

Waseda Applied Chemical Society Bulletin

No. 27

May, 1936

# 早稻田應用化學會報

第二十七號 昭和十一年五月發行



## 報 文

- |                |  |
|----------------|--|
| 宇野 昌平          | 新アルミナ製造法に關する研究 (第1報)<br>醋酸アルミニウムの加水分解..... 1             |
| 小栗 捨藏<br>正 住 弘 | ヴィスコース法に於ける凝固液の組成が<br>ヴィスコース單絲の斷面の形狀に及ぼす<br>影響に就て.....10 |

## 講 義

- |       |                      |
|-------|----------------------|
| 山口 榮一 | 極 性 の 話 (承 前).....18 |
| 日野西資長 | 尿素とその合成法に就て.....25   |

## Abstracts of Original Papers



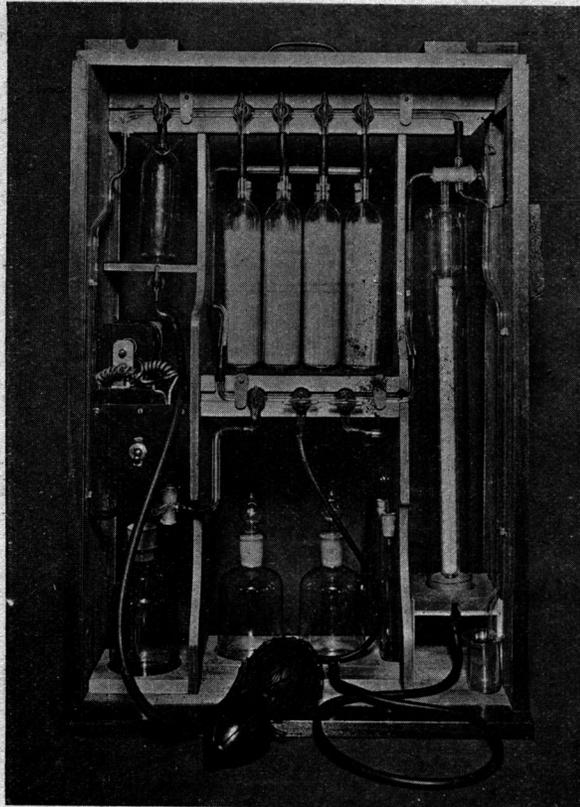
早稻田大學理工學部應用化學科教室内

### 早 稻 田 應 用 化 學 會

東 京 市

淀 橋 區

N. M. 式  
萬能攜帶用瓦斯分析裝置  
實用新案



(カタログへ御申込次第送呈シマス)

N M 式  
瓦斯分析「ピュレット」  
N M 式  
瓦斯分析「ビュレット」  
N M 式  
瓦斯分析「ピベット」  
發賣元



東京電氣株式會社製  
石英製 特約販賣  
倉田高級耐火物製造所製  
品特約販賣  
理化學研究所製  
ウルトラランダム砂布  
特約販賣

理化學計量器械  
度量衡計量器械  
分析用硝子器械  
金鷄印ケミカル硝子

平

會社資

昭

商

會

東京市日本橋區室町四丁目三番地  
電話日本橋(24)二六七一  
番  
替東京四七三二四番

## 新アルミナ製造法に関する研究 (第1報)

## 醋酸アルミニウムの加水分解

宇野昌平

## I 緒言

硫酸アルミニウム其他一般にアルミニウム鹽類の水溶液は加水分解をなし酸性を呈する。これに少量のアルカリを加へれば水酸化アルミニウムと共に鹽基性鹽が沈澱すること或はアルミニウム鹽類の水溶液を加熱して加水分解を進めたとき鹽基性鹽を沈澱することはよく知られた事柄である。そして之等の事實をアルミナ製造法に應用したものに硫酸鹽から鹽基性硫酸鹽を得るものと亞硫酸鹽から鹽基性亞硫酸鹽を得るものとが最もよく知られて居る。そしてアルミナ沈澱率をよくし、鐵分の附隨を避け、沈澱を濾過及び洗滌に好都合な結晶状とする爲に種々な方法が考案されて居る。著者の茲に提案せんとする新アルミナ製造法は醋酸アルミニウム溶液の加水分解によつて鹽基性醋酸アルミニウムを得ることを基本とするものである。元來醋酸アルミニウムの加水分解による鹽基性鹽の沈澱は化學分析に於て利用されてゐる。即ちアルミニウム、鐵、クローム等の鹽類溶液に醋酸及び醋酸曹達を加へて加熱煮沸する時、之等の鹽基性醋酸鹽を沈澱する。然し斯くして得られる沈澱は所謂膠状で嵩多く取扱ひが不便であるから工業的處理を考慮する時は斯かる沈澱は最も悪いことは明かである。そこで濾過及び洗滌の容易な結晶状の沈澱を得る工夫を必要とする。醋酸アルミニウムの加水分解に関する文献は極めて乏しく殊にアルミナ製造法として試みた例は皆無なので硫酸鹽又は亞硫酸鹽の加水分解及び硫酸鹽より結晶性水酸化アルミニウムの製造法等に関する研究報告及び特許明細書等を参照して醋酸アルミニウムの加水分解により起る沈澱を結晶状とする方法を豫想しこれを應用するアルミナ製造法の操作順序を次の如く立てゝ見た。

1. アルミナ原料より硫酸アルミニウムを得る。
2. 醋酸アルミニウム溶液を加へて加壓状態に加熱し加水分解を起させ鹽基性鹽を沈澱させる。
3. 鹽基性醋酸鹽より水酸化アルミニウムを経て酸化アルミニウムとするか或は直接酸化アルミニウムとする。

第1工程は既に多くの研究もあり又實際に諸所で實行して居る所であるから茲では省略し第2工程以下に就いて2~3の實驗を試みた。又醋酸鹽としてはアルカリ鹽も用ひ得ることは勿論であるが最後に之等の硫酸鹽が副産物となることを考慮して初めからアルミニウム鹽に就いてのみ實驗を行つた。大體豫期の如き結果を収めたので遂次報告したいと思ふ。

## II 實驗方法

A 加水分解の方法。醋酸アルミニウム溶液の加水分解と呼ぶが實は純粹な醋酸アルミニウム溶液ではなく硫酸アルミニウムと醋酸アルミニウムとの混合溶液であつて兩者共濃厚な溶液を調製し置き種々な割合に混合し更に水を加へて適度に稀釋した混合溶液 200cc. を硬質硝子製の 250cc 耐壓

瓶中に密閉して所定温度に所定時間保つて加水分解を起させた。加水分解後放冷し生成物を洗ひ出し500cc. 劃度圓筒に移し静置して1時間後の自然沈降容積を讀んで沈澱物の性質の比較に便ならしめた。次に之をブフナー漏斗に取り出し、蒸溜水にて充分洗滌して洗液中に硫酸根を認めざるに至らしめ、105°C 附近に2時間乾燥し沈澱物の重量を秤つた。この加水分解生成物の分析をなしアルミナ沈澱率を計算し又その組成を決定した。

B 沈澱物の分析方法。105°C 乾燥物中の  $Al_2O_3$ ,  $SO_3$ ,  $CH_3CO_2$  量を次の様な方法で定量した。  
アルミナ。試料約 1g (得量少きものは 0.2~0.5g) を磁製坩堝に採り、之を初めは極めて弱い火で1~2時間熱し次第強熱して醋酸基及び硫酸根を完全に分解驅逐して秤量し之を直ちに  $Al_2O_3$  量とした。

硫酸根。試料約 1g (得量少きものは 0.1~0.2g) を採り、鹽酸を少量加へて溶解させ 200cc. に稀釋し、以下常法の如く  $BaCl_2$  により硫酸根を定量した。

醋酸基。ケルダール窒素定量法に於ける如き蒸溜装置で試料約 1g (得量少きものは 0.2~0.3g) に水 30cc. と比重 1.34 の磷酸 (約 50%) 20cc. を加へて蒸溜し除々に水 200cc. を追加して全部を溜出させ溜出液をフェノールフタレンを指示薬として N/2 苛性曹達溶液で滴定した。

C 使用溶液の濃度。硫酸アルミニウム溶液は市販最純硫酸アルミニウムを以て濃厚溶液を作り之を分析して濃度を決定した。液の濃度と之を使用した實驗の番號は第1表の通りである。硫酸アルミニウム溶液の濃度は含有アルミナの量を mol/lit で表はしたが更に便利な爲に結晶硫酸アルミニウム ( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ) の量 g./lit を計算して置いた。

醋酸アムモニウム溶液も國産品の純品を使用した。前同様分析してその濃度を決定した。醋酸アムモニウムは醋酸とアムモニアが當量のものゝ醋酸の過剰のものゝがある。第5號 A~D 溶液はアムモニア水と醋酸とで適宜この當量比を調節して四種のものとした。之を第2表に示す。硫酸アルミニウム溶液と同様便宜上  $NH_4CH_3CO_2$  の量を g./lit. で表はすと第1號、第4號、第5號D等は夫々 683, 496, 378 g./lit. となる。

第1表 硫酸アルミニウム溶液の濃度。

溶液番號	$Al_2(SO_4)_3$ (モル/立)	結晶 $Al_2(SO_4)_3$ (瓦/立)	使用實驗番號
1	0.605	403	1~20
2	0.600	400	21~21
3	0.613	403	41~72
4	0.655	436	73 } 120
5	0.894	595	151~186

第2表 醋酸アムモニウム溶液の濃度

溶液番號	$NH_4AcO$ (モル/立)	過剰 $HAcO$ 又は $NH_3$ (モル/立)	$NH_3:HAcO$ 分子比	使用實驗番號
1	8.87	0.798 ( $HAcO$ )	1.00:1.09	1~20
2	8.83	0.794 ( " )	1.09	21~40

3	6.79	2.92 ( " )	1.43	21~72
4	6.44	3.28 ( " )	1.51	73~120
5A	6.20	1.60 (NH <sub>3</sub> )	0.79	151~186
5B	6.90	3.68 (HAcO)	1.53	
5C	6.88	6.66 ( " )	1.97	
5D	4.92	9.84 ( " )	3.00	

### III 實驗結果

A 兩液の混合比とアルミナ沈澱率。本實驗は前掲の硫酸アルミニウム及醋酸アムモニウムの溶液と水とを種々な割合に混合して全量を200cc.としたものの100°C-2時間、115°C-2時間、130°C-2時間の加水分解程度を知る爲に行つたもので豫備實驗の意味から成るべく廣範圍に亘つて行つた。第3表はその結果である。表は加水分解前の混合液の組成を計算しアルミナ含有量の順に又醋酸アムモニウム濃度の順に並べてある。最初の醋酸アムモニウム溶液の調製に不備な點があつた爲に過剩醋酸量が不同で比較に稍々不便であるが大要を知り得ると思ふ。

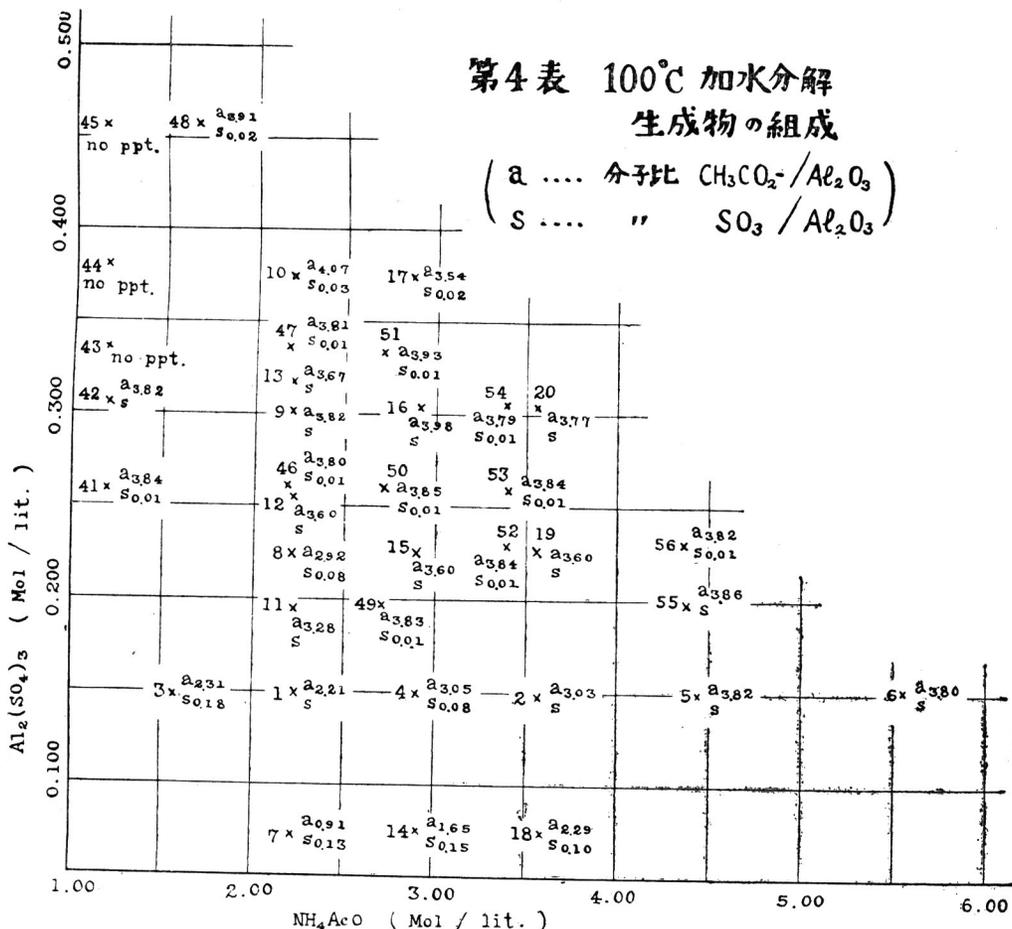
第3表 硫酸アルミニウム—醋酸アムモニウム混合溶液の加水分解結果。

原混合溶液の組成						アルミナ沈澱率					
モル/立			分子比			100°C-2時間		115°C-時間		130°C-2時間	
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> AcO	HAcO	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> :NH <sub>4</sub> AcO:HAcO			番號	%	番號	%	番號	%
0.076	2.22	0.200	1	29.3	2.64	7	62.8	27	44.4		
"	2.88	0.259		33.0	3.87	14	52.5	34	50.3		
"	3.55	0.319		46.7	4.77	18	47.8	38	37.3		
0.152	1.55	0.140		10.3	0.92	3	26.2	23	43.7		
"	2.22	0.200		14.6	1.32	1	45.9	21	77.4		
"	2.88	0.259		19.1	1.70	4	42.2	24	76.8		
"	3.55	0.319		23.5	2.10	2	62.2	22	79.4		
"	4.44	0.400		29.4	2.63	5	55.7	25	73.6		
"	5.55	0.493		36.8	3.28	6	70.8	26	77.2		
0.164	1.12	0.572		6.83	3.49					73	.....
"	2.09	1.07		12.8	6.51					74	63.9
"	3.22	1.64		19.6	10.0					75	86.3
0.196	2.22	0.200		11.3	1.02	11	88.2	31	83.7		
"	2.72	1.17		13.7	5.88	49	89.3	65	69.4		
"	4.24	1.82		21.3	9.15	55	89.7	71	80.4		
0.213	1.61	0.821		7.60	3.85					76	69.3
"	2.57	1.31		12.1	6.16					77	92.2
"	4.03	2.05		18.9	9.67					78	92.0
0.227	2.22	0.200		9.78	0.83	8	35.6	38	72.0		
"	2.88	0.259		12.7	1.14	15	93.6	35	80.8		

