

衛生試驗所彙報

第二十九號

內務省衛生試驗所

昭和二年三月

正 誤 表

頁	行	誤	正	頁	行	誤	正	頁	行	誤	正
165	10	恒容反應式	恒容反應式	195	12	=7.4 瓦	=7.6 瓦	224	10	[$\frac{1}{2}$ CO ₂]	[$\frac{1}{2}$ CO ₂]
"	28	MgCO ₂	MgCO ₃	"	15	CO	CO ₂	"	20	濾別液體	濾別液底體
166	3	炭酸加里	炭酸加里	"	21	5.00 : 4.14	500 : 4.4	225	5	兩程炭酸鹽	兩程炭酸鹽
"	10-14	含水晶	含水晶	"	"	5.00 : 4.33	500 : 4.33	"	第四表(乙)第二列	夾雜	夾雜
"	脚註	理學	理化學	196	13	Mrgnetia	Magnesia	"	第三列	MgCO ₃ ·3H ₂ O	MgCO ₃ ·3H ₂ O
167	23	平衡	平衡	"	17	13 及 14	13 及 14)	"	9	演算	演算
168	16	割度	割度	"	18	所見	所謂	"	10	容量	容量
171	24	$\frac{1}{2}$ CO ₂	[$\frac{1}{2}$ CO ₂]	"	19	數字	數字	"	14	KKCl	KCl
172	6	Ostwald	Ostwald	"	表右欄第二列	沸底體	液底體	225	14	MgCO ₃ ·5H ₂ O	MgCO ₃ ·5H ₂ O
"	21	平衡	平衡	197	5	[CO ₂]	[$\frac{1}{2}$ CO ₂]	"	15	四個相點	四個相點
174	1	"	"	"	11	關與したるもの	關與したるもの	226	11	KHMg(CO ₃) ₂	KHMg(CO ₃) ₂
"	3	兩者	兩種	"	17	諸言	緒言	"	第五表第二列	含水晶點	{含水晶點}
"	19	1270°	127°	"	18	相遷移	相互遷移	"	"	-17.0°	{-17.0°}
177	11	CO	CO ₂	198	3	固形	圖形	"	"	遷移點	{遷移點}
"	末行	個	固	"	6	一定に密瀾	一定に密瀾	"	"	+7.9°	{+7.9°}
178	1	一定なし	一定になし	"	15	2.73	1.73	"	第五列	COS K ₂ O	CO ₂ K ₂ O
"	15	含水晶	含水晶	"	"	1.23	1.23	"	第六列	"	"
"	20	溶解に	溶解度に	"	23	壓力表	壓力表一	"	第十列	"	"
"	第五表最右欄	水	水	199	3	含水量分析	含水量を分析	"	"	"	"
"	第六表右欄	"	"	"	8	-4.20 氣壓	4.20 氣壓	227	7	析出せざる	析出せざる
"	3	濃度……液相温度	温度……液相濃度	"	"	-1.23 "	1.23 "	"	10	酸性復鹽	酸性復鹽
"	4	液相温度	液相濃度	"	10	基礎	基礎	"	"	復鹽に合成し	復鹽に合成し
180	3	KCO ₃	K ₂ CO ₃	"	第十表	實驗算	實驗値	"	"	平衡狀態	平衡狀態
"	22	氷	水	200	2	Ostwald	Ostwald	"	12	[HCl 基の初濃度] =	[HCl 基の初濃度] =
"	23	導出口微に	導出口を微に	"	4	生したるなる	生したるものなる	"	13	=	=
181	第七表左欄	相液	液相	"	6	場合には七晝夜	場合には七晝夜	228	表第一列	[$\frac{1}{2}$ K ₂ O)] [HCl] 基	[$\frac{1}{2}$ K ₂ O)] [HCl] 基
"	8	液體底	液底體	"	"	25° 場合	25° の場合	"	3	uK ₂ O	$\frac{1}{2}$ K ₂ O
182	第八表左欄	K ₂ CO ₃ ·H ₂ O	K ₂ CO ₃ ·2H ₂ O	"	8	居らざるもの	居らざりしもの	"	22	第一象限	第一象限
"	7	C ₂ O	CO ₂	"	第十一表第一行	濾取液底體	濾取液底體	"	"	[KCl 基]	[HCl 基]
"	1	相壓	分壓	201	6	數値の合——は	數値の合——は	229	11	MgC ₄ O	MgCO ₃
183	1	曲線極めて	曲線と極めて	201	10	80° 範圍	80° の範圍	"	13	30°	30°
"	7	綜覽	綜覽	"	21	四水中性性	四水中性鹽	"	17	84 % に	84 % に
"	21	Krant	Kraut	202	4	最右端ヨリ最左端ニ至ル矢線上ニ(1)ヲ附ス	最右端ヨリ最左端ニ至ル矢線上ニ(1)ヲ附ス	230	3	方種式量, 65 %	方程式量の 65 %
184	17	Hudbuch	Handbuch	"	12	酸性復復	酸性復鹽	"	8	全相學	金相學
"	脚註	Krytallographie	Krystallographie	"	22	Hauebuth	Handbuch	"	20	氷結曲線と	永結曲線の
185	1	移行するの如く	移行する如く	203	1	物變	物質	"	25	KCO ₃ —氷	KHCO ₃ —氷
"	11	實驗上最少	實驗上ノ最少	204	5	展する	屬する	231	10	容易に	容易に
186	7	47.9 : 240.48	47.92 : 240.48	205	第二表第二列	含水	含水	"	14	事情の發現	事情の發現
"	22	1 atm の即	1 atm 即	206	3	u	$\frac{1}{2}$	232	2	溶液	溶液
187	7	83°, [$\frac{1}{2}$ MgO]	83°, [$\frac{1}{2}$ MgO]	"	4	定量	當量	"	表第八列	含水晶點	含水晶點
188	4	見做せん	見做さん	"	13	[uCO ₂] - 2[uK ₂ O]	[$\frac{1}{2}$ CO ₂] - 2[$\frac{1}{2}$ K ₂ O]	"	5	蒸氣壓に 4.57	蒸氣壓 4.57
189	1	亦推定	亦此推定	"	29	三固相	三固相點	"	15	8°	80°
"	第三表右欄	免結	免結	208	12	X + 2m - n	X - 2m - n	232	17	Clausius	Clausius
"	18	HMg, Mg (OH)·	H ₂ Mg ⁺ , Mg (OH) ₂	"	13	W + Z = -1 - m	W + Z = -1 - m	332	3	殆と大	殆と大
190	6	HCO ₃ ' = H + CO ₃ '	HCO ₃ ' = H + CO ₃ '	"	第三表第二列	[CO] - c.P	[CO ₂] - c.P	"	4	張力に 8.21	張力 8.21
"	7	[H]·[CO ₃ ']	[H]·[CO ₃ ']	"	"	Ks	K ₃	"	10	△ T ₁ = 0.50°	△ T ₂ = 0.50°
"	12	$\frac{K_1 K_2}{K_2}$ C. P	$\frac{K_1 K_2}{K_2}$ C. P	209	4	Iohuston.	Iohuston.	"	20	用ふる普通	用ふるを普通
190	13	Mg (OH)	Mg (OH)°	"	24	Q = 9649 cal	Q = 9649 Cal.	"	23	HCl ₂	(HCl) ₂
"	脚註	Johnston	Johnston	211	3	三水酸	三水炭酸	"	24	正射影點坐標	正射影點の坐標
191	7	恒數をその、	恒數をそのまゝ	212	13	何れか——	何れか——	234	3	(X-Y-Z 面) 交はる	(X-Y-Z 面) と交はる
"	11	Engel 數値	Engel の數値	213	1	全全 [$\frac{1}{2}$ MgO]	全 [$\frac{1}{2}$ MgO]	"	6	煩雜なれども	煩雜なれども
"	16	c. p	c. P	214	7	紙固相	純固相	"	22	零度に於てに	零度に於て
"	脚註	Amm	Ann	215	7	KHMg(CO ₃) ₂ + 4H ₂ O +	KHMg(CO ₃) ₂ ·4H ₂ O +	235	16	平衡固相	平衡固相
"	"	anor.	amer.	217	1	OKHCO ₃ aq.	KHCO ₃ aq.	236	2 以下	K ₂ O	K ₂ O
"	"	J. dhem	J. chem.	"	第八表第四行	該平衡	該當平衡	238	14, 26, 28	平衡	平衡
192	24	顧みて	顧みて	"	1	第二試料	第二試料	"	22	分瓶	分解
"	"	イオン認め	イオンの認	219	7	KHMg. CO ₃	KHMg(CO ₃) ₂	"	28	MgO—CO ₂	MgO—CO ₂
193	1 及 2	CP G.K cp	cP c.K cP	220	7	固相とする	固相とする	239	1 圖 7	官	管
"	9	實地演算	實地演算	"	17	圖上の信號	圖上ノ信號	"	8	營	營
"	13	平衡數値	平衡數値	"	19	MgO—CO ₂ —H ₂ O 系 CO ₂	MgO—CO ₂ —H ₂ O 系 CO ₂	"	5 "	KHCO ₃ 水の	KHCO ₃ の水
"	16	恒容反應	恒容反應	221	14	二固點	二固相點	243	" "	平衡	平衡
"	20	表につきて	表)につきて	"	17	P = (CO ₂)	P(CO ₂) =	248	3 "	兩含水	兩含水
"	22	[全 MgO] の	[全 MgO]	"	18	完定	安定	250	7 "	一氣壓	1 氣壓
194	18	C = 0.591	C = 0.0591	222	10	な求むるのみに止めたり	な求むるのみに止めたり	252	2 "	固相とする	固相とする
195	6	MgCO ₃ ·3H ₂ O	MgCO ₃ ·5H ₂ O	"	12	は移行する點	に移行する點	255	1 "	P(CO ₂) 1	P(CO ₂) = 1
"	"	Sphärolith	Sphärolith	223	3	水	水	258	4 "	P(COO ₂)	P(CO ₂)
"	"	"	"	224	9, 18	MgCC ₃ ·5H ₂ O	MgCO ₃ ·5H ₂ O	260	6 "	C ₁ D	C ₁ D ₁
"	"	"	"	"	"	數字	數字	"	5 "	C ₁ D ₂	C ₁ D ₂

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

昭和二年三月

目 次

	頁
1. 臍臓の乾燥製剤に就て	西崎弘太郎..... 1
2. 樟腦類の製造試験(第二報)	村山中義温..... 7
3. 樟腦類の製造試験(第三報)	村山中義温..... 11
4. エチールヒドロクブレイン製造試験成績	石川静逸..... 13
5. 桐油の成分エレオステアリン酸の構造	石尾正文..... 27
6. 當藥の成分	刈米達夫..... 47
7. 黄連のアルカロイドに就て 附 黄蘗のアルカロイド	村山山義温..... 61
8. 樟腦類の製造試験(第四報)バラクトボルネオール の製法に就て	村山山義温..... 65
9. バラクトボルネオールの藥理作用	久保田實..... 69
10. トルオールよりベンツアルデヒドの製造(第一報)	藤岡忠仁..... 83
11. トルオールよりベンツアルデヒドの製造(第二報)	藤岡忠仁..... 95
12. トルオールよりベンツアルデヒドの製造(第三報)	藤岡忠仁..... 107
13. オルトニトロトルオールよりアントラニール酸の 製造法(第一報)	藤岡忠仁..... 113
14. ヴェラトロールよりグアヤコール製造試験成績	田中穰..... 121
15. 合成ピロガロールの原料(2,6-ヂクロールフェノール)の製造試験	田中穰..... 127
16. グリセリン燐酸カルチウム製造試験(補遺)	青山新次郎..... 139
17. グリセリン燐酸の研究(第一報)	青山新次郎..... 141
18. グリセリン燐酸の研究(第二報)	青山新次郎..... 147
19. 樟腦の電解酸化による樟腦酸の製法に就て	河田五郎市..... 159
20. エンゲル氏の炭酸加里合成法に關する調査	高橋學而..... 165

衛生試験所彙報

第二十九號

胰臓の乾燥製劑に就て

技 師 西 崎 弘 太 郎

技 手 西 原 周 平

1. 蛋白質消化効力

余等は曩に次の方法に據り市販のバンクレアチン（米國製品）を試験せるに

試 験 方 法

カゼイン溶液 50ccm を取り豫め 40° に温め、之れにバンクレアチン 0.05g を 40° の温湯を以て洗入し、全溶を 60ccm となし、同温度に於て一時間作用せしめたる後に中性となしたるフォルマリン 20ccm を注加し、標示藥としてフェノールフタレイン溶液 1ccm を添加し其溶液微に紅色を呈するに至る迄、 $\frac{1}{4}$ ナトロン滴液を滴加して其消費量を知り又別にカゼイン溶液 50ccm を取りバンクレアチン及フォルマリンを加へ直に對照試験を行ひ、茲に消費したるナトロン滴液の量を前記の消費量より減したる ccm 數を以て消化効力を示表す（衛生試験所彙報第二十號參照）

市販品は殆んど水に溶解せず又不溶分を着色して檢鏡せるに組織の破片より成ることを實驗し、米國局方も亦其性狀の條項に於て不完全に溶解すと記載せり

由來純粹なる胰液及胰臓中にはトリプシン、アミラーゼ及リパーゼ等諸種の酵素を含有し、就中トリプシンは消化効力を有せざるプロフェルメント (Proferment) 即トリプシノーゲンの状態に於て存在し小腸より分泌するエンテロキナーゼの作用によりて其効力を發現し、又余等の實驗によれば第一表四號 B, 五號 B, 六號 B, 七號 B に就て觀る如く其効力は屠殺後に於ける時間の経過に關し、又八號 A, 九號 A, 十號 A に就て觀る如く温度に關係す、此等は盛夏の候に於ける製造に係り屠殺後實驗に着手する迄華

氏九十度内外の温に於て數時間を経過したるものなり

バンクレアチンの蛋白質消化力検定に關し改正米國藥局方(第十版)は Fuld 及 Gross 氏の方法を採用し次の如く之を規定せり

カゼイン 0.1g を 50ccm のメスコルベン中に秤取し、之に水 30ccm を加へ能く振盪して均等に浮遊せしめたる後、 $\frac{N}{10}$ NaOH 1ccm を加へ 40° の温に於て全く溶解せしめ冷後水を和して 50ccm となすへし、次にバンクレアチン 0.1g を水 500ccm に溶解し、又別に氷醋酸 1ccm に水 9ccm を加へて稀釋したる後アルコール (95 容量%) 10ccm を混和してアルコール性醋酸溶液を製すへし

然る後上記のカゼイン溶液 5ccm を試験管中に採り、バンクレアチン溶液 2ccm 及水 3ccm を和したる後、40° の温浴中に 1 時間放置し、次て之に醋酸溶液を加ふるに沈澱を生すへからす

要するに米國藥局方は 1 分のバンクレアチンを 25 倍のカゼインに作用せしめ、全く之をプロテオーゼに變化することを必要條件となすものにして、第一表中米國局方とあるは此方法に據れる成績を示すものなり

2. 乾燥製劑ノ製法

臓器の脱水には種々の方法あれとも現今一般にアセトンを應用しアルコール及エーテルに比すれば酵素の効力を弱むること尠しと謂ふ

其方法は豚の脾臓を取り脂肪其他の組織を除去し、截肉器を用ひ數回反覆して細切し成るべく均等の粥狀となしたる後、5 倍量のアセトンを加へ振盪裝置を應用して 2 時間能く振盪し濾過し、更に同容量のアセトンを加へ尙一回同一時間振盪濾過し、次てアセトン及エーテル同容量より成る混液 5 倍量を用ひ、上記の如く操作し最後に尙二回エーテル 5 倍量を用ひ振盪すへし

斯くして殆と全く脱水したる殘留物は空氣中に 1-2 時間放置したる後、更に除濕器内に於て 1-2 日間乾燥し乳鉢中に於て研磨し絹篩を用ひて篩過すれば、微に黄色を帶ふる白色微細の粉末として製し得べく、水に不完全に溶解し其味甚た佳なり

上記の方法は操作極めて簡單にして殊に實驗室内に於ける小規模製造に適す、次に本法を應用して製出したる各種製品の蛋白消化効力を掲ぐれば次の如し

第 一 表

		米國局方 $\frac{1}{4}$ NaOH消費量
第 一 號	(特に屠殺場に於てアセトン中) に浸漬して持歸りたるもの)	不 適 1.35
第 二 號	(同 上)	同 上 1.80
第 三 號	(同 上)	同 上 1.60
第 四 號 A		適 8.00
同 上 B	(Aと同一原料を折半し15°に於て24時間) 放置したる後處理せるもの)	同 上 11.50
第 五 號 A		同 上 4.35
同 上 B	(處理方法は第四號Bに同じ)	同 上 12.30
第 六 號 A		同 上 6.55
同 上 B	(處理方法は第四號Bに同じ)	同 上 11.70
第 七 號 A		同 上 7.75
同 上 B	(處理方法は第四號Bに同じ)	同 上 12.70
第 八 號 A		同 上 9.50
同 上 B	(Aと同一原料を折半し抓把したる腸粘膜少) 許を添加し研磨したる後直に處理せるもの)	同 上 13.45
第 九 號 A		同 上 10.80
同 上 B	(第八號Bと同様に處理したるもの)	同 上 13.20
第 十 號 A		同 上 12.40
同 上 B	(第八號Bと同様に處理したるもの)	同 上 13.60
第 十 一 號	(牛の腸臓を原料とし第八號Bと同様に處理したるもの)	同 上 11.90
第 十 二 號	(タカヂアスターゼ)	不 適 —

既に述べたる如くトリブシノーゲンのトリブシンに變化するに當りては、時間及温度の關係により遲速あるか故に蛋白消化効力は毎回一定せず、従ふて盛夏の候に在りては強力なものを製し得れども(第八號A. 九號A. 十號A 參照), 然らざる場合に在りては製造に著手する前相當時間之を放置するを要す(第五號B. 六號B. 七號B 參照), 然れども此場合豚の小腸より粘膜を抓把し其少許を添加し研磨したるものに在りては、トリブシノーゲンは直にトリブシンに變化するを以て別に豫備操作を施行することなく、直に強力なる製品を得へし(第八號B. 九號B. 十號B 參照)

上記 18 種の製品中最も強力なるものは第八號B. 九號B. 及十號B. にして、余等の提案せる試験法に於て $\frac{1}{4}$ ナトロソ液 13.2-13.65 を消費し米國局方に適するは勿論、其の1分を5倍の乳糖を以て稀釋するも尙能く之に適合し(米國局方は品質を一定せむか爲め乳糖混和を認容す), 強力なる蛋白消化効力を有する製品を得ることは極めて容易なり

3. 糖 化 効 力

アミラーゼはプロフェルメントの状態に於て存在せざるか故に其効力は大體に於て同一なり(第二表参照)

余等は日本薬局方ヂアスターゼの糖化力檢定法に従ひ、製品 0.05g を 40° の温に於て1時間澱粉糊液に作用せしめ、成生せる糖分(普通麥芽より製する日本局方ヂアスターゼに對照せんか爲め麥芽糖として示す)を定量すると共に、米國局方に従ひ次の方法に據り其糖化力を檢定せり

馬鈴薯澱粉 10g を採り水を加へて攪拌洗滌し 50° に於て殆ど乾燥し更に之に就き 0.5g を秤取し、漸時其温度を上昇せしめ 120° に於て4時間乾燥し無水物の量を算出す、然後上記の澱粉に就き無水物として 7.5g に該當する量を秤取し、之に冷水 10ccm を和し沸湯 190ccm を注加し更に 5 分時間攪拌しつゝ煮沸し、澄明にして均等なる澱粉糊液を得るに至るへし

斯くして得たる澱粉糊液は水を補充して原容に復したる後 40° に冷却し、之にパンクレアチン 0.3g を同温度の水 10ccm に溶解して之に加へ、此温度に於て5分時間放置するに、此際生したる稀薄溶液は其 1ccm を $\frac{N}{10}$ ヨード溶液 0.2ccm 及水 60ccm より成る混液に加ふるに藍色・紅色又は紫紅色を呈すへからず

茲に上記の方此に據りて得たる試験成績を掲ぐれば次の如し

第 二 表

		米國局方	糖 分 量	蛋白質消化力 ($\frac{N}{4}$ NaOH 消費量)
第 五 號	A	適	56.99	4.35
同 上	B (A と同一原料を折半し 24 時間 15° に放置したる後處理したるもの)	適	60.66	12.30
同 上	B に等分の乳糖を和したるもの	不 適	—	—
第 六 號	A	適	55.98	6.55
同 上	B (A と同一原料を折半し 24 時間 15° に放置したる後處理したるもの)	適	62.56	11.70
同 上	B に等分の乳糖を和したるもの	不 適	—	—
第 八 號	A	適	61.84	9.50
同 上	B (A と同一原料に抓把したる腸粘膜を添加したる後直に處理したるもの)	適	64.00	13.45
同 上	B に等分の乳糖を和したるもの	適	—	—
第十一號	(牛)	不 適	27.10	11.90
第十二號	(日本局方ヂアスターゼ第一號)	不 適	—	—
第十三號	(同上第二號)	不 適	—	—
第十四號	(タカヂアスターゼ)	適	—	—

上記の成績に據れば製品は蛋白質消化力のみならず、糖化力に於ても亦米國局方に

合す然れとも唯奇とすへきは、同局方に於てはトリブシンの効力に関する規定の頗る寛なるに反し糖化力の規定甚だ嚴にして、第八號 Bの如きは蛋白質消化力の點に於て5 倍の乳糖を以て稀釋し得るゝに反し、糖化力の場合には僅かに同量の乳糖を以て稀釋し得るに過ぎず、其他の製品に在りては此場合不適品にして米國局方は重きを糖化力に措き、蛋白消化力の檢定は單に之を麥芽又は其他より製する植物ヂアスターゼより區別せむとするに在るか如しとす

結 論

以上の試験成績に就き其要點を掲ぐれば次の如し

- 1.) 膵臓より乾燥製剤を製するには、豚の膵臓を原料となしアセトン脱水法に據るを可とす、此方法は甚だ簡單にして實驗室内に於ける小規模製造に適す
- 2.) 膵臓中にトリブシンはトリブシノーゲンの状態に存在し、其變化は上文に詳説するか如く時間及溫度に關するか故に、製品の蛋白質消化効力は毎に一定せず
- 3.) 然れとも此關係に注意するか、又は膵臓に抓把したる小腸の粘膜少許を添加したる後、直にアセトンを用ひて處理すれば強力なる製品を得べく、余等の得たる最も強力なる製品は5 倍の乳糖を以て稀釋するも尙ほ能く米國局方に適す
- 4.) アミラーゼはプロフェルメント (Proferment) の状態に存在せざるか故に、製品の糖化力は略一定す

米國局方に於ける糖化力の規定は、蛋白消化力のそれに比し甚だ嚴格にして、余等か得たる最強のものと雖も等分の乳糖を以て稀釋し得らるゝに過ぎず

樟腦類の製造試験(第二報)

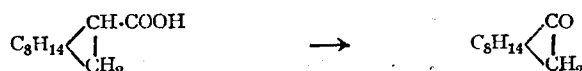
カムファン-2-カルボン酸エステルより

一新カムフォカルボン酸の生成

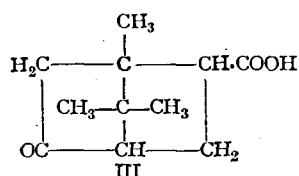
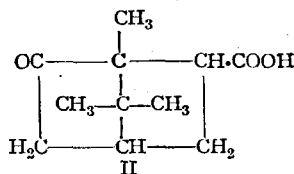
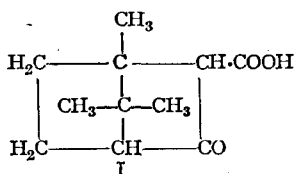
技 師 村 山 義 温

技 生 田 中 振 爾

カムファン-2-カルボン酸をアルカリ性過マンガン酸加里溶液にて酸化する時は樟腦を生す¹⁾



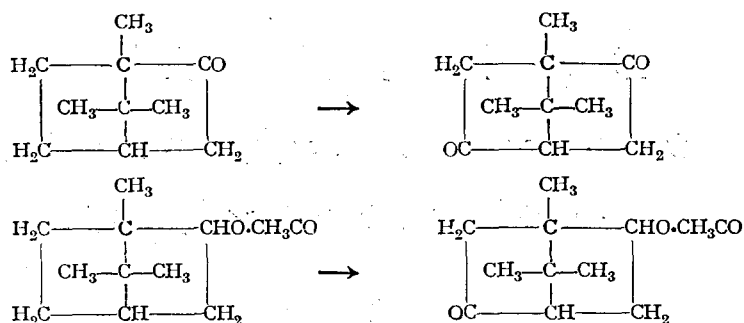
此カルボン酸をエステルとなし、氷醋酸溶液にしてクロム酸を以て酸化し、之をセミカルバツォンとして精製して後鹼酸化し、更に酸を作用せしめて酸化物を遊離せしめ、之れをカムファン-2-カルボン酸エステルより生成すへき次の3式



と比較し余等の得たるものは融點 185° にして I と異なり且つ龍腦の醋酸エステル又は樟腦を醋酸及クロム酸にて酸化し次表に示す如くバラの位置にカルボニール基を生せしめたる如き既往の研究²⁾に徴し之れを III の式即バラカムフォカルボン酸なりと考ふるを至當なりとしエビ樟腦バラカルボン酸と稱せんとす。

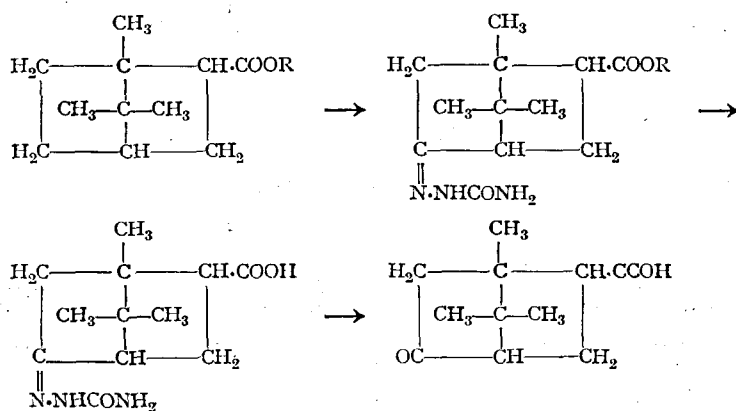
¹⁾ 藥學雜誌 大正 14 年, 882. 本彙報第 27 號 1

²⁾ J. Bredt: Journ. f. prakt. Chem. **106**, 336, (1923).



エビ樟腦バラカルボン酸製造の順序は次の如し

カムフェン-2-カルボン酸を第一報の場合の如く製し、メチール、エチール、イソプロピールエステルとし、氷醋酸溶液にて無水クロム酸を加へて酸化し、酸化物を常法により鹽酸セミカルバチッド及醋酸曹達にてセミカルバツォンを製したり（メチールエステルセミカルバツォンの融點 215°, エチルエステルセミカルバツォン 213-214°, イソプロピールエステルセミカルバツォン 195-197°。其の分析により 1 個の CO の入りたることを確め、此のエステルのセミカルバツォン（主にエチールエステルを用ひたり）を鹼化して酸のセミカルバツォン（融點 231°）とし、之れを更に鹽酸と處理してエビカムファカルボン酸となせり。此物は無色多面體の結晶にして融點 185° なり。カムフェン-2-カルボン酸エステルよりエビ樟腦バラカルボン酸生成の順序を表記すれば次の如し。



實 験 之 部

(1) カムフェン-2-カルボン酸

テレピン油([α]_D + 13.75°)に乾燥鹽酸瓦斯を通して得たる鹽酸ビネン[融點 131°,

$[\alpha]_D + 7.50^\circ$ (10% アルコホル溶液)] 50g にマグネシウム 7g, ヨードメチール 1cc, 無水エーテル 100cc を用ひ前回の如く¹⁾ グリニヤール反應によりカムファンカルボン酸を製す. 得量 58%, 融點 $79-81^\circ$, $[\alpha]_D - 5^\circ$ (10% アルコホル溶液). 此のカムファンカルボン酸の旋光度は鹽酸ピネンの旋光度に相反す(前報告にては $[\alpha]_D - 7.00^\circ$ の鹽酸ピネンより $[\alpha]_D + 4^\circ$ の酸を得たり

(2) カムファン-2-カルボン酸エステル

カムファンカルボン酸を計算量のアモニア水に溶解し、之れに硝酸銀溶液を加へて酸の銀鹽を析出せしめ、水にてよく洗滌し、乾燥し、此約半量のヨードメチールを注意して加へ、適當量の無水エーテルを加へ、約 5 時間温め、濾過し、エーテルを蒸發し、減壓にて蒸溜す. 沸點 $106-112^\circ$ (4mm). 同様の方法にてヨードエチールを用ひてエチールエステル[沸點 $110-115^\circ$ (7mm)]. イソプロピールヨヂドにてイソプロピールエステル[沸點 $155-157^\circ$ (3mm)] を得たり.

(3) カムファン-2-カルボン酸メチールエステルの酸化

カムファンカルボン酸メチールエステル 10g を空氣冷却管及攪拌装置を具へたる三頸コルベンに入れ、氷醋酸 100g を加へ、無水クロム酸 30g を攪拌しつつ少量づゝ加へ温度 80° を越えざる様注意し、全部加入後約 15 時間 $70-80^\circ$ に温め、クロム酸の全部變色後醋酸を溜取し、殘液を炭酸ナトリウムにて中和しエーテルに振取し、エーテル溶液よりエーテルを溜取するときは油狀物質を残す. 此油狀物質に約半量の鹽酸セミカルバチド及 $\frac{1}{2}$ 量の醋酸曹達及適當量の酒精を加へて約 3 日間放置し、後水蒸氣蒸溜によりて不變のエステルを溜取し、殘留液を温時濾過して放置するときは漸次にセミカルバツォンの結晶を析出す. 之れをアルコールより再結晶するに小鱗片狀の結晶にて、 215° に熔融したり. 此物は比較的水に溶け易く、前記エステルを除ける蒸溜コルベン中に存する樹脂狀物を水にて煮沸し放冷するときは少量のセミカルバツォンを得へし. 此物はエビ樟腦バラカルボン酸メチールエステルのセミカルバツォンなること次の分析數の示すか如し.

物質	0.1158 g	CO ₂ 0.2467 g	H ₂ O 0.0827 g	C% 58.1	H% 7.99
„	0.1829 g	N 25.2cc	762.2mm (24°)		N% 15.42

¹⁾ 藥學雜誌. 大正 14 年, 882. 本藥第 27 號 1

計算数 $(C_{13}H_{21}O_3N_3 \text{ として})$ N% 15.73 C% 58.43 H% 7.87

同様の方法にてエチルエステルを酸化したるもの、セミカルバツォンは顕微鏡的柱状にして、融點 213-214° なり。其得量 24 % なり。

物質 0.1293 g N 16.9 cc 763.1 mm (23°) N% 14.72
計算数 $(C_{14}H_{23}O_3N_3 \text{ として})$ „ 14.95

又イソプロピルエステルの酸化物より得たるセミカルバツォンは小塊状にて、融點 195-197。なり。

物質 0.1258 g N 15.9 cc 761.5 mm (23°) N% 14.21
計算数 $(C_{15}H_{25}O_3N_3 \text{ として})$ „ 14.24

(4) エピカムフォバラカルボン酸セミカルバツォン

(3) の方法により得たるエステルのセミカルバツォンを過量の 10 % アルコホル性苛加性里液と混和して約 30 分間重湯煎上に温め、後アルコホルを蒸散せしめ、水を加へて濾過し、鹽酸々性となし酸を析出せしめ、之れを多量のアルコホルより再結晶するに融點 231° を示せり。此物は無色光輝ある小板状の結晶にして、得量 30 % なり。

物質 0.1230 g N 18.7 cc 766 mm (24°) N% 17.1
„ 0.1160 g CO_2 0.2414 g H_2O 0.0824 g C% 56.76 H% 7.95
計算数 $(C_{12}H_{19}O_3N_3 \text{ として})$ N% 16.6 „ 56.92 „ 7.51

(5) エピカムフォバラカルボン酸

(4) の酸セミカルバツォンを 30 % 鹽酸と共に重湯煎上に約 1 時間熱し、放冷し結晶を析出せしむ。得量 60 %。これをアルコホルより再結晶すれば無色多面體なり。融點 185°, $[\alpha]_D \pm 0$ なり。

物質 0.1237 g CO_2 0.3067 g H_2O 0.0965 g C% 67.62 H% 8.73
計算数 $(C_{11}H_{16}O_3 \text{ として})$ „ 67.35 „ 8.16

(大正 14 年 10 月)

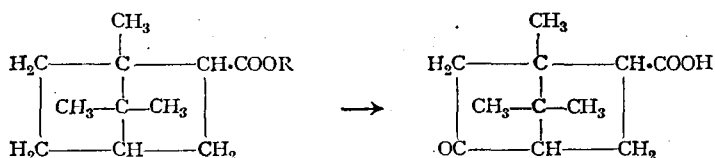
樟腦類の製造試験(第三報)

鹽酸ピネンより一新クロール樟腦の生成

技 師 村 山 義 温

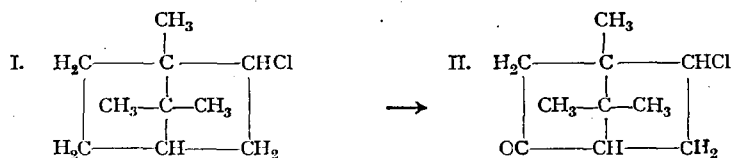
技 手 在 原 長 藏

カムフェン-2-カルボン酸エステルを酸化してエビ樟腦バラカルボン酸を得たることは既に前文にあり。



これと同様に鹽酸ピネンを氷醋酸溶液に於てクロム酸にて酸化するときはセミカルバツォン(融點 240-241°) 及オキシム(融點 192-193°)を與ふる一種のケトン(融點 159°-160°)を生し、其分析によりクロール樟腦の異性體なることを確め、且つカムフェン-2-カルボン酸の場合の如く CO の位置は Cl に對してバラの位置なること次 (II) に示すか如く、從つてバラクロールエビ樟腦と稱すべきものとす。

これが確證並びに他の性状に關しては目下尙研究中なり。



實 験 の 部

(1) 鹽酸ピネンの酸化

内容 1L の三頸コルベンに氷醋酸 200cc と無水クロム酸 120g とを容れ、之を攪拌しつゝ鹽酸ピネン 50g を毎回 3-4g つゝ數次に加へ其温度を 30° 以上に上昇せしめざる様注意し、全量を加へたる後放冷し、後常温にて約 3 時間攪拌し、次に 40-45° にて 2 時間、終に 90° にて 2 時間反應せしめ、緑色の反應成績物を氷塊を浮へる水 3L 中

に注入し、攪拌し、析出せる酸化物と不變の鹽酸ピネンとの混合物を吸引濾過し、濾器上の結晶を採集乾燥し粗製クロール樟腦を製す、此物は此儘にては熔融點 125° – 135° を示し、常法に従ひ其 5g よりセミカルバツォンを製し水蒸氣蒸溜によりて區分するにセミカルバツォン 2.2g と不變の鹽酸ピネン 2.1g とを得たり。故に約半量は酸化物と見做し得べく、50g の鹽酸ピネンより 32g の粗製酸化物を得たる成績に徴し約 32% の酸化成績體を得たる計算となる。

(2) バラクロールエビ樟腦のセミカルバツォン

(1) の粗製酸化物 3g を氷醋酸 4cc に溶解し、之に鹽酸セミカルバチッド 2.5g, 醋酸曹達の飽和水溶液を混和し、1 晝夜常溫に放置し、水を加へて結晶を析出せしめ、吸引濾過し、素焼板上に乾燥したる後純アルコールより再結晶す。小針狀の結晶にして、融點 240 – 241° なり。

分析

(1) 物 質	0.1277g	N 19.8 cc	756mm (23°)	N%	17.29
(2) „	0.1264g	„ 19.7 cc	759mm (22°)	„	17.54
$C_{11}H_{18}N_2ClO$ として計算數				„	17.25

(3) バラクロールエビ樟腦のオキシム

(1) の粗製酸化物 5g と鹽酸ヒドロキシルアミン 5g, 醋酸曹達 7g の水溶液を混和し、之に純アルコール 80cc を加へ、約 2 時間煮沸し、後水を加へてオキシムを沈澱せしむ。之を濾過乾燥し、アルコールより再結晶したり、融點 192 – 193° 。

分析

(1) 物 質	0.1266g	N 7.9 cc	764mm (24°)	N%	7.00
(2) „	0.1487g	„ 9.7 cc	763mm (24°)	„	7.31
$C_{10}H_{16}NClO$ として計算數				„	6.95

(4) バラクロールエビ樟腦

(2) にて得たるセミカルバツォンに計算量以上の飽和樟酸溶液を加へ、約 2 時間煮沸し、之に水蒸氣を通し蒸溜し、受器中の白色結晶物を採集し純アルコールより再結晶す。此物は白色結晶塊にして、融點は 159° – 160° なり。

分析

物 質	0.1385g	CO_2 0.3289g	H_2O 0.1030g	C% 64.76	H% 8.32
$C_{10}H_{15}ClO$ として計算數				„ 64.34	„ 8.04

大正 14 年 10 月

エチールヒドロクプレイン製造試験成績

技 師 石 川 静 逸

囑 託 荒 田 初 造

キニーネ誘導體中エチール炭酸キニーネ、エチールヒドロクプレイン、キニーネ炭酸エステル等は醫療上比較的重要なる位置を占むるものなりと認めらる。而してエチール炭酸キニーネは既に日本藥局方に收載せられ之れか製造方法に就きては大阪衛生試験所に於て試験を遂げ大正六年三月五日官報上に之れか成績を發表する處ありたり。爾餘の二品に就きては未だ製造方法の報告せられたるものなし。

本邦に於けるキニーネ及其鹽類の製造は殆んど完全の域に達し其品質に至りても寧ろ外國製品を凌駕するものを製出し得るに至りたる現今にありては之れか製造と關聯し其誘導體の製造に就きても留意するの要あるへしと認め之れか製造試験を行ふこととしたり。而して茲には先づエチールヒドロクプレインの製造方法に就き陳述する處あらんとす。

エチールヒドロクプレインは獨逸チムメル會社の特許製品に屬し一にオプトヒンと稱す本品は肺炎菌に因する諸種の疾病に特効ありとして稱用せられ其鹽酸鹽は特に眼科に於て點眼藥又は膏劑として角膜潰瘍の治療上缺くへからざる藥品なりと稱せらる。而して内用藥としては主として不溶解性なる遊離鹽基を使用す之れ其鹽酸鹽は極めて易溶性なるか爲め時に強度の視力障礙を惹起することあるか爲なりと云ふ。

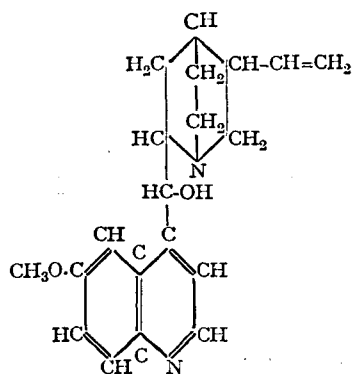
キニーネを原料に供し本品の製造を行ふには先づキニーネに水素を附加し之れをヒドロキニーネに變せしめ次てメチール基を除去したる後エチール基を以て之れに代らしむるものなり。右の行程は之れを適宜相前後して行ふも同一の成績物を得へしと雖も本報告に於ては右の順序に従ひたるものなり以下左の三項に分ち行ひたる試験の成績を陳述すへし。

1. ヒドロキニーネの製造
2. ヒドロクプレインの製造

3. エチールヒドロクブレイン及鹽酸鹽の製造

1. ヒドロキニーネの製造

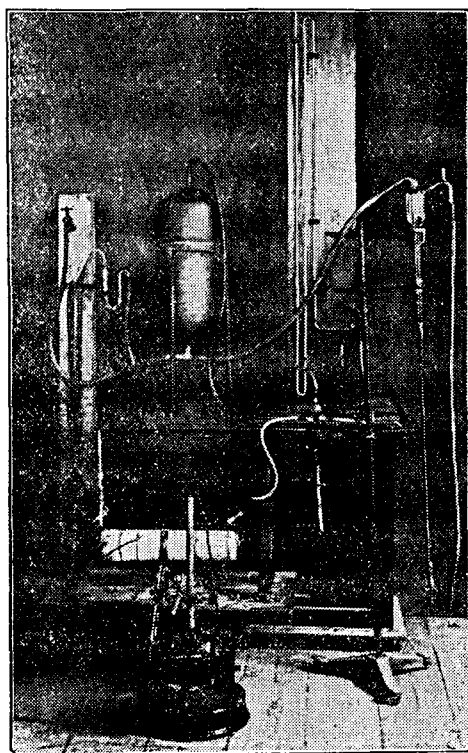
キニーネは次に示すか如く其構造二つの基核より成る。而してキノリン核に於ては



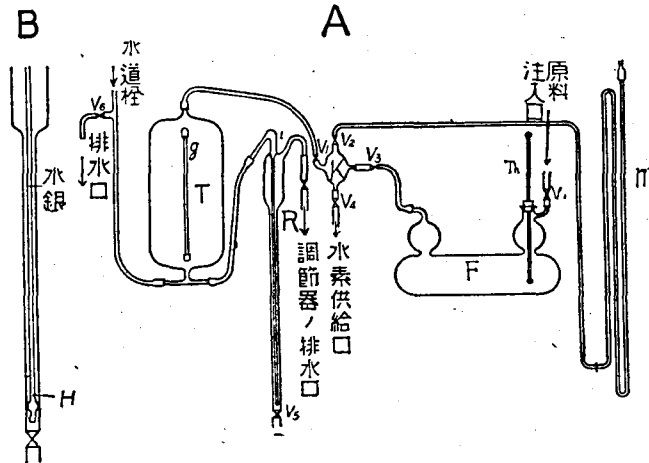
一個のメトキシール基を有し他は不飽和炭素原子を有する側鎖を保有す。ヒドロキニーネの製造は此側鎖に水素を附加飽和せしむる操作にしてチムメル會社特許第 234.137 號に據ればキニーネの鹽酸性水溶液にパラヂウムを觸媒として水素を作用し飽和せしむるものなり。然れ共パラヂウムは其價格甚た貴き故に之れに代ふるに稍安價なる

白金を用ひ此操作を完了せしめんと欲し豫め種々の盲驗を行ひ結局白金を以て良く此目的を達し得べく且つ觸媒たる白金は之れをコロイド溶液として使用する時は白金黒を用ふる場合に比し遙かに僅微の量を以て充分なることを確めたり次て實際の製造に當り適用すべき原料溶液の濃度及白金コロイド液の使用量並に之れか調製法等を決定せり。而して本條の製造試験に適用すべき裝置（接觸還元裝置）には幾多の形式ありと雖も茲にはスキタ氏の裝置を以て適當なりと認め之れを採用し使用上便宜の爲め少しく變形を施したるものを使用せり。此裝置は水素壓力調節器を具へ操作中自動的に水素の壓力を一定度に保たしめ得るものにして第 1 圖に示すもの即ち之れなり尙説明上便宜の爲め簡單なる配列圖を示すこと第 2 圖 A の如し。而して T は g なるゲージグラスを有

第 1 圖



第 2 圖



する水素タンクにし
て内容約 5ℓ とす其
下部 2 管に分れ一は
水道栓並に排水口に
接続し一は R なる圧
力調節器に連続せり
上部にあるは 4 個の
分枝を有する硝子球
K の 1 管に連り K の
他の 3 管は水素供給
口、壓力計 M、反應

壺 F に接続す F 壺は内容約 0.5ℓ にして周圍に電氣加温裝置を施し反應中内容物を温
むるの用をなさしむ Th は寒暖計なり。而して圖 B は調節器の下部を擴大して示した
るものなり。

本器を使用して操作を開始するには先つヴァルブ V^2, V^3 を閉し水道栓を開きてタ
ンク T に水を全滿し其水 V^4 より逃出するに至らば水道栓を密閉し水素供給口に發生
器を接続し水素瓦斯を發生せしめヴァルブ V^6 を開くときは水素は之れより T 内の水
を排出して之れに代る然る後適當なる時期に於て V^6 を閉し水素の發生を止め次でヴァ
ルブ V^1 を閉つへし。タンク内に水素の充填を終らばヴァルブ V^3, V^7 を開き原料注入口
より還元に附すべき溶液を注入したる後再び水素供給口に發生器を接続して水素瓦斯
を導入し F 壺内の空氣を排除したる後ヴァルブ V^4, V^7 を閉し V^1 を開放すれば準備全
く完了せるものなるを以て水道栓を開くへし然るときは水は先つタンク T 内に入りて
水素瓦斯を壓縮す此際 V^2 を開きメーター M に由り裝置内壓力の高低を觀測す。壓力
調節器 R は此際其動作を營むものにして本器の管狀を爲せる部分は第 2 圖 B の如き
二重管をなし内管は下端に近き部分に於て外管と熔接せられ其尖端 V^6 (調節器内の水
銀を排出するとき用ふる辨なり) を有するゴム管に由り密閉せらる而して其外管との
熔接部の稍上方の一侧に外管内に通する小孔 H を有す而して此管は其全長約三分の

二の高さに至るまで水銀を盛り、水道栓の開かるゝや水は先づタンクT内に入り水素瓦斯を押し一定の壓力を保たしめ其壓終に調節器内に存する水銀柱の壓に打ち勝つに至らば水道水はT内に流入することなく直ちにi管を経て水銀を壓下し終に小孔より外管に迸出し次で水銀層を突破して調節器の排水口より流出す。斯くしてT内の水素が漸次物質の爲め吸収せらるゝに従ひ水道水は自らT内に流入し絶へず之れが壓力の補填を營み休止することなし此作用を爲さしむる水道の水量は調節器の排水口より絶へず細線狀をなして排出せらるゝ程度を以て適當とす。斯くしてF壺を振盪しつゝ一定壓の水素を作用せしめ終に物質の水素吸収作用止息するに至らしむ但し本器の使用に當り水素瓦斯の壓力は調節器内の水銀の高さ及流入せしむる水道水の量並に調節器排水口開き方の多少（例之同高の水銀柱に於て行ふ場合にありても水道栓の開きを大にし排水口より迸出する量を少なからしむる時は比較的高壓に之れを調整し得るか如し）に據り定まるものなるか故に運用前豫め自己の欲する壓力に應じ其條件に適應する準備を必要とす。而して東京市現在の水道壓を以てするに約2氣壓迄は任意の調節を行ひ得る見込あり。

接觸還元を行ふに當り茲に附與せらるゝ水素の壓力並に反應液温の高低は蓋し反應の進行上に至大の關係を及ぼすものなりと思惟せらる今本裝置を使用し製造試験に入るに先たち此等の關係を明かにして以て試験遂行上の便宜に供せんとし二三の實驗を行ひたり。

此實驗に於ては毎回無水硫酸キニーネ 5g を用ひ稀硫酸溶液となし白金コロイド溶液を添加して試験に附したるものにして其溶液の割合コロイド液の量並に調製方法等は先に陳述したる豫備試験に由り決定せる處に據れり即ち次の如し。以下本文試験の全體に涉り記載する處の原料並に製品得量等は何れも無水物としての數量を示すものなり。

(甲) 硫酸キニーネ溶液

硫酸キニーネ 5g を日本藥局方稀硫酸 10 ccm 及水 50 ccm の混和液中に溶解せしめて調製す。

(乙) 白金コロイド液

白金コロイド液は次に記述する方法に據り毎回新に調製す。

其法は内容約 200 ccm の細口共栓硝子壺に水 30 ccm を取りアラビアゴム末 0.02 g を溶解したる 後日本薬局方稀硫酸 5 ccm を加へて 強酸性となし之れに 鹽化白金溶液 (1:20) 0.25 ccm を添加し約 40° の温を與へ細微なるマグネシウム粉末少許(約 0.01 g) を加へ密栓してマグネシウム末の全然溶解するに至る迄振盪してコロイド溶液を得るにあり。

白金コロイド液の製法には從來諸法あり而して其活性の強弱は製法の如何に由り各相異なるものゝ如し。本文製造試験は硫酸々性水溶液に於て水素の附加を行ふものにして且つ水溶液中微量の無機鹽類を夾雜するも何等の支障なきに鑑み特に其製法簡單にして比較的活性に富めるコロイド溶液を得るの利あるを認め以上の方法を採用したる所以なり。

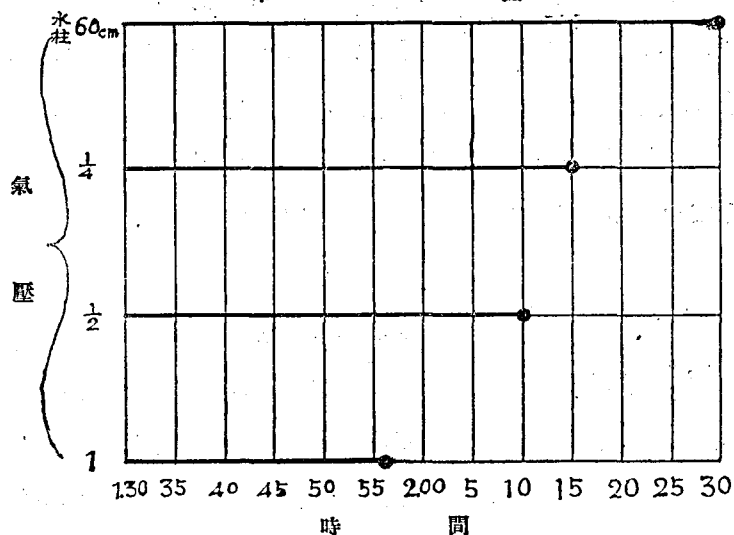
實 験 の 方 法

此實驗は右の甲乙兩液を合併し前に記述したる装置の F 壺に容れ T 内に水素瓦斯を充填し且つ装置内の空氣を排除し終らは水道栓を開きて一定の壓を保たしめたる後 F 壺を絶へず振盪しつゝ水素吸收作用を營爲せしめ反應の終了に至る迄の時間を測定したるものなり。而して反應の終否は次の方法に據り之れを判定せり試みに反應中其初期に於て第 2 圖の V^1 を閉し壓力計を注視するときは F 壺内の水素は物質の爲め吸收せらるれともタンクより水素の補給を絶たれ居るか爲め壓力計の示度次第に下降すへし其速度は 1 分間約 3-4 cm にして明かに水銀柱の下降する有様を認識し得る程度なり以後反應中時々此操作を反覆して試むるに漸次に水銀柱下降の速度を減し一定時の後には數分時間を経るも壓力計毫も下降を示さざるに至るへし之れ即ち反應の終了を告げたるものなるか故に更に念の爲め F 壺の内容物 2-3 滴を試験管に取り水を加へて稀釋し過マンガン酸カリウム溶液 1-2 滴を加へ紅色の持續することに由りて水素附加作用の完了を確認す。

以下前記の方法に據り遂行したる實驗成績を圖表となし之を列舉すれば次の如し。

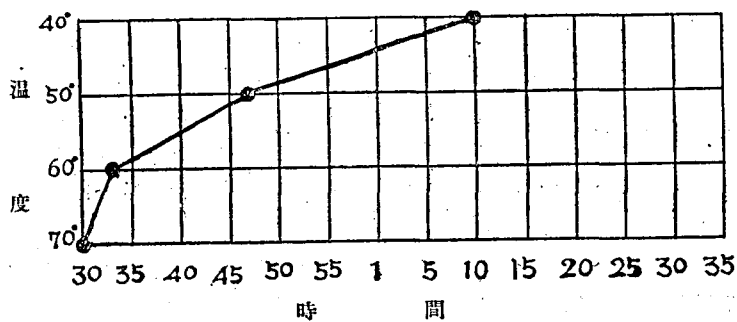
1. 室温 (20°) に於て異なる氣壓の下に水素附加法を行ひたる場合反應の終了に要する時間。

第 3 圖



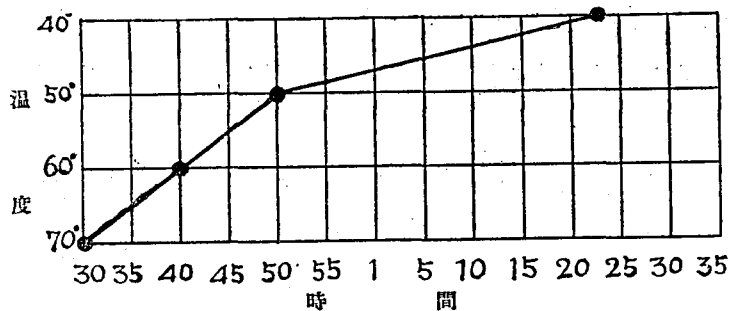
2. $\frac{1}{2}$ 氣壓の下に種々の異なる温度に於て水素附加法を行ひたる場合反應の終了に要する時間.

第 4 圖



3. 1 氣壓の下に種々の異なる温度に於て水素附加法を行ひたる場合反應の終了に要する時間.

第 5 圖



以上試験の成績に據れば水素の附加法に際し附與する處の水素壓及溫度の高低は反應終了の速度に大なる影響あり就中溫度に於ては之れか上昇に従ひ反應の終了を速かならしむること著明なるを認めたり。此成績に鑑み以下實際の製造に當りては水素の壓力を1氣壓とし 50-60° の溫を用ひて施行するを最も便宜なるへしと認め之れに従ふことに決定したり以下其成績を記述すへし。

前記第2圖のF 壺は一仕込として硫酸キニーネ 20 g 迄は之れを處理し得へし即ち之を先に記述したる豫備實驗の條項に示せる割合の溶液となし之れに相當する白金コロイド溶液を添加したる後1氣壓の下に 50-60° の溫に於て水素を作用せしむること亦先に記述したる處に同し。然るときは水素の飽和約1時間内外にして止息するに至るへきを以て放冷の後F 壺内の液は之を分液漏斗に移し2%過マンガン酸カリウム溶液數滴を添加し紅色の持續を認めたる後炭酸ナトリウム溶液を加へ強アルカリ性となし適量のエーテルと共に振盪しヒドロキニーネを轉溶せしめエーテル層を分離す。此際コロイド狀をなせる白金は炭酸ナトリウムの爲めに沈澱せられたるマグネシウム又はマンガン等の沈澱に伴ひ濾過し得へき形となりエーテル分離後の水液中に存するか故に之れを濾取するか又は此殘液を蒸發に附し殘渣に就き容易に白金分を回収し得へし。ヒドロキニーネを含有するエーテル分は適量の稀硫酸と共に反覆振盪して水液分を分離し炭酸ナトリウム中和法に據り硫酸ヒドロキニーネとして析出せしめ濾收乾燥に附す。茲に得たる硫酸ヒドロキニーネは殆んど純粹なる結晶をなし直ちに後段の製造に適用し得へきものにして其得量は毎回殆んど理論數に近く硫酸キニーネ百分に對し百分又は百分強の硫酸ヒドロキニーネを得へし。

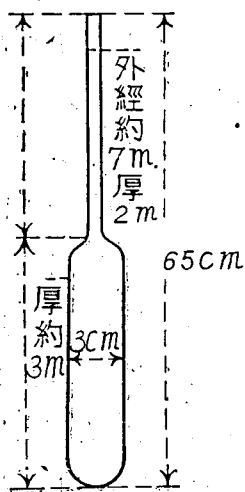
2. ヒドロクブレインの製造

本條に於ては前段に於て得たるヒドロキニーネのヒノリン核に保有するメチール基驅除の操作を行ふものにしてヘッセ氏の方法を最も便益なりと認め之れに従ひたり此方法はヒドロキニーネを強鹽酸と共に熔閉硝子管内に加熱しクロールメチールとして之れを除去するものなり。蓋し實際の製藥に當り熔閉管の使用は自ら仕込量に制限を生し一時に多量の物質を處理し難く且つ又經濟上に於ても缺くる處なきに非らずと思考せるを以て之れに代るへき適器を得んと欲して種々物色する處ありと雖も不幸にし

て其目的に添へる良器なく暫らく硝子管の使用を以て満足せざるへからざるに至れり依て仕込量に於ては硝子管の使用數量を増す事に由り之れを補ひ而して硝子管は反覆使用して以て經濟上の不利を緩和するの方針に従ひ試験を施行することゝなせり。

茲に使用する硝子管は内地製良質の硬管を撰み圖示するか如き形狀となせり此硝子管を用ふるときは硫酸キニーネ 15 g 迄の仕込は極めて安全に作業を遂行し得べく且

第 6 圖



つ其熔閉開管共に細き部分に於て行はるゝか故に操作容易にして仕事の完全を期し得べく熔閉開管の度毎に管長の減耗少きか故に永く使用を反覆し得るの利あり。

實際の試験に於ては硫酸ヒドロキニーネ 45 g 宛を使用したり即ち先づ之れを比重 1.25 の鹽酸 225 ccm に溶解し 3 個の硝子管中に均分し其尖端を熔閉したる後操作中萬一何れかの硝子管の内壓に堪へずして破裂に至るか如き場合ありとも累を他管に及ぼさゝらしむるの用意として豫め長さ約 65 cm 直徑約 4 cm の金屬製圓筒内に納め硝子管の太き部分を没するに足る丈の油を注入し更に之れを油浴中に

挿入し溫度を 140-150° に達せしめ加熱を持続すること 8 時間後放冷し硝子管を開きて内容物をベッヘル中に取り約 1 l の水を以て稀釋し氷塊を浮へ冷却しつつアムモニア水を注加しアルカリ性となしヒドロクブレインを沈澱せしめ暫時放置するの後吸引濾過に附し充分母液を去り少許の水を以て良く洗滌し扁平なる器に移し低温に於て殆んど乾燥せしめ然る後 100° の溫を用ひて充分乾燥するに至らしむ。茲に得たるヒドロクブレインは帶黃色輕鬆なる無晶形の粉末にして 168-170° に於て熔融し直ちに後段の原料として供用するを得へし數回の試験に於て得たる成績の平均を掲ぐれば次の如し。

ヒドロクブレイン製造試験成績

硫酸ヒドロキニーネ使用量	45 g
ヒドロクブレイン得量	34.3 g

以上試験の成績に據ればヒドロクブレインの得量は硫酸ヒドロキニーネに對し 76.2% にして理論數の 91.6% に相當せり。

3. エチールヒドロクブレイン及鹽酸鹽の製造

エチールヒドロクブレインの製造

本條は前文に於て得たるヒドロクブレインにエチール基挿入の操作を行ふものなり。而して最初先づ獨逸バイエル會社特許法第 189,843 號に據りニトロゾヂエチール尿素を使用しエチール化を行ふ方法を試みたり此方法に據るときは反應の進行極めて圓滑且つ緩和に行はれアルカロイド類のアルキール化法として頗る適當なるを認めたりと雖も本品は之れを自ら製出するも亦市販品を購入して使用するにありても其價格甚た不廉となり使用困難なるの概ありて終に多少の缺點を忍び價格比較的低廉なるブroomエチールを使用して製造試験を行ふことに決定したり。而して又エチール基の挿入に當り使用せらるゝ溶劑は無水アルコールを以て普通なりとすと雖も本製造試験に於ては特にアセトンを用いて之れに代へたり是れ茲にアセトンを使用するときは無水アルコールを使用した場合に比し著しくエチールヒドロクブレインの得量を良好ならしむることを實驗したるか爲めなり以下其方法を記述すへし。

此試験に於てはヒドロクブレイン 20 g を一回の使用量としたり先づ之れをコルペンに取りアセトン 300 ccm 及苛性カリ約 4 g (細かに粉碎し含量に據り 1 分子量を秤取す)を加へ水浴上に加温するときはヒドロクブレインはカリウムと結合しアセトン中に溶解するか故に之れを内容約 500 ccm のリントネル氏加壓壺内に移し次でブroomエチール 7 g (1 分子量)を加へ密閉して 50-60° の温を有する水浴中に沈め加温すること 1 時間の後放冷し析出せるブroomカリウムを濾去し水約 100 ccm を加へ更に稀硫酸を以て酸性となし蒸餾してアセトン分を去りたる後之れを分液漏斗に取りナトリオン鹵液を加へアルカリ性となし約 100 ccm のエーテルを用ひ 2 回振盪す然るときは茲に生成せるエチールヒドロクブレインはエーテル中に轉溶し反應に參與せざりしヒドロクブレインはナトリウムと結合し水液層中に溶存すべきを以て之れを分離す。エーテルに轉溶したるエチールヒドロクブレインは硫酸水と共に振盪分液し炭酸ナトリウム中和法に據り硫酸鹽として結晶せしめて採取し乾燥に附す。而して反應に與から

さりしヒドロクブレインは該液を加温して溶存せるエーテル分を去り約 3 g のクロールアムモニウムを投し溶解せしむるときは沈澱を析出すべきを以て之れを濾收乾燥して回収せり。

以上の方法に據り數回の試験を施行して得たる成績の平均數を掲ぐれば次の如し。

粗製エチールヒドロクブレイン製造試験成績

ヒドロクブレイン使用量 20 g

硫酸エチールヒドロクブレイン得量 13.3 g

回収ヒドロクブレイン 4 g

右の試験成績は原料に供したるヒドロクブレイン 100 g に對し 66.5 g の硫酸エチールヒドロクブレインを收得し 20 g のヒドロクブレインを回収したる割合なり。由て今茲に使用したる原料より回収したるヒドロクブレインの量を減し理論的推算を行ふにヒドロクブレインに對し 83.1 % の硫酸エチールヒドロクブレインを收得したる結果を示し其量稍低きを遺憾とす此點に就きては尙之れを増加せしむるの道を講するに留意し其補全を他日に期せんとす。

エチールヒドロクブレインの精製

前條に得たる處の硫酸エチールヒドロクブレインは殆んど白色細針狀の結晶をなす然れどもエチールヒドロクブレイン又は其鹽酸鹽製出の用に供するには純度未だ全からざるを以て硫酸キニーネ製造法に準し精製するを要す即ち以下 100 g に就き精製を行ひたる一例を略述すへし。粗製エチールヒドロクブレインは之をベッヘル内に取り 10% 稀硫酸 100 ccm 及水 400 ccm を加へて溶解せしめ約 5 g の獸炭を用ひ脱色するの後水浴上に温めつゝ 2.5% 炭酸ナトリウム溶液を以て中和すへし然るときはエチールヒドロクブレインは中性硫酸鹽となり析出す由て冷後吸引濾過して充分母液を去り茲に得たる結晶は更に 1 回再結晶法を行ふときは美麗なる結晶をなせる精品を析出すべきを以て之れを濾取乾燥に附すへし其得量は粗製品に對し 92.7 % に當れり。

エチールヒドロクブレインの仕上げ

エチールヒドロクブレインの仕上げは次の如く行ふ但し使用したる硫酸エチールヒドロクブレインは 100 g とす。

前條に於て得たる精製硫酸エチールヒドロクブレイン 100 g を大なるベッヘルに取り稀硫酸約 200 ccm 及水 2 l を加へて溶解せしめ強く攪拌しつゝ稀薄ナトロン鹼液を滴加し沈澱物の析出を見ざるに至らは數時間放置するの後吸引濾過洗滌して扁平なる皿に集め低温に於て殆んど乾燥したる後 100° の温を用ひて充分乾燥するに至らしむ。茲に得たる製品は白色の粉末をなし 130° に於て熔融し性狀實性反應共に良好にして其收得量は硫酸エチールヒドロクブレインに對し 86.8% にして殆んど理論數に近し。

鹽酸エチールヒドロクブレインの製造

鹽酸鹽の製造は鹽酸キニーネに於けるか如くクロールバリウムを用ひ硫酸エチールヒドロクブレインとの交換分解に據るを便宜とす但し本品は其質極めて水に可溶性なるか故に水性溶液より結晶せしむること能はざるか爲めに鹽酸キニーネに比し其製法稍困難なり以下 100 g の硫酸エチールヒドロクブレインを用ひて本品を製出したる成績を記述すへし。

精製硫酸エチールヒドロクブレイン 100 g をベッヘルに取り約 5 倍量の蒸留水を加へ良く攪拌して結晶粥となし加温しつゝ漸次に 10% クロールバリウム溶液を滴加するときは硫酸エチールヒドロクブレインの結晶次第に溶消して硫酸バリウムの沈澱を析出す。斯くして其反應液に就き試験を行ひつゝクロールバリウム液の注加量に過不及なく完全に交換分解を了したることを認めたる後濾過して澄明となし減壓蒸發に據り溶液の大半を蒸發せしめ然る後扁平なる蒸發皿に移し低温を以て乾涸せしめ粉末となし減壓乾燥器内に乾燥して之れを製了し得へし。然れ共此方法に據れば充分の注意を拂ひ操作に従事すると雖も動もすれば製品僅微の著色を呈することあり此弊を避けんか爲めには次の一操作を並用せは最も便宜にして良好の製品を得ること容易なるの利あり即ち下の如し。

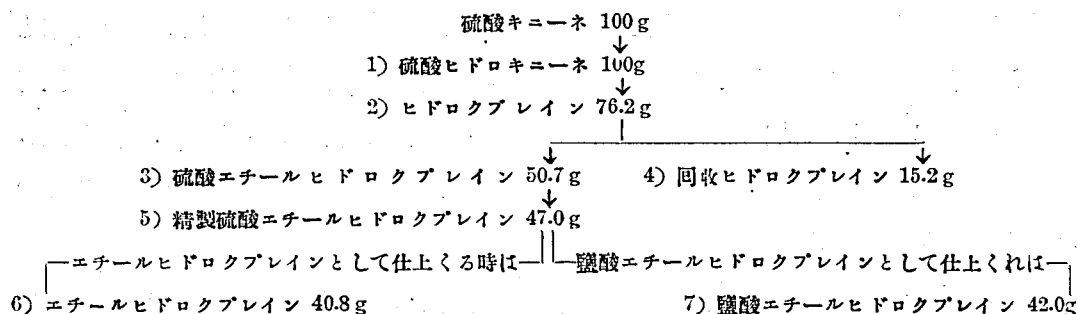
エチールヒドロクブレインの鹽酸鹽は其質極めてクロ、フォルムに溶解し易し前掲の方法に據り得たる製品に約 300 ccm のクロ、フォルムを加へ軽く振盪するときは直ちに溶解して殆んど澄明の液となる由て之れを分液漏斗に取り少許の水を加へ振盪するに著色の原因をなせる物質は反て水に溶解し易きの故を以て水液層中に轉溶し著しく之を著色す尙更に一回新なる水と共に振盪せばクロ、フォルム層の殆んど退色せる

を見るへし茲に於てクロ、フォルム層を分取し鹽化カルチウムを以て脱水して蒸餾に附しクロ、フォルムの全量を餾去せしむる時は微に黄色を帯へる結晶を残留す然れ共此色相は更に之をアセトン約 500 ccm に溶解し約 5 g の獸炭を加へ暫時煮沸するに由り容易に脱色せしめ得へきを以て之れを濾過し蒸餾に附しアセトンの大部を餾去したる後約 500 ccm のエーテルを注加すへし然るときは鹽酸エチールヒドロクブレインは美麗なる結晶性粉末となり其殆んど全部を析出するを以て數時間放置するの後濾收乾燥して之れを製了すへし。茲に得たる製品は純白色結晶性の粉末にして其性狀實性反應共に良好なり而して其得量は 89.3 g にして理論數の 92.9% に相當し尙其エーテル性母液よりは硫酸エチールヒドロクブレインとして 5 g 餘の回收品を得へし。

總 括

本文の製造試験は其行程數段に分れ爲めに行文稍錯雜を來せり就中其得量を示すに當りては各段に於て相異れる數量の原料を使用した結果として之れか通覽の便を缺けり由て以下前文の成績を綜合し無水硫酸キニーネ 100 g より出發して最後の製品に至る迄順次に操作を續行したるものとしての得量の一覽表を作製し之れを掲ぐることに次の如し。

硫酸キニーネ（無水物）100 g を原料となしエチールヒドロクブレイン又は其鹽酸鹽の製造を行ふ場合其行程各段に於ける製品得量の一覽表



次て尙前表に掲出せる製品を得るに必要な原料並に藥品の數量及價格等を算出して表示すへきか如しと雖も之れを省略し單に時價に據り原料藥品代價の總計を推算したるに金 8 圓 57 錢 9 厘となれり但し此計算は其使用量の最多なる諸種溶解藥に就きてのみ 2 割減として回收を行ひたる計算なり。

以下假に右の價格に據り本文報告の製品と獨逸チムメル會社製品の價格との比較を行ひ以て其得失の大略を窺はんとす而して是れか比較は鹽酸エチールヒドロクブレインに於てのみ行ひエチールヒドロクブレインに就きては大差なきものとして之れを行はす。

チムメル會社製の鹽酸エチールヒドロクブレインは目下市販の價格 5g に付金 3 圓なり然らば前表に提示したる鹽酸鹽 42g を同社製品と同價に見積るときは金 25 圓 20 錢となる而して前記の概算に據るに 42g の製品を得るに必要な原料並に藥品の價格は金 8 圓 57 錢 9 厘なるか故に其間金 16 圓 62 錢 1 厘の開きを生ず而も此計算はエーテル、アセトン、及クロ、フォルム等の溶解藥に就きてのみ回收を見込みたる外一切の回收品を計算外に置きたるものなるに於て製造上收益の見込充分なるものならんと認めらる。

桐油の成分エレオステアリン酸の構造

技 師 石 尾 正 文

エレオステアリン酸は主として、あぶらざり *Aleurites cordata* Muell. Arg. の果實より製油せらるゝ桐油の主要成分にして、融點 48° の結晶なり。迅速に重合作用を營む性質を有するを以て、1 日間と雖純粹に之を保つこと能はず。然れども桐油の脂肪酸は本酸以外には油酸の少量を混するに過ぎざれば、桐油より其純品を取出す仕事は簡易なり。

エレオステアリン酸の研究は、Cloez¹⁾ に始まる。氏は桐油の 72 % を占むる脂肪酸を結晶(融點 48°)として取出し、之に $C_{17}H_{30}O_2$ の分子式を與へ、エレオマルガリン酸と命名したり。後 Maquenne²⁾ は $C_{18}H_{30}O_2$ を以て正當なりとし、エレオステアリン酸と改稱し、尙日光の作用を受け其の異性體(融點 72°)に移行することを發見し、 α 酸に對し其異性體を β 酸と稱して區別せり。龜高博士³⁾ は分子式を更に $C_{18}H_{32}O_2$ に改正し、テトラブロミッドの融點 115° なることよりして、本酸はリノール酸の異性體なりと推定したりしが、爾來此分子式は遍く承認する所となれり。繼で Fokin⁴⁾ は電解還元法により、ステアリン酸を誘導し、本酸の炭素數は 18 なることを確定せり。

眞島博士⁵⁾ はオゾンを作用せしめオゾニッドを作り、其分解成績體が n -纈草酸及其アルデヒド、琥珀酸、アゼラキン酸及其半アルデヒド等より成ることを驗知し、エレオステアリン酸に構造式 $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH=CH \cdot (CH_2)_2 \cdot CH=CH \cdot (CH_2)_7 \cdot CO_2H$ を與へたり。尙同氏⁶⁾ は白金黑の水素接觸還元法により、定量的にステアリン酸を獲る事實に基き、本酸の C_{18} は一直線を爲せることを推測せり。Fokin⁷⁾ は本酸の分子屈折の過超過大なるに著眼し、 $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH=CH \cdot CH=CH \cdot (CH_2)_9 \cdot CO_2H$ の構造式を提出したりしが、學界には殆ど反響なかりき。

Nicolet⁸⁾ はデブロミッド $C_{18}H_{32}O_2Br_2$ (85°) を良好なる收得量に於て、固體狀に取

1) Bull. Soc. Chim. **26**, 286 (1875); Lc. **28**, 23 (1876). 2) Compt. rend. **135**, 696 (1902). 3) 東京化學會誌、明治 35 年, 307; J. Chem. Soc. 1903, 1042. 4) Zeits. f. Elektrochem. (1906), 759. 5) Ber. **42**, 674 (1909.)

6) Ber. **45**, 2730 (1912.) 7) J. Russ. Phys. Chem. Soc. **45**, 283 (1913). 8) J. Amer. Chem. Soc. **43**, 938 (1921.)

出し、更に之よりテトラブロミッド $C_{18}H_{32}O_2Br_4$ を誘導し、リノール酸のテトラブロミッドとの混融試験に於て融點 103° に降下することを検出し、エレオステアリン酸はリノール酸の異性體と認め難きことを報告せり。著者(石尾)¹⁾ はデブロミッドを結晶(融點 91°)として獲、之よりテトラブロミッドが良好なる成績に於て誘導せらるゝ事實に基き、本酸に共軛二重結合存在の疑ひ有ることを注意したり。此時 Vercruysse²⁾ はアルカリ性過マンガン酸カリの酸化により、本酸を α -纈草酸、炭酸及アゼラキン酸に分解し、又オゾンにて處理して、特に少量ながら琥珀酸を捕捉し、眞島博士の構造式に追證を加ふる所ありたり。之に由り、上記著者の疑議は自然消滅の結果を招致したりしが、他方に Maquenne³⁾ は本酸の分子式に對し、異議を申出で、 $C_{18}H_{30}O_2$ を高唱したる爲め、エレオステアリン酸の構造決定は又紛擾するに到れり。

輒近 Boeseken⁴⁾ はエレオステアリン酸がニッケルの接觸水素還元に於て、ステアリン酸を化生するに當り、水素 2.65 分子を吸収する事實に基き、Maquenne の分子式に替し、展折數を測定して、分子屈折の過超が $EM=7.01$ の如き過大なる値を與ふる事よりして、本酸に蓄積(Gehäufte)二重結合の存在を認定し、

$CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH=CH \cdot CH=CH \cdot CH=CH \cdot (CH_2)_7 \cdot CO_2H$ の新構造式を提出したり。之に加ふるにテトラブロミッド $C_{18}H_{30}O_2Br_4$ の脱ブロームに依り、原酸への返歸を遂行し、過去の文獻の欠を補へり。唯其報文中、奇異の感あるは、氏の構造式は、本酸固有のヨード數と相容れざることなるが、同氏は之を説明するに、Müller⁵⁾ の最近の報告なりと稱する所のものを引照し、蓄積(Gehäufte)二重結合を有する化合物は容易にブローム 2 分子と結合すと曰ふ事實に立脚し、上記氏の構造式に對し、實測によるヨード數の不足は、寧ろ本酸の特異性とも見做すべきものなりと爲せり。著者(石尾)は前報文⁶⁾ 發表後エレオステアリン酸の構造研究續行中なりし處會、之をアミルアルコールとナトリウムにて還元したるにデヒドロエレオステリアリン酸(融點 60°)を獲るに及び、其諸性質を檢査したる結果エレオステアリン酸の構造式に對し新見解を抱くに至れり。敢て茲に報告せんとする所以なり。

1) 藥學雜誌 **501**, 789(1923). 2) Bull. Soc. Chim. Belg. **32**, 151 (1923). 3) Bull. Soc. Chim. **33**, 1654 (1923). 4) Rec. Trav. Chim. **44**, 241(1925). 5) W. Müller か、文獻不明. 6) 前出.

上記文献を通覧すれば、エレオステアリン酸には n -アミレン基 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$ の原子団存在せることを窺知し得べし。著者は更に之を確證するの目的を以てデクロリド (融點 88°) を作り、之をオゾンにて分解せしに α -クロルカブロン酸 [沸點 (3 mm) 104° , α -ヒドロキシカブロン酸 (融點 61°) に誘導して之を確定せり], α -クロルカブロンアルデヒド [沸點 (22 mm) 60.5°], 蟻酸, 炭酸及 α -クロルセバチン酸と其半アルデヒドとの混合物 $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CHCl}(\text{CH}_2)_7\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{CHO}\cdot\text{CHCl}(\text{CH}_2)_7\cdot\text{CO}_2\text{H}$ 等を穫たり。此成績はエレオステアリン酸に上の如く豫想したる 2 種の原子団の存在を決定的となしたるものにして、次にデヒドロエレオステアリン酸にオゾンを作用せしめ、其オゾニッドを分解したるに、 n -カブロン酸, 蟻酸及炭酸, セバチン酸及セバチン酸アルデヒドを穫たり。仍てデヒドロエレオステアリン酸中には $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$ の兩原子団存在するか、又は容易に此兩者を分解の際形成する組成の存在を推測し得べし。然り而して是等 2 種のオゾン分解の實驗成績は、エレオステアリン酸に共軛二重結合或は蓄積二重結合の存在を假定するに非ずんば理解し能はざる所なりとす。

エレオステアリン酸に共軛二重結合存在するものなりや。將た又蓄積二重結合存在するものなりやの解決は、一つに二重結合の數量に據るものにして、二重結合の數の決定は實に分子屈折並にヨード數の測定の結果に俟つを常法とするものなれば、今分子屈折、分子過超及比過超等に就き、著者の穫たる數を Boeseken の報告に係るものと對比して吟味するに、其狀況下の如し。

供試品	Boeseken	石 尾			
	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{CO}_2\text{H}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$
M-Refr. { 實驗數	93.05	98.62	98.62	97.48	97.48
理論數	($\frac{1}{3}$)86.04	($\frac{1}{3}$)94.81	($\frac{1}{2}$)93.08	($\frac{1}{2}$)95.23	($\frac{1}{2}$)93.54
分子過超	EM 7.01	3.81	5.54	2.20	3.94
比過超	ES 2.52	1.25	1.81	0.71	1.28

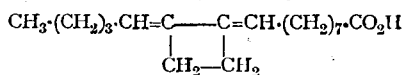
一般に脂肪屬化合物中炭水素系内に蓄積 (Gehäuft) 共軛二重結合を有するものは比較超 3.04 前後を示し、共軛二重結合の場合には 1.90 前後の値を徴するは周知の事實¹⁾なり。上表中 Boeseken の實測せし分子過超より算出せられたる比過超 2.52 に就て考

¹⁾ Henrich: Theorien d. org. Chem. 4 Aufl. 278; 281.

量するに、此値は略、エレオステアリン酸に蓄積二重結合存在の證となすに足る。然れども融點 48° の遊離酸其物は重合作用を營み變質し易き性質を有するものなるを以て、其屈折數を測定するに當り、時に誤差を生ずること無きを保し難し。例へば著者の共エステルに就て測定したる數 1.25 同氏の數に比し甚しく僅少にして、最早蓄積二重結合存在の論據に供し難し。然るに之を $\bar{I}_2$ の理論數と對照すれば、比過超 1.80 を示し、共軛二重結合の存在を推定して合理的なり。更にデヒドロエレオステアリン酸に就て觀るに、エステルとして $\bar{I}_2$ の場合 0.71 の値は共軛二重結合に基因するものとしては過少なり。然るにデヒドロ化合物に二重結合 2 個ありと假定すれば、共軛二重結合を外にしては、他に之を考察するの餘地無き所なるを以て、0.71 の値は此際意味を爲さず。爰に於てかデヒドロエレオステアリン酸の二重結合は 1 個と認むるを妥當とすべく、從つてエレオステアリン酸は二重結合 2 個を有し、且つ共軛せることを推定し得べし。翻つてヨード數測定の結果に基き、二重結合の數を考量せんに、著者の實測に係るエレオステアリン酸其他のものゝヨード數下の如し。

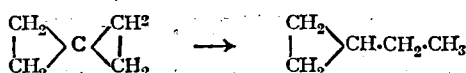
J. Z.	{	實驗數	エレオステアリン酸	テトラブロミッド	デヒドロエレオステアリン酸
			182.09	0.17	90.32
	{	理論數	($C_{18}H_{30}O_2J_4$) 182.45	($C_{18}H_{30}O_2Br_4$) 0	($C_{18}H_{32}O_2J_2$) 90.57

上表の成績は前記分子屈折の比過超よりの結論と一致す。爰に於て余はエレオステアリン酸に對し下記の如き構造式を提出せんとす。

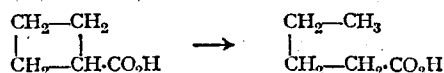


此の構造式はエレオステアリン酸の分子式を Maquenne に従ひ $C_{18}H_{30}O_2$ となせるものにして、此認定は、本酸のエチルエステルを氷醋酸に溶解し、白金黒の存在に於て水素還元を行ひたる際水素 2.80 分子を吸収してステアリン酸エステルとなり、又デヒドロエレオステアリン酸エチルエステルが 1.98 分子の水素を吸収してステアリン酸エステルとなる事實に一見矛盾するが如きも、文献を接するに Zelinsky¹⁾ はスピロチクラン Spirocyclan をパラジウムの觸媒により水素還元を行ひ、エチルトリメチレンを化生するを報告し。

¹⁾ Ber. 46, 160(1913).

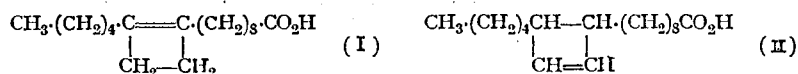


Kischner¹⁾ はテトラメチレンカルボン酸にヨード水素酸を作用せしめて *n*-癸草酸を得たり。



朝比奈博士²⁾ はアネモニン研究中、アネモニンのテトラメチレン環は不安定にして還元により環を開裂する場合の存することを指摘せり。是等の実験例によるもテトラメチレン基の如き環は接觸還元により、開裂して炭素一列のものとなる場合の存すべきは考察に難からざるべく、此際環の両側の連鎖大なれば大なる程張力の関係上此傾向は増進せらるべき筈なれば、エレオステアリン酸の如き分子の大なる側鎖を両側に有するものは、其テトラメチレン環は接觸還元により、環を開きステアリン酸を化生すと雖敢て不合理ならずと信す。

以上説叙したる所に依り、エレオステアリン酸の構造は解決したりと思量するものなるが、果して此構造式にして妥當なれば、デヒドロエレオステアリン酸の組成は下記 (I), (II) 何れかに合致せざるべからず。



今デヒドロ化合物を冷時にアルカリ性に於て過マンガン酸カリ溶液にて不充分に酸化するに、10,11,12,13-テトラヒドロオキシステアリン酸

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$ (融點 185°) を獲。此際充分に酸化すれば *n*-カブロン酸、椿酸及セバチン酸等に分解するを驗知したり。仍て二重結合はテトラメチレン環内に存し、環開裂の場合は共軛二重結合を有するものと同一の反應を營むことを知る。然る時はデヒドロエレオステアリン酸として其構造式は (II) 式に近し。若し (I) 式を正しとすれば、上記アルカリ性過マンガン酸カリにて處理したる場合、其他オゾンの作用、或は少くとも硝酸にて酸化することにより、10,13-ヂケトステアリン酸を化生すべき筈なり。然るに是等3種の酸化中單體としては勿論、樹脂

¹⁾ J. Russ. Phys. Chem. Ges. **40**, 673. ²⁾ 藥學雜誌, **455**, 1(1920).

様物質としても、之をアムモニアにて取扱ふも、1,4-デケトン基特有のピロール松材反應を呈する部分は、遂に捕捉すること無かりしを以て見れば、(I)式は承認し難く、且つアミルアルコールとナトリウムとに依る還元作用は 140° 前後の加熱を條件とするを以て、還元成績體中水素の分子内轉移は、寧ろ妥當なりと考察せらるる所なれば、著者は (II) 式を以て、デヒドロエレオステアリン酸の構造式と決定す。爰に於て元化合物エレオステアリン酸の構造式を前記のもとに認定することに由つて、本還元作用は遲疑なく承認せらるることとなり、此れに共軛二重結合に存するが故に、還元の際し Thiele の法則に準據し、水素 2 原子は 1,4 の兩位置に添加したるものとす、

上の如く決定せられたるデヒドロエレオステアリン酸の構造に對し、實測により得たる其分子屈折を顧慮するに、分子過超は前頁記載の表に見らるる如く 3.94 にして、比過超は 1.28 なり。本來テトラメチレン環に對する分子屈折の過超は、現時の學說によれば之を認めざるか、或は之を認むるも 0.4° の程度¹⁾のものに過ぎざれば、デヒドロエレオステアリン酸としての此數は、解説に苦しむ所なれども、本品の如き大なる連鎖を兩側に具へ、從つてテトラメチレン環を開裂し易き傾向を有する化合物は、文献上稀有のものに屬するを以て、今暫くテトラメチレン環の分子屈折の過超に關する所説と離れて、本品を以て特異の 1 例と見做し、其解決を他日の研究に保留するも敢て失當ならずと信す。

終りに興味ある實驗として記述せんとするは、エレオステアリン酸のデプロミッド又はデクロリッドに溫時又は冷時に於てアルコールを作用せしむるに、容易にエーテル性化合物を誘導し得たることにして。此方法により著者はデメトオキシデヒドロエレオステアリン酸 $C_{18}H_{30}O_2(OCH_3)_2$ 及 9,14-デエトキシステアリン酸メチルエステル $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot (C_4H_9) \cdot CH(OC_2H_5) \cdot (CH_2)_7 \cdot CO_2CH_3$ と認むべき品を捕捉したり。

以上記述したるものの内、讀者に疑念を抱かしむるやの懸念あるは、エレオステアリン酸のデクロリッド及デヒドロエレオステアリン酸をオゾン分解したる際、理論上グリコール酸又は蓚酸を發見すべき個所に全然其記載を缺き、之に代ふるに蟻酸及炭酸を検出せる矛盾なるべし。是に對し、著者は下に記すが如き實驗の結果に基き、酸化に當り、

¹⁾ Roth u. Eisenlohr: Refraktometrisches Hilfsbuch, (1911), 83.

反應中デメチル基 $=CH \cdot CH=$ の型を採るものは、オゾン化の如き弱度の酸化に依りては、蟻酸及炭酸を化生する事あるべきは、全く無意義とは稱し難きものの如く、何等か其機作に對し、適當なる解釋法存するものなるやの豫感を有するものなれども、現今其材料乏しきを遺憾となすものなり。而して著者の經驗と稱する所のものは、テトラヒドロキシステアリン酸をアリカリ性に於て過マンガン酸カリにて酸化したる場合、常法に據り過マンガン酸カリ液の紫色が又褪色せざる迄之を添加すれば、カブロン酸、蓚酸及ゼバチン酸を分解産物として穫たれども、其添加量を著しく制限して、尙元檢體が殘留する程度に於て酸化作用を停止する時は、其分解成績體中に蓚酸を發見せずして、常に蟻酸を検出せしことなり。附記して同好の士の注意を惹起せんとす。

實 驗 の 部

1. エレオステイリン酸及其誘導體

I. エレオステアリン酸の製造. 市販の桐油 500 g に對し、アルコール 1000 cc 及 KOH 100 g を水 125 cc に溶解したるものとを混和し、水浴中に 1 時間煮沸せしむ。鹼化後温に乘じ 3 % の稀硫酸にて處理し、脂肪酸を分取し、冷却す。此處に折出し來るエレオステアリン酸を純アルコールにて再結晶すること 3-4 回にして融點 48° の純品を穫。收得量毎回 150 g 前後あり。

ヨード數の測定¹⁾ 物質 0.1730g 消費せし $N/10$ Hypo. 液 24.8cc J.Z. 182.09
計算數 $C_{18}H_{30}O_2J_4$ 182.45

II. エレオステアリン酸エチルエステル. エレオステアリン酸をフッシャー Fischer 法に従ひ、5 % 鹽酸含有のアルコールにて取扱ひエステル化す。本品の特數下記の如し。

沸 點	K.P. (8mm) 207-212°	比 重	$D_4^{17}=0.90174$
屈 折 數	$n_D^{17}=1.49274$		
分子屈折	M_D	98.62	98.62
計 算 數	$C_{17}H_{29}CO_2C_2H_5$ として	94.81	$\overline{12}$ として 93.08
分子過超	EM_D	3.81	5.54
比 過 超	ES_D	1.25	1.81

Grün¹⁾ の唱道せる添加水素數 Hydrierungszahl を測定する爲め、本品 0.5305 g を秤

¹⁾ ヨード數の測定はウキス法に據る。以下之に同じ。 ²⁾ Zeits. deuts. Öl. u. Fett-Ind., 44, 2 (1924).

取し、氷醋酸 50 g に溶解し、白金黒の存在に於て接觸還元を行ひたるに、温度 18°, 氣壓 764 mm に於て水素 115.3cc を吸収せり。

Hy. Z.	實驗數	180.49 (2.80 Mols.)
	計算數 $C_{17}H_{29}CO_2C_2H_5$ として	197.55 (3.00 Mols.)

III. デブロムデヒドロエレオステリン酸(融點 91°)¹⁾。本品は冷時に於ても時日の経過に従ひ黒變す。

ヨード數測定	物質	0.4324g	消費せし	N/10 Hypo. 液	21cc	J. Z.	61.64
	計算數	$O_{18}H_{30}O_2Br_2J_2$					57.94
分子量測定	物質	1.0245g	消費せし	N-KOH 液	7.0cc	分子量	439.51
	計算數	$C_{18}H_{30}O_2Br_2$					438.08
元素分析 (1)	物質	0.1976g	CO ₂	0.3570g	H ₂ O	0.1283g	
(2)	物質	0.1949g	AgBr	0.1662g			
	實驗數	C%	49.27	H%	7.28	Br%	36.29
	計算數	$C_{18}H_{30}O_2Br_2$	49.31		6.90		36.44

IV. テトラブロムテトラヒドロエレオステアリン酸(融點 115°)¹⁾。本品は全く安定の物質にして、3 ケ年を経過したるものと雖毫も變質を認めず。

ヨード數測定	物質	0.7765g	消費せし	N/10 Hypo. 液	0.1cc	J. Z.	0.17
	計算數	$C_{18}H_{30}O_2Br_4$					0
元素分析 (1)	物質	0.2030g	CO ₂	0.2683g	H ₂ O	0.0952g	
(2)	物質	0.2069g	AgBr	0.2597g			
	實驗數	C%	36.05	H%	5.26	Br%	53.40
	計算數	$C_{18}H_{30}O_2Br_4$	36.13		5.06		53.47

V. デクロルデヒドロエレオステアリン酸。エレオステアリン酸 100 g をクロロフォルム 500 cc に溶解し、-15° に冷却したるものに 10% のクロールを含有せる四鹽化炭素を滴下せしめ、クロール最早吸収せられざるに及び、クロール化を歇め、次亞硫酸ナトリウム溶液と共に振盪して遊離クロールを除去し、水洗後脱水し、此クロロフォルム溶液を蒸溜に附しクロロフォルムを去れば、デクロルデヒドロエレオステアリン酸析出す。收得量 33 g にして、理論上 27% に該當す。之を石油エーテルにて再結晶すれば、融點 88° の結晶を穫。本品はデブロミッドに比し安定度大なれども、長時日の放置により、同様に黒變す。

ヨード數測定	物質	0.2304g	消費せし	N/10 Hypo. 液	13.5cc	J. Z.	74.32
--------	----	---------	------	--------------	--------	-------	-------

¹⁾ 藥學雜誌, 501, 793-794.

