

商工經濟研究

第六卷 第二號

(昭和六年四月廿八日發行)

人造絹絲の鑑識法に就いて

阿部久次

目次

一、人造絹絲と天然絹絲の識別

物理的識別法

顕微鏡による識別 光澤による識別

手觸り、咀嚼による識別 張力と耐水性、耐皺性による識別

テツキスル・スコープによる識別 偏光による識別

紫外光線による識別

化學的識別法

燃焼試験による識別 試薬による識別

二、人造絹絲相互の識別

物理的識別法

顕微鏡による識別 十字ニコルによる識別

人造絹絲の鑑識法に就いて

紫外線による識別

化學的識別法

燃燒試験による識別

試薬による識別

一 人造絹絲と天然絹絲の識別

チューリッヒ大學のカーラー博士の研究になる纖維素に含窒素物を結合せしめて得られる人絹や、絹絲の屑物又は絹襪を原料として製造される所謂再生絹絲が市場に現れる時代はいざ知らず、少くも今日に於て商品市場に濶歩してゐる人造絹絲はその性状が——色澤、手觸りは勿論強力伸度及耐水性に關して——如何程天然絹絲の堅壘を脅すとも、成分の點から見れば兩者間の根本的差異を認めざるを得ない。即ち人造絹絲は纖維素又はその誘導體より構成されて一種の植物性纖維であり、天然絹絲は蛋白質と考へられるフィブロンを主體とする含窒素化合物よりなる動物性纖維である。

よつてこの組成上の差異を利用する化學的試験に訴へれば兩纖維の識別は極めて容易に且つ正確に目的を達しうる。然し外觀上の性状による物理的試験によつては今日のところ、人造絹絲製造の著しい改良と、その應用技術の進歩により正確な識別は極めて困難である。

現今これ等の纖維の識別に關する報告可なりに多く、又信頼するに足る方法少しとしない。筆者はこゝに比較的信頼するに足る物理的試験及化學的試験に就いてその大要をのべて見やう。

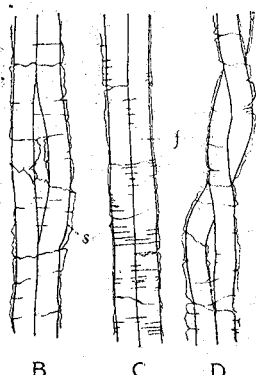
物理的識別法

顕微鏡による識別

繭より絲縷

繭絲

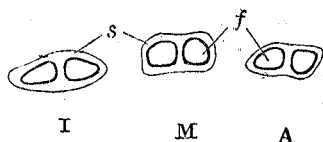
の—のかたまりをとり、之を少量の水で封入し常法に従



第一圖

繭絲の檢鏡

f ファイロイン (絲質)
s セリシン (絲膠)



第二圖

I 繭の最内部の繭絲
M 繭層よりの繭絲
A 最外層(繭衣)よりの繭絲

(第一圖)。

ファイロイン、セリシンの形態は繭の部分によつて種々異なつてゐる。繭層——繭の中央部即ち生絲となる部分

——よりえたる絲縷は大概二本のファイロインが平行し、表面平滑なセリシンで被覆されてゐるもの(C)より構成されて居るが、繭綿——繭衣とも云ひ繭の最外層にある綿状のもの——や最内層より得たる絲縷にはファイロインが相互に相離れてセリシンがその空隙をみたしてゐるもの(B)、二本のファイロインが相交又して振れてゐるもの(D)等が

屢々檢鏡される。セリシンも繭綿や最内層より得たるものには横に走る皺や變のあるもの、龜裂を生じてゐるも

人造絹絲の鑑識法に就いて

の時に破片となりてフィブロインに附着してゐるもの等の觀察は珍しくない。元來フィブロインは強靱な弾性に富む纖維なるに反し、セリシンは濕潤の場合は粘着力あるも乾燥すれば脆弱となるが故に、フィブロインの伸長又は收縮と共にかゝる龜裂や皺等が生成したものと考へられる。

繭絲をとりその横断面を觀察すればフィブロイン、セリシンの形狀を一層明瞭にする事が出来る。試料を繭層よりとるか、繭棉、最内層より採るかによりその形狀は多少異なるも(第二圖)概してやゝ圓形に近く、内腔の存在しない充實せる二本のフィブロインが共通のセリシンの薄層に被覆されてゐるを見る。

以上のべたのは繭より得たる絲縷についての檢鏡であるが生絲、練絹等に於てはその形狀が少からずこれとの趣を異にしてゐる。即ち生絲にありては數條のフィブロインが相互に相擦合してセリシンの破片が不規則に之に附着し、練絹にありては光輝あるフィブロイン纖維のみで何等セリシンの破片も認め難い。これ生絲に於ては煮繭——繭を熱水又は水蒸氣で處理して繭層中のセリシンの一部を溶し、以て絲縷の解舒をよくすると共に練りとつた數本の絲縷の抱合をよくする爲に行ふ工程——により、練絹は製練工程——生絲をマルセル石鹼の熱液中に浸漬しセリシンの全部を溶し去り、絹絲本來の色澤、觸感を附與する作業——に於てセリシンの一部又は全部を溶解し去るに歸因する。

