

衛生試驗所彙報

第三十一號

內務省衛生試驗所

昭和三年三月



緒

言

本號は醫藥品製造試驗及藥用植物の調査に關する報

告を收録せるものなり

昭和三年三月

目次

1.	甲狀腺製劑の製法に就て	技師 西崎弘太郎 助手 西原周平	1
2.	黄蘗の成分	技師 村山義溫 技師 高田仁一	5
3.	キニーネ炭酸エスラムの製造試験成績	技師 石川静彦 技師 市川重春	11
4.	濃藥益智の精油成分	技師 松島義一 技師 久保田實	21
5.	サイカチのサボニンに就て	技師 松島義一 技師 久保田實	25
6.	トルオールよりベソツアルデヒドの製造(第四報)	技師 松島義一	25
$C_6H_5COH \cdot NaHSO_3 \rightleftharpoons C_6H_5CHO + NaHSO_3$ に関する平衡恒数及ベソツアルデヒド定量法並びに酸性亞硫酸曹達液トルオール共存によるベソツアルデヒドの分配率に就きて			
7.	ベソツアルデヒドの製造試験成績	技師 近藤忠仁 技師 丸谷勝喜太	31
8.	黄蘗エキス(根)に関する藥局方的研究	技師 永江佐貞 技師 青山新次郎	49
9.	樟腦類の製造試験(第五報)	技師 村山義溫 技師 長殿	59
10.	樟腦類の製造試験(第六報)	技師 村山義溫 技師 長殿	101
11.	樟腦類の製造試験(第七報)	技師 村山義溫 技師 長殿	105
12.	フローム氷素ビネソより一新プロームエビ樟腦の生成	技師 村山義溫 技師 長殿	107
13.	ハリゾキの精油成分	技師 諸富茂雄 技師 丸米達夫	109
14.	リチノスラクロール酸「フォーチ」の製法に就て	技師 田中義永 技師 中藏介	113
15.	フェニールエチーナルビールの製造法に就て	技師 田中義永 技師 中藏介	117
16.	黄蘗エキス中のアルカロイド定量法に就て(第一報)	技師 河内善一郎	127
17.	ベソツアルデヒド及エキス中のアルカロイド定量法に就て	技師 青山新次郎 技師 龍崎豊太郎	137
18.	生藥中の灰分定量法に就て	技師 青山新次郎 技師 龍崎豊太郎	145
19.	竹節人參のサボニンに就て(第二報)	技師 村山義溫 技師 田中義永	149
19.	バチヤスサボグニに就て	技師 村山義溫 技師 田中義永	149
19.	スクベソツアルデヒドの製法に就て	技師 村山義溫 技師 田中義永	149

20.	(附)パラベンツアミノセミカルバチ、 β の製法)	技師 村山 發雄 助手 河田五郎市	153
21.	兩三のグアヤコール誘導體の試製試験	技師 田中 穰 囑託 小山 一郎	159
22.	グエラトロールの製法に就て	技師 田中 穰 囑託 小山 一郎	167
23.	ヨード數の測定法に就て	技師 田中 穰 囑託 小山 一郎	177
24.	トルオールよりベンツアルデヒドの製造(第五報)	技師 青山新次郎 助手 七井 綱三	181
25.	トルオールよりベンツアルデヒドの水及硫酸に對する溶解度並びに硫酸及トルオールとの共存によるベンツアルデヒドの分配率に就て	技師 藤岡 忠仁 技師 近 鶴次郎	197
26.	トルオールよりベンツアルデヒドの製造(第六報)	技師 藤岡 忠仁 囑託 寄田 二郎	209
27.	トルオールよりベンツアルデヒドの製造(第七報)	技師 藤岡 忠仁 囑託 寄田 二郎	217
28.	使用酸化劑の酸化力測定	技師 藤岡 忠仁	225
28.	エソグル氏の炭酸加里合成法に關する調査	技師 高橋 學而	235
28.	結晶學的試験		

甲狀腺製劑の製法に就て

技 師 西 崎 弘 太 郎
技 手 西 原 周 平

余等の經驗によれば、腺性臓器の乾燥製劑の製法にアセト脱水法を應用すれば、物質に大なる變化を與ふる事なく、簡易且迅速に脱水の目的を達し、殊にアセトは諸種の酵素に對し作用を及ぼさざるが故に、トリブシソ乃至アルギナーゼ等を含有する。余等は又油脂に富む魚類に、此方法を應用したるに、相當良質の乾燥物を製出し得たるを以て、此方法を工業的に應用すれば、從來魚油製造の廢殘物にして、肥料以外に用途なき魚肉を化して、食用品となし得べしと思ふ。

本報告も亦此方法を、獨逸及米國の藥局方に收載せられある、甲狀腺の製造に應用せる小實驗の成績にして、之が製造上に資する所あるべしと思ふし、其概要を茲に掲げて參考となす。

1. 原 料

獨逸藥局方は、其原料を牛又は羊に限定せるに反し、米國藥局方は、其製造に總ての食用家畜を供用し得ることを認容せり、而して獨逸藥局方が前二者に之を限定せるは、何故なるか甚不明なり。

我國に於ては、羊を原料とする事は目下殆ど不可能にして、牛或は豚を以て原料とせざる可からざるは論を俟たず、然るに余等の經驗によれば、屠殺場より得る牛の甲狀腺は甚だ脂肪及結締織に富み(老牛の故か)、且腺との分離操作甚だ困難なり、然るに豚のそれは容易に分離せられ、且其重量も亦豚は却て牛に優り、脂肪及結締織を除去

したる牛の甲狀腺 70 個は約 346 g にして、1 個平均 4.9 g なるに反し、豚のそれは 94 個にて約 765 g 1 個平均 8.1 g に當れり。

2. 製 法

牛又は豚の甲狀腺を採り、脂肪其他結締織等を除去したる後、之を碎肉器にて 2-3 回反覆して細切し、其 5 倍量に相當するフセトソを加へ能く振盪して吸引濾過し、更に同量のフセトソを用ひて振盪濾過し、之にフセトソ及エーソル同容量の混液 5 倍量を加へて上記の如く操作し、次で 2 回エーソルを用ひて浸出したる後、1—2 時間空氣中に放置し、除濕器内にて乾燥し、然る後乳鉢中に於て研磨し、第 5 號篩を用ひて篩過すれば、容易に、淡黄黄色を呈し、微に不快ならざる特異の臭氣を有する粉末として、之を製し得べし。

上記の製法中、エーソルの使用を避け、單にフセトソのみを用ひて振盪脱水し、吸引濾過し、直ちに 36° 内外の溫度に乾燥するも、製品に差異を認めず。

種類	重 量	製品得量
牛	60.0g (約 20 個)	13.0g
牛	91.0g (約 20 個)	21.0g
牛	195 g (約 30 個)	43 g
豚	170.0g (約 20 個)	35.3g
豚	229.5g (約 30 個)	40.1g
豚	365.5g (約 44 個)	80.0g

此重量は屠殺場より採取せるものに就き、脂肪其他を除去したるものにして、箇々の重量は著しき差異あり。

3. 試 験

驗

本品の試験條項中、ヨーブの定量は最も重要にして、このヨーブは甲狀腺中のチレオグロブリン及チロキシソに由來するものなり。

ヨーブの試験方法は獨、米何れも大同小異にして、檢品に炭酸ナトリウム、カリウム及硝石の混合物を加へて熔融し、其水溶液に過マンガン酸カリウム(獨)、又は次亜クロール酸ナトリウム溶液(米)を加へ、ヨーブ酸に變じたる後、ヨーブカリウムを加へ常法に従ひ定量するものにして米、獨何れに據るも其成績殆ど相一致す。

甲. 獨逸局方に據る試験法

獨逸藥局方に於てはヨーブ含量を 0.18% 以上とし、同時に異種のヨーブ化合物混有の有無を檢す、其他顯微鏡的試験に據り特異の組織を檢し、又乾燥酵母の混入を禁

じ、且ヨロベソ染色により、乳糖、澱粉、鹽類其他の不染色性物質の混入を許さず且乾燥に際し高温を用ふる事をも禁せり。
乾燥減失量は0.2gに對し0.012g以下、灰分は同じく0.01g以下と限定せり。

試 驗 成 績

乾燥酵母 ヨロベソ染色性物質 不染色性物質 灰分

第一號自製品(豚)	檢出せず	檢出せず	0.38	0.011	0.005
第二號自製品(豚)	同 上	同 上	0.38	0.011	0.005
第三號自製品(豚)	同 上	同 上	0.43	0.012	0.006
第四號自製品(牛)	同 上	同 上	0.40	0.012	0.006
第五號自製品(牛)	同 上	同 上	0.51	0.011	0.010
第六號自製品(牛)	同 上	同 上	0.44	0.012	0.006
第七號米國製品	同 上	不染色性物質を檢出す	0.32	0.011	0.005
第八號歐洲製品	同 上	檢出せず	0.38	0.007	0.008

1. 自製品第一號(豚)はヨロベソ含有量の試験に當り、炭酸ナトリウム、カリウム及硝石を加へ熔融するの際、融塊著しく緑色を呈しマソガソの反應著しく、獨逸藥局方中融塊は「灰白色を呈す」とある規定を嚴守すれば之に適分せず、試に檢品を灰化し硝酸溶液中に於て過酸化鉛を以て酸化し、茲に生ずる過マソクソ酸を比色定量せるに、其含量百分中0.037%なり。
2. 第二號及第三號も亦マソガソを含有す、然れ共其量僅微にして熔融の際不注意なれば、其反應を看過する程度のもとなす。
3. 第七號米國製品は獨逸局方に據れば、不染色性物質を含有し、注意して之を檢鏡すれば、澱粉粒を混有するを以て不適品なりとす。

2. 米國局方に據る試験法

米國藥局方はヨロベソ含量を0.17—0.23%の範圍に限定し、乾燥減失量は6%以下灰分は5%以下とし、他の試験條項を掲げず。

試 驗 成 績

種類	ヨロベソ含量	乾燥減失量	灰分
第一號自製品(豚)	0.39	5.5	2.5
第二號自製品(豚)	0.39	5.5	2.7
第三號自製品(豚)	0.43	6.0	3.15
第四號自製品(牛)	0.41	6.0	2.75
第五號自製品(牛)	0.51	5.4	5.00
第六號自製品(牛)	0.45	6.0	2.85
第七號米國製品	0.33	5.4	2.6
第八號歐洲製品	0.39	3.0	4.05

上記の各製品は、米國局方に據ればヨロベソ含量規定以上なるも、其他の點に於ては盡く適品なり。

結 語

1. 甲状腺製劑を製するに當り、他の腺性臓器と均しくアセト脱水法を應用するとき

は、簡易且迅速に乾燥製劑を製出し得べし。

2. 操作及其他の點を考慮すれば、牛に比し豚は原料として利益あるものの如し。但豚より製したるものは時としてマソガソの反應顯著なる場合あり（産地或は食料に關係するか）。

3. ヨードの定量は、米、獨何れの方法に従ふも、其結果に於ては殆ど相一致す。

4. 余等は又本法を多量の脂肪を含有する魚類に應用すれば、油脂を製し肥料の外用途なき魚肉を化して、食用品となし得べしと思ふ。此點に關し余等は特に水産業者

の實際的研究を切望す。（昭和三年一月）

黄 藥 の 成 分

接 師 村 山 義 温
接 生 高 田 仁 一

黄藥のアルカロイドに就ては既に著者の一人及篠崎好三氏¹⁾之れを報告せり。黄藥を含む。引續き本著者等は爾餘の成分をも檢しつつありしが其エーテルに溶解する部分より恐らくはクトンなるべき一新物質と脂肪性粘稠物質を得後者を鹼化して多量のフイストスクリンとリノール酸及バルミチン酸類とを得たるが故に其經過を茲に記述すべし。

黄藥末をエーテルにて數回浸出しエーテル浸液よりエーテルの大部分を溜取するときは結晶性物質を析出す、此物はアルコホル、クロ、フォルムの混液より再三結晶せしむるときは融點 229-230° の菱柱狀無色の結晶となる。窒素を含まず結晶水を有し其結晶水の測定、無水物の分析、分子量測定、誘導體の分析等を参照するに略ば $C_{27}H_{46}O_7 + 6H_2O$ 又は $C_{25}H_{40}O_7 + 6H_2O$ に當る事を知れり。但此式の確定は尙後日を期すべきものなり。此結晶體はクロフォルム、水醋酸に容易に溶解し、アルコホル、エーテルに難溶、水に不溶なり。其無水醋酸溶液に濃硫酸 1 滴を加ふるに藍色を呈す。通常の方法にて無水醋酸と脱水醋酸曹達を作用せしむるも何等アセチル誘導體を生ぜず之れに反してセミカルバツ²⁾及オキシムは常法によりて容易に製することを得其融點は失れ夫れ 224-225° 及 275° なり。此物は目下の處他に其類例を見出さざるが故に假にオバクノ Obakunon と命名し置かん。

オバクノを採取せる母液より尚エーテルを除くときは粘稠脂肪性の物質を残す。之をアルコホル性苛性加里液を用ゐて鹼化するに酸としてリノール酸と不純バルミチン酸を得、アルコホル類としてフイストスクリンのみを得たり。此フイストスクリンは $C_{26}H_{44}O + H_2O$ 又は $C_{24}H_{40}O + H_2O$ にして融點 142° $[a]_D^{20} = -28.86^\circ$ リーベマン³⁾反

¹⁾ 藥誌大正 15 年 4 月號, 本葉報第 29 號, 61.

應顯著にして其アセチル誘導体の融點は 135-137° なり。

上記黄藥の脂肪様物質はリノール酸 (チトラロミドの融點 114-115°) 及パルミチン酸と、トリスリノのエステルと見做すことを得べく、これによつて此物是一種の蠟質として現今用ゐらる蠟燭又はソノリノと比較し得べきものなりとす。古來黄藥末を火傷湯瀾に用ゐる或は草鞋の食ひたるに使用したるは一種の膏藥としての用途にて脂肪酸の、トリスリノエステルを以て其有效成分とすべく、其理の當を得たるものなるを覺ゆ。

前報の方法にて製せる鹽酸ベルベリノを硫酸及醋酸の存在に於て亞鉛末還元を行ひ、チトラヒドロベルベリノを製したるに始めは文獻所載の如く 167° 附近の融點を有すけれども尙數回アルコホル又はアルコホル、クロロフォルムより再結晶を行ふときは遂に 173° となりて一定す。黄連より得たる鹽酸ベルベリノも亦其チトラヒドロベルベリノとなすときは融點 173° となる。此物の分析は純チトラヒドロベルベリノなることを示す。此等の實驗によりてチトラヒドロベルベリノの融點は 173° とすべきものとす。

實 驗 の 部

黄藥の細末 3 kg を適當の器に入れ全部の粉末を被覆するに足るエーテルを加へ浸出すること前後約 4-5 回エーテル可溶性物質を殆んど全く移行せしめエーテル浸液より大部分のエーテルを溜取し放置して結晶を析出せしむ。茲に得たる帶黄色結晶性物質 (約 2.5 g-0.3%) をクロロフォルム、アルコホルの混液より再結晶す。莖柱狀無色透明の結晶にして融點 229-230° なり。此物は窒素を含まず結晶水を有しクロロフォルム、氷醋酸に易溶、アルコホル、エーテルに難溶、水に不溶にして其無水醋酸溶液は濃硫酸 1 滴によりて藍色を呈す。此物をオバキノ Obakunon と命名す。

水分の檢定 (100° に恒量を得るまで乾燥したる減量を示す)

物質	減量	H ₂ O%
0.3547	0.0720	20.32
0.1872	0.0335	17.89
0.1954	0.0388	19.85
C ₂₇ H ₃₃ O ₇ + 6H ₂ O		18.72
C ₂₈ H ₃₅ O ₇ + 6H ₂ O		18.27

無水物の分析

分子重量測定(無水物)

物質	CO ₂	H ₂ O	C%	H%
I	0.0671	0.0401	68.85	6.68
II	0.0712	0.0452	69.37	7.10
計算	C ₂₇ H ₃₅ O ₇		69.08	7.03
	C ₂₈ H ₃₅ O ₇		69.56	7.25
物質	樟 腦	融點降下	分子量	
	0.0094	6.8	484	
	0.1145		484	
	0.1284	9.0	460	
	0.1088	9.0	482	
	0.1332	7.5	480	
計算	C ₂₇ H ₃₅ O ₇		469	
	C ₂₈ H ₃₅ O ₇		483	

融點 229-230° の物質を常法に従て無水醋酸及脱水醋酸曹達と緩和煮沸し冷後之れに水を加へて析出せしめたる物質をアルコホルより再結晶するに融點 229° を示し原物質と異ならず。

オバクソンのオキシム

物質 1g, 鹽酸ピロオキシム 1g, 醋酸曹達 1.5g を 50ccm のアルコホル混液となし水浴上に 2 時間温め之れに水を加へて析出したるものをアルコホルより再結晶す。此物是一種多面體の結晶にして 275° に熔融す。100° に乾燥せるものを分析す。

物質	CO ₂	H ₂ O	C%	H%
	0.0645	0.0465	66.98	8.07
	0.1643	0.0455	66.98	7.61
計算	C ₂₇ H ₃₅ O ₆ : NOH		66.94	7.62
	C ₂₈ H ₃₅ O ₆ : NOH		67.47	7.23

オバクソンのセミカルバツシ

物質 1g, 鹽酸セミカルバチ 1g, 醋酸曹達 1.5g をアルコホル (50ccm) 溶液として 1 時間 70-90° に温め後 1-2 日間放置し水を加へて析出せしめ素焼板上に乾燥しアルコホルより再結晶したり。此物は白色微細の結晶末にして融點 224-225° なり。

分析 (100° に乾燥せるもの)

物質	CO ₂	H ₂ O	C%	H%
	0.0620	0.0401	64.66	7.23
計算	C ₂₇ H ₃₅ O ₆ : NNHCONH ₂		63.88	6.84
	C ₂₈ H ₃₅ O ₆ : NNHCONH ₂		64.44	7.04

フイストスリソ及脂肪酸類

エーテル浸液よりオバノソを採取せる残液よりエーテルを可及的除くときは褐色粘稠の脂肪様物質を殘す得量 140g (約 5%). 先づ此物の恒数を脂肪に準じて測定し後驗化せり.

比重 0.9824 酸數 59.0 鹼化數 182 エーテル數 48

鹼 化

各 20g に 3% フルコホル性苛性加里液 250ccm を加へ水浴上に 30 分間煮沸した後蒸發皿に移し蒸發してフルコホルを除き殘れる石鹼を適當の水に溶解しエーテルを加へて數回振盪す.

フルコホル類の分離

前述の如くして得たるエーテル溶液より大部分のエーテルを溜取し放置するときは針狀の結晶を析出す. これを無水フルコホルにて再三結晶せしめ次で稀酒精より再結晶するときは鱗片狀の美しい光輝ある結晶となれり. 其融點 142°. なり. 此物の無水醋酸溶液は濃硫酸 1 滴によりて紫藍色を呈す.

結晶水の測定 (100° に乾燥恒量を得るに至る)

無水物の分析			
物 質	CO ₂	H ₂ O	C %
0.0876	0.2692	0.0961	83.81
0.0822	0.2580	0.0892	83.94
C ₂₆ H ₄₄ O			83.87
C ₂₇ H ₄₆ O			83.94
旋光度	[α] _D ²⁰ = -28.86°		
減 量	0.0432	H ₂ O %	4.75
物 質	0.9097		4.62
C ₂₆ H ₄₄ O + H ₂ O			4.46
C ₂₇ H ₄₆ O + H ₂ O			

フセチールフイストスリソ

フイストスリソ 2g に 4 倍量の無水醋酸を加へ銅網上に約 2 時間緩和なる沸騰を保ち後常法により處理しフルコホルより再結晶したるものは融點 135-137°. なり.

脂 肪 酸 類

鹼化物の水溶液をエーテルに振取したる場合の水溶液を稀硫酸を以て酸性となし浮

遊し来れる酸をエーテルに振取しエーテル溶液よりエーテルを溜取し残れる酸類をエーテル溶液にて鉛鹽となし飽和及不飽和の酸類に二分したり。粗脂肪酸 3g につき 95% エーテル適量を加へ温めて溶解せしめ之れに 3g の醋酸鉛を 95% エーテル 100ccm に溶解したる溶液を加へ水浴上に温め後放置するときは形成したる鉛鹽は一部溶解一部は沈澱として存在す。

飽 和 脂 肪 酸

鉛鹽のアルコホルに溶解せざる部分を水と混和し稀硝酸にて酸性となし振盪し浮遊し来れる遊離脂肪酸をエーテルに振取しエーテル溶液よりエーテルを溜取し飽和脂肪酸混合物を得たり。之を常法に従てエスパーとなし分溜せり。

飽和脂肪酸混合物 30g をアルコホル 100ccm にとかし乾燥鹽化水素瓦斯を通じ飽和せしめ減壓蒸溜してアルコホルを除き次で 8mm の減壓にて區分せり。

1. 162-166° 2.5g 2. 190-201° 3.9g 3. 201-204° 2ccm

1 及 2 の溜分を夫々鹼化し融點 56-59° 及 53-56° のものを得たり。

融點 56-59° のものは次の分析數を得たり。

物 質	CO ₂	H ₂ O	C %	H %
0.0833	0.2442	0.0876	73.40	12.80
0.0662	0.1799	0.0739	74.11	12.86
計 算	C ₁₆ H ₃₂ O ₂		75.55	12.63
	C ₁₄ H ₂₈ O ₂		73.68	12.28
	C ₁₅ H ₃₀ O ₂		74.38	12.40

不 飽 和 酸

鉛鹽のアルコホルに溶解する部分よりアルコホルを溜取したる後稀硝酸を以て酸を遊離せしめエーテルに振取しエーテル溶液より減壓にてエーテルを除きたる後真空除濕器中に乾燥す。此不飽和脂肪酸を確定せんが爲めエーテルを作用せしめたり。

粗酸各 1-2ccm を 40ccm の無水エーテルに溶解し 5-6ccm の氷醋酸を加へ外部を氷を以て冷却しつゝ倍量のエーテルを加へてエーテルの吸収完きに及んで真空除濕器中に放置するときは時日を経るに従て漸次に小粒狀の結晶を析出せり。之を母液と分ちたる後石油エーテルに溶解し其溶解度によりて 6-7 の區分とし各部分より析出せる結晶の融點を測りしに何れも皆 114-115° にしてリノール酸 C₁₈H₃₂O₂ のヲ

トラゾミドの融點に一致す。

フロムスの定量

物質	0.1796	計算	$C_{18}H_{32}O_2Br_4$
物質	0.2253	計算	Br 53.33%
			53.30

分析

物質	0.1081	計算	$C_{18}H_{32}O_2Br_4$
物質	0.0427	計算	H ₂ O
物質	36.09	計算	C%
物質	5.84	計算	H%
			5.38

トラヒプロペルベリソ

エーテル可溶性部分を除ける黄蘗細末前報 (本彙報 29 號 61 頁) に黄連の場合と

同様の方法にて鹽酸ペルベリソを製し之れを硫酸及醋酸酸性にて亞鉛末を以て還元し

文献記載の如くトラヒプロペルベリソを製せり。之をアルコール, 又はアルコール,

クロロホルム混液より再結晶するに 2-3 回にして融點 167° (成書の記載) を示せど

も尙更に 5-6 回再結晶を繰り返すときは遂に 173° に至りて一定す。黄連より製した

る鹽酸ペルベリソを原料とするも同一の結果を得たり。念の爲め之れを分析するにラ

トラヒプロペルベリソの數に一致す。

物質	0.0839	計算	CO_2
物質	0.2182	計算	H ₂ O
物質	0.0479	計算	C%
物質	6.38	計算	H%
			6.19

附記 本報は始め在原長藏擔任しオバクソフ及ツァトスアリソ脂肪酸の檢出に關し

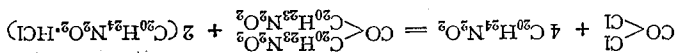
豫試驗を行へり。

キニーネ炭酸エスナル製造試験成績

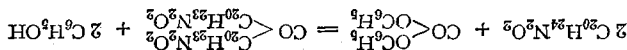
技 師 石 川 静 逸
技 手 市 川 重 春

キニーネ炭酸エスナルは全く無味なるキニーネ誘導體にして然もキニーネの含量96%にして其含量各種誘導體中第一位を占む而して本品はマリア、熱性諸病其他キニーネ鹽類の適應症に用ひられキニーネ鹽類の通有する神経系障害に因する耳鳴眩暈等を生起することなく又消化器並に泌尿器に累を及ぼすの副作用なしと稱せらる而して本品は特に百日咳に對し其效果適確にして且つ之れが使用に由り百日咳と單純氣管支炎とを鑑別し得べしと稱するものあるに至れり之れ本品は單純氣管支カタルに對しては毫も反應なきに反し百日咳にありては漸次に其症狀を緩和せしむるものあるが爲なりと云ふ。

文獻を案するに本品の製造方法としては二法あり共に獨逸チムスル會社の特許法に屬す即ち甲は4分子のキニーネ(ピリヂン、クロ、マールム或はベソクオール等に溶解せらるもの)に1分子のマールムを作用せしめ。



なる方程式に依り生成したるキニーネ炭酸エスナルの鹽酸鹽をマールムに由り分解せしめて製出するものにして²⁾乙は170-180°の溫に於て2分子のキニーネに炭酸マールムを作用せしめ次の反應に據り製出するものなり。³⁾



本文製造試験に於てはマールムを使用する甲法を以て便宜なりと認め之れを採用することに決定せり。

以下本文の製造試験を記述するに先づ本品の製造上必要欠く可らざる補助劑の一たるマールムの製造方法に就き陳述する所あるべし。

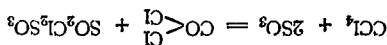
マールムは色素工業及合成化學上補助藥として最も重要な化合物なるがため其製

造方法に關する報文亦尠ならずと先に當所に於ても今野技師並大山技手主任として之れが工業的製造方法の調査に従事し液化フラスグレンの製出に成功せられ既に之れが報告を了せられたり”而して目下保土ヶ谷曹達株式會社工場に於ては此方法に據り盛に本品を製出して之れをホームベソに納め市上に供給するに至り其入手極めて容易となれり由て本製造試験に於ても此フラスグレンを購入し之れを使用すること最も捷徑なりと思ふし然れども本製造試験に要するフラスグレンは極めて少量にて足り多量の液化物を貯藏するの要なきが故に小規模の製造方法に據り自ら之れを製出して本品の製造に應用せんことを計劃したり之れ一は諸種の藥品製造の實驗中液化フラスグレンの使用を試み度き場合に遭遇すること數々なるに鑑み此機會に於て之れが小規模の製造方法に就きてても亦調査を行ひ置き隨時容易に之を製出するの便宜に具ふることも亦決して意義なきに非らずと思惟したるがためなり。

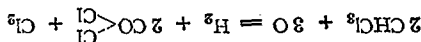
フラスグレンを小規模に製出するに左の諸法あり。

1) 一酸化炭素瓦斯並クロール瓦斯を日光直射の下に互に作用せしむ。

2) 四鹽化炭素及發煙硫酸より製出する方法。



3) シロ、フラスグレンを酸素及日光直射の下に酸素と作用せしめ或はクロール酸及び硫酸にて酸化して製出する方法。



4) 一酸化炭素を沸騰せる五鹽化アソチモン中に通し製出する方法等なり。

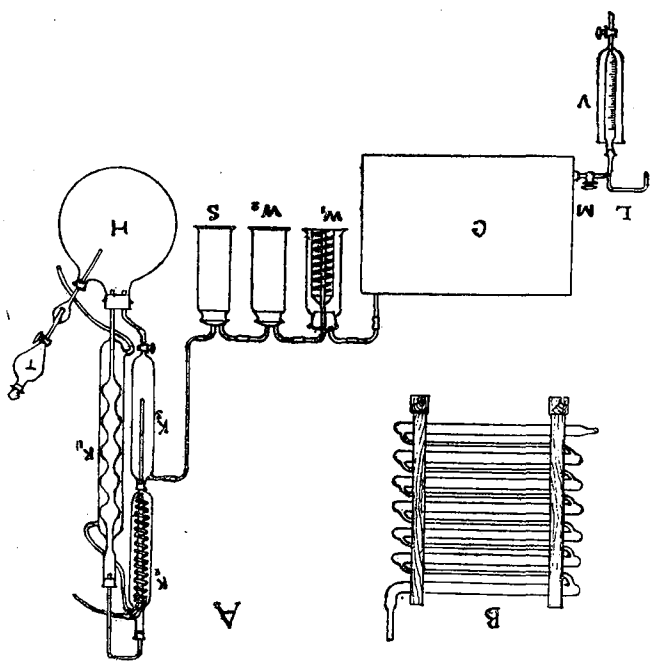
以上4種の方法に就き考察したる結果四鹽化炭素に發煙硫酸を作用せしめて製出する方法を最も適當なりと認め之れを採用し試験に従事することとしたり。

1. 液化フラスグレンの製造

由來小規模のフラスグレン製造に於ては之を液化せしむること容易ならずと稱せらる然れども之れ畢竟其濃縮裝置の完全を欠けるに起因するものなるに外ならざるべしと考慮の下に諸種の器具を用ひて之れが豫備的實驗を行ひ大體のエントを握み得たるを以て第一圖Aに示すが如き裝置を作製して之れを使用することとせり而して本裝置

のフラスコ発生に關する部分は主として H. Erdmann⁴⁾ に據り多少の改良を加へ瓦斯の液化に使用する部分は前記の實驗に徴し余等の考案に係るものなり。

第一圖



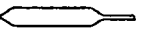
即ち第一圖 A 中 H は内容 17 の圓底硬質硝子製コルベにして二頸を有し側頸には點滴漏斗 T を具へ中央の頸に繋したる K₁ は其内管連球狀をなせるリービッヒ氏冷却器 K₂ はギムロー氏冷却器 K₃ は括栓附濾過用圓筒 W₁ W₂ は濃硫酸を容れたる瓦斯洗滌壺にして S は W₁ W₂ 中に存する硫酸逆流の萬一に備ふる安全壺なり而して C は冷却装置にして第一圖 B に示すが如き硝子製曲管より成り (其太き部分は内經約 5 分細部は内

經約 1 分の硝子管を交互に熔接して製作したるものなり) 之れを武力製外套内に納め氷及食鹽を以て冷却す V は液化フラスコの受器にして下部に括栓を具ふる硝子製圓筒より成り内容物の ccm 數を讀取し得べき刻度を有し更に其外部に上端開放せる硝子製外套を有し氷水に由り之れを冷却す而して M なる磨合に依り C の下端に接続し L なる空氣排出口を有す。

先づ前記製法装置の H に 100ccm の四鹽化炭素を取り水浴上に致し加熱して沸騰するに至り豫め發煙硫酸を容れ置きたる點滴漏斗 T の括栓を開き除々に之れを滴下すべし然るときは劇しき反應を起し直ちにフラスコを發生す此際發煙硫酸の滴加を減減して瓦斯の發生を平等ならしむるに努むべし茲に發生したるフラスコは四鹽化炭素の蒸氣に伴ひ K₁ を通過す四鹽化炭素蒸氣は茲に濃縮して壺内に還流すべし

4) H. Erdmann, Berichte, 26 (1893) 1993.

と雖も偶々其一小部分は尙 K_2 に達することあり然るときは再び冷却濃縮せられ K_3 中に滴落し茲に全く分離せらるゝものとす K_3 中に滴落せる四鹽化炭素は適當の時期に於て其活栓を開き H 壺内に還流せしむべし茲に四鹽化炭素と分離せられたる C_2F_6 瓦斯は尙無水硫酸及びピロマルトリールクロリド等を混在す是等の不純物は $W_1 W_2$ を通過するの際除去せられ純粹となり終に C に達し硝子製曲管を通過し漸次下降する間に冷却せられて液態となり受器 V 中に滴下するに至る可し斯くして硫酸の 120ccm を滴下し終らば爾後 H 壺下の水浴を撤去し約 5 分時間直火を以て沸騰せしめ反應殘液中に溶存せる C_2F_6 瓦斯を驅逐し可及的之れを液化裝置内に導入すべし其後 H 壺内最早白霧の發生を認むることなきに至らば C_2F_6 瓦斯の驅逐を了したるの徵なるを以て操作を止め V の活栓を開き液化 C_2F_6 は之れを適當の容器内に採取するものなり而して茲に採取したる液化 C_2F_6 の量は平均數に於て 64.3g にして理論數に對し 61.6% に相當せり。

本文キーネーネ炭酸エスラの製造に使用する C_2F_6 は必ずしも液化物なるを要せず寧ろ之れを溶液として使用するを以て便なりとするが故に茲に採取したる液化 C_2F_6 は其 ccm 數より比重に據り g 量を算出し之れを純トルオール中に溶解し 10% 溶液となし其 10ccm 宛を兩端を引伸したる  狀アムノレ一中に封入し貯藏することゝしたり斯の如くするときは殆んど永久に其含量を變することなく貯藏亦極めて安全にして使用に際しては先づ其一端を破折し其端を深く他の容器内に挿入し倒まに之れを支持し上部の尖端を破折すれば C_2F_6 溶液は直ちに其器内に流入せしめ得可く其間毒瓦斯を吸入する等の機會尠く使用上頗る便宜なりとす而して茲に製出し得たるアムノレ一の數量は 60 本なり。

第 一 表

液化 C_2F_6 64.3g の製造に要する原料並藥品の數量及價格

原料並使用藥品	數	量	價	格 (圓)	單	價 (圓)
純四鹽化炭素	100 ccm		0.707		1 封度に付	2.000
發煙硫酸 30%	120 ccm		0.277		500 g に付	0.620
氷	5 貫匁		0.350		1 貫匁に付	0.070
食鹽	3500 g		0.292		1 匁 8 貫匁に付	2.500
合計			1.626			

右第一表に據り液化フキスゲン 64.3g の製造に要する原料並に薬品の價格は合計金 1圓 62錢 6厘なり而して本文製造試験に於ては之れを純トルオール 598ccm 此價格金 2圓 51錢 9厘(單價 1封度に付金 2圓 20錢)に溶解し 10% 溶液となし其 10ccm 宛をフキスゲン 1人となしたるが故にフキスゲン 1本に就きては金 6錢 9厘なり。

2. キニール炭酸エステルの製造

本文製造試験に入るに先ち獨逸チムアル會社の特許方法に就き記述すべし此法はキニールをピリヂン、ベンツォール或はクロ、フキルムに溶解し之れに瓦斯狀又は溶液となしたるフキスゲンを作用せしむるものにして其一例として次の如く記載せり。

1kg の無水キニールを 4kg のクロ、フキルムに溶解し冷却の下にフキスゲン 76.4g

を作用せしむるに反應成績物は何れもクロ、フキルムに可溶性なるが爲め此内に溶存すべし然る後此クロ、フキルム溶液は 1% の醋酸水を以て振盪し分離したる醋酸水に苦味を感することなきに至るべし然るときはフキスゲンに作用せずして殘留せるキニール及茲に副成したる鹽酸キニールを除去し得べし爾後此クロ、フキルム溶液を更に 1% の醋酸水を以て振盪すれば生成したるキニール炭酸エステルは硫酸水中に轉溶す

而して尙少許の副生物たるクロールカルボニールキニールはクロ、フキルム中に殘存

するものなり茲に分離したる硫酸水は之れをアルカリ性となしエーテルを以て振盪したる後エーテル分を蒸發又は放置すればキニール炭酸エステルは結晶性の物質となり析出するが故に之れをトルコホル又はベンツォールより結晶せしめて精製すべし云々。

余等は先づ以上の方法に従ひ之れが試製を行ひたるに溶劑としてクロ、フキルムを使用したる場合にありて反應終了後副生せる鹽酸キニールを分離せんが爲め醋酸水を以て振盪するも毫も其目的を達すること能はずために製品亦不良にして飴狀となり結

晶することなし次にクロ、フキルムに換ふるにベンツォールを以てするに本品は冷時に於てキニールを溶解せしむる方に乏しく加温に依り其溶解を促すの必要あり而して一旦溶解したるキニールも液温稍冷却に傾くに從ひキニール鹽基は忽ち膠様の物質とな

り析出しフキスゲンを作用せしむるも反應圓滑に進歩せざる等甚だしき矛盾に逢着し完全なる製品を得ること不可能なるを認めたり茲に於て先づ本品の製造に適應すべき溶劑を物色するの急務なるを認め諸種の溶劑に就き比較考察を行ひ結局反てキニール

鹽基を溶解せしむること極めて僅微なる四鹽化炭素を用ひ之れに鹽基を浮遊せしめ置きフオスゲンに作用せしむるときは反應容易に進行し且つ良好の製品を得らるべしとの曙光を認むるに至り此方法を採用したり以下順次之れが成績を陳述すべし。

本製造試験に於ては無水キ一ネ 80g を使用するの規模に於てしたり而して茲に使

用せる装置は第二圖に示

すが如きものにして S は

内容 500ccm の硝子製反

應臺にして内部に蛇管を

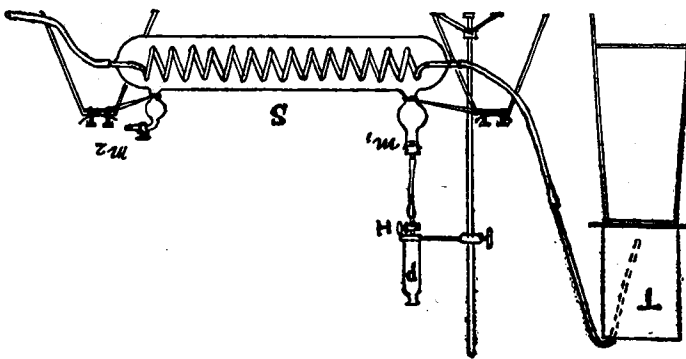
封入せり而して上部の口

m₁には括栓 H を有する點

滴漏斗 P を裝し m₂には

末端に鹽化カルチウム管

を裝したるゴム管を附し



第 二 圖

左右の革紐により支柱に懸垂せられモーターに接続して之れを前後に振盪せしむ T は冷水タソクにして 10-15° の水を盛り操作中冷水を蛇管中に流通せしめ反應液の冷却を行はしむるものなり。

先づ本裝置の S 臺内に無水キ一ネ鹽基 30g を取り更に四鹽化炭素 450ccm を注入

し良く混和してキ一ネ鹽基を平等に浮遊せしめたる後 T より冷水を蛇管内に流通せ

しむ而して點滴漏斗 P には先きに記述したる 10% フオスゲン溶液 30ccm (理論上必要

量は 21ccm) を容れ置き S 臺を振盪しつゝ括栓 H を開き間斷なく フオスゲンを滴下せ

しむ其速度は 9-10 分時間にして其全液を滴下し終る程度を最も適當とす然る後尚振

盪を持続すれば初め白濁を呈せる内容物は漸次微黄色となり約 20 分時間の後四鹽化

炭素液終に微黄色澄明となる而して振盪すること前後 1 時間に達せば之れを停止し内

容物を約 1.2 l を容るべき分液漏斗に移し水 300ccm を用ひて 2 回振盪を反覆し之れ

を分離すれば副成したる鹽酸キ一ネを完全に除去し得べし而して四鹽化炭素液中に

は尚 フオスゲンに作用せずして殘留せる キ一ネ鹽基を溶存するが故に更に毎回新し

き 1% 醋酸水 150ccm を以て 2 回振盪して之れを除去し最後に 1% 硫酸水 150ccm を

用ひて2回良好振盪すれば帯色せる四鹽化炭素液は無色となり硫酸水の著しく黄色を呈するを見る可し依て之れを分離し前後の硫酸液は之れを合併し1%のフムモニア水を以てアルカリ性となすときはキニエ炭酸エスラルは白色絮狀の沈澱となり析出すべきを以て初めエーラル150ccm次には其100ccmを用ひ振盪し之れに轉溶せしめて分離し前後のエーラル分は之れを合併し蒸餾に依りエーラルを回收するときはキニエ炭酸エスラルを殘留するものとす而して先に硫酸水と振盪しキニエ炭酸エスラルを分離したる後の四鹽化炭素中には尙副成したるクロールカルボニールキニエの小許を溶存す本品は四鹽化炭素回收後の殘留物として採取せらる。

以上の方法に據り行ひたる數回の試験に於て製出し得べきキニエ炭酸エスラルの得量は平均10.4gにして理論的計算數に對し67%なりとす而して此他フスグゼン作用せずして殘留せるキニエ鹽基(甲)3.4g並に鹽酸キニエに變し殘留せるもの(便宜上キニエ鹽基として掲出す)(乙)11.9gを回收しクロールカルボニールキニエ0.1gを收得せり但し前記の回收に屬するキニエ(甲)3.4gはキニエ炭酸エスラル製造の際醋酸水に轉溶したる液より直ちに炭酸ナトリウム液を以て沈澱せしめ乾燥したるものにして11.9g(乙)は其際鹽酸となりて殘留せるものを水を以て振盪し此液に硫酸ナトリウム溶液を加へ硫酸鹽に變せしめ精良となし更に之れを硫酸々性の水に溶解し炭酸ナトリウム溶液を以て沈澱せしめたるものにして直にキニエ炭酸エスラル製造の原料として使用し得べきものなり。

茲に得たるキニエ炭酸エスラルは淡灰色結晶性の粉末をなし更に之れを精製に附するに非らざれば藥用に供し難きを以て適當の溶劑に溶解し再結晶法に據り精良ならしむるを要す而して本品の精製に使用すべき溶劑としてはベンゾール、エチルアルコール、メチルアルコール、アセトン等何れも其用に供し得べきが如しと雖も實驗の結果に據れば隨意の比例に由り水と混和し得べき溶劑を撰み精製に附すべきキニエ炭酸エスラルを溶解し置き脱色其他の處理を行ひたる後水を注加して稀釋法に據り結晶せしむるを得策とす而して各溶劑何れも得失ありと雖も就中火藥用アセトンを使用したる場合最も良好の成績を示したるを以て之れを採用し粗製キニエ炭酸エスラル30gを使用する規模に於て極めて簡単に之れが精製を了したり即ち次の如し。

