

2-196

衛生試驗所彙報

第二十七號

內務省衛生試驗所

大正十五年三月

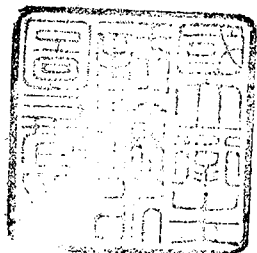
緒 言

本報は醫藥品製造試験及藥用植物の調査に關する報告を收録せるものなり

大正十五年三月

目 次

	頁
1. 樟腦類の製造試験に就て(第一報)	村 山 義 温 1
2. 腦下垂體エキス製造法試験成績	石 川 靜 逸 4 小田原 慶 信
3. テオフィルリン製造試験成績(第三報)	吉 富 英 助 23 宮 永 謙 介 山 田 貞 元
4. ベンツールの電解酸化によるヒノンの製造に就て	藤 岡 忠 仁 25 神 尾 眞 澄
5. 南洋産マングローブ樹皮の單寧含量試験	刈 米 達 夫 49 高 取 治 輔
6. グリセリン燐酸カルチウムの製造に就て	青 山 新次郎 53
7. プレンツカテヒンよりグアヤコールの製造試験成績	田 中 續 62 石 正 茂 太郎 小 山 一 郎
8. トルオール電の電解酸化によるベンツアルデヒド の製法に就て	河 田 五郎市 75
9. ウレタンの製造試験	大 山 卯三郎 83
10. アセトアミド製法の一考案	吉 富 英 助 92 甲 斐 晋
11. カワカワの成分(第一報)カワ酸に就て	村 山 義 温 94 篠 崎 好 三
12. カワカワの成分カワ酸の薬理作用	久 保 田 實 98 清 水 小次郎
13. カワカワの成分(第二報)メチスチチンに就て	村 山 義 温 113 篠 崎 好 三
14. ワニリンの製法に就て(補遺)	青 山 新次郎 116 伊 藤 甚 平
15. ハロゲンカフェインの一新分解成績物	吉 富 英 助 120 宮 永 江 佐
16. カフェインに對するブロームの作用(豫報)ブロー ムテオフィルリンの製法	吉 富 英 助 127
17. オルト・ピロ・メタ燐酸の定量(容量分析)に就て(附炭 酸鹽の定量に就て)	青 山 新次郎 131
18. 硫酸マンガンの電解酸化による生成物の分離定量 法に就きて	藤 岡 忠 仁 147
19. 市販メタ燐酸(氷狀燐酸)に就て	青 山 新次郎 162
20. 歐文抄録	



衛生試験所彙報

第二十七號

樟腦類の製造試験に就て (第一報)

技 師 村 山 義 溫

著者は數年來テレピン油より龍腦の生成に關し研究しつゝあり近頃龍腦より樟腦の生成の研究となり、更に樟腦類似化合物に進まんとし、之れを改題し順次報告することゝなせり

I. テレピン油より旋光性樟腦の生成

テレピン油に脱水橐酸を作用せしめて龍腦を製する場合、通常不旋光性龍腦を生ずれども、注意して行ふときは原料と同様の旋光性を存するものを得。米國產虎印（左旋性）及松印（右旋性）テレピン油を使用して原油と同種の旋光性龍腦從て樟腦を得たる實驗成績を記述すへし

實 驗 之 部

供試テレピン油の性狀。油にナトリウムを加へ蒸餾し、 $158-161^{\circ}$ に沸騰する部分を集む。虎印油の溜分比重 $0.8644(15^{\circ})$; $\alpha = -6.40^{\circ}$, 松印油の溜分比重 $0.8610(21^{\circ})$; $\alpha = +9.20^{\circ}$.

テレピン油より龍腦の生成。テレピン油 400g に四鹽化炭素 800g, 脱水橐酸 80g, 過クロール鐵（無水）20g を加へて約5時間 50° を越えざる溫度にて極めて徐々に反應せしむれば大部分の反應を終る。尙數時間溫めずして攪拌し、後放冷し、濾過して少量の橐酸を除き、濾液に水蒸氣を通じて溶劑及テレピン油を除き、殘留せるエステルに過剰の酒精性加里液を加へて約1時間煮沸鹼化し、再び水蒸氣を通じて酒精を除き、次に液狀の部分と共に溜出するボルネオールを採集し、冷却して結晶せしめ液狀

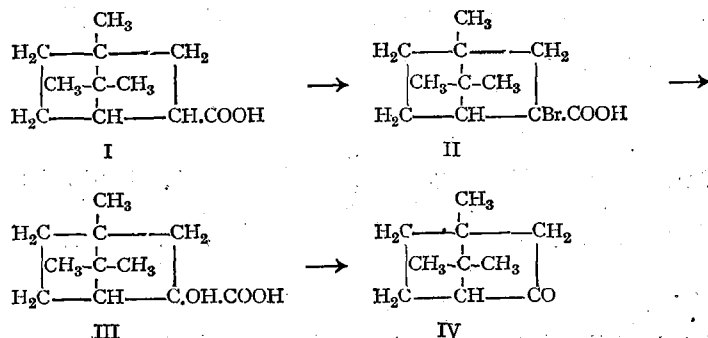
1) 本彙報第 21 號, 第 25 號

部分と分つ。之れを素焼板上に塗布し乾燥し、秤量す。此量 25% を越ゆること困難なり。粗製ボルネオールを石油エーテルより再結晶すれば熔融點 203-204° となり、 $[\alpha]_D^{25} = -10.00^\circ$ 及 $[\alpha]_D^{25} = +10.00^\circ$ なり。

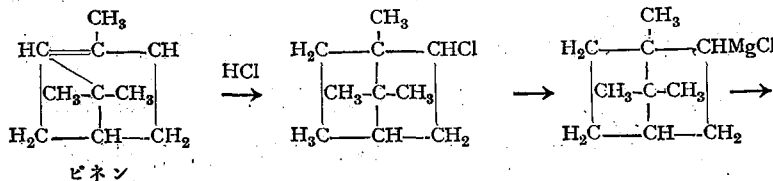
龍腦より樟腦の生成。上記龍腦を常法により硝酸にて酸化して樟腦となす。例へば粗製龍腦 50g に硫酸 100g. 發煙硝酸 40g を加へ 50° にて約 5 時間作用せしめたるときは粗製樟腦 43g の得量あり (90% に當る)。然れ其他の實驗に於ては 85% 内外なり。此樟腦を昇華して精製するときは熔融點 174° を示し、原料に従て夫れ夫れ 10% アルコール溶液にて $[\alpha]_D^{25} = -11.30^\circ$ (虎印よりの龍腦を用ゆ), $[\alpha]_D^{25} = +15.00^\circ$ (松印) なり。

II. カムファン-2-カルボン酸より樟腦の生成

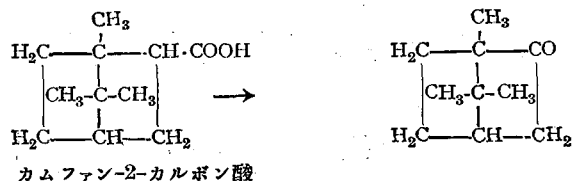
樟腦の製法中鹽酸ピネンを経由するものはカムフェン及インボルネオール又はボルネオールを経て樟腦に至るなり。然るにブレット及パーキン氏¹⁾はカムファン-3-カルボン酸 (I) を用ゐ、之れよりブローム化物 (II), 水酸化物 (III) を経てエビ樟腦 (IV) を製せり。



之れを樟腦の製法に應用するに、カムファン-2-カルボン酸を直接に過マンガン酸加里にて酸化し樟腦となすことを得たり。其等の行程を示せば次の如し。



1) Bredt & Perkin: Journ. Chem. Soc. (1913), 2200.



實 験 之 部

原料。左旋性米國產テレピン油に乾燥鹽化水素を通じて得たる鹽酸ピネンを無水酒精より再結晶し充分乾燥したるものを用ゆ。其鹽酸ピネンは熔融點 $130-131^\circ$, $[\alpha]_D = -7.00^\circ$ (10% アルコホル溶液)。

カムファンカルボン酸の製法。ツェリンスキー氏 Zelinsky¹⁾の方法に従て製せり。粉末マグネシウム 7g, ヨードメチール約 1g, 鹽酸ピネン 50g, 無水エーテル約 50ccm にて常法によりグリニャール反應を起さしめ、之れを水及稀鹽酸にて分解し、エーテル溶液を炭酸曹達溶液にて振盪し、水溶液に水蒸氣を通じてエーテル及他の不純物を除去し、殘留物に鹽酸を加へて酸を析出せしむ。其收量 60% なり。之れをアルコホルより再結晶するに熔融點 $79-81^\circ$ なり。此物の旋光度は $[\alpha]_D^{17} = +4^\circ$ にして、鹽酸ピネンの旋光性と相反す。

カムファンカルボン酸の過マンガン酸加里による酸化。一頸に硝子冷却管を附したる三頸コルベンに酸 10g を 10% 苛性曹達溶液の小過量に溶解し、之れを 80° に温めつゝ過マンガン酸加里の粉末 30g を少量づゝ加へ、反應完結後頸に太き硝子管を接續し器中に空氣を送りて生成したる樟腦を昇華せしむ。此收得量約 5% にして、其熔融點は 175° なり。此物を常法により鹽酸セミカルバチド及醋酸曹達にてセミカルバツォンとなせしに其熔融點は 235° なりき。

本實驗は技生大塚喜太郎及技生田中振爾擔當せり。

¹⁾ Ber. 35, 4418 (1904)

腦下垂體エキスの製造法試験成績

技 師 石 川 靜 逸

技 手 小 田 原 慶 信

腦下垂體は大腦の下部延髓の前方聴骨の下垂體窩中に存する内分泌器官と見做すへき一の複成器官にして前葉、中間部、後葉の三部より成る而して生體内に於ける本器官の機能は其分泌作用によりて心身の發育を促進するものにして此器の機能不足なる場合は發育の障礙を來し其機能旺盛に過ぐる場合にありては過度の發育を招くものなることの實驗的證明あり而して此機能は主として前葉及中間部の分泌に由來するものにして後葉は殆ど内分泌に關係なきものの如く稱せらる然るに生體より摘出したる腦下垂體にありては其應用寧ろ後葉部に存することは極めて興味ある事實なりとす

生體より摘出したる腦下垂體後葉のエキ스는滑平筋收縮、血壓昇騰の兩作用を併有し臨床上重に陳痛微弱に推奨せられ其他血壓亢進劑及止血劑等として治療界に重要視せられ其全葉は間々又四肢肥大症等を使用せらる

腦下垂體に就き始めて其生理的作用を研究したるは Oliver 及 Schäfer (1895 年) なりとす氏等は腦下垂體後葉の浸出液に就き動物試験の結果アドレナリンの如き血壓昇騰作用あるを認めたり而して其作用はアドレナリンに比し極めて微弱なりと雖も其作用の持続力あることに至りては遙にアドレナリンを凌駕するものなることを検明したり

曩に Howell (1898 年) は腦下垂體の前葉及後葉の浸出液は全く相異なる生理的作用を有し血壓昇騰作用を有するは後葉のみにして前葉は之に反し且後葉浸出液と雖も短時間内に反覆之を注射するときは漸次血壓昇騰作用減弱し又は一時的下降作用を呈するに至ることを報告せり Schäfer 及 Vincent (1899 年) は血壓昇騰成分はアルコールに可溶性にして下降成分はアルコールに不溶解性のものなることを報告したり

腦下垂體後葉の浸出液が滑平筋特に子宮筋に對して顯著なる收縮作用あることを始めて研究せるは Dale (1909 年) にして陳痛促進劑として始めて推奨したるは Bell なり其他

Magnus (1901). Herring (1906). Mackenzi (1911). Frank-Hochwart. Frölich (1910). Pankow (1912). Paton-Watson (1912). Abel, Kubota (1909). Abel, Macht (1919). 等各方面に於て研究せられたれども其成分に至りては未だ確定に至らず其血圧昇騰成分はアドレナリンに近似せるものならんとし滑平筋特に子宮收縮成分は之をヒスタミンに歸せんとするものあり或は全くヒスタミンなりとし又はヒスタミン及抱合物なるへしとなせる等甚だ區々なりと雖も動物に對する實驗より引きて臨床上に應用せる結果に至りては其奏效確實にして異論なく特に産科に於ては治療上必要不可欠の藥品として其位置を占め尙他方面に對する應用に到りても漸次其用域を廣む可き勢ありて英米に於ては既に本品製劑を其藥局方に收載せるを見る而して腦下垂體後葉より製出たる治療液は種々の名稱に依り市場に供給せられ臨床醫家の採擇に委す今其主要なりと認むるものを例記すれば次の如し

ピツイトリン (パークデヴィス米國) ピツイタリー (マルフオード米國) ゲブパチン (鹽野義本邦) ダウドリン (武田本邦)

以上諸種製品にして臨床醫家に稱用せらるる所のものは主として外國製に係るものの如し之れ畢竟外國にありては肉食の盛なるか爲屠場亦極めて完全なる設備を有し系統的作業に依り多數の肉獸を處理し本劑の原料となる可き材料の收集撰擇容易にして且製造、研究其他萬般の事項自ら便宜なるか爲め毎常同一效率の藥品を製出して之を市場に供給するの容易なりと一方又本品を本邦に輸入發賣の當初に於て需用家の接受したる信用的第一印象の然らしむる所なるへし然れども近時本邦に於ても肉食の風大に行はれ従て肉獸屠殺の數年を遂て増加す今参考に資せんか爲農省務省畜産局の統計に成る大正5年より同10年に到る全國の屠場數及屠牛の數を表示すれば次の如し

第一表 本邦に於ける屠殺場并に屠牛數の統計

年 度	屠 殺 場 の 數	屠 牛 の 數
大正 5 年度	531 個所	328,879 頭
6 ”	523	266,788
7 ”	526	215,869
8 ”	529	230,474

年 度	屠 殺 場 の 数	屠 牛 の 数
9 ”	538	256,616
10 ”	538	309,128
平 均		267,959

前表に據れば單に屠牛の数のみを以て算するも一ケ年間平均 267,959 頭（此内東京市附近の屠場なる三輪、大崎、曳船三ヶ所に於て屠殺せらるるもの大略 44,659 頭に達す此等屠獸より生すべき貴重なる薬品の原料にして有用に使用せらるるものは極めて一小部分にして其大半は之を放棄して顧るものなし若夫本品を適當に収集するの道を講せば此數量は是か成分研究并に製薬の原料として必ずしも尠少にあらざるへし而して此原料を使用し外國製品と諛抗し得べき薬品の製出に努力し之か自給自足の道を講するに於ては蓋し利する所鮮少ならざるへし

當所に於ては前記諸項に鑑み各所に散在せる屠場より原料の供給を受け之を以て製薬に従事するものとして立案し先づ治療用薬品の製造方法を調査し次て之れか成分研究の域に進まんとす以下治療用劑の製造方法に就き次の各項に分ち陳述すへし

1. 腦下垂體の採取及防腐
2. 腦下垂體乾燥並精撰
3. 浸出液の製造並に精製

4. 實 験
5. 總 括

1. 腦下垂體の採取及防腐

腦下垂體は之を屠場に委嘱して採取したり其法頭骨は鋸を以て之を縦斷し又は斧或は類似の器具を用ひて之を破解して摘出するものなり但し本文の製薬原料としては屠獸の何たるを問はず摘出したる腦下垂體は之を原料として使用し得べきか如しと雖も牛馬以外の動物より得たる處のものは其形過小にして使用甚だ困難なり右の理由に依り本製造試験に於ては便宜上専ら牛より得たる腦下垂體を以てせり而して腦下垂體エキス製造の方法としては先づ新鮮なる原料に就き其後葉部を分離し之を浸出に附し製出するを普通とす然れ共此方法は多數の肉用獸類を系統的設備の下に屠殺所理し得べき屠場に於て原料を採取する事に依り實行せらるべきも既に前條記載せるか如き極めて小規模にして各地に散在せる屠場より原料の供給を受け製造に従事せんには之か原

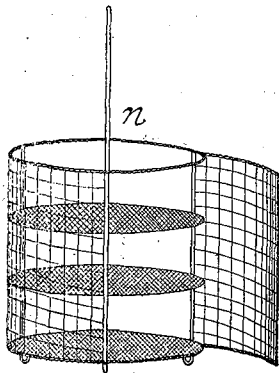
料の採取及製造方法に至りても亦是等の状況を參酌せざるへからず於茲本文製造試験に於ては極力此等周圍の狀勢に投合せる方法に準據せんか爲腦下垂體中の有效成分を損失せしめずして之を貯藏し得へき良法を得るに務めたり此方針に従ひ種々の實驗を遂げ結局腦下垂體は先づ之をクロロフォルムに浸漬し防腐法を施したる後屠場より實驗室に廻附して乾燥貯藏するときは良く其目的を達し得へきを認めたり即ち次の如し

屠場には先づ半はクロロフォルムを満したる適當大の廣口壺を送附し置き頭骨の内部より腦下垂體を摘出するや直ちに之を該壺内に投入せしむ斯くして漸次に之を投入し終に壺内腦下垂體の重積に據りクロロフォルムに接觸し能はざるものあるに至りたる場合には振盪に依り壺内の物質をして上下に其位置を交換せしむへし此操作を行ひ壺口を密栓し保存するときは長時間新鮮なる血色を保有し毫も變質の憂なく極めて安全に之を貯藏することを得而も其有效成分に何等の障礙を與ふる事なし

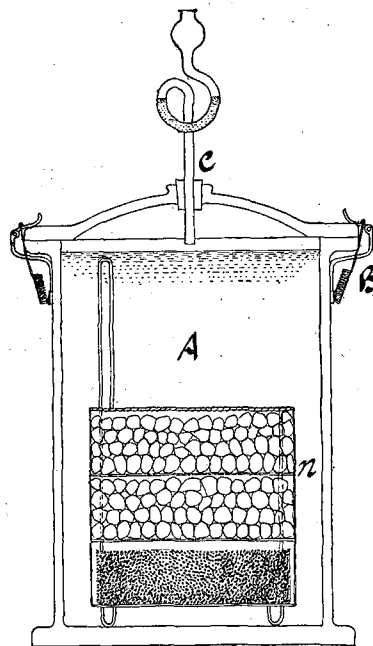
2. 腦下垂體の乾燥並精撰

前記の方法に據り防腐處理を行ひたる腦下垂體は之を實驗室に廻附せしめたる後ク

第一圖



第二圖



ロロフォルム中より取出し其各個に就き他の不要なる組織を剪去し次て之をエーテルエキスカートル中に乾燥せしむ

此目的に使用すべきエキスカートルは Stanek 氏 (Zeitch. f. physiolog. Chem. II. 1911.) の報告を參照して製作したるものにして圖に示すか如き構造を有するものなり即 A は極めて良好の磨り合せを有する蓋附硝子製

圓筒よりなりBなるスプリング附金物に依り密封し得らる蓋の中央Cなる口には一の水銀を盛りたる安全漏斗を具ふ而して其内部には金屬線を以て製作したる網棚Nを裝す而して其最下部の棚には布袋に包みたる鹽化カルチウムを置き上段二個の棚には載するに乾燥に附すへき腦下垂體の布袋に包みたるものを以てす而して此の器内にエーテルを満し物質を沈漬せしめ放置するものなり然るときは腦下垂體中の水分は漸次接觸せるエーテル中に吸収せらる而して濕分を吸収したるエーテルは比重の増加に依り下降して新なるエーテルと其位置を交換し斷へす物質中の水分を奪取す斯くして濕潤せるエーテルは間斷なく追時に下降し終に下段の鹽化カルチウムに達し是れに接觸して其水分を放ち乾燥せられて直上し循環的に物質に觸れ水分を吸収し之を乾燥を促す

今本法に據り原料たる腦下垂體の乾燥を行ひたる成績を舉ぐれば次の如し而して茲には一乾燥操作毎に500個の腦下垂體を用ひたり先づ500個の腦下垂體は之を上部2段の棚上に分置し最下の棚に鹽化カルチウム900gを置きたる後エーテル2250ccmを満し冷所に放置するときは鹽化カルチウムは漸次に物質中の水分を吸収す而して約24時間を経過するときは終に著しく濕潤するに至るを以て之を新鮮なるものと交換すへし（此際鹽化カルチウムをして溶解するに至る迄水分を過飽せしむるときは其交換に際し著しく手數と時間とを要し爲めにエーテルの損失を招致するか故に其以前に於て之を交換するに注意すへし）次て尙24時間を経過せば腦下垂體は殆ど全く乾燥に至るべきを以て之を取出し附着せるエーテル分を蒸散せしめて之を乾燥を終了す乾燥器内のエーテルは損失したる部分を補充し十數回反覆之を使用し得而して終に著しく不潔となりたる場合は蒸餾に依り之を清淨ならしむ此操作に使用するエーテルは蒸餾清淨等の損失を合算するも使用量の約3割減なりとす茲に乾燥して得たる腦下垂體は淡灰褐色を有し其形殆ど乾燥前の大きさに均しき外形を有す而して本品は極めて強靱なる皮膜を以て被包せらるるを以て小刀及ピンセットを用ひ注意して之を剝除すれば類

第三圖



白色にして尖端に臍點を有する一面稍扁平にして不整圓形の球子を得へし此臍は腦下垂體漏斗の部分なり即ち圖に示すか如き位置（扁平部を下向とす）に之を支持し矢を以て示せる稍凹陷部に刀尖を挿し軽く下方に拗するときは恰も種子の胚乳を兩分

するに均しく前葉及後葉を完全に分離せしむることを得へし

以上の方法に従ひ新鮮腦下垂體 500 個を乾燥し收得する乾燥物の數量を表示すれば次の如し

第二表 腦下垂體乾燥物の得量

回 數	新 鮮 腦 下 垂 體 (個)	乾燥物の收得量 (g)		後 葉
		全 葉	前 葉	
1	500	141.0	117.1	23.9
2	”	134.4	111.6	22.8
3	”	144.8	119.9	24.9
4	”	144.9	119.9	25.0
5	”	149.4	123.1	26.3
6	”	157.2	132.7	24.5
7	”	143.7	120.0	23.7
8	”	140.0	117.5	22.5
9	”	142.4	119.3	23.1
10	”	145.7	121.8	23.9
合 計		1,453.5	1,207.9	240.6
平 均		145.4	120.8	24.1

備考 本製造試験の材料たる乾燥後葉は新鮮物に對し平均收得量 20.4% にして新鮮全葉に對し 2.8% 乾燥全葉に對しては 16.5% なり

茲に得たる後葉の部分は尙 3% 内外の脂肪分を含有するか故に先づ之を粉末となし更にエーテルを用ひて充分脱脂したる後硝子壺に納めエキスカートル中に貯藏す此粉末は類黄灰色にして特異のホルモン臭を有し極めて長時の貯藏に堪へ其效力を保有するものなり

本乾燥方法は腦下垂體エキスの製造に應用して極めて便利なりと信す以下其有利なる諸點を摘録す

1. 防腐、脱脂、乾燥を同時に行ひ得他の乾燥方法に比し極めて迅速に乾燥し有效成分に毫も影響を與へず

2. 新鮮なる腦下垂體に就きては前葉及後葉の分離爾く容易ならずと雖も此方法に據るときは何等の困難を感せず又爾他の乾燥法に従ふときは腦下垂體の實質恰も角質様となり前、後葉の分離益々困難なるのみならず間々其有效成分に影響す
3. 此方法を適當に利用せば遠隔の地より材料の集中容易となり製造又は研究上大なる利益あり然れ共點火し易きエーテルを使用せざるへからざる一事は本法の一大缺點なりと雖も適當なる設備により自ら其危險を回避するの道あるへし

3. 腦下垂體浸出液の製造法

腦下垂體浸出液の製造方法としては單に水を以て浸出する法生理的食鹽水又は諸種の酸類を用ひて浸出する方法等を試み其何れの方法に據るも良く目的を達し得べきを認めたりと雖も本文に於ては稀醋酸を用ひ浸出する方法を採用せり而して此浸出液中に含有する蛋白其他の雜分を除去せんか爲めには醋酸ウラニール、磷ウオルフラム酸、タンニン酸、醋酸鉛、昇汞、酸性白土等諸種の試薬を用ひ試験し結局醋酸ウラニール及タンニン酸以外の諸品は有效分を損失し又は操作不便なる等の缺點あるを認め結局醋酸ウラニールを使用することに決定せり而して浸出液の製出は 10 g の乾燥粉末を使用するの規模を以てしたり

乾燥脱脂法を行ひたる粉末 10 g を適當のコルベンに取り約 10-20 倍量の 0.5% 稀醋酸を注加し還流冷却器及寒暖計を裝置して 50-60° の低温にて約一時間浸出したる後吸引濾過し殘渣には更に 10 倍量の稀醋酸を注加し尙 2 回反覆溫浸す然るときは有效成分の殆ど全部を浸出するを得其殘渣に就き試験するも子宮收縮及血壓昇騰の作用全然陰性となるに至る於茲全浸出液を合併し減壓蒸餾に附し略 $\frac{1}{4}$ 量に濃縮してエルレンマイヤーコルベン中に取り之に醋酸ウラニール溶液 (4%) 20ccm を徐々に注加し攪拌するときは蛋白質及磷酸鹽類の殆ど全部は茲に類黃白色絮狀の沈澱となりて析出するに依り暫時靜置したる後吸引濾過洗滌す此溶液は有效成分の全部を溶存し沈澱物は毫も作用ある物質を保有することなし次に過剰のウラニール分を除去せんか爲約 80ccm の水酸化バリウム (3%) を注加し析出したる沈澱を濾去し更にバリウムの剩餘を驅除するの目的を以て硫酸水を用ひて正確に中和し析出したる硫酸バリウムを濾去したる後減壓蒸發に附し終に乾涸するに至らしめ次て之を滅菌的操作の下に 0.3-0.5%

醋酸水又は 500 分定規鹽酸に防腐の目的を以て樟腦を飽和したるもの或は 0.25% クロレートン(クロロフォルムアセトン)を加へたる純水 500ccm に溶解し其 1.1ccm 宛をアムプラー中に熔閉して保存するものとす

本注射液はコロイド性を有する無色透明の溶液にして蒸發するに約 0.0043 g の精製物質を含有し比重 1.0063 なりミロン氏試薬に反應なくビウレット反應亦陰性なり而して顯著なる子宮收縮並血壓昇騰の作用を有す

4. 實 驗

前記の方法に據り製出したる腦下垂體後葉エキスを就き子宮收縮、血壓昇騰作用及毒力並に妊娠せる動物に對する作用に就き試験を施行したる成績を舉ぐれば次の如し但し本實驗に於ては濃度の種々異なる製品を使用したり

a 子宮收縮實驗

子宮收縮の試験は試験動物を屠殺し直に摘出したる子宮に就き蠕動計に據り試験するものなり本試験に使用せる装置は溝口氏(衛生試験所彙報第 24 號 226-227 頁参照)の使用せるものと同一のものを以てせるか故に茲には之を説明を省略す而して此法に據り的確なる試験成績を得んと欲せば操作中微細の注意を拂ふ可きは勿論茲に使用すべき子宮筋は試験の當初に於て假令整調の蠕動を營むものと雖も之を反覆使用に供するときは漸次に蠕動作用の減弱を來し終に之を爲め試験の價值を低下せしむる恐あり殊に一度効率強き藥物の試験に供用したる後のものにありて然りとす而して亦新たに摘出したる子宮筋にありても只單に次の試験の用に供する目的を以て之を營養液中に保存するも既に其時間の長短に依り蠕動作用自ら消長あるを免かれず故に一種の藥物に就き反覆の試験を施行し又は甲乙二種の藥物に就き其效力の比較試験を行はんとするに當りては一個の子宮組織を取り可及的正確に縦斷兩分して各々同時に用意したる二ヶの蠕動計に分装し勉めて同一要約の下に試験を行ひ反覆の使用は之を回避せざるへからす本試験に於ても是等の諸點に就き最も深重なる注意を拂ひたり

第三表 南京鼠の子宮筋に對する收縮力試験成績

試験 番 號	製 品 使 用 量			製品注入後收縮反 應を生起する迄の 時間	收縮の強 さ	收縮の持 續する時 間
	溶液ccm	乾燥腦下垂體後葉 (g)	新鮮物として (g)			
1	1	0.100	0.490	直 に	A	10分以上
2	”	0.050	0.245	同 上	A	同 上
3	”	0.030	0.147	同 上	A	同 上
4	”	0.020	0.098	同 上	B	同 上
5	”	0.010	0.049	同 上	C	同 上
6	”	0.005	0.025	同 上	C	同 上
7	”	0.025	0.123	同 上	B	同 上
8	”	0.020	0.098	同 上	C	同 上
9	”	0.020	0.098	同 上	B	同 上
10	”	0.020	0.098	同 上	B	同 上

第四表 不妊白鼠及家兎の子宮筋に對する收縮力試験成績

試験 番 號	製 品 使 用 量			製品注入後收縮反 應を生起する迄の 時間	收縮の強 さ	收縮の持 續する時 間	
	溶液ccm	腦下垂體後葉 乾燥物	新鮮物として (g)				
1	1	0.100	0.490	直 に	A	10分間以 上	
2	”	0.500	0.245	同 上	A		
3	”	0.041	0.200	同 上	A	同 上	曲線圖第 1 號参照
4	”	0.030	0.147	同 上	B	同 上	
5	”	0.020	0.098	同 上	B	同 上	曲線圖第 2 號参照
6	”	0.020	0.098	同 上	C	同 上	
7	”	0.020	0.098	同 上	B	同 上	
8	”	0.020	0.098	同 上	C	同 上	
9	”	0.020	0.098	同 上	B	同 上	
10	”	0.020	0.098	同 上	B	同 上	
11	”	0.005	0.025	同 上	C	同 上	
12	”	市 販 品	A	同 上	B	同 上	曲線圖第 3 號参照
13	”	市 販 品	B	同 上	C	同 上	曲線圖第 4 號参照

備考 第 1 表及第 2 表の試験は内容 100ccm の圓筒を有する蠕動計を用ひ行ひたるものなり而して收縮の強さなる欄に標示せる A B C の符號は A 強直性 B 強直性なるも間もなく蠕動を初めたるもの C 初めより收縮反應を起して蠕動を營めるものなることを示す

第 9 號並第 10 號は家兎の子宮筋を用ひ試験したるものなり

第 12 號及第 13 號は参考のため市販品二種類に就き試験したる成績なり

以上の試験成績に據れば前法に據り製出したる腦下垂體後葉のエキ스는其試験各號に於て使用したる子宮筋の南京鼠、白鼠、家兎たるの如何を問はず藥品使用分量の多寡に従ひ之れに對應する強さの收縮反應を生起せしむるを認めたり

b 血壓昇騰の試験

腦下垂體後葉のエキ스는前記の子宮筋收縮作用あると同時に血壓昇騰の作用を并有せざるへからず依て次項に於て前陳の方法に依り製出したるエキスが果して此要求に適合せるものなるや否の試験を行ひたり此試験は家兎に就き之れを行ふを普通とす而して試験動物には先づ其皮下に一定量のウレターンを注射し睡眠状態に至るを待ち之れを動物固定器上に仰臥の位置に四肢及頭部を固定し左側頸動脈を露出せしめて水銀マノメーターに連結し此器の媒介に依り血壓の變化をキモクラヒオンに裝したる燐煤紙上に描寫せしむるものなり以下其試験成績を表示すへし

第五表 血壓昇騰作用試験成績

試験 番號	試験に使用した る家兎の體重(g)	製 品 使 用 量			血 壓		持續時間 (分)	
		溶液 ccm	腦下垂體後葉(g)		最高 mm	最低 mm		
			乾燥物	新鮮物として				
1	1890	1	0.020	0.098	136	78	3	曲線圖第 5 號参照
2	2100	„	0.010	0.049	140	108	4	
3	1910	„	0.020	0.098	122	82	7	
4	2000	„	0.025	0.122	123	98	5	
5	1767	„	0.005	0.025	112	76	10	
6	1880	„	0.010	0.049	144	110	3	
7	1950	„	0.020	0.098	113	66	4	
8	1870	„	0.025	0.122	114	72	5	曲線圖第 6 號参照 曲線圖第 7 號参照
9	1950	„	0.030	0.147	138	112	4	
10	2050	„	0.020	0.098	120	97	6	
11	2050	„	市販品	A	104	68	4	
12	1900	„	市販品	B	104	84	4	
13	2500	„	市販品	C	130	82	3.5	

備考 表中第 11 號—第 13 號は參考に資せんか爲め市販品に就き試験を行ひたるものなり

以上試験の成績に據れば其試験各號の製品は良く血壓昇騰作用を有し且つ其作用の持續又良好なるを認む

c 妊娠動物に對する分娩試験

本劑の分娩促進作用は蓋し治療上に於ける最も主要なる效用の一なるか故に前記の製造方法に據れる製品は之に就き其効果を檢定するの必要ありと認め次の試験を行ひたり試験動物としては妊娠期の各相異なる南京鼠及白鼠を用ひ種々異なる分量の製品を其皮下に注射したる後分娩に至る迄の経過を觀察したり之れが成績を表示すれば次の如し

第六表 妊娠鼠に對する分娩試験成績

試験 番號	試 動 物	試験動物の體 重(g)	製 品 總 使 用 量			注射した る回数	注射後分 娩終了迄 の時間 (時)	分娩兒 の頭數	分娩兒 の狀態	分娩後母 體の 経過
			溶液 ccm	腦下垂體後葉 (g)						
				乾 燥 物	新鮮物として					
1	南京鼠	39	2.0	0.040	0.196	2	8	6	早産死	健康
2	”	35	1.5	0.030	0.147	2	6	8	同	”
3	”	40	1.0	0.020	0.098	2	4	10	生 育	”
4	”	61	1.25	0.025	0.122	3	8	6	早産死	”
5	”	36	1.0	0.020	0.098	2	24	7	同	”
6	”	35	1.0	0.020	0.098	2	4	8	生 育	”
7	”	38	1.0	0.020	0.098	1	8	6	同	”
8	白 鼠	235	1.0	0.020	0.098	3	6	10	早産死	”
9	”	220	1.25	0.025	0.122	2	7	8	生 育	”
10	”	215	1.0	0.020	0.098	2	24	7	早産死	”
11	”	228	1.0	0.020	0.098	3	8	6	生 育	”
12	”	239	1.0	0.020	0.098	2	6	6	早産死	”
13	”	235	1.0	市 販 品	A	2	7	8	生 育	”
14	”	228	1.0	市 販 品	B	3	12	8	早産死	”

備考 表中注射回数の欄に記載したる數字は製品總使用量欄中に記載せる分量の溶液を或る時間の間隔を置き分ち注射したる回数を示す

試験番號第 13 及 14 は參考として市販の品に就き試験を遂げたる成績とす

以上試験の成績に據れば本製品は良く分娩促進の作用を有し本品の注射に依り妊娠動物は妊娠期の早きものと否とに不拘何れも必然的に分娩を招致し治療上卓越なる効力を有するものなることを認めたり

d 腦下垂體エキスの毒力試験

本文の製造方法に準し製出したる腦下垂體エキスを治療上實際の用に供せんには尙

製品の毒力如何に就き一應の試験を遂行するの要あるへし即試験動物として南京鼠、白鼠、家兎等を使用し本製品の種々異なる分量を其皮下に注射し生起する症状に就き観察を行ひたり其成績次の如し

第七表 腦下垂體エキスの毒力試験

試験 番號	試験 動物	動物の 體 重 (g)	製 品 注 射 量 (腦 下 垂 體 後 葉 「g」)				製 品 注 射 後 の 症 狀
			體 重 に 對 し		體 重 1kg に 對 し		
			乾 燥 物	新 鮮 物 として	乾 燥 物	新 鮮 物 として	
1	南京鼠	18	0.300	1.471	16.7	81.9	運動不活潑となり暫時此狀況を 持續したれ共3時間後恢復す
2	”	19	0.400	1.961	21.1	103.4	略同上にして5時間の後恢復す
3	”	21	0.440	2.156	21.0	102.9	顯著に運動不活潑となり注射後 3分にして斃死す
4	”	19	0.428	2.098	22.5	110.3	同上にして40分の後斃死す
5	”	15	0.400	1.961	26.7	130.9	同上にして10分後斃死す
6	”	27	0.470	2.304	14.80	72.55	注射後運動不活潑となるも5時 間後恢復
7	”	25	0.500	2.451	20.00	98.04	同上約12時間後恢復
8	白鼠	145	1.500	7.353	10.30	50.49	同 上
9	”	120	1.000	4.901	8.30	40.69	同上7時間後恢復
10	家兎	1,890	0.150	0.735	0.07	0.34	同上3時間後恢復
11	”	2,000	0.180	0.882	0.09	0.44	同上6時間後恢復

備考 表中家兎に就きては特に耳殻靜脈に注射したり

右試験の成績に據れば腦下垂體後葉の成分は是れか大量を動物に注射するも特に認む可き症状を呈することなく只に運動不活潑なる症状を惹起し此症状も時間の経過に伴ひ漸次恢復に至る而して前表南京鼠に就き試験したる七例中三例の斃死に至りたるものありと雖も此等は皆極度の大量を注射したる結果と認め得べく即ち其注射量の最大なるものに至りては實に體重 1kg に對し乾燥腦下垂體後葉の 26.7g に相當する分量に及へり其他白鼠に就きても略同様の結果を呈す而して家兎に對し本表示す所の數量は稍小量なるに過くるの觀ありと雖も此試験は特に靜脈内に注入したるものなるに於ても本品の毒力極めて小なるの全豹を窺ふに足るへし

e 治療用腦下垂體エキス効率標準の決定

以上敘述したる處に據り本文の製造方法に據り製出したる腦下垂體エキスは之れに對し治療上に要求せらるる藥理作用を完全に具備し毫も缺る處なく實際上の効果を疑

ふの余地なきものと信す然れ共之を臨床醫家の手に委するに當りては宜しく確固たる方法に依り其効率を測定して之れか標準を決定し常時不變の効率を具ふる製品を供給するの要あり

成書記載する所に據れば腦下垂體のエキ스는其製品 1ccm 中新鮮後葉體 0.2g に相當する成分を含有せしむるを以て普通とせり然るに腦下垂體は假令同一種の動物體より摘出したるものと雖も其大さ甚だ不同にして大なるは 3g に餘り小なるものに至りては僅かに 1g 内外に過ぎざるものあり而して其有效成分の含量にありては如上の不同は之れ無かるへしと雖も亦多少の差異あるへきを推定するに難からず尙又之か新鮮度の異同に至りては其效力の強弱に至大の關係を生すること勿論なるべし之を以て之を見れば前記の分量に準し製造したる治療液は其効率不同なること當然にして使用上の不利甚だしきものと云ふへし要するに前記の分量は單に製品の濃度を示すに止まり其効率を指示する上に於ては何等の意義あるを認むること能はす本文の試験に於ても最初先づ此記載に準し溶液を製出し各種の實見を行ひたるに殊に子宮筋收縮試験に於て其作用甚だ強きに失し本液の作用に依り子宮筋は直に強直的收縮を來し久時其状態を持續せり（曲線圖第一號參照）斯る製品は治療用として使用上間々危険を伴ふものなしとせず故に本品の製造に當りては宜しく效力檢定の標準を一定し毎常同一効率の製品を得るの道を講すべきものなるへし以上の目的に添はんか爲め當所製品に就きては次の方法に従ひ最小作用量の檢定を行ひ更に臨床醫家に最も信用ありと稱せらるる外國製品（パークデヴキス社製市販品を採れり）に就きて亦同様の實驗を逐け其成績を比較して以て効率標準の決定に便する處あらんとす

最 小 作 用 量 の 檢 定

茲に最小作用量と稱するは子宮筋に對し收縮作用を生起せしむるに必要な腦下垂體後葉の最小限度の量を言ふ其檢定方法は次の如し先づ一定の割合を以て有效成分を溶存せる腦下垂體後葉の浸出液を製出す本液は勿論子宮筋に對し強力なる收縮作用を有す今之を漸次一定度に稀釋しつつ其 1ccm を取り毎回子宮筋に對する收縮作用を檢定するに檢液の稀釋度高まるに従ひて生起する作用漸次に減退し終に或稀釋度に到達せば最早何等の作用をも呈することなきに到るを認むへし然らば最小作用量は即ち此

稀釋度と之れが直前に使用したる稀釋度との中間何れにか存在するものなるべきに依り適宜に稀釋倍數を接近せしむる等の處置を行ひ更に試験を遂げ終に之を決定するものなり如上の實驗は數回之を反覆して其成績を平均し以て可及的精確ならんことを期せり以下其成績を表示すれば左の如し但し試験に供したる子宮筋は不妊白鼠より摘出したるものを使用したり

第八表 子宮筋に對する腦下垂體後葉の最小作用量檢定試験成績

(甲當所製品)

原液の採取量	原液を稀釋したる倍數	腦下垂體後葉の量 mg		子宮筋に對する作用の有無						
		乾燥物として	新鮮物として	第一回試験	第二回試験	第三回試験	第四回試験	第五回試験	第六回試験	第七回試験
1ccm	其まゝ	20.000	98.039	+	+	+	+	+	+	+
”	100	0.200	9.804	+	+	+	+	+	+	+
”	200	0.100	4.902	+	+	+	+	+	+	+
”	400	0.050	0.245	+	+	+	+	+	+	+
”	800	0.025	0.123	+	+	+	+	+	+	+
”	900	0.022	0.108	+	+	+	+	+	+	+
”	950	0.021	0.103	+	+	+	+	+	+	+
”	1,000	0.020	0.098	+	+	+	+	-	+	+
”	1,050	0.019	0.093	-	+	+	+	-	-	+
”	1,100	0.018	0.088	-	-	-	-	-	-	-
最小作用量 (原液の稀釋度を以て表示す)				1,000	1,050	1,050	1,050	950	1,000	1,050
平均 (同)				1,021						

腦下垂體後葉乾燥物として 0.0196 mg

新鮮物として 0.0960 mg

備考 本表の成績は 100ccm の圓筒を有する蠕動計を用ひ行ひたるものなり而して + は收縮作用を現はし - は之れを現はさざるを示す

以上試験の成績に據れば當所製造に係る腦下垂體後葉エキスの最小作用量平均數は原液を 1,020 倍に稀釋したる點にあり之れを腦下垂體後葉の量に換算すれば新鮮物として 0.096mg 乾燥物としては 0.020mg に相當せるを認めたり

次に前記試製品の試験成績との比較に供せんか爲めパークデヴエキス社製市販品に就き前條と同一の實驗を行ひたる成績を表示すれば下の如し

第九表 子宮筋に對する最小作用量檢定試験成績

(乙パークデグキス社製市販品)

原液採取量	原液を稀釋したる倍数	腦下垂體の量 mg		子宮筋に對する作用の有無						
		乾燥物として	新鮮物として	第一回試験	第二回試験	第三回試験	第四回試験	第五回試験	第六回試験	第七回試験
1ccm	其まゝ	不 明	不 明	+	+	+	+	+	+	+
”	100	”	”	+	+	+	+	+	+	+
”	200	”	”	+	+	+	+	+	+	+
”	400	”	”	+	+	+	+	+	+	+
”	800	”	”	+	+	+	+	+	+	+
”	900	”	”	+	+	+	+	+	+	+
”	950	”	”	+	+	+	+	+	+	+
”	1,000	”	”	-	+	+	+	+	+	+
”	1,050	”	”	-	-	+	-	-	-	+
”	1,100	”	”	-	-	-	-	-	-	+
最小作用量 (原液の稀釋度を以て表示す)				950	1,000	1,050	1,000	1,000	1,000	1,000
平 均 (”)				1,014						

備考 本表の成績は 100ccm の圓筒を有する蠕動計を用ひて行ひたるものなり而して+は收縮作用を現はし - は之を現はさざるを示す

右の試験成績に據ればパークデグキス社製市販品の最小作用量平均は其原液を 1,014 倍したる點に存す従て其治療液 1ccm 中には最小作用量(原料の量不明)の 1,014 倍に相當する有效成分を含有せしめたる割合なることを證明し得たり茲に於て當所製品も亦此標準に據り製出することに決定したり

次に前記實驗に基き實際上の製造行程を略述すれば次の如し即ち原料たる乾燥腦下垂體後葉の一定量を採取し前文の製造方法に従ひ稍濃厚なる溶液を作製し其 1ccm を取り最小作用量の檢定を行ひ該液の幾何倍が最小作用量に相當するやを檢するときは同時に之れに相當すべき原料の重量をも算出し得べきを以て此數量に稀釋倍數を乗するときは製品 1ccm 中に含有せしむべき有效成分に該當すべき原料の重量を得へし依て先の濃厚液は之れを稀釋して此割合に達せしむるときは極めて簡単に治療液の製造完了し得へし

f 當所試製品と各種市販品の諸試薬に對する反應の比較

以上の記述に據り本文の製造方法に據り製出したる治療用腦下垂體のエキ스는諸般の實驗に於て優良の作用を示し外國製品に對して更に遜色なきを認めたり以下尙其外

觀其他二三の試薬に對する反應を示し之を比較すること次の如し

第十表 本文の製造方法に據り得たる品と二三市販品
との外觀及反應の比較試験成績

製品の種類		當所製品	市販品 A	市販品 B	市販品 C	市販品 D
反 應	外 觀	殆無色透明	殆無色透明	殆無色透明	殆無色透明	殆無色透明
	反 應	酸 性	酸 性	酸 性	酸 性	酸 性
	パウルリー氏 デアツォ反應	著 明	著 明	著 明	著 明	著 明
	ミルロン反應	殆無シ	著明又は微	著明又は微	著明又は微	著明又は微
	ビウレット反應	殆無シ	僅 微	僅 微	僅 微	僅 微
	クサントプロテイン 反應	僅 微	僅 微	僅 微	僅 微	僅 微
	醋酸ウラニールに對 する反應	殆無シ	著明又は微	著明又は微	著明又は微	著明又は微

以上の比較試験成績に據れば市販品にありては蛋白質の除去未だ全からずして製品の種類に依りては諸試薬に著明の反應を生起するものあり又然らざるものと雖も僅微の反應に至りては殆ど之を缺くものなし當所製出のものにありては殆ど之等試薬に反應を認むることなし

5. 總 括

以上各項に於て縷述したる所の概要を摘録すること下の如し

1, 本文製造試験に於ては之れが原料となるべき腦下垂體を全国各地に散在する屠場に於て採取せしめて一所に集中し治療用薬品の製造を行ふの計畫を以て立案したるが故に原料の防腐、乾燥等の研究に力を致し終に原料を鹽化カルチウムと共にエーテル中に沈漬して乾燥せしむる特殊の方法を應用せり此方法は只一の操作に依り原料の防腐、乾燥、脱脂を兼ね而も乾燥迅速にして一般乾燥方法の通弊たる物質を角質様に變化せしむることなき特徴を具ふ

2, 上の方法に據り乾燥したる腦下垂體は弾力性ある塊となり前葉及後葉の分離極めて容易にして有効成分を完全に保有し且つ爾後長時の貯藏に依り其效力を減退せらるることなし

3, 前記の原料を用ひ製出したるエキスに就きては藥理的各條項の實驗を遂げ治療用薬品として具備せざる可らざる要項に缺くる所なきものなることを確めたり

4, 本品は治療薬として之れを臨床醫家に供給するに當りては宜しく確固たる標準に據り効率を検定し常時同一力價の製品を出すに勉むべきこと勿論なり然らば其標準を何れに求むべきか若し現に多數の臨床醫家に依り稱用せらるる製品にして信用に値すべき製品の存するあれば取て以て基本とし是と同一力價の製品を製出せば需給兩者共に便宜にして捷經たるべきの見地の下にパークデヴヰス社製市販品を基本と定め試製品と並行して最小作用量の検定を行ひ其成績を比較して以て製品効率の標準を決定し且つ常時不變の力價を保有する薬品を供給するの方針を決定したり

5, 以上各項の施行に依りては經濟上並に其品質に於て外國製品と拮抗し得べき製品を得ること可能なるを確めたり

腦下垂體の有効成分に就きては既に本文原料の條下に於て記述したる幾多研究業績の存するあるも今尙完璧の域に到達せるものと稱し難きに似たり依て吾人は前記の方法に據り集めたる原料より得たる結晶性並に無晶形成分に就き藥理學的實驗と併行して是か研究を續行中に屬するを以て他日更に報告を再びするの期あるへし

次に本報告諸般の實驗に於てキモクラヒオンの回轉燐煤紙上に描寫せしめたる曲線圖を掲出して參考に供す

曲 線 圖 の 解 説

1. 子宮筋收縮作用試験 (不妊白鼠の摘出子宮筋を用いたるもの)

第一號 試製品 1ccm 中乾燥腦下垂體後葉 0.041g (新鮮物として 0.2g) に相當する有効成分を含有するものを作用せしめたるもの其作用強力に過ぎ子宮筋は強直性收縮をなし久時其状態を持續す

第二號 試製品 1ccm 中乾燥腦下垂體後葉 0.02g (新鮮物として 0.098g) に相當する有効成分を含有せしめたるもの子宮筋は強直性收縮を行ふも間もなく蠕動を起す本文に於て最小作用量を檢定し且つ次に掲ぐるパークデヴヰス社製市販品と同一效力なりと認めたるもの

第三號 パークデヴヰス社製市販品に就き試験したるもの

第四號 内地製市販品に就き試験したるもの 以上第四表参照

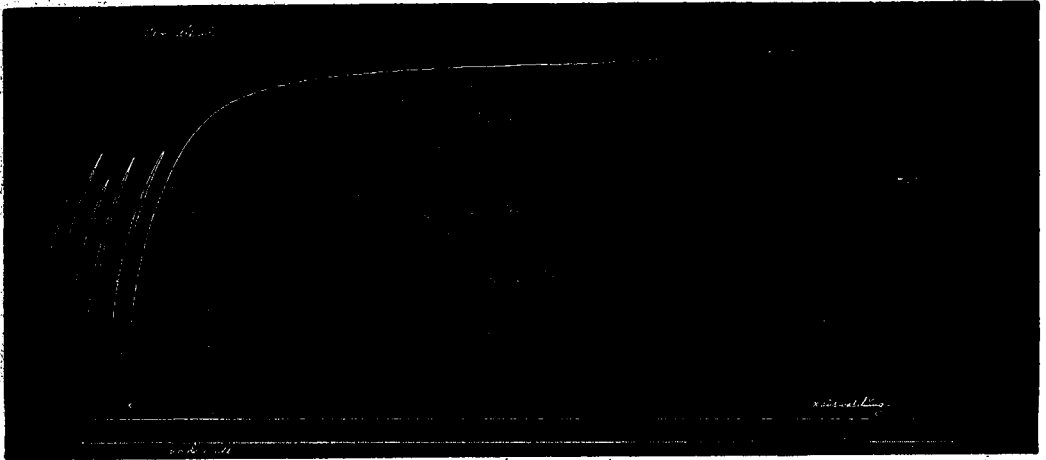
2. 血壓に對する試験

第五號 當所製品 1ccm 中乾燥腦下垂體後葉 0.02g (新鮮物として 0.098g) に相當する有効成分を含有せるもの、家兎 (牝體重 2,050g) の血壓に對する作用を示せるもの

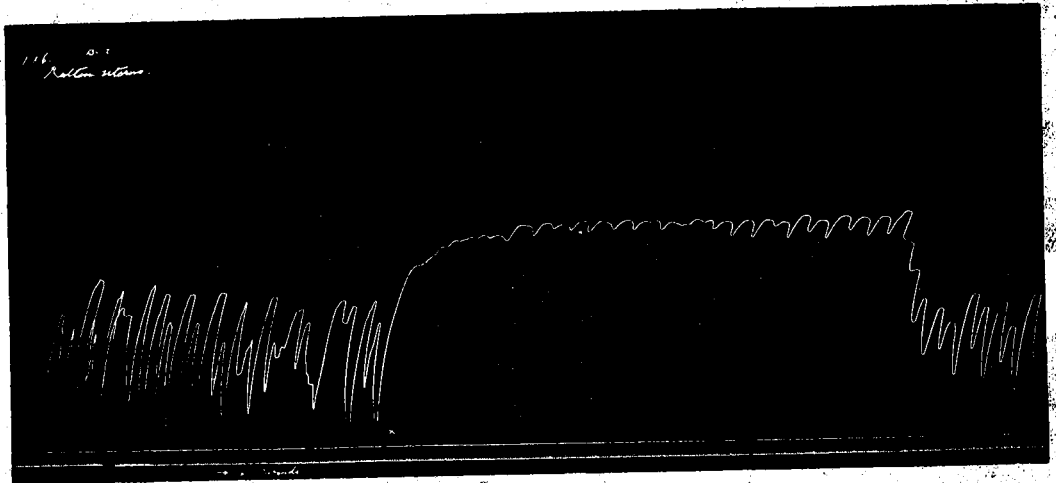
第六號 前と同一の試製品の家兎 (牝體重 1,910g) の血壓に對する作用を示せるもの

