

に従ふものと假定し、酸素の代りに空気をを用ひ、且つ水蒸氣を送入しないものとすれば、發生爐ガスの組成は計算上 CO 33%, N<sub>2</sub> 67% となる筈である。然るに実際には水蒸氣を送入するから水素を含み、また原料として石炭等を使用する場合にはメタン等をも含むに至る。發生爐ガスの組成の實例を示すと第 12 表の如くである。

第 12 表 發生爐ガスの組成

原料	CO %	CO <sub>2</sub> %	CH <sub>4</sub> %	H <sub>2</sub> %	N <sub>2</sub> %
石炭	25~30	2~5	3~7	10~15	50~60
コークス	20~30	3~8	0~2	10~15	50~65
木炭	25~30	1~3	0	10~13	55~63

## 5. 發生爐ガスの發熱量

若し發生爐ガスが一酸化炭素 33%, 窒素 67% より成るガスであると假定すれば一酸化炭素の發熱量が 3034kcal/m<sup>3</sup> であるから發生爐ガスの發熱量は 3034×33/100=1001 kcal/m<sup>3</sup> となる筈であるが、実際には水素等を含んでゐるからこれよりも發熱量は高くなり、大體 1200~1400 kcal/m<sup>3</sup> の範圍である。發生爐ガスは第 13 表に示すやうに他のガス燃料に比較して甚だ發熱量の少いものである。

第 13 表 各種のガスの發熱量

ガス	發熱量(kcal/m <sup>3</sup> )	ガス	發熱量(kcal/m <sup>3</sup> )
エタン	16610	天然ガス	7000~16000
エチレン	14900	油ガス	8000~12000
アセチレン	13800	石炭ガス	4000~5000
メタン	9527	混成ガス	3000~3500
水素	3052	水性ガス	2700~2900
一酸化炭素	3034	發生爐ガス	1200~1400

## 6. 發生爐ガスの用途

發生爐ガスは多量の窒素を含み發熱量は小さいが、製造が簡単であるから工業用其他に廣く用ゐられる。主な用途をあげると次の如くである。

- (1) 爐の加熱用 製鋼, ガラス製造, その他工場に於ける熱用等。
- (2) ガス機關用 工場の簡単な動力源として用ゐる。
- (3) 代用燃料 ガソリンの代用として木炭自動車等に用ゐる。
- (4) 窒素原料 アンモニア合成等に於ける窒素の原料とし、また發生爐ガスの一酸化炭素で水を分解して水素を製造する。

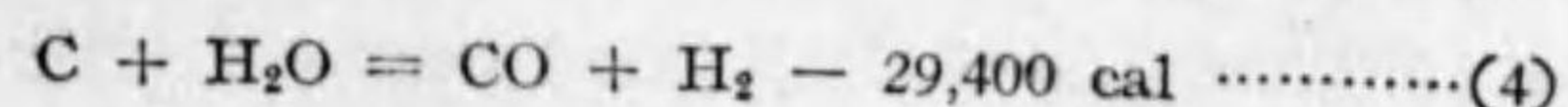
## 第 6 節 水性ガス

## 1. 總 説

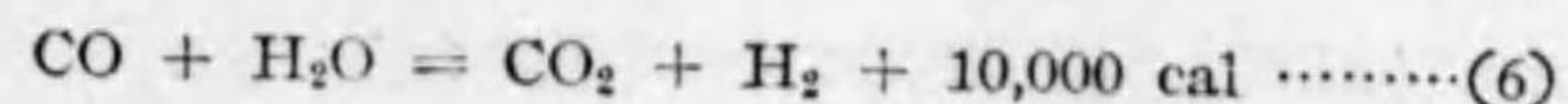
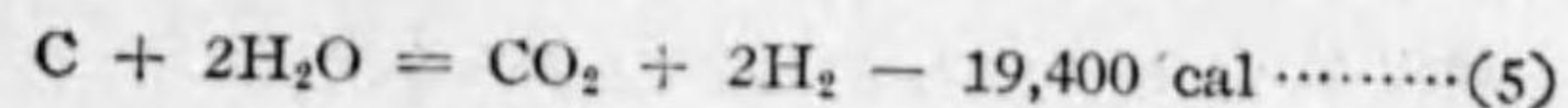
水性ガス (Water gas) は強熱したコークスまたは石炭に水蒸氣を送入して得られるガスであつて、水素及び一酸化炭素を主成分とし、石炭ガスの混用として用ゐられ、又水素、合成アンモニア、メタノール、人造石油等の製造原料として用ゐられる。

## 2. 水性ガス生成反應

高温の炭素に水蒸氣が作用する時は次のやうな吸熱反應が起る。



この吸熱反應に依つて爐の溫度が下降すると上記の CO 生成の反應速度が減退するのみならずまた次のやうな反應も起つて CO<sub>2</sub> の量を増してくる。

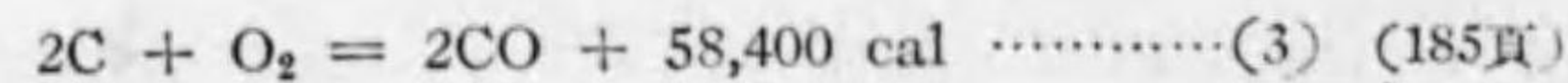
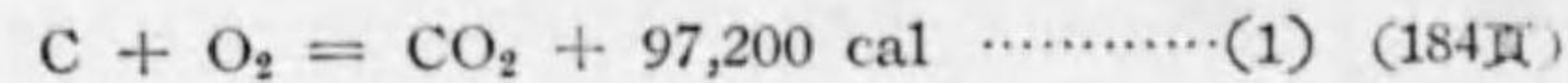


従つて炭素に依つて水蒸氣が分解される率と、生成ガスの成分組成とは爐の温度に依つて變化するものであつて、第14表に示す如くなる。

第14表 爐の温度と水性ガスの組成

温度 °C	H <sub>2</sub> O 分解率%	H <sub>2</sub> %	CO %	CO <sub>2</sub> %
674	8.8	65.2	4.9	29.8
758	25.3	65.2	7.8	27.0
838	41.0	61.9	15.1	22.9
954	70.2	53.3	39.3	6.8
1,010	94.0	48.8	49.7	1.5
1,125	99.4	50.9	48.5	0.6

爐の温度が下降すると水蒸氣の分解が悪くなるから適當な時期を見計つて(例へば800°C位に下つた時)水蒸氣の送入を止め、爐内に空氣を送入して次の(1)又は(3)の發熱反應を起させて炭層を高温に保つ必要がある。



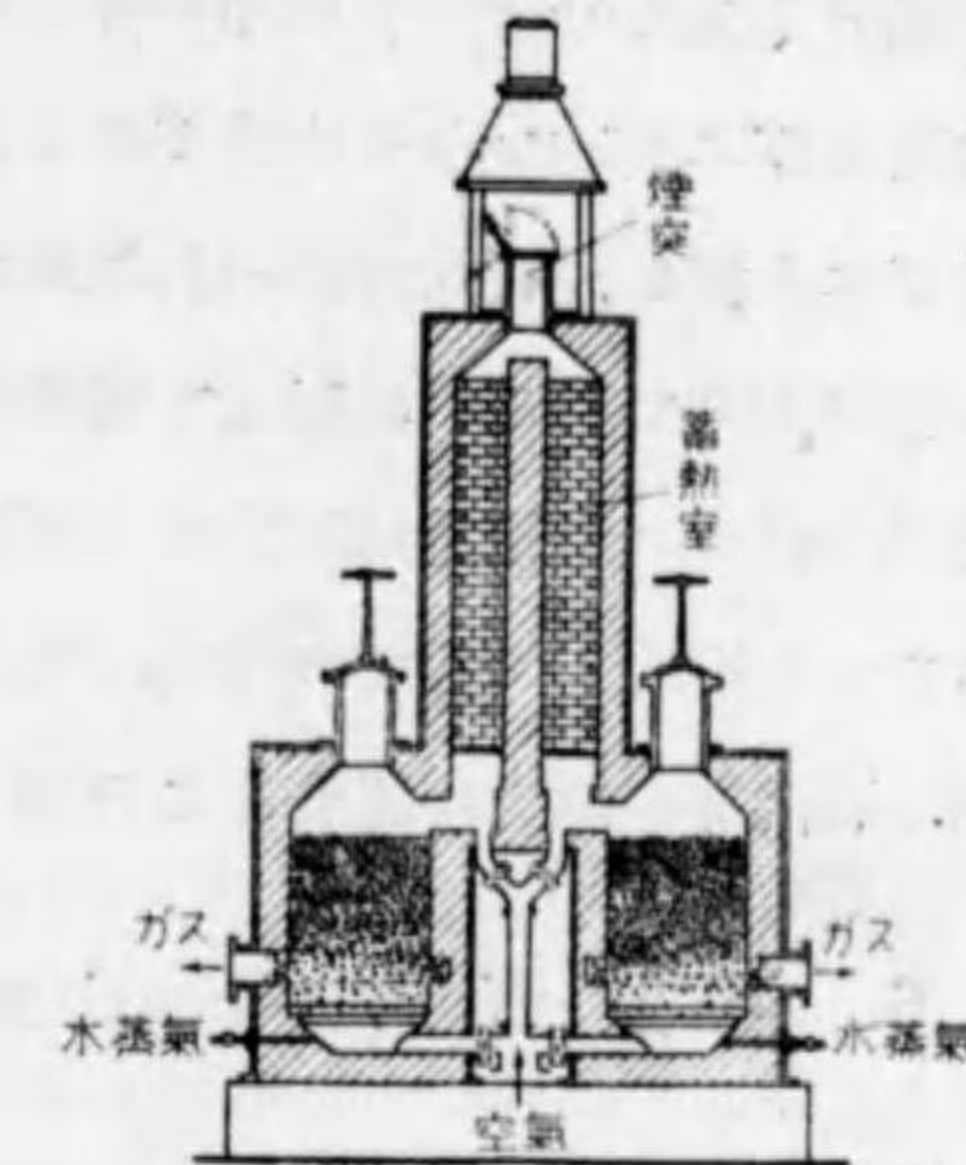
而して(1)の場合には排出ガスを廢棄し、(3)の場合には排出ガスは發生爐ガスに相當するガスであるから別に燃料として利用する。

### 3. 水性ガス發生爐の取扱方

水性ガス發生爐の取扱方は水蒸氣送入と空氣送入とを交互に行ふのが特徴である。又水蒸氣送入は上向と下向とを行つて炭層の温度下降を均一ならしめる事も肝要である。水蒸氣送入(Run)に依つてガス製造(Make)を行ふ期間を製造期(Make period)と稱し、空氣送入(Blow)を行ふ期間を送風期(Blow period)と稱しこの時生ずるガスを排出ガス(Blow gas)と稱する。排出ガスとしてCO<sub>2</sub>を生成せしめるか又はCOを生成せしめるかに依つて水性ガスの製造法には次の2種の方式がある。

(1) 炭酸ガス法 送風期に炭酸ガスを生成せしめる方式で、炭層を薄くし、製造期を長くし(7~9分)、送風期を短くして(1~2分)あまり高温にならぬやうにしてCO<sub>2</sub>の生成條件に適應せしめ、排出ガスを煙突に廢棄する。

第90圖はこの1例であつて、製造期には水蒸氣を先づ右側爐底から上向に送入し蓄熱室を経て左側爐に下向に通じ、次の製造期には左側爐底から上向に送入して右側爐で下向とする。送風期には左右の爐底から同時に空氣を送つて炭酸ガスを生ぜしめ蓄熱室を経て煙突に逃がす。

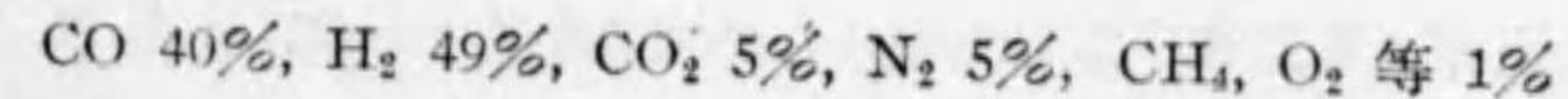


第90圖 水性ガス發生爐  
(説明本文)

(2) 一酸化炭素法 送風期に一酸化炭素を生成せしめる方式で、炭層を厚くし、製造期を短かくし(5~6分)、送風期を長くして(2~3分)高温を保つてCOの生成條件に適應せしめ、排出ガスは増熱水性ガス製造の増熱器又は送入水蒸氣等を加熱する燃料として利用する。

### 4. 水性ガスの成分

水性ガスの成分は理想的には一酸化炭素50%、水素50%なる筈で、従つてその發熱量は3067 kcal/m<sup>3</sup>なる筈であるが、實際には空氣送入の残りがあり、また炭酸ガス、メタンの生成等もあるから大體次のやうな成分になる。(コークス使用の場合)



### 5. 増熱水性ガス (Carburetted water gas)

コールタールを蒸溜して得られるタール油、または石油輕油等の油類を

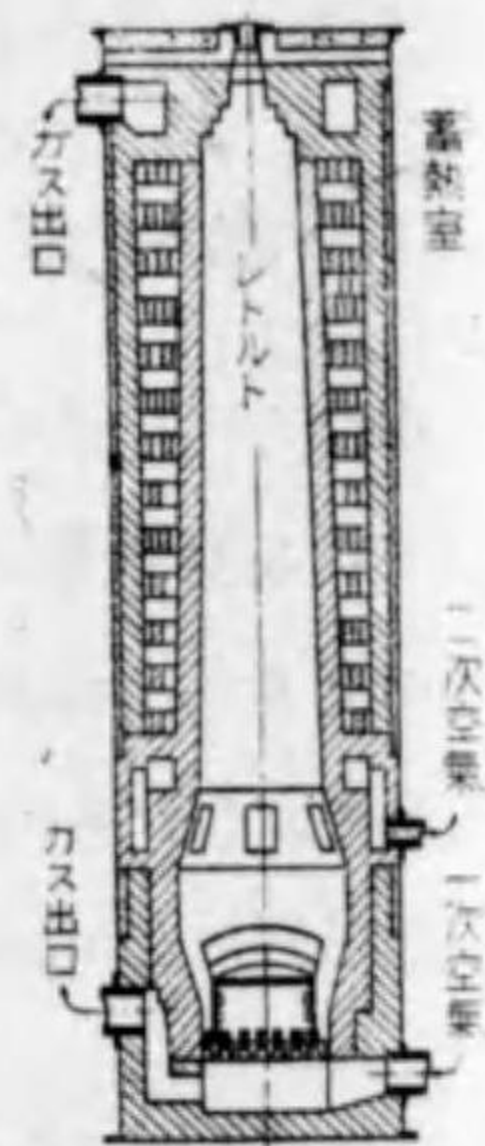
増熱器 (Carburetter) の中の熱した煉瓦積に接触させて分解し、得た炭化水素のガス (油ガス) を水性ガスに混じて発熱量を増加させたものを増熱水性ガスと稱し、石炭ガスの代用又は混用として用ゐる。発熱量は水性ガスが約 2,800 であるのに対して増熱水性ガスは 5000~5500 kcal/m<sup>3</sup> である。増熱水性ガスの製造は石炭ガスの製造に比して建設費が少く製造が簡単であるから石炭ガス需要の増減に備へる手段として有益である。但しタール油、石油等が缺乏の場合はこの限りでない。

### 6. 混成ガス (Mixed gas)

石炭の完全ガス化 (Complete gasification of coal) 1つの装置で石炭の乾溜と之に依つて得たコークスの水性ガス化とを同時に行はしめる方法を石炭の完全ガス化と稱し、得たガスを混成ガスといふ。混成ガスは其儘或は増熱して石炭ガスの代用、混用に用ゐられ、又高温を要する加熱爐等の燃料とし、また水素を得る原料として用ゐることも出来る。

完全ガス化爐 1個の直立圓筒形の爐であつて、頂上から石炭を入れ、上方のレトルトの部分を外熱又は内熱して低温乾溜を行はしめ、生成した半成コークスが爐の下方發生爐の部分に達し水蒸氣の作用を受けて水性ガスを發生するやうにしたものである。

第 91 圖に示したものは蓄蒸室を備へた外熱式のもので、水性ガスの送風期に一酸化炭素法に依つて生成した排出ガスを二次空気で燃焼せしめて蓄熱室を加熱するやうになつてゐる。製造期には交互に上向及び下向送入を行ふものである。尙この外に下方の發生爐で生成した熱ガスを上方レトルトの内部に通じて加熱を



第 91 圖  
完全ガス化爐

行ふ内熱式の完全ガス化爐も造られてゐる。

混成ガスの組成 混成ガスは石炭ガスと水性ガスの混合したものと同様であつて、大體次の如き組成を有し、発熱量は 3000~3500 である。

H<sub>2</sub> 35~45%, CO 25~35%, CH<sub>4</sub> 8~15%, C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> 1~3%, CO<sub>2</sub> 4~10%, N<sub>2</sub> 5~10%

## 第 7 節 特殊ガス燃料

### 1. 空気ガス (Air gas)

これは揮發油に空気を通じて得られるガスであつて、石炭ガスが得られないやうな場合に實驗室等で簡易な装置で製造して燃料ガスとして用ゐる。空気ガスの発熱量は 2000~3000 kcal/m<sup>3</sup> である。

### 2. 油ガス (Oil gas)

油ガスは石油輕油、タール油、褐炭タール等の油類を加熱分解して得られるガスであつて、水素、メタン、エタン、エチレン等の種々の炭化水素を主成分とし、ガス燃料として用ゐられ、また水性ガスの増熱用などに用ゐられる。

ブラウガス (Blau gas) 油ガスの 1種で、輕油を 600°C 位で熱分解して得られ、普通は 100 氣壓位に壓縮液化しポンプに容れて使用する。用途は燈用、加熱用、動力用等である。

### 3. アセチレン (Acetylene)

カーバイドに水を作用させて得られるガスであつて、<sup>1)</sup> 燈用、酸素アセチ

1)  $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \uparrow$

1) レン焔等に用ゐられ、また自動車等の動力用として用ゐることも出来る。

尙アセチレンは醋酸、アセトン、合成ゴム、合成樹脂等多くの有機化合物の合成原料として極めて重要なものである。

アセチレンはアセトンに溶解し易いから鋼製のポンプに珪藻土、木炭等を充し、これにアセトンを浸ませて 12~15 気圧でアセチレンを壓入して販賣する。

**アセチレンの爆発性** アセチレンはその分解に依る發熱爆発性、金属とアセチライドを生成しその分解に依る爆発性、空氣との混合物の爆発性等を有し甚だ危険であるから注意せねばならぬ。アセチレンと空氣との混合物に就て爆発範囲を見ると第 15 表に示すやうに水素に次で大なるものであるから甚だ危険性が多いわけである。

第 15 表 ガスの爆発範囲 (空氣中ガス含有量%)

ガス	水素	アセチレン	石炭ガス	メタン	アルコール	エーテル
範囲	9~71	3~52	8~19	6~13	3~14	3~8

#### 4. 天然ガス

天然ガスは多くは石油地方に産出するガスであつて、(1) ガソリン分を含むものは壓縮冷却、輕油に依る吸収、活性炭に依る吸着等に依つてこれを回収し、(2) 不凝縮ガス (メタン、エタン、プロパン等を含む) は熱用動力用等とし、またポンプに詰めて自動車用、家庭用等の燃料とし、またカーボン黒の製造、水素の製造、その他有機合成原料等に利用する。

1) 酸素アセチレン焔 約 3300°C, 酸水素焔 約 2800°C, 電弧 約 4000°C.

## 第 13 章

### 油 脂

#### 第 1 節 油脂の化学

##### 1. 油脂類の意義

脂肪酸のグリセリンエステル (グリセリド Glyceride ともいふ) を油脂 (Fats and fatty oils) と稱し、液状のものを脂肪油又は脂油 (Fatty oil) と稱し、固状のものを脂肪 (Fat) <sup>1)</sup> といふ。

脂肪酸と 1 價の高級アルコールとより成るエステルを蠟 (Wax) <sup>2)</sup> といふ。蠟は一般に硬くて融點が高い。依つて融點の高い、硬い脂肪を蠟と誤稱されるものがある。例へば我國特産の木蠟は主成分がパルミチン酸のグリセリド (パルミチン) であるから學術的には脂肪に屬するものである。

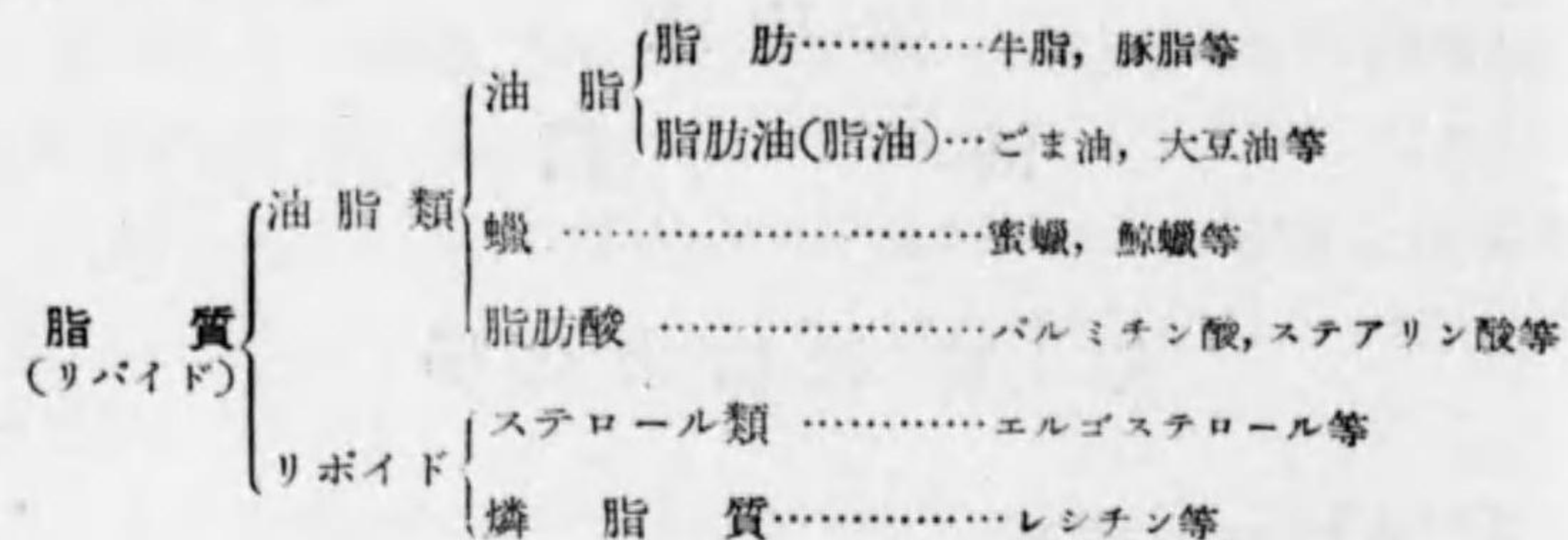
油脂 蠟及び脂肪酸を總稱して油脂類と稱する。油脂類はエーテルに溶けるものであるが、エーテルに可溶性の物質としては油脂類の外に尙之に類似した他の物質があつて之を類脂質又はリポイド (Lipoid) と稱する。而してリポイドにはコレステロール、エルゴステロール (ビタミン D の母體) 等のステロール類、並にレシチン等の (燐を含む) 燐脂質 (Phospho-lipoid) とがある。

これらのリポイド及び油脂類を總括して、脂質またはリポイド (Lipide)

1) 天然の油脂は混酸基グリセリドで、 $\text{CH}_2(\text{OR}')-\text{CH}(\text{OR}'')-\text{CH}_2(\text{OR}''')$  の構造を有する。

2) セチルパルミテート  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}\cdot\text{C}_{16}\text{H}_{33}$  (鯨蠟), ミリシルパルミテート  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}\cdot\text{C}_{30}\text{H}_{61}$  (蜜蠟) 等。

といふ。



## 2. 油脂の應用

油脂類は動植物界に廣く分布し、これを採取して各種の用途に供することが出来る。油脂の應用としては次の如きものがある。

- (1) 食用 牛脂, 豚脂, 胡麻油, 大豆油, オリーブ油, バター等
- (2) 薬用 肝油(ビタミン栄養剤), 蓖麻子油(下劑), 羊毛蠟(膏藥)等
- (3) 頭髮用 香油, ボマード, 椿油等
- (4) 機械類の潤滑用 蓖麻子油, 鯨油, 牛脂等
- (5) 加水分解して, 石鹼, グリセリン, 蠟燭等の製造
- (6) 水素添加して硬化油となし, 石鹼, 蠟燭等の製造
- (7) 乾性油<sup>\*</sup>を加工して, 塗料, 印刷インキ, リノリウム等の製造

## 3. 油脂の融點の相異並に溶解性

(1) 融點相異の原因 油脂はこれを構成する脂肪酸の種類に依つてその性状を異にする。油脂は一般に炭素数の多い高級脂肪酸のグリセリドであるが、その脂肪酸が飽和脂肪酸である時は融點が高くして**固体**をなし(脂肪)、不飽和脂肪酸である時は融點が低くして**液体**をなす(脂肪油)。

脂肪の成分として最も普通に含まれる脂肪酸はパルミチン酸  $C_{16}H_{32}O_2$ ,

及びステアリン酸  $C_{18}H_{36}O_2$  等の飽和脂肪酸と、オレイン酸  $C_{18}H_{34}O_2$ , リノール酸  $C_{18}H_{32}O_2$ , リノレン酸  $C_{18}H_{30}O_2$ , 鯊酸  $C_{22}H_{34}O_2$  (辻本満丸博士発見) 等の不飽和脂肪酸である。而してパルミチン酸, ステアリン酸等飽和脂肪酸のグリセリドを多く含むもの(牛脂, 豚脂等)は固体で、オレイン酸等不飽和脂肪酸のグリセリドを多く含むもの(植物油)は液体である。

(2) 油脂の溶解性 油脂の特性は水に不溶で**エーテル**, **揮発油**等に溶けることである。この性質は油脂の工業的抽出並に定量法に應用され、またドライクリーニング(Dry cleaning)に應用される。油脂は**アルコール**には沸點に於てのみ溶け、冷アルコールには難溶である。

## 4. 油脂中の脂肪酸

油脂に含まれてゐる脂肪酸は多くは**高級脂肪酸**(Higher fatty acid)である。但しバターの中には酪酸  $C_4H_8O_2$ , カプロン酸  $C_6H_{12}O_2$  などの低級脂肪酸(Lower fatty acid)も含まれてゐる。天然の脂肪酸は盡く偶数の炭素原子を有する。これは生物體で脂肪が生成するのが、先づ炭水化物からアセトアルデヒド(炭素原子2個)を生成し、このアセトアルデヒドが  $n$  個縮合して生成するために  $2 \times n$  即ち偶數となるのであると考へられる。

脂肪酸には飽和脂肪酸  $C_nH_{2n}O_2$  と不飽和脂肪酸  $C_nH_{2n-2}O_2$  とあり、又  $C_nH_{2n-4} \sim C_nH_{2n-8}$  等の**高度不飽和脂肪酸**(Highly unsaturated fatty acid)もある。主要な脂肪酸をあげると第16表の如くである。

## 5. 油の乾燥性

(1) 乾性油<sup>1)</sup>(Drying oil) 亞麻仁油, 荏油, 桐油, 麻實油, 大豆油,

1) 合成乾性油 蓖麻子油の脱水に依つて共軛二重結合を有する脂肪油が得られ、亞麻仁油, 桐油等の代用として使用される。

第16表 主なる脂肪酸

脂肪酸	名 稱	分子式	融點	所 在
(1) 飽和脂肪酸 C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> O <sub>2</sub>				
酪 酸	Butyric acid	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	-8°	バター
カブロン酸	Caproic acid	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	-2	バター、椰子油等
カプリン酸	Capric acid	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	32	同 上
ラウリン酸	Lauric acid	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	44	椰子油等
ミリスチン酸	Myristic acid	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	54	同 上
パルミチン酸	Palmitic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	63	殆ど總ての油脂
ステアリン酸	Stearic acid	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	72	殆ど總ての油脂
アラキジン酸	Arachidic acid	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	77	菜種油、落花生油等
(2) 不飽和脂肪酸 (オレイン酸列) C <sub>n</sub> H <sub>2n-2</sub> O <sub>2</sub>				
ゾーマリン酸	Zoomaric	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	-	海産動物油
オレイン酸	Oleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	14	總ての油脂
リシノレイン酸	Ricinoleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> (OH)O <sub>2</sub>	5	蓖麻子油
エルシン酸	Erucic acid	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	34	菜種油
(3) 高度不飽和脂肪酸 C <sub>n</sub> H <sub>2n-4</sub> ~C <sub>n</sub> H <sub>2n-8</sub>				
リノール酸	Linolic acid	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	-10	乾性油、半乾性油
リノレン酸	Linolenic acid	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	-	乾性油
鱈 酸	Clupanodonic acid	C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	-78	海産動物油

魚油などを空気中に放置すると酸素を吸収して次第に粘着性となり終に固まつて乾燥状態になる。かやうな油を乾性油といひ、ペイント、ワニス、リノリウム、油布、印刷インキ、油繪具等に應用する。

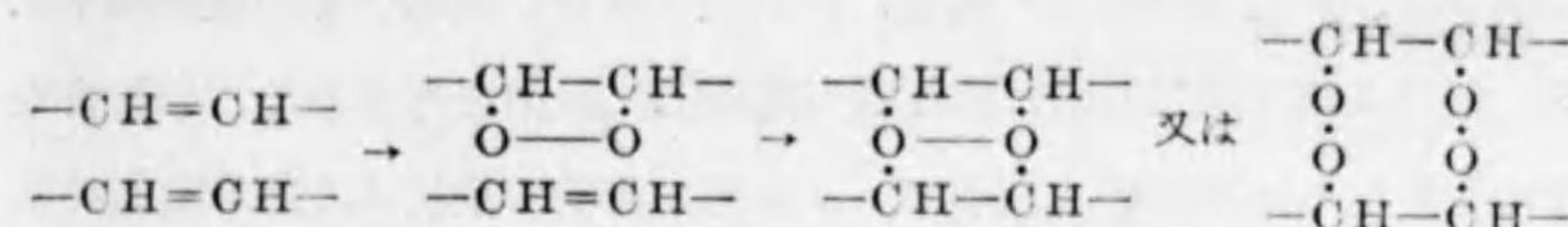
(2) 半乾性油 (Semi-drying oil) 菜種油、棉實油、胡麻油、玉蜀黍油、糠油等は乾燥性があるけれども其性質が著しくはない。依つてこれらを半乾性油といふ。

(3) 不乾性油 (Non-drying oil) オリヴ油、椿油、落花生油、蓖麻子油等は乾燥性が無いからこれらを不乾性油といふ。

乾燥性の原因 脂肪油の乾燥性は不飽和度の高い脂肪酸のグリセリ

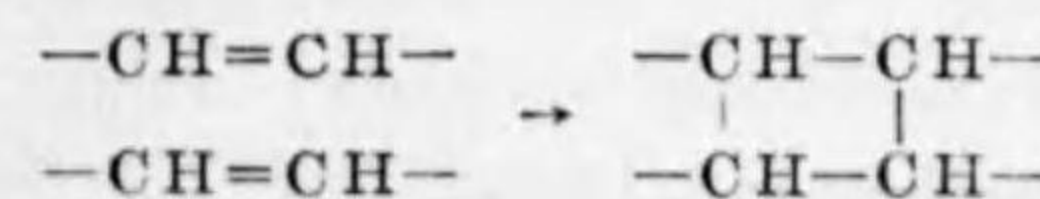
ドを多量に含むもの程大である。例へばリノール酸(二重結合2個)、リノレン酸(二重結合3個)等の高度不飽和脂肪酸のグリセリドを多く含むものは乾性油で、これらを殆ど含まないものが不乾性油である。

乾燥の機構 乾性油が乾燥するのは油脂中の二重結合の所に酸素分子が結合して一旦過酸化物となり、次でこのものが安定な酸化物となると同時に重合し、或は過酸化物同志が重合して分子量の大きな固形物となるためと考えられる。



リノキシン (Linoxyn) 上記のやうに乾性油又は半乾性油が酸化重合して生成する弾力性の固形物をリノキシンといふ。油ペイント、油ワニス、印刷インキ等が乾燥するのはその成分たるボイル油が酸化重合してリノキシンとなるためである。又リノリウムの製造に於ては亞麻仁油、桐油等をリノキシンとなして應用する。

重合油 (Polymerised oil)、スタンド油 (Stand oil) 乾性油又は半乾性油を300°C以上に加熱すると二重結合の箇所では重合を起して比重及び粘度を増して濃稠な油となる。これを重合油又はスタンド油と稱し、エナメルペイント、印刷ワニス等の製造に用ゐる。



沃素價 (Iodine value) 油脂類は一般にヨードを吸収してこれと化合する性質がある。而して油脂類の成分をなす脂肪酸の不飽和度の高いもの程ヨードの吸収量が多い。一定の方法を用ゐて100gの油脂と化合し得る

ヨードのg数を求めこれを沃素價とする。沃素價の大なる油脂は高度不飽和脂肪酸の含有量が多いことを示し従つて乾燥性の大なることを示す。

沃素價 130 以上が乾性油, 100~130 が半乾性油, 100 以下が不乾性油である。

## 第2節 油脂の採取法

**要領** (1) 牛, 豚, 馬の脂肉や魚類などは水で煮出して油脂類を分離採取する。(2) 大豆, 菜種, 胡麻, 落花生, 椿實, 蓖麻子等の植物種子は粉碎, 蒸熱又は炒熱した後, 水壓機で壓搾して油脂を搾り取る。(3) また大豆油等を取るには原料を石油ベンジン等の溶剤で浸出する方法も行はれてゐる。浸出法は壓搾法よりも採油率が高い。

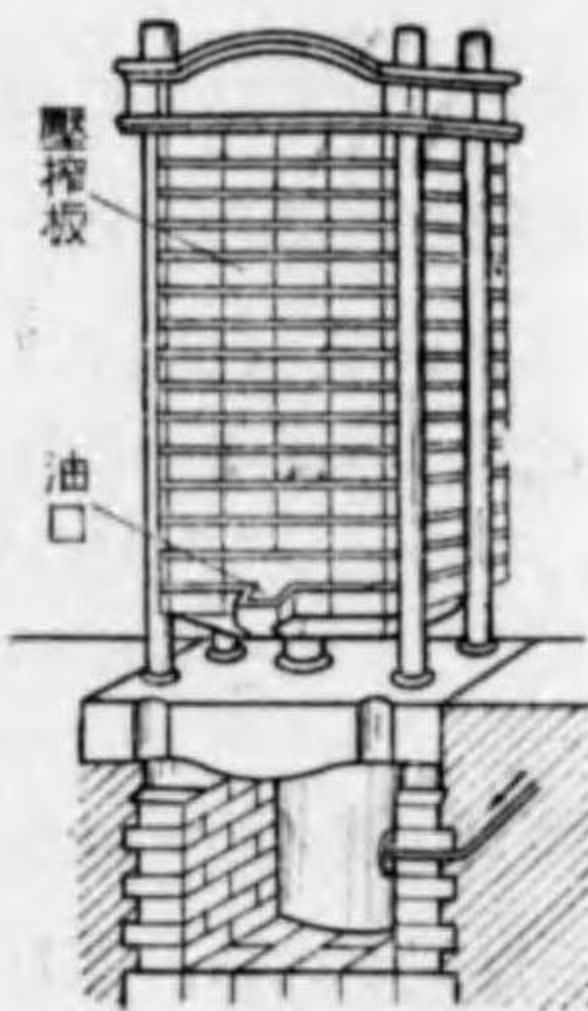
### 1. 煮取法

煮取法は動物原料に對して普通に行ふ方法である。原料を鍋に入れ水を加へて煮沸し, 油脂の部分を分離し, 粕は壓搾して油脂を回収した後乾燥して肥料用などにする。

尙大規模に行ふ場合には高壓蒸煮罐(オートクレーヴ)を使用し, 2~3 氣壓の水蒸氣を吹込んで壓力の下に蒸煮する方法が多く行はれる。

### 2. 壓搾法

壓搾法は植物油採取の最も普通な方法である。但し蛹油の採取にもこの方法を行ふ。普通は原料を篩等で精選し, ロール等で粉碎し, 蒸氣で50°C以下に蒸して細胞膜を破壊し, 同時に蛋白質を凝

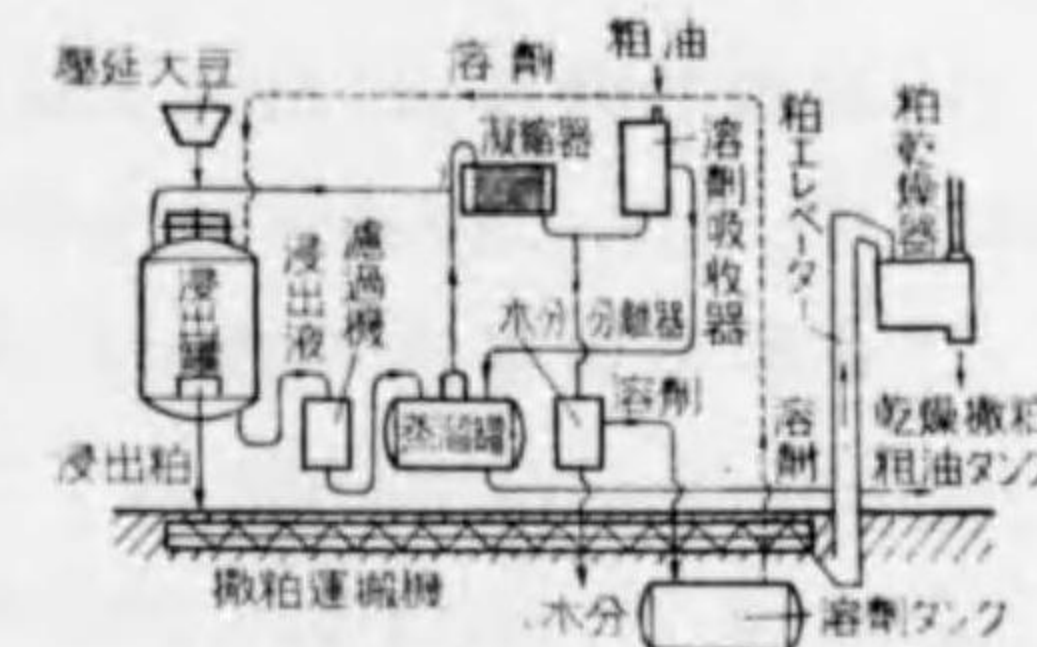


第92圖 水壓機

固させ, 油を流動性となして後水壓機等で壓搾する。尙菜種, 胡麻等は蒸熱する前に鍋で炒熱して特有の芳香を出させる。

### 3. 浸出法

浸出法は普通は石油ベンジン(沸點60~105°)を用ひて, 原料から油脂を抽出する方法であつて, 主として大豆油の抽出に行はれるものである。即ち大豆をロールで壓延して扁平状となし浸出罐に入れてベンジンを加へて抽出し, 大豆油を溶かしたベンジン液を抜き取つて蒸溜罐に移し之



第93圖 大豆の浸出  
(浸出罐は數個を用ひ, 浸出液を次々と順に通して最後の罐で新しい原料と接觸させる)

を蒸溜に附して油を分け, ベンジンを回収する。浸出豆粕を撒粕と稱し, 扁平の粒の揃つた上質の撒粕を櫻豆と稱して醬油の原料やアミノ酸の原料などにする。浸出粕はまたカゼイン代用品等にも用ゐる。

浸出法は壓搾法に比して採油率が高く, 豆粕に残留する油が少い。例へば壓搾法に依る丸粕には約8%, 板粕には約6%の油が残存してゐるが, 撒粕の油の含有量は1%前後に過ぎない。

**アルコールを用ゐる法** これは佐藤正典氏の創案になるもので, アルコールを用ひて65°C以上の温度で浸出を行ひ, 浸出液を冷却して大豆油層を分け(この部分はアルコールを蒸溜する必要無し), アルコール層からアルコールを蒸溜して回収し, 同時にレシチン, スタキオース(四糖類)等を副生する方法である。

**メタノール・ベンジン混合物を用ゐる法** これは増野實氏の創案になるもので, メタノールとベンジンの混合溶剤で浸出を行ひ, 浸出液を冷却して大豆油を含むベンジン層と, レシチン, 糖類, 色素等を含むメタノール層とを分離し, それぞれを

1) レシチンはチョコレート, 人造バター, 製革その他乳化剤として卵黄レシチンの代用として用ゐられる。

回収する方法である。尙沸点  $98^{\circ}\text{C}$  のベンジン 100重量と沸点  $64.7^{\circ}\text{C}$  のメタノール 163重量との混合物(最低共沸混合物, 沸点  $60.5^{\circ}\text{C}$ )で浸出を行へば溶剤を蒸溜回収する時の温度が低く, 従つて品位の優良な製品が得られる。

#### 4. 油脂の精製法

(1) 物理的精製法 塵埃, 繊維, 蛋白質, 水等の不溶性不純物は静置, 濾過, 遠心分離, 加熱凝固等の物理的手段で除去する。

(2) 化學的精製法 油脂に可溶性の不純物を除去するには, 硫酸又はアルカリで洗つた後に水洗する。

(3) 吸着法 酸性白土, 活性炭等を用ひて色素, 有臭物その他硬化油製造の觸媒毒等を除去する。殊に酸性白土<sup>1)</sup>は有効で油脂の精製に多く利用される。この場合には脱水した油脂に脱水した酸性白土を 1~5% 加へ,  $60\sim 150^{\circ}\text{C}$  に加熱した後濾過すればよい。

(4) 脱色法 油脂を脱色するには吸着法が最も有効であるが, 木蠟などは天日に曝して色素を酸化して脱色することが出来る。

(5) 脱臭法 酸性白土處理に依つて生ずる特臭, その他揮發性の臭氣を除くには直立圓筒罐(脱臭罐)に油脂を入れ, 適度に加熱しながら減壓の下に過熱蒸氣を吹込むのが最も有効である。

尙魚油等の臭氣は高度不飽和酸の酸化分解生成物に依るものであるから, 水素添加を行つて硬化油となすか, 又は加熱重合を行つて高度不飽和酸を變化せしめる必要がある。

### 第3節 硬化油

1) 酸性白土は青色リトマス紙にのせて水で濕すと酸性を示すので小林久平博士に依つて斯く命名された。酸性白土の本體は含水珪酸アルミニウムと珪酸ゲルとの特殊結合物である。

#### 1. 硬化油とは何か

魚油, 大豆油等の脂肪油にニッケル觸媒を加へ, 約  $180^{\circ}$  に熱して水素を通ずると牛脂のやうな白色固形の脂肪に變化する。この固化した脂肪を硬化油(Hardened oil)といふ。

#### 2. 硬化の原理

脂肪油はオレイン酸, リノール酸, リノレン酸, 鯊酸等の不飽和脂肪酸のグリセリドを多く含むものであるが, これに水素を化合させると不飽和の部分に水素が添加して何れも終局には飽和脂肪酸のグリセリドとなる結果固體の脂肪に變化するのである。<sup>1)</sup>

#### 3. 硬化油の製造法

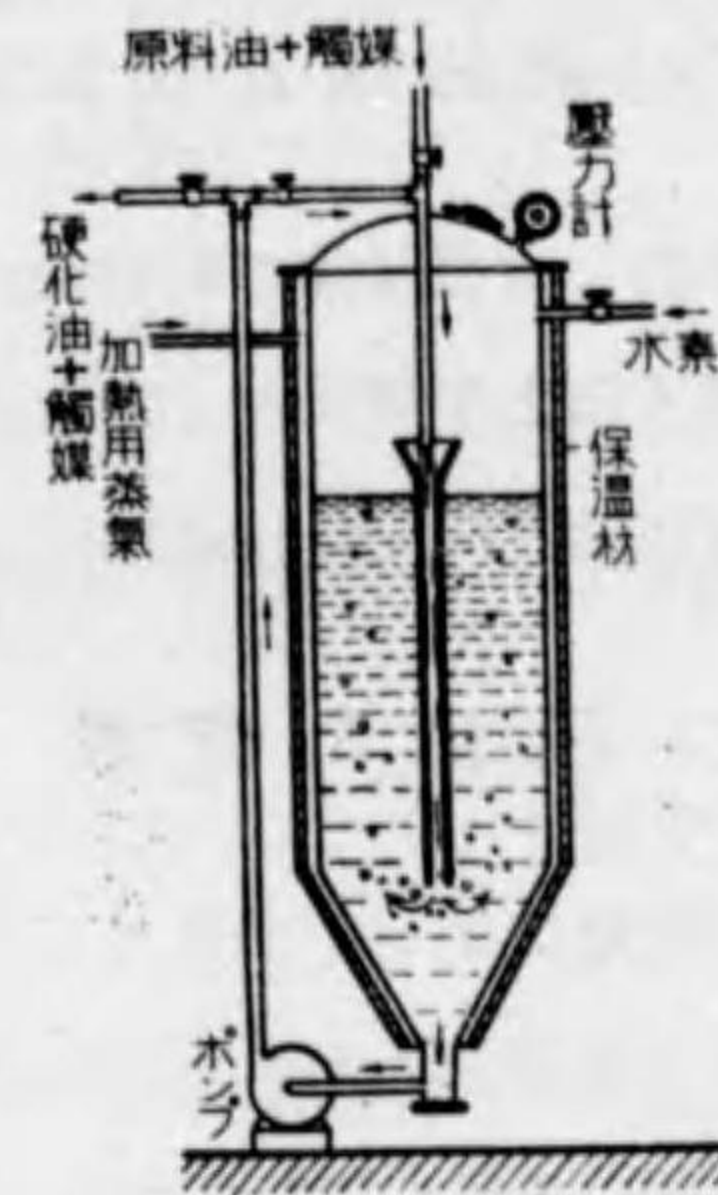
(1) ニッケル觸媒の製法 硫酸ニッケル又は硝酸ニッケルの水溶液に炭酸ソーダ又は苛性ソーダ溶液を加へて炭酸ニッケル又は水酸化ニッケルを沈澱させ, これを十分に水洗して水中に分散させ, これに珪藻土を混合して濾過し, この沈澱をなるべく低温に加熱してニッケルを酸化物に變化せしめた後, 水素の氣流中で  $350^{\circ}\text{C}$  前後に加熱して還元ニッケルとなす。この場合珪藻土はニッケル粉末の擔體(Carrier)となり, 觸媒の表面積を大ならしめ, 油中に浮遊し易くし, 又觸媒を油から濾別するに便利ならしめるものである。

(2) 硬化操作 硬化を行ふには硬化罐を用ひる。普通の硬化罐は鋼製又は鐵製の直立圓筒形の装置であつて周圍が2重壁になつた外套に水蒸氣

1) オレイン酸, リノール酸, リノレン酸等は結局ステアリン酸となり, 鯊酸  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_2$  (融點  $-78^{\circ}$ ) はベヘニン酸  $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$  (融點  $82^{\circ}$ ) となる。



を通じて加熱するやうになつてゐる。精製して觸媒毒を去つた原料油に0.5%以下の觸媒を加へて硬化罐に入れ、これに水素を導入し、罐の内容物を罐底から抜き取つて罐上に戻しその噴出に依つて良く水素ガスに接觸せしめ、斯くして何回も循環接觸せしめて適當に水素添加が進行したならば濾過器に送つて觸媒を濾別する。



第94圖 硬化罐

#### 4. 硬化油の應用

魚油のやうな悪臭ある脂肪油でも之を硬化すれば殆ど不快臭が無くなつて牛脂と同様なものとなり、牛脂の代用として廣く用ゐることが出来る。また魚油等に水素添加を行つてもビタミンAなどは破壊されず、營養價は反つて優れたものとなる(上野誠一博士の研究)。硬化油は石鹼、食用脂肪、人造バター等の製造に多く用ゐられ、又硬化油を加水分解すれば固體脂肪酸とグリセリンが得られ、固體脂肪酸は蠟燭の製造などに用ゐられる。

### 第4節 石鹼、脂肪酸、グリセリン

#### 1. 石鹼の意義

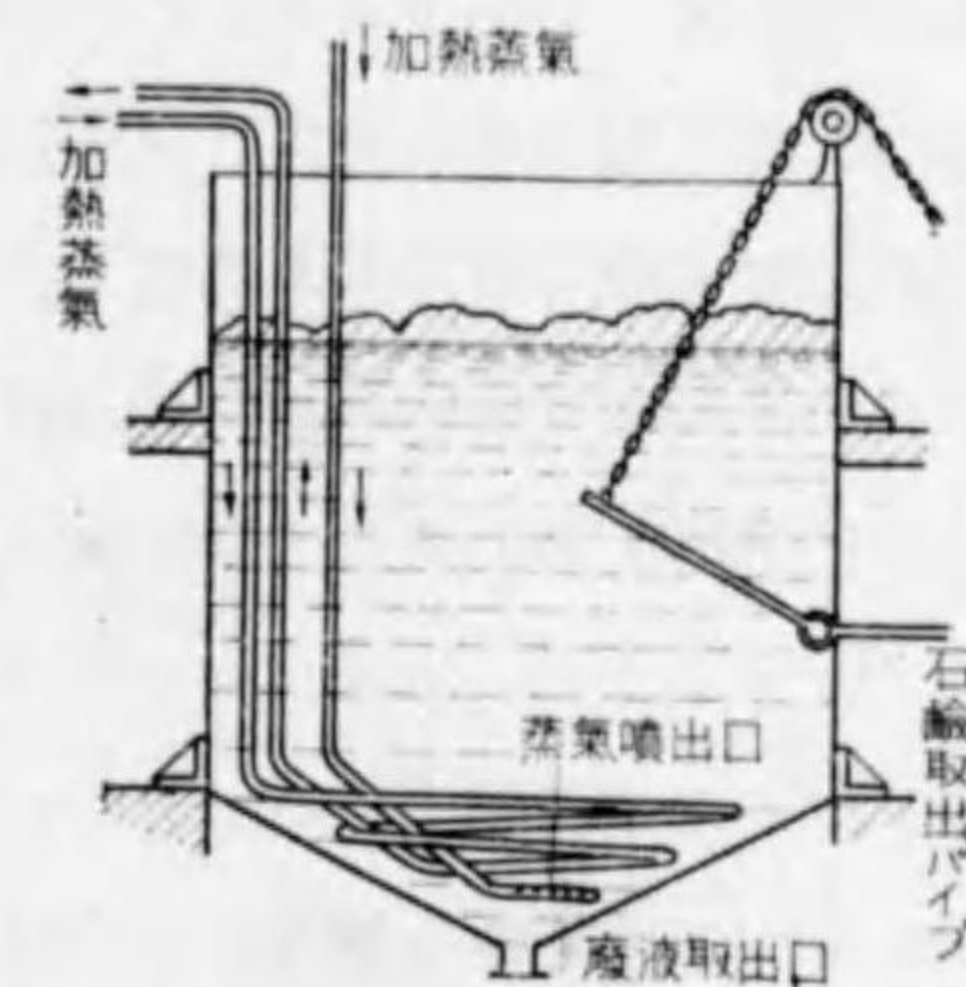
- 1) リノール酸、リノレン酸等がオレイン酸迄變化してオレイン酸グリセリドが豊富となつた時に硬化を止めて不乾性油を得ることも出来る。
- 2) 人造バター 牛脂、豚脂、硬化油、大豆油、胡麻油其他の植物油等を混合したものに、乳酸醱酵に依つて風味を與へた牛乳を乳化せしめ、これに食鹽、葡萄糖、卵黃、レシチン、ビタミン、香料、色素等を配合して造る。

高級脂肪酸、樹脂酸等の有機酸の金屬鹽を廣く石鹼といふ。然し普通に石鹼と稱するのは、高級脂肪酸のアルカリ鹽のことである。高級脂肪酸のナトリウム鹽は固形をなし、これを硬石鹼 (Hard soap) といひ、カリウム鹽は水飴狀でこれを軟石鹼 (Soft soap) といふ。

#### 2. 普通石鹼の製法

石鹼の原料 牛脂、椰子油、棉實油、硬化魚油、パーム油等の油脂を2種以上適當に混合して用ゐる。

製造工程 油脂原料を大きな鹼化釜に入れ、苛性ソーダの水溶液を加へて充分に煮沸すると、油脂は分解して脂肪酸ソーダ(即ち石鹼)とグリセリンとを生ずる。この變化を鹼化(Saponification)といふ。



第95圖 鹼化釜

石鹼とグリセリンとの混合液に食鹽を多量に加へると、石鹼は食鹽水に難溶であるから液の上面に浮いて来る。これを鹽析 (Salting out) といふ。この石鹼を取出して石鹼素地として製品を造る。

石鹼を分けて取つた廢液はグリセリンと食鹽とを含んでゐるから、これを蒸發して食鹽を分け、殘液からグリセリンを回収する。

#### 3. 石鹼の製品

(1) 化粧石鹼 原料として牛脂、硬化植物油などの脂肪と、椰子油またはパーム核油とを基本配合とし、事情に應じて硬化魚油をも使用する。化粧石鹼としては次のやうなものがある。

**機械練石鹼** これは最も普通の化粧石鹼である。石鹼素地を細かく削つて小片となして乾燥し、色素や香料などを混合してロールで練りませ、壓出機で棒状に押し出して切斷、型打する。

**棒練石鹼** 鹽析した流動狀の熱石鹼に色素、香料等を加へ、長方形の深い鐵函（棒）の中に注入して冷却凝固させ、之を棒状に切つて乾燥し後切斷型打する。棒練石鹼は溶け方が遅いから浴用石鹼に適する。

**透明石鹼** グリセリン、アルコール、砂糖等を加へ透明にした物。

**軟石鹼** 椰子油、オリーブ油、亞麻仁油等を苛性カリで鹼化し、鹽析を行はないものであつてグリセリンを含んでゐる。軟石鹼は水飴狀であつて之を水に溶かせば**水石鹼**が得られる。

(2) **洗濯石鹼** 硬化魚油、ロジン等の安價な原料を多量に用ゐてつくり、また水ガラス、炭酸ソーダなどを配合して値段を安くする。

(3) **マルセル石鹼** (Marseilles soap) 本來はオリーブ油を原料として鹽析法に依つて造つたものであるが近來は椰子油を用ゐる半脂等を配して造る。絹練、洗毛等に用ゐられる。

(4) **粉石鹼** 醬油油その他安價な原料油脂を用ゐ、また脂肪酸を炭酸ソーダで中和するなどして石鹼膠を造り、これに炭酸ソーダの溶液を加へ、冷却凝固させた後粉碎乾燥したものである。粉石鹼は炭酸ソーダを含んでゐるからアルカリ性が強く、従つて絹、毛などを洗濯するには適しない。炭酸ソーダを含有しない普通の石鹼は乾燥して粉末狀となすことが困難である。

(5) **樹脂石鹼** ロジンを苛性ソーダ又は炭酸ソーダ溶液で鹼化して造り、主として紙のサイズとして用ゐられる。ロジンは松脂即ちターペンタイン (Turpentine) を水蒸氣蒸溜してテレピン油 (Turpentine oil) を分けた後に罐に残る樹脂 (Resin) であつて、環式の**アビエチン酸**  $C_{20}H_{30}O_2$

を主成分とする。

#### 4. 石鹼の洗淨作用

石鹼の水溶液は加水分解の結果 pH 9~10 の弱アルカリ性を呈する。然しこのアルカリ性が洗淨作用の要素をなすものではない。石鹼溶液は水の**表面張力**を著しく低下せしめ、油類と水との間の界面張力も著しく低下せしめ、起泡性に富み、乳化劑及び分散劑として卓抜な性能を有してゐる。石鹼液は破格的に表面張力が小さい結果、良く污垢の中に**浸潤**し、之を膨潤微分し、(又織物纖維中にも浸透して)、何れも安定な吸着石鹼膜に包まれ、脱落した污垢は石鹼液中に分散懸垂される。又脂肪質の污垢は石鹼液中に乳化される。斯くして石鹼は卓抜な洗淨作用を發揮するものである。

#### 5. 脂肪酸の製造

油脂を**加水分解**して脂肪酸を得るには油脂と水との接觸面を大ならしめるために之を**乳狀化**する必要がある。また適當な觸媒を使用して加水分解の速度を大ならしめることも肝要である。油脂の加水分解法には次の4種があるが最も普通に行はれてゐる方法は高壓法である。

(1) **高壓法** (Autoclave process) 油脂を高壓罐に入れて 15 氣壓位の高壓水蒸氣を作用させるか、または觸媒として亞鉛華と亞鉛の混合物等を加へて 6~10 氣壓の水蒸氣を作用させる。

加水分解が終つたならば分離槽に移して下層の**グリセリン水**を抜き去り上層の脂肪酸を收得する。脂肪酸は其儘石鹼製造の原料とし、或は水壓機で壓搾して液體脂肪酸と固體脂肪酸とに分別する。