計算数	$C_{18}H_{30}O_2Cl_2J_2$		72.70
元素分析物質	0.2139g	AgCl 0.1752g	Cl% 20.26
計算数	$C_{18}H_{30}O_2Cl_2$		20.31

テトラクロリドを誘導するの目的を以て上記デクロリド乃至エレオステアリン酸のクロロフォルム溶液にクロール瓦斯を通じたるに、其結果は何れも陰性に終り、毎回少量のデクロリド穫たるに過ぎざりき。

VI. 接觸還元によりステアリン酸の誘導。前項記載の添加水素数測定に際し、エレオステアリン酸エステル 0.5309 g. の氷醋酸溶液を接觸還元後、白金黒を濾別し、之を多量の氷水中に注加するに、液面に析出物を生ず。濾紙上に集めたる後、素焼板上に乾燥し秤量したるに其量 0.5 g あり。本品は一回 80% アルコホルより再結晶するに融點 36.5° を示し、ステアリン酸エチルエステルに一致す。

尙本品を鹼化し、遊離酸となすに融點 71° を與へ、カールバウム製ステアリン酸（融點 69.5° ）を 80% アルコホルにて再結晶したるもの（融點 71° ）と混融試験を行ふに、其融點降下せず。

2. エレオステアリン酸のデブロミッド又はデクロリッドのアルコホルに對する作用

I. デクロリッドに溫時メチルアルコホルを働かしたる場合。過剰のデクロリッドを溫時メチルアルコホルに溶解せしむる時は其溶液は冷後油狀物質を析出す。之を減壓の下に蒸溜に附しメチルアルコホルを溜去し、殘渣をエーテルに溶解し、水にて數回洗滌したる後、脱水してエーテルを溜去すれば濃稠なる油を獲。本品は既にクロールを脱除せるものにして、直接メトキシの定量を行ひたるに下の如き成績を得たり。

メトキシの定量物質	0.2168g	AgJ 0.2882g	$OCH_3\%$	17.55
計算数	$C_{18}H_{30}O_2(OCH_3)_2$			18.23

II. デクロリッドに冷時アルコホルを作用せしめたる場合、デクロルデヒドロエレオステアリン酸をメチルアルコホルに溶解し、氷を以て冷却したる後、之に N-カリ液を滴下して中性を呈するに至らしむ。減壓蒸溜により此中性アルコホル溶液を濃縮すれば、KCl の結晶析出するを以て、之を濾別し、濾液を鹽酸酸性となしたる後、之に多量のエーテルを混和し、其エーテル浸出液を數回水洗してアルコホルを除去したる後、脱

水し、エーテルを溜去するに、淡黄色濃稠油状の物質を穫たり。

メトキシの定量	物質	0.2267g	AgJ	0.3093g	OCH ₃ %	18.01	
	計算数	C ₁₈ H ₃₀ O ₂ (OCH ₃) ₂				18.23	
ヨード数測	物質	0.3139g	消費せし	N/10 Hypo. 液	22.3cc	J. Z.	60.01
	計算数	C ₁₈ H ₃₀ O ₂ (OCH ₃) ₂ J ₂					74.90

上記の成績に依り本品は 9,14-デメトキシデヒドロエロステアリン酸の粗製品と認めらる。

III. デエトキシステアリン酸の生成. 上記 II. の場合に對し, メチルアルコールに代ふるに, エチルアルコールを以てし, 70g のデブロムデヒドロエロステアリン酸を原料とし, デエトキシデヒドロエロステアリン酸のエーテル溶液を作り, 之を白金黒を觸媒として水素還元を受けしめたる後, 夫れよりエーテルを溜去したる残渣 60g を穫たり. 本品は放置すれば少量の結晶を混有するに至るを以て 2 種の混合物なるを推知し得たれば, 之を分別するの目的を以て, 4 倍のアルコールに溶解し, デメチル硫酸 30 cc を混加し, 水浴上に 1 時間 70° の温度に保ちたる後, 常法に據りアルカリにて處理し, エステル化を遂行したるに粗製品 44 g を穫たり. 更に之を 0.5 mm の減壓にて蒸溜するに 180-190° にて溜出するもの 24g, 191-192° にて溜出するもの 14g ありたり. 尙數回 0.2-0.5 mm の減壓下にて割温蒸溜したるに, 主として 170-178° にて蒸溜するもの 13.2 g, と 184-186° にて蒸溜するもの 17.1 g との 2 種に分割することを獲. 前者は結晶性(融點 38°)にして, 大部分ステアリン酸メチルエステルよりなることを知り,¹⁾ 後者は室温に於て油状を呈し, 下記の實驗成績よりして, 主として 9,14-デエトキシステアリン酸メチルエステルよりなる認知せり。

エトキシの定量

物質	0.1573g	AgJ	0.1507g=0.2463g (實驗數)-0.0956g (メチルエステルの對應量)	OCH ₃ %	18.40
計算数	C ₁₇ H ₃₃ CO ₂ CH ₃ (OC ₂ H ₅) ₂				23.31
	C ₁₇ H ₃₃ CO ₂ CH ₃ (OC ₂ H ₅) ₂ × 0.8 + C ₁₇ H ₃₃ CO ₂ CH ₃ × 0.2				19.54

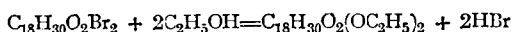
元素分析

物質	0.1951g	CO ₂	0.5135g	H ₂ O	0.2155g	C%	71.77	H%	12.36
計算数	C ₁₇ H ₃₃ CO ₂ CH ₃ (OC ₂ H ₅) ₂						71.43		12.18

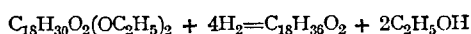
¹⁾ 藥學雜誌, 501, 795.



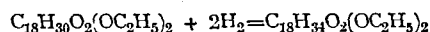
以上 I, II, III. の實驗成績に據りて考量するに、デブロムデヒドロエロステアリン酸のアルコールに對する反應は、



上記の如く行はれ、デエトキシデヒドロエロステアリン酸を化生するものと認めらる。之を接觸還元したる場合にステアリン酸を誘導するは、下記の反應を營みエーテ



ル性を失ひ、飽和酸を化生するに因るべく、此際他の残りの部分はテトラメチレン環を開裂するのみに止まり、9,14-デエトキシステアリン酸を生成せるものと考へらる。



以上 3 種の方程式により示さるゝ反應は、前報文に記載せられたる所のものゝ改正なるを以て、著者は此機會に於て、前報文中其個所¹⁾を取消し置かんとす。

3. デクロルデヒドロエロステアリン酸 $C_{18}H_{30}O_2Cl_2$ のオゾン化及其分解成績體
デクロルデヒドロエロステアリン酸 10 g をクロ、フォルム 150 cc に溶解したるものを、氷を以て冷却しつゝ、之に 6-7 % のオゾンを含む酸素瓦斯を 10 分間 3-4 L の割合にて通じ(オゾン發生機 10 個、電壓 7500 ボルト)飽和せしむ。所要時間 3-4 時間。斯くして得たるオゾニッドを醋酸エチールに溶解し、之を石油エーテル中に注加して精製すること數回にして略、純品を獲。

元素分析

物質	0.1799g	AgCl	0.1128g	Cl%	15.51
計算數	$C_{18}H_{30}O_2Cl_2O_6$				15.93

本品は粘著性甚しき濃稠油狀の物質にして、無色透明なり。著者は上法により原料 80g より得たるオゾニッドに其 10g に對し水 80 cc を加へ、水浴上に注意して溫め分解せしめたり。反應終れば初め水面に浮遊せしもの、容器内に沈着するに至り、水溶液は顯著に過酸化水素及蟻酸の反應を呈す。分解中發生する瓦斯は、之をバリット水中に導くに白色沈澱を多量に生ず。仍て炭酸の化生せるを知れり。分解產物は油と水液とを分別することなく、其儘エーテルを加へて振盪すれば、大部分之に移行す。仍て

¹⁾ 藥學雜誌, 501, 791 記載の方程式。

水溶液 (I) より分別したるエーテル浸出液は、常法により重曹飽和溶液にて処理し、之に可溶の部分 (II) をエーテル層 (III) より分取す。斯くして得たる 3 種の部分に就き追究したる成績下の如し。

I. 水可溶分. 蒸溜に附し、エーテルを含む多量の初溜液を捨て、其後の溜液に就き、醋酸曹達を添したる後、昇汞溶液と共に熱するに、多量の甘汞の白色沈澱を折出す。別に溜液を金屬マグネシアを以て還元したるものは、無色のフクシン亞硫酸液を直に紫色に變じ、又鹽酸の存在に於て、ペプトン及鹽化鐵液に濃紫色を呈しフォルムアルデヒドの反應顯著なり。斯の如くにして水可溶分中に蟻酸を検出せり。

II. 重曹液に可溶分. 此處に來るものは酸の部分なれば、重曹溶液を一旦硫酸にて處理して酸を遊離せしめたる後、エーテルと振盪して之に移行せしめ、水洗後硫酸マグネシアを以て脱水したる後、蒸溜によりエーテルを去り、其殘留物を減壓蒸溜に附するに 5 mm の壓に於て 100-112° にて溜出するもの 9.7 g を穫たり。本品を再溜すれば沸點 (3mm) 104° のものとなる。

元 素 分 析

物 質	0.4697g	AgCl	0.5449g	Cl%	23.42
計算數	$C_6H_{11}O_2Cl$				23.59

本酸は飽和化合物なるを以て、カブロン酸のモノクロール化合物なるを知る。今クロールの位置を決定する爲め、Fischer¹⁾ の α -ブロムイン纈草酸より α -ヒドロキシイン纈草酸を誘導したる方法を應用し、本品 3g を煮沸水 300 cc に溶解せしめ、之に新製沈降炭酸石灰 3g を數回に亘りて混加し、反應後尙 15 分間煮沸せしめ、熱時過剰の炭酸石灰を濾別し、濾液を濃縮するに白色結晶性の折出物を生せり。之を集め、水中に浮遊せしめたる儘、10 % の鹽酸を加へてカルチウム鹽を分解し酸を遊離せしめたる後、エーテルにて抽出し、此エーテル溶液を水洗、脱水後之よりエーテルを溜去するに、1.7 g の結晶を穫たり。本品はベンツォルより再結晶すれば融點 61° となり、分析の結果と對照して n - α -オキシカブロン酸に一致す。

元 素 分 析

物 質	0.2107g	CO ₂	0.4195g	H ₂ O	0.1770g	C%	54.80	H%	9.42
-----	---------	-----------------	---------	------------------	---------	----	-------	----	------

¹⁾ Ber. 42, 4881 (1909).

計算数 $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$

54.51

9.15

上記の成績よりして沸点 (3mm) 104° の酸は α -クロールカブロン酸と認定せられたるが、此酸を溜去したる残渣は、フクシン亜硫酸液に紫色の反応を呈するを以て、アルデヒドを含有するものなることを推知せり。故に此儘にては蒸溜に不便なるを以て、之を4%の鹽酸含有エチルアルコールにて處理して、アルデヒド基をアセタールに酸基をエステルに變化せしめ、割温蒸溜により精製せんと試み、5 mm の減壓下に蒸溜したるに、 170° 迄の溜液 6.1 g と $170\text{--}176^\circ$ の溜液 30.6 g とを分別することを得たのみにして、更に再溜に附するに其成績不良にして、一定の物質を入手すること困難なるを驗知せり。而して數回の再溜の結果大部分が沸点 (3mm) $160\text{--}163^\circ$, $164\text{--}165^\circ$ 及 $166\text{--}168^\circ$ の3區分に分別せらるゝことゝなりたるを以て、其各々に就き元素分析を施行したるに、其成績下記の如く、

物質 [沸點 (3mm)	160-163°]	0.2604g	AgCl 0.1208g	Cl% 11.48
物質 [	„ 164-165°]	0.2526g	0.1175g	11.51
物質 [	„ 166-168°]	0.2719g	0.1262g	11.48
計算數	CO ₂ C ₂ H ₅ ·CHCl·(CH ₂) ₇ ·CO ₂ C ₂ H ₅			12.14
	CH(OC ₂ H ₅) ₂ ·CHCl·(CH ₂) ₇ ·CO ₂ C ₂ H ₅			11.01
	$\frac{1}{2}[\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CHCl}\cdot(\text{CH}_2)_7\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{CHCl}\cdot(\text{CH}_2)_7\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]$			11.58

3 者の間に差異なく、しかも其クロールの含量は檢體を單體として認むる成績に一致せずして、却つて α -クロルセバチン酸エステル及其半アルデヒドのアセタールの等量混合物の數量に比敵せり。然るにオゾン分解に於て、デカルボン酸とアルデヒド酸との混合物を入手するは公知の事實なるを以て、爰に著者の獲たる成績は理論上敢て異となすに足らざるなり。尙之れより其2種を分別證明するは又一般に困難なる仕事と認定せる所なれば、著者は本混合物に對し之れ以上の追究を停止したり。而してクロールの位置がセバチン酸及其半アルデヒドに對し、上記の如く α の位置を占むることの事實は、前記の如く α -クロルカブロン酸を検出したること其他本研究中知得せる諸多の實驗成績に徴し、又疑を容れざる所なりとす。

III. 重曹に不溶分. 重曹溶液を分別したるエーテル層は、之を水洗後脱水し、エーテルを溜去したる後、減壓蒸溜するに、28 mm に於て 65° 迄に溜出し、收得量 12.5 g を算するものを獲たり。之を再溜するに沸点 (22mm) 60.5° となる。本品はアルデヒ

ド反應顯著なるを以て、下記分析の成績と參照して、既に取り出せる α -クロールカブロン酸に對應せる α -クロールカブロンアルデヒドなるを知る。

元 素 分 析

物 質	0.2553g	AgCl	0.2672g	Cl%	25.90
計算數	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHO}$				26.34

α -クロールカブロンアルデヒドを溜去せる殘渣は、之を鹽酸含有エチルアルコールにて處理し、アセタール化した後、蒸溜に附するに、沸點(5mm) 165-175° のもの 6.8g を穫たり。本品はデカルボン酸とアルデヒド酸との混合物なること既に明かなり。

4. デヒドロエレオステアリン酸及其エチルエステル

I. デヒドロエレオステアリン酸の生成. エレオステアリン酸 50 g を沸點 129-132° のアミルアルコールに溶解し、加熱して沸騰するに至らしめたる後、之れに全量 35g のナトリウムを徐々に投加し、還元作用を營ましむ、反應後尚熱時に於て之に水を混和し、石鹼の析出を防ぎつゝ、10 % の硫酸を加へて遊離酸を作り、之をアミルアルコールに溶去せしむ。アミルアルコール層を分取し、水洗後新に水を添加して減壓蒸溜を行ふに、アミルアルコール水蒸氣と共に溜去すれば殘渣は冷却により結晶粥となり、濾別するに粗製品 10.5 g を穫たり。最初 80 % アルกอฮอล์にて、次に醋酸エチルを以て再結晶するに融點 60° の板狀結晶となる。本品は殆ど安定性物質にして、アルコール、クロ、フォルム及ベンツォール等に容易に溶け、石油エーテルに難溶にして、水に不溶なり。

ヨード數測定

物 質	0.3735g	消費せし $\text{N}/_{10}\text{Hyop. 液}$	26.55cc	J. Z.	90.32
計算數	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{J}_2$				90.57

分 子 量 測 定

物 質	0.4240g	消費せし $\text{N}/_4\text{NaOH 液}$	6.0cc	M.	282.66
計算數	$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{H}$				280.26

元 素 分 析

物 質	0.2059g	CO_2	0.5815g	H_2O	0.2101g	C%	77.04	H%	11.42
計算數	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$						77.07		11.51

II. デヒドロエレオステアリン酸エチルエステル. 常法に據り、エレオステアリン

酸のエチルアルコール溶液に乾燥鹽酸瓦斯を通じエステル化するに、殆ど理論上の收得量に於て本品を得たり。

沸 點	K. P. (5mm)	193-185°	比 重	$D_4^{17}=0.88153$
屈折數	n_D^{17}	$=1.4696$, 分子過超及比過超下の如し.		
實驗數分子屈折	M_D	97.48		97.48
計算數	$C_{20}H_{36}O_2$ $\frac{1}{2}$ として	95.28	$\frac{1}{2}$ として	93.54
分子過超	EM_D	2.20		3.94
比 過 超	$E\Sigma_D$	0.71		1.28

ヨード數測定

物 質	0.3631g	消費せし $N/10$ Hypo. 液	23.9cc	J. Z. 83.57
計算數	$C_{20}H_{36}O_2$			82.34

接 觸 還 元

物 質	0.8104g	溶劑氷醋	50g, 吸收せられたる	$H=124.4cc$ $t=19.5^\circ$ $P=765.5mm$
實驗數				Hy. Z. 129.77 (1.98 Mols.)
計算數	$C_{20}H_{36}O_2 + 2H_2$			130.82 (2.00 Mols.)

元 素 分 析

物 質	0.2094g	CO_2	0.5948g	H_2O	0.2274g	C%	77.57	H%	12.17
計算數	$C_{20}H_{36}O_2$						77.85		11.77

III. ステアリン酸の誘導. 前記接觸還元によりデヒドロエレオステアリン酸エステル 0.8104g より穫たる飽和物に就き追究したるに、融點 36.5° を示すステアリン酸エチルエステルの生成を收得量 0.8g にて認めたり. 更に之を鹼化するに融點 71° のステアリン酸を検出せり.

5. デヒドロエレオステアリン酸の酸化

I. オゾン化及オゾニッドの分解. デヒドロエレオステアリン酸 10g をクロ、フォルム 150 cc に溶かし、之にオゾンを通づ、其操作前記デクロルデヒドロエレオステアリン酸の場合と全く同様なり. 此場合オゾニッドは粘著性甚しき濃稠液にして無色澄明なり. 著者は原料 30g を用ひ、之より穫たるオゾニッドを水にて分解したるに、分解成績體中瓦斯としては炭酸を發生するを驗知し、水可溶分 (i) 中には過酸化水素及び蟻酸を發見せり. 以下常法に據り飽和重曹溶液にて處理して、酸の部分 (ii) とアルデヒドの部分 (iii) とに分別せり.

(ii) 酸の部分は先づ水蒸氣蒸溜にて揮發性酸を溜去し、不揮發性酸と分別せり. 水

蒸氣と共に溜出せし揮發酸は之を N-カリ液にて中和するに其 38 cc を要し、中和後之を水浴上に蒸發濃縮したる後、鹽酸にて分解し、エーテルと振盪して遊離せる酸を之に移行せしめ、之よりエーテルを溜去するに油狀物質を殘留したるを以て、續いて蒸溜を進行せしめたるに沸點 $196-203^{\circ}$ のもの 3.8 g を分離し得たり。爰に於て其 1g を分取し、之にチオニールクロリド及アニリンを作用せしめて酸のアニリドを化生せしめ、50% アルコホルを以て再結晶せるに融點 95° の結晶を穫たり。即本品はカブロンアニリドに一致す。

カブロン酸を水蒸氣蒸溜により除去したる殘りは、熱時溶液を呈すれども、冷却するに従ひ結晶を以て充滿せらるゝに至る。之を濾別するに粗製品 8.4 g あり。本品の水溶液はフクシン亞硫酸溶液にて紫色を呈するを以て、本結晶はデカルボン酸及其半アルデヒドの混合物なるを知る。前頁記載の如く此場合此兩種を分別證明するの煩を避け、數回水を以て再結晶し、結晶し易きデカルボン酸のみを分取したるに、僅少の得量に於て最早フクシン亞硫酸溶液と混するも殆ど紫色を呈せざる結晶を穫たり。本品は融點 132° にして、カールバウム製セバチン酸と混融試験を行ふに融點の降下を認めず。即前記カブロン酸の殘部はバセチン酸又其半アルデヒドよりなることを知る。

(iii) アルデヒドの部分は、遺憾ながら、檢體損失の爲め追究する事不可能なりしが、此處に來る物質はカブロンアルデヒドなるべきを想見し得べし。

II. 過マンガン酸カリによる酸化。デヒドロエレオステアリン酸 3g を 1% のカリ液 150 cc に溶解し、攪拌しつゝ之れに 2% の過マンガン酸カリ液を滴下し、過マンガン酸カリの紫色又褪色せせざるに至り止む。爰に消費したる過マンガン酸カリ液の量 450g なり。1 夜放置したる後マンガンの酸化物よりなる黑色沈澱を濾別し、濾液を取り、之に鹽酸を加へ、エーテルと振盪し、エーテル層を分取してエーテルに移行せしものと移行せざるものとに分別し、エーテルに不溶にして水に溶解せる酸化成績體を追究する爲め其一部分を取り、アムモニアを加へてアルカリ性となしたる後、鹽化カルチウム溶液を添加したるに、多量の結晶性白色沈澱を生じ、之に醋酸を加へて酸性に變するも、該沈澱溶去せず。即ち本水溶液中に蓚酸を検出せり。

蓚酸を含有せる水溶液より分別したるエーテル層は、水洗、脱水等の操作を経て蒸餾

に附し、エーテルを除去したるに結晶性の残留物を獲たるを以て、直に水蒸氣蒸溜により、之より揮發性酸を溜別したり。此揮發性酸を含有する溜液をエーテルにて處理したる後、之よりエーテルを去るに残渣 0.51 g を獲たり。本品は之を前記の方法によりアニリドに誘導し、再結晶後融點を検するに 95° なり。即ち本揮發酸はカブロン酸に外ならず。

カブロン酸を溜去したる水蒸氣蒸溜の残渣は、冷時多量の結晶を析出し、其量 1 g を算す。之を 50 % アルコホルより再結晶したるのは融點 131° にして、カールバーム製セバチン酸と混融試験を行ふに、融點降下せず。

分子量測定

物質	0.0604g	消費せし $N/4NaOH$ 液	2.4cc	$M=201.32$
計算數	$CO_2H \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2H$			202.14

上記の實驗成績によりデヒドロエレオステアリン酸をアルカリ性に於て充分に酸化すれば、カブロン酸、蓚酸及セバチン酸等に分解することを知得せり。

III. テトラヒドロキシステアリン酸の生成。デヒドロエレオステアリン酸 3g を 0.6 % のカリ液 200 cc に溶解し、攪拌しつつ之に 1 % の過マンガン酸カリ液 450 g (前項の場合に比し使用量半分に當る) を滴下し、1 夜放置したる後、酸性亞硫酸曹達溶液を混加して暗褐色を呈せるマンガン化合物を一旦溶去せしめ、再び此處に生ずる白色結晶性の沈澱は之を濾別し、濾液を取り、之に鹽酸を加ふるに白色の沈澱を生ず。此際エーテルを加へて振盪するに、之に移行せざる結晶性の析出物を残す。濾過により此物質を濾紙上に集め、素焼板上に移し、乾燥せしめたるに 0.5 g の得量あり。氷醋酸を以て再結晶を行ふに融點 185° の板狀結晶となる。本品は水、アルコホル及エーテル等にも不溶なれば、融點の關係上テトラヒドロキシステアリン酸なること疑なし。

元素分析

物質	0.2066g	CO_2	0.4696g	H_2O	0.1939g	C%	61.99	H%	10.50
計算數	$C_{18}H_{36}O_6$						62.07		10.34

斯くして、サチビン酸の異性體なる 10,11,12,13-テトラヒドロキシステアリン酸なる新物質を獲たり。

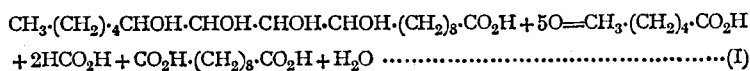
6. テトラヒドロキシステアリン酸の過マンガン酸カリによる酸化

テヒドロエノステアリン酸は之を過マンガン酸カリにて不充分に酸化すればテトラヒドロキシステアリン酸を化生すること前項記載の如し。但し此際常に蟻酸の生成を伴ふことを驗知せり。著者は如何なる機作によりてか、此處に蟻酸が生成せらるゝやを明かに爲すの目的を以て、下記の順序により之が追究を試むる所ありたり。

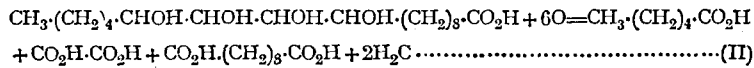
テトラヒドロキシステアリン酸 3g を 0.2% のカリ液 500 cc に溶解し、攪拌しつゝ之に 1% の過マンガン酸カリ液 100 g を滴下し、酸化作用を營なましめたる後、其 40 cc を分取し、前項記載の方法を以て、之より水可溶分、エーテル可溶分及水並にエーテルに不溶分等を分別し、水可溶分に就きては、蟻酸及蓚酸の反應を檢定し、水並にエーテルに不溶分に對しては、夫が未反應のテトラヒドロキシステアリン酸なるや否やを検し、以て第一段の操作を終り、第二段の操作としては、試験の爲め第一段に於て分取したる 40 cc の残りの全部に 1% の過マンガン酸カリ液 150 g を添加して酸化し、其反應成績體中より又 40 cc を分取し、以下第一段と同様の實驗を施行し、爾後第三段に於ては過マンガン酸カリ液 100g を、第四段にては 200g を、第五段にては 150g を使用し、最後に於ては最早過マンガン酸カリの紫色又褪色せざるに至らしめ、毎回蟻酸、蓚酸及テトラヒドロキシステアリン酸の有無を検したる以外、特に最後の酸化成績體に就ては、カブロン酸及セバチン酸の檢索を行ひたり。其實驗成績下表の如し。

	第一段	第二段	第三段	第四段	第五段
KMnO ₄ の使用量	1.0g	2.5g	3.5g	5.5g	7.0g
C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (OH) ₄	+++	++	++	+	-
HCO ₂ H	++	+++	±	-	-
(CO ₂ H) ₂	-	-	±	++	+++
C ₆ H ₁₁ CO ₂ H					0.6g
C ₈ H ₁₆ (CO ₂ H) ₂					0.8g

上表中+は反應明かなるもの、+++は多量に存するもの、-は檢出せざるもの、±は反應疑はしきものを意味す。茲に上表に就て考慮するに、蟻酸の檢出は酸化作用弱き期間中のみ現はるゝことを知るべく、其基く所以はテトラヒドロキシステアリン酸中真中の-CHOH-CHOH-が、酸化作用の弱き場合には、炭素間の結合力を失ふ結果と認め得べし。之を方程式を以て示せば次の如し。



酸化作用強烈に赴けば、



の反應を營むことを知る。勿論此場合には(I)の機作により生成せられたる蟻酸は分解して炭酸を化生す、



遡りて、テトラヒドロキシステアリン酸がデヒドロエレオステアリン酸の過マンガン酸カリによる弱度の酸化に依り生成せらるゝ場合に、蟻酸の伴ふ事實を顧みるに、最初先づテトラヒドロキシステアリン酸が生成せられ、之が其處に共存する過マンガン酸カリの酸化を享け、直に分解して(I)の反應を營むに基くなるべく、且つ此場合に於ける酸化作用は、總ての蟻酸に對し(III)の反應を與ふるには弱きに過ぐるものと認めらるゝに由るなるべし。

當 藥 の 成 分

技 師 刈 米 達 夫

囑 託 松 島 義 一

センブリ *Swertia japonica*, Makino 及びムラサキシセンブリ *S. chinensis*, Hemsl. は共に龍膽科に屬する小草にして秋期花時に採收乾燥せる全草を當藥と稱し古來漢方或は民間に於て重要なる苦味健胃藥となす。現日本藥局方に於ても之を收載し醫用に推奨せり。然るに従來本植物の成分に關し知られたる處少きを以て余等は其研究に着手せり。

本植物の化學的成分に關しては嘗て淺野駒太郎氏⁽¹⁾、理學士堀越之丞、黒部島吉兩氏⁽²⁾、藥學士矢野靜雄氏⁽³⁾、等の研究あるも何れも苦味成分を純粹に分離せるもの無し。其他堀氏等は無味の白色針狀結晶(290° 以上に熱するも融解せず)を分離し、矢野氏は歐州產龍膽科植物 *Erythraea Centaurium*, (Lin.) Pers. に含有せらるるエリトロセンタウリン *Erythrocentaurin* と思はるゝ結晶の存在を記述せり。

其後東京帝國大學醫學部藥學科生藥學教室に於て朝比奈教授指導の下に藥學士依田四郎、松會敬三、伊集院兼高の三氏相次で本生藥の研究に従事したるも其の成績は未完のものとして未だ發表せられず、會々余等本研究を續行することゝなりたるを以て前記諸氏の業績を先づ此處に略記すべし。

依田氏は堀氏等の記載せる白色無味の結晶性物質に就て研究せり。即ち堀氏等の方法を少しく變更し純粹に精製して得たる物質は融點 300-302°, $[\alpha]_D + 76.5-77.3^\circ$ (10%アセトン溶液), 元素分析數 C% 76.4, H% 10.20 其アセチル化合物は融點 250° なり。又本物質精製に際しアセトンに難溶の部分より融點 284-285° の顆粒狀物質を得。本物質は酸の性質を有せず、分析數は C% 75.4, H% 10.3 なり。同氏は又新鮮なる生藥のメチルアルコール製越幾斯より鉛法によりタンニン其他を除去したる後、醋酸エチルにて温浸し、舍利別狀の苦味質及び融點 134-136° の結晶 (エリトロセンタウリン(?))微量を得たり。

松會氏は依田氏の方法を更に少しく改良して無味白色の結晶を作り融點 298° , $[\alpha]_D +76.9^{\circ}$ を得たり。元素分析及び分子量測定の結果 $C_{31}H_{48}O_4$ なる分子式を得たり。本物質がフィトステロリンなるやの疑より之をアミルアルコール鹽酸を以て熱したるも砂糖の生成を認めず。

伊集院氏は主として苦味成分の検索を試み Bourquelot 氏の方法により酒精越幾斯を醋酸エチルにて温浸し苦味質を帶黄色無晶形粉末として得たり。融點不定にして 30° にて多少粘性を帶び $80-90^{\circ}$ にて液狀となり 110° にて泡起す。 $[\alpha]_D -107.5$, 分析數 C %49.88, H% 7.02, 朝比奈教授は之にスウエルチアマリン Swertiamarin なる名稱を與へ他の龍膽屬苦味質と區別せり。此苦味質の副生物として融點 254° の淡黄色結晶 (ゲンチヂン) と, 融點 140° の針狀結晶 (エリトロセントaurin) を得たるも其量僅微にして精査するを得ざりき。

以上朝比奈教授指導の下に依田, 松會, 伊集院三氏の得たる結果を綜合するにセンプリより分離せられたる成分次の如し。

スウエルチアマリン Swertiamarin 苦味配糖體, 帶黄色無晶形粉末, 融點不定, $80-90^{\circ}$ にて液化, 110° にて分解

$C_{31}H_{48}O_4$ なる白色絹絲狀物質 酸の性質を有し融點 298°

白色顆粒狀物質 融點 285° , 酸の性質を有せず, 分析數 C% 75.4, H% 10.3

エリトロセントaurin (?) 融點 140°

ゲンチヂン (?) 淡黄色結晶, 融點 254°

余等は先づ新鮮なるセンプリに就て Bourquelot 氏酵素法により其水浸液中配糖體の還元係數として 223.1 なる價を得たり。然れども龍膽科植物に屢々含有せらるゝゲンチヤノーズ等の存在を顧慮する時は此數價を以て直に配糖體自身の還元係數となすを得ず。依て余等は更に多量の新鮮なる原料を以て酒精越幾斯を製造し醋酸鉛を用ひて單寧其他の成分を除去し, 濾液を脱鉛後蒸發濃縮し醋酸エチルを以て數回温浸するに其浸液より冷後微に着色し強苦味を有する無晶形物質を析出せり。本物質に就て前同様還元係數を測定せるに 147.7 なる價を得たり。

此の粗製配糖體を更に醋酸エチルに熱溶し冷後析出せしめて反覆精製する時は遂

に融點一定, 60° 附近にて收縮し $112-114^{\circ}$ にて熔融(分解)する純白無晶形物質を得。本物質は含水量測定, 元素分析並に分子量測定の結果によれば $C_{16}H_{22}O_{10} + H_2O$ に適合す。本物質は其製法により明かなる如く嘗て伊集院氏の得たる苦味配糖體の純粹となされたるものなること明かなるを以て朝比奈教授の與へられたるスウエルチアマリン Swertiamarin なる名稱を襲用す。

スウエルチアマリンは其五十萬倍水溶液も明かに苦味を感ず。十萬倍水溶液の苦味は大體に於てゲンチオピクリンの一萬倍水溶液或は硝酸ストリキニンの十萬倍水溶液と同程度なり。水溶液に於て比旋 $[\alpha]_D^{25} -126.9^{\circ}$ を示す。

スウエルチアマリンは久しく結晶性となす能はさうしが最近に至り之をアルコール, クロロフォルム同容混液に溶解しエーテルを加へて長時間放置せるに扁平柱狀の微細なる結晶を析出せり。未だ此結晶の多量を得ざる爲充分精製するを得ず, 融點は無晶形物質より約 13° 低し。但し其 60° 附近にて收縮を始め熔融と同時に泡起する状態は無晶形物質と同じ。後記スウエルチアマリンの研究には悉く無晶形物質を用ひたり。

本物質の水溶液に稀硫酸を加へて煮沸すれば暗褐色の樹脂狀物質を析出し同時に強き香氣を發散す。此香氣は水蒸氣蒸餾により餾液に移行す。此芳香物質は歐州產龍膽科植物センタウリー草 *Erythraea Centaurium*, (L.) Pers. 及びミヅガシハ *Menyanthes trifoliata*, L. の苦味配糖體の加水分解によりて生成する K. Lendrich 氏⁽⁴⁾ の所謂メニアントール Menyanthol と近似或は同一の物質なりと信す。

スウエルチアマリンの水溶液にエムルジンを加へ $30-35^{\circ}$ の孵卵器に數日放置する時は漸次淡黄色絮狀の沈澱を生じ之をエーテルにて浸出しエーテルを緩徐に蒸散せしむれば微細なる針晶を析出す。之を熱湯より再結晶せるものは純白色絹絲様光澤を有し融點 141° にして日光に曝露すれば忽ち赤褐色に變するも之を再結晶すれば原色に復す。本物質は從來の研究者が當藥より直接に分離してエリトロセンタウリンならんと想像せる物質と同一物なることを余等は混融法により確證せり。但し生藥より直接に分離せる結晶の融點を矢野氏は 136° , 伊集院氏は 140° と記載せるも, 余等は同氏等の方法に従ひて製造し其純品の融點 141° なることを確め得たり。

次に上記の結晶物質が果して Méhu 氏⁽⁵⁾ の記載せるエリトロセンタウリン *Eryth-*

rocentaurin と同一物なりや否やの問題を解決すべく 三共株式會社を経て米國 Parke Davis 會社よりセンタウリー草を取寄せ Méhu 氏の方法によりエリトロセンタウリンの結晶を製造せり。同氏は其融點を 136° と記載せるも余等の得たる精製結晶は融點 141° を示せり。而して之を當藥より得たる結晶と混融するに融點降下せず。依て當藥より直接に或は其の苦味配糖體の加水分解によりて得らるる融點 141° の結晶はエリトロセンタウリンなること此處に確實となれり。

上記の次第により從來當藥の一成分として知られたるエリトロセンタウリンは實は其苦味配糖體の加水分解生成物に他ならざるを知れり。實際に於て當藥より直接にエリトロセンタウリンを製造する場合には新鮮なる原料よりも陳舊生藥の方得量大なることを余等は經驗せり。又矢野氏⁽³⁾ は最初エリトロセンタウリンの製造に酒精溫浸法を用ひたるも、後に至り細切せる生藥を水にて 24 時間冷浸する方法に改めて收得量良好となれりと云ふ。是等の事實によりエリトロセンタウリンは植物中に最初より含有せらるるに非ずして植物體内の酵素により配糖體が加水分解して生成せるものと考ふるを正當とす。

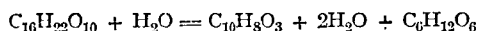
センタウリー草の苦味配糖體は近年 Hérissé, Bourdier 兩氏⁽⁵⁾ 之を結晶性に分離しエリタウリン Erytaurin と命名し其比旋を記載せるも融點、分子式等に関する記載無し。又酸により樹脂様の物質を生成し、エムルジンにより極めて除々に分解し絮狀の沈澱を生ずといふ。余等は同氏等の方法により少量のエリタウリン結晶を得たり。其の融點 $205-207^{\circ}$ (泡起)、既に 190° 附近にて收縮す。尙エリタウリンの水溶液にエムルジンを作用せしめたるに當藥の場合と同しくエリトロセンタウリンを得たり。故にセンタウリー草に於てもエリトロセンタウリンは恐らく既存成分に非らずして配糖體の分解生成物なるへし。

尙此機會に於て一言附記すべきことは K. Lendrich⁽⁴⁾ 嘗てセンタウリー草の苦味配糖體を極めて不純なる樹脂様物質として分離し、之に Méhu 氏の既に結晶性物質に使用せるエリトロセンタウリンなる名稱を恣に與へたる爲め文献上甚だ紛雜を來せり。然れども現在に於てはセンタウリー草の配糖體にはエリタウリンの名稱を用ふるを正當とし、Lendrich 氏の所謂エリトロセンタウリンなる命名は之を文献上より抹殺すへ

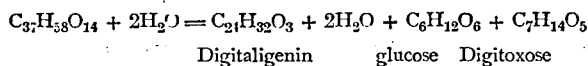
きものなり。

余等の得たるエリトロセンタウリンは無色針狀無味、融點 141° の結晶にして結晶水を含有せず、其酒精又はクロロフォルム溶液は光學的無力なり。之を細管中に熱するに昇華性を有す。本物質は純粹なる程日光に對して鋭敏にして直に赤褐色に變ずるも之を再結晶するか或は熔融する時は原色に復す。原素分析並に分子量測定の結果は $C_{10}H_8O_3$ に適合す。成書に記載さるる Méhu 氏の $C_{27}H_{24}O_8$ なる分子式は分子量測定を行はず單に原素分析の結果より算出せられたるものなり。本物量は過マンガン酸カリ溶液を緩徐に脱色し、クロロフォルム溶液に於て臭素を脱色せず。又酒精溶液は過クロール鐵によりて呈色反應無し。

スウエルチアマリンの加水分解母液を常法により處理しフェニルヒドラチンを作用せしむるに融點 210° のグルコサツオンを得。依て加水分解により葡萄糖 1 分子を生成するものとせば本配糖體の加水分解式は次の如し。



上式によればエリトロセンタウリンはスウエルチアマリンの加水分解により生成せるアグリコンが水二分子を放出して二次的に生成せる物質なりと考ふべきものとす。配糖體中斯の如き類例は稀なるも全く異例となすべきにあらず、例へばデキタリス種子中の結晶性配糖體デキタリヌム ベルム Digitalinum verum は A. Windaus, A. Bohne und A. Schwieger (Ber. 57, 1386. 1924) によれば次の如く加水分解す。



前記スウエルチアマリンの加水分解方程式により其の還元係数を計算すれば理論數 155.5 にして略々實驗數 147.7 に一致す。

スウエルチアマリン $C_{16}H_{22}O_{10}$ は龍膽の苦味配糖體ゲンチオビクリン $C_{16}H_{20}O_9$ に比し水一分子多く、エリトロセンタウリン $C_{10}H_8O_3$ はゲンチオゲニン $C_{10}H_{10}O_4$ に比し水一分子少なきの差あるのみにして化學的に相互何等かの關係あらんかと想像せらる。但しゲンチオゲニンは Tanret 氏或は朝比奈教授の記載する呈色反應、即アルカリに溶解し濃鹽酸にて酸性となすに濃紫色を呈するもエリトロセンタウリンには此反應なし又當藥の粗製配糖體にエムルジンを作用せしめて得たる總アグリコンも此呈色反應無

し。故に當藥中には從來想像せられたる如くゲンチオビクリンを含有せざるを知る。

スウエルチアマリンとセントウリー草の苦味配糖體エリタウリンとを比較するに兩者結晶形(寫眞參照)並に融點を異にするも、水溶液に於ける比旋は前者 -126.9° 、後者



スウエルチアマリン



エリタウリン

-134.4° にして極めて近接せり。又エムルジンによる加水分解生成物は少くも定性的に同一なり。又酸による加水分解も其狀況兩者殆ど同一なり。以上は極めて少量のエリタウリンを得て比較せしに止まり決定的の結論を得ざるも、余等の想像する處によれば恐らく兩者は極めて親近なる關係を有する異性體ならん。

當藥中に含有せらるる爾餘の成分中最も著きものは最初堀、黒部兩氏⁽²⁾によりて發見せられたる白色結晶性物質にして松會氏は之に $C_{31}H_{48}O_4$ なる分子式を與へたり。其含量往々にして生藥中 1% に達す。本物質は一鹽基性酸にして余等は元素分析並に分子量測定の結果 $C_{27}H_{42}O_3$ なる分子式を得たり。本物質を當藥酸 Swertiasäure なる名稱を以て呼ばんとす。

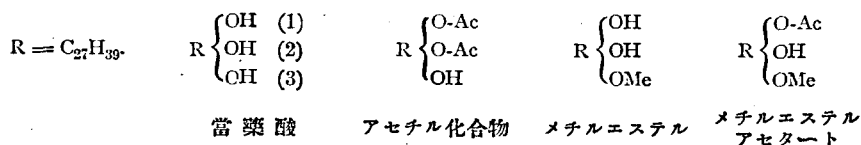
當藥酸は白色無味結晶性にして融點 304° 、比旋 $[\alpha]_D^{25} + 80.67^\circ$ (クロロフォルム溶液)なり。其クロロフォルム溶液は臭素を緩徐に脱色し、又氷醋酸溶液は過マンガン酸カリ溶液を瞬時に脱色す。接觸還元(觸媒はパラジウム、常溫)により水素を附加せず。無水醋酸に溶解し濃硫酸一滴を加ふる時は紅紫色を呈し漸次綠色に變す。

當藥酸のエーテル溶液を苛性カリ溶液にて振盪すれば結晶性のカリウム鹽 $C_{27}H_{41}O_3K$ を析出す。脱水醋酸ナトリウム及び無水醋酸と共に長時間加熱すれば融點 317° のジアセチル化合物 $C_{27}H_{40}O$ ($O-CO-CH_3$)₂ を生ず。ジアセチル化合物も亦一鹽基性酸

の性質を有す。ジアセチル當藥酸は十分定規酒精製カリ液と共に煮沸するも、或は又同カリ液と共に融閉管中に於て 100° に加熱するも完全に鹼化せず、酒精製定規カリ液を用ひて始めて完全に鹼化し當藥酸を復生す。當藥酸はフェルヒドラチン、ヒドロキシルアミン、オルト蟻酸エチルエステル等と反應せず。

當藥酸のエーテル溶液にジアゾメタンを作用せしむる時は中性、融點 197° のメチルエステル $C_{28}H_{44}O_3$ を生ず。ジアゾメタンを大過剰に用ひるも一個以上のメチル基を附加するを得ず。此メチルエステルは 10% 酒精製カリ液と共に長時間煮沸せしむるも全然鹼化せず。Zeisel 氏法により一個のメトキシ基の存在を證明し得。但し當藥酸自身はメトキシ基を有せず。本物質を酯化する時は融點 217° のモノアセチル化合物 $C_{30}H_{46}O_4$ を生ず。

上記實驗の結果によれば當藥酸は真正の酸にあらず、フェノールにして酸の性質を有すること恰もフィリチン酸 Filicinsäure⁽⁷⁾ に於る如きものと想像せらる。則ち諸種の誘導體を一括表示すること次の如し。



上式中 (3) はフェノール性の水酸基にして酸性を有し、他の 2 個はアルコール性水酸基にして其内 (2) は位置的關係により酯化及び鹼化に對し抵抗性大なり。

當藥酸は其性狀フィトステリンに類する點あるも融點著く高く又酸の性質を有する點に於て異れり。R. H. Pickard and J. Yates⁽⁸⁾ か麥芽中のフィトステリンアルコールなるシトステロール Sitosterol $C_{27}H_{46}O$ を過酸化水素、次てクロム酸にて酸化して得たる Dehydrositostanedionol $C_{27}H_{42}O_3$ (融點 290°) は分子組成當藥酸に一致し融點亦稍々近きも種々の性狀より推して同一物にあらざること明白なり。只當藥酸がフィトステリンに近縁を有する化合物なることは容易に想像し得。

概 要

1. 當藥の苦味配糖體はスウエルチアマリン Swertiamarin $C_{16}H_{22}O_{10} + H_2O$ なる無晶形或は扁平柱狀結晶をなす物質にしてエムルジンの作用により加水分解して葡萄糖

及ひエリトロセントaurin $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$ を生成す。

2. センタウリー草 *Erythraea Centaurium* の苦味配糖體エリタウリン *Erytaurin* も亦エムルジンの作用により葡萄糖及ひエリトロセントaurinを生ず。スウエルチアマリンとエリタウリンは融點及び結晶形を異にす。

3. エリトロセントaurinは當藥又はセンタウリー草より從來直接に得られたるのみにして是等の植物の一成分と考へられしも、余等の實驗に従へば恐らくは其等の植物中の配糖體か植物中の酵素により加水分解して生成せる第二次的の成分ならん。

4. 當藥酸 *Swertiasäure* $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_3$ は當藥中に含有せらるる無味白色の結晶性物質にして一鹽基性酸の性質を有し恐らくフィステリンに近縁なる化合物なるへし。

文 献

- (1) 浅野駒太郎：藥學雜誌 147, 418 (明治 27 年)
- (2) 堀鉞之丞、黒部島吉：藥學雜誌 149, 595 (明治 27 年)
- (3) 矢野靜雄：藥學雜誌 299, 1 (明治 40 年)
- (4) *Lendrich*: Ar. Ph. 230, 38 (1892)
- (5) *Méhu*: Jahresber. Ch. 1846, 677: 1870, 877.
- (6) *Hérissey et Bourdier*: J. Pharm. Chim. Pharm. 28, 252 (1908)
- (7) *Böhm*: Ann. 318, 233 (1901)
- (8) *Pickard and Yates*: J. Chem. Soc. 93, 1928 (1903)

實 験 の 部

スウエルチアマリンの製造

當藥(茨城縣産)の風乾物 1kg を少量の炭酸カルシウムと共に沸騰酒精中に投し約 30分間煮沸し酵素を死滅せしめたる後細切し數回酒精を以て温浸したる後、浸出液を合併して減壓下に蒸餾し殘留物を約 4L の水に溶解し不溶物を濾別し、濾液に鉛醋酸液を攪拌しつつ加へ沈澱の更に生ぜざるに至りて止み之を濾過す。濾液は硫化水素を飽和せしめて硫化鉛の沈澱を濾別せる後減壓下に蒸發濃縮し舍利別狀越幾斯を得、之を毎回 400 cc の醋酸エチルを以て數回温浸す。浸液は氷と食鹽の混合物を以て急激に冷却する時は黃色無晶形物質を析出す。斯くして得らるる粗製配糖體は原料に對し約 4% なり。之を醋酸エチルに温時溶解、冷後析出せしめて數回精製を経れば純白色にして融點一定 112-114° (60° 附近にて收縮) のスウエルチアマリンを得。本物質は無晶形にして苦味強く其五十萬倍の水溶液を明かに苦味を感ず。

水分測定 鹽化カルシウム (I) 又は硫酸 (II) 上に 10 日間貯藏せる物質をアブデル
ハルデン装置中に酒精の沸騰點に於て真空乾燥し恒量を得るに至る。

物 質 (I)	0.0610 g	減 量	0.0035 g	水%	5.73
(II)	0.0825 g		0.0035		4.24
計算數	$C_{16}H_{22}O_{10} + H_2O$				4.49

元素分析 乾燥性質に就て行ふ。

物 質	0.0575 g	炭酸	0.1090 g	水	0.0331 g	C%	51.70	H%	6.44
	0.0790		0.1475		0.0430		50.92		6.09
理論數	$C_{16}H_{22}O_{10}$						51.33		5.93

分子量測定 沸點上昇法により池田式装置を用ふ。

物 質	0.3575 g	酒精	22.0 cc	上昇	0.07°	分子量	362.1
理論數	$C_{16}H_{22}H_{10}$						374.2

比旋度測定 含水物 ($C_{16}H_{22}O_{10} + H_2O$) を用ふ。

物 質	0.3356g	V=15cc	l=1dm	$\alpha_D^{13} = 2.84^\circ$
故 に	$[\alpha]_D^{13} = -126.9^\circ$			

結 晶 ス ウ エ ル チ ア マ リ ン

Hérissey, Bourdier 兩氏⁽⁶⁾ が結晶エリタウリンを製造せる方法に倣ひ、無晶形スウェ
ルチアマリンをクロロフォルム、アルコール同容混液に熱溶し一夜放置後少量の析出物
を濾過し之に同容のエーテルを加へ冷處に約二個月間放置せるに器底に扁平柱狀の結
晶を析出す。此結晶を遠心器を用ひて母液より分離し少量のアルコール、エーテル混
和液にて洗滌し粘着物質を去る。融點を測定するに 60° 附近にて收縮し 90-99° にて
熔融と同時に泡起分解す。

粗 製 配 糖 體 の 還 元 係 數

Bourquelot 氏酵素法により前項製法による粗製配糖體の還元係數を測定す。

(溶液 A) 配糖體 2g をチモール飽和水に溶解し 100 cc となす。其 20 cc を取り還元
糖量を測定するに銅量 61.3 mg, 之を還元糖量(葡萄糖として)に換算すれば 31.5 mg,
故に原液 100 cc 中の還元糖量は $Z_A = 175.2$ mg

又 2dm 管にて旋光度を測定し $\alpha_A = -4.45^\circ$

(溶液 B) A の殘液にインベルチン 2g を加へ 34° の孵卵器中に 3 日間放置したる
後其 25 cc を取り之に鉛醋酸液 2.5cc を加へ濾過して得たる澄明の溶液に就て旋光度

及び糖量を測定し之を原液に換算す。 $\alpha_B = -4.49^\circ$ $Z_B = 175.5\text{mg}$

(溶液C) Bの残液を 30 分間沸騰水浴中に加熱してインベルチンを死滅せしめ冷後エムルジン 1g を加へ 34° に4日間放置し前回の如く鉛醋を加へたる溶液に就て測定を行ふ。 $\alpha_C = +0.48^\circ$ $Z_C = 909.7\text{mg}$

上記實驗に於て A, B 兩溶液の旋光度及び糖量は殆ど差異無きを以て本粗製配糖體中にはインベルチンによりて分解せらるべき多糖類を含有せざるを知る。而して配糖體の還元係数を計算すること次の如し。

$$I = (Z_C - Z_B) / (\alpha_C - \alpha_B) = 734.2 / 4.97 = 147.7$$

● 第二回實驗 上記實驗により粗製配糖體は多糖類を含有せざるを知りたるを以てインベルチンの作用を省略しエムルジンを用ひて更に還元係数の測定を試みたり。

物質 1g $Z_A = 95.0\text{mg}$, $\alpha_A = -2.70^\circ$

$Z_C = 543.4\text{mg}$, $\alpha_C = +0.36^\circ$

$$I = (543.4 - 95.0) / (0.36 + 2.70) = 146.4$$

生薬より直接に還元係数の測定 東京附近にて採集せる新鮮なるセンブリ 100g より酒精越幾斯を製造し之をチモール飽和水に溶解して 100 cc となし上記の方法により還元係数を測定せるに 223.1 なる價を得たり。其價が配糖體の還元係数と相異するは恐らく原生薬中に配糖體の他、インベルチン及びエムルジンにより相次で分解せらるる三糖類を含有するによるへし。

スウエルチアマリンの酸による加水分解

スウエルチアマリンを 5% 硫酸に溶解し直火にて煮沸すれば漸次黄褐色無晶形物質を析出し同時に強き芳香を發散す。此芳香は水蒸氣蒸餾により餾液に移行し、別にセンタウリー草の配糖體を同様に處理せる場合に發する芳香と全く同一なり。析出せる無晶形物質は氷醋酸に溶解し水を加へて沈澱せしむるに淡黄色粉末となり融點 $125-130^\circ$ 附近(泡沸)なり。

糖の證明 上記の濾液を炭酸バリウムにて中和、濾過し、蒸發して舍利別狀に至らしめ之を醋酸エチルにて數回温浸し殘留物が殆ど苦味を感ぜざるに至り水に溶解し鹽酸フェニルヒドラチン及び醋酸ナトリウムを加へ水浴上に一時間加熱する時は黄色針狀結晶を析出す。之を 70% 酒精より再結晶するに融點 210° にしてフェニルグルコサツオ

ンと混融するも融點下降せず。

原 素 分 析

物 質	0.0632g	炭酸	0.1403g	水	0.0363g	C%	60.54	H%	6.43
	0.0634	窒素	3.3cc(13°,766mm)			N%	15.49		
理論數	$C_{18}H_{23}N_4O_4$	C%	60.13			H%	6.45		N% 15.60

スウェルチアマリンのエムルジンによる加水分解

スウェルチアマリン 5g をチモール飽和水 50cc に溶解しエムルジン 1g を加へマ
イエルコルベン中に密栓して 34-36° の孵卵器に時々振盪しつつ 5 日間放置したる後
水浴上に蒸發濃縮しエーテルを以て温浸しエーテル浸液を蒸發(乾涸に至らしめず)す
るに淡黄色結晶を析出す。此結晶を集め少量のエーテルにて洗ひたる後熱湯より再結
晶するに絹絲様光澤ある純白色針狀結晶を得、融點 141° なり。本物質は全く苦味を有
せず、エーテル、アルコール等に易溶、冷水には難溶なるも熱湯にはよく溶解す。日光に
曝露すれば速に赤褐色に變じ之を再結晶すれば無色に復す。アルコール若くはクロロ
フォルム溶液は光學的に無力なり。本物質は後記センタウリー草より得たるエリトロセ
ンタウリンと同一物なることを混融により確證せり。

原 素 分 析

物 質	0.0583g	炭酸	0.1468g	水	0.0252g	C%	68.68	H%	4.83
理論數	$C_{10}H_8O_3$						68.16		4.58

分子量測定(ラスト氏法)

物 質	0.0155g	樟腦	0.0973g	融點降下	34.0°	分子量	187.4
理論數	$C_{10}H_8O_3$						176.1

理論的還元係数の計算

スウェルチアマリン $C_{16}H_{22}O_{10} + H_2O$ は分子量 392.2, $[\alpha]_D -126.9^\circ$ なるを以て其 $1/100$
Mol. 水溶液を 2dm 管にして觀測せる旋光度は $\alpha = -126.9^\circ \times 2 \times 3.92 \div 100 = -9.94^\circ$
なり。其加水分解により $1/100$ Mol. の葡萄糖及ひエリトロセンタウリンを生ずべきを以
て加水分解後の旋光度は $\alpha' = 52.8 \times 2 \times 1.8 \div 100 = 1.90^\circ$ 。但しエリトロセンタウリンは
非旋光性にしてフェーリング溶液を還元せず。故に還元係数は $I = 1800 \div (1.90 + 9.94)$
 $= 155.5$, 即ち實驗數 147.7 に略々一致す。

當藥より直接にエリトロセンタウリンの製造

エリトロセンタウリンは當藥より配糖體分離の工程中副産物として得らるること矢野、依田、伊集院諸氏の既に認むる處なり、若し配糖體の得量を顧慮せざる場合にはエリトロセンタウリンの製法としては次の方法最も容易なり。其法當藥を細切し 1kg に付約 5L の水を加へて一夜放置後壓漉し尙 3L 宛の水を用ひて 2 回浸出(毎回一夜放置)を繰返し浸出液を合併し水浴上にて蒸發濃縮しエーテルを以て振盪しエーテルの大部分を餾去し然る後殘餘を緩徐に蒸散せしむればエリトロセンタウリンの結晶を得。此方法は矢野氏の用ひたる方法にして不知の間に植物體中の酵素を以て配糖體を分解しエリトロセンタウリンを生成せしむる方法を探りしものといふへし。此方法により製造せるエリトロセンタウリンも精製後融點 141° を示し後記センタウリー草より得たる物質と混融するに融點下降せず。

センタウリー草より配糖體並にエリトロセンタウリンの製造

センタウリー草 *Erythraea Centaurium*, (Lin.) Pers. は歐洲及び北米に自生する龍膽科の小草にして獨逸藥局方及び米國準藥局方は之を苦味丁幾の一原料とす。余等は三共株式會社を経て米國 Parke Davis 會社より其少量を入手し得たるを以て先づ Méhu 氏の方法によりエリトロセンタウリンを製造せるに其融點 141° にして Méhu 氏の記載せる融點 136° は誤れることを確め得たり。而て當藥より直接に、或はスウェルチアマリンの加水分解によりて得たるものと混融し全く同一物なることを證明せり。

次にスウェルチアマリンと同様の方法によりセンタウリー草より無晶形配糖體を製造し其水溶液にエムルジンを作用せしむるにスウェルチアマリンの場合と同様にエリトロセンタウリン及び葡萄糖の生成を認めたり。此無晶形配糖體をスウェルチアマリンの條に記載せる Hérissé, Bourdier 兩氏の法により結晶性のエリタウリンとなすことを試みしに容易に菱形の結晶を得たり。融點 $205-207^{\circ}$ (泡起), 190° 附近にて收縮す。

當 藥 酸

當藥の酒精越幾斯中水に不溶の部分をエーテルに溶解し 2% のカリ鹵液を加へて振盪するに兩層の中間に白色結晶を析出す。是當藥酸のカリウム鹽にして之を濾取し稀鹽酸に浮游せしめエーテルにて振盪し、エーテル層を分取し、蒸發し殘留物を酒精にて再結晶すれば融點 304° の當藥酸を得、真空中に 110° に於て乾燥し原素分析並に分

子量測定に供す。

原 素 分 析

物 質	0.1571g	炭酸	0.4761g	水	0.1571g	C%	77.90	H%	10.54
	0.1542		0.4663		0.1542		78.02		10.59
理論數	$C_{27}H_{42}O_3$						78.20		10.22

分 子 量 測 定

ラスト氏法	物 質	0.0202g	樟腦	0.1062g	融點降下	16.5°	分子量	461.1
滴 定		0.1670			N/10 KOH	3.9cc		428.3
理 論 數	$C_{27}H_{42}O_3$							414.3

當藥酸のエーテル溶液を 2% カリ鹼液にて振盪し析出せるカリ鹽を酒精にて再結晶後真空中に 110° に於て乾燥しカリウム含量を定量す。

物 質	0.2070g	KCl	0.0261g	K%	8.32
理論數	$C_{27}H_{41}O_3K$				8.64

チアセチル當藥酸

當藥酸 1 g, 脱水醋酸ナトリウム 1 g, 無水醋酸 10 g をアセチルアルコール中に於て約 4 時間微に沸騰せしめ冷後多量の水と混和し析出物を濾取し乾燥後無水醋酸より再結晶すれば融點 317° の白色針狀結晶を得。真空中に 110° 乾燥し分析に供す。

原 素 分 析

物 質	0.1787g	炭酸	0.4907g	水	0.1531g	C%	74.89	H%	9.59
理論數	$C_{31}H_{46}O_5$						74.64		9.31

分子量測定(滴定法)

物 質	0.1991g	中 和	N/10 KOH	4.0cc	分子量	497.8
	0.7408	{ 中 和	N/1 KOH	1.4		522.0
		{ 鹼 化		2.8		522.0
理論數	$C_{27}H_{39}(OH)(CH_3COO)_2$					498.4

本物質は十分定規酒精製カリ鹼液により完全に鹼化せざるを以て鹼化による分子量の測定には定規酒精製カリ鹼液を用ひたり。鹼化滴定後、溶液に過剰の鹽酸を加へ析出せる酸の融點を検するに 304° して當藥酸を復生せるを知る。

當藥酸メチルエステル

當藥酸 0.5 g を無水エーテル 10 cc に溶解し 3 分子に相當するジアゾメタンのエーテル溶液を加へ一夜放置後析出せる微量の絮狀沈澱を濾別し、濾液よりエーテルを餾

去し残留物をアセトンより再結晶すれば融點 167° のメチルエステルを得.

原 素 分 析

物 質	0.0781g	炭酸	0.3239g	水	0.0754g	C%	78.19	H%	10.80
	0.0774		0.2237		0.0748		78.82		10.81
理論數	$C_{28}H_{44}O_3$						78.43		10.35

分子量測定(ラスト氏法)

物 質	0.0206g	樟 腦	0.0977g	融點降下	19.0°	分子量	443.9
理論數	$C_{28}H_{44}O_3$						428.3

メトキシル基測定(Zeisel 法)

物 質	0.1907g	AgJ	0.0908g	$(CH_3O)\%$	6.44
理論數	$C_{27}H_{41}O_2 (OCH_3)$				7.24

本物質は 10% 酒精製カリ液と共に數時間煮沸するも鹼化せず. 従て鹼化數の測定不能なり.

アセチル當藥酸メチルエステル

當藥酸メチルエステル 1g, 脱水醋酸ナトリウム 1g 及び無水醋酸 5g を油浴中に 4 時間煮沸し冷後之を水に投し析出物を無水醋酸より再結晶すれば融點 217° のモノアセチル化合物を生ず.

分 析

物 質	0.0624g	CO_2	0.1747g	H_2O	0.0548g	C%	76.36	H%	9.83
理論數	$C_{30}H_{46}O_4$						76.54		9.86

鹼 化 數 測 定

物 質	0.4331g	n-KOH 消費量	0.8ccm ²	鹼化數	100.8
理論數	$C_{28}H_{43}O_2(O-CO-CH_3)$				119.3

黄連のアルカロイドに就て

附 黄蘗のアルカロイド

技 師 村 山 義 温

技 手 篠 崎 好 三

黄連のアルカロイドに就ては數十年前より下山博士著生藥學黄連の條に記載されたる以外に其文獻を見ず。同書によるときはベルベリン 5% を含み、コロンボ根の代用に供し得べし。然るに其後に於て H. M. Gordin 氏¹⁾ はコロンボ根のアルカロイドをベルベリンにあらずとし、Gadamer 氏²⁾ も亦之れに一致せり。後 Gunzel 及 Feist 氏はコロンボ根より 3 種のアルカロイドの存在を確認し、之れに夫れ々々コロンボアミン Columbamin, ヤトロルリチン Jatrorrhizin, パルマチン Palmatin なる名稱を與へ、皆沃度水素酸鹽として抽出せられ、夫れ々の式を $C_{21}H_{22}O_5NJ$ (融點 224°), $C_{20}H_{20}O_5NJ$ (融點 208-210°) 及 $C_{21}H_{22}O_4NJ \cdot 2H_2O$ (融點 240°) とせり。³⁾

此等の成績は黄連を以てコロンボ根に代用する目的の當を得ざることを示すか故に、黄連中に果してコロンボ根に含むか如き物質を有するや否や研究するの要を感じ、實驗の部に示すか如き實驗を行ひたる結果、ベルベリン 6.7% の外、パルマチンを沃度水素酸鹽として 0.43% とコロンボアミンに一致する一種のフェノールアルカロイドを證明し得たり。此等の成績により、大體に於て黄連とコロンボ根とは其アルカロイド相似し、藥局方にコロンボ根の代用藥として收載されたるは無意義にあらざることを立證し得たり。

著者の得たるパルマチン沃度水素酸鹽は融點 240° にして、文獻の記載と一致すれども、結晶水を含ます。其ヒドロ化合物は融點 145°, クロ、フォルム附加體は融點 184-185°, アセトン附加體は 138-139° なり。

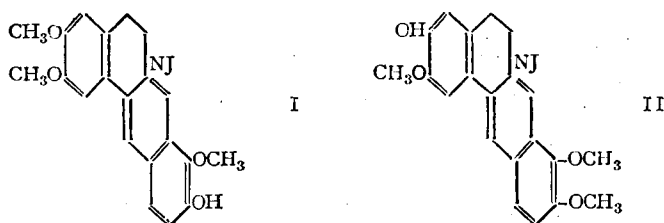
コロンボ根のフェノール性鹽基については近頃 K. Feist 及 G. L. Dschu 氏⁴⁾ 從來

1) Arch. d. Pharm. **240**, 146 (1902). 2) Arch. d. Pharm. 450 (1902).

3) Henry 著 Plant Alkaloids に據る。

4) Arch. d. Pharm. 294 (1925).

記されたる コロンボアミン及ヤトロルリチンより更に 苛性アルカリに溶解する 融點 210-212° のフェノール鹽基とバルマチンとを沃度水素酸鹽として分離し、コロンボアミンとヤトロルリチンは混合物なる旨を記し、其フェノール性鹽基は恐らく I 式ならんとし、E. Späth 及 R. Duschinsky¹⁾ は同様にバルマチンとフェノール鹽基のみを認めたる點に一致したれとも、其構造式を II の如く記し、兩氏共にフェノール鹽基にヤトロルリチンなる名稱を襲用せり。



著者等の得たるフェノール性鹽基は融點 224° にして、其分析數も亦從來記されたる コロンボアミンに一致するか故に、或は Feist 氏の如く之れより同氏の得たる如き鹽基を得んことは容易に豫想し得るも、其 得量少くして未だ之れを實驗上に證することを得ざりき。

漢藥黃蘗は芸香科に屬するキハダ *Phellodendron amurense* Rupr. の樹皮なり。

黃連の如く處理してベルベリン以外にバルマチンを其沃度水素酸鹽(融點 240°)として抽出することを得たり。

實 験 の 部

市販黃連 3kg を粗末となし、之れを 95 % 酒精を以て浸出すること 5-6 回、全浸出液を合し、酒精分を蒸溜し去りエキス約 780g を得たり。此エキスを少量の酒精に溶解し、4-5 倍量の水を加ふるときは樹脂狀物質を析出するを以て、これを除去し、上澄液を分ちて蒸發し濃厚となし、鹽酸々性となして放置するときは多量の鹽酸ベルベリンの黃色針狀品を析出す、此粗鹽酸ベルベリンの得量は約 200g にして、原生藥の 6.7 % なり。鹽酸ベルベリンを除去したる母液中には尙ベルベリンを含むか故に、之を可及的除去せんかため 10% 沃度加里溶液を加へてベルベリンを沃度水素酸鹽として沈澱せしむ。此結晶性沈澱を濾別して得たる母液に適當の水を加へて稀釋するときは少量の樹脂狀

¹⁾ Ber. 58, 1939 (1925).

物質を析出するを以て、之れを除去し、其濾液に沃度沃度加里溶液を加ふるときは多量の褐色沈澱を生ず。此沈澱は黄連中に含まるる植物鹽基の混和物にして、これより以下の操作により2種のアルカロイドを製出せり。

バルマチン及フェノール性アルカロイドの分離製出

上記沃度沃度加里溶液の沈澱を壓搾濾過して乾燥したる後、温アセトンにて處理して之れに可溶部と難溶部とに分てり。温アセトンに溶解易き部分は溶液を放冷する時は光輝ある褐色針狀の結晶を析出す。これを10%次亞硫酸曹達溶液にて處理した後、熱湯又は熱アルコールより再結晶するときは260°に熔融する黄色絹絲様結晶となる。之れは精査の結果沃度水素酸ベルベリンなることを知れり。温アセトンに溶解難き部分を10%次亞硫酸曹達溶液を以て處理し、次で4%苛性曹達溶液に可溶性物質と不溶性物質とに分ち、苛性曹達溶液を鹽酸々性となし、少量の沃度加里溶液を添加して放置するときは黄色の沈澱を析出す。此物は始め熱湯次に酒精より再結晶するときは224°に熔融分解する黄色の針狀品となり、分析の結果は從來の文獻にあるコロンボアミン沃度水素酸鹽に一致せり。

物質	0.1122	CO ₂ 0.2105	H ₂ O 0.0465	C% 51.16	H% 4.64
				" 51.00	" 4.45

苛性曹達溶液に溶解さる物質を稀鹽酸を以て附着せるアルカリを中和し、熱湯より再結晶するときは黄金色針狀品を得。此物は240°に於て熔融分解し、4箇のメトオキシル基を含み、結晶水を含みます。分析數はバルマチン沃度水素酸鹽に一致す。

物質	0.1394	CO ₂ 0.2682	H ₂ O 0.0609	C% 52.47	H% 4.88
"	0.1648	" 0.3171	" 0.0690	" 52.48	" 4.68
		C ₂₁ H ₂₂ NO ₄ J として計算數		" 52.71	" 4.60
物質	0.2727	AgJ 0.5259		OCH ₃ % 25.48	
		C ₁₇ H ₁₀ NJ (OCH ₃) ₄ として計算量		" 25.94	

テトラヒドロバルマチン

上記240°に分解する沃度水素酸鹽1gに水200cc、氷醋酸20.cc、硫酸5ccを加へ、之れに過剰の亞鉛末を加へ、水浴上に熱するときは、始め深黄色を呈すれとも、1-2時間後には淡黄色となる。加温すること4-5時間後、濾過して亞鉛末を除き、冷後過剰のアムモニア水を加ふれば白色の沈澱を生ず。之れを濾過し、少量のアムモニア水にて洗

滌し、乾燥し、少量のクロ、フォルムに溶解し、適量の純アルコールを加へ、放置するときには白色鱗片状の結晶を析出す。其熔融點 144° にして、從來記されたるテトラヒドロバルマチンの融點(145°)に一致す。

バルマチンのクロ、フォルム及アセトン附加體

前記融點 240° の沃度水素酸鹽を水に浮遊せしめ、分液漏斗により苛性アルカリを以て強アルカリ性となし、クロ、フォルムを加へて振盪するときには結晶はクロ、フォルムに溶解し、帶綠褐色を呈す。ここに於てクロ、フォルム層を分取し、少量の水を以て洗滌し、乾燥後クロ、フォルムを蒸發し濃厚となし、純アルコールを加へて放置するときには黃色柱状の結晶を析出す。其融點(分解) $184-185^{\circ}$ なり。

分 析

物 質	0.1169	CO ₂	0.2420	H ₂ O	0.0500	C%	56.46	H%	4.78
		C ₂₁ H ₂₁ NO ₄ ·CHCl ₃				"	56.02	"	4.67

又融點 240° の沃度水素酸鹽 2g をアセトン 30cc, 水 40cc の混液に熱して溶解し、強アルカリ性となすときは溶液は深紅色を呈し、冷却するに従て油状の物質を析出す。此油状の物質を水溶液より分取し、稀薄アセトン溶液より再結晶せしむれば黃色菱柱状の結晶となる。其融點 $138-139^{\circ}$ なり。此物は分析せざれどもアセトンバルマチンなること明かなり。

黄 蘗 の ア ル カ ロ イ ド

市販黄蘗の細末を黄連の場合と同様にアルコールエキスとなし、これより鹽酸ベルベリンを製したるに約 1.6% の收量あり。其母液より沃度加里溶液にて尙存在するベルベリンを沃度水素酸鹽として除き、沃度沃度加里液にて沈澱せしめたるものを乾燥後アセトンにて取扱ひ、次て次亜硫酸曹達溶液と處理して沃度水素酸鹽を製したるに黃色針状の結晶を得たり。此物は融點 240° にして、結晶水を含ます。分析の結果及黄連より得たるバルマチンヒドロヨーヂッドとの混融試験によりて兩者の同一物なることを證せり。但し此含量は甚だ少なし。

物 質	0.1849	N	5.1cc (22° , 762mm)	N%	3.28
		C ₂₁ H ₂₅ O ₄ NJ			2.93

(大正 15 年 3 月)

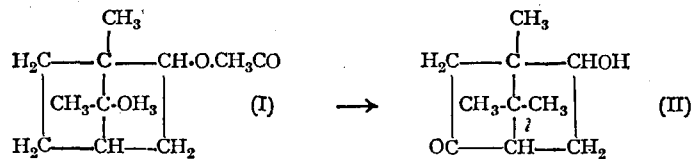
樟腦類の製造試験(第四報)

 β -ケートボルネオールの製法に就て

技 師 村 山 義 温

嘱 託 大 塚 喜 太 郎

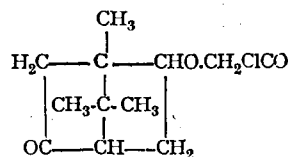
Bredt 等¹⁾は嘗て Schroetter 氏²⁾がボルニールアセタート (I) を醋酸溶液に於てクロム酸を以て酸化して得たる一種のオキシソ樟腦を β -ケートボルネオール (II) なりとして記せり。



此 β -ケートボルネオールは融點 236-246° にして、其のアセタートノセミカルバツォンは 248° なり。

著者等はボルニールアセタートの代りにボルネオールのモノクロール醋酸及トリクロール醋酸エステルを用ゐて同様の酸化を行ひ醋酸エステルの場合よりも收得量を増加せしめ且純粹なる β -ケートボルネオール(融點 241-242°)を得たり。

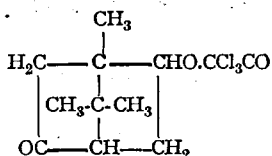
市販のボルネオールを用ゐてこれにモノクロール醋酸及硫酸を作用せしめてモノクロール醋酸エステルを製し、これを醋酸とクロム酸を以て酸化したるにモノクロール醋酸の β -ケートボルネオールエステル



を結晶として得たり。無色透明菱柱狀にして、融點 85-86° なり。其セミカルバツォンは融點 228° なり。

1) G. Bredt & A. Goeb; Journ. f. Prakt. Ch. [2] **101**, 273(1921); G. Bredt; Journ. f. Prakt. Ch. **106**, 336-47 (1923). 2) M. **2**, 226.

モノクロール醋酸の場合と同様にトリクロール醋酸のボルネオールエステルを製し、醋酸とクロム酸とを以て酸化したるにトリクロール醋酸ケトボルネオールエステル



の結晶を得たり、此物は無色光輝ある菱形の結晶にして、77融點-79°なり。其セミカルバツォンは融點 220°なり。

前記モノクロール醋酸又はトリクロール醋酸のケトボルネオールエステルを鹼化するときにはケトボルネオールを得。此物は無色針状にして、241-242°に熔融す。

實 験 の 部

ボルニールモノクロールアセタート

市販龍腦（融點 200-203°, $[\alpha]_D^{25} + 28.50^\circ$ ）154g にモノクロール醋酸 95g, 濃硫酸 10g を加へ、空氣冷却管を附したる硝子器中アスベスト板上に緩和なる沸騰を保たしむること約4時間、反應物を豫め水を容れたる分液漏斗に注加し、附着せるモノクロール醋酸を洗滌し、尙 5% の炭酸曹達溶液を加へて振盪しよく酸を除き、生成せるエステルを分取し、これを水蒸氣蒸溜に附し、最初に溜出せる未反應のボルネオールを除き、残りのエステルを過熱蒸氣により溜出せしむ。得量供試ボルネオールの約 63 %なり、

ボルニールモノクロールアセタートの酸化

エステル 40g, 無水クロム酸 100g, 氷醋酸 200g,

内容約 3L の三頸コルベンに最初氷醋酸を容れ、次に無水クロム酸を徐々に加へ、温度を上昇せしめざる様能く冷却し、全部加入したる後、エステルを注意して少量づゝ加へ、絶えず攪拌しつつ冷却し、温度を 40° 以上に上昇せしめざる様注意し、全部注加後加温することなく 4-5 時間攪拌し、温度を漸次に高め 90-95° に於て 4-5 時間反應せしめ、内容物が深綠色となるに至りて止む。反應物は減壓蒸溜によりて大部分の醋酸を溜取し、残留物を炭酸曹達溶液を以て中和し、エーテルに振取し、エーテル溶液よりエーテルを溜取し、酸化物を油狀液(I)として得たり。此物は永く放置するときは著

大の結晶を析出し、其物がケトボル オールのモノクロール醋酸エーテルなることを證明することを得たり。又油狀酸化物に鹽酸セミカルバチドを作用せしむるときはセミカルバツォンとして得られたること以下に記述するか如し。

モノクロール醋酸ケトボルネオールエステル

上記油狀酸化物(I)を永く常溫に放置するときは菱柱狀の結晶を析出す。これを集めてエーテルより再結晶するに融點 $85-86^{\circ}$ を示せり。

物質	0.1931g	CO ₂	0.1144	H ₂ O	0.1215	C%	58.53	H%	7.04
計算	C ₁₂ H ₁₇ O ₃ Cl					"	58.89	"	6.95

モノクロール醋酸ケトボルネオールエステルのセミカルバツォン

上記油狀酸化物(I)に鹽酸セミカルバチド及醋酸曹達を稀酒精溶液として約4日間常溫に於て作用せしめ常法の如く處理してセミカルバツォンを製したるに光輝ある無色小針狀の結晶を得たり。此物の融點は 228° なり。

物質	0.1129g	N	12.8 cc (10°, 765mm)	N%	13.60
計算	C ₁₃ H ₂₀ O ₃ ClN ₃			"	13.93

ボルニールトリクロールアセタート

市販龍腦 154g にトリクロール醋酸 165g, 濃硫酸 10g を加へ、モノクロール醋酸の場合の如く處理し、エステル約 97% を得たり。

ボルニールトリクロールアセタートの酸化

エステル 80g, 氷醋酸 300 cc, 無水クロム酸 170g を以てモノクロール醋酸の場合と同様に施行し、油狀酸化物(II)を得たり。これを放置するときは大部分は固結す。これを油狀物と分ち、エーテルより再結晶するに著大なる菱形の結晶となれり。其融點は $77-79^{\circ}$ なり。

物質	0.1765	CO ₂	0.2945	H ₂ O	0.0834	C%	45.51	H%	5.29
計算	C ₁₂ H ₁₅ O ₃ Cl ₃					"	45.93		4.78

トリクロール醋酸ケトボルネオールエステルのセミカルバツォン

上記油狀酸化物(II), 鹽酸セミカルバチド, 醋酸曹達の稀酒精混液を 4-5 日間放置したる後、水を加へて生成したるセミカルバツォンを析出せしめ、これを採取し、素焼板上に乾燥したる後、アルコールより再結晶したるに融點 220° の無色の結晶を得たり。

バラケトボルネオール₂の製造

上記トリクロール醋酸のケトボルネオールエステル(II)の油状物 50 g に苛性加里 70 g, 酒精 30 g を加へて重湯煎上に 1 時間加温鹼化し, これに水蒸氣を通ずるときは最初に酒精を溜出し, 次に混有せるボルネオールを溜出す. 2-3 時間後溜出物なきに至り残留物を陶製蒸發皿に移して水浴上に蒸發濃厚ならしめ, 放冷したる後, ケトボルネオール₂の結晶析出の儘全液をエーテルに振取り, エーテル溶液を常温に放置してエーテルを揮散せしめ, 残れるものを素焼板上に塗布乾燥し, 沸湯より再結晶するときは純白色の結晶となれり. 其熔融點は 241-242° なり. モノクロール醋酸のケトボルネオールエステルよりも同様にケトボルネオール₂を製し得れども其得量少なし. モノクロール醋酸の場合はエステルよりケトボルネオール₂の得量約 18% なれども, トリクロール醋酸の場合は 32% に達す. これを醋酸エステルの場合 (16%) に比するに何れも其得量の増加を見るなり. 此ケトボルネオール₂は水に溶け易く, 藥理學的豫試験は樟腦様の作用をあらはせとも, これより其作用弱きものゝ如し. ケトボルネオール₂類の構造に關しては尙後報にて論すへし.

バラケトボルネオール の薬理作用

技 師 久 保 田 實

第一章 緒 論

第二章 一般中毒作用

A. 金線蛙に對する一般中毒作用

B. 南京鼠に對する一般中毒作用

第三章 金線蛙の心臓に對する作用

A. 露出蛙心に對する作用

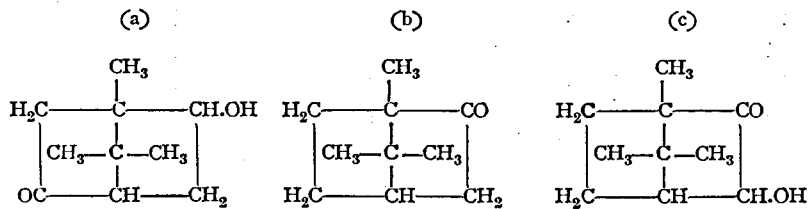
B. 摘出蛙心に對する作用

第四章 結 論

附 引 用 文 獻

第一章 緒 論

バラケトボルネオール (P-Ketoborneol) は村山技師の製造したる者にして、其構造は次の(a)の如くバラヒドロオキシエピカンフエル(P-Hydroxyepikampher)なり



バラヒドロオキシエピカンフエル

カンフエル

オルトヒドロオキシカンフエル

エピカンフエル (Epikampher) に付きては、ライデン及ファンデヴエルデン Leyden u. V. d. Velden 兩氏(1)の記載有れとも、村山氏のバラケトボルネオールと異なり $\text{C} \cdot \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} -$ なる構造を有し兩氏はカンフエルに似たる作用あるもカンフエルの作用に劣る事を指摘し居れり

オルトオキシカンフエル(C)は又名オキサホル (Oxaphor) とも云ひ市場に販賣せられ居り、其作用は、ハインツ及マナツセ Heinz u. Manasse 兩氏(2) パール Pal 氏(3)等に依れば、呼吸中樞を麻痺する作用有りて心臓には作用せすと云ふ

構造上より考察する時はバラケトボルネオール の作用は正にエピカンフエル及オルトオキシカンフエルの性質を有するものと想像するを得べし、而して化學的には前二者に比し水に容易に溶解して分解せざる特性を有すと云ふ

、此バラケトボルネオールに對する薬理作用に付きては文献を涉獵するも未だ發見し

得されは其作用に付きては全く不明なり、然れとも前述の如く構造上より見る時はカンファエル (b) に類似の作用ある可しと想像せらるるが故に小官はカンファエルの作用に對する實驗方法を此物質に試み二三の新知見を得たるを以て以下章を追て報告せんとす。

第二章 一般中毒作用

A. 金線蛙に對する一般中毒作用

冷血動物中金線蛙に對する一般中毒現象を知らんとして次の實驗を施行せり、注射は腹部淋巴腔に行ひたり

蛙體重(g.)	體重 1g 對注射量(mg.)	經 過		
		注射後四時間	六時間後	二十四時間後
29	0.1	生	生	死
24	0.2	生	生	死
14	0.3	生	生 (脊位とするも 起き返へる)	死
20	0.4	生	死	—
14	0.4	生	生	生
17	0.5	生	死	—
18	0.6	死	—	—
20	0.6	生	死	—
16	0.5	生	死	—

以上の實驗に依りては未だバラクトホルネオールの金線蛙に對する最少致死量を決定するは困難なり、體重 1g に對し 0.3mg を注射するに 6 時間にては致死せられず、此時脊位とすれば腹位と成りて元氣尙活潑なり、0.2mg 以下のバラクトホルネオールにては殆ど症候の變化を認めざりしも翌日は 0.1mg を注射せるもの迄も斃死せるを認めたり、0.4mg 以上を注射する時は動物は漸次元氣沈衰し、纖維性痙攣あるも温血動物に見るか如き癲癇様痙攣を見ずして漸次麻痺に移行するを認めたり

B. 南京鼠に對する一般中毒作用

南京鼠に對するバラクトホルネオールの致死量及痙攣誘發量を決定せんとして次の實驗を行ひたり

第 二 表

バラクトホル ネオール體重 10g對注射量(g.)	動物 番號	適用 種類	注射 當日(19/X-23)	20/X	21/X	22/X	23/X	24/X	25/X
0.003	I	皮下	生	生	生	生	生	生	生

0.0015	2	腹腔	生	生	生	生	生	生	生
0.001	3	皮下	生	生	生	生	生	生	生
0.001	4	腹腔	生	死					
0.002	5	皮下	生(痙攣)	生	生	生	生	生	生
0.002	6	腹腔	生(")	生	生	生	生	生	生
0.005	7	皮下	生(")	死					
0.005	8	腹腔	死(")						
0.0045	9	皮下	生(")	死					
0.0045	10	腹腔	生	生(顔死)顔死	恢復	生	死		
0.006	11	皮下	死(")						
0.006	12	腹腔	死(") (出血)						

第 三 表

バラクトボル ネオール體重 10g對注射量(g.)	動物 番號	適用 種類	注射 當日(21/X-23)	22/X	23/X	24/X	25/X	26/X	27/X
0.004	1	皮下	死(痙攣)						
0.002	2	腹腔	生(")	生	生	生	生	生	生
0.002	3	"	死(")						
0.002	4	"	死(")						
0.004	5	"	死(")						
0.003	6	皮下	死(")						
0.003	7	腹腔	死(")						
0.003	8	"	死(")						
0.001	9	皮下	生	生	生	生	生	生	生
0.001	10	腹腔	生	生	生	生	生	生	生
0.001	11	"	生	生	生	生	生	生	生
カンフエル 0.003	12	"	死(")						

之等の實驗に依りて見るに南京鼠に對するバラクトボルネオールの最少數致死量は、皮下注射なる時は體重1gに對し0.4mgなり而して腹腔なる時は、此量よりも少量にして、體重1gに對し0.2-0.3mgなり、此最少致死量0.4mgは、ヤコビイ、林及スツピンスキ Jacoby, Hayashi u. Szubinski 氏等(4)の蛙に對する實驗に依る、カンフエルの致死量即體重1gに對して0.24-0.56mgと殆ど相類似の量なり、而して前項(第一表)蛙の實驗に於て6時間を以て判定すれば蛙に對するバラクトボルネオールの致死量は體重1gに對し、0.4mgにして之南京鼠の夫と相一致するものなり、而し乍ら、更に24時間に於ては、0.1にても致死せられ居るに以て彼我全く同一なりと云ふを得す

次に南京鼠に對するバラケトボルネオール¹の痙攣誘發量は體重 1 g に付き 0.2 mg なり、此量なる時は一二回の痙攣發作を見たりとも、0.5-0.6 mg なる時は引き續き痙攣發作を見たり、而して皮下と腹腔との適用の差違に依る量的の變化は無きも皮下注射なる時は注射後 5-15 分後に始めて痙攣發作を惹起し、腹腔内注射なる時は、約 1 分にして典型的の癲癇様發作を起こす者有るを見たり、其痙攣發作の持續時間は 15-30 秒、若しくは 1 分以上に及び又發作後間代性痙攣を惹起して倒るゝ者有るを見たり、此痙攣誘發量をカンフエルの其と比較せんに家兎に付きては體重 1 Kg に對し 20 mg を靜脈内に注射する時極めて一時的の痙攣を惹起し又胃から適用する時は體重 1 Kg に付き 500 mg になりと云ふ、故に南京鼠の其と比するに靜脈内注射と一致する腹腔注射に於て南京鼠の場合は痙攣誘發に遙かに大量のバラケトボルネオールを要するものなり。

痙攣發作の症候。南京鼠に於ける痙攣發作の症候は注射後第一回に於ては其發作前に動物は少しく過敏に成り不安狀を呈し軀幹の筋肉が散在性に痙攣を起こしやかくて全身の痙攣となる、始めは強直性の痙攣にて四肢を伸展し 5-6 秒の經過の後四肢の運動舊に復し、走り又は飛躍す、次に横轉して只單に四肢を游走狀に動かすに到るとやかくて寛解して復位す、痙攣の間隔は種々なるも 5-15 分以内の者多し、尙ほ一例に有りては咀嚼筋の痙攣に依り口角より出血せるものも有りたり

以上の如く致死量より觀察する時はバラケトボルネオールはカンフエルに等しきか或は之より稍弱毒性の如く思はれ、痙攣誘發量に於ても、カンフエルよりも稍大量を要するか如し

第三章 蛙の心臟に對する作用

A. 露出蛙心に對する作用

バラケトボルネオールはカンフエルに似たる痙攣誘發作用あり且つカンフエルの致死量と相似たるを以て其強心作用もカンフエルに似たる者有る可きは想像するに難からず、然れ共果して正常心臟に對し強心作用の存在するや否やは實驗に俟たざる可らず、由來カンフエルの強心作用に付きては先人も互に論爭し未だ全く確定的の者と云ふを得ず、此點に關しては後項に述ふる事とし、此處には之を省略す、然れ共心臟の機能の減弱せる心臟に對してはカンフエルは之を鼓舞すると云ふは一般に信せら

れ居る所なり、依てカンフエルに似たるバラケトボルネオールに於ても減弱せる心臓に對しては何等かの作用を及ぼす可しと考へらるゝを以て、ライデン及ファン・デ・ヴェルデン兩氏(1)の方法に従ひ抱水クロラルに依り蛙心動を減弱せしめて後バラケトボルネオールを作用せしめて心臓の運動の變化を觀察したり、斯る際に心搏動の増加する事は果して興奮鼓舞の意味を有するやは更に分析して研究せされは不明なるも搏動數の増加を先づ鼓舞せられし者として實驗したり

實驗方法. 10%抱水クロラルを、17-23g 體重の金線蛙の腹部淋巴腔に注射し直ちに胸部を開き心臓を露出せしめ其搏動數を一分毎に數へて記す、其數の減少せる時に1-4%バラケトボルネオールの水溶液を心臓の上に直接滴下し直ちに一分毎に搏動を數へて記す、之等の實驗成績を詳細に記載する事を止めて結果のみを表示すれば第四表の如し

第 四 表

動物 番 號	抱水 ク ロ ラ ー ル 量	左 心 搏 動 後 心 數	左 心 搏 動 後 心 數		左 心 搏 動 後 心 數		左 心 搏 動 後 心 數		左 心 搏 動 後 心 數		左 心 搏 動 後 心 數		カ ン フ エ ル の 量		左 心 搏 動 後 心 數		カ ン フ エ ル の 量		左 心 搏 動 後 心 數		
			最大	最少	最大	最少	最大	最少	最大	最少	最大	最少	最大	最少	最大	最少	最大	最少	最大	最少	
			gt(%)		gt(%)		gt(%)		gt(%)		gt(%)		gt(%)		gt(%)		gt(%)		gt(%)		
3	0.2	4	1(2)	18	3	1(2)	9	4	2(2)	4	4	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
7	0.2	23	1(2)	34	17	1(2)	18	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
8	0.2	8	1(2)	19	7	1(2)	10	.	1(2)	9	.	.	.	1(0.2)	20	.	.	.	.	.	.
14	0.2	11	1(2)	18	9	1(2)	8	7	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
17	0.2	12	1(2)	20	7	1(1)	6	5	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
20	0.3	18	1(2)	25	14	1(2)	21	14	1(2)	16	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
22	0.3	8	1(2)	12	8	.	.	.	.	.	.	.	.	1(2)	20	6	1(2)	7	4	1(2)	9
24	0.1	20	1(3)	40	26	1(3)	39	39	1(3)	43	43	1(3)	44	43	1(2)	46	46	.	.	.	.
	0.1	22	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1(2)	34	31	1(3)	30	26	.	.
25	0.15	13	1(3)	13	13	1(3)	15	13	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
27	0.1	18	1(3)	35	17	1(3)	37	31	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
28	0.1	12	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1(2)	54	51	.	.	.	.	.
	0.1	12	1(3)	13	12	.	.	.	.	.	.	.	.	1(2)	32	12	1(3)	12	8	1(2)	8
29	0.1	23	1(4)	29	28	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
30	0.1	16	1(4)	23	22	1(1)	21	21	1(2)	22	21	1(3)	23	22	.	.	.	1(4)	22	22	.