3. キニール炭酸エスラの精製

先づ粗製キニール炭酸エスラ 30g をコルベツに取り火薬用アセト 750ccm を加へ還流冷却器を装し水浴上に加温して溶解せしめ之れに脱色炭 3g を投し加温するこゝと尚 10 分時間の後放冷して濾過し約 250ccm のアセトを以て良く洗滌したる後濾洗兩液を合併し大なるエマルゾイエル氏罐に移し然る後振盪しつゝ除々に水を注加し至空約 2.5 l となすときはキニール炭酸エスラは直に白色結晶性の粉末となりて器底に沈降すべきを以て 1-2 時間放置するの後吸引濾過に附し充分母液を去り適宜の平皿に擴布して乾燥に附す母液には更に水を加へて全容 3.5 l となるに至ればキニール炭酸エスラの第二次結晶を析出するが故に更に之れを採取して第一結晶に合併す。第二次結晶採取後の母液中には尚キニール炭酸エスラの殘存するあるも其量極めて小なるを以てアセトを回收したる殘渣として之れを回收すべし茲に殘留するものは其品質最初に精製に使用せる粗製品と略同一なり而して精製キニール炭酸エスラの收得量は數回試験の平均に於て 29.3g にして粗製品に對し 91% に相當せり而して此際最後のアセト中より回收せる不純品は 0.126g なりとす。

以上の方法に據り製出したるキニール炭酸エスラは良く次に掲ぐる一般性試験法等に合致し直に藥用に供し得べき純度を有す。

本品は類白色無臭無味の粉末にして中性反應を徴す熔融點 187° を示し水に全く溶解せずエーテル及冷酒精に難溶性なりと雖も其鹽類より新たに沈澱せしめたる鹽基はエーテルと共に振盪すれば之れに轉溶す溫酒精、クロ、フキムには溶解し易し鹽酸には鹽類を構成して容易に溶解し其過剰には漸次分解して苦味を感する至る。

本品は稀硫酸に溶解して螢石彩を呈する液となり之れにアモニウム或はナトリウム液を注加すれば白色の沈澱を生じ試薬の過剰に溶解せず。

本品 0.1g を取り 5ccm の鹽酸に溶解し水を注加して 5ccm となし此溶液 5ccm に 2ccm のフロール水及過剰のアモニウム水を加ふるに綠色を呈す。

本品に稀鹽酸を注加し加温すれば炭酸を發生し普通試薬を用ひ之れを證明し得べし本品の 0.3g を水と共に振盪し濾過して得たる液に硝酸バリウム、硝酸銀を加ふるに濁濁を呈すべからず。

本品は苦味を存すべからず。

本品の 0.3g を白金板上に燃焼するに秤量し得べき残渣を止むべからず。
本品は百分中 96 分のキニ一を含有す。

以上キニ一炭酸エスヲルの製造に關しては之れが記述を了したるを以て引續き本品の製造に要する原料並藥品の價格より之れが製造費を算出せんとす但し本試験は極めて小規模に於て行ひたるものなるが故に適確の數字を示すものに非ざること勿論なりと雖も大體の目安として之れが計上を取てしたり而して本製造試験は先づ第一段に於て粗製キニ一炭酸エスヲルの製造を行ひ之れが得量を確め更に第二段として茲に得たる粗製品の一定量を取り精製し其得量を決定したるものなるが故に此等成績を其儘茲に羅例するは徒らに蛇長ならしむるの嫌あるを以て本文最初の原料より最後の製品に到る迄逐次操作を續行したるものとして計算するときは原料たる無水キニ一の 30g より粗製キニ一炭酸エスヲル 10.4g を生しそれを精製に附し 9.5g の精製品を收得せる割合となるを以て之れに據り製造費を算出すること次の如し。

第二表 (甲)

無水キニ一 30g を原料に供し精製キニ一炭酸エス
ヲル 9.5g を製出するに要する原料並藥品の數量及價格

原料並使用藥品	數量	價格	單價	價	備考
無水キニ一	30g	1.686	25g に付	1.180	硫酸キニ一を原料に供し自ら製出し て使用する
四鹽化炭素	450ccm	0.720	1 封度に付	0.450	本文の製法に據り自ら製したるもの
トルナーンフオスゲン溶液	30ccm	0.207	10ccm 入 1 本	0.069	單價は日本藥局方醋酸の價格
1% 醋酸溶液	300ccm	0.005	500g に付	0.250	單價は日本藥局方濃硫酸の價格
1% 硫酸溶液	350ccm	0.003	500g に付	0.350	單價は日本藥局方アムモニア水の價格
1% アムモニア水	160ccm	0.009	1 封度に付	0.240	
エーテル	250ccm	0.281	500g に付	0.780	
火藥用アセトン	325ccm	0.416	1 封度に付	0.720	
脱色炭	1g	0.004	1 封度に付	2.000	
合計		3.331			

第二表 (乙)
前表の原料並藥品を使用し製造上回收し得るべき原料並藥品の數量及價格

同收せらる可き原料並藥品	數量	價	格	備考
無水キニ一	15.3g	0.722		前表の單價に據り算出
四鹽化炭素	407ccm	0.651		
エーテル	165ccm	0.186		
アセトン	228ccm	0.293		
合計		1.852		

右第二表(甲)に據れば30gの無水キ一ネを原料に供しキ一ネ炭酸エスラを製出するに要する原料並薬品價格の合計は金3圓33錢1厘となる而して第二表(乙)に於て示すが如く本品の製造上に於て回收せらる可き無水キ一ネ及諸溶劑ありて是等は直ちに之れをキ一ネ炭酸エスラの製造に再用し得べき品質のものなるが故に其價格合計金1圓85錢2厘第二表甲の合計より差引きキ一ネ炭酸エスラの製造費を算出するときは25gに就き金3圓89錢2厘となる。

現今本邦に於て消費せらるキ一ネ炭酸エスラは總て之れを外國よりの輸入に待てり而してキ一ネ誘導體は其價概して不廉にして本品の如きも25gに付き金8-13圓なりと稱せらる本製造試験に於ては其25gを製出するに要する原料並諸薬品の價格金3圓33錢1厘を以て足るを示せるが故に本品の製造は良く外國製品に匹敵し得る可能性ありと認めらる。

總 括

本製造試験に於ては無水キ一ネにフラスゴを作用せしめて製出する方法を便なりと認め之れを採用したり。

本試験に入るに先ち本品の製造に缺く可らざるフラスゴの製法に就き調査したり液化フラスゴのボムベんに納められたるものは現今之れが入手困難ならずと雖も此試験に使用するフラスゴの量は極めて少量にして可なるが故に茲に之れを購入せば其量稍大なるに過ぐるを以て之れが小規模の製造方を調査せんとしたる所以にして一は又此機會に於て他日本品の所要に應じ容易に之れが製造を行ひ得へからしむるに於ては便益蓋し尠ならずと思惟せらるが爲なり而して其製造法は主として H. Erdmann 氏に據り之れに自己の考案に係る濃縮装置を併用し理論數に對し61.6%の液化フラスゴを製出し得ることを確め之れが製造に要する價格を算出してキ一ネ炭酸エスラの製造に使用する。

キ一ネ炭酸エスラの製法は獨逸チムスル會社に屬する特許法に則り調査を行ひたる結果二三矛盾せる點あるを認め之れに改良を加へ理論數に對し67%の粗製品を得更に之れを精製に附すれば粗製品に對し91.1%の精良品を得ることを確め然る後之れが製造に要する原料並薬品の代價より本品の製造に要する價格を算出し外國製品と比較し其品質に於ても亦價格の上にあつても良く之れに匹敵し得らるべきものなるを認むるに至れり。

漢藥益智の精油成分

技 師 刈 米 達 夫
囑 託 松 島 義 一

益智は印度に産する薑科植物の果實にして、原植物は確實ならざるも恐らく *Zingiber nigrum*, Caertner ならんといふ。本生薬は古來漢方に於て芳香性健胃薬として用ひ、又現今賣藥に使用せらる。是と同類に屬する生薬に小荳蔻 (*Eleutheria Cardamomum*, White et Maton.)・縮砂 (*Amomum Xanthioides*, Wallich.)・伊豆縮砂 (はなめうが *Alpinia japonica*, Miq.) 等あり、小荳蔻は現今日本藥局方に於て苦味丁機の一原料とす。而して上記生薬中最も安價なるは益智にして、余等は益智を以て小荳蔻に代へ苦味丁機を試製せるに其香味局方苦味丁機に比し稍々劣ると雖も亦代用品たり得べきを認めたり。是等の生薬の 100 斤に對する市價を比較するに次の如し (昭和 2 年 3 月上旬現在、日本橋區伊勢町金原商店調査)、小荳蔻 420 圓、東京縮砂 95 圓、伊豆縮砂 22-30 圓、益智 16-17 圓。

益智の精油成分に就ては未だ文獻に記載無し。余等は市販益智より水蒸氣蒸溜により約 0.7% に相當する精油を得たり、諸恒數次の如し。

比重 d_{25}^{20}	0.9579	酸數	2.94
鹼化數	16.83	鹼化後の鹼化數	55.93

水蒸氣蒸溜によりて得たる原油は濃厚なる暗褐色を呈せるを以て之を減壓蒸溜に附し精製せる油に就て旋光度を測定せり。此際コルベツ中には著量の殘留物を止め、精製油は原油に比し著しく稀稠となれり。

旋光度 α_D^{25}	+ 13.14° (1dm)	比重 d_{25}^{20}	0.9133
---------------------	----------------	------------------	--------

本精油 100g を減壓蒸溜に附し次の溜分に分ちたり。

沸點 (15mm)	收得量 (g)	C%	H%	分析數
I 50-80°	7.1	86.64	11.29	—
II 80-130°	2.1	—	—	—
III 130-160°	56.6	87.59	12.03	10.80
IV 160-175°	14.0	81.77	—	—
V 殘留物	20.2	—	—	—

主溜分たる第3溜分は分析数により明かなる如く殆んど炭化水素より成るを以て之に金屬ナトリウムを加へ蒸溜するに13mmの壓下に139-142°に沸騰する油分を得、原素分析により $C_{16}H_{34}$ なる1種のセスキテルペンなるを知る。

此セスキテルペンは屈折率測定の結果によれば2個の2重結合を有する双環性セスキテルペンにして、パラヂウムを觸媒として水素を附加する時は四水素化物 $C_{16}H_{38}$ を得、又エーテル溶液に於て鹽化水素を作用せしむる時はデヒドロクロロ $C_{16}H_{26}Cl_2$ (液體)を得、種々の方法を試みたるも結晶性誘導體を得ざりき。

第1溜分も亦分析数によれば主として炭化水素より成る、依て之に金屬ナトリウムを作用せしめ蒸溜するに沸點173-176°の物質を得、原素分析の結果は $C_{10}H_{16}$ に適し、即ち1種のテルペンなるを知る。物質少量なる爲其本性を明かにするを得ざりき。

第4溜分は其分析数セスキテルペンコホルに近似し($C_{15}H_{26}O$ 理論數%81.19, H%10.80, 實驗數C%81.77, H%10.80), 原料少量の爲純粹に分離し或は誘導體により確證するを得ざりしも恐らく本溜分は主としてセスキテルペンコホルを含有するならん。

實 驗 之 部

セスキテルペン $C_{16}H_{34}$

益智精油の130-160°(15mm)溜分に線狀ナトリウムを作用せしめ、1夜放置後減壓蒸溜に附し、其主溜分に更に金屬ナトリウムを加へて蒸溜する時は13mmに於て139-142°に殆ど一定に沸騰する無色油狀物質を得。

原素分析

物質	0.1302g	炭酸	0.4215g	水	0.1410g	C%	88.32	H%	12.12
理論數	$C_{16}H_{34}$						88.18		11.85

物理的性質次の如し。

比重 d_4^{20}	0.9233	比 旋 $[\alpha]_D^{20}$	+ 16.35°
屈折率 n_D^{20}	1.50594	分子屈折	65.726($\frac{1}{2}$ 理論數 66.134)

ナトリウムセスキテルペン

セスキテルペン2.3702gを氷醋酸10ccmに溶解しパラヂウムを觸媒として接觸還元するに約577ccmの水素を吸収し(水素2分子理論數601ccm), 是を常法により處

理し 15mm の減壓下に蒸溜する時は 139° にて溜出する物質を得.

原素分析

物質	0.1342g	炭酸	0.4238g	水	0.1611g	C%	86.15	H%	13.43
理論數	C ₁₆ H ₂₈					C%	86.50	H%	13.55

物理的性質次の如し.

比 重	d ₄ ²⁴ 0.8919	分子屈折	66.268(C ₁₅ H ₂₈)	理論數	67.067)
屈折率	n _D ²⁴ 1.47935				

セスキテルペンクロロイド

セスキテルペン 2g を無水エーテル 10ccm に溶解し乾燥鹽化水素瓦斯を飽和するに 9mm の壓下に 165-167° に沸騰する物質を得たり.

分 析

物質	0.1702g	AgCl	0.1334g	Cl%	25.18
理論數	C ₁₅ H ₂₆ Cl ₂				

テラペン C₁₀H₁₆

益智油の低溫溜分に金屬ナトリウムを作用せしめたる後、常壓にて再三分溜する時は沸點 173-176° の油分を得.

原素分析

物質	0.0383g	炭酸	0.1245g	水	0.0402g	C%	88.65	H%	11.74
理論數	C ₁₀ H ₁₆					C%	88.18	H%	11.85

物理的性質次の如し.

比 重	d ₄ ²² 0.8564	分子屈折	45.64(理論數	C ₁₀ H ₁₆ ≡ 45.24)
屈折率	n _D ²² 1.48612	比 旋	[α] _D ²² -1.26°	

「さいから」のサボニに就て

技師 久保田 實
囑託 松島 義一

第一章 緒 論

「さいから」は決明科に屬する學名 *Gleditschia horrida* Makino なる植物にして其莢、

及び種子の古來藥用に供せられし事は人の知る所なり、東北地方に於ては殊に多く之を産し民間に於て其莢を石鹼の代用となすと云ふ。和漢藥考¹⁾に依れば皂莢は衝動、殺蟲、噴嚏藥として中風、偏頭痛、麻痺等に用ゐる尚ほ其他痰及び粘液を驅除する效有りとし、刺は莢と同効なれども尚ほ諸療を治するに用ゐ、種子は主として瘡毒諸瘡に用ひらるものなれども果して斯の如き藥理作用を有するやは疑問なり。只之を以て皂莢中にはサボニの含有せらるべき事は何人も想起する所にして既に中尾萬三氏²⁾

は藥學雜誌上に於て皂莢のサボニに就て報告せり。氏の製造せるサボニは褐色飴狀の甚しき引濕性物質にして融點 135°附近のものなり、而して之が加水分解によりてベントーゼと融點 270-275° のサボゲニンを得たり。著者は皂莢よりサボニの製造を研究し融點 216-218° (205° 附近にて收縮)にして空氣中に於て全く引濕せざる無晶形物質を得たり。本物質は元素分析其他試驗の結果 $C_{59}H_{100}O_{20} + 3\frac{1}{2}H_2O$ に適合す。著者は本物質をグレヂシヤサボニ *Gleditschiasaponin* なる名稱を與へんとす。而して之が化學的並に藥理學的試驗を施行したるを以て此處に報告せん。

第二章 グレヂシヤサボニの製造

「さいから」の莢即ち皂莢、木皮、刺及び種子を水及び酒精を以て浸出し其浸液に就て常法により溶血力の比較を試みしに莢は其作用甚だ強く木皮等は其の作用弱きを以て従つてサボニの含量少きを豫想し主として莢に就て實驗せり。

先づ皂莢を細切し、水又は稀酒精を以て溫浸し、濾過し、残渣は更に數回浸出し、浸液を合して水浴上に蒸發濃縮し原料の大約5倍量の水製溶液となし(著者は浸液に鉛法を施したる後以下の操作を行ひしに殆ど同一の結果を得たり)、之に約3%に相當

する鹽酸を加へる時は少量の沈渣を析出するを以て之を濾去したる後直火を以て急速に加熱し沸騰 3-5 分にして多量の褐色沈渣の析出するを見れば直ちに火を去り常溫に於て一夜放置し、上清液を除去し沈渣は水を以て數回傾斜洗滌し、濾取して素焼板上に乾燥し粉末となす。之乾燥粉末をエーテルを以て色素及び少量のサボニン等を溶解除去する時は粗製サボニンを得、其得量原料皂炭の 10-15% なり。

第三章 グレヂシヤサモニンの化學的試験

グレヂシヤサボニンの一般性狀

上記の製法に依りて得たる物質は吸濕性を有せず、該物質を純アルコホルに溶解し之に水を加へてアルコホルの濃度約 70% となし溫を加へて析出せる物質を溶解し、濾過し、濾液を冷却し析出する物質を數回如斯方法により精製する時は淡褐色無晶形の微細なる粉末を得。該物質は融點 $216-218^{\circ}$ にして水、エーテル、クロロホルム等に溶解せず。純アルコホル、氷醋酸に溶解し是等の溶液に多量の水を加ふる時は其の大部分を析出す、又酸性の反應を呈し、アルカリ類に容易に溶解す、是等の溶液は水を以て稀釋する時は 50000 倍溶液に於てもよく持續性泡沫を發す。グレヂシヤサボニンは硫酸には帶紅橙色を呈して溶解し水を以て稀釋すれば赤紫色に變じて混濁す、鹽酸には赤橙色を呈し、無水醋酸に溶解し之に硫酸を加ふれば赤紫色を呈し水を以て稀釋すれば淡褐色に變ず、直接にフェリス溶液を還元せざれば共鐵酸を以て永く煮沸せし後に於ては之を還元す。本品の水溶液は溶血作用を有し、1% 氷醋酸溶液は旋光度を認めず。

結晶水

數日間硫酸上に乾燥せる物質をフゾルハルゲン装置を用ひトルオールの沸點に於て眞空乾燥をなすに減量次の如し。

原素分析			
物質	0.0677	炭酸	0.1540
理論數	$C_{28}H_{100}O_{20}$	水	0.0562
		% 62.44	
		H% 9.29	
		“ 8.93	
物質	0.7950	減量	0.0438
理論數	$C_{28}H_{100}O_{20} + 3H_2O$	水%	5.45
		“ 5.33	

分子量測定

(a) 滴 定 法	
物 質	0.3513
(b) 沸點上昇法	
物 質	0.2943
理論數 $C_{69}H_{100}O_{20}$	
アルコホル	4.2ccm
沸點上昇	0.009
Mol.	1098
1214	
1128.8	

グレヂシヤサボニンの加水分解

物質を 50% アルコホルに溶解し之に硫酸を約 5% に加へ水浴中に 5 時間沸騰せしめたる後水を以て稀釋するに原物質と外觀を異にする析出物を生ず、之を濾過し、洗滌し、エーテルに溶解しエーテル蒸發殘渣を稀アルコホルより精製して微細なる白色粉末を得。本物質の融點は 276-278° にして中尾氏²⁾の製造せるサボジン³⁾融點 270-275° より稍々高し。本物質は水に不溶にしてアルコホル、エーテル、醋酸エチル、アルカリ類に溶解し酸性反應を呈す、本物質のアルコホル溶液を水を以て稀釋したるものはアルカリ溶液は振盪によりてサボニンの如き泡沫を發するも溶血作用を有せず。本物質は硫酸に橙色に溶解し稀釋すれば藍紫色となり、又無水醋酸に溶解し硫酸を加ふれば濃藍色を呈し、鹽酸には無色なり。本物質のアルコホル溶液 (3%) は旋光度無し。著者は本物質をグレヂシヤサボジン Gleditschiasapogenin と命名せんとす。

グレドシヤサボジニソの原素分析其他試験の成績次の如し。

結晶水

數日間硫酸上に乾燥せる物質を 110° に於て真空乾燥す。

原素分析

物 質	0.4918
理論數 $C_{27}H_{46}O_8 + \frac{5}{2}H_2O$	
減量	0.0095
水 %	1.93
1.78	

物 質	0.0691
理論數 $C_{27}H_{46}O_8$	
炭酸	0.1619
水	0.0360
C %	65.09
H %	9.07
9.24	

分子量測定

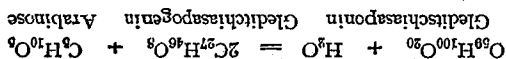
(a) 滴 定 法	
物 質	0.2242
(b) 沸點上昇法	
物 質	0.4058
理論數 $C_{27}H_{46}O_8$	
アルコホル	3.3ccm
沸點上昇	0.04°
479.6	
507.4	

中和に要する $N/10$ KOH	4.4ccm
Mol	509.4

糖の證明

グレチシヤサボニを硫酸を以て加水分解しサボグニを分離せる母液は炭酸バリウムを以て硫酸を中和し、濾過し、濾液を蒸發乾涸しアルコールを以て浸出し、浸液を蒸發してアルコールを除き残渣を二分して常法により Phenyllosazon 並に p-Brom-phenyllosazon を製造するに前者の融點は 160-162° にして中尾氏²⁾の夫と全く一致し後者の融點は 171° にして又 l-Arabinose-p-Bromphenyllosazon の夫と一致するを以て該サボニの加水分解によりて生ずる糖は l-Arabinose なるべし。

上記試験の結果に依ればグレチシヤサボニの加水分解方程式は次の如くなるべし。



グレチシヤサボニ及び其サボグニは醋化によりて夫々融點 148-151° (143° 附近にて收縮) 及び 102-108° (90° にて收縮) の醋化物を得たるも分析、驗化其他の試験の結果未だ一致せざるを以て精査後更に報告することあるべし。

第四章 グレチシヤサボニの薬理作用

グレチシヤサボニの溶血作用

グレチシヤサボニを生理的食鹽水に混和し之に計算量の $\text{N}/100$ NaOH を注加して溶解せしめ之を食鹽水を以て種々の濃度に稀釋し常法により溶血作用を試験するに牛赤血球に對し 1 時間の觀察に於て 50000 倍迄完全に溶崩作用を呈せり、又ナトリウム鹽として水に溶解せしめ之に計算量の $\text{N}/100$ HCl を滴加して遊離せしめたる溶液即ち遊離サボニの血球溶崩作用を試験せるに 75000 倍 (山羊血球) の溶崩作用を呈す。ゼネギン Senegin は 12000 倍迄の溶崩作用なるを以て之に比すればグレチシヤサボニの溶崩作用は遙に強し。該サボニはコレステリン Cholesterol と混合する時は溶血作用を全く失ふ。之を以てグレチシヤサボニは真正なるサボニなる事を知る。

グレチシヤサボニの毒力

南京鼠に對して皮下適用にて體重 1g に對し 0.9-1.0mg を以て動物を 24 時間以内

に致死せしめ得、又家兎の靜脈内注射に於ては體重 1Kg に對し 40-47mg の間にて動

物を致死せしむ、而して其中毒症狀は一般サボニ中毒症狀に全く一致す、體重 1Kg

に對し 47mg にては痙攣を起し直ちに斃れ 40mg にては赤痢様の下痢を起し重篤なる症狀を呈せるも恢復生存せり、此毒性はキヲサボトキシソ *Quillajasapotoxin* の約 1/100 セネギソの約 1/10 に相當し著しく毒性弱し。即ち溶血作用はセネギソより遙に強けれども毒性は之より遙に弱し。

第五章 結 論

皂莢は多量のサボニン(グレヂシヤサボニン)を含有し、原料の 10-15% を製造し得らる。該サボニンは $C_{59}H_{100}O_{20}$ なる組成を有する一鹽基性酸にして加水分解により 2 分子のサボゲニン $C_{27}H_{46}O_8$ と 1 分子のアラビノーゼとを生ず。本サボニンは山羊赤血球に對し 1 時間の觀察に於て 75000 倍の溶崩作用を有す。而して其の毒性は比較的少くして靜脈内注射に於て家兎の體重 1Kg に對し 40-47mg の間にテ動物を致死せしむ。

既知サボニンの應用を見るに或は強心藥 (Helleboren) とし或は利尿藥 (Strophantin-säure) となすもの等の特異の作用を有するもの有れども其刺激性痙攣藥として用ふるもの甚だ多し。「さいから」も既に古より痙攣藥として使用せられ居たるは其中に含有せるサボニン即ちグレヂシヤサボニンに依るものなる可し従つてグレヂシヤサボニンも痙攣藥として醫用に供し得らるものと信ず。

文 献

- (1) 小泉榮次郎氏編纂、和漢藥考
- (2) 藥學雜誌 第334 號 1291 頁

トルオールよりベンツアルデヒドの製造

(第四報)

技 師 藤 岡 忠 仁
技 生 近 鶴 次 郎

$$C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3 \rightleftharpoons C_6H_5CHO + NaHSO_3$$
 に関する平衡恒数及
 ビベンツアルデヒド定量法並に酸性亞硫酸曹達液、トルオール共
 存によるベンツアルデヒドの分配率に就きて。

(一) 緒 論

前報(第一報、第三報本所彙報第二十九號)に於て予等は屢ベンツアルデヒドの收得法に關する理論並びに實際の甚だ不完全なる事を豫報してその研究を後日に譲れり。今その一部を研究し得たれば茲に報告する事次の如し。従來反應系よりベンツアルデヒドを分離收得するには水蒸氣蒸餾法によりしかこの法に依れば勿論トルオールを伴ふが故に次いでトルオールとの分離を行はざるべからず。これが爲めには酸性亞硫酸曹達液を作用せしめて $C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3$ の固體若しくは溶液となしてトルオール層と分離するを常法とす。然るにベンツアルデヒドと酸性亞硫酸曹達との反應は次の如く



なる一の可逆反應なる事は既に Kerp 及 Baur 兩氏(獨逸國立衛生試驗所彙報第 21 號)の研究によりて明かなれば(氏等は同時に之等の平衡恒数を測定し得たれども後述するの實驗によりて見る如く氏の實驗法による平衡恒数は必ずしも正確なりとは云ひ難し)。液中常に遊離のベンツアルデヒド存在して酸性亞硫酸曹達及 $C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3$ と平衡を保つが故にトルオールより分離する際トルオールの量及酸性亞硫酸曹達の量等を考慮せざればその分離能率を完からしめ得ざる懼あり。即ちトルオールは常に遊離のベンツアルデヒドを溶解抽出せんとし酸性亞硫酸曹達はそれに反對せんとして

自ら平衡状態に達すべく理論上完全にベソツアルゼーを分離する事は不可能なりとの結論ともなるべし。従つて又同じ液につきベソツアルゼーを定量せんとして従来の沃度法に従はんか常に必要以上の酸性亞硫酸曹達を定量する事となるのみならず沃度滴定の進むに従つて(1)の平衡式は絶えず左邊に移動し終に滴定の終末點明白ならずして定量全く失敗に歸する事は實驗者の等しく認むる所なるべし。然れども翻つて案するに之等は(1)の平衡式に関する以上温度によつて反應速度に大小あり従つて沃度滴定の運速と關連する事も亦明かならむ故に此の反應速度を可及的小ならしむると同時に沃度滴定を可及的敏速に行へば比較的明瞭なる終末點は得らるべき筈なり。かくて該温度に於ける遊離酸性亞硫酸曹達のみを實驗の誤謬範圍内に於て滴定し得ば次いで該温度に於ける平衡恒數を測定する事によりて遊離のベソツアルゼーをも算出し得べく結局全ベソツアルゼーを定量し得る事となるべし。是等の豫想を立證すべく予等は先づ如上平衡式の平衡恒數を測定せり而して後ベソツアルゼーの定量法を確立せり。



に關する平衡恒數測定

(1) 實驗方法

試料として $C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ の結晶を使用せり。即ち過剰のベソツアルゼーに酸性亞硫酸曹達の固體及び少量の蒸餾水とを冷却し乍ら作用せしめて得たる $C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ の結晶を吸引漏斗にて濾過し次によくエーテルとアルコールにて洗滌し素焼板の間に挟みてエキシカートンの中に保存したるものを使用せり。前記兩氏は既に之れを分析して $C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ なりと發表せり。余等は亦之を採用す。此の結晶の水溶液を作り定規沃度液にて滴定すれば常に若干の沃度を要し然もその終末點明かならず。これ上述の如く $C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3$ の分解によるものなるかその分析度即ち終末點の不正確度は温度によりて著しき相違あり。而して温度下降するに従ひて終末點は固定するものゝ如し。故に可及的低溫にて定量する程分析は正確なりとの結論に達す。

此の意味に於て予等は滴定溫度を常に 0° 附近とせり。即ち檢體を水中に冷却しな

から可及的迅速に沃度を滴下し澱粉糊液にて終末點を驗する事常法の如くすれば終末

點は常に數分間持續せられその正確度は $\frac{1}{10}$ 定規液の1滴内外の誤差範圍にあり。尤も酸性亞硫酸曹達自體が既に沃度法にて正確に滴定せられざる事は從來の諸文獻によ

りて明かにしてその原因は主として亞硫酸瓦斯の逸出に基くものゝ如ければ予等の場

合も亦常にこの點に顧慮せざるべからざるは勿論なり。この缺點を補ふべく予等は溫

度を可及的降下せしむると同時に試料中定量せらるべき酸性亞硫酸曹達の濃度を可及

的小にせり。次に予等は試料中の全酸性亞硫酸曹達を定量せり。即ち約50ccmの純

ベソツキールを入れたる褐色分液漏斗に試料25ccmを取り次に新鮮なる稀薄ナトロソ

液を少しく過剰($C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3$)を分解するに足るより少しく過剰)に加へてよく

振盪靜置したる後約50ccmの純ベソツキールを入れたる共栓滴定コルベツに注意して

分液し過剰の沃度の一定量を加へよく振盪して亞硫酸曹達の酸化を完全にす。之に稀

薄硫酸(1-2N)を加へて過剰の沃度を析出せしめたる後直ちにナオ硫酸曹達にて逆滴

定を行ふ。之の場合ベソツキールは終末檢定劑となる。沃度数より今のナオ硫酸曹達

數を引きたるものは即ち試料中全酸性亞硫酸曹達に相當する沃度数なり。先にナトロ

ソ液を使用したるは $C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3$ を分解してベソツアルデヒドを遊離せん爲

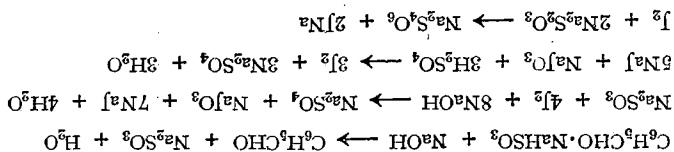
め又ベソツキールを使用したるはそのベソツアルデヒドを完全に抽出し去らん爲め

次に沃度の過剰を加へしは液中の Na_2SO_3 を完全に酸化せんが爲めなり。此の際沃度

はアルカリに作用して一部沃度酸ナトリウムとなるべきにより次いで稀薄酸を加へて

之を分解し沃度を遊離せしめ逆滴定を行ふなり。之等の手順を反應式にて示せば次の

如し。



初めの過剰の $NaHSO_3$ と只今の全酸性亞硫酸曹達の差はベソツアルデヒドと結

合せる酸性亞硫酸曹達の量なり。沃度液は實驗の都度百分の一、五十分の一、十分の

一定規液の各々を使用せり。實驗の方法は次の如し。

褐色三頸コルベツの一方の頸は窒素瓦斯溜に通ず。中央には攪拌器他方の頸には瓦

斯逸出孔及び寒暖計を附し全體を氷の浴槽に裝置す。試料を適當量だけ純水に溶解し 0° に於て一定量にしたるものを前述三頸コルベツに入れ窒素瓦斯を通じ乍ら攪拌す。使用純水は再蒸餾し更に沸騰せしめて空氣を追ひ出したるものをその都度使用せり。分析試料として普通 25ccm 宛取れり。其の結果次の如し。

(ロ) 實驗の結果

前述 (1) による平衡恒数は次の如し。

$$\frac{[C_6H_5CHO][NaHSO_3]}{[C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3]} = k \cdots \cdots (2)$$

$[C_6H_5CHO]$, $[NaHSO_3]$, $[C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3]$ は夫々平衡にあるベンツアルデヒド、酸性亞硫酸曹達、及其の化合物の濃度を示す。今試料 25ccm 中ベンツアルデヒド、酸性亞硫酸曹達及化合物の濃度を夫々十分の一一定規の沃度數を以て表はし至ベ

ンツアルデヒドの濃度(只今の場合は同時に全酸性亞硫酸曹達の濃度となる)をその a ccm, 化合物の濃度をその x ccm にて表せば(2)により

$$\frac{x}{(a-x)^2} = k \cdots \cdots (3)$$

なる關係を生ずべし。今前述分析法により得たる結果を表に示し果して k なる恒數を得るや否やを吟味せん。

第 一 表

a = 全ベンツアルデヒド若しくは全酸性亞硫酸曹達の濃度。(沃度の ccm にて示す)
 x = $C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3$ の濃度。(同上)
 $a - x$ = 遊離ベンツアルデヒド若しくは遊離酸性亞硫酸曹達の濃度。(同上)
 n = $C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ を溶解せる定規度。

實驗番號	n	a	x	$a - x$	k	%
1	$\frac{1}{100}$	2.4675	2.305	0.162	0.0114	93.44
2	$\frac{1}{60}$	5.0110	4.791	0.220	0.0101	95.61
3	$\frac{1}{20}$	12.3180	11.934	0.385	0.0123	96.88
4	$\frac{1}{10}$	24.4720	23.821	0.651	0.0178	97.34
5	$\frac{1}{6}$	49.1200	48.144	0.976	0.0198	98.02

此の表中第七欄に於て(%)とあるは a に對する x の百分率即ち液中酸性亞硫酸曹達と結合せるベンツアルデヒドの原試料に對する百分率なれば稀釋による解離度の大小を示すと同時に從來のベンツアルデヒドの定量法即ち酸性亞硫酸曹達と殘留酸性

亜硫酸曹達との差を以て直ちにベツアルフェーアとなす事の不正確度を示すものなり。檢體の稀釋度が大なる程分析の不正確なる事就きて知るべきなり。

次に前掲(3)式によりて計算せる k を吟味するに試料の濃度大なるに従つて少し宛増加する傾向あり。今 extrapolation 法(補外法)により k を 0.01 と假定すれば濃度の大きなに従つて $C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3$ の解離する度は理論數より少しく大となる勘定なり。故にその理論數に相當する $C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3$ の濃度を X とすれば

$$\frac{(a-X)^2}{X} = K = 0.01 \dots \dots \dots (4)$$

なる平衡式によりて a と X とは關係附けらるゝにより今前實驗數値の a を夫々代入して X を求め次いで x との差 $(X-x)$ と X との比(分解度とも名付くべきか)を求めて表に示せば次の如し。

第二表 (第一表参照)

$$\frac{(a-X)^2}{X} = 0.01$$

$$\frac{X}{X-x} = \alpha$$

$b =$ 全酸性亞硫酸曹達の濃度

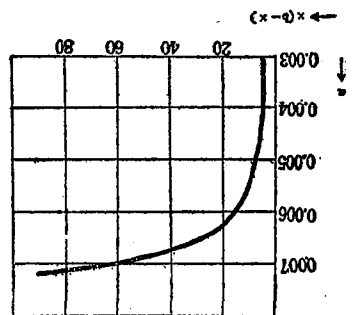
實驗番號	X	x	α	b - X	X(b - X)
3	11.97	11.934	0.0035	0.346	4.15
4	24.22	23.821	0.0058	0.492	11.92
5	48.43	48.144	0.0066	0.689	33.37
6	24.40	24.230	0.0072	3.238	79.01

本表中(3)(4)(5)は夫々第一表中の夫々に相當するものなるが(6)は(4)なる試料に

更に少しく酸性亞硫酸曹達を添加したる例にして(後述第四表参照)遊離の酸性亞硫酸曹達 3.407 恒數 0.0339 なる實驗値を得たる場合なり。又表中第五、第六の欄に $b-X$ とあるは遊離酸性亞硫酸曹達の理論濃度にして(3)(4)(5)の場合はまた同時に遊離ベツアルフェーアの理論濃度 $a-X$ を示す事勿論なり。本表に従つて a を吟味するに

一般に試料の Normalität の増加に従つて増加す。更に精細に考察すれば a は X 及 $b-X$ 即ち $C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3$ の理論濃度及び遊離酸性亞硫酸曹達の理論濃度の増加に従つて増加するを認む。換言すれば X と $b-X$ との相乘積に関する一つの函數にて表現せらるゝものゝ如し。故に今本表に於て特に第六欄に $X(b-X)$ の條項を設けて a との

對比に便せり。更に之を圖示すれば下圖の如く兩者の關係自ら明かなり。即ち此の曲



線は

$$\alpha = \frac{k_3 + k_4 (b-x) X}{k_1 + k_2 (b-x) X}$$

なる形に於て示さるべく之を上説實驗數値によりて各

係數を算出すれば

$$\alpha = \frac{2.7 (b-x) X - 1}{108.3 + 361 (b-x) X} \dots\dots\dots (5)$$

なる實驗式となる。これに依つて考察するに

$C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3$ の水溶液は $C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3$ の濃度と遊離の酸性亞硫酸曹達の濃度の影響を受けて常に眞の恒數を示さず。一般には過剰に存在する酸性亞硫酸曹達の影響により理論數より遙かに大きく解離し従つて見掛けの平衡恒數 k は隨る理論數より遠ざかる。(5)式は一般に次の如く簡略し得べし。

$$\alpha = 0.00748 - \frac{0.02244}{3 + (b-x) X} \dots\dots\dots (6)$$

即ち $(b-x)X$ が小なる時は分解度 0 に近く漸次大となるに従ひて 0.00748 に近づき

十分大となれば遂に 0.00748 となるべし。かくして得たる平衡恒數及分解度を如何に

應用すべきかは以下數項にわたりに詳述せん。

(三) ベンツアルデヒドの新定量法

前述の應用として先づベンツアルデヒドの新定量法を述べん。前述(6)式より次

の關係を得。

$$\alpha = X \left(0.9925 + \frac{0.02244}{3 + (b-x) X} \right) \dots\dots\dots (7)$$

α は屢述べし如く沃度法による全酸性亞硫酸曹達と過剩酸性亞硫酸曹達との差即ち

從來屢述べし如くベンツアルデヒドの眞價なりとして諸文獻に記述せらるるものな

り。b は予等の方法による全酸性亞硫酸曹達の量なり。然る時は(7)式につき代入法

によりて X の値を求め次いで(2)式即ち

$$\frac{X}{(a-x)(b-x)} = K = 0.01 \dots\dots\dots (8)$$

に代入すれば

$$a = X \left(\frac{b-x}{0.01} + 1 \right) \dots\dots\dots (9)$$

により a は計算せらる。但(7)(9)共に試料 25ccm にして a, b, X は夫々十分の一

一定規液の沃度數なる事を特記す。以下之に準ず。(7)なる式は X に關して三次式

なるにより一見その計算極めて困難なる如く見ゆれど次の如き省墨法によりて簡便に計算し得べし。即ち先づXに近かるべき任意の値 $X_1 (=X \pm h)$ を右邊に代入して計算し其の結果を x_1 とすればhの極めて小なる間は

$$x_1 = x - 0.9925h$$

と省墨し得るを以て結局

$$h = \frac{x - x_1}{0.9925}$$

となる。即ち初め可及的眞の値Xに近かるべき任意の値 X_1 を右邊に代入してその結果 x_1 を分析によりて得たる x より引き之を 0.9925 にて除したる結果を X_1 に加ふれば眞のXとなる。かくて1回の代入を行ふだけにて小数點以下3位以下の誤差の範圍にてXの値を算出し得べし。

かくて予等の所謂新定量法は次の如く確立せり。定量せんとするベツツアルフェー

ドに適量の酸性亞硫酸曹達を加へて之を 500-1000ccm 若くは其の他適量に稀釋して試

料 25ccm につき遊離酸性亞硫酸曹達 4.7ccm ($\frac{1}{10}N$ の沃度に換算して) に調製したる

ものを檢體となす。この 25ccm をとり氷中によく冷却し次で 2-3 滴の冷濃粉糊液

を加へ氷槽にて冷却し乍ら定規沃度液にて迅速に滴定す。この時著しく亞硫酸瓦斯を

發生すれば檢體を更に適當に調製し直さざるべからず。次に別の 25ccm を取り前述の

如く全酸性亞硫酸曹達を定量す。前者過剰の酸性亞硫酸曹達の定量は殆ど1滴内外の

差にて行ひ得べく後者全酸性亞硫酸曹達の定量は時に 2-3 滴内外の誤差を見る事あれ

ば夫々2回づゝ滴定し其の平均値を取り兩者の差を求めて之を x とす。之を前式によ

りて各々計算し a を求めれば a は試料 25ccm の中に於ける全ベツツアルフェードの量

なり。次にその實例の 2-3 を示さん。

第三表

	a	b	b-x	x	X	a'	x	X	a'
1	5.431	8.621	3.231	5.390	5.415	5.429	99.25	99.70	99.95
2	10.820	15.309	4.594	10.715	10.797	10.822	99.03	99.79	100.00
3	24.530	32.630	8.310	24.320	24.500	24.528	99.15	99.88	99.99
4	24.472	24.472	0.651	23.821	23.985	24.478	97.34	98.01	100.00

表中 $b-x$ は分析に依る遊離の酸性亞硫酸曹達を示し a' は前述計算による全ベツツ

アルゼニートを示す。最後の%を示す欄に於て x は定量數値其の儘をベツアルゼニートとする時の正確度、 X は過剰の酸性亞硫酸曹達及び $C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3$ の濃度の影響を補正したる時の正確度、最後の a' は平衡關係に依る遊離ベツアルゼニートをも補正したる時の正確度なり。(4)は前第一表の實驗(4)につき計算を行へるものにして此れに依れば前表に於て $X=24.22$ なるに對し只今は23.985を得たれど更に平衡關係に依る補正を加ふれば完全に定量さるゝ事を知るべし。

以上の諸實驗に依れば(7)及(9)の實驗式に於て明かなる如く過剰の酸性亞硫酸曹達の多きもの程 x の値は大となり補正を加へず其の儘の値にても既に相當の正確度を與ふ。即ち充分に酸性亞硫酸曹達を用ふれば(9)に於て a は殆ど X と等しくなり(7)に於て x は X の99.25%に相當するが故に結局 x 其の儘をベツアルゼニートと見做しても最小99.25%の正確度を得る事となるなり。