液體脂肪酸を**工業用オレイン酸** (俗に**オレイン**) と稱し石鹼製造、毛織物工業等に用ゐ、固體脂肪酸を**工業用ステアリン酸** (俗に**ステアリン**) と稱し、

蠟燭，光澤劑，パラフィン紙，化粧品クリーム等の製造に用ゐる。

(2) **硫酸法** 硫酸を加へて油脂を加熱分解させる。製品が良くない。

(3) **トイチエル法** トイチエル氏 (Twitchell) の分解劑 (芳香族化合物のスルフォ脂肪酸) を用ゐて油脂の乳化を助けながら常壓の蒸氣で加水分解する。

(4) **酵素法** 蓖麻子リパーゼを用ゐて 40°C 以下で加水分解を行ふ。

## 6. 蠟 燭

蠟燭は昔は蜜蠟，木蠟(これは脂肪)，鯨蠟などの蠟で造つたものであるが現在一般に工業用ステアリン酸にパラフィンを適量混合して絲心を貫いた型の中に鑄込んで造る。蠟燭にはステアリンを主としたものとパラフィンを主としたものとあるが何れにしても一方に他方を少量混ぜて型離れをよくする。

## 7. グリセリン

グリセリンは油脂の分解に依つて石鹼又は脂肪酸製造の副生物として得られる。石鹼製造の廢液を精製して蒸發すると食鹽が析出するからこれを分離すると粗製のグリセリンが得られる。これを眞空で過熱蒸氣を吹込みながら蒸溜するとグリセリンが得られる。

グリセリンはニトログリセリンの製造に極めて重要であり，また藥用，化粧品その他雑多の用途に使用される。

**醱酵グリセリン** (Fermentation glycerin) 油脂原料が不足の場合には糖類の變形醱酵に依つてグリセリンを製することが出来る。廢糖蜜その他糖類の水溶液に酵母を加へてアルコール醱酵を行はしめる際に豫め**亞硫酸ソーダ**を加へておくとアルコールの生成量が著しく減少してグリセリンと

アセトアルデヒドを多量に生成する。この場合に亞硫酸ソーダはアセトアルデヒドを捕捉する作用をなす<sup>1)</sup>。この方法に依れば糖類に對して約 25% のグリセリンを得ることが出来る。この方法は第一次歐洲大戰當時獨逸に於て工業的に實施された。

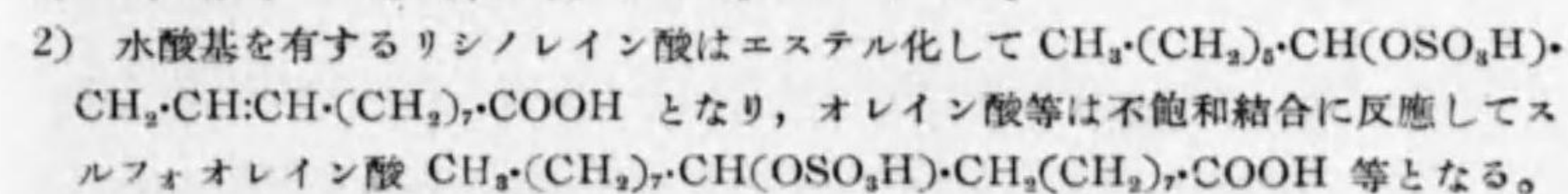
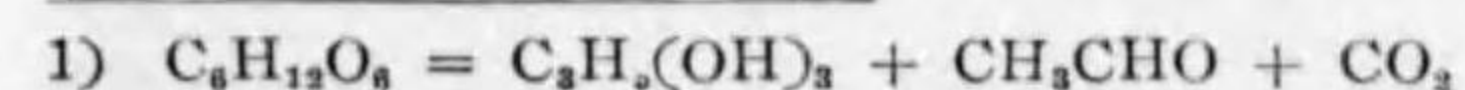
## 第5節 硫酸化油，ファクチス，リノリウム

### 1. 硫酸化油 (Sulphonated oil)

蓖麻子油等の脂肪油に 35°C 以下の低温で濃硫酸を作用させた後，水，熱湯で洗滌し，次で苛性ソーダ又はアンモニア水で適當に中和して造る。この硫酸化油は古くからアリザリンを用ゐるトルコ赤染に助劑として使はれたもので**ロート油** (Rotöl; Turkey-red oil) と稱せられてゐる。ロート油は染色の外，製革用加脂劑，紡毛油等として使用される。ロート油は溶解性と浸潤性に富むが，洗淨力は微弱である。

### 2. 脂肪アルコール硫酸鹽

脂肪酸または脂肪酸メチル，エチル等のエステルを銅その他の觸媒を用ゐて約 300°C，100~200 氣壓に於て水素を作用させると，脂肪酸が還元されて脂肪アルコールとなる。この脂肪アルコールに濃硫酸を作用させると硫酸エステルを生じ，さらにこれをスルホン酸となすことも出来る。これらの高級脂肪族硫酸化物 (硫酸エステル又はスルホン酸) のアルカリ鹽を脂肪アルコール硫酸鹽と稱し，**新洗淨劑**または浸潤劑として使用される



やうになつた。此等のものには紡織繊維の加工，人絹，スフ等の洗濯，硬水での洗濯などに適するものがある。

### 3. ファクチス (Factis)

**褐色ファクチス** 大豆油，玉蜀黍油，菜種油，棉實油，亞麻仁油等の乾性油又は半乾性油に空気を吹込んで加熱し酸化重合して濃稠となつたものに硫黄を加へ，約  $100^{\circ}\text{C}$  に加熱して黒褐色ゴム状に固まらせたものを褐色ファクチスといふ。

**白色ファクチス** 酸化重合した油に常温で鹽化硫黄  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  を少しづつ加へて濃黄色ゴム状に固まらせたものを白色ファクチスといふ。

**ファクチスの用途** ファクチスは何れもゴムの増量剤として使用されるものでゴムの1部を代用するものであるから俗に**サブ** (Substitute) ともいふ。

### 4. リノリウム (Linoleum)

リノリウムを製造するには(1)亞麻仁油，桐油等の乾性油を酸化重合させて弾力性あるリノキシンを製し，(2)これに樹脂類を融合させて粉末となしたリノリウムセメントを造り，(3)これに更にコルク粉，木粉，着色料等を混和し，(4)これを麻の織布と共にカレンダー (Calender) と稱する重いロールの間を通して麻布に壓着し，(5)次で裏塗を行つて後充分に乾燥させるのである。

## 第14章

### 塗料

#### 第1節 總論

##### 1. 塗料の意義

ペイント (Paint) ワニス (Varnish) などのやうに物體の表面に塗布して乾燥塗膜をつくらせ，物體の表面の保護と美装とを行ふ流動性の物質を塗料といふ。

##### 2. 塗料の分類

塗料を2大別するとペイント及びワニスとなる。

〔I〕 **ペイント** 塗膜を造る液體に**顔料**を混ぜた**不透明**のもの

(1) **油ペイント** 塗膜を造る液體として**ボイル油**を用ゐるもの

(2) **水性塗料** カゼイン又は膠の**水溶液**を用ゐるもの

(3) **エナメルペイント** **油ワニス**又は**スタンド油**を用ゐるもの

〔II〕 **ワニス** 塗膜を造る物質を液體に溶かしたもので**塗膜が透明**

(1) **油ワニス** 樹脂類を**ボイル油**に溶かしたもの。但し粘稠度を低くして塗り易くするためにテレピン油，ガソリン等を加へて薄める。油ワニスを塗布した後  $200^{\circ}$  以下の温度で焼付けて仕上を行ふものを**焼付ワニス**といふ。

(2) **揮發性ワニス** 塗膜を造る物質を**揮發性溶劑**に溶かしたもの

(a) **酒精ワニス** 樹脂類を**アルコール**に溶かしたもの

(b) **硝化綿ラッカー** 硝酸纖維素と樹脂類を溶剤に溶かしたもの

(c) **醋酸纖維素塗料** 醋酸纖維素を溶剤に溶かしたもの

(3) **天然ワニス** 天然に産する漆など

塗料	ペイント	油ペイント……普通のペイント
		水性塗料……水ペイントともいふ
		エナメルペイント……単にエナメルともいふ。光澤強し
	ワニス	油ワニス……普通のワニス及び焼付ワニス等
		揮発性ワニス……ラックニス、硝化綿ラッカー等
		天然ワニス……漆

## 第2節 ペイント

### 1. ボイル油 (Boiled oil)

**ボイル油の目的** ボイル油は乾性油の乾燥速度を大ならしめて實用に適するやうにしたものであつて、油ペイント及び油ワニスの製造に極めて重要なものである。普通の乾性油は乾燥するに長時間を要し少くも3日以上かかる。そこで乾性油に適當な乾燥劑を微量加へて**ボイリング** (Boiling) と稱する加熱操作にかけて12時間以内に乾燥するやうにしたものがボイル油である。

**ボイル油の原料** 原料油としては普通に亞麻仁油、荏油、桐油、麻實油等の乾性油を用ゐるが、事情に應じて大豆油、玉蜀黍油、棉實油等の半乾性油や魚油などを混合して用ゐる。

**乾燥劑** (Drier; Siccativ) 乾燥劑としてはマンガン、鉛、コバルト等の水酸化物、<sup>1)</sup>酸化物、硼酸鹽、亞麻仁油酸鹽、樹脂酸鹽等を用ゐる。

1) 亞麻仁油酸は亞麻仁油を加水分解して得られる脂肪酸混合物である。

**ボイル油の製造法** ボイル油を造るには原料油を鍋又は釜に入れ、之に1%以下の乾燥劑を加へ、攪拌しながら130~250°Cに數時間加熱すればよい。また淡色の製品を得る目的で加熱中に空氣を吹込むこともある。

### 2. 油ペイント

油ペイントはボイル油に種々の顏料を練り混ぜて造る。而して油と顏料を練り混ぜるには、エッジナナー、ロールミル、石臼等を使用する。

**堅練ペイント** (Paste paint) 顏料とボイル油とを固い泥狀に練りませたもので、塗裝の際にボイル油、テレピン油等を加へて適當な稠度にする。

**調合ペイント** (Prepared paint; Mixed paint) 堅練ペイントにボイル油、テレピン油、乾燥劑等を混ぜて直ちに使用し得る状態にしたもので、家庭などで使用するのに便利である。

### 3. 水性塗料 (Water paint)

これは水性ペイント又は水ペイントとも稱せられ、膠の水溶液、またはカゼインをアルカリに溶かした水溶液に顏料を練りませて造る。水性塗料は主として室内の塗裝に用ゐる。

**カルソミン** (Kalsomine) 顏料と膠の粉末を混合したもので、使用する際に温湯を加へ布で濾して用ゐる。

### 4. エナメルペイント (Enamel paint)

エナメルペイントは油ワニス又はスタンド油に顏料を練りませて造る。エナメルペイントの塗面は極めて強い光澤を發する。

## 第3節 ワニス

### 1. 油ワニス (Oil varnish)

油ワニスはコーバル、ロジン等の天然樹脂または油溶性の合成樹脂等をボイル油に溶解し、之に稀釋劑としてテレピン油、ガソリン、テトラリン等を加へて造る。製造したまゝのものは不溶物を含むから、濾過、遠心分離等を行ひ更にタンク中に貯藏して澄明となつたものを製品とする。

油ワニス乾燥して生成する塗膜は主としてボイル油の酸化生成物（リノキシン）と樹脂類とより成るものである。

### 2. 揮發性ワニス

揮發性ワニスは樹脂類その他塗膜形成物質を種々の揮發性溶劑に溶かして造る。

(1) 酒精ワニス (Spirit varnish) 樹脂類をアルコールに溶かして造る。セラックをアルコールに溶かしたものをラックニス<sup>1)</sup>と稱し、ロジンをアルコールに溶かしたものをチャンニスと稱する。共に室内、家具等の簡易塗装に用ゐる。

(2) 硝化綿ラッカー (Pyroxyline lacquer) これは單にラッカーとも稱せられるもので、硝酸纖維素と樹脂類を醋酸エチル、醋酸ブチル、醋酸アミル等のエステル、その他アセトン、ベンゾール、トルオール等の適當な混合溶劑に溶かして造る。硝化綿ラッカーは耐水性、耐久性に富む光澤ある塗膜を與へ、自動車の車體、家具類などを塗るのに多く用ゐられる。

(3) 醋酸纖維素塗料 これは醋酸纖維素をアセトン、ベンゾール、醋酸アミル等の混合溶劑に溶かしたものであつて、其塗膜は引火性が無いから

1) 低粘度、低硝化度の硝酸纖維素をセラックの代用又は混用として用ゐることが出来る。

主として飛行機の翼布塗料（ドーブ Dope）として用ゐられる。

### 3. 漆

**漆の成分** 漆は漆樹から分泌される天然のワニスであつて、其主成分はウルシオール (Urushiol) と稱する2價のフェノール  $C_6H_3(OH)_2 \cdot C_{15}H_{27}$  (1:2:3) である。(眞島利行博士の研究)

**漆の乾燥** 漆が乾燥硬化するのは漆液中の酸化酵素ラッカーゼ (Laccase) の觸媒作用に依つてウルシオールが空氣中の酸素と化合して酸化重合するためである。漆を  $120^\circ C$  位に加熱しても酸化重合する (高温硬化法)。

**漆の製造** 漆樹に傷をつけて漆液を採集する仕事を漆掻きと稱する。採集した漆液を生漆 (きうるし) といふ。生漆はウルシオール 60~70%、水分 30~20% を含み、質が不均一になつてゐる。依つて生漆は攪拌、加温等に依つて水を除き製漆 (せいしうるし) となして使用する。

黒漆は水酸化鐵、重クロム酸カリ、鐵粉、綠礬等を加へて黑色となしたもので、黄漆はカドミウム黄、石黄等の顔料を加へたもので、赤漆は朱、ベンガラ等を加へたものである。

漆は優秀なる塗料であつて、漆器は古來我國の有名な産物であるが、近年原料の大部分は支那から輸入されてゐる。

## 第4節 船底塗料, 發光塗料, 防火塗料

### 1. 船底塗料

船底塗料は艦船の水線以下に使用する塗料で、材質の防蝕と介藻の附着を防ぐ防汚とを目的とした重要な塗料である。木船には多くは銅の化合物を含む油ペイントを使用するが、鋼船には次の3種の塗料を重ねて塗る。

- (1) 防銹塗料 (第一號塗料) 酸化鐵, 亞鉛華等を含む油ペイント
- (2) 防汚塗料 (第二號塗料) 亞酸化銅, 酸化水銀その他の毒物を含む油ペイント
- (3) 水線塗料 第一號塗料と同様な塗料を用ゐる。

## 2. 發光塗料

夜塗料とも稱せられるもので、燐光體を良質のワニス又はボイル油に練りまぜて造り、夜間信號、時計の文字板等に使用する。

燐光體は亞鉛, アルカリ土金屬の硫化物及び少量の重金屬等を含むものであつて、光を當てた後その刺戟光を取去つても發光する物體である。

## 3. 防火塗料

木材を難燃性となすには次の2つの方法がある。

(1) 耐火木材 乾燥木材に燐酸アンモニウム, 硫酸アンモニウム, 鹽化アンモニウム等のアンモニウム鹽類, その他水ガラス, 硫酸マグネシウム等の防火劑溶液を注入して難燃性とする。

(2) 防火塗料 防火性ある塗料を木材の表面に塗つて難燃性とする。防火塗料は不活性ガスを發生する藥劑又はセメント質の物質をペイントに混ぜて使用するか、或は防火性藥劑を下塗とし耐水性塗料を上塗として用ゐるなどする。尙防火塗料としては水ガラス, カゼイン, 硼砂, 硼酸石灰等を混合した液, その他水ガラスの溶液に滑石末, 亞鉛末等を加へたものなどがある。

また防火性藥劑としては鹽化アンモニウム, 硫安, 炭酸アンモニウム, 燐酸ソーダ, 硼砂, マグネシア, 硫酸バリウム, 石綿, 珪藻土等種々のものがある。

# 第15章

## 天然樹脂及び合成樹脂

### 第1節 天然樹脂

#### 1. 總説

天然樹脂の産出 天然樹脂の多くのものは針葉樹等から分泌される植物代謝生成物であるが、中にはコーバル, 琥珀等の如き化石樹脂もあり、またセラックの如く昆蟲が分泌するものもある。天然樹脂は北米, 南米, 南洋その他熱帯地方に多く産出し、塗料工業その他に多く用ゐられる。

バルサム (Balsam) 天然樹脂のうちでターペンタイン (松脂) の如く揮發性の精油類を含むものをバルサム又は含油樹脂 (Oleoresin) といふ。バルサムを蒸溜すれば精油が溜出して固體樹脂が残る。

#### 2. 主なる天然樹脂

(1) ターペンタイン (Turpentine) (松脂) 松柏科植物の樹幹から分泌するバルサムで、米國, 佛國等に多く産し、我國の松は優良な資源とは云ひ難い。松脂を蒸溜すればテレピン油が溜出してロジンが残る。

テレピン油 (Turpentine oil) はビネン  $C_{10}H_{16}$  を主成分とし、塗料工業, 合成樟腦, 合成香料等の重要な原料となる。

ロジン (Rosin) は一名コロフォニウム (Colophonium) とも稱し、アビエチン酸 (芳香族カーボン酸  $C_{19}H_{29}COOH$ ) を主成分とし、ワニス, 石鹼, 製紙用サイズ等に多く用ゐられる。

(2) **コーパル** (Copal) アフリカその他熱帯に産する化石樹脂であつて、 $300^{\circ}\text{C}$  位に加熱して多少分解させると溶剤に易溶となり、ワニスの製造に多く用ゐられる。**琥珀** (Amber) は松脂の化石であるが産出が少いから工業原料となり難い。

(3) **セラック** (Shellac) **ラック蟲** (*Tacchardia lacca*) と稱する昆蟲の分泌物を精製したものであつて、印度に産出する。セラックはワニスの製造に用ゐられる。

(4) **其他** **ダンマー** (Dammer), **マスチック** (Mastic) など種々の天然樹脂がある。

## 第2節 合成樹脂

### 總 説

**合成樹脂の意義** 合成樹脂は比較的簡単な成分の原料から化学的方法に依つて合成して得られる天然樹脂類似の物質である。但し合成樹脂はその物理的性質に於て天然樹脂に類似してゐるだけで化学的成分は著しく異つてゐる。合成樹脂は一般に原料成分の**重合**又は**縮合**<sup>1)</sup>に依つて得られるもので、溶剤に可溶のものと不溶のものがある。

**合成樹脂の發展** 天然樹脂は従来主として塗料工業に用ゐられてゐたものであるが、合成樹脂の發達は單に塗料工業に革新を來たしたばかりでなく、近年は諸種の可塑物、**有機ガラス**、**合成ゴム**、**合成纖維**等の各方面にまで發展するに至つた。合成樹脂製造の工業的成功は(1)原料の安價豊富(2)優秀なる製造技術、(3)優秀なる製品 の3條件に懸つてゐる。

1) **重合, 縮合** 多數の分子が互に結合して分子量の大なる化合物を生ずる反應で、反應に與かる分子が同種の場合に重合と稱し、2種以上の場合に縮合といふ。

### 1. 石炭酸樹脂

1909年米人ベークランド氏 (Baekland) が、石炭酸とホルマリンとを $100^{\circ}\text{C}$  に熱して不溶性不融性の樹脂を得、之を**ベークライト** (Bakelite) と稱して商品化して以來石炭酸樹脂は極めて重要なものとなつた。

・**原料** 一般には**フェノール類**と**アルデヒド類**との縮合反應に依つて得られるものであるが、普通にはフェノール類として石炭酸、クレソール等が用ゐられ、アルデヒドとしては主としてホルマリンが使用される。

**縮合反應** 石炭酸  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  とホルムアルデヒド  $\text{CH}_2\text{O}$  との縮合反應は石炭酸の水酸基に對してオルソの位置2ヶ所とパラの位置にホルムアルデヒドが作用し、多くのメチレン結合 ( $-\text{CH}_2-$ ) に依り石炭酸分子が多數に連結して行くものと考へられる。而して縮合反應は酸又はアルカリ觸媒の存在に於て良く行はれるのであるが、觸媒の種類に依つて異つた性質の樹脂が得られる。

(1) **ベークライト** アンモニア (又は苛性ソーダ) を觸媒として石炭酸とホルマリンを加熱反應させると、(1) 先づ**ベークライトA** (可溶性、可融性縮合物) を生じ、(2) 次で此物が變化して**ベークライトB** (不溶性、可融性縮合物) となり、(3) 更に此物が變化して最終生成物**ベークライトC** (不溶性、不融性縮合物) に到達する。

ベークライトAは(1)アルコールに溶け**酒精ワニス**となる。このワニスを塗布して焼付を行へばベークライトCの膜となる。これは電氣絶縁物に應用される。(2) 又ベークライトAに鋸屑粉砕物、綿纖維、バルブ、石棉等の充填物を加へ加熱加壓して成型すれば強靱な**成型品**が得られる。これが最も廣く用ゐられるベークライト製品である。(3) 又ベークライトAをアルコール等の溶剤に溶かして紙、布等に浸潤させた後溶剤を揮發させ、



これを幾枚も積み重ねて加圧加熱すれば積層板が得られる。これは電気絶縁板、建築材料、機械部分品、無音歯車等として用ゐられる。

(2) ノボラック (Novolak) 鹽酸等の酸を觸媒として石炭酸とホルマリンとの縮合反応を行はしめるとアルコールに可溶、加熱に依り熔融する樹脂が得られる。この永久可溶可融性の樹脂をノボラックと稱し、セラックの代用として酒精ワニスに用ゐることが出来る。又ノボラックをロジン又はエステル樹脂<sup>1)</sup>と共に加熱熔融すると油溶性の樹脂が得られ優秀なワニスを造ることが出来る。

## 2. 尿素樹脂

1924年ウインの學者ポラック氏 (Pollak) が尿素とフォルムアルデヒドとの縮合に依つてガラス状の透明物質を得てこれをポロパス (Pollopas) の名を以て最初の有機ガラスとして發表して以來尿素樹脂が急に注目されるやうになつた。但しポロパスは吸濕性等の缺點があるので顧られなくなり現在はポリメタアクリルエステルが有機ガラスの最良なるものとされてゐる。

**縮合反應** 尿素とホルマリンをアンモニア等の觸媒の存在の下に (或は觸媒を用ゐないで) 加熱すると、尿素  $\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{NH}_2$  のアミノ基とフォルムアルデヒド  $\text{CH}_2\text{O}$  との間に縮合反應が起り、ジメチロール尿素  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$  又はジメチレン尿素  $\text{CH}_2=\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}=\text{CH}_2$  を經て結局多くのメチレン結合に依り多數の尿素殘基が  $-\text{CH}_2-\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}-\text{CH}_2-$  の如き連結を繰返して高分子化合物となるのである。

1) **エステル樹脂** エステルガム (Ester gum) とも云はれ、ロジンをグリセリンと加熱してアビエチン酸の大部分をエステルとしたもの。ロジンに比し耐水性が大でワニスの製造に用ゐられる。

**用途** (1) 透明成型品としてガラスの代用品等に用ゐられ、(2) また纖維加工劑としてスフの防皺、防水に用ゐられ、(3) 接着劑としてベニヤ板、安全ガラス等の製造に用ゐられ、(4) その他鋸屑等を用ゐたコンパウンド成型品、積層板、塗料等に應用される。

## 3. アルキド樹脂 (Alkyd resin)

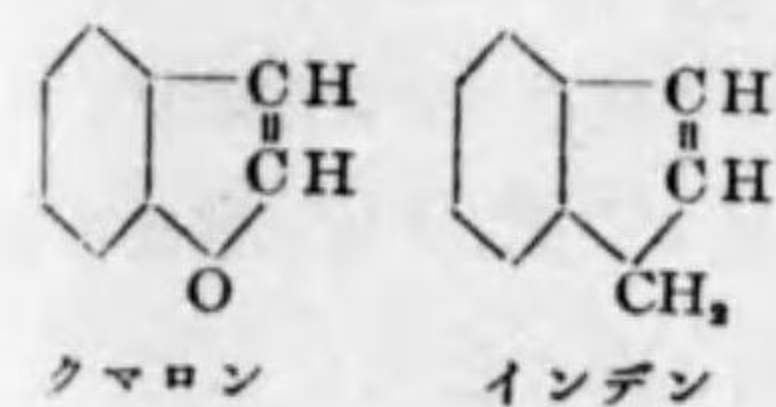
アルキド樹脂は多價アルコールと多鹽基酸との結合に依つて得られる合成樹脂であつて、グリブタル樹脂がその代表的の例である。

**グリブタル (Glyptal)** これはグリセリンと無水フタル酸とを加熱縮合させた合成樹脂で、縮合の程度に依つてA, B, Cの3階梯がある。Cは縮合の充分に進んだもので溶剤に不溶である。

グリブタルは可塑物の製造には不適當であるが、(1) 石綿、雲母等の結合劑として電気絶縁物の製造に用ゐられ、(2) また縮合中に脂肪酸又は樹脂類を加へて造られる油溶性グリブタル樹脂は塗料工業に重要なものとなつた。

## 4. クマロン樹脂 (Cumaron resin)

クマロン樹脂はコールタールの輕油から得られるソルベントナフサを原料とし、 $160\sim 180^\circ\text{C}$ の溜分を精製して硫酸で重合させて得られる樹脂で、



主としてクマロン及びインデンの重合物である。而して重合の起る箇所は二重結合の處であつて、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ が $-\text{CH}-\text{CH}-$ となつて連結するものと考へられる。

クマロン樹脂は塗料として用ゐられるのが普通であつて、油ワニス、印刷インキ用ワニス、リノリウム、絶縁材料等に用ゐられ、またゴムの配合

劑として使用すれば溶剤作用の外に老化防止の作用をも現はす。クマロン樹脂はロジン等の天然樹脂の代用品として用ゐることが出来る。

### 5. アルデヒド樹脂, ケトン樹脂

(1) **アルデヒド樹脂** アセトアルデヒド, フルフラル<sup>1)</sup>  $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{C} \\ | \quad \diagup \\ \text{CH}:\text{CH} \quad \text{O} \end{array} \text{CHO}$  アクロレイン  $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CHO}$  等のアルデヒド類の縮重合に依つて合成樹脂が得られるが, 未だ充分な發展を示すには至らない。

(2) **ケトン樹脂** 石炭酸を水素添加した後酸化すればシクロヘキサノン  $(\text{CH}_2)_5>\text{CO}$  が得られる。同様にしてクレゾールからメチル・シクロヘキサノンが得られる。此等のケトンに混合して酸又はアルカリで縮合させると塗料用の合成樹脂が得られる。

### 6. ヴィニル樹脂 (Vinyl resin)

**ヴィニル樹脂の意義** ヴィニル基  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  を有する化合物は一般に重合し易く, 無色透明の樹脂状物質を生じ實用に供せられるものが多い。ヴィニル化合物の鹽化ヴィニル, ヴィニルエステル, ヴィニルアセチレン等を重合させて得られる合成樹脂をヴィニル樹脂と稱し, 塗料, 接着劑, 透明板, 合成繊維等各方面に廣く應用されるに至つた。ヴィニル化合物はアセチレンから製造し得る處に原料上の強味があるといへる。

(1) **醋酸ヴィニル樹脂** 先づ醋酸にアセチレンを化合させて醋酸ヴィニル  $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  を造り, 次でこれに過酸化ベンゾイル等の觸媒を加へて加熱重合させて造る。重合の箇所は二重結合の處に起り,

1) **フルフラル** 榎殼, 玉蜀黍穗, バガスその他ヘントザンを含む原料に酸を作用させて得られ, 潤滑油の精製, 琥珀酸の製造, 石炭酸フルフラル樹脂等の製造に用ゐられる。

$\cdots\cdots \begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\cdots\cdots \\ | \quad | \\ \text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 \quad \text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 \end{array}$  の如く連結して高分子化合物となる。

醋酸ヴィニル樹脂は重合度の大小に依り流動性, 軟質, 硬質等種々の製品が得られ, 塗料, 接着劑, 可塑物, 電線被覆その他に廣く用ゐられる。

(2) **ヴィニル・アルコール樹脂** 醋酸ヴィニル重合體をアルコールに溶かして無機酸で加水分解するか又はアルカリで鹼化すればポリ・ヴィニルアルコール  $(\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{OH})_n$  が得られる。此物は水溶性で, 繊維の糊付, 洗滌劑等に用ゐられ, 又合成繊維(合成一號, カネビヤン)の原料となる。

(3) **ヴィニル・アセタール樹脂** ポリ・ヴィニルアルコールにアセトアルデヒド, フォルムアルデヒド, ブチルアルデヒド等のアルデヒドを作用させると吸濕性の少い, 軟化點の高い, 強度の大なる重合體が得られる。これがポリ・ヴィニルアセタール<sup>1)</sup>である。ポリ・ヴィニルアセタールは安全ガラス中間層, 成型物, ラッカー, 電線被覆, 合成繊維(カネビヤン及び合成一號)等に應用される。

(4) **鹽化ヴィニル樹脂** アセチレンに鹽化水素を添加するか, 又はジクロロエタン  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$  から鹽化水素を脱却すれば鹽化ヴィニル  $\text{CH}_2:\text{CHCl}$  が得られる。鹽化ヴィニルは容易に重合して高分子化合物となる。新しくして得られる鹽化ヴィニル重合體はゴム代用品, 合成繊維(P. C. 繊維等), 鉛蓄電池の格子板及び隔離板等に用ゐられる。

(5) **醋酸ヴィニル・鹽化ヴィニル共重合體** 醋酸ヴィニルと鹽化ヴィニルとの單量體を混合して重合させると, 各單量體の交錯した連結より成る共重合體が得られる。この共重合體は種々の特性を備へ, 蓄音器レコード, 齒科材料, 熱可塑物 (Vinylite), 合成繊維 (Vinyarn, Vinyon) 等に用ゐられる。

1) **アセタール化反應**  $\begin{array}{c} \text{R}-\text{OH} \\ | \\ \text{R}-\text{OH} \end{array} + \text{R}'\cdot\text{CHO} \rightarrow \begin{array}{c} \text{R}-\text{O} \\ | \\ \text{R}-\text{O} \end{array} > \text{CH}\cdot\text{R}'$

(6) **ヴィニル・アセチレン** 鹽化第一銅と鹽化アンモニウムの濃厚水溶液中にアセチレンを通すと、モノ・ヴィニル・アセチレン  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$  及びジ・ヴィニル・アセチレン  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$  を生ずる。此等のものは夫々重合物を造る。

モノ・ヴィニル・アセチレン は合成ゴム (ブナ, ネオプレン) 等の原料となる。

ジ・ヴィニル・アセチレン は合成ゴム (重合物, 多硫化系ゴム), 乾性油等の原料となる。

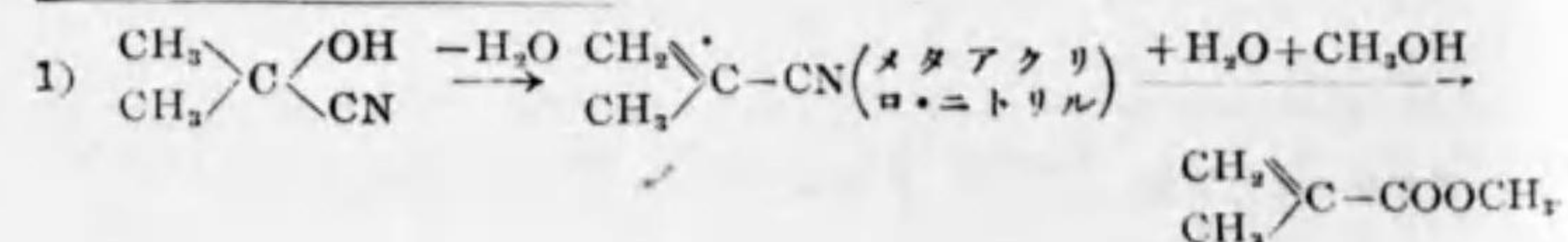
### 7. アクリル酸樹脂 (Acrylic acid resin)

アクリル酸樹脂はアクリル酸  $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{COOH}$ , メタアクリル酸  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}$  及び其等のエステル類の重合に依つて得られるものであつて、有機ガラス, 安全ガラス等の製造に極めて重要な合成樹脂である。

(1) **アクリル酸エステル樹脂** アクリル酸のエステル特にメチルエステルの重合物は塗料, 安全ガラス, ケーブル被覆等に重要なものである。

(2) **メタアクリル酸エステル樹脂** メタアクリル酸のメチルエステルはアセトンに青酸を作用させアセトン・シアンヒドリン  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})(\text{CN})$  を造り、之を硫酸と加熱し、メタノールを加へて製造される。<sup>1)</sup>

メタアクリル酸メチルの重合体は有機ガラスとして極めて優良な性質を有し、航空機, 自動車等の窓ガラスに多く用ゐられ、その他計器類のガラス, 眼鏡, レンズ等にまで應用される。



### 8. スチロール樹脂 (Styrene resin)

スチロール  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$  はベンゾールにエチレンを作用させて得られるエチルベンゾール  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$  を原料としてその脱水素等の方法に依つて造られる。スチロールの重合に依つて得られるスチロール樹脂は高周波電気絶縁材料として極めて優秀なものである。またスチロールとブタジエンとの共重合体は合成ゴム (ブナS, ブナSS) として優秀である。

## 第16章

## ゴ ム

## 第1節 總 論

## 1. ゴム製造の要領

(1) 生ゴム 馬來半島その他熱帯地方に栽培せられるゴム樹の幹に傷を切り付け、傷口から流れ出る白色乳状の汁液即ち ラテックス (Latex) を集め、このラテックスに醋酸または蟻酸を加へるとゴムが凝固する。これを生ゴムといふ。

(2) 加硫ゴム 生ゴムは弾性少く、夏季は柔軟、粘着性となり、冬季は硬くて折れ易い缺點がある。然しこれに硫黄を練りまぜて加熱すると、硫黄の1部が生ゴムと化合して加硫ゴムとなり、性質が一變して實用性のものになる。この時加へる硫黄の量が少いと(約6%前後)軟質ゴム (Soft rubber) となり、硫黄の量が多いと(約40%前後)硬質ゴム (Hard rubber) 即ちエボナイト (Ebonite) になる。

(3) ゴム製品 また硫黄と共にカーボン黒(黒色)、アンチモン朱(赤色)等の顔料や、炭酸マグネシア、亜鉛華、粘土等の補強充填劑を配合して種々の目的に適應するゴム製品をつくる。

## 2. ゴムの化學

ゴムの本質は、イソプレン (Isoprene) と稱する不飽和炭化水素  $C_5H_8$  即ち  $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$  が互に多數連結重合して出来てゐるもの

と考へられ、 $(C_5H_8)_n$  なる分子式で示される。<sup>1)</sup> 而してX線觀察等の研究によればゴムはイソプレンの分子が屈曲して連結してゐて恰もばねのやうな構造になつてゐるから伸び縮みが自由な弾力性を有してゐるのだと考へられてゐる。

またアセチレンなどからイソプレンを造り、之を重合させて實際にゴムを合成することも出来る。生ゴムに硫黄が化合するのはゴム分子の不飽和の部分即ち二重結合の箇所に硫黄が附加するものと考へられる。

## 第2節 ゴムの製造

## 1. 生ゴムの製造

(1) ゴム樹 學名をヘヴィア・ブラジリエンシス (*Hevea brasiliensis*) と稱し、普通はパラゴム樹といふ。ブラジルのアマゾン流域、特にパラ地方に多く野生してゐる。これを東洋に移植栽培したものを栽培ゴム樹といふ。現在は馬來半島、スマトラ、ジャバ、ボルネオ等がゴムの栽培地として他の追従を許さぬ所である。世界に於けるゴム原料の大部分(約95%)はこれらの地方から供給されてゐる。

(2) ラテックスの採取 ラテックスの採取を行ふにはゴム樹の幹に斜線を切り付け垂直線を傳つて流れる液汁を容器に受ける。斜線の切付はV字形に行ふこともある。毎



第96圖 ラテックスの採取

1) ゴムの分子構造  $\dots -CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 - CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 - \dots$   
(イソプレン2個が1周期をなす)

日又は隔日に斜線1本宛切り付け、次第に下方に及ぼして行く。

(3) **ラテックスの性狀** ラテックスは牛乳のやうな白色の乳濁液で特有の臭氣がある。ラテックスの中にはゴム分が30~40%位含まれてゐる。而してこのゴム物質は恰も牛乳の中の脂肪球のやうに微細なる粒子となつて液中に分散してゐる。

(4) **ラテックスから生ゴムの製造** 先づラテックスに醋酸または蟻酸を加へるとゴムが豆腐のやうに凝固し、次で次第に緻密になつて硬さを増して来る。この凝塊 (Coagulum) をロールで壓延洗滌した後、乾燥または燻煙して市場に送るのである。このやうにして得られる生ゴムは半透明の<sup>1)</sup>弾力ある板状のものが普通である。この生ゴムを都會地の工場で購入して加硫、加工等を行つて種々のゴム製品となすのである。

なほ近年はゴムの栽培地からラテックスを購入してこのものから直接にゴム製品 (例へばゴム絲、ゴム手袋、海水帽など) を造つたり、或はこれを紡織纖維の加工劑などとして用ゐることが行はれて来た。

## 2. 加 硫 (Vulcanization; Cure) .

加硫法には熱加硫法と冷加硫法との2種ある。

(1) **熱加硫法** 回轉する2個のロールの間に生ゴムを挿入して硫黃の粉末を練り混ぜた後、隨意に成形して140°C位に加熱する。この方法は普通のゴム製品を得る最も一般的方法である。

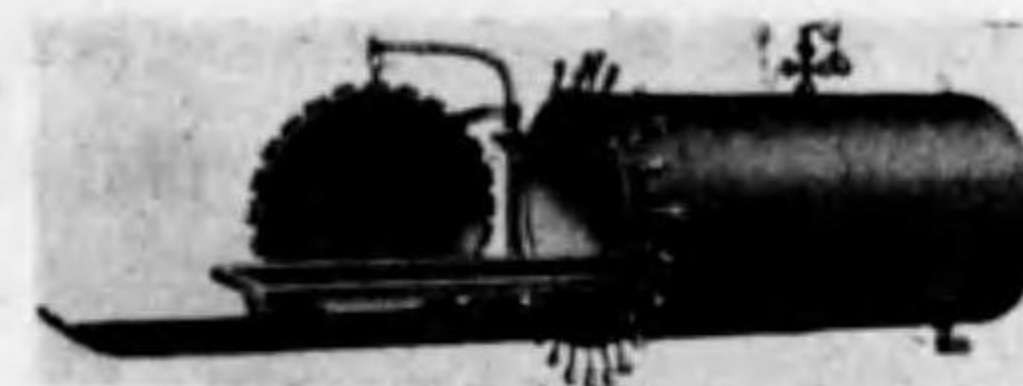
**熱加硫器** 熱加硫を行ふのは、普通には蒸氣で加熱する蒸氣加硫罐 (Steam vulcanizer) を用ゐる。即ち2重壁になつた横置又は豎置の圓筒

1) **ペール・クレープ** (Pale crêpe) 凝塊を壓延洗滌して常溫乾燥した淡黄色薄板状の生ゴムをペール・クレープといふ。

**スモークド・シート** (Smoked sheet) 凝塊を燻煙した褐色厚板状の生ゴムをスモークド・シートといふ。スモークド・シートは甚だ需要が多い。

型のオートクレーブに、硫黃等を加へて成形したゴム素地を入れて密閉し、2重壁の處に高壓蒸氣を送つて間接に加熱し、また罐の内部に直接低壓の蒸氣を吹込むのである。

なほ水壓機に加熱装置を設備した**プレス加硫機** (Press vulcanizer) は板状の成形物又は型物などを加硫する場合に便利に用ゐられる。



第97圖 蒸氣加硫罐

(2) **冷加硫法** 生ゴムをソルベントナフサまたはガソリンに溶解してゴム糊 (Rubber cement) を造り、これを用ゐてゴムの薄層を形成させ、このゴムの薄層を**鹽化硫黃**  $S_2Cl_2$  の二硫化炭素溶液に浸すか又は鹽化硫黃の蒸氣に触れさせて常溫で加硫を行ふのである。冷加硫法は防水布、ゴム風船その他薄地のゴム製品を造る場合にのみ行はれる。

## 3. ゴム配合劑

生ゴムに配合する材料としては、加硫劑、促進劑、着色料、補強劑、増量劑、老化防止劑、軟化劑等がある。これらのものをゴム配合劑と稱する。

(1) **加硫劑** 硫黃の粉末または鹽化硫黃を用ゐる。

(2) **加硫促進劑** (Accelerator) 加熱の時間を短縮し、且つゴムの性質を向上させる目的のために加硫の際に硫黃と共に加へる材料であつて、酸化鉛、マグネシア等の無機質も用ゐられるが、**ヂフェニル・グアニチン**  $(C_6H_5-NH)_2 > C:NH$ 、または**ヘキサメチレンテトラミン**  $(CH_2)_6N_4$  等の**有機促進劑**の方が遙かに有效である。

(3) **着色料** 亞鉛華、リトボン、カーボン黒(補強劑として重要な働きがある)、アンチモン朱、群青等が用ゐられる。

(4) **補強劑** ゴムの機械的強さを補ふもので、**カーボン黒**は特に摩耗

に対する補強剤となり、タイヤなどに重要である。その他亜鉛華、マグネシア、炭酸石灰、白陶土、炭酸マグネシウムなどが補強剤として用ゐられる。

(5) 増量剤 ゴム製品の容積または重量を増して値段を安くするものであつて、陶土、石灰石末、滑石末、再生ゴム、ファクチス等が用ゐられる。

(6) 老化防止剤 ゴム製品は古くなると酸化作用等のために變質を起して龜裂を生じ或は粘着性をおびて弾力性が無くなる。この現象をゴムの老化(Ageing)と稱する。ゴムの老化を防止する目的には芳香族アミン等が用ゐられるが未だ完全に老化を防止することは出来ない。

(7) 軟化剤 生ゴムを練つたり成形したりする仕事を容易にするために軟化剤としてパラフィン、ワセリン、ステアリン酸等を配合する。

#### 4. ゴム製品の製造順序

普通のゴム製品は次の順序で造られる。

生ゴムの洗滌→乾燥→素練(すねり)(ロールで練る)→混合(ロールで配合剤を混ぜる)  
→壓延→成形→加硫→仕上

### 第3節 再製ゴム及び合成ゴム

#### 1. 再製ゴム (Reclaimed rubber)

**再製ゴムの意義** 再製ゴムは古タイヤその他ゴム廢品からゴム分を回収して再利用するものであつて、資源愛護の目的に對して重要な意義を有するものである。加硫した古ゴムから脱硫に依つて生ゴムを再生しやうとする研究は屢々行はれる處であるが、これは容易に成功する見込がない。

そこで現在は古ゴムを適當に處理して可塑性と混合性を與へ、製品を造るのに適當な状態となして之を以て安價な製品を造り、或はゴム配合剤として使用するのが再製ゴムの主眼となつてゐる。

**再製ゴムの製造法** 主な方法をあげると次の5種ある。

(1) 機械的方法 廢ゴムを粉碎して空氣を吹當て、軽い纖維類を除去してゴム分を粉末狀で得る方法で、この粉末を原料として加熱壓搾に依りゴム製品を造る。これは最下級品である。

(2) 熱處理法 布類を含まない廢ゴムを蒸氣で強熱すると可塑性となるから之を以て製品を造る。

(3) 脂肪油法 廢ゴムから布その他の夾雜物を除去した後、大豆油等の脂肪油を軟化剤として加へ 150°C 位に 6~10 時間加熱すると、ゴムは膨潤して可塑性を帯びる。この方法で得た製品は劣質である。

(4) 硫酸法 廢ゴムを細斷して濃度 20% の硫酸で 5 時間位煮沸すると纖維素質は溶解除去される。残つたゴム分を水洗して高壓蒸氣で加熱して用ゐる。

(5) アルカリ法 廢ゴムを細斷して 5% 濃度の苛性ソーダ水溶液と共にオートクレーブ中で 180°C 位に 12 時間加熱すると、纖維質は分解され、ゴムは可塑性を得る。これを水洗してロールで壓延して使用する。アルカリ法は最も良質の再製ゴムを與へるから廣く行はれる。

#### 2. 合成ゴム (Synthetic rubber)

**合成ゴムの意義** 天然ゴムの資源は極めて偏在的であつてゴム資源を持たない國々は有事に際して窮境に陥らざるを得ない。そこで天然のゴム資源に依存することなく、他の安價豊富な原料から合成法に依つてゴムを得る手段が必要である。茲に合成ゴムの第一義的重要な意義がある。次では

天然ゴムの持つ缺點を補つて耐油性等の優秀な性質を持つゴムを得んとする所に合成ゴムの第二義的の意義がある。

**合成ゴムの發達** 合成ゴムの工業的製造は第一次歐洲大戰に當り獨逸がアセトンを原料としてジメチル・ブタジエンを重合してメチルゴムを製造したのに始まり、戦後一時停止したがその後獨逸のみならず米國、ソ聯等に於ても研究製造が開始され、現今は極めて優秀なる製品が造られるやうになつた。我國に於ける合成ゴムの製造研究は支那事變の時始められたのであるが其成果には見るべきものがある。

**合成ゴムの製造法** 現在實用となつてゐる合成ゴムは次の3種である。  
(1) ブタジエン重合物、(2) クロロブレン重合物、(3) 多硫化エチレン重合物。

(1) **ブタジエン重合物** イソブレンと類似の構造(共軛二重結合)を有するブタジエンを重合させて合成ゴムを得る方法であつて、重合を行ふには金屬ナトリウムを觸媒として用ゐるか、又はブタジエンに乳化劑、過酸化物觸媒等を加へてエマルジョン法に依つて重合させる。

**ブタジエン**  $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2$  を得るには次の諸法がある。(1) シクロヘキサン ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) の熱分解、(2) ブチレングリコール  $\text{CH}_3\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  の脱水、(3) エチルアルコールの脱水、脱水素、(4) エチルアルコールとアセトアルデヒドの縮合脱水、(5) 石油分解ガスより分離、(6) エチレンとアセチレンとより合成、(7) ヴィニルアセチレン  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{H})=\text{CH}$  の水素添加、(8) ハロゲン化炭化水素の脱ハロゲン等。

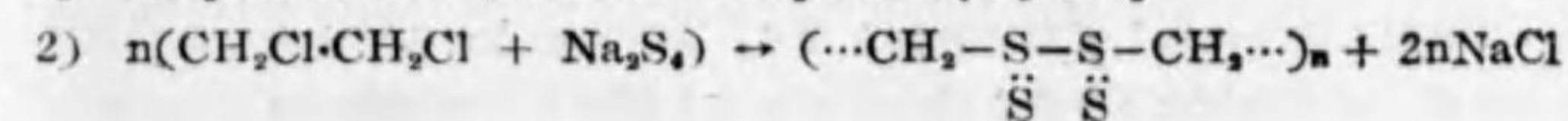
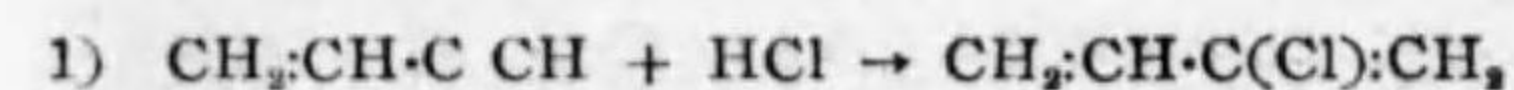
ブタジエン合成ゴムは物理的性質が優秀で、天然ゴムと同様に加硫して製品にする。獨逸の**ブナ** (Buna)、ソ聯の**S·K·B** 等は有名である。

(2) **クロロブレン重合物** クロロブレン  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}_2$  は極めて重合し易く、重合の條件に依つて種々なる重合體が得られる。

**クロロブレン**を造るにはアセチレンからモノヴィニル・アセチレンを製し(222頁)、これを鹽酸、鹽化第一銅、鹽化アンモニウムの混物中に加へて密閉振盪し、 $30^\circ\text{C}$  で數時間反應させて後減壓蒸溜すればよい。<sup>1)</sup>

クロロブレン重合物は硫黄を加へなくても、カーボン黒、亞鉛華等の配合劑を加へて加熱すれば加硫ゴムと同様な製品が得られ、而も其物理的性質は甚だ優秀である。米國の**ネオブレン** (Neoprene)、ソ聯の**ソブレン** (Sovprene) 等はクロロブレン系合成ゴムの代表的商品である。

(3) **多硫化エチレン重合物** これは二鹽化エチレンに多硫化ソーダを作用させてつくられるものであつて、<sup>2)</sup> 米國の**チオコール** (Thiokol)、獨逸の**ペルデュレン** (Perduren) 等が代表的の製品である。多硫化物合成ゴムは物理的性質は良くないが、耐油性、耐光性、耐老化性、耐オゾン性が強く、従つて送油ホース、耐油電線、耐コロナ電線等に使用するのに適してゐる。但し多硫化物合成ゴムは惡臭を有するのが缺點とされてゐる。



## 第17章

## 香 料

## 第1節 總 論

## 1. 香料の作用

石鹼、香水、化粧品などに用ゐる香料は、天然又は合成に依つて得られる液體若しくは固體であつて、常に微量づゝ發散し、その蒸氣が鼻に達して嗅覺を刺戟し精神を爽快ならしめるものである。香料はまた睡氣を醒し、神経を興奮せしめる作用がある。濃厚な香料を長時間吸入すると眩惑を起して倒れる。香料工場の工員の中には屢々卒倒するものがあり、短時間交代その他便宜の方法を講じて之を防ぐ必要がある。

尙香料は一般に殺菌力の強いものであつて、石炭酸等普通の殺菌剤よりも遙かに強力なものが多い。

**嗅 覺** 嗅覺は頗る鋭敏で、空氣1l中に存する千分の5mgの樟腦、千萬分の1mgの麝香をさへも感知し得る。即ち嗅覺は化學分析などでは到底及ばない程の鋭敏さを持つてゐる。

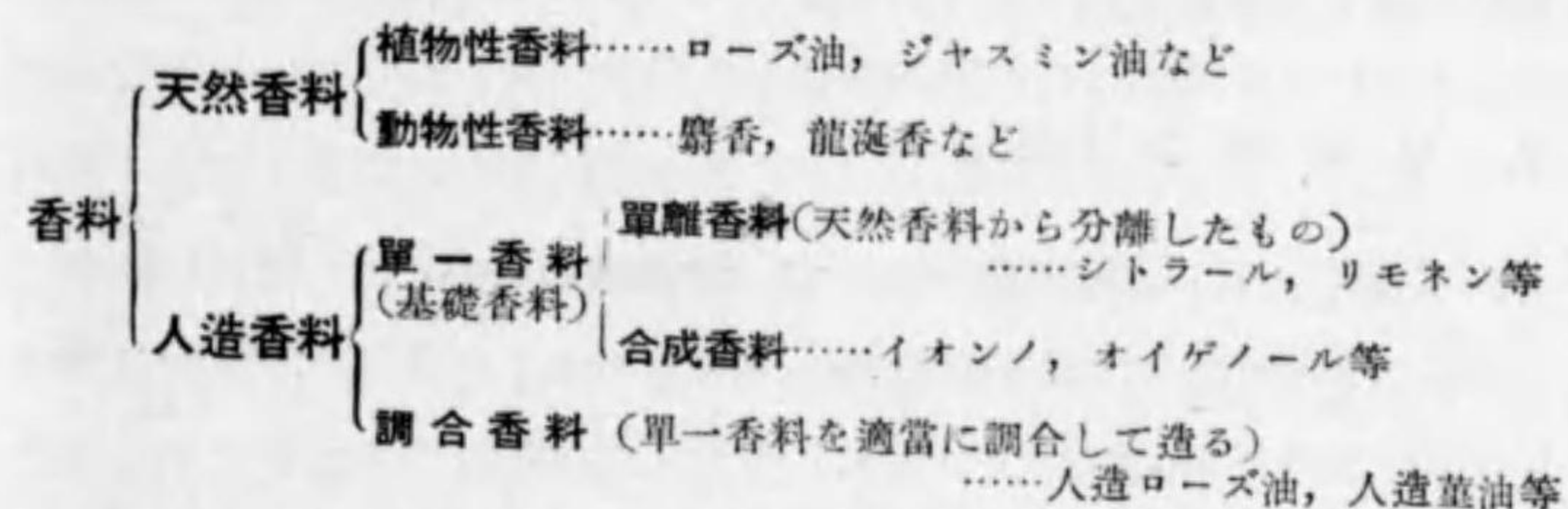
嗅覺の科學的測定法は無いがそれは頗る敏感なものであることは確かである。殊に犬の嗅覺には驚くべきものがある。人の嗅覺は個人に依つて異り、また同一人でも風邪の時や、長時間嗅ぎ馴れると鈍感になる。嗅覺は最初に感じた時に最も敏感確實であつて、數回續けて嗅ぐ時は鈍感不確實となる。石炭ガスの漏れる臭氣などは最初に感じたとき直ちに漏れの箇所を調べる必要がある。怪しいと思つてよく丁寧に嗅ぎなほして見ることはよくない。最初嗅いだその瞬間の嗅覺こそ眞に信すべきものである。

人は度々嗅ぎ馴れた特臭に對しては頗る敏感となるものである。例へば酪酸を一度取扱へば酪酸の臭氣に對して頗る敏感となり、非常に遠方からでも之を嗅ぎつけることが出来、また如何なる臭氣と混合してゐても酪酸だけを明瞭に嗅ぎ分けるこ

とが出来。例へばバターの中の酪酸や汗の中の酪酸は容易に存否を知ることが出来るのである。臭素、アセトアルデヒド等も遠方から知れるものである。

## 2. 香料の分類

香料には天然香料と人造香料との2大別があり、天然香料には植物性と動物性の2種がある。又人造香料には種々の香料を調合して得られる調合香料と、調合の基礎材料となる單一香料との別があり、更に單一香料には天然香料から單一成分を分離して得られる**單離香料**と、化學的合成法に依つて造られる**合成香料**とがある。



**芳香油** 香料の大半は植物の花、葉、幹、果實などから得られる油状のもので、之を芳香油又は**植物性揮發油**又は**精油**(Essential oil)といふ。芳香油にはベルガモット油、樟腦油、桂皮油、ゲラニウム油、ジャスミン油、レモン油、テレピン油など多數にある。

芳香油中には種々の化合物が含まれてゐるが、特にテルペン類が重要な芳香成分である。

## 第2節 テルペン類

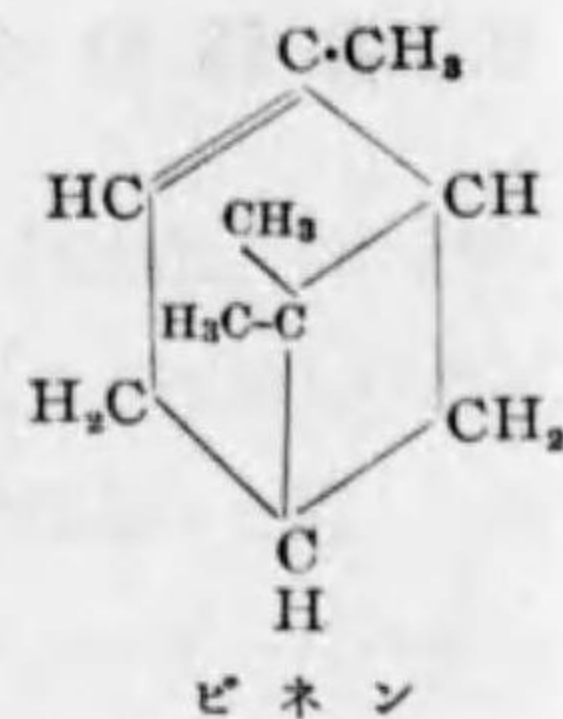
$C_{10}H_{16}$ なる分子式を有する環狀炭化水素及び其誘導體を**テルペン類**(Terpens)といふ。テルペン類には次のやうなものがある。



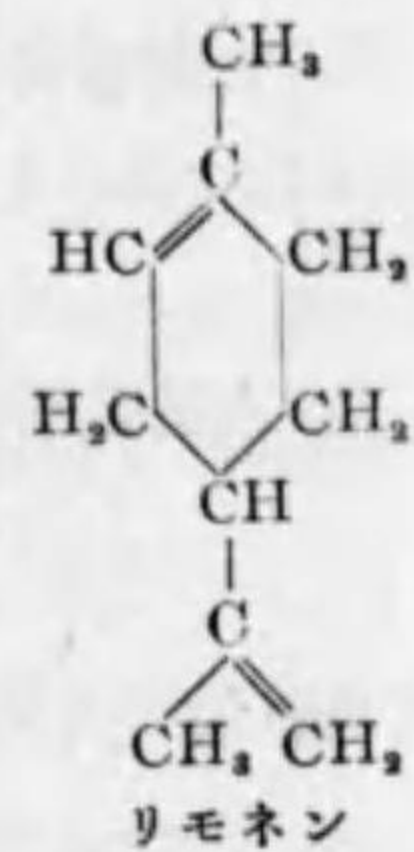
## 1. テレピン油 (Turpentine oil)

