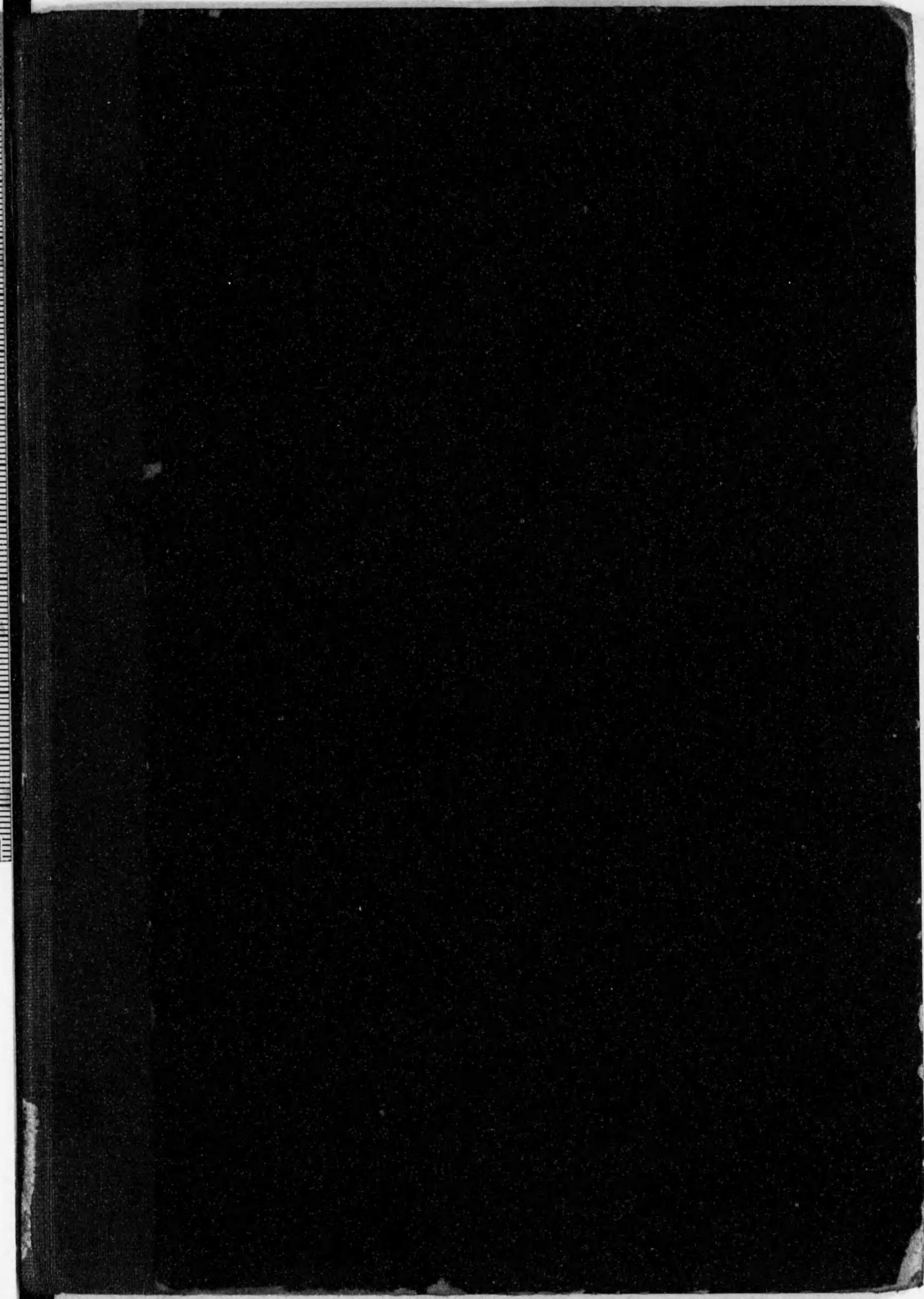
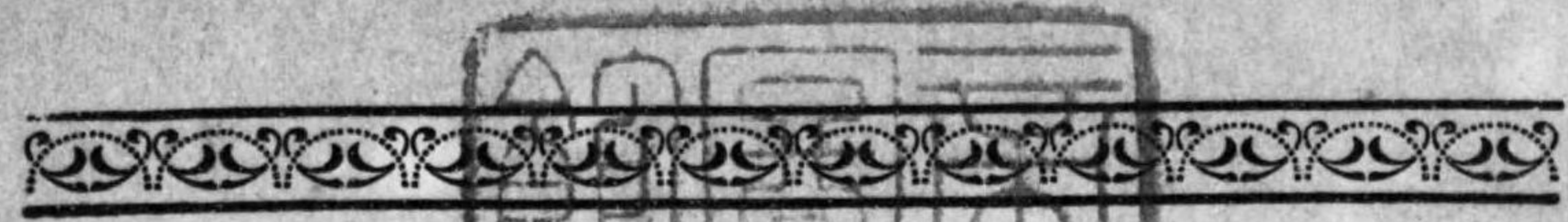




始



| |
|-----|
| 47 |
| 649 |



有機化學

實驗法講義

倉林源四郎著



東京中興館藏版



47-649

は し が き

化學の教授及び研究には實驗が其の骨子をなす。而も尙、初等、中等の諸學校に於ける教授界の實情を見るに、化學の教授特に有機化學の實驗に於て遺憾の點が少くない。之は實驗装置や反應時間等種々の事情にも由ることながら、實驗に關する適當の指導參考書に乏しいことも、確かに其の一因をなしてゐる。著者が菲才を顧みず、敢て本書を公にせる衷情は實に茲に存する。

本書の編述について特に意を用ひた點は、著者が曩に公にせる「原理を附説せる化學實驗法講義」と略同様に、即ち次の如くである。

1. 初等、中等の諸學校に於ける化學の教材中、有機化合物に關する事項は勿論稍々進んだ程度の事項をも採録した。
2. 化學の實驗に於ては、實驗が包含する原理や反應を知悉することが、實驗の眞價を發揮する所以たることを思ひ、是等の點についても適當の解説を加へ、實驗によりて有機化學の大要を修得し得らるゝやう記述上に一般の注意を拂つた。
3. 凡そ實驗指導書としては、記述された通りに操作すれば必ず所期の結果を擧げ得るといふ點に生命があり、而も實驗成功の秘訣は各實驗についての遺漏なき

注意と手心との體得にあることを確信する。従つて本書の実験は殆ど皆著者が實地に試みて良好の結果を挙げ得た方法を採用し、其の方法の記述には操作上の注意と手心とに顧慮し、実験の結果を百發百中たらしめんことを期した。

4. 実験を行ひ易く、且つ好結果を挙げしむるために、装置と操作とは出來得る限り簡易なるものを選んだ。而して文意を補ふため、簡にして要を得たる圖版を多數に挿入して説述した。

5. 稍々程度の高いもの、又は操作が複雑に亘る実験には、目次に * 印を附して一般のものと區別した。

以上の趣旨に基き萬全を期したけれども、未だ以て完璧とは思はない。由つて更に研鑽を重ね、且つは讀者の希望又は批判に聞いて改訂を加へ、より良き実験指導書たらしめんことを期してゐる。されば本書によりて実験せられたる諸賢は、其の結果について之を報ぜられんことを望む。

本書の完成については、畏友東京高等師範學校教授武原熊吉君が此の稿を通讀され、幾多の有益なる助言を與へられた。記して以て感謝の意を表す。

昭和七年九月

著者しるす

有機化学実験法講義

目次

第一章 有機化合物の成分元素

- | | |
|-----------------------|-------------------------|
| 1. 有機化合物の成分元素…………… 1 | 6. ハロゲン類の檢出 (其の一)……… 3 |
| 2. 有機化合物の燃焼…………… 1 | *7. 金屬ナトリウムとの熔融…………… 4 |
| 3. 炭素及び水素の檢出…………… 2 | 8. 硫黄の檢出 (其の二)…………… 4 |
| 4. 窒素の檢出 (其の一)…………… 2 | 9. 窒素の檢出 (其の二)…………… 4 |
| 5. 硫黄の檢出 (其の一)…………… 3 | 10. ハロゲン類の檢出 (其の二)……… 5 |

第二章 メタン及エタン 附石油

- | | |
|-------------------------------|-----------------------------------|
| 1. メタンの製法…………… 5 | 9. 沃化エチルと銅亞鉛カップルからエタンの製取…………… 9 |
| 2. 醋酸ソーダからメタンの製法… 6 | *10. 醋酸ソーダ溶液の電解によるエタンの製法…………… 10 |
| *3. 二硫化炭素と硫化水素とを用ひての製法…………… 6 | 11. 飽和炭化水素(パラフィン類)の一般的製法…………… 10 |
| 4. 沃化メチルからメタンの製法… 7 | 12. 石油の原油が種々の炭素水素の混合物なること…………… 11 |
| 5. メタンの爆發…………… 7 | 13. 炭化水素の安定なること…………… 11 |
| 6. メタンと鹽素との反應…………… 8 | |
| 7. メタンの安定な物質たること… 8 | |
| 8. エタン…………… 9 | |

第三章 エチレン及アセチレン

- | | |
|---------------------------------|------------------------|
| 1. 不飽和炭化水素…………… 12 | 4. エチレンの燃焼及び爆發…………… 14 |
| 2. アルコールと無水磷酸とよりエチレンの製取…………… 13 | 5. エチレンと臭素との化合…………… 15 |
| 3. アルコールと濃硫酸とよりエチレンの製取…………… 14 | *6. 臭化エチレンの製法…………… 15 |
| | *7. 臭化エチレンの精製…………… 16 |
| | 8. 臭化エチレンよりエチレンの |

- 製取……………17
9. 炭化カルシウムと水とよりアセチレンの製取……………17
- *10. アセチレンの臭気を除去すること……………18
11. アセチレンの燃焼……………18
12. アセチレンとハロゲンとの反応……………19

13. 過マンガン酸カリとの反応……………19
14. アセチレンの爆発の工合を試むる簡便法……………19
15. 銅アセチライドの生成……………20
16. 銅アセチライドの爆発……………21
- *17. 銅アセチライドよりアセチレンの生成……………21

第四章 アルコール

1. アルコールの種類……………22
2. 水酸基の数からの分類……………23
3. メチルアルコール……………24
- *4. 粗木精から純木精の製取……………24
5. エチルアルコール……………25
6. 砂糖溶液の醸酵……………27
7. 馬鈴薯と乾燥酵母に由る醸酵……………27
8. 醸酵液の蒸溜……………27

9. 清酒よりアルコールの製取……………28
10. アルコールの鹽析……………28
- *11. 無水アルコールの製取……………29
12. アルコール中の水分の有無の検出……………29
- *13. 純無水アルコールと水……………30
14. アルコールの検出……………30

第五章 エーテル及エステル

1. エーテル類……………31
2. エチルエーテル……………32
3. アルコールよりエーテルの製取……………32
4. エーテル蒸気の重く且つ引火し易きこと……………34
5. エーテルは水に僅か溶解する……………34
6. 水上でエーテルの燃焼……………35

7. エーテルの溶解性……………35
8. エステル……………36
- *9. 醋酸エチルの製法……………36
10. 醋酸エチルの簡易製法……………37
11. エステルの加水分解……………37
12. 苛性ソーダに由るエステルの分解……………38

第六章 アルデヒド及ケトン

1. アルデヒドとケトン……………39
2. フォルムアルデヒド……………39

3. 酸化銅を用ひてフォルムアルデヒドの製取……………39

4. 白金石綿を用ひてフォルムアルデヒドの製取……………40
5. フォルムアルデヒドの還元反応……………41
6. フェーリング溶液の製法……………42
7. シッフ氏試薬との反応……………42
8. 牛乳中のフォルムアルデヒドの検出……………42
9. フォルムアルデヒドと蛋白質……………43
10. パラフォルムアルデヒドの生成……………43
11. アセトアルデヒド……………44
12. 白金石綿を用ひてアセトアルデヒドの生成……………44
13. 白金線によるアルデヒドの生成……………44
- *14. クロム酸に由るアルコールの

- 酸化……………45
- *15. 不純液から純アルデヒドの製取……………46
- *16. アルデヒドアムモニアの分解……………47
17. アルデヒドの還元反応……………47
18. フェーリング溶液の還元……………47
19. シッフ氏試薬との反応……………47
- *20. アルデヒドの附加反応……………47
- *21. アルデヒドの重合反応……………48
22. アルデヒド樹脂の生成……………48
- *23. アルデヒドのハロゲン置換体……………48
24. アセトン……………49
25. 醋酸からアセトンの製取……………49
- *26. 附加物の生成……………50
27. 水溶液よりアセトンの分離……………50
28. アセトンの酸化……………50
29. 沃度ホルム反応……………50

第七章 蟻酸

1. 蟻酸及び醋酸……………51
2. 蟻酸……………52
3. メチルアルコールの酸化による蟻酸の製法……………52
- *4. 蔞酸とグリセリンから蟻酸の

- 酸
- 製取……………53
5. 蟻酸の性質實驗……………54
6. 過マンガン酸カリによる蟻酸の酸化……………55
7. 蟻酸鹽の製法……………55

第八章 醋

1. 醋酸……………56
2. エチルアルコールより醋酸の製取……………56
- *3. 過マンガン酸カリと硫酸とによるアルコールの酸化……………57
4. 白金石綿によるアルコールの

- 酸
- 酸化……………57
5. 醋酸ナトリウムより醋酸の製取……………57
- *6. 稀醋酸液の濃縮法……………58
7. 醋酸の溶解性……………58
8. 醋酸の燃焼……………58

- | | |
|----------------------|------------------------|
| 9. 醋酸は安定の酸である.....58 | 12. 醋酸及び醋酸鹽の検出法.....59 |
| 10. 銅鹽の生成.....59 | 13. 融點の測定法.....61 |
| 11. 醋酸の鹽類.....59 | |

第九章 クロロホルムと沃度ホルム

- | | |
|---------------------------------|-------------------------------|
| 1. クロロホルム.....61 | *10. 抱水クロラールよりクロラールの生成.....65 |
| *2. アルコールと漂白粉からクロロホルムの製取.....62 | *11. アルデヒドとクロラールとの比較.....66 |
| 3. クロロホルムの溶液.....62 | 12. 沃度ホルム.....66 |
| *4. 抱水クロラールよりクロロホルムの製取.....63 | 13. アルコールより沃度ホルムの製取.....66 |
| 5. 光によるクロロホルムの分解.....64 | *14. 電解による沃度ホルムの製法.....67 |
| 6. 苛性アルカリに由る分解.....64 | 15. 沃度ホルム反應.....68 |
| 7. クロロホルムの燃焼.....64 | 16. 沃度ホルムの結晶.....68 |
| 8. クロロホルムの検出法.....65 | 17. 沃度ホルムと苛性アルカリ.....69 |
| *9. クロラール.....65 | |

第十章 ハロゲン化アルキル

- | | |
|----------------------------------|---------------------|
| 1. 炭化水素の1ハロゲン置換體.....69 | *5. 臭化エチルの製法.....71 |
| 2. 鹽化エチルの製法.....70 | *6. 臭化エチルの性質.....72 |
| *3. アルコールと鹽化水素とより鹽化エチルの製法.....70 | *7. 沃化エチルの製法.....73 |
| 4. 鹽化エチルの性質.....71 | 8. 沃化エチルの性質.....74 |

第十一章 無機酸のエステル

- | | |
|---------------------------------|---|
| 1. 無機酸のエチルエステル.....74 | 熱すればアルコールを生ず.....76 |
| *2. 酸性硫酸エチルの生成.....75 | 7. 酸性硫酸エチルはアルコールと共に熱すればエーテルを生ず.....77 |
| *3. エチル硫酸カリウム.....76 | *8. 亞硝酸エチルの製法.....77 |
| 4. 酸性硫酸エチルの反應.....76 | *9. 中性硫酸エチル(C ₂ H ₅) ₂ SO ₄ の製法.....77 |
| 5. 酸性硫酸エチルは加熱によつてエチレンを生ず.....76 | |
| 6. 酸性硫酸エチルは水と共に加 | |

第十二章 脂肪・油及石鹼

- | | |
|-------------------------|----------------------------|
| 1. 脂肪及び油.....78 | 9. 未鹼化の油脂即ち遊離の油脂の有無.....84 |
| *2. 油脂の抽出並に定量.....78 | 10. 遊離アルカリの検査.....84 |
| *3. 油脂の分析.....79 | *11. 水分の定量.....85 |
| 4. 油脂の鹼化.....79 | 12. 石鹼の附加物.....85 |
| 5. 牛脂又は豚脂の鹼化.....81 | *13. 水硝子の検出.....86 |
| 6. 脂肪酸とグリセリンとの検出.....81 | *14. 樹脂石鹼の有無検出.....87 |
| 7. 石鹼製法の簡易實驗法.....83 | |
| 8. 石鹼の試験法.....84 | |

第十三章 グリセリン附アリアルアルコール

- | | |
|------------------------|-------------------------------------|
| 1. グリセリン.....87 | *10. グリセリンと蓚酸とよりアリアルアルコールの製取.....93 |
| 2. 脂肪からグリセリンの製取.....88 | *11. アリアルアルコールとナトリウム.....94 |
| *3. 酸化鉛に由る脂油の分解.....89 | *12. 沃度ホルム反應.....94 |
| 4. ベルツ水の製法.....89 | *13. クロム酸により酸化してアルデヒドとなる.....95 |
| 5. グリセリンの反應.....89 | *14. 鹽化アセチルとの反應.....95 |
| 6. ニトログリセリンの製法.....91 | *15. ハロゲン添加物の生成.....95 |
| *7. ニトログリセリンの爆發.....91 | |
| *8. アクロレーン.....92 | |
| *9. アリアルアルコール.....92 | |

第十四章 葡萄糖・果糖

- | | |
|-------------------------------|--------------------------|
| 1. 糖類.....96 | 9. フェーリング溶液の還元.....98 |
| 2. 單糖類.....97 | *10. ベネチクトの反應.....99 |
| 3. 葡萄糖.....97 | 11. バルホードの反應.....99 |
| *4. 葡萄糖はアルコールとしての作用を呈す.....97 | *12. 蒼鉛化合物より蒼鉛の還元.....99 |
| 5. 金屬の水酸化物を溶解する.....98 | *13. 青藍の還元.....100 |
| 6. 苛性アルカリとの反應.....98 | 14. 硫酸との反應.....100 |
| 7. 金屬酸化物の還元.....98 | 15. 石灰水との反應.....100 |
| 8. トロンメル試薬との反應.....98 | *16. オサゾンの生成.....101 |
| | 17. 葡萄糖は醗酵してアルコール |

- を生成す…………… 102
18. 澱粉から葡萄糖の製法…………… 103

第十五章 蔗糖及乳糖

- | | |
|------------------------|---------------------------------|
| 1. 蔗糖…………… 104 | 6. 蔗糖溶液と酵母…………… 105 |
| 2. 熱による蔗糖の變化…………… 104 | *7. 蔗糖から葡萄糖と果糖との製 取…………… 106 |
| 3. 濃硫酸と蔗糖…………… 105 | 8. 乳糖…………… 107 |
| 4. 蔗糖の還元作用の有無…………… 105 | 9. 牛乳中の乳糖の検出…………… 107 |
| 5. 蔗糖から轉化糖の生成…………… 105 | |

第十六章 澱粉及デキストリン

- | | |
|------------------------|---------------------------------|
| 1. 多糖類…………… 107 | *10. 澱粉よりデキストリンの製取 112 |
| 2. 澱粉の製法…………… 108 | 11. デキストリンの簡易製法…………… 112 |
| 3. 澱粉糊の製法…………… 108 | 12. 溶液中よりデキストリンの沈 澱…………… 112 |
| 4. 可溶性澱粉の製法…………… 108 | 13. デキストリンと沃素との反応 113 |
| 5. 澱粉溶液とアルコール…………… 109 | 14. フェーリング溶液の還元…………… 113 |
| 6. 沃素と澱粉の反応…………… 109 | 15. デキストリンの糖化…………… 113 |
| 7. 澱粉の糖化…………… 110 | 16. デキストリンとアルカリの反 應…………… 114 |
| 8. 澱粉より水飴の製取…………… 110 | |
| 9. 稀酸に由る澱粉の糖化…………… 111 | |

第十七章 セルロース

- | | |
|-------------------------|------------------------------------|
| 1. セルロース…………… 114 | 9. コロデオンの袋…………… 119 |
| 2. 木綿…………… 114 | *10. マーセル法…………… 119 |
| 3. セルロースの性質…………… 115 | 11. ビスコーズ液の製法…………… 119 |
| 4. 稀硫酸の作用…………… 115 | 12. ビーコーズ絹糸製造…………… 120 |
| 5. パーチメントペーパーの製法 115 | *13. セルロースとシュワイツェル の試薬…………… 121 |
| 6. セルロースの糖化…………… 116 | *14. 銅アムモニア絹糸の製法…………… 121 |
| 7. ニトロセルロースの製法…………… 117 | |
| 8. コロデオンの製法…………… 118 | |

- *19. 蔗糖より葡萄糖の製取法…………… 103

20. 果糖…………… 103

第十八章 蔘酸

- | | |
|------------------------|----------------------------|
| 1. 蔘酸…………… 122 | 7. 熱に由る蔘酸鹽の分解…………… 126 |
| 2. 蟻酸鹽から蔘酸の製法…………… 123 | *8. 四蔘酸カリウムの生成…………… 126 |
| *3. 砂糖から蔘酸の製取…………… 124 | *9. 蔘酸第二鐵カリウム…………… 127 |
| *4. 鋸屑から蔘酸の製取…………… 124 | *10. 蔘酸第二鐵カリウムと日光…………… 127 |
| *5. 蔘酸の昇華…………… 125 | 11. 蔘酸及び蔘酸鹽の還元作用…………… 128 |
| 6. 蔘酸の金屬鹽類…………… 125 | 12. 蔘酸及び蔘酸鹽の検出…………… 128 |

第十九章 乳酸

- | | |
|---------------------|--------------------------------|
| 1. 乳酸…………… 129 | 4. 乳酸はエーテルにて抽出され る…………… 132 |
| 2. 稀硫酸との作用…………… 130 | *5. 乳糖から乳酸の製取…………… 132 |
| 3. オキシ酸の反応…………… 131 | |

第二十章 酒石酸

- | | |
|---|------------------------------------|
| 1. 酒石酸…………… 133 | 析出…………… 136 |
| 2. 加熱に由る酒石酸の分解…………… 133 | 8. 酒石酸カルシウム…………… 136 |
| 3. 酒石酸と濃硫酸…………… 134 | 9. 酒石酸及び其の鹽の還元性…………… 137 |
| 4. 酒石酸カリウムと酸性酒石酸 カリウム…………… 134 | *10. ロツセル鹽の製法…………… 137 |
| *5. 酸性酒石酸カリウムから酒石 酸カルシウムの生成…………… 135 | 11. ロツセル鹽は金屬の水酸化物 を溶かす…………… 138 |
| *6. 酒石英より酒石酸の製取…………… 135 | 12. フェーリング溶液…………… 138 |
| 7. 酒石酸カリウムより酸性鹽の | 13. 酒石酸鉛より焦性鉛の製法…………… 138 |
| | 14. 酒石酸の検出法…………… 139 |

第二十一章 ベンゼン

- | | |
|-----------------------------------|--------------------------------|
| 1. ベンゼン…………… 139 | 6. ベンゼンの鑑識…………… 144 |
| 2. ベンゼン同族體…………… 141 | 7. ベンゼンが酸化剤に堪えるこ と…………… 144 |
| 3. 安息酸よりベンゼンの製取…………… 141 | *8. ベンゼンと臭素…………… 145 |
| *4. 粗製ベンゼン中のチオフェン の検出…………… 142 | *9. ブロムベンゼンの製法…………… 145 |
| *5. 粗製ベンゼンの精製法…………… 142 | *10. ベンゼンスルホン酸の生成 147 |

11. ベンゼンスルホン酸の製法 147

◎第二十二章 ニトロベンゼン及アニリン

- | | |
|------------------------------|-----------------------------------|
| 1. ニトロベンゼン…………… 149 | 9. 漂白粉液との反応…………… 153 |
| 2. ニトロベンゼンの生成…………… 149 | 10. アニリン鹽の生成…………… 154 |
| 3. ニトロベンゼンの製法…………… 149 | 11. アニリン鹽の分解…………… 154 |
| 4. ニトロベンゼンの溶解…………… 150 | 12. アニリンと臭素との反応…………… 154 |
| 5. ニトロベンゼンの還元…………… 151 | 13. アニリンと硫酸及び重クロム酸カリとの反応…………… 155 |
| 6. ニトロベンゼンよりアニリンの生成…………… 151 | 14. アニリンと亞硝酸との反応…………… 155 |
| *7. アニリンの製法…………… 152 | 15. アンチフェブリンの製法…………… 156 |
| 8. アニリンの性質…………… 153 | |

第二十三章 石炭酸、ピクリン酸及フェノールフタレン

- | | |
|---------------------------------|--------------------------------|
| 1. 石炭酸…………… 156 | 10. リーベルマン氏の反応…………… 160 |
| 2. サリシル酸より石炭酸の製法…………… 157 | *11. 尿中の石炭酸の検出…………… 161 |
| *3. ベンゼンスルホン酸鹽より石炭酸の生成…………… 158 | 12. 石炭酸に硝酸の作用…………… 161 |
| 4. コールタールの中油より石炭酸の製取…………… 158 | 13. ピクリン酸…………… 161 |
| 5. 石炭酸ナトリウムの生成…………… 159 | 14. 石炭酸よりピクリン酸の製法…………… 162 |
| 6. 鹽化第二鐵との反応…………… 159 | 15. ピクリン酸カリウム…………… 162 |
| *7. 臭素置換體の生成…………… 159 | 16. ピクリン酸を用ひての染色…………… 162 |
| 8. ミロン氏試薬との反応…………… 160 | 17. ピクリン酸の解離…………… 163 |
| 9. アムモニアと漂白粉液…………… 160 | *18. ピクリン酸の呈色反応…………… 163 |
| | 19. 石炭酸よりフェノールフタレンの生成…………… 163 |

第二十四章 サリシル酸

- | | |
|--------------------------|----------------------------|
| 1. サリシル酸…………… 164 | *5. サリシル酸と臭素水との反応…………… 167 |
| *2. サリシル酸の製法…………… 165 | *6. サリシル酸メチルの生成…………… 167 |
| 3. 熱によるサリシル酸の分解…………… 166 | 7. サリシル酸の金屬鹽類の沈澱…………… 167 |
| 4. サリシル酸と鹽化第二鐵…………… 166 | 8. サリシル酸ナトリウム…………… 168 |

9. 食品中のサリシル酸の検出法 169

*10. 食品中のサッカリンの検出法 169

第二十五章 タンニン及没食子酸

- | | |
|----------------------------|----------------------------|
| 1. タンニン…………… 170 | 11. タンニンと蛋白質…………… 174 |
| 2. タンニンの溶液…………… 171 | 12. タンニンとアルカロイド…………… 174 |
| 3. タンニンと鐵鹽との反応…………… 171 | 13. 没食子酸…………… 174 |
| 4. 黑色インキの製法…………… 172 | 14. 没食子酸と鐵鹽との反応…………… 175 |
| 5. インキ消しの原理…………… 172 | 15. 没食子酸の還元性…………… 175 |
| 6. タンニンと重金屬鹽との反応…………… 173 | 16. 没食子酸とゼラチン溶液…………… 175 |
| *7. タンニンのアルカリ溶液…………… 173 | *17. 焦性没食子酸…………… 175 |
| *8. タンニン溶液と沃度溶液…………… 173 | 18. 焦性没食子酸の還元性…………… 176 |
| 9. タンニンの還元作用…………… 173 | 19. 焦性没食子酸は酸素を吸収す…………… 176 |
| 10. タンニンとゼラチンとの反応…………… 174 | |

第二十六章 デアゾベンゼン及ヒドラジン

- | | |
|---------------------------------|-----------------------------|
| 1. デアゾ化合物…………… 176 | *5. アニリンを石炭酸となすこと…………… 179 |
| *2. アニリンより硝酸デアゾベンゼンの製取…………… 177 | *6. ザンドマイヤー氏反応…………… 181 |
| *3. 硝酸デアゾベンゼンの結晶…………… 178 | *7. フェニルヒドラジンの製法…………… 182 |
| *4. 硝酸デアゾベンゼンの分解…………… 178 | *8. フェニルヒドラジンの還元作用…………… 183 |

第二十七章 染料と染色法

- | | |
|---------------------------|------------------------------------|
| 1. 染料…………… 184 | 10. 靑藍を還元して木綿の染色…………… 189 |
| 2. 染料の分類…………… 184 | 11. アニリンブラツク…………… 189 |
| 3. 直接木綿染料…………… 185 | 12. アニリンブラツクによる木綿染…………… 190 |
| 4. コンゴレットで木綿の染色…………… 186 | *13. パラニトロアニリンレッド…………… 190 |
| 5. 顯色染料…………… 186 | *14. パラニトロアニリンレッドの生成…………… 191 |
| 6. 靑藍…………… 187 | *15. パラニトロアニリンレッドによる木綿の染色…………… 191 |
| 7. インヂゴスルホン酸の製法…………… 187 | |
| 8. 靑藍の酸化・イサチンの生成…………… 188 | |
| 9. 靑藍の還元・白藍の生成…………… 188 | |

- | | | | |
|----------------------|-----|----------------|-----|
| 16. 媒染染料…………… | 192 | 染着…………… | 194 |
| 17. アリザリン…………… | 193 | 20. 酸性染料…………… | 194 |
| 18. アリザリンレーキの生成…………… | 193 | 21. 鹽基性染料…………… | 194 |
| 19. マラカイトグリーンで木綿の | | | |

第二十八章 蛋白質の諸反應

- | | | | |
|-------------------|-----|------------------|-----|
| 1. 蛋白質類…………… | 195 | 4. 蛋白質の凝固反應…………… | 199 |
| 2. 蛋白質類の一般反應…………… | 196 | 5. 蛋白質の沈澱反應…………… | 200 |
| 3. 蛋白質の呈色反應…………… | 196 | 6. 蛋白質の鹽析…………… | 201 |

第二十九章 卵・牛乳及植物體中の蛋白質

- | | | | |
|----------------------------------|-----|-----------------------------|-----|
| 1. 卵白中のアルブミンとグロブリン…………… | 201 | 8. 牛乳中より脂肪の分別…………… | 206 |
| *2. 卵白の溶液中よりアルブミンとグロブリンとの分別…………… | 202 | *9. 牛乳中の乳糖と磷酸鹽…………… | 206 |
| 3. 乳汁中の蛋白質…………… | 203 | 10. 植物體中の蛋白質…………… | 206 |
| 4. カゼイン…………… | 204 | *11. 豆の粉末からレグミン(荳素)の製取…………… | 207 |
| 5. 乳汁に就て…………… | 204 | 12. 小麦粉中の蛋白質…………… | 207 |
| 6. 加熱に由る皮膜…………… | 205 | 13. 小麦粉からグルテンの製取…………… | 208 |
| *7. 生乳と煮沸乳の識別…………… | 205 | *14. 小麦粉からグリアデンの製取…………… | 208 |
| | | *15. 小麦粉中の可溶性蛋白質…………… | 209 |

第三十章 シアン化合物

- | | | | |
|--------------------------------|-----|----------------------------|-----|
| 1. シアン化合物…………… | 209 | 8. チオシアン酸鹽の生成…………… | 212 |
| 2. シアン瓦斯…………… | 209 | 9. シアン化銀の生成と銀シアニオンの生成…………… | 212 |
| 3. シアン化水銀よりシアン瓦斯の生成…………… | 209 | 10. 黄血鹽よりフェロシアン酸の沈澱…………… | 212 |
| 4. 硫酸銅とシアン化カリウムよりシアン瓦斯の發生…………… | 210 | *11. 濃硫酸に由る黄血鹽の分解…………… | 213 |
| 5. シアン化水素…………… | 210 | *12. 加熱に由る黄血鹽の分解…………… | 213 |
| *6. シアン化水素の製法…………… | 210 | *13. 黄血鹽より赤血鹽の生成…………… | 213 |
| 7. ベレンス反應…………… | 211 | *14. 赤血鹽の酸化作用…………… | 214 |

- | | | | |
|--------------------------------|-----|---------------------------|-----|
| 15. シアン化カリウムよりシアン酸カリウムの製取…………… | 214 | *16. 酸に由るシアン酸カリウムの分解…………… | 215 |
|--------------------------------|-----|---------------------------|-----|

第三十一章 尿素

- | | | | |
|-------------------------|-----|--------------------------------------|-----|
| 1. シアン酸カリウムより尿素的製取…………… | 215 | 5. 熱に由る尿素的分解…………… | 218 |
| *2. 尿より尿素的製取…………… | 216 | 6. シアニウル酸の反應…………… | 218 |
| 3. 尿素的性質…………… | 217 | *7. 尿中に於ける尿素的檢出法(Knop's method)…………… | 219 |
| 4. 硝酸尿素的生成…………… | 218 | | |

第三十二章 アルカロイド

- | | | | |
|------------------------|-----|----------------------|-----|
| 1. アルカロイド…………… | 219 | *7. ストリキニン…………… | 223 |
| 2. 煙草からニコチンの製取…………… | 220 | *8. ブルシン…………… | 223 |
| 3. ニコチンの沈澱反應…………… | 220 | 9. モルフィン…………… | 224 |
| 4. キナイン…………… | 221 | 10. カフェイン…………… | 225 |
| 5. キナイン溶液の螢光…………… | 222 | 11. 茶からカフェインの製取…………… | 226 |
| *6. キナイン溶液と鹽素又は臭素…………… | 222 | | |

有機化學實驗法講義

第一章

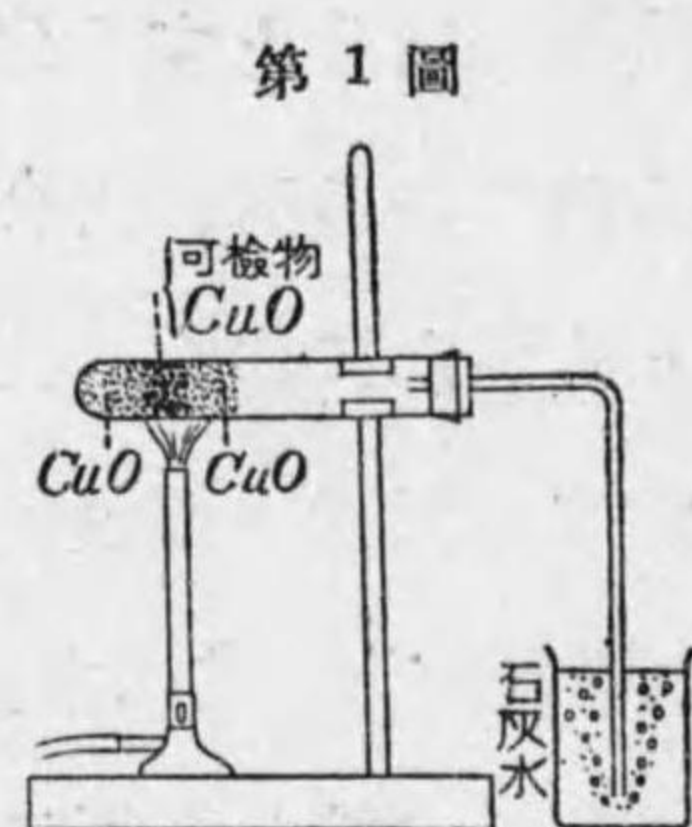
有機化合物の成分元素

1. 有機化合物の成分元素 有機化合物は炭素を一成分とする化合物の總稱で、其の種類は極めて多い。現今知られてゐる有機化合物の總數は、炭素以外の元素の化合物の總數よりも遙かに多く、其の組成は概して複雑なものであるが、此等を構成する元素の種類は比較的少數であつて、炭素の外或は水素、或は水素と酸素、或は水素・酸素・窒素或は更に硫黄・燐等を含む位のものである。然し人工によりて造られた有機物にはハロゲン元素其の他の非金屬元素を含むもの、或は金屬元素を含むものもある。

2. 有機化合物の燃焼 一物質が有機化合物であるか否かを簡単に識別するには、ルツボの中で燃して見る。即ち可檢物の0.1—0.2瓦を乾いた磁製ルツボに入れて熱する。其の際焰を舉げて燃焼するか、或は黑色の殘留物を殘すものは、大概は有機物と判定して差支はない。黑色殘留物の存する場合にはルツボを灼熱して見る、其のとき殘留物が全く燃え盡す場合には、可檢物質が金屬元素を含んでゐないことを示すが、殘留物の存する場合には原物質が金屬元素を含んでゐることを示すもので、茲に殘留したものは、多くは金屬か金屬の酸化物か、或は又アルカリ金屬等の炭酸鹽である。

3. 炭素及び水素の検出 燃して燃えたからとて必ずしも有機物とはいへないから、正確を望まば酸化銅と共に熱して、炭酸瓦斯及び水の生成することを検知する必要がある。

粉末状の酸化銅をルツボに入れて約 10 分間灼熱し、之をデシケーターに入れて放冷する。硬硝子製の試験管を取つて圖の如く装置



し、管内には初め 1—2 匙の酸化銅を入れ、其の上に可検物（例へば乾かした澱粉又は蔗糖の類）0.2—0.3 瓦と約 10 倍の酸化銅との混合物を入れ、更に其の上に酸化銅數匙を入れる。然る後コルクに近い端の酸化銅の部分から始めて管を灼熱し、次第に管底の方に及ぶやうにする。炭素分は炭酸瓦斯となり、石灰水に吸収されて白濁を生じ、水素は水となつて管の冷處に附着する。斯くして炭素分を含むことを確認した上は有機化合物と斷定して差支ない。

酸素分を検出するには定性法に由らずして定量法に由るのである。即ち定量法に由りて生成した水を鹽化カルシウムに吸収させ、炭酸瓦斯はカリ球に吸収させ、斯くて得た水の中の水素の量と炭酸瓦斯中の炭素の量との和を、可検物質の總量から減じて得た差によつて知るのが普通である。

4. 窒素の検出（其の一） 含窒素有機化合物をソーダ石灰と共に加熱すると、其の窒素分は多くはアムモニアとなつて發出するものであるから、之に由つて検知することが出来る。ゼラチン、鱈節の削り屑、或は尿素など窒素を含む化合物の少許を、數倍のソーダ石灰

と混じて試験管内に強熱すると、アムモニア瓦斯を發生するから、其の臭氣及びリトマス紙に對する反應等で検知することが出来る。

5. 硫黃の検出（其の一） 硫黃を含有する有機化合物は、之を硝石並に炭酸ソーダの混合物と共に熔融すれば分解し、其の硫黃分は酸化されて硫酸鹽となるから、容易に検出することが出来る。

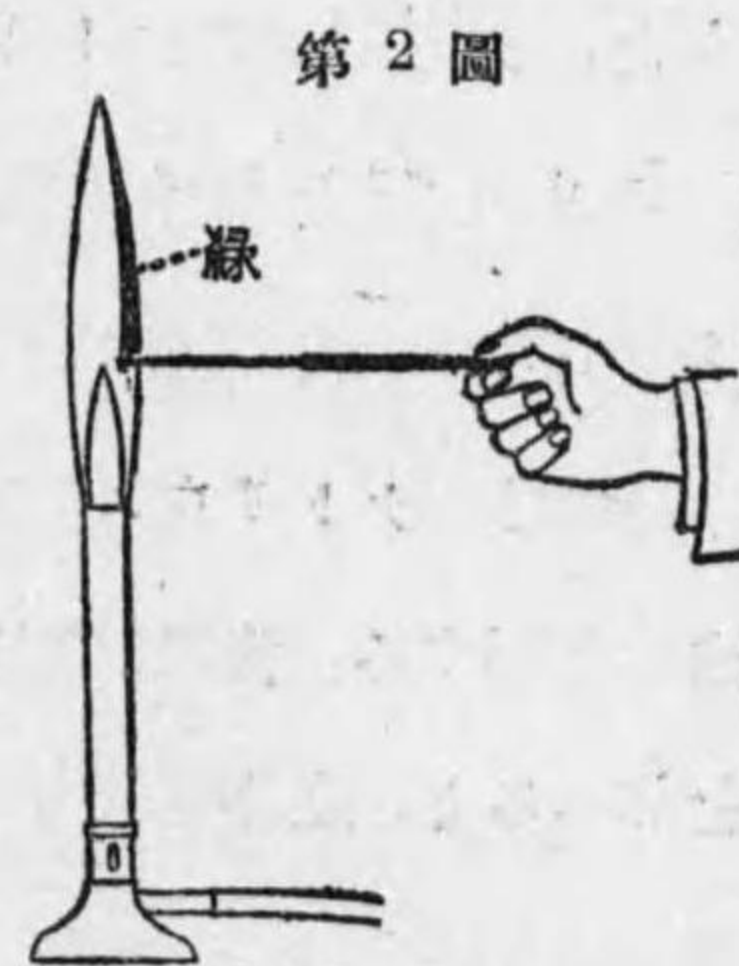
含硫黃可檢物例へばゼラチンの少許を、數倍の硝石及び炭酸ソーダとよく混合し、白金板上に取つて熔融し、黑色物の残留せぬ迄加熱する。冷えた時白金板と共に水に入れ、温めて溶解し、硝酸を加へて液を十分酸性となして、之に鹽化バリウムを加へれば白色の硫酸バリウムを沈澱する。

【注意】 此の際使用する硝石及び炭酸ソーダには、其の硝酸酸性液に鹽化バリウムを加へて硫酸鹽の全く存在せぬことを確めたものを用ひること。

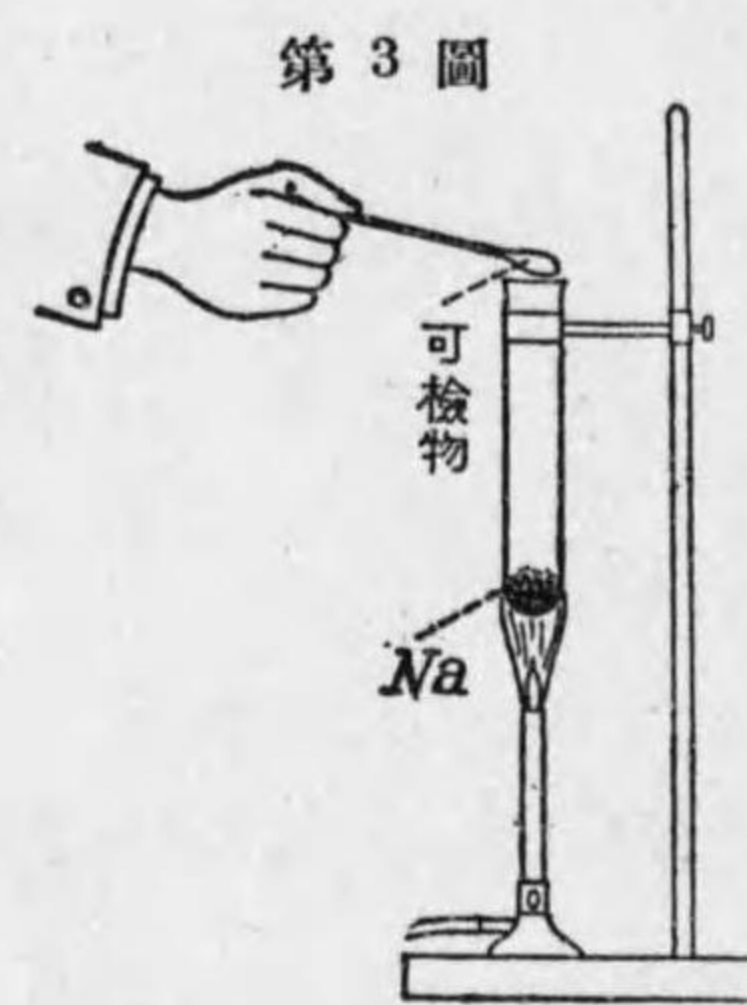
6. ハロゲン類の検出（其の一） ハロゲンを含有するものは、酸化銅と共に強熱すればハロゲン化銅を生じ、之が焰に綠色を呈するから、夫れに由つて検知することが出来る。

含ハロゲン有機化合物、例へばクロロホルムの如きものにつき次の如く實驗する。白金線

の端に造つた小環に酸化銅の小塊を支へ、之を焰中で灼熱して全く色を出さぬやうになつた時、之を取出して冷えた時酸化銅に可檢物を加へ、無色焰中に挿入すれば焰は綠色を呈する。



7. 金属ナトリウムとの熔融 有機化合物を金属ナトリウムと熔融すれば、含有する非金属元素はナトリウムと化合して、ハロゲンはハロゲン化物となり、硫黄は硫化ソーダ、窒素はシアン化物、磷は磷化物等となるから、其の熔融物の浸出液について、此等の非金属元素を検知することが出来る。



乾いた試験管を圖の如く垂直に保ち、銹や油氣のつかぬ金属ナトリウムの小豆大の薄片を入れて加熱し、其の蒸氣が約1糎位に出来た時、可検物の少許をナイフの先端等に取り、壁に觸れぬやうに投入する、烈しい反応を見るから直ちに火を去る。冷えたとき管端を乾いた乳鉢内で碎き、管壁にタール分の如きものを見れば、其の部分を取つて捨てる。之に少許のアルコールを加へると、残存したナトリウムが作用して水素氣泡を出すから、其の發出の止んだとき水 20c.c. 許りを加へてよく磨り混ぜて濾別する。濾液の別々の部分について窒素、ハロゲン、硫黄等の検出を行ふ。

【注意】 ナトリウム蒸氣と可検物との反応が爆發的に行はれる事もあるから注意を要する。尙ほ反應後の塊中に金属ナトリウムの残存せるものに直ちに水を加へると、之亦爆發する恐があるから、必ず一度アルコールで取扱ふ事。

8. 硫黄の検出 (其の二) 醋酸鉛數滴を取り、之に苛性ソーダを加へて生じた沈澱が溶解するに至らしめ、此の中に前記濾液の數 c.c. を加へる。黑色の硫化鉛の沈澱を生ずれば、硫黄分の存在を證する。

9. 窒素の検出 (其の二) 前記熔融物の濾液 2c.c. 許りを取り、之に苛性ソーダ液數滴と硫酸第一鐵の溶液數滴とを加へて煮沸し、冷えたとき稀鹽酸を滴加して液の酸性となるに至らしめる。試料が窒素を含む時は青色沈澱を生ずる。若し青色沈澱又は青色の現れぬ場合には、2—3 滴の鹽化第二鐵溶液を加へれば直ちにペレンスを生成する。

10. ハロゲンの検出 (其の二) 此の検出法は原物質に硫黄又は窒素分の有無によりて異なる。硫黄及び窒素分の存在せぬ場合には、前記熔融物の濾液數 c.c. に硝酸を加へて液を酸性となるに至らしめ、然る後硝酸銀の溶液を加へれば、ハロゲンの存在するときは白色(鹽素)、或は淡黄色(臭素)、若しくは黄色(沃素)の沈澱を生成する。硫黄及び窒素分の存在する場合には、前記の濾液を硫酸で酸性となして煮沸し、よりに硫化水素及びシアン瓦斯を驅出して後に硝酸銀溶液を加へて検出を行ふ。

11. 磷の検出 前記熔融物の濾液 2c.c. に數 c.c. の硝酸を加へて煮沸する。然るときは磷分より化成した磷化ソーダは酸化されて磷酸ナトリウムとなる。故にモリブデン酸アムモニウムを加へれば黄色の沈澱を生成する。

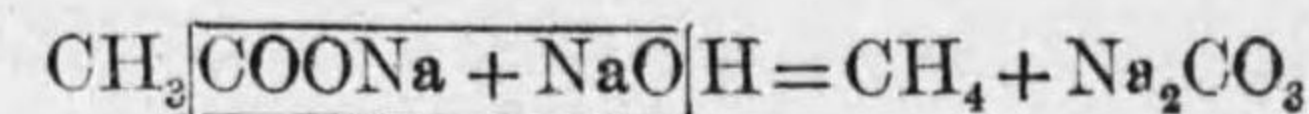
第二章

メタン及びエタン附石油

1. メタンの製法 メタンは沼池等の底泥を攪拌するとき發生する

氣體の主要成分をなすから、此の氣泡を集めて實驗に供することも出来るが、實驗場で製取するには種々の方法が行はれる。次に2—3の方法を記述する。

2. 醋酸ソーダからメタンの製法 醋酸ソーダの結晶を砂皿等にて加熱すれば熔融し、やがて結晶水を發出して白色の粉末となる。斯くして得た無水の醋酸ソーダに3—4倍量のソーダ石灰を混じ、銅製のレトルト又は試験管に入れて強熱すれば、次式の反應に由つてメタン瓦斯を發生する。

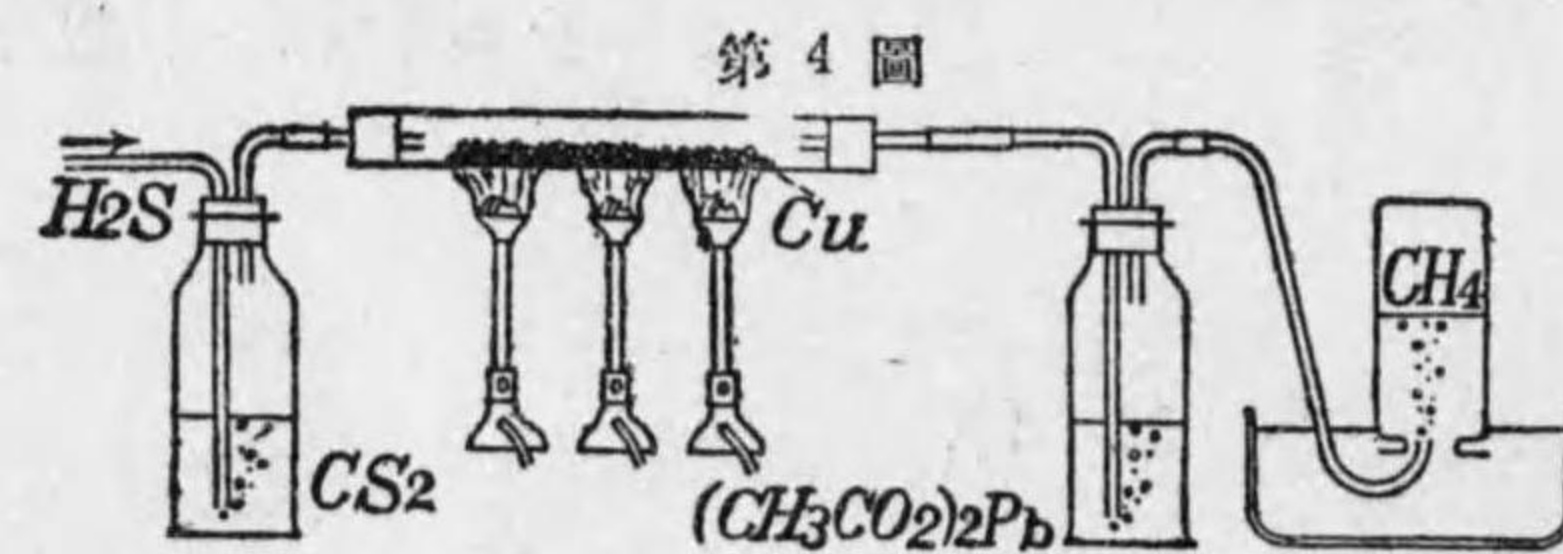


發生する氣體を水槽中に導き、水と置換して集氣瓶に捕集する。

【注意】1. 斯くして得たメタンは、水素や他の炭化水素等を含んで純粹ではない。加熱温度高ければ、不純物としての氣體の量が多い。

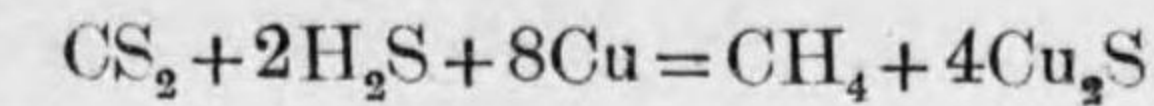
2. 硬硝子管を用ゐても良いが、反應の際に水をも生成するために、兎角管が破れたがるものであるから、銅製器を用ふる方が良い。銅器の場合には熱のためにコルクが焦げる恐れがあるから、頸部に布を巻き水をつけて冷すことが必要である。

3. 二硫化炭素と硫化水素とを用ひての製法 圖の如く装置して燃



燒管には銅屑を填めて赤熱し、瓦斯洗滌瓶には二硫化炭素を入れ、硫化水素發生装置よりの瓦斯を茲に導いて燃燒管中に送通する。然るときは二硫化炭素と硫化水素瓦斯との混合氣が赤熱銅に觸れ、次式の

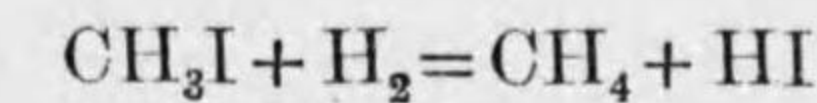
反應を起してメタンを生成する。



發生するメタン氣中には CS_2 及び H_2S を混有するから、醋酸鉛の溶液を入れた洗滌瓶を通じ、然る後水槽中に導いて瓶に捕集する。

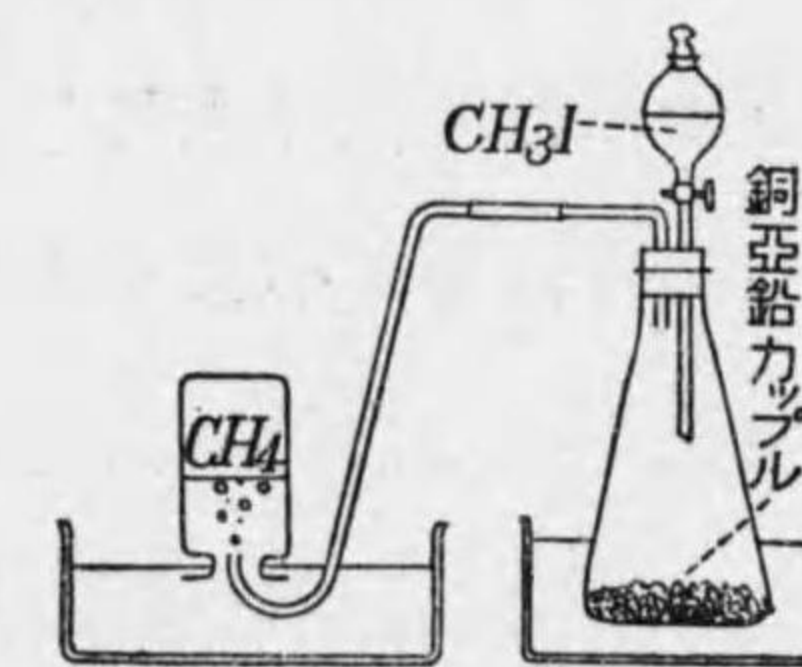
【注意】此の實驗に用ひる銅屑は熱したものに水素を通じ、よく酸化した部分のないやうにしてから實驗する。

4. 沃化メチルからメタンの製法 100—200c.c. の三角フラスコに銅亞鉛カツプルを入れ、分液漏斗に沃化メチル(約等量の無水アルコ)を入れて滴加すれば、次式の反應に由つてメタンを生成する。



發生するメタンは水と置換して瓶に捕集する 此のとき反應遅き場合には、フラスコを70—80度の温湯を入れた器の中に挿入する。

第5圖



【注意】1. 沃化メチルはメチルアルコールから製取することが出来る。製法は後に記述することにする。

2. 銅亞鉛カツプルは粉末狀の酸化銅を熱し、之に水素を通じて還元したものを冷却せるとき器に取り出し、之に亞鉛粒を混じ、水素又は炭酸瓦斯の氣流中で亞鉛が熔け始める程度に加熱して造る。又硫酸銅の溶液に亞鉛粒を入れるれば、還元銅が亞鉛の表面に析出して銅亞鉛カツプルを生成するから、之を水で洗ひ、空氣に觸れぬやうにして乾かして其の用に供する。

5. メタンの爆發 傷のついてゐない集氣瓶に約3分の1容のメタ

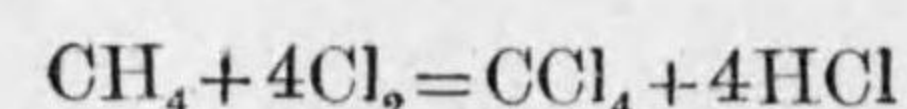
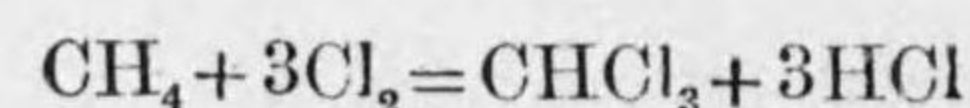
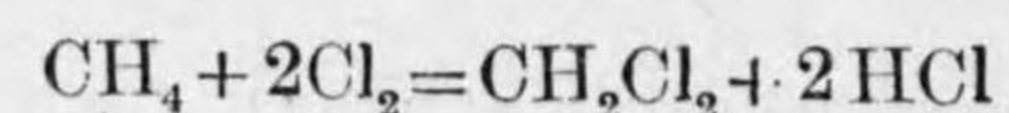
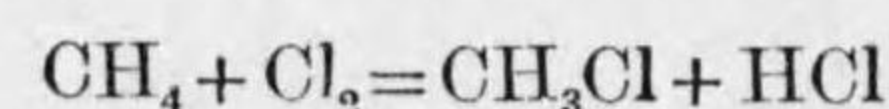
ンを取り、残りの部分を酸素で充たし、丁度水素と酸素との混合氣を爆發さす時の様にして點火すれば、烈しき爆聲を發して燃焼する。

6. メタンと鹽素との反應 メタンに鹽素を作用せしむれば、其の水素の一つ或は二つ或は三つ或は全部を鹽素で置換する。

直射日光に觸れると爆發するから、室内の明るき處に置くとも、決して直射日光の入り來る處に出してはならぬ。メタンを充たした

瓶と鹽素を充たした瓶とを、蓋を施したまゝ口を接して重ね合せ、後蓋を引き去り、兩瓶を振り動かしてよく混合させ、然後兩瓶の口の處に舊の如く蓋を挿し込んで兩瓶を離し、其の一方を水槽中の

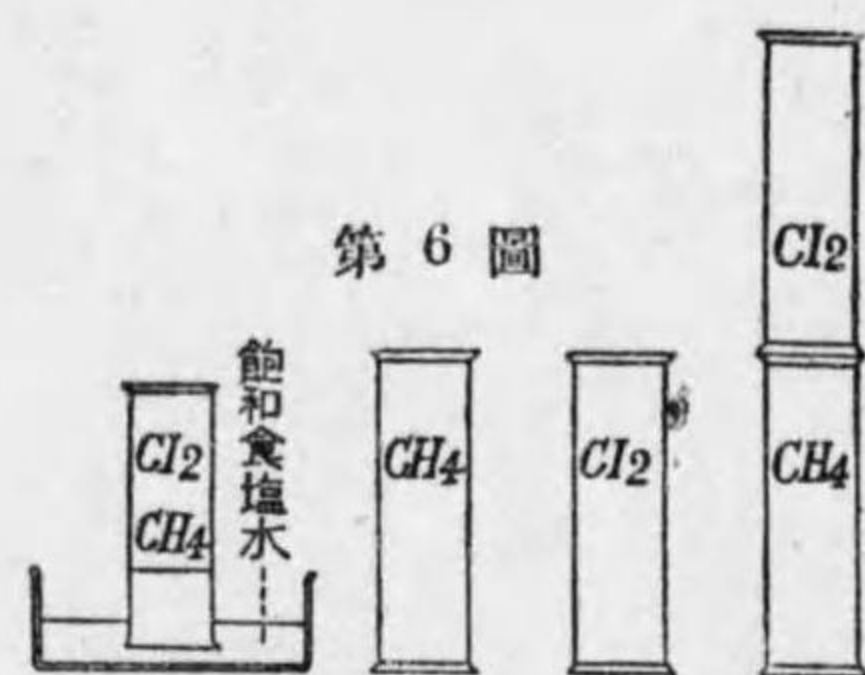
飽和食鹽水中に倒立し、蓋を去つて室内の明るき處に放置すれば、水は次第に瓶内に上昇し、瓶壁に油狀物のつくのが見られる。他の瓶口には焰を近づけて點火すれば、著しく油煙を放ちて燃え、同時に鹽化水素の白煙を放つ。置換の反應は



鹽素の量の多少及び時間の長短にも關係するが、上記の場合には、此等置換體の混合物が得られる。

【注意】 反應瓶を飽和食鹽水中に倒立したのは、鹽素が水に溶けることを防ぐためである。

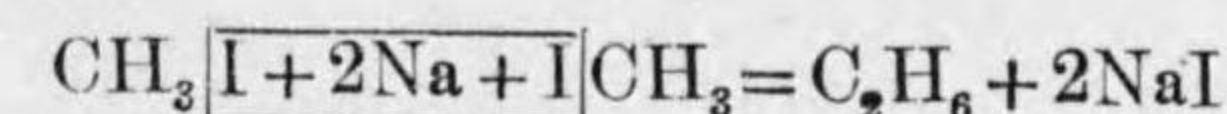
7. メタンの安定な物質たること メタンは極めて安定な化合物



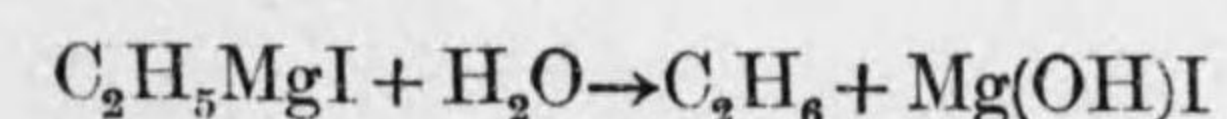
第6圖

で、日光の助けに由りて鹽素とは前記の如き置換體を造るも、強い酸化劑やアルカリなどにも殆ど作用されない。集氣瓶に取つたメタン氣中に、硝酸とか、重クロム酸カリと硫酸との混合液とか、或は過マンガン酸カリ液の如き強酸化劑を加へて、振盪して見ても酸化劑に殆ど何等の變化も起らない。又濃硫酸とか、苛性アルカリとかを加へて試みても殆ど變化を認めない。

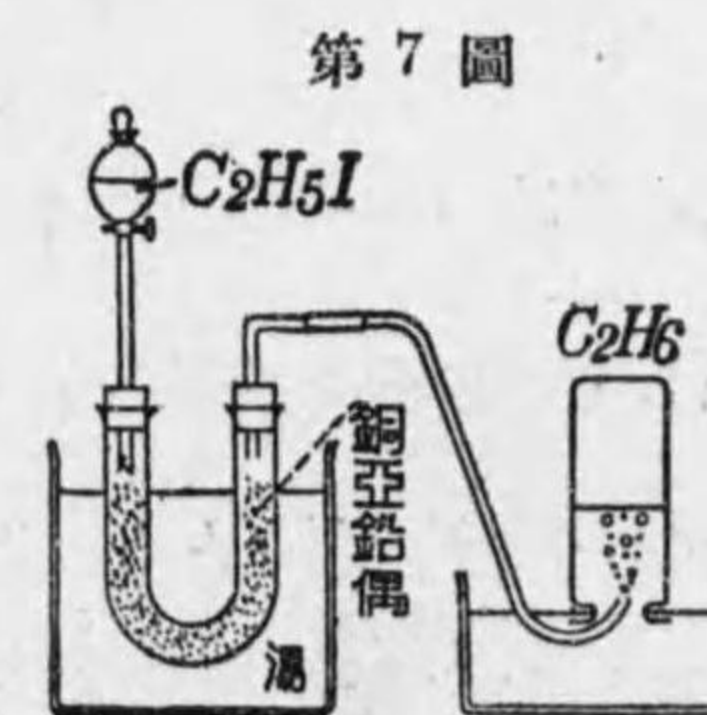
8. エタン エタンはメタンの水素1原子ををメチル基で置換したものと見るべき炭化水素で、之を造るには、沃化メチルのエーテル溶液を閉管内でナトリウムと熱すればよい。其の際の反應式は



