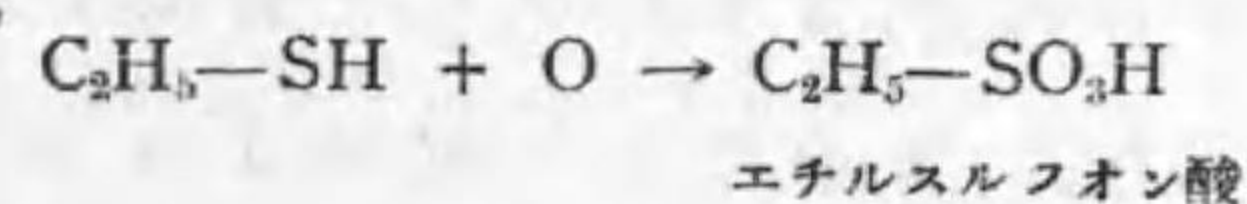
193. スルフォン酸 (Sulphonic acid)

(1) **スルフォン酸** $\text{R—SO}_3\text{H}$

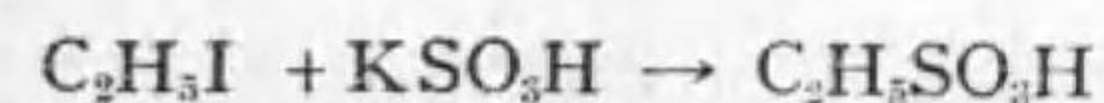
酒精に硫酸を作用せしめると中和作用を起し、硫酸エチルなるエステルを生ず。



所がマーカプタンを酸化するとスルフォン酸を生ず

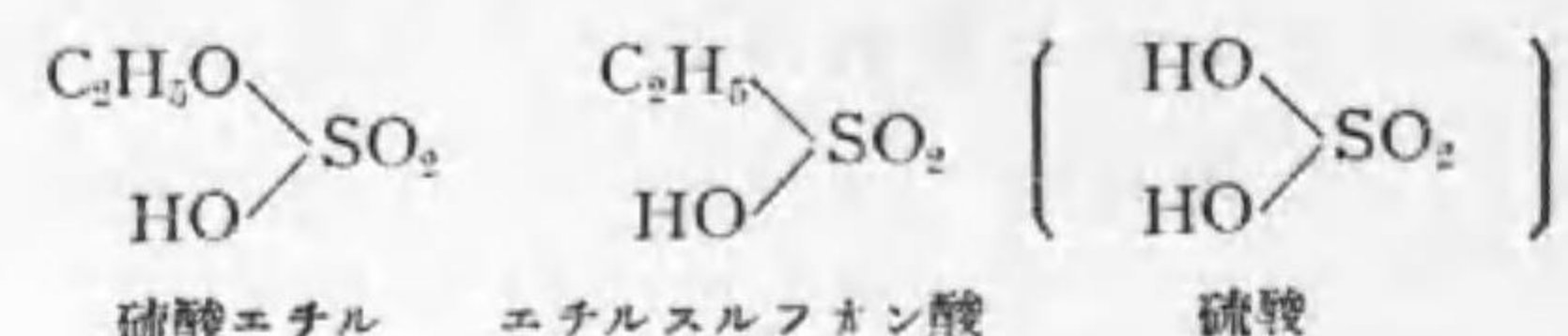


又沃化エチルに亜硫酸塩を作用してもえらる。



スルフォン酸はエステルの如く加水分解してアルコ

ール及び亜硫酸を生ぜず。従つてエステル及びスル
フオン酸は次式で表はさる。

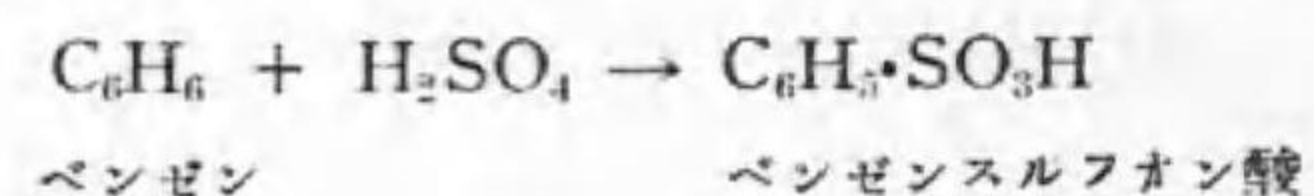


硫酸エチルは硫酸の OH 基中の水素とエチル基で置
換し、スルホン酸は硫酸の OH 基とエチル基を置換
せるものなり。前者はエチル基と硫黄原子は酸素原
子によりて結び付き、後者はエチル基は硫黄原子に直
接結合す。

(2) 芳香族スルホン酸 (Aromatic sulphonic acid)

(a) ベンゼンスルホン酸 (Benzene sulphonic acid)

ベンゼンに濃硫酸(發烟硫酸)を 100°C で作用せしむれ
ば、ベンゼン核中の水素原子はスルホン酸基—SO₃H
と置換してベンゼンスルホン酸を生ず。



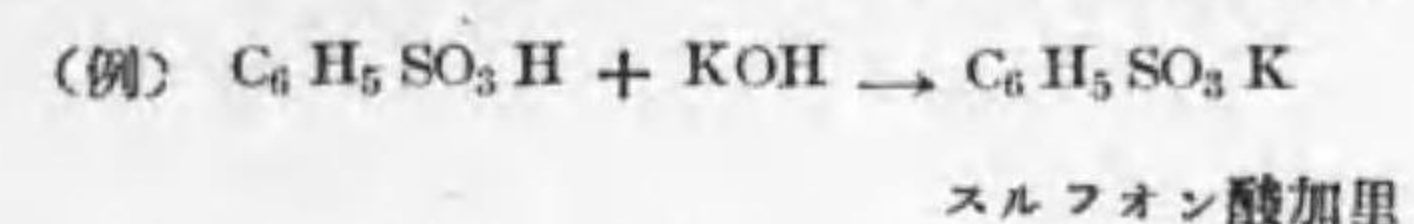
この反応をスルホン化と稱す。

反応混合物を食塩水に注げばスルホン酸はナトリ
ウム塩となりて澱沈す。水素原子と置換する SO₃H
基の数は、反応温度、酸の濃度、スルホン化する物質の
性質等によりて異なる。

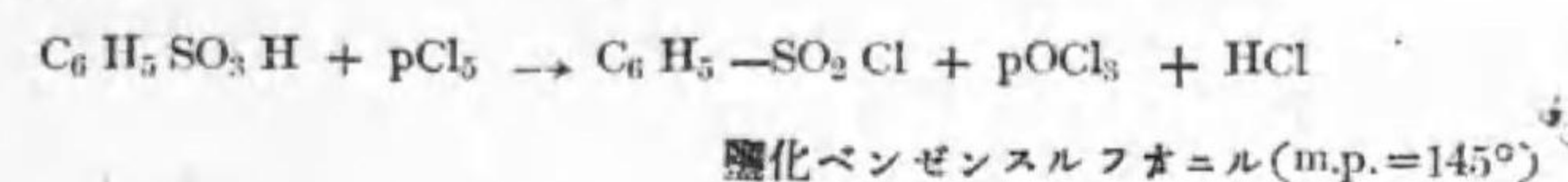
ベンゼンスルホン酸は、水に溶解やすき無色の結

晶(m.p.=42°)にして、その水溶液は強酸性を有す。其反
應次の如し。

(I) アルカリを加へて中和すれば鹽を生ず

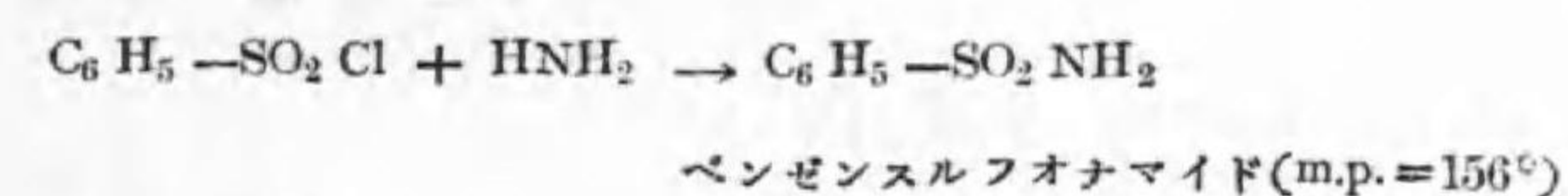


(II) pCl₅とより鹽化ベンゼンスルフォニル (Benzen sulphonyl chloride)
を生ず。

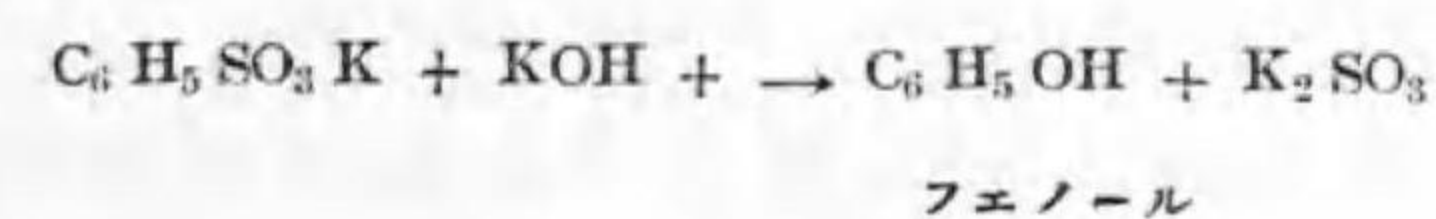


之は、アミンの識別に用ひらる。

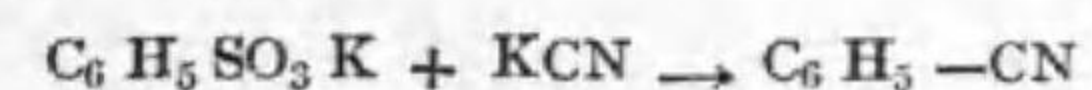
(III) この鹽化物は NH₃と作用して、ベンゼルスルフォナマイド (Ben
zensulphonamide)を生ず。