テレピン油は松脂に水蒸氣を通じながら蒸溜して得られる芳香油である。

テレピン油は**ピネン** (Pinene)  $C_{10}H_{16}$  を主成分とし、溶剤としてソニスに用ゐられ、またこれを原料として樟腦、香料などを合成することが出来る。テレピン油は米國、ソ聯、佛國等で多く生産され殊に米國で最も多量に生産されてゐる。

2. リモネン  $C_{10}H_{16}$ 

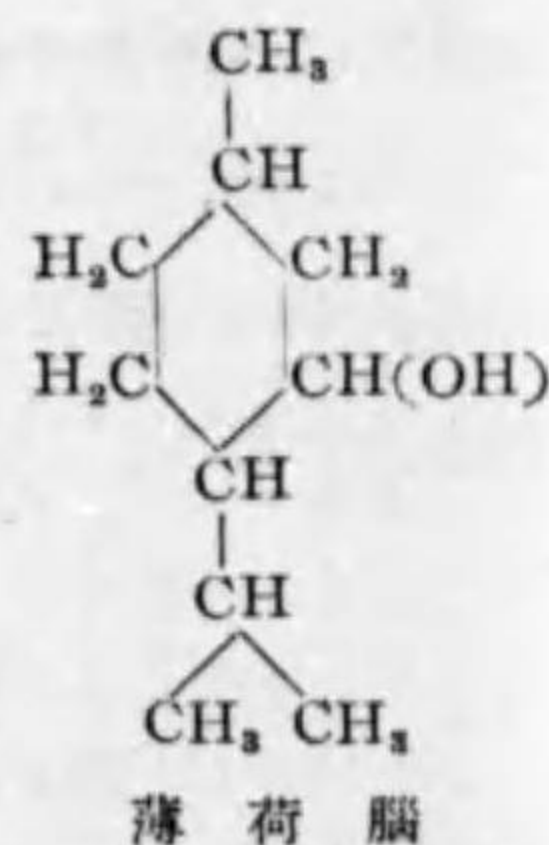
リモネンはピネンの異性體であつて、柑橘類の芳香油の中に多量に含まれ、香料の製造に用ゐられる。

3. 薄荷腦 (Menthol)  $C_{10}H_{20}O$ 

薄荷草を水蒸氣蒸溜して得られる芳香油を冷却し、析出する結晶を採取したものが**薄荷腦**で、残つた油が**薄荷油**である。

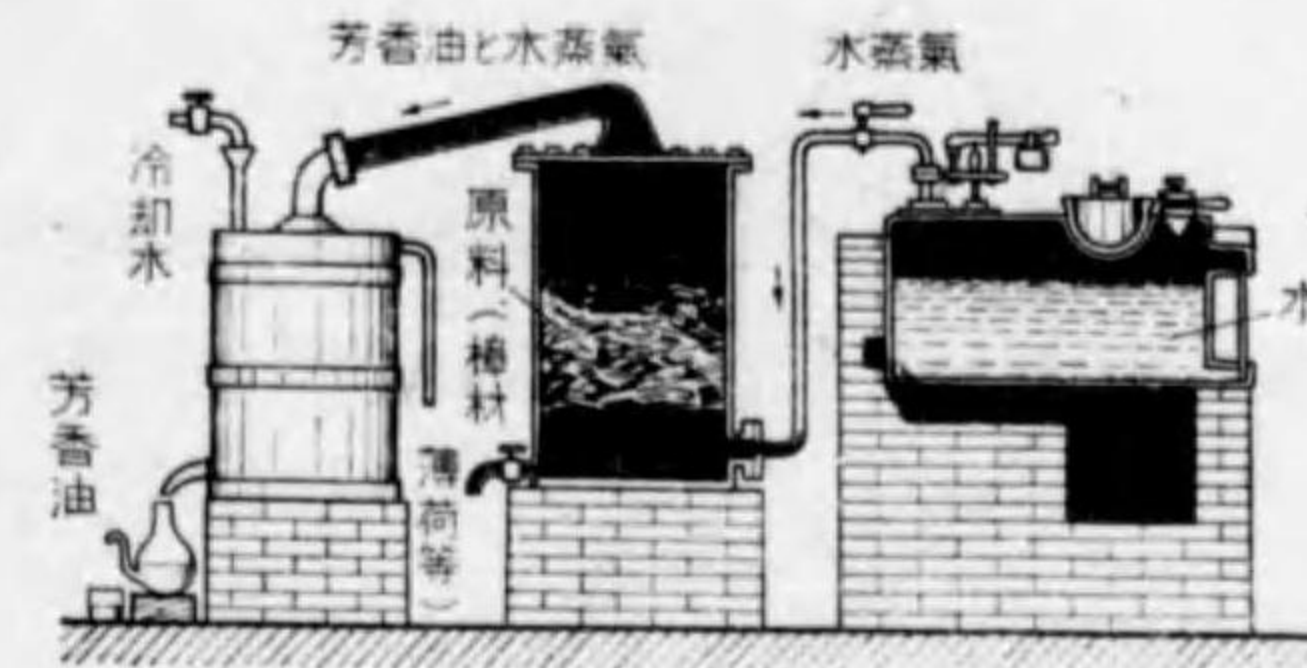
薄荷腦 (メントール)  $C_{10}H_{19}(OH)$  はアルコール類の1種であつて右のやうな構造式を持つてゐる。

薄荷腦は菓子、醫藥、化粧品などに用ゐられてゐる。我國は薄荷腦の世界的生産地である。

4. 樟腦 (Camphor)  $C_{10}H_{16}O$ 

樟腦は樟樹の幹、葉を水蒸氣蒸溜して得られる。樟腦は主としてセルロ

イドの製造に用ゐられ、その他防蟲劑、醫藥等に用ゐられる。又樟腦を採取した残液即ち樟腦油は樟腦、ピネン、サフロール等を含んでゐて香料の製造、防蟲、防臭劑 (片腦油) などに用ゐられる。



第98圖 芳香油の水蒸氣蒸溜

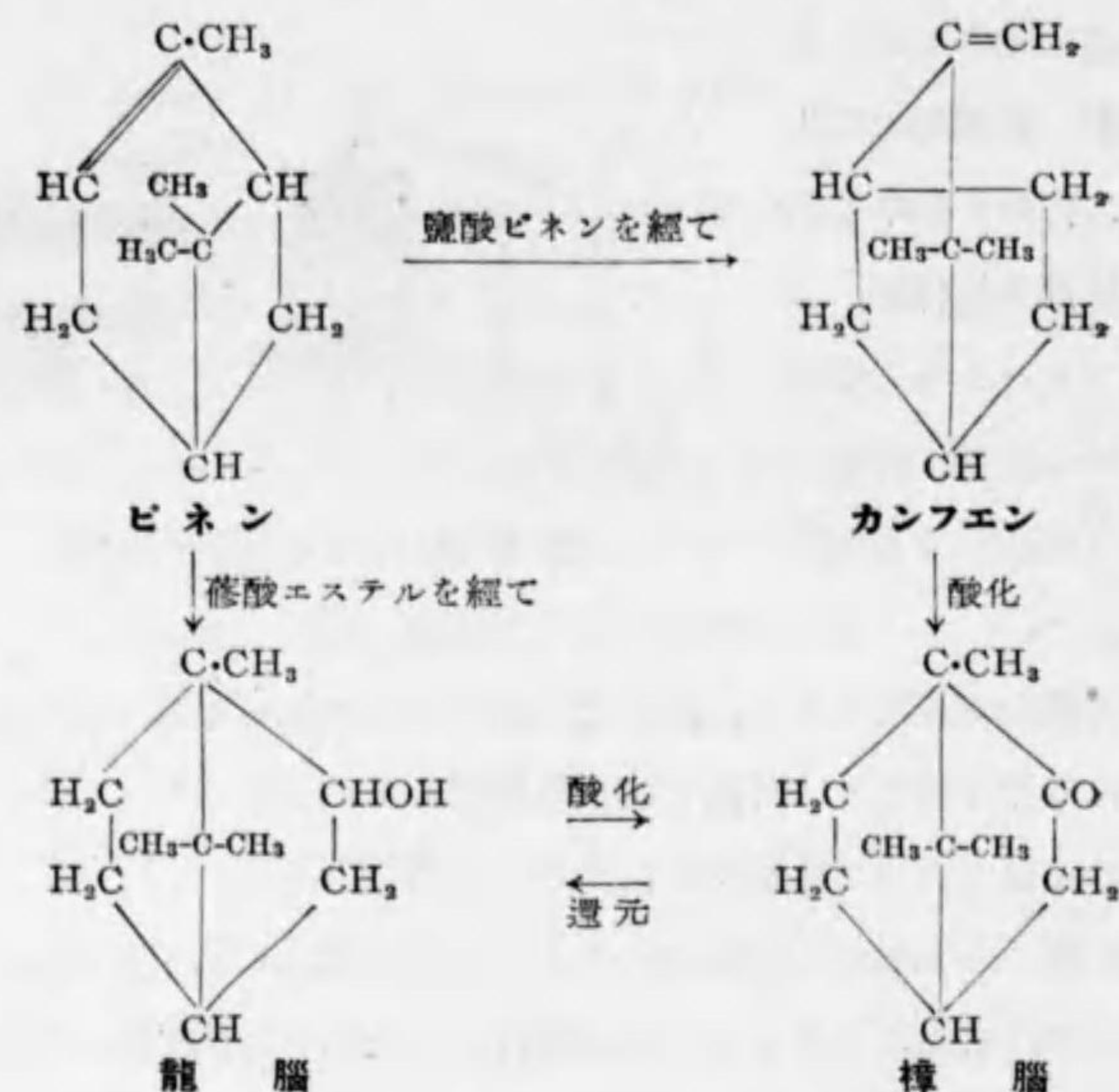
樟腦は我國の特産物である。然し近年はテレピン油を原料として化學的に合成されるやうになり、外國では**合成樟腦**も多く用ゐられてゐる。樟腦はケトンの1種であつて龍腦を酸化すれば樟腦となる。

**合成樟腦** (Synthetic camphor) 合成樟腦は獨逸に於て研究され、現在盛に製造されてゐるものであつて市場に於て我國の天然樟腦を脅しつゝある。而して今や合成樟腦の生産量は我國の天然樟腦の生産量を凌駕するに至つた。そこで最近に至つて我國に於ても合成樟腦の工業化を進めることゝなつた。

樟腦の合成法には次の2種の方法がある。

(1) **カンフェン法** テレピン油を分溜して**ピネン**を分ち、これに鹽酸ガスを作用させて鹽酸ピネンとなし、これに石炭酸、ステアリン酸等を加へて苛性ソーダ、生石灰等と共に熱するとカンフェン (ピネンの異性體) を生ずる。カンフェンを重クロム酸カリと硫酸で酸化すれば樟腦となる。

(2) **龍腦法** ピネンに修酸を作用させて龍腦の修酸エステルとなし、これを鹼化して龍腦を造り、得たる龍腦を酸化して樟腦を造ることも出来る。



### 5. 龍腦 (Borneol; Borneo camphor)

龍腦はアルコール類の1種であつて、ボルネオ、スマトラなどの地方に産する龍腦樹の中に含まれてゐる。現在は樟腦又はテレピン油から合成して龍腦を製造してゐる。龍腦は仁丹などの口中芳香劑に用ゐられてゐる。また龍腦を酸化して樟腦を造る。

## 第3節 芳香油の採取法

植物の花、果實、幹、根などから芳香油を採取するには芳香油の含有量とその成分如何に依つて、壓搾法、蒸溜法、抽出法、温浸法、吸収法等の方法の内何れか適當な方法を行ふのである。

### 1. 壓搾法

壓搾法はレモン油、蜜柑油等の如く芳香油含有量の多いものに行ふ。果皮を手で壓して迸出する油を海綿に吸収させて取り、また簡単な器具或は水壓機等を用ゐて壓出採取する。

### 2. 蒸溜法

芳香油の蒸溜に於ては分解を防ぐため水蒸氣を送入して蒸溜し、溜出液の液面に浮いた油を取る。樟腦油、薄荷油等を採るのにこの方法を行ふ。

### 3. 抽出法

石油エーテル、ベンゾール、エーテル、クロロホルムなどの溶剤で抽出する。抽出法は高價な花香油などを取る場合に應用される。

### 4. 温浸法

オリーブ油、牛脂、豚脂等を50~60°に温めて原料をその中に浸し、芳香油をそれらの油脂類に溶かし込むのである。かくして得られる芳香性の油脂を花香油脂またはポマード (Pomade) といふ。ポマードはそのまゝ化粧品に用ゐ、また之をアルコールで抽出して花香精 (芳香油のアルコール溶液) となす。薇薔、橙花、香堇等の場合にこの方法を應用する。

### 5. 吸収法

ガラス板に油脂を塗り其上に花を置いて油脂に香を吸収させる。ジャスミン、ヒヤシンス、ツペローズ (Tuberose 月下香) などから芳香油を取る場合にこの方法が應用される。

## 第4節 主要なる香料

## 香料大観

ローズ油、薑油、ジャスミン油、ツペローズ油等はそれぞれの花から得られる高価な天然香料であるが、近來はそれらの含有成分を他の安価な原料から造り、これを適當に調合して人造香料をつくるやうになつた。

また麝香は麝香鹿から微量に得られる重要な香料であるが、近來はコールタールを原料として、麝香に似た香を有する人造ムスクをつくるやうになつた。又林檎、梨、バナナ等の果實香料は醋酸アミル等種々のエステルを適當に調合して造る。

## 1. ローズ油 (Rose oil)

ローズ油は薔薇の花から取る。バルカン半島はローズ油の有名な産地であつて、早朝に半開の花を採集し、温浸法などを行つて芳香油を取る。

ローズ油の主成分はゲラニオール  $C_{10}H_{17}OH$  で、その他シトロネロール  $C_{10}H_{19}OH$  などを含んでゐる。従つて安価なローズ油はこれらの成分を調合して人造される。

## 2. 薑油 (Violet oil)

薑油は香堇の花から得られる芳香油であつて高価なものである。薑油の主成分はイオノン (Ionone)  $C_{13}H_{20}O$  であつて、レモンガラス油等の安価な原料からイオノンを製して人造薑油を造る。<sup>1)</sup>

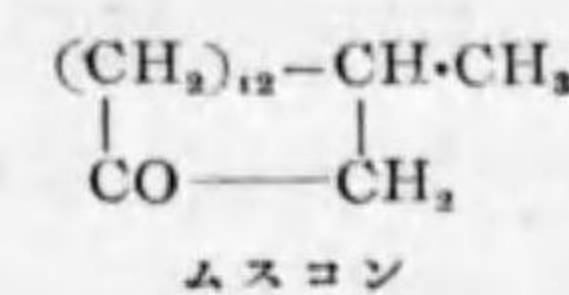
1) イオノン  $C_{11}H_{17} \cdot CO \cdot CH_3$  はシトラル  $C_9H_{15} \cdot CHO$  とアセトン  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$  との縮合に依つて造られる。又イオノンからビタミンA  $C_{29}H_{48}OH$  を合成することが出来る。

## 3. ワニラ (Vanilla)

ワニラはワニラ豆の芳香油で、ワニリン  $C_6H_3(OH)(OCH_3)(CHO)$  を主成分とする。ワニリンはオイゲノール  $C_6H_3(OH)(OCH_3)(CH_2 \cdot CH \cdot CH_2)$  又はサフロール  $CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3 \langle O \rangle CH_2$  から合成することが出来る。ワニラは菓子、アイスクリーム等に盛に用ゐられる。

## 4. 麝香 (Musk)

麝香はチベット、雲南等に産する麝香鹿の牡が持つてゐる麝香囊から採取する極めて高価な香料であつて、香水などの芳香成分を永く保たしめるために必要なものである。麝香の主成分はムスコン (Muskone) と稱するケトンである。ムスコンは合成することが出来るけれども未だ経済的ではない。



## 5. 人造ムスク

人造ムスクはムスコンではなく、芳香族ニトロ化合物で麝香に似たものを用ゐるのである。例へばキシロールムスク  $C_6 \cdot C(CH_3)_3 \cdot (CH_3)_2 \cdot (NO_2)_3$  アンブレットムスク  $C_6 \cdot C(CH_3)_3 \cdot (CH_3) \cdot (NO_2)_3 \cdot (OCH_3)$ 、ケトンムスク  $C_6 \cdot C(CH_3)_3 \cdot (CH_3)_2 \cdot (NO_2)_2 \cdot (COCH_3)$  等がこれである。

## 第18章 染料及び染色

### 第1節 コールタール

#### 1. 貴重なるコールタール

石炭乾溜の副生物として得られるコールタールには種々の芳香族化合物が含まれてゐる。これを蒸溜して各種の成分を分け、**染料**、**火薬**、**醫藥品**等の原料とする。コールタールは化学工業の貴重なる原料である。

尙石炭を 600°C 以下で乾溜して得られる**低温タール**は主として脂肪族炭化水素を含み、人造石油の原料として重要なものである。高温タール中に芳香族炭化水素を含むのは低温で生成した脂肪族炭化水素が高温に於て熱分解等を受けて第2次的に生成したものと考へられる<sup>1)</sup>。

#### 2. コールタールの収量及び成分

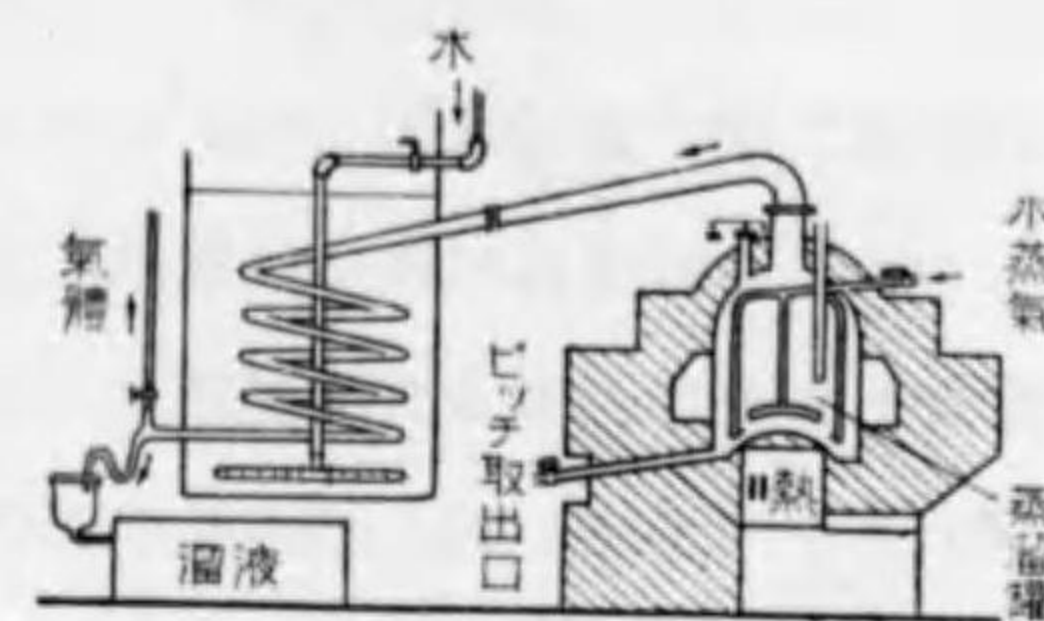
通常コールタールの収量は石炭の重量に對して5%内外で各種成分の含有量は大約次の如くである。

コールタール 100 中の含量	}	ベンゾール及び其同族體……………2~3%
		石炭酸, クレゾール等……………2~4%
		ナフタリン……………4~7%
		アンスラセン, フェナンスレン等……………2~4%

1) 例へば  $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$ ,  $3\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$  等の如くである。

#### 3. コールタールの蒸溜

コールタールの蒸溜を行ふには直立圓筒型の鐵製蒸溜罐に約 20 t のタールを入れ、下方から石炭を焚いて直火で加熱し、溜出物を凝縮器に導いて水で冷却する。凝縮液は受器に導き、比重計で比重を



第99圖 コールタールの蒸溜

見て順次に別の容器に流し込み、凝縮しない氣體は直立の鐵管から逃ささせる。蒸溜溫度が 270° に達すると、それからアンスラセン油が出て来る。この時蒸溜釜を真空ポンプで減壓にして、釜の中に水蒸氣を吹込み、低温で分解を防ぎつゝ蒸溜を行ふのである。(第99圖)

尙蒸溜罐としては横置圓筒型のものも用ゐられ、また蒸溜罐を數個連絡して連続蒸溜を行ふものもある。但しタールの蒸溜に於ては腐蝕其他に依る故障が多いので複雑した連続蒸溜法は實施が困難である。

#### 4. コールタールの各溜分

コールタールを蒸溜して得られる各溜分は大體次の如くである。

(1) **軽油** 軽油はベンゾール約 50%, トルオール約 10% を含む。軽油を再蒸溜して 170° 以下の溜分をとり、これを濃硫酸、水、稀薄苛性ソーダ液の順序で洗滌し、分溜に依つて粗製ベンゾールを得、これを更に精溜塔で精溜して**ベンゾール** (80°), **トルオール** (110°), **キシロール** (138~142°) 及び**ソルベントナフサ** (142° 以上) を分取する。ベンゾール、トルオールは主として染料製造用、ソルベントナフサは溶劑とする。

(2) **中油** 中油は石炭酸、クレゾール類約 30%, ナフタリン約 40%

を含む。中油を更に蒸溜して 190° 位の溜分を集めて石炭酸を取り、蒸溜残液からナフタリンを晶出させて母液と分ち、母液はクレゾール類を多量に含んでゐるから木材防腐用などに供する。

(3) 重油 重油は約 20% のナフタリンを含み、クレゾール、アンスラセンなども含まれてゐる。重油を蒸溜して 220~250° の溜分を集め、之を冷却してナフタリンを晶出させ、その母液は防腐剤とする。

(4) アンスラセン油 約 8% のアンスラセンを含む。これを冷却すると粗アンスラセンが晶出するから、これを分離精製してアンスラセンを得る。

(5) ビッチ ビッチは蒸溜罐に残る部分であつて遊離炭素を 30~50% 含み、主として煉炭用に供する。

コ ー ル タ ー ル  ビ	}	軽油...ベンゾール, トルオール等を含む (170° 以下の溜分) ...分溜して染料等の原料とする	{	中油...石炭酸, クレゾール, ナフタリン (170~230°) ...蒸溜して石炭酸を分け、残液からナフタリンを結晶させ、クレゾールを含む母液は木材の防腐などに用ゐる
		重油...ナフタリン, クレゾール等を含む (クレオソート油) (230~270°) ...ナフタリンを分けてとり、クレゾールを含む母液は防腐剤などに供する		
		アンスラセン油...アンスラセン (270° 以上の溜分) ...精製してアリザリン染料等の原料として用ゐる		
		ビッチ...遊離炭素を多量に含む (蒸溜残液) ...煉炭用粘結剤, 耐酸塗料, 又アスファルト代用とする		

## 第2節 染料中間物

**中間物の意義** コールタールの蒸溜に依つて得られる各種の成分に種々の薬品を作用させて先づ簡単な誘導體を造り、これを原料として染料を造る。かやうな芳香族誘導體を中間物 (Intermediate product) といふ。

中間物は染料製造の中間階梯をなすものであつて、また同時に火薬、醫藥等にも重要なものである。なほ中間物を専門に製造する会社もある。

中間物の代表的のものをあげると次のやうなものがある。

### 1. ニトロ化合物 R-NO<sub>2</sub>

**ニトロ置換 (Nitration)** ベンゾール, トルオール, ナフタリン等を濃硝酸と濃硫酸との混酸で処理するとニトロベンゾールその他のニトロ化合物が得られる。而してニトロ基 -NO<sub>2</sub> を誘導する反應をニトロ置換又は硝化といふ。ニトロ置換は一般に次の如く示される。



芳香族ニトロ化合物は染料製造に於てはアミノ化合物 R·NH<sub>2</sub> を造る原料として重要である。尙芳香族ニトロ化合物にはトリニトロ・トルオール (T. N. T.) C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (1:2:4:6), ビクリン酸 C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OH)(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (1:2:4:6) 等の如く爆薬として重要なものもある。

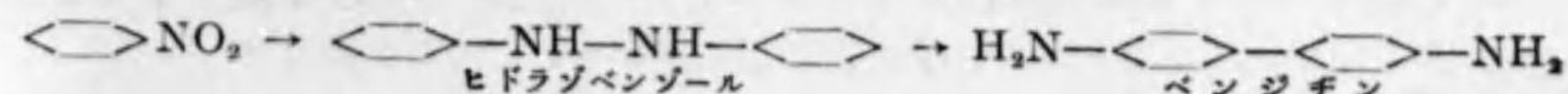
### 2. アミノ化合物 R-NH<sub>2</sub>

**アミノ置換 (Amination)** 芳香族化合物にアミノ基 -NH<sub>2</sub> を誘導する最も普通の方法はニトロ化合物を鐵屑と鹽酸とで還元する方法である。



この方法に依つて得られる重要なアミノ化合物としてはアニリン C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-NH<sub>2</sub>, メタフェニレンジアミン C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (1:3), α-ナフチルアミン C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>-NH<sub>2</sub>, ペリ酸 (1-ナフチルアミン-8-スルホン酸) C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>(NH<sub>2</sub>)(SO<sub>3</sub>H) (1:8) 等種々のものがある。

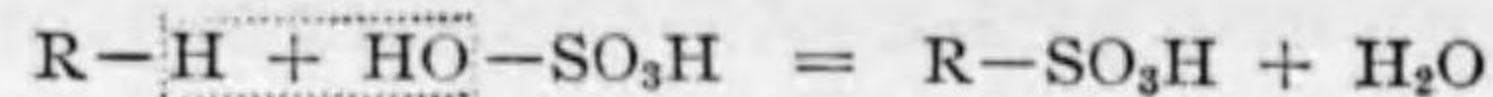
**ベンジチン** ニトロベンゾールを酸性で還元するとアニリンを生ずるが、アルカリ性で還元するとヒドラゾ・ベンゾールを生じ、これに鹽酸を加へると分子内轉位を起してベンジチンとなる。



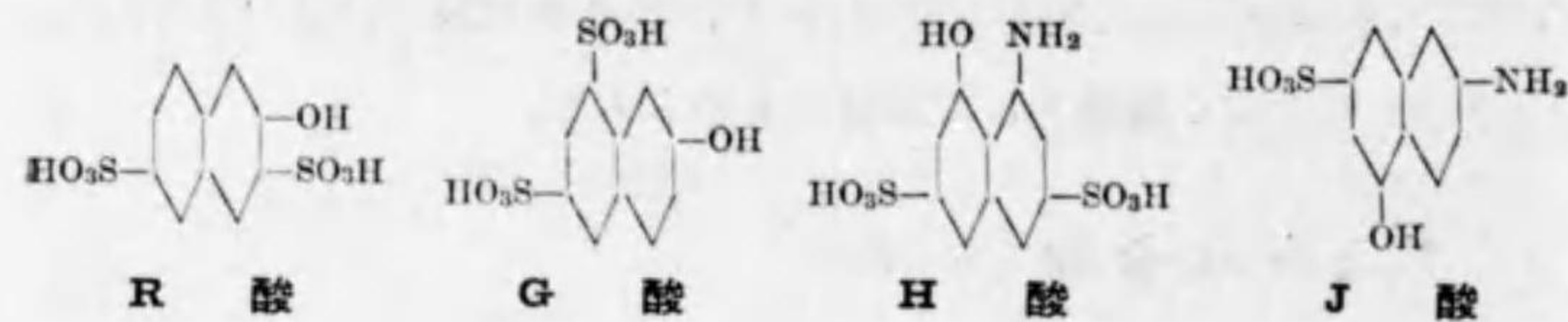
**アルキル・アミン** アニリンをアルコール類と共にオートクレーブで熱すると、**ジメチル・アニリン**  $C_6H_5N(CH_3)_2$ 、**ジエチル・アニリン**  $C_6H_5N(C_2H_5)_2$  等が得られる。

### 3. スルホン酸 R-SO<sub>3</sub>H

**スルホン置換 (Sulphonation)** 芳香族化合物に濃硫酸又は発煙硫酸を作用させるとスルホン酸が出来る。この反応をスルホン置換と稱し、染料中間物を得るに極めて重要な反応となつてゐる。

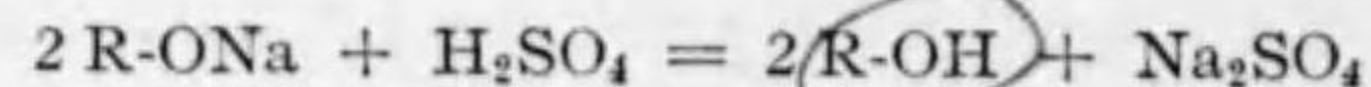
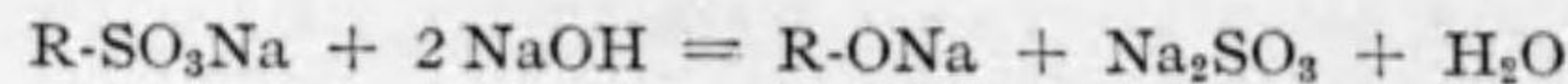


スルホン酸類の内では有名な中間物をあげると次の如きものがある。

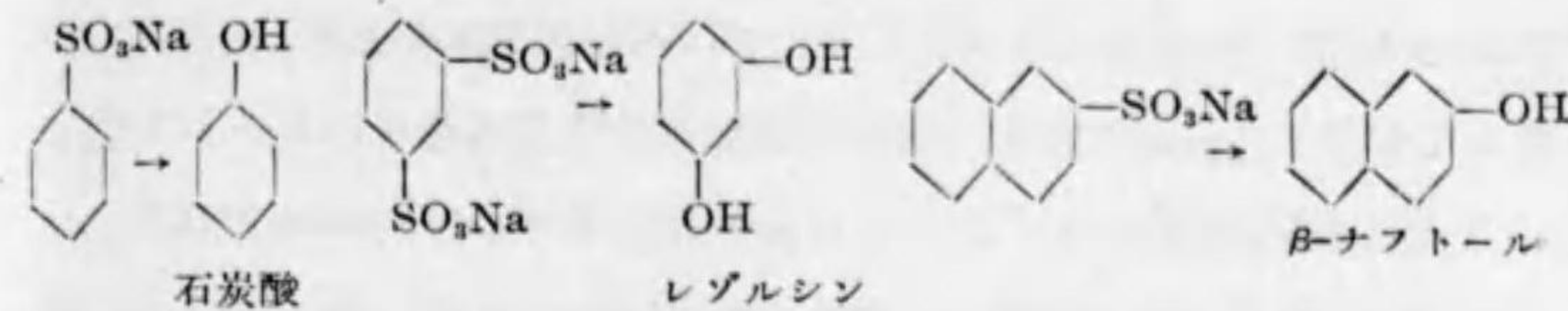


### 4. フェノール類 R-OH

**ヒドロキシル置換 (Hydroxylation)** 芳香族ヒドロキシ化合物をフェノール類と稱する。芳香族化合物の芳香核炭素にヒドロキシル基を誘導してフェノール類を得るには芳香族スルホン酸鹽をアルカリと共に熔融してフェノール類のアルカリ鹽を得て、これに酸を加へてフェノール類を遊離させる方法が最も重要な方法である。



この方法に依つて石炭酸、レゾルシン、β-ナフトール等を製することが出来る。



### 5. ハロゲン化合物 RX

**ハロゲン置換 (Halogenation)** 芳香族ハロゲン化合物を得る最も普通の方法は直接にハロゲン (鹽素又は臭素) を作用させて芳香族化合物の水素原子をハロゲン原子で置換する方法であつて、ハロゲンとしては普通に鹽素を使用する。



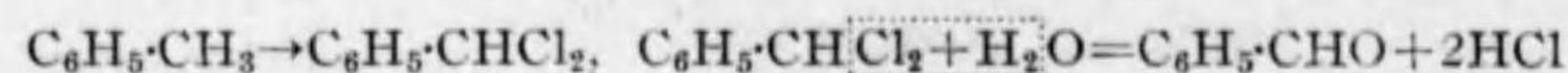
而して芳香核の鹽素置換を行ふには觸媒として鐵粉、鹽化第二鐵等を用ゐて冷暗所で鹽素を作用させるのが普通であつて、モノクロルベンゾール  $C_6H_5Cl$ 、<sup>1)</sup>p-ジクロルベンゾール  $C_6H_4Cl_2(1:4)$  等を得る場合がこの例である。また側鎖の鹽素置換を行ふには觸媒として日光、水銀燈などの光線、または五鹽化磷等を用ゐて沸騰温度で鹽素を作用させるのが普通であつてトルオールの鹽素化に依つて鹽化ベンジル  $C_6H_5-CH_2Cl$ 、鹽化ベンザル  $C_6H_5-CHCl_2$ 、ベンゾトリクロリド  $C_6H_5-CCl_3$  等を得る場合が側鎖の鹽素化の例である。

ハロゲン化合物のハロゲン原子は反應性に富んでゐて、これをアミノ基、ヒドロキシル基、メトキシル基  $-OCH_3$  等に變化させることが出来る。従つて此等の誘導體を得る目的の中間物としてハロゲン化合物を製することが多い。

### 6. アルデヒド及びカーボン酸

1) パラ・ジクロルベンゾールは衣服の防蟲劑として多く用ゐられる。

**アルデヒド** 芳香族アルデヒドとしては**ベンズアルデヒド**  $C_6H_5 \cdot CHO$  が重要であつて、此物は鹽化ベンゼンを加水分解して造られる。

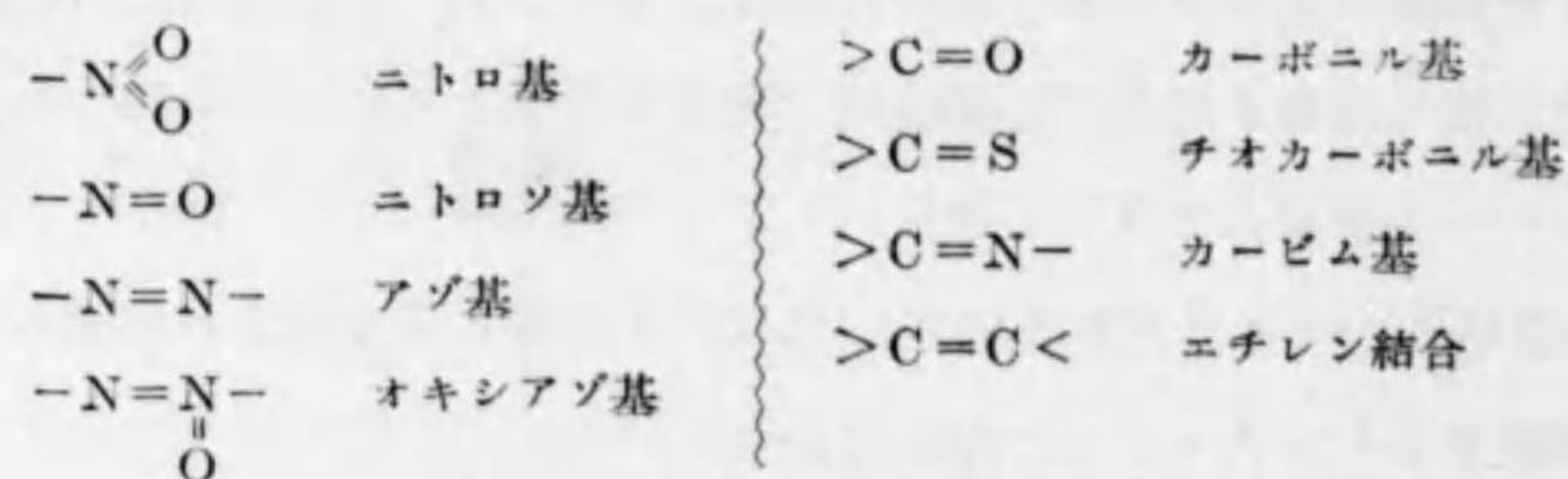


**カーボン酸** カーボン酸には安息香酸  $C_6H_5 \cdot COOH$ 、無水フタル酸  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$ 、サリシル酸  $C_6H_4(OH)(COOH)$  (1:2) 等の如く染料及び醫藥品の兩方面に重要なものがある。

### 第3節 染料

#### 1. 染料の構造

**發色團 (Chromophore)** 染料の分子中には可視光線の内の或波長の光線を選択吸収して色を發する根元となる原子團がある。この原子團を發色團といふ。發色團は不飽和結合を持つことが必要であつて次の如きものがある。



**色原體 (Chromogen)** 發色團と芳香核とが結合して出來てゐる實際の物質を色原體といふ。例へばニトロベンゾール  $C_6H_5 \cdot NO_2$ 、アゾベンゾール  $C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_5$  等が色原體である。

色原體は一般に黄色系統で色が淺い。即ち光の吸収が波長の短い部分(青紫)に起り、結果として黄色の色が現はれる。色を深くするといふの

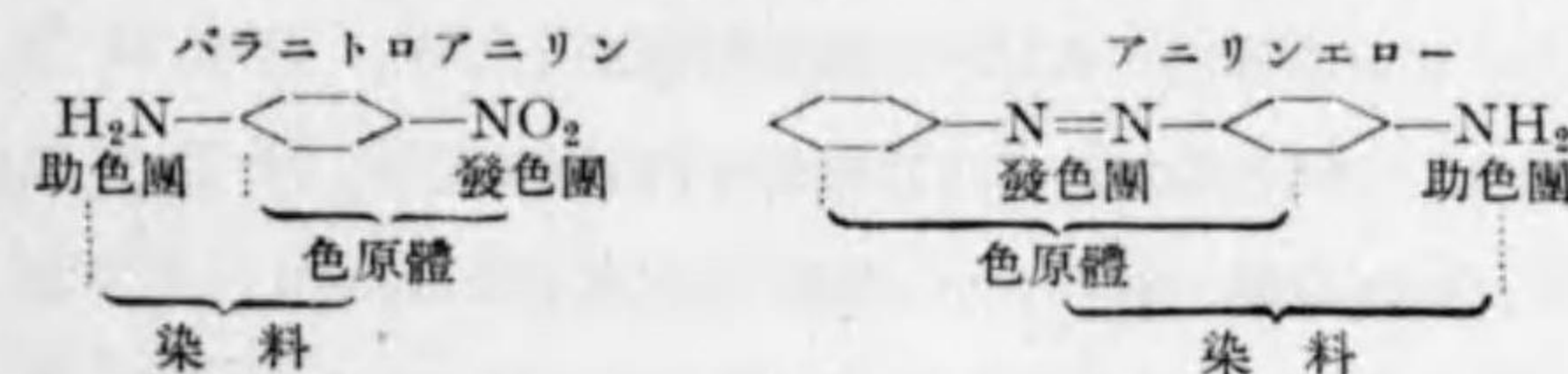
1) **アスピリン** (アセチル・サリシル酸)  $C_6H_4(O \cdot CO \cdot CH_3)(COOH)$  (1:2) サリシル酸に濃硫酸と無水醋酸を作用 (Acetylation) させて得られる。

は吸収帯を長波長の部分(緑, 黄, 赤)に移して, 赤, 青, 緑等の深い色を發するやうにすることをいふ。色の濃淡は光の吸収能力を意味するもので, 吸収量の多いものは濃い色である。これは色の種類には關係が無い。

吸収光線	赤	黄	緑	青	紫外
對應する色 (即ち現はれた色)	緑	青	赤	黄	無色
	深い色 ← → 淺い色				

**助色團 (Auxochrome group)** 色原體は色が淺く, 且つ纖維に對する染着性を缺くものである。そこで染料としての資格を備へさせるためには色を深くし, 且つ染着性を與へる原子團が必要となつて來る。この原子團を助色團といふ。助色團は反應性を有することが必要であつて, 水酸基  $-OH$ , アミノ基  $-NH_2$ , スルホン基  $-SO_3H$ , カーボキシル基  $-COOH$  等がこれに屬する。

**染料の解剖** 染料を解剖して其構成要素を示すと次のやうである。



かやうな染料は染料中間物と種々の藥品とを用ゐて, 數段の化學變化を行はしめて始めて出來上るものである。

**リウコ化合物 (Leuco compound)** 染料を還元して發色團の形を變へると無色の物質となる。之をリウコ化合物といふ。(Leuco=white) 例へば藍 (Indigo) を還元すると藍の發色團  $>C=C<$  が變じて  $\geq C-C \leq$  となり白藍 (Indigo white) となる。これを酸化すれば元の發色團を復活して有色の青藍となる。

#### 2. 染料の化學的分類

染料を發色團または色原體を基礎として分類する方法であつて、染料の學術的研究並びに合成製造の方面に役立つ分類法である。染料を化學的に分類すると次の13種となる。

(1) **ニトロ染料** ニトロ基  $-\text{NO}_2$  を有するもの。酸性染料に屬し、黄色のものが多い。ピクリン酸、ナフトールエローS等。

(2) **ニトロソ染料** ニトロソ基  $-\text{NO}$  を有し、綠色の媒染染料が主である。例へばレゾルシングリーン  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO})(\text{OH})(\text{NO})(\text{OH})$

(3) **アゾ染料** アゾ基  $-\text{N}=\text{N}-$  を有し、種類頗る多く重要なものが多い。例へばクリソイデン(鹽基性)、ファストレッドA(赤色の酸性染料)、リトールレッドR(レーキ用)、ナフトールAS染め(不溶性)、コンゴレッド(直接染料)等は代表的のアゾ染料である。

(4) **スチルベン染料** スチルベン  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$  の形を有するものであつて黄色の直接染料が多い。


(5) **ピラゾロン染料** ピラゾロン環を發色團とする。黄色又は赤色で、酸性染料及び酸性媒染染料が多い。

(6) **チアゾール染料** チアゾール環を發色團とする。ブリムリン染料ともいふ。

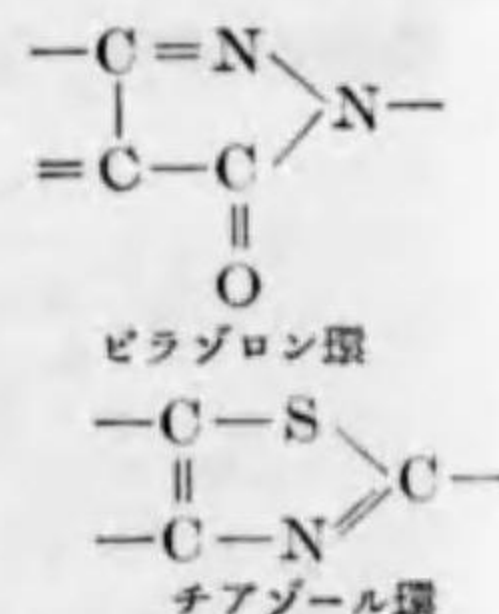
(7) **カーボニウム染料** カーボニウム基  $\text{R}-\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$  を有す。オーラミン、マラカイト・グリーン、フクシン(マゼンタともいふ)、メチル・ヴァイオレット、エオシン、ローダミンB等。フェノールフタレインも之に屬す。

(8) **キノンイミン染料** キノンイミン  $\text{NH}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}$  を有するもの。メチレンブリウ、アニリンブラック等。

(9) **硫化染料** 硫化基  $-\text{S}-\text{S}-$  を有し木綿染に用ゐる安價な染料。

(10) **キノリン染料** キノリン  を有するもの。

(11) **アクリチン染料** アクリチン環  $\text{C}_6\text{H}_4\langle\overset{\text{N}}{\text{CH}}\rangle\text{C}_6\text{H}_4$  を有する。



(12) **アンスラキノン染料**  $\text{C}_6\text{H}_4\langle\overset{\text{CO}}{\text{CO}}\rangle\text{C}_6\text{H}_4$  を有す。アリザリン等の重要なものがある。アンスラキノン系の建染染料は**インダンスレン染料**とも稱し、堅牢無比な高級染料として重要である。

(13) **インヂゴイド染料** インヂゴ(藍)の構造を有するもの。

### 3. 染料の染色的分類

染料はまた染色の實用上から次のやうに分類される。

(1) **酸性染料** 酸性染料は酸基( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ )を有してゐて、酸性の染浴で羊毛に直接よく染まるもの。

(2) **鹽基性染料** 鹽基性染料はアミノ基( $-\text{NH}_2$ )を有し、中性又は弱アルカリ性の染浴で絹に最もよく染まるもの。

(3) **直接染料** 直接に木綿に染まるもの。

(4) **媒染染料** 媒染剤を用ゐると染着するもの。

(5) **建染染料** 還元して水に可溶性となして染めるもの。

(6) **硫化染料** 硫黄を多量に含む染料で、木綿を染めるもの。

(7) **ピグメント染料** 繊維の上で水に不溶の染料(顔料)を造らせるもの。

(8) **顯色染料** 直接染料の1種で、染着後にジアゾ反應に依り色調を變化させて得るもの。

(9) **油溶染料** 水に難溶で油脂の着色に用ゐる。アニリン・エロー、スーダンI(黄色)、スーダンIII(赤色)等。

(10) **醋酸絹絲染料** 水に難溶で、水中懸濁又は乳濁状態で醋酸人造絹絲によく吸収されるもの。アンスラキノン染料等。

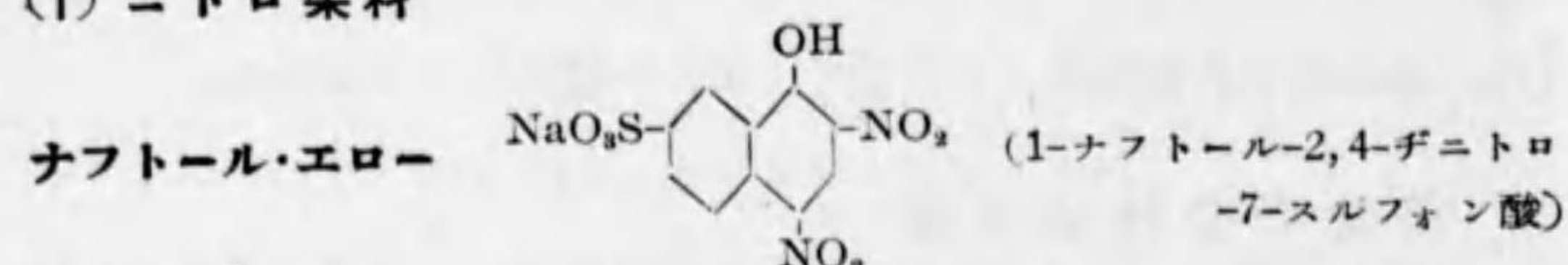
### 4. 染料各論

染料の種類は非常に多く、其内構造の知れたもの、市場で取扱はれてゐ



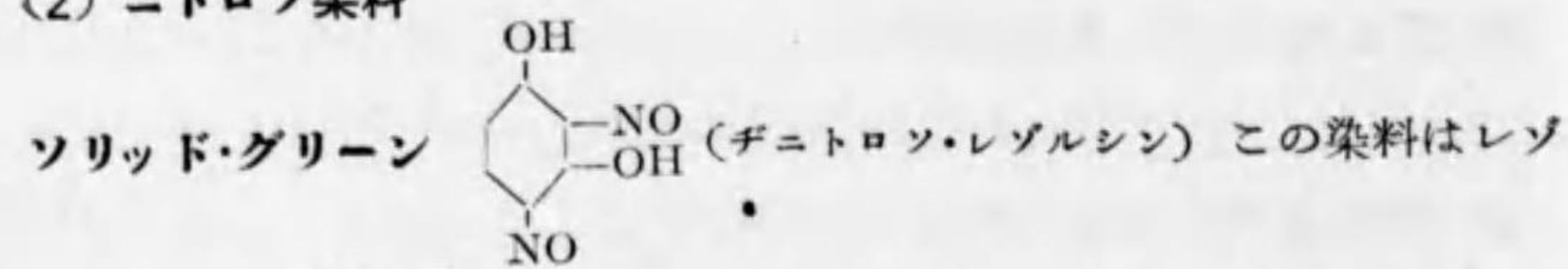
るものだけでも 1500 種以上にも昇つてゐる。茲には代表的の染料を掲げるに止める。

## (1) ニトロ染料



羊毛及び絹の染色に廣く用ゐられ、また食品の着色にも用ゐられる。この染料は 1-ナフトール-2,4,7-トリスルホン酸に硝酸を作用させて 2-及び 4-の  $-SO_3H$  を  $-NO_2$  で置換して造る。

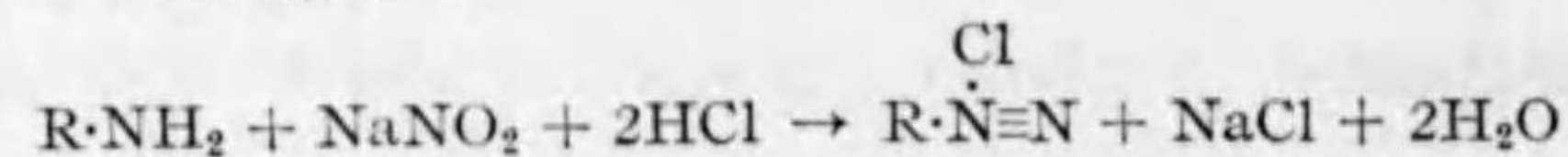
## (2) ニトロソ染料



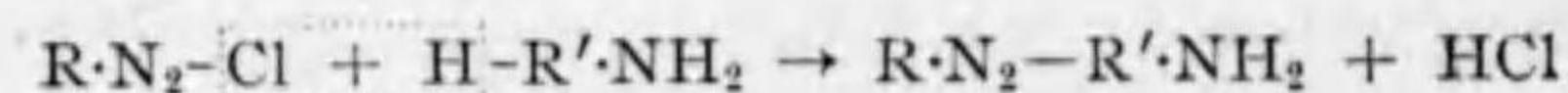
ルシン  $C_{10}H_6(OH)(OH)$  に亜硝酸  $HONO$  を作用させて得られ、木綿の媒染々料となり、またレーキとする。

(3) アゾ染料 製造法が比較的簡單で、合成染料の過半を占め、工業的に極めて重要な染料である。アゾ染料を合成するにはジアゾ化とカップリングとの2つの反応が應用される。

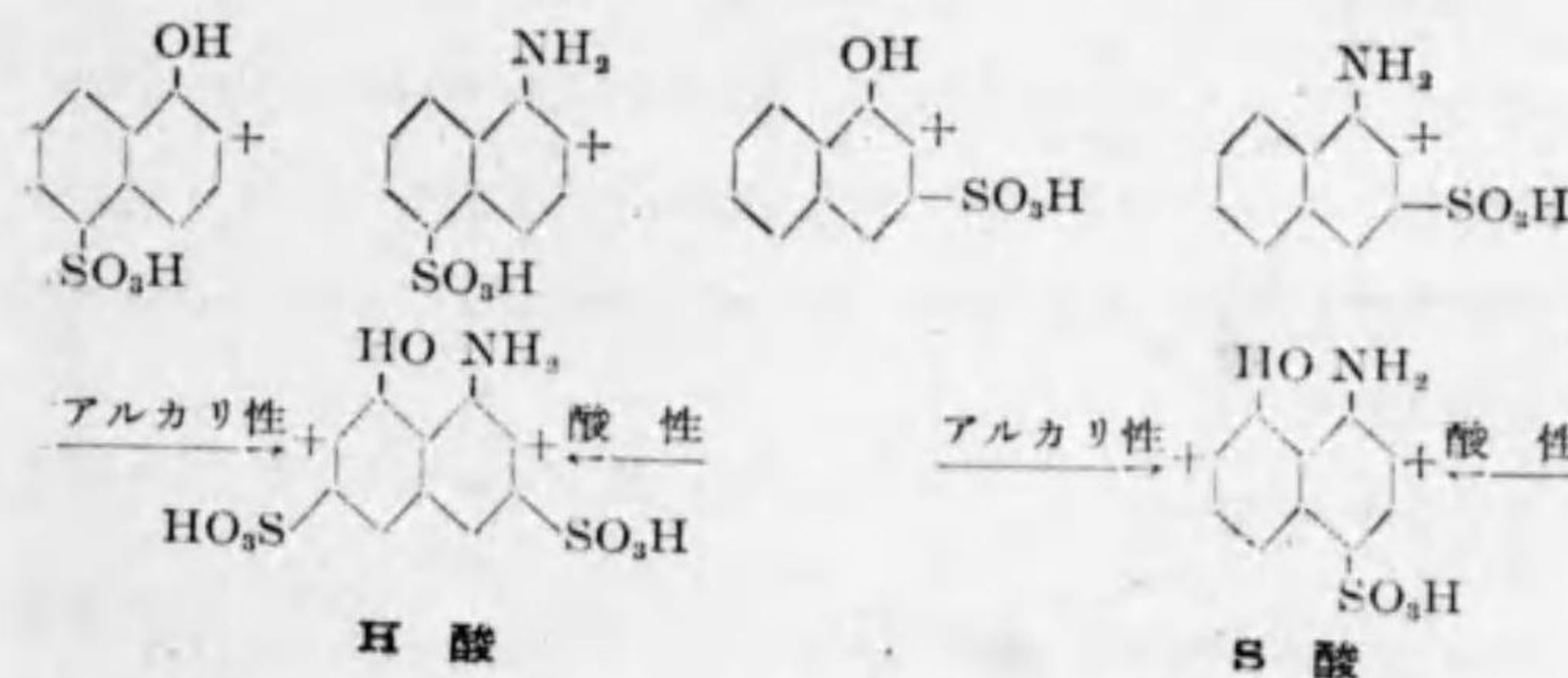
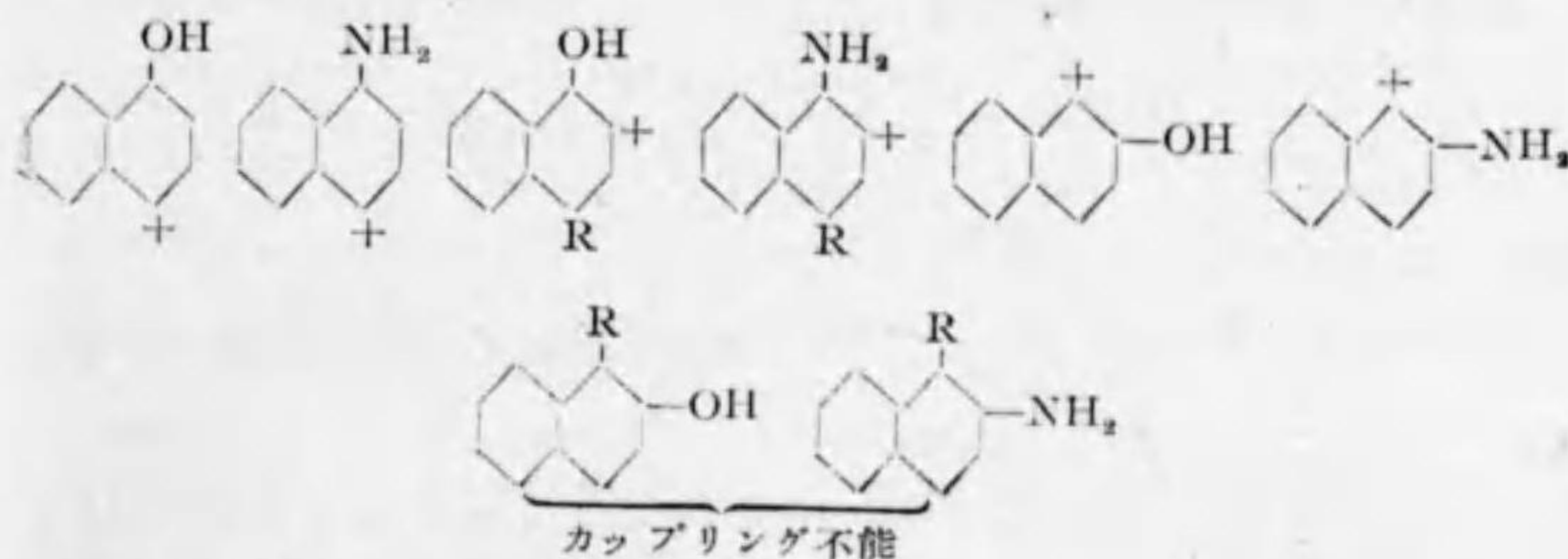
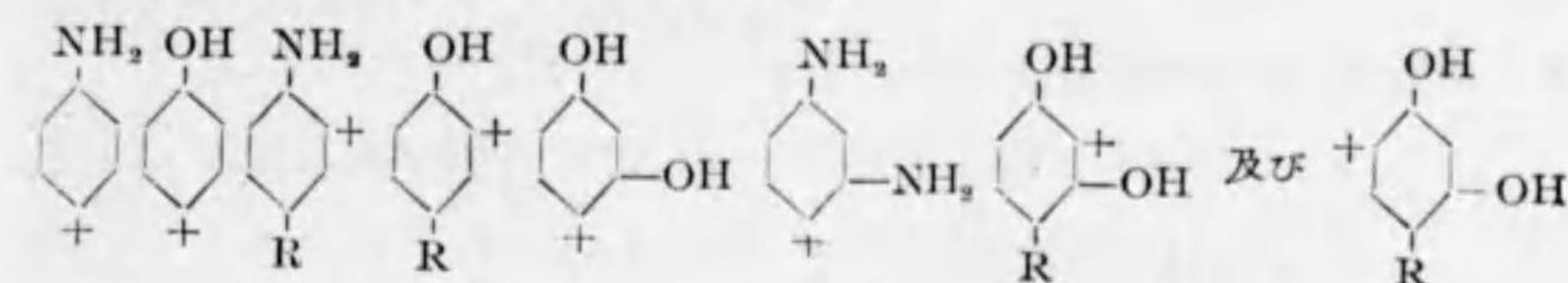
ジアゾ化 (Diazotisation) 芳香族アミンに鹽酸を加へ  $0^\circ C$  附近で亜硝酸ソーダを作用させると、**ジアゾニウム鹽**  $R \cdot N_2 \cdot Cl$  が得られる。この反応をジアゾ化と稱する。