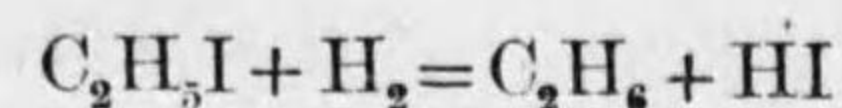
又、沃化エチルにマグネシウム粉を作用させてエタンを製取することも出来るが、稍々操作が複雑である。即ち純エーテル中にマグネシウム粉を混じ、之に沃化エチルを滴々加へると、烈しい反應が起つて沃化エチルマグネシウム $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI}$ を生成する。此のものに、水又は稀酸を作用させると、エタン瓦斯を發生する。



9. 沃化エチルと銅亞鉛カツプルからエタンの製取 メタンの製法と全く同様である。銅亞鉛カツプルをu字管に入れ圖の如く装置し、分液漏斗中には沃化エチルのアルコール溶液を加へて徐々に滴加すればエタンを發生する。u字管を70—80度の温湯中に入れると、反應は更に

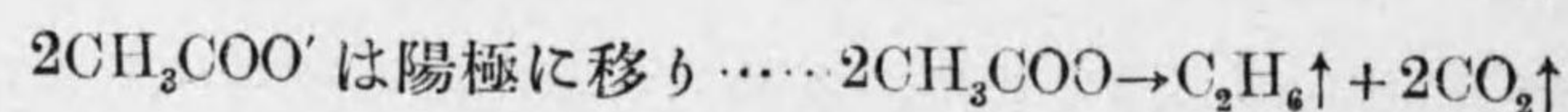
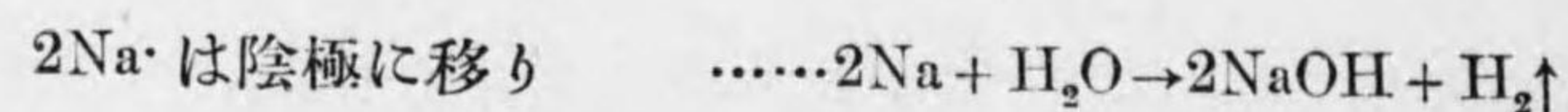
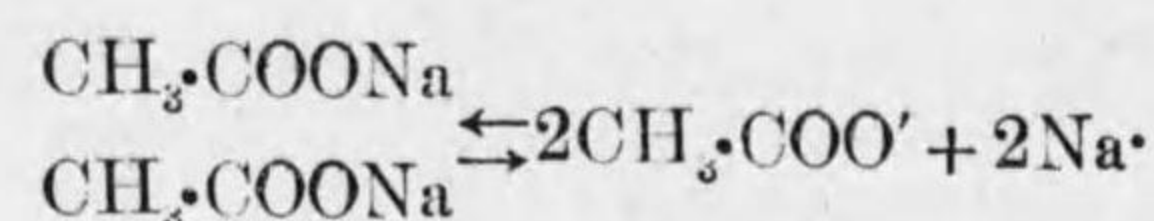


よく進行する。

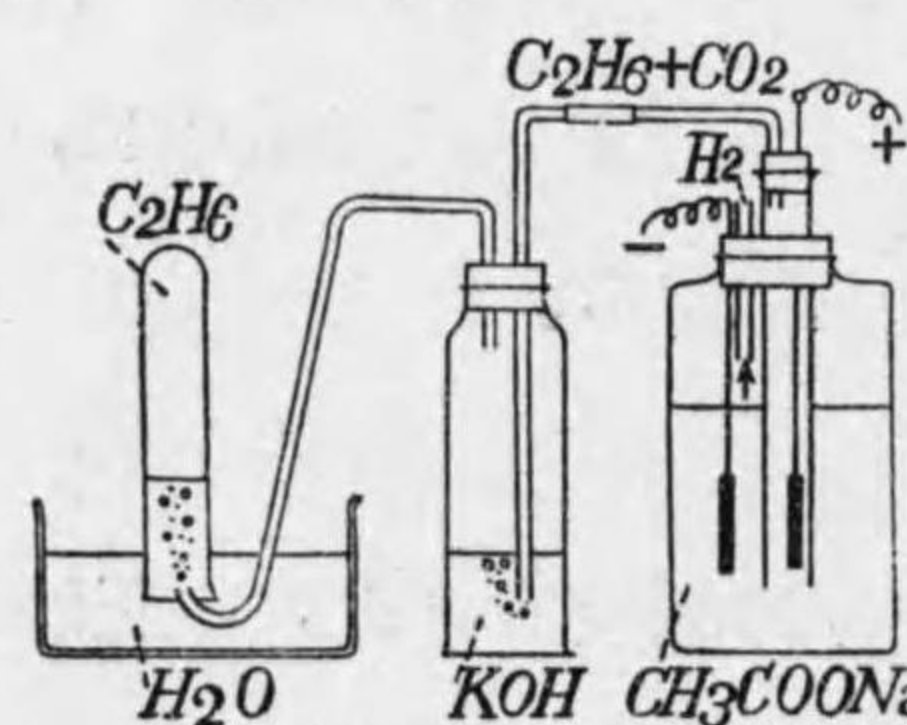


發生する氣體を水と置換して捕集すること型の如くする。

10. 醋酸ソーダ溶液の電解に由るエタンの製法 醋酸ナトリウム又は醋酸カリウムの濃溶液を電解すれば、陰極には水素を發生し、陽極にはエタンと炭酸瓦斯との混合氣體を發生するから、濃苛性カリ溶液を入れた瓦斯洗滌瓶に導いて、炭酸瓦斯を除去し、エタンのみを水槽内に導いて捕集する。其の際の反應は



第8圖



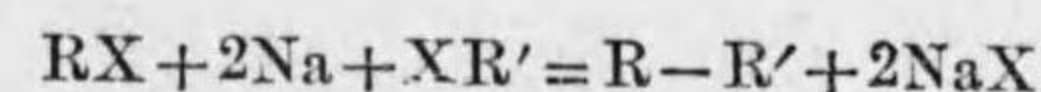
電解槽としては廣口瓶に適合するコルク又はゴムの栓を取り、之を貫いて稍々太き無底の試験管を挿入し、管の栓には硝子曲管と電極とを挿入して圖の如く装置する。瓶の栓には小孔を穿ち、水素の 更に之を貫いて電極を挿入する。送通する電流は 6—8 ボルトで充分の結果を見ることが出来る。

11. 飽和炭化水素(パラフィン類)の一般的製法 パラフィン族炭化水素の一般的製法として、何れの場合にも應用することの出来る方法數種を記述する。

(1) 沃化メチル・沃化エチル等の如き、製取せんとする炭化水素に相應するハロゲンアルキルを發生機の水素で還元する。ハロゲンアルキルは相應するアルコールにハロゲン化水素を作用させて造る。發生機の水素としては、ナトリウムアマルガムを用ひるか、純アルコールとナトリウムとを用ひるか、亜鉛と鹽酸とを用ひるか、又は赤磷の存在に於て沃化水素を用ひるか、等の方法に由る

(2) 有機酸又は其の鹽をソーダ石灰と共に熱して CO_2 を除去して炭化水素を製取する。其の例はメタンについて見た處である。

(3) ハロゲンアルキルにナトリウムを作用させて炭化水素を製取する。



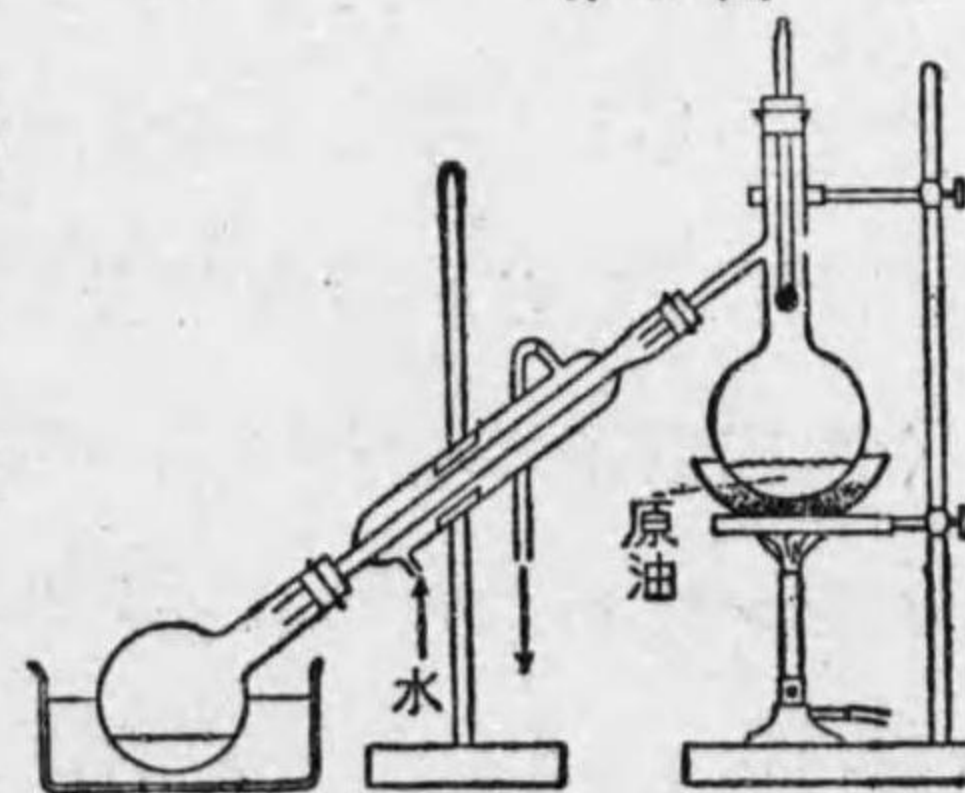
R と R' はアルキル即ち C_nH_{2n+1} なる基を示し、X はハロゲン殊に沃素又は臭素原子を示す。

12. 石油の原油が種々の炭化水素の混合物なること 1—2 立入りの蒸溜フラスコを取り、冷却器を接続して圖の如く装置し、フラスコの栓には 300 度の寒暖計を挿入し、其の球部はフラスコの頸部に近く位置するやうにする。フラスコ内には 50—100 c.c. の石油の原油を入れ、フラスコは稍々大なる砂皿上で加熱する。蒸溜の進行に伴ひ、其の溫度が次第に上昇することに由つて、石油中には沸點を異にする種々の液體の混合してゐる事

が見られる。(同一物質なれば騰點は略ぼ一定して居るものである。)

寒暖計の示度 10 毎に受器を換へて溜出液を集め、其の揮發性の相違を比較する。即ち紙撚りに溜出液をつけ、徐々に焰に近づけて其の點火

第9圖



する工合を観察し、且つ油煙の立つ工合をも見れば揮發性少き部分程烈しく油煙を發出する。蒸溜の際は受器の栓をゆるくすること。

【注意】 原油は粘稠であるため、少量を取つても泡がフラスコ内に嵩ばり立つて冷却器の方に迄押し出す恐れがあるから、使用するフラスコは大きい方がよい。

原油は点火し易きもので、萬一フラスコが破損すれば、忽ち火を失する恐れがあるから、斯かる場合にも、直ちにフラスコに火の廻ることのなきやう砂皿を使用するのである。

13. 炭化水素の安定なること 上の如くして得た炭化水素又は揮發油・燈油等につき、夫等を濃硫酸又は過マンガン酸カリ液等と共に振盪して見るに、夫等のものに作用もされなければ、又夫等のものに溶解することもない。

第三章

エチレン及びアセチレン

1. 不飽和炭化水素 メタン・エタン等を飽和炭化水素と呼び、エチレン・アセチレン等を不飽和炭化水素といふ。エチレン及び其の同族體は C_nH_{2n} なる一般式で表はされ、アセチレン及び其の同族體は C_nH_{2n-2} なる一般式で表はされる。此等も亦パラフィン類に見る如く炭素原子の増すに従つて、其の沸點及び融點は高くなる。次にエチレン族のもの 2—3 の名稱と沸點とを示す。

エチレン C_2H_4 ^{沸點} $-103^\circ C$

プロピレン $CH_3 \cdot CH : CH_2$ -48°

ブチレン(1) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$... -5°

ブチレン(2) $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ 1°

イソブチレン $CH_3 \cdot C(CH_3) : CH_2$ 6°

アミレン(n) C_5H_{10} 39°

アセチレン族のもの、2—3 の名稱と沸點を示せば

アセチレン $CH : CH$ ^{沸點} $-82^\circ C$

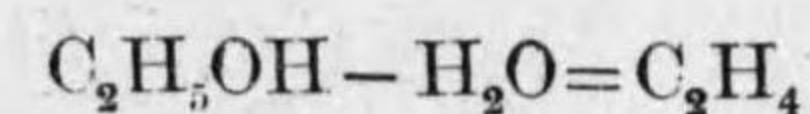
アリレン $CH_2 \cdot C : CH$ -23°

クロトニレン C_4H_6

ジメチルアセチレン $CH_3 \cdot C : C \cdot CH_3$... 27°

エチルアセチレン $C_2H_5 \cdot C : CH$ 18°

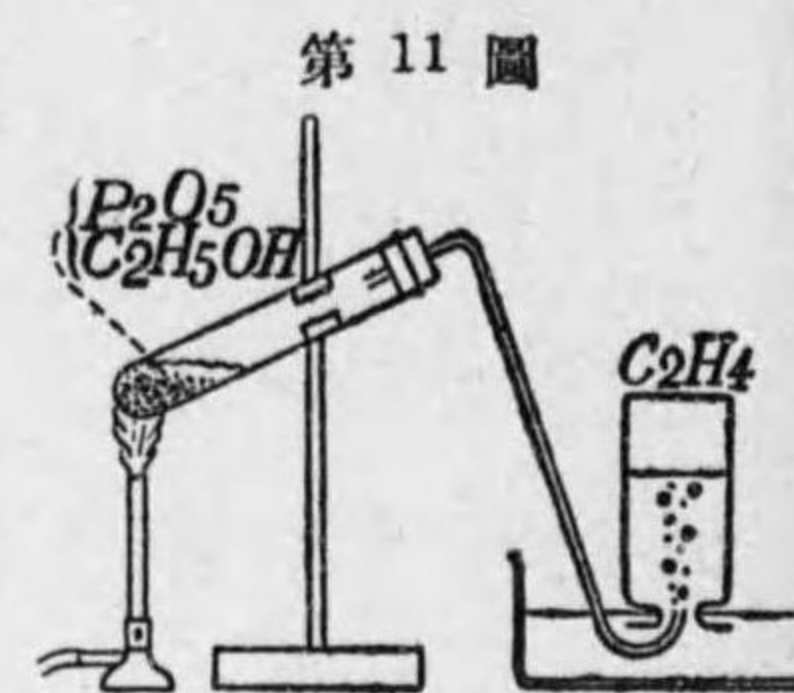
2. アルコールと無水燐酸とよりエチレンの製取 エチレンはエチルアルコールから水の1分子を除去したと見るべきもので、実際にもエチルアルコールから脱水して製取することが出来る。



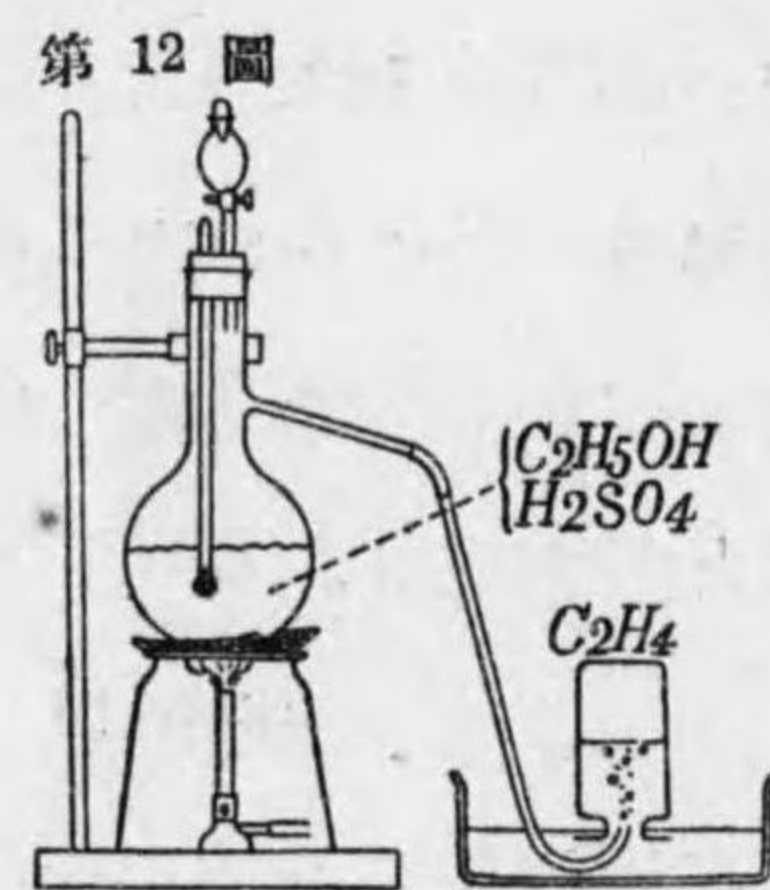
此の脱水を行ふには無水燐酸を用ゐるか、又は濃硫酸を用ひる。稍々大い試験管に密合するコルクを取り、之を貫いて3尺餘の硝子管を挿入して第10圖の如く装置し、試験管中には4—5瓦の五酸化燐を入れ、試験管を器の冷水中に挿入し、硝子管の開端より、ドロツパーを用ひてエチルアルコール5—6c.c.を滴々送入する。烈しく反應して發熱するから管を動かしてよ



く冷却する。熱のために発出するアルコールは硝子管中に凝縮して試験管に戻る。アルコールの全部を加へたとき、長硝子管に代ふるに瓦斯誘導管を以てし、試験管を第 11 圖の如く斜に保つて徐々に加熱し、内容物が略ぼ均一となつたとき更に強く加熱する。此の時発出する瓦斯を水槽中に導き水と置換して瓶に捕集する。



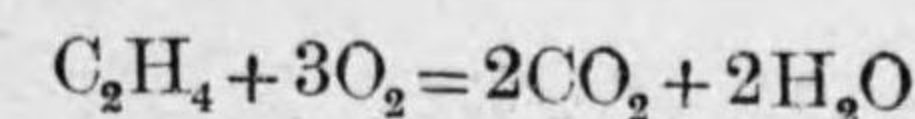
3. アルコールと濃硫酸とよりエチレンの製取 無水のアルコール約 25c.c. に濃硫酸約 90c.c. を攪拌しつつ徐々に加へて混合溶液を造り、之を約 500c.c. の蒸溜フラスコに入れ、第 12 圖の如く分液



漏斗と寒暖計とを挿入したコルクの密栓を施して装置し、砂皿上にてフラスコを約 140 度に加熱する。発生する瓦斯を水槽内に導き水と置換して瓶に捕集する。分液漏斗にはアルコール 2 容に濃硫酸 1 容の混合液を入れ、フラスコ内に泡の発生烈しくなつたとき之を緩和するために、混合液を徐々に滴加する。反応の進行に伴ひ液は次第に黒褐色を帯びて来る。此の際はエチレンのみならずエーテルをも生成し、其の蒸気がエチレンと共に瓶に捕集されるのが普通である。尙ほ硫酸の還元による亜硫酸瓦斯も出て来る。

4. エチレンの燃焼及び爆発 エチレンを満たした集気瓶の蓋を去り瓶口に点火すれば、メタンの場合よりも更に光輝に富んだ焰を舉

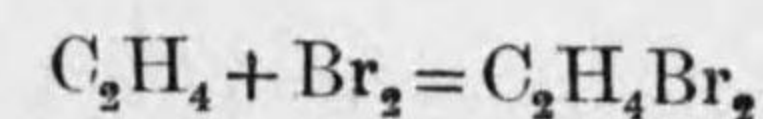
げて徐々に燃焼する



此の瓶内に石灰水を入れて振盪すれば白濁を生ずる。由つて炭酸瓦斯の生成したことを示す。

集気瓶内に目分量にて約 10 分の 1 容のエチレンを残して水を満たし、此の瓶を引き上げ、水を流出せしめてエチレンと空気との混合氣を造り、之に点火すれば烈しく爆発する。集気瓶の代りに試験管を用ひ、空気と種々の割合に混合したものに点火して試むれば、何程以上の空気を混じたものが、強き爆音を發するかを見出すことも出来る。

5. エチレンと臭素との化合 エチレンを満たした集気瓶内に 3—4 c.c. の臭素水を流し込み、蓋を施して烈しく振盪すれば臭素の色は消失する。臭素が過量の場合には色が淡くなるだけで、消失せぬこともある。エチレンと臭素とは次の如く反應して、臭化エチレンを生成する。

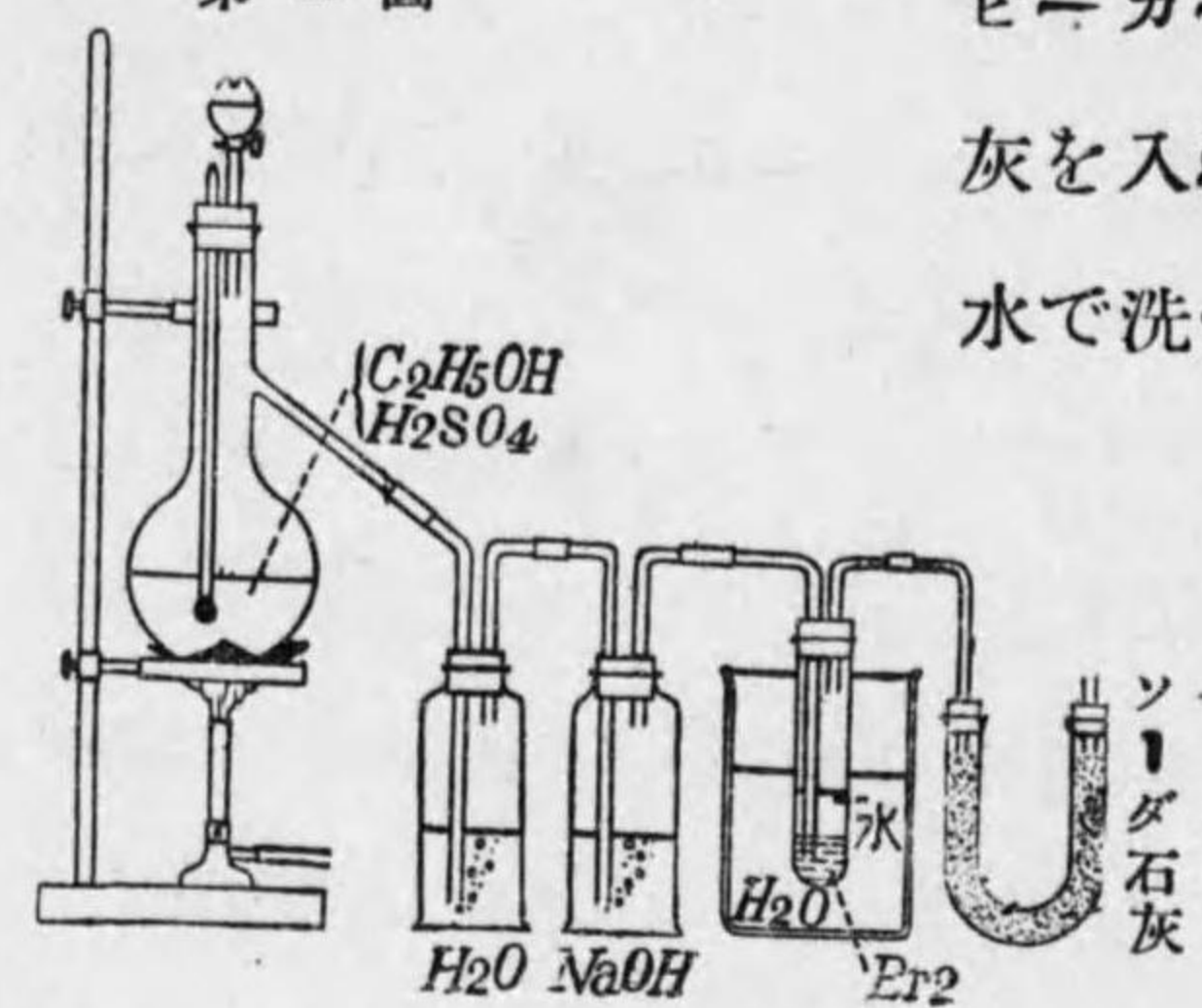


臭素のみならず、鹽素も亦同様の反應をなす。エチレンとハロゲンとの化合物は油状の物質である。此の油状物を多量に製するには次の如く實驗する。

6. 臭化エチレンの製法 濃硫酸とエチルアルコールとよりエチレンを發生させた装置で、エチレン瓦斯を所要だけ集気瓶に捕集した後、瓦斯の導管に順次に水・苛性ソーダ溶液の洗滌壺を連ね、其の

次に臭素と水とを入れた試験管を連ね、此の試験管は冷水を入れた

第 13 圖



ビーカー中に挿入する。最後にソーダ石灰を入れた管を連ね圖の如く装置する。

水で洗つたエチレン瓦斯中に、硫酸の還元によつて生じた亜硫酸瓦斯や酸分が含まれてゐるから、夫等を除去するために、苛性ソーダの洗滌壺を通す。最後にソーダ石灰を連ねるのは、臭素の蒸氣を吸収させるためである。

装置の全部が完成したとき注意して加熱し、氣泡の發生が適度の流れを保つ程度に熱する（烈しく熱すると液は黒褐色粘濁となり泡立ち、ち Flasco を満たすやうになることもある）斯かる状況を防ぐために温度に注意し、分液漏斗から、アルコール 2、硫酸 1 の割合の混合液を適度に滴加する必要がある。斯くするとき、エチレンと臭素とは化合して臭化エチレンを生成し、臭素の色は次第に淡くなり、やがて殆ど無色となる。

【注意】 臭素の量にもよるが、3—4c.c. の臭素を用ひたとすれば、色の消失する迄には 30—60 分を要する。

7. 臭化エチレンの精製 右の如くして製取した試験管内の臭化エチレンは不純であるから之を分液漏斗内に移し、苛性ソーダ液を加へ栓を施して振盪する。未化合の臭素は苛性ソーダと化合して除去され其の色が消失する。漏斗を直立して静置すれば重き油狀の臭化エチレンは下層をなし、苛性ソーダ液は上層をなして液は二層に分

れる。漏斗の活栓を開いて臭化エチレンのみを流し出し之に水を加へ振盪洗滌する。洗滌水と臭化エチレンとを分別するにも亦前の如く分液漏斗を利用する。

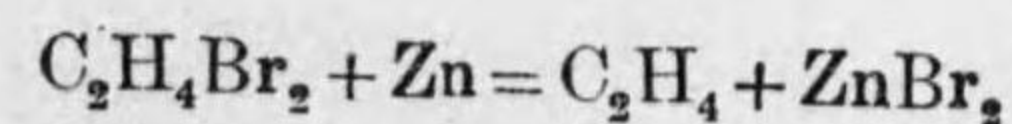
斯く洗滌したものを乾かすため Flasco に移し、之に鹽化カルシウムの塊數個を入れ密栓を施して數時間放置する。若し鹽化カルシウム塊が濕つたやうに見える時は、更に新しい鹽化カルシウムと共に接觸させて數時間放置し、全く乾燥されたとき、小さい蒸溜 Flasco に入れ、寒暖計を挿入した栓を施して 131 度で蒸溜する。

第 14 圖



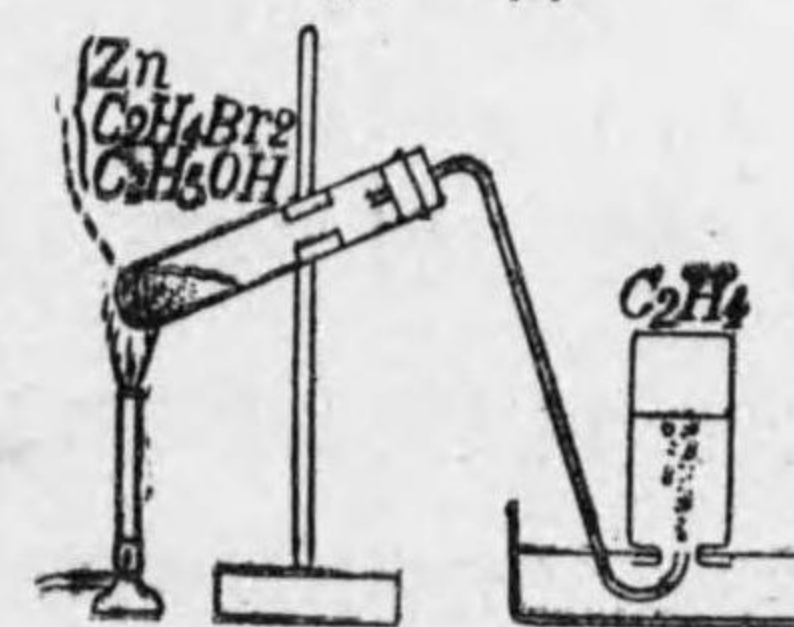
臭化エチレンは無色油狀の重い液で、稍々甘いやうな臭を有して比重は 2.2、沸點は 131 度である。

8. 臭化エチレンよりエチレンの製取 圖の如く装置した試験管内に約 2c.c. の臭化エチレンと等容のエチルアルコールとを容れ、更に約 0.5 瓦の亜鉛片を入れて徐々に加熱する。やがて次式の如き反應を起してエチレンを發出する。



瓦斯を水槽内に導き水と置換して瓶に捕集する。

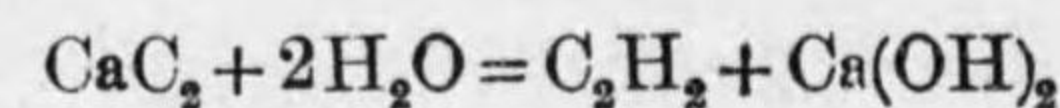
第 15 圖



【注意】 此の實驗の亜鉛は銅亜鉛カップル（銅亜鉛偶）の方が結果は良好である。

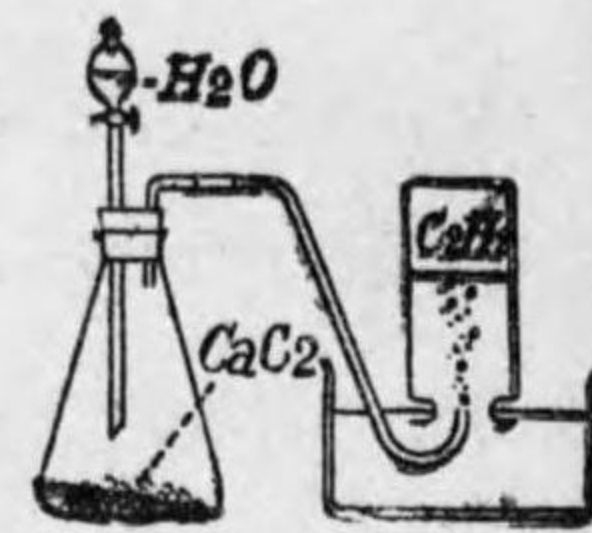
9. 炭化カルシウムと水とよりアセチレンの製取 200—300c.c. の

三角フラスコを取り、曲管と活栓付漏斗とを貫いたコルク栓を気密に施し、フラスコ内には炭化カルシウム塊 20 瓦許りを入れ、漏斗には水を容れて、滴一滴と炭化カルシウム上に滴加すれば、次の反応に由つてアセチレン瓦斯を発生する。



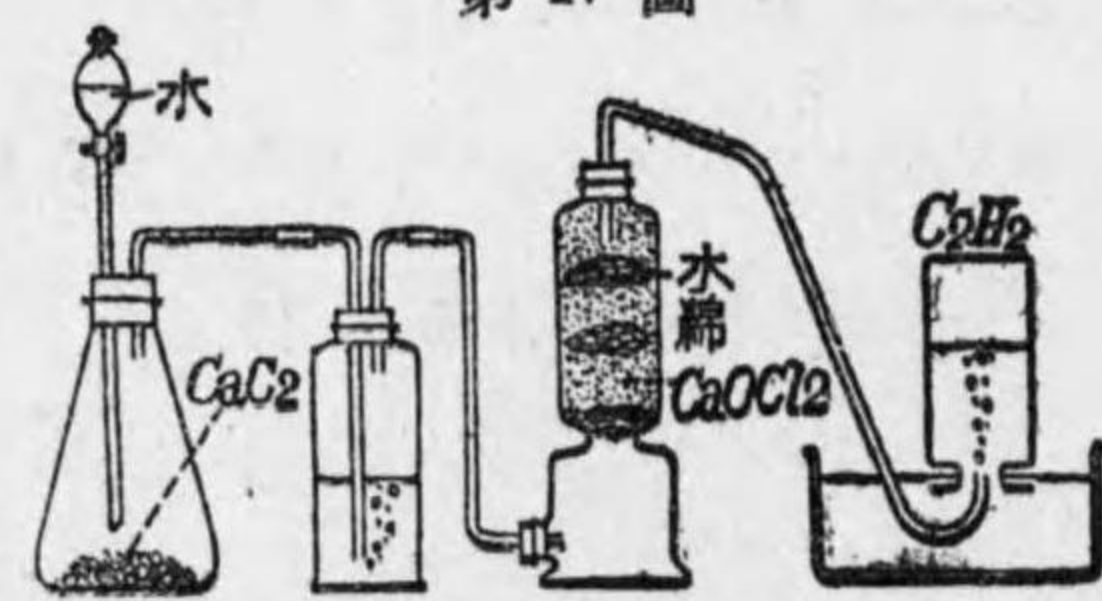
発生する瓦斯を水槽に導き型の如くして集氣瓶に捕集する。

第 16 圖



10. アセチレンの臭氣を除去すること 炭化カルシウムと水とより製したアセチレンは炭化カルシウム中の不純物のために、燐・硫黄等の氣體化合物(燐化水素、硫化水素等)並にアムモニア等の不純物を混有するから嫌忌すべき惡臭を放つ(アセチレンの純粹のものは殆ど臭氣がない)。此等不純物たる瓦斯は惡臭があつて且つ有毒であるから、此の惡臭あるアセチレン瓦斯は室内に散逸せしめぬやう、製取の實驗については注意が必要である。此等の不純物を除去するには硫酸で酸性となした硫酸銅溶液を入れた瓦斯洗滌瓶を通せば、略ぼ除去することが出来るが、漂白粉を軽く詰めた瓦斯乾燥塔を通じて導けば更に良好である。硫酸銅の代りに昇汞の鹽酸溶液を入れたもの及び苛性ソーダ溶液等を入れた洗滌壺を通じて導いてもよい。

第 17 圖



は室内に散逸せしめぬやう、製取の實驗については注意が必要である。此等の不純物を除去するには硫酸で酸性となした硫酸銅溶液を入れた瓦斯洗滌瓶を通せば、略ぼ除去することが出来るが、漂白粉を軽く詰めた瓦斯乾燥塔を通じて導けば更に良好である。硫酸銅の代りに昇汞の鹽酸溶液を入れたもの及び苛性ソーダ溶液等を入れた洗滌壺を通じて導いてもよい。

11. アセチレンの燃焼 集氣瓶に取つたアセチレンに點火すれば光輝ある焰を擧げて穩かに燃えるが、烈しく煤煙を出すものである。若し集氣瓶内で 5—8 倍容位の空氣と混じて點火すれば、殆ど油煙を出すことなくして軽い爆音を出して速に燃焼する。然し完全なる燃焼に要する空氣、即ちアセチレンの 12.5 倍容を混じて點火すれば烈しい爆音を發して燃焼する。水素の時よりも一層強烈に爆發するから、反應式の要求するだけの酸素を混合したものを集氣瓶で點火することは危険である。夫れ故之は避ける方が安全である。集氣瓶では危険の恐ある故、14 節の如く試験管で行ふ方がよい。

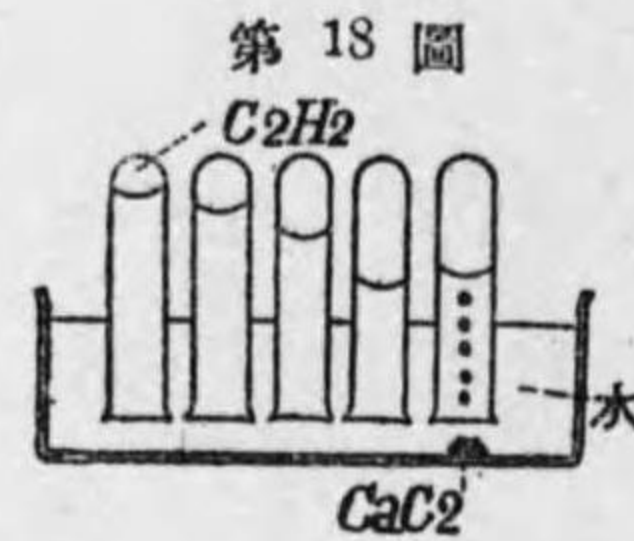
油煙を出さずに強い光輝の焰を出して燃やすには、特別の火口を用意し、瓦斯を強く發出させて試みる必要がある。

12. アセチレンとハロゲンとの反應 アセチレンも亦エチレンの如くハロゲンと反應して添加物を生成する。臭素水約 5c.c. をアセチレンを満たせる集氣瓶中に注加し、蓋を施して烈しく振盪すれば、やがて臭素の黄色は消失する。此の際水の表面には黄色又は無色の油狀滴の見られることがある。ハロゲンを添加する傾向はエチレンよりも更に強い。

13. 過マンガン酸カリとの反應 水 20c.c. に過マンガン酸カリの結晶粒一つを入れて溶かし、斯くて得た美紫色液をアセチレン瓦斯の瓶中に入れて振盪すれば忽ち其の紫色が消失する。

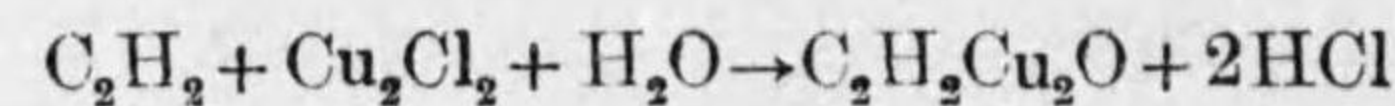
14. アセチレンの爆發の工合を試むる簡便法 水槽内の水中に豌豆大の炭化カルシウム片を投入し、發出するアセチレンを水を充た

した試験管に受け、管中の瓦斯の體積を或は 2. . 或は 3c.c. といふ調子にして數本に捕集する。管を引上げて空氣を管中に入らしめてアセチレンと混合させ、管口に焰を近づけて燃ゆる工合を觀察すれば、或は多量の油煙を残して燃え、或は殆ど油煙を残さずして燃え、或は驚くべき爆音を發して燃える。斯くしてアセチレンに混ざる空氣の體積と爆發の強さの關係を見出すことが出来る。

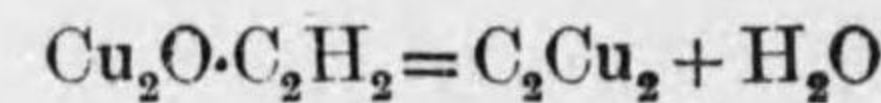
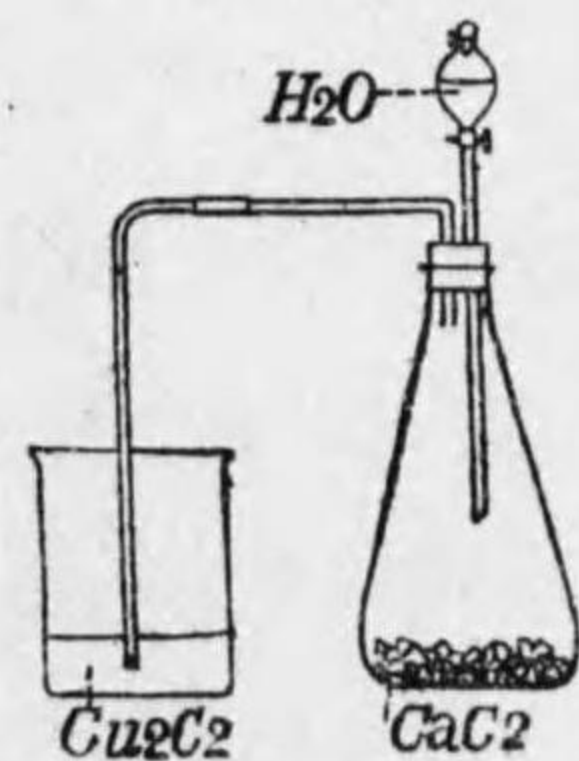


【注意】 空氣を混合した場合の爆發性の範圍は、メタン及びエチレンよりもアセチレンの方が遙に大であるから、他の炭化水素に比してアセチレンには爆發の危険性が多い譯である。メタンは空氣 100 容に對し 6-13% 容を混すれば爆發するが、エチレンは其の範圍が廣く 4-15% 容を混すれば爆發し、石炭瓦斯は 8-19% 容であるのに、アセチレンでは 3-52% 容の範圍内で混合瓦斯は爆發する。

15. 銅アセチライドの生成 鹽化第一銅の ammonia 溶液にアセチレン瓦斯を送通すると、赤褐色無定形の沈澱を生成する。



第 19 圖

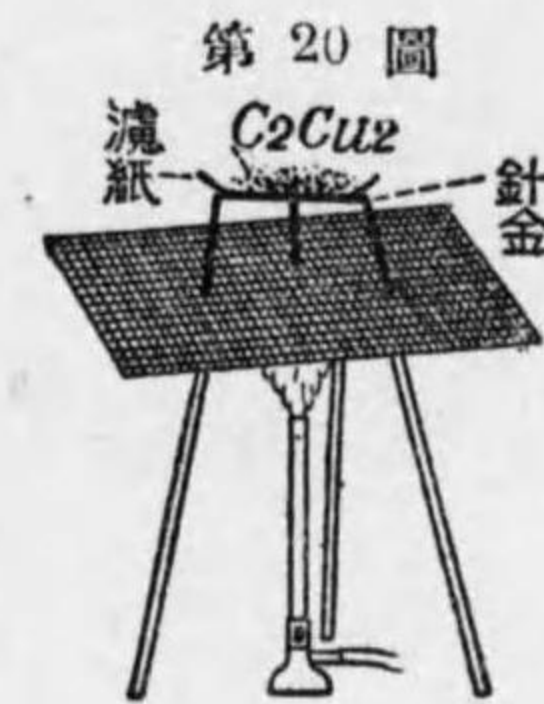


茲に生成した沈澱物が銅アセチライド (C_2Cu_2) である。此の反應はアセチレンの檢出に應用される。之は獨りアセチレンのみならず $\equiv C \cdot H$ なる原子團を有する化合物に共通の反應である。

【注意】 鹽化第二銅の溶液に鹽酸を加へ更に銅屑を加へ

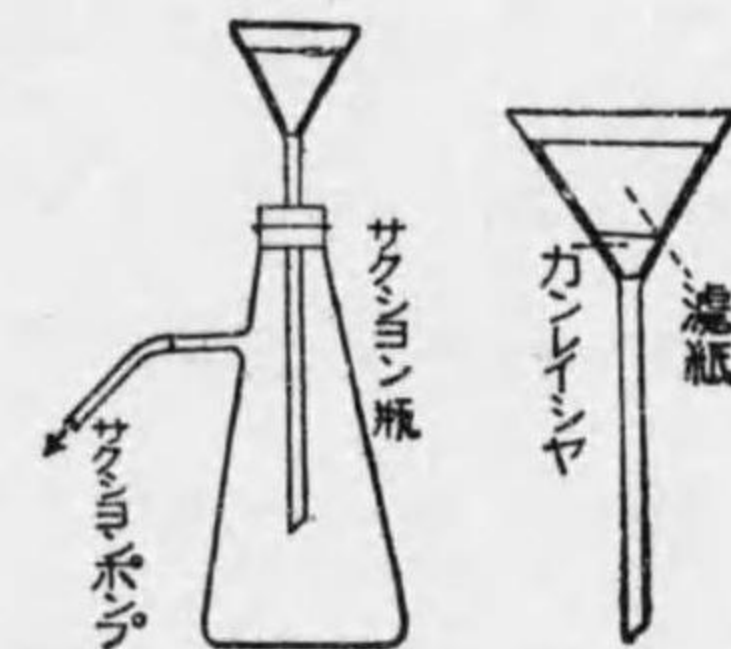
て煮沸すれば、次第に黒褐色に變ずる。此の液を多量の水中に流し込めば水に溶解難い白色沈澱として鹽化第一銅を生成する。此の沈澱を取出し濃 ammonia 水に溶かせば深青色の溶液となる。之にアセチレン瓦斯を送通すれば直に銅アセチライドを生成する。

16. 銅アセチライドの爆發 上の如くして得た銅アセチライドの沈澱をサクシオンを用ひて濾過して十分に水洗し、之を常溫で乾燥する。或は圖の如くしてランプの熱空氣によつて徐々に乾燥する。乾くに從ひ其の一部が強い爆音を發して爆發する。打撃しても亦爆發する。



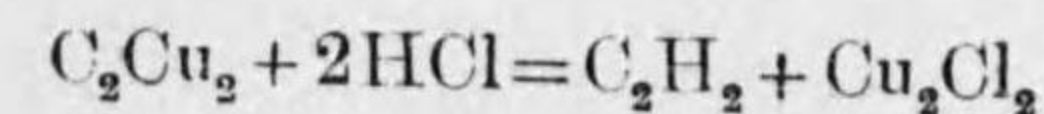
硝酸銀の ammonia 性溶液にアセチレンを通ずれば、銀アセチライド (C_2Ag_2) の白色無定形の沈澱を生成する。之は銅アセチライドより更に爆發性が強く、濕つてゐても爆發することがあるから、之が實驗には極く少量宛を生成させて試みるのが安全で、一時に多量を生成して試験するは頗る危険である。

第 21 圖



【注意】 サクシオンを用ひて濾すには、濾紙に寒冷紗の片を併せて疊み、之を漏斗にはめ込んでサクシオン瓶の栓にはめ、サクシオンポンプで瓶内の空氣を排除する。

17. 銅アセチライドよりアセチレンの生成 濾過洗滌した銅アセチライドを試験管に取り、之に濃鹽酸 2-3c.c. を注加して加熱すれば溶けてアセチレン瓦斯を發生する。



導管を用ひ水槽中に導き水と置換して試験管等に捕集し、点火すれば煤煙を揚げて燃焼する。茲に生成するアセチレンは純粹のものだから、此の反応を利用し炭化カルシウムより生成するアセチレンを銅アセチライドとなし、濃鹽酸によりて分解し由つて純粹のアセチレンとなすことも出来る。

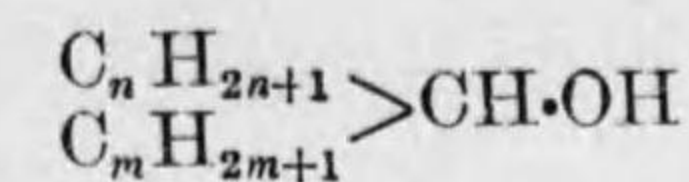
第四章

アルコール

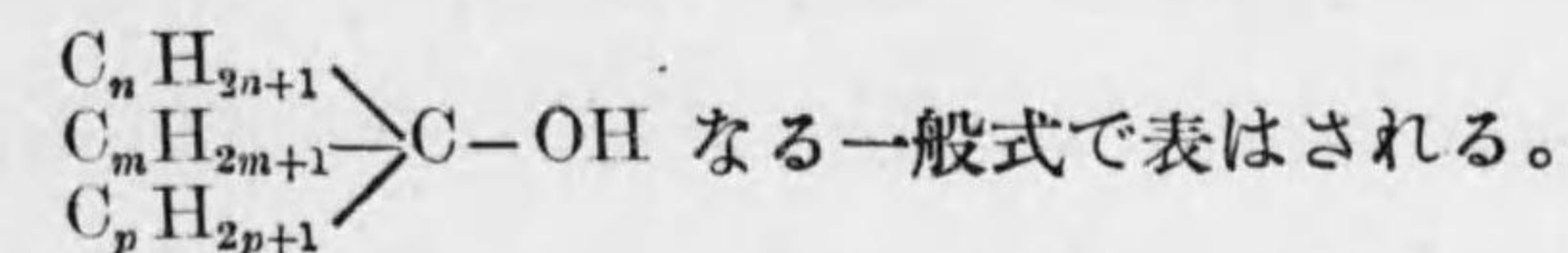
01. アルコールの種類 アルコールはアルキル (C_nH_{2n+1}) の水酸化物と見るべきもので、 $C_nH_{2n+1}\cdot OH$ なる一般式で表はされる。其の種類は頗る多く 1 分子中に有する水酸基の数により一價・二價・三價のアルコール等に類別され (上記の $C_nH_{2n+1}\cdot OH$ は一價のアルコールである)、又水酸基の結合せる炭素原子に直結する水素原子の数に由つて第一アルコール・第二アルコール及び第三アルコールの三種に類別される。

第一アルコールは水酸基の直結せる炭素原子に少くとも 2 原子の水素の直結せるアルコールで、メチルアルコール $CH_3\cdot OH$ 、エチルアルコール $C_2H_5\cdot OH$ 等は即ち第一アルコール類で $\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ | \\ H_2 \end{matrix} > C-OH$ なる一般式で表はされる。

第二アルコールは OH 基の直結せる炭素原子に 2 個のアルキルと 1 原子の水素との直結せるもので、イソプロピルアルコールの如きは其の一例で $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > CH-OH$ 、次の如き一般式で表はされる。即ち



第三アルコールは OH の直結せる炭素原子に 3 個のアルキルの結合せるもので、第三ブチルアルコール $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > C\cdot(CH_3)-OH$ は其の一例で、



2. 水酸基の数からの分類 メチルアルコール・エチルアルコールの如きは、夫々 1 個の OH を有する所謂一價のアルコール類であるが、2 個、3 個等の OH を有するアルコールもある。次に此等の例數種を擧げる。

一價のアルコール類

| | |
|---------------------|--|
| メチルアルコール | $CH_3\cdot OH$ |
| エチルアルコール | $CH_3\cdot CH_2\cdot OH$ |
| <i>n</i> -プロピルアルコール | $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ |
| イソ、プロピルアルコール | $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ |
| <i>n</i> -ブチルアルコール | $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ |
| イソ、ブチルアルコール | $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot OH$ |
| 第二ブチルアルコール | $(CH_3)_3C\cdot OH$ |
| <i>n</i> -アミルアルコール | $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ |

二價のアルコール類

| | |
|----------------------|---|
| エチレングリコール 單にグリコールと呼ぶ | $\begin{matrix} CH_2\cdot OH \\ \\ CH_2\cdot OH \end{matrix}$ |
|----------------------|---|

プロピレングリコール $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\text{-CH(OH)CH}_3$

三價のアルコールとして、グリセリン $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 。

アルコール類中最も普通で且つ重要なものはエチルアルコールとメチルアルコールであるから、茲では主に夫等について記述する。

○3. **メチルアルコール** 木材の乾溜に由りて得られる木醋液に含まれ、之から製取せられるから木精とも呼ばれてゐる。(木精は木醋液中に1%内外を含む) 通常悪臭を放つが、純粋のものは無色で稍々快香を有する。水に可溶性の液體で沸點は 64 度である。強く冷却すれば無色の結晶となり其の融點は約零下 94 度である。其の化學的性質は普通のアルコールに類するが、濃硫酸の如き脱水劑で處理した場合にエチレン系の炭化水素を生成することがない。然し其の時の狀況如何に由つては、メチルエーテルとか硫酸メチル $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ とかを生成する。

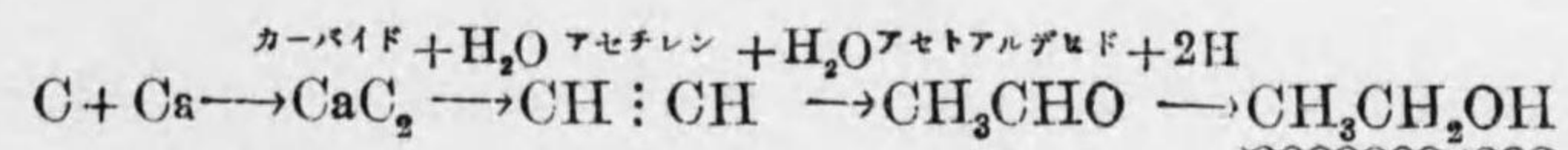
○4. **粗木精から純木精の製取** 木醋液に石灰水を加へて中和し、之を蒸溜すれば醋酸其の他の酸性分はカルシウム鹽として除去され、溜出液は中性又はアルカリ性物質と木精と油狀物とであるから、之を濾過してタール分を除いたものに更に石灰を加へて再蒸溜を行へば、粗木精が得られる。

斯くして得た粗木精に無水の醋酸を加へて煮沸し、其の液を冷却すれば醋酸メチルの結晶を析出する $(\text{COOCH}_3)_2$ 。此の結晶を取り之を水(又はアムモニア水を加へて)と共に煮沸蒸溜すれば、エステルは分解して純メチルアルコールを溜出する。此の物は水を混じてゐるから再蒸溜によつて水分を除去し、尚ほ殘存する水分は無水の炭酸カリを用ひ又は

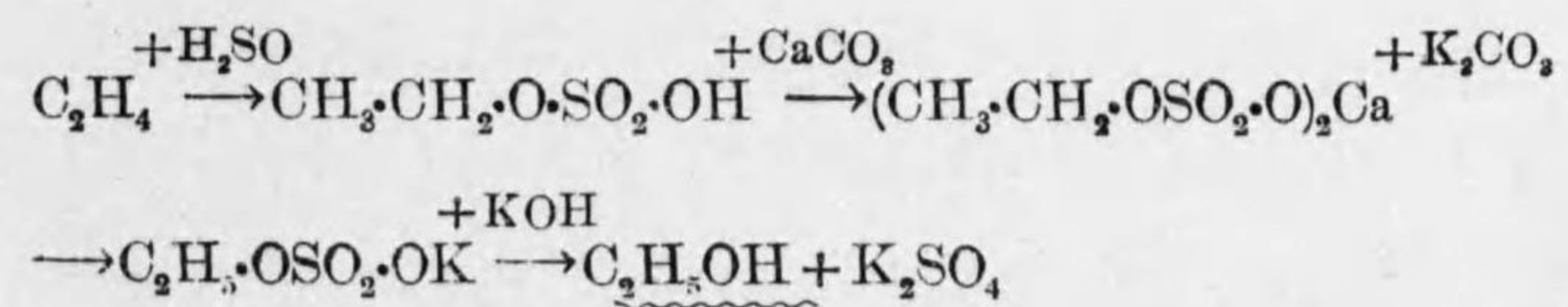
生石灰を加へて放置し、蒸溜して純粹のものとする。

○5. **エチルアルコール** 酒類中に含まれて、其の主要成分をなすから酒精ともいふ。アルコール類中最も普通のものであるから、單にアルコールともいうてゐる。通常穀類・馬鈴薯等の醱酵液から製取するのであるが、次に之が化學的製法の 1—2 の例を示す。他のアルコール類も相應する化合物を用ひれば同様の方法で製造することが出来る。

元素から 炭素と石灰とから炭化石灰 (CaC_2) を造る。之に水を作せしめてアセチレン瓦斯を製する。此の瓦斯を鹽化第二水銀の酸性水溶液に送通すれば、水の 1 分子を添加してアセトアルデヒドとなる。此のものを發生機の水素で還元すればエチルアルコールとなる。



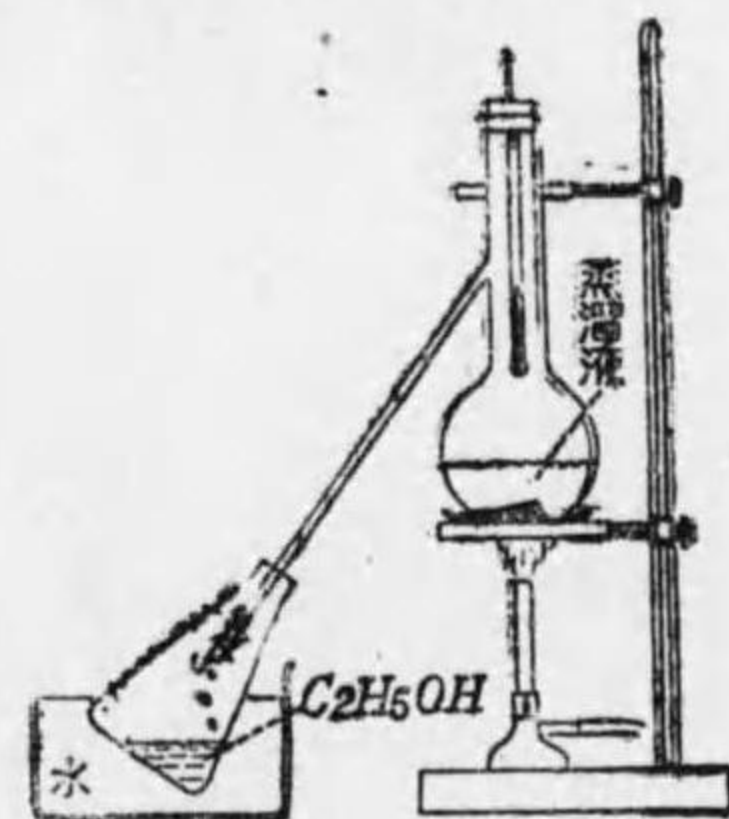
炭化水素から 例へばエチレン瓦斯を發煙硫酸に送通すれば硫酸エチルを生成する。之に炭酸カルシウムを作用すれば硫酸カルシウムを沈澱し、可溶性の硫酸エチルカルシウムとして分別する事が出来る。此の液に計算量の炭酸カリを作用すれば、カルシウム分は硫酸鹽として沈澱除去せられる。此の濾液に苛性カリを加へれば、アルコールと硫酸カリとに分解する。



を蒸溜フラスコに入れて蒸溜し、液の體積の約3分の1を溜出したとき蒸溜を止め、溜出液の臭を検すればアルコールの臭氣を認め得るも、多くの場合には寧ろ不快の臭氣がある。是れ醱酵の際に高級のアルコールをも生成し、所謂フーゼル油の臭をも發するためである。

此の溜出液についてアルコールの検出を行へば(後田)十分に其の反應を認めることが出来るが、更に之を蒸溜してアルコール分の多

第23圖



きものとする。蒸溜フラスコのコルクに寒暖計を貫き、此のフラスコ内に先の溜出液を入れて蒸溜し、其の蒸溜温度は約80度近邊に保つ(リービッヒの冷却器を用ふるが普通であるけれども硝子管を使用して空氣冷却でも十分である)。

此處に溜出したものは快香を有し少許を蒸發皿に取り、少しく温めて點火すれば、淡き焰を擧げて燃焼する。

9. 清酒よりアルコールの製取 清酒は15%内外のアルコールを含んでゐるから、之からアルコールを製取する事が出来る。即ち前記實驗法の如くして蒸溜を行へば水分に富むアルコールが得られる。

10. アルコールの鹽析 上の如くして得た水分の可なり多いアルコール又は局法の酒精を試験管に取り、之に粉末炭酸カリを加へて十分に振盪すれば、炭酸カリは水を吸収し、之に溶けて濃溶液となり、アルコールは其の上に層をなして分離せられる。若し酒精の層が出来なかつたら、更に炭酸カリを加へて振盪すればよい。斯くして、アルコール中の水分を取ることをも鹽析といふ。此の際用ひる

炭酸カリは一度蒸發皿等で赤熱する迄焼いて水分を除き、之が冷えて室温位になつた時アルコールに加へる方が結果が良好である。

11. 無水アルコールの製法 上の如き鹽析法によつて處理したものである、尙ほ且つ多少の水分を含むから、眞の無水アルコールを製取するには生石灰を用ひて脱水する。

1-2 立位の蒸溜フラスコに約半分位粒狀に碎いた生石灰を入れ、之に鹽析したアルコールを丁度石灰を浸す程度に注加し、密栓を施して1夜放置して湯浴上で蒸溜を行ふ。最初に溜出する50c.c.位は之を別にとり除き、其の後溜出する部分を無水アルコールとして使用の目的に供する。

脱水に際し、鹽化カルシウムの如き鹽を用ひると、アルコールが之と結合して分子化合物を造つて固體となるから、鹽化カルシウムは使用せぬのである。

12. アルコール中の水分の有無の検査 硫酸銅の結晶を粉末となし其の2-3瓦を蒸發皿に入れて徐々に加熱し、其の結晶水を放出せしめて白色の粉末(無水の硫酸銅)となし、之を乾いた試験管中に入れ、其の上に水分の有無を検せんとするアルコール15-20c.c.を加へて振盪し、栓を施して放置する。若し水分の存する場合には含水硫酸銅を生成して青色となるも、全く水分無きときは白色のまゝ残存する。

又酸化バリウムを用ひて検することも出来る。アルコールが完全に無水の場合には酸化バリウムを溶かして淡黄色を呈するものであ

るが、水が存在すれば液は忽ち濁りを生ずる。無水アルコールに少許の酸化バリウムを加へて振盪する。何等の濁りを認めぬが、之に少許の含水アルコールを加へれば、水酸化バリウムを生成して沈澱を生ずる。

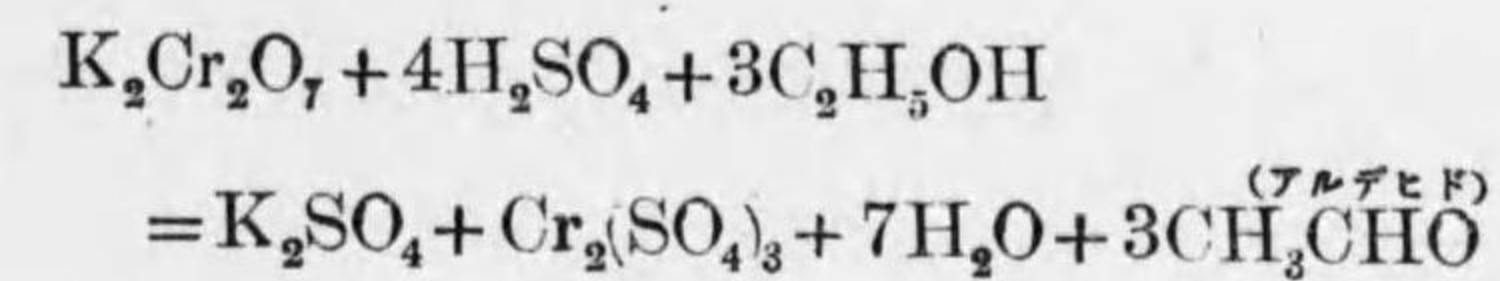
13. 純無水アルコールと水 無水のアルコールと水とを混ざれば、其の體積を縮小し多少の熱を發生するものである。無水アルコール 20c.c. と水 20c.c. とを別々のビーカーに取り、ビーカーを水槽の水中に浸して兩者を同一の温度となし、然る後ビーカーを水より取出し、水とアルコールとを混合し、寒暖計で攪拌すれば、其の温度の上昇を見ることが出来る。温度が室温となつた時、體積を検すれば兩液の和よりも縮小してゐることが解る。最大の縮小はアルコール 1 モルに對し、水 3 モルの比に混じた時である。