第七號 市販品A號 1ccm の家兎 (牝體重 2,050g) の血壓に對する作用を示せるもの 以上第五表参照

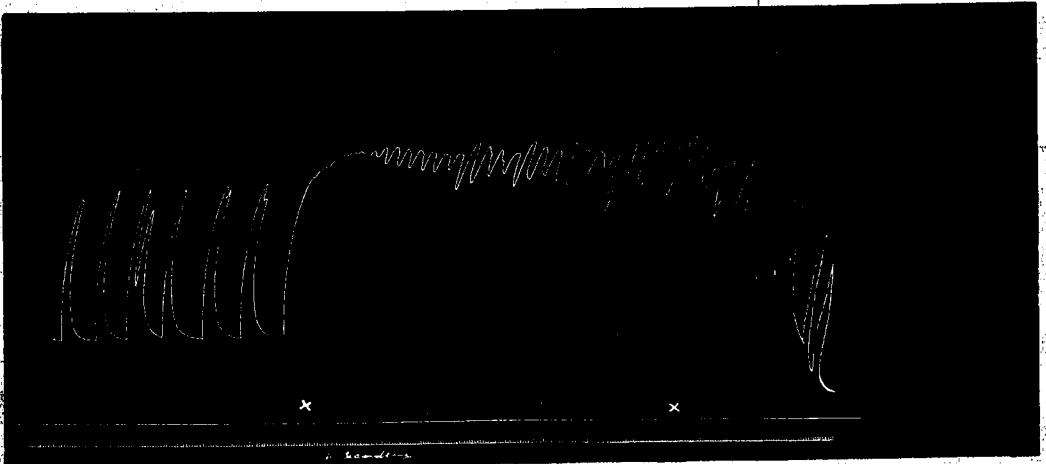
第一號



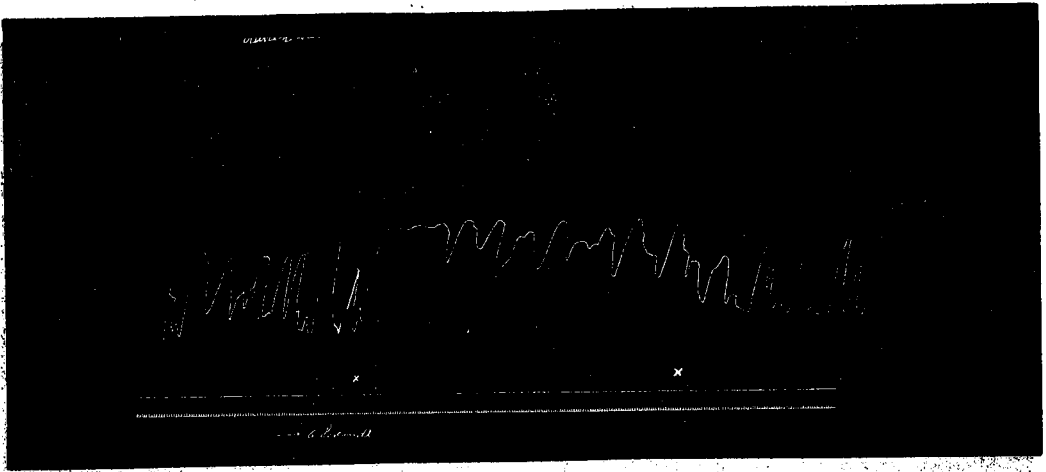
第二號



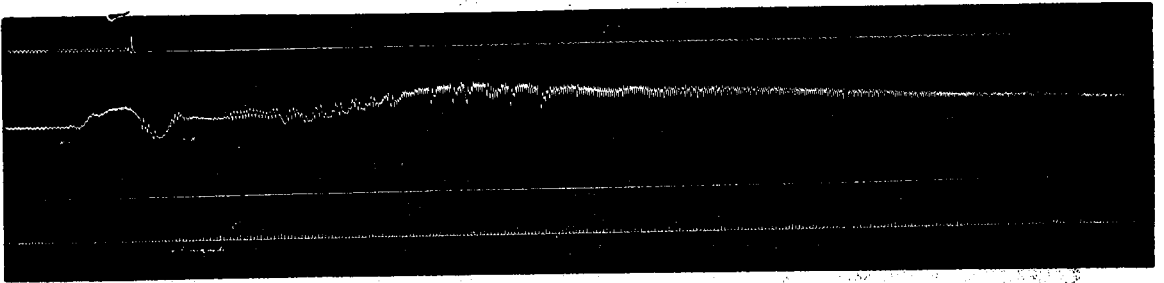
第三號



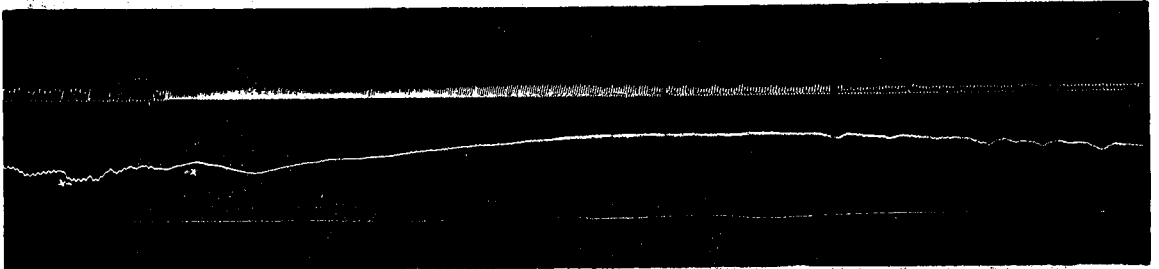
第 四 號



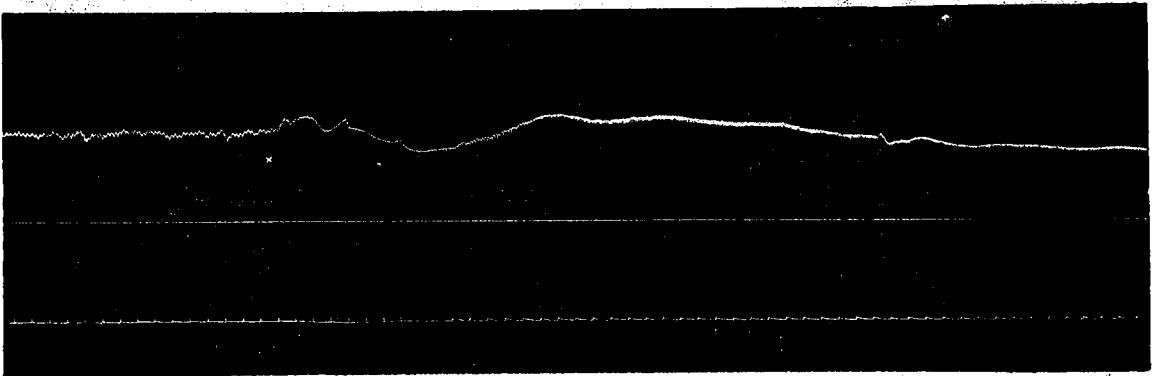
第 五 號



第 六 號



第 七 號



テオフィルリン製造試験成績 (第三報)

技 師	吉 富 英 助
技 手	宮 永 謙 介
技 生	山 田 貞 元

大正八年五月廿六日官報にてテオフィルリンの製造試験成績を報告し又大正十三年十一月廿六日官報にて同製造試験成績の第二報とも云ふ可き成績を報告せり

小官等は更に其製造試験を續行中一二の改良せし點あるが故に茲に其要點のみを報告せんとす

大正十三年十一月廿六日日付にて發表せる方法に據りヨードを接觸劑とし四鹽化炭素及ニトロベンツォールの混合液を使用し反應溫度を常に一定にして作用せしむる時は常に殆ど白色の8クロールテオフィルリンを製する事を得れ共反應の具合によりて時に着色せる製品を得る事あり然れ共若し僅かに着色せる製品なれば其まゝ還元してテオフィルリンとなしたる後精製すれば可なれども着色の度合余りに濃厚なる時は一旦精製して後還元する方が可なるべし

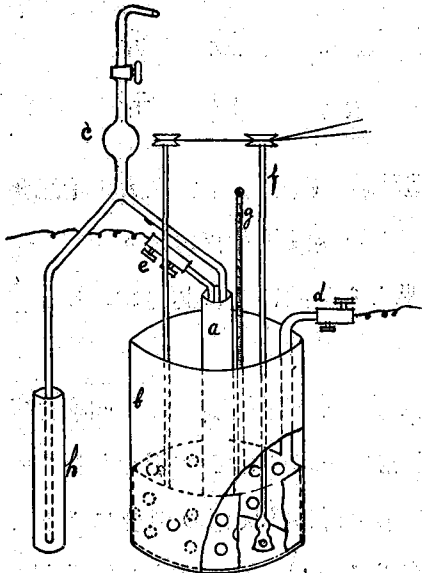
從來の文献に徴するにクロールテオフィルリンの精製法としては2%の苛性ソーダ溶液に溶解し獸炭を加へて溫時に濾過し後鹽酸を加へて再び析出せしむる方法あり然るに苛性ソーダ液を溫時に濾過して獸炭を分離せしむる際に其の濾過割合に緩慢なり故に小官等はそのアルカリ溶液の代りに2-3%アンモニア水を以て代用したるにクロールテオフィルリンはアンモニア水に良く溶解し濾過も亦常に容易にして好結果を得たり而かも其のアンモニア水はクロールテオフィルリンを電解後陰極硫酸溶液よりアンモニア瓦斯を以て中和し析出せしむる際に逃散するアンモニア瓦斯を水中に導き捕集せるアンモニア水を使用する事とすれば更に好都合なる可し

次に前報告に於てはクロールテオフィルリンを電解してテオフィルリンとなす場合にクロールテオフィルリン 50 g を用ひ鉛板 250 qcm を陰極とし 15 アンペアの電流を6時間通じて還元せしめたる方法を報告したれ共更に研究實驗の結果下記の方法を用

ひ更に經濟的に反應せしめ得る事を知れり

小官等は陽極液として使用する 50% 硫酸を可及的節約せんか爲め第一圖の裝置を

第 一 圖



使用せり即ち深さ 9 寸 5 分内徑 5 寸 1 分の肉厚硝子製圓筒 (b) の内壁に接して長さ 45 cm 幅 11.1 cm (面積 500 qcm) 多數の小孔を有する鉛板 (d) を裝置して陰極とし硝子製圓筒 (b) の中央には内徑 8 分 5 厘深さ 1 尺 1 寸の素燒圓筒 (a) を置き其内壁に接して長さ 11.1 cm 幅 5.5 cm (60 qcm) 多數の小孔を有する鉛板 (e) を裝置して陽極とし素燒圓筒 (a) の内容と他の硝子圓筒 (h) の内容をサイフォン (c) を以て連結し傍らに驗温器 (g) を裝置す

硝子圓筒 (b) の内にクロールテオフィルリン 100 g 50% 硫酸 2000 ccm を容れ (f) なる二個

の攪拌器を以て良く攪拌して溶解し (a) 素燒圓筒には 50% 硫酸約 60 ccm を加へ (然る時は硫酸液は陰極液と同じ高さとなる) (h) 圓筒には 50% 硫酸を同じ高さに満てサイフォンによりて連結し陰極液は良く攪拌しつつ 10 アンペアの電流を 5-6 時間通じて還元し其の後の操作は前報告と同様にせり

即ち前報告の電氣量に比し約 3 分の 1 にて充分なることを知る可し

ヒドロヒノンの電解的製法に就いて (第一報)

ベンツオールの電解酸化によるヒノンの製法に就いて

技 師 藤 岡 忠 仁

技 手 神 尾 眞 澄

第一 緒 論

ベンツオールベンツオールの電解酸化に關する研究は既にガッターマン及フリードリヒ兩氏 (B. 27. 1942 (1894)) ケンプフ氏 (D. R. P. 117251; Z. Elek. Chemie [7] 592 (1901)) フィヒテル氏 (Elek. Chem. 781 (1913)). 井上及志方兩氏 (工業化學雜誌, 大正十一年) 及最近セーウェッツ及ミオドン兩氏 (Bulletin de la Société chim., (1923) 449) によりて試みられたれど之等諸氏の得たる結果に徴すれば主成分としてヒノンを得別にケンプフ氏によりてマレイン酸, 漆酸, 蟻酸等, フィヒテル氏によりて特にブレンツカテヒン, セーウェッツ氏等によりて漆酸等の生成せらるることを報告せられたりと雖もブレンツカテヒンは單にフィヒテル氏の想像に止まり 其の他のマレイン酸等の如きは要するに一旦生成したるヒノンの分解生成物に過ぎずして之等を主要物として捕促することは目下容易の業にあらず予等もヒノンを更に電解酸化して分解を試みたれどその電流能率及物質より見たる能率共に極少なり

主成分たるヒノンに就きても其の收得率より見て注目に値するは比較的近年の研究に屬する井上氏等の報告及最近のセーウェッツ氏等の報告なれども予等の實驗によればなほ不可解不満足不可解不満足の點多多あり後述予等の研究の結果との比較を得んために今前二報告の結果を舉ぐれば井上氏等は隔膜使用のもとに稀硫酸及少量の硫酸曹達を陽極液とし, 硫酸液に比して少量のベンツオール (例へは硫酸 200ccm に對しベンツオール 10 ccm) を長時間 (例へは 30 アンペア時) 電解酸化してヒノンを結晶として捕收しセーウェッツ氏等は隔膜を使用することは同様なれども其の他は全く井上氏等に反對に少量の硫酸醋酸及硫酸鉛の陽極液に對して極めて多量のベンツオールを使用し短時間の電解を行ひて生成ヒノンをベンツオール層に溶解せしむるものにして前者は電流能率約

48% ベンツオールより見たる收得率約 60% を得後者は約 65% の電流能率を得たれど之れは電解開始後約 30 分間の能率なれば必ずしも前者に優るとも思はれず

予等は之等諸氏の報告に徴し更に電流能率及ベンツオール利用率を増進すべき必要を認めて之を企圖し若し又之を達成せずとするも其の原因の如何を確定せんとし次の諸實驗を行へり以下其の結果を報告す

報告中電流能率と記述するは使用電氣量と陽極發生瓦斯量との關係を意味するものにあらすして生成ヒノンの量と使用電氣量との關係を意味するものなることを附記す

第二 ベンツオールの精製と生成物の定量及

電解槽發生の瓦斯分析に就いて

使用ベンツオールは最純を要し若しチオフエンの如きものを含有する時は之れを含まざるものを使用する時に比しその酸素利用率に於て著しく良好なるにも關らずヒノンの生成率極めて悪しく樹脂様不明の生成量を増し電解液は特に著しく紅褐色を帶ぶ之れ明かにベンツオール以外の電解酸化が有効に行はれ同時にベンツオールの酸化が疎外せらるる證なり、予等はその夾雜物の何者なるかにつきては特に研究せざるも一般にチオフエンを假想して専らこれか除去を試みたり。従つて諸文献にある如き方法にてベンツオールを洗滌分溜しイザチン液にて定性的にチオフエンフライとなして使用す又一度電解に使用したるものは含有ヒノンを酸性亞硫酸曹達液にて還元除去したる後再び硫酸にて洗滌し分溜回収して使用す

次に予等の實驗を進むる上に就いて必要な定量法を述べんに予等は後述詳論する理由にて極めて多量のベンツオールを使用して生成ヒノンをなるだけベンツオール層に溶解せしむることに勉めしかば従つてそのヒノンを定量することは予等の實驗中最も重要視すべき操作にして種々攻究の結果容量法を以て最も確實なりとなし以下實驗中全部この方法に依れり、本法に關しては既に諸文献に記述ありヒノンを沃度加里と鹽酸とにて還元し同時に遊離する沃度をチオ硫酸曹達の定規液にて滴定し換算するものなれども予等はチオ硫酸曹達を規定するためには昇華精製したるヒノンの一定量を一定量のベンツオールに溶かしたるものを標準とし之に 10% の新鮮なる沃度加里液と約 2 定規硫酸液とを使用せり、遊離沃度に對するチオ硫酸曹達の終末反應は澱粉

糊液によりては反つて不明にしてベンツオール自身によりて容易に然も適確に之を定め得べし

かくてヒノン 0.00526-0.00540 gr/cc 若しくは 0.00108 gr/cc のチオ硫酸曹達液を作り夫々實驗に應じて使用す

電解酸化の進むに従ひヒノンは幾分硫酸層中にも溶解するが故に之が定量の必要ある時にはその硫酸の一定量を數回ベンツオールにて浸出しそのベンツオール液につきて定量せり、但し以下ヒノンの電流能率は概ねこの硫酸層含有のヒノンを無視し單にベンツオール層につきてのみ定量換算したるものにして従つて多少の誤謬あることを免かれざれども實驗の推移を見んためにはさしたる影響なし。電解終了後全體の能率を計算する時はこの硫酸層中のヒノンをも加入せり

次に予等は電解槽中の變化を知るために往々電解槽瓦斯の分析を試みたり。發生瓦斯は水素、酸素、 C_2H_2 、 CO 、 CO_2 にして之等はいづれも恒溫水を循環する瓦斯ビュレットを使用し常法に従つて定量し零度に換算す。但し大氣壓に關しては常に 760 mm と見做せり

發生瓦斯中不飽和炭化水素の量は相當あれども予等は未だ之を研究せず猶 CO 瓦斯の發生もありて之等はいづれも電解槽中の變化を想像せしむる有力なる材料なれども其の變化たるや輕々に察知すべからざれば予等は主に酸素 CO_2 及水素瓦斯に就きて定量し考慮せり

本報告中各瓦斯に就きてあげたる數量は槽外に捕收せる瓦斯に就いてなればそれを直ちに發生瓦斯の成分となすは多少の誤謬たるや勿論なれども予等は實驗中各時槽内の瓦斯を定量することは不可能なりしかば短時間 (例へば 15 分間 1 アンペア) に於ては槽外槽内共にその成分の割合に變化なきものと假定して換算せり。例へば第一時間に捕收せる瓦斯の成分の割合は第一時間に發生する瓦斯の成分の割合に等しく第二時間目に捕收せる瓦斯の成分の割合は第二時間迄に發生せる瓦斯全部の成分の割合に等しと假定せるなり。實驗によりて電解開始前豫め水素瓦斯を以て空氣に置換したる場合と然らざる場合とあり、後者にありては酸素、 CO_2 、 CO 、 C_2H_2 、 H_2 等を定量したる最後の瓦斯を窒素瓦斯となし之れに相當する酸素を前の酸素より減じて發生瓦斯の

酸素となせり

第三 電解装置と電極に就いて

予等の使用したるものは主に陰陽兩極を同室ならしめたるものなり。前記諸氏は概ね隔膜を使用して實驗を行ひたりしもたゞフィテル氏は陰陽兩極を同室にはたらかしてヒノンの更に酸化せらるゝを防げり氏はヒノンが極面に於て還元せられ電解槽中ヒノンの含量を減少するが故に不必要なる酸化を防ぐと思考したるならんもヒドロヒノン若くはヒンヒドロンは更に陽極に於てヒノンに酸化すべきが故に電解槽中兩作用交々反覆して行はれ結局の電流能率に如何なる影響を與ふべきか輕々に斷じ得ざるべし

隔膜を使用する予等の實驗は次の如し

第 1 表

	硫酸アンモニウム 5%	200 ccm	電解温度	10°
陽極室	ベンツオール	100 ccm		
	電極、鉛 (148 qcm)			
陰極室	硫酸 (比重 1.075)			
電 流	4.5 アンペア; 22.5 アンペア時			
	4-5 ボルト			
電流能率, (%)	第一時	第二時	第三時	
	24.4	28.0	30.5	
硫酸酸性の變化	27.5	41.5	58.5	
(5 ccm に就て要する 0.1 N. KOHccm)				

第 2 表

陽極室	硫酸 (10%)	75 ccm	陰極室 硫酸 (10%)	電流 { 3 Amp 12 アンペア時 3.5-4 ボルト	電解温度 10°
	ベンツオール	60 ccm			
電極、鉛 (100 qcm)					
電流能率 (%)	第一時	第二時	第三時	第四時	平 均
	17.5	35.8	24.6	19.5	24.3

以上は數多の實驗中の比較的良好なる二例にして他に硫酸濃度、硫酸曹達の添加、電流密度の大小等に就き試みし所ありしもその結果は概ねかくの如きものにしてこゝに列擧するに値せず隔膜を使用せず陰陽兩極を同室ならしめたる例に就きては後述種々の實驗について見らるべきが故にこゝには畧すへきも要するに實驗の結果は隔膜を

使用せざるを可とすることフィヒテル氏の説と同様なりき。然れどもこの際特に注目し値するは電解に伴ふ陽極液の酸性の變化にせし陰陽兩極を同室ならしむる時は之の酸性にはほとんど變化なく從て後述「硫酸の濃度」に就いて論じある如く生成ヒノンの酸化による分解若しくは縮合を減してヒノンの收量を増すこととなる故に予等は寧ろフィヒテル氏の説を此の意味に於て解釋する者なり

故に予等の實驗は概ね鉛板の陽極に對し白金線の陰極を使用し稀に鉛極と攪拌器とを兼ねたる陽極に對し鉛板銅板及槽底に水銀を盛りて陰極に代へしめたり

凡そ電極の性質と電解酸化との間には極めて密接なる關係ある事勿論なるがベンツオールは特にこの間の關係を重要視せざるべからざる理由あり。なんとなれば本酸化は單に酸化電壓の大小によりてのみ行はるるものにあらすして別に電解液と電極との接觸作用による純化學酸化に依りて行はるること本報告に専ら記述しある如ければなり

即ち本酸化は硫酸液及白金陽極に於てはその酸化電壓の高きにかゝらずほとんど行はれざるに反し硫酸液及鉛極に於てのみ著しく作用行はるるものにしてこの事に就いては既にフィヒテル氏等が反對したるにも係らず予等の實驗に於て確められたる事實なり故に白金極にて數アンペア時電解酸化して何等ヒノンの生成を見ざる時純醋酸鉛を添加して電解を繼續すれば直ちにベンツオール層は黃色に着色してヒノンの生成を示すへし。かくして予等はベンツオール 400 ccm, 20% 硫酸 200 ccm に於て 50 qcm 白金極にて 0.5 アンペア時電解したる後純醋酸鉛 2 g を加へて更に 0.5 アンペア時電解し電流能率約 25% に相當するヒノンの生成を見たり

茲に於て予等は鉛極の酸化電壓及其接觸作用とを本酸化に必須のものと信じ如何にせばその酸化電壓を害せざらんか又その接觸作用を害せざらんかを重要視せり

故に予等は概ねターフェル氏の方法によりて鉛極を製し若しくは又之を再び磨砂にて清淨にし夫々使用する事本報告中諸實驗に見る如し但し其のいずれかより酸化に有効なるかは、夫々他の條件に左右せられて統一ある結果を示さざれども清淨なる白金網 (60 qcm) を 5% 純硝酸鉛液と少量の純硝酸液との中にて電解し得たる過酸化鉛極は實驗中最も優れたる結果を與へたる事後述諸實驗に例示する如し。同様に炭素

板上に作れる鉛極も恐らくは有効なるべしと思惟すれど予等は之を試みざりき。

次に陰陽兩極を同室ならしむる予等の實驗にありて留意すべきは陰極の性質なり。

予等は鉛、水銀、銅、の三陰極につきて次の結果を得たり

第 3 表

陽極 50 qm を有する廻轉鉛極をよく磨きて使用す
 硫酸 (比重 1.173, 20%) 300 ccm ベンツオール 350 ccm
 電流 1 アンペーア; 5 アンペーア時; 温度 10-12°

	極 面 積 (qcm)	電流能率 (%)	ヒドロヒノンに相當 する電流能率 (%)	合 計 (%)
鉛	100	42.1	3.1	45.2
水 銀	50	42.8	7.8	50.6
銅	200	40.6	1.2	41.8
白 金 線	—	—	—	—

鉛を陽極とし白金線を陰極とする實驗は本報告に掲ぐる予等の實驗のほとんど全部
 なれば之れが結果に就いては隨時記述せらるべきを以てこゝには列舉せず。

第 4 表

陽極 50 qcm を有する廻轉鉛極をよく磨きて使用す
 硫酸 (比重 1.173 20%) 300 ccm; ベンツオール 400 ccm
 電流; 1 アンペーア; 5 アンペーア時; 温度 10-12°.
 循環法によりベンツオールを 30 分に 300 ccm の割合にて循環す。(裝置及び本法に關しては後述す)。

	極 面 積 (qcm)	電流能率 (%)	ヒドロヒノンに相當 する電流能率 (%)	合 計 (%)
鉛	50	50.3	2.5	52.8
水 銀	50	54.5	2.2	56.7
銅	100	52.3	1.6	53.9
白 金 線	—	52.8	—	52.8

ヒドロヒノンに相當する電流能率とは電解後硫酸液をベンツオールにて浸出したる
 後エーテルにて數回浸出しエーテルを蒸發せしめて秤量したるものを換算したるもの
 なれば純粹のヒドロヒノンにあらず

以上の結果より案するに水銀極を陰極としたる場合最も良好なる電流能率を示し以
 後の實驗にも屢これを試みたるものあれども眞に他の電極に優るものなるや否やは後
 日ヒノンの電解還元に關聯して研究すべくこゝには只此等陰極を併用する事は決して
 ベンツオールを酸化を害するものならざる事を例示するに止む

予等は研究の進行上主に陰極を白金線となしてその電流密度を可及的に高めその還

元作用を封じて電解槽の變化を専ら陽極面に局限せり。果してその還元作用なき事は後述電解發生瓦斯の分析によりて確定し得たり

次にベンツオール¹の酸化に必要な事はベンツオールと硫酸液との良好なる攪拌にして予等の實驗範圍にては普通の硝子攪拌器にて充分なり。往々鐵心鉛製の廻轉極を使用したる事もあり。夫々の實驗表につきて見らるべし

隔膜を使用せざる場合予等は特にベンツオール¹の循環による電解法を試みたり。此の方法は一定量のベンツオールを一定時に槽内に送り同時にヒノン含有ベンツオールを槽外に取り出すものにして詳しくは後述「ベンツオール¹の循環による電解酸化」に論せん

第四 電解温度及電解液の種類に就きて

ベンツオール¹の電解温度につきては諸氏概ね 10° 附近の低温を用ひしに反しセーウェツ氏等は 25° を以て最も良好なりとなしこの時の電流能率約 65% を示せども前にも述べし如く電解開始後約 30 分後の電流能率なれば直ちにこの温度を最良なりと見る能はず。予等の實驗に依れば純化學的に硫酸と過酸化鉛とのベンツオールに及ぼす酸化作用は温度の高き程速やかなる事實に徴しセーウェツ氏等の説も略、肯定に値すれどこれを電解酸化より見れば次の例に見る如し

第 5 表

硫酸 (10%) 200 ccm; ベンツオール 500 ccm											
電極; PbO ₂ 陽極, 100 qcm; 白金線陰極											
電流 1 アンペーア. 3 アンペーア時.											
	分	分	分	分	時分	時分	分	時	分	分	分
I 各15分間の電	15	30	45	60	1-15	1-30	-45	2-0	2-15	-30	-45
流能率 (%)	42.5	64.	51.2	40.8	32.5	27.5	26.2	—	—	—	—
II ”	58.9	61.2	43.8	26.2	34.8	25.4	23.1	19.8	—	—	—
I 電解後の平均	31.5%										
電流能率											
II ”	29.2%										

I は温度 25° II は 30° の時の實驗にして共に電解の最初に於て良好なる電流能率を示せど電解の進行に伴ひ急激に低下すること他の諸實驗に比して驚くべき程にして同時に亦電解液の赤變して樹脂様物質を生することも著し

要するに電解温度は從來の如く 10° 附近を最良とし高くとも 20° をこえざるを可とす

次に電解液の種類に就きて述べん。茲に電解液の種類とは硫酸及びこれに含有せらるゝ不純物若しくは特に觸媒の意味にて添加せらるゝ物質を總稱す

これ迄諸氏の使用せし電解液はいづれも硫酸を主體とする點に於て一致すれども井上氏等は硫酸曹達を添加する事を以て便なりとなしセーウェツツ氏等は醋酸及硫酸鉛を添加するを以て優れりとなせど予等の實驗に依れば普通硫酸液に比して之等は積極的の効力なきものの如く反つて硫酸アンモニウムの少量若しくは硫酸セリウムの少量を添加したる實驗に比較的良好なる結果を示すものあれど之れとても單なる硫酸液を使用したる場合に優るものにあらず。この他予等はアルコール、若しくはアセトンの少量を添加し或は電解酸化の接觸劑として知られたるヴァナデン、クロム酸鹽、マンガニ鹽其の他硫酸加里、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸鐵等の諸鹽、磷酸、硝酸、鹽酸硼酸等諸酸の少量を添加したる實驗は悉く失敗に歸せり。之等の大部は積極的に電解酸化を害するものにして就中鐵鹽は最も影響する所大なれば予等は實驗中常にこの混入を嫌ひて鉛極及使用硫酸に對する鐵分の注意を怠らざりき、故に硫酸を蓄電池用硫酸とし電極を白金網に被覆せる鉛極としたる場合に最も良好なる結果を得たる事本報告中屢見る如し。鐵心の廻轉鉛極を使用したる場合往々にして原因不明の不成績を見る事ありしが予等は恐らく鐵分の混入に依るものと見做せり

惟うにベンツオールベンツオールの電解酸化は鉛極面に於ける陽極電壓とその接觸的作用の二つによつて行はるゝものなれば此れ等の二作用を阻礙する凡ての條件は又ベンツオールベンツオールの酸化を阻礙する所以にして例へば前述添加諸鹽はいづれも鉛の陽極電壓を奪ひて自ら高級の酸化物となれど然もそれ等高級の酸化物は 10-20% 硫酸及温度 10°-20' にて自らベンツオール核を侵す丈の能力なく結局は電解酸化を不良に終らしむるのみなり。同じ意味に於て予等は電解液中ベンツオールより酸化し易き他物の混入は全然排除すべきものなりと思惟す。従つてベンツオールベンツオールの酸化生成物たるヒノンヒノン自身がベンツオールベンツオールの酸化を阻礙すと極言し得ること後述の如し

電解中純過酸化鉛粉を投入すればヒノンの生成著しく増加し同時に硫酸鉛の沈澱を生ずるが故にこの過酸化鉛を接觸的にはたらしむるは最も有効なる事なりとは信ずれども硫酸鉛を電解的に再生して過酸化鉛たらしむる事は諸文獻にも無く予等も少し

く試みたれども未だ陽性の結果に至らされは過酸化鉛を投入する予等の實驗は電解酸化としてはほとんど無意味なり。セーウェツ氏等が純硫酸鉛を醋酸と共に使用したるも恐らくはかゝる意味に於ての實驗にあらずやと思はるれどこれに依る予等の實驗の結果より見れば決して電流能率を増すものにあらず

第五 硫酸の濃度に就きて

硫酸の濃度に就きては從來概ね 10% 濃度のものを使用せり。前に論せし如くベンツオール¹の酸化の重要な條件の一つは鉛電壓の高上にあるか蓄電池の場合によく攻究せられたる如く一般に硫酸の濃度の高きものほど高き電壓を與ふれども之をベンツオール¹の酸化に應用する場合は更に其れに依つて生ずる有害なる副作用即ちヒノンの分解縮合等をも考慮せざるへからざるか故に自ら硫酸の濃度に制限を生ず。濃度と電解酸化との關係次の如し

此の實驗には特に電解發生瓦斯を分析して電解槽内の變化を求めしかは併せてこれを記述す

第 6 表

ベンツオール, 450 ccm; 硫酸 300 ccm

電流 1 アンペーア; 2-3 ボルト

電極, 磨きたる鉛, 100 qcm; 温度 9°

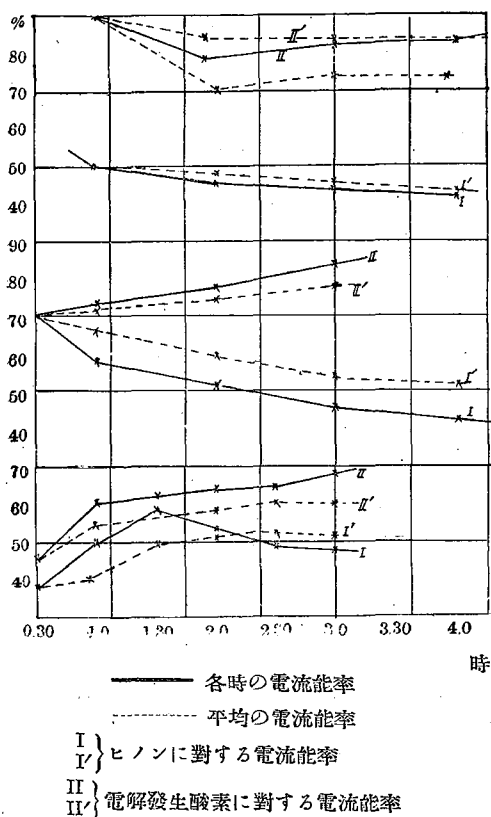
硫酸濃度	硫 酸 10%		硫 酸 20%		硫 酸 30%		硫 酸 40%	
時 間	各 30' 間に於ける電流能率	平均の電流能率	各時に於ける電流能率	平均電流能率	各時に於ける電流能率	平均電流能率	各時に於ける電流能率	平均電流能率
30分	38.50	38.50	70.50	70.50				
60分	50.07	44.30	59.60	65.00	50.3	50.30	42.0	42.0
1時30分	58.20	48.90						
2 — 0	54.20	52.80	52.2	58.85	47.2	48.80	33.5	37.8
2 — 30	50.20	50.20						
3 — 0	48.50	51.60	45.6	54.30	44.7	47.4	26.3	33.9
3 — 30								
4 — 0	—	—	42.0	51.2	41.2	45.8	24.6	31.6
4 — 30	—	—	—					
5 — 0	—	—	—	—	38.5	4.03	—	—

此に依つて見るに一般に硫酸の濃き程電解酸化良好なれども亦其丈けヒノンの分解其の他の副作用も大なるが故に之等は電解の最初に於て高き電流能率を示すと同時に急激に能率を低下す以上の實驗にては 20% 硫酸の場合に最も良好なる結果を示せど

硫酸 30% の場合

時 間	*瓦斯發生量		CO ₂				O ₂		CO	
	總量 ccm	各時 ccm	總量 ccm	平均 %	各時 ccm	%	平均 %	各時 %	總量 ccm	各時 ccm
1°	451	451	4.51	0.54	4.51	0.54	10.0	10.0	0.9	0.9
2°	931	480	12.30	0.74	7.79	0.93	15.8	21.8	3.8	2.9
3°	1419	488	29.40	1.18	17.10	2.05	16.4	17.4	7.63	3.77
4°	1899	480	56.20	1.68	32.80	3.93	16.4	16.5	11.74	4.11
5°	2391	492	—	—	—	—	15.8	13.4	16.00	4.26

* 瓦斯發生量は水素、酸素、炭酸瓦斯、一酸化炭素、不飽和炭化水素瓦斯の總量なり



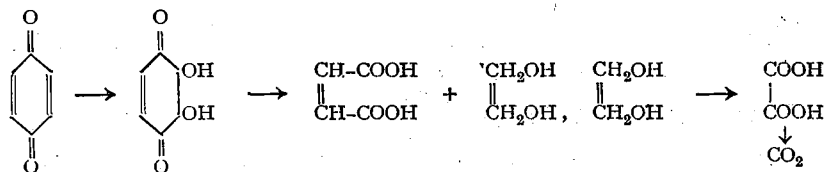
實驗表中瓦斯總量とあるは其の時ま

でに發生したる瓦斯を通算したるもの
各時とあるは 30 分若しくは 1 時間に
夫々發生したる瓦斯の量なり

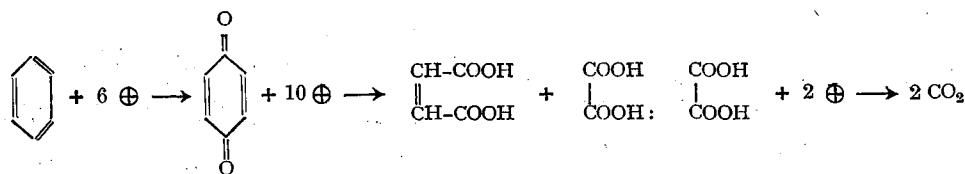
又平均(%)とあるは其の時迄に發生
したる瓦斯の量と其の時まで使用した
る電流に相當する酸素の量 (例へば 1
アンペーア 時ならば 208.8 ccm) とよ
り計算せるプロセントにして例へば酸
素の條項 29.2% とあるは使用電流の
70.8% が電解酸化に使用せられたる事
を意味す

「CO₂」の條項に於ける(%)は之れと
少しく意味を異にするが故に特に附記
説明せんに元來ベンツオールの電解酸
化にあたり CO₂ 瓦斯を發生せしむる

理論は不明にしてにはかに之を推定し能はざれどもケンブフ氏が (B. 3715, (1907);
prak. chem. [2] 83, (1911)) 先に過酸化銀と過硫酸鹽とを併用してヒノンを酸化したる
時の報告によれば恐らく次に示すものなるべしと謂う

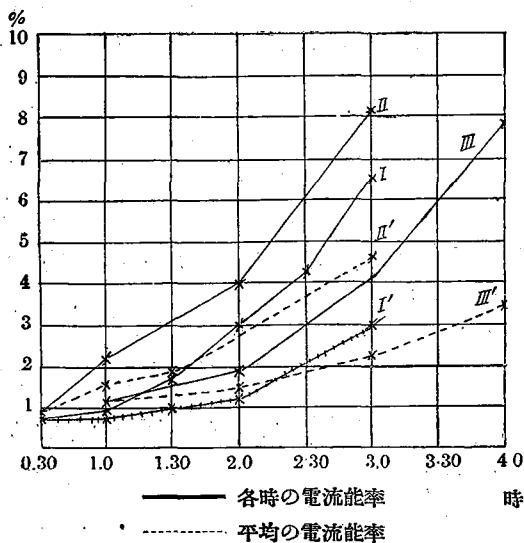


事實ヒノンの電解酸化にあたりマレイン酸、及蓚酸の少量を捕收する事を得るが故に予等は暫く以上の反應を肯定し各計算の基準たらしむるを便なりと信ずるが故に今この反應式に従つて電氣量を計算すれば



1 瓦分子のベンツオールは 6 フアラデーの電氣量によつて 1 瓦分子のヒノンとなり更に 10 フアラデーの電氣量によつて 1 瓦分子のマレイン酸と蓚酸とを生じ更に 2 フアラデーの電氣量に依つて 2 分子の炭酸瓦斯を生ずるが故にベンツオールよりすればその 1 分子に對し 9 フアラデーにて 1 分子の炭酸瓦斯を生じヒノンよりすれば同じく 6 フアラデー、蓚酸よりすれば 1 フアラデーの電氣量にて 1 分子の炭酸瓦斯を生ずる事となる。上記實驗表中にある數字は蓚酸より見ての計算なるが故に逆に炭酸瓦斯 1 分子

硫酸の濃度と炭酸瓦斯發生率



の發生に要する電氣量は酸素 1 瓦分子を發生するに要する電氣量の $\frac{1}{4}$ となすべく従つて炭酸瓦斯 1 ccm は酸素 $\frac{1}{4}$ ccm に相當するものとなし得べし。かくて使用電流に對するプロセントを計算し圖示すれば次の如し

之に依つて見れば硫酸の濃度に比例して炭酸瓦斯の發生盛なりと云ひ得べし。酸素利用率に就いても同様硫酸の濃度に比例するを知るべし。然れどもこれ等をヒノンの生成に對する電氣能率に比較し

て見れば硫酸濃度の異なるほど酸素利用率との間に異なる差を生ずるを見るべし。即ち硫酸濃度に比例して何等かの副作用激しきを知る

換言すれば硫酸の濃度の異なる程酸化力大なれどもその酸化力は徒らに無用に費され濃度低き場合は酸化力小なれどもヒノンの分解力も弱く従つて酸素利用率と実際の電流能率とはほとんど一致するを知る

従つて瓦斯分析より見ても硫酸 10% 附近は長時間の電解に適し 20% 附近は短時間の電解に適する事を確證し得るなり。

第六 硫酸とベンツオールとの割合に就いて。附ベンツオール循環法

ベンツオールの電解酸化が従来良好なる結果を示さざりしは生成ヒノンが更に酸化を受けて分解若しくは縮合し去るがためなること屢々本報告に見らるゝ如し。かゝる副作用をおこす原因につきては種々あるべけれどもヒノンが生成せらるゝにつれて硫酸層に溶解するヒノンの量の増大し行く事はその原因の一なり。故に硫酸に對してベンツオールの量を極めて過剰にし可及的生成ヒノンをベンツオール層に移す事は最も合理的なりと信ず。予等の實驗によるに次の如し

第 8 表

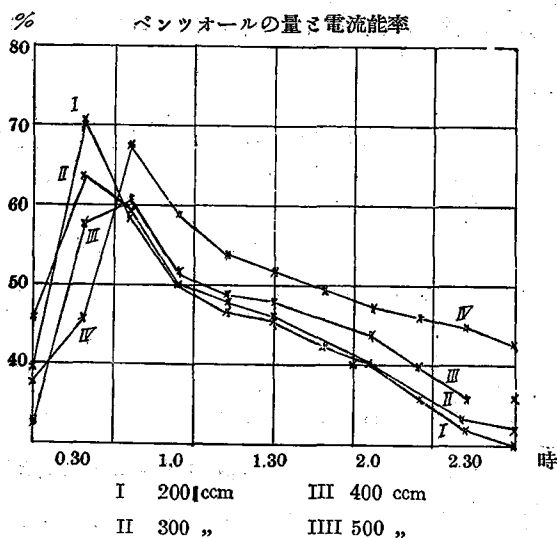
硫酸 (比重 1.173) 200 ccm; 電極 { 陽極 鉛 50gcm
電流; 1 アンペア, 3 アンペア時 { 陰極 白金線
温度 10-12°

時間 ベンツオール	15'	30'	45'	60'	1°-15'	1°-30'	1°-45'	2°-0'	2°-15'	2°-30'	2°-45'
I 200ccm	45.6	63.8	60.2	50.5	48.2	46.5	—	40.3	35.6	31.9	30.5
II 300	40.2	70.9	58.6	50.3	47.2	45.8	42.9	41.3	—	32.4	32.8
III 400	32.5	58.2	61.3	52.3	49.5	48.4	48.5	44.2	39.6	35.2	36.5
IV 500	38.4	46.2	68.1	59.2	54.3	51.6	49.0	46.2	45.8	44.5	42.3

電解後に於ける總計下の如し

I 39.8% II 44.8% III 45.2% IV 48.8%

之を圖示すれば次の如く、ベンツオールの使用量の多きほど比較的良好なる電流能率を持続し得る事を知る。かくてこのベンツオールの量を極度に大ならしむる時は所謂ベンツオールの循環に依る酸化法となる。予等は特に之を循環法と呼ぶ。元來本法は米國特許 1,322,580; 1919 に現はれたるものにしてその特許に依れば攪拌器を使用し



て攪拌するにあらず凹凸ある陽極面の下部よりベンツオールを這ひ上らせる間に酸化を遂行し上層ベンツオールがヒノンを適量に含有する迄ベンツオールを循環するものにて隔膜によりて陰陽兩極を區別せり。

予等の實驗の結果次の如し

第 9 表

硫酸 (10%) 150 ccm; ベンツオール, 600 ccm

{ 陽極, 過酸化鉛 (50 gcm); 電流, 1 アンペア

{ 陰極 白金線 温度, 6-8°

	10 分間に於けるベンツオール循環量	使用電氣量	電 流 能 率	電氣量 × 電流能率
I	100 ccm	7.5 アンペア時	47.8 %	358
II	150 „	8.2 „	47.4 „	364
III	200 „	5.0 „	48.1 „	240
IIII	300 „	7.5 „	49.4 „	370

電氣量に電流能率を乗じたる數字は單に電解の成績を比較せんがための便宜にして他意あるに非ず蓋し使用電氣量と電流能率とは凡ての實驗に於て反比例する事を確認したればなり。之れによつて見るに一般に循環するベンツオールに比例して電流能率は増進することこれ迄諸實驗の結論として當然なる現象なり

更に之れを次の例につきて論せん

第 10 表

硫酸 (比重 1.173) 200 ccm; ベンツオール 500 ccm

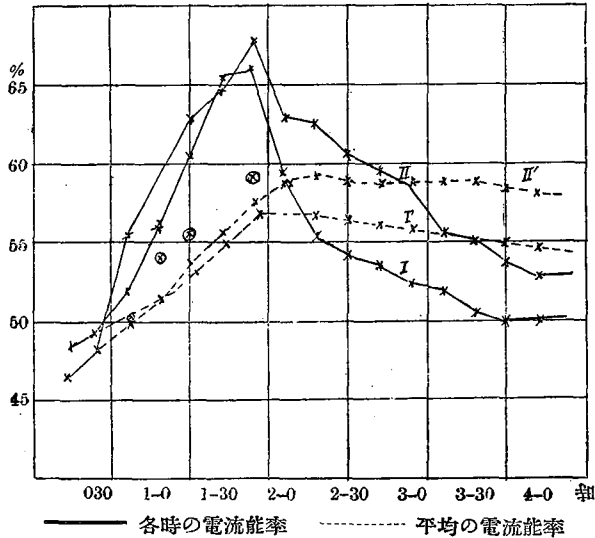
{ 陽極, 過酸化鉛 50 gcm. 1 アンペア; 4 アンペア時

{ 陰極 白金線

温度 8-9°

		各 15 分間に於ける電流能率																電流能率
	15 分間に於けるベンツオール循環量	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
I	150 ccm	48.5	49.2	53.4	55.8	60.3	65.2	66.1	58.3	55.6	54.2	53.8	52.0	52.1	50.6	50.2	50.5	55.0%
II	200 ccm	46.7	47.3	55.8	56.2	63.1	64.8	67.9	63.2	63.1	60.8	54.5	58.6	55.5	55.3	54.1	53.2	58.2%

ベンツオール循環量と電流能率



これを圖示すれば左の如くこれを
前述循環せざる諸實驗と比較すれば
電流能率が最高を示すまでに割合に
時間を要する代りに電流能率の低下
する度合も極めて緩かに従つて比較
的長時間の電解に堪ゆる事を示す。
但し本法には極めて多量のベンツ
オールを取り扱はざるべからざるの
缺點ある事勿論なり

第七 電解液の變化と電解 酸化の進行に就きて

硫酸液は電解の進むに従つて漸時黄色より赤變しやがて褐變するかこの硫酸層の一
定量を多量のベンツオールにてよく浸出したる殘液をカメレオン十分の一定規液にて
80° 附近にて滴定すれば電解に伴ひて漸時其の使用量を増すこと次の如し

表中ヒノンの濃度とあるはベンツオール 20 ccm に要するチオ硫酸曹達液 (1 ccm =
0.0053 g) の滴定量にして KMnO_4 量とあるは硫酸液 10 ccm に要する $\frac{1}{10} \text{KMnO}_4$ の
滴定量なり

硫酸 (比重 1.173) 300 ccm ベンツオール 500 ccm

電極 鉛陽極; 白金線陰極

温度 9°-10°

I. 0.5 アンペーア, 電流密度 1 アンペーア / cm^2 の場合

	15'	30'	45'	60'	1-15'	15'	30'	45'	60'	1'-15'	1'-30'
15 分間の電 流能率 (%)	15.8	48.2	57.8	45.9	44.3	15.8	56.1	58.3	60.05	54.7	53.5
ヒノンの濃度	0.1	0.4	0.75	1.0	1.25	0.1	0.45	0.80	1.15	1.45	1.73
$\frac{1}{10} \text{KMnO}_4$ 量	0.4	1.0	1.6	2.2	2.75	0.5	1.0	1.7	2.3	3.1	3.8

II. 0.15 アンペーア, 電流密度 2 アンペーア /qcm. の場合

	15'	30'	45'	60'	1°-15'	15'	30'	45'	60'	1°-15'	1°-30'
15 分間の電 流能率 (%)	39.5	57.1	67.3	46.0	31.7	39.5	45.1	57.1	59.2	52.5	47.4
ヒノンの濃度	0.5	1.2	2.0	2.5	2.8	0.5	1.05	1.73	2.40	2.97	3.45
1/10 KMnO ₄ 量	1.5	2.0	3.0	4.75	6.0	1.0	2.3	3.3	4.0	5.1	6.0

III. 1.5 アンペーア; 3 アンペーア /qcm の場合

	15'	30'	45'	60'	1°-15'
15 分間の電 流能率 (%)	41.8	53.6	46.5	40.2	35.5
ヒノンの濃度	0.79	1.77	2.58	3.24	3.78
1/10 KMnO ₄ 量	2.4	3.3	4.9	5.80	7.60

IV. 電流を變じたる場合

	0.5 アンペーア					1 アンペーア		1.5 アンペーア			
	15'	30'	45'	60'	1°-15'	1°-30'	1°-45'	2°-0	2°-15'	2°-30'	2°-45'
15 分間の電 流能率 (%)	34.8	61.4	59.2	46.5	52.2	44.5	43.0	—	—	—	—
ヒノンの濃度	0.22	0.60	0.95	1.5	2.1	2.9	3.6				
1/10 KMnO ₄ 量	0.7	1.5	2.2	3.2	4.4	6.1	7.5				

V. 同 前

	0.5 ア ン ペ ー ア						1 アンペーア		
	15'	30'	45'	60'	1°-15'	1°-30'	1°-45'	2°-0	
15 分間の電 流能率	23.8	64.2	66.8	61.3	55.7	49.7	56.3	58.0	
ヒノンの濃度	0.15	0.55	0.95	1.3	1.6	1.85	1.0*	1.7*	
1/10 KMnO ₄ 量	0.7	1.3	1.8	2.6	3.3	4.4	2.4*	3.3*	

* 1°-30' にてベンツオールと硫酸の一部を排除し新なるベンツオールと硫酸を加へたるものなり

かくカメレオン液の還元せらるゝは硫酸液中ある有機物の含有せらるゝ事を示すものにして惟ふにマレイン酸, 樟酸の類なるべきか以上の實驗表によれば之等有機物の含量はベンツオール中のヒノンの含量に比例し然も電流能率の最高點と之等の間には自らある關係を示すものの如し, 即ち電流密度 1 アンペーアの時には KMnO₄ 液 1.5-2.5; ヒノンの濃度 0.6-1.0 の時に電流能率著しく増進し 2 アンペーアの時には KMnO₄ 液 3-4 ccm; ヒノン濃度 1.5-2.2 の時に又 3 アンペーアの時には KMnO₄ 液 3.5-5; ヒノン濃度 2-3 の時に夫々電流能率著く増進するものの如し

故に若し電解液中この有機物含量及ヒノンの濃度を適宜に調製して電解を行はば如何なる結果をもたらしべきかは興味ある問題なるべく或はまた其れ等の含量に應じて電流密度を變じ電解する事も同様意義ある企なるべし

予等の實驗の結果次の如し

第 12 表

硫酸(比重 1.173) 250 ccm ベンツオール 500 ccm
 前同使用硫酸液 50 ccm
 $\frac{1}{10}$ KMnO₄ 0.8/10 ccm
 電極, 鉛陽極 (50 qcm) 水銀陰極 (50 qcm)
 温度 10°

アンペーア	0.5			0.75		1	1.2		
時 間	15'	30'	45'	60'	1°-15'	1°-30'	1°-45'	2°-0	2°-15'
各時の電流能率	55.4	58.0	60.2	57.5	54.2	58.0	40.0	41.4	49.3
ヒノ ン 濃 度	0.1	0.75	1.10	1.6	2.05	2.70	3.2	3.7	0.6
KMnO ₄ 量	1.2	1.9	2.7	3.6	4.4	5.4	6.5	8.2	9.6

此に依れば電解の進行に應じて電流を變ずる事の極めて有効なるを知る次に電流密度を一定にし電解液を調製したる例をあげん

第 13 表

硫酸, 300 ccm $\frac{1}{10}$ KMnO₄ 量 2 ccm / 10 ccm
 ベンツオール, 500 ccm
 電極; 鉛陽極 (50 qcm) 水銀陰極 (50 qcm)
 電流 1 アンペーア; 温度 10°-12°

時 間		15'	30'	45'		15'	30'		15'		15'
各15分間の電流能率	—	41.1	61.2	63.6	—	43.5	58.6	—	44.7	—	45.6
ヒノ ン 濃 度	0.08	0.6	1.35	2.1	1.2	1.7	2.36	1.6	2.1	1.9	2.4
KMnO ₄ 量	2.0	2.4	3.0	4.2	1.7	3.4	4.0	3	4.2	2.8	3.5

電流能率を記入せざる條項は前回の實驗後其のベンツオール層と硫酸層との一部を新なるベンツオールと硫酸(比重 1.173)に代へて新なる電解を開始するを意味す

此に依れば電流能率, ヒノンの濃度, KMnO₄ 量の三つの間密接なる關係明かなり

故に予等は特に電解中其の電流密度を適宜に變ずる事は電流能率を増進する所以なりと信ず, 以下「電流密度に就きて」の條に少しく述べん

第八 電流密度に就いて

電解酸化と電流密度はもとより密接なる關係あるがベンツオールの酸化にあたり何程の陽極電壓にてベンツオール核を侵すや又同じき電壓にてヒノンは幾何の分解縮合を受くべきか同時にマレイン酸, 拷酸の如きものは如何に分解すべきか而して之等の