(四) 酸性亞硫酸曹達添加による平衡恒數 k の變化

過剰の酸性亞硫酸曹達の存在により見掛けの平衡恒數 k の増加する事は之れまでの實驗に於て明かなり。之を數量的に示せば次の如し。

第 四 表

實驗番號	a	b	x	X	k	K
A_1	23.59	24.884	23.178	23.358	0.0303	0.0112
A_2	"	25.836	23.339	23.520	0.0317	0.0098
B_1	24.472	24.472	23.821	23.985	0.0178	0.0098
B_2	"	27.638	24.231	24.407	0.0339	0.0086
1	5.431	8.621	5.393	5.415	0.0246	0.0095
2	10.820	15.309	10.715	10.797	0.0498	0.0088
3	24.530	32.630	24.320	24.500	0.0718	0.0099

k は見掛けの恒數、 K は理論に依る恒數なり。實驗番號(1)(2)(3)は第三表の夫々に相當するものなり。以上によりて明かなるが如く酸性亞硫酸曹達の添加は見掛けの平衡恒數 k を増加するが予等は此の現象を以て水素イオン濃度の増加によるものと解釋す。之を換言すれば $C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3$ 溶液は或る濃度の酸によりて完全に分解すると云ふ事に歸納せらるべし。

是等の關係を明かにすべく予等は次の實驗を行へり。

(五) 酸の添加による恒數 k の變化

(實驗其一) 予等は酸として HJ を使用せり。即ち酸性亞硫酸曹達を沃度液にて正確に酸化したる液に 5.4785g の $C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ を溶解し 500ccm ($\frac{1}{10}N$ に相當す) となし前述の如く氷槽中に攪拌平衡に達せしむ。試料 25ccm 中 HJ の濃度は沃度數 1.15 に相當す。

(實驗其二) 前同様の手順を経て $\frac{1}{100}N$ に相當する $C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ の溶液を作り試料 25ccm につき 0.125ccm の HJ を含有せしむ。

(實驗其三) $\frac{1}{20}N$ 濃度の試料を作りその 25ccm につき 0.625ccm の HJ を含有せしむ。その結果次の如し。

第五表

實驗番號	HJ	a=b	a-x b-x	x	X ₁	X ₂	k	K ₁	K ₂
(1)	1.15	24.696	0.67	24.026	24.168	24.193	0.0187	0.0115	0.0104
(2)	0.125	2.49	0.17	2.320	2.323	2.325	0.0125	0.0118	0.0117
(3)	0.625	12.37	0.45	11.920	11.963	11.993	0.0339	0.0138	0.0113

前例の如く x は定量による數、X₁ は前式(7)によりて算出したる數値、k は x に相當する恒數、K₁ は X₁ に相當する恒數なり。之に依りて見るに K₁ は一定せず。今初め加へたる HJ の影響を考慮の中に入れその濃度を Y として過剰の酸性亞硫酸曹達と同様に取扱へば前掲(7)なる式は

$$x = X \left(\frac{0.9925}{0.02244} + \frac{3 + (b - X + Y)X}{\dots\dots\dots} \right) \quad (10)$$

となる。此の式によりて得たる X を X₂ とし之れに相當する恒數を K₂ として第五表に示し K₁ 及 K₂ と對比すれば K₁ の少しく不定なるに反し K₂ はほぼ一定して平均値 0.0113 となるを見る。以て添加酸の影響の過剰酸性亞硫酸曹達の影響に等しきを確言し得べし。換言すれば過剰の酸性亞硫酸曹達の影響はその有する水素イオンの濃度の影響なる事を確言し得べし。添加 HJ の影響既にかくの如し。然らば分析中生成する HJ の影響如何といふに予等は之を確むべく沃度滴定の直前に夫々適當量の HJ を加へて直ちに滴定を試みたるに HJ を加へざる時の結果と殆ど同じく特に HJ の影響を認め得ざりき。これ HJ の反應速度が該溫度に於て滴定速度よりも小なるが爲めなるべし。

以上の結果を綜合すれば $C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3$ 溶液は少量の水素イオンの濃度にて既に分解するが故にベンゾアルデヒド定量に使用する酸性亞硫酸曹達はメチアルオルベチにて嚴密に中性なるを要す。然る時に最も正確なる結果を得る事となる。

(六) 稀釋による恒数の變化

稀釋する事により見掛けの恒數 k が變化する事は之れ迄の實驗により又容易に想像し得べし(第一表参照)。之を確むるべく予等は次の實驗を行へり。即ち前述の實驗裝置に於て一定量の $C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3$ 溶液を處理し第1回の試料一定量をとりたる後 0° の純水一定量を補充し攪拌平衡に達せしめたる後第2回の試料一定量を取り更に純水を補充して平衡に達せしめ秤取定量し以下之に準ず。この結果を表に示せば次の如し。

第 六 表

實驗番號	稀釋度	a	b	x	X	k	K	$100x/a$
1	1.000	22.880	24.222	22.573	22.73	0.0223	0.0098	98.66
2	0.508	11.627	12.309	11.424	11.49	0.0157	0.0098	98.26
3	0.268	6.506	6.888	6.363	6.39	0.0118	0.0094	97.80

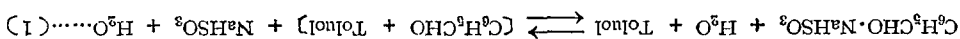
本表にて稀釋度とは(1)を標準としたるものにして b の比例より之を定む。従つて實驗中添加純水により又は時間の経過により $NaHSO_3$ は酸化を受けざるものと假定する事勿論なり。之に依つて見るに恒數 k は稀釋に従つて減少し 0.01 なる恒數に近づく。本表最後の欄は x と a との百分比即ち x を直ちにベンゾアルデヒドとなす事の正確度を示す。即ち稀釋によりて漸々その正確度の減少する事を知るべし。故に實際ベンゾアルデヒドを定量するに際し試料を稀釋したるものにつき定量したる結果は原液の含量よりも常に小なる事に注意せざるべからず故に正確なる定量にありては必ず前記の方法にて補正を加へざるべからず。

(七) トルオール, ベンゾアルデヒド及酸性

亞硫酸曹達の間に於ける平衡關係

之れ迄述べ來りし所により $C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3$ 水溶液の平衡關係は闡明せり。然らば之れにトルオールを加へたる時はその結果如何。トルオールは遊離ベンゾアルデヒドを溶解抽出せんとし酸性亞硫酸曹達は之に反對してベンゾアルデヒドを奪は

んとするか故に三者間自ら平衡關係を生ずべき事は想像に難からず。之れを反應式に
て示せば次の如し。



この平衡關係を數量的に確立する爲め予等は次の實驗を行へり。

(1) 酸性亞硫酸曹達をその儘にしトルオールを増加する場合

實驗 其 一

(1). $C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 8.2178g を 0° に於て 750ccm に溶解したるものを前述の如く平衡に達せしめ秤取定量す。

(2). (1) 液 600ccm に純トルオール (0°) 60ccm を加へ攪拌平衡に達せしめたる

後トルオールを混和したる儘 25ccm を秤取し前法に従つて速かに定量す。予等は酸性亞硫酸曹達が實驗中酸化せられざるものと假定し(1)の試料の全酸性亞硫酸曹達と

只今の試料の全酸性亞硫酸曹達との比を試料中水溶液の含有せらるゝ割合と見做し之

を 25ccm に換算して夫々の數値を算出せり。實驗によれば上述の假定は予等が實驗

に要する時間内に於ては殆ど眞なり。かくて(1)と(2)とのベンゾアルデヒドの含

有量の差は即ちトルオールに溶解抽出せられたるものとなる。次表 t は溶液 25ccm に

對して共存するトルオール α の cm 數又 t_a はそのトルオールの中に溶解せるベンゾア

ルデヒドの量を示す。以下之に準ず。(溶液:トルオール = 10:1)

(3). (2) 液 535ccm に更に 100ccm のトルオールを加へ前の如く處理して試料を

とり定量す。(溶液:トルオール = 10:3.055)

(4). (3) 液 485ccm にトルオール 100ccm を加へ前の如く處理して定量す。(溶

液:トルオール = 10:5.7747)。其の結果次の如し。

第七 表 (其一)

實驗番號	a	b	x	t	t_a	$\frac{100x}{25.304}$	抽出率(%)
1	23.304	24.95	23.100	0	0	99.13	—
2	22.180	"	21.615	2.50	1.124	92.75	4.84
3	21.389	"	20.840	7.64	1.915	89.51	5.12
4	20.510	"	19.865	14.37	2.794	85.25	12.00

之れに依つて見るにトルオールの増加するに従つて $C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3$ は分解しへ

ソツアルヂエーはトルオール中に移行す。故に定量したる結果 x を以てその儘ベソツアルヂエーなりとなす事は極めて不合理なる事を知るべし。第七欄に示せる百分率は即ちその不正確度を示すものなり。最後の欄抽出率とあるはトルオールが抽出せるベソツアルヂエーの原ベソツアルヂエー 23.304 に對する百分比なり。即ち換言すれば實驗第四の場合沃度數 23.304ccm に相當するベソツアルヂエーを含有するトルオール 14.37ccm よりベソツアルヂエーを分離せんとして沃度數 24.95ccm に相當する酸性亞硫酸曹達液 25ccm を使用して振盪分液し定法に従ひて定量すれば 85.25% の結果を得るに過ぎず。前記計算法により之を補正しても猶 88% の結果を得るに過ぎざる事となる。こゝに於てかトルオールの影響の極めて大なるを知らん。

實驗 其二

實驗方法前述の如し。但此の場合はトルオールを極めて多量に使用せり。前例に見る如くトルオールは抽出力は極めて大なればトルオールを混和したる儘滴定する時は滴定の進むに従ひトルオールの抽出力愈大になりて定量の結果を不正確ならしむべき恐あり故に予等は混和したる試料の 25ccm を少しく水中に靜置し分液するを待つて上層トルオールの一部を除去し其殘液につきて定量せり。其の結果次の如し。

第七 表 (其二)

實驗番號	a	b	x	t	t_a	$\frac{100x}{a}$	抽出率(%)
1	23.632	24.964	23.294	0	0	98.57	—
2	19.822	”	18.37	37.50	3.810	77.78	16.13

之に於ても前表と同じ結論を得。

(ロ) トルオールを一定にして酸性亞硫酸曹達を増加する場合

實驗 其一

(A₁) 8.217g の $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} \cdot \text{NaHSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ を 750ccm に溶解したるものを定量す。
 (A₂) (A₁) の 500ccm にトルオール 350ccm を加へたるものを定量す。
 (A₃) (A₂) に若干の固體酸性亞硫酸曹達を添加す。

これを前例の如く攪拌平衡に達せしめたるものにつき 25ccm の混和試料をとる。この水溶液の量を換算するには次の如くす。即ち實驗共攪拌の状態を同一なりと見做し

(A₂)の實驗に於ける水溶液の割合を直ちに今の場合に應用して換算す。實驗其二も之に準ず。

實驗 其 二

(B₁) C₆H₅CHO·NaHSO₃·1/2H₂O 5.4785g を 500ccm に溶解して試料となす。

(B₂) (B₁)の液 250ccm にトルオール 250ccm を加へて前述の如く定量す。

(B₃) (B₂)の液に若干の酸性亞硫酸曹達の固體を添加したるものにつき定量す。換

算法は實驗その一に同じ。其の結果次の如し。

第 八 表

實驗番號	a	b	x	t	t ₀	$\frac{100x}{a}$	抽出率(%)
A ₁	23.580	25.08	23.257	0	0	98.60	—
A ₂	20.468	"	19.681	17.5	3.112	83.45	13.20
A ₃	21.799	29.12	20.978	17.5	1.781	88.96	7.55
B ₁	23.437	24.866	23.117	0	0	98.62	—
B ₂	20.252	"	20.042	25	3.185	85.47	13.59
B ₃	22.082	25.322	21.878	25	1.355	93.40	5.78

これに依つて見れば同量のトルオールに對し酸性亞硫酸曹達の増加は明かに

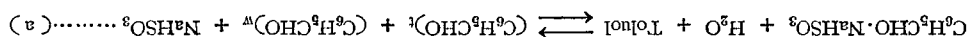
C₆H₅CHO·NaHSO₃の濃度を増加し従つてトルオールとベンツアルデヒドの分離を容易ならしむ。即ちトルオール中のベンツアルデヒドを定量せんには可及的過剰の酸性亞硫酸曹達を使用して分液し適當に稀釋して定量し然る後前述實驗式に従つて換算補正を加へざるべからず。又工業的にトルオールとベンツアルデヒドを分離する時も同様過剰の酸性亞硫酸曹達を必要となすべきが余等は更に之等の數量的關係を明かにすべく特に次の研究を行へり。

(ハ) トルオール及酸性亞硫酸曹達共存に依るベンツアルデヒドの分配率

トルオール、酸性亞硫酸曹達及ベンツアルデヒドの三者間に平衡關係の豫期せら

るゝは既に前述の如し。

余等は此の平衡關係を數量的に解決すべく先づ次の平衡式を假定せり。

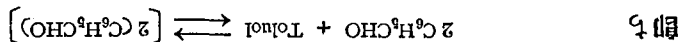


(C₆H₅CHO)₁はトルオールに溶解するベンツアルデヒド、(C₆H₅CHO)_wは水溶液に溶解するベンツアルデヒドを示す。然る時(C₆H₅CHO)_wはC₆H₅CHO·NaHSO₃及

酸性亞硫酸曹達との間に前述平衡係を保つと同時に又 $(C_6H_5CHO)_i$ ともある平衡關係を保たざるべからず。故に今 $(C_6H_5CHO)_i$ を a_i , $(C_6H_5CHO)_w$ を a_w にて示さば

$$a_w = k_1 a_i \dots\dots\dots (b)$$

又トルオール中次の化學的變化ありとすれば



即ちトルオールに溶解せるベンゾアルデヒドは殆ど全部二分子會合したるが如き分子状態にあるものとすれば

$$a_w = k_2 \sqrt{a_i} \dots\dots\dots (c)$$

然るに a_w は前掲(8)式の $a-X$ に相當するが故に (b) 及 (c) は夫々次の如く書き換へられる。

$$\frac{KX}{b-X} = k_1 a_i \text{ 或は } k_2 \sqrt{a_i}$$

$$\text{故に} \quad \frac{a_i (b-X)}{X} = K_1 \dots\dots\dots (b')$$

$$\text{若くは} \quad \frac{\sqrt{a_i} (b-X)}{X} = K_2 \dots\dots\dots (c')$$

之等の假定の正否を確かむべく實驗數値を夫々代入して吟味すれば次の如くなる。

第九表 (第七表第八表参照)

實驗番號	a	X	b-X	$\frac{b-X}{X}$	a_i	$\sqrt{a_i}$	K_1	K_2
A_2	22.180	22.110	2.840	0.1284	11.240	3.314	1.445	0.426
A_3	21.389	21.330	3.616	0.1695	6.266	2.503	1.061	0.424
A_4	20.510	20.465	4.483	0.2191	4.861	2.205	1.065	0.483
B_2	19.822	19.784	5.180	0.2618	2.540	1.594	0.665	0.417
C_2	20.468	20.425	4.650	0.2275	4.446	2.109	1.012	0.480
C_3	21.799	21.770	7.348	0.3375	2.544	1.595	0.858	0.538
D_2	20.252	20.209	4.657	0.2305	3.185	1.785	0.733	0.411
D_3	22.082	22.066	13.256	0.6005	1.355	1.164	0.814	0.700
							0.957	0.440

之に依つて見るに K_2 は K_1 よりも遙によく一致するを見る。即ちベンゾアルデヒドは二分子會合してトルオールに溶解するものを見るべきか。之を決定すべく他に良法のあるべきは勿論なれども只今の所余等は K_2 を真なりと信じ結局上述三者間の平衡關係を次の如く決定せり。

$$\frac{[C_6H_5CHO][NaHSO_3]}{[C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3]} = 0.0098 \dots\dots\dots (1)$$

(九) 以上の結果の應用方法

$$[C_6H_5CHO] = 0.0228 \sqrt{[C_6H_5CHO]_t} \dots\dots (II)$$

之を掲げ來りし諸係數及諸恒數は何れも 25°C の溶液中の $\frac{1}{10}$ N. 濃度數を基準とせらる。今以上の諸結果を實際問題として應用せんが爲めに之等をモル立單位に書き換ふれば次の如し。

$$\frac{[C_6H_5CHO][NaHSO_3]}{[C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3]} = 0.196 \times 10^{-4} \dots\dots (\alpha)$$

$$\sqrt{\frac{[C_6H_5CHO]_t [NaHSO_3]}{[C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3]}} = 0.01968 \dots\dots (\beta)$$

但し $[C_6H_5CHO]_t$ はベソツアルデヒドを一分子に換算しての濃度なり。

$$a = X \left(\frac{0.2 \times 10^{-4}}{b - X} + 1 \right) \dots\dots (\gamma)$$

今平衡系に於けるベソツアルデヒド全量を p モル、トルオールを m 立、溶液を n 立、溶液中に於ける $C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3$ の總量を x モル、同じく全ベソツアルデヒドを A モル、酸性亞硫酸曹達を q モルとすれば

$$\sqrt{\frac{p - A}{q - x}} \left(\frac{x}{n} \right) = 0.02 \dots\dots (\beta')$$

$$A = x \left(\frac{0.2 \times 10^{-4}}{q - x} + 1 \right) \dots\dots (\gamma')$$

次に $x = ap$; $q = \beta p$

とし (β') (γ') を書き換ふれば

$$\left(\frac{\beta - \alpha}{\alpha} \right) \sqrt{\frac{p}{p - \alpha} (1 - \alpha) - 0.2 \left(\frac{\alpha}{\beta - \alpha} \right) \cdot \frac{n}{m} \cdot 10^{-4}} = 0.02 \dots\dots (\delta)$$

となり $\frac{p}{m}$ 即ちベソツアルデヒドとトルオールとの割合及 $\frac{m}{n}$ 即ち溶液とトルオールとの割合とを知らば β 即ち使用すべき酸性亞硫酸曹達の成生ベソツアルデヒドに對する割合と α 即ち溶液中 $C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3$ の成生ベソツアルデヒドに對する割合とを知り得べし。従つて溶液中の全ベソツアルデヒドを換算し得べし。

ベソツアルデヒド製造に於て水蒸氣蒸餾に依り硫酸液より分離せるベソツアルデヒドを p モルとして收得率を酸化劑に對して 95% 内外とすればトルオールは初め理論數の二倍量を使用しその回收率は普通 85% 内外に及ぶが故に結局 $\frac{p}{10}$ 立の

回収を見る。之と同時に蒸出する水の量は約 1.5p 立なり。(第五報参照)

之等の數値を前式(β)及(γ)に應用して酸性亞硫酸曹達の使用量とベツアルヂエ一Pの分配率(回収率)とを算出せん。前式(δ)に於て $\frac{P}{m}$ は 10 と なり $\frac{m}{n}$ は 15 と なれどこの溶液の量は水蒸氣蒸餾及其後の操作によりて多少變更するが故に次には $\frac{n}{m}$ が 10 の場合即ち溶液が p 立の場合に就きて算出列記す。

第十表 (其一)

$\beta = \text{NaHSO}_3$ の使用割合; $A/p(\%) = \text{ベツアルヂエ一P}$ 總回收率

n 立	2.5p		2p		1.5p		p	
	β	α (%)	β	α (%)	β	α (%)	β	α (%)
60.00	0.6010	59.50	0.602	59.60	0.603	59.70	0.604	59.80
95.56	0.9825	95.39	0.983	95.42	0.983	95.46	0.985	95.60
98.40	1.0320	98.30	1.032	98.32	1.033	98.34	1.033	98.36
99.60	1.0950	99.55	1.095	99.56	1.095	99.57	1.095	99.58
99.95	1.2990	99.94	1.299	99.94	1.299	99.945	1.299	99.95
99.988	1.4995	99.97	1.500	99.98	1.500	99.98	1.500	99.98
99.996	1.9980	99.99	1.9998	99.99	2.000	99.99	2.000	99.99

之に依つて見るに酸性亞硫酸曹達の使用量が理論數に充たざる間は水溶液の容積の多少に従つて總回收率に多少の相違あれども理論數の 1.1 倍以上を使用する時は殆ど水溶液の多少に關せず同じ使用量に對して同じ回收率を得。

故に予等の實驗にありては徒らに酸性亞硫酸曹達を使用せず理論數より少しく過剰に使用して良く振盪し次によく分液すれば 99% 以上の回收率にてベツアルヂエ一Pを分離し得べし。分液したるトルオールを更に少量の酸性亞硫酸曹達液にて洗滌すれば分離は一層完全にして殆ど定量的に回收せらるべし。然れども又理論上より之を見るに最後の微量まで之を分離する事は不可能にしてトルオールの量に對し含有ベツアルヂエ一Pの量の少くなる程分離は困難となる事明かなり。次にその一例として含有ベツアルヂエ一Pの少量なる場合例へば後述トルオールの精製(第六報参照)に見る如くベツアルヂエ一P 瓦モルに對しトルオール 40p 立の場合につき算出し表を以て示せば次の如し。

次表につきて見るに水溶液の量はあまり影響なく同じ酸性亞硫酸曹達の使用量に對して殆ど同じ總回收率を得べし。然れどもその使用量約 10 倍に達するも猶その回收

率は前表の 1.5 倍使用の場合に及ばず。

第十表 (其二)

n Ⅱ	20 p		40 p	
	α (%)		β	
A/P (%)	α (%)	β	α (%)	β
98.40	1.97	98.86	1.965	98.32
99.60	2.938	99.58	2.987	99.56
99.82	3.992	99.81	3.992	99.80
99.94	5.996	99.93	5.995	99.92
99.98	10.998	99.98	10.997	99.975

以上を綜合するにベソツアルデヒドの總回收率は主としてトルオールとベソツアルデヒドの割合によつて定まり水溶液の多少には殆ど無關係なり。而してトルオール量の大きな程ベソツアルデヒドを分離し難ければ酸化反應に使用すべきトルオールは可及的少量なるを至當とす。

(十) 其の他の温度の實驗

以上述べ來りし所は凡て温度 0° の場合なり。これ實驗に都合よき爲めなるが實際大量にベソツアルデヒドを分離する場合には凡て常溫に依らざるべからざるは勿論なれば前述諸恒數及諸係數の常溫に於ける數値こそ望ましきものなれども常溫に於ける平衡關係の移動は比較的速かにして沃度滴定を不正確ならしむるが故に之に依る實驗數値は極めて不正確となり従つて前述の如き各恒數及各係數等を決定する事は極めて困難となる。試みに予等は温度 29° に於て實驗を試みたれば以下列記して參考に供す。定量法は次の如く行へり。即ち過剰の酸性亞硫酸曹達を定量するには試料 25ccm を取り該溫度にて速かにその若干部を滴定した後直ちに氷中に於て滴定を完了し終末點を求めたり。最初該溫度にて大體を滴定したるは可及的該平衡の儘にて定量せん爲め又終末點に近く急激に冷却したるは $C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3$ の分解速度を可及的減せんとせり。理論上この方法を考察すれば定量の初期に於ては少しく $C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3$ は分解し末期に於ては少しく複歸すべきが故に彼此相償ふて比較的正確なる結果を得べきもその所謂初期と末期との區別一定せざる爲め實際に於ては 0° の場合の如く正確に行はれず。全酸性亞硫酸曹達の定量法は前と同じ。其の結果次の如し。

第十一表 (第一表参照)

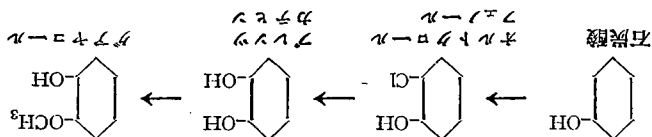
實驗電號	n	a	x	%
1	$\frac{1}{100}$	2.4723	2.1123	85.44
2	$\frac{1}{50}$	4.8678	4.3578	89.52
3	$\frac{1}{20}$	12.472	11.697	93.79
4	$\frac{1}{10}$	24.179	23.105	95.56
5	$\frac{1}{5}$	51.3125	50.0295	97.50

以上の結果に依れば 0° の場合に比して遙かによく解離しその平衡恒数は平均0.05 (溶液 25ccm を單位として) に達す。従つてトルオールが共存する時は更によく抽出せらるべき事も想像に難からず。即ち常溫に於ては更に多量の酸性亞硫酸曹達を使用せざればよくベンツアルデヒドを分離し得ざる事明かなり。是等の數量的證明は後報に譲る。

フェニツカチエルの製造試験成績

技師 田中 穫
囑託 九谷 勝喜太

フェニツカチエリ (オルトチオキシベンゾール) は醫藥上の應用は未だ著しきものなしと雖も有機化學に於てアブナリシ、グアヤコール其他種々の合成藥品の出發原料等として使用せらる。而して小官等はオルトクロールエノールより出發してグアヤコールに至る化學階段の中間原料としての之が製法を調査せん。故に之が製造試験成績の如何は直にグアヤコールの製造上に大なる影響を來す可きは論を待たず。因にオルトクロールエノールよりグアヤコールに至る化學階段は次の如し。



オルトクロールエノールを原料とするフェニツカチエルの製法は當所に於ても先に柳澤前技師の合成アブナリ製造試験成績 (衛生試験所彙報第 21 號 205 頁) の報告中に記載あり。次で今野技師はオルトクロールエノールより出發するグアヤコール製造の中間體としてのフェニツカチエルの製法を攻究せられしが業半にして其勤務を變更せられし爲め報告するに至らざりき而して其後任者たる高木前技師はオルトクロールエノールよりフェニツカチエルを製する際其收得率の低き原因の一は原料たるオルトクロールエノールの純精度の低き爲めにあらざるやと思惟し先づ純オルトクロールエノールの製法として世に行はるゝ所の諸法を比較檢索し次で既知製法に於ける諸缺點を補ふに足る可きオルトクロールエノールの一新製造法を完成せり (衛生試験所彙報第 25 號 103, 128, 176 頁) 而して引續き該法によりて製したるオルトクロールエノールを原料としてフェニツカチエルの製造試験を企てしが未だ全からざるに其勤務を他に變更せられたり。

よつて小官等は前任者の意を體して業を續け少しく得たる結果を此に報告せんと欲

す。

ホルトクローム(若しくはプローム)フェノールを原料とするフレンツカチエソの製法は文献に乏しからずと雖も其内容に至りては皆大同小異なり。之を要するにホルトクローム(若しくはプローム)フェノールを觸媒を用ひ又は單に過剰のナトロソ鹼液又はカリ鹼液と共に加壓加熱し以て其ハロゲン素を水酸基にて置換せしむるなり而して實際アルカリを溶液とせずしてホルトクロームフェノールと共に熔融せしむれば分子内の轉位を惹起しフレンツカチエソの他に著量のレゾルチンを生ずべきは Faust 氏其他の説く所なり。⁽¹⁾ 又苛性アルカリに代ふるに炭酸アルカリ若しくは種々のアルカリ土類金屬の水酸化物を以てしたる報告⁽²⁾あれども收得率其他に關する詳細なる記載なし。依つて小官等は全體に於て獨逸特許 269544 號⁽³⁾ 及 84828 號⁽⁴⁾記載の方法則り尙少し詳細に調査せんと欲す。而して今回は専ら苛性アルカリ溶液使用の場合を試み其一端を覗ひ得たれば敢て茲に報告す。

以下實驗の順に従ひ諸項に分ちて記述すべし。

- | | |
|-------------------------|---------------|
| (1) 常壓の下に於るフレンツカチエソ製造試驗 | (1) 觸媒を用ひざる場合 |
| (2) 加壓の下に於るフレンツカチエソ製造試驗 | (2) 觸媒を用ひざる場合 |
| (3) 觸媒を用ひざる場合 | (3) 觸媒を用ひざる場合 |
| (4) 觸媒を用ひざる場合 | (4) 觸媒を用ひざる場合 |
| (5) 觸媒の濃度の影響 | (5) 觸媒の濃度の影響 |
| (6) 觸媒の選擇 | (6) 觸媒の選擇 |
| (7) 加熱温度の影響 | (7) 加熱温度の影響 |
| (8) アルカリ量の影響 | (8) アルカリ量の影響 |

中に於て内容物を攪拌し以てその反應を充分遂行せしむるが如し。

(1) 常壓の下に於るフレンツカチエソ製造試驗

脂肪族化合物のハロゲン置換體のハロゲン類を水酸基にて置換せしむる反應は概し容易に行はるれども芳香族化合物に於て其ベンゾール核の水素を直接ハロゲンにて置換せしめたるハロゲン置換體のハロゲンを水酸基にて置き換ふる事は前者に比して遙に困難を感ずる場合多し即ホルトクロームフェノールよりフレンツカチエソを製する場合の如きは其1例なり。故に苛性アルカリ溶液使用の既知諸製造法に於ては均しく加壓反應器を用ひて操作を行ひ開放器を用ひ常壓の下にて反應せしむるが如き例は之を見ざるなり。然れども常壓に於て果して反應は行はれざるものなり又若し行はるものなれば如何なる程度のものなりやを知らんと欲して豫試驗の程度に之を試

みたり而して先づ單にアルカリ溶液と共に加熱し次に觸媒を用ひて試みたり。

(4) 觸媒を用ひざる場合

常壓にて反應を行はしむる際に、加壓器を用ふる場合に比して遜色あるは任意の高温に保つ事能はざるにあり即如何に激しく加熱するも温度をしてある一定の温度以上に上昇せしむる事能はず故に高温に於て始めて反應の生起するが如き物質の場合には不適當なるは論を待たず。又常壓即開放器にて反應を行はしめんとする際には物質が空氣に接觸するが故に空氣中の酸素の爲めに反應の進行を妨げられ従て所要の反應成續體を得がたき場合無しとせず又有機化合物の場合にては酸素によりて物質が樹脂化せられ爲めに満足なる結果を得ざることとは往々にして之有るなり。故に小官等の實驗に於ては先づオルトクロール₂ノール及過剰のナトロソ滴液(約24%)を₂ケル製₂ホルベソ中にとり窒素瓦斯を以て裝置内の空氣を排除し更に不斷窒素瓦斯を導入し反應が窒素瓦斯氣流中に於て行はるる様裝置し攪拌器を使用して激しく攪拌しつゝ可及的高温に迄加熱せんと企てたり。然れども使用アルカリの比較的稀薄なりし爲遂に裝置内の温度をして110°以上に上昇せしむる事能はざりき。而して4時間の後内容物をを検したるにフレイツカレソの生成を認めざりき。

實驗之部

實驗に₂ケル製₂ホルベソを用ひたるは蓋し硝子器の高熱時濃厚アルカリに弱きと激しき攪拌に依りて器の破壊せんことを慮りてなり。

内容 IL の₂ケル製四頸₂ホルベソにオルトクロール₂ノール(沸騰點 170-180°) 50g, 苛性ソーダ 64g (クロール₂ノールに對して約4モルに相當す) 及水 200 ccm をとり器の中央の一頸に₂ケル製攪拌器を裝置し残れる頸には夫々驗溫器、還流冷却器及瓦斯導入管を附し、瓦斯導入管は液化窒素瓦斯₂ホルベソに連結しその間に20% ナトロソ滴液を入れたる洗滌屢1個を置きて₂ホルベソより發生する窒素瓦斯を此のアルカリにて洗滌したる後反應₂ホルベソ中に通導せしむる様にす。先づ裝置内の空氣を排除する目的にて少しく激しく窒素瓦斯を通じ後は緩く通じて裝置内の空間を常に窒素瓦斯を以て満さしむ而して冷却器の上端より驅出せらるる排棄瓦斯は硝子管を以て適當に外部に逸散せしむ。而して₂ホルベソの内容を攪拌器にて激しく攪拌しつゝ先づ

器中の空氣の全く排除せられし頃より直火にて加熱し始め次第に強く熱す。然れども温度は 110° 附近を最高とし夫以上に加熱せんとする時は沸騰徒らに猛烈を極め噴出するの虞あり。故に 110° にて4時間攪拌を續け然る後内容を取り出して50% 硫酸を以て酸性となし冷却後エーテルを以て5回浸出し全エーテル溶液を合して無水芒硝を投じて放置乾燥せしめエーテル分を蒸餾し去りし残渣に水を加へて浸出しその浸液に飽和醋酸鉛溶液を加ふるも沈澱を生ぜず。故にアセツカラエソの生成を否定し得。因に此際アセツカラエソ少量にても存在せば鉛鹽となりて定量的に沈澱す可きものとす。

(ロ) 觸媒を用ひし場合

装置は前回 (イ) の場合と同一なり。

オルトクロームノールと過剰のナトロソ鹼液 (50%) をよく混和し之に觸媒として少許の銅粉及ヨードカリウムを加へ前回同様激しく攪拌しつゝ加熱し此度は最高 141° に達せしむるを得たり。39 時間加熱後内容物を取り出し常法に従ひてその生成せるアセツカラエソを鉛糖溶液にて檢したるに沈澱相當あり。此際アセツカラエソ及ロヒノソは生成し居るも沈澱を生ぜざるなり。而して其鉛鹽より脱鉛して得たるアセツカラエソは使用クロームノールに對し 12.27% の收得率を示せり。

かくの如く常壓時に於てもアセツカラエソの生成する事は上の事實より闡明したれども唯缺點とする所は其温度を充分高く保つ事能はさるが爲め長時間の加熱を要するなり。

次にやはり同装置に於て約 95% の濃厚アセツカラエソにて反應を試みたり。此回は内容の温度を約 200° に上昇せしむる事を得たる爲めに約1日間の加熱にてアセツカラエソの收得率は前回に優りて 30.26% に達したるも同時にレゾルチンを化生し其收得率 11.64% に及べり。即ち Faust 氏等の説く所と一致せり。

以上の如く濃厚アセツカラエソを用ふれば加熱時間を相當短縮し得、又其收得率も稀薄アセツカラエソ使用時に比して良好なれども次に述べるも次の加壓反應の成績に及ばざる事遠し。即ち實際的應用の方面に至りては未だ疑問の域を脱せざるものとす。

實 驗 之 部

(A) 装置は前回のものを其儘使用し先づエマルジョンにオルトクロールフェニール

128.5g をとり苛性ソーダ 160g (クロールフェニールに對し4モルに相當す)を同量の
水に溶解せるものを加へ燐煤として先づ銅粉 5g を加へ次でヨードカリウム 3g を加
へ窒素瓦斯氣流中に攪拌加熱せり。而して此度はアルカリの濃度前回に比して高き爲
め加熱温度も 141° に達せしむるを得たり而して加熱時間合計 39 時間の後内容物を
蒸發皿にとり直に鹽酸々性となし冷後エーテルにて 5 回浸出す。エーテル蒸餾後の殘
渣はクロールフェニール臭強き黑褐色粘稠の油狀物質なり。之に輕く水蒸氣を通して
其内にある不變のクロールフェニールを蒸餾し餾液が鹽化鐵溶液にて紫色を呈せざる
に至りて止む。而して全餾液を鹽析後エーテルにて 3 回浸出しクロールフェニール分
をエーテルに取り無水芒硝にて乾燥後エーテルを留去せるに殆ど無色のクロールフェ
ニール 87.5g を回收せり。又一方水蒸氣蒸餾殘渣に少量の水を加へ飽和醋酸鉛溶液を
加へて生じたる沈澱を集めエーテルにて 3 回洗滌し乾燥す。鉛鹽の收得量 49.2g なり。
然る後之を硫化水素瓦斯にて脱鉛し硫化鉛の濾液をエーテルにて浸出しエーテル溶液
を乾燥蒸餾後殘渣をベンゾールより再結晶せしめ遊離のフェニツカチエールとして
13.5g を得たり。此の物は融點 104° を示し市販品と混融するも融點降下を來さず又
水溶液に鹽化鐵溶液を加ふれば綠色を呈し更に炭酸アルカリ溶液を加ふれば赤紫色に
變ず。

尚收得率は理論値の 12.27% に相當す。

(B) 前回の装置を使用しオルトクロールフェニール 128.5g 苛性カリ 224g (クロ
ールフェニールに對して約 2.5 モルに相當す) 及水 120ccm をとり前回同様に處理す。

唯温度は 200° 附近に迄上昇せしむるを得たり。約 7 時間攪拌加熱し 1 夜放置の後内
容物を蒸發皿に移し鹽酸を以て酸性となしエーテルにて 5 回振盪浸出す。エーテル溶
液を無水芒硝にて乾燥後蒸餾し其殘渣より水蒸氣によりて不變クロールフェニール 10g
を回收す。水蒸氣蒸餾殘渣は酸性を呈せざる様注意しつゝ飽和醋酸鉛溶液を注加レ
フェニツカチエールの鉛鹽 103g を得たり。即ち遊離のフェニツカチエールとして 33.3g 其
收得率は理論値の 30.26% に當れり。次に其鉛鹽を濾過したる濾液に鹽基性醋酸鉛液
を加へ生じたる沈澱を集め乾燥せるに 46g を算す。之をフェニツカチエールの場合と同

様に脱鉛せるに遊離の結晶 12.7g を得。蓋しレゾルチンは醋酸鉛 (鉛糖) の水溶液にては沈澱せざるも鹽基性醋酸鉛液 (鉛醋) によりて沈澱する性質を有す。

此處に得たる粗製レゾルチンは熔融點 110° を示し又其水溶液に鹽化鐵溶液を加ふれば紫色を呈し更に炭酸アルカリ溶液を加へれば靉色す。又該結晶を氷醋酸に溶解し之にフロム水を滴下すれば白色結晶性沈澱を生じ其熔融點 111° なり即ちトリゾルチンに外ならず。而してレゾルチンの收得率は使用クロムゾールに對して 11.54% に相當す。

(2) 加壓の下に於けるアレンツカチヒン製造試験

本項の實驗は大體文献所載の法に則りて行ひたり。而して彼には銅製若しくは鍍銀せる加壓器を使用したる例あれども小官等に於ては鋼鐵製の加壓器を使用し先づ觸媒を用ひずして試み次に觸媒を用ひたるに反應は常に前者に比して圓滑に行はるるが如し。

(1) 觸媒を用ひざる場合

オルトクロムゾールを過剰の 50% フトロソ滴液と共に加壓器中に於て約 200° に數時間加熱し爾後常法に従ひて處理したり而してアレンツカチヒンの收得率は常壓の場合の夫に比して優り即理論値の 25.81% に達せり。

實 驗 之 部

オルトクロムゾール 128.5g を内容 3000ccm の鋼鐵製加壓器にとり苛性ソーダ 160g (クロムゾールに對し約 4 モルに相當す) を同量の水に溶解せるものを加へて閉蓋し直火にて加熱し 205° に 3 時間保持す。冷却後内容を蒸發皿にとり鹽酸にて酸性となしエーテルにて浸出しエーテル蒸餾後の殘渣より水蒸氣蒸餾によりて不變クロムゾール 5kg を回收せり。而して水蒸氣蒸餾殘渣は 1 回濾過して樹脂狀物質を去り飽和醋酸鉛溶液によりてアレンツカチヒンを沈澱せしむ。鉛鹽の收得量 88.3g なり。之より脱鉛して得たる遊離のアレンツカチヒンは 28.4g にして理論値の 25.81% に相當す。

(ロ) アルカリの濃度の影響

前節(1)に於ける實驗は明に收得率の向上を示せるものなれども唯其操作中に於て

物質の樹脂化甚たしき爲めに處理に困難を感じる缺點あり。よつて此度はアルカリを約 20% に稀釋したるものを用ひてオルトクロールフェノールと共に加壓器中に加熱したるに其加熱時間は前回 50% アルカリ使用時の夫に比して長きに拘らず物質の樹脂化は遂に少く従て其後の操作も前回に比して安易なり。而して其收得率に至りては大差なき成績を得たり。尙前回の實驗に於て加熱時間を延長したるんには其收得率を更に上げ得可き望よりも寧ろ其樹脂化を一層甚だしくし爲めに操作上の困難のより大なるものあらん事想像に難からず。又稀薄アルカリ溶液を使用する場合は加熱時間の少しく長き缺點あれども之を常壓反應の際の加熱數拾時間に及びし物に比すれば此法は遂に實行し易し。

實 驗 之 部

オルトクロールフェノール 100g, 20% 苛性ソーダ溶液 500g (クロールフェノールに對し約 3.2 モルに相當す) を前回と同一の加壓器にとり 180-190° に 9 時間加熱す。反應後は前回同様に處理し不變クロールフェノール 65.5g を回收し遊離フレンツカレヒン 20.5g を得。即理論値の 23.84% に相當す。而して此回は前回の場合に比して樹脂化の程度僅少なり。

(ハ) 觸媒の選擇

フレンツカレヒン製造の際使用し得べき觸媒は銅粉、硫酸銅、ヨードカリウム、
ヨードナトリウム、褐石、クロム酸鹽、酸化鉛等種々あり。而して柳澤前技師はその内銅鹽以外の物質を試用したる結果は大同小異なれどもヨードカリウムを使用したる場合に於て稍々可良なる成績を得たりと報告せり (衛生試驗所彙報第 21 號 207 頁)。而して一般成書文獻に於ては主として銅又は銅鹽 (殊に硫酸銅) を用ひ居るものの如く又 Kurt H. Meyer 氏⁽³⁾ はハロゲンベンゾキノン類の加水分解に於ては銅鹽又は金屬銅を觸媒として加ふる事に依て、若しくは單に銅製器を用ふる事によりも既に反應を促進せしむと云へり。依て小官等は先づクロールフェノールを過剰の 20% ナトリウム、ヨードナトリウム及ヨードカリウムと粉末銅との混合物の 3 種を觸媒として試用したるか結局硫酸銅使用の際最高の收得率を得たり。

實 驗 之 部

ホルトクローム⁷ 100g, 20% 苛性ソーダ溶液 500g を前記加壓器にとり之に觸媒として粉末硫酸銅 2g を加へ 180-190° に 9 時間加熱す, 而して以下常法に隨ひて處理し不變クローム⁷ 30g を回收しアレーツカラエ⁷ の結晶 33.0g を得たり即理論値の 38.55% に相當す。