(備考. カンフエルは家兎血清に溶解乳劑となしたるものなり)

以上の實驗の結果を通覽するに抱水クロラル麻痺に依りて心搏動數を減少せしめたる後、バラクトボルネオールの水溶液を滴下するに明らかに搏動數の増加を見たり、而して抱水クロラル麻痺の程度に依りバラクトボルネオールに依る反應は種々にして麻痺の程度の過きたるものは何等の反應なく其輕微なる者にはよく鼓舞的に作用するを見たり、其鼓舞の状態を見るに搏動の増加する時は收縮期が著しく強くなり次に漸次搏動の減退するに當りて開張期が著しく長くなり甚たしきは階段式に減退するを認めたるもの有り、而して反覆鼓舞して既にバラクトボルネオールにては搏動數の増加せざる心臟にカンフエル血清を滴下する時は尙搏動數の増加を認めたり（第四表動物24號參照）

バラクトボルネオールとカンフエルとの興奮作用を此方法に依りて定量的に決定するは困難なるも以上の實驗より徴するに前者は後者より稍作用弱きか如し第四表動物28號に見るか如く抱水クロラル麻痺にて一分間の搏動數12個と成れるものに2%カンフエル血清を一滴々下する時は直ちに54個と成りたり、バラクトボルネオールにては一般に搏動數の増加率少なくして作用も速かに去るか如し勿論抱水クロラルの作用の程度にも關係する事大なれ共殆ど同一の量に依りて實驗したる例に於て凡ての場合之を見るなり

要するにバラクトボルネオールはクロラル麻痺の蛙心臟を興奮する作用は明らかに認め得らるゝも其程度は天然カンフエルに少しく劣るか如し

B. 摘出蛙心臟に對する作用

カンフエル類の藥理作用に付きては前述の如く論爭有りて正常の心臟に對しては或者は麻痺すると云ひ他の者は興奮すると云ふ、此バラクトボルネオールは水に容易に溶解するを以て此興奮及麻痺を決定する爲の試験には好都合なり

先づバラクトボルネオールの大量を摘出せる蛙心臟に作用せるに著しく麻痺作用有るを發見せり、而し之をカンフエルに比するに稍多量を要したり、次に此者の稍少量を同様に正常なる摘出蛙心に作用せしめたるに僅かに興奮作用有るか如きを認め得たり、而して其結果の陰陽を判別する事困難にして興奮作用なりと斷定するを少しく躊躇するものなり

試験方法. ウキリアム Williams 氏の方法に依り蛙の心臓を摘出し大動脈より大動脈瓣を貫通し心室中にカニウレを挿入す、此カニウレには液體の送入及排出の辨有りて心室の伸縮に従ひ一定の方向に蛙リングル氏液が灌流するものなり、灌流液は一定の水壓を加ふるも排出口を其水壓の高さに置くを以て心室の運動止まる時は液の流通は中止する者なり排出管には側枝管を設け之を水銀マノメーターに連接す然る時は水銀柱は心臓の搏動に従ひ上下に運動す但し排出管を一定の廣さに調節し一定の抵抗を加ふ時に水銀柱はよく運動するものなり、此水銀の運動を塗媒紙上に描畫せしめ心室運動及壓出力の計算に便にせり、描畫せしめたる塗媒紙には同時に時間を記入せしめ更に其一分毎に排出管より落下する滴數をも併せ記載したり、其排出管は1 ccの蒸餾水が約13滴となる口徑を有するものなり、

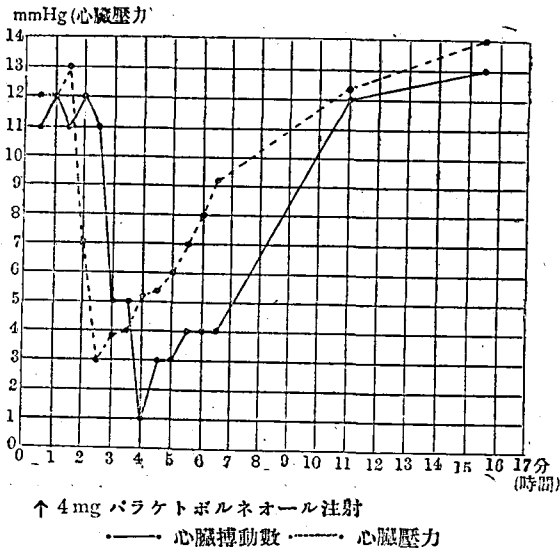
抑も心臓を鼓舞すると云ふ事實は甚た複雑にして一言にして盡すを得ざるもウキリアム氏の實驗方法に於ては心筋の緊張度と收縮力との二つの因子を考ふる事を得此因子は更に毒物及神經の作用に依り影響を與へらるゝなり、故に或毒物に依り心力を増強せしめらるゝと云ふ事は心筋の緊張度と收縮力とを増し收縮期が完全に早く而して強く行はるゝと云ふ意なり、デキタリス劑の心臓に對する作用を見るに心筋の緊張度は始めは減するを以て開張期が大となり従て脈量が大となり後には緊張度は増加し開張期は少となる更に收縮力は一層強くなるを以て收縮期が短くなり後には其收縮期が著しく短縮せられ更に進む時は開張せられず全く收縮期の状態にて靜止する者なり以上の経過中始めは脈搏數は減少するを見る者なり、ウキリアム氏の方法に於ても其壓力の大となるは心筋の緊張度の減したる事になり従て收縮力に變化無き時は一回の脈量は増加し脈搏數の著しき減退無くは一分時間の脈量の和は増加し心力を増したるか如く見ゆる者なり、故に一分時間の搏動數が減し壓力が増加し更に脈量の和が増加する場合は結果に於て心力の増したるか如く見ゆる者なり、又壓力は減少するも脈搏數が増加する時は脈量の和は増加する事有り此場合も結果に於て心力の増加せるか如く見ゆる者なり、又脈搏數には變化なく只壓力の増加に依りて一分間の脈量の和の増加する事有り、此場合も亦心力の増加せるか如き結果を見る者なり、バラケトボルネオールの實驗の際に於て數々脈量の和の増加を見たり、之を以て直ちに此物質が正常の心

臓を興奮する者なりとは断定せざるも暫く興奮作用として論せんとする者なり、

ウキリウム氏の試験方法に従ひ施行せる實驗の結果より次の事實を得たり

バラクトボルネオールは摘出蛙心に對し其 4. mg を以て殆ど之を静止せしむる程度に作用するも未だ全く中止するに到らず、然し舊態に復するには 10 分以上の時間を

第 一 圖

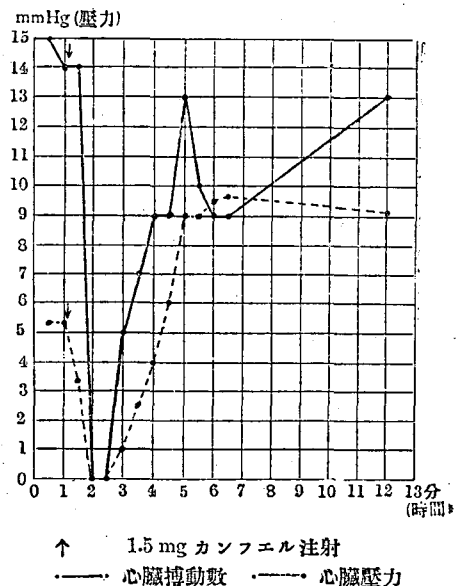


用のみはバラクトボルネオールかカンフエルに優るか如し

次にバラクトボルネオールのみにつき 1mg 以下を種々の割合に於て摘出蛙心に適用したるに 0.075-0.175 mg の間に於ては心力増強せりと認めらるゝ者 52.6 % 何等の變化を見ぬ者 26.3 % 心力を減退せしむる者、21.0 % に當れり即増強せりと認めらるゝ者約半数にして 1/5 は反對に心力を減弱せしめたり、更にバラクトボルネオール 0.2-0.35 mg の間に於ては心力増強せりと認めらるゝもの 36.2 % 變化なきもの 18.1 %

要せり(第一圖). 然るにカンフエルは其 1.5 mg を以て全く心臓を静止せしめ 30 秒にして再び搏動を始めしめ、5 分にして舊態に達せしめたるのみならず、心壓力は舊の壓力を超越して約其二倍に達し其伸縮力の著しく恢復するを見たり(第二圖)即カンフエルは其作用の去る前に著しく興奮作用を呈するもバラクトボルネオールに有りては著しからず、反對に麻痺作

第 二 圖



減弱せりと認めらるゝもの 45,5% なり即此場合に於ては心力を減弱せる場合か第一位を占めたり, 更に 0,4-0,8 mg の間に於ては増強せしむる者 37,5 % 減弱せしむるもの 62,5 % にして減弱せしむるもの遙かに多数にのほれり

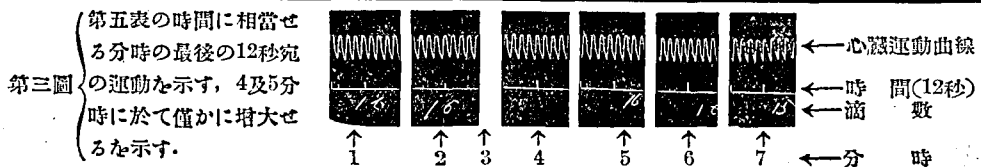
更に之を全體を通してバラケトボルネオールの心臓をして搏動数を減し壓力を増加し脈量の和を増加せしめたる場合を見るに, 一分間の排出滴數約 10-15 なる速度の中に此物質の 0,1-0,2mg を注入せる場合か, 心力増強せる例最も多し, 而して此場合藥液注入後始めの 1-2 分時に於て壓力及滴數の増加を見るも 3 分後には注入前の壓力及滴數より減少する場合有り之を以て見るも其興奮作用と解す可き者は極めて少なきを知る者なり, 次にバラケトボルネオールに依り心力の増強せられしと認めらるゝ例を擧ぐれば次の如し(第五表, 第三圖)

實驗例 金線蛙 20 號 15 g ♂

ウキリアム氏の心臓カニウレを心臓に取り付けてより 5 分後始めてバラケトボルネオールを注入せるものなり, 滴數より一分間内に排出する全量と一心搏動に依りて壓出せらるゝ所謂脈量を掲出したり, 此は排出管より 1 cc の蒸餾水の流出する滴數 13 とし 1 滴數を 0,077 cc とし計算したるものなり, 従て絶對的のものに有らず, 以下凡て此計算法に依れり.

第 五 表

	注 入 前		第 一 回 入	注 入 後			
時 間 (分)	1	2	3	4	5	6	7
バラケツトボルネオール注入量 cc.(%)			0.3 cc. (0.05%)				
心 搏 動 數	42	42	42	43	40	42	44
心 壓 力 mm.Hg	9.2	9.2	—	9.4	10.0	9.4	9.0
一分間内の滴數	16	16	—	—	16	16	15
一分時間内排出全量 cc.	1.232	1.232			1.232	1.232	1.155
一心搏動に依り壓出せらる脈量 cc.	0.029	0.029			0.0308	0.029	0.0262

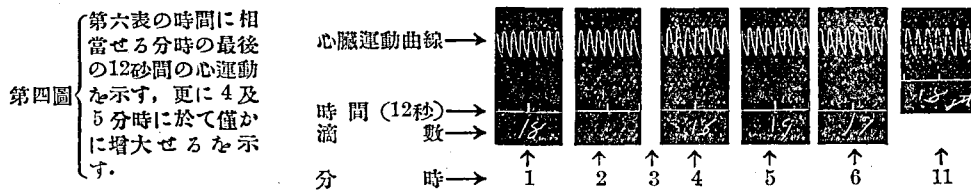


實驗例 金線蛙 23 號 14 g ♂

此實驗例は心臟をカニウレに結付けてより約 30 分を經過し其間バラクトボルネオールを既に四回注入したるものにして此處に掲出したるは第五回注射後の經過なり第一回には、0.05 % 液 0.1 cc 第二回同液 0.15 cc 第三回同液 0.2 cc を注入したるも何れも何等の變化を認めず、第四回同液 0.25 cc 注入したるに壓力、滴數の増加及搏動數の減退を見たるもの即増強せられしもの、第五回は 0.3 cc を注入したるに第四回と同様少しく心力を増大せるものなり（第六表第四圖）

第 六 表

	注 入 前		第 五 回 注 入	注 入 後			
時 間 (分)	1	2	3	4	5	6	11
バラクトボルネオール注入量 cc(%)			0.3 cc. (0.05%)				
心 搏 動 數	37	38	37	36	37	37	36
心 壓 力 mmHg	10.4	10.4	—	10.5	10.8	10.8	10.7
一分間の滴數	18	—	—	18	19	19	18
一分時間内排出全量 cc.	1.386	—	—	1.386	1.463	1.463	1.386
一心搏動に依り壓出せらるる脈量 cc.	0.0374	—	—	0.0385	0.0395	0.0395	0.0395



實驗例 金線蛙 16 號 18 g ♂

此例は心臟にカニウレを結び付けてより 10 分後に第一回 0.05 % バラクトボルネオール液 0.3 cc を注入したるに著しく壓力、滴數の減退を見たるものに、更に其注入時より 9.5 分後に於て第二回 0.25 cc を注入したるに壓力の増加を見たる者なれとも滴數は寧ろ減少の傾向有り、更に之より 3 分後に第三回 0.3 cc を注入したるに第一回と異なり注入後 1 分間に於て壓力及滴數の増加を見たる後共に減退したるを示すものなり。（第七表、第五圖）。

第 七 表 (甲)

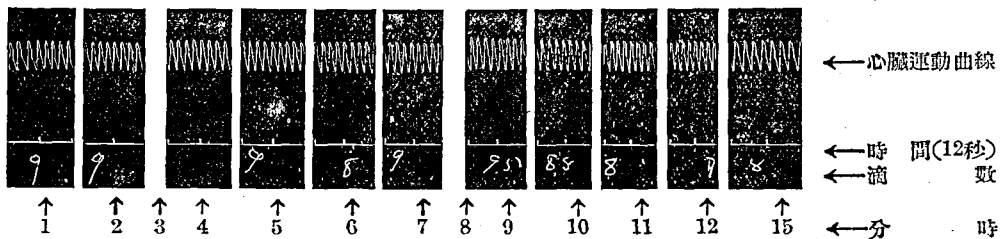
	第 二 回 入						
時 間 (分)	1	2	3	4	5	6	7
バラトケボルネオール 注入量 cc.(%)			0.25 (0.05%)				
心 搏 動 数	43	43	42	42	42	42	41
心 壓 力 mmHg	11.8	11.5	—	12.3	11.8	11.8	11.8
一分間内の滴数	9	9	—	—	9	8	9
一分時間内排出全量 cc.	0.693	0.693			0.693	0.616	0.693
一心搏動に依り壓出せらるゝ脈量 cc.	0.0161	0.0161			0.0165	0.0146	0.0169

表 七 第 (乙)

	第 三 回 入						
時 間 (分)	8	9	10	11	12	13	15
バラトケボルネオール 注入量 cc.(%)	0.3 cc. (0.05%)						
心 搏 動 数	42	40	41	41	41	41	39
心 壓 力 mmHg	—	12.5	12.2	12	11.3	11.8	
一分間内の滴数	—	9.5	8.8	8	7	—	8
一分時間内排出全量 cc.		0.732	0.678	0.616	0.539		0.616
一心搏動に依り壓出せらるゝ脈量 cc.		0.0182	0.0165	0.0150	0.0131		0.0158

第 五 圖

{ 第七表の時間に相當せる分時の最後の 12 秒間の心運動を示す
更に 4 及 5, 9 及 10 分時に於て僅かに増大せるを示す



次にバラトケボルネオール の量を少しく増して其麻痺作用を呈せるものを例示すれば第八表の如し

實驗例 金線蛙 12 號 13 g ♂

此例は心臓にカニウレを結び付けてより 5 分後にバラトケボルネオール 0.6mg を注

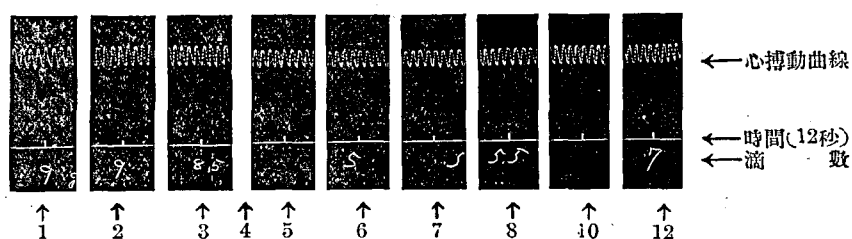
入せし者にて、搏動數・壓力及滴數共に減少せるを示すものなり(第八表, 第六圖)。

第 八 表

	注 入 前			第二回 注 入	注 入 後						
時 間 (分)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12
注 入 藥 量 c.c. (%)				0.3 c.c. (0.2%)							
心 搏 動 數	43	43	45	45	41	41	41	39	—	42	41
心 壓 力 mmHg	8	8	8	—	7	7	7.5	7.5	7.5	7.5	7.7
一 分 間 内 の 滴 數	9	9	8.5	—	—	5	5	5.5	—	—	7
一 分 時 間 内 排 出 全 量 c.c.	0.693	0.693	0.655	—	—	0.385	0.385	0.424			0.039
一 心 搏 動 に 依 り 壓 出 せ ら る 脈 量 c.c.	0.0161	0.0161	0.0145			0.0093	0.0093	0.0108			0.0131

第 六 圖

{ 第八表の時間に相當せる分時の最後の32秒間の心運動を示し
更に注入後の心壓力及滴數の著しく減少せるを示せり



バラケトボルネオールは摘出蛙心に對して或濃度に於ては之を興奮するか如き作用あるも又反對に麻痺せしめたる場合も有りて決定的に有らず, 殊に蛙心に對する施術後第一回に此藥物を作用せしめたる場合即比較的 normally 近き蛙心に對しては著明の興奮作用を呈したるもの少なく 15 例中僅かに 3 例なり, 此故に此藥物は正常の蛙心に對しては直接興奮作用なく操作に依りて多少とも正規を逸したるものには興奮作用を呈するものと解するを得へし, 前項記述の如く抱水クロール麻痺の蛙心かバラケトボルネールに依りて搏動數の増加するは此理に依るものと認むるを得可し, 要するに此の藥物の心臓に對する直接作用は麻痺なり此事實はカンフエルの心臓に對する作用と相類似し居るものなり, バラケトボルネールの心臓に對する藥理作用の文獻を未だ見出されはカンフエルの作用の夫を引用して少しく研究に資せんとす。

先つフリヨリヒ及ピック Fröhlich u. Pick(5)氏に依ればカンフエルは心臓の收縮力

を増加すと云ひ、ホイブネル・バウム・牧及ヨアヒモグル Heubner, Baum, Maki u. Joachimoglu 氏等は正常の蛙心臓を増強せしむると云ひ、アレキサンダー・レウィン Alexander-Lewin (6)氏は之等の説に反対してカンフエルは正常蛙心を増強する事なしと云ひゼリヒマン Seligman (7)は猫の心臓に對して實驗しカンフエルは只數例の場合に増強作用あるを見たりと云ひ、ハルナツク及ウィトコウスキー Harnack u. Witkowski (8)氏等は心臓が抑制せられて静止せる場合にはカンフエルは之を除去し心臓をして再び運動せしむると云ひ、ベーメ Böhme (9)氏は然に非ずして麻痺に依りて静止せる心臓がカンフエルに依りて再び搏動すると云ひ、ヨアヒモグル Joachimolu (10)氏はカンフエルは正常の心臓に殆ど作用のなき量も障害せられたる心臓には機能を回復せしむる作用有り又更に正常蛙心の機能を助成す可き至適濃度はリングエル氏液中 $\frac{1}{2500}$ — $\frac{1}{5000}$ カンフエルを含有する液なりと云ひ、フリュリヒ及ピック Fröhlich u. Pick (5)兩氏は $\frac{1}{2000}$ — $\frac{1}{1400}$ の濃度に於ては摘出蛙心を開張期の静止に陥らしむと云ひ、フリュリヒ及グロスマン Fröhlich u. Grossman (11) 兩氏は心臓の刺激形成及傳導の障害せられたる時にはカンフエルは $\frac{1}{10000}$ — $\frac{1}{20000}$ の濃度に於て心力を回復せしめ更に適當量に於てはデギタリスに依る收縮期静止を除去すと云ふ。

此の如く先人の記載を見るにカンフエルの作用に付きては實驗の條件に依り異なる結論に達し互に論争し其歸する所を知らざるか如し最近に於ては林、田村兩教授はカンフエルには正常心臓に對しては直接興奮作用なく寧ろ麻痺なりと云ひ更に興奮作用を呈するものはカンフエルの生體に觸れて後に變化せる物質カンフエロール Campherol ならんと説けり

斯くカンフエルも甚だ微妙なる作用を有するものなる事明らかなり、バラクトボルネオールとカンフエルとは其構造の異なるが如く其作用も異なる可きは當然なるも其構造稍似通ひ居る以て其作用に連絡の有るは前文實驗に徴するも明らかなり、即座撃作用の如き又抱水クロラール麻痺の心臓に對する作用の如き是なり、又ゼーリヒマンの如く猫の摘出心臓の實驗に於てカンフエルは或少數の場合に興奮作用有り他の場合は多く興奮作用無かりしと云ふか如きは余の摘出蛙心に對するバラクトボルネオールの實驗と稍一致し居るものなり

之を要するにバラケトボルネオールは正常なる心臓に對しては興奮作用なく少しく減弱せるものには興奮作用を呈するものと認むるを得へし

結 論

以上實驗の結果を再録すれば次の如し

1. バラケトボルネオールの金線蛙に對す作用は主として麻痺にして中毒の經過中筋肉に纖維性痙攣あれ共癲癇様發作を呈せず
 2. バラケトボルネオールの南京鼠に對する致死量は皮下注射の際は體重 1g 對 0.4mg, 腹腔注射の際は 0.2-0.3 mg なり, 此物質の痙攣誘發量は皮下及腹腔何れの摘用法に依るも體重 1 g 對 0.2 mg なり, 癲癇様痙攣發作の症候はカンフエルの其と全く同様なり
 3. バラケトボルネオールは抱水クロラル麻痺の蛙心臓に對し興奮作用を有す其程度はカンフエルに比して弱し
 4. バラケトボルネオールは摘出せる蛙心臓の新鮮にして正常なる者に對しては一般に麻痺作用を及ぼせとも稍陳舊なるものには興奮作用を呈す
- 之を要するにバラケトボルネオールはカンフエルに類似の作用を有すれ共其程度はカンフエルに比し弱はし

(昭和二年二月一日)

引 用 文 獻

- (1) *Leyden u. V. dē Velden*: Arch. f. exp. Pharm. u. Path. B.80, S. 25.
- (2) *Heins u. Manasse*: Deut. medic. Wochenschr. 1897, Nr. 41.
- (3) *Pal*: Wien. medic. Wochenschr. 1906, B. 47, S. 48.
- (4) *Jacoby, Hayashi u. Szubinski*: Arch. f. exp. Pharm. u. Path. 1903, B. 50, S. 199.
- (5) *Fröhlich u. Pick*: Ebenda 1918, B. 84, S. 250.
- (6) *Alexander-Lewin*: Ebenda 1890, B. 27, S. 226.
- (7) *Seligman*: Ebenda 1905, B. 52, S. 333.
- (8) *Harnack Witkowski*: Ebenda 1876, B. 5, S. 401.
- (9) *Böhme*: Ebenda 1905, B. 52, S. 346.
- (10) *Joachimoglu*: Ebenda 1817. B. 80, S. 259.
- (11) *Fröhlich u. Grossmann*: Ebenda 1917, B. 82, S. 173.

(Februar 1. 1927)

トルオールよりベンツアルデヒドの製造(第一報)

技 師 藤 岡 忠 仁

技 手 神 尾 眞 澄

技 生 寄 田 二 郎

著者等は従来トルオール及ニトロトルオールの如きベンツオール系統のメチール基を電解酸化しアルコール、アルデヒド若くは酸基を作る實驗に従事せり。特にオルトニトロトルオールの酸化は従來の諸文献に徴するも極めて難事なれば予等は先つトルオールの酸化を試みたり、トルオールは比較的容易に安息香酸にまで酸化せらるる事は既知の事實にして既に當所の報告にも詳しく記述せられたり、故に現今トルオールの酸化として興味ありまた工業上必要なる事は如何にしてベンツアルデヒドを製造するかにあり、之に關する數個の文献あれとも概ね安息香酸にまで酸化せられたる場合多く未だベンツアルデヒドを能率よく製造し得たるもの尠し。この故に先に河田技手の研究に依る「トルオールの電解酸化によるベンツアルデヒドの製造に就いて」(彙報第廿七號 75 頁)の發表あり

同報告は硫酸マンガンを觸媒とする電解酸化にして電流能率及トルオールに對する收得率共に成績優良なれともその結論にも述べたる如く理論的に未だ盡くさる點あり。例へは如何なる生成機構にてベンツアルデヒドは生成せらるるや又は如何なる觸媒的機構にて硫酸マンガンは作用するものなるや又は如何にして安息香酸は生成せられさるや等の諸點に關しては研究を後日に譲れり。

予等は此の諸點を闡明すべく研究を續行し茲にその第一報を得たり。

トルオールよりベンツアルデヒド製造に關する諸文献(河田氏報告參照)中河田氏及本報告に最も關係あるものは獨國特許 163813 及 189178 なり。それに依ればトルオールは $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ Manganperoxydsulfat によりて容易にベンツアルデヒド迄酸化せらるるものゝ如く本邦に於ても既に中尾氏の之に關する報告あり。兩者いつれも硫酸マンガンの電解酸化によりて $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ を作り之をトルオールに作用せしめたり。其

の收得率に關してはラッサーコーン氏書中「殆ど定量的」と稱せり。(Lasser Cohn: Arbeits Methoden d.org. chem. Lab. 729. 1923.)

然るに予等の豫備實驗に依れば同法に依る收得率は酸化劑及トルオールに對して 50-60 %に過ぎずして「殆ど定量的」と稱せる彼の言に比して遙かに遜色あり。予等はひそかに $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ の効力を疑へり。

河田技手電解實驗の經過を見るに電解液は電解中常に稀薄なる美紫色若しくは硫酸クロムの綠色を呈し少しも $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ の存在を暗示せず。勿論かゝる外見上の觀察のみにては電極面上の微妙なる反應機構を無視する嫌ひあれと硫酸マンガンの電解酸化は先づ美紫色のマングニズルフラート $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の生成より漸次 $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ に及ぶ事實より推論しても $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の三價イオンを酸化觸媒として想像する方寧ろ合理的に非すやと思はる、予等は之等の消息を明かにすべく先づ $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 及 $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ の定量方法を研究し使用酸化溶液中に含有する兩者の割合を明にせり(本所彙報第 27 號 147-161 頁)

之等を應用して次の實驗を行へり。

實 驗 之 部

(一) 生成物定量法

(イ) 回収トルオールの定量法

製造研究に先ち先づベンツアルデヒドの定量法を確定せざるへからず、之の定量法に關しては既に諸文献あれとも予等は常に生成ベンツアルデヒド 10 g 内外の量を取り扱へるか故に従來の定量法にてはかへつて不正確なり故に予等は次の如き方法によれり。

即ち反應終了後反應液全部を水蒸氣蒸溜に附し其溜液に酸性亞硫酸曹達を加へてトルオールを分液しトルオールは之を少量の水と共に小分液漏斗に移し數回洗滌分液したる後鹽化カルチウムの少量を加へて藥局天秤にて秤量す次いでトルオールを傾瀉して分液漏斗に鹽化カルチウムを入れたる儘エーテルにてよく洗滌し 40° の恒温器にて乾燥して秤量すれば前後の秤差によりトルオールの量を得尤もそのトルオールは純粹のものにあらず常に少量の安息香酸其の他の生成物を含有するか故に必要な場合に

は炭酸曹達液にて処理して安息香酸を分離定量す。残部を更に酸性に直してエーテルにて浸出しトルオールと共に蒸發せしむるれば常にデベンチール様の芳香ある少量の結晶若くは油状の物質を止む。

本報告中回収トルオールとあるは特別の指摘なき限り常に安息香酸其の他の含量を示すものなり。

(ロ) ベンツアルデヒドの定量法

トルオールと分離せるベンツアルデヒドの酸性亞硫酸曹達溶液はトルオールの洗滌液と合し炭酸曹達を加へて水蒸氣蒸溜に附しベンツアルデヒドを回収す。

以上は從來の文献にある常法なれとも蒸溜中安息香酸及び其の他の物質を生成する疑ありて猶研究の餘地あれと只今の場合予等は之を無視して常法に従へり。

溜液は全部少量のエーテルにて振盪し分液して重量既知の小フラスコに入れ更に適當量の固體酸性亞硫酸曹達と水とを秤取し冷却しなから作用せしむればベンツアルデヒドは酸性亞硫酸曹達と水と化合して固化するか故に 40° の恒温に於てエーテルを驅逐し殆ど恒量を得る迄乾燥す

乾燥約 30 分間の秤差 0.1 g に到つて恒量と見做し之よりフラスコ、酸性亞硫酸曹達及水の重量を差し引けば残りは所要ベンツアルデヒドの重量となる。之の方法は 40° 保温に依る水の蒸發及酸性亞硫酸曹達の分解とを無視したる點に理論上の不備あれと 10 g の純ベンツアルデヒドに試みて 98-99 % の正確度を得たり。

(ハ) 樹脂狀物質並に安息香酸の定量法

トルオール及びベンツアルデヒドを水蒸氣蒸溜に附したる殘液は黄色若しくは黄褐色にして常に少量の樹脂狀物質を含有し冷却すれば固化して器壁に附着するか故に之を傾瀉して母液と分離す。母液は常に少量の安息香酸と樹脂狀物質を含有するか故にエーテルにて2-3回浸出しアルカリを加へて分液し水にて洗滌したる後エーテルを揮發せしめて樹脂様物質を定量す。安息香酸を含むアルカリ液は再び酸性にもしエーテルにて浸出して安息香酸を定量す。

蒸溜コルベンの器壁に附着したる樹脂様物質はエーテルにて浸出し蒸發して前の樹脂に加ふ。

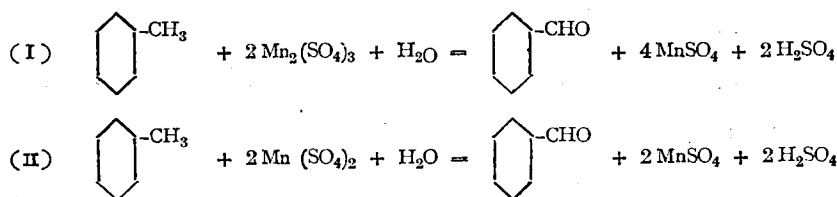
本報告に記述せられたるトルオール, ベンツアルデヒド, 安息香酸及樹脂様物質は如上の方法にて定量せられたるものなれともベンツアルデヒドの回収定量に就きては更に研究を要するものあるへし. 特に反応液より分離する操作及酸性亜硫酸曹達液より分離する操作はベンツアルデヒドの收得率に尤も重大なる關係を有するか故に定量上のみならず工業上の見知よりするも更に攻究の必要あるへし. 之に關する予等の研究は後報に譲る.

(二) 製造に關する實驗¹

(イ) $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ 及 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の混液を酸化劑としたる場合

使用酸化劑は硫酸マンガンの電解酸化によりて製造したるものにして兩者の含有割合は電解酸化の度を適宜にする事によつて容易に調製し得, 夫々の含有量は前報の定量法によつて定む.

酸化劑の硫酸濃度は電解前に於て 55%, 酸化温度 55-60°, 酸化溶液の總量 2ℓ なり. ベンツアルデヒドの生成率は次の反應式によりて計算す.



第 一 表

	酸 化 劑 (瓦 分 子 $\times 10^{-3}$)		使用トルオール の 量 (瓦)	ベンツアル デヒド生 成 量 (瓦)	同 生 成 率 (酸化劑より見たる)	安 息 香 酸 (瓦)	樹 脂 物 質 (瓦)
	$\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$	$\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$					
I	152	31	17	5.9	41.5	1.42	2.30
II	80	85	15	5.1	57.8	1.32	1.40
III	50	100	14.5	5.00	62.9	2.99	1.32
IV	48	244	28.0	8.88	58.1	—	—
V	42	233	25.0	8.65	63.5	—	—

55%附近の硫酸に對する $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ 及 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の溶解度は極めて小なるか故に比較的多量の酸化液を要す例へは實驗 (I) は 2ℓ の酸化液に對して 8.5 g のトルオールを理論數とするか如し故に實驗 (IV) (V) に於て特に後述結晶 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ と $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ と

を混したる場合を例示せり、($\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の溶解度に就きては本彙報 102 頁に詳述せり)。

以上は数回の實驗の二三例に過ぎされと一般に $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ の増量に従ひてベンツアルデヒドの生成量を減し樹脂様物質を増す。反應速度は $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ の多き程速やかなれとも反應後の硫酸液は著しく褐色を帶ふ。之に反し $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の増量は少しく反應速度を緩にすれとも其の反應經過は頗る良好にして $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の美紫色より淡紅色を経て遂に微黄色に至り反應經路は極めて鮮やかなり。

之れ先に予等が $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ を以て $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ に優るへしと推論したる事に一致す。

故に予等は之か當然の結論として $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ のみにてトルオールを酸化すべき順序に達せり。然るに前報告(本所彙報第 27 號 125 頁)に記述したる如く $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ は常に $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ 及 MnSO_4 との間に一定の平衡關係を保持し兩者必ず共存すべきか故に理論上 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ のみの純溶液を得るは不可能なり。

然れ共之等平衡關係を夫々の温度、硫酸濃度等に應じて考慮する事は徒らに實驗を複雑ならしむるのみにして然も其の効果の少きを思ひ予等は後述 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 液を純粹と見做して實驗に供せり：

(ロ) $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の製造

$\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の製法として從來諸文献に見ゆるものは古く Franke 氏が發表したるもの(Prak. Chemie. (2) 36(1887)457.) に據る氏の方法によれば 8g の過マンガン酸加里に 100g の濃硫酸を加へ加熱して 80° に達すれば分解して酸素を發生し褐紫色の沈澱を生ず同時に硫酸は青色となる、之の褐紫色の結晶性沈澱は $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ なりと云ふ。更に加熱して 140° に到れば沈澱は漸次青綠色に變し硫酸液は美紫色となる。

之の青綠色の沈澱は $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の分解生成體にしての $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の單體なりと云ふ。

予等は當初前者を使用せしかその製造の際加熱の長短によりて少しく後者を混合し其組成一定せすために屢々實驗に不便を來せるか故に後には概ね後者を使用せり。即ち長時 140° 附近に加熱したるものを冷却後傾瀉して硫酸液と分け更に適度の硫酸に溶かして酸化劑となす、後述實驗數値は皆この法によれるものなり。

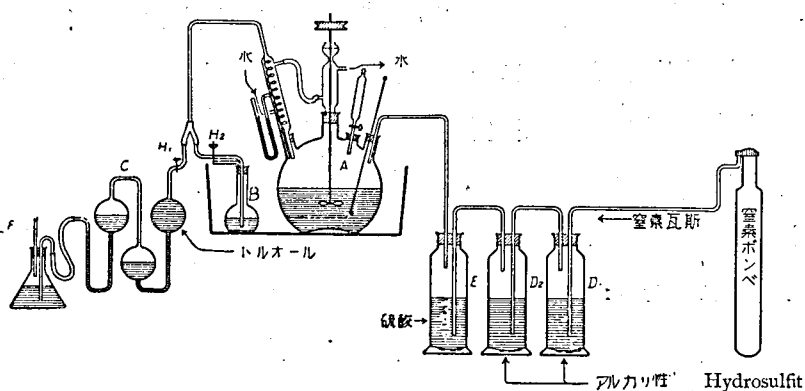
青綠色の $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ は之を 50-55 % の硫酸に溶かせば發熱溶解して美紫色の溶液と

なり静置冷却すれば漸次糊化して絹様の光澤を帯ふ。此のものは恐らく $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ なるべきか数回の実験上かゝる状態の酸化剤は最も有効なる事を知れり。一回の実験に付き 80 g の KMnO_4 と 1000g の濃硫酸とより 95 % 内外の能率にて酸化剤を得、之によりて得らるべきベンツアルデヒドは理論上凡 10-12 g なり。

(ハ) 実験装置及実験操作

本実験は全く経済的見致を離れ上述酸化剤の能率を全かしむるを以て目的とするが故にその実験装置及操作を次の如くす。

第 1 圖



圖に於て A は反應五頸コルベンにして驗温器、冷却器附攪拌器、冷却器、マノメーター及小分液漏斗を附す C 及 F は瓦斯分析用二重ビベットにしてトルオールを充たす D_1 D_2 は窒素瓦斯洗滌瓶にしてアルカリ性 Hydrosulfit を入れ E には同しく硫酸を入れる。窒素瓦斯を使用するは空氣に依るベンツアルデヒドの酸化を防ぐためまた冷却器の先にトルオールのビベットを連結せるは作用中トルオールの機械的に逸散するを防ぐためなり。

以上の装置に依る実験操作次の如し、即ち圖の如く装置を備へ終れば一定量の酸化液を反應コルベン A 及 B に入れ活栓 H_1 を閉ち H_2 を開きて窒素瓦斯を通す、同時に A 及 B を 55-60° の恒温に保つ。反應コルベン中の空氣が全部追出されたる頃窒素瓦斯を止め分液漏斗を通して一定量のトルオールを加へ活栓 H_2 を閉ちて H_1 を開き激しく攪拌しなから反應を開始す、反應進むに従ひて發熱し温度上昇する事約 10° に及ぶ

か故に常に湯浴を調節してコルベン中 60° を超過せざる様注意を要す、同時にコルベン内の氣壓は著しく高まるか故に F を上下して之を調節せざるへからず。

暫時にして反應は沈靜すこの時コルベン中の硫酸液は初めの美紫色より變して紅色を帶ひ次いで淡紅色となり最後にほとんど無色となりて反應完結す。

何等かの原因によりて反應の惡しき時は以上の經過を経ず美紫色より褐色に變し次いで黄色となり反應完結も比較的長時間を要することあれとも普通 20-40 分にして作用完了し特別なる場合の外一時間以上を要する事なし。

反應完結すればトルオールビベットを調節しなから急激に冷却しビベットが常態に復したる時活栓 H_1 を閉し H_2 を開き窒素ポンペを調節してコルベン中の氣壓を調ふかくて全く冷却せられたる時反應コルベンをはつて直ちに水蒸氣蒸溜に附し以下前述の操作によりてトルオールを回収しベンツアルデヒド、安息香酸等を定量す。

B コルベンは反應中に於ける酸化剤の損失を検定するためのものなれば A コルベンの反應終了後直ちに稀酸にて滴定し前後の稀酸數の差を求めて酸化剤の損失を換算す、

以上の操作により實驗したる條項は硫酸の濃度、酸化剤に對するトルオールの量及反應温度等なり。

(二) 製造實驗成績

上述の裝置及操作による諸實驗の中より代表的のものを表示すれば次の如し、表中酸化剤の量とあるはその結晶と溶液とをよく攪拌し混和したる者につき一定量を秤取し稀酸にて滴定して之を全使用液の重量と容量とより換算したるものなり故に多少の誤謬は免れ難きも二回若しくは三回の定量にて可及的正確を期せり。

表中硫酸の濃度とあるは綠色 $Mn_2(SO_4)_3$ の溶解に用ひたる時の硫酸の濃度なれば實際にトルオール酸化に與かるものは少しく稀薄なるへけれども硫酸の量多量なれば殆ど影響なしと見做し得。

又ベンツアルデヒドの收得率中トルオールに對するものは回収トルオールを差し引きたる残り即ち實際消費せられたるトルオールに對しての謂なり。

又全量とあるは回収トルオール、生成ベンツアルデヒド及安息香酸、樹脂様物質の總量の謂にしてトルオールの機械的損失の大體を察知せんかために此項を設く。

第 二 表 (其一)

實 驗 番 號	I	II	III	IV	V	VI	VII
硫 酸 濃 度	50 %	55 %	50 %	40 %	50 %	50 %	50 %
温 度	50°	50°	55°	60°	60°	60°	60°
酸 化 劑 の 量 (瓦分子)	0.28	0.245	0.251	0.203	0.247	0.233	0.204
酸 化 溶 液 ccm	550	570	580	470	570	540	470
トルオール理論數 (瓦)	10.95	11.27	11.55	9.34	11.35	11.02	9.4
ベンツアルデヒド理論數(瓦)	12.60	12.98	13.30	10.76	13.07	12.30	10.82
使用トルオール (瓦)	20.30	20.21	18.72	21.53	22.45	22.09	16.08
同 收 ト ル オ ー ル (瓦)	9.02	5.39	6.74	10.34	10.28	10.24	6.35
生成ベンツアルデヒドの量(瓦)	10.50	11.06	10.74	8.13	12.03	11.50	10.43
酸化劑に對する同收得率	83.40%	85.20%	88.3 %	75.60%	92.3 %	93.5 %	96.5 %
トルオールに對する同收得率	81.02%	64.77%	85.06%	63.06%	85.79%	84.25%	93.04%
安 息 香 酸(瓦)	0.98	0.82	0.35	1.24	0.36 (樹脂物質共)	0.38	0.42
酸化劑に對する總收得率	90.21%	90.79%	90.60%	85.74%	94.48%	96.23%	99.83%
トルオールに對する總收得率	87.70%	69.02%	87.40%	71.56%	88.06%	86.8 %	96.35%
樹 脂 標 物 質	0.35	0.32	0.42	0.52	—	0.52	0.27
合 量	20.85	18.59	19.25	20.23	22.67	22.64	17.47
反 應 時 間	45. 分	30. 分	30. 分	60 分	25 分	30 分	25 分

第 二 表 (其二)

實 驗 番 號	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
硫 酸 濃 度	50 %	50 %	50 %	55 %	50 %	50 %
温 度	60°	60°	65°	65°	60°	60°
酸 化 劑 の 量 (瓦)	0.424	0.456	0.249	0.231	0.235	0.224
酸 化 溶 液 ccm	980	1050	580	540	545	520
トルオール理論數 (瓦)	19.52	20.99	11.47	10.65	10.32	10.31
ベルツアルデヒド理論數(瓦)	22.5	24.185	13.21	12.26	12.46	11.88
使用トルオール (瓦)	36.07	38.78	23.04	21.4	12.05	36.48
同 收 ト ル オ ー ル (瓦)	13.5	16.45	10.75	10.70	1.00	23.95
生成ベンツアルデヒドの量(瓦)	20.3	22.10	10.20	9.67	9.52	8.60
酸化劑に對する同收得率	90.2 %	91.3 %	77.3 %	78.0 %	88.05%	83.5 %
トルオールに對する同收得率	78.14%	85.99%	72.10%	78.49%	74.72%	59.60%
安 息 香 酸(瓦)	0.30	0.40	1.61 (樹脂物質共)	1.51 (樹脂物質共)	0.54	0.41
酸化劑に對する總收得率	91.98%	92.83%	87.81%	89.56%	80.26%	75.42%
トルオールに對する總收得率	79.14%	87.35%	81.98%	89.20%	18.49%	62.10%
樹 脂 標 物 質	1.30	1.68	—	—	0.22	0.74
合 量	35.40	40.63	21.56	20.88	11.08	33.50
反 應 時 間	40 分	40 分	30 分	25 分	25 分	30 分

これによれば使用硫酸の濃度は 50 %を最良とし反應温度は 60° を適當とすれば作
用中自ら發熱して温度上昇するか故に始め 55° 附近に熱しおかは自後は自己の反應熱

によりて容易に 60° を保ち得へし。

硫酸液は可及的少量なるべく酸化剤 1 モルに對し約 2 立を適當とすへし使用トルオールは計算量の 1.5-2 倍を以て適當とす。

次に注目に値するは反應時間の長短によるベンツアルデヒード成生率の大小にして反應時間の長きものほど生成率悪しく同時に安息香酸及樹脂様物質の成生量を増大する事は予等が實驗全部を通しての大觀なり。故に種々の好條件の下に 20 分-25 分の短時間に作用を完成し得たる時は安息香酸及樹脂狀物質の生成量極めて少なく従つてベンツアルデヒードの生成率最も良好なり。

一般に樹脂狀物質の生成量は安息香酸のそれよりも多く温度高きに過ぐる時は特に其の傾向著し。

(二) 實驗成績に就いての考察

以上の諸實驗を通觀するに酸化能率は普通 92-93% なり。(實驗 V 及 VI) 故に爾餘の酸化力 7-8 % は反應に與からずして自ら分解し去るもの及び樹脂狀物質の生成若くは其の他の反應に與かるものなるへし。前者は前述 B コルベンに就きて試験するに約 1.5 % なり故に安息香酸をベンツアルデヒードに換算しての酸化力(實驗 V VI に依り安息香酸を 0.4 g と見積る) 3 % を算入すれば 3-4 % の酸化力にて樹脂狀物質は生成せられ若くはベンツアルデヒードか安息香酸に迄酸化せらるゝ事となる、若しまた樹脂狀物質はベンツアルデヒードの分解によりて生成せらるゝものと假定して實驗 VI を引例すれば 0.52 g の樹脂狀物質は少くとも 0.52 g のベンツアルデヒードより生成せられざるへからざるを以て結局實際のベンツアルデヒード生成總量は約 12.3 g となり殆ど理論數となる。

若しまた樹脂狀物質はベンツアルデヒード其の他の物質例へばトルオール、フェノール、ヒノンの如きものと縮合若しくは重合したる結果と假定しても結局は如上の推定に近づくへし。

又樹脂狀物質はベンツアルデヒードを経ず全然別途を経て生成したるものと假定すれば $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ によるトルオールの酸化はベンツアルデヒードに到る主反應と約 3-4 % の副反應とより成立するものと推論せらる。

之等の三種の推論の正否を決定する事は極めて難事にして今後更に精密なる研究を要すへきも大體の見解を決定すべく予等は次の實驗を行へり。即ち純粹なるベンツアルデヒード 10.55 g; トルオール 10 g; 硫酸 (50%) 500 ccm; 硫酸マンガン 100 g を 60° に於て前實驗同様に操作して 93.55 % のベンツアルデヒードを回収せり之に安息香酸を算入すれば 98.72 % のベンツアルデヒード回収となる然して樹脂様物質を生ぜず。其の他二三回の實驗も畧々同様の結果を示せるを見れば酸化剤に依らざる酸化即ち種々なる操作の間に自然行はるゝ安息香酸の生成はベンツアルデヒードの約 5 % に及ぶを知る。次にトルオール 21.77 g に純ベンツアルデヒード 4.4 g を加へ酸化剤 0.198 モル(ベンツアルデヒード 10.5 g に相當す)。にて前同様操作したるにベンツアルデヒード 13.14 g 安息香酸 0.75 g 樹脂様物質 0.4 g を得たり、前實驗に依れば此安息香酸の約 0.7 g は酸化剤に依らざるものと換算せらるるか故に實際に酸化剤によりて生成せられたるものは約 0.05 g となりて殆ど無視し得らるへし又夫等安息香酸をアルデヒードに換算してベンツアルデヒード生成率を計算すれば 88.57 % となるか故に結局本實驗は 88.57 % の「ベンツアルデヒードの生成」と約 9-10 % の「樹脂様物質その他の生成」の二つに區分せらるる事となる、この計算法を前述諸實驗の數値に應用し見るに畧之と同様の結果となる。

第 三 表 (第二表参照)

實 驗 番 號	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	XII
ベンツアルデヒードの總收得量(%)	11.37	11.78	12.05	9.23	12.35	11.34	10.80	20.56	22.45	10.0
安息香酸 收得量 {	I(%)	0.56	0.68	0.69	0.53	0.71	0.65	0.62	1.18	1.29
	II(%)	0.33	0.14	—	0.71	—	—	—	—	—

表中ベンツアルデヒードの總量とはベンツアルデヒードの量に安息香酸を換算して加へたるものにして安息香酸收得量(I)とは前述計算法によりベンツアルデヒードの總量に 5 % を乗し更に安息香酸に換算したるもの同しく(II)は酸化剤によりて生成したる安息香酸の量を示すもの又同欄に數字の記入なきは計算上負數となり酸化剤により安息香酸の生成せられざる事を意味す。

故に本酸化は 90 % 以上のベンツアルデヒードの生成を主反應とし 7-8 % 内外の樹

脂様物質生成を副反應とするものにして安息香酸の酸化剤による生成は殆ど無視し得へし従つて安息香酸は寧ろ操作中に於ける空中酸素によつて生成したるものなりとの結論に達すへし。

一見極めて奇異なるか如きも予等が「酸化電壓の變化」(未發表)による測定にても畧同様の結果を與へたるは興味深き事なり。

故にこの結果よりすれば本酸化能率に専ら影響するものは樹脂狀物質の生成となる従つてこの樹脂狀物質のよつて來る事を深く考察するは本酸化の能率を増加する上に於て最も重大なる事となるこの成因に關しては既に三つの推察を下し其の判定の極めて難き事を述べたるか其の後の實驗に徴すれば第三の副反應說即ちベンツアルデヒド生成とは全く別途の反應を想像し夫れが樹脂様物質生成の主因なるへしとの見解は最も合理的なるか如し、これに就き想像し得らるゝ反應はベンツオール核自身の酸化にして Fichter 氏及其の一派が(Elek. chemie. 781. 1903) 白金極に依るトルオールの電解酸化に就きて推定したる如くフェノール、トルヒノン、ヒドロヒノン及ヒノンの生成を假定しこれ等自身の分解若しくはベンツアルデヒドと之等諸物質とのある化合物を想像する事は最も當を得たるか如し。

次に樹脂狀物質生成量の多少に關し反應の經過を熟視するに初め美紫色の酸化剤が漸次美紅色に腿色し次いで純白の硫酸マンガンの沈澱にまで還元せられたる時は最も反應時間短かく之れを水蒸氣蒸溜に附すれば殘液は微に黄色を呈するのみにて殆ど樹脂狀物質を含まざるに反し途中美紅色の代りに褐色を帶ふる時は容易に純白の硫酸マンガンを沈降せしめす即ち反應時間も比較的長く之を水蒸氣蒸溜に附すれば殘液は黄褐色を呈し冷却すれば樹脂狀物を器壁に止む、故に反應經過を熟視すれば容易に該操作の良不良をトし得へし。

予等の見るところ反應中酸化剤の褐變するは恐らく酸化剤の異常分解に依る $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の生成する爲なるへし。かゝる分解は $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ を電解酸化にて製造する時にも屢々見らるゝ事にしてかゝる場合は主に硫酸の濃度、加熱温度、 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の濃度の三條件に起因する加水分解の一種なるに徴すれば今の場合も矢張り局部的に酸化剤の加水分解が行はるゝにあらずやと思はる、然る時は反應液中若干の $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

を含有する事となるか故に酸化は $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ と $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ とによつて行はれ恰も $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ を含有したる時の反應經過に類似し來る。之れ恐らくは樹脂狀物質生成の主因に非るべきか。

即ち $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の有する Mn^{+++} の酸化力と MnO_2 若しくは $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ の有する Mn^{++} の酸化力とに相異あり前者はトルオールメチル基を酸化するに反し後者はベンツオール核自身をも酸化するに非ざるべきか。従つて褐石と硫酸にてトルオールを酸化したる時若くは $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ にてトルオールを酸化したる時に比較的多量の樹脂狀物質を生ずるはこの間の消息を傳ふるものに非ざるべきか。

果して然らば本酸化に於て $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 若しくは Mn^{+++} の生成を妨ぐる事は本酸化の能率を増進する唯一の方法なるべし。即ち使用酸化劑を吟味し硫酸濃度を注意し攪拌を良好にして局部的反應を避け過熱を禁せざるべからすと云ふ事に歸着す。

結 論

以上の各實驗及各論を綜合すれば次の如し、

- (1). トルオールの酸化によるベンツアルデヒドの製造に有効なる酸化劑は $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ よりも寧ろ $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ なり。
- (2). $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の結晶を 50 % 硫酸に溶解したるもの 0.431 モル立を酸化劑とし温度を 60° 以上に昇らしめよく攪拌して理論數の 1.5 倍のトルオールに作用せしめは常に 90 % 以上の收得率にてベンツアルデヒドを得。
- (3). 酸化劑による安息香酸の生成は殆ど無視し得。もし安息香酸が生成すればそれは寧ろ酸化反應以後の操作中に生成したるものと見做し得。
- (4). 樹脂狀物質の生成は主に Mn^{+++} に依る酸化反應に起因するものの如し。
- (5). 結局ベンツアルデヒドの生成は次の三事項によつて決す。
 - (イ) トルオールよりベンツアルデヒドに到る酸化作用
 - (ロ) トルオールより樹脂狀物質に到る酸化作用。
 - (ハ) 反應生成物を回収する操作の巧拙の如何。

トルオールよりベンツアルデヒードの製造 (第二報)

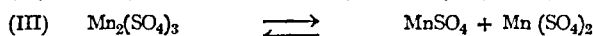
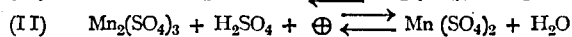
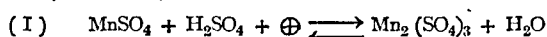
硫酸マンガンの電解酸化による酸化剤の製造

技 師 藤 岡 忠 仁

予等は第一報(本彙報第94頁)に於て $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ が本酸化に有効なる所以を明かにせり。然るに前報告には極めて不経済なる方法にて $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ を製造したれば實際の應用には全く不適當なり。故に予は進んで $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の経済的製法につき攻究せり。前報にも明かなる如く使用 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ は固體ならざるへからす即 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の 50-55% 硫酸に對する溶解度は硫酸液一立温度 60° に於て大體 0.04 瓦分子に過ぎざればこの酸化液にて 20 g のベンツアルデヒードを得んには約 10 立の溶液を必要とし操作上極めて不便なるのみならずベンツアルデヒード生成率も亦著しく減するか故に常に多量の固體と可及的少量の硫酸とを使用せざるへからす。従つて如何にして固體の $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ を経済的に製造すべきやは予が緊急の問題たり。

予は之れを電解的に成功せん事を期せり。

硫酸マンガンを比較的濃厚なる硫酸液にて電解酸化すれば美紫色の $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 液となり次いて褐色の $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ 液となる事は既知の事實にして本邦に於ても既に中尾北村兩氏の研究あり。尤も此等二氏の目的とする所は $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ の製造にあれば予が本報告に發表するか如き $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の結晶を主眼とするものとは自ら相違あるべきは勿論なれとも之等生成理論に關しては常に同一なり。即ち濃度高き硫酸の存在に於て硫酸マンガンの電解酸化は次の如く進行せん。



(I) と (II) とは全く別個の反應に非ずして常に (III) の平衡關係にて支配せらるゝか故に硫酸マンガンを電解酸化したる液は常に兩者を含有すべき事前報告(本所彙報第廿七號第 147 頁: 本彙報第 87 頁)に屢々述べたるか如し、従つて $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 若しくは $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ の純液を望む事は理論上不可能なり。然れども亦同様の理論に依り硫酸マン

ガンの濃度の増減に依つて $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 若しくは $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ の濃度を増減し得る等なり。

然らば硫酸マンガン及 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の濃硫酸に對する溶解度の如何は本問題に附隨して攻究せざるへからざる問題となる。

従つて予か茲に報告せんとするものは「 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の電解的製法」と「 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 及 MnSO_4 の濃硫酸に對する溶解度」との二問題なり先づ「 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の電解的製法」に就きて報告せん。

(一) 硫酸マンガンの電解酸化

茲に硫酸マンガンの電解酸化とは「結晶性 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の製法」を意味するものに非ず。前にも述べし如く結晶性 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 製造は $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の溶解度を攻究して始めて成功せしものなれば後述 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の溶解度を論じたる後綜合して記述すべく茲には専ら電解酸化と電流能率の關係を明かにし結晶生成には論及せず。

電解装置に附いては特記すべきものなし。北村氏は其特許に於て隔膜を使用せず陰極面を極小にして其の電流密度を高め以て生成物の電解還元を減したりとなせど予は電解酸化の常法に従ひ隔膜を使用して兩極を分離し。併せて陽極液を攪拌せり。陰陽兩極共に鉛を使用す。

攻究せる事項は硫酸の濃度、電解温度、電流密度、 MnSO_4 の量、電解液の組成即ち MnSO_4 、 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の割合と電流能率の關係及觸媒としてクロム酸を使用するの可否等なり。

$\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の量は常に稀酸によりて定量せり。而て其の稀酸數を直ちに $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ に換算して $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ を無視せる事を特に附記す。

尤も電解には多量の MnSO_4 を使用し電解中常に多量の MnSO_4 が存在する様に心懸けしかは電解液は MnSO_4 に就いて常に殆ど飽和溶液なりと見做し得べく従つて電解液は電解中常に美紫色を呈して大部分 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ なるへければ $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ を無視する事は事實大なる誤謬を來さざるべきを信す。

(イ) 電解温度電流密度及硫酸濃度に關する實驗

第 一 表

硫酸濃度 40% 1500 ccm, 硫酸マンガン(結晶)過剰, 電流量 10 アンペア時

電 解 温 度	25° の 場 合			40° の 場 合			50° の 場 合		
電 流 密 度	0.5 Amp	1.0	2.0	0.5 Amp	1.0	2.0	0.5 Amp	1.0	2.0
電 流 能 率	69.8 %	68.2 %	65.3 %	78.5 %	77.6 %	81.2 %	—	—	—

表中 50° の場合に於て電流能率を記入せざるは本電解の異常を示すものなり、即ちこの時の電解に於て特記すべきは最初の約 2 Amp 時は電流能率いづれも良好にして 85 % を超ゆれとも $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の含量大となれば褐色の沈澱を生ずる事なり。

之れ第一報にも少しく述べし如く $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の加水分解による $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 若しくは $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ なるべく、硫酸の濃度低きに反し電解温度の高き爲めなるへし。従つて硫酸濃度 40% の時は電解温度 40° を以て限度となすへし。

温度 25° 及 40° の時の實驗に徴すれば共に初めの 60 分 頃に最大の電流能率 85-90% を示せと其の以後は漸次下降し来る事普通の電解酸化と同じ。電流密度に就いては 0.5-2 Amp. 間に於ては同じ電氣量に對して殆ど類似の平均電流能率を示す。電解温度に就いては明かに高き程成績良好なり。

第 二 表

硫酸濃度 50% 1500 ccm; 硫酸マンガノ過剰, 電流 10 Amp 時

電 解 温 度	25° の 場 合			40° の 場 合			50° の 場 合			55° の 場 合		
電 流 密 度	Amp 0.5	1.0	2.0	Amp 0.5	1.0	2.0	Amp 0.5	1.0	2.0	Amp 0.5	1.0	2.0
電 流 能 率	61.5 %	62.3 %	63.9 %	72.8 %	73.5 %	70.7 %	82.3 %	81.5 %	82.9 %	—	—	—

以上の結果より電流能率を見れば各温度を通じて電流密度の影響殆どなく各 90-95% の最高點を経て漸次下降する事第一表に示したると同一なれとも一般に硫酸濃度高き程電流能率の減する事明かなり。同じ硫酸濃度に於ては温度高き程良好なる事は第一表に示したると同一なり。然れとも温度 55° に到れば電解の途中に加水分解行はるか故に硫酸 50% に對しては温度 50° を限度となすべきを知る。

第 三 表

硫酸濃度 55% 1500ccm; 硫酸マンガノ過剰, 電流 10 アンペア時

電 解 温 度	25° の 場 合			40° の 場 合			55° の 場 合		
電 流 密 度	0.5 Amp	1.0	2.0	0.5 Amp	1.0	2.0	0.5 Amp	1.0	2.0
電 流 能 率	52.3 %	53.9 %	50.8 %	60.8 %	62.7 %	59.5 %	79.5 %	81.3 %	80.2 %

最高電流能率は 93%-97% にして前實驗に優ると雖下降する度合は前實驗よりも速やかなれば結局に於て平均電流能率は前實驗に劣る。同し硫酸の濃度にては温度高き程成績良好なる事前實驗に類す。

以上の諸實驗に徴するに本電解酸化は硫酸の濃度と電解温度とを二大條件となし夫々硫酸濃度に應じて限度の電解温度を有す即ち硫酸濃度 40% に對して 40°; 50% に對して 50°; 55% に對して 55° の温度を限度とし其れ以上の温度にては電解生成物の加水分解を促す電流能率は一般に硫酸の濃度低き程好く温度の高き程好し。電流密度は 0.5-2.0 アンペアの範圍にては同し電流の量に於ては殆ど電流能率に影響せず。之を以て推察するに電流能率は未だ酸化せられざる硫酸マンガン濃度と生成せられたる $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の濃度の比に關係し電流密度の大小に關せざるものの如し。之を確定すべく予は次の實驗を行へり。

(ロ) MnSO_4 , $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 各濃度と電流能率の關係

電解中一定時に一定量の上澄液に就きて MnSO_4 及 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ を定量しその比を求め之を各時電流能率と對比し次表を作用せり $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ を定量するには稀酸を以てする事常法の如し。其の定量し終へたる液の一定量につき Vorhardt 氏の容量法を應用して MnSO_4 の全量を求めそれより $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ に相當する MnSO_4 を差引けば残りは遊離の硫酸マンガン量となる。又必要に應じ硫酸の濃度を定量するには同し液の一定量に定規ナトロン液の一定量を加へ煮沸して濾過しよく洗滌してフェノールフタレイン標指藥の下に逆滴定をなす此際炭酸瓦斯による誤差を防ぐために逆滴定中煮沸せざるへからざるは勿論なり従つて定規ナトロン液も全く炭酸曹達を含有せざるものならざるへからず、滴定の結果は中和に要したるナトロンと MnSO_4 を $\text{Mn}(\text{OH})_2$ にするに要したるナトロン數なれば之より MnSO_4 に相當するナトロン數を差し引き別に $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ と稀酸の滴定によりて生成する硫酸に相當するナトロン數をも差引けば遊離の硫酸に相當するナトロン數を得へし。若し又 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の滴定にあたり KMnO_4 にて逆滴定したる時はそれによる MnSO_4 の増量及 H_2SO_4 の減量をも換算せざるへからず。之等を簡単に公式にて示せば次の如し、

(I) MnSO_4 A=総カメレオン液数 $\times 3 \times 10^{-5}$ = 全硫酸マンガン (瓦分子)B=蓚酸の逆滴定のカメレオン液数 $\times 2 \times 10^{-5}$ = カメレオン液より来る硫酸マンガン (瓦分子)C= $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ に相當する蓚酸数 $\times 10^{-4}$ = $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ より来る硫酸マンガン(瓦分子)

A-B-C=遊離の硫酸マンガン(瓦分子)

(II) H_2SO_4 D=総ナトロン液数 $\times \frac{1}{2} \times 10^{-4}$ = 全硫酸根 - 逆滴定カメレオン数 $\times 10^{-5}$ (G)

E=遊離マンガン(瓦分子) = 遊離マンガンより来る硫酸根

F= $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ に相當する蓚酸数 $\times \frac{3}{2} \times 10^{-4}$ = $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ より来る硫酸根

D+G-E-F=遊離硫酸 (瓦分子)

但カメレオン液, 蓚酸, 及ナトロン液は凡て $\frac{1}{10}$ 定規液に換算したる者なり。

第 四 表

硫酸濃度 40% 1500ccm; 鉛電極 100qcm (片面) 電流4アンペア時, 電解温度 25°

硫酸マンガンを完全に溶解す. 電極は鉛極を用ひよく磨きたる後 30 分 0.5 Amp にて電解還元し然る後に陽極として使用する.

(イ) 電 流 密 度 0.5 Amp

電 流 量	0	0.5 Amp 時	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
電 流 能 率	0	82.3 %	84.0	82.7	81.0	79.46	78.0	76.6	75.6
$\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$	0	1.04	2.135	3.175	4.17	5.147	6.12	6.539	7.49
MnSO_4	59.74	57.66	55.47	53.39	51.40	49.445	47.50	46.66	44.76
$\frac{\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3}{\text{MnSO}_4}$	0	0.018	0.0385	0.0595	0.0811	0.104	0.129	0.140	0.167

(ロ) 電 流 密 度 1.0 Amp

電 流 量	0	1.0 Amp 時	2.0	3.0	4.0
電 流 能 率	0	83.26 %	84.87	82.09	77.74
$\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$	0	2.099	4.313	6.29	7.88
MnSO_4	100.620	96.42	91.99	87.04	84.86
$\frac{\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3}{\text{MnSO}_4}$	0	0.0218	0.047	0.723	0.093

(ハ) 電 流 密 度 2.0 Amp

電 流 量	0	1.0 Amp 時	2.0	3.0	4.0
電 流 能 率	0	82.62%	84.8	81.97	78.12
$\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$	0	2.083	4.30	6.28	8.03
MnSO_4	97.65	93.49	89.05	84.09	81.59
$\frac{\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3}{\text{MnSO}_4}$	0	0.0216	0.043	0.075	0.0985

但し表中の $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 及 MnSO_4 の量は溶液 20 ccm 中に於ける各濃度の 10^4 倍を意味す。

以上の實驗表に就き電流能率と $\frac{\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3}{\text{MnSO}_4}$ とを曲線に示せば(イ)(ロ)(ハ)共に大體一致する事を知る。即ち電流能率は主に $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ と MnSO_4 の濃度の比に關係する事を確め得べし。換言すれば初めの MnSO_4 の濃度の異なる程電流能率好く若し同じ MnSO_4 の濃度にて電解を始むれば電流密度の大小に關せず同一電氣量にて殆ど同一の電流能率を得る事となる。前實驗第一表—第三表に於て各電流密度につき殆ど同一の電流能率を得たるは常に MnSO_4 の飽和溶液につきて電解を始めたるに起因する事を知るべし。

同様の理論によれば本酸化は電解の當初に於て最大の電流能率を示し又常に過剰の硫酸マンガンを使用すれば電流能率は常に良好なる儘に繼續し遂に $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 結晶を生ずるに到れば殆ど同一なる電流能率にて電解は持續せらるべき筈なり然るに前記諸實驗に徴するに最大の電流能率は電解の當初に表はれず特に過剰の個體硫酸マンガンを加へたる時の如きは電流量數アンペア時にして漸く最大能率に達す。思ふに過剰の固體硫酸マンガンは電解液中に浮遊して糊狀をなし電解酸化を妨くる爲なるべし。

之の豫想の下に予は次の實驗を行へり。

第 五 表 其 一

硫酸濃度 40% 1500ccm; 鉛電極 100qcm; 電解温度 25°C;
電流密度 1Amp.

初め結晶硫酸マンガン 100 g を完全に電解液に溶解し爾後 1 Amp 時毎に約 8 瓦の硫酸マンガンを補充す。

電 流 量	Amp 時 1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	平 均
電流能率	83.50	85.28	83.39	82.20	80.30	76.38	76.52	75.20	73.79	73.81	79.04 %

本表中の電流能率は之れ迄のものと少し異なり各 1 Amp 時毎の電流能率なり。次表も同じ。

第 五 表 其 二

硫酸濃度 55% 1500 ccm; 鉛電極 (磨きて使用す) 100 qcm; 温度 40°;

電流密度 1Amp 初め結晶マンガン 30 g を完全に溶解し爾後 1Amp 毎時に 6.7-6.8 瓦の硫酸マンガンを補充す

電流量	Amp 時 1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	平均
電流能率	89.67%	90.21	90.10	90.21	87.63	83.25	87.52	84.30	83.21	84.38	87.55%

此實驗は陽極の好條件のために著しく電流能率の増進せる事を併せて示すものなり
以上の實驗によれば予か先に想像したる事の妥當なりしを知る。硫酸濃度 50%, 55%
及 40°, 45° に於ても同じき結果を得。然るに電解温度 50°, 55° にて本法を行へば屢々
電解生成物の加水分解を促す事あり。思ふに結晶硫酸マンガンは普通 4 分子の結晶水
を含有するか故にこの水と生成物との局部反應に起因するものなるべきか。即ち第一
報トルオールの酸化に於て述べし褐色沈澱と同一原因によるものなるへし。

之が防止策につきては後述すへし(本彙報第 108 頁参照)

(ハ) クロム酸を觸媒とする實驗

本電解酸化にあたり電解液中豫め少量の CrO_3 を加ふる事の極めて有効なる事は
Abegg 氏の著書に見えたり。

予の CrO_3 を使用したる場合を例示すれば次の如し。

第 六 表

硫酸 1500 ccm; CrO_3 1 g; 電流密度 1 Amp. 電流量 10 Amp 時

硫酸濃度	CrO_3 を使用したる場合			CrO_3 を使用せざる場合		
	40 %	55 %		40 %	55 %	
電解温度	25°	25°	55°	25°	25°	55°
電流能率(%)	82.31	70.99	89.30	68.2	53.9	81.3

表中電流能率は添加したる CrO_3 自身の酸化力を控除して計算したるものなり。

(ニ) 結 論

以上述べ來る所を綜合すれば次の如し。

- (1) 本電解酸化は MnSO_4 の濃度と $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の濃度の比の大小に依つて電流能率は定まるものの如し。
- (2) 電解液としては MnSO_4 に就きなるべく濃度の大的なものを使用すへし然して電解中適量の硫酸マンガンを補充すべし。

- (3) 硫酸濃度はなるべく小に電解温度はなるべく大なるを好しとす。但し硫酸濃度 40% の時は 30°, 50% の時は 40°, 55% の時は 50° を限度となすへし。
- (4) CrO_3 の小量を添加すれば著しく電流能率増進す。
- (5) 陽極面を清浄にし少しく電解還元したる後に使用すへし。

(二) MnSO_4 , $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の濃硫酸に於ける溶解度

前述に於て予は固体の $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ を必要とする所以を説けり。然も MnSO_4 の電解酸化を述ふるにあたり一言も之に論及せざりしは MnSO_4 及 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の溶解度を明かにして始めて前述電解酸化を活用し得へければなり。

上述電解生成液は MnSO_4 , $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, H_2SO_4 , H_2O の四成分より成るものと見做せば相則によりて次の事を知る。

即ち MnSO_4 及 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ がいずれも結晶として存在せざる時は自由度 4 となりその孰れかか結晶として存在する時は自由度 3 となるか故に温度を一定にし硫酸濃度を一定にすれば MnSO_4 及 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の濃度の割合は一つの線にて示さるべく若し又 MnSO_4 及 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の兩結晶が共に存在する時は自由度 2 となるが故に温度と硫酸濃度とを一定にすれば MnSO_4 及 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の濃度も亦一定すべき理なり。但し予は MnSO_4 及 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の結晶に付きては夫々一種宛の結晶を想像せり。

今 40% 硫酸に少量の硫酸マンガンを溶かし 25° に於て電解酸化すれば、稼酸數 $30^{\text{ccm}}/_{20^{\text{ccm}}}$ 溶液の頃より電解液は褐色を帯び来る。即ち $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ の生成存在を示す。然るにこの電解を稼酸數 $28^{\text{ccm}}/_{20^{\text{ccm}}}$ 溶液附近にて止め温度の上昇に注意して濃硫酸を加へ溶液の比重 1.45 附近に調製すれば放置後暫時にして美麗なる褐紫色結晶の沈降を見る。

この者は分析の結果 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ なるを知る即ち前述トルオールの酸化剤と全く同一なり。

次に 50% 硫酸の電解液につきて之を攻究するに依然濃硫酸を滴下して硫酸の濃度を高め溶液の比重 1.45 附近に達せしめざれば美麗なる結晶を生せず。

然るにこの際 MnSO_4 の含量により同時に MnSO_4 の結晶を伴ふ事あり之れ明かに $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, MnSO_4 , H_2SO_4 , H_2O 四成分間の相則關係を明示するものなり。

予は之等の關係を攻究するにあたりポテンチオメーターを使用して溶液の酸化電壓を測定し其の値が恒數を得たる時を以て前四者の平衡状態と見做せり。

この時檢體 20ccm を取り夫々 MnSO_4 , H_2SO_4 , $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ を定量する事前述の如し。

第七 表

50% 硫酸にて電解したる液に漸次少量の濃硫酸を滴下し時々顯微鏡下にて結晶の存否を驗す

實驗溫度 21° なり。

實驗番號	(1)	(8)	(12)	(13)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)
$\text{MnSO}_4 \times 10^{-4}$ (克分子)	49.91	39.19	16.43	15.74	14.09	13.56	12.3	10.79	9.68	9.07
$\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \times 10^{-4}$	9.42	7.89	5.52	4.28	3.23	2.79	2.15	1.48	1.00	0.78
$\text{H}_2\text{SO}_4 \times 10^{-3}$	149.46	151.2	156.4	157.2	158.2	159.5	163.5	166.5	176.66	181.7
$\frac{(\text{H}_2\text{SO}_4\%) \text{ Mn}_2(\text{SO}_4)_3}{\text{MnSO}_4}$	(50.7%)	(52.15)	(53.6)				(55.03)	(55.9)	(58.3)	(59.5)
	—	—	0.336	0.272	0.229	0.206	0.177	0.137	0.103	0.081

以上の實驗によれば實驗番號第 12 に到りて $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の結晶を認め得たり。その時の硫酸濃度を百分比に換算すれば 53.6% となる。其れより實驗 20 番までは MnSO_4 , $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の兩結晶共存したれば夫々各硫酸濃度に相當する兩結晶の平衡濃度の値なり。

第八 表

硫酸の濃度及溫度を一定にして得たる結果は次の如し即ち 55% 硫酸に過剰の硫酸マンガンを加へて平衡に達せしめたる後少量宛 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 結晶の 55% 硫酸溶液を添加し各平衡に達せしめて定量す。

溫度 21°C , 檢體 20 ccm

實驗番號	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	平均
$\text{Mn}_2\text{SO}_4 \times 10^{-4}$ (克分子)	15.67	14.62	15.06	14.96	14.17	14.40	14.75	14.57
$\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \times 10^{-4}$	0	11.5	1.8	3.02	3.26	3.28	3.31	3.29
$\text{H}_2\text{SO}_4 \times 10^{-4}$	161.55	157.08	157.8	157.23	157.02	158.5	158.1	(54%)

之れによれば硫酸 54.55 % 1 立に對する硫酸マンガンの溶解度は 21°C にて 11.8 g (無水) となり $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の増加するに従ひて少しくその溶解度を減し行くを知る。而て硫酸濃度約 54.1% に於て MnSO_4 10.99 g $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 6.55g. 即ち

$\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ として 9.36g 溶解す。

次に $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 結晶の過剰を約 55% 硫酸に溶かして平衡に達せしめた後 MnSO_4 の 55% 硫酸液を加へて實驗するに結果次の如し。

第 九 表

温 度 21°C 檢 體 20ccm

實驗番號	(1)	(2)	(3)	(4)	(3)(4)平均
$\text{MnSO}_4 \times 10^{-4}$ (克分子)	1.13	10.20	14.26	14.11	14.16
$\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \times 10^{-4}$	2.47	2.63	3.04	3.26	3.15
$\text{H}_2\text{SO}_4 \times 10^{-3}$	158.85	160.3	158.2	157.7	157.95

之の實驗に徴すれば $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の溶解度は MnSO_4 によりて少しく増加する見る即ち $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ は純粹なる 固體の時に於て最もその溶解度の小なる事を知る。

第八表と同じ實驗を温度 50°C に於て試みたるにその結果次の如し。

第 十 表

實驗番號	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(4)(5)平均
$\text{MnSO}_4 \times 10^{-4}$ (克分子)	20.61	20.58	20.33	20.60	20.52	20.48	20.50
$\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \times 10^{-4}$	—	0.50	2.0	3.00	8.67	8.62	8.64
$\text{H}_2\text{SO}_4 \times 10^{-3}$	157.3	107.28	152.37	159.31	159.4	160.2	(54.5%)

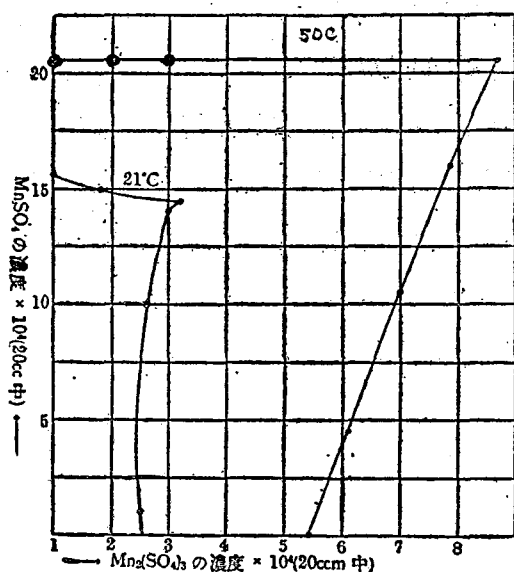
即ち温度 50° 硫酸濃度 54.6% に於て硫酸マンガン(無水)の溶解度は 15.57 g 立なり而して $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の増加によりほとんど其の濃度を變せず最後の平衡恒数は硫酸濃度 54.5 % の 1 立に對し硫酸マンガン 15.5g $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 17.2g., 即ち $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ として 24.5 g となる。

同様 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ より出發したる結果は次の如し。

第 十 一 表

實驗番號	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(4)(5)平均
$\text{MnSO}_4 \times 10^{-4}$ (克分子)	4.45	10.63	15.31	20.52	20.5	20.51
$\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \times 10^{-4}$	6.12	6.99	7.82	8.58	8.70	8.64
$\text{H}_2\text{SO}_4 \times 10^{-3}$	160.67	159.8	161.3	162.3	160.9	161.6

即ち $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ は MnSO_4 の増加に従ひて溶解度を増加する事 21° の場合の如し而し。



て最後の平衡値は前實驗第十表によく一致するを見る。以上の諸實驗の結果を圖示すれば左の如し嚴密に言へば硫酸の濃度は各實驗に於て少し宛の相違あれと假りに之等を同きものと見做して作圖せり。

以上は本電解酸化に必要な溶解度のみを例示したるものなるか之等を結論すれば次の如くなる。

即ち硫酸の濃度の大きな程硫酸マンガンの溶解度及 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の溶解度を

減す。又温度高き程硫酸マンガン及 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の溶解度を増す。

(三) 結 論

電解酸化及溶解度測定之二つを綜合して次の結論を得。

硫酸濃度の小なるもの程硫酸マンガンの溶解度大なれば電解は良好なり。尙同濃度の硫酸に付きては温度の大なる程硫酸マンガンの溶解度大なれば前同様の理論に基き電流能率の増進する事明かなり。之の事は前述電解酸化の成績とよく一致す。結晶性 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ を得んには次の如くすへし即ち硫酸濃度 55% にて電解酸化し電解中適當量の硫酸マンガンを補充す然る時は漸次 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の結晶を沈降すへし。この點は電解液 1 l につき温度 21° にて硫酸マンガン 0.0718 瓦分子 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.0161 瓦分子附近なり同様温度 50° にては硫酸マンガン 0.1025 瓦分子 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.0432 瓦分子なり。故に温度 50° にて電解酸化し之を常温に冷却すれば良好なる電流能率にて結晶 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ を得へし。

若し又 40% 50% の硫酸にて電解したる場合は酸化後濃硫酸を添加して硫酸濃度を約 53-55% に調製すれば多量の結晶 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ を得へし。然れども 40% の硫酸に對する硫酸マンガンの溶解度は極めて大にして $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の含量 14.85×10^{-4} 瓦分子/20 ccm に至りても猶遊離の硫酸マンガンは 76.2 瓦分子/20ccm なるか故に之を濃硫酸に

て調製すれば先づ多量の硫酸マンガンを沈降せしめ然る後に $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の結晶を沈降せしむるを以て常に多量の硫酸マンガンに伴ふ事となる。

故に實際の場合としては 54-55% 濃度の硫酸にて電解酸化し電解中常に少量宛の MnSO_4 を補充して結晶 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ を沈降せしむる事は最も有効なる方法なり。本法に依れば電流能率は常に 85%-90% なり。

トルオールよりベンツアルデヒドの製造 (第三報)

技 師 藤 岡 忠 仁

技 生 寄 田 二 郎

予等は第一報に於ては $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ かトルオールの酸化剤として極めて有効なる所以を述べ第二報に於ては $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 結晶を電解酸化にて製造する事の理論を併せ述べたり。

本報告は第一報及第二報の結論として發表す。

予等は先づ第二報に基き $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の結晶の電解製造を實驗せり。

(一) 電解による $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の製造

電解装置次の如し。

即ち内容約 10 l の硝子圓筒を加熱し得る様に裝置し中に片面 3000 qcm の鉛陽極及攪拌を兼ねたる素焼隔膜 (内徑 2.5cm 長さ 25cm) を取り付く。隔膜の中には鉛の陰極を設け隔膜と共に廻轉し得る様にす。

次に製造操作法並に電解經過の概況を述べは下の如し。實驗第一回目は濃度 40% の硫酸 8 l に 800 g の結晶硫酸マンガン及 10g CrO_3 を溶解したるものを常温にて電解し電解後その儘一晝夜放置するに何等 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の沈澱を生ぜず。之の電解液を濃硫酸にて比重 1.448 (常温) に調製せるに初めて $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の結晶を生ぜり。沈降後上澄溶液を傾瀉して結晶のみを集め秤量並に定量す。定量法は前報 (本彙報第 89 頁) の如し。

次表にある第一回の電流能率はかくして得たる結晶についてのみにして溶液中の $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ を算入せされは第二回目以下の電流能率に比して遙かに少なし。之を前報に述べたる $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ の溶解度より換算して算入すれば下記 55.04% に對して約 82.50% となるへし。結晶を分離せる $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液は適量の 55% 硫酸を補充して之を第二回目の電解液となし硫酸マンガンの適量を加へて再び電解す。然る時は電解開始後暫時にして $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の結晶沈降し始む。電解終了後比重を調節して一晝夜

放置し翌日分液して沈降結晶を集む之れにつきて秤量併ひに定量する事前例の如し。次表第二回以下の電流能率はかくして得たるものなれば大體に於て眞の電流能率に近し。但し「大體」と稱する所以のものは各實驗毎に補充する硫酸液に相當するだけの $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ を算入せざるか爲又結晶を分離するにあたり常に若干 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液を伴へは之をも定量算入せしか爲なり。次に結晶硫酸マンガンの補充法につき述へんに前報にもある如く電解中少量宛適度に補充する事は電流能率を増進する上に於て極めて合理的なるか電解温度の比較的高き時は電解生成物の加水分解を導く恐あればこの補充には特に注意を要す。この加水分解の原因は恐らく結晶硫酸マンガンの含有する結晶水の局部的作用にあるへしとは既に前報告にも記述せしか同様の推定に基き予等は次の如き補充法を行へり。即ち補充硫酸マンガンを先づ少量の濃硫酸にて處理し沈泥狀となしたるものを少量宛添加せり。次表中第二回以下の硫酸マンガンはかくして添加したる結晶硫酸マンガンの總量なり。

鉛電極は磨かざる儘數回にわたりて使用す。使用電流 10 アンペーアにして電流密度 0.33 アンペーアに相當し前報告 0.5-2 アンペーアに比して小なれとも後述實驗數値より見れば本酸化か殆ど電流密度に影響なき事の一證明ともなるへし。兩極に於ける端電壓は予等の裝置に於て 3.2-3.5 ボルトなり。

第 一 表

實 驗 番 號	アンペーア時	電 解 温 度	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	電 流 能 率	摘 要
第 一 回	45.0	常 温	800瓦	—	—%	硫酸40%
第 二 回	50.0	〃	300	433瓦	81.75	硫酸55%
第 三 回	60.0	〃	250	514	80.83	〃
第 四 回	40.0	〃	250	345	81.25	〃
第 五 回	40.0	40	250	385	90.81	〃
第 六 回	70.0	40	400	636	85.73	〃
I	40.0	50	—	385	90.83	回收 MnSO_4
II	50.0	50	—	457	86.35	〃

表中 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の量は定量の結果より算出せるものにして沈降物其の儘の量にあらず。沈降物は別に未反應の固體 MnSO_4 を含むか故に餘程多量となる。又摘要の部に「回收 MnSO_4 」とあるは一旦トルオール酸化に使用して得たる MnSO_4 を再び電解酸化にかけしものにして従つて MnSO_4 の量の欄にはその數値を缺く。以上の結

果より見れば前報結論に於て述べし事は全く實驗的に證明せらるゝを見る。又特に回收硫酸マンガンも結晶硫酸マンガンも全く同一の結果を示す事を知る。然も回收硫酸マンガンは結晶水を含有せざるか故に前述結晶 MnSO_4 添加に付きて必要なる豫備操作を省略し得るは本法の一利點なるへし。

(二) トルオールの酸化

以上の如き電解法にて製造したる酸化剤を以てベンツアルデヒードを製造したる結果を述べん。

第一報にては窒素瓦斯中にてトルオール酸化を行ひたれとも只今は工業的操作を簡便にする上より空氣中にて本酸化を行へり。特に窒素中と空氣中に於ける成績を比較すべく窒素中にて行ひし實驗は摘要欄にこの旨記述せり。

其の他の操作は畧々第一報に述べたると同じ

た生成物の定量法につきては前報と少しく異なる點あるか故に特記すれば只今の場合予等の取り扱ひしベンツアルデヒードの量は 30-40 g にして前報告のそれに比し稍多量なれば酸性亞硫酸曹達液より水蒸氣蒸溜にて分離せしベンツアルデヒードを分液脱水して其の儘秤量せり。尤もベンツアルデヒードは常溫 100ccm の水に 0.3 g の溶解度を有するか故に水蒸氣蒸溜の際ベンツアルデヒードと共に受器に集まる水の容量の多少により 0.6-0.9 g の誤差あるへけれとも其れより來る誤差はベンツアルデヒード生成量 35 g と假定しても僅々 1.7%-2.5% なればベンツアルデヒードの生成量の 20g 以内ならざる限り大なる影響なきものと見て大方は無視せり。

予等は二種の實驗を行へり。第一は第一報に述べたると畧同じ裝置にて行ひしもの第二は裝置自體を振盪して行ひしものなり。以下實驗第一及實驗第二と分けて記述す。

(イ) 實驗 第一

裝置は第一報(本彙報第88頁)に掲けたるもの其儘を用ふ但し(VI)(VII)の外は窒素瓦斯を吹込ます。

表中硫酸濃度とあるは電解に使用したる硫酸の濃度に非ずして生成 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ を更に溶解してトルオールの酸化剤としたる時の硫酸の濃度なり。

第 二 表

實 驗 番 號	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	平均
硫 酸 濃 度 (%)	40	55.0	50	50	50	50	50	50	電解液 の儘	電解液 の儘	(但しI VI VII を除く)
酸 化 温 度	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	
反 應 時 間 (分)	55	30	45	75.0	45	30	25	—	35	—	
酸 化 溶 液 量 (瓦)	1744	2170	2743	2240	2477	2120	2056	2310	2440	1885	
酸 化 劑 量 (瓦分子)	0.675	0.807	0.960	0.821	0.926	0.637	0.6157	0.693	0.743	0.566	
トルオール使用量 (瓦)	63.0	82.0	88.5	90.0	—	60	60	78	70	56	
同 収 量 (瓦)	—	43.4	42.5	51.5	—	28.0	28.0	—	34.0	—	
ベンツアルデヒド生成 量 (瓦)	23.8	36.30	44.3	36.2	41.7	30.1	29.8	30.8	33.2	25.6	
同 率 率 (%) 酸化劑に對する收得	66.6	84.99	88.23	83.10	84.25	87.72	91.30	83.90	84.64	85.32	
同 率 率 (%) トルオールに對する 收得率 (%)	—	81.5	83.6	81.5	—	81.5	81.0	—	80.0	—	
安息香酸生成量(瓦)	—	0.5	1.6	2.7	2.7	0.53	0.82	1.11	1.32	1.23	84.92
總 酸 化 率 (%)	—	85.8	90.0	88.4	89.7	90.03	93.5	86.6	87.4	88.9	

