

絹絲紡績精練に際し醱酵桶に析出する

結晶物ストルヴァイツトに就て

農學博士 川 瀨 惣 次 郎

鶴 谷 源 吉

一 緒 言

絹絲紡績原料としては出殻繭・揚繭(中途繰絲不能繭)・生皮苧(緒絲)・熨斗(加工緒絲)・振綿等を使用するものがあるが、此等を製綿して紡績原料となすには、セリシンを去り、脂肪・色素・汚物等を除く爲に、精練せざるべからず。精練法に二法あり。本練法(石鹼法)及半練法(醱酵法)即ち是あり。本練法は原料を其の一〇—二〇%の絹練石鹼と一—五%の曹達灰を加へ水と共に二—三時間煮沸釜にて煮沸する方法にして、半練法は原料を醱酵桶に入れ前の醱酵に使用せし汚水を加へ、三—七日間攝氏三七—五〇度の温度に放置したる後、原料の五—七%石鹼及一—二%曹達灰を加へたる水と約一時間煮沸する方法なり。

此半練法の醱酵に際し、醱酵桶の液面に近く原料に附着して稍多量の白色の結晶物を析出す。此結晶物は常業者の見て不思議とする所あるを以て、余輩は此の結晶物に就て研究し、此の物が動物源の礦物なるストルヴァイツトと同一物なること明にするを得たり。

此研究に使用せし材料は富士紡績株式會社保土ヶ谷工場黒子二郎氏の送附に係るものにして、同工場の報告に據るに此結晶は揚鹼・殻下(下等出殻鹼)類の腐化中腐化槽の液面に近き原料に附着して稍多量に析出す。但し同一の状態に於ても季節の差異、原料の如何其他不明の原因によりて全然之を析出せざるありと。

此種の結晶物は以上の原料のみならず、柞蠶生皮芋の醱酵に際し、纖維に附着して生ずることあるを上田蠶絲専門學校に於て目撃せり。

ダナ氏の鑛物學書(Dana: A. System of Mineralogy, London, 1911, P. 807)に據るにストルヴィット(Struvite)は露西亞の政治家ストルヴィツ氏(Struve)に因みて名けられたる名稱にして、斜方晶系の結晶あり。化學的成份は磷酸アンモニウム、マグネシウム $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ あり。密閉管中に熱すれば、結晶水及アンモニアを放ちて不透明となる。鑛酸に溶解す。此の物は亞弗利加サルダナン(Saldanha)灣産海鳥糞中にその結晶發見せられ、又漢堡府(Hamburg)の古寺院の床下の泥炭層中に存在せし稍多量の家畜糞中にも此の物の結晶發見せられ、其の外濠洲ヴィクトリヤ洲バララート(Ballarat)に程近きスキプトン(Skipiton)洞内の蝙蝠糞中にも發見せられたり。

農商務省農事試驗場技師今關常次郎氏の記載に據るに、ストルヴィットは歐洲都市の糞尿排泄管例へばドレスデン市下水管、ブラウンシュワイツ市糞尿溜中にも結晶となりて發見せられ、又ロビンソン氏のゼ

ラチン寒天培養基及コッホ氏肉汁ペプトン培養基中結晶となりて析出し、又此物は往々人體膀胱内に結石となりて分離することありと云ふ。又今關氏は生搾法に依る蛹油工場の廢水中より析出する結晶物に就て分析し、此物が磷酸アンモニウム、マグネシウム即ちストルヴィットなることを明にし、且此物は含窒素有機物の分解に際し適量の磷酸及苦土の存在する場合に自ら生成せらるゝものあることを結論せられたり。(農學會報第百卅號六六頁大正二年)

余輩は富士紡績工場より送附せられたる結晶物に就て研究すると同時に、對照として今關氏の研究に使用せられたると同一の材料即ち長野縣丸子町依田社蛹工場の結晶物に就ても研究し、兩者全く同一物にして、同様にストルヴィットあるを得たり。

二 研 究

精練工場結晶物は斜方晶系に屬する白色の結晶にして、結晶面良く發達し、中には双晶をあすものあり大なるものは長さ五耗に及ぶ。小形のもの完全に透明にして、大形のもの半透明なり。

本結晶は水には僅に溶解し、強酸・強アルカリには容易に溶解す。乾燥試験管にて熱すれば結晶水及アンモニヤを失ひて不透明となる。アンモニヤの發生するものは臭氣及赤色試験紙によりて知るを得べし。稀硝酸溶液に就て試るに、ネスレル氏反應及モリブデン酸反應著し。故にアンモニウム及磷酸イオンの存在を知る。密閉管にて灼熱すれば、少許の炭素を分離す。故に不純物として少許の有機物を混するを知る。

此等の諸性質は蛹油工場の結晶物に就ても同様なり。

余輩は精練工場結晶物及蛹工場結晶物に就て分析せり。其結果即風乾物%を表記すれば次の如し。

	精練工場産	蛹油工場産
吸濕水	一、五三	七、六二
結晶水	三三、〇九	三四、二九
灰分	四五、九七	四三、九九
窒素(アンモニヤ性)	五、四二	五、五一
磷酸	二八、三九	二七、八〇
硫酸	〇	〇、〇二
酸化第一鐵	〇、四七	〇、五三
礬土	一、〇四	三、五七
酸化滿俺	〇	〇
石灰	〇	〇
苦土	一五、六七	一一、〇〇
加里	〇、〇八	〇、〇六
曹達	〇、〇三	〇、〇一
砂	〇、〇八	〇、五九