次に觸媒として硫酸銅の代りにヨードカリウム, ヨードナトリウム及ヨードカリウムと銅粉との混合物の 3 種を用ひ其他の條件を同じくして夫々反應を行はしめたり。其成績を表示すれば次の如し。

觸 媒 名	觸 媒 用 量	同 量 收 得	アレーツカラエ ⁷ 收 得 量	組 成 收 得 量	製 造 收 得 率
硫 酸 銅	2.0g	30.0g	103.3g	23.0g	38.53%
ヨードカリウム	3.0	50.5	75.4	24.8	28.96
ヨードナトリウム	5.0	58.8	61.5	19.9	23.24
ヨードカリウム 粉	3.0 2.0	32.7	97.8	31.6	36.90

(二) 加熱温度の影響

クローム⁷ よりアレーツカラエ⁷ の製法に於て其加熱温度の條件に付きて記載する所は何れの文獻に於ても主として 200° 若くは其附近の温度なり。故に小官等に於ても大體既知諸法の條件に従ひたるが加熱温度の範圍を 185-230° とし其間、温度のアレーツカラエ⁷ 生成に對する影響及實行上の操作の難易に就きて比較試驗を施行せり。即他の條件を同一にし加熱温度のみを 185-230° の間種々の温度に依て反應を行はしめたり。其結果 (生成せる) アレーツカラエ⁷ の理論的生成量に對する收得率に於ては大體大差無きものの如けれども原料クローム⁷ の消費量に對する收得率は加熱温度の上昇に従ひて低下せり。即加熱温度の上昇は樹脂様物質の生成を促し之が爲に製品の精製及原料の回收に困難を感ずるなり。故に加熱温度は 185-195° 附近を適當とす。

實 驗 之 部

ホルトクローム⁷ 100g, 20% 苛性ソーダ溶液 500g を前記加壓器にとり之に觸媒として硫酸銅 3g を水 14ccm に溶解せるものを加へ約 10 時間 185-195° に加

熱す。反應後の操作は前記諸項の場合と同一にして粗製フ レ ヴ ッ カ フ ェ ヴ 50gを得。其理論的生成量に對する收得率 58.38% にして、クロールフェノールの消費量に對する收得率は 78.57% なり。尙各溫度に於ける反應成績を摘録すれば次表の如し。

クロールフェノール	苛性ソーダ液	加温	熱同度	クロールフェノール收得率	フ レ ヴ ッ カ フ ェ ヴ 收得量	使用クロールフェノールに對する收得率	消費量に對する收得率
100g	500g	185-195°	25.7g	50g	58.33%	78.57%	64.16
100	500	200	18.0	50	58.38	71.20	69.60
100	500	210	17.8	49	57.22	69.60	67.82
100	500	220	15.0	49	57.22	67.82	64.16
100	500	230	9.0	50	58.38	64.16	

(ホ) フレノールの影響

フ レ ヴ ッ カ フ ェ ヴ 製造の際オルトクロールフェノールの加水分解に使用する苛性ソーダの量は獨逸特許 84828 號及 269544 號の兩法に於ては各原料たるクロールフェノール 1 モルに對し約 4 モルに相當せり。唯前者は其 50% 溶液として使用し高温にて反應せしめ又後者は約 20% 溶液として使用し加熱溫度も前者の夫に比して低度なり。故に今若し他の條件を一定し置きて單に使用フ レノールの量のみを變更したる際其處に生ずる變化の有無を知らんと欲しクロールフェノールに對しフ レノールの量を各 20% 溶液に於て約 3-5 モルの間を試みたるに使用せるクロールフェノールに對するフ レノールカフエルの收得率はフ レノール量の増すに従て増加し其 5 モル使用の場合に於て收得率は最高を示せり。然るにクロールフェノールの消費量に對する收得率は却てフ レノール約 4 モル使用の場合優秀なり。之各特許製法に於て多く 4 モルのフ レノールを使用し居るの所以ならんか。

實 驗 之 部

本實驗に於ては使用クロールフェノールの量 100g に對し 20% 苛性ソーダ溶液の量を先づ 500g (クロールフェノールに對し約 3.2 モルに相當す) とし觸媒として硫酸銅 3g を水 14ccm に溶解せるものを加へ 185-195° に 12 時間加熱し冷却後鹽酸を以て酸性となしエーテルにて 5 回振盪し可溶分を抽出しエーテル溶液を無水芒硝を以て乾燥後水浴上に蒸餾してエーテル分を去り其殘渣を減壓蒸餾に附す。而して減壓 20mm にて 120° 以下の溫度に於て水分及不變クロールフェノールは全部餾出し終る。然る

後コルベソ殘渣をベンツキール 400ccm を以て 3 回浸出し至ベンツキール溶液を合し無水芒硝を以て乾燥しベンツキールを蒸餾濃縮し結晶を捕集して乾燥す。收得量 50g 收得率 58.17% なり。

次で他の條件を一定しアルカリの量を 600g (約 3.8 モル), 700g (約 4.5 モル), 800g (約 5.1 モル) として試みたり。

實驗成績中 4 例を示せば則ち次表の如し。

クロール フェノール	苛性ソーダ溶液 20%	同 收 アル フェ ノール	アル フェ ノール 收 得 量	使用クロール フェノールに對 する收得率	消費量に對する 收得率
1 100g	500g (約 3.2 モル)	25.7g	50g	58.38%	78.57%
2 100	600 (3.8)	25.5	53	61.89	83.07
3 100	700 (4.5)	9.5	55	64.22	70.98
4 100	800 (5.1)	5.0	58	67.72	71.29

以上諸項の實驗にて經驗したる所により之を見れば常壓反應は安易なるが如くにして其實は可成り煩雜なる操作を要し而して其成績は加壓器使用の場合の夫に匹敵する事能はざるもの如し。而して又加壓器使用の場合に於ては觸媒 (硫酸銅) を用ひ約 20% のナトロソ溶液を成可く多量に使用して加壓器中にて 150° 前後に約 10 時間加熱する事最も得策なるが如し。

引 用 文 獻

- 1) Faust, B. 6, 1022, (1873); Peterson: B. 6, 1399, (1893).
- 2) *Frdr. Bayer & Co.*: D. R. P. 249939, Frl. 10, 1330.
- 3) *C. F. Boehringer & Söhne*: D. R. P. 269544, Frl. 11, 190.
- 4) *E. Merck*: D. R. P. 84828, Frl. 4, 114
- Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie, Vol. 3, 78.
- 5) *Kurt H. Meyer*: Houben-Weyl, Die Methoden der Organischen Chemie, II, 905.

眞菴エキス(根)に關する藥局方的研究

技 手 青 山 新 次 郎
囑 託 永 江 貞 貞
囑 託 醒 酬 豐 太 郎

現行日本藥局方眞菴エキス規定中2-3の改良すべき點ある事は當業者の改正建議

案¹⁾松南氏の報告²⁾藥局方試驗擔當者の經驗等によりて已に認められたる所なるが著者等は是等の點に關して藥局方的見地より明確なる斷案を得んと欲し研究中偶々河内

氏は眞菴エキス中アムカロイドの定量法に關し報告せられたり³⁾。

氏の研究によればアムモ＝ア水の量は現行規定にては不足にして4倍量即4ccmを適當とし振盪時間は倍量即30分を以て適當なりとし又振盪後のエーテル溶液はアムモ＝ア及揮發性鹽基性物質を含有するを以てエーテル溜去後尚8回エーテル5ccmにて反覆蒸餾するを要すとせり。而最後に浸出に用ふる溶劑に關し試驗しクロ、アムモは常にエーテルよりも高き價を示すによりクロ、アムモを用ふるこそ正當なる方法なりとせり。

元來著者等の研究せんとする所も亦眞菴エキスの定量法を基本とするが故に先に報告し置きたる眞菴エキスと殆同成分を有するペラドンナエキス(葉)中アムカロイド定量法⁴⁾の結果を參考として試驗したるがアムモ＝ア水の量、振盪時間、エーテル液の蒸餾方法は凡て氏の方法は愛當なる事を認めたるか故に本研究に於ては凡て此方法を標準として用ひたり⁵⁾。

然るに溶劑としてクロ、アムモを用ふべきか又はエーテルを用ふべきかにつきては文獻の據るべき所なくしかも豫試驗の結果によりて其間に著しき定量差ある事を見出したるを以て定量試驗法中最も重要な問題なるべきを思ひ更に進んで成分の分布

1) 大正13年12月第四次改正日本藥局方改訂第四回請願書；大正12年3月30日發行東京製藥同業組合報72號9頁第二回大阪組合改正案。 2) 藥學雜誌大正14年10月號958。 3) 藥學雜誌540, 152；本報。 4) 青山、醒酬、藥學雜誌昭和2年9月號746；本報報。 5) 揮發性鹽基性物質に就ては定量上に影響少なき事を後に報告せり。

状態・定量試験・猫の腫孔散大作用等の試験を行ひこれを決定せんとしたり。
その結果溶剤としてはエーテルが適當なる事を知りたるを以て更にエーテル使用量の節約、蒸餾方法の簡易化につきて試験し正確にして簡易且經濟的な方法を設定し得たり。

次にエキスの製法及其アルカロイド含量に就て試験し溶剤としては70% (容量) アルコール又は稀酒精、含量は1.0%とするを適當なりと認めたり。
更に莖若エキスの定量試験の結果によりて莖若根中アルカロイドの定量法に於ても改良すべき點あるべき等なれども殆研究せられたるものなし。故にこれ等の點に就きても研究し是亦正確にして簡易なる新定量法を設定し得たり。
以上は本研究の概要なるが以下項を分ち少しく詳細に報告すべし。

I. 莖若エキス中アルカロイドの定量法

莖若エキスの定量法に關して從來異論ある事前述の如し。著者等も亦これ等の點に關しベラフソナエキス定量法と關聯して研究したり。

先づ第一に標示藥としてマチーアローの優れたることは已に周知の事にして著者等も亦是を認めたり。これをベラフソナ葉に見るに4方法全部又エキスにては4方法中3方法迄がマチーアローを採用せる事によりてもこれを證明することを得べし。
然るにマチーアローによる定量は $1/10$ -定規液にて行ふを可とする¹⁾により現行日本藥局方規定の $1/10$ -刻度のピューレットを用ふる時は正確度は0.1ccmにして従つて $1/10$ -HC 10.1ccmに相當するエオスチアミノの量は0.00289gとなり日本藥局方の定量法による檢體の秤取量(3g)にては $0.00289 \times 100/2 = 0.1446\%$ の誤差を生ず。然るにエ

キス及根中のアルカロイド含量は各1.5%; 0.35%と規定せられ居るを以て假りに含量1.5%のエキスに對して $1/10$ -刻度のピューレットを用ひて定量したりとするに其1滴(即0.05ccm)と雖も定量結果に對し約5%の誤差を與ふるものにして従つて正確なる數を得る能はず。然るに獨逸藥局方6版にては $1/100$ -刻度のピューレット(精密ピューレット)を用ふべき事を規定し又 Itallie 及 Eder 兩氏も $1/20$ -刻度のものを採用せり²⁾。即 $1/100$ -刻度のものをを用ふる時は其最少限度0.02ccmはエオスチアミノ0.02892%に

¹⁾ J. Gadamer u. E. Neuhoft. Arch. d. Pharm. 1926. Heft 7/8 521. ²⁾ 青山、麗蘭、前出。

相當し比較のよき正確度を與へ得べく又實驗によりても之を證明し得たるが故にマチ
 ーレポートを用ふる方法に於ては精密ビュレットを使用したり。

エーテル溶液の蒸餾方法としてはエーテル溜去後尚 3 回エーテル 5ccm を加へて反
 覆蒸餾する方法(エーテル三回法)は比較的正確なることは河内氏の證明せる所¹⁾にし
 て又著者等もこれを認めたり。然るに此方法は多數の定量を行はんとする場合に於て
 は少しく冗慢の嫌なきに非ず。

次に河内氏はロートエキス中に發揮性のアルカロイド様物質の存在すべきことを報
 告せられたるが已に Willstätter²⁾ は Hyoscyamus Muticus より ラトマチルアミノ
 プタベン $N(CH_3)-(CH_2)_4-N(CH_3)_2$ なる水蒸氣にて揮發する物質を證明し且無毒成分
 なることを報告せられたり。かくの如きものの存在は定量上に重要な影響を與ふべ
 きによりロートエキス中揮發性の鹽基性物質の有無につきて研究せり。

其結果による時はエーテル液蒸溜に際しアモニアの外に揮發し來る鹽基性物質は
 主としてヂマチルアミンなり。しかもこのものはエーテル液蒸溜の際 % 量迄にて全部
 を溜出するにより定量試験には何等の影響を及さず。而それ以後のエーテル溜液は少
 しもアルカリ性を呈せず且又殆どアルカロイドの存在を示さず従分含有するとしても極
 めて微量にして殆ど顧慮するに足らざるものなりと認めらる。しかも尚ラトマチルア
 ミノプタベン³⁾の如く水蒸氣にて溜出し得べきアルカロイドの有無に就き試験したるに
 極めて少量の金鹽(融點 106-112°)を得たり、このものは分析の結果アトロパミンに
 該當することを知りたるにより更に E. Schmidt²⁾ によりアトロパミンより製造した
 るアトロパミンの金鹽と混融するに溫度下降せず明かにこのものはアトロパミンなる
 ことを確證し得たり。

然るに元來アトロパミンはアトロピンを酸又はアルカリと加熱することにより生
 成することは知られたる所なるが水蒸氣によりて溜出することは未だ知られず。故に
 合成したるアトロパミンを水蒸氣蒸溜したるにより溜出することを知りたり。

尚又アトロパミンの反應なきアトロピンを水蒸氣蒸溜したるに其溜出液はアルカロ
 イドの反應を示し且其金鹽は混融によりアトロパミンなることを確め従つてアトロ

1) 前出。 2) R. Willstätter u. W. Heubner, B. 1907, 3869. 3) Arch. d. Pharm. 1894, 430.

ビンは水蒸気蒸溜の如き温度及操作によりても容易にプロパミソとなりてを知りたり。

従つてロートエキス中プロパミソの眞の含量は極めて少量なりと考へらるゝによりロートエキス中アルカロイドの定量に際し加熱方法宜しきを得れば殆ど顧慮する要なしと信ず。

要するにエーテル蒸溜の際注意すべき事はアムモニアの残存如何にあり。アムモニア水 4ccm 水 5ccm エーテル 90ccm のみの混液を振盪静置したるものの 60ccm を蒸溜するに殆ど最後の溜液に迄アムモニアを随伴し來るもトラガント末を加へよく振盪静置したるものは約 $\frac{1}{2}$ 量迄にて全部のアムモニアを溜出することを認めたり。

此故に蒸溜方法としてエーテル三回法と獨局 6 版の如くトラガント末を用ひて振盪静置し其一定量を 60° にて蒸溜し充分にエーテルを去り直に定量する方法(トラガント法)と比較したるにトラガント法の簡便にして且殆ど同様の結果を與ふることを認めたり。而更にトラガント末にて處理後更に 1 回 5ccm のエーテルを加へて蒸溜する方法とトラガント法とを比較したるに殆ど變化なき事を認めたり。

即アムモニアはトラガント法にて充分に除去せられ得べき事を示す。

而又前述の如くプロピソは容易に加熱によりてプロパミソとなりプロパミソは水蒸気によりて溜出するが故にエーテルの蒸溜温度の徒らに高き事は望しからず 60° と規定するを可とす。

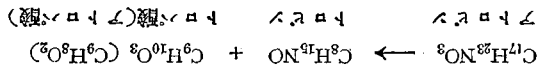
次に従來アルカロイドの溶劑として一般に用ひらるゝものはエーテル、クロロホルム、ベンゾール、石油エーテル等なるが後 2 者は沸點の高き事純品の得難き事等の缺點よりして普通には用ひられず各國局方共主としてエーテル又はクロロホルムを使用せり。而此中何れを用ふべきか又は兩者の混液を用ふべきかは甚重大なる問題にしてこれをベラドンナエキスに就きて見るに 2 方法はエーテル、1 方法はクロロホルム他の 1 方法は混液を用ひベラドンナ葉にては 3 方法エーテル 1 方法は混液を使用せり。

かくの如く溶劑に關しては各局方共に一致したる所なし。然るにロートエキス中のアルカロイド含量は溶劑によりて不同にしてクロロホルムを溶劑とする方エーテル

のそれよりも高き價を示す²⁾が故に其何れが正しき價を示すものなるかを決定せんとした。

嗣つて薬局方本来の目的を考ふるに治病上に應用せんことにあり。従つて其有效成分のみを定量せんことは最も望ましき事なり。是をアコニチン根に就きて見るに其陳舊及種類によりては總アルカロイドの含量と藥效と一致せざることありこれ主要成分のアコニチンの分解し易く其分解産物のエーテルに難溶性なるがためにしてこれを一律に總アルカロイド量(國際規約0.5%)を以て統一せんことは甚危険の事³⁾にして従つて米國局方10版にては化學的分析法を放棄し生物學的定量法を規定せり。麥角に就きてもかくの如き實例を見る。即獨局6版にてはエーテル可溶性アルカロイドを定量せるにも拘はらず米局にては生物學的定量法を採用せり。

黄蓍エキスに於ても殆同様の事を云ひ得るものにしてエキス又は根中に含有せらるるアルカロイドは主としてヒオスチアミン、アトロピン、スコポラミン、ノルヒオスチアミン、ノルアルトロピン、トロピネ等にして此中有有效成分として目するものは主としてヒオスチアミン、アトロピン、スコポラミンの3者にしてノルヒオスチアミン、ノルアトロピンも亦多少の作用あり。然るにトロピンに到りては殆腫孔散大作用なくしかもこれはヒオスチアミン、アトロピンの分解産物にして黄蓍エキスを放置する時は主として



に従ひて漸次主要成分を分解するものにしてしかも其總アルカロイド量は常に不變なる。而このものは非常に水に溶解し易きが故に水溶液よりこれをエーテルにて抽出することとは困難にして大部分は水溶液中に溶存しクロロフォルムによりて初めて抽出せらる。

ヒオスチアミン、アトロピン、スコポラミン、ノルアトロピン、ノルヒオスチアミン等のエーテルに移行し又1部分のノルヒオスチアミンは其母液よりクロ、フォルム中に移行する事は柳澤氏の報告³⁾に於て明かなり。又これを著者等の實驗に見るにエー

1) 河内、前出。2) 日本藥報昭和2年12月號21頁、アコニチン根中のアルカロイド規定の定義に就きて。3) 藥學雜誌503, 445; 427。

ルに來る部分に核酸鹽としてノルビオスチアミン及ノルプロビソの混合物と認むべきものを證明しクロ、フタルムに移行する部分には幸ふじて少量のノルビオスチアミソと認むべきものと大量のトロビソとを證明し得たり。故にエーテルに溶解し來るものは主としてヒオスチアミソ、トロビソ、スコボラミソ、ノルプロビソの全部及ノルビオスチアミソの1部に於てクロ、フタルムに來るものは少量のノルビオスチアミソと大量のトロビソなり。

得べし。

この事實によりて見る時はロートエキス中の有効成分は殆どエーテルに移行し只ノルビオスチアミソの1部分のみクロ、フタルム中に移行す而ノルビオスチアミソの量は極めて微量なるが故にエーテル可溶分を定量する時は大略其藥效作用を表示することを得べくクロ、フタルムを用ふる時は無効成分なるトロビソをも包含せしめたる價を

更にエーテル及クロ、フタルムにて各別に定量し其結果を比較するにクロ、フタルムによる成績はエーテルによる成績よりも常に多く其差は自製品7種に於て0.1788—0.2962%にして比較的近接したる數を示す。然るに市販品5種に就て見るに其差0.1787—0.4901%の廣き間に動搖ししかも陳舊品なる2種の市販品が共に各0.4508, 0.4901%の如き大なる定量差を示すはトロビソ類の多量に含有せらるゝ事を示すものにしてトロビソ類生成の原因が根の種類、製造方法、貯藏時間の経過等にあるならんも兎に角主として無効成分を示すものなることは疑なし。

故にクロ、フタルムを以て定量する時は常にトロビソ類を包含したる價を得從つてトロビソ類の多きエキス例之陳舊エキス等も却つて優秀なるエキスなるかの如き過誤を起さしむる結果となり有効成分の定量法として不適當と謂はざるべからず。

得べし。

尚又エーテルの使用量に於てエキス3gに對してエーテル90ccm又は30ccmを用ひたるものの定量成績に就て見るに先きに述べたる定量差の少き製品にありては殆ど同様の成績を與ふるも定量差の大なるものにはエーテル30ccm法即使用量少なきものの方低き價を示す。これ又正當なる價を示すものと考へ得らるゝものにして即

トロピソ類はエーテルには難溶性なりと雖も他の物質と混合狀態に於ては其幾分は夾雜抽出し得らるべければなり。

更に又この事實を動物試験によりて確めんとし猫につき自製品及市販品の腫孔散大作用を試験したるに猫に於ては常にエーテル可溶分はクロ、フキム可溶分に比して何れの製品に於ても數等優れたる散大作用を示し且常に殆一定せる效力を示すにも拘らずクロ、フキム可溶部分は製品によりて幾分散大作用を異にす。これ即製品の種類及新舊によりてトロピソとノルエオスチアミソとの比の異なるによる事を示ものにして陳舊エキス(市販第三號)のクロ、フキム溶分の最も散大作用少きはこの事實を證明するものなり。

これ等の事實によりて考ふるにロートエキス中の有效アルカロイドは殆どエーテルに移行するが故に溶劑としてはエーテルを用ふるを可とす。従つて荳蔻エキス中アルカロイド含量なる藥局方の意義はエーテル可溶性アルカロイドの含量とするを至當とすべし。

故に次に示す定量法は定量の正確、時間の經濟、價格の低廉等の上よりして著者等の推奨せんとするものなり。

【定量法】 本品(ロートエキス) 3g を微溫を與へて 5ccm の水に溶解し冷後エーテル 30ccm を加へよく振盪し次にフキム水 4ccm を和し 30 分時間屢強く振盪しつゝ放置し後トラガント末 1.5g を加へて更に振盪しエーテル層の澄明となるに至り靜置しエーテル液を精製綿を用ひて速に濾過し其濾液 20ccm を 60° にて蒸餾して充分にエーテルを去り殘渣に 1ccm の純アルコホルを加へて溶解せしめ水 5ccm, $\frac{1}{10}$ -HCl 5ccm を加へて振盪し後メチルロート 2 滴を和し精密ビューレットにて $\frac{1}{10}$ -KOH を滴加し液色變化するに至るには $\frac{1}{10}$ -KOH を費すこと 4.30-4.31ccm ($\frac{1}{10}$ -HCl にては 0.69-0.70ccm) なるべし (即 0.9978-1.0122% 平均 1.01%, 後文エキスの製造法の條項参照)。

II 荳蔻エキスの製造

現行日本藥局方の荳蔻エキスの製造規定にては稀酒精及水同量の混液にて浸出し浸液を 85° 以下の溫度にて蒸發して得たるエキス中のアルカロイド含量を 1.5% (1.498-

1.502%)と規定せり。

然るに實際問題として上掲の如き方法にては規定含量のエキスを得ること甚困難にして¹⁾溶剤の濃度、アルカロイドの含量は幾何を以て適當とするかを知らんと欲し本研究を起したり。

即産地の異なる莖若根數種を試料とし蒸發溫度、溶剤の濃度及量、浸出時間、浸出時の溫度等に涉り主としてアルカロイド含量を比較試験したり。

蒸發溫度に於て低溫(40°)にて減壓蒸溜したるものと常壓に於て水浴上に蒸發したるものとを比較するに低溫によれるものアルカロイド含量少しく上位にあり。先きにエキス中アルカロイド定量の項にて經驗せる如くアトロピンが加熱によりても容易にアトロバミソとなることによりても説明せられ得べく實驗的にも低溫蒸發は品質上好結果を得ることを認めたるが故に本製造試験には凡て40°にて減壓濃縮したり。

實驗の結果は根によりて一定せざれども概して浸出時間、溶剤の量によりて殆其アルカロイド含量に著しき變化なきも浸出時の溫度の高低及溶剤の濃度は大なる影響あり。

濃度に於て見るに酒精を用ふるも70容量%アルコホルを用ふるも得たるエキス中のアルカロイド量は必ずしも根中のアルカロイド含量と並行せず根中の他の夾雜分の性質に關する所大なるが如し、其著しき例を求むるに根中のアルカロイド0.8%以下なる第三號根の酒精エキスはアルカロイドの含量2.426%にして0.35%の根の酒精エキスは1.37%なり。而又酒精を以て浸出したるものは概して最高のアルカロイド量を示し且70%アルコホル製エキスのそれとの差は第三又は第五號根の如く著しきものあり。然るに第二及第六號根特に第六號根の如く殆變化なきものあり。産地又は根の新舊・採取時期等によりて酒精可溶分に變化あるものなるべくしかも大體に於て0.3%以上のアルカロイド含量ある根を用ふるときは70%アルコホルにて已に1%のものを製出し得べし。而稀酒精と水との如く最も弱き濃度のものを以て行ふ時は約0.8%のものを得べく1%以上のものを得られざりき。

次に溫度に就て見るに稀酒精と水との如き稀薄なるものにてはアルカロイド含量に

殆變化なきも酒精にては大なる差あり。故に 70% アルコホルにては相當量の變化あるものと考へらる。

以上の事實によりて見るに溶劑としては國際規約の 70% アルコホルを用ふるか又は稀酒精を用ひアルカロイド含量は 1.0% と規定するを可なりと信ずるが故に局方中製法規定を次の如く改正するを以て適當なりと思考す。

【製法規定】 莨菪エキスは莨菪根粗末 1 分を取り 70 容量% アルコホル(又は稀酒精) 4 分を注ぎ 3 日間冷浸し壓漉し其殘滓に稀酒精 2 分を注ぎ 2 日間冷浸し壓漉し漉液を合し 2 日間靜置し濾過し 50° 以下にて減壓濃縮し更に約倍量の水を加へて混攪靜置し濾過したる後²⁾更に蒸發して稠厚エキスとなし製すべし。

III 莨菪根中アルカロイド定量法

前掲莨菪エキス中アルカロイド定量に於て種々改良すべき點を認めたるが故に根中アルカロイド定量に關しても然るべきを思ひ此研究を行ひたり。

現行日本局方の定量法は乾燥細末を檢體としアモニア及エーテルを以て抽出し得たる清澄のエーテル溶液よりエーテルを溜去し直にヘプトキシレンを用ひて 1/100-HCl にて定量せり。

然るにヘプトキシレンの不適當なることは已にエキスの條項に於て述べたり而エーテルの溶劑として適當なることは是亦エキスの研究結果に従ふべきなり。

故に本研究に於ては上の 2 條件を除外して研究せり。

エーテルの蒸溜方法に於ても現行日本藥局方及獨逸藥局方第 6 版の方法の適當ならざることはエキスの場合と同様なるべきことは當然にして已に Eder 及 Itallie 兩氏はエーテルに於てエーテル蒸溜後の殘渣を尚 1—2 回エーテルにて反覆蒸溜せり²⁾。

然るに莨菪根中アルカロイドの含量は獨局 6 版によりて行ふ時は過大の價を得る事を知りたるが故にエーテル溶液を轉溶法によりて定量し近似數を與ふるものとせり²⁾。

然るに轉溶法は繁雜にして時間を浪費し局方試験の如き多數を取扱ふ場合には甚不適當なり而ペラペンタ葉の如く葉綠素を多量に含むものは必ず轉溶法を必要とすれども莨菪根の如く殆葉綠素を含まざるものはより簡單なる方法を採用し得べき望あり。

¹⁾ 此操作を施さるときは根によりてエキスをアルカロイド定量時トラガント末を加ふるも清澄のエーテル液を得られざる事あり故に此操作は嚴守するを要す ²⁾ 青山、醍醐、前出

故に方法につきて2—3の比較試験の結果アムモニアを加へて振盪したるエーテル溶液を水と振盪して清澄となし更にトラガント末を加へて振盪静置し其エーテル液の一定量につきて定量する方法は操作簡單にして比較的近似數を與ふる事を認めたり。

次に黃芩根を新定量法によりて定量し置きこれにプロピンの一定量を加へ新方法によりて定量し本方法の正確なることを認めたり。

更に參考として本所柏壁圃場栽培の黃芩根3種(老根、稚根、鬚根、凡て昭和2年8月採取)に就きて新定量法によりて定量したる成績を附記せり。其結果によるとは老根、稚根共に殆同様の含量を示すも鬚根のみは異常に多き含量を示す。此結果は甚興味ある事にして既に松南千壽及木村尙夫兩氏¹⁾も之を認めたり。

次にアムモニア水の量を2—20ccmの間に變更して試験し現行日本藥局方の倍量即10ccmを以て最も適當なることを知りたり。

振盪時間に就きても同様に15分—1時間の間に於て試験し45分を以て適當なりとせるが故に手振りの場合には1時間位とするを可とす。

次に檢體の粉末度に就ては現行局方は細末と規定せるも細末の檢體製作は可成り不快の仕事にしてもし粗末にても行ひ得るものならば時間と勞力の短縮上非常に有利なりと考へ比較試験したるに殆同様の成績を與ふる事を知りたり。而又從來は乾燥品に就きて定量したるが實際使用するには氣乾品を用ふるものにして又ベラドンナ葉に於ける各國局方の採取方法に鑑みても氣乾品を用ふるを至當且輕便なりとせり。

故に黃芩根中アムモニアの定量法は次の如き方法を推奨するものなり。

【定量法】黃芩根粗末12gにエーテル120ccmを加へ10分時間振盪し次にアムモニア水10ccmを和し屢強く振盪しつゝ1時間放置し精製綿を用ひて速にエーテル中に濾入し棉花上の根末は壓して充分にエーテルを取り全エーテル溶液に水5ccmを加へてよく振盪しエーテル液の澄明となるに至りトラガント末1.5gを加へて強く振盪静置し澄明のエーテル液を精製綿を用ひ速に濾過し其濾液60ccmを60°にて蒸溜して充分にエーテルを去り殘渣に純アムモニア水1ccmを加へて溶解し更に $1/10$ -HCl 5ccm水5ccmを加へミチナルロート液2滴を加へたる後 $1/10$ -KOHにて精密ピエーレツトにて還測す。

實 驗 的 研 究

I 實 驗 的 研 究 中 の ア ル カ ロ イ ド 定 量 法

試驗に供したる實験エキスは自製品一、二、三、五、六、七號市販品一、二、三、四、五、六號の12種にして其中市販品三及六號は陳舊品にして三號は大正12年製(私封)六號は日局第3版適合品(官封)にして大正6年の試驗濟のものなり。

先づ標示藥としてヘマトキシリン、ヨードエオジンの適當ならざる事は知られたることなるを以て標示藥としては凡てマサチーロートを用ひたり。
エキスは特に試験管を以て製したる小秤量管中に秤取し其儘直にコルベツ中に投入し規定量の水を加へ必要に應じて微温を與へて溶解し冷後操作したり。

[1] ビューレットの正確度

$1/10$ -刻度と $1/50$ -刻度のビューレットの間に其正確度に於て如何程の差異あるやを知らんと欲して實験根に於て試料根末12gを取り日局の方法によりてエーテル液を製しこれよりエーテルを溜去し殘渣に純アルコホル1ccmを加へ水5ccm $1/10$ -HCl 5ccmを和したる後マサチーロートを加へ $1/10$ -KOHにて還測したり。

$1/10$ -刻度ビューレット		$1/50$ -刻度ビューレット	
$1/10$ -KOH	4.2ccm	アルカロイド含量	アルカロイド含量
$1/10$ -HCl	0.8ccm	$1/10$ -KOH	4.17ccm
アルカロイド含量	0.2892%	$1/10$ -HCl	4.14 "
	"		4.21 "
	"		4.17ccm
0.8ccm	"	0.83ccm	0.3109 "
4.2ccm	"	0.2857 "	0.3000%
平均	4.2ccm	0.3000%	

のビューレットにては殆一致したる價を得。然るに $1/50$ -刻度のビューレットにては前後0.07ccm 即約3滴の差異を示す。この差異は%に於て0.0252%にして實験根中のアルカロイド含量が通常0.3%附近なる事を考ふる時は實験根及エキス中のアルカロイド定量化には $1/50$ -刻度のビューレットを用ふるの必要あるべし。

[2] エーテル溶液の蒸餾方法

アルカロイド含有のエーテル溶液よりエーテル溜去後尙3回エーテル 5ccmを以て處理する方法(エーテル三回法)は著者等の經驗によるも比較的正しい數を與ふる方法なり。河内、前出

なるが多數一時に試験する際にはかなり繁雜なるを免れず。故に比較的操作簡便なる獨局6版に規定したるトラガント末を用ふる方法(トラガント法)と比較試験したり。

即エキス3g 水5ccm エーテル90ccm アムモニア水4ccmを用ひてよく振盪し1.5gのトラガント末を加へて更によく振盪静置し清澄なるエーテル液60ccmを60°にて蒸餾し殘渣はメチルロートを用ひて還測せり。

エーテル三回法	1/10-KOH消費量	市販エキス第一號		
		平均	最大	定差
トラガント法	1/10-KOH消費量	3.857 ccm	3.865 "	3.874 "
即兩方法共毎回の定差差最大 0.025 ccm, 0.017 ccm 即1滴内外にして殆同		3.865 "	3.882 "	3.874 "
		3.882 "	3.874 "	3.874 "
		3.865 "	0.025 "	0.017 "
		3.857 ccm		3.874 "

これを分離清澄ならしむる事を得エーテル三回法と同様に用ふるを得べし。

〔3〕 エーテルの使用量

然るに現行局方の如く3gのエキスに對して90ccmのエーテルを用ふる事は少く過大の嫌ありベラブテナエキスのItallie氏法又は獨局6版¹⁾に於けるが如く30ccm前後のエーテルにても充分に行ひ得るに非るかと思へ自製品と市販品につきて次の如き方法によりて得たる結果とエーテル三回法の結果とを比較試験し併せて現行日本局方の結果をも附記するときは次の如し。

〔エーテル30ccm法〕。エキス3g 水5ccm アムモニア水4ccm エーテル30ccmにてよく振盪しこれにトラガント末1.5gを加へて振盪静置し澄明のエーテル液20ccmを綿花にて濾取し60°にてエーテルを溜去し殘渣に1ccmの純アルコールを加へメチルロートを用ひて還測す。

エキスの種類	I エーテル三回法	II エーテル30ccm法	III 日局	(I-II) 法とエーテル30ccm法との差	平均	自製品二號	平均
	1/10-HCl アルカロイド 量	1/10-HCl アルカロイド 量	1/100-HCl アルカロイド 量	0.7166%	0.471 "	0.476 "	0.471 "
	0.6881%	0.476ccm	0.6881%	4.96ccm	0.6809 "	0.466 "	0.6809 "
	0.466 "	0.476 "	0.6881 "	4.86 "	0.466 "	0.476 "	0.471 "
	0.6736 "	0.466 "	0.6736 "	0.7123 "	0.6736 "	0.6881 "	0.471 "
	0.6881 "	0.476ccm	0.6881 "	0.7150 "	0.6809 "	0.466 "	0.6809 "
	0.476ccm	0.471 "	0.6809 "		0.471 "	0.466 "	0.471 "

0.024ccm	平均	自製品三號	0.436 "	0.436 "	0.6305 "	0.412 "	0.412 "	0.5958 "	4.96 "	0.7167 "
	平均	自製品五號	0.547 "	0.547 "	0.7898 "	0.525 "	0.535 "	0.7589 "	6.27 "	0.9067 "
0.022 "	平均	自製品五號	0.557 "	0.557 "	0.8044 "	0.535 "	0.535 "	0.7732 "	6.37 "	0.9211 "
	平均	自製品六號	0.367 "	0.367 "	0.5800 "	0.406 "	0.406 "	0.5872 "	3.39 "	0.4893 "
-0.033 "	平均	自製品六號	0.377 "	0.377 "	0.5443 "	0.406 "	0.406 "	0.5872 "	3.39 "	0.4893 "
	平均	自製品七號	0.478 "	0.478 "	0.6873 "	0.446 "	0.446 "	0.6445 "	4.58 "	0.6620 "
0.029 "	平均	自製品七號	0.478 "	0.478 "	0.6873 "	0.446 "	0.446 "	0.6445 "	4.68 "	0.6764 "
	平均	市販品二號	0.868 "	0.868 "	1.2643 "	0.881 "	0.901 "	1.2724 "	4.61 "	0.6668 "
-0.023 "	平均	市販品二號	0.868 "	0.868 "	1.2643 "	0.881 "	0.901 "	1.2724 "	4.61 "	0.6668 "
	平均	市販品三號	0.914 "	0.914 "	1.3200 "	0.768 "	0.768 "	1.1092 "	9.52 "	1.3759 "
0.143 "	平均	市販品三號	0.924 "	0.924 "	1.3340 "	0.768 "	0.768 "	1.1092 "	9.87 "	1.4260 "
	平均	市販品三號	0.914 "	0.914 "	1.3200 "	0.768 "	0.768 "	1.1092 "	9.52 "	1.3759 "
	平均	市販品四號	0.920 "	0.920 "	1.3294 "	0.888 "	0.888 "	1.2827 "	10.22 "	1.4762 "
0.033 "	平均	市販品四號	0.900 "	0.900 "	1.3005 "	0.868 "	0.868 "	1.2538 "	10.41 "	1.5049 "
	平均	市販品四號	0.910 "	0.910 "	1.3149 "	0.877 "	0.882 "	1.2674 "	10.02 "	1.4476 "
	平均	市販品五號	0.800 "	0.800 "	1.1561 "	0.881 "	0.881 "	1.2724 "	9.72 "	1.4045 "
-0.081 "	平均	市販品五號	0.800 "	0.800 "	1.1561 "	0.881 "	0.881 "	1.2724 "	9.72 "	1.4045 "
	平均	市販品六號	0.476 "	0.476 "	0.6874 "	0.426 "	0.426 "	0.6159 "	4.88 "	0.7052 "
0.052 "	平均	市販品六號	0.476 "	0.476 "	0.6874 "	0.426 "	0.426 "	0.6159 "	4.78 "	0.6908 "

即自製エキスは兩者の價殆一致するにも拘はらず2-3の市販エキスにありてはエ
 ーヲ三回法の方エーヲ30ccm法よりも高位にありこれば主として後に述ぶるが
 如くトロピノ含量の差によるものにして陳舊品なる市販三號の價に著しき差を示す如
 きは明かに此事實を證明するものなり。
 尙トヲガント處理後更に1回5ccmのエーヲにて處理するも殆同様の價を得るこ
 と次の如し。

エキスの種類	エーテル 30ccm 法		後エーテルにて1同處理する方法	
	1/10-HCl アルカロイド含量	アルカロイド含量	1/10-HCl アルカロイド含量	アルカロイド含量

自製品三號	平均	0.412ccm	0.5958%	0.410 "	0.406ccm 0.416 "	0.5872% 0.6013 "	0.5919 "
自製品五號	平均	0.528 "	0.7684 "	0.538 "	0.535 "	0.7732 "	0.7780 "
自製品六號	平均	0.406 "	0.5872 "	0.409 "	0.406 "	0.5872 "	0.5920 "
自製品七號	平均	0.449 "	0.6493 "	0.436 "	0.436 "	0.6802 "	0.6159 "
市販品二號	平均	0.891 "	1.2870 "	0.842 "	0.842 "	1.2167 "	1.2358 "
市販品五號	平均	0.881 "	1.2724 "	0.845 "	0.842 "	1.2167 "	1.2215 "
市販品六號	平均	0.427 "	0.6166 "	0.426 "	0.426 "	0.6159 "	0.6159 "

参考として自製品につきてアルモニア水の量を 1ccm (現行法) 及 4ccm としエーテル 30ccm 法にて定量したる表を掲ぐるに次の如し。

自製エキス種別	アルモニア水 1ccm		アルモニア水 4ccm		1/10-HCl 消 費量の差
	1/10-HCl アルカロイド 含量 %	アルカロイド 含量 %	1/10-HCl アルカロイド 含量 %	アルカロイド 含量 %	

〔4〕揮發性鹽基性物質

第二號根より得たるエキスを 150g を水 160ccm に溶解し 25 % Na_2CO_3 溶液 700ccm を加へて強アルカリ性とし多量のエーテルにてマニエル試薬を用ひて充分に抽出し全エーテル液を芒硝にて脱水後エーテルを 1 % HCl 中に蒸餾す。此際最初のエーテル抽出液は強アルカリ性を示すも漸次アルカリ性を消失し約 $\frac{1}{2}$ 量に到りては殆ど中性となる。

殆どエーテル抽出後強く熱してコルベツ中に赤色試験紙へマトキシリッ、メチーノロ一トにて濕したる濾紙等を懸垂するも變色せず。

鹽酸中の全エーテル液はよく振盪して鹽基性物質を鹽酸中に移行せしめ鹽酸溶液を減壓濃縮し少量の不溶分を除きたる濾液は燐タールアラム酸・ネスレム試薬には著明に反應あるもマイエル試薬、ヨードヨードカリウムには反應なし。

故に更に減壓乾固しアルコホルにて温浸抽出し更に骨炭を加へて脱色後アルコホルを去り殘渣を少量の水に溶解し鹽化白金溶液を加へて濃縮し冷後析出したる結晶をアルコホルにて洗滌し 160° 邊より着色し 200-203° にて分解する鮮橙黃色結晶性の白金鹽粉末を得たり。得量エキス6回分より 0.07g なり。

分析

物質	0.0565
Pt	0.0224
Pt %	39.65%
Gef.	39.08%
Ber.	39.08%

即ち主としてサマチーノルアミンよりなることを知る。

エーテルにて充分に可溶分を去りたる母液よりクロ、フタルムに移行する部分はこれを蒸溜するに溜出液は中性にして殆ど揮發性アミンを含有せざるもの如し。

[5] 水蒸氣によりて溜出する鹽基性物質

自製エキス 150g よりエーテル及クロ、フタルムにて總アルカロイドを抽出しこれを水蒸氣蒸溜したるに溜出液は明かに微弱なれどもアルカリ性を呈し鹽酸々性としたるものはマイエル試薬にて著明の反應あり KMnO_4 を脱色す。この反應の殆ど生成せざるに到りて鹽酸にて中和し減壓にて濃縮し少量の不溶分を濾別し濾液に鹽化金を加へたるに多量の沈澱を析出せり。稀アルコホルにて精製し鮮黃色の針狀結晶 0.08g を得たり融點 106-112° にしてアルコホルの融點と一致す。