因果關係が相交錯せる結果として實際にヒノンとして捕捉せらるべき電流能率は如何あるべきか等考慮し來れば電流密度の攻究は予等の見るところ極めて重大なり

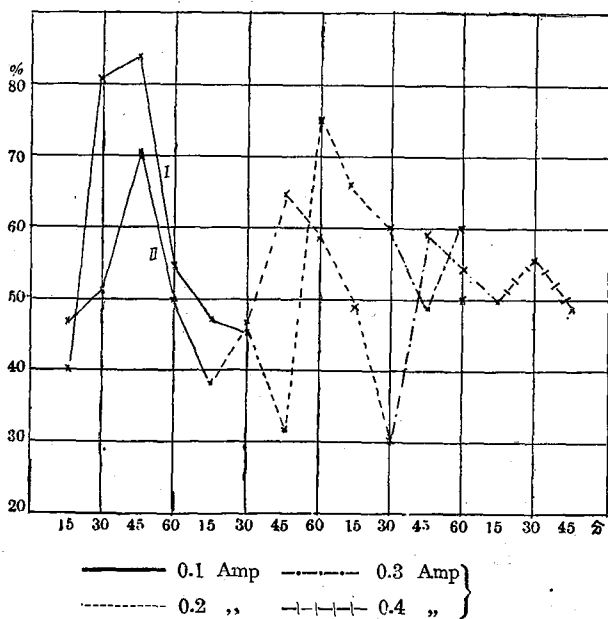
これ迄予等が述べ來たりし點若くは表示せし實驗成績より一般に 2 アンペーア / 100 qcm の電流密度を可とすれども前述にもある如く電流密度は電解液の變化に伴つて適宜に調製するを最も可となすべし。これに關する例を特に二三あぐれば次の如し

第 14 表

硫酸 (1.173) 100 ccm; ペンツオール 500 ccm
電極 PbO₂ 陽極 8 qcm; 鉛製攪拌陰極 (50 qcm)
温度 10°

電 流	0.1 アンペーア						0.2''				0.3''		0.5 アンペーア時	
時 間	15'	30'	45'	60'	1-15	1-30	1-45	2-0	2-15	2-30	2-45	3-0	平 均	
各 15 分間の電 流能率 (%)	39.8	89.7	84.0	54.8	47.5	46.0	42.0	75.4	66.2	60.5	49.0	59.5	58.9%	

電 流	0.1 アンペーア						0.2''				0.3''		0.4''		0.825 アン ペーア 時	
時 間	15'	30'	45'	60'	1-5	1-30	1-35	2-0	2-15	2-30	2-45	3-0	3-15	3-30	3-45	平 均
各15分間の電 流能率	46.7	51.0	70.5	49.7	37.3	47.3	64.5	58.8	47.3	30.6	58.8	53.5	49.7	55.5	47.3	56.8%



之を圖示すれば左の如し本實驗は硫酸に對する電流濃度を考慮し併せて電流密度を大ならしむるために特に小面積の電極と小電流とを使用したるためかその電流能率は異常に良好なり、故に本實驗を以て直ちに適當なる條件なりと斷定するは早計に失すれども電流密度の變化に伴ふ電流能率の推移は十分察知するを得べし

以下之に關する二三の例を示さん

第 15 表

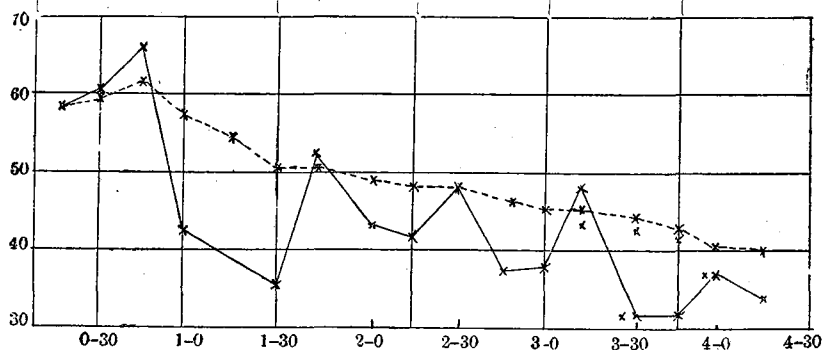
硫酸 (1.170) 200 ccm; ペンツオール 500 ccm

陽極, 白金網 (面積 60 qcm), 硝酸鉛溶液中 0.6 アンペーアにて電解す

陰極, 白金線; 温度 10°-15°

以下掲ぐる表中の數字は硫酸層中のヒノンを含算せざるものなり. 故に實驗後ベンツオール層と分離したる硫酸液をベンツオールにて浸出したるものにつきヒノンを定量し換算して全體の電流能率となす

(1) 電 流	0.5 Amp.	1.0 Amp	1.5 Amp	2.0 Amp	2.5 Amp
電 解 時 間	15/30/45/60 1°-15/1°-30/	1°-44/2°-02-15	2-302-453-0	3-153-303-45	4-04-154-30
各時の電流能率	58.5 60.0 56.6 24.1 7— 44.8	52.2 44.2 41.7 48.2 36.8 37.0	47.6 31.4 31.4 36.8 33.4		
平均の電流能率	58.5 59.3 61.6 56.6 54.4 50.2	50.7 49.4 48.2 48.3 46.4 45.1	45.4 48.4 3.6 42.9 41.4 40.1		
全電氣量及電流能率%	5.375 アンペーア 43.2%				

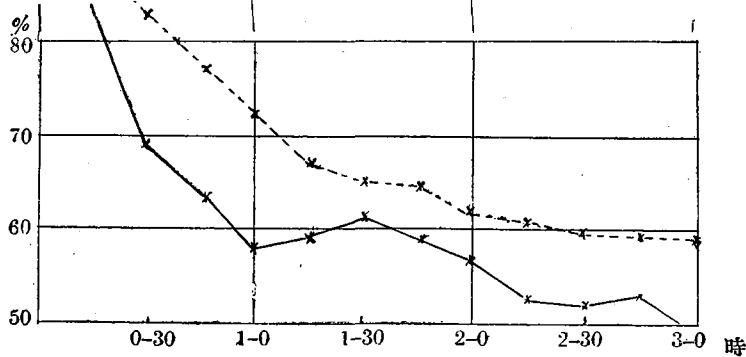


(2)

—— 各時の電流能率 - - - - 平均の電流能率

時

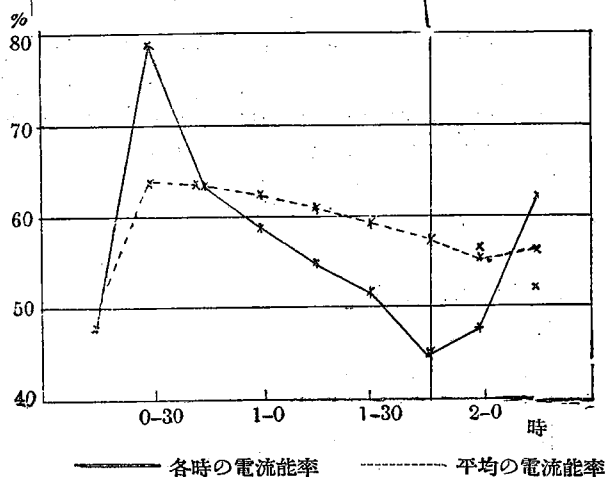
電 流	0.5 Amp.				1.5 Amp.				1.5 Amp.							
電 解 時 間	0-15	0-30	0-45	1-0	1-15	1-30	1-45	2-0	2-15	2-30	2-45	3-0	3-15	3-30	3-45	4-0
各時の電流能率	97.5(?)	69.2	63.7	58.0	58.5	61.2	58.2	56.5	52.5	51.6	53.2	46.7				
平均の電流能率	—	83.5	77.2	72.3	67.5	65.7	64.3	62.4	61.0	59.4	58.2	57.0				
全電流及電流能率	3				Amp. 時.				60.0 %							



—— 各時の電流能率 - - - - 平均の電流能率

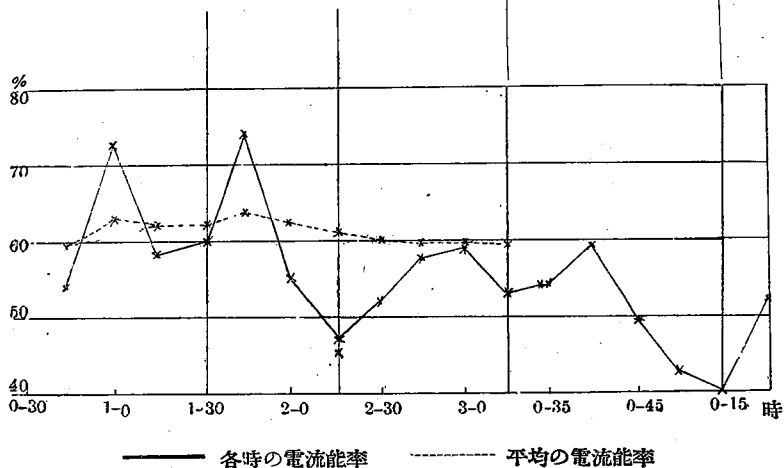
(3) 鐵分きな硫酸鉛沈澱を電解液に加ふ

電 流	0.5 Amp.							1 Amp.	
電 解 時 間	0-15	0-30	0-45	1-0	1-15	1-30	1-45	2-0	2-15
各時の電流能率	48.4	79.0	63.0	59.3	54.4	51.5	45.1	47.5	61.8
平均の電流能率	—	63.7	63.5	62.4	60.8	59.3	57.2	55.0	56.2
全電流及電流能率	1.625 アンペアア時;							58.2 %	



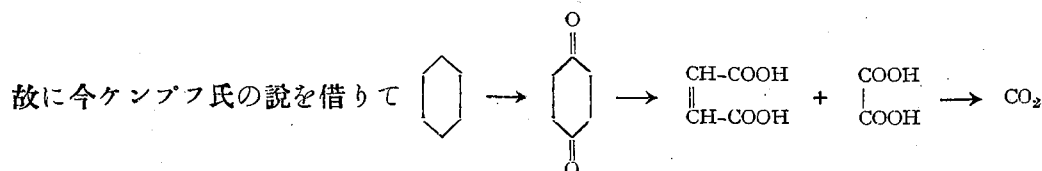
(4)

電 流	0.5 Amp.				0.75 Amp.		1.0 Amp.		1.0 Amp.				1.25 Amp.						
時 間	0-15	0-30	0-45	1-0	1-15	1-30	1-45	2-0	2-15	2-30	2-45	3-0	3-15	0-15	0-30	0-45	1-0	1-15	1-30
各時の電流能率	—	—	54.1	72.4	58.2	60.7	74.4	55.0	46.8	52.3	57.6	59.2	53.1	53.7	59.5	49.8	42.6	39.7	51.8
平均の電流能率			50.8	63.0	62.0	61.8	63.6	62.5	60.8	59.9	59.8	59.6	59.2	—	—	—	—	—	—
全電流及電流能率	2.3 アンペアア時 61.3%													—					



第九 ベンツオール酸の酸化率とヒノン生成率に就て

こゝにベンツオール酸の酸化率とは使用電流量に對し理論上生成せられざるべからざるヒノンの割合を意味しヒノンの生成率とは實際に定量し得たるヒノン生成の電流に對する割合なり。即ちベンツオール酸の酸化率と生成ヒノンの分解率との差がヒノンの生成率となる



なる分解式に準據し夫々計算を行へば理論上ベンツオール酸の酸化率は次の如くに算出せらるべし

$$a = \text{酸素利用率} = \text{ベンツオール酸の酸化率} + \text{ヒノン分解率} + \text{尿酸等分解率}$$

$$b = \text{ヒノンの生成率} = \text{ベンツオール酸の酸化率} - (\text{ヒノンの分解率}) \frac{6}{10}$$

$$c = \text{尿酸等の分解率} (\text{CO}_2 \text{ 発生より算出す})$$

$$\text{故にベンツオール酸の酸化率} = \frac{1}{8}(3a + 5b - 3c)$$

なる一般式にて示さるべし

但し $(\text{ヒノン分解率}) \times \frac{6}{10}$ は生成ヒノン1分子が分解してマレイン酸及尿酸になるためには 10 ファラデーの電氣量を要し然もヒノンの1分子は6ファラデーの電氣量にてベンツオールより生成せらるゝによりてなり

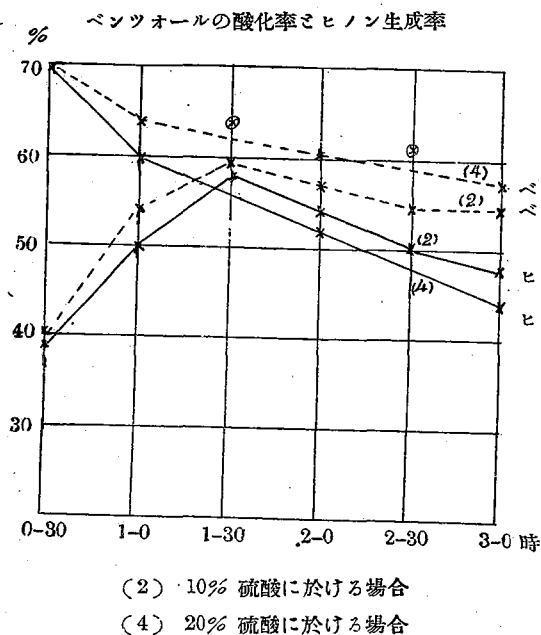
上述の一般式に實驗にて得たる數字を代入すれば次の如し(實驗第6表第7表参照)

第 16 表

(1)		%	%	%	%	%
	a =	45.7	53.8	56.8	58.0	60.0
	b =	38.5	44.3	48.9	52.8	52.2
	c =	0.435	0.43	0.525	0.79	1.065
	ベンツオール酸化率 =	41.04	47.7	51.7	54.4	54.73
	ヒノン分解率 =	4.23	5.67	4.55	2.80	4.2
(2)		%	%	%	%	%
	a =	45.7	59.9	62.0	61.1	63.3
	b =	38.5	50.07	58.2	54.2	50.2
	c =	0.435	0.43	0.85	1.49	2.15
	ベンツオール酸化率 =	41.04	53.72	59.31	56.6	54.31

ヒノ ン 分 解 率 =	4.3	5.75	1.84	3.10	6.48	9.85		
(3)				(4)				
	%	%	%	%	%	%		
a =	70.8	72.6	75.5	78.1	70.8	74.4	78.4	83.5
b =	70.5	65.0	58.85	54.3	70.5	59.60	52.2	45.6
c =	0.47	0.81	1.40	2.28	0.47	1.16	1.99	4.05
ベンツオール酸化率 =	70.4	67.54	64.57	62.37	70.4	64.71	61.25	57.92
ヒノ ン 分 解 率 =	—	4.25	9.53	13.55	—	8.53	15.16	21.53

之に掲げたる数字(1)(2)は前述(第33頁)硫酸の濃度に関する研究の中濃度 10% の時の数字(3)(4)は同様 20% の時の数字なり. 次に(2)と(4)とを圖示す



之に依りて見ればベンツオール
の酸化率もヒノン生成率同様或時間には最高點に達し次いで漸次に輕減すれどもその低下度はヒノン生成率に比して遙かに緩やかなる曲線を辿るを知る

即ちベンツオールの電解酸化は各條件に相當して一時 70-80% の電流能率にて行はれヒノンを生成すれども他方ヒノンの電解分解愈

盛んに行はれ同時にベンツオール自身の酸化は著しく低下するを見るべし

故にヒノンの生成率を増加するためには此の副作用を可及的減少せしめざるべからざるこそこれ迄屢述べ來りし所なれども他方ベンツオール自身の酸化が衰ふる理由を考察してこれを向上する様に勉むるも亦重要な事なり

前述にもある如くベンツオール酸化の減退は電解液の變化に伴ふものにして即ち電解液中漸次増加する有機諸物質はベンツオール核の酸化に必要な電壓を奪ふか故に電解を續行すればこれ等の酸化のみ行はれるか故に遂にヒノンの生成率は負號となるべし

この意味に於て先に予等が電流密度を漸次に高めて好結果を得たる事實を判すれば一時低下せられたる電圧が電流密度の變化によりて再びベンツオール核を酸化するまでに増大したるものと考へらる。此の事は陽極電圧の測定によりて攻究し再び報告する所あるべし

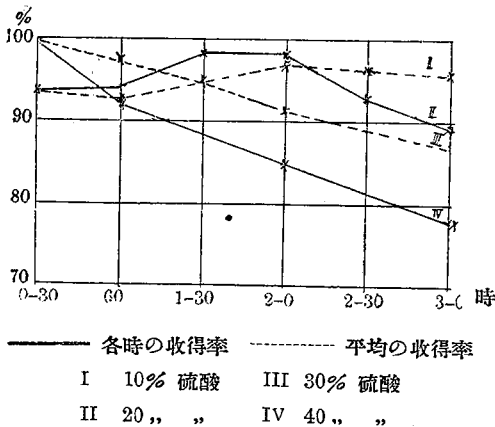
次にベンツオールより見たるヒノンの收得率に就きて論せん本報告中主に攻究せるものはヒノンの生成に對する電流能率にしてベンツオールより見たる收得率を論せざるは操作中機械的損失の少量も猶收得率に及ぼす影響の甚大なるを以て本報告の如き性質の研究にありてその收得率云々は殆ど無意味に近かるべきものたるを信じたればなり。この事は他日實驗裝置の更に大規模なるを待ちて攻究すべきものなり。然れどもこれを理論的に見れば前述の實驗式中ヒノンの生成率とベンツオールの酸化率との二つより計算によりて誘導せられざるべからざるを以てよりてその凡を察知すべき事次の如し

明かに $\text{ベンツオール收得率} = \frac{\text{ヒノン生成率}}{\text{ベンツオール酸化率}} \times 100$ なるを以て之を前述の數字より計算すれば次の如し

第 17 表

	%	%	%	%	%	%
(1)	93.8	92.9	94.6	97.0	95.4	94.4
(2)	93.8	93.2	98.1	97.7	92.4	89.1
(3)	—	97.3	91.1	87.1		
(4)	—	92.1	85.2	78.8		

ベンツオールに對する收得率



故に大體に於てヒノンの電流能率を増進する事は又ベンツオールの收得率を増進する所以なるを結論し得べし。又本項目中凡ての計算は電解中脂狀物質の成生する事實と鉛電極に對する電解分極作用とを無視せる事を特に附記す。前者はその生成機構及生成物構造の不明なる故に夫等を一括して「ヒノンの分解」に抱合せしめ後者は實驗後電極の酸化力を醋酸、醋酸曹達及沃度加里にて還元し檢定せるに常に使用電流の 2-3 % に相當する酸化力を確知したればなり

第十 結 論

以上の諸實驗の結論は次の如し

- (一) 電極は純過酸化鉛極を使用し隔膜を使用せず純硫酸濃度 10%-20% を電解液とし温度は 20° 以下ベンツォールの量は電解液に比して可及的多量なるべし
- (二) 電流濃度は硫酸 100 ccm に對し 1 Amp. 電流密度は 100 qcm (片面)に對し 2 Amp 附近に於て電解の進行電解液の情態に應じて變化せしむべし
- (三) 斯くて得らるべき電流能率は 70% 内外ベンツォール收得率は理論的に見て 90% 内外を得べきも之の結果は電解開始後 30 分 — 1 時間にして得らるべく以後は漸々に減少す
- (四) 電解中電流密度を増加すればその時毎に突如として電流能率増加し又再び降下するは興味ある現象なり

南洋産 マングローブ樹皮の單寧含量試験

技 師 刈 米 達 夫
高 取 治 輔

熱帯地の海岸に近き淺海中に繁茂する所謂紅樹林（マングローブ）を形成する植物はアフリカ東岸以東アジアに至る區域に分布するもの九科二十餘種を算す是等の植物は枝幹常に水中にあるも樹皮中に多量の單寧を含有する爲め容易に腐朽せず此の樹皮より得らるゝ水製越幾斯はカッチなる 名稱の下に皮革及び染色工業に於て 重要な單寧原料となす本邦に於る大正 13 年中諸種の單寧含有越幾斯輸入額左の如し

數 量 9,161,700 斤 價 格 1,409,958 圓

藥用としては熱帯各地に於て樹皮の水浸液を止瀉藥とし又創傷並に皮膚病の洗藥口内炎の含嗽劑に之を使用す是等の效用も亦其の單寧に歸す可きものなる可し

余は昨夏南洋ボナベ島に出張の際下記五種のマングローブ樹皮を採收し得たるを以て其の單寧含量を定量せり試料は風乾品を用ひ 100° に乾燥して水分を定量し又單寧の定量は別に風乾品を用ひて皮粉法に依れり

植 物 名	和 名	水 分 (%)	單 寧 (%)	同 F.100°乾燥 試料に換算
Rhizophora mucronata, Lam.	オホバヒルキ	16.7	8.4	10.0
Bruguiera gymnorhiza, Lam.	オ ヒ ル ギ	15.7	9.8	11.6
Sonneratia acida, Benth.	ヤマブシキ	14.6	10.5	12.3
Lumnitzera coccinea W. et A.	アカバナヒ ルギモドキ	15.4	6.0	7.0
Xylocarpus granatus Koem.	_____	14.8	8.9	10.5

右の結果が從來の文獻に比し單寧含量概して低きは樹皮を採取せるマングローブ樹多く幼木にして皮部薄き爲、なるべく注意して木部を除去せるも尙其混入を免れされしに歸因すへし故に此分析結果は同一場所に生育せるマングローブ各種の單寧含量比較の概數を示すものとす

實 験

一. 水分含量の測定

風乾試料を細末となし秤量壺に 5g を秤取し蒸氣乾燥函中に 100° に於て恆量を得

其の減量を以て水分とす

植 物 名	試 料 (g)	乾 燥 量 (g)	水 分 (%)
Rhizophora	5.00	4.16	16.7
Bruguiera	5.00	4.21	15.7
Sonneratia	5.00	4.26	14.6
Lumnitzera	5.00	4.22	15.4
Xylocarpus	5.00	4.25	14.8

二. 單 寧 の 定 量

試料は風乾せる樹皮を粉末となし1.5-2.0ccmの篩孔を通過せしめたるものとす内容約200ccmの硝子壺に2本の硝子管を貫きたるゴム栓をほどこし硝子管の一は栓の直下迄他は壺底迄達せしむ兩管の下端は何れも漏斗狀に開かしめ羽二重を以て包む今硝子壺に全く鐵分を含有せざる精製海砂を約1cmの高さに入れ其の上に試料12g内外を取りゴム栓を施し然る後ゴム栓の直下に終れる硝子管の一端より軽く吸ひて他の管より蒸餾水を吸ひ込み壺中の空氣を全く除去し蒸餾水を以て満たさしむ然る後壺の底部に達せる管の上部はゴム管を以て内容11のメスコルベンに連續し單寧浸出液を受納せしむ又栓の直下迄達せる他の管の上端はゴム管を以て約1.5mの高さにある内容約21の蒸餾水を滿せるコルベンに連結しゴム管は兩者とも挾止を以て閉塞す次て硝子壺を水浴内に頸部迄沈め約6時間冷浸の後水浴を約45-50°に溫め兩挾止を適度に開き浸出液を1時間半に約500ccmの速度にてメスコルベン内に流入せしむ最後に水浴を煮沸せしめて前記の程度を以て浸出液を滴下せしむ此間時々1-2ccmの滴下液を取り食鹽加膠液を加ふるも全く溷濁せざるに至れば溫浸を中止し冷後浸出液に蒸餾水を加へて11となす此の液50ccmを取り水浴上に蒸發後蒸氣乾燥函中に100°に於て乾燥し恆量を得試料中の總溶解物質の含量を知る次てクロム皮粉26.0g(水分含量75%)を秤取し之に蒸餾水を滴加して26.5gとなし之れを浸出液100g中に入れ器を密栓して15分間振盪したる後亞麻布を以て濾過し液に1gの全く可溶物を除去せし白陶土を加へ振盪し濾紙を以て濾過す最初の濾液は捨て去りたる後濾液1ccmを取り食鹽加膠液一滴を加ふるも全く溷濁せざるを確め濾液50ccmを蒸發し殘渣を秤量し試料中の非單寧可溶物質の含量を測定せり即ち100ccmの浸出液は75%水分含有の皮粉中の水分19.5gと後より追加せし0.5gの蒸餾水の爲に120ccmに稀釋せらるるか故

に蒸發残渣の量に $6/5$ を乗し非單寧可溶性物質の量を求めたり之を總可溶性物質量より減し以て單寧の含量とせり

植 物 名	試 料 (g)	總 可 溶 性 物 質 (g)	可 溶 性 非 單 寧 質 (g)	單 寧 量 %
Rhizophora	9.5714	0.9489	0.0286	9.67
"	10.7865	0.9091	0.0302	8.15
Bruguiera	12.2907	1.2499	0.0442	9.81
Sonneratia	10.9195	1.1274	0.0322	10.03
"	10.5660	1.0671	0.0317	9.80
"	8.2615	0.9993	0.0271	11.77
Lumnitzera	10.8503	0.6751	0.0258	6.01
Xylocarpus	11.9061	1.1006	0.0442	8.97

右の内 2 回以上定量せるものは其平均値を前文に掲げたり

三. 呈 色 反 應

植 物 名	濃 硫 酸	稀 硫 酸	臭 素 水	鐵 明 礬 液
Rhizophora	紫 紅 色	淡黄色の沈澱	淡黄色沈澱	綠 黒 色
Bruguiera	赤 色	赤黄色の沈澱	赤黄色沈澱	綠 黒 色
Sonneratia	紫 色	淡黄色沈澱	淡赤黄色沈澱	綠 黒 色
Lumnitzera	紫 色	赤黄色沈澱	赤黄色沈澱	綠 黒 色
Xylocarpus	赤 紫 色	赤黄色沈澱	赤褐色沈澱	綠 黒 色

四. 各 植 物 の 概 要

Rhizophora mucronata, Lam. 和 名 オホバヒルキ 土 名 Aak.

漂 木 科 (ボナベ)

マングローブ中最も海水深き場處に生育す樹高往々 10 m に達し高所より支柱根を垂下す葉は革質長橢圓形光澤あり葉尖微凸又鋭。花は腋生萼四裂す種子は樹上に於て發育し長さ 30 cm 内外狹長圓筒形の根を生し然る後落下して泥中に針立す

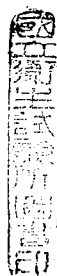
Bruguiera gymnorhiza, Lam. 和 名 オヒルギ

漂 木 科 土 名 Jom =(Shom) (ボナベ)

前種と同處に生育するも樹高前種程長大とならず又支柱根著しからす葉は革質にして葉尖鋭。花は腋生にして萼は 8—12 裂す種子は落下前發育し前種に比し短大なる根を生す

Sonneratia acida, Benth. 和 名 ヤマブシキ (?) 土 名 Koto

ヤマブシキ科 (ボナベ)



樹高 10 m に達する喬木にして支柱根無く圓錐形の呼吸根を泥中より直立し水面に現はす葉は廣橢圓形にして無光澤種子は落下後發芽す

Lumnitzera coccinea, W. et A. 和 名 アカバナヒルギモトキ 土 名 Uinal.

使 君 子 科 (=Uingal)(ポナベ)

前三種よりも水深淺き場所に生育す高さ 5 m 内外支柱根及呼吸根を有せず葉は互生し長倒卵形葉縁波狀先端圓く稍凹入す花は穗狀花にして花瓣紅色なり

Xylocarpus granatus, Koem. 土 名 Pulok,

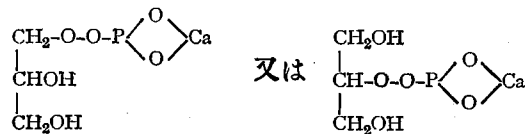
棟 科 (ポナベ)

最も海岸に近く成育し樹高 8 m 内外根は樹幹の下部地表に近き場所より放射狀にひろかり縦に扁平にして波狀に屈曲す葉は偶數羽狀複葉にして小葉は 4 又は 6 長橢圓形革質なり果實は球形淡黃色にして直徑往々 20 cm に達し甚だ堅し故に英名 Cannon-ball tree と云ふ種子は多量の脂肪油を含有す

グリセリン 磷酸カルチウムの製造に就て

技 手 青 山 新 次 郎

グリセリン 磷酸カルチウムは重要な栄養剤レチ、ンの一成分にして同様に神経系統の強壯剤として汎く應用せられグリセリン 磷酸エステルのカリウム鹽にして次の如き構造を有す



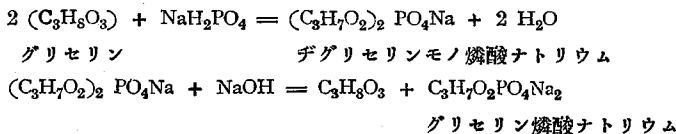
グリセリン 磷酸を初めて合成したるは Pelouze ⁽¹⁾ にして以下多數の報告及特許あり
其中主なるものは

1. メタ 磷酸 ⁽²⁾
2. 酸性 磷酸曹達 ⁽³⁾
3. オルト 磷酸 ⁽⁴⁾

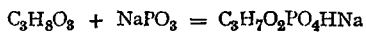
を用ふる方法なりとす

然るに第三の方法は文獻に見るも亦實驗の結果によるも得量悪しく工業的に有望なるは前2方法なるを認めたり

酸性 磷酸曹達を用ふる方法は Poulenc 會社の特許にして次の工程による



メタ 磷酸を用ふる方法は2あり共に次の如き反應式による



只市販のメタ 磷酸は純粹のメタ 磷酸 (HPO_3) 又はメタ 磷酸ナトリウム (NaPO_3) ならずしてメタ 磷酸・メタ 磷酸ナトリウム・ピロ 磷酸ナトリウム等の混合物 ⁽⁵⁾ なるによりて其遊離のメタ 磷酸を中和するに苛性曹達を用ふるもの (獨乙特許 217553 號) と第二 磷酸曹達を用ふるもの (獨乙特許 205579 號) との2方法あり而最後の方法は要

するに酸性磷酸曹達法とメタ磷酸法との混合法と見做すべきを以て専ら獨乙特許 21-7553號（メタ磷酸法）及 208700 號（酸性磷酸曹達法）に就きて各條件による得量と磷の含量即品質との關係に就きて實驗し其結果を比較したり

兩方法共減壓にて反應せしむる物にして豫備實驗の結果による時は必ず振盪するを要するが故に一種の振盪裝置を考案し之を空氣浴中にて減壓振盪しつつ加熱して反應せしめ後内容を中性とし低温に蒸發して乾燥し無水アルコールを加へて過剰のグリセリンを溶去し殘渣を水に溶解し鹽化カルチウム溶液を充分に加へて析出する沈澱を多量の水にて溶出し反應せざりし磷酸を不溶性の磷酸カルチウムとして除き濾液を濃縮して煮沸し水洗して乾燥したるものに就きフォルハルド氏法によりてクロールを定量し相當する食鹽の量を控除したるものを粗製グリセリン磷酸カルチウムの得量としたり又灰化したるものを鹽酸にて溶出し硝酸を加へて蒸發乾固したるものを醋酸ウラニウムを用ひて磷酸を定量し磷の含量を求めたり

試驗の結果に據る時はメタ磷酸法は工程簡單にして且反應時間比較的僅少にして足り尚グリセリンを脱水せずして操作し得る事を優れりとするも得量の點に於て少しく下位（約 72%）にあり之に反して酸性磷酸曹達法は無水の狀態に於て反應せしむる事を要し且前者に比して工程少しく複雑なるも得量の點に於て優越せり（約 100%）

實 驗 の 部

I メ タ 磷 酸 法

メタ磷酸（氷狀磷酸）は市販品を一旦灼熱して用ひたり約 40% の遊離 HPO_3 を含有す

豫備試驗の結果初め水の存在を必要とするによりて次の如く行ひたり

例之メタ磷酸 50g 苛性曹達 10g を水 100 ccm に溶解し 87% グリセリン 64g（10% 過剰）を加へて 50-60 mm に減壓し振盪しつつ 110° に於て 1 時間加熱し後徐々に溫度を上昇し 180° に達してより 2 時間後加熱のみを中止し冷後得たる微かに着色せる硝子様の熔塊を微温湯に溶解しアルカリ性ならば磷酸を加へて一旦酸性としたる後更にアルカリを加へて微アルカリ性とし低温に蒸發して乾固し無水アルコールを加へてグリセリンを溶去し殘渣を水に溶解しクロールカルチウム溶液を加へ煮沸し溶液酸性

となる時は苛性曹達を加へて微アルカリ性とし更にクロールカルチウム溶液を加へて煮沸し遂に酸性を呈せざるに至らしむ。後更にクロールカルチウム溶液を加へて其一部分を取り煮沸して濾過し其濾液を煮沸するも析出物なきを確めたる後之にクロールカルチウム溶液を加へ再び煮沸するも析出物なきに至るべし

得たる沈澱に多量の水を加へ静置して濾過洗滌し洗液を煮沸するも析出物なきに至るべし。かくして磷酸カルチウムを濾去したる濾液は蒸發して約 1 l とし煮沸して濾過し 100 ccm の水を以て洗滌し洗液及濾液は更に濃縮し再び煮沸し析出物を濾過洗滌し全沈澱を 100° に乾燥す得量 77g にしてクロール及磷定量の結果は

物質 0.2346 $\frac{1}{10}$ n-AgNO₃ 6.03 ccm NaCl 0.03525 15.03%

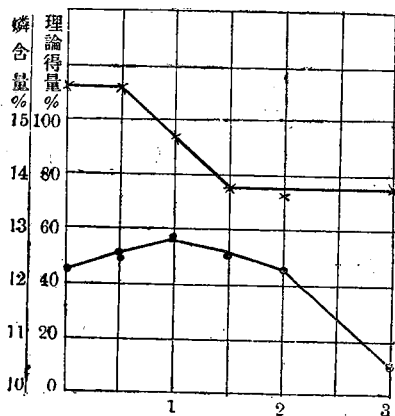
„ 0.3351 醋酸ウラニウム液 16.0 ccm P 0.04216

即粗製グリセリン磷酸カルチウムの得量 65.43 g (57.54%) にして磷の含量は 14.81 % なり

附記グリセリン磷酸カルチウムの結晶水に就きては種々の報告あれども煮沸して析出したるものは無水⁽⁶⁾なるによりて凡て無水物として計算せり

此方法に於ては 苛性曹達及グリセリンの量・減壓・時間・温度を種々に變更して其成

メタ磷酸法 I NaOH の影響



NaOH 使用量 (遊離酸を中和するに要する量の倍数を示す)

×印は磷の含量
•印は得量を示す以下同前

績を求めたり

本報告に於ては實驗數字羅列の煩を避け結果のみを曲線にて示し識別に便したり

1. 苛性曹達の使用量 苛性曹達の使用量を變數とし 180°. 50-60 mm に於て 2 時間反應せしめグリセリンは 10% 過剰を用ひたり

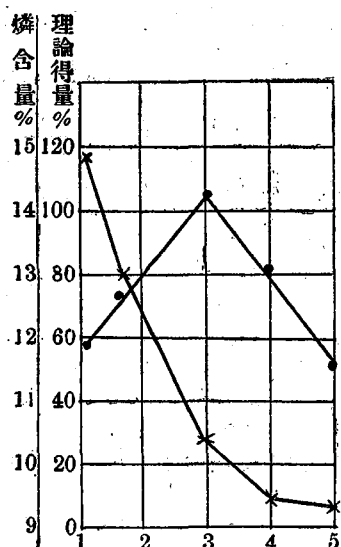
即苛性曹達は計算量を用ふるを最も良しとし過剰のアルカリは其得量を低下せしむ又計算量以下なる時は磷の含量増大すべし

グリセリンは 3 個の水酸基を有するを以て以上の如き方法によりて其 1 個の水酸基にのみ磷酸を

結合せしむる事は困難にして各種の磷含量の多き物質を傍生すべき事は明かにして⁽⁷⁾

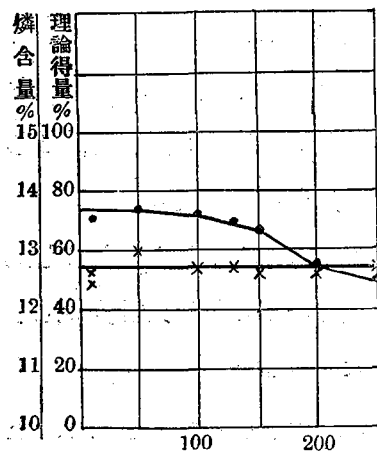
少なくとも 15% 以上の磷含量を示すものは多量の傍生物を含有するものと考へざるべからず、無水のグリセリン磷酸カルチウムは 14.77% の磷を含むも実際には粗製鹽なるを以て 13-14% を以て適當なりとすべし

メタ磷酸法 II グリセリンの影響



グリセリン使用量 (計算量に對する倍数を示す)

メタ磷酸法 I:II 減壓の影響



減壓 mm

2. グリセリン使用量 計算量の苛性曹達を用ひ 180° 50-60 mm にて 2 時間反應せしめグリセリンの量を變更したり

是によりて見る時は計算量の 3 倍に當るグリセリンを用ふる時は著しく磷含量の降下を來しデグリセリンモノ磷酸エステルの生成を認むべし

3 倍量以上のグリセリンを用ひて得たる場合に得量の降下せるは多量のグリセリンをアルコールにて溶出する際にグリセリンの溶解性のためにグリセリン磷酸ナトリウムの損失を來すによるものにして實際には 3 倍量以上の場合には少なくとも直線を書くものと考へらる

要するにグリセリンは計算量の 1.7 倍量附近をよしとす

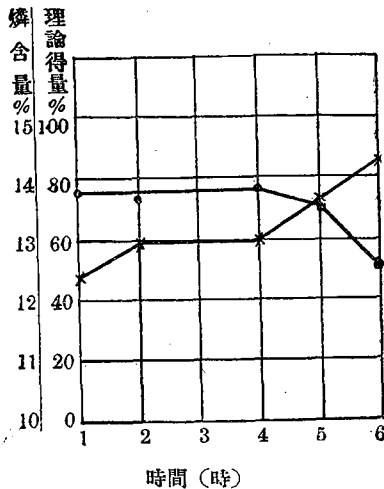
3. 減壓 計算量の苛性曹達 1.7 倍量のグリセリンを用ひ 180° に於て 2 時間反應せしめ減壓を 10-250 mm の間に變化せしめたり

磷の含量は殆直線にして減壓によりて變化せざる事を示し得量は 100 mm 附近迄は殆變化なく 100 mm より 250 mm に到るに従ひ減少す

4. 時間 計算量の苛性曹達 1.7 倍量のグリセリンを用ひ 180° 50-60 mm に於て反應せしめ時間を種々に變更したり

これによる時は時間は 2-3 時間を以て最も良しとす 4 時間以上の繼續は得量を低下

メタ燐酸法 IV 時間の影響



し燐の含量を増大するのみならず沈澱はコロイド様を呈し濾過困難となる

5. 温度 計算量の苛性曹達 1.7 倍量のグリセリンを用ひ 50-60 mm に於て 2 時間反應せしめ温度を變更したり

即 90° に於ても少しく反應すれども 150-170° に於て最高點に達し燐の含量も 13% 附近にあり 190° に至るときは少しく着色し來り以上に進むに従ひ着色の度を増大し得量を減少し且燐の含量を増大す 250° にては明かに分解して刺戟臭を發し強く着色

し且得量も約 13% の低きに至る

特許記載の温度 120-130° に於ては得量幾分低きにあり充分に反應せず 160° 附近に於て操作するを可とす

II. 酸性燐酸曹達法

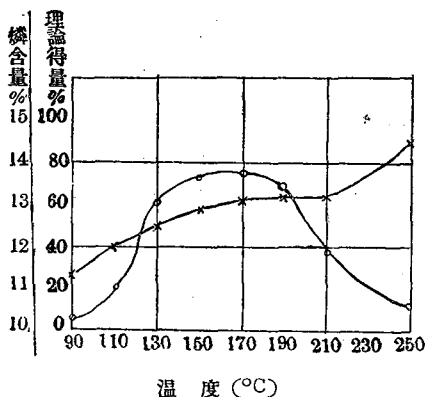
豫備試験の結果絶対に無水の狀態に於て反應せしむるを要するか故に次の一例の如く操作したり

83% グリセリン 114 g (計算量)を 110°

に於て 1 時間 10-20 mm に熱して脱水し得

たる無水グリセリンに粉末としたる無水酸性燐酸曹達 60 g を加へ 50-60 mm に於て徐々に温度を上昇し 180° に 3 時間振盪しつゝ反應せしめ後加熱のみを中止し冷後得たる硝子様稍透明の塊に水 200 ccm 苛性曹達 20 g (計算量)を加へて 2 時間煮沸して鹼化しアルカリ性なるときは一旦燐酸を加へて酸性としたる後苛性曹達にて微アルカリ性とし低温に蒸發乾固し純アルコールを加へ過剰のグリセリンを溶去し残渣を水に溶解しクロールカルチウム溶液を充分に加へて溶液酸性となる時は苛性曹達を加へて中和し其一部分を煮沸し濾液を煮沸するも析出物なきを確めたる後クロールカルチ

メタ燐酸法 V 温度の影響



ウムを加へて煮沸するも析出物なきに至るへし後全液に多量の水を加へて静置し濾過し沈澱は多量の水にて洗ひ洗液は煮沸によりて析出物なきに到るへし濾液及洗液は蒸發して約 11 とし煮沸して濾過し沈澱は 100 ccm の水にて洗ひ濾液及洗液は又再び濃縮し煮沸して析出物を濾過水洗し全沈澱を 100° に乾燥す得量 123 g にしてクロール及磷定量の結果は

物質 0.3323 $\frac{1}{10}$ n-AgNO₃ 11.86 ccm NaCl 0.06933 20.86%

„ 0.4735 醋酸ウラニウム液 21.6 ccm P 0.05171

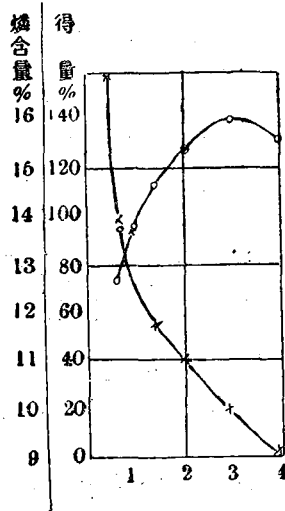
にして粗製グリセリン磷酸カルチウムの得量 97.34 g (92.63%) 磷含量 13.80% なり

先づ初めに鹼化の條件を一定とし温度・時間・減壓・グリセリンの使用量を交互に變更して其成績を求めたり

1. グリセリン使用量 180° 50-60 mm に於て 3 時間反應せしめグリセリンの量を變更し後計算量の苛性曹達 200 ccm の水を加へて 2 時間沸煮して鹼化したり

グリセリンは計算量を可とす以下なる時は磷の含量を増大し得量の降下を來し以上

酸性磷酸曹達法 I グリセリンの影響



グリセリン使用量

(計算量に對する倍數を示す)

なる時は得量は非常に増大するも磷の含量は低下し得たる粗製鹽は粘性にして粉末とし難く潮解性強し

2. 時間 180° 50-60 mm に於て計算量のグリセリンにて反應せしめ時間を變更し鹼化は前回同様に行ひたり

時間は 5 時間附近にて最高點に達す而時間の多少は磷の含量に大なる變化を來さす

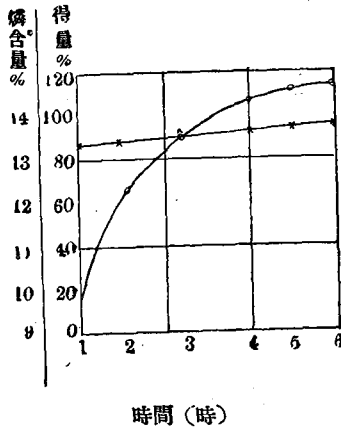
3. 減壓 180° にて 3 時間計算量のグリセリンを用ひて行ひ減壓を 10-150 mm の間に變化せしめたり鹼化は同様なり

これに見る時は減壓は 150 mm 迄は殆得量及品

質に變化を來さざるものゝ如し

4. 温度 50-60 mm に於て 3 時間計算量のグリセリンを用ひ温度を變更して反

酸性磷酸曹達法 II 時間の影響



應せしめたり鹼化は前回同様なり

反應は 140° に始まり 160° 迄は急激に得量を増加し 190-200° に到りて最高點に達しそれより温度の上昇と共に漸減す

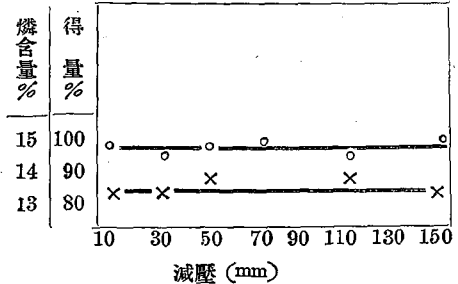
磷の含量は 190° 邊より増大し 230° に到りては 15% に達す 210° に於て得たる製品は少しく着色し 250° に於ては刺戟臭を發し明かに分解したる事を證し製品も亦強く着色せり

鹼化. 特にデグリセリンモノ磷酸エステル生成を完全ならしめんかために 2 倍量のグリセ

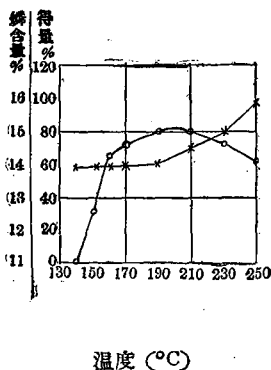
リンを用ひ 180.° 50-60 mm にて 3 時間反應せしめ沸煮時間・苛性曹達の濃度・苛性曹達の使用量に就きて試験したり

1. 煮沸時間 苛性曹達 20 g (計算量) 水 200 ccm 即 7.5% の溶液を用ひ煮沸時間を變更して鹼化し後低温に蒸發乾固し純アルコールにグリセリンを溶去し以下既掲の如く取扱ひたり

酸性磷酸曹達法 III 減壓の影響



酸性磷酸曹達法 IV 温度の影響

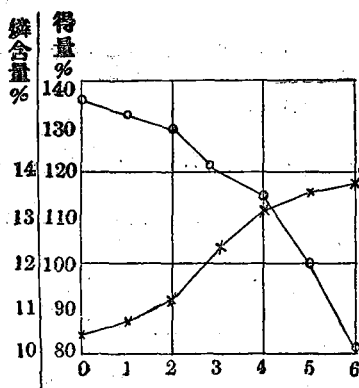


煮沸せざるものは殆磷の含量に變化なくデグリセリンモノ磷酸エステルは殆鹼化せられず時間の延長と共に鹼化せらるゝ事愈多くなるを見るへし

2. 苛性曹達溶液の濃度 苛性曹達 20 g を用ひ水の量を變更して各種の濃度の苛性曹達溶液を作り 2 時間煮沸したり

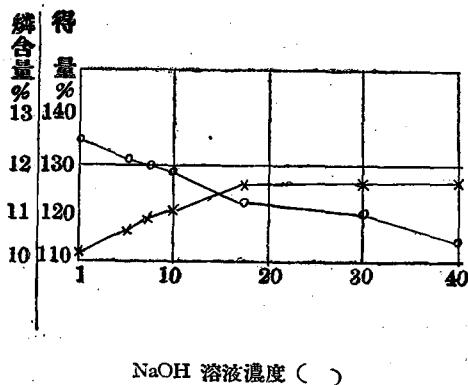
濃度の高まるに従ひ幾分磷含量を増加すれども第一圖の如く著明ならず

酸性磷酸曹達法
V. 鹼化 I. 煮沸時間



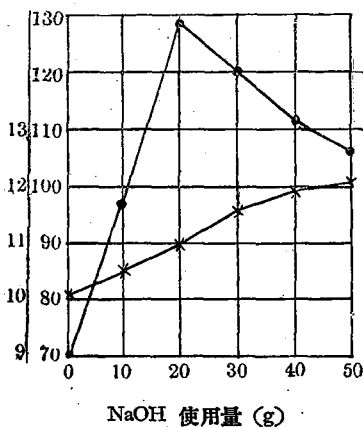
煮沸時間 (時)

酸性磷酸曹達法
V. 鹼化 2. NaOH 濃度



NaOH 溶液濃度 ()

酸性磷酸曹達法
V. 鹼化 3. NaOH 使用量



NaOH 使用量 (g)

3. 苛性曹達使用量 苛性曹達の量を變更しそれに應じて水の量を増減し常に 7.5% の濃度とし 2 時間煮沸せしめたり

20 g の苛性曹達は計算量にして鹼化後の液は中性なる事を意味するものにして圖に就きて見る如く苛性曹達の量多き時即アルカリ性なる時には得量の減少と共に磷の含量を増加す之即正常に鹼化せられたるものなる事を示す然るに苛性曹達の量少き時即酸性なるときは得量を急激に減少し然かも磷の含量は増大する事少し

是即グリセリン磷酸エステルは酸性に於ては非常に分解し易き事を示すものにして苛性曹達の濃度及使用量が磷含量増大に對して著しき影響を及さざるに煮沸時間の程度か大に磷含量に關係する事を見る時は生成したるデグリセリンモノ磷酸エステルは中性又はアルカリ性に於て水と煮沸するも容易に鹼化せらるゝものなり

引用文獻

- (1) Pelouze. C. r. 1845. 21. 718.
- (2) D. R. P. 205579; D. R. P. 217553.

- (3) D. R. P. 208700.
- (4) L. Portes u. G. Prunier. C. 1894. I. 1065; P. Carré. C. 1904. I. 257; D. R. P. 242422 等
- (5) 青山, 本誌 “市販メタ磷酸に就て”
- (6) F. Power u. Tutin. J. Chem. Soc. London. **87**. 249; H. King u. Pyman. J. Chem. Soc. London. **105**. 1249.
- (7) P. Carré. C. 1904. I. 257; Lütdecke. Diss. Munich. 1905; Contardi. C. 1912. II. 1555.