0.227	3.40	1.46	14.8	6.35	52	88.3	68	90.7		
"	3.55	0.319	15.6	1.40	19	88.7	39	79.7		
"	4.24	1.82	18.4	7.92	56	81.3	72	90.8		
0.246	1.61	0.821	6.55	3.34					79	87.8
"	2.09	1.07	8.50	4.33					80	89.7
"	2.57	13.1	10.5	5.33					81	90.2
"	3.22	1.64	13.1	6.67					82	87.0
"	4.03	2.06	16.4	8.38					83	87.1
0.258	2.22	0.200	8.60	0.775	12	97.7	32	71.4		
0.261	1.19	0.512	4.59	1.96	41	30.8	57	54.8		
"	2.21	0.952	8.47	3.65	45	90.9	92	85.6		
"	2.72	1.17	10.4	4.48	50	92.3	66	91.8		
"	3.40	1.46	13.0	5.59	53	87.8	65	88.8		
0.278	1.12	0.572	4.03	2.06					84	.....
"	2.09	1.07	7.52	3.84					85	31.6
"	3.22	1.64	11.5	5.90					85	90.3
0.307	1.19	0.512	3.88	1.67	42	4.3	58	13.1		
"	2.22	0.200	7.33	0.660	9	76.3	29	86.2		
"	2.88	0.259	9.49	0.855	16	97.5	39	80.9		
"	3.40	1.46	11.1	4.82	54	8.9	70	92.8		
"	3.55	0.319	11.7	1.05	20	76.0				
0.320	2.22	0.200	6.94	0.626	13	70.8	33	79.8		
0.327	1.12	0.572	3.43	1.75					87	.....
"	1.61	0.821	4.93	2.51					88	69.7
"	2.09	1.07	9.39	3.26					89	91.4
"	2.57	1.31	7.86	4.01					90	90.2
"	3.22	1.64	9.85	5.02					91	96.5
0.337	1.19	0.512	3.53	1.52	43	.....	59	7.7		
"	2.21	0.951	6.56	2.82	47	89.6	63	88.2		
"	2.72	1.17	8.07	3.48	51	88.8	67	90.8		
0.360	1.61	0.821	4.47	2.28					92	64.2
"	2.57	1.31	7.14	3.64					93	88.3
0.384	1.19	0.521	3.10	1.33	44	.....	60	9.2		
"	2.22	0.200	5.87	0.529	10	32.0	30	85.5		
"	2.88	0.259	7.66	0.683	17	97.7	37	71.4		
0.409	1.12	0.592	2.74	1.40					94	78.8
"	1.61	0.821	3.94	2.00					95	18.1

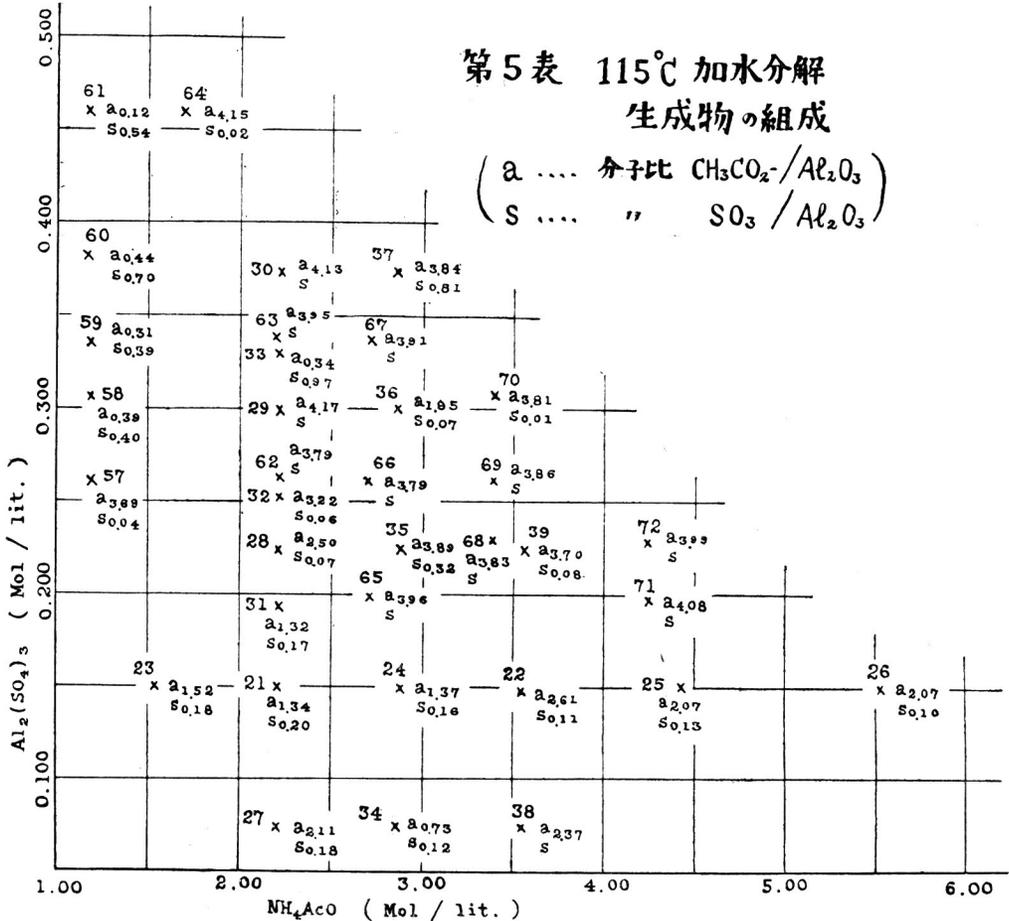
0,409	2.09	1.07	5.11	2.61			96	58.0
0.460	1.19	0.512	2.59	1.11	45	.....	61	28.7
"	1.70	0.732	3.70	1.59	48	9.6	64	26.1
0.492	1.12	0.572	2.28	1.16			97	51.5
"	1.61	0.821	3.28	1.67			98	52.0

此の表を通覽するに、100°C に加熱した場合には  $Al_2(SO_4)_3$  0.2 モル以上  $NH_4AcO$  2.0 モル以上の場合が概して良好なアルミナ沈澱率を得ることがわかる。溫度が 115°C, 130°C に上昇するとこの範圍が少しく擴がる様であるが著しくはない。唯 100°C で沈澱を起さないか又は極く僅少であつた區域も 115°C, 130°C となるとその沈澱量を増加することが見られる。然し  $Al_2(SO_4)_3$  0.2 モル以上、 $NH_4AcO$  2.0 モル以上の區域に於ては沈澱量に著しい差異は認められない。



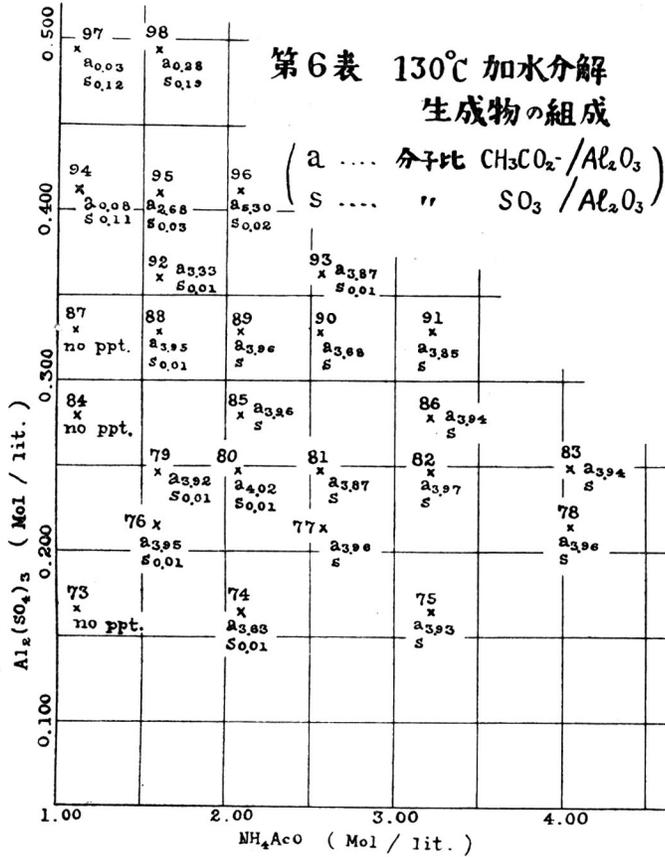
B 加水分解生成物の組成。加水分解生成物は 105°C 附近に乾燥して秤量した上この組成を決定する爲全部に亘りその  $Al_2O_3$ ,  $SO_3$ ,  $CH_3CO_2$  量を求めた。これから  $Al_2O_3$  に對する  $SO_3$  及び  $C_2H_3O_2^-$  の分子比を計算した。硫酸アルミニウム及び醋酸アムモニウムの濃度並に混合割合或は過剩醋酸の量更に溫度、時間等が加水分解生成物の組成に多少影響することが想像出来るが事實を

これらの點が多少とも現はれてゐる。分析結果の全部を表示することは紙面を要するから第4～6表に於て混合液の組成と其處で生じた沈澱物の組成即ち  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SO}_3$  及び  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  の分子比を示した。表中の大きい数字は實驗番號でありその位置で兩液の混合割合を知ることが出来る。その沈澱物の組成は a 及び s で醋酸基及び硫酸根の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に對する分子比を表はした。



$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  0.2 モル以上、 $\text{NH}_4\text{AcO}$  2.0モル以上の混合液から得られるものは大體に於て  $\text{Al}_2\text{O}_3$  31%附近、醋酸基 72%附近であつてこれから分子比を計算すると 3.8~4.0 のものが最も多く見出される。これは  $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  中の理論量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  31.4%  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  72.86% に近い。そこで最も良好なアルミナ沈澱率を示す區域に於ける加水分解生成物の 105°C 乾燥物は上記の如き鹽基性醋酸アルミニウムであることを認めた。そして硫酸根は概して僅少であるが前述のアルミナ沈澱率良好な區域に於ける生成物には特に少い。硫酸アルミニウムに對して醋酸アムモニウムの少い區域に於ても 100°C では硫酸根が少いが温度を高くするとその量が著しく増加することが明らかに認められる。これは鹽基性醋酸鹽の外に鹽基性硫酸鹽が沈澱するのであることは容易に考へられる。

C 加熱時間に就て。今迄の實驗は總て所定温度に 2 時間宛保つて加水分解を起させたのであるがアルミナ沈澱率或はその沈澱の組成に對して加熱時間が如何なる影響を及ぼすかを確める爲め第



7 表に示すやうな實驗を行つた。是によると 30 分から 4 時間迄の實驗に於てはアルミナ沈澱率及び沈澱の組成には大體に於て變化が認められない。即ち耐壓瓶の中まで所定溫度に達し次で加水分解反應が平衡状態となるのが 30 分内外でありそれ以上加熱時間を延長しても著しい効果がないことが明瞭になつた。

第7表 加水分解並にその生成物に及ぼす加熱條件の影響。

原混合溶液の組成 (モル/立)	加熱時間 (時間)	アルミナ沈澱率及沈澱物の組成		
		100°C	115°C	130°C
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.295 $\text{NH}_4\text{AcO}$ 3.06 過剰 $\text{HAcO}$ 1.56	0.5	90.5 (a 3.77, s 0.01)	87.7 (a 4.11, s 0.01)	89.7 (a 3.84, s 0.01)
	1	91.0 (a 3.74, s 0.01)	88.5 (a 3.97, s 0.01)	86.9 (a 3.84, s 0.01)
	2	89.5 (a 3.64, s 0.01)	88.0 (a 3.86, s 0.01)	
	3	89.9 (a 3.81, s 0.01)	87.4 (a 3.81, s 0.01)	91.4 (a 3.78, s 0.01)
	4	87.7 (a 3.96, s 0.01)	86.9 (a 3.95, s 0.00)	
	0.5	65.9 (a 3.80, s 0.02)		67.0 (a 3.87, s 0.02)

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.393 $\text{NH}_4\text{AcO}$ 1.93 過剰 $\text{HAcO}$ 0.983	1	65.0 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 3.79 \\ \text{s} & 0.02 \end{smallmatrix}\right)$	71.1 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 3.86 \\ \text{s} & 0.01 \end{smallmatrix}\right)$
	3	64.1 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 3.87 \\ \text{s} & 0.02 \end{smallmatrix}\right)$	73.3 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 3.82 \\ \text{s} & 0.02 \end{smallmatrix}\right)$

D 遊離醋酸量の影響。次に醋酸アムモニウム溶液中に遊離醋酸の存在する場合の影響を調べた硫酸アルミニウム溶液中に遊離硫酸のある時、之に醋酸アムモニウム溶液を加へれば醋酸アムモニウム溶液の緩衝作用によつて遊離醋酸となるから之も同様に取扱ふことが出来る。第8表に其の結果を示した。醋酸アムモニウム中に醋酸よりアムモニアの過剰な場合は何れもアルミナ沈澱率悪く沈澱の組成も醋酸基が少なく硫酸根が多くなつてゐる。更に温度が高い程之が著しくなるのが見られる。1立中硫酸アルミニウム0.4モル、醋酸アムモニウム0.2モルの混合の場合にはアムモニアの過剰が無影響になつてゐる。他は皆遊離醋酸の多い程アルミナ沈澱率が稍良好になる傾向を示した。そして其等の沈澱は  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CH}_3\text{CO}_2^-$  分子比 1:4 に近い組成の鹽基性鹽で硫酸根の存在は著しく少くない。

第8表 加水分解並にその生成物に及ぼす遊離醋酸の影響。

原混合溶液の組成(モル/立)			アルミナ沈澱率及び沈澱物の組成		
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{NH}_4\text{AcO}$	過剰 $\text{NH}_4$ 又は $\text{HAcO}$	100°C-2時間	115°C-2時間	130°C-2時間
0.201	4.01	1.03 $\text{NH}_3$	68.1 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 1.53 \\ \text{s} & 0.14 \end{smallmatrix}\right)$	82.0 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 0.741 \\ \text{s} & 0.172 \end{smallmatrix}\right)$	97.6 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 0.639 \\ \text{s} & 0.609 \end{smallmatrix}\right)$
"	4.01	2.13 $\text{HAcO}$	94.0 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 3.88 \\ \text{s} & 0.01 \end{smallmatrix}\right)$	93.7 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 3.87 \\ \text{s} & 0.01 \end{smallmatrix}\right)$	92.2 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 3.97 \\ \text{s} & 0.00 \end{smallmatrix}\right)$
"	4.00	3.86 "	94.4 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 3.96 \\ \text{s} & 0.01 \end{smallmatrix}\right)$		93.7 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 4.07 \\ \text{s} & 0.00 \end{smallmatrix}\right)$
0.179	3.93	7.87 "	92.1 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 3.9 \\ \text{s} & 0.02 \end{smallmatrix}\right)$	95.4 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 3.87 \\ \text{s} & 0.01 \end{smallmatrix}\right)$	
0.299	3.01	0.777 $\text{NH}_3$	61.1 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 2.47 \\ \text{s} & 0.11 \end{smallmatrix}\right)$	75.8 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 2.65 \\ \text{s} & 0.03 \end{smallmatrix}\right)$	80.2 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 2.19 \\ \text{s} & 0.13 \end{smallmatrix}\right)$
"	3.00	1.60 $\text{HAcO}$	94.8 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 3.90 \\ \text{s} & 0.01 \end{smallmatrix}\right)$	92.2 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 3.87 \\ \text{s} & 0.01 \end{smallmatrix}\right)$	92.8 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 3.97 \\ \text{s} & 0.01 \end{smallmatrix}\right)$
"	2.99	2.89 "	90.1 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 3.92 \\ \text{s} & 0.01 \end{smallmatrix}\right)$	93.6 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 3.86 \\ \text{s} & 0.01 \end{smallmatrix}\right)$	
"	3.00	6.00 "	94.5 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 3.91 \\ \text{s} & 0.01 \end{smallmatrix}\right)$	90.7 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 3.83 \\ \text{s} & 0.01 \end{smallmatrix}\right)$	94.1 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 3.92 \\ \text{s} & 0.00 \end{smallmatrix}\right)$
0.402	2.01	0.520 $\text{NH}_3$	55.1 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 3.90 \\ \text{s} & 0.00 \end{smallmatrix}\right)$	57.8 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 3.96 \\ \text{s} & 0.00 \end{smallmatrix}\right)$	57.1 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 4.27 \\ \text{s} & 0.01 \end{smallmatrix}\right)$
"	2.00	1.07 $\text{HAcO}$	★64.6 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 3.68 \\ \text{s} & 0.15 \end{smallmatrix}\right)$	★76.5 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 3.87 \\ \text{s} & 0.01 \end{smallmatrix}\right)$	★68.0 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 3.85 \\ \text{s} & 0.03 \end{smallmatrix}\right)$
"	2.00	1.93 "	★66.3 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 3.83 \\ \text{s} & 0.01 \end{smallmatrix}\right)$	★76.6 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 3.91 \\ \text{s} & 0.03 \end{smallmatrix}\right)$	★72.5 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 4.05 \\ \text{s} & 0.03 \end{smallmatrix}\right)$
"	1.99	3.98 "	70.0 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 3.82 \\ \text{s} & 0.02 \end{smallmatrix}\right)$	91.4 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 3.87 \\ \text{s} & 0.02 \end{smallmatrix}\right)$	70.3 $\left(\begin{smallmatrix} \text{a} & 3.91 \\ \text{s} & 0.03 \end{smallmatrix}\right)$