かく絹絲——フィブロイン——が細長い棒狀を呈し、その外觀上棉纖維や羊毛纖維等に見る如き細胞組織を持たない事は人造絹絲にも等しく觀察される所である。然し單纖維の横断面の形狀や纖維表面の状態に關しては人

絹はその製造方法により、又同一方法に於ても、その製造条件によつては眞に千差萬別で絹絲のそれと異にする點少くない。(本誌第五卷第五三號—三頁—一八頁、所載「人絹の檢鏡」参照)

今日市場に存在してゐる人造絹絲はヴィスコーズ法によるもの最も多く他種製造法——酸化銅アムモニア法、醋酸纖維素法及硝化法——によるものは極めて少い。ヴィスコーズ法人絹も紡絲液(ヴィスコーズ)の熟成程度、凝固浴の種類及紡絲法の條件等により横斷面の形状、纖維表面の状態等に著しい差異を生ずる。即ち横斷面は圓形のものあり、星狀、楕圓形のものあり、將又扁平なる腎臟形乃至バンド形を呈するもの等あり、眞に多種多様である。

然し本法による人絹の横斷面には多少の差異はあつても、大概その周邊に細い鋸齒狀の凸凹が存在して、纖維表面には纖維の長さに沿ふて多くの條線の觀察される事は、本人絹が絹絲より識別される要點である。

醋酸纖維素法、硝化法による人絹も横斷面の形状不規則——曲玉狀、ビスケット狀等——で纖維表面に條線の檢鏡せらるゝものは絹絲から或る程度まで鑑識する事が出来る。然し細手纖維(マルチファイラメント)の賞翫される傾向と共に近來著しく市場に進出しつゝある酸化銅アムモニア法によるアドラー絹——ベンベルグ社に於て伸長紡絲法により紡絲された細手人絹——の如きは、檢鏡による外觀、横斷面の形状共にファイブロインのそれと異なる所なく、檢鏡のみによつては兩者の識別は極めて難事である。

かくの如く通常顯微鏡による人絹と天絹との識別はある程度は可能であるが、確證を得る爲には更に限外顯微

人造絹絲の鑑識法に就いて

鏡の力をかりねばならぬ。

即ち人絹はその製法の如何に關せず、限外顯微鏡下に於ては粒狀又は網狀の組織を示し、天然絹絲（フィブロイン）はその長さの方向に平行に走る線狀の組織——丁度通常顯微鏡により野蠶絲を檢鏡せる場合の如くに——をあらはしてゐる。これは兩者の構成粒子の配列に歸因すること、人絹はこれを構成してゐる微結晶體の配列が不規則で均齊を缺いてゐるに反し、天然絹絲は微細な小纖維——ワイマルン氏によれば大さ二百ミクロンより小さいといふ——の均齊な集合配列よりなるに基くと考へられる。

近來人造絹絲の組織を線狀ならしめんとする研究が種々行はれてゐる。例へば紡絲浴より凝固し來る絲に電流を通じてその目的を達せんとするもの、又は絲條をチオ青酸カルシウム溶液に浸漬して膨脹せしめ、之に張力を加へて乾燥する方法等もあるも、工業的に成功する域に達してゐるものは未だ聞かない。故に限外顯微鏡下に於ける兩種纖維の組織の差異は決定的の確證と見て宜しい。

光澤による識別

華麗にして絢爛たる光澤は人絹の特性であり、溫雅にして底力のある光澤は絹絲の生命である。然しながら近來細手纖維——アドラー絹、ダイヤフィル等の所謂マルチフィラメント——の製造の成功、並に艶消し方法の進歩、改良と共に人絹のこの上光りする金屬光澤が著しく穩にされてゐる。

元來纖維の光澤は纖維表面の狀態、纖維の組織及透明度、並に纖維の大さに關係すること大である。纖維表面の不規則なる程光の亂反射を多くして表面平滑なるものに比し光澤は溫雅となり、又纖維の透明なる程反射光線

は少く不透明のものより穩にして硝子様の光澤となり、更に纖維の細いものは反射光線の量少くして光澤溫和となるものである。

殊に織物その他の加工製品に於ては兩纖維とも種々の工程により、その光澤の變化も少くなく、結局光澤による兩者の正確な識別は頗る困難である。

手觸り、又は咀嚼による識別

絹絲は柔軟にして反撥力のある一種いふべからざる快感を與へるが人絹は多少硬直で粘軟濕潤の觸感を與へる。

絹絲は好ましい絹鳴り——絹を摩擦する時生ずる一種の音響——をもつてゐるが、これは絲の後處理により發生しうるもので人絹でもモノポール石鹼又はマルセル石鹼の稀薄溶液の微溫湯に短時間浸漬し、水洗せずに脱水し、ラクチック酸又は醋酸の稀薄液に通過し、水洗せずに絞りて後乾燥すれば天然絹絲と殆んど同様の絹鳴を生ぜしむる事が出来る。