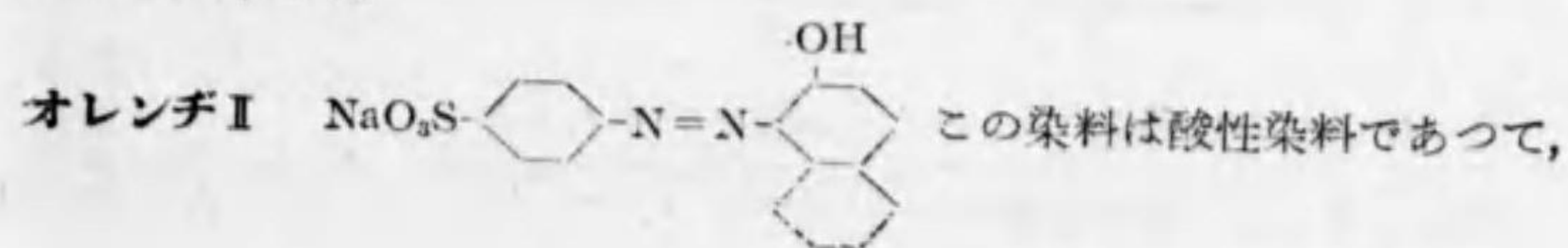
カップリング (Coupling) **ジアゾニウム鹽 (ジアゾ成分)** に**芳香族アミン** 又は**フェノール類 (カップリング成分)** を作用させてアゾ染料を得る反応をカップリングといふ。



**カップリングの法則** カップリング成分の芳香核にアゾ基が導入される場合にアゾ基の入る位置は定席に指定されてゐる。これがカップリングの法則である。種々なるカップリング成分 (アミン類及びフェノール類) に就てアゾ基の入る位置を + 記號で示して見ると次の如くである。但し、R は他の置換基で塞がれてゐる場合を示す。

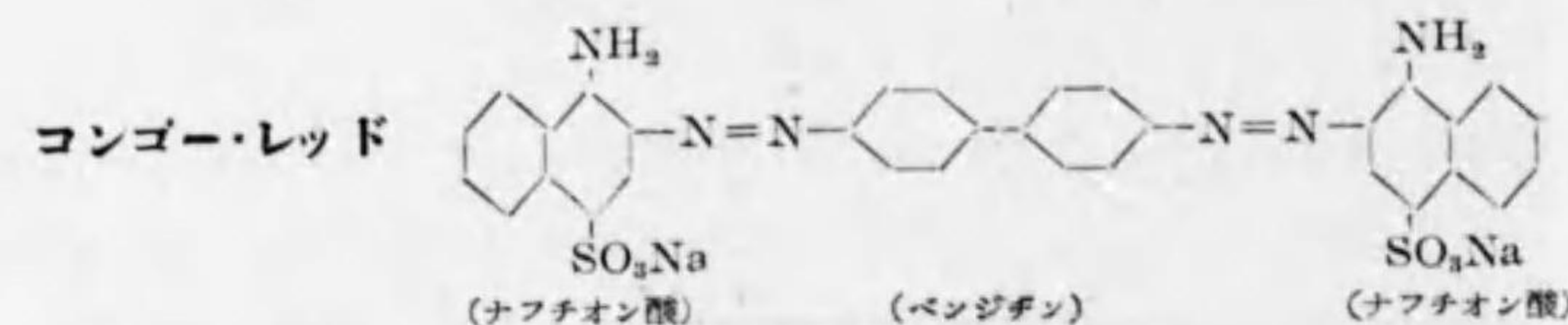
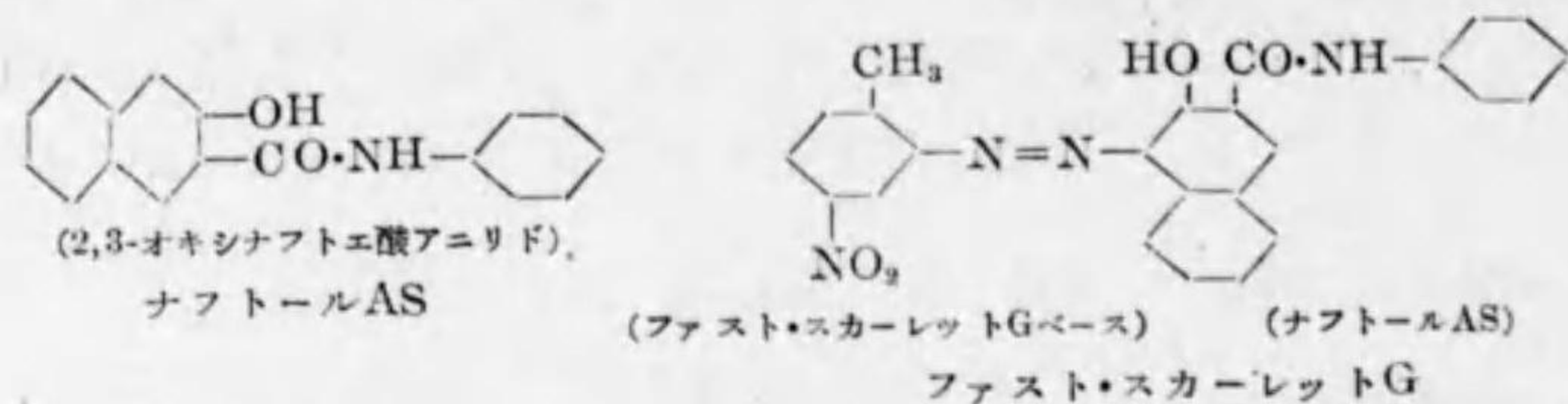


## アゾ染料の例



スルファニル酸  $\text{HO}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$  をジアゾ化し、之に  $\beta$ -ナフトールをカップリングして得られる。

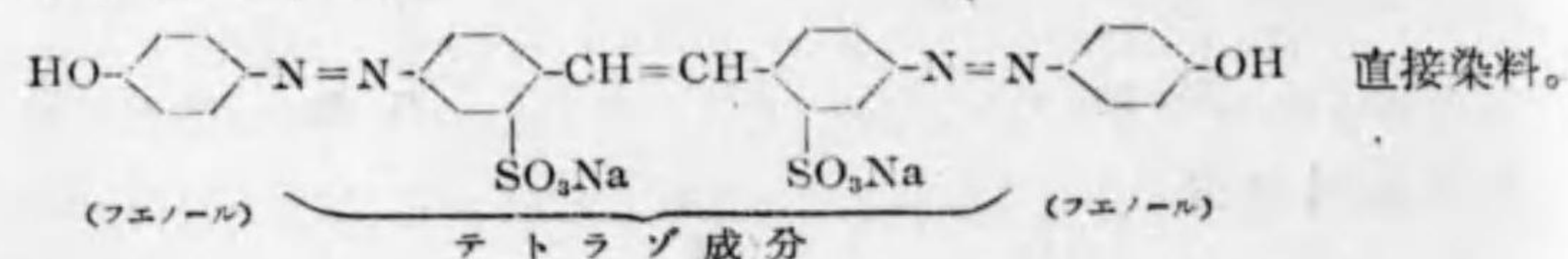
**ナフトールAS染め** 木綿、人絹等の繊維上で堅牢な不溶性アゾ染料を生成させるものである。繊維をナフトールAS類で下漬した後ジアゾ化合物を作用させるとナフトールAS染めが出来る。ナフトールAS類には多くの種類があるが普通は2,3-オキシナフトエ酸アニリド類である。



これは直接染料であつて、ベンジチン  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$  の2個のアミノ基をジアゾ化(テトラゾ化)し、之にナフチオン酸をカップリングして得られる。

(4) **スチルベン染料** これはスチルベン  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$  の形を有する染料である。

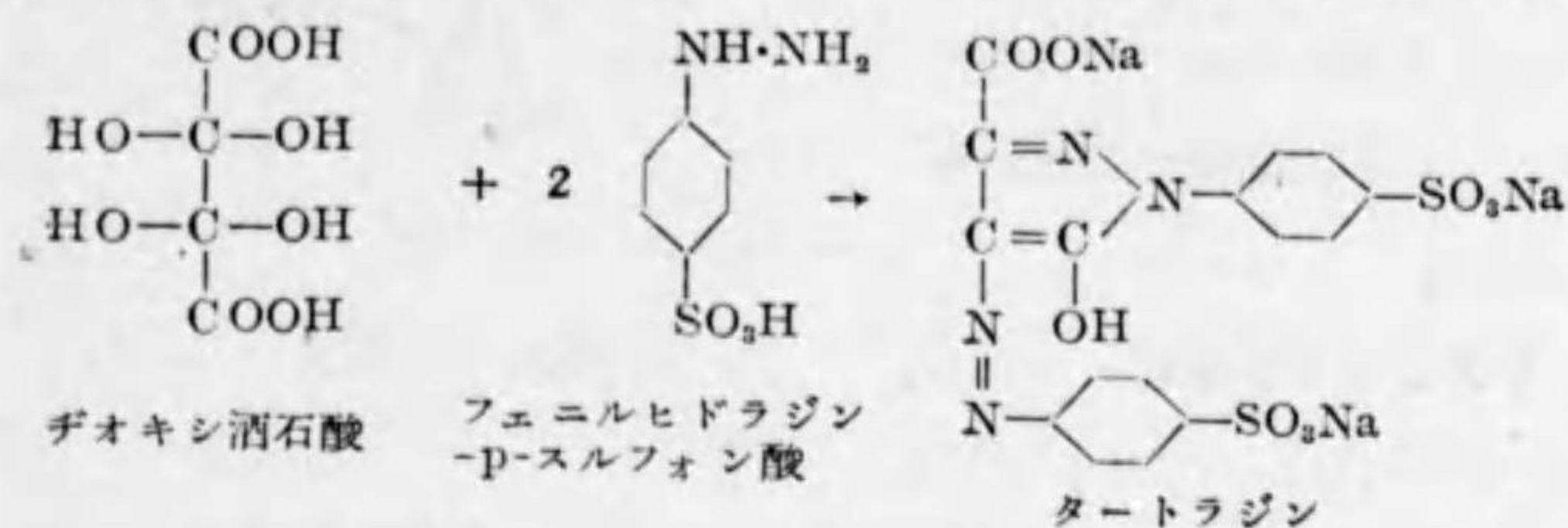
**ブリリアント・エロー**



(5) **ピラゾロン染料** ピラゾロン環を有するもの。

**タートラジン** 黄色染料で日光に堅牢である。羊毛及び絹を染めるに用

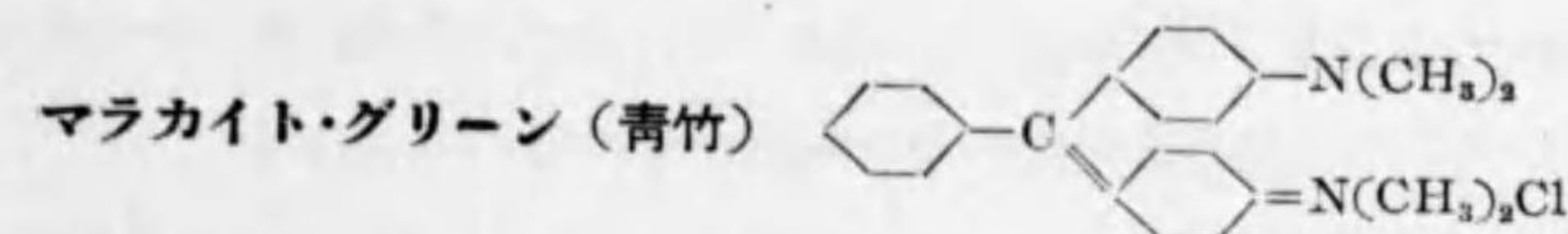
み、又寫真用黄色濾光障の色素として用ゐ、又飲食物の着色に用ゐる。



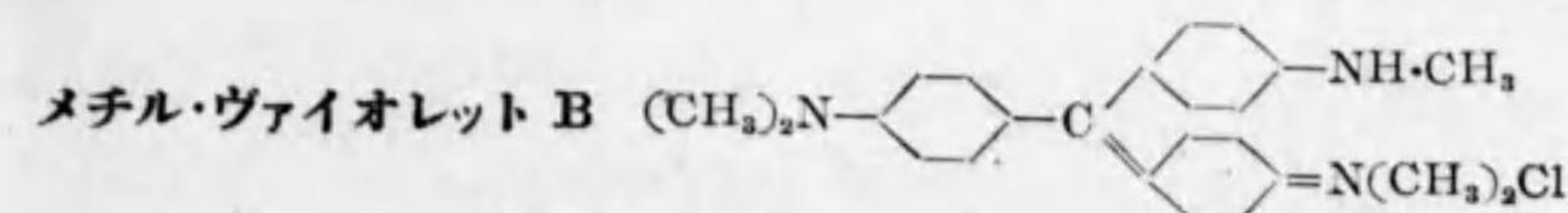
(6) **チアゾール染料** チアゾール環を發色團とするものであつて、ブリムリン、クロラミン・エロー、チオフラビンT等がある。

(7) **カーボニウム染料** カーボニウム基  $\text{R}-\text{C}=\text{R}'$  を有する染料。

**オーラミン**  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{NH}\cdot\text{HCl})=\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  フォスゲン又はホルマリンとジメチルアニリンを原料としてつくる。オーラミンは各種の染色、着色等に廣く用ゐられる。



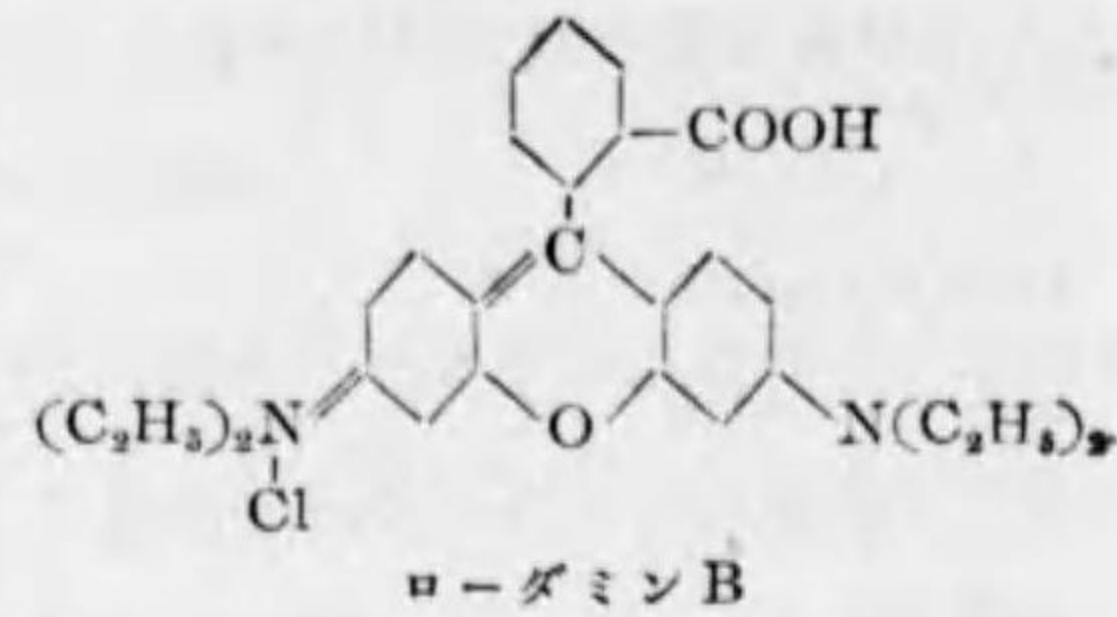
トリフェニルメタン染料の1種で、ベンズアルデヒド1分子とジメチルアニリン2分子を鹽酸又は硫酸の存在で縮合させてリウコ鹽基を造り之を過酸化鉛で酸化して染料とする。絹、木綿、食料品等の染色に用ゐる。



ジメチルアニリンを原料として、酸化剤、觸媒等と共に熱してつくる。堅牢ではないが美麗、安價であるから多量の需要がある。印刷インキ等にも廣く用ゐられる。

**ローダミンB** ローダミン類は無水フタル酸と m-アミノフェノール

類との縮合に依つて造られる。  
美しい紅色を興へるので各方面に  
広く用ゐられる。高價であるが堅  
牢度は低い。



(8) キノンイミン染料 キノン

イミン NH=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>=O を有するもの。

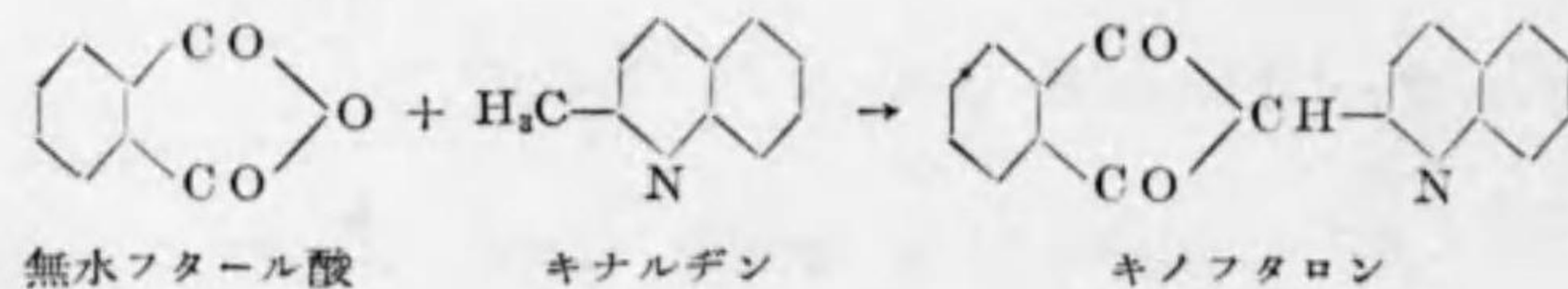
**アニリン・ブラック** 鹽酸アニリン C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NH<sub>2</sub>·HCl の酸化重合に依つて生成する水に不溶性の黒色染料であつて、繊維上で酸化して生成せしめる酸化染料である。木綿の黒染めに用ゐられ、安價で而も堅牢に染まる。

(9) 硫化染料 芳香族ニトロ化合物、アミノ化合物等を多硫化ソーダと共に熱して得られる染料であつて、合成が容易で、安價で、而も堅牢であるから多量に造られてゐる。硫化染料は黒色が最も多く、赤色と美紫色とは得られてゐない。

**サルファー・ブラックT** 2,4-ジニトロ・フェノールを多硫化ソーダと水と共に熱して造る。黒色硫化染料の代表的のものである。

(10) キノリン染料

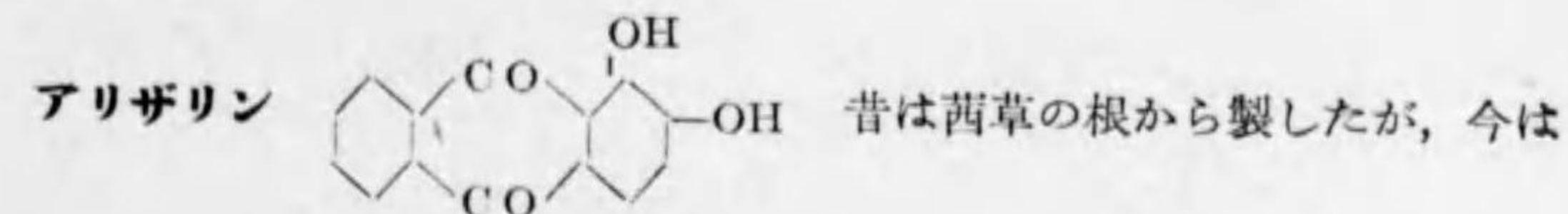
**キノリン・エロー** 無水フタル酸とキナルヂンとを結合させて得られるキノフトロン(水に不溶)をスルホン置換すると水溶性のキノリン・エローが得られる。



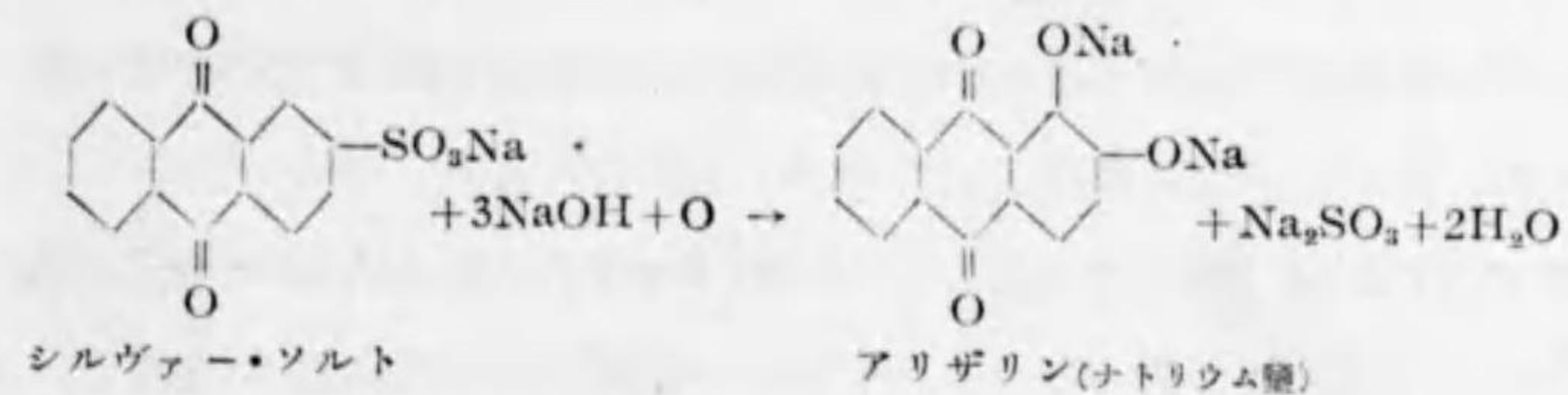
(11) **アクリヂン染料** アクリヂン環 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> <math>\begin{matrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH \end{matrix}</math> C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> を有するもので、アクリヂン・オレンジNO, アクリヂン・オレンジR等がある。

(12) **アンスラキノロン染料** アゾ染料と共に合成染料中で最も重要な染

料である。



アンスラセンを酸化して得られるアンスラキノロンから合成して造る。即ちアンスラキノロンをスルホン置換してアンスラキノロン-2-スルホン酸ソーダ(シルヴァー・ソルト)を造り、これに苛性ソーダを加へ、酸化剤として鹽素酸ソーダ又は硝酸ソーダを加へ、オートクレーブ中で180°Cに約48時間加熱するとアリザリンのナトリウム鹽が得られる。



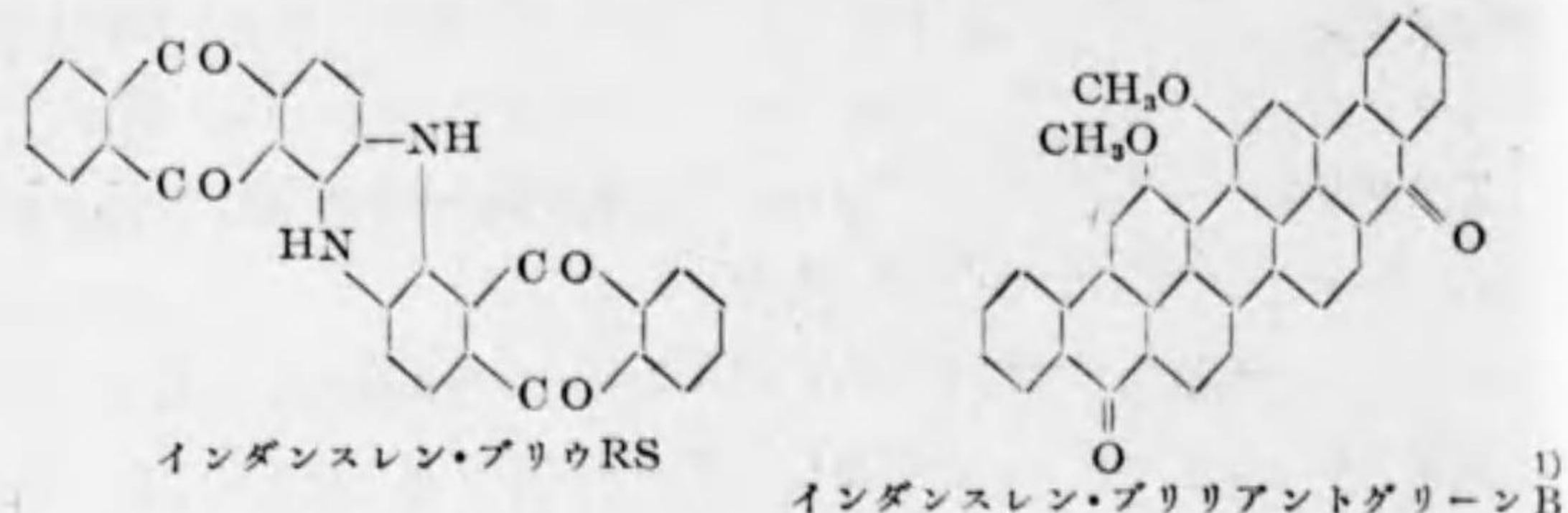
アリザリンは堅牢な媒染々料であつて、媒染剤の種類に依つて染色が異なる。例へば媒染剤としてアルミニウム鹽を用ゐれば赤色となり、錫鹽を用ゐれば紫色となる。

アリザリンは木綿を堅牢な赤色に染める場合に甚だ多く用ゐられ、これをトルコ赤(Turkey red)と稱してゐる。アリザリンはまた赤色レーキ用としても堅牢優秀なものである。

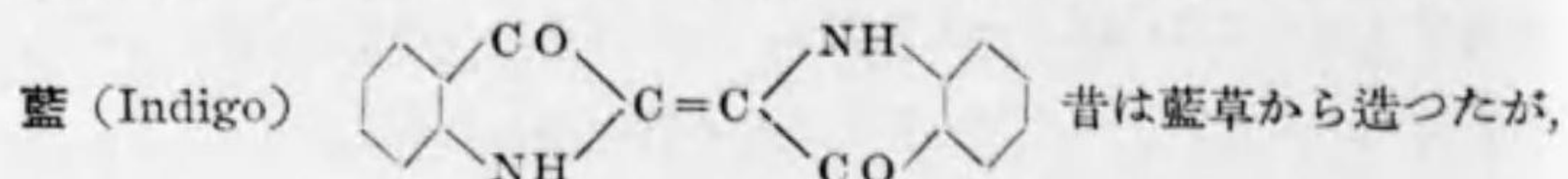
**インダンスレン染料** アンスラキノロン系の建染染料中最高の堅牢度を有するものをインダンスレン染料と稱し、高級染料として極めて重要である。

インダンスレン染料にはインダンスレン・ブリウ RS, インダンスレン・ブリリアントグリーンBその他種々のものがある。

**インダンスレン・ブリウ RS** この染料はβ-アミノ・アンスラキノロンをカリ熔融して造られる。

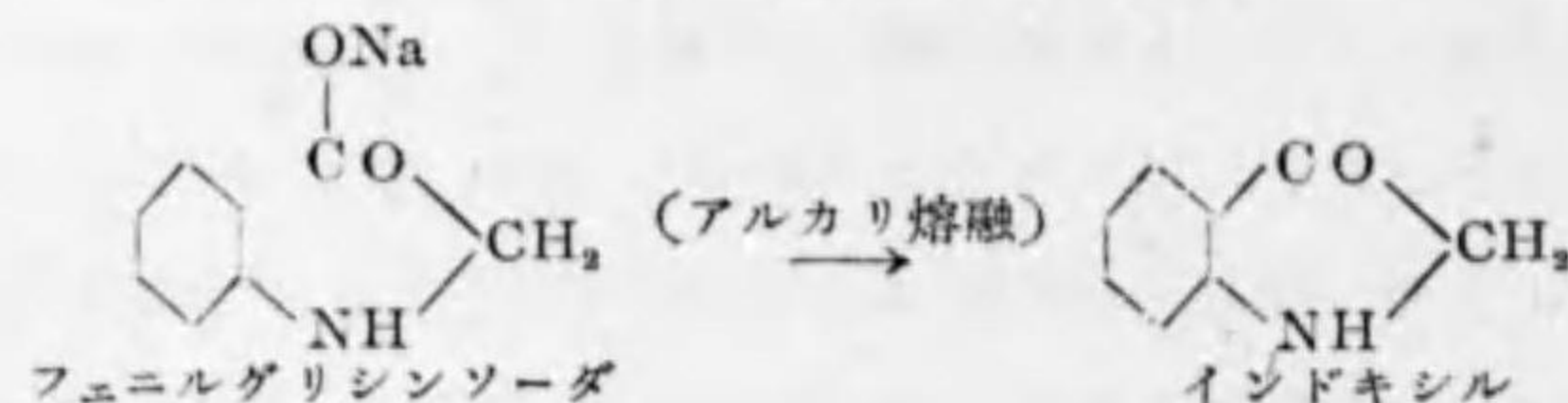
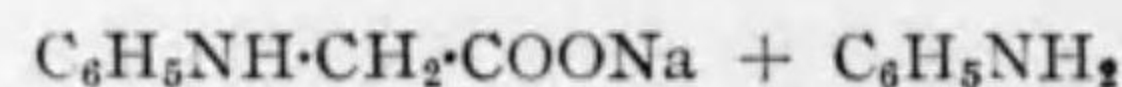
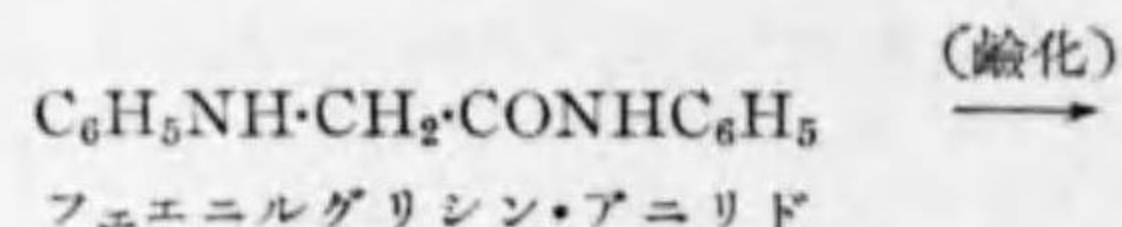
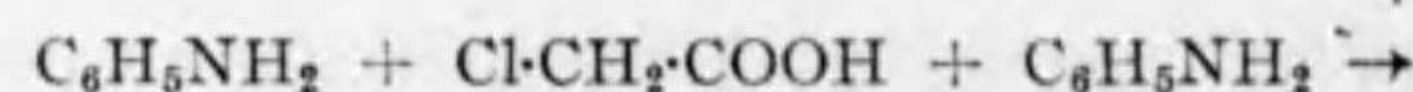


(13) インチゴイド染料 多くは建築々料で藍が代表的の例である。

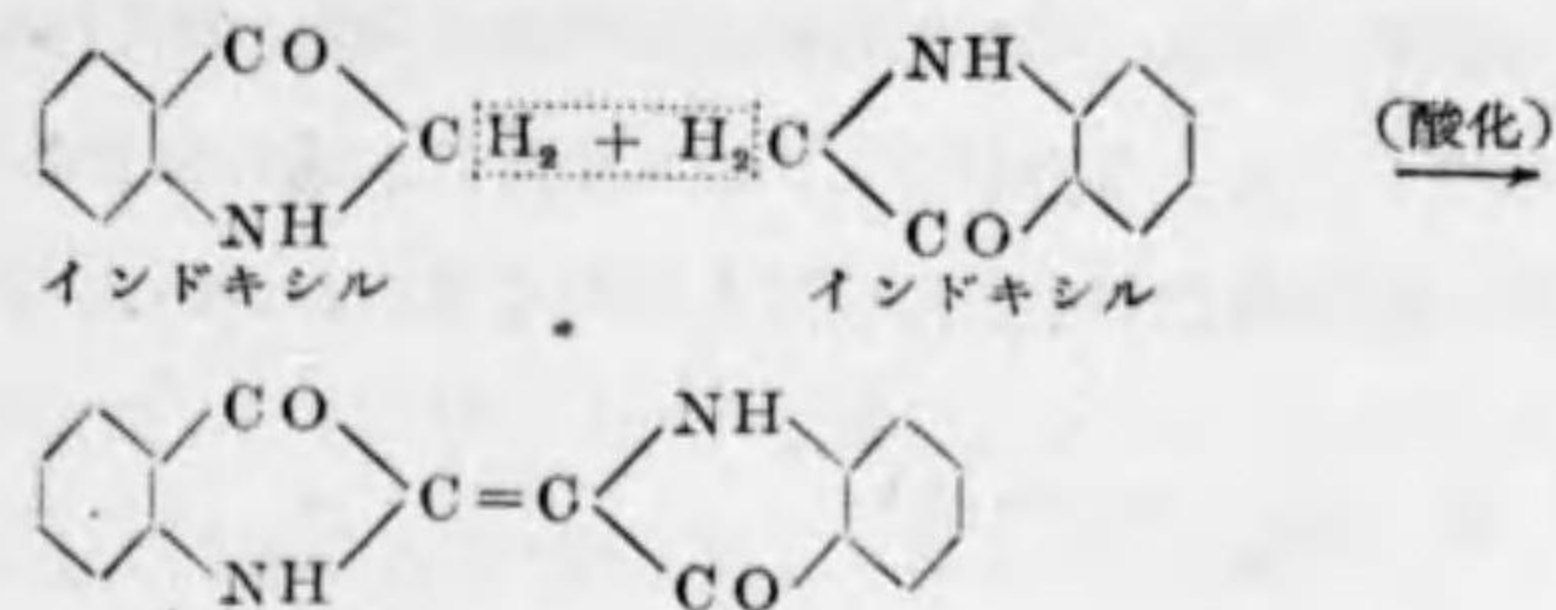


今はアニリンを用ゐて多量に合成してゐる。藍は堅牢な青色の建築々料であつて、極めて多量に製造されてゐる。

**藍の合成法** 藍の合成法としては**ホイマン**(Heumann)の方法が専ら行はれてゐる。即ちアニリンにモノクロル醋酸を作用させフェニルグリシン・アニリドを造り之を鹼化してフェニルグリシンソーダとなし、アルカリを加へて熔融するとインドキシルとなる。之を水に溶して空気を通ずるとインチゴが沈澱する。



1) 芳香核が密接して積み重ねられた構造を有するものは堅牢度が大である。



## 第4節 染色

### 1. 染色の原理

染料が繊維に染着する機構を考察して見ると次の3つの場合がある。

- (1) 染料が繊維と化合する場合
- (2) 染料が繊維の中に溶解する場合
- (3) 染料が繊維の表面に吸着する場合

然しながらこれらを明確に區別することは困難であつて、**繊維の性質と染料の性質**とに依つて着着性が異なるのである。而して何れの場合でも染料が繊維に染着する階程としては、染料が先づ繊維の表面に吸着して然る後に溶解、化合等を起すか、または吸着のみで終るのである。

### 2. 繊維の染着性

繊維が動物性であるか植物性であるかに依つて染着性は著しく異なる。

(1) 羊毛, 絹 此等の動物性繊維は蛋白質である。蛋白質はアミノ基の部分と酸基の部分とを有し、**両性**であつて酸とも鹽基とも結合し得る。従つて動物繊維は酸性染料とも鹽基性染料とも化合して良く染り、且つ丈夫に染着するものである。

(2) 木綿, 麻, 人造絹絲, ステープルファイバー 此等の植物性繊維は

その本體が纖維素である。而して纖維素は**中性**の物質(多價アルコール)であつて他の物質と化合する力が乏しいから染着性が悪いのである。而してこの場合には染料が纖維の中に溶け込んで行く場合が多い。

### 3. 媒染劑 (Mordant)

染料が纖維に直接染着しない場合に適當な藥品を用ゐて纖維に染着性を與へる。かやうな藥品を媒染劑といふ。媒染劑は纖維に對してもまた染料に對しても結合力のあるものであつて、これが媒介となつて染料が纖維に染着するのである。

媒染劑には**酸性媒染劑**としてタンニン酸、ロート油(207頁)等があり、又**鹽基性媒染劑**として明礬、クロム酸カリ、硫酸鐵等の金屬鹽類から生成させる金屬水酸化物(纖維の上で沈着させるもの)がある。

### 4. 染料の種類と染浴

染色を行ふには染料の種類と纖維の種類に應じて適當な染浴を造らねばならない。

(1) **酸性染料** これはナトリウム鹽となつてゐるのが普通である。これに酸を加へると染料が酸となつて遊離して染着する。酸性染料は硫酸又は醋酸を加へた**酸性の染浴**で動物性纖維に直接に染まり、殊に羊毛に一番よく染まる。酸性染料は鹽基性染料よりも堅牢度が大である。

(2) **鹽基性染料** 色調は鮮麗であるが、日光、洗濯等に對して堅牢度が小である。染色の場合には**中性又は弱アルカリ性**の染浴で絹及び羊毛に直接染着し、殊に絹に對して最もよく染着する。木綿(または人絹、スフ)を染める場合には最も普通にはタンニンとアンチモンの媒染を施す。即ち先づタンニンの浴の中に浸し、次で吐酒石即ち酒石酸カリアンチモン

COOK·CH(OH)·CH(OH)·COO(SbO) の溶液に浸し水洗して後、醋酸で酸性にした染浴で染める。

(3) **直接染料** これは中性又はアルカリ性の染浴で**直接木綿**に染まるものである。助劑として炭酸ソーダ、食鹽などを加へた染料溶液に木綿を浸して煮沸すれば染まる。染色法は簡單であるが堅牢度が良くない。直接染料はビスコース人造絹絲及びステープル・ファイバーにも用ゐられ、また羊毛及び絹にも染まる性質がある。

(4) **硫化染料** 硫化染料は硫化ソーダで還元するとリウコ化合物となつて纖維に染まり、後空氣で酸化して本來の染料に復する。染色の時炭酸ソーダ等の強アルカリ性の染浴で加熱する必要があるので、木綿を染める場合にしか用ゐられない。硫化染料は一般に安價で堅牢な染料であるから多量に使用される。硫化染料を用ゐる染色には黒染が多い。

(5) **媒染染料** 直接には纖維に染まらないものであつて、豫め纖維内に**クロム、鐵、アルミニウム**などの水酸化物を沈着させ、之を染料溶液に浸し、兩者を結合させて水に不溶のレーキを纖維上につくらせるのである。

普通には纖維を先づ鹽化クロム等の溶液に浸し、次で重炭酸ソーダ等のアルカリ溶液に浸して水酸化物を沈着させ、後染料溶液で染色する。各種の媒染劑を用ゐて絹、羊毛、木綿等を染色することが出来る。媒染染料は染色の方法が面倒であるが、**堅牢度**が甚だ大である。

(6) **建染染料** 建染染料は水に不溶の染料(顔料の1種)であるがこれを還元してリウコ化合物とすればアルカリに溶けて纖維によく染まり、後空氣に觸れて有色の染料(顔料)となる。木綿、羊毛、人絹等に應用され、色調鮮麗、堅牢度高く、染料中最も**優秀**なものである。インデゴ、インダンスレン等がその代表である。

建染染料は醱酵法又は**ハイドロサルファイト**等の還元劑で染料を還元し

之に纖維を浸して吸収させ後酸化すれば染着する。醱酵法で還元を行ふのは細菌の作用に依るのであるが手数を要するので餘り行はれない。

(7) **ピグメント染料** これは染料の原料となる成分を纖維に吸収させ、纖維の上で染料を生成させるものである。木綿や絹子などの黒染に行はれる**アニリンブラック**は、アニリンソルトを纖維に吸収させた後重クロム酸ソーダ等で酸化して纖維上でアニリンブラックを生成させるのである。

また木綿に堅牢な染色を與へる**ナフトールAS染**はナフトールを纖維に吸収させ、後チアゾ化合物を之に作用させて纖維上でアゾ染料を生成させるものである。

## 5. 染色の操作

**準備操作** 紡織纖維に染色を施すには先づ準備工程として(1)石鹼やアルカリなどを用ゐて精練を行ひ、(2)必要に応じて過酸化水素、オゾン、亜硫酸ガス又は晒粉などを用ゐて漂白した後に種々の手段に依つて染色を行ふのである。

**染色操作** 染色操作の型式を大別すると次の2種となる。

- (1) **浸染** 織物や糸などを染浴に浸して一様に染める法。
- (2) **捺染** 染料で模様を捺印して染める法。

浸染又は捺染を實地に行ふには目的に依つて種々の手段がある。それらの主なものを挙げると次の如くである。

**[A] 無地染** 無地染は糸や織物などを單色に染める方法であつて、**單色染**とも稱せられる。無地染には次のやうな染め方がある。

- (1) **浸染** 染料中に材料を浸して染める。
- (2) **機械捺染** 印刷機械のやうな機械を用ゐて刷染する。
- (3) **霧吹染** 霧吹で吹付けて染める。ぼかし染を行ふに都合がよい。

(4) **パディング染 (Padding)** パディング機と稱する(ロールを並べた製紙機械のやうな)機械を用ゐ、長い織物をロールの間を通しながら順次冷染浴に浸し、ロールの間で絞つて、ロール上で乾燥し、次に蒸氣で加熱して染付ける。これらの操作は1組の機械で行はれる。アニリンブラックで綿繻子を黒色に染める時などにこの方法が行はれる。

(5) **扱染** 扱染を行ふには糊塗料と染液を混ぜた泥狀物を塗布し、乾燥、蒸熱して染める。

(6) **引染** 引染を行ふには冷染液を刷毛で塗つて、乾燥、蒸熱する。

**[B] 模様染** 數種の色相を染め出す方法であつて、**多色染**ともいふ。模様染には次のやうな染め方がある。

(1) **機械捺染** 銅製凹型のロールを用ゐて、恰も印刷を行ふのと同様にして形附をなし、乾燥、蒸熱、水洗する。モスリン(メリンス)の友禪染綿布の更紗染、南洋輸出向のサローン等がこれである。

(2) **ブロック染 (Block dyeing)** これは木、ゴム、金屬等の凸版を用ゐて染液で印刷する方法である。

(3) **形附染 (型置捺染)** 澁紙又は金屬の薄板に模様を切り抜き、これを織物地の上に置いて染液を塗布して染める。

(4) **防染** 織物に染液の滲み込まない糊で模様を型附して染液に浸すと、型附した部分だけ染色されずに残る。この方法が防染である。

(5) **絞染** 織物の小部分を麻糸でくゞつて染液に浸すとその部分だけ防染されて絞染となる。

(6) **扱染** 無地染を行つたものに脱色劑を含む糊で型置して、乾燥、蒸熱して模様を抜く。これが扱染である。

(7) **描染** 友禪ちりめん、江戸棲、其他高級品は筆で模様を描く。



の生成を検して容易に硫黄の存否を検することが出来る。シスチンの存在は縮絨性の根本原因をなしてゐる。

(2) 羊毛の染着性 羊毛は両性物質であつて反応性に富み、染料と化合し易く染まり易い。

(3) 羊毛の耐酸性 羊毛は酸に對して強い。綿毛交織に鹽酸のガスを2時間作用させるか、または5%位の稀硫酸の温液に浸し、80°C位に數時間熱すると、木綿だけぼろぼろの粉状となり、羊毛だけ安全に回収することが出来る。この操作を化炭法(Carbonisation)と稱し、羊毛の回収や精製などに應用してゐる。

(4) アルカリの作用 羊毛はアルカリに對しては甚だ弱い。羊毛を5%苛性ソーダ溶液で煮ると數分間で分解して溶ける。羊毛は紡織纖維の中で最もアルカリに弱いものである。羊毛はアルカリの作用に依り膨潤、分散、溶解等起し、また1部は加水分解してアミノ酸、アンモニア等を生ずる。

(5) 熱の作用 羊毛は乾熱、蒸熱に對しても弱いものである。

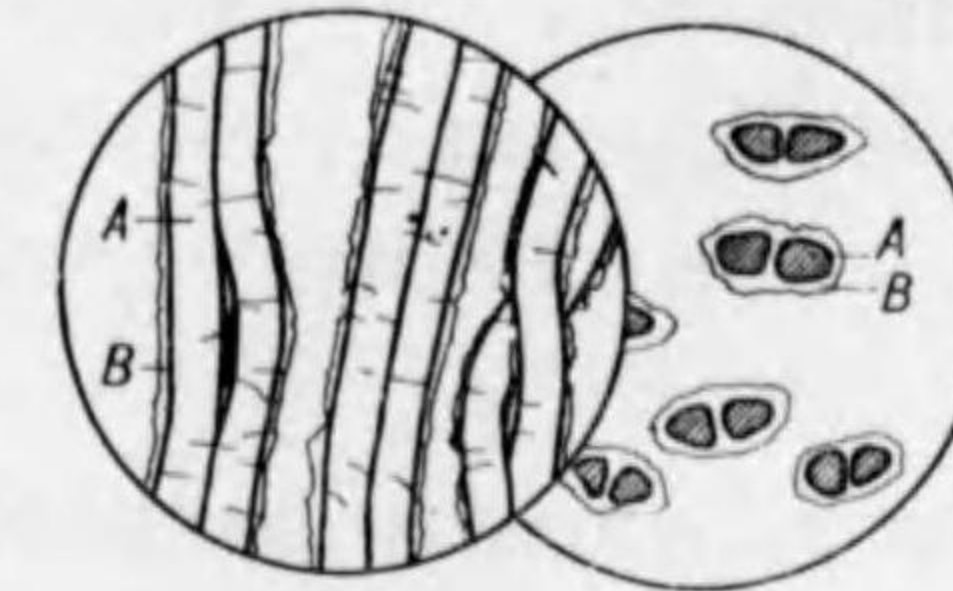
## 2. 絹

繭と生絲 蠶が繭を作るときには體內にある2箇の腺から同時に粘液を吐き出す。するとこの粘液が空氣中で凝固して纖維となるから之を以て繭を形づくるのである。生繭を熱氣または蒸氣で熱して蛹を殺し、次に之を煮熱し、數粒の繭から引き出した纖維を合せて捻りをかけて絲とする。これが生絲である。

蛹は脂肪油、蛋白質、ビタミンに富み、蛹油を採取し、また醬油の原料などにする。

絹の精練 繭をつくつてゐる纖維は元來2本の單纖維よりなり、これがセリシン(Sericine)と稱する外膜で覆はれてゐる。セリシンは生絲の

20~25%位あつて、温水でも1部分は溶出するがなほ1部分は残留する。生絲にはこのセリシンが附着してゐるから光澤が優良でない。生絲を純良な石鹼水で煮ると、セリシンは除かれて光澤のある絹となる。この仕事を絹練りまたは絹の精練(Silk scouring, Silk degumming)と稱する。



第101圖 生絲  
A フィブロイン B セリシン

セリシン定着 近來は生絲をホルマリン、クロム鹽などで處理してセリシンを定着させた纖維も造られるやうになつた。外觀が羊毛などに類似して特殊の織物などに使用することが出来る。セリシンを定着すれば其損失が救はれまた纖維が丈夫なものとなる。

絹の物理的性質 絹の纖維は極めて細いものであつて直徑12 $\mu$ 内外である<sup>1)</sup>。絹の乾燥強度は生絲の場合約50kg/mm<sup>2</sup>、増量絹の場合約12kg/mm<sup>2</sup>である。人造絹絲の太さは普通15 $\mu$ 内外(乾燥強度約15kg/mm<sup>2</sup>)であるが、近年は絹より細いものも造られてゐる。

絹の化學的性質 絹の化學的性質をあげると次の如くである。

(1) 絹の本質 絹の纖維はフィブロインと稱する蛋白質であつて、その化學的性質は羊毛に類似してゐる。但し絹は硫黄を含んでゐない。

フィブロイン(Fibroin) は絹の本質をなす蛋白質であつて、その元素組成は大約C<sub>22</sub>H<sub>47</sub>N<sub>10</sub>O<sub>12</sub>である。蠶は桑の葉を食べてその蛋白質を分解して各種のアミノ酸となし、それらのアミノ酸のうちに必要なアミノ酸を

1) デニール(Denier) 生絲、人絹等の太さを表はす言葉で、長さ9000mの絲の重量をg數で示したもの。單絲の場合生絲は1.5デニール内外で、人絹は1.5~3.5デニール内外である。



必要量取つてフィブロインを組み立てる。フィブロインは主としてグリシン<sup>1)</sup>  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$  とアラニン  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$  とより成り、その他チロシン等のアミノ酸を含んでゐるがシスチンを含まず従つて硫黄が含まれてゐない。

(2) アルカリの作用 絹は蛋白質であるからアルカリに弱いのはあるが羊毛程弱くはない。例へば5%の苛性ソーダ溶液で煮ると羊毛は1~2分間で溶けるが、絹は普通10分以上でないと溶けない。

(3) 絹の耐酸性 絹は酸に強いが羊毛程強くはない。無機酸や汗などは絹を害する。醋酸は絹に無害で、絹の光澤を良くし、絹鳴りを與へる。

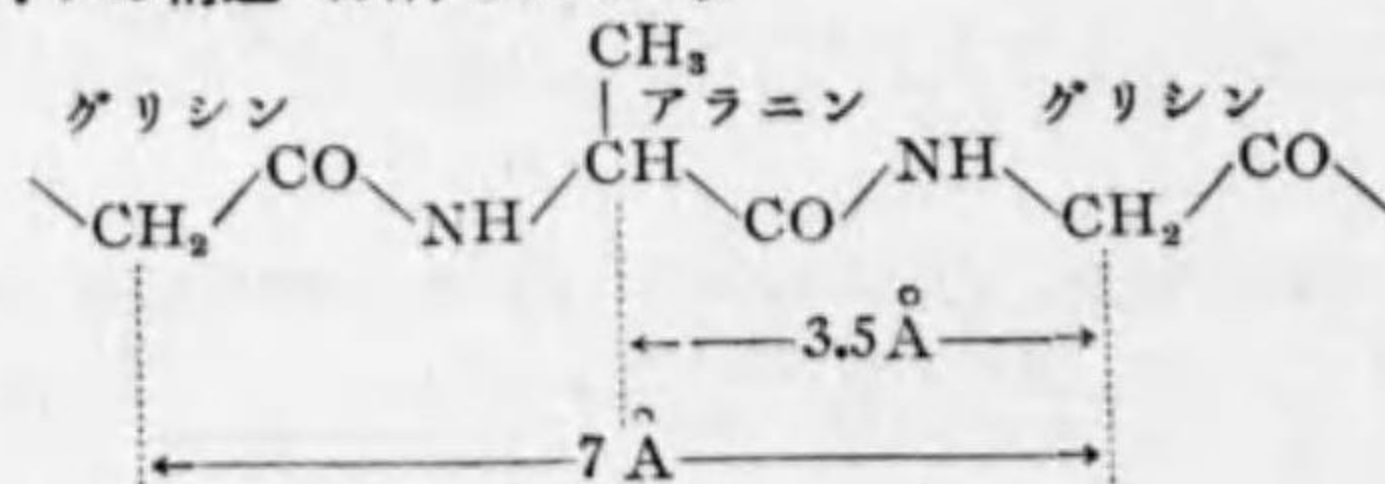
再生絹絲 屑絲、屑繭等を酸化銅、酸化ニッケル等のアンモニア溶液に溶かし、これを紡糸して繊維状に凝固させたものが再生絹絲であつて、その製造は漸次工業化されつゝある。

### 3. 木 綿

棉花と紡績 棉植物は高さ1m前後の1年生植物である。棉植物の種子の表面細胞が毛状に延長して密生したものを棉花と稱し、棉花をロールの間に通して種子を除去したものを繰棉といふ。我國では以前印度、米國などから棉を輸入し之を紡績して綿絲となし多量に輸出したものである。當時我國の綿絲紡績工業は全世界を壓倒してゐた。然し近年は外國に金を拂はないといふ國策の下に國內需要品の外國依存を脱却し國民は國産原料に依るステープル・ファイバーを愛用して綿製品の使用を退け、輸入した棉は全部綿製品として輸出に向けることゝなつた。

木綿の物理的性質 綿纖維は中空扁平状で、撚れのある纖維であつて、

#### 1) フィブロインの構造 (引伸したもの)



長さは20~40mmある。綿の纖維は長さが適當で且つ撚れがあるために紡績して絲にする事が出来るのである。

木綿の化學的性質 木綿の化學的性質をあげると次の如くである。



第102圖 綿纖維  
A 先端 B 空洞 C 未熟

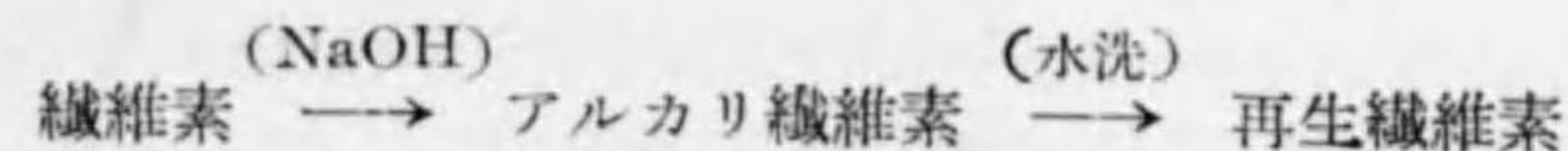
(1) 木綿の本質 木綿は纖維素であつて、動物纖維と異なり窒素を含ま

ず、燃やしても悪臭を發しない。又燃え方が比較的迅速である。

(2) 木綿の染着性 木綿は纖維素であるから染料などゝ化合し難く、従つて染まり難い。

(3) 木綿の耐アルカリ性 木綿は動物纖維とは反對に、アルカリに強く酸に弱い。

(4) 木綿と濃アルカリ 木綿の絲又は布を強く張つて17%以上の濃苛性ソーダ液に浸して後水洗すると纖維は太く短くなつて光澤のある丈夫なものとなる。この變化をマーセル化 (Mercerisation) (Mercer氏の發明)と稱し、出來たものをシルケット (Silket)といふ。この場合に纖維素は一旦アルカリと化合してアルカリ纖維素となり次で水洗に依つて再び元の纖維素となるのであつて之を再生纖維素と稱する。



### 4. 靱皮纖維 (Bast fibre)

靱皮纖維の採取 靱皮纖維は草木の莖幹の表皮から得られる纖維であつて、その本質はすべて纖維素である。但し纖維の形状及びリグニン等の不純物の夾雜に依つて纖維の性質を異にする。靱皮纖維を取るには皮を剥ぎ、

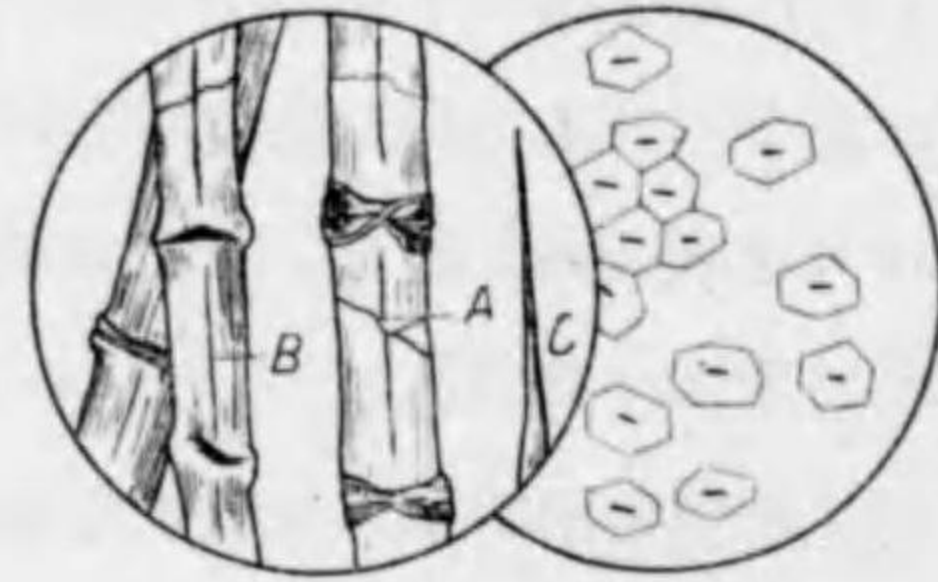
アルカリなどで煮たり打ち叩いたりして繊維を分離する。また莖を水に浸して酸酵作用を受けさせてヘミ繊維素等の不純物を去り、これを打ち叩いて繊維を取出すこともある。