E 沈澱物の性状に關する觀察。加水分解生成物は大多數結晶狀に得られ濾過及び洗滌が概して良好であつた。第3表中沈澱率の特に少いものの中には所謂膠狀沈澱で濾過及び洗滌に困難を感じ

たものが多い。第8表中に於て  $\text{NH}_3$  過剰の溶液からの沈澱物は性状悪く、洗滌に困難であつたが★印を附したものは結晶状態が特に良好なものである。然し従來の研究に於てはアルミナ沈澱率及び沈澱物の組成に就いて實驗し加水分解生成物の性状に就いて組織的に觀察してゐないから茲には單に原液中の各成分の或る割合の下で濾過並びに洗滌の特に良好な沈澱物が得られることを報告するに止めて置く。

### Ⅲ 總 括

硫酸アルミニウムと醋酸アモニウムの混合溶液を密閉容器内に加熱すると加水分解を起して鹽基性醋酸アルミニウムの沈澱を生ずることをアルミナ製造法に應用する目的で2~3の實驗を試みた其の要點は次の通りである。

- (1) 1 立中に  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  0.2 モル以上及び  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$  2.0 モル以上を含む溶液を  $100^\circ\sim 130^\circ\text{C}$  に熱すれば含有アルミナの90%以上を容易に沈澱させることが出来る。
- (2) 遊離醋酸量の増加はアルミナ沈澱率を稍々高める傾向がある。
- (3) 加熱條件は  $100^\circ\text{C}$ 、0.5 ~ 1 時間で充分である。温度が高くなると特に遊離醋酸の少い時に鹽基性硫酸アルミニウムを伴ひ易い。
- (4) 最も良好なアルミナ沈澱率を示す上記の如き混合溶液から得られる沈澱物はアルミナ1分子に對して醋酸基4分子を含む鹽基性醋酸アルミニウムである。
- (5) 鹽基性醋酸アルミニウムは大體に於て結晶狀に得られるが原液の或る組成に於て特に濾過及び洗滌の容易な沈澱が得られることを觀察した。

附記 本報告の前半は谷内伊之助君の卒業實驗の一部である。又其の後の實驗に小松芳男、進藤喜信、春日井佐太郎、篠原功、藤田信俊、三橋剛の諸君の援助を受けた。茲に深謝の意を表す。

## ヴィスコース法に於ける凝固液の組成がヴィスコース単絲の斷面の形狀に及ぼす影響に就て

小 栗 捨 藏・正 住 弘

工業的に製造せられつゝある4種の人造絹絲の單絲の切斷面の形狀は夫々異なることは周知の事實である。従て單絲の切斷面の形狀を觀察して其絹絲が人造絹絲の何れの種類に屬するやを判定することは屢々行はるゝ處である。更にヴィスコース絹絲の切斷面の形狀も凝固液の化學的組成に依て變ずることは夙にヘルツォーグ氏 (A. Herzog, *Leipz. Monatschr. Textilind.* 1926, 352) に依て指摘せられた。切斷面の形狀は人造絹絲の物理的性質に影響を與ふるものである。凝固液の組成は各製造工場に於て同じからざるやうである。若し凝固液の組成と單絲の斷面の形狀との關係を系統的に研究することが出來たならば其斷面の形狀を觀察することに依て凝固液の組成を想像することも不可能ではあるまい。

ヴィスコース單絲の斷面の形に就ては完備せる研究機關を有する人絹工場に於ては常に觀察されつゝあるのかも知れないが外部に發表せられざるが故に局外者は之を知る由もない。是れ迄文献に現はれたものには上記ヘルツォーグ氏の報文の外にブロンネルト氏 (Bronnert, *J. S. Dyers & Colorists*, 1922, June) の報文、ヘールマン及ヘルツォーグ氏 (P. Heilmann und A. Herzog, *Mikros Kopische und mechanische-technische Textiluntersuchungen*, 1931, 187) の著書等があり本邦に於ては加美好男及野崎幹男氏 (纖維素工業, 昭和 4.5.117) 小原龜太郎氏 (日本學術協會報告, 昭和 9.9.第 1 號) の報告がある。

本文に記載せる實驗はヴィスコース法の凝固液に硫酸及各種の硫酸鹽並に葡萄糖を使用してヴィスコース絲を調製し其斷面の形狀が凝固液の組成に因て如何に變ずるかを確めたものである。實驗操作拙く斷面の顯微鏡寫眞稍々鮮明を缺くもの少くないが大體の傾向を察知することは困難ではない。因て此處に記して讀者の批評を乞はんと欲するものである。

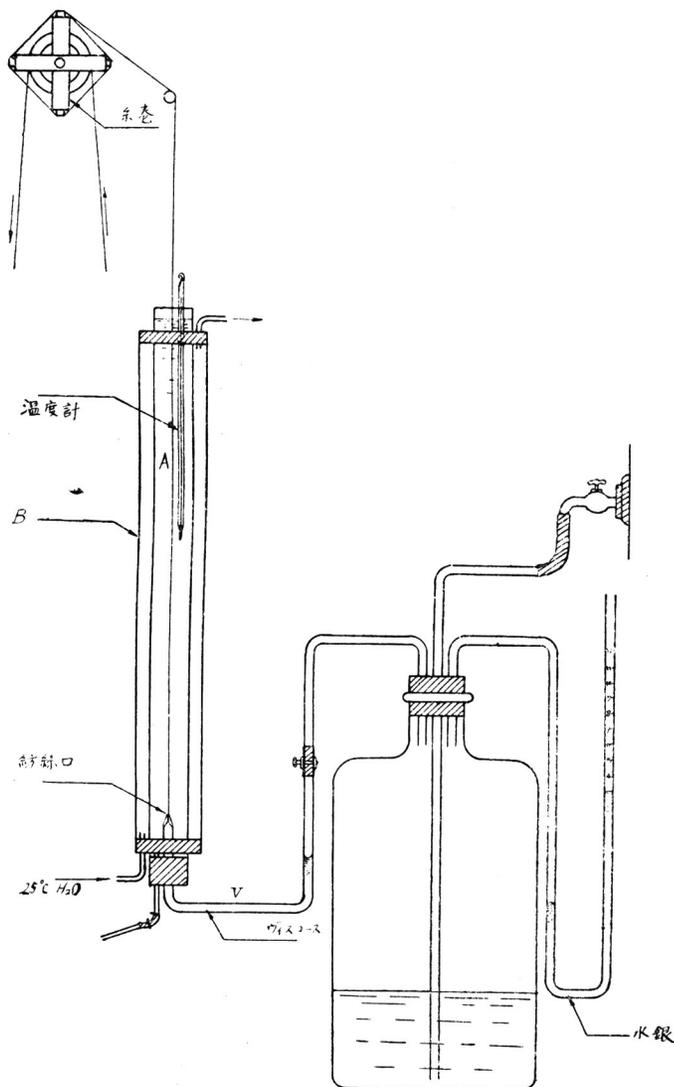
### (1) ヴィスコースの調製

原料としては薄葉紙を使用し、之を長さ約 2 cm 巾凡そ 0.3 cm に截斷し其 5 g を秤量して 50 cc の磨合せ栓付のエルレンマイヤー・フラスコに移し 17.5% の苛性ソーダ溶液 50 g を加へ 20°C の恒温に 24 時間保ちてアルカリ纖維素となし木綿布にて包みて過剰の苛性ソーダ溶液を搾り取りて 1 g となし再び 20°C にて 48 時間熟成せした。次で二硫化炭素 2.5 g を加へ 20°C にて硫化し 6 時間経過せしめた後生成せる纖維素キサントゲン酸ナトリウムを 8% の苛性ソーダ溶液 50 g に溶かしてヴィスコース溶液とし 20°C に 70 時間保ちて紡絲液とした。

### (2) 紡 絲 装 置

本實驗に使用せる紡絲裝置を第 1 圖に示す。A は長さ約 60 cm 直径 4 cm のガラス管にして其内側

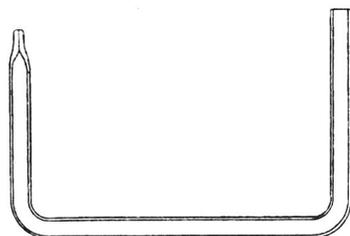
に凝固液を充たす。Aの外側には直径7cm長さ約54cmのガラス圓筒を固定し其内に25°Cの水をポンプにて循環せしめ凝固液の温度を一定に保つに努めた。紡絲液なるヴィスコース溶液は直径約1cmのガラス製曲管Vに充たした。Vの1端は第2圖に示したやうに毛細管となつて居る。之が即ち紡絲口である。



第1圖 紡絲装置

の行はるゝやうに心掛けた。

因に本實驗に於ては大氣壓以上0.27~0.35氣壓の壓を用ひ毎分3.2~4.3mの紡絲速度に據て絲を調製した。但し壓が0.27~0.35氣壓及紡絲速度が3.2~4.3mと云ふも各回の紡絲中に斯る變化があつた譯ではない。各回の紡絲中は壓も速度も殆ど一定に保たれたのであつて例を挙げれば或絲の紡絲は0.35氣壓にて4.2mの速さで行はれ或絲は0.33氣壓にて3.2mの速さで紡絲が行はれたのであ



第2圖 紡絲用ガラス管

紡絲口の直径は顯微鏡的觀察の結果0.157mmにして完全なる圓形と云ひ難きも略圓をなして居る。

ヴィスコース溶液を凝固液中に射出するには壓搾空氣の力を借りた。其壓搾空氣は第1圖に示したやうに内容凡そ20lのガラス壘に水道の水を供給して造つた。尙ほ壘には水銀壓計を附屬せしめて壓を知り可及的壓を一定ならしめるに力めた。

毛細管より押出されて凝固せる絲は垂直に引上げて絲卷に捲き取る。絲卷は水タービンにて回轉せしめたが水壓の變化により常に一定な回轉を望み難い。因てタービンに供給する水量を調節して成るべく一定なる回轉

る。

### (3) 凝 固 液

凝固液としては常に硫酸を1成分として使用し、之に種々の硫酸鹽及葡萄糖を加へて次表に示した11種の液を造り實驗に使用した。

第1表 凝固液の組成

名 稱	組 成						
第1液	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15%					
第2液	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5.7%	NaHSO <sub>4</sub>	37.7%			
第3液	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9%	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15%			
第4液	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9%	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20%			
第5液	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9%	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20%	ZnSO <sub>4</sub>	4%	
第6液	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9%	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	16%	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	30%	
第7液	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9%	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	13%	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	8%	
第8液	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8.5%	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11%	ZnSO <sub>4</sub>	0.5%	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O 8%
第9液	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10%	葡萄糖	30%			
第10液	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9%	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20%	葡萄糖	13%	
第11液	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8%	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	17.5%	葡萄糖	7.3%	

### (4) 紡 絲 操 作 及 後 處 理

上述の如く調製せるヴィスコース溶液約10ccを取りて第1圖の曲管Vに入れてガラス壘に連結せしめ後者に水道の水を流入せしめて壘内に空氣を壓縮し其壓に依りてヴィスコース溶液を紡絲口を経て凝固液内に射出せしめる。絲卷に捲き取れる絲は絲卷のまゝ取外して流水中に1晝夜洗滌して次の處理を行つた。

先づ絲を硫化ナトリウム1.3%の溶液に40~30°Cにて凡そ30分間浸して脱硫を行ひ水洗後1%の鹽酸溶液に20分間浸漬し次で5分間水洗して空氣乾燥を行ひ試料とした。便宜上之を未晒試料と名づけて置く。

他の1部は上記の如き處理を経て空氣乾燥を行はざるものを過酸化水素の1%溶液にて20分間漂白し水洗後1%の鹽酸溶液に20分間浸漬して水洗し更に5%のマルセイユ石鹼液に60~70°Cにて20分間處理し水洗後空氣乾燥を行ひ試料とした。之を晒試料と名けることとする。

絲の斷面の形狀は之等の未晒及晒兩試料に就て觀察した。

### (5) プレバラーの調製

絲の切斷面を觀察すべきプレバラーは次の如く調製した。

長さ約10cmの單絲20~25本を取り1端を結び Clearing の目的を以て之を無水アルコール、無水アルコール及キシロールの等混合溶液並にキシロールに順次浸漬させた。次で此纖維に緊張を與へて特殊の器に横へパラフィンのキシロール飽和溶液を塗布して纖維を包みたる後60~70°Cの熔

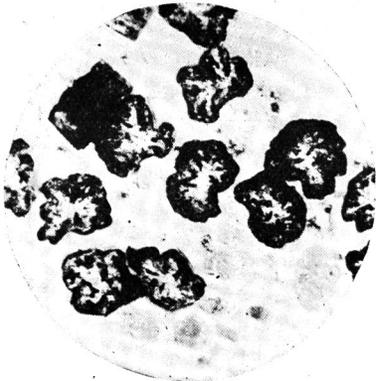
融パラフィンを注ぎ繊維の周圍に氣泡を生ずること無からしめてパラフィンを固化せしめた。

固化せるパラフィンを容器より取出し過剰のパラフィンを削り取り 1.5~2mm 平方の柱状とし更に Hand microtome にて繊維を軸として厚さ 3/50mm の薄片を造り粘着剤を利用してスライド・ガラスに貼付した。粘着剤は木綿布にて濾過せる卵白とグリセリンとを等量に混じ防腐の目的にて少量の樟腦を混じたものである。貼付法としては清淨なるスライド・ガラスに少量の粘着剤を塗沫し其上に少量の蒸溜水を滴下しマイクロトームにて截斷せる薄片を浮かし靜かに焰の上に翳ざし水分を除去して乾かした。次にパラフィンを除く爲に之をキシロールに浸漬し時々攪拌してパラフィンを溶解し去り繊維の薄片のみを残留せしめた。斯くしてカナダバルサムを以てカバー・ガラスを固着せしめて繊維の薄片を覆ひ檢鏡用のプレパラートとした。

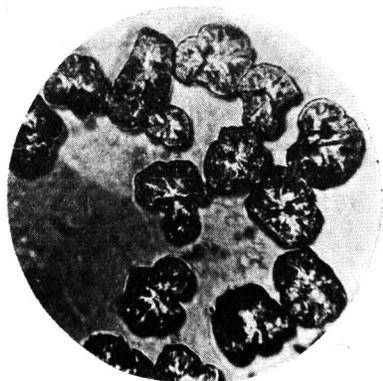
### (6) 顯微鏡寫眞

斯の如くして造れるプレパラートをツェイスマ製顯微鏡にて切斷面の形を觀察せる後顯微鏡寫眞に撮影した。撮影法は常法に據り光源には炭素極電氣弧光を用ひ直流 100 V, 5 amp を供給し、距離 80cm, 露出時間 2~5 秒であつた。

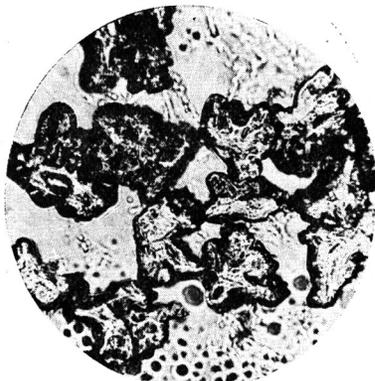
寫眞を第3圖以下に示す。



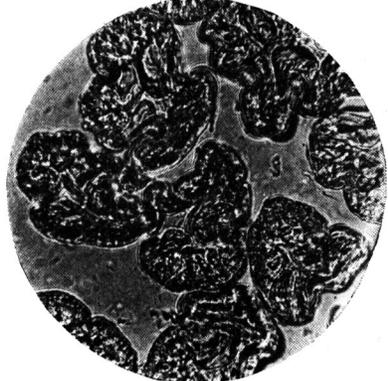
第3圖 (Fig. 3)  
凝固液 第1液 ( $H_2SO_4$  15%)  
試料 未晒