(IV) スルホン酸加里をアルカリと共に熔融すれば、フェノール
を生ず。

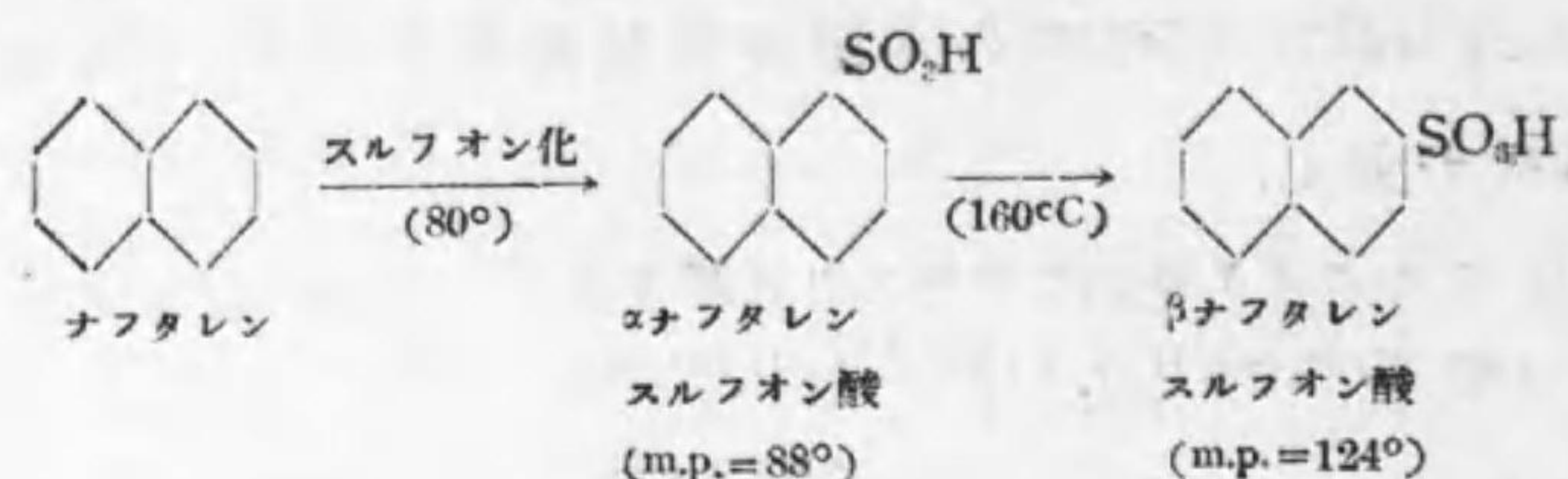


(V) スルホン酸加里を KCN と熔融すれば、ニトリル(シヤン化
合物)を生ず。



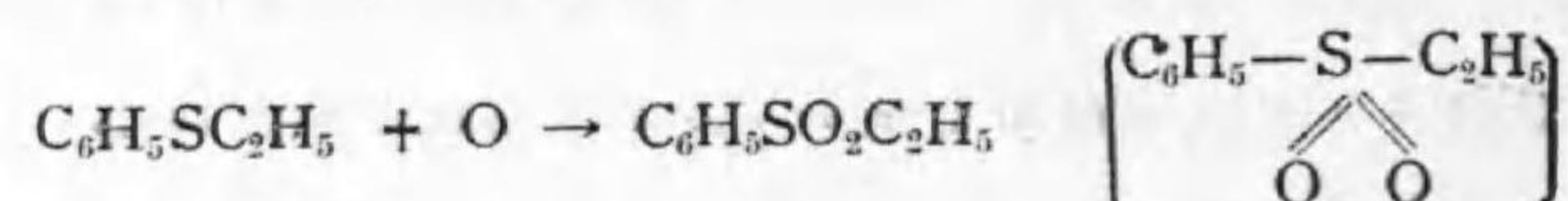
(2) ナフタレンスルホン酸 (Naphthalene sulphonic acid)

ナフタレンをベンゼンの時の如くスルホン化して
えらる。その際 30° 位でスルホン化すれば、α ナフ
タレンスルホン酸を生じ、之を 160°C に熱すれば、β ナ
フタレンスルホン酸に變ず。



水に溶解やすき化合物で、容易にジアゾ化合物と結合してアゾ色素を生ず。その反応はベンゼンスルホン酸に類す。

194. スルフィン酸 (Sulphinic acid) ベンゼンに SO_2 を通ずれば、ベンゼンスルフィン酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{H}$ を生ず。硫化フェニルエチル $\text{C}_6\text{H}_5\text{—S—C}_2\text{H}_5$ を酸化すれば、スルフォーン (Sulphone) を生ず。

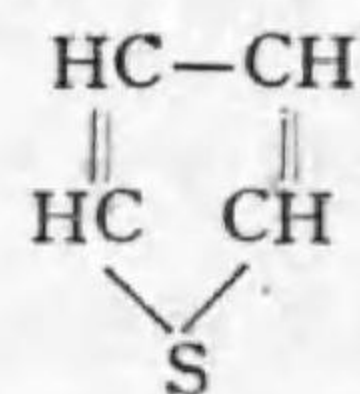


フェニルエチルスルフォーン

スルフォーン中のフェニル及エチル基は直接に硫黄原子と結合す。

195. 含硫黄環状化合物

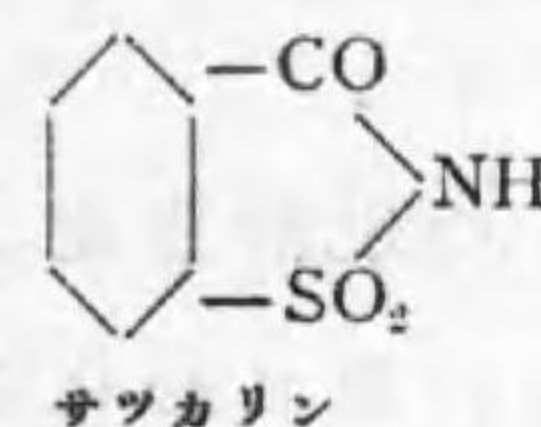
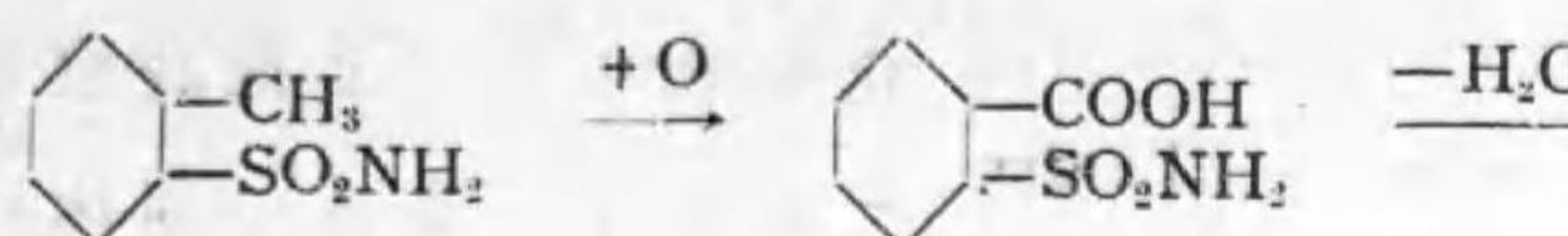
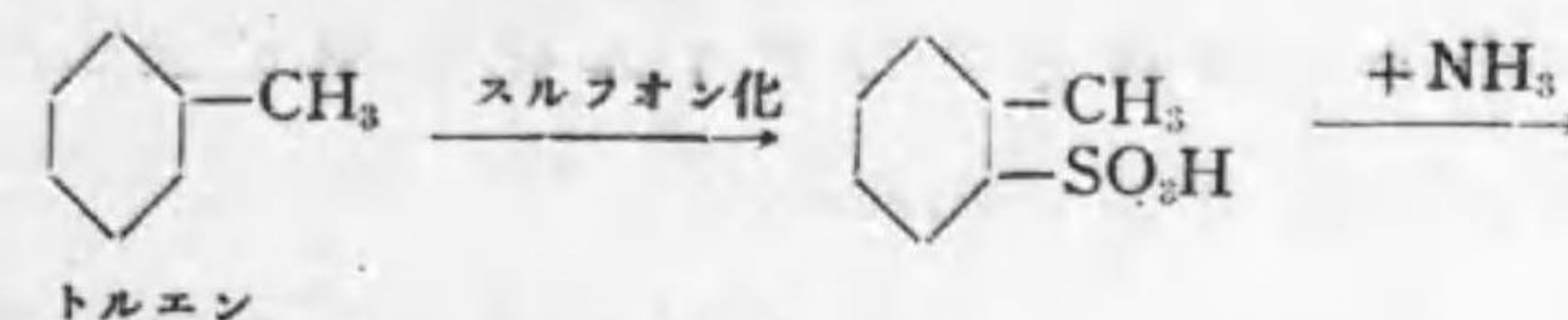
(1) チオフェン (Thiophene)



(2) システインとシスチン (Cysteine and Cystine) (138節)