14. アルコールの檢出 酒精を檢出するには通常沃度フォルム反應によるか、或はアルデヒドに酸化して試すのである。

酒精を含んだ水 5c.c. 許りを試験管に取り、之に沃度の沃化カリ溶液 2c.c. を加へ、更に之に炭酸ソーダの溶液を滴々加へて振盪し、沃素の色の消失する迄加へる。酒精多き時は光輝ある黄色針狀の沃度フォルムの結晶を析出する。たとへ結晶を析出せぬ場合でも少し温めれば、沃度フォルムの特臭を放つ。但し此の反應はアセトンやアルデヒドにもあるから、其の點に注意する必要がある。

【注意】 沃素溶液は成るべく濃いものが可い。色の消えたとき管を 60 度位の湯に浸せば更に結果がよい。

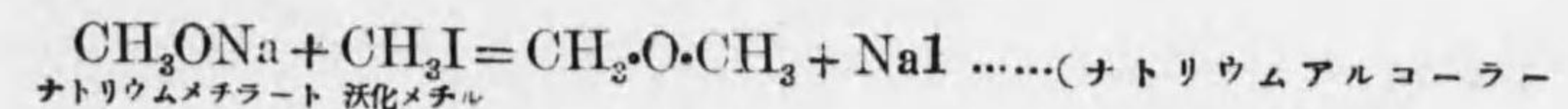
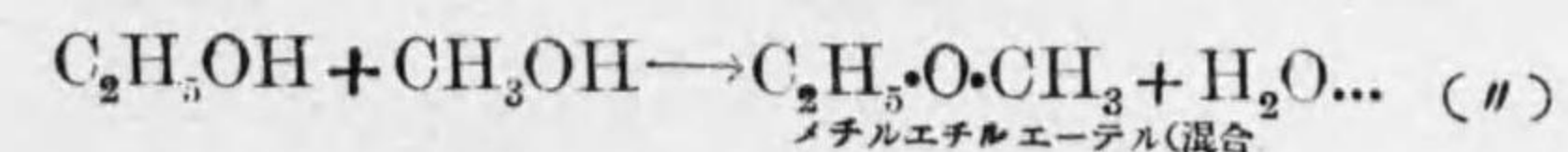
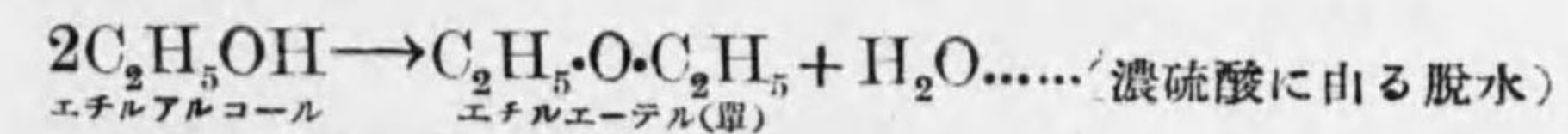
酒精又は酒精を溶かした水數 c.c. に重クロム酸カリの溶液と、硫酸とを夫々 2c.c. 許り加へて加熱すれば烈しい反應を起して、液の色は綠色に變じ、アルデヒドの特有の臭氣を發生する。此の際次の反應を起すので、液の青色は、6 價のクロムが還元されて 3 價のクロムとなつたためである。

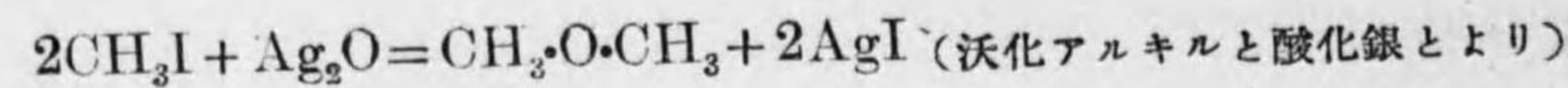


第五章

エーテル及びエステル

1. エーテル類 エーテル類は一價のアルコール 2 分子から 1 分子の水を除去して得らるゝもので、2 個のアルキルが酸素に由りて結合したと見るべき組成を有し、アルコールの同分體である。2 個のアルキルが同種のを単エーテルといひ、異なるものを混合エーテルといふ。實際にはアルコールに濃硫酸を加へて脱水するか、ナトリウムアルコールに沃化アルキルを作用さすか、或は沃化アルキルに酸化銀を作用させて製取する。例へば





エーテルは一般に無色中性の液であるが、炭素原子の多いものには固體のものもある。水に溶け難く揮發性に富み化学的に安定である。然し濃硫酸と共に温めると元のエーテルに相當するアルコールを生じ、又、五鹽化磷を作用させると、2分子の鹽化アルキルと酸鹽化磷とを生ずる。エーテル類中最も普通なものはエチルエーテルであつて、單にエーテルといふときは此のものを意味する場合が多い。

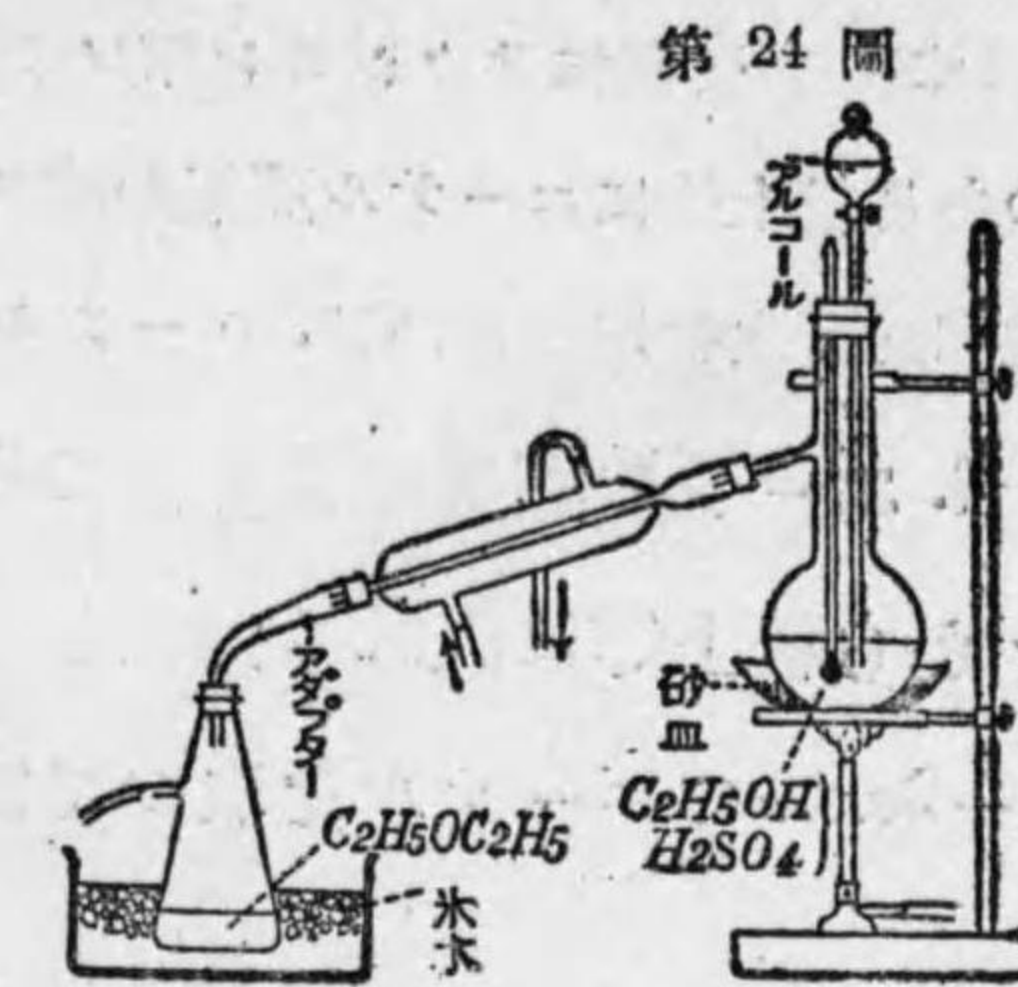
2. エチルエーテル エチルエーテルは單にエーテルともいひ、エチルアルコールの無水物と見るべき $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ なる組成を有し、快香を有する無色流動性の液で沸點 35 度、零下 117.6 度で凝固する。揮發性が大にして其の蒸氣は重く且つ引火し易い。空氣と混じたものに點火すれば爆發する。有機物質・樹脂・油脂等の良好な溶劑である。水には僅か溶解するに過ぎぬが、アルコール其の他の有機溶媒とは任意の割合で混合する。

【注意】 揮發し易く且つ引火し易きに由り製法其の他の實驗に於て火氣に對して特別の注意を要する。容器にはコルクの密栓を施し、決して栓を取放しにしてはならぬ。

3. アルコールよりエーテルの製法 アルコールに濃硫酸を加へて蒸溜すれば2分子のアルコールから水分が除かれてエーテルを生成する。500c.c. の蒸溜フラスコに寒暖計と分液漏斗とを貫いた栓を施し、側管には冷却器を連ね、受器にはサクシヨン瓶を用ひて凝縮せ

ぬ蒸氣を床上又は水流しに導くやうに装置する。

無水アルコール 50c.c. をピーカーに取り、之に約 50c.c. の濃硫酸を攪拌しつゝ加へて混合し、之を漏斗を通して右のフラスコ中に流し込み、フラスコを砂皿上で加熱する。斯く



て其の溫度が約 140 度に至れば粗製のエーテルが溜出を始め、液は次第に暗褐色を帯びて来る。分液漏斗から少量づつアルコールを流し込んでフラスコ内の液の溫度は常に 140-145 度に保ち、夫れ以上に昇らぬやう加熱と流加アルコールとを加減し、斯くして約 100 c.c. 許りの溜出物を得る迄蒸溜を續ける。茲に溜出した液は水、アルコール、エーテル並に硫酸の還元によつて生じた亞硫酸等をも含み、液は二層をなす。其の上層が即ち不純のエーテルである。(但し水が少ないときは一層である)。

受器を焰の無い處で取り外し、其の内容物を分液漏斗に入れ、稀アルカリ液少許を加へてよく振盪し、二層に分れた時其の下層だけを流し出し、残れる粗エーテルに飽和食鹽水約半容を加へ振盪して其の下層を流し、次にエーテルを蒸溜フラスコに流し込み、鹽化カルシウムを加へて密栓を施し、フラスコの側支管をも塞いで 1-2 時間放置した後、寒暖計を挿入したコルクを施し、冷却器・受器等は製法の場合と同様に装置し、湯浴上で蒸溜する。

【注意】 受器にサクシオン用フラスコを用ひ、ゴム管を床上に導いたのは、焰のある机上等にエーテル蒸氣の流れ出る事を避けるためである。洗滌に際して飽和食鹽水を用ひたのは、エーテルの溶解度が純水よりも小なるためである。

4. エーテル蒸氣の重く且つ引火し易きこと エーテルの蒸氣は重いから机上等に溢れて蒸發したものは面に沿うて擴がる。試験管に1-2c.c. のエーテルを取つて割れ目のない机の面上に流し出す、忽ち蒸發するから液分の殆ど無くなる



頃を見計ひ、机面に沿うて遠方即ち30 cm. 位の處からマッチの焰を徐々にエーテルを滴した箇處に近付けると、忽ち引火して机面に擴がつて點火するが、板面は少しも焦げる氣遣はない。

【注意】 此の實驗に際しては机面に引火性の物質を置かぬこと。又甲板に割目等ある處にはエーテルを流し出さぬこと。甲板がニス塗りになつてゐる場合には、面を汚す恐れがあるから他の適當の箇處を見出して實驗すること。

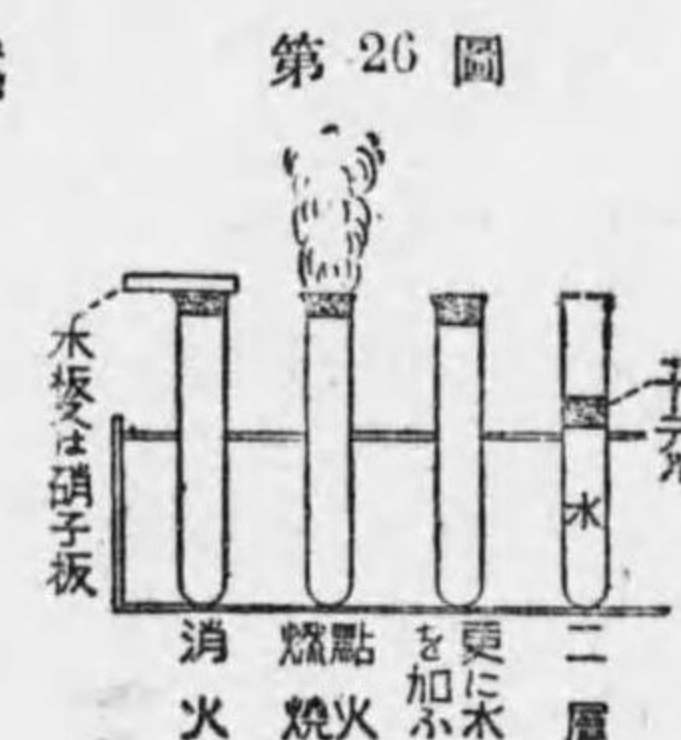
5. エーテルは水に僅か溶解する エーテルは約10倍容の水に溶解する、100c.c. のフラスコに水40c.c. を取り、之にエーテル5c.c. を入れ、栓を施して十分に振盪する。靜置すれば水の上にエーテルの薄層を認める。次に栓を取り5c.c. を加へて前と同様に振盪し、斯くて全くエーテルの層の生ぜざるまで、水を5c.c. 宛加へて、溶解する度合の大體を見る。次に飽和食鹽水を取り、先に水に就いて行つたと同様にして5c.c. のエーテルを全く溶かすに要する體積を兩者に就いて比較して見る。

エーテルは又極めて少量ながらも水を溶かすものである。分液漏

斗に水とエーテルとを各10c.c. 宛入れ栓を施して十分に振盪し、放置して二層となつたとき下層の水を流し出し、次に乾いた濾紙を透してエーテル分を試験管に取り、之を兩分して一方には無水の硫酸銅を入れ、栓を施して放置すれば硫酸銅は青色となる。他の一方にはナトリウム片を投入して見る。然るときは、溶けた水とナトリウムとに由つて反應して水素の氣泡を發出する。市販品のエーテルが水を含むか否かを見るにも亦、無水の硫酸銅或は金屬ナトリウムの小片を利用することが出来る。(アルコールを含むエーテルはナトリウムに作用する)

6. 水上でエーテルの燃焼 試験管に水を取り之に1c.c. 許りのエーテルを入れて振盪し、更に水を加へてエーテル層を管口に至らしめて、之に點火すれば、水の上でエーテルが燃焼する。

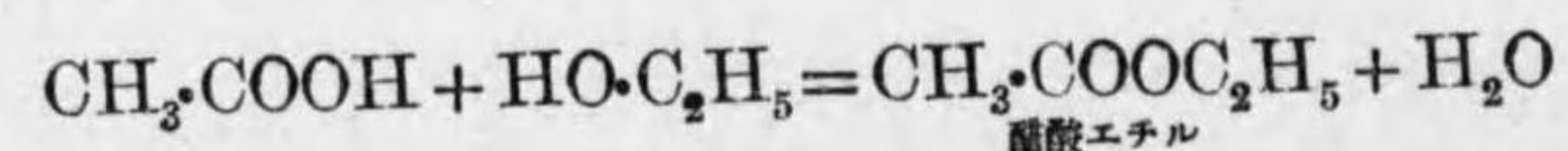
【注意】 此の際熱のために管口が破れて、エーテルの焰が管側等にも擴がることもあるも、其のままにして置けばやがて火は消える。點火する場合には試験管は必ず試験管立に立てること、手に持つた儘點火することは危険である。



7. エーテルの溶解性 エーテルはアルコール、ベンゼン等と任意の割合でよく混和する。エーテルは脂肪、樹脂等の良好の溶劑である。少許の樹脂・脂油・沃素・臭素・アムモニア等を別々の試験管に取り、之に夫々2-3c.c. のエーテルを加へ振盪して溶解する工合を見る。何れもよく溶解するが、硫黄・燐等はよく溶解せぬ。

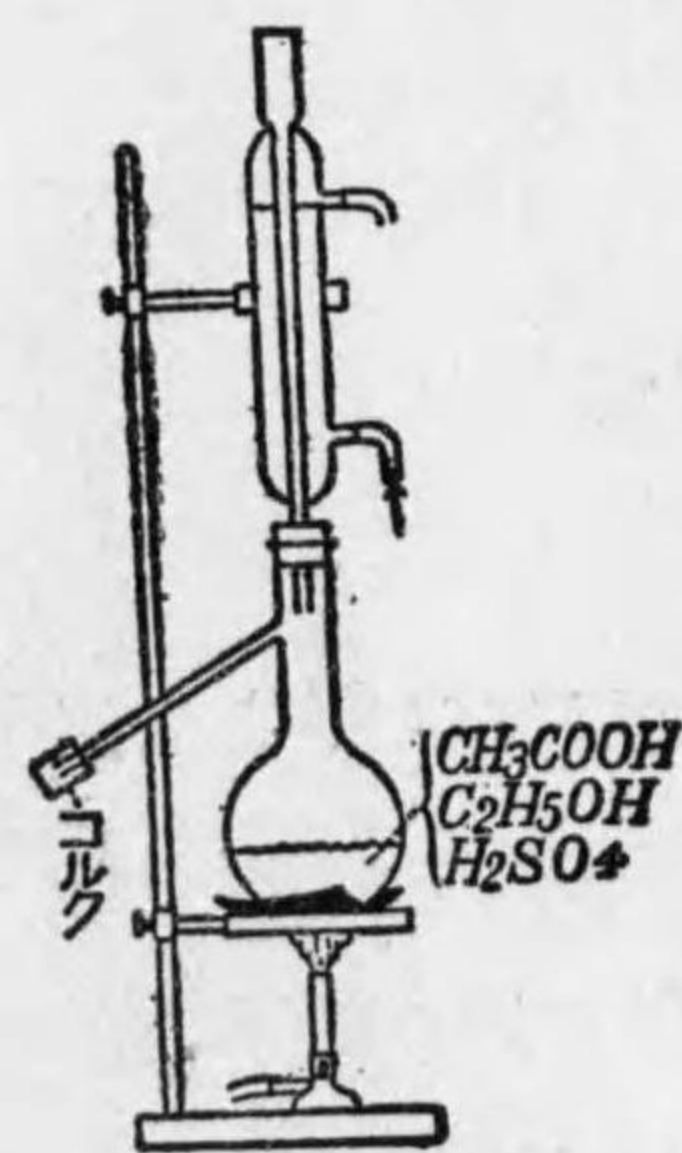
8. エステル 酸の水素原子をアルキルで置換したと見るべき化合物をエステルと總稱する。酸とアルコールとを作用すれば、恰も無機の酸とアルカリとの中和に由りて鹽を生ずるが如くエステルと水とを生成する。エステルには其の種類が頗る多く、脂肪・油の類も亦一種のエステルである。炭素原子の少い酸のエステルは多くは果實に類する芳香を有する無色中性の液で、概ね水と混和し難く且つ水よりも軽い。

9. 醋酸エチルの製法 醋酸エチルは醋酸とエチルアルコールとより生成するエステルである。



無色中性の快香を有する液で沸點 77 度、比重 0.9、水に稍々難溶であるが、アルコール・エーテル等にはよく溶解する。

第 27 圖



200—250c.c. の蒸溜フラスコを取つて圖の如く装置し、フラスコには無水の酒精と氷醋酸各 50c.c. を入れ、之に 10c.c. の濃硫酸を加へ、金網上で約 30 分間煮沸する。然る後冷却器を側管に連ね、フラスコの栓には寒暖計を挿し込んで蒸溜し、寒暖計の温度が 100 度を示すに至らば蒸溜を止める。溜出液には醋酸エチルの外、アルコール、醋酸及び亞硫酸等をも含むから、此等を除去するため次の如く處理する。

溜出物に水 20—30c.c. を入れ、更に氣泡の發出の止む迄炭酸ソー

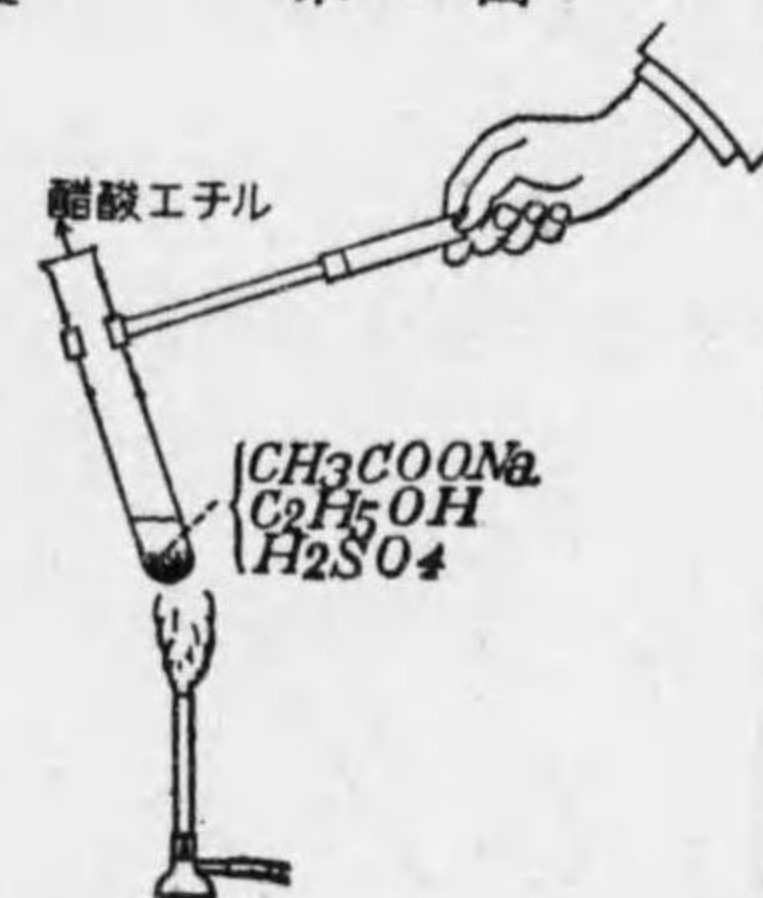
ダの粉末を加へて液を中性となす。之を分液漏斗に移してよく振盪し、靜置して下層の液を流し出し、残れるエステルに鹽化カルシウムの飽和溶液 30c.c. を加へ振盪してアルコールを除去する。更に一回鹽化カルシウム液を加へて洗滌し、然る後エステルをフラスコ中に流し出し、固體の鹽化カルシウムを加へ栓を施して暫時放置し、湯浴上で蒸溜すれば略ぼ純粹の醋酸エチルが得られる。

10. 醋酸エチルの簡易製法 無水の醋酸ナトリウム粉 1c.c. 許りを試験管に取り、之に無水のアルコール 1—2c.c. を加へ、更に濃硫酸 2c.c. を加へ、液が沸騰を始める程度に熱して加熱を止め、然る後掌で管口に風を送り、蒸氣を空氣で薄めて

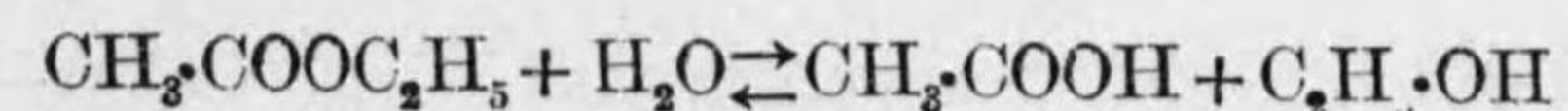
第 28 圖

其の香氣を嗅げば、醋酸エチルの芳香を認める。

上と同様に無水の醋酸ナトリウム粉とアミルアルコールと濃硫酸とを試験管に取り、穩かに加熱して生ずる蒸氣の臭を嗅げばバナ、に類する芳香を認める。



11. エステルの加水分解 醋酸エチル數滴を水數 c.c. に滴加してよく振り混ぜ、直ちにリトマスで反應を見れば中性であるが、此の管を時々強く振盪して稍々長く放置するか、或は煮沸した後リトマス紙で檢すれば正しく酸性反應を呈する。是れ次式の如く其の一部が加水分解を起し、アルコールと醋酸とを生成するためである。

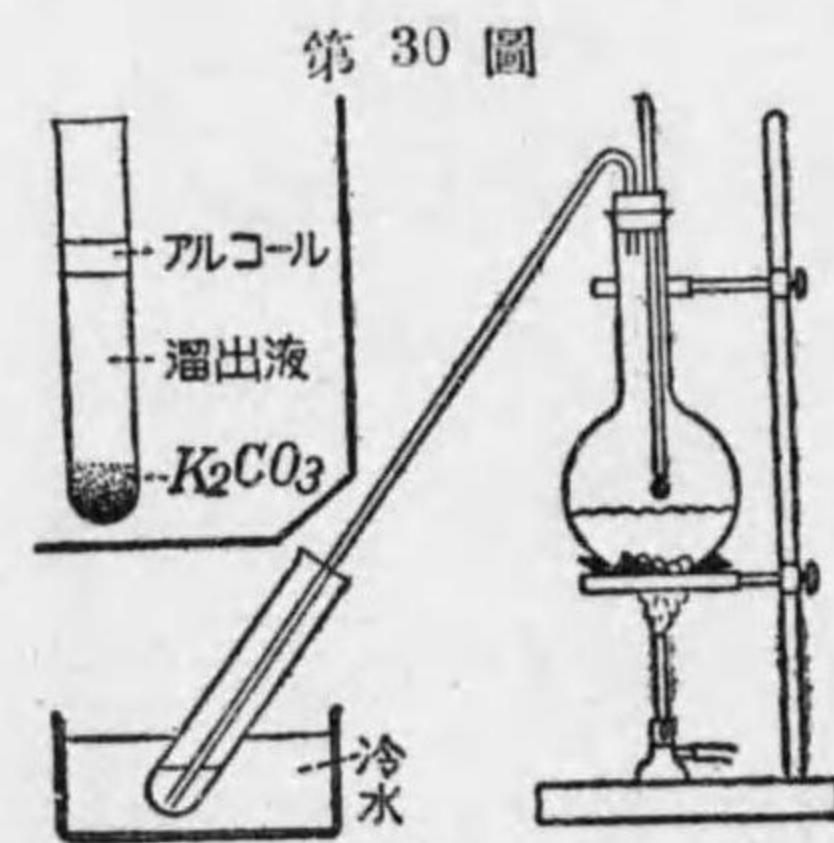


上の如きエステル分解はアルカリと共に加熱すれば一層速かに且つ完全に行はれる。是れ此の反応が可逆であるのに、加へた苛性ソーダが生成した醋酸を中和して除去するからである。

12. 苛性ソーダによるエステル分解 100-200c.c. の丸底フラスコに數 c.c. の醋酸エチルを取り、之に 30c.c. 許りの苛性ソーダ液を加へ、更に突沸を防ぐため數箇の硝子玉を加へ、長い硝子管を貫いたコルク栓を施して湯浴上で加熱し、フラスコ内のエステルの層の殆ど消失するに至る迄加熱を續ける。然る後硝子管の代りに寒暖計と硝子曲管とを貫いたコルク栓を施し、金網上で加熱し 90 度以下で溜出する部分を集め取る。生成したアルコールは此の溜出液に含まれ、醋酸はナトリウム鹽となつてフ

ラスコ内に残留する。

【注意】 直硝子管の代りに逆流冷却器を、曲硝子管の代りに普通の冷却器を用ひれば更に良好であるが、長硝子管による方が簡便である。



溜出液中に固体の炭酸カリを加へて飽和すれば、アルコールは液の上層をなすからピペット等で取出し、之についてアルコールの反応を見る。フラスコ内の残留物を蒸発皿に取り、之を蒸発して乾涸し、其の一部を試験管に入れ少許の濃硫酸を加へて加熱すれば醋酸

の臭氣を發出する。

第六章

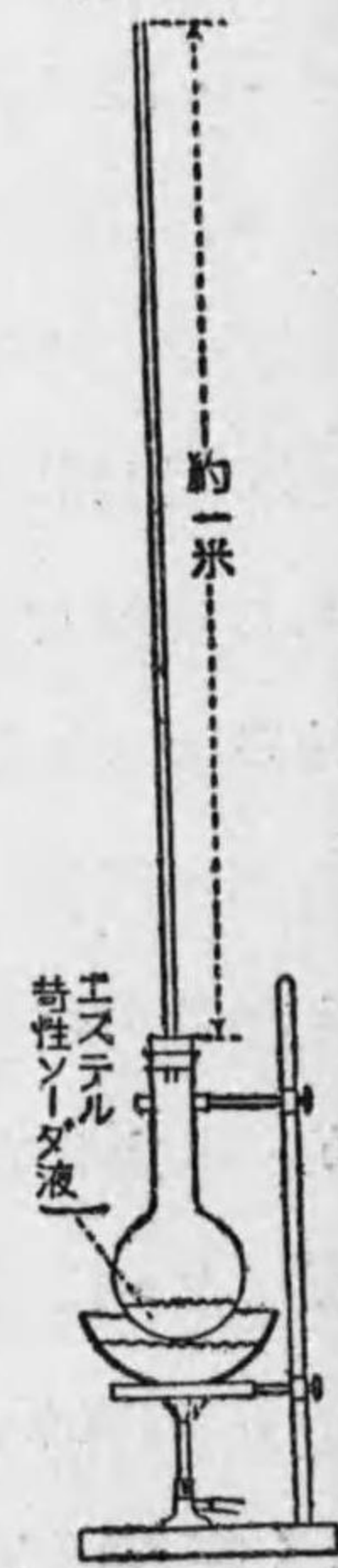
アルデヒド及びケトン

1. アルデヒドとケトン アルデヒドは第一アルコールの酸化によりて生成し、ケトンは第二アルコールの酸化によりて生成する。其の生成の関係から見ても、又共にカーボニル基(=C:O)を有して居る點から見ても、相類似せるもので、其の製法や性質にも共通の點もあるが、又著しく相違する點もある。一般的の製法や性質を述べてから個々のものに及ぶべきだが、其の簡單にして且つ普通なもの 1-2 について実験法を記す。

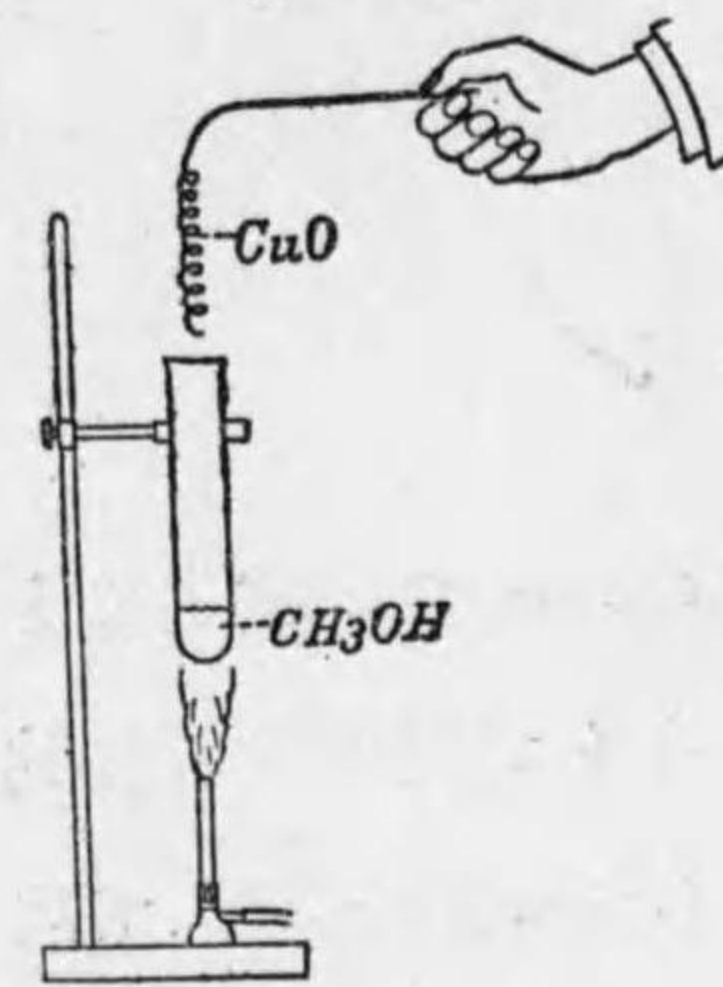
2. フォルムアルデヒド 白金石綿の接觸作用に因りてメチルアルコールを空氣の酸素で酸化する時に生成する。特異の刺戟臭を有する無色の瓦斯で、冷却すれば零下 20 度で沸騰する液體となる。頗る水に溶解易く、市販のフォルマリンは此のものゝ約 35% の水溶液であるから、フォルムアルデヒドの性質に関する實驗は、此の液を使用すればよい

3. 酸化銅を用ひてフォルムアルデヒドの製取 稍々太い銅線の一端を鉛筆等に捲いて長さ 3 cm. 許りの螺旋となし、之を焰中で灼熱し焰より取出すと、表面に黑色の酸化銅を生ずる。別に試験管内に約 5c.c. のメチルアルコールを取り、少しく温めて其の蒸氣を發生せしめ、此の管中に右の銅螺旋を焼いて挿入すれば、酸化銅は還元さ

第 29 圖



第 31 圖

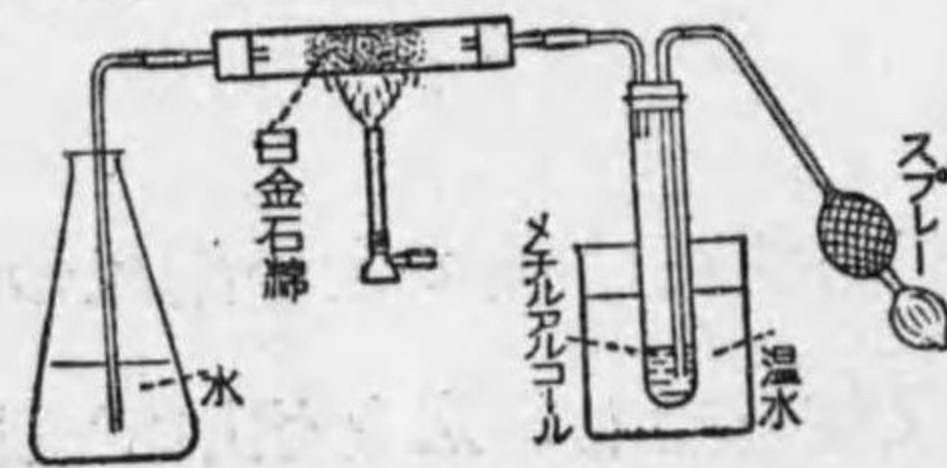


れて赤色となり、此の際、強き刺戟臭を放つに至る。之はアルコールの蒸氣が不完全に酸化されてフォルムアルデヒドを生成したのである。銅螺旋の代りに銅網の古いものを、試験管に挿入するに丁度良い位の太さに巻き、銅線の端につけて実験に供してもよい。

又水 5c.c に約 0.5c.c. のメチルアルコールを加へたものを試験管に取り、前の銅螺旋を赤熱したものを此の液中に挿入する。此のとき螺旋は美しい還元銅となり、アルコールは一部酸化されてアルデヒドとなる。銅螺旋を引き出し試験管を冷水で冷し、次に又螺旋を焼いて此の液中に浸し、數回此の操作を反覆すれば、フォルムアルデヒドの溶液が得られる。

4. 白金石綿を用ひてフォルムアルデヒドの製取 長さ 25 cm. 許りの硬硝子管内に白金石綿(長さ 10 cm.) を詰めたものを用意し、太い試験管にメチルアルコールを入れたものと、送風用のスプレー等を用ひて圖の如く装置し、最初、石綿部を少しく加熱した後、スプレーから穩かに空気を送ればアルコールの蒸氣と空氣の混合氣が白金石綿に觸れて、茲に酸化作用が起り、石綿は赤熱される。斯くして生成したフォルムアルデヒドは水に導かれて溶解するから、アルデヒドの水溶液が得られる。此の溶液を用ひて、大概の性質實驗を行ふことが出来る。

第 32 圖



用ひて圖の如く装置し、最初、石綿部を少しく加熱した後、スプレーから穩かに空気を送ればアルコールの蒸氣と空氣の混合氣が白金石綿に觸れて、茲に酸化作用が起り、石綿は赤熱される。斯くして生成したフォルムアルデヒドは水に導かれて溶解するから、アルデヒドの水溶液が得られる。此の溶液を用ひて、大概の性質實驗を行ふことが出来る。

用ひて圖の如く装置し、最初、石綿部を少しく加熱した後、スプレーから穩かに空気を送ればアルコールの蒸氣と空氣の混合氣が白金石綿に觸れて、茲に酸化作用が起り、石綿は赤熱される。斯くして生成したフォルムアルデヒドは水に導かれて溶解するから、アルデヒドの水溶液が得られる。此の溶液を用ひて、大概の性質實驗を行ふことが出来る。

出来る。

5. フォルムアルデヒドの還元反應 容易に酸化されて蟻酸となるので還元性が著しい。従つて諸種の還元反應を見ることが出来る。

銀鏡の生成 清淨となした試験管に硝酸銀液 5c.c. を取り、之にアムモニアを滴々加へて生成した酸化銀の褐色沈澱の溶解するのを度合として、之にフォルムアルデヒドの溶液(フォルマリン又は前記の實驗で得たもの)少許を加へて、徐々に温めれば管の内壁に銀を析出して銀鏡が出来る。

【注意】油氣のついたものを除去するため、試験管を一度苛性ソーダを入れて煮沸し、次に稀鹽酸と水とで洗へば更に十分である。

膠質金の生成 0.1% の鹽化金溶液 1c.c. を 10-50 倍に稀釋した溶液を試験管に取り、之にフォルマリンの 100 倍位に稀釋したものを數 c.c. を加へ、十分に振盪して放置すれば、還元された金は膠質となつて表はれ、美麗なる赤色溶液を生ずる。鹽化金の溶液及びアルデヒドの溶液の濃さに由りて、稍々黒味を帯びた紫の溶液となることもあるから、種々な濃度について試み、赤色の溶液を生ずる濃さを見出すとよい。

トロンメル試薬の還元 硫酸銅の溶液 1c.c. を取り、之に苛性ソーダを加へて、水酸化銅の沈澱を生成したとき、更に過量の苛性ソーダを加へて稍々透明の深青色溶液となるに至らせる。斯くして得たものがトロンメル試薬である。之にフォルマリン數滴を加へて穩かに加熱すれば、還元作用によりて黄色乃至赤色の亞酸化銅を生成する。

フェーリング溶液の還元 フェーリング溶液にホルマリンを加へて加熱すれば、前と同様に還元によつて亜酸化銅の赤色沈澱を生成する。

6. フェーリング溶液の製法 此の溶液は糖類の検出並に定量にも利用されるから、序に其の製法を茲に附記する。

純硫酸銅の結晶の 34.64 瓦を 500c.c. の蒸留水に溶して第一液とし、別に苛性ソーダの 70 瓦とロツセル鹽 (酒石酸ナトリウムカリウム鹽) 180 瓦とを水に溶かし同じく 500c.c. とし、之を第二液とする。兩液を別の瓶中に保存し、使用に際して兩液の等量を混じて使用する。此の液の 1c.c. は葡萄糖の 0.005 瓦を酸化する。

7. シツフ氏試薬との反應 沸騰水の少許にマゼンタの 0.2 瓦を溶かして冷却し、之に亜硫酸瓦斯の飽和溶液を加へて放置すれば、マゼンタの赤色は褪色する。此の褪色したものを 200c.c. に稀釋したものが即ちシツフ氏試薬 (Schiff's reagent) である。此の試薬は褐色瓶に入れ密栓を施して保存し使用に供する。

シツフ氏試薬の數 c.c. にホルムアルデヒドの數滴を加へれば、舊の赤色が現れる。

【注意】 アルカリ又はアルカリ反應を呈する鹽の溶液も亦シツフ氏試薬に赤色を呈せしめ、或は又シツフ氏試薬を煮沸しただけでも色が現れるから、使用については注意を必要とする。

8. 牛乳中のホルムアルデヒドの検出 ホルムアルデヒドが強力な殺菌劑で、極く微量でも牛乳の酸敗を防止する作用があるため、

やゝもするとホルマリンの添加されてゐることがある。其の有無を検するには種々の方法があるが、次に其の一法を記す。

濃硫酸の 25c.c. に鹽化第二鐵溶液 1c.c. を混じたものを用意し、可檢牛乳の 4c.c. を試験管に取り、管を斜に保ち管壁に沿うて右の濃硫酸約 5c.c. を徐々に注加すれば硫酸が牛乳の下層をなす。若し牛乳中にホルムアルデヒドが混じて居れば二液の境に紫色の輪を生ずる。此の輪をヘーネルの輪 (Hehner's ring) といふ。

9. ホルムアルデヒドと蛋白質 ホルマリン 1c.c. を水にて數倍に稀薄し、其の中にゼラチンの一片を浸して十數分間放置して後之を取出し、之を別の水に入れて煮沸するも、ゼラチンは溶解せぬが、ホルマリンにて處理せぬゼラチンは沸騰水には溶解する。

此の如くホルマリンはゼラチンと作用して、之を不溶性のものに變ずるから、鞣皮術にも利用される。彼のガラリットと稱し、セルロイドに類し角質の代用品とされたものは、牛乳中のカゼインにホルムアルデヒドを作用させて造るものである。(ガラは乳、リットは石の意)

ベークライトも亦石炭酸とホルマリンとから造られる。

10. パラホルムアルデヒドの生成 ホルマリンを蒸發皿に入れ、通風の十分良い場處にて湯浴上で徐々に其の水分を蒸發させると、やがて白色無定形の固體を殘留する。之はホルムアルデヒドが數分子結合し所謂重合作用によつて生成したもので、之をパラホルムアルデヒドといふ。水に溶解性の物質で加熱すればホルムアルデヒドの蒸氣を發出する。

11. アセトアルデヒド アセトアルデヒドはエチルアルコールの酸化に由りて生成するもので、単にアルデヒドとも呼ぶ。特異の刺戟臭を有する無色揮発性の液で沸點は 21 度である。水とは任意の割合に混合して溶解する。フォルムアルデヒドとは其の性質を異にする點もあるが、諸種の點に於て頗るよく似てゐる。

12. 白金石綿を用ひてアセトアルデヒドの生成 白金石綿を針金の

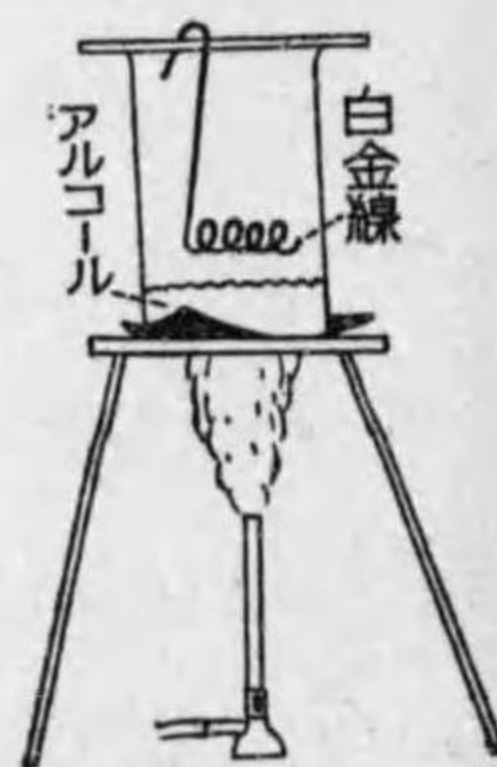
第 33 圖



の端に結びてアルコールランプの焰で灼熱し、其の焰を消して直ちに此の石綿をランプの心に觸れると、石綿は再び赤熱されるやうになり、同時に強く鼻を刺戟するアルデヒドの臭氣を發生する。

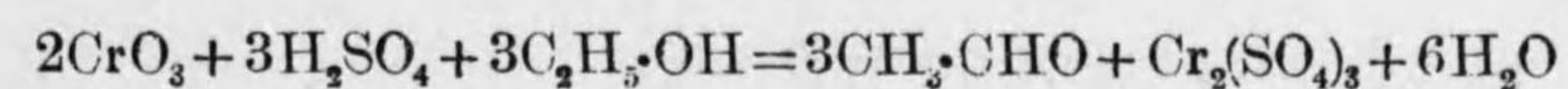
13. 白金線によるアルデヒドの生成 小ビーカーに少許のアルコールを取り、三脚の金網上に載せて小焰で少しく温め、螺旋状に捲いた白金線を熱して、圖の如くビーカー中に下せばアルコールは、其の接觸作用に由りてアルデヒドに酸化し、其の反應熱で、白金は赤熱を續ける。アルデヒドの生成したことは其の臭氣に由つて容易に認めることが出来る。反應急速に進行するときは、アルコール蒸氣に點火して燃え出す事がある。其の場合には板等の蓋を施して其の焰を消す。

第 34 圖



銅線・銅網などを用ひ、フォルムアルデヒドの時と同様にしても、アセトアルデヒドを生成させることが出来る。

14. クロム酸に由るアルコールの酸化 クロム酸を用ひエチルアルコールを酸化してアセトアルデヒドを造る時の反應は、



500c.c. の蒸溜フラスコに約 60 瓦の重クロム酸カリの粉末と水 100c.c. とを取り、フラスコには分液漏斗を貫いた

第 35 圖

コルクを栓となし側管にはリーピツヒ冷却器と受

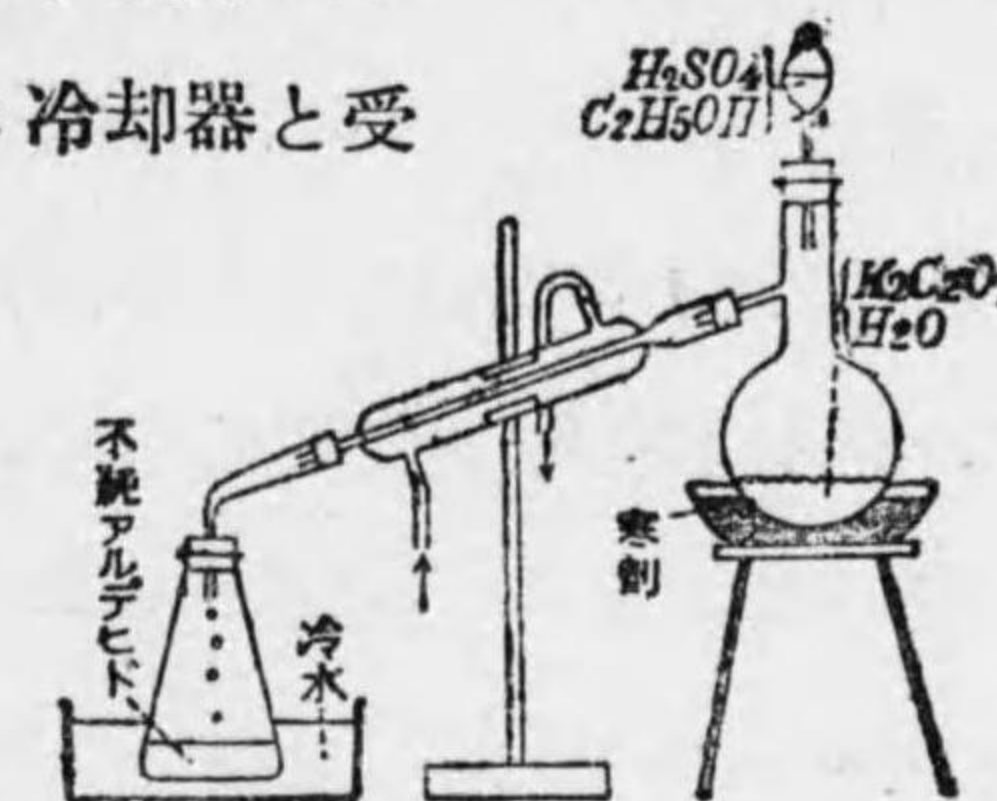
器とを連ね、受器は氷と食鹽との寒

剤中に浸す。ビーカーに約 70 瓦の

無水アルコールを取り、之に約 80 瓦

の濃硫酸を攪拌しつゝ、(發熱するから)

徐々に加へる)

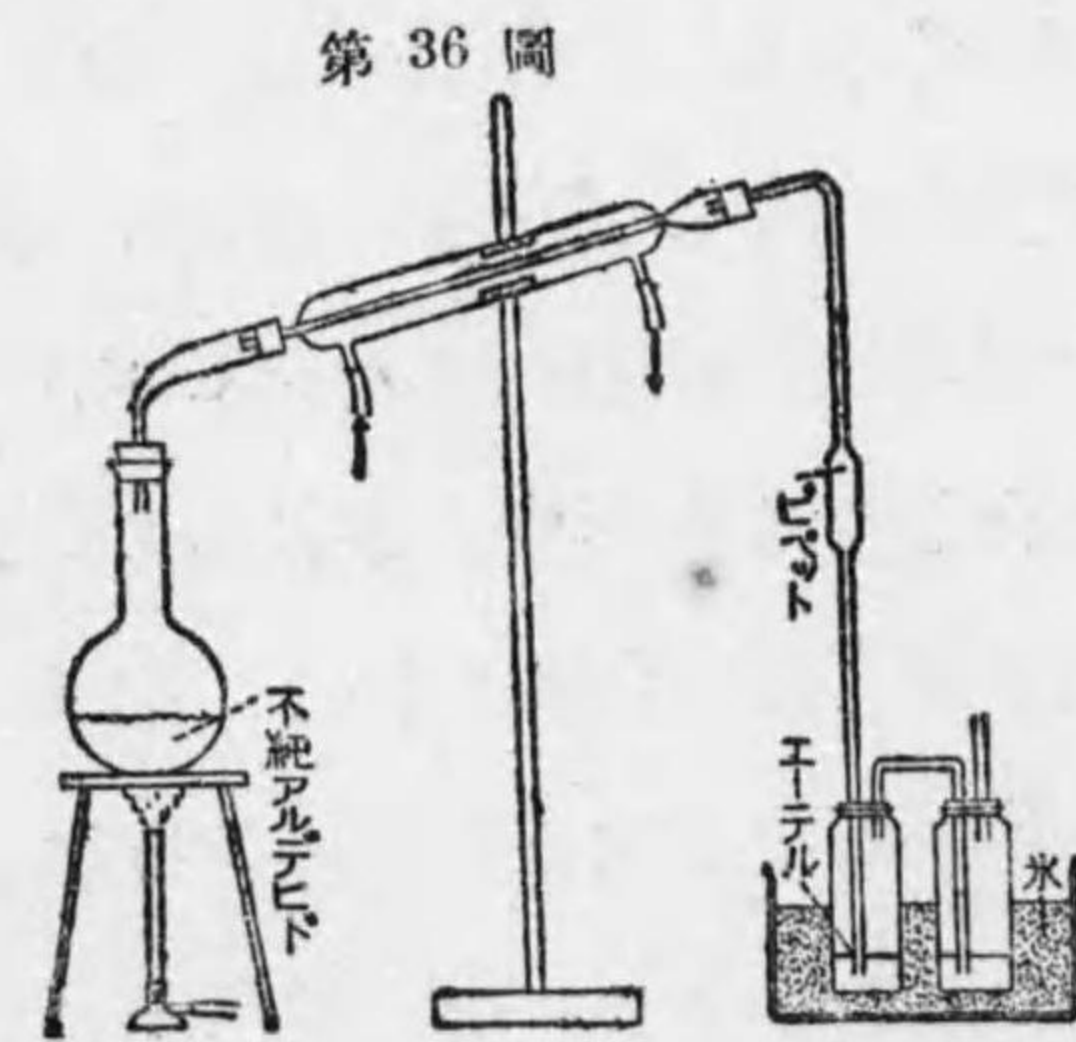


加へた混合物を造り、よく冷した後、分液漏斗から此の混合液を少量づつ流し込む。反應熱で烈しく泡立つから、混合物を流し込むには其の度毎に起る烈しい反應が靜まるのを待つて次のを加へる。此の操作の間、フラスコは絶えず流水で冷し、且つ時々振盪して重クロム酸カリが底に固着することを防ぐやうにする。反應に際して發生する熱のために反應は益々進行し、同時に生成したアルデヒド、未反應のアルコール及び水の三つの混合したものが溜出されるものである。斯くて酸とアルコールとの混合物を全部注加し終り、フラスコ内の發泡も止んだとき、コルクの分液漏斗を去り、其の代りに寒暖計を挿入する。次に寒剤を入れた器を去り、其の代りに金網を置き小焰を以て少しくフラスコを温めれば又々烈しく反應するから直ちに火を去り、再三此の方法を繰返し、火を去ると共に發泡が全

く止むやうになつたら蒸溜をやめる。此の操作中、温度は 60 度以上に昇らぬ様に注意する。

15. 不純液から純アルデヒドの製取 上の如くして得た溜出液中にはアルデヒド以外に水及びアルコールを含むから、之を精製するには再蒸溜に依る。

逆流冷却器・ピペット・洗滌瓶等を圖の如く連結し、冷却器のマントルには約 30 度の温水を満たし、洗滌瓶には純エーテルを入れてアルデヒドを溶解捕捉せしむるやうにする。ピペットはフラスコの温度下る場合にエーテルがフラスコ内に逆流することを防止するためである。斯くしてフラスコを穩かに加熱すれば、水及びアルコールは冷却器内で凝縮してフラスコ内に逆流し、アルデヒドのみがエーテルの方に進行して、其の内に吸収される。(エーテル逆流の恐れある時はフラスコの加熱を増して之を防ぐ)。



此のエーテル溶液を氷で冷し、之に生石灰・苛性ソーダ(固體)等の乾燥装置を通じて乾かしたアムモニア瓦斯を飽和する。然るときはアルデヒドはアムモニアと化合して、アルデヒドアムモニア $\text{CH}_3\text{CHOH}\cdot\text{NH}_2$ となり、白色結晶状の物質となる。此の結晶状物をサクシオンポンプによりて液と濾別し、更に純エーテルにて洗滌し、よく空氣を通じて乾燥する。

16. アルデヒドアムモニアの分解 上の如くして得たアルデヒドアムモニアに水の等量を加へて溶かし、之に約 1—2 規定の冷稀硫酸約 3 倍量を加へ、再び蒸溜フラスコに取り冷却器及び受器を密に接合し、其の受器は寒劑を用ひて冷却し、斯くて 30 度以下の温度で溜出する部分を捕集する。純粹のものは無色の液で沸點 21 度、比重 0.807 である。

エーテルに吸収させ且つ之をアルデヒドアムモニアとなして分別する方法を省略し、重クロム酸カリと硫酸とアルコールとからの溜出物を水で冷した受器に捕集したものを、其のまゝ性質の實驗に供しても十分の結果を見ることが出来る

17. アルデヒドの還元反應 硝酸銀のアムモニア溶液(製法はフォルムアルデヒドのときと同様)を清淨となした試験管に取り、之に少許のアルデヒド水溶液を加へて穩かに温めれば、還元された銀は管壁に析出して所謂銀鏡を生成する。

18. フェーリング溶液の還元 フェーリング溶液にアルデヒドを加へて煮沸すれば、フォルムアルデヒドの場合と同様に亞酸化銅の赤色沈澱を生成する。トロンメル試薬で試みても亦同様の結果が見られる。

19. シツフ氏試薬との反應 前記したシツフ氏試薬にアルデヒドの數滴を加へると液は美麗なる赤色を呈するに至る

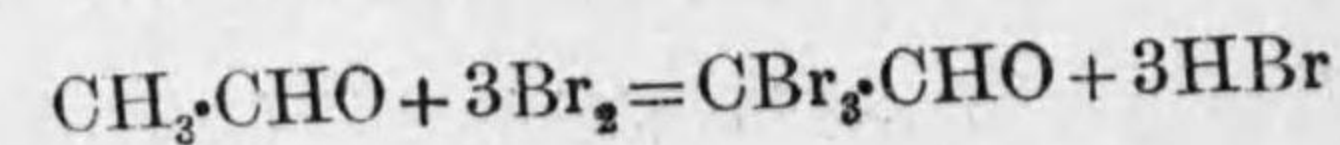
20. アルデヒドの附加反應 アルデヒドは他物質を附加して新物質を造る性質がある 前述のエーテル溶液にアムモニアを飽和して

生成したアルデヒドアムモニアの如き、其の一例であるが、次にも他の一例を示す。酸性亞硫酸ソーダの飽和溶液を造り、之に少許のアルデヒドを加へて十分に振盪して冷却すると、水に難溶の白色の固體を生成する。 $\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{OH}\cdot\text{SO}_3\text{Na}$ なる組成のものとなるから、アルデヒドの臭が無くなる。此のものはアルカリに由つて容易にアルデヒドを遊離するから、上のものに炭酸ソーダの濃溶液を加へると再びアルデヒドの刺戟臭を放つに至る。

21. アルデヒドの重合反應 純アルデヒドの2-3c.c.を試験管に取り、之に濃硫酸をつけた硝子棒を挿入すると烈しい反應が起つて快香を放つ物質となる。此のものはアルデヒドの重合に由つて生成するバラアルデヒド $(\text{CH}_3\text{CHO})_2$ である。アルデヒドを低温度に保つて重合させると、其の異性體なるメタアルデヒド $(\text{CH}_3\text{CHO})_2$ となる。

22. アルデヒド樹脂の生成 アルデヒドの水溶液に苛性ソーダ液を加へて煮沸すると、黄色に變じて嫌忌すべき臭を放つに至り、懸て黄褐色樹脂状の物質となる。此のものをアルデヒド樹脂といふ。其の組成は明かでないが、アルデヒドの重合によるものと思はれる。フォルムアルデヒドでは此のアルデヒド樹脂を生成しない。

23. アルデヒドのハロゲン置換體 アルデヒドは鹽素・臭素等のハロゲンと作用して置換體を造る。例へば臭素の場合には



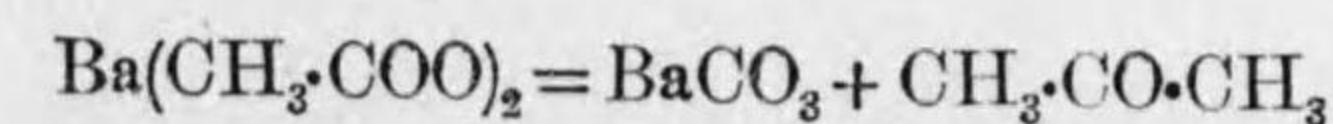
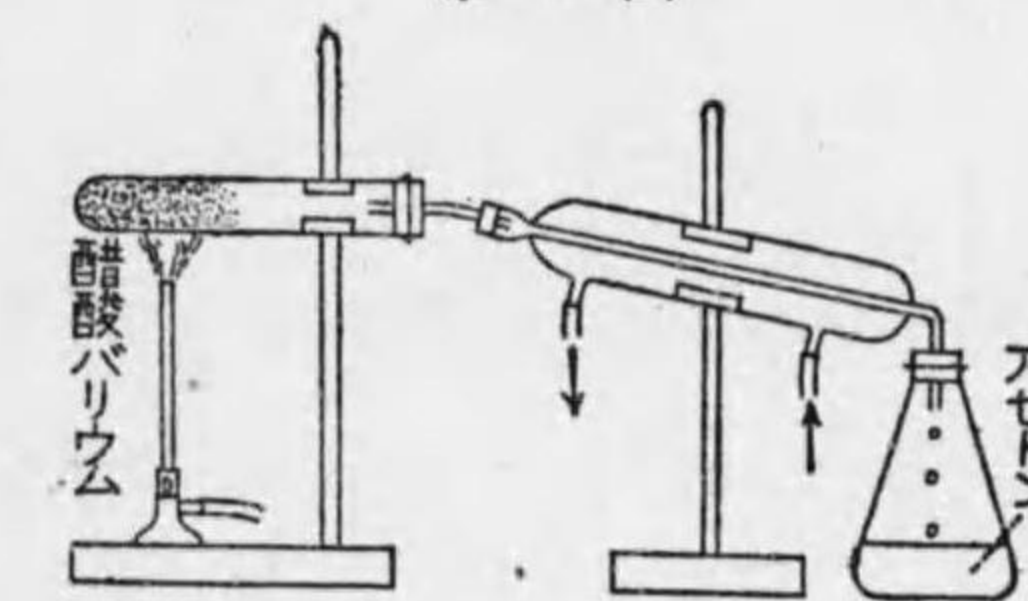
試験管にアルデヒド2-3c.c.を取り、之に臭素を滴加すれば忽ち

其の色が消失して化合したことを示す。其の色の消える間臭素を滴一滴と加へて反應を完結させる。斯くて之に水を加へると重き油状の物質が器底に集まる。鹽素でも亦同様の反應を起してクロラール (CCl_3CHO) を生成する。

24. アセトン ケトン類の代表的のものとする事が出来るから、此のものに就いて1-2の事項を記述する。

アセトンは溶媒として貴重されるもので、ヨードホルムやクロロホルムなどの製造原料となる。無色流動性の液體でエーテルに類した香氣を放つ。水・アルコール・エーテル等に溶解する。比重0.8, 沸點56.5度, 零下94度で固體となる。

25. 醋酸鹽からアセトンの製取 長さ25cm.許りの硬硝子の燃焼管の一端を熔封したのを取り、其の中に約35瓦の醋酸バリウム(豫め鐵皿上で熱して其の結晶水を放出させたもの)を入れ、硝子管を貫いたコルクを栓とし、硝子管の端を冷却器に接続し、圖の如く燃焼管を水平に保ち、閉端に近い部分から始めて管を熱する。然る時は、醋酸バリウムを残してアセトンを溜出する。

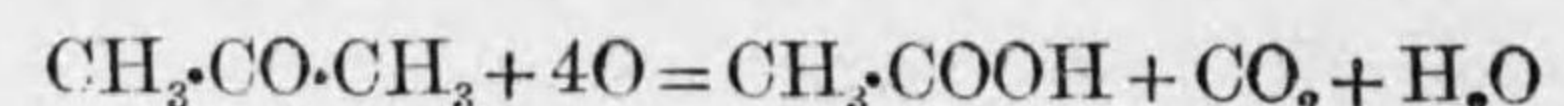


茲に溜出するアセトンは多少のタール分と水とを含む不純のものであるが、少許の水を加へて振盪し、濾過してタール状物質を除去して性質の實驗等に供する。

26. 附加物の生成 アセトンはアルデヒドと同様に附加化合物を生成する。重亜硫酸ソーダの熱飽和溶液にアセトンの少許を加へて放冷すると、アセトン重亜硫酸ソーダの結晶 $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{OHNaSO}_3$ を析出する。此のものは水に可溶なるも重亜硫酸ソーダの溶液には不溶である。結晶を濾別し、之に炭酸ソーダの濃溶液を加へて煮沸すれば分解してアセトンを再生する。此の原理を應用して前記不純のアセトンから右の結晶を析出させ、之にアルカリを加へ分解して發出するアセトンを凝縮させて純粹のものを得ることが出来る。工業的に木材の乾溜によりて木精を得る副産物としてアセトンを得るにも上の原理を應用する。

27. 水溶液よりアセトンの分離 アセトンに約等量の水を加へて溶解し、之に固體の苛性カリを加へて飽和させると、液は二層に分れる。上層は主にアセトンで、下層は苛性カリ液である。