ブレンツカタヒンより グアヤコールの製造試験成績

技 手 田 中 穰

囑 託 石 正 茂 太 郎

囑 託 小 山 一 郎

グアヤコール製造試験に就ては既に3回に之れを報告せり（大正五年一月十一日官報及大正七年四月二十七日官報及大正十一年九月二十五日官報）其後尙其原料に就て調査の必要を生し3回に互りて其報告を發表せり（大正十四年六月十三日官報，同六月十七日官報，同六月二十二日官報）茲に新原料ブレンツカタヒンを用ゐて更にグアヤコールの製造試験を施行したるを以て其成績を報告す

ブレンツカタヒンは化學上 $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{OH}(1) \\ \text{OH}(2) \end{smallmatrix}$ にして其 OH の H 1 個を CH_3 にて置換するときは $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{OCH}_3(1) \\ \text{OH}(2) \end{smallmatrix}$ 即グアヤコールとなる。此場合にグアヤコールと共に $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{OCH}_3(1) \\ \text{OCH}_3(2) \end{smallmatrix}$ （ヴェラトロール）を生じ完全にグアヤコールのみとなさんとするは至難の業に屬す

文献を按するにブレンツカタヒンより直接グアヤコールを製造する方法として見る可きは僅かに數氏の報告あるに過ぎず。Gorup-Besanez 氏⁽¹⁾はブレンツカタヒンを當量のメチル硫酸カリウム及苛性カリと共に融閉管中にて $170-180^\circ$ に 8-10 時間加熱してグアヤコールを得，1 回の蒸餾にて無色の物となすことを得たれども變化せざる少量のブレンツカタヒンを殘留したる旨を記し 傍生すべきヴェラトロールに關しては何等の記載を缺けり。又 Béhal, Choay 兩氏⁽²⁾はヨードメチル及金屬ナトリウムを以てブレンツカタヒンをメチル化してグアヤコールを得たりと報告せり。更に Friedr. Bayer 會社の特許法⁽³⁾に於てはブレンツカタヒンを多量のアルコールに溶解し之にニトロゾモノメチル尿素を加へ 0° に冷却し攪拌しつゝナトロン鹼液を滴加す而して茲に得たるグアヤコールは全く純粹なりと云へり。然れども收得率其他に就きては不明なり

又デメチル硫酸によるグアヤコールの製法に至りては其他にも見る可きものなし。而して F. Ullmann 氏⁽⁴⁾はブレンツカタヒンをデメチル硫酸及 20% ナトロン鹼液に

て處理し純ヴェラトロールを得たりと報告せり。尙同氏はデオキシベンツォール類を當量のヂメチル硫酸及ナトロン鹵液にて處理したる際にはモノメチルエーテル及ヂメチルエーテルを生成し傍ら少量の不變原料を殘留すと云へり

故に若し適當なる條件を見出さば必ずやグアヤコールの收得率を高め以てグアヤコールの製法となし得べきものと思惟せり。而して小官等の目的とする所はブレンツカタヒンを原料とし可及的安價なる材料を以て又比較的簡單なる操作に依てグアヤコールを製造せんとするにあり。故に上記諸法中該條件を具備せりと思はるゝ Gorup Benzanez 氏及 F. Ullmann 氏の法を基礎としてヂメチル硫酸及メチル硫酸カリウム使用の場合の比較試験を施行せり。其成績による時はヂメチル硫酸法は其得量に於てメチル硫酸カリウム法に優れり、然れども實際の製造上に於て兩方法か何れか經濟上有利なるかは原料、操作其他の條件の關係上今茲に斷する能はず尙今後の詳細なる試験を要すべし

今回の實驗成績にてはヂメチル硫酸法にてはブレンツカタヒン1モルに對しヂメチル硫酸を約1モル使用するを適當と認め得べく約57%の收量あり。メチル硫酸カリウム法にてはブレンツカタヒン1モルに對しメチル硫酸カリウム2.5モル使用するを可とし其收量は約44%なり其詳細の記事は下述の如し

實驗成績を次の數項に分ちて記述すべし

- (1) デメチル硫酸を以てするブレンツカタヒンのメチル化試験
- (2) メチル硫酸カリウムを以てするブレンツカタヒンのメチル化試験(加壓反應)
- (3) 常壓に於るメチル硫酸カリウムによるブレンツカタヒンのメチル化試験
- (4) デメチル硫酸によるグアヤコール製造試験

(1) デメチル硫酸を以てするブレンツカタヒンのメチル化試験

F. Ullmann 氏によるヴェラトロールの製法は各當量のブレンツカタヒン及ヂメチル硫酸を過剰の20% ナトロン鹵液と共に強く攪拌反應せしめ反應熱の冷却するを待ちて生成せるヴェラトロールをエーテルにて振盪抽出するなり

而して其收得率は約83.33%に相當せり。小官等の求むるグアヤコールは其メチル基の數唯1個なれば理論上使用ヂメチル硫酸の量はヴェラトロール製造の際の半量に

て足る可きなり。而して實際には先づヴェラトロール製造の場合の半量のデメチル硫酸（グアヤコールを生成するものとして1モルに相當す）を用ひ 20% ナトロン溶液の量はヴェラトロールの場合と同量用ひて 硝子コルベン中に攪拌反應せしめ 尙生成せるモノメチル硫酸ソーダをも利用せんが爲め反應後3時間沸煮す然る時はメチル化は最早之以上に進行せず。反應後溶液はアルカリ性なるを以て生成せるグアヤコール及不變のブレンツカタヒンは溶液中にあり ヴェラトロールのみ油狀となりて其上層をなせるを以て先づ ヴェラトロールをエーテルにて振取し次で水溶液を酸性となし析出するグアヤコールをブレンツカタヒンと共にエーテルにとり適宜にブレンツカタヒンを除く

而してグアヤコールの收得率2回の平均 56.41% なるに對しヴェラトロールは 33.64% に達せり。依てデメチル硫酸の量を増減したる場合に於けるグアヤコール及ヴェラトロールの量的關係を知らんと欲し先づデメチル硫酸の量を減じて試みたるがグアヤコールの量はデメチル硫酸をブレンツカタヒンに對して 0.84 モル使用の場合に於て最大にしてそれよりデメチル硫酸の量の減するに従ひてグアヤコールの量も亦著しく減じ又傍生する ヴェラトロールもデメチル硫酸の量に従ひて減じ其收得率は常にグアヤコールの下にあり。次にデメチル硫酸を1モル以上使用したる場合に於てはグアヤコールの生成はデメチル硫酸の量の増すに従ひて低下し其 2.5 モル使用の際には僅かに 1.027% のグアヤコールの生成を見たるに過ぎず。反之ヴェラトロールの生成量はデメチル硫酸の量の増すに従ひて著しく増大し1モルと 1.5 モルとの略中間に於てグアヤコール、ヴェラトロールは同收得率を示しデメチル硫酸の量それ以上になれば常にヴェラトロールの收得率はグアヤコールよりも大なり、2者間の開きはデメチル硫酸の増加と共に著しく増大し其 2.5 モル使用の場合はヴェラトロールの收得率は實に 96.36% に達す。而して不變ブレンツカタヒンの回收量も亦デメチル硫酸の増量に従て減じ其1モル以上使用の場合には殆ど回収し得ざる状態にあり

而して Ullmann 氏が報告せる所の處方に相當するデメチル硫酸の量（グアヤコール製造として約 2.235 モルの場合に相當す）に於る場合も收得率に於て少しく優れる觀あり。即ヴェラトロールの製造に於ては Ullmann 氏の報告に於るよりも尙少しく收得率を上げ得べき望あるなり。而してグアヤコールの製造としては其成績は充分満足す

可きものには非ざれども畧理論に一致せり

以上の如くヂメチル硫酸を使用してブレンツカタヒンをメチル化する際ヴェラトロールを目的とする時は比較的順調の結果を得れどもグアヤコールを目的とする時は前者の場合に比して些か困難にして又其最高能率を示せる場合に於てもヴェラトロールの夫に及ばざること遙に遠し

即グアヤコールの製法に就きては尙數段の研究すべき余地を存するなり

實 驗 方 法

本實驗はブレンツカタヒン及ナトロン鹵液の量を一定しおきヂメチル硫酸の量を種々にとりて施行せしものなり故に今例をヂメチル硫酸1モル使用の場合にとりて述べんに 内容 1000 ccm の硝子製三頸コルベンの中央の1頸には攪拌器を裝置し他の2頸には夫々還流冷却器及分液漏斗を付したるものを使用し通風室中にて實驗を行ひたり。又實驗に使用せるヂメチル硫酸は當製藥部に於て前回のグアヤコール製造試験の際に製造したるものを蒸餾精製して用に供せり

先づ精製ブレンツカタヒン 55 g を前記コルベンにとり之にヂメチル硫酸 50 ccm (64 g に相當す而して理論數は 63.02 g なり) を加へよく攪拌して混和せしめ次に 20 % ナトロン鹵液 250 ccm (使用ブレンツカタヒンに對して約 1.54 倍に相當す此量は Ullmann 氏がヴェラトロール製造の際と同一なり) を前記分液漏斗より滴加し其間斷へず攪拌す

而してブレンツカタヒン全部溶解するに至れば溶液は初め微黃色なれども漸時淡褐色に變するに至りて反應生起し發熱するを以て此際温度は 60° を越へざる様ナトロン鹵液の滴下速度を加減す、ナトロン鹵液を加へ行くに従ひて漸時液は黒褐色を帶び來る。全部滴加し終へて最早熱を發せざるに至らば尙攪拌しつゝ茲に生成せるモノメチル硫酸ソーダをも利用せんが爲め約3時間煮沸す。此際溶液はアルカリ性なるを以て生成せるグアヤコール並に不變のブレンツカタヒンはナトリウム鹽となりて溶液中にありヴェラトロールのみ油狀となりてその表面に浮べり、之を冷後エーテルにて振盪して先づヴェラトロールのみを分取しエーテル溶液はよく水洗したる後無水芒硝を投して脱水せしめ水浴上に蒸餾してエーテル分を除去すれば黃色の油分を殊留す之を劃

温蒸餾に附し 204-207° にて餾出する部分を集め之をヴェラトロールとなす。收得量 23.2 g にして其理論的生成量に對する收得率は 32.60% に相當せり、尙同餾液は殆ど無色にして僅に冷水にて冷却したるのみにて全部固結せり(ヴェラトロールの融點15°)

次にエーテルにて振盪せしアルカリ性殘液を硫酸を以て酸性となし油狀に析出せるグアヤコールをエーテルにて數回振盪分取しグアヤコールと共にエーテルに轉溶し來れる不變ブレンツカタヒンを除去せんが爲エーテル溶液を水にて數回洗滌しその洗液が鹽化鐵溶液にて綠色を呈せざるに至る。此際グアヤコールの少量も亦水に轉溶するは避け難し。該ブレンツカタヒン溶液は之に飽和醋酸鉛溶液を加へブレンツカタヒンを鉛鹽となして沈澱せしめ其沈澱を濾紙上に集め乾燥したるものより換算して回収ブレンツカタヒンの量を定む即回収ブレンツカタヒン 0.52 g にして原料の 0.95% に相當す。次に此鉛鹽を濾過したる母液に食鹽を飽和して溶存せるグアヤコールを析出せしめエーテルにて之を振盪分取し此エーテル溶液を先のグアヤコールのエーテル溶液と合し全エーテル溶液を飽和食鹽水を以て洗滌し無水芒硝を投じて乾燥せしめ水浴上に蒸餾してエーテル分を除去し殘留せる淡褐色の油分を蒸餾に付し 203-205° に餾出する微黄色の油分 35.22 g を得、之をグアヤコールの收得量となす。其理論的生成量に對する收得率は 56.7% に相當せり。茲に得たるグアヤコールは少しく焦臭あり之を水と共に振盪し其水溶液に鹽化鐵溶液を加ふれば暫時の後消失する青紫色を呈す。尙デメチル硫酸を 1 モル以上使用したる場合にはブレンツカタヒンの母液に相當すべき物に飽和醋酸鉛溶液を加ふるも沈澱を生ぜず即不變ブレンツカタヒンを回収し得ざること前述の如し

次に今 1 回同量の原料を用ひて操作を繰返し見たるが其成績は次の如く前回と大差なし

	收得量	收得率
グアヤコール	34.7 g	56.02%
ヴェラトロール	23.7	34.33
回収ブレンツカタヒン	0.45	0.83

而して前後 2 回の成績を平均すれば次の如し

平均	ブレンツカタヒン	
	グアヤコール	ヴェラトロール
	同收ブレンツカタヒン	
	収得量	収得率
	34.96 g	56.41%
	23.4	33.64
	0.49	0.89

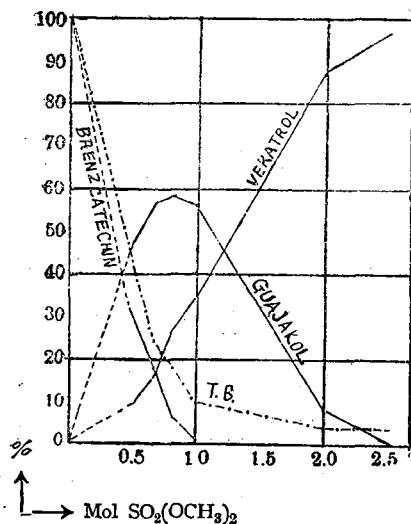
次にブレンツカタヒンを 55 g, 20% ナトロン溶液を 250 ccm に一定しおき唯デメチル硫酸の量をブレンツカタヒンに對して 0.5, 0.68, 0.84, 1.5, 2.0, 2.5 モル使用して前記同様に處理したり今各 2 回の平均値を挙げれば次の如し

第 1 表

	ブレンツカタヒン	20%ナトロン溶液	デメチル硫酸	グアヤコール		ヴェラトロール		同收ブレンツカタヒン	
				収得量	収得率	収得量	収得率	収得量	収得率
1	55 g	250 ccm	25 ccm (0.5 モル)	29.47 g	47.57%	6.6 g	9.57%	16.93 g	32.13%
2	55	250	34 (0.68)	35.47	57.34	10.3	14.58	9.72	17.68
3	55	250	42 (0.84)	35.60	57.41	18.55	26.23	3.28	5.96
4	55	250	50 (1.0)	34.96	56.41	23.4	33.64	0.49	0.89
5	55	250	75 (1.5)	18.66	30.63	42.05	61.88	—	—
6	55	250	100 (2.0)	4.84	7.81	61.07	88.47	—	—
7	55	250	125 (2.5)	0.635	1.027	66.52	93.36	—	—

尙上表の數値を圖示すれば次の如く一目瞭然たり

第 1 圖



左圖中縦軸は各物質の収得率を、又横軸は使用デメチル硫酸の量(モル數)を表す

又鎖線 T. B. は理論的不變ブレンツカタヒンを表せるものなり

又破線にて示したる部分は實際には行はざり

(2) メチル硫酸カリウムを以てするブレンツカタヒンのメチル化試験(加壓反應)

本試験に於ては先づ Gorup-Besanez 氏の處方に隨ひブレンツカタヒン、メチル硫酸カリウム及苛性カリ各當量を便宜上加壓器に容れ約180°

に9時間加熱したり、然るに其處に生じたるグアヤコールは殆ど同量のヴェラトロールを伴ひ其収得率に至りては前記デメチル硫酸使用の際の半にも達せず。故に其條件を

變更なさはグアヤールの收得率を上げ得べきやを思ひ先づ同處方にて温度を文献記載のものよりも低く 160° とし尙加熱時間も種々に變じて試みたるに5時間加熱の場合に於て少しく優れる成績を得たり、然れどもヴェラトロールの傍生の避け難きは前回に異らず、即ち加熱時間は5時間にて足り長時間の加熱は却てグアヤールの收得率を低下せしむるが如し

次にブレンツカタヒン1モルに對しメチル硫酸カリウムの量を1.5モルとし 160° に5時間加熱して試みたるにグアヤールの收得率は著しく向上せり而して又加熱温度を 160° 以下となして試みたるに其成績劣れり。故に加熱を 160° 5時間と定めメチル硫酸カリウムを更に増加して試みその2.5モル使用の場合は使用ブレンツカタヒンに對して44.07%に相當するグアヤールを得たるも3モル使用の際は却て收得率低下せり、又一方メチル硫酸カリウムの量の増加するに隨ひてヴェラトロールの量は減少しメチル硫酸カリウムの量2.5モルの時最小にて夫より次第に増加する傾向あり、然れども高温に長時間加熱せばヴェラトロールを多量に生すべきは勿論なり

尙又グアヤール製造の目的には使用アルカリは當量にて充分にして過量使用の必要なきはヂメチル硫酸の場合と異れり

實 驗 方 法

(イ) メチル硫酸カリウムの製造

メチル硫酸カリウムの製造は大體 Cohen,⁽⁵⁾ Beilstein⁽⁶⁾ 等の成書に記載ある方法に準據して行ひたり

先づ内容1000 ccmの丸コルベンに精製メチルアルコール200gをこり振盪攪拌しつゝ硫酸200gを徐々に加ふ。硫酸を全部加へたる後還流冷却器を付し水浴上に4時間温め冷後内容を約2000 ccmの冷水中に攪拌しつゝ注ぎ沈降炭酸カルチウムを以て中和し更に約1時間水浴上に温め然る後濾過す此際普通の方法にては濾過困難なるによりブフネル氏漏斗の底にバルブを敷き其上に海砂の層(厚さ約 $\frac{1}{8}$ cm)を作りて吸引濾過し、得たる濾液を温めつゝ炭酸カリウム飽和溶液を加へ微にアルカリ性を呈するに至らしむ、而して1回濾過し濾液を蒸發濃縮し放置して析出せる結晶を濾過によりて母液と分つ、母液を更に蒸發濃縮すれば第2の結晶を得。

實驗例中數例を擧ぐれば次の如し

第 2 表

	メチルアルコール	硫 酸	加熱時間	メチル硫酸カリウ ム得量	メチルアルコール に對する收得率	硫酸に對する收得 率
1 *	100 g	200 g	3 時間	99.5 g	21.23%	32.52%
2 **	280	200	3	211.5	16.11	69.12
3	200	200	3	192.0	20.48	62.75
4	200	200	3	188.0	20.05	61.44
5	200	200	3.5	207.0	22.08	67.65
6	200	200	3.5	201.0	21.33	65.69
7	200	200	4	192.0	20.48	62.75

* (1) は Beilstein 所載の處方による

** (2) は Cohen 所載の處方による

(ロ) グアヤコールの製造

多數實驗例中其一を述べんに 精製ブレンツカタヒン 60 g, メチル硫酸カリウム 82g (ブレンツカタヒンに對し 1 モルに相當す), 苛性カリ 50 g (ブレンツカタヒンに對し 1 モルに相當す) を内容 1000 ccm の砲金製加壓器中にこり直火にて始め弱く次第に強く熱し約 160° に 5 時間保たしむ, 其際器中の壓力は 13-14 氣壓なり. 冷後開蓋するに内容は大部分固體にて内に黒褐色油狀物質を含めり. 内容を蒸發皿に移し尙加壓器の内部を水にて洗滌したる洗液をも加ふ. 溶液はアルカリ性なれども尙グアヤコールの遊離を防がんが爲更にアルカリ若干を加へて強アルカリ性となす, 然る時はヴェラトロールのみ析出して油狀をなせり即油分を水溶液と共にコルペンに移し水蒸氣蒸餾に付するに先づヴェラトロールは無色油狀をなして餾出す. 既にしてヴェラトロール分餾出し盡せば餾液は透明となり僅にグアヤコール臭を感じ鹽化鐵溶液を加ふれば青色を呈するに至る. 茲に於て蒸餾を中止し餾液に食鹽を飽和し析出せる油分をエーテルにて 3 回振盪抽出しエーテル溶液は無水芒硝を投じて乾燥後水浴上にエーテル分を餾去すれば淡黄色の油 14.5 g を殘留す, 之を劃温蒸餾し 203-207° に餾出する部分を集めヴェラトロールの收得量となす, 即 13.1 g にして理論的生成量に對し 17.40% に相當す

次に水蒸氣蒸餾殘液に硫酸を加へて酸性となし再び水蒸氣蒸餾に付しグアヤコールを餾出せしむ. 而して餾液透明となる頃に至り其少量をとりて之に鹽化鐵溶液を加ふれば綠色を呈するに至る之ブレンツカタヒンの餾出せる證なり. 故に蒸餾を止め餾液

をエーテルにて抽出しエーテル中に溶入せるブレンツカテヒンを去らんが爲水にて數回洗滌し其洗液は水蒸氣蒸餾の殘液と合してブレンツカテヒンの母液となす。グアヤコールのエーテル溶液は無水芒硝にて乾燥後エーテル分を餾去し黄色の粗製グアヤコール 20.7 g を得。之を劃溫蒸餾に付し 203-205° の餾分 20.5 g を得、即理論的生成量に對し 30.31% に當れり

次にブレンツカテヒンの母液をエーテルにて振盪して得たるエーテル溶液を無水芒硝にて乾燥後エーテル分を餾去するに黒褐色のブレンツカテヒン 29.9 g を回収す

以上の如き操作によりメチル硫酸カリウムを 1, 1.5, 2, 2.5, 3 モル使用し 160° に 5 時間加熱して試みたり。其成績次表の如し

第 3 表

	ブレンツカテヒン	メチル硫酸カリウム		苛性カリ		グアヤコール		ヴェラトロール		回收ブレンツカテヒン	
						收得量	收得率	收得量	收得率	收得量	收得率
1	30 g	41 g	1モル	25 g	1モル	10.3 g	30.46%	6.6 g	17.5%	14.9 g	49.67%
2	30	61.5	1.5	25	1	13.1	39.56	7.1	18.86	6.8	22.67
3	30	82.	2.0	25	1	12.8	37.85	6.1	15.94	6.3	21.0
4	30	102.5	2.5	25	1	14.9	44.07	4.6	12.22	4.7	15.67
5	30	123	3.0	25	1	6.5	19.23	5.5	14.61	5.7	19.0

(3) 常壓に於てメチル硫酸カリウムによるブレンツカテヒンのメチル化試験

Gorup-Besanez 氏によるグアヤコールの製造は原料の安價なる利益ありと雖も反應は融閉管中にて行ふなれば多量の原料を使用する際には勢ひ加壓器を必要とし該器の良否は又直にグアヤコールの得量に影響を來すなり。故にメチル硫酸カリウムを使用してブレンツカテヒンよりグアヤコールを製する際に密閉器の使用即加壓の必要の有無を知らんと欲し同時に又適當なる加壓器の入手し難き場合を想像し普通コルベンを以て加壓器に換へアルカリは水溶液となして使用してグアヤコールの製造を試みたり。而してデメチル硫酸を使用してグアヤコールの製造を行ふ際に先づデメチル硫酸にてメチル化し然る後生成せるメチル硫酸ソーダを更にメチル化に利用したるに鑑み今回はブレンツカテヒン 1 モルに對しメチル硫酸カリウムを 2 モル使用することとし又苛性カリもデメチル硫酸使用の場合に鑑み必要量の 2 倍を水溶液となして加ふこととせり。先づ苛性カリを 20% 溶液となし之にブレンツカテヒン及メチル硫酸カリ

ウムを加へ5時間煮沸したるに冷後少量の油分(ヴェラトロール)の表面に浮べるを見たり故に其アルカリ性水溶液も常法に依て處理したるに少量のグアヤコールを得たり

次に苛性カリを10% 溶液となして試みたるに8時間煮沸したる際にはグアヤコールの生成少量にして却てヴェラトロールを多量に得、又5時間煮沸したる際には前記20%アルカリ使用の際に優れる成績を得たり又更にアルカリを薄め5% となしたるに其成績は10% アルカリ使用の夫に稍、劣れる氣味あり尙煮沸時間は3時間にて足れり

5% のアルカリを使用せば溶液多量となりて後の操作に便ならず故に10% 苛性カリ溶液を使用することとす。而して煮沸時間は更に短縮し得べきかを知らんと欲して試みたるが1時間の煮沸にては猶不足なるが如し

即アルカリは10% 溶液、煮沸は3時間と定めメチル硫酸カリウムを1-3モルの間各0.5モルの差にとりて試みたるに2.5モルの場合グアヤコールの收得率37.27%に達し、而して收得率17.80%に相當するヴェラトロールを傍生せり。之を加壓器使用の際の44.07%に比すれば劣れりと雖も彼の各原料を當量宛使用したる場合の成績を遙に稜駕せり。次に使用アルカリを半減したるに殆どグアヤコールの生成を見ず少量のヴェラトロールを得同時に不變ブレンツカタヒンを多量に回収せり

實 驗 方 法

多數實驗例中其1を舉ぐれば、内容2000 ccmの丸コルベンにブレンツカタヒン30 g、メチル硫酸カリウム102.5 g (ブレンツカタヒンに對して2.5モルに相當す)をとり之に10% 苛性カリ溶液500 g (溶液中のアルカリの量はブレンツカタヒンに對し2モルに相當す)を加ふれば液は暫時にして黒褐色に變ず、即ち長き還流冷却器を附し金網上に加熱す。溫度約105°に達し沸騰するに至れば既に少量の油滴表面に浮ぶ。かくして3時間煮沸の後放冷し析出せる硫酸カリウムの結晶を濾別し結晶は少量の水にて洗ひ洗液は濾液と合す。先づアルカリ性の儘エーテルにて振盪してヴェラトロールをエーテルに移行せしめエーテル溶液は芒硝にて脱水後エーテルを餾去し淡黄色の油分7.2 gを得之を蒸餾し203-207°の餾分6.7 gを得、收得率17.8%なり。次に水溶液を硫酸にて酸性となし析出せるグアヤコールをブレンツカタヒンと共にエーテルにて抽す。然る後エーテル溶液を水にて洗ひ洗液が鹽化鐵溶液によりて強き綠色を呈せざ

るに至る。其洗液は酸性溶液と合してブレンツカテヒンの母液となす。グアヤコールのエーテル溶液は無水芒硝にて脱水後エーテルを餾去し粗製グアヤコール(暗赤色) 15.4 g を得之を蒸餾し 203-205° の餾分(微黄色) 12.6 g を得、収得率は 37.27 % に相當せり。又不變ブレンツカテヒンの母液を多量のエーテルにて振盪し黒褐色のブレンツカテヒン 5.9 g を回収せり

尙各條件に於る實驗成績は舉て第4表にあり

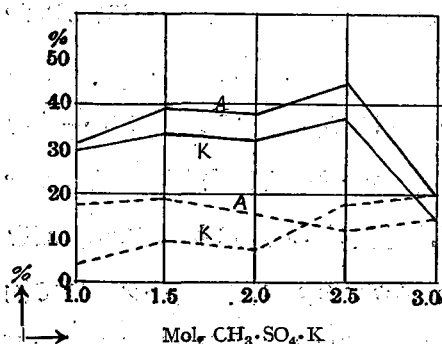
第 4 表

	ブレンツカテヒン	メチル硫酸カリウム	苛性カリ溶液	煮沸時間	グアヤコール		ヴェラトロール		回收ブレンツカテヒン	
					收得量	收得率	收得量	收得率	收得量	收得率
1	30 g	82 g	20%	250 g 5 時間	7.5 g	22.18%	4.5 g	11.95%	—	—
2	30	82	10	500 8	2.9	8.58	10.5	27.89	—	—
3	30	82	10	500 5	11.0	32.53	3.1	8.24	—	—
4	30	82	5	1000 5	6.4	18.92	2.4	6.38	—	—
5	30	82	5	1000 3	7.1	21.00	2.1	5.58	—	—
6	30	82	10	500 1	6.6	19.52	1.1	2.89	17.1 g	57.01%
7	30	82	10	500 3	11.0	32.53	2.5	6.64	8.2	27.33
8	30	41	10	500 3	9.9	29.27	1.5	3.99	9.9	33.0
9	30	61.5	10	500 3	11.4	33.71	3.7	9.83	9.6	32.0
10	30	102.5	10	500 3	12.6	37.27	6.7	17.80	5.9	19.0
11	30	123	10	500 3	5.2	15.38	7.3	19.39	17.9	59.68
12	30	82	10	250 3	—	—	約3.0	9.77	24.9	83.01

今加壓及常壓反應に依る成績の對照比較に便せん爲試みに第3表中1-5番及第4表中7-11番のグアヤコール、ヴェラトロールの收得率を圖示すれば第2圖の如し

第 2 圖

—— グアヤコール
 - - - - - ヴェラトロール



圖中縦軸はグアヤコール、ヴェラトロールの收得率(%)を、又横軸はメチル硫酸カリウムの量 Mol を表す

又實線はグアヤコール

破線はヴェラトロール

記號Aは加壓反應成績にして

Kは常壓反應成績なり

(4) チメチル硫酸によるグアヤコール製造
 試験

前述諸項の成績によりグアヤコールの製造にはデメチル硫酸使用の法の優秀なる事を知らねば次に少しく原料を増量してグアヤコールの製造を試みたり。即グアヤコールの生成率大にしてヴェラトロールの生成は可及的少に、尙不變ブレンツカタヒンの回収は困難にして其除去法も相當手数を要するを以て之を残留せざるが如き條件を求めざる可からず。而して第1圖を見るにブレンツカタヒン1モルに對しデメチル硫酸1モル使用せし場合に於て畧其條件を具備せるを以て先づ數回の豫試験によりて次の條件を確めたり即

(イ) 過剰のアルカリはグアヤコールの生成率に關係なく、ヴェラトロールの生成少きが如く又アルカリ量少き時はグアヤコールの生成量少きが如し。但しブレンツカタヒンに對し1.54 倍量のアルカリ使用を基礎とす

(ロ) アルカリの濃度には關係なきが如し

(ハ) デメチル硫酸によるメチル化後の煮沸時間は1時間及3時間の場合其成績畧同様にして長時間の煮沸は不可なり即1-3時間を適當とす

よりて以上の經驗を綜合し1モルのデメチル硫酸を使用してグアヤコールの製造試験を行ひたるに收得率平均 64.69% に相當せる粗製グアヤコールを得之を1回の減壓蒸餾及2回の常壓蒸餾によりて局方適品となす事を得たり。局方品の收得率平均 58.66% なり、尙傍生せるヴェラトロールの收得率は平均 35.96% に相當せり

實 驗 方 法

内容5000 ccm の三頸コルベンの中央なる1頸には攪拌器を付し残れる2頸の内其1には還流冷却器を又他の頸には驗溫器及分液漏斗を裝置す。先づブレンツカタヒン 330 g及デメチル硫酸 300 ccm(ブレンツカタヒンに對して1モルの割合)を上記コルベンにとり攪拌しつつ分液漏斗より20% 苛性ソーダ溶液 1500 ccm(ブレンツカタヒンをアルカリ鹽とするに要する苛性ソーダ量の 1.54 倍に當る)を滴下して反應せしむ、其操作は第(1)項實驗の部に於ると同一なり。反應終結後1時間煮沸す。溶液はアルカリ性なればヴェラトロールのみ遊離の状態にあり。故に之を水蒸氣を通して餾出するヴェラトロールをエーテルにとり無水芒硝を投じて脱水後エーテルを餾去し残留せる黄色の粗製ヴェラトロールを蒸餾し203-207° にて餾出する無色のヴェラトロール

143 g を得. 理論的生成量に對する收得率 34.54% なり. 次に水蒸氣蒸餾殘液に硫酸を加へて酸性となし再び水蒸氣を通すればグアヤコールは水蒸氣に伴ひて餾出す. 既にして餾液透明となれば蒸餾を止め全餾液に食鹽を飽和しエーテルにて振盪しグアヤコールを抽出す. 此エーテル溶液を無水芒硝を以て乾燥後エーテルを餾去すれば淡黄色の粗製グアヤコール 244 g (收得率 65.60%) を殘留す之を直に常壓にて蒸餾せば強き焦臭を有するグアヤコールを得. 尙數回蒸餾を繰返すも脱臭し難きを以て最初 1 回減壓蒸餾に付す (104, °22 mm) 然る時は無色透明のグアヤコールを得此處に得たるグアヤコールは尙少量の水分並に微量のブレンツカタヒンを含有するを以て常壓にて蒸餾し 203-205° に餾出する部分を集む. 本餾分はアルカリに溶解したる際微に着色するを以て尙 1 回蒸餾し 203-205° の餾分を集むれば局方に適す. 又初餾分は脱水後蒸餾して純グアヤコールとなすを得. 即局方グアヤコールの收得量合計 221.4 g にして其理論的生成量に對する收得率は 59.53% なり

次に同操作を尙 4 回繰返し行ひたり其成績は第 5 表に示すが如し

第 5 表

	ブレンツ カタヒン	20% ナトロ ン液	ヂメチ ル硫	ヴェラトロール		粗製グアヤコール		局方グアヤコール	
				收得量	收得率	收得量	收得率	收得量	收得率
1	330 g	1500 ccm	300 ccm	143 g	34.54%	244 g	65.60%	221.4 g	59.53%
2	330	1500	300	144	34.78	240	64.52	217.3	58.41
3	330	1500	300	149	35.96	239	64.25	216.9	58.32
4	330	1500	300	153	36.97	236	63.45	214.1	57.55
5	330	1500	300	156	37.68	244	65.60	221.4	59.53
平均	330	1500	300	149	35.96	240.6	64.69	218.2	58.66

即常壓蒸餾に際しては損失比較的少なれども 1 回の減壓蒸餾による損失は約 9.2% に相當せり

文 献

- (1) Gorup-Besanez: Ann. 147. 248 (1868).
- (2) Réhal, Choay: C. r. 116. 197 (1893).
- (3) Friedr. Bayer: D. R. P. 189843, Fndl. 8, 1151.
- (4) F. Ullmann: Ann. 327. 115 (1903).
- (5) Cohen: Practical organic chemistry, 50.
- (6) Beilstein: Handbuch der organischen Chemie, I, 330.

大正十四年十一月

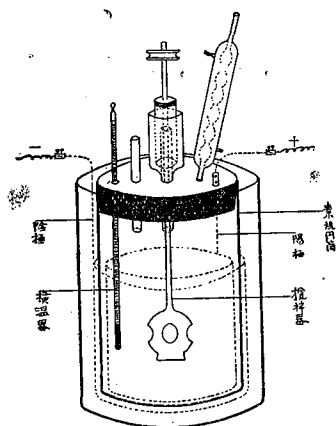
トルオールとの電解酸化による ベンツアルデヒードの製法に就て

技 手 河 田 五 郎 市

トルオールとの電解酸化に就きては Fichter Basel 等 (Z. E. Ch. 1913, 19 H. Ch. A. 1921) によりて詳細なる報告あり。此等は皆白金極等を使用し且つ收得率も良好ならずして實際上に應用し難し

獨逸特許 163813 及び 189178 によるときは過硫酸マンガン ($\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$) 又はマンガナムモニウム明礬 ($\text{Mn}(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$) を用ひてトルオールを酸化しベンツアルデヒードを製す。余は硫酸マンガンの硫酸溶液を電解液としトルオールを直接電解酸化しベンツアルデヒードを製せんとし下記の装置により實驗を行へり

電 解 装 置



電解中各時間に於ける生成する量を秤することは其の實驗の改良上最も必要なり。されば電解中各時間毎に生成せるベンツアルデヒードを定量せり

アルデヒードの定量法は一般に困難にして一定の正確なる方法無し。尙此の場合は溶媒がトルオールにして其含有量少き爲一層の困難を感じたり。余は次の方法にて定量をなしたるに比較的好結果を得たり。即ち試料 5 ccm を取り之に豫め $\frac{1}{10}$ 定規沃度液にて滴定して濃度を定めたる酸性亞硫酸曹達溶液 (1% 内外) の

過剰と澱粉糊液を加へよく振盪し一日間放置したる後之に約三倍の水を加へ氷水中にて冷却しつゝ $\frac{1}{10}$ 定規沃度液にて過剰の酸性亞硫酸曹達を滴定したり。此方法にて既知濃度の試料を定量したるに次の表に示すが如き正確なる數を得たり

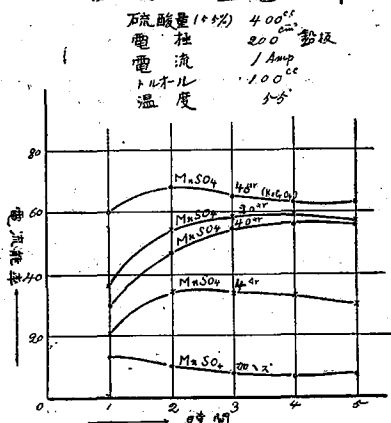
既知試料とし 1 g のベンツアルデヒードを 100 ccm のトルオールに溶解したるもの 5 ccm を用ふ

回数	定量によるベンツ アルデヒドの量	正確度
1	0.0488	97.5
2	0.0495	99.0
3	0.0503	100.5

回数	容量によるベンツ アルデヒドの量	正確度
4	0.0498	99.8
5	0.0506	100.8

此の定量方法により次の各条件を種々變更し實驗を行へり

硫酸マンガノ量と電流能率

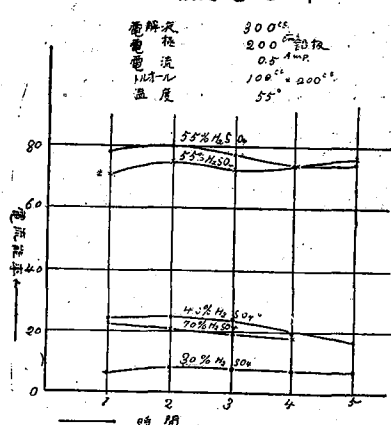


(イ) 電解液

(a) 硫酸マンガノ量

入れざる時, 4 g を入れたる時, 20 g を入れたる時, 40 g を入れたる時

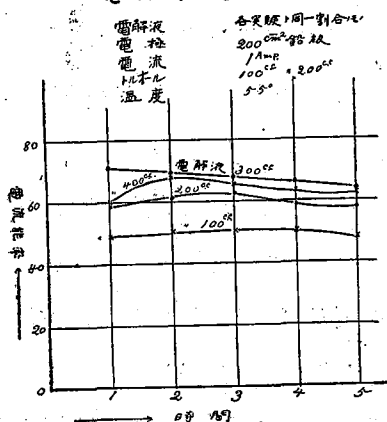
硫酸濃度と電流能率



(b) 硫酸濃度

30%, 40%, 55%, 70%

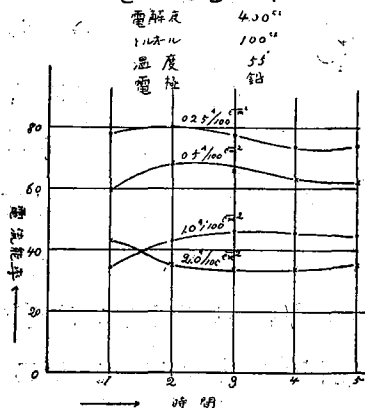
電解液量と電流能率



(c) 電解液の量

100 ccmの時, 200 ccm,
300 ccm, 400 ccm

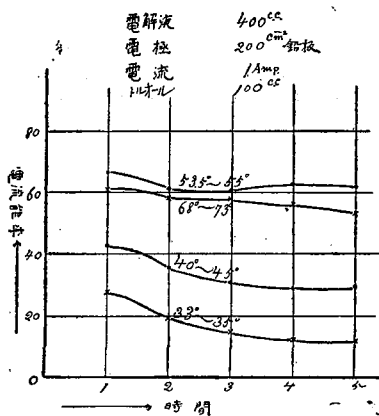
電流密度と電流能率



(d) 電流密度

(a) 0.25 Amp/100am², 0.50
Amp/100am², 1.00 Amp/100am²,
2.00 Amp/100am²

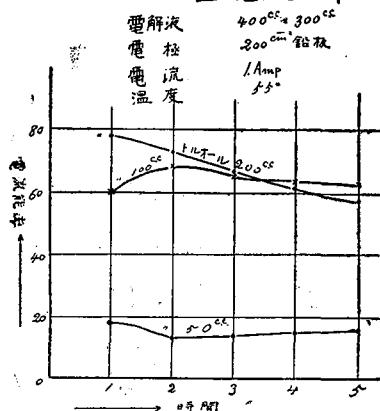
温度と電流能率



(ハ) 温度

- (a) 68°~73° (b) 53°~55°
(c) 40°~45° (d) 33°~35°

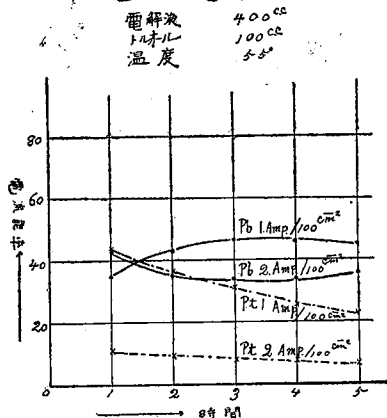
トルオール量と電流能率



(ニ) トルオールの量

- (a) 50 ccm (b) 100 ccm
(c) 200 ccm

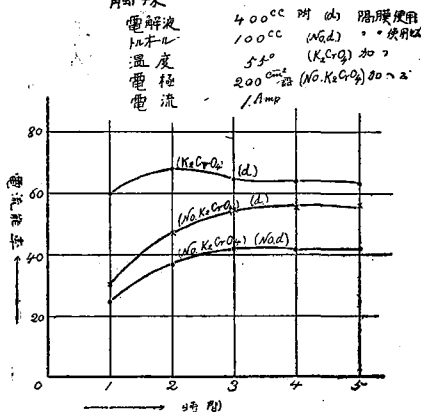
電極と電流能率



(ホ) 電極

- (a) 白金 1 Amp/100 cm²
(b) 白金 2 Amp/100 cm²
(c) 鉛 1 Amp/100 cm²
(d) 鉛 2 Amp/100 cm²

隔膜と電流能率



(ヘ) 隔膜

- (a) 有
(b) 無 ギベンチール (C₆H₅CH₂-CH₂-C₆H₅) 等を生ずる傾向あり

(ト) 觸媒

クロム酸加里 (K₂CrO₄) の少量を加ふ。繰返し電解液を使用するも加へざるに比較

し得量の上昇を速かならしむ

(チ) 攪拌

攪拌は得量に最も關係大なるものなり。されば出來得る限り激しく攪拌する必要あり

各曲線は各條件下に於ける實驗結果を表はす

以上の各實驗結果より觀察するにベンツアルデヒードを生成する最良條件として下記の條件を以て適當と認む。即ち

(イ) 電解液	55% 硫 酸	1000 ccm
	硫酸マンガン	100 g
	クロム酸加里	5 g

以上の割合の液 1 アムペアに付 300 ~ 400 ccm

但し之は前曲線にて明かなる如く得量に余り大なる影響を及ぼさず

(ロ) 電流密度 小なるを可とす

併し之は電解液トルオールを多量に使用する場合には電流密度を適當に大にする事を得

(ハ) 温度 50° ~ 55°

(ニ) トルオールの量 多量に用ふるを可とす

工業用トルオールを 10 度以下に冷却しつゝトルオール 1750 g に 750 g の粗製硫酸を滴下し約 3 時間攪拌したる後トルオールと硫酸を分取し水洗して後蒸餾し 109° ~ 111° の餾分を採る。其收量次の如し

トルオールの量	濃硫酸	製精トルオール
1750 g	750 g	1170 g
1750	750	1200
1750	750	1150
1750	750	1190
平 均		1177.5
得 量 率		67%

(ホ) 電極 鉛極 孔を穿ちたるものを用ふ

(ヘ) 隔膜 使用す

(ト) 觸媒 クロム酸加里を硫酸マンガンに對し 5% の割合に加ふ

(チ) 攪拌 出来得る限り激しくす

以上の條件を具備する次の割合にて電解を行ひ生成されたるベンツアルデヒドを重量法によりて定量したるに下記の如き成績を得たり

電解液	陽極液	800 ccm 前記の割合の電解液	電 壓	2.75 ~ 2.8 ボルト
	トルオール	250 ccm (15°) (217 g)	隔 膜	素焼圓筒
	陰極液	55% 硫酸	温 度	53° ~ 55°
	陽 極	400 cm ² 鉛板	時 間	5 時間
	陰 極	同様の大きさ 鉛板	攪 拌	激しくす
	電 流	2 アムペア		

電解終了後トルオールと電解液とを分取しトルオールに約其 $\frac{1}{3}$ の水を加へ水蒸氣蒸餾をなす、然る時ベンツアルデヒドはトルオールと共に蒸餾し來る。されば此のトルオールとベンツアルデヒドの混合物に酸性亞硫酸曹達の飽和溶液を加へよく振盪し一日間放置したる後生じたる複鹽を濾別し少量のアルコール及びエーテルにて洗ひ水を加へ苛性曹達にて分解しエーテルと共に振盪し之に炭酸瓦斯を通じつゝエーテルを蒸發す

水蒸氣蒸餾の殘液を炭酸曹達にてアルカリ性になし濾過し之を鹽酸にて酸性になし析出する安息香酸を濾別乾燥し秤量す

其收得率次の如し

回 数	電 壓	電 流	時 間	トルオール の減量	ベンツアル デヒドの量	ベンツアル デヒドの電流 能率	ベンツアル デヒドの原料 能率	安息香酸 の量	安息香酸 の電流能 率	安息香酸 の原料能 率	總 電 流 能 率	總 原 料 能 率
1	2.3	2.0	5	10.4	6.5	66.0	54.3	0.85	11.2	6.16	77.20	60.81
2	2.75	2.0	5	10.4	6.5	66.0	54.3	0.90	11.85	6.51	77.85	46.71
3	2.3	2.0	5	12.2	5.7	57.2	40.5	1.00	13.18	6.21	70.38	79.24
4	2.7	2.0	5	8.7	7.0	70.5	69.7	1.10	14.5	9.55	84.96	61.50
5	2.9	2.5	5	13.0	7.9	64.2	52.8	1.5	15.8	8.70	80.00	60.33
6	2.9	2.5	5	13.0	8.4	68.0	56.0	1.3	13.7	7.55	81.70	62.05
平均						65.31	54.6		13.37	7.45	78.68	61.77

此の電解に於ては有機化合物の電解に於て最も取扱困難なる樹脂狀物質を殆んど生ぜざるを以て電解液は其儘直ちに次の電解に使用し收得率に殆んど影響を及ぼさざる事は余の實驗に於て明かなり

化學方法に比較して操作簡單にして併も製品は純粹なるものを得、且つ電解液は其儘繰返し使用し得ればトルオールと電流とのみよりベンツアルデヒドを製するを得

べし。次に更に大なる装置を用ひて許す限り工業的に應用するに便なる下記條件を以て實驗を行ふ

電解液

陽極液	55% 硫酸	5000 ccm
	硫酸マンガン	500 g
	クロム酸加里	25 g
	トルオール	1500 g
陰極液	陽極液と同様のものを用ふ	
	陽極	1500cm ² 鉛極
	陰極	鉛槽

電流	15 アムペア
電壓	3.8 ボルト
隔膜	素焼圓筒
温度	55 度
攪拌	激しくなす
時間	7 時間

電解終了後トルオールの部分を前と同様約 $\frac{1}{3}$ の水を加へ水蒸氣蒸溜をなし蒸溜し来るトルオールの部分に市販の液體酸性亞硫酸曹達を加へよく振盪したる後トルオールと酸性亞硫酸曹達とを分取し酸性亞硫酸曹達を苛性曹達にてアルカリ性になしエーテルを加へ振盪し炭酸瓦斯を通じつつエーテルを蒸發せしむ

水蒸氣蒸溜の殘液よりは前と同様にして安息香酸を析出せしむ

其の收得率次の如し

回数	電 壓	電 流	時 間	トルオールの減量	ベンツアルデヒドの量	ベンツアルデヒドの電流能率	ベンツアルデヒドの原料收得率	安息香酸の量	安息香酸の電流能率	安息香酸の原料收得率	總電流收得率	總原料收得率
1	3.8	15	7	132.0	66.0	63.5	43.5	3.2	4.02	1.83	67.52	45.33
2	3.9	15	7	114.0	81.5	78.5	62.0	3.4	4.27	2.25	82.77	64.25
3	3.6	15	7	141.0	80.0	77.0	49.5	4.2	5.28	2.25	82.28	51.75
4	3.9	15	7	143.0	70.0	67.5	43.5	5.8	7.30	3.12	74.8	46.62
平均					74.37	71.63	49.63	4.15	5.22	2.36	76.85	51.99

以上の實驗結果より1封度のベンツアルデヒドを製するに消費さるる藥品及び電力料金を概算するに次の如し

名稱	單 價	必要量	價 格
精製トルオール	0.30 圓	900 g	0.600 圓
酸性亞硫酸曹達	0.115	700	0.179
苛性曹達	0.12	280	0.075
電力代(電解用)	0.045	1 K. W. H.	0.108
電力代(攪拌用)	0.045		0.050
電力代(熱用)	0.045	1.080 K. W. H.	0.0485
合 計			1.0605

電解液は繰返し使用し得るを以て消費料金に算入せず

即ち 1 lb のベンツアルデヒドを生成するに要する價格 1 圓 6 錢に相當す而してベンツアルデヒド 1 lb を生成する時副産物として生ずる安息香酸の價格を概算すれば

名 稱	單價 lb	得 量	價 格
安息香酸	1.50	95.0	0.318 圓

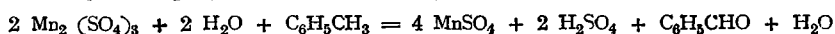
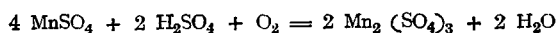
差引 1 lb のベンツアルデヒドを生成するに要する價格 74 錢 2 厘に相當す其他に生ずる亞硫酸曹達も利用するを得べし

以上の各收得率を見るに原料收得率の電流收得率に比して劣れるは生成物質としてベンツアルデヒド安息香酸の他極少量の樹脂狀物質を生ずるに過ぎず尙實驗の場合裝置大なる程又所用電流の多量なる程原料收得率の増加を來す事等より察するにトルオールを機械的損失の原料收得率に及ぼす影響大なり。されば完全なる大なる裝置を用ひて實驗を行ふ時は原料收得率を増加せしめ得るものと信ず

トルオールを電解酸化に於て硫酸マンガンは最も必要なるものにして若し之を使用せざる時はメチル基の酸化少くベンツオール核に酸化を及ぼしトルヒノン等を生じ更に酸化が進み樹脂狀物質を生ずるに至る

然るに硫酸マンガンを使用する時は之と反對にベンツオール核を酸化する事少くメチル基の酸化を促し殆んど樹脂狀物質を生ぜず

硫酸マンガン濃硫酸中に於て電解酸化をなす時の経過はマンガニズルファート $[\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3]$ より更に過硫酸マンガン $[\text{Mn}(\text{SO}_4)_2]$ を生ず本酸化に於ては MnSO_4 が電解酸化に依りてマンガニズルファートとなり H_2O と共にトルオールを酸化し MnSO_4 となり再びこれは電解酸化に依りマンガニズルファートを生ず



即ち MnSO_4 は觸媒として作用するに過ぎず

但 MnSO_4 を使用する事なくトルオールを電解酸化するも少量のベンツアルデヒドを生成し得るを以つて全然前述の作用のみに依ると考ふるは不可なれども大部分は上記の作用に依るものと信ずるを得べし

各實驗上より考察するにベンツアルデヒドの製造にはマンガニズルファートが

過硫酸マンガンよりも有効なるを知る

前述の電解酸化方法に依れば電解中液は常に淡紅色をなしマンガニズルファートが生成されると同時にトルオールに作用し過硫酸マンガンを生ずる事なし

さればベンツアルデヒドの製造方法として最も適當なるものにして工業上に應用し得るものと信ず

トルオールの電解酸化に於て硫酸マンガンは最も必要なるものにして若し之を使用せざる時はメチル基の酸化少くベンツオール核に酸化を及ぼしトルとノン等を生じ更に酸化が進み樹脂狀物質を生ずるに至る

然るに硫酸マンガンを使用する時は之と反對にベンツオール核を酸化する事少くメチル基の酸化を促し殆んど樹脂狀物質を生ぜず

硫酸マンガン濃硫酸中に於て電解酸化をなす時の経過はマンガニズルファート $[\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_6]$ より更に過硫酸マンガン $[\text{Mn}(\text{SO}_4)_2]$ となる然れども此等の酸化電壓曲線を作るに決して階段的に進まず之より考察するに常に硫酸マンガンマンガニズルファート及び過硫酸マンガンは共存するものにして事實三價のマンガニオンが本酸化に有効なるか或は四價のマンガニオンが有効なるか又トルオールが如何なる變化を経てベンツアルデヒドに達するか其等の機作に就きては今尙研究中なれば追て詳論することあるべし

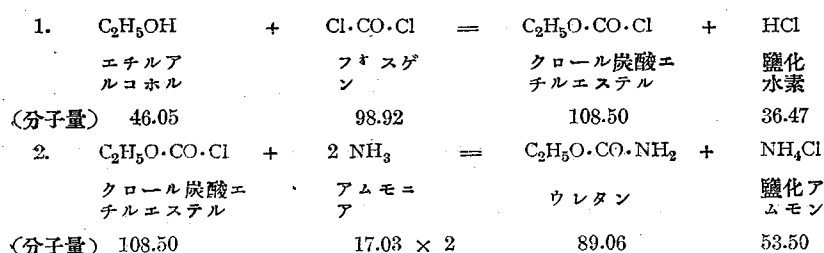
ウレタンの製造試験報告

技 手 大 山 卯 三 郎

ウレタン Urethane なる名稱はカルバミン酸 $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$ のエステル類の總稱にして其内エチルウレタン $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ は最も汎く世に知らるゝ化合物なるが故に單にウレタンなる名稱を以て呼ばる

本品はアミド基 NH_2 を含有するが故に呼吸中樞を麻酔せずして却て興奮せしむるが如き作用ありて呼吸淺表にして換氣の不足を伴ふ不眠症に用ふれば効あり又其大量を用ふるも心臓機能を障碍せらるゝことなしと云ふ

ウレタンの製法は種々あれども小官は先づエチルアルコールに フォスゲン瓦斯を作用せしめてクロール炭酸エチルエステルを製し之にアムモニア瓦斯を作用せしめてウレタンとなす方法に依りて其製造試験を行ひたり。其化學反應は次式の如し



試験成績を次記順序によりて記述せんとす

目 次

- | | |
|-------------------------------|--------------|
| 1. クロール炭酸エチルエステルの製造 | 2. ウレタンの製造 |
| (イ) 豫試験及使用器具 | (イ) 豫試験及使用器具 |
| (ロ) 反應時の温度 | (ロ) 溶劑の選擇 |
| (ハ) アルコホルの濃度とエステルの收得率
との關係 | (ハ) ウレタンの製造 |
| (ニ) フォスゲン瓦斯の使用量 | (ニ) ウレタンの精製 |

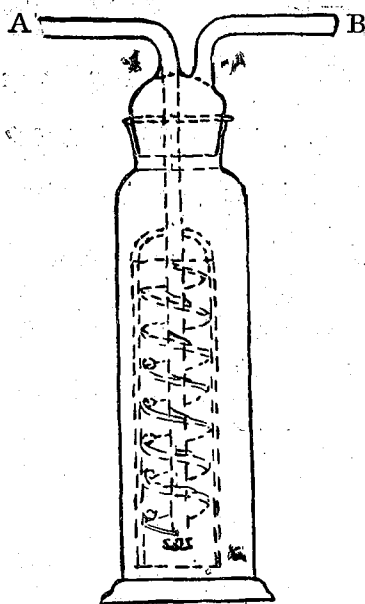
1. クロール炭酸エチルエステルの製造

(イ) 豫試験及使用器具

純アルコール約 5 ccm を試験管に採り之に直接フォスゲン瓦斯を導入する時は容易

に反應して熱の發生と共に鹽化水素瓦斯の發生するを見る。少時導入後内容物は透明の液にして外見變化なきも之を水中に投じ振盪するに水に不溶解なる沈下物を認むこの物を水より分離したるにクロール炭酸エチルエステルの性狀を有するものを得たり。因てアルコールとフォスゲン瓦斯は非常に化合し易きものにして同時に熱及瓦斯の發生する事を確め得たればこの製造を行ふには發生する熱の冷却と、化生したる瓦斯と共にフォスゲン瓦斯のアルコールに作用せずして逸散する事を防ぐ爲め可及的アルコールとフォスゲン瓦斯との接觸面大にして接觸時間の長き事を必要と認めたれば本實驗には次圖の如き硝子製市瀨式瓦斯洗滌器を用ひ其容量は使用アルコールに對する約三倍容量の物を用ひ又アルコール及化生せるエステルの逸散を防止する目的にて直立の冷却器を裝置せり