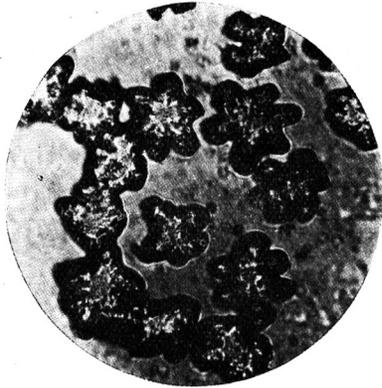
第4圖 (Fig. 4)  
凝固液 第1液  
試料 晒したるもの



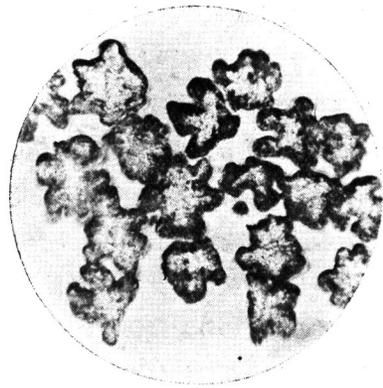
第5圖 (Fig. 5)  
凝固液 第2液  $\begin{cases} H_2SCl_4 & 5.7\% \\ NaHSO_4 & 37.7\% \end{cases}$   
試料 未晒



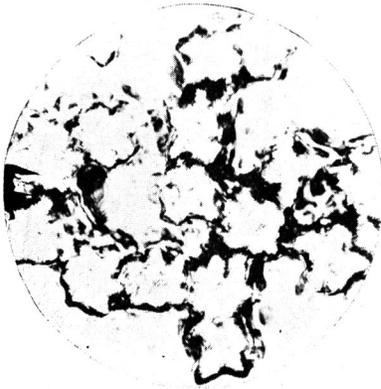
第6圖 (Fig. 6)  
凝固液 第2液  
試料 晒したるもの



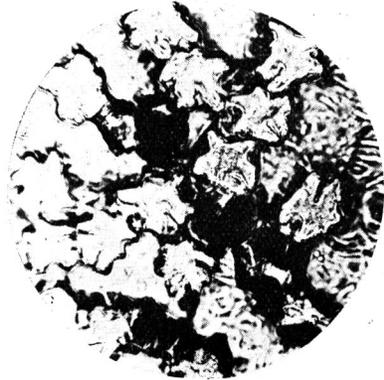
第7圖 (Fig. 7)  
 凝固液 第3液  $\begin{cases} \text{H}_2\text{SO}_4 & 9\% \\ \text{Na}_2\text{SO}_4 & 15\% \end{cases}$   
 試料 未晒



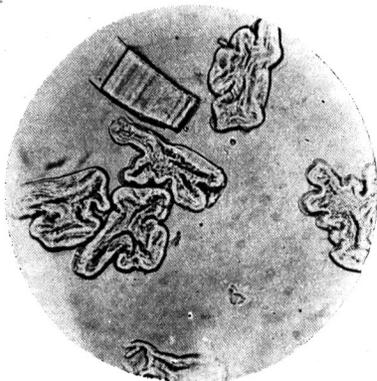
第8圖 (Fig. 8)  
 凝固液 第3液  
 試料 晒したるもの



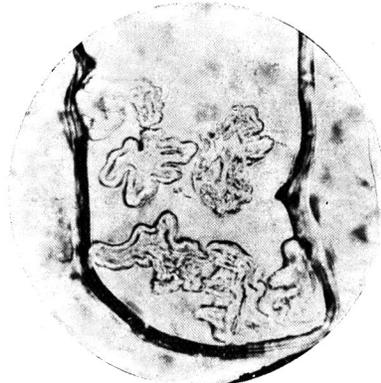
第9圖 (Fig. 9)  
 凝固液 第4液  $\begin{cases} \text{H}_2\text{SO}_4 & 9\% \\ \text{Na}_2\text{SO}_4 & 20\% \end{cases}$   
 試料 未晒



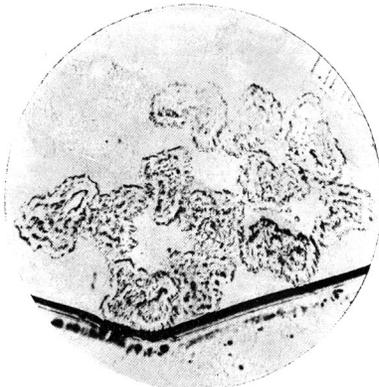
第10圖 (Fig. 10)  
 凝固液 第4液  
 試料 晒したるもの



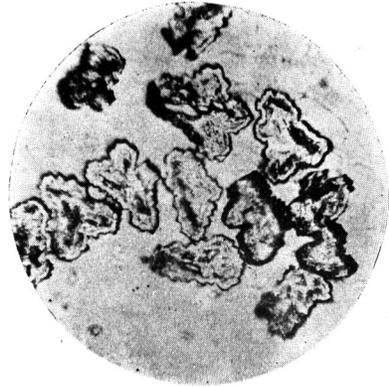
第11圖 (Fig. 11)  
 凝固液 第5液  $\begin{cases} \text{H}_2\text{SO}_4 & 9\% \\ \text{Na}_2\text{SO}_4 & 20\% \\ \text{ZnSO}_4 & 4\% \end{cases}$   
 試料 未晒



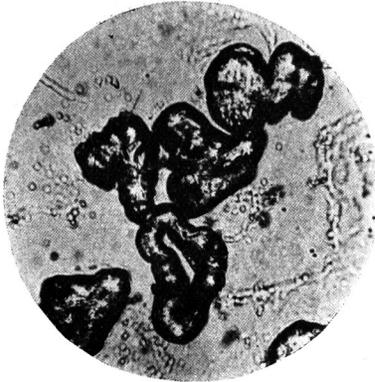
第12圖 (Fig. 12)  
 凝固液 第5液  
 試料 晒したるもの



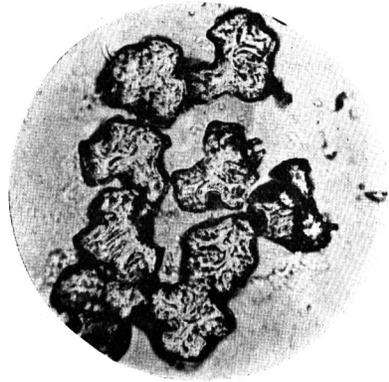
第13圖 (Fig. 13)  
 凝固液 第6液  $\begin{cases} \text{H}_2\text{SO}_4 & 9\% \\ \text{Na}_2\text{SO}_4 & 16'' \\ \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} & 30'' \end{cases}$   
 試料 未晒



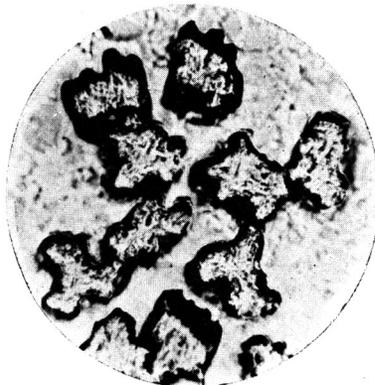
第14圖 (Fig. 14)  
 凝固液 第6液  
 試料 晒したるもの



第15圖 (Fig. 15)  
 凝固液 第7液  $\begin{cases} \text{H}_2\text{SO}_4 & 9\% \\ \text{Na}_2\text{SO}_4 & 13'' \\ \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 & 8'' \end{cases}$   
 試料 未晒



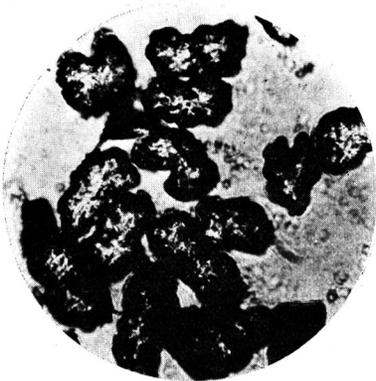
第16圖 (Fig. 16)  
 凝固液 第7液  
 試料 晒したるもの



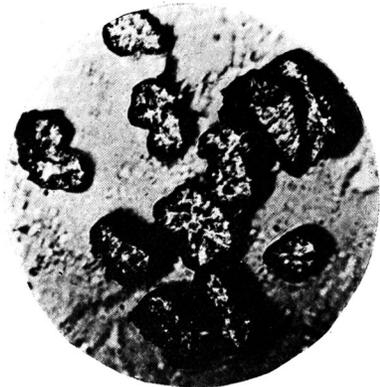
第17圖 (Fig. 17)  
 凝固液 第8液  $\begin{cases} \text{H}_2\text{SO}_4 & 8.5\% \\ \text{Na}_2\text{SO}_4 & 11'' \\ \text{ZnSO}_4 & 0.5'' \\ \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} & 8'' \end{cases}$   
 試料 未晒



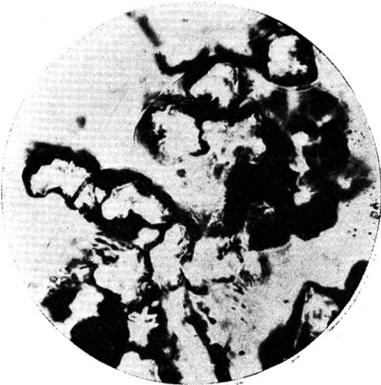
第18圖 (Fig. 18)  
 凝固液 第8液  
 試料 晒したるもの



第19圖 (Fig. 19)  
 凝固液 第9液 {  $H_2SO_4$  10%  
                   葡萄糖 30%  
 試料 未晒



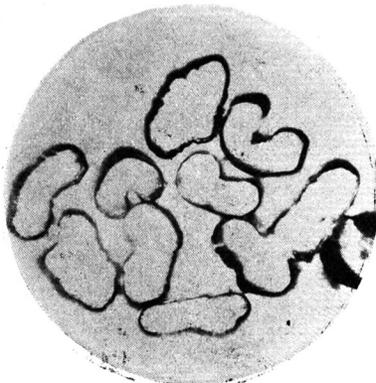
第20圖 (Fig. 20)  
 凝固液 第9液  
 試料 晒したるもの



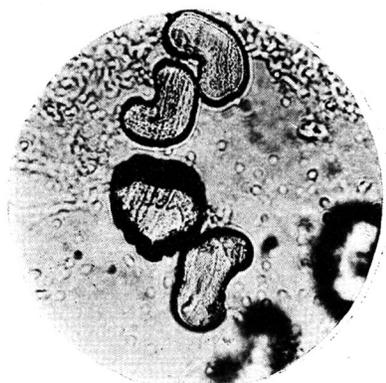
第21圖 (Fig. 21)  
 凝固液 第10液 {  $H_2SO_4$  9%  
                    $Na_2SO_4$  20%  
                   葡萄糖 13%  
 試料 未晒



第22圖 (Fig. 22)  
 凝固液 第10液  
 試料 晒したるもの



第23圖 (Fig. 23)  
 凝固液 第11液 {  $H_2SO_4$  8%  
                    $(NH_4)_2SO_4$  17.5%  
                   葡萄糖 7.5%  
 試料 未晒



第24圖 (Fig. 24)  
 凝固液 第11液  
 試料 晒したるもの

## 結 論

使用せる紡絲孔は完全なる圓にあらず且内側も滑かならざるやの疑ひあるを以て凝固纖維の斷面形狀に若干の影響あるべしと雖も此影響は何れのプレパレートに就ても同様であり、一方切斷面の寫眞を見るに夫々特異の形をなすことを看取し得るのであるから此際紡絲孔の形の如何は問題とするに當らぬと思ふ。

未晒試料と晒試料の形を比較するに兩者間に著しき相違を發見することは出来ない。因て本實驗に使用せる漂白及其他の處理は切斷面の形に何等影響なきことを知る。

凝固液に硫酸のみを使用する場合其濃度に依りて若干の差あるべきも15%の硫酸溶液を使用せる場合に於ては切斷面の形は第3及第4圖に明かなる如く圓る味を有し凹灣曲の度甚だしくない。然るに第2液の如く酸性硫酸ナトリウムを添加する時は其形著しく不規則となる。

然るに9%の硫酸に15%硫酸ナトリウムを加ふる時は切斷面の輪廓は稍規則的となり恰も梅花狀を呈すること第7圖及第8圖の如くである。更に硫酸ナトリウムの量を多からしむる時は第9及第10圖の如く形狀稍不規則となり且圓る味を失ふ。硫酸及硫酸ナトリウムの外更に少量の硫酸亞鉛を添加する時は第11及第12圖の如く形は一層不規則となるも輪廓は極て滑かとなる。硫酸亞鉛の代りに相當多量の硫酸マグネシウムを用ふる時は全體として皺を減ずるも周邊鋸齒狀となること第13及第14圖の如くである。また硫酸マグネシウムの代りに硫酸アルミニウムを添加する時は第15圖の如く形は不規則にして且圓る味を帯びる。圓る味を與へる點に於てアルミニウム鹽の作用は亞鉛鹽と同様であるが然し兩者の形は夫々特徴があつて同型でない。次に硫酸溶液に硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム及少量の硫酸亞鉛を添加せる第17圖は甚だ興味深き形を示して居る。即ち上述の如くナトリウム鹽の影響は皺を著かしめ、亞鉛鹽は輪廓を滑かならしめマグネシウム鹽は反對に鋸齒狀ならしめる。第17圖には之等の影響が綜合的に現はれて居る。詰り形に相當皺があり輪廓は滑かであるとも云はれず更に鋸齒狀を呈すとも云はれない。

次に還元性有機物として葡萄糖を添加せる場合が第19圖以下に示してある。葡萄糖の作用は切斷面の形をして少しく長からしめるやうである。硫酸と葡萄糖のみの場合に比べて硫酸ナトリウム或は硫酸アンモニウムを添加する時は輪廓は滑かとなる。殊に硫酸アンモニウムの場合は形は著しく單純化されて恰も勾玉のやうな觀を呈する。

之を要するにヴィスコース絹絲の切斷面の形狀は凝固液の化學的組成に依て著しく變ずるものである。

(講 義)

## 極 性 の 話 (承 前)

山 口 榮 一

16. 電気モメントと原子價の電子説、基の電氣的負性 前項に於て分子内に於ける原子の配列と電気モメントとの關係を述べたり。然るに有機化合物に對し原子價電子説を應用するに當り、此等の説の多くは極性なる概念を基調として論ぜらるゝ故、之等の説を檢討する一つ的手段として分子極性の大小、即其電気モメントを用ひ得べし。原子價電子説の研究者は正負荷電の記號、及點、圈點等の電子記號を用ふるも、此等の記號は當初の物理學的の意義を失ひ單に化學的性質を示す記號として用ひらるゝ傾向あり。斯る記號を用ひたる分子式の檢討に當り、靜電氣學の諸定則を準用する事は嚴密を缺く虞あり。されど物理學の諸定則に遵ひて導かれたる電子説は簡單なる分子の電気モメントによりて其當否を檢討し得べし。勿論唯一種又は少數の物質の分子の電気モメントにより説の當否を遺憾なく判定する事は通常、不可能ならんも有力なる判定根據は得らる。即、之等の説に於て想定せらるゝ極性なる概念を物理學的に明確に限定し、電気モメントによりて此等諸説判定基準を得らるゝものと考ふるを得。

原子價電子説の中、隣接結合原子が異なる極性を有するものと考ふる極性交替説は純化學的根據より多くの反駁を加へられ、此説の一根柢をなす融點、燃焼熱等の變化は分子内に於ける極性交替の論據となり得ざる事示さるゝに到れり。例へば  $Cuy$  によりて提案せられたる説を正しきものとせばパラフィン族炭化水素に於ても猶、其成鎖炭素各原子は順次交互に極性を異にすべし。然らば  $C_2H_6$  の兩炭素原子は異なる極性を有し、從つて一つの双極子を形成すべきも  $C_2H_6$  分子の實測モメントの値零なるを以て  $Cuy$  説推論の結果は事實と矛盾せるなり極性交替説に於ては隣接原子の極性が相殺せらるゝ可能性は在り得るを以て高級化合物のモメントの大ならざる事は説明し得らるゝも、猶多少のモメントを有する事、及隣接同族體のモメントに差異あるべき事推斷し得らる。然るに實測結果によれば  $C_5H_{12}$  より  $C_{12}H_{26}$  に到る各正パラフィン炭化水素のモメントは零にして  $C_7H_{16}$  の各異性體  $C_8H_{18}$  の一異性體亦零なるなり。之、極性交替説が事實と背馳する一例にして、この説を正しきものとせば前記炭化水素が炭素數の奇偶に關係なく孰れも對稱的の構造を有する事實を説明し得ざる事となる。極性交替説と撞着する他の一つの證左は同族高級化合物のモメント相互間に差なき事にして次に述ぶるが如し。