(3) サツカリン (Saccharin) サツカリンはトルエン C_6H_5 CH_3 より作れる化合物にして、甘味蔗糖の 500 倍を有

す。されど營養價なし。



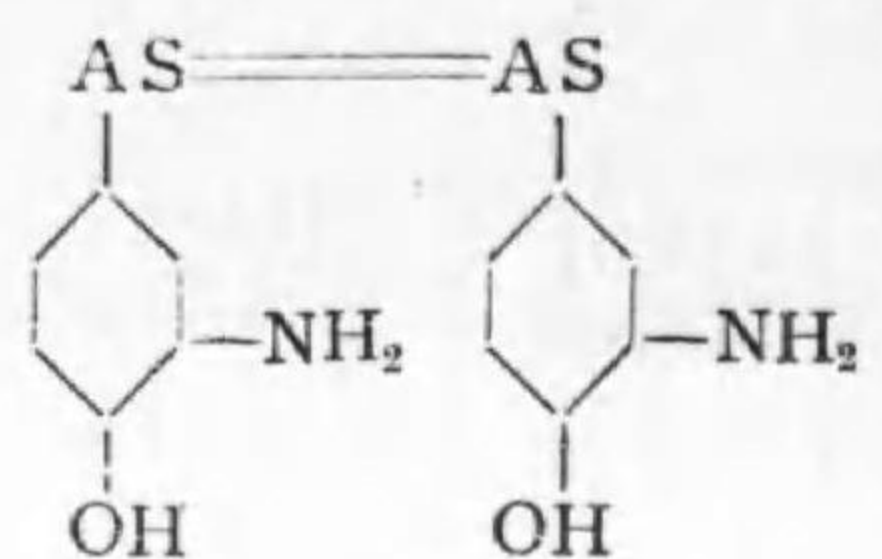
サツカリンのナトリウム塩 $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot \text{Na}$ は水に溶解易し。

第三章 含砒素化合物

196. カコデイル化合物 (Cacodyl compounds) 砒化水素 H_3As の水素原子をアルキル基にて置換せる化合物で不快なる臭氣を有す。Bunsen(1839)氏は無水砒酸と醋酸加里との混合物を蒸溜して、極めて悪臭ある有毒の液体 (b.p. = 120°) を得之を酸化カコデイルと呼び、して $(\text{CH}_3)_2\text{As—}$ 基をカコデイル基 (Cacodyl group) と名づけた。トリメチルアルシン (Trimethyl arsine) は塩基性

を存し、第四アルキルアムモニウム塩に相當する塩を生ず。砒素の化合物をカコデイル化合物と云ふ。

197. サルバルサン (Salvarsan)



左の如き構造を有する砒素化合物にして、其塩酸塩として市販す。黄色の固体にして酸化しやすし。

サルバルサンは p. アミノフェノール、亞砒酸曹達より製す。サルバルサンは、銅、水銀、銀、金等の塩と複化合物を生ず。

第六篇

有機物を顧みて

第一章 有機化合物の分析

198. 有機化合物中の元素 有機化合物をかへりみると

メタン、ベンゼン (炭素と水素よりなる)

酒精、酸、アセトン

脂油、炭水化物 (炭素、水素と酸素よりなる)

アニリン (炭素、水素と窒素よりなる)

アミノ酸 (炭素、水素、窒素と酸素よりなり或る者は更に硫黄を含む)

蛋白質 (炭素、水素、窒素、酸素に加ふるに磷、硫黄等を含むものあり)

クロロホルム (炭素、水素及び塩素よりなる)

之れより有機化合物中に存する重なる元素は次の如し。

元 素	分 子 式	原 子 番 號	原 子 價
Carbon.	C	6	4
Hydrogen.	H	1	1
Oxygen.	O	8	2
Nitrogen.	N	7	3, 5

Phosphor	P	15	3, 5
Sulphur.	S	16	2, 4, 6

之の他時としてハロゲン(Cl, Br, I)を含む。

斯様な元素はすべて簡単な方法で検出及定量することを得。但しOだけは直接に測る良き法なし。

199. 主なる元素の検査 [炭素] 複雑なる化合物は之を静かに熱すれば炭化して、炭素を遊離するよりその存在を知る。が組成が單純で揮發性のものは炭化せぬ。一般にCの存在を知るにはCuOの如き酸化剤と共に試験管中で熱しCO₂を生ずるや否やをたしかむ。Ba(OH)₂水を加えて白濁すればCO₂の存在す。従つてCの存在を知る。

[水素] 同様にCuOで酸化して、水蒸氣の生ずるやを検す。

[窒素] Naの一片と共に熱すれば、極めて盛に反應おこりシアン化曹達NaCNを生ず。冷却後水に溶かして濾せる液にFeSO₄液と數滴のKOH溶液を加えて温め次にHClにて酸性にすれば、プルシアン青の青色溶液を生ず。(多量にNを含めば沈澱を生ず)

[硫黄] Nの場合と同様に所理すれば、硫化曹達Na₂Sを生じ、水に溶かし濾して、ニトロプルシドナリウム(Sodium Nitroprusside)液を加ふれば紫色を呈す。

[ハロゲン] 銅網を細き圓筒狀に巻き焰にて青色焰の

出ぬまで良くやき、冷却後可檢物の少量を銅網上におきて焰中に入れば、Clがあるときは青色に、Br又Iがあれば綠色に着色す。

[磷] 可檢体を先づ濃硝酸と200~250°位に熱して酸化して磷酸とする。之にモリブデン酸アムモニウムを加ふれば、磷モリブデン酸アムモニウムの黄色沈澱を生ず。

200. 微量分析法 その元素の特有な結晶を作りて顯微鏡にて検査するもの、呈色反應を利用して比色計にて測定するもの、吸収スペクトルによるもの等の方法あり。

實驗第二十六

- (1) 0.2g 許りの粉末にせる石炭につきて、炭素と水素とを定量せよ。
- (2) 石油2c.c.を試験管にとり約0.25gのナトリウムを加へて熱し分解せしむ。直ちに蒸溜水8c.c.を入れたるビーカー中に注ぎてナトリウムを全く溶かし濾過し之れに2~3滴のナトリウムニトロプルシド溶液を加へて見よ。硫黄存在すれば紫色を呈す。
- (3) 蘭を水中で煮てセリシンを分離せしめ電解透析によりて夾雜物を除き沈澱物を乾して元素分析を行へ。

201. 元素定量分析 有機化合物はイオン化する傾

合非常に少なきため、一つ一つの元素を別々に定量、分析しなければならぬ。

[炭素と水素の定量] 可検体を CuO と熱して酸化せしめ、 $C \rightarrow CO_2$ 、 $H \rightarrow H_2O$ となして各々を別々に 40% KOH 及無水 CaCl₂ に吸収せしめてその重量を秤量す。

$$C\% = \frac{\text{生じた } CO_2 \text{ の重量}}{11} \times \frac{100}{\text{もやせる物質の量}}$$

$$H\% = \frac{\text{生じた水の量}}{9} \times \frac{100}{\text{もやせる物質の量}}$$

[窒素の定量] 供試品を CO₂ 氣中にて熱して分解せしめ生ずる遊離窒素の体積をシッフ氏窒素計 (Schiff's Nitrometer) を用ひて測定す。

えたる体積 Vc.c. より窒素の重量 W を求むる式次の如し。

$$W = \frac{V(h-e)}{760(1+0.003665t)} \times 0.001256 \text{ 瓦}$$

V……測定せる体積 (c.c.)
 h……氣壓計の高さ (m.m.)
 e……測定の温度における水蒸氣の張力
 0.001256gr は標準状態に於ける N₂ 1c.c. の重量なり。

キルダール氏法 (Kjeldahl's Method.)

0.5 瓦の試料を秤り、500c.c. の硬質フラスコに入れ 15c.c. 純濃硫酸と約 10 瓦無水 K₂SO₄ を加ふ。後者は液体の温度が昇つて酸化が行はる時促進せしむるためなり。液は始めは黒色を呈すれど熱するにつれ次第に透明となり殆ど無色となるまで熱す。(有機物は硫酸で酸化され N は (NH₄)₂SO₄ となる。)

$\frac{1}{2}$ ~ 1 時間で分解が終ればフラスコを冷却せしめ水の 2~3 容で稀釋す。即ちフラスコを蒸溜装置につなぐ。之に 30gr NaOH を 60c.c. の水にとかした液を壁に傳はらせつゝ静かに内部の液と出来る丈けまざらぬ様に加へる。(アムモニアを遊離せしむ) 尙バンピング (Bumping) を防ぐため粒状亞鉛か有孔陶器の小片を加ふ。栓をしてフラスコを振盪しよく混合せしめ、 $\frac{N}{2}$ HCl 又 H₂SO₄ 25c.c. 中に溜出せしめアムモニアがなくなるまで熱す。($\frac{1}{2}$ ~ $\frac{3}{4}$ 時間を要す) 溶液を $\frac{N}{10}$ Na₂CO₃ でメチルオレンジを指示薬として滴定しアムモニアと中和せざる HCl 又 H₂SO₄ の量を求め之より中和に要した酸の量から N の量を定む。

[ハロゲン定量] 純 A_rNO₃ 及濃 HNO₃ と共に試料を試験管中にて毛管状に熔封し加熱して生せるハロゲン化銀の重量を測る。又石灰と共に熱し、過剰の石灰を HNO₃ で滴定す。弗素の定量は白金管中に石灰と試料とを入れて熱し石灰の過剰を醋酸中にとかす。

CaF₂ がとけずにのこるので濾過秤量す。

〔硫黄及燐の定量〕

一方閉じた管中に試料と濃 HNO₃ とを加へた後熔封し 150~300° に熱して(S → H₂SO₄, P → H₃PO₄) 酸化せしむ。HCl を加へて一度蒸發し HCl 溶液に變じたる後 S は BaSO₄ とし P は焦性燐酸 マグネシウムとして定量す。

