Eig 3

かる纖維素のモル数。

b は存在する銅錯鹽の纖維素に對する瓦當量。

t は反應時間、 x は t に於いて反應せる物體の瓦當量、 K は速度恆數である。

2. 試藥中に於ける纖維素の銅化反應は「ミセル」内部反應に屬することを明かにした。

3. 銅化速度恆數と、纖維分散後に於ける粘度低下率とは直線的關係存在し、纖維の主として物理的性に依つて差異を生ずるものなることを論じた。

(昭和7年2月4日受理)

脱 硫 液 の 分 析 に 就 て

河 田 善 太 郎

(京都高等工藝學校内朝集館萩原研究室)

硫化曹達によるビスコース絹絲の脱硫に就ては既に加美氏等の報告(本誌第5巻第11號)ありたれどもその反應及び分析に關し不明の點ありしを以てこの實驗をなせり。

加美氏は脱硫液中の反應は Na_2S と S とより多硫化物を作る事を主とし $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の發生その他の反應を僅少として度外視したるが後方に示せるが如く工業上の脱硫液中には多硫化物の外に $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_4 等多量にて種々の化合物を含有す。

A 絲中の S 化合物

未脱硫絲中にて脱硫さるゝものは游離 S の外に S 化合物あり。その大部分は游離 S と見て可なる

も凝固の如何により S 化合物を含有す。主なるものは硫化、亞硫酸、チオ硫酸、硫酸等の Na 鹽及び一部は Zn 鹽なり。これ等に就ては他日報告すべし。

B Na_2S , NaOH , S の反應

脱硫反應を明にするため Na_2S , NaOH , S の相互反應を實驗せり。

結晶硫化曹達 (Na_2S 30.89%, Na_2SO_3 0.20%, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.27%, Na_2CO_3 0.78%) と苛性曹達 (Na_2CO_3 1.54% あり) と局方粉末硫黃を次の如き割合に混じたり。(各々 1L 中の g 數なり)

	1	2-a	2-b	3-a	3-b
Na ₂ S	0	24.44	"	"	"
NaOH	6.21	0	0	6.21	"
S	10.	20	40.	20.	40.

これを三角フラスコに入れ湯煎上にて加熱し S の全部溶解したる時その分析をなせり。1 は反應遅く多少の S を残留す。色は加熱中 3-b, 2-b は濃褐にて 3-a, 2-a これに次ぎ 1 は赤黄にして冷却する時 3-b, 2-b は褐色にて 3-a, 2-a は淡褐にて 1 は赤黄なり。分析の結果次の如し。(各々 1L 中の g 数なり)

	1	2-a	2-b	3-a	3-b
Na ₂ S	3.54	21.72	22.70	19.66	25.79
Na ₂ CO ₃	—	0.85	0.85	2.16	1.36
Na ₂ S ₂ O ₃	5.13	3.16	3.33	4.71	7.51
NaOH	1.11	1.86	0.65	7.47	1.40
S 全量	9.18	30.86	49.67	30.19	50.13
化合物	2.49	9.58	10.98	10.89	12.10
多硫化物	6.67	21.28	38.69	19.30	38.13

Na₂S は一硫化物と多硫化物の和を一硫化物として表せり。

何れも長く放置する時 S を游離し硫化物を減じチオ硫化鹽を増加して色相を淡くす。

1. 苛性曹達と硫黄の反應は普通次の如し。

n は 3 乃至 7 なり。この反應は最初に行はるゝものにして次に硫化物の分解により多量のチオ硫酸鹽を作る。

2. 硫化曹達と硫黄の反應は多硫化物を作る外に次節に示すが如くチオ硫酸曹達を作る。又少量の苛性曹達を作るは次の如き理による。硫化曹達の加水分解により苛性曹達と水硫化曹達を作り後

者は次節に示すが如く容易に變化し得るを以て苛性曹達を残留す。

3. 硫化曹達、苛性曹達及び硫黄の反應は上記反應を同時に行ふ。

次に浸漬法により Na₂S 25g/L 液にて未脱硫絲の脱硫をなしその液を分析せり。

Na ₂ S	24.42g/L,	Na ₂ S ₂ O ₃	2.33g/L
NaOH	0.26g/L,	Na ₂ CO ₃	0.60g/L
全 S	21.11g/L,	多硫化物の S	10.62g/L