$C_7H_{16}$  の各異性體の  $P$  (§4參照) の値相互の差は極めて小なるが、この差を生ずる原因を唯一對の結合電子が變位せる結果なりと考へて、 $P$  の最大の差に對應する電子對有效位置變位を算出すれば對稱的位置より  $3 \times 10^{-11} \text{cm}$  以下の距離を移動せる事となる、即成鎖炭素核間距離の  $2/1000$  に相當す。然るに斯る微少の  $P$  の差は分子内の電氣的對稱性に殆んど關係なき事知らる。炭化水素

の分子を種々のアルキル基より成るものと考へ、之等の基が種々の程度の電氣的負性を有するものとする事は履行はるゝ所なり。例へば Lucas 等によれば  $C_3H_8$  は  $CH_3-$ ,  $-CH_2-$ ,  $CH_3-$  基より、成るものとし、 $H-$ が結合電子對を引く力は  $-CH_3$  基に比し大なる故中央炭素と兩水素原子とを結合する各電子對は水素原子に近く引寄せられ、炭素との結合は弛きものとす。よりにて  $C_3H_8$  の各炭素水素結合の極性は同じからず、中央炭素に結合する水素は兩端の炭素に結合する水素に比し陽性小なるものと考へらる。而して炭素の原子價線が正四面體の重心と各頂點とを結ぶ線の方向にありとする正四面體構造説を併せ考ふる時、上述の如く炭素水素結合の極性同じからざれば  $C_3H_8$  の分子は電氣的に非對稱的の構造を有する事となる。同様に正  $C_7H_{16}$  の中央炭素に結合する2個の  $C_3H_7-$  基は  $C_3H_8$  の中央炭素に結合する  $CH_3-$  基に比し電氣的負性更に小なりと考へらるゝ故  $C_7H_{16}$  の中央炭素と之に結合する兩水素原子間の各結合電子對は各水素に近く引き寄せらるゝ事となり、従つて  $C_7H_{16}$  は上の  $C_3H_8$  に比し更に電氣的に非對稱的の構造を有すべき事となる。然るに已述の如く正  $C_7H_{16}$  の分子は殆んど零と異なる事なきモメントを有す、されば炭化水素を構成するアルキル基の電氣的負性は殆んど同一なるものと云ふを得。以上の説明に於ては炭素原子正四面體構造説を用ひたるも  $C_7H_{16}$  の各異性體に於ける各原子團が其原子配列を異にせる爲異なる電氣的負性を有するものと考へ其結合電子對變位せる結果其分子構造が電氣的に非對稱性なる事を推論するには必ずしも正四面體構造説を假用する要なし。却説已述  $C_7H_{16}$  に對する電子變位計算の結果より明なる如く、假令電子變位起れりとするも其値小なり。さればパラフィン族炭化水素の電氣性性質はアルキル基が其結合電子對と  $\alpha$ -炭素との距離に對應して種々の程度の電氣的負性を有するものと考ふる説を支持せざる事を知る。

されどアルキル基に電氣的負性極めて大なる原子團結合する時、電子變位の程度増加し、アルキル基構成原子團の極性變化すべし、已述の如くアルコール及ケトン類の成鎖炭素數變化するもモメントに影響する所尠き事を考ふれば成鎖炭素各原子が交替極性を有せざる事、及アルキル基が其大きさに應じて其電氣的負性を變ぜざる事を知る。然るにハロゲン化アルキル分子に於ては其双極子の負端はハロゲン原子の側にあり。故にハロゲンに結合する原子團がアルキル基に比し電氣的負性大なる時、即、ハロゲンと此基との結合電子對をこの基が引く力、アルキル基に比し大なる時は、斯る分子の正負兩荷電の電氣的重心の距離は短くなり、従つて電氣モメントは減少す。此關係はハロゲン化水素、メチル、及エチルに對しよく適合し、ハロゲンに結合する原子團の電氣的負性減少すると共にモメントの増加する事認めらる。されど成鎖炭素數2個以上のハロゲン化アルキルに於ては炭素數増加するもモメントに影響なし。又ニトリルに於ては  $CN-$  基に近く位置する双極子の大きさ大なる爲、成鎖炭素數4個に達する迄は炭素數の増加と共にモメント増加す。但し成鎖炭素數2個以上のハロゲン化アルキル4個以上のニトリルに於て炭素數の増加が單にモメントに影響なき事を述べたるに過ぎず、此等の場合に於てもモメントに影響せざる程度に於て主双極子の作用は炭素鎖により遠く傳達せらる。

電氣的作用の炭素鎖により傳達せらるゝ事と對比して興味あるは通常脂肪酸及ハロゲン化酸に於て炭素鎖が電離恒數に及ぼす影響にして第八表より觀取し得べし。

第八表 脂肪酸の電離恒數 ( $\times 10^5$ )

	$\alpha$			$\beta$			$\gamma$			$\delta$		
	Cl	Br	I	Cl	Br	I	Cl	Br	I	Cl	Br	I
$\text{CH}_3\text{COOH}$	155	156	75									
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	147	108	50	8.6	9.8	9.0						
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	139	106		8.9								
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$							3.0	2.6	2.3			
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$										1.9	1.9	1.9

猶、蟻酸よりカプロン酸に到る各酸の電離恒數は順次に 21.4, 1.8, 1.4, 1.5, 1.6,  $1.46 \times 10^{-5}$  にして炭素鎖の長短は醋酸以上に於ては關係なし。ハロゲン化酸の場合は稍異同あるも、ハロゲン結合炭素が  $\alpha$ -炭素の時電離恒數最大にして  $\beta$ -炭素に移れば急減す、猶  $\text{COOH}$ -基との距離増すに従ひ減少し  $\delta$ -炭素に到るも減少は繼續す。之に反しハロゲン化アルキルに於ては成鎖炭素數2個以上を距ててハロゲン基が電子變位を起す力は微弱にしてモメントを左右する力なし。却説電離に伴ひて起る游離エネルギーの變化  $\Delta F$  は  $R \ln K$  にして、 $K$  は電離恒數とす。又  $e, e'$  を2つの荷電、 $r$  を其距離、 $\epsilon$  を介在電媒質の電媒定數とすればこの荷電を互に遠くするに要するエネルギー  $\phi$  は  $\frac{ee'}{r\epsilon}$  なるが  $\Delta F$  は  $\phi$  と關係を有す。分子内の荷電系は複雑なる爲上述の關係のみより  $\Delta F$  を算出することは不可能なるが  $K$  と  $1/r$  との間には對數的關係ありて  $r$  の小變化は  $K$  を大に變化せしむ、之に反し電氣モメントは荷電間の距離即  $r$  に對し一次的に變化する故  $r$  の變化に伴ふモメントの變化は  $K$  の變化に比すれば著しく小なり。よりに電離恒數を大いに變化せしむべき變化にして電氣モメントに影響を興へざる事あるを知る。

次表は各種フェニル及エチル化合物のモメントを對比せるものなるが兩基の孰れが大なる電氣性負性を有するやは知るを得ず、

第九表 各種フェニル及エチル化合物のモメント ( $\times 10^{18}$ )

	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$		$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$		$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$
Cl	1.52	1.99	CN	3.84	3.34	$\text{NH}_2$	1.5	1.3
Br	1.50	1.83	$\text{CH}_3\text{CO}$	2.94	2.79	$\text{CH}_3$	0.4	0
I	1.25	1.69	OH	1.70	1.70	$\text{OCH}_3$	1.2	1.2
						$\text{OC}_6\text{H}_5$	1.0	1.0

又  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$  のメタン炭素に結合せる水素が除去し易き事、及  $\text{H}$  と  $\text{C}_6\text{H}_5$  の電氣的負性異なるものと考へ居らるゝ事よりこの分子はモメントを有すること想像せらるゝも實測の結果によれば  $0 \sim 0.4 \times 10^{-18}$  にして分子荷電系の殆んど對稱的なるを知る。又ベンゼン環炭素が交替極性を有するとも、この極性は順次相互に相殺せられ得る故  $\text{C}_6\text{H}_6$  のモメントは零にしてこの値よりは交替極性の有無を推斷するを得ず。

ベンゼン誘導體に對する Errera 等のモメント測定の結果が  $\text{C}_6\text{H}_6$  の平面六角形構造説を支持する事知らるゝに及び、種々の基を含む類似ベンゼン誘導體のモメントの比較、又は2基を對稱的の

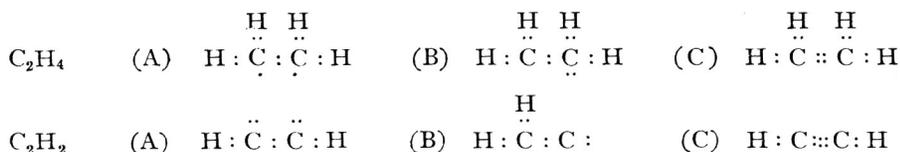
位置即  $\mu$ -位置に含むベンゼン誘導體のモメントの測定により、種々の基の電氣的負性大小の比較をなし得るものと考へられたり。即ち2つの基が  $\mu$ -位置にある時この誘導體のモメントが各基の電氣的負性の代數的の差の大小を示すべき事は先づ想像し得る事なりされどこの置換基が多原子よりなる時、この置換基の存在に基く主双極子の位置が基内にありて基と結合ベンゼン環炭素との間になき事あり。例へばニトロ基のモメントは主として窒素と酸素との原子間の關係に基くものなる故この基によりて起るモメントの變化はこの基とベンゼン環炭素との結合の極性の大小（結合電子對變位の程度）を示すものと考ふるを得ず。殊に置換基の主双極子がベンゼン環平面内になき時は更に複雑となる。又一原子性の置換基の時も外側電子殻全體にわたりて變位起るが故に斯るベンゼン誘導體のモメントも結合電子對變位の大小を示さず。通常、ハロゲンはF, Cl, Br, Iの順序に電氣的負性減ずるものとせらるゝも一基置換ハロゲン化ベンゼンのモメントの大小より考ふる時はCl, Br, F, Iとなる。猶之等モメントの値の差異小なる故異なるハロゲンを  $\mu$ -位置に含む誘導體のモメントは大ならず。又クロロ化合物とニトロ化合物のモメント著しく異なる事實 ( $C_6H_5Cl$  1.52,  $C_6H_5NO_2$   $3.9 \times 10^{-18}$ ) は各種クロロニトロベンゼン類に對しモメント實測計算兩値の對比に利用せられ、又クロロ基に比しニトロ基の負性大なるものと推斷し得るが如きも、已述の如くニトロ基が多原子性なる事を想へば輕々に速斷するを得ず。Vorländerの説によれば  $C_6H_5Cl$  に於て鹽素が結合せる炭素は正にして鹽素は負なり。然るに  $C_6H_5NO_2$  に於ては酸素負なるが故に窒素正にしてニトロ基に結合せる炭素は負なり。従ひてニトロ基は正にして已述モメントよりの結論と相反す。若しVorländerの想定正しきものとすれば、已述の如くニトロ基の双極子の位置を窒素、酸素間にありとし、 $C_6H_5NO_2$  のモメントはニトロ基の電氣的負性の大小を與へざるものと考へて、兩説背馳の理由とせざるべからず。又  $C_6H_5NH_2$  に於てアミノ基の窒素は負にして、之が結合するベンゼン環炭素は正、従ひてアミノ基は負なり。ニトロアニン類のモメントを觀るにアミノ基はニトロ基と符號反對なる事を知る、よりて、この點はVorländerの説と合致するが如きも同説とモメントよりの結論とに於てニトロ基の符號反對なるが故にアミノ基につきても亦兩者相反することとなる。されどニトロ化合物に於て  $N=O$  間のモメントが  $C-N$  に比し著しく大なりとせるが如くアミノ化合物に於ても  $H-N$  のモメントが  $C-N$  に比し著しく大なりせば兩結論背馳の理由も自ら明かとなる。各種の置換基は概ね複雑にして其性質著しく異なる爲これらのモメントと電氣的負性とを相關聯せしむる事は無益の業なるが如し。

**電氣モメントと化學的活性** 各種原子團の反應性の大小は之を測る方法によりて異り、反應性の強弱によりて各原子團を一定の順序に配列するを得ず、されば化學的活性と電氣モメントとの間に密接なる關係なき事は想像し得る。アルコール類の反應性の強弱は炭素鎖の長短によりて異なるもモメントには殆んど變化なし。殊に第一アルコール類と第二アルコール類とは反應性著しく異なるも兩者のモメントは殆んど同一なるなり。例へばヘプタノール -1, -2, -3, 及 -4 のモメントは殆んど同一にして、又オクタノール -1 と 2-メチルヘプタノール -3のモメントの差は僅少なり。ケトン類にも亦モメント同一にして反應性の異なる例あり。

反應速度と電氣モメントとの關係も研究せられたるが明確なる結論を得ず。双極子に基く分子の

聚合性又は配列性によりて反応性が左右せらるゝ程度は電氣モメントが反応性に及ぼす影響より遙かに大なるものなり。

**不飽和結合** 二重及三重結合の構造の研究に於て屢々原子價電子説用ひらる。其中主なる考へを  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  につき例示せば次の如し。



(C) に示せる  $C_2H_4$  の構造を立體的に表せば一稜を共有する2個の正四面體となり、 $C_2H_2$  は一面を共有する2個の正四面體にて表はさる。斯る模型により、 $C_2H_4$  の二重結合の電子が単結合の場合に比し遙かに移動性に富む事は説明し得らるゝも  $C_2H_2$  の三重結合の電子が二重結合の場合に比し變位性僅かに少き事は説明し得ず。是等の構造の何れか一つにては  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  の性質を適切に表し得ざる事 Lewis によりて示されたるが、之等三種の構造の何れの性質を有するものとするか又はこの三つの形が互變性平衡をなして存するものと思ふを得べし。(B) に示せる構造は何れも非對稱的なればかゝる分子は大なるモメントを有すべし。然るに  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  のモメントは尠くとも零に近接せる故構造(B)の可能性は極めて小さく斯る互變性の分子が存するものと假定するも其比量は極めて少かるべき筈なり。構造(A)は(B)に比すれば遙かに對稱的なるも尠くとも  $C_2H_4$  に對しては構造(A)は明かに零に非るモメントを有す。

$C_2H_4$  は曾てパラ磁性を有するものと考えられたる故無對電子を有する構造(A)支持の根據とせられたるも近年ダイア磁性を有する事知らるゝに到り、無對電子の存在は否定せられ、モメント零ならざる事實と共に(A)支持の根據は失はれたり。

Lowry 氏等によれば二重結合を有する分子の少数は有極性二重結合を有し、活性を示すは此少部分の分子なりとせらる。(同じ化合物の中の少部分の分子につきて斯く云ふなり。) この説と  $C_2H_4$  の實測モメントが零なる事實とは互に抵觸するものに非ず、有極性分子少数なる故モメントには表はれず。 $CH_2=CH.CH_2.CH_3$  が小なるモメント ( $0.37 \times 10^{-18}$ ) を有する事は二重結合の一方にある水素と他方にあるエチル基の電氣的負性異なる事に因るべし。二重結合電子は飽和結合電子に比し、變位性遙かに大なるが故、二重結合兩側の基の作用を受け易きなり。之と同程度のモメント ( $0.5 \times 10^{-18}$ ) を有する  $(C_6H_5)_2C=CH_2$  に對しても同様に説明するを得。

電子式(B)に於る如く、二重結合を構成する對の電子の内1對は兩原子の間にあり、1對は何れか一方の原子に隸屬するものと思ふ事は多くの二重結合極性説に於て想定せらるゝ所なり。然るに飽和結合をなす原子と二重結合をなすものとは結合價線を軸として廻轉する能力異なるものなるが上の想定に於てはこの差異を説明するを得ず、即二重結合を有する化合物が立體異性體を生ずる理由不明となる。Errera によれば  $CHX=CHX$  (Xは同種のハロゲン) の中トランス化合物のモメントは零にしてシス型のものは X が Cl, Br, I なる時順次に 1.85, 1.2, 0.75 なり。二重結合に對し通常想定せらるゝ式(C)の如く、兩炭素原子の正四面體が一つの稜を共有するものと想定する