第 1 圖



(ロ) 反應時の温度

アルコールにフォスゲン瓦斯を導入すれば發熱す。この際冷却せずして導入を續行すれば温度上昇して炭酸デエチルエステルを化生するに至る。炭酸デエチルエステルの生成を避けんが爲には如何なる程度迄冷却すれば可なるやを知らんと欲し次の試験を行ひ 10° 以下の温度の適當なるを知りたり

(1) 約 10° の温を有する水を以て冷却しつゝ反應せしむる場合徐々に (100 g のアルコールにつきフォス

ゲンの理論的に増量するに約 3 時間) 行ふ時は炭酸デエチルエステルを化生せず。急速に (前記の約 3 倍) 行ふ時には約 25% の炭酸デエチルエステルを生成す

(2) 氷と食鹽若しくは氷水にて冷却する場合は相當急速に瓦斯を導入するも殆ど炭酸デエチルエステルを化生せず

(ハ) アルコールの濃度とエステルの收得率との關係

アルコールとフォスゲン瓦斯とは氷及食鹽にて冷却せる際と雖も容易に反應す又水とフォスゲン瓦斯とは温時に於てよく反應すれども冷却せる際は直に反應せざるもの

ゝ如し

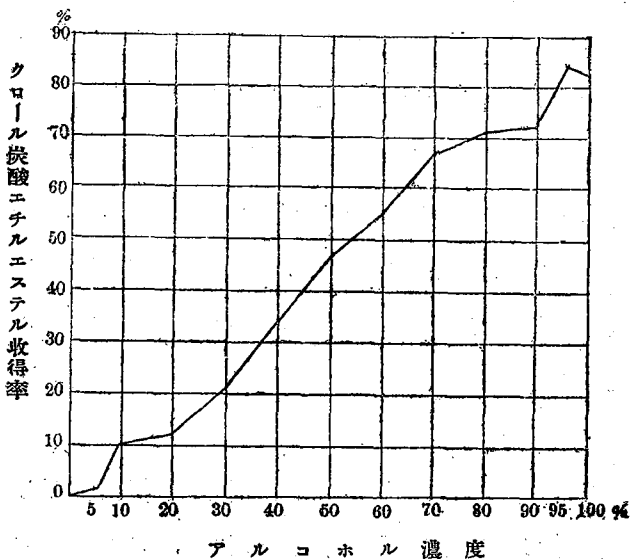
因て比較的多量のアルコール及水の共存に於て冷却しつゝ、フォスゲン瓦斯を導入する場合にはフォスゲン瓦斯は先づアルコール反應し次に水と反應するものと思し得るが故に順次含量少なるアルコールを原料として試験を行ひたるに第1表に示すが如き成績を得たり

第 1 表

	ア ル コ ホ ル		フ ォ ス ゲ ン 瓦 斯		クロール炭酸エチルエステル	
	種 類	使用量	必 要 量	使用量	收 得 量	收 得 率
1	純アルコール	100 g	214.8 g	222 g	191 g	81.1%
2	95% "	100 "	204.0 "	201 "	186 "	83.1 "
3	90% "	100 "	193.3 "	194 "	153 "	72.2 "
4	80% "	100 "	171.8 "	175 "	133 "	70.6 "
5	70% "	100 "	150.3 "	145 "	110 "	66.7 "
6	60% "	100 "	128.8 "	105 "	78 "	55.2 "
7	50% "	100 "	107.4 "	100 "	55 "	46.7 "
8	40% "	100 "	85.9 "	83 "	32 "	33.9 "
9	30% "	100 "	64.4 "	58 "	15 "	21.0 "
10	20% "	300 "	128.8 "	120 "	17 "	12.0 "
11	10% "	300 "	64.4 "	65 "	7 "	9.9 "
12	5% "	300 "	32.1 "	32 "	0.6 "	1.6 "
13	1% "	300 "	6.3 "	10 "	—	—

而して上表の成績を圖示すれば次の如し

第 2 圖



(ニ) フォスゲン瓦斯の使用量

アルコールにフォスゲン瓦斯を作用せしむる場合先最初は損失を顧慮せず過剰のフォスゲン瓦斯を使用して全アルコールをエステル化せしむる目的にて試験を行ひたるに化生したるエステルはよくフォスゲン瓦斯を溶解する性質を有する爲め過剰のフォスゲン

瓦斯は水を以て洗滌するも水に移行せずエステル中に溶存しエステルを蒸餾して精製を行ふ場合フッスゲン瓦斯の含量多きもの程低温にて蒸餾を初めエステルの沸騰點に達せざるに餾出する部分多くこの初餾分を再三蒸餾精製せざれば全エステルを精製捕集する事を得ず。此際低温にて沸騰する物質は或は鹽化水素の爲めクロールエチル化生して混入せるに非ずやとこの試験を行ふ可く過剰のフッスゲン瓦斯を導入製造したるエステルの沸點低き餾分をよく冷却する冷却器を付したるコルベン中に入れ水浴上に熱して低温にて發散する瓦斯のみを分離することに注意しこの瓦斯につきて檢したるにクロールエチルとしての反應は陰性にして該瓦斯のフッスゲンなる事を確めたり、即純アルコールを使用する際に必要量以上のフッスゲン瓦斯を導入する時はエステル中に溶存せるフッスゲン瓦斯の分離困難にして其際殊に細密なる注意を怠る時は概してエステルの得量不良なり。因てアルコールに導入すべきフッスゲン瓦斯の量を決定せん爲めアルコールにフッスゲン瓦斯を導入しつゝ其状態を見るに化生したる鹽化水素瓦斯初めの間は全く吸収せられて發散する事なし然れども或一定量吸収せられたる後は吸収せられ得ずして逸散するものゝ如し。因て其導入増量の割合を知らんと欲し瓦斯導入中 30 分毎に秤量し見るに發散する鹽化水素瓦斯の爲め其増量一定せず従てフッスゲン瓦斯の全使用量を知らんとすれば發散する鹽化水素瓦斯の量とアルコール容器の増量を合算せざる可からず。此目的にて發散する瓦斯を 20% カリ鹼液中に吸収せしめ増量合算よりフッスゲン瓦斯の使用量を計算してエステルの得量試験を試みたるに 95% アルコールを使用したる場合は純アルコールの場合に反し理論數より約 5-10% 程度の過剰なるフッスゲン瓦斯を使用したる際に最も良好なる成績を得たり

該試験に於て理論數より 5-10% 過剰のフッスゲン瓦斯を使用したるに殆どエステル中に溶存せざるは發生する鹽化水素瓦斯と共に逸散するが如し。何となれば發散する瓦斯は時によりフッスゲン瓦斯の臭氣を存し又この瓦斯をアルコールに通すればエステルの生成を認め得又アルカリを以て吸収中和せしむるに瓦斯量に對して使用アルカリ量の比較的少なる事等より推定し得るなり

以上の實驗によりてアルコールに對するフッスゲン瓦斯の量は畧推定し得たれども實際には逸散する鹽化水素瓦斯を計量せずとも硝子製瓦斯計量器の使用、アルコール

容器中の液の容積増加及含水アルコールにありては含有水分の分離等により経験にて
フォスゲン瓦斯の使用量を知る事困難ならず

因て逸散する瓦斯は之を計量せず右諸點に注意しつつ原料を順次増量して製造を試
みたるに次表に示すが如く大體少量使用の場合と大差なき成績を得たり

第 2 表

	95% アルコホル	フォスゲン使用量	フォスゲン 導入時間	クロール炭酸エチルエステル	
				收 得 量	收 得 率
1	100 g	168 g	1 時 10 分	185 g	82.6 %
2	200 „	339 „	1 „ 30 „	375 „	83.7 „
3	300 „	498 „	2 „ 40 „	572 „	85.3 „
4	400 „	647 „	3 „ 50 „	720 „	80.4 „
5	500 „	807 „	5 „ 30 „	901 „	80.5 „
6	500 „	852 „	6 „ 0 „	897 „	80.1 „

2. ウレタンの製造

(イ) 豫試験及使用器具

クロール炭酸エチルエステル約 5 ccm を小コルペン中に取り之にベンツォール約 50 ccm を加へて溶解せしめ硝子管によりて之に市販のボンペン入アムモニア瓦斯を導入する時は直ちに白色の沈澱を生じ同時に發熱あるを認む

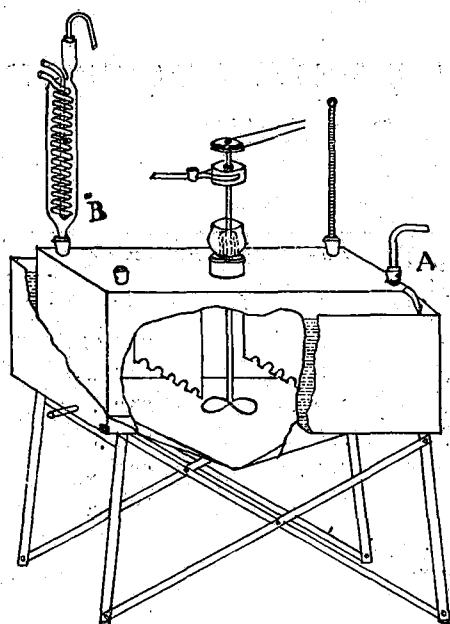
而して少時導入を経續する時は未だアムモニア瓦斯の飽和せざるに析出せる鹽化アンモンの結晶は挿入したる瓦斯導入管の内壁に附着して漸次にして瓦斯の導入困難となりついに閉塞するに至る因て止むを得ず太き硝子管と交換して飽和せしめたる後沈澱を濾別し濾液を水浴上に蒸發せしめ濃稠となるに至り冷所に放置するに無色透明の結晶を得たり。此物は融點約 50° にして其他の性質を検するにウレタンに外ならず

上の結果によりウレタンの製造に際して注意すべきは鹽化アンモンの爲め導入管の閉塞せらるゝの點なり故にかゝる操作の目的にて考案せられたる高木式四頸コルペン(當所彙報第 25 號 70 頁參照)を使用したるに良好なる成績を得たり

尙稍多量に製造する場合は比較的大なる器を必要とするを以て當所に於て易く作製し得る次圖の如き亞鉛鍍板製の裝置を使用せり

(ロ) 溶劑の選擇

第 3 圖



エステルにアムモニア瓦斯を作用せしむる際の溶剤として先第一にベンツォールを使用せりこの際エステルに対してベンツォールの割合はエステル1分に対しベンツォール10分以下にては析出したる鹽化アンモンの爲め漸次粥狀となり反應困難となるが故に最小限度10倍量を使用しエステルの均等に溶解したる後攪拌しつゝ外部は水にて冷却し乾燥アムモニア瓦斯を導入飽和せしめたる後沈澱を濾別し濾液のベンツォール溶液は少量の水を以て洗滌したる後蒸餾コルベン中に入れ水浴上にベンツォール分を餾去し殘液を放置する時は殆ど全部結晶するを以て之を減壓濾過を行

ひ若し多量の濾液を得れば水浴上に蒸發濃縮して結晶せしめ全結晶を捕集し乾燥空氣中に於て乾燥し之を粗製ウレタンの得量となす其成績次の如し

第 3 表

	クロール炭酸 エチルエステル	ベンツォール	鹽 化 ア ン モ ン	ウ レ タ ン	
				收 得 量	收 得 率
1	100 g	1000 g	45 g	52 g	63.3%
2	100 „	1000 „	50 „	56 „	68.2 „
3	100 „	1000 „	41 „	57 „	69.4 „
4	100 „	1000 „	42 „	54 „	65.7 „
5	100 „	1000 „	40 „	62 „	75.5 „

次に溶剤としてエーテルを使用したるにこの場合はエステルに對し約8倍量のエーテルにて10倍量のベンツォールを使用せる時と畧同様の稠度となるが故にこの割合にてエステルを溶解しベンツォール使用の際と同様にウレタンの製造を試みたり其成績次の如し

第 4 表

	クロール炭酸 エチルエステル	エーテル	鹽化 アンモン	ウレタン	
				收得量	收得率
1	100 g	800 g	51 g	57 g	69.4%
2	100 „	800 „	49 „	60 „	73.0 „
3	100 „	800 „	44 „	58 „	70.6 „
4	200 „	1600 „	98 „	120 „	73.0 „
5	200 „	1600 „	101 „	125 „	76.1 „

以上の試験に於てベンツォール及エーテルを溶剤として得たる二種のウレタンを同一様に精製し動物試験を行ひ其毒性を比較したるに同一の成績を得たる事と兩溶剤使用に於る得量に大差なき事とにより溶剤にはベンツォールを使用する事可なりと認め以後之を使用せり

(ハ) ウレタンの製造

次に稍多量のウレタンを製造する試験を試みんとして前記第3圖の如き装置を使用したるに溶剤のベンツォール10倍量にては反應後内容の取出しに不便なるが故に15倍量を使用したり。先初めベンツォールを入れ次にエステルを投じ攪拌しつつ圖面Aよりアムモニア瓦斯を導入する時はBなる冷却器を通じて最初容器中の空氣逸散すれ共直に瓦斯の逸出中止し反應中殆ど瓦斯の出づるを認めず

Bなる管より瓦斯の出づるを認むるに到ればアムモニア瓦斯の飽和したる證なれば念の爲め容器中の反應を検したる後アムモニア瓦斯の導入を中止し減壓にて容器中より内容物を吸出し沈澱物を濾別して濾液は蒸餾コルベン中に入れ蒸氣浴上にてベンツォールを餾去し残留液はコルベン中より取出し放置する時は結晶となるを以て之を減壓濾過を行ひ濾液は蒸發によりて全ウレタンを捕集し常壓にて乾燥し粗製ウレタンの得量となす其成績次表の如し

第 5 表

	クロール炭酸 エチルエステル	ベンツォール	鹽化 アンモン	ウレタン	
				收得量	收得率
1	1000 g	15000 g	522 g	644 g	78.4 %
2	1000 „	15000 „	550 „	624 „	76.0 „
3	1000 „	15000 „	—	633 „	77.1 „
4	1000 „	15000 „	—	621 „	75.6 „
平均	1000 „	15000 „	—	630.5 „	76.7 „

(ニ) ウレタンの精製

前記粗製ウレタンを精製するには先之を蒸餾コルベンに入れ之に少量の精製骨炭末を加へ減壓蒸餾に付し最初餾出する一部分を分離し約 20-30 mm の壓にて 100° 以下にて餾出する部分を捕集し餾出量に對する約 20% の水を加へたる後冷却して結晶せしめ減壓濾過を行ひ常溫にて乾燥せしめ之を第 1 得量となし濾液及初餾殘餾を混合し温を與へて溶解せしめ濾過したる後再び少量の骨炭を加へ前同様減壓蒸餾に付し初餾及殘餾を除き全く前回同様に精製したるものを第 2 得量となす其成績次表の如し

但表中精製ウレタン得量とあるは第 1 及第 2 得量の和なり

第 6 表

	粗 ウ	レ タ	製 ン	精 製 得	ウ レ タ ン 量	精 收	得	製 率
1		1000 g		905 g		90.5 %		
2		1000 „		920 „		92.0 „		
3		1000 „		909 „		90.9 „		
4		1000 „		906 „		90.6 „		
5		1000 „		913 „		91.3 „		
平 均		1000 „		910.6 „		91.06 „		

此精製ウレタンは溶解薬に全溶せざる事及着臭の爲め瑞西薬局方に適せず。即不適理由を思考するに溶解せざるは製造中の不注意により他物の混入ならんも着臭は市販アムモニア瓦斯を使用したる爲めに非ずやと思ひ自ら鹽化アンモン及煖性石灰によりアムモニア瓦斯を發生せしめて同一様にウレタンの製造を行ひたるに其臭氣幾分弱き感あれども同一様の臭氣の發生あるにより且は實際に製造を行ふ場合は前記市販のアムモニア瓦斯を使用せざる可からず因て前記不適のウレタンを精製するの必要を感じ種々なる精製法を試みたれども其内最も良法と思はるゝは先づウレタンの一定量をコルベン中に取り之に約 0.5% の骨炭と約 1.5 倍量のベンツォールを加へたる後水浴上に約 1 時間放置し熱時濾過を行ひ全く透明となりたる後攪拌しつゝ氷水中にて冷却して結晶せしむる時は殆ど全部のウレタン結晶するを以て減壓濾過を行ひ常溫に於て乾燥せしめたるものを第 1 得量となし母液は蒸餾コルベンにとり水浴上にベンツォールを餾去し殘液に約 1% の骨炭末を加へ減壓蒸餾に付する事前記第 1 回精製の時と同様にして得たるものに直ちに約 1% の骨炭末及約 2 倍量のベンツォールを加へ水浴上に

約1時間放置して前同様結晶せしめたる精製ウレタンを第2得量となす。其成績次表の如し。但し精製ウレタン收得量となせるは第1, 第2得量の和なり

第 7 表

一 ウ	同 レ	糖 タ	製 ン	精 製 ウ レ タ ン		
				收 得 量	一同精製ウレタンに對する收得率	クロール炭酸エステルに對する收得率
1		200 g		193 g	96.5 %	
2		200 „		188 „	94.0 „	
3		200 „		191 „	95.5 „	
4		200 „		188 „	94.0 „	
5		200 „		190 „	95.0 „	
平均		200 „		190 „	95.0 „	66.35 %

上記精製法によりて得たるものを混合し固形パラフィンを薄板となせる物と同一乾燥器中に3日間放置したるに瑞西藥局方適品となすことを得たり

大正十五年一月

アセトアミド製法の一考案

技 師 吉 富 英 助
囑 託 甲 斐 晋

余等は實驗の過程に於てアセトアミド Acetamid の必要を生じ文献を涉獵して此が製法として得たる主なるもの次の如し

(1) Aschan 氏の方法 (Ber. 31, 2347)

寒剤を用ひて冷却せる 28% のアンモニア水 200 g に分液漏斗より 50 g のアセチルクロリッドを徐々に滴下し反應せしめて後内容物を常温にて蒸發し殘渣を無水酒精にて浸出し後分溜する方法 (收得量粗製品として 63%, 精製品として 54%)

(2) Keller 氏の方法 (J. f. Prak. Chem. [2] 31, 364)

氷醋に加熱しつゝ乾燥アンモニア瓦斯を飽和せしめ反應成績物をアンモニア氣流中に於て分餾し初餾の部分に前同様の操作を數回反覆する方法 (收得量約 75%)

(3) Die Praxis des Organischen Chemikers von Ludwig Gattermann に記載せらるゝ方法

温水醋に炭酸アンモニアを加へアルカリ性となし水浴上に 80-90° に熱して再び酸性となるに至り豫め温めたる硝子管中に閉塞し閉管中にて 220-230° に加熱し後割温蒸餾する方法 (收得量 80%)

以上の如き諸法あれ共何れも實驗室にて小規模に製するには不便の點あるが故に余等は Aschan 氏の方法を改良し次の方法にて實驗したるに良好なる成績を得たるが故に茲に報告し讀者の參考に供せんとす

本法にてはアルコールを含有せざるエーテルを溶劑として用ひアセチルクロリッドとアンモニアとの反應を圓滑に行はしめんとせり

即ち四頸コルベンの中央の頸に攪拌器を又他の三頸には還流冷却器分液漏斗及び瓦斯誘導管を裝置し周圍を氷 (冬季は流水にて可なり) を以て冷却す而してコルベン中に豫めクロールカルチュームを以て水分及びアルコール分を除去せるエーテル 500

ccm を加へ瓦斯誘導管よりアンモニア瓦斯を通じて飽和せしめ後尙アンモニア瓦斯を通じ且攪拌しつゝ分液漏斗より 180 g のアセチールクロリッドを約 3 倍量のエーテルに溶解せるものを滴下す而してエーテルの還流餘りに激しきに過ぎざる様アセチールクロリッドエーテル液の滴下を調節す可し全部のアセチールクロリッドエーテル液の滴下を終へたる後尙冷却器の尖端よりアンモニアの臭氣を呈する迄アンモニア瓦斯を通じて反應せしむ然る後エーテルを水浴上にて蒸餾したる後残渣をアルコールを加へて二回浸出し後分餾して 200° 以上にて餾出する部分を捕集す其の收得量は約 110 g にして理論量の 80% に相當す尙余等は 85% を得たる經驗を有す

カワカワの成分 (第一報)

カワ酸に就て

技 師 村 山 義 温

技 手 篠 崎 好 三

カワカワの樹脂成分に関する豫報¹⁾に於て著者等の一人(村山)及前田はカワカワの樹脂より得たるカワ酸に就て研究せる兩三の成績を記せり。カワ酸はカワカワのエキスを結晶性物質を除ける樹脂分を冷苛性アルカリ溶液と振盪鹼化して得られ、其式は $C_{15}H_{16}O_5$ (村上氏は $C_{11}H_{10}O_4$ 又は $C_{17}H_{16}O_6$ にして、兩三の反應によりて $C_6H_5-C_7H_7O_2(OCH_3)-COOH$ なることを記せり

カワ酸を苛性アルカリ溶液にて熱するときは 164° にて熔融する物質に變ず。此物質は黄色・板狀の結晶にして、 $C_{14}H_{16}O_3$ に相當し、 $C_{15}H_{16}O_5$ より CO_2 を失ひて生成せるものらしく、メトオキシール基を含めども、酸の性質を缺く

Borsch 及 Roth²⁾ は同一の問題に関する研究成績を記せり。氏等はカワ樹脂を苛性アルカリ溶液と熱して $C_{13}H_{12}O_3$ なる物質を得、之れにカワ酸(Kawa Säure)なる名稱を附し、其熔融點を $164-165^\circ$ とし、減壓蒸溜によりてチンナマルアセトン $C_6H_5-CH:CH-CH:CH-CO-CH_3$ を得てカワ酸の構造式を $C_6H_5-CH:CH-CH:C(CH_3)-COOH$ 又は $C_6H_5-CH:CH-CH:CH-CO-CH_2-COOH$ としたれども、其確證を得ざりき。B氏等の得たるカワ酸は余等の論ずるカワ酸をアルカリにて分解して得たる物質と同一物ならんこと次項及實驗の部に示すが如し

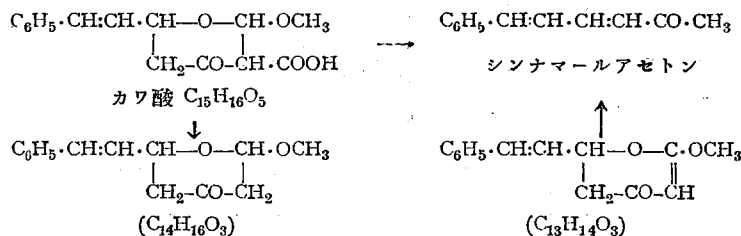
余等の得たるカワ酸を苛性加里溶液と熱したるに前回豫報の場合と同様に黄色結晶體を得たれども、其熔融點は始め 164° 附近にして、再結晶を重ねるに従て漸次高くなり遂に $177-179^\circ$ に達せり。此物の分析數は $C_{14}H_{16}O_3$ 又は $C_{14}H_{14}O_3$ に相當すれども、寧ろ $C_{14}H_{14}O_3$ に近く、1 個のメトオキシール基を含有し、之れを稀硫酸と温むるときは容易く分解してチンナマルアセトン $C_6H_5-CH:CH-CH:CH-CO-CH_3$ となる。又此

¹⁾ 本報大正 13 年 24 號 ²⁾ Ber. 54, 2229 (1921)

$C_{14}H_{14}O_3$ は冷炭酸アルカリには溶解せざれども、熱時能く溶解して、冷ゆるときはアルカリ化合物を析出す。此等の性質は能くB氏の得たるカワ酸に一致し、且B氏はカワ樹脂を直接に苛性アルカリ溶液と熱して得たる點等を考慮するに、上記アルカリ分解物 $C_{14}H_{14}O_3$ はB氏のカワ酸 $C_{13}H_{12}O_3$ と同一物なるべきこと其分析数の比較(B氏: $C\% = 72.23, 72.12$; $H\% = 6.20, 6.17$. 村山及篠崎: $C\% = 72.65, 72.35, 73.18$; $H\% = 5.87, 6.08, 6.28$)に於ても大差を認むることなく、其同一物なることの證左となすに足らん

カワ酸を減壓蒸溜し又は稀硫酸と温むるときは容易く分解して油狀物となる。此物は水蒸氣と共に蒸溜し得べく、結晶として得られざりしも、其セミカルバツォンの熔融點 (193°) 及純チンナマルアセトンセミカルバツォンの夫れ (193°) との比較によりてチンナマルアセトンなることを證せり

余等の得たる實驗成績の範圍に於てカワ酸 ($C_{15}H_{16}O_5$) の構造式及其分解の順序を表記すれば下の如し



實 験 之 部

カワ酸の製造

前豫報と同様の方法によりカワカワより樹脂分を製出し、それに6% 苛性加里溶液3倍量を加へて5-7時間振盪し、1晝夜放置したる後吸引濾過して少量の不鹼化性物質を除き、濾液に5%の醋酸を注意して加へたるに、最初は黄色結晶性物質を析出す。此物質は熔融點 $177-179^\circ$ に達せしむることを得。カワ酸の熱アルカリ分解物と同一物なり。此物を除きたる濾液に5%の醋酸を加ふるときは黄褐色粘稠の物質を析出す。此物は粗カワ酸にして、精製せんが爲めに適量のクロ、フォルムに溶解し、其クロ、フォルム溶液を1%炭酸曹達溶液にて振盪し、其水溶液層を分取し、之れに5%醋酸を加

へて微に酸性となすときは、溶液は始め白濁を呈すれども、放置するに従て漸次に結晶を析出し、器底に星状に集合する針状晶となる。クロ、フォルム溶液を 1% 炭酸曹達溶液にて振盪すること 5-6 回にして全部のカワ酸を抽出することを得。無水エーテルより再結晶したるカワ酸は白色・針状晶にして、熔融點 87° を示し、 $[\alpha]_D^{20} = -40.00^{\circ}$ (10% アルコホル溶液) なり。分析數は、

物質 (I)	0.1191 g	CO ₂	0.2836 g	H ₂ O	0.0668 g	C%	64.94	H%	6.27
" (II)	"	"	0.2839 g	"	0.0673 g	"	65.00	"	6.32
計算數(C ₁₅ H ₁₆ O ₆)						"	65.19	"	5.84

カワ酸は濃硫酸には深紅色を呈して溶解し、又大氣中に放置するときは樹脂化する。

カワ酸の苛性曹達溶液による分解

カワ酸 10 g に 10% 苛性曹達溶液 100 ccm を加へて 7 時間重湯煎上に加熱し、冷後冷却しつゝ稀硫酸を加へて注意して酸性となすときは、黄色結晶性の物質を析出す。其熔融點は始め $150-160^{\circ}$ を示せども、反覆純アセトンより再結晶するときは 164° 附近に昇り、次で $177-179^{\circ}$ に達せり。此物は黄色鱗片状の光輝ある結晶にしてアルコール・クロ、フォルム・アセトン等に冷時難溶にして、炭酸アルカリには熱時溶解すれども冷却するときは黄色鱗片状のナトリウム化合物を析出す。此ナトリウム化合物は鹽酸によりて再び原物質となる。此分解成績物は 1 個のメトオキシール基を含む分析數は

物質 (I)	0.1860 g	CO ₂	0.4955 g	H ₂ O	0.0975 g	C%	72.65	H%	5.87
" (II)	0.1431 "	"	0.3796 "	"	0.0777 "	"	72.35	"	6.08
" (III)	0.1124 "	"	0.3016 "	"	0.0631 "	"	73.18	"	6.28
計算數(C ₁₄ H ₁₆ O ₅)						C%	72.37	H%	6.94
" (C ₁₄ H ₁₄ O ₅)						"	73.64	"	6.09

メトオキシール基の測定 (ツァイゼル法)。

物質	0.0510 g	沃化銀	0.0528	CH ₃ O%	=	13.66
計算數(C ₁₄ H ₁₆ O ₅)				"	=	13.36
" (C ₁₄ H ₁₄ O ₅)				"	=	13.48

カワ酸苛性曹達分解物の稀硫酸による分解

カワ酸の苛性アルカリ分解物(融點 $177-179^{\circ}$) 5 g に 10% 稀硫酸 200 ccm を加へ、水浴上に 1 時間加温し、直ちに水蒸氣を通じて蒸溜したるに結晶性分解物を溜出せり。之れを集めて素焼板上に乾燥し、エーテルより再結晶したるに熔融點 $66-68^{\circ}$ を示し、之れをアセトンと桂アルデヒドとの縮合によりて製したるチンナマールアセトン(融

點 66-68°) と混融したるに融點の降下を示さざりき。分析數は

物質	0.1331 g	CO ₂	0.4070 g	H ₂ O	0.0923 g	C%	83.40	H%	7.76
	計算數(C ₁₂ H ₁₂ O)						83.72		6.96

カワ酸の稀硫酸による分解

カワ酸 10 g に 5% 稀硫酸 400 cc を加へ、水浴上に 2-3 時間温め、水蒸氣を通じて蒸溜したるに油狀物を溜出せり。此物は放置又は冷却によりて固結せざれども、常法により醋酸曹達及鹽酸セミカルバチッドにてセミルカルバツォンとしたるに微に黃色を帶べる白色針狀の結晶(融點 193°) となれり。之れを合成チンナマールアセトンセミカルバツォン(熔融點 193°) と混融するに融點の降下を示さざりき。

カワ酸の減壓蒸溜

2 g のカワ酸を減壓(2 mm)にて蒸溜したるに始め CO₂ を放出し、次で 110-125°にて黃色の油狀物を溜出せり。之れを醋酸曹達と鹽酸セミカルバチッドにて取扱たるに 193°にて熔融するセミカルバツォンを得たり。此物も亦合成チンナマールアセトンセミカルバツォンとの混融試験にて原物質のチンナマールアセトンなることを證し得たり。

カワ酸の生理的作用

當所藥理室の豫試験によるときはカワ酸のアルカリ鹽は其濃厚なる溶液にては麻痺作用を呈す其詳細は次の報文に明かなり

カワカワの成分カワ酸の薬理作用

技 師 久 保 田 實

嘱 託 清 水 小 次 郎

目 次

第一章 緒 編

第二章 カワ酸の一般中毒作用

第三章 カワ酸の循環器系統に對する作用

第四章 カワ酸の神経及筋肉系統に對する作用

第五章 カワ酸の牛血球に對する作用

第六章 カワ酸の尿中排泄

第七章 メチスチチン及ヤンゴニンの南京鼠に對する作用

第八章 結 論

附引用文獻

第一章 緒 論

カワ樹根中の樹脂狀物質はレーヴィン氏¹⁾に依れば瞬時粘膜の知覺神経を鈍麻する作用ありとし、爾來白檀油と併用して治淋上に應用せらるるに到れり、樹脂中の成分は今日迄多數の學者に依り研究せられたれども未だ充分なる成果を擧ぐるに到らざりき、近來村山技師等²⁾はカワ樹脂に就き鋭意研究の結果其業績を發表したり、村山氏に依りてボルシエ、及ロート、³⁾村上氏、⁴⁾シューベル⁵⁾等の未だ充分に決定せられざりし樹脂中の一成分カワ酸の構造は始めて決定を見たり、之に依ればカワ酸の構造は $C_{15}H_{16}O_5$ α -Styryltetrahydromethoxypyroncarbonsäure にして溶融點 $87^{\circ}C$ 光學的には左旋す、シューベル氏の鹼化に依りて得たるカワ酸は村山氏のカワ酸の鹼化に依りて得たる物質に相匹敵し針狀又は葉狀に結晶をなし、溶融點 $177-179^{\circ}C$ を有するものにして前者と全く異なるものなり

樹脂中より結晶性に折出するメチスチチン Methysticin は村山技師等⁶⁾に依るにカワ酸同様ピロン化合物 Pyronverbindung にして其構造は Methylenoxystyrylmethoxydihydropyron にして光學的には右旋性なり、之に反してヤンゴニン Yangonin は不活性なり、村山氏はカワ酸は樹脂中の一の有効成分ならんとし、爾來小官等は其製出にかゝるカワ酸に就き藥物學的調査を進め一定の結果を得たるを以て茲に報告せんとす

文獻に徴するにカワ樹脂及其誘導物質の作用に就きてはバルディ氏⁷⁾は其有効成分をカヴァイン Cavain と稱し黄綠色又は褐綠色樹脂様物質にして酸及鹽基と共に熱するも

決して變化せずと、又レーウィン氏は結晶性にして無効なる物質をカワイン Kawahin と云ひ、有効なるは只樹脂様物質となしたり。従て結晶性物質は無効とせられ省るものなきに至りしが、最近シューベル氏は結晶物質メチスチン及ヤンゴニンに就き鳩及金線蛙に對し實驗を試みたれどもレーウィン氏の記載を確證するに過ぎずして、二者共に何等の作用を及ぼさざりき、然るに小官等は水に不溶解なる物質も其生體に多少吸收せられて或る作用を及ぼすべきものなりとの主張の下に結晶性物質メチスチチン及ヤンゴニンの乳劑を南京鼠に注入したるに僅少なれども麻酔作用ある事を認め得たり。

レーウィン氏に依るに有効成分は蛙並に温血動物に局所麻痺作用、即知覺神經の麻痺を來し更らに中樞神經系統の反射亢奮性を減弱し、痛覺を鈍麻せしむと云ふ、而して吸收せらるれば温血動物に於ては運動障害、催眠又は深麻酔となり遂に一般麻痺となると、又カワ樹脂を持長服用する所は肝臓を障害し皮膚に癩様の潰瘍を誘發すと云ふ

第二章 カワ酸の一般中毒作用

カワ酸は水に難溶なるを以てカワ酸の曹達鹽となして供用したり（以下同様）

第一 金線蛙に對する實驗

實驗例 1. 金線蛙 20 g 2 月 9 日

午前 10 時	體重 1g 對 2 mg 腹部淋巴腔内に注入
„ 10 時 10 分	後肢の歩行不確實
„ 10 時 20 分	蹠蹠し呼吸頻數なる
„ 10 時 30 分	脊位とするも腹位とならず後肢を挾捻するに運動緩慢なり 此頃より暫時反射亢奮性昂る
„ 11 時	挾捻するも反應なく完全麻痺に移行す呼吸緩徐となり遂に歇止す
„ 11 時 40 分	胸腔を開き心臓を検するに緩徐なる搏動を認む

金線蛙に於ては體重 1 g に對してカワ酸曹達の 2 mg 以上なる時は凡べて致死せしめ 1 mg なる時は 1 時的に症狀増悪するも翌朝概ね元氣恢復す

第二 南京鼠に對する實驗

實驗例 2. 南京鼠 體重 25 g 2 月 20 日

午前 10 時 30 分	體重 1 g 對 1 mg 皮下注射す
	直後呼吸頻數となり不安狀態
„ 10 時 35 分	元氣沈衰 歩行不確實屢々墜跌す
„ 10 時 40 分	下顎を牀上に付ける 嘔心を認む
	皮膚を挾捻するによく反射運動あり
„ 11 時 10 分	側位にすれども復位せず暫時反射亢奮性昂る
„ 11 時 30 分	反射興奮性漸次消失呼吸緩徐且不整

完全なる麻酔状態となる

12 時 20 分

呼吸歇止す 胸腔を開くに心臓は尙緩徐に搏動す

カワ酸曹達は體重 1 g 對 2 mg を投與したる時は反射亢奮性昂まり往々反射痙攣を伴ひ續て麻酔に移行す、之以上の量即 3 mg なる時は速かに昏睡状態となり従て反射痙攣の發作は微弱なり、而して最小致死量は體重 1 g に對して 0.7-0.8 mg にして 1 mg 内外の時は反射亢奮は認め得ずして死の轉歸を取るなり、以上の結果に依りカワ酸は中枢神経系統を冒す事明らかなり

第三 家兎に對する實驗

體重 2 kg 内外の家兎數頭夫々にカワ酸曹達の 0.2 g, 0.3 g, 0.4 g 及び 0.5 g を靜脈内より注射する時は注射直後呼吸頻數となり一時元氣沈衰するも 30 分後に及んで呼吸漸次安靜となり同時に元氣も稍恢復し來る、3 時間後は常の如く採食す、斯くの如き症狀は 0.2 g の場合も 0.5 g の場合も略同様なり、而して注射後第二日目に於て 0.4 g 以上注射したる家兎の注射部位には稍廣汎なる潰瘍を生ぜり、之は注射の際少量漏出したるが爲に依るものならん。

次に體重 kg 對 2 g のカワ酸を 1% の重曹水に溶解し經口投與せるに其中毒症狀は叙上の南京鼠の場合と類似して投與直後は動物は不安の狀甚しく呼吸促迫 20 分後蹠踞し元氣不良なり、約 1 時間にして歩行せしむるに不確實屢々蹉跌し遂に歩行するを得ざるに到る、2 時間後横轉し呼吸は緩徐となる、角膜及膝蓋腱反射は尙存在するも漸次深麻酔に移行す、5 時間後に及べば體温下降し 10 時間に到りて遂に呼吸歇止す、直ちに剖檢するに心搏動は微弱にして腸管の蠕動は緩慢なり、而して體重 kg 對 1 g なる時は一時呼吸頻數續で元氣沈衰催眠狀を呈するも、數時間後稍元氣を恢復し翌朝は概ね常の如く食慾、元氣共に存す

家兎に對する最少數死量は經口投與の場合は體重 kg 對 2 g なりとす

第四 猫に對する實驗

4 kg 大の猫にカワ酸 2 g を經口投與せるに何等著しき變化なく經過したり

第三章 カワ酸の循環器系統に對する作用

第一 心臟に對する作用

A 露出蛙心に對する作用

金線蛙の胸壁を開きエンゲルマン氏法に依り燐煙紙上に心搏動狀態を描寫しつゝカ

ワ酸の體重 1g 對 2mg を上腿淋巴腔に注入し觀察するに 30 分—40 分に到り擴張期は著しく長くなり従て搏動數は大に減ずるも振幅は却て少しく増加す1時間後には搏動數は少しく増加し來るも心室の收縮は充分ならずして血液は前房に鬱滯し來り心室に侵入せざる爲白色を呈し來り續で前房も白色を呈するに至る斯くして心室の運動は益々微弱となり前房の2搏動する間に1搏動をなすに過ぎず終に心室は擴張期靜止を來す

實驗例 3.

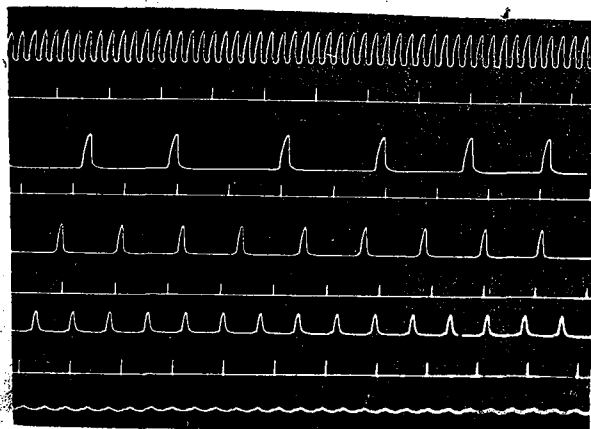
金線蛙 體重 22g

4 月 1 日

エンゲルマン氏懸垂法に依る (第 1 圖参照)

時 間	搏動數(1 分間)	摘 要
午前 10 時	52	
10 時 5 分	52	體重 1g 對 3 mg のカワ酸曹達を上腿淋巴腔に注入す
10 時 10 分	50	
10 時 20 分	36	擴張期が増大す
10 時 30 分	6	
10 時 45 分	10	
11 時	12	
11 時 10 分	14	
11 時 30 分	14	心室に血液が充分に入らず
11 時 45 分	16	
12 時	21	心搏動頗る微弱なる
12 時 10 分	25	遂に心室擴張期に靜止し後心房も止る

第 1 圖



← カワ酸曹達注射後 10分間後の搏動狀態 時標毎 6 秒

← 30 分 全上

← 50 分 全上

← 70 分 全上

← 120 分 全上

實驗例 4.

金線蛙 體重 26g

4 月 2 日

リンゲル氏懸垂法に依る

時 間	搏動數(1 分間)	摘 要
午前 9 時 30 分	58	
9 時 40 分	58	
9 時 45 分	51	
10 時	25	心擴張期増大す
10 時 15 分	19	
10 時 30 分	18	
11 時	13	完全麻痺
12 時 30 分	12	
1 時 30 分		擴張期心臓靜止

此等の實驗中搏動數の減少はアトロピンを滴下するに依りて除去せられず、又無腦蛙に付き實驗するも搏動數はカワ酸曹達に依り緩徐となれり

B. 摘出蛙心に對する作用

シュトラウプ氏法に依り リンゲル氏液中に種々の濃度に カワ酸曹達を稀釋して實驗せり、實驗成績を一括して表示すれば次の如し

稀釋度(%)	カワ酸リンゲル氏液灌流後心臓中止迄の時間	心臓をリンゲル氏液にて洗滌したる後再び搏動す迄の時間	摘 要
5.0	直ちに中止す	30'	
2.5	直ちに中止す	10'-20'	
1.0	10''-20''	直ちに運動す	
0.5	30''-60''	全 上	
0.2	10'	全 上	
0.1	15'	全 上	
0.05	2 時間以上運動す		搏動數減退す 始め僅かに搏動數減少後増加す
0.025	全 上	著しく恢復	
0.01	全 上	全 上	

以上多數の實驗に依り摘出蛙心を靜止せしむるに要する最少濃度は 0.1% 溶液なり、有効にして且蛙心臓を靜止せしめざる濃度は 0.05% 溶液にして此際心搏動は洗滌後以前の 2 倍の振幅に達したり。カワ酸曹達の濃厚液を以て實驗したる時は心搏動の増強せらるるを認むる事なれども、0.05-0.025% 溶液なる時は其初期には多少心搏動數を減すれども、次には漸次増加せらるゝなり。即此事實はカンフエルの場合の如く心臓が吸着排除するに依り解毒せらるゝと認むるを得べきも充分の實驗を重ねざるを以て未だ斷言し難し、0.01% の場合には只僅かに心搏の増加せるを認めたるのみなり。

C 家兎の摘出心臓に対する作用

ランゲンドルフ氏法のガン氏變法に依り家兎の摘出心臓に對するカワ酸の作用を實驗したり。0.1% カワ酸曹達リングル氏液の灌流に依り家兎心臓の振幅は漸次に減じ。2-3 分後静止せり其の後直ちに正常リングル氏液を灌流するに2分後心臓再び搏動し始めたり。0.05% カワ酸曹達リングル氏液の灌流に依り心搏動の振幅は始め瞬時増加せるも次に漸次減少し6分間後には再び増加し遂に15分間後は始めの振幅の三倍に増加したり。然れ共其搏動數に到りては其灌流の當初より減じて決して増加する事なし

第二 末稍血管に對する作用

レイウン・トレンデレンブルヒ氏の灌流試験に於て200倍カワ酸曹達リングル液なる時は血管の擴張を來たし100倍なる時は始め收縮し次に擴張せり。200倍なる時は血管は極僅かに收縮し其以上稀釋せる溶液にては既に無効なり

之に反し注射試験に依る時はカワ酸曹達の10,25及50mgは血管を擴張し收縮する事なし。シューベル氏の實驗は500倍に於て極僅かに血管の收縮を見たるのみにして擴張を見たる事なし

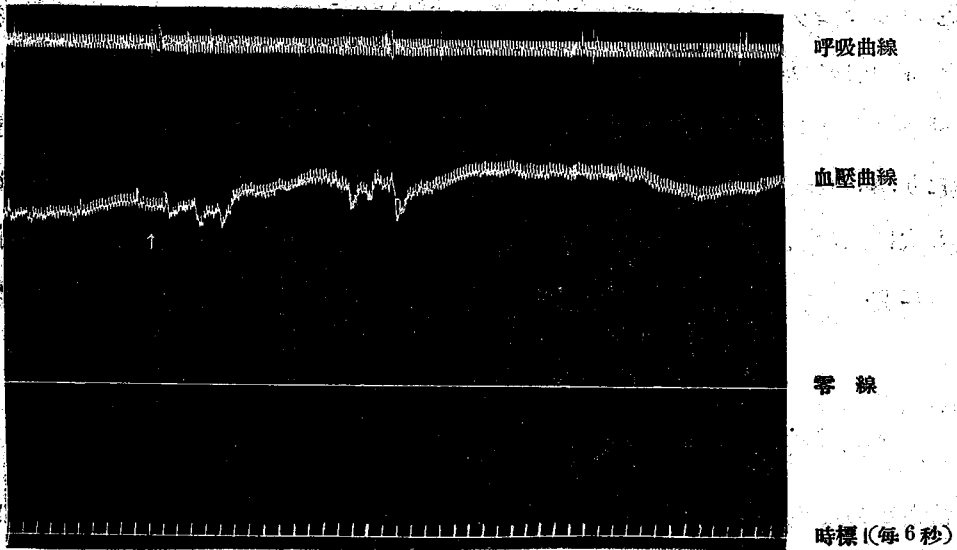
第三 血壓に對する作用

ウレタン麻酔を施したる家兎に就き血壓と同時に呼吸の状態を觀察したり

實驗例 5. 家兎體重 1700g ♂ 4月5日

時 間	血壓 (最高 mmHg)	呼吸數 (1 分間に付)	摘 要
午前 10 時 5 分	100	41	
” 7 分	104		← 20%カワ酸曹達リングル溶液 1.ccm 靜脈内注入
” 10 分	116	50	
” 12 分	102	44	
” 13 分	100	50	
” 15 分	100	50	
” 17 分	100		← 20%カワ酸曹達リングル溶液 1.ccm 靜脈内注入
” 19 分	108	47	
” 22 分	103	49	
” 30 分	108	56	呼吸深大なる
” 40 分	110	54	漸次呼吸數多くなり来る

第 2 圖 (實驗例 5 参照)



↑ 7 分後 20 % カワ酸曹達液 1.0cm 靜脈内注射

實驗例 6.