〔O₂の定量〕 之を定量する適當の方法なきため他の元素を全部定量しその差より求む。

202. 實驗式 (Empirical formula) の作り方

- 1 一分子中に存する元素の原子数は常に整数なり。
- 2 その数は化合物中の元素の%に正比例しその原子量に反比例す。

例へば醋酸の場合。醋酸の分析の結果は次の如し

C 39.90 %

H 6.71 %

O 53.39 % (差より)

三元素の原子数は%を原子價で除して

$$\frac{39.90}{12} : \frac{6.71}{1} : \frac{53.39}{16} = 3.325 : 6.71 : 3.34$$

$$\div 1 : 2 : 1$$

∴ CH₂O の實驗式を與へる。

實驗式は單に或る化合物の成分の割合を表はすものにして分子量を測定せざれば、分子式を求むる事能

はず。

第二章 分子量の測定

203. 分子量の測定 醋酸の實驗式から醋酸の分子式は CH₂O か C_nH_{2n}O_n なり。n は整数を表はす。

一分子中の元素の原子價を化學的分割性の方法で測定すれば n を定める事が出来る。例へばベンゼンの實驗式は CH なり。ベンゼンの水素の $\frac{1}{6}$ が NO₂ で置換することを知れば、分子式は C₆H₆ であると考へらる。又醋酸塩が C₂H₃O₂M の形を有する事を知れば、醋酸は C₂H₄O₂ となるであろう。

物理的方法としては、蒸氣密度の測定、氷點降下、沸點上昇の測定により分子量を求む。

(1) 蒸氣密度の測定 (Victor Meyer's method) 分解せぬ揮發し易きものに適應する方法で、空氣置換により測定す。即可檢体の b.p. より 40~50° 位高き一定温度である特別な装置内で一定量の有機物を急に蒸發せしめその容積を置換した空氣の容積により測定する。しからは知己の條件の下で一定量の供試料の占むる容積よりその密度を知り、分子量を求むる事をう。

$$\frac{V \times (h-e) \times 273}{760 \times (273+t)} + 0.00009 = Wh$$

V は置換せる空氣の温度 t に於ける体積, h: 氣壓, c は t 温度に於ける水蒸氣張力,
0.00009 は水素の 1c.c. の重量にして W_h は蒸氣となつた物質と同体積を占むる水素の重量なり。

$$\therefore \text{密度 } \Delta = \frac{W_s}{W_h} \text{ 但 } W_s \text{ は取りたる試料の目方}$$

高さ b.p. のもの, 分子量を計る時には, 次の如き液体を用ふ。

Xylene (140°), Aniline (182°), Ethyl benzoate (211°) Amyl benzoate (260°), diphenylamine (310°) etc

(2) 氷點降下より分子量測定法 純溶媒の氷點はその中へ他物質を溶かさば降下す。其降下する度合は稀薄溶液に就ては物質の化學的性質に比例せずして, 一定容積中に溶存せる物質の分子數に比例す。故に同一の溶媒中に同じ瓦分子を溶かした溶液は, 總てその氷點降下 (Depression of freezing point) は同一なり。温度の測定には一目盛の $\frac{1}{100}$ まで正確に読みとれるベツクマン氏寒暖計 (Beckmann's thermometer) を用ふ。今物質の w 瓦を溶媒 W 瓦中に溶かせる時の氷點降下を d とすれば, 溶かせる物質の分子量 M は次の如し。

$$M = K \frac{100w}{d \cdot W}$$

但 K は溶媒 100 瓦に溶けて 1 度氷點を降下せしむる物質の量によりて定まる溶媒係數なり。

溶 媒	氷 點 (C)	K
水	0	18.5
ニトロベンゼン	5.3	70.0
ベンゼン	5.4	50.0
醋 酸	17.0	39.0
石 炭 酸	40	72.0

(3) 沸點上昇による分子量測定法

(2) と同様に沸點の上昇 (Elevation of boiling point) を測りて, 溶質の分子量を定むることを得。

$$M = K \cdot \frac{100 \cdot w}{dW}$$

但し d は沸點上昇にして K は次の如し。

溶 媒	沸 點 (C)	K
エ ー テ ル	35	21.1
ア セ ト ン	56	17.1
クロ、フオルム	61	36.6
木 精	66	8.8
酒 精	78	11.5
ベ ン ゼ ン	79	26.1
水	100	3.2
醋 酸	118	25.3

(註) 1. 氷點降下沸點上昇するわけに就きては, 拙編コロイド化學要論を参照されたい。

2. 上記の方法は非電解質に適用せらる。

3. コロイドの氷點降下沸點上昇は極めて小さし。之れ分子の數が比較的少くて分子量の大きい事を示す。

第三章 液体の會合

204. 分子會合 (Molecular association)

氷點降下法にて測定せる酒精の分子量は次の如し。

溶液100 瓦中の酒精の重量	分 子 量
0.164	45.9 ($C_2H_6O = 46$)
0.494	50.4
1.038	60.3 ($2C_2H_6O = 92$)
3.483	100. ($3C_2H_6O = 138$)
8.843	150.
14.63	208. ($4C_2H_6O = 184$)
32.45	318. ($7C_2H_6O = 322$)

うすき場合は殆ど會合せざれども、濃度の増すにつれて大いに會合することが分る。

醋酸 (分子量 = 60) の蒸氣は, b.p. より少し高温の $128.6^\circ C$ にては密度は約 3.08 で分子量は 89 となり, 300° 附近に於ては密度は 2.73 となり分子量は 60 を與ふ。OH 基を有する酸, アルコール, オキシム等の化合物は, 溶液中にて會合をおこし易し。又溶劑の性質によりてもおこる。一般に溶劑と溶解物とが同じ種類のときは會合おこらぬ。OH 化物は OH 基を有する溶劑中では會合せぬ。

205. 純液体の會合 液体中にある分子は, 四方から等しく引かれてゐるので, 互に打ち消されて宛も外から何等の分子引力が働いておらぬと考へられる。されど他物質との界面にある分子は上記の平衡は成り立たず分子は液体の内部へひかれる。その結果液体は出来るだけ其界面を收縮せんとす。かゝる張力を界面張力 (Surface tension) と云ふ。多くの有機化合物はその界面張力は小なり。従つて之等を水に加へると, 水の界面張力を著しくさげる。例へば脂肪酸につきては一分子中の炭素原子を増すにつれて, 水の界面降下度は著しくなる。

界面張力の存する事は, 毛細管を水中に立つれば水が管中に上昇する事よりも知らる。今密度 d なる液体が界面張力によりて半径 r なる毛細管中に h だけ液面より上昇せしめられたりとするれば, 界面張力と上昇せる液の重量とは相等し。界面張力 σ は界面 1 極に作用する力を以て表はす故

$$\sigma \times 2\pi r = \pi r^2 h d \text{ (瓦, 極)}$$

$$\sigma = \frac{1}{2} r h d \text{ 瓦極} = \frac{1}{2} r h d g \text{ エルグ}$$

$$\text{實際は } \sigma = \frac{1}{2} g r h (d - d_0)$$

で表はさる。但し d_0 は蒸氣の密度なり。

従つて分子界面エネルギー (molecular surface energy)

E は次の如く表はさる。

$$E = \sigma M^{\frac{2}{3}} \quad (M \text{ は分子容} = \frac{\text{分子量}}{\text{密度}} \text{ なり})$$

Ramsay-Schields 氏等は分子界面エネルギーと相當温度 T との關係を實驗的に導けり。

$$E = K(T - d)$$

但し K は恒數, d は 6 なり。

従つて

$$\frac{E}{E_1} = \frac{T - d}{T_1 - d}$$

$$\frac{E - E_1}{E} = \frac{T - T_1}{T - d}$$

$$\frac{E - E_1}{T - T_1} = \frac{E}{T - d} = K = 2.27$$

之れ分子界面エネルギーの變化と相當温度の變化とは一定の比(2.27)をなす。

若し液体が會合すれば K は 2.27 よりも非常に小なり。

$$\frac{\sigma M^{\frac{2}{3}}}{\sigma(aM)^{\frac{2}{3}}} = \frac{K}{2.27}$$

$$a = \left(\frac{2.27}{K} \right)^{\frac{3}{2}}$$

a を會合係數 (Coefficient of Association) と云ふ。

	a	a
水	4.15 (0°~10°)	2.66 (100°~110°)
酒 精	2.74 (16°~46°)	2.43 (46~76)
醋 酸	2.61 (//)	3.32 (//)

即ち 0° に於ては水の分子は (H₂O)₄ 式で與へらる。

Ramsay 氏の式は廣範圍に適用せざるため Longinescu 氏は純液体の會合に關して一般式を提出せり。

$$n = \frac{T^2}{D^2 \times 10000}$$

T = 沸點(絕對溫度)

D = 0°C における密度

n = 一分子中の原子數

例へば木精 CH₃OH は T = 340.4., D = 0.7 ならば n を上式より求むれば 17 となる。CH₃OH から n を求むれば 6 なり。故に木精は約三分子會合してゐることを知り得。