以上の表中 VI VII は窒素瓦斯を吹き込みつゝ行ひし實驗なり。總酸化率とあるは安息香酸をベンツアルデヒドに換算し之をベンツアルデヒドの量に加算したるものにつき算出したるものなり。即ち前報告に基き安息香酸の生成は酸化劑によらずして其の他の種々なる操作中に成生せられたるものなるへしとの假定によりてかゝる計算法を行へり。

以上の諸實驗によれば電解酸化によりて得たる酸化劑は第一報の化學法による酸化劑と殆んど同一の効力を有す。たゞ少しく作用時間長く樹脂狀物質の生成量も大なるか如し。

其れ等の結果として平均酸化能率 85% を得第一報に述べたる結果よりは約 5-6 % 減少せり。安息香酸の生成量の比較的大なるは全く窒素瓦斯中にて酸化せざりしによる事は前報告及實驗 VI VII に徴して明かなり。この安息香酸を加算すれば 88% の平均能率となりはは前報告の結果に近づく。

(ロ) 實 驗 第 二

前諸實驗につきトルオールに對するベンツアルデヒドの收得率を見るに比較的良好ならず。故に次の如き装置にて實驗し反應中トルオールの機械的損失を防止せり。

即ち硝子瓶の外側にニクロム線を巻きて電熱加温し得る様にし酸化剤とトルオールとを仕込みたる後ゴム栓を密にし綿布にて堅く捲き付く。ゴム栓には検温器を附す。之れを振盪器に乗せ加熱しなから振盪す。硝子瓶は内容約 1.5 l のものと 5 l のものを用ふ。前者を使用したる時は 20 ボルト 2 アンペア、後者の場合は 100 ボルト、2 アンペアの電流にて共に 20-25 分にて 55° 附近まで加温し得へし。かくて温度 55° に到れば電源を絶ちて振盪を繼續す。爾後は前實驗同様自己の反應熱にて自ら温度上昇すれとも温度の調節不便なるか爲めに恒温に保つ事難く普通 62-65° まで上昇す。加熱振盪し始めてより普通 50-75 分位にて反應終了するを常とす以後の操作は全く前報告にあると同様なり。

第 三 表

實 驗 番 號	I	II	III	IV	V	VI	平 均	
硫 酸 濃 度	50%	50%	電解液の 儘	同 前	同 前	同 前	(但し IV V VI の平均)	
酸 化 温 度	62	68		67	67	65		63
反 應 時 間 (分)	50	50		50	65	75		65
酸 化 溶 液 量 (瓦)	852	811	796	2492	3292	3322		
酸 化 剤 の 量 (瓦分子)	0.3946	0.3408	0.3384	0.8933	1.288	1.153		
ト ル オール 使用量(瓦)	—	30.0	30.0	85.0	120.0	107.0		
同 同 收 量(瓦)	—	14.0	14.0	43.0	62.0	52.0		
ベンツアルデヒード生成量(瓦)	17.5	15.6	15.35	40.7	58.2	52.4		
同酸化剤に對する收得率	83.62 %	86.33	85.55	85.97	85.43	85.91	85.74 %	
同トルオールに對する收得率	— %	84.5	83.2	84.0	87.10	87.50	86.20 %	
安 息 香 酸 生 成 量(瓦)	1.95	1.07	1.28	2.09	1.90	1.27		
總 酸 化 率	91.8%	91.4	91.7	87.8	87.5	87.5	88.4 %	

平均能率は特に IV V VI より取れり。之等は皆比較的多量に取り扱ひしを以て實際に多量の生産を試むる時の参考に供し得へしと信すればなり。

本實驗の結果も前同様ベンツアルデヒード生成率 85% 附近なり。トルオールに對する收得率は前實驗に比し約 5% 増加せり。安息香酸をベンツアルデヒードに換算したるものをベンツアルデヒードに加算したる總酸化率は 88% にして前實驗に一致す。

(三) 結 論

以上綜合して次の結論を得。

1. 電解酸化によりて得らるゝ $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ は純化學法にて得らるるも

のと殆ど同一にトルオールに作用し空気中の操作にてベンツアルデヒード生成率 85% に達す。

2. 安息香酸の生成量は ベンツアルデヒード生成量の 2-3% に及べど恐らくはベンツアルデヒード回収操作の巧拙によりものなるへし。
3. ベンツアルデヒード回収操作及樹脂状物質の生成に就きては更に攻究する必要あり。

第三の結論により予等は尙本問題を研究續行中なり。

オルトニトロトルオールよりアントラニール 酸の製造法 (第一報)

オルトニトロトルオールより水銀化合物の製造に就いて

技 師 藤 岡 忠 仁
囑 託 寄 田 二 郎

本報告はオレキシン製造の前提としてなされるものなり。此製造に關する諸行程の中予等は先づアントラニール酸の電解還元に依るアミノベンチルアルコール製造を攻究する傍らその原料たるアントラニール酸をはオルトニトロトルオールより製造せん事を計畫せり。

アントラニール酸の製造に關しては既に無水フタル酸よりの方法ありて工業的にも既に確定せるか如き今日敢てオルトニトロトルオールよりの途を選ぶ所以のものは元來此者よりアントラニール酸に到るべき道程は反應式の上に於て極めて簡易なるに反し實行極めて困難にして從來の文献にも何等成績の見るべきものなく従つて之か研究は一に學術上の興味を充たすのみならず又工業上の見知にも適ふべきを以てなり。

本報告はその研究の一端を示すものなり。予等の研究に依ればオルトニトロトルオールのメチル基はオルトの位置にあるニトロ基によつて頑強に保護され強いてこれを酸化すればメチル基の酸化と同時にニトロ基は分離し或はベンツォール核を破壊し去りてオルトニトロベンツアルデヒド若しくは酸としての收得率は原料若しくは酸化剤に對して 20-30% に過ぎず。ニトロ基を有せざるトルオールは之に反して極めてよく酸化せられ然も良好なる成績にてベンツアルデヒドまで酸化せらるる事實に徴し予等はニトロ基とメチル基との間に一種の堅固なる連鎖ある事を想像し若し何等かの方法にてこの連鎖を破り得たらは容易に酸化せらるゝに非らずやと思惟せり。

この連鎖を破るべく想像せらるゝ方法はメチル基の變形とニトロ基の變形なるが孰れも經濟上合理的の方法に依らざるへからざるは勿論にして従つて前者即ちメチル基

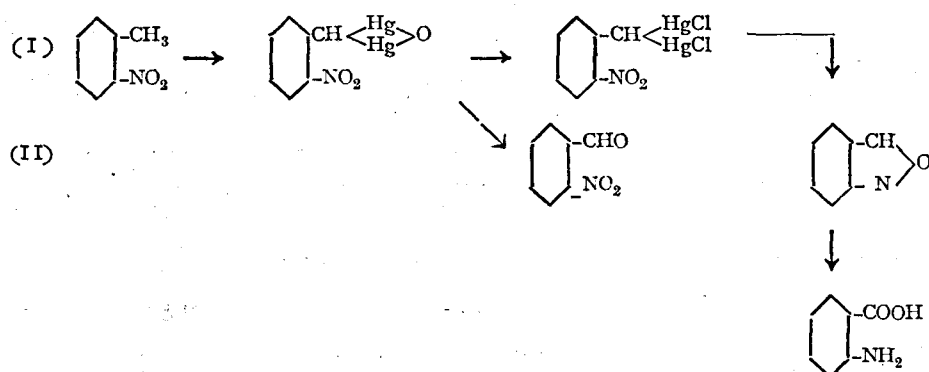
を誘導する方は比較的可能性に富む者の如く豫想せらる。之れ予等が本研究にオルトニトロトルオールの水銀化合物を採用したる所以なり。之の水銀化合物はメチル基に水銀を有するものなるがさきに予等かトルオールの酸化に使用したるマンガニズルフェート ($\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$) にて極めてよく酸化せられ然もオルトニトロベンツアルデヒード以上に酸化せられざる得點を有する事を確知し得たるか故に之の製造法の經濟的方面と相俟つて蓋し攻究に値するものなりと信せり。文献を案するに本化合物はさきに D. R. P. 182218 (Fr. 88, 1905-1907,) に表はれ次いて Arnold Reissert (B. 4209, 1907) によりて詳しく研究發表せられたるものにして爾後各文献に散見するものは皆前二者の研究に基くものなり。予等の實驗も亦前二者に準據す。

獨逸特許及び Reissert 氏によりて示されたる製造方法と生成物の性質とを略述すれば次の如し。

即ちオルトニトロトルオールを稀アルカリ溶液にて新鮮なる黄色酸化汞と共に長時間煮沸すれば二種の水銀化合物を生ず。即ち 1 分子のニトロトルオールに對して 1 分子の酸化汞の結合せるもの (I) 及 2 分子の酸化汞の結合せるもの (II) 之れなり。(I) をモノ化合物 (Mono-verbindung) (II) をヂー化合物 (Di-verbindung) と呼ぶ。



作用生成物は固體にして兩者並に未反應の酸化汞及水銀の微粒を混す。之等を濾別すれば母液は概ね Mono-化合物を含有するか故に鹽酸を加へて鹽化物として落す。他方固體混合物は主に Di-化合物を含有するか故に多量の 10% 醋酸にて溶解し濾別して更にアルカリ性にすれば再び酸化汞及び Di-化合物として沈澱す之を鹽酸酸性にすれば、酸化汞は昇汞として溶解し純粹なる Di-化合物のみ鹽化物として残る。故に之を濾別してアルカリにて處理すれば再び元の Di-化合物を生ず。之の Di-化合物は稀鹽酸、稀硫酸等にて鹽化物、硫酸鹽等を作り 30% 以上の鹽酸にては水銀を分離して自らアントラニールになるといふ又硝酸にて酸化すればニトロベンツアルデヒードを生ず。之れ等種々興味ある性質の中予等の最も著目せる點は前述アントラニールの生成 (I) 及ニトロベンツアルデヒードの生成 (II) なり。



D. R. P. 及 Reissert 氏による最良の製造條件は次の如し。

即ちニトロトルオール 1 分子に對し 1-0.5 % の稀アルカリを 2 分子の割合に使用す。酸化汞は冷昇汞水溶液より得たる新鮮美黄色のものを當量に使用す。作用時間は特に長きを要し 30 時にも及ぶ此の間ニトロトルオールを滴加し又強く空氣を吹き込みて反應系の攪拌混合を助く蓋しかゝる長時間の煮沸は可溶性 Mono-化合物を變じて難溶性の Di-化合物となす利ありと云ふ。アルカリ液としては水酸化加里、水酸化カルチウム、炭酸ナトリウム等を使用し得れと水酸化ナトリウムを最良となす。又酸化汞を昇汞の形にて使用すれば反應液中食鹽を生成し著しく收得率を害すと謂ふ。

かくして得たる Di-化合物は 96 % にも及ふと言へど之は作用完了後 Mono-化合物を濾過したる後の沈澱物を其儘乾燥秤量したる結果なれば勿論不變の黄色酸化汞、及水銀の微粒子等を混入するか故に眞の Di-化合物の收得率として採用すべきものにあらず。

實 驗 之 部

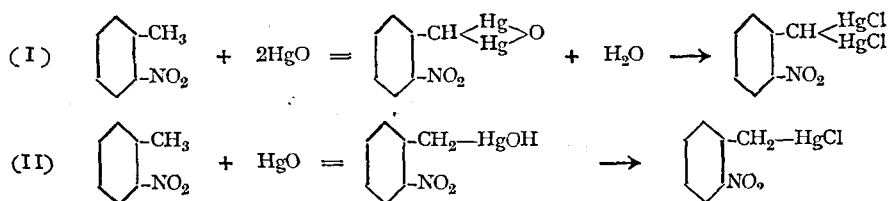
(一) 生成物定量法

沈澱生成物は之迄屢々述べ來りし如く Di-化合物を主成分とするほかに少量の Mono-化合物、金屬水銀及相當多量なる酸化汞を含有するが故に先づ 70° 恒溫にて乾燥し秤量したるものに付き 20g を秤取し豫め水浴上に加熱せる 15-20 % の醋酸 200cc の中に少量宛加ふれば殆ど全部溶解し唯少量の暗色粘稠性物質を残留するのみ之を冷却稀釋して約 1 立とすれば更に少量の黄色沈澱を生ずるか故に之を濾過す、之の濾液を 2 分して一方には多量の鹽酸を加へて Mono-化合物及 Di-化合物を鹽化物と

して沈澱せしめ乾燥して秤量す。他方の醋酸液には苛性曹達を加へてアルカリ性にし Di-化合物及酸化汞を沈澱せしむ此の時 Mono-化合物のみ溶液中に残るか故に之を濾別して鹽酸を加ふれば Mono-化合物のみ鹽化物として沈澱す。之を乾燥秤量す。Di-化合物及酸化汞の混合沈澱は之れを多量の稀鹽酸にて處理すれば Di-化合物は鹽化物となりて昇汞と分離するか故に之を濾別し稀鹽酸の多量にて洗滌し後乾燥して秤量す。

先に得たる Mono-及 Di-化合物の混合量と今得たる Mono-化合物との差は Di-化合物に相當す。理論上かくして得たる Di-化合物の量は後の鹽化物として昇汞と分離する方法よりも正確なるへけれと昇汞の洗滌を完全にすれば二つの結果は常に合致せざるへからざる筈なり。予等は常に之の二つの結果を對比して定量の正確度を吟味せり。

かくして得たる Mono-及 Di-化合物の量を先に得たる粗成物の量より換算して夫々の生成量を定む。別に粗成物より濾別したる母液は主に Mono-化合物を含有すれとも猶少量の Di-化合物其他の物質を含有するか故に先づ鹽酸酸性として Mono-及 Di-化合物を落し濾別す。沈澱は之を溫稀アンモニア水にて處理すれば Mono-のみ溶解し Di-化合物と分離するか故に之を濾別し沈澱は再び鹽酸にて鹽化物に直し乾燥秤量して Di-化合物となし濾液は之を鹽酸酸性にして Mono-化合物の鹽化物となし濾別乾燥して秤量す。之等 Mono-及 Di-化合物の總量を實驗の成績となし。次の反應式に依つてニトロトルオール及昇汞に對する收得率を計算す。



別に母液中 Mono-及 Di-化合物を濾別したる鹽酸酸性溶液をエーテルにて浸出蒸發すれば少しく褐色の結晶を得。常に少量なれと熔融點 145° にしてアントラニール酸に相當す。オルトニトロトルオールを稀アルカリ液にて長く熱すればアントラニール酸を生ずる事は既知の事なれば之の結晶も恐らくはアントラニール酸ならむも極めて少量にして研究に價せず。

(二) 製造 實驗

予等は先づ D. R. P. 及 Reissert 氏の製造方法に依れり。然れども加熱反應數時にして酸化汞は未反應のニトロトルオールと餅狀の物質を構成し器底及器壁に沈降附着し去るが故に爾後ニトロトルオールを滴加するも親密に接觸するを得ず。反應極めて不完全なり。之の故に Reissert 氏は空氣を吹き込みて反應系の攪拌を企圖せるか之に依れば長時間の加熱反應中ニトロトルオールの大部分は空氣と共に驅逐せられ還流冷却器及數個の洗滌器を通して猶空氣中に逸散する量僅少なす。然も酸化汞の餅狀物質を構成する程度は殆んど改良せられず。更に攪拌器を使用したるも殆ど同じ結果を得たり。即ち予等の實驗によれば Reissert 氏の方法は常に不成績にして 20 乃至 30 時間後の反應生成物を濾別し乾燥秤量すれば常に 90% 以上に達すれとその主成分は専ら未反應の酸化汞にしてその結果 Di-化合物として得らるゝ物質は使用ニトロトルオール及酸化汞に對し 20% 内外にしてこゝに表示するに價せず。

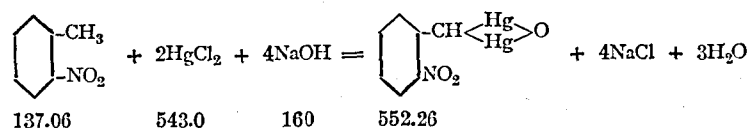
故に予等は次の如き方法を案出せり。

使用せる容器は内容 2 立の三頸コルベンにして中央には劇しく攪拌し得る攪拌器他の二には夫々冷却器と分液漏斗を附すこれを砂浴上に加熱し得る様に裝置す。

コルベン中には先づ 5-6% のナトロン液即ち苛性曹達 60-70g を 1000-1500ccm の水に溶解したるものを入れ加熱してほとんど沸騰に近き時激しく攪拌しながら分液漏斗より次の溶液を滴加す。

酒 精 (日本藥局法)	400 g
昇 汞	100 g (理論數 91 瓦)
オルトニトロトルオール	23 g

以上の處法によるナトロン溶液及昇汞の量を次の反應式によつて計算すれば



オルトニトロトルオールに對し夫々理論數の 2-2.5 倍及 1.1 倍に相當す。Reissert 氏に従へば昇汞を直接に作用せしむる事は不成績なるべき筈なれども予等の實驗の結果はそれと全く反對にして良結果を得たるは興味ある事なり！ 之れのみならず其の作用時間に於ても氏は長時間の加熱を主張したるに反し予等は寧ろ短時間を主張する者に

してその結果は次表に明示せらるる如し。即ち反應開始後約4時間内に前述のニトロトルオール溶液を滴下したる後猶1-2時間加熱を續けて反應を完からしめば先に黄褐色なりしコルペンの内容は稍暗綠色を帶ぶに至る。之れ還元せられたる水銀微粒子の存在を示すものにして反應の完了を明示するものなればこの時に加熱を中止す。若し之れ以上に加熱すれば還元水銀は愈増加し Di-化合物の收得量は著しく減少す。

之を直ちに水蒸氣蒸溜に附して不變のニトロトルオールを回収し蒸溜終れば冷却濾過し乾燥し又母液を處理する事前述定量法に記載する如し。

以上の諸條件にて實驗したる結果を舉ぐれば次の如し。

NaOH 溶液	{ NaOH 水	60—70瓦 1000—1500ccm
ニトロトルオール溶液	{ 日本薬局法酒精 オルトニトロトルオール 昇 汞	400g 23g 100g
加 熱 温 度		90—100°
適 要	{ 表中粗生成物とあるは單に粗 Di-化合物の謂なり。 Di-化合物, Mono-化合物とあるは粗生成物と母液とより得たる夫々の鹽化物の總量なり 收得率の條項「N. T. に對して」とあるは同收ニトロトルオールを含まず即ち 23g の使用量に對するの謂なり。	

實 驗 番 號	I	II	III	IV	V
反 應 時 間(時)	5.5	5.0	6.0	5.5	12.0
粗 生 成 物(瓦)	95	95	105	93	85
Di 化 合 物(瓦)	84.24	80.21	81.91	71.89	70.21
Ⓒ 收得率 { N.T.に對して	82.68	78.82	80.39	73.76	68.91
	HgCl ₂ に對して	75.35	71.73	73.17	64.30
Mono-化 合 物(瓦)	16.35	16.98	15.30	19.08	7.61
Ⓒ 收得率 { N.T.に對して	13.05	13.59	12.25	15.97	5.10
	HgCl ₂ に對して	11.89	12.23	11.17	13.92
率總收得 { N.T.に對して	95.73	92.31	92.64	89.73	74.01
	HgCl ₂ に對して	87.24	83.96	84.34	78.22

以上の結果を綜合して案するに Reissert 氏と予等とは其の作用時間の長短に於て酸化汞の使用形式に於て著しき相違點あり。然も反應中酸化汞が餅狀物質となりて著しく反應を害する氏の方法に比し酒精に溶解したる昇汞及びニトロトルオールを滴下す

る予等の方法は之の重大なる缺點を除き得て妙なり。而して之等實驗の結果は使用ニトロトルオール及昇汞に對し常に 90 % 以上の良成績を示したるは氏等の所謂 96 % の結果に比して正に遜色なきを信す。

之等水銀化合物の中 Di-化合物は $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ に對し 40° 附近にて容易に酸化せられほとんど定量的にニトロベンツアルデヒードとなる事は予等の豫備實驗にて明かなり。之に關しては更に研究續行中なれば追つて發表する所あるべしかくてニトロトルオールを原料とするニトロベンツアルデヒード若しくはアントラニール酸及びアミノベンチールアルコール又別途人造藍製造に至る行程の可能性を思はしむるものあれとも使用昇汞の比較的高價にして又多量なる點より見れば昇汞の經濟的回收法の解決によりて本法の評価は決定せらるべきものなるへし。例へば $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ を用ゐてニトロベンツアルデヒードを製造すれば水銀は硫酸水銀となるへし然もこの硫酸水銀はアルカリにて黒變する事あたかも一價水銀の如ければ、これを如何にして昇汞に變するかは本法に附隨する難問題なるへし。

この意味に於て Reissert 氏が記述しあるアントラニールの製造は極めて有意義なり。即ち Di-化合物を濃鹽酸にて處理して容易にアントラニールに變すとの氏の言に従へば恐らく水銀は昇汞として分離するなるべく。若し果して然りとすれば理論上その昇汞を再びニトロトルオールに作用せしめて水銀化合物を製造し得へければ本問題は頗る有望に展開せらる。然れとも予等の只今迄の豫備實驗にては Di-化合物の鹽酸による分解は比較的難事にして未だ報告に値する結果を得ず。予等はニトロベンツアルデヒードの研究と併行してアントラニールの製造を研究中なり。

故に本報告は單にニトロトルオールより水銀化合物の良好なる製造方法を記述するにととめ餘は第二報として後日に譲る。

ヴェラトロールよりグアヤコール製造試験成績

技 師 田 中 穰

囑 託 石 正 茂 太 郎

囑 託 小 山 一 郎

ブレンツカタヒンを原料としてグアヤコールの製造を行ふ際副産物としてヴェラトロール(ブレンツカタヒンヂメチルエーテル)の生成の避け難きは自明の事實にして小官等も亦均しく之を経験せり(衛生試験所彙報第 27 號 62 頁参照)。而してヴェラトロールは有機体内にてグアヤコールを放出せざるか爲め治療上に應用せらるゝ事なく又其他にも之か直接の用途未だ開けざるなり。

故に簡便なる操作によりてヴェラトロールより 1 個のメチル基を除去してグアヤコールとなすことを得はブレンツカタヒンを原料とするグアヤコールの製造上に於て總體的の收得率を高むるか故に甚た有利なり。而してフェノールエーテル類のアルキル除去法に關する研究は文献にも乏しからず。普通にはヨード水素酸と共に加熱する法によれども C. Hartmann 及 L. Gattermann 兩氏⁽¹⁾は直接に粉末鹽化アルミニウムを作用せしめてフェノールエーテルを分解し、E. Merck 會社の特許法⁽²⁾に於ては中性溶劑の存在に於て同しく鹽化アルミニウムを作用せしめ、Frdr. Bayer 會社の特許法⁽³⁾に於ても同しく鹽化アルミニウムを使用せり。又ヴェラトロールの鹼化によるグアヤコールの製法としては E. Merck 會社⁽⁴⁾及 Bouveault 氏⁽⁵⁾等の特許法ありて孰れも酒精製アルカリを使用せり。

然るに高木前技師の調査によりヴェラトロールよりグアヤコールの複製に於ては分解劑として燒明礬、硫酸亞鉛、酸性白土等をも使用し得、其内酸性白土は單にヴェラトロールと共に加熱する事によりて目的を達し得る事闡明せり(衛生試験所彙報第 25 號 193 頁参照)。

ヴェラトロールのメチル基除去に酸性白土を使用し得ることは原料の安價、操作の簡便共に小官等の目的に添ふものなるか故に此法に依るグアヤコールの複製に就きて少

しく試験を行ひたれば其成績を報告すへし。

高木前技師の報告には過剰の酸性白土をヴェラトロールに作用せしむる場合の實驗例あり、而して實際の加熱温度は 210° 若くは 180° にて其成績は大差なきものゝ如し、若しも比較的低温に於て反應を遂行せしめ得るものとせば實際上に於て甚だ有利なる理なれば小官等は先づ其可能性の有無を確め更に進みては尙有理なる條件あらは之を知らん事を欲して本實驗を開始せり。抑、本實驗に使用せる酸性白土は純正なる化學藥品に非ざるか故に其反應機作等も詳ならず、従て反應の良否の認識に至りては量的に親しく經驗するの外に途なきなり。依て小官等は種々なる條件の下に多數の實驗を行ひたるか其結果少量の酸性白土を使用し比較的低温にて目的を達し得べき事を知れり。

以下實驗成績を下記 2 項に分ちて記すへし

1. 酸性白土の量及加熱温度の關係
2. グアヤコールの製造試験

1. 酸性白土の量及加熱温度の關係

本實驗に於てはヴェラトロールの量を大體一定しおき之に作用せしむ可き酸性白土の量を種々にとり、加熱温度及加熱時間も亦個々に變して反應を行はしめ、多數の實驗の經驗よりして最好の條件を見出さん事を期したり。

即還流冷却器を附したるコルベンにヴェラトロールを容れ之に、 $2\frac{1}{10}$ 倍量の酸性白土を加へ油浴中に沈めて加熱し、其温度は $230\text{--}140^{\circ}$ 、又加熱時間は 3-1 時間とし其間種々の條件を組合せて試験を施行せり、尙酸性白土少量の時は攪拌しつつ加熱せり。

實驗の結果、加熱温度 200° 以上の場合にはヴェラトロールの倍乃至半量の酸性白土を使用した際に概してグアヤコールの收得率良きも最高 37.51% に過ぎず又 200° 以下に加熱したる場合は 200° 以上の場合に反し多量の酸性白土の使用はグアヤコールの收得率を良好ならしむる事なく、少量(ヴェラトロールの $\frac{1}{10}\text{--}\frac{1}{5}$ 量)の酸性白土を使用し約 180° に 1 時間加熱したる試験に於てグアヤコールの收得量最良にして使用ヴェラトロールに對する收得率約 80% なり、而して 180° 以下の加熱は反應を生起せしむるに不充分なるか如く、加熱温度の低下に隨ひてグアヤコールの收得率も低下し加

熱 140° の場合に於ては使用ヴェラトロールに對し僅に 10.46% のグアヤコールを得たるに過ぎず。又溶剤の存在に於ける場合も試みたれとも温度を上昇せしめ難く爲めに反應不完全にして大部分のヴェラトロールを不變の儘回収せり。

尙實驗中 200° 以上の加熱に際しては往々冷却器其他の破壊する事有るか故に高温の加熱は不利益なり。又冷却器頭に鹽化カルチウム管を附せざる時は其他の條件を全く同じくするもグアヤコールの收得率常に不良なり。

各條件に於る反應成績を摘録すれば次の如し

	ヴェラト ロール	酸 性 白 土	加 熱 温 度	加 熱 時 間	グ ア ヤ コ ー ル		回 收 ヴ ェ ラ ト ロ ー ル	
					收 得 量	收 得 率	收 得 量	收 得 率
1	30g	60g	220-230°	3.5 時	10.0g	37%	5.0g	16.6 %
2	100	50	220-230	3	33.7	37.51	3.9	3.9
3	100	30	220-230	3	28.4	31.61	1.2	1.2
4	100	20	220	3	3.9	4.3	0.8	0.8
5	100	10	220	3	8.3	9.24	2.3	2.3
6	100	160	160	3	43.4	48.30	22.8	22.8
7	100	100	200	3	15.8	17.58	1.4	1.4
8	100	100	180	3	36.4	40.4	2.4	2.4
9	100	50	180-190	3	49.2	54.84	15.10	15.10
10	100	50	180	3	36.8	40.9	52.8	52.8
11	100	50	180	1	45.0	50.0	14.3	14.3
12	100	20	180	1	70.0	77.9	10.0	10.0
13	100	10	180	1	69.7	77.6	28.2	28.2
14	100	10	160	1	18.4	20.48	63.6	63.6
15	100	10	140	1	9.4	10.46	78.0	78.0

2. グアヤコールの製造試験

前記各條件に於る反應試験により、ヴェラトロールに對し其 $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{5}$ 倍量の酸性白土を使用し 180° に 1 時間加熱する時グアヤコールの生成量最も多き事を知りたれば此條件によりてヴェラトロールよりグアヤコールの複製試験を施行せり、其結果グアヤコールの收得率は精製(局方)品として平均 72.34 % にして之をヴェラトロールの消費量に對する收得率に換算すれば平均 97.07% に達す。唯此方法の缺點とする所は其回収ヴェラトロール不純にして之を蒸溜する時は純ヴェラトロールの沸騰點に於て恒溜せずして大部分 195-235° (附近)にて溜出す、然れとも此不純ヴェラトロールと雖も亦グアヤコールの原料となすことを得るなり。

實 験 方 法

實驗例中其一を擧ぐれば次の如し

内容 1000 ccml の二頸コルベンの中央なる頸には攪拌器を又他の一頸には還流冷却器を装置 (其上端に鹽化カルチウム管を附す) したるものにヴェラトロール (沸點 203-205°) 300 g 及酸性白土 30 g を容れ之を油浴中に沈め攪拌しつゝ 180° (油浴の溫度) に 1 時間加熱す。然る時は内容油分は橙赤色となり、酸性白土は紫黑色に變ず。

冷却後内容物を吸引濾過して酸性白土を除き該酸性白土はエーテルにてよく洗滌し、洗滌エーテルは濾液と共に 10% ナトロン鹵液にて振盪しグアヤコール及少量傍生せるプレントツカテヒンをヴェラトロールより分離し、ヴェラトロールのエーテル溶液は無水芒硝にて脱水後水浴上にエーテル分を溜去し黃褐色の油 79.2g を回収せり。

又グアヤコールのアルカリ溶液は硫酸を加へて酸性となして油分を析出せしめ食鹽を飽和して後エーテルにて數回振盪して油分を悉くエーテルに移行せしめ、其際プレントツカテヒンも亦エーテル中に溶入せるを以てエーテル溶液を少量の水にて數回洗滌して之を除く、而してグアヤコールのエーテル溶液は無水芒硝を投して脱水しエーテル分を溜去せるに粗製グアヤコール 215g を殘留せり、

之を初め 1 回減壓蒸溜に付し次に 2 回常壓にて劃溫蒸溜し其 203-205° の溜分を集むれば局方適品を得。收得量 187.5g にして使用ヴェラトロールに對する收得率 69.58% に相當す。

尙同一條件にて更に 4 回操作を繰返して得たる成績を表示すれば次の如し。

	ヴェラトロール	酸性白土	粗製 グアヤコール 收得量	局方グアヤコール		同收 ヴェラトロール 收得量
				收得量	收得率	
1	300g	30g	215g	187.5g	69.58%	79.2g
2	300	30	232	202.3	75.08	54.5
3	300	30	223	194.4	72.14	66.7
4	300	30	226	197.0	73.11	66.0
5	300	30	222	193.5	71.81	66.0
平均	300	30	223.6	194.94	72.34	66.5

上表に於て便宜上回收ヴェラトロールとなせるものは其實決して純粹のヴェラトロールに非ずして、其 213g を劃溫蒸溜に付したるに次の如き結果を得たり。

195—205°.....	29.0g	220—225°.....	50.0
205—210	27.0	225—235 (附近).....	33.5
210—215	33.5		
215—220	35.5	計	208.5g

而して此の 195-235° の溜分は酸性白土にて前例同様に處理すれば依然グアヤコー
ルを生成す。

文 献

- 1) *C. Hartmann u. L. Gattermann*: B. 25, 3531.
- 2) *E. Merck*: D. R. P. 94852 (Frdl. IV. 123.)
- 3) *Frdt. Bayer*: D. R. P. 70718 (Frdl. III. 52.)
- 4) *E. Merck*: D. R. P. 78910 (Frdl. IV. 122.)
- 5) *Bouveault*: Bl. (3), 19, 75 (1898).

(大正十五年十月)

合成ピロガロールの原料

(2,6-デクロールフェノール)の製造試験

技 師 田 中 穰

囑 託 九 谷 勝 喜 太

ピロガロールは普通没食子酸を輕石, グリセリン, 食鹽, 水等と共に若くは單に適宜に加熱して製す. 而して特に合成法として成書に記載せらるゝは Petersen 及 Baehr-Predari 氏の法⁽¹⁾ 及 Agfa 會社の獨逸特許法⁽²⁾ 等に過ぎず. 而して前者は 4-クロールフェノールスルホン酸-(2)を原料とし之を苛性カリと共に 180-190° に加熱してピロガロールとなし又後者は 2,6-デクロールフェノール-4-スルホン酸を 苛性カリと共に 150-160° に熱して得たる ピロガロール-5-スルホン酸を適宜に鑛酸と共に加壓加熱しスルホン基を除去して始めてピロガロールに達する方法なり.

然も前者は其原料たる 4-クロールフェノールスルホン酸-(2)を純粹に製造せん事は相當困難にして又後者の場合は原料の製造は比較的容易なりと雖も其反應操作簡便ならざるの嫌あり.

小官等曩に前技師高木博士と共に オルトクロールフェノールの製造に就て研究し之を原料とするブレンツカテヒンの製造試験を企てたり(衛生試験所彙報第 25 號 103 頁, 176 頁參照). 該試験は今尙續行中なれとも小官等は相當の成績を得べきことを經驗せり. 又合成石炭酸の一製法としてモノクロールベンゾールを苛性アルカリと共に加熱する法⁽³⁾ は文献の記載によれば其成績甚だ良好なるか如し. 故に如上の經驗により, 2,6-デクロールフェノールを純粹に製し之をブレンツカテヒン製造の場合と同様に苛性アルカリを以て處理する時は相當の成績を以てピロガロールを生成すへしと思惟し, 少量の 2,6-デクロールフェノールを以て該反應を試みたるに 明に ピロガロールの生成を認めたり. 此の方法は彼の Agfa 會社の特許法と大體類似し居れとも彼の方法に於てはスルホン基を最後に除去するに相當手数を要するなり. 故に若しスルホン基を含有せざる 2,6-デクロールフェノールを簡便に製すへき方法あらばピロガロール

の製造上 Agfa の方法に比して尙簡易なるの理なり。これ 2,6-デクロールフェノール製法研究の因なり。

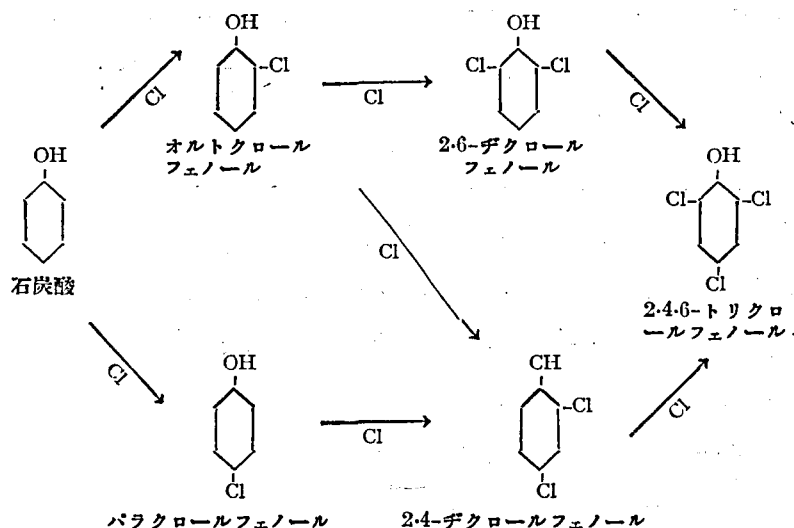
2,6-デクロールフェノールの製法は文献にも乏しからず。然れども安息香酸誘導體⁽⁴⁾又はアミノフェノール誘導體⁽⁵⁾等を原料とせる方法は小官等の目的に添はず。而して石炭酸を原料として直接デクロールフェノールを製す可き方法は大體 F. Fischer 氏の法⁽⁶⁾及 Chandelon 氏の法⁽⁷⁾等に過ぎず。

F. Fischer 氏は石炭酸に直接クロール瓦斯を長時間通し 2,6-デクロールフェノールと 2,4-デクロールフェノールとの混合物を得たる事を報告せり。又 Chandelon 氏は石炭酸を水溶液となし之にアルカリ性次亜クロール酸ナトリウムを作用せしめてデクロールフェノールを製せり。

依て小官等は先つ上記 2 法に據りてデクロールフェノールの製造を試みて得たるものを高木・石正兩氏の提唱せる混合クロールフェノール類の分別鑑識法(衛生試験所彙報第 25 號 128 頁参照)によりて分別したるに其結果は豫期に反し F. Fischer 氏法にては多量のモノクロールフェノール(オルト及パラ體の混合物の儘計算せり)及トリクロールフェノールを検出し、Chandelon 氏法に據りし物に於ても多量のモノクロールフェノールを分別證明し兩者共 2,4-デクロールフェノールは少量之を検出せるも所要の 2,6-デクロールフェノールは其存在を證明し得ざりき。故に兩法共 2,6-デクロールフェノールの製造法と云ふに適せざるか如し。

偕石炭酸を直接クロール化する場合石炭酸が順次 1 分子宛のクロールを攝取するものとすれば次圖に示す如き階程を経てトリクロールフェノールに達すべき理なれども實際には反應の中間成績體を純粹に採取すべき方法なく常に數種の混合物として得べき事は前回の試験成績に明なり。

小官等の一人(九谷)が嘗て高木前技師の指導の下に行ひたるオルトクロールフェノールの製造法(衛生試験所彙報第 25 號 176 頁参照)は直接クロール化法に次く簡易なる方法にして而も其成績は遙に前者より確實なり。故に小官等は此方法を應用して純粹なる 2,6-デクロールフェノールを簡單に製造せんと欲し、先つパラフェノールスルホン酸を製し之にクロール瓦斯を通したる際には 2,6-デクロールフェノール及副産物



として 2,4,6-トリクロールフェノールを得へしとの豫想の下に實驗を繰返したるも其結果は常に少量のトリクロールフェノールを捕集したるに過ぎず、又フェノールスルホン酸を水にて稀釋後クロール瓦斯を通したる場合にはトリクロールフェノールの外に 2,4-デクロールフェノールを少量に得たるのみにていつれも 2,6-デクロールフェノールを得る事能はさりき。次にフェノール-2,4-デスルホン酸を製し之を水にて適度に稀釋してクロール瓦斯を導入したるに暫時にして多量の結晶析出し、爲めに夫以上クロール瓦斯を導入する事能はさる状態となれり。而して之に水蒸氣を通し溜出せるものを檢するに豫期の如く殆ど大部分はモノクロールフェノールにて、2,6-デクロールフェノール及 2,4,6-トリクロールフェノールは之を極少量に得たるに過ぎず。

依て小官等は次に該パラフェノールスルホン酸を金屬鹽類となし其水溶液にクロール瓦斯を導入して得たるものに先づ普通に水蒸氣を通したるに傍生せるトリクロールフェノールを溜出せり。次にスルホン酸を分解せんか爲め 蒸溜殘渣に硫酸を加へ油浴中にて 200° 前後に加熱しつゝ水蒸氣を通したるに無色の油を溜出し冷後針狀に結晶す。

此物は 1 回常壓にて蒸溜し 210-220° にて溜出する部分を集むれば熔融點 65° の無色針狀結晶となる。之か 2,6-デクロールフェノールなる事は種々の誘導體を製して證明せり。

本法による 2,6-ジクロールフェノールの収得率は平均 57.39% にして理想的成績には非されとも他の諸法に比し比較的純粹の 2,6-ジクロールフェノールを簡便に製し得るの利ありと信す。

以下試験成績を實驗の順序に従ひ下記數項に分ちて記述せん。

1. F. Fischer 氏法によるジクロールフェノールの製造試験
2. Chandelon 氏法によるジクロールフェノールの製造試験
3. 高木氏法によるクロールフェノール製法の應用試験
 - (イ) パラフェノールスルホン酸のクロール化試験
 - (ロ) フェノールdisulfonic acidのクロール化試験
4. 新法による 2,6-ジクロールフェノールの製造試験

5. 結 論

1. F. Fischer 氏法によるジクロールフェノールの製造試験

原報には石炭酸 500g に 2 日間クロール瓦斯を通する時は 2,4-ジクロールフェノールと共に 2,6-ジクロールフェノールを得とあり。然れとも記載少しく明瞭を缺くか故に小官等は石炭酸に大約計算量のクロール瓦斯を通して試験を施行せり。即石炭酸に直接クロール瓦斯を通して得たるクロールフェノールを適宜に處理して不純物を除去し之に就て各種高級クロールフェノールの生成狀況を觀察せんか爲め高木、石正兩氏の提唱せる各種クロールフェノールの分別鑑識法に準據して分別試験を行ひたるにモノクロールフェノール、2,4-ジクロールフェノール及 2,4,6-トリクロールフェノールの證明は陽性にして所要の 2,6-ジクロールフェノールの證明のみ陰性に終れり。故に本法により石炭酸に直接クロール瓦斯を通して 2,6-ジクロールフェノールを製せん事は普通の場合不可能と云ふを得へし。故に本法は小官等の目的に添はざるなり。

實 驗 方 法

内容 500 ccm の硝子製三頸コルベンの中央の口頸に攪拌器、他の口頸には冷却器及び器底に達する瓦斯導入管を裝置し之に石炭酸 100g を容れ壓搾瓦斯容器より發生するクロール瓦斯を通すれば其際發生する反應熱により内容は液化するか故に攪拌しつつ反應せしむ、而して其増量 85g (2 分子のクロール量の約 2 割増し) に達するに及

ひてクロール瓦斯の導入を中止す。尙發生する鹽酸瓦斯は硝子管によりて適宜に他へ導けり。

因に石炭酸にクロール瓦斯を作用せしむる際傍生する鹽酸は1部瓦斯狀となりて反應器外に逸出すれとも他は反應液中に溶存するか爲めクロール瓦斯の絶對的増量を知る事は困難なり。故に反應クロール瓦斯の理論量より少しく過剰に導入せり。

反應終結後コルベンの内容は赤褐色を呈する濃厚の液にしてクロールフェノールの外鹽酸及遊離の石炭酸を混合す。之を除去せんか爲め冷水中に投し攪拌後放置すればクロールフェノールは油狀をなして水底に沈下するか故に之を水層より分ち次に5% ナトロン鹵液 20 ccm を用ひて前同様に處理す。茲に得たる粗製クロールフェノールの量 168 g なり。本品中 2,6-ジクロールフェノールの含量を知らんか爲め高木、石正兩氏の各種クロールフェノール類分別鑑識法(前出)により、先づ之に苛性ナトロンを加へて水蒸氣蒸溜を試みたるに溜出せる油分 72.3 g あり(モノクロールフェノール)。次に此水蒸氣蒸溜殘渣に硫酸を加へて酸性となしたる後之に固形炭酸鉛を適宜に加へ再び水蒸氣を通す。茲に水蒸氣と共に溜出するものは 2,4-ジクロールフェノールにして其得量 3.3 g なり。次に此蒸溜殘渣を硝酸にて適宜に處理し之に水蒸氣を通す。此場合溜出するは 2,4,6-トリクロールフェノールにして其收得量 44.8 g。而して若し 2,6-ジクロールフェノール存在せば 2,6-ジクロール-4-ニトロフェノールとなりて蒸溜器中に殘留すへき筈なり。故に本蒸溜殘液につきて之を検せるに其存在を證明する事能はさりき。尙本法によりて得たるクロールフェノールを一括表示すれば次の如し。

クロールフェノールの種類	存在證明	收得量
モノクロールフェノール (オルト及パラ)	+	72.3g
2,4-ジクロールフェノール	+	3.3
2,6-ジクロールフェノール	-	0
2,4,6-トリクロールフェノール	+	44.8

2. Chandonon 氏法によるチ

クロールフェノールの製造試験

本法の特徴は石炭酸を水溶液となして之に次亜クロール酸ナトリウムのアルカリ性溶液を作用せし

むるにあり。

本法は曩に小官等の一人(田中)が高木前技師の指導の下に行ひたるオルトクロールフェノール製造法比較研究(衛生試験所彙報第 25 號 114 頁)に於て經驗したる所にし

て原報にはモノクロールフェノール製造の場合と同じ条件に於て唯次亜クロール酸ナトリウム溶液を過剰に使用せば高級クロールフェノール類を生成すとあり。而して小官等の求むるものはデクロールフェノールなれば約2分子のクロールに相當すべき次亜クロール酸ナトリウム溶液を石炭酸水溶液に作用せしめたるにモノクロールフェノールの場合と同様に不溶性の油分を得たり。依て之に就て前回 F. Fischer 氏法に於ると同様クロールフェノール類の分別鑑識試験を施行せるに其結果は成績物の大部分は前回同様モノクロールフェノールにして高級クロールフェノールの生成は僅少なり。而も其内 2,4-デクロールフェノール及 2,4,6-トリクロールフェノールの存在は證明し得たれとも所要の 2,6-デクロールフェノールの生成を證明すべき何物をも得る事能はさりき。尙本法は前掲 F. Fischer 氏法に比し 2,4-デクロールフェノールの生成はトリクロールフェノールの生成に比して少しく量に於て優れる長所を有すれとも、2,6-デクロールフェノールの製造法としては普通の場合不適當なる事前法に同じ。

實 驗 方 法

内容 3000 ccm のコルベンに石炭酸 100 g をとり之に水 1500 ccm を加へて溶解せしめ激しく攪拌しつゝ、Vanio 氏の法⁽⁶⁾によりて新製せる次亜クロール酸ナトリウム溶液(100 ccm 中の有効クロール 13.8 g のもの) 1100 ccm を分液漏斗より滴下す。其際液は漸時褐色を帯ひ來り遂に赤褐色の油分を沈澱するに至る。反應液は1夜放置したる後エーテルを以て振盪抽出し該エーテル溶液は無水芒硝を投して脱水したる後水浴上に熱してエーテル分を溜去すれば褐色の油分 153 g を殘留す。本油分に就て前回同様各種クロールフェノールの分別鑑識を試みたるに其結果他のクロールフェノール類の存在は證明し得たれとも獨り 2,6-デクロールフェノールのみは其生成を認識すべき對稱物を得る事能はさりき。分別鑑識試験成績を表示すれば次の如し。

クロールフェノールの種類	存在證明	收得量
モノクロールフェノール (オルト及パラ)	+	98.6g
2,4-デクロールフェノール	+	15.2
2,6-デクロールフェノール	-	0
2,4,6-トリクロールフェノール	+	4.1

左表に見る如く高級クロールフェノールの生成餘りに少量なれば同様操作を數回繰返し試みたれとも常に殆ど同様の結果を得たり。即本法も亦 2,6-デクロールフェ

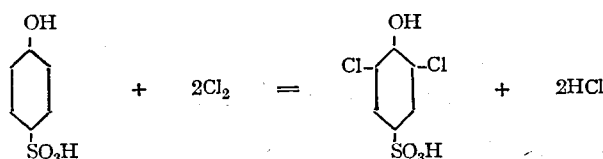
ノールの製造法としては不適當なる事上記實驗成績より明なり。

3. 高木氏法によるクロールフェノール製法の應用試験

前記直接クロール化法によりて目的を達する事能はさりし小官等は次に間接法として成功せる高木博士のオルトクロールフェノール製造法に倣ひ石炭酸よりフェノールスルホン酸を経て 2,6-ジクロールフェノールに達せん事を企劃し、先づバラフェノールスルホン酸を使用し、次にフェノールデスルホン酸を使用してクロール化試験を施行せり。

(イ) バラフェノールスルホン酸のクロール化試験

バラフェノールスルホン酸に、其スルホン基の脱離せざる程度に於て理論量のクロール瓦斯を作用せしむれば 2,6-ジクロールフェノール-4-スルホン酸を生ず可く、



而して之をオルトクロールフェノール製造の際(衛生試験所彙報第 25 號 176 頁)と同様に處理してスルホン基を除去せば 2,6-ジクロールフェノールを得べき筈なりとの予想の下に本實驗を試みたり。即バラフェノールスルホン酸を製し之にクロール瓦斯を通したるに理論的クロールの増量を見ずして瓦斯の導入不可能となり、其結果は中量のトリクロールフェノールを得たるに過ぎず。次にバラフェノールスルホン酸に水を加へて稀釋し之に前と同様クロール瓦斯を導入せり。而して大約理論的のクロール増量に達して瓦斯の導入を中止して成績體を検せるにトリクロールフェノール及少量の 2,4-ジクロールフェノールを補集したるのみにて 2,6-ジクロールフェノールの生成を證明すへき何物をも得ざりき。

實 驗 方 法

内容 500 ccm の三頸コルベンの中央の口頸に攪拌器、他の口頸には驗温器、冷却器を裝置したるものに石炭酸 100 g, 94% 硫酸 120 g を容れ 100° に於て 3 時間加熱すれば赤褐色舍利別狀のバラフェノールスルホン酸を得。冷却後クロール瓦斯導入管を裝置し壓搾瓦斯容器より發生するクロール瓦斯を通ず。此際温度は反應熱によりて約

33° に上昇す。暫時にして内容は黒色粘稠となり攪拌及瓦斯の導入不可能となる。依て之を 65° に熱してクロール瓦斯の導入を繼續せるも結局理論的クロール増量を見ずして瓦斯の導入不能となれり。之か水蒸氣蒸溜の結果は 2,4,6-トリクロールフェノールの結晶 59.3 g を得たるのみ。

次に前回同様のフェノールスルホン酸に水 200 ccm を加へて稀釋し之にクロール瓦斯を通するに暫時にして液は黒色味を帶ひ針狀の結晶沈澱するに至る。今回は増量約 85 g に達してクロール瓦斯の導入を止め之に水蒸氣を通するにトリクロールフェノール 83.2 g 及 2,4-ヂクロールフェノール 7.6 g を得たるのみにて 2,6-ヂクロールフェノールを捕集し得す。

石炭酸のスルホン化に 100% 硫酸を使用して同操作を繰返したるも畧々類似の結果を得たり。

(ロ) フェノールデスルホン酸のクロール化試験

本試験は大體に於てオルトクロールフェノール製造の場合と同様にして唯クロールの理論量を 2 倍とせり。

而してフェノールスルホン酸のスルホン基はオルトの位置のものはバラの位置のものに比して不安定なれば 2,4-ヂスルホン酸にクロール瓦斯を通すればオルトクロールフェノールよりトリクロールフェノールに至る中間に於ては 2,6-ヂクロールフェノールを生ず可しとの豫想の下に實驗を行ひたり。勿論此場合に於てもトリクロールフェノールの副生は避け難し。

實驗中理論的クロール増量に至らずして瓦斯の導入不可能となり分析の結果多量のオルトクロールフェノール及少量の 2,6-ヂクロールフェノール及 2,4,6-トリクロールフェノールを捕集したれども、2,6-ヂクロールフェノールの製法として採用するに足らず。

實 驗 方 法

内容 500 ccm の三頸コルベンをとり中央の口頸に攪拌器、他の口頸には冷却器及驗溫器を裝置し之に石炭酸 100 g, 94% 硫酸 350 g を容れ攪拌しつゝ 3 時間 100° に加熱すれば赤褐色舍利別狀のフェノール-2,4-ヂスルホン酸を生ず。之に水 100 ccm を加へて稀釋し攪拌しつゝクロール瓦斯を通すれば約 4 時間の後には淡黄色の結晶析出

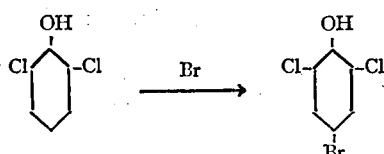
クロールフェノールの種類	存在証明	收得量
オルトクロールフェノール	+	112g
2,4-ジクロールフェノール	-	0
2,6-ジクロールフェノール	+	5.2
2,4,6-トリクロールフェノール	+	2.2

して濃厚粥状となり瓦斯の導入不可能となる。茲に於て之に水蒸氣を通し溜出せる油分に就き分別試験を行ひたる結果は左の如し。

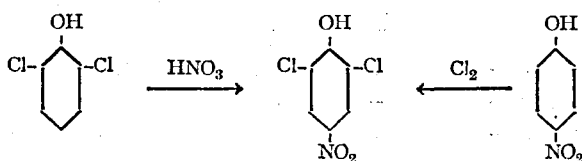
4. 新法による 2,6-ジクロールフェノールの製造試験

小官等は遊離スルホン酸の分離置換し易きに鑑み、次にパラフェノールスルホン酸を金屬鹽類となし其水溶液にクロール瓦斯を通して2,6-ジクロールフェノールスルホン酸鹽類となし、之よりスルホン酸を除去して2,6-ジクロールフェノールを得ん事を企てたり。斯かる例は文献上 M. v. Schmidt⁽⁹⁾ かフェノールスルホン酸カリウムの水溶液にブロームを作用せしめてブローム置換體を製せる記載あれとも2,6-ジクロールフェノールの製法として記載せられたる物なし。

小官等は先づ最も簡單なるスルホン炭酸ナトリウムを常法に隨て製し之か水溶液に、攪拌しつつクロール瓦斯を通するに暫時にして黄褐色の結晶沈澱す。理論的増量に達してクロール瓦斯の導入を止め、水蒸氣を通して傍生せるトリクロールフェノールを除き次に硫酸の存在に於て過熱水蒸氣を通するに無色の油を溜出し冷後針狀に結晶す。之をエーテルにとり、エーテル蒸發殘渣を劃溫蒸溜に附すれば 210-220° にて溜出し全部無色針狀結晶となる。結晶はフェノール性の臭氣を有し熔融點 65° にしてアルコール、エーテルに易溶にして水に難溶なり。又本品の弱アルコール性水溶液は青色試験紙を赤變す。又本品をブローム化すれば 融融點 66.5° の類黄色針狀結晶を得即2,6-ジクロール-4-ブロームフェノールに相當し、又本品に硝酸を作用せしむれば微黄色板狀のニトロ誘導體を得、溶融點 125° なり。之をバラニトロフェノールをクロール化して得たる4-ニトロ-2,6-ジクロールフェノール(溶融點 125°)と混融するに融點降下を來さず、即本品は2,6-ジクロールフェノールに外ならず。



類黄色針狀結晶、熔融點 66.5°



微黄色板状結晶 融融點 125°

本法による 2,6-ジクロールフェノールの收得率は平均 57.39% にして充分満足すべきものには非ざるも既知諸法に比して些か確實性あるものと信す。

次にフェノールスルホン酸ナトリウムに代るに他の金屬鹽類を以てし 2,6-ジクロールフェノールの製造を試みたるか結局ナトリウム鹽の場合に優る成績を得さりき。

即各平均値を一括表示すれば次の如し

フェノールスルホン 酸 鹽 類	使 用 量	水	2,6-ジクロール フェノール		トリクロール フェノール 收 得 量
			收 得 量	收 得 率	
ナ ト リ ウ ム 鹽	50g	255ccm	23.72g	57.39g	7.17g
亞 鉛 鹽	100	500	32.00	40.38	8.56
カルチウム鹽	50	150	20.30	43.39	3.83
マグネシウム鹽	50	250	13.10	30.02	4.30

上記表中マグネシウム鹽の場合は分解し易くして操作稍困難なり。又以上の外鉛鹽使用の場合も試みられともクロール瓦斯導入中分解して全く目的を達する事能はさりき。

實 験 方 法

多數實驗例中其 1 を舉ぐれば次の如し。

内容 500 ccm の四頸コルベンの中央の口頸に攪拌器、他の口頸には冷却器、驗溫器及器底に達する瓦斯導入管を裝置し之にフェノールスルホン酸ナトリウム 50 g を容れ水 250 ccm を加へて溶解し、攪拌しつつ壓搾瓦斯より發するクロール瓦斯を通す。此際溫度は 25° 以下に保つ。内容は次第に褐色に變し暫時にして黄褐色の結晶沈澱するに至る。増量約 25 g に達してクロール瓦斯の導入を止む。又反應に際し發生する鹽酸瓦斯は適宜に他へ導くものとす。又クロール瓦斯の量は經驗によれば沈澱の析出量より終末點を觀察する事を得。

反應終結後成績體を内容 1000 ccm の丸底コルベンに移し之に水蒸氣を通すればト

リクロールフェノールは無色結晶となりて溜出す。最早トリクロールフェノールの溜出なきに至り水蒸気の導入を中止し、冷後蒸溜残渣に濃硫酸 15g を加へ、コルベンを油浴中に浸し熱しつつ再び水蒸氣を通す。油浴の温度約 175° に達すれば無色の油分を溜出し冷却器中にて既に針狀に結晶す。205-210° に於て溜出最も盛なり。蒸溜後溜液は結晶と共にエーテルにて振盪抽出し、エーテル液は無水芒硝にて脱水後エーテルを溜去すれば残渣は冷却後大部分針狀結晶となる。本品は尙水分及他のクロールフェノールを含有するが故に 1 回常壓にて蒸溜し 210-220° にて溜出する部分を集むれば全部熔融點 65° の無色針狀結晶となる。收得量 23.27 g, 收得率 56.30% なり。

尙フェノールスルホン酸ナトリウムを溶解すべき水の量は 200-300 ccm 間に於てはいつれの濃度にてても成績に大なる影響なきか如し。

製造試験成績を表示すれば次の如し

	フェノールスルホン酸ナトリウム	水	クロール増量	2,6-ジクロールフェノール		トリクロールフェノール 收 得 量
				收 得 量	收 得 率	
1	50g	300ccm	26g	22.30g	53.96 %	8.3g
2	50	300	27	22.40	54.20	7.9
3	50	300	27	22.40	54.20	8.1
4	50	300	27	22.40	54.20	8.1
5	50	250	28	23.27	56.30	6.2
6	50	250	28	23.31	56.39	6.5
7	50	200	—	22.26	53.86	7.3
8	50	200	—	22.31	39.90	7.1
9	50	250	—	23.50	56.85	6.3
10	50	250	—	23.64	57.20	6.4
11	50	250	—	23.82	57.63	6.2
12	50	250	—	24.46	59.11	6.2
13	50	250	—	24.17	58.48	7.2
14	50	250	—	24.50	59.27	6.1
15	50	250	—	25.16	60.88	6.2
16	50	250	—	24.50	59.27	6.2
17	50	250	—	24.57	59.44	6.4
18	50	250	—	24.94	60.32	6.1
19	50	250	—	24.75	59.88	6.3
20	50	250	—	24.83	60.08	6.2
合計	1000	5100	—	474.43		143.4
平均	50	255	—	23.72	57.39	7.17

5. 結 論

石炭酸より直接 2,6-ジクロールフェノールを製す可き 既知製法はいつれも目的を達する事甚た困難若くは不可能なり.

小官等の新法によれば, 量的には猶不充分なれ共比較的純粹なる 2,6-ジクロールフェノールを簡易に製し得.

引 用 文 献

- 1) *Petersen, Baehr-Predari*: A. 157 136.
- 2) *Agfa*: D. R. P. 207374,
- 3) *Kurt H. Meyer u. Friedrich Bergius*: B. 47, 3155.
- 4) *Tarnig*: G. 30. II. 491; Zinke: A. 261, 251.
- 5) *Seifart*: A. Spl. 7. 203.
- 6) *F. Fischer*: A. Spl. 7, 181. Anm.
- 7) *Chandelon*: B. 16. 1752.
- 8) *L. Vanino*: Handbuch der Präparativen Chemie. I. S. 269.
- 9) *M. v. Schmidt*: B. 11. 852,

大正 15 年 10 月

グリセリン燐酸カルチウム製造試験補遺

技 手 青 山 新 次 郎

囑 託 伊 藤 甚 平

已に余等はグリセリン燐酸カルチウムの製造法に就て本彙報第 27 號に報告せり其結果による時は工業的の製造法として用ひられ得るものはグリセリンと酸性燐酸曹達とを無水の狀態に於て反應せしむる方法 (D. R. P. 208700) 及メタ燐酸とグリセリンとを用ふる方法 (D. R. P. 205579; 217553) の 2 なる事を知りたり。

兩方法の中何れか優れるかは慎重なる工業的實驗を経るに非されは今遽に之を斷定することを得ざるも其工程を通覽するにメタ燐酸を用ふる方法は第一の方法に比し簡便なるか如しと雖も純度の高きメタ燐酸を得ることの困難と得量の低きこと等を考ふる時は特殊の事情なき限りは酸性燐酸曹達を用ふるをよしとすへし。

故に本報告には酸性燐酸曹達法により金屬製器具にて反應せしめ幾分工業的實驗を加味して行ひ得たる成績を報告す。

尙前號實驗の結果による時はグリセリンと酸性燐酸曹達によりて得たるデグリセリンモノ燐酸エステルは中性又はアルカリ性に於て煮沸する時は容易にモノグリセリン燐酸に鹼化せらるゝにより苛性曹達の代りに消石灰を用ひ好結果を得たり

中央に攪拌器其周圍に空氣導入口排出口及仕込口を具へたる内容約 1.5ℓ の砲金製釜を油浴中に置き空氣排出口は水を以て絶へず冷却せられたるコルベンに連結せらるゝこれに工業用グリセリン 230g (比重 1.222) を入れ 110°-120° にて 60-80 mm の減壓下に充分に脱水せしむ已に水の溜出せざるに至りて(約 1 時間半を要す)これに無水酸性燐酸曹達の細末(硫酸及クロールの反應なき物) 120 g を入れ攪拌しつゝ 60-80 mm にて 5 時間 200° に熱す此際更に水を溜出すへし 5 時間後加熱のみを中止し油浴の温度 100° となるに至りて減壓をも中止しこれに水 800 ccm 消石灰 37 g を入れ仕込口に還流冷却器を裝し攪拌しつゝ 100° に熱すること 3 時間にして器より内容を出し(液は弱アルカリ性なり)これに 10 % 醋酸石灰溶液 800 ccm を加へよく攪拌し更に水 15ℓ を

加へ溶解し不溶分を濾去し濾液は水浴上に濃縮し約 500 ccm とし温時保温漏斗を用ひて吸引濾過しよく母液を去り更にこの沈澱を 10 l の水に溶解し少量の不溶分を濾別し濾液を前回同様にして得たる沈澱は熱湯にて洗滌し 100° に乾燥し細末とす得量平均 133.3 g にして無水物として計算量の 63.42 % に當る其母液よりは尙約 5 g の物質を得らるへし。

かくして得たるものは市販品と殆同様の品質なり

次に其成績の 1 例を示せば次の如し

番 號	グリセリン g	酸性磷酸曹達 g	消 石 灰 g	醋 酸 石 灰 g	グリセリン磷酸カルチウム g
1	230	120	37	80	130
2	"	"	"	"	130
3	"	"	"	"	135
4	"	"	"	"	135
5	"	"	"	"	130
6	"	"	"	"	130
平 均	230	120	37	80	133.3

これよりグリセリン磷酸カルチウム 1 lb を得るに要する諸原料を算出するときは次の如し

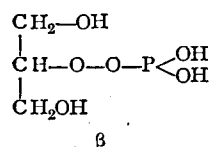
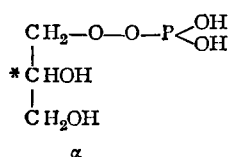
グリセリン	1.73 lb	消 石 灰	0.28 lb
酸性磷酸曹達	0.99 lb	醋 酸 石 灰	0.60 lb

グリセリン 燐酸の研究 (第一報)

技 手 青 山 新 次 郎

余は曩にグリセリン燐酸カルチウムの製造法に就て實驗したる結果を報告せり¹⁾

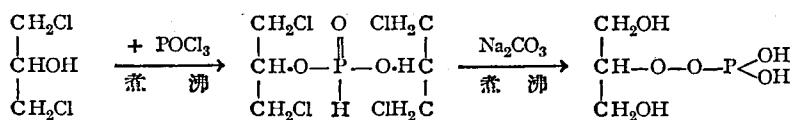
グリセリンは3個の水酸基を有するによりて其1個にのみ燐酸を入れる時は α 及 β の2種のグリセリドを生ず而 α 酸は*の部に不整炭素を有するが故に通常旋光性なり



天然品と同様のものを合成する事は重要な事なれども未だ其構造に關する點も明かならざるを以てこれか研究を開始したり

1904年 R. Willstätter 及 K. Lüdecke²⁾ カレチチンを分解して得たるグリセリン燐酸に旋光性ある事を發見してより以來構造に關する研究陸續として起れり³⁾ 此等の研究の多くは人工製品に就て行はれたるものなるか其要點は α 及 β 酸を夫れ夫れ構造明かなるものとの前提に於て合成し其鹽類の結晶形・結晶水の量・溶解度及熔融點等によりて區別せんとしたるにありしか其結果は一致せず、元來かくの如き近似せる物質か其性質に於て格別なる相違ありと思はれざるにも拘はらず King 及 Pymann⁴⁾ 氏の研究によるときはキニーネ鹽の例に著しき差違を認められたり

即氏等は α, α' デクロールヒドリンと酸鹽化燐とより次の如き工程によつて β 酸を得たり



α, α' -Dichlorhydrin Bis-Sym.-Dichlorisopropylphosphorsäure Glycerin- β -phosphorsäure

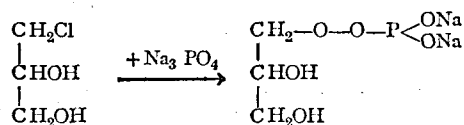
1) 衛生試験所彙報 27 號

2) B. 37. 3753 [1904]

3) Lüdecke. Diss. Munich, 1905; F. Tutin u. A. Hann. J. Chem. Soc. London 89. 1749, [1906]; P. Carré. C. 1912. I. 888; v. Paolini. C. 1912. I. 995; H. King u. F. Pymann. J. Chem. Soc. London. 105, 1238. [1913] O. Bailly. C. 1923. I. 403.

4) 再出

又 α -モノクロールヒドリンを第三磷酸ナトリウムの水溶液に作用せしめて α 酸を得たり

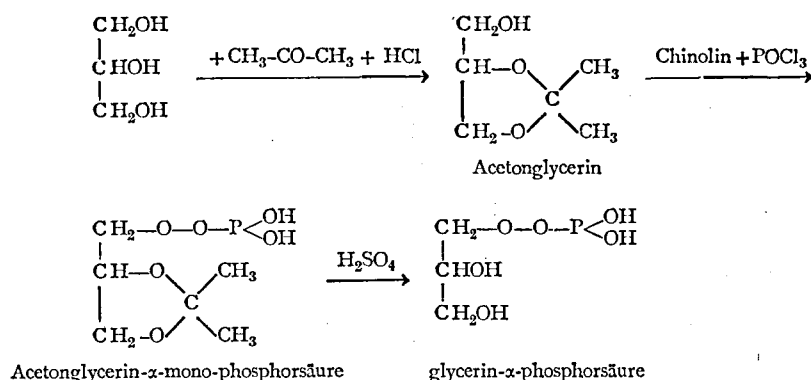


其各の Ca, Ba, Na, プルチン, キニーネ鹽を作り比較したり即次の如し(但し溶解度を省く)

	α 酸	β 酸	NaH ₂ PO ₄ 法にて合成したるもの
Ba 鹽	(煮沸して得たり)	(煮沸時)	(煮沸時)
結晶形	葉 狀	板 狀	板 狀
結晶水	無 水	$\frac{1}{2}$ H ₂ O	$\frac{1}{2}$ H ₂ O
Ca 鹽	(煮沸時)	(冷時) (煮沸時)	(冷時) (煮沸時)
結晶形	葉 狀	針 狀	針 狀
結晶水	無 水	$1\frac{1}{2}$ H ₂ O	$1\frac{1}{2}$ H ₂ O
Na 鹽	(メチルアルコールより)	(水より)	(水より)
結晶形	葉 狀	板 狀	板 狀
結晶水	無 水	5H ₂ O	5H ₂ O
キニーネ鹽			
結晶形	針 狀	針 狀	針 狀
結晶水	4 $\frac{1}{2}$ H ₂ O	—	3 H ₂ O
熔融點	155-156°*	178-180°	178-180°
プルチン鹽			
結晶形	針 狀	針 狀	針 狀
結晶水	6 $\frac{1}{2}$, 7, 10, 11 $\frac{1}{2}$	7, 10,	7, 8, 8 $\frac{1}{2}$, 10, 10 $\frac{1}{2}$
熔融點	158-160° (無水物)	158-160° (無水物)	158-160° (無水物)

上記の如く大體に於て同様なり然るに結晶形が絶對的のものにあらざる事は周知の事實にしてアルカロイド鹽の結晶は凡て針狀なり且又プルチン鹽の熔融點が同一なるにも拘らずキニーネ鹽のみが獨り約 20° の如き大なる差異を示すは甚疑ふべき點なりとす

尙此外に重要な事は試験の基礎となるべき α 及 β 酸の製法なりとす、此場合 β 酸は正確の β の位置ならんも α 酸に於ては然らず此點に關しては E. Fischer 及 E. Pfahler¹⁾ の研究あり氏等は α -クロールヒドリンか水溶液に於てグリチド様の物質を生成すべきを以て之を排しアセトングリセリンを経てグリセリン磷酸鹽を得たり



アセトンがグリセリンの α, β 位に結合する事は J. Irvine, J. Donald 及 C. Sontar²⁾ 及 M. Bergmann u. S. Sabtag³⁾ の證明せる所にして従つて F 氏等の得たる α 酸は其位置に於て誤なかるべく然るに氏等は Ba 鹽の一部を實驗したるのみなり

故に余は F 氏等の欠を補はんか爲め此方法によりて α 酸の Ca, Ba, キニーネ鹽を作り又別に K 氏に従ひ β 酸の Ca, キニーネ酸を作り比較したり, 其結果によるときは α 酸のキニーネ鹽の無水物は約 157° より軟化し始め 178° にて少しく着色しつつ完全に熔融し β 酸キニーネは約 155° より軟化し 181° にて同様に少しく着色しつつ完全に熔融し其差僅少なり且兩者を混融するも融點の著しき降下を來さず (K 氏に従へば α 酸キニーネの無水物は $155^\circ\text{--}156^\circ$ にて透明となり 160° 以上にてメニスクスを形成す β 酸キニーネは途中軟化する事なく $178^\circ\text{--}180^\circ$ にて急激に熔融す) 又含水物の熔融點に就ては α 及 β 共に急激に熱するときは約 $150^\circ\text{--}160^\circ$ にて放水状態に於て透明となるも徐々に熱するときは一旦 $150^\circ\text{--}160^\circ$ にて放水したる後固結し各 $176^\circ\text{--}177^\circ, 176^\circ\text{--}178^\circ$ にて熔融す (K 氏の β 酸鹽は 175° にて少しく軟化し $178^\circ\text{--}180^\circ$ にて熔融し α 酸鹽は 147° にて軟化し 155° にて透明となり 160° 以上にてメニスクスを形成す)

次に Ca, Ba 鹽の結晶水は約 $\frac{1}{2}$ H_2O の程度の差に過ぎず之を表示するに次の如し

	α 酸	β 鹽
Ca 鹽		
常溫時に得たるもの	$1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	$1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
煮沸時 "	$1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	$1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
Ba 鹽		

1) B. 53. 1606 [1920.]

2) J. Chem. Soc. London 107.337 [1918]

3) Z. Physiol. Chem. 137. 46-61 [1924]

常温時	H ₂ O	H ₂ O (Tutin u. Hann による)
煮沸時	$\frac{1}{2}$ H ₂ O	$\frac{1}{2}$ H ₂ O (King u. Pymann による)
キニーネ鹽		
アルコールより再結晶品	$4\frac{1}{2}$ H ₂ O	4 H ₂ O
20%アルコール 〃	5 H ₂ O	4 H ₂ O
無水物の熔融點	157-178°	155-181°

即結晶水及熔融點に於て其差少なくしかも混融によりて殆融點の降下を來さる程に類似せり

かくの如き僅少の差を以て α, β の區別を決定せんとするは甚危険なりと云ふへし別に新方法によりて決定せざるへからず

現在に於ては天然品及合成品共に α 及 β と區別するは適當ならす

尙煮沸時に得たるカルチウム鹽の結晶水は從來の記載による時は無水なれとも實驗の結果によるときは α, β 共に常温時に得たるものよりも $\frac{1}{2}$ H₂O 少き結果を得たり但し 100° にて乾燥するときは $1\frac{1}{2}$ の水を放出して殆無水の狀態となる

實 驗 の 部

グリセリン α 磷酸鹽

Ba 鹽 F氏に従ひ無水グリセリンと 1% 鹽酸含有のアセトンより得たるアセトングリセリンを冷時に於てヒノリンと酸鹽化磷にて處理し得たるアセトングリセリン α 磷酸バリウム 10g の飽和水溶液に一分定規硫酸 71 ccm を加へ沸騰水浴中に振盪しつゝ加熱し 15 分後冷却し之に水酸化バリウム 15 g を加へ振盪して濾過し濾液は CO₂ にて過剰のバリウムを去り其濾液を 40° 以下にて濃縮し析出せる結晶を更に一回同様にし再結晶す得たる結晶は素焼板上にて空氣中に 1 日間乾燥せり得量 0.8 g

物 質	0.2625 H ₂ O (140°, 10 mm にて乾燥す) 0.0149	5.68%
物 質	0.1923 (無水物) BaSO ₄ 0.1436	Ba 43.94%
計算數	C ₃ H ₇ O ₆ PBa + H ₂ O	H ₂ O 5.54%
	C ₃ H ₇ O ₆ PBa	Ba 44.6

其母液を煮沸し得たる物質を素焼板上に塗布し直に硫酸上に 2 日間乾燥せり (3.5g)

物 質	0.2211 H ₂ O (140°, 10mm) 0.0024	1.09%
計算數	C ₃ H ₇ O ₆ PBa + $\frac{1}{2}$ H ₂ O	1.44%

無水物を空中に 3 日間放置したるに水分を吸収したり

物 質	0.2659 H ₂ O (140°, 10 mm) 0.0183	6.88%
計算數	C ₃ H ₇ O ₆ PBa + $1\frac{1}{2}$ H ₂ O	6.82%

Ca 鹽 Ba 鹽に新鮮なる硫酸カルチウムを過剰に加へ約1時間強く振盪し濾液を40°以下にて乾固し水を加へて不溶分を除き其溶液を更に一回乾固して又浸出し其濾液を減壓にて濃縮し析出せる結晶は空氣中に2日間放置したる後定量したり

物質	0.2062	H ₂ O (140°, 15 mm)	0.0273	13.24%
計算數	C ₃ H ₇ O ₆ PCa + 1½ H ₂ O			13.05 „
物質	0.1829	CaO.	0.4914	Ca. 19.20 „
計算數	C ₃ H ₇ O ₆ PCa			19.07 „

Ca 鹽の飽和溶液を煮沸し得たる沈澱は素焼板上に塗布し硫酸上に2日間放置したり

物質	0.2303	H ₂ O (140°, 10 mm)	0.0328	11.32%
計算數	C ₃ H ₇ O ₆ PCa + 1½ H ₂ O			11.02 „

次に常溫にて析出せる物質を常壓にて100°に乾燥したるに1½モルのH₂Oを放出せり、

物質	0.1825	H ₂ O	0.0210	11.51%
計算數	(C ₃ H ₇ O ₆ PCa + ¼ H ₂ O) + 1½ H ₂ O			11.81 „

キニーネ鹽 無水の Ba 鹽 1.2 g 及無水の硫酸キニーネ 3 g の各飽和水溶液を水浴上に反應せしめ溫時濾過して硫酸バリウムを除き濾液より冷後得たる結晶(3 g)をアルコールより再結晶し空氣中に2日間放置したり。155°にて少しく軟化し漸次に其度を増すも熔融せず176-177°にて比較的急に熔融し同時に少しく着色し來る。常壓にて100°に乾かすときは分解を起し着色す減壓にて乾燥するときは着色せず約157°にて軟化し始め176°-178°にて速に熔融す

物質	0.1800	H ₂ O (100°, 20 mm)	0.0162					9.0%
計算數	C ₃ H ₉ O ₆ P·(C ₂₀ H ₂₄ O ₂ N ₂) ₂ + 4½ H ₂ O							8.99 „
物質	0.1748 (無水物)	CO ₂	0.4032	H ₂ O	0.1101	C	62.93	H 7.05
計算數	C ₃ H ₉ O ₆ P·(C ₂₀ H ₂₄ O ₂ N ₂) ₂						62.89	7.00

20%のアルコールより再結晶し1日間空氣中に放置したるものは約149°にて軟化し始め155-156°にて急に其容積を收縮するも熔融する事なく其儘176-177°に到りて一頓に熔融し同時に少しく着色し來る

物質	0.1237	H ₂ O (100°, 15 mm)	0.0119	9.84%
計算數	C ₃ H ₉ O ₆ P·(C ₂₀ H ₂₄ O ₂ N ₂) ₂ + 5H ₂ O			9.89 „

グリセリンβ磷酸鹽

Ca 鹽 K 氏に従ひカルバウム製の α, α' ディクロールヒドリンを再三蒸溜し之に酸

鹽化磷を加へて煮沸し冷後石灰水中に投し過剰の石灰を CO_2 にて除き濾液を濃縮して得たるビス-S-ヂクロールイソプロピル磷酸石灰 10 g に水 110 ccm 無水 Na_2CO_3 9g を加へ 30 時間煮沸し後 CaCl_2 を充分に加へて煮沸し冷後沈澱を濾別し得たる微アルカリ性の液を減壓にて濃縮し之を煮沸し析出せる沈澱は再び水に溶解し減壓にて濃縮し得たる結晶を空氣中に 2 日間放置したり (3.5g)

物 質	0.1274 H_2O (140°, 10 mm)	0.0150	11.78%
計算數	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_6\text{PCa} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$		11.02 „
物 質	0.1720 (乾燥品) CaO	0.0471	Ca 19.57 „
計算數	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_6\text{PCa}$		19.07 „

Ca 鹽の飽和溶液を煮沸して得たる結晶を素焼板上に塗布し硫酸上に乾燥したるものの水分は次の如し

物 質	0.2063 H_2O (140°, 10 mm)	0.0215	10.42%
計算數	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_6\text{PCa} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$		9.68 „

キニーネ鹽 Ca 鹽 1 g 鹽酸キニーネ 3.2 g の各飽和水溶液を水浴上に反應せしめ一旦析出せるキニーネ鹽が溶解するに到り濾過放冷す粗結晶 (3 g) はアルコールより再結晶す空氣中に 1 日放置したるものは約 155-165° にて盛に水を放出して再び固まり殆其儘にて 176-177° にて急に熔融し同時に少しく着色し来る

物 質	0.2112 H_2O (100°, 10 mm)	0.0111	8.10%
計算數	$\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_6\text{P}(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$		8.07%

無水物は約 155° より徐々に軟化し 178-181° にて着色しつつ速に熔融すこれを α 酸キニーネと混融するに約 150° より軟化し 173-175° にて熔融せり

物 質	0.1264 (無水物) CO_2	0.2922 H_2O	0.0857 C	63.07	H. 7.59
計算數	$\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_6\text{P}(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2)_2$		62.89		7.00

20 % アルコールより得たるものは 2 日間空氣中に放置したり約 150-162° にて徐々に放水したる後固まり 176-178° にて速かに熔融し同時に少しく着色し来る速に熱するときは 150-160° にて盛に水を放出しメニスクスを形成せすして透明となる

物 質	0.2015 H_2O (140°, 10 mm)	0.0160	7.94%
計算數	$4\text{H}_2\text{O}$ として		8.07 „

(大正 15 年 3 月)

グリセリン 燐酸の研究 (第二報)

グリセリン α モノベンツォイルエステルの酸化

技 手 青 山 新 次 郎

第一報に於て α, β のグリセリン燐酸は諸性質極めてよく似たるを以て鹽類の諸性質を比較することによりては之等を區別し得ることを知りたり

この結果によりて考ふるにかくの如き方法によりて α 及 β を區別するは甚困難の事にして寧ろ此際方針を更へ他の方法によりて解決するを可とすと考へたり

グリセリン燐酸は3個の水酸基の中2個は遊離せるにより之を適當に酸化してケトン又はアルデヒドを生成せしむるときは β 酸は β の位置はエステルとなりて保護せらるゝによりてケトンを生成せす然るに α 酸は α' 及 β 位に遊離の水酸基を有するによりケトン及アルデヒドの1又は2を生成すへきにより兩者を區別し得べき望あり

然るにグリセリン燐酸はエステル酸にして少しく複雑なるにより先づ簡單なる中性エステルより研究せんとし第一にグリセリン α モノベンツォイルエステルを選定し其酸化を研究せり

既に Grün¹⁾ はグリセリンモノアチルエステルの構造を酸化によりて決定せんとしたるも氏は過マンガン酸カリの如き強き酸化剤を用ひたるによりて常に酸のみを獲得し中間物を得ず目的を達せずして中止せり

之れに反して余はグリセリン α モノベンツォイルエステルを次亜ブローム酸曹達にて酸化したるにケトン及アルデヒドを得然かも兩者は酸性亞硫酸曹達によりてよく分離するを得て此方法の可能なる事を認めたり。故に更に進んで種々なる酸化剤による状況を觀察し此ベンツォイルエステルの酸化成績を基礎として順次グリセリン燐酸の酸化に及び次てグリセリン燐酸の構造を論せんとす

酸化剤として用ひたるは次亜ブローム酸曹達・マンガニズルフト・過酸化鉛と鹽酸・無水クローム酸・重クローム酸カリ・過酸化水素・ブローム水等にして此等の中前三者を除く他の方法は反應の條件を種々變更して研究したるもアルデヒド又はケトンを

得す又得られたりとするも極めて微量にして大部分は酸となるか又は樹脂化し又は反應せず、特にブローム水の如きは 50° 以下に於ては殆ど反應することなく之を加壓下に 80° 以上に熱する時は殆ど大部分は分解せられて安息香酸を生成す。然るに次亜ブローム酸曹達による時は α ベンツォイルグリセリンアルデヒド及ベンツォイルデオキシアセトンを得マンガンズルファト及過酸化鉛と鹽酸とによりてはベンツォイルグリコールアルデヒドを得たり、故に本報告には此三つの方法によりて得たる結果に就きて報告す

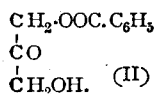
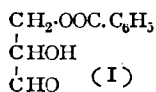
グリセリン α モノベンツォイルエステルは E. Fischer²¹ に従ひ アセトングリセリンを経て製造したり従つて α 位にベンツォイル基の結合せる事は確實なり。而特にベンツォイルエステルを撰ひたるは再結晶によりて純品となし得るによる。アセチルエステルの如きは油にして又蒸溜によりて幾分分解す²²

1. 次亜ブローム酸曹達による酸化

グリセリン α モノベンツォイルエステルに次亜ブローム酸曹達溶液を加へ $30-40^{\circ}$ にて酸化し實驗の部記載の如く處理して酸を除去したるクロフォルム溶液は減壓にて濃縮しこれに酸性亞硫酸曹達溶液を加へて振盪したるに多量の析出物を得たり。母液に移行せるクロ、フォルム溶液の部分は温時明かに銅液を還元するにより減壓にてクロ、フォルムを去り之よりセミカルバツォンを製したるに少量なから生成物を得たり多量のクロ、フォルムより再結晶の結果 $156-158^{\circ}$ にて分解する結晶性粉末となる

又酸性亞硫酸曹達附加體は酸にて分解しクロ、フォルムに取り其減壓蒸溜殘渣よりセミカルバツォンを製し精製したるに $160-162^{\circ}$ にて分解する結晶性の粉末を得たり之を先きに得たるセミカルバツォンと混融するに $148-152^{\circ}$ にて分解し明かに異物質なる事を示し且又分析數は共に $C_{11}H_{13}O_4N_3$ に一致す

故に酸性亞硫酸曹達と附加體を生成する物質は疑もなく α モノベンツォイルグリセリンアルデヒド(I)にして附加せしめてクロ、フォルム中に溶存する物質はモノベンツォイルデオキシアセトン(II)なり



兩物質共文献に現はれざるものにして遊離のアルデヒドは融點 110° の無色結晶性の粉末にして水・アルコール其他の有機性溶剤に難溶にして常温に於ては除々に銅液及アムモニア性銀液を還元するも亞硫酸フクシンにて呈色せず、ケトンは收量少きによりて其検査は後日に譲れり、

次に初め炭酸曹達にてアルカリ性としたる後クロ、フォルムにて可溶部分を除去したる水溶液は鹽酸々性とし鹽析してクロ、フォルムにて數回振盪しクロ、フォルムを溜去する時は少量の酸性物質を得これを再結晶及分割結晶することによつて安息香酸及 $141-142^{\circ}$ にて熔融する酸を得たり此酸は分析及分子量測定の結果 $C_{10}H_{10}O_5$ に相當し α モノベンツォイルグリセリン酸なり

最後の分割部分は融點 $63-71^{\circ}$ にて其分析數は α モノベンツォイルグリセリン酸(I) とベンツォイルグリコール酸(II)との中間に位す恐くは Grün¹⁾ の經驗したるか如く CO_2 1 個を分離したるベンツォイルグリコール酸との混合物ならん



要之グリセリン α モノベンツォイルエステルは次亞ブローム酸曹達によりて幾分は分解せらるゝも大部分は對應するアルデヒド・ケトン及酸となる而ケトンの生成量はアルデヒドのそれに比して遙に少しこれを E. Fischer 等³⁾ がグリセリンを同様に酸化して主としてデオキシアセトンを得たるに比ふれば甚興味ある事實なりとす

而又本實驗の結果は逆に E. Fischer の提出したる α グリセリンエステルの合成法は正確にして正しく α 位にアチル基を入るゝ事を證明するものなり

2. マンガニスルファトによる酸化

硫酸マンガンを硫酸溶液中にて電解して得たるマンガニスルファトを用ひてベンツォイルエステルを 40° 以下にて酸化し實驗の部記載の如く處理して酸性部分を除きて得たるクロ、フォルム溶液は濃縮して酸性亞硫酸曹達溶液と長時間強く振盪したるに多量の結晶を析出せりこのクロ、フォルム母液を濃縮して得たる Sirup はセミカルバツォーンを生成せず

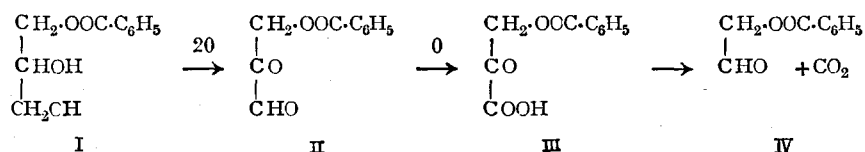
酸性亞硫酸曹達の複鹽は鹽酸にて分解し更にセミカルバチッドと取扱ひ分解點 $194-$

195°のセミカルバツォンを得たり、この物質は分析數 $C_{10}H_{11}N_3O_3$ にしてベンツォイルグリセリンアルデヒドより CH_2O たけ少なきベンツォイルグリコールアルデヒドならざるへからず、其オキシム及アルデヒドは各 $C_9H_9O_3N$ (融點 78-81°) $C_9H_9O_3$ (融點 32-34°) にして其本體のベンツォイルグリコールアルデヒドなる事を示す

然るにベンツォイルグリコールアルデヒドは文獻になく従つて其セミカルバツォンも知られざるによりてこれを合成して比較したり

即酒石酸を過酸化水素にて酸化して得たるデオキシマレイン酸⁴⁾を分解してグリコールアルデヒドとしてこの物をデメチルアセタールとし⁵⁾ベンツォイル化してベンツォイルグリコールアルデヒドとしこれをセミカルバツォンとせり精製の結果分解點 192-194.5°にして之をマンガニズルフェートにて酸化し得たるものと混融するに融點の降下を來さす

故に余等の得たるものはベンツォイルグリコールアルデヒドなる事確實なり次に酸の部分は殆んて安息香酸よりなりベンツォイルエステルの少量が加水分解せられたる事を示すも他の酸を検出せず。又アルデヒドの部に於て殆んてベンツォイルグリコールアルデヒドのみを得たる事を見る時はマンガニズルフェートによる酸化は次の如く



となりてベンツォイルグリコールアルデヒドを生成するものにして一旦生成したる III は不安定の物質にして直に分解して CO_2 を放出するものならん

3. 過酸化鉛と鹽酸とによる酸化

此結果はマンガニズルフェートに於けると殆ん同様にして只其得量少し。即酸性に於ては III. は非常に不安定なる事を更に證明するものなり

實 験 の 部

1. 次亜ブローム酸曹達による酸化

グリセリン α モノベンツォイルエステルは E. Fischer²⁾ に従ひアセトングリセリンより得たるアセトングリセリン α モノベンツォイルエステルを酸にて分解し四鹽化炭

素にて2回再結晶し融點33-36°のものを得たり

結晶炭酸曹達 16 g を水 30 ccm に溶解し置き檢體 10 g を加へて少しく温め油狀となし後冷却して 20° 以下とし懸垂狀態にて強く振盪しつゝブローム 7 g を一頓に加ふ直に少しく發熱し且盛に炭酸を發生す

これを微かに温め常に 30-35° に於て反應せしめたるに漸次褪色し約 30 分后には完全に無色となる尙 10 分間同様に操作し直に冷却し鹽酸を加へて未反應の次亞ブローム酸を遊離せしめこれに亞硫酸瓦斯を通して還元し褪色せしむ後亞硫酸は炭酸瓦斯を通して充分に去り炭酸曹達溶液を加へて微アルカリ性とし少しく食鹽を加へて多量のクロ、フォルムにて6回振盪したり母液は已に銅液を還元せず

クロ、フォルム溶液は減壓にて濃縮し約 50 ccm とし之に酸性亞硫酸曹達溶液 (比重 1.240) 50 ccm を加へ約 1 時間強く振盪したるに多量の沈澱を生成したり沈澱を濾別しクロ、フォルムにて洗滌し母液より得たるクロ、フォルム溶液は更に 1 回同様に處理したるに析出物を認めず、酸性亞硫酸曹達の複鹽の平均得量は 3.7 g にして之を水より再結晶したるものは鱗片狀の結晶にして空氣中に乾燥せり

物質	0.1881 (10mm にて 100° にて乾燥す少しく着色せり)	減失量	0.0879	HO ₂	4.67%
物質	0.1840	BaSO ₄	0.1320	S.	9.85 n
Ber.	C ₁₀ H ₁₀ O ₄ ·NaHSO ₃ + 3/4 H ₂ O			H ₂ O.	4.33% S. 10.29 n