28. アセトンの酸化 アルデヒドと異り、還元性がないから、強力な酸化剤によりて始めて酸化され、醋酸と炭酸瓦斯を生成する



アセトンの水溶液に過マンガン酸カリ液を加へて色が褪せぬ程度に至らしめる。茲に生成する褐色の二酸化マンガンを濾別し、濾液に硫酸を加へて酸性となして蒸溜すれば醋酸が溜出される。之をアムモニアにて正しく中和し、鹽化第二鐵を加へて醋酸の反應を見れば、特有の赤色液となる。

29. 沃度ホルム反應 アルコールの検出の場合と同様にして沃度

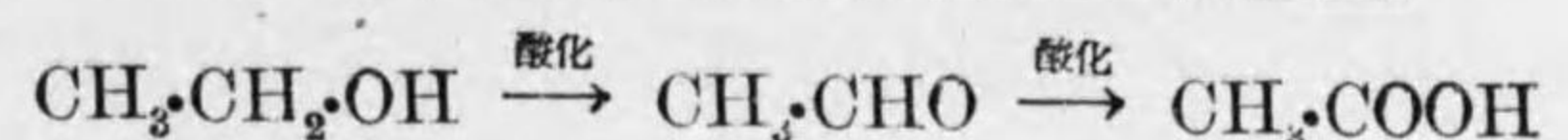
ホルムの生成を試みる。(アルコールの項参照)

第七章

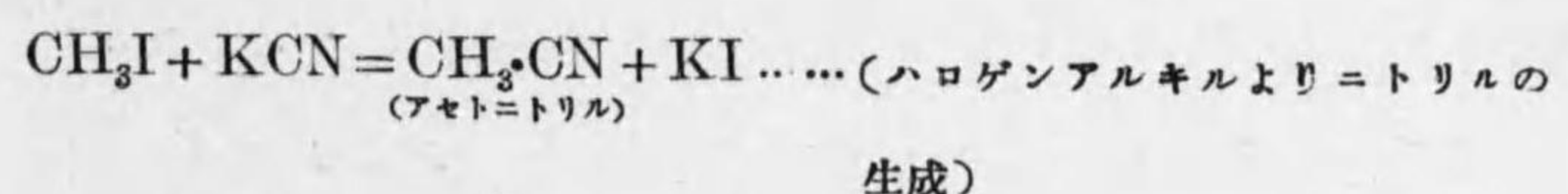
蟻酸

1. 蟻酸及び醋酸 蟻酸及び醋酸は脂肪酸の最も簡単なもので、又最も普通のものである。此等の酸類の一般的製法としては種々の方法がある。

第一アルコール又はアルデヒドの酸化によりて、

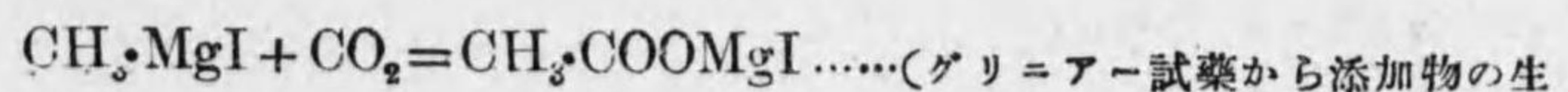


ニトリルの加水分解によりて、即ちハロゲンアルキルにシアン化カリウムを作用すればニトリルを生じ、之を無機酸と共に熱すれば、加水分解を起して、原のハロゲンアルキルよりも炭素原子の一つ増した酸を生ずる。

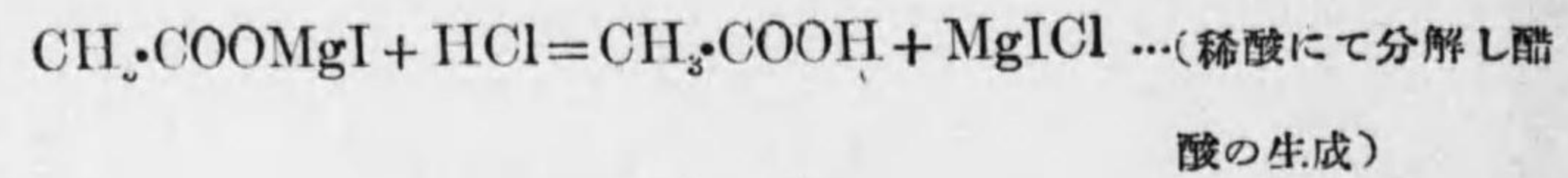


ハロゲン・アルキル・マグネシウム (RMgX) (グリニャー試薬) を炭酸瓦斯にて處理し、其の生成物を稀酸にて分解すれば酸を生成する。

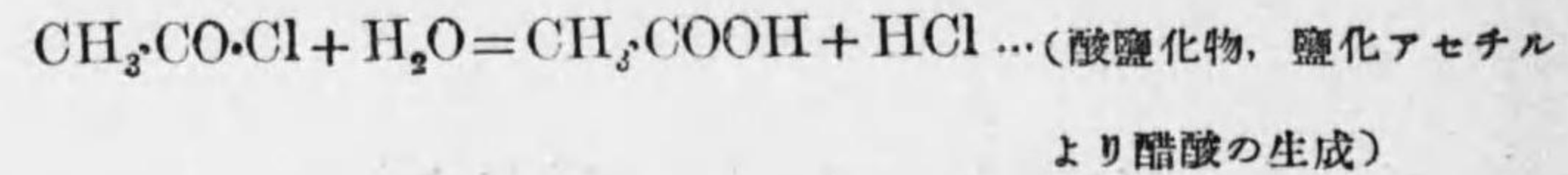
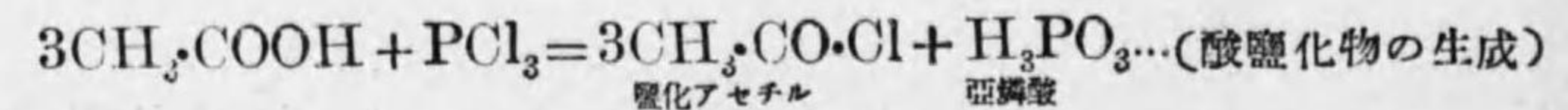
例へば沃化メチルマグネシウム (CH_3MgI) を用ひたとすれば、



成)



脂肪酸ハロゲン化物を水と化合せしめて即ち脂肪酸に鹽化磷を作用せしめて酸鹽化物を生成し、之に水を作用せしむれば酸を遊離する。



2. 蟻酸 蟻酸は無色の液で沸點 101 度、其の融點は 8 度である。水に可溶にして頗る強い酸 (有機酸として) である。液には著しい臭氣はないが、蒸氣は強い刺戟臭を有し、皮膚に觸るれば水腫を起す。其の他の諸性質は夫々の實驗について記述する。

3. メチルアルコールの酸化による蟻酸の製法 粉末状の重クロム酸カリ 5 瓦と水 20c.c. とを 100c.c. の蒸溜フラスコに取り、之に約 5c.c. の濃硫酸を加へて十分に振盪し、フラスコを冷水に浸して冷却する。

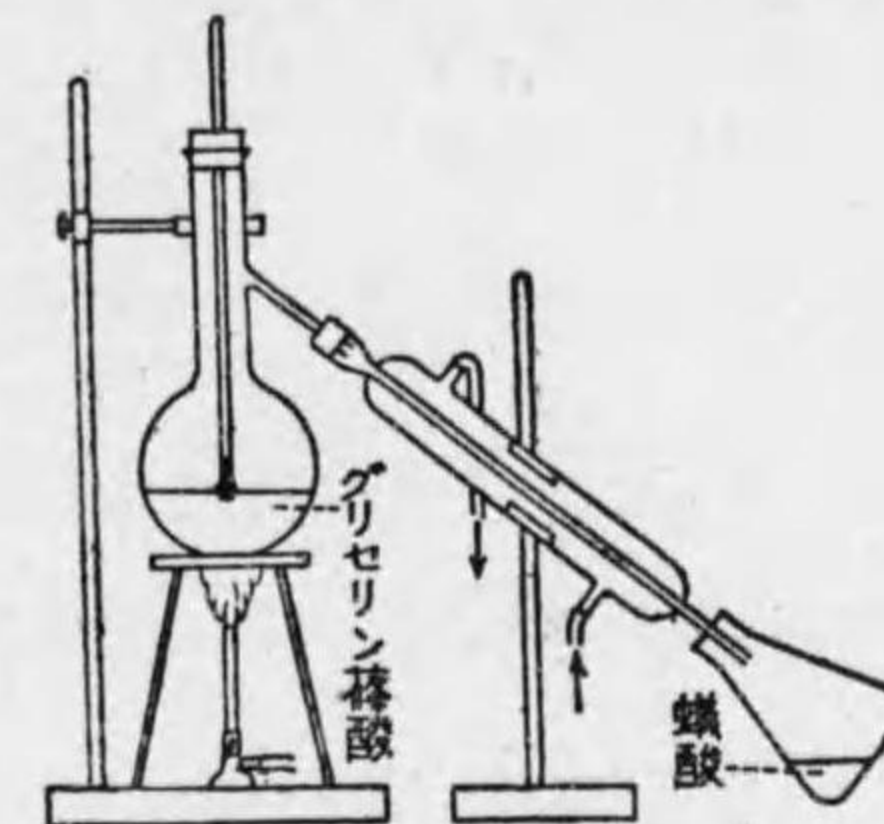
メチルアルコール 2c.c. を取り、其の數滴を右のフラスコ中に滴下して振り混ぜ (發熱するから冷す)、斯くして 2c.c. の全部を混合したとき、沸騰水を入れたビーカー中に右のフラスコを浸し約 10 分間加熱する。然る後フラスコに栓を施し、側管に冷却器を連ね、金網上で小焰によつて加熱し、約 10c.c. の液を溜出させて捕集する。茲に溜出

したものは蟻酸の水溶液である。(蟻酸の溶液であることは後に述べる方法で試みる)

4. 蓚酸とグリセリンとから蟻酸の製取 250c.c. の蒸溜フラスコを

取り之に無水のグリセリン 20 瓦を入れ、更に 20 瓦の蓚酸を加へて振盪し、フラスコには寒暖計を貫いたコルクを栓となし (寒暖計の球は液に) 注意して加熱すれば、約 80 度で CO_2 の發生が始まる。更に加熱を續け、瓦斯の發生の止む迄 105 乃至 110 度に加熱する。

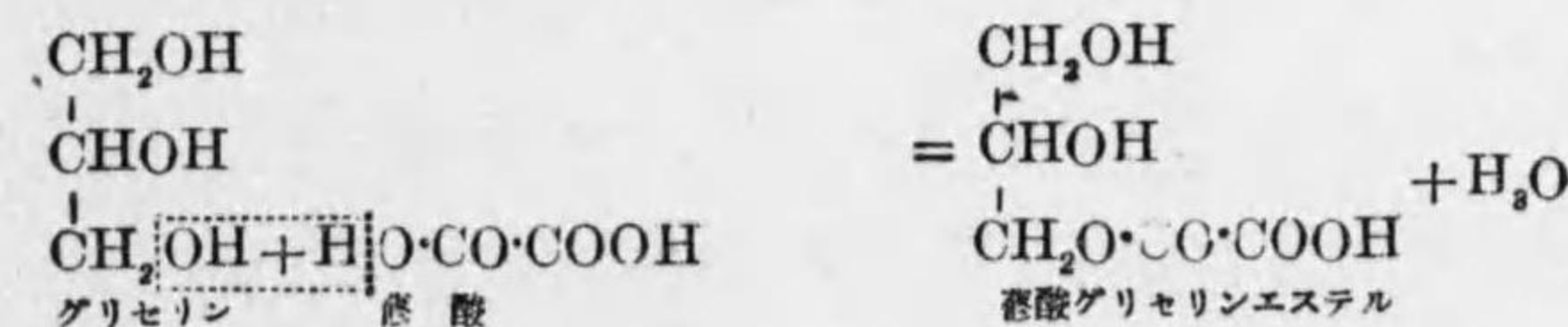
第 33 圖



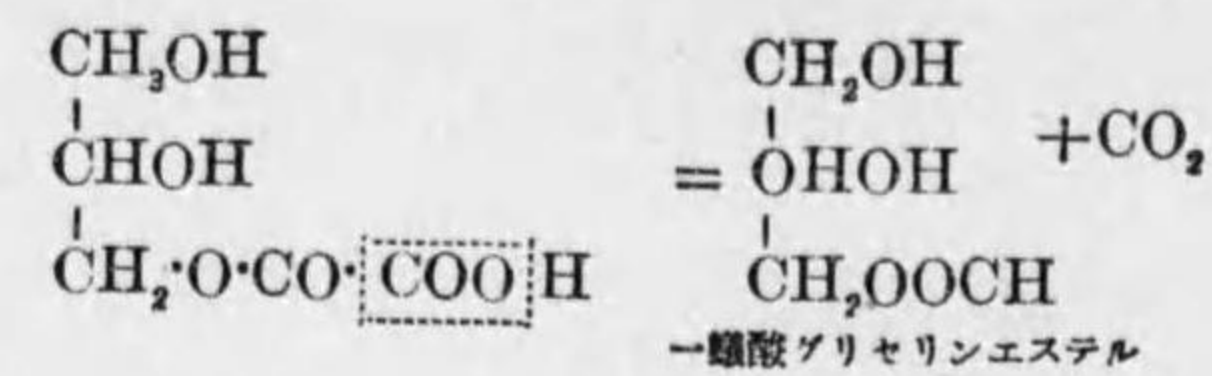
次にフラスコを約 60 度に冷し、蓚酸の 20 瓦を加へて前と同様に處理し、瓦斯の發生が止んだとき、又冷して更に 20 瓦の蓚酸を加へ、更に同様に處理して 20 瓦の蓚酸を加へる。(第二回目以降は蓚酸が溶けずに残るやうになる)

然る後、フラスコに冷却器を附し、115 乃至 120 度の温度で蒸溜を行ひ、溜出物を受器に捕集する。

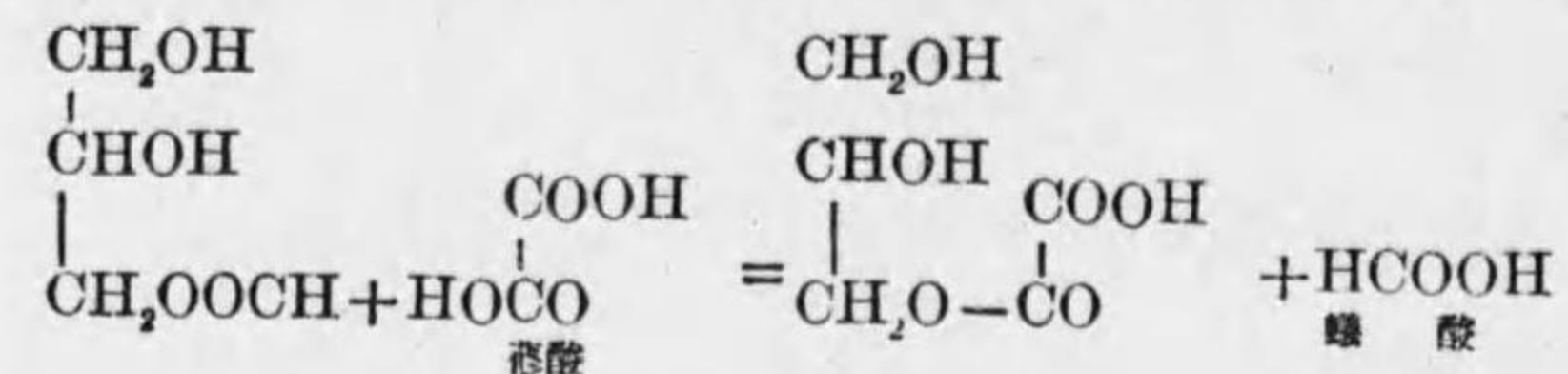
グリセリンと蓚酸との反應は次の如く考へられる。先づ蓚酸とグリセリンとは反應してエステルを造る。



約 120 度に加熱すれば、此のエステルは分解し CO_2 を出して蟻酸グリセリンエステルとなる。



更に蔘酸を加へれば、之と反応して蟻酸を遊離する。



上の諸反応が連続して起るから理論上は一定量のグリセリンを用ひて、無限に蔘酸を蟻酸に変ずることが出来る理である。

5 蟻酸の性質實驗 賣品の蟻酸又は其の鹽を用ひて次の實驗を試み、次に前記の方法によつて得た蟻酸溶液に就いて其の反應を検する。

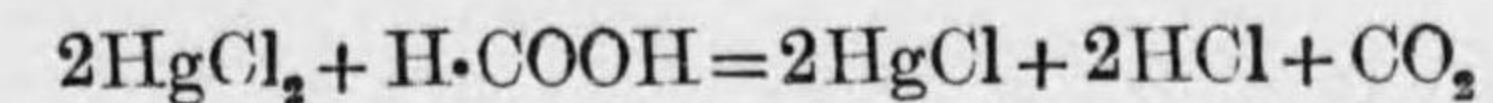
酸性反應 溜出液の 1c.c. を取り其の臭を検し、次に約 5 倍の水で稀め、リトマス紙にて反應を見れば強き酸性反應を呈する。

還元反應 溜出液の約 4c.c. を約 2 倍に薄め、アムモニア水にて正しく中和し、之に硝酸銀液數滴を加へて徐々に温めれば、灰色又は黒色の沈澱として還元された銀が析出する。

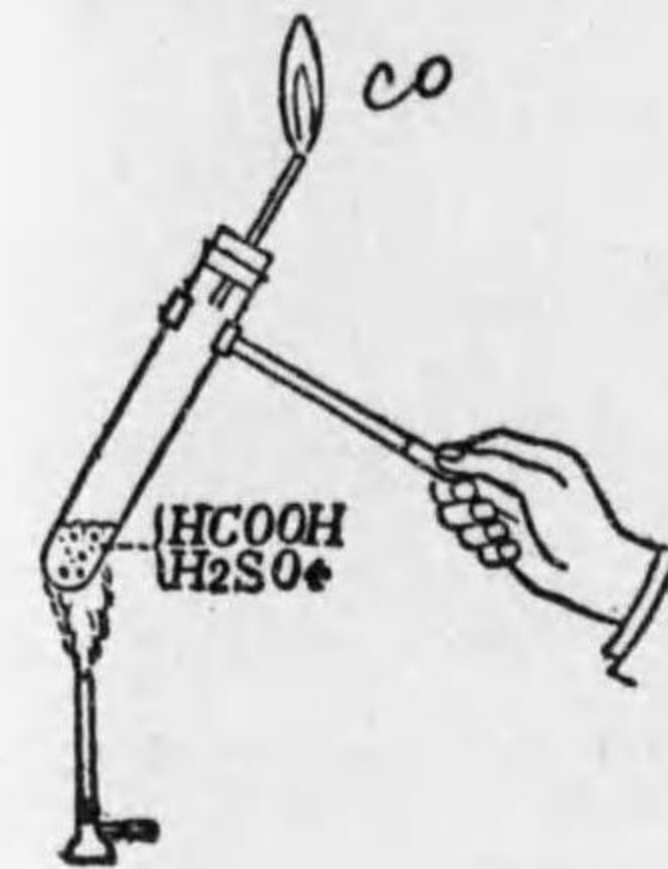
鹽基の中和と還元反應 前記溜出液約 2c.c. を取り、之に酸化水銀 0.2 瓦を加へて十分に振れば、反應して蟻酸水銀を生じて溶解する。濾過して不溶分を除き徐々に加熱して煮沸すれば蟻酸第一水銀となり、聽て灰色の水銀を析出して管底に集まる。此の反應は蟻酸の檢出に利用される。

鹽化水銀の還元 溜出液の 5c.c に鹽化第二水銀溶液少許を加へ

て加熱すれば、白色の鹽化第一水銀を生成し、更に還元して灰色の水銀となる。



第 39 圖

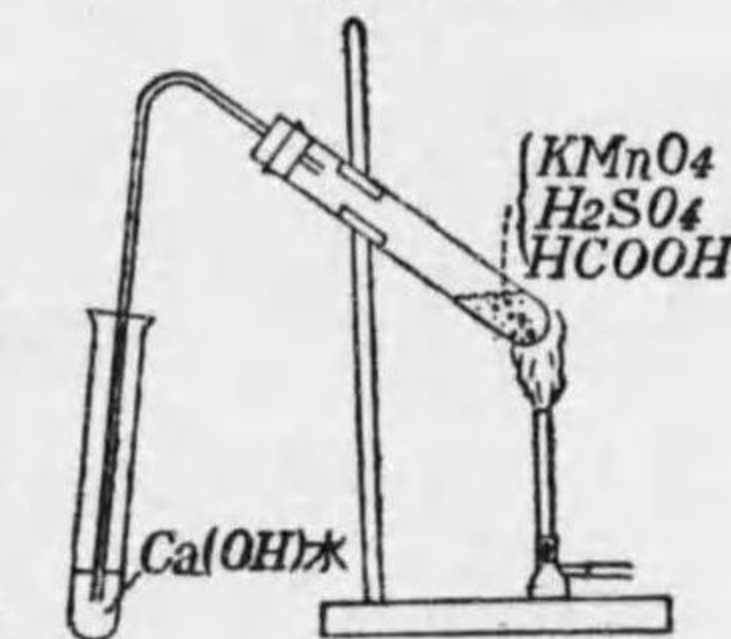


濃硫酸による分解 蟻酸又は蟻酸鹽に濃硫酸を加へて熱すれば分解して酸化炭素を發生する。蟻酸又は蟻酸ナトリウムの濃溶液數 c.c. を試験管に取り約等量の濃硫酸を加へて煮沸し、管口に點火すれば青色の焰を擧げて燃える。此の際發生する CO には他物が混じてゐないから、純粹の CO を造るには此の方法を用ひる。

法を用ひる。

6. 過マンガン酸カリによる蟻酸の酸化 過マンガン酸カリ液に少許の硫酸を加へたものを、前記溜出物(蟻酸)の 3c.c. に加へ試験管内で加熱すれば、蟻酸は酸化されて CO₂ を發出し、過マンガン酸カリは還元されて褪色する。發出する瓦斯を石灰水に導けば明かに白濁を生ずる。斯く酸化され易いことは、他の脂肪酸と著しく異なる點である。

第 40 圖



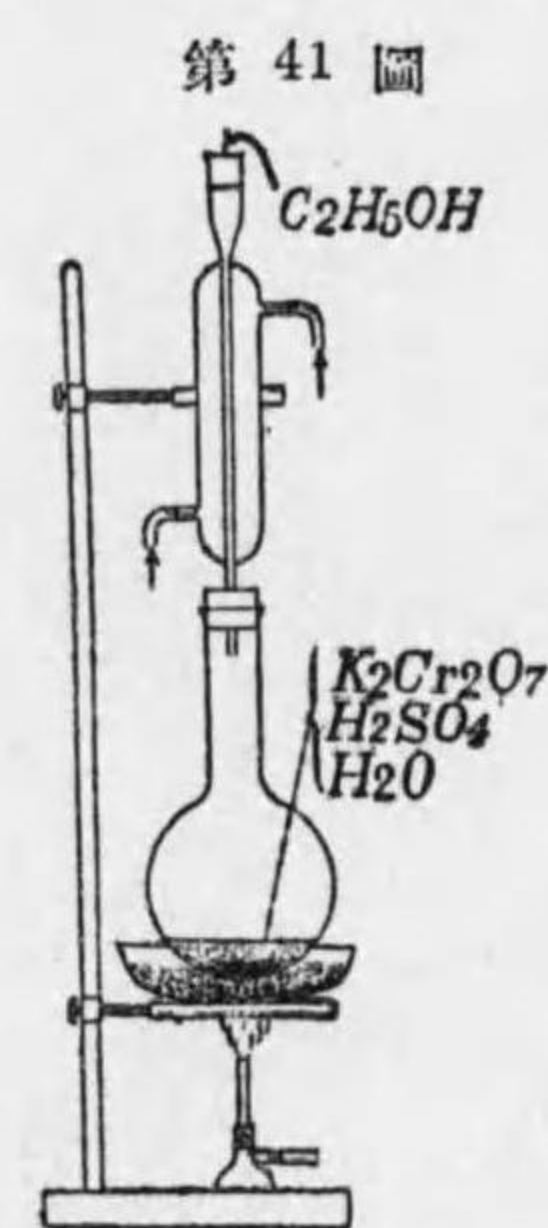
7. 蟻酸鹽の製法 前記の蒸溜によつて得た蟻酸又は蟻酸溶液 5c.c. を二つの試験管に取り、其の一方には酸化鉛を、他方には酸化銅の粉末を加へて約 5 分間煮沸し、夫々熱き内に濾過して濾液を放置すれば、蟻酸鉛・蟻液銅等の美しい結晶が得られる。

第八章

醋 酸

1. 醋 酸 醋酸は食醋の主成分をなす酸で、アルコールの酸化によりて製取せらるゝも、工業的には木材の乾溜によりて製取する。無色の液体で強き特異の臭氣を有する。無水のものは冷して16.7度に至れば氷状に結晶するから氷醋酸ともいふ。沸點119度、水の1%を添加すれば其の融點は約2.1度降下する。

2. エチルアルコールより醋酸の製取 約200c.c.の丸底フラスコに直立冷却器を附して圖の如く装置し、フラスコ内には粒状の重クロム酸カリ15瓦と水10c.c.に濃硫酸15c.c.を加



へたものを入れ、液の稍々冷えた時エチルアルコール3c.c.を一度に0.5c.c.づつ冷却器の上端から流し込む(アルコールが入ると烈しく發熱するからよく振り動かし、反應が止んでから次の0.5c.c.を加へる)全部のアルコールを加へ終つた時、砂皿上で約15分煮沸する。次に加熱を止め、直立冷却器を取去り、曲管を貫いたコルクを挿入し、曲管端に冷却器と受器とを連ねて加熱し、液の10c.c.餘りを溜出する。此の溜出液に就いて臭氣を觀察し醋酸の反應を試みる。

溜出液中には醋酸エチルエステルや、アセトアルデヒドなどが混じてゐる。

エチルアルコールの酸化に重クロム酸液を使用し得るのは、生成

する醋酸が安定でクロム酸の酸化に抗し得るからである。

3. 過マンガン酸カリと硫酸とによるアルコールの酸化 アルコールを酸化して醋酸となすに、過マンガン酸カリと硫酸とを用ひても良い。1立の蒸溜フラスコに水200c.c.を取り、之に過マンガン酸カリ約14瓦を溶し、更に濃硫酸を加へる。逆流冷却器を附し、之を通して水5c.c.とアルコール10c.c.との混合液を適宜に加へ、1分間煮沸を續け、然る後普通の冷却器と取替へて蒸溜を行へば、醋酸の水溶液が得られる。

4. 白金石綿によるアルコールの酸化 白金石綿の少許を時計皿に取り、之にアルコールを注加して濕ほし、其のアルコール中に青色リトマス紙を浸し、排氣鐘又は硝子鉢にて之を蔽ひ、硝子器の縁の一部に小物をあて、少しく高くして外氣との交通を自由なるやうに装置して放置する。最初はリトマスの色に變化なきも、1夜放置して後に檢すれば赤色を呈して酸の生成せることを示す。時計皿を少しく温めれば明かに醋酸の臭を認める事が出来る。



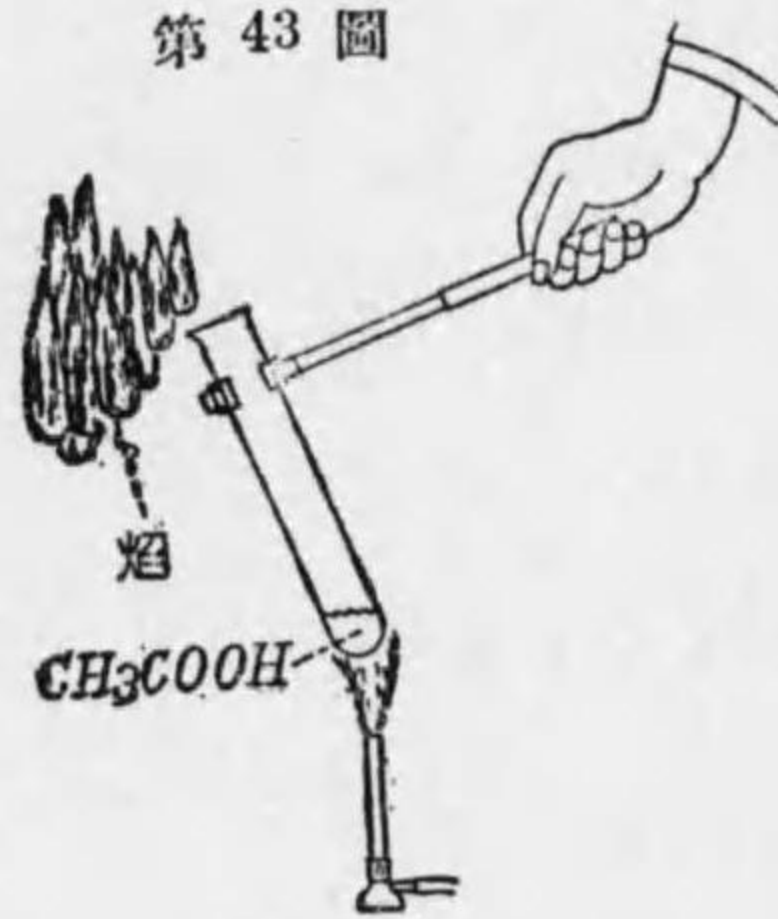
5. 醋酸ナトリウムより醋酸の製取 醋酸ナトリウムの結晶約50瓦を蒸發皿に取り、加熱熔融して結晶水を放出させ(白色の熔融塊となる)、冷えた時、細片となして蒸溜フラスコに入れ、之に濃硫酸約30c.c.を入れて暫く放置し、金網上にて徐々に蒸溜し、フラスコ内の白煙の發生を見るに至らば直ちに加熱を中止する。斯くして得た醋酸は極めて濃厚なものである。

【注意】 白煙を出すは硫酸の分解し始めたことを示す。

6. 稀醋酸液の濃縮法 重クロム酸カリ・過マンガン酸カリ等の酸化剤を用ひ、アルコールを酸化して得た稀醋酸液を濃厚なものにするには、得たる蒸溜液に炭酸ソーダを少量づゝ、泡 (CO₂) の發生が止む程度に加へる(醋酸を中和して醋酸ナトリウムとす)。此の液を蒸發皿で蒸發乾涸し、得たる残留物を蒸溜フラスコに入れ、前記の如く濃硫酸を加へて蒸溜すればよい。

7. 醋酸の溶解性 醋酸は水・アルコール・エーテルなどにはよく溶解する。斯く他物に溶けるのみならず、醋酸自身は又よく他物を溶解するもので 溶媒として利用される。油類・樹脂・樟腦・ゼラチン等を溶解することが出来る。又水に溶け難い無機物質例へば硫黄・磷等をも溶解する。

第 43 圖

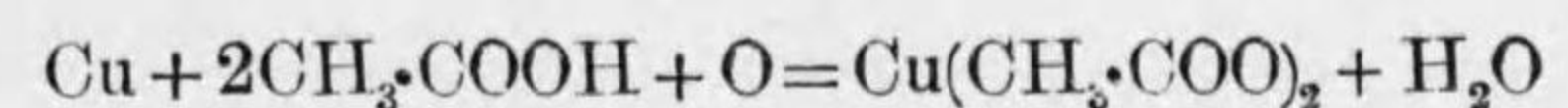
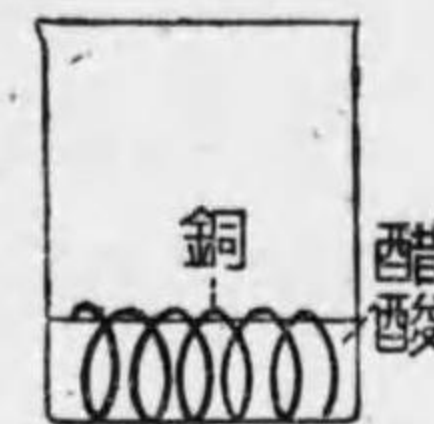


8. 醋酸の燃焼 醋酸には點火しても燃焼し難いが、蒸氣は淡青色の焰を出して燃える。試験管に 3-5c.c. の氷醋酸を取つて沸騰させると、其の蒸氣が重いために管口から下方に流れる。之に點火すれば焰が管口より下の方に出來て燃焼する。

9. 醋酸は安定の酸である 可なり安定の酸であるから強力な酸化剤に由らねば酸化されぬ。重クロム酸カリと硫酸との混合物の如き酸化剤と共に熱しても酸化されぬ。従つて蟻酸などに見た如く過マンガン酸カリとか鹽化第二水銀とか又は硝

酸銀などを加へて温めて見ても夫等を還元しない。

10. 銅鹽の生成 ビーカーに少許の醋酸を取り、之に捲いた銅線又は銅片を浸し、一部は酸中に一部は酸の外にあるやうにし、暫時放置して其の變化を觀察すれば、青い錆は液外の處に著しく生成する 是れ空氣の酸素の媒助により銅を溶解することを示すものである。其の際の反應式を示せば、



綠青といふのは鹽基性の炭酸銅とか又は鹽基性醋酸銅をいふのである。

11. 醋酸の鹽類 金屬の酸化物や炭酸鹽等に醋酸を作用させれば、其の金屬の醋酸鹽が出来る。何れも水に可溶であるが、醋酸銀は溶け難い。けれども煮沸すれば溶解する。弱鹽基の鹽類例へば醋酸鐵とか醋酸アルミニウム等の如き類は、溶けてゐても煮沸すれば加水分解を起して、遊離の醋酸を發出し、不溶性の鹽基性醋酸鹽を沈澱する。

何れの金屬の鹽も之に硫酸を加へて熱すれば、醋酸を遊離して、其の蒸氣を發出するから、其の特異な強臭によつて容易に之を認めることが出来る。

12. 醋酸及び醋酸鹽の檢出法 特臭によりて 遊離の酸は其の特異の臭氣で容易に檢知することが出来る。

エステルを生成せしめて 醋酸 1c.c. にアルコール 1c.c. を加へ、

之に 2c.c. の濃硫酸を加へて温むれば、醋酸エチルを生成してエステルの快香を放つ。

其の他の検出法を適用するには先づ次の操作を行ふ。

遊離の酸なれば 苛性ソーダで正しく中和した溶液を用ふる。

不溶性の醋酸鹽なれば 即ち鹽基性の鹽である場合には炭酸ソーダと共に煮沸する。然る時は醋酸ナトリウムと金属の炭酸鹽とに變じて炭酸鹽は沈澱するから之を濾過し、其の濾液を硝酸で中和して試験に供する。

醋酸鐵を生成する反應 上の如く處理して得た可檢液に鹽化第二鐵の溶液を數滴加へると醋酸鐵を生成して血赤色となる。之を煮沸すれば鹽基性醋酸鐵となつて黄赤色の沈澱を生ずる。

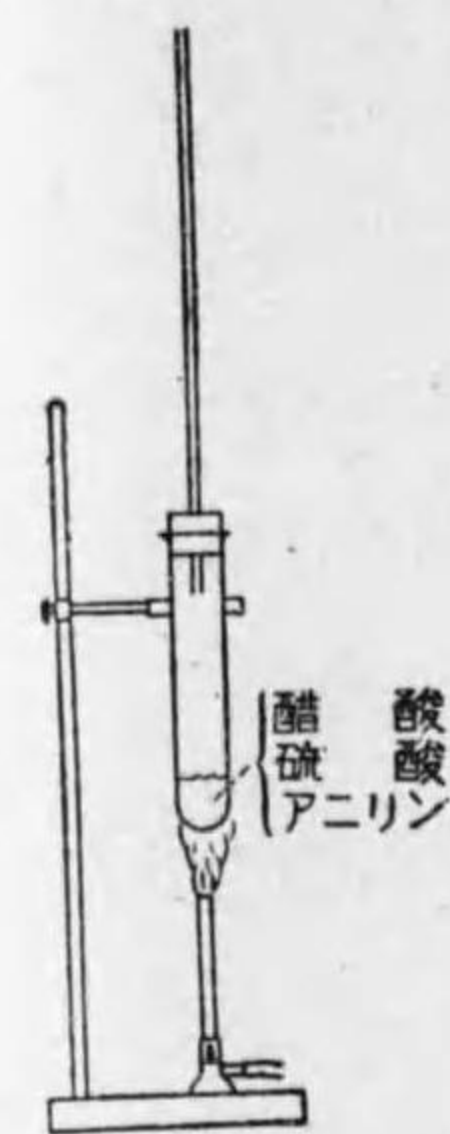
醋酸銀を生成する反應 前項に得た可檢液の濃縮したものに硝酸銀溶液を加へると醋酸銀の白色沈澱を生ずる。之を煮沸すれば分解を見ることなしに溶解する。

アセトアニリドを生成する反應 醋酸はアニリンと化合してアセトアニリド(アセトアニリド)を生成する。此のものは結晶し易く、又純粹になし易いから、其の融點(116度)を測つて見れば確實である。



試験管に氷醋酸 0.6 瓦と濃硫酸 0.25c.c. とアニリン 1c.c. とを取り、約 80 cm. の硝子管を貫いたコルクを栓となし、垂直に立て、約 1 時間加熱し、冷えた時約 25c.c. の沸騰水中に注加し、温い間に

第 45 圖



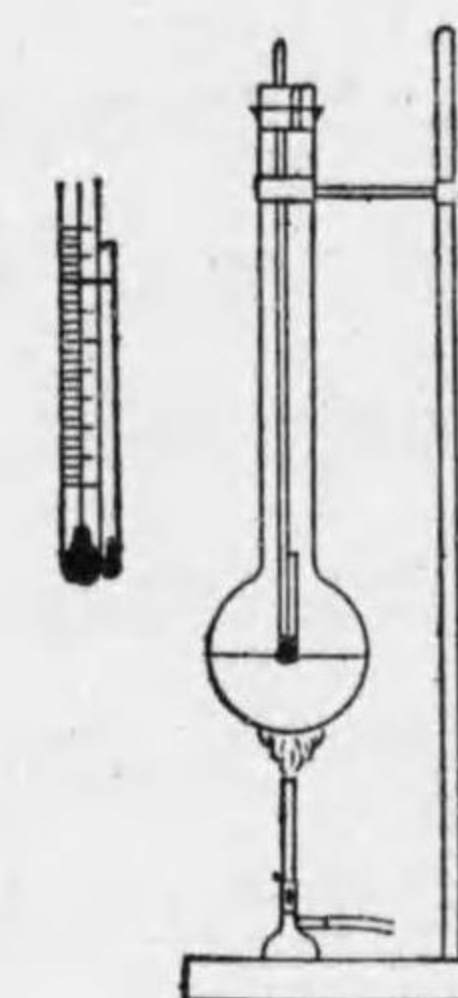
濾過し、濾液を放冷すればアセトアニリドの板狀結晶が析出する。此の結晶を取り、乾かしたものの融點を測定して 116 度なることを見る。

可檢物が水に溶けてゐるか又は不溶の場合には、炭酸ソーダで既説の如く處理し、生じた醋酸鹽の溶液を蒸發し盡して無水の醋酸ソーダとなし、之を濃硫酸で分解して氷醋酸となし、前記の試験法を行ふ。

13. 融點の測定法 有機化学では

一物質の鑑識及び純否を検するによく融點を測定して見る。結晶體の少許を硝子管を引伸ばして造つた薄い小硝子管の封端に取入れ、ゴム管等で寒暖計の球部に接し、圖の如き長頭フラスコ内に取つた硫酸中に保持し、小焰を動かしてフラスコを温め、結晶の溶け始めた時の温度と、火を去りて管中の液が結晶し始めた時の温度とを觀察し、其の平均値を以て融點とするのである。

第 46 圖



第九章

クロロホルムと沃度ホルム

1. **クロロホルム** 無色の重い(比重 1.5)液で沸點 61 度、冷して凝固したものは零下 71 度で融ける。特異の甘味性の臭氣がある。此のものは、アルコール又はアセトンの水溶液に漂白粉を作用させ

て製取する。其の生成の際の反応は稍々複雑であるが、アルコールの場合には先づ酸化されてアルデヒドを生成し、之がクロラルとなり、夫れが更に消石灰の作用によりクロロホルムに変化するものと見られる(クロラルからクロロホルムの生成は後に述べる)。アセトンの場合には先づトリクロルアセトン ($\text{CCl}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$) となり、之が消石灰と作用してクロロホルムに変化すると見られてゐる。

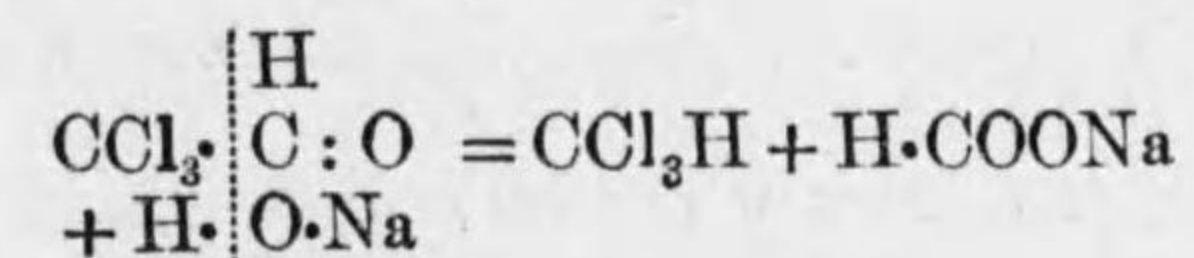
2. アルコールと漂白粉からクロロホルムの製取 新しい漂白粉約 100 瓦を乳鉢に取り、之に水 50—60c.c. を加へ磨り混せて泥状となし、之に水 200c.c. とアルコール 20c.c. とを加へたものを 1 立位の蒸溜フラスコに流し込む(側枝の方に石灰などの流れつかぬやうにして)。之を砂皿上に保ち側枝に冷却器を接続して装置し、徐々に加熱して泡立ち始まる迄加熱し、煮沸し始めたらば火を去る(可なり泡立)。然し反応が静まれば再び加熱する。斯くするとき、水と、生成したクロロホルムとが受器中に二層をなして集まる。油状に見える下層が即ちクロロホルムである。此のものは不純で、強く鹽素の臭を放つから、稀薄な苛性ソーダ液を加へ、洗滌して鹽素の臭の無くなるに至らしめ再び水を加へて洗滌する。此の場合、洗滌水とクロロホルムとを分別するには分液漏斗を用ひる。精製するには鹽化カルシウムを加へて再蒸溜を行ふのである。

3. クロロホルムの溶液 クロロホルムは水には殆ど溶解せぬが、他の溶媒にはよく溶解する。エーテル・アルコール・ベンゼン等に其の少許を加へて見れば、其の溶解する工合を知ることが出来る。ク

ロロホルム自身は良好な溶媒として役立つもので、沃素・脂肪・ゴムの類をよく溶解する。従つて汚點抜きとしても利用される。

試験管内に少許のクロロホルムを取り、之にゴム片を投入し、密栓を施して一兩日間放置した後、其の内容液を時計皿に注ぎ出す。然る時は溶媒は徐々に揮發して硝子面にゴムの膜が残る。

4. 抱水クロラルよりクロロホルムの製取 抱水クロラル $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ の水溶液をアルカリで分解すれば、蟻酸鹽とクロロホルムとを生ずる。



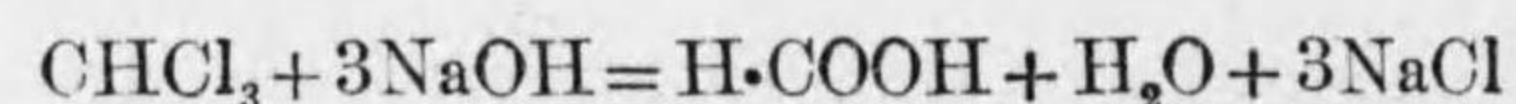
抱水クロラル數瓦を試験管に取つて數 c.c. の水に溶かし、之に 2—3c.c. の苛性ソーダ液を加へると、前記の反応を起して分解し、生成したクロロホルムは細粒状をなして析出するから液は乳濁となる。よく振盪して放置すれば、クロロホルムは油状をなして器底に集まる。上層をなす透明液中には蟻液鹽が溶解してゐる。

ピペット又は分液漏斗を用ひて油状のクロロホルムを抽出し、水にて 2—3 回洗滌し、鹽化カルシウムを加へて再蒸溜する。然し水で洗つたまゝのものでも、性質の實驗に供するには十分である。

反應に由りて蟻液鹽を生じたことは前記試験管内の上澄液を取り、稀硫酸にて過量のアルカリを中和して微酸性を呈するに至らしめ、然る後鹽化第二水銀を加へるか、或は硝酸銀を加へて蟻酸の還元性を檢する

5. 光によるクロロホルムの分解 クロロホルムは光と空氣との作用を受け徐々に分解して鹽素及び鹽化水素・鹽化カルボニル等を生ずる。クロロホルム 1c.c に 10c.c. の水を加へて振盪し、其の上水をとりにて硝酸銀を加へる、白色沈澱の生成を見れば(鹽素イオンの存在)其の水を捨て再三水洗ひして、全く鹽素イオンの存在を見ざるに至つたとき、下層のクロロホルムを取り出し、之を兩分し、其の一方は着色瓶に、他は無色瓶に入れ、後者は自由に日光に觸れ得るやうにして一兩日間放置する。然る後兩者に水を加へて振盪し、其の上層液について鹽素イオンの反應及びリトマスに對する反應を見れば、光に觸れた方には著しき反應があつて、クロロホルムが變質して鹽素イオンを生成したことを示す。

6. 苛性アルカリによる分解 クロロホルムの數滴を試験管に取り、之に苛性ソーダの稀薄溶液數 c.c. を加へて暫時加熱すれば、次式の如き分解を起す。

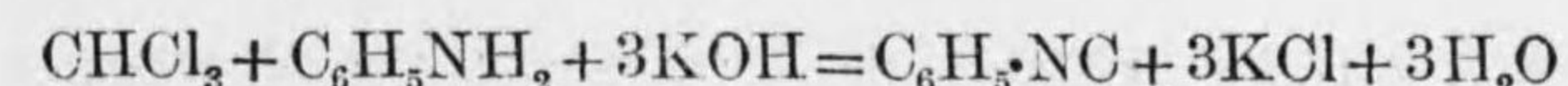


斯くして得た液を兩分し、其の一方には硝酸銀を加へて鹽素イオンの生成したことを檢し、他方は鹽酸にて中和し、之に鹽化第二水銀を加へて蟻酸の還元性を見る。

7. クロロホルムの燃焼 クロロホルムは燃焼し難いものであるから、點火しても燃焼しない。されど試験管に少許を取つて加熱し、其の蒸氣をブンゼン燈の焰などに觸れると綠色の焰を出して燃焼する。

8. クロロホルムの檢出法 クロロホルムはカルビルアミン反應を利用して檢出することが出来る。極めて鋭敏な反應である。即ち反應生成物たるカルビルアミンが特異の惡臭を放つから微量も檢出することが出来る。惡臭が甚しいから、此の實驗はドラフト又は室外で行ふ方がよい。

試験管に 1 滴のクロロホルムを取り之にアニリン 1 滴を加へ、更に苛性カリのアルコール溶液少許を加へて温めると、次式の反應により、カルビルアミンを生成して惡臭を放つ。



9. クロラール クロラールからクロロホルムの生成する事は前記した處であるが、序にクロラールの事を 1-2 附説する。

クロラール CCl_3CHO はアルデヒドのハロゲン置換體中最も重要なもので、アルデヒドの水溶液を鹽素で適當に處理すれば生成するが、多くは無水のアルコールに鹽素を作用させて造るのである。刺戟臭を有する油狀の液體で比重 1.5、沸點 97 度、水を加へると熱を出して化合し、抱水クロラール $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ となる。アルデヒドと同様の基を有してゐて、アルデヒドと同様の諸反應を呈するものである。

10. 抱水クロラールよりクロラールの生成 試験管に抱水クロラール 3-5 瓦を取り、之に濃硫酸(濃硫酸 2 に水 1 を加へて冷したものを) 數 c.c. を加へ、よく振盪すれば、抱水クロラールは溶解すると共に分解して濃硫酸の上層に油狀のクロラールを生成する。此のクロラールを分液漏斗又

はピペットにて硫酸から分ち取り、之に少許の水を加へると熱を發生して抱水クロラルの白色の結晶を析出する。

抱水クロラルを濃硫酸で分解するとき、稍々水分が多ければ酸の上層に生成したクロラルが水と化合し、白色の結晶が酸の表面及び管壁に沿うて生成することもある。

11. アルデヒドとクロラルとの比較 硝酸銀のアムモニア溶液に抱水クロラルの水溶液少許を加へて温めると、アルデヒドの場合と同様に銀鏡を析出する。又トロンメルを試薬或はフェーリング溶液に抱水クロラルの溶液少許を加へて温めれば、是亦アルデヒドの場合と同様に亞酸化銅の沈澱を生成する。シッフ氏試薬について試みれば、アルデヒドの場合は例の赤色を表はすが、抱水クロラルの溶液では赤色が現れて來ぬ。此の點がアルデヒドと著しく異なる處である。

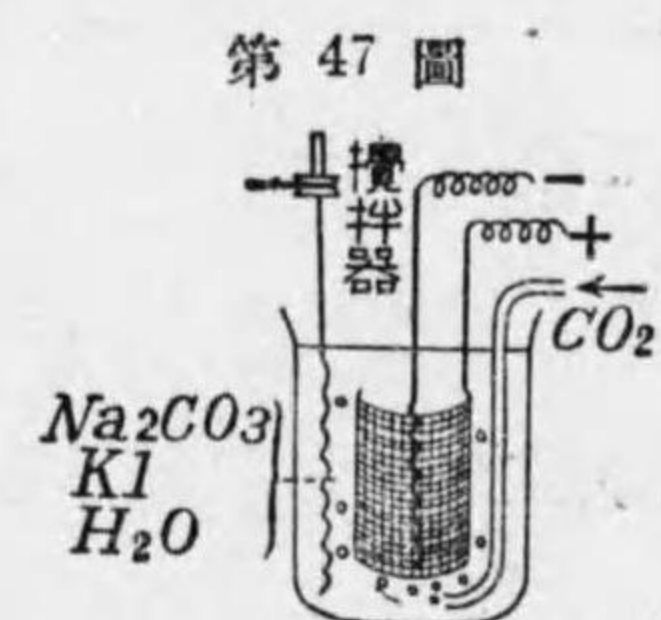
12. 沃度ホルム 沃度ホルムは黄色の光輝ある板狀の結晶で、特異の強き臭氣を放ち、傷口等に塗る事はよく知られてゐる。融點119度、加熱に由つて昇華するも、此の際多少の分解を伴ふ。水には溶け難いがアルコール・エーテル等にはよく溶解する。

13. アルコールより沃度ホルムの製取 沃度ホルムはアルカリの存在に於て沃素とアルコールを反應させて生成することが出来る。ビーカーに20c.c.のアルコールを取り、之に固體の沃素を溶解し、液を振盪しつつ苛性ソーダを加へて沃素の色の消えるのを度合として、60-70度に温めると、黄色の結晶を析出する。上の如くして稍

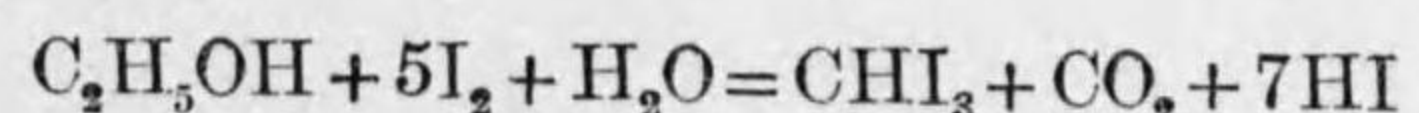
々多量の沃度ホルムを造り、液を放冷して結晶を濾別し、少許の冷水にて洗ひ濾紙の間で壓して水分を除去する。(アルコールの條参照)

【注意】 此の實驗では沃素は成るべく濃い方がよい。液に沃化カリを少量加へると、よく沃素が溶けて濃いものとなる。

14. 電解による沃度ホルムの製法 炭酸アルカリの存在でアルコール又はアセトンと沃化物との混合溶液を電解すると沃度ホルムを生成する。ビーカーに炭酸ソーダ10瓦と沃化カリ10瓦とを取り、之に水10c.c.を加へて溶かし、更に無水アルコールの25c.c.を加へる。液を60-70度に保ち、之に電極を挿入し、陽極に於ける電流密度を1-3アンペア位とする。電解の進行中陰極に生ずる苛性アルカリを或る程度に中和するために、炭酸瓦斯の氣流を送通し、液は適當の攪拌装置を用ひて絶えず攪拌する。炭酸瓦斯の送通過剩の場合には遊離沃素のために液が褐色を帯びるから、其の場合には液の褐色の消失する迄炭酸瓦斯の送通はさし控へる方がよい。



沃度ホルム生成の反應は次の如く見ることが出来る。



此のHIは陰極に生成する苛性アルカリと反應して沃化物を造り、夫れが分解されて又沃素を遊離して上の反應を反覆する。

【注意】 此の電解を行ふ電極には、陰極に白金又はツケルの螺旋狀のものを、陽極に同じ金屬の網等を用ひて陰極を周圍より蔽ふやうに装置し、陽極板

に比して陰極の表面積を出来るだけ小ならしむるやうにする方が結果がよい。

15. 沃度ホルム反応 アルコールと沃素から沃度ホルムを生成する反応は極めて鋭敏であるから、屢々アルコールの検出に利用される。併し此の反応は獨りアルコールのみでなく、アセトン・インプロピルアルコール・アルデヒド等 CH_3C なる基を有するものは、沃素と苛性アルカリとを加へて少しく温めると、何れも沃度ホルムを生成するものだから、アルコールであることを確かめるには上記の如き物質の存在して居らぬことを確かめた上でなければ不確實である。沃度ホルム反応に由りて可検物中に例へばアルコールの存在を検出するには、其の液の數 c.c. に沃素の沃化カリ液少許を加へ、之に苛性ソーダ液を滴々加へて沃素の色の消失する程度に至らしめる。アルコールの存在量多ければ直ちに黄色の結晶を生じ、量少き時は放置した後に結晶を析出する。若し全然結晶の析出がないとしても特異の臭氣に由りて容易に認知することが出来る。

雨水・井水などに極少量のアルコールの存在する場合でも此の方法で検出が出来る。其の場合には可検液を蒸溜し、最初に溜出した部分を再び同様に扱つて其の含有量を濃厚ならしめて上の如く處理する。

16. 沃度ホルムの結晶 粗製のものを精製するには、之をアルコールに溶解し、之に約等量の水を加へて稀釋し、其の溶媒を自然に蒸發させれば純粹の結晶が析出する。若し又無水のアセトンに沃度ホルムを溶解し、其の液を放置して自然に蒸發させると頗る長い立派

な結晶が得られる。

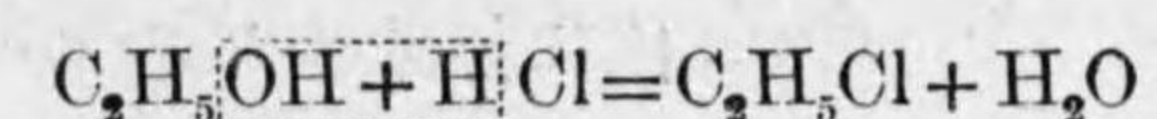
17. 沃度ホルムと苛性アルカリ 沃度ホルムに苛性アルカリ液を加へて煮沸すれば、其の一部は水蒸氣と共に氣化して發出し、一部は分解して沃化アルカリと蟻酸鹽とに變ずる。されば沃度ホルムを製取するに當り、アルカリの過量を加へたり、又液を温める場合に強く之を煮沸すると、沃度ホルムの生成を見ずして失敗に終ることがある。

第十章

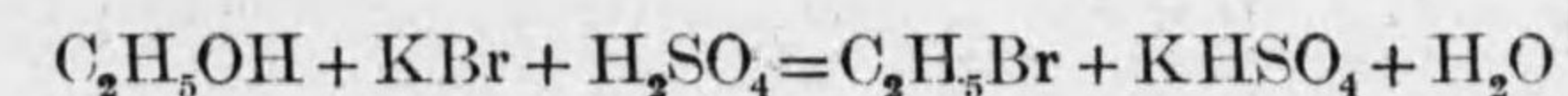
ハロゲン化アルキル

1. 炭化水素の1ハロゲン置換體 パラフィン族炭化水素の1ハロゲン置換體は、次の諸法の何れかによつて製取することが出来る。

(1) アルコールにハロゲン化水素を作用せしめ、次に脱水劑により水の分子を脱去する。例へばエチルアルコールと鹽化水素とを適當の脱水劑の存在に於て作用させると、鹽化エチルを生成する。

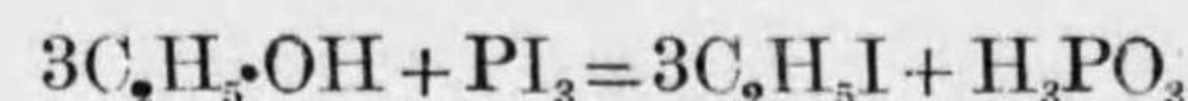


(2) アルコールにカリウムのハロゲン化物と硫酸とを作用させる。例へばエチルアルコールに臭化カリと硫酸とを作用させれば臭化エチルを生成する。



(3) アルコールに燐のハロゲン化物を作用さすか、或は燐とハロゲンとを共に作用させる。例へばアルコールに沃化燐を作用させれ

ば沃化エチルを生成する。



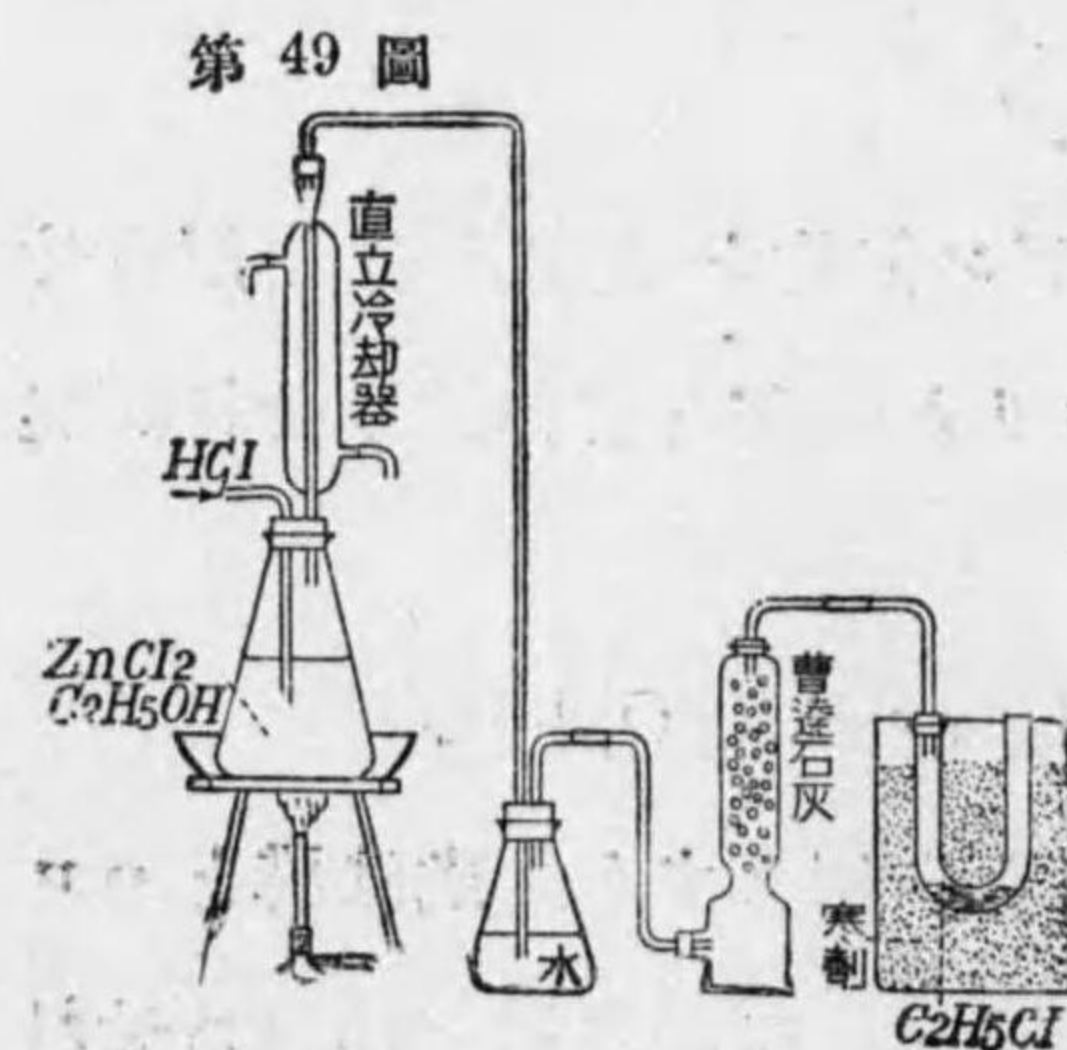
以上の内(1)の方法は生成量が少いから便利な方法ではない。(2)の方法は鹽化物や臭化物を得るに利用される。沃化物を得るには主に(3)の方法が便利である。

2. 鹽化エチルの製法 100c.c. の蒸溜フラスコにアルコール 20 c.c. と濃硫酸との混合物を入れ

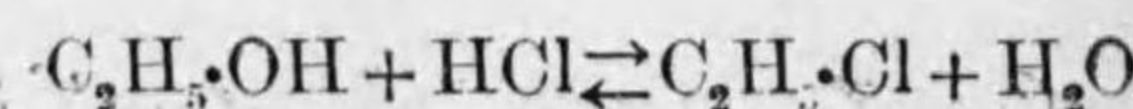
更に食鹽の 10 瓦を加へ 冷却器を接続して圖の如く装置し、徐々に加熱すれば、生成せる鹽化エチル瓦斯を發出し、之が溜出したアルコールに溶解して得られる(勿論鹽化