第四章 有機物質の分離

206. 直接分離法

(1) 物質の化學的性質を利用す。

例へば此所に石炭酸の過剰とタールとの混合物あり之れより石炭酸を分離せんには混合物へ炭酸曹達液

を加へて加熱す。石炭酸は水に可溶性の石炭酸曹達に變するを以て水を加へてタールと分離す。えたる石炭酸曹達液に酸を加ふれば石炭酸は遊離す。

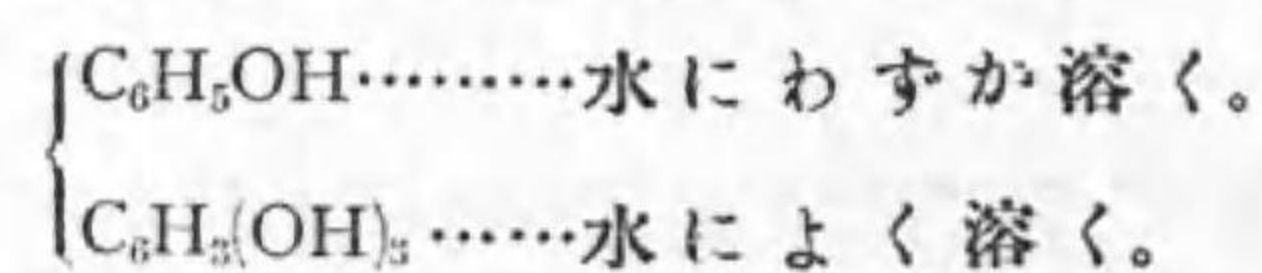
(2) 成分物質の物理的性質を利用す。即ち溶解度の差、結晶分別及び分溜等による。

(4) 分別溶出 (Fractional extraction)

混合物中或る一成分のみを溶かす溶剤を用ふ。有機化合物は水に溶けがたきもの多し。又同族体に於ては炭素の數を増すにつれて水に溶け難くなる。

例へば木精 CH_3OH や酒精 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ は水と如何なる割合にも混じ合ふけれどセチルアルコール $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$ は水に不溶なり。

一般に化學的構造が類似せる二つの化合物は互によくとけ合ふ。OH 基を有する化合物は水に一般にとけやすし。が同時に炭化水素の連鎖の關係も溶解性に對して重要な關係を有す。



溶剤としてよく用ふるものは、エーテル、アセトン、醋酸、ベンゼン、石油エーテル、 CHCl_3 、 CS_2 等なり。

ハイドロキノンの水溶液に水と混ぜぬエーテルを加えて振れば、ハイドロキノンはエーテルによりよく溶解す。故にエーテル液から結晶分離することを得

Berthelot 及び Jungfleisch 氏法

a ……第一溶剤 D 容中にとけてある供試物の量、

a_1 ……第一のものと混じ合はざる第二溶剤 d 容中にとけた供試物の量とすれば、分配率によりて、兩溶剤中にある供試物の濃度の比は一定なり。

$$\frac{\frac{a_1}{d}}{\frac{a-a_1}{D}} = \frac{a_1 D}{(a-a_1)d} = K \cdots \cdots (1)$$

K = 分配係數

若し $d = D$ ならば

$$\frac{a-a_1}{a_1} = \frac{1}{K}$$

(例) 沃度の CS_2 と水との溶解度の比は、132:1 にして 15°C における K は 410 なり。即ち 100c.c. の沃度の飽和水溶液は 0.0143 瓦の沃度を含む。之に同容の CS_2 を加えて振盪したる時 CS_2 中にとくる沃度の量を x 瓦とすれば、

$$\frac{0.0143-x}{x} = \frac{1}{410} \quad x = 0.01403 \text{ 瓦}$$

$$\frac{\text{残存沃度量}}{\text{始めの沃度量}} = \frac{0.0143-x}{0.0143} = \frac{1}{410+1} = \frac{1}{411}$$

第一回 CS_2 を加ふれば、水の方には沃度は $\frac{1}{411}$ となり、第二回 CS_2 を加ふればその又 $\frac{1}{411}$ となる。即ち $\left(\frac{1}{411}\right)^2$ となる。

一般に第一回の溶出によりて浸出さるゝ量 a_1 は

$$\frac{a_1 D}{(a - a_1) d} = K \text{ より}$$

$$a_1 = a \frac{Kd}{D + Kd}$$

a_1 と始め水中に溶けてゐた物質質量 a との比は $\frac{Kd}{D + Kd}$ なり。第二回に溶出する量 a_2 は同様に

$$a_2 = a \left(\frac{Kd}{D + Kd} \right)^2$$

なり。一般に n 回の浸出液中にある物質質量 a_n は

$$a_n = a \left(\frac{Kd}{D + Kd} \right)^n$$

故に第一溶剤中に残存する物質質量は

$$a \left[1 - \left(\frac{Kd}{D + Kd} \right)^n \right]$$

なり。一般に第一回の溶出によつて大部分溶物質を分離することをう。

グリセリンはそのアルコール溶液にエーテルの適量を加ふれば分れ出る。アルコールに溶けてゐる多くの物体は水を加へて沈澱せしむることを得。又水にとけてゐる有機性化合物は NaCl , K_2CO_3 , Na_2SO_4 の如き金属塩を加へて沈澱せしむることを得。水中の可溶膠質物の沈澱、水と混ぜるアルコールの K_2CO_3 による分離等なり。

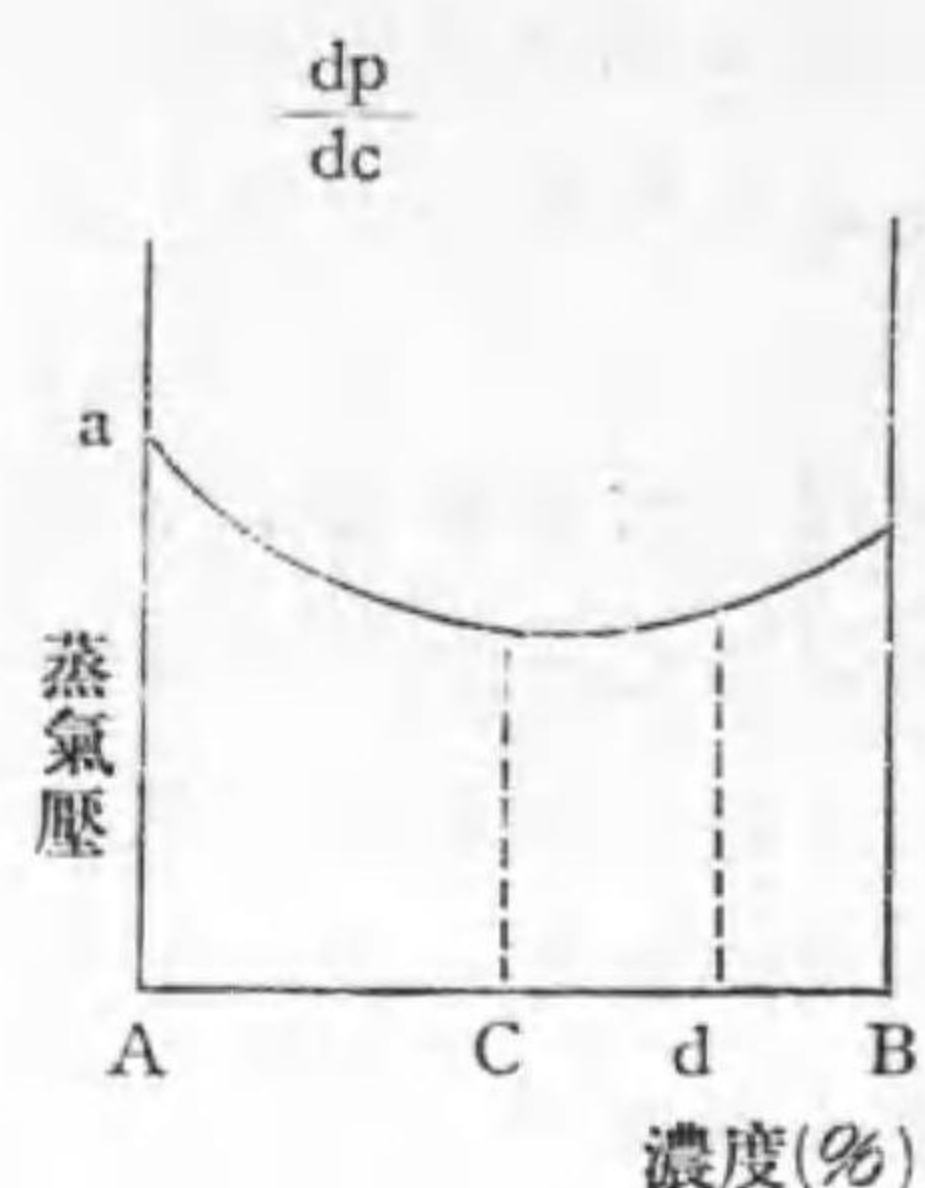
(四) 結晶法 供試物を適當の溶剤にとかし、その中より温度の高低により著しき溶解性の差を利用して、結

晶精製す。結晶は之を減壓口にて濾過するか、母液を傾瀉せる後濾紙又は素焼瓦片上に壓搾して速かに母液を去りて乾す。

(五) 蒸溜法 揮發性の大小を利用して蒸溜により分離す。沸騰現象は外壓と蒸氣壓が等しくなりたる時に起る。蒸溜し來る液の一定せる間は寒暖計の指度も殆ど一定して變化せざれば温度の殆ど一定せる間に溜出する液を集めて他の物質と分離することを得。(1) 減壓蒸溜 (Vacuum distillation) 水流ポンプにて引きてフラスコ内を減壓せしむれば、大氣壓下では沸騰しがたかりし液体も、たやすく蒸溜するに至る。

その際フラスコ中には、液体の突發を防ぐために、多孔性物質の細片、白金等を入れ或は毛細管から空氣流を液中に通せしむ。減壓の度は壓力計によりて定む。(2) 分溜 (Fractional distillation) (I) 二液 A と B とが如何なる割合にも混じうる割合を考へて見む。例へば水と蟻酸、醋酸とピリヂン等なり。次圖は一方の液に他方の液を混和する時蒸氣壓の變化する模様で、横軸は濃度の % を示す。即ち兩端は各純液のみ(即100%)で、その中間は混液をあらわす。