α モノベンツォイルグリセリンアルデヒドセミカルバツォン

酸性亞硫酸曹達複鹽 2 g を水 50 ccm に溶解し 5.n-HCl 13 ccm を加へ還流冷却器下に於て炭酸を通しつゝ水浴上に熱すること 15 分後直に冷却し重曹を加へて中和し食鹽にて飽和し多量のクロ、フォルムにて浸出しクロ、フォルムを減壓にて溜出し殘渣 (1.5 g) を無水アルコールに溶解し鹽酸セミカルバチッド 1 g 無水醋酸曹達 0.7 g の飽和溶液を加へ 1 夜放置后多量の水を加へ氷冷し析出物を濾別せり得量 1.2 g にして 163-167° にて分解す之を多量のクロ、フォルムにて溶解濾過し不溶分を去り苛性加里上に減壓にて蒸發し析出物を濾別し更に 1 回同様に處理して一定の物質を得たり。無色の結晶性の粉末にして 158° にて軟化し 160-162° にて分解す水・アルコール其他に非常に難溶性なり

物質	0.1430	CO ₂	0.2755	H ₂ O	0.0665	C	52.19	H	5.17%
----	--------	-----------------	--------	------------------	--------	---	-------	---	-------

Ber. $C_{11}H_{13}O_4N_3$	52.57	5.22
物質 0.1081 N 16.2 ccm (19°750mm)		N 16.92%
Ber.		16.74%

α ベンツォイルグリセリンアルデヒド

酸性亞硫酸曹達複鹽より同様に處理して得たるクロ、フォルム蒸溜殘渣は多量の熱アルコールに溶解減壓にて苛性加里上に濃縮し析出物を濾別し更に 1 回同様に操作したり、結晶性の無色の粉末にして約 90° に於て軟化し 106–110° に於て熔融す少しく不純なれとも材料少きによりて此程度にて分析したり、水・アルコール・クロ、フォルム・氷醋酸・ベンツォール・石油エーテル等に難溶にして醋酸エステルには比較的よく溶解す銅液は熱時には直に常温にては少時後還元しアムモニア性銀液は熱時には直に還元するも常温にては長時間後初めて徐々に還元し来る亞硫酸フクシンの呈色反應は生起せず

物質 0.1556 CO_2 0.3487 H_2O 0.0732	C 61.14%	H 5.26%
Ber. $C_{10}H_{10}O_4$	61.84	5.19

酸性亞硫酸曹達複鹽の母液よりクロ、フォルムを分離して得たる水溶液は減壓にて濃縮し析出せる物質を酸にて分解しセミカルバツォンに變じたるに同様に α モノベンツォイルグリセリンアルデヒドセミカルバツォン 0.05 g を得たり

α ベンツォイルグリセリンアルデヒドオキシム

複鹽 4 g より得たるクロ、フォルム蒸溜殘渣(約 3.2 g) をアルコールに溶解しこれに鹽酸ヒドロキシルアミン 1.2 g 無水醋酸曹達 1.8 g を加へ水浴上に 30 分間煮沸し後 1 夜間室温に放置後アルコールを溜去し水を加へて水冷す初め油狀をなせる物質は漸次に固結するを以て濾過し水洗す得量 2 g あり 90–104° にて熔融すこれを水より數回再結晶するときは融點 117–118° の小葉狀の結晶となる、水には冷時には難溶性なるも温時には容易に溶解しエーテル・熱クロ、フォルム・アルコールに易溶性なり、フェーリング氏液を還元せず

物質 0.1162 N 7.0 ccm (757 mm, 10°)	N 7.16%
Ber. $C_{10}H_{11}O_4N$	6.70%

フェニールオサゾーン

4 g の複鹽より得たるクロ、フォルム殘渣をアルコールに溶解し鹽酸フェニールヒドラチン 4.8 g 無水醋酸曹達 7.2 g を加へて水浴上に 30 分間煮沸し一夜放置後アルコ

ホルを溜去し水を加へ析出したる樹脂様の沈澱を稀アルコールより分割結晶して初めに析出する樹脂様物質を除き最後に得たる結晶性粉末をアルコールより再結晶し融點 133-135° の黄色の結晶 0.8 g を得たり此融點(文献132°) 及分析數より見るにこれは目的とする所の α -ベンツォイルグリセリンアルデヒドフェニールオサゾンに非ずしてグリセリンアルデヒドフェニールオサゾンなり即此際にベンツォイル基は分離せられたるものならん

物質	0.0731	N 12.6 ccm (761 mm. 11°)	N	20.48%
Ber.	Glycerinaldehydphenylosazon		$C_{15}H_{16}ON_4$	20.89%
	α -Benzoylglycerinaldehydphenylosazon		$C_{22}H_{20}O_2N_4$	15.05%

モノベンツォイルデオキシアセトンセミカルバツォン

酸性亞硫酸曹達によりてアルデヒドを去りたるクロ、フォルム溶液は銅液を熱時著明に還元するにより水を加へて振盪洗滌し芒硝にて脱水し減壓にて 40° 以下にて蒸發乾固す残渣の量 4.3 g にして之を無水アルコールに溶解し鹽酸セミカルバチット 2.4 g 無水醋酸曹達 1.7 g の飽和溶液を加へ 1 夜放置後多量の水を加へ長時間強く冷却する時は末反應のベンツォイルグリセリンと共に沈澱し來るか故に濾別し素焼板上に乾燥す粗製物質の得量平均 0.6 g なり、これを少量のアルコールに浸し濾別して可溶部分を去り更に多量の沸騰クロ、フォルムに溶解し少量の不溶分を去り溶液は減壓にて蒸發濃縮し析出物を濾別し更に 1 回同様に處理し 155° にて少しく軟化し 156-158° にて分解するセミカルバツォンを得たり之をアルデヒドのセミカルバツォン(分解點 160-162°)と混融するに 148° にて軟化し 152° にて分解し明かに異物質なる事を示す、多量のアルコール・クロ、フォルム・醋酸エステルに溶解し水其他の有機性溶剤には殆ど不溶性の結晶性粉末なり

物質	0.1454	N 22.0 ccm (757 mm. 20°)	N	17.15%
物質	0.1059	CO ₂ 0.2021 H ₂ O 0.0495	C 52.06%	H 5.23%
Ber.	$C_{11}H_{13}O_4N_3$		C 52.57%	H 5.22% N 16.74%

酸性部分

初めに炭酸にて亞硫酸を逐ひ出し炭酸曹達にて微アルカリ性としクロ、フォルムにて可溶部を充分に去りたる水溶液は濕りたる濾紙上に濾過し濾液に鹽酸を加へて充分に酸性とし食鹽を加へて飽和し多量のクロ、フォルムにて浸出すクロ、フォルム蒸溜殘

渣は平均 1.3 g にして殆無色の結晶性粉末なり、此粗製酸 7.8 g を極めて少量の沸湯より再結晶し析出せる結晶を濾別するに濾液の部分は上下 2 層に分れ上層は殆無色の水溶液下層は類褐色の油状の液をなす

結晶の部分は 1.3 g にして石油エーテル・クロ、フォルムの混液にて再結晶したるに融點 100–118° の物質を得たり $\frac{1}{10}$ n-KOH にて滴定するに不純なる安息香酸なる事次の如し

物質	0.1240	$\frac{1}{10}$ n-KOH	9.11 ccn	M.G.	136.1
Ber.	C_6H_5COOH				122.1

尙此物質を水より再結晶するに鱗片状の安息香酸(融點 120–125°)を析出し融點 120–124° の安息香酸と混融するに融點の降下を來さず

α -モノベンツォイルグリセリン酸

安息香酸を濾別したる母液は 2 層に分るゝか故に下層の類褐色の部分を取りエーテルに溶解し脱水後エーテルを減壓にて去り殘渣を $\frac{1}{2}$ n-NaOH にて中和し相當量の $\frac{1}{2}$ n-HCl を 3 部分に分ち加へ各部分を順次に鹽析してエーテルにて振盪したり

(1) 第一の部分に移行し來る酸はエーテルを溜去し石油エーテルにて浸出したるに可溶性の部分 0.4 g にして融點 73–113° なり、石油エーテルに不溶性の部分は幾分潮解性の物質にして素焼板上に乾燥するに帶黄色の結晶性物質を得たり融點 50–64° なり之を石油エーテルクロ、フォルムの混液にて再結晶するに殆無色の結晶 0.4 g を得たり融點は 63–71° となる不純なれとも試みに分析したるに次の如し

物質	0.1291	CO_2	0.2816	HO_2	0.0553	C.	59.51%	H.	4.79%
Ber.	α -Benzoylglycerinsäure	$C_{10}H_{10}O_5$					57.13%		4.53%
	Benzoylglykolsäure	$C_9H_8O_4$					61.35%		4.58%

即ベンツォイルグリセリン酸とベンツォイルグリコール酸との混合物なるへし

(2) 第二の部分は同様に處理したるに石油エーテルに移行する部分は殆なしクロ、フォルムに溶解する部分は 65–93° にて熔融し再結晶するも融點一定せず混合物なり

(3) 最後に移行し來る部分は同様に石油エーテルには殆溶解せず 1.3 g あり 75–110° にて熔融すこれを石油エーテルクロ、フォルム混液にて可溶・不溶の 2 部分に分離したり不溶性の物質は更に熱クロ、フォルムにて再結晶したるに 135° にて軟化し 141–142° にて熔融する小柱状の無色の結晶 0.15 g を得たり分析の結果による時は α -モノベン

ツォイルグリセリン酸なり

物質	0.1071	CO ₂	0.2234	H ₂ O	0.0475	C	56.91%	H	4.96%
Ber.	C ₁₀ H ₁₀ O ₅						57.13%		4.50%
物質	0.0906	1/10n-KOH	4.28	ccm		M. G.	211.60		
Ber.	C ₉ H ₉ O ₃ ·COOH						210.13		

此母液より得たる結晶は小針狀の群晶にして 115-132° にて熔融し分析の結果は不純なるベンツォイルグリセリン酸なり

物質	0.1384	CO ₂	0.2855	H ₂ O	0.0317	C	56.28	H	5.00
Ber.	C ₁₀ H ₁₀ O ₅						57.13		4.50

2. マンガニズルフェートによる酸化

酸化に用ひたるマンガニズルフェートは比重 1.445 の硫酸 1 l 中に無水の硫酸マンガニ 60 g を入れ白金線を陰極とし鉛板を陽極とし攪拌しつつ之に 6 ボルト 2 アムペアの電流を 6 時間通し得たる深紫紅色の液は 1 夜静置して結晶を沈降せしめ可及的上澄液を去り沈澱と硫酸の混合物はよく振盪混攪し其少量につきて 1/2n-Oxalsäure と 1/2nKMnO₄ にて有効酸素量を定量し其混液を酸化に使用したり

α-ベンツォイルグリセリン 10 g を 50 ccm の水に溶解し外部を水冷し置きこれにマンガニズルフェート混液 100 g (有効酸素 0.8304 g に相當計算量は 0.8157 g) を徐々に加へ 35-40° にて攪拌反應せしむ、初め少しく褐色を呈するも直に紫色となり漸次に褪色し 3-4 時間にて殆ど無色となり同時に類黄色の油を浮遊し來るこれを直に多量のクロロフォルムにて振盪抽出し (6 回) クロロフォルム溶液は炭酸曹達液にて振盪して酸性の部分を去り減壓にて濃縮し約 50 ccm とし 50 ccm の酸性亞硫酸曹達溶液を加へて長時間振盪する時は多量の沈澱を析出するか故にこれを濾別し沈澱は少量のクロ、フォルムにて洗滌しクロ、フォルム溶液は更に 1 回 50 ccm の酸性亞硫酸曹達溶液を加へて長く振盪し少量の析出物を濾別す全沈澱は 6.3 g なり、複鹽を濾別して得たるクロ、フォルム母液よりは 5 g の Syrup を得たるもこれよりはセミカルバツォンを得られさりき

ベンツォイルグリコールアルデヒドセミカルバツォン

此複鹽 7 g を水 175 ccm に溶解し 5n-HCl 46 ccm を加へ還流冷却器の下に CO₂ を通しつつ水浴上に温めて分解し冷後重曹を加へて中和し更に鹽析し多量のクロ、フォルムにて抽出しクロ、フォルム溶液は減壓にて乾固し得たる Syrup をアルコールに溶

解し鹽酸セミカルバチッド 4 g 醋酸ナトリウム 6 g の飽和溶液を加へ 1 夜放置後水を加へて氷冷し析出せる沈澱を濾別す得量 2.2 g にして分解點 190-195° なりこれを多量の熱醋酸エーテルより再結晶するに 190° にて少しく軟化し 194-195° にて分解する小針狀の結晶となる水・アルコール・クロロフォルムには殆ど溶解せず多量の熱醋酸エーテルに溶解す、其分析數はベンツォイルグリコールアルデヒドセミカルバツォンに一致す

物質	0.1131	CO ₂	0.2249	H ₂ O	0.0554	C	54.23%	H	4.81%			
	0.1105		0.2201		0.0568		54.32		5.75			
	0.1572	N	25.4ccm	(767.9mm.13°)				N	19.20%			
Gef.						C	54.28	H	5.28	N	19.20	
Ber.	Benzoylglykolaldehydsemicarbazon					C ₁₀	H ₁₁	O ₃	N ₃	54.30	5.02	19.02
	Benzöldioxyacetonssemicarbazon					C ₁₁	H ₁₃	O ₄	N ₃	52.57	5.22	16.74

ベンツォイルグリコールアルデヒド

複鹽 15 g を水 380 ccm 5n-HCl 98 ccm にて分解し重曹にて中和しクロ、フォルムに移行せしめクロ、フォルムを減壓にて溜去し類黃色 Syrup を得たりこれを長く強く冷却するも結晶を析出せざるによりて減壓にて蒸溜したるに 9 mm にて殆ど 124-126° にて無色の油を溜出せりこれを氷冷したるに直に結晶を析出し融點 32-34° を示し得量 2.5 g 輕きアルデヒド臭ある無色の結晶性の物質にしてフェーリング氏液は熱時には直に常温にては徐々に還元するも銀液及亞硫酸フクシン液に反應なしエーテル・アルコール・クロ、フォルム等には可溶水には難溶石油エーテルには不溶性なり

物質	0.1558	CO ₂	0.3747	H ₂ O	0.0697	C	65.59	H	5.01
Ber.	C ₉ H ₈ O ₃						65.80		4.94

ベンツォイルグリコールアルデヒドオキシム

複鹽 5 g より得たるクロ、フォルム蒸溜殘渣 3 g をアルコールに溶解し鹽酸ヒドロキシルアミン 1.2 g 無水醋酸曹達 1.8 g を加へて水浴上に 30 分間熱し 1 夜放置後アルコールを溜去し水を加へ氷冷す得たる物質 (0.8 g) は融點 62-66° にして稀アルコールより數回再結晶するときは融點 78-81° の結晶性粉末となる、冷水に難溶性熱時可溶性フェーリング氏液を還元せず

物質	0.1396	N	9.6 ccm	(764.4mm.10°)		N	8.24%
Ber.	C ₉ H ₉ O ₃ N						7.82%

フェニールヒドラツォン

複鹽 5g より得たるクロ、フォルム蒸溜残渣をアルコールに溶解し鹽酸フェニールヒドラチン 3g 無水醋酸曹達 4.5g を加へ水浴上に 30 分間煮沸し 1 夜放置後アルコールを去り水を加へて析出したる沈澱を稀アルコール次にベンツォールにて再結晶したり融點 170-172° の淡黄色の小葉狀晶にして分析の結果はベンツォイルグリコールアルデヒードのフェニールヒドラゾンにあらずしてベンツォイル基を分離したるグリコールアルデヒードのフェニールオサゾンなり、之をオキシマレイン酸より得たるグリコールアルデヒードフェニールオサゾン(融點 163-169°) と混融するに温度下降せず

物質	0.1286 N 24.0 ccm (769 mm. 8°)	N	22.70%
Ber.	Glykolaldehydphenylosazon	$C_{14}H_{14}N_4$	25.53
	Benzoylglykolaldehydphenylhydrazon	$C_{15}H_{14}O_2N_2$	11.02

酸性部分

マンガニズルファートにて酸化しクロ、フォルムに移行せしめこれを炭酸曹達溶液にて振盪して得たる酸性の部分は濕したる濾紙にて濾過し鹽酸にて強酸性とし鹽析したる後クロ、フォルムに取り溶剤を溜去す得量 1.2g にして融點 90-118° なり、この粗酸 5g を水より再結晶し融點 120-127° の酸 4g を得これを更に 1 回再結晶するに 117-124.5° にて熔融し安息香酸(融點 118-124°) と混融するも融點下降せず安息香酸なることを示す、又初め再結晶の際得たる母液は鹽析してクロ、フォルムに取りクロ、フォルム残渣に石油エーテルを加へ不溶性の酸 0.5g を得たり融點 105-119° にして混融によりて是亦安息香酸なる事を知る

即酸性の部分は殆ど安息香酸よりなる

3. 過酸化鉛と鹽酸とによる酸化

α -ベンツォイルグリセリン 10g を 61 ccm の水にとかし過酸化鉛 12g を加へ全體を氷冷し攪拌しつゝ比重 1.095 の鹽酸 22 ccm を徐々に加へ 5° 以下にて 6 時間反應せしめたり後直に濾過し沈澱と濾液とは別々に多量のクロ、フォルムにて抽出し全クロフォルムは炭酸曹達溶液にて酸性部分を去りクロ、フォルムを溜去し残渣 (Syrup 9g) をアルコールに溶解し鹽酸セミカルバチッド 4.3g 醋酸曹達 3.6g の飽和溶液を加へたるに粗セミカルバツォン 0.4g を得たり 170-187° にて分解し先きに得たるベンツォイルグリコールアルデヒードセミカルバツォン(分解點 190-192°) と混融するに 183-188° にて分

解し同物質なる事を示す

酸の部分は 0.3 g にして融點 115-127° にして殆安息香酸よりのみなるへし

4. ベンツォイルグリコールアルデヒードセミカルバツォンの合成

酒石酸を過酸化水素と硫酸鐵にて酸化してデオキシマレイン酸としこれを水と熱して分解し水を減壓にて溜去し Syrup としてグリコールアルデヒードを得直に E. Fischer に従ひデメチルアセタールとしたり沸點 72-75° (24 mm) の輕き液體なり

ベンツォイルグリコールアルデヒードデメチルアセタール

グリコールアルデヒードデメチルアセタール 5g ヒノリン 6 g の混液に氷冷しつつベンツォイルクロリド 7g を徐々に加へ投下後室温に 1 夜放置し生成したる結晶は水を加へて溶解しエーテルにて振盪しエーテル溶液は初め炭酸カリ次に冷却したる 5n-H₂SO₄ にて不純物を去り更に水洗しエーテルを溜去し殘渣を蒸溜したり得量 6.6 g 沸點 151-152° (11 mm) の殆無色の少しく臭氣ある液體なり

ベンツォイルグリコールアルデヒードセミカルバツォン

ベンツォイルグリコールアルデヒードデメチルアセタール 2 g に 5n-HCl 28 ccm を加へ攪拌しつつ 55-60° に熱す 1 時間後には油は流動性を増すこれを重曹にて中和し多量のクロ、フォルムに取りクロ、フォルムを減壓にて溜去し Syrup 狀の殘溜物をアルコールに溶解し鹽酸セミカルバチッド 2.2 g 醋酸曹達 2.8 g の飽和溶液を加へセミカルバツォンを作る、粗セミカルバツォンの分解點 186-192° 得量 1.3 g これを醋酸エーテルより再結晶するに分解點 192-194.5° となりマンガニズルフェートによりて得たるベンツォイルグリコールアルデヒードのセミカルバツォン (分解點 194-195°) と混融するに温度下降せず

物 質 0.1280 N 20.4 ccm (766.5 mm, 13°)

N 18.91%

Ber. C₁₀ H₁₁ O₃ N₃

19.02%

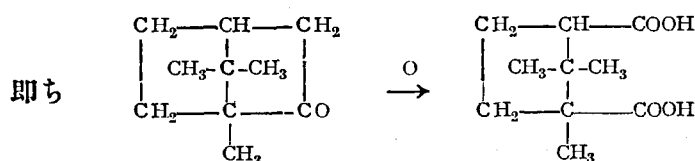
- 1) *Ad. Grün. u. F. Wittka.* B. 54. 273
- 2) *E. Fischer, M. Bergmann u. H. Bärrwind.* B. 53. 1589
- 3) *E. Fischer u. G. Tafel,* B.20.3334; Wohl, Neuberg, B.33.3098;3109
- 4) *Nef.* A.357.290
- 5) *E. Fischer,* Giebe, B.30.3055
- 6) 本誌報藤岡技師報告参照

樟腦の電解酸化による樟腦酸の製法に就て

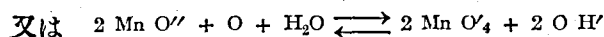
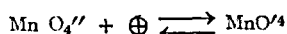
技 手 河 田 五 郎 市

樟腦酸は通常樟腦を硝酸と共に煮沸して製せらる (An163, [1872], 323.) 樟腦は過マンガン酸加里の苛性加里溶液を用ひて化學法に依りて酸化し得るを以つて余は少量の過マンガン酸加里を使用し電解に依りて樟腦を連續的に酸化し樟腦酸を生成せんとし電極材料の如何(2)温度(3)電流密度の大小(4)電解液(イ)苛性加里の濃度(ロ)過マンガン酸加里の量(5)隔膜の有無等に就き實驗を行へり

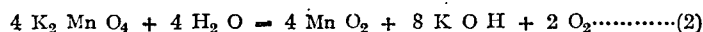
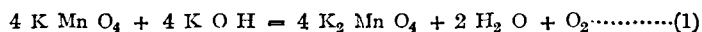
苛性酸加のみの溶液中に於て樟腦を電解酸化するも殆ど酸化し得されともこれに少量の過マンガン酸加里を加ふる時は下記の如き良好なる收得量を以つて酸化し得らるこの電解酸化に於ては過マンガン酸加里は觸媒として作用する事明なり



$\text{K}_2 \text{MnO}_4$ は電解酸化に依り再び KMnO_4 になり樟腦を酸化す



化學法にて過マンガン酸加里を苛性加里溶液中にて樟腦に作用せしめたる時は酸化に與る酸素は次の方程式にて表はさる



過マンガン酸加里が樟腦に作用して(2)式迄反應進行したる時は生成せる MnO_2 を再び電解酸化に依りて過マンガン酸加里に復歸せしむる事能はすされは(1)式の反應を起すと同時に電解酸化を受けしむるにあらされは良好なる電流能率を得る事不可能なり即ち過マンガン酸加里が樟腦を酸化して(1)式の反應をなす速度と電解酸化に依りマンガン酸加里を過マンガン酸加里に變する速度との等しき時に於て最高能率を得へし

實 驗 の 部

電極材料の如何に就き最初實驗を行ふ

電解液 10 % KHO 300°cc. KMnO_4 2 g

温 度 40 度

隔 膜 使用せず

電流密度 100cm^2 に付 1アンペア及び 0.5アンペア

陰 極 鐵線を使用す

以上の條件を保持しこれに粉末にせる過剰の樟腦を加へ激く攪拌し陽極としニッケル、銅、白金、鐵、鉛、等を使用したる場合に就き實驗を行ふ

電解後温度を上昇せしめ電解液中の酸化劑を全部反應せしめ二酸化マンガンの沈澱となして後不變の樟腦をエーテルにて除去し殘液を濾過し鹽酸酸性になしエーテルと共に振盪しエーテル蒸發後乾燥秤量す

反應せざる樟腦及び樟腦酸をエーテル溶液中より取出すに枝付コルベンの下部を摺合になしたるものを使用す

このコルペンを使用する時はエーテルを回収し得らるるのみならず尙樟腦の損失を極めて少量ならしむるの利あり樟腦の如き逸散し易き結晶物質をエーテル等の溶媒中より取出す場合は最も便利なるものなり

尙大規模に實驗をなす場合には濾過により不變の樟腦を除去し又酸性溶液より同しく濾過に依り樟腦酸を取出しアルコール又は沸湯より結晶せしむ

實驗結果次の如し

但以下表中の電流能率は使用したる過マンガ酸加里による樟腦酸の生成量（理論數の 80 %）を差引きたる量より計算したるものなり

電極と電流能率

電 極	電 流	電 壓	樟腦量 減 量	樟腦酸 收 得 量	電流に依る 收 得 量	電 流 能 率	原 料 收 得 率
Ni	1.0	2.65	3.15	3.45	2.44	32.7	83.3
Cu	1.0	2.30	4.37	4.93	3.92	63.0	85.7
Pt	1.0	2.65	3.17	3.65	2.64	42.5	87.5
Fe	1.0	2.40	2.82	2.88	1.87	30.1	77.7
Ni	0.5	1.90	3.72	3.81	2.30	74.0	78.0
Cu	0.5	2.00	3.55	4.09	2.58	83.0	87.8
Pb	0.5	2.80	2.64	2.96	1.45	46.7	85.4
Pt	0.5	2.10	3.68	4.01	2.50	80.5	83.0

上記の結果に明なる如く銅極を最良とす

過マンガン酸加里の電解製法に於てニッケル、鐵等を使用したるにこの電解に於て銅極が良好なる結果を得たるは銅が1種の觸媒として作用するものならん

温度の高低に就き實驗を行ふ

電解液 10 % KOH 300 c.c.

K Mn O₄ 2g

電 極 陽極 100^{cm²}g の銅板 陰極 鐵線

隔 膜 使用せず

電流密度 100^{cm²} 付1アンペアー

以上の條件を保ちこれに前同様粉末樟腦の過剰を加へ激く攪拌し温度を 50° 40° 35° 30° 25° に變し實驗を行ふ

結果次の如し

温度と電流能率

温 度	電 流	電 壓	樟 腦 減 量	樟 腦 酸 收 得 量	電流による 收 得 量	電 能 流 率	原 料 收 得 率
25°	1.0	2.6	2.32瓦	2.46瓦	1.45瓦	23.3%	80.5%
30°	1.0	2.5	3.22	3.38	2.37	38.1	80.0
35°	1.0	1.4	3.72	4.52	3.51	56.4	92.5
40°	1.0	2.3	4.37	4.93	3.92	63.0	85.8
50°	1.0	2.3	3.88	3.68	2.67	42.0	72.2

以上の實驗に於て温度 50° の場合は電解液は紫色より青色になり漸時淡青色を呈し電解槽壁に二酸化マンガンの沈澱を認むるに至る

40° にては液は常に深青色を呈し殆んど二酸化マンガンの沈澱を認めず

又 25° 30° に於ては液は黒紫色を呈し深青色に至らす要するに 50° に於ては樟腦を酸化して生したるマンガン酸加里が電解酸化によりて過マンガン酸加里に復歸する速度に比し樟腦の酸化さるる速度大なるを示し 25° 30° に於ては樟腦の酸化さるる速度が過マンガン酸加里に復歸する速度に比し小なるを示すものなり

即ち 40° を以つて最適當なる温度とす

電流密度の大小に就き實驗を行ふ

電解液 10 % KOH 300c.c.

KMnO₄ 3 g

電 極 陽極 銅板 陰極 鐵線

隔 膜 使用せず

温 度 40°

前実験の場合と同様粉末樟腦の過剰を加へ激しく攪拌し電極 100 cm² に付 0.5アンペアー
1.0アンペアー 1.5アンペアー 2.0アンペアー の電流を通し実験を行ふ、其結果次の如し

電 流 密 度 と 電 流 能 率

電 流 密 度	電 流	電 壓	樟 腦 量	樟 腦 酸 收 得 量	電流に依る 收 得 量	電 流 能 率	原 料 收 得 率
0.5	0.5	2.0	3.55	4.09	2.58	83.0	87.8
1.0	1.0	2.4	4.73	5.44	3.93	63.2	87.4
1.5	1.5	2.55	6.10	7.16	5.65	60.6	89.2
1.5	1.5	2.55	5.61	6.64	5.13	55.0	91.5
2.0	2.0	2.85	6.32	7.21	5.70	45.8	87.0
2.0	2.0	2.65	6.52	7.70	6.19	49.8	90.0

即ち電流密度は小なるを可とす

但し電流密度は他條件を適當に變更する事によりて多少大にするを得

電解液の如何に就きて。

(イ)苛性加里の濃度に就き実験を行ふ

電 極 陽極 銅板 陰極 鐵線

温 度 40°

電流密度 100 cm² に付 1 アンペアー 及び 0.5 アンペアー の場合

隔 膜 使用せず

以上の條件の下に粉末樟腦の過剰を加へ激しく攪拌し電流密度 1アンペアー の場合は苛性加里の濃度 2% 5% 10% 及び電流密度 0.5アンペアーの場合は苛性加里の濃度 5% 7.5% 10% 15% 20% の溶液 300cc を使用し各場合に於て実験を行ふ、其結果次の如し

苛性加里の濃度と電流能率

KOHの 濃 度	電 流	電 壓	樟 腦 量	樟 腦 酸 收 得 量	電流による 收 得 量	電 流 能 率	原 料 收 得 率
2.0%	1.0	3.2	2.5	2.27	1.26	20.6	69.0
5.0	1.0	3.2	3.12	3.23	2.22	35.7	78.7
10.0	1.0	2.3	4.37	4.93	3.92	63.1	85.8
5.0	0.5	2.5	3.22	3.77	2.26	72.8	85.1
7.5	0.5	2.2	3.23	3.79	2.28	73.4	89.2
10.0	0.5	2.0	3.55	4.09	2.58	83.0	87.8
15.0	0.5	2.0	3.27	3.55	2.04	65.6	82.6
20.0	0.5	2.0	2.72	2.95	1.94	62.4	82.5

苛性加里の濃度は 10 % を以つて適當とす

(ロ) 過マンガン酸加里の量の多少に就いて

電 極 陽極 銅板 陰極 鐵線
 温 度 40°
 隔 膜 使用せず
 電 解 液 10 % KOH 200cc
 電流密度 100 cm² に付 1 アンペア— 0.5 アンペア—

前各實驗と同様以上の條件を保持しこれに過剰の粉末樟腦を加へ電流密度 1 アンペア— の場合に過マンガン酸加里 1 g 2 g 3 g 4 g 電流密度 0.5 アンペア— の場合 2 g 3 g 4 g を加へ激しく攪拌し各場合に就き實驗を行ふ

其結果次の如し

過マンガン酸加里の量と電流能率

KMnO ₄ の 量	電 流	電 壓	樟 腦 減 量	樟腦酸 收 得 量	電流に依る 收 得 量	電 能 率	原 料 收 得 率
3.0	1.0	2.4	4.73	5.44	3.93	63.2	87.4
4.0	1.0	2.3	4.62	5.27	3.05	49.1	86.8
1.0	1.0	2.3	2.75	3.21	2.71	43.6	88.8
2.0	1.0	2.4	4.72	4.42	3.41	55.8	71.3
4.0	1.0	2.2	5.07	5.79	3.77	60.6	86.5
4.0	0.5	1.9	3.35	3.98	1.97	63.3	85.4
3.0	0.5	2.0	3.55	4.09	2.58	83.0	87.8

即ち電解液 300cc 中に 3 g の KMnO₄ を含有する 10 % 苛性加里溶液を可とす
 隔膜の有無に就きて

電 極 陽極 銅板 陰極 鐵線
 温 度 40°
 電流密度 100 cm² に付 1 アンペア— 0.5 アンペア—
 電 解 液 10 % KOH 300cc KMnO₄ 3 g

前同様粉末樟腦の過剰を加へ激しく攪拌し電流密度 1 アンペア— 及び 0.5 アンペア— の場合に就き隔膜を使用したる場合使用せざる場合に就き實驗を行ふ、結果次の如し

隔膜と電流能率

隔 膜 有 無	電 流	電 壓	樟 腦 減 量	樟腦酸 收 得 量	電流に依る 收 得 量	電 能 率	原 料 收 得 率
無	1.0	2.1	3.97 g	4.64 g	3.63 g	58.4%	89.0%
有	1.0	2.2	4.47	4.48	3.07	49.4	76.1
無	0.5	2.0	3.55	4.09	2.58	83.0	87.8
有	0.5	1.9	3.92	4.00	2.49	80.2	83.0

即ち隔膜は使用するもせざるも大なる差異を認めず

以上の各場合の實驗結果より考察するに樟腦の電解酸化により樟腦酸を生成する最良條件として下記の條件を以つて適當と認む

即ち 電極材料 陽極 銅板(孔を穿つ)
陰極 銅線又は鐵線

温 度 40°

電流密度 100 cm^2 に付 0.5アンペアー

(但電流密度は他の條件を適當に變化せしむる事に依り多少大にする事を得)

電 解 液 10% KOH 300cc.

KMnO₄ 3g

隔 膜 使用せず

(隔膜を使用せざる事は電解には最も便利なり)

以上の各條件を保持しこれに粉末狀になしたる過剰の樟腦を加へ激しく攪拌しつつ電流を通す

此電解に於ては有機化合物の電解に最も取扱困難なる樹脂狀物質の少量をも生ぜず尙生成物質たる樟腦酸は電解液中に溶解し來るを以つて長時間電解を持続し得らる此電解方法は化學方法に比較し操作極めて簡單にして併も少量の酸化剤を使用し連續的に多量の樟腦を酸化し得且純粹なる樟腦酸を得らるるの利あり(昭和元年十二月)

エンゲル氏の炭酸加里合成法に関する調査

技 師 高 橋 學 而

總 序 編

- 第一章 系の種類及び單一物質の種類
- 第二章 原料, 装置, 操作, 器具
- 第三章 平衡到達の目標, 並に平衡數値算出法
- 第四章 試料採取法及び分析法
- 第五章 分析數字表現法, 純固相の組成算出法, その分子式考定法及び鑑別法
- 第六章 圖示法及び平衡論的計算の基礎

第一編 二成分 $K_2O-CO_2-H_2O$ -系

緒 言

- 第一章 固相 $KHCO_3$, $P(CO_2)=1atm$ 即 CO_2 -飽和水に於ける $KHCO_3$ の溶解度
- 第二章 固相水, $P(CO_2)=1atm$ 即 $KHCO_3$ 水溶液の水結曲線及含水晶點
- 第三章 固相 $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$, $P(CO_2)=0$ 即 $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ の水に於ける溶解度
- 第四章 固相 $K_2CO_3 \cdot xH_2O$, $P(CO_2)=0$ 即 $K_2CO_3 \cdot xH_2O$ の水に於ける溶解度, x の數値, 二種の兩固相點
- 第五章 固相 $KHCO_3$, 若くは $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$, 50° , 65° 及 70° に於ける平衡
- 第六章 固相二個, 即 $KHCO_3$ 對 $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$, 若くは $KHCO_3$ 對 $K_2CO_3 \cdot 6H_2O$ の遷移曲線, 及び二種の三固相點

第七章 三成分 $K_2O-CO_2-H_2O$ -系綜覽

第二編 三成分 $MgO-CO_2-H_2O$ -系

緒 言

- 第一章 原料
- 第二章 固相 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 若くは $MgCO_3 \cdot 5H_2O$, $P(CO_2)=1atm$ 即 CO_2 飽和水に於ける中性鹽の溶解度, 兩鹽の遷移點
- 第三章 $Mg(HCO_3)_2$ -水溶液の水結曲線及び含水晶點
- 第四章 恒溫反應式及び恒容反應式
- 第五章 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 及び $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ の分解, Sphärolith の形成
- 第六章 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ と $5MgO \cdot 4CO_2 \cdot xH_2O$ との相互遷移並にその分解壓
- 第七章 CO_2 -飽和水に於ける $5MgO \cdot 4CO_2 \cdot 7H_2O$

の溶解度; 恒容反應式

第八章 三成分 $MgO-CO_2-H_2O$ -系綜覽

第三編 四成分 $K_2O-MgO-CO_2-H_2O$ -系

緒 言

- 第一章 $KHMg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 及び $K_2Mg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ の製造
- 第二章 固相二個 $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ 若くは $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ と $K_2Mg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $P(CO_2)=1atm$ の平衡; 二種の三固相點
- 第三章 恒溫反應式及び恒容反應式
- 第四章 酸性複鹽の工業的分解について
- 第五章 固相二個 $KHCO_3$ 及び $KHMg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 若くは $K_2Mg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $P(CO_2)=1atm$
- 第六章 固相二個 $KHMg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$, 及び $KMg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $P(CO_2)=1atm$ の平衡; 二種の三固相點
- 第七章 固相一個 $KHMg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $P(CO_2)=1atm$, 温度一定
- 第八章 四成分 $K_2O-MgO-CO_2-H_2O$ -系綜覽

第四編 五成分 $K_2O-MgO-CO_2-HCl-H_2O$ -系

緒 言

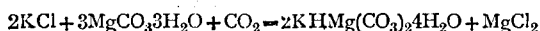
- 第一章 固相二個 $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ 若くは $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ と $KHMg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $P(CO_2)=1atm$ 温度一定
- 第二章 固相三個 KCl と $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 若くは $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ 若くは $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ と $KHMg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $P(CO_2)=1atm$ の平衡; 二種の四固相點
- 第三章 酸性複鹽合成反應に於ける KCl の利用率; 同反應の優其條件
- 第四章 熱理分析に關する綜覽
- 第五章 含水晶點及び $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 對 $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ の遷移點につきて
- 第六章 正四面體坐標に關せしめたる平衡圖形; 正四面體坐標の一種の投射法につきて
- 第七章 補遺, $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ 及び $K_2Mg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ の比重

總 序 編

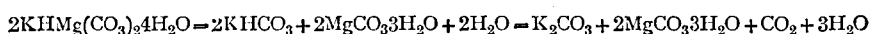
第一章 系の種類及び単一物質の種類

最廣義の五成分系は本來の五成分の外に尙その極限の場合として五種の四成分系、十種の三成分系、十種の二成分系、五種の一成分系を包含す。

マグネシア法による Engel 氏の炭酸加製造法は其前段即複鹽化合の反應：



に於ては五個の成分 K_2O , MgO , CO_2 , H_2O を有し、その後段複鹽分解の反應：



に於ては四個成分 K_2O , MgCO_3 , H_2O を有す。

著者は本五成分系中右の炭酸加里製造法の相律的研究を以てその主眼となしたるか故に、染手區域をも亦主として上記兩反應に近縁ある部分、即

- I) 三成分 $\text{K}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系, t 含水晶點乃至 70° , $P(\text{CO}_2)=0-1\text{atm}$ 之平衡;
- II) 三成分 $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系, t 含水晶點乃至 90° , $P(\text{CO}_2)=1-10\text{atm}$ 之平衡;
- III) 四成分 $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系, t 含水晶點乃至 90° , $P(\text{CO}_2)=1\text{atm}$ 之平衡;
- IV) 五成分 $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ 系, t 含水晶點乃至 50° , $P(\text{CO}_2)=1\text{atm}$ 之平衡;

中、不變點及び一變系、及び等温若くは等壓下に於ける不變點及び一變系、並に等温等壓下に於ける不變點及び一變系に局限したり。

如上の條件下に於て固相として發現したる物質は下の如し：

$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KHCO_3 及び六方晶形結晶をなせる一種の炭酸カリウム;
 $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及びその他の鹽基性炭酸マグネシウム;

$\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

KCl ;

氷。

固相として發現せられ共、液相中に溶存する事あり得べき物質は下の如し：

$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}[\text{HMg}(\text{CO}_3)_2]_2$, H_2CO_3 , CO_2 , HCl , KMgCl_3 ; $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2^{1)}$; MgCl_2

及び上述(固一、液相)物質より生すべきイオン類

氣相中に存在せる物質は下の如し：

1) 西村, 理學研究所彙報 II. 163 (1923)

H_2O , CO_2 .

第二章 原料, 装置, 操作, 器具 (計量器)

原料は一般にその純品たるの確證を経たる後甫めて之を實驗に使用したり, 即日本藥局方に規定ある藥品はその藥局方適品をそのまゝに, 若くは更に之を精製し, 爾餘の物質はその自製品たると購入品たるとを問はず. 要に應して再三之を精製し, 以上の總ての物質につきて純否試験を行ひたり. 又炭酸ガスは大理石と鹽酸とより發生せしめ, 鉛糖水, 濕潤大理石細粒の薄層, 重炭酸カリウム水溶液及び純水を通過せしめたり.

平衡狀態(及び反應速度)の實驗には主として第一圖の如き装置を使用し, 且必要に應して之に多少の變更を施したり.

操作法並に爾余の實驗裝置につきては後文參照.

使用したる計量器は次の如し:

- 1) 農商務省檢定品—天秤, 砝碼, ビベット, ビウレット, メスフラスコ, 水銀寒暖計, 晴雨計等;
- 2) 既製品の刻度を自ら補正したるもの—各種比重壺, ペンタン寒暖計等;
- 3) 自ら刻度を施こしたるもの—Meyerhoffer 氏活栓附ビベット, Eijkmann 氏比重壺, U字形高壓計等.

第三章 平衡到達の目標並ニ平衡數値の算出法

平衡到達の目標として下記の諸項に留意したり:

- 1) 豫め種々の一定條件下に於て個々の反應の速度を實驗し置き, 由つて以て某々の特定條件下に於ける同種反應が平衡到達に要すべき時間の大數を求めたり;
- 2) 一條件下に處理を繼續し, 時刻を隔てて取りたる二三回の分析試料が同一組成を呈するを以て限度としたり;
- 3) 平衡條件中の一(例へは溫度, 濃度若くは固相の種類)を一方向より平衡狀態に向ひて變せしめ行きて終に不變の狀態に到達したる時の各相の組成と, 逆方向より同一平衡に向ひて進行せしめ行きたる場合の終局の該當組成とか相互に一致する事を處期したり;
- 4) 一種の目標(例へは液相の隔時分析)によりて定めたる平衡時に於てその個々の

條件(例へは温度)の數値か、他種の方法(例へは熱理分析法、氣泡計算法——後述)によりて求めたる同種數値と互に合一すべき事；

5) 平衡條件の一を獨立變數に選取したる時、一變系に於ては一般に爾余の諸條件か總て此變數の一義的連續函數たるべき事；

而して同一平衡狀態に達すべき多數の實驗に於て、若し避くへからざる實驗誤差の爲め、同一たるべき數値か相互に些少の不同を示したる時は、最も真に近き値としてその平均値を採用したり。

第四章 試料採取法及び分析法

I) 氣相の定量分析— CO_2 及び空氣(若くは O_2)の定量分析には Orsat-Fischer 裝置を使用したり。

備考、本報告中に記せる $P(\text{CO}_2)$ は一中性炭酸加里の溶解度に関する場合を除き、その他は精密に云へは $P(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ 即 CO_2 -ガス及び水蒸氣の合計壓力の義なり。

II) 液相及び固相の分取—反應系と同一温度になし置きたる濾過裝置及び受器を用ひて兩相を濾別し、液相は即時に同一温度のピペットを以て吸取して分析に附し、固相は更に減壓濾過したる後尙濾紙間に壓して出來得る限り夾雜母液を除きたり。特に高温に於ける液相の吸取には Meyerhoffer 氏の「濾過裝置附き割度活栓ピペット」¹⁾を用ひたる事あり。又二種以上の固相の混合を相互に分別せんか爲め、淘汰法若くは浮沈法を用ひたる事あり。浮沈法及び之に使用したる Kaiser 氏壘につきては第五編第一章参照

III) 液相及び固相の分析— K_2O は白金鹽として、又 MgO は焦性磷酸鹽として秤量し、 CO_2 は Fresenius 法に従ひて鑛酸によりて之を驅除して減量より之を求めたり；而して分解器中には豫め煮沸蒸餾水を入れ置き、且つ特に液狀驗體にありては液の主部が流下し終る迄ピペットの尖端を徹に水面下に在らしめ、次に尖端を液面外の器壁に觸れつゝ内容物を約一分時間流下せしめたる後、直ちに密栓を施こして以て CO_2 ガスの逃出を成るべく防下せん事を企てたり。²⁾ 又總アルカリ數は定規酸を以て、鹽化物は定規銀液を以て滴定し、 H_2O は差分より算出し、比重測定は比重壘法に依れり。

1) Z. Phys. Chem. 28 466 (1899)

2) Amer. Chem. J. 29, 4449 (1903) Mac. Coy 論文中 CO_2 の定量に関する注意参照

常に分取乃至分析を出來得る限り迅速に行ひて、その間に於ける平衡推移、就中 CO_2 の放出を無視し得ん事を努めたり。

又同時に種々の照合計算（例へば陽根當量の和と陰根當量の和との比較等）を施行し、或は又時々別種の分析法を併用して、之等の結果を上述方法の結果と比較したり。

第五章 分析數字表現法、純固相の組成算出法、その分子式考定法及び鑑別法
氣相の組成は容量%を以て表出したり。

液相の組成は 10L (1L を取らさりしは小數點以上の零を成へく避くる爲) 中の各成分の瓦當量數(モル數を用ひさりしは、アルカリ數、鹽化物、重炭酸鹽、炭酸鹽、 K_2O 、 MgO の量論的對比を見易からしめんか爲め)を以て表出したり。又爾余の表出法（例へば重量%法)を可能ならしめんか爲め、同時に該液の比重を併記したり。

但し特に必要に應じて上記を瓦分子數對 1L に換算したる事あり。

濃度及び比重は該當溫度に於ける數値にして、之を零度に於ける容積に對して換算せず。

濾別したるまゝの液底體の組成、その内の純固相、並に夾雜母液の組成は總て前者 10Kgr 中の各成分の瓦當量數を以て表出したり。

純固相の組成の算出には Schreinemakers の $\gg$ Restanalysenmethode に基ける作圖的方法 $\ll$ の原理、即 $\gg$ 直線坐標上に組成を圖示する時は、純固相の組成を表現すべき點は、濾取したるまゝの液底體の組成點と、母液の夫れとの外分點の一に該當す $\gg$ を應用したり。

此原理を代數的に表現すれば下の形となる：

例へば三成分系平衡の一例に於て、驗體 100 gr 中の各成分の含量として

成 分	$M_1,$	$M_2,$	$M_3;$
液相組成(瓦當量)	a_1	$a_2,$	$a_3 ;$
濾別したるまゝの液底體の組成(瓦當量)	b_1	$b_2,$	$b_3 ;$

なる分析數字を得たりとす。後者を構成する純固相並に夾雜母液の百分率を夫れ夫れ P 及び 100-P とし、且つ此の各に屬すべき成分の量を

成 分	$M_1,$	$M_2,$	$M_3;$
純固相に屬する瓦當量數	$x_1,$	$x_2,$	$x_3 ;$

夾雜母液に屬する式當量數

$y_1, y_2, y_3;$

なりとすれば、 P 及び $x_1, \dots, y_1, \dots$ の七個の未知數の間に、

$$\begin{aligned} x_1 + y_1 &= b_1, & x_2 + y_2 &= b_2, & x_3 + y_3 &= b_3, \\ \frac{y_1}{a_1} - \frac{y_2}{a_2} - \frac{y_3}{a_3} &= \left(-\frac{\sum y_i}{\sum a_i} - \frac{100-P}{100} \right), & \sum x_i m_i &= P, \end{aligned}$$

但し m_1, m_2, m_3 , は夫れ夫れ M_1, M_2, M_3 , の當量,

なる六個の互に獨立せる方程式成立す。故に若し何等かの手段によりて未知數の一種の値、若くは未知數間の新なる關係の一を知るを得ば、總ての未知數を算出し得べきなり。

Schreinemakers は上述の場合と純固相の組成を等しくし、液相の組成を異にする他の一平衡系を分析して、此兩場合の數値より圖示法によりて純固相の組成を求めたり。此際には上と同様なる未知數 7 個及び方程式 6 個を生ずるの外、尙

$$x_1 : x_1' = x_2 : x_2' = x_3 : x_3'$$

なる新方程式 2 個を招來す、即

未知數合計 14 個、方程式合計 14 個となる。

若し四成分系に於て同様に處置すれば 未知數合計 18 個、方程式合計 19 個

五成分系に於ては

未知數合計 22 個、方程式合計 24 個

となり、其の解答は何れの場合にも可能となる。一然れ共成分數 4 個以上の場合にありては圖示法は平面作圖を反覆使用するか、若くは立軸乃至多元空間作圖を用ふべきの不便あり。

著者が個々の場合に如何にして如上の解答を求めたりや、又固相が二種以上の物質の混合なりし時、如何にしてその鑑定を行ひたりやは各編の該當章下に記述すへし。

次に尙本研究の實地上には一特に稍高温の系にありては一各相の分取に當りて CO_2 及び H_2O の認知し得べき量を放散する事あるべきを以て、此兩者の分析數値若しくは之と他とを組合せたる數値(例へば $\sum x_i, \sum m_i x_i = P$)は K_2O 及び MgO のみに關する數値に比し、比較的精密ならざるの虞あり。

著者は出來得る限り如是不精密の數字の使用を廻避せん事を企てたり。從つて又>濾取液底體の單位量中に含まるる純固相の K_2O 等の當量數 $\leq x_1$ 等を表出し、>純固相の單位量中に含まるる K_2O 等の當量數 $\leq x_1 \times P$ 等の表出を斷念したり。

同一の理由によりて又 $x_1 : x_2 : x_3 : x_4$ 等によりて純固相の分子式を考定し、純固相自

己の百分率的組成, 即 m_1x_1/P , m_2x_2/P ……等より分子式を求むる 常用の方法を廻避したり。

上述の如くにして求めたる分子式と, 結晶學的顯微鏡試験の結果とによりて固相の何たるやを鑑別したり。

備考, 上述の計算法は固相表面の吸着現象の僅微なる事を以て必須の前提とす。本研究中の若干の場合にありては稍大なる吸着現象を驗出し得たれ共, 猶上記の關係は略適合したるものの如し。

第六章 圖示法及び平衡論的計算の基礎

〔A〕 平衡圖形

平衡時の液相に關する實驗數値を一變系的曲線として直角坐標上に圖示 (溫度—比重—, 溫度—壓力—, 溫度—諸濃度—曲線等) したるの外尙同一個の變數に従屬する爾余の諸變數の總括的圖示には下記の坐標系を使用したり。

I) 三成分 $K_2O-CO_2-H_2O$ 系—1) $\frac{1}{2}K_2O$ -濃度, 2) $\frac{1}{2}CO_2$ -濃度, 3) $\frac{1}{2}H_2O$ -濃度, 4) t , 5) P の内, 1), 2), 及び 4) を直交三軸に選ひたる圖形を考へ, その $[\frac{1}{2}K_2O]-[\frac{1}{2}CO_2]$ -面上の正射影を畫きたり。(第一編第九圖—圖上の一點は此二軸によりて直接に現はさるる數値の外, 尙特定の溫度及び壓力に該當す—以下準之)。

II) 三成分 $MgO-CO_2-H_2O$ 系— $[\frac{1}{2}CO_2]$ は殆ど常に $[\frac{1}{2}MgO]$ の二倍なりしを以て, 前者を除外し, 後者及び t, P を直交三軸としたる圖形を考へ, その $[\frac{1}{2}MgO]-t$ -面上の正射影を畫きたり。(第二編第八圖)。

III) 四成分 $K_2O-MgO-CO_2-H_2O$ 系

(a) 殆んど常に陽根當量の二倍に近かりし $[\frac{1}{2}CO_2]$ を除外し, $[\frac{1}{2}K_2O]$, $[\frac{1}{2}MgO]$ 及び t を三軸に選ひたる圖形を考へ, 此三軸の各と等しき 交角をなす一平面上に下したる右の立體圖形の正射影(第三編第五圖)及び

(b) 同一立體圖の $[\frac{1}{2}K_2O]-[\frac{1}{2}MgO]$ 面上の正射影を畫きたり。(第三編第六圖)

(c) 又本系中の一部につきては $[\frac{1}{2}K_2O]-[\frac{1}{2}MgO]-\frac{1}{2}CO_2-[\frac{1}{2}H_2O]$ の正四面體坐標を選ひ之に該當する立體圖形の $[\frac{1}{2}K_2O]-[\frac{1}{2}MgO]-[\frac{1}{2}CO_2]$ 面上の射影を圖示したり。(第四編第七圖參照)

IV) 五成分 $K_2O-MgO-CO_2-HCl-H_2O$ 系— $[\frac{1}{2}H_2O]$ を省略し, 爾余の四成分の相互的濃度を正四面體坐標に關せしめて立體圖形を構成し, その $[\frac{1}{2}K_2O]-[\frac{1}{2}MgO]-[\frac{1}{2}C$

O_2]-面上の、及び $[\frac{1}{2}K_2O]-[\frac{1}{2}MgO]-[\frac{1}{2}HCl]$ 面上の正射影(第七及び第八圖), 並に同上の兩斜射影(第九及び第十圖)を書きたり。

〔B〕 結晶圖形

第五編第一章参照.

〔C〕 平衡論的計算の基礎

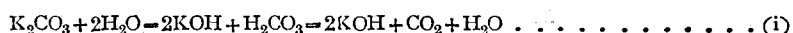
質量作用の法則, Ortwald の稀釋律, 稀薄溶液に關する種々の法則等が濃度必ずしも甚小ならざる實驗上の個々の場合の液相(若しくは氣相)にも尙近似的に適合するものと假定して, 以て數理的運算を試みたり。

第一編 三成分 $K_2O-CO_2-H_2O$ 系

緒 言

K_2O , CO_2 , H_2O の三成分系中に包含せらるべき化合物は, 此三者の外 H_2CO_3 , KOH 及びその水化物, K_2CO_3 及びその水化物, $KHCO_3$, $K_2CO_3 \cdot 2KHCO_3$ 及びその水化物等にして, 就中 K_2CO_3 以前に掲げたる諸物質は本系の境界を構成する一成分系若しくは二成分系中に發現す。

本來の三成分系中 $K_2CO_3-H_2O$ -系¹⁾ 及び $KHCO_3-H_2O$ -系²⁾ は之を二成分系と見做したる實驗報告少からず, 然れ共中性鹽, 酸性鹽及び一半炭酸鹽は溫度及び壓力の變遷によりて相互に轉移する事あるべく, 又中性鹽と水とは



なる分解をなす事あり得べき故に, 各種炭酸鹽を含む系を總括して之れを三成分系として取扱ふを妥當なりとすへし。而して若しその氣相中に空氣若しくは他の化學的無力の氣體の介在を許す時は, 平衡規定の Parameter の一として氣相の全壓力を採用せずして, CO_2 若しくは H_2O の分壓, 又は此兩者の合計を取る方簡便なり。此方法に従ふ時は, 方程式 (i) によりて現はさるる微弱に行はるる反應を閉却すれば, K_2CO_3 の水に於ける溶解度は CO_2 の分壓殆零なる場合に係り, 又文献所載の $KHCO_3$ の水に於ける溶解度は

1) Mulder, de Coppet 及びその他—後述 2) Dibbits 及びその他—後述



の分解が未だ殆どと全く行はれ居らざる場合の數値にして、 CO_2 の分壓稍大なる場合に係る。

$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の溶解度につきて最廣く研究したるは Mulder ¹⁾ なり。然れ共氏はその温度—濃度—曲線上に一の反曲點(Inflexionspunkt)を認定し、又氏の數値と爾余の諸人の數値とは互に頗る合一せず。

中性炭酸加里—水—系の氷結曲線につきては de Coppet ²⁾ の報告あり。又兩種の二固相點(氷— $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ —點、及び $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ — $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —點)につきては Meyerhoffer ³⁾ の研究あり。

如上の文献を綜合すれば第一圖の圖形を生ず。

液底體の組成にきても亦文献の記載一義的ならず。 -6° 乃至沸點の間に於てその飽和溶液と定安の平衡を保つ中性鹽の結晶水を、Mulder, Berard ⁴⁾ 及びその他は $2\text{H}_2\text{O}$ なりと云ひ、Pohl ⁵⁾ は 100° 以下にては $1.5\text{H}_2\text{O}$ 、以上に於ては $1.0\text{H}_2\text{O}$ なりと云ひ、de Bruyn ⁶⁾ は同しく 100° を境界として $2\text{H}_2\text{O}$ を有する結晶及び $1.5\text{H}_2\text{O}$ を有する結晶を推想せり。而して Gmelin Handbuch 第七版には Pohl の報告を以て正鵠を得たりと記し、Landolt Tabelle I. 568 (1923) には之に反して二水鹽説に左袒し居れり(著者は假りに二水鹽説を採用したり)。

-6° 乃至 -39.6° に於て安定なる中性鹽の結晶水につきても未だ確定的の實驗なきものの如し。又 $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ⁷⁾, $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ⁸⁾ 及び $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ⁹⁾ 等の溶解度、安定關係及びその他に關する定説に遭逢せず。

KHCO_3 の水に於ける溶解度は Poggiale ¹⁰⁾ と Dibbitts ¹¹⁾ との報導互に稍大なる相違を示す、又 Dibbitts は液相中の K_2O と CO_2 との等量濃度の比が時間の經過に伴ひて次第に $\frac{1}{2}$ 以上に増加し行くを認め居れり。

別に同しく氣液固の三相を有し、 CO_2 の分壓を變數としたる 0° に於ける本系の平

1) Mulder 自著 97 頁 2) Ann. Chim. Phys. [4] 25, 528(1872) 3) 發表せられず Landolt Tabelle I, 658(1923) 4) Ann. Chim. Phys. 71, 5, Giese, Scher. Ann. 4, 294; Philipps, Phyl. Mag. 1, 468.
5) Ber. Wien. Acad. 41, 630; J.B. 1860, 115. 6) Z. Phys. Chem. 32, 87(1900) 7) Morell, Bull. Soc. Feranc, Mineral. 15, 7(1892) 8) Gerlach, Z. anal. chem. 26, 451(1889) 9) de Coppet 上記 10) Ann. Chim. Phys. [3] 8, 468. 11) J. Prak. Chem. [2] 10 417. (1874)

街に就きて R. Engel,¹⁾ 報文あり、その際發現したる固相は KHCO_3 のみなりしもの
の如し。

$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{KHCO}_3$ ²⁾ 及びその兩者の含水鹽³⁾ は何れの場合に於いても人工的に故意に
得られたる事なしといふ。

又 de Forcrand⁴⁾ は $5(\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}) + 2\text{KHCO}_3$ を得たりと述べ、その製法並に熱化
學に就きて記載し居れり。

第一章 固相 KHCO_3 , $P(\text{CO}_2)=1(\text{atm})$ 即 CO_2 飽和水に於ける KHCO_3 の溶解度

總序編第一圖の反應容器内に水と KHCO_3 -結晶の過剰量とを入れ、浴温を恒定し、キ
ップの裝置より炭酸ガスを通して容器内の空氣を排除したる後、一分時間約四百回の
速度にて攪拌機を廻轉せしめ、飽和に所要の時間(總序編參照)を経過したる後、第一回
の試料を取り、爾後二十分若くは三十分を隔つる毎に第二第三等々の試料を取りて、そ
の比重、アルカリ數、及び CO_2 含量を測定し、二回以上の分析數字が互に一致するに到
りて止む。(以下の溶解度の測定の操作は殆ど常に上述に準したり)

如是實驗を種々の恒温に於て施行したり。

又 KHCO_3 の代りに K_2CO_3 の細末を使用し、その他は全く同様に操作したる場
合あり。

第一表は實驗數字の收録、第五圖右方の曲線はその圖示なり。

固形重炭酸加里は上の實驗條件の範圍内に在りては未だ毫も炭酸ガスを放出せさ
るに反し ($2\text{KHCO}_3 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ の解離壓⁵⁾ は 1270° に於て猶 198 mm
なり)、その飽和溶液に於ては第一表及びその圖示より知り得るか如く、凡そ 20° 附近
より酸基に比して鹽基基の含量過剰となり、温度の上昇に伴ひて此傾向増大す。又 10°
及び 0° には於ては却つて CO_2 の當量濃度 K_2O の夫れの二倍よりも僅かに大なりき。

Dibbits 氏の $[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]$ -曲線は著者の $[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]$ -曲線と $[\text{CO}_2]$ -曲線との中間の位置を占
む。

1) Ann. Chim. Phys. [6] 13, 366 (1888) 2) Berzelius Lehrbuch, 第三版 4, 404 3) 三水鹽: Rammels-
berg. Berl. Acad. 16 1143 (1883) 五水鹽: Flückiger, Schweiz. Z. Pharm. 6. (1856) 4) C. r. 149. 825,
(1909) 5) Lescoeur, Ann. Chim. Phys. (6). 28.

第一表 CO_2 飽和水に於ける KHCO_3 の溶解度, $P(\text{CO}_2)=1\text{atm}$

實 驗 番 號	溫 度	液 相								液 底 體		
		比 重	CO ₂		K ₂ O		液100gr中KHCO ₃ の瓦數		{½ CO ₂ }	{½ K ₂ O}	{K ₂ O}/ {CO ₂ }	
			常 量	重量%	常 量	重量%	著 者	Dibbit				
1	0°	1.1329	41.94	8.144	20.86	8.67	18.41	—	19.90	10.02	0.5035	
2	10.0	1.1544	49.79	9.492	24.83	10.13	21.53	21.7	—	—	—	
3	20.5	1.1772	58.17	10.88	29.67	11.88	25.23	24.9	—	—	—	
4	30.0	1.2004	66.78	12.24	34.20	13.42	28.52	28.1	—	—	—	
5	40.0	1.2196	75.54	13.62	39.28	15.23	32.24	31.2	—	—	—	
6	50.0	1.2439	82.66	14.62	44.78	16.95	36.04	34.2	—	—	—	
7	60.0	1.2711	91.92	15.92	50.39	18.67	39.68	37.5	—	—	—	
8	70.0	1.3005	99.78	16.87	56.49	20.45	43.37	—	20.41	9.832	0.4817	

備考 KHCO_3 瓦數は Dibbits と同様に K_2O -濃度より算出したり。

第二章 固相氷, $P(\text{CO}_2)=1(\text{atm})$ 即 KHCO_3 水溶液の氷結曲線及び含氷晶點

本章の實驗に著者は熱理分析法を採用したり。而して數十回の比較試験の結果下記の裝置, 操作並に條件を選定したり。〔裝置〕第二圖参照

〔條件〕

反應物質の量: 100 瓦;

浴溫: 毎回を通して一定, 即冷却期には -12° 乃至 -15° , 加温期には氣溫即 $+13^\circ$ 乃至 $+15^\circ$ の間;

攪拌回数: 一分間 450 回

〔操作〕

I) 固結の場合—第二圖 A 中に濃度既知の KHCO_3 -水溶液を入れ, 攪拌しつつ CO_2 を液中に送入して充分に之を飽和せしめたる後, 魔法瓶に食鹽及び氷の寒剤を入れて A の頸部約 3cm の高さに達せしめ, 時々寒剤を攪拌しつつ一分毎に反應系の溫度を, 又十分毎に浴溫を採録す。物質系がその共融點に到達し, 若干時にして大部固結すれば, 攪拌機は廻轉不能となる。全系の固結を終了し, その溫度が -10° 内外となるに及びて冷却實驗を休止す。

II) 融解の場合—次に魔法瓶を去り, A を外氣中に放置して一分間毎に系の溫度を讀む, 系が共融點に達し少しく融液を生するに及びて, 寒暖計及び CO_2 -送尿管を引上げ, 攪拌を再開す, 此際凝固物は軸及び翼に固着したるまゝ運行するを以て, 時々約半

分間廻轉を止め、寒暖計を挿入して系の温度を読む。共融期間の後半に到れば寒暖計及び CO_2 管を液中に挿入し置くも、廻轉及び CO_2 の送入可能となる、終に $+5^\circ$ 乃至 $+10^\circ$ に達するに及びて全操作を終了す。

固結並に融解の経過中靜止點及び爾余の特異點に當りて、往々透明母液の少量（殘餘の總組成に始と影響無からんか爲め）即 1 cc 宛を吸取して定量分析に附したる事あり。

固結及び融解の経過表よりその要點を拾録すれば第二表の如し：

第二表 熱理分析成績表(第三及第四圖参照)

實驗 番 號	初濃度	固 結 の 場 合							融 解 の 場 合			眞 の 氷 結 點
		最大過 冷却點	回歸點	最大過 飽和點	共融點	靜 止 期 間	共 融 濃 度	初濃度對 靜止期間	共融點	屈曲點	共融濃度	
9	7.68	-2.6°	-2.5°	-5.8°	-5.7°	約12分	18.50	6.4	-5.45°	-2.4°	18.40	-2.45°
10	10.75	-10.0	-3.7	-6.0	-5.6	" 16 "	18.80	6.7	-5.35	-3.1	18.45	-3.4
11	14.18	-10.0	-4.6	-5.8	-5.5	" 22 "	18.56	6.4	-5.45	-4.0	18.55	-4.3
12	16.38	-8.7	-5.1	-5.8	-5.5	" 25 "	18.27	6.6	-5.35	-4.6	18.30	-4.85
13	18.48	-7.4	—	—	-5.45	" 28 "	18.48	6.6	-5.35	—	18.50	-5.4

固結期の回歸點と融解期の屈曲點との平均値を以つて該當溶液の眞の氷結點と見做し、之を最右欄に掲げたり。毎回固結の経過中に大小不同の過冷却並に同過飽和の現象を認めしめたり、又初濃度と温度の靜止期間 (Haltestadium—即第三圖 a 乃至 b) との比は、理論の要求するか如く、略一定したり。

成るべく正確なる共融點を求めんか爲め實驗番號 9 乃至 12 の共融濃度の平均値 (= 18.48 瓦當量對 10L) を初濃度とする液を以て第 13 號の實驗を行ひたり。

以上の結果に徴して 18.48 當量濃度及び -5.4° を以て最も眞に近き共融條件と見做さんと欲す。

上表の數字と融點降下の法則との關係を考ふれば $-\text{NaHCO}_3$ の一定規溶液は 18° に於て 64% の電離をなすといふ、今 KHCO_3 も亦之と同様に解離すと推定すれば、その 10.75 瓦當量對 10L の溶液の融點降下度は

$$1.64 \times 1.9 \times 1.075 = 3.35^\circ \quad (i)$$

となる。更に若し温度 1° の低下に伴ふ電離度の増加を約 0.1% なりとし、 $+18^\circ$ より -3° に至る 21° につきて解離度の補正を行へば上記の水溶液の氷結點は

-3.42°

(ii)

となる。(i)及び(ii)の数値は何れも上に得たる實驗數 -3.4° とよく合一す。爾餘の諸濃度につきても亦同様の一致を見るべきは、氷結曲線の走向(右上方に向ひ微に凸)に徴して推想するを得へし。

共融濃度よりも濃厚なる液に於ては溫度-時間の經過稍不規則なりき、第三表はその實驗數字なり又第五圖には就中唯靜止期間の數値のみを記入したり。

第三表 濃厚溶液の熱理分析成績表

實驗番號	初濃度	共融點	共融濃度	共融期間	屈曲點即飽和溫度	第一表より求めたる該常溫度
14	20.00	-5.4°	18.50	約28分	-3.5°	-2.5°
15	22.05	-5.35	18.67	„ 28 „	+2.0	+3.0
16	23.81	-5.35	18.49	„ 26 „	+6.5	+7.5

第三及び第四圖には夫れ夫れ稀薄溶液の氷結一若くは融解經過を、又第五圖には氷結曲線及び共融期間を圖示したり。

第三章 固相 $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$, $P(CO_2) \doteq 0$ 即 $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ の水に於ける溶解度

本章及び次章の實驗に當りては物質系を殆ど氣密的に攪拌して以て外氣よりの CO の浸入を妨けたり。

-11° より些しく以下に於ては $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ は速に x 水鹽の結晶に移行し、その際系の溫度は二分時間以内に-6.3°迄上昇したりき。

實驗成績を第四表及び第六圖に採録す。著者の得たる數値はMeyerhofferの夫れと極めてよく合一し、又溫度-濃度曲線上に反曲點(緒言參照)を發現する事無かりき。

第四表 $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ の純水に於ける溶解度、液相の組成

實驗番號	17	18	19	20	21	22	23	24
溫度	-11°	-5°	±0°	+5°	10	30	50	70
比重	1.533	1.5445	1.546	1.5475	1.549	1.557	1.570	1.590
CO_2 { 當量	112.7	113.9	114.3	115.0	115.5	121.8	126.9	133.6
	%	16.07	16.24	16.26	16.24	16.40	17.22	17.78
K_2O { 當量	112.7	113.8	114.9	115.6	116.3	120.8	126.7	133.9
	%	34.38	34.71	35.00	35.17	35.38	36.53	39.65
K_2CO_3 { 著者	50.45	50.93	56.35	51.60	51.90	53.60	55.73	58.13
	% Mulder	—	—	—	52.15	53.27	54.89	56.99

第四章 $K_2CO_3 \cdot xH_2O$ の水に於ける溶解度、 x の數値、並に二種の兩個相點

長時間系の温度を一定なし置きて飽和濃度を求むる普通の分析的方法は、本系の研究に當りては：

1) 所要温度が -6.7° 乃至 -39.5° (此兩温度は Meyerhoffer の得たる $\times$ 水鹽對二水鹽の遷移點及び $\times$ 水鹽の含水晶點なり) の低温なる事；

2) 系の $\frac{dc}{dt}$ (平均 $[0.35\% \text{K}_2\text{CO}_3]$ 對 1° —Meyerhoffer の温度及び濃度より) が頗る大なる爲め温度を精細に恒定するの要ある事

の爲め、その實施必すしも容易なりとせず。之に反して一定濃度の溶液の水結點を求むる熱理分析的方法は一若し液底體の溶解熱充分大にして且その析出速度充分に速ならは一如上場合に適用すべき良法の一ならん。著者は本章の熱理分析に -20° 以上の温度にありてはその測定に水銀寒暖計を、又冷却に食鹽及び氷を、又水結物の加温に室温を利用し、 -20° 乃至 -40° の實驗にはペンタン寒暖計、エーテル炭酸寒劑及び加温期の熱源に氷水を使用したり。

多數回實驗の平均結果を第五表及び第六圖に掲載す表中の第一屈曲點は $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ につきて飽和したる點、第二屈曲點は $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ につきて同上點、第一靜止點は兩含水鹽の遷移點、第二靜止點は $\times$ 水鹽の含水晶點なり。第七圖は氷結經過の一例なり。

又熱理分析の經過中その靜止期間毎に初期及び末期に於て少量の液を吸取してその定量分析を行ひたり、第六表第一橫行はその平均數値、以下の三行は第六及び第八圖より作圖的に求めたる該當數値なり。

第五表 $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の溶解に關する熱理分析成績表

實驗番號	$[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CO}_3]$	$\text{K}_2\text{CO}_3\%$	比 重	第一屈曲點	第一靜止點	第二屈曲點	第二靜止點	寒劑及びその温度
25	123.5	55.00	1.552	$+23^{\circ}$	-6.3°	$(-15^{\circ}$ 附近に於て全部固結したり)		食鹽及び氷(-21°)
26	115.6	51.60	1.5475		-6.4°	—	—	同 上
27	109.5	49.78	1.526			-9.9°	—	同 上
28	105.5	48.45	1.505			-13.5	—	同 上
29	103.0	47.65	—			-14.9	—	同 上
30	99.68	46.29	1.481			-19.4	-36.0°	CO_2 及びエーテル(-50°)
31	95.10	44.65	1.472			-23.0	-35.5	同 上
32	90.98	43.10	1.459			-25.5	-36.0	同 上

第六表 二種の兩固相點の數値

	二水鹽對 x-水鹽の遷移點			x 水點の含水量點		
	溫 度	濃 度	比 重	溫 度	濃 度	比 重
實 測 値	-6.3°	50.8%	1.544	-35.8°	39.6%	1.4275
溫度-濃度-曲線より	-7.0	50.7%	—	-36.0	39.0%	—
溫度-比重-曲線より	-8.0	—	1.543	—	—	—
比重-濃度-曲線より	—	50.7%	1.544	—	—	—

第六表の諸數値より最も眞に近き値として下記の數値を擧げんと欲す：

〔二水鹽對 x-水鹽の遷移點〕：濃度 -6.3°，液相溫度 K_2CO_3 50.8% 同比重 1544；

〔x 水鹽の含水量點〕：溫度 -36.0° 液相溫度 K_2CO_3 30.6% 同比重 1.4275。

第八圖は濃度-比重-及び溫度-比重-曲線の圖示なり。

顯微鏡下に見たる x-水鹽の結晶は板狀平行六邊形を呈し，斜方若くは一斜系に屬するものの如し，但し預め載物硝子を零度以下に冷し置きたるに拘らず，殆と一〇秒以内に再び溶解し，若くは二水鹽の結晶に變形したりしを以て，その結晶學的測定を行ふ能はさりき。

又同一事情の爲め，分析によりて結晶水の量を求むるを得ず，又長時間外浴をして -50° 附近の一定恒温を保たしむる事困難なりしを以て，熱理分析上の常套の一手段，即靜止期間の測定によりて液底體の組成を求むるの方法を此所に應用する能はさりき。故に著者は下記の考察によりて x の數値を定めん事を試みたり。

第 25 號實驗即 55% K_2CO_3 -水溶液を冷却し行きたる時の經過は下の如し：

室温に於て既に $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ の結晶を析出す，次に次第に -15° 附近に至り，次に急激に -6.3° に上昇す，數分(乃至十數分)此溫度に停りたる後更に再び徐々に冷却せられて -15° 附近に到達す，此前後に於て系は殆と全く固結を終了し，全部氷狀の一大塊に變し，攪拌機の運行は不能となり，試に硝子棒を以て塊を搗碎するも，殆と全く液狀の部分認めしめず。一故に爾時夾雜して殘存する液相の量は恐らくは系の全量の一割以下なるべく，三割若くは夫れ以上たる事は考に入れ難し。此の少し以前の液相中の K_2CO_3 -含量は實測の結果 48-49% なりき。又含水量點以上の溫度に於ける飽和溶液は

39% 以下たる事なし(-15° に於ける飽和濃度は約 48%—第六圖参照).

同様の實驗を三回反覆施行したるに常に殆ど全く同様の經過を現したり.

今もし最後に殘存したる液量を全系の重量の一割若くは二割とし, その K_2CO_3 含量を 40% 若くは 48% として夫れ夫れの場合に該當する純固相の K_2CO_3 含量を求むれば.

	全系の K_2CO_3 含量	殘存液相量	左の K_2CO_3 含量	純固相の K_2CO_3 含量	
(1)	55%	一割	48%	$\therefore$ 55.7%	} 平均 56.8 %
(2)	"	二割	48%	$\therefore$ 56.5%	
(3)	"	一割	40%	$\therefore$ 56.4%	
(4)	"	二割	40%	$\therefore$ 56.8%	

即 (1) 乃至 (4) の個々の場合の固相の K_2CO_3 含量並にその平均値は $K_2CO_3 \cdot 6H_2O$ に關する理論數と極めてよく合一す:

	二水鹽	三水鹽	四水鹽	五水鹽	六水鹽	七水鹽
K_2CO_3 含量の計算値	79.53	71.31	65.72	60.53	56.11	50.38

又若し逆に上の固相を以て $K_2CO_3 \cdot 5H_2O$ なりと假定すれば, 55% 水溶液より出發して系の含水晶點に到達したる時尚二割五分の液量殘存すべく, -15° に於ては猶約四割四分を剩すべし, 如是數字は實驗上の所見と余りに懸絶す. 又此固相の含量は遷移點に於ける液相含量(50.8%)より小なる事なし, 即固相は七水鹽たるを得ず.

如上の考察に基きて著者は $X=6$ なる事を推定せんと欲す.

備考 二水鹽及び六水鹽と外形及び行爲を異にする板狀平行四邊形結晶を低温に於て顯微鏡下に認めた事あり, 又氷結實驗の經過中に -6.3° 及び -5.7° に於て引續き二回靜止點を發現したる一例ありき

第五章 固相 $KHCO_3$ 若くは $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$, 50° , 65° 及び 70° に於ける平衡

總序編第一圖の三頸壺に氷及び過剰の $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ を入れ, ガス誘入管口を鎖さし, 導出口微に開き置きて外氣との交通を僅微に可能ならしめ, 壺を恒温槽中に安置し, 長時間内容物を攪拌したる後, 母液及び液底體を取りて分析に附す, 次にガス導入口を開き, 炭酸ガスを吹込みて, 約 100—200 c.c. の空氣を器外に排除したる後, 再び導入口を鎖さし, 導出口を殆ど全く閉鎖し, 長時間攪拌したる後, 氣液固三相の分析並に固相の驗鏡を行ふ. 次第に同様に反覆して終に氣相中の $CO_2 + H_2O$ が 100% となるに至りて之を實驗列の最終となす.

別に豫め CO_2 と空氣との一定の割合の混合を Bombe 中に壓し入れ置き, 之をして

長時間反應系中を通過せしめたる後その平衡状態を求めたる事あり。

第七表は 50° に於ける實驗結果の收録なり、表中につきて見得るか如く、第33乃至35號の間は氣相及び液相の濃度は漸増又は漸減し、液底體の組成は $[\text{CO}_2]:[\text{K}_2\text{O}]=1$ に恒定す。又第36乃至39號の間に於ては氣相及び液相の濃度恒定し、液底體中の $[\text{CO}_2]:[\text{K}_2\text{O}]$ は1より2に向ひて漸増す。最後に第40乃至47號にありては再び氣液兩相の濃度の漸變と固相組成の恒定 ($[\text{CO}_2]:[\text{K}_2\text{O}]=2$) とを認めしむ。

第七表 氣液各一相、固相一個若くは二箇、 50° に於ける平衡

實驗番號	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	
氣相中のCO ₂ %	0	14	16	18	18	18	18	20	20	22	—	50	60	80	99.5	
相液	比 重	1.570	1.573	1.569	1.564	1.575	1.578	1.560	1.547	1.512	1.494	1.488	1.401	1.352	1.282	1.244
	K ₂ O { % 當 量	38.00	38.11	37.90	37.59	37.43	37.51	37.20	36.83	35.81	31.79	28.82	27.25	23.32	19.54	16.95
		126.7	127.3	126.3	124.8	125.2	125.6	123.2	121.0	115.1	100.8	91.05	81.06	66.94	53.18	44.78
	CO ₂ { % 當 量	17.78	18.15	18.07	18.00	17.90	17.89	17.80	17.89	17.27	15.80	15.00	14.60	14.20	14.10	14.62
126.9		129.8	128.9	128.0	128.1	128.1	126.2	125.8	118.7	107.3	101.5	92.98	87.27	82.17	82.67	
液體底	K ₂ O { % 當 量	51.88	63.33	52.09	50.59	47.31	44.33	44.60	44.66	43.96	45.49	45.63	45.65	45.46	45.55	—
		110.1	134.4	110.6	107.4	100.4	94.11	94.69	94.82	93.34	96.58	96.89	96.92	96.51	96.71	—
	CO ₂ { % 當 量	23.83	29.14	29.97	28.85	28.71	32.64	32.26	33.69	39.88	41.69	39.94	41.00	41.93	41.58	—
		108.3	132.4	136.2	131.1	130.5	148.4	146.7	175.9	181.2	189.5	181.5	186.3	190.6	189.0	—
	K ₂ O { 當量比	0.9834	0.9851	1.220	1.221	1.300	1.578	1.549	1.855	1.941	1.962	1.874	1.923	1.975	1.954	—

第33號は $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ につきて飽和せる場合の一なるか故に、第33乃至35號に於ける液底體は常に此二水鹽なるべく、又第47號は KHCO_3 につきて飽和せる場合の一(第一表對比)なるか故に、第40乃至47號に於ける固相は同しく KHCO_3 たるへし、從つて第36乃至39號は此兩固相の共存したる場合なり。

結晶學的顯微鏡試験は此推定と一致したり。此兩固形物質の鏡下に現はれたる結晶面につきては第五編参照。

第八表は 65° 及び 70° に於ける同上實驗の成績の載録なり。

第八表最下欄につきて見得るか如く、夫れ夫れの實驗番號に於ける液底體の種類は下の如し。

65° に於ける實驗番號	48	49	50-51
70° に於ける實驗番號	52	53-54	55-59
固 相	$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及び KHCO_3		KHCO_3

第八表 氣液各一相, 固相一若くは二個, 65° 及び 70° に於ける平衡

		65°					70°						
實驗番號		48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59
氣相中の CO ₂ %		—	—	—	99.7	0	22	26	50	55	60	80	99.5
比 重		1.590	1.584	1.566	1.286	1.590	1.588	1.575	1.550	1.430	1.315	1.335	1.301
液 相	K ₂ O %	38.99	38.54	37.81	19.52	39.65	39.34	39.02	36.36	29.47	25.99	22.65	20.45
	當 量	131.6	129.6	125.7	53.30	133.9	132.6	130.4	119.7	89.47	72.56	64.19	56.49
	C ₂ O %	19.38	19.04	18.85	16.05	18.48	19.41	19.16	18.44	16.85	16.37	16.18	16.87
	當 量	140.1	137.2	134.2	93.82	133.6	140.1	137.3	129.9	109.5	97.85	98.18	99.78
液底體	K ₂ O %	54.14	51.04	45.56	—	53.48	50.96	47.30	41.27	46.30	45.58	42.11	46.31
	當 量	114.9	108.3	96.74	—	113.5	108.1	100.4	87.61	98.30	96.77	89.40	98.32
	CO ₂ %	26.12	29.03	40.16	—	24.38	28.82	30.49	40.43	41.20	40.89	41.60	44.90
	當 量	118.7	132.0	182.7	—	110.8	131.0	138.6	183.3	187.2	185.9	189.1	204.1
	CO ₂ K ₂ O 當量比	1.033	1.218	1.889	—	0.976	1.209	1.380	2.097	1.905	1.921	2.115	2.076

第六章 固相二個即KHCO₃ 對 K₂CO₃·2H₂O 若くは KHCO₃ 對K₂CO₃·6H₂O の遷移曲線及び二種の三固相點

前章の数値より KHCO₃ 對 K₂CO₃·2H₂O 遷移點に關する數値を求むれば第九表を生ず。

第九表 KHCO₃ 對 K₂CO₃·2H₂O の遷移曲線, 氣液各一相

實驗番號	溫 度	CO ₂ の分壓	液 相 比 重	同 [½K ₂ O]	同 [½CO ₂]
36-39	50°	0.18atm	1.569	125.1	127.5
40	65°	—	1.575	129.6	137.2
53-54	75°	0.24atm	1.582	131.5	138.7

即溫度低き程液相中の[K₂O]:[CO₂] は 1 に接近し, 氣相中の CO₂ の相壓は零に漸近す。50° 以下の遷移點に於ける氣及び液相の組成は, 上表の數字より類推すれば, 中性炭酸カリウムか純水に溶解したる場合の夫れと極めて近似すべきなり。換言すれば KHCO₃ 及 K₂CO₃·2H₂O の遷移曲線は低温に於ては K₂CO₃·2H₂O の純水に於ける溶解度曲線と近邇せる位置を有すへし。Engel¹⁾ が零度に於ける本三成分系の實驗に當りて, CO₂ の甚小なる分壓に到るまで, 常に液底體として KHCO₃ を發見したるは, 上の推想と全く合一す。

同様にして又[KHCO₃ 對 K₂CO₃·6H₂O の遷移曲線]は K₂CO₃·6H₂O の純水に於ける溶

1) 既記

解度曲線極めて近接すべく従つて又

〔三固相 $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$, $K_2CO_3 \cdot 6H_2O$, $KHCO_3$ -點〕に於ける液相は二固相- $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$, $K_2CO_3 \cdot 6H_2O$ -點, $P(CO_2)=0$ の夫れと, 又

〔三固相 $K_2CO_3 \cdot 6H_2O$, 氷, $KHCO_3$ -點〕に於ける液相は二固相 $K_2CO_3 \cdot 6H_2O$, 氷-點, $P(CO_2)=0$ の夫れと同様の組成を有すへし;—第九圖の構成に當りては 如上の考察の結果を採用したり.

第七章 三成分 $K_2O-CO_2-H_2O$ 系統覽

本編に於ては氣液各一相及び固相の存在する 多數平衡系の内, CO_2 の分壓: 零乃至一氣壓, 温度: 系の含氷晶點乃至 70° の範圍内に屬するものを比較的完全に實驗したり, その結果に徴すれば右の範圍内に於て安定の固相をなす化合物は:

$K_2CO_3 \cdot 2H_2O$, $K_2CO_3 \cdot 6H_2O$, $KHCO_3$ 及び氷

なるものの如く, 種々の一半炭酸鹽及び爾余の中性抱水鹽には之に遭遇する能はさき. (上記と異なるべき中性鹽につきては第四章備考参照, 又他の一種の炭酸カリウムにつきては第五編第四章参照)

又六水中性鹽の結晶水の量を熱理分析上の所見に基きて考定したり.

第九圖は本編の實驗成績の總括なり.

備考 $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ は空氣中に於て速に潮解したり.

第二編 三成分 $MgO-CO_2-H_2O$ 系

緒 言

〔物質の種類〕 MgO , CO_2 (及び H_2O) より成立する化合物の種類は甚多し, Gmelin-Krant; Handbuch 第七版, Hoffmann, Lexikon I. (1917) 等に採録せられたる中性炭酸マグネシウム七乃至一〇種, 鹽基性鹽十數種, 抱水酸性炭酸鹽一種, 及び水溶液として知らるる酸性炭酸マグネシウム一種あり.

〔形態〕 之等の中天然に産出する:

菱苦土鹽 $MgCO_3$, 水菱苦土鹽 $4MgO \cdot 3CO_2 \cdot 4H_2O$ 若くは $5MgO \cdot 4CO_2 \cdot 5H_2O$ Lansfordit $4MgO \cdot 3CO_2 \cdot 21H_2O$;

並に人工に係る：



につきては結晶學的測定の記載あり¹⁾、爾余の中性鹽（即一水鹽及び二水鹽）並に鹽基性鹽は殆ど總て實驗室内の製品にして、總て無定形とせらるるものの如し。

²⁾ Fritscheは 中性五水鹽を水若くは NH_3 含有の水と共に煮沸して、又は Rose³⁾ は酸性鹽の水溶液を水浴上に蒸發して、何れも水菱苦土鹽と同様の組成を有する鹽基性炭酸マグネシウムの同心球殻狀、放線狀の結晶性塊（Sphärolith?）を得たりと云へり。

〔組成〕 人工鹽基性鹽の化學的組成に就きては

(i) $5\text{MgO}\cdot 4\text{CO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ （但し $x=5-12$, 就中 5 の場合最多し）

なる報告最多く、

(ii) $4\text{MgO}\cdot 3\text{CO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ （但し $y=4-8$ 就中 4 の場合最多し）

之に次ぎ、酸基と鹽基の割合が此何れにも屬せざる數種の化合物は之を生ずる場合稀なるか如し。

〔單一性〕 上記の諸物質中、天產品並に $\text{MgCO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{MgCO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が單一性固形體として存在する事は疑ふべき餘地無きに似たり、多數の人工鹽基性鹽は Abegg, Haubuch⁴⁾ 並に Johnston⁶⁾ に従へば中性鹽と水酸化マグネシウムの混合物たらざるを保し難く、又 Davis⁵⁾ は所謂鹽基性鹽中に $4\text{MgO}\cdot 3\text{CO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ （若くは $5\text{MgO}\cdot 4\text{CO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）の組成を有するもののみに單一物質としての存在を認め居れり。

〔平衡〕 $\text{MgCO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を固相とする場合の溶解積並に溶液の解離恒數等につきては先人の⁶⁾ 所論少しとせず。三水鹽の水に於ける溶解度は、その實驗施行の條件より考へて、獨り Engel 氏の數值⁷⁾ 正確を庶幾し得べきか如し、然れ共その低温部に於て中性三水鹽對同五水鹽の遷移に関する記載なきは、怪しむべき點なりとす。

此遷移點は $0-10^\circ$ の間⁸⁾、若くは 22° 附近⁹⁾ 等と記載せられ、又三水鹽は容易に鹽

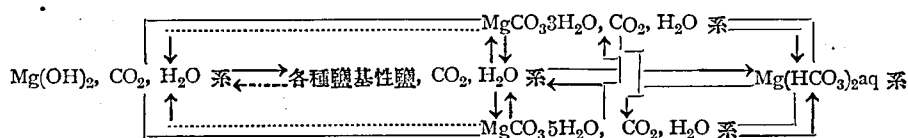
1) Groth; Chem. Kryptallographie II. (1903) 204, 211-213, 216. 2) Pogg. Ann. 37, (1835) 310

3) Pogg. 42 (1837) 366. 4) ibd, 2 (1905), 68. 5) J. Soc. Chem. Ind. 25, 778(1906) 6) Johnston, J. Amer. Chem. Soc. 37 (1915), 2001; Bodländer, Z. Phys. Chem. 35, (1900) 23. etc 7) Ann. Chim. [6] 13, 344 (1883) 8) Fritsche, 上記の 2) 参照 9) Nørgaard Kgl. Danske, Vidensk. Selsk Skv [5], 2 (1850), 54.

基性鹽に移行するの如くなれ共、その逆變化に關する明確なる記載に接せず。唯此最後の反應が甚進行し難きを思はしむる文献¹⁾あり。又 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 對 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の遷移點につきては Johnston の考定²⁾あれ共、爾余の物質の相互的安定關係につきては殆んど文献中に觸目する所なし。

著者は二三の炭酸マグネシウムに就きてその溶解度、結晶形、單一性、遷移點等に關する實測を試みたり。

文献所載移行關係一覽表(破狀矢線は確なる文献に接せざる移行)



第一章 原 料

I) $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 水溶液に Na_2CO_3 9 分, NaHCO_3 1 分の割合の混合溶液(NaHCO_3 を加へたるは鹽基性炭酸マグネシウムの傍生を避くる爲め、又その割合は著者の實驗上最少必要量)を加へ、沈澱物を CO_2 飽和水を以て洗滌するか；又は煅性マグネシアより水酸化マグネシウムを作り之に CO_2 を作用せしめて作りたり、操作中の系の温度 $10-40^\circ$ 。

II) $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ —同上に $0-5^\circ$ の温度に處理して之を作る。此製品を氷室中に放置し、空氣乾燥に付して附着水分を全く蒸發せしめたる後、之を分析して下の數字を得たり。

	CO_2	MgO	H_2O
實驗 數 (%)	24.69	23.19	52.12 (差より)
理論 數 (%)	25.23	23.12	51.65

III) 鹽基性炭酸マグネシウム $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

a) 市販第四版日本藥局方鹽基性炭酸マグネシウム

〔驗鏡〕 甚微細にして且つ大さ略一樣なる矩形を呈し、直交ニコル、平行光に於て第一次以下の白色若くは灰白色を認めしむ。消光位は常に矩形の周邊と平行す、爾餘の形狀例へは無定形若くは顆粒狀のものを認めしめず、即本品は一定の結晶形を呈するも

1) D. R. P. 143564, 144742, 156870

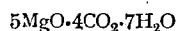
2) 前頁脚註 6)

の如し.