時共有稜に屬せざる4つの頂點は同一平面内に來る故トランス型の時は二重結合に關し點對稱をなす、即トランス型化合物のモメント零なる事了解せらる、次に二重結合價線を軸として一方の原子が $180^\circ$ 廻轉してシス型になる時分子荷電系は非對稱的となる故モメント表れ來る。即トランス型に於ては $C-X$ なる2個の双極子は $180^\circ$ の角をなす故互に其作用相殺せらるゝもシス型に於ては約 $70^\circ$ 角をなす故(1稜を共有する2個の正四面體を共有稜の中點に對し點對稱にある様に置く、然らば共有稜に對し線對稱をなす2頂點が共有稜の近き1頂點に於て張る角は約 $70^\circ$ なり) $C-X$ のモメントを $m$ とすれば2個の $C-X$ の合成モメントは、 $\sqrt{(2m^2+2m^2\cos 70^\circ)}=1.63m$ なり。勿論正四面體が歪みを受けざるものと假定せり。今 $m$ の値が相當 $CH_3X$ のモメントに等しきものとすれば $cis-CHX=CHX$ のモメントは $CH_3X$ に比し1.63倍なる筈なり。然るに $cis-CHCl=CHCl$ のモメントは $CH_3Cl$ に等しく又 $cis-CHBr=CHBr$ ,  $cis-CHI=CHI$ の値は $CH_3Br$ ,  $CH_3I$ より夫々小なり。又已述の如く正四面體構造に歪みなき時 $cis-CHX=CHX$ のモメントは $CH_2X_2$ の1.41倍なるべき筈なるが( $\S 10$ )、 $X=Cl$ の時1.1倍にすぎず、又臭化物、沃化物に於ては1より小なる比を示す。更に $CH_2X_2$ につきこのモメントが理論値より小なる事を兩ハロゲン原子が相反撥する結果と考へたるが歪みを受けざる時のハロゲン原子想定球面間の距離を算出せり同様に $cis-CHX=CHX$ に對し計算する時は $X$ が $Cl, Br, I$ ならば順次に $0.43, 0.40, 0.11\text{\AA}$ となる。斯る距離に於てもハロゲン原子間に斥力を及ぼす結果モメントは僅少なる減少を受くべく、而も鹽化物、臭化物に於ては略同程度に減少し、沃化物に於ては稍大なる程度の減少を示すべしされど理論値と實測値との懸隔大なるのみならず、ハロゲンの種類と懸隔の程度との關係豫期と異なる故、ハロゲン原子相互間の斥力以外に原因を求めざるべからず、依りて二重結合電子の可變位性、及双極子( $C-X$ )相互間の誘電作用を考ふる必要あり。この中ハロゲンが二重結合に及ぼす作用の著しき事は $CH_2Cl_2$ に比し $CH_2=Cl_2$ が遙かに低きモメントを示す事實より明なり。

次に異種ハロゲンを含める場合、即 $CHX=CHX_1$ のモメントの値の例は次の如し、 $cis-CHCl=CHBr$   $1.5 \times 10^{-18}$ ,  $trans-CHCl=CHBr$  0;  $cis-CHCl=CHI$   $0.6 \times 10^{-18}$ ,  $trans-CHCl=CHI$   $1.3 \times 10^{-18}$ 。即鹽臭化物に於ては $CHX=CHX$ と同様の關係あるも沃臭化物に於ては異常性を認む、トランス化合物に比しシス型が低き値を示す。沃素の場合は双極子( $C-I$ )の負端が炭素に向うものと考ふればシス型に於ては兩双極子( $C-Cl$ と $C-I$ )は互に相殺する作用を表はし、モメント減少す、又トランス型に於ては兩相極子互に助くる爲、モメント増大するものと考えらるを得、されどEstermannは $CHCl=CHI$ の異性體の種類を決定する方法を論じ、大なるモメントを示すものをシス型と考へ得る可能性ありとせり。果して然らば $C-I$ の負端が炭素に向へるものと考えらるべきなり。

Kharasch及Darkisによれば炭素二重結合に關する2對の電子の中、1對は電氣的負性小なる基に結合する二重結合炭素に近接して位置し、從ひて、二重結合は明確に極性を有するものと考へらる然るに $C_2H_4$ のモメントは尠くとも零に近き故此説は疑義をさしはさむ餘地を有す。猶Kharasch等の想定は物理學的根據を有せざるが如し。電氣的負性小なる基は元來、之と結合する二重結合炭素との間の結合電子對を斥け、他の炭素に近接せしむる作用を有する故この二重結合炭素の有效核

荷電減少し居るべし、従ひてこの炭素は以外の電子を反撥する作用を表し、其有效核荷電は僅かに減少す。斯る機構は通常、一つの作用が原子鎖によりて傳達せらるゝ有様を説明するに用ひらるゝものなり)。従ひて電氣的負性小なる基に結合する二重結合炭素は其核荷電減少し居る爲、二重結合電子を少しく反撥し得ることゝなり Kharasch の想定と反対の結果となる。假令 Kharasch の想定が如何に實情を説明し得るものとするも其の根柢が靜電氣學の原理と相容れざる點あるなり。

次に  $\text{CH}=\text{CH}$  の實測モメントが零なる事より其荷電系は對稱性なる事豫期し得らる、よりて (C) に示せる電子式最も事實に近きものならん。(未完)

## 尿素とその合成法に就て

日野西資長

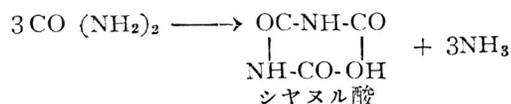
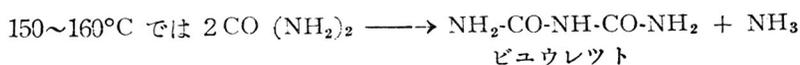
### I 尿素に就て

(1) **尿素的存在とその歴史** 尿素は蛋白質の分解生成物として哺乳動物の尿中に最も多く含まれてゐる。血液、乳汁及び體液中にも多少含まれてゐる。鳥類、爬虫類の尿中には大部分尿酸として含まれ尿素は痕跡的に認められる程度である。尿素は動物體內では腎臓内に存し血液中の尿素も腎臓を通過する時皆除去される。大人1人が1日に排泄する尿素的量は通常10瓦前後である。

尿素は1773年ルウル氏 (Roullé) により発見された。氏は人の尿より之を分離命名した。尿素が化學的に合成されたのは1828年でウェーラー氏 (F. Wöhler) に依る。之は天然有機化合物が無機化合物より生成された嚆矢で今日の有機化學界發達の第一歩を印したものである。氏はシアン酸アムモニア水溶液を煮沸蒸發乾固して尿素を得た。當時尿素はあまり大なる用途がなかつたので最近迄その合成法等の研究も少なかつたが1915年前後より尿素系合成樹脂の発見、尿素的肥料效果の研究醫藥其他種々の用途ある事が明かとなりその合成に注目せられその研究も盛になつた。既に獨逸ではイー、ゲー社 (I. G. Farbenind. A. G.) 等に依り工業的に合成製出せられてゐる。而し世界の需要は急速に増加しつゝあり各國では尙ほ盛に研究且つ工業化が目論見られてゐる。

(2) **尿素的諸性質** 尿素は化學的には炭酸の2-アミドに相當するカーバマイド (Carbamide) である。一般に構造式は  $O=C \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$  と記されてゐる。尿素は無色の柱狀或は針狀結晶をなし融點  $132.6^{\circ}C$  である。水には極めて良く溶解する。常溫の酒精に對してはその5倍量に、熱酒精にはその等量に溶解する。エーテルには全く不溶性である。

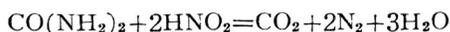
尿素を水溶液として  $90^{\circ}C$  附近に長時間加熱しても殆んど變化しないが之を煮沸状態に保つと一部は分解し又一部はシアン酸アムモニアに變化する。その量は兩者合して1時間に4~5%である加壓状態ではこの反應は一層促進される。尿素は一般の酸アミドと同様に稀薄酸又はアルカリ液中で煮沸すれば徐々に分解される。この外尿素はウレアーゼ (Urease) なる酵素に依つて加水分解され炭酸アムモニアとなる。尿素を苛性アルカリ又は曹達石灰と熔融すればアムモニアを生成する。一般の鹽酸は尿素を分解するが硝酸は分解する事なく結合し硝酸鹽の結晶を析出する。尿素的熱に依る分解生成物は次の如くである。



$200^{\circ}C$  附近では青酸アンモニウム及びアムモニア等を遊離してシヤヌル3-尿素 (Cyanuric tri-

urea)  $C_3N_3O_3$   $[CO(NH_2)_2]_3$ ; メラヌレン酸 (Melanurenic acid)  $C_3N_3(OH)_2NH_2$  等を生ず。

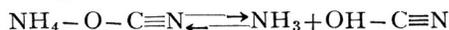
尿素は亜硝酸及び次亜鹽素酸鹽により分解され窒素及び炭酸ガスを發生する。



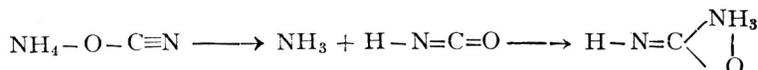
尿素はアミノ基2箇を有し弱鹽基性を呈するが酸と結合する場合は1鹽基の如く尿素1分子に對し酸1瓦當量が結合し水に可溶性の鹽を作る。即ち硝酸鹽は  $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$  及び砒酸鹽は  $[CO(NH_2)_2]_2 \cdot C_2O_4H_2 \cdot H_2O$  である。又尿素は多くの金屬鹽とも結合して水に可溶性鹽を作る。但し硝酸水銀鹽は不溶性である。

(3) **尿素の構造式に就て** 尿素の構造式は一般にカーバイドとして  $O=C < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$  が用ひられてゐるが、ウエルナー氏 (Werner) は  $NH=C < \begin{matrix} NH_3 \\ O \end{matrix}$  を強調し尿素が反應する場合は  $NH=C < \begin{matrix} NH_2 \\ OH \end{matrix}$  となる事を述べてゐる。この式に對し氏はウエーラー氏の發見した青酸アムモニアより尿素の生成する機構に就き次の如く述べてゐる。

即ちシヤン酸アムモニアは低温に於て

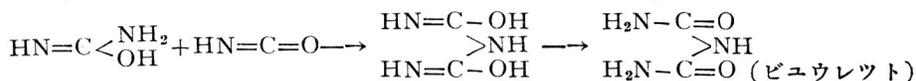


なる平衡を保ち高温に於てはイソ構造となり遂に尿素となるのでこの式の正しい事を力説してゐる。

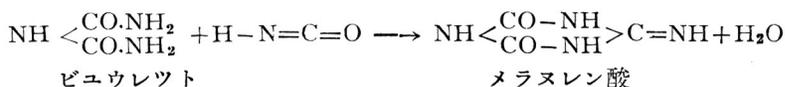


この構造式は以下掲ぐる諸反應よりも充分肯定されるものであると述べてゐる。

即ちビュウレット生成の場合の反應



アメライド (Amelide) 生成の場合



逆に第二アミンの構造ならざる證明として炭酸エチルとアムモニアより尿素を生成する時他のアミンの如く容易に生成せず壓力等を要する點、又鹽化カーボニルとアムモニアの反應に於ても生成に際して收率は30~40%なる一方ビュウレット、アメライド及びシヤヌル酸等を多量に副生するのは上記の尿素の構造より來る點を指滴してゐる。例へば鹽化アセチルよりアセトアמידを生成する場合は反應極めて旺盛にして收率も亦大である。即ち前に記したイツ・シヤン酸 ( $H-N=C=O$ ) が基本體である事を證明してゐる。又亜硝酸による尿素の分解に於ても反應には必ず鹽酸を必要とするのであるが之もこの構造式より次の如く説明してゐる。



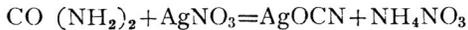
(4) **尿素の檢出と定量法** A. **檢出法**、尿素はタンニン酸其他アルカロイドに對する試薬に依

つては沈澱を生じない。中性或は鹽基性の硝酸鉛に對して反應しない。又還元性も有してゐないので尿素を定性的に檢するには多く次の諸反應を利用する。

I フルフラールの呈色 尿素をフルフラールにて濕し之に濃鹽酸1滴を注げば美麗なる紫色を呈す。

II ビウレット反應 この反應は尿素の定性試験として最も多く用ひらるゝ方法である、試料數瓦を採り之を150~160°Cに加熱す。若し尿素が在すれば130°C以上でアムモニア臭を發しビウレットが残留する。之を水と少量の苛性曹達液にて溶解し硫酸銅の稀薄溶液數滴を加ふれば美麗なる赤紫色を呈す。之に依り尿素の存在を知る。この反應は尿素0.05g程度でも充分顯はれる。

III 硝酸銀試験 水溶液の場合硝酸銀溶液を加ふれば白色のシアン酸銀(熱湯に可溶)の沈澱を生ずる。



之を濾別し濾液中に硝酸アムモニアの存否を檢す。

III 亞硝酸及び次亞鹽素酸鹽 水溶液に鏝酸と亞硝酸或は次亞鹽素酸鹽を加へる時生成する窒素により檢出する事も出来る。

V 酸鹽類による方法 一般に動物體液中の檢出に用ひらる、即ち尿に對しては之を濃縮し直接硝酸或は砒酸を加へ結晶性鹽の生成を見る。又血液其他の微量の場合はアルコールにて蛋白質等と分離精製し同様鹽を作り顯微鏡下に檢す。

B. 定量法 尿素の定量は共存する他の化合物により夫々異なるのである。他に窒素化合物なき場合は普通の窒素定量法ケルダール法を用ひる事が出来る。又純粹の尿素と100°C以下で分解するアムモニア其他揮發性<sup>1)</sup>化合物の場合例へば炭酸ガスとアムモニアより尿素合成の場合試料中に含まるゝ尿素外のもは炭酸アムモニア及びアムモニウム・カーバメートで之は共に100°C以下で分解し去る。此の混合物溶液を煮詰むる事に依り殆んど誤差なく迅速に定量する事が出来る。而し之に用ひらるゝ定量法は次の如きものである。

I ウレアーゼ法 尿素が他の形態窒素例へば硫安、硝石或は蛋白質其他と混合する場合最も廣く用ひらるゝ方法である。

ウレアーゼは大豆、刀豆等に含まるゝ尿素分解酵素で尿素を炭酸アムモニウムに變化する。

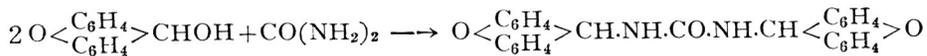
ウレアーゼの調整法: 大豆或は刀豆粉碎物數瓦に20倍量の水を加へて約15分振盪する此液は弱アルカリ性を有するから之に $\frac{\text{N}}{10}$ 鹽酸を滴加し正確に中性とし濾別使用する。この溶液1c.c.は尿素0.1gを1時間以内に完全に分解する。猶ウレアーゼは上記浸出液に酒精或はアセトン等を加へて沈澱し之を濾別乾燥して置けば數年間その效力を失ふ事なく使用する事が出来る。但しその使用に際してはアルカリ度を檢し補正せねばならぬ。

分析法: 供試品を適當の水にて浸出し之にウレアーゼ液を加へ中性で35°C附近に1時間保ち(常温なれば1夜放置)一般法に従ひ炭酸アムモニアを定量、尿素に換算す。

II ザントヒドロール(Xanthohydrol)法

此の方法は極めて鋭敏且つ正確なる方法である。即ち尿素はザントヒドロールと化合し不溶性の

2-ザントヒドロール尿素 (dixanthohydrol urea) を生成するので、その化合物を重量法により定量する方法である。



而してザントヒドロールはアルコール溶液 (5~10%) を用ひ尿素は醋酸に溶解する。生成したる沈澱は純アルコールにて洗滌し 100~105°C にて乾燥後秤量する。