水素も溶けてゐる) 此のアルコールに點火すれば綠色の焰を擧げて燃焼する。焰の縁に綠色を附することはハロゲン置換體の特性である。

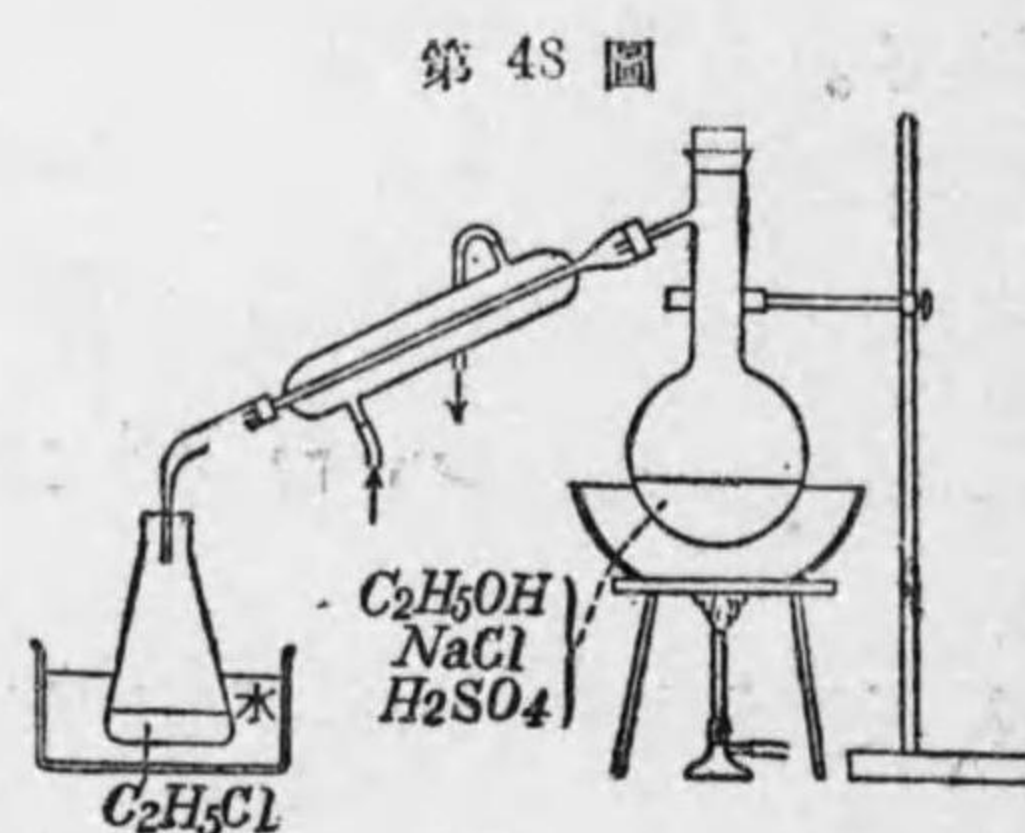
3. アルコールと鹽化水素とより鹽化エチルの製法 200c.c. の蒸溜



フラスコ内に無水のアルコール 20-50c.c. を取り、此の中に鹽化水素瓦斯を送通して飽和する。鹽化水素は著しく吸収され、鹽化エチルを生成する。



此の反應は可逆であるから脱水劑

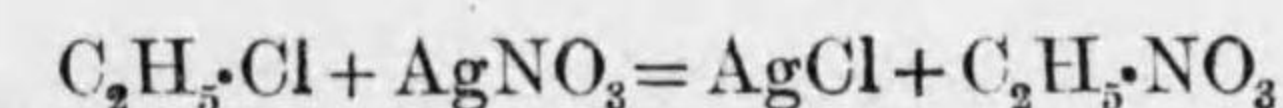


第 48 圖

として粒狀の鹽化亞鉛などを加へて行へば生成量を増す。

加熱に由り溜出するアルコールを液化して逆流さすために、逆流冷却器を用ふる。而も鹽化エチルと共にアルコール・鹽化水素瓦斯をも發出するから、之を除去するために水にて洗ひ、更に瓦斯を乾燥し鹽化水素瓦斯の痕跡をも除去するためにソーダ石灰の清淨塔に導き、鹽化エチルを寒劑中に導いて凝縮液化せしめる。

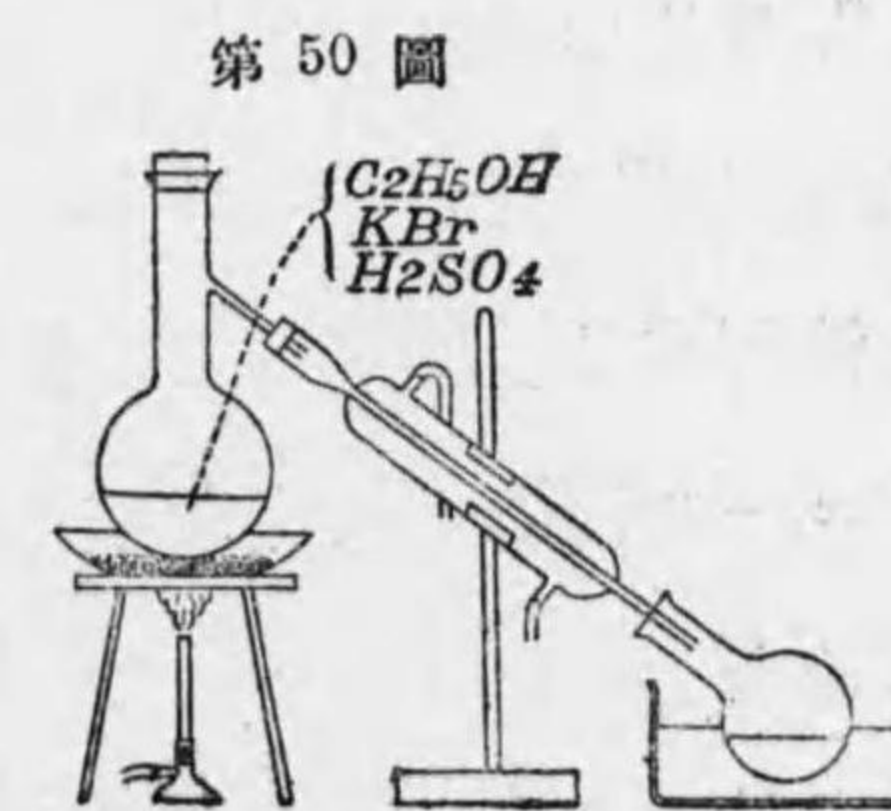
4. 鹽化エチルの性質 無色快香を有する揮發性の液體で沸點 12 度 水には僅に溶解するに過ぎぬが、アルコールにはよく溶解する。點火すれば油煙に富んだ綠色の焰を擧げて燃える。イオンには解離せぬが、硝酸銀のアルコール溶液中に鹽化エチル瓦斯を送通すれば、次式の反應によつて鹽化銀を沈澱し、液中には硝酸エチルを生成する。



此の反應は他のハロゲン化エチルについても亦同様に見られるものである。ハロゲン化エチルは不溶性の銀鹽にでも作用してハロゲン化銀を生成し、其の酸のエステルを生成する。

5. 臭化エチルの製法 アルコールに臭化水素酸を作用させると臭化エチルを生成するが、其の收量が少いから主に次の如く臭化物と硫酸とを用ひる。

約 500c.c. の蒸溜フラスコに無水のアルコール 60 瓦を取り、之に濃硫酸

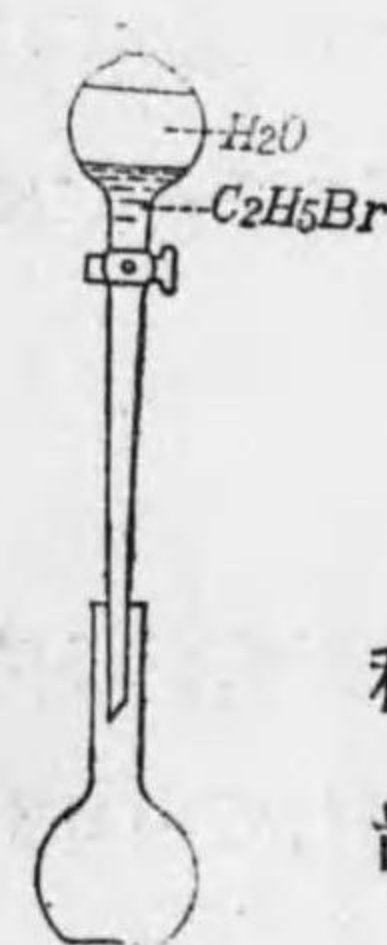


第 50 圖

120 瓦と水 36c.c. との混合物を加へ、液の充分に冷却した時、粉末となした臭化カリの 60 瓦を加へ充分に振盪し、圖の如く装置して砂皿上で蒸溜する。此の蒸溜には約 40—50 分を要する(蒸溜の終る頃、蒸溜の終る頃になるとフラスコの内容物が著しく泡立つて来る)。

臭化エチルは頗る液化し難くして逃逸の恐れがあるから、受器内には冷水を半程満たし、出來得るならば氷片を入れて置いて、之に臭化エチルを受ける。溜出した臭化エチルは油状をなして受器の水の下方に集まる。蒸溜終らば受器を水で満たして振盪し、水と臭化

第 51 圖

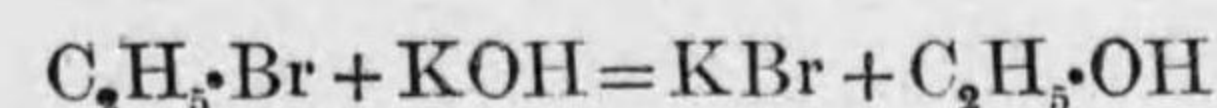


エチルとは分液漏斗によりて分別する。此の臭化エチルに稀アルカリを加へて酸分を除去し、次に水にて 2 回程洗滌する。其の都度洗滌液との分別は分液漏斗による。

斯くして得たものを精製するには再び蒸溜フラスコに移し、粒状鹽化カルシウムを加へ密栓を施して數時間放置し、鹽化カルシウムを含めるまゝ湯浴上にて再蒸溜する。斯くして得らるゝ臭化エチルは約 50 瓦である。

6. 臭化エチルの性質 快香を有する無色油状の液で沸點 39 度、比重 1.47 である。水には溶解悪いがアルコールやエーテルにはよく溶解する。點火して、綠色の焰を擧げて燃えること、硝酸銀のアルコール溶液から臭化銀を沈澱することなどは、鹽化エチルと同様である。

苛性カリ液と共に煮沸すればアルコールを生成する。



小さいフラスコに苛性カリ 15 瓦と水 15 瓦とを加へて溶かし、之に臭化エチル 5c.c. を加へ、フラスコには逆流冷却器を附して湯浴上で約半時間煮沸する。斯くして得たものゝ上澄液をピペットにて取出し、沃度ホルム反応を行へば、明かにアルコールの生成せることを示す。

7. 沃化エチルの製法 沃化エチルを製取するには通常赤燐と沃素とアルコールとを用ひる。此の際の反応は P と I とで三沃化燐を生成し、之が水と作用して HI と磷酸とを生成し、其の HI がアルコールに作用するものとも見ることが出来る。

200c.c. のフラスコに直立冷却器を附し、之に約 6 瓦の赤燐と 40 c.c. の無水アルコールとを取り、之に約 60 瓦の沃素を一度に少量宛加へ(沃素を加へるには冷却器を貫いたコルクを取つてフラスコに加へる) 其の度毎に烈しく反應するから十分に振盪し、全部の沃素を加へ終つたとき、冷却器を挿入したまゝ一夜放置する。然る後冷却器を取去り、曲管を貫けるコルクを栓となし、曲管端には冷却器を接續し、臭化エチルの場合と同様にして蒸溜する。

斯くして溜出せる沃化エチルを精製するには數倍容の水を加へ、沃化水素並びに遊離沃素を除去するために少許の苛性ソーダ液を加へて十分に振盪する(液の色が沃素の褐色を帯びてゐる間は其の色を全く除かれる迄苛性ソーダ液で洗ひ次に水で十分に洗ふ) 之を放置すれば液は二層に分れ、水は上層を爲し、沃化エチルは下層をなすから分液漏斗で分別する。

茲に得たるものを乾燥するため、乾いたフラスコに移し、粒状の鹽化カルシウムを加へ、密栓を施して約半日間放置し、然る後曲管と寒暖計とを貫けるコルクを施し、冷却器を接続して約 44 度で蒸溜する。

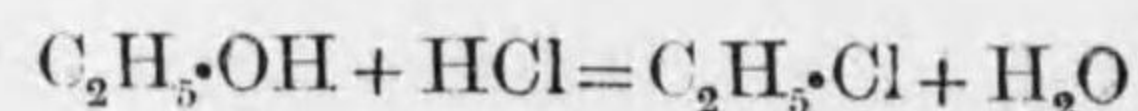
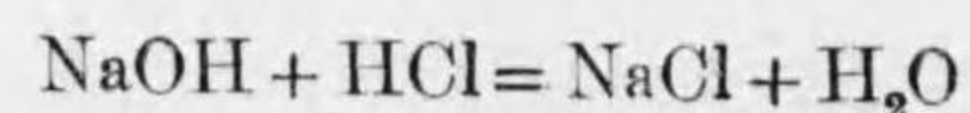
【附説】 臭化エチルを造るに之と同様に赤燐と臭素とを用ひてもよいことは勿論である。又鹽化エチルを得るにアルコールと五鹽化磷とを用ひてもよい。

8. 沃化エチルの性質 沃化エチルは無色の液體で沸點 44 度、比重 2.27 である。光の作用を受け易く、容易に沃素を遊離して黄褐色となる。水には僅か溶解するに過ぎぬが、アルコール・エーテル・クロロホルム等にはよく溶解する。

第十一章

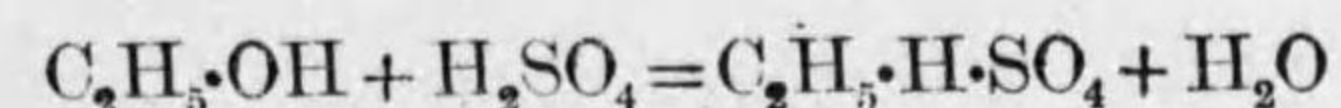
無機酸のエステル

1. 無機酸のエチルエステル 前記したハロゲン化アルキルは、ハロゲン化水素の水素原子をアルキルで置換したと見るべきものである。アルコールとハロゲン化水素との反應は、恰もアルカリと無機酸とから水と鹽とを生ずる反應と同様のものと見ることが出来る。

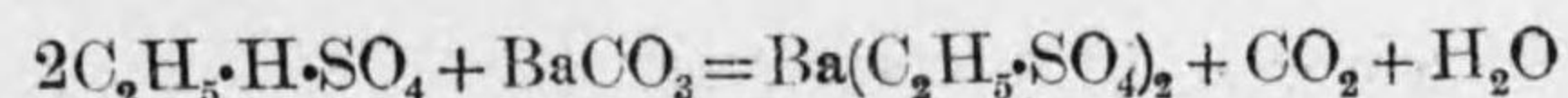
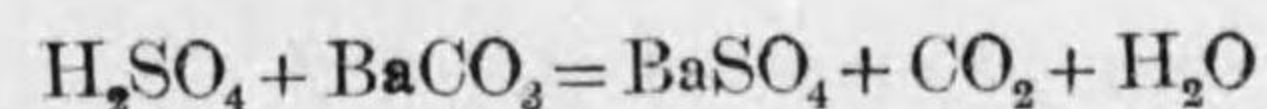


従つて、他の無機酸とアルコールとから、之に相應すべき酸のエチル化合物の生成すべきことが豫想されるが、實驗も亦其の眞なることを示す。

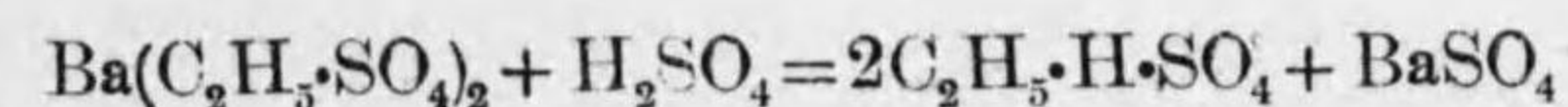
2. 酸性硫酸エチルの生成 100-200c.c. のフラスコに無水アルコール 50c.c. を取り、之に等容の濃硫酸を徐々に加へる(烈しく發熱するから振盪しつゝ徐々に加へる)。此の混合溶液を入れたフラスコを沸騰水中に入れて約 1 時間其の溫度に保つ。然る時は次の反應式に従つて酸性硫酸エチルを生成する。



上述の溶液を冷却したる後、冷水 500c.c. 中に烈しく攪拌しながら徐々に注加する。之に炭酸バリウムの泥狀液を加へて酸性の全く中和される程度にする。其の際起る變化は、硫酸が硫酸バリウムとして沈澱し、酸性硫酸エチルは可溶性のエチル硫酸バリウムを生ずるのである。



沈澱を含めるまい、丈高きビーカー又は硝子圓筒内に入れて 1 夜放置する時は、硫酸バリウム及び過量の炭酸バリウムは器底に沈み、液中にはエチル硫酸バリウムを含むから、上澄液をサイフォンにて沈澱と別ち取る。其の數 c.c. を試験管に取つて之に稀硫酸を加へれば硫酸バリウムを沈澱するから、可溶性のバリウム鹽の存在することを知る。



上の如くすれば、酸性硫酸エチルの溶液が得られるけれども、此のものは又水と反應して硫酸とアルコールとに分解するから、酸性

硫酸エチルを遊離することは仲々困難である。

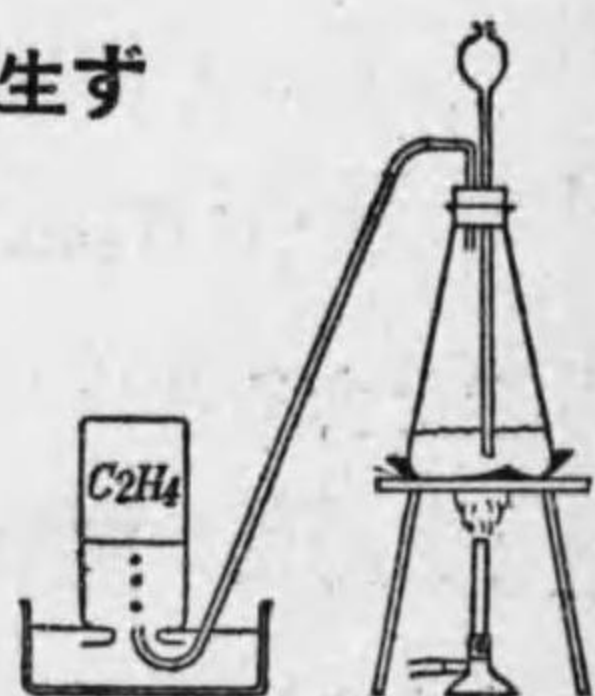
3. **エチル硫酸カリウム** 上の如くしてサイフォンによりて分別した液中のエチル硫酸バリウムをエチル硫酸カリウムに変ずるには炭酸カリウムの水溶液を用ふる。即ち適量量の炭酸カリウムの濃溶液を加へるとバリウムは炭酸鹽として沈澱して、エチル硫酸カリウムの溶液を得る。沈澱を濾過し、濾液を湯浴上で注意して蒸發すれば、微小なる透明の結晶 $C_2H_5 \cdot K \cdot SO_4$ を生ずる。母液と濾別し、濾紙の間に挟んで空氣中で乾燥する。

4. **酸性硫酸エチルの反應** 此の物質はアルコールと濃硫酸とから、エチレンやエーテルを生成する際の間生成物として生ずるもので、次の諸反應は其の特性と見ることが出来る。

第 52 圖

5. **酸性硫酸エチルは加熱によつてエチレンを生ず**

エチル硫酸カリウム 10 瓦に硫酸 10 瓦を加へて泥状となし、小フラスコに入れ長頸漏斗と導管を貫けるコルクを栓となして加熱すれば、エチレン瓦斯を發生するから水上で捕集すればよい。斯くして得たエチレンは硫酸の還元による亞硫酸瓦斯なども混有してゐるから純粹のものではない。



【注意】 加熱を止めた時、フラスコ内に水が逆流すると爆發することがあるため、長頸漏斗を安全用として用ひる。

6. **酸性硫酸エチルは水と共に加熱すればアルコールを生ず** エチル硫酸カリウムの 2 瓦を約 10c.c. の水に溶かし、試験管に入れ、導

管を貫いたコルクを栓となし、導管の端を試験管中の冷水に通じ、暫時の間煮沸すれば生成せるアルコールは凝縮して水に溶ける。沃度ホルム反應によつてアルコールの生成したことを檢すれば明かに之を認めることが出来る。

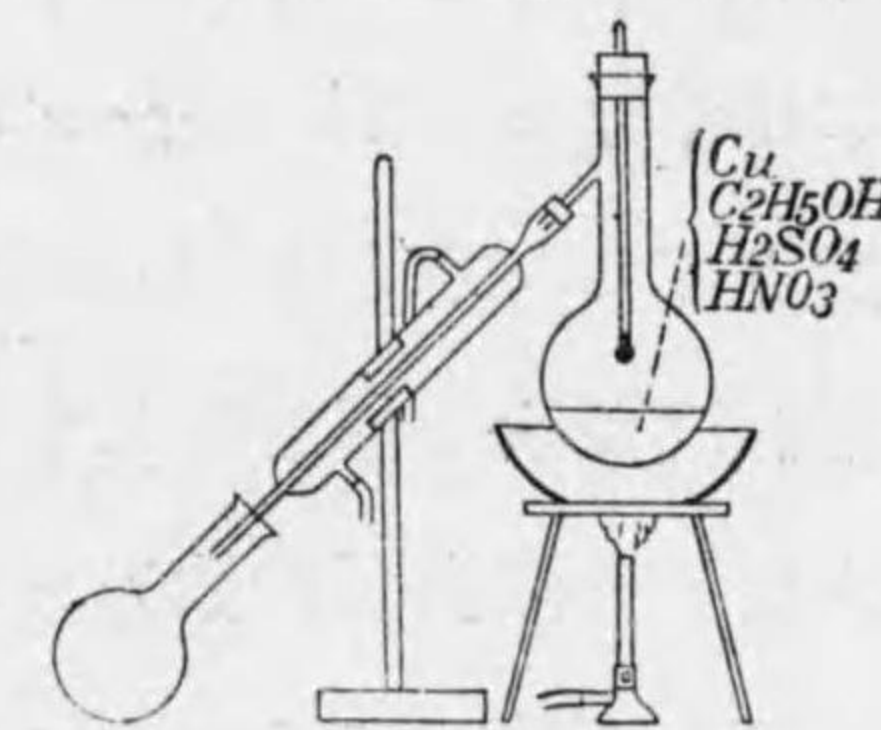
7. **酸性硫酸エチルはアルコールと共に熱すればエーテルを生ず**

エチル硫酸カリウムの 8 瓦と濃硫酸の 8c.c. とを乳鉢内にて混じ、之に 5c.c. の無水アルコールを加へ、此の混合物を前實驗と同様にフラスコに移し、3-4 分間注意して加熱すれば試験管の水は著しくエーテルの臭氣を放つ。

8. **亞硝酸エチルの製法** 純粹のものを得るには亞硝酸銀と沃化エチルとを作用させるのであるが、アルコールと硫酸と亞硝酸とからも製取することが出来る。

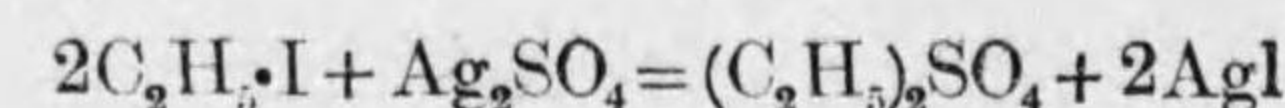
第 53 圖

100c.c. の蒸溜フラスコ内に 20c.c. の酒精を取り、之に濃硫酸 30c.c. を加へ、混合物の冷却せるとき純硝酸 3c.c. を滴々と加へ、之に清淨となした銅片 4 瓦を加へ、80 度の温度で



注意して蒸溜する。茲に溜出したものは亞硝酸エチルで、林檎に類する香氣を有する。

9. **中性硫酸エチル (C_2H_5)₂SO₄ の製法** アルコールに硫酸を作用させて硫酸エチルを得ることは稍々困難であるが、沃化エチルと硫酸銀とを作用させれば、容易に製取することが出来る。



第十二章

脂肪・油及び石鹼

1. **脂肪及び油** 脂肪及び油は動植物體中に存する物質で、此等より製取することが出来る。脂肪と呼び油と云つて其の名を異にするが、此等は何れも高級脂肪酸のグリセリンエステルであるから、化学上からは同一物と見做すことが出来る。通常、常温にて固状をなすものを脂肪といひ、液状をなすものを油というてゐるけれども、油も之を冷せば凝固し、脂肪も温度が昇れば溶けて油となるから、此等を總稱して油脂ともいうてゐる。

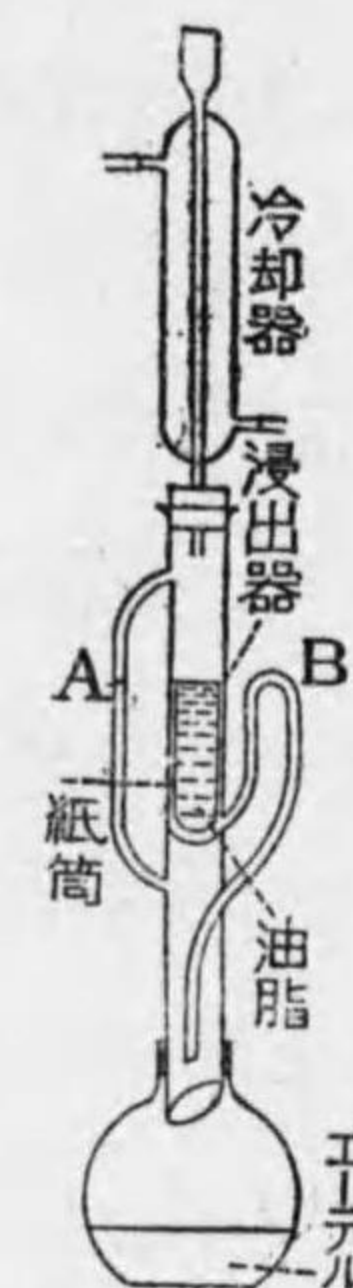
油脂には其の種類が多いけれども、何れも一定の融點を有し、冷酒精には溶け難いが、エーテル・ベンゼン・二硫化炭素等の溶剤にはよく溶解する。水と煮沸し、水蒸氣にて處理し、酸又はアルカリと共に煮れば加水分解を起して、グリセリンと脂肪酸又は其のアルカリ鹽となる。油脂が苛性アルカリによりて分解して生成したアルカリ鹽は即ち石鹼であるから、上の分解を鹼化といふ。

油脂は又消化液中に存する酵素リパーゼによつても加水分解を起して脂肪酸とグリセリンとに分解する。

2. **油脂の抽出並に定量** 此の目的にはソクスレーの装置が利用される。清淨なる砂を取り之に一定量の可檢物(含油物)を加へ、蒸氣浴槽内で1—2時間加熱して乾燥した後、紙製圓筒内に入れて浸出器

に挿入し、装置下部のフラスコ(定重)にはエーテルを入れ、冷却器には冷水を循環させて、フラスコを湯浴上で徐々に加熱する。エーテルは管Aを経、冷却器にて液化して浸出器に集る。斯くて目的物を全く浸すに至つた時、サイフォン仕懸けBによりて油脂を溶かしてフラスコに戻る。斯くして2—3時間を繼續した後操作を止め、フラスコよりエーテルを蒸發せしめ、100度に於て乾燥し、後其の重さを秤量し、フラスコの目方の増しによつて、可檢物中の油脂の量を知ることが出来る。

第54圖



3. **油脂の分析** 油脂は脂肪酸のグリセリンエステルであるが、其の成分たる油脂の如何によつて多少其の性質を異にする。従つて夫等の性質を試験することにより、何れの油脂たるかを判知する事が出来る。其の内にて1—2の事項(方法は)を記せば、

酸價 油脂はグリセライド以外に多少の遊離酸を含み、其の酸の量は油脂の古いもの程多い。油脂1瓦中の遊離脂肪酸を中和するに要する苛性カリのミリ瓦數を酸價といふ。

鹼化價 油脂1瓦を正しく鹼化するに要する苛性カリのミリ瓦數を鹼化價といふ。

沃度價 不飽和脂肪酸は沃素を吸収して添加物を造るものである。油脂100瓦が吸収する沃素の瓦數を沃度價といふ。

4. **油脂の鹼化** 油脂類に適量の苛性アルカリを加へて煮沸すれ

ば、次第に鹼化作用が行はれて脂肪酸アルカリ即ち石鹼とグリセリンとに分解するが、此の方法では可なり長い時間を要するから、次の如き方法によつて行ふ方が近道である。

バターの如きは其の少量を試験管に取り、之に苛性ソーダのアルコール溶液(酒精に苛性ソーダを溶解し不溶にて沈澱する炭酸ソーダを除去したもの)を加へて加熱すれば、忽ち黄色の液となる。此の液をピーカーに汲んだ水の中に流し込んで見るに、油滴は浮ばない。油脂が残存すれば油滴は水面に浮ぶ筈であるから、之によつて全部が鹼化されて可溶性のものとなつたことを示す。油脂に対してアルカリが過少である場合には油滴が浮ぶのは勿論である。

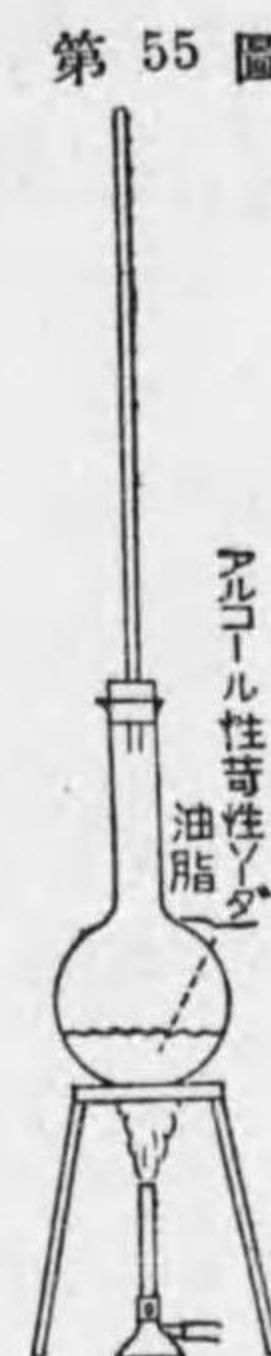
バター又はオリーブ油等に苛性ソーダの水溶液を加へて煮沸し、乳状となつたものを水に注加して油滴が浮ぶか否かを比較して見るとよい。

オリーブ油の如き植物油少許を試験管に取り、之に2倍容のエーテルを加へて溶かし、之に10%の苛性ソーダのアルコール溶液を、エーテル溶液と略ぼ等量に加へ、コルク栓をなして烈しく振盪して暫時放置すれば徐々に固つてゼリー状となる。此のゼリーを水に溶かせばよく溶解し、油脂が残存せぬから水面に油滴は浮ばない(アルカリ過少の時は油滴が浮ぶ)。

上の如くして得た鹼化物の水溶液を加熱してアルコールを蒸發させたものゝ一部を取り、之に硫酸を加へれば脂肪酸ナトリウムが分解して脂肪酸の白色沈澱を生成する。又他の部分に鹽化カルシウム

溶液を加へれば脂肪酸カルシウムを沈澱する。此等によつて石鹼の生成したことを知る。

5. 牛脂又は豚脂の鹼化 牛脂又は豚脂の約 10 瓦を取り、之を圖の如く長硝子管を貫いたコルク栓を有するフラスコに入れ、此の中に 10% のアルコール性苛性ソーダ液約 50c.c. を入れ、5—10 分間金網上で穩に煮沸する。アルコールは蒸發するも硝子管内に液化してフラスコ内に戻る。煮沸を止め水 50c.c. を加へて放冷する。此の時液面に油状物の集まるのは鹼化の不十分なことを示すものであるから、其の場合には更にアルコール性苛性ソーダ 20c.c. を加へて 5—10 分間煮沸を續けて油状物の残存を見ぬやうにする。斯くして得たものを蒸發皿に注ぎ出し、加熱してアルコール分を驅出する。



茲に残留するゼリー状のものは石鹼とグリセリンとである。之を水に溶かして石鹼球を吹き、食鹽水で鹽析等を行つて石鹼製造の原理としてもよい。

6. 脂肪酸とグリセリンとの檢出 前記した鹼化液内に脂肪酸(實は脂肪酸ナトリウム)及びグリセリンの存在することを證するには次の如くする。鹼化物に水 10—20c.c. を加へて溶かし、硫酸を滴々加へて酸性となるに至らしめて過剰のアルカリを中和し、且つ石鹼を分解して脂肪酸を遊離させる。一度加熱した後濾過し、濾液についてグリセリンの檢出を行ふ。

濾紙上の脂肪酸を水にて十分に洗滌し、洗液が全く酸性反應を呈せぬ程度に至らしめ、然る後次の如くして、此の沈澱分の酸であることを検する。

(A) 沈澱の少許をエーテルに溶かし、之をフェノールフタレンのアルコール溶液に一滴の苛性ソーダを加へて赤色となしたるものに加へて試みれば、其の赤色は消失して、固形物が酸である事を示す。

(B) 試験管に少許の稀苛性ソーダ液を取り、之に濾紙上の脂肪酸を加へれば容易に溶解する。之を振盪すればよく泡立ち、食鹽を加へれば鹽析されて石鹼が析出する。

(C) 次に述べる方法でアクロレーンの臭氣を出さぬことに由つて、濾紙上の固形物(酸)にはグリセリン分の含まれて居らぬことを検する。

(D) グリセリンの検出をなすべき前記の濾液(鹼化液を硫酸で分解し脂肪酸を除いた濾液)を苛性ソーダによりて正しく硫酸分を中和した後、蒸發皿に入れ湯浴上で加熱して蒸發乾涸し、冷えた時少許のアルコールを加へて残留物を處理すれば、硫酸ナトリウムは不溶のまま残存しグリセリンは溶解する。濾過して硫酸ナトリウムを除き、濾液を熱してアルコールを蒸發させれば粘稠なグリセリンが残る。白金線端に硼砂球を造り、之に右のグリセリンをつけてブンゼン焰中に挿入すれば焰は綠色を帯びる。或は又粉末狀の酸性硫酸カリウムを試験管に取り、之に右のグリセリン數滴を加へて強熱すればアクロレーンを生成して特異の臭氣を放つ。

7. 石鹼製法の簡易實驗法 前項處説の如く牛脂又は豚脂をアルコール性苛性ソーダで鹼化することが即ち石鹼製法の原法を示すものであるが、次の如くすれば更に簡單である。

オリーブ油又は菜種油等の 2c.c. を試験管に取り、之に約 2 倍容のエーテルを加へ、10% の苛性ソーダの酒精溶液 5—6c.c. を加へて十分に振盪し、然る後管の内容物を蒸發皿に注加し水 10c.c. を加へ 硝子棒で攪拌しながら穩かに加熱(湯浴上なれば更に可)し、アルコール分を蒸發し盡す(皿の内容物に火がつくこともあるが、アルコールの消失に従つて火は消える)。茲に得た糊狀物を蒸溜水に溶かせば透明の溶液となる。此の液に就いて次の實驗を行ふ。



石鹼球を吹く 上に得た溶液を硝子管の端につけ、他端から靜かに吹けば美麗にして而も相當大なる石鹼球を吹くことが出来る。

石鹼の分解・脂肪酸の生成 石鹼即ち脂肪酸ナトリウムは無機酸によりて分解し、脂肪酸を生成する。上に得た溶液を試験管に取り、之に硫酸を滴加すれば白色の沈澱を生成する。之を一度加熱して放冷すれば脂肪酸が凝固して表面に集まる。



石鹼と硬水との反應 前に得た石鹼液に鹽化カルシウム又は硫酸マグネシウムの如き硬水の成分をなす鹽の溶液を加へれば、夫等の金屬の脂肪酸鹽を生成し白色の沈澱となり、此の石鹼水は泡立たな

くなる。

石鹼の鹽析 前に得た鹼化溶液に濃食鹽溶液を加へれば石鹼は凝固して析出する。此の操作が所謂鹽析法で、工業的にも行はれる。此の凝固した石鹼は清水に溶解して泡立つ。

8. 石鹼の試験法 石鹼は化學的に見た場合には脂肪酸ナトリウムであるが、市販品の實際になると、脂肪酸アルカリのみでなく、之に種々の附加物が用ひられてゐるものもある。又、たとへ附加物がなくとも、未鹼化の油脂とか遊離のアルカリとかの有無及び其の量の如何等は石鹼の品質に關係があるから、夫等のものについての試験法も茲に併せて記すことにする。

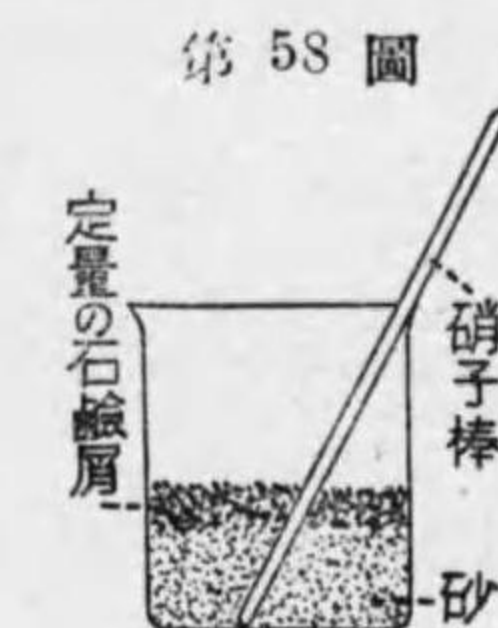
9. 未鹼化の油脂即ち遊離の油脂の有無 遊離の油脂の存することは石鹼の泡立つことを妨げ、洗濯物の光澤を損じ、甚しき時には却つて汚點をも生ずるものである。之の有無を検するには、可檢石鹼の削つたもの約5瓦を蒸發皿に入れ、湯浴上にて乾かして粉となし、之を試験管に入れ、石油ベンゼン又はエーテルを加へて粉末を蔽ふに至らしめ、コルク栓を施してよく振盪し、乾いた濾紙を通して溶媒を清淨な時計皿の上に濾し取り、湯浴上で温めて溶媒を蒸發し去る。遊離脂肪が含有されてゐる場合には時計皿に油脂が残る。其の量の多いものでは温水を注ぎかけると油滴が見られる。

10. 遊離アルカリの検査 石鹼に遊離アルカリの含まれてゐる時は、化粧石鹼ならば皮膚をアレしめ、洗濯用のものに多量に含まるゝ時は、毛・絹等の動物纖維を侵すものである。遊離アルカリを検

するには、薄く切つた石鹼の數片を乾いた試験管に取り之に數c.c.のアルコールを加へ、之にフェノールフタレンのアルコール溶液を滴加する。桃赤色を呈するは遊離アルカリの存在を示す。

11. 水分の定量 石鹼には常に多少の水分を含むものであるが、多くも25%を超えてはならぬものであるのに、甚しいものになると35%以上も含んでゐるものがある。上等の化粧石鹼では15%内外が普通である。

清淨となした砂約50瓦を蒸發皿に入れて加熱し放冷した後、100c.c.のビーカーに入れ、之に攪拌用の硝子棒を挿入し、次に可檢石鹼の削り屑の定量(5瓦位を正確に秤量する)を加へてビーカーの目方を量る。此のビーカーに25c.c.内外のアルコールを加へてよく攪拌して石鹼を溶かし、湯浴上で攪拌しつつ加熱してアルコールを蒸發し盡し、次に約100度の空氣浴内に移して約1時間乾燥し、取出して冷却した後、再び其の重量を量る。重量の減りを知つて石鹼中の水分の量を算出する。



12. 石鹼の附加物 市販の石鹼は脂肪酸ソーダ・グリセリン・水等の外、多少の遊離アルカリ・遊離脂肪等を含むものであるが、多くは此等の外に附加物が添加されるもので、夫等の内には安價にして清淨の目的に叶ふものもあるが、單に嵩を増すために加へられるものもある。

清淨劑 炭酸ソーダ・炭酸カリ・ソーダ灰・カリ灰・水硝子・樹脂石

鹼・硼砂・石油製品 (パラフィン蠟・石油ナフサなど)。

嵩増劑 ナトリウム・カリウム・カルシウム・バリウム等の硫酸鹽・粘土・沈降性炭酸石灰・澱粉・不純のワセリン等

上記した石鹼附加物は何れもアルコールに不溶 (パラフィン類は別) で、而も炭酸アルカリ及び硫酸アルカリのみが水に溶けるから、夫等の性質を應用することが出来る。細かく削つた可檢石鹼屑をアルコール中に加へ十分に振盪して濾過し、残渣を更によくアルコールで洗滌し、斯くて脂肪酸アルカリを溶し去る。次にアルコールに不溶な部分に水を加へて煮沸し、之を濾過洗滌して水に可溶の分と不溶の分とに區別する。

水に可溶な部分を鹽酸で酸性となす。氣泡を發出するはアルカリの炭酸鹽の存在を示す。此の酸性溶液の一部に鹽化バリウムを加へる。白色沈澱は硫酸のアルカリ鹽の存在を示す。残れる部分を放冷し、沃度チンキの1滴を加へる。沃度澱粉の青色を表はすは澱粉の存在を示す。

水に不溶な部分を稀鹽酸で酸性となす。氣泡を發出するは炭酸石灰の如きアルカリ土類の炭酸鹽の存在を示す。稀酸に不溶なる殘留物の存するは多くは硫酸鹽・無水珪酸・粘土等の類の存在を示す。尙ほ水硝子及び樹脂石鹼の混有を見るためには次の如く處理する。

13. 水硝子の檢出 可檢石鹼の細かき削り屑を温アルコールにて處理し、アルコールに可溶な分を取去り、殘留物を熱水にて處理し、其の濾液を集め鹽酸にて酸性となして珪酸を析出せしめ、之を蒸發

乾涸する。若し内容物が有機物質の殘存のために焦げつく様な場合には加熱して全く黑色物の消失するに至らしめる。放冷した後水を加へ之に少許の鹽酸を加へて温める。茲に不溶分として殘るものあれば水硝子の分解によるシリカ (SiO_2) である。

14. 樹脂石鹼の有無檢出 樹脂石鹼は石鹼中に混入されて可なりの清淨作用を有するが、夫れのみを單獨に用ふることは出来ない。樹脂石鹼の稀薄水溶液は熱せられると著しく加水分解を起して樹脂酸を沈澱し、之が纖維上に析出し、樹脂臭のある黄色の斑點を生ずるから、多量を含むものは洗濯用として不適當である。然るに多くの洗濯石鹼には可なりに其の多量が含まれてゐる。可檢石鹼の削り屑の水溶液を硫酸で酸性となして石鹼を分解し、加熱放冷して濾過洗滌し、之を無水醋酸に溶解する。別に水數 c.c. に等量の濃硫酸を加へた混合物を試験管に取り、冷えた時之に前の無水醋酸溶液數滴を加へて見る。此の時紫色を呈するは、樹脂石鹼の含有を示すものである。

第十三章

グリセリン附アリルアルコール

1. グリセリン グリセリンは又グリセロール (Glycerol) ともいひ、 $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ なる組成の化合物で、所謂三價のアルコールである。脂肪・油等の成分をなしてゐるから通常之を分解して製取する。甘味を有する無色粘稠の液體で吸濕性に富んでゐる。水・アルコール

等にはよく溶解するがエーテルには溶け難い。純粹なものは低温度の下で結晶状の塊となる。融點は零下 17 度、比重は 1.265 である。

2. 脂肪からグリセリンの製取 脂肪・油の類を鹼化すれば、脂肪酸又は其の鹽とグリセリンとを生成するから、之からグリセリンを分ち取るのである。實驗室で行ふには、油脂の鹼化に苛性ソーダ又は酸化鉛を利用する。

第 59 圖



オリーブ油 50c.c. をビーカー又は蒸發皿に取り、之に 10 瓦の苛性ソーダを 200c.c. の水に溶かしたものを加へ、よく攪拌しながら湯浴上で 20-30 分間煮沸する。之を放冷すれば生成した石鹼は表面に凝固して除去する

ことが出来る。然し完全に石鹼分を除去するためには液の煮沸を止める時、之に約 100 瓦の食鹽を加へる。然る時は石鹼は忽ちに凝固するから液を十分にかき混ぜた後放冷して石鹼分の全く凝固した時サクシオンを用ひて液を濾し取る。グリセリンは此の濾液中に含まれてゐるから、稀鹽酸を加へて過剰のアルカリを中和し、此の中性液を湯浴上に置いて蒸發すれば食鹽とグリセリンとが残る。之に無水のアルコールを加へてグリセリンを溶かし、濾別して食鹽分を除き、濾液を湯浴上で蒸發してアルコール分を除けば、褐色粘稠の液として不純のグリセリンが得られる。

【附】 プフネル漏斗は粘稠の液をサクシオンを用ひて濾過する時に利用されるもので、圖の如く底は多數の小孔を穿つた平板となつてゐる。磁製の漏斗

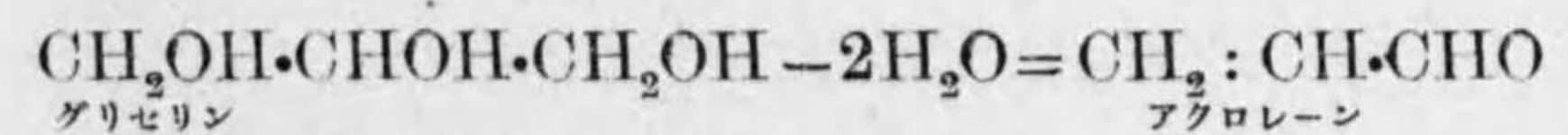
で、濾過を行ふには底板の上に濾紙を敷き、其の上に濾すべき液を注加するのである。

3. 酸化鉛による油脂の分解 油脂を分解してグリセリンを造るに酸化鉛を用ひてもよい。オリーブ油 100 瓦を蒸發皿に取り、之に酸化鉛 50 瓦と水 100c.c. とを加へ、よく攪拌して湯浴上で數時間加熱する。次第に反應して脂肪酸鉛とグリセリンとに分解する。放置して凝固する脂肪酸鉛を除去し、濾液を水にて約倍容にうすめ、之に硫化水素を送通して残存する鉛分を沈澱させて取除き、其の濾液を蒸氣浴上で蒸發すれば粗製のグリセリンが得られる。

4. ベルツ水の製法 グリセリンの吸濕性を利用した皮膚のアレを防ぐためのベルツ水は、水 60c.c. にグリセリンとアルコールとを夫々 20c.c. 宛加へ、之に數滴の苛性カリ溶液を加へたものである。

5. グリセリンの反應 グリセリンの性質を試み且つ其の檢出に利用される反應の 1-2 を次に記す。

アクリルアルデヒドの生成 アクリルアルデヒド $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CHO}$ は普通アクロレーン (acrolein) と呼ばれ、特異の臭氣を有し、涙を催させる特性のあるもので、適當の脱水劑でグリセリンから脱水すると生成する。脱水劑としては酸性硫酸カリウム又はピロ硫酸カリ又は無水磷酸が賞用される(無水磷酸を用ひれば、泡立つことや、亞硫酸瓦斯の發出などが起らない)。



試験管に酸性硫酸カリウムの粉末少許を取り、之に數滴のグリセリンを入れ管を強熱すれば、特異の刺戟臭を發生する。若し又、側

管付き試験管を用ひ、側管に硝子管を連ね其の先端を水中に導いて上の如くすれば、発生したアクロレーンの水溶液が得られる（アクロレーンの反応は後に記す）。

硼砂球を用ひて 白金線の端に硼砂球を造り、之が冷えた時グリセリンの中性溶液（アムモニウム鹽の存在は不可）に浸して無色焰中に挿入すれば、硼砂より遊離した硼酸に由りて、硼砂に特有反應である焰に綠色を呈する。（82頁D参照）

硼砂の溶液とフェノールフタレン 硼砂の溶液に（ $\frac{1}{5\%}$ ）フェノールフタレンを1—2滴加へると、硼砂の加水分解によるアルカリのために赤色を呈する。之を醋酸で中和して色の消えた時液を煮沸すると再び赤色を現はすが、グリセリンが之によく似た作用を呈する。即ちフェノールフタレンで赤に着色した硼砂の溶液にグリセリンを滴々加へて振盪すると色は全く消えるが、煮沸すれば再び其の色を現はし、之が冷えれば其の色は消失する。グリセリンの代りにアムモニウム鹽類を加へると同じく褪色するが、此の場合には煮沸しても色を現はさぬから、其の點で區別することが出来る。

石炭酸と濃硫酸 グリセリンの2—3滴に等量の石炭酸を加へ、更に等量の濃硫酸を加へて約120度に加熱し、放冷して後水を加へて稀め之に數滴のアムモニア水を加へると赤色を呈する。

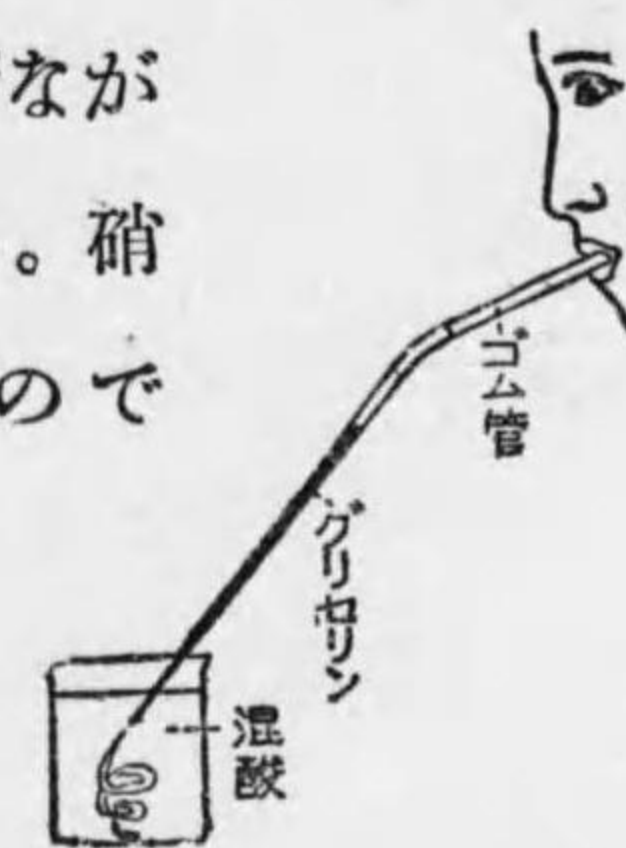
水酸化銅の溶解 硫酸銅の稀薄溶液に苛性ソーダを加へると水酸化銅の青白色の沈澱を生成するが、之にグリセリンを加へると沈澱は全く溶解して深青色を呈する。アルカリ液にて水酸化銅の沈澱の

溶解することは獨りグリセリンに限らず、ロツセル鹽などでも亦同様であることは、酒石酸の條下で説明する。

6. ニトログリセリンの製法 グリセリンは強硝酸と作用して三硝酸グリセリンといふエステルを造る。之が即ちニトログリセリンである。

第60圖

發煙硝酸 10c.c. に濃硫酸 30c.c. を攪き混ぜながら加へて混合し、よく冷却したものを用意する。硝子管の一端を引き伸ばして毛細管となしたもので0.5—1c.c. のグリセリンを吸ひ上げ、毛管の端を先の混合酸の液中に挿入し、管端を前後左右に動かしながら、グリセリンを吹き出させて攪拌する（烈しい反應が起つて赤褐色の蒸氣を出して失敗に終ることもある）。斯くして生成した混合物を稍々多量の水の中に流し込めば、ニトログリセリンは白色の油状



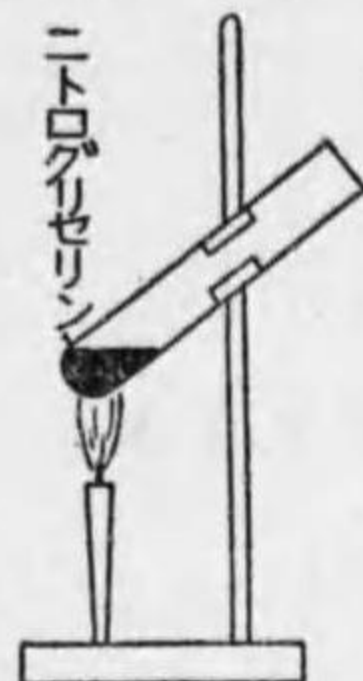
をなして器底に集まる。上水を流し出し2—3回水を取換へて洗ひ、然る後炭酸ソーダの溶液を用ひて過剰の酸を中和する。ピペットを用ひ水の入らぬやうにして米粒位の少量を濾紙上に移し取り、金網に載せ、遠火で濕りを乾かす。乾いたものは更に温度が昇れば穩かに爆發する。此の場合、其の量多き時は烈しく爆發して危険の虞があるから注意を必要とする。

第61圖



7. ニトログリセリンの爆發 前記したやうな少量を濾紙又は蒸發

第 62 圖



皿等で遠火で乾かして試みる時は、軽い「ポツ」といふ程度の爆発であるが、烈しい爆発を試みるには次の如くする。試験管に少許を取り之を挾臺に取付け燭火を用ひて熱すれば極めて烈しく爆発するが、十分注意せぬと危険である。

【注意】 此の實驗は室外に於て風無き處で行ひ、燭火を管の下に持ち來すや否や、遠方に走り去るやうにすべきである。

8. **アクロレーン** グリセリンから脱水してアクロレーンを生成する事が、グリセリンの檢出法となる事は前に述べたから茲にはアクロレーン其のものにつき 2—3 の性質を附記する。特異の臭氣を放ち眼を刺戟して涙を催さず無色の液體で、化學上アルデヒドであるからアルデヒドとしての諸反應を呈する。即ち硝酸銀のアンモニア性溶液に加へて温めると銀鏡を生成し、亞硫酸によりて褪色したマゼンタ液を加へると其の色を再現させる。又苛性ソーダ液を加へて煮ればアルデヒド樹脂を生成する。

9. **アリルアルコール** 前記したアクロレーンはアクリルアルデヒドともいひ、不飽和アルデヒドの最も簡単なものである。此のアルデヒドに相應する最も簡単な不飽和アルコールはアリルアルコール $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ である。アクロレーンは此のアルコールを重クロム酸カリと硫酸とで酸化すれば生成するし、又此のアルコールはグリセリンから造ることも出来るから、グリセリンに關連するといふ意味並びに不飽和アルコールの最も簡単な一例として 2—3 のこ

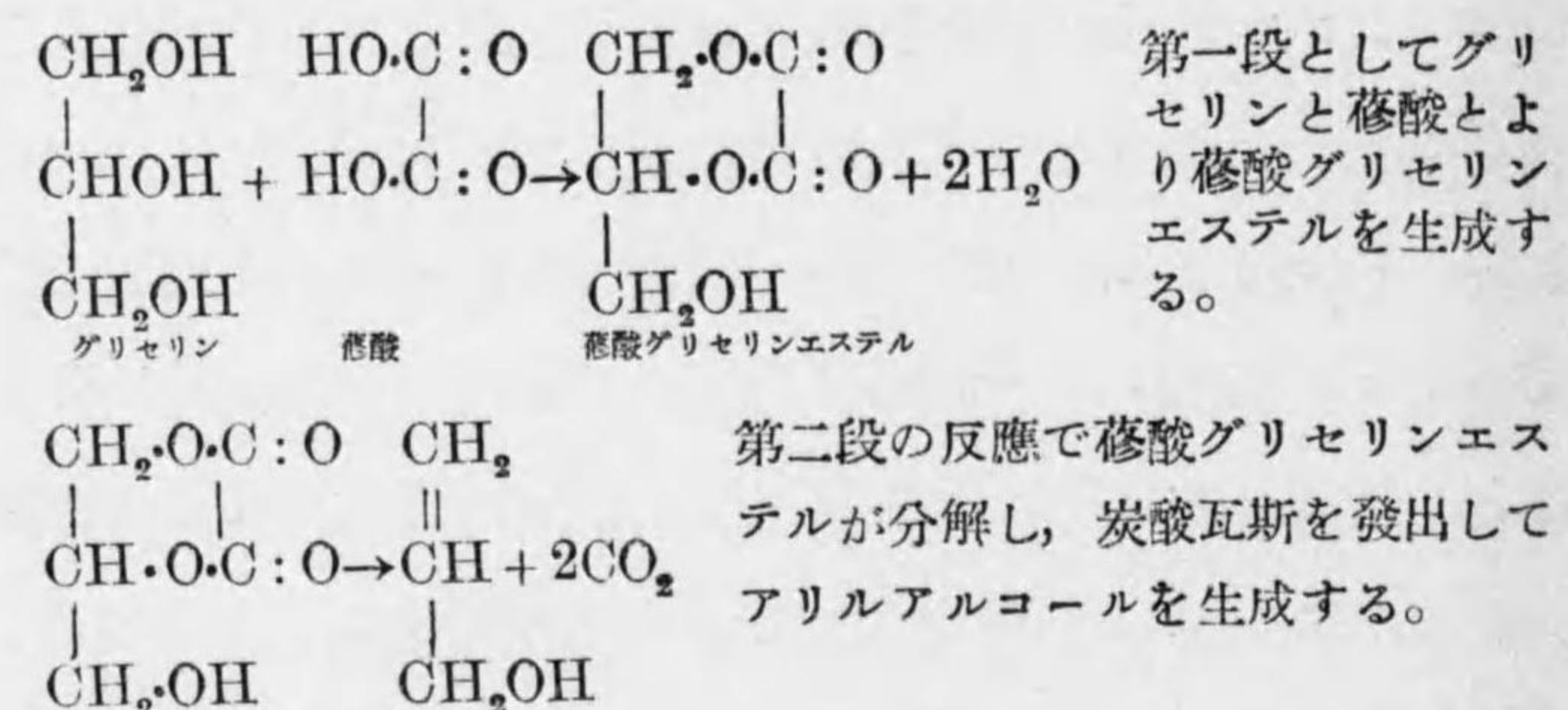
とを記述する。

アリルアルコールは無色中性の液で沸點 96 度、刺戟性の臭を有し、水・エチルアルコール及びエーテル等によく溶解する。アルコールとしての諸反應を呈するばかりでなく、不飽和化合物であるから、鹽素・臭素等の添加物をも生成する。

10. **グリセリンと蓚酸とよりアリルアルコールの製取** 500c.c. の蒸溜フラスコに冷却器と受器とを連ね、フラスコ内には蓚酸の結晶約 50 瓦とグリセリン 200 瓦と少許(0.5瓦)の鹽化アンモニウムとを入れ、フラスコのコルクを貫いて寒暖計を挿入し、其の球が液中に浸るやうに装置する(蓚酸の製法の場合同様に)。石綿付き金網上で徐々に加熱すると、最初炭酸瓦斯の氣泡を發出し同時に蟻酸の少量を溜出する。溫度次第に上昇して約 195 度に達した時(アリルアルコールを溜出し始めてフラスコの内面に涙が流れるやうに見える)受器を新にして溜出物を集溜し、溫度 200 度内外の時炭酸瓦斯の發生が盛んになる。茲に溜出するは多量の水を混じたアリルアルコールである。斯くて溫度が 260 度近くに至らば蒸溜を止める。

茲に得た溜出液を寒暖計を挿入した新たなる蒸溜フラスコに取つて再蒸溜する。斯くて溫度が 103 度に達した時、溜出液の 2c.c. 許りを試験管に取り、之に無水の炭酸カリを加へて飽和すれば、アリルアルコールは油狀をなして液の上層をなす。斯くの如く溜出物の 2c.c. 許りについて試み、炭酸カリの飽和液から油層が析出せぬ(アリルアルコール程度に至つて蒸溜を止める。茲に試験した油層を含める炭酸カリの飽和液と受器内の溜出物とを合せ、之に炭酸カリを飽和

させて振盪し放置すれば、アリルアルコールは油状の層をなして水と分離される。此の油状層を炭酸カリ液から分別すれば、水を含める不純なアリルアルコールが得られる。更に其の水分を除去するには、生石灰又は酸化バリウムを利用して再蒸溜を行ふのであるが、次の実験には前記水分を含めるもので十分である。アリルアルコール生成の際の反応は次の如く考へることが出来る。



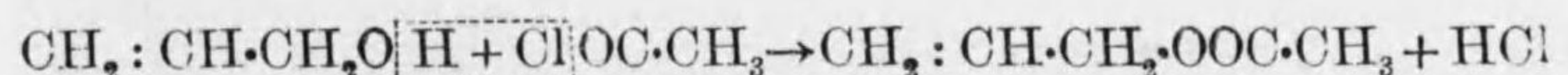
11. **アリルアルコールとナトリウム** エチルアルコールとナトリウムと反応してナトリウムエチラートを生成した如く、此の場合にも亦同様の反応が見られる。即ち此のアルコールにナトリウム片を投入すると、容易に溶けて水素を発生し、ナトリウムアリラート $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{ONa}$ を生成するのである。此のものに沃化アリル $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{I}$ を作用させればエチルエーテルに相應する化合物アリルエーテル $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{O}$ を生成する。

12. **沃度ホルムの生成** 沃素の沃化カリ液にアリルアルコールを加へ、沃素の色の消失するのを度として之に苛性ソーダを加へて温

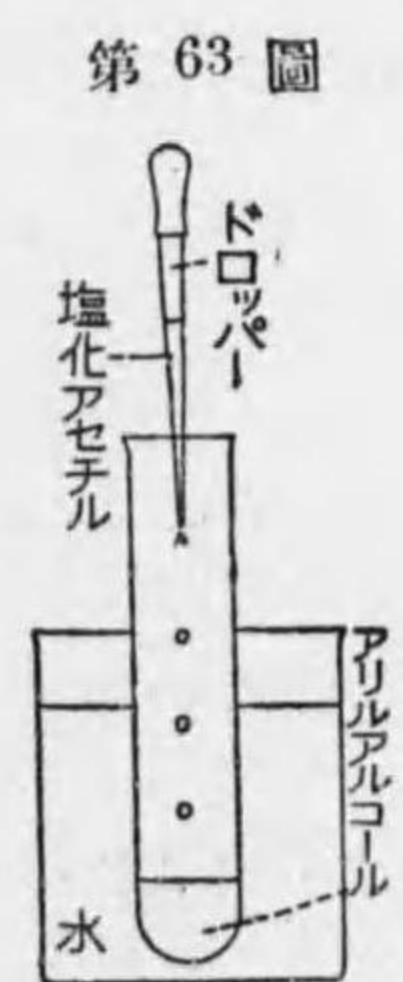
めると沃度ホルムを生成し、アルコールに通有な沃度ホルム反応を呈する。

13. **クロム酸により酸化してアルデヒドとなる** 重クロム酸カリと硫酸との混合液にアリルアルコールの水溶液を加へると烈しい反応を起し、液は硫酸クロムを生じて綠色に變じ、アクリルアルデヒド(即ちアクレニン)を生成して特有の刺戟臭を發出する。

14. **鹽化アセチルとの反応** 鹽化アセチル $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{Cl}$ (沸點 55度) は基 HO を有する有機化合物と反応して、其の中の H をアセチル基で置換して鹽化水素を發生するものであるから、有機化合物中に HO 基の存在するか否かを檢知するためにも、又其の數を決定するためにも利用される。アリルアルコールについても勿論此の反応が見られる。即ち

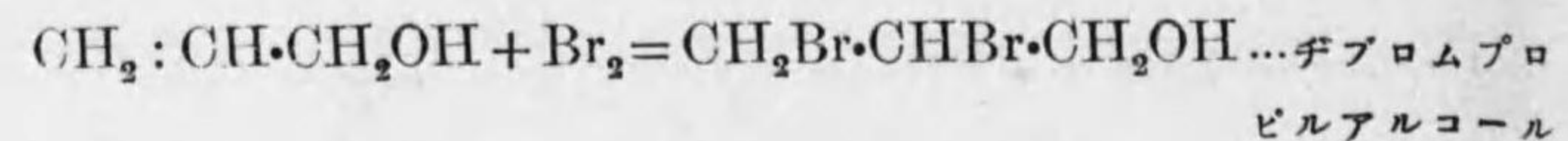


アリルアルコール 1—2c.c. を試験管に取り、管を冷水中に挿入して冷し、ドロッパーを用ひて鹽化アセチルを滴々加へると、烈しく反応して鹽化水素瓦斯を發出しエステルを生成する。斯くして反応の中止する迄鹽化アセチルを加へ、然る後、管の内容物を 5—10c.c. の水中に注加すれば、エステルは油状をなして現れ、且つ快香を認めることが出来る。



15. **ハロゲン添加物の生成** アリルアルコールは不飽和化合物であるから容易にハロゲンを添加す

る。例へば臭素との反応では次の如くしてジブロムプロピルアルコールとなる。



アリルアルコール 1c.c. を試験管に取り、之に臭素を滴加すれば熱を發して反応し、添加物を生成するため臭素の色は消失する。

第十四章

葡萄糖・果糖

1. 糖類 蔗糖・葡萄糖などは澱粉・セルローズ等と共に化学上炭水化物の下に一括される有機化合物で、其の内、糖類は一般に水に可溶性で甘味がある。其の種類も頗る多く、組成に従ひ単糖類と多糖類との二類に分ける。