〔分析〕 全く空氣乾燥の状態にありし本品の分析數字は下表の如し.

	第一回	第二回	第三回	第四回	平均
MgO-%	38.71	38.59	38.65	38.66	38.65, 即 191.7 當量對 10Kgr
CO ₂ %	35.54	35.79	35.54	35.59	35.62, 即 161.9 當量對 10Kgr
H ₂ O%(差より)%	25.75	25.62	25.81	25.76	25.73, 即 285.6 當量對 10Kgr

此瓦當量數の比は 47.9:240.48:71.40 となる. 即驗體の組成は



なるものの如し.

b) 北米合衆國藥局方 Magnesia alba, 震災につき合衆國政府より寄贈品

〔驗鏡及び分析〕 極めて微細なる個々の纖維狀のもの, 及び之が不規則に集合して板狀六邊形的全形を呈するものの兩者を主とし, 其間往々顆粒狀物質を存するものの如し, 纖維の消光位はその長軸と一致す, 干涉色は a) と同様. 次に本品の分析數値を記す.

	第一回	第二回	第三回	第四回	平均
MgO %	40.58	40.55	40.80	40.10	40.52, 即 201.0 瓦當量對 10Kgr
CO ₂ %	35.10	35.72	35.89	25.67	35.67, 即 162.1 瓦當量對 10Kgr
H ₂ O(差より)%	24.37	23.83	23.31	23.92	23.80, 即 264.2 瓦當量對 10Kgr

此瓦當量數の比は 50.25:40.53:66.05 となる, 即驗體の組成は



に最も近似す.

c) 同上組成の鹽基性鹽の製造法につきては第五章 II 参照.

本編所載の實驗の原料としては主として上記 a) 及び c) を使用したり.

第二章 固相 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 若くは $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $P(\text{CO}_2)=1 \text{ atm}$ の即

CO₂-飽和水に於ける中性炭酸鹽の溶解度並に兩固相の遷移點

Abegg Handbuch¹⁾ に從へば中性炭酸マグネシウム-水の系は安定平衡の状態に在り得るものなりといふ, 之れ恐くは之を二成分系と見做して $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の溶解度を求めたる先人の研究か, 一義的歸結を得さりし主因ならん. 故に著者は之を三成分系として取扱ひ, 恒壓($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 1$ 氣壓)下に於ける三水鹽及び五水鹽の溶解度を測定したり. 實驗の操作は KHCO_3 の溶解度測定(第一編第一章)と略同様.——第一表及び第二

1) II. 2 (1905) 67

表は夫れ夫れ三水鹽及び五水鹽に關する實驗成績の收録なり、第一圖は之か圖示なり。

0° 附近に於ては三水鹽は速に五水鹽に移行し、又 50-60° の溫度に於ては長時間の間に漸次崩壊して顆粒狀の物質即鹽基性鹽(第五章參照)に移行したり。

又五水鹽は 25° 附近に於ては速に三水鹽に移行したり。

兩表共に液相中の MgO の當量數の二倍は CO₂ の當量數よりも大なりき。

第一圖若くは第三圖上に於て諸曲線の夫れ夫れの交點を求むれば

- 二個の[$\frac{1}{2}$ MgO]—溫度—曲線の交叉點: 83°, [$\frac{1}{2}$ MgO]=7.10 當量
- 二個の[$\frac{1}{2}$ CO₂]—溫度—曲線の交叉點: 8.2°, [$\frac{1}{2}$ CO₂]=13.80 當量
- 二個の比重—溫度—曲線の交叉點: -7.0°, 比重=1.0392

第一表 CO₂ 飽和水に於ける MgCO₃·3H₂O の溶解度 P(CO₂)=1 atm

實驗 番號	溫 度	液 相							液 底 體			
		比 重	CO ₂		MgO		2[$\frac{1}{2}$ MgO] [$\frac{1}{2}$ CO ₂]	MgCO ₃ 瓦數(1L中)		[$\frac{1}{2}$ CO ₂]	[$\frac{1}{2}$ MgO]	[$\frac{1}{2}$ MgO] [$\frac{1}{2}$ CO ₂]
			%	當 量	%	當 量		著 者	Engel			
1	5°	1.0407	3.232	15.27	1.530	7.900	0.265	33.31	35.6(3.5°)	122.0	123.0	1.008
2	10	1.0360	2.736	12.89	1.314	6.750	0.305	28.46	26.6(12°)	115.0	115.0	1.000
3	15	1.0320	2.270	10.92	1.143	5.850	0.390	24.73	22.1(18°)			
4	20	1.0287	2.109	9.839	0.9858	5.030	0.110	21.20	20.0(22°)			
5	25	1.0250	1.839	8.568	0.8654	4.400	0.115	18.68	—			
6	30	1.0210	1.572	7.297	0.7634	3.875	0.227	16.33	15.8			
7	35	1.0170	1.381	6.382	0.6780	3.420	0.229	14.72	—			
8	40	1.0135	1.206	5.554	0.6017	3.025	0.248	13.05	11.8	125.9	131.6	1.031
9	45	1.0097	1.044	4.784	0.5323	2.666	0.274	11.24	—	119.9	121.8	1.017
10	50	1.0050	0.922	4.191	0.4718	2.352	0.256	9.913	9.5	108.9	108.4	0.9858
11	55	1.0008	0.833	3.788	0.4083	2.027	0.133	8.542	—	121.3	124.6	1.028
12	60	0.9980	0.746	3.331	0.3648	1.806	0.155	9.614	—	122.8	124.4	1.014

備考 MgCO₃ 瓦數は Engel と同様に MgO 含量より算出したり(第二表も同様)

第二表 CO₂ 飽和水に於ける MgCO₃·5H₂O の溶解度, P(CO₂)=1atm

實驗 番號	溫 度	液 相							液 底 體		
		比 重	CO ₂		MgO		2($\frac{1}{2}$ MgO)- ($\frac{1}{2}$ CO ₂)	MgCO ₃ 瓦 數 (1L中)	[$\frac{1}{2}$ CO ₂]	[$\frac{1}{2}$ MgO]	[MgO]/ [CO ₂]
			%	當 量	%	當 量					
13	-1.80	1.0411	3.410	15.60	1.526	7.880	0.130	33.22			
14	±0	1.0407	3.219	15.22	1.496	7.722	0.112	32.55	105.3	104.3	0.990
15	+5	1.0395	2.942	13.90	1.423	7.335	0.135	30.92			
16	10	1.0383	2.962	13.99	1.363	7.019	0.240	29.59			
17	15	1.0373	2.744	12.95	1.312	6.750	0.275	28.46	119.0	121.2	1.020
18	20	1.0263	2.606	12.28	1.256	6.458	0.315	27.22			

CO_2 の定量は MgO の夫れに比し精密ならざる虞あり。又比重はその最大値と最小値との差甚小なるか爲め正確なる交叉點を求むる事困難なり。故に著者は $(\frac{1}{2}\text{MgO})$ -曲線の交叉點 8.3° を以て一氣壓下及び氣液各一相の存在に於ける三水鹽對五水鹽の遷移温度と見做し、且つ上記の各濃度及び比重を以て此點に該當する液相の數値と見做せんと欲す。

第三章 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 水溶液の氷結曲線及び含氷晶點

$\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CO_2 及び H_2O より $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 水溶液を生ずる反應は(1)發熱性の變化(後文參照)にして飽和溶液の濃度は温度の低下に伴ひて増大するか故に、此系の温度—濃度圖形は大凡第二圖 I) の如き形を呈すべく、(2) その溶解度曲線は氷結曲線と類似の走向を有すへし。

此(1)及び(2)の事情は該系の熱理分析に當りて一從來普通に經驗せられたる溶解熱負なる場合に比し一若干の異常的現象を示さざる可らず、即

I) 系の總組成が共融濃度より小なれば、最初飽和狀態に在る(第一期)系は、暫時の後不飽和狀態(第二期)に移行し、次て氷結曲線上(第三期)に移行して、終に共融點(第四)期に到達すへし。此點に達したる液をその組成のまゝに冷却すれば(圖上 ES の方向に)、氷に關して過飽和となれ共、 $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ に關しては過飽和とならず、氷の若干量を析出したる後甫めて五水鹽につきても亦過飽和となるべきなり(第五期)。第二圖は上述の經過を温度—時間軸上に圖示せるものなり。

II) 系の總組成が共融濃度より大なれば第一期より直ちに第四若くは第五期に移行すへし。

III) 温度の變化が必ずしも該當平衡濃度に伴はざる時の經過は I) 及び II) より推して之を知るを得へし。第二圖中の點線は如是經過の想像圖なり。

實驗結果を第三及び第四表に採録す。第三表につきて見得るか如く、實驗番號 19 及び 20 共に殆ど同様の經過を示し、且つ何れも -1.8° 附近に於て靜止點を發現したり。又第四表の諸點はその圖示即第三圖左端部につきて見得るか如く、水の氷結點と一義的連續曲線(殆ど一直線)を形成し、五水鹽の溶解度曲線若くはその延長と一致せず。即上表の經過は主として氷結曲線上を動かしたるものの如し。實驗番號 20 に於ける顯

微鏡所見(初期及び末期の外氷の結晶のみを認めたり)も亦推定と諧調す。

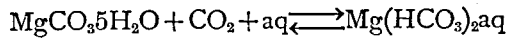
第三表 $\text{MgH}(\text{CO}_3)_2$ 溶液の熱理分析經過表(一分間毎の經過)

實驗番號 13 (共融濃度よりも大なる總濃度)			實驗番號 20 (共融濃度よりも小なる總濃度)		
+0.5°	↓ -1.75°氷析出す	↓	±0°試料(1)	↓ -1.75°	↓ -2.7°試料(4)
±0.0°試料(1)	-1.75°	-2.4°試料(4)	-0.4	此間30分	
-0.8	此間28分		-0.8	-1.8°試料(2)	-3.5°全部免結
-1.2	-1.8°試料(2)	-3.0°全部固結	-1.1	此間10分	
-1.35	此間10分	-1.9°以後は約5	-1.4	-1.85°	-1.9°以後は約5
-1.5	-1.9°	分毎に0.1°宛降	-1.5	此間8分	分毎に0.1°宛降下
-1.6		下し行きたり	-1.6	-1.90°試料(3)	し行きたり
-1.7	-2.1°試料(3)		-1.7		

第四表 氷結曲線濃度(第三表試料濃度)表

試料	實驗番號 19			實驗番號 20		
	(2)	(3)	(4)	(2)	(3)	(4)
溫度	-1.8°	-2.1°	-2.4°	-1.8°	-1.9°	-2.7°
$[\frac{1}{2}\text{MgO}]$	7.975	9.000	11.03	7.881	8.653	12.18

要するに總濃度か共融濃度より大なりし時も、亦小なりし時も、恐らくは



の正逆兩反應の速度か共に小なるか爲め、必ずしも溫度と該當平衡濃度と相伴はすして、短時間の第一乃至第三期の後、共融點上乃至氷結曲線の延長上に移行したるものの如し。

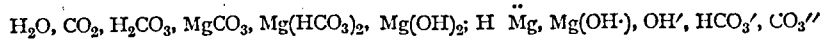
上記の實驗及び第三圖より求めたる五水中性鹽の含水晶點は次の如し；

溫度 = -1.8°. $[\frac{1}{2}\text{MgO}] = 7.880$, $[\frac{1}{2}\text{CO}_2] = 15.60$, 比重 1.0411

第四章 恒溫反應式及び恒容反應式

I) 恒溫反應式

上文所載の平衡時の液相中に溶存する物質は少く共



にして之等の間に下記(1)乃至(5)の關係成立す：

まづ水溶液中の遊離炭酸 ($[\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$) は氣相中の CO_2 の分壓 P に正比例するか故に、

$$[\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = c.P; \quad (1)$$

次に $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3'$ より

$$K_0 [\text{CO}_2] = [\text{H}_2\text{CO}_3], \text{ 及び} \quad (2)$$

$$K' [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{H}^+] [\text{HCO}_3']; \quad (3)$$

$$\therefore \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3']}{[\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{K'K_0}{1+K_0} = K_1; \quad (3')$$

次に $\text{HCO}_3' = \text{H}^+ + \text{CO}_3''$ より

$$K_2 [\text{HCO}_3'] = [\text{H}^+] [\text{CO}_3'']; \quad (4)$$

(1), (3') 及び (4) より

$$[\text{HCO}_3']^2 / [\text{CO}_3''] = \frac{K_1}{K_2} c.P; \quad (4')$$

又 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 若くは $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を固相とするが故に

$$[\text{Mg}^{++}][\text{CO}_3''] = K_3; \quad (5)$$

$$\therefore [\text{Mg}^{++}][\text{HCO}_3']^2 = \frac{K_1 K_3}{K_2} c.P; \quad (5')$$

次に若し CO_2 の分圧稍大ならばその含量極めて小なるへき $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})$, OH' を Mg^{++} 等に対して無視し, 又溶解積頗る小なる MgCO_3 は完全に電離したるものとすれば

$$2[\text{Mg}^{++}] + [\text{H}^+] = 2[\text{CO}_3''] + [\text{HCO}_3'] \text{ 及び} \quad (6)$$

$$([\text{Mg}^{++}] + [\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2]) \times \alpha = [\text{Mg}^{++}] \text{ 但し } \alpha \text{ は重炭酸鹽の該當一濃度及び温度に於ける電離度} \quad (7)$$

以上の一組の聯立方程式 (未知濃度 7 個, 式 7 個) を解けば, 諸物質の定温下に於ける濃度は, 總て $c, P, K_0, \dots, K_3$ 及び α によりて表現せらるるを得べく, 逆にもし n 個の濃度を實測すれば, 之よりして n 個の恒数を算出し得べきなり.

一二の實例を挙げれば下の如し:

CO_2 の一氣壓下に於ては $[\text{H}^+]$ 及び $[\text{CO}_3'']$ は共に $[\text{Mg}^{++}]$ 及び $[\text{HCO}_3']$ に對して極めて小なるへきか故に, (6) を變して

$$2[\text{Mg}^{++}] = [\text{HCO}_3']$$

とするも演算の結果に殆んど影響なかるへし.¹⁾ (5'), (6') 及び (7) より,

$$c.P \frac{K_1 K_3}{4K_2} = [\text{Mg}^{++}]^3 = \alpha^3 [\text{全 MgO}]^3 \quad (8)$$

$$\therefore K_3 = \frac{4K_2 \alpha^3 [\text{全 MgO}]^3}{K_1 c.P}; \quad (8')$$

1) 大宰教授京都大學紀要 V 2 1921(140); Johnston, 既記

所要の既知恒數を第五表に記し、之を使用して(8')及びその他の式によりて求めたる數値を第六表甲に掲載す。

第五表 一氣壓下に於ける既知の平衡數値

温 度	c	$K_1 \times 10^7$	$K_2 \times 10^{11}$	α	[全 MgO]
20°	0.0392	3.24	4.91,	0.688	0.2515
25°	0.0339	3.50	"	0.693	0.2200
30°	0.0297	3.74	"	0.699	0.1938

上表の c は Bohr 及 Bock¹⁾ の實驗數より、又 K_1 は Kendall²⁾ の夫れより、何れも挿間法若くは挿外法によりて求めたるもの、 α は同一等量濃度の MgCl_2 水溶液の電導度より Johnston³⁾ の算出したるもの、又 K_2 は Seyler 及 Llojd⁴⁾ の 25° に於ける恒數をその、20° 及び 30° の場合にも使用したり。[全 MgO] は著者の實驗したる 1L の中のモル數(第一表参照)。

J. Johnston は K_1/K_2 と同意義の値を nr を以て表はし、獨特の計算法によりて nr=5600 を求め、之を各温度を通して恒定なりと假定して、著者の實驗數と殆ど合一する Engel 數値より、種々の温度に於ける K_3 を求めたり、比較の爲め之を第六表甲第三欄に掲載す。

第六表甲 CO_2 の一氣壓下に於ける諸種の平衡數値

温 度	著 者	$K_3 \times 10^4$					全 (CO_2)		
		Johnston	[Mg^{++}]	[$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$]	[CO_3^{--}] $\times 10^4$	[HCO_3^-]	[H^+] $\times 10^7$	計算數	實驗數
20°	0.799	1.21(18°)	0.1730	0.0785	4.62	0.3450	0.367	0.5417	0.4920
25°	0.589	0.95(22°)	0.1525	0.0675	3.85	0.3042	0.388	0.4735	0.4285
30°	0.440	0.59	0.1355	0.0583	3.24	0.2704	0.410	0.4170	0.3649

以上の演繹は主として從來慣行の考察法に據りたるものなれ共、之れに従へば

$$[\text{全 } \text{CO}_2] = 2[\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{--}] + \text{cp} \quad \text{は}$$

$$2[\text{全 MgO}] = 2\{[\text{Mg}^{++}] + [\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2]\} = 2[\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2] + [\text{HCO}_3^-] \quad \text{よりも大}$$

なることを必要とす、併も第一表及び第二表の數字に於て此の關係は全然成立せざりき。第六表甲中の[全 CO_2] の計算數が同實驗數に比して著しく過大なるは之れと同一の事情を別方面より觀察したるに過ぎず。又第一編乃至第四編所載 $\ll \text{CO}_2$ の一氣壓下

1) Wiedemann Ann. 43, 318 (1891)

2) J. anor. Chem. Soc. 38, 1480 1916

3) J. anor. Chem.

Soc. 37, 2001 (1915),

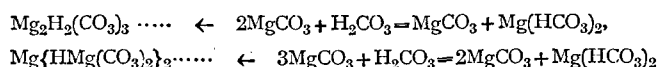
4) J. chem. Soc. III, 138 (1917)

に於て炭酸鹽若くは重炭酸鹽を液底體とする甚だ多數の平衡状態の液相につきても、そのアルカリ當量は殆ど常に CO_2 當量の $\frac{1}{2}$ よりも大なりき。

此實驗上の事實と CO_2 , H_2CO_3 , MgCO_3 , 及び $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ のみの(認め得べき量の)存在を前提としたる結論との如上の不一致は更に一層多量の MgCO_3 の溶存を假定すれば巧に之を除去するを得へし。併も此最後の物質は單鹽としては既記以上の量に存在する能はす即所謂錯化合物 (Komplexe Verbindung) 若くはそのイオンとして存在せざる可らず。

1) 炭酸マグネシウムが種々の重合分子を生じ易き事は Johnston, Davis 諸人の説く所にして種々の鹽基性炭酸マグネシウムの存在並に之等か何れも甚複雑の組成を有する事は此所説とよく協調す。

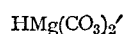
2) 本章の場合に於て最初に考へらるべき錯化合物は



及び之等のイオン

なり。

3) 四成分 $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系に於て一氣壓下の CO_2 -ガス及び $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 若くは $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 又は鹽基性炭酸マグネシウムと接觸する液相の K_2O -濃度が稍大となれば直ちに $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の固相を析出す。故に如是液中には多少共



なるイオン存在すべく従つて又多少共

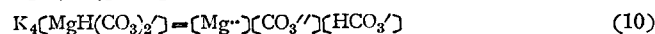


なる分子溶存すへし故に此系の極限の一と見做さるべき三成分 $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系に於ても亦若干量の同一錯化合物並にそのイオンの溶存を認容するを得へし。

(1)乃至(3)に顧みして既記諸物質の外に尙此錯化合物及びそのイオン認め得べき量の存在を假定すれば式(6)は變して



となり、又方程式 $\text{MgH}(\text{CO}_3)_2' = \text{Mg}^{++} + \text{CO}_3'' + \text{HCO}_3'$ より、



となる。(5), (9) 及び(10)を組合すれば

$$(\text{HCO}_3^-) = \sqrt[3]{\frac{2K_1K_3K_4}{K_3+K_4}} \text{CP, etc.}$$

故にもし C, K, K_2 , K_3 , K_4 , 及び α の値を知れば, 一氣壓下に於ける各イオンの濃度を算出するを得へし. 又

$$\begin{aligned} [\text{全MgO}] &= [\text{全Mg}(\text{HCO}_3)_2] + 3[\text{Mg}\{\text{HMg}(\text{CO}_3)_2\}_2] \\ &\quad - \frac{1}{2}[\text{全HCO}_3\text{基}] + \frac{1}{2}[\text{全HMg}(\text{CO}_3)_2\text{基}] \\ [\text{全CO}_2] &= [\text{全HCO}_3\text{基}] + 2[\text{全HMg}(\text{CO}_3)_2\text{基}] + \text{cp} \end{aligned}$$

なるを以て, $[\text{全MgO}]$ と $[\text{全CO}_2]$ との定量値より式中の兩基の全量を求むるを得べく, 更に $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ と $\text{Mg}\{\text{HMg}(\text{CO}_3)_2\}_2$ との各の電離度を知れば, その電離せざる部分の濃度及びイオン類濃度並に二個の恒数を求むるを得べきなり. 實地演等の結果を乙表に示す:

$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 及び $\text{Mg}\{\text{HMg}(\text{CO}_3)_2\}_2$ の電離度は共に同一イオン濃度の MgCl_2 溶液の夫れに等しと見做し, 後者を表中の α 欄に掲載したり.

第六表乙 CO_2 の一氣壓下に於ける諸種の平衡數値(改算)

温 度	[全MgO]	[全CO ₂]	[全HCO ₃ 基]	[全HMg (CO ₃) ₂ 基]	α	[Mg ⁺⁺]	[HCO ₃ ⁻]	[HMg (CO ₃) ₂ ⁻]	$K_3 \times 10^4$	$K_4 \times 10^4$
20°	0.2515	0.4920	0.3524	0.0502	0.697	0.1403	0.2456	0.0350	0.327	2.30
25°	0.2200	0.4285	0.3038	0.0454	0.703	0.1227	0.2136	0.0319	0.232	1.55
30°	0.1938	0.3649	0.2304	0.0524	0.715	0.1011	0.1647	0.0375	0.121	0.533

著者は第六表甲の數値よりも寧ろ乙該當數値を以て眞に近しと見做さんと欲す. 之か驗證につきては第三編第三章参照.

II) 恒容反應式及び反應熱

第一表及び第二表の $[\text{全MgO}]$ 即 $= [\text{MgCO}_3] + [\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2] + 3[\text{Mg}\{\text{HMg}(\text{CO}_3)_2\}_2] + [\text{Mg}^{++}] + [\text{MgOH}^+] + [\text{Mg}(\text{OH})_2]$ は定温及び定壓下に於ては一定數値を有するか故に, 之を該當液相の平衡恒數の一種と見做し, 三水鹽を液底體とする一氣壓下の場合(第一表につきて, 式

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad (11)$$

を適用すれば, 第七表所載の結果を生ず. 表中の K は $[\text{全MgO}]$, の Q は毎 5° 間の反應熱を一定なりと假定して, まづ(11)の積分式 $\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ を求め, 次に毎 5° の前後の T 及び實驗上の K を此式に適用して, 毎區間につきて求めたる數値なり. 此の如き Q が總て互に略同値なるを見たる後, その平均値 4911 cal, を以て最も眞に近き反應熱と

見做し、之と K の實驗數とより式 $\ln K = \frac{Q}{RT} + C$ によりて各温度に該當する C を算出し、更に C の總平均値 9.122 と $Q = 4911 \text{ cal}$ とを同一積分式に該當して各温度に對する K の計算値を求めたり、如是計算値と實驗數との合一は極めて良好なりと云ふを得へし。

第七表 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の溶解度に關する恒容反應式の計算

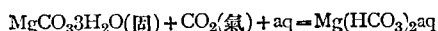
T	278	283	288	293	298	303	308	313	318	323	328	333°		
K {	實驗數	0.790	0.675	0.585	0.503	0.440	0.388	0.342	0.303	0.267	0.235	0.203	0.181	瓦當量 1L
	計算數	0.801	0.684	0.588	0.508	0.440	0.384	0.336	0.296	0.261	0.232	0.206	0.184	瓦當量 1L
	Q	-4952	-4658	-5099	-4675	-4590	-4663	-4737	-5028	-5147	-5328	-5155		

Q / 總平均値 = -4911 cal.

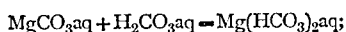
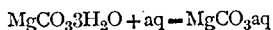
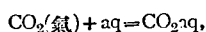
C	-9.136	-9.135	-9.127	-9.131	-9.123	-9.113	-9.102	-9.101	-9.112	-9.108	-9.139	-9.142	
---	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--

C / 總平均値 = -9.122

Q は方程式



によりて現はさるる綜合的變化(但し恒容下)の熱効果なり、換言すれば



及び多數のイオンの離合の反應によりて、合計一モルの Mg 溶液を恒容下に生ずる場合に發生する實熱量なり(精密に論ずれば Mg 一モル中に少量の $\text{Mg}\{\text{HMg}(\text{CO}_3)_2\}_2$ 及びその陰イオン等をも包含す)。

五水鹽の溶解度につきて同様の考察を施せば、 $+5^\circ$ に於ては、

$C = 0.591$, $K_1 = 2.49 \times 10^{-7}$, $\alpha = 0.683$, $K_2 = 4.91 \times 10^{-11}$ (K_2 丈は 25° の値)¹⁾ 及び次の二

實驗數：

$[\text{MgO}] = 0.367$, $[\text{CO}_2] = 0.713$ (第三圖に基きて少しく補正したり)より、

$$K_3 = [\text{Mg}^{++}][\text{CO}_3^{--}] = 0.747 \times 10^{-4}, \quad K_4 = \frac{[\text{Mg}^{++}][\text{CO}_3^{--}][\text{HCO}_3^-]}{[\text{HMg}(\text{CO}_3)_2]} = 4.65 \times 10^{-4}.$$

又恒容反應式による計算値は第八表の如し：

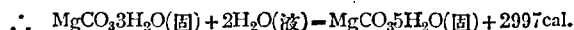
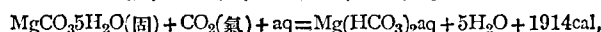
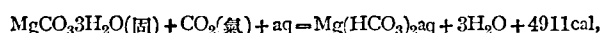
第八表 $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の溶解度に關する恒容反應式の計算

Q の平均値 = -1914 cal. C = 2.878

T	271	273	278	283	288	293°		
K {	實驗數	0.795	0.772	0.734	0.702	0.675	0.646	瓦當量/1L
	計算數	0.787	0.772	0.733	0.703	0.689	0.642	瓦當量/1L

1) 之等の恒數の出所につきては 173頁脚註 11) 及 174頁脚註 1) 乃至 3) 參照

此兩種の反應熱より三水鹽→五水鹽の水化熱を計算するを得へし、即



備考 本章に於ける液相濃度は特に 1L 中のモル数若くは瓦當量數を以て表現したり。

第五章 $\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の分解 Sphärolith の形成

I) 空氣中に於ける分解

三水鹽を室温に貯藏すれば次第にその光澤を減して遂に外形を保持せるまゝ内部の組織を小顆粒の集合に變ず、(顯微鏡寫眞圖(10)及び(11)又その結晶光學的所見も總て不鮮明、不得要領となる。下記は夏期三ヶ月間室温に貯藏して、上述の變化をなせる物質の分析數字なり。

$[\text{MgO}]:[\text{CO}_2] = 132.4:124.8$ 瓦當量對 10Kgr. (四回平均)

$132.4 - 124.8 = 7.4$ 瓦當量の相違は分析誤差と見做すには余りに過大なり；即三水炭酸マグネシウムの一部は確かに多少の CO_2 を放失したるものの如し。

II) CO_2 飽和水中に於ける分解

三水鹽を水中に入れ、之に一氣壓下の CO_2 を通しつゝ攪拌したるに 60° に於ては約 6 時間、(45° に於ては數日) の間に次第に上記と同様の外觀若くは微細なる個々の無定形顆粒に變化したり。その分析數字は下の如し

	濾別液底體		母液			濾別液底體		母液	
	%	當量	%	當量		%	當量	%	當量
60° $\left\{ \begin{array}{l} \text{MgO} \\ \text{CO}_2 \\ \text{H}_2\text{O}(\text{差より}) \end{array} \right.$	9.07	44.68	0.27	1.338	50° $\left\{ \begin{array}{l} \text{MgO} \\ \text{CO}_2 \\ \text{H}_2\text{O}(\text{差より}) \end{array} \right.$	7.96	39.16	0.25	1.735
	8.14	37.02	0.55	2.528		5.48	33.96	0.73	3.309
	82.79	—	99.18	—		86.57	—	98.92	—

60° の母液の比重. 0.99575; 50° の母液の比重. 1.0037°

以上の如き分析數字にありては、夾雜母液の多少に係らず、濾別したるまゝの液底體中の純固相の $[\text{MgO}]:[\text{CO}_2]$ は濾別したる液底體自己に於ける同様の比、即

$$44.68:37.02=5.00:414 \div 5:4, \text{ 及び } 39.16:33.96=5.00; 4.33 \div 5:4$$

、即 5:4 に極めて近似せざる可らず、若し此當量比を認容すれば、例へば 60° の場合につきては

$$x+y = \frac{82.79}{100.00}, \quad \frac{44.68-1.338y}{37.02-2.528y} = \frac{5}{4}$$

$$\text{但し } x = \frac{\text{純固相に属する化合水量}}{\text{濾別液底體量}} \quad y = \frac{\text{夾雜母液中の水量}}{\text{濾別液底體量}} \text{ 及び}$$

$$(\text{濾別液底體量}) - (\text{純固相量}) + (\text{夾雜母液量})$$

より容易に x 及び y を求め得べく、此兩値より翻て又純固相の組成を算出し得へし。
運算の結果を記載すれば：

	夾雜水	化合水	純 固 相			左の三者の比
			$[\frac{1}{2}\text{MgO}]$	$[\frac{1}{2}\text{CO}_2]$	$[\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}]$	
60° の場合	77.11%	5.63%	43.66	35.08	63.51	50.00:40.18:71.60
50° の場合	81.64%	4.93%	37.77	31.25	54.81	50.00:41.37:72.55

即純固相の組成は何れも $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ なるものの如し

III) 五水鹽の分解; Sphärolith の形成

$\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の顯微鏡的結晶を K_2CO_3 と少量の KHCO_3 との混合溶液と共に水浴上に加熱したるに、個々の結晶は速かに合衆國藥局方 *Magnetia alba* (第一章)と同様の外觀となり爾後小時間の内に球形若くは隋圓體に變形し、且つ極めて緻密整然たる放線狀紋理を發現したり、(顯微鏡寫眞 12) 之を直交ニコル下に驗鏡すれば、球體は何れも低次の白色若くは灰白色を呈し、且つニコルの偏光方向と一致する十字形黑條を認めしむ(顯微鏡寫眞 13及14. 鏡臺を廻轉せしむるも黑十字の位置は變化せず。

上記並に爾余の種々の所見より考ふれば此球體は所見 *Sphärolith* なるものの如し。

實驗數字の二例は下記の如し：

原料(二同共): K_2CO_3 14gr, KHCO_3 5gr, 水 250c.c, $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 20gr; 温度 60—65°

Sphärolith を生したる時期に於ける組成

實 驗 番 號 21						實 驗 番 號 22					
	母 液	濾別液底體	濾別液底體中		純固相の當量比	母 液	濾別液底體	濾別液底體中		純固相の當量比	
			夾雜母液所屬	純固相所屬				夾雜母液所屬	純固相所屬		
$[\frac{1}{2}\text{CO}_2]$	15.69	10.46	12.6	92.0	3.979	18.19	93.00	12.97	80.03	4.145	
$[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]$	10.42	8.07	8.07	0.000	0.000	15.43	11.00	11.00	0.000	0.000	
$[\frac{1}{2}\text{MgO}]$	3.27	118.2	2.6	115.6	5.000	2.00	98.09	1.43	96.44	5.000	

純固相には K_2O を含まざるものと假定して、母液及び濾別液底體の分析數字より、爾余の三欄の數字を算出したり、右の假定が真に近かるへきは次の事實によりて推想

するを得へし:

21 號に於ける濾別液底體を KCl の 0.5 % 溶液を以て四回手早く洗滌し、驗鏡したるに、殆ど毫も Sphärolith の構造を變せざりき。次に之を分析したるに

$$[\frac{1}{2}\text{CO}_2]=97.03, [\frac{1}{2}\text{MgO}]=121.7, [\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]=1.0, [\text{HCl}]=0.7,$$

$$\therefore [\frac{1}{2}\text{CO}_2]:[\frac{1}{2}\text{MgO}]\div 4.007:5.000,$$

即此分析數字も亦、上記の考定數字と同様に、純固相は $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ なる事を推定せしむ。此 Sphärolith をその母液と共に一ケ年間密閉して放置したるに、毫もその顯微鏡的所見を變せざりき、又兩者の混合を溫浴上に次第に蒸發したるに、液相がある一定濃度に達したる後、球體は漸次 $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の斜方系結晶に變化したり、而して此變化の行はれし期間は、液相濃度は殆ど常に一定なりき(即 Sphärolith は一定の單一物質として此平衡推移に關與したるものの如し)。

要するに本球體は(1)一定の結晶性組織を有し、(2)一定の化學的組成を有し(少く共 $[\text{CO}_2]:[\text{MgO}]$ に於て)、(3)四成分 $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系の平衡推移に當りて單一物質の固相と同様の行爲を呈したり。故に著者は之を以て一種の單一物質と見做さんと欲す。而して含水量 x は本章 II, 第一章及び後章に鑑みれば恐らくは七分子ならん、

本研究中の種々の場合に $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ よりも同様の Sphärolith を生したる事あり。Fritsche 及び Rose の得たる物體(諸言參照)は之と同一形狀のものなるべき歟。

第六章 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ との相遷移並にその分解壓

〔裝置〕 内容約 50cc の硬質硝子管(第四圖 Q)内に水銀壓力計(同圖 P)及び $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 5 gr と $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 飽和溶液の 10cc とを入れ、管端 b を引延はし、その細口より別の細管を液内に挿入し置き、之より CO_2 ガスを送りて Q 内の空氣を排除したる後、手早く細管を引出して b を融閉す。如是裝置の多數を製作す。

I) 實驗番號 23.

上述の裝置二個(甲及び乙)を浴中に併置し、浴溫を次第に上昇せしめ行きて夕刻に到りて消火す。次日再び同様に處理し、前日より少しく高き溫度に達せしめ、日々此の如く反覆して三水中性鹽の變化か外觀及び當日の溫度-壓力曲線の形(最後は純水蒸氣壓曲線と殆んど並行するに至る)より考へて、全く終了するを以て限度としたり。右の經過を第五圖に示す、爾後甲管を開口し急速に濾過分析す。

液底體の顯微鏡所見は第五章 II)の產物と異ならず。

$$\text{母液の} [\frac{1}{2}\text{MgO}] = 1.86, \text{濾別液底體の} [\frac{1}{2}\text{MgO}] = 74.70, \text{同} [\frac{1}{2}\text{CO}_2] = 60.32, \text{同} \frac{[\text{MgO}]}{[\text{CO}_2]} = \frac{5.000}{4.052}$$

固形につきて見得るか如く、分解は 65° 附近及約 1.3 氣壓下に於て旺盛となり、90° 附近及び約 4.2 氣壓に於て殆ど完了したり、併も下記 II) 及び III) に於ける温度對平衡到達の時間より考へて、90° に於ては數時間以内に平衡に到達すべく、從つて 4.2 氣壓及び 90° なる一組の數値は平衡條件の一定に密邇するものと見做すを得へし。

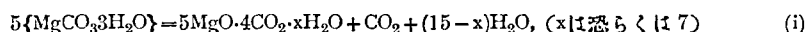
又分解の盛に行はれたる温度-壓力領域は殆ど一個の曲線と見做し得べき比較的狭き曲帶をなす。眞の遷移温度-壓力曲線は此曲帶の少しく左方に位するならん。

II) 實驗番號 24

次に乙管を稍低き一定の温度に放置して、内壓の降下速度殆どと零となりたる後、更に第二の低温に放置し、此温度に於て一定の壓に達したる後、更に第三の低温に移行し、此の如く反覆して下の數字を得たり：

温 度	64°	60°	50°	40°	25°
處理期間	5	7	15	20	100日
最後の壓	2.74	2.60	2.05	2.73	1.73氣壓

之等の諸點を連ぬる曲線は第五圖の曲帶の少しく左方の位置を占む。即方程式



の反應は上述の曲線を遷移の平衡値として可逆的に行はるるものならん。

III) 實驗番號 25-29

同様の裝置一個宛を 80°, 70° 等の恒温槽内に放置し、その内壓の日々の變化を記録し、長日子の後夫れ夫れ略一定の壓力を認め得たる後、速に之を冷却し、開口し、内容物を試験したり、第九表に之か結果を掲載す。

第九表 三水鹽對抱水四五碳酸マグネシウムの遷移温度-壓力表

實驗番號	温 度	所理期間	壓 力	濾別液底體		母 液		
				$[\frac{1}{2}\text{CO}_2]$	$[\frac{1}{2}\text{MgO}]$	$[\frac{1}{2}\text{CO}_2]$	$[\frac{1}{2}\text{MgO}]$	比 重
25	80°	4日	3.40氣壓	65.12	81.68	—	3.42	—
26	70°	7"	3.07 "	—	—	—	3.40	—
27	60°	10"	2.50 "	—	—	4.90	3.37	1.0141
28	50°	15"	2.00 "	55.08	66.00	—	3.53	—
29	40°	20"	1.70 "	73.79	86.95	4.00	—	1.0153

80° に於ける液底體の組成は $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ に適合す、50° 及び 40° の液底體は此鹽基性鹽と中性鹽との混合物なりと解釋するを得へし。但し此場合に於ては鹽基性鹽のみならず、その中性鹽につきても亦その含水量分析數字のみより決定する能はす。一顯微鏡下に於ては無定形物質の傍らに小數の三水鹽の針狀結晶を認めたり。

今方程式 (i) の反應に Clausius-Clapeyron の式 $\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T \cdot dv.}$ を適用し、且つ固相に關する容積の變化を度外視し、及び Q を上記の實驗範圍内に於て一定なりと假定すれば $\ln P = \frac{-Q}{RT} + C$ となる。

之に 90°-4.20 氣壓、及び 25°-1.23 氣壓の二組の値を充當して、

$$Q = +4080 \text{ cal}, C = 7.098$$

を求め、此兩者を基礎として爾余の溫度に於ける平衡値を算出し、之を II) 及び III) の實驗數若くはその平均値と對比すれば第十表を生ず：

第十表 三水鹽對抱水四五炭酸マグネシウムの遷移溫度—壓力表 二

溫度	15°	20	25	30	40	50	60	64	70	80	90
計算值	0.962	1.090	1.225	1.370	1.700	2.085	2.520	2.718	3.02	3.57	4.20
實驗算	—	—	1.23 氣壓	—	1.715	2.025	2.55	2.74	3.07	3.40	4.20

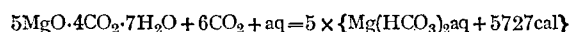
即 (i) は吸熱性の變化にして、Q は鹽基性鹽水及び CO_2 ガスより $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を生ずる場合に發生する熱量なり、即、



之と第四章に於て得たる



とより、



を生ず。

第十表につきては見得るるか如く、三水鹽對抱水四五炭酸マグネシウムの CO_2 の一氣壓下に於ける遷移點は 15° 附近に存在し、爾時の $[\frac{1}{2}\text{MgO}] = \text{約} 5.85$ 瓦當量對 10L なるものの如く、此溫度以上に在りては三水鹽は常に鹽基性鹽に對して (CO_2 の一氣壓下に於て) 不安定の狀態にあるものの如し。一第六圖 I 及び II は夫れ夫れ平衡壓—溫度曲線、及び平衡濃度—溫度曲線なり。

備考 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と水との混合に 50° 以下に於て一氣壓の CO_2 を通すれば實驗上純粹の $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を生ず(第一章參照), 之れ恐らくは Ortwald 氏の階段反應の一例として, まづ比較的不安定の物質を生じたるなるべき歟.

第七章 CO_2 飽和水に於ける $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の溶解度,

$P(\text{CO}_2)=1\text{atm}$, 恒容反應式

實驗成績を第十一表及び第八圖に掲載す. 零度の場合に八七晝夜, 25° 場合には三晝夜處理(中性鹽の溶解度實測の際と同様)を繼續し, 何れも猶液相濃度漸増の傾向ある間に中止したり, 故に此兩場合の數値は共に充分平衡狀態に達し居らざるものならん. 純固相の組成は第五章と同様にして算出した.

第十一表 CO_2 飽和水に於ける $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の溶解度, $P(\text{CO}_2)=1\text{atm}$

實驗 番號	温 度	液 相				濾 取 染 底 體		濾取液底體中の純固相所屬			純固相中の當量比 $(\frac{1}{2}\text{MgO}):(\frac{1}{2}\text{CO}_2):(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$
		比 重	$(\frac{1}{2}\text{CO}_2)$	$(\frac{1}{2}\text{MgO})$ 實驗値計算値		$(\frac{1}{2}\text{CO}_2)$	$(\frac{1}{2}\text{MgO})$	$(\frac{1}{2}\text{MgO})$	$(\frac{1}{2}\text{CO}_2)$	$(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$	
30	0°	1.0340	11.55	5.988	10.57	50.06	57.19	53.0	42.0	75.0	50.0 : 39.6 : 78.0
31	15	—	—	—	5.85	—	—	—	—	—	—
32	25	1.0200	—	3.210	4.05	—	—	—	—	—	—
33	35	1.0139	5.000	2.664	2.88	—	—	—	—	—	—
34	45	1.0077	—	2.086	2.03	45.52	55.30	—	—	—	—
35	50	1.0037	3.309	1.763	1.78	33.96	39.16	37.8	31.3	54.8	50.0 : 40.2 : 71.6
36	55	0.9995	3.000	1.560	1.54	—	—	—	—	—	—
37	60	0.9955	2.528	1.330	1.33	37.02	44.68	43.7	35.1	54.8	50.0 : 41.4 : 72.6
38	70	—	—	1.150	1.11	—	—	—	—	—	—
39	80	—	—	0.940	0.928	—	—	—	—	—	—

〔恒容反應式〕

〔全 $\frac{1}{2}\text{MgO}$ 〕濃度を以て平衡狀態を表現すべき恒數と見做し, $\ln K = \frac{-Q}{RT} + C$ を用ひて $T=60^\circ+273^\circ$ $K=1.33$ (第十一表) 及び $T=15^\circ+273^\circ$, $K=5.85$ (一氣壓下に於ける三水鹽對鹽基性鹽遷移の平衡數値) の二組の値より

$$Q = -6267 \text{ cal}, \quad C = -9.195$$

を求め, 更に之に本つきて爾余の諸温度に於ける $(\frac{1}{2}\text{MgO})$ を算出すれば, 第十一表液相の該當濃度の算出數となる. 未だ平衡に達し居らざるべき 25° の以下の場合を除き, 右の計算値と實驗數との合一は頗る良好なりと云ふを得へし.

Q は固形鹽基性鹽，氣狀 CO_2 及び水より合計一モルの Mg を含有する飽和水溶液を恒容下に生する場合の實熱量にして，恒壓下の同様熱量は例へば 50° に於ては $-(6267 - \frac{R \times 323 \times 6}{5}) \div -5492 \text{ cal}$ となる．液相中の $[\frac{1}{2}\text{CO}_2]$ は殆んど $[\frac{1}{2}\text{MgO}]$ の二倍なるを以て，MgO は主として $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ となり居るものと見做すを得べく，従つて上記の -5492 cal は前章末尾に於て得たる -5727 cal と同様の意義を有する數値なり．此兩數値の合一は關係事情の複雑なるに顧みて，尙満足し得べき程度なるに庶幾し．

第八章 三成分 $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系綜覽

本編に於ては氣液各一相及び固相 ($\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 若くは $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) の存在によりて定めらるる不變系及び一變系平衡の内， CO_2 の分壓 1.0-4.2 氣壓，溫度：含水晶點乃至 80° 範圍内に屬する部分を比較的完全に實驗したり．又別に $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の組成を有する物質が單一物質として存在する事を，その性狀及び行爲によりて驗證せん事を試みたり．其際此鹽の Sphärolith に遭遇したり．

又實驗數を基礎として液相中に於ける $\text{HMg}(\text{CO}_3)_2'$ の存在を推定し，且つ

溶解積 $[\text{Mg}^{++}][\text{CO}_3^{--}] = 0.232 \times 10^{-4}$, (25° , 固相 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),

同 $[\text{Mg}^{++}][\text{CO}_3^{--}] = 0.747 \times 10^{-4}$, (5° , 固相 $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

$\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CO_2 ガス及び水より MgO 一モルを含む溶液を恒容下に生する時の反應熱 = 1914 cal,

$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, CO_2 ガス及び水より MgO 一モルを含む溶液を恒容下に生する時の反應熱 = 4911 cal,

$5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CO_2 ガス及び水より同上の反應熱 = 6267 cal,

$\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及び水より $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を生する時の水化熱 = 2997 cal.

を算出し，又爾餘の二三の平衡恒數を算出したり．

如上の實驗範圍内に於ては一水一，二水一，四水中性性，若くは一水酸性鹽の固相に遭遇する能はさりき．

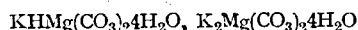
第八圖は本編の平衡關係の總括なり，

第三編 四成分 $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系

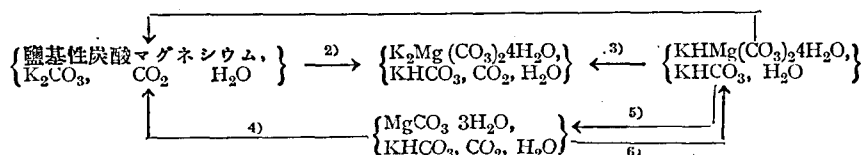
緒 言

本四成分系に屬する化合物にして，炭酸ガスの一氣壓下に於て諸含水晶點乃至諸沸點の範圍内の平衡に際して，固相として發現するものは

H_2O , KHCO_3 , $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 各種の鹽基性炭酸マグネシウム及び



なるものの如し。此數者の相互的變化につきては夫れ夫れ特定の條件下に於て下記の移行の可能なるを知らしむる報文あり：



若し鹽基性炭酸マグネシウムを除外して考ふれば、 CO_2 -ガスの一氣壓下に於て、氣液各一相を有する不變系並に一變系として、安定の平衡をなすものは

I) 不變系、固相三種

- | | |
|--|---|
| 1) 氷, $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及び酸性復鹽 | 2) $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 及び酸性復鹽 |
| 3) KHCO_3 , 酸性復鹽及び中性復鹽 | 4) 氷, KHCO_3 及び酸性復鹽 |

II) 一變系、固相二種

- | | |
|--|---|
| 1) $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及び酸性復鹽 | 2) $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 及び酸性復鹽 |
| 3) KHCO_3 及び酸性復鹽 | 4) KHCO_3 及び中性復鹽 |
| 5) 酸性復鹽及び中性復鹽 | 6) $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |
| 7)–9) 氷と $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 又は KHCO_3 若くは酸性復鹽と | |

なるものの如し。

固相一個 ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 若くは酸性復鹽) を、及び同時に此兩者を有する四成分系平衡の一小部分につきては、Auerbach,⁶⁾ Buchner,⁷⁾ Nanty⁸⁾ 諸人の報告あり。爾余の諸系の平衡乃至他の理論化學的事情に到りては、未だ先人の研究を経るに似たり。著者は文献に記載なき兩種復鹽の製造法の若干、並に上記 I) 及び II) の諸系の平衡を實驗したり。而して分析數字の照合には殊に $[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}] + [\frac{1}{2}\text{MgO}] = [\text{總アルカリ數}]$ となるべき事に留意し、又液底體の物質の鑑定には毎回結晶學的顯微鏡試驗を併用したり。

第一章 $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の製造

まづ文献の所載の種々の製法(Gmelin, Hanebuth, 第七版, II. 2. 49–490 (1909) 及びその他)を試したる後、下記の三四の方法を實驗したり、その結果を第一表に採録す。

1) D. R. P. 135329; 151354; 188504 及びその他 2) Deville, Ann Chim Phys (3) 33 3) v. Knorre Z. anorg. chem. 34 4) 1) と同一文献 5) Auerbach Nanty. 後述 6) Z. elek. Chem. 10 161 (1904) 7) 同誌 14 63 (1903) 8) C. r. 151 1532 (1910) C. r. 152 605, Ann Chim. Phys. (8) 27. 5. (1912) Ann Chim. Phys. (8) 28 77 (1912).

即表中所載原料及ひ水を表記の温度及び壓力下に處理して、固相欄所掲の物變を獲得したり。

第一表 種々の各條件下に於ける四成分系平衡數値

實驗 番 號	原 料	温 度	氣 相 CO ₂ 分 壓	液 相			固 相	
				($\frac{1}{2}$ K ₂ O)	($\frac{1}{2}$ MgO)	($\frac{1}{2}$ CO ₂) 比 重		
1	K ₂ CO ₃ , MgCO ₃ ·3H ₂ O	室 温	殆 零	15.5	微 量	15.4	—	K ₂ Mg(CO ₃) ₂ ·4H ₂ O
2	KHCO ₃ (少量), K ₂ CO ₃ , MgCO ₃ ·5H ₂ O	60-70°	同 上	27.4	0.15	31.0	—	同 上
3	K ₂ CO ₃ ·5MgO·4CO ₂ ·7H ₂ O	60-70°	同 上	65.3	極 微	65.3	1.3347	同 上 及 ひ 鹽基性炭酸マグネシウム
4	KHCO ₃ , 酸性複鹽	70°	1 氣壓	42.0	0.30	73.3	—	K ₂ Mg(CO ₃) ₂ ·4H ₂ O
5	KHCO ₃ , MgCO ₃ ·3H ₂ O	室 温	1 氣壓	18.4	0.17	34.6	1.097	KHMg(CO ₃) ₂ ·4H ₂ O
6	K ₂ Mg(CO ₃) ₂ ·4H ₂ O, CO ₂	30°	同 上	22.2	0.15	43.2	1.1150	同 上
7	KHCO ₃ , 5MgO·4CO ₂ · 7H ₂ O	62-65°	同 上	13.0	0.12	20.5	1.0748	同 上 及 ひ 鹽基性炭酸マグネシウム
8	KHCO ₃ , KHMg(CO ₃) ₂ 4H ₂ O	50°	同 上	45.0	微 量	83.0	1.244	KHMg(CO ₃) ₂ ·4H ₂ O

備考 番號 3 及び 7 に於ては少量の無定形物質を傍生したり、恐らくは鹽基性大なる炭酸マグネシウムならん。番號 2 につきては第二編第五章参照。

液相並に濾取したるまゝ液底體の分析數字より純固相の組成を求めたる演算の二實例を次に掲載す：

實驗番號 2	($\frac{1}{2}$ CO ₂)	($\frac{1}{2}$ K ₂ O)	($\frac{1}{2}$ MgO)	アルカリ數
1) 濾別液底體	119.3	61.5	57.2	119.0
2) 母 液	31.0	27.4	0.15	27.4
3) 濾別液底體中の純 固相に屬する部分	114.4	57.2	57.2	114.4
4) 同上中の夾雜母液 に屬する部分	4.9	4.3	—	4.6

母液中の MgO は甚微量なるを以て、1) 中の MgO の全部を純固相に屬するものと見做し、且つ純固相を中性複鹽と假定すれば、まつ 3) の數字を招來す、之を 1) より控除すれば 4) となる、若し此假定を以て果して眞なりとせば、2) の各數は 4) に於ける該當數字と正比例せざる可らず。事實上

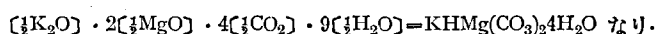
$$[(\frac{1}{2}\text{CO}_2)] : [(\frac{1}{2}\text{MgO})] = 4.9 : 4.3 \div 31.0 : 27.4$$

なるを以て前段の假定は眞に庶幾きのものたる事を推定せしむ、即純固相は中性複鹽ならん。

實驗番號 6	($\frac{1}{2}$ CO ₂)	($\frac{1}{2}$ K ₂ O)	($\frac{1}{2}$ MgO)	($\frac{1}{2}$ H ₂ O)	アルカリ數
1) 濾別液底體	130.3	36.1	64.0	459.8	100.4

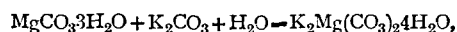
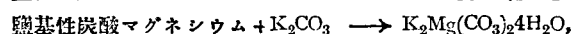
2) 母 液	43.2	22.2	0.15	901.2	22.5
3) 濾別液底體の夾雜 母液に屬する部分	8.4	4.3	—	171.8	
4) 同上中の純固相に 屬する部分	121.9	31.8	64.0	288.0	
5) 純固相中の當量比	3.83	1.00	2.01	9.05	

母液中, MgO は其微量なるを以て, 1) 中の MgO の全部を純固相に屬するものと見做し, その 4.5 倍を化合水の量と假定すれば, 夾雜母液に屬すべき水分の量 171.8 當量を得べく, 又之に溶解し居る諸成分の量として 3) の數字を招來すべし, 之を 1) より控除すれば 4) となり, 4) より更に 5) の數字を生ず, 即純固相の組成は



液底體の結晶學的所見も亦第一表所載とよく諧調したり.

以上の實驗によりて, 文献に明確なる記載なき兩種複鹽の製法として,



の諸反應が適當の條件下に於て可能なる事を確かむるを得たり, 要するに緒言中の遷移關係(表参照)その何れの部分に於ても可逆的に施行し得らるるものの如し.

又第一表より見得るか如く, 氣相及び液相と接觸しつつある兩種複鹽の相互的安定範圍につきては,

1) 中性複鹽は CO_2 の低壓下に於ては溫度及び $[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]$ の頗る廣き範圍に亘りて安定なり;

2) 酸性複鹽は CO_2 の一氣壓下に於ては溫度及び $[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]$ の頗る廣き範圍に亘りて安定なり;

3) 一壓下に於ける兩複鹽の互變的遷移點は 50° 乃至 70° の中間, 該時の液相濃度は $[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}] = \text{約 } 42 \text{ 瓦當量對 } 10\text{L}$ なり.

又液相中の $[\frac{1}{2}\text{MgO}]$ は上述の何れの場合にも $[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]$ 若くは $[\frac{1}{2}\text{CO}_2]$ に比して極めて僅微なり.

以下の實驗には實驗番號 2 の方法によりて作りたる中性複鹽及び番號 5 に從ひて作りたる酸性複鹽を使用したり.

第二章 固相二個, $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 若くは $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,

$P(\text{CO}_2) = 1\text{atm}$ の平衡, 二種の三固相點

第二表 固相二個 $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 若くは $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

實驗番號	温 度	液 相						液 底	
		比 重	$\{\frac{1}{2}\text{CO}_2\}$	$\{\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}\}$	$\{\frac{1}{2}\text{MgO}\}$	アルカリ數	$\{\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}\} + \{\frac{1}{2}\text{MgO}\}$	$\{\frac{1}{2}\text{CO}_2\}$	$\{\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}\}$
9	含水點 -2°	1.0470	15.85	0.420	7.600	8.000	8.020		
10	±0°	1.0457	15.50	0.510	7.414	7.930	7.924	138.4	26.90
11	+5°	1.0455	14.77	0.632	7.008	7.640	7.640		
12	10	1.0440	13.95	0.981	6.402	7.383	7.383		
圖上より 遷移點	8°	1.045	14.2	0.80	6.60	7.40	7.40		
	10	1.0417	13.75	1.064	6.023	7.149	7.087		
13	15	1.0395	12.90	1.662	5.000	6.620	6.662		
14	20	1.0386	12.30	2.448	4.000	6.400	6.448		
15	23	1.0386	13.25	2.987	3.403	6.385	6.391	138.6	19.25
16	30	1.0390	12.30	4.220	2.405	6.471	6.626		
17	35	1.0397	12.92	4.953	1.755	6.756	6.708	133.90	13.45
18	40	1.0435	13.93	6.052	1.349	7.295	7.402		
19	45	1.0528	16.89	8.071	0.669	8.620	8.759	142.30	26.37
20	45	1.0528	16.89	8.071	0.669	8.620	8.759	142.30	26.37
21	50	1.0677	21.73	11.00	0.382	11.22	11.56	124.70	10.82

體		$\{\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}\} + \{\frac{1}{2}\text{MgO}\}$	$\{\frac{1}{2}\text{CO}_2\} - 2\{\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}\}$
$\{\frac{1}{2}\text{MgO}\}$	アルカリ數		
84.70	111.50	117.60	84.60
102.1	120.4	121.35	100.1
109.40	121.70	122.85	107.0
94.95	119.30	120.91	89.56
90.51	118.60	109.33	87.06

第二表及第一圖は實驗數字の收録なり。

實驗番號 9 乃至 12 は $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を固相の一種とする場合, 番號 13-21 は $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を有する場合なり。+15° に於ては五水鹽は速かに三水鹽に移行し, 又 +5° に於ては三水鹽は速に五水鹽に移行し, 又 55° 以上に於ては三水鹽は比較的速かに鹽基性炭酸マグネシウムの顆粒に變化したり。

$[\frac{1}{2}\text{CO}_2]$ -曲線は 23° 附近に於て稍著しき極小點を發現したり, その意義につきては第七章參照。

濾別液底體中の純固相の組成につきては下の如き考察を下すを得へし:

若し液底體を夾雜母液と、 x モルの $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 又は $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y のモル $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ との三者より成ると假定すれば、諸成分の濃度間に次の關係成立す（母液のアルカリ數は實驗上常に同 $[\text{uCO}_2]$ の約 u なりき）。

	三水鹽又は五水鹽に屬する當量	酸性複鹽に屬する當量	夾雜母液に屬する當量	右の合計即全液底體に屬する定量
$[\frac{1}{2}\text{MgO}]$	$2x$	$2y$	ΔZ_1	$2x + 2y + \Delta Z_1$
$[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]$	0	y	ΔZ_2	$y + \Delta Z_2$
$[\frac{1}{2}\text{CO}_2]$	$2x$	$4y$	$2(\Delta Z_1 + Z_2)$	$2x + 4y + 2\Delta Z_1 + 2\Delta Z_2$

第二表の如き液底體の分析數字にありては、夾雜母液量は濾別液底體量の一割内外に過ぎざるべき故に、 ΔZ_1 は $2x + 2y$ に對して甚小なる値となる。前者を後者に對して棄却すれば、全液底體につきては

$$[\frac{1}{2}\text{MgO}] = 2x + 2y, \quad [\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}] = y + \Delta Z_2, \quad [\frac{1}{2}\text{CO}_2] = 2x + 4y + 2\Delta Z_2$$

$$\therefore [\frac{1}{2}\text{CO}_2] - 2[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}] = [\frac{1}{2}\text{MgO}] \quad (i)$$

となる。 $[\text{uCO}_2] - 2[\text{uK}_2\text{O}]$ を第二表最右欄に掲載したり、表につきて見得るか如く、(i)の關係は頗るよく適合す、即純固相に關する上記の假定は眞に近きものと云ふを得へし。

〔三固相 $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ —點〕

第一圖上につきて此點を求むれば

兩比重曲線の交點	温度 -6.0°	比重 $=1.045$
兩 $[\frac{1}{2}\text{CO}_2]$ 曲線の交點	同 -7.8°	$[\frac{1}{2}\text{CO}_2] = 14.2$
兩 $[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]$ 曲線の交點	同 -8.8°	$[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}] = 0.80$
兩 $[\frac{1}{2}\text{MgO}]$ 曲線の交點	同 -7.8°	$[\frac{1}{2}\text{MgO}] = 6.60$
兩アルカリ數曲線の交點	同 -8.0°	アルカリ數 $=7.40$

即酸性複鹽固相の存在に於ける $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 對 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の互變遷移點は 8° 附近にあるもの如し。第二表には此温度と爾餘の上記の數値を遷移點に關するものと見做して採録したり。

〔三固相—五水鹽—酸性複鹽—氷—點〕

零度に於て前二鹽に關して飽和せる液、及び $+5^\circ$ に於ける同様の液を此兩相と共に攪拌しつつ次第に冷却し行きたる時（熱理分析）の經過は、第二編第三章に於て $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 飽和溶液を $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と共に冷却し行きたる時の經過と酷似したり、該成績によりて本三固相を求むれば

温度 $= -2^\circ$., アルカリ數 $= 8.000$ 當量

となる。第一圖上の二固相 $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ —曲線を -2° の點に挿外して爾餘の諸數値を求め、之を第二表第一橫行に掲載したり。

第三章 恒溫反應式及び恒容反應式

I) 恒溫反應式

前章所載の平衡系の液相中に存在すべき物質は、少く共

1) 解離せざる分子: H_2O , CO_2 , H_2CO_3 , $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, KHCO_3 , $\text{K}[\text{HMg}(\text{CO}_3)_2]$, $\text{Mg}\{\text{HMg}(\text{CO}_3)_2\}_2$, MgCO_3 , K_2CO_3 , $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ 並に鹽基性物質(例へば KOH , 鹽基性炭酸マグネシウム等)

2) イオン: K , Mg^{++} , HCO_3' , $\text{HMg}(\text{CO}_3)_2'$, H , OH' , KCO_3' , $\text{KMg}(\text{CO}_3)_2'$, CO_3'' , $\text{Mg}(\text{CO}_3)_2''$ 等

にして就中第二次電離の產物と見做し得る CO_3'' 及び $\text{Mg}(\text{CO}_3)_2''$ の量は比較的甚小なるべく、又 CO_2 の一氣壓下に於て 中性鹽類、鹽基性物質、並に之等の電離產物の量も比較的小なるへし H イオンの濃度が比較的微小なる事も見易きの理なり。¹⁾ 之等の濃度を $[\text{K}]$, $[\text{Mg}^{++}]$ 等に對して度外視すれば、

$$[\text{K}] + 2[\text{Mg}^{++}] = [\text{HCO}_3'] + [\text{HMg}(\text{CO}_3)_2'] \quad (i)$$

又 CO_2 を氣相、中性炭酸マグネシウムを固相とするか故に、もし c を水溶液中の遊離炭酸の分子濃度、 K_1 , K_2 , K_3 を夫れ夫れ炭酸第一、及び第二電離恒數、並に炭酸マグネシウムの溶解積とすれば

$$[\text{Mg}^{++}][\text{HCO}_3']^2 = \frac{K_1 K_2 c P}{K_3} = K \cdot P;$$

方程式 $\text{HMg}(\text{CO}_3)_2' = \text{Mg}^{++} + \text{HCO}_3' + \text{CO}_3''$ より

$$K_4[\text{HMg}(\text{CO}_3)_2'] = K_3[\text{HCO}_3'],$$

$$\therefore [\text{HMg}(\text{CO}_3)_2'] = \frac{K_3}{K_4} [\text{HCO}_3'] = K'[\text{HCO}_3']; \quad (3)$$

(以上は第二編第四章より再録此錯基の存在を假定したる根據につきては同章參照)

又酸性複鹽を固相とするか故に、

$$[\text{K}] [\text{HMg}(\text{CO}_3)_2'] = K_5 \quad (4)$$

$[\text{K}] = x$, $[\text{Mg}^{++}] = y$, $[\text{HCO}_3'] = z$, $[\text{HMg}(\text{CO}_3)_2'] = w$ と置きて(1)乃至(4)を再録すれば

¹⁾ 大學教授京都帝國大學紀要 V. 2. 140 (1921)

$$yz^2=KP, \quad w=K'/z, \quad xw=K_5, \quad x+2y=z+w;$$

$$(1')-(4')$$

$$\therefore 2PKK'^3x^3+K'/K_5^2x-K'/K_5^3-K_5^3=0, \text{ etc};$$

即諸恒數より容易に各イオンの濃度を求むるを得へし。

此四種のイオンと同時に存在すべき四種の鹽類の中, $K-HCO_3$ と $K-\{HMg(CO_3)_2\}$ とは互にその電離を略は等しうすべく (之を a_1 と名く), 又 $Mg-\{HCO_3\}_2$ と $Mg-\{HMg(CO_3)_2\}_2$ と亦互に略等しき電離度 (a_2) を有すへし。四種の鹽の各の總濃度を夫れ夫れ X, Y, Z, W とすれば, 之等の間に下記の關係成立す:

$$a_1(X+Y)=x, \quad a_2(Z+W)=y, \quad a_1X+2a_2Z=z, \quad a_1Y+2a_2W=w, \quad (\text{此内三個は互に獨立す}). \quad (5)-(8)$$

$$\text{又 } Y+X=2[\text{全 } K_2O \text{ モル}], \quad \text{之を } l \text{ とす};$$

$$Y+Z+3W=[\text{全 } MgO \text{ モル}], \quad \text{之を } m \text{ とす};$$

$$X+2Y+2Z+4W=[\text{全 } CO_2 \text{ モル}]+cP, \quad \text{之を } n \text{ とす};$$

$$\therefore Y=1-X, \quad Z=\frac{-X-2l-4m+3n}{2}, \quad W=\frac{X+2m-n}{2}, \quad (9)-(11)$$

$$\text{及 } W+Z=-1-m+n. \quad (12)$$

故に若し分析によりて l, m, n {若くは $[\text{全 } CO_2]}$ を知らば, K, K', K_5 及び P より $x, \dots, w, X, \dots, W$, 及び a_1, a_2 を求むるを得べく, 又 K, P, a_1 及び a_2 より $x, \dots, w, X, \dots, W$, 及び K' 並に K_5 を算出するを得へし。實地演算の結果を第三表に掲載す。

第三表 四成分 $K_2O-MgO-CO_2-H_2O$ 系平衡に関する諸數値

(甲) 實測數及び既知數 (第二編第三章參照)

温 度	$[CO]-cP=n$	$\frac{2[K_2O]}{=X+Y=1}$	$\frac{[MgO]}{=m}$	c	$K_1 \times 10^7$	$K_2 \times 10^{11}$	$K_5 \times 10^4$	$K = \frac{K_1 K_5 c}{K_2} \times 10^3$
20°	0.5758	0.2448	0.2000	0.0392	3.24	4.91	0.327	8.46
25°	0.5786	0.3330	0.1585	0.0339	3.50	4.91	0.232	5.61
30°	0.5853	0.4220	0.1203	0.0297	3.74	4.91	0.121	2.71

$K_4 \times 10^4$	$K' = \frac{K_3}{K_4}$
2.30	0.142
1.55	0.150
0.533	0.227

(乙) 算 出 數

温 度	a_1	a_2	Z+W	鹽酸モル數	陰イオンモル數	X	Y	Z	W	x
20°	0.718	0.687	0.1310	0.3758	0.3558	0.1903	0.0545	0.1238	0.0073	0.1758
25°	0.718	0.687	0.0871	0.4201	0.3583	0.2935	0.0375	0.0712	0.0159	0.2391
30°	0.717	0.687	0.0430	0.4650	0.3615	0.3400	0.0820	0.0371	0	0.3025

温 度	y	z	w	$K_4 \times 10^4$	$K_5 \times 10^2$	$K' = \frac{K_3}{K_4}$
20°	0.0900	0.3066	0.0492	2.04	0.865	0.160
25°	0.0598	0.3085	0.0503	1.42	1.302	0.163
30°	0.0295	0.3048	0.0567	0.651	1.715	0.186

備考、本表に於ける濃度は 1L 中のモル数なり。

Noyes に従へば混合溶液中に於けるある一鹽の電離度はその鹽が夫れと同一基型の鹽の同溶液中に於ける總濃度と同一濃度に於て存する時の電離度に等し、此理論に準據し且つ Johuston (第二編註⁶⁾ 参照)が NaHCO_3 と Na_2CO_3 との混合溶液につきて此兩鹽の電離度を求めたる方法を少しく擴し弘めて、本系液相 $[\text{K}'] + 2\text{Mg}''$ と同一イオン濃度の $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$ -溶液の電離度を以て、近似的に α_1 に等しと見做し、又 $\frac{1}{2}[\text{K}] + [\text{Mg}'']$ と同一イオン濃度の MgCl_2 溶液の電離度を近似的に α_2 に等しと考へて、 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$ -溶液の、及び MgCl_2 溶液のイオン濃度の電離度曲線圖を用ひて視察によりて第三表の乙の α_1 及び α_2 を求めたり。

又まつ(12)より $W+Z$ を求め、次に(鹽類總モル數) $=X+Y+Z+W$ 、及び(陰イオンモル數) $=z+w=\alpha_1(X+Y)+2\alpha_2(Z+W)$ を算出し、次に(5)及び(6)によりて x 及び y を、(1')によりて z を、次に w を、次に(7)及び(10)によりて X 及び Z を、次に(9)及び(11)より Y 及び W を、最後に(2') (3')及び K_3 より K' 、 K_5 及び K_4 を算出した。

第二編第四章に於て求めたる K_4 及び K' (上表甲) と、本章に於て得られたる該當恒數(上表乙)との一致は、關係事情の複雑なるに顧みれば、猶満足すべき程度と云ふを得へし。即第二編第二章所説 $\gg$ 三成分 $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系の液相中にも $\text{HMg}(\text{CO}_3)_2'$ イオンが存在す $\ll$ といふ想定は眞に近きものなるか如し。

II) 恒容反應式

前章所載の $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を固相とする平衡に於ては、液相中の個々の物質の濃度は温度一定なれば他と關係なく一定するか故に、之を以て該相の平衡を現はす恒數の一種と見做すを得へし。本來種々の物質の綜合的濃度たる $[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]$ につきては亦同様の事情適合す。今之を $\ln k = \frac{-Q}{RT} + C$ の k に適用し、 $T_1 = 273 + 15^\circ$ 、及び $T_2 = 273 + 45^\circ$ に於ける $[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]$ の實驗數より

$$Q = 9649 \text{ cal} \quad \text{及び} \quad C = 17.26$$

を算出し、次に此兩値を用ひて爾余の温度に於ける $[\frac{1}{2}K_2O]$ を求め之を實驗數と對比すれば第四表を生す：

第四表 恒容反應式に關する計算

温 度	10°	15°	20°	23°	30°	35°	40°	45°	50°	70°	90°
$(\frac{1}{2}K_2O)$ { 計算數	0.816	1.665	2.202	2.612	3.819	4.952	6.357	8.082	10.16	24.55	51.05
實驗數	1.064	1.662	2.448	2.987	4.000	4.953	6.052	8.071	11.00	—	—

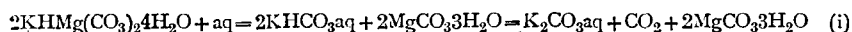
備考 70°及び90°に關する計算値は、「如是温度並に濃度に於ても $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ の分解が未だ行はれず、且つ Van't Hoff の積分式が適合すべし」との假定の下に、後章の便宜の爲めに特に計算したる値なり。

Q の意義は次の如し：

温度の上昇に伴ひて系内に行はるる種々の化學變化の爲め、一就中主として $KHMg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O + aq \rightarrow KHMg(CO_3)_2 \cdot aq$ 及び $KHMg(CO_3)_2 \cdot aq \rightarrow KHCO_3 \cdot aq + MgCO_3 \cdot 3H_2O$ の爲め、液相中の K_2O -濃度は次第に増大す、K (即 K 基を含む分子及び K^+ イオンの合計)が 1 モル丈増加するに所要の吸收熱は即 Q なり。

第四章 酸性複鹽の工業的分解について

所謂 „Engel 氏のマグネシア法” による炭酸加里の製法の工業上の最大難點は方程式



に従ひて酸性複鹽を分解し、其際

- 1) 出來得る限り濃厚なる炭酸アルカリ溶液と、
- 2) 殆ど毫も鹽基性鹽を含まざる三水炭酸マグネシウムと

を獲得せんとするの一段にして、或は種々の温度若くは壓下に處理し、或は CO_2 -結合劑として MgO 若くは KOH を加ふる等の種々の特許方法存すれ共、何れも四成分 $K_2O-MgO-CO_2-H_2O$ 系中に包含せらるるものなり。(鹽基性炭酸マグネシウムと KCl 溶液とに CO_2 を作用せしむるも、酸性複鹽を工業的多量に得る能はず、蓋し鹽基性鹽の反應速度が、一般に $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ の夫れに比し極めて遅々たるか爲ならん。之れ 2) の條件を必要とする所以なり)。

[A] まづ 1) の條件につきて考ふれば、複鹽水浸液の $[\frac{1}{2}K_2O]$ -濃度は

- a) CO_2 の一氣壓下に於ては第四表所載の實驗値(若くは計算値)より大なるを得ず、例へば下記よりも小ならざるへからず：

温 度	15°	45°	70°	90°
$(\frac{1}{2}K_2O)$	1.662	8.071	24.55	51.05 $\frac{\text{瓦當量}}{10L}$

但し三水酸マグネシウムは凡そ 15° 以上(後文参照)に於ては断えず鹽基性鹽に化せんとするの傾向を有し, 50° 以上(第二章)に至れば此反應の速度甚増大して, (i) によりて生したる三水鹽は反應液中に於て比較的速かに殆ど全く鹽基性鹽に化す。故に工業的實施に當りて 1) 及び 2) の條件に同時に協はしめんか爲には, 凡そ 40-45° に於て急速に處理するか, 若くは CO_2 高壓下に於て處理せざるへからず。

b) CO_2 の高壓下一壓力と $[\frac{1}{2}K_2O]$ との關係は第三章式(5)の變形

$$\alpha_1 [\frac{1}{2}K_2O] = x, \quad \text{但し } [\frac{1}{2}K_2O] \text{ は } 1L \text{ 中の當量數;}$$

$$\text{及び } 2PK \cdot K' / K'^3 x^3 + K' / K_5^2 x^2 - K' / K_5^3 - K_5^3 = 0$$

$$\therefore \frac{P}{a} x^3 + x - \frac{b}{a} = 0, \quad \text{但し } a = \frac{K/K_5^2}{2KK'^3}, \quad b = K_5^3(K'+1). \quad (2)$$

によりて與へらる。故にもし所要溫度下に於ける K, K', K_5 及び α_1 を知れば, K_2O -濃度を容易に算出するを得へし。20°, 25° 及び 30° に於ては a は夫れ夫れ約 $\frac{1}{8}$, 約 $\frac{1}{2}$, 若くは約 $\frac{3}{2}$ (第三表より) なり, 故に 70°-90° に於ては恐らくは甚大なる價を有すべく。従つても P 及び x か餘り大ならされは如是溫度につきては(2)を變して

$$x^2 \div \frac{b}{a}$$

となすを得へし, 即此場合には x 及び $[K_2O]$ は殆ど壓力 P に關係せず。

[B] 次に 2) の條件につきて考ふれば,

三成分 $MgO-CO_2-H_2O$ 系に於ける三水鹽對鹽基性鹽の互變的遷移の條件は大凡上記の如き組合せなり(第二編第六章):

$\begin{cases} 0.5 & \text{氣壓} \\ -9^\circ \end{cases}$	$\begin{cases} 1.0 & \text{氣壓} \\ +15^\circ \end{cases}$	$\begin{cases} 3.0 & \text{氣壓} \\ 70^\circ \end{cases}$	$\begin{cases} 4.2 & \text{氣壓} \\ 90^\circ \end{cases}$
---	--	---	---

備考 0.5 氣壓下の遷移溫度は Clausius-Clapeyron の式より新に算出したる數値なり。

本四成分系に於て, 同時に酸性複鹽を固相とする場合の同上互變遷移の條件は, 必ずしも上記と同様の數値ならざるべく恐らくは同一溫度に該當する遷移壓は, 一層大なる値を有すへし。

[C] 要するに酸性複鹽の合理的なる工業分解法の溫度, 壓力及び濃度の組合せは

大凡次の如くなるべきなり：

温度	45°	70°	90°	— 若くは左の以下,
CO ₂ の壓力	1	3	4.2 氣壓	— 若くは左の以上,
[$\frac{1}{2}$ K ₂ O]	8	24	50 $\frac{\text{五當量}}{10L}$	— 若くは左の以下.
生ずる MgCO ₃ ·3H ₂ O	擬安定	安定?	安 定?	

第五章 固相二個, KHCO₃ と KHMg(CO₃)₂·4H₂O 若くは K₂Mg(CO₃)₂

4H₂O, P(co₂)=1 氣壓

本法に關する實驗結果を第五表に掲載す.

液相の分取には Meyerhoffer 氏ビベット(總序参照)を使用し, 高温度に於ける液底體分取には保温減壓濾過法を採用したる事あり, 又後者中の個々の物質の鑑定には, 下記の諸法を併用し, その結果を相互に參酌したり.

I) 分析數字より裁定

若し濾別したるまゝの液底面を固形 KHCO₃, 兩複鹽中何れか一, 及び夾雜母液の三相より成ると假定すれば, 實驗上液相中の [$\frac{1}{2}$ MgO] は甚微にして, 又その [$\frac{1}{2}$ K₂O] = $\frac{1}{2}$ [$\frac{1}{2}$ CO₂] + 4(但し 4 は常に頗る小なる値)なるか故に三相中の [$\frac{1}{2}$ K₂O] を夫れ夫れ α , β , γ (即濾別液底體中の [$\frac{1}{2}$ K₂O] = $\alpha + \beta + \gamma$) と名くれは, 次の如き關係成立す:

第五表 固相二個 KHCO₃ 及び KHMg(CO₃)₂·4H₂O 若くは K₂Mg(CO₃)₂·4H₂O

實驗番號	液				相		
	温度	比重	[$\frac{1}{2}$ CO ₂]	[$\frac{1}{2}$ K ₂ O]	[$\frac{1}{2}$ MgO]	アルカリ數	[$\frac{1}{2}$ K ₂ O] + [$\frac{1}{2}$ MgO]
24	含水晶點 -5.2°	1.1188	35.60	18.29	0.105	18.38	18.38
25	± 0	1.1300	40.42	20.57	0.091	20.76	20.66
26	+10	1.1530	49.33	25.23	0.076	25.31	25.31
27	20	1.1762	56.98	29.37	0.066	29.50	29.44
28	30	1.2031	66.03	35.18	0.073	34.94	35.25
29	40	1.2262	74.14	39.02	0.118	39.33	39.14
30	50	1.2520	83.43	45.87	0.174	44.97	46.04
31	60	1.2746	92.00	50.00	0.260	50.21	50.26
32	70	1.3022	98.07	56.58	0.407	55.99	55.71
33	75	1.3150	103.2	60.20	—	60.72	—
34	80	1.3324	108.1	63.70	—	63.80	—
35	85	1.3420	112.0	66.29	0.589	66.88	66.88
36	90	—	—	—	—	70.14	—

濾 別 液 底 體								
實驗番號	{ $\frac{1}{2}$ K ₂ O}	{ $\frac{1}{2}$ MgO}	アルカリ數	{ $\frac{1}{2}$ K ₂ O}{+}{ $\frac{1}{2}$ MgO}	{ $\frac{1}{2}$ CO ₂ }	{ $\frac{1}{2}$ CO ₂ }-({ $\frac{1}{2}$ MgO})	2({ $\frac{1}{2}$ K ₂ O})	
27	a	79.49	17.49	96.32	96.98	171.3	153.8	160.0
	b	37.33	68.17	105.5	105.5	139.6	71.4	74.7
28		41.19	63.76	104.4	105.0	139.2	75.4	82.4
29	a	44.47	54.95	98.83	99.44	136.7	81.8	88.9
	b	49.54	59.83	109.6	109.4	150.7	90.9	99.0
	c	53.19	59.77	—	113.0	168.9	109.1	106.4
30		81.94	24.56	—	106.5	176.8	152.2	163.9
31	a	62.49	57.16	117.1	119.7	128.4	71.2	125.0
	b	63.64	57.88	121.6	121.5	134.3	76.9	127.3
32	a	81.25	27.66	108.3	108.9	168.3	140.5	162.5
	b	86.39	25.77	110.3	112.2	169.0	143.2	172.3

	夾雜母液	固形 KHCO_3	$\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 又は $(\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	全 液 底 體	
$(\frac{1}{2}\text{CO}_2)$	$2\alpha - 2\Delta$	2β	2γ	(4γ)	$2\alpha + 2\beta + 2\gamma - 2\Delta$ 又は $(2\alpha + 2\beta + 4\gamma - 2\Delta)$
$(\frac{1}{2}\text{MgO})$	α	α	γ	(2γ)	γ 又は (2γ)
$(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O})$	α	β	γ	(γ)	$\alpha + \beta + \gamma$ 又は $(\alpha + \beta + \gamma)$

∴ 全 $(\frac{1}{2}\text{CO}_2)$ - 全 $(\frac{1}{2}\text{MgO}) = 2 \times \text{全}(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}) - 2\Delta$; KHCO_3 及び酸性複鹽を固相とする場合 (i)

又は 全 $(\frac{1}{2}\text{CO}_2) - 2 \times \text{全}(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}) - 2\Delta$; KHCO_3 及び中性複鹽を固相とする場合 (ii)

第五表最右の三欄の比較によりて見得るか如く, 50° 及びその上下に於ては(i)の關係成立し, 60° 以上には (ii) 適合す.

II) 顯微鏡的試験

保温漏斗中に急速に減壓濾別したる液底體を, 手早く濾紙間に挟みて出來得る限りその母液を除去し, 香油中に浸漬して測角及び光學試験を行ひたるに, 60° 以下に在りては KHCO_3 及び酸性複鹽を, 以上に於ては KHCO_3 及び中性複鹽を發現したり. (各物質の水平に現はれたる晶面並にその鑑別につきては第五編参照)

III) 複鹽のみを固相とし, KHCO_3 につきて僅に未飽和なる平衡系の分析

液相の組成に於て第五表の場合と近似し, 且つ複鹽のみを固相とする系の, 種々の温度に於ける平衡状態の分析數字を第六表に掲載す.

第六表 固相一種(酸性—若くは中性複鹽), $P(\text{CO}_2) = \text{latm.}$

実験番號	温 度	液 相							
		比 重	$[\frac{1}{2}\text{CO}_2]$	$[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]$	$[\frac{1}{2}\text{MgO}]$	アルカリ數	$[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}] + [\frac{1}{2}\text{MgO}]$	$[\frac{1}{2}\text{CO}_2]$	$[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]$
37	20°	1.1580	52.11	27.34	0.066	27.45	27.41	140.5	37.64
38	30°	1.1650	53.06	27.30	0.085	27.40	27.40	124.3	36.72
39	40°	1.1689	55.42	28.88	0.1217	29.00	29.00	149.0	37.77
40	50°	1.1944	63.76	34.28	0.216	34.50	34.50	a 142.6 b 144.0	36.18 37.28
41	65°	1.2480	86.00	48.50	0.350	49.00	48.95	127.5	65.03

液 底 體			
アルカリ數	$[\frac{1}{2}\text{MgO}]$	$[\frac{1}{2}\text{CO}_2] - [\frac{1}{2}\text{MgO}]$	$2 \times [\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]$
105.8	69.47	71.03	75.28
95.68	58.96	65.34	73.44
109.8	72.23	76.77	75.54
109.2	73.03	69.57	72.34
110.5	73.32	70.68	74.56
124.8	59.79	67.71	120.1

第六表につきて見得るか如く、液相につきては $[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}] \div \frac{1}{2}[\frac{1}{2}\text{CO}_2]$ 及び $[\frac{1}{2}\text{MgO}] \div 0$ なるか故に、本章 I) に於けると同様の理由によりて

濾別液底體か夾雜母液と酸性複鹽とより成立すれば：



但し夾雜母液量は紙固相量に比して小なるべきか故に、同時に又



濾別液底體か夾雜母液と中性複鹽とより成立すれば：



但し夾雜母液の比較的小量なる事より、同時に又



50° 及びその以下に於ては (iii) 及び (iv), 65° に於ては (v) 及び (vi) の關係適合す、従つて又第六表と液相の組成を殆ど等しうする第五表の場合に於ても、60° 以上の液底體は中性複鹽及び KHCO_3 以下の夫れは酸性複鹽及び KHCO_3 たる事を類推せしむ。

第二圖は第五表(並に第八及び第九表)の數字を圖示したるものなり。表及び圖形につきて見得るか如く、

1) $[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]$ 及び $[\frac{1}{2}\text{CO}_2]$ は、三成分 $\text{K}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系に於て CO_2 ガスの一氣壓、及び KHCO_3 を固相とする平衡の液相の夫れ等と極めて近接す(第一編第一章参照)。

2) 60° 附近に於て比重曲線並に各濃度曲線上に何れも微弱なる屈曲點(兩複鹽の

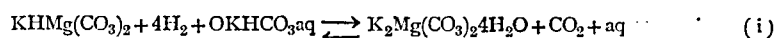
相互遷移點)を發現す。

3) $[\frac{1}{2}\text{MgO}]$ -曲線は 23° 附近に於て著しき極小點を現はす。(此點の意義につきては後文參照)

第六章 固相二個 $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

$P(\text{CO}_2) = 1\text{atm}$; 並に二種の三固相點

方程式



によりて現はさるべき本系の平衡、一即 CO_2 の一氣壓下、及び液相の存在に於ける兩複鹽の遷移曲線—は鹽基性炭酸マグネシウムに對して不安定若くは擬安定なるものの如く、その平衡到達後比較的短時間の内に此鹽及び中性複鹽を固相とする系に移行したり。如是事情によりて一過性なる本系の平衡を尋ね得んか爲め、著者は下記の二方法を併用したり。

第一法、氣泡計算法

〔原理〕 若し最初低温に於て方程式(i)の左側より出發して、外浴と系との温度の差を常に僅少且つ一定とし、系の温度を次第に上昇せしむれば、大凡下記の經過を現はすへし。

第一期、酸性複鹽のみを固相とする期間—温度は比較的速に上昇し、 KHCO_3 の解離によりて不斷に小許の CO_2 氣泡を發生し、併も液相の K_2O 濃度には殆ど變化なかるへし。

第二期、兩種複鹽を固相とする期間—温度か此 K_2O 濃度に該當する遷移點に達すれば、急に(i)の反應生起して中性複鹽の固相を生じ、同時に多量の CO_2 氣泡を放出すべく、爾後酸性複鹽の固相存在する間は温度の上昇比較的緩徐に、 CO_2 氣泡數は略均等に多數にして、且つ液相の K_2O 濃度は漸減し、顯微鏡下に常に兩種複鹽を認識せしむへし。

第三期、中性複鹽のみを固相とする期間—終に $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の固相が消盡すれば、温度の上昇は再び比較的迅速となり、氣泡發生は緩徐となり、 K_2O 濃度は再び殆ど恒定すへし。

〔實驗上の経過〕は上の想定と略一致したり。唯第二期の後半以後に於て、殊に高温の場合にありては、次第に鹽基性炭酸マグネシウムを析出し、同時に液相のアルカリ數を激増したる事を特種の事情なりとす。

〔装置及び操作〕。第三圖の如き三頸コルベンに $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 細末及び KHCO_3 溶液を入れ、 CO_2 ガスを通して器内の空氣を完全に排除し、暫時内容物を攪拌したる後母液の一小部分を取りて分析す、次に CO_2 -導入管を閉鎖し、攪拌しつつ浴温を上昇せしめて、その際氣泡計算器中を通して發生する氣泡數を斷えず計算す。氣泡の發生俄に旺盛となりたる後暫時にして液底體を驗鏡し、既に若干の中性複鹽を生じ、猶鹽基性炭酸マグネシウムを生ぜざる事を確認し、同時に母液を分析す。始めて氣泡發生の盛なりし瞬間の温度を以て初濃度に従屬する遷移點と見做す。第二回目の滴定數及び該時の温度も亦同様に遷移點の一に該當する一組の數値なり。一實驗經過の一例を第七表に掲載す。

第七表 酸性複鹽より中性複鹽へ遷移經過の一例

原料 $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 30gr 及 KHCO_3 溶液 (約 38 瓦當量對 10L) 100ccm

時刻	温度	1分間の 氣泡數	備 考	時刻	温度	1分間の 氣泡數	備 考
11.30'	45.0°	—		-2.10'	74.8°	1.0	
-11.50'	50.0	—	攪拌後のアルカリ數 37.95 當量	-2.20'	75.8	2.0	中性複鹽を認めず
-0.10'	55.0	3 分につ き (1 個)	氣泡數は直前の時刻以 後の平均(以下倣之)	-2.30'	76.7	1.0	
-0.30'	60.0	1 分につ き (1 個)		-2.34'	77.0	10-20	氣泡發生數激増す
-1.00'	65.0	1.5	温度の上昇を緩徐なら しむ	-2.40'	77.6	20-30	
-1.10'	66.5	2.0		-2.45'	78.0	30-50	液相のアルカリ數 36.00 當量, 酸性複鹽 10- 20 個に對し 中性複鹽 1 個
-1.20'	68.0	1.0		-2.50'	78.5	50-70	
-1.30'	69.5	1.5		-3.00'	79.3	70-90	鹽基性炭酸マグネシウ ム微量
-1.40'	71.0	2.0		-3.10'	80.2	90-110	
-1.50'	72.5	2.0		-3.20'	81.0	120-150	液相のアルカリ數 42.00 當量, 酸性複鹽を 認めず, 鹽基性炭酸マ グネシウム多量
-2.00'	73.8	1.5		-3.30'	81.7	120-150	

如上の實驗を種々の初濃度の液相につきて行ひたり。

第二法 分析法

爾余の諸系と同様なる普通の分析法を採用し、且つ高温處理の期間を出來得る限

り短縮して、以て鹽基性炭酸マグネシウムの生成を妨げんか爲め、各温度につきて該平衡濃度(第一法によりて求めたる)より僅に濃厚なる液相と、兩種の複鹽との三者の混合より出發したり。

第一法及び第二法による實驗成績を第八表に掲載す。

第八表 固相二個：兩種複鹽， $P(\text{CO}_2)=1$ 氣壓；液相濃度表

(甲) 氣泡計算法の結果					(乙) 直接分析法の結果						
實驗 番號	初濃度 アルカリ 數	該 當 遷移温度	第二回 アルカリ 數	左の時刻 の温度	實驗 番號	温度	比重	[$\frac{1}{2}\text{CO}_2$]	[$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}$]	[$\frac{1}{2}\text{MgO}$]	アルカ リ 數
42	46.00	64.0°	44.92	66.5°	46	65°	1.245	82.38	45.92	0.432	45.89
43	38.60	73.7	38.20	74.3	47	75	1.213	70.55	47.40	0.750	38.14
44	37.95	77.9	36.00	78.2	48	78	1.199	66.60	34.37	0.856	35.27
45	33.50	82.0	—	—							

上表並にその圖示(第二圖)につきて見得るか如く、第一法によりて得たるアルカリ數と第二法によりて得たるものとは互によく一致するか、又は同一の温度濃度曲線上の個々の點を形成す。故に之等の數値を以て兩複鹽を固相とする眞の平衡を現はすものと考ふるを得べく、又上述の「氣泡計算法」を以て遷移點測定の一法と見做し得べきか如し。

三固相 $\text{KHCO}_3\text{-KHMg}(\text{CO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -氷一點(熱理分析)

CO_2 の一氣壓下に於て前二者を固相とする系を徐々に冷やし行きたるに、僅かに過冷却の現象を現はしたる後、急に -5.3° に廻歸して、此一定温度に於て殆ど全部固結したり。次に全く固結せる系を -10° より溫め行きたるに、 -5.1° に於て靜止期間を現はしたり。此兩温度の平均 -5.2° 、及び兩靜止期に於て求めたる液相組成の平均値を以て上の三固相點と見做し、之を第五表第一橫行に掲載したり。

三固相 $\text{-KHCO}_3\text{-KHMg}(\text{CO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O-K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -點

三個の二固相曲線の同一交點を此三固相點と見做し、之を第二圖上に求むれば

温度 $=59^\circ$ 、液相比重 $=1.272$ 、同 $[\frac{1}{2}\text{CO}_2]=90.5$ 、同 $[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]=49.5$ 、同 $[\frac{1}{2}\text{MgO}]=0.260$ 、同アルカリ數 $=50.3$

となる。此遷移温度及び濃度は第一章及び第五章所見とよく諧調す

第七章 固相一固， $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ， $P(\text{CO}_2)=1\text{atm}$ ，温度一定

二固相 ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)-等壓線に於て 23° 附近に現はれたる CO_2 -濃度の極小點(第一圖及第二章), 並に二固相 (KHCO_3 , $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)-等壓線に於て 23° 附近に發現したる MgO -濃度の極小點(第二圖及第六章)を境として, 該當曲線の左及び右の部分か或は各異なる曲線たるに非るか, 即此等の點を限界として固相の一に組成の變化を生ずるに非るか?