この方法は血液其他微量尿素の定量に應用して極めて正確である。

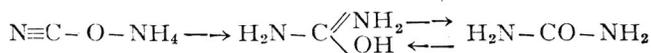
(5) **尿素の用途** 尿素はその化學性より極めて多方面に利用の途を有す。その主なるものは醫藥として睡眠劑、痢尿劑其他多くの藥品の製造原料となる。化學工業方面に於て最も注目されるのは尿素系合成樹脂の製造である。この有機性合成樹脂即ちポロパスは極めて多くの特徴を有しその將來は大いに注目されてゐる。現在としてはその原料尿素が高價なる爲その工業化が遅々としてゐるので尿素が經濟的に使用出来る様になれば同方面への利用量は相當大なるものと思はれる。

尿素の量的用途は先づ肥料方面を考へねばならない。即ち他の肥料に比し最高窒素含有率を有し (46.7%N<sub>2</sub>) 地中には容易にアムモニア態より硝酸態となり植物に容易に吸収される。更に尿素を肥料として用ふる場合の特徴は分解後地中に酸或はアルカリ等殘留する恐れがない點である。

猶ほ尿素は爆發物の安定劑として有效なる事が認められ又塗料方面にも使用せられてゐる。

## II 尿素の合成法に就て

### (1) 尿素生成反應とその工業的價値



この反應はウエーラーが発見したる尿素合成法である。即ちシアン酸アムモニア溶液を加熱して煮詰める時分子内轉位に依り尿素に變るのである。此の方法による尿素の製造は歴史的のもので現今工業的に之を應用する事は行はれてゐない。又この反應の 100°C の平衡に於て青酸アンモニアは常に 4~5% 存在する。



一般の酸アミドの製法にして一酸化炭素のアムモニア性鹽化第一銅溶液を加熱する時銅が沈澱し尿素を生成するのである。勿論之は工業的には問題にならない。



即ちカルバミン酸エステル (Uretran) ; 2-アルキル或はフェニル炭酸エステル及び鹽化蟻酸エステル等とアムモニアの作用に依つても尿素を生成するが經濟的製法とはならない。

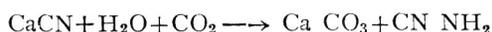
III 鹽化カーボニル (フオスゲン) とアムモニアの作用



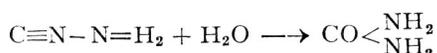
此の反應は前記同様工業的には困難であつて又收率も少ない。



此の方法は工業的にも充分研究せられ米國では工業化が目論見られた。即ち石灰窒素を水に懸濁し之に炭酸ガスを通じ遊離のシアナマイドを生成せしめ、



シアナマイド溶液に少量の硫酸を加へ之を加水分解するのである。



之を中和し濾過後煮詰める。尿素の窒素含有理論量は 46.7% であるがこの方法で得られる製品は 44% 程度である。而して此の内尿素態窒素は 41% にて残窒素はアムモニア態の外ヂシヤン、デアミヂン (Dicyan-diamidine)  $\text{HN}=\text{C} < \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2 \end{matrix}$ 、ヂシヤン・デアミド (Dicyandiamide)

$\text{HN}=\text{C} < \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}-\text{CN} \end{matrix}$  の形で存在してゐる。米國では先年ナイヤガラ、ユニオンカーバイト社で試みられたが完全な成功はしなかつた模様である。石灰窒素より得られる尿素中のヂシヤン・デアミドは植物に有害で肥料用としては不適當と云はれてゐる。

**VI**  $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4 \longrightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$  カルバミン酸アムモニアを加壓下に加熱し尿素を生成せしめる方法でカルバミン酸アムモニアは炭酸ガスとアムモニアより容易に生成するもので工業的に極めて重要な方法であり又今日製出されてゐる尿素は殆んど皆この方法に依つてゐる。

(2) **工業的製法としてのカルバミン酸アムモニアより尿素合成に関する研究並びに筆者の實驗結果に就て** 尿素の工業的合成法の主なるものは直接アムモニアと炭酸ガスより製造するものである。即ちカルバミン酸アムモニアを加熱加壓下に處理し尿素に變化せしむる方法で獨逸イーゲー社の外米國其他 諸國でもこの方法が採用されてゐる模様である。

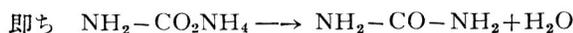
猶ほ從來は世界の需要の殆んどすべては獨逸より供給されてゐたのであるが米國でも多くの基礎的並びに半工業的研究が行はれ最近デューボン社にて米國內の需要を充たすに足る規模を以て工業化せられた由である。又本邦に於ても東京工業試験所其他にて研究され某社ではその製造を開始してゐる。

**I 従來の研究と反應機構に就て** アムモニアと炭酸ガスより尿素を合成する場合兩ガスは壓力下に容易にカルバミン酸アムモニアになるので實驗室的に尿素の合成が研究される時は皆之より出發してゐる。

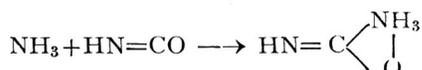
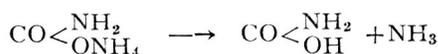
本合成法は初めバザロフ (Basaroff) 氏がカルバミン酸アムモニアを密閉管中で 130~140°C に加熱し尿素が生成する事を發見したのに初まる。更にこの方法はフィツシャー (Fischer) ; ベツカー (Becker) 氏等により確められ後獨逸パデイシュ會社により工業化された。一方米國に於てはクラセ (Krase), ガツデー (Gaddy) 及びクラーク (Clark) 氏等を初め多くの研究者により詳細なる實驗が行はれその工業的主要條件が決定せられた、物理化學的研究はマティグノン氏、(Matignon) 及び Fréjuques 氏等を初め 1920 年以後多くなされた。殊にその主要點は反應平衡に於ける熱力學的

研究である。

カルバミン酸アムモニアより尿素の生成機構は初め直接水が1分子遊離するものと考へられた。



然るに1920年頃よりウエルナー氏等の研究によりシアン酸を中間生成物として尿素に變化するのである事が力説され反應式を次の如く示してゐる。



この證明としてウエルナー氏は青酸アムモニウムを弱く赤熱した管内で乾燥アムモニアと熱し尿素の生成する事を述べてゐる。

又カルバミン酸アムモニアより尿素合成の場合次の諸反應も伴ふ事は一般に認められてゐる。



**II 原料アムモニア及び炭酸ガスに就て** 尿素合成の原料はアムモニア及び炭酸ガスの兩者だけでこの問題は他の化學工業に於ける場合より比較的簡單である。

アムモニアは既に工業的合成法が完成せられてゐるので茲に述べる必要はないのである。要するに純粹のアムモニアが得られればよいのであつて之を石炭乾餾より求めても又シアンミド法或はハーバー法等の窒素固定法に依つてもよいのである。

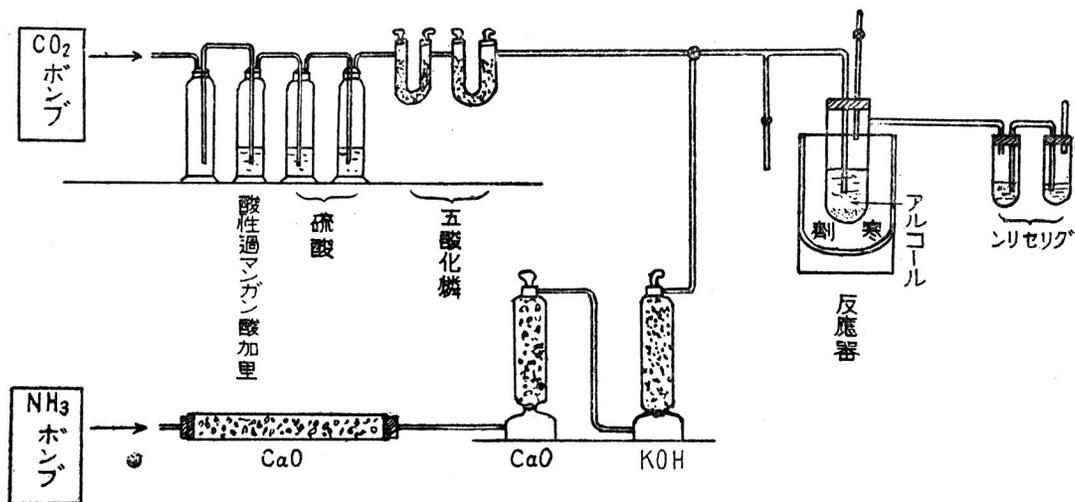
炭酸ガスは各種工業の廢物を利用すればよいのである。例へば若しアムモニアの製法としてハーバーボツシュの方法を選ぶならばその第一工程に於ける水性ガス製造の場合に生成する多量の炭酸ガスを利用する事が出来る。即ち窒素及び水素との混合ガスを水で洗滌する事により70~80%炭酸ガスが得られ直ちに原料として使用出来る。又石灰窯よりの場合には爐或はレトルトの型により異なるが15~40%の炭酸ガスが得られる。若し炭酸ガスが稀薄な時は25氣壓位の壓力下に之を水に吸収せしめてその濃度を高める事が出来る。之はハーバー法に於てはスクラツパーで實際に行はれてゐる。工業的に大量生産を計劃するならばハーバー法の如きものから出發し兩原料を同時に得らるゝ様な方法を探るのが適當と思はれる。

**III カルバミン酸アムモニア  $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$  の製造** 炭酸ガスとアムモニアより尿素を合成する場合工業的には之等原料をオートクレーブに壓入しカルバミン酸アムモニアを生成せしめるのであるが實驗的研究等の場合は多く常壓の下にカルバミン酸アムモニアの結晶を製造し之を尿素に變化せしめるので参考の爲に記す。

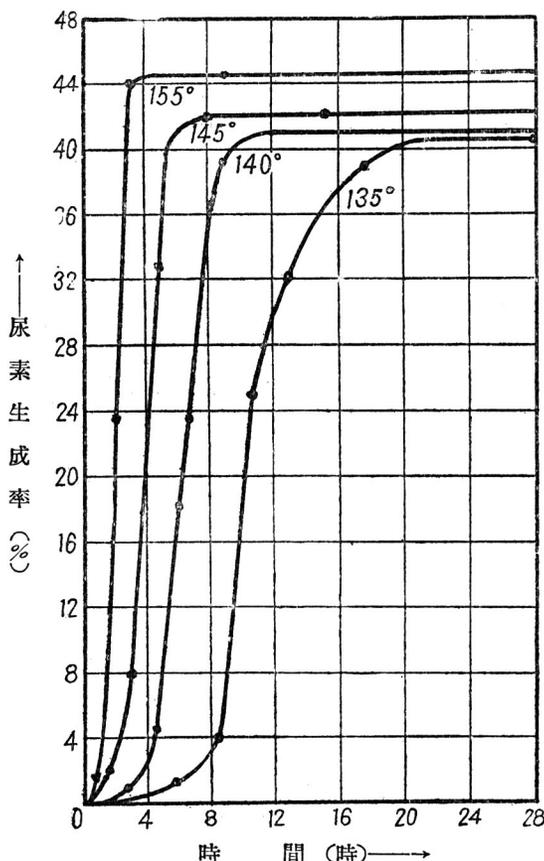
生成反應は次の如く發熱反應で常溫ではその反應熱のために



生成率は極めて少い。メンテ氏 (Mente) はその製造に對し無水アルコールを冷却媒として使用し



第1圖 カルバミン酸アムモニアの製造實驗裝置



第2圖 尿素生成量と温度及び時間の關係

良好なる結果を得た。又冷却媒としてはソルベント、ナフサも使用する事が出来る。その方法は第1圖に示す如く初めアムモニアをアルコールに吸収せしめ後 CO<sub>2</sub> を之に通じ反応器を外部より充分冷却するものである。同圖は筆者の採用したる方法で冷却はドライアイスにエーテルに溶解して行ひ使用アムモニアに對し80%以上の收率を得た。猶ほこの反應は水によりその生成を著しく阻害されるから原料ガス及び冷却媒は出来得る限り脱水する必要がある。

カルバミン酸アムモニアは融點152°Cであるが熔融に先ち分解する。そのアムモニア含量は理論數 43.66%であるが上の方法で市販純アルコールを使用しても 43.33%の極めて純粹のものが得られた。

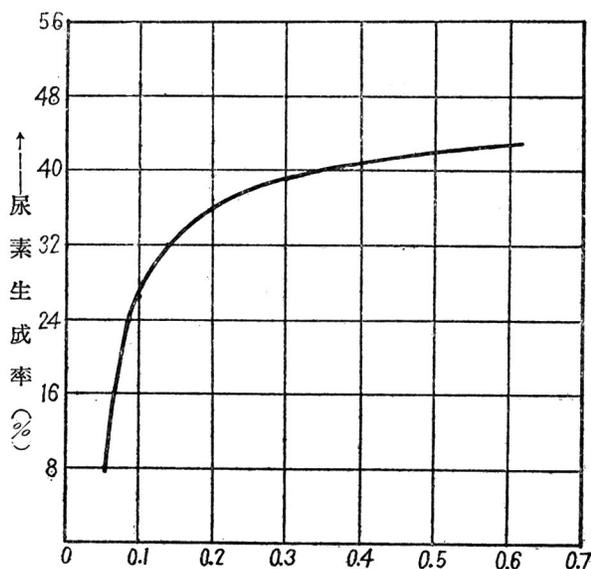
Ⅲ 尿素の生成率に及ぼす種々の影響 尿素はアムモニアと炭酸ガスを直接に或はカルバミン酸アムモニアをオートクレーブに充填し 135~150°C に2~24時間加熱すれば約40%餘收得出来る。以下生成量に及ぼす各種の影響と生成

條件に就き述べんとす。

**尿素生成に對する温度と時間の影響** カルバミン酸アムモニアより尿素の生成反應は著しい吸熱反應であるから温度の影響は極めて大である、クラッセ及びガデイ氏は水分7.5%のカルバミン酸アムモニアを140°C及び150°Cに4時間處理し收量夫々19.7%及び34%を得てゐる。又ノイマン氏 (Neuman) の研究は(第2圖)に示せる如くよくその關係を表はしてゐる。

即ち135°Cでは反應時間20時間で生成率40%であるが155°Cでは3時間餘で最高點に達し44%餘を示してゐる。この實驗は純カルバミン酸アムモニアにより試験なされたものである。筆者の實驗に於ても收量と温度時間の關係は大體之等に一致した。

**尿素生成率に對する壓力の關係** カルバミン酸アムモニアは100°C以上では大なる壓力を示すので工業的にはオートクレーブ内では相當の壓力を有してゐる。この壓力が如何なる程度に尿素生成率に影響するかに就てはクラッセ氏等に依り實驗的に充填量と壓力の關係から論じられ50氣壓以上なればあまり影響されない事が確められた。



第3圖 カルバミン酸アムモニアの充填量と尿素の生成率

**水分の影響** カルバミン酸アムモニアより尿素合成の場合之を全く乾燥状態で行へばその生成は極めて徐々であるが之に少量宛水分を添加すれば生成量は著しく増大す

第4圖はクラッセ氏等の研究結果でオートクレーブ内で150°C、1時間處理による尿素の收率を示す。水分の添加量は1.5%の場合最もよく1.5%以上では次第にその收量を減少す。

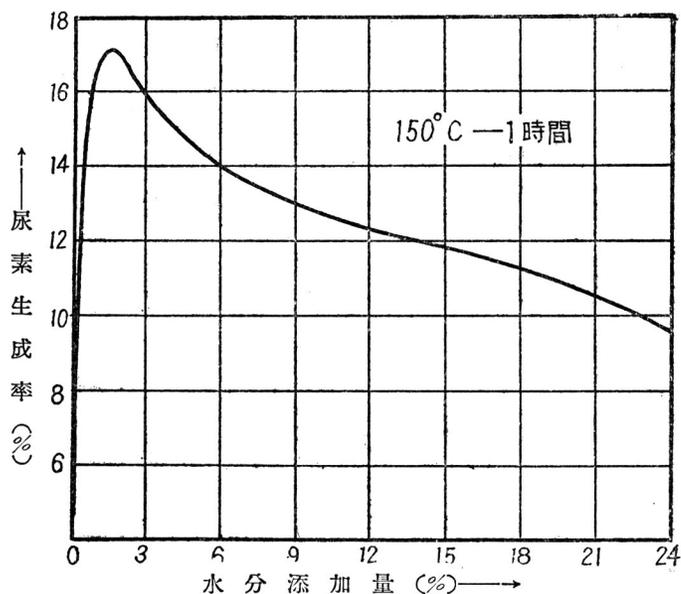
以上を要約すれば多くの研究者の結論として尿素の生成率は使用アムモニアに對し約40%餘で時間の關係は反應温度に影響される、事極めて多く温度高き程時間は短縮される、即ち135°Cでは20時間も要するに拘はらず150°Cにては3時間程度で40%以上