ヘルツォーグ氏は人絹及天然絹絲の咀嚼による興味ある識別法をのべてゐる。即ち試料の一房をとり、よく唾液と混じて咀嚼すれば絹絲は一種の反撥力あり長時間の後は絲毬狀に固るに反し、人絹は短時間にして柔軟にして短い纖維片の塊になるといふ。この方法は人絹の耐水性に弱く、著しく張伸度を減少するに反し、天絹の耐水性に強い兩種纖維の性状の差異を利用せるものである。

張力と耐水性、耐皺性による識別

試料纖維をとり、これを口中に入れてよく濡し、兩手で揉み碎け

ば人絹は容易に破碎されるが天然絹絲はこれに比して極めて強靱である。これは人絹が張力弱く、耐水性に乏しい性状を有するに反し、絹絲は張力大にして耐水性に富むに歸因する。(本誌第五卷、第三號、三六頁—四〇頁参照)然し人絹でもリリエンフェルド人絹の如く張力一デニールに就き三—七瓦と云ふ驚異的の強さを示し、天然絹絲の三・五—四・四デニールを凌駕するものあり、又醋酸纖維素法による良好人絹の如くに耐水性に富むものあり、又天然絹絲でも増量せるもの、如く、張力、耐水性共に減少してゐるもの等あつて強さ、耐水性のみでは正確な鑑別は困難と見られる。

人絹の強伸度や耐水性等の物理的の性状に就ては日進月歩絶えまない改良が施され天然絹絲のそれに著しく接近しつゝある現況に於て、たゞ弾性に關してさしたる改良の績を残してないのは人絹の大なる缺點である。人絹織物の一端をとり之を強く握りしめるときは著しく皺や折目があらはれ、これがもとに回復し難く絹織物の場合と甚しくその趣を異にする。これは人絹を構成する粒子配列の不規則と共にその組成に關する根本問題で、人絹の將來——殊に織物方面への進出——に就きての一大障害と考へられる。

テックスルスコープによる識別

テックスルスコープと稱するは箔驗電器の如き装置をなすもので三角フラスコ狀の硝子瓶の中に、一端に二枚の金箔をとりつけてある金屬棒を挿入し、他端は瓶より突出する様にしてある。今エポナイト棒をよく乾燥せる毛皮で(又は硝子棒を羽二重で)摩擦して發電せしめ、之を金屬棒の一端に近づける。然る時は金箔は左右に開く。次に供試料をこの金屬棒に觸れしむれば、纖維が人造絹絲(但し醋

酸纖維素法人絹を除く)の際には金箔は閉止するも、天然絹絲の場合は、これに反して金箔は開いたまゝで靜止する。但し増量せる絹絲の場合は増量劑により、この限りでない。

本實驗は天然絹絲及醋酸纖維素法人絹が他種人造絹絲に比し電氣絶縁性の大きな性狀に歸因するもので、通常の箔驗電器により充分目的を達しうる。

偏光による識別

普通顯微鏡(集光器のあるもの)に偏光鏡を裝置し(集光器を載物臺の下より取り外し、この部に偏光器を挿入せば宜しい)、これを通して光線を偏光たらしめて次の検査を行ふ。

一、試料をアニリンにて封入してプレパラートを作り、これを偏光により檢鏡する。然るとき絹絲の場合に於てはその長さの方向が偏光器の偏光面と直交するが如き位置に在るとき、絹絲は視野とその明度を共にして試料は不明となるが、偏光器を廻轉し偏光面を廻すに従ひ漸次試料はあきらかに成り、纖維の長さの方向が偏光面と一致するとき最も明瞭に檢鏡される。然し人絹の場合に於ては試料の位置如何を問はず、何れも明瞭に觀察される。

この現象は絹絲、人絹の屈折率の差異に歸因するものである。即ち絹絲はその長軸が偏光面に直角の場合の屈折率は一、五九五で、偏光面に平行の際は一、五三八を示し、人絹はその種類により異なるも大概その長軸が偏光面と直角の際は一、五四八位で平行の場合は一、五一五——一、五二七の屈折率をもつ。(本誌第五卷第三號四一頁——四二頁、屈折率表参照)故にこれ等纖維をアニリンにて封入し、檢鏡せば絹絲はその長軸が偏光器の偏光面と直角をなす位置に於てはその屈折率がアニリンのそれ(一、五九)と一致するが故に絹絲不明となり、長軸の方

向が偏光面と平行の場合最も明瞭に現れ、人絹はその位置如何にかゝはらずその屈折率がアニリンのそれに比し著しく低い爲常に明瞭に檢鏡し得る理である。

二、試料をコンゴ赤にて染色して偏光により檢鏡する。然る時人絹(醋酸纖維素法人絹を除き)はその長さの方向が偏光器の偏光面と如何なる位置にあるやにより變色(即ち兩者平行の際は赤色を呈し、直交する時は淡紅色乃至無色を現す)して所謂二色性を呈するも、天然絹絲はかゝる現象を示さない。