此分析を行ふに用ひたる定量法は一般動植物灰分の定量法と異なる所あるを以て、其の方法に就て簡單に記載する所あるべし。

(一) 吸濕水 (By Petrosclowater) 此場合には普通の分析材料の如く蒸氣浴を用ひて乾燥定量すること能はず。

何となれば供試材料は結晶水を有するを以て、常法の如く蒸氣溶を用ふれば、水分として吸濕水と結晶水との和が得らるゝを以てあり。故に余輩は數ヶ月間硫酸乾燥器内に放置し、恒量に至る迄乾燥する方法を用ゐたり。

(二) 結晶水 前記吸濕水の定量に用ひたる材料を使用せり、即ち數月ケ間硫酸上に乾燥して恒量に至らしめたる材料を蒸氣溶にて常法の如く恒量に至る迄乾燥して之を得たり。

(三) 窒素 窒素は全部アンモニヤ性窒素あり。何とあれば常法の如くガンニング法によりて出したる全窒素の量と試料に水と酸化苦土とを加へ直接蒸溜を行ひて定量したるアンモニヤ性窒素の量と一致すればあり茲に注意すべきはアンモニヤの蒸溜を行ふに當り通常のアンモニヤ性窒素の量如く減壓蒸溜を行ふべからざるあり。如何と云ふに、該試料は水に不溶解なるを以て、水酸化マグネシウムの如き弱き塩基にては、低温度に於て全部のアンモニヤを驅出するを得ざればあり。

(四) 磷酸 試料を稀硝酸に溶解し、モリブデン酸法に依りて直接磷酸を定量せり。通常の方法の如く鹽酸溶液にアンモニヤを加へて、鐵及アルミニウムと共に磷酸を沈澱せしむる方法は此場合に不適當あるを見るあり。

(五) 苦土 苦土の定量にも常法を使用するを得ず。如何と云ふに鐵、礬土、石灰等を分離し去りたる溶液に鹽化アンモニウム及四分一容の濃アンモニヤ液を加ふれば、大部分の苦土を磷酸アンモニウム、マグネシ

ウムとして沈澱し去るを以てあり。故に余輩は苦土の定量を次の如く行へり。即ち常法の如く鐵、礬土、石灰等を分離し去りたる溶液に稍多量の鹽化アンモニウム液と四分の一容の強アンモニヤを加へて生せしめたる沈澱(沈澱甲)を濾紙上に集め、稀アンモニヤ液(1:3)にて洗滌したる後乾燥して苦土の定量を行ひ、濾液には常法の如く磷酸ナトリウム液を加へて残りのマグネシウムを磷酸アンモニウム、マグネシウム(沈澱乙)として沈澱せしめ、常法の如く苦土を定量し、沈澱甲及乙より得たる苦土を合一して全苦土の量とせり。驗 甲は磷酸アンモニウム、マグネシウムよりなるを以て、之を灼きて得らるゝ焦性磷酸苦土の量に係數〇、三六二四三を乗じて苦土の量を得べし。

三 結 論

- (一) 第二項の分析結果を見るに、兩結晶物は酷似の組成を有し、同一物なるを知る。
- (二) 兩結晶の主成分は何れも結晶水・磷酸・アンモニヤ及苦土よりなる。外に少量の鐵及アルミニウムを含有す。石灰及滿俺は全く存在せず。其の他の加里・曹達・硫酸等は痕跡と稱して可あり。
- (三) 兩結晶物の成分を純粹のストルザイトと比較するに、酷似の組成を有す。

精練工場結晶物		實 驗 數 %		計算數%	
結 晶 水	三三、〇九	純ストルザイト	四四、一〇		
灰 分	四五、九七	蛸油工場結晶物	四三、九九		

磷	二八、三九	二七、八〇	二八、九〇
アンモニヤ性窒素	五、四二	五、五一	五、七〇
苦土	一五、六七	一一、〇〇	一六、四三
酸化第一鐵	〇、四七	〇、五三	〇
礬土	一、〇四	三、五七	〇

嚴密に云へば、兩結晶物の成分は吸濕水を去りたる物の百分率に換算を要すれども、此場合には吸濕水の量餘り多からざるを以て、便宜上風乾物百分率を用ひたり。

右表によりて明あるが如く、兩結晶物が鐵、アルミニウム其他を含める不純のストルヰットなるものは疑ひを容れず。純ストルヰットに比し苦土の量の少きは不純物として鐵、アルミニウムを有し、此等の元素が一部分マグネシウムを置換せるに因るあるべし。又結晶水の少きは一部分風化せるを以てなり。

(四) 精練工場ストルヰットは蝸油工場ストルヰットと同様に其成因は蝸體の腐敗に際し生成せらる、アンモニヤが同じく蝸體に由來し水中に溶解し來れる第二磷酸マグネシウム $MgHPO_4$ と結合し析出沈澱せるものあるべし。

(五) 最後に余輩の分析結果%を今關氏の蝸油工場ストルヰット及外國に於て發見せられたるストルヰットの分析結果%(今關次郎氏農學會報第百卅號六六頁大正二年所載)と對比し表記すれば次の如し。但し次表の水分は吸濕水と結晶水との和なり。

水分	灰分	燐酸	アンモニア性窒素	苛土	第一鐵化	礬土	第一酸化燐
三、六	三、七	六、九	五、四	二、五	〇、四	一、四	〇
四、六	三、九	七、〇	五、三	三、〇	〇、五	三、七	〇
—	四、四	六、六	五、二	三、〇	〇	一、三	—
三、三	—	六、五	五、三	三、四	三、〇	—	一、三
三、三	—	六、八	五、六	三、七	〇、五	—	痕跡
四、六	—	六、四	五、六	三、七	—	—	—
同	—	—	—	—	—	—	—

(大正八年七月七日稿)