この反應は上記實驗に相似なり。

C 脱硫液中の反應

工業上の脱硫法は多くシャワー-(shower)式にして従つて空氣中の酸素炭酸、瓦斯の影響大なり。依つて脱硫液中の反應は次の如く考へらる。

1. Na₂S と S より多硫化曹達を作る。

2. Na₂S 及び多硫化曹達の 一部はチオ硫酸曹達を作る。

(J. W. Mellor, a Comp. treat. on Anorg. and Theor. Chem., II, 623)

3. 硫化曹達の加水分解により生ぜし苛性曹達及び特に加へられたる苛性曹達は硫化物チオ硫酸鹽を作る。

苛性曹達の一部は空氣中の炭酸瓦斯にて炭酸鹽を作る。

4. 硫化曹達の加水分解による水硫化曹達は次

の如く作用す。(J. W. Mellor 前出)

a. 空氣中の酸素と作用して

b. 空氣中の炭酸瓦斯と作用して

c. 硫黄と反應して

5. 亞硫酸鹽は硫黄及び多硫化曹達と作用してチオ硫化曹達を作る。(A. Classen, Ausgewählte Methode der Analy. Chem., II, 274)

6. チオ硫酸曹達は一部硫酸鹽に變ず。

D 脱硫液の分析

1. 硫化物

a. 沃度法 (Lunge : Tech. Methods of Chem. Analy., I, 431)

N/10 I 一定量に水を加へ醋酸々性としてこれに一定量の試料を入れ過剰の沃度を N/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ にて澱粉を指示薬として滴定す。この沃度消費量より亞硫酸次亞硫酸に相當する沃度を引き Na_2S として計算す。

b. 硫酸亞鉛法 (V. Villavecchia : Treat. on app. Analy. Chem., 106 ; 田中安藤 : 工業化學試驗法下卷)

多硫化物の場合は次の如き新法を採らざれば誤差を生ず。試料一定量を過剰の水にて稀釋しアンモニア及び醋酸曹達を加へこれに N/2 硫酸亞鉛溶

液 (アンモニア及び鹽化アンモンを含む) を滴下し硫化亞鉛の沈澱を作り反應の終末はその上澄液一滴を硫酸ニツケル紙上に落し黒變せざるに到らしむ。

c. 硝酸銀法 (Budnikoff, z. Ang. Chem., 1926 46, 1398)

この方法を少しく改良し次の如くなせり。純粹なる硝酸銀溶液に硫酸アンモンとアンモニヤを過剰に加へ標準液を作る。試料一定量に過剰の水を加へ硫酸アンモンとアンモニヤ水を入れこれに標準液を滴下し硫化銀の沈澱を作り反應完結はその上澄液一滴を硫酸カドミウム紙上に落し黄色を呈せざるに到らしむ。

この三法は一硫化物及び多硫化物に就て同じ價を示す。即多硫化物に於ては硫黄を游離して一硫化物の如く反應す。加美氏は硝酸銀法は一硫化物のみに作用すると云へるが次に示すが如く然らず。恐らく氏は沃度法に於てチオ硫酸曹達等の存在を考慮せざりしたため斯く誤解せしなり。

一硫化物と多硫化物の適當なる分離方法を發見せざるによりその合計量を一硫化物として出し別に全硫黄量を測定し計算により多硫化物の量を推察せり。

i. 結晶硫化曹達の分析

Na_2S 29.19% (沃度法), 29.25% (硫酸亞鉛法)
29.20% (硝酸銀法)

Na_2SO_3 0.19%, Na_2CO_3 0.71%

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.21%

ii. Böttger 法 (Mellor 前出) による多硫化物

の分析。

Na_2S 6.89^{g/L}(沃度法) 6.88^{g/L}(硫酸亜鉛法)

6.88^{g/L}(硝酸銀法)

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 4.83^{g/L} Na_2CO_3 1.59^{g/L}