紫外線による識別

紫外線發生装置によつて、供試料を紫外線にかけて檢査すれば、天然絹絲と人造絹絲との間には著しい差異が認められる。即ち天然絹絲は美麗なる緑青色の光輝を發し、人造絹絲は無色―灰白色を呈して殆んど螢光をみとめられない。但し醋酸纖維素法人絹は生絲と同様に螢光を放ちて兩者間の識別は不能である。(後章参照)

紫外線發生装置は物質の鑑識用として利用せらるゝもので、紫外線の螢光作用に基き物質のこれに對する特性を利用してその鑑識をなす装置である。これは種々の型式があるが筆者の實驗に供したるは「アクメ」卓上物質鑑識器である。本法は實驗に手數かゝることなく簡單に行ひうる上に、その結果又正確なるが故に近來商品鑑識には勿論法醫學上に於ける物質鑑定にまで、ひろく使用せられてゐる。

化學的識別法

燃焼による識別

人絹と絹絲を最も手早く、且比較的正確に鑑識し得る方法である。天然絹絲を燃焼す

る時は、じり／＼繊維は縮み、焰はあげることなく獨特の悪臭——所謂毛のやける臭——を放ち、燃焼終れば灰化せず黒變せる高ばつた多抗質の殘滓となるに反し、人絹は直に燃えて木棉を燃焼せる場合の如き臭氣を放ち少量の灰を残すに過ぎない。然し醋酸纖維素法による人絹は多少これと趣を異にする。即ち一種の悪臭——酸い臭——を放ち黑色の溶融せる殘滓をのこし恰も天然絹絲の場合の如き現象を呈する。又甚しく増量せる天然絹絲もその燃焼試験に於て人絹と類似の状態をあらはす事もある。

更に正確なる識別は燃焼により發生する瓦斯の試験を行へば宜しい。試験管に試料を入れ、これを熱して乾燥を行ひ生成瓦斯をリトマス試験紙により検査する。天然絹絲の場合には赤色リトマス試験紙を青變してアルカリ反應を呈し、人絹は青色リトマス試験紙を赤變して酸性反應を呈して兩者の差異を示す。

試薬による識別

最も正確に人絹及天絹を識別するには、兩者の構成成分に基く試薬試験によらねばならない。即ち纖維素(又はその誘導體)と蛋白質の性状の差異を利用して試薬により呈色反應又は溶解試験を行ひ以て兩種纖維の鑑別が可能である。

濃鹽酸 約40%溶液で試料を處理し少しく加温すれば、天然絹絲は直に溶解し去るも、人絹は不溶のまま殘留する。

濃硝酸 比重一・二位の濃度を有する硝酸の冷液に試料を浸漬すれば、天然絹絲は黄色に着色するも(キサントプロテイン反應)、人絹は無色のまゝに殘る。

人造絹絲の鑑識法に就いて

ミ、ロ、ン、氏、試、藥、

この溶液に浸して加温すれば天然絹絲は赤變し人絹は變化なし。

試藥の作り方

金屬水銀を同量の濃硝酸に溶しこれを同量の水で稀釋し放置して上澄液をとる。

濃苛性加里溶液

濃度約40%の苛性加里と煮沸すれば、絹絲は速に溶解するに反し、人絹は單に膨脹するの

みで不溶である。

酸化ニツケル・アムモニア溶液

この冷溶液により人絹は膨脹するのみで溶解せざるも、絹絲は直に溶解し

淡褐色を呈す。(但しセリシン——絲膠——は不溶)

溶液の作り方

結晶性硫酸ニツケルの二五瓦を水五百c.c.に溶し、これに苛性曹達を加へて水酸化ニツケル

を沈澱せしめる。次に沈澱を濾過してアルカリ性のなくなるまで水洗し、充分水分を去りたる後一二五c.c.の濃ア

ムモニア水(二〇%)に溶解する。

銅グリセリン溶液

冷溶液により絹絲は溶解し紫色の溶液となるに反し、人絹は長くこれと煮沸しても何等

作用を及ぼさずたゞ光澤を失ふに過ぎない。

試藥は一〇瓦の硫酸銅を百c.c.の水に溶解し、これに五瓦の濃グリセリンを混じ、次に苛性加里溶液を滴加し

て生成する沈澱の再び溶解し去るに至らしむ。

沃度・鹽化亞鉛溶液

天然絹絲は黄色——黃褐色になるに反し、人絹は赤紫色——黑色を呈す。但し醋酸織

維素法人絹は天然絹絲の如くに反應する。

試薬の作り方 甲液——二瓦の乾燥鹽化亜鉛を一〇瓦の水に溶す。乙液——二・一瓦の沃度加里と〇・一瓦の沃度を五瓦の水に溶す。

使用に當り甲、乙兩液を混じ生成する沈澱を沈降せしめ、その上透液をとり、これに少量の沃度をとかず。(暗所に貯藏すべし)