此兩等壓線の中間濃度に於ける(即酸性複鹽のみを固相とする)平衡狀態如何? の二問を解決せんか爲め, 著者は二個の等温等壓線を實測したり, その結果を第九及び第十表に採録す. 第四圖は $[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]$ を横軸に, 比重若くは爾余の濃度を縦軸にとりて之を圖示せるものなり.

液相中の $[\frac{1}{2}\text{MgO}]$ は甚小なるを以て, 濾別液底體中の $[\frac{1}{2}\text{MgO}]$ を悉く純固相に屬するものと見做し得へし. 而して若し純固相中の化合水を $[\frac{1}{2}\text{MgO}]$ の 4.5 倍なりと假定すれば, 第九及び第十表の「化合水」欄の數字を招來し, 次に之を液底體中の總水分(表出せず)より控除すれば, 「夾雜水」欄の數字を齎らす.

次に此夾雜母液中に溶存する諸成分の濃度は液相の夫れと同一なりと考へて, 此諸成分の量を濾別液底體 10Kgr につきて算出し, 之を全液底體に關する同類項より減すれば, 純固相に屬すべき諸成分の量を生ず. 第十一表は如是演算の結果を表示せり.

第九表 固相 $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{P}(\text{CO}_2) = 1\text{atm}$, $t = 20^\circ$

實驗番號	温 度	液 相							
		比 重	$[\frac{1}{2}\text{CO}_2]$	$[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]$	$[\frac{1}{2}\text{MgO}]$	アルカリ數	$[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}] + [\frac{1}{2}\text{MgO}]$	$[\frac{1}{2}\text{CO}_2]$	$[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]$
17	20.0°	1.0386	12.30	2.448	4.000	6.400	6.448	—	—
49	20.5	1.0574	16.47	8.533	0.710	9.243	9.252	144.5	34.40
50	20.3	1.9670	19.36	10.48	0.325	10.81	10.88	125.2	35.31
51	20.0	1.0965	31.45	16.73	0.154	16.89	16.89	141.3	37.10
52	20.3	1.1206	43.60	22.23	0.092	22.32	22.37	135.8	36.74
53	20.1	1.1620	52.11	27.34	0.066	27.41	27.45	140.5	37.64
27	20.0	1.1740	57.11	29.04	0.061	29.10	29.30	139.6	37.33

濾 別 液 底 體				
$[\frac{1}{2}\text{MgO}]$	アルカリ數	$[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}] + [\frac{1}{2}\text{MgO}]$	化合水	夾 雜 水
—	—	—	—	—
67.86	108.1	102.3	305.7	20.1 (=10.8%)
69.18	104.6	104.5	311.6	153.4 (=13.8%)
70.45	107.7	107.6	317.4	96.8 (= 8.7%)
66.92	104.9	103.7	301.4	135.7 (=12.2%)
69.47	105.8	107.1	313.0	122.3 (=9.21%)
68.17	105.5	—	307.1	114.5 (=10.3%)

備考, 番號 17 は第二表より轉載せる二固相 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -平衡の, 又番號 27 は第五表より轉載せる二固相 KHCO_3 - $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -平衡の數字なり. 後の場合には浮遊法によりて液底體中の酸性複鹽のみを分取し, 之を分析してその結果を上表中に記入したり.

第十表 固相 $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $P(\text{CO}_2)=1\text{atm}$, $t=30^\circ$

實驗番號	温 度	液 相						〔 $\frac{1}{2}\text{CO}_2$ 〕 〔 $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}$ 〕	
		比 重	〔 $\frac{1}{2}\text{CO}_2$ 〕	〔 $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}$ 〕	〔 $\frac{1}{2}\text{MgO}$ 〕	〔 $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}$ 〕+〔 $\frac{1}{2}\text{MgO}$ 〕	アルカリ數		
19	30°	1.0390	12.37	4.220	2.405	6.626	6.471	—	—
54	30	1.0470	15.13	7.075	0.844	7.919	7.842	141.1	35.92
55	30	1.1561	17.86	8.671	0.593	9.263	9.481	140.2	36.50
56	30	1.0668	20.44	10.46	0.427	10.89	10.98	141.8	38.20
57	30	1.0850	27.00	13.72	0.232	13.97	14.00	a 137.9	37.77
								b 114.2	33.06
58	29.5	1.1190	38.96	20.14	0.137	20.28	20.01	129.1	33.31
59	30	1.1630	53.06	27.37	0.085	27.39	27.35	a 125.5	37.11
								b 124.3	36.72
28	30	1.2033	66.03	35.18	0.073	35.25	34.94	150.7	49.54

濾 別 液 底 體				
〔 $\frac{1}{2}\text{MgO}$ 〕	アルカリ數	〔 $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}$ 〕+〔 $\frac{1}{2}\text{MgO}$ 〕	化合水	夾 雜 水
—	—	—	—	—
72.64	108.4	108.6	327.2	91.4 (=8.23%)
71.38	106.8	107.9	321.5	84.2 (=7.58%)
74.50	112.7	112.7	335.6	39.7 (=3.57%)
71.72	108.2	109.5	323.0	70.8 (=6.37%)
56.95	89.01	90.01	256.6	27.46(=24.7%)
64.63	104.0	102.9	291.2	159.2(=14.3%)
59.98	97.67	97.09	270.3	205.3(=18.5%)
58.96	95.01	95.68	265.6	217.4(=19.6%)
59.83	109.6	109.4	—	—

備考 番號 19 は第二表より轉載せる二固相 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 平衡, 番號 28 は第五表より轉載せる二固相 KHCO_3 , $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 平衡の數字なり。

第十一表 前二表に於ける純固相の組成の考定

温 度	20°								30°				
實驗番號	49	50	51	52	53	27	54	55	56	57 a b	58	59 a b	
濾別液	〔 $\frac{1}{2}\text{CO}_2$ 〕	142.3	121.9	138.0	130.5	135.9	130.9	138.8	138.9	141.1	136.4	108.6	124.1
底 體	〔 $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}$ 〕	33.53	33.95	35.77	34.34	35.47	34.78	35.30	35.88	37.85	37.03	30.20	35.73
10 Kgr	〔 $\frac{1}{2}\text{MgO}$ 〕	67.86	69.18	70.45	66.92	69.47	68.17	72.64	71.38	74.50	71.50	56.90	64.53
中の純													
固 相													
上配三	〔 $\frac{1}{2}\text{CO}_2$ 〕	4.01	2.59	3.86	3.80	3.83	3.77	3.96	3.87	3.73	3.68	3.60	3.47
者の當	〔 $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}$ 〕	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
量 比	〔 $\frac{1}{2}\text{MgO}$ 〕	1.99	2.04	1.97	1.95	1.96	1.96	2.06	1.99	1.97	1.93	1.93	1.81

$\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ か空氣中に於て比較的速に CO_2 を放出する事, Fresenius の CO_2 定量法か過小の値を與へ易き事等に顧みれば, 液底體中の純固相成分の當量比は殆ど

4:2:1 と見做し得へし、之れと前表の化合水の量とより推せは純固相の組成は常に $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ となる。

故に本章初頭に述べたる二個の極小點は、何れも夫れ夫れ一個の連續線上の一點たるに過ぎざるべく、二曲線の交叉點即固相の遷移點には非るへし。

特に第四圖につきて見得るが如く、 20° に於ける諸曲線と 30° に於ける同種曲線とは殆ど全く合一す。而して $0-50^\circ$ に於ける二種の兩固相平衡系(即 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を固相とする系、並に KHCO_3 及び $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を固相する系)の $[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]$ -[爾餘の諸濃度]-坐標上の圖示が又本章の同様圖示曲線と殆ど全く合一する事(第六圖)に着目すれば、

$\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を固相とする本四成分系平衡に於ては、爾余の固相の在否及び温度の如何に係らず、同一 K_2O -濃度の液相は又互に爾餘の諸數値を殆ど等しうするものの如し。

第八章 四成分 $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系綜覽

既記一氣壓下に於ける本四成分系平衡數値の内、特に不變點に關するもののみを列擧すれば第十二表の如し：

第十二表 四成分系の三固相點, $P(\text{CO}_2)=1\text{atm}$, (第五及び第六圖)

圖上の 信 號	固 相	温 度	液 相			
			比 重	$[\frac{1}{2}\text{CO}_2]$	$[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]$	$[\frac{1}{2}\text{MgO}]$
A	氷, $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-2°	1.049	15.85	0.32	7.60
B	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$+8^\circ$	1.045	14.20	0.90	6.60
C	氷, KHCO_3 , $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-5.2°	1.119	35.60	18.29	0.105
D	KHCO_3 , $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$+59.0^\circ$	1.272	90.50	49.50	0.260

又三成分 $\text{K}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系及び同 $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系 CO_2 の一氣壓下に於ける不變點(第一及び第二編)を採録すれば第十三表を生ず。

第十三表 三成分系の二固點 $P(\text{CO}_2)=1\text{atm}$ (第五及び第六圖)

圖上の 記 號	固 相	温 度	液 相			
			比 重	$[\frac{1}{2}\text{CO}_2]$	$[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]$	$[\frac{1}{2}\text{MgO}]$
E	氷, $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-1.8°	1.041	15.60	0.00	78.80
F	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$+8.3^\circ$	1.039	13.80	0.00	7.10
G	氷, KHCO_3	-5.4°	—	36.94	18.49	0.00

第五及び第六圖は本編所説の平衡と、第一及び第二編所載の平衡の一部との圖示なり。その構成圖法につきては總序編第六章參照、圖上の各點の名稱は第十二及び第十三表と一致せしめたり。各線の意義につきては第六圖參照、各分野の意義につきては第五圖參照。

第五圖右上方の部は $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 若しくは酸性複鹽が速に分解して鹽基性炭酸マグネシウムを化成する範圍にして、從つて前二者に關する平衡狀態を實測する能はさき。故に此の處に於ける想定曲線を破線を以て畫きたり。

又第六圖につきて見得るか如く、 $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ のみを固相とする曲面は $[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}] - [\frac{1}{2}\text{MgO}]$ -軸面と殆ど直交する一の嚮狀曲面(Zylinderfläche)と極めて近似す、故に又

〔二固相氷- $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $P(\text{CO}_2)=1\text{atm}$ の平衡系〕

即點 A と點 C とを連ぬる立躰曲線は、その $[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}] - [\frac{1}{2}\text{MgO}]$ 面上の正射影に於て二固相 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 系、若しくは同 KHCO_3 - $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 系、若しくは上の一固相 $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 系の該面上の正射影と殆ど全く合一すへし。又

〔二固相氷- $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 系, $P(\text{CO}_2)=1\text{atm}$ 〕

〔二固相氷- KHCO_3 系, $P(\text{CO}_2)=1\text{atm}$ 〕,

〔二固相 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 系, $P(\text{CO}_2)=1\text{atm}$ 〕

の三系はその完定範圍甚狹小なりしを以て、何れもその兩端の限界たる不變點(三成分二固相點、若しくは四成分三固相點)を止めたり。

又本編に於ては酸性複鹽の溶解積

$$[K] [\text{HMg}(\text{CO}_3)_2] = 1.302 \times 10^{-2} \quad (25^\circ)$$

を求め、且つ第二編に於て得たる平衡恒數 $[\text{HCO}_3'] [\text{Mg}^{++}] [\text{CO}_3''] : [\text{HMg}(\text{CO}_3)_2'] = K_4 = 1.55(25^\circ)$ を驗證して

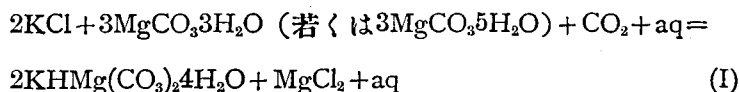
$$K_4 = 1.42 \quad (25^\circ)$$

を得たり。

第四編 五成分 $K_2O-MgO-CO_2-HCl-H_2O$ 系

緒 言

範圍極めて廣汎にして、關與する單一物質甚多く、從つて狹義に於ける五成分系のみにてその不變系及び一變系の數莫大なる本系の化學平衡中、著者は特に Engel 氏の酸性複鹽合成の反應：



の一氣壓下に於ける平衡を實驗したり。

CO_2 の一氣壓下に於て系の氷結點乃至 50° (中性炭酸マグネシウムが速に鹽基性鹽は移行する溫度) の間に $KHMg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ と同時に固相として發現したるものは鹽基性炭酸マグネシウムを除外すれば下記の如し：

KCl , $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ 及び水

$MgCl_2$ 及びその種々の含水鹽, $KMgCl_2 \cdot 6H_2O$ 並に $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ¹⁾ は右の條件下に於ては固相として發現したる事なし。

本五相分系の理論化學に關する文献として著者の知り得たるは Nanty²⁾ 氏の報文のみなり。

第一章 固相二個 $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ 若くは $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 及び

$KHMg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ $P_{(CO_2)} = 1 \text{ atm}$, 溫度一定

相數四個 (固相二個, 氣液各一相) を有し溫度及び壓力を一定せる本例に於て, 各相につきて一義的の組成に到達せんが爲めには, 更に一個の條件を恒定せざる可らず。著者は如是條件として液相中の HCl -基の濃度を選定したり。即 HCl 基 (KCl 若くは $MgCl_2$ 又は此兩者の當量數の合計) の濃度を一定せる溶液に含水中性炭酸マグネシウム, 若くは酸性複鹽, 若くは兩者の混合を加へ, 恒温に於て一氣壓の CO_2 導入しつつ, 絶えず反應系を攪拌して, その平衡に達するを待ちて各相の分析を施行したり。

加是實驗を 0° , 10° , 20° の各恒温に於て, KCl 基の皆無乃至飽和濃度 (即 KCl の固

1) 西村, 理化學研究所彙報, II. 1. 63 (1923) 2) 既記・第三編緒言參照

相を發現する)までの種々の濃度につきて行ひて、各相組成の等温線を求めたり。その結果を第一、第二、第三表及び第一、第二、第三圖に載録す。

第一表 固相二個, $\text{MgCC}_35\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_24\text{H}_2\text{O}$

$\text{P}(\text{CO}_2)=1\text{atm}$, $t=0^\circ$ 液相濃度表

實驗 番號	比 重	(HCl-基)	$(\frac{1}{2}\text{CO}_2)$	$(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O})$	$(\frac{1}{2}\text{MgO})$	アルカリ 數	(HCl基)+($\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}$) アルカリ數	($\frac{1}{2}\text{MgO}$)	(重炭 酸鹽)	炭酸鹽 (モル)
1	1.0430	0.00	15.00	0.600	7.200	7.800	7.800	7.800	7.200	0.300
2	1.0599	6.163	11.60	1.705	10.50	6.100	12.26	12.21	5.500	0.320
3	1.0779	12.27	9.401	2.213	14.93	5.014	17.28	17.14	4.387	0.314
4	1.1101	23.14	7.554	3.978	23.00	3.910	27.05	26.98	3.644	0.133
5	1.1322	29.87	6.023	4.900	28.30	3.170	33.04	33.20	2.853	0.160
6	1.1500	35.54	4.500	6.000	32.83	2.755	38.30	38.83	1.745	0.505
7	1.1997	50.27	3.450	10.20	42.34	1.975	52.25	52.54	1.475	0.250

備考 1 (HCl基)=0 の場合即四成分系兩固相, $\text{P}(\text{CO}_2)=1\text{atm}$, $t=0^\circ$ に関する數字は嚮に第三編第一章於て求めたる同一條件下の數字と微小の相違を示したり。

2. 實驗番號7は更に KCl の固相な(即三固相な)有する場合なり。

第二表 固相二個: $\text{MgCO}_33\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_24\text{H}_2\text{O}$,

$\text{P}(\text{CO}_2)=1\text{atm}$, $t=10^\circ$, 液相濃度表

實驗 番號	比 重	(HCl-基)	$(\frac{1}{2}\text{CO}_2)$	$(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O})$	$(\frac{1}{2}\text{MgO})$	アルカリ 數	(HCl基)+($\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}$) アルカリ數	($\frac{1}{2}\text{MgO}$)	(重炭 酸鹽)	炭酸鹽 (モル)
8	1.0417	0.000	13.75	1.064	6.023	7.149	7.149	7.087	6.601	0.284
9	1.0565	5.465	11.82	1.538	10.35	6.320	11.79	11.89	5.500	0.410
10	1.0720	10.21	10.49	1.734	13.33	5.838	16.05	15.56	4.652	0.593
11	1.0845	15.63	8.351	2.648	17.37	4.677	20.31	20.02	3.674	0.502
12	1.1209	27.44	5.635	4.776	26.08	3.586	31.03	30.86	2.049	0.769
13	1.1305	30.32	5.406	5.278	28.62	3.467	33.79	33.90	1.939	0.764
14	1.1575	37.62	4.682	6.938	33.68	2.857	40.46	40.62	1.835	0.506
15	1.1706	42.10	4.044	8.200	37.34	2.606	44.71	45.54	1.438	0.584
16	1.1805	44.98	3.670	9.249	38.06	2.300	47.30	47.31	1.370	0.465
17	1.1931	48.25	3.601	10.305	40.38	2.319	50.57	50.79	1.232	0.519
18	1.2095	52.51	3.436	12.85	42.30	2.255	54.87	55.15	1.081	0.637

備考 番號8は四成分二固相系と見なし得べく番號18は五成分三固相系なり。

第三表 固相 二個 $\text{MgCO}_33\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_24\text{H}_2\text{O}$,

$\text{P}(\text{CO}_2)=1\text{atm}$, $t=20^\circ$, 液相濃度表

實驗 番號	比 重	(HCl-基)	$(\frac{1}{2}\text{CO}_2)$	$(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O})$	$(\frac{1}{2}\text{MgO})$	アルカリ 數	(HCl基)+($\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}$) アルカリ數	($\frac{1}{2}\text{MgO}$)	(重炭 酸鹽)	炭酸鹽 (モル)
19	1.0386	0.000	12.26	2.448	3.772	6.264	6.264	6.220	5.996	0.134

20	1.6750	12.90	7.585	5.120	11.86	4.057	16.93	16.98	3.528	0.265
21	1.1091	22.88	6.167	8.021	18.16	3.245	26.13	26.16	2.922	0.162
22	1.1556	35.69	4.204	12.61	25.72	2.346	38.04	38.33	1.858	0.244
23	1.1720	40.15	3.877	14.43	17.82	2.126	42.23	41.25	1.751	0.188
24	1.1993	47.78	3.326	17.57	32.20	2.000	49.78	49.77	1.462	0.201
25	1.2057	49.94	3.200	18.41	33.77	1.919	51.86	52.18	1.281	0.319

備考, 番號 19 は四成分二固相系と見做し得べく番號 25 は五成分三固相系なり.

表及び圖につきて見得るか如く,

1) HCl 基及びアルカリ數當量の和と陽根の夫れとは互によく合一したり.

2) 若し總ての炭酸鹽を(複鹽をも)中性炭酸鹽の部分と酸性鹽の部分とに分ちて考

へ, 且つ前者中の CO_2 モル數を x 後者の夫れを y と名くれは

$$\text{アルカリ當量數} = 2x + y \quad \left(\frac{1}{2}\text{CO}_2\right) = 2x + 2y.$$

$$\therefore \left(\frac{1}{2}\text{CO}_2\right) - [\text{アルカリ數}] - y = \text{重炭酸基當量數}$$

$$\text{アルカリ數} - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}\text{CO}_2\right) = x = \text{炭酸鹽モル數}$$

となる, 第一乃至第三表最右二欄は如是數字なり,

3) 重炭酸鹽濃度曲線は殆ど $\left[\frac{1}{2}\text{CO}_2\right]$ の夫れと雁行し, 炭酸鹽モル數は[HCl 基]の大小に係らす定温度に於ては常に略一定の數値を示したり. 即

$t=0^\circ$ (固相 $\text{MgCO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及び酸性複鹽)の時, 炭酸鹽濃度 $\doteq 0.300$ モル對 10L;

$t=10^\circ$ (固相 $\text{MgCO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 及び酸性複鹽)の時, 同上 $\doteq 0.500$ モル對 10L;

$t=20^\circ$ (固相 同 上)の時, 同上 $\doteq 0.200$ モル對 10 L.

4) 同一成分の濃度の種々の恒温に於ける曲線は相互によく einreihen す. 換言すれば, 温度の如何に係らす, 一成分の濃度は他の一成分例へは HCl 基濃度の同型の一義的函數として表現せられ得るものの如し.

第四表甲は 10° に於ける液底體の分析體の分析數字なり. 濾別液底體は純固相及び夾雜母液より成立す. 實驗番號 16 及び 17 の純固相中には毫も鹽化物を含ますと前提し, 濾別液體中の HCl 基を以て盡く夾雜母液に屬するものとすれば, 之よりして, 濾別液底體中の夾雜母液の百分率, 並に後者に屬すべき爾餘の諸成分の量を求むるを得べく, 従つて亦純固相量, 並に之に屬する諸成分量を求むるを得へし.

次に純固相を以て $\text{MgCO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ との混合なりと假定すれば

$$\left(\frac{1}{2}\text{CO}_2\right) - [\text{MgO}] = 2 \times \left(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}\right), \therefore \left(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}\right) / \left(\frac{1}{2}\text{CO}_2\right) - [\text{MgO}] = \frac{1}{2}, \text{ 及び } [\text{MgO}] > 2\left(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}\right) \quad (i)$$

なる結論を生ず.

實驗番號 18 の濾別液底體は多大の〔HCl 基〕及び〔 $\frac{1}{2}$ K₂O〕を含有す、故に恐くは同時に又固形 KCl を含有すへし、故に又第四表用の分析數字のみよりその純固相の組成に關する推定を下す事困難なり。然れ共もしその夾雜母液量を以て前二回と同様に濾別液底體の約二割なりと假定すれば、乙表番號 18a の數字を招來し、更に此内の〔HCl 基〕を以て固形 KCl に屬するものと認定すれば、兩種炭鹽のみに關する數字(番號 18b)を生ず。

第四表 (甲) 10° に於ける濾別液底體の組成

實驗番號	〔HCl 基〕	〔 $\frac{1}{2}$ CO ₂ 〕	〔 $\frac{1}{2}$ K ₂ O〕	〔 $\frac{1}{2}$ MgO〕	アルカリ數	陽 根	〔HCl 基〕+アルカリ數
16	8.254	122.18	29.61	75.52	97.27	105.12	105.52
17	8.663	120.80	28.31	80.08	101.55	108.36	110.32
18	20.05	120.70	41.62	72.86	94.92	114.48	114.97

第四表 (乙) 同上液底體 10Kgr 中の純固相に屬する當量數

實驗番號	夾雜母液百分率	固 相	〔HCl 基〕	〔 $\frac{1}{2}$ CO ₂ 〕	〔 $\frac{1}{2}$ K ₂ O〕	〔 $\frac{1}{2}$ MgO〕	アルカリ數	陽 根	〔KCl 基〕+アルカリ數	$\frac{[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]}{[\frac{1}{2}\text{CO}_2]-[\frac{1}{2}\text{MgO}]}$
16	20.60 %	MgCO ₃ ·3H ₂ O 及び複鹽	—	121.51	27.91	68.53	96.85	96.44	96.85	0.527
17	20.44 %	同 上	—	120.15	26.46	72.70	101.53	99.16	101.13	0.558
18 {	a	同上及び KCl (想定)	11.12	120.13	39.42	65.72	94.56	105.14	105.68	—
	b	MgCO ₃ ·3H ₂ O 及び複鹽	—	120.13	28.30	65.72	94.56	94.02	94.56	0.521

第四表乙は如上の諸演等の結果なり。液相及び固相より CO₂ が容易に逃出する事、並に CO₂ の容量が比較的困難なる事に顧みれば、實驗番號 16. 17 及び 18b の場合に於て (i) の關係は尙かなり適合す。故に著者は番號 16 及び 17 の固相を以て三水鹽及び複鹽、18 の夫れを以て此兩者及び KCl なりと斷定せんと欲す。偏光測角顯微鏡試験の結果も亦此想定と一致したり。

第二章 固相三個, KKCl, MgCO₃·3H₂O 若くは MgCO₃·5H₂O, 及び

KHMg(CO₃)₂·4H₂O P(co₂)=1atm の平衡; 三種の四個相點

45° 以上に於ては三水炭酸マグネシウムは比較的速に鹽基性酸に移行して、前者を固相の一とする平衡狀態を求むる能はさりき。

第五表は實驗數字を表記せるもの、但し就中 0°, 10° 及び 20° に關する諸數値は第

一、第二及び第三表中の該當數字の轉載なり。又液底體の鑑別は専ら偏光顯微鏡試験に據り、之によりて三固相の存在を確證したり。而して、 5° 及びその以下に於ては固相の一に $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を、又 10° – 45° に於ては $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を認め得たり。第四圖は本平衡の圖示なり。

四固相– KCl , $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ –點

此點の液相濃度を三固相 (KCl , $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及び酸性複鹽) 曲線と、三固相 (KCl , $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 曲線との交叉點の濃度として第四圖上に求めたり。その温度には個々の濃度–温度–曲線の交叉點の温度即 9.0° , 9.0° , 7.0° , 7.5° , 7.0° の平均値 7.9° を採用したり。

第五表 固相三種 KCl , $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 若くは $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 及び
 $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $P(\text{CO}_2)=1\text{atm}$

液 相 の 組 成

實驗番號	温 度	比 重	(HCl 基)	($\frac{1}{2}\text{CO}_2$)	($\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}$)	($\frac{1}{2}\text{MgO}$)	アルカリ 數	(HCl 基)+ アルカリ數	($\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}$)+ ($\frac{1}{2}\text{MgO}$)
26	含水晶點 – 17.0°	—	47.20	3.31	7.55	40.60	0.89	48.09	48.15
27	– 15.0°	1.1962	47.60	3.17	7.80	40.86	1.00	48.60	48.64
7	$\pm 0^{\circ}$	1.1997	50.27	3.45	10.00	42.34	1.98	52.25	52.34
28	+ 5°	1.1963	51.55	3.67	10.80	42.79	2.18	53.73	53.59
圖上より	遷移點 + 7.9°	—	52.70	3.66	11.60	43.30	2.30	55.00	54.90
18	+ 10.0°	1.2095	52.51	3.44	12.85	42.30	2.26	55.07	55.15
25	20.0	1.2051	49.94	3.20	18.41	33.77	1.92	51.76	52.18
29	30.0	1.2100	48.58	2.82	27.17	23.56	1.78	50.36	50.73
30	40.0	1.2110	47.76	1.95?	34.15	15.08	1.41	49.17	49.23

四固相水 KCl , $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 及び $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (實驗番號 26)

– 5° 及び – 15° に於ける平衡系を取りて熱理分析を施行したり、而してその冷却試験には寒劑として CO_2 –エーテルを、又凝固したる系の融解試験には熱源として室温の空氣を用ひたり。兩場合共にその温度–時間–曲線上に於ける温度の靜止期間の發現稍顯著ならさき。蓋し本系に於て靜止期間發現の前提たる濃度恒定の現象を生せんと欲すれば、冷却の際は水と共に爾余の諸成分か KCl , $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及び氣狀 CO_2 となりて析出せざる可らず、即



の逆反應行はさるへからず、又加温の際にはその反對の變化進行せざる可からず、しか

も此の如きは僅少時間内に充分に行はれ得るべく、從つて熱理分析の経過は固より多少の異常を呈すべきなり。

上記の實驗の溫度—時間—曲線上の屈曲點(即靜止期の初め)の溫度、及び該時のアルカリ數を實測し、別に三固相 $\text{KCl}-\text{MgCO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}-\text{KHMg}(\text{CO}_3)_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ —曲線の延長上に此溫度に該當する各成分の濃度を求め、之等の諸數値を以て四固相點に屬するものと見做したり。

第三章 酸性復鹽合成反應に於ける KCl の利用率並に同反應の優良條件

[KCl 利用率]

若し Engel 氏の工業的方法と同様に KCl 水溶液、 $\text{MgCO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 及 CO_2 —ガスより酸性復鹽に合成し、遂にその反應の平衡狀態に到達したりとせば、固形分として析出したる復鹽の量は、KCl の初濃度と $[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]$ の平衡濃度との差に正比例す。而して $[\text{KCl の初濃度}] = [\text{HCl 基の初濃度}] \div [\text{HCl 基の平衡濃度}]$ なるか故に

$$\text{KCl の利用率 } E = \{([\text{KCl の初濃度}] - [\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]) / [\text{KCl の初濃度}] \} \div \{([\text{HCl 基}] - [\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]) / [\text{HCl 基}]\} \quad (i)$$

第六表は第一章及び第二章の平衡狀態に關して KCl の利用率を計算したるもの、第五圖は $[\text{HCl 基}] - [\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]$ を縦軸に $[\text{HCl 基}]$ を横軸上に測りたる等溫曲線群なり。此個々の曲線上の任意の一點と坐標の原點との結合線の方角係數は、該當初濃度 (即該當橫線) に對する KCl の利用率を表現す。

第六表 KCl 利用率 $\left(= \frac{[\text{HCl 基}] - [\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]}{[\text{HCl 基}]} \right)$ 表

0°	{ (HCl 基)	0.000	6.163	12.27	23.14	29.87	35.54	50.27
	{ (½K₂O)	0.600	1.705	2.217	3.978	4.900	6.000	10.20
	{ (HCl基)-(½K₂O)	-0.600	+4.458	10.06	19.16	24.97	29.54	40.07
	{ 利用率 (%)	—	72.34%	81.99%	82.80%	83.60%	83.12%	79.71%

10°	{ (HCl 基)	0.000	5.465	10.21	15.63	27.44	30.32	37.62	42.10	44.98	48.25	52.51
	{ (½K₂O)	1.064	1.538	1.734	2.648	4.776	5.278	6.938	8.200	9.249	10.31	12.85
	{ (HCl基)-(½K₂O)	-1.064	+3.927	8.476	12.98	22.66	25.04	30.68	33.90	35.73	37.94	39.66
	{ 利用率 (%)	—	71.85	83.01	82.71	82.60	82.59	81.56	82.45	79.42	78.64	75.53

20°	{ (HCl 基)	0.000	12.90	22.88	35.69	40.15	47.78	49.94
	{ (½K₂O)	2.448	5.120	8.021	12.61	14.43	17.57	18.41
	{ (HCl基)-(½K₂O)	-2.448	-7.780	14.86	23.08	25.72	30.21	31.53
	{ 利用率 (%)	—	60.32	64.94%	64.66%	64.07%	63.27%	63.13%

30°	{(HCl 基)	0.000	48.58	40°	{(HCl 基)	0.000	47.76
	{uK ₂ O}	4.220	27.17		{($\frac{1}{2}$ K ₂ O)}	6.052	34.15
	{(HCl基)-(uK ₂ O)}	-4.220	21.41		{(HCl基)-($\frac{1}{2}$ K ₂ O)}	-6.052	13.61
	利用率 (%)	—	44.07%		利用率 (%)	—	35.88

數字表及び圖形につきて見得るか如く、KCl の初濃度餘りに小ならされは、同一の温度に於けるその利用率は殆ど初濃度に關係せず。更に詳しく考察すれば、等温線は何れも縦軸上に原點の下方に初まり、直ちに第一象限に入り、爾後横軸に向ひて僅に凹、縦軸に向ひて僅に凸に左下方より右上方に走るか故に、原點より個々の曲線に引きたる接線の方係数は、該當温度に於ける最大の利用率を現はし、その接點下の横線は此率を與ふべき KCl の初濃度を指示す。

如是諸接點 $T_1, T_2, \dots$ を連ぬれば最大利用率—温度—初濃度—平衡濃度を示す曲線を生ず。第七表は第五圖上に讀取りたる KCl の最大利用率の表なり。

第七表 CO₂ の一氣壓下及び種々の温度に於ける KCl 最大利用率表

温 度	最大利用率	右の率に該當する				圖上記號
		KCl の初濃度	($\frac{1}{2}$ K ₂ O)の平衡濃度			
0°	約 84%	約 30.0	$\frac{\text{瓦當量}}{10 \text{ L}}$	約 5	$\frac{\text{瓦當量}}{10 \text{ L}}$	T ₁
10°	” 83%	” 14.0	”	” 2.4	”	T ₂
20°	” 65%	” 24.0	”	” 8.0	”	T ₃
30°	” 45%	” 40.0	”	” 22.0	”	T ₄
40°	” 29.5%	” 44.0	”	” 31.6	”	T ₅

第七表及び第五圖につきて見得るか如く、KCl 最大利用率は 40° に於ける 29.5 % より、温度の低下に従ひて次第に増進し、MgCO₃·3H₂O 對 MgCO₃·5H₂O の遷移温度 (+7.9°)附近に至りてその極大値(恐くは 84.5 %)となり、次に温度の低下に伴ひて極めて僅かに遞減す。

而して最大利用率曲線上に於ける酸性複鹽の絶對的收得量、若くは之に正比例する [KCl 基]-($\frac{1}{2}$ K₂O) は 20° と 30° との中間に於てその極大點(即 $T_1, T_2, \dots$ 曲線の最高點)に到達す。

備考、酸生複鹽のみを固相とする五成分系の平衡に在りては、同鹽と三水鹽若くは五水鹽との二固相を有する同温—同壓—及び同 -HCl 基濃度の平衡に比して、KCl の利用率小なるへきは見易きの理なり。

〔優良條件〕

複鹽合成反應の工業的實施に當りては、

平衡狀態に關する諸數値殊に KCl の利用率及び複鹽の收得量、

反應速度に關する諸事實、殊に此反應の當初に潜伏期ある事（著者の實驗せる所なり）、

諸般の工業經濟的事情、殊に

- a) KCl は原料品中最高價なり、
- b) 費用は一般に作業時間に（從つて又反應時間にも）略正比例す、
- c) 加壓並に冷却の費用は壓力若くは溫度の落差に對して乗算的に累進す。

に顧みて大凡下の如き關係存在すへし：

	KCl の初濃度	溫 度	CO ₂ の壓力	MgC ₃ O ₃ H ₂ O 使用量
優良條件	$\frac{40\text{瓦當量}}{10\text{L}} \approx 25.5\%$ 内外	10° 内外	1-2 氣壓	KCl に對して方程 式量の 90—100%
條件の許さ るべき範圍	31% 以下	30。以下	後 述	後 述

KCl の利用率 1) 初濃度に殆ど關係せざるか故に、之を大ならしむる程（複鹽の收得量増大し）有利なり。2) 10° 以下に於ては略一樣にして 10° 以上に至れば次第に急に遞減するか故に、10° 附近の反應溫度は最有利なり。3) CO₂ の一氣壓下に於て既に 84% に 到するか故に、CO₂ の壓力を餘り大ならしむるも利益なかるへし。

又反應の潜伏期は KCl の初濃度大なる程、溫度低き程、及び壓力大なる程小なりしか故に、操業の初頭に於ては反應誘起の爲め少く共上記三個の優良條件の中その一を備へしむるをよしとす。又反應生起より反應終了迄に所要の時間は殆ど溫度に關係なかりしを以て（反應速度に關する多數回の實驗の報告は後日に譲る）、中期に於て多少溫度を上昇せしむるも差支なかるへし。

又壓力即 CO₂ の分壓も中期に於て多小の減退（約 $\frac{1}{2}$ 氣壓位迄）を見るも妨なかるへし。但し爾後反應の進行に伴ひて次第に溫度を低下せしめ、且つ壓力を増大せしむるを必要とす。

反應の末期に於ては三個の優良條件を具備せしめ且つ一氣壓下の純 CO₂ を使用すへし。

MgCO₃·3H₂O の使用量は最終時(即平衡時)の條件に應じて過不及なき様を選ぶを要す、例へは 10° 及び CO₂ の分壓 2 氣壓なれば方程式量, 20° 及び CO₂ の分壓 1 氣壓なれば方程式量, 65%, もし石灰爐の廢棄ガス (CO₂ 含量約 33%—文獻並に著者の石灰燒煨實驗¹⁾による)を使用すれば, その内の CO₂ の分壓を上記に應じて増大せしめざるへからす。

第四章 熱理分析に關する綜覽

Schaffgotsch²⁾ が始めて提唱し, Tammann が大成せしめたる所謂熱理分析法は高温に於ける多相系平衡の研究, 特に全相學並に火成岩の研究に當りてはその効用極めて大なれ共, 低温の場合に用ひたる實例は未だ多からざるものの如し。

此方法の適用範圍は下記の諸條件の一二乃至若干を備ふる場合なり:

- 1) 反應速度大にして, 反應系は溫度の變化に伴ひて各時の該當平衡狀態を呈す。
- 2) 相の變化に伴ふ實熱量大なり, (然らざれば時間—溫度—曲線上に於て此變化に該當する特異點 “Singuläre Punkte” の發現不明瞭となる)。従つて一般に

$$\frac{dc}{dT} \left(= c \times \frac{Q}{RT^2} \right) \text{ 大なり.}$$

- 3) 反應系内の箇々の相の生滅を目睹し得す。
- 4) 個々相の分取及び分析困難なり。
- 5) 所要恒溫を長時間持續せしめ難し。

著者は所要恒溫の持續の稍困難なる 0° 以下の下記の平衡系の研究に熱理分析法を試用したり:

I) 氷結曲線と決定

- 1) KHCO₃-水溶液
- 2) Mg(HCO₃)₂-水溶液

II) 溶解度曲線の決定

- 3) KHCO₃-水溶液,
- 4) K₂CO₃·6H₂O-水溶液

III) 含氷晶點の決定

- 5) 三成分二固相(KCO₃-氷)點,
- 6) 三成分二固相(K₂CO₃·6H₂O-氷)點,
- 7) 三成分二固相(MgCO₃·5H₂O-氷)點, 8) 四成分三固相(KHCO₃-KHMg(CO₃)₂·4H₂O-氷)點,
- 9) 四成分三固相(MgCO₃·5H₂O-KHMg(CO₃)₂·4H₂O-氷)點,

1) 衛生試驗所彙報 25 1 (大正十四年) 2) Ann. Phys. 102, 293 (1857).

10) 五成分四固相 ($\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - KCl -氷) 點.

1) 及び 2) に於ては過冷の期間短かく、且つ反應熱(即水の凝固熱)大なる爲め實驗の結果頗る正確なりき。

2) 及び 3) に於ては過飽期間稍長く、反應熱 (KHCO_3 1gr の析出熱 + 53 cal (13° - 15°), $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の析出熱は文献の記載に接せず、但し溶解度曲線の方向係數 $\frac{dc}{dT} \left(= c \frac{Q}{RT^2} \right)$ より考ふれば恐くは KHCO_3 の夫れよりも小ならん) も亦氷の凝固熱より小なるか爲め、同一特異點の實測値に 5° 内外の相違を示したる事あり。此の如き場合に在りても多數回の平均値は連續的の溶解度曲線を與へたり。

5) 及び 6) は 1) 及び 2) と、3) 及び 4) との組合せと見做し得べく、從て比較的容是に正確なる結果に到達したり。

7) 即 $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の含水晶點の測定に當りては五水鹽の析出か吸熱性變化なる事、從つてその溶解度曲線の方向か KHCO_3 等の夫れと相反する事、及び此反應の速度か系を斷えす平衡狀態に在らしむるに不足なりし事等の爲め熱理分析の經過に特種の事情の發現したり(第二編第三章參照)。

8) は 5) と成分、相の種類及び共融點に於ける液相の組成に於て相類似し、從つて又熱理分析の經過に於て互に相近似し、何れも明かに溫度の靜止期間を發現したり。

同様の事情によりて 9) 及び 10) は又 7) と類同する經過を示したり。

第五章 含水晶點及び $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 對 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の遷移點につきて

1) 諸含水晶點

純溶媒のある定溫に於ける蒸氣張力を ϕ とし、その稀薄溶液の夫れを $\phi - 4\phi$ とすれば、

$$\frac{\Delta\phi}{\phi} = \frac{n^2}{N+n} \quad (\text{但し } n \text{ 及び } N \text{ は夫れ夫れ溶質及溶媒のモル數}). \quad (\text{i})$$

又同一溶液のある定壓下に於ける氷結點を θ とし、同上溶液の夫れを $\theta - 4\theta$ とすれば、

$$\Delta\theta \times q : R\theta^2 = n : (N+n) \quad (\text{但し } q \text{ は溶媒の分子融解熱}), \quad (\text{ii})$$

$$\therefore \Delta\phi : \phi = \Delta\theta \times q : R\theta^2. \quad (\text{iii})$$

夫れ夫れ單獨に 4θ 若くは 4ϕ に關する (i) 及び (ii) の法則は濃厚溶液に於ては著しく事實と乖離す、然れ共その乖離の方向は兩法則に於て相互に一致するが故に、此兩者を組合せたる (iii) の關係は、濃厚溶液に於ても猶近似的に適合すと考ふるを得へ

し

溶液か水なる時は

$$\Delta\phi : \phi = (\Delta\theta \times 80 \times 18) : (2 \times 273 \times 273) \div \Delta\theta : 100. \quad (\text{iv})$$

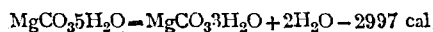
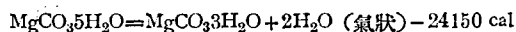
従前に求め得たる含水品點の内三種を選びて次に掲載す：

番號	系の種類	固 相	液 相 濃 度				含水品點 — $\Delta\theta$	$\Delta\phi$ mm.	
			[$\frac{1}{2}\text{MgO}$]	[$\frac{1}{2}\text{CO}_2$]	[$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}$]	[HCl 基]		計算値	文 献
1	三成分 $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系	氷, $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	7.880	15.60	—	—	— 1.8°	0.0823	—
2	四成分 $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系	氷, $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 酸性複鹽	7.600	15.85	0.320	—	— 2.0°	0.0914	0.083
3	五成分 $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ 系	同上三者及び KCl	40.60	3.13	7.55	47.20	— 17.0°	0.807	0.188

零度に於ける純水の蒸氣壓に 4.57mm 及び上表に於ける $\Delta\theta$ を式 (iv) に代入して、番號 1, 2, 3 の各に關する $\Delta\phi$ を求め、上を之表の計算値欄に記入したり、又文献欄下の數字は水と氷との各の蒸氣張力表より求めたる -2.0° 及び -17.0° に於ける兩張力の相違なり。 -17.0° に關する計算値と文献値との相違は稍過大なるものの如し。恐らくは $\Delta\theta = -17^\circ$ 、及び液相濃度の兩者が餘り大なるか爲め式 (iv) が適合せざるに到りたるものならん、但し後文には上表の $\Delta\phi$ の計算値が夫れ夫れの溶液の $+8^\circ$ 附近に於ける $\Delta\phi$ と同値なりと假定して、之か應用を試みたり。

II) $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 對 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の遷移點を列舉すれば次表の如し。

番號	系の種類	固 相	液 相				遷移溫度		水蒸氣 壓 力
			[$\frac{1}{2}\text{MgO}$]	[$\frac{1}{2}\text{CO}_2$]	[$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}$]	[HCl 基]	實驗値	計算値	
1	三成分 $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	7.10	13.30	—	—	8.3°	8.3°	8.13mm
2	四成分 $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系	同上二者及び酸 性複鹽	6.60	14.20	0.80	—	8.2°	8.29°	8.12mm
3	五成分 $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ 系	同上三者及び KCl	43.30	3.66	5.50	52.70	7.9°	7.80°	7.40mm

嚮に三成分 $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系第四章に於て得たる式と、 8° に於ける水の分子蒸發熱 10578 (Winkelmann の式によりて計算したり) とより

なる關係を生ず、今之に Clapeyron-Clausius の式

$$dp : dT = Q : T(V - V')$$

若くは固相の容積 V' を度外視して之より誘導したる式

$$dp : p = 24150 \, dT : 2T^2$$

を適用すれば、一含氷晶點表中の 1, 2, 3 の液相は遷移點表の 1, 2, 3 の溶液と近似せる組成を有するか故に、兩列の蒸氣張力も亦同温に於ては互に殆と大ならざるへからず、故に水の 8.3° に於ける張力に 8.21mm より、後の三溶液の 8.3° に於ける水蒸氣張力として夫れ夫れ上表最右欄の數字を生ず

もし此 $p_1 = 8.13\text{mm}$ 及び $\Delta p_1 = 8.13 - 8.12 = 0.01\text{mm}$ 若くは
 $p_1 = 8.13\text{mm}$ 及び $\Delta p_2 = 8.13 - 7.40 = 0.73\text{mm}$

の二組の値を (v) に代入すれば、 $T = 281 (t = 8^\circ)$ 附近に於ては夫れ夫れ

$$\left. \begin{array}{ll} \Delta T_1 = 0.01^\circ & \therefore T - \Delta T_1 = 8.29^\circ \text{ 若くは} \\ \Delta T_1 = 0.50^\circ & \therefore T - \Delta T_2 = 7.80^\circ \end{array} \right\} \text{ (vi)}$$

となる、上表の遷移點の計算値は此處に得たる $T - \Delta T$ なり。

第六圖は上記の I) 及び II) に述べたる關係を概型的に圖示せるものなり。

備考、精密に論ずれば (vi) の二組の數値は方程式 (V) の P-T 曲線上の二點にして、上表番號 2 及び 3 の温度及び壓力と極めて近似せる値を有するに過ぎず。(即全く合一するものに非ず)。

第六章 正面體坐標に關せしめたる平衡圖形、並に正四面體坐標の

一種の投射法

四成分系平衡の表現に正四面體坐標を用ふる時は、體內の一點 P (坐標 x, y, z, w . 但し $x + y + z + w = 1$) の、任意の一側面 (例へば $x-y-z$ -面) 上の投影には正射影法を用ふる普通とす。此場合に該面上の P 點の射影點 P', 坐標 x', y', z' は下記の値となる：

$$x' = x + \frac{w}{3}, \quad y' = y + \frac{w}{3}, \quad z' = z + \frac{w}{3}.$$

I) 第八乃至第十一表は本五成分系中の H_2O を除外し、爾餘の四成分の平衡數値を正四面體坐標に換算したるもの、並にその CO_2-K_2O-MgO -面及び HCl_2-K_2O-MgO 面上に下したる正射影點坐標なり。

II) 第十二表は四成分 $K_2O-MgO-CO_2-H_2O$ 系の平衡中、特に本編の五成分系に近縁ある部分、即一氣壓下に於て $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 若くは $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ と $KHMg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ との固相を有する平衡系につきて、その H_2O を除外し、爾餘の三成分の數値を平面正三角坐標に關せしめたるものなり。

第七及び第八圖は第八表乃至第十一表の各の b) 及び c) 並に第十二表の圖示なり。

若し上記に反して斜射影法の一、即四面體の一頂點(例へは W)と P とを連ぬる直線が對面(x-y-z 面)交はる點 P'' を以て P の射影點と見做す方法を採用すれば、此點の該面に關する坐標 x'' , y'' , z'' は

$$x'' = \frac{x}{1-w}, \quad y'' = \frac{y}{1-w}, \quad z'' = \frac{z}{1-w}$$

となる。此方法は普通の方法に比し、射影點の平面坐標の算出稍煩離なれ共、 $x:y:z = x'':y'':z''$ なるの特徴あり。

従つて又此斜射影法によれば、四成分系(若くは五成分系)と三成分系(若くは四成分系)とを圖上に容易に連絡せしめ得るの便宜を有す。詳説すれば、 x, y, z, w の如上の斜射影坐標 x'' , y'' , z'' は、前の四者中の w を除外し、他を直接に正三角坐標に關せしめたる場合の該當數値と合一す。正射影法にありては如此便宜なし。

兩者の各によりて生したる射影圖は一般に互に頗るよく類似する形を呈すれ共、併も互に並行せず、又互に相似ならず、一特に本章所載の如き場合にありては、斜射影法を用ふる方、各曲線の廣龍を大ならしめ、その識別を容易ならしむるの利益あり。第九及び第十圖は此方法に従ひて構成したる射影圖なり(數字表省略)。

第七章 補遺, $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の比重

比重壺を用ひ排除法並に浮游法を使用したり。排除液としては空氣中に於て固體と平衡を保つべき三成分系若くは四成分系の溶液を使用し、又浮沈液としては固體を溶解せず、之と化學的に作用せず、併も微量の遊離炭酸を速に吸収する混合液即 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ と $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ との混合を使用したり。

I) $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の比重

a) 排除法、零度に於てに一氣壓の CO_2 及び五水鹽を以て飽和せしめたる溶液を作り、之を $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 共に 10° 内外の溫度に數日間放置し、用に臨みてその上清液に細末五水鹽を加へて約 10 分時間振盪し、その透明の濾液を即時に排除液として使用したり。(如上の注意を怠たりし際には甚不同なる數値を發見したり)

{ 鹽の比重	{ 1.7031,	{ 1.7043	{ 1.7142
{ 測定時の溫度	{ 11.0°	{ 10.3°	{ 10.7°

b) 浮遊法 新に蒸餾したるアニリンに五水鹽の細末を入れ、寒暖計を以て攪拌しつつ、新に稀薄アルカリを以て洗滌したる $C_2H_4Br_2$ を徐々に注加し、五水鹽か混液の全層に亘りて一様に浮遊するに至りて止め、急速に濾過し濾液の比重を測定したり。

混液の比重(即五水鹽の比重)	1.6835,	1.6995
温度	11°,	10°

以上五回の平均 1.7009 (10°-11°).

II) $K_2Mg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ の比重

- a) 排除法成績二回平均 1.8856 (23°),
 b) 浮遊法成績二回平均 1.8902 (22°),
 總平均 1.8879 (22-23°)

第八表 五成分系平衡, 固相三個 $KCl, MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 又は $MgCO_3 \cdot 5H_2O$
 及び $KHMg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $P(CO_2)=1\text{atm}$

a) 正四面體坐標

温度	含水晶點 -17°	-15°	±0	+5	遷移點 8.3	10	20	30	40
(HCl 基)	47.93	47.89	47.40	47.38	47.37	47.26	47.42	47.57	48.27
($\frac{1}{2}CO_2$)	3.18	3.19	3.25	3.37	3.29	3.10	3.04	2.76	1.96
($\frac{1}{2}K_2O$)	7.67	7.85	9.43	9.93	10.43	11.57	17.48	26.60	34.52
($\frac{1}{2}MgO$)	41.23	41.09	39.92	39.33	38.92	38.07	32.06	23.07	15.24
合計	100.01	100.02	100.00	100.01	100.01	100.00	100.00	100.00	99.99

b) $K_2O-MgO-CO_2$ -面上の正射影

($\frac{1}{2}CO_2$)	19.16	19.15	19.05	19.16	19.08	18.85	18.85	18.62	18.05
($\frac{1}{2}K_2O$)	23.65	23.81	25.23	25.72	26.22	27.32	33.29	42.46	50.61
($\frac{1}{2}MgO$)	57.21	57.05	55.72	55.12	54.71	53.82	47.87	38.93	31.33
合計	100.02	100.00	100.00	100.00	100.01	99.99	100.01	100.00	99.99

c) $K_2O-MgO-HCl$ -面上の正射影

(HCl 基)	48.99	48.95	48.48	48.50	48.47	48.29	48.43	48.39	48.92
($\frac{1}{2}K_2O$)	8.73	8.91	10.51	11.05	11.53	12.60	18.49	27.52	35.17
($\frac{1}{2}MgO$)	42.29	42.15	41.00	40.45	40.02	39.10	33.07	23.99	15.89
合計	100.00	100.01	99.99	100.00	100.02	99.99	99.99	100.00	99.98

第九表 五成分系平衡固相二個 $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ 及び $KHMg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$
 $P(CO_2)=1\text{atm}$ $t=0^\circ$

a) 正四面體坐標

(HCl 基)	0.00	20.57	31.31	40.12	43.23	45.06	47.31
($\frac{1}{2}CO_2$)	65.79	38.71	24.22	13.10	8.72	5.71	3.25
($\frac{1}{2}K_2O$)	2.63	5.69	5.70	6.90	7.09	7.61	9.60
($\frac{1}{2}MgO$)	31.58	35.04	38.47	39.88	40.96	41.63	39.85
合計	100.00	100.01	100.00	100.00	100.00	100.01	100.01

b) $K_2O-MgO-CO_2$ -面上の正射影

$(\frac{1}{2}CO_2)$	65.79	45.57	34.76	26.47	23.13	20.73	9.03
$(\frac{1}{2}K_2O)$	2.63	12.55	16.24	20.27	21.50	22.63	25.37
$(\frac{1}{2}MgO)$	31.58	41.90	49.01	53.25	55.37	56.65	55.62
合 計	100.00	100.02	100.02	99.99	100.00	100.01	100.01

c) $K_2O-MgO-HCl$ -面上の正射影

(HCl 基)	0.00	33.47	39.68	44.82	46.14	46.96	48.69
$(\frac{1}{2}K_2O)$	7.69	18.59	12.77	11.60	10.00	9.51	10.68
$(\frac{1}{2}MgO)$	92.31	47.94	46.54	44.58	43.87	43.53	40.93
合 計	100.00	100.00	99.99	100.00	100.00	100.00	100.00

第十表 五成分系平衡, 固相二個 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 及び $KHMg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$,

$$P(CO_2) = 1 \text{ atm}, t = 10^\circ$$

a) 正四面體坐標

(HCl基)	0.00	18.73	28.15	35.04	42.92	43.55	45.37	45.92	46.87	47.06	47.26
$(\frac{1}{2}CO_2)$	64.89	40.52	28.93	19.12	8.81	7.76	5.65	4.41	3.83	3.51	3.09
$(\frac{1}{2}K_2O)$	5.27	5.27	4.78	6.06	7.47	7.58	8.37	8.94	9.64	10.05	11.57
$(\frac{1}{2}MgO)$	29.84	35.48	38.14	39.78	20.80	41.11	40.62	40.73	39.66	39.38	38.07
合 計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.01	100.01	100.00	100.00	100.00	99.99

b) $K_2O-MgO-CO_2$ 面上の正射影

$(\frac{1}{2}CO_2)$	64.89	46.76	38.31	30.80	23.12	22.28	20.77	19.72	19.45	19.20	18.84
$(\frac{1}{2}K_2O)$	5.27	11.51	14.16	17.74	21.78	22.10	23.49	24.35	25.26	25.74	27.32
$(\frac{1}{2}MgO)$	29.84	41.72	41.52	51.46	55.11	55.63	55.74	56.04	55.28	55.07	53.88
合 計	100.00	99.99	99.99	100.00	100.00	100.01	100.00	100.00	99.99	100.01	99.99

c) $K_2O-MgO-HCl$ 面上の正射影

(HCl基)	0.00	32.24	37.79	41.41	45.86	46.14	47.25	47.39	48.15	48.23	48.29
$(\frac{1}{2}K_2O)$	15.01	18.78	14.42	12.43	10.41	10.17	10.25	10.41	10.92	11.22	12.60
$(\frac{1}{2}MgO)$	84.99	48.99	47.78	46.15	43.74	43.70	42.50	42.20	40.94	40.55	39.10
合 計	100.00	100.01	99.99	99.99	100.01	109.01	100.00	100.00	100.01	100.00	99.99

第十一表 五成分系平衡, 固相二個 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 及び $KHMg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$

$$P(CO_2) = 1 \text{ atm}, t = 20^\circ$$

a) 正四面體坐標

(HCl基)	0.00	34.44	41.43	45.62	46.56	47.39	47.36
$(\frac{1}{2}CO_2)$	66.33	20.25	11.17	5.37	4.50	3.29	3.15
$(\frac{1}{2}K_2O)$	13.25	13.67	74.52	16.12	16.73	17.41	17.46
$(\frac{1}{2}MgO)$	20.42	31.65	32.88	32.89	32.22	31.90	32.03
合 計	100.00	100.01	100.00	100.00	100.01	99.99	100.00

b) $\text{CO}_2\text{-K}_2\text{O-MgO}$ -面上の正射影

$[\frac{1}{2}\text{CO}_2]$	66.33	31.73	24.98	20.58	20.02	19.09	18.94
$[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]$	13.25	25.15	28.33	31.33	32.25	33.21	33.25
$[\frac{1}{2}\text{MgO}]$	20.42	43.13	46.69	48.10	47.72	47.70	47.82
合 計	100.00	100.01	100.00	100.01	100.01	100.00	100.01

c) $\text{K}_2\text{O-MgO-HCl}$ -面上の正射影

$[\text{HCl 基}]$	0.00	41.19	45.15	47.41	48.06	48.49	48.41
$[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]$	39.35	20.42	18.25	17.91	18.23	18.51	18.51
$[\frac{1}{2}\text{MgO}]$	60.63	38.40	36.60	34.68	33.72	33.00	33.03
合 計	99.99	100.01	99.99	100.01	100.00	100.00	100.00

第十二表 四成分系平衡固相三種及び二種 H_2O を除外し

爾餘の三成分を正三角坐標に選定したる値

I) 兩固相 $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ II) 三固相 $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}, \text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 酸性複鹽

温 度	含永晶點 -2°	0°	5°	10°
$[\frac{1}{2}\text{CO}_2]$	66.68	66.17	65.91	65.39
$[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]$	1.35	2.18	2.82	4.60
$[\frac{1}{2}\text{MgO}]$	31.97	31.65	31.27	30.01
合 計	100.00	100.00	100.00	100.00

温 度	+82°
$[\frac{1}{2}\text{CO}_2]$	65.74
$[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]$	3.70
$[\frac{1}{2}\text{MgO}]$	30.56
合 計	100.00

III) 兩固相 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{MgKH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

温 度	10°	20	23	30	35	40	45	50
$[\frac{1}{2}\text{CO}_2]$	64.89	66.33	65.90	65.13	65.83	65.30	65.84	65.27
$[\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}]$	5.27	13.25	15.94	22.21	25.23	28.38	31.47	33.58
$[\frac{1}{2}\text{MgO}]$	29.84	20.42	18.16	12.66	8.94	6.32	2.69	1.15
合 計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

大正十三年十二月

附 圖 目 録

總序編

第一圖 平衡實驗裝置

第一編 三成分 $K_2O-CO_2-H_2O$ 系第一圖 文献所載 $K_2CO_3-H_2O$ 系の平衡 $P(CO_2)=0$

第二圖 熱理分析實驗裝置

第三圖 $KHCO_3$ 水溶液氷結經過(熱理分析)第四圖 $KHCO_3-CO_2-H_2O$ 系の融解經過(熱理分析)第五圖 $K_2O-CO_2-H_2O$ 系の平衡 $P(CO_2)=1\text{atm}$.第六圖 $K_2O-CO_2-H_2O$ 系の平衡 $P(CO_2) \div 0$ 第七圖 55% K_2CO_3 水溶液の氷結經過の一例(熱理分析)

第八圖 中性炭酸加里飽和溶液に關する二種の曲線

第九圖 $K_2O-CO_2-H_2O$ 系平衡綜覽第二編 三成分 $MgO-CO_2-H_2O$ 系第一圖 $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ 及び $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ の溶解度
 $P(CO_2)=1\text{atm}$.

第二圖 溶解熱正なる鹽類の熱理分析經過の型式

第三圖 $MgO-CO_2-H_2O$ 系の二個兩固相點及び氷結
曲線 $P(CO_2)=1\text{atm}$.

第四圖 加熱加壓分解裝置(融閉管)

第五圖 融閉管内に於ける $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ の分瓶經過第六圖 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 對 $5MgO \cdot 4CO_2 \cdot 7H_2O$ 遷移の $P-t$ -
曲線及び $[\frac{1}{2}MgO]$ 曲線第七圖 $5MgO \cdot 4CO_2 \cdot 7H_2O$ の溶解度 $P(CO_2)=1\text{atm}$.第八圖 $MgO-CO_2-H_2O$ -系平衡綜覽第三編 四成分 $K_2O-MgO-CO_2-H_2O$ 系第一圖 四成分系平衡 $P(CO_2)=1\text{atm}$, 固相 2 個
 $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ 若くは $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 及 $KHMg$ $(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 第二圖 " " " " " " $KHCO_3$,
 $K_2Mg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $KHMg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 中の何
れか 2 個

第三圖 遷移點檢出裝置

第四圖 四成分系平衡 $P(CO_2)=1\text{atm}$, 固相 1 個 KH
 $Mg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $t=20^\circ$ 及び $t=30^\circ$

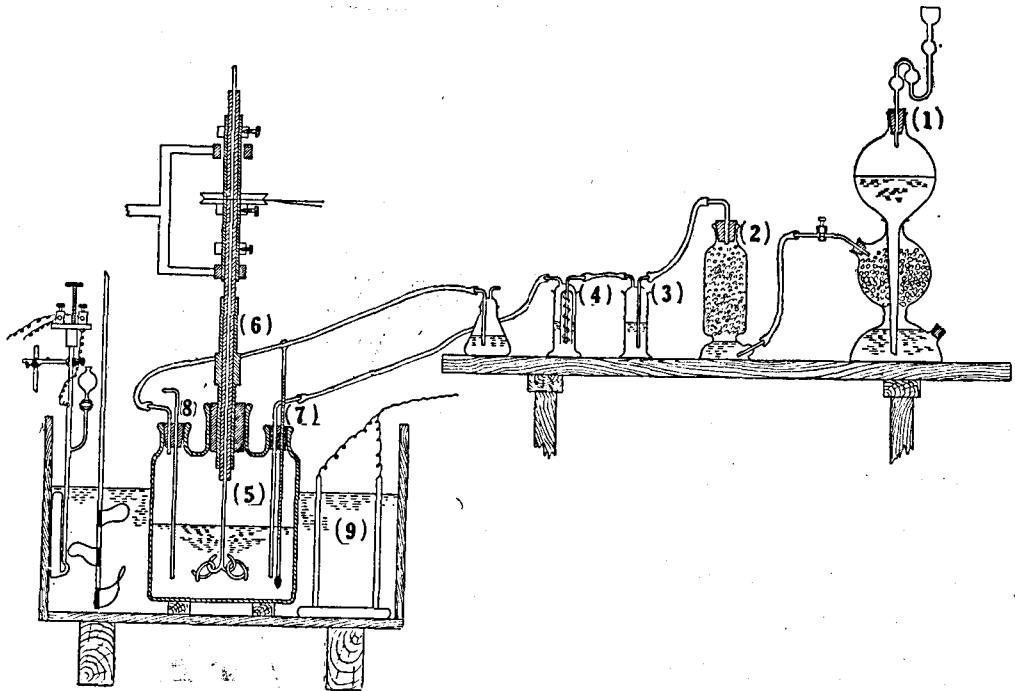
第五圖 四成分系平衡綜覽 1.

第六圖 四成分系平衡綜覽 2.

第四編 五成分 $K_2O-MgO-CO_2-HCl-H_2O$
系第一圖 五成分系平衡 $P(CO_2)=1\text{atm}$, $t=0^\circ$, 固相 2 個
 $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ 及 $KHMg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 第二圖 " " " " " $t=10^\circ$ " "
 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 及 $KHMg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 第三圖 " " " " " $t=20^\circ$ " "
" " " "第四圖 " " " " " 固相 3 個 $MgCO_3$
 $\cdot 5H_2O$ 若くは $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ と及び $KHMg(CO_3)_2$
 $\cdot 4H_2O$ 並に KCl 第五圖 Engel の複鹽化合反應に於ける KCl の利用率第六圖 含水晶點及び遷移點に於ける水蒸氣張力型
式第七圖 正四面體坐標に關せしめたる五成分系平衡
綜覽 1. $K_2O-MgO-CO_2$ 面上の正射影第八圖 同 上
2. $K_2O-MgO-H_2Cl_2$ 面上の "第九圖 同 上
3. $K_2O-MgO-OO_2$ 面上の斜射影第十圖 同 上
4. $K_2O-MgO-H_2Cl_2$ 面上の "

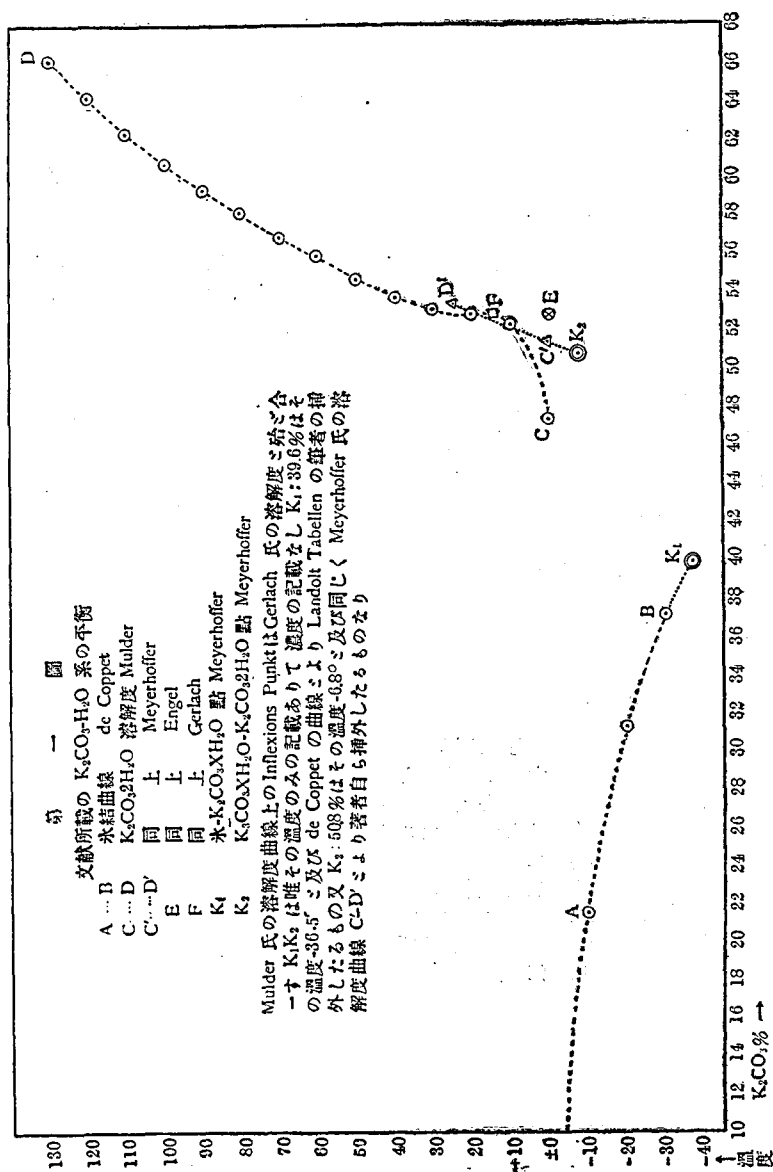
總 序 編

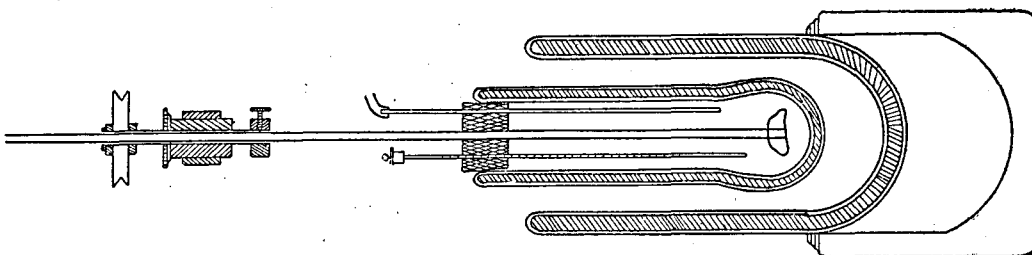
第 一 圖



- (1) CO_2 発生器
- (2) 大理石細粒を入れたる塔
- (3) KHCO_3 水溶液を入れたる洗気壺
- (4) 純水を入れたる洗気壺
- (5) 反応容器
- (6) 氣密攪拌装置
- (7) 氣體送入管及び thermometer
- (8) 氣體導出管及び試料採取管
- (9) 恒温槽

第一編

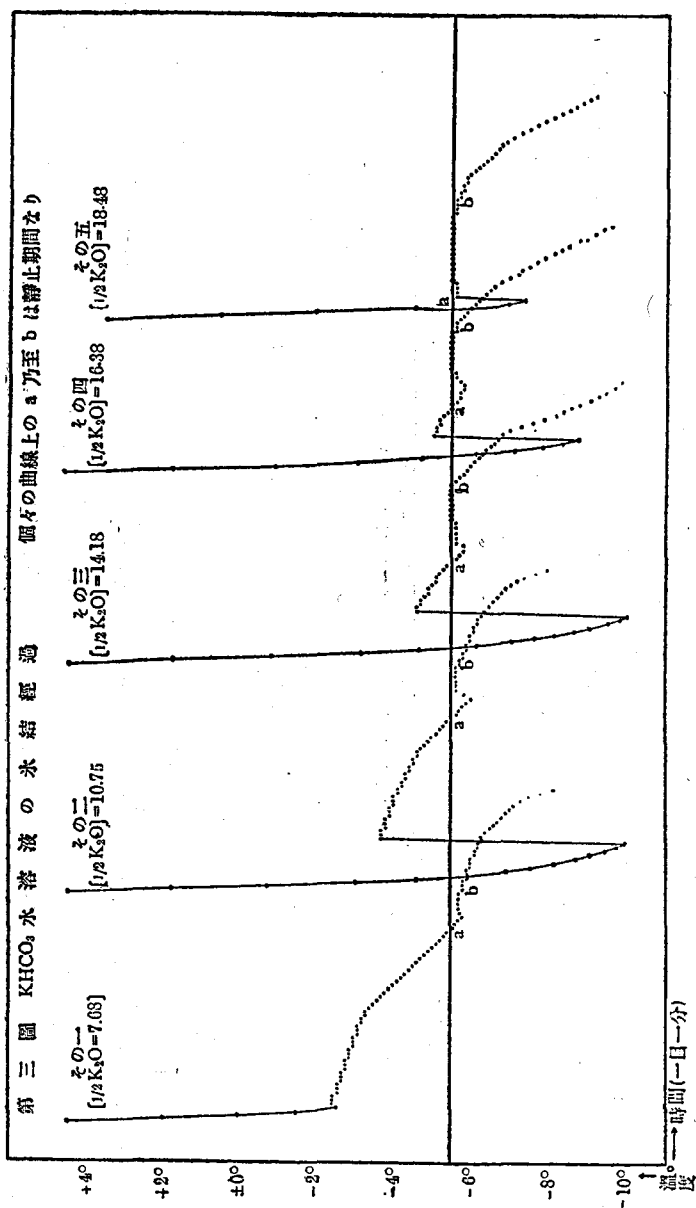


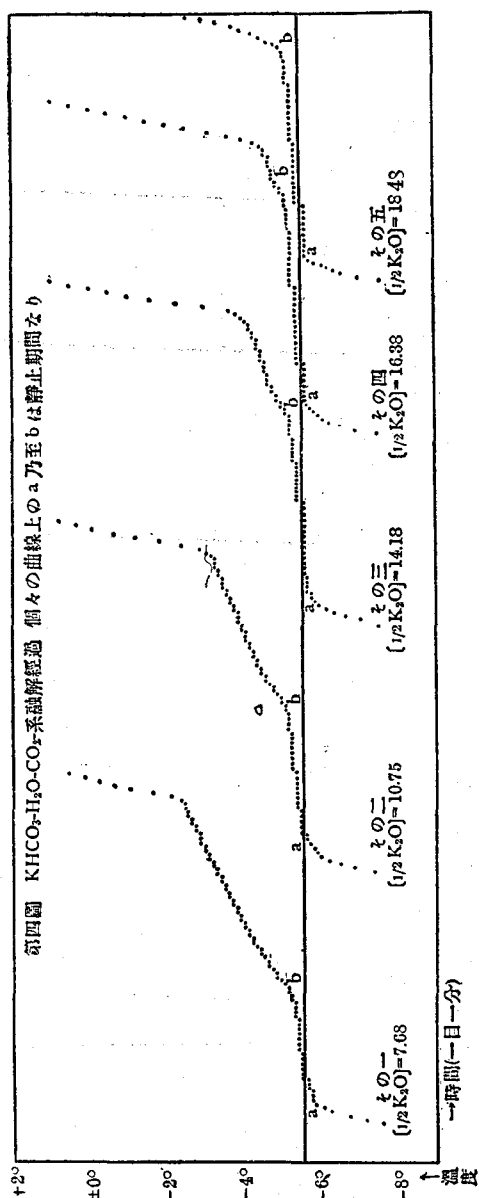


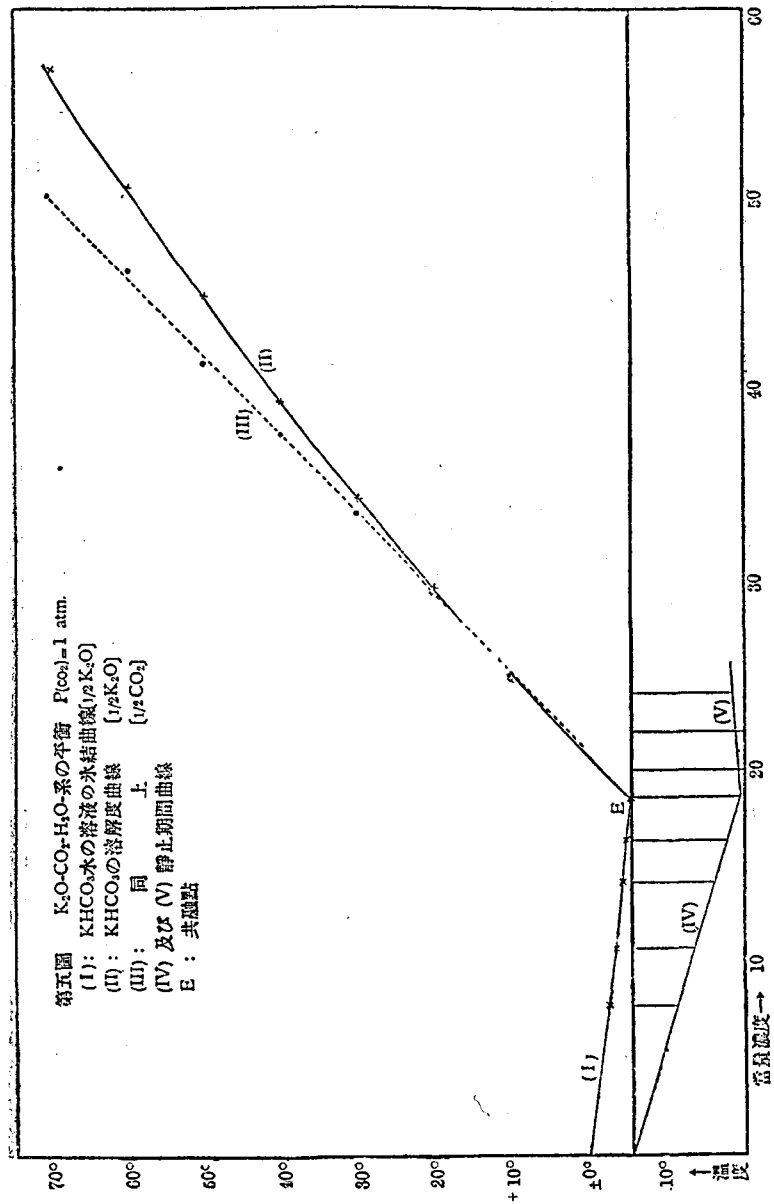
第二 圖

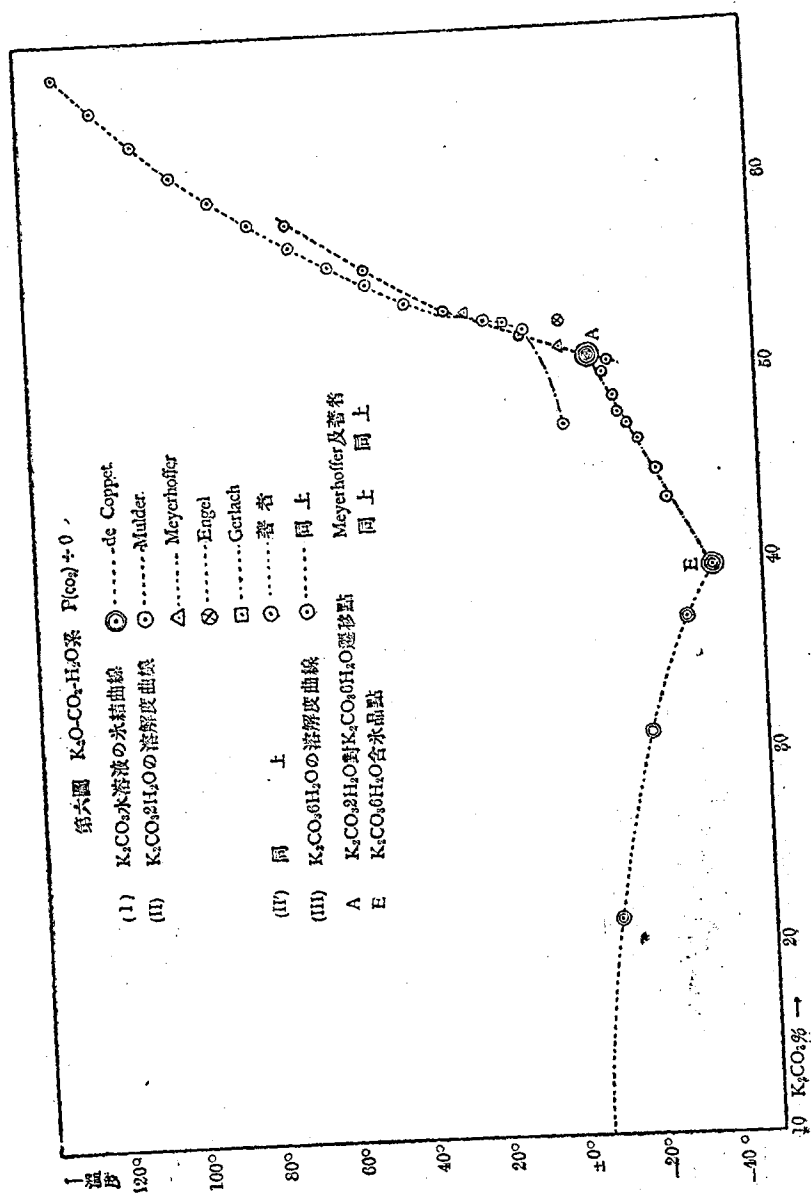
- A. 硝子壺、中空二重壁、口徑約 4.9cm, 深さ約 18.2cm, 球部
内徑 5.4cm, 内容約 120cc.
B. こむ栓、四孔を穿ち各孔に夫れ夫れ a 乃至 d の裝置をなす
a. 硝子製攪拌棒、翼を附す軸と栓孔との間に必要に應じて水
銀氣密裝置を設く
b. CO₂ ガス送入管
c. 寒暖計
d. 試料採取孔(圖上に見え居らす)平常は疎栓を施し氣體
流出口を兼ねしむ

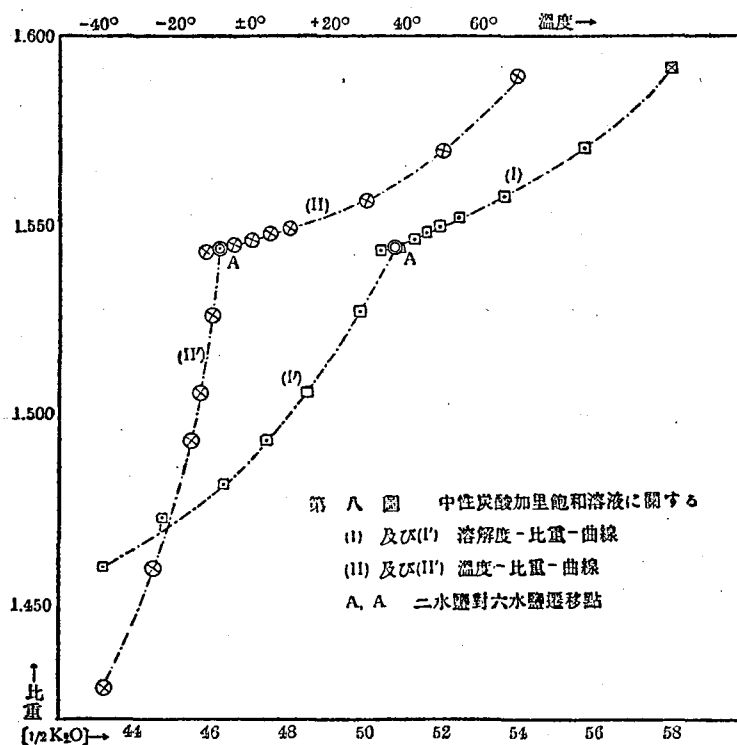
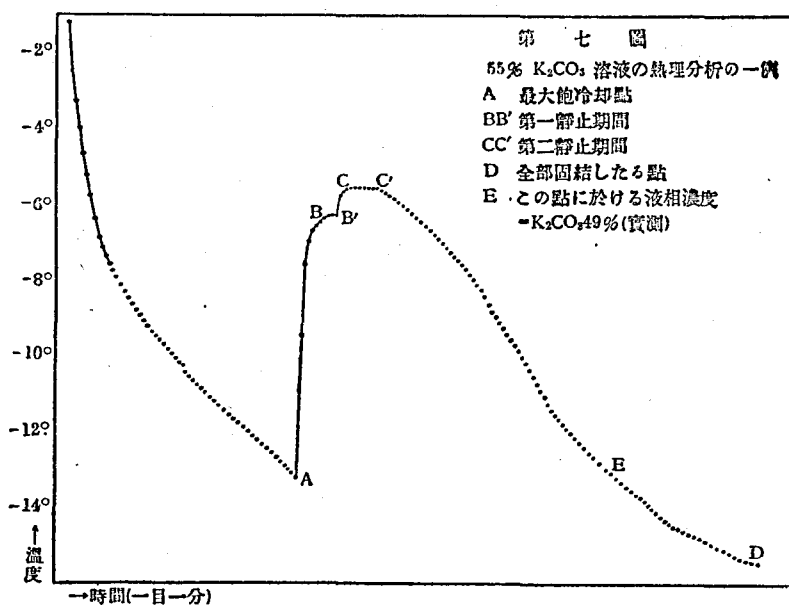
C. 寒法瓶、寒暖計及び攪拌棒を具ふ、



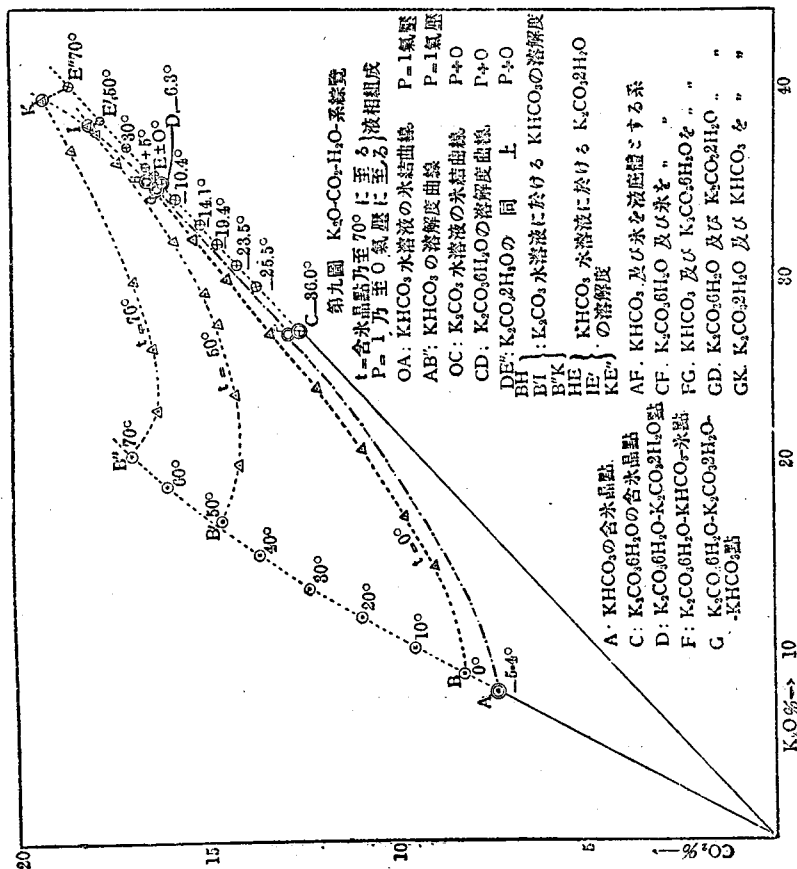
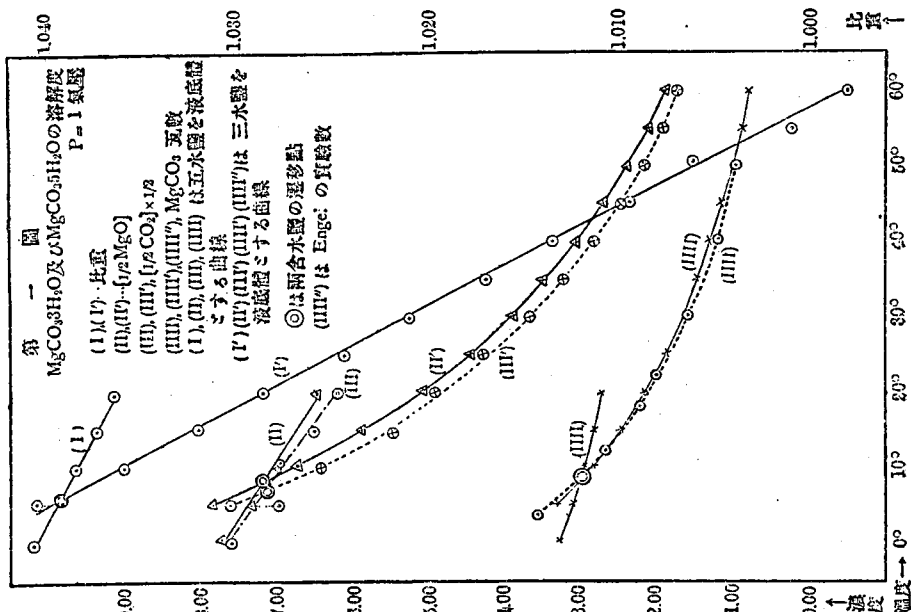






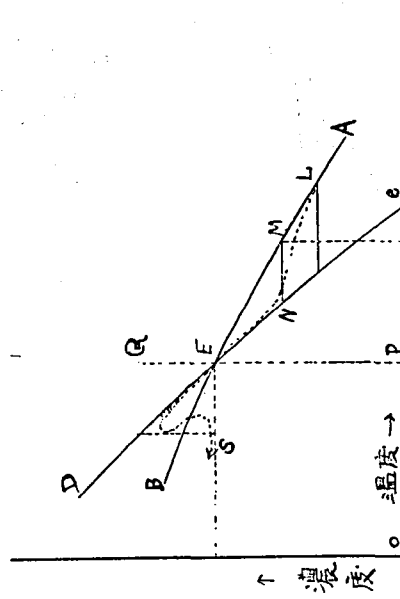


第二編



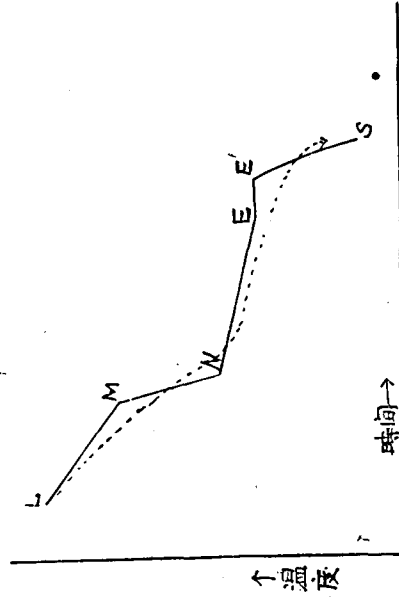
第二圖

(I)