全 S 4.92^{g/L}

2. 亜硫酸鹽

試料を稀釋し鹽化バリウムを加へ亜硫酸を沈め濾過し濾液の沃度消費量を測定し試料の沃度消費量との差を亜硫酸鹽とす。

3. チオ硫酸鹽

試料に硫酸亜鉛、鹽化アンモニヤを加へ濾過し濾液の沃度消費量を測定しそれより亜硫酸に相當する沃度を引きてチオ硫酸鹽として算出す。

4. 炭酸鹽

試料をフェノールフタレインを指示藥として醋酸にて滴定し別に試料に鹽化バリウムを加へ濾過しその濾液を同様滴定しその差より亜硫酸鹽に相當するアルカリを引き二倍して炭酸鹽として算出す。

5. 硫酸鹽

試料を鹽酸々性として蒸發乾涸し水に溶解して重量法により硫酸鹽を測定す。

6. 全アルカリ

試料一定量に規定硫酸一定量を加へ煮沸して硫化水素、亜硫酸瓦斯等を追出しアルカリにて逆滴定して測定す。

7. 全硫黄

苛性曹達に鹽素を通じて作れる濃厚なる次亞鹽素酸溶液にて試料を酸化し更に鹽酸を加へ煮沸し

て反應を完結し鹽化バリウムを加へ硫酸バリウムにて測定し全硫黄を算出す。

次にこれを工業上脱硫液の分析に應用するには下の如し。原料硫化曹達中には亜硫酸曹達を含有するも多硫曹達と亜硫酸曹達は共存せざるにより實際上の脱硫液には新調液の外には亜硫酸曹達を含有せず。

1. チオ硫酸曹達

試料 25cc を 250cc のメスフラスコに採り醋酸曹達、鹽化アンモン及び硫酸亜鉛溶液を加へ 250cc としたる後濾過し濾過 100cc を N/10 I にて澱粉を指示藥として沃度消費量を測定しこれを a cc とすれば

$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = a \times 2.5 \times 40 \times 0.0158 \text{ g/L}$$

2. 一及び多硫化曹達

試料 10cc を酢酸々性にせる N/10 I の一定量中に注ぎ過剰の沃度を澱粉を指示藥として N/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ にて滴定しその消費されし沃度を b cc とすれば

$$\text{硫化物} = (b - a) \times 100 \times 0.0039 \text{ g/L}$$

別法として硫酸亜鉛法にて測定するも可なり。

3. 炭酸曹達

試料 20cc をフェノールフタレインを指示藥として n- CH_3COOH にて滴定しこれを c cc とす。別に試料 50cc を 250cc のメスフラスコに採り鹽化バリウム溶液と水を加へ 250cc として少時放置したる後濾過し濾液 100cc を同様滴定しこれを d cc とすれば

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2(c - d) \times 50 \times 0.053 \text{ g/L}$$

4. 苛性曹達

試料 25cc に $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ 一定量を加へ煮沸し透明液となりたる時メチルオレンヂを指示薬として $n\text{-NaOH}$ にて逆滴定し全アルカリ e cc を測定す。

$$\text{NaOH} = [e \times 40 - \{b \times 10 + 2(e-d) \times 50\}]$$

$$\times 0.04 \text{g/L}$$

5. 硫 黄

試料 100cc をアルカリ性次亜鹽素酸液にて酸化し全 S を測定し別に試料 50cc より硫酸曹達を既記の如く測定し計算により全 S より各 S 化合物の S を引きてその差を多硫化物の S とす。

この方法を脱硫液に應用したる一例次の如し。

$$\text{Na}_2\text{S} \quad 19.07 \text{g/L} \quad \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \quad 32.39 \text{g/L}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \quad 3.39 \text{ " } \quad \text{NaOH} \quad 3.36 \text{ "}$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 \quad 9.55 \text{ " } \quad \text{全 S} \quad 23.55 \text{ "}$$

多硫化物としての S 7.01g/L (大略 Na_2S_2 に相當す)

E 總 括

1. 脱硫溶液中の反應は Na_2S が多硫化物を作る外に $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 及びその他の化合物を多く生ず。

その反應を明にせり。

2. 沃度法、硫酸亞鉛法、硝酸銀法何れも多硫化物に對し一硫化物の如く反應す。

3. 脱硫溶液の分析法を明にせり。

(昭和 6 年 12 月 15 日受理)