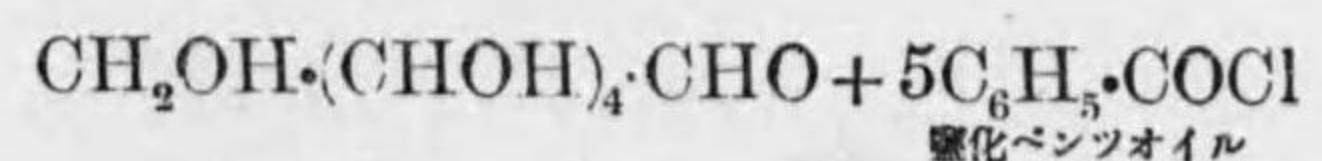
単糖類は $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$ なる一般式で表はされるもので、加水分解によりても炭素の少い糖類を生ぜぬものである。其の代表的のものは葡萄糖 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ である。多糖類には二糖類・三糖類等の別があつて二糖類は $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ なる式で表はされ、蔗糖が其の代表的のものである。三糖類は $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$ で表はされ、ラフィノーズの如きは其の一例である。多糖類は何れも加水分解によつて単糖類に変化することの出来るものである。例へば蔗糖の如きは加水分解によりて葡萄糖と果糖との各1分子を生じ、麥芽糖の如きは2分子の葡萄糖に変化し、乳糖の如きは葡萄糖1分子とガラクトーズ1分子とに変化す

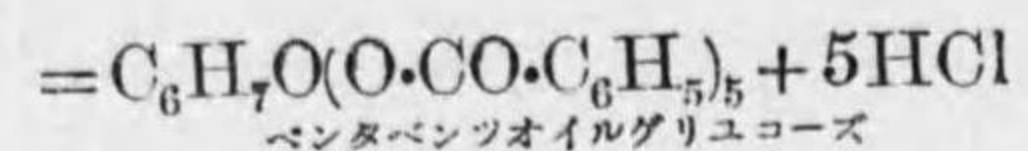
る。尚ほ此等の糖類は単糖類でも多糖類でも其の分子中に不齊炭素を有し、多くの光學的異性體を有するものである。

2. 単糖類 単糖類には1分子中に存する炭素原子の數に由りてテトロース $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ 、ペントース $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ 、ヘキソース $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 、ヘプトース $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_7$ 等の別がある。而して其の組成中に $-\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CHO}$ 基又は $-\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ なる基を有するもので、前者の類をアルドース (Aldoses) といひ、後者の類をケトース (Ketoses) といふ。斯くアルデヒド基又はケトン基を有するから、他の此等の基を有する化合物と同様に還元劑として作用し、又はヒドラゾンを生成する。此等單糖類の中葡萄糖につき 2-3 の實驗法を記述する。

3. 葡萄糖 葡萄糖は $\text{CH}_2\text{OH}\cdot(\text{CHOH})_4\cdot\text{CHO}$ なる示性式を有するアルドヘキソースで、自然界には蜂蜜・果實等の中に存在し、水溶液から結晶したものは1分子の結晶水を含むが、アルコール溶液から結晶させたものは、小さい針狀の無水の結晶である。其の他の性質は項を追うて記述する。

4. 葡萄糖はアルコールとしての作用を呈す 葡萄糖に酸・酸無水物又は酸鹽化物を作用すると酸根と化合してエステルを生成する。100c.c. のフラスコに 10% の葡萄糖溶液を取り、之に鹽化ベンツォイル 2c.c. と 10% の苛性ソーダ溶液 25c.c. とを加へて十分に振盪すれば、やがて鹽化ベンツォイルの臭氣は消失しペンタベンツォイルグリュコースを沈澱する。





5. 金属の水酸化物を溶解する 硫酸銅の溶液少許を試験管に取り、之に葡萄糖の溶液と過量の苛性ソーダ溶液とを加へれば青色透明の溶液となる。若し水酸化銅の沈澱の生成を見れば更に葡萄糖の溶液を加へると忽ち溶解して透明の液となる。

6. 苛性アルカリとの反応 葡萄糖の溶液に約半容の苛性ソーダ溶液を加へて煮沸すれば、液は黄色に變じ、更に暗褐色となりカラメル臭を發出する様になる。此の液に稀硫酸を加へて液を酸性にすると、其の臭は一層顯著となり、液の色は淡くなる。

7. 金属酸化物の還元 葡萄糖はアルカリ性溶液に於て金属の酸化物を還元する。此の反応は葡萄糖の検出に利用される。

銀鏡の生成 硝酸銀のアムモニア性溶液に葡萄糖の溶液を加へて温めると還元した銀が管壁に現れ美しい銀鏡を造る。

酸化銅の還元 酸化銅を還元して亞酸化銅を生成さす反応には、下記の如く種々の方法がある。

8. トロンメル試薬との反応 葡萄糖の溶液に稍々過量の苛性アルカリを加へ、之に硫酸銅溶液を滴々加へ、添加毎によく振盪すれば青色の透明溶液となる。此の溶液を温めると黄色より赤色の沈澱として亞酸化銅を生成する。

9. フェーリング溶液の還元 葡萄糖の溶液にフェーリング溶液を加へて熱すれば同じく亞酸化銅の沈澱を生成する。フェーリング溶液は硫酸銅溶液とロツセル鹽の強アルカリ溶液とを混合して得たも

のである。

10. ベネチクトの反応 葡萄糖は苛性アルカリに作用されて分解するが、炭酸ソーダ溶液であると殆ど變化しないから、前記の實驗の苛性アルカリの代りに炭酸ソーダを用ひ、ロツセル鹽の代りに枸橼酸ソーダを用ひるのである。枸橼酸ソーダ 173 瓦と無水の炭酸ソーダ 100 瓦(結晶ソーダならば 200 瓦)を約 600c.c. の水に溶かし不溶物を濾別し、濾液を約 850c.c. に薄める。別に硫酸銅の結晶 17.3 瓦を 150c.c. の水に溶解し、攪拌しながら兩液を混合して得たのがベネチクトの試薬である。少許の葡萄糖溶液にベネチクトの試薬を加へ 2-3 分間煮沸すると、葡萄糖の量に従つて赤・黄・緑等の沈澱を生成する。此の反応は頗る鋭敏で葡萄糖の 0.08% をも検出することが出来るといふ。

11. バルホードの反応 葡萄糖は酸性溶液からでも亞酸化銅を生ずるもので、之にはバルホードの試薬を用ひる。即ち醋酸銅の 7 瓦に氷醋酸 1c.c. を加へ、之に水を加へて 100c.c. としたものを沸騰させ、其の沸騰してゐるものに葡萄糖の溶液を滴加すれば亞酸化銅の赤色沈澱を生ずる。此の反応は乳糖や麥芽糖では起らぬから、此等の糖類から葡萄糖を區別するのに利用される。

12. 蒼鉛化合物より蒼鉛の還元 苛性ソーダの溶液 100c.c. にロツセル鹽 4 瓦と次硝酸蒼鉛 2 瓦とを加へて得た液をニランダーの試薬といふ。此の液 2c.c. に葡萄糖の溶液 10c.c. を加へて 2-3 分間煮沸する。初めに白色の水酸化蒼鉛を沈澱するも、やがて黒色の蒼

鉛を沈澱する。

尿中の葡萄糖の検出には此の試薬に依る方が安全である。是れ尿中に存する尿酸などがフェーリング溶液を還元するが、ニランダーの試薬には作用せぬからである。

13. 青藍の還元 青藍の粉末少許を苛性ソーダの稀薄溶液内に入れ、之に葡萄糖の溶液を加へて煮沸すれば、青藍は還元されて白藍となり黄褐色の溶液となる。此の液を木綿片につけて空気に曝せば白藍が酸化されて青色に染着する。

又青藍の粉末少許を試験管に取り、之に數滴の濃硫酸を加へて熱すればインヂゴスルフォン酸となり、水にて稀釋すれば濃青色の溶液となる。之に炭酸ソーダを加へてアルカリ性となし、之に葡萄糖の溶液を加へて煮れば、液は綠色となり赤紫色に變じ遂に黄色となる。之を冷却すれば青藍となりて液は青色となる。

14. 硫酸との反應 蔗糖に濃硫酸を加へれば炭化して黒色塊となるも、葡萄糖については其の反應が比較的弱い。即ち葡萄糖の冷濃溶液に濃硫酸少許を加へるも殆ど見るべき變化がなく、之を温めると黄色に變じ、徐々に黒色に變ずる。

15. 石灰水との反應 葡萄糖はアルカリ土金屬の水酸化物例へば消石灰と作用して $C_6H_{12}O_6CaO$ (カルシウムグルコセートといふ) なる組成の化合物を造る。果糖も亦同様の化合物を造るが溶解度が葡萄糖の夫れよりも遙かに小である。葡萄糖の溶液に少許の石灰水を加へても殆ど沈澱を起さぬが、果糖の場合には白色沈澱が起る。

又乳鉢に消石灰を取り之に水を加へ、更に葡萄糖の溶液を加へて磨り混ぜ液を濾過すると、濾液中には前記の石灰化合物グルコセートが溶解してゐる。此の液にアルコールを加へると沈澱となつて析出する。此の沈澱を水に浮遊させて炭酸瓦斯を送通すれば、葡萄糖と炭酸石灰とに分解するから、炭酸石灰を濾別し、液について葡萄糖の反應を見る事が出来る。先に得た石灰からの濾液其のまゝに炭酸瓦斯を送通しても炭酸石灰を沈澱して葡萄糖を液中に残すことは勿論である。

16. オサゾンの生成 葡萄糖にフェニルヒドラジン $C_6H_5 \cdot HN \cdot NH_2$ を加へて温めると、溶解度の小さい黄色結晶としてオサゾンを生ずる。

葡萄糖 1 瓦と醋酸ナトリウム 2 瓦とを水 20c.c. に溶かし、之に鹽酸フェニルヒドラジンの 2 瓦を加へて、湯浴上で 20—30 分間煮沸するとグリュコサゾンを生成する。液を放冷すれば黄色の結晶として析出する。此の結晶を顯微鏡下で窺へば銀杏の葉脈に類した特殊の結晶が見られる。融點を検するためには右の結晶を濾別し冷水にて一度洗ひ、50% の沸騰アルコールの少量に溶解して濾過し、濾液を急冷して析出する結晶を集め素焼板上で乾し、更に蒸氣乾燥器で乾燥したものについて融點を測定する。グリュコサゾンの融點は 204—205 度である。

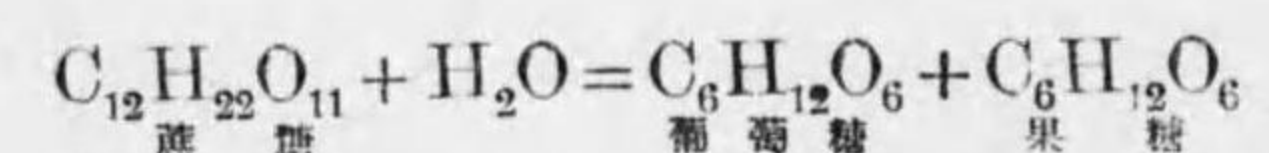
葡萄糖とフェニルヒドラジンと反應してオサゾンを生ずる場合、葡萄糖とヒドラジンと各 1 分子の割合に存する時はヒドラゾンを生成する。(此のもの

溶解度、石灰水によりて白濁を生ずる事等である。

第十五章

蔗糖及び乳糖

1. 蔗糖 普通單に砂糖と呼ぶもので $C_{12}H_{22}O_{11}$ なる組成を有し、單斜晶系柱狀の結晶をなし、其の融點は 160 度である。水にはよく溶けるが、酒精には極く僅か溶けるだけである。此の砂糖は葡萄糖や果糖とは餘程違つた性質のもので、還元性もなければ、又直接に醱酵もしないものである。然し酵母を加へると其の中の酵素インペルターゼの作用に由り、加水分解を起して葡萄糖と果糖とに分解し、やがて醱酵を起すやうになる。又稀酸と共に煮ても同様の變化を起す。



茲に生成したものは原の蔗糖と光學的性質が全く反對のものとなるから、之を轉化糖といふ。

2. 熱による蔗糖の變化 ザラメ又は三盆白の數 c.c. を試験管に取り穩かに加熱すると熔融して粘り強い液となり、之を放冷すると稍々黄味を帯んだ透明硝子状のものとなるが、時を経ると次第に結晶性に變じてやがて白色不透明のものとなる。

蔗糖を 200 乃至 210 度位の溫度で加熱すると水の一部分を放出して褐色の塊となる、之が所謂カラメルで、飲食物の着色料として用ひられる。之を更に強く熱すると焦げて炭となる。

蔗糖約 30 瓦をレトルトに取つて乾溜すると、水其の他の物質(醋酸・アセトンなどを含む)を溜出して黑色の塊となる、更に強熱して全く何物も溜出せぬやうに至らせる。茲に残留したものが所謂糖炭といはれるもので、化學的に純粹の炭素である。

3. 濃硫酸と蔗糖 稍々大きい試験管に數匙の蔗糖を取り、之を浸すに足る程の水を加へ、更に數 c.c. の濃硫酸を加へると、次第に黑色に變じ、やがて湯氣を立て刺戟臭の氣體を發出するやうになり、ために黑色物が管外にも溢れ出るやうになる。是れ濃硫酸の脱水作用に由るもので、發出する氣體中には亞硫酸瓦斯などをも含む。

稍々淡い砂糖水に約等量の濃硫酸を加へても黑色に變ずることは前と同様であるが、變化の遅い場合には少しく温めて見る。

4. 蔗糖の還元作用の有無 純粹の蔗糖には還元性はないが、稍々黄褐色をしてゐる天光などいふ赤砂糖には常に多少の還元性ある糖分を含むものであるから、此の實驗には乾いた白砂糖やグラニュー糖を用ひる。

任意の濃さの砂糖溶液を造り、其の一部をフェーリング溶液又はトロンメル試薬に加へて、温めて見ても還元作用は見られぬ。

5. 蔗糖から轉化糖の生成 上記の實驗に供した砂糖溶液の一部に少許の稀硫酸を加へて數分間煮沸した後、苛性ソーダ液を加へて其の酸を中和し、冷えた時にフェーリング溶液又はトロンメルの試薬を加へて温めて見る、著しい還元作用のあることが見られる。

6. 蔗糖溶液と酵母 任意の濃さの蔗糖溶液に少許の乾燥酵母(又は溶解)

した)を加へ、約 30 度の温度に保つて數分間放置し、然る後之を濾過し、其の濾液について糖類の還元反應を見れば顯著なる反應を見ることが出来る。濾過前の溶液を其のまゝ放置すれば、やがて醗酵を始め炭酸瓦斯を發出するに至る。

7. 蔗糖から葡萄糖と果糖との製取 葡萄糖の條下に述べた方法によつてもよいが、又次の如くしてもよい。ビーカーに水 50c.c. を取り、之に約 10 瓦の蔗糖を溶かし、更に稀硫酸 10-15c.c. を加へ、湯浴上で約 20 分間 70 度近邊の温度に保つ。斯くして轉化糖を生成したものに、沈降性炭酸石灰を加へて酸を中和し、沈澱した硫酸カルシウム及び過剰の炭酸石灰を濾別する。此の濾液に約 6 瓦の消石灰を 50c.c. の水に加へた石灰乳を流し込んで十二分に攪拌して放置する。此の際果糖と葡萄糖とは夫々石灰と化合物を造るが、前者は不溶性で沈澱となり、後者は可溶のまゝ残存する。サクシオンポンプを用ひて濾過し、沈澱に水を注加して洗滌する。

濾紙上の沈澱即ち果糖と石灰との化合物を約 50c.c. の水中に入れ、之に炭酸瓦斯の氣流を長い間送通して分解し、石灰分を炭酸鹽として沈澱させる(液が正しくアルカリ性の消失する迄送通する)。之を濾過して濾液を蒸發皿に入れ、湯浴上で蒸發すれば黄色のシロツプ状のものとして果糖が得られる。

先の濾液即ち葡萄糖と石灰との化合物を含む液を前と同様に炭酸瓦斯を送通して石灰分を沈澱させて、其の濾液を湯浴上で蒸發すれば之亦淡黄色シロツプ状のものとして葡萄糖が得られる。此等シロ

ツプ状の糖類を水に溶かして、夫等の還元反應を検する。

8. 乳糖 乳糖は蔗糖の異性體であるが、植物體中には存在しない。哺乳動物の乳汁中に含まれてゐるから、通常カゼインを取り除いた牛乳から之を製取する。白色の硬い結晶で甘味は蔗糖や葡萄糖よりも遙かに少い。砂のやうな觸りがするから Sand sugar などとも呼ばれてゐて、散藥の附味用としてよく使用される。フェーリング溶液やトロンメルの試藥に對して還元作用を呈することは葡萄糖などと同様であるが、バルホードの溶液を還元しないから、之に由つて前者と區別することが出来る。此の點は麥芽糖も同じである。水の 15c.c. に醋酸銅 1 瓦を溶かしたものに、少許の醋酸を加へて酸性とした液がバルホードの溶液である。(既述した葡萄糖の條下参照)

9. 牛乳中の乳糖の檢出 牛乳 10c.c. に約 10c.c. の水を加へて稀釋し、之に稀薄の醋酸數滴を加へてよく攪拌すれば、牛乳中のカゼインや脂肪は凝固する。之を濾過し、濾液に硫酸銅數瓦と苛性ソーダ液とを加へて温むれば、亞酸化銅の赤色沈澱を生成するが、バルホードの溶液を加へて試験しても、此の亞酸化銅を生成しない。

第十六章

澱粉及びデキストリン

1. 多糖類 多糖類は分子量の頗る大なる炭水化物で、其の分子式は未知であるが通常實驗式 $(C_6H_{10}O_5)_n$ で示される。澱粉・デキストリン及びセルローズ等は何れも之に屬する無定形のものである。此等

は酵素又は酸の作用に由りて加水分解を起し、多くはヘキソーズを生成する。

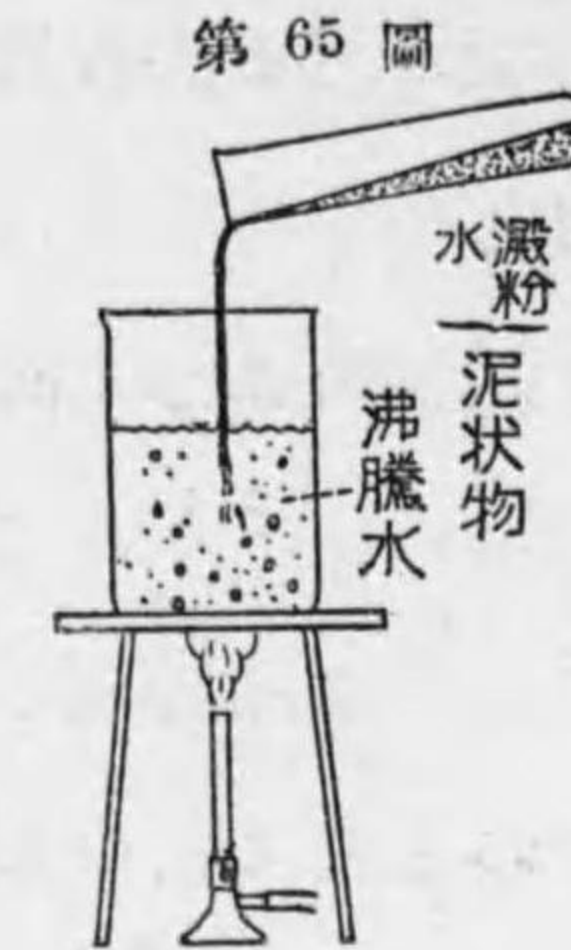
2. 澱粉の製法 澱粉は合成することは出来ぬが植物體中に多量に存するから、之から製取される。馬鈴薯をワサビ下ろしですり潰し、水と攪き交ぜたものを木綿の布等に包んで、水の中で揉み出せば、纖維分や其の他の部分は袋の中に残り、水の中に出た澱粉は乳濁状をなすが、次第に沈澱して器底に集まる。其の上澄を流し出し、之に水を加へて攪拌し、其の上澄を流し出し、之を取出して日に乾かせばよい。

3. 澱粉糊の製法 澱粉は水に溶解難い白色の粉末で、水と共に煮れば澱粉粒は破れ内容物が押出して所謂澱粉糊マホが出来る。1-3% 程度のものならば殆ど透明の液となるが、濃いものであるとゲル状となる。

澱粉 1 瓦に 3-4c.c. の水を加へよく攪き交ぜて泥状となし、此のものを 50-100c.c. の沸騰してゐる水の中に注加すれば、容易に適度の濃さの澱粉糊(澱粉のコロイド溶液)が得られる(濃厚な泥状物を直接加熱すると焦げつく恐れがある)。液中に不溶分が残存するから、濾過して之を除去すれば組成均一の糊が得られる。

4. 可溶性澱粉の製法 前記の如く處理して得た液は眞の透明液とはならぬが、所謂可溶性澱粉は透明の液となる。約 500c.c. のフラスコを取り、之に馬鈴薯澱粉 50 瓦と約 300c.c. の水とを加へて泥状液となし、之に一規定の鹽酸約 10c.c. を加へてよく振盪し、此の

フラスコを沸騰水中に入れて時々振盪して約 1 時間許り加熱すると可溶性澱粉となる。此の液中から可溶性澱粉を分離するには、フラスコを放冷して約 50 度に冷えた時、アムモニア水を加へて酸を中和し、之に 100c.c. のアルコールを注加してよく振盪した後、布に包んで濾過する。濾液を約 500c.c. のアルコール中に流し込めば可溶性澱粉は沈澱となつて析出する。1 夜放置した後其の上澄液を傾瀉し、更に 1 回アルコールで洗滌し、紙の上に擴げて乾燥する。斯くして得たものは温水に可溶性で透明の液を造る。



5. 澱粉溶液とアルコール 稀薄な澱粉糊又は可溶性澱粉の溶液に約等量のアルコールを加へると、澱粉は白色絮状の沈澱となつて析出する。

(E) 沃素と澱粉との反應 稀薄な澱粉溶液に沃度チンキの 1 滴を加へると、液は深青色を呈する。沃度の量多ければ色の濃いために青黒色となる。此の液を熱すれば青色は消失するが冷ゆれば再び青色を表はす。又此の青色液に苛性ソーダの 1-2 滴を加へると色は消失するが、稀鹽酸を加へてアルカリを中和すれば再び青色を表はす。

沃度チンキの代りに沃素の沃化カリ溶液を加へても青色を呈することは勿論であるが、此の場合滴加量が多ければ、深青色の液とならずして、緑色の微粒を生成して沈澱するものである。蓋しコロイ

ド溶液である澱粉に、電解質たる沃化カリが作用してコロイドの凝固を起すためであらう。

⑦ 澱粉の糖化 澱粉は稀酸又は酵素の作用に由り加水分解を起して糖類に變ずる。

試験管に澱粉糊の溶液數 c.c. を取り、之に唾液を加へ振盪して體溫位の溫度に保つて放置すると液は次第に透明となる。此の時液の一小部分を取出して沃度チンキ 1 滴を加へる。赤色を呈するか或は全く何等の呈色を見ぬやうになる。何等の呈色を見ぬやうになつた時は、澱粉の大部分が糖化したことを示すものである。右の糖化液にフェーリング溶液を加へて温めるか、又はトロンメルの試薬(硫酸銅液數滴と過量の苛性ソーダとを加へる)を加へて温めると、液は黄色乃至赤色となつて亞酸化銅を沈澱する。此の場合に於ては澱粉は唾液中のプチアリンにより加水分解を起して麦芽糖に變じたのである。

【注意】 トロンメルの試薬で糖分の檢出を行ふ時、糖分が少く且つ硫酸銅の多い場合には、可檢液が熱ければ生成した水酸化銅が分解して黑色の酸化銅となつて反應を不明にするから、液は冷してから實驗すること。

澱粉糊の溶液に唾液の代りにヂアスターゼの溶液少許を加へ、上と同様に試みても同一の結果が得られる。

8. 澱粉より水飴の製取 糯米を蒸して十分軟かになつた時(蒸した甘薯又は馬鈴薯でもよい)、體溫位の湯の中に入れて粥状となし、之に麦芽の粉末(製法は附記を見よ)を蒸した米の 1 割位を加へ、十分に攪拌して放置する。夏季ならば 5-6 時間を経た時(米粒を取つて指の間で押しつぶして内容物が溶液状で押し出される度になつたとき) 布袋に

入れて搾り、此の搾り汁を鍋に入れ攪拌しつつ煮つめると、最初乳白色の濁り液であつたものが、次第に透明度と粘りとを増し、やがて市販品に見るやうな淡黄色半透明の水飴となる。是れ澱粉が麦芽中のヂアスターゼの作用に由つて加水分解をなして一部は麦芽糖となり、一部は糊精となつたからである。

【附記】 麦芽は菓子製造舗から購入するか、或は自分で造る。之を造るには大麥を水に浸して 1-2 時間放置した後水から引上げ、十分濕りのあるやうにして放置する。然る時は麥は根を出し、やがて白い芽を出すやうになる。此の時麥を器から取出し、發芽せぬものを振り落して除き、残つた塊を解きほごして日に乾かし、更に焙つて根が焦げる程度になつたものを、石臼で挽き或は磨り鉢で磨つて粉末として其の用に供する。

⑨ 稀酸による澱粉の糖化 澱粉糊の溶液に稀硫酸を加へて約 20 分間煮沸を續ければ、澱粉はデキストリンに變じ更に葡萄糖に變ずるが、此の方法では煮沸時間の長いことを必要とするのみならず、液の煮つまるにつれて器壁に炭化して附くやうになるから、次の如く取行ふのが便利である。

ビーカーに濃硫酸 2-3c.c. を取り、之に乾いた澱粉數匙を加へ硝子棒で捏ね混ぜると次第に變化を起して半透明の糊状物となる。硫酸に代へるに濃鹽酸を用ひてもよい。此の糊状物に 50-100c.c. の水を加へて稀釋し、數分間煮沸すれば澱粉は容易に葡萄糖に變化する。葡萄糖を分ち取るには沈降性炭酸カルシウムを加へて、酸を中和するのであるが、單に糖化したことを試験するには、炭酸ソーダ

液を加へて酸を中和し、此のものについて、フェーリング溶液又は
トロンメルの試薬を加へて糖類の反應を検すればよい。

10. 澱粉よりデキストリンの製取 澱粉を 230-260 度に熱するか
又は稀硝酸で濕した澱粉を日に乾かして後 100-120 度に熱すれば
デキストリンに變化する。稍々褐色を帯びた無定形の粉末で水に可
溶であるがアルコールには不溶である。(澱粉を酸で普通に加水分解すると
澱粉デキストリンを生ずるが、之
は種々の加水分解生成物の混合した
もので還元力の強い膠状體である)

澱粉の 5 瓦許りを蒸發皿に取り、之を空氣浴に入れて 230 度近
邊の溫度に保ち、稍々褐色を帯びて來る迄加熱すれば澱粉はデキス
トリンに變ずる。之を乳鉢に取り少許の水を加へて磨り混ぜると、
粘りの強い糊となる。更に水 30 c.c. を加へてよく磨り混ぜる、此の
時不溶物として殘存するものは未變化の澱粉であるから、之を濾別
する。茲に得たものは即ちデキストリンの溶液であるから、之につ
いてデキストリンの反應を試験することが出来る。

11. デキストリンの簡易製法 上の如き手順を踏む代りに、澱粉
の 2c.c. 許りを試験管に入れ遠火にかざして徐々に加熱すれば、壁
に觸れた部分は次第に黄褐色を帯びて來る。時々振盪して各部を一
様に加熱して稍々焦げる程度に至らせる。冷えた時水を加へて十分
に振盪し、其の不溶分を濾別すれば、濾液は即ちデキストリンの溶
液である。此の溶液についてもデキストリンの反應を見ることが
出来る。

12. 溶液中よりデキストリンの沈澱 デキストリンの水溶液に

(上記實驗の何れ
の溶液でも可) 2-3 倍のアルコールを注加すれば、澱粉溶液の
場合に見たやうに、ゴム狀の沈澱として、デキストリンが析出す
る。

13. デキストリンと沃素との反應 デキストリンの水溶液に沃度
チンキの 1 滴を加へると、赤色・紫色乃至赤紫色を呈する。此の色
は加熱に由りて消失し、冷却すれば再び呈色すること、恰も澱粉の
場合によく似てゐる。

澱粉が加水分解に由つてデキストリンに變じ、更に進んで麥芽糖となり葡萄
糖となる場合に、デキストリンとしても、單なる變化でなくて、澱粉が先づア
ミロデキストリン(沃素によりて
青色を呈する)となり、更にエリスロデキストリン(沃素によ
りて赤色
を呈
する)となり、更に進行してアクロデキストリン(沃素に對し
て呈色なし)となり、次に麥芽
糖となると云はれてゐる。變化の進行中には、種々のデキストリンが混じてゐ
る譯であるから、沃度チンキを加へたときの色も時と共に變つてゐる。デアス
ターゼに由る澱粉の糖化の際にも、一部はデキストリンとなつて殘存してゐ
る。

14. フェーリング溶液の還元 澱粉溶液はフェーリング溶液やト
ロンメルの試薬を還元せぬもので、デキストリンも亦殆ど此等を還
元せぬが、市販のデキストリンは多少の糖分を含む故、其の溶液に
フェーリング溶液又はトロンメルの試薬を加へて温めれば、多少の
還元作用を示して、亞酸化銅の沈澱を生ずるのである。

15. デキストリンの糖化 デキストリンは澱粉よりも一層容易に
糖化する。デキストリンの水溶液に稀酸を加へて煮れば容易に糖化
するから、炭酸ソーダで中和し、フェーリング溶液又はトロンメル

の試薬で糖類の反応を見ればよい。

16. **デキストリンとアルカリの反応** デキストリンの溶液に苛性アルカリ液を加へて加熱すれば黄色を呈する。澱粉液では此の反応が見られぬ。

第十七章

セルロース

1. **セルロース** セルロースは植物の細胞膜の主要部をなすもので、綿及び漂白した麻などは殆ど純粹のセルロースである。此のものは澱粉の如く一種の炭水化物であるが、其の分子式は未定で、 $(C_6H_{10}O_5)_n$ なる實驗式にて示されてゐる無定形の物質である。藁を苛性ソーダで煮て可溶性の部分除去して漂白したもの、又は木材を酸性亞硫酸石灰の液と共に加壓の下で煮沸して木質部を溶かし去つたものなども不純のセルロースである。綿・麻等の如く長い纖維のものは紡いで絲を製し織物を造るが、藁・木材等より得たもの、楮・三桠・雁皮などの若枝の皮から得たものなどは主に製紙用に供せられる。以下記述する處のものは、セルロースとして脱脂綿又は濾紙を用ひることにする。

2. **木綿** 棉の種子に附いて居る綿毛は1乃至數厘の長さには達するもので、之を顯微鏡で見れば、平たいリボン状をなし、多くの撚りがある。生綿の撚りは1厘につき100—150の多きに達する。此の撚りは絹絲・羊毛等には見られぬものであるから、綿と此等の織

維とを顯微鏡的に識別するには、此の撚りの有無に着目する。尙ほ綿に此の撚りのあることは、紡いで絲となす時に、纖維が互につながり合ふ手がかりになるので、極めて重要なことである。

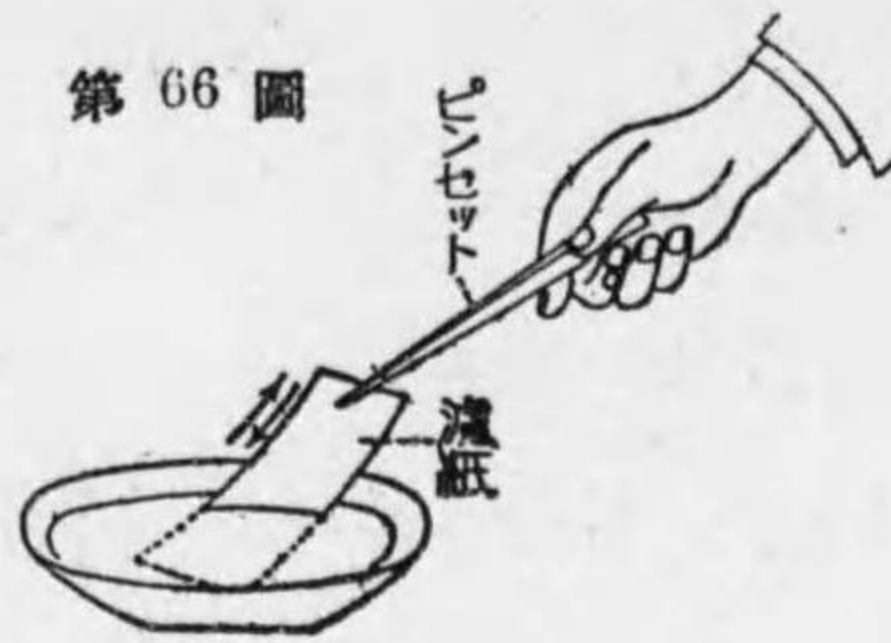
生綿には0.3%乃至0.5%の脂肪(蠟)が附いてゐるから、之を除去するには、1%内外のソーダ液で多少の加壓の下に數時間煮沸するのである。灰分を除去するには稀酸を用ゐる。

3. **セルロースの性質** 頗る安定の物質で、水・アルコール・エーテル等普通の溶媒には溶解せぬ。又稀薄の酸類やアルカリ類に對しても、著しい變化を受けないが、濃硫酸に溶けて澱粉状の物質アミロイドを生ずる。此のものを水で稀釋して煮沸すれば、加水分解を起して葡萄糖に變ずる。その他、強アルカリとの反應・硫酸と硝酸との混合物・シュフィツェルの試薬・鹽化亞鉛の酸性溶液等に對しての性質等は項を追うて記述する。

4. **稀硫酸の作用** 木綿絲又は糊を去つた晒木綿の小片を稀硫酸中に浸し、液を搾つて自然に乾燥させ、或は遠火にあぶつて乾かす。乾いたものを揉んで見れば、ポロポロに切れて極めて脆きものとなることが解る。木綿織物にはたとへ稀薄のものでも硫酸がつけば、上の如く腐蝕されるから、稀アムモニア液で酸を中和して置く必要がある。

5. **パーチメントペーパーの製法** 濃硫酸 20c.c. を 10c.c. の水に加へて混合し、放置して冷えた時之を蒸發皿に移し、豫めデシケーターに入れて乾かした濾紙を、此の酸中に浸し 10 數秒の後引き出

第 66 圖



して多量の水の中に入れ、指で紙面を擦つてよく酸分を除く。斯く処理して得たものは半透明で、其の質が極めて丈夫なものとなる。之が即ちパーチメントペーパー（羊皮紙又は硫酸紙ともいふ）

である。此の際、紙の表面をなすセルローズが濃硫酸の作用を受けて、一部がアミロイドに変化したのである。アミロイドは澱粉の如く沃素に逢ひて青色を呈する。

【注意】 濃硫酸は比重 1.8 以上のものを用ふること。水に約 2 倍容の酸を加へるのであるから、烈しく發熱する故、ビーカーの如き壁の薄い容器を用ひ、液を攪拌しながら酸を加へること。酸中に入れる時濾紙が十分乾いてゐなければ、忽ち溶解するから此の點は特に注意すること。

6. セルローズの糖化 セルローズは澱粉の如く加水分解を起して葡萄糖に変化する。乾いた小ビーカー中にデシケーターで乾かした脱脂綿一つまみを取り、之に濃硫酸を滴加し、乾いた硝子棒でよくこね混ぜるとセルローズは溶けて糊状物となる。即ちアミロイドに變ずる（硫酸が綿全體を濕らすに足らぬ場合には更に硫酸を加へる。然し硫酸は出來得る限り少い方がよい）。ビーカーと硝子棒の代りに、乳鉢と乳棒で磨り交せて溶してもよい。之に 30—50c.c. の水を加へて薄め、10 數分間煮沸すればアミロイドは葡萄糖に變ずる。液の冷えた時苛性ソーダ液を加へて酸を中和し、其の 5c.c. 許りを試験管に取り、トロンメルTronmullerの試薬又はフェーリング溶液を加へて熱すれば、還元作用によりて亞酸化銅の赤色沈澱を生成して葡

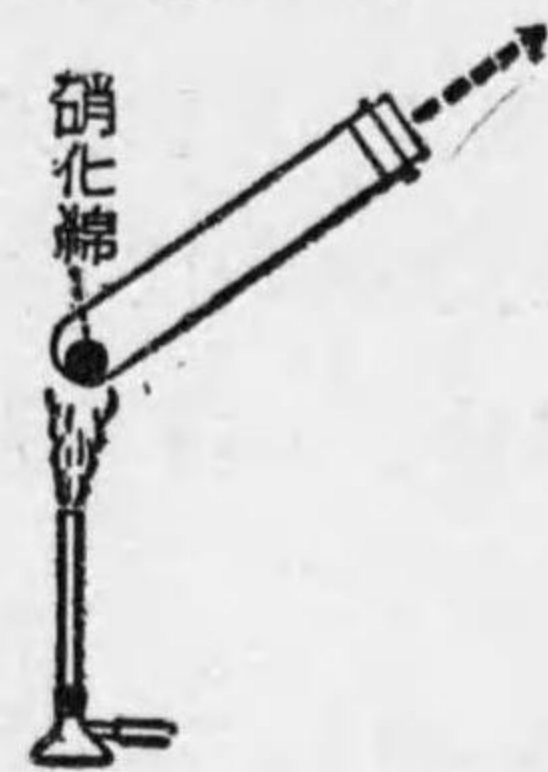
萄糖の反應を呈する。稍々多量の綿を右と同様に処理し、酸を中和するに沈降性炭酸カルシウムを用ひれば、硫酸カルシウムは沈澱するから、之を濾別し、濾液を蒸發皿に入れ湯浴上で蒸發すれば、褐色粘稠の粗製の葡萄糖が得られ、之を味へば十分に甘味あるものとなる。

【注意】 綿を硫酸でこねませた時、褐色乃至黑色となることのあるのは、用具及び材料に濕りのあるために發熱して炭化する結果であるから、斯かる場合には再び操作を新にして無色の糊状物について實驗せよ。右の結果に徴すれば葉・木材等から得たセルローズでも、之を硫酸と處理して糖化することが出来るわけで、其の糖分は之を醱酵させれば酒精となるから、其の原理を應用して木材・葉などからも酒精を製取することが出来る譯である。

7. ニトロセルローズの製法 セルローズに濃硫酸と濃硝酸との混合物を作用すれば、ニトロセルローズ（正しく言へば硝酸セルローズ）を生成し、酸の濃さ・浸す時間の長短により硝化の度を異にするものが得られる。

發煙硝酸 20c.c. に濃硫酸 60c.c. を加へて攪拌し、放置して冷却した時、豫めデシケーターに入れて乾燥した脱脂綿を取り、右の液で濕ほし得る量を加へ、乾いた硝子棒で綿を酸液中によく浸し、斯くして 10—20 分間放置する。數時間放置すれば結果は更に良好である。然る時は外觀上には何等の變化を認めぬが、硝化の度を異にする硝酸セルローズとなる。之を硝子棒で取出し、多量の水中に投入して十分に洗ひ出し、なめて酸味なき程度に水洗する。其の水を搾り、更にタオルなどの間に入れ緊しく壓して水分を除去する。斯くして得たものの一部を取り、綿纖維に固まつた處のないやうによ

第 67 圖



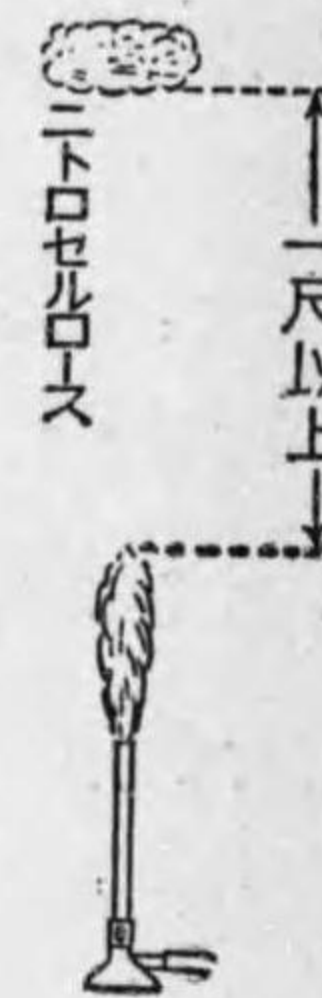
く解きほごし、炭火の上方 15—20cm 離れた處で十二分に乾燥する。此の乾燥したものゝ一部を火に近づけると極めて急速に燃焼する。他の一部を大豆粒位に丸めたものを乾いた試験管に取り、其の管口にコルク栓を挿入し(餘り緊くない)、管の一部を加熱すれば爆聲を發してコルクは管口から飛び去り、やがて管内にはニトロセルローズが分解して生じた窒素の酸化物のため褐色がついて来る。

【注意】 硝酸と硫酸との混酸に脱脂綿を入れた時、混酸が常溫に冷えて居らぬか、或は用具や脱脂綿が十分に乾燥してゐない場合には、綿は溶けて其の形を失ふか或はアミロイド團子のやうに半透明の凝塊となるものである。

又生成した硝化綿を焔で乾かす場合には、焔の上方少くとも 1 尺以上の距離に保たねば、乾いた部分から燃え盡して、急速に燃焼することの實驗を試みることが出来る。

8. コロチオンの製法 前記の方法で得たものは所謂火綿であるが、コロチオンとなすにはコロチオン綿を造る必要がある。濃硫酸 60c.c. を濃硝酸(比重 1.38 位のもの) 20c.c. 中に混和して混酸を造り、冷えたとき前項所説の如き注意を拂つて乾いた脱脂綿を浸し、約 5 分間の後引き上げて多量の水の中に入れ、全く酸氣の無くなる迄洗ひ出し、搾つて後繊維をよくほどいて乾燥する。斯くして得たコロチオン綿をアルコールとエーテルとの等容混合液に浸し、密栓を施して放置し振盪すれば其の大部分は溶け去る(不溶のまま残存するものは、硝化せぬ綿又は硝化度の過ぎたものである)。其

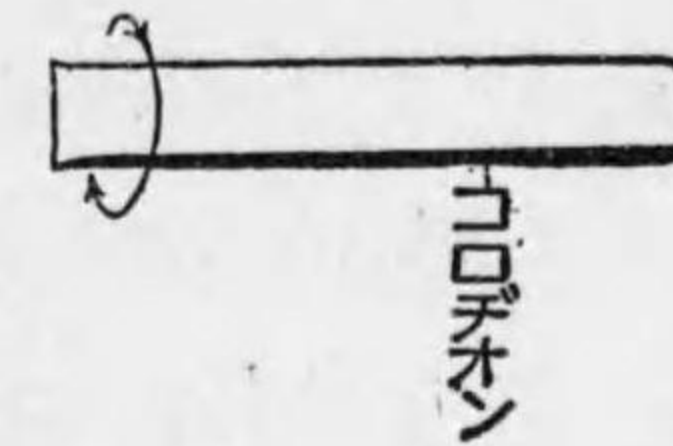
第 68 圖



の透明溶液を別の器に流し出す。茲に得た粘りあるものが即ちコロチオンである。コロチオンを硝子板の上に、或は手の甲に流し出して溶媒を自然に蒸發させると、茲にコロチオンの膜が出来る。

9. コロチオン膜の袋 上に得たもの或は市販品のコロチオンを乾いた試験管又はビーカー中に流し出し、此の液が器の内面全部に行き渡るやうに器を廻し、然る後、殘餘の液を流し出し、其の内壁の溶媒が蒸發し盡した時、器に水を充たして暫く放置すると、水が膜と硝子壁との間に浸み込んで、膜が離れるから、コロチオンの袋を取出すことが出来る。

第 69 圖



10. マーセル法 木綿絲を棒に捲き引張つたものを濃苛性ソーダ溶液(約 30% のもの)に浸し、10 數分間放置した後引出し、流水中で洗ひアルカリ分を除き、更に稀醋酸液中に浸せば、所謂マーセライズされたものとなる。光澤及び強韌度を増し、染料の染めつき易いものとなる。斯くして得た木綿絲をシルケツトといふ。セルローズは強苛性アルカリ液に逢ひてソーダセルローズとなり、太さを増して收縮するが、引張つたものを苛性ソーダで處理すれば、收縮する代りに自然の燃りが戻り、ために光澤を増すものである。

11. ビスコーズ液の製法 セルローズを苛性ソーダの溶液に浸せばアルカリと化合し、ソーダセルローズ $(C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH)_n$ となる。此のものを二硫化炭素で處理すれば、之と化合して水に可溶性の物質となる。之をビスコーズといふ。ビスコーズは永く放置するか、

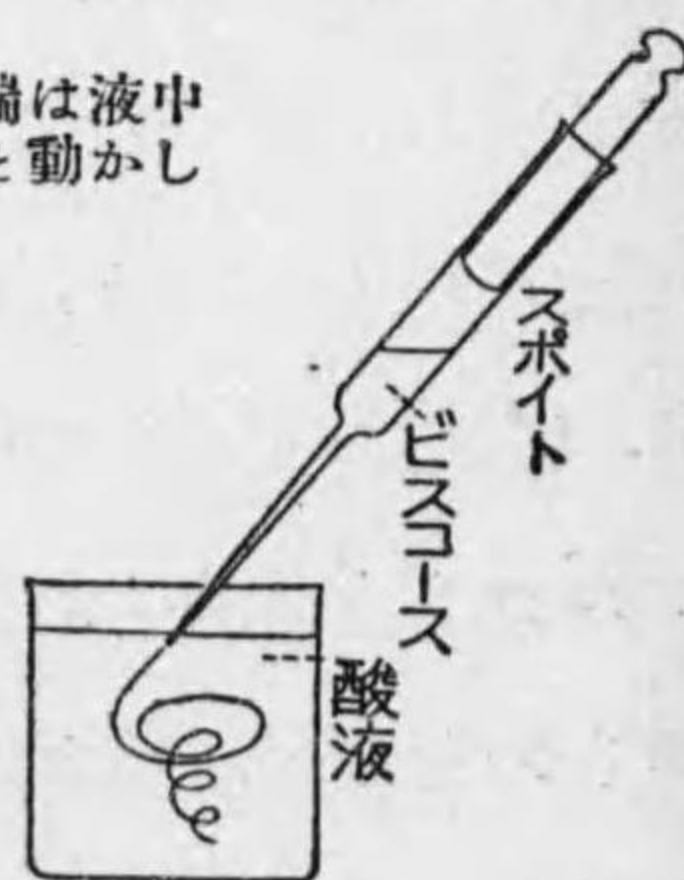
或は酸の作用により分解して水和セルローズを生成する。ビスコース絹絲は此の理を應用し製取するのである。

ビーカー中に苛性ソーダ液 (約15%のもの) を取り、此の中に脱脂綿を浸して數時間乃至1夜放置した後、硝子棒を用ひて液中より引き上げ、之を二硫化炭素中に入れ(ソーダセルローズが正しく浸される位の二硫化炭素の量)て十分に攪拌して放置すれば、次第に着色して黄赤色の塊となる(數時間にして此の變化を見る)。然る後に過量の二硫化炭素を流し出し、次に之を蔽ふに足る程の水を加へ2-3時間放置し、再び攪拌すれば全く溶解して粘稠のビスコースとなる。苛性ソーダに浸す時及び二硫化炭素處理の際には密栓を施した瓶中に行ふ方が結果がよい。

12. ビスコース絹絲製造 細い試験管又は稍太い硝子管の一端を加熱熔融したものを引き伸ばして一端に毛細管を造り、此の管内にピペットを用ひて右のビスコース液を流し込み、開端に栓を施し、栓を貫いた硝子管にはゴム管を通してビスコースを壓出するやうに装置し、別にビーカー中に硫酸(六規定)又は鹽化アンモニウムの濃溶液を用意し、先の毛細管の端を液中に挿入し、ゴム管端より強く吹いて液中に壓出すれば(毛管の端は液中を彼此と動かしなが)、ビスコース絹絲が得られる。

ビスコースを硫酸中に壓出するには、灌腸用のスポイトの先端に硝子細管を連れ、圖の如くして實驗しても可い。

結晶皿の如き底の平な硝子小器にビスコ



第70圖

ーズを流し込み、之にアルコールを加へて約1時間放置した後、器底の沈積物を動かさぬやうにしてアルコールを流し出し、2-3回アルコールで洗ひ、次に湯浴上で乾かす、乾いたものを水で數回洗滌すれば、ビスコースは分解してセルローズから成つた薄膜を得る。

13. セルローズとシュウィツェルの試薬 水酸化銅のアンモニア溶液をシュウィツェルの試薬 (Schweitzer's reagent) といふ。セルローズは此の試薬に溶解するが、酸の作用に由りて再びセルローズを沈澱するものである。

硫酸銅の結晶約10瓦を水150c.c.に溶かし、之に鹽化アンモニウム溶液數滴を加へ、次に苛性ソーダ液を加へて生じた青白色の沈澱が稍々深青色になりかける程度迄加へて放置し、傾瀉法に依りて2-3回冷水にて洗滌し、之を濾紙上に注いで濾過し、濾液に全く硫酸銅の殘存せざるに至らしめ、次に沈澱を濾紙の間に壓して全く水分を除き、之に沈澱が正しく溶けるのを度合とし強アンモニア水を注加する。斯くして得たものがシュウィツェルの試薬である。

濾紙を細かく引き裂いて試験管に入れ水を加へて煮沸し、硝子棒で搗き交ぜ繊維の固りのないやうに解除し、其の水を搾り去つたものを上の試薬に加へて攪拌すれば濾紙屑は溶解する。斯くして多少の不溶分の殘存する程度に加へて暫時放置した後、其の上澄液を石綿の濾紙で濾過する。

14. 銅アンモニア絹絲の製法 ビスコース絹絲に就て實驗した様に、稍々大きい硝子管の一端を引き伸ばして毛細管となし、此の管

内にシュワイツェルの試薬に濾紙を溶かした溶液を取り、稍大なるビーカー中に六規定の硫酸を取り、毛細管の端を此の酸液中に挿入して吹き出せば、銅アムモニア絹糸を生成して液面に浮んで来る。酸の濃さが六規定以下では吹き出されたものが絲状に接續したものととはならぬ。

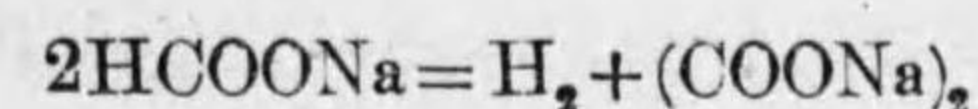
第十八章

蓚酸

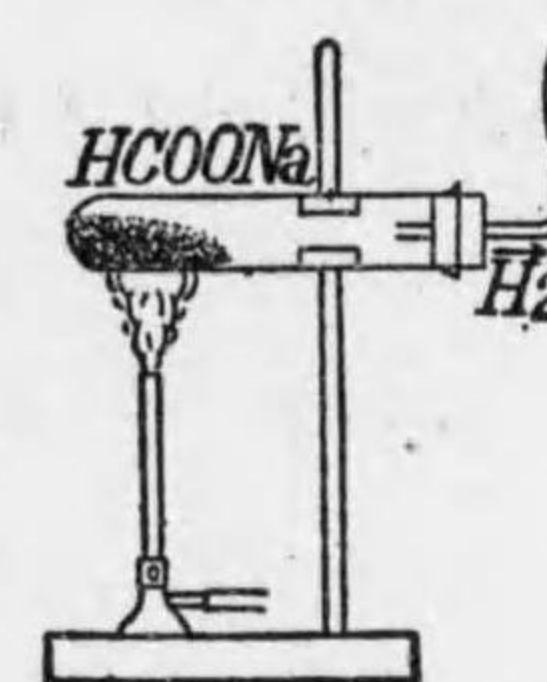
1. 蓚酸 スイバ・カタバミ其の他の植物體中に酸性カリウム鹽又はカルシウム鹽となつて含まれてゐる所謂二鹽基の酸で、2個のカルボキシル基を有し、HOOC-COOHなる化學式で表はされる。二鹽基酸は $C_nH_{2n}(COOH)_2$ なる一般式で表はされる酸類で、マロン酸 $CH_2(COOH)_2$ 、琥珀酸 $C_2H_4(COOH)_2$ 及びグルタル酸 $C_3H_6(COOH)_2$ など何れも二鹽基酸である。此等の中で蓚酸は最も簡単な組成を有し、且つ又最も普通な酸である。

2 分子の結晶水を有する無色針狀の結晶 $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ で、水・アルコール等にはよく溶解するが、エーテルには稍難溶である。有機の酸としては可なり強い酸で、炭酸鹽を分解して炭酸瓦斯を發生する、二鹽基酸であるから酸性鹽を造る許りでなく、エステルなどを造る場合にも、酸としての水素原子の一部をアルキルで置換したもの及び全部を置換したのものをも造れば、又其の一部を金屬で、他をアルキルで置換した化合物などをも造るものである。

2. 蟻酸鹽から蓚酸の製法 蟻酸ナトリウムの結晶を空氣の無い處で約400度に加熱すれば、分解して水素を發生して蓚酸ナトリウムを生成する。



試験管に硝子管を貫けるコルク栓を施し、之に蟻酸ナトリウム約5瓦を取り、圖の如くして加熱すれば、やがて結晶は熔融し、其の一部が炭化するために黒色の塊となる。此のとき管口に點火すれば水素は焰を擧げて燃焼する。水素焰の消えたとき加熱を止め、此の黒色塊を水に挿入して管を破り、内容物を温めて濾過して透明の液となし、之に



鹽化カルシウム溶液を加へれば白色の沈澱を生成する。加熱に際して炭酸鹽をも生成するから、茲に生成した沈澱に醋酸を加へると炭酸瓦斯を發生して炭酸鹽のみは溶解する(炭酸カルシウムが溶ける)が、蓚酸カルシウムは醋酸に不溶であるから、沈澱のまゝで殘存する。濾過して蓚酸カルシウムのみを分別することが出来る。之を硫酸で分解すれば蓚酸が得られる。然し特に蓚酸として遊離させないでも、前記したカルシウム鹽が醋酸に不溶であること、此の不溶の沈澱に鹽酸を加へれば容易に溶解すること等から、蟻酸鹽が蓚酸鹽に變じたことを認めることが出来る。

【注意】 蟻酸鹽を加熱するとき固體が熔融するので、管全體が一樣に加熱されぬために、試験管が破れたがるものであるから、加熱には注意が必要であ

る。

苛性ソーダと酸化炭素とから蟻酸ナトリウムを製取することが出来るから、前記の反応は蔞酸の製法として利用される。

3. 砂糖から蔞酸の製取 300—500c.c. のビーカーに約 120 瓦の濃硝酸を取り、之に蔗糖約 20 瓦を加へ 時計皿を蓋となして湯浴上で徐々に加熱する。聽て褐色の瓦斯(過酸化窒素等)を發生し始めたならばビーカーをドラフトに入れるか、又は室外に取出す。益々烈しい反應を起して盛んに赤褐色の瓦斯を發出し、暫時繼續して瓦斯の發生

第 72 圖



が止む。然る後にビーカー中の内容物を蒸發皿に移し、湯浴上で蒸發して、其の體積が約半分に減ずる程度になつた時、蒸發を止めて自然に放冷すれば、蔗糖の酸化に由つて生成した蔞酸は針狀の結晶となつて析出する。

磁製の濾板を漏斗に入れ、此の板上に内容物を流し出して、結晶と母液とを分別する。母液は再び蒸發して、約半容となるに至らしめて放置すれば更に結晶を析出する。此の結晶をも亦先の濾板上に取つて母液と分別する。茲に得た結晶を出来るだけ少許の熱水に溶解し、其の溶液を少しく蒸發し放置して結晶せしめ、更に再結晶を行へば殆ど純粹の蔞酸が得られる。

4. 鋸屑から蔞酸の製取 此の方法は蟻酸鹽を造つて夫れを蔞酸鹽となすのであるが、二段の反應を一時に行ふのである。工業的にも此の方法は利用される。

濃い苛性カリ液約 200c.c. を取り、之に鋸屑を加へて攪き混ぜて

泥狀物となし、小さい鐵鍋に入れ攪拌しつゝ穩かに加熱する。數分乃至 10 數分間加熱を續けると烈しく泡立つて來る。此の泡は水素の氣泡であるから、點火すると燃焼する。此の時加熱を止めて放冷し、水 100c.c. 許りを加へ温めて濾過し、其の濾液を醋酸で酸性となし、之に鹽化カルシウム溶液を加へれば、醋酸に溶解し難い蔞酸カルシウムの白色沈澱を生ずる。之に鹽酸を加へれば沈澱は容易に溶解する。

【注意】 加熱温度が高きに過ぐれば、生成した蔞酸鹽が著しく分解するから、加熱に注意すること。最も適當の加熱温度は 240 度内外である。

5. 蔞酸の昇華 約 5 瓦の蔞酸の結晶を乾いた試験管に入れ、管口を斜下にして管を横たへて穩かに加熱すれば結晶は熔融し、結晶水を放出して管壁に水滴が附着する(蔞酸は約 30 度で結晶水を失ひ始め、約 100 度で全く無水の物となる)。管の濕れる部分を温めて、乾いたとき其の内容物を別の試験管に取つて穩かに加熱すると、蔞酸は昇華して管の冷處に析出する(昇華温度は 150—160 度である)。無水の蔞酸は潮解性があるから、空氣中に置けば次第に濕りを帯びて來る。

6. 蔞酸の金屬鹽類 蔞酸の鹽類中、アルカリ及びアムモニウム鹽は水に可溶であるが、他の金屬の鹽類は何れも水に不溶である。従つて不溶性の蔞酸鹽は沈澱法によつて容易に生成させることが出来る。

蔞酸アムモニウムの溶液約 50c.c. をビーカーに取り、之に鹽化カルシウム溶液を加へて最早や沈澱の生成せぬ程度に至らせる。茲に

沈澱として生成した蓚酸カルシウムを濾紙上に集め、水にて十分に洗滌し、素焼板の濾紙上に擴げて乾燥させる。

以上と同様にして蓚酸鉛・蓚酸銅等を生成することが出来る。

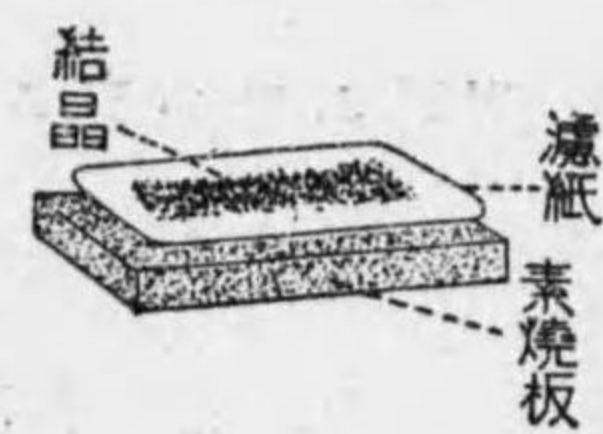
7. 熱による蓚酸鹽の分解 乾燥した蓚酸カルシウム約5瓦を試験管に取り、蟻酸ナトリウムを分解した時と同様にして加熱すれば、先づ熔融して結晶水を放出し、繼て管口より酸化炭素を發生するから、點火すれば青焰を擧げて燃焼する。管中の残留物は炭酸カルシウムであるから、管の冷えたとき之に鹽酸を注加すれば烈しく炭酸瓦斯を發出する。

前と同様にして蓚酸鉛や蓚酸銅を加熱すると、炭酸瓦斯を發生して管中には黑色粉末状の金屬を残留する。

8. 四蓚酸カリウムの生成 酸性蓚酸カリウムは1分子の蓚酸と化合して所謂四蓚酸カリウム ($C_2O_4KH \cdot C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$) を生成する。此のものを俗に醋漿鹽 (Salt of sorrel) といふ。

蓚酸約5瓦を30c.c.の熱水に溶解し、其の4分の1容を取り

第73圖



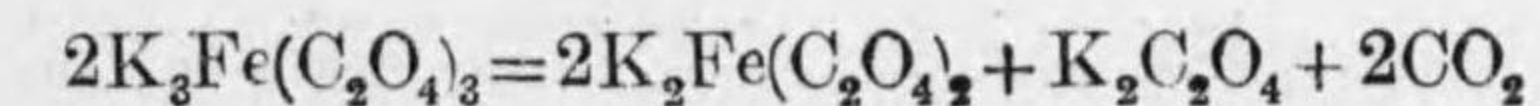
苛性カリ溶液にて正しく中和し、茲に得た溶液に残りの4分の3容を加へよく攪拌して放置すれば、キラキラと光る白色結晶状の沈澱を生成し始める。液を放冷する時は、多量

の四蓚酸カリウムの結晶が得られる。此の結晶の一部を温水に溶かし、鐵銹及び黑色インキの汚點等に塗れば、夫等を溶解して除去するから、此の鹽は斯かる目的に利用することが出来る。

9. 蓚酸第二鐵カリウム 鹽化第二鐵の溶液に蓚酸カリウムの溶液を加へると、蓚酸第二鐵の沈澱を生成し、更に續いて蓚酸カリウムの溶液を加へると、沈澱は溶けて綠色の溶液となる。此の場合は第二鐵イオンは蓚酸イオンと結合して蓚酸第二鐵イオン $[Fe(C_2O_4)_2]^{4-}$ となつて液中に存在するのである。

鹽化第二鐵にアモニア水を加へて新に生成した水酸化第二鐵の沈澱を取り、之に四蓚酸カリウムの溶液を加へて温めても亦綠色の蓚酸第二鐵カリウムの溶液を生ずる。蓚酸又は蓚酸鹽によつて鐵銹の除去されるのは此の理に由る。上の綠色液を濾紙に塗り、其の一部には黃血鹽の溶液を、他の部分には赤血鹽の溶液を滴加して見れば、黃血鹽の處は多少ベルリン青を生じて第二鐵イオンの存在することを示すも、赤血鹽の滴加した部分には全く青色を表はさぬ。由つて第一鐵イオンは全く存在せぬことを知る。

10. 蓚酸第二鐵カリウムと日光 蓚酸第二鐵カリウムは日光の作用を受けると炭酸瓦斯を發生し、還元されて蓚酸第一鐵カリウムと蓚酸カリウムとに分解する。



蓚酸第二鐵カリウムの溶液を模造紙等の白紙に塗りにて暗處で乾かし、其の上に、墨で文字を描いた硝子板或は寫眞の陰畫を載せ、約1分間直射日光に曝せば、日光に觸れた部分は還元されて蓚酸第一鐵カリウムとなる。之に赤血鹽溶液を塗れば還元された部分が青色に變じ、日光を受けぬ部分は色の變化を見ないから、水で洗へば青

焼きの陽畫が出来る。若し又 右の如く處理して得た紙を鹽化白金の溶液に浸せば、蓚酸第一鐵カリウムの還元性のために、光を受けた部分には還元された白金を析出して黒紫色の陽畫が得られる。之を水洗ひして未變化の蓚酸第二鐵カリウム及び鹽化白金の過剰分を洗ひ去ればよい。

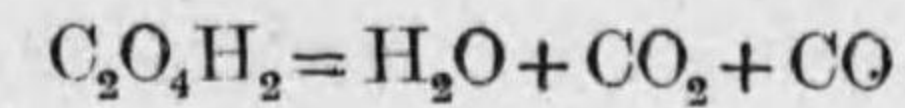
11. 蓚酸及び蓚酸鹽の還元作用 過マンガン酸カリウムの溶液に少許の硫酸を加へ、之に蓚酸又は蓚酸鹽の溶液を加へると、其の還元作用に由りて過マンガン酸カリは直ちに褪色される。重クロム酸カリに硫酸を加へた液に蓚酸を加へると、橙赤色は變じて硫酸クロムの綠色となる。