ナフトール試験 試験管に約〇・一瓦の試料をとり、之に約一c.c.の水とアルファ・ナフトール溶液——アルファ

ア・ナフトール二〇瓦をアルコールの一〇〇c.c.に溶解して作る——の二滴を加へ、最後に濃硫酸一c.c.を混する。しかる時は人絹は溶解して液は深紫色を呈し、天然絹絲はこれに反し黄色—赤褐色の溶液となる。

ビクリン酸 ビクリン酸〇・五瓦を水百c.c.に溶解したる液に試料を入れて煮沸したる後、これを水洗せば天然絹絲は黄色に染色せらるゝも、人絹は無色のまゝ残る。

パラニトラニリン溶液 試料の少量を試験管に入れ、濃硫酸と單時間處理してこれを溶解し水にて稀釋する。

この溶液の一部を試験管にとり苛性曹達液でアルカリ性にし、これに豫め調製したるパラニトラニリンの Diaz 溶液を加へる。然る時は人絹は黄變し、天絹は赤色に着色する。この試験は増量せる絹絲にも染色せる纖維にも利用が出来る。

パラニトラニリンの Diaz 溶液を得るにはパラニトラニリンを濃鹽酸と水の混液にとかし、氷をもつてこれを冷却しつゝ亞硝酸曹達の水溶液を滴加し、遂に遊離亞硝酸を沃度加里澱粉紙により檢出し得るに至らしむれば

可なり。

フクシン溶液、左記の如くにして調製したるフクシン溶液に試料を浸漬したる後、これをよく水洗し、次に醋酸により酸性にせる水中に浸す。しかるとき天絹は美麗なる深紅色に染まるも、人絹は殆んど變化をうけないリーベルマン氏反應と云ふ。

フクシン液の調製　フクシン(マゼンタ)の一瓦を一〇〇cc.の水に溶解し、これに苛性曹達液を滴加してフクシン液がつひに褪色するに至らしむ。次に之を濾過し、よく密閉して貯藏する。

二 人造絹織相互の識別

今日市場にひろく存在してゐる人造絹絲はその製造方法から見て、四種に分れる。即ちヴィスコーズ法人絹、酸纖維素法人絹、酸化銅アムモニア法人絹及硝化法(シャルドネ法)人絹これである。

これ等各種人絹はその製造原理が同一の爲にその形状の上に正確な差異は認め難く、又その構成成分の上から考へても今日の所では等しく纖維素及其誘導體よりなるが故にこの點に關しても、特に著しい性状の差異は認め難い。唯醋酸纖維素法人絹は醋酸纖維素よりなり、硝化法人絹はその絲條中に硝酸基の痕跡を含有するが故にこの二者は比較的容易に試験試験によつて識別する事が出来る。然しヴィスコーズ法人絹と酸化銅アムモニア法人絹の兩者に至つては共に纖維素よりなりて成分上の著しい差異なく、その識別は極めて困難である。

物理的識別法

顕微鏡による識別

各種ともその外觀はよく類似し、何等識別の要點にならぬ。(本誌第五卷第三號二三

頁——二九頁参照)

横断面も又紡絲液、凝固浴及紡絲方法等により左右されこれ又確證となる特性を發見し得ない。ヴィスコーズ法、硝化法及醋酸纖維素法による人造絹絲はその横断面は一般に葉狀、星狀を呈しその形状不均齊の場合多く、酸化銅アムモニア法による人絹(アドラー絹)は略圓形を呈するが故に、若し、横断面が圓形にして小形であれば大概アドラー絹と認めて宜しい。但し酸浴(又は遊離酸をふくむ鹽浴)より紡絲せるヴィスコーズ絹はその切断面が圓形を呈するが故にこの種人絹の存在如何を確めなくてはならぬ。ヴィスコーズ法による帝國人造絹絲會社製「ダイヤファイル」はその織度(單絲二・四デニール)がアドラー絹の織度と類似し檢鏡にあたり、略同一の大きに現れるが、その横断面は葉狀を呈し、周縁に鋸齒狀の凸凹ある故に後者と容易に識別することが出来る。

十字ニコルによる識別

偏光顯微鏡に於て檢光器と偏光器をその偏光面を互に直角にし——十字ニコル

——この間に試料を挿入して檢鏡する。(本誌第五卷第三號四六頁—四七頁参照)

これより起る現象も各種人絹の明確な識別にはならない。然し硝化法人絹がその比復屈折率の大なる爲最も高い干渉色を呈し、ヴィスコーズ法人絹及酸化銅アムモニア法人絹これに次ぎ、醋酸纖維素法人絹は最も低く、色帶不明瞭である。醋酸纖維素法人絹は他種人絹と異なり、その光學的楕圓體の最大彈性軸の方向が纖維の長さの

人造絹絲の鑑識法に就いて

方向と直交してゐる。故に石膏板(十字ニコル間で第一次赤色を呈するもの)を挿入すれば、繊維の方向がこのもの、光線振動の方向と一致するとき減色——干渉色低くなる——し、これに反して繊維の長さの方向が石膏板の光線振動の方向と直交するとき加色——干渉色高くなる——を示す。然しこの種人絹中にもこれと反對の現象——即ち石膏板の光線振動の方向が繊維の長さの方向と一致するとき加色し、直交するとき減色する——を呈するものあり確證にはならぬ。