に達する事が認められてゐる、筆者の實驗に於てはオートクレーブ金屬の影響及び壓力の關係に依り收率は之等の最高値を得られなかつたがその傾向は他の研究者と異なる所はなかつた。壓力は10)氣壓程度を適當とし少量の水分を添加すれば反應は著るしく促進される。即ち工業的條件とすれば温度150~160°C 壓力は100氣壓前後、水分を2~4%添加すれば收率は2~3時間でその最高値約40%餘に達するものと思はれる。

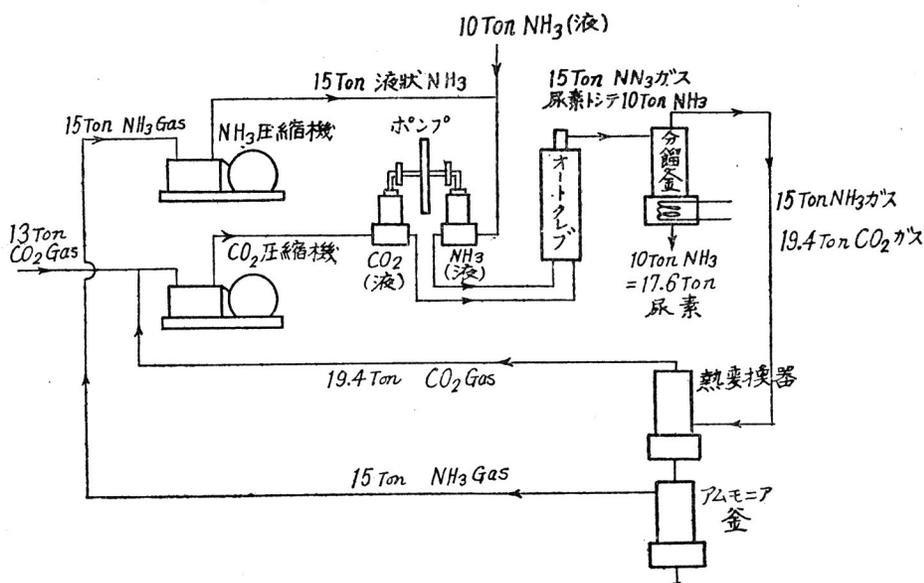
**V 反應器材料に就て** 反應器としては加壓下に〔尿素-水-カルバミン酸アムモニア〕系に耐える金屬でなければならない。之に對してはトムソン氏 (J. G. Thomson) 等の詳細な研究がある氏等は36種の金屬に對し試験したる結果次の結論を得てゐる。

銀、ニッケル、鉛及び錫は殆んど侵されない。合金ではクロームニッケル鋼、Resistal 4 Duriron及び Corosiron 等が耐えるが之等の合金は非常に硬いので加工が困難である。Sterite (C...2%, Cr...15~33%, Co...40~75%, W...10~17%, Fe...) は硬度は高いがバルブ等に最も適したものと推奨されてゐる。オートクレブ或は煮詰め釜等を銀、鉛及びニッケル等で内張りして良い結果が得られる錫は之等に比し劣つてゐる。

Ⅶ 反應物の處理 オートクレブ内反應物は大概 0% が尿素に變化し残りは大部分カルバミン酸アムモニアとして残留する。この他炭酸アムモニア、重炭酸アムモニア、水が混合してゐるので之を先づ温度 57~59°C の釜に移し未反應カルバミン酸アムモニア其他を熱分解し夫々回收使用する。尿素溶液は真空管蒸留器で煮詰め乾燥室に噴出せしむるか、熱ドラムに附着せしめ結晶状として得る。通常工業的に生成されたものは反應器中の鐵を侵し數% の Fe(OH)<sub>3</sub> を含有着色してゐるので煮詰めの前に濾別する。化學的純品は一回再結晶を行へば充分である。



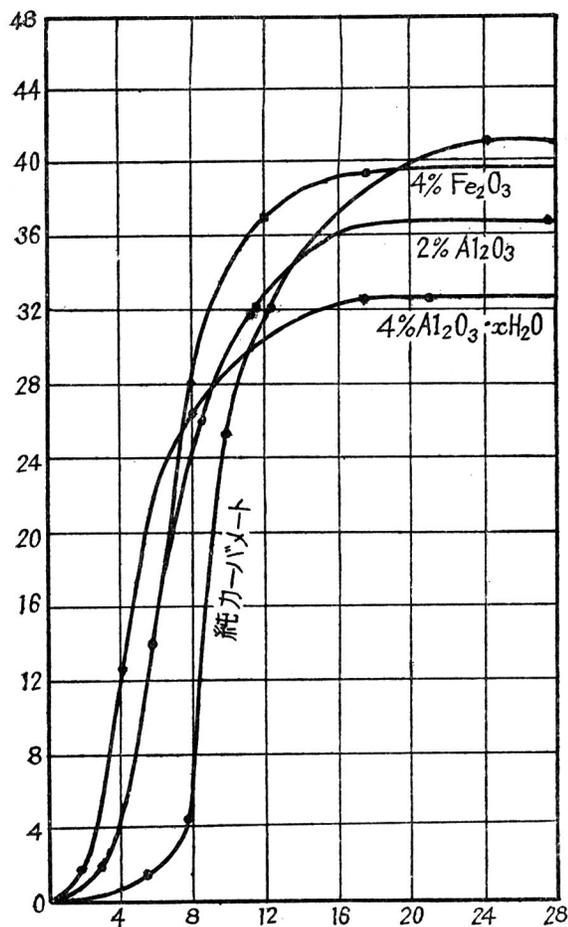
第 4 圖 尿素生成率に及ぼす水分の影響



第 5 圖 系 統 圖

上記の諸條件を基礎とした尿素合成法の系統圖を示せば第5圖の如くである。

Ⅶ 觸媒の影響 尿素の生成に對する觸媒の作用は種々研究されてゐるが未だ優秀な觸媒は發見されてゐない。ベルンハート氏 (Bernhard) 等は  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等に就き研究し第6圖に示せる結果を得てゐる。即ち反應時間を多少短縮するが全收量に於ては劣つてゐる。



第6圖 觸媒の影響

待される。

註：尿素合成には多くの吸熱及び發熱反應を伴ふので全反應を通じて熱收支計算も試みたが紙數の關係で省略した。

第7圖、寫眞は I. G 社尿素製造工場に於ける結晶尿素である。

猶ほ本稿は小林久平先生並びに山本研一先生の御指導の下に尿素合成に關する一部の實驗を行つたのでその結果と従來の研究及びその現況とを併せ記したもので茲に兩先生に對し深く感謝する次第である。

而しこの問題は猶ほ工業的に充分研究を要する點である。

(3) 經濟的考察 上記概説に依つては勿論充分なる結論は與へられないが尿素の原價はその原料アムモニアの原價に著しく左右される。今尿素を肥料用として硫酸と比較對照すれば充分競争し得るものと考へられる。即ちアムモニア製法としてハーバー法を採用するとすればその原價は勿論同様である。一方尿素の場合の炭酸ガスと硫酸の比較であるが炭酸ガスは水性ガスの廢物として當然硫酸より安價である。但し装置及び操作の問題で硫酸其他に劣るのは一部に特殊の設計を要する事と製造法の性質より一單位が比較的少となり單位生産量當り建設費が高率となる點である。操作は他の工業に比して比較的簡單で又機械化し得る要するに經濟的にはアムモニアの原價と噸當り建設費の問題に歸するのであるが肥料方面より考へれば硫酸等の上位に行ける可能性を有してゐると思はれる。この製造が本邦に於ては勿論各國で着目されてゐるのはその用途より當然の事で將來の飛躍が期



第7圖 I. G. Farbenind 社 23,000 ton の尿素

### 参 考 文 献

Walker and Hambly; J. C. S. (1895), 746

Chattaway; J. C. S. (1912) **101**, 170

Fawsitt; J. S. C. (1904), 1581. (1905), 494

Hüfner., J. pr. Ch., **3**, 1. : Ber. **24**, 330

Schiff.; Ber **10**, 774

Van Slyke. ; J. Biol. Chem, (1927) **73**, 695

Plimmer and Skelton; Biochem. J. (1914)**8**, 70

Folin; Z. Physiol chem., **37**, 161

Jacoby; Biochem. Z., (1928) **198**, 163

Summer. ; J. Biol. chem., (1926) , **69** 435; **70**, 97

Fox and Geldard; J. Ind. Eng. Chem, (1915)

**23**, 453

Johnson; J. Ind. Eng. chem., (1921) **13**, 535

Mitt.; Deut. Lande Ges., **31**, (1916)

Jahrb; Deut. Lande Ges., 35, (1919)

徳岡松雄氏、日本農藝化學會誌 昭、九、1333;

昭、十、107

G. Yakovin., J. Applied chem. (Russia) (1928)  
1, 70

Fischer and Becker ; Ber. **44**, 3473 (1911)

Krase and Gaddy; J. Ind Eng. chem. **14**, 613  
(1922)

Krase, Gaddy and Clark; J. Ind. Eng. chem.

**19**, 205 (1927) **22**, 289 (1930);

Terres and Weiser; Z. Elektrochem. **7**, 1057  
(1922)

Terres and Behrens; Z. phys. chem A **139**, 69  
(1928)

Jänecke; Z, Elektrochem. **35**, 716 (1929)

Jänecke and Rahlfs; Z. Elektrochem **36**, 645  
(1930)

Werner; J. chem. soc. London 117, 1046, (1920)

Bailay; Comp. rend, **75**, 279, (1922)

Bruhnd Neumann and — Z. Elektrochem., 39,  
805 (1931)

其他多くの特許がある。

# Waseda Applied Chemical Society Bulletin.

No. 27

May, 1936

## Abstracts of the Original Papers.

### Contents

**Shôhe-i Uno** : A New Method for the Preparation of Alumina.

I. On the Hydrolysis of Aluminum Acetate Solution

**Sutezo Oguri** and **Hiroshi Shozu** : On the Shape of the Cross-Section of  
Viscose Fibre

Published by the Waseda Applied Chemical Society.

c/o Department of Applied Chemistry,

Faculty of Science and Engineering,

Waseda University.

Tokyo, Japan.

## A New Method for the Preparation of Alumina.

### I. On the Hydrolysis of Aluminum Acetate Solution.

By Shôhe-i Uno

By heating a mixed solution of aluminum sulfate and ammonium acetate in the pressure bottle, the author obtained the crystalline precipitate of basic aluminum acetate. In attempting to apply this property to the acid process of preparation of alumina, several studies have been carried on. The results were summarized as follows.

(1) In a 250 cc. pressure bottle, 200 cc. of the solutions, which were prepared by mixing solutions of aluminum sulfate and ammonium acetate (Table 1 and 2, orig. paper, p. 2) in various proportions, were heated at  $100^{\circ}$ – $130^{\circ}$ C for 2 hours. Table 3 (Orig. paper, p. 3) gives the results of these hydrolyses. As seen from these results, high (about 90%) precipitation percentages of alumina can be attained from the solutions, containing above 0.2 mol of aluminum sulfate and 2.0 mols of ammonium acetate per liter.

(2) In the cases where the high precipitation percentage of alumina were obtained, these hydrolysis products were basic aluminum acetate, containing 4 mols of acetate radical to 1 mol of alumina. (Table 4~6, orig. paper, p. 5~7)

(3) The experiments, in which the heating conditions,  $100^{\circ}$ – $130^{\circ}$ C and 0.5 – 4 hours, were varied, have shown that the good results could also be easily obtained by heating at  $100^{\circ}$ C for 0.5 – 1 hour, and there is a tendency to increase the percentage of basic aluminum sulfate in the precipitate when heated at higher temperature. (Table 7, Orig. paper, p.:7)

(4) By increasing free acetic acid, higher percentage of alumina precipitation was obtained and precipitation of basic aluminum sulfate was prevented. (Table 8, orig. paper, p. 8)

(5) Basic aluminum acetate, thus obtained, was crystalline and can be easily filtered and washed.

Department of Applied Chemistry,  
Faculty of Science and Engineering,  
Waseda University

# ON THE SHAPE OF THE CROSS-SECTION OF VISCOSE FIBRE

By Sutezo Oguri and Hiroshi Shozu

It is known that the shape of the cross-section of viscose fibre is conditioned by the composition of the coagulating bath used.

In the present investigation the authors intended to know how the cross-section of viscose fibre varied when various salts were added to coagulating bath. The eleven samples of viscose fibre were prepared with the coagulating baths of the following composition.

Table 1. Composition of coagulating bath

No. of sample of viscose fiber	Composition					
1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15%				
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5.7%	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	37.7%		
3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9%	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15%		
4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9%	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20%		
5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9%	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20%	ZnSO <sub>4</sub>	4%
6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9%	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	16%	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	30%
7	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9%	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	13%	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	8%
8	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8.5%	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11%	ZnSO <sub>4</sub>	0.5%
					MgSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	8%
9	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10%	Glucose	30%		
10	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9%	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20%	Glucose	13%
11	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8%	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	17.5%	Glucose	7.5%

The microphotographs of the cross-sections of these samples are shown in the original papers.

Fig. 3 Sample No. 1 (unbleached)	Fig. 7 Sample No. 3 (unbleached)	Fig. 11 Sample No. 5 (unbleached)
Fig. 4 Sample No. 1 (bleached)	Fig. 8 Sample No. 3 (bleached)	Fig. 12 Sample No. 5 (bleached)
Fig. 5 Sample No. 2 (unbleached)	Fig. 9 Sample No. 4 (unbleached)	Fig. 13 Sample No. 6 (unbleached)
Fig. 6 Sample No. 2 (bleached)	Fig. 10 Sample No. 4 (bleached)	Fig. 14 Sample No. 6 (bleached)

Fig. 15  
Sample No. 7  
(unbleached)

Fig. 16  
Sample No. 7  
(bleached)

Fig. 17  
Sample No. 8  
(unbleached)

Fig. 18  
Sample No. 8  
(bleached)

Fig. 19  
Sample No. 9  
(unbleached)

Fig. 20  
Sample No. 9  
(bleached)

Fig. 21  
Sample No. 10  
(unbleached)

Fig. 22  
Sample No. 10  
(bleached)

Fig. 23  
Sample No. 11  
(unbleached)

Fig. 24  
Sample No. 11  
(bleached)

本誌 定價四拾錢

廣告料 規 定 料金は表紙拾五圓、1頁拾圓、半頁六圓。  
但し圖面挿入の場合は他に代金を申受く。

昭和11年5月10日印刷

昭和11年5月15日發行

編輯兼 發行人	早稻田大學理工學部 應用化學科内	秋山 桂一 日野西 資長
印刷者	東京市豊島區高田本町1ノ38	正木 正家
印刷所	東京市豊島區高田南町1ノ357	ユニオン社印刷所
發行所	東京市淀橋區早稻田大學 理工學部應用化學教室内	早稻田應用化學會

電話 牛込 513 (應用化學教室呼出しのこと) 振替口座東京 62921番

西村製



# 印化學磁器

蒸發皿 (丸底、平底)

坩堝 (A、B、C型)

グーチ氏坩堝

ローズ氏還元坩堝

管狀坩堝

灰皿 (角型、丸型)

燃燒管、

燃燒ポート

保護管、

絶緣管、

木柄カッセロール

ビーカー

共柄カッセロール

染色用ビーカー

化學磁器御入用の節は特に  
程奉懇願候



印と御指定御用命の

## 西村工業株式會社

本社 東京市麴町區内幸町一丁目四番地  
電話 銀座(57)二四一六番

振替貯金 東京五六七六七番

支店 大阪市浪速區芦原町一九七番  
電話 櫻川七七八番

工場 振替貯金 大阪三三八三〇番

# 菱印アカリ

すまし致賣發を品妹姉新く如の記下  
を程の立引御卒何

菱印  
美料ソーダ

(化粧用絹毛用高級粧業原料)

菱印

テキスタイル  
ソーダ

(繊維染色洗晒  
精練浸透助剤)



菱印 サニタリーソーダ

菱印 高級ランドリーソーダ

菱印 ボイラークレンザー

(清罐並に水軟化剤)

(病院ホテル一般食器家具清浄剤)

内の丸

旭硝子株式会社

東京市