靱皮繊維には大麻、黄麻、亞麻、苧麻、ラミー、マニラ麻など種々のものがある。

(1) 大麻 (Hemp) 普通に麻と稱するのは大麻のことである。大麻は十分に漂白し得ないために色が悪い。

然し繊維は甚だ丈夫であるから繩、綱、蚊帳等に用ゐる。

(2) 亞麻 (Flax) 亞麻の織物をリネン (Linen) といふ。リネンは色が純白で光澤があり、膚ざわりが冷感を有するので喜ばれる。



第103圖 亞麻纖維  
A 裂目 B 中軸 C 先端

(3) ラミー (Ramie), 苧麻 共に類似の靱皮繊維であつて、色が白く丈夫である。絹麻と稱して販賣されるものは此製品である。

(4) 黄麻 (Jute) 黄麻は印度に産する。黄麻は柔軟で滑かな繊維であるが、丈夫ではない。

(5) マニラ麻 フィリッピン、ジャバ、印度等に産する。繊維は光澤に富むが丈夫でない。マニラ麻はチリ紙などの製紙原料にも用ゐられる。

## 第2節 人造纖維

### 1. 人造絹絲 (Rayon)

人造絹絲の種類 人造絹絲には其製造法に依つて次の4種類がある。

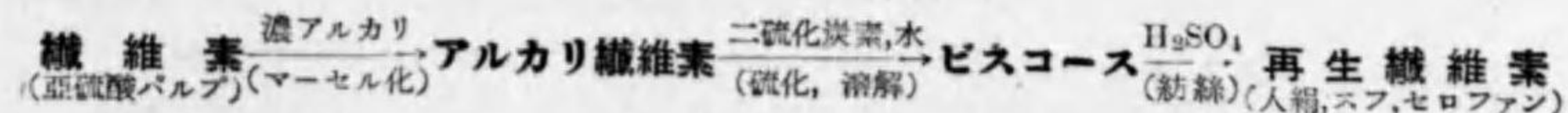
(1) ビスコース法に依るビスコース絹絲, (2) 銅アンモニア法に依るベン

ベルグ絹絲, (3) 醋酸纖維素を用ゐる醋酸人造絹絲, (4) 硝化法に依る硝酸人造絹絲。而して現在造られてゐる人造絹絲は殆ど大部分ビスコース式人造絹絲であつて、銅アンモニア法絹絲及び醋酸人造絹絲は少量造られてゐるに過ぎず、硝酸人造絹絲は殆ど造られてゐない。

(1) ビスコース人造絹絲 普通に人造絹絲と稱してゐるのはビスコース法に依つて造られるビスコース人造絹絲のことである。ビスコース人造絹絲は生産費が最も安く、性質も比較的良好で極めて大量に造られてゐる。

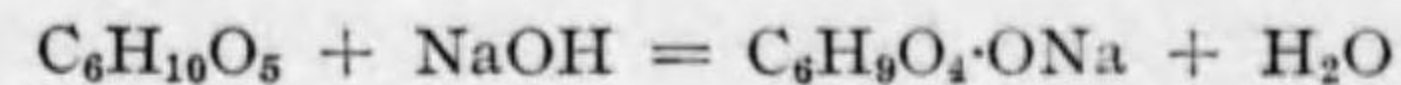
製造の要領 (1) 厚紙状の亞硫酸パルプを濃苛性ソーダ溶液に浸してアルカリ纖維素となし、これを壓搾して過剰の液を去り、(2) 次にこれを粉碎して二硫化炭素を加へると黄褐色塊状のものとなる。これを稀薄苛性ソーダ溶液に溶かして水飴状となしたものがビスコース (Viscose) である。(3) ビスコースを細い孔から押し出して稀硫酸を含む凝固浴中に導くと(紡絲), ビスコースの纖維素が遊離すると同時に纖維状に固まつて人造絹絲となる。

人造絹絲を短く切断すればステープル・ファイバーとなる。又ビスコースを薄膜状にして凝固させるとセロファン (Cellophane) が得られる。ビスコース式人造絹絲やスフ、セロファン等は纖維素 (コロイド質のゲル Gel) を一旦液の中に分散せしめてコロイドゾル (Sol) となし、これを再び凝固させてゲルとなしたものであつて、これを再生纖維素 (Regenerated cellulose) といふ。この關係は恰も寒天を溶かしてトコロテンを造るのと同様である。但し纖維素の分子は棒状又は絲状の分子であつて、凝固の際に棒状分子が亂雑の方向を取ると絲が弱くなるから、凝固の際に張力を與へながら紡絲して(緊張紡絲), 多數の棒状分子が紡絲纖維の長さの方向に整列するやうにして絲の強度を大ならしめる。



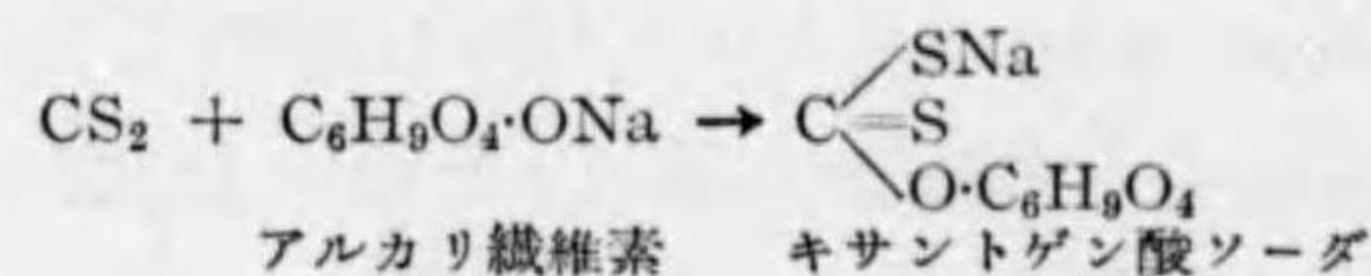
アルカリ纖維素の調製 纖維素原料としては人絹製造用として特製した良質の亞硫酸パルプを使用する。但し蘆パルプその他のパルプも用ゐられないではない。人絹製造の第1工程として先づアルカリ纖維素を造る。即

ち厚紙狀の亜硫酸パルプを濃度 17.5% の苛性ソーダ溶液に浸すとアルカリ纖維素  $C_6H_9O_4 \cdot ONa$  となる。



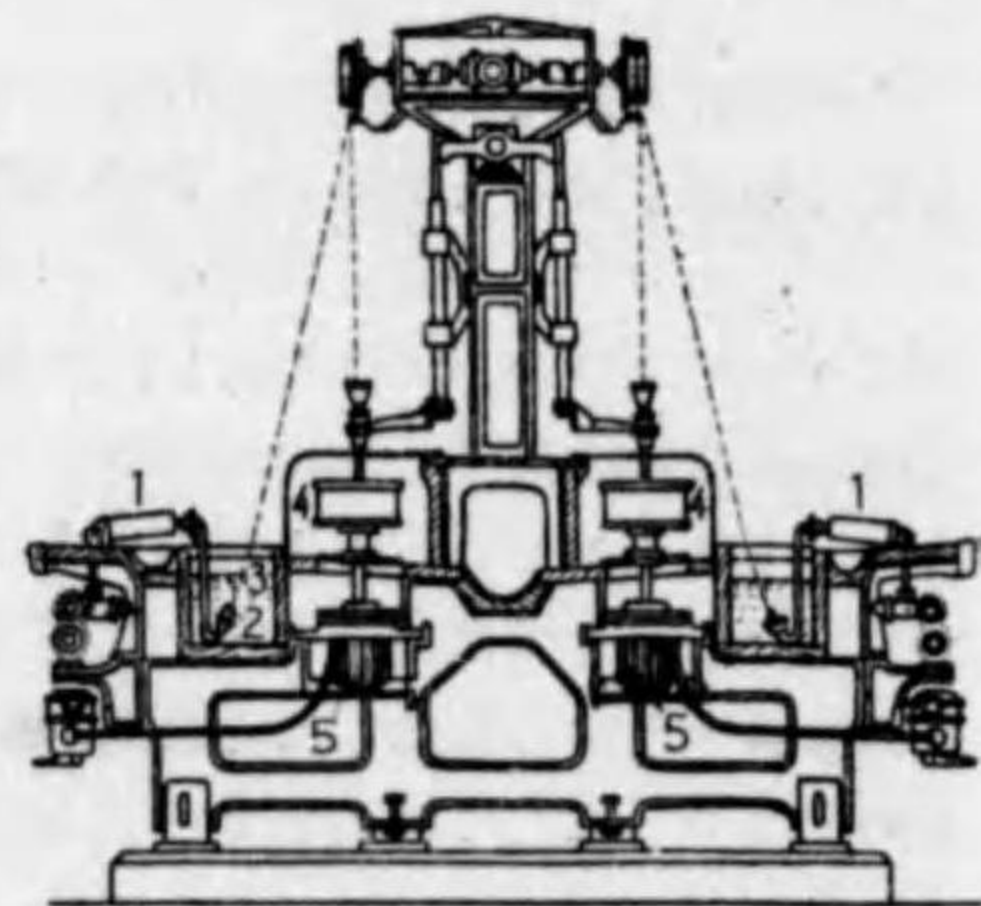
之を壓搾して過剰の苛性ソーダを搾り去り、このアルカリ纖維素を粉碎してパン屑狀となし、40~100 時間放置する(熟成)。この間にコロイド的の變化が起つて紡絲作業に都合のよい状態となる。

**ビスコースの調製** 上記のアルカリ纖維素を硫化機(捏和機)に入れ二硫化炭素を加へて捏和すると、アルカリ纖維素は次第に膨脹して終に粘塊狀の纖維素キサントゲン酸ソーダ(Sodium cellulose xanthogenate)が得られる。このものは副生したチオ炭酸ソーダ  $Na_2CS_3$  などの存在のために黄褐色(xantho=黄色)を呈してゐる。

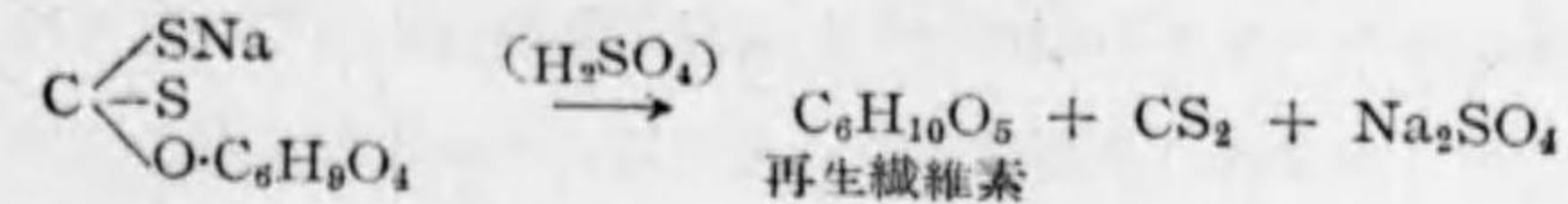


この反應は常溫で約 3 時間で終る。これを苛性ソーダの稀薄溶液に溶かすと粘稠な液即ちビスコースが得られる。ビスコースを 15~25°C で 100~120 時間熟成させてコロイド的變化を起させると紡絲に都合よくなる。

**紡絲** ビスコースを硫酸含有の凝固浴に射出するとキサントゲン酸ソーダが凝固を起し、同時に纖維素が再生して來て人造絹絲となる。



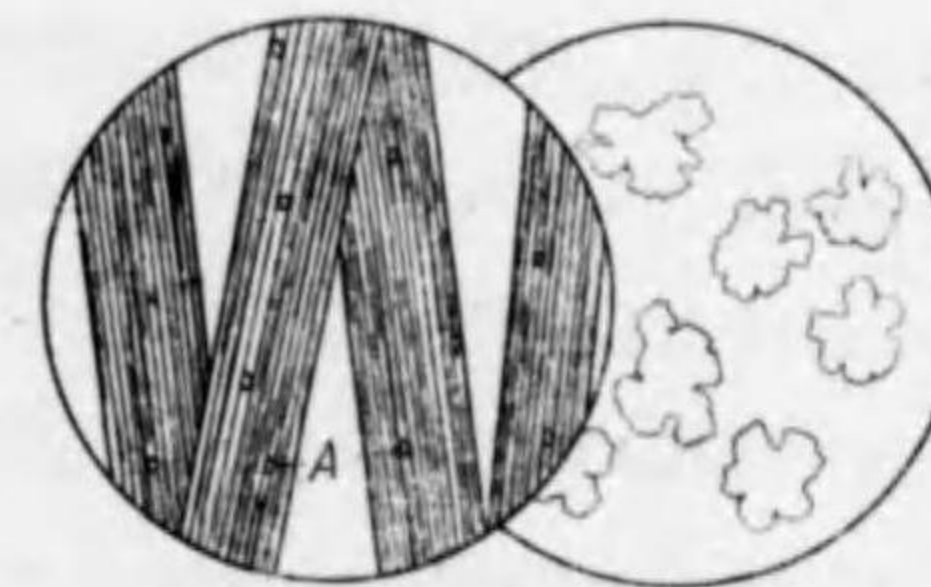
第104圖 人造絹絲紡絲機  
ビスコースを1の濾過管に壓入し、口金2から紡絲浴3の中に射出し、遠心力筒4の内部に納める。5は電動機。



紡絲浴の組成の1例は  $H_2SO_4$  10.0%,  $Na_2SO_4$  12.0%,  $MgSO_4$  4~5%, 水 73~74% である。ビスコースを濾過して固形物を除き、0.05mm 内外の細孔 24~36 個を有する口金から凝固浴の中に射出しこれを1束にして遠心機の回轉筒の中に巻き納める。

**仕上** 紡絲した絲には酸、硫黄(分解副生したもの)等が附着してゐるから脱硫液( $Na_2S$  1~2%,  $NaOH$  0.3~0%, 葡萄糖 0~1%)で硫黄を多硫化ソーダとして溶かし去り、次亜鹽素酸ソーダ液で漂白し、酸處理、水洗、附油、乾燥等を行つて製品とする。

**人造絹絲の性質** ビスコース人絹は化學的には再生纖維素であつて、木綿や麻などと同様に其本質は纖維素である。但し製造の際に纖維素分子の配列が異つたり、或は重合度の低下、分子の崩解等を伴ふ結果、纖維強度の低下、化學的反應性の増加等が起り易いものである。



第105圖 ビスコース人絹  
A 夾雜物      右方は斷面

人造絹絲を燃して見ると燃焼が速く、また惡臭を出さないから天然絹絲と容易に區別が出来る。

(2) 銅アンモニア式人造絹絲(ペンベルグ絹絲) 纖維素を酸化銅アンモニア溶液に溶かし、凝固浴で纖維狀に固ませたものである。ペンベルグ

1) 酸化銅アンモニア溶液(シュワイツェル溶液) 水酸化銅に濃アンモニア水を加へるか、又は銅片に濃アンモニア水を加へて空氣を通ずると得られる。この溶液はテトラミン水酸化銅  $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$  を含み纖維素を溶解する性質がある。纖維素は銅錯鹽の鹽  $(C_6H_7O_2)_2[Cu(NH_3)_4]$  となつて溶解するものと考へられてゐる。

絹糸は獨逸のベンベルグ (Bemberg) 會社の特許であつて我國では九州延岡の旭ベンベルグ會社で其製造を行つてゐる。糸の光澤其他の性質は良いが生産費が高價であり、一方ビスコース絹糸が次第に優良安價となるので、ベンベルグ絹糸の發展は特殊用途向に制限されるものと思はれる。

**ベンベルグ絹糸の製造法** ベンベルグ絹糸を製造するには先づ硫酸銅溶液に苛性ソーダを加へて水酸化銅を造り、これに木綿纖維 (棉を繰つた後に種子に附着してゐる短い纖維即ち種毛, Linter) とアンモニア水を加へて紡絲液を造り、これを稀硫酸又は苛性ソーダを含む凝固浴に射出して紡絲する。ベンベルグ絹糸もまた再生纖維素である。

(3) **醋酸人造絹糸** 醋酸纖維素をアセトンに溶かして温空气中に射出してつくる。醋酸人造絹糸の本質は纖維素とは異つて纖維素のエステルである。従つてビスコース人造絹糸よりも耐水性に富み糸の品質も良いが、染色性に乏しく且つ高價である。現在餘り多量には造られてゐない。

(4) **硝酸人造絹糸** これは人造絹糸の最初の發明者たるシャルドンネ氏 (Chardonnet) に依つて製出されたものである。最初は硝酸纖維素をアルコールとエーテルの混合液に溶かして、水又は温空气中に射出して糸となしたものであるが、このものは燃え易いので硫化ソーダなどを用ゐて脱硝して元の纖維素に戻す方法 (再生) に成功した。この人造絹糸は値段も高く、品質も悪いので現在は殆ど造られてゐない。

## 2. ステープル・ファイバー (Staple fibre)

ステープル・ファイバーは人造絹糸を短く切斷して紡績に都合よくしたものであつて、主として木綿又は羊毛の代用又は混用として用ゐられるものである。ステープル・ファイバーには種々の種類があり得るわけであるが、現在は價格の關係上殆どビスコース法に依るものに限られてゐる。

**ステープル・ファイバーの製造** スフの製造はビスコース人絹の製造と全く同様である。但し大量生産と生産費の低減に主力を致すことがステープル・ファイバー製造の特徴となつてゐる。例へばビスコースの紡絲口金には孔數 1,500 個もあるものを用ゐて紡絲以後の工程を容易ならしめるなどがこれである。紡絲したものは水、硫化ソーダ、漂白劑、酸等で處理精製した後、一定の長さに切斷して乾燥する。<sup>1)</sup>

## 3. 蛋白人造纖維

**總説** 蛋白人造纖維は蛋白質原料を溶解して紡絲液を造り、これを凝固浴中に射出して得られる纖維であつて、その本質は再生蛋白質である。蛋白人造纖維は天然絹糸、羊毛等と同様に蛋白質より成つてゐるものではあるが、アミノ酸組成の差異、重合度の差異、分子の形狀及び配列の相違等に依つて性質が異つてゐる。

蛋白人造纖維は(1)原料が安價豊富に得られ難いこと、(2)製造中に蛋白質が解重合、崩解等に依り變性や變質を來たし易く、取扱が困難であること、(3)得た纖維の強度、耐水性等の性質が優良でないこと等のために工業としての發達には多くを期待し得ないと思惟する。

蛋白人造纖維として有名なものを舉げて見ると次の如きものがある。

(1) **ラニタール (Lanital)** イタリアで發明されたもので、牛乳のカゼインを原料とし、之をアルカリに溶かして酸浴で紡絲凝固せしめたものである。尙紡絲した纖維をホルマリンで處理して耐水性を與へる。<sup>2)</sup>

- 1) ステープル・ファイバー (Staple fibre) とは一定の長さの纖維といふ意味であつて、人造といふ意味は含まれてゐない。然し現在は人造短纖維のことを意味するやうになつた。
- 2) 蛋白質をホルマリンで處理すると、アミノ基がメチレン化されて親水性が無くなる。  

$$\begin{array}{c} -\text{NH}_2 \\ | \\ -\text{NH}_2 \end{array} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \begin{array}{c} -\text{NH} \\ | \\ -\text{NH} \end{array} > \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

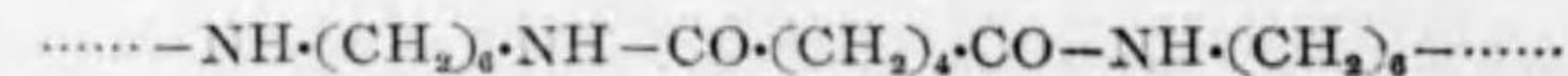
(2) **大豆蛋白纖維** 大豆を溶剤抽出法に依りなるべく低温で脱脂して、稀薄苛性ソーダ液で蛋白質を溶出し、硫酸で蛋白質を凝固させる。この蛋白質(所謂大豆カゼイン)をアルカリに溶かして紡絲液を造り、酸浴で紡絲した後ホルマリン処理を行ふ。

#### 4. 合成纖維

**總説** 合成纖維は比較的簡単な有機化合物を原料として重合又は縮合等の方法に依つて鎖状の高分子を造らしめて得られる人造纖維であつて、その製造法は合成樹脂、合成ゴム等の製造に近似してゐる。合成纖維の製造は原料が普遍的に得られることに強味がある。然し生産費の低下と纖維の性質(弾力性、熱軟化性等)の改善は合成纖維の發展に重要な條件となるものである。

合成纖維として著名なものを挙げると次の如きものがある。

(1) **ポリアミド纖維 (ナイロン, Nylon)** 米人カロザース (Carothers) の發明したもので、ヘキサメチレンジアミン  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{NH}_2$  とアジピン<sup>1)</sup>酸  $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$  とを縮重合させて造る。生成物は蛋白質と同様にアミノ酸のペプチド連結より成るもので、



の如き鎖状分子で出来てゐる。

ナイロンは耐水性で絹様の光澤を有し、絹の代用として用ゐられるが、弾性が大でゴムのやうな感じがあり、その上に脂肪様の觸感があり、また染色が困難である。

1) **アジピン酸** 石炭酸  $(\text{CH})_6 \equiv \text{C}(\text{OH})$  を水素添加してシクロヘキサノール  $(\text{CH}_2)_6 > \text{CH} \cdot \text{OH}$  を製し、これを硝酸で酸化するとアジピン酸が得られる。又アジピン酸を原料とし、アンモニア等を用ゐてヘキサメチレンジアミンを製することが出来る。

(2) **ポリヴィニル纖維** これはヴィニル化合物の重合體から合成される纖維あつて、次のやうなものがある。(221頁、合成樹脂参照)

**P. C. 纖維** これは獨逸で造られたもので、鹽化ヴィニル  $\text{CH}_2\text{:CHCl}$  を用ゐて合成されるものである。

**ヴィニオン (Vinyon)** これは米國製で、鹽化ヴィニルと醋酸ヴィニル  $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  とを用ゐて共重合體を造らせるものである。

**ポリヴィニル・アセタール纖維** ポリヴィニル・アセテートを苛性ソーダで鹼化してポリヴィニル・アルコールを造り、これを水に溶かして硫酸を含む紡絲浴中で紡絲した後、フォルムアルデヒドで處理して造られる。矢澤將英氏の發明に依るカネビヤン、櫻田一郎、季升基兩氏の發明に依る合成一號等は此種の合成纖維である。

## 第20章

## 纖維素

## 第1節 総論

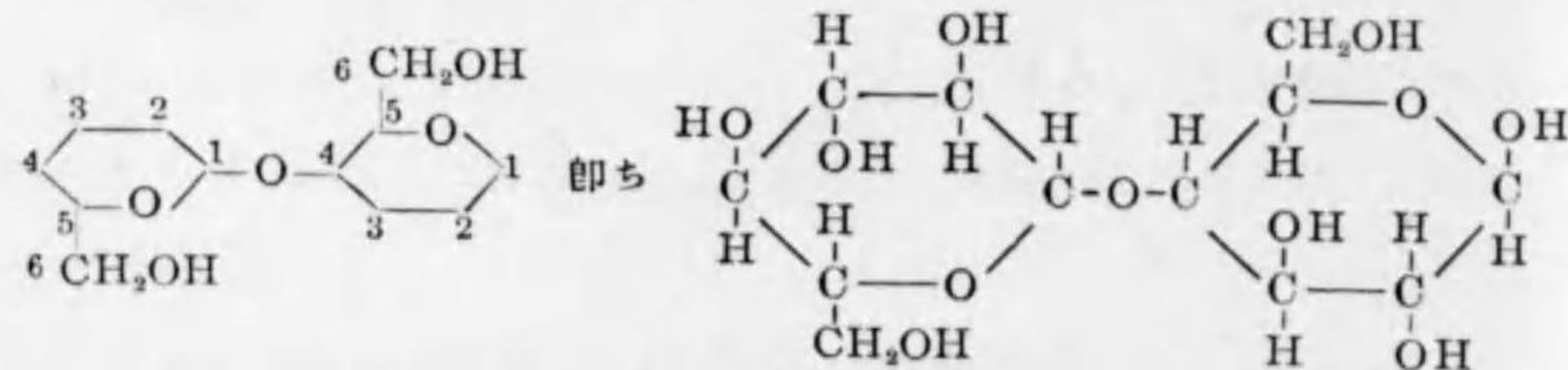
## 1. 纖維素の所在

纖維素 (Cellulose) は植物細胞膜の主成分であつて植物の骨格を構成してゐる。綿をアルカリなどで精製すると殆ど純粹の纖維素が得られる。脱脂綿はその1例である。又木材、藁その他多くの植物質から纖維素を取り出すことが出来る。

## 2. 纖維素の構造

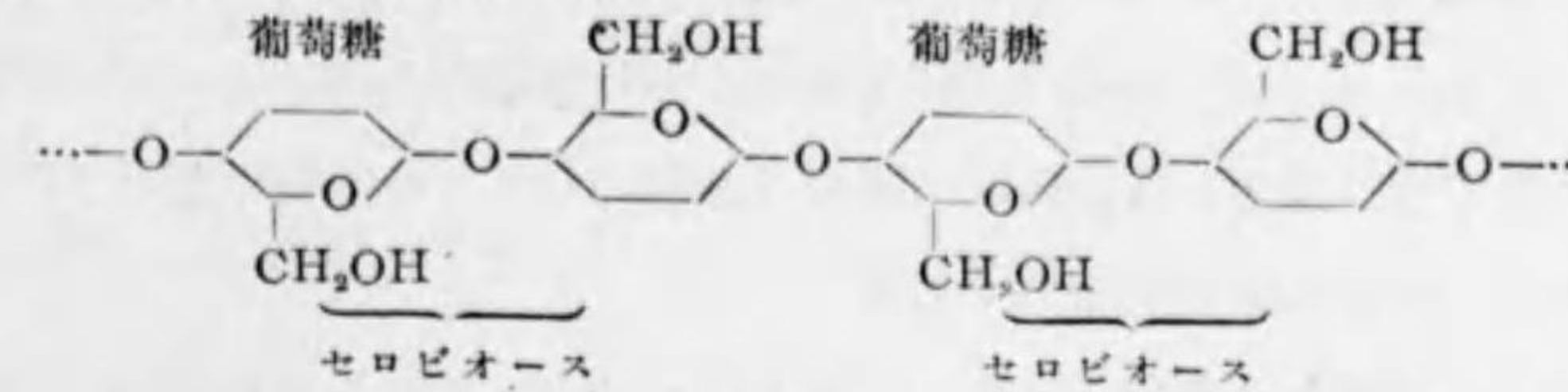
纖維素を酸で加水分解すると**葡萄糖**となる。即ち纖維素は葡萄糖の分子が多數に脱水連結して出来た多糖類である。

近年はX線研究法に依つて、纖維素の構造が甚だ明瞭となつた。即ち纖維素の組立ては次の如く考へられる。先づ2分子の葡萄糖がアルデヒド基の炭素から數へて1:4の位置で脱水結合して**セロビオース** ( $\beta$ -グルコシド結合) となり、



これが約 50 個 (葡萄糖の數約 100 個位) **長鎖状**に (恰も多數のだんごを串にさしたやうに) 連結して纖維素の分子 (長さ約 500 Å) を構成する。この長い鎖、即ち棒状の長い分子が約 100 個平行に集束して**ミセル** (單位結晶) となり、これが種々

に配列して纖維状の纖維素を形成する。



纖維素の分子 (六角の角の炭素にはH及びOHが結合してゐる)

## 3. 纖維素の應用

纖維素は木綿纖維、紙、人造絹絲等の本質をなし、又硝酸エステルとして綿薬、セルロイド等となし、工業上極めて重要なものである。

## 第2節 パルプ

## 1. 総説

製紙、人造絹絲などに使用する**纖維素質**の材料を**パルプ** (Pulp) と稱し、主としてエゾ松、トド松等の木材から造る。木材パルプには數種あるが、その内單に木材を擦り碎いて造つた**碎木パルプ**と、木材を細片となして重亜硫酸石灰の水溶液を加へて蒸煮して不純物を溶かし去つた**亞硫酸パルプ**とが最も主要なものである。

## 2. パルプの種類

パルプには(1)原料の種類と(2)製造法の相違とに依つて多くの種類があるが各種のパルプ中で最も廣く多量に用ゐられるのは**木材パルプ**である。これは木材を原料として造られるものであつて、普通は厚紙状に漉き上げて乾燥し、恰もボール紙のやうなものとなして販賣し、またはこれを自分の工場で使用する。パルプを専門につくる工場を**パルプ工場**と稱し、製紙、

工場と區別してゐる。製紙工場ではパルプを購入し、又は自分で經營するパルプ工場からパルプを受けて紙を造る。但し木綿ぼろのパルプ等は普通製紙工場で造つて用ゐる。製紙工場では各種のパルプを適當な割合で配合して目的に應じた紙を造るのである。

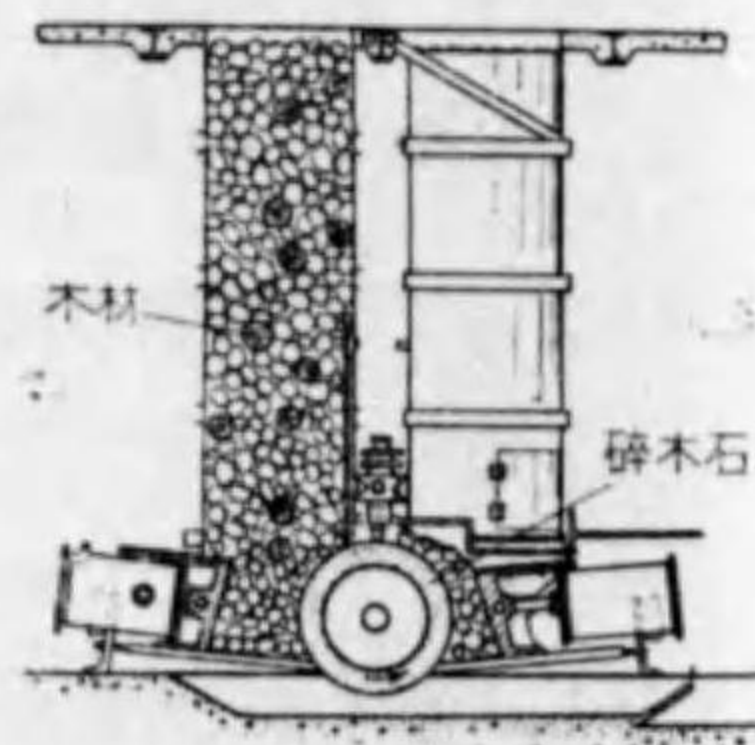
近年パルプは人造絹絲、ステーブル・ファイバー等にも用ゐられ、我國ではパルプの不足を來たしてゐる。依つて藁、葦、バガス、豆桿、潤葉樹等の利用に依るパルプの増産が進められてゐる。

パルプ	木材パルプ	碎木パルプ	新聞紙等
		亞硫酸パルプ	上等紙、人絹、スフ等
		ソーダパルプ	包装紙、ハトロン紙等
		(硫酸鹽パルプ)	
		黃色パルプ	ボール紙、板紙等
		鹽素パルプ	製紙混合用
	(ソーダパルプ)		
	藁パルプ	人造絹絲、スフ等	
	バガスパルプ	製紙、人絹、スフ等	
	木綿ぼろパルプ	上等紙などに混用	
楮、三椏パルプ	特種日本紙、紙幣等		

### 3. 碎木パルプ (Ground pulp; Mechanical pulp)

これは砂岩または特殊の人造石でつくつた圓板狀の大きな碎木石を回轉し、この石の周縁に木材を丸太の儘水壓で押しつけて、水を注ぎかけて木材を擦りおろすのである。擦り下したものは必要に應じて晒粉で晒して之を厚紙狀に漉き上げる。

碎木パルプの優良品は筆記用の紙にも混用



第106圖 碎木機

するが、多くは新聞紙に用ゐる。碎木パルプはリグニンを含有し、その爲に日光にあると褐色となり、且つ脆くなるものである。

### 4. 亞硫酸パルプ (Sulphite pulp)

**化學的木材パルプ (Chemical wood pulp)** 木材を化學藥品で處理してリグニンその他の不純物を溶し去つたものを一般に化學的木材パルプと稱する。化學的木材パルプは纖維素が種々の藥品殊にアルカリに犯され難い性質を利用して造られるものである。化學的木材パルプには亞硫酸パルプ、ソーダパルプ等の種類があり、その内で亞硫酸パルプが最も普通に造られてゐる。

**亞硫酸パルプの製造** 亞硫酸パルプを造るには石灰石をつめた塔の頂上から水を流下し、下方から亞硫酸ガスを通じて酸性の重亞硫酸石灰液即ち  $\{Ca(HSO_3)_2 + H_2SO_3\}$  の藥液を造り、木材を小片となしたものと共に大なる直立圓筒形、耐酸煉瓦張の蒸煮罐に入れて水蒸氣を吹き込んで蒸煮する。これを蒸解 (Digestion) といふ。蒸解した細片を潰して纖維を離解し、必要に應じて晒粉で漂白し、抄紙機で漉いて板紙狀のパルプとする。

亞硫酸パルプは殆どすべての紙に混合して用ゐられる。また人造絹絲及びステーブル・ファイバー用にも亞硫酸パルプが造られてゐる。

### 5. ソーダパルプ (Soda pulp)

ソーダパルプは木材を苛性ソーダの溶液で蒸煮するものであるが、蒸煮

1) **亞硫酸パルプ廢液** 木材を重亞硫酸石灰液で蒸解するとリグニン等が溶出して纖維素分が殘留する。蒸解したもからパルプを別けて取つた殘りの液が亞硫酸パルプ廢液であつて、パルプ工場から大量に排出されるものである。此液はリグニン・スルフォオン酸を含むのみならず少量の糖類等をも含んでゐるから、これを醱酵させてアルコールを造り、或は廢液からタンニン劑代用品等を製取する。

に依つて損失するアルカリを芒硝(硫酸ソーダ)で補ひ薬液を繰り返し用ゐるのである。依つてこれを**硫酸鹽パルプ**(Sulphate pulp)ともいふ。即ち蒸煮後の廢液(NaOH と有機物とを含有する)を蒸發濃縮し、これに芒硝を追加して焼くと  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  は有機物で還元されて  $\text{Na}_2\text{S}$  となり同時に NaOH は  $\text{CO}_2$  のために  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  となる。この焼いたものを水に溶かして生石灰を加へると、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  は再び NaOH となり、結局 NaOH と  $\text{Na}_2\text{S}$  の混合液が得られる。これを再び蒸煮薬液として用ゐ、上記の操作を何回も反覆して行ふのである。

硫酸鹽法は包装紙等の丈夫な紙をつくる場合に用ゐる漂白し難い褐色の**クラフトパルプ**(Kraft pulp)と稱するパルプを造るのに盛に行はれてゐる。これは木材の不純物の1部が残留して却つて丈夫な纖維を與へる。

### 6. 其他の パルプ

**木綿ぼろパルプ** 上等紙をつくる工場などではぼろパルプを自ら造つて

1) アルカリの損失を補ふために NaOH 又は  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を追加する方法もある。これは狭義のソーダ法であつて、これに依つて得たパルプは狭義のソーダパルプである。



第107圖 各種パルプ

用ゐる。ぼろを除塵機にかけて塵埃を除き、苛性ソーダまたは炭酸ソーダ或は石灰乳等のアルカリ溶液で蒸煮し(普通は地球儀の形をした大きな球形の蒸煮罐を用ゐる)、これを晒粉で漂白して製紙に用ゐる。

**藁パルプ** 苛性ソーダの液で蒸煮して造る。また苛性ソーダと鹽素を交互に使用して造る**鹽素パルプ**と稱するものもある。藁パルプは纖維が柔軟で他種纖維の「つなぎ」に役立つものである。尙藁を石灰乳で煮て得られる**黄色パルプ**はボール紙等の板紙の製造に用ゐられる。

その他楮、三椏、マニラ麻、竹、葦、甘蔗バガス、大豆の豆稈等のパルプもある。此等の原料の多くはアルカリ蒸解を行ふのであるが、場合に依つては亞硫酸蒸解も行はれる。

## 第3節 紙

### 1. 製紙要領

紙は**纖維素纖維**を不規則に絡み合はせて造つたものである。而して新聞紙などには主として碎木パルプを用ゐ、上等紙には亞硫酸パルプに木綿のぼろなどの優良なパルプを混合して用ゐる。

**パルプ**に多量の水を加へ、**サイズ**(インキがにじむのを防ぐ材料)としてロジン石鹼と硫酸アルミニウムを加へ、**填料**(目を塞ぐ材料)として白陶土などを加へてよく混合し、粥状になつたものを抄紙機に送ると紙が出来る。

### 2. 製紙原料

纖維素質の纖維即ちパルプを主要原料とし、これにサイズ、填料、着色料等の補助原料を配合して紙を造る。

**サイズ**(Size) パルプにロジン石鹼の液を加へ次で硫酸アルミニウム



の溶液を加へると、ロジンが遊離し同時に水酸化アルミニウムが生成して繊維の上にロジンが良く吸着される。尙サイズとしては膠、澱粉等も用ゐられることがある。近年ロジンの輸入が困難となつたのでその代用品として大豆カゼイン(脱脂大豆)、硬化油石鹼等がサイズとして盛に用ゐられるやうになつた。

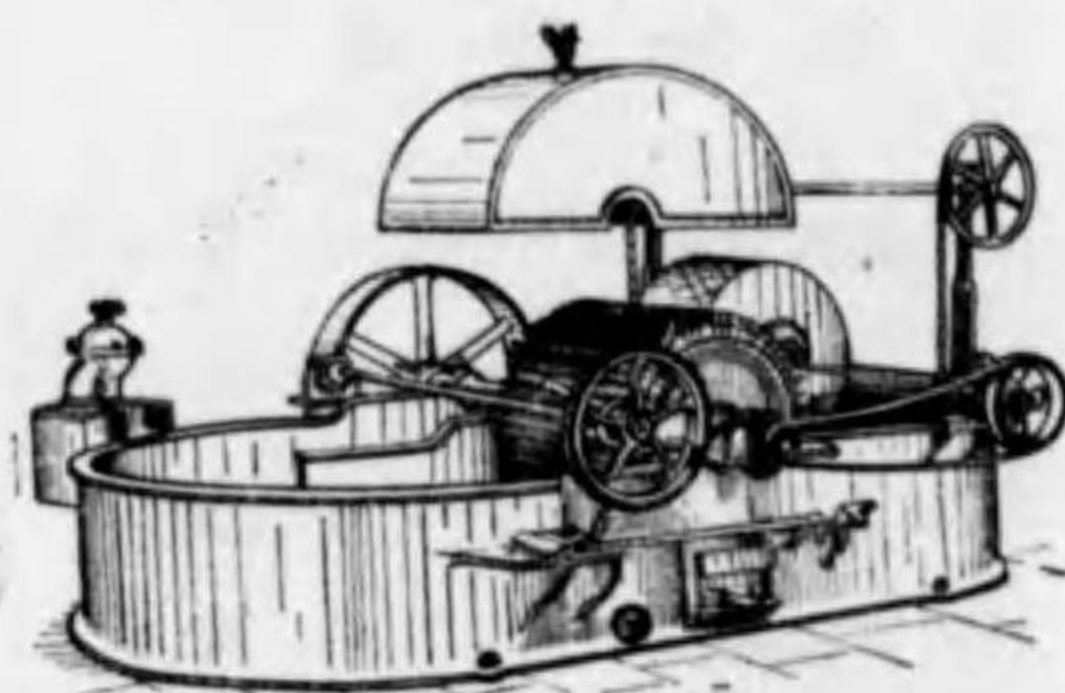
**填料** 填料は紙の重量を増し紙を不透明平滑にするものであつて、普通は白陶土を用ゐ、またチタン白、滑石、炭酸石灰、硫酸バリウム、硫酸カルシウム等も用ゐられる。

**着色料** 色紙には各種の染料及び顔料を用ゐ、また白紙には群青などを微量に加へて紙質の微黄色を隠す。

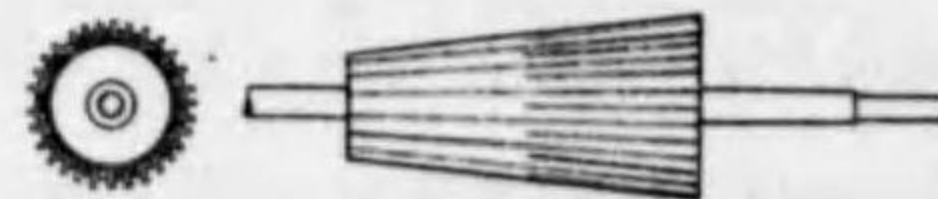
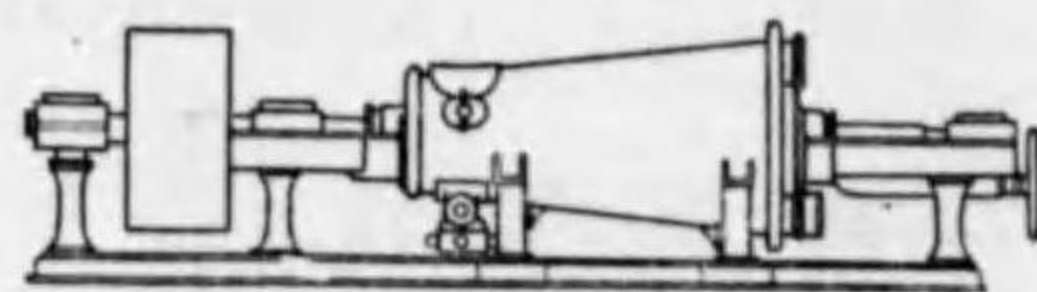
### 3. 抄 紙

抄紙を行ふには(1)先づ繊維の長さを適當に切斷するため又漂白を行ひ原料を調合する爲に叩解機(Beater)を用ゐる。これは楕圓形の盥のやうなものであつて、齒を植えたロールを回轉して粥狀のパルプを流動させるのである。

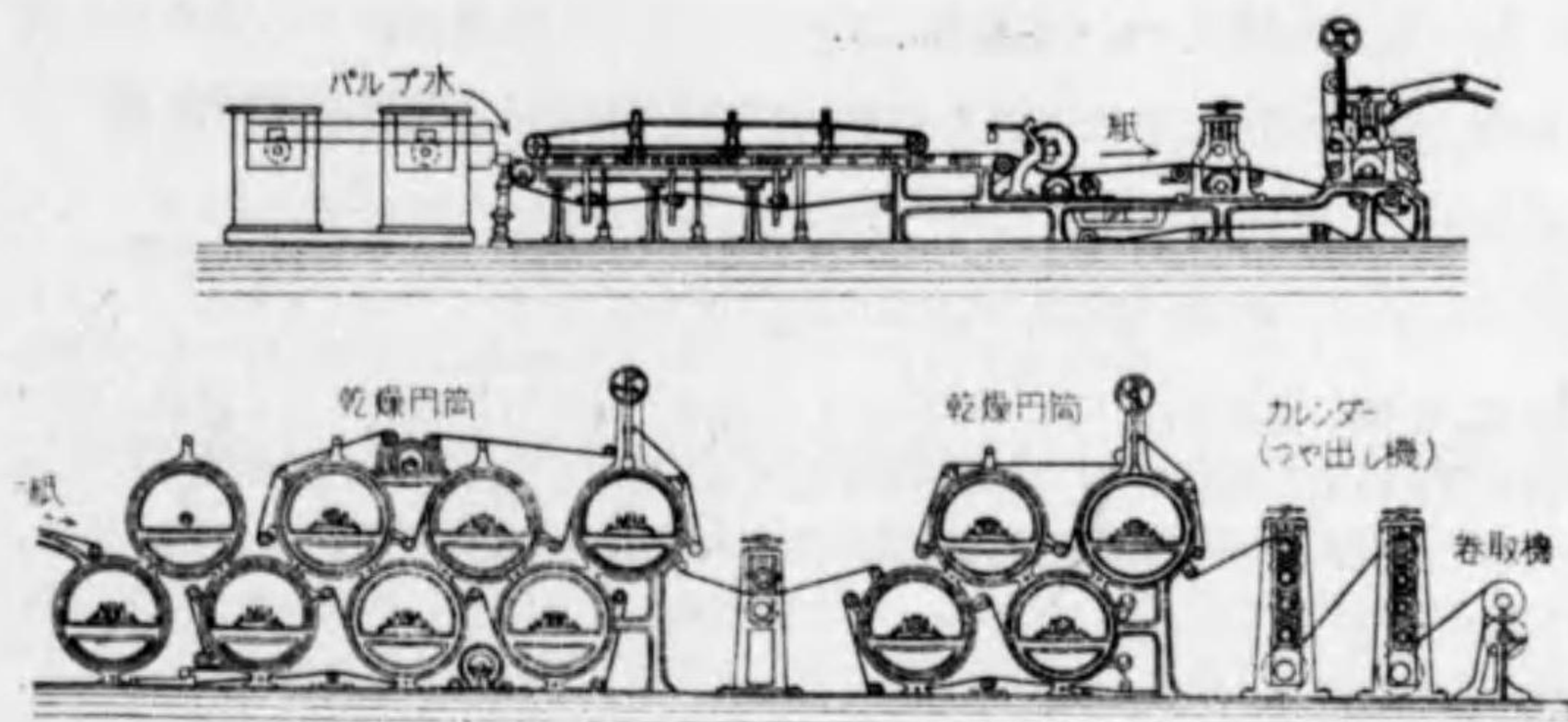
(2)叩解機で調合を行つた紙料を次にジョルダンエンジン(Jordan engine)と稱する圓錐形の調整機に通して繊維の長さを均一に調整し、(3)次に金網を通して砂等を除き、配流函から抄紙機に流し込



第108圖 叩 解 機



第109圖 調 整 機



第110圖 長 網 式 抄 紙 機

むと抄紙機の網目から水が流下して繊維が残る。この網は絶えず揺り動かされてゐるから繊維はよく絡み合ふのである。次にこれを熱圓筒に通して乾燥し、ロールの間を通して光澤を與へる。

### 4. 日 本 紙

日本古來の紙即ち和紙は楮、三椏などの繊維に黄蜀葵とろろあぶひの根からとつた粘質物をまぜて漉いたものである。

日本紙の製造は昔は手漉法で行つたものであるが、現在は多くは洋紙に倣へて仕事をしてゐる。また亞硫酸パルプ、薬パルプ、ほろ其他のパルプを使用し、抄紙機械で抄紙を行ふものが多くなつた。

#### 第 4 節 硝酸纖維素及び醋酸纖維素

##### 1. 硝酸纖維素 (Nitrocellulose ; Cellulose nitrate)

硝酸纖維素は纖維素(普通は屑絲を用ゐるが亞硫酸パルプも使用できる)を濃硝酸と濃硫酸のと混酸で處理して得られる硝酸エステルである。纖維素に

結合してゐる硝酸根(即ち窒素量)の多少に依つて溶剤に對する溶解性が異なるものである。窒素量の多いもの(12.5~14%N)は溶剤に難溶で綿薬として用ゐられ、窒素量の少ないもの(11~12%N)は溶剤に易くセルロイド、寫眞フィルム、塗料(硝化綿ラッカー)等に用ゐられる。

**硝化反應** 纖維素は  $C_6H_7O_2(OH)_3$  の連結した物で、理論上  $C_6$  單位に對し硝酸基が3個まで結合して、一硝酸纖維素  $C_6H_7O_2(OH)_2(NO_2)$  窒素量 6.77%、二硝酸纖維素  $C_6H_7O_2(OH)(NO_2)_2$  窒素量 11.13%、三硝酸纖維素  $C_6H_7O_2(NO_2)_3$  窒素量 14.16% 等を生ずべきである。然し纖維素の分子は  $C_6$  單位の數多の結合物であるためと、また硝化の反應が固相と液相との間に行はれる化學反應であつて、所謂異相系反應(Heterogeneous reaction)に屬するものであるから、反應が圓滑に進行し難いためとに原因して上記窒素量の中間のものが種々得られるのである。一般に硝化に使用する混酸中の水分が少いと高硝化度のものとなり、水分が多いと低硝化度のものとなる。硝化の溫度は纖維素の分解等に關係する。

## 2 セルロイド (Celluloid)

セルロイドは硝酸纖維素に多量の樟腦をまぜてつくつたもので、硝酸纖維素と樟腦とのコロイド状固溶體 (Colloidal solid solution) と見做すことができる。

セルロイドを造るには硝酸纖維素 75、樟腦 25、アルコール 50 の割合で配合する。樟腦をアルコールに溶し、之を硝酸纖維素に加へ、密閉して2~3日放置した後捏和機で捏和し、ロールの間で壓延して厚板となし、水壓機で壓縮して氣泡を去り、硬さを増す。この素地で適宜の形を造り、後乾燥してアルコールを追ひ出す。着色には染料(透明)又は顔料(不透明)を用ゐ、眞珠光には太刀魚の魚鱗を加へる。

**寫眞フィルム** 普通の寫眞フィルムの素地はセルロイドで出来てゐる。この素地を造るには硝酸纖維素と樟腦をアセトンなどの溶剤に溶したものを回轉圓筒の表面に流しかけて膜状となして乾燥する。

## 3. 醋酸纖維素 (Acetylcellulose ; Cellulose acetate)

醋酸纖維素は木綿の纖維素を無水醋酸、氷醋酸、濃硫酸の混合液で處理(醋酸 Acetylation)して得られる醋酸エステルである。

木綿纖維素を醋酸すると三醋酸纖維素  $C_6H_7O_2(CH_3COO)_3$  を得る。これに50%醋酸を加へると加水分解して二醋酸纖維素  $C_6H_5O_3(CH_3COO)_2$  となつてアセトン可溶性のものとなる。この水飴状のものに水を加へると白色の沈澱物となつて醋酸纖維素が得られる。

醋酸纖維素をアセトン等の溶剤に溶かして溶剤を揮發させると無色透明の固體となる。之を應用してドーブ (Dope) (飛行機翼布塗料)、醋酸人造絹絲、寫眞用不燃性フィルムなどをつくる。九ミリ半、十六ミリ等の家庭用活動寫眞フィルムは醋酸纖維素である。

醋酸纖維素は耐水性、難燃性であるが製造費が不廉である。

## 第21章 砂糖及び澱粉

### 第1節 炭水化物

#### 1. 炭水化物の定義

炭素、水素、酸素の3元素から成る有機化合物で、アルコールの性質を備へ、同時にアルデヒド又はケトンの性質を備へたものを**単糖類**(Monosaccharide)と稱し、単糖類、其誘導體並に単糖類の結合物より成る有機化合物を總稱して**炭水化物**(Carbohydrate)といふ。砂糖、澱粉、纖維素等は代表的の炭水化物である。

炭水化物の内單糖2分子の結合よりなるものを**二糖類**(Disaccharide)と稱し、以下單糖3分子、4分子等より成るものを**三糖類**(Trisaccharide)、**四糖類**(Tetrasaccharide)等と稱し、更に單糖分子が多數に結合して出来てゐるものを**多糖類**(Polysaccharide)と稱する。

#### 2. 炭水化物の特性

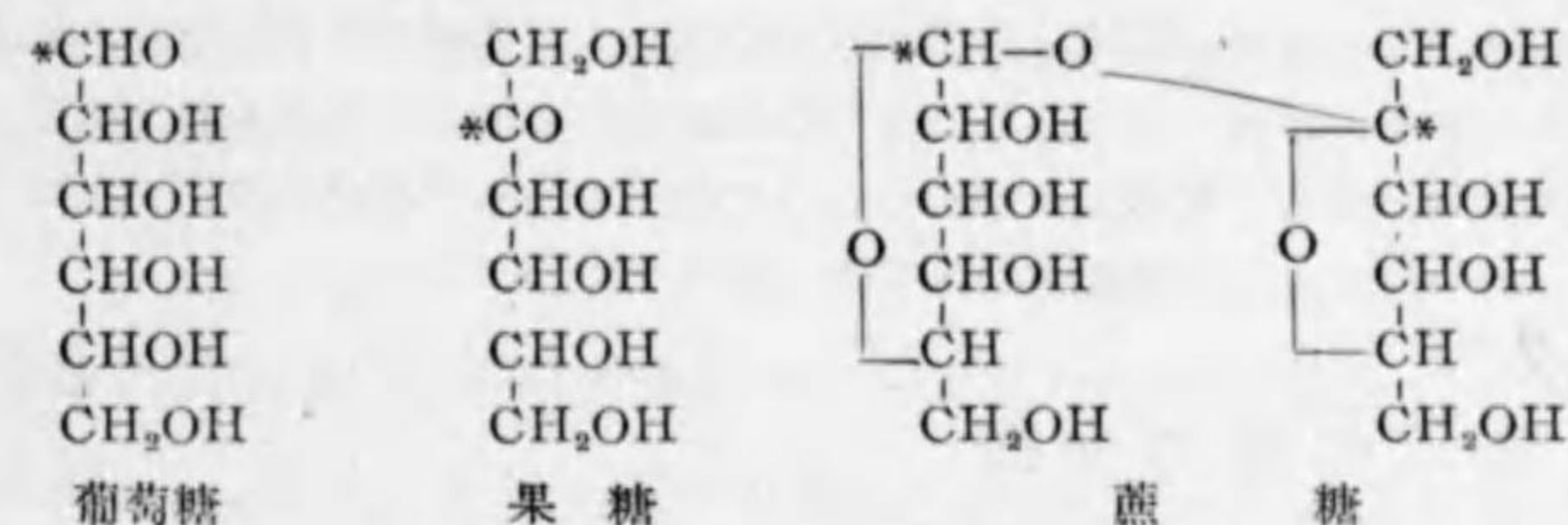
炭水化物の特性をあげると次の如くである。

(1) **水酸基の反應性** 炭水化物はその分子中に多く水の水酸基を有し、多價アルコールの性質を持つてゐる。従つてその水酸基(1個若しくは數個)は酸類と作用して**エステル**(例へば硝酸纖維素の如き硝酸エステル)を生じ、又他のアルコール類と作用して**エーテル**(例へばエチル纖維素  $C_6H_5O_4-O-C_2H_5$ 、**ベンジル纖維素**  $C_6H_5O_4-O-CH_2-C_6H_5$  等)を生ずる。多糖類ことに纖維素の

炭水化物

エステル及びエーテルは安定であつて實用となるものが多い。例へばベンジル纖維素は塗料となる。

(2) **還元性** 炭水化物は**カーボニル基**( $>CO$ )を有しアルデヒド又はケトンの性質を持つてゐる。即ち他の物を還元する性質があり、自身は酸化されて有機酸となり易い。但し蔗糖、澱粉、纖維素などに於てはカーボニル基の酸素が他の炭素と結合してゐるために遊離のカーボニル基のやうな還元性は現はれない。