醋酸纖維素法人絹は他種人絹に比して屈折率が著しく小く、且つ繊維の長軸の方向に於ける屈折率(一四七四)とこれと直角の方向における屈折率(一四七九)とは殆んど一致し、所謂比復屈折が極めて小い特性がある。(本誌第五卷第三號四一頁——四二頁参照)

しかしてその平均屈折率(一四七七)はレモン油の屈折率(一四七八六)と殆んど一致してゐる。故に、この種人絹をレモン油で封入して検鏡すれば繊維は殆んど完全に不明となる。これに反して他種人絹はこの屈折率と相當の差異あるが故に何れも明瞭に觀察することが可能である。

注意して検鏡すればグリセリン(屈折率一四七二九)封入のもとに於ても醋酸纖維素法人絹を識別することが出来る。

紫外線による識別

醋酸纖維素法人絹は紫外線により天絹と類似の螢光を發し、他種人絹は殆んど螢光なく灰色を呈することは前述せる所である。然し他三種の人絹も更に注視することにより多少異なる性状を示す

ことが認められる。最近コビッシュ氏はこれに關して次の結果を報じてゐる。

即ちヴィスコーズ法人絹は紫外線の入射方向により青味がうつた黄色(硫黄狀の)螢光を放ち、酸化銅アムモニア法人絹は強く青—青紫に隈どられたピンク色の鈍い螢光あり、硝化法人絹は肉色の螢光を發するも、醋酸纖維素法人絹は強く青紫色に隈どられた極めて明瞭な青紫色—紫色の螢光を示すと。

然し筆者の實驗によれば醋酸纖維素法人絹を除いては他種人絹間には識別の資となしうる様な明確な差異を發見する事は困難であつた。

化學的識別法

燃燒による識別

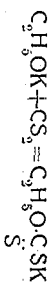
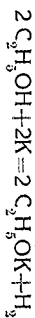
硝化法、ヴィスコーズ法、酸化銅アムモニア法による人絹は容易に燃燒して木棉を燒く場合の如き臭氣を發し、少量の灰をのこすに過ぎないが醋酸纖維素法人絹は熔融して黑色となり冷却すれば硬化する。この際發散する臭氣も一種獨特で絹絲とまがひ易い。醋酸纖維素法人絹で網を作り之をブンゼン燈の近くに置き加熱すれば、砂糖を熱したる場合の如く纖維は白色から黄色、黄褐色と順次變化し、最後に黑色の溶融せる薄膜となるといふ。

燃燒せしめて殘留する灰について實驗を行ひ、人絹の種類を判定しうる場合がある。即ち酸化銅アムモニア法人絹の場合は殘留灰中に少量であるが銅を含有することある故にこれにつき檢出を行へば宜しい。但しこの試験は試料の可なりに多量(一〇瓦位)ある場合でないと困難である。

人造絹絲の鑑識法に就いて

灰分を鹽酸に溶解し、これをアムモニア水でアルカリ性になし濾過する。濾液を5ccに煮つめて黃血鹽溶液を加へる。然る時はフェロシヤン化銅生成の爲にピンク色を呈する。黃血鹽のかはりにエチル・ザントゲン酸加里を加ふれば黄色を呈し、エチル・ザントゲン酸銅が生成する。

エチル・ザントゲン酸加里はエチル・アルコールにカリウムを作用せしめて得たるアルコラートを二硫化炭素に作用せしむれば容易に作りうる。この際の反應は次式で表される。



試薬による識別

人造絹絲はその製法如何に關せず等しく纖維素又はその誘導體を構成成分としてゐるが故に、人絹と天絹の場合の如く兩者の成分間に著しい差異がない。これが爲その組成の特性に基づく試薬試験も頗るその効果を減少し、正確な識別にならぬ場合少くない。たゞ醋酸纖維素法人絹は他種人絹——硝化法、酸化銅アムモニア法及ヴィスコーズ法——の再生纖維素よりなると異なり、醋酸纖維素を構成成分としてゐる故、比較的その識別が容易である。

デフ、エ、ニル、ア、ミン、硫酸溶液

硝化纖維素法人絹の確證になる。硝化法人絹は脱硝を行ひ硝化纖維素を所謂再生纖維素に變へて不燃性としてゐるが尙○・〇五—○・一五%の硝酸をエステルとして含有するを常としてゐる。

故に本試薬により硝酸根の特性たる明瞭なる青藍色を現す。

試薬の作り方 ○五五のチフェルアミンを一〇〇c.c.の純濃硫酸に溶解し、これを二〇c.c.の水で稀釋する。
 沃度と硫酸による反應

甲液、グリセリン硫酸溶液(グリセリン一〇c.c.、水五c.c.、濃硫酸一五c.c.を混じて作る)

乙液、沃度、沃度加里溶液(沃度加里〇・三瓦を水三・〇c.c.に溶し、これに沃度の過剰を溶解する)
 試料を初め乙液に浸漬し、次に甲液にて處理すれば各種人造絹絲は左の如き呈色反應を示す。