蓚酸又は其の鹽の溶液に二酸化マンガンを加へても、何等の變化を認めぬが、之に硫酸を加へると盛んに炭酸瓦斯を發生し、硫酸マンガンを生じて溶解する。

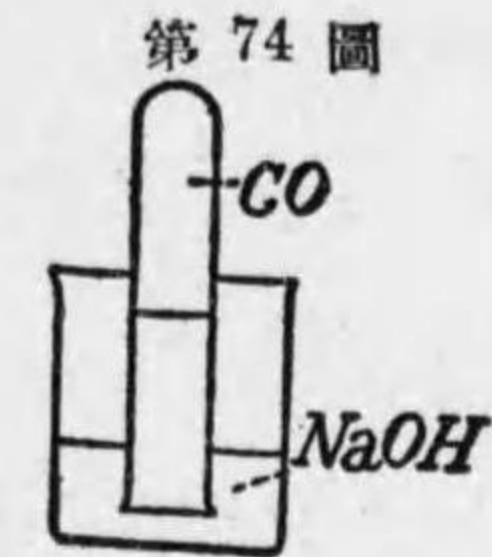
鹽化金の稀薄溶液に蓚酸を加へて少しく温めると、還元された金のために液は赤色・紫色或は赤紫色となる。茲に現れる色は鹽化金の濃さや蓚酸の量等に由つて異なるものである。

12. 蓚酸及び蓚酸鹽の檢出 前記した諸反應は勿論檢出として利用されるが、次の諸反應に由りて檢知することが出来る。

濃硫酸との反應 蓚酸約2瓦を試験管に取り、之に濃硫酸約5c.c.を加へて加熱する。盛んに氣泡を發出する。此のとき管口に點火すれば青色焰を擧げて燃える。此の際次の反應に由つて炭酸瓦斯と一酸化炭素との等量を發生するのである。



發生する氣體を先づ石灰水に導き、其の先に發出して來る瓦斯に點火すれば、石灰水は白濁し、發出瓦斯は燃燒する。



此の際 CO と CO₂ との等容を出す事を檢するには、發生する瓦斯を水中に導いて試験管に集め取り、此の試験管を苛性ソーダ液を入れたビーカー中に倒立して置けば、暫時の後、約其の半容が液によりて充たされる。由つて CO が約半容を充たしてゐることが知られる。

硝酸銀液にて 蓚酸鹽の中性溶液に硝酸銀を加へると白色の蓚酸銀を沈澱する。此のものを煮沸しても蟻酸鹽の場合に見る如く灰黒色の銀を沈澱することはない。又此の白色沈澱は硝酸を加へると容易に溶解する。

鹽化カルシウム液にて 再三記した如く、蓚酸鹽の溶液に鹽化カルシウムを加へると、蓚酸カルシウムの白色沈澱を生成する。此の中に醋酸を加へても沈澱は溶解せぬが、若し鹽酸を加へると容易に溶解する。

第十九章

乳 酸

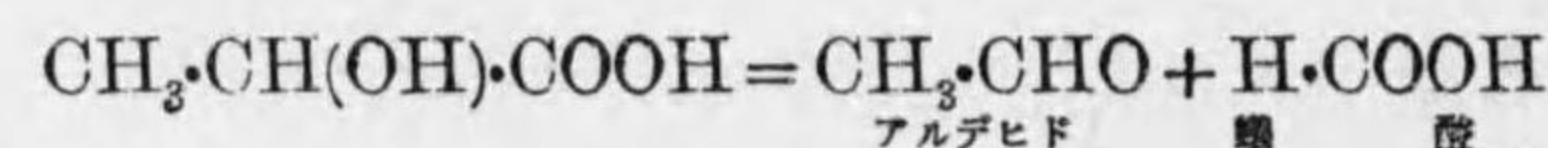
1. 乳 酸 乳酸は酸敗した牛乳の中に含まれてゐる。乳汁中の糖分が乳酸バクテリアの作用に由り乳酸醱酵を起して生成するもので

ある。CH₃·CH(OH)·COOH なる組成を有し、プロピオン酸 CH₃·CH₂·COOH の αC に結合せる H を、OH 基で置換したと見るべきものであるから、α オキシプロピオン酸ともいふ。乳酸の如く、其の分子中に OH 基とカルボキシル基 COOH とを有するものをオキシ酸と總稱してゐる。

オキシ酸は、脂肪酸に較べて一般に水に溶解易いが、揮發性に乏しい。蒸溜すると兎角分解し易く、酸化剤には酸化され易い。酒石酸も亦オキシ酸の一種であるが、二鹽基の酸であるから、此の點で乳酸とは餘程性質を異にしてゐる。

乳酸は粘稠な液體で強い酸味を有し、水・アルコール・エーテル等によく溶解する。純粹のものは 18 度で凝固して結晶狀の固體となるが、頗る潮解性に富んでゐる。熱すれば容易に水の分子を放出して他物に變化するから純粹にすることが困難である。減壓 ($\frac{1}{2}$ 以下) の下でのみ蒸溜することが出来る。

2. 稀硫酸との作用 乳酸は稀硫酸と共に熱すれば容易に分解してアルデヒドと蟻酸となる。

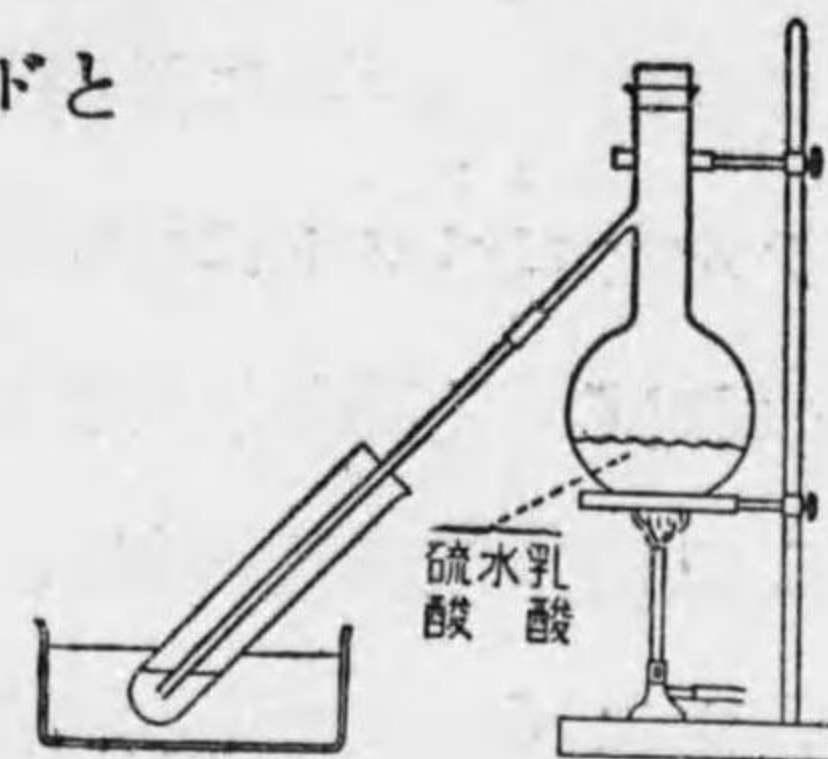


硫酸が濃厚の場合には、生成した蟻酸が分解するために一酸化炭素を發出する。

100-200c.c. の蒸溜フラスコに乳酸 5c.c. と水 10c.c. と濃硫酸 5c.c. とを加へてよく混和し、蒸溜フラスコの側管には長さ 30cm 許りの硝子管を連ね、其の端を 3c.c. 許りの水を入れた試験管内に挿

入し、此の試験管は冷水中に浸して冷却し得るやうに装置し、穩かに温め徐々に沸騰させて暫時續行する。然る時は乳酸の分解によつて生じたアルデヒドと蟻酸とは試験管内の水に溶解する。

第 75 圖



溜出液の臭氣からもアルデヒドの生成が認められるが、硝酸銀のアムモニア性溶液に上の液 2c.c. 許りを加へて

穩かに温めると、銀鏡を生ずるからアルデヒドの生成を知り得る。

蟻酸の生成したことを見るために、酸化水銀少許を乳鉢に取り、之に少許の水を加へ、磨り混ぜて泥狀となし、之に先の溜出液の残りの部分を加へて暫時磨り混ぜ、濾過して不溶の酸化水銀を除き、其の濾液を蒸發すれば、やがて白色の蟻酸水銀を析出し、更に續いて熱すれば金屬水銀の残留するを見る。

又濃硫酸と熱して容易に分解して一酸化炭素を發出することは、管口に點火し、夫れが青焰を出して燃えるので、容易に之を認めることが出来る。

3. オキシ酸の反應 乳酸に限らず α オキシ酸に共通の反應としては、鹽化第二鐵に由り帶綠黄色を表はすことである。乳酸の水溶液 20c.c. を試験管に取り、之に鹽化第二鐵の溶液 1 滴を加へると、液は帶綠黄色となる。酸液の稀薄な場合には、水について鹽化第二鐵液 1 滴を加へたものと比較して見るとよく解る。此の色は苛性ソーダ液を加へると消失する。

4. 乳酸はエーテルにて抽出される 10c.c. の水に 1-2c.c. の乳酸を溶かし、之に 5c.c. のエーテルを加へ十分に振盪して放置すれば、乳濁状の液は次第に透明となりて二層に分れる。其の上層をなすエーテルをピペットにて吸取り、時計皿に流し出してエーテルを蒸發し去れば、粘稠な乳酸が残る。

5. 乳糖から乳酸の製取 酸敗した牛乳約 500c.c. をフラスコに取り、之に 50-60 瓦の乳糖と約 100 瓦の沈降性炭酸カルシウムを加へ、更に腐敗しかけたチーズの少量を細分して加へ、充分に攪拌振盪して、約 40 度の温度に保つて放置すれば、乳糖が醗酵して乳酸を生成する。酸が生成するに従ひ、炭酸カルシウムと作用して乳酸カルシウムとなり、炭酸瓦斯の泡を立てる。乳酸醗酵は中性液に於て良く進行し、酸性液にては中止するから、酸を生成するに従つて炭酸カルシウムで中和するのである。1 日に 1-2 回宛振盪し約 1 週間を経過すれば、醗酵が終つてフラスコの内容物は稍々粘稠となる。之に水 500c.c. 許りを加へてよく攪拌し、暫時煮沸して熱い間に濾別する。濾液を蒸發皿等に移して放冷し自然に液を蒸發させれば、次第に乳酸カルシウムが析出する。此の結晶をサクシオンを用ひて濾別し、成るべく少量の沸騰水に溶かし、放冷して再結晶を行ふ。サクシオンによつて母液と分ち、素焼板上で乾かす。斯くして得たものが乳酸カルシウムである。

此の乳酸カルシウムを稀硫酸で分解し、硫酸カルシウムを除いたものからエーテルで抽出すれば乳酸が得られる。

第 二 十 章 酒 石 酸

1. 酒石酸 酒石酸は $\text{HOOC}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ なる組成の酸で、2 個のカルボキシル基と 2 個の水酸基とを有し、所謂二オキシ二鹽基酸である。琥珀酸 $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$ の水素 2 原子を 2 個の水酸基で置換したとも見られるから、二オキシ琥珀酸ともいふ。異性體があるが、普通の酒石酸は遊離状又はカリウム鹽・カルシウム鹽等となり、果實の汁液中に含まれてゐる。葡萄汁は酒石酸鹽の含量が特に多い。葡萄酒醸造の際に醸造桶の底に堆積する「酒石」は酸性酒石酸カリウムを主成分としてゐる。酒石酸は之から製取することが出来る。

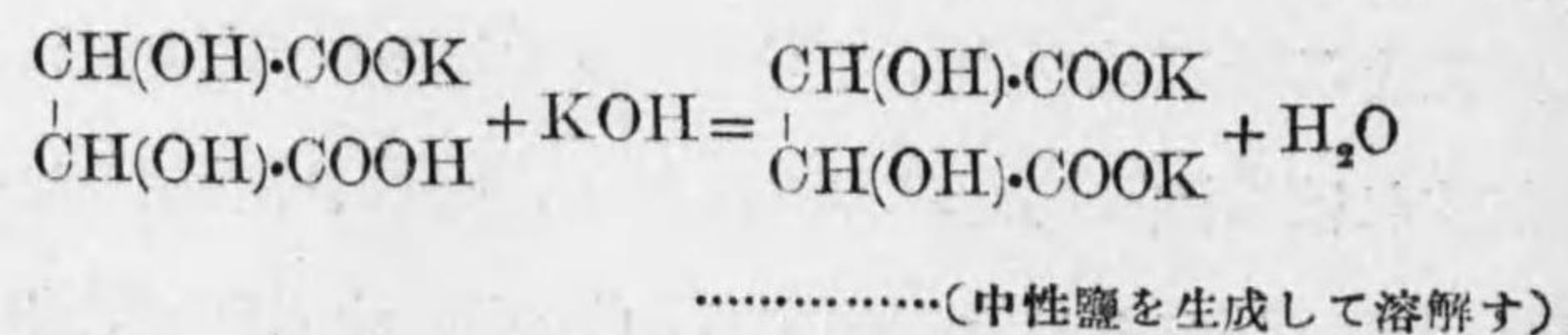
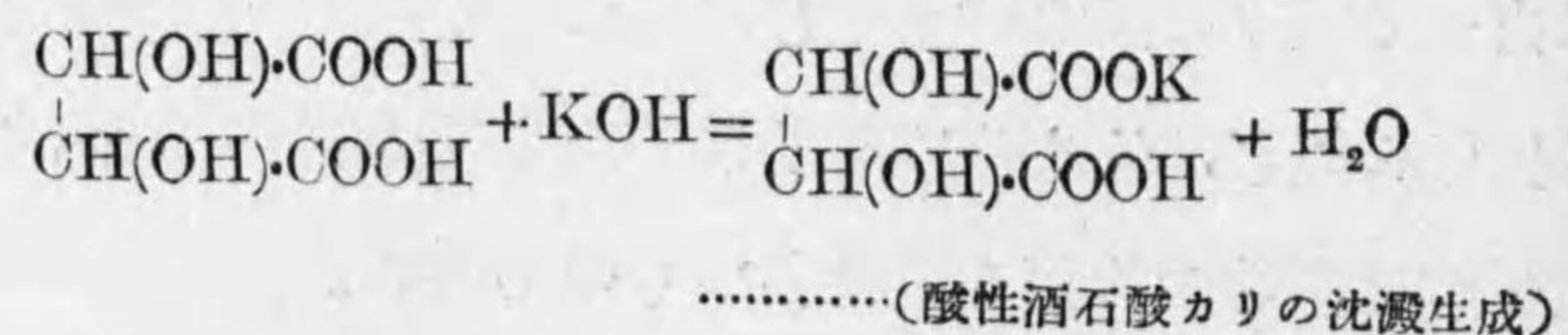
酒石酸は水に溶解易い無色の結晶をなし、其の溶液は可なり強い酸性反應を呈する。アルコールには稍々溶解難く、エーテルには更に難溶である。融點は 170 度であるが、融點以上に熱すれば温度の高低に由つて種々の無水物を生じ、更に強く熱すれば分解して褐色となり黒色に變じ、恰も焦げた砂糖の如き臭を放つ。硫酸・硝酸等の酸類や酸化剤等の作用も受け易いものである。

2. 加熱による酒石酸の分解 2-3 瓦の酒石酸を試験管に取り、徐徐に加熱すれば熔融状態を呈するに至り、夫れと同時に褐色に變じて焦げた砂糖に類する臭を發生する。此の際、水 無水炭酸・メタン・醋酸・蟻酸・アセトン等諸種の物質を化生する。

3. 酒石酸と濃硫酸 上記の実験の如く少許の酒石酸を試験管に取り、之に濃硫酸を加へる。常温では見るべき変化もないが、少し温めると反応を起して褐色を呈し、矢張り砂糖の焦げるやうな臭を放つ。更に温度が昇ると著しく泡立つて来る。此の際二酸化炭素・一酸化炭素・亜硫酸瓦斯等を発生する。

4. 酒石酸カリウムと酸性酒石酸カリウム 酒石酸は二鹽基の酸であるから二種の鹽を造る。カリウム鹽としては中性のものは可溶であるが、酸性鹽は溶解度が小さい。

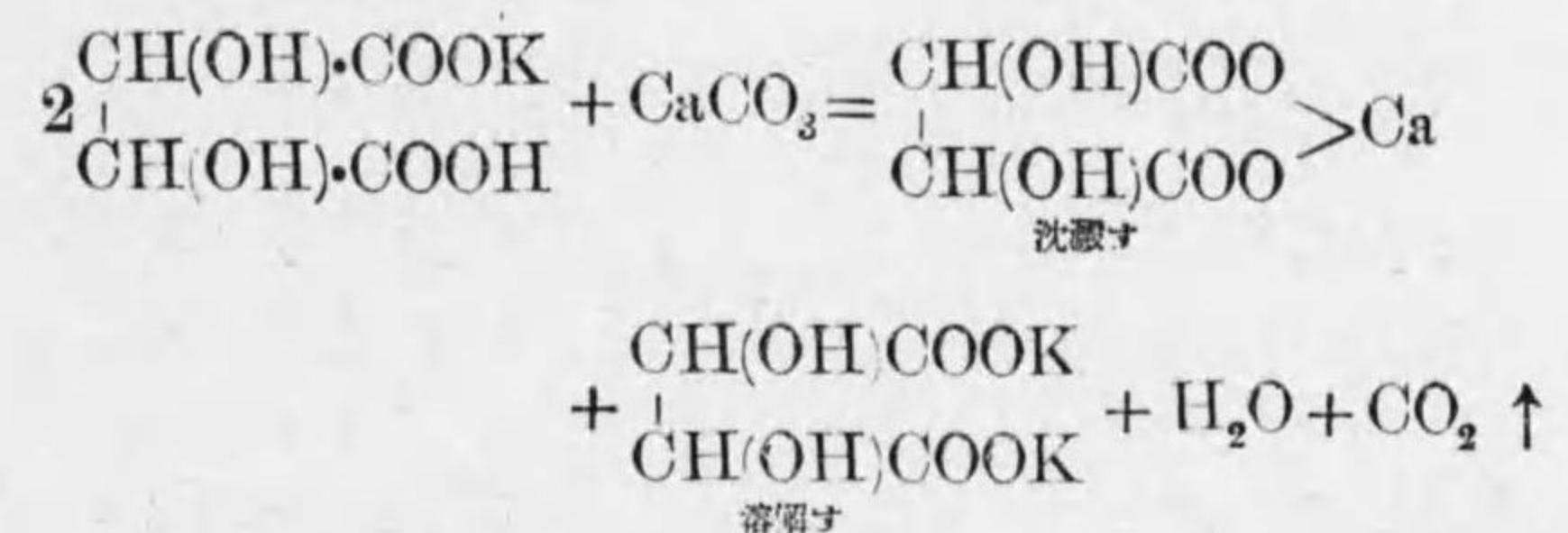
酒石酸の 20-30% 溶液を造り、其の 10c.c. を試験管に取り、之に苛性カリの溶液を滴々加へて振盪する。やがて白色結晶状の沈澱が析出し始め、苛性カリを加へるに従つて其の量を増すが、遂には過量のアルカリに由つて其の沈澱が溶解して透明の液となる。之は次式に見る如く、初めは溶解度小なる酸性鹽を生じて析出し、更に過量のアルカリと反応して溶解度大なる中性鹽となるためである。



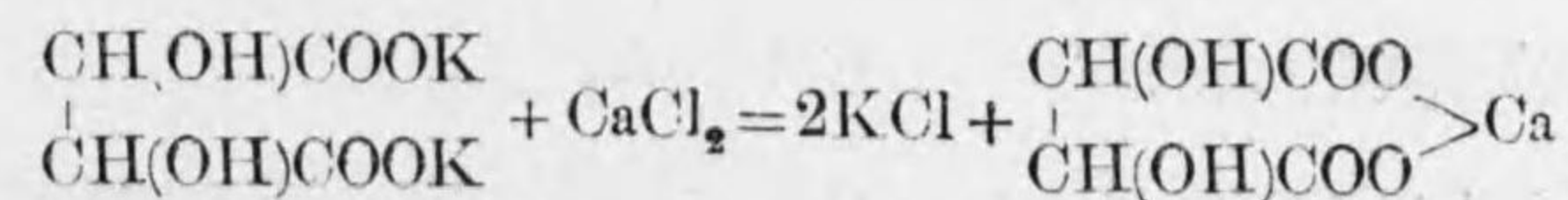
酸性酒石酸カリはアルコールを含める水には更に難溶である。苛

性カリに限らず、總てカリウムイオンを含める液を濃酒石酸の溶液に加へると、酸性酒石酸カリを沈澱するから、カリウムイオンを検出するに、此の反応を利用することも出来る。

5. 酸性酒石酸カリウムから酒石酸カルシウムの生成 前節の如くして酸性酒石酸カリウムの沈澱を生成した時、之に沈降性炭酸カルシウムを加へると、盛んに炭酸瓦斯を發出して酒石酸カルシウムの沈澱を生成する。混合液を煮沸し、更に炭酸石灰を加へ、氣泡の發出せぬ程度に至らせる。此の際次式の反應に由り酒石酸カルシウムと中性酒石酸カリとを生成する。



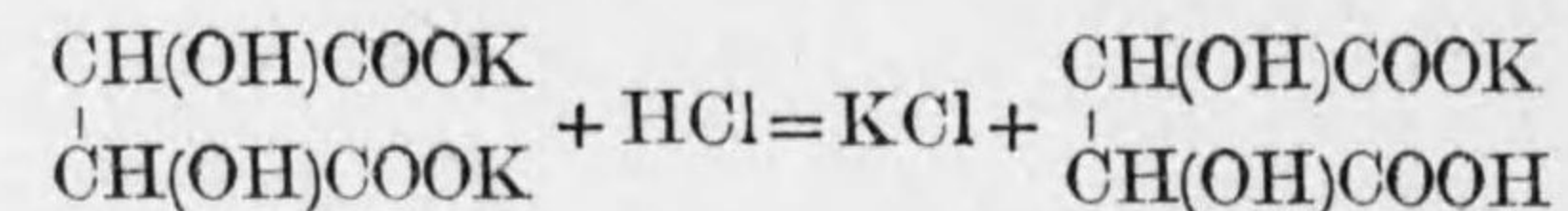
反應式の示す處に依れば、酸性酒石酸カリの半分量だけがカルシウム鹽となり、残り半分量は可溶性鹽として存在してゐる理であるが、事實上其の一部が溶解して存在することは、上の濾液に鹽化カルシウム液を加へて見れば、白色の酒石酸カルシウムの沈澱を生成することによつて證明される。其の際の變化は



6. 酒石英より酒石酸の製取 酒石英は酒石から再結晶法によつて得た酸性酒石酸カリである。之より酒石酸を造るには前項の反應を

利用し、炭酸石灰を加へて炭酸瓦斯の發生せぬ程度に至つた時、更に鹽化カルシウム液を加へ、酒石酸をカルシウム鹽として完全に沈澱させる。此の沈澱を集め取り、傾瀉法に由り水にて再三洗滌し、之に當量の稀硫酸を加へ液を煮沸して濾過する。其の濾液を蒸發すれば、溶存した硫酸カルシウムが析出するから之を除き、其の液を放冷すれば酒石酸の結晶を析出する。

7. 酒石酸カリウムより酸性鹽の析出 酒石酸に苛性カリ又はカリウムイオンを加へて、酸性酒石酸カリウムの析出する事は前に述べたが、濃い酒石酸カリウムの溶液に無機酸の少許を滴加すれば、次式の反應に由つて酸性鹽を生成して析出する。



過量の無機酸に由つて、此の結晶は再び溶解する。

8. 酒石酸カルシウム 酒石酸に石灰水を滴加すれば酒石酸カルシウムを生成するが、酸が全く中和される迄は沈澱は生成せぬ。之は蓆酸と異なる點である(蓆酸は全く中和されない内で、もカルシウム鹽を沈澱する)。されば酒石酸の溶液からは鹽化カルシウムに由つてはカルシウム鹽の沈澱は起らぬ。故に鹽化カルシウムによりて酒石酸カルシウムを沈澱さすには、中性可溶性の酒石酸鹽の溶液によらねばならぬ。

酒石酸カリウム又はアムモニウムの溶液、或は酒石酸を苛性アルカリにて正しく中和したものに鹽化カルシウムの溶液を加へる。斯くても尙ほ沈澱の起らぬ時は液を軽く硝子棒でかきまぜる。然る時

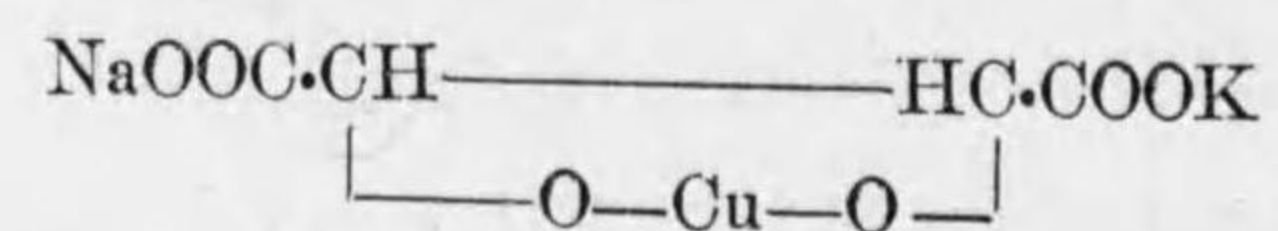
は試験管の内壁に硝子棒の觸れた處に白い筋となつて沈澱を起し始め、カルシウム鹽が沈澱する。此の沈澱を濾別し、濾紙上の沈澱に苛性アルカリ液を反覆注加すれば、沈澱は全く溶解する。此の液を煮沸すれば、不溶性のカルシウム鹽を析出して液は白濁する。此の反應は酒石酸の特有反應の一つと見られるから、酒石酸や可溶性の酒石酸鹽の鑑識に利用される。

9. 酒石酸及び其の鹽の還元性 硝酸銀のアムモニア性溶液を脂氣の附かぬ清淨な試験管に取り、之に酒石酸ナトリウム又はロツセル鹽の溶液(適當の濃さにて可)を加へて放置すれば、常溫に於ても銀を析出して銀鏡を造る。湯にて溫め、又は日光に曝して徐々に溫めれば、還元反應が一層速かである。

10. ロツセル鹽の製法 ロツセル鹽は酒石酸カリウムナトリウムで、フェーリング溶液の製法に利用される。市販品もあるが、之を造るには次の方法に依れば良い。

酒石酸の飽和溶液 50c.c. 許りを造り、其の溶液分を傾瀉して流し出し、之に苛性カリ溶液を滴々加へて酸性酒石酸カリウムの結晶狀の沈澱を析出させ(上澄に苛性カリ液を滴加してもより、之に炭酸ソーダの溶液を加へて溫めると、次第に結晶が溶けて、盛んに炭酸瓦斯の氣泡を發生する。やがて炭酸瓦斯の發出せぬ程度になつた時ソーダの滴加を止め、液を蒸發して濃厚なものとして放冷すれば、ロツセル鹽の結晶が析出する。酸性酒石酸カリウムを造つて實驗する代りに最初から酒石英を用ひてもよいことは勿論である。

11. **ロッセル鹽は金属の水酸化物を溶かす** 硫酸銅の溶液少許を取り、之に苛性ソーダ液を加へて水酸化銅の沈澱を生成せしめ、此の沈澱にロッセル鹽の溶液(又は中性の酒石酸アルカリ液)を加へると、水酸化銅の沈澱は溶解する。此の際、水酸化銅は次の如き組成のものとなつて、アルカリに可溶性の物質となるのである。



獨り銅鹽に限らず、鐵・アルミニウム・クロムの鹽の溶液は、酒石酸・枸橼酸・グリセリン等のオキシ化合物の存在に於ては、アルカリ溶液から水酸化物を沈澱せぬものであるが、其の理は水酸化銅の場合に見るが如き生成物を造るためである。

12. **フェーリング溶液** 糖類の検出又は定量に利用されるフェーリング溶液は、硫酸銅と苛性ソーダとから生成した水酸化銅をロッセル鹽に溶かしたものの、苛性アルカリ液である。此の溶液は緩やかな酸化剤であつて、還元性の物質の存在では亞酸化銅を沈澱するが、時の経過に由り其の作用が鈍るから、左記二種の溶液を用意置き、使用に際して其の等量を混合して使用する。

(甲液) 結晶硫酸銅 34.6 瓦を水に溶かして 500c.c. とする。

(乙液) ロッセル鹽 173 瓦と苛性ソーダ 6 瓦とを水に溶かして同じく 500c.c. とする。

13. **酒石酸鉛より焦性鉛の製法** 酒石酸鹽の溶液に醋酸鉛の溶液を加へると、白色不溶性の酒石酸鉛を沈澱する。此の沈澱を濾し取

り水で十分に洗つて乾燥する。此の粉末を試験管に入れて強熱すれば黒色に變じ、臙で還元した粉末状の鉛を残す。此の粉末状鉛を空氣中に振出せば、發火燃焼して黄色の酸化鉛となる。燒いて分解した時、管にゴムの密栓を施して空氣の入込まぬ様にし、放冷したものを空氣中に振出しても發火する。

14. **酒石酸の検出法** 諸種の反應に依つて検出することが出来る。其の多くは既に記述した。即ち、

- (1) 燒いて黒く焦げ、砂糖の焦げるやうな臭を放つ。
- (2) 中性溶液に鹽化カルシウムを加へれば、酒石酸カルシウムが沈澱し、此の沈澱が苛性ソーダに溶けること、且つ之を沸騰して白濁の起ること。
- (3) 硝酸銀のアムモニア性溶液から銀鏡を造ること。
- (4) 酒石酸又は其の可溶性の鹽に硫酸第一鐵の溶液 1-2 滴を加へ、之に過酸化水素水數滴を加へると黄色を表はす。之に苛性ソーダを加へて液をアルカリ性になると美しい紫色を呈する。之をモーレル氏反應 (Mohler's reaction) といふ。

第二十一章

ベンゼン

1. **ベンゼン** ベンゼンは又ベンツオールともいひ C_6H_6 なる分子式を有する一種の炭化水素で、工業上ではコールタールの分溜に依

りて得らるゝ軽油より製取する。軽油は比重約 0.97 で、ベンゼンの外其の同族體なるトルエン $C_6H_5 \cdot CH_3$ ・キシレン $C_6H_4(CH_3)_2$ などを含み、更に石炭酸・クレゾール・ナフタレン・アニリン・ピリヂンなどをも含む。コールタールより製した市販のベンゼンはチオフェン C_4H_4S と稱する含硫化合物の微量を夾雜してゐるのが普通である。けれども安息酸と石灰とから製取したものは斯かる夾雜物を含むことはない。

ベンゼンは一種の臭氣ある流動性無色の液で、比重 0.884、沸點 80.5 度、融點 5.4 度である。點火すれば油煙に富む焰を擧げて燃焼する。水には溶解し難きも、アルコール・エーテル・アセトン等にはよく溶解する。此のものは硫黄・燐・沃度等をよく溶解するのみならず、脂肪・油の類並に植物性の揮發油・アルカロイドなどをもよく溶

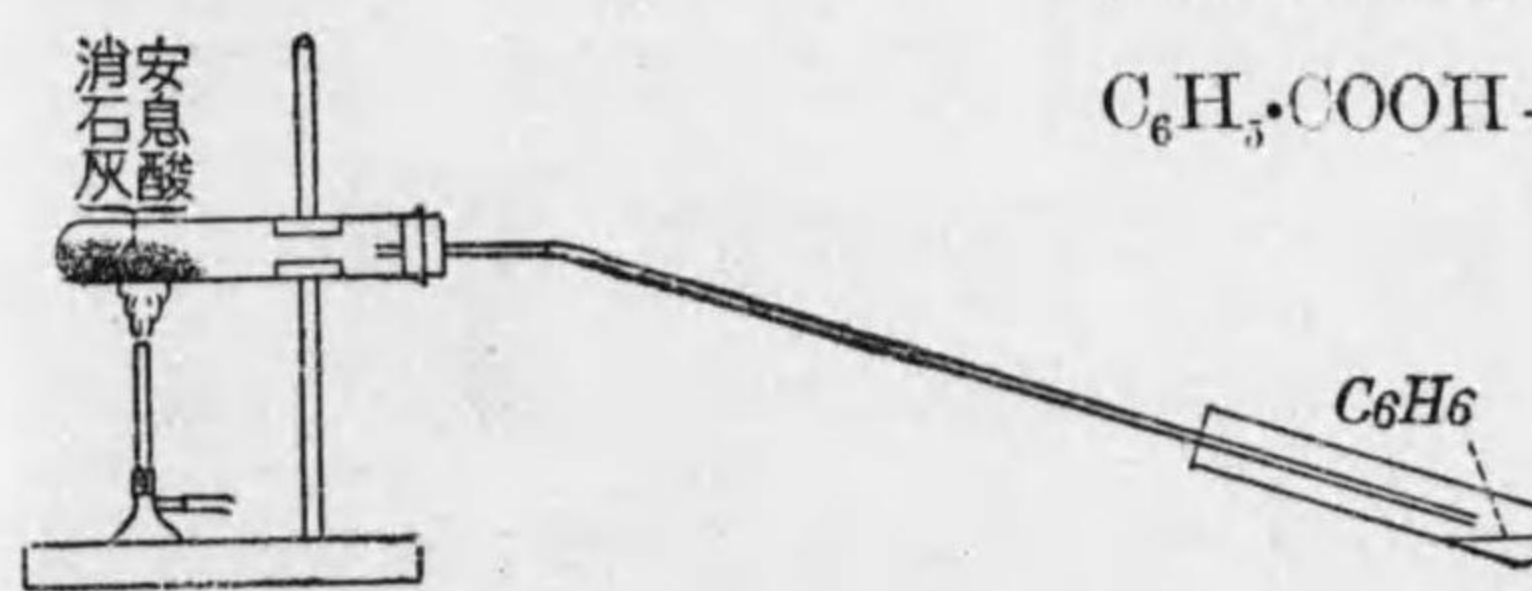
| [名稱] | [化學式] | [融點] | [沸點] |
|----------------|-----------------------|--------------|--------|
| トルエン(トルオール) | $C_6H_5CH_3$ | -93° (凝固) | 110° |
| キシレン(キシロール) | $C_6H_4(CH_3)_2$ | | |
| o-キシレン | | -28° | 142° |
| m-キシレン | | -54° | 139° |
| p-キシレン | | 15° | 138° |
| エチルベンゼン | $C_6H_5 \cdot C_2H_5$ | — | 134° |
| トリメチルベンゼン | $C_6H_3(CH_3)_3$ | | |
| 1.2.3. へミメリトール | | — | 175° |
| 1.2.4. シユウドクメン | | — | 170° |
| 1.3.5. メジチレン | | — | 164.5° |

解するから溶劑として利用される。ベンゼンは化學的に安定の物質で、よく酸化劑や還元劑の作用に耐へる性質がある。されども又種々の藥品と作用して諸種のベンゼン誘導體を生成する。

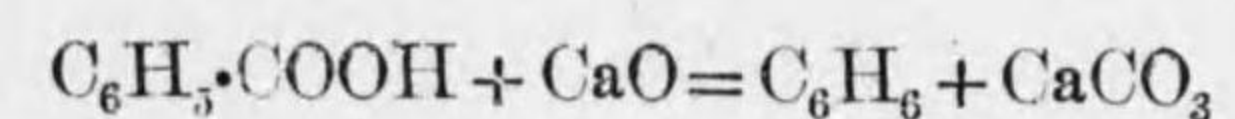
2. **ベンゼン同族體** ベンゼンの水素原子をアルキルで置換したと見るべき化合物の一族をアルキルベンゼン同族體といふ。其の最も簡單なものはトルエンで、キシレンは其の次に位するものである。此等同族體の數種について、其の化學式及び物理的性質の 1-2 を前表に明示した。

3. **安息酸よりベンゼンの製取** 安息酸 5 瓦と消石灰の粉末 5 瓦とを取りてよく混合し、之を硬硝子製の試験管に入れ、更に其の上に 2-3 瓦の消石灰粉を加へ、硝子管を貫いたコルク栓を施し、此の硝子管には長き硝子管を連ねて冷却器となし、圖の如く發生管を横倒しにして強熱すれば、1-2c.c. のベンゼンを溜出する。此の際

第 76 圖

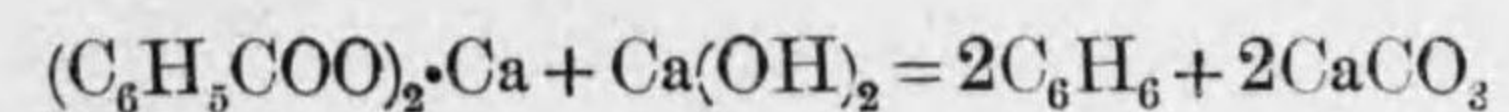


の反應は次式に示す通りである。



安息酸に代ふる
に安息酸カルシウ
ムと等量のソーダ

石灰とを加へ、前と同様に強熱しても亦ベンゼンを生成する。



上の割合の混合物の稍々多量をレトルトに取りて蒸溜すれば水分を含めるベンゼンを得る。之を分液漏斗に入れ水の層を流し出し、

残留分を鹽化カルシウムと共に振盪して再蒸溜すれば、精製したベンゼンが得られる。

4. 粗製ベンゼン中のチオフェンの検出 チオフェンはベンゼンと略ぼ同一の沸點を有し、市販品のベンゼン中には必ず之を混有して居る。之を検出するには濃硫酸の數 c.c. を取つて、之にイサチン $C_6H_5NO_2$ の結晶 1 片を溶かし、此のものに等容の可檢ベンゼンを加へてよく振盪する。ベンゼン中にチオフェンが含まれる時には、液は濃青色を呈する。之をインドフェニン反應といふ。チオフェンが含まぬものに就ても同様の反應を試みて比較すると良い。

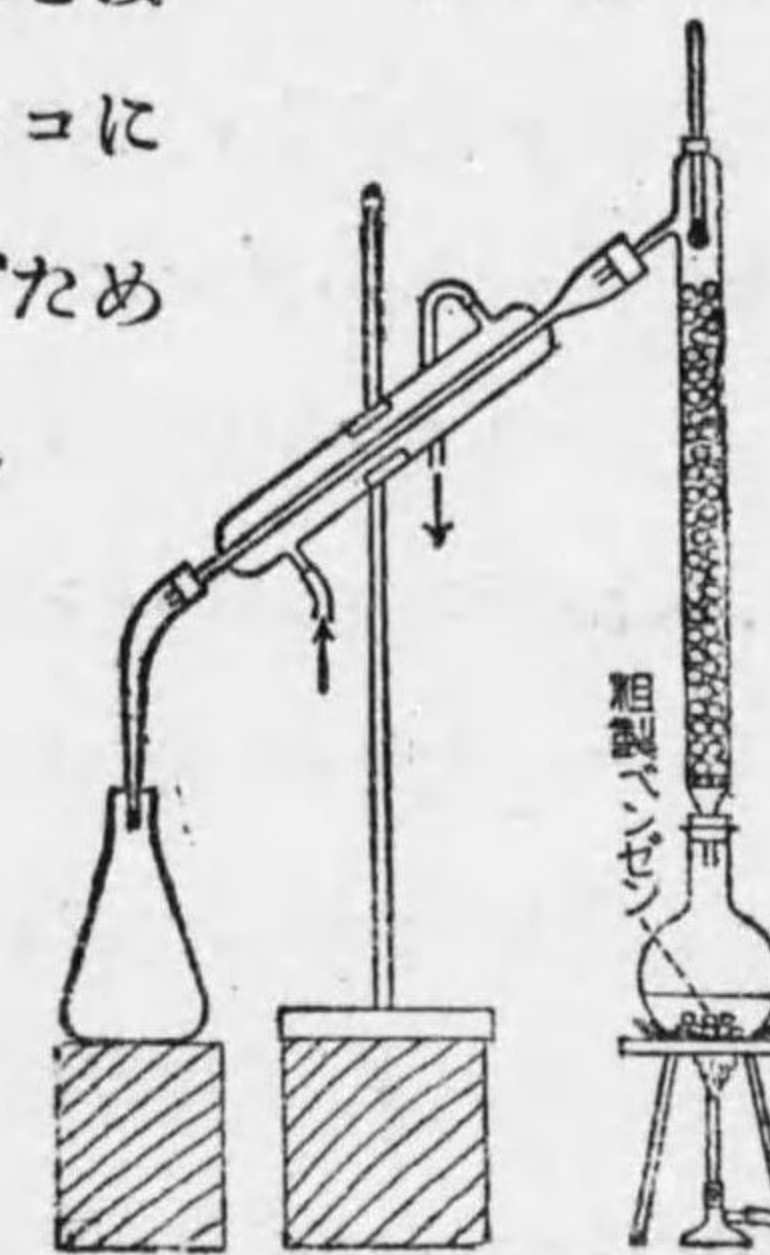
5. 粗製ベンゼンの精製法 粗製ベンゼンに 50% ベンゼンとか 90% ベンゼンとか呼ばれるものがある。其の意味は、粗製ベンゼンについて、其の 100c.c. を蒸溜し、100 度以下の温度で溜出する部分が 90c.c. なるものが所謂 90% ベンゼンで、50c.c. を溜出するものが 50% ベンゼンである。90% ベンゼンは約 70% のベンゼンと 24% のトルエンとを含み、其の外種々の夾雜物を含有する。之を精製して純ベンゼンを得るには次の如き操作に依る。

稍々大形の分液漏斗に 100c.c. の粗製ベンゼンを取り、之に約 10 c.c. の濃硫酸を加へて振盪し、暫時放置して二層に分れた時、其の酸液の層を流出して除去し、然る後水を加へて數回洗滌を反覆し、更に稀苛性ソーダ溶液 10c.c. 許りを加へて洗滌し、更に水にて洗滌する（漏斗内で水やアルカリ液を加へて振り、二層に分れた時上層を残して下層だけを流出して棄却する）。斯く洗滌したものを鹽化カルシウムで十分に乾燥して分溜する。元來ベンゼンは 80 度

でトルエンは 111 度で沸騰するが、兩者を混合したものは唯 1 回の蒸溜だけでは完全に分別することは出来ないが、最初に溜出する部分はベンゼンを多量に含み、後に溜出するものは次第にトルエンの量を増して来るから、分溜を反覆すれば兩成分に分けられる譯である。之を行ふには圖に示したやうな分溜管を使用するのが便利である。分溜管には寒暖計を挿入し且つ冷却器を接續して分溜を行ふ。即ち乾いた丸底フラスコに洗滌乾燥したベンゼンを入れ、突沸を防ぐため素焼片數個を入れる。斯くして火を加減して溜出滴が毎分 60 滴位の速さで行ふ。

先づ 80 度以下で溜出する部分を集め取つて受器を變へ、次に 80—85 度で溜出する部分を第二の受器に集め、第三の受器には 85—90 度の部分を、斯くして

第 77 圖



5 度宛の差で受器を變へ、100 度以上に達したとき火を去り、フラスコ内の残液を他の器に流出する。

次に第一の受器の部分に其の蒸溜フラスコに入れ、温度 80 度に達したとき火を去つて、第二の受器の液を蒸溜フラスコに加へて蒸溜し、85 度に達したとき火を去つて第三の受器の液を加へ、順次斯の如くして残留分と溜出分とを分ける。

前と同様の操作を繰返して、79 度以下の溜出分（第一）、79—82 度の溜出分（第二）、82—85 度の溜出分（第三）、85—100 度の溜出分（第四）

とフラスコ内の残留分とを分ち取る。斯くして得た第二即ち79—82度間の溜出分は殆ど皆ベンゼンであるが、更に之を次の如き方法により結氷せしめて純粹にする。

即ち此の溜出分を小ビーカーに入れ、此のビーカーを氷と食鹽との寒劑中に入れて、絶えず攪拌しつつ冷せば殆ど全部が氷結する。残留液を小ピペットにて吸ひ取り、次にビーカーを寒劑より引上げて内容物を融かし、小フラスコ内に移し、ナトリウム片少許を加へて水分を除き、カルシウム管を貫いたコルク栓を施して放置し、然る後蒸溜フラスコに流し出し、沸點(80.4度)に注意して蒸溜する。

6. ベンゼンの鑑識 有機化合物の純粹であるか否かを鑑識するには、融點の測定・沸點の測定など物理的方法が利用される。然し此處では多少不純であつても、此の油狀物がベンゼンであることを判定するとして、次の方法を記す。

(1) ビーカー又は試験管に水を充たし、夫れにベンゼンを數滴加へる。此の液滴は水面上に浮ぶ。水面にあつても點火すれば油煙に富んだ焰を出して燃える。

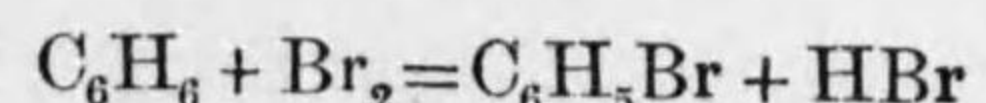
(2) 強硝酸 2c.c. に濃硫酸 2c.c. を加へて混合液をよく冷却し、之にベンゼン數滴を加へる。一度赤褐色を見ることがあるが、よく振盪すれば黄白色に濁る。暫時放置して後、多量の水中に流し込めば、黄色油狀の物質が器底に集まる(之はニトロベンゼン)。其の臭を嗅げば苦扁桃に似た快香を放つものである。

7. ベンゼンが酸化劑に堪えること 試験管に 1c.c. 許りのベンゼ

ンを取り、之に炭酸ソーダの溶液 1—2c.c. と過マンガン酸カリの溶液少許を加へて振盪するも、其の色は變化しない。若しトルエンについて右と同様の試験をすれば、臙て褐黒色の二酸化マンガンの水化物を生成し、トルエンが酸化されたこと(過マンガン酸カリの還元されたこと)を示す。斯の如く、酸化劑に由りてベンゼン核に變化を起すことは困難であるが、側鎖を成せる部分は酸化され易いものである。

8. ベンゼンと臭素 ベンゼンと臭素とは適當の状況の下で反應して、其の水素を臭素で置換した化合物を造る。トルエンの如き側鎖を有するものについては、臭素又は鹽素の作用する場合、状況の如何に由りて、核の水素の置換することもあれば側鎖の炭化水素について置換の起る場合もある。

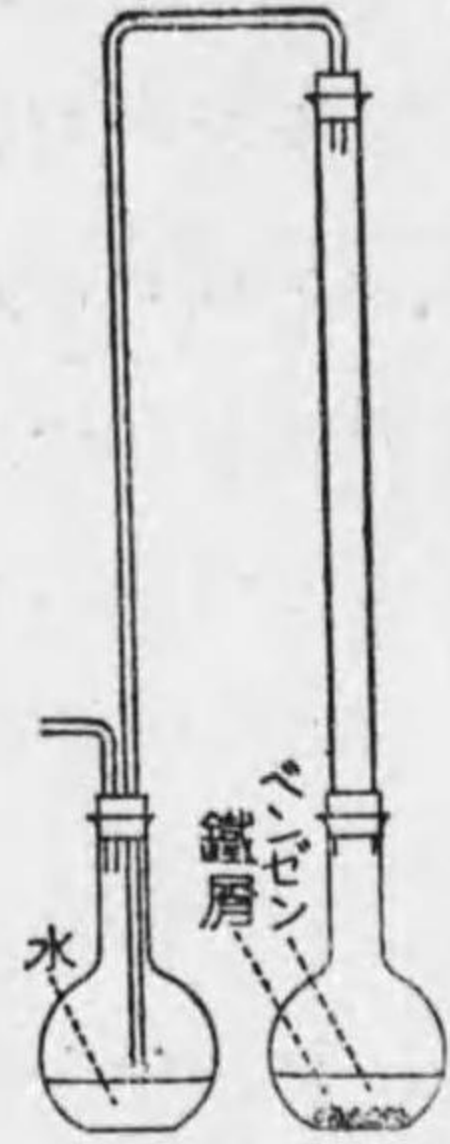
ベンゼンの少許を試験管に取り、臭素遞傳體として鐵屑(新たな面を有するもの)少許を加へ、更に臭素の少量を加へて振盪すると熱を發生して管口より白煙を放つに至る。此の際次式の如く反應してプロムベンゼンを生成するのである。ベンゼン核の水素2原子が置換されて二プロムベンゼンをも生成する。



發出する白煙は臭化水素のためである。1. 日間放置した後、試験管内のものを、ビーカーの水中に注加すれば、油狀の重き液が器底に析出する。

9. プロムベンゼンの製法 300c.c. の丸底フラスコと内徑1糎内外の太き硝子管(長さ約60糎)とを取りて圖の如く装置し、フラスコ内には

第 78 圖

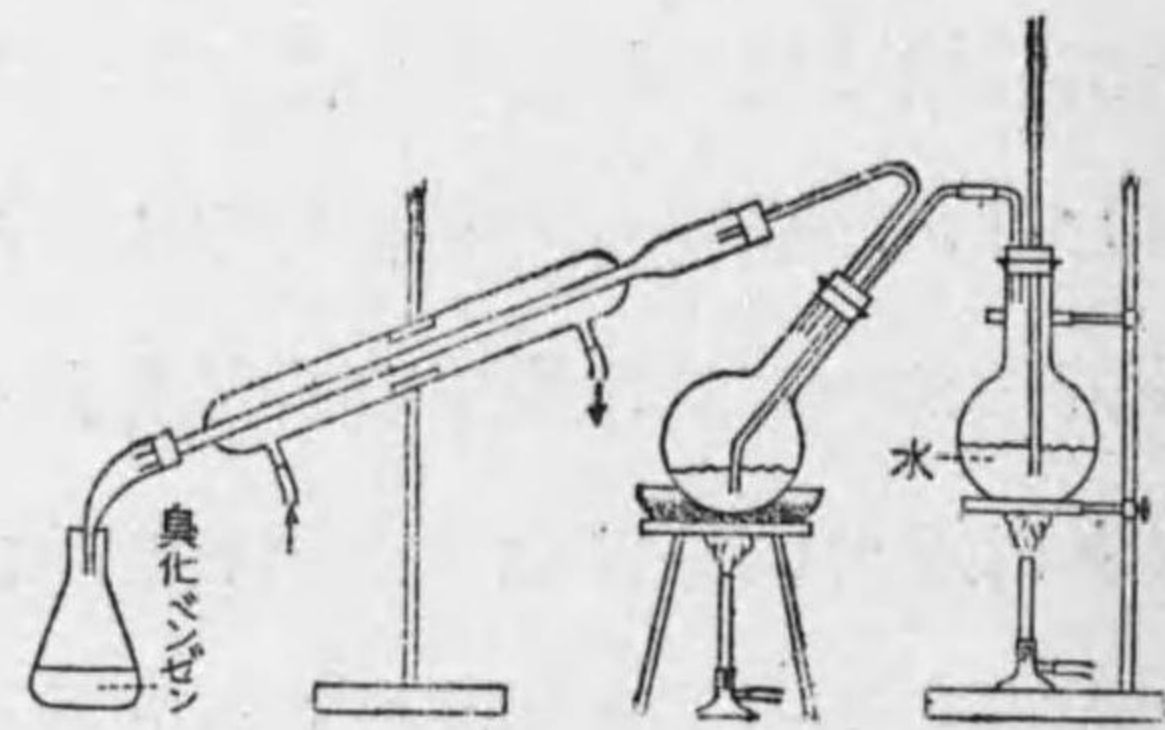


ベンゼン約 30 瓦と鐵屑 1 瓦許りとを加へ、フラスコを氷と水とにて冷しながら、分液漏斗を用ひ硝子管の開端から約 60 瓦の臭素を加へる。次に反應生成物たる臭化水素を溶かし去るために、圖に見る如き曲管と水を入れたフラスコとを手早く、太硝子管の端に接続する(水で冷さぬ場合には臭素を滴加するや直ちに烈しく反應の起ることがある)。若し暫くして反應の起らぬ場合には

フラスコを冷す氷水を取去り、場合によつては少しく温めて反應を誘發する。反應が終り沸騰状態が静まつた時、徐々に加熱して臭化水素分並に過剰の臭素を驅出する。臭素蒸氣の發出全く止んだ時に、フラスコの内容物を多量の水中に流し出す。生成物は重き油狀液として下層をなし、水は上層をなすから再三水洗した後、ブロムベンゼンを水蒸氣と共に蒸溜する。

水蒸氣蒸溜は他物質の製造精製の際にも屢々行はれるから、其の方法を附記する。之を行ふには第 79 圖の如く装置し、水蒸氣發生用のフラスコの栓には安全管として長さ 50-60cm. の硝子管を貫く、被蒸溜物を入れたフラスコには内容物の突沸を防ぐために、タイル片數個を入れ、且つ此の内に多量の水蒸氣の凝縮することを避ける

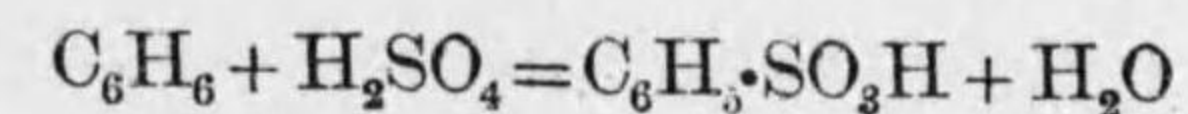
第 79 圖



ために、砂皿上にて適當に加熱する。然る時は無色油狀のブロムベンゼンが溜出する。蒸溜の進行に従ひ冷却管内に固體物質の析出を見ることがある。之は二ブロムベンゼンであるから、其の時には受器を變へ、冷却器内に冷水の循環することを止めて溶解流出させるやうにする。

油狀物として先に溜出した一ブロムベンゼンを水より分ち取り(分液漏斗)、鹽化カルシウムで乾燥し再蒸溜を行ひ、150-160 度の間の溜出分を取れば略ぼ純粹の一ブロムベンゼンである。

10. ベンゼンスルホン酸の生成 ベンゼンを濃硫酸に加へると溶解し、其の水素原子はスルホン基(SO₃H)で置換されてベンゼンスルホン酸を生成する(只一つのスルホン基の置換の場合は次式に依る)。



發煙硫酸なれば反應は速く進むが濃硫酸では反應は遅い。5c.c. の發煙硫酸に 2-3c.c. のベンゼンを加へれば容易に溶解するのを見ることが出来る。然しスルホン酸を製取するには次の如き方法に依る。

11. ベンゼンスルホン酸の製法 250-300c.c. のフラスコに發煙硫酸約 25c.c. を取り、フラスコの栓には直立冷却器を附し、冷却器の開端を経て、分液漏斗内にとつた約 20c.c. のベンゼンを少量宛加へては振盪する。斯くて全量のベンゼンを加へ盡した後、フラスコを熱してベンゼンの全部を溶解させる。斯くて生成したスルホン酸を硫酸液より分別するには食鹽の飽和溶液を利用する。即ち食鹽

水約 200c.c. を取り、之を攪拌しつつ前記フラスコ内の酸液を徐々に流し込む。然る時は熱を發生し、多少の鹽化水素瓦斯を發出する。此の時析出する不溶分を濾過し、濾液を氷と水とにて十分に冷せば板狀の結晶としてベンゼンスルホン酸ナトリウムの結晶を析出する。暫時放置して結晶の析出が完了した後、サクシオンを用ひて濾別し、出來得る限り液分を吸引し、然る後、サクシオンの作用を止めて、此の沈澱上に食鹽水を注加し沈澱が食鹽水に十分に浸された時、再び吸引し、斯くして2回洗滌を行ひ十分に硫酸及び鹽酸分を除去した後、素焼板上に擴げて乾かす。斯くて多少の食鹽を含んだスルホン酸ナトリウムが得られる。

食鹽水の代りに、沈降性炭酸石灰を用ひてスルホン酸及び硫酸を中和し、硫酸カルシウムを沈澱させ可溶性のスルホン酸カルシウムと分別してカルシウム鹽を造ることも出来る。遊離の酸を得るには Ca 鹽又は Ba 鹽に適當量の硫酸を加へて分解するか、又は鉛鹽を硫化水素で分解するかの方法に依る。

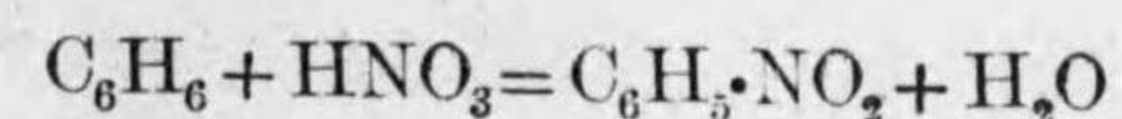
ベンゼンスルホン酸に限らず、總てスルホン酸は潮解し易く結晶し難いが、鹽はよく結晶する。

第二十二章

ニトロベンゼン及びアニリン

1. **ニトロベンゼン** ニトロベンゼンはベンゼンの水素原子をニトロ基で置換したと見るべきもので、 $C_6H_5 \cdot NO_2$ なる組成を有し、淡黄色油狀の液で苦扁桃油に類する特種の快香を有する。比重 1.208, 沸點 205 度、強く冷せば結晶となり、其の融點は 3 度である。蒸氣は有毒であるが、石鹼の香料などとしても用ひる。然し主なる用途はアニリン製造の原料で、其の他アゾベンゼン・ベンチデンなどの製造にも供し、時には又酸化劑として利用されることもある。

2. **ニトロベンゼンの生成** ベンゼンに濃硫酸と濃硝酸との混合物を作用させれば、次式に従つてニトロベンゼンを生成する。

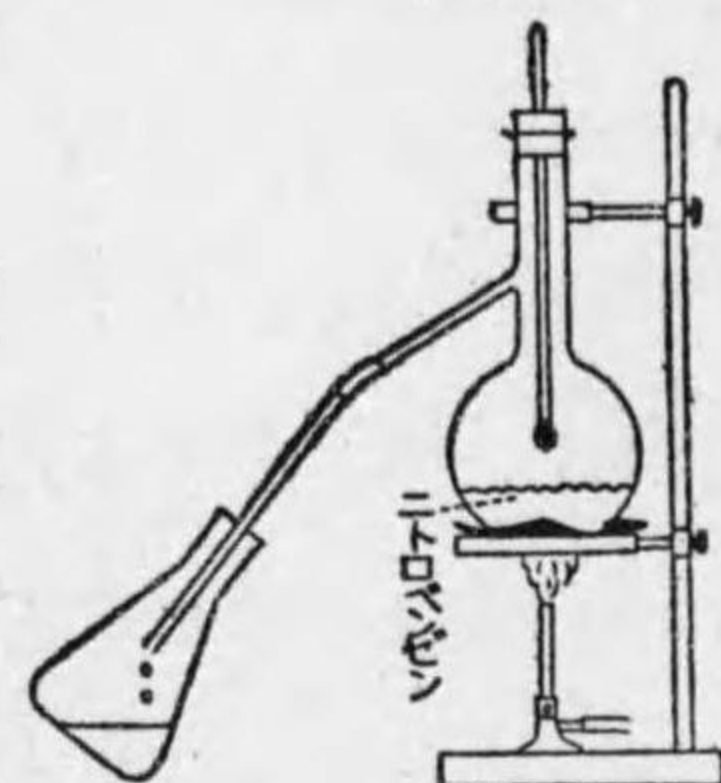


此の反應の際温度が昇ればデニトロベンゼン(主に) $C_6H_5(NO_2)_2$ をも生成する。試験管に濃硫酸 4c.c. と濃硝酸 2c.c. との混合物を造り之を冷した後、その中に約 1c.c. のベンゼンを注加して振盪する、最初赤褐色を呈するが、やがて淡黄色となる。よく振盪し少しく温めて後、管の内容物をビーカーの水中に注加すれば油狀の液滴が器底に集まる。上水を流し出し 1—2 回水洗し其の臭を嗅げばニトロベンゼンの特臭がある。

3. **ニトロベンゼンの製法** 稍々多量のニトロベンゼンを製取するには上記の量を増せば良い。濃硝酸 100c.c. をビーカーに取り攪拌

しつゝ之に 150c.c. の濃硫酸を混和し、冷水にてよく冷した後、500c.c. のフラスコに移し、約 50c.c. のベンゼンを一度に約 2c.c. 位宛右の混酸中に注加する。フラスコは冷水にて冷しながらよく振盪し、反應によつて熱せられたものが冷えた時、次の滴加を行ふ。斯くしてベンゼンの全量を加へ盡した時、約

第 80 圖



60cm. の硝子管を貫いたコルクを栓となし(空気冷却器として)温度 60 度の湯浴上で温めて反應を完了させる。然る時は生成したニトロベンゼンは混酸の上面に浮んで層をなす。此の時フラスコの内容物を多量の水の中に注加して攪拌すれば、酸は水にて稀釋され、ニトロベンゼンは器底に沈む。

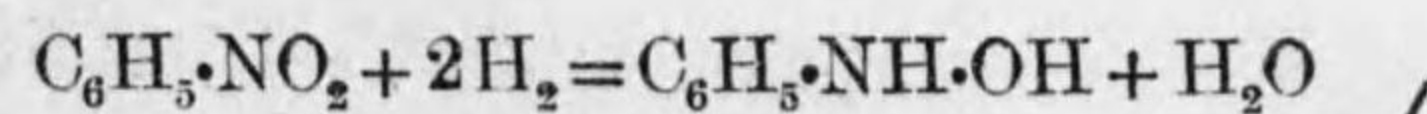
分液漏斗を用ひてニトロベンゼンを水より分ち取り、酸を中和するため、炭酸ソーダの水溶液を加へてよくかき混ぜ、次に水にて洗滌する。水より分ち取つたものに鹽化カルシウムを加へて乾燥し、硝子綿を用ひて濾別し、其の濾液を蒸溜フラスコに移し、長い硝子管を接続して空氣冷却器となして蒸溜し、204—208 度の間で溜出する部分を集め取る。フラスコ内に少量の殘留物を見るが之は主にデニトロベンゼンである。之をも溜出させようとする時、やゝもすると爆發することがあるから、蒸溜の終りに近づいた時には注意を要する。

4. ニトロベンゼンの溶解 ニトロベンゼンは水より重く水には不溶であるが、アルコール・エーテル及びベンゼンなどにはよく溶解

し、氷醋酸・濃硫酸などにも溶解するが苛性アルカリ液には溶解せぬ。ニトロベンゼン約 2c.c. を試験管に取り、之に 1—2c.c. のベンゼンを注加すれば互に混和して溶液となる。此の混合液に濃硫酸 5c.c. 許りを注加して振盪すれば、液は二層に分れ、ベンゼンは硫酸に溶解せずして上層をなし、下層はニトロベンゼンの硫酸溶液となる。此のものをビーカーに汲んだ多量の水の中に注加すれば、ベンゼンは水面に浮び、ニトロベンゼンは油状の滴をなして器底に沈む。

5. ニトロベンゼンの還元 ニトロベンゼンは錫又は鐵と鹽酸、若しくは亞鉛と醋酸の如き酸性溶液に於て還元すればアニリンを生成し、中性液で還元すればフェニルヒドロキシルアミンとなる。