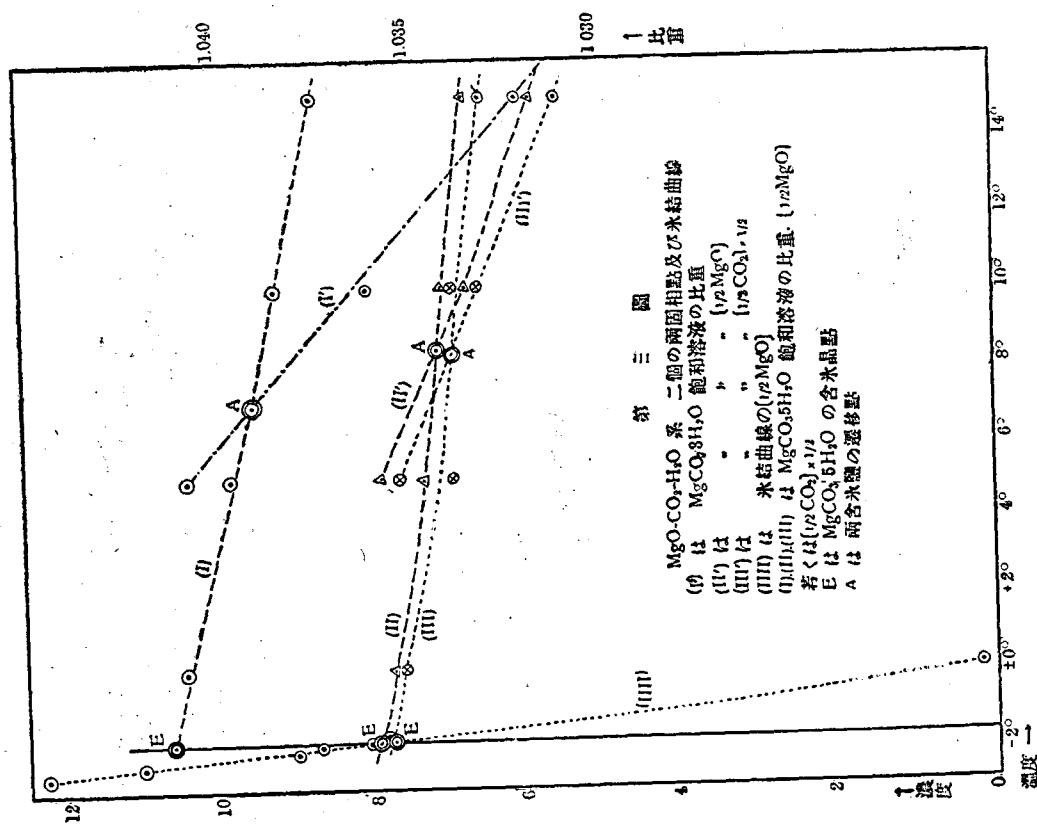
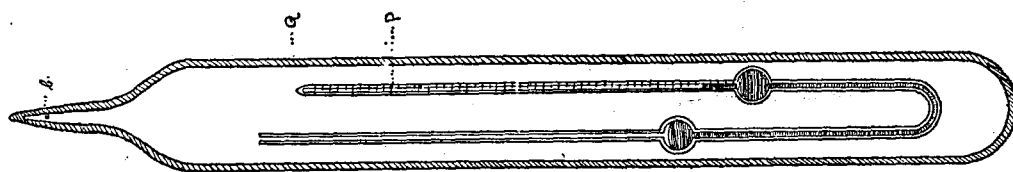
點C=水の氷結點=0°
 點E=含水晶點
 線AE₁B=鹽の溶解度曲線(但しEB 擬一又は不安定の部)
 線CED=溶液の水結曲線(但しED 擬一又は不安定の部)
 領域AEC=不飽和溶液
 領域AEQ=固形鹽及び飽和溶液
 領域CEP=氷及び氷結溶液
 領域OPQ=氷及び固形鹽

(II)

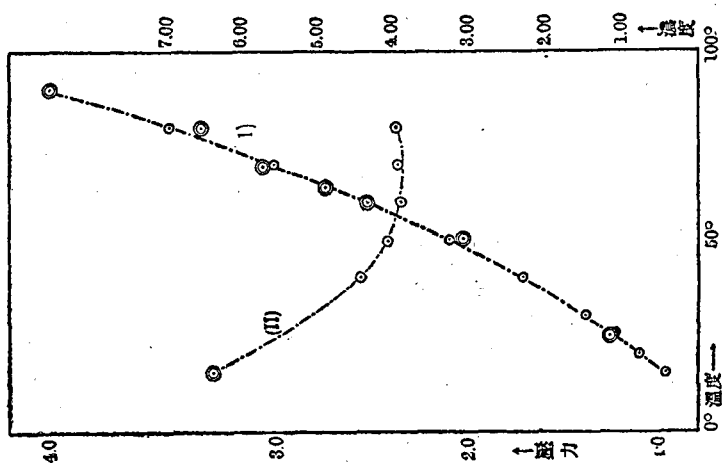


L, M, N, E, S は (I) に於ける同名點に該當す
 LM は第一期即溶解度曲線期
 MN は第二期即不飽和溶液期
 NE は第三期即水結曲線期
 EE' は第四期即共融期
 ES は第五期即氷結系の期
 點線は刻々の濃度か平衡濃度と稍相違する場合經過の一例なり

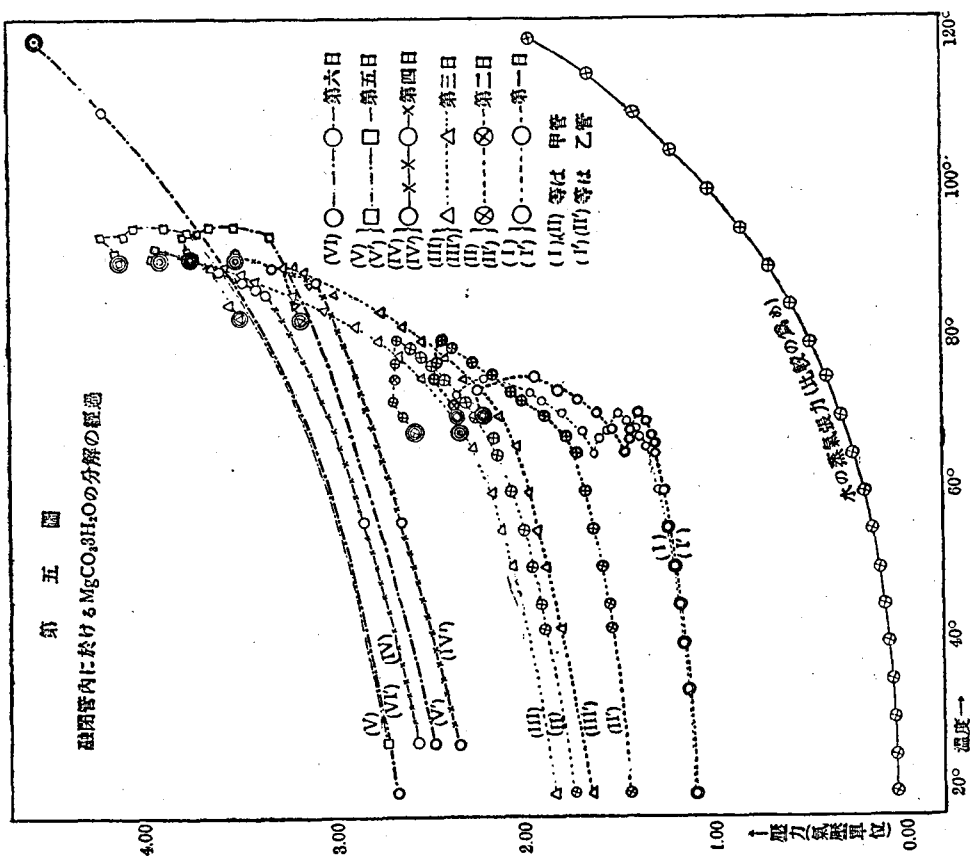
第四圖

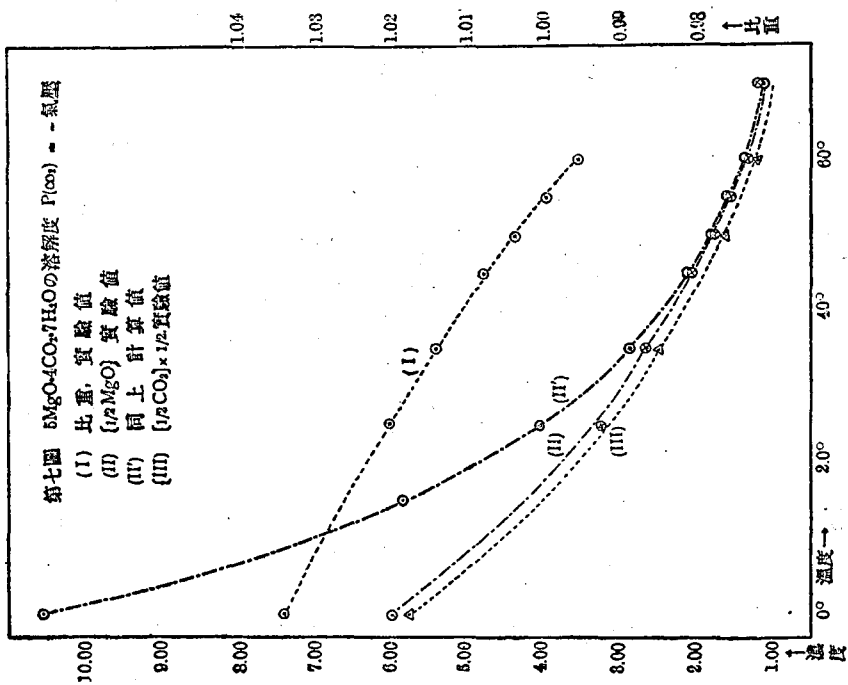
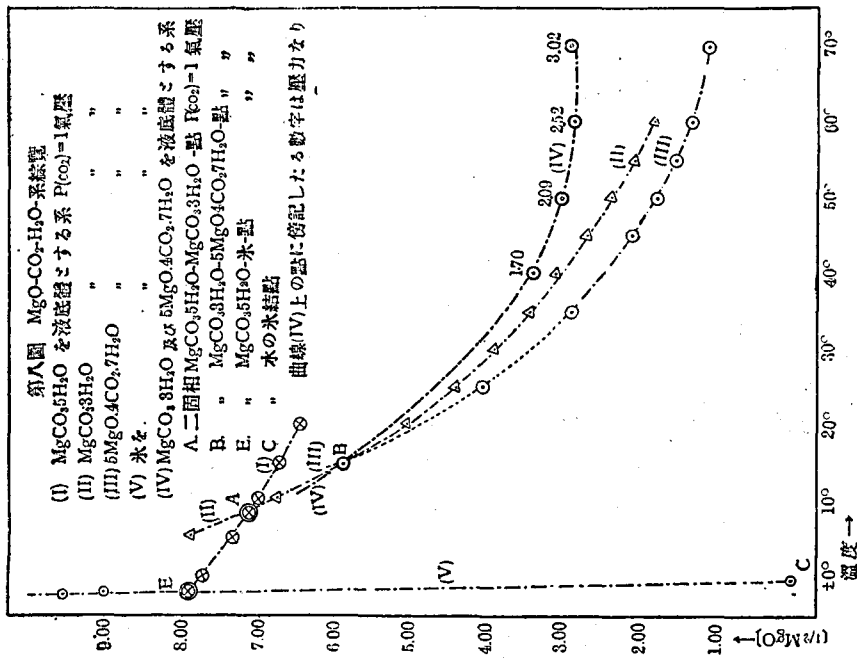


第六圖 三成分 $MgO-CO_2-H_2O$ 系の平衡
 (I) $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 對 $5MgO \cdot 4CO_2 \cdot 7H_2O$ の遷移-P+表
 (II) 同 上 $4(MgO)$ 表
 曲線(I)上の○は計算値 同◎は實驗値



第五圖
 密封管内に於ける $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ の分解の經過



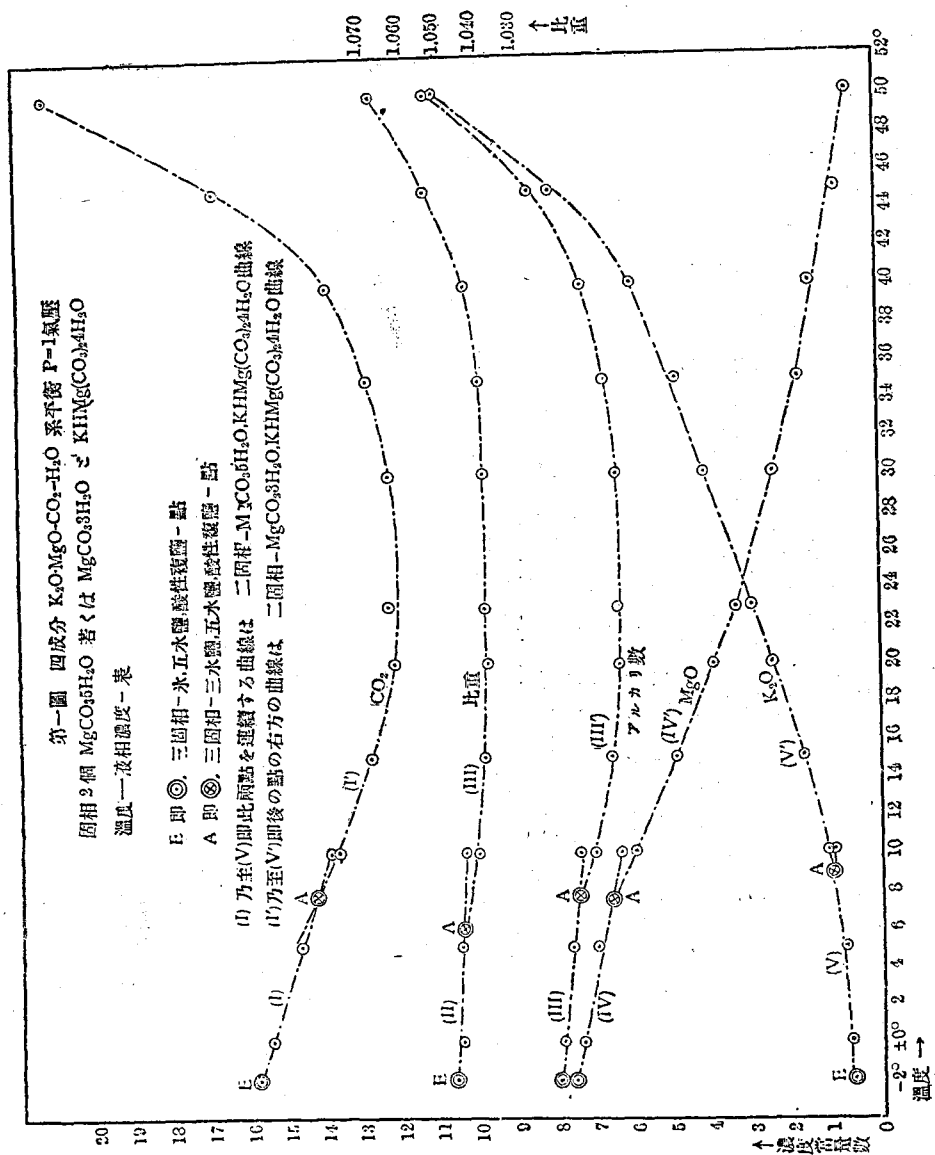


編
三
第

第一圖 四成分 $K_2O-MgO-CO_2-H_2O$ 系平衡 $P=1$ 氣壓

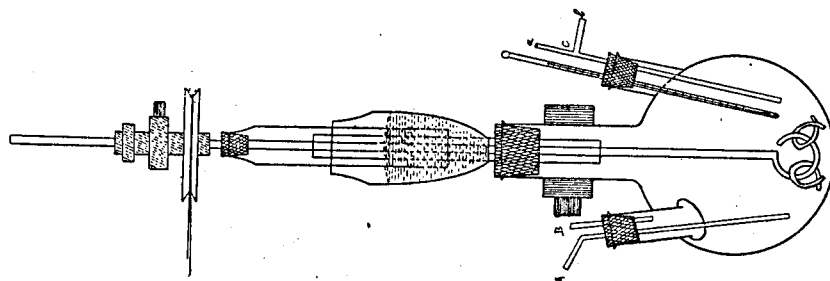
固相 2 個 $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ 若くは $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ と $KH_2Mg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$

溫度——液相溫度—表



第三圖

Aを洗氣罐を介してキャップのCO₂發生器と連絡す
 Bを氣泡計算器(Dennstedt氏法元素分析器に用ひらるると同様のもの)に連絡す
 Cは試料採取管なり常にその兩口a, b, を閉鎖し置く

第二圖 K₂O-MgO-CO₂-H₂O 系P(CO₂)=1 氣壓

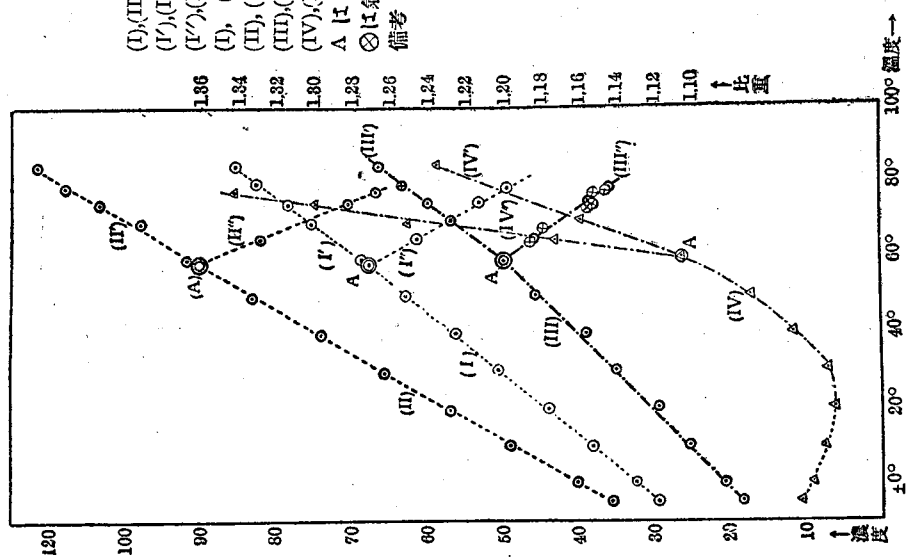
液相組成

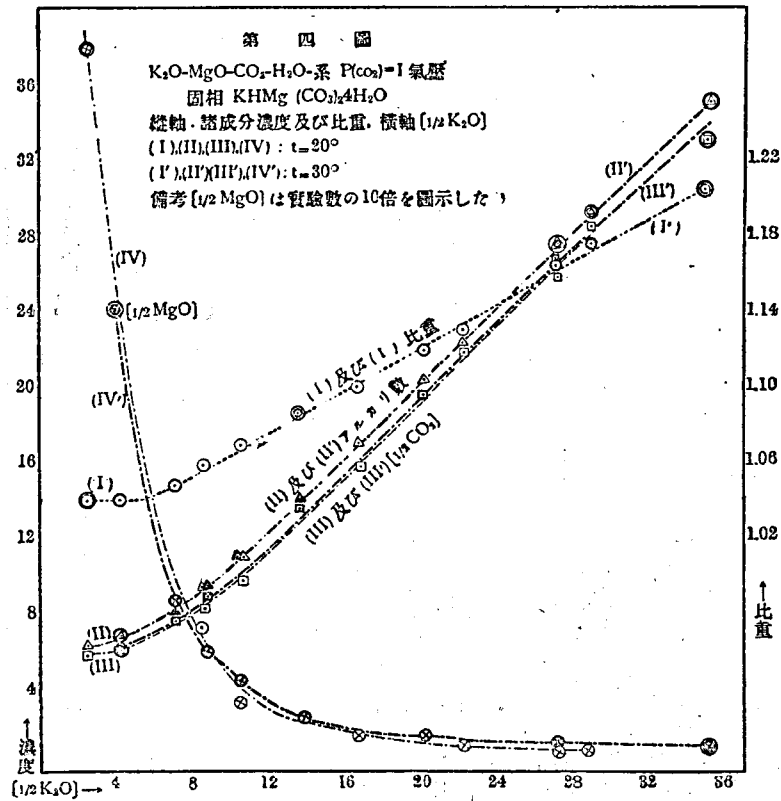
(I), (II), (III), (IV), は KHCO₃ と KHMg(CO₃)₂·4H₂O を固相する系
 (I'), (II'), (III'), (IV') は KHCO₃ と K₂Mg(CO₃)₂·4H₂O を " "
 (I''), (II''), (III''), (IV'') は 兩種鹽類を " "
 (I), (I'), (I'') は 比重
 (II), (II'), (II'') は [CO₂]
 (III), (III'), (III'') は [K₂O]
 (IV), (IV'), (IV'') は [MgO]

A は 三固相點

⊗ は氣泡計算法によりて求めたる點

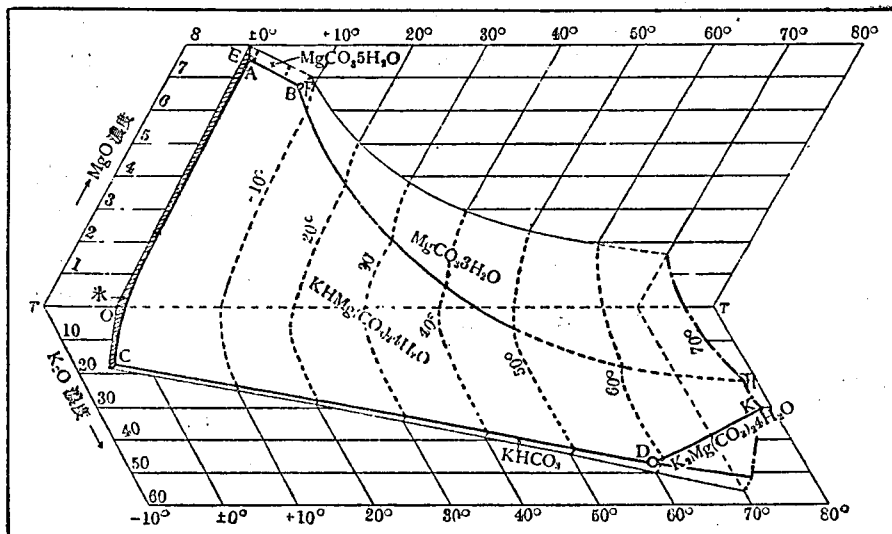
備考 [MgO] は實驗數の百倍を圖示したり





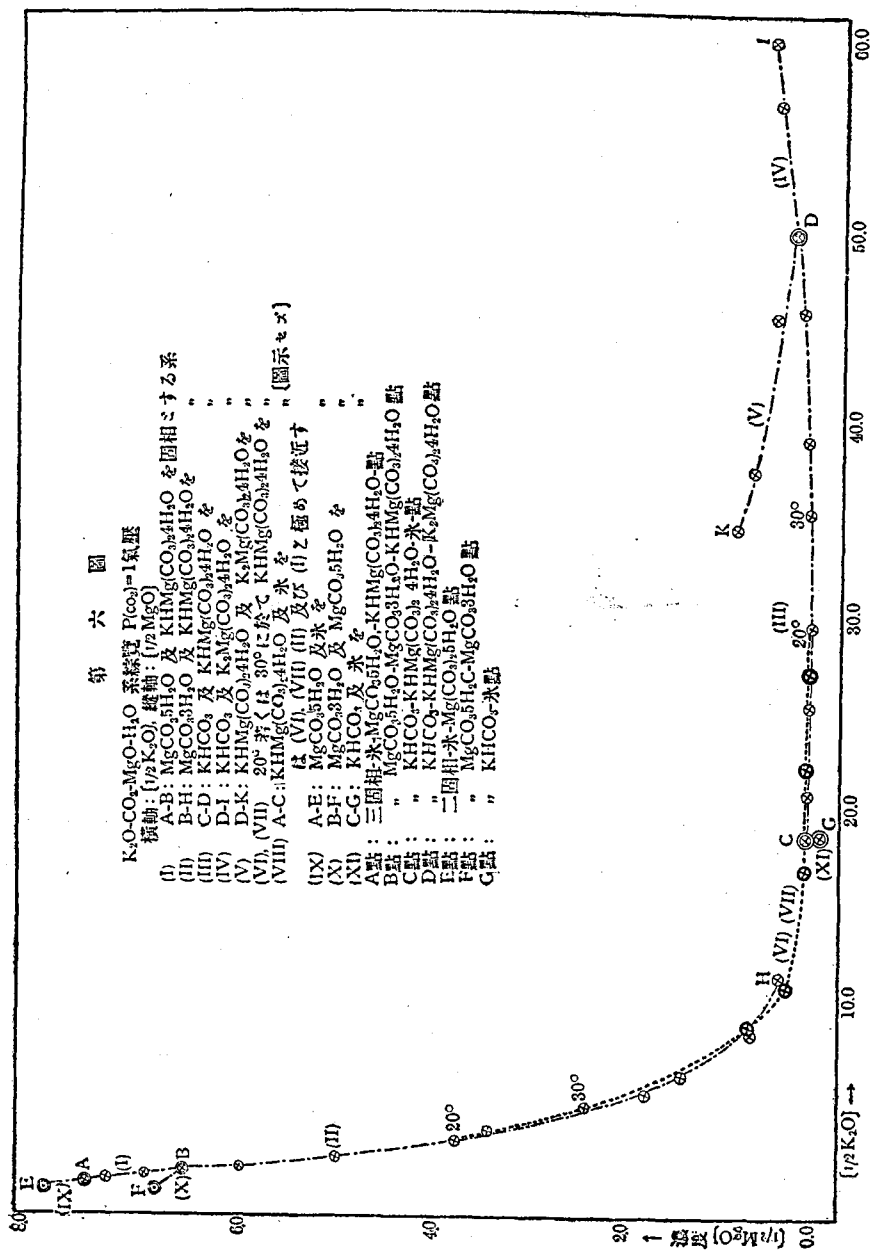
第五圖 一氣壓下に於ける四成分系平衡

點線の意義は第六圖に於ける同名者と同一



第六圖

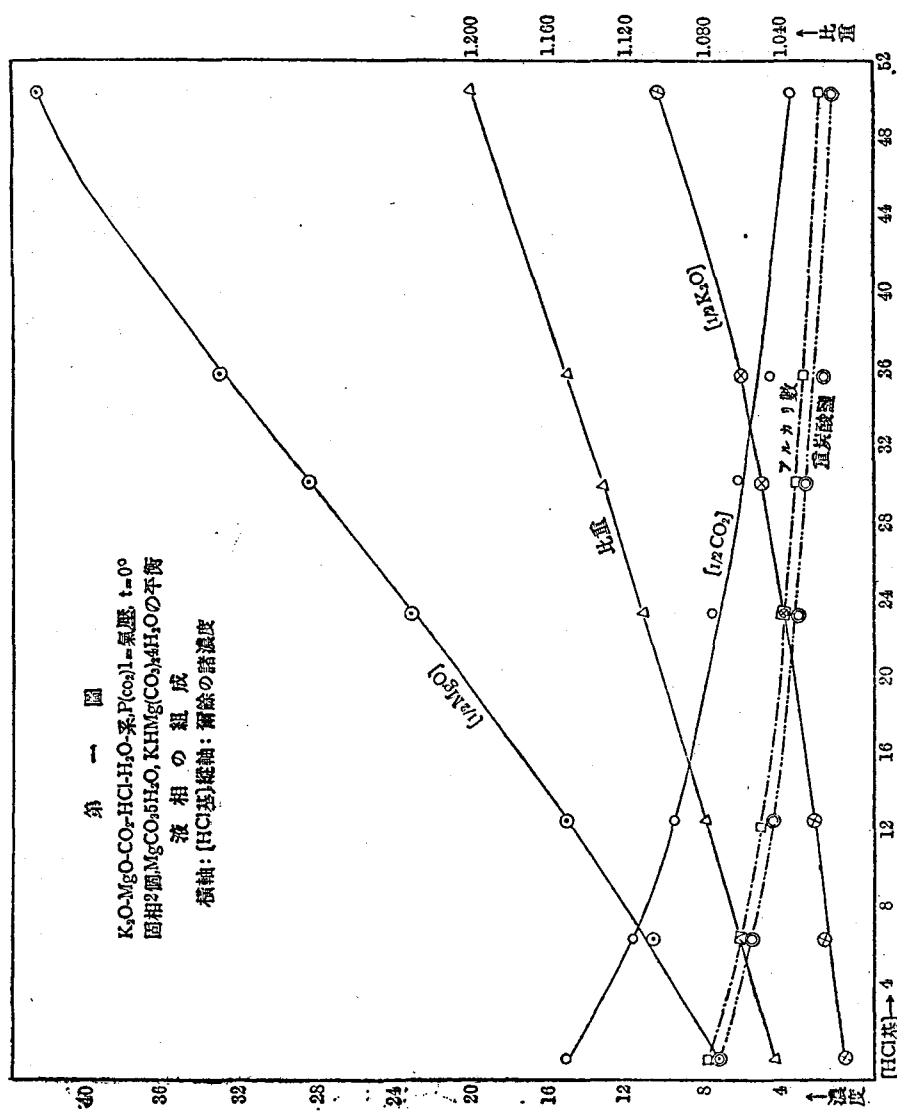
$K_2O \cdot CO_2 \cdot MgO \cdot H_2O$ 系 縦軸 $P(CO_2) = 1$ 気圧
 横軸: $[1/2 K_2O]$ 濃度: $[1/2 MgO]$
 (I) A-B: $MgCO_3 \cdot H_2O$ 及 $KHMg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ を固相とする系
 (II) B-H: $MgCO_3 \cdot H_2O$ 及 $KHMg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ を
 (III) C-D: $KHCO_3$ 及 $KHMg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ を
 (IV) D-I: $KHMg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 及 $K_2Mg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ を
 (V) (VI) (VII) 20° 若くは 30° に於て $KHMg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ を
 (VIII) A-C: $KHMg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 及 氷 を
 (IX) A-E: $MgCO_3 \cdot H_2O$ 及 氷 を
 (X) B-F: $MgCO_3 \cdot H_2O$ 及 $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ を
 (XI) C-G: $KHCO_3$ 及 氷 を
 A點: 三固相-氷- $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ - $KHMg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 點
 B點: " $MgCO_3 \cdot H_2O$ - $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ - $KHMg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 點
 C點: " $KHCO_3$ - $KHMg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ -氷 點
 D點: " $KHCO_3$ - $KHMg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ - $K_2Mg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 點
 E點: 二固相-氷- $Mg(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$ 點
 F點: " $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ - $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 點
 G點: " $KHCO_3$ -氷 點

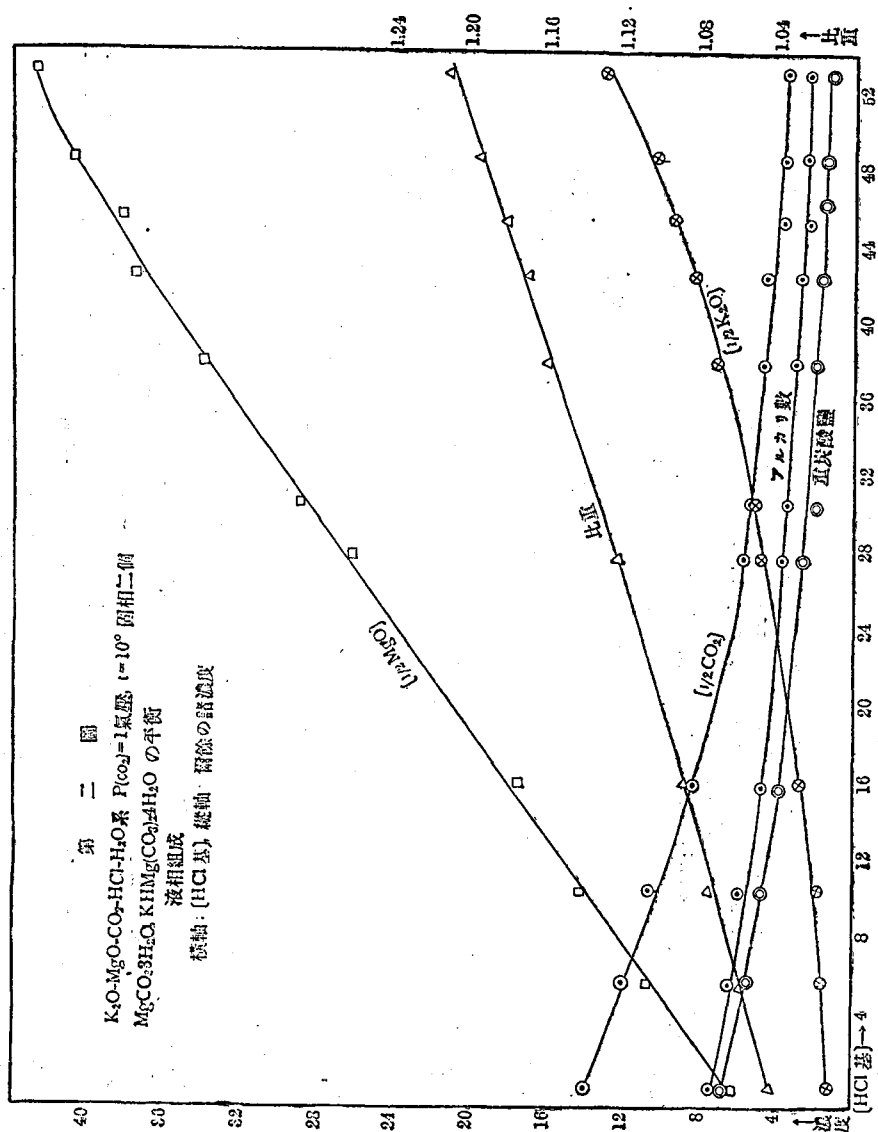


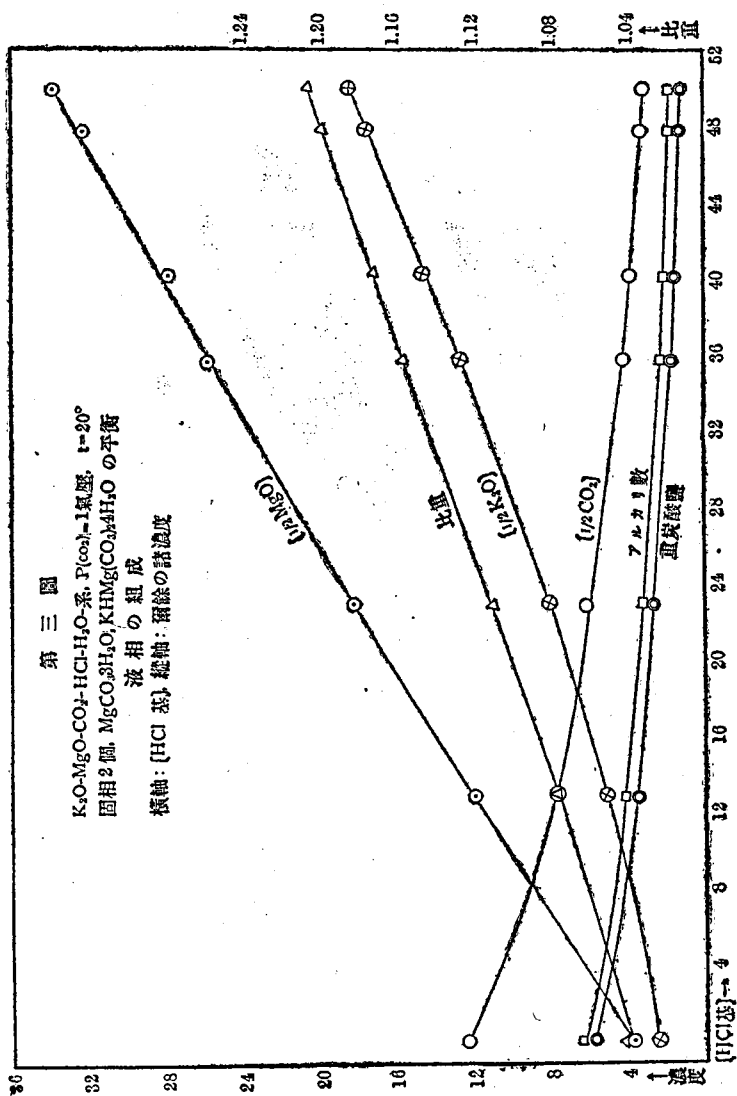
第四編

第一圖

$K_2O \cdot MgO \cdot CO_2 \cdot HCl \cdot H_2O$ 系 $P(CO_2)1 =$ 氣壓 $t = 0^\circ$
固相 2 個 $MgCO_3 \cdot 5H_2O$, $KHMg(CO_3)_4 \cdot 4H_2O$ の平衡
液相の組成
横軸: $[HCl]$ 縦軸: 露度の露度







第 四 圖

 $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ 系, $P(\text{CO}_2)=1$ 気圧

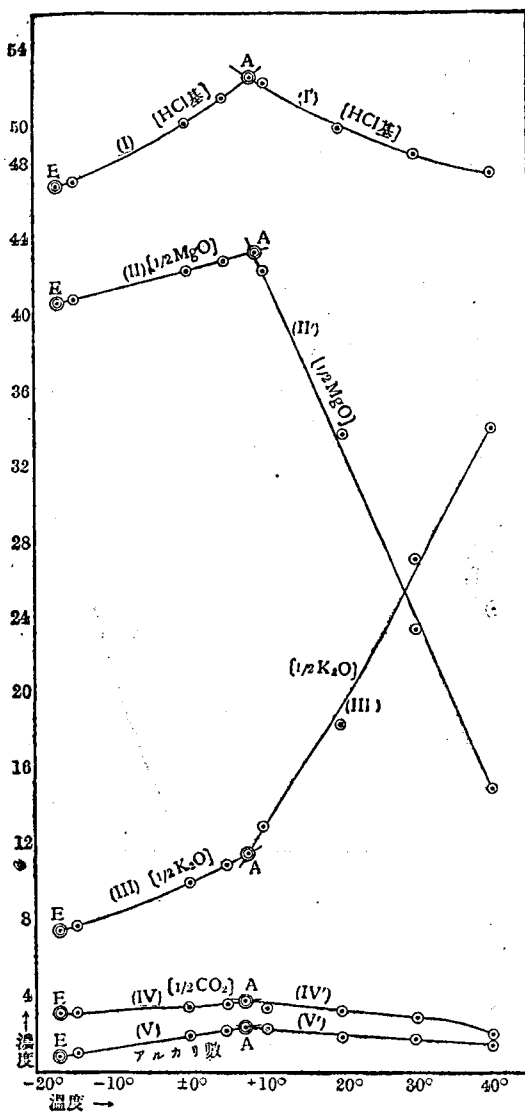
固相三個の平衡

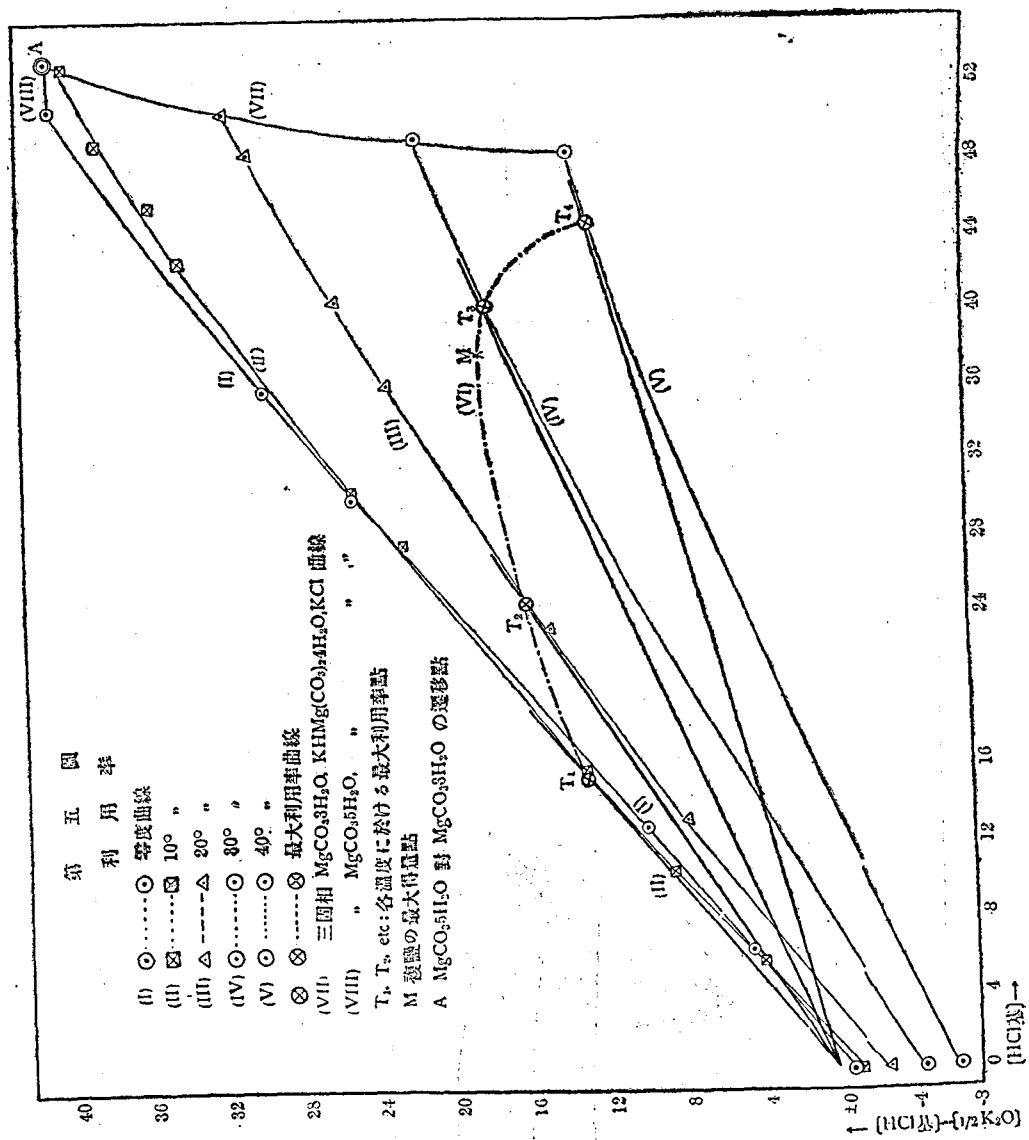
液相組成

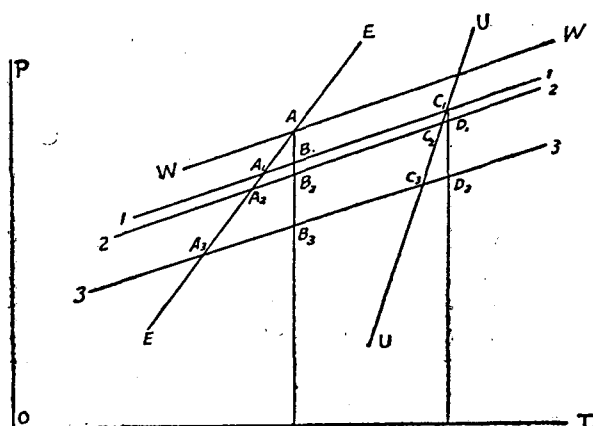
横軸: 温度, 縦軸: 濃度

(I),(II),(III),(IV),(V) は $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 及び KCl を固相とする系(I'),(II'),(III'),(IV'),(V') は $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及び KCl を固相とする系

E は前の系の含氷晶點

A は $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 對 $\text{MgOO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 遷移點

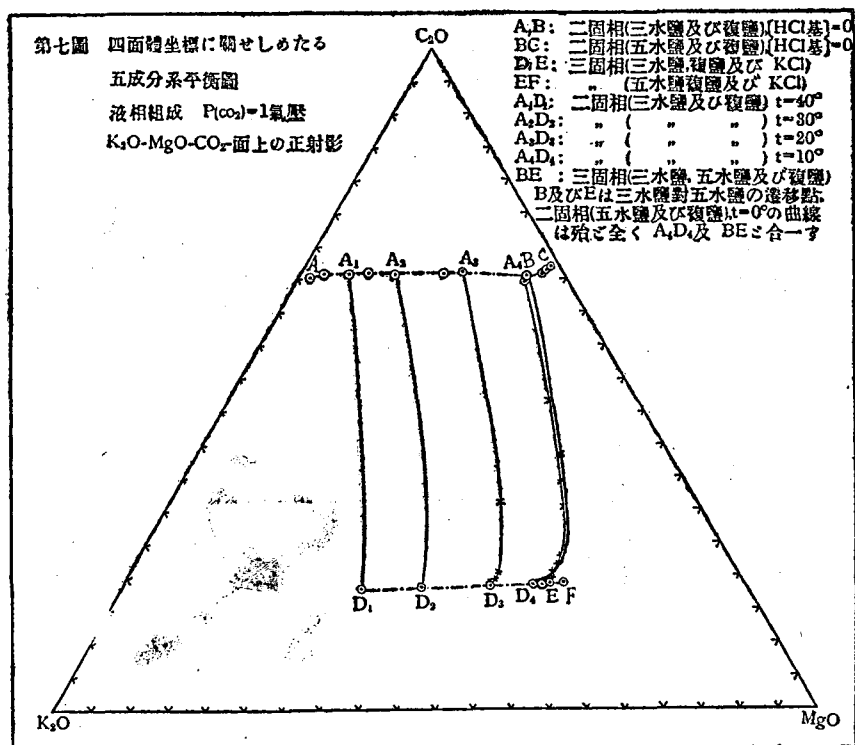


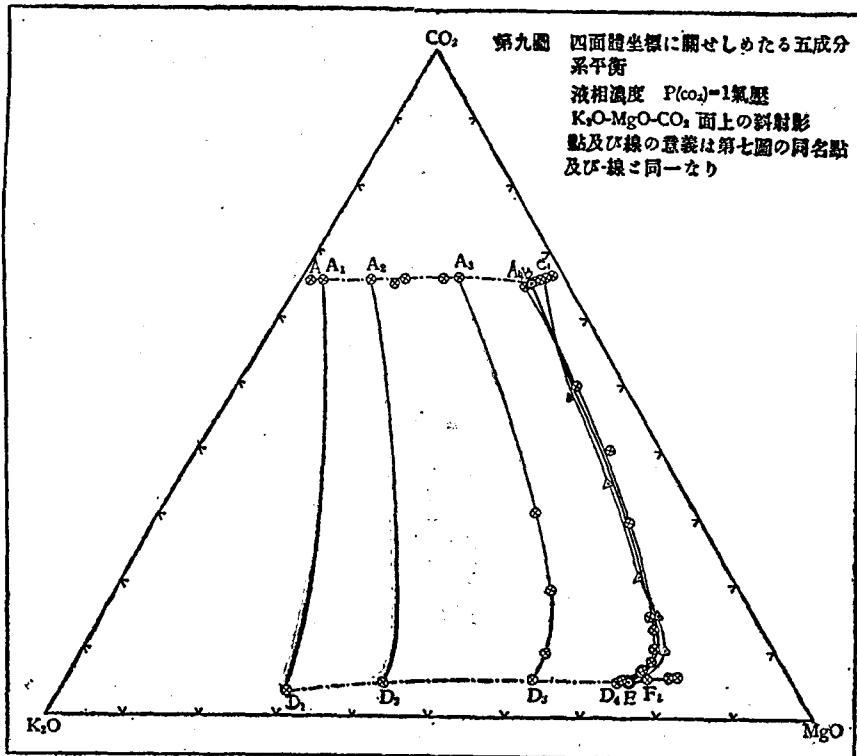
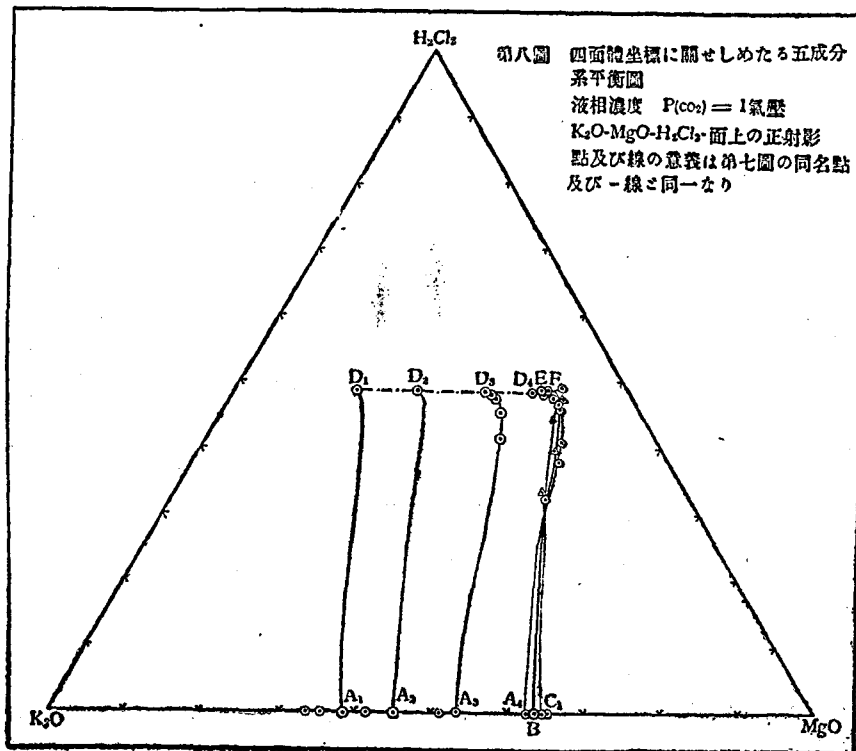


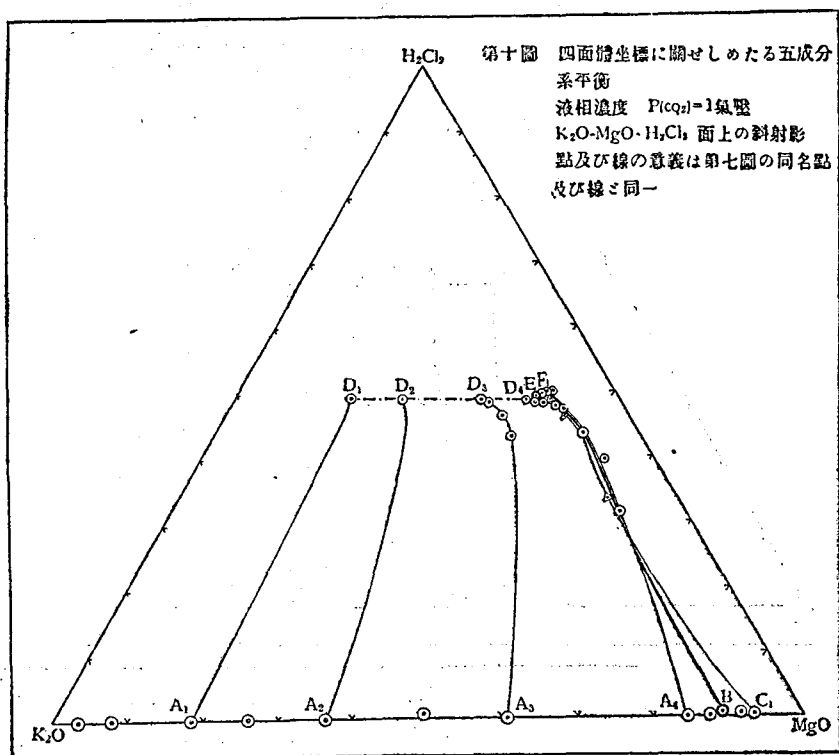
第 六 圖

EE は氷の蒸気圧曲線
 WW は水の蒸気圧曲線
 1, 2, 3 は夫れ夫れ I) 及 II) に於ける
 溶液 1, 2, 3 水蒸気圧曲線
 UU は $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 $+ 2\text{H}_2\text{O}$ (水蒸気) の變化水蒸気圧曲線
 $A = (273^\circ, 4.57\text{mm}) = \text{水の氷結}$

A_1, A_2, A_3 は夫れ夫れ溶液 1, 2, 3, の氷結點
 $\overline{AB}_1, \overline{AB}_2, \overline{AB}_3$ は夫れ夫れ 1, 2, 3, の $\Delta \phi$
 C_1, C_2, C_3 は夫れ夫れ 1, 2, 3, の遷移點
 $C_1 D = \Delta p_1$
 $C_2 D = \Delta p_2$







Bulletin

of

The Imperial Hygienic Laboratories.

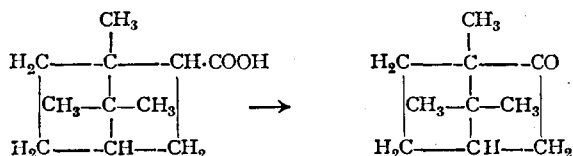
Abstracts from the Original Papers.

Report No. 29, March 1927.

On the dried Preparation of the Pancreas. by *K. Nishizaki and S. Nishihara.*

Studies on the Camphor Group. (II). On the Formation of a new Camphor-carboxylic Acid from Camphane-2-carboxylic Acid Ester. by *Y. Murayama and S. Tanaka*

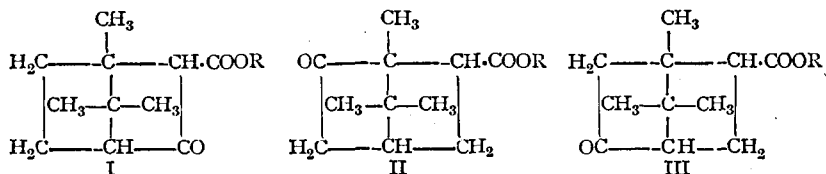
In the first report (This bulletin No. 27, 1926) one of the authors has described the formation of camphor from camphane-2-carboxylic acid by oxidation with alkaline permanganate solution.



When, however, alkylester of the acid was treated with chromic anhydride in the glacial acetic acid solution, it was converted into isomeric camphor-carboxylic acid ester, which yielded semicarbazone by the usual method.

The present communication deals with the studies on the formation of epicamphor-*p*-carboxylic acid from camphane-2-carboxylic acid ester and the experiments were carried out with following alkylesters: methyl-, ethyl- and isopropyl-esters.

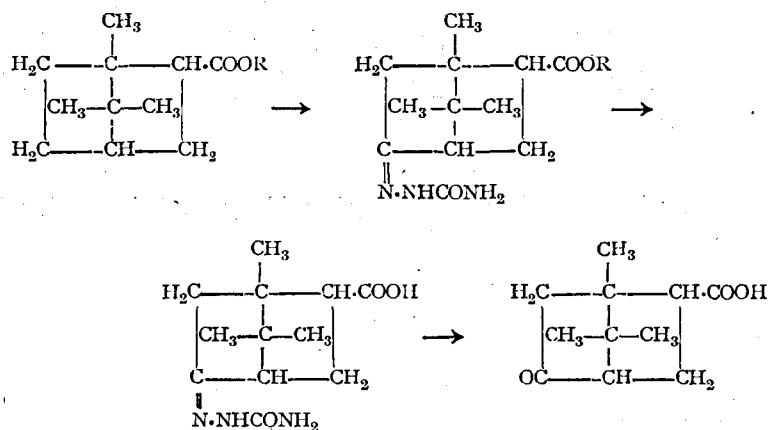
Semicarbazone of methylester melted at 215°, ethylester at 213–214° and isopropylester at 195–197°. On saponification of ester in the usual method, yielded the acid semicarbazone of m. p. 231°. This Substance was then boiled with hydrochloric acid and the liberated acid formed polyhedral crystal and melted at 185°. It is clear that the camphane-2-carboxylic acid ester must give camphorcarboxylic acid ester by oxidation of the CH₂ to CO, and the oxidation product may be represented, therefore, by one of the following formulae:



The authors considered the above mentioned acid ester possibly represented by (III), and the free acid, therefore, was named epicamphor-*p*-carboxylic acid.

Similar formation was undertaken by J. Brecht (Journ. f. Prakt. Ch. **106**, 336, 1923.), who has obtained *p*-ketocamphor from camphor by means of chromic anhydride and acetic acid.

The formation of epicamphor-*p*-carboxylic acid from camphane-2-carboxylic acid ester is to be described summarily as follows:—



The further investigations on this line are in progress.

Experimental

(I) Camphane-2-carboxylic Acid.

Camphane-2-carboxylic acid was prepared after the direction of Zelinsky (Ber. **35**, 4418, 1904.) by Grignard reaction from pinene hydrochloride m. p. 131°, $[\alpha]_D + 7.50^\circ$.

The acid had m. p. 79–81°, $[\alpha]_D - 5^\circ$, and its yield was 58%.

(II) Camphane-2-carboxylic Acid Esters.

The esters were prepared from silver salt of the acid and alkyl iodide: methylester b. p. 110–112°, isopropylester b. p. 155–157° (3mm).

(III) Oxidation of Camphane-2-carboxylic Acid Methylester.

The methylester of camphane-2-carboxylic acid in 100g of glacial acetic acid,

was gradually added 30g of chromic anhydride under constant agitation, the temperature being kept below 80°, and the whole warmed on a water bath at 70–80° until the colour of chromic acid was discharged (about 15 hours).

On removal of the bulk of acetic acid by distillation, the residue was rendered neutral with sodium carbonate solution. This was extracted with ether, the ethereal solution distilled, there remained a crude oxidation product in the form of a greenish yellow oil. The liquid thus obtained dissolved in alcohol was mixed with requisite quantities of semicarbazide hydrochloride and sodium acetate and left for three days at room temperature. Water was then added to the reaction mixture and distilled in steam in order to remove unchanged ester, after some time crystals of semicarbazone were deposited in the residual liquid. It was collected and recrystallised from alcohol, which formed irregular minute scales m. p. 215°, and was moderately soluble in boiling water.

Found	C%	58.1	H%	7.94	N%	15.42
Requires $C_{13}H_{21}N_3O_3$	"	58.43	"	7.87	"	15.73

Analysis agreed with semicarbazone of epicamphor-*p*-carboxylic acid methylester.

(IV) Oxidation of Camphane-2-carboxylic Acid Ethylester.

On similar treatment as in the case of (III) semicarbazone of epicamphocarboxylic acid ethylester was obtained, which melted at 213–214° and formed white prismatic crystal.

Found	N%	14.72
Requires $C_{14}H_{23}N_3O_3$	"	14.95

(V) Oxidation of Camphane-2-carboxylic Acid Isopropylester.

Oxidation was conducted in the similar manner as (III).

Semicarbazone of epicamphocarboxylic acid isopropylester was obtained. It separated from alcohol in white nodules, m. p. 195–197°.

Found	N%	14.21
Requires $C_{13}H_{25}N_3O_3$	"	14.24

(VI) Epicamphocarboxylic Acid Semicarbazone.

Semicarbazone of epicamphocarboxylic acid ester was hydrolysed by warming with aqueous alcoholic potash (10%) for 30 minutes, then freed from alcohol by evaporation. The residue was dissolved in water, acidified, and the resulted acid semicarbazone was recrystallised from alcohol, formed colourless bright crystal m. p. 231°.

Found	C%	56.76	H%	7.95	N%	17.1
Requires $C_{12}H_{19}N_3O_3$	"	56.92	"	7.51	"	16.6

(VII) Epicamphor-*p*-carboxylic Acid.

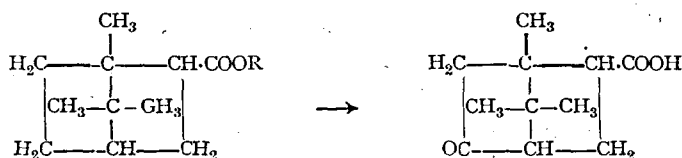
The acid was obtained from its semicarbazone by warming with hydrochloric acid (30%), for 1 hour. It was colourless polyhedral crystal m. p. 185° and $[\alpha]_D = \pm 0$.

Found	C%	67.62	H%	8.73
Requires $C_{11}H_{16}O_3$	"	67.35	"	8.16

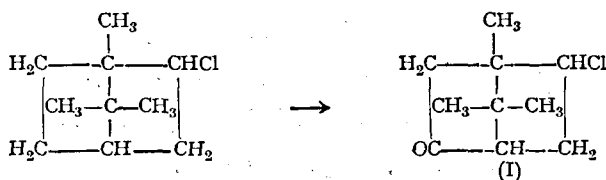
October 1925:

Studies on the Camphor Group (III). On the Formation of a new Chlorocamphor from Pinene Hydrochloride. by *Y. Murayama and C. Arihara.*

In the previous report one of the authors (Y. M.) and Tanaka have described the formation of epicamphor carboxylic acid from camphane-2-carboxylic acid ester:



In the present report the authors described the formation of a new chlorocamphor from pinene hydrochloride by oxidation with chromic anhydride. The authors considered that the position of CO-group to be para to Cl of pinene hydrochloride, and the oxidation product, therefore, may be called *p*-chloroepicamphor (I).



Experimental.

Oxidation of Pinene Hydrochloride.

To 120g of chromic anhydride dissolved in 200ccm of glacial acetic acid, were gradually added 50g of pinene hydrochloride under constant stirring, the temperature being always kept below 30° , and the whole stirred first in the room temperature for 3 hours, and then at $40-45^\circ$ for 3 hours, finally at 90° for 2 hours.

The oxidation product was poured into ice water, the precipitate filtered, and dried on the porous plate. The crude chlorocamphor thus obtained was converted into

semicarbazone and oxime as described below.

Semicarbazone of *p*-Chloroepicamphor.

The semicarbazone was prepared from requisite quantities of semicarbazide hydrochloride, sodium acetate and crude chlorocamphor in acetic acid solution. After the mixture had been allowed to stand for 24 hours, water was added and the precipitate dried on porous plate. The white needles separating from alcohol have m. p. 240–241°.

Found :	N%	17.29
	"	17.54
Requires :	"	17.25

Oxime of *p*-Chloroepicamphor.

Alcoholic solution of the crude chlorocamphor (5g) were heated with hydroxylamine hydrochloride (5g) and sodium acetate (7g) on the water-bath for 3 hours. After removal of alcohol water was added, and the oxime was collected, dried on porous plate, it melted at 192–193° after purification.

Found :	N%	7.00
	"	7.31
Requires : $C_{10}H_{18}N_3ClO$	"	6.95

p-Chloroepicamphor.

p-Chloroepicamphor was obtained from semicarbazone by warming with saturated oxalic acid solution for 2 hours. It was purified by distillation with steam and recrystallised from alcohol, from which it separated in white crystalline, mass, m. p. 159–160°.

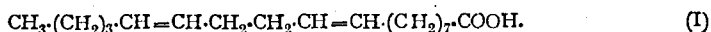
Found :	C%	64.76	H%	8.32
Requires : $C_{10}H_{15}ClO$	"	64.34	"	8.04

October, 1925.

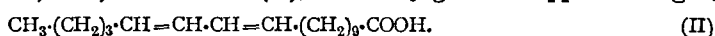
On the Preparation of Ethylhydrocupreine. by *S. Ishikawa and H. Arata.*

Ueber die Konstitution der Elaeostearinsäure. von *M. Ishio.*

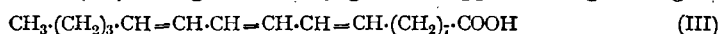
Nach Majima (Ber. 42, 674) kommt der Elaeostearinsäure ($C_{18}H_{32}O_2$) die Konstitution (I) zu :



Wegen der hohen Exaltation der Molekularrefraktion hat Fokin (J. russ. phys. chem. Soc. **45**, 283) dieselbe in (II), mit konjugierten Doppelbindungen, modifiziert:



Neuerdings hat Boeseken (Rec. **44**, 241) die Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$, die von Maquenne (Bull. Soc. Chim. **33**, 1654) aufrecht gehalten wurde, angenommen und eine Formel (III) mit gehäuft konjugierten Doppelbindungen aufgestellt:

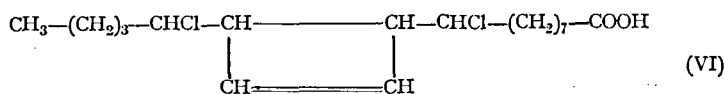
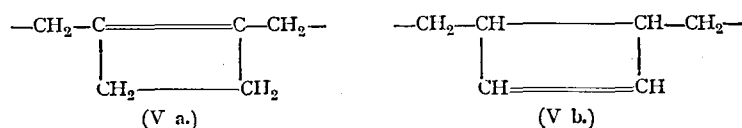
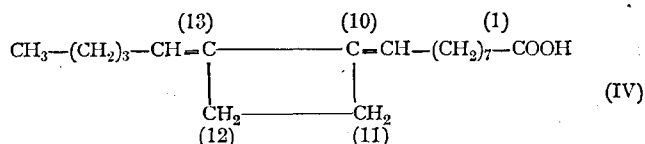


Diese Formel hat aber einen Nachteil, dass sie mit der Jodzahl sich nicht im Einklang bringen lässt.

Durch Reduciren mit Natrium in siedendem Amylalkohol hat der Verf. (Ishio) die recht beständige Dihydroelaeostearinsäure (F. P. 60°) dargestellt, die nach der Jodzahl das Vorhandensein einer Doppelbindung aufweist. Die Bildung von diesem Dihydroderivat macht die Formel von Majima unwahrscheinlich, auch kommt die Formel von Fokin nicht in Betracht deshalb, weil niemand bei der Oxydation Undecandisäure gefunden hat.

Das Elaeostearinsäuredichlorid (F. P. 88°), dass auch vom Verfasser neu dargestellt wurde, liefert bei der Ozonidspaltung α -Chlorcapronsäure (bezw. aldehyd) und ein untrennbares Gemisch von α -Chlorsebacinsäure und ihrer Halbaldehyd neben etwas Ameisensäure und Kohlensäure. Bemerkenswert ist es, dass dieses Dichlorid, sowie schon bekanntes Dibromid durch Einwirkung von Alkoholen Halogenatom mit Alkyloxygruppe austauscht und in Dialkyloxyverbindungen ueber gehen.

Nun hat der Verfasser eine neue Konstitutionsformel für Elaeostearinsäure (IV) aufgestellt, woraus diejenigen der Dihydroderivat (V) und Dichlorids (VI) abzuleiten sind:



Die optische Eigenschaften und Jodzahl der Elaeostearinsäure und Derivate derselben stimmen gut mit dieser Formel ueberein.

Molekularrefraktion.

	Ishio				Doeseken
	$C_{17}H_{29}CO_2C_2H_5$ Elaeostearinsäure- äthylester		$C_{17}H_{31}CO_2C_2H_5$ Dihydroelaeo- stearinsäureäthylester		$C_{17}H_{29}COOH$
Gef.	98.62	98.62	97.48	97.48	93.05
Ber. $\overline{3}$	94.81	$\overline{3}$ 93.08	$\overline{2}$ 95.28	$\overline{1}$ 93.54	$\overline{3}$ 86.04
EM	3.81	5.54	2.20	3.94	7.01
ES	1.25	1.81	0.71	1.23	2.52

Jodzahl.

	Elaeostearinsäure	Tetrabromid	Dihydroelaeostearinsäure
Gef.	182.09	0.17	90.32
Ber. $\overline{2}$	182.45	0	$\overline{1}$ 90.57

Die Bildung von Stearinsäure (Majima, Ber. 45, 2730), die im ersten Anblick mit dieser Formel schwer zu verstehen ist, erklärte der Verfasser so, dass der Tetramethylenring, der einer stärkeren Spannung unterworfen ist, bei der katalytischen Reduktion zwischen C-Atome No. 10 und No. 13 gespalten und zugleich hydriert wird.

Die Dihydroelaeostearinsäure liefert durch Oxydation mit Ozon Capronsäure und Sebacinsäure, bei der milderer Oxydation mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung 10, 11, 12, 13-Tetraoxystearinsäure, wobei man auch die Ringsprengung annehmen muss. Durch diese Tetraoxystearinsäurebildung wurde andererseits die Formel Vb. für Dihydroelaeostearinsäure wahrscheinlicher gemacht.

Dihydroelaeostearinsäure.

Dies wurde dargestellt durch Kochen von 50g. Elaeostearinsäure in siedendem Amylalkohol mit 35g Natrium. Ausbeute an roher Substanz 10.5g. Aus Essigester umkrystallisiert bildet sie farblose Blättchen von Smp. 60°, leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Petroläther, unlöslich im Wasser. 0.2059g Subs.: CO_2 0.5815, H_2O 0.2102, C% 77.04, H% 11.42; ber. für $C_{18}H_{32}O_2$ (290.26) C% 77.07, H% 11.51. 0.4240g Subs. neutralisirten 6.0cc $N/4$ KOH, mithin Mol. gew. 282.66.

Der Äthylester (K. P. 193–195° [5mm], d_4^{27} 0.88153, n_D^{27} 1.4696) absorbiert glatt 1.98 Mol Wasserstoff und geht in Stearinsäure über.

Kocht man das Ozonid der Dihydroelaeostearinsäure (farblose, durchsichtige, klebrige Masse) mit Wasser, so erhält man Capronsäure (K. P. 196–203°, Smp. des

Anilids 95°), Sebacinsäure (Smp. 132°), Kohlensäure und Ameisensäure. Oxydirt man Dihydroelaeostearinsäure mit ungenügender Menge 1%iger KMnO_4 -Lösung, so erhält man 10, 11, 12, 13-Tetraoxystearinsäure und Ameisensäure, dagegen mit viel Permanganat wurde Capronsäure, Sebacinsäure und Oxalsäure nachgewiesen. Diese Tetraoxystearinsäure bildet aus Eisessig farblose Blättchen vom Smp. 185°, unlöslich in Aether, Alkohol und Wasser. 0.2066g Subs.: CO_2 0.4696, H_2O 0.1939, C% 61.99, H% 10.50; ber. f. $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_6$ C% 62.07, H% 10.34.

Elaeostearinsäuredichlorid.

Dies wird dargestellt durch Behandeln von Elaeostearinsäure mit CCl_4 -Lösung von Chlor bei -15° . Ausbeute 27% der Theorie. Aus Petroläther umkrystallisirt bildet es Krystalle vom Smp. 88°, schwärzt sich bei längerem Aufbewahren. 0.2139g Subs. ergaben AgCl 0.1752, C% 20.26; ber. f. $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Cl}_2$ Cl% 20.31.

Lässt man auf das Dichlorid od. Dibromid Methyl- od. Aethylalkohol, so erhält man einen Syrup, der bei der Methoxyl-(bzw. Aethoxyl-)bestimmung sich als Dialkyloxyverbindung erwies.

Ozonid des Elaeostearinsäuredichlorids.

Dieses Ozonid bildet farblose, durchsichtige, sehr klebrige Masse. 0.1799g Subs. ergaben 0.1128g AgCl . Cl% 15.51, ber. f. $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{O}_6$ Cl% 15.93. Beim Kochen von diesem Ozonid mit Wasser erhält man unter anderem eine flüssige Säure (K. P. $_{\text{3mm}}$ 104°). 0.4697g Subs. ergaben 0.4449g AgCl , Cl% 23.42; ber. f. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$ Cl% 23.59. Kocht man diese chlorhaltige Säure mit Wasser unter Zusatz von CaCO_3 , so erhält man eine Säure (F. P. 61°), die sich als identisch mit α -Oxycapronsäure erwies. 0.2107g Subs.: CO_2 0.4195, H_2O 0.1770, C% 54.30; H% 9.42; ber. f. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ C% 54.51, H% 9.15. Hieraus folgt, dass die chlorhaltige Säure α -Chlorcapronsäure war.

Der Destillationsrückstand der letzteren wurde zunächst mit Alkohol und Salzsäure esterificirt und das Produkt im Vacuum fraktionirt, wobei die Fraktion (3mm) 160–168° in 3 Theilen besonders gesammelt wurde. Diese Fraktionen enthielten durchschnittlich 11.51% Chlor. Ber. f. Chlorsebacinsäurediaethylester Cl% 12.14, f. Diacetal des Chlorsebacinsäurehalb-aldehydaethylesters 11.01. Unter den neutralen Oxydationsprodukten wurde eine Flüssigkeit (K. P. $_{\text{2mm}}$ 60.5°) isolirt, die sich als Aldehyd erwies und aus dem Chlorgehalt derselben wohl das α -Chlorcapronaldehyd sein dürfte. 0.2553g Subs.: AgCl 0.2672, Cl% 25.90; ber. für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OCl}$ Cl% 26.34

On the Constituents of *Swertia japonica*, Makino (Japanese Chiretta).
by T. Kariyone and Y. Matsushima.

Swertia japonica is an annual herbaceous plant which reaches a height of about 20cm. when fully grown. Its herb, collected in the flowering time and dried, has been in use from old times as an important stomachic and is, at present, official in the Japanese Pharmacopoea.

The authors have isolated a crystalline bitter glucoside from the herb and named it "Swertiamarin". As the crystal is not yet obtained pure enough, analysis is made on the glucoside in the purified amorphous form.

Estimation of combined water (Dried at the boiling point of alcohol in vacuum)

Sub.	0.0610g	Loss of weight.	0.0035g	Water%	5.73
	0.0825		0.0035		4.24
Calc. for $C_{16}H_{22}O_{10} + H_2O$					4.59

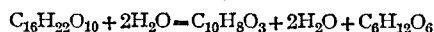
Analysis

Sub.	0.0575g	CO ₂	0.1090g	H ₂ O	0.0331g	C%	51.70	H%	6.44
	0.0790		0.1475		0.0430		50.92		6.09
Calc. for $C_{16}H_{22}O_{10}$							51.33		5.93

Estimation of molecular weight by ebullioscopic method.

Sub.	0.3575g	Alcohol 22.0ccm.	Rise of Bp.	0.70°	MW.	362.1
Calc. for $C_{16}H_{22}O_{10}$						374.2

Swertiamarin melts at 112–114°, its specific rotation in an aqueous solution is $[\alpha]_D^{13} -126.9^\circ$. On hydrolysing with emulsin, it gives erythrocentaurin $C_{10}H_8O_3$ and glucose, so the equation may be as follow:



Enzymolytic reduction index⁽¹⁾ of swertiamarin: found- 155.5; calc. according to the above mentioned equation- 147.5.

Erythrocentaurin is a colorless crystalline substance, melting at 141°, optically inactive. When exposed to sun light, it assumes a red color, but on recrystallisation, it again becomes colorless. It proved to be identical with erythrocentaurin, prepared from European Centaury (*Erythraea Centaurium*) by the method of Méhu⁽²⁾, as there is no depression in melting point when both are mixed. Méhu reported the melting point of erythrocentaurin as 136°, but it is not correct. Analysis.

Sub.	0.0583g	CO ₂	0.1468g	H ₂ O	0.0252g	C%	68.68	H%	4.83
Calc. for $C_{10}H_8O_3$									4.58

(1) Bourquelot: J. Pharm. Chim. 6. 2, 241 (1910)

(2) Méhu: Jahresber. Chem 1886, 677; 1870, 877.

Estimation of molecular weight by Rast's method.

Sub.	0.0155g	Camphor	0.0973g	Dep. of mp.	34.0°	MW.	187.4
Calc.							176.1

Erythrocentaurin is also obtained by the enzymic hydrolysis of erytaurin⁽³⁾, a bitter glucoside of centaury. Erythrocentaurin was first isolated by Méhu from centaury and then by Yano⁽⁴⁾ from Japanese chiretta. They considered it as a constituent of those plants. But judging from our results, it is highly probable that erythrocentaurin is a secondary constituent, produced by the hydrolysis of the glucosides by the action of enzymes, contained in those plants.

Japanese chiretta also contains a tasteless, crystalline acid, which we named "swertic acid". Mp. 304°, $[\alpha]_D^{25} + 80.67^\circ$.

Analysis

Sub.	0.1571g	CO ₂	0.4761g	H ₂ O	0.1571g	C%	77.90	H%	10.51
Calc.	for C ₂₇ H ₃₉ O ₃						78.20		10.22

MW. by Rast's method 461.1, by titration 428.3, calc. for C₂₇H₄₂O₃ 414.3. A small quantity of acid, dissolved in acetic anhydride, is colored purple by a drop of conc. sulphuric acid, turning slowly to a green. Its potassium salt, C₂₇H₄₁O₃K crystalline plates, shows K=8.32% on incineration (theor. K=8.64%). Diacetate C₃₁H₄₆O₅ (mp. 317°), regenerates swertic acid, on saponification with alcoholic n-KOH. When n/10-KOH is used, saponification is not complete. Estimation of MW. by titration:

Sub.	0.1991g	n/10-KOH	4.0ccm.	for neutralisation	MW.	497.8
	0.7308	n-KOH	1.4	" "		522.0
			2.8	for saponification		522.0
Calc.	for C ₂₇ H ₃₉ (OH) (O-CO-CH ₃) ₂					498.4

Methyl ester C₂₈H₄₄O₃ is obtained by the action of diazomethane on swertic acid, mp. 197°. It is not saponified even with 10% KOH-solution. Estimation of methoxyl group by the method of Zeisel, 6.44%, theor. 7.24%. By acetylation of methyl ester, monoacetate C₃₀H₄₆O₄ is obtained, mp. 197°, saponification value 103.6, theor. 119.3.

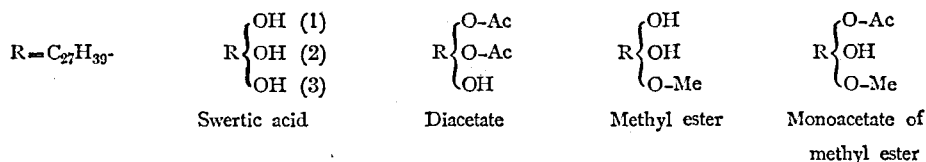
So far as we can logically suppose from our results, swertic acid is not true acid, but is a phenolic substance with an acid character, as in the case of filicic acid⁽⁵⁾. In the under mentioned formulae, hydroxyl group (1) is a phenole group

(3) Yano: J. Pharm. Soc. Jap. 299, 1 (1907)

(4) Hérissé et Bourdier: J. Pharm. Chim. 28, 252 (1908)

(5) Böhm: Ann. 318, 230 (1901)

with an acid character. The remaining two are alcoholic hydroxyls, of which (2) is quite resistant both for acetylation or saponification due to steric hinderance.



On the Alkaloids of *Coptis Root*. by Y. Murayama and K. Shinozaki.

Coptis root, obtained from the several varieties of *Coptis japonica* Makino (Ranunculaceae), which are indigenous to Japan, has been used as a stomachic. It is known to contain berberine (5%) and appear in the Japanese pharmacopoeia as a substitute for columba root. The results of the present investigations have shown that the *coptis* root contains berberine to the extent of 6.7%. This is accompanied, however, in the root by two alkaloids, namely palmatine and a phenolic alkaloid. Palmatine iodide $C_{21}H_{22}O_4NI$, was obtained from the mother liquor of berberine, melted at 240° and it had no water of crystallization. Its yield was 0.43 per cent.

The iodide of phenolic alkaloid melted at 224° , was identical with columbamine, but it is probably a mixture of palmatine and phenolic alkaloid as described by Feist (Arch. d. Pharm. 294, 1925) and Späth (Ber. 58, 1939, 1925).

March 1926.

On Alkaloids from the Bark of *Phellodendron amurense*, Rupr. by Y. Murayama and K. Shinozaki.

Phellodendron amurense Rupr. (Rutaceae) is indigenous to Japan and the bark is known in the name "Obaku." It has been used as a tonic or stomachic and its aqueous extract, named "Darasuke," has been used as eye water or stomachic. Inoko (Journ. of the Tokio Igakkai, II, 12, 616 [1888]) isolated berberine, since then no body published on this subject. The present authors isolated from the commercial "Obaku" small amount of palmatine beside berberine as iodide m. p. 240° . The yield of berberine was 1.6 per cent as chloride.

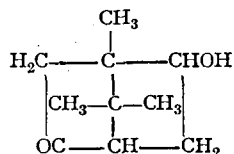
March 1926.

Studies on Camphor Group (IV) On the Preparation of *p*-Ketoborneol. By Y. Murayama and K. Otsuka.

Oxidation of bornylacetate by means of chromic acid in acetic acid, was first

investigated by Schrötter,¹⁾ who considered this oxidation product to be oxyisocamphor.

Bredt and his coworkers²⁾ reinvestigated Schrötter's Oxycamphor and described it as *p*-ketoborneol (m. p. 238–246°).



The present authors have prepared Bredt's *p*-ketoborneol from bornyl monochloroacetate and bornyl trichloroacetate by a similar method as shown in his report. The best result obtain was with trichloroacetate. The yield of *p*-ketoborneol was 32% of ester used.

p-ketobornyl monochloroacetate obtained was colourless rhombic crystals melting at 228°.

p-ketobornyl trichloroacetate formed colourless rhombic crystals melting at 77–79°, and its semicarbazone melting at 220°.

Further details with regard to chemical constitution of ketoborneol will be described later by the authors in the future communication. (April, 1926)

Beiträge zur Pharmakologie des *p*-Ketoborneols. von J. Kubota.

Der Verfasser hat seit langes an den pharmakologischen Untersuchungen über den von Murayama dargestellten leicht wasserlöslichen *p*-Ketoborneol resp. *p*-Hydroxyepikampher beschäftigt. Die Resultate der Untersuchung lassen sich kurz in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Das *p*-Ketoborneol wirkt auf das Frosch lähmend, und dafür im Verlaufe der Vergiftung fibrilläre Zuckung des Skelettmuskels, aber keine epileptiformen Krampfanfälle herbeigeführt.
2. Die Letaldose des *p*-Ketoborneols ist pro Gram Maus 0,4mg subcutan, und 0,2–0,3mg intraperitoneal. Die krampfmachende Dose desselben ist pro Gram Maus 0,2mg entweder subcutan oder intraperitoneal, die Erscheinung des Krampfanfalls ist epileptiforme wie die des Kamphers.
3. Das *p*-Ketoborneol ist imstande, das durch Chloralhydrat stark verlangsamte Froschherz in situ zu schneller Tätigkeit und zu vermehrter Arbeitleistung zu veranlassen, was aber nicht mehr ist, als der Kampher der Fall ist.
4. Das *p*-Ketoborneol wirkt auf das isolierte intakte Froschherz lähmend, aber auf das isolierte veraltete etwas verstärkend.

¹⁾ M. 2, 226

²⁾ Journ. f. Prakt. Ch. [2] 101, 273 (1921); 106, 336–47 (1923)

Also ergibt sich der Schluss, dass das *p*-Ketoborneol die etwas abgeschwächte Kampherwirkung hat. (Februar 1927)

On the Preparation of Benzaldehyde from Toluene. (I). by *C. Fujioka, M. Kamio and J. Yorita.*

On the Preparation of Benzaldehyde from Toluene. (II). A Method of preparing crystalline Manganisulphate by Electrolytic Oxidation. by *C. Fujioka.*

On the Preparation of Benzaldehyde from Toluene. (III). by *C. Fujioka and J. Yorita.*

On the Preparation of Anthranilic acid. (I). A Preparation of Mercury Compound of Orthonitrotoluene. by *C. Fujioka and J. Yorita.*

On the Preparation of Guaiacol from Veratrol. by *Y. Tanaka and M. Ishimasa and I. Koyama.*

On the Preparation of 2-6-Dichlorophenol. by *Y. Tanaka and K. Kutani*

On the Preparation of Calcium Glycerophosphate (Supplement). by *S. Aoyama and J. Ito.*

Ueber die Glycerinphosphorsäuren (I. u. II). von *S. Aoyama.*

Es gibt bekanntlich zwei Arten von Glycerinphosphorsäuren, nämlich α -Säure und β -Säure. Zur Feststellung ihrer Konstitution hat der Verfasser die α -Säure nach E. Fischer¹⁾, die β -Säure nach H. King²⁾ synthetisch bereitet. Beim Vergleich ihrer Salze ergab sich, dass Unterschiede im Sinne von King nicht nachgewiesen werden konnten, sodass sich diese Methode zur Unterscheidung der beiden Säuren nicht eignet.

In der Hoffnung, dass, falls durch eine geeignete Oxydation sich ein Aldehyd oder Keton fassen lässt, auf diesem Wege die gewünschte Unterscheidung der α - und β -Säure gelingt, habe ich die Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel auf einen einfachen neutralen Ester d. h. zunächst auf Glycerin- α -monobenzoyl-ester studiert.

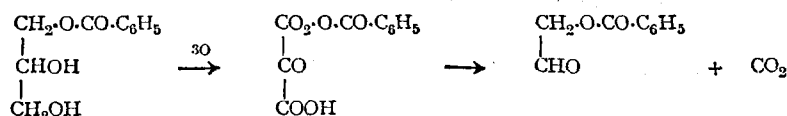
¹⁾ Ber. **53**, 1606.

²⁾ Jour. Chem. Soc. London, **105**, 1238.

Schon Grün¹⁾ hat die Bestimmung der Konstitution des Glycerinmonoacylesters auf oxydativem Wege versucht, aber diese Versuche resultatlos aufgegeben. Demgegenüber stellte der Verfasser fest, dass durch Oxydation mit Natriumhypobromit sich Aldehyd und Keton erhalten lassen und dieser Weg sich zum Ausbau einer Methode wohl eignet.

Unter den verwendeten Oxydationsmitteln bilden Chromsäure, Wasserstoffsuperoxyd, Bromwasser etc. fast keine Zwischenprodukte. Mittels Natriumhypobromit werden α -Benzoylglycerinaldehyd, Benzoyldioxyaceton, α -Benzoylglycerinsäure, Benzoylglycerinsäure (?) erhalten und der Aldehyd kann leicht durch Natriumbisulfit in Form eines Doppelsalzes vom Keton getrennt werden.

Die beiden folgenden Oxydationsmittel, nämlich Mangansulfat, Bleisuperoxyd und Salzsäure, wirken in ähnlicher Weise und bilden hauptsächlich Benzoylglycolaldehyd; ausser Benzoesäure konnten keine anderen Säuren nachgewiesen werden. Der Reaktionsverlauf ist wahrscheinlich der folgende:



Es wurde ausserdem aus Dioxymaleinsäure²⁾ über Glycolaldehyddimethylacetal³⁾ Benzoylglycolaldehydsemicarbazon synthetisiert und dadurch das oben auf oxydativem Wege erhaltene Produkt als Benzoylglycolaldehyd bestätigt.

Experimenteller Teil.

10g Benzoylglycerin wurden unter Verwendung von 16g Natriumcarbonat und 7g Brom bei 30–40° oxydiert und aus dem in Chloroform löslichen Teil 3.7g Natriumbisulfitdoppelsalz des α -Benzoylglycerinaldehyds ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\cdot\text{NaHSO}_3 + \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$) erhalten. Aus dem letzteren wurden α -Benzoylglycerinaldehydsemicarbazon (Krystallpulver vom Zersp. 160–162°. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3$), α -Benzoylglycerinaldehyd ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ vom Schmp. 106–110°) erhalten. Oxim ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$. Kleinblättrige Krystalle vom Schmp. 117–118°). Aus der Mutterlauge des Natriumbisulfitdoppelsalzes wurden 0.6g Benzoyldioxyacetonsemicarbazon (Krystallpulver. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3$. Zersp. 156–158°) isoliert. Aus dem 1.3g betragenden Säureanteil wurden Benzoesäure, β -Monobenzoylglycerinsäure ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$. kleine Säulen vom Schmp. 141–142°) isoliert; wahrscheinlich wird sich auch Benzoylglycolsäure gebildet haben.

Sodann wurden 10g Ester bei 30–40° mittels Mangansulfat oxydiert und aus

¹⁾ Ber. **54**, 273.

²⁾ Nef: Ann. **20** **357**, 290.

³⁾ E. Fischer: Ber. **30**, 3055.

der chloroformischen Lösung 6.3g Natriumbisulfitdoppelsalz erhalten. Aus demselben wurde Benzoylglycolaldehyd ($C_9H_8O_3$ vom Schmp. $32-34^\circ$; Sdp. $124-126^\circ$ unter 9 mm) isoliert. Semicarbazon (kleine Nadeln vom Schmp. $194-195^\circ$. $C_{10}H_{11}O_3N_3$); Oxim ($C_9H_9O_3N$ vom Schmp. $78-81^\circ$). Aus der Mutterlauge des Natriumbisulfitdoppelsalzes konnte kein Semicarbazon erhalten werden.

Ferner wurde aus Dioxymaleinsäure Glycoldehyddimethylacetal bereitet und nach der Pyridinmethode in Benzoylglycolaldehyddimethylacetal (Oel. Sop. $151-152^\circ$ bei 11 mm) umgewandelt und der daraus durch Zersetzung mittels Salzsäure erhaltene freie Aldehyd sofort in Semicarbazon übergeführt und so Benzoylglycolaldehydsemicarbazon (kleine Nadeln. $C_{10}H_{11}O_3N_3$. Zersp. $192-194.5^\circ$) erhalten. Bei der Mischprobe des letzteren mit dem Semicarbazon des durch Oxydation mittels Mangansulfat erhaltenen Aldehyds erfährt der Schmelzpunkt keine Depression.

On the Preparation of Camphoric Acid by the Electrolytic Oxidation of Camphor. by *G. Kawada*.

On R. Engel's Synthesis of Potassium Carbonate. by *G. Takahashi*.