分析

物質	0.0190
Au	0.0060
Au %	31.58%
Gef.	32.16%
Ber.	32.16%

市販のエキス 1500g より同様に處理して融點 105-112° の金鹽を得たり。

別に E. Schmidt¹²⁾ に従ひアルコホルを無水醋酸にて取扱ひアルコホルアミンとし其金鹽 104-112° と混融するに溫度下降せず (105-112°)。

尙念のためアトロバミンを水蒸氣蒸溜したるに溜出液はマイエル、ネスレル試薬によりて著明の白色沈澱を生成し明かに溜出することを知りたり。

次にアトロバミンの反應なき(日局参照)日本藥局方の硫酸アトロビンより得たるアトロビンを數回再結晶したる後水蒸氣蒸溜したるに溜出液はネスレル、マイエル兩試薬によりて著明の反應を示し KMnO_4 を吸収す。これより得たる金屬は融點 $103-108^\circ$ にしてアトロバミンの金屬(融點 $104-112^\circ$)と混融するに $104-111^\circ$ にて熔融し同一物質なることを示す。

[6] エーテル及クロ、フォルムに各に溶解し來るアロカロイド

[a] エーテル可溶性アロカロイド

黃荳エキス 150g より Na_2CO_3 を用ひてマイエル試薬によりて反應の生起せざる迄エーテルにて抽出したる部分は大部分のエーテルを去りたる後 HCl 中に移行せしめ更にアムモニア性としてクロ、フォルムにて抽出しマイエル試薬にて反應なきに到りてクロ、フォルムを溜去す。12回分より 10g の粗製アロカロイドを得たり。

この粗製アロカロイド 2g を純アロホルに溶解し移酸にて中和し溫浸して可溶分を去りたるものは $235-237^\circ$ にて分解し得量 0.1g あり。恐らくはノルビオスチアミンとノルプロトロビンの混合物なるべし。¹⁾

尙念のためにフロム水素酸スコボラミン(E. Merck 製)より得たる精製スコボラミンを移酸鹽としたるに純アロホルに易溶性にして且 Syrup 状態をなし容易に結晶せず但し長時間(約3ヶ月)硫酸乾燥器中に貯へたるに融點 $146-148^\circ$ を示す針狀の群晶となることを認めたり。スコボラミンの移酸鹽は從來結晶として得られざりしものなり。この結晶形のものも純アロホルには易溶性なり。

[b] クロ、フォルム可溶性アロカロイド

エーテルにて可溶部分を充分に抽出したる母液は更にクロ、フォルムにてマイエル試薬に反應なき迄抽出しクロ、フォルムを大部分溜去し鹽酸にて抽出す。此際クロ、フォルム層は鹽酸にて抽出後もマイエル試薬に反應あるものを溶存す。

(b₁) クロ、フォルム層に溶存するアロカロイド

クロ、フキム層はクロ、フキムを溜去し残渣を鹽酸にて中和濾過し更に K_2CO_3 にて飽和しクロ、フキムにて充分に抽出し其蒸溜残渣を鹽酸にて中和し不溶分を濾別し濾液に鹽化金を加へ少し温めて放冷し得たる灰色の沈澱を純アルコールにて温浸濾過して更に乾固するに 160° にて分解する褐色の金鹽微量を得たり。このものをトロピンの金鹽(自製 Z-p. 210-213°)と混融するに 115° にて溶融しトロピンのざらなことを示す。従つて恐らくは不純なるノルピオスチアミンの金鹽(Smp. 178°)¹⁾ ならん。得量は20回分即エキス 3kg より幸ふじて1回の混融に耐へたるだけにして極めて微量なり。

(b₂) 鹽酸に移行し來るアルカロイド

鹽酸に移行し來る部分は K_2CO_3 にて飽和し充分にクロ、フキムにて抽出しクロ、フキムを減壓にて去り残渣を鹽酸にて中和し不溶分を去り更に1回同様に反覆操作して得たる遊離アルカロイドを鹽酸溶液とし骨灰を加へて常温に1晝夜放置して濾過精製しこれに鹽化金を充分に加へたり。得たる鮮黄色の金鹽は Z. p. 205-210° にしてトロピンの金鹽(Z. p. 210-213°)と混融するに $208-211^\circ$ を示しスコボラミン(Merk)の金鹽(Z. p. 200-203°)と混融するに $150-157^\circ$ にて溶融し明かにトロピンの金鹽なる事を示す。しかも得量は20回即エキス 3kg より $7.2g$ の多量に達す。

[7] 定量分析に溶劑としてエーテル及クロ、フキムを用ひて行ひたるものの定量差

エキスを3gを常法によりてエーテル又はクロ、フキム 90ccm にて處理し其 60ccm をエーテル三回法にて蒸溜し定量したる結果を各種のエキスを就きて比較するに次の如し。

次表中エーテルを用ひたるものの成績をCとしクロ、フキムを用ひたるものをDとし其差をD-Cにて表はしたり。

エキスの種類		C (エーテル)		D (クロ、フキム)		D-C (定量差)	
自製品一號	平均	1/10-HCl	アルカロイド量	1/10-HCl	アルカロイド量	1/10-HCl	アルカロイド量
		0.567 "	0.596ccm	0.8187 "	0.8617%	0.123ccm	0.1788%
		0.537 "	0.5756 "	0.690 "	0.676ccm		
				0.680 "	0.746 "		
				0.660 "	0.9767%		
				0.9826 "	1.0770 "		
				0.9975 "	0.9837 "		

〔 8 〕 猫の瞳孔散大作用

上の結果によりて見るにDの價はCよりも常に大なり。而新鮮なる根より製造したるエキスの定量差(D-C)は概して少量にして0.123-0.205ccm (0.1788-0.2962%)の間にあり。然るに市販品には六號及三號の如く0.391, 0.312ccm (即 0.4901, 0.4508%)の如き大なる差を示すものあり。しかも此2種のエキスを陳舊なるエキスにしてエーテルにては各1.3214%(三號) 0.6922%(六號)なるにも拘はらずD價は各1.7722%; 1.2622%となり優秀なるエキスの如く誤認せらるべし。同じく市販品にありても五號品の如きは差 0.113ccm (0.1787%)にしてトロピソ類の少なき良質のエキスなることを示す。

自製品二號 ^(a)	平均	0.675 "	0.9747 "	0.865 "	0.870 "	1.2572 "	1.2427 "	1.2499 "	0.190 "	0.2752 "
自製品二號 ^(b)	平均	0.690 "	0.9971 "	0.895 "	0.890 "	1.2933 "	1.3005 "	1.2861 "	0.205 "	0.2962 "
自製品三號	平均	0.486 "	0.6805 "	0.568 "	0.575 "	0.8212 "	0.8304 "	0.8164 "	0.132 "	0.1907 "
自製品五號	平均	0.550 "	0.7947 "	0.700 "	0.710 "	1.0115 "	0.9971 "	1.0260 "	0.145 "	0.2168 "
自製品六號	平均	0.873 "	0.5314 "	0.460 "	0.450 "	0.6470 "	0.6036 "	0.6003 "	0.087 "	0.1156 "
自製品七號	平均	0.478 "	0.6873 "	0.573 "	0.570 "	0.8285 "	0.8092 "	0.8237 "	0.085 "	0.1412 "
市販品二號	平均	0.868 "	1.2580 "	1.09 "	1.06 "	1.5740 "	1.5310 "	1.7680 "	0.222 "	0.3160 "
市販品三號	平均	0.915 "	1.3214 "	1.227 "	1.224 "	1.7722 "	1.764 "	1.7680 "	0.312 "	0.4508 "
市販品四號	平均	0.910 "	1.3149 "	1.100 "	1.120 "	1.5920 "	1.5670 "	1.6180 "	0.190 "	0.2771 "
市販品五號	平均	0.947 "	1.3679 "	1.060 "	1.057 "	1.5466 "	1.5028 "	1.5770 "	0.113 "	0.1787 "
市販品六號	平均	0.479 "	0.6922 "	0.870 "	1.030 "	1.2622 "	1.4884 "	1.6180 "	0.391 "	0.4901 "

エーナム及クロロホルム可溶分を猫の眼につきて其瞳孔散大力を比較したり。

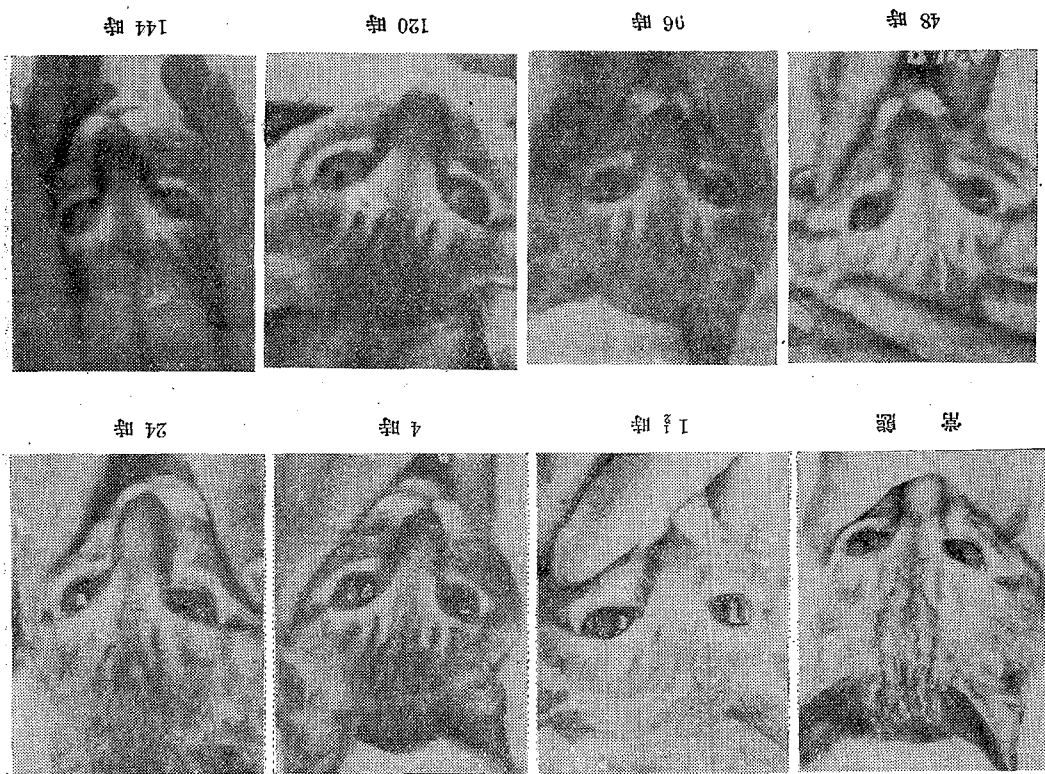
試験に供したる眞若エキスは自製品一、二號市販品一、三、四號の五種にして先づエキスを3gを用ひてアムモニア性にてマイエル試薬を用ひてエーナムに可溶分を充分に抽出したる部分(A)及其母液を同様にクロロホルムにて充分に抽出したる部分(B)を各別に定量し置き後更に數倍量の検體を取り同様に操作して各抽出部分を鹽酸にて精密に中和し少量の水を加へて濾過し洗液を合して計算量の容積とし遊離鹽基(ピオスチアミンとして)0.1%を含有する溶液とし其2滴を健康なる猫の眼に點眼しAとB; Aとプロピレン; Bとスコバラミンの3種の組合せにつきて瞳孔散大作用を觀察すると同時に各一定時に於ける散大狀態を撮影して比較したり。

(1) エーナム可溶部(A)とプロピレンとの比較試験

A液及硫酸プロピレンの0.1%溶液(遊離鹽基として)を用ひたり。

a. 自製品第一號エキス (D-C) 0.1788%

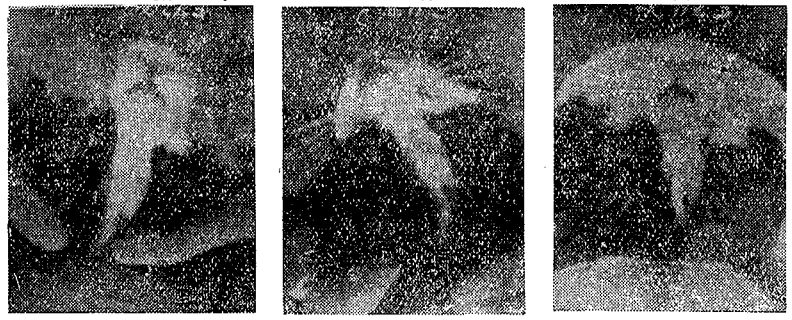
g1. 猫の體重 2650g 右眼 プロピレン 左眼 A.



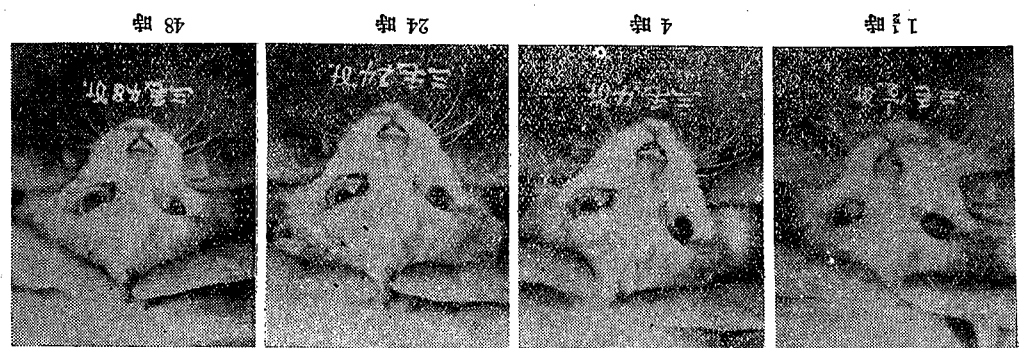
ag 糖 ♀ 體重 3300g 右眼 A 左眼 フロビン



4 時



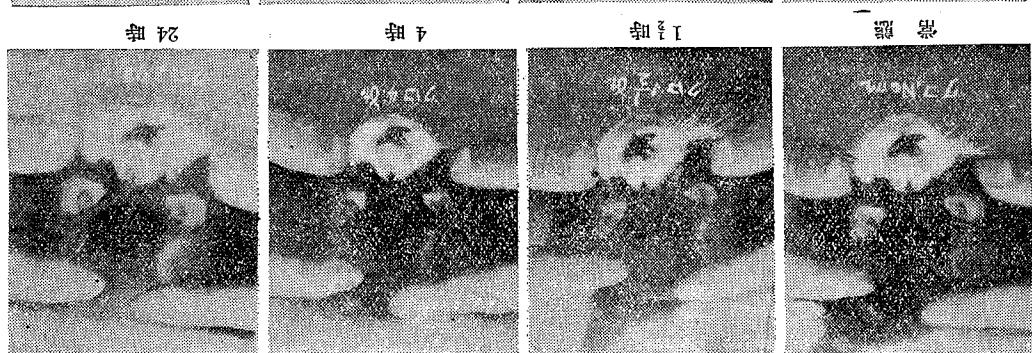
ag 糖 ♀ 體重 2370g 右眼 A 左眼 フロビン



上の3例共に殆同
様にしてA液は點眼
後已に15分にして
反應起り1.5時間
して極大に達するも
フロビンは約4時
間にして極大に達し

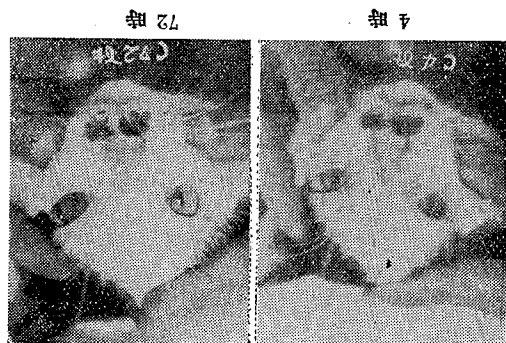
しかもAよりも少しく少なり。共に約24時間稽留せる後漸次に縮腫しA液は約140時間プロペンは約120時間にして作用消失す。

b. 市販第三號エキス (D-C) 0.4508% 猫 体重 270g 右眼 プロペ 左眼 A



これ又自製品と殆同様にA液は殆1.5時間にして極限に達し約24時間後に到りて徐々に作用減退し140時間にして殆作用なきに到る。然るにプロペンは4時間にして極限に達し42時間後に到りて稍強く減退し約120時間にして殆作用消失す而其散大度はA液よりも少しく小なり。

c. 市販品第四號エキス (D-C) 0.2771% 猫 体重 330g 右眼 A 左眼 プロペ

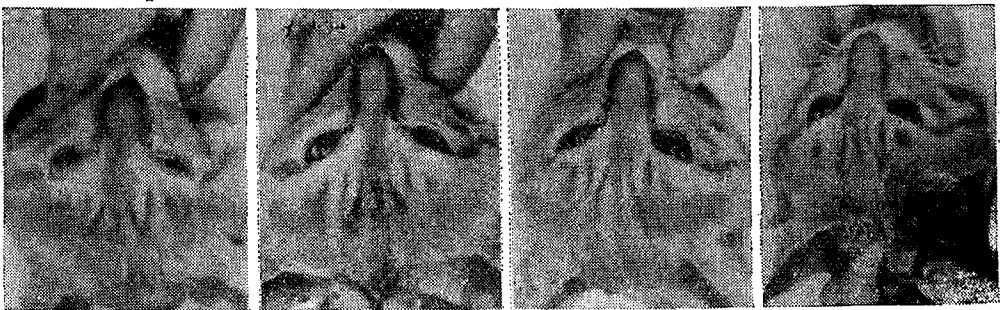


是亦殆同様にして寫眞に就いて見る如く4時間に於ても72時間に於てもプロペンの方少しく下位にあり。以上の實驗によりて見るにエーテルに移行するアルカロイドは常にプロペよりも少しく強き瞳孔散大力を示し又持続時間も永く殆一定せる作用を示す。

(2) A液とB液との比較

a. 自製品第一號エキス (D-C) 0.178%

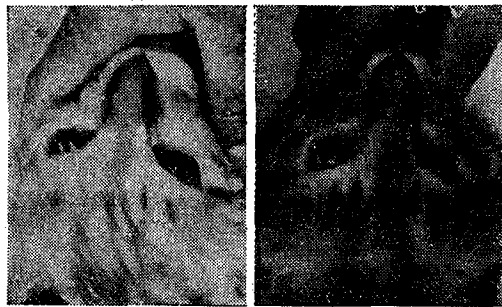
a₁ 猫 ♀ 體重 2650g 右眼 A 左眼 B



常態 1½時 4時 5時



24時 48時 72時



120時

144時

a₂ 猫 ♀ 體重 2100g 右眼 A 左眼 B

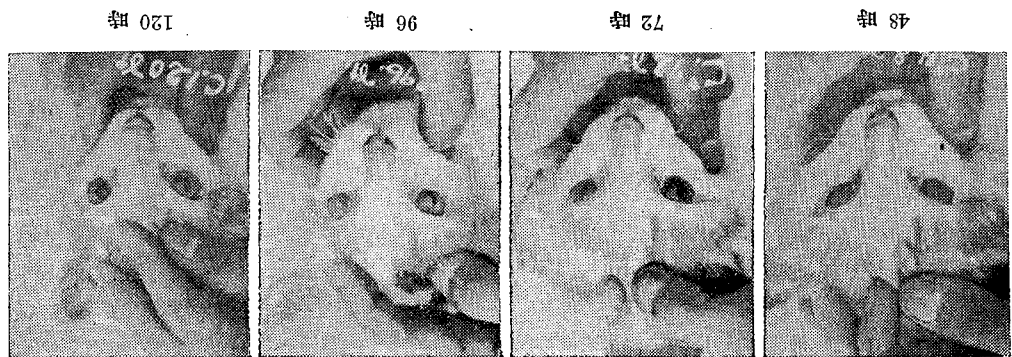


常態

1½時

24時

26時



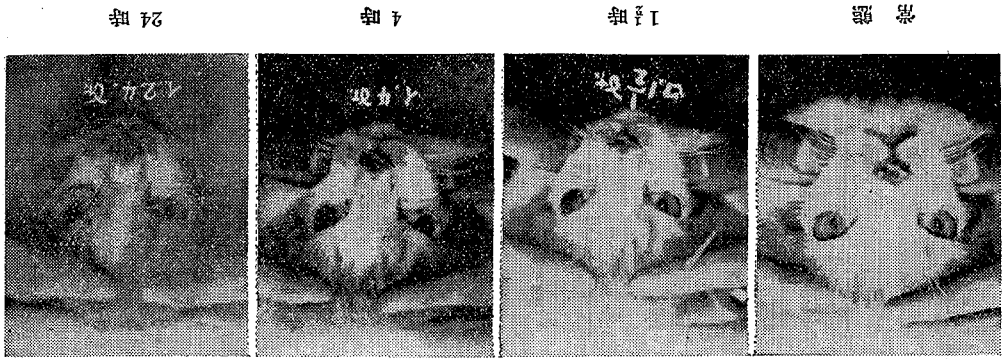
上掲2例に就いて見るにA液點眼後約15分にして作用起り1.5時間にして殆極大に達し約24時間同等の大きさを持續せる後漸次に腫孔を縮少し約140時間に到りて作用消失す。

B液は點眼後約20—30分にして作用起り其極大點は4時間より24時間の間にありしかも其極大點の腫孔の大きさはAの約半量にして且持續時間は甚短かく速に腫孔を縮少し約24—48時間の間に作用を消失す。

b. 自製品第二號エキス (D-C) 0.2962%
 猫 ♀ 體重 230g 右眼 A 左眼 B

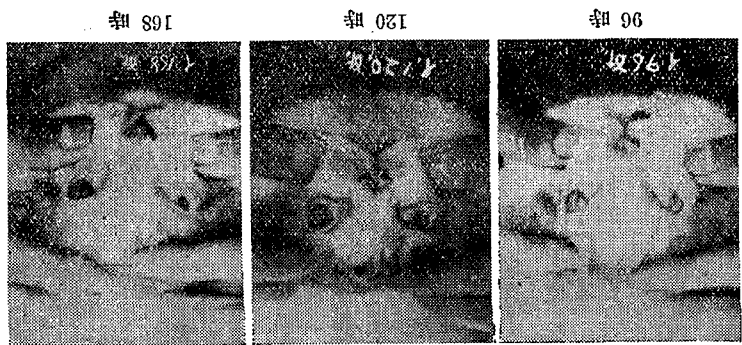
A液の極大點は1.5—24時間の間に持續し約140時間にして消失す。B液は4—24時間に達し約48時間にて作用消失す。其極大點の大きさはAの約 $\frac{1}{10}$ なり。

c. 市販品第三號エキス (D-C) 0.4508%
 猫 ♀ 體重 295g 右眼 B 左眼 A



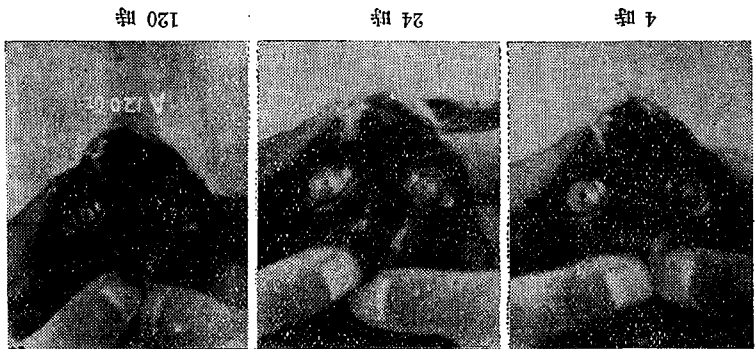
Aは自製品第一號と同様に約15分にして反應起り1.5時間に於て殆ど大に達し24時間後徐々に作用を減退し約140時間に至りて全く舊態に復す。

Bは約4時間に於て極大點に達し直に瞳孔を縮少し始め約30時間に於て作用を消失す。しかも其極大點の大きさはA液のそれの約 $\frac{1}{3}$ 量なり。



d. 市販品第四號エキス (D-C) 0.2771% 右眼 A 左眼 B 猫♀ 體重 2950g

A液は1.5—24時間間に最高點を持つ續し約140時間に於て作用消失す。然るにB液は4時間に於て最高となり24時間後は作用減退し約

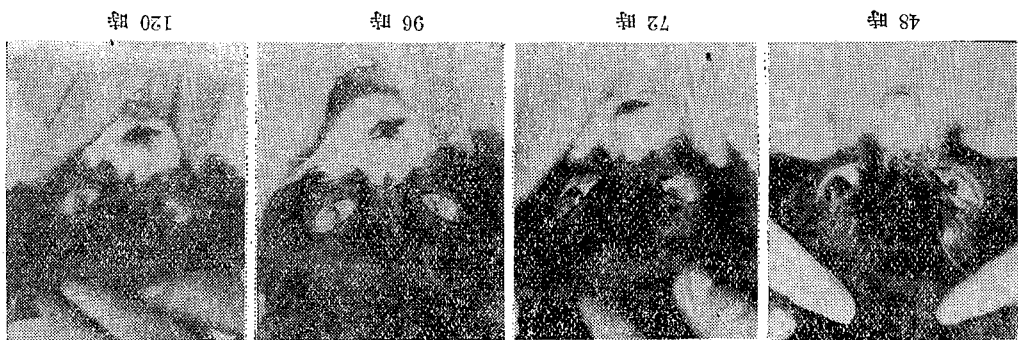
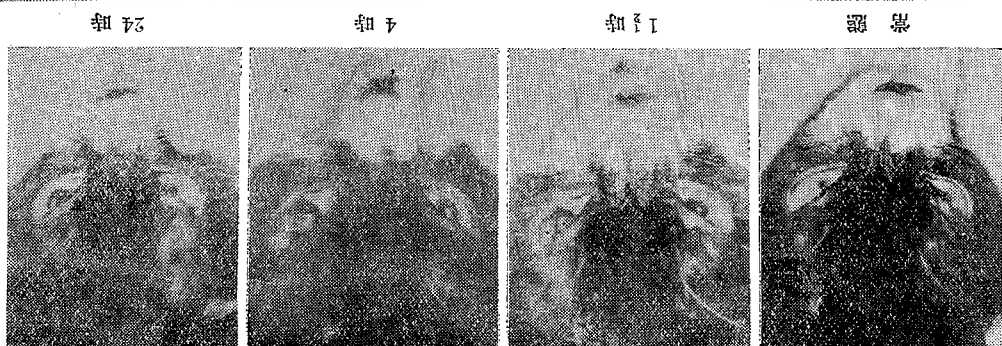


48時間に到りて作用を消失せり。而其極大點の大きさはA液のそれの約 $\frac{1}{3}$ なり。此結果を見るときはクロ、フキム溶解分(D)とエーテル可溶分(C)との價の開きの最も大なる市販第三號エキスのB液の作用は最も低し。然るに前掲實驗の如くA液の作用は殆ど常に一定せるが故にクロ、フキムによりて定量したる總アルカロイドの作用は常に動搖することとなる。

(3) B液とスコボラミンとの比較

B液及プロム水素酸スコボラミン(E. Merck)の0.1%水溶液(鹽基として0.1%を含む液)を用ひたり。

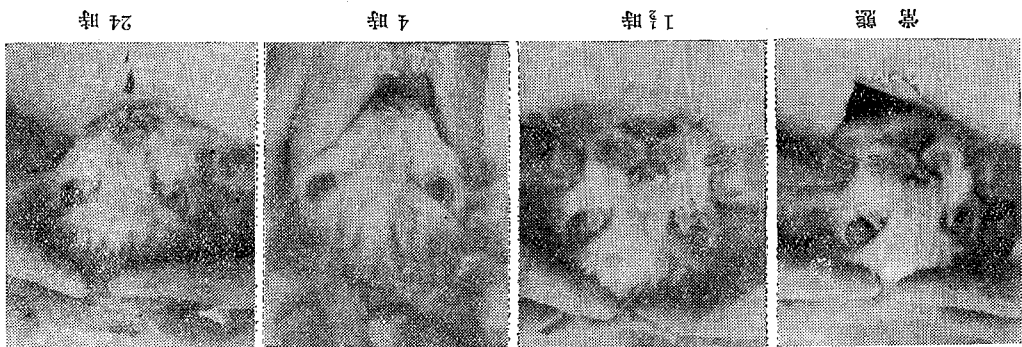
a. 自製品第一號エキス (D-C) 0.1788%
a₁ 猫 體重 2500g 右眼 B. 左眼スコボラミン

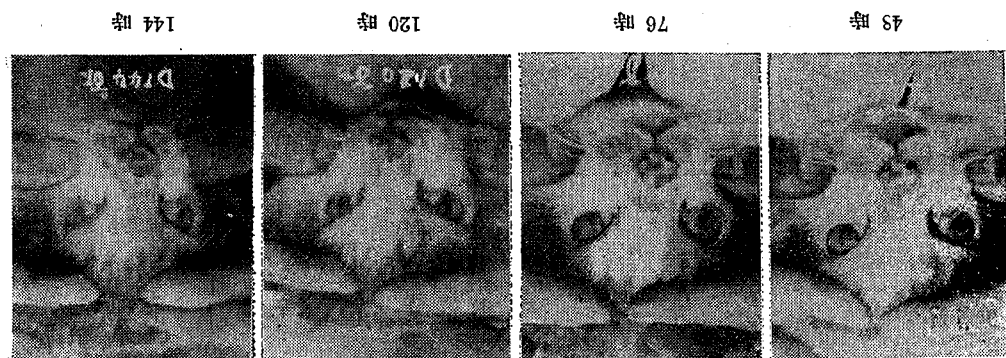


スコボラミンの反應は直に起り4時間に於て殆ど大に達し後徐々に減退し120時間にして殆ど作用消失す。

B液も同様に4時間に於て極大に達するもスコボラミンの約半量にして後速に作用を減退し48時間後には殆ど舊態に戻る。

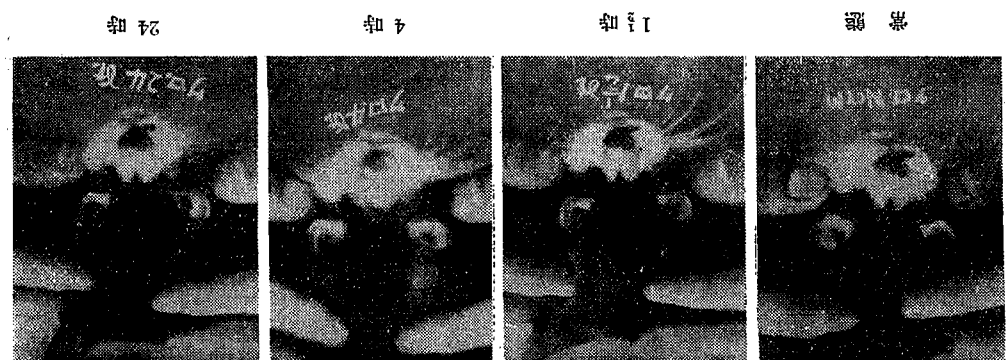
a₂ 猫 體重 3300g 右眼 B. 左眼スコボラミン



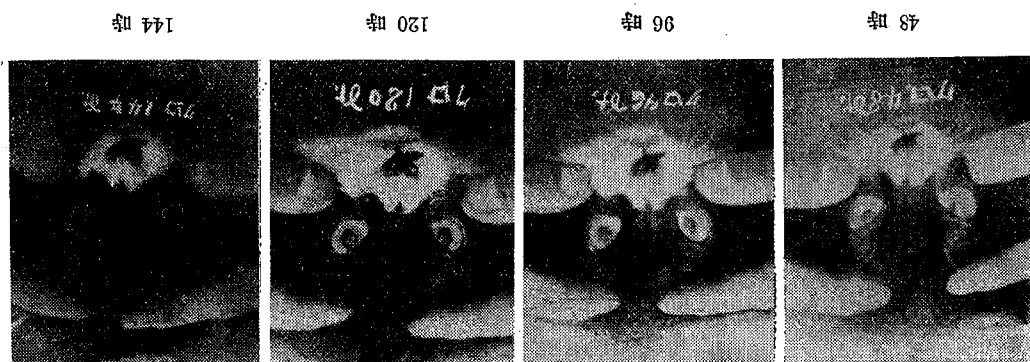


43 時 76 時 120 時 144 時

a₃ 猫 ♀ 體重 2500g 右眼 B. 左眼スコボラミン



常 態 1½ 時 4 時 24 時

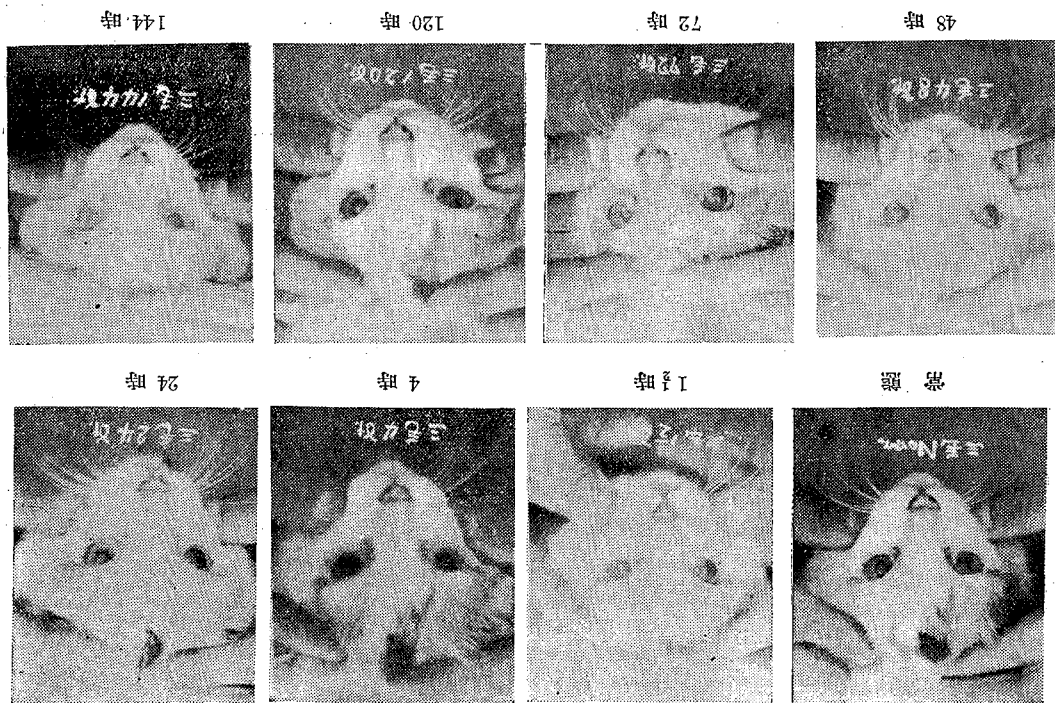


48 時 96 時 120 時 144 時

この2例も a₁ と殆同様なことを見るべし.

b. 市販品第三號エキス (D-C) 0.4508%

猫 ♀ 體重 2450g 右眼スコボラミン 左眼B



これ又殆同様にしてB液はスコボラミンに比して遙かに弱きを見るべし。

以上の實驗によりて見るにエーラムに移行する部分は常にプロピレよりも少しく強く且殆其散大力は一定せり。然るにエーラム抽出後にクロマノラムに移行し來る部分は其力遙かに弱く且製品によりて幾分動搖するを見る。即陳舊品なる第三號市販品最も低く他のエキスにありては殆其作用を等しくす。この事實は先きに行ひたる溶劑による定量差(D-C)の結果と殆一致するを見るべし。

II. 莖若エキスの製造

試驗に用ひたる莖若根の產地、採取時期、水分含量等は次の如し。

第一號根、市販品、買付時より約2ヶ年経過せるもの、產地及採取時期不明、極めてよく乾燥せる根にして破折面は鬆疎にして灰褐色を呈するもの多く陳舊根なり。水分11.8% 氣乾品中のアルカロイド含量0.2980% (乾燥品にては0.3379%)

第二號根、市販品、買付時1927年2月、產地不明、採取時期1926年度、よく乾燥せる根、粘靱にして破折面は白色一帯黄白色にして比較的良質の根なり。鬚根なし。水分13.55% 氣乾品中のアルカロイド含量0.3395% (乾燥品0.3927%)。

第三號根. 市販品. 產地長野縣. 採取時期 1927 年 3 月. 良質のものゝ陳舊品との混
合物にして鬚根なし. 水分 12.43% 氣乾品中の含量 0.2512% (乾燥品 0.2868%).

第四號根. 產地東京府下高尾山. 採取期 1927 年 4 月. 氣乾品の水分 7.1%. 7.1% 含
イフ含量 0.2083% (乾燥品 0.2243%).

第五號根. 市販品. 採取期, 產地不明, 比較的陳舊品なり鬚根なし. 水分 8.74% 含
量 0.3023% (乾燥品 0.3313%).

第六號根. 產地岐阜縣. 採取期 1927 年 5 月. 極めて粘靱性の長大の根にして外面皺
縮少なし. 水分 10.36% 7.1% 含イフ 0.2473% (乾燥品 0.2759%).

第七號根. 產地徳島縣. 採取期 1927 年. 皺縮多き堅靱の根にして鬚根を有す. 破折
面は顔白色にして水分 12.03% 7.1% 含イフ 0.3152% (乾燥品 0.3583%).

製造に際しては各根粗末 200g を取り 溶劑を加へ時々振盪混攪しつゝ規定時間放
置し壓搾濾過したる後殘渣は尙 1 回同様に處理し全液を濾紙にて濾過し濾液を減壓
にて 40° にて濃縮少量としこれに約倍量の水を加へ靜置したる後豫め秤量せるコル
ベツ中に濾入し更に減壓濃縮してエキスをし總量を秤り増量を以てエキスの得量とし
たり.

但しエキスの得量は可及的の同様に操作したるものゝしも尙壓漙等のために結果に不同
を生ずることなしとせず. 故に本報告に於ては得量に就いて言及することを避けたり.

[1] 蒸發溫度の關係

先づ第一に第一號根につき酒精を用ひて得たる浸出液を減壓にて低溫にて蒸發した
るものと常壓にて水浴上に蒸發したるものとを比較し第二號根につきは稀酒精と水
との同量の混液を用ひたるもの及水のみにて浸出したるものとの 2 種につき試験し
たり. 但し減壓蒸發の溫度は 40° 以下とせり.

即根の粗末 200g に溶劑 800g を加へて 3 日間浸出して壓漙し殘渣に更に溶劑 400g
を加へて 2 日間浸出し全液を 2 日間靜置して濾過し (これを溶劑を酒精とするときは
酒精 800 + 400g 浸出時 3 + 2 日, として表示す以下これに従ふ) 蒸發してエキ
スとし後エキスの 7.1% 含量を第一號根は日本局方第二號根はエーデル三回
法にて定量し數回の平均數を國際規約の水分 (10%) のものに換算して比較せり.