\* 星印を附した炭素はカーボニル基の炭素

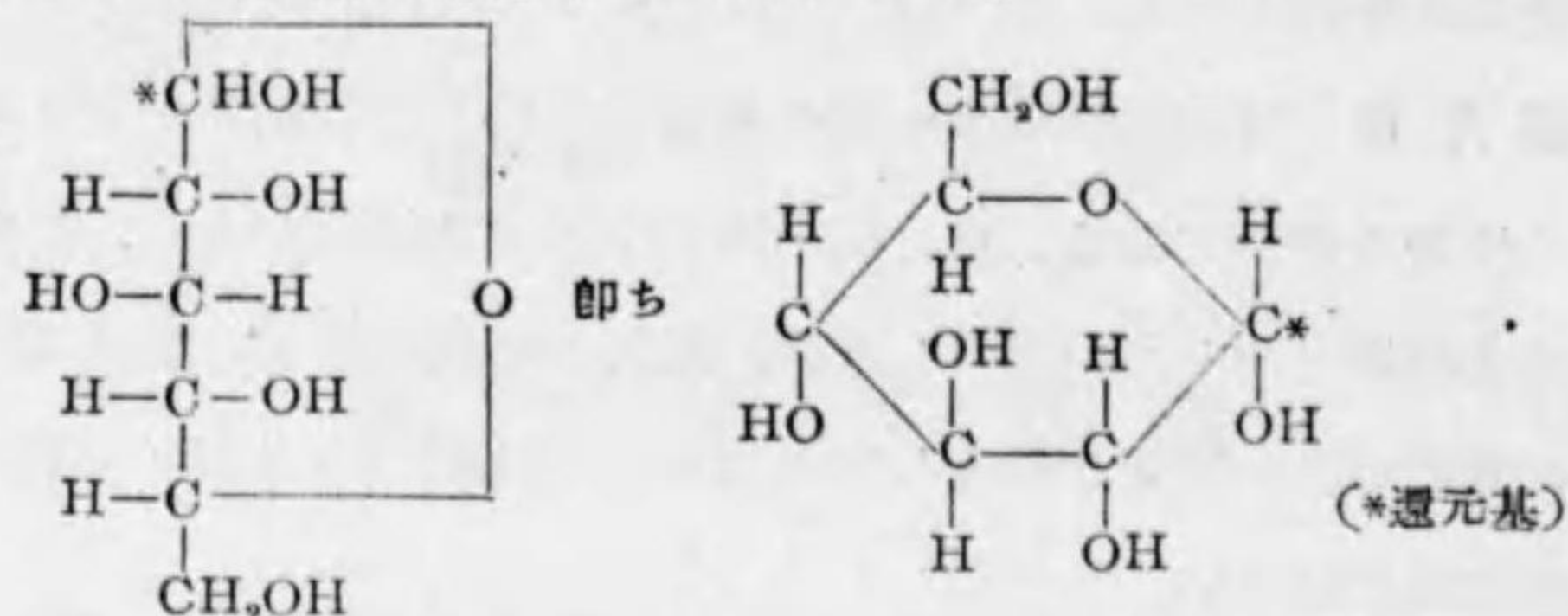
**還元糖と非還元糖** <sup>1)</sup> **フェーリング液**を還元する糖類を**還元糖**(Reducing sugar)と稱し、然らざるものを**非還元糖**(Non-reducing sugar)と稱する。單糖類はすべて還元糖である。二糖類以上のもはその構造如何によつて還元糖と非還元糖の區別がある。

例へば蔗糖は葡萄糖のアルデヒド基と果糖のケトン基とが結合してゐるから蔗糖にはカーボニル基が残存せず、従つてフェーリング液を還元しない。麦芽糖は2分子の葡萄糖が結合した二糖類であるがその内1個の葡萄糖のアルデヒド基は残存してゐるから還元性を示す。纖維素、澱粉等の多糖類は一般にフェーリング液を還元しない。

**糖類の構造式** 糖類の構造式を定める事は甚だ困難であるが、最近ハーウォース

1) **フェーリング液**(Fehling solution)をつくるには(A)硫酸銅の結晶  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  を 34.639 g 取つて蒸溜水に溶かして 500 cc とした液と、(B) 酒石酸カリソーダ(ロッシュェル鹽 Rochelle salt)  $C_4H_4O_6KNa \cdot 4H_2O$  173 g と苛性ソーダ 50 g とを混合して蒸溜水に溶かして 500 cc とした液を造り、使用の際に A と B を同量宛(例へば 20 cc 宛)とつて混合して用ゐる。これを糖液と共に熱すると、硫酸銅は還元されて亜酸化銅( $Cu_2O$ )の赤色沈澱を生ずる。

氏(Haworth)のアミレンオキサイド式即ちピラノース式が広く認められるやうになつた。例へば葡萄糖の構造式は次の如くである。



このやうな六角環式の構造式は糖化学を立入つて研究すると有ゆる場合によく説明が出来て不都合が無いのである。また纖維素等の多糖類の構造を論ずる場合にも之を構成する糖類の六角環式を認めることに依つて始めて明瞭に説明が出来るのであつて、この構造式は最早確定したものと考へてよい。

### 3. 炭水化物の分類

(1) 単糖類の内アルデヒドの性質を有するものをアルドース (Aldose) ケトンの性質を有するものをケトース (Ketose) といふ。(2) 又単糖類は炭素數に依り五炭糖 (Pentose), 六炭糖 (Hexose) 等と稱する。(3) 更に単糖類の結合する分子數に依り二糖類, 三糖類……多糖類等と稱する。

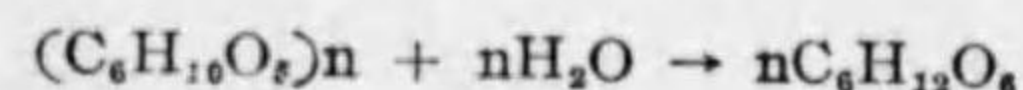
炭水化物	(1) 単糖類	五炭糖 …………… アラビノース, キシロース等
		六炭糖 { アルドース…………… 葡萄糖, ガラクトース等 ケトース…………… 果糖, ソルボース等
		還元糖…………… 麦芽糖(葡萄糖+葡萄糖), 乳糖(葡萄糖+ガラクトース)
(2) 二糖類	非還元糖…………… 蔗糖(葡萄糖+果糖)	
	……………	
(3) 多糖類	ペントザン…………… キシラン, アラバン等	
	ヘキソザン { グルカン(n葡萄糖)…………… 纖維素, 澱粉 フラクタン(n果糖)…………… イヌリン マンナン(nマンノース)…………… こんにやく, マンナン ガラクトン(nガラクトース)…………… 寒天のガラクトン	
	……………	

## 第2節 主なる糖類

### 1. 葡萄糖 (Glucose ; Dextrose) C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>

所在 葡萄糖は葡萄その他多くの果實中に含まれてゐる。葡萄の液汁の中には15~25%の葡萄糖が含まれてゐる。人間の血液には常に0.1%の葡萄糖が含まれ、糖尿病患者の尿中には8~10%の葡萄糖が含まれてゐる。

葡萄糖の製造 葡萄糖を工業的に製造するには澱粉を酸で加水分解して製造する。



即ち澱粉を0.2規定位の稀硫酸約2~3倍量と共に高壓罐に入れ130°で2時間加熱し、これを炭酸石灰で中和して濾過し、その濾液を蒸發してシラップ状にする。かくして得られる1種の水飴を澱粉糖飴と稱してゐる。またこれを更に蒸發して固形の澱粉糖とする。

用途 葡萄糖の甘さは蔗糖の約1/2で、爽快溫和な甘味である。甘酒の甘味も葡萄糖である。純粹な葡萄糖は瀕死患者の注射用、製藥等に用ゐられ、澱粉糖は製菓用とする外、人造絹絲凝固浴、染料染色に於ける還元劑用、飲食物着色用のカラメル製造等に用ゐられる。

### 2. 果糖 (Fructose ; Laevulose) C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>

果糖は果實や蜂蜜などに葡萄糖と共に含まれてゐる。

工業的にはダリアの球根又は菊芋からイヌリン(澱粉に似たもの)を分け之を酸で加水分解して造る。また蔗糖を轉化し、弱アルカリ性で加熱して葡萄糖を果糖に變じ之を石灰鹽にして分離する方法もある。

果糖の甘味は蔗糖の約2倍で糖尿病患者の甘味料として用ゐられる。

**サッカリン** (Saccharin)  $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} CO \\ SO_2 \end{smallmatrix}\rangle NH$  サッカリンは糖類とは全く異なるものであるが便宜上ここに略述する。サッカリンはトルオールを原料として造られる人工甘味質で、蔗糖の500倍の甘味を有し、人體に無害ではあるが栄養とはならず其儘尿に排泄される。歐洲大戰當時ドイツでは砂糖代用に盛にサッカリンを用ゐた。我國では家庭で用ゐるのは差支無いが、サッカリン入の菓子類を販賣してはならない。但し糖尿病患者には賣つてもよいことになつてゐる。

### 3. 蔗糖 (Sucrose) $C_{12}H_{22}O_{11}$

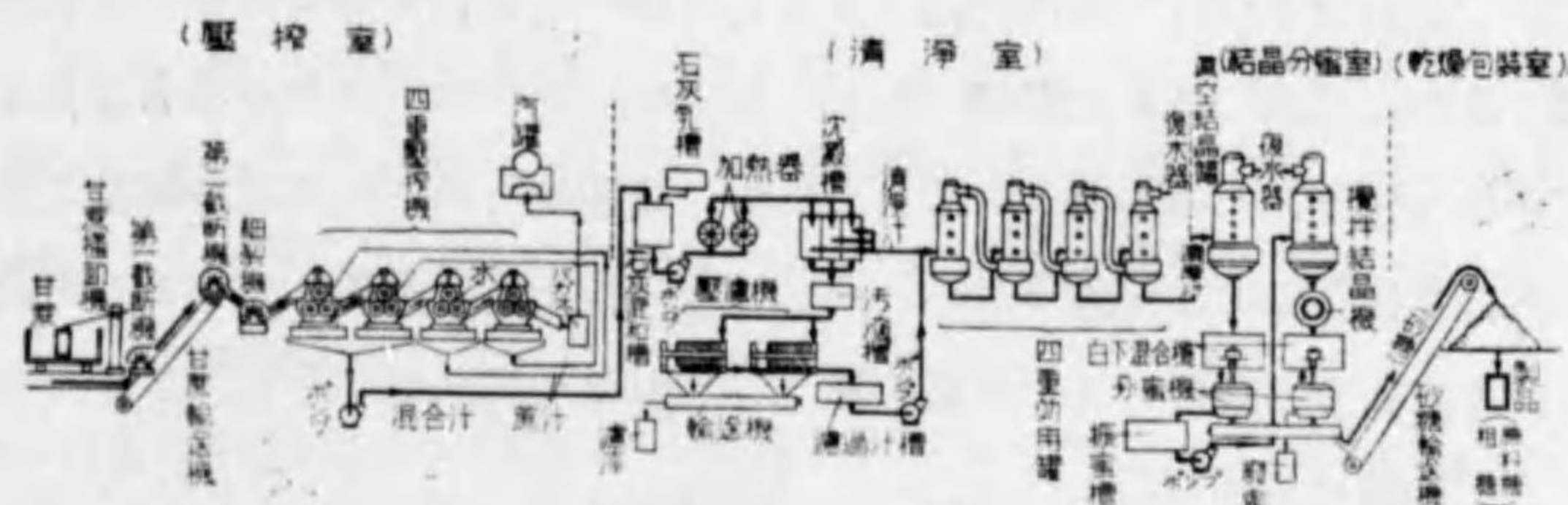
**砂糖の産地** 普通の砂糖は蔗糖であつて甘蔗(蔗糖16%内外)や甜菜(蔗糖17%内外)などに含まれ、これから砂糖を製造する。臺灣の甘蔗製糖工業は頗る盛大なものである。

世界に於ける砂糖生産地として重要な位置にあるものを順にあげると、印度、キューバ及びジャバの**甘蔗糖** (Cane sugar), ソ聯、獨逸及び米國の**甜菜糖** (Beet sugar), 之に次いで臺灣の甘蔗糖が有數である。北海道の甜菜糖は未だ盛でない。近年我が委任統治の下にある南洋諸島で相當に甘蔗糖が出来る。

**甘蔗糖と甜菜糖** 甘蔗糖も甜菜糖も化學的の本體は蔗糖であつて而も品位の良いものは純度99.8%以上で殆ど化學的に純粹な蔗糖と見做しても良いのである。我々の食料としてこれほど化學的に純粹なものは無い。然しながら微量に含まれてゐる香氣成分の相違に依つて甘蔗糖と甜菜糖には僅かな風味の差があつて、歐洲でも甘蔗糖の方が甜菜糖よりも高く賣られてゐる。

**甘蔗製糖法の要領** 甘蔗製糖の主眼は甘蔗から經濟的に出来るだけ多量の砂糖結晶を取ることであつて、それには次の手段を取る。(1) 先づ甘蔗をロールで壓搾し、(2) 壓搾汁に石灰を加へて不純物を沈澱させた後、(3) 清淨汁を多重效用罐で蒸發して濃厚糖液となし、(4) 更に真空結晶罐

で煮詰めて砂糖の結晶を取る。之は赤褐色の結晶で**粗糖** (Raw sugar) と稱する。(5) 粗糖を都會の工場に移し温湯に濃厚に溶かして、骨炭層を通過させて脱色し、再び煮詰めると白色の**精製糖** (Refined sugar) が得られる。(6) 近來は甘蔗汁の精製を完全に行つて、甘蔗栽培地で直接に白糖を製造するやうになつた。此白糖を**耕地白糖** (Plantation white sugar) といふ。



第111圖 甘蔗製糖工程圖

(1) **甘蔗の壓搾** 甘蔗を先づ**裁斷機** (回轉ナイフ) で短く切斷し、次に**細裂機** (Shredder, 碎解機の1種) で纖維を細裂し、次で**壓搾機** で壓搾する。壓搾機 (Mill) は3個のロールを山型に重ねたもので普通は之を4臺並べて**四重壓搾機** (12 roll mill) として用ゐる。4回の壓搾を行ふ途中に噴霧状の水又は稀薄蔗汁を撒布して蔗糖の搾出を助ける。之を**浸漬** (Maceration) と稱する。斯くして甘蔗中の蔗糖は97%以上も搾出される。搾出蔗汁は直ちに清淨室に送つて精製する。甘蔗の搾り殻は**バガス** (Bagasse) と稱し普通は工場の燃料として使用され、これに依つて工場全體が運轉されるのである。

1) **バガスの利用** 石炭が安く得られるならば、バガスは燃料以外の用途に利用することが出来る。例へばセロテックス (Celotex), ケンテックス (Canetex) 等の**テックス類** (防音保温の建築用板紙), 製紙又は人絹用の**パルプ**, 其他**フルフラル**の製造等に利用される。

(2) **蔗汁の清淨** 蔗汁を  $100^{\circ}\text{C}$  位に加熱して石灰乳を加へるとコロイド質その他の不純物が凝固沈澱して除去され透明な清淨汁 (Defecation juice) が得られる。

(3) **清淨汁の蒸發** 普通は四重效用罐を用ゐて經濟的に蒸發を行つて濃厚糖汁 (Syrup) を得る。

(4) **結晶及び分蜜** 蒸發して得た濃厚糖汁を真空結晶罐 (Vacuum pan) に移して蒸發を續けて結晶を造らせる。此操作は技術を要するから1個の罐で單獨に行ふ。これを煎糖 (Sugar boiling) といふ。次に結晶と母液の混合物 (白下, しろした) を遠心分離機 (分蜜機) に入れ高速回轉によつて蜜分を振り切る。糖蜜 (Molasses) は數回繰返し煎糖して出来るだけ砂糖を回収し、最後のものを廢糖蜜 (Exhaust molasses) とし、アルコールの製造等に供する。

斯くして得られる粗糖は普通赤褐色でそのまま消費糖として消費され、また精製糖の原料糖として用ゐられる。

(5) **精製糖** 精製糖を造るには粗糖即ち原料糖を温湯に濃く溶かし、磷酸と石灰乳、珪藻土等を少量加へて濾過して浮遊物を除き、直立圓筒に骨炭を充填した骨炭濾器で脱色し、得た無色透明の精糖液 (Fine liquor) を直接に煎糖して白糖を得る。

(6) **耕地白糖** 耕地白糖を製するには粗糖を造る仕事を丁寧にするればよい。即ち蔗汁に石灰乳を加へ次で炭酸ガス又は亞硫酸ガスを通じて生成する炭酸石灰又は亞硫酸石灰の沈澱にコロイド質、色素等の不純物を吸着せしめて除去し、得た清澄汁を蒸發、煎糖して白糖を得るのである。石灰乳と炭酸ガスを用ゐる方法を炭酸法 (Carbonatation) と稱し、之に依れば精製糖に劣らぬ白糖を得ることが出来る。又石灰乳と亞硫酸ガスを用ゐる方法を亞硫酸法 (Sulphitation) と稱し、この方法は設備の資材が少くて

簡単に白糖が得られる特長がある。

**甜菜糖** 甜菜製糖は主として歐洲と北米で行つてゐる。我國の北海道と樺太でも熱心に行つてゐるが生産量は未だ多くない。甜菜糖を製造するには甜菜を薄く切つて温湯に浸し、糖分を湯の中に溶かし出し (滲出法, Diffusion method<sup>1)</sup>), この滲出糖液を石灰乳と炭酸ガス (炭酸法) で精製して蒸發<sup>2)</sup>、煎糖する。製品は甘蔗糖と同じく純蔗糖であるが僅微の風味の差は免れ難い。

**轉化糖** 蔗糖は二糖類であつて酸を加へて熱すると加水分解して葡萄糖と果糖との混合物となる。このときに酸は觸媒として働く。この變化を轉化 (Inversion) と稱し、葡萄糖と果糖の混合物を轉化糖 (Invert sugar) といふ。蜂蜜の糖分は主として轉化糖である。

蔗糖の轉化は腸液中の酵素インヴェルターゼに依つても行はれる。轉化といふ言葉の意味は「反轉」するといふ意味であつて、蔗糖の旋光性が反對になるから斯く名づけたものである。蔗糖は右旋光性であるが、蔗糖を轉化すると果糖の左旋度が葡萄糖の右旋度よりも大なるために全體として左旋となるのである。

#### 4. 麥芽糖 (Maltose) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

澱粉を煮て糊状となし、これに粉碎した麥芽 (發芽させた大麥) を加へ  $60^{\circ}$  位の溫度に保つと、麥芽の中の酵素チアスターゼ (Diastase) の作用に依つて澱粉が加水分解して麥芽糖を生ずる。

- 1) **滲出法** を行ふには鐵製の壺を12個位並べて使用し、滲出の終りかけてゐる甜菜片に新しい温湯を供給し、滲出を始める新しい甜菜片に稀薄滲出汁を供給するやうにして、糖分の抽出を完全にすると同時に可及的濃厚な滲出汁を得ることに努める。歐洲では多數の區劃を設けた横置圓筒を用ゐてその一端から甜菜片を供給し、他端から温湯を送つて連續滲出を行つてゐる處もある。
- 2) 獨逸では稀薄甜菜糖汁の3重效用蒸發法を順次  $125^{\circ}$ ,  $115^{\circ}$ ,  $103^{\circ}\text{C}$  で加壓下で行ひ、最後の蒸發蒸氣を複水器に棄てないで之を加熱用に用ゐて大いに燃料經濟を計つてゐる。之を加壓蒸發法 (Druckverdampfung) といふ。

麦芽糖は二糖類であつて、酸または酵素（マルターゼ）を用ゐて加水分解すると葡萄糖2分子を生ずる。

**麦芽糖の栄養價** 麦芽糖は普通は1分子の結晶水を含んでゐる。麦芽糖の甘さは蔗糖の約2/5で、優雅な甘味がある。麦芽糖は蔗糖とは異つて胃の粘膜を刺戟することがなく、小兒の栄養品として優れたものである。又麦芽糖は炭水化物の中で最も栄養効果の優秀なものである。即ち炭水化物の栄養價（カロリーでは無く、動物の發育に役立つ効價）は次の順である。

麦芽糖 > 澱粉 = 乳糖 = 蔗糖 = 葡萄糖 = 果糖 > ガラクトース = マンノース > アラビノース = キシロース

**飴** 飴は蒸した糯米を麦芽で糖化して造つた物で、麦芽糖とデキストリン（粘着性のもの）を含んでゐる。糯米（又は粳米）を蒸し、原料に對して約10%の麦芽（飴製造用の綠麦芽）と約3倍の水を加へ、攪拌しながら約60°Cに7時間位保ち、これを濾過し、濾液を蒸發して水飴を造る。水飴は栄養價が頗る優良なものである。但し飴を漂白するためには亞硫酸ガスを用ゐるので時として亞硫酸ガスが残留することがあるから注意せねばならぬ。

**太白飴** 水飴に空氣の泡を混入した物であつて水飴を引き延ばすやうにして繰り返して練つてみると空氣の泡が混入して白色のものとなる。

**翁飴、朝鮮飴** 此等は水飴に寒天を加へてつくる。

**甘酒** 米飯又は粥を麴かび（ヂアスターゼとマルターゼを含む）で糖化させたもので、葡萄糖を主成分とする滋養に富んだ飲料である。約70°Cの粥に50~70%の麴を混ぜて1夜放置し、煮沸して飲む。また糯米の粥に同量の麴を加へ、57°Cに6時間保ち、80°C位で殺菌して稀釋して飲む。甘酒を保存するには度々殺菌しないと乳酸醗酵を起して酸味を生ずる。

### 5. 乳糖 (Lactose) $C_{12}H_{22}O_{11}$

乳糖は乳汁の中に4~5%含まれ、乳酸菌の作用を受けて乳酸を生ずる。牛乳が酸敗するのはこのためである。乳糖を酸又は酵素（ラクターゼ）で加水分解すると葡萄糖とガラクトース<sup>1)</sup>となる。

乳糖を製するには牛乳からチーズまたはカゼインを製出した残りの乳清

1) **ガラクトース**は乳糖又は寒天などを加水分解すると生成する。葡萄糖の立體異性體であつて、乳腺に於て葡萄糖からガラクトースを生じてこれが葡萄糖と結合して乳糖となつて乳汁中に出るのである。

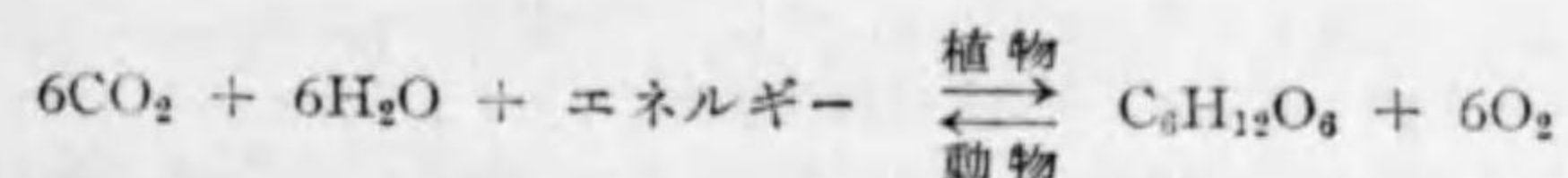
を蒸發、精製して造る。乳糖は胃を刺戟せず、また胃の中では酸酵せず、腸の中で乳酸菌の栄養となるから都合がよい。乳糖は小兒の栄養品（市販の滋養糖など）とし、また醫藥の甘味劑として用ゐられる。

## 第3節 澱粉

### 1. 澱粉の生成

澱粉は米、麥、甘藷、馬鈴薯などに多量に含まれてゐる。

植物の葉は葉綠素(Chlorophyll)を觸媒として日光のエネルギーを取つて炭酸ガスと水とから葡萄糖を合成し、これを澱粉にして根や莖に貯藏する。動物は澱粉を攝取して葡萄糖に變へ之を燃焼して活動のエネルギーを得てゐる。



### 2. 澱粉の製造

澱粉を製造するには甘藷、馬鈴薯などを破碎し、水と共に篩上に流して皮などを分け、篩を通過した澱粉乳を靜置して粗澱粉を得、之を更に水箴して精製する。

**玉蜀黍澱粉** はコーンスターチ(Corn starch)と稱し、玉蜀黍を溫湯に浸して軟かくなつたものを水と共に粗碎して浮き上る胚芽部を別け、澱粉の部分(胚乳部)を細かく粉碎し、水箴して精製する。

**澱粉の用途** 澱粉は食用、織物仕上糊などに用ゐ、また澱粉糖、デキストリンなどの製造に用ゐる。

我國では北海道の馬鈴薯澱粉(年産約4萬t)千葉縣の甘藷澱粉(年約1萬t)、

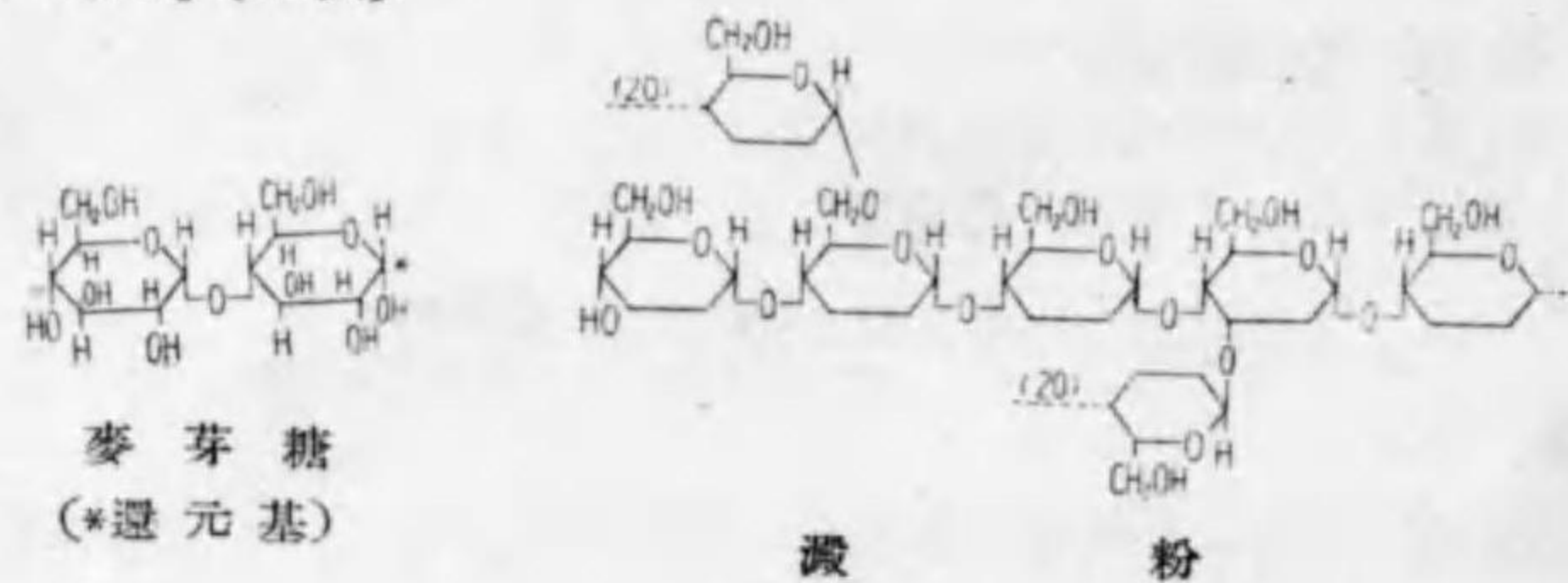
神奈川県で「味の素」の副産の小麥澱粉(年約1萬t), 等が澱粉の生産として著名である。

### 3. 澱粉の構造

**澱粉粒の大きさ** 澱粉は原料に依り粒の大きさと形状が異り、顕微鏡で區別出来る。(馬鈴薯澱粉 0.1 mm, 甘藷澱粉 0.05 mm, ぐず 0.035 mm, 米澱粉 0.022 mm)。また各種の澱粉に紫外線を当てると螢光色が異なる。

**澱粉粒の構造** 澱粉粒はアミロペクチンとアミロースの2部分より成る。**アミロペクチン**(Amylopectin)は澱粉粒の外皮部を形成し、水で煮ると糊状を呈するものである。**アミロース**(Amylose)は澱粉粒の内容物質で、水で煮ると溶けて溶液となる部分である。

**澱粉の化学的構造** 澱粉は2分子の葡萄糖が1:4の位置で $\alpha$ -グルコシド状に結合した麦芽糖を基礎として出来てゐる。而してこの麦芽糖の連結した鎖状構造の主鎖に更に20個位の葡萄糖より成る側鎖が連結してゐると考へられる。澱粉が纖維素と異なる點は葡萄糖の連結が $\alpha$ -結合であること、主鎖から側鎖が分岐してゐることである。(276頁)



### 4. デキストリン (Dextrin)

デキストリンは糊精とも唱へられるものである。澱粉を適度に加水分解するとデキストリンを生ずる。工業的には澱粉を粉末のまま鍋に入れて250°位に加熱するか、または微量の硝酸を混合して110°位に加熱して造

られる。デキストリンは水に良く溶けて粘着性の液となり、ヨードを作用させても澱粉のやうな青色反応を呈しない。

デキストリンは澱粉をデアスターゼで加水分解するときにも生成するものであつて普通は澱粉加水分解の中間階梯として生成するものと考へられてゐる。但し澱粉の粉末をその儘で加熱して得られる**焙焼デキストリン**は之を構成する葡萄糖の分子の内部で水がとれたもの即ち葡萄糖の分子内無水物が多数結合して出来てゐるものと思はれる。このものはヨードを作用させると無色又は赤色を呈する。

**デキストリンの用途** デキストリンはアラビアゴムの代用として切手、封筒などの糊として用ゐられる。市販のゴム糊の上等品は主としてデキストリンと可溶性澱粉(ヨードで青色)の混合物に防腐剤を加へたものである。またデキストリンは織物の仕上糊、捺染糊等にも廣く用ゐられる。

### 5. 澱粉加水分解の階梯

澱粉を酸や酵素で加水分解すると可溶性澱粉を経て先づデキストリンを生成し、さらに加水分解が進むと麦芽糖となり、終に葡萄糖となる。

ヨードで青色 → 赤色 → 無色 → 甘味 → 甘味  
 澱粉 → エリスロデキストリン → アクロデキストリン → 麦芽糖 → 葡萄糖  
 Starch      Erythrodextrin      Achrodextrin      Maltose      Glucose



## 第22章 醱酵工業

### 第1節 酵素

#### 1. 酵素とは何か

酵素 (Enzyme) は生物体内でつくられる**觸媒**であつて、或**特異な**化学變化を促進する物質である。多くの酵素は水又はグリセリンを用ゐて生物體から溶かし出すことも出来、またアルコールなどで沈澱させることも出来るが、加熱、薬品の作用などで變化し易く純粋に取り出すことは困難である。酵素はその少量を以て多量の物質を變化させることが出来る。

#### 2. 酵素の本體

酵素の本體は今尙不明である。但しウレアーゼ(尿素をアンモニアと炭酸ガスとに分解する酵素) その他數種の酵素は結晶狀に得られてゐるが未だその構造式などは充分に分らない。多くの酵素は蛋白質または其他のコロイド物質に或種の活性物質が結合して出来てゐるものゝ如く考へられてゐる。而して活性物質としてはビタミン類が參與してゐる場合もある。

#### 3. 酵素作用の特性

(1) 多くの酵素は  $10^{\circ}\sim 60^{\circ}\text{C}$  で作用し、酵素の種類に依つて夫々その作用に**最適温度** (Optimum temperature) がある。 $10^{\circ}\text{C}$  以下では作用が極めて遅く、 $100^{\circ}\text{C}$  附近では酵素が破壊される。

(2) 酵素が作用するには夫々**最適水素イオン濃度** (pH) があつて、強酸性や強アルカリ性では作用しない。

(3) 酵素作用には**特異性**があつて、1種の酵素は1種の化学變化のみを促進し他の化学變化は促進しない。例へばリパーゼは脂肪のみを加水分解し、澱粉などは加水分解しない。(無機觸媒は融通性がある)。

#### 4. 酵素の分類

酵素はその本體が不明であるから其作用に依つて次の如く分類する。

##### [I] 加水分解酵素 Hydrolase

(1) 炭水化物分解酵素 Carbohydrase (アミラーゼ、インヴェルターゼ、マルターゼ、ラクターゼ等)・

(2) 蛋白質分解酵素 Protease (ペプシン、トリプシン等)

(3) 脂肪分解酵素 Lipase (ステアブシン、蓖麻子リパーゼ等)

[II] 酸化酵素 Oxidase (アルコール酸化酵素、ラッカーゼ等)

[III] 還元酵素 Reductase

[IV] 醱酵酵素 Zymase (チマーゼ)

[V] 凝固酵素 Coagulase (カゼインを凝固させるラブ酵素等)

**酵素命名法** 古來傳統的に用ゐられた名稱は容易に改められないので現在も其まゝ使用してゐる。しかし原則としては酵素に依つて分解を受ける物質名の語尾にアーゼ (ase) を附してその酵素名を示し、必要に応じてその酵素の存在する場所を附け加へる。例へば澱粉 (Amylum) を分解する酵素はすべてアミラーゼ (Amylase) と稱し、麦芽アミラーゼ、唾液アミラーゼ、膵アミラーゼ等に區別する。

#### 5. 主なる酵素

(1) **アミラーゼ** (Amylase) 澱粉を糖化して麦芽糖にする酵素。麦芽、大根汁等に含まれてゐる**チアスターゼ** (Diastase)、唾液中の**プチアリン**

(Ptyalin), 膵液の**アミロプシン**(Amylopsin)等は皆アミラーゼの種類である。**タカヂアスターゼ**(Takadiastase)は麴かびから取つたアミラーゼの製剤である。(高峰讓吉博士創製)

(2) **マルターゼ**(Maltase) これは麦芽糖を加水分解して、葡萄糖にする酵素であつて、腸液や酵母菌などに含まれてゐる。

(3) **インヴェルターゼ**(Invertase) 蔗糖を轉化して葡萄糖と果糖との混合物にする。腸液、酵母菌等に含まれてゐる。

(4) **リパーゼ**(Lipase) 油脂を加水分解して脂肪酸とグリセリンにする。膵液の**ステアプシン**(Steapsin), 蓖麻子のリパーゼがこれである。

(5) **ペプシン**(Pepsin) 蛋白質を加水分解してプロテオースとペプトンにする。胃液中にあり、また市販の製剤もある。

(6) **トリプシン**(Trypsin) 蛋白質を分解してプロテオース、ペプトン、ペプチド及びアミノ酸にする。膵液に含まれ、また酵母にもある。

(7) **エレプシン**(Elepsin) ペプトンをアミノ酸にする。腸液にある。

(8) **チマーゼ**(Zymase) 葡萄糖又は果糖を分解してアルコールと炭酸ガスとする。**醱酵酵素**とも稱せられ、酵母の細胞中に含まれてゐる。

## 第2節 醱酵と微生物

### 1. 醱 酵

**醱 酵**(Fermentation) かび、酵母、バクテリア等の**微生物の作用**によつて有機物が分解することを醱酵と稱する。醱酵に依つてアルコールを生ずるときは**アルコール醱酵**と稱し、乳酸、酪酸等を生ずる時は**乳酸醱酵**、**酪酸醱酵**などと稱する。

**腐 敗**(Putrefaction) 蛋白質等が醱酵して悪臭ある物質を生ずる時

之を腐敗といふ。腐敗によつてプトマイン其他の有毒物質を生ずることがしばしばある。

**醸 造**(Brewing) 醱酵を應用して酒、醤油、味噌等の飲食物を造ることを醸造といふ。

すべて醱酵は微生物に含まれてゐる各種の酵素の作用に依つて起るものである。

### 2. 實 用 菌 類

微生物類は植物學的には隠花植物の1種で真正菌類、分裂菌類等に分類する。しかし實用上からは微生物類を次の3種に分類した方が便利である。

(1) **かび類**(絲狀菌類) 絲狀の菌絲を延ばして成長し、外生胞子を生じて繁殖する。胞子は多く有色でかび類特有の色を持つてゐる。

かび類には麴かび、くものすかび等の如く澱粉を糖化するもの、黒かびの如くクエン酸を生産するもの等があつて、いづれも醱酵工業に應用されてゐる。

(2) **酵母菌類**(出芽菌類) 絲狀菌の變種であつて**醸母菌類**ともいふ。

細胞の出芽(Budding)に依つて繁殖する。即ち細胞に瘤を生じ、その瘤が分離して繁殖するのである。また細胞内に内生胞子を生ずる。酵母菌類には清酒酵母、麥酒酵母、野生酵母等多くの種類がある。



第112圖 酵 母

酵母はチマーゼその他多くの酵素を含み、アルコール醱酵、パン焼等に應用され、また其儘で消化剤、ビタミンB劑等に用ゐる。わかもと、エビオス等は酵母劑である。

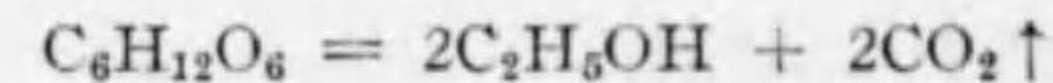
(3) **バクテリア(分裂菌類)** 細菌ともいふ。細胞が分裂切斷して繁殖する。内生孢子を生ずるものとこれを生じないものとある。バクテリアには乳酸菌、醋酸菌、アセトン菌等の有益なものがある。

### 第3節 アルコール

#### 1. 總 説

アルコールは溶剤として火薬、セルロイド等の製造に用ゐられ、又醫術、學術研究用とする外、自動車其他の内燃機燃料となし、また焼酎、合成酒、混成酒等の製造に用ゐられる。アルコールは合成法に依つても得られるが工業的には醱酵法が經濟的である。

**アルコール醱酵** 糖類のアルコール醱酵は酵母細胞のチマーゼの作用に依るものであつて大體次の式に従ひ、醱酵糖分に對して大約 50% 近くのアルコールを得るものである。



アルコール製造の順序は一般には、(1) 先づ原料を糖化して糖液を造り、(2) 之に酵母を加へ醱酵させてアルコールの水溶液を得、(3) 次で醱酵液を蒸溜してアルコールを分離するのである。

#### 2. アルコールの原料

(1) **澱粉質** 米、麥、高粱、玉蜀黍等の穀類や、馬鈴薯、甘藷、菊芋等の根菜類は澱粉質を多量に含みアルコールの原料となる。澱粉質原料は麥芽、麴菌、硫酸等で加水分解して一旦糖類となして酵母で醱酵させる。

(2) **纖維素質** 木材、鋸屑等の纖維素質は硫酸、鹽酸などで加水分解して葡萄糖となし之を醱酵させてアルコールを造ることが出来る。

(3) **糖類含有物** 廢糖蜜、甜菜、亞硫酸パルプ廢液、果實などすべて糖類含有物は之を醱酵させてアルコールを造ることが出来る。

(4) **アルコール含有廢物** 味醂、葡萄酒などの腐敗物や、酒粕などからアルコールを分離して取ることが出来る。

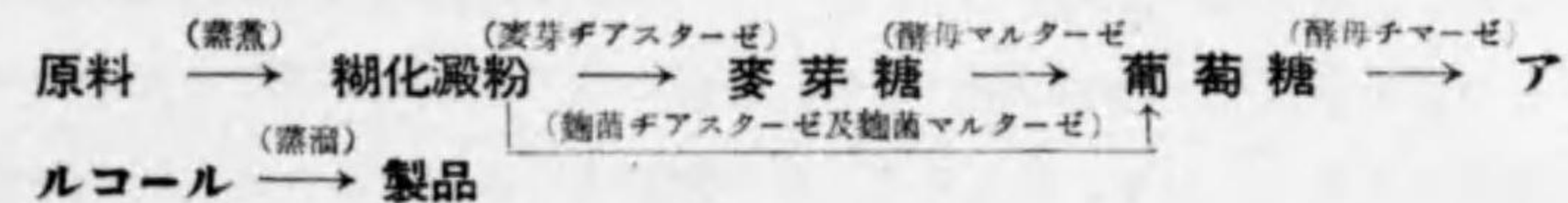
#### 3. 廢糖蜜からアルコールの製造

廢糖蜜は約 50% の糖分を含み糖分が濃厚であるからその儘では醱酵しない。依つてこれを水で薄めて糖分含有量 10~12% の液となし、これに酵母を加へて醱酵させ、得た醱酵液を蒸溜してアルコールを取る。

尙増殖した酵母は副生物として酵母劑などにする。

#### 4. 澱粉質からアルコールの製造

原料としては甘藷(切干芋)、馬鈴薯(又は澱粉を製造した殘滓)、高粱、玉蜀黍などが用ゐられる。其順序は、(1) 先づ原料を水蒸氣で蒸煮して澱粉を糊化させ、(2) これに麥芽又は麴等を加へ適温に保つて澱粉を糖化し、(3) これに酵母を加へて醱酵させ、(4) その醱酵液を蒸溜する。

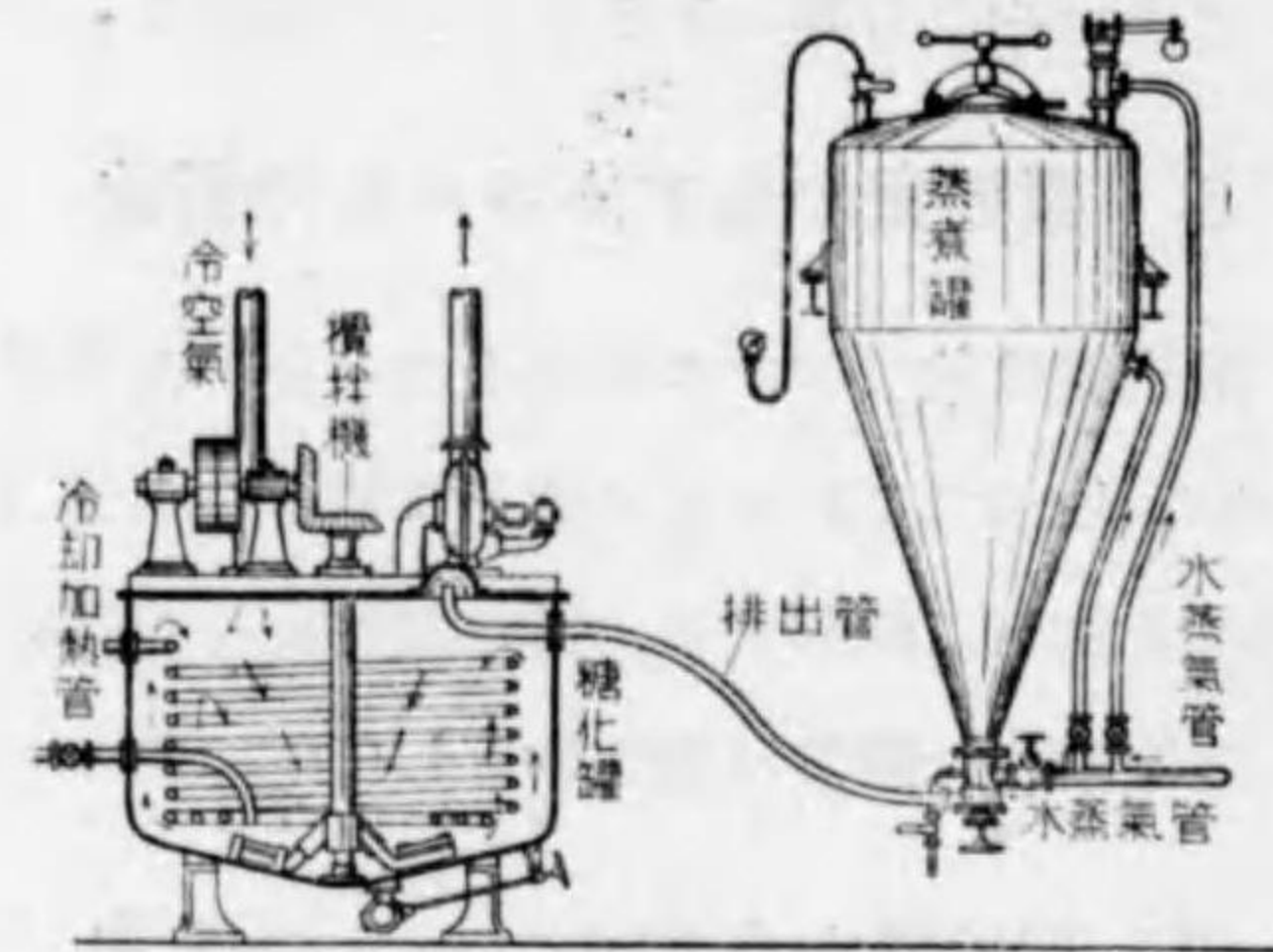


**麥芽 (Malt)** 大麥を水に浸して水を吸収させ、これに適度の濕氣を含んだ空気を流通させると大麥は發芽して幼根が伸びて来る。このときにチアスターゼが豊富に出来てくる。麥酒醸造の場合には風味や色を良くするためにこの麥芽を高温で乾燥(炒燥)するのであるが、斯くするとチアスターゼが相當に失はれて糖化力が弱くなるから、アルコール製造や飴の製造の場合には高温乾燥を行はないで、幼根も其儘に附着せしめておく。この麥芽を**綠麥芽 (Green malt)**といふ。

**黴麴** (ふすまかうぢ) 小麦の麴に濕氣を與へ、麴菌の孢子を混ぜて麴菌を繁殖させたものが黴麴である。これは高峰讓吉氏の創案に係るもので糖化剤として麦芽の代用に用ゐられる。

#### 原料の蒸煮及糖化

圓錐形の蒸煮罐に原料を入れ、3 氣壓位の蒸氣を吹込んで1時間位蒸し、下部の栓を開けて糖化罐に排出する。これに麦芽を加へ攪拌して 60°C 位で1時間位糖化させ、次で醱酵槽に移して酵母を加へ、30°C 位で3日間位醱酵させる。



第113圖 蒸煮罐と糖化罐

**アミロ法** (Amylo process) アミロ法といふのはアミロ菌を用ゐて澱粉質の糖化と醱酵を同時に行はしめる方法であつて、麴または麦芽の製造を必要としない處に特長がある。アミロ菌としてはけかび (*Mucor Rouxii*), くものすかび (*Rhizopus Javanicus*) 等があつて糖化力が強くまたチマーゼ酵素も含有してゐる。然しアミロ菌の醱酵力は強力でないから別に酵母を添加してアルコール醱酵を行はしめる。

アミロ法を行ふには先づ原料を蒸煮して無菌状態で密閉醱酵槽に移し、冷却して適温 (38°C) になつたときにアミロ菌の純粹培養を少量加へ、無菌の壓縮空氣を氣泡狀で通入し、24 時間後に純粹培養酵母を少量加へ、3~4 日で醱酵を終るのである。

アミロ法は操作が簡單で而もアルコールの收率が良いといはれてゐる。

**酸糖化法** 澱粉質原料を稀硫酸と共に加熱して糖化を行ふ方法もある。

これも簡單な方法であるが装置材料の腐蝕、糖分の分解等の厄介がある。

#### 5. 木材の糖化醱酵

これは獨逸に於て工業化され、朝鮮に於てもショーラー法に依る工場が建設された。

(1) **ショーラー法** (Scholler process) 木材小片を濃度 0.4% の硫酸で 170°C の温度で壓力下に糖化を行ひ、糖化液を炭酸石灰で中和した後酵母で醱酵させる。糖化液は葡萄糖の外にマンノース、キシロース等をも含み其等の内或者は醱酵後にも残留する。100kg の乾材から糖類約 50kg を生じ、之からアルコール約 20 l 得られる。

(2) **ベルギウス法** (Bergius process) 充分に乾燥した木材片を濃度 40% の鹽酸で抽出し、抽出液を蒸發濃縮して鹽酸を回收した後水に溶かして 125°C 位に加熱して加水分解を完全ならしめ、石灰で中和して醱酵させる。この方法は装置材料の難點と鹽酸回收の厄介とがある。

#### 6. アルコールの脱水

ガソリンに混用するアルコールは無水のアルコールでないとガソリンに混合しないから用ゐられない。然るに普通の蒸溜法では 96% 以上の濃厚なアルコールは得られないのである。従て自動車用の無水アルコールを得

1) **アルコールの蒸溜** 醱酵液 (醪) を豫熱器に送り、熱廢液で加熱して初溜塔に送る。こゝでアルデヒドを追出して原液を主溜塔に送る。こゝで先づアルコールを追出しこれを精溜塔で濃厚にした後再精溜塔でアルデヒド等の痕跡を追出して濃度 95% 位のアルコールを得る。初溜塔の中部と主精溜塔の下部から出るフーゼル油分 (アミルアルコール等) は終溜塔に送つてフーゼル油を分ち、フーゼル油を幾分含んだアルコールの蒸氣は分縮器と凝縮器を通して不純アルコールとして回収する。(次頁第 114 圖参照)

るためには脱水を必要とする。

脱水法には種々あるが最も普通に行はれてゐるのは共沸法 (Azeotropic method) という方法であつて、即ちベンゾール (Melle 法) 又はトリクロルエチレン (Drawinol 法) を加

へて蒸溜し、水をベンゾール又はトリクロルエチレンの蒸気と共に追出す方法である。溜出したものは2層に分れ、水+アルコールの層とベンゾール又はトリクロルエチレンの層となるから之から各成分を回収することが出来る。(31頁)

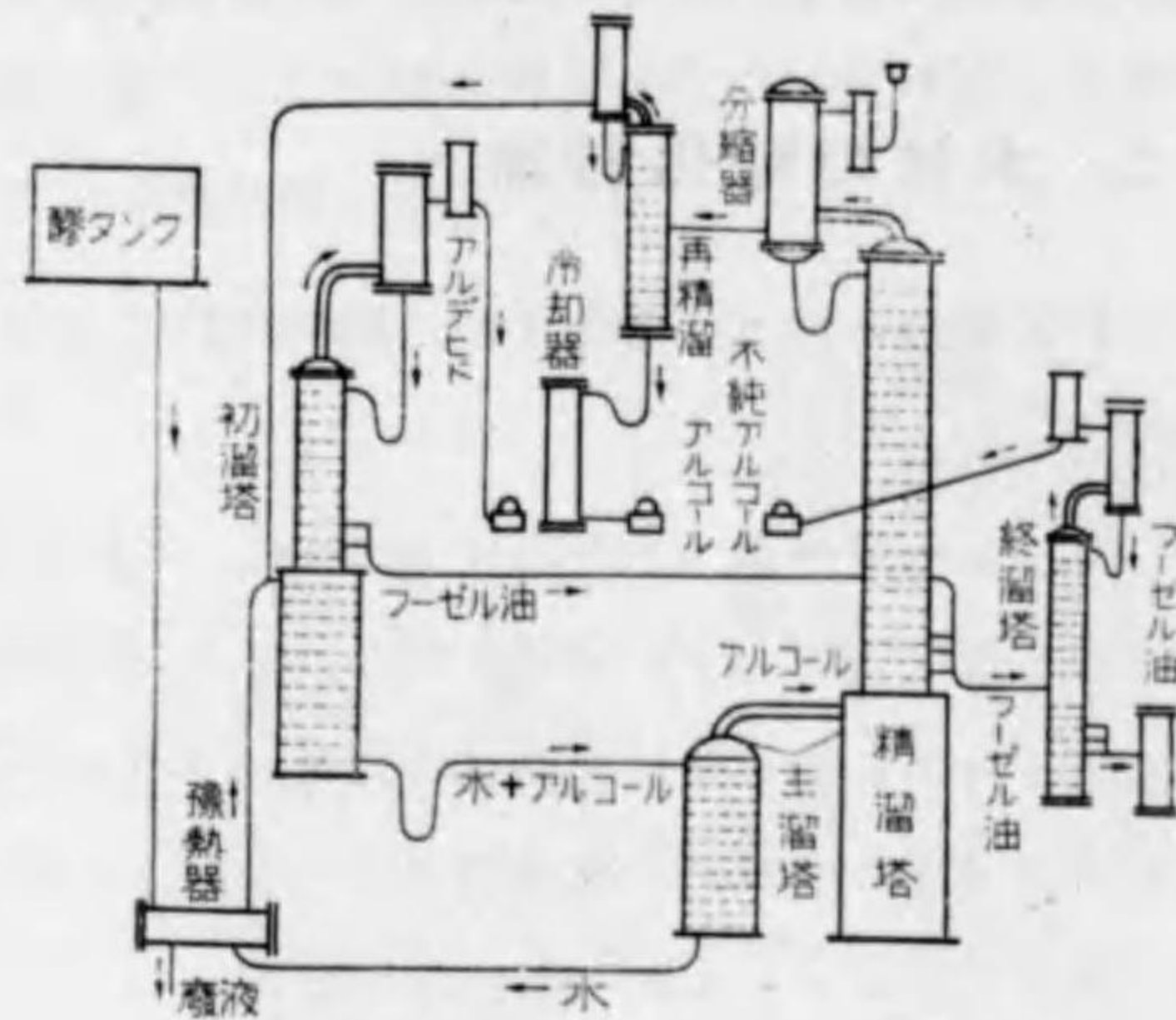
## 第4節 清 酒

### 1. 總 説

清酒は麴、蒸米及び水を原料とし、蒸米中の澱粉を糖化、酸酵させて造られるアルコール飲料である。清酒は多くの酒類の中で最も複雑なる並行複酸酵(糖化と酸酵とを同時に並行して行ふ方法)に依るもので、操作も亦極めて微妙なものである。清酒1石に對して米約1石を要する。

### 2. 清酒の原料

清酒の製造に用ゐる原料米は優良米を20%内外の搗減程度まで充分に



第114圖 アルコールの蒸溜 (前頁脚註)

搗精して精白米となして用ゐる。精白が不十分であると酒の味が悪くなる。

原料水としては硬水の方が酸酵に都合が良い。昔からの銘醸地は水質が良いのである。しかし近年は石膏などを添加して水質を改良する事が出来るから清酒の醸造が容易になつた。これは化学研究の賜物である。

### 3. 清酒の製造法

清酒の醸造は冬期に行ふのが都合がよい。醸造の順序は、(1) 先づ蒸米に麴かびを繁殖させて麴を造り、(2) 次に麴を用ゐて酵母を繁殖させて醪を造り、(3) この醪を基礎として次第に物料を増して醪を造り、(4) 醪を搾つて粕を分けた後火入して貯蔵するのである。

(1) 製 麴 麴は蒸米に麴かび (*Aspergillus oryzae*) を繁殖させたものであつて、これと同時に酵母、乳酸菌等も附着してゐる。

麴を造るには白米を水洗し、1~2日水に浸し、甑(こしき)に入れて蒸す。蒸米を蓆の上に擴げ、30°C位に冷却してから麴室(かうぢむろ)に蓆のまゝ引込み(引込)、これに種麴(もやし、麴菌の胞子)を少量加へ(蒸米1石:種麴30匁)、これを手で揉んでよく混ぜる(床揉)。これを麴蓋(浅い木の箱)に入れて麴室の棚に積む。すると麴菌が繁殖するにつれて温度が次第に昇るから時々手で軽く混ぜ、積み變へを行ひ、38°C以上にならぬやうにしておくと約2晝夜で麴が出来から之を室から出す(出麴)。

(2) 醪 造 蒸米に水と麴をませ、よく攪拌して適温にしておくと、蒸米中の澱粉が麴菌のジアスターゼに依つて糖化し、糖分が出来るにつれて酵母が盛に繁殖して来る。かうして出来たものを醪といふ。



第115圖 麴かび

醸造には白米1石(蒸して用ゐる)、麴4斗、水1~1.2石の割合で用ゐる。原料を半切桶に入れ、櫛で摺り潰して粥状にする。度々攪拌を行ひ適當の時期に湯を入れた樽を液中に挿入して加温し(暖氣入)、30°C 前後で醸酵を行はしめると醪が出来る。醸造には約2週間を要する。

(3) 醪造 次に醪を土臺としてこれに蒸米、水、麴を數回添加して適温に保つと、蒸米の糖化と並行して同時に糖分が醸酵に依つて醸酵されてアルコールを生ずる。かうして出来たものを醪といふ。

醸造には醪に對して約15倍の原料(米、麴、水)を初添、仲添、留添の3回に分けて4日間位に加へ、20°C 位で醸酵させると20日位で醪が出来る。

(4) 壓搾、火入、貯藏 醪を布の袋に入れて壓搾すると酒粕が残り、濁つた酒が流出する。これを靜置して濁りを沈め、上澄の酒を靜かに分けて取り(滓引)、腐敗を防ぐために60°C 位に加熱(火入)して有害菌を殺菌すると新酒が出来る。新酒を杉材の桶又は珐瑯引のタンクに入れて數ヶ月間貯藏すると香氣や風味が圓熟して清酒となる。

#### 4. 清酒の成分

清酒の組成は大體次の如くである。

アルコール	.....	16~18%
エキス分	.....	4~5
糖	分	.....2~3
總	酸	.....0.17~0.18
アミノ酸	.....	0.22~0.23
アルデヒド	.....	0.01
水	.....	75~80

清酒の特徴はアルコールが多いことであつて、蒸溜酒は別として、單に醸酵のみに依つて得られるアルコール飲料としては清酒が最もアルコール

に富んだものである。このために最初から濃い糖液を醸酵するわけに行かないから糖化と醸酵とを並行して行はねばならず、従つて又操作が複雑となり、人手を多く要するのである。

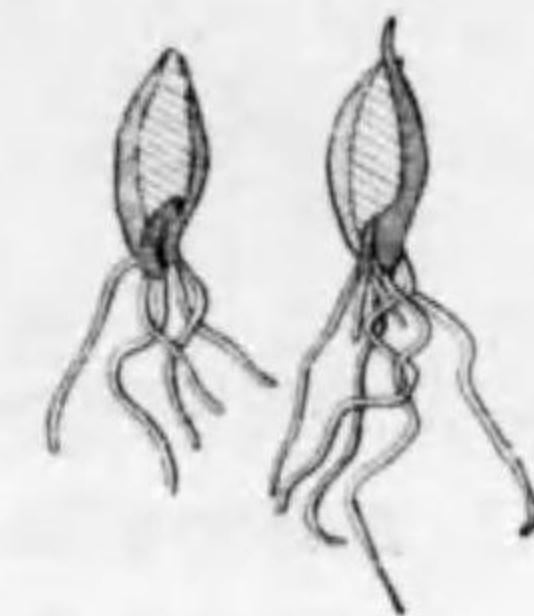
#### 5. 合成酒

市販の「利久」、「三樂」等の合成酒は糖蜜、甘藷などからつくつたアルコールに、琥珀酸、フマール酸、乳酸、醋酸等の有機酸、アラニン、ロイシン、グルタミン酸等のアミノ酸、その他糖分、香料などを加へて造つたものである。