硝化法人絹——紫青色 酸化銅アムモニア法人絹——純青色

ヴィスコーズ法人絹——純青色 醋酸纖維素法人絹——黄色

故にヴィスコーズ法人絹と酸化銅アムモニア法人絹は本法によつて識別不能であるが次に濃硫酸試験で兩者の鑑別が出来る。

濃硫酸試験(Wilson's Test) 供試料〇・二瓦をとり、これをよく乾燥せる三角フラスコ中に入れ、純濃硫酸(一

六八T_w)一〇c.c.を加へて靜かに振盪し試料がよく液に浸漬する様にする。然るとき酸化銅アムモニア法人絹は直に黄色となり、四〇—六〇分後には黄褐色に變ずる。これに反してヴィスコーズ法人絹は初め赤褐色となり、四〇—六〇分後には黒褐色に變じて兩者の識別が可能である。

シュワルベ氏の方法 試料の約〇・二瓦を約二〇c.c.のフェーリング溶液に浸漬し、これを水浴で約一〇分間加

人造絹絲の鑑識法に就いて

温する。然るのち水を加へて稀釋するに硝化法人造絹絲存在せば液は綠色を呈し、纖維には明瞭なる黄色―赤色の酸化第一銅の沈積を見る。これに反し酸化銅アムモニア法人絹、ヴィスコーズ法人絹の場合は液は純青色に止まる。

次にこの兩人絹を識別せんには、之を鹽化亞鉛溶液に短時間浸したる後試薬の過剰を除き、更に水を加へて傾瀉法により水洗し、傾瀉水が遂に淡黄色―無色になるまで之を繰返す。然る時は酸化銅アムモニア法人絹は着色しないが或は着色するも暫時にして無色になるに反し、ヴィスコーズ法人絹は青綠色を呈して褪色せず、由つて兩人絹の識別が可能である。

フェーリング溶液の作り方 左の處法で甲、乙、兩液をつくり、各々別々の瓶に入れて蓄へ、使用に際して兩者の等量を混じて調製する。

甲液――結晶硫酸銅三四六四瓦を水五〇〇ccに溶解する。

乙液――ロツセル鹽一七三瓦と苛性曹達五二瓦を水五〇〇ccに溶解する。

アムモニア性硝酸銀溶液 硝酸銀溶液にアムモニア水を滴下し、初め生成したる黒褐色の沈澱が再び溶解し去るに至らしむ。この溶液に供試料を浸漬し煮沸すればヴィスコーズ法人絹及硝化法人絹は褐色を呈し、酸化銅アムモニア法人絹及醋酸纖維素法人絹は無色のまゝ残る。暫時煮沸したる後これを取り出し、よく水洗すれば前者は黒褐色に染色し、後二者は淡黄褐色を呈し明瞭なる識別がつく。

更に酸化銅アムモニア法人絹と醋酸纖維素法人絹は後述諸法により、ビスコース法人絹と硝化法人絹と硝化法人絹とは前述のデフェニルアミン、硫酸反應により各種人絹の明瞭な識別が出来る。

又アムモニア性硝酸銀溶液の替りに硝酸銀一%、チオ硫酸曹達四%、苛性曹達四%を含有する溶液の煮沸液に一分間浸漬すればビスコース法人絹と酸化銅アムモニア法人絹の識別が可能である (Reagan's Test)。即ち酸化銅アムモニア法人絹は之により何等染色されないが、ビスコース法人絹は褐色—赤褐色に呈色する。

ルテニウム・レッドの水溶液 本溶液に供試料を浸漬すれば硝化人絹は赤色に染まり、之を放置すれば紫色に變ずるも、ビスコース法人絹はピンク色を呈し、長く放置すればピンク色の明度をますのみである。これに反して酸化銅アムモニア法人絹は染色せずに残る。

ナフチルアミン・ブラツク 4B (Caella's Test) 供試料を本溶液に浸して加温すれば酸化銅アムモニア法人絹は暗青色に染まり、ビスコース法人絹は淡青色を呈す。

沃度・鹽化亞鉛溶液 前述せる如く、ビスコース法、酸化銅アムモニア法及硝化法人絹は赤紫色に染色し醋酸纖維素法人絹は黄色に染まる。

クロム酸の半飽和溶液 本試薬に浸漬し温むれば、天然絹絲並にビスコース法、酸化銅アムモニア法及硝化法による人絹は直に溶解し去るも、醋酸纖維素法人絹は單に膨脹するのみで溶解しない。