根の種類	製造時の溶剤	常				減				日局	第二號根	
		得たるエキス		水分% 1/10-HCl アルカリ に換算したるアルカリ量	得たるエキス		水分% 1/10-HCl アルカリ に換算したるアルカリ量					
		国際水分の キスに換算し たるアルカリ	圧		国際水分の キスに換算し たるアルカリ	圧						
第一號根	酒精	6.61%	9.73ccm	1.2640%	7.64%	10.3ccm	12.10%	11.1%	1.6050"	1.5810"	1.5840%	平均
		8.28"	8.60"	1.2450"	12.10"	11.1"	1.6050"	12.2"	1.7350"	1.6050"		
		6.98"	9.41"	1.8620"	9.57"	11.0"	7.95"	11.1"	1.6050"	1.5810"		平均
		5.09"	10.30"	1.4880"	10.57"	12.2"	1.7350"	11.1"	1.6050"			
		18.15"	0.365"	0.5274"	22.25"	0.385"	0.385"	0.385"	0.5564"	0.5564"	0.6506"	水
		19.20"	0.330"	0.4769"	21.14"	0.511"	0.7377"	0.511"	0.7377"	0.5564"	0.8455"	
				0.5858"			0.5858"			0.5858"		
				0.5366"			0.5366"			0.5366"		
				0.4769"			0.4769"			0.4769"		
				0.330"			0.330"			0.330"		
				0.365"			0.365"			0.365"		
				0.5274"			0.5274"			0.5274"		
				0.5858"			0.5858"			0.5858"		
				0.5366"			0.5366"			0.5366"		
				0.4769"			0.4769"			0.4769"		
				0.330"			0.330"			0.330"		
				0.365"			0.365"			0.365"		
				0.5274"			0.5274"			0.5274"		
				0.5858"			0.5858"			0.5858"		
				0.5366"			0.5366"			0.5366"		
				0.4769"			0.4769"			0.4769"		
				0.330"			0.330"			0.330"		
				0.365"			0.365"			0.365"		
				0.5274"			0.5274"			0.5274"		
				0.5858"			0.5858"			0.5858"		
				0.5366"			0.5366"			0.5366"		
				0.4769"			0.4769"			0.4769"		
				0.330"			0.330"			0.330"		
				0.365"			0.365"			0.365"		
				0.5274"			0.5274"			0.5274"		
				0.5858"			0.5858"			0.5858"		
				0.5366"			0.5366"			0.5366"		
				0.4769"			0.4769"			0.4769"		
				0.330"			0.330"			0.330"		
				0.365"			0.365"			0.365"		
				0.5274"			0.5274"			0.5274"		
				0.5858"			0.5858"			0.5858"		
				0.5366"			0.5366"			0.5366"		
				0.4769"			0.4769"			0.4769"		
				0.330"			0.330"			0.330"		
				0.365"			0.365"			0.365"		
				0.5274"			0.5274"			0.5274"		
				0.5858"			0.5858"			0.5858"		
				0.5366"			0.5366"			0.5366"		
				0.4769"			0.4769"			0.4769"		
				0.330"			0.330"			0.330"		
				0.365"			0.365"			0.365"		
				0.5274"			0.5274"			0.5274"		
				0.5858"			0.5858"			0.5858"		
				0.5366"			0.5366"			0.5366"		
				0.4769"			0.4769"			0.4769"		
				0.330"			0.330"			0.330"		
				0.365"			0.365"			0.365"		
				0.5274"			0.5274"			0.5274"		
				0.5858"			0.5858"			0.5858"		
				0.5366"			0.5366"			0.5366"		
				0.4769"			0.4769"			0.4769"		
				0.330"			0.330"			0.330"		
				0.365"			0.365"			0.365"		
				0.5274"			0.5274"			0.5274"		
				0.5858"			0.5858"			0.5858"		
				0.5366"			0.5366"			0.5366"		
				0.4769"			0.4769"			0.4769"		
				0.330"			0.330"			0.330"		
				0.365"			0.365"			0.365"		
				0.5274"			0.5274"			0.5274"		
				0.5858"			0.5858"			0.5858"		
				0.5366"			0.5366"			0.5366"		
				0.4769"			0.4769"			0.4769"		
				0.330"			0.330"			0.330"		
				0.365"			0.365"			0.365"		
				0.5274"			0.5274"			0.5274"		
				0.5858"			0.5858"			0.5858"		
				0.5366"			0.5366"			0.5366"		
				0.4769"			0.4769"			0.4769"		
				0.330"			0.330"			0.330"		
				0.365"			0.365"			0.365"		
				0.5274"			0.5274"			0.5274"		
				0.5858"			0.5858"			0.5858"		
				0.5366"			0.5366"			0.5366"		
				0.4769"			0.4769"			0.4769"		
				0.330"			0.330"			0.330"		
				0.365"			0.365"			0.365"		
				0.5274"			0.5274"			0.5274"		
				0.5858"			0.5858"			0.5858"		
				0.5366"			0.5366"			0.5366"		
				0.4769"			0.4769"			0.4769"		
				0.330"			0.330"			0.330"		
				0.365"			0.365"			0.365"		
				0.5274"			0.5274"			0.5274"		
				0.5858"			0.5858"			0.5858"		
				0.5366"			0.5366"			0.5366"		
				0.4769"			0.4769"			0.4769"		
				0.330"			0.330"			0.330"		
				0.365"			0.365"			0.365"		
				0.5274"			0.5274"			0.5274"		
				0.5858"			0.5858"			0.5858"		
				0.5366"			0.5366"			0.5366"		
				0.4769"			0.4769"			0.4769"		
				0.330"			0.330"			0.330"		
				0.365"			0.365"			0.365"		
				0.5274"			0.5274"			0.5274"		
				0.5858"			0.5858"			0.5858"		
				0.5366"			0.5366"			0.5366"		
				0.4769"			0.4769"			0.4769"		
				0.330"			0.330"			0.330"		
				0.365"			0.365"			0.365"		
				0.5274"			0.5274"			0.5274"		
				0.5858"			0.5858"			0.5858"		
				0.5366"			0.5366"			0.5366"		
				0.4769"			0.4769"			0.4769"		
				0.330"			0.330"			0.330"		
				0.365"			0.365"			0.365"		
				0.5274"			0.5274"			0.5274"		
				0.5858"			0.5858"			0.5858"		
				0.5366"			0.5366"			0.5366"		
				0.4769"			0.4769"			0.4769"		
				0.330"			0.330"			0.330"		
				0.365"			0.365"			0.365"		
				0.5274"			0.5274"			0.5274"		
				0.5858"			0.5858"			0.5858"		
				0.5366"			0.5366"			0.5366"		
				0.4769"			0.4769"			0.4769"		
				0.330"			0.330"			0.330"		
				0.365"			0.365"			0.365"		
				0.5274"			0.5274"			0.5274"		
				0.5858"			0.5858"			0.5858"		
				0.5366"			0.5366"			0.5366"		
				0.4769"			0.4769"			0.4769"		
				0.330"			0.330"			0.330"		
				0.365"			0.365"			0.365"		
				0.5274"			0.5274"			0.5274"		
				0.5858"			0.5858"			0.5858"		
				0.5366"			0.5366"			0.5366"		
				0.4769"			0.4769"			0.4769"		
				0.330"			0.330"			0.330"		
				0.365"			0.365"			0.365"		
				0.5274"			0.5274"			0.5274"		
				0.5858"			0.5858"			0.5858"		
				0.5366"			0.5366"			0.5366"		
				0.4769"			0.4769"			0.4769"		
				0.330"			0.330"			0.330"		
				0.365"			0.365"			0.365"		
				0.5274"			0.5274"			0.5274"		
				0.5858"			0.5858"			0.5858"		
				0.5366"			0.5366"			0.5366"		
				0.4769"			0.4769"			0.4769"		
				0.330"			0.330"			0.330"		
				0.365"			0.365"			0.365"		
				0.5274"			0.5274"			0.5274"		
				0.5858"			0.5858"			0.5858"		
				0.5366"			0.5366"			0.5366"		
				0.4769"			0.4769"			0.4769"		
				0.330"			0.330"			0.330"		
				0.365"			0.365"			0.365"		
				0.5274"			0.5274"			0.5274"		
				0.5858"			0.5858"			0.5858"		
				0.5366"			0.5366"			0.5366"		
				0.4769"			0.4769"			0.4769"		
				0.330"			0.330"			0.330"		
				0.365"			0.365"			0.365"		
				0.5274"			0.5274"			0.5274"		
				0.5858"			0.5858"			0.5858"		
				0.5366"			0.5366"			0.5366"		
				0.4769"			0.4769"			0.4769"		
				0.330"			0.330"			0.330"		
				0.365"			0.365"			0.365"		
				0.5274"</								

以上の實驗によりて見るに減壓によれるもの少く常壓のものに比して上位にある。これを理論上よりして考るに常壓に於ける加熱によりて成分特にヒオスチアミンの分解し得べき事は考へ得らるゝ事にして且又著者等の經驗したる如く單なる水蒸氣の蒸溜によりてもアトロピンのアトロピンとなりて溜出すること等を考ふるときは減壓による方法の適當なることは論を待たず。且又常壓にて蒸發したるものは品質均等ならず顆粒狀の物質を生成し水を用ひて浸出したるものに於て特に著明なり。然るに減壓にて操作したるものは全質均等のエキスを得加熱温度の品質上にも影響を持つことを知るべし。

故に以下の實驗は凡て40°にて減壓濃縮したり。

〔2〕 濃度の關係

根粗末 200g に對し溶劑の濃度を變數とし即酒精、70 容量% アルコホル(國際規約濃度) 稀酒精、酒精と水、稀酒精と水の各同量混液、水等に變更し使用量は 800 + 400g 浸出時間は 3 + 2 日とし常溫に於て操作し減壓濃縮後殘渣に約倍量の水を加へ靜置して濾過後エキスをし水分を測定しアルカリに換算し其アルカリ量を得たる數回の平均値を取りこれを國際規約の水分(10%) のエキスを換算し其アルカリ量を比較したり。

表中根のアルカリに換算したるアルカリ量() 内は乾燥品中の含量を示しアルカリ抽出率とあるは根 200g 中の計算量のアルカリに對するアルカリの得量を示す。

[illegible]

溶劑の種類	酒	精	70容量%アルコール(國際規定)	40.0	17.7	0.870	1.2572	36.58	18.29	1.389	83.16
	稀酒	精	酒精・水同量混液	40.5	24.95	0.633	0.9143	33.78	16.89	1.107	61.24
	酒	精	稀酒精・水同量混液(日局規定)	61.0	24.48	0.550	0.7947	51.19	25.60	0.8566	80.17
	水										
第五號根 (アルコール含量 0.3023% (0.3313%))											
溶劑の種類	得たるエキス	得量g	水分%	1/10-HClアルコール含量%	得量g	得量%	國際水分に換算せるエキス				
	得量g	水分%	1/10-HClアルコール含量%	得量g	得量%	アルコール抽出率%					
	酒	精	70容量%アルコール(國際規定)	17.0	20.2	1.245	1.7990	15.07	7.54	2.049	50.58
	稀酒	精	酒精・水同量混液	40.0	17.7	0.870	1.2572	36.58	18.29	1.389	83.16
溶劑の種類	得たるエキス	得量g	水分%	1/10-HClアルコール含量%	得量g	得量%	國際水分に換算せるエキス				
	得量g	水分%	1/10-HClアルコール含量%	得量g	得量%	アルコール抽出率%					
	酒	精	70容量%アルコール(國際規定)	41.0	16.85	0.520	0.7514	37.88	18.94	0.8215	62.29
	稀酒	精	酒精・水同量混液	59.00	21.45	0.465	0.6719	51.49	25.75	0.7776	80.15
溶劑の種類	得たるエキス	得量g	水分%	1/10-HClアルコール含量%	得量g	得量%	國際水分に換算せるエキス				
	得量g	水分%	1/10-HClアルコール含量%	得量g	得量%	アルコール抽出率%					
	酒	精	70容量%アルコール(國際規定)	54.0	22.10	0.510	0.7370	46.74	23.37	0.8601	80.47
	稀酒	精	酒精・水同量混液	69.0	21.47	0.285	0.4118	60.21	30.11	0.4767	57.45
第七號根 (アルコール含量 0.3152% (0.3583%))											
溶劑の種類	得たるエキス	得量g	水分%	1/10-HClアルコール含量%	得量g	得量%	國際水分に換算せるエキス				
	得量g	水分%	1/10-HClアルコール含量%	得量g	得量%	アルコール抽出率%					
	酒	精	70容量%アルコール(國際規定)	37.0	21.97	0.900	1.3005	32.08	16.04	1.515	76.33
	稀酒	精	酒精・水同量混液	54.0	21.62	0.625	0.9031	47.03	23.52	1.047	75.60
溶劑の種類	得たるエキス	得量g	水分%	1/10-HClアルコール含量%	得量g	得量%	國際水分に換算せるエキス				
	得量g	水分%	1/10-HClアルコール含量%	得量g	得量%	アルコール抽出率%					
	酒	精	70容量%アルコール(國際規定)	62.0	23.91	0.600	0.8670	52.42	26.21	1.036	85.27
	稀酒	精	酒精・水同量混液	61.00	24.95	0.460	0.6647	50.87	25.44	0.8052	64.32
水											

以上の實驗によりて見るに酒精より水に到る迄濃度稀薄となるに従ひ漸次其含量を

減少し濃度のアルカロイド含量に大なる關係を有する事を示す。只六號根に於ては其差異非常に少なし。これ等は根の新舊、產地、採取時期等の異なるによりて酒精可溶成分に差異あるによるものなると考へらる。此事實は酒精に於て根中のアルカロイド含量最も多き第三號根より得たるものよりも根中の含量少き三號、五號の如きものの方エキス中の含量多き事によりて首肯し得べし。故に含量よき根必ずしも含量多きエキスを獲得する事能はず。然れども 0.3% 以上の含量の根を用ふる時は大體に於て 1.3% 以上の含量のエキスを得らる。

然るにこれより少し稀薄なる 70% アルコホルにて浸出するときは含量 0.8% 以上の根に於ては 1.036-1.389% の含量のものを得られ 1% 含量のエキスを製造し得べし但し第三號根の如く 0.3% 以下の根に於ても 1% に近きものを得られこゝに於ても根の含量にのみ關係せざる事を知る。

稀酒精に於ても殆これと同様の價を得ることを見るべし。即 0.3% 以上の根に於ては 1.047-1.107% に於て第三號根の如きは 0.3% 以下なるも亦 1% に近き含量のエキスを獲得らる。然るに現行局方規定の稀酒精と水の同量混和液にて浸出するときは第四及第六號根を除きては 0.7524-0.9566% にしてしかも 0.3% 以上の根に於ては 0.8% 以上のエキスを得らる。

〔3〕 浸出時間の關係

溶劑として酒精を用ひたるものと及稀酒精と水の混液を用ひたるものの 2 種につき使用量を 400 + 200g とし浸出時間を 3+2 日, 4+3 日, 6+4 日の 3 種に變更して試験したる。

溶劑、酒精

浸出時間	第二號 根									
	得たるエキス					國際水分に換算せるエキス				
	アルカロイド含量%		得量g	得量%	アルカロイド含量%	アルカロイド含量%		得量%	アルカロイド含量%	アルカロイド抽出率%
	水分%	1/10-HCl cm	アルカロイド含量%	得量g	得量%	アルカロイド含量%	得量g	得量%	アルカロイド含量%	アルカロイド抽出率%
3 + 2 日	29.0	15.3	0.887	1.277	27.28	13.64	1.37	56.74	1.965	52.72
4 + 3 日	22.0	27.68	1.083	1.5640	17.67	8.84	1.965	52.72	1.934	54.76
6 + 4 日	28.0	26.99	1.078	1.554	18.65	9.33	1.934	54.76		

[illegible]

溶剂：稀酒精、水

[illegible]

即酒精にては少し變化あるも稀酒精と水とにては殆ど變化なし先づ大體に於て浸出

判明に對する答復は、

[4] 溶劑の使用量の關係

溶劑の使用量を $4 + 2$ 分, $6 + 3$ 分, $8 + 4$ 分の 3 種に變更し前回の如く 2 種の溶劑につき浸出時間 $3 + 2$ 日にて操作した。

客酬，酒糈

第 二 號 根												
溶劑の使用量												
得たるエキス												
得量g 水分% $\frac{1}{10}$ -HCl アルカリ含量% 得量g 得量% アルカリ含量% 得量g 得量% アルカリ抽出率% アルカリ抽出率%												
国際水分に換算せるエキス												
4 + 2分					27.28	13.64	1.37	56.74				
6 + 3分		29.5	26.1	0.842	1.2158	24.22	12.11	1.493	54.95			
8 + 4分		27.5	24.47	1.041	1.504	23.07	11.54	1.81	63.37			

溶剤の使用量									
4 + 2 分	得 量 g		水分 %		$1/10\text{-HCl}$ アルカリ p含量%		得 量 g		アルカリ 抽出率 %
	得 量 g		水分 %		アルカリ p含量%		得 量 g		
	得 量 g		水分 %		アルカリ p含量%		得 量 g		
第 五 号 根									
8 + 4 分	24.0	18.31	0.973	1.4060	21.79	10.89	1.564	55.81	
6 + 3 分	19.0	16.21	1.232	1.7773	17.69	8.85	1.928	55.85	
4 + 2 分					15.07	7.54	2.049	50.58	
第 六 号 根									
8 + 4 分	50.0	18.85	0.580	0.8381	45.09	22.55	0.9389	84.73	
6 + 3 分	40.0	18.45	0.715	1.0475	36.24	18.12	1.168	84.72	
4 + 2 分					37.88	18.94	0.8215	62.29	
溶剤の使用量									
4 + 2 分	得 量 g		水分 %		$1/10\text{-HCl}$ アルカリ p含量%		得 量 g		アルカリ 抽出率 %
	得 量 g		水分 %		アルカリ p含量%		得 量 g		
	得 量 g		水分 %		アルカリ p含量%		得 量 g		
第 五 号 根									
8 + 4 分	24.0	18.31	0.973	1.4060	21.79	10.89	1.564	55.81	
6 + 3 分	19.0	16.21	1.232	1.7773	17.69	8.85	1.928	55.85	
4 + 2 分					15.07	7.54	2.049	50.58	
第 六 号 根									
8 + 4 分	50.0	18.85	0.580	0.8381	45.09	22.55	0.9389	84.73	
6 + 3 分	40.0	18.45	0.715	1.0475	36.24	18.12	1.168	84.72	
4 + 2 分					37.88	18.94	0.8215	62.29	

溶劑. 稀酒精と水

第 二 号 根										溶劑の使用量			
得たるエキス		得量g		アルカリ抽出率%		得たるエキス		得量g		アルカリ抽出率%			
国際水分に換算せるエキス		得量g		アルカリ抽出率%		国際水分に換算せるエキス		得量g		アルカリ抽出率%			
水分%		1/10-HCl		アルカリ抽出率%		水分%		1/10-HCl		アルカリ抽出率%			
得量g		アルカリ抽出率%		得量g		得量g		アルカリ抽出率%		得量g			
4 + 2 分		78.56		0.8455		30.45		60.9		78.56			
6 + 3 分		78.5		0.466		0.6728		63.15		80.92			
8 + 4 分		78.0		0.359		0.5193		61.91		62.06			
第 五 号 根										溶劑の使用量			
得たるエキス		得量g		アルカリ抽出率%		得たるエキス		得量g		アルカリ抽出率%			
国際水分に換算せるエキス		得量g		アルカリ抽出率%		国際水分に換算せるエキス		得量g		アルカリ抽出率%			
水分%		1/10-HCl		アルカリ抽出率%		水分%		1/10-HCl		アルカリ抽出率%			
得量g		アルカリ抽出率%		得量g		得量g		アルカリ抽出率%		得量g			
4 + 2 分		78.0		0.359		0.5193		61.91		62.06			
6 + 3 分		27.59		0.466		0.6728		63.15		80.92			
8 + 4 分		28.57		0.359		0.5193		61.91		62.06			
第 六 号 根										溶劑の使用量			
得たるエキス		得量g		アルカリ抽出率%		得たるエキス		得量g		アルカリ抽出率%			
国際水分に換算せるエキス		得量g		アルカリ抽出率%		国際水分に換算せるエキス		得量g		アルカリ抽出率%			
水分%		1/10-HCl		アルカリ抽出率%		水分%		1/10-HCl		アルカリ抽出率%			
得量g		アルカリ抽出率%		得量g		得量g		アルカリ抽出率%		得量g			
4 + 2 分		59.0		0.497		0.7175		48.19		70.02			
6 + 3 分		28.11		0.421		0.6088		46.73		58.90			
8 + 4 分		26.50		0.497		0.7175		48.19		70.02			
第 六 号 根										溶劑の使用量			
得たるエキス		得量g		アルカリ抽出率%		得たるエキス		得量g		アルカリ抽出率%			
国際水分に換算せるエキス		得量g		アルカリ抽出率%		国際水分に換算せるエキス		得量g		アルカリ抽出率%			
水分%		1/10-HCl		アルカリ抽出率%		水分%		1/10-HCl		アルカリ抽出率%			
得量g		アルカリ抽出率%		得量g		得量g		アルカリ抽出率%		得量g			
4 + 2 分		57.45		0.4767		30.11		60.21		57.45			
6 + 3 分		76.0		0.420		0.6069		64.82		93.26			
8 + 4 分		80.0		0.390		0.5686		69.30		91.16			

根によりて幾分變化あるもこれ亦大なる變化なきものと考へらる。

〔5〕 溫度の關係

室溫を以て製造するを目的としたるが故にこゝには溫度は本邦最高氣溫に近き 35° と 0° との間に於て試験したる。

使用量 400 + 200g 時間 3 + 2 日にて酒精及稀酒精と水の混液の 2 種につき 1 例は常溫(15-20°)と 35° (第二號根) 1 例は 0° と 30° (第五號根) にて浸出し比較し

た。

溶 劑 酒 精

温 度	第 二 號 根							
	得 た る エ キ ス				國 際 水 分 に 換 算 せ る エ キ ス			
	得 量 g	水 分 %	$\frac{1}{10}$ -HCl アルカロイ ド含量%	得 量 g	得 量 %	アルカロイ ド含量%	アルカロ イド抽出 率%	
35°	33.5	19.43	1.053	1.5210	29.98	14.99	1.715	78.07
常 温					27.28	13.64	1.37	56.74
温 度	第 一 號 根							
	得 た る エ キ ス				國 際 水 分 に 換 算 せ る エ キ ス			
	得 量 g	水 分 %	$\frac{1}{10}$ -HCl アルカロイ ド含量%	得 量 g	得 量 %	アルカロイ ド含量%	アルカロ イド抽出 率%	
35°	33.5	19.43	1.053	1.5210	29.98	14.99	1.715	78.07
常 温					27.28	13.64	1.37	56.74
0°	18.0	19.98	0.7331	1.0593	16.01	8.01	1.202	31.54
30°					15.07	7.54	2.049	50.58

溶 劑 稀 酒 精 と 水

度		得 た る エ キ ス		得 量 g		水分 %		$\frac{1}{10}$ -HCl アルカロイ ド含量%		得 量 g		得 量 %		アルカロイ ド抽出 率%	
第 五 號 根															
35°	65.5	18.95	0.536	0.7738	58.98	29.49	0.8678	77.66							
常 温					60.9	30.45	0.8455	78.56							
度		得 た る エ キ ス		得 量 g		水分 %		$\frac{1}{10}$ -HCl アルカロイ ド含量%		得 量 g		得 量 %		アルカロイ ド抽出 率%	
第 二 號 根															
30°					51.19	25.60	.9566	80.17							
0°	52.0	23.35	0.5153	0.7446	44.29	22.15	0.8831	64.04							

即稀酒精と水にては殆アルカロイド含量には變化なきも酒精を用ふる時は大なる

變化あり，この故に其中間に位する濃度のアルコホルを用ふる時は相當量の變化あるものと考へらる。

III 黄荳根中アルカロイドの定量法

根中アルカロイドの定量法に關しエーラルの蒸溜方法， F_m モ＝ F 水の量，振盪時間，細末と粗末の關係等につきて比較研究したり。

[1] エーラルの蒸溜方法

根細末 12g エーラル 120ccm F_m モ＝ F 水 5ccm 水 10ccm にて日局規定の如く操作して得たるエーラル溶液 80ccm につきエーラル溜去後直にヘマトキシリンと $1/100$ -HCl にて定量する方法(I. 日局法)メチールロートと $1/10$ -KOH にて還測する方法(II)及エーラル溜去後更に 3 回エーラル 5ccm にて處理して II の如く定量する方法(III)。エーラル三回法)にて定量せる結果を比較するに次の如し。

根の種類	I (日局法)		II		III (エーラル三回法)	
	$1/100$ -HCl アルカロイド 含量 %	cm	$1/10$ -HCl アルカロイド 含量 %	cm	$1/10$ -HCl アルカロイド 含量 %	cm
第 一 號	8.32	0.3005	0.895	0.2980	0.865	0.3125
	8.32	0.3005	0.825	0.2980	0.875	0.3161
平均	8.32	0.3005	0.860	0.3107	0.870	0.3143
第 二 號	9.69	0.3500	1.109	0.4006	1.074	0.3879
	9.89	0.3571	1.186	0.4103	1.074	0.3879
根	9.84	0.3553	1.074	0.3879	1.074	0.3879
平均	9.81	0.3541	1.103	0.3996	1.074	0.3879
第 三 號	8.17	0.2950			0.687	0.2482
	8.07	0.2914			0.687	0.2482
平均	8.12	0.2932			0.687	0.2482
第 五 號	10.57	0.3818			0.887	0.3207
	10.57	0.3818			0.877	0.3171
平均	10.57	0.3818			0.882	0.3183
第 六 號	8.58	0.3101			0.703	0.2541
	8.58	0.3101			0.713	0.2577
平均	8.58	0.3101			0.708	0.2559
第 七 號	9.81	0.3543			0.908	0.3279
	9.80	0.3539			0.908	0.3279
平均	9.81	0.3541			0.908	0.3279

以上の如くエーラル三回法は毎回の定量結果殆ど一致しエキスの場合と同様に良き蒸

第三號根	平均	第五號根	平均	第六號根	平均	第七號根	平均
0.667	0.675	0.888	0.888	0.723	0.718	0.916	0.912
0.2409	0.2446	0.3207	0.3207	0.2612	0.2595	0.3309	0.3294
0.687	0.687	0.887	0.877	0.703	0.713	0.908	0.908
0.2482	0.2482	0.3207	0.3171	0.2541	0.2577	0.3279	0.3279
0.2482	0.2482	0.3207	0.3189	0.2612	0.2559	0.3279	0.3279
0.687	0.675	0.888	0.883	0.723	0.713	0.898	0.903
0.2409	0.2446	0.3207	0.3171	0.2612	0.2577	0.3243	0.3261
0.687	0.687	0.878	0.878	0.723	0.713	0.888	0.888
0.2482	0.2482	0.3171	0.3171	0.2612	0.2577	0.3206	0.3206

上記實驗の如く 5 例中 4 例迄は 15 分にして已に全量を抽出し得らるゝも 1 例(第二號根)は 45 分に於て最高點に達するか故に振盪時間は 45 分迄擴張するを可とす。

[4.] 細末と粗末との關係

各根につきて細末と粗末を製し 7 ムモ = 7 水 5ccm 振盪時間 30 分 7 ムモ = 7 水 3 回法

にて蒸溜したり。

即殆一致したる價を得べく従つて粗末にても充分に定量することを得べし。

根の種類	粗 末		細 末	
	1/10-HCl ccm	アルカロイ F 含量 %	1/10-HCl ccm	アルカロイ F 含量 %
第二號根	1.010	0.3648	1.030	0.3720
平均	1.000	0.3648	1.010	0.3648
第三號根	0.687	0.2482	0.687	0.2482
平均	0.687	0.2482	0.697	0.2518
第五號根	0.888	0.3207	0.842	0.3042
平均	0.883	0.3189	0.842	0.3042
第六號根	0.703	0.2541	0.703	0.2541
平均	0.703	0.2539	0.703	0.2541
第七號根	0.908	0.3279	0.900	0.3243
平均	0.908	0.3279	0.894	0.3225

新定量法との比較

轉溶法の正確なることは已に述べたる所にして只此方法は繁雜なるにより簡易にしてこれに代るべき方法を得んとし次の如き新定量法を考案し其結果を 7 ムモ 3 回法及轉溶法と比較せり。

新定量法 實着根粗末 12g に 7 ムモ 120ccm を加へて振盪しこれに 7 ムモ = 7 水 10ccm を加へ 1 時間振盪したる後綿花を用ひて速に濾過

し棉花上の殘渣は壓搾してエーテルを濃取し(此際約 90ccm 以上を取る事を得) 全エーテル液に水 5ccm を加へよく振盪するときは初め濁濁せるもの漸次に澄明となるによりこれにトラガント末 1.5g を加へて強く振盪して團塊狀となし清澄のエーテル液を棉花にて濾過し 60ccm を取り 60° にて充分にエーテルを溜去したる後メチルクロム還測法にて定量す。

轉溶法は次の如く操作したり。眞若根粗末 10g にエーテル 100ccm を加へ強く振盪したる後アムモニウム水 10ccm を和し 1 時間振盪後靜置しエーテル溶液は精製綿を用ひて速かに濾過して其 50ccm を取り $\frac{1}{2}$ 量のエーテルを溜去し殘留は分液漏斗中に入れコルベツはエーテル 5ccm を以て 3 回洗滌し全エーテル液に稀鹽酸を加へて振盪靜置し下層の水液層を分離しかくすること數回にして最後の數滴がマイエル試薬によりて殆ど濁せざるに到り全酸液をアムモニウム水にてアルカリ性としクロム・フオルムにて

根の種類	エーテル三回法		新定量法		轉溶法	
	$\frac{1}{10}$ -HCl アルカロイド F 含量%	$\frac{1}{10}$ -HCl アルカロイド F 含量%	$\frac{1}{10}$ -HCl アルカロイド F 含量%	$\frac{1}{10}$ -HCl アルカロイド F 含量%	$\frac{1}{10}$ -HCl アルカロイド F 含量%	$\frac{1}{10}$ -HCl アルカロイド F 含量%

第一號根	平均	0.870	0.8143	0.620	0.2983	
第二號根	平均	1.160	0.4190	0.675	0.3251	0.525
				0.675	0.3251	0.3085
				0.685	0.3299	0.2984
				0.675	0.3251	0.3085
				0.675	0.3251	0.3085
第三號根	平均	0.858	0.3098	0.521	0.2512	0.402
				0.530	0.2554	
				0.530	0.2554	
				0.530	0.2554	
				0.485	0.2387	
第四號根	平均	0.677	0.2446			
第五號根	平均	0.948	0.3424	0.624	0.3005	0.3265
				0.632	0.3041	0.3265
平均	平均	0.677	0.2446			0.2083
						0.2120
						0.2009
						0.367
						0.361
						0.565
						0.565
						0.3265
						0.3265
						0.3265

す。
以上の結果により
見るにエーテル三
回法は概して轉溶法
に比して高き價を示
し特に第二號根にお
りては其差著し。此
事實は已に獨局 6 版
の方法に於ても認め

第六號根	平均	0.822	0.2970	0.514	0.2473	0.480	0.2768
第七號根	平均	0.948	0.3424	0.654	0.3152	0.541	0.3131

粘壁菌類根	平均	0.948	0.3424	0.654	0.3152	0.541	0.3131
粘壁菌類根	平均	0.948	0.3424	0.654	0.3152	0.541	0.3131

粘壁菌類根	平均	0.948	0.3424	0.654	0.3152	0.541	0.3131
粘壁菌類根	平均	0.948	0.3424	0.654	0.3152	0.541	0.3131

粘壁菌類根	平均	0.948	0.3424	0.654	0.3152	0.541	0.3131
粘壁菌類根	平均	0.948	0.3424	0.654	0.3152	0.541	0.3131

粘壁菌類根	平均	0.948	0.3424	0.654	0.3152	0.541	0.3131
粘壁菌類根	平均	0.948	0.3424	0.654	0.3152	0.541	0.3131

粘壁菌類根	平均	0.948	0.3424	0.654	0.3152	0.541	0.3131
粘壁菌類根	平均	0.948	0.3424	0.654	0.3152	0.541	0.3131

粘壁菌類根	平均	0.948	0.3424	0.654	0.3152	0.541	0.3131
粘壁菌類根	平均	0.948	0.3424	0.654	0.3152	0.541	0.3131

粘壁菌類根	平均	0.948	0.3424	0.654	0.3152	0.541	0.3131
粘壁菌類根	平均	0.948	0.3424	0.654	0.3152	0.541	0.3131

粘壁菌類根	平均	0.948	0.3424	0.654	0.3152	0.541	0.3131
粘壁菌類根	平均	0.948	0.3424	0.654	0.3152	0.541	0.3131

粘壁菌類根	平均	0.948	0.3424	0.654	0.3152	0.541	0.3131
粘壁菌類根	平均	0.948	0.3424	0.654	0.3152	0.541	0.3131

粘壁菌類根	平均	0.948	0.3424	0.654	0.3152	0.541	0.3131
粘壁菌類根	平均	0.948	0.3424	0.654	0.3152	0.541	0.3131

粘壁菌類根	平均	0.948	0.3424	0.654	0.3152	0.541	0.3131
粘壁菌類根	平均	0.948	0.3424	0.654	0.3152	0.541	0.3131

粘壁菌類根	平均	0.948	0.3424	0.654	0.3152	0.541	0.3131
粘壁菌類根	平均	0.948	0.3424	0.654	0.3152	0.541	0.3131

を用ふべきか及アムカロイド含有のエーテル溶液の蒸餾方法に就きて研究せり。

3. エーテル又はクロ、フォルム¹の何れを用ふべきかに就きては各國藥局方共に一定せず、この點に關し化學的試験・定量試験・生理試驗等を行ふに先づ定量試験に於てクロ、フォルムを用ひたるものは常にエーテルのそれよりも高き價を示す。然るに化學的試験及生理試驗によるときはクロ、フォルムは常に無効成分なるトロピンを同時に定量することを確定せり。而エーテルは殆どトロピンを溶出せず有効成分のみを定量し大略藥效作用と一致したる成績を得べし。而又トロピンは陳舊なるエキスに多量存在するが故にクロ、フォルムを用ふるときは陳舊品却つて優秀なるエキスなるかの如き結果を來し不都合なり。故に眞苔エキス中アムカロイドの定量はエーテルを用ひて行ふを可とす。

4. エーテルの使用量は現行法 90ccm を 30ccm に減ずるも同様に定量し得らる。
5. エーテル溶液の蒸餾方法につきては先づ眞苔エキス中揮發性の鹽基性物質の有無に就きて研究し低溫度にて餾出するものとしてフォルマリン²及水蒸氣にて餾出するものとしてトロピンを證明し且このものは殆ど定量に關係なきことを確めたり。
6. エーテル液溜去の際混在するフォルム¹に關してはエーテル液蒸餾後尙 3 回エーテル少量を加へて反覆蒸餾する方法の正確なる事を認めたるが此操作は比較的繁雜なるが故に是に代るべき簡易なる方法として次の如き定量法を試み良き結果を得たり。

ロートエキス中アムカロイドの新定量法

本品 3g を微溫を與へて 5ccm の水に溶解し冷後エーテル 30ccm を加へ善く振盪し次にフォルム¹をア¹水 4ccm を和し 30 分時間屢強く振盪しつゝ放置した後トラガント末 1.5g を加へて更に振盪しエーテル層の澄明となるに到り靜置しエーテル液を精製綿を用ひて速に濾過し其濾液 20ccm を 60° にて蒸餾して充分にエーテルを去り殘渣に 1ccm の純フォルム¹を加へて溶解せしめ水 5ccm ¹/₁₀-HCl 5ccm を加へて振盪した後メチルロート 2 滴を和し精密ビューレットにて ¹/₁₀-KOH を滴加し液色變化するに到る。

7. 眞苔根より眞苔エキスを製造し其アムカロイド含量を試験したるに 0.3% 以上のアムカロイドを含有する根にありては概して稀酒精によりアムカロイド含量 1.0% のエキスを製造し得べし。従つて藥局方中製法規定は稀酒精又は 70 容量% フォルム

ホルを用ふことに變更しエキス中のアムカロイド含量は11.0%即 $\frac{1}{10}$ -KOHの消費量4.30-4.31ccm(即 $\frac{1}{10}$ -HClにては0.69-0.70ccm)と規定するを可とす。

8. 荳蔻根浸出液は低温に於て蒸發するときはエキスの含量及品質上により結果を與ふるにより50°以下にて減壓蒸餾するを可とす。以上の結果により次の如き製法を推奨す。

荳蔻エキスの新製法規定

荳蔻エキスは荳蔻根粗末1分を取り稀酒精(又は70容量%アムカロイド)4分を注ぎ3日間冷浸し壓漉し其殘滓に稀酒精2分を注ぎ2日間冷浸し壓漉し漉液を合し2日間静置し漉過し60°以下にて減壓濃縮し更に約倍量の水を加へて混攪静置し漉過したる後更に蒸發して稠厚エキスをなして製すべし。

9. 荳蔻根中アムカロイドの定量につきてもアムカロイド水・振盪時間・其他につきて研究したるにアムカロイド水及振盪時間は現行法の倍量即10ccm及1時間とするを可なりと認めたり。而其操作方法につきては現行法にては往々根によりては高き含量を示すにより次の如き新定量法を案出しこれを轉溶法及アトロピンを添加したる試験と比較するに正確にして且簡便なることを認めたり。

又現行法にては根の細末を用ひ居れども實際の結果によるときは粗末にても同様の成績を得らるゝにより不快なる細末作業を除き得らる。

又現行法にては乾燥品を用ひ居れども實際には氣乾品を用ふるものなれば氣乾品を定量する方可なりとせり。

以上の事實によりて案出したる新定量法は次の如し。

荳蔻根中アムカロイドの新定量法。

荳蔻根粗末12gにアムカロイド120ccmを加へ10分時間屢振盪し次にアムカロイド水10ccmを和し屢強く振盪しつゝ1時間放置し精製綿を用ひて速にコルベツ中に濾入し綿花上の根末は壓して充分にアムカロイドを取り至アムカロイド溶液に水5ccmを加へてよく振盪しアムカロイド液の澄明となるに到りトランプト末1.5gを加へて強く振盪静置し澄明のアムカロイド液を精製綿を用ひて濾過し其漉液60ccmを60°にて蒸餾して充分にアムカロイドを去り殘滓に純アムカロイド1ccmを加へて溶解し更に $\frac{1}{10}$ -HCl 5ccm水5ccmを加へアトロピン2滴を加へたる後 $\frac{1}{10}$ -KOHにて精密エーテルにて還測す。

樟腦類の製造試験(第五報)

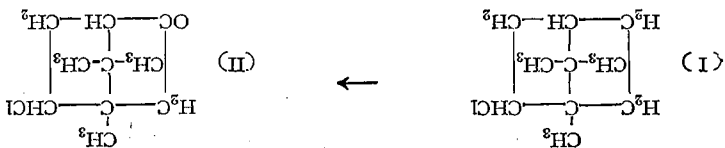
パラクロールエヒ樟腦より

エヒボルニールアミソの生成

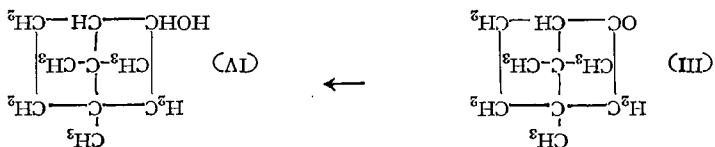
技師村山義溫
技手在原長藏

著者等は第三報²⁾に於て鹽酸ピネン(Ⅰ)よりパラクロールエヒ樟腦(Ⅱ)の生成に就

て記せり。

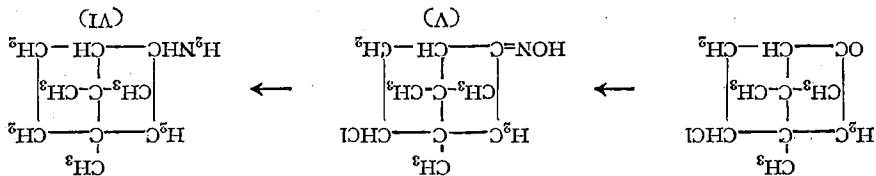


(Ⅱ)式より考ふるに其 Cl を H とし CO を CHOH とす還元法を行ふときはエ
ピボルネオール(Ⅳ)となり、それを酸化するときは當然エヒ樟腦(Ⅲ)となるべきを以
て種々の還元就中ナトリウムとアルコホルによる還元を試みたるに未だ純粹の物質を
製出するに至らず常にクロールエヒ樟腦とエピボルネオールの混合物らしきものを得



たりしが故に更に考慮を轉じてパラクロールエヒ樟腦オキシム(Ⅴ)よりエピボルニ
ールアミソ(Ⅵ)を経てエピボルネオールに到らしエピボルニールアミソに關する

報告を終了せり。



後間もなく Bredt 氏等¹⁾は余等の樟腦類の研究第三報(村山及在原)を見て氏等が

同方向に於ける研究成績を發表せり(藥學雜誌, 昭和2年, 學事彙報 420 頁參照). Bredt

u. Pinten はボルニールクロリド(鹽酸ボルニール)よりオキソボルニールクロリド (II)

バクロールニール樟腦)を製し之れよりナトリウムとアルコホルによる還元にてエ

ビボルネオール(IV)次で酸化によりエビ樟腦(III)を製し氏等が所有する其標品と比

較し確證せり.

余等は茲にバクロールニール樟腦及其誘導體並にエビボルニールツミソの生成に

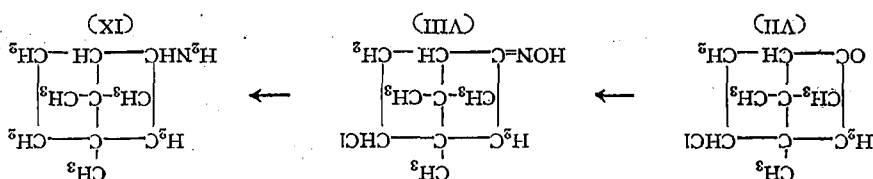
關しては余等の研究の嚆矢なることを明記しエビボルネオール, エビ樟腦の生成に關

しては Bredt 氏等に敬意を表せんと欲す.

著者等はバクロールニール樟腦(II)をオキシム(VIII)となし之れをナトリウムとア

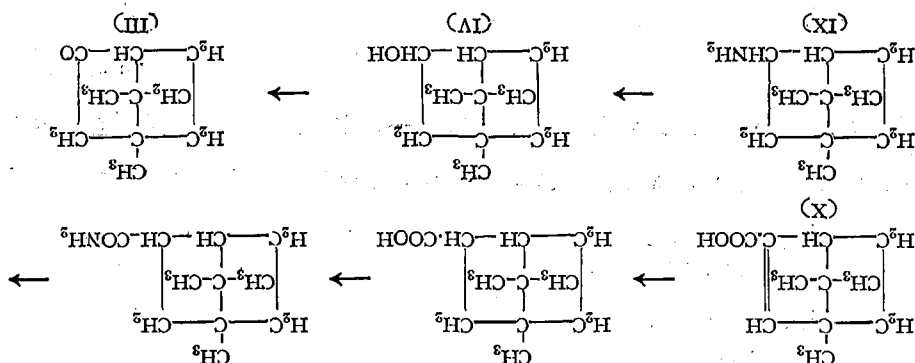
ルコホルを以て還元しエビボルニールツミソ(IX)に相當する物質を得之れを鹽酸鹽,

鹽化白金複鹽, 鹽化金複鹽の分析により其生成を證明せり.