### 第5節 麥酒、葡萄酒

#### 1. 麥酒

大麥を發芽させると強力なるヂアスターゼが出來てくる。この發芽した大麥を乾燥した物が麥芽である。麥芽を碎いて多量の水を加へ、これを65°C 位に加温すると麥芽中の澱粉が、その中のヂアスターゼに依つて糖化され、數時間で糖液が出来る。これにホップを加へて煮沸した後濾過して低温の室に移し、麥酒酵母を加へて醸酵させると麥酒が出来る。



第116圖 麥芽

#### 2. 麥酒の原料

麥酒の原料は大麥を發芽させてつくつた麥芽及びホップである。尙麥芽の1部を米、玉蜀黍、砂糖などで代用することもある。我國では麥芽に碎米を配合して使用してゐる。これらの澱粉質は麥芽の蛋白質を薄める意味

で用ゐるのであつて、蛋白質が多過ぎると麥酒の品質が悪くなるのである。

**大 麥** 大麥はゴールデンメロン、シュバリエ等の二條種を特別に栽培して用ゐる。

**ホップ** (Hop) ホップは1種の蔓植物の花であつて、麥酒に香氣と苦味とを與へ、又同時に麥酒の保存性を良くするものである。麥酒にはホップの雌花を乾燥して用ゐる。花瓣の内面に**ルプリン** (Luplin) と稱する粉末があつて、ルプリンの中に芳香油(風味

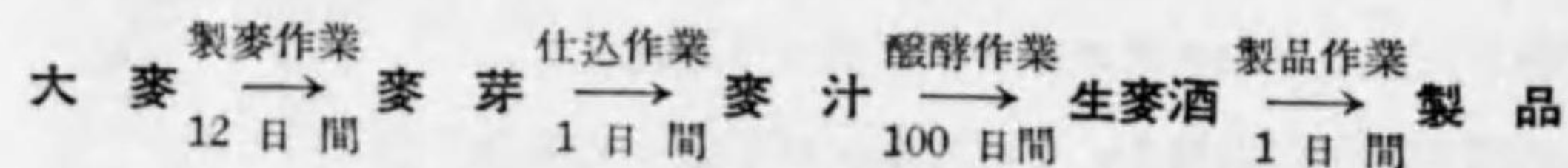


第117圖 ホップ

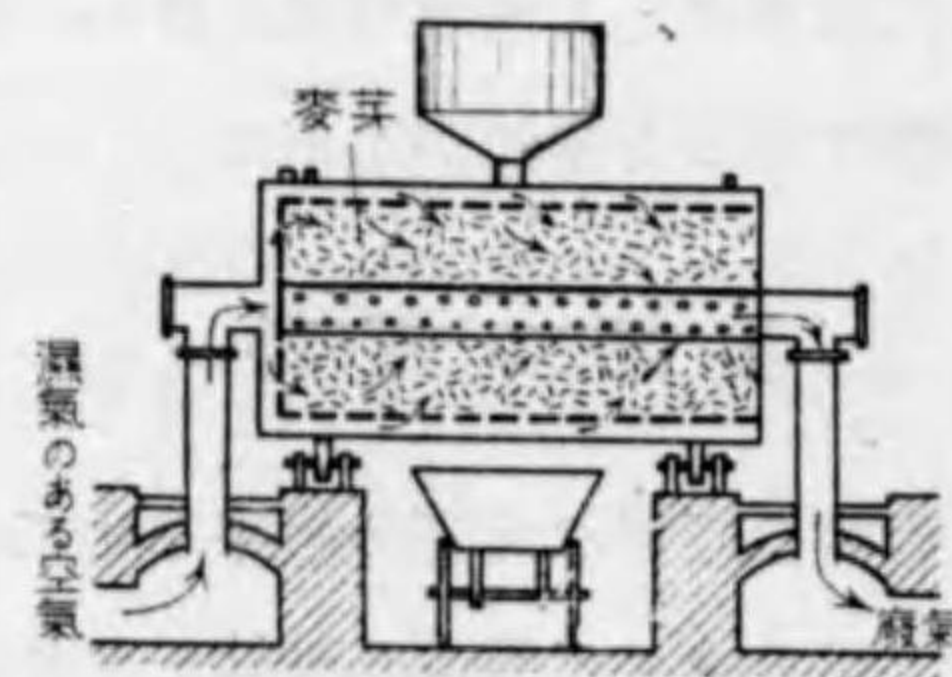
の基)、樹脂酸、苦味酸類(苦味酸は防腐性を與へる)、タンニン(過剰の蛋白質を除去し、麥酒の濁りを防ぐ)等種々の有効成分が含まれてゐる。

### 3. 麥酒製造順序

麥酒の製造は(1)麥芽の製造(製麥作業)、(2)醸造作業、(3)製品作業の3つになる。その内醸造作業は麥芽を糖化させて糖液を造り、ホップを加へてホップ入麥汁を造る作業即ち仕込作業と、之に酵母を加へて生麥酒を造る**醱酵**作業との2つの工程を含んでゐる。



(1) 麥芽の製造 製餉用、アルコール製造用等の綠麥芽は床の上でも造られるが、麥酒用のものは發芽罐を用ゐ、且つ炒燥(加熱乾燥)を行ふのである。先づ大麥を2日間位水に浸して水を吸収させこれを**發芽罐** (Trommel) と稱する大きな水平圓筒に入れて發芽



第118圖 發芽罐

させるのである。此間絶えず圓筒内に濕空氣を流通させながら徐々に回轉して根が絡み合はないやうにする。幼根が麥の1.5倍位になつたら大きな乾燥室 (Malzdarre) に入れ、熱空氣を通じて乾燥し、最後に篩にかけて幼根を除去する。

(2) 麥芽汁の製造 麥芽をロールで粉碎し、麥芽100容積に對して水200容積加へ、銅製の罐に入れて65°C前後に加熱して糖化する。これを濾過し、ホップを加へて煮沸濾過し、5°Cに冷却して醱酵室に送る。

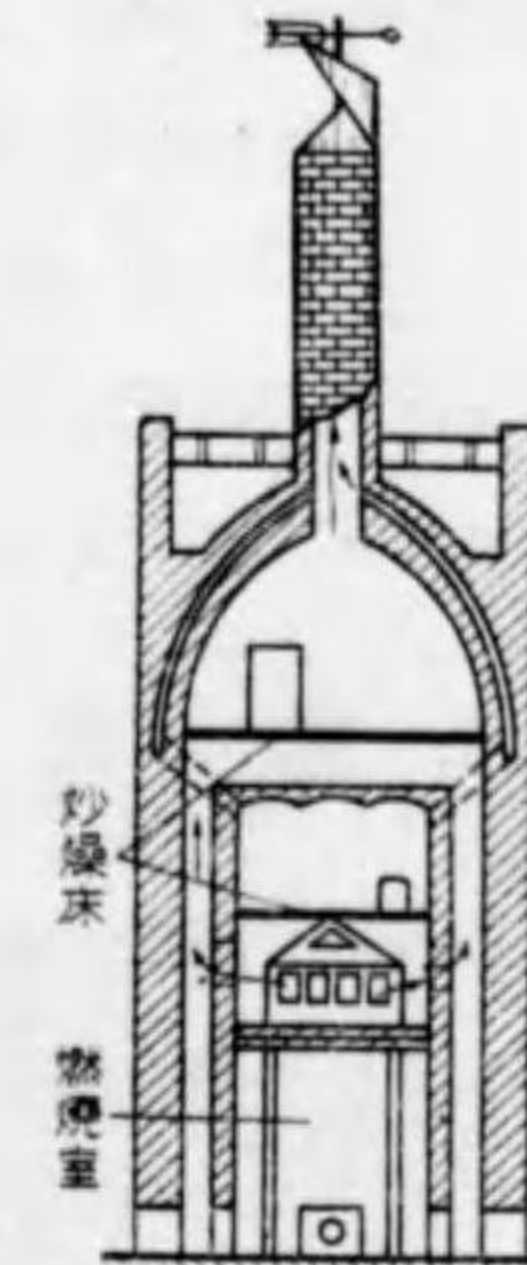
(3) 麥芽汁の醱酵 醱酵槽に麥汁を入れ、酵母を加へ10°Cで**主醱酵** (Hauptgärung) を行はしめる。

このとき生ずる炭酸ガスは液化してポンプに詰め、サイダー等に用ゐる。主醱酵は8~10日間で終るから沈澱した酵母を残して上澄液を貯藏室に移し、鋼製圓筒型の密閉槽に入れて5°Cに保つと**後醱酵** (Nachgärung) が行はれ3ヶ月で麥酒となる。なほ

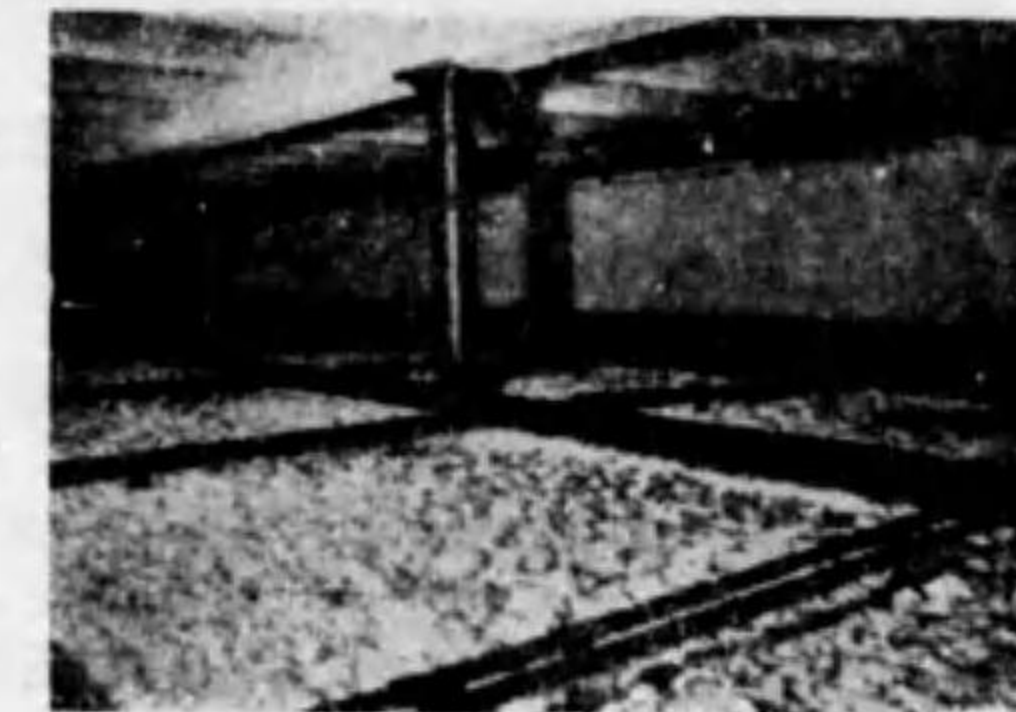
主醱酵の終りに沈澱酵母の良い部分(中層の處)を取つて置き次回の醱酵に用ゐ、また過剰の酵母は酵母劑などに用ゐる。

(4) 樽詰殺菌 貯藏した麥酒を濾過し、樽詰にして生ビールとし、又樽詰に詰め63~65°Cで30分位加熱殺菌 (Pasteurisieren) して製品となす。

### 4. 麥酒の成分



第119圖 麥芽乾燥室



第120圖 ビール醱酵室

水	.....87~92%
アルコール	..... 3~ 5
エキス分	..... 5~ 8
炭酸ガス	..... 0.2~0.4

エキス分は主としてデキストリンである。ビールの特徴はアルコールが少なくて、エキス分が比較的多いことである。

## 5. 葡萄酒

葡萄酒を醸造するには果梗を除去して壓碎し、汁を搾り出して放置すると果皮に附着してゐた酵母に依つて糖分が醱酵を起す。赤葡萄酒を造る時は果皮と共に醱酵させ、果皮の色素が溶出してから後に搾る。次に上澄液を取り低温で長期間貯蔵すれば葡萄酒となる。醸造中に生成する沈澱物は酒石(重酒石酸カリ)等である。

葡萄酒はアルコール6~13%を含み、糖類、酒石酸、枸橼酸、タンニン、芳香油、窒素質、色素、無機質等を含んでゐる。白葡萄酒は色が淡いもので赤葡萄酒は本來は葡萄の色素であるが、人工的に色素を加へたものもある。甘味葡萄酒は本來は葡萄の甘味を残したものであるが、近來は糖分を加へたものが多い。我國でポートワインと稱するものはアルコールまたは醸造酒に香料、着色料、糖分等を適宜調合してつくつたもので、混成酒の1種と見做すことが出来る。

## 第6節 醬油, 味噌, 酢

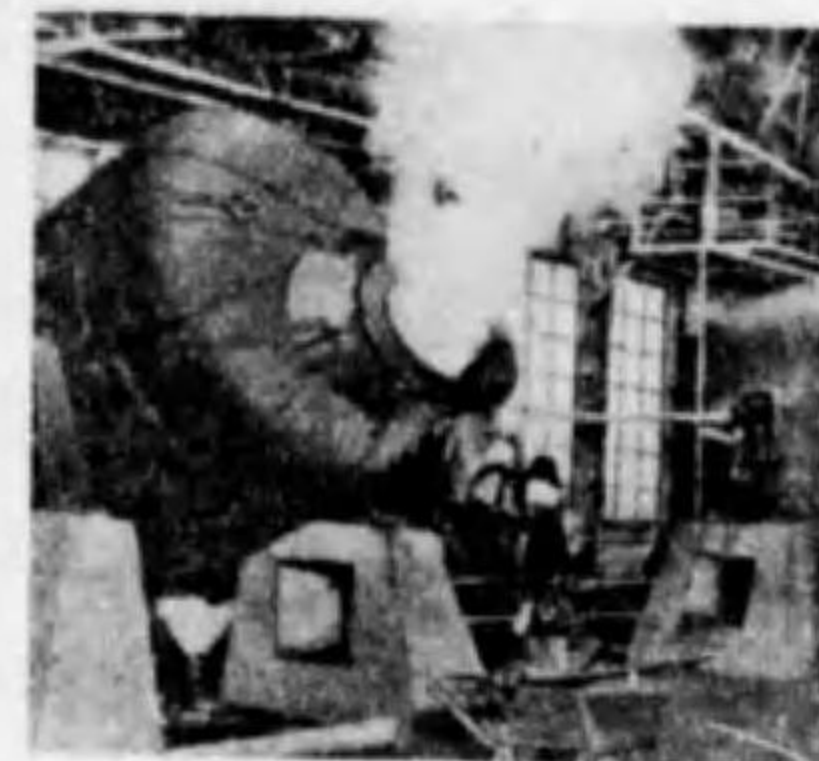
### 1. 醬油

要領 蒸した大豆と炒つた小麥とをまぜて種麴を加へておくと、數日間で麴が出来る。麴に食鹽水を加へ時々攪拌して1年位おくと、この間に

麴かび、酵母及びバクテリアが働いて複雑な醱酵を起し、大豆中の蛋白質から良味ある物質を生じ、小麥中の澱粉などから香氣ある物質を生ずる。かうして出来た諸味を搾つたものが醬油である。

醬油の味の本体はアミノ酸類と諸種の有機酸とが結合して生成したものである。

醬油の原料 醬油の原料は大豆、小麥及び食鹽である。大豆は之を水に浸し、加壓蒸煮罐で8~10ポンド(110~115°C)の蒸氣で1~1.5時間蒸煮して用ゐる。大豆は醬油の味を與へるアミノ酸供給原料で大豆中の油は不用物である。依つて近來は大豆粕(櫻豆)を大豆の代用として用ゐて醬油が造られるやうになつた。また大豆粕を鹽酸で加水分解して炭酸ソーダで中和し、これを原料又は補助原料として速醸醬油も造られるやうになつた。アミノ酸醬油と稱するのがこれである。



第121圖 大豆蒸煮釜

小麥は芳香と色を與へる原料である。普通は圓筒式の炒熱機で炒つて破碎して用ゐる。原料仕込割合の1例は大豆15石、小麥15石、食鹽15石、水30石である。

醬油醸造工程 (1) 先づ大豆と小麥とで麴を造り、(2) これを食鹽水中に仕込み、醱酵させて醱(諸味)となし、1~2年を経た後、(3) 醱を壓搾して生醬油を得、(4) これを火入して滓引をなし、樽、壺又は石油罐に詰めて製品とする。

(1) 製麴 蒸煮大豆と、破碎小麥とを混ぜ、種麴を分布して麴蓋に盛り、麴室に入れて置くと4日位で麴となる。麴の中には麴菌、酵母、細菌などが多種含まれてゐる。



(2) 醱酵 大きな樽, 又はコンクリート製の大きなタンクに食鹽水を入れ, 麴を投入して攪拌する。2~3日毎に壓縮空氣を吹込んで攪拌すると醱酵が最も都合よく進行する。

(3) 壓搾火入 醱を布製の袋に入れ, 壓搾機で壓搾して生醬油を得, 60°C 位で火入して滓引をしたものを製品とする。<sup>1)</sup>

## 2. 味噌

水の量を少くして醬油と類似の方法で醱酵させ, 醱酵した物を壓搾せず, そのまゝで用ゐるものが味噌である。

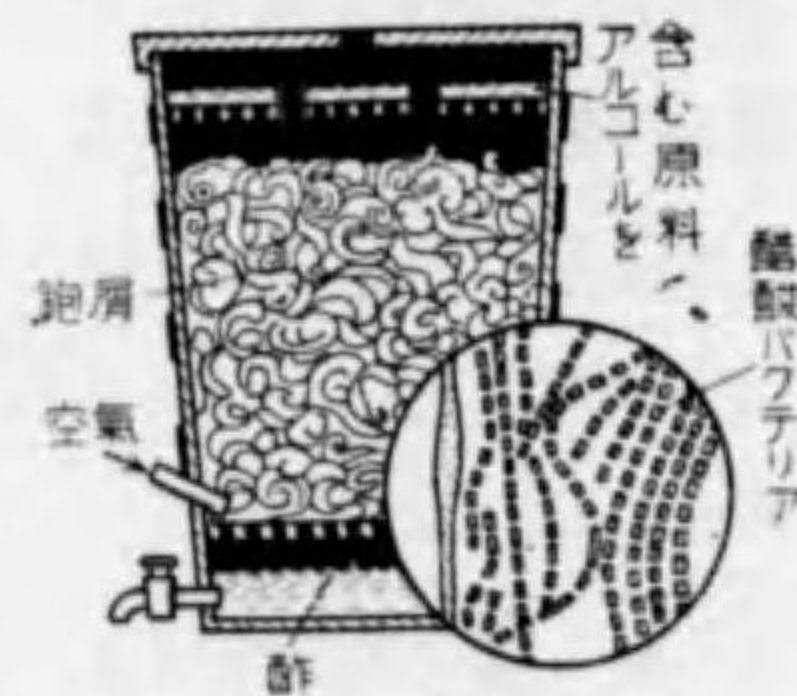
味噌の原料としては大豆, 米, 大麥, 裸麥等を用ゐる。味噌には色々の種類があるが大別すると2種類あつて, 米麴又は麥麴に蒸煮大豆と食鹽とを配合して造るものと, 大豆のみで麴を造り食鹽を配合して造るもの(名古屋味噌, 八丁味噌)とある。何れにしても味噌は大豆が主體である。又原料を桶に仕込んで1週間位おくと白味噌となり, 1年位おくと赤味噌となる。

## 3. 酢

酢は酒粕または腐敗酒中のアルコールを醋酸バクテリアの作用に依り空氣中の酸素で酸化させて造る。

酢の醸造法には舊式と速醸法とあり, 又我國では清酒や酒粕を原料として醸造する方法も行はれてゐる。舊式の醸造法では腐敗酒其他アルコール飲料の不良品に前回の醱酵で出来た醱酵液の1部分(醋酸菌が繁殖してゐるもの)を加へて醱酵させるので

1) 醬油の儼止劑としては氷醋酸, 芥子油等が有效である。



第122圖 酢の速醸

ある。

速醸法では醱を鉋屑の表面に流しかけて液の表面を廣くして, これに空氣を通ずるのである。醋酸菌は鉋屑の表面に附着してゐてアルコールの酸化を營む。原料としてはアルコールを水で薄め, 磷酸アンモニウム, 磷酸カリ等の營養分を少量加へて用ゐる。

米酢, 粕酢, 調合酢 我國では劣等な清酒又は變敗した清酒に種酢(醋酸菌を含む)を作用させて造つた酢が多い。これを酒酢又は米酢といふ。また1箇年位貯藏した酒粕を水で浸出し, その浸出液を醱酵させて造つた色の濃い酢もある。これを粕酢といふ。しかし現今では合成醋酸に調味料を加へた調合酢が多く造られてゐる。調合酢は一般に風味が劣るものである。

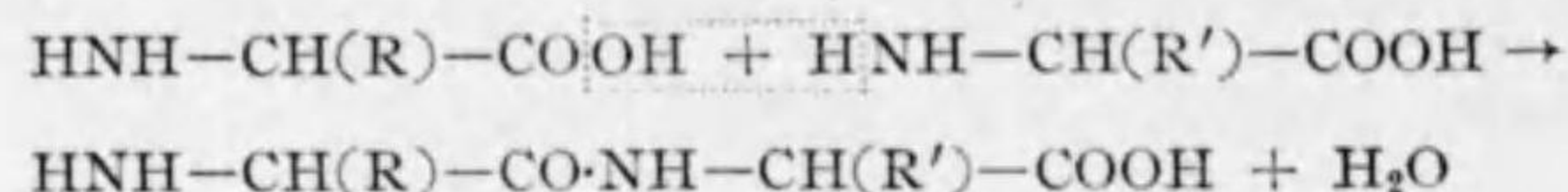
## 第23章

## 蛋白質, 革, タンニン

## 第1節 アミノ酸

## 1. アミノ酸と蛋白質との関係

蛋白質を加水分解すると種々のアミノ酸を生ずる。アミノ酸はアミノ基を有するカーボン酸であつて  $R-CH(NH_2)-COOH$  なる一般式で示される。アミノ酸は蛋白質を構成する単位であつて、蛋白質は多数のアミノ酸分子のペプチド結合  $-CO-NH-$  より成る高分子化合物と考へられる。



獨逸で蛋白質及び炭水化物の研究者として名聲を轟はれた大化学者エミル・フィッシャー (Emil Fischer) はアミノ酸 18 個 (グリシン 15 個とロイシン 3 個) を連結させてポリペプチド (オクタデカペプチド) を合成した。

かやうにして、アミノ酸の分子が多数に結合して蛋白質を構成する。アミノ酸の種類は餘り多くないが (約 30 種)、これらのアミノ酸を色々な組合せると種々なる蛋白質が殆ど無数に生ずる。ナイロンと稱する新合成蛋白質もアミノ酸の縮合物とも見做し得る。(274頁)

## 2. アミノ酸の性質

アミノ酸は所謂両性物質 (Ampholyte) であつて酸としても鹽基としても解離する。而して兩方への解離度が相等しくなるやうな液の水素イオン濃度 pH を等電點 (Isoelectric point) といふ。蛋白質はアミノ酸の結合より成るものであるから蛋白質にも亦等電點がある。等電點に於ては蛋白質

は最も溶解難いのであつて沈澱, 凝固等を起す。

アミノ酸が有機酸と結合した鹽類には味の良いものがあつて、これらが醤油の味の根源をなし、又アミノ酸がアルカリと結合した鹽類にも良味を呈するものがあつて市販の「味の素」がその例である。

## 3. アミノ酸の種類

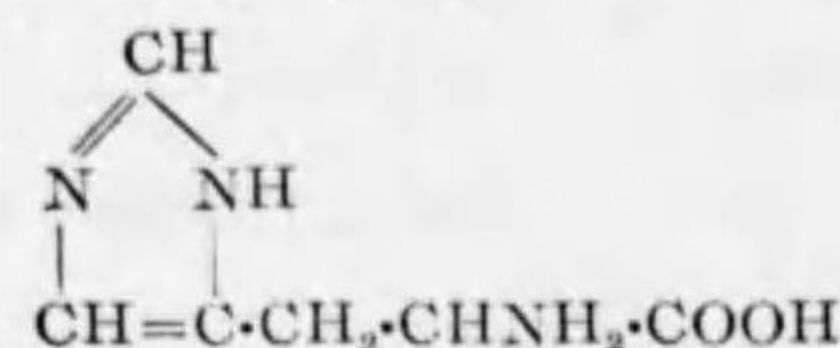
蛋白質を加水分解すると種々のアミノ酸の混合物が得られる。これらのアミノ酸類を一々單離することは容易では無いが、これを丹念に研究して種々のアミノ酸が発見された。斯くしてエミル・フィッシャーの頃に 17 種のアミノ酸が知られ、其後更に 14 種発見されたので現在は 31 種のアミノ酸が知られてゐる。

今重要なアミノ酸をあげて見ると次の如くである。但し星印 (\*) を附したアミノ酸は營養上特に重要なアミノ酸であつて、食物中にこれを缺く時は動物は生育しないものである。

グリコロール (グリシン)	$CH_2NH_2 \cdot COOH$ (殆どすべての蛋白質に含まる)
アラニン	$CH_3 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$
ヴァリン	$(CH_3)_2CH \cdot CHNH_2 \cdot COOH$
ロイシン	$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$
フェニルアラニン	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$
*チロシン	$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$
*シスチン	$HOOC \cdot NH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$
グルタミン酸	$HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$
*リジン	$NH_2 \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$
*アルギニン	$HN=C(NH_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$

1) ゼラチンにはトリプトファンが含まれてゐないから動物はゼラチンのみの蛋白質給源では生育出来ない。牛乳カゼインはシスチン含有量が充分でない。

## \*ヒスチジン

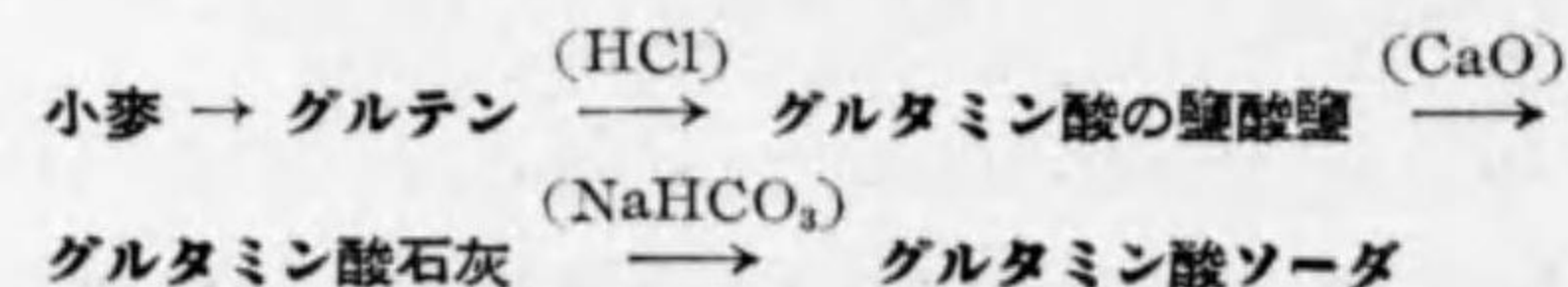


\* 栄養上特に重要なアミノ酸

蛋白質を加水分解すると大抵はこれらのすべてのアミノ酸を生ずるのであるが、蛋白質の種類によつて各種アミノ酸の含有量を異にするものである。即ちアミノ酸の分布が一様でないのである。

## 4. アミノ酸工業

**調味料** アミノ酸の工業として最も古いものは調味料の工業である。**味の素**は池田菊苗博士に依つて發明された調味料であつて世界的に有名である。味の素は小麦の蛋白質を鹽酸で加水分解して得られるグルタミン酸のナトリウム鹽( $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COONa}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )である。之を造るには小麦粉を水で捏ね水洗して澱粉を去り、得たる蛋白質(グルテン)に濃鹽酸を加へて加熱分解し、冷却してグルタミン酸の鹽酸鹽を析出せしめ、之を水に溶して石灰を加へ、グルタミン酸石灰を析出させ、これに重碳酸ソーダを加へると炭酸石灰が沈澱してグルタミン酸ソーダの液が得られる。これを真空蒸發して製品にする。



近年は小麦蛋白質の外に大豆蛋白質(大豆粕)其他のものを用ゐて同様な調味料も製造されるやうになつた。

**アミノ酸醬油** 大豆粕を鹽酸で加水分解して得られるアミノ酸混合液を炭酸ソーダで中和して之を醬油の原料若しくは補助原料として用ゐるやう

になつた。之をアミノ酸醬油と稱してゐる。

## 第2節 蛋白質

## 1. 蛋白質の組成

蛋白質は主としてアミノ酸の結合物より成り、また更に之と磷酸、炭水化物、色素等と結合した複雑な蛋白質もある。

多くの蛋白質を平均して見ると窒素の含有量は大體蛋白質の重量の16% 即ち 1/6.25 に當つてゐる。

蛋白質を硫酸、濃鹽酸、苛性ソーダまたは酵素を用ゐて加水分解すると先づ蛋白質の巨大分子が次第に崩解して水に可溶性のプロテオース、ペプトン等の小分子のものとなり、さらに分解してアミノ酸數個の結合物即ちペプチド(Peptide)となり、終に個々のアミノ酸となる。

## 2. 蛋白質の反應

蛋白質には固有の反應があつて蛋白質檢出の場合に應用される。蛋白質の反應として重要なものをあげると次の如くである。

(1) **ミロン反應**(Millon's reaction) 濃硝酸に水銀を溶かし之を水で薄めたミロンの試薬と共に蛋白質を煮ると赤褐色を呈する。之は蛋白質にフェノール基( $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ )の存することを示す。

(2) **ビウレット反應**(Biuret reaction) 蛋白質に濃苛性ソーダ液を加へ、之に硫酸銅の稀薄溶液を1~2滴加へると赤紫色を呈する。之はアミノ酸同志が結合してゐる結合の箇所即ち  $-\text{CO}\cdot\text{NH}-$  なる原子團の存在を示すものであつて、單獨のアミノ酸は之を示さない。従て蛋白質の加水分解を行ふ場合に分解の途中で時々ビウレット反應を試みると完全にアミノ酸にまで分解したか否かを知ることが出来る。

(3) **キサントプロテイン反應**(Xanthoprotein reaction) 蛋白質に濃硝酸を加へて熱すると黄色を呈する。これは蛋白質にフェニル基  $-\text{C}_6\text{H}_5$  が存在することを

示すものである。

### 3. 蛋白質の分類

〔I〕 單純蛋白質 (Simple proteins) アミノ酸のみより成るもの。

- (1) **アルブミン** 水に可溶、加熱に依り凝固するもの。卵白アルブミン、血清アルブミン、小麦のロイコシン等がこれに屬する。
- (2) **グロブリン** 水に不溶、鹽類稀薄溶液に可溶。硫酸又はマグネシウム鹽の濃溶液で沈澱する。大豆のグリシニンはこれに屬する。
- (3) **グルテリン** 水、稀薄鹽類液に不溶、稀酸、稀アルカリに可溶。
- (4) **アルコール溶性蛋白質** 水、鹽類液に不溶、稀酸及 70~80% アルコールに可溶。小麦のグリアチン、玉蜀黍のツェイン等。
- (5) **アルブミノイド** 鹽類液に不溶。濃酸、濃アルカリに可溶。皮膚、毛髪、爪等のケラチン。骨、腱等のコラーゲン等が之に屬する。
- (6) **ヒストン** 稀酸及び水に可溶、アンモニアで沈澱し、鹽基性を有するもの。ヘモグロビン中のグロビンなどが之に屬する。
- (7) **プロタミン** 水に可溶、熱しても凝固せず。強鹽基性のもの。

〔II〕 複合蛋白質 (Conjugated proteins) 非蛋白質と結合してゐるもの。

- (1) **ヌクレオプロテイン** ヌクレイン酸と結合してゐるもの。これは細胞核の主成分をなすものである。
- (2) **グリコプロテイン** 炭水化物と結合したもの。粘液の主成分。
- (3) **フォスフォプロテイン** 磷を含む蛋白質。牛乳の**カゼイン**、卵黄中の**ヴィテリン**等がこれに屬する。
- (4) **クロモプロテイン** 血液中の色素**ヘモグロビン**等。
- (5) **レシトプロテイン** レシチンと化合してゐるもの。

〔III〕 誘導蛋白質 (Derived proteins) 蛋白質が變化したもの。

- (1) **プロテアン**、**メタプロテイン**、**凝固蛋白質** これらのものは蛋白質が僅かに變性したものである。
- (2) **プロテオース**、**ペプトン**、**ペプチド** これらのものは蛋白質が加水分解に依つて次第に深く變化したものである。

### 4. 主なる蛋白質

蛋白質には多くの種類があるが、主なものを挙げると次のやうである。

(1) **アルブミン** (Albumin) 卵白の主成分で、筋肉、血液等にも含まれてゐる。アルブミンは水に可溶であつて熱すると凝固し、又タンニンを加へると凝固して水に不溶となる。

(2) **カゼイン** (Casein) 牛乳に酸又はラブ酵素を加へると凝固分離する。アルカリ又は石灰と混じり**膠着劑**となして木材の接合などに用ひ、またこれをホルマリンで硬化して角質様の可塑物即ち**ガラリット** (Galalith) を造る。又**人造纖維ラニタール** (273頁) などを製する。

(3) **ゼラチン** (Gelatin) 動物の皮膚、軟骨、腱などを水で煮ると膠が得られる。これを精製してゼラチンをつくる。例へば骨を酸で処理し、次で 110~120°C で水と共に煮沸しその溶液を蒸發すると膠が得られる。

又寫眞用ゼラチンなどを造るには**犢の皮**を水洗して石灰乳に數週間浸した後水洗し鹽酸で脱灰して水洗し、これに數倍の水を加へて 70°C で 5~8 時間加熱し、この抽出液を濾過し、70°C で減壓蒸發して濃縮し、これを冷却凝固させ細斷して乾燥する。尙近年は鯨の皮など水産動物を原料としてゼラチンを製することが行はれるやうになつた。

ゼラチンは料理、菓子、寫眞感光膜、接合劑、菌類の培養基などに用ひられる。ゼラチンを長く煮ると次第に變性して終に凝固性を失ふ。

(4) **ケラチン** (Keratin) 動物の表皮、羽毛、爪等の角質の主成分である。シスチン(硫黄を含むアミノ酸)を多く含んでゐるのが特徴である。

(5) **グリシニン** (Glycinin) グロブリンの 1 種であつて大豆の中に含まれてゐる。その性質がカゼインに類似してゐるから**大豆カゼイン**ともいはれ、牛乳カゼインの代用品として用ひられる。例へば膠着劑、可塑物、

人造纖維シルクール、製紙のサイズ等として應用される。

**大豆粕の應用** 大豆蛋白質は大豆粕をアルカリで抽出して酸で凝固させて分離することが出来る。然し大豆蛋白質は熱、藥品等に對して甚だ敏感で變性を來し易いから取扱が困難である。優良な蛋白質を得るには大豆を低温抽出で處理した大豆粕を原料とする必要がある。膠着劑、製紙サイズ等として用ゐる場合には蛋白質を抽出せず大豆粕(炭水化物を含む)の儘で應用する方が良い結果が得られる。

尙大豆粕は鹽酸で分解し調味料を製し或はアミノ酸醬油等に應用する。

**豆腐** 大豆を水に浸し磨碎したものを煮沸し、これを搾つた汁に苦汁又は鹽化カルシウムを加へるとグリシニンが凝固して豆腐が出来る。但し豆腐には大豆の油も含まれてゐて良味を呈する。

(6) **レグミン (Legumin)** グロブリンの1種であつて豌豆の中に含まれてゐる。豌豆を硬水で煮るとレグミンが硬水の中のカルシウムと化合して不溶性のものとなり、消化率が甚だ悪くなる。

(7) **グルテン (Gluten)** 小麦粉を水で捏ねて之に水をかけると澱粉が流れ去つて蛋白質が残る。これがグルテンである。グルテンは麩の原料となり、また之を加水分解してグルタミン酸を造り調味料とする。

### 第3節 タンニン類

#### 1. タンニンの所在

タンニンは没食子、五倍子(蟲の作用で植物の枝、葉などに分泌する物)などに含まれ、又榲、栗等の樹皮、茶の葉、果實等廣く植物界に分布してゐる。

1) **グルテン** 製パンの時のパン焼性 (Baking quality), うどん、マカロニー等の粘結性はグルテンの量とその物理化學的性質に關係する處が大きい。

タンニン類は原料に依つて性質が異り従つて用途も異なる。

**タンニン劑** タンニン劑はタンニン含有植物質を温湯で浸出して得られるものであるが、鞣皮、染色等に適するタンニン劑が年々不足を告げて來たので、想思樹、製紙用木材等の樹皮或は亞硫酸パルプ廢液等からタンニン劑を得ることに努力し、更に合成タンニンの問題を研究する必要がある。



第123圖 (左)没食子, (右)五倍子

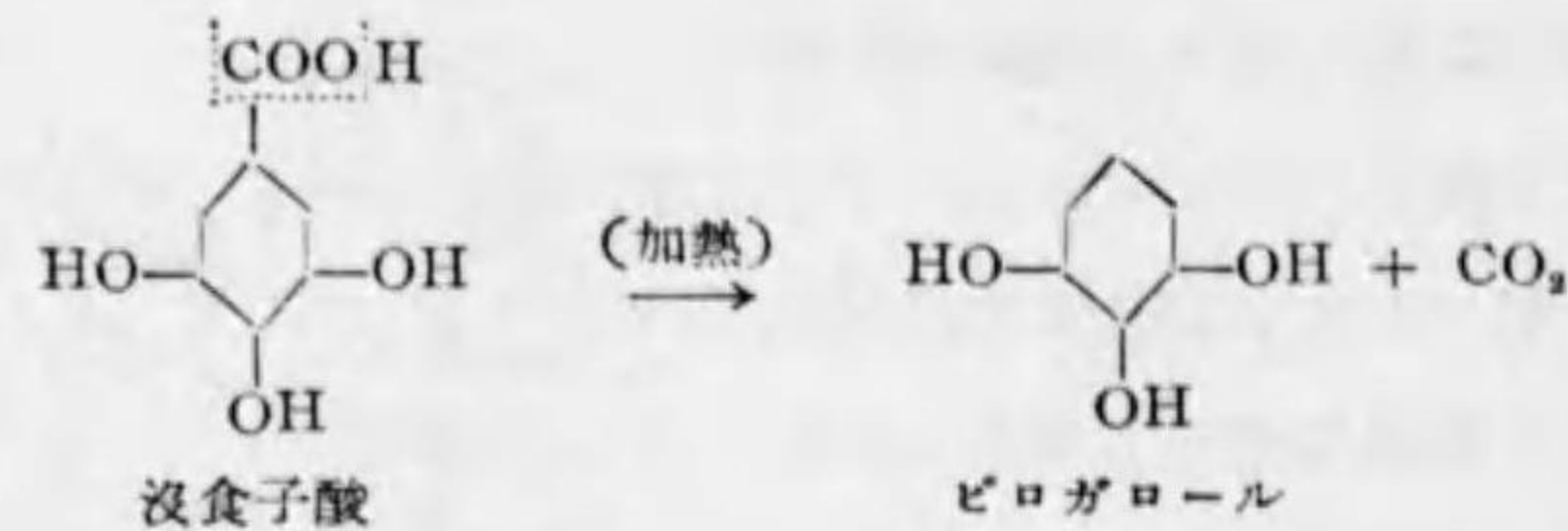
#### 2. タンニンの性質

- (1) タンニンは澁味を有する
- (2) 第二鐵イオンと結合して黑色顔料を生ずる……筆記用インキに應用
- (3) コラーゲン、ゼラチン等の蛋白質を凝固させる……皮を鞣すに應用
- (4) 染料と化合してこれを不溶性となす……染色媒染劑に應用

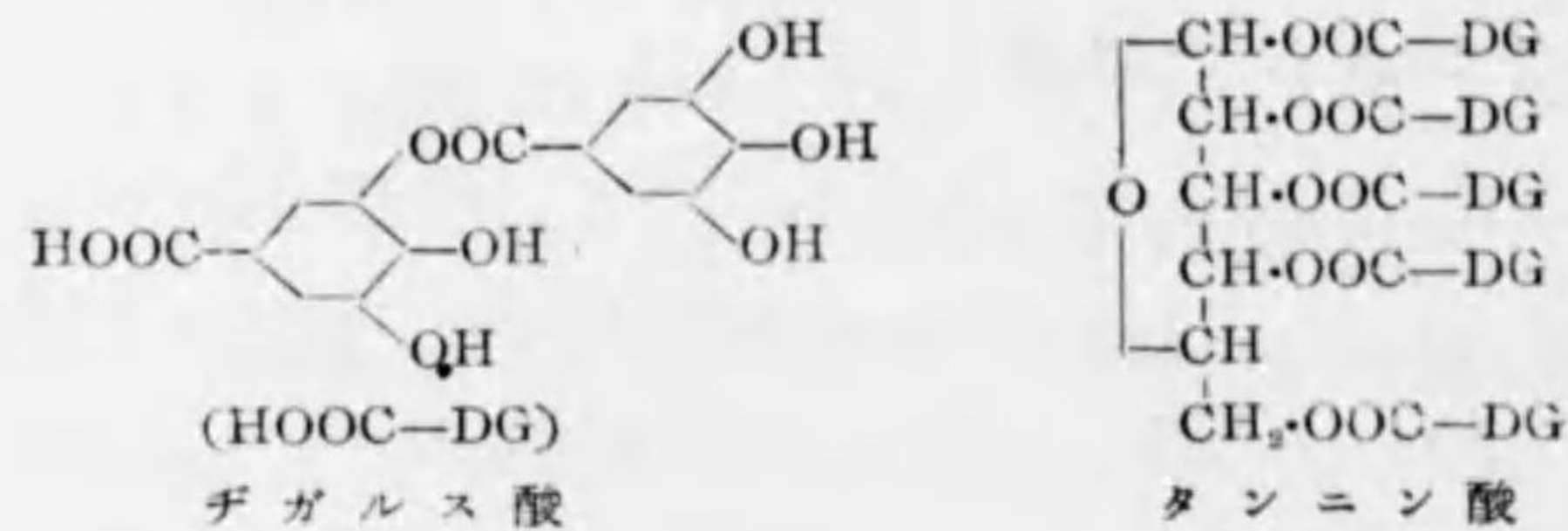
#### 4. タンニンの構造

タンニンには色々の種類があり、化學的組成も種々あるが、タンニンは一般に多價フェノールの誘導體と見做され、没食子酸またはカテコールと葡萄糖と化合して出來たものであるか、またはこれに類似した構造を有する物質であると考へられる。

没食子タンニン又は没食子酸を熱すると、**ピロガロール (Pyrogallol)**を生成する。



タンニン類の中で没食子タンニン、即ちタンニン酸と稱せられるものゝ化学的構造は確實に決定された。即ち、タンニン酸は1分子の没食子酸のカーボキシル基が他の1分子の没食子酸の水酸基と結合して**ヂガルス酸**(Digallic acid)と稱するエステルとなり、このヂガルス酸5分子と葡萄糖1分子中の水酸基5個とが化合してエステルとなつたもの、即ちペンタ・ヂガロイル・葡萄糖である。



## 第4節 革及び其代用品

### 1. 革 (Leather)

動物の皮はそのまゝでは腐敗したり硬くなつたりして實用になり難い。依つてこれを鞣して柔軟性、耐久性、耐水性等の良い性質を與へたものが**革**(なめしがは)である。

**鞣皮要領** 皮を鞣すには、先づ之を石灰水に浸した後、鈍刀で削つて毛を去り、次に酸性浴に浸して石灰を除く。次に櫨の樹皮、五倍子等から

製したタンニン剤に浸すと、タンニンが皮の本質をなす**コラーゲン**(Collagen) (水で煮るとゼラチンを生ずる蛋白質)と結合して革となる。又タンニン剤の代りに重クロム酸カリなどを用ゐて皮を鞣す方法もある。

### 2. 革の原料

革の原料としては牛、馬、山羊、羊、鹿、豚、犬、猫、鱈、蛇、鮫、鯨、うつぼなど種々あるが、其内で**牛皮**が最も重要なものである。

皮は表皮、真皮、内皮の3層から成る。真皮は革となる主要部であつて、真皮の表面を**銀面**といふ。表皮と内皮は革には無用のものである。内皮を取り去つた面を**肉面**といふ。即ち革となる部分は真皮であつて、その表面が銀面であり、内面が肉面である。

生皮を貯蔵するには乾燥して**乾皮**とするか、または食鹽に漬けて**鹽皮**とする。これを工場に運んで革にする。

### 3. 製革の順序

皮から革をつくる順序は次の如くである。

- (1) 乾皮又は鹽皮を水に浸して生皮の状態に戻し(生戻し)、
- (2) 次に之を石灰乳に浸して毛根をゆるめ(石灰漬け)、
- (3) これを木臺に載せて鈍刀で摩擦して毛を削り取る(脱毛)、
- (4) 次に硼酸、乳酸、醋酸等の酸の液に浸すか、または犬糞または鳥糞の浴に浸して石灰を除去し(石灰戻し)、
- (5) 次に鞣剤を用ゐて鞣すのである。

### 4. 鞣法

鞣法には植物鞣法と礦物鞣法との2種がある。

(1) 植物鞣法(タンニン鞣法) 櫟の樹皮等を水で浸出した溶液に皮を浸してタンニンを皮に浸み込ませる方法である。

(2) 礦物鞣法(クロム鞣法) 皮を重クロム酸カリと鹽酸とを含んだ溶液に浸して吸収させ、後チオ硫酸ソーダと鹽酸とを含んだ溶液に浸すとクロム鹽が皮の中に沈着して漸次革となる。またクロム明礬に炭酸ソーダを加へた溶液に皮を浸しても革となる。

鞣法の比較 概して云へば、厚い硬革にはタンニン鞣法が適してゐて、薄い軟革にはクロム鞣法が適してゐる。タンニン鞣法の革は普通は赤褐色を呈してゐる。クロム鞣法に依るものはクロム鹽のために綠色を帯びたものが多い。これは普通に黑色其他の染料で染色を行ふ。白色の革は明礬などで鞣したのか、又は漂白したものである。毛皮は脱毛を行はないでクロム明礬又は普通の明礬で鞣すのである。

## 5. 革の代用品

代用品の必要 我國では革の原料たる牛皮その他のものが乏しく、またタンニン劑も缺乏してゐる。近時犬、豚等の革の外、鮫、鯨、うづぼ等の水産皮革が造られるやうになつたが、これではまだ不充分である。そこで我々は革の代用品を使用することが必要なのである。革の代用品としてはブック、擬革、堅紙その他種々のものが用ゐられてゐるが、中でも擬革と堅紙は重要なものである。

(1) 擬革(レザー)(Artificial leather) 最も普通の擬革は布の面に硝化綿ラッカーを塗布し、其表面に銀面の如き人工銀面を型捺機で附與したものである。尙硝酸纖維素の膜を軟化させる目的で蓖麻子油、亞麻仁油等を加へ、又顔料を加へて着色したラッカーを塗る。この外ゴムを主劑としたものを布の面に塗布したものもある。

擬革は外觀が極めて優美であるが、丈夫さと耐久力に缺けてゐる。しかし使用の目的によつては充分に代用品となる。

(2) 堅紙(Vulcanised fiber) これはヴァルカン・ファイバーまたは單にファイバーとも稱せられてゐる。堅紙は薄葉紙を鹽化亞鉛の濃厚溶液に浸して膨潤させ、これを幾枚も重ね合せて強壓を加へ、次で水洗、乾燥して得られるものである。堅紙は堅牢、耐水性、耐油性等の特徴があり、また穿孔、平削なども出来て加工に便である。堅紙は非常に丈夫なものであるから革の代用品として、鞆、トランク、ランドセルなどをつくるには申分の無いものである。

## 第24章

## 火薬, 化学兵器, 花火, マッチ

## 第1節 火 薬

## 1. 火薬とは何か

火薬 (Explosives) とは不安定な平衡状態に結合 (又は混合) した固体或は液体であつて, 軽微な攪亂作用に依つて化学變化を起し, 原容積に比して非常に多量のガスを急激に發生し, 且つこのガスは化学變化の發熱の爲に非常に膨脹するものであつて, 従つて極めて高い壓力 (數千氣壓) を發揮するものである。

## 2. 火薬の分類

I. 組成に依る分類 火薬は可燃體と助燃體 (酸素供給劑) とより成り, 両者が混合物となつてゐるものと, 1つの化合物となつてゐる物とある。この組成に依て火薬を分類すると次の2大別となる。

(1) 混合火薬類 黑色火薬, カーリット, 液体空氣爆薬等は混合火薬である。

液体空氣爆薬は液体空氣を石炭, 木炭等の可燃體に吸収させて用ゐる。これは採石場, 露天掘等に使用する場合がある。

(2) 化合火薬類 これは分子中に爆發生成物を造るに必要な元素をすべて包含してゐて, それらが不安定な結合状態にあるものである。ニトロ化合物, 雷汞, 窒化鉛等は化合火薬の例である。

I. 性能に依る分類 火薬を性能に依つて分類すると次の2種となる。

(1) 猛性火薬類 (爆薬) 爆發速度毎秒 2,000~8,000m の猛烈さで爆轟を起すものであつて, これを爆薬とも稱する。ピクリン酸, ダイナマイト等はこの例である。

(2) 緩性火薬類 (火薬) 爆發速度毎秒 12cm~300m の程度で爆燃を起すものであつて, これを單に火薬ともいふ。黑色火薬, 無煙火薬等はこの例である。

II. 取締に依る分類 火薬類取締法の規則では上記2種の外に火工品を加へて3種に分類してゐる。即ち,

(1) 火 薬      (2) 爆 薬      (3) 火 工 品

火工品といふのは火薬又は爆薬を装填して直ちに使用可能なやうにしたものをいふ。彈薬 (彈丸, 地雷, 水雷等) 及び煙火類 (花火) は火工品である。

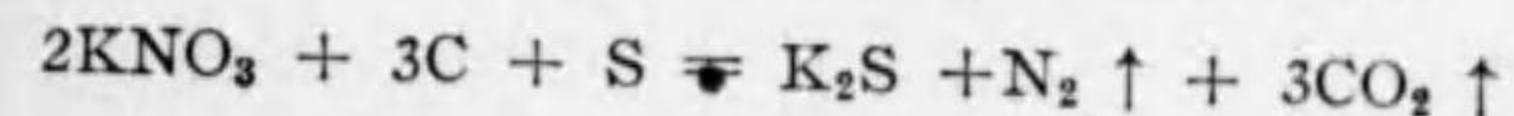
IV. 用途に依る分類 火薬類を用途に依つて分類すると次の4種となる。

(1) 發射薬      (2) 炸 薬      (3) 爆破薬      (4) 起爆薬

## 3. 發 射 薬

發射薬は彈丸を發射するのに用ゐるものであつて比較的緩徐に燃え火砲を破壊するやうな瞬時の高壓を生じないものである。發射薬に次のやうなものがある。

(1) 黑色火薬 硝石, 木炭, 硫黄を混合したもので, これに點火すると激烈な反應を起し, 急激に多量のガスと熱とを發する。



黑色火薬の組成の1例は硝石 (75%), 木炭 (15%), 硫黄 (10%) である。黑色火薬は爆壓が高く, 發煙が多くて發射薬としては餘り良くない。黑色火薬は獵用, 花火打揚用等に用ゐられる程度である。但し導火線用と



して多く用ゐられる。

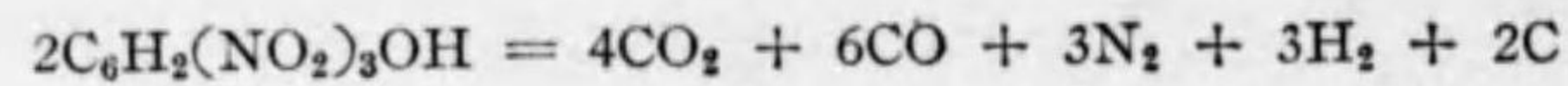
(2) 無煙火薬 無煙火薬には、(1) 綿薬に少量の安定剤(ジフェニルアミン)を加へアルコールとエーテルで捏つたもの、(2) ニトログリセリンと綿薬との混合物に安定剤として少量の石油ゼリー(不純なワセリン)を加へてアセトンで捏つたもの、(3) ニトログリセリンに綿薬を溶かして膠化させたもの等がある。何れも管状、紐状その他適宜の形となして乾燥したものである。

#### 4. 炸 薬

砲弾、水雷、地雷等を炸裂させるのに用ゐるもので、**ピクリン酸**、**トリニトロトルオール**(Trinitrotoluol)(T.N.T.)等が主要なものであるが其他**黑色火薬**、**強綿薬**(窒素量 12.76~13.48%)なども用ゐられる。

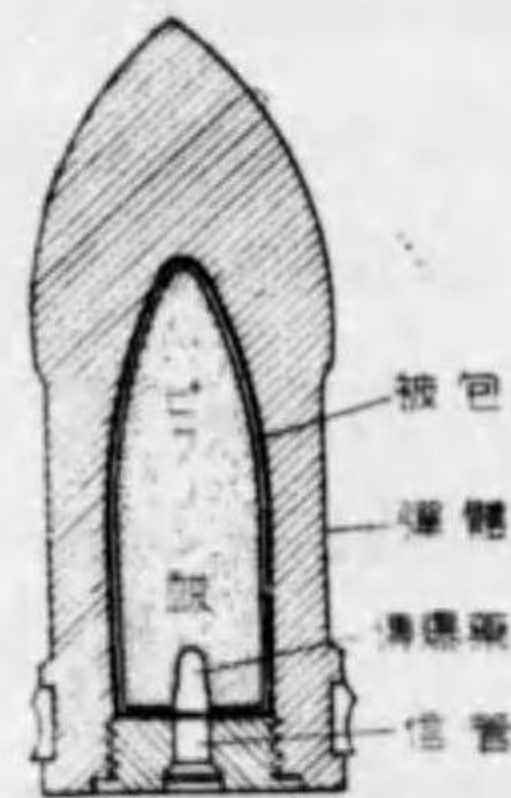
炸薬は一般に感度も高く、爆発威力の大きいものである。

**ピクリン酸**は石炭酸を硝化して得られる黄色針状の結晶で**黄色薬**ともいふ。點火すると単に燃えるだけであるが、雷管を用ゐると爆轟する。



ピクリン酸は金属と化合して極めて敏感なピクリン酸鹽を生じて危険であるから、砲弾等に直接装填するわけには行かない。依つて先づピクリン酸を150°位で熔融し、これを紙製の被包の中に鑄込み、更にこれをフランネルで包んで弾腔に装填するのである。(第124圖)

**トリニトロトルオール**(Trinitrotoluol=T.N.T.)は**トロチル**(Trotyl)ともいふ。トルオールを硝化して得られる茶褐色の針状結晶で**茶褐薬**ともいふ。トロチルは酸性で無い



第124圖 砲弾

から被包をせず、直接弾丸の中に鑄込む。

#### 5. 爆 破 薬

軍事、鑛山、土木、農業等に於て土地、岩石、建物等を爆破するのに用ゐるものである。短時間で爆発反應が完了し、目的に適應した爆発力を有し、衝撃、摩擦等に對してはなるべく鈍感で、一定の起爆方法に依つて容易に且つ確實に爆発する必要がある。

爆破薬には種類多く、**黑色火薬**は安價であるから採石場、土木工事等に用ゐられ、**綿薬**は鑛山等で用ゐられ、又軍用には**ピクリン酸**、**トリニトロトルオール**等が用ゐられるが、爆破薬として最も重要なのは**ダイナマイト**である。其他**カーリット**、**硝安爆薬**等も鑛山方面に重要である。

(1) **ダイナマイト**(Dynamite) **ダイナマイト**はノーベル氏に依つて發明されたもので、**ニトログリセリン**を珪藻土に吸収させたものである。又珪藻土の代りに木粉、智利硝石等の活性物質を用ゐたものもある。

(2) **膠質ダイナマイト** **ニトログリセリン**の中に**綿薬**を溶かして固めたものであつて、爆発力が極めて強大である。普通は**ニトログリセリン**と弱綿薬とを加熱熔融して造る。