液 A は A と C 間の組成混合物のどれよりも更に揮發性なり。従つて蒸溜の殘液は次第に A を減少し C の方に移る。それまでは蒸溜により同一組成の

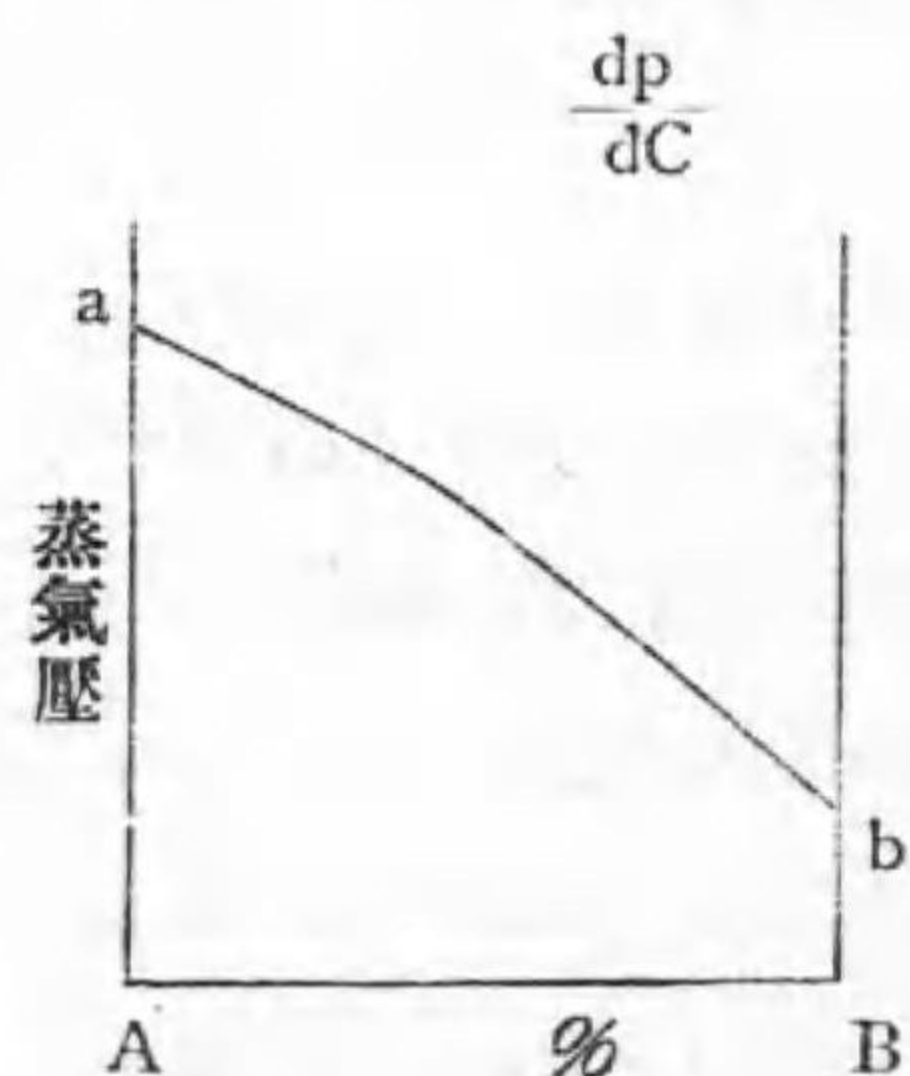


蒸気が溜出し純なるAを得。又CとB間にある組成dの混合物を蒸溜せば全く同様に先づ純液Bが溜出し、残液はだんだんCの組成に近づきCに達する迄は均一に蒸溜す。

即ちC組成の最小蒸気圧の系より混合物がA又はBに富むときは、A又Bを混合物より純粋に分離することを得。

II. AがB中に比較的少し溶けるとき

例としては木精と水との場合なり。

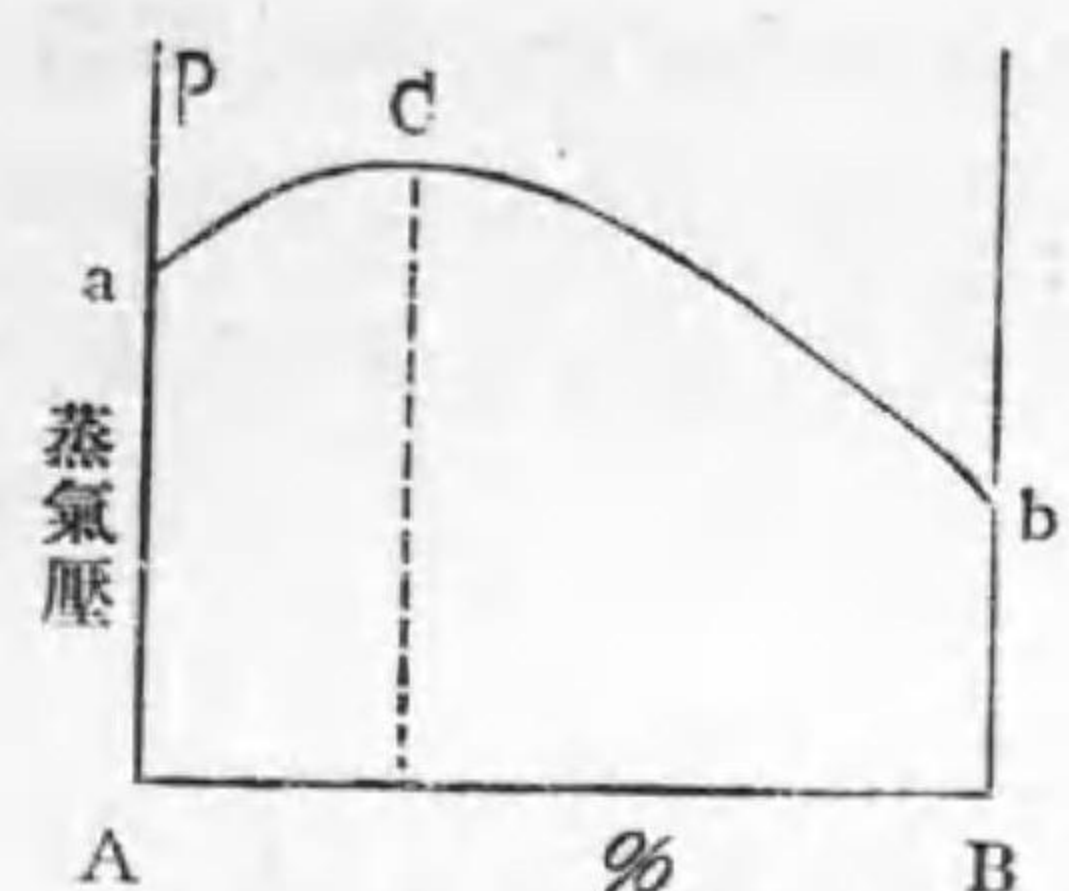


AとBとの混液の蒸気圧は、最高も最低もなくaよりbに次第に減す。

蒸気圧の大なる方が先に溜出し、小なるものが後から溜出す。蒸気圧の差即ちb.p.の差の大なるものほ

ど純粋に分離することが出来る。

III. BもAに同様とけにくきとき



蒸溜すると先づCの組成液が溜出する。即ちCの蒸気圧が最大であるから残液はA又はBに富む。最初の液がaとC又bとCの間であれば、過剰にある

方の成分が残液として残る。そして最後に純粋状態となりて溜出す。プロピールアルコールと水との混液の場合の如し。

(3) 水蒸気溜 (Steam distillation) 一般に二液の相互の溶解度には限度あり。従つて一つの液体の蒸気圧は他の液体の存在によりて、影響を受けぬ。即ち混合蒸の全蒸気圧は、各液の蒸気圧の和に等し。それで大気圧に達する温度即沸點は、夫々が單獨で存在する時のいづれよりも低し。例へばアニリン (b.p. = 184°) 液中に水蒸気 (b.p. = 100°) を通ずるといづれの沸點よりも低き温度で、アニリンは水蒸気と共に蒸溜し來る。この方法を水蒸気蒸溜と云ひ屢々用ひられるものなり。溜出する二液の量を q, q' とすれば、その比は次の如し。

$$\frac{q}{q'} = \frac{p \times d}{p' \times d'}$$

p, p' は二液の蒸気分圧, d, d' はそれぞれの蒸気密度なり。

次に二液の分子量を m, m' とすれば, 分子量は蒸気の密度に比例するより

$$\frac{b}{d'} = \frac{m \cdot p}{m' \cdot p'}$$

$$\therefore \frac{q}{q'} = \frac{m \cdot p}{m' \cdot p'}$$

それで p と p' とを知れば, 溜出する兩液の量の比 $\frac{q}{q'}$ 或は分子量の比 $\frac{m}{m'}$ を知ることが得。

例へばニトロベンゼン ($b.p. = 208^\circ$) 中へ水蒸氣を通ずれば, 760mm の下で, 99.3° で沸騰して混合蒸氣を生ず。 99.3° では水の蒸気圧は 741mm, であるから, ニトロベンゼンの蒸気分圧は $760 - 741 = 19$ mm, なり。又水及びニトロベンゼンの分子量は夫々 18 及 122 ならば溜出する二液の量は

$$\frac{q(\text{水})}{q'} = \frac{18 \times 741}{122 \times 19} = \frac{13305}{2318} \approx \frac{5}{1}$$