エビボルニールツミソ(β-ボルニールツミソ)に就ては既に Bredt and Perkin²⁾は

d-ボルニール-3-カルボノ酸(X)を原料としてエビボルネオール(IV)又はエビ樟腦



(III)を製せんとするの研究中(IX)式に相當する鹽基性物質を得たれども之れよりエ

ビボルネオール又はエビ樟腦を純粹に製せざりし旨を記し又其鹽基性物質につきても

其以上の記事なく爾後該方面に關する研究の發表を見ず. 従てエビボルニールツミソ

¹⁾ J. Bredt u. P. Pinten: J. pr. Ch., 45-56(1927) ²⁾ J. Chem. Soc., 2186 (1913)

の詳細は不明なるを以て余等の未完了の成績を記し更に後報によりて其完成を期せん
とす。

余等の得たるエビボルニールアミンは遊離の状態にては融點約 115° にして蒸餾又は昇華し得れども未だ純粋に製することを得ず。極めて變化し易き物質なるべく之れ
の鹽酸鹽、鹽化白金複鹽、鹽化金複鹽は皆純粋に製し易く分析によりて確證せり。鹽酸
鹽は無色顯微鏡的性狀の結晶にして 290° に着色し 350° に至るも熔融することなく鹽
化白金複鹽 ($C_{10}H_{17}NH_2HCl$) $PtCl_4$ は板狀の結晶にして 240° 附近にて變色し 286° 附
近にて收縮し其以上に溫度を上昇するときは黒變して分解するものゝ如く熔融點を認
め難し。鹽化金複鹽 ($C_{10}H_{17}NH_2HCl$) $AuCl_3$ は柱狀の結晶にして融點 $225-226^{\circ}$ なり。

實 驗 之 部

パラクロールエビ樟腦オキシムの還元

第三報²⁾の如くパラクロールエビ樟腦オキシム(融點 $192-193^{\circ}$)を製し其 $10g$ を
 $100ccm$ の無水アルコールに溶解し之れに金屬ナトリウム $20g$ を始めは常溫、後水浴上
に溫めつゝ少量づゝ加へ約 1 時間にして反應を終結せしめ其成績物に炭酸を通じつゝ
 $1L$ の水を注加し次に強鹽酸を加へて中和し 1 夜放置し濾過し濾液を蒸發して結晶膜
の生ずるに至りて冷却しアミンの鹽酸鹽を結晶せしむ、得量 $10-13g$ なり。

茲に得たるアミン鹽酸鹽をアルコール、エーテル混液より 2 回再結晶せり。本品は
顯微鏡的結晶にして 290° にて着色し 350° に至るも熔融することなし。其分析の結
果次の如し。

計算	$C_{10}H_{17}NH_2HCl$				
實驗	0.1892g	CO_2 0.3245g	H_2O 0.1379g		
	0.1970g	N 18.2ccm (17° , 761mm)			
	0.1371g	$AgCl$ 0.1050g			
	0.1184g	" 0.0899g			
	C %	H %	N %	Cl %	
	63.58	11.09	7.75	18.96	18.75
	63.32	10.55	7.38	18.73	

鹽化白金複鹽

鹽酸ボルニールアミンの溶液に 1% 鹽化白金溶液を加へて沈澱を生ぜしめ熱湯よ

り2回再結晶せり。此物は板状の結晶にして240°内外より變色し286°附近にて收縮すれども熔融することなく黒變して其以上熱するも熔融するや否やを認め難し。

分析		鹽化金複鹽	
0.0941g	實驗	0.0256g	實驗
計算	$(C_{10}H_{17}NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$	計算	$(C_{10}H_{17}NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$
	Pt%		Pt%
	灼熱殘渣		灼熱殘渣
	27.21		27.23

鹽化白金複鹽と同様の方法にて製す。本品は柱狀に結晶し其融點は225-226°なり。

分析		遊離エビボルニール	
0.0843g	實驗	0.0834g	實驗
計算	$(C_{10}H_{17}HH_2HCl)AuCl_3$	計算	$(C_{10}H_{17}HH_2HCl)AuCl_3$
	Au%		Au%
	灼熱殘渣		灼熱殘渣
	39.62		39.98

鹽酸遊離エビボルニールを純アモホルより再結晶し又は昇華して精製したるに固有のフミ

ノ臭を有する遊離鹽基を得其融點は115°附近なれども其分析數は未だ一定せず恐

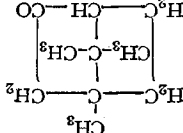
らく大氣中にありて變化速かなるものなるべし。此點に關して尙研究中なれども鹽酸

鹽其他の分析數よりエビボルニールフミなるや疑なきものとす。

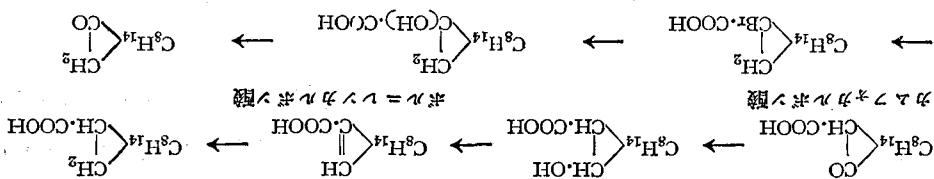
樟腦類の製造試験 (第六報)

エビ樟腦の新製法

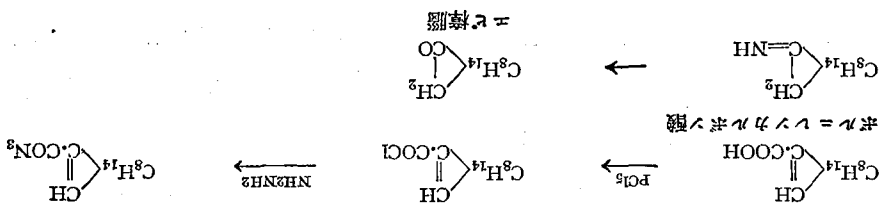
技 師 村 山 義 温
囑 託 田 中 振 爾

エビ樟腦  は既に 1911 年 Perkin 及 Bredt 兩氏によりて各異なれ

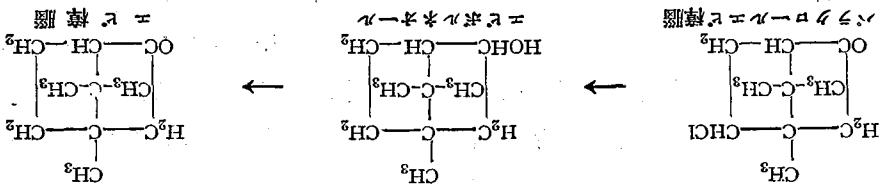
る方法によりて製せられたり。Perkin 及 Lankshear 兩氏¹⁾はカムツカノボル酸を原料として次の方法によりて製せり。



Bredt 及 Hilbing²⁾はボル=レノカルボノ酸をクロリドとして次でアチド、アミノ體としてエビ樟腦に達せしめたり。

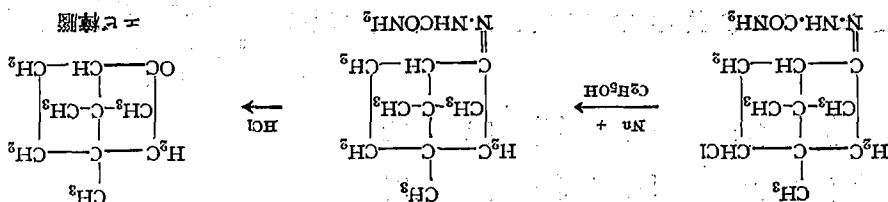


最近著者の一人及在原³⁾はバクロールエビ樟腦を製し進んで次の行程によりてエビ樟腦に達せんとしし實驗が消極的に終れるうちに Bredt 及 Pinten 兩氏⁴⁾は其製法に成功せり。



1) Proc. chem. Soc. **27**, 166 (1911). 2) Chem. Centralbt., 1911, II, 954; Chem. Ztg. **35**, 765, 1317. 3) 藥學雜誌大正 15 年 2 月號及昭和 2 年 5 月號, 本報第 29 號 11. 4) Journ. f. prakt. Chem. **115**, 45—56 (1927)

此に於て著者等は更にパラクロールエー樟腦のセミカルバツキンを直ちにナトリウムとアールホルを以て還元しエー樟腦のセミカルバツキンを以てエー樟腦とアールホルを経由するの行程を省けり。本法は従来知られたるエー樟腦の製法中最も短かき行程を有するものとして茲に報告せん。即次の如し。



實 驗 之 部

本研究第三報¹⁾に於けるが如く鹽酸ピネンを氷醋酸溶液中クロム酸を以て酸化しパラクロールエー樟腦となし之れを常法に従てセミカルバツキンとなす。此物はアールホルにより數回再結晶するに融點 246-246.5° (前報 240-241°)。 $[\alpha]_D^{20}$ なり。

エー樟腦セミカルバツキン

パラクロールエー樟腦セミカルバツキン 15g 及無水アールホル 80ccm を冷却管を付したる圓底コルベに容れ之れに金屬ナトリウム 30g を少量づゝ加へて盛んに反應せしめ反應終りたる後 150ccm のアールホルを加へて残りのナトリウムを溶解せしめ少量の水を加へ水蒸氣蒸餾に附し殘留せるセミカルバツキンを採取す。此操作を尙 2 回繰反したる後精製す。

茲に得らるゝ粗製エー樟腦セミカルバツキンの得量 80% にして之れをアールホルより再結晶するに顯微鏡的柱狀晶にして融點 236° なり。

物質	0.0672	CO ₂	0.1563	H ₂ O	0.0556	C%	63.43	H%	9.25
計算	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O						63.16		9.09

エー樟腦

上記に得たるセミカルバツキンを 30% 鹽酸同量と混和し 30 分間 80-90° に溫め水蒸氣蒸餾に附し溜出せる粗製品を 1 回石油エーテルより再結晶し後 2 回昇華せしむ。此物は融點 182-184°。 $[\alpha]_D^{20}$ なり。

物質	0.0856	CO ₂	0.2486	H ₂ O	0.0800	C%	79.21	H%	10.46
計算	C ₁₀ H ₁₆ O						78.95		10.53

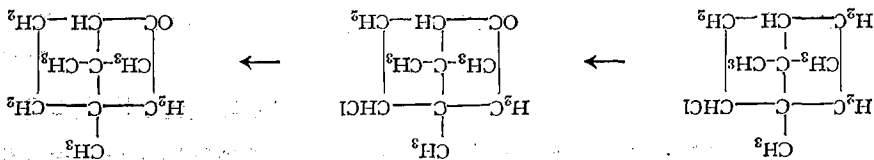
樟腦類の製造試験 (第七報)

プロム水素ビネツより一新プロム

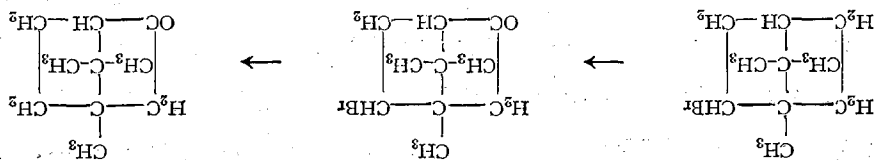
エビ樟腦及エビ樟腦の生成

技師村山義温
囑託田中振爾

鹽酸ビネツを氷醋酸溶液にてプロム酸を以て酸化し、バクロールエビ樟腦¹⁾とし、次でエビ樟腦²⁾としたる實驗成績³⁾は既に記せり。



これと同じくプロム水素ビネツをクロム酸々化して次の如くバクロールエビ樟腦¹⁾でエビ樟腦を容易に製し得たるを以て其成績を記すべし。



然るにヨード水素ビネツを同様に取扱ひたるに徒らにヨードを遊離したるのみにて豫期の如き結果を得ざりき。
バクロールエビ樟腦及エビ樟腦は實驗の如何によりては原ラレピン油と同様の旋光性を有すれども不旋性なること少なしとせず。

バクロールエビ樟腦 ($[\alpha]_D^{25} - 35.00^\circ$) は融點 135° 、其オキシムは融點 $201-202^\circ$ 、セミカルバツキソ⁴⁾は融點 244° にして、セミカルバツキソより製せるエビ樟腦は $[\alpha]_D^{25} - 15.00^\circ$ 、融點 $182-184^\circ$ なり。

實驗の部

プロム水素ビネツ

既知の方法により乾燥したるプロム水素瓦斯を氷と食鹽を以て外部をよく冷却し

1) 藥學雜誌、大正15年2月號、本彙報29號11。
2) 藥學雜誌、昭和2年7月號、本號105頁。

たるラベン油 ($\alpha_a - 9.45^\circ$) に通じ飽和せしめ結晶として得たるフローム水素ビネンを吸引濾過し、素焼板上に乾燥し、アムコホルより再結晶す。融點 $94-96^\circ$, $[\alpha]_D^{20} - 9.56^\circ$ (10% アムコホル溶液)。

フローム水素ビネン樟腦セミカルバツキン

フローム水素ビネン 90g を氷醋酸 450g に溶解し、無水クロム酸 210g を徐々に加へ酸化せしむること凡て前報²⁾ の如く行ひ酸化混合液に水蒸氣を通じて蒸餾し、溜出したる粗製フローム水素ビネン樟腦 (得量 42%) を常法に従ひ同量の鹽酸セミカルバツキンと約 1 倍半量の醋酸曹達とを加へて酒精溶液となし數日放置してセミカルバツキンとを生成せしめて、水蒸氣蒸餾により揮發性物質を去り、残れるセミカルバツキン (フローム水素ビネンの 70%) を多量の熱アムコホルより再結晶す。此物は顯微鏡的稜柱狀の結晶にして融點 244° なり。

フロームの定量

物質	0.1669g	計算 $C_{11}H_{18}ON_3Br$
AgBr	0.1083g	
Br %	27.61	
	27.77	

フローム水素ビネン樟腦

フローム水素ビネン樟腦セミカルバツキンに同量の 30% 鹽酸を加へ水浴上に約 15 分間熱し水蒸氣蒸餾に附し溜出せるもの (使用フローム水素ビネン樟腦セミカルバツキン 78%) をアムコホルより再結晶す。融點 135° , $[\alpha]_D^{20} - 35.00^\circ$ (10% アムコホル溶液)。

フロームの定量

I. 物質	0.1785g	AgBr	0.1444g	Br %	34.43
II. 物質	0.1742g		0.1390g		34.75
計算 $C_{10}H_{15}OBr$					34.63

フローム水素ビネン樟腦オキシム

フローム水素ビネン樟腦、鹽酸ヒドロキシムアミン及無水醋酸曹達をアムコホル溶液にて溫めオキシムを製す。純アムコホルより再結晶せるものは融點 $201-202^\circ$ なり。

エ ビ 樟 腦

第六報²⁾ の如くフローム水素ビネン樟腦セミカルバツキンをナトリウムとアムコホルにて還元し得たるエビ樟腦セミカルバツキンを計算量以上の 30% 鹽酸と煮沸してエビ樟腦を得たり。融點 $182-184^\circ$, $[\alpha]_D^{20} - 15.00^\circ$ (10% アムコホル溶液)。

ハ リ フ キ の 精 油 成 分

技 師 刈 米 達 夫
囑 託 諸 富 茂 雄

ハ リ フ キ *Echinopanax horridus*, Decne. et Planch. は本邦中部以北の山地に自生する五加科の灌木にして極めて特異なる芳香を有す。民間之を解熱、鎮咳等の目的に薬用に供する地方有り。余等は本植物の薬用に供せらるゝ點と、特異なる芳香とに興味を感じ其の成分の研究に着手せり。

先づ本植物に於てサポニンの存在を豫想せるに實驗の結果其含量甚だ僅少なり。Bourquelot 氏酵素法によりて配糖體の有無を検するに陰性なり。又アルカロイドを含む有せず。全植物を粗切し水蒸氣蒸溜に附するに根部より 2.4%, 莖部より 0.8% の精油を得たり。本邦産五加科植物にして斯の如き多量の精油を含有するは稀有の例に屬す。

本精油は原植物の強き特異の芳香を有し、之を眞空蒸溜に附すれば其の大部分は 132°-144° (9mm 壓) に溜出す。原油の性質は次の如し。

酸 數 1.51
酯化後 酯化數 43.42
比 重 $d_4^{20} = 0.9014$
屈折率 $n_D^{20} = 1.48789$
旋光度 $\alpha_D^{20} = + 9.2^{\circ}$ (1 dm)

本油はフェニール分を含有せず。酸性亞硫酸ナトリウムと結合する物質極めて少量を含有す。主溜分を更に數回分溜するも一定の物質を得ず。依て多量の金屬ナトリウムを作用せしめたる後眞空蒸溜に附して得たる溜分と、此の蒸溜殘渣に水を加へて水蒸氣蒸溜に附して得たる油分とを各別に精製せるに前者よりハセスキアルペン $C_{15}H_{26}$ 後者よりハセスキアルペン $C_{14}H_{26}OH$ を得たり。後者は原植物特異の芳香を有する物質にして假に之をエキノパナコール *Echinopanaxol*, 又之に對し前者をエキノパナツェン *Echinopanaxen* と命名す。エキノパナコールは精製を経るに従ひ特異の芳香を失ふも、之を多量の酒精中に稀薄溶液となし硝子板上に 1 滴を點すれば酒精の蒸散後原植物特有の強き香氣を發す。本物質は脱水醋酸曹達及無水醋酸と共に長時間

加熱するも完全にアセチル化する事困難なり。アセチル化素2分子を附加
 一ル尿素クロリド、無水ククニル酸等と反應せず。接觸還元により水素2分子を附加
 してトラヒロ化合物 $C_{16}H_{30}O$ を生成す。

諸恆数は次の如し。

エキノバチコール $C_{16}H_{26}O$		エキノバチツェン $C_{15}H_{24}$	
沸騰點	150°—155° (11mm)	135°—138° (15mm)	
比重	$d_{10}^{20} = 0.9022$	$d_4^{25} = 0.9051$	
比旋	$[\alpha]_D^{20} = +8.49$	$[\alpha]_D^{25} = +32.50$	
屈折率	$n_D^{20} = 1.48368$	$n_D^{25} = 1.50130$	
分子屈折	69.98 (^{12} 理論數 69.98)	65.03 (^{12} 理論數 64.40)	

上記分子屈折より推定すればエキノバチコールは單環性、エキノバチツェンは三環性

なり。

エキノバチツェンは朝鮮人參のセスキテルペンなるバチツェンと香氣相類すること近
 藤、朝比奈兩教授により注意を與へられたり。兩物質は沸點、比重、屈折率等の物理的
 性質及び呈色反應に於て近藤、山口兩氏²⁾の記載に甚だ近似なるも、比旋は全く異なる
 を以て兩物質は同一物質にあざること明白なり。但し是等の植物は植物學上同科に
 屬するを以て兩成分の近縁なることは可能性を有す。酒井醫學博士³⁾によればバチ
 ツェンは朝鮮人參の藥效の一部分を代表すといふ。エキノバチツェンが生理的作用に
 於てもバチツェンに近似の物質ならんにはハリヅキが民間藥として用ひらるゝ所以
 も亦多少の根據なきに非ざる可し。實驗材料の多量を得ざりしを以て研究を此處に
 止む。

實驗之部

ハリヅキ精油の製造

風乾せるハリヅキの莖及び根を粗切搗碎し水蒸氣蒸餾に附す。その餾液中に浮游す
 る油分を先づ分取し、次に全餾液をエーテルにて振盪して後エーテル分を餾去し又著
 量の油分を得たり。收油率は根部に於て2.4%、地上莖に於て0.82%、全體としては
 1.22%なり。斯して原料22.8kgより精油279gを得たり。

1) 近藤平三郎、山口誠太郎：藥學雜誌、第440號、747 (大正7年)
 2) 酒井和太郎：東京醫學會誌、31, 331 (大正6年)

本原油は黄色澄明にして特異の香氣を有する液體なり。之を -15° に數時間冷却するも固形物を析出せず。諸恆數は總論に於て述べたる處に同じ。

エ キ ノ バ ナ ツ エ ン

原油 25g に金屬ナトリウムを作用せしめ反應終るを待ちて更に少量のナトリウムを加へ減壓蒸餾するに大部分 $140-152^{\circ}$ (17mm) にて溜出す。得量 12.5g なり。即ち原油の 50% に相當す。之に更に金屬ナトリウムを作用せしめ反復精製するに 15mm の壓の下に $135-138^{\circ}$ に一定に沸騰する餾分を得。之を分析するに次の如し。

物質	0.032g	炭酸	0.1270g	水	0.0418g	C%	88.35	H%	11.93
理論數	$(\text{C}_6\text{H}_8)\text{n}$						88.20		11.80

原素分析數並に沸騰點より考ふるにセスキラベン $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ なること疑を容れず。

本物質 1 滴を少量の無水醋酸に溶解し濃硫酸 1 滴を加ふるに血紅色を呈し、又氷醋に溶解して同様に濃硫酸を加ふれば濃綠色を呈す。

近藤、山口兩氏記載のバツツエンの物理的恆數と本物質の恆數を比較するに下の如

沸騰點	$140^{\circ}-143^{\circ}$ (20mm)	バツツエノ
比重	0.9194 (15°)	比 重
屈折率	1.49455 (30°)	屈 折 率
比 旋	—	比 旋
同 (クロマツル溶液) $c = 23.08$	-5.41°	同 (クロマツル溶液) $c = 23.08$
エ キ ノ バ ナ ツ エ ン		エ キ ノ バ ナ ツ エ ン
沸騰點	$135-138^{\circ}$ (15mm)	
比重	0.9051 (5°)	
屈折率	1.50130 (18°)	
比 旋	$+33.50^{\circ}$	
	$+9.87^{\circ}$	

エ キ ノ バ ナ コ ー ル

原油に金屬ナトリウムを作用せしめてラベンを溜去したる蒸餾殘渣を合併し水を加へてナトリウムと結合せる物質を分解遊離せしめたる後水蒸氣蒸餾に附しその餾液をエーテルにて振盪し、乾燥後エーテル分を餾去せり。此處に得たる油の量 11.5g にして原油の 46% に相當す。之を分餾するに次の如し。

(1)	$110^{\circ}-140^{\circ}$ 1.0g (11mm)	(2)	$140^{\circ}-155^{\circ}$ 1.7g	(3)	$155^{\circ}-158^{\circ}$ 8.5g
-----	--	-----	--------------------------------	-----	--------------------------------

第三餾分を更に再餾し $150-155^{\circ}$ (11mm) の餾分を分析す。

物質	0.0351g	炭酸	0.1045g	水	0.0369g	C%	81.20%	H%	11.76%
理論數	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$						81.19%		11.80%
	0.0403g		0.1206g		0.0427g		81.63%		11.86%

本物質は無色濃稠の油状をなし其酒精溶液を蒸散せしむればハリツキ特有の香氣を有す。氷醋又は無水醋酸溶液に濃硫酸を加ふる時はエキノバチツェンと殆んど同様の呈色反應を示す。

ヲトヒトロエキノバチツェン

エキノバチツェン 3.5g を氷醋 10cc に溶解しバチツェン化硫酸バリウム 0.5g を加へ水素氣中に振盪するに水素 720cc ($C_{16}H_{30}O$ に對し約 2 分子) を吸収す。之より還元生成物を分離するに 5mm の壓の下に 105° – 110° に沸騰する餾分を得たり。

分 析

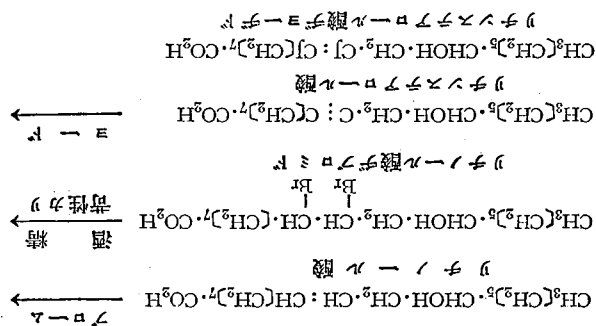
物 質	0.0551g	炭酸	0.1607g	水	0.0617g	C%	79.54	H%	12.50
理 論 數	$C_{16}H_{30}O$	“	0.0551g	“	0.1601g	“	79.25	“	12.80
“	“	“	0.0551g	“	0.0630g	“	79.60	“	13.20

本物質はエキノバチツェンに類する香氣を有せず。

リチンスラアロール酸チヨーチフの製法に就て

技 師 田 中 謙 介
技 手 宮 永

リチンスラアロール酸チヨーチフ Ricinsteaerolensäuredijodid は Dijodyl なる 商名を有し、無味無臭の粉末にしてヨードアルカリの特効を有し而もヨード=基因する副作用を伴はずと稱せらる。本品を製するには先づリチノール酸 Ricinolsäure にブロームを作用せしめてジブロミトとなし之を酒精製カリと共に煮沸すれば無色針狀のリチンスラアロール酸を得。次に之を適宜にヨード化してチヨーチフとなすなり即ち



本品の原料たるリチノール酸は蓖麻子油を常法によりて鹼化して豊富に得らるれどもかくして得たるものは常に夾雑物としてデオキシスラアリソ酸類を含有するが故に之を除去せざる可からず。而して之が除去法に關しては諸説あり。最も普通に行はるゝ飽和、不飽和脂肪酸混合物の分離法は Bremer¹⁾ の亜鉛鹽法、Farnsteiner²⁾ の鉛鹽法なり。又 Kraft³⁾ の冷却法、Lane⁴⁾ の鉛鹽・石油エーテル法等あり。小官等初め是等の法によりて粗製リチノール酸の精製を試みたるが何れもリチノール酸の收得率低く、若くは満足し得る程度の純度のもを得んが爲めには1-2回の精製にては不充分なるが故に上記諸法は小官等の場合には好適ならず。其他カルチウム鹽法⁵⁾、バリウム鹽法⁶⁾等に關しては工學士猪口氏⁷⁾ の詳細なる研究報告あり。小官等亦別途に之を試験したるがリチノール酸のカルチウム鹽は其バリウム鹽に比してアルコホルに對する溶解度大なるが故に實際にはリチノール酸をバリウム鹽となしアルコホルにて精製し然る後

之を鐵酸によりて分解して遊離リチノール酸となす法の最も適當なる事を知り、即ち蓖麻子油 100g より得たる粗製リチノール酸を此法によりて精製せるに純粹に近き酸 76g を得たり。

次にリチノール酸のフロム化に關しては Ulrich⁹⁾ の記載あるのみなれば小官等は常法によりてフロム化試験を行へり。先づ直接フロムを作用せしめたるに反應猛烈に過ぎフロミ⁹⁾ の收得率少しく不良なり。次に溶劑として氷醋酸及クロロフォルムを試用したるがフロミ⁹⁾ の收得率は兩者大差なけれども前者の場合は溶劑の回收困難

溶劑	リチノール酸	フロミ ⁹⁾ 收得量
氷醋酸	50 g	80 g
クロロフォルム	55	85

次にリチノール酸の製法に於て Ulrich¹⁰⁾ 及 Grün, Woldenberg¹⁰⁾ の諸

氏は前記フロミ⁹⁾ を酒精製カリと共に 20 時間煮沸すと報告し又 Mangold¹¹⁾ は蓖麻子油を直接フロム化し其 1 分子量を 9 分子量の酒精製カリと共に 8 時間煮沸してリチノール酸を得たる由記載せり。然れども小官等の經驗によれば Mangold 法によりて製せるリチノール酸は氷冷するも固結せず又之をバリウム鹽となすも其融點 75° を超へず且つハロゲン⁹⁾ の反應を呈す(因に純リチノール酸のバリウム鹽は融點 135° なり)。

即ち Ulrich 法に倣ひ酒精の量及加熱時間を少しく變じて試験せるが其成績中 3 例を舉ぐれば次表の如く、加熱は 20 時間の長きを要せざるが如し。

リチノール酸 フロミ ⁹⁾	苛性カリ	水	酒精 98 %	煮沸時間	リチノール 酸收得量	融點	ハロゲン の有無
1 77 g	47 g	47 g	200 ccm	20 時	18.1 g	50-53°	無
2 77	47	47	100	15	18.0	49-51	無
3 77	47	47	100	12	11.0	50-54	微

次にリチノール酸⁹⁾ ヨーチ⁹⁾ の製造に關しては G. Mühle¹²⁾ の法及 J. D.

Riedel¹³⁾ の特許法あり。前者はリチノール酸を二硫化炭素に溶解し之に亜ヨード⁹⁾ 鐵を加へて 2 ヶ月間放置し、製品は融點 62° の針狀結晶にして收得率 50-60% と稱す。小官等も此法を試みたれども原料少量なりし爲め充分の成績を見る事能はざりき。又 Riedel 法はリチノール酸を 75% 醋酸に溶解し之にヨードを加へて

ヨードとなすなり。依て使用醋酸の濃度と製品の純度及得量との關係を調査せり。

リチンスラ アロール酸	濃度	使用量	ヨード	チヨード	
				得量	融點
1	4 g	50 %	3.4 g	1.5 g	61-63°
2	4	60	3.4	4.0	65-70
3	4	70	3.4	2.6	61-65
4	4	75	3.4	5.0	66-72
5	4	80	3.4	4.3	61-65

表中(溶)(不溶)とあるは該醋酸中にリチンスラアロール酸の溶解するか否を表せり。上表の成績より見るに(4)の成績最も經濟的なれば該處方によりてリチンスラアロール酸 32g をヨード化せるに粗製のチヨード 85g (融點 55-61°)を得。之をリグロイソより2回再結晶すれば 45g となり融點 65-66° にして市販品 (Riedel 製) と混融するも融點降下せず。收得率は理論の 75.8 % に相當せり。

實驗方法

[1] リチノール酸

局方蓖麻子油 100g を内容 1L のコルベツにとり、苛性ソーダ 20g を水 100ccm に溶解せるものを加へ攪拌しつゝ水浴上に熱し、其少量を試験管にとり水を加ふるも最早油分を分離せざるに至らしむ。次に之に冷水 300ccm を加へて分液漏斗に移し 15% 鹽酸 130ccm を加へて酸性となし分離せる粗製脂肪酸を水洗し局方アソモニア水 40ccm を加へてアルカリ性となし之に鹽化バリウム 40g の稀薄水溶液を注加し脂肪酸をバリウム鹽として沈澱せしむ。次に之を吸濾し除濕器中に1夜放置し 93% 酒精 450g を加へ 50° に於て2時間溫浸し濾液を放冷すれば無色のバリウム鹽析出す。得量 133g。融點 95-105° なり。茲に得たるバリウム鹽を 15% 鹽酸 100ccm と共に溫めて分解し之にエーテル 300ccm を加へて振盪しエーテル溶液は2回水洗し無水芒硝を投じて脱水しエーテル蒸餾残渣を真空割溫蒸餾し 250° (15mm) の餾分を集む。收得量 76g。

[2] リチンスラアロール酸

リチノール酸 76g をクロロホルム 80ccm に溶解し流水中に冷却攪拌しつゝ乾燥アローム 40g を徐々に滴下し、約1時間の後クロロホルムを餾去し、50% 苛性カリ 140g を 93% 酒精 150ccm に加へたるものと混和し水浴上に15時間煮沸せしむ。茲に析出せるアロームカリを濾別し、アロームカリは更に酒精 100ccm にて洗滌し、洗液

は濾液と合して酒精を蒸留し残渣をエーテル 300ccm にとり水洗、乾燥後エーテルを留去し残渣を陶土板上に塗附して放置すれば約 10 日後乾燥せるリチンスラフロール酸は純白色にしてハロゲンの反應なく、融點 50-52°, 收得量 32g にして收得率は理論の約 43% に相當す。

[3] リチンスラフロール酸チヨーチド

リチンスラフロール酸 32g を 75% の醋酸に微温溶解し之にヨード 25g を加へ約 1.5 時間攪拌を繼續すれば内容は淡赤褐色の結晶粥となる。之に亞硫酸水を注ぎ帶赤白色となりたるものを濾過し陶土板上に塗りて乾燥せしむ。茲に得たる粗製品の得量 85g にして其融點 55-61° なり。之をリグロイン 1000ccm 及 800ccm を用ひて再結晶せるに融點 65-66° となる。得量 45g にして收得率は理論の 75.8% なり。

物質 0.1583g

AgJ 0.1323g

理論數 $C_{18}H_{32}O_{11}$ として

J 45.18%

J 46.14%

引用文獻

- 1) Forschungsber. über Lebensmittel Bd. 4, 6.
- 2) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genuss. Bd. 1, 390.
- 3) B. 21, 2731.
- 4) J. Soc. Chem. Ind. 1907, 597.
- 5) B. 9, 1916.
- 6) B. 42, 3339; A. 64, 108.
- 7) 工化誌 334, 1853.
- 8) Z. 1867, 545.
- 9) Z. 1867, 547.
- 10) Am. Soc. 31, 501.
- 11) M. 15, 314.
- 12) B. 46, 2092.
- 13) DRP. 296495.

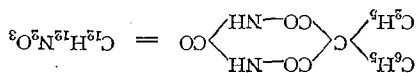
昭和二年六月

フェニルエチルバルビツール酸の製造法に就て

技 師 田 中 稜
技 手 宮 永 謙 介

Conrad 及 Gutzeit 兩氏(1882年)によりて合成せられし「フェチルバルビツール酸」の、1903年 E. Fischer 及 J. v. Meiring 兩氏によりて「グロナー」なる名稱を付し催眠藥として提供せられし以來該品同型のものにして尙有力なる製品を得んと目的の下に數多のバルビツール酸誘導體合成せられたり。

フェニルエチルバルビツール酸は其の一にして 1912 年以來獨逸 Fridr. Bayer 會社よりルミナル Luminol なる商名を付して市場に提供せらる。本品は又フェニルバルビツール Phenylbarbital と呼ばれ次の如き構造式を有す。



本品は無色、無臭徴に 苦味を有する粉末にして冷水には殆ど不溶、熱湯に可溶、アルコホル、エーソル、クロロホルム及アルカリ溶液に可溶にして熱湯より光輝ある小葉狀結晶として沈澱し其の熔融點 173-174° と稱す。其の藥物的性質は先掲グロナーに類似するも其の催眠作用はグロナーの約 2 倍有すと稱せられ又近時癲癇の治療上に應用せられて相當の聲價を博し居り其の用途も漸時擴大するの傾向を有するもの如し。小官等官命に依りて之が製造法を少しく調査したれば其の成績を簡単に記述せん。

尤も本研究は未だ完結せず尙一段の研究を要すれば今回は現在迄の實驗に於て經驗し得たる所に就きて其の成績を發表するに止む可し。

フェニルエチルバルビツール酸の製造法に關しては 1912 年以來幾多の改良法案出せられしが現今に於ては大體 Mary Rising, Julius Stieglitz 兩氏の法 [Jour. Amer. Chem. Soc. 40, 723 (1918)] に依りて製造し居るものの如し。該法に依れば先ず「核酸エチルエスル」を製し之をフェニル醋酸エチルエスルとルナトリウムエスレート作用に依

小宮等は大體上記の行程をたどりたれども、唯原料たる 磷酸エチルエスルは液體にして之より誘導せる $\gamma = \text{N} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{H}$ 酸エチルエスルも亦液狀なれば精製に困難なる故、固形の 磷酸エチルエスルを使用して試験せり。

先づ市販の純樟酸と稱するものを 100° に加熱して得たる脱水樟酸を常法によりて

「メチルエタール」として精製したるものを原料に供せり。又一方精製トルオールに熱時クロール瓦斯を通じて製したるベシクルクリドにチロソカリを熱時作用せしめてチロ＝P に變じ、[Wislicenus 氏法(J. Amer. Chem. Soc. 27. 1092 に従ひ)]之をメチ

$\text{H}_2\text{N}-\text{F}$ ホルに溶解し鹽酸瓦斯を通すれば鹼化作用とエステル化作用とに依り $\text{F}=\text{N}$ 醇酸エステルとなる之を前に製したる核酸エステルとナトリウム醇酸エステルとを縮合せしめオキザリル $\text{F}=\text{N}$ 醇酸エステルとナトリウム鹽となし次に之を稀硫酸によりて分解し遊離のオキザリル $\text{F}=\text{N}$ 醇酸エステルとなす。

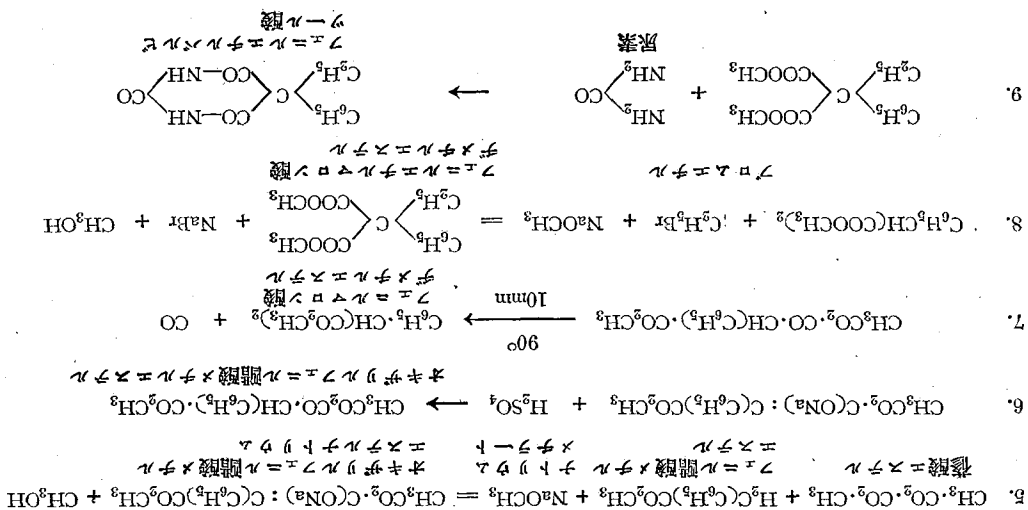
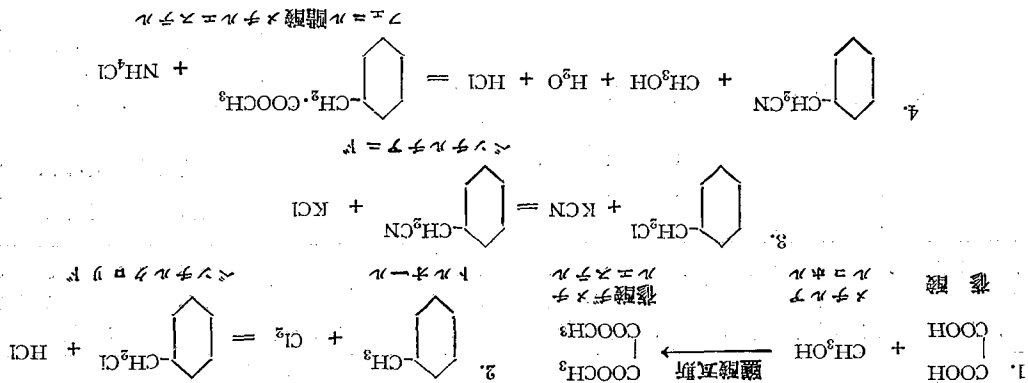
次に之を分留コルベツに取り水浴中に浸漬し 90° (10mm) に減壓加熱すれば分解して盛に一酸化炭素を發生す。此際 90° 以上に加熱すれば一酸化炭素の發生は尙盛なれども後の收得率は却て低下せり。

上掲の條件にて一酸化炭素の發生終止しれる後減壓蒸留すれば $\text{F}_2 = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 酸ヲ
 $\text{F}_2 = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 酸ヲ得。 $\text{F}_2 = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 酸ヲ $\text{F}_2 = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 酸ヲエチル化には $\text{F}_2 = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
 $\text{F}_2 = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 酸ヲ何れをも使用し得れども前者の場合は反應激烈にして噴出の恐
あり後者は反應穩かにして操作容易なれども小官等は夫等原料製造上の都合により主
として $\text{F}_2 = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 酸ヲ使用せり。

次にフェニルエチルクロム酸デキシルエスラルと尿素との縮合に就ては米國特許 1025872 號(1912)の方法にてはアルニホル溶液に於てナトリウムエチラートの存在の下に還流冷却器を裝して加熱すとあれども、該エスラルを一且酸クロリドとする必要があれば小官等は E. Fischer 氏法 [Ann. 335, 338 (1912)] に従ひ、エスラルと尿素と

をナトリウムマチラート¹のメチルアルコール溶液と共に加圧瓶中に取り油浴中に浸漬し 105-108° に加熱して反應を遂行せしめたり。尙普通製法としては加熱 6 時間毎に析出物(主に炭酸ナトリウム)を濾別して加熱を續行すとあれども小宮等の經驗によれば析出物を 6 時間毎に濾別せずして其儘加熱を續行する方操作も簡單にして而も其の反應成績は前者に比して劣る事なし。

以上の操作に於ける化學反應及び反應階程を式示すれば次の如し。



以下實驗順序により次の 8 項に分れて成績を記述せん。

1. 無水酢酸の製造
2. 酢酸メチルエスチルの製造
3. フェニル酢酸¹の製造
4. フェニル酢酸²の製造
5. フェニル酢酸³の製造
6. ナトリウムフェニル酢酸メチルエスチルの製造
7. ナトリウムフェニル酢酸⁴の製造
8. フェニル酢酸⁵の製造

(1) 無水蓚酸の製造

先づ市販精製蓚酸の結晶水を除去せんとし蓚酸 450g を蒸發皿に取り水浴乾燥器中にて可及的加熱脱水したるに 25-27 時間に理論量に到達す然れ共此の際結晶水の發散とともに少量の蓚酸の昇華するは止むを得ざる事とす。