本試薬は重クロム酸加里に過剰の硫酸を混じて生成するクロム酸の結晶を分離し、之を水に溶して飽和溶液を

人造絹絲の鑑識法に就いて

作り、これに同量の水を混じて調製する。

酸化銅アムモニア溶液、

新鮮なる本試薬にて人造絹絲を處理すれば醋酸纖維素法人絹を除く他種人絹は著し

く膨脹して遂ひに溶解する。これに反して醋酸纖維素法人絹は單に膨脹するのみで溶解しない。

酸化銅アムモニア溶液の調製法

本試薬は一名その發見者の名につないんでシュワイツェル氏試薬とも云

ふ。調製法は種々報告されてゐるが筆者はクロス及ビバン氏の方法に多少の改良をほどこした次の方法を採用してゐる。

硫酸銅の二%溶液をつくり、これに少量のグリセリンを混じて稀苛性曹達液のやゝ過剰を加へて生成沈澱(淡綠色を呈す)を水流ポンプで濾過し、充分水洗(少量のグリセリンを含む水)し、洗滌水のアルカリ性を呈しない迄に至らしむ。次に沈澱を一〇%のグリセリン水溶液を含む色付瓶中に混入しよく口を閉ちて暗所に貯藏する。使用せんとする時は沈澱を濾過し、水洗してグリセリン分を除去し、充分水分を去つて後濃アムモニア水(二〇%)の出来るだけ少量に溶解する。しかる後このアムモニア溶液を軽く加温して沸騰に至らしめ、放置して生ずる上澄液をとる。

水酸化銅の製造と同時に本試薬を作らんとするときはグリセリン水溶液に混入することなく直に水洗してアムモニア水に溶解すれば宜し。

本法はかなり手数はかゝるが長期に亘つて本試薬を調製しうる便あり、且つ調製せる試薬の反應力が極めて強

本試薬は又銅片を二〇%アムモニア水に浸漬し、生成青藍液が棉纖維を溶解するまでに至らしめ(比重約一・〇〇四位)で調製される。(この際空氣を液中に送れば一層効果が大きい)

水、醋酸、醋酸纖維素法人絹は本試薬の冷液にも容易に溶解するが、他種人絹は冷、温何れの場合も不溶である

アセトン、供試料をフラスコ中に入れてアセトンを加へ、水溶で徐々に加温する。(フラスコには逆流冷却器

をふす)然るとき供試料が溶解するならば醋酸纖維素法人絹である。更に確證を行ふ爲には次の實驗をなす。

濃硫酸とエチル・アルコール、供試料をとりこれに少量の濃硫酸(80%)を加へて溶解せしめ、次にこの溶液

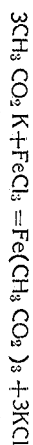
を煮沸する。然るときは、若し供試料が醋酸纖維素法人絹なるときは、醋酸の特臭を發する。更に之を確證する爲には、これにエチル・アルコールの少量を加へて少しく加温すれば醋酸エチル・エステル($\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$)の芳香を放ちて直に檢出する事が出来る。

鹽化第二鐵溶液、これも前實驗と同様醋酸纖維素法人絹の確證になる。即ち供試料を濃苛性加里液(或は酒

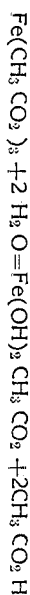
精・苛性加里液でも可)で煮沸してその溶液を分離し、水で稀釋して濾過する。(酒精・苛性加里液を使用せる場合は酒精を水溶で蒸發せしめ、殘滓を水で抽出しこれを濾過して濾液をとる)濾液は稀硫酸を加へて酸性ならしめて蒸溜する。次にこの蒸溜液を正確に中性にしてこれに鹽化第二鐵の中性溶液を滴下する。しかるときは供試料が醋酸纖維素なるときは液は赤色を呈して醋酸第二鐵を生成し、之を煮沸すれば鹽基性醋酸第二鐵の沈澱を生ずる。

人造絹絲の鑑識法に就いて

この反應を簡單に化學式で表せば次の様になる。苛性加里と煮沸することにより醋酸纖維素は鹼化して醋酸を遊離する。これが鹽化第二鐵溶液により醋酸第二鐵(中性溶液から)を生成する。



次に之を煮沸すれば



の如く反應して鹽基性醋酸第二鐵を生成し、これが赤褐色を呈し沈澱する。

アセタマイド試験(Clayton's Test) 硬硝子管の中央を熱して引きのばし、この中に少量のアムモニアと試料を入れ硝子管の引き延した部分を閉じる。然る後管を油浴中に入れ攝氏一二〇度—一四〇度に至らしめ約一時間加熱する。次に管をとり出し冷却するを待ちて開口すれば試料が醋酸纖維素法人絹の際はアセタマイドの特臭を放出する。

メチレン・ブリアウ水溶液 醋酸纖維素法人絹にその製造の差異によりラストロンとセラニーズの種類がある。

この兩者を識別するには本染料液が有効であると報告されてゐる。即ち醋酸を滴加して弱酸性にしたメチレン・ブルウの溶液の一〇c.c.—一五c.c.中に供試料を浸漬して染色したる後これをよく水洗して乾燥する。しかる時はラストロンは濃青色を呈するがセラニーズは淡青色となり、兩者は簡單に識別されると云ふ。これはラストロンがセラニーズに比しメチレン・ブリアウに對する親和力の大きなることに歸因し、兩者の染料に對する親和力の差異を利用した實驗である。