(3) **カーリット**(Carlit) これは**カールソン氏**(Carlson)の發明したもので、**過鹽素酸アンモン** $NH_4ClO_4$ に珪素鐵、木粉、石油ゼリー等をまぜたものである。**カーリット**は廉價であるから採石場などで用ゐる。

(4) **硝安爆薬** **硝酸アンモン**に少量の**ニトロ化合物**(**ジニトロナフタリン**等)を加へたものである。

**硝安爆薬**は爆発温度低く炭坑で用ゐても炭塵に點火爆発を起すことなく安全であるから**安全爆薬**とも稱せられてゐる。

## 6. 起爆薬

爆薬を起爆するために用ゐるもので起爆装置に感ずる感度を有し、その少量を以て多量の火薬を起爆し得るものである。普通は雷汞  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ 、窒化鉛  $\text{PbN}_2$  等を銅管またはアルミニウム管に填めて雷管として用ゐる。これらは頗る敏感であつて僅かの刺戟で爆発する。

**雷汞** 水銀を硝酸に溶かし、生成した硝酸水銀の溶液にアルコールを加へて造る。普通は鹽素酸カリを混合して銅管に装填するものである。

**窒化鉛** 金属ナトリウムにアンモニアを通ずると、ソーダアミド ( $\text{NaNH}_2$ ) を生じ、これを加熱して亜酸化窒素を通ずると、窒化ソーダ ( $\text{NaN}_3$ ) と苛性ソーダを生ずる。これを硝酸又は醋酸で中和し、硝酸鉛又は醋酸鉛を作用させると窒化鉛を沈澱する。窒化鉛は銅とよく作用するからアルミニウム管を使用する。

## 第2節 化学兵器

## 1. 化学兵器とは何か

人畜に損傷を與へる爲戰場で使用する毒ガス、發煙劑、燒夷劑等の化学的軍用材料を總稱して化学兵器 (War chemicals; Chemical warfare) といふ。

化学兵器は歐洲大戰の末期 1915 年頃に出現し、現在各國で秘密裡に大々的研究を行つてゐる。

## 2. 毒ガス

主として軍事上重要なものであるが、殺蟲用などにも使用され、また染

料製造の原料として用ゐられるものもある。

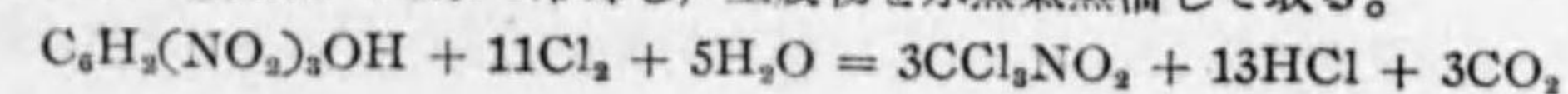
著名な毒ガスを挙げると第 17 表の如くである。

第 17 表 主要毒ガス一覽表

種類	名稱	生理作用	形態	特性	1分間致死量 (g/m <sup>3</sup> )	防 毒 劑	
窒 息 性	鹽 素	呼吸系統に作用し、肺臓に傷害を與へ、窒息死に至らしむ	氣體	一時性、速效性	6	次亞硫酸ソーダ液	
	ホスゲン				0.3		アルカリ液
	ヂホスゲン				0.3		ウロトロピン 過マンガン酸カリ
噴 嚏 性	ヂフェニルクロルアルシン	クシャミ及び嘔吐	固體	一時性、速效性	1.8	過マンガン酸カリ 過酸化ソーダ 綿、フェルト	
	ヂフェニルシアンアルシン						クシャミ性
糜爛性	イペリット	皮膚を發疱糜爛し、眼及び呼吸器を冒す持久性あり	液體	持久性、速效性	0.3	晒粉アルカリ液 アルカリ液 活性炭	
	ルイサイト						
催 涙 性	クロルピクリン	催涙性、著しき窒息性、催涙性	液體	半持久性、速效性	0.9	アルカリ液	
	クロルアセトフェノン						
中 毒 性	青 酸	神経及び組織に作用し、中毒死	液體	一時性、速效性	0.6	アルカリ液 ホフカリット (酸化劑)	
	一酸化炭素						氣體

(1) **クロルピクリン**  $\text{CCl}_3\text{NO}_2$  無色の重い液體であつて、その蒸氣は催涙性がある。防護するには活性炭を入れた防毒面を用ゐる。

クロルピクリンは 1917 年 3 月獨逸軍が用ゐたものである。穀象蟲、南京蟲等の驅除にも適してゐる。クロルピクリンを造るには晒粉に水を加へて糊状となし、これにピクリン酸を加へて水で冷却し、生成物を水蒸氣蒸溜して取る。



(2) **ホスゲン** (Phosgene)  $\text{COCl}_2$  一酸化炭素と鹽素を觸媒の活性炭に通じて造られる。液化し易い無色のガスで、之を吸入すれば肺が犯されて

窒息死に至る。防護剤としては活性炭、軽石、珪藻土等にヘキサメチレンテトラミン  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  とアルカリを加へたものを用ゐる。

ホスゲンは染料、香料等の製造原料としても有用である。

1915年12月獨逸軍は英軍に對してホスゲンの雲状放射(風向きを利用する)を行つて攻撃した。ホスゲンの防護剤としては活性炭とソーダ石灰を用ゐた防毒面を用ゐ、又ヘキサメチレンテトラミン(ウロトロピンとも稱し、ホルマリンとアンモニアを結合させて製せられ、火薬の原料、醫藥等に用ゐるもの)の水溶液に炭酸カリを加へ、珪藻土等に吸収させたものを用ゐる。ウロトロピンはホスゲンの消毒にも用ゐられる。

ホスゲンはオーラミン、クリスタルヴァイオレット等の染料を製造するのに用ゐられ、またクマリン等の香料を製するにも用ゐられる。

(3) 青酸  $\text{HCN}$  青酸は無色の氣體であつて、猛毒性がある。青酸はガスの擴散消滅が速いためと、濃度が相當に濃くなければ毒作用の効果が無いために戰術には適してゐない。青酸は殺蟲劑として船舶、苗木、製粉工場、家屋等の殺蟲消毒に用ゐられ、柑橘類の介殼蟲を退治するには青酸が最も良いといはれてゐる。

(4) イペリット  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})_2\text{S}$  イペリットは無色油状の液體で刺激性は無いが皮膚を糜爛し、また眼、呼吸器を犯し、赤血球をも破壊する猛毒である。防護には晒粉の溶液、クロラミンT  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Na}:\text{NCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O})$  を用ゐるが充分安全とはいひ難い。

イペリット(Yperite)は1917年7月12日獨逸軍がイーブルの攻撃に用ゐたのが最初であつて、これに因んで Yperite と稱するに至つた。イペリットは二鹽化硫黄  $\text{SCl}_2$  にエチレン  $\text{C}_2\text{H}_4$  を作用させて造られる。晒粉、鹽素等はイペリットを分解して無毒にする。



(5) ルイサイト(Lewisite)  $\text{ClCH}:\text{CH}\cdot\text{AsCl}_2$  鹽化アルミニウムを觸媒として三鹽化砒素にアセチレンを化合させて造る。米國 Lewis 大尉の發見したもので糜爛性毒ガスである。防護には晒粉、過マンガン酸カリ等を

用ゐる。

(6) アダムサイト(Adamsite)  $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsCl}$  Adams 氏の發明で、鹽化アルミニウムを觸媒として三鹽化砒素にヂフェニルアミンを作用させて造る。

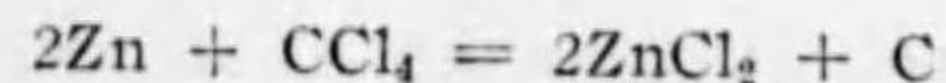
(7) ヲフェニル鹽化砒素(Diphenylchlorarsine) 鹽化アルミニウムを觸媒として三鹽化砒素とベンゾールとを化合させて造る。細粉は呼吸器を侵す。防護にはフェルト等で空氣を濾過して呼吸する(活性炭は無効)。

### 3. 發煙劑

發煙劑は煙幕として地物や軍隊の隱蔽に用ゐられ、また時としては信號などにも用ゐられるものである。發煙劑には次のやうなものがある。

(1) 黃磷 空氣に觸れると忽ち發火して無水磷酸の白煙を出す。濕氣があると磷酸を生じて白煙は一層濃厚になる。

(2) ベルゲル混合劑 四鹽化炭素(そのまま燃やすとホスゲン等の毒ガスを發生する!)に少量の亞鉛末、亞鉛華及び珪藻土を加へたもので點火すると無毒の白煙を生ずる。携帯に便利で發煙筒として廣く用ゐられる。ベルゲル混合劑に點火すると亞鉛と四鹽化炭素とが反應して發熱し、鹽化亞鉛を昇華してこれが濕氣を吸収して濃煙となる。



改良混合劑 Zn 35%,  $\text{CCl}_4$  41%, NaCl 9%,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  7%,  $\text{MgCO}_3$  8% この改良混合劑は全く白煙で持久性と遮蔽力が大である。

(3) 發煙硫酸 これを生石灰上に滴下すると中和熱のために過剰の無水硫酸  $\text{SO}_3$  が蒸發し、空氣中の濕氣のために白煙(霧状の硫酸)を生ずる。

其他の發煙劑としては鹽化第二錫  $(\text{SnCl}_4)$ 、四鹽化チタン  $(\text{TiCl}_4)$  などがある。

**信號煙** 有色の煙で信號を行ふもので、(1) **黄色煙**には鶏冠石 ( $As_2S_3$ ) と硫黄及硝石の混合物を用ゐる。またオーラミン染料も用ゐられる (之は晝間の打揚花火にも用ゐられる)。(2) **黒色煙**には六塩化エタン  $Cl_3C \cdot CCl_3$ 、マグネシウム粉末、ナフタリン等の混合物を用ゐる。(3) **赤色煙**にはパラニトロアニリンなる染料に鹽素酸カリ及乳糖を混じて用ゐる。同様にして (4) **青色**にはインヂゴ、(5) **緑色**にはインヂゴ及びオーラミンを混用する。

#### 4. 焼夷劑

焼夷劑は敵地に火災を起させるものであつて主に焼夷彈として用ゐる。

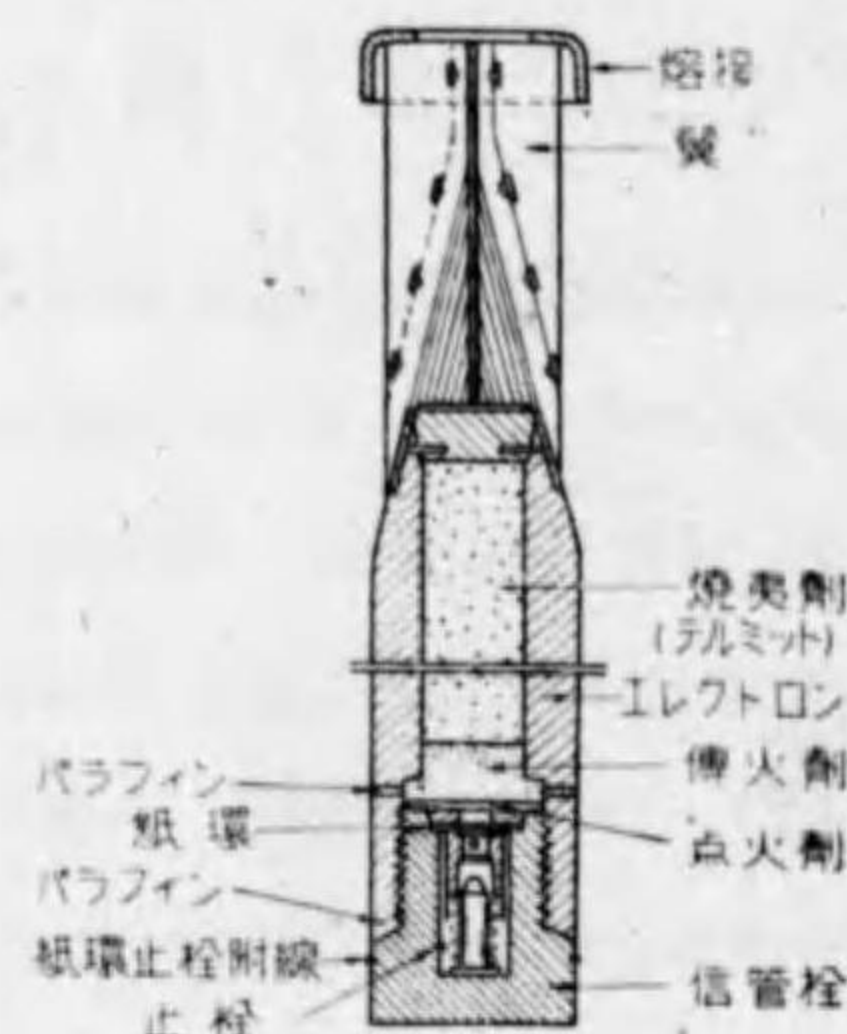
(1) **黄磷** 黄磷は空氣中で自然發火を起し、又黄磷に觸れると燐中毒を起すものであるから頗る悪性の焼夷劑といはねばならぬ。消火には多量の砂をかけるのが最も有效である。

(2) **テルミット** アルミニウムの粉末と酸化鐵との混合物であつて、之に點火すると兩者の化合熱のために強く發熱し、 $2000^{\circ}C$  以上にも達する。



テルミット焼夷劑は普通はエレクトロン彈として用ゐられ、 $600^{\circ}C$  以上になるとエレクトロン (Mg合金) が燃焼して火勢は極めて激烈となる。消火するには多量の砂をかけ、附近の可燃物に水をかけて傳火を防ぐ。

(3) **油脂性焼夷劑** 種々なる油類、ピッチ等の可燃物を用ゐる。此等は紅焰、黒焰を發するが火焰の温度は  $500^{\circ}C$  位に過ぎない。消火するには勇敢に蓆、砂等をかけて空氣を遮斷するのが最も有效である。



第125圖 エレクトロン・テルミット焼夷彈

### 第3節 花火とマッチ

#### 1. 花火

花火は種々の薬品材料及び火薬を用ゐてつくられる火工品の1種であつて、焰色反應を巧みに應用する。

花火の色火薬としては (1) **赤色**には硝酸ストロンチウム, (2) **緑色**には硝酸バリウム, (3) **青色**には炭酸銅, 硝石などを用ゐる。尙これらのものに、硫黄, 桐炭, 砂糖, 鹽素酸カリ, 硝石などを燃焼薬として混合する。(4) **白光薬**にはマグネシウム, アルミニウム等の粉末を用ゐる。

**發音薬**としては鹽素酸カリ 2 と鶏冠石 ( $As_2S_3$ ) 1 との混合物を用ゐる。

**打揚花火** 打上げた花火の玉を割るには炸薬を用ゐ、これに導火線 (黒色火薬を紙に包んだ紐) を附し、その燃焼時間を加減して、玉が登りつめた時丁度炸薬に點火されるやうにしておく。この時間の加減は導火線の長さ、及び巻き方の堅さ、寬さで調節する。

#### 2. マッチ

マッチは燐の發火性を應用したものである。

**マッチ製造の要領** マッチは箱の側面に發火劑を塗り、軸木の頭に導火劑を附着させてつくる。**發火劑**としては赤燐に少量の硫化鐵、油煙等をまぜて用ゐ、**導火劑**としては鹽素酸カリ (酸化劑) に少量の硫黄 (可燃劑)、ガラス粉 (摩擦用)、アラビアゴム、膠 (接合劑) 等をまぜて用ゐる。

**導火劑** 頭薬ともいふ。普通は鹽素酸カリ 180, 重クロム酸カリ 16, 硫黄 4, 二酸化マンガン 18, ベンガラ 10, 琥珀 10, ガラス粉 20, 膠 10, アラビアゴム 40 の割合で混合したものを用ゐる。

赤色の頭薬は二酸化マンガンまたは酸化鐵の代りにローダミン染料を入れたもの

である。

**軸木** は樹脂の少い針葉樹の木材を用ゐる。北海道産白楊、サワグルミ、ドロ、シナ木などがよい。軸木は赤色染料で染めたものもある。また磷酸アンモンなどを軸木に吸収させると、燃えかすが落ちないやうになる。これを**二重安全マッチ**といふ。

軸木に頭薬をつけるには、軸木の軸頭を熱した鐵板に乗せて少しく焦がし、次にパラフィン浴に浸してパラフィンを吸収させ、導火剤を水で練つた泥状のものの中に軸頭をつけると頭薬が附着する。之を乾燥して箱に詰める。

**發火劑** は赤燐 100, 硫化鐵 25, 油煙 50, デキストリン 30 の混合物を水で練つて薬泥となし、これをブラシで箱の側面に塗る。

## 第25章 有機工業藥品

### 第1節 炭化水素の鹽素置換體

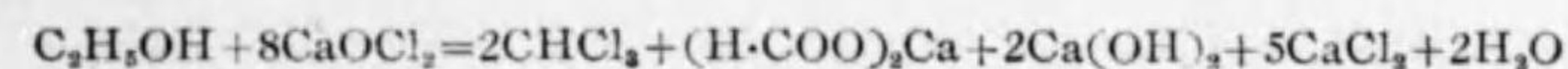
#### 1. 鹽化メチル (クロルメチル) $\text{CH}_3\text{Cl}$

**製法** 普通にはメタノールに鹽化水素を作用させて造る。この際觸媒として鹽化亜鉛を使用すると反應が容易になる。

**用途** 沸點  $-24^\circ$  の氣體で冷凍機の冷却用劑として用ゐられる。

#### 2. クロロフォルム $\text{CHCl}_3$

**製法** エチルアルコールに晒粉を作用させ、或は四鹽化炭素を水素で還元して造る。



**用途** 主に溶劑として用ゐられる。

#### 3. 四鹽化炭素 $\text{CCl}_4$

**製法** 二硫化炭素に鹽素を作用させて造る。但し觸媒として鹽化アンチモンを使用する。



**用途** 油脂類、樹脂、タール等をよく溶かすので溶劑として用ゐられまた消火劑として用ゐられる。但し消火に用ゐるとホスゲン等の毒ガスを發生するから注意を要する。

4. トリクロロエチレン  $\text{HC}(\text{Cl}) : \text{CCl}_2$ 

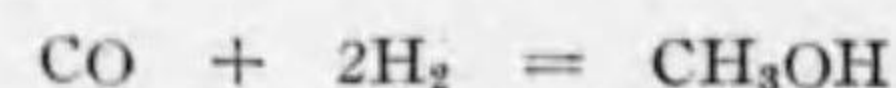
**製法** アセチレンに塩素を注意して作用させて、テトラクロロエタン  $\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$  を製し、之に石灰乳を作用させると  $\text{HCl}$  を分離してトリクロロエチレンを生ずる。

**用途** ゴム、醋酸纖維素、硫黄、磷等の溶剤となり、また有機合成に用ゐられ、又共沸法に依るアルコールの脱水等に用ゐられる。

## 第2節 アルコール類

1. メタノール  $\text{CH}_3\text{OH}$ 

**製法** 一酸化炭素と水素との混合ガス(水性ガス)を酸化亜鉛を主體とする觸媒を用ゐて、 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 、 $150\sim 200$  氣壓で反應させて造られる。



**用途** 溶剤、燃料等として用ゐられ、またホルマリン、染料等の製造原料として用ゐられる。

2. ブタノール  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 

**正ブタノール**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$  澱粉質原料をブタノール・アセトン菌で醗酵させて造られ、溶剤等として用ゐられる。

**イソブタノール**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  メタノール合成の副生物として得られ、又糖類のアルコール醗酵の際原料中に存するアミノ酸のヴァリン  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$  から生成せられ、また石油分解ガス等を原料として合成される。イソブタノールは航空機燃料イソオクタン<sup>の</sup>製造原料として重要である。

3. アミルアルコール  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ 

アミルアルコールはイソブタノールと同様に酵母に依る醗酵の際アミノ酸のロイシン  $\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$  から生成し、イソブタノールとともに**フーゼル油**となつてアルコール蒸溜の際に回収される。アミルアルコールは溶剤として、又醋酸アミル等となして溶剤、香料等に用ゐられる。

4. エチレングリコール  $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 

**製法** エチレンに塩素水を作用させると、 $\text{HOCl}$ が附加してエチレン・クロロヒドリン  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  を生ずる。之を炭酸ソーダを用ゐて $110^\circ\text{C}$ に加熱すると加水分解してエチレングリコールが得られる。

**用途** グリセリンの代用として用ゐられ、硝酸エステルは不凍ダイナマイトの製造に用ゐられる。

## 第3節 アルデヒド及びケトン

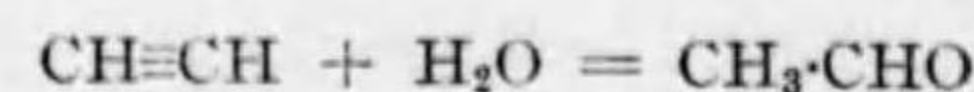
1. フォルムアルデヒド  $\text{HCHO}$ 

**製法** メタノールの蒸気を空気と共に銅網上に通ずると、發熱反應を起してフォルムアルデヒドが出来る。**ホルマリン**はフォルムアルデヒドの $30\sim 40\%$ の水溶液である。但し重合を防ぐために少量のメタノールを含ませておく。

**用途** 殺菌、消毒、染料製造、寫真ゼラチン膜の硬化、ベークライトその他合成樹脂の製造、アンモニアと化合させてウロトロピン  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  の製造等に用ゐられる。**ウロトロピン**は醫藥、ゴム加硫促進劑、携帯燃料等に用ゐられる。

2. アセトアルデヒド  $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$ 

**製法** 水銀鹽を含む稀硫酸にアセチレンを吸収させ、次でこれを蒸溜して製する。



**用途** 合成醋酸の原料として重要である。また合成樹脂等の製造にも用ゐられる。

3. フルフラル  $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ | \quad \diagup \text{O} \\ \text{CH}=\text{C}-\text{CHO} \end{array}$ 

**製法** ベントザンを多量に含む原料、例へば藁、粃殻、玉蜀黍莖稈、バガス等を酸と共に熱するとフルフラルが蒸氣となつて溜出する。

**用途** 潤滑油の精製溶剤、合成樹脂の原料等として用ゐられる。

4. アセトン  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ 

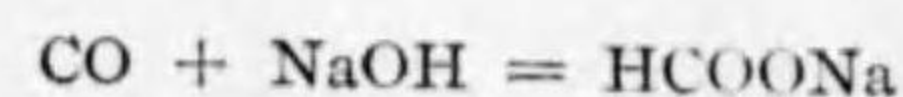
**製法** 醋酸石灰を乾溜するか、又は澱粉質をアセトン菌で醱酵させて造られる。

**用途** 溶剤、塗料、火薬等に用ゐられる。

## 第4節 有機酸類

1. 蟻酸  $\text{H}\cdot\text{COOH}$ 

**製法** 苛性ソーダを  $150\sim 170^\circ\text{C}$  に熱し、これに一酸化炭素を  $6\sim 7$  気壓の下に作用させて蟻酸ソーダを造り、これに硫酸を加へて蒸溜すれば蟻酸が得られる。



**用途** 醋酸の製造、染料、染色、鞣皮、ラテックスの凝固剤等に用ゐられる。

2. 醋酸  $\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$ 

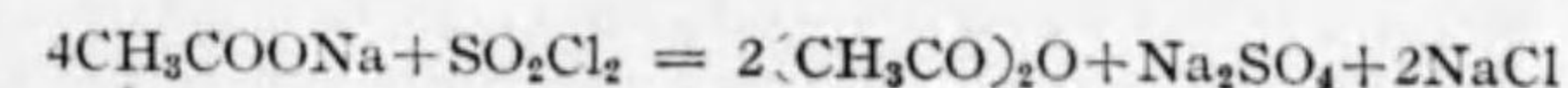
**製法** 醋酸を合成するには水銀鹽を含む稀硫酸にアセチレンを吸収させて先づアセトアルデヒドを製し、このアセトアルデヒドを醋酸に溶解して酸素又は空気を送入して酸化させればよい。

**用途** 醋酸は染料、醫藥、香料等の原料となり、又醋酸から無水醋酸を造つて醋酸纖維素の製造に用ゐる。尙醋酸はラテックスの凝固剤として用ゐられる。

**氷醋酸** (Glacial acetic acid) は水分を含まない純粹の醋酸であつて融點が  $17^\circ$  であるから寒いところでは氷のやうに結晶する。日本藥局法の氷醋酸は純度 96% で、化學用のものは純度 99% 以上である。

3. 無水醋酸 (Acetic anhydride)  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \text{O} \\ \text{CH}_3\text{CO} \end{array}$ 

**製法** 醋酸2分子から水1分子を脱水して得られるものであつて、醋酸ソーダをサルフリルクロライド ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) 等の脱水劑 (脱アルカリ劑) と共に熱して造る。



**用途** 無水醋酸は醋酸纖維素及びアセチルサリチル酸 (アスピリン) の製造に多く用ゐられ、其他一般にアセチル化を行ふに用ゐられる。

4. 蔞酸  $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ 

**製法** 蟻酸ソーダを  $250^\circ\text{C}$  に熱して造る。

**用途** 染料、染色、漂白、鞣皮、容量分析等に用ゐられる。

5. 乳酸  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$ 

製法 澱粉質を糖化した液に乳酸菌を加へて醗酵させ、醗酵中に炭酸石灰又は石灰乳を加へて酸の蓄積に良好ならしめる。醗酵液に硫酸を加へて乳酸を遊離させ、真空蒸溜して乳酸を得る。

用途 清涼飲料、醫藥、清酒醸造、鞣皮等に用ゐられる。

6. 酒石酸  $\begin{array}{c} \text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH} \end{array}$ 

製法 葡萄酒醸造の時副生する酒石(重酒石酸カリ)を鹽酸で煮沸し、石灰乳で中和して酒石酸石灰を沈澱させる。この石灰鹽を硫酸で分解し、蒸發結晶法に依つて酒石酸を得る。

用途 清涼飲料、ベーキング・パウダー等の製造に用ゐる。

7. クエン酸(枸橼酸)  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\cdot\text{COOH} \\ | \\ \text{C}(\text{OH})\cdot\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2\cdot\text{COOH} \end{array}$ 

製法 レモン、夏蜜柑等の柑橘類の果汁或はパイナップル製造の屑等から製するか、または醗酵法に依り糖類にシトロミセス(*Citromyces*)、黒黴(*Aspergillus niger*)等のかびを作用させて造る。

用途 主として清涼飲料に用ゐられる。

## 第5節 エーテル及びエステル類

1. エチルエーテル  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ 

エチルアルコールに濃硫酸を加へて蒸溜するとエチルエーテルが得られる。エーテルは主に溶劑として用ゐられる。

## 2. エステル類

醋酸アミル、酪酸エチルその他同類のエステル類は酸成分とアルコール成分とに濃硫酸、鹽化水素等の脱水劑を作用させて得られ、溶劑、香料等に用ゐられる。

— <°> —



# 索引

## ア

R酸……………244  
 藍……………256  
 亞鉛……………132  
 亞鉛華……………148  
 亞鉛黄……………151  
 亞鉛綠……………153  
 青寫眞……………162  
 青竹……………253  
 アクリヂン染料……………254  
 アクリル酸樹脂……………222  
 麻……………268  
 アスファルト……………175  
 アセチレン……………191  
 アセチレン黒……………154  
 アセトアルデヒド……………342  
 アセトン……………342  
 アゾ染料……………250  
 アダムサイト……………335  
 味の素……………318  
 アヂピン酸……………274  
 壓濾器……………22  
 アニリン……………243  
 アニリンエロー……………247  
 アニリン・ブラック……………254, 260  
 アビエチン酸……………215  
 油ガス……………191  
 油ペイント……………211

油ワニス……………212  
 亞麻……………268  
 甘酒……………294  
 アミノ置換……………243  
 アミノ酸……………316  
 アミノ酸工業……………318  
 アミノ酸醬油……………313, 318  
 アミラーゼ……………299  
 アミルアルコール……………341  
 アミロース……………296  
 アミロペクチン……………296  
 アミロプシン……………300  
 アミロ法……………304  
 餡……………294  
 アラニン……………317  
 アリザリン……………255  
 亞硫酸ソーダ……………156  
 亞硫酸バルブ……………279  
 アルカリ纖維素……………269  
 アルキド樹脂……………219  
 アルギニン……………317  
 アルコール……………302  
 アルコール醱酵……………302  
 アルコールの蒸溜……………305  
 アルデヒド樹脂……………220  
 アルドース……………288  
 アルブミノイド……………320  
 アルブミン……………320, 321  
 アルミナの電解……………137  
 アルミナセメント……………115

アルミニウム……………135  
 アンスラキノン染  
 料……………254  
 安全ガラス……………102  
 安全爆藥……………331  
 アンチモン朱……………150  
 アンバー……………151  
 アンモニア……………59  
 アンモニア酸化法……………68  
 アンモニアソーダ法……………85  
 アンモニアの回收……………182  
 アンモフォス……………80

## イ

硫黄……………46  
 イオノン……………238  
 イソオクタン……………175  
 イソブタノール……………340  
 イソブレン……………224  
 イペリット……………334  
 鱈酸……………195  
 インゲルターゼ……………300  
 インキ……………155  
 印刷インキ……………146  
 インダンスレン染  
 料……………255  
 インダンスレン・  
 ブリウRS……………255  
 インヂゴイド染料……………256  
 隠蔽力……………147

飲料水……………39

## ウ

ウアナヂウム……………54  
 ウアリン……………317  
 ヴイニル・アセタ  
 ール樹脂……………221  
 ヴイニル・アセチ  
 レン……………222  
 ヴイニル・アルコ  
 ール樹脂……………221  
 ヴイニル樹脂……………220  
 ヴイニオン……………275  
 ウッド合金……………142  
 漆……………213  
 ウルシオール……………213  
 ウルトラマーリン……………152  
 ウロトロピン……………334, 341

## エ

H酸……………244  
 エーテル……………344  
 液體鹽素……………94  
 エステル類……………345  
 エチルエーテル……………344  
 エチレングリコール……………341  
 エツヂランナー……………12  
 エナメルペイント……………211  
 繪具……………146  
 エボナイト……………224  
 MK磁石鋼……………142  
 エメラルド綠……………153  
 エレクトロン……………142  
 エレクトロン燒夷  
 彈……………336  
 エレプシン……………300  
 鹽化ヴイニル樹脂……………221  
 鹽化メチル……………339

鹽基性染料……………258  
 鹽酸……………96  
 鉛室式硫酸製造法……………47  
 遠心分離機……………24  
 鹽素……………94  
 鹽素酸カリ……………159  
 鹽素酸ソーダ……………159  
 鹽素バルブ……………281  
 鉛丹……………150  
 鉛白……………147  
 煙幕……………335

## オ

オイゲノール……………239  
 黄鉛……………151  
 黄血鹽……………162  
 黄色バルブ……………281  
 黄色藥……………330  
 黄鐵鍍……………45  
 黄土……………151  
 黄銅……………9  
 黄銅鍍……………46  
 黄麻……………268  
 黄磷……………336  
 オーラミン……………253  
 オクタン價……………175  
 納式……………51  
 オストワルド法……………68  
 オブル式……………51  
 オレイン……………205  
 オレンジII……………251

## カ

カーナリット……………78  
 カーボニウム染料……………253  
 カーボン黒……………154  
 カーリット……………331  
 海藻灰……………78

過鹽素酸アンモン  
 ………………159, 331  
 カオリナイト……………104  
 カオリン……………104  
 化學機械……………8  
 化學工業……………1  
 化學兵器……………332  
 攪拌機……………16  
 カザレ法……………64  
 過酸化水素……………158  
 過酸化ソーダ……………158  
 カスケード式蒸發法……………26  
 ガス黒……………154  
 ガス溜……………183  
 霞石……………79, 138  
 苛性ソーダ……………90  
 化成肥料……………81  
 カゼイン……………321  
 堅紙……………327  
 堅黒……………154  
 化炭法……………264  
 活字金……………142  
 活性炭……………168  
 滑石粉……………149  
 褐炭……………169  
 カットガラス……………102  
 カップリング……………250  
 果糖……………289  
 カドミウム黄……………152  
 カネビヤン……………275  
 かび類……………301  
 過マンガン酸カリ……………160  
 紙……………281  
 火藥……………328  
 ガラス……………98  
 苧麻……………268  
 カリ資源……………78  
 カリ長石……………79

カリ肥料.....77  
 加硫..... 226  
 過硫酸アンモニウ  
 ム..... 158  
 過燐酸石灰.....74  
 カルソミン..... 211  
 カルレア.....80  
 革..... 324  
 革の代用品..... 326  
 甘蔗糖..... 290  
 乾性油..... 195  
 完全ガス化..... 190  
 乾燥器.....29  
 顔料..... 146

キ

キーゼリット.....78  
 生絲..... 264  
 嗅覺..... 232  
 擬革..... 326  
 キサントゲン酸ソ  
 ーダ..... 270  
 キサントプロテイ  
 ン反應..... 319  
 蟻酸..... 342  
 絹..... 264  
 絹麻..... 268  
 ギネー線..... 153  
 キノリン・エロ..... 254  
 キノリン染料..... 254  
 キノイミン染料..... 254  
 揮發性ワニス..... 212  
 揮發油製品..... 174  
 強化ガラス..... 102  
 共沸混合物.....31  
 金の冶金..... 121  
 銀の冶金..... 122

ク

空氣ガス..... 191  
 クエン酸..... 344  
 枸橼酸..... 344  
 クマロン樹脂..... 219  
 クラーリット.....39  
 クラフトパルプ..... 280  
 グリココル..... 317  
 グリシニン..... 321  
 グリシン..... 317  
 グリセリン..... 206  
 グリブタール..... 219  
 グルタミン酸..... 317  
 グルテリン..... 320  
 グルテン..... 322  
 クレオン..... 146  
 クロード法.....64  
 グロバー塔.....48  
 グロブリン..... 320  
 クロム..... 134  
 クロム酸ソーダ..... 160  
 クロム鞣法..... 326  
 クロム-モリブデ  
 ン鋼..... 9  
 クロム緑..... 153  
 クロラミン.....40  
 クロラミンT..... 334  
 クロルピクリン..... 333  
 クロルメチル..... 339  
 クロロフォルム..... 339  
 クロロプレン..... 231  
 群青..... 152

ケ

珪酸鹽工業.....98  
 珪酸ゲル..... 163  
 珪酸ソーダ..... 163

珪石..... 104  
 珪石煉瓦..... 108  
 珪素鐵..... 9  
 ゲールサツク塔.....49  
 下水.....42  
 頁岩油..... 176  
 ケトース..... 288  
 ケトン樹脂..... 220  
 ケラチン..... 263, 321  
 ゲラニオール..... 238  
 堅黒..... 154  
 堅紙..... 327  
 建染染料..... 259

コ

銅..... 130  
 硬化油..... 200  
 叩解機..... 282  
 工業用水.....41  
 合金..... 139  
 コークス..... 169  
 コークス爐..... 170  
 銅滓煉瓦..... 116  
 麩..... 307  
 鍍床..... 117  
 工場廢水.....43  
 硬水の軟化法.....37  
 合成アンモニア.....60  
 合成一號..... 275  
 合成ゴム..... 229  
 合成酒..... 309  
 合成樹脂..... 216  
 合成樟腦..... 235  
 合成纖維..... 274  
 合成肥料.....80  
 鍍石..... 119  
 酵素..... 298  
 高速度鋼..... 142

耕地白糖..... 292  
 硬度(水の).....36  
 高度晒粉.....95  
 コーバル..... 216  
 酵母菌類..... 301  
 光明丹..... 150  
 效用罐.....28  
 コーライト..... 170  
 香料..... 232  
 コールタール..... 240  
 高爐..... 126  
 高爐セメント..... 115  
 コーンスターチ..... 295  
 黒鉛..... 155  
 黒色火薬..... 329  
 糊精..... 296  
 五炭糖..... 288  
 コツトレル電氣收  
 塵器.....19  
 琥珀..... 216  
 コバルト青..... 152  
 胡粉..... 149  
 ゴム..... 224  
 コロフォニウム..... 215  
 混合機.....16  
 コンゴウ・レッド..... 252  
 紺青..... 152  
 コンスタント..... 142  
 混成ガス..... 190

サ

碎解機.....14  
 サイクロン.....19  
 採礦..... 118  
 サイズ..... 281  
 再製ゴム..... 228  
 再製纖維素..... 267  
 碎木パルプ..... 278

醋酸..... 343  
 醋酸ヴェニル樹脂..... 220  
 醋酸人造絹絲..... 272  
 醋酸纖維素..... 285  
 醋酸纖維素塗料..... 212  
 サフロール..... 239  
 晒粉.....94  
 酸化染料..... 254  
 酸化銅アンモニア  
 溶液..... 271  
 酸性白土..... 200  
 酸性染料..... 258

シ

次亞硫酸ソーダ溶  
 液..... 158  
 次亞硫酸ソーダ..... 157  
 シアンカリ..... 162  
 G酸..... 244  
 シーナナ..... 151  
 四鹽化炭素..... 339  
 色原體..... 246  
 磁器..... 107  
 シクロヘキサノン..... 220  
 シスチン..... 317  
 漆喰..... 111  
 室爐..... 170  
 シトロネロール..... 238  
 脂質..... 193  
 磁土..... 104  
 脂肪..... 193  
 脂肪酸..... 196  
 脂肪酸の製造..... 205  
 麝香..... 239  
 寫眞フィルム..... 284  
 シヤモット..... 105  
 シヤモット煉瓦..... 108  
 朱..... 150

重亞硫酸ソーダ..... 156  
 臭化カリ(プロム  
 カリ).....161  
 重過燐酸石灰.....75  
 重クロム酸カリ..... 160  
 重クロム酸ソーダ..... 160  
 臭素(プロム)..... 161  
 砒酸..... 343  
 18-8不銹鋼..... 9  
 鞣法..... 325  
 縮合反應..... 218  
 樹脂..... 215  
 酒精ワニス..... 212  
 酒石酸..... 344  
 釀造..... 301  
 シュワイツェル溶  
 液..... 271  
 硝安爆薬..... 331  
 燒夷劑..... 336  
 蒸解..... 279  
 昇華法.....34  
 硝化綿ラッカー..... 212  
 蒸氣蒸溜.....34  
 硝酸.....69  
 硝酸カリアンモン.....80  
 硝酸人造絹絲..... 272  
 硝酸纖維素.....283  
 硝石..... 160  
 滋養糖..... 295  
 燒鈍..... 131  
 樟腦..... 234  
 蒸發罐.....27  
 蒸發器.....26  
 醬油..... 312  
 ショーラー法..... 205  
 蒸溜器.....31  
 食鹽.....84  
 抄紙機..... 282

植物性揮発油..... 233  
 助色團..... 247  
 蔗糖..... 290  
 シリカゲル..... 163  
 シルヴァー・ソル  
 ト..... 255  
 シルケツト..... 267  
 真空蒸發罐..... 27  
 真空蒸溜..... 34  
 新K S 鋼..... 142  
 浸染..... 260  
 新洗淨劑..... 207  
 人造絹絲..... 268  
 人造石油..... 176  
 人造纖維..... 268  
 人造ムスク..... 239  
 靱皮纖維..... 267

ス

酢..... 314  
 水性ガス..... 187  
 水性塗料..... 211  
 水素の製造..... 61  
 スキートランド濾  
 過器..... 23  
 錫..... 134  
 スタスフルトの岩  
 鹽カリ鑛床..... 77  
 スチルベン染料..... 252  
 スチロール樹脂..... 223  
 ステアリン..... 205  
 ステープル・ファ  
 イバー..... 272  
 ステロール..... 193  
 ス・フ..... 272  
 炭燒窯..... 168  
 薑油..... 238  
 スモークド・シー

ト..... 226  
 スルフオン置換..... 244

セ

青化ソーダ..... 162  
 青化法..... 122  
 青酸..... 334  
 丁酸..... 244  
 清酒..... 306  
 製鐵..... 126  
 青銅..... 9  
 精油..... 233  
 精溜塔..... 32  
 石灰..... 110  
 石灰窒素..... 66  
 赤血鹽..... 162  
 石鹼..... 202  
 石膏..... 111  
 石炭..... 169  
 石炭ガス..... 178  
 石炭酸樹脂..... 217  
 石炭油化法..... 177  
 石油..... 171  
 接觸式硫酸製造法..... 52  
 セビア..... 151  
 セメント..... 109  
 セメント塵..... 78  
 ゼラチン..... 321  
 セラック..... 216  
 セリシン..... 264  
 セリシン定着..... 265  
 セルデン式..... 55  
 セルロイド..... 284  
 セロピオース..... 276  
 セロファン..... 269  
 纖維素..... 276  
 選鍍..... 120  
 染色..... 257

船底塗料..... 213  
 銑鐵..... 129  
 染料..... 246  
 染料中間物..... 242

ソ

ソーダ工業..... 82  
 ソーダ灰..... 88  
 ソーダパルプ..... 279  
 増熱水性ガス..... 189  
 ソブプレソ..... 231  
 ソリチチット..... 116  
 ソリッド・ダリー  
 ン..... 250  
 ソルバイト..... 132  
 ソルバー..... 82  
 ソルバー法..... 85

タ

タートラジン..... 252  
 ターペンタイン..... 215  
 タール排除器..... 181  
 耐火煉瓦..... 108  
 大豆カゼイン..... 321  
 大豆蛋白纖維..... 274  
 ダイナマイト..... 331  
 大麻..... 268  
 代用燃料..... 177  
 タカヂアスターゼ..... 300  
 多重效用罐..... 28  
 建築染料..... 259  
 多硫化エチレン..... 231  
 探鍍..... 117  
 炭水化物..... 286  
 タンニン類..... 322  
 タンニン酸..... 324  
 タンニン鞣法..... 326  
 炭酸ソーダ..... 82

蛋白質..... 319  
 蛋白人造纖維..... 273  
 タンプル青..... 162

チ

チアスターゼ..... 299  
 チアゾ化..... 250  
 チアゾール染料..... 253  
 チアンモフォス..... 80  
 チオコール..... 231  
 チオ硫酸ソーダ..... 157  
 チガルス酸..... 324  
 蓄熱室..... 101  
 チタン白..... 149  
 窒化窒..... 66  
 窒化鉛..... 332  
 窒素工業..... 57  
 窒素固定法..... 58  
 窒素肥料..... 72  
 チフェニル鹽化砒  
 素..... 335  
 チマーゼ..... 300  
 茶樹藥..... 330  
 中間物..... 242  
 チューブミル..... 13  
 チュラルミン..... 142  
 長石..... 104  
 超チュラルミン..... 142  
 調味料..... 318  
 直接染料..... 259  
 チリ硝石法..... 67  
 チロシン..... 317

テ

低温乾溜..... 176  
 低温タール..... 176  
 泥炭..... 169  
 デキストリン..... 296

鐵の冶金..... 126  
 テルベン類..... 233  
 テレピン油..... 215, 234  
 テルミット..... 336  
 テルミット法..... 134  
 轉化糖..... 293  
 電解ソーダ..... 91  
 電解透析法..... 36  
 甜菜糖..... 290, 293  
 電鍍..... 143  
 天然ガス..... 192  
 天然樹脂..... 215  
 天然ソーダ..... 83  
 澱粉..... 295  
 轉爐..... 130

ト

銅の冶金..... 123  
 銅アンモニア式人  
 造絹絲..... 271  
 陶器..... 107  
 塔式硫酸製造法..... 50  
 陶磁器..... 103  
 等電點..... 316  
 豆腐..... 322  
 ドープ..... 213, 285  
 トーマス燐肥..... 77  
 鍍金..... 141  
 毒ガス..... 332  
 トムバツク..... 142  
 トリクロルエチレ  
 ン..... 340  
 トリニトロ・トル  
 オール..... 243, 330  
 トリプシン..... 300  
 トリプトファン..... 318  
 塗料..... 209  
 トルースタイト..... 132

ドル沈澱器..... 18  
 トロチル..... 330

ナ

ナイロン..... 274  
 捺染..... 260  
 ナトリウム..... 156  
 鉛..... 133  
 革..... 324  
 ナフトール・エロ  
 ..... 250  
 ナフトールAS..... 252

ニ

苦汁..... 78  
 ニクロム..... 142  
 ニッケル..... 135  
 ニッケル銅..... 142  
 ニトロ置換..... 243  
 ニトロ染料..... 250  
 ニトロソ染料..... 250  
 ニトロフォスカ..... 80  
 日本紙..... 283  
 乳酸..... 344  
 乳糖..... 294  
 尿素..... 80  
 尿素樹脂..... 218  
 二硫化炭素..... 164

ネ

ネオブレン..... 231  
 鼠銑鐵..... 130  
 捏和機..... 16  
 熱効率..... 166  
 粘土..... 104  
 燃料..... 165

ノ

濃厚肥料.....80  
 ノボラック..... 218

**ハ**

ハーバー・ボツシ  
 ヌ法.....64  
 パームチット.....38  
 媒染剤..... 258  
 媒染染料..... 259  
 ハイドロサルファ  
 イト..... 157  
 バイブスチル..... 173  
 バイヤール法..... 136  
 バガス..... 291  
 麥芽..... 303  
 麥芽の製造..... 310  
 麥芽糖..... 293  
 薄荷腦..... 234  
 白金石綿.....54  
 麥酒..... 309  
 白銑鐵..... 129  
 バクテリア..... 302  
 白陶土..... 104  
 蜂蜜..... 293  
 發煙劑..... 335  
 醱酵工業..... 298  
 醱酵酵素..... 300  
 發光塗料..... 214  
 發色劑..... 246  
 發生爐ガス..... 184  
 バツディング染..... 261  
 發熱量..... 165  
 花火..... 337  
 バビットメタル..... 142  
 バラニトロアニリン..... 247  
 原龍三郎氏法.....90  
 パルサム..... 215  
 パルプ..... 277

ハロゲン置換..... 245  
 半成コークス..... 170  
 ハンダ..... 142  
 礬土頁岩..... 137  
 礬土煉瓦..... 108

**ヒ**

P.C. 纖維.....275  
 ビール(麥酒)..... 309  
 ビウレット反應..... 319  
 ビグメント染料..... 260  
 ビクリン酸..... 243, 330  
 ビスコース..... 269  
 ヒスチジン..... 318  
 微生物..... 300  
 ビネン..... 234  
 飛沫同伴.....20  
 水醋酸..... 243  
 漂白液..... 158  
 漂白粉(晒粉).....94  
 ビラズロン染料..... 252  
 ビラノース..... 288  
 肥料.....71

**フ**

ファイバー..... 327  
 ファクチス..... 208  
 ファスト・スカー  
 レットG..... 252  
 フアラデーの法則.....91  
 フイツシャー法..... 177  
 フイブロイン..... 265  
 フーゼル油..... 341  
 フェーリング液..... 287  
 フェニルアラニン..... 317  
 フェノール類..... 244  
 フェリシアンカリ..... 162  
 フェルト..... 263

フェロシアンカリ..... 162  
 フォスゲン(ホス  
 ゲン).....333  
 フォルマリン(ホ  
 ルマリン)..... 341  
 フォルムアルデヒ  
 ド..... 341  
 不銹鋼..... 9  
 麩麩..... 304  
 ブタチエン..... 230  
 ブタノール..... 340  
 ブチアリン..... 299  
 葡萄酒..... 312  
 葡萄糖..... 289  
 葡萄糖の構造式..... 288  
 ブナ..... 230  
 浮游選鑛法.....18  
 ブラウガス..... 191  
 ブランキット..... 157  
 ブランスウイック  
 線..... 153  
 フリット..... 109  
 ブリリアント・エ  
 ロー..... 252  
 プルシアンブリウ..... 152  
 フルフルアル..... 220, 342  
 プレート塔.....32  
 プロム..... 161  
 プロムカリ..... 164  
 分解ガソリン..... 174  
 分解蒸溜..... 174  
 粉碎機.....10  
 噴霧乾燥器.....30

**ヘ**

平爐..... 130  
 ヘイント..... 210  
 ヘークライト..... 217

メール・クレープ..... 226  
 ヘキサメチレンヂ  
 アミン..... 274  
 ヘキソース(六炭  
 糖).....288  
 ヘターゼン式.....51  
 ヘブシン..... 300  
 ベルギウス法..... 177, 305  
 ベルゲル混合劑..... 335  
 ベルヂュレン..... 231  
 べんがら(辨柄)..... 151  
 ベンジチン..... 243  
 ベンジル纖維素..... 286  
 ベンゾール..... 178  
 ベンゾールの合成..... 178  
 ベンゾールの回收..... 182  
 ベントース(五炭  
 糖).....288  
 ベンベルグ絹絲..... 271

**ホ**

ボイル油..... 210  
 防火塗料..... 214  
 芳香油..... 233  
 ボーキサイト..... 135  
 礫砂..... 164  
 礫酸..... 163  
 紡織纖維..... 262  
 芒硝.....96  
 ボールミル.....13  
 珧珠鐵器..... 108  
 ホスゲン..... 333  
 ホップ..... 310  
 ボマード..... 237  
 ボリアミド纖維..... 274  
 ポリヴィニル纖維..... 275  
 ポリヴィニル・ア  
 セタール纖維..... 275

ポリハリット.....78  
 ポリメプチド..... 316  
 ボルトランドセメ  
 ント..... 112  
 ボルネオール..... 236  
 ホルマリン..... 341

**マ**

マーセル化..... 267  
 薪..... 167  
 マグネシア煉瓦..... 108  
 マグネシウム..... 138  
 松井・オサメ式.....55  
 マツチ..... 337  
 マツフル窯..... 105  
 松脂..... 215  
 マニラ麻..... 268  
 マラカイト・グリ  
 ーン..... 253  
 マルターゼ..... 300  
 マルテンサイト..... 132  
 マンガン..... 142  
 マンハイム法.....55  
 マンガン..... 135  
 マンガン銅..... 9  
 マンガンパームチツ  
 ト.....38

**ミ**

味噌..... 314  
 ミセル..... 276  
 水.....35  
 水の硬度.....36  
 水ガラス..... 163  
 明礬..... 162  
 明礬石.....79, 137, 163  
 ミロン反應..... 319

**ム**

無水醋酸..... 343  
 無水硫酸の吸收.....56  
 ムスコン..... 239

**メ**

メタノール..... 340  
 メチル・ウアイオ  
 レットB..... 253  
 メツキ..... 143

**モ**

木材(薪)..... 169  
 木材の糖化醱酵..... 305  
 木炭..... 168  
 没食子タンニン..... 324  
 モネルメタル..... 9  
 木綿..... 266  
 モルタル..... 109  
 モンサント式.....55

**ヤ**

焼入..... 132  
 焼戻..... 132  
 冶金..... 120

**ユ**

油煙..... 154  
 油脂..... 193  
 有機ガラス..... 222

**ヨ**

熔鑛爐..... 127  
 窯業.....98  
 洋銀..... 142  
 葉狀濾過器.....23  
 沃素價..... 197

- |                 |                    |                  |
|-----------------|--------------------|------------------|
| ヨード…………… 161    | リモネン…………… 234      | レグミン…………… 322    |
| ヨードカリ…………… 161  | 硫安…………… 65         | レザー(擬革)…………… 326 |
| 羊毛…………… 262     | 硫化染料…………… 254, 259 | 煉炭…………… 170      |
| 羊毛蠟…………… 263    | 硫酸…………… 44         |                  |
|                 | 硫酸アルミニウム… 163      | □                |
| <b>ラ</b>        | 硫酸鹽パルプ…………… 280    | ロイナ硝石…………… 80    |
| 雷管…………… 332     | 硫酸化油…………… 207      | ロイシン…………… 317    |
| 雷汞…………… 332     | 龍腦…………… 236        | ロイナフォス…………… 80   |
| ラッカー…………… 212   | 硫燐安…………… 80        | 老化防止劑…………… 228   |
| ラテックス…………… 224  | 綠青…………… 153        | 蠟燭…………… 206      |
| ラノリン…………… 263   | 燐酸アンモン…………… 75     | ローズ合金…………… 142   |
| ラニタール…………… 273  | 燐酸の製造…………… 75      | ローズ油…………… 238    |
| ラミー…………… 268    | 燐酸礬土鑛…………… 138     | 蠟石煉瓦…………… 108    |
|                 | 燐酸肥料…………… 73       | ロードミンB…………… 253  |
| <b>リ</b>        | 燐青銅…………… 9         | 濾過器…………… 20      |
| リウコ化合物…………… 247 | 輪窯…………… 106        | 綠青…………… 153      |
| リジン…………… 317    |                    | 六炭糖…………… 288     |
| リトボン…………… 148   | <b>ル</b>           | ロジン…………… 215     |
| リネン…………… 268    | ルイサイト…………… 334     | ロンガリット…………… 157  |
| リノリウム…………… 208  | ルブラン…………… 82       |                  |
| リノール酸…………… 195  | ルブラン法…………… 84      | <b>ワ</b>         |
| リノレン酸…………… 195  | ルルギ式…………… 55       | 和紙…………… 283      |
| リパーゼ…………… 300   |                    | ワニラ…………… 239     |
| リバイド…………… 193   | <b>レ</b>           | 藁パルプ…………… 281    |
| リポイド…………… 193   | レーキ…………… 146, 150  |                  |

昭和十七年三月十日印刷

昭和十七年三月二十日發行

許  
復  
製

工業化學要論

定價 四圓五十錢

著者 友田 宜孝

發行者 宇野 橋

東京市四谷區仲町三丁目二十二番地

印刷者 白井 赫太郎

東京市神田區錦町三丁目十一番地

東京市四谷區仲町三

發行所 同文書院

振替東京一三一六番

電話四谷二九九八番

會員番號一〇〇六一

〔精興社印刷〕

配給元 東京市神田區 淡路町二ノ九 日本出版配給株式會社

# 同文書院 發行圖書

東京市東區仲谷町三六一番地

皇國學大綱	やまとこゝろ	すめらみくに	すめらあじあ	すめらせかい	電氣化學要論	工業化學要論	日本の地質構造	土木工學鐵道	土木工學發電力	新撰動物學	日本經濟史話	新經濟學原論	創造の論理	日本哲學序說	日本文學原論
文藝博士 鹿子木員信	文藝博士 福井久藏	文藝博士 新見吉治	文藝博士 鹿子木員信	文藝博士 河野省三	理學博士 加藤與五郎	工學博士 友田宜孝	理學博士 大塚彌之助	工學博士 小野諒兄	工學博士 神原信一郎	廣島文理大教授 阿部余四男	經濟學博士 本庄榮治郎	商學博士 北澤新次郎	文藝博士 福富助一郎	九州帝大助教授 田中晃	文藝博士 藤村作
A五 價八・〇〇	B六 價三・〇〇	A五 價三・八〇	B六 價三・〇〇	A五 價三・〇〇	A五 價四・五〇	A五 價三・五〇	A五 價三・五〇	A五 價三・〇〇	A五 價三・〇〇	A五 價七・五〇	B六 價二・八〇	A五 價三・八〇	A五 價三・八〇	A五 價二・五〇	A五 價四・二〇
送價三・八〇	送價三・〇〇	送價三・八〇	送價三・〇〇	送價三・〇〇	送價四・五〇	送價三・五〇	送價三・五〇	送價三・〇〇	送價三・〇〇	送價七・五〇	送價二・八〇	送價三・八〇	送價三・八〇	送價二・五〇	送價四・二〇
興亞國民東洋史	日本思想の研究	新東洋倫理綱要	概説日本文化史	青年の心理と教育	綜合國史研究	史教育原論	高天原	概観日本通史	概観東洋通史	概観西洋通史	實踐日本音聲學	國民教育學	科學教育の原理	魂の道場	科學から工業へ
文藝博士 有高原	九州帝大教授 竹岡勝也	文藝博士 服部宇之吉	廣島高師教授 梅田育太郎	文藝博士 野上俊夫	廣島文理大教授 栗田元次	廣島文理大教授 栗田元次	工學博士 神原信一郎	東北帝大教授 古田良一	文藝博士 有高原	文藝博士 長壽吉	文藝博士 佐久間鼎	文藝博士 小林澄見	理學博士 福井玉夫	東京帝大助教授 宮坂詰宗	工學博士 宮城音五郎
A五 價三・八〇	A五 價二・八〇	A五 價三・八〇	A五 價三・八〇	A五 價三・八〇	A五 價三・八〇	A五 價三・八〇	A五 價三・八〇	A五 價六・五〇	A五 價六・〇〇	A五 價四・五〇	A五 價二・〇〇	A五 價二・〇〇	A五 價三・〇〇	B六 價二・五〇	B六 價二・五〇
送價三・八〇	送價二・八〇	送價三・八〇	送價三・八〇	送價三・八〇	送價三・八〇	送價三・八〇	送價三・八〇	送價六・五〇	送價六・〇〇	送價四・五〇	送價二・〇〇	送價二・〇〇	送價三・〇〇	送價二・五〇	送價二・五〇

570-To61-3ウ



1200500747036

570  
61  
3

終