家兔體重 2150 g ♂ 4 月 6 日

時 間	血壓 (最高 mmHg)	呼吸數 (1分間に付)	摘 要
1 時 3 分	86	53	
” 5 分	84	55	← 20% カワ酸曹達液 2.0cm 靜脈内注入
” 5 分 25 秒	84	69	
” 5 分 42 秒	46		
” 7 分	62	62	血降降下
” 10 分	68		
” 14 分	84	57	
” 18 分	82	55	← 再び 20% カワ酸曹達液 1.0cm 靜脈 内注入すれば血壓は著しく降下す
” 19 分 15 秒	36		
” 20 分	64		
” 21 分	110-86		呼吸歇止 ← 直ちに人工呼吸を施行す血壓は徐に 上昇す
” 25 分	62		

以上血壓試験に於てカワ酸曹達の 0.2 g は家兔の血壓を上昇し 0.4-0.6 g は降下せしむるを認めたり。此の點に關してシューベル氏の實驗成績と一致せず。彼の實驗に在りては、血壓の昇騰及呼吸の變化は認められずと云ふ。小官等の實驗に於ては血壓實驗中屢々呼吸麻痺を経験したり而して其動物に人工呼吸を施行する時は長時間之を生存

せしめ得たり血壓下降の原因に就いては迷走神經切斷家兎及び頸椎にて脊髓切斷家兎に付きても血壓降下を認め得たるにより心臟及血管自己に作用するものと推斷したり

第四章 神經及筋肉系統に對する作用

第一 脊髓に對する作用

所謂反射蛙を作り實驗したり。金線蛙を反射蛙となし 2 mg カワ酸曹達液を上腿淋巴腔に注入したるに 20-30 分間連續せる化學刺激を與ふるも何等反射を惹起する事なし。其際更にストリヒニン及石炭酸を注入するに之等藥物に特有なる痙攣を惹起する事なし。又反對にストリヒニン又は石炭酸を始め注射し置き痙攣を誘發せるものにカワ酸曹達を注入する時は直ちに痙攣を抑壓するを見たり

第二 知覺神經に對する作用（局所麻酔作用）

カワ酸自己の舌頭試験に依り小官等は明らかに局所麻酔作用あるを知れり。次にゴルツ氏の抱擁反射蛙を作製し之にカワ酸曹達液を塗抹するに依り其反射の消失するを認めたり。又ストリヒニン痙攣を惹起せる蛙に 10-20% カワ酸曹達液を塗布する時は 2-3 分間ストリヒニン痙攣を消失せしめ得たり。次にフューネル氏の刺激毛 R_1, R_2, R_3, R_4 及 R_5 に依り家兎の角膜に付き局所麻痺作用を實驗したり其成績は次の如し

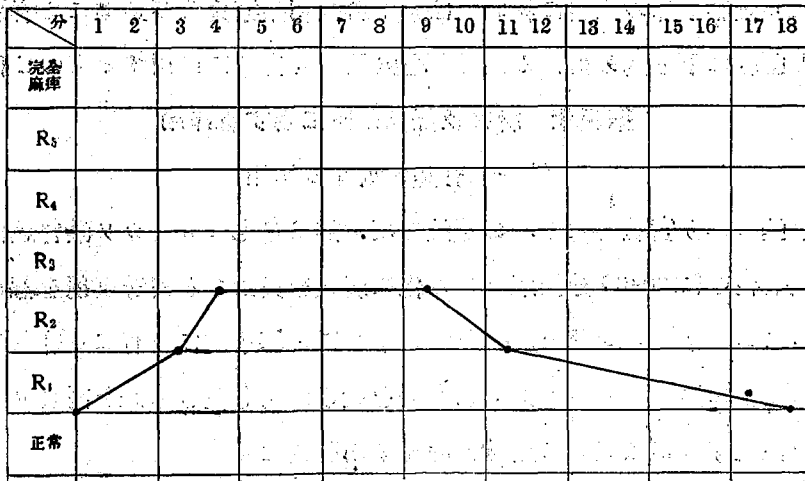
カワ酸曹達液 (%)	角膜反射消失の持續時間 (分)		
	R_1	R_2	R_3
3.	—	—	—
5.	10-15	1-2	—
10.	7-21	2-9	—
20	10-20	5-10	—

次に 10% カワ酸曹達液點眼後の麻痺持續時間を表示す(次表參照)

以上の他多數の實驗によりカワ酸の局所麻酔作用は稍薄弱なる事を知り得たり。而して之はカワ酸自己の作用にして其分解産物の作用に非らず、家兎にカワ酸液を點眼する時は常に眼瞼の閉鎖を行ふ之は此の藥物が多少刺激作用を有するを示すものなり。次に其作用の早く去るは此藥物が速に吸収せられ解毒せらるゝに依るものなり

第三 運動神經末梢に對する作用

カワ酸曹達がクラレー様に運動神經末梢に作用するや否やを検せんとして蛙の二頭腓腸筋の神經装置を作り之の神經又は筋内の何れをも電氣的刺激を與へ得る様に裝置せ



10% カワ酸曹達液の點眼に依る角膜麻痺の持續時間

り。此の装置の神経をカワ酸曹達液に浸漬する時は神経の電戟は非常に弱き筋肉内の收縮を以て反應すれ共筋肉の電戟は正常の收縮と少しも變る事なし。次に筋肉を其藥液中に浸漬する時は筋肉及神経の何れを電戟するも極僅かに筋肉の收縮を以て應ずるに過ぎず。故にカワ酸は神経の終末板にはクラレー様に作用せずして直接神経及筋肉自己に作用するものなる事を知れり。

第四 横紋筋に對する作用

横紋筋に對するカワ酸の作用も蛙の二頭腓腸筋神経装置に依り實驗せり。而して之を硝子鐘の濕潤せる中に入れド・ポッー・レーモン氏の感應コイルにて斷絶感應電流にて二秒毎に一回刺戟し得る様装置せり。第一に筋肉の收縮し得る最少刺戟閾即一次及二次コイルの最大距離を決定し次に神経又は筋肉の何れかをカワ酸曹達溶液に浸漬して五分間放置して後之を取出し再び二秒毎に一回電戟を與へたり。

2% カワ酸曹達液に浸漬したる時は中毒筋肉は其自身收縮し、始めの最少刺戟閾にては收縮する事無く一次、二次コイルの距離は著しく接近し、且つ描畫上の振幅は著しく減退せり、0.5-1.0% 水溶液に於ては筋肉の收縮は來たらず最少刺戟閾より、稍大なる即一次、二次コイルの距離は少しく接近せる程度にて收縮を來たせり、0.1% 水溶液にては實驗の 50% に於て一次、二次コイルの距離は最少刺戟閾より大なる場合に筋肉の收縮を來たせり、之即より小なる刺戟に反應するに到れるものなり、此事實は

神経自己をカワ酸曹達液に浸漬したる場合にも全く同様なり。尙 クロー・ベルナル氏の實驗に於ても同様の結果を得たり

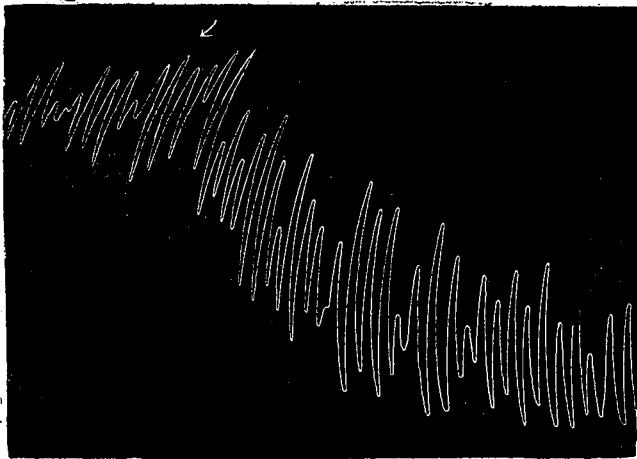
第五 滑平筋に對するカワ酸曹達の作用

A 滴出腸管に對する作用

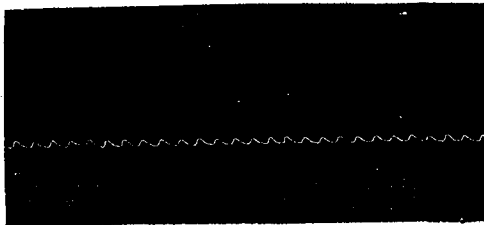
家兎の摘出十二指腸管に於て實驗したる結果 10,000-20,000 倍カワ酸曹達リングル氏液に於ては瞬時腸蠕動の亢進を認めたれ共漸次其緊張減退と共蠕動の衰微するを認めたり。500 倍に於ては作用後直ちに緊張降下し 30-40 分にて蠕動中止す。(第3圖参照) 又 0.00001% より稀薄なる液に於ては蠕動に變化を認めざりき

カワ酸の攻撃點を知らんとしてニコチン、鹽化バリウム、ピロカルピン、及フィゾス

第 3 圖



500 倍のカワ酸曹達液を作用し緊張降下を示す



全上 25 分後に於ける腸管の蠕動を示す

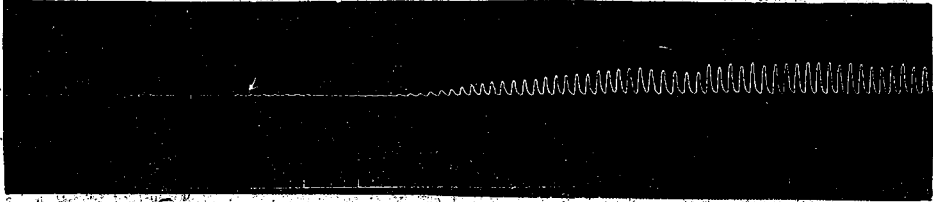
せられ、再び蠕動運動を開始するを認めたり

以上多數の實驗よりカワ酸曹達の大量は筋肉及神経を同時に麻痺し其等はアルカロ

チグミンを用ひたり。カワ酸曹達溶液 2000-10,000 倍にて中毒せしむる時はニコチンに依りては何等影響せらるゝ事なく、バリウムに依りては緊張に於て多少亢進するを認め得れ共ピロカルピン及フィゾスチグミンに依りては其蠕動多少復活するを認めたり(第4圖及第5圖参照) 反對に之等の藥劑にて蠕動亢進せるものはカワ酸溶液 2000 倍曹達に依りて容易に除去せられ得るものなり。アトロピンに依り運動靜止せる腸管はカワ酸曹達の 1000 倍溶液にて興奮

第 4 圖

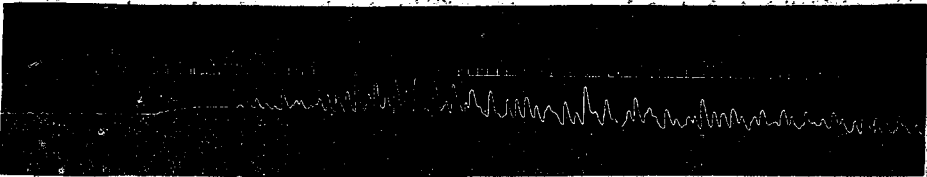
2000 倍カワ酸曹達液を作用し 35 分後、フィソスチグミンを加ふ



フィソスチグミン 0.0002 g 注加 時標毎 6 秒

第 5 圖

10,000 倍カワ酸曹達液を作用し 1 時間 45 分後ピロカルピンを加ふ



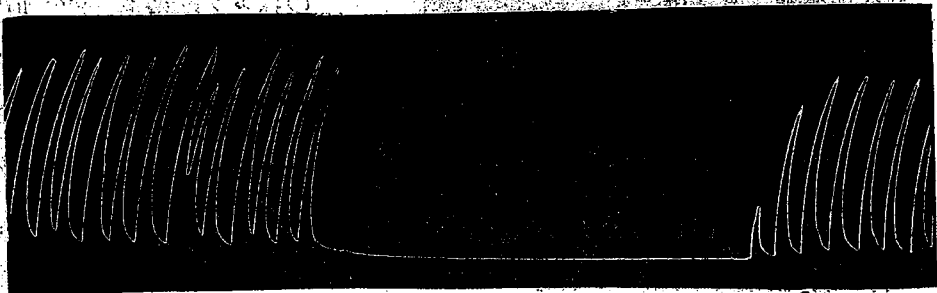
ピロカルピン 0.0002 g 注加 時標毎 6 秒

イドに依り興奮せられざるに到る。而して中等量に於てはカワ酸曹達は寧ろニコチンの攻撃點アウエルバツハ氏神経叢を麻痺すれども其支配下の筋肉は冒さるゝ事少なし

B 大黒鼠の滴出子宮に對する作用

此場合も腸管と似たる結果を得たり即カワ酸曹達の 1000 倍内外の溶液に在りては子宮の緊張降下及蠕動抑壓が認められ次に遂には蠕動の靜止を見る。稍稀薄なるカワ酸曹達液に有りては子宮の麻痺を認め決して興奮するが如き状態は無かりき。5000 倍-20000 倍溶液にては子宮の運動不規則となる子宮運動の靜止又は減退したるものを

第 6 圖



カワ酸曹達 2000 倍溶液を作用す 鹽化バリウム 0.002 g 注加

長く放置する時は再び運動を恢復するなり。子宮に對する最少有効量は 0.0005-0.000-25% の濃度なり。處女及妊娠子宮は 0.00025% より稀薄なる濃度にて作用せらるるも妊娠を経過せる子宮は作用せらるゝ事少なし。

之を要するに子宮に對するカワ酸の攻撃點は腸管の夫と殆ど同様にしてカワ酸實達溶液に依り運動靜止せる子宮はピロカルピン及バリウムに依り（第6圖參照）興奮せらるゝなり。

第六 呼吸中樞に對する作用

以上述べたる實驗成績中より考察する時はカワ酸曹達は呼吸中樞に著しき麻痺作用を及ぼすものなるを知れり而して其量の過太ならざる時は動物の呼吸は深大なるを認めたり、靜脈内に多量のカワ酸曹達を注入する時は始め呼吸困難を次に深大となる、更に進む時は淺表となり終に靜止するを常とす、此靜止後人工呼吸を施行する時は動物は尙ほ長時間生存する事を得るものなり（第三章、第二血壓の條參照）

カワ酸曹達の 5% 液一滴を金線蛙の露出延髓に滴下する時は呼吸は直に靜止せる認めたり。

第五章 カワ酸の牛血球に對する作用

多數實驗を重ねたるもカワ酸曹達は牛の赤血球に對して溶解する作用は認め得ざりき。

第六章 カワ酸の尿中排泄

シュューベル氏はカワ樹脂を動物に經口投與して其分解產物を分析せんとして失敗に歸したり。小宮等は稍精密に其分析に成功したり。

體重 2 kg の家兎にカワ酸 3 g を胃管にて注入したるに既に 3 時間後は尿中に濃硫酸に依りて赤色反應を呈する物質出現し 24 時間以内に其反應全く消失したり、即カワ酸に原因する物質は其間に殆ど體外に排出せられたるものと考へらる、此の尿を冷却する時は筈狀の結晶質が多量に析出したり、全尿を一日放置し析出せる結晶を濾紙上に集め次にアルコールに溶解し再結晶をなさしむ。此物質は水には不溶性のものなり、而して濃硫酸一滴を滴下するに赤變せり、又苛性加里にては黃變せり。此物質は舌尖を麻痺せしむる作用を尙保存せり、次に濾液を可及的濃縮し之に純アルコールを

加へたるに褐黒色の樹脂様物質を多量に析出したり。此物質は濃硫酸を加ふるも赤變する事なし。而其濾液は尙硫酸により赤色反應を呈したり、之等二種の成分はカワ酸の分解産物なる事は容易に認め得らるゝ者にして、此結晶質はカワ酸を苛性加里にて處置して得たる物質 Styryl-tetra-hydromethoxypyron と全く類似の物質なり。又樹脂様物質はカワ酸が前記變化以上に分解したる而して容易に樹脂化するチンナメールアセトンに類似せり。故に此實驗に依りてカワ酸は生體內にて分解する事は明らかにして其分解機轉は腸管内に行はるゝが、又生體組織液中に於て行はるるか尙研究中の事に屬す

第七章 メチスチチン及ヤンゴニンの南京鼠に對する作用

メチスチチンは水に溶解せず乳劑ともならざるもオリーブ油に浮遊體として腹腔内に注入したり

實驗例 8. 廿日鼠 20 g. ♂ 6 月 29 日

午後 2 時 10% オリーブ油 0.5 cc 注射

2 時 20' 呼吸困難、過敏となる

2 時 30' 催眠性となる歩行不確實蹣跚たり

2 時 50' 麻醉状となる倒れ四肢を扶捻するに尙ほ逃走運動をなす

3 時 10' 横轉位を取る 呼吸困難、痙攣性運動をなす又反射亢奮性高まる

4 時 全身を震戦す

6 月 30 日 動物は沈衰し全く食餌を取らず 全身の震戦尙ほ止まず

7 月 1 日 斃死せり

以上の他多數の實驗に依りメチスチチンもカワ酸同様多少の麻痺作用有る事を認め得たり。水に難溶なるを以て充分の作用あらざるも若し水溶性とならば必ずやカワ酸同様効果ある可しと思推す

ヤンゴニン メチスチチンと同様に水に溶解せず

實驗例 9. 20 廿日鼠 20 g. ♂ 7 月 1 日

午前 9 時 57' 2% オリーブ油浮遊液 1 cc を腹腔内注射時

10 時 10' 極僅かに反射亢奮性高まる

10 時 50' 全上

12 時 20' 黃色尿を排泄す

7 月 2 日 完全に元氣を恢復す

ヤンゴニンの試験に有りては極僅かに反射亢奮性亢進するを認めたるも麻醉作用は

殆ど認められず依てヤンゴニンは殆ど効果なしと云ふ可し

第八章 結 論

1. カワ酸曹達は金線蛙南京鼠及家兎に對し麻醉性に作用し、一般吸収作用として動物は始め運動障害を惹起し次で意識消失し家兎に有りては反射亢奮性亢進せざるも南京鼠及金線蛙に於ては著しく亢進し殊に南京鼠に於ては反射痙攣を惹起す。次で麻醉期に移行し、更に進めば遂に呼吸麻醉に依りて斃る

2. 局所作用としてカワ酸曹達は家兎の皮下注射に於て局所に皮癩狀の潰瘍を生ぜしむ。之を粘膜に適用すれば局所を刺戟し後に麻痺せしむ

3. カワ酸曹達は循環器系統に對しては其小量なる時は心臟及血管を鼓舞し多量なる時は反對に之を麻痺せしむ従て小量なる時は血壓を上昇せしめ多量なる時は反對に下降せしむ

4. カワ酸は脊髓の反對中樞を麻痺し之を刺戟する作用無し又運動神經の末梢をクラレー様に麻痺する作用も無し。横紋筋及其神經はカワ酸曹達の稀薄液に依り刺戟に對する反應過敏となり最少刺戟閾より更に少なる刺戟に反應するに到る。之に反して濃厚液なる時は之等を麻痺し筋自己を收縮せしむ

5. 家兎及大黒鼠の摘出腸管はカワ酸曹達の濃厚液にて緊張弛緩と共に麻痺を來たせり。其攻撃點はアウエルバツハ氏神經叢にして之を麻痺す即其麻痺はフィズスチグミン及ピロカルピンにて除かれ再び運動するに到る

6. 大黒鼠の摘出子宮に對するカワ酸曹達の作用は腸管に對する作用と同様なり

7. 呼吸中樞に對するカワ酸曹達の作用は一般に麻痺にして其中毒量なる時は直ちに呼吸中止するも人工呼吸を施行する時は尙ほ心臟の搏動を長く持續せしめ得。血壓を上昇せしむる量なる時は呼吸を深大ならしむ

8. カワ酸曹達は溶血作用を有せず

9. 家兎に付きカワ酸を経口投與する時は大部分は分解して投與後三時間にして尿中に出現し二十四時間以内に殆ど全量排泄せらる。排泄せる物質中結晶性の者はカワ酸を苛性加里にて處置して得たる者に等しく樹脂様の物質はカワ酸の酸分解に得たるチンナマールアセトンの樹脂化せるものに等し。結晶質は尙ほ麻醉作用を有す

10. メチスチチンは水に溶解せざるもオリーブ油に乳劑となし、腹腔内に注入する時はカワ酸と同様麻醉作用を有す。ヤンゴニンば之を有せざるも僅かに亢奮性を増すが如し。即ピロン核とベンツォール核とを連鎖せる骨骼を有する物質は一般に麻醉作用を有す。

(大正十四年九月)

引用文獻

- (1) 1. Lewin: Ueber Pipermethysticum, Berlin (1886), cit. nach Jaksch' Vergiftungen 2. Aufl. S. 416; Schmiedeberg's Pharmakologie 7. Aufl. S. 386.
- (2) 村山及篠崎: カワカワの成分 第一報 カワ酸に就て 本報前文及藥學雜誌第五百十六號
- (3) Borsche und Roth: Berichte 54, 2229 (1821).
- (4) 村上: 藥學報誌第四百十一號及第四三十八號
- (5) K. Schübel: Zur Chemie u. Pharm. d. Kawa-Kawa. Arch. f. d. exp. Pharm. u. Path. B. 102, S. 250 (1924)
- (6) 村山及篠崎: カワカワの成分 第二報 メチスチチンに就て 本報後文及藥學雜誌第五百二十號
- (7) Baldi: cit. nach Schmiedeberg's Pharmakologie 7. Aufl. S. 348.

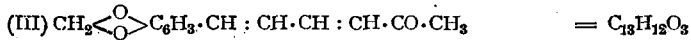
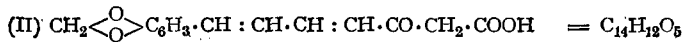
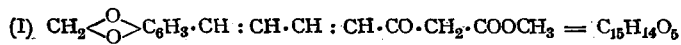
カワカワの成分 (第二報)

メチスチチンに就て

技 師 村 山 義 温

技 手 篠 崎 好 三

カワカワ Kawa-Kawa に含む結晶性成分メチスチチン Methysticin は E. Winzheimer 氏之を研究し (I) の構造式を與へたり。此ものは 135-137° に熔融し、苛性加里液にて温むるときはメチスチチン酸 (II) (熔融點 184°) となり、礦酸にて取り扱ふときはメチスチコール (ピペロニレンアセトン) (III) となる。之によりて W. 氏は (I) の構造式を與へしなり。此等を表記すれば下の如し



メチスチチンの構造に關しては其後研究せしものなく成書も上述の如く記載し今日に及べり

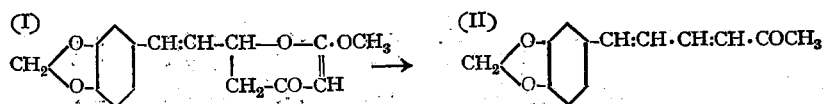
然るに余等はカワカワの有効成分カワ酸の研究に際し多量のメチスチチンを得たるを以て、1-2 の反應を試みたるに W. 氏の記載と相異せる諸點を見出せしを以て、此等を基礎として考へたる構造式を與へ其證明をなせり

先づメチスチチン及其苛性アルカリにて取扱へる物質を分析したるに何れも同一の集成 $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5$ を有し、1 個のメトキシル基を含み、互に異性體の關係を有するが故にアルカリにて取扱へるものをイソメチスチチン Isomethysticin と命名せん

イソメチスチチンは熔融點 186° にして W. 氏のメチスチチン酸 (熔融點 184°) に相當すれども、W. 氏の言へるが如き酸にあらず、冷時には炭酸アルカリ・苛性アルカリ溶液に溶解せず、熱するときは溶解すれども冷ゆるに従つて鱗片狀のナトリウム化合物を析出す。此ナトリウム化合物は酸によりて原物質となる

メチスチチン及イソメチスチチン共に稀薄硫酸と温むるときはメチスチコール (ビペロニレンアセトン) (熔融點 94°) となること W. 氏の記せるが如し

此等の點により著者等はメチスチチンの構造 (I) 及其メチスチコール (II) への變化を次の如く表記す



メチスチチンの旋光性なることも亦如上の構造式を肯定せしむるに足らん

實 験 之 部

メチスチチンの精製

カワカワの酒精エキスをより酒精を溜取したる結晶性残留物は主としてヤンゴニン及メチスチチンより成る。之を先づ 90% の酒精にて再結晶するときは初めにメチスチチンを析出し、ヤンゴニンは母液に残る。此粗メチスチチンを適量の純アセトンに熱して溶解し、放冷するときヤンゴニンはメチスチチンに比してアセトンに溶解し難きを以て初めに黄色菱柱狀の結晶となりて析出するが故に、之を除くときはメチスチチンは硝子様光澤ある無色板柱狀の結晶となりて析出す。この方法を再三繰返すときは遂に純メチスチチンを得

純メチスチチンは熔融點 $135\text{--}137^{\circ}$ にして、アセトン・アルコール等には冷時溶解し難けれども、熱時よく溶解す。分析及旋光度次の如し

分析

物質	0.1054 g	CO ₂	0.2538 g	H ₂ O	0.0515 g	C%	65.67	H%	5.46
"	0.1012 "	"	0.2416 "	"	0.0497 "	"	65.11	"	5.50
		計算數 (C ₁₆ H ₁₄ O ₃)				"	65.69	"	5.11

メトキシル基測定 (ツァイゼル氏法)

物質	0.2554 g	AgJ	0.2128 g	OCH ₃ %	10.99
"		計算數 (C ₁₄ H ₁₁ O ₄ ·OCH ₃)		"	11.31

旋光度: $[\alpha]_D^{20} = + 94.80$ (5% アセトン溶液にて)

ψ-メチスチチンに對する疑義

カワカワ酒精エキスより最初に生ずる結晶混合物は 50-60% の酒精にて再三結晶せしむるときは淡黄色細針狀の結晶となり、熔融點 115° 附近を示し、W. 氏記載の ψ-メチスチチン (熔融點 $113\text{--}114^{\circ}$) に酷似すれども、之を純アセトンにて分晶せしむる

ときは最初にヤンゴニンを尋でメチスチチンを析出し容易く区分することを得。而して遂に ϕ -メチスチチンを得ること能はざりき。之等の實驗によりて ϕ -メチスチチンなる物質はヤンゴニンとメチスチチンとの混合物にあらざるやの疑問を生ず

メチスチチンに對する苛性アルカリの作用

メチスチチン 10 g に 100 ccm の 10% 苛性曹達溶液を加へ、水浴上に約 7 時間加熱するときはメチスチチンは次第に溶解し褐色を呈す。之を放冷するときは黄色美麗なる鱗片狀の結晶を析出す。此結晶はナトリウム化合物にして、多量の微温湯を混和して 5% 醋酸を注加して酸性となすときは多量の黄色沈澱を析出す。之を採取乾燥し純アセトンより再結晶するときは 186° に分解熔融する黄色針狀晶となる。此物は 1 個のメトキシル基を含み、不旋光性なり

分析

物質	0.1156 g	CO ₂	0.2785 g	H ₂ O	0.0526 g	C%	65.70	H%	5.09
„	0.1183 „	„	0.2877 „	„	0.0531 „	„	66.33	„	5.02
計算數 (C ₁₅ H ₁₄ O ₅)						„	65.69	„	5.11

メトキシル基測定 (ツァイゼル氏法)

物質	0.2566 g	AgJ	0.2102 g	OCH ₃ %	10.80
計算數 (C ₁₄ H ₁₁ O ₄ ·OCH ₃)					„ „ 11.31

メチスチチンの磺酸による分解

メチスチチン 5 g に 5% 硫酸 300 ccm を加へ、水浴上に 6 時間熱するときはメチスチチンは赤褐色油狀の物質に變じ冷却するときは固結す。これを水溶液より分取し、適量の酒精に溶解し多量の水を加ふるときは黄色の沈澱を生ず。之を乾燥後純アルコールより再結晶するに熔融點 94° を示し、其性狀メチスチコール(ピペロニレンアセトン)に一致す

分析

物質	0.1175 g	CO ₂	0.3137 g	H ₂ O	0.0576 g	C%	72.81	H%	5.49
計算數 (C ₁₃ H ₁₂ O ₃)						„	72.22	„	5.55

ワニリンの製法に就て (補遺)

技 手 青 山 新 次 郎

囑 託 伊 藤 甚 平

前報告 (當所彙報 25 號参照) 以來得たる研究の結果を次に報告す

オ イ ゲ ノ ール

丁香油より粗製オイゲノール抽出に使用したるエーテルを廢したり即丁香油 (オイゲノール含量 90.43 重量%) 1 kg に 5.68% の苛性曹達 4668 ccm (計算量の 20% 過剩) を加へよく振盪靜置し上層のテルペン層を去り水層には 10% 硫酸を加へて酸性とし下層に析出し来る粗オイゲノールを分離し 1 回水洗し靜置してよく水分を分離し粗オイゲノールとなす連續試験の結果次の如し

丁香油	20% 硫酸	粗オイゲノール	得 量
1 1 kg	1740 ccm	825 g	
2 "	1730 "	805 "	
3 "	1600 "	840 "	
4 "	1650 "	678 "	
5 "	1700 "	825 "	
6 "	1600 "	823 "	
7 "	1640 "	837 "	
8 "	1700 "	850 "	
9 "	1650 "	847 "	
10 "	1750 "	820 "	
11 "	1720 "	779 "	
12 "	1700 "	839 "	
計 12 kg	20180 ccm	9768 "	81.04%

粗オイゲノールの蒸餾 内面に鍍錫せる内容約 3 l の銅製枝附コルベンに粗オイゲノール 1 kg を入れ 60-90 mm の減壓にて蒸餾するときは初めに少量の水分を餾出し後 130-165° に於て沸騰するオイゲノール平均 90% を得

粗オイゲノール	オ イ ゲ ノ ール			
	減 壓	沸 騰 點	得 量	%
1 1 kg	60 mm	100-155°	901 g	90.1 %
2 "	64 "	125-158°	903 "	90.3 "

粗オイゲノール	オ イ ゲ ノ ー ル			
	減 壓	沸 騰 點	得 量	%
3 "	82 "	130-164°	903 "	90.3 "
4 1.175 "	85 "	130-165	1043 "	90.0 "
計 4.15 kg			3750 g	90.17%

茲に得たるオイゲノールは殆ど純粹にしてアルカリと振盪するに全溶して殆どテルペン層を残さず丁香油より通算する時は 73.07% の得量に當る

オイゲノールの蒸餾は必ず減壓にて行ふべし銀製のコルベンを用ふるも常壓に於ては餾出オイゲノールは着色し且其得量低下すこれは主として重合を起すによるものと考へらる銀・銅・硝子製の各コルベンを用ひて粗オイゲノールを比較蒸餾したり

コルベンの種類	粗オイゲノール	餾 出 オ イ ゲ ノ ー ル		残 留 分
		245° 以下	245-256°	
硝 子 製	100 g	2 g	92 g (92%)	5.3 g (5.3%)
銀 "	700 "	13 "	535 " (76.4%)	144 g (20.6%)
銅 "	1500	—	840 " (62.66%)	578 g (37.34%)

イ ソ オ イ ゲ ノ ー ル

内容約 31 の攪拌機付き銅製器を用ひたり全體の器は油浴中に埋め上部の側口には還流冷却器を装し其下部に於て太き排出口を有し括栓によりて鐵製の水蒸氣蒸餾機に接續せらる。オイゲノール 235 ccm (250 g) アミールアルコール 1125 ccm (900 g) 工用苛性加里 625 g を 140-150° に於て 20 時間加熱攪拌し内容を水蒸氣蒸餾機に移し蒸餾してアミールアルコールを去り殘留液に 50% 硫酸を加へて酸性としベンツォール 8 lb を用ひて振盪抽出す得たるベンツォール溶液は水浴上にて大部分のベンツォールを去り後減壓蒸餾す 5 回連續して操作したる成績次の如し

オイゲノール	アミールアルコール			ベンツォール			50% 硫酸	イ ソ オ イ ゲ ノ ー ル		
	使用量	同收量	損失量	使用量	同收量	損失量		減 壓	沸 點	得 量
1 250 g	900 g	575 g		8 lb	7 lb		735 g	20 mm	140-150°	115 g
2 "	"	695 "		"	"		925 "	18 "	137-143°	213 "
3 "	"	780 "		"	"		850 "	12 "	125-135°	210 "
4 "	"	805 "		"	"		900 "	16 "	133-143°	201 "
5 "	"	985 "	660 g	"	"	5 lb	840 "	16 "	140-155°	225 "
計 1250g	4500g	3840 g	(14.67%)	40 lb	35 lb	(12.5%)	4250 g			964 g (77.12%)

イソオイゲノールの貯蔵法に就て イソオイゲノールは樹脂化し易きものなるにより貯蔵法の如何はワニリン製造上の重要な條件なり故に次の如き試験を行ひたり。新に蒸餾したるイソオイゲノール（沸點 140-151° 20 mm）をアンブール又は木栓を施したる瓶に入れ光を遮り又は遮光せずして1年間放置したる後外觀・稠度・石油エーテルに對する溶解度等を試験し更に蒸餾したり

貯 蔵 方 法	外 觀	石油エーテル	蒸 餾 試 験			
			試 料	沸 點	得 量	残 渣
1 無色アンブール 炭酸飽和、 日光直射	黃 色 易流動性	全 溶	10 g	130-140° (10 mm)	9.2 g (92%)	0.4 g
2 褐色アンブール 炭酸飽和 室内放置	微 黃 色 易流動性	全 溶	7.5 g	120-135° (8 mm)	7. g (93.3%)	0.2 g
3 無色細口瓶 木栓し其上をパ ラフィンにて塗 布すイソオイゲ ノールを全滿し て炭酸を加へず 室内放置	黃 色 易流動性	微 に 潤濁す	10. g	122-138° (8 mm)	9. g (90%)	0.6 g
4 木栓を施さず開 口したる儘にて 暗所に放置す	褐 色 バルサム 様	溶解せず				

上の實驗によるときはイソオイゲノールは主として酸化によりて樹脂化するものゝ如し故に炭酸を飽和して瓶中の空氣を排除し木栓にて密栓し其上にパラフィンを塗布するを可とす

ワニリンの製造

酸性亞硫酸曹達法（前報参照）を用ひたり。豫備試験の結果原料 10 g を用ひて試験したり。イソオイゲノール 10 g 醋酸エステル 50 ccm 酸性亞硫酸曹達液（ボーマ 27°）210 g を用ひ 50° にて 6 % オゾン化空氣にて7時間酸化したり後醋酸エステルを回収し母液は濃縮して先づ芒硝を去り更に濃縮してワニリン複鹽を得これを鹽酸にて分解して粗ワニリンを得此物は平均 26.53% の灰分を有するも直接減壓水蒸氣蒸餾によりて精製し得べし

粗ワニリンの得量（灰分差引きの量）理論數に對して 81.55% これに對して 70% の精製ワニリンを得らる

粗ワニリンは貯藏中變化して精製の際其得量を低下し且着色するが故に製出後直に精製すべきものとす

イソオイ ゲノール	醋酸エス テル使用 量(損失 量)	酸性亞 硫酸曹 達	電 力			ワニリ ン夜鹽 (局方)	鹽酸 (局方)	粗 ワ ニ リ ン				
			ボルト	アム ペア	7 時間 にて			得 量	灰 分	融 點	純ワニリ ンの量	理論數に 對する%
1 10g		210 g	99	1.75	1.213 KW.h.	30 g	15 g	9.7 g	21.5 %	—	7.6 g	81.72 %
2 „		„	100	„	1.225	35.5 „	12.7 „	12.5 „	33.7	74-80°	8.3 „	88.80 „
3 „		„	„	„	1.225	26.5 „	13.3 „	8.5 „	18.3	64-80°	7.04 „	75.70 „
4 „		„	„	„	1.225	37.0 „	18.5 „	10.5 „	28.5	71-76°	7.50 „	80.70 „
5 „		„	„	„	1.225	36.2 „	18.1 „	9.5 „	25.0	68-76°	7.12 „	76.61 „
6 „		„	„	„	1.225	38.5 „	19.3 „	10.5 „	26.7	—	7.68 „	82.58 „
7 „		„	„	„	1.225	33. „	16.5 „	11.0 „	30.0	70-76°	7.70 „	82.37 „
8 „		„	98	„	1.2005	33.5 „	16.7 „	11.1 „	28.4	76-80°	7.94 „	85.37 „
9 „		„	100	„	1.225	33.5 „	16.7 „	10.5 „	28.5	74-80°	7.50 „	80.70 „
10 „		„	100	„	1.225	47.5 „	23.7 „	10.0 „	24.7	71-76°	7.53 „	80.90 „
計 100g	323ccm	2100 g	—	—	12.213 KW.h.	351.2 g	175.6 g	103.8 g	26.53 %	—	75.91 g	81.55 %

試に精製ワニリン 1 lb を製出するに要する原料・藥品・電力使用量の一覽表を作製するときは次の如し

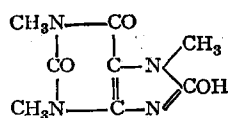
丁香油	2.554 lb	苛性加里	6.073 lb
苛性曹達	0.677 „	醋酸エステル	5.913 „
硫 酸	4.987 „	電 力	102.9 Kw.h.
アミルアルコール	1.283 „	酸性亞硫酸曹達液	39.33 lb
ベンツォール	4.872 „	鹽 酸	3.289 „

大正 14 年 9 月

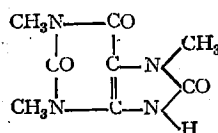
ハロゲンカフェインの一新分解成績物

技 師 吉 富 英 助
 技 手 宮 永 謙 介
 囑 託 永 江 佐 貞

8-Chlor- 又は 8-Brom-Caffein はアルコール製カリ又は Natriumalkoholat と共に煮沸する時は 8-Äthoxycaffein¹⁾ を生ず。尙 Äthoxycaffein は鹽酸と共に温むれば容易に Hydroxycaffein²⁾ に變ず、Hydroxycaffein は Emil Fischer 氏に従へば 1, 3, 7-Trimethylharnsäure と „Tautomeri”³⁾ なり



Hydroxycaffein

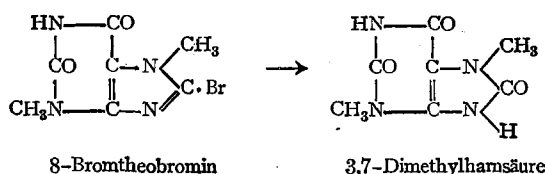


1,3, 7-Trimethylharnsäure

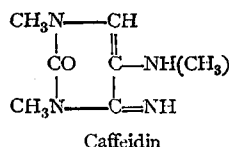
著者等は Caffein を原料として Hydroxycaffein の製法を研究中 Halogencaffein より Äthoxycaffein を通過せずして直に Hydroxycaffein を製せんと企てたり

文獻を案ずるに 1882 年 Emil Fischer⁴⁾ 氏はカリ水溶液と共に Bromcaffein を煮沸すれば此際一般反應と異り Hydroxycaffein の根跡だをも得る事を得ざりし事を報告せり。尙 1895 年同氏⁵⁾ は Chlorcaffein をカリ水溶液と共に煮沸せしむる時は複雑なる分解作用を起して最早 Caffein 屬にあらざる水に溶解性の物質を得たり。尙 5 g の Chlorcaffein と 44 ccm の N-KOH 液と共に水浴上に振盪しつつ加熱すれば半時間にして透明の液體となる。而して尙 4 時間加熱したるに Methylamin の發生するを認めたり。於茲鹽酸を以て酸性となし、0° に冷却せしめたるに徐々に Hydroxycaffein の結晶を析出せり。然れ共常に其收得量は良好ならざる事を報告せり

後又 1899 年同氏⁶⁾ は 8-Bromtheobromin は 3 分子量の N-KOH 液と共に 100° に加熱したるに其大部分は 3, 7-Dimethylharnsäure に變せり

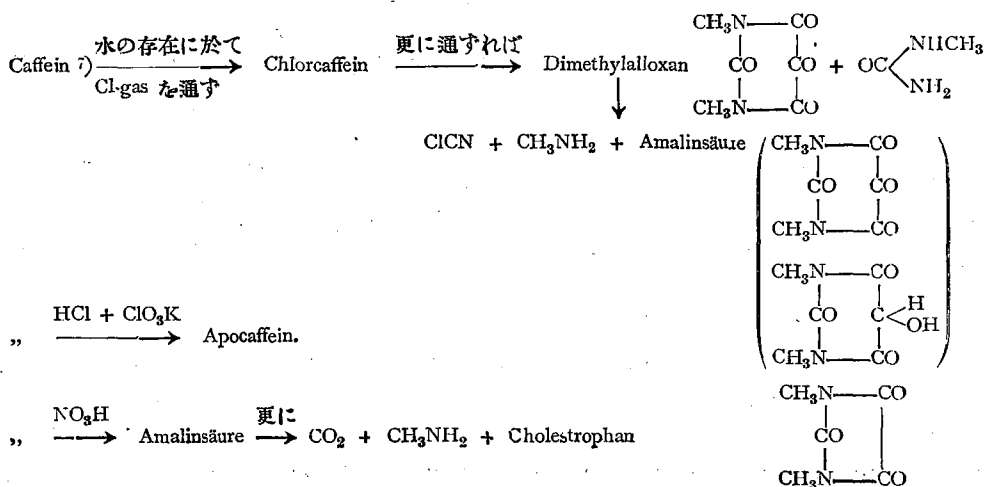


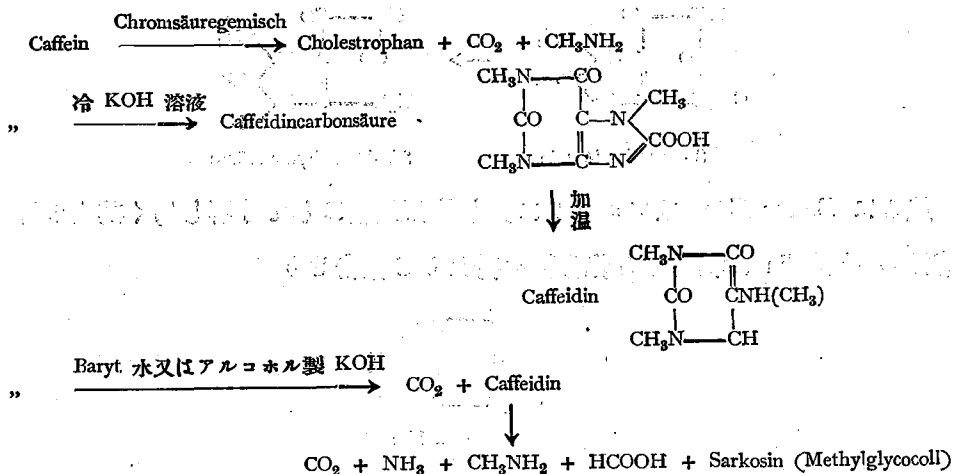
然るに Bromcaffein はアルカリに對し甚だ鋭敏にして分解し易く其大部分は水に可溶性の Caffeidin に相當する化合物を得たりと報告せり



大體に於し Halogencafein に對する アルカリの作用は上記の如くなるが故に殆ど Äthoxy 化合物を通過せずしては Hydroxycfein を製する事は困難なりと思はれたれ共未だ加壓の許に於てアルカリを作用せしめたる報告を見ざるが故に一は其結果も研究し度く且は Hydroxycfein の製法を攻究せんとして實驗の部に詳述するが如き實驗を行ひたるに全く Hydroxycfein にあらざる $C_6H_5N_3O$ なる實驗式を有し熔融點 321° なる新化合物を得たり。而して分子量測定及白金鹽の分析の結果其分子式は $C_{10}H_{16}N_6O_2$ に相當する事を知れり。又實驗の結果 $-NH_2$ 又は $=NH$ の存在する事を推斷せり

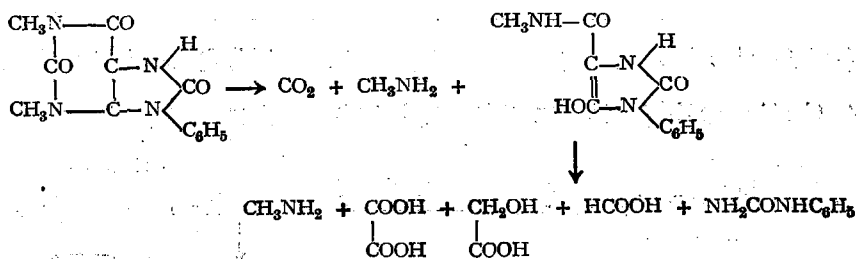
今 $C_{10}H_{16}N_6O$ なる化合物の構造式を論ずるに先だち参考のために文献を渉獵して得たる Caffein の分解成績物に関する報告を略述せんに



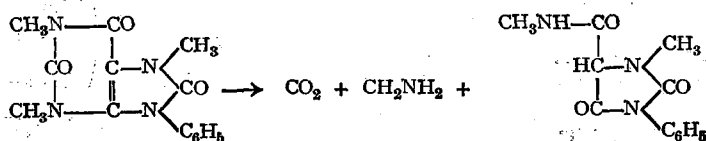


以上の如くにして大體に於て Caffein の構造式に於て Dimethylalloxan の核に相當する部分は存在し他の部分が $\text{CO}_2, \text{CH}_3\text{NH}_2$ 又は NH_3 等に分解する事を知る可し

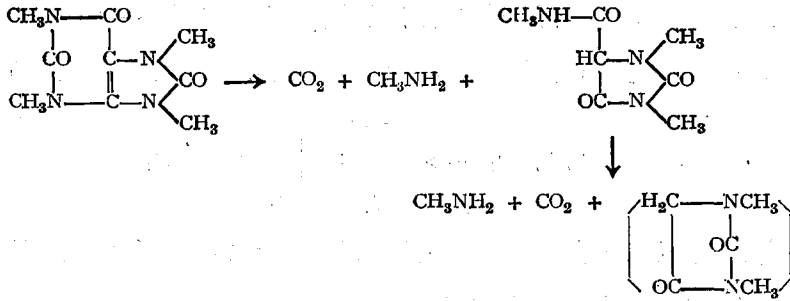
最近 1923 年及 1924 年に Elizabeth Stuart Getwood 氏は "The Action of Alkali on Substituted Uric Acid" なる表題にて其研究成績を第三報まで發表せり。同氏は第一報⁸⁾に於て 1,3-Dimethyl-9-Phenylharnsäure にアルカリを作用せしめ次式の如く分解する事を認めたり



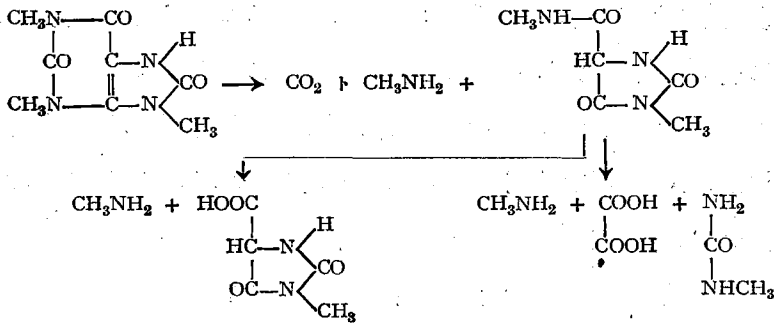
次に第二報⁹⁾に於て 1, 3, 7-Trimethyl-9-Phenylharnsäure は次式の如く分解する事を認めたり



次に第三報¹⁰⁾に於て 1, 3, 7, 9-Tetramethylharnsäure は

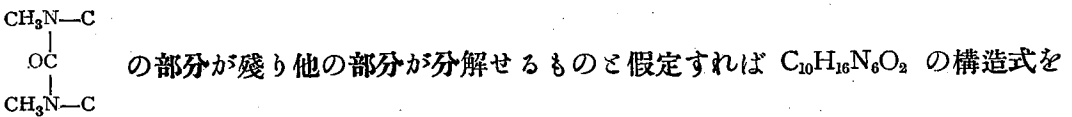


又 1, 3, 9-Trimethylharnsäure は



に分解する事を認めたり

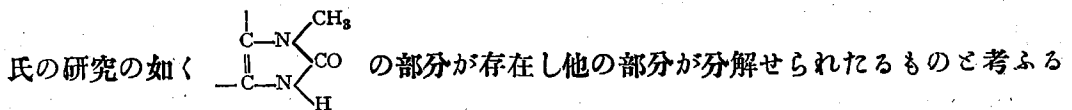
以上の分解成績物に関する文献及著者等の実験して得たる事実を綜合して今



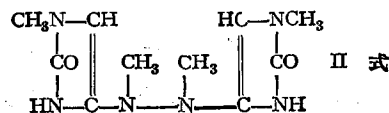
次の如く考ふる事と得可し



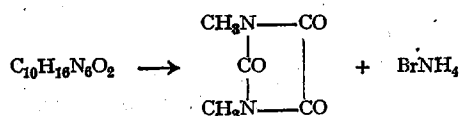
又著者等の行ひたる方法に依りてはアルカリは直に Halogen に作用して其瞬間 1,3,7-Trimethylharnsäure を生ずるものと考ふる事と得たるが故に Elizabeth Stuart Getwood



時は次の如き構造式を想像する事と得可し



次に著者等は實驗の部に詳述する如く醋酸溶液中にてブロームにて處理したるに其結果として Cholestrophan (Dimethylparabansäure) 及 BrNH_4 を確證せり



以上の實驗に依りて上記二様の構造式を考ふる時は直に II 式は不適當なる事を知可し。如何となれば II 式に依れば Monomethylparabansäure の生成せらるゝ事は推する事を得れ共 Dimethylparabansäure の生成せらるゝ事は首肯し得ざるが故なり

即 I 式に於ては醋酸及ブロームにて處理する事に依りて $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$ は兩分し各々 Dimethylparabansäure 及 BrNH_4 を生成すと考ふる事を得可し。即著者等の得たる一新分解成績物は I 式に示すが如く Hydrazodimethylhydrotin と推斷せんと欲す。尙本研究は續行中なれば更に其成績を報告せんと欲す

實 驗 之 部

(Chlorcafein の場合も同様の結果を生ずる故に

茲には Bromcafein の場合のみを記述せん)

Bromcafein 11.2g 及 N-KOH 40 cc を閉管中にて 140° に於て約 8 時間加熱したるに内容には白色針狀結晶叢生し、恰も Hydroxycfein の生成せられたるやの觀あり。次に管を開きたるに瓦斯を噴出し、其瓦斯にメチルアミンの臭氣と感得せり。又結晶を濾過する際に濾液より炭酸瓦斯の發泡するを認めたり(バリット水を中間に置き吸引し炭酸バリウムの沈澱を生ぜり)。而して濾液は殆ど中性なり。茲に得たる結晶を白金板上に灼熱したるに殘渣を止めず燃燒せり。其熔融點は 321° にて正確に熔融し、Hydroxycfein の熔融點なる 345° に比し 24° の差あるを認めたり。本結晶は水及アルカリに不溶 (Hydroxycfein はアルカリに溶解す)。酸に容易に溶解し、熱湯に僅に溶解し放冷せしむれば白色羊毛狀の結晶を析出す。此結晶も 321° を示し、別に Äthoxycfein より製せる Hyhroxcfein との混熔試験を行ひたるに其熔融點は 282° を示せり

次に發烟硝酸と共に蒸發乾固せしめアムモニア水を加ふるも Purpurrot の Murexd 反應を生ぜざれ共新しきクロール水を用ふる時は美麗なる Purpurrot の呈色反應を認

めたり。又酸化銅に依る Halogen の反應は陰性なり。又 Berlinerblau 呈色反應に依る窒素の反應は陽性なり。次に本結晶を鹽酸に溶解し、鹽化白金又は鹽化金を加へたるに美麗なる白金鹽又は金鹽を生ぜり。又アルコール製カリ及クロロフォルムに依る Is-onitril の反應及二硫化炭素に依る Senföl の反應を確認せり。即ち $=NH$ 又は $-NH_2$ の存在する事を予想せり。又本結晶を醋酸に溶解しブローム飽和水溶液を滴下したるに直に退色せり。尙乾燥クロロフォルムに浮遊せしめ乾燥クロロフォルムの乾燥ブローム溶液を滴下したるにブロームの褪色せらるゝを認めたり。即ち二重結合の存在する事を予想せり

原料分析

N の分析

	物質 g	温度°	氣壓 mm	N の量 cc	N %
I.	0.1749	21	768.8	49.6	32.49
II.	0.1861	26	761.2	54.6	32.74
III.	0.1587	25.5	758.3	46	32.71

C, H の分析

	物質 g	H ₂ O g	CO ₂ g	H %	C %
I.	0.1857	0.1031	0.3264	6.213	47.94
II.	0.2964	0.1610	0.5184	6.078	47.71
III.	0.3221	0.1814	0.5638	6.302	47.74

以上の分析より實驗式を作る時は $C_6H_8N_3O$ に近し、今 $C_6H_8N_3O$ として N, C, H, の % を表示すれば次の如し

C % 47.69 H % 6.35 N % 33.33

分子量測定：— 溶剤には石炭酸を使用し、Beckmann 氏氷點降下の装置を用いた

物質	石炭酸	結氷點降下	計算し得たる分子量
0.6695 g	23.3103 g	0.9°	229.8
$C_6H_8N_3O$ として	分子量	126	
$C_{10}H_{18}N_6O_2$ として	”	252	即ち $(C_6H_8N_3O)_2$ に近し

白金鹽の分析

I. 坩堝に容れ除湿器中に乾燥し	13.8051 g	坩堝の重量	12.4815 g
”	13.8040 g		
120° にて1時間乾燥す	13.8028 g		
”	13.7993 g		

13.7992 g-13.4815 g = 0.3177 g P_1 鹽の重量	
灼熱して後	13.5409 g-13.4815 g = 0.0594 g Pt の重量
Pt の%	18.82%
II. 120° にて乾燥後の白金鹽の重量	0.4150 g
灼熱後白金の重量	0.4150 g ∴ Pt の% 18.39
$2(C_6H_5N_6O.HCl)PtCl_4$ として	P_1 の% 29.4
次に $2(C_{10}H_{16}N_6O_2.HCl)PtCl_4$ として	Pt の% 21.3
即ち白金鹽の分析の結果も $C_{10}H_{16}N_6O_2$ に近し	

次に著者等は $C_{10}H_{16}N_6O_2$ なる物質を氷醋酸に溶解し、Brom 飽和水溶液を滴下し溶液の Brom にて着色せるを度として止め、水蒸氣を通じて蒸餾し、醋酸を驅除したる後コルベンの内容を蒸發し、後放冷せしめたるに銀白色板狀の結晶を析出せり。此結晶は Halogen の反應なく、熔融點は 151° にして、Cholestrophan の熔融點に一致せり。故に別に Caffein を重クロム酸及硫酸にて酸化して得たる Cholestrophan との混熔試験を行ひたるに全く熔融點の降下を認めざりき。即ち Cholestrophan と確認せり。又 Cholestrophan を濾過したる濾液を水溶上に蒸發乾固したるに Bromammon 様の結晶を得たり。故に結晶の一部に苛性ナトロンの 1 滴を加へ、附近に鹽酸を附着せる硝子棒を翳したるに白煙を生ぜり。又其結晶の一部に鹽酸を加へたるに褐色のブロームの蒸氣を認めたり。即蒸發乾固して得たる結晶は $BrNH_4$ なる事を知れり

引 用 文 獻

- 1) Emil Fischer: Ann. 215. 266.
- 2) „ : Ann. 215. 268.
- 3) „ : Ber. 30. 553.
- 4) „ : Ann. 215. 266.
- 5) „ : Ber. 28. 2485.
- 6) „ : Ber. 31. 3272.
- 7) „ : Ann. 215. 258.
- 8) Elizabeth Stuar. Getwood: J. A. Che. Soci. 45. 3056.
- 9) „ : „ 47. 2175.
- 10) „ : „ „ 2181.

カフェインに對するブロームの作用 (豫報)

ブロームテオフォルリンの製法

技 師 吉 富 英 助

文獻を案するに カフェインのハロゲン誘導體の内最も 屢々報告せられたるものはクロールの化合物なり

著者はカフェインの種々の誘導體の研究中若し ブロームがクロールと同様に作用してクロール化合物と平行せるブローム化合物を合成する事を得ば便利の點尠なからざる可しと思考せし場合一再に止らす。且又ブロームはクロールと同様にハロゲン屬の原素なるが故にクロールと平行せるブローム化合物を合成する事はさして困難にはあらざる可しと想像したるが故に、已に報告せられたるカフェインのクロール化合物製法に準據し多ブローム化合物を合成せんと試みたり

カフェインに對する ブロームの作用を記述するに先だち 比較對照のために文獻を涉獵して得たるカフェインに對する クロールの作用の研究發表せられたる 報告を總括的に記述すれば次の如し

- Caffein に對して Chlor は水の存在に於て Purin 核の開裂を生ず¹⁾
- 乾燥状態に於ては Chlor は先づ 8 の位置に、²⁾ 次に 7 の位置と 3 の位置に挿入せらる。³⁾ 尙高温度、高壓力の下に於ては 1,3,7,8, の位置に挿入せらる。⁴⁾
- 置換せられたるクロールは Na-alkoholat と共に煮沸する時はエトオキシ化合物に變ず。⁵⁾
- 置換せられたる $-\text{CH}_2\text{Cl}-$ は水と共に煮沸し水蒸氣を通ずる事に依りて Formaldehyd 及 HCl となりて分離し水素 1 個と置換せらる。⁶⁾
- 挿入せられたるクロールはヨード水素酸。⁷⁾ ヨード水素酸及沃化電の混合液、⁸⁾ アルカリ性パラデウムコロイドを用ふる接觸還元⁹⁾ 又は電解還元¹⁰⁾ に依りて水素と置換せらる

著者は著者の發表せる方法に依り多量の Brömcaffein¹¹⁾ を容易に製する事を得たる

が故に、之を原料として 7.8-Dichlorcafein¹³⁾ の製法に準じ常壓のもとにて媒觸劑を使用し 7.8-Dibromcafein を製せんと試みたり。媒觸劑としては先づヨード、鐵、鹽化鐵、アルミニウムプロミット、硫黃等を使用し、反應溫度を 100°, 120°, 130°, … 150° とし、反應成績物を 2 分し、一半を減壓にて溶劑を蒸溜した後クロロフォルムにて浸出したる不變化の Bromcafein 及樹脂化せる少量の物質を得たり。又他の一半は直に水蒸氣蒸溜したるに内容には樹脂化せる物質及不變化の Bromcafein を得たり。而して同様の反應を數回試みたれ共遂に著者の目的たる 7.8-Dibromcafein も 8-Bromtheophyllin も製出する事を得ずして止みぬ

次に乾燥 Bromcafein 及乾燥ブロームとを閉管中にて反應せしめたり。即ち Brom-cafein 1 分子量に對して 2 原子, 3 原子, 4 原子, … 6 原子のブロームと共に閉管中にて各々 100°, 120°, 130°, … 150° とし反應時間を何れも 10 時間として反應せしめ、後内容を 2 分し 1 半はクロロフォルム又はベンツォールにて處理し、他の 1 半は直に水蒸氣蒸溜したるに反應溫度 140° 附近までは殆ど反應せず、原料として使用せる Brom-cafein を回収するのみなりしが、140° 以上となれば内容は加壓の状態にあり管を開く際には盛にブローム水素酸の白煙を生ぜり。而して内容は殆ど全く Bromcafein の存在を認むる能はずして種々の分解成績物の混合物なりと想像せらるる Murexid Reaction を示さざる少量の着色せる物質を得るのみにて、著者の目的たる 7.8-Bromcafein も 8-Bromtheophyllin, 8-Bromtheobromin, 8-Bromparaxanthin 又は 8-Bromxanthin に相當する結晶を得る事を得ざりき

次に 3.8-Dichlorcafein¹⁴⁾ の製法に準じ 8-Bromcafein に Phosphorpentabromid を閉管中にて作用せしめたるに、130° 附近までは殆ど反應せず、140° 附近に至れば已に Bromcafein の存在を認めず且 Murexid Reaction を示すものなく著者の豫期せし 3.8-Dibromcafein に相當する物質も又は Bromparaxanthin に相當する物質も製出する事能はざりき。以上の實驗は同様の反應を數回繰返し反應せしめたるに常にブロームが反應せりと思はれる際は Purin 核の開裂を生じ、而かも閉管内にて反應せしむる場合は溫度、壓力等の微妙なる關係あるらしく常に一定の分解成績物を得る事は中々に困難なりき。然れ共何れの場合に於ても多ブローム Cafein 化合物に相當する物質を製出

し能はざりし事は共通せり

次に Bromcafein の乾燥クロロフォルム溶液にクロロフォルムの沸騰温度に於て乾燥クロール瓦斯を通じて反應せしめたるに直に容器の空間は Brom の蒸氣にて着色せられ反應成績物として Chlorcafein の生成せらるる事を認めたり

次に Chlorcafein に對して Brom を作用せしめたるに殆ど前記の Bromcafein に對する Brom の作用と同様にして反應せざるか又は Purin 核の開裂を生ずるを認めたり

以上の實驗を總括して Brom は Chlor に比して Cafein に對して反應力弱く、而かも閉管中にて反應せしむる場合に於て一旦反應すれば必ず傍生するブローム水素酸の爲に Purin 核の開裂を生じ、ために Chlor を作用せしむる方法と平行せる方法にては多ブローム化合物を製出する事は困難なる可しと推斷せんと欲す

豫報を終るに臨み同一の操作と實驗を數回反復する繁を厭はず熱心に助力せられたる甲斐晋君、永江佐貞君の御厚意を謝す

Bromtheophyllin の製法

元來 Bromtheophyllin の製法としては乾燥且細末にせる Theophyllin と乾燥ブロームとを閉管中にて反應せしむる方法あり¹⁴⁾

著者は已に報告せる如くニトロベンツォール及四鹽化炭素の混合液を使用し反應温度を一定にし容易に Bromcafein¹⁵⁾ 及 Bromtheobromin¹⁶⁾ を製し得たるが故に Bromtheophyllin も亦閉管を用ひずして前記の混合液を使用して反應温度を 110° とし製せんと試みたるに容易に其目的を達する事を得たり

實 驗 之 部

裝置は Bromcafein 又は Bromtheobromin を製する際と同様にして乾燥テオフィルリン (細粉する必要なし) 10 g を乾燥ニトロベンツォール 80 g・乾燥四鹽化炭素 20 g の混合液に加へ、良く攪拌しつつ分液漏斗より乾燥ブローム 10 g を乾燥ニトロベンツォールに溶解せるものを滴下し、加熱したるに反應温度は 110° にて停止せり

全部のブローム及ニトロベンツォールの混合液を滴下し終へて後尙 2 時間加熱し、後空氣を通じて溶劑に溶解せる過剰のブローム及ブローム水素酸を驅除し、尙 2-3 回水

にて洗滌しブローム水素酸を除去し、後水蒸氣蒸溜して溶劑を驅除したるに容器の内容には白色の結晶を析出せり。此結晶の熔融點は 322° にして文獻記載の Bromth-eophylin の熔融點に一致す。又アルカリ性バラヂウムコロイドを接觸劑として容易に Theophyllin に還元する事を得たり

引 用 文 獻

- 1) Rochleder: Ann. 71, 91
- 2) E. Fischer: Ann. 215, 261
- 3) E. Fischer & Fr. Ach: Ber. 39, 429.
- 4) " " " : Ber. 39, 429.
- 5) " " " : Ber. 39, 422.
- 6) " " " : Ber. 39, 428, 431, 433.
- 7) E. Fischer & Lorenz Ach: Ber. 28, 3139.
- 8) E. Fischer & Fr. Ach : Ber. 31, 1985.
- 9) E. Fischer & Hans Clemm: Ber. 31, 2623.
- 10) 吉富: 藥學雜誌, 512 號, 839.
- 11) 吉富: 藥學雜誌, 508 號, 460.
- 12) E. Fischer & Fr. Ach: Ber. 39, 429.
- 13) " " " : Ber. 39, 426.
- 14) B. 28, 3139.
- 15) 吉富: 藥學雜誌, 508 號, 465.
- 16) 吉富: 藥學雜誌, 508 號, 465.
- 17) 吉富: 藥學雜誌, 508 號, 846.