即ち大体の所 1 疋のニトロベンゼンを溜出せしむるには, 約 5 疋の水蒸氣を通ずるを要す。之れより分る通り, 水蒸氣によりて溜出する液量は, その分子量の多いものほど多し。

水とエーテルの如く, 少し溶け合ふて飽和液を作る時には, 双方の液は同一の蒸気圧を有す。従つて之れを蒸溜すれば, 同一の組成を有する混合液をう。

(二) 透析 (Dialysis) 結晶質は, コロイドより速かに硫酸紙, 膀胱等の薄膜を透過して擴散する。この速さの

差を利用して, 兩者を分離することを得。之を透析と云ふ。例へば細胞液は結晶質を含んであるコロイド溶液であるから之れを透析すればその中の結晶質は透析され, 後にコロイドを殘存す。透析を電流を通じて行ふ場合には, 之を電解透析と云ふ。

第五章 有機物質の通性

207. 有機物質の通性 (General properties of organic substances) 有機物質は一般に無機化合物より安定ならず即ち不安定の平衡状態にあり。炭素の化合物は安定平衡状態に移るのが極めておそき爲めなり。

太古の地質時代に於て有機生物により構成された物質はより不安定であつたらう。即ち油 (Oil) は石油となり, セルローズは水と石炭に變り, 蛋白質類中の H_2 は遊離して大氣中に逃がれたであらう。

温度が高ければこの變化も速かに起る。即ち多くの有機物は熱すれば分解して炭化する。

炭化水素は熱すれば水と CO_2 を生ずれど酸素の供給不充分であれば C と H とになる。

有機物は有機溶剤には良くとけれども水には不溶

なるもの多し。但し有機物中で水の組成と類似せるもの即ち OH 基を有するものは水にとくるもの多し。

飽和炭化水素例へば、エタン, CH_3CH_3 は酸化されがたけれど、その H を OH で置換せるエチルアルコール $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ は觸媒の存在でたやすくアセタルデヒイ

ド, $\text{CH}_3\text{C}\begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ に酸化され尙醋酸 $\text{CH}_3\text{C}\begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ に變ず。之

によりて酸化される H は OH 基又は O に結合せる C の水素なることを知る。

第六章 物理的性質の測定

208. 融點及び沸點の測定 有機化合物を見分ける一方法としてその物質及びその誘導体の m.p., b.p 等の物理的性質の測定を行ふ。

これに用ふる物質は純粹なるを要す。結晶するものは結晶によりてたやすく純粹にすることを得。

(1) 融點 (m.p) 物質をよく乾かし細粉し細きガラス管 (内徑 1m.m 長サ 7cm) に入れ、之を白金又はゴム線で球の小さき寒暖計にしばりつけ、濃硫酸又はパラフィン中に入れて極く靜かに加熱して毛管内の物質が液化する瞬間の寒暖計の指度をよみ、之を融點とす。(物質が純粹なれば急に $1\sim 2^\circ$ 以内にてとく)

寒暖計を内部の管に挿入し外部の管に濃硫酸又はグリセロール、ゴマ油を入れたものは、寒暖計を間接に加熱する故良結果を得又電熱を利用して融解せしむるものあり。

(2) 沸點 (b.p) 枝管を有する蒸溜フラスコを用ひ標準寒暖計で測定す。b.p は氣壓の觀測により補正す。

(1m.m. の氣壓の變化で 0.043° の b.p. の差を生ず) 寒暖計に對する補正式は次の如し。

$$N(T-t)0.000154$$

T: 見掛の溫度

H: 容器の上から示す溫度までの水銀柱の長さ

t: 寒暖計の球を容器上 H の半ばにおける第二の寒暖計の溫度

0.000154: 硝子中に於ける水銀の見掛膨張

しかし短かい寒暖計を用ひ、水銀柱が全部蒸氣の中にあればこの補正は避けられる。

209. 液体の比重測定

(1) スプレングル氏比重瓶 (Sprengel's pycrometer) を用ふ。

液は少量でよく又揮發性のものも測定しう。管を乾かして秤量す。次に液を端 b から入れ他端 a の中ほごまで入れて氷と水とで冷す。b を水平にして丁度メニスカスが a 上の指線に合ふやうにす。即 b 端に瀘紙をあて、比重計を垂直となし兩端に蓋をかぶせ注意して乾燥し重量 w を測る。

同様のことを蒸溜水についても行ひ、 w_0 を求む。

$$\text{比重} \frac{0^\circ}{4^\circ} = 0.9998732 \times \frac{w}{w_0}$$

(2) ウェストファール氏天秤(Westphal's balance)を用ひて比重を測定す。

(3) 比重計(Hydrometer)を用ふ。

固体の比重測定

結晶又小さき固体の比重を測るには、不溶性の液体を満したる比重瓶(Picrometer) 中に入れて精確に測定す。

$$S = \frac{w}{(w-w_0)} \times S_0$$

S_0 不溶性液体の比重 w ……空気中の固体の重量 w_0 ……は液体中の固体の重量

210. 粘度 (Viscosity) 液体の粘度はその内部摩擦による。同温度に於て一定量の液体が毛細管を通るに要する時間を、同容積の水が流れるに要する時間に比較して定む。之を比粘度と云ふ。

液 体	比粘度(水.=10)
5% C_2H_5O	1.161 (25°)
5% $C_2H_5O_2.C.H_3$	1.044

通常オストワルド氏粘度計を用ふ。

211. 測定による鑑別 測定された数字で表はされうる性質は、與へられた物質の純粋度を檢する上にも純粋物に就ても識別事項を書くにも大切なり。例へ

ばエーテルの如き性質を書くのに、

Volatile, inflammable, lighter than water, not miscible with water, miscible in all proportions with dry alcohol, colourless, mobile, with a characteristic odor, not crystallisable の如き定性的の文字であると石油や類似してゐる液体等と區別せられ難し。若し、精製後測定により

比重 = 0.7191 (at 15°C)

b.p. = 34.6° (760mm)

なる液体なりと云はば、その物質は明白に鑑識することを得。

識別しうる性質は、たやすく正確に測定せらるものなるを要す。

212. 溶解度 (Solubility) 溶解度は温度と共に變化すれば一定條件の下で測定しなければならぬ。溶媒 100瓦中にとける物質の瓦数を以て、其温度に於ける溶解度とす。

第七章 界面現象

213. 吸着 (Adsorption) 赤色のフクシン溶液に獸炭の少量を加へて振盪すれば、著しくその赤色を減退す。炭素は結合力に乏しき元素なればフクシンと化學結合をなしたりと考ふる能はず。このフクシンの脱色

は炭の分量細粉状態によりて異なる。即ちその界面の増すにつれて強く脱色す。従つて獸炭はフクシンをその界面に聚積したと考へらる。この現象を吸着と云ふ。吸着につきては Freundlich の吸着式あり。

$$\frac{x}{m} = k C^{\frac{1}{n}} \left(\log \frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log C \right)$$

即ち m 瓦の吸着剤によつて吸着せる物質量 x はその濃度の $\frac{1}{n}$ 冪に比例す。即ち $\frac{x}{m}$ の對數は濃度 C の對數と直線的關係を有すべし。

有機物は一般に無機物より吸着されやすし。脂肪族化合物より芳香族化合物はより吸着せられやすく、芳香族化合物中ではベンゼン核を多く含む程、アルカロイドの如く複雑化するほどより吸着さる。

吸着に對する温度の影響は小なれども、溶媒の影響は大なり。自ら容易に吸着されやすき物質は吸着溶媒としては悪し。酒精はよく木炭に吸着せらる。従つてその水溶液では吸着される染料もアルコール溶液からは吸着されがたし。

	炭素原子數	界面に平行なる断面の厚(μ)	分子の長さ(μ)
パルミチン酸	16	0.46	2.4
ステアリン酸	18	0.47	2.5
セロチン酸	26	0.50	3.1
ミリスイルアルコール	30	0.52	4.1

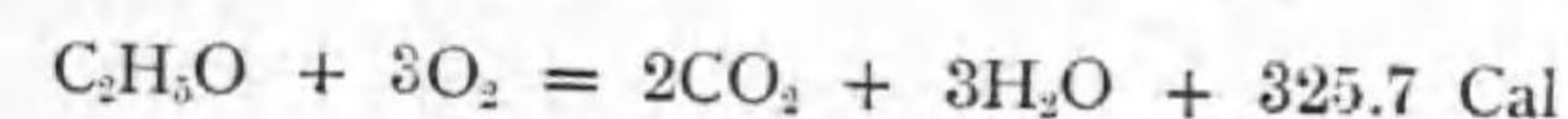
上表によれば分子の長さは炭素原子數によること長さは異りてもその断面は殆んど等しきことが分る。染色酵素作用等は吸着と密接なる關係を有す。

第八章 有機物質の熱化學

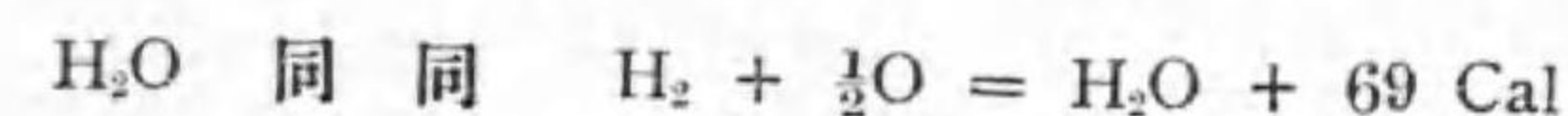
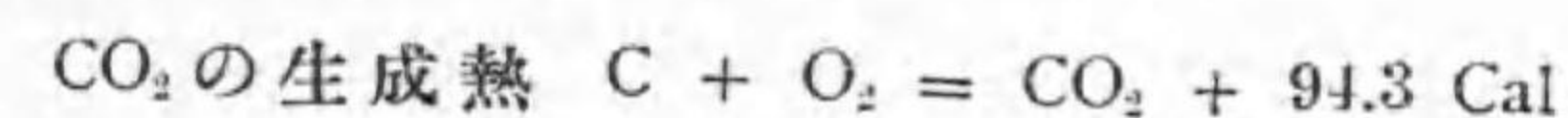
214. 有機化合物の生成熱 熱力學の第一法則より有機化合物の生成熱は燃焼生成物の生成熱と燃焼中に發生せる熱との差に等し。