ヴィスコース絹絲工業に於るアルカリ廢液の再生方法 アルカリ廢液にアルコールを加へる事に依て少量のペントザンと共にヘクソザンを沈澱せしめ不純なるアルカリ廢液を簡単に再生し得る、アルコールは蒸溜に依て回収する、苛性曹達中に含まれるペントザンがアルコールにて定量的に沈澱する事は分析上知られて居るが他の不純物 (ヘミセルローズ、リグニン) も亦沈澱する事が新たに知られた。此の再生方法の特徴はアルコールの添加に依て溶解せるヘクソザンとペントザンが共に沈澱する事である。(R. Winternitz; D. R. P. 536, 914) (香川)

市販醋酸纖維素の分別沈澱に就て 原料醋酸纖維素として Cellit を用ひ 4 個のフラクションを取りて其の各々の性質を調べた。溶剤としてはアセトン又はメチルグリコルを用ひ、凝固劑としては水又は石油エーテルを用ひ、粘度に依り凝固濃度を示した。各フラクションの醋酸化度には殆ど相違はないが、只灰分は第一フラクションが大部分を含む。又之等のフラクションにてフィルムを作り其の強伸度曲線を求めた。次にスタウディングに依る比粘度及び滲透壓測定の方法に依て各フラクションの分散度即ち粒子の大きさを求め、之を比較したるに其の結果相當よく一致した。勿論分散粒子は分別凝固の順序に小となる。(R. O. Herzog und Deripasko; Cellulosechemie, 1937, Nr. 1, 25) (香川)

Samples	K (in Eq. (6))
Cotton	0.0259
Tissue paper	0.0282
Filter paper	0.0290
Viscose silk	0.0388

Fig. 3.

As represented in Fig. 3, the relation between K_η and K_r is linear proportional, so it may be allowed to discuss that these two constants express some identical structural properties of the cellulose gel.

(Department of Applied Chemistry, Kiryu Technical High School, Kiryu.)

ANALYSIS OF THE DESULPHURIZING BATH.

By Zentaro KAWATA.

(Received Dec. 15, 1931)

As the desulphurizing bath of the raw viscose silk, sodium sulphide is usually employed, and the reaction products in this case are polysulphide, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_4 and others. In this paper, the methods of analysis of the bath are related.

1. Sodium mono-and polysulphide. a) Determine the consumption of the total iodine as well as the iodine corresponding to $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ and Na_2SO_3 . The difference of both values gives Na_2S . b) Take the sample with ammonia water and sodium acetate solution, and titrate it by standard ZnSO_4 solution containing ammonia water and ammonium chloride. The end point is determined by nickel sulphate paper. c) Take the sample with ammonia water and ammonium sulphate solution, and titrate it by

standard AgNO_3 solution containing ammonia water and ammonium sulphate. The end point is determined by cadmium sulphate paper. These three methods give nearly the same values for mono- and polysulphide.

2. Sodium sulphite. Add barium chloride solution to the sample and filter, and determine the iodine consumption of the filtrate. The difference of the total iodine and this iodine consumption gives Na_2SO_3 . Polysulphides and sulphite can not exist in one bath, and the practical desulphurizing bath does not contain the latter.

3. Sodium thiosulphate. Add sodium chloride, sodium acetate and zinc sulphate to the sample and filter, and determine the iodine consumption of the filtrate, and calculate $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

4. Sodium carbonate. Titrate the sample with normal acetic acid using phenolphthalein as indicator. Add barium chloride to the other sample, and determine its alkali as above. The double of the difference of the two values gives Na_2CO_3 .

5. Sodium sulphate. Add hydrochloric acid to the sample and evaporate to dryness, and on dissolving it in water, determine Na_2SO_4 by barium chloride.

6. Total alkali and sodium hydroxyde. Add an excess of the normal sulphuric acid to the sample and boil, and titrate it back with the normal alkali solution, the result of which gives total alkali. The difference between total iodine consumption and carbonate alkali and total alkali is assumed to be NaOH .

7. Total sulphur and polysulphides. Oxidize the sample with alkaline hypochlorite solution and determine the sulphur as barium sulphate. The difference between total sulphur and sulphur corresponding to sulphur compounds is the sulphur for polysulphide.

One example of the desulphurizing bath used practically in this analysis is as follows:

Na_2S	19.07 g/l
Na_2CO_3	3.39 „
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	32.39 „
NaOH	3.36 „
Na_2SO_4	9.55 „
Total S	23.55 „
Polysulphide S	7.01 „