オルト・ピロ・メタ磷酸の定量(容量分析)に就て

(附炭酸鹽の定量に就て)

技 手 青 山 新 次 郎

磷酸の容量分析法中最近其應用を擴張せられたるは硝酸銀と磷酸鹽との間の反應に基くフォルハルド Volhard 氏法なりとす

余は或動機よりして三種の酸又は鹽類の混合物を定量せんとしたり然るにかゝるものを分別定量したるものなく従つてフォルハルド氏法によりて定量したるものなし只 D. Balarew⁽¹⁾ はピロ磷酸ナトリウムの研究に於て一の考案を提出したるのみなり故に次の如き想案の下に研究し良好の結果を得たり

3 種の酸と鹽の混合せる場合には $\frac{1}{10}n\text{-NaOH}$ にて中和したる後 $\frac{1}{10}n\text{-AgNO}_3$ を加へて析出する沈澱を濾別し濾液は $\frac{1}{10}n\text{-NH}_4\text{SCN}$ にて還測し銀液の消費量を求むこれを a ccm とす次に銀の沈澱は硫化水素にて分解し 40° 以下にて濃縮し $\frac{1}{10}n\text{-NaOH}$ にて生成したる遊離酸の混合物を定量す其メチル・オレンジにて得たる數を b ccm フェノールフタレインにて得たる數を c ccm とす x, y, z を各オルト・ピロ・メタ磷酸の要する $\frac{1}{10}$ -定規液の ccm 數とする時は硝酸銀に對しては 3, 4, 1 價苛性曹達にはメチル・オレンジにて 1, 2, 1 價フェノールフタレインにて 2, 4, 1 價として作用するが故に次の關係成立すべし

$$3x + 4y + z = a \quad x + 2y + z = b \quad 2x + 4y + z = c$$

これによりて各の量を知る事を得へし

硝酸銀による方法を初めて提出したるは A. Hollemann 氏⁽²⁾ にして次で P. Liebermann⁽³⁾ H. Kleinmann⁽⁴⁾ A. Steam, H. Fan 及 Knowlton⁽⁵⁾ J. Coillie⁽⁶⁾ G. Rosin⁽⁷⁾ F. Bury⁽⁸⁾ 氏等によりて研究せられ幾多の改良法提出せられたるも其中最も良好なるは Bury 氏の方法なり即氏は磷酸ナトリウムと硝酸銀によりて生成する磷酸を $\frac{1}{10}n$ -硼砂液にて中和して中性に於て操作するにあり此方法に就きて研究し其可能なる事を確證し且操作上に就きて 1 の注意を與へたり Bury は青色試験紙に對して酸性を呈せ

る迄硼砂溶液を加ふへしとせるも此方法に従ふは宜しからず赤色試験紙を青變する限界前にて硼砂溶液の添加を中止するを可とす

ピロ磷酸の定量に關しては D. Balarew ⁽¹⁾ F. Lutz ⁽⁹⁾ の報告あり Lutz は濃厚なる溶液に於ては複鹽を形成するによりて稀薄なる溶液に於て定量すべきものなる事を云へり此方法に就きて研究したるに同様に正確なる價を得且 50% のアルコール溶液に於ても同様の結果を得たり

メタ磷酸を此方法によりて定量したるものなしオルト磷酸を含まざるメタ及ピロ磷酸の混合物に就きて試験したるに 50% のアルコール溶液に於てのみ正確なる數を得へし而反應の終末點は其溶液を約 2 倍に稀釋し且少しく多量の標示薬を用ふる事によりて明瞭に行ひ得へし

磷酸のアチ、メトリー特にオルト磷酸に就きては多數の實驗あり フェノールフタレインを標示薬として定量せんとする時オルト及ピロ磷酸に於ては食鹽 (Na イオン) の存在を必要とする事は已に知られたる所にして (Thompson ⁽¹⁰⁾, Balarew ⁽¹⁾) 只余の考案の如き稀薄なる溶液に於て行はんとするには幾何量の食鹽を必要とするかを決定したり $1/10$ -定規以下の濃度に於てはオルト磷酸は約 0.3 ccm. の誤差(過少)を示すこれは飽和食鹽水溶液 50 ccm. 以上の添加によりて矯正し得へしピロ磷酸にありては 1.5 ccm. 以上の誤差を示す食鹽水 60-100 ccm. の添加を必要とす

メチールオレンジに對してはオルト及メタ磷酸は 1 價ピロ磷酸は 2 價として作用することは知られたる事なれども (P. Sabatier ⁽¹¹⁾, G. v. Knorre ⁽¹²⁾, Thompson ⁽¹⁰⁾ Cavalier ⁽¹³⁾ A. Goly, ⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾ R. Engel, ⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾ A. Czapski ⁽¹⁸⁾, Wagenaar ⁽¹⁹⁾, D. Balarew ⁽²⁰⁾) $1/10$ -定規以下の濃度に於ける關係は明かならず各のナトリウム鹽に少過剰の $1/10$ n-HCl を加へ又は銀鹽を硫化水素にて分解して得たる遊離酸に就きて研究したるにメタ磷酸は最も解離する事多く約 0.6 ccm. ピロ磷酸之に次ぎ 0.3 ccm. オルト磷酸は約 0.2 ccm. 低き價を示す而メタ磷酸は飽和食鹽水約 45 ccm. を加ふる事によりて略計算量に一致する量を得へくピロ磷酸は $1/10$ -定規程度の食鹽にて足りオルト磷酸は以下にて充分なり

銀鹽を硫化水素にて分解して遊離酸を減壓にて濃縮する方法は初めメタ及ピロ磷酸

にありては幾何の變化あるへしと想像したる所なれども實驗の結果に見る時は殆ど變化せず此事實は P. Sabatier ⁽¹¹⁾, Berthelot ⁽²¹⁾ の研究と一致す

故に混合物を定量するには飽和食鹽水を加へてフェノールフタレインにて中和するに要する $\frac{1}{10}N$ -NaOH を加へ過剰の $\frac{1}{10}N$ -AgNO₃ にて生成する酸を $\frac{1}{10}N$ -硼砂液にて中和しアルコールを加へて凡て 50% アルコールにて操作し濾液をフォルハルド氏法によりて定量し沈澱は硫化水素にて分解し遊離酸を約 50 ccm に濃縮し食鹽水 45 ccm を加へてメチールオレンジにて測定し更に食鹽水 55 ccm を加へてフェノールフタレインにて $\frac{1}{10}N$ -NaOH を以て定量すへし

次に磷酸鹽中に炭酸の夾雜せらるゝ事あり炭酸鹽の定量法として通常用ひらるゝはアルカリメトリーなれどもフォルハルド氏法によりても同様に定量することを得へし此方法によりて定量したるものなし重曹及炭酸ナトリウムに對する關係はメチールオレンジを標示薬としてのアルカリメトリーと同様の關係を有す此方法に代用するを得へし遊離の炭酸は硼砂溶液に對して少しく反應するか故にオルト磷酸との混合物には應用し得されどもメタ及ピロ磷酸との混合物に於ては銀の消費量より銀沈澱より得たる遊離酸のナトロンの消費量を差引く時は炭酸の量を求め得へし

尙クロールナトリウムと磷酸との混合物をフォルハルド氏法によりて定量したるに良好なる結果を以て定量する事を得たり

實 験 の 部

1. オ ル ト 磷 酸

(1) 遊離酸のアチ・メトリー(フェノールフタレイン)

$\frac{1}{10}$ -定規液以下にて行ひたり檢體としては市販の磷酸ナトリウムを數回再結晶して用ひたり純度は $Mg_2P_2O_7$ として定量す

物質	0.15621	$Mg_2P_2O_7$	0.0481
計算	$Na_2HPO_4 + 12 H_2O$		0.0486

磷酸ナトリウム 1.6220 g を 100 ccm とし其 10 ccm に $\frac{1}{10}N$ -HCl 10. ccm を加へ $\frac{1}{10}N$ -NaOH にて還測したり計算量は次の如し

	$\frac{1}{10}N$ -NaOH	$\frac{1}{10}N$ -HCl	計
メチールオレンジにて	4.528 ccm	0.945 c.m	5.473 ccm
フェノールフタレインにて	9.055 „	0.945 „	10.00 ccm

(a) 常温に於て測定したり、メチールオレンジにて強く紅變せる液に紅色を消失する迄に要する $\frac{1}{10}N$ -NaOH は 5.503 ccm にして此液にフェノールフタレインを加へて強く紅變するには全量 9.682 ccm を要す(以下全量のみを記載すへし)即 0.318 ccm 不足これに食鹽の飽和溶液 10 ccm を加へたるに紅色は完全に消失せりこれを紅變するには 9.894 ccm を要す更に食鹽水を 10 ccm 宛加へたるに 40 ccm にて完全に消失せりこれを紅變するには 9.947 ccm を要せり即 0.053 ccm にて紅變せりこれに食鹽溶液 50 ccm を加ふるも褪色せず只溶液の稀釋せらるゝ事によりて褪色せる感あるも 1 滴のアルカリにて全量 10.00 ccm によりて鮮明なる紅色を呈す而此處に使用したる食鹽水 100 ccm はメチールオレンジ及フェノールフタレインに感せずフェノールフタレインを加へたるものは $\frac{1}{10}N$ -NaOH 1 滴 (0.053 ccm) にて強く紅變するか故に食鹽水 100 ccm を加へたるものを紅變するに要したる $\frac{1}{10}N$ -NaOH 溶液の消費量 10 ccm より控除する時は 9.947 ccm にして計算量との差 0.053 ccm に過ぎず以下凡て食鹽を用ひたるものは其矯正數を掲ぐへし

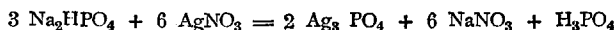
(b) 檢液に 100 ccm の水を加へて常温に於て測定したるに殆同様の結果を得たり即メチールオレンジにて 5.45 ccm フェノールフタレインにて食鹽なしにて 9.682 ccm 食鹽水 10 ccm を加へて褪色したるものは 9.841 ccm 更に 40 ccm を加へて褪色したるものは 9.947 ccm を要し更に 50 ccm の食鹽水を加へたるものを強く紅變するには 10.0 ccm を要したり

(c) 氷冷して行ひたりメチールオレンジにては 5.556 ccm フェノールフタレインにては 9.894 ccm 食鹽水 10 ccm を加へて 9.947 ccm 食鹽溶液 40 ccm にて 10.00 ccm 食鹽溶液 50 ccm にては 10.053 ccm を要したり

即氷冷する時は解離する事比較的少きも常温に於ても亦よく定量し得へし故に稀薄なるオルト磷酸のフェノールフタレインによるアチ、メトリーには食鹽飽和液 100 ccm を加へ強く紅變する迄に要する $\frac{1}{10}N$ -NaOH の量より食鹽水 100 ccm に對する $\frac{1}{10}N$ -NaOH の量を控除するを可とす以下の試験には此方法を用ひたり

(2) 硝酸銀による方法

磷酸ナトリウムと硝酸銀とは次の如き反應



を起す事によりて其生成したる 磷酸を中和するに 非れば正確なる 數を得る 能はず (Rosin ⁽⁷⁾) 此目的のために 2-3 の改良法提出せられたるも F. W. Bury 氏 ⁽⁸⁾ の方法を最も適當と認めたるか故に此方法の正確度に就きて試験したり氏は生成したる 磷酸を 硼砂の $\frac{1}{10}$ -定規液を以てラクムスにて中和し析出せる Ag_3PO_4 を濾別して濾液を フォルハルト氏に従ひて定量し正確なる數を得たりと稱す

檢液 10 ccm ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12 \text{ H}_2\text{O}$ 0.13146 g を含有す $\frac{1}{10}\text{n-AgNO}_3$ 11.009 ccm を要求す)に $\frac{1}{10}\text{n-AgNO}_3$ 25.15 ccm を加へ $\frac{1}{10}\text{n-硼砂液}$ にて赤色紙を微かに青變するに到り止む此時青色紙には微かに酸性を呈す暫時靜置して上澄液の透明となるに到りて濾過洗滌し(鹽酸によりて銀の反應消失する迄)濾液を約 200 ccm とし鐵アンモニア明礬液 2 ccm を加へて $\frac{1}{10}\text{n-NH}_4\text{SCN}$ にて還測す

	$\frac{1}{10}\text{n-NH}_4\text{SCN}$	$\frac{1}{10}\text{n-AgNO}_3$	計算量との差
1.	14.153 ccm	10.897 ccm	0.112 ccm
2.	14.040 „	11.110 „	0.213 ccm

磷酸ナトリウム 0.14263 g (計算量 $\frac{1}{10}\text{n-AgNO}_3$ 11.946 ccm) にては次の如し

1. $\frac{1}{10}\text{n-硼砂液}$ 6 ccm にて已に赤色紙を青變す然るに青色紙をも少しく赤變するか故に青色紙に感せざる程度迄加へんとし 10.6 ccm 迄加へたるも依然として微に赤變す此程度にて定量したるに $\frac{1}{10}\text{n-NH}_4\text{SCN}$ 12.835 ccm にして $\frac{1}{10}\text{n-AgNO}_3$ 消費量は 12.315 ccm にして 0.369 ccm の誤差を示す

以下は微かに赤色紙に感したるものゝ定量數なり

	$\frac{1}{10}\text{n-NH}_4\text{SCN}$	$\frac{1}{10}\text{n-AgNO}_3$	計算量との差
2.	13.045 ccm	12.105 ccm	0.159 ccm
3.	13.103 „	12.047 „	0.101 „
4.	12.87 „	12.300 „	0.354 „

即 0.1 ccm 以上の誤差あり然るに赤色紙を青變する以前にて 硼砂溶液の滴加を中止する時は殆ど正確なる數を得へし

豫め赤色紙を青變する $\frac{1}{10}\text{n-硼砂溶液}$ の限界量を知り是に 0.05 ccm (1 滴)少き量を添加して定量したり

	$\frac{1}{10}\text{n-NH}_4\text{SCN}$	$\frac{1}{10}\text{n-AgNO}_3$	計算量との差
1.	13.22 ccm	11.930 ccm	0.016 ccm
2.	13.203 „	11.947 „	0.001 „

(3) 磷酸銀 Ag_3PO_4 を硫化水素にて分解して得たる遊離酸の定量

此處に用ひたる磷酸銀は先きに Bury の方法によりて得たるものを直に用ひたり磷酸銀の沈澱は濾紙と共に小コルベンに入れ沈澱はよく少量の水にて洗滌し全液を 20-30 ccm とし強く振盪しつゝ硫化水素を通すること 30 分間後擴大なるヘルメットコルベンに濾入し多量の水にて洗滌してメチールオレンジを紅變せざるに到るへし全液は減壓にて 40° 以下に濃縮しカピラールを折り枝管カピラール其他をよく洗滌し濃縮液を合併す是にメチールオレンジを加へて中和し更にフェノールフタレインを加へて強き紅色を得るに到らしめ飽和食鹽溶液 100 ccm を加へ（此時紅色は消失す） $1/10\text{n}$ -NaOH にて定量す而此定量は Bury の方法と連續して行ひたり

(a) $1/10\text{n}$ -硼砂溶液を赤色紙に微かに感ずる迄加へたる場合

	$1/10\text{n}-\text{AgNO}_3$	$1/10\text{n}-\text{NaOH}$	
			メチールオレンジにて フェノールフタレインにて
1.	12.105 ccm	3.664 ccm	7.724 ccm
2.	12.047 „	—	7.674 „
3.	12.300 „	—	7.823 „
計算量	11.946 „	3.981 „	7.963 „

(b) 青變 1 滴前にて硼砂溶液の滴加を中止したる場合

	$1/10\text{n}-\text{AgNO}_3$	$1/10\text{n}-\text{NaOH}$	
			メチールオレンジにて フェノールフタレインにて
1.	11.930 ccm	3.962 ccm	7.971 ccm
2.	11.947 „	—	7.92 „

故に磷酸銀を硫化水素にて分解して磷酸を定量する事を得へし但し磷酸銀の沈澱には $1/10\text{n}$ -硼砂液を赤色紙に微かに感ずる 以前に於て止むへし且銀鹽の分解に際しては可及的少量の水を用ふへし多量の水を用ふる時はコロイド狀を呈して不可なり

2. ビロ磷酸

試料としては精製せる磷酸ナトリウムを熔融して得たるものを再結晶し一旦鉛鹽とし硫化水素にて分解したるものを中和し得たる結晶を再三再結晶して用ひたり此水溶液はフェノールフタレインに對して強きアルカリ性を呈し硝酸銀によりて白色の沈澱を生ず酸にて温めて分解して生成せるオルト磷酸を定量す

物質	0.3200	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0.1589
計算	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 10 \text{H}_2\text{O}$		0.1597

(1) 遊離酸のアチ、メトリー

ピロ 磷酸のアチ、メトリーに就ては Balarew ⁽¹⁾ の報告あり氏はピロ 磷酸ナトリウム
の水溶液に含量既知の酸 (HCl, H₂SO₄) 及同容量の食鹽又は芒硝溶液を加へて定量し
よく終末點を見出し得へしとせり $\frac{1}{10}$ 定規液以下の稀薄なる溶液に於ける關係を研究
したり凡てオルト 磷酸と同様に操作したり

物質 1.3103 g を 100 ccm とす此液 10 ccm は $\frac{1}{10}N$ -HCl 5.87 ccm (メチールオレンジ)
11.74 ccm (フェノールフタレイン) を要す故に 10 ccm に $\frac{1}{10}N$ -HCl 15 ccm を加ふる時
は之を中和するに要する $\frac{1}{10}N$ -NaOH の量は次の如し

	Na ₄ P ₂ O ₇	HCl	計
メチールオレンジにて	5.87 ccm	3.26 ccm	9.13 ccm
フェノールフタレインにて	11.74 „	3.26 „	15.00 „

(a) 常溫に於て行ひたり. メチールオレンジを加へて得たる紅色の液を黃變する
に要する量は 9.101 ccm にしてこれにフェノールフタレインを加ふるに感せず強き紅
色を呈するには 13.223 ccm を要したり計算量との差 1.777 ccm なりこの溶液に食鹽溶
液 30 ccm を加ふるに紅色は完全に消失すこれを弱紅色とするには 14.654 ccm を要す
尙 0.346 ccm の差を有す此の紅色は食鹽水 30 ccm を追加する事によりて完全に消失す
へしこれを更に 弱紅色とするには 14.864 ccm を要す而更に 1 滴を加ふる時は強き紅
色を呈す (14.917 ccm) これに食鹽溶液 40 ccm を加ふるも褪色する事なく且 1 滴のナ
トロン液を滴加する時は強き紅色を得へし食鹽水の全消費量 100 ccm なり

(b) 氷冷して行ひたり. フェノールフタレインを加へたるものを紅變するには 13.
44 ccm を要するも食鹽溶液 30 ccm にて完全に褪色せり 14.864 ccm にて紅變す更に食
鹽水 30 ccm を加ふるに褪色すこれは 14.917 ccm にて紅變し食鹽水 40 ccm を加ふる
も褪色する事なし

(c) 常溫に於て水を 100 ccm 加へて定量したり即メチールオレンジにて紅變せる
ものを黃色とするには 9.101 ccm を要す而更にフェノールフタレインを加へたるもの
を強く紅變するには 12.75 ccm を要す是に食鹽水を加ふるに 30 ccm にて完全に褪色
せり 14.654 ccm のアルカリにて紅變すこれに食鹽水 30 ccm を加へたるに不鮮明に褪
色せりアルカリを 14.909 ccm 迄加へたるに強き紅色を呈し此紅色は食鹽水 30 ccm を
加ふるも褪色せず 1 滴のアルカリにて強き紅色を呈す

以上の實驗に見る如く $1/10$ -定規液の如き稀薄なる溶液に於ては多量の食鹽を用ひされは其解離を防ぐ事能はす飽和食鹽溶液 100 ccm を加へて行ふ時は正確に定量する事を得へし而少量に存在する食鹽はメチールオレンジに對しては大なる影響なきものゝ如し

(2) 硝酸銀による定量法

此方法は已に Balarew ⁽¹⁾ Lutz ⁽⁶⁾ によりて報告せられたるも尙確めたり物質 1.1126 g を 100 ccm とし其 10 ccm に $1/10$ N-AgNO₃ 25.15 ccm を加へ放置して上澄液の透明となるに到り濾過し銀の反應なき迄洗滌しフォルハルド氏法にて定量せり銀液を加へて得たる沈澱は白色にして且濾液はラクムス紙に對して中性なり

	$1/10$ N-NH ₄ SCN	$1/10$ N-AgNO ₃	計算量
1.	15.33 ccm	9.82	9.973
2.	15.21 „	9.94	„
3.	15.09 „	10.06	„
4.	—	10.00	„

而又 50% のアルコール溶液に於ても同様に定量し得へし

檢液 10 ccm (物質 0.12168 g を含有す $1/10$ N-AgNO₃ 10.909 ccm を要す) に $1/10$ N-AgNO₃ 25.036 ccm を加へ更にアルコール 20 ccm を加へ析出せる沈澱を濾過し沈澱は 50% アルコールにて洗滌し水を加へて倍量としてフォルハルド氏法にて定量したるに $1/10$ N-NH₄SCN 14.156 ccm 即 $1/10$ N-AgNO₃ 消費量 10.88 ccm を得たり

故にピロ磷酸はフォルハルド氏法によりて定量し得へし

(3) ピロ磷酸銀 Ag₄P₂O₇ を硫化水素にて分解して定量する方法

フォルハルド氏法によりてピロ磷酸を定量したる時得たるピロ磷酸銀を用ひオルト磷酸の時の如く操作したりピロ磷酸は變化し易きものなるも少時常温に放置するも大なる變化なき事は Berthelot 氏 ⁽²¹⁾ の報告する所にして本考案によりて得たるピロ磷酸を中和して硝酸銀を加ふるに白色の沈澱のみを得黄色沈澱の生成を認めす

ピロ磷酸ナトリウム 1.3103 g を 100 ccm とし其 10 ccm に $1/10$ N-AgNO₃ 25.15 ccm を加へて行ひたり

	$1/10$ N-NH ₄ SCN	$1/10$ N-AgNO ₃	$1/10$ N-NaOH
			メチールオレンジ フェノールフタレイン
1.	13.40 ccm	11.75 ccm	— 11.64 ccm

2.	13.392 „	11.758 „	5.572 cc	11.94 „
3.	13.45 „	11.70 „	5.472 „	11.69 „
計算量		11.74 „	5.870 „	11.74 „

3. メ タ 磷 酸

(1) フォルハルド氏法による定量

メタ磷酸の試料としては次の如きものを用ひたり

オルト磷酸を長時間白金皿中に熱して得たる堅き塊を水に溶解し苛性曹達にて精密に中和し減壓にて濃縮し得たる結晶を再結晶後白金皿上に熔融しオルト磷酸ナトリウムの混在せざるものを用ひたり而此處に得たる物質はメタとピロの混合物にして硝酸銀によりて白色の沈澱を生し其上澄液はラクムスに中性なり酸によりてオルト磷酸に變して得たる焦性磷酸マグネシウムの量より計算する時は次の如き結果となる

物質 0.0841 $Mg_2P_2O_7$ 0.0849
 メタ磷酸ナトリウム ($NaPO_3$) 1 g よりは 1.0913 g の $Mg_2P_2O_7$
 ピロ „ ($Na_4P_2O_7$) 1 g よりは 0.8370 g の $Mg_2P_2O_7$
 を得るにより次の式より計算す

$$x + y = 0.0841$$

$$1.0913 x + 0.8370 y = 0.0849$$
 但し x = メタ磷酸ナトリウムの量
 y = ピロ „ „ „ „
 即メタ磷酸ナトリウム = 0.05705 g
 ピロ „ = 0.02705 g

メタ磷酸銀は比較的可溶性なるによりて (Fleitmann u. Henneberg⁽²²⁾) 水溶液に於て操作する時は正確なる數を得る能はず 50% のアルコール溶液に於て初めて定量し得へし

物質 1.6626 g を 100 ccm とす其 5 ccm に $\frac{1}{10}N$ - $AgNO_3$ 25.036 ccm を加へたるに白色の嵩高の沈澱を析出す液は中性なり靜置後濾過洗滌したるに濾液は濁濁し來る且多量の水にて洗滌したるも洗液は鹽酸によりて著しく濁濁し來る其 1 滴か微蛋白石濁を呈する程度にて洗滌を中止し定量したるに $\frac{1}{10}N$ - NH_4SCN 17.85 ccm を要し従つて $\frac{1}{10}N$ - $AgNO_3$ の消費量は 7.186 ccm となる計算量 9.658 ccm との差實に 2.472 ccm なり

次にアルコール 15 ccm 及 25 ccm を 2 個の檢體に加へて靜置し 50% (容量) アルコールにて洗滌したるに濾液は銀の反應を呈せざるに到る澄明なる濾液は水を以て約倍量に稀釋し定量したり

	アルコール	$1/10N-NH_4SCN$	$1/10N-AgNO_3$	計算量
1.	15 ccm	15.50 ccm	9.536 ccm	9.658
2.	25 „	15.50 „	9.536 „	

10% アルコールにて洗滌したるものは 9.306 ccm の $1/10N-AgNO_3$ を與ふるによりてアルコールの濃度は 50% 附近を適當とするか如し且メタ磷酸銀の沈澱は幾分膠質様なるによりて洗滌は傾瀉法によるを可とす

(2) メタ磷酸銀 $AgPO_3$ を硫化水素にて分解して定量する方法

メタ磷酸かオルト磷酸に變化する速度に關しては Sabatier 氏⁽¹¹⁾ の研究あり 40° 以下に於て操作する時は大なる變化なくして實行し得たりオルト磷酸の生成なき事は硝酸銀によりて黄色の沈澱を生せず且液は中性なる事によりて證明せられ又 $1/10N-AgNO_3$ の消費量と銀鹽を分解して得たる遊離酸のフェノールフタレインに對するアルカリの消費量とが殆一致する事によりて證明し得らるへし操作はオルト及ピロと同様なり

	$1/10N-AgNO_3$	$1/10N-NaOH$	
		メチールオレンジ	フェノールフタレイン
1.	9.536 ccm	6.944 ccm	9.541 ccm
2.	9.536 „	6.997 „	9.594 „
計算量	9.658 „	7.625 „	9.658 „

(3) メタ磷酸のアチチメトリー

物質 0.8238 g ($NaPO_3$ 0.05385 g $Na_4P_2O_7$ 0.02968 g) を 100 ccm とし 10 ccm を用ひたりフォルハルトによる定量は次の如し

	$1/10N-NH_4SCN$	$1/10N-AgNO_3$
1.	15.392 ccm	9.714 ccm
2.	15.272 „	9.664 „
計算量		9.739 „

本液 10 ccm に $1/10N-HCl$ 13.85 ccm を加へメチールオレンジにて定量したるに 2 回共 $1/10N-NaOH$ 11.29 ccm にて黄色となり(計算量 11.569 ccm) フェノールフタレインを加へて紅變する迄アルカリを加へ後食鹽水 100 ccm を加へて定量したるに 13.677 ccm 及 13.707 ccm のアルカリを要したり(計算量 13.80 ccm)

水 100 ccm を以て稀釋したるものに就きて行ひたるにメチールオレンジにては 11.24 ccm(計算量 11.569) フェノールフタレインを加へて食鹽水 100 ccm にては 13.674 ccm

を要したり

即メタ磷酸の場合に於てはメチールオレンジによりて得たる $\frac{1}{10}N$ -NaOH の消費量は計算量より約 0.3 ccm 低き價を得べく元來メチールオレンジは紅色より黄色の變移點の識別は比較的不鋭敏なりとせらるゝも然かも紅色を失ふ點即橙黄色と鮮黄色との變移は 1 滴 (0.05 ccm) の $\frac{1}{10}N$ -NaOH によりて生成せらるべく 0.3 ccm の如き誤差をメチールオレンジ其物の不鋭敏に歸するは正當ならず次の實驗を行ひたり

4. メター・ピロー・オルト磷酸のメチールオレンジによるアチチメトリーに就て

(1) メタ磷酸

メタ磷酸ナトリウムか水溶液中にて幾分解離することは已に G. Tamman⁽²³⁾ 氏の實驗したる所なるにも拘らずアチチメトリーに關する研究は多からず Sabatier⁽²¹⁾ はメタ磷酸かメチールオレンジに對して 1 價の酸なるを利用してメタ磷酸のオルト磷酸に變化する速度を測定したり然るに前條メタ磷酸のアチ・メトリーに際しメチールオレンジによりて得たる $\frac{1}{10}N$ -NaOH の消費量は計算量よりも 0.3 ccm 低し故に之を基礎としてピロ磷酸の量を算出する時は $2 \times$ (フェノールフタレインによる消費量 - メチールオレンジによる消費量) によりてピロ磷酸は 0.6 ccm 高き價を得べく從つてメタ磷酸は 0.6 ccm 低き價を得べし是を重量に換算する時は 0.6 ccm の $\frac{1}{10}N$ -NaOH は各メタ磷酸 0.0048 g ピロ磷酸 0.0026 g に相當し見逃すべからざる誤差を生ず

物質 0.0835 g (NaPO_3 0.05385 g $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0.02968 g) を 100 ccm とし其 10 ccm に $\frac{1}{10}N$ -HCl 13.8 ccm を加へ $\frac{1}{10}N$ -NaOH にて測定せりメチールオレンジを加へて紅色を消失するには 2 回共 11.24 ccm 黄色となるには 11.29 ccm を要す是に飽和食鹽水 10 ccm を加ふるに著しく紅變す是を黄色とするには 11.77 ccm 及 11.82 ccm を要したり(計算量 11.569 ccm)即其計算量に一致する點は 11.29 ccm と 11.82 ccm との中間にあり。更に食鹽水 10 ccm を加ふるに變色せず更に 30 ccm を追加する事により微かに紅變(?) し來るもアルカリによる色の變化不鮮明にして正確なる $\frac{1}{10}N$ -NaOH の消費量を與へず更に 50 ccm の食鹽水を加ふるも殆變色せず此溶液にフェノールフタレインを滴加したるに變色せず $\frac{1}{10}N$ -NaOH 13.624 及 13.73 ccm を滴加することによりて紅變す

水 100 ccm を以て稀釋して行ひたりメチールオレンジにては 11.24 ccm にて黄變し食鹽水 10 ccm を加ふる時は 11.45 ccm を要す以後 90 ccm を加ふるに少しく變色す黄變するには 11.77 ccm を要したり但し此變色は少しく不鮮明なりフェノールフタレインを加へて紅變するには 13.78 ccm を要したり即此方法による時は $\frac{1}{10}N$ -定規程度の NaCl を生成するにも拘らず特に食鹽を加へざるものはメチールオレンジによりて計算量よりも 0.279 ccm 低き價を示すへし

此關係は逆にアルカリメトリーの場合に於ても證明し得へし

檢液 10 ccm にメチールオレンジを加へて紅色を呈する迄 $\frac{1}{10}N$ -HCl を加へたるに 2.485 ccm (計算量 2.231) を要したり次に檢液 10 ccm に食鹽水 10 ccm を加へて行ひたるに 2.026 ccm を要したり

次に全然 NaCl を含有せざるものに就きて行ひたり檢液 10 ccm に $\frac{1}{10}N$ -AgNO₃ を加へて得たる銀鹽 ($\frac{1}{10}N$ -AgNO₃ の消費量 9.739 ccm) を硫化水素にて分解して得たる酸液を -40° 以下にて減壓にて濃縮し全量を 50 ccm としてメチールオレンジを加へ $\frac{1}{10}N$ -NaOH を加へたるに 6.891 ccm にて黄變したり計算量 7.508 ccm よりも 0.617 ccm 低し食鹽水 10 ccm を加ふるに紅變せりこれを黄變するには 7.315 ccm を要す更に食鹽水 20 ccm を加ふるに紅變せりアルカリ 7.315 ccm にて明瞭に紅色を消失せり次に食鹽水 30 ccm を加ふるに微かに紅變すこの紅色を消失するには 7.633 ccm を要したり但し此色の變化は少しく不鮮明なり更に食鹽水 40 ccm を加ふるも最早變化する事なしこれにフェノールフタレインを加へて紅變するに要する $\frac{1}{10}N$ -NaOH は 9.673 ccm なり(計算量 9.793)

次に濃縮液を 100 ccm として行ひたるにメチールオレンジにて 6.891 ccm にして計算量との差 0.617 ccm なり食鹽水 10 ccm にて紅變したるものは 7.05 ccm にて黄變し更に食鹽水 40 ccm を加ふる事によりて紅變したりこれは 7.421 ccm の $\frac{1}{10}N$ -NaOH にて明瞭に黄變すへし次に 50 ccm の食鹽水を加ふるに色の變化不鮮明なれども少しく紅變す是を黄變するには 7.464 ccm を要するも不正確なりフェノールフタレインを加へて紅變する迄アルカリを加へたり 9.679 ccm を要す(計算量 9.739)

故にフェノールフタレインによる定量は液の濃度には殆關係せざるもメチールオラ

ンゲは 50 ccm 以下に於て操作するを可とす

次の實驗を行ひたり同様の檢液を用ひて濃縮液を 50 ccm としメチールオレンジを加へて $\frac{1}{10}N$ -NaOH にて定量したるに 6.891 ccm にて黄變したりこれに食鹽水 45 ccm を加へて得たる紅色液を黄變するには 7.527 ccm を要す即約計算量に一致する數を得へし是以上 100 ccm 迄食鹽水を加へたるも其色の變化は極めて不明瞭なりフェノールフタレインを添加したるものを紅變するには 9.594 ccm を要す

故に稀薄なるメタ磷酸溶液のアチ・メトリーに於ては約 0.6 ccm の誤差を生ずるによりて上の如き方法によりて定量するを可とす

(2) ピロ磷酸

$Na_4P_2O_7 + 10 H_2O$ 1.3103 g を 100 ccm とし其 10 ccm に $\frac{1}{10}N$ -HCl 15 ccm を加へ $\frac{1}{10}N$ -NaOH にて 3 回還測したり

メチールオレンジによりて得たる紅色の液を黄變するには各 9.101, 9.10, 9.101 ccm を要したり計算量 9.130 ccm と一致す然るに此方法は定量時已に NaCl を析出するによりてピロ磷酸銀より得たる遊離酸に就きて試験したり

檢液 10 ccm ($Na_4P_2O_7 + 10 H_2O$ 0.13243 g を含有す) に $\frac{1}{10}N$ -AgNO₃ を加へて得たる銀鹽を分解して濃縮し約 50 ccm としたるものにメチールオレンジを加へて 2 回定量したり

紅色の液を黄變するには共に 5.572 ccm を要したり是に食鹽水 30 ccm を加ふるに紅變すこれは 6.169 ccm にて黄變す是以上食鹽水を加ふるも殆變色せず即 NaCl の存在なき時のアルカリの消費量は計算量 5.87 ccm よりも約 0.3 ccm 低し然れども僅少の NaCl ($\frac{1}{10}$ -定規濃度以下) によりて計算量と一致する價を得へし

此事實はアルカリメトリーの場合にも適合すへし檢液 10 ccm (物質 0.12168 g 含有) にメチールオレンジを加へて紅色を呈する迄 $\frac{1}{10}N$ -HCl を加ふるに食鹽水 10 ccm を加へたるものは 3.175 ccm 加へざるものは 3.819 ccm を與ふ計算量 3.792 ccm

(3) オルト磷酸

$\frac{1}{10}$ -定規液にて行ひたり $Na_2HPO_4 + 12 H_2O$ 1.3949 g を 100 ccm とし其 10 ccm に $\frac{1}{10}N$ -HCl 8.005 を加へてメチールオレンジを滴加し $\frac{1}{10}N$ -NaOH を黄變する迄加ふ

4.187 ccm を要したり (計算量 4.112) 食鹽水 10 ccm を加ふるに紅變したり黄變するには 4.294 ccm を要す更に 10 ccm にて微かに紅變したるものは 4.4 ccm にて黄變せり後食鹽水 80 ccm を加ふるも殆ど變化せずフェノールフタレインを加へて紅變するには 8.057 ccm を要したり計算量 8.005 ccm

磷酸銀を分解して得たる遊離酸を定量したり即磷酸ナトリウム溶液 10 ccm (0.142 63 g の $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$ を含有す) を Bury の方法に従ひて得たる銀鹽を硫化水素にて分解し濃縮して得たるものを 50 ccm としメチールオレンジを加へたる紅色液を黄變するには $\frac{1}{10}\text{n-NaOH}$ 各 3.812, 3.762 ccm を要したり (計算量 3.981) 是に食鹽水 50 ccm 及フェノールフタレインを加へて紅變するには 7.921 及 7.871 ccm を要したり是によりて見る時はオルト磷酸の解離度は最も少く約 0.2 ccm 以下なり

アルカリメトリーに於ても同様の關係を得へし 10 ccm の檢液を $\frac{1}{10}\text{n-HCl}$ にてメチールオレンジを紅變する迄加ふ食鹽水 10 ccm を加へたるものは 3.727 ccm 加へざるものは 3.911 ccm を示す計算量 3.894 ccm

尙鹽酸の如き強酸にありては解離することなし

$\frac{1}{10}\text{n-HCl}$ 8.005 ccm にメチールオレンジを加へ $\frac{1}{10}\text{n-NaOH}$ にて黄變するに要する量は 8.004 ccm にして此液に食鹽水を加ふるも亦多量の水を加ふるも變化する事なし
1 滴のアルカリによりてフェノールフタレインを紅變す

以上の實驗によりて見る時はメタ磷酸よりオルト磷酸に到るに従ひてメチールオレンジによる誤差を減少す此事實はオルト磷酸最も強くメタ磷酸最も弱き酸なる事に一致す

5. ビロ磷酸ナトリウム及食鹽の混合物の定量

フォルハルド氏法の應用の 1 例としてビロ磷酸ナトリウムと食鹽の混合物に就きて定量する事を得へし

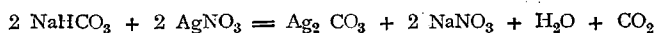
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液 10 ccm ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 10 \text{H}_2\text{O}$ 0.12168 g を含有す計算量 $\frac{1}{10}\text{n-AgNO}_3$ 10.909 ccm) と NaCl 溶液 5 ccm (モール氏法にて $\frac{1}{10}\text{n-AgNO}_3$ 3.505 ccm フォルハルド氏法にて 3.460 ccm) との混合物に $\frac{1}{10}\text{n-AgNO}_3$ 25.036 ccm を加へアルコールを加へて 50 % とし静置後濾別し濾液に就きて定量したり $\frac{1}{10}\text{n-NH}_4\text{SCN}$ 10.53 ccm を要し従つて

$\frac{1}{10}N$ - $AgNO_3$ の消費量は 14.506 ccm となる (計算量 14.414) アルコホルを用ひさるものは 14.390 ccm となる次に混液に 2% 硝酸 20 ccm を加へて放置し濾液に就きて定量したるに $\frac{1}{10}N$ - NH_4SCN 21.588 ccm を要したり $\frac{1}{10}N$ - $AgNO_3$ の消費量は 3.448 ccm となる (計算量 3.505 ccm)

6. 炭酸鹽のフオルハルド氏法による定量

磷酸は弱酸なるを以て炭酸を夾雜する事あり此場合にオルト磷酸ならば加熱によりて炭酸を驅逐し得れどもメタ及ピロの如きは加熱する事を得ず故に同時に銀鹽として析出せしめフオルハルド氏法にて定量し得れば更に硫化水素にて分解してアチ・メトリにて定量する時は其差によりて炭酸の含量を知る事を得へし

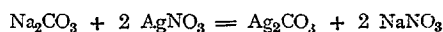
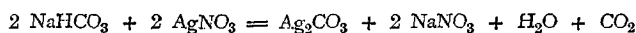
遊離の炭酸は硝酸銀を變化せず故に炭酸溶液中に於ける重曹に就きて試験したり即炭酸曹達溶液に炭酸を通して得たる重曹約 1.5 g を水に溶解し炭酸を通してフェノールフタレインに紅色を呈せざるに到りて全液を 100 ccm とせり其 10 ccm はメチールオレンジにて $\frac{1}{10}N$ - HCl にて滴定したるに 7.776 ccm 即 0.06532 g の $NaHCO_3$ を含有す 10 ccm に $\frac{1}{10}N$ - $AgNO_3$ 25.15 ccm を加ふるに初め白色なるも漸次に黄變す液は透明となる濾液は $\frac{1}{10}N$ - NH_4SCN 17.432 ccm 及 17.40 ccm を要するか故に $\frac{1}{10}N$ - $AgNO_3$ の消費量は 7.718 及 7.75 ccm となる



の式によりて計算する時はよく一致す計算量 7.775 ccm

即鹽酸とメチールオレンジによるアルカリメトリと同一の關係を有す

次に炭酸ナトリウムと重曹との混合物に就きて試験したるに同様の結果を得たり炭酸曹達より得たる重曹を白金皿にて熱し大部分の重曹を分解したるもの約 0.8 g を 100 ccm としたり此液 10 ccm は鹽酸とメチールオレンジにて測定し次にクロールバリウムと過剰の $\frac{1}{10}N$ - $NaOH$ を加へて $\frac{1}{10}N$ - HCl とフェノールフタレインにて測定したるに $NaHCO_3$ 0.0031256 g Na_2CO_3 0.06191 g を含有す是を $\frac{1}{10}N$ - $AgNO_3$ を加へて同様に定量したり銀液の消費量各 11.906, 11.963, 12.022, 12.022 ccm を得たり



より計算する時はよく一致す計算量 12.053 ccm

故に此方法は鹽酸とメチールオレンジによるアルカリメトリーと同様に用ふるを得べく且メタ及ピロ磷酸鹽との混合物に於てもよく同時に定量するを得へし

オルト磷酸ナトリウムと重曹との混合物に於ては硝酸銀によりて共に磷酸と炭酸とを遊離す而磷酸の中和に用ひらるゝ硼砂が少しく炭酸に作用するによりて定量の結果を不正確ならしむへし

大正十三年十二月

- (1) D. Balarew, Zeitsch. f. anorg. chem. 99, 184 [1917].
- (2) A. Hollemann; Zeitsch. analy. chem. 33, 185 [1894].
- (3) P. v. Liebermann, Biochem. Zeitsch. 18, 44 [1909].
- (4) H. Kleinmann, Biochem. Zeitsch. 99, 35 [1919].
- (5) A. Steau, H. Fan u. N. Knowlton, J. Ind. Eng. Chem. 13, 220 [1921].
- (6) J. Wilkie, J. Soc. chem. Ind. 28, 68 [1909]; 29, 794.
- (7) J. Rosin, J. Amer. Chem. Soc. 33, 1099 [1911].
- (8) F. Bury, J. Soc. Chem. Ind. 41, T. 352 [1922].
- (9) F. Lutz, C. 1921, II, 948.
- (10) Thompson, Zeitsch. Analy. chem. 24, 232.
- (11) P. Sabatier, C. 1888, 274.
- (12) G. v. Knorre, Zeitsch. angewd. chem. 5, 640 [1892].
- (13) Cavalier, C. r, 132, 1330.
- (14) A. Joly, C. 1882, 280.
- (15) „ „ 1886, 203.
- (16) R. Engel, C. 1886, 169.
- (17) „ „ „ 213.
- (18) A. Czapski, Zeitsch. analy. chem. 55, 404.
- (19) Wagenaar, C. 1911, II, 721.
- (20) D. Balarew, Zeitsch. f. anorg. chem. 97, 143 [1916].
- (21) Berthelot, C. 1897, I, 76.
- (22) Fleitmann u. Henneberg, A. 65, 304.
- (23) G. Tanman, C. 1890 II, 641.