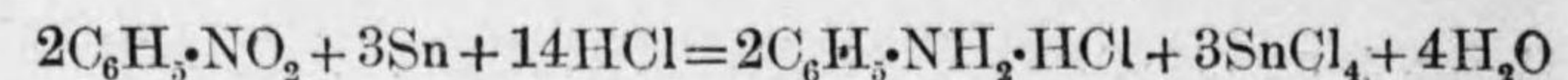
水とアルコールとの等容混合液數 c.c. を試験管に取り、之に數滴のニトロベンゼンを滴加し、更に鹽化カルシウム溶液數滴を加へ、之一匙の亞鉛粉を混じ、よく振盪して後 1—2 分間煮沸すればニトロベンゼンの還元によりフェニルヒドロキシルアミン $C_6H_5 \cdot NH \cdot OH$ を生成する。



フェニルヒドロキシルアミンは一種の鹽基で酸と鹽を造る。還元性に富み、フェーリング溶液を還元し、硝酸銀のアムモニア性溶液を還元して銀鏡を造る。上に得た液を濾過し此の濾液に就て還元反應を試みれば、明かに其の特性を見る事が出来る。

6. ニトロベンゼンよりアニリンの生成 酸性溶液に於てニトロベ

ンゼンを還元すればアニリンを生ずる。例へば錫と鹽酸とでは



簡単に此の反應を實驗するには、試験管にニトロベンゼン約2c.c.を取り、之に約3瓦の粒狀錫を加へ、更に濃鹽酸を少量宛加へる。鹽酸の注加に由り烈しき反應を起して發熱するから、其の反應が靜まるのを待つて次の鹽酸少量を加へ、順次斯くの如くして全量約5c.c.の濃鹽酸を加へ、然る後管を振り動かしつゝ暫時煮沸を續けて反應を完了せしめ、管を冷水にて冷す(生じたアニリンは鹽酸と化合し鹽酸アニリンとなる)。此の反應液からアニリンを遊離さすために苛性ソーダ液を加へ、初めに生成する水酸化錫が溶解し盡すのを度合とする。然る時はアニリンは油狀の滴をなして析出する。ピペットを用ひ、此の油狀物を取出してアニリンの反應を見る。(アニリンの反應は後に記す)

7. アニリンの製法 稍々多量のアニリンを製取するには次の方法に依る。500c.c.のフラスコに稍々太き硝子管を貫いたコルク栓を施し、フラスコ内にはニトロベンゼン30c.c.と粒狀錫60瓦とを入れ、硝子管を通して約130c.c.の濃鹽酸を少量宛加へる。鹽酸の注加に由り烈しき反應を起すから、前項所説の如く一度に5—10c.c.宛を加へてよく振盪し、フラスコは流水にて冷すやうにして注加する。鹽酸の注加を終つた後フラスコを湯浴上に載せて30—60分間煮沸する。茲に生成した鹽酸アニリンを分解するため、先づ水100c.c.を加へて稀釋し、フラスコ内に錫の殘存する場合には内溶液のみを別器に流し出し、之に100瓦の苛性ソーダを約150c.c.の水に

溶かしたものを加へる(可なり發熱を見る)。液を蒸溜フラスコに移し、水蒸氣蒸溜を行へば、アニリンは稍々黄色を帯んだ油狀物として溜出する。最初の溜出物は乳狀をなすが繼て透明となる。斯くて冷却器内に殆どアニリンを認めぬ程度に至るまで蒸溜を續ける。溜出液を分液漏斗に移して水と分別する。

茲に分別した水中には多少のアニリンを溶含してゐるから之を取除くため50c.c.許りのエーテルを加へてよく振盪し、此のエーテル分を分ち取つて先のアニリンと合せる。之をフラスコに移し、其の中に棒狀苛性カリ數片を加へ密栓を施して1夜放置する(苛性カリはアニリン中の水分を攝取して落ける)。此のアニリン液のみを乾燥蒸溜フラスコに取り、湯浴上で加熱してエーテルを溜出せしめた後、金網上で180—184度間に溜出する部分を集め取る。

8. アニリンの性質 アニリンは焦げ臭き異臭を有する無色油狀の液で、空氣と光とに觸れると褐赤色に變ずる。比重1.024、沸點184度、零下8度にて凝固する。蒸氣に點火すれば油煙に富む焰を出して燃える。水に僅に溶解するのみであるが、アルコール・エーテル・アセトン・二硫化炭素・油類等にはよく溶解する。他の諸性質に就ては項を追うて記述する。

9. 漂白粉液との反應 試験管に水を取り之に數滴のアニリンを加へてよく振盪すると、溶けて油狀物を認めぬやうになる。之をビーカーの水中に流し出し、其の中に漂白粉の透明溶液又は次亞鹽素酸ソーダの溶液少許を加へると美麗なる紫色を呈する。此の反應はア

ニリンの鋭敏な検出法となる。

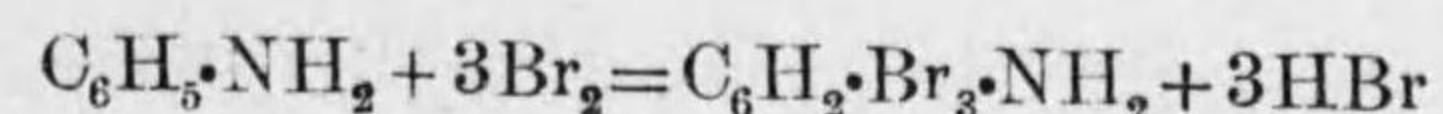
10. **アニリン鹽の生成** アニリンはリトマスやフェノールフタレンによつてアルカリ性を検知することは出来ないが、鹽基であるから酸と化合して鹽を造る。例へば鹽酸と化合して鹽酸アニリン $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl$ となる。此のものを特にアニリン鹽と稱する。鹽酸のみならず硝酸・硫酸等とも化合して夫々硝酸アニリン・硫酸アニリン等を生成する。アニリンの鹽類は何れもよく水に溶解し、純粹のものは無色の結晶をなすが、永く空氣に觸れると赤色又は黒紫色に變化する。

ビーカーに水 5c.c. とアニリン 5c.c. とを取り、之に濃鹽酸 10c.c. を加へる。アニリンは全く溶解するが、液が冷却するに従つて結晶を析出する(アニリン鹽)。サクシオンを用ひて液を濾別し、結晶をビーカー中に移し、湯浴上で加熱し過剰鹽酸の蒸氣を驅出すればアニリン鹽が得られる。アニリン鹽の飽和溶液を造り、之に鹽化白金の溶液を加へれば白金鹽化水素酸アニリン $(C_6H_5 \cdot NH_2)_2H_2PtCl_6$ の黄色板状の結晶を析出する。

11. **アニリン鹽の分解** アニリン鹽の溶液にアルカリを加へると分解してアニリンを析出する。アニリン鹽の濃い液數 c.c. を試験管に取り、之に苛性ソーダ溶液を加へると、アニリンを析出するため乳白色に濁りやがて油状のアニリンの滴を生ずる。

12. **アニリンと臭素との反應** アニリン又はアニリン鹽の溶液に臭素水を滴加すれば、臭素の色は忽ち消失して白色の沈澱を生ず

る。更に臭素水を滴加して液が黄色を呈するまで加へる。此の際は次の反應によつて三ブロムアニリンを生成する。

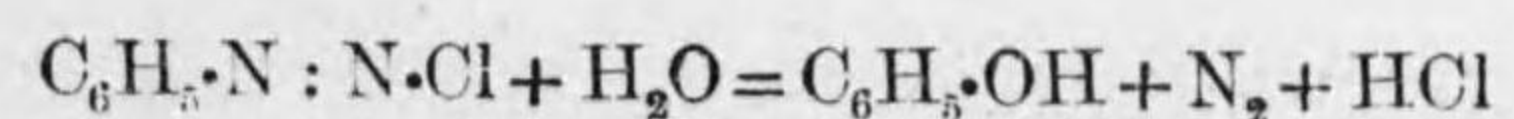
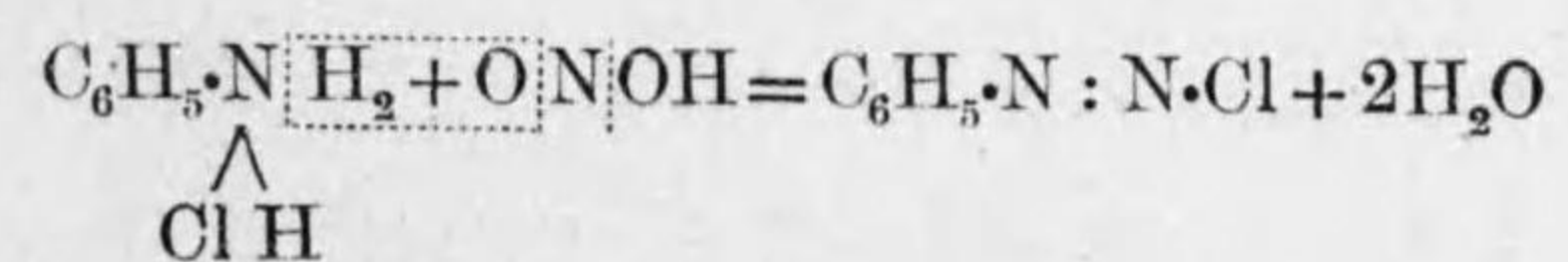


此の沈澱を取り、アルコールに溶解し、結晶皿に入れて放置すれば純粹の結晶が得られる。

13. **アニリンと硫酸及び重クロム酸カリとの反應** アニリンに重クロム酸カリと硫酸とを作用さす時は、硫酸の濃さに由つて反應の結果を異にする。

蒸發皿に數滴の濃硫酸を取り、硝子棒の端にアニリンの1滴をつけて兩者をよく攪き混ぜ、之に重クロム酸カリの溶液 1-2 滴を加へてよく攪拌すれば、深青色を表はす、此の反應も亦アニリンの鑑識に利用される。又稀硫酸と重クロム酸カリとの混合液にアニリンを加へれば液は黒色となる。此の際生成するものはアニリンの酸化に由るベンゾキノン $C_6H_4O_2$ である。

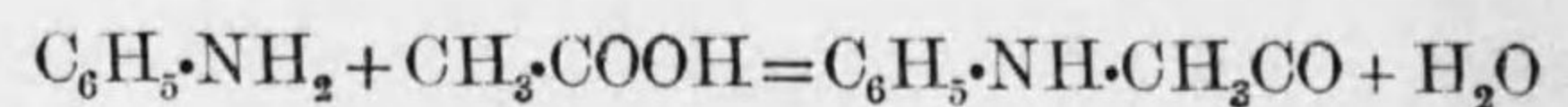
14. **アニリンと亞硝酸との反應** アニリン鹽に亞硝酸を作用すれば鹽化デアゾベンゼン $C_6H_5N : NCl$ を生成するが、其の溶液を熱すると分解し、窒素瓦斯を發生して石炭酸 $C_6H_5 \cdot OH$ を生ずる。其の際の反應式は



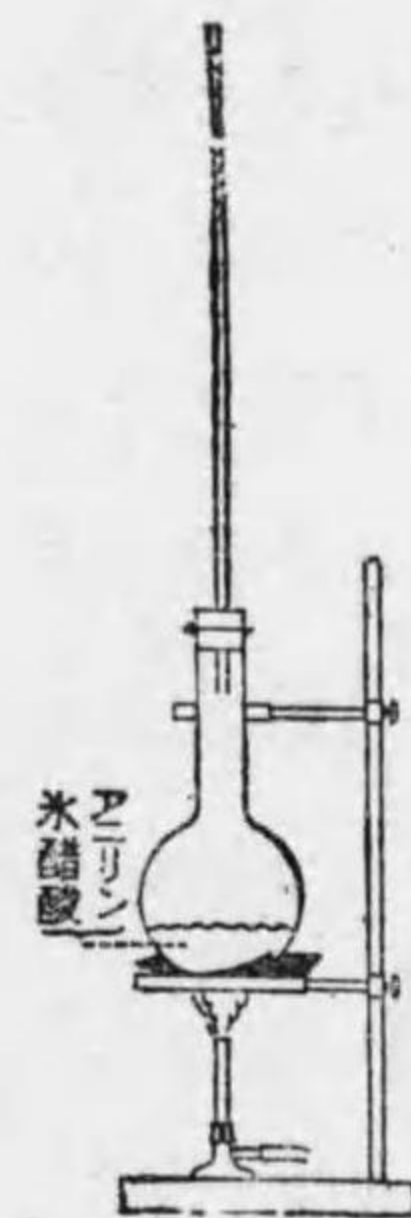
濃鹽酸 2c.c. に水 5c.c. を加へたものにアニリン 1c.c. を溶かし、

冷えたとき、之に亞硝酸ナトリウムの溶液 5c.c. を加へて振盪し、徐々に加熱すれば盛んに窒素瓦斯を發生する。

15. アンチフェブリンの製法 約300c.c.の丸底フラスコに長さ1米許りの硝子管を貫いたコルク栓を施し、フラスコ内にはアニリン 20 瓦と、氷醋酸 25 瓦とを入れ、徐々に加熱して沸騰を繼續する(3—5時間)。然る時はアセトアニリド(アンチフェブリン)を生ずる。



フラスコ内の熱き内容物をビーカーの冷水中に注加すれば、粗製のアセトアニリドが結晶する。之を精製するには此の結晶を 10% のアルコールを含む熱水に溶かし、骨炭にて脱色し熱き内に濾過して放冷し、再結晶を行へば良い。



第 81 圖

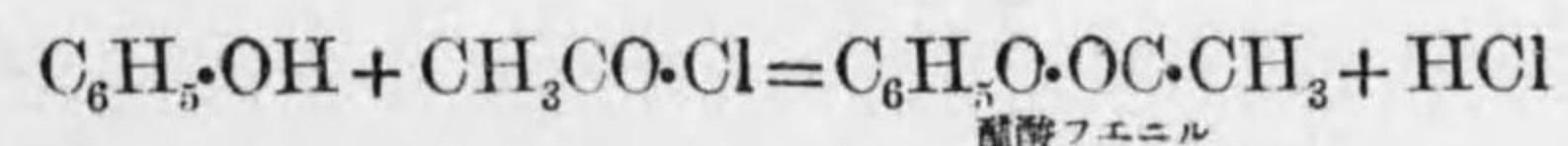
第 二 十 三 章

石炭酸、ピクリン酸及びフェノールフタレン

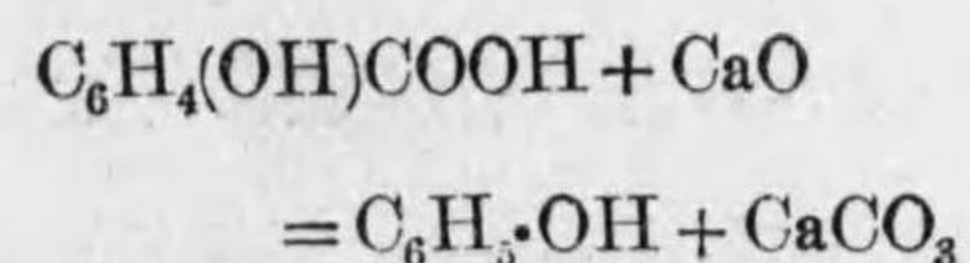
1. 石炭酸 石炭酸はコールタール中に見出されるもので、工業用のものはコールタールが唯一の原料である。唯其の微量は草食動物の尿の中にも見出される。ベンゼンの水素1原子を水酸基で置換した化合物で $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH}$ なる化學式を有し、潮解性のある無色の結晶で空氣と光とに觸れると赤色に變ずる。氷點は 42 度、沸點は 182 度で、特異の臭氣を有し、有毒にして皮膚を烈しく靡爛させる。水

には少しく溶解し 20 度の時水の 15 量に對し其の 1 量が溶解するに過ぎぬが、アルコール・エーテル其の他の有機性溶媒にはよく溶解する。水蒸氣と共に蒸溜する事が出来る。

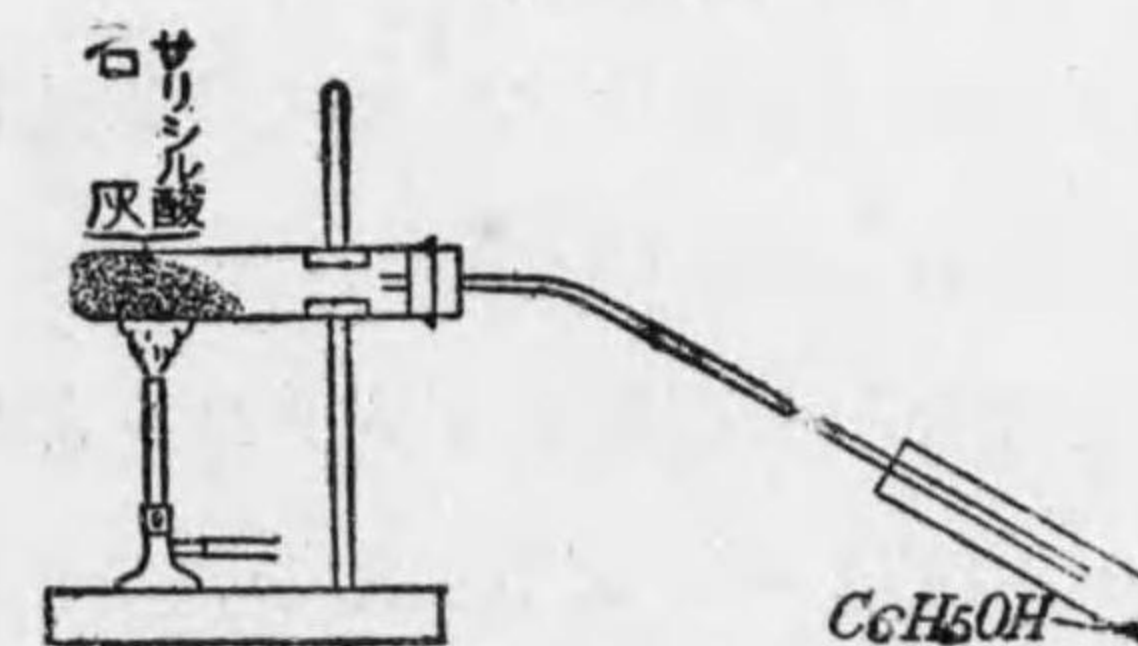
含水結晶 $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (融點 96 度) を造り易く、工業用のものは 95 乃至 90% の含水結晶を含み、其の容器を温水中に浸して置けば容易に熔融する。化學組成から見ると脂肪族の第三アルコールに相當するので、オールの語尾を附しフェノールといふが、酸の性質を有するために石炭酸といふ。即ちアルカリと化合して鹽を生ずるが、炭酸アルカリとは鹽を造らぬ。石炭酸アルカリはよく水に溶け、炭酸瓦斯によりて分解される。一般のアルコールと同様に酸とエステルを生成するが、直接の反應に由つては生成せぬから、多くは酸無水物或は酸鹽化物と作用させてエステルを造る。例へばアセチルクロライドとは次式の如く反應する。



2. サリシル酸より石炭酸の製法 硬質の試験管にサリシル酸と生石灰との等量混合物を入れ、長硝子管を貫いたコルク栓を施して強熱する時は、次の反應に由つて石炭酸を生成する。



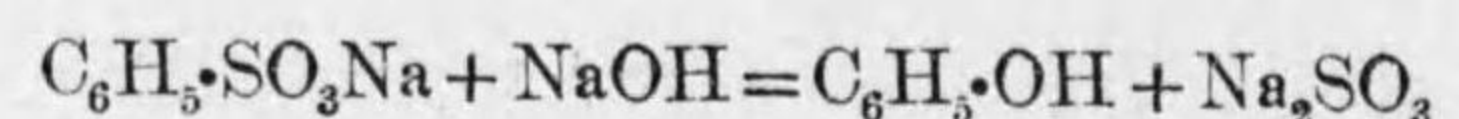
生成した石炭酸はコルク栓を貫いた管中に液滴をなして凝縮



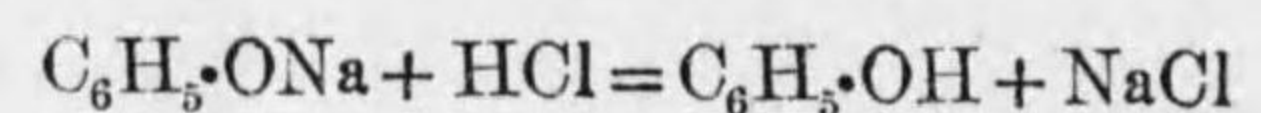
第 82 圖

するから、其の臭氣に由り又は下記の鑑識法に由つて之を知ることが出来る。即ちミロン氏試薬とかリーベルマン氏の反応とか或は臭素水との作用等を應用するのである。

3. **ベンゼンスルホン酸鹽より石炭酸の生成** ベンゼンに硫酸を作用させて得られるベンゼンスルホン酸のアルカリ鹽を固體のアルカリと共に熔融すれば石炭酸を生成する。



ニッケル製ルツボに苛性ソーダの約1瓦を入れ、加熱して熔融したとき前記したベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5瓦許りを加へ、攪拌しつつ熔融状態に約5—6分間加熱する(加熱が度を過ぎれば焦げ始める)。冷却して後水に溶かせば生成した石炭酸ナトリウムは水に溶ける。之を鹽酸で酸性となせば石炭酸が析出する。



臭氣に由つても石炭酸の生成したことを認め得るが、次の石炭酸の諸反應に由つて、一層明瞭に知ることが出来る。

4. **コールタールの中油より石炭酸の製取** コールタールの分溜によりて得られる中油の主要成分はナフタレンと石炭酸とである。中油を放冷するとナフタレンは結晶となつて析出するから、之を除き去り残れる油状物に苛性ソーダ溶液を加へると、石炭酸は苛性ソーダと化合して石炭酸ナトリウムとなつて溶解する。此の溶液を苛性ソーダ液に不溶の炭化水素や樹脂質分より濾別し、濾液に硫酸を加へて酸性にすれば、石炭酸は遊離して硫酸ソーダの溶液と分れ暗色

油状の液層をなすから、分液漏斗で分別し、液を蒸溜すれば粗製の石炭酸が得られる。此の粗製石炭酸を食鹽の飽和溶液で水洗し、再び蒸溜し溜出物を冷せば、純粹の結晶石炭酸と不純な液状石炭酸とになるから、其の結晶分を取れば良い。

5. **石炭酸ナトリウムの生成** 石炭酸の濃溶液に苛性ソーダ溶液を加へれば石炭酸ナトリウム $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{ONa}$ を生成する。此の溶液に硫酸を加へると分解して石炭酸を遊離し、硫酸ナトリウムの溶液と層をなして別れる。

6. **鹽化第二鐵との反應** 石炭酸の溶液に鹽化第二鐵の溶液を加へれば美麗なる紫色を呈する。獨り石炭酸のみならず、フェノール類は鹽化第二鐵に由りて夫々特有の呈色反應があるから、之を鑑識に應用することが出来る。例へば二價のフェノールで $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2(1.3.)$ の構造を有するレゾルシノール(又はレゾルシン)は紫色を呈し、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2(1.2.)$ の構造を有するカテコール(又はピロカテキン)は綠色を呈する。

7. **臭素置換體の生成** 石炭酸に臭素を作用すると容易に其の水素を臭素で置換し $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{OH})$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2(\text{OH})$, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3(\text{OH})$ の如き化合物を生成する。石炭酸0.1瓦を5c.c.の水に溶かしたものに臭素水を加へると白濁を生ずる。之は一又は二ブロム石炭酸を生成するためである。更に臭素水を加へると沈澱は黃色となる。之は三ブロム石炭酸を生成するため、此の沈澱を濾過し亞硫酸水で洗ひ、次に水で洗つて後、アルコール10c.c.を加へ温めて溶解し不溶分を濾別し、熱水20c.c.を加へて放置すれば美麗なる結晶を析出する。臭

素を滴加する場合に、過量であれば $C_6H_2Br_3OBr$ の組成を有する化合物を生成するが、此のものは亞硫酸水で洗へば三ブロム石炭酸となる。上に生成した結晶を亞硫酸水で洗つたのは之が爲である。三ブロム石炭酸は冷水には極めて溶け悪いから、石炭酸の稀薄溶液からでも容易に析出させることが出来る。されば此の方法によつても、石炭酸の存在を検知する事が出来る。

8. ミロン氏試薬との反應 水銀の 10 瓦を熱濃硝酸の 20c.c. 中に溶かし、茲に得たものを水 30c.c. にて稀釋したものがミロン氏試薬である。此の試薬と石炭酸との反應は極めて鋭敏で、水の 200 萬分中に 1 分の石炭酸の存在でも之を検知することが出来るといふ。石炭酸の水溶液にミロン氏試薬を加へて煮沸すると黄色の沈澱を生成するが、此のものは硝酸に溶解して深紅色を呈する。多くの場合には黄色沈澱の生成する階段を越えて直ちに深紅色を呈するものである。

9. アムモニアと漂白粉液 石炭酸の溶液にアムモニアを加へ、之に漂白粉の溶液又は次亞鹽素酸ナトリウムの溶液數滴を加へて温めると、液の色は深青色となる。此の反應も亦石炭酸檢出の一方法として利用される。

10. リーベルマン氏の反應 石炭酸はリーベルマン氏の反應によっても檢出する事が出来る。即ち濃硫酸 1-2c.c. を取り之に米粒位の亞硝酸ナトリウムを入れてよく溶かし、之に石炭酸水數滴を加へると液は褐色となり、加熱すると深青色となる。其の數滴を 10c.c.

許りの水中に滴加すれば赤色となり、此のものにアルカリを加へると液の色は深青色となる。夫々の場合に於ける色の變化が極めて鮮かである。

11. 尿中の石炭酸の檢出 石炭酸は草食動物の尿中にフェニル硫酸のカリウム鹽となつて存在してゐる。馬の尿 10c.c. を取り之に濃鹽酸 1c.c. を加へて暫時煮沸すればフェニル硫酸は加水分解をなして石炭酸を遊離する。液を放冷した後、エーテルを加へて之を浸出し、分液漏斗でエーテル層を分ち取り、其のエーテル分を蒸發させ、殘留物を水に溶かし、ミロン氏試薬を加へて石炭酸の反應を見れば明瞭に之を検知することが出来る。

12. 石炭酸に硝酸の作用 石炭酸に硝酸を作用させると容易に硝化作用を起してニトロフェノールを生ずる。硝酸の濃さ、濃硫酸の如き脱水劑の有無等に由りて硝化の度を異にし、稀硝酸では $C_6H_5(NO_2)OH$ を、更に進んでジニトロフェノール $C_6H_3(NO_2)_2OH$ を、濃硝酸と濃硫酸との混合物に作用させればトリニトロフェノール $C_6H_2(NO_2)_3OH$ (ピクリン酸) を生ずる。

13. ピクリン酸 ピクリン酸 $C_6H_2(NO_2)_3OH(2,4,6)$ はトリニトロフェノールで、黄色の光輝ある結晶をなし 122.5 度で熔融する。常温では僅に水に溶けるに過ぎぬが、温水にはよく溶解する。溶液は黄色で、酸性反應を呈し苦味を有して毒性がある。石油エーテル又はクロロホルム等に溶かせば無色の溶液となる。注意して熱すれば昇華さす事が出来 點火すれば穩かに燃えるが、急激に熱するか又

に加熱すれば前記の反応によりフェノールフタレンを生成する。冷えた時苛性アルカリの溶液數 c.c. を加へると鮮紅色の液となる。此の液を酸性にすれば紅色は消えて白濁を生ずる。夫れを放置すればフェノールフタレンは粉末状をなして沈澱する。濾過して洗滌すれば淡黄色粉末状の物として得られる。フェノールフタレンは水及び酸には不溶であるが、アルカリには溶けて鮮紅色を呈するから指示薬として賞用される。此の目的に使用するフェノールフタレンは通常アルコール溶液である。

石炭酸に限らず凡てフェノール類は無水フタル酸と作用してフタレン類を生成し、アルカリと作用して可溶性の鹽を造り、其の溶液は多くは有色にして螢光を發する。

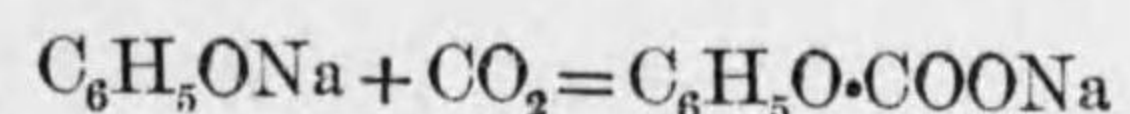
第二十四章

サリシル酸

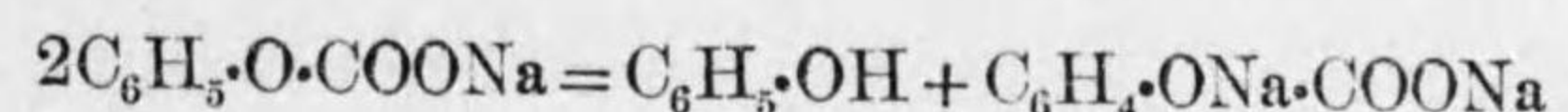
1. サリシル酸 サリシル酸は $C_6H_4 \cdot OH \cdot COOH$ (1.2.) なる化學式を有する化合物で、メチルエステル $C_6H_4 \cdot OH \cdot COOCH_3$ となつて冬緑油中に存在するので、従前は主に此のものから製取したが、現在では石炭酸を原料として製取する。無色針状の結晶をなし、融點 155 度、冷水には溶解し難いが熱水にはよく溶ける。此の外アルコール・エーテル及び他の溶劑等にはよく溶解する。殺菌力が強いから飲食物の防腐劑とし、又醫藥用にも供する。彼のアスピリン・ザロール

等は何れも此のものゝ誘導體である。其の組成上酸としての性質とフェノールとしての性質とを有するが、苛性アルカリに由つては、カルボキシルと OH との水素をアルカリで置換した鹽を造り、炭酸ソーダで中和すればカルボキシルの水素だけをアルカリで置換した鹽となる。其の他の諸性質は實驗に關聯して記述する。

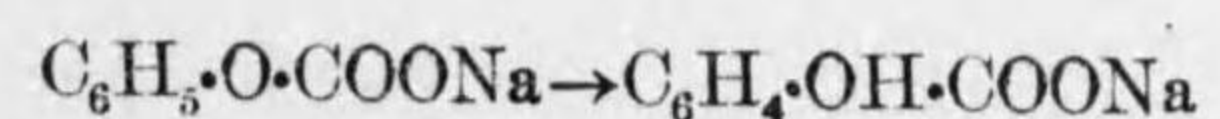
2. サリシル酸の製法 石炭酸に苛性ソーダを作用させて生ずる石炭酸ナトリウムの乾燥せるものに炭酸瓦斯を作用させると、次式の反應に従つてフェニル炭酸ナトリウムを生成する。



加熱すると次式の如く分解して一半は石炭酸となる。



若し上記の反應を 120—140 度の温度で加壓の下に起させると、フェニル炭酸ナトリウムは轉位を起してサリシル酸ナトリウムとなる。



蒸發皿に水 10c.c. を取り、之に苛性ソーダ 10 瓦、石炭酸 20 瓦を加へて溶解したものを蒸發乾涸し、斯くして得た團塊を粉となして、小さきレトルトに入れパラフィン浴で 130 度位に熱し、乾燥水素を暫時送通して内容物を乾かし、放冷した時、取出して粉末となし再びレトルトに入れ、2—3 時間温度を 180—190 度に保ち炭酸瓦斯を送通して飽和させる。此の際レトルトの頸部に挿入した硝子棒で内容物を時々攪拌する。斯くする時は生成した石炭酸は溜出して

レトルトの頸部に凝着する。レトルト内に約 100c.c. の水を加へて溶解し、此の液をビーカーに注ぎ出し、濃鹽酸を加へて液を酸性となせば不純のサリシル酸を析出して沈澱する。サクシオンを用ひて沈澱を濾別し、少量の水で洗滌すれば粗製の結晶が得られる。之を精製するには水に溶かし骨炭にて脱色し、其の濾液を少しく煮つめて放冷すれば白色針狀の結晶が析出する。

3. 熱によるサリシル酸の分解 サリシル酸は徐々に熱すれば著しい分解を起さず先づ熔融し、一部は昇華するが、更に強熱して蒸溜を行へば炭酸瓦斯を發出して石炭酸となる。此の分解はソーダ石灰を加へて行へば更に一層容易に行はれる。

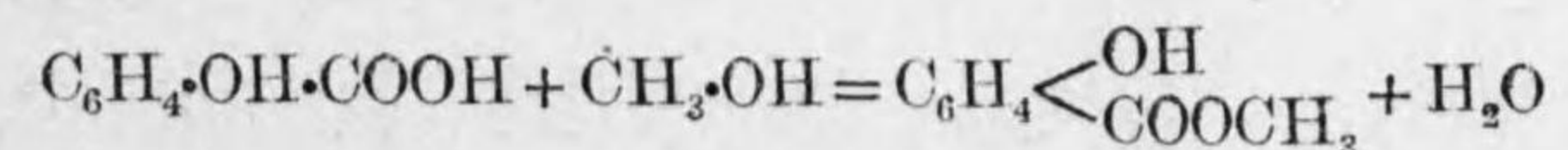
乾いた試験管に少許のサリシル酸を取つて徐々に熱すれば熔融し、管の冷處にはサリシル酸の針狀結晶の昇華するのを見る。若し管内にサリシル酸とソーダ石灰とを加へ、管には長い硝子管を貫いた(冷却器として)コルク栓を施して稍々強く加熱すれば、硝子管内に石炭酸の滴を生ずる。石炭酸を生成したことは、其の臭氣に由り、或は石炭酸の反應を試みて容易に檢知する事が出来る。

4. サリシル酸と鹽化第二鐵 サリシル酸の稀薄水溶液を造り、之に鹽化第二鐵の溶液を滴加すれば美麗の紫色を呈する。此の反應は極めて鋭敏で水 5 萬分中 1 分のサリシル酸をもよく檢知することが出来る。茲に生成する紫色は過剰の無機酸類・アルカリ類・炭酸アルカリ類・硼砂などの存在する時は、其の出現を妨げられるが、醋酸では殆ど妨げられない。斯くして現れた紫色液に鹽酸を滴々加へる

と臙て褪色する。アルコール溶液でも亦此の紫色を呈する。石炭酸も亦鹽化第二鐵によつて同様の紫色を呈するが、此の色は醋酸によつても容易に褪色し、アルコール溶液では呈色を見ぬから、石炭酸とサリシル酸とは容易に識別する事が出来る。一般にフェノール類は鹽化第二鐵によつて呈色反應がある。

5. サリシル酸と臭素水との反應 サリシル酸の飽和水溶液に臭素水を注加すれば、其の黄色は消失し帶黄白色の沈澱を生成する。此の沈澱は三ブロムフェノール $C_6H_2Br_3OH$ 及び三ブロムフェノールブロム $C_6H_2Br_3OBr$ の組成を有する化合物の混合したものである。

6. サリシル酸メチルの生成 サリシル酸メチル $C_6H_4OH \cdot COOCH_3$ は一種のエステルで、冬緑油の主成分をなしてゐる。芳香を有する無色の液體で、沸點 20 度水に少しく溶解し、其の溶液に鹽化第二鐵を加へると紫色を呈する。サリシル酸メチルは苛性カリを加へて鹼化すれば、サリシル酸カリウムとメチルアルコールとを生ずる。サリシル酸の 0.05 瓦を時計皿に取り、之にメチルアルコール 3-4 滴を加へ、更に濃硫酸 2-3 滴を加へて少しく温めればサリシル酸メチルを生成するから、容易に其の香氣を認める事が出来る。其の際の反應式は



7. サリシル酸の金屬鹽類の沈澱 鹽化カルシウムとアムモニア水との混合物にサリシル酸の少許を加へて少しく温めると、サリシル

酸カルシウム $\left[\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \overset{\text{O}}{\text{COO}} \right\rangle \text{Ca} + \text{H}_2\text{O} \right]$ の白色結晶状の沈澱を生成する。

8. サリシル酸ナトリウム 重炭酸ソーダ 3.3 瓦を蒸發皿内の少許の水に溶かし、5.5 瓦のサリシル酸を加へ、湯浴上で 50-60 度に加熱し、炭酸瓦斯の發出全く止んだ時、之を蒸發して乾涸すれば白色結晶状のサリシル酸ナトリウム $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \overset{\text{OH}}{\text{COONa}} \right\rangle$ が残存する。サリシル酸ナトリウムはアルコールによく溶解し又等容の水にも溶解する。サリシル酸ナトリウムの濃水溶液に濃鹽酸を加へるとサリシル酸を析出して沈澱を起す。

9. 食品中のサリシル酸の檢出法 サリシル酸は殺菌力の強い上に臭氣がなく、又比較的に入體にも害が少いから飲食物の防腐に利用される。殊に酒の防腐劑としては或る制限の下に其の使用が認められてゐる位である。

可檢物が液體の場合には、其のもの 100c.c. に數滴の硫酸を加へて液を酸性とし、之に 50c.c. のエーテルを加へて十分に振盪し、分液漏斗を用ひてエーテル層を分ち取り、更に又 50c.c. を加へてエーテル層を分ち取る。

若し可檢物が水に不溶の場合には可檢物の 50 瓦に水 100c.c. を加へてよくかき混ぜ、液がアルカリ性となる迄苛性ソーダを加へる。斯くして十分に混和した後布を用ひて濾過し、濾液に稀硫酸を加へて酸性となし、此の液にエーテル 50c.c. を加へ、前と同様に抽出を行ふ。斯くすることによつてサリシル酸はエーテルに移り溶ける。

抽出したエーテルの 5c.c. に水 5c.c. を加へて十分振盪し、其の水溶液に遊離酸を含まない鹽化第二鐵の溶液を滴加する。サリシル酸が存在すれば紫色を呈する。此の紫色の淡い場合には試験管を白紙上に立て、上方より透し見るときは明かに色を認めることが出来る。此の呈色反應で十二分であるが、更に確實を望まば残りのエーテルを蒸發し、殘物を出來るだけ少許の熱水に溶かし、其の液を冷せば酸の結晶を析出するから、其の乾いたもの、融點を測定して見ればよい。

【注意】 上記の實驗では可檢液やエーテルの量が可なりに多いが、エーテルは 10c.c. 位を用ひ同様に實驗してもよい。

10. 食品中のサッカリンの檢出法 サッカリンはスルフォ安息酸の誘導體でサリシル酸とは直接の関係はないが、食品に附加されるといふ意味で茲に記述する。サッカリンはオルトスルフォ安息酸のイミドで $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \overset{\text{CO}}{\text{SO}_2} \right\rangle \text{NH}$ なる組成を有し、結晶状の白色の粉末で其の融點 224 度、冷水には極めて僅に溶解するに過ぎぬが、熱湯・酒精・エーテル・クロロホルム等にはよく溶解する。甘味極めて強く、糖尿病患者に糖の代用として與へられるが、普通の飲食物に甘味を付けるに使用する事は飲食物取締規則で禁ぜられてゐる。而も尙ほ且つ之が混用される事があるから、之が檢出の方法を次に記す。

サッカリンを含むや否やを檢せんとする液の 15-20c.c. を取り、之に約等量のクロロホルムを加へてよく振盪すれば、糖類は之に溶解せぬが、サッカリンはよく溶解するから、此のクロロホルム分

(水に不溶で比重大であるから液の下層をなす) をピペット又はドロッパーを用ひて取出し(分液漏斗に由れば更に便利) 蒸發皿に入れ、穩かに加熱してクロロホルムを蒸發させ、残留物について、サッカリン特有の甘味があるか否かを檢せばよい。

又葡萄酒中のサッカリンを檢出するには、其の液約 100c.c. を蒸發して約 2 分の 1 容となし、之に磷酸を加へて酸性となしたものにエーテルと石油エーテルとの等容混合液 30c.c. を加へてよく振盪し、分液漏斗に入れて其の上層液を分け取れば、サッカリンは其の中に抽出されてゐるから、之を穩かに熱してエーテル分を蒸發させ、其の残渣の甘味を調べて檢知する事が出来る。

第二十五章

タンニン及び没食子酸

1. **タンニン** 水に可溶にして澁味を有し、鹽化第二鐵に逢うて紫黑色又は暗綠色の沈澱を生じ、蛋白質を其の溶液から沈澱させ、獸皮に作用して鞣皮を造るものを、一般にタンニン劑(鞣皮劑)といふ。タンニンは其の代表的のもので($C_{14}H_{10}O_9$)なる組成を有し、タンニン酸又は重没食子酸等とも呼ばれる。没食子及び五倍子等の主成分をなしてゐる。櫟・樺・桑等の樹皮及び茶の葉の中にも含まれてゐる。

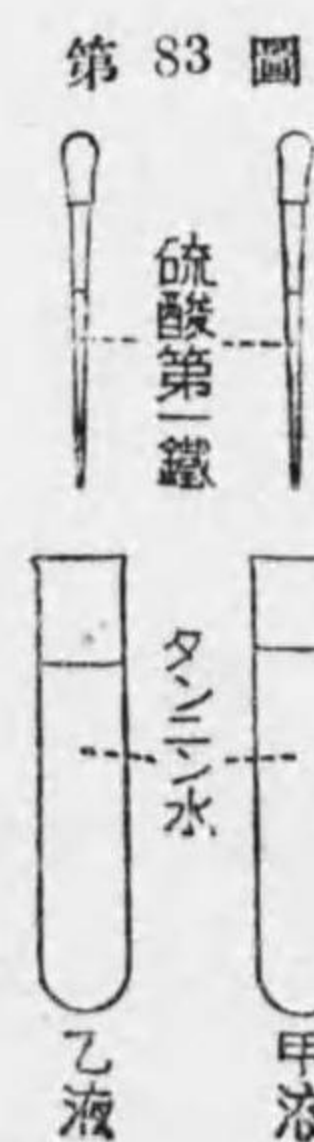
純粹のものは光輝ある無色の軽い粉末をなして水にはよく溶解するが、アルコールには僅に溶解し、エーテルには殆ど溶解しない。

水溶液は澁味を有し、鹽化第二鐵に逢へば黑色の沈澱を生じ、蛋白質・アルカロイド等を其の溶液から沈澱して析出させる。還元性があつて金屬鹽の溶液から其の金屬を還元する。

2. **タンニンの溶液** タンニンの少許を試験管に取り、之に數 c.c. のエーテルを加へてよく振盪するも、殆ど溶解せずに残存する。之に水數 c.c. を加へ栓をなしてよく振れば徐々に溶解して固體は消失し、液は二層に分れる。冷水でもよく溶けるが熱水の方が更に速かに溶解する 實驗に供するタンニン溶液は 1% 位でよい。

3. **タンニンと鐵鹽との反應** タンニンの溶液約 5c.c. に鹽化第二鐵の溶液數滴を加へれば直ちに黒紫色を呈する。液の濃き場合には黑色の沈澱を生じ、極めて薄き場合には紫色が可なり強い。第二鐵鹽に逢うて黒紫色を呈することはタンニンの一つの特徴で、タンニンの檢出に利用される。

第一鐵鹽では何等の色を呈せぬが、鐵鹽が空氣の酸素で酸化して第二鐵鹽となるに従つて次第に黒紫色となる。少許のタンニンを沸騰水に溶かしたものを(甲液)と冷水に溶かしたものを(乙液)とを造り、別に硫酸第一鐵の少許を水に溶かしたものを造り、其の數滴を甲液と乙液とに加へて見るに、甲液では殆ど色の變化を見ぬが、乙液では次第に黒紫色に變ずる。是れ乙液では溶けた空氣の酸素が鐵を酸化するからである。



④ **4. 黒色インキの製法** 熱水 100c.c. に 10 瓦のタンニン溶液を溶かした液と、熱水 50c.c. に 5 瓦の硫酸第一鐵を溶かしたものと及び、熱水 50c.c. に 0.5 瓦のアラビアゴムを溶かした液とを造り、夫等が冷えた時に此の三つの溶液を混合し、更に鐵の酸化を防ぐために鹽酸又は硫酸の數滴を加へる。此の溶液で紙に文字を書いて放置すれば初めは殆ど色がないが、紙の礬土で酸が中和されるに従つて、鐵が酸化して黒紫色が現れて來る。上の如くして造つた液は無色であるから、此の液に色を持たせるためにインヂゴカーミンの如き色素を加へ、着色してインキとする。此の場合には書きたての文字は青色であるが、時がたつに従つてタンニン酸鐵の黒色が現れる。彼のブリウブラックなどいふインキの名稱は此の變化に基いたものかと思はれる。

5. **インキ消しの原理** 黒色インキの黒色はタンニン酸鐵に由るのであるが、インキとしての液の色は多くは添加した有機色素である。故にインキの汚點を消すには單に鐵の色を消すのみならず、此の色素の色をも褪せする必要がある。

前の如くして硫酸第一鐵とタンニンとアラビアゴムだけを混じて造つた液と、之に色素を加へた液とに夫々木綿片を浸して引出し、乾いた後一度水洗する。此の各木綿片を蓚酸の稀薄溶液に浸して色の變化を見るに、色素を加へざるものに由る黒色は鐵の還元によつて其の色を失ふも、色素に由るものは其の色が残る。此の色を消すには、十分に水洗して鐵分を除去した後漂白粉の液などによつて酸

化して褪せさせる。

過マンガン酸カリの溶液に硫酸少許を加へた液で酸化して色素を消し、之を酸性亞硫酸ソーダの溶液中に浸しても上と同様の理でインキの汚點を除去することが出来る。絹物などには是非此の方法に依らねばならぬ。

6. **タンニンと重金屬鹽との反應** 重金屬鹽の溶液にタンニン溶液を加へる時は之と結合して沈澱を生成する。醋酸鉛の溶液にタンニン溶液を加へると白色の沈澱を生成し、硫酸銅溶液に加へると稍々青味を帯びた沈澱を生成する。

7. **タンニンのアルカリ溶液** タンニンの溶液にアルカリ溶液數滴を加へると赤褐色を呈する。是れ空氣中の酸素を吸収して此の色を呈するためである。煮沸したタンニン溶液の冷えたものにアルカリ溶液を加へても殆ど此の色の變化を見ぬが、管口を塞いで強く振盪すれば忽ち赤褐色となる。

8. **タンニン溶液と沃度溶液** 水 10c.c. 許りに沃度チンキ數滴を加へて沃度の稀薄溶液を造り、之にタンニン溶液數 c.c. を加へると、淡黄色は消えて美しい桃赤色を呈する。

9. **タンニンの還元作用** タンニンには還元性があつて、金 銀等の鹽の溶液から其の金屬を還元し、又フェーリング溶液 或はトロンメルの試薬から亞酸化銅を析出する。

硫酸銅の溶液に過量の苛性ソーダを加へたもの、或はフェーリング溶液にタンニンの稍々濃い溶液を加へて煮沸すれば赤色の亞酸化

銅を生成する。

硝酸銀のアムモニア性溶液を造り、之を極く稀薄にしたものにタンニンの稀薄溶液數 c.c. を加へて振盪すれば、液は褐黒色となる。此の液中には還元銀の微粒が存在する。使用する液が稀薄の場合には銀はコロイドとなつて存在する。

鹽化金の 0.1% 程度の溶液を造り、其の 20c.c. 許りにタンニンの 0.1% 位の溶液數 c.c. を加へ振盪して放置すれば、還元された金はコロイドとなり、液の稍々濃い場合には黒紫色を呈するが、適當の稀薄溶液ではルビー色の金のコロイドを生成する。

10. タンニンとゼラチンとの反應 ゼラチンの稀薄溶液(約 $\frac{1}{2}$ 位)を造り、其の冷えた時數 c.c. のタンニン溶液を加へると、淡黄色の嵩張つた沈澱を生じてゼラチンは凝固する。

11. タンニンと蛋白質 10c.c. 許りの牛乳に約等量の水を加へて薄め、之に數滴の醋酸を加へる。カゼインは脂肪を含んで凝固するから、濾過して其の凝固分を除けば透明に近い液となる。此の濾液中にタンニンの溶液を加へれば、濾液に溶存してゐる蛋白質はタンニンと結合し凝固して沈澱する。

12. タンニンとアルカロイド タンニンはアルカロイドを其の溶液中から沈澱させるものである。鹽酸キナインの水溶液にタンニンの溶液を加へるとキナインは沈澱する。

13. 沒食子酸 沒食子酸はオキシ安息酸 $C_6H_2(COOH)(OH)_3(3.4.5)$ なる構造を有し、絹絲様の光澤ある針狀の結晶をなし、冷水には稍

々溶解難いが温水にはよく溶解する。アルコール及びエーテル等にも亦よく溶解する。タンニンを稀酸と共に煮れば加水分解を起して沒食子酸を生成する。反對に沒食子酸を酸鹽化磷の如き脱水劑で處理すればタンニンを生成する。沒食子酸は諸種の點に於てタンニンに頗るよく類似して同様の反應を呈するものである。

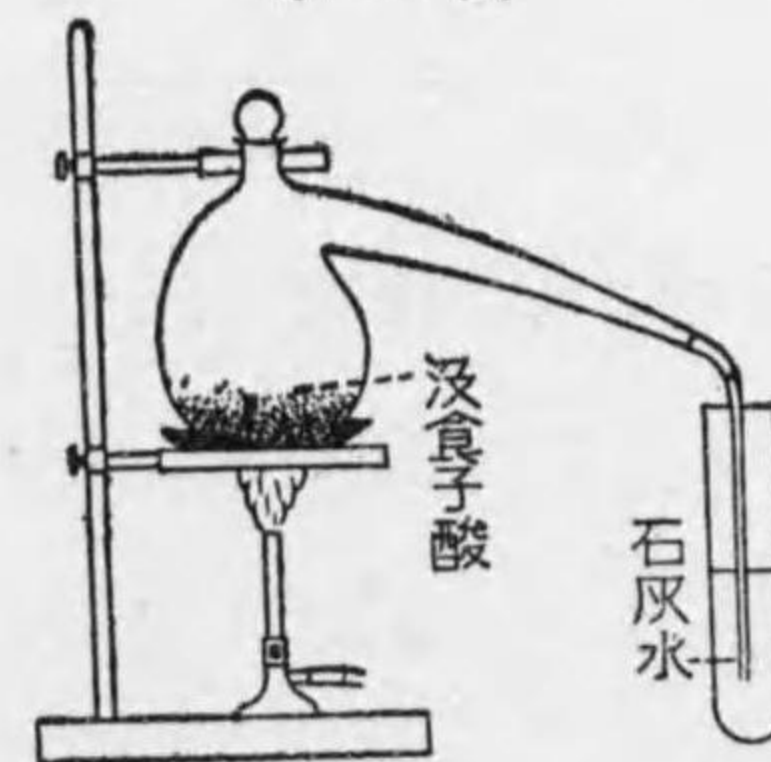
14. 沒食子酸と鐵鹽との反應 鹽化第二鐵の溶液に沒食子酸の溶液を加へれば、タンニンの場合と同様に青黒色の沈澱を生成する。又硫酸第一鐵の溶液に就てもタンニンの場合と同様に實驗すれば、空氣なき場合は色を表はさぬが、空氣に觸れると青黒色に變ずる。又黒色インキもタンニンの場合と同様にして造ることが出来る。

15. 沒食子酸の還元性 硝酸銀のアムモニア性溶液・金鹽の溶液等に沒食子酸の溶液を加へれば、タンニンの場合と同様に夫等の金屬を還元する。沒食子酸のアルカリ溶液は次の焦性沒食子酸と同様に空氣に逢へば其の酸素を吸収して褐色に變ずる。

16. 沒食子酸とゼラチン溶液 タンニンの場合と異なり、沒食子酸はゼラチンを凝固させる性質がないから、此點で容易にタンニンと區別することが出来る。

17. 焦性沒食子酸 沒食子酸を注意して熱すれば炭酸瓦斯を放出して焦性沒食子酸となる。焦性沒食子酸は $C_6H_3(OH)_3(1.2.3)$ なる構造を有し、光輝ある無色針狀の結晶をなし、水によく溶解するも酒精若しくはエ

第 84 圖

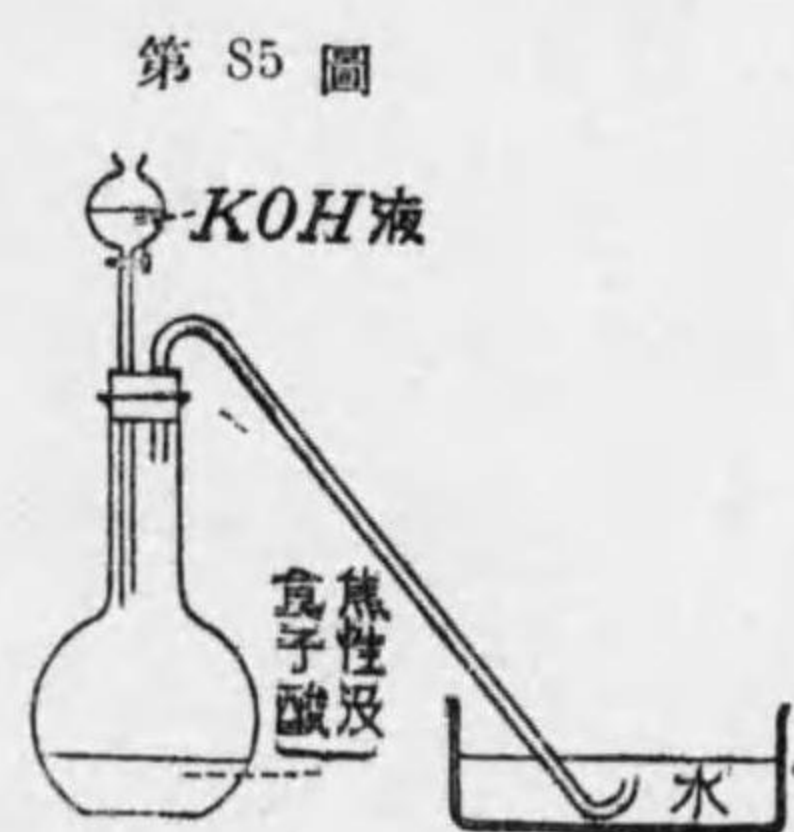


ーテルには難溶である。水溶液を空気に觸れしめると黄色乃至褐色を呈して来る。

よく乾かした没食子酸⁵瓦許りを乾いたレトルトに入れ、レトルトの先端を石灰水中に導き、注意してレトルトを加熱(1₁⁰⁰度)すれば、發出する瓦斯のために石灰水は白く濁り、生成した没食子酸はレトルトの内壁に昇華する。

18. 焦性没食子酸の還元性 此のものは還元性著しく、金・銀・水銀等の鹽の水溶液に焦性没食子酸の溶液を加へれば、還元された金属を析出する。

19. 焦性没食子酸は酸素を吸収す 焦性没食子酸のアルカリ溶液



は烈しく酸素を吸収して炭酸鹽・醋酸鹽及び微量の酸化炭素等に分解し、液は暗黒色に變ずる。分液漏斗と導管とを貫いたゴム栓をフラスコに氣密に施し、フラスコ内には焦性没食子酸の溶液を入れる。栓を開いてアルカリ液を流し込めば中の酸素は吸収されて減壓となるから、水は導管を経て烈しくフラスコ内に流入する。

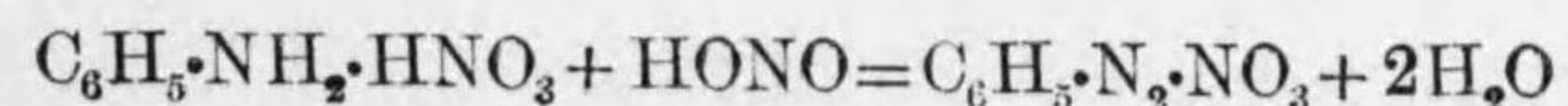
第二十六章

ジアゾベンゼン及びヒドラジン

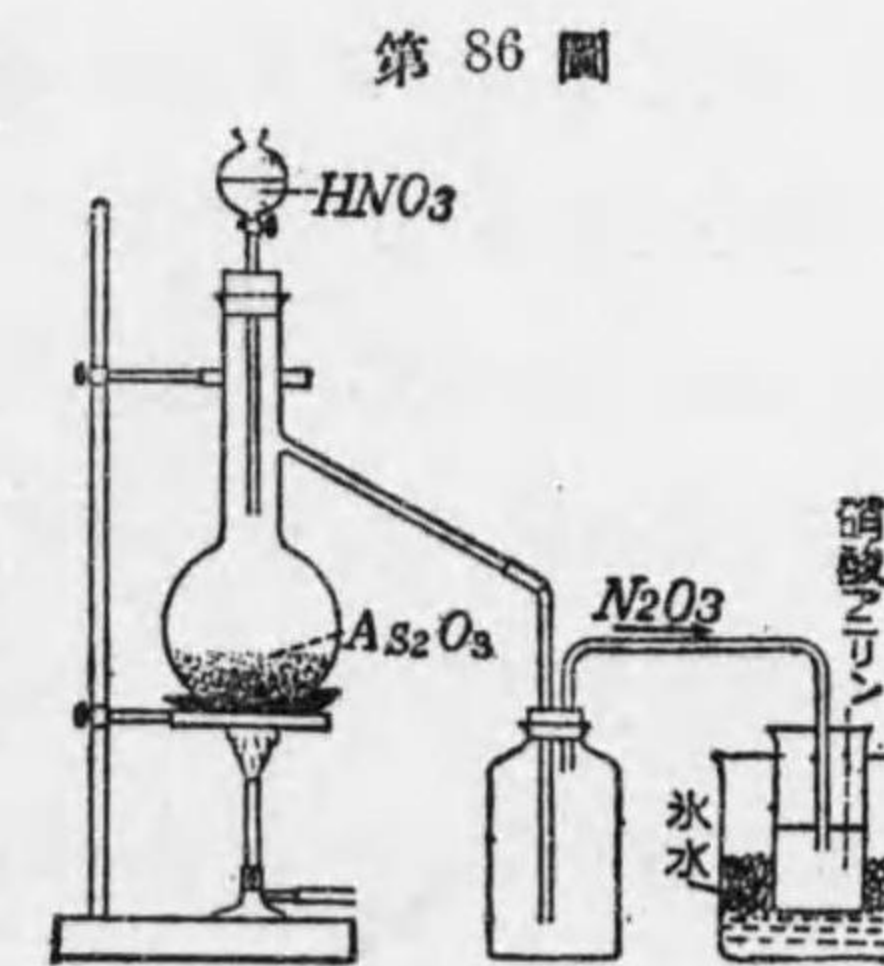
1. チアゾ化合物 チアゾ化合物は、鹽化チアゾベンゼン $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl$

硝酸チアゾベンゼン $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NO_2$ 及び硫酸チアゾベンゼン $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_4H$ 等の如く $-N_2-$ なる原子團を有する芳香族の化合物で、 $-N_2-$ 基の一方の化合手は芳香族炭化水素の殘基と結合し、殘る化合手は一價の陰性原子團と結合してゐるものゝ一族で、有機化學上極めて重要な化合物であるのみならず、工業上アゾ染料の原料として極めて重要なものである。此等の化合物は芳香族のアミノ化合物の鹽に低温の下で亞硝酸を作用させると生成する。チアゾ化合物を生成する反應をチアゾ反應といひ、之を行ふ事をチアゾ化するといふ。チアゾ化合物は一般に不安定の物質で他物質と反應を起し易く、其のチアゾ原子團はハロゲン・水素・水酸基・シアン基等によつて置換されて窒素瓦斯を發出する。次に 1—2 のチアゾ化合物の製法及び反應の 2—3 を記述する。

2. アニリンより硝酸チアゾベンゼンの製取 硝酸アニリンに亞硝酸を作用すれば硝酸チアゾベンゼンを生成する。



濃硝酸 8c.c. に約 10c.c. の水を加へて冷えたものを、ビーカーに取つた 8c.c. のアニリンに攪拌しつつ徐々に加へる。始めは別に著しい變化を見ぬが、聽て硝酸アニリンの結晶を析出する。母液を流しサクシオンを用ひて母液を除きよく硝酸アニリンを乾かす。之を小さきビーカー



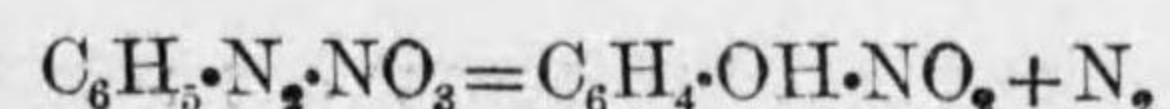
ーに取り、水 10c.c. 許りを加へて泥状となし、此のビーカーを氷片を浮べた水で冷しながら徐々に無水亜硝酸の蒸氣を送通すると、硝酸アニリンは消失して硝酸ジアゾベンゼンを生成する。

無水亜硝酸瓦斯を發生させるには濃硝酸を亜硫酸で還元すればよい。第 86 圖の如く装置し、無水亜硫酸に濃硝酸を注加し徐々に加熱すれば、容易に反應を起して盛んに赤褐色の亜硝酸瓦斯 N_2O_3 を發生する。此の瓦斯に伴つて出て來る硝酸の蒸氣等を凝縮除去するため、導管の途中に乾燥用の空瓶を利用する。

3. 硝酸ジアゾベンゼンの結晶 上の如くして反應の完了した時、ビーカー中の液 1-2c.c. を試験管に取り、之に約 5c.c. の無水アルコールを加へ、次にエーテルを加へる。エーテルの量が或る程度に至ると白色の沈澱を析出する。濾過して沈澱を取り、エーテルにて 1 回之を洗ふ。斯くして得た純粹のジアゾベンゼンは白色針狀の結晶で、水にはよく溶解するがアルコールには僅に溶解するのみで、エーテルには不溶である。此のものは濕つてゐる時は安定であるが、乾くと烈しく爆發する性質がある。濾紙上の化合物の極く少量を乾いた濾紙上で乾かし、磨つたり或は加熱したりすれば烈しく爆發する。此の故に結晶として取出す時には極めて少量を取る方が安全である。硝酸ジアゾベンゼンは特に爆發性に富んでゐるが、他のジアゾニウム鹽も頗る不安定のものである。

4. 硝酸ジアゾベンゼンの分解 前實驗に依りて得た硝酸ジアゾベンゼンの溶液 (アルコールとエーテルで) 3-5c.c. を試験管に取つて煮沸

を始める迄加熱する。然る時は烈しく氣泡を發出し始める。此の際次式の如く窒素瓦斯を發生するので、残留液中にはニトロ石炭酸と少許の石炭酸とを生成する。之は其の臭氣で檢知することが出来る。



硝酸ジアゾベンゼンの溶液に約等量の沃化カリ溶液(30%位)を加へ徐々に加熱すれば、同様に窒素瓦斯を發出し暗黒色の油狀物として沃度ベンゼンを析出する。沃度ベンゼンは本來無色の物質であるから、之より沃度ベンゼンを分別するにはエーテルで浸出する。即ち此の液中にエーテル數 c.c. を加へて振盪すれば油狀物はエーテル層に移る。之を分ち取つて水で洗ひ、次に弱ソーダ液で洗滌し、鹽化カルシウムを加へて乾かし、188 度附近の溫度で蒸溜すれば純粹のものが得られる。

5. アニリンを石炭酸となすこと 芳香族のアミノ化合物をデアゾ化合物となし、夫れより芳香族炭化水素の水素を他の陰性原子團で置換したものとなすには、デアゾ化合物を遊離する手数を省き其の混合生成物の溶液を其の儘用ひてもよい。其の場合には硝酸デアゾ化合物によるよりも、アニリン鹽を用ひて鹽化デアゾベンゼンを造つて其の溶液を使ふ方が便利である。而してアミノ基をデアゾ基 $-N_2-$ に變ずるために亜硝酸瓦斯の代りに、無機酸と亜硝酸ソーダとを用ひるのが一般である。普通に芳香族アミノ化合物をデアゾ化するといふ時には、大概亜硝酸ソーダと無機酸とを用ひる。次に