例へば酒精の生成熱を求めむ。

(イ) 燃焼の際の發熱量は 325.7 Cal なり。



(ロ) 燃焼生成物の生成熱は

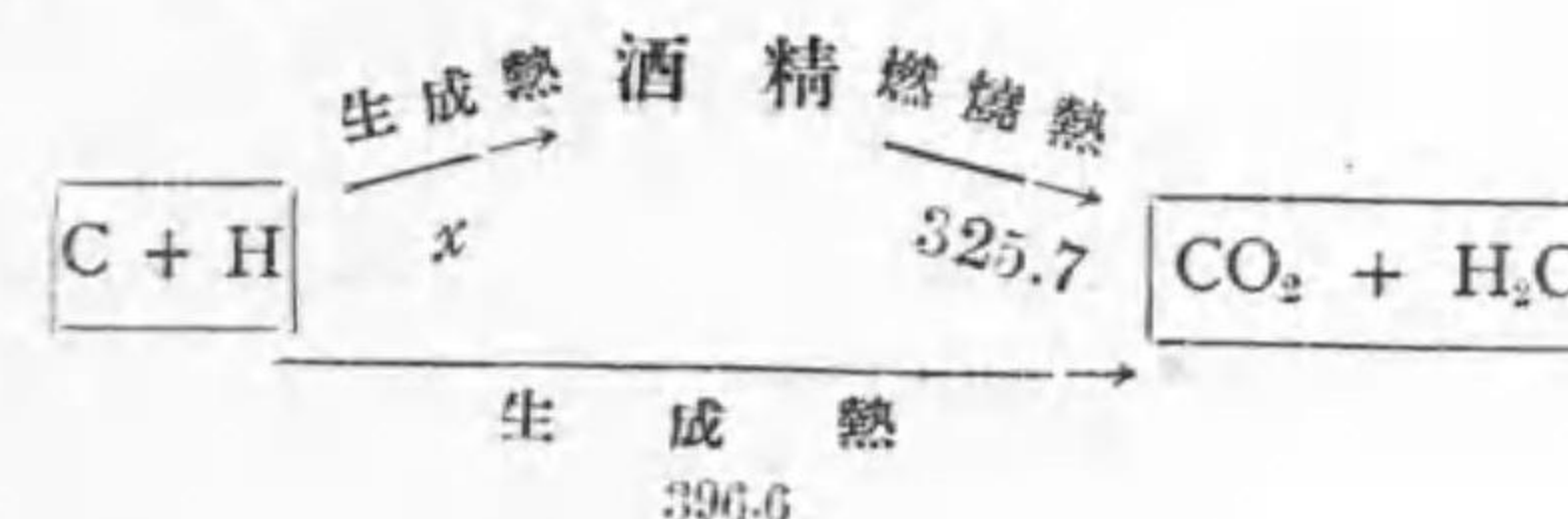


従つて $2CO + 3H_2O$ の生成熱は

$$2 \times 94.3 + 3 \times 69 = 396.6 \text{ Cal}$$

∴ 酒精の生成熱は (イ) - (ロ) = $396.6 - 325.7 = 70.9$ Cal なり。

(註) 二つの變移に於て最初の状態と最後の状態とが同一の時
はエネルギーの變化量は相等し



$$\therefore 325.7 + x = 396.6 \quad x = 70.9 \text{ Cal}$$

發生熱の測定装置

恒容の下で燃焼せしむれば、瓦斯を發生しても外壓に對して仕事を爲さぬ故簡單に熱量を計算し得。之を恒容の下に於ける燃焼熱と云ふ。

全部を水熱量計中に入れ、鐵線に電流を通じて燃焼せしめ外部の水の温度の上昇より熱量を測る。

(1) 瓦斯の時。

$0.00198 T \text{ Cal}$ 但 T は上昇温度

(2) 固体又は液体の時

酸素の p 分子を吸収して q 分子の生成氣體を生じたとすれば、恒壓の下に於ける燃焼熱を Q_p 恒容の燃焼熱を Q_v とすれば

$$Q_p = Q_v - (q - p) 0.00198 T \text{ Cal}$$

一般に 18° 即 $T = 291^\circ$ で行へば、

$$Q_p = Q_v - 0.576 (q - p) \text{ Cal}$$

恒壓の下で酒精の燃焼熱は 325.7 Cal なり。燃焼は酸素 3 分子を吸収して、2 分子の CO_2 と 3 分子の水を生ず。水は 18° では液状をなす。故その体積を無視す。

$$\therefore q - p = -1$$

$$\therefore Q_p = Q_v + 0.576 \text{ Cal at } 18^\circ\text{C}$$

即恒壓の燃焼熱 Q_p は Q_v より 0.576 Cal 大なり。

恒容の下の燃焼熱は反應が終るまでに變化したエネルギーに等し。即利用エネルギーを示す。 (完)

昭和四年十二月五日印刷

昭和四年十二月十日發行

不許複製

[正價金貳圓五拾錢也]

著者 金子英雄

長野市妻科町一七三

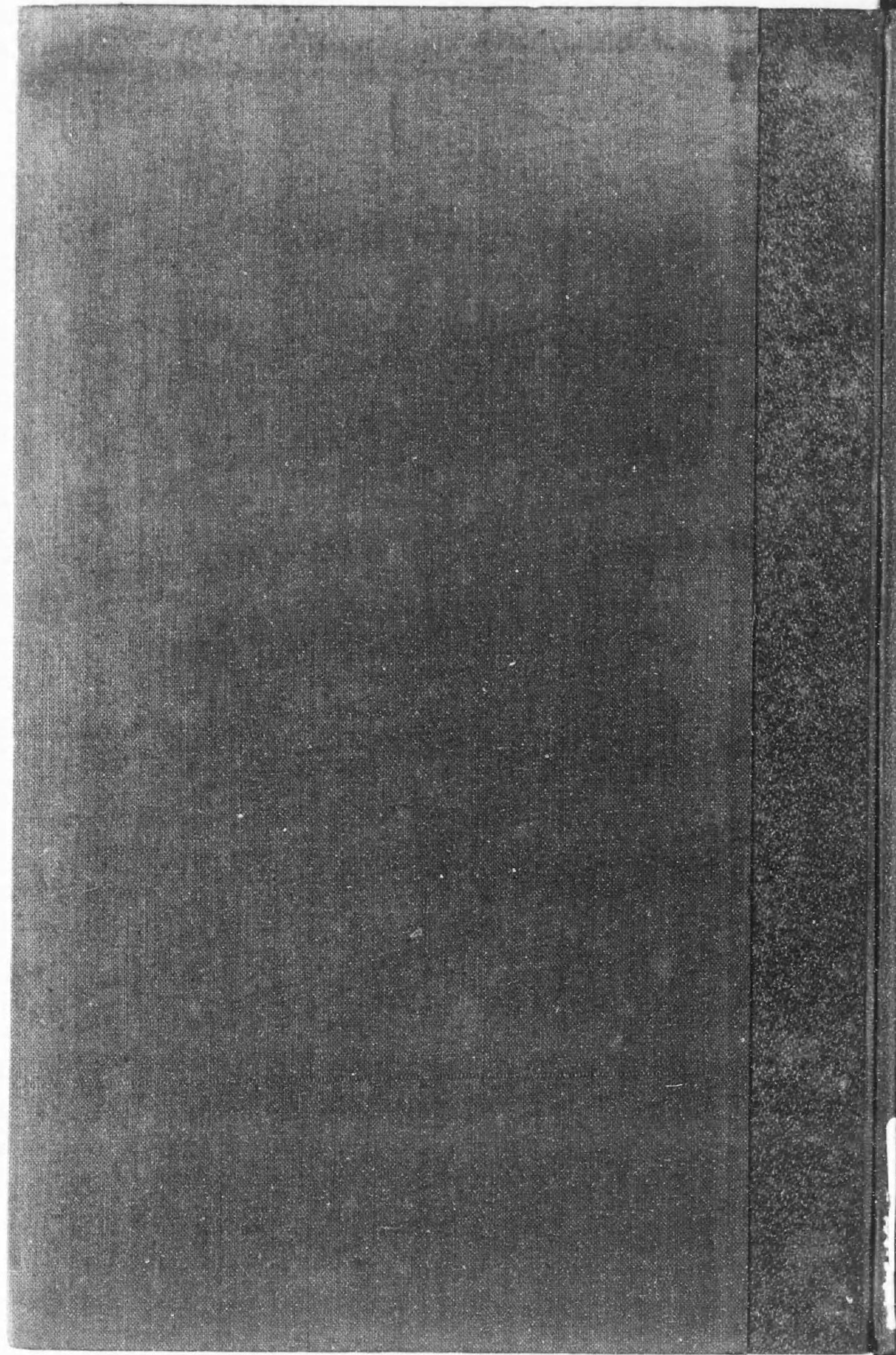
發行兼印刷者 大日方利雄

發行所

長野市南縣町

信濃毎日新聞社出版部

振替長野一二〇



終