硫酸マンガン の電解酸化による生成物

 $(\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ 及 } \text{Mn}(\text{SO}_4)_2)$ の分離定量法に就きて

技 師 藤 岡 忠 仁

緒 論

小官が實驗室にて河田技手の發表せるアルデヒドの電解製造は硫酸マンガン を觸媒的に使用して始めて成功し獨逸特許も亦硫酸マンガン の電解液を以てトルオールを酸化してよくアルデヒドを製造し得たり。然るに獨逸特許の示す硫酸マンガン の電解液は主としてマンガングオキシドズルフアート $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ なりと言へど予が研究によればこの $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ 液は彼の所謂「殆ど定量的收得率」を以てトルオールを酸化するものにあらず又河田氏の電解法の電解反應經過を親しく觀察してもトルオールの主なる酸化物は $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ にあらずしてむしろ所謂マンガニズルフアート $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ にあらずやと思はるゝ節あり。たゞ然らずとするも $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ と $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ とのある適當なる割合の混合液にてよくトルオールをアルデヒドに酸化するにあらずやと思はる。

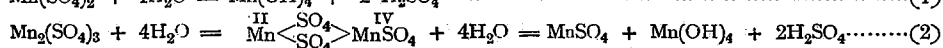
然らば兩者の如何なる割合の液が最もトルオールの酸化に適するかを攻究するは興味ある事にして従つて兩者の混合液の成分を適確に定量する事は最も必要な事なり故に予はトルオール酸化の研究にさきだち $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ 及 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 兩者の分離定量法を少しく攻究して本報告を得たり

文献を案するに今日まで兩者の分離定量法は無くたゞ Abegg 及 Auerbach 氏等の著 (804. IV Bd. 1913) 中 Chilesotti 氏が MnSO_4 , $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 及 $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ 間の酸化電壓を測定するにあたりてこの分離定量なきために得られたる夫々の結果は正確ならずと言へるを見てもこの分離定量法は興味ある事ならざるへからず

予は先づ重量法に就きて研究し次いで容量法に及へり

(一) 重 量 法

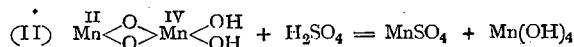
文獻を見るに $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ 及 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の水に對する作用は次の如し



即ち $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ なるものは MnSO_4 と $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ とが一分子宛結合したるか如き状態にあるが故に加水分解によりて常に $\text{Mn}(\text{OH})_4$ 若しくは $\text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を生じ決して Mn_2O_3 (Manganoxyduloxyd) を生ぜずと。

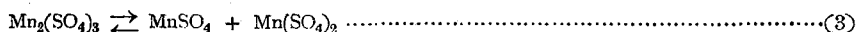
従つて今兩者の混合液につき稀酸にてその酸化力を定量して $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ の量に換算し他方混合液の一定量を加水沸騰せしめて沈澱を常法に従つて秤量し $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ の量に換算すれば兩者の結果は常によく一致するを見る。もし $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ が $\text{Mn}_2(\text{OH})_6$ 若しくは $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の如き形にて分離沈澱するものとせば $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の 3 瓦分子は 2 瓦分子の Mn_3O_4 若しくは 6 瓦分子の MnSO_4 として秤量せられざるべからざるに今は 1 瓦分子の Mn_3O_4 として定量せられたり。

故にもし兩者の分離定量をアルカリ性溶液例へば苛性加里若しくは炭酸加里液にて試みても同様の結果を生ず然るに Franke 氏 (pr. Chemie. [36.] 455) は $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の分解を次の如く考へ (I) $\overset{\text{III}}{\text{Mn}} \text{SO}_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_4 \\ \text{SO}_4 \end{smallmatrix} \overset{\text{II}}{\text{Mn}} + 4\text{H}_2\text{O} = \overset{\text{II}}{\text{Mn}} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \overset{\text{IV}}{\text{Mn}} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} + 3\text{H}_2\text{SO}_4$



先づ $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ は $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ となり次いで硫酸のために分解したるものなれば硫酸の存在はこの分解の主なる要素なりとなし従つて常に硫酸の存在を防ぐべき目的のために多量の苛性曹達溶液の中に $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液の極少づゝを攪拌しなから加へ得たる沈澱物を常法によつて定量し Mn_2O_3 に換算したる事あり

もし氏の言にして真なりとすれば x 分子の $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ と y 分子の $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の混合液より $\frac{1}{3}x$ 分子の Mn_3O_4 と $\frac{2}{3}y$ 分子の Mn_3O_4 とを秤量し得るが故に同じ試量につきて豫め稀酸滴定数を定め置けば簡單なる代數的計算にて x と y とを求め得べき筈なり。然るに予が目的とする混合液は硫酸マンガンの硫酸溶液を電解酸化して得たる溶液にして前二者の外に未だ酸化せられざる一部の MnSO_4 を含有するが故に Franke 氏の方法を以てしては同時に MnSO_4 をも定量することとなりて不可なり。又 MnSO_4 を完全に電解酸化したる溶液につきても硫酸の濃度の極めて大ならざる限り次の反應式に示さるゝが如く常に MnSO_4 の存在を認めざるべからず



仍つて如何なる場合も Franke 氏の法を直ちに應用するは不可なり。よつて予はこれを改良し次の如く行へり

即ち多量の苛性曹達液に代ふるに多量の炭酸曹達液を以てし常に氷の中にて冷却しつつ少量の試量を滴加し次いで稀硫酸を滴加してメチルオレンジ指示薬にて中性反應を示すまで中和せり。中和點は滴定板上に時々試料の一滴を取りて行へり。但し苛性曹達の代りに炭酸曹達を用ゐしは硫酸の中和によつて炭酸瓦斯を發生せしめ又 MnSO_4 を MnCO_3 として沈澱せしめ可及的その酸化して酸に難溶の H_2MnO_3 に變ずるを防がんためまたメチルオレンジ指示薬にて逆滴定を試みしは過剰のアルカリを中和すると同時にさきに沈澱せし MnCO_3 を再び MnSO_4 に直して然も $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を分解すべき硫酸を正確に防止するためなり。蓋し MnCO_3 はメチルオレンジに對してアルカリ反應を示し MnSO_4 は中性反應を示すことは實驗にて確め得られたり此の事は後述にもある如く試料の酸性を測定するに應用せられたり

試料として採用せしものは主に硫酸マンガンを電解酸化して得たるものなれば MnSO_4 , $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 及 $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ の夫々を含有するものと假定せざるべからずその他 HMnO_4 等高級酸化物の含有は予が實驗の如く使用硫酸濃度 60% 電解温度 50-60 の條件にありては無視せらるべきものなり

元來分析用の試料として望ましきは $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 及 $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ 夫々單獨の溶液次に兩者及 MnSO_4 の混合液なるべけれど前二者の純粹なる溶液を製造するは現今全く不可能にして本分析の困難なる理由從つて $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ 夫々の酸化電壓測定をして不正確ならしむる理由も全くこの一事にかゝれり。本法は上述の如く理論に於て不完全なり事實この分析の結果は後述予が容量法に比して不同なれば他日の研究を俟つて茲には實驗數値を略す

(二) 容 量 法

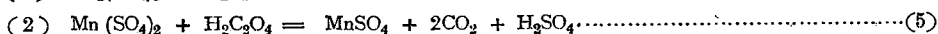
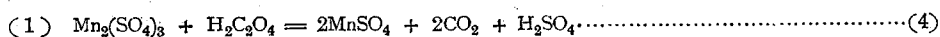
(イ) Volhard 氏法の應用

Volhard 氏法はマンガンの容量分析法として既に知られたるものなるか予は之れを予が試料に試みたり

即ち試料の一定量につきて先づ稼酸滴定を試み其使用數より $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ 及 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の分子の總和を求め次に滴定後の液につきて Volhard 氏法を用ひて MnSO_4 の量を滴定せり

今試料中の MnSO_4 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 及 $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ を夫々 a, b, c, 分子とすれば以上の實驗にて知らるゝものは (b + c) と (a + 2b + c) となり

但し $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 及 $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ の稼酸に對する作用は次の如し



即ち兩者共に 1 分子の稼酸に作用して前者は 2 分子の MnSO_4 後者は 1 分子の MnSO_4 を生ず

然る時は計算によりて (a + b) 及 (b + c) 即ち $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ と $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ との含量及 MnSO_4 と $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ との含量のみが算出せられて a 若しくは c が零ならざる限り即ち $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ が全くなき場合若しくは MnSO_4 が全く無き場合にあらざる限り夫々單獨の分子數を算出するは不可能なり

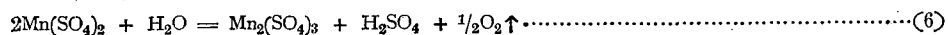
予はまた試料其の儘に Volhard 氏法を試みたり。即ち純亞鉛華を蒸餾水に懸垂しその中に一定量の試料を攪拌しながら滴下し暫く加熱して後常法に従つて滴定を試みたり。この實驗は前述重量法の原理を加味したるものにしてもし過剰の亞鉛華によりて $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の分解を防ぎ得ば本法によりて測定せらるゝ MnSO_4 の量は即ち原試料中 MnSO_4 なるべしと思惟せるなり。然れどもこの實驗の結果は常に必要以上の MnSO_4 を算出し得て失敗に終れり。もしまた原試料の一定量を過剰に稀釋し加熱したるものにつきて Volhard 氏法を試めばこは明かに $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 分解による MnSO_4 と初めより存在する MnSO_4 との總和を測定し得べきがこの結果と前述の結果とは常に一致するより見れば亞鉛華の過剰は $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の加水分解を防ぎ得るものにあらざるが如し。但し Volhard 氏法を行ふべく加熱したる事が一旦生成したる $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の加水分解を促したるものなるやも知れざれど之等の關係は他日の機會を待つて研究するところあるへし

(□) 新定量法

(一) 緒 論

茲に新定量法と名付けしは予が案出に依るものなればなり。文獻を案するに Abegg 及 Auerbach の著 (Handbuch dr. Anorg. Chem. 833. 1V. 1913) に $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ の硫酸溶液は 80° に於て變化せざれどそれ以上の温度に於ては分解して酸素を放出し自らは $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ となるとあり。又同書には $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ は 160° に於て酸素を出して分解すとあり

然るに予は又 $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ は濃硫酸の存在に於て $90^\circ\text{--}100^\circ$ にてよく $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ に分解することを確め得たり。これ等の事實を説明すべく都合よき事は $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ の硫酸溶液は黒褐色にして $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の硫酸溶液は美麗なる紫色なる事あだかも過マンガン酸加里の水溶液を見るが如き事にして、 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の硫酸溶液と過マンガン酸加里の水溶液とは同色にして區別し難くただ分光作用の相違によりて兩者を認識すべき事は文獻 (Prakt. Chem. [90] 303). に見えたり。今黒褐色なる試料を若干取り $90^\circ\text{--}100^\circ$ に加熱してその變化を見るに數時にして漸時變色し遂に美麗なる紫色となるを知る。同時に稀酸にてその酸化力を測定すれば加熱前と加熱後とに著しき減少あるを知るこれ明かに $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ の分解して $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ となりたる事を示すものなり。然れどもこの間の變化は極めて徐々にして完全に美紫色をなす迄には數時間を要すれどももし豫め適當量の濃硫酸を加へて $90^\circ\text{--}100^\circ$ に加熱せばその變化は著しく増大し 30-40 分にして終了するを知るべし。而して黒褐色より漸時紫色を加へ遂に完全に紫色となる變化は極めて著明にして容易に觀察し得べくもしこの變色に伴うて $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ は完全に分解するものとせばこの時の稀酸使用數と加熱前試料の稀酸使用數との差は即ち $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ の分解によるものなれば次の反應式によりて $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ の量を算出し得べき筈なり

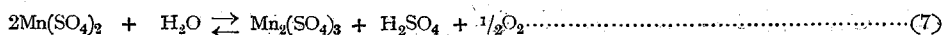


即ち $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ 2 分子は分解して 1 分子の $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ となるべきにより試料中 $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ 及 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の量を夫々 x, y 分子とすれば稀酸の滴定によりて $x+y$ は既知又加熱後滴定によりて $\frac{x}{2}+y$ は測定せらるゝが故に従つて x 及 y の夫々は算出し得らるべし。但しこは y 即ち $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の量に變化なしとの假定の下にのみ眞なり。以下理論上

及實驗上より之等の可否を論及し本法の可能性と正確度を決定せんとす

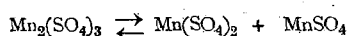
(二) 本法に關係ある諸反應

本法のよつて來る所は主に反應式(6)なるが、かかる反應式は Mathias Sem 氏 (Elek. Chem. [1915] S. 426) のマンガン鹽の電解酸化 $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ の生成なる條項の中にも記述せられ「この反應は濃硫酸に對する過マンガン酸加里の分解と同一」なりと附記せるを見てもその確實性を信用すべきが如し然れども果して本反應はこの反應式の如く不可逆なるやは考慮すべき問題にしてみても幸に不可逆反應ならば本問題は比較的簡明なれどももし可逆反應とせば即ち次の反應式の示す如く



各成分夫々の濃度に従つて反應は平衡關係を示し正確に $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ を測定し得ざらしむる困難あり

次に考慮すべきは $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 及 MnSO_4 各成分の硫酸液中に於ける平衡關係なり。即ち



$$\text{即ち} \quad \frac{C_{\text{Mn}}^{\text{II}} \cdot C_{\text{Mn}}^{\text{IV}}}{C_{\text{Mn}}^2} = K \quad (8)$$

この事に關しては既に Grube 氏等 (Ele. Chem. Bd 29. S. 8. 1923) の研究發表ありこれ等の平衡關係は確實なるものの如し。果して然らば加熱分解によりて常にこの平衡關係は破られ $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ 及 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 兩者の數量的關係は全く複雑に進行せん今假りに純 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の硫酸液を得たりとしてこれを加熱すれば $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ は $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ と MnSO_4 とに分解しついで $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ は酸素を出して分解し去ること想像に難らず。故に本法に於ては常に $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の分解を伴ふ事となりて本法の可能性全く失はる事となる。然るに Grube 氏の研究によれば前述三成分の平衡は硫酸の濃度によりて著しく左右せられその平衡恒數は硫酸の濃度に反比例すること次の如しと言へり

硫酸の濃度	(n-H ₂ SO ₄)	24.2	21.6	19.8	18.5	16.7	etc.
Grube 氏研究の平衡恒數	$\left(\frac{C_{\text{Mn}}^{\text{II}} \cdot C_{\text{Mn}}^{\text{IV}}}{C_{\text{Mn}}^2} = K \right)$	0.0013	0.0018	0.0039	0.0041	0.0048	etc.

此の研究に就きて見るも予が本法を執行するにあたりて添加する濃硫酸は極めて意義深かるべきものなり。予の實驗に使用せし試料の硫酸濃度は概ね 55% 附近にしてこれに濃硫酸の同容積を添加したるものは概ね 80% 附近なれば Grube 氏の實驗數値より推察しても平衡恒數は極めて小なるべく然も予の實驗の如く 90°-100° にありては殆ど無視し得べき程度に非ずやと思はる

次に前述諸反應によらざる $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 自身の加熱による分解を考慮せんにもし Abegg 及 Auerbach 氏等の言に反して加熱分解するものとせばその反應式は恐らく次の如くなるへし $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (9)

以上の諸問題を解決すべく予は次の數實驗を行へり

(三) 實 驗 之 部

實驗第一, $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ に關する實驗

屢述へし如く $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液を純粹に得る事は不可能なれども Grube 氏等は醋酸マンガンを濃醋酸中にて電解酸化し沈降したる赤褐色の沈澱を更に硫酸にて處理し加熱して醋酸を追出し要所の $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ を得たりとなしこれを $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の酸化電壓測定に使用せり。然れども果して之が純粹なる $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ なるや否やに就きては何等の考證なく又予が二三回の實驗に徴すれば醋酸を完全に追出すは不可能にして常に若干の醋酸を伴ひたれば予が目的に副はず故に次の方法を探れり。即ち多量の硫酸マンガンを 60% 硫酸温度 60° 附近鉛陽極にて電解酸化し得たる紫色乃至褐色の溶液は一般に MnSO_4 , $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 及 $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ の混液なるが故に電解後更に多量の MnSO_4 を投入し 80° 附近に加熱すれば溶液は漸次紫色を帯びて遂に美麗なる紫色となる。實驗の前後に夫々醋酸使用數を測定し見るにはほとんど變化なきを見れば多量の Mn^{II} の影響を受けて反應は前述 (8) 式の右邊より左邊に向けて進行したるものなるべし。従つてこの生成物は定性的には $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 及 MnSO_4 ならざるべからざるなり。定量的に論ずれば猶多少の $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ を認めざるべからざるも予はその量を極めて少量なりと做しこれを實驗試料 (I) とせり。次に Franke 氏の研究 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 製造條項によれば濃硫酸に適量の過マンガン酸加里を投入し 80° 位に温めて得たる赤褐色の沈澱は $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ なりと言へり。この沈澱は空氣中にて水分を吸ひ分解し去るが故に分析には極めて不便なれ

ども出来るだけの注意の下にマンガンの量及蓚酸使用数を測定すれば兩者殆ど計算量に一致するを知る。この沈澱は専ら予等がアルデヒドの製造に使用せる酸化劑なるがこのアルデヒド製造研究の都合上予は前述の方法を少しく改め即ち濃硫酸と過マンガン酸加里との加熱温度を約 140° 附近に高め得たる緑褐色の沈澱を遠心分離にてよく母液と分離しこれを 55%-60% の硫酸に溶かせば沈澱は發熱して溶解し同時に絹様の光澤を有する粥狀をなして固まるが故にこれを更に硫酸に溶解して分析用に供せり之の蓚酸使用數及マンガンの量は共に $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ に相當す。 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 製造に關する上述の興味ある事實は他日「アルデヒドの製造研究」發表報告に詳述すべければこゝには省畧す

此の硫酸液を實驗試料となす

實驗裝置は常に所要温度 (90° 及 100°) の恒温槽を作り内容約 100 cc の三角フラスコに寒暖計、水銀マノメーター及瓦斯の出入細管二本を有するゴム栓を施したるものを使用せり

攪拌器を附せしめ得ざりしを以て加熱中手にてこれを振盪し長時間に渡る場合は實驗の終末に近き頃より約 5 分毎に振盪せり。試料の温度は實驗開始後約 6 分にして所要温度に達す。所要の時間經過後恒温槽外に出して直ちに冷却し蓚酸一定量を稀釋したるものの中に注加し過マンガン酸加里にて逆滴定をなすこと定法の如し。使用蓚酸及過マンガン酸加里溶液は $\frac{1}{50}\text{N}$ 及 $\frac{1}{10}\text{N}$ の二つを使用したれど以下實驗表中には凡て $\frac{1}{10}\text{N}$ に換算して示す

試料 (I) 試量 20 cc, 濃硫酸 20 cc, 硫酸濃度 28.05 N.

(表中の數字は $\frac{1}{10}\text{N}$ 蓚酸使用數なり以下全じ)

時間(分) 温 度	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
90°	9.252	9.255	9.240	9.245	9.132	9.159	9.125	9.157	9.168	9.086
100°	9.252	9.248	9.250	9.245	9.230	9.143	9.135	9.130	9.105	9.090

試料 (II) 試量 10 cc, 濃硫酸 10 cc, 硫酸濃度 28.23 N.

時間(分) 温 度	0	20	40	60	80	100
90°	7.83	7.84	7.79	7.78	7.81	7.76
100°	7.83	7.79	7.82	7.81	7.80	7.78

以上の二實驗によりて見るに $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の硫酸液と見做すべきものの濃硫酸及加熱 $90^\circ\text{--}100^\circ$ に對する分解はほとんど認識し得ざる程のものにして第一の實驗にありては3時間にして1.7% 實驗第二は100分にして約0.6%の分解あり。實驗の経過より見て之等の數値は實驗の誤謬範圍と見做され得ざる事もなし。(I)に於ける分解率の(II)に比して大なるは前述にある如く多少 $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ を含有したる爲なるやも知れず。又(II)の實驗にありては硫酸濃度より見て Grube 氏等の實驗(溫度 12°C)に徹してもその平衡恒數は0.001以下なるべく然も予が實驗の如く溫度 $90^\circ\text{--}100^\circ$ にありては更にその平衡恒數の降下を見るべきを暗示するものなるべし。而してその數値は今の場合はほとんど無視し得らるべしと思推せらる。前式(9)に示さるゝ $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の分解も同様無視し得らるゝが如し。之に反し $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ の分解反應は極めて迅速に顯著なればこれ等の相違を適宜に考慮利用すればよく兩者の分離定量を成就し得べしとなすは本報告の主意なり。然らば $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ の分解反應は如何なる條件にて如何なる速度にて進行するや次に實驗表を掲げて論せん

實驗第二 MnSO_4 , $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 及 $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ 混液に就て

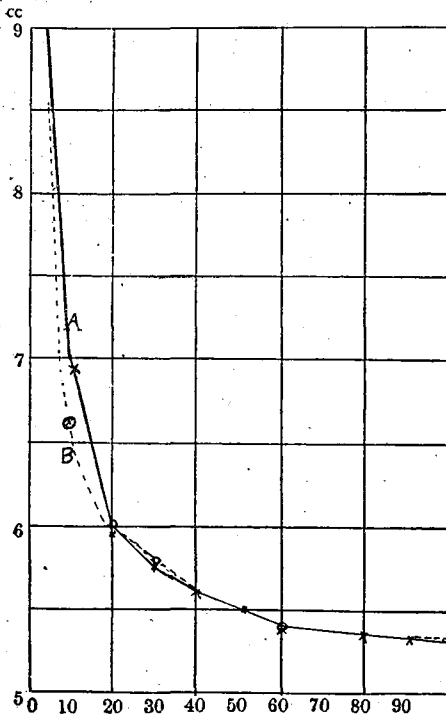
純粹なる $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ 液を得難き事は屢述へたり。文獻を案すれば Abegg 氏等の著書中にもこの製法として記述せられたるものあれどもとより $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ を含有せざる $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ とは信すべからず Grube 氏等は電解によりて得たりとあれど果して純粹なる $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ なるや否やにはかに信すべからず。予が實驗試料も主にその電解によりて製造したるものなれども上述の理由によりて常に MnSO_4 若しくは $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の多少を假定せり。實驗裝置及實驗方法は前と同じ。但し壓力は常壓 試料(I) 硫酸マンガンを60%硫酸に溶解したる溶液を長時間 60° にて電解酸化し陽極面上盛に酸素瓦斯を發生するに至りて止む。液は完全なる黒褐色にして $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ を主成分とすることを示す。この試料10ccに就き稀酸使用數は10.17cc即ち $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 及 $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ の全量は 5.085×10^{-4} 分子なり、又 Volhard 氏法による KMnO_4 使用數は17.01cc即ち MnSO_4 としての總量 5.103×10^{-4} 分子に相當するが故に前例に従ひ MnSO_4 , $\text{Mn}(\text{SO}_4)_3$ 及 $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ の分子數を夫々 a, b, c にて表はせば(爾後これにならふ)(1) $a + 2b + c = 5.103 \times 10^{-4}$, (2) $b + c = 5.085 \times 10^{-4}$, (3) $a + b = 0.018 \times 10^{-4}$ を得

試料 10 cc		濃硫酸 10 cc		加熱温度 90°		硫酸濃度 27.28N				
時間(分)		0	10	20	30	40	50	60	80	90
蓚酸 使用 數 (cc)	(1) 實驗數	10.17	6.92	5.96	5.70	5.57	5.49	5.40	5.35	5.31
	(2) 計算數	10.17	6.628	5.99	5.728	5.58	5.49	5.42	5.35	5.32
	差	—	0.292	-0.03	-0.028	-0.01	0	-0.02	0	-0.01

試料(I)・蓚酸數 = 10.17

加熱温度 90°

A...實驗値 B...實驗式 $x = \frac{1 + 1.143 t}{0.0983 + 0.225 t}$



となる。但し t は所要時間の $1/10$ を以て示し各恒数は夫々 50 分及 80 分の時の數値より計算せり。以上の實驗式より得たる數値を計算數として前表第二段目に掲げ實驗數及計算數の差を第三段に掲げたり。之に依つて之を見るに 10 分の時を除きて他は概ね 0.01-0.02 cc の誤差にあり $1/10$ N 蓚酸にては殆ど實驗誤差として無視し得べき程度のものであるを知る。色の變化は 60 分蓚酸量 5.4 にて完成する如く見ゆ

試料 (II) 硫酸マンガンの電解酸化によりて製造したるものなれども (I) の如く

以上の實驗數値を観察するに時間に對する蓚酸使用數は恰も一つの双曲線にて表はさる

ゝものの如く今假りに之等の關係を次の如く示し之に實驗數値を代入して吟味すれば

$$x = \frac{1 + Ct}{A + Bt}, \quad \begin{cases} x = \text{蓚酸使用數} \\ t = \text{時間} \\ A, B, C = \text{恒數} \end{cases}$$

實驗數値を代入して A, B, C 各恒數を決定するにあたり注意すべき事は實驗開始後最初の 10 分間は温度不同にして所要の温度に達する迄には約 6 分を要する事前述の如ければ時間の少き程實驗誤差は大なる筈なり。従つて又實驗表に掲けたる時間も嚴密なる意味に於て其の儘に採用すべきにあらず多少の補正を加ふべき筈なれど今假に其等が無視して實驗式を作れば

$$x = \frac{1 + 1.143 t}{0.0983 + 0.225 t}$$

強く酸化せず従つて試料はその着色具合より見ても明かに若干の $Mn_2(SO_4)_3$ を混じた

り。試料 10 cc に就きて蓚酸使用数 7.56 cc なり

試料 10 cc		濃硫酸 10 cc		加熱温度 100°		硫酸濃度 27.28			
時間(分)		0	10	20	30	50	60	80	90
蓚酸 使用 数 (cc)	(1) 實驗數	7.56	4.72	4.29	4.20	4.08	4.05	4.00	3.98
	(2) 計算數	7.56	4.77	4.37	4.22	4.09	4.04	4.00	3.98
	(3) 差	0	-0.05	-0.08	-0.02	-0.01	0.01	0	0

$$x = \frac{1 + 1.5456 t}{0.1323 + 0.4015 t}$$

加熱温度 100° の時も前述同様大體前式にて示さるべく實驗數と計算數との誤差も大體蓚酸の一滴以内なるを知る着色變化は 50 分 (4.08) にて完成する如し

試料(III) 試料(II)と同様に電解製造したるものにしてその 10 ccは蓚酸8.63 ccを要す

試料 10 cc		濃硫酸 10 cc		加熱温度 90°		硫酸濃度 28.53 N		
時間		0	30	60	190	170		
蓚酸 使用 数	(1) 實驗數	8.63	5.38	5.03	4.94	4.89		
	(2) 計算數	8.63	5.38	5.10	4.94	4.89		
	(3) 差	0	0	-0.07	0	0		

$$x = \frac{1 + 0.9663 t}{0.1159 + 0.2027 t}$$

試料 (IV) 同前

試料 10 cc		濃硫酸 10 cc		加熱温度 100°		硫酸濃度 28.53 N		
時間		0	20	50	70	120	200	
蓚酸 使用 数	(1) 實驗數	8.63	5.16	4.90	4.89	—	4.84	
	(2) 計算數	8.63	5.16	4.97	4.91	4.87	4.84	
	(3) 差	0	0	-0.07	-0.02	—	0	

$$x = \frac{1 + 2.707 t}{0.1159 + 0.563 t}$$

試料 (I) の條に述べし如く t を補正せずに實驗數値を實驗式化するは少しく不合理なれど實驗的に之を補正する事能はず今假りに (III)(IV) 各々につき時間を 5 分少く見積りて計算すれば次の如くなる

III. $x = \frac{1 + 1.242 t}{0.1159 + 0.2588 t}$						IV. $x = \frac{1 + 3.693 t}{0.1159 + 0.7677 t}$					
時間	0	30	60	120	170	0	20	50	70	200	
蓚酸 使用 数	實驗數	3.68	5.38	5.03	4.94	4.89	8.63	5.16	4.90	4.89	4.84
	計算數	8.63	5.38	5.087	4.94	4.899	8.63	5.16	4.95	4.897	4.84
	差	0	0	-0.057	0	-0.009	0	0	-0.05	-0.007	0

之を前述 (III) (IV) 各々に比ぶれば遙かによく実験数値と実験式と合致するを見る

試料 (V) 及 (VI), 同前電解酸化によりて得たるものにしてその 10 cc は砒酸 8.96 cc に相當す

試料 10 cc 濃酸 10 cc 硫酸濃度 28.05 N (II) は時間を補正したるもの

(V) 温度 90°					(VI) 温度 100°						
時間	0	60	120	180	240	0	20	60	120	180	
砒酸 使用 數	實驗數	8.96	5.16	4.99	4.98	4.90	8.96	5.17	4.91	4.88	4.80
	計算數	(I) 8.96	5.16	4.99	4.93	4.90	8.96	5.17	4.91	4.84	4.82
		(II) 8.96	5.16	4.99	4.929	4.90	8.96	5.17	4.91	4.87	4.83
	差	I 0	0	0	0.05	0	0	0	0	0.04	-0.02
		II 0	0	0	0.09	0	0	0	0	0.01	-0.03

$$(I) \quad x = \frac{0.1 + 0.9572 t}{0.1116 + 0.1992 t}$$

$$(II) \quad x = \frac{1 + 1.0686 t}{0.1116 + 0.2220 t}$$

$$(I) \quad x = \frac{1 + 2.5405 t}{0.1116 + 0.5325 t}$$

$$(II) \quad x = \frac{1 + 3.694 t}{0.1116 + 0.769 t}$$

(二) 実験式の吟味

数回の実験によりて本反應は大體次の如き実験式にて示さる事明かなり

$$x = \frac{1 + Ct}{A + Bt} \dots\dots\dots (10)$$

然も時間に若干の補正を加ふれば更によくこの実験式の確實性を増す事上述の如し然らばこの実験式は本反應の上に如何なる解決を齎すべきや又予が實驗の目的たる定量分析法を如何に意味づくべきやは共に吟味を要す。以下少しく數學的に論述す

もし $Mn_2(SO_4)_3$ は上述の如き條件にて分解せざるものと假定せば試料分解後に滴定せらるべきものは全部 $Mn_2(SO_4)_3$ にして $b + \frac{1}{2}$ 分子に相當する者ならざるべからず。(10)に就きて言へば x が恒數を得たる場合即ち t が無限大となりて x が $\frac{C}{B}$ に等しくなりたる時に本反應は終了すべきを以て

$$\frac{C}{B} \times \frac{1}{2} \times 10^{-4} = b + \frac{c}{2} = b + c - \frac{c}{2} \dots\dots\dots (11)$$

但し砒酸 $\frac{1}{10} N$ の 1 cc は $Mn_2(SO_4)_3$ 若しくは $Mn(SO_4)_2$ の $\frac{1}{2} \times 10^{-4}$ 瓦分子に相當すればなり

故に實驗開始前の砒酸使用數と t が無限大なる時の砒酸使用數即ち $\frac{C}{B}$ との差は試料

中の $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ に相當する稼酸量の $\frac{1}{2}$ に等しからざるべからず。従つて試料中の $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ は上記實驗式より算出せられざるべからざる理なりその算出の結果を掲ぐれば次の如し。 $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ 及 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ を夫々稼酸量にて示す。この $\frac{1}{2} \times 10^{-4}$ 倍は夫々の瓦分子數なり

試料	I	II	III	IV	V	VI	III と IV との差	V と VI との差
C { I	5.08	3.85	4.767	4.808	4.805	4.789	0.041	- 0.016
B { II	—	—	4.799	4.810	4.812	4.803	0.011	- 0.009
$\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ { I	10.18	7.42	7.726	7.644	8.310	8.342	- 0.082	0.032
{ II	—	—	7.662	7.640	7.296	8.314	- 0.022	0.018
$\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ { I	-0.01	0.14	0.904	0.986	0.65	0.618	0.082	- 0.032
{ II	—	—	0.968	0.990	0.664	0.646	0.022	- 0.018
全量	10.17	7.56	8.63	8.63	8.96	8.96		

(III)(IV) 及 (V)(VI) は夫々同じ試料なるが故に若し予が假定にして大なる誤りなくば夫々同じ値を得ざるべからざる理なれども上述の如く 0.04 ~ 0.01 の誤差あり。之等は $\frac{1}{10} \text{N}$ 稼酸 1 滴乃至 2 滴に足らざるものにてほとんど實驗誤差範圍に屬すべき程度のものなれば大體に於て兩者夫々合致すること見倣すもまた不當にあらざるべし

前表中 I は時間の補正をせざるもの II は補正をしたるものなるが I に比し II の方が遙かに合理的なる事明かなり。試料 (I) につきては先に Volhard 氏法の結果を示したるがその中 a 即ち MnSO_4 は無視せらるべき程微量なる事を假定して夫々計算すれば $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ 5.067×10^{-4} 瓦分子に對し上表の 5.09×10^{-4} 瓦分子は約 0.02×10^{-4} 瓦分子の誤差即ち稼酸量に換算して 0.04 cc の誤差あり。兩者殆ど一致するを見るべし。以上の諸事實より推斷するに $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ を分解せず従つて $\frac{C}{B}$ より $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ を算出し得べしとの予が假定には大なる誤りなきものの如し

果して然らば又次の關係を生ず

(10) に於て A', B' を以て A, B を置換し

$$A' = 2 A \times 10^4, B' = 2 B \times 10^4$$

とすれば x は直ちに $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ の瓦分子數を示すを以て今 y を以て分解する $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ の瓦分子を表はせば

$$x = b + c - y + \frac{y}{2} = b + c - \frac{y}{2} = \frac{1 + Ct}{A' + B't} \dots \dots \dots (12)$$

之の y を t に關して微分すれば

$$-\frac{1}{2} \frac{dy}{dt} = \frac{A'C - B'}{(A' + B't)^2} \dots\dots\dots (13)$$

$b + c = \frac{1}{A'}$ 及 $b + \frac{c}{2} = \frac{C}{B'}$ 及 (12), (13) の關係より次の微分方程式を得

$$\frac{dy}{dt} = \frac{B'}{A'c} (c - y)^2 \dots\dots\dots (14)$$

之によれば本反應は全く二次反應に屬すべきを知る。然してその反應速度恒數は $\frac{B'}{A'c}$ なる事を知る。この反應速度恒數を前述實驗數値より計算すれば次の如し

試料	I	II	III	IV	V	VI
$2c \times 10^4$ {I	10.18	7.42	7.726	7.644	8.310	8.342
{II	—	—	7.662	7.640	8.296	8.314
$\frac{1}{2} \times 10^{-4} \frac{B'}{A'c}$ {I	0.225	0.409	0.226	0.635	0.215	0.572
{II	—	—	0.291	0.867	0.240	0.829
温度	90°	100°	90°	100°	90°	100°

之に依つて見るに試料 (II) を除くほか各温度について大體同じ反應速度恒數を有するを知るべし

以上の理論及實驗に徴し予は前記反應式 (6) を以て正しきものとなし併せて本反應を二次反應と爲す者なり

次に (7) の反應式に就きて論せんに予が採りし條件にては H_2SO_4 及 O_2 の濃度を夫々不變と見做し得べきが故に $Mn(SO_4)_2$ 及 $Mn_2(SO_4)_3$ の濃度のみに關連して次の關係あり

$$\frac{\beta}{\alpha} \frac{(y - \alpha)}{(y - \beta)} = e^{kt} \dots\dots\dots (15)$$

但し α, β は夫々反應速度恒數及 b 及 c にて示さるべき恒數にして K は同じく α, β にて示さるべき恒數なり

予の實驗にて得たる數値を之に代入して吟味するに α, β は恒數とならずして各餘程の相違あり。よつて予は (7) の反應を認めず

次に前述 (8) 及 (9) に就きて吟味するに $Mn_2(SO_4)_3$ と見做さるべき溶液の加熱實驗に徴し又其の他の實驗數値の正確に實驗式に一致せざるに徴して多少この二反應の存在に可能性を認むれど予の實驗裝置、方法及實驗數値にては正確に之等を究むる能はざる

を遺憾とす

只定性的には其等の反應の影響の極めて小なる事を斷言し得べし

結 論

1. 重量法は少しく理論に於て不明なる點あり. 其の結果も多少異なるが故に理論と相俟つて更に攻究を要す

2. Volhard 氏法は勿論本定量法の目的に副はざれども重量法並びに容量法の正確度を推定すべき一助たるべし

3. 予が實驗したる容量法は理論的にもまた實驗的にも最も定量法として合理なり更に再録すれば先づ試料に就きその稼酸数を測り次に其の一定量につき同容量の濃硫酸を加へ 90° – 100° の恒温にて加熱し一定時の後この稼酸使用数を測る. 二つの異なる時間に就き正確に測定し得たる數値によりて一つの實驗式を作りその漸近線に相當する値を算出すれば最初の稼酸使用数と今の値の差の 2 倍は試料中の $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ に相當するが故にこの $1/2 \times 10^{-4}$ を求むれば $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ の瓦分子數となる $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ も從つて算出せらる

もし極めて正確を要せざる時は加熱温度 100° 1 時間にて誤差 1.7% (實驗試料 IV) 2 時間にて誤差 0.77% (試料 VI) の範圍にて結果を求め得べし

ただ本法の缺點とする所は (7) に式さるゝ平衡關係により濃硫酸の添加は多少試料の各成分の濃度を變じ從つて定量せられたる $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ の量は試料其儘のものより若干減少したる値に非ざるかの疑ある事なり. 然もこの疑問の難解なる事前述の如し

市販メタ磷酸(氷狀磷酸)に就て

技 手 青 山 新 次 郎

市販メタ磷酸 (Acid phosphoric (meta-)) は氷狀磷酸 (Acidum phosphoricum Glaciale) と稱し又棒狀をなすが故に棒狀 Sticks と稱せらる本邦にては普通濃厚なる磷酸を氷狀磷酸と稱すれども前記メタ磷酸を氷狀磷酸と稱するを至當なりとす

氷狀磷酸に就て研究したるものは甚少く Emil Brescius (Zeitsch. Analy. Chem. 6.18-7 [1867]) は市販の氷狀磷酸は 15.3% のナトリオンを含有する事を報告し次て A. Bettendorff (Zeitsch. Analy. Chem. 27. 24 [1888]) は氷狀磷酸中のナトリウムの定量法に關して一迅速定量法を提出したり然るに B. Prescott (J. B. 1873.229) はアメリカ産の氷狀磷酸に就きて研究し硅酸鹽を含有せずして 23-30.8% のメタ磷酸ナトリウム NaPO_3 を含有する事を報告せり但し其定量法に就ては明かにせず

余は先きに報告したるか如き方法によりて二種の氷狀磷酸に就きて定量したるにメタ磷酸 HPO_3 の含量各 50.57%, 32.66% にして是れを更に熔融する時は其品質を向上する事を得へし (72-74%) 而一例に於てはオルト磷酸の存在を認めたり

然るに遊離酸の含量は 40.78% にして且メタ磷酸の反應を呈するによりて (卵白液凝固) 本物質は主として HPO_3 , NaPO_3 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ より成り陳舊なるものはピロ磷酸・オルト磷酸鹽・重曹等を含有すへし

實 験 の 部

1. メルク製氷狀磷酸

水に全溶しメチールオレンジに對して酸性を呈し卵白液を凝固せしめ遊離のメタ磷酸の存在を證す Ca, As. の存在を認めす硝酸銀によりて白色の沈澱を生ず

a. Na 含量 (Bettendorff 氏による)

物質 1.0878 NaCl 0.3079 Na 0.12114 (11.136%)

b. 遊離酸

物質 0.9793 g を 100 ccm とし其 10 ccm を定量す (2 回) メチールオレンジにて紅

色を呈するものを黄變するには2回共 4.989 ccm にして 100 ccm の飽和食鹽水を加へてフェノールフタレインにて中和するには2回共 9.608 ccm の $\frac{1}{10}N$ -NaOH を要したり。メチールオレンジによるナトロンの消費量をメタ磷酸として計算する時は 0.03994 g にして物質に對して 40.78% に當る

c. 物質中の酸の組成

檢液(前回と同じ) 10 ccm に $\frac{1}{10}N$ -NaOH 9.608 ccm を加へて中和し置き $\frac{1}{10}N$ -AgNO₃ 24.919 ccm アルコホル 35 ccm を加へて放置し(液は中性沈澱は白色) Voihard 氏によりて定量す2回共 $\frac{1}{10}N$ -NH₄SCN の消費量 10.671 ccm にして $\frac{1}{10}N$ -AgNO₃ の消費量は 14.248 ccm なり

得たる銀沈澱を硫化水素にて分解してアルカリにて定量するに 45. ccm の食鹽水を加へてメチールオレンジにて 10.116, 10.160 ccm フェノールフタレインにて (100 ccm の食鹽水添加) 14.09 ccm の $\frac{1}{10}N$ -NaOH を要したり是を

$$\begin{aligned} x + 2y + z &= a && \text{但し } x, y, z, \text{ は } H_3PO_4, H_4P_2O_7, HPO_3 \text{ の } g \text{ 量} \\ 3x + 4y + z &= b && a, c, \text{ は } \frac{1}{10}N\text{-NaOH のメチールオレンジ及フェノールフ} \\ 2x + 4y + z &= c && \text{タレインに對する消費量 (ccm) } b \text{ は } \frac{1}{10}N\text{-AgNO}_3 \text{ の消費量 (ccm)} \end{aligned}$$

によりて計算するとき物質 0.09793 g 中の組成は

$\frac{1}{10}N$ -NaOH の消費量		
H ₄ P ₂ O ₇	7.904 ccm (フェノールフタレイン)	0.03520 g
HPO ₃	6.186 „	0.04952 „
CO ₂	0.158 „ (NaHCO ₃ として)	0.000695 „
Na		0.010906 „
計		0.096321 „

故に本物質の品質は次の如し

遊離酸 (HPO ₃ として)	40.78%
HPO ₃	50.57%
H ₄ P ₂ O ₇	35.94 „
Na	11.14 „
CO ₂	0.71 „

同一の物質を白金皿中に熔融したるに其品質は次の如くなる

遊離酸	38.65%	H ₄ P ₂ O ₇	14.20%	HPO ₃	72.82%
-----	--------	--	--------	------------------	--------

2. 本邦製氷狀磷酸

水溶液はメチールオレンジに對して酸性にして卵白液を凝固し硝酸銀によりて白色の沈澱を生ず Ca. As. を含有せず

a. Na 含量 (Bettendorff による)

物質 1.5686 NaCl 0.4797 Na. 0.1887 (12.03%)

b. 遊離酸

物質 0.8597 g を 100 ccm とし其 10 ccm を中和するにはメチールオレンジにて 4.25, 4.204 ccm (45 ccm 食鹽水添加)フェノールフタレイン (100 ccm 食鹽水添加) にて 10.35 ccm の $\frac{1}{10}N$ -NaOH を要す HPO_3 として 0.03384 g にして 59.503% となる

c. 物質中の組成

檢液 (前回と同様) 10 ccm に $\frac{1}{10}N$ -NaOH 10.35 ccm を加へて中和し $\frac{1}{10}N$ -AgNO₃ 24.919 ccm を加へたるに沈澱は黄色を帶び且液は酸性を呈したり且幾分の炭酸(?)を發生す $\frac{1}{10}N$ -硼砂液にて中和後アルコール 35 ccm を加へて放置し後定量したり (先きに報告したる如く炭酸の存在に於てはオルト磷酸は不正確なる數を得へし)

$\frac{1}{10}N$ -NH₄SCN の消費量は各 9.733, 9.792 ccm にして $\frac{1}{10}N$ -AgNO₃ の消費量は 15, 157 ccm となる得たる銀沈澱を硫化水素にて分解して定量したるにメチールオレンジ (45 ccm の食鹽水添加) にて 8.869 ccm フェノールフタレイン (100 ccm 食鹽水添加) にて 14.230 ccm の $\frac{1}{10}N$ -NaOH を要したり

故に是を總括する時は次の如し

	物質 0.08597 g 中の g 量	%
遊離酸	0.03384 g	59.503%
H PO ₃	0.02808 „	32.66 „
H ₄ P ₂ O ₇	0.03949 „	45.93 „
H ₃ PO ₄ (及 CO ₂)	0.00909 „	10.57 „
Na	0.01034 „	12.03 „
計	0.08700 „	

同一の物質を白金皿にて熔融したるものは次の如し

H₄P₂O₇ 13.52% HPO₃ 74.45% H₃PO₄ ナシ

大正十三年十二月

Bulletin

of

The Imperial Hygienic Laboratories.

Abstracts from the Original Papers.

Studies on Camphor Group. (I.) by Y. Murayama.

On the Formation of Camphor from Turpentine Oil.

The anhydrous oxalic acid and turpentine oil with the aid of catalyzers yielded the oxalate of borneol (this bulletin No. 21 and 25), which gave by saponification *d*- or *l*-borneol on the nature of the turpentine oil used. *D* or *l*-borneol gave *d* or *l*-camphor by oxidation, which had $[\alpha]_D^{25} = -15.00^\circ$ and $[\alpha]_D^{25} = -11.30^\circ$ respectively.

Formation of Camphor from Camphane-2-carboxylic Acid.

10 grams of camphane carboxylic acid were dissolved in a slight excess of dilute solution of caustic potash, gradually mixed with 30 grams of potassium permanganate, and the whole warmed on a water bath until oxidation was completed, the sublimating white krystalline substance was collected. It melted at 175° after purification, and was proved to be camphor by conversion into semicarbazone, which melted at 235° .

Preparation and Pharmacological tests of Pituitary Extract. by S. Ishikawa.

On the Electrolytic Preparation of Theophylline (Supplement). by E. Yoshitomi, K. Miyanağa and S. Yamada.

On the Electrolytic Preparation of Quinone from Toluene. by C. Fujioka and M. Kamiwo.

We have studied this problem from several standpoints.

In Summary, the lead peroxide anodes prepared on Pt wiregauzes by electrolysis of pure lead nitrate solution; no diaphragm; a temperature of $10-20^\circ$; pure 20% sulphuric acid; the excess of benzene; the current concentration of 0.5 amp. per 100ccm electrolytes; and the current density of 2 amps per 100 qcm. (one side) are the best condition.

Under this condition we have obtained 80% or more current efficiency for quinone at 30–60 minutes but then gradually the efficiency decreases to 50% or less. When, however, the current density is slightly increased, the efficiency is re-increased to 60% or more, but afterwards decreases again and so on. And thus, we can carry the electrolysis for a long time with an allowable current efficiency.

We have determined the contents of the gases produced by electrolysis and calculated the current efficiency for oxygen and quinone and consequently the total amount of oxidation of benzene and that of further oxidation of quinone.

On the Tannin-content of the Carolin Mangrove-barks. by *T. Kariyone and J. Takatori.*

Five samples of mangrove-barks, collected in Ponape of the East Caroline Islands, are analysed for tannin-content.

Name of plant	Water (%)	Tannin (%)
<i>Rhizophora mucronata</i> , L.	16.7	8.4
<i>Bruguiera gymnorhiza</i> , L.	15.7	9.8
<i>Sonneratia acida</i> , Benth.	14.6	10.5
<i>Lumnitzera coccinea</i> , W. et A.	15.4	6.0
<i>Xylocarpus granatus</i> , Koem.	14.8	8.9

Preparation of Calcium Glycerophosphate. by *S. Aoyama.*

Über die Methylierung von Brenzkatechin. von *M. Tanaka, S. Ishimasa und I. Koyama.*

Bei der Methylierung von Brenzkatechin in 20% iger alkalischer Lösung wurde die höchste Ausbeute (57.41% der Theorie) an Guajacol erzielt, wenn man 0.84 Mol Dimethylsulfat auf 1 Mol Brenzkatechin einwirken lässt. Als Nebenprodukt trat dabei 26.28% Veratrol auf und wurden 5.96% Brenzkatechin zurückgewonnen. Beim Erhitzen von je 1 Mol Brenzkatechin und festem Kali mit verschiedener Menge methylschwefersauren Kalis in einem Autoklaven auf 160°, so wird die beste Ausbeute an Guajacol (44.07%) erzielt, wenn man 2.5 Mol des letzteren Mittels anwendet.

Preparation of Benzaldehyde from Toluene by means of Electrolytic Process. by *G. Kawada.*

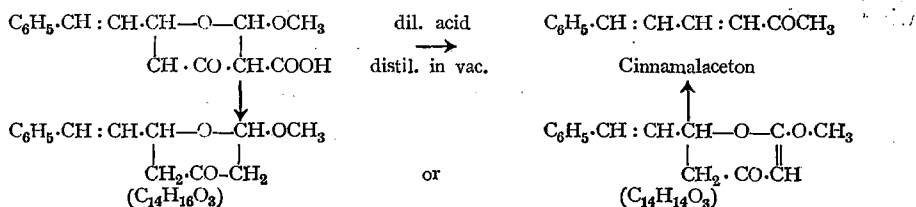
On the Preparation of Urethane. by *U. Ōyama.*

On the Preparation of Acedamide. by *E. Yoshitomi and S. Kai.*

On the Constituents of the Kawa-kawa. I. Constitution of the Kawaic Acid. by *Y. Murayama and K. Shinozaki.*

In a preliminary note on the subject one of the authors and K. Mayeda (this Bulletin. No. 24, 1924) described an acidic compound $C_{15}H_{16}O_5$ or $(C_6H_5 \cdot C_7H_7O_2)$ $(OCH_3) \cdot COOH$, which was obtained by treating kawa resin with aqueous caustic potash at ordinary temperature. Borsche and Roth (Ber. **54**, 2229) obtained a compound named kawaic acid ($C_{13}H_{12}O_3$) from kawa resin by heating it with aqueous caustic soda, which on distillation in Vacuum lost CO_2 and yielded cinnamalacetone. They considered the constitution of their kawaic acid to be $C_6H_5CH : CHCH : C(CH_3)CO \cdot COOH$ or $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$, but an attempt to synthesize it gave no definite result.

When kawaic acid of M. and S. ($C_{15}H_{16}O_5$) was treated with aqueous caustic potash at 100° a compound $C_{14}H_{16}O_3$ or rather $C_{14}H_{14}O_3$ (m.p. $175-177^\circ$) was obtained, which yielded cinnamalacetone on warming with dilute sulphuric acid. The latter was also obtained directly from kawaic acid by treating with dilute sulphuric acid or on distillation under diminished pressure. Probably the kawaic acid of Borsche (m.p. $164-165^\circ$) may be identical with the alkali decomposition product of the kawaic acid of M. and S., as the latter at first melts at about 165° , which by repeated recrystallisation attains the constant m.p. $177-179^\circ$. The authors demonstrated the chemical constitution and transformation of the kawaic acid as follows:



The further confirmation of this formula is at present in progress.

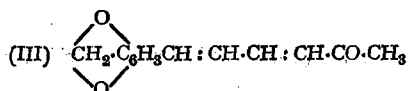
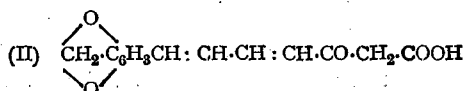
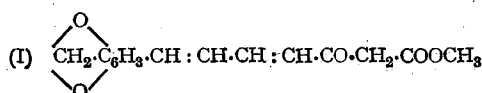
Pharmakologie der Kawa-säure aus Kawa-Kawa. von *J. Kubota und K. Shimizu.*

Die Verfasser haben an den pharmakologischen Untersuchungen über das aus Kawaharz von Murayama dargestellte Kawa-säures Natrium beschäftigt. Kurz zusammen-

menfassend wirkt es narkotisch, ähnlich wie es bei gewöhnlicher Narkotika der Fall ist. Die Dosis des Giftes, die gerade genügend ist, Narkose hervorzurufen, übt immer lähmenden Einfluss auf die Atemcentren aus.

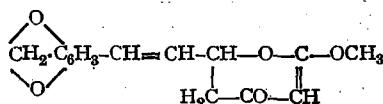
On the Constituents of the Kawa-Kawa. II. Constitution of Methysticin. by Y. Murayama and K. Shinozaki.

Winzheimer (Arch. Pharm. 246. 338) assigned to methysticin the constitution (I) and observed also when treated with alkali it was saponified to methysticinic acid (II), which by the action of mineral acids gives methysticol (III).



The authors (M. and Sh.) showed that when methysticin $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5$ was warmed with aqueous caustic soda, an isomeric compound called isomethysticin (m. p. 186°), is formed which is probably identical with the methysticinic acid of Winzheimer. By the action of mineral acids not only the isomethysticin, but also methysticin itself are converted into methysticol. An important fact hitherto overlooked is that methysticin is optically active, whereas isomethysticin totally inactive.

On the basis of these observations the authors assigned to methysticin the following constitution.



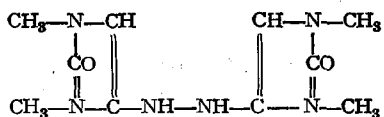
On the Preparation of Vanilline. (Supplement) by S. Aoyama, and J. Ito.

Über ein neues Zersetzungsprodukt des Halogencoffeins. von E. Yoshitomi, K. Miyanaga und S. Nagae.

Verfasser haben durch Erhitzen von 1 Mol. Bromcoffein oder Chlorcoffein mit 1 Mol. Kalilauge in Form von Normallösung während etwa 8 Stunden im Rohr

auf 140° weisse Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 321° erhalten. Dieselben enthalten kein Halogen und geben mit Salpetersäure keine, aber mit frischem Chlorwasser eine positive Murexidreaktion. Nach der Analyse kommt dieser Verbindung die Formel $C_6H_8N_3O$ zu. Diese Krystalle sind in Wasser und Alkali unlöslich, aber in Säuren gut und in heissem Wasser etwas löslich. Aus ihrer salzsauren Lösung wurden die Platin- und Golddoppelsalze hergestellt. Die Verbindung zeigt die Isonitril- und Senfölgreaktion. In eisessigsaurer Lösung entfärbt sie zutropfendes gesättigtes Bromwasser. Nach Zusatz eines Überschusses an Bromwasser wurde die Essigsäure durch Wasserdampfdestillation entfernt und durch Eindampfdestillation entfernt und durch Eindampfen der wässrigen Lösung wurden Dimethylparabansäure und Bromammonium erhalten.

Die Molekulargewichtsbestimmung der Verbindung und Analysenresultate ihres Platindoppelsalzes weisen auf die Formel $2(C_6H_8N_3O)$ hin, und es ist anzunehmen, dass ihr nach obigen Reaktionen die folgende Konstitution



zukommt.

Versuch zur Darstellung von dem mehrfach bromirten Caffein. (Vorläufige Mitteilung). von E. Yoshitomi.

Weder durch Einwirkung von Brom auf 8-Bromcafein, auch unter Anwendung von Katalysatoren (J, Fe, FeCl_3 , AlCl_3 , S), noch durch Erhitzen von 8-Bromcafein mit trockenem Brom im Rohr auf 100°, 120°, 130°, 150°, konnte Dibromcafein erfassen. Dagegen bei gleicher Operation lässt sich 7,8-Dichlorcafein leicht darstellen. Auch durch Erhitzen von 8-Bromcafein mit PBr_5 in Rohr ließ sich kein 3,8-Dibromcafein nachweisen. (Unter derselben Bedingung geht das 8-Chlorcafein leicht in 3,8-Dichlorcafein über). Die Affinität zwischen Brom und Cafein ist viel lockerer als die zwischen chlor und Cafein, so daß beim Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung von 8-Bromcafein in der Hitze das Brom durch Chlor ersetzt wird.

Im Anschluß an diesem Versuch hat der Verfasser nach seiner Methode das Bromtheophyllin, ebenso leicht wie Bromcafein und Bromtheobromin, dargestellt: 10g Theophyllin werden in einem Gemisch von 80g Nitrobenzol und 20g CCl_4 bei der Siedehitze (110°) mit Brom (Nitrobenzollösung) versetzt. Nach 2 Stündigem Erhitzen wird das ueberschüssige Brom durch einen Luftstrom ausgetrieben und Waschen mit Wasser, wird das Lösungsmittel durch Wasserdampf abdestillirt. Der Rückstand (Bromtheophyllin) bildet weisse Krystalle vom Smp. 322°.

Titrimetrische Bestimmung der Ortho-, Pyro- u. Metaphosphorsäure im Gemisch. von S. Aoyama.

Zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile im Gemisch von Ortho-, Pyro- u. Meta-phosphorsäure benutzte der Verfasser das folgende Princip.

Die neutral gemachte Lösung (50% alkoholisch) wurde mit einer bestimmten Menge $N/10$ $AgNO_3$ -Lösung gefällt, der Niederschlag scharf abgesaugt und im Filtrat der Rest der Ag -Lösung nach Volhard bestimmt, woraus man die verbrauchte $N/10$ $AgNO_3$ -Lösung (a cc) berechnet. Man suspendirt das gefällte Ag -Salz im Wasser, leitet H_2S ein und engt das Filtrat unter 40° ein. Das letztere, welches ein Gemisch von drei Phosphorsäuren darstellt, wurde zunächst Methylorange als Indicator mit $N/10$ KOH bis zum Farbumschlag titirt (b cc) und dann unter Zusatz von Phenolphthalein bis zur Rotfärbung weiter titirt (c cc). Wenn man mit x, y, z respektive die entsprechende ccm der $N/10$ KOH für Ortho-, Pyro- u. Meta-phosphorsäure bezeichnet, so ergeben ihre Werte durch Lösen der simultanen Gleichungen.

$$3x + 4y + z = a$$

$$x + 2y + z = b$$

$$2x + 4y + z = c.$$

On the Determination of the Oxidizing Solution prepared by Electrolysis of Manganese Sulphate. by C. Fujioka.

The oxidizing solution consists of mangani-sulphate $Mn_2(SO_4)_3$ and manganesepersulphate $Mn(SO_4)_2$ and slightly mixed with manganese sulphate. I have studied the solution by gravimetric and volumetric methods.

The gravimetric method depends upon Franke's proposal that when a small amount of mangani-sulphate sol. is added to a large excess of $NaOH$ sol. it does not undergo any hydrolysis and is precipitated as $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ itself. Slightly modifying this method, the oxidizing sol. was determined without any satisfactory results, and came to the conclusion that Franke's proposal was not always correct.

The volumetric determination depends upon the fact that when $Mn(SO_4)_2$ sol. is heated with conc. H_2SO_4 at 90° – 100° it decomposes into $Mn_2(SO_4)_3$ and O_2 and that $Mn_2(SO_4)_3$ does not under these conditions. According to my studies, the reaction is bimolecular and there exists the following relation:—

$$x_t = \frac{1 + Ct}{\frac{1}{x_p} + Bt}$$

where x_0 and x_t represent the titration value of the original sample and the decomposed at any time t respectively, and B and C the arbitrary constants which may be determined by any two of the Values at t . The value $\frac{C}{B}$, therefore, denotes the titration value of the decomposed sample at an infinitive time, namely the time when the decomposition is completed. If a and b represent the titration value of $Mn(SO_4)_2$ and $Mn_2(SO_4)_3$ in the original sample respectively,

$$a = 2 \left(x_0 - \frac{C}{B} \right), \text{ and } b = 2 \frac{C}{B} - x_0$$

Thus, the contents of the oxidizing sol. may be determined accurately. If the accurate result is not necessary, the sample may be heated at about 100° for about two hours and titrated; the titration value may be regarded as $\frac{C}{B}$

On the Commercial Meta-phosphoric Acid (Glacial) by S. Aoyama.