第 1 表 精製蓚酸の結晶水除去試験

同液	風袋	蓚酸	總計	2 時間後	上表中各時間に於ける水分發散量			1			2			3		
					5	4	6	5	2	6	5	3	4	5	2	1
26	26	218g	218g	218g	218g	218g	218g	218g	218g	218g	218g	218g	218g	218g	218g	218g
25	25	215g	215g	215g	215g	215g	215g	215g	215g	215g	215g	215g	215g	215g	215g	215g
19	19	224g	224g	224g	224g	224g	224g	224g	224g	224g	224g	224g	224g	224g	224g	224g
15	15	232g	232g	232g	232g	232g	232g	232g	232g	232g	232g	232g	232g	232g	232g	232g
13	13	235g	235g	235g	235g	235g	235g	235g	235g	235g	235g	235g	235g	235g	235g	235g
11	11	240g	240g	240g	240g	240g	240g	240g	240g	240g	240g	240g	240g	240g	240g	240g
8	8	245g	245g	245g	245g	245g	245g	245g	245g	245g	245g	245g	245g	245g	245g	245g
6	6	250g	250g	250g	250g	250g	250g	250g	250g	250g	250g	250g	250g	250g	250g	250g
4	4	257g	257g	257g	257g	257g	257g	257g	257g	257g	257g	257g	257g	257g	257g	257g
2	2	264g	264g	264g	264g	264g	264g	264g	264g	264g	264g	264g	264g	264g	264g	264g
2	2	270g	270g	270g	270g	270g	270g	270g	270g	270g	270g	270g	270g	270g	270g	270g
2	2	272g	272g	272g	272g	272g	272g	272g	272g	272g	272g	272g	272g	272g	272g	272g
2	2	279g	279g	279g	279g	279g	279g	279g	279g	279g	279g	279g	279g	279g	279g	279g
2	2	283g	283g	283g	283g	283g	283g	283g	283g	283g	283g	283g	283g	283g	283g	283g
2	2	288g	288g	288g	288g	288g	288g	288g	288g	288g	288g	288g	288g	288g	288g	288g
2	2	294g	294g	294g	294g	294g	294g	294g	294g	294g	294g	294g	294g	294g	294g	294g
2	2	300g	300g	300g	300g	300g	300g	300g	300g	300g	300g	300g	300g	300g	300g	300g
2	2	306g	306g	306g	306g	306g	306g	306g	306g	306g	306g	306g	306g	306g	306g	306g
2	2	312g	312g	312g	312g	312g	312g	312g	312g	312g	312g	312g	312g	312g	312g	312g
2	2	318g	318g	318g	318g	318g	318g	318g	318g	318g	318g	318g	318g	318g	318g	318g
2	2	324g	324g	324g	324g	324g	324g	324g	324g	324g	324g	324g	324g	324g	324g	324g
2	2	330g	330g	330g	330g	330g	330g	330g	330g	330g	330g	330g	330g	330g	330g	330g
2	2	336g	336g	336g	336g	336g	336g	336g	336g	336g	336g	336g	336g	336g	336g	336g
2	2	342g	342g	342g	342g	342g	342g	342g	342g	342g	342g	342g	342g	342g	342g	342g
2	2	348g	348g	348g	348g	348g	348g	348g	348g	348g	348g	348g	348g	348g	348g	348g
2	2	354g	354g	354g	354g	354g	354g	354g	354g	354g	354g	354g	354g	354g	354g	354g
2	2	360g	360g	360g	360g	360g	360g	360g	360g	360g	360g	360g	360g	360g	360g	360g
2	2	366g	366g	366g	366g	366g	366g	366g	366g	366g	366g	366g	366g	366g	366g	366g
2	2	372g	372g	372g	372g	372g	372g	372g	372g	372g	372g	372g	372g	372g	372g	372g
2	2	378g	378g	378g	378g	378g	378g	378g	378g	378g	378g	378g	378g	378g	378g	378g
2	2	384g	384g	384g	384g	384g	384g	384g	384g	384g	384g	384g	384g	384g	384g	384g
2	2	390g	390g	390g	390g	390g	390g	390g	390g	390g	390g	390g	390g	390g	390g	390g
2	2	396g	396g	396g	396g	396g	396g	396g	396g	396g	396g	396g	396g	396g	396g	396g
2	2	402g	402g	402g	402g	402g	402g	402g	402g	402g	402g	402g	402g	402g	402g	402g
2	2	408g	408g	408g	408g	408g	408g	408g	408g	408g	408g	408g	408g	408g	408g	408g
2	2	414g	414g	414g	414g	414g	414g	414g	414g	414g	414g	414g	414g	414g	414g	414g
2	2	420g	420g	420g	420g	420g	420g	420g	420g	420g	420g	420g	420g	420g	420g	420g
2	2	426g	426g	426g	426g	426g	426g	426g	426g	426g	426g	426g	426g	426g	426g	426g
2	2	432g	432g	432g	432g	432g	432g	432g	432g	432g	432g	432g	432g	432g	432g	432g
2	2	438g	438g	438g	438g	438g	438g	438g	438g	438g	438g	438g	438g	438g	438g	438g
2	2	444g	444g	444g	444g	444g	444g	444g	444g	444g	444g	444g	444g	444g	444g	444g
2	2	450g	450g	450g	450g	450g	450g	450g	450g	450g	450g	450g	450g	450g	450g	450g

(2) 蓚酸メチルエスチルの製造

使用せる蓚酸は市販純蓚酸として購入せるものにして工業用蓚酸を熱湯より 3 回結晶精製せしものと稱す。

内容約 2000ccm の三頸コルベに脱水蓚酸 300g 及び純メチルアルコール 380ccm を取り還流冷却器、驗溫器、瓦斯導入管を裝置し一方脱水食鹽を 75% 硫酸と熱して製したる鹽酸瓦斯を濃硫酸を入れたる 2 個の市瀬式瓦斯洗滌瓶を通過せしめて乾燥し移酸のメチルアルコール溶液中に導入す。盛んに鹽酸瓦斯を通じて反應激烈にして發熱する時は食鹽及び水を以て冷却し常に 0-10° を保たしめエスチルの分解を防ぐ。約 3 時間にして冷却器の上端より鹽酸瓦斯發散するを見る、此處に於て鹽酸瓦斯の導入を止め 24 時間靜置し析出せる結晶を吸引濾過し尙 5-6 時間吸引を續行して鹽酸を除去し更に苛性曹達乾燥器中に入れて 5-7 日間減壓し痕跡の鹽酸分を除去し熔融點を檢したるに 54-56° にして母液より析出せる結晶も同様なり。

エスチルの得量合計 335g にして收得率は理論の 85.2% に相當す。

吸引して鹽酸瓦斯を除去するに先だち僅少のメチルアルコールを以て洗滌する事は甚だしく操作を迅速ならしむるは勿論なるも得量に著しき影響を及ぼし 20-30% の收得率降下を示めす。

第2表 酢酸エチルエーテルの製造

同数	脱水酢酸	純エーテル	乾燥食鹽	75%硫酸	エーテル得量	エーテルの收得率
1	300g	350ccm	300g	600ccm	327g	88.5%
2	300	380	300	600	200	51.0
3	300	380	300	600	250	63.6
4	300	380	300	600	280	71.0
5	300	380	300	600	295	75.1
6	300	380	300	600	335	85.2

第2,3回の得量の特に僅少なりし原因は工業用酢酸を1回精製し脱水し使用したる
と吸引濾過後少量のメチルアルコールを以て洗滌したる爲めなるべし第1,4,5,6回は
第1表に得たる酢酸を使用したるなり。

(3) ベンチルクロリドの製造

エーテルアルコールを再餾して沸點 110-112° の部分を集め原料となす。

内容約 3000ccm の三頸アルコールにトルオール 1000g 及び五鹽化磷 50g を入れ還流
冷却器、瓦斯導入管及び驗溫器を裝置し加熱して沸騰還流し初めたる時クロール瓦斯
を通す。約4時間後内容溫度 155° を示すに至り反應を中止し秤量して反應前の重量
と比較したるに其の増量は理論量に一致す。之を反應裝置のまゝ蒸餾し更に再餾して
共栓瓶に入れ蠟封して貯藏す。收得量 938g, 收得率 68% なり。

第3表 ベンチルクロリドの製造

同数	トルオール	五鹽化磷	採取せ る沸點	收得量	收得率
1	1000g	50g	170-180°	738g	53.2%
2	1000	50	170-180	478	34.0
3	1000	50	160-190	938	68.0

(4) ベンチルチアソフの製造
還流冷却器及び分液漏斗を具備せる内
容約 2000ccm の丸底アルコールにチアソ
フ 120g, 水 110ccm を入れ加温して大

半溶解したる時ベンチルクロリド 200g と純アルコール 250ccm との混合液を分液漏
斗より徐々に注加す。約4時間加温すれば内容反應液は二液層となり鹽化カリを析出
す。之を温時傾瀉しアルコールの底部に付著せる鹽化カリは少量の純アルコールにて洗
滌し傾瀉液と合して分液しアルコール溶液はアルコール餾去後動溫蒸餾に付し更に1
回精製し 215-235° の餾分を集めれば 143g あり。其の收得率は理論の 77.7% に
相當す。

第 4 表 ベンチルチアエプの製造

同 数	ベンチル クロリド	純ア ルコ ホル	チ ア ン カ リ ウ ム	水	加温時間	採取せる沸點	收 得 量	收 得 率
1	(170-180°) 200 g	250 cc	120 g	110 cc	4 時間	215-235°	98 g	53.2 %
2	200	250	120	110	4	215-235	135	73.3
3	200	250	120	110	4	215-235	143	77.7
4	400	500	230	220	8	210-235	258	70.1
5	300	350	200	170	6	210-235	181	65.5
6	(160-190°) 400	500	250	220	8	210-235	210	57.1

(5) フェニル酢酸メチルエステルの製造

還流冷却器、驗溫器及び瓦斯導入管を裝置する内容凡そ 2000cc の三頸コルベに
ベンチルチアエプ 250g、無水メチルアルコール 500g 及び水 50g を入れ、酢酸エス
ル製造の際と同様乾燥せる鹽酸瓦斯を急速に通じて反應せしむ。

初めは放溫にて、冷却器の上部にアモニウム水をかざし鹽化アモニの白霧を生じ
又反應液に多量の鹽化アモニウムを沈澱するまで約 3 時間鹽酸瓦斯を導入す。

其の後更に氷水を以て冷却しつゝ前記同様鹽酸瓦斯の飽和するまで約 4 時間導入し
反應後 24 時間靜置し 1 時間水浴上に熱し、冷後水を加へて鹽化アモニウムを溶解し
粗製エスルを約 600cc のエーテルに振取しエーテル溶液は水洗したる後 20% 炭
酸ナトリウム溶液 25cc を加へ、微にアルコール性を呈する迄振盪し更に水洗して分離
す。又鹽化アモニウム溶液及び水溶液は同様エーテルに振取し微にアルコール性とな
し分離し前同エーテル振取液に合す。

此の全エーテル液を鹽化カルシウムを以て乾燥し濾過し水浴上にエーテルを回收
したる後分餾して 212-216° に沸騰する部分を集む。
收得量 203g、收得率は理論の 63.4 % に相當す。

第 5 表 フェニル酢酸メチルエステルの製造

同 数	純メ チル アルコール	ベンチ ルチ アエ プ	水	乾燥食鹽	75%硫酸	採取せる 沸點	收 得 量	收 得 率
1	200 g	(215-235°) 100 g	20 g	250 g	500 cc	211-217°	75 g	59.3 %
2	200	(215-235°) 100	20	300	600	211-217	88	62.4

(6) オキザリールフエニル酢酸メチルエステルナトリウムを経て

フエニル酢酸メチルエステルの製造

内容約 1000ccm の茄形コルベに還流冷却器を装置しナトリウム線を以て乾燥せし純無水エーテル 320g を取り之にナトリウム線 16g 及び酢酸メチルエスター 80g を加へ半ば後者の溶解せるものにフエニル酢酸メチルエスター 100g を加へ純メチルアルコール 30ccm を添加す。漸時反應激烈となりナトリウム線の上に黄色の結晶析出し初めナトリウム線は徐々に溶解して水素瓦斯を發生す。冷却器の上口には鹽化カルcium 管を付して外氣の水分をさけ反應を完成せしむる爲め 2 日間静置した後 1 時間水浴上に加熱し冷後内容物を吸引濾過し無水エーテルの少量を以て洗滌し苛性曹達乾燥器中に減壓乾燥す。

こゝに得たる オキザリールフエニル酢酸メチルエスターナトリウムを冷却しつゝ稀硫酸 900ccm を加へて分解し分離せる油狀體をエーテルに振取し鹽化カルcium にて乾燥しエーテルを回收し 4 時間、90° (10mm) に減壓加熱して分解す。此の際分解發生する一酸化炭素瓦斯は適宜に他に導きて點火するに青色の焰をあげて完全に燃焼す。

分解成績は之を更に 10mm にて分餾するに 147-159° に餾出する部分は冷後結晶し熔融點 49-52° を示す得量 50g にして理論量の 36.0% に相當す。

此の分餾に際し 110-130° 附近にても盛に一酸化炭素を發生せしを以て分解溫度を 110-130° となし還流冷却器を付して別に實驗を試みたるに成績不良にして收得率 12.0% に過ぎず又線狀ナトリウムの代りにナトリウム塊を使用したる實驗に於ては收得率は大差無けれども反應に長時間を要し而も後に硫酸を以て分解する際にも猶ほ金屬ナトリウムの小片殘存する事あるが故にナトリウムは線狀となして使用するを可とす。

を經て $\Gamma_H = \Gamma_V$ の酸メチルエタールの製造

* 印第⑤はサトリウム塊を使用した實驗成績なり。

内容約 500ccm の茄形コルベツに還流冷器を裝し 30g の純メチルアルコールに 3g のナトリウムを溶解し之にフェニルアセト酸メチルエステル 30g、ブロムエチル 30g を加へ水浴上に 42 時間加熱し冷後稀硫酸 10-20ccm 及び傍生せるブロムナトリウムを溶解する爲めに 60-100ccm の水を加へ中和したる後油状層をエーテルに振取し燒芒硝にて乾燥しエーテルを餾去し殘渣を 10mm にて分餾し 135-155° の部分を集む。收得量 19.5g, 收得率 57.5% 以上。

本實驗に於て反應加熱時間と收得量の關係を決定せんが爲め第7表に示すが如く實驗を試みたるに42時間加熱したる場合の成績最良なり。

又ヨードエチルとブロームエチルの優劣を試験したるにブロームエチルは反應激烈に過ぐるの嫌ひあるも收得量に於て遙かに優れり。

第 7 表 γ -ニルエチルマロソ酸メチルエステルの製造

同数	1	2	3
ナトリウム	2g	3	3
純ナトリウム	20g	30	30
クロム酸ナトリウム	20g	30	30
ニッケル硫酸	20g	30	30
プロット	20g	30	30
反応時間	10時間	28	30
稀硫酸	10ccm	10	10
水	60ccm	60	80
採取する温度 (10mm)	135-155°	135-155	135-155
収得量	9.0g	16.0	16.5
収得率	39.0%	47.1	47.2

上表中第7回の製造試験はプロムエチルの代りにヨロフェチルを使用したリ。

4	3	30	30	30	42	10	60	185-155	19.5	57.5
5	3	30	30	30	50	10	80	185-155	18.0	53.1
6	3	30	30	30	56	10	80	185-155	12.0	35.3
7	3	30	30	30	56	20	120	185-155	8.0	23.5
8	3	30	30	30	80	10	60	185-155	11.0	32.3

(8) フェニルエチルバルビツール酸(ルミナール)の製造

内容約 1000ccm の硬質加圧瓶にナトリウム 4g 及び純メチルアムコホル 60g より製したるアムコラート次に酒精にて精製せる尿素 4.5g 及びフェニルエチルマロソ酸メチルエスチル 10g を入れ油浴中に浸漬して 18 時間 105-108° に加熱し冷後濾過して析出せる白色沈降(主として炭酸ナトリウム)を濾別し濾液を醋酸 20-35ccm を以て中和しメチルアムコホルを減壓蒸餾し残渣に 10ccm の水を加ヘエーラムに振取しエーラムを自然蒸發せしめリゴロイソ約 50ccm にて洗滌し次に 2 回沸湯より再結晶したるに白色の結晶 2g を得。其の熔融點 172-174° にしてフェニルエチルバルビツール酸の記載に一致す。

本實驗に際し反應中析出する白色沈澱を 6 時間毎に濾別して加熱を續行する場合の時間の長短及び途中濾別せざる場合の時間の長短と收得量の關係を試験したるに途中に析出物を濾別せずして連續 18 時間加熱したる成績の收得率 20.4% を以て最良とす。

第 8 表 フェニルエチルバルビツール酸の製造

回数	ナトリウム アムコホル	純メチル アムコホル	尿素	フェニルエチ ルマロソ酸メ チルエスチル	反應時間	醋酸	水	收得量	收得率
1	4g	60g	4.5g	10g	12時間	25ccm	10ccm	2.0g	20.4%
2	4	60	4.5	10	18	20	10	1.0	10.2
3	4	60	4.5	10	6	20	10	1.5	15.3
4	4	60	4.5	10	18	25	10	2.0	20.4
5	4	60	4.5	10	12	25	10	1.7	17.3

上表中 (1), (2), (3) 回は加熱 6 時間毎に沈澱を濾別して試みたる成績にして (4) 回以後は濾別せず連續加熱したる成績なり。

(昭和三年一月)

莨菪越幾斯中のアルカロイド定量法に就て

(第一報)

技 手 河 内 善 一 郎

茄科 (Solnaceae) 植物の多くはニコチン屬を除外しトロピノ屬のアルカロイドを含有す。而して是等の分離定量に至つては甚だ容易ならざるも、其のアルカロイドの表示法としては滴定法に依り總アルカロイドをニコチアミソとして算出するを普通とす。

今各國藥局方を見るに、ニコチアミソ含有の越幾斯としてはベラトペンナ及びヒヨス越幾斯を收載せるも、本邦藥局方に在りてはベラトペンナ越幾斯に代ふるに莨菪越幾斯を以てせり。

ベラトペンナ越幾斯並にヒヨス越幾斯の試験法に關しては Dichgans-Eberfeld 兩氏¹⁾が各國局方の試験法を照査し批判を加へたるものあり。就て見るに獨局所定法 (V) はアルカロイドの分離と精製に長時間を要するの不便ありとし、之が定量法に就ては瑞局法を以て最も適當のものとせり。又本邦藥局方の定量法は瑞局方と軌を一にすると雖も、從來之を比較實驗するに同一の試験品と雖も毎回低率の含量を與へ、且つ區區なる成績を示すを常とす。此點に於て試験に従事するもの適否判定に迷ひ又製造業者の焦心工夫を致す所以なるべし。果して然らば其の原因の何處に存するや及び之が改良の方法如何。

著者は莨菪根又は越幾斯のアルカロイド定量に従事し特に其感を深ふるを以て、該定量法を精覆實驗し聊か改良の案を得たるを以て茲に其標示藥、フマモア用量、抽出劑、使用定規液、振盪時間、蒸溜の方法等の數項に分ちて單見を敘述し、併せて識者の批判を乞はむとするものなり。今參照に便せんがため莨菪越幾斯のアルカロイド定量法の全文を擧ぐれば次の如し。

本品 3g を 50cm の水に溶解し、エーテル 90cm を加へ、善く振盪し、次にフマモア水 10cm を和し、屢強く振盪しつつ 15 分時間静置したる後、透明のエーテル液を精製綿を用ひて速に濾過し、其濾液 60cm を蒸餾してエーテルを去り、殘渣に 50cm の純アルコホルを加へ、微溫を與へて溶解せしめ、水 100cm、¹⁾ Apoth. Ztg. (1914), 441, 462, 497.

標 示 薬

一 3滴のヘマトキシリン溶液を和し、軽く振動しつつ百分定規鹽酸を滴加し赤褐色の退液を生ずるに至り更に水 30ccm を加へ屢強く振盪しつつ復た百分定規鹽酸を滴加して下層の水液黄色を呈するに其 10.3—10.5ccm を要さざるべからず。

上掲の如く本邦局方の定量法は反應終末の標示薬としてヘマトキシリン溶液を規定

せり。而して此のヘマトキシリン溶液は獨局方に依れば用に臨みて新に調製したるものを使用すべく、又瑞局方に於ては該溶液の貯藏せるものを使用するの規定なり。實驗によればヘマトキシリンは其の新陳によつて中和點表示の状態一樣ならず。又滴定溶液の濃度と滴定の速度によつて結果に著しき差異を生ず。之を以てヘマトキシリン溶液の使用に當りては豫め能く其の性質を理解し之れが應用上の知識を具有するにあらずんば表示色調の觀察を過り易く特に經驗を經るを要するものとす。

是等の諸點に關し Frerichs 及 Mannheim 兩氏¹⁾はヘマトキシリンの中和點に於ける種々なる現象に就き興味ある實驗を發表し、最後にヘマトキシリンを標示薬としてアルカロイド滴定の場合間接滴定法は早期變色 (Vorzeitige Farbumschlag) を呈するなど不便あるを以て直接滴定法を優れるものとせり。然れども此の直接法に依ると雖も之を實驗に徹するに中和點に於ける色調變化の明瞭を缺くが故に同一試料に就き同一狀態の下に定量を行ふに當りて近似的結果を得るに至るには矢張相當の熟練を要し觀察容易ならざるを以て、著者は此の點に關し標示薬としてメチールローートを採用せんとするものなり。

メチールローートは E. Rupp 氏の合成に係り J. Herzog 氏²⁾は凡てのアルカロイド滴定に本品を使用して最も適當なるものと推奨せり。又町口、城野兩氏は本彙報、第28號(大正5年3月)に於て阿片中のモルヒネ定量に之を應用し其の適當なる事を唱道せられたり。然るに近時水素イオン濃度説の重用せらるるに到り滴定に對する標示薬の選定は滴定せんとする物質の中和點に於ける PH を測定し其の PH に於て變化を變すべき標示薬を選擇すべきを唱ふるに到れり。

William J. Mc Gill 氏³⁾は鹽酸プロピレン溶液の PH を測定し、此の PH に於て變化化するプロピレンを以てメチールローートに勝るものと唱へり。

¹⁾ Arch. Ph. (1915), 117. ²⁾ Apoth. Ztg. 35, 216 (1920). ³⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. (1922), 2156.

然れどもフローム・アルブラクを用ふる場合は純アルコホル溶液ならざる限り終末の呈色明瞭ならざる已ならず、滴定すべき溶液は殆ど無色なるを要し、實際に於ける貴岩越幾斯のアルカロイド定量に對しては適當ならず。

又ヨード・オジソ溶液は中和點に於る表示鋭敏なるも、滴定溶液は或程度まで無色なるを要し、從つてアルカロイドの分離精製に長時間を要するの嫌なきにあらず。加之本標示薬は稍酸性に於て變色(變色區域 $\text{pH } 0.3-6$ 淡紅色)¹⁾する性質あるにより未だ中和點に到達せざるの前已に變色するの傾向あり。Mc Gill 氏によればメチールロートに在りても存在するアルカロイドの現存量よりも稍、少量を定量し得る嫌なきにあらずとすれども、此の場合の定量に在つては中和點表示の明敏なる點等に於て適當し他の標示薬に優るものと認むるものなり。

定 規 液

現局方に於てはアルカロイドと結合せしむべき定規酸液は $N/100$ 溶液を用ふるの規定なれども、濃度稀薄なるが故に中和點に於る標示薬の發色明かなりと云ふ事を得ず。之を以て著者は $N/100$ 溶液に代ふるに $N/10$ 溶液を使用せり。乃ちメチールロートを標示薬とし後述の方法の下に過剰の鹽酸を $N/10$ カリ溶液を以て還測することに依つて反應終末を明確ならしめ同一試験品に就き毎回同等の%數を得べき結果を得たるが故に、滴定に使用する酸液は $N/10$ 溶液を以てするを可なりと認めたり。

アムモニア水の用量

現行局方はアルカロイドを游離せしむる目的に於てアムモニア水 1ccm を使用するの規定なり。蓋し獨及び前日本藥局方等に於けるが如く炭酸曹達溶液を用ふる方法はアルカロイド抽出液中にアルカリを伴ひ定量の結果に影響を及ぼすべきは言試驗に依て首肯し得たるところなるが故に、之れに代ふるに揮散性のアムモニアを以てするは最も適當の方法なりと稱すべし、然れども由來貴岩越幾斯は其の製造直後に於て酸性反應微弱なるも時日の経過と共に増大するの傾向あり。故にアムモニア水 1ccm を以てしては游離酸の中和、アルカロイドの分離並に其抽出を完からしむるには實驗上寡少に過ぐるものにして、即ちアムモニア水 1ccm 添加後エーラルを以て十二分にアル

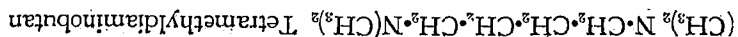
1) 水谷氏本薬イオン濃度測定に依る。

カロイドを抽出し、之に 0.5cm のアモニア水を加へて同溶媒と共に振盪するとき
は再びアロイドの游離抽出さるを見る。更に又 0.5cm を加へて順次同様の方
法を講ずるに最早アロイドを抽出せざるに至るには少くもアモニア水 3cm を
要すべし、従來の實驗成績に就て見るにアロイド溶媒中に轉溶せしむるには多く
の場合 3cm を以てせば可なるも、稀に 4cm を添加するの要あるものあり。故にアモ
ニア水の用量は寧ろ 4cm を以てするを適當なりとするものなり。

抽出溶液の處理法

アロイドを抽出せるエーテル溶液よりエーテルを蒸溜するには其の方法の宜し
きを得ると否とにより滴定の結果に著しき影響を來すが故に、此點に就ては充分の注
意を要するものとし。即ちアロイド溶液に附隨せるアモニア水を蒸散せしむ
る手段を以てするにあらざれば定量の主旨に悖り局方の精神に合致せざるは勿論なり
とす。

瑞國局方ヒヨス及びベラトナ越幾斯の條を見るに、アロイドエーテル溶液の
蒸溜残渣は更に之れに 5cm のエーテルを加へて溶解し、蒸溜すること反覆 3 回に及べ
り。之れ蒸殘中に尙ほ殘存せるアモニア水を全く揮散せしめ、以て滴定の結果を正確
ならしめんとする意圖たるに外ならず。依つて最初の蒸殘を毎回 5cm のエーテルに溶
解し、3 回の蒸溜に依つてアモニア水を全く揮散せしめ得るや否やを精驗するに、エ
ーテル溶液は明かにアロイド性を徴し、従てアモニア水に依つて呈色するも、先づ
上記の如く 3 回各 5cm のエーテルを以て蒸溜を行へばアモニア水に依て直ちに沈澱
を生ぜざるに至る。蓋し其れ以上蒸溜を反覆して得たる溜液は同一試薬により僅微の
濁濁を生せるも、此場合に於てはアモニアに依る沈澱と稍、其の趣を異にせるを以て、
別に黃若越幾斯を苛性曹達にてアロイド性となし水蒸氣蒸溜を施行し、其溜液にアモ
ニア試薬を以つてするに著明なる鮮黃色の沈澱を生成しアモニア試薬に對して僅に濁
濁を呈するに過ぎず。之れに依つて本邦產黃若根中には別に揮發性鹽基の存在するを
推知し得べし。Willstätter 及 Heubner 兩氏²⁾は *Hyoscyamus Muticus* よりヒヨスチ
ミン及び其他の既知アロイド以外一つの新なるアロイドを抽出し、之れに



なる集成を定めたり。此の物質は無色液状揮發性にして、蛙及び家兎に就き試験を行ひたるに可なり多量を以つてするも全く無毒なる結果を見たるが如し。依つて本邦産莖岩根中の揮散性鹽基も恐らくは同様の性狀を有するものと想像すと雖も、今に精査するに至らず。而してアルカロイドエーテル溶液の蒸發中に移行せるアムモニア及び揮散性鹽基は前述のエーテル 5ccm の 3 回の蒸溜により殆ど全く之れを除去する事を得べきが故に。莖岩越幾斯のアルカロイド抽出液は先づ初めにエーテルを蒸溜し。次に残渣を毎回 5ccm のエーテルに溶解し 3 回蒸溜を反覆することはアルカロイドに附隨するアムモニア、鹽基等を除去する上に甚だ必要なる方法なりと信ず。但し此際高温を用ふれば粗アルカロイド残渣はために褐色を呈し分解の虞あるを以て重疊煎 50°の溫浴中に致し蒸溜するを適當とすべし。

振 盪 時 間

振盪並に其の時間に關し規定の 15 分間試みに強く手振するに試験の結果未だ區々なるを免れざるを以て、振盪機を以て實驗するに 15 分間は振盪時間としては先づ最短限度なるべし。蓋し手振に依る場合抽出を全からしむるには振盪 30 分間を以て適當なりと思料す。

抽 出 劑

現行局方に於て莖岩越幾斯のアルカロイド抽出劑はエーテルを使用する規定にして上述の改案の下に於ては定量上整一の結果を得べしと雖も、柳澤博士¹⁾は本邦産莖岩根中從來知られたるアルカロイド以外に Norhyoscyamin 及び Noratropin なる新奇のアルカロイドを發見せり。蓋し此アルカロイドは何れもエーテルに不溶なりと雖も、クロロホルムには溶解し、又瞳孔擴大の作用ありと云ふ。果して然るときは現行定量法に依るも是等のアルカロイドは抽出し得ざるが故に、是等のアルカロイドと共に抽出するの目的に於てはクロロホルムを使用するを可とすべし。されば抽出の結果を見るに、エーテルよりもエーテル、クロロホルム、クロロホルムの可なるは勿論、更にクロロホルムを專用したる場合に於ては尤も高き定量數を得るものとす。

1) 藥學雜誌、大正 13 年 6 月號。

以上各項に於て述べたる旨意に基き現局方を聊か改更し、實驗を遂ぐるに以下實驗の部に於て表示説明するが如き結果を得たり。

實驗の部

I. 現行法は經驗者の眞に之を習熟すると否とにより結果區々にして一ならず。蓋し其の重なる原因はアムモニア水の不足に依るべきを以て、試料Aに就き現行法に倣ひアムモニア水の加用量を3ccmとし、エーテル蒸溜後の粗アルカリ残渣の加温(50°の重盪煎中)に注意し定量するに第一表I及IIの數字を得、又更に振盪状態を同一ならしむるため振盪機を用ふるときは同表IIIに示すが如き近似的結果を得るものとす。

第一表 (試料 A)

次に試料Bに就き

前と同一條件の下に

定量を行ひたるに第

一表の如き近似的數

字を得ず、其成績を

見るに第一日に於て

は殆ど近似數を、また第二日には2回とも同等にして其日其日は近似數を得たるも、

全成績を通じて一樣ならざるは奇なるが如し、惟ふに此現象はヘマトキシリン溶液の

状態(新舊等の)或は滴定速度の遲速により中和點に於る標示藥の發色に影響を及ぼし

尙ほ定規液濃度の低きに基因するものなるべし。

第二表 (試料B)

以上は現行法に於てアムモニア水を3ccmとし、50°の煎

浴中に於て蒸餾を1回に行ひ且つ振盪機を用ひて行ひたる

試驗の結果なるも、次には

II. スチールロートを標示藥とし、 $N/10$ -HClを用ひ、之

れを $N/10$ -KOHにて還測する案詳言すれば、

試料3gを5ccmの水に溶解し、エーテル90ccmを加へ、

よく振盪し、次にアムモニア水を3ccmを加へ、振盪機を以て

強く15分間振盪し、更に30分間靜置したる後、エーテル

第 一 日	第 二 日	$N/100$ HCl	
		ccm	%
8.65	8.15	1.250	1.178
8.55	8.15	1.235	1.178
8.50	8.15	1.228	1.178
8.35	8.35	1.207	1.207
8.35	8.45	1.207	1.221

第 四 日	8.30	1.200	1.192	1.200
第 五 日	8.45	1.221	1.221	1.221
第 六 日	8.50	1.228	1.264	1.221
第 七 日	8.45	1.221	1.221	1.221

層を分取し、精製綿を用ひて速かに之を濾過し、其濃液 60 cm を 50° の温に於て蒸溜しエーテルを去り、更に 3 回各々 5ccm のエーテルを加へ、毎回之を蒸溜しエーテル分を全く除去し、殘液に純アルコホル 5ccm を加へ、微温を與へて溶解せしめ、之に $N/10$ -HCl 5ccm 及び水 90ccm を添加し、3 滴のメチルロート溶液を滴加し、 $N/10$ -KOH 液を加へ紅色の消失するに至るを度として算定したる結果は次の如く毎回の成績整一なるを示す。

第三表

第 六 日	8.50	1.228	1.264	1.221
第 七 日	8.45	1.221	1.221	1.221

貫岩越幾斯中のアルカロイド定量に關する考察並に之が試験は以上の如し。次に改更上の諸要件に就き研査の結果 a, b, c, d, e の各項を約述すれば次の如し。

a. エーテル用量

に就ては越幾斯 3g に對する其量の割合を増減し。
3g : 90ccm (現局方の割合) 3g : 120ccm 及び 3g : 150ccm

の割合に加へて上記改更の案に於て他の條件を變化せずして試験せる結果は第四表に示すか如くよく一致するが故に、エーテルには 3 : 90 の割合以上にて充分なるも、夫よりも寡き割合に於ては乳化を起し易く從つて分液上困難を伴ふものなり、

第四表

エーテル 量	エーテル 濃液量	供試品 B		C		E	
		$N/10$ -HCl %	$N/10$ -HCl %	$N/10$ -HCl %	$N/10$ -HCl %	$N/10$ -HCl %	$N/10$ -HCl %
90ccm	60ccm	0.97	1.402	1.05	1.517	1.04	1.503
120ccm	80ccm	0.97	1.402	1.05	1.517	1.04	1.503
150ccm	100ccm	0.97	1.402	1.05	1.517	1.04	1.503

B, C, E 等は試験品の種別とす。

b. アモニアの量

單にアモニアの水の量を 1-7ccm の割合に於て使用し、試験を施行したるに第五表の如し。即ちアモニアの水は其 4ccm を添加するに於て定量を全ふするを得。從つて其の結果を一致せしめ得べし。即ち次の如し。

第五表

供試品	A'			B			C			D			E		
	NH ₄ OH	N/10-HCl	%	N/10-HCl	%	N/10-HCl	N/10-HCl	%	N/10-HCl	%	N/10-HCl	%	N/10-HCl	%	N/10-HCl
1ccm	0.62	0.896	0.74	1.070	0.65	0.939	0.69	0.997	0.84	1.214	0.96	0.997	0.84	1.214	0.96
2ccm	0.64	0.925	0.87	1.257	0.96	1.387	0.78	1.127	0.95	1.873	0.89	1.286	1.04	1.503	0.96
3ccm	0.65	0.939	0.97	1.402	1.01	1.460	0.96	1.386	1.04	1.503	0.96	1.386	1.04	1.503	0.96
4ccm	0.66	0.954	0.97	1.402	1.04	1.503	0.96	1.386	1.04	1.503	0.96	1.386	1.04	1.503	0.96
5ccm	0.66	0.954	0.97	1.402	1.04	1.503	0.96	1.386	1.04	1.503	0.96	1.386	1.04	1.503	0.96
6ccm	0.66	0.954	0.97	1.402	1.04	1.503	0.96	1.386	1.04	1.503	0.96	1.386	1.04	1.503	0.96
7ccm	0.66	0.954	0.97	1.402	1.04	1.503	0.96	1.386	1.04	1.503	0.96	1.386	1.04	1.503	0.96

c. 振盪時間

振盪機を以て5分、10分、15分、20分の各時間に於て之を行ひたるに第六表に示す如く15分間にて足ると雖も、試験室に於る振盪は普通手振に依るもの多きが故に前章既述の如く手振の場合は30分間之れを行ふことに留意するを要すべし。

第六表

時間	C			D			E		
	N/10-HCl	%	N/10-HCl	%	N/10-HCl	%	N/10-HCl	%	N/10-HCl
5分	0.99	1.481	0.95	1.873	0.95	1.416	1.01	1.460	1.503
10分	1.02	1.474	0.95	1.873	0.96	1.503	1.04	1.503	1.503
15分	1.04	1.503	0.96	1.887	1.04	1.503	1.04	1.503	1.503
20分	1.04	1.503	0.96	1.887	1.04	1.503	1.04	1.503	1.503

液の蒸殘
即ち抽出せる粗アル
カロイド殘渣は3回各
5ccmのエーテルを加
へ毎回50°の溫浴中に

d. エーテル溶

於て蒸餾するものと又別に蒸殘にエーテルを加ふることなく最初の蒸餾殘渣を其ままにして滴定を行ひたる二つの場合を比較するに前者の場合に於てはアルカロイド以外滴定に影響を及ぼす物質を除去したる結果其の%數は自然低きに居ると雖、蓋しこの數はアルカロイドの率量を表はす真正の定量數と稱するを得べし。

第七表

	C			D			E		
	N/10-HCl	%	N/10-HCl	%	N/10-HCl	%	N/10-HCl	%	N/10-HCl
エーテル添加せず	1.05	1.517	1.00	1.445	1.06	1.532	1.04	1.503	1.503
添加	1.04	1.503	0.95	1.373	1.04	1.503	1.04	1.503	1.503

エーテル、エーテル
溶媒として
アル + アルカロイド
及びアルカロイド

e. 抽出に用ふる

の3種を用ひ試験を遂ぐるに第八表の如し。但しアルカロイドの場合には70°以下の

温に於て蒸餾し、クロロホルム蒸散の後はエーテル3回各5ccmを加へ、毎回50°の温浴に於て蒸溜し全くエーテルを揮散せしむ。但しエーテル、クロロホルムの同量混和液を使用することは水溶液との分離困難なるを以て之を中止せり。第八表は其の成績を示すものにして、エーテルの場合滴定数最も低く、クロロホルムを用ひたるとき最も高きを見るべし。

第八表

A'		C		D		F	
$N/10\text{-HCl}$	%	$N/10\text{-HCl}$	%	$N/10\text{-HCl}$	%	$N/10\text{-HCl}$	%
Aether 90ccm Aether 90ccm + Chloro. 30ccm Aether 60ccm + Chloro. 30ccm Aether 45ccm + Chloro. 45ccm Chloroform 90ccm	0.67	1.05	1.517	0.94	1.358	1.20	1.734
	0.68	0.983	1.517	0.95	1.378	1.20	1.734
	0.70	1.012	1.633	1.06	1.532	1.23	1.777
	0.69	0.997	1.13	1.07	1.545	1.23	1.777
分離困難 Chloroform 90ccm Chloro. 45ccm Aether 45ccm + Chloro. 45ccm	0.78	1.127	1.27	1.14	1.647	1.33	1.922
	0.78	1.127	1.835	1.13	1.633	1.33	1.922
	0.78	1.127					
	0.78	1.127					

以上は實驗の要約なるが尙最後に著者の改更案に於てアムモニア水 1ccm と 4ccm を添用せる二つの場合並に他の條件を變更せずして單にクロロホルムを使用せる場合の定量成績を表示すれば次の如し。

第九表

A'		C		D	
$N/10\text{-HCl}$	%	$N/10\text{-HCl}$	%	$N/10\text{-HCl}$	%
現局方の如く $\text{NH}_4(\text{OH})$ 1ccm の場合 同上 „ 4ccm の場合 $\text{NH}_4(\text{OH})$ 4ccm にて Chloroform 單用の場合	0.62	0.896	0.65	0.939	0.84
	0.66	0.954	1.04	1.503	1.04
	0.78	1.127	1.27	1.835	1.13
					1.633

以上實驗の成績と敘述せる事項の概要を記述すれば次の如し。

1. 現行局方實岩越幾斯のアルカロイド定量法に於て添加すべきアムモニア水 1ccm は不足なるが如く、各種市場の品に就き實驗の結果によればアムモニア水は少くも ccm を用ふるを適當なりとすべし。

1. ヘプトキシリンは中和點表示の状態不定なるを以て、メチルロートを代用し

定規液は $N/10$ -HCl を以て間接滴定法に依るを可とすべし。

1. アルカロイドエーテル溶液の最初の蒸溜残渣は3回各 5ccm のエーテルに溶解し毎回蒸溜し豫め充分にアモニア及び揮發性鹽基を除去するの要あるべし。

1. 溶劑はエーテル、クロロホルム、混液又は單にクロロホルムを使用するときアルカロイドの抽出上更に良好の結果を得べし。但し蒸溜は 70° の溫溶に於て行ひ、クロロホルム分の殘留せざるに至れば毎回 5ccm のエーテルを加へ、前項に於て述べたるが如く 50° の溫溶中に致して3回蒸溜するを可とすべし。

1. 著者の改更に對する案は下の如し。

試料 3g を 5ccm の水に溶解し、クロロホルム 90ccm を加へ、善く振盪し、次にアモニア水 4ccm を和し、振盪機を用ひて 15 分時間強く振盪し、更に 30 分間靜置した後、澄明のクロロホルム層を分取し、精製綿を用ひて速に之を濾過し、其濾液 60ccm を取り 70° の溫に於てクロロホルムを溜除し、更に3回各、5ccm のエーテルを加へ、毎回之れを蒸溜し、エーテル分を全く除去し、残渣に純アルコホル 5ccm を加へ、微溫を與へて溶解し、之に十分定規鹽酸 5ccm 及水 90ccm を和し、3 滴のメチルローレン溶液を滴加し十分定規カリ液を加へて其紅色の消失するに至るを度として之を算出すべし。

尚ほ日本產黃岩根中の揮發性鹽基に關しては實驗中に屬するを以て之が報告は後日に譲るべし。

ベラドンナ葉及エキス中のアルカロイド

定量法に就て

技 手 青 山 新 次 郎
囑 託 醍 醐 豊 太 郎

ベラドンナ葉及エキス中のアルカロイド定量法に關し國際劇毒藥處方統一會議化學部委員會より送附の檢體に就き各委員提出の定量法の試験を委員朝比奈博士より依頼せられたるにより比較試験したる結果を次に報告す。

I. ベラドンナ葉中のアルカロイド定量法

比較試験すべき各委員提出の方法は次の如し。

1. Gadamer 氏提出

ベラドンナ葉細末 10g を内容 250ccm の硝子壺中に秤取しエーテル 100g を加へ強く振盪したる後アモニア水 7g を和し屢強く振盪しつゝ 1 時間放置しエーテル溶液を精製綿を用ひて内容 150ccm の硝子壺中に濾入し滑石 1g を加へて 3 分時間寛かに動搖し更に水 5ccm を加へて 3 分時間振盪し靜置して完全に液の澄明となるに到りエーテル溶液 50g (ベラドンナ葉 5g) をよく蓋覆したる乾燥濾紙を用ひて小硝子壺中に濾入し約 $\frac{2}{3}$ 量のエーテルを溜去し冷後殘留を分液漏斗中に容れ小硝子壺は逐次 3 回エーテル 5ccm を以て洗滌し分液漏斗中のエーテル液に合しこれに $N/10$ -HCl 5ccm 及水 5ccm を加へ 3 分時間強く振盪して靜置し酸性液の完全に澄明となるに到り小硝子壺中に流下せしめ更に逐次 3 回水 5ccm を以て同様に處理し全酸性液に 2 滴のメチルロート溶液を添加し $N/10$ -KOH を加ふるに液色變化するにはカリ液を費すこと 4.48ccm より多かるべからず即含有せらるゝベオスチアミンを飽和するに要する $N/10$ -HCl の量は 0.52ccm より少かるべからず。ベオスチアミンの最低含量 0.3% に相當す。 $N/10$ -HCl 1ccm は標示藥メチルロートにてベオスチアミン 0.02892g に相當す。

2. Eder 氏提出

ベラトシナ葉末(氣乾品) 7.5g に 70 容量%酒精 57.5g を加へ 1 時間屢強く振盪し

静置したる後直徑 10cm の濾紙を用ひて内容 100ccm の重量既知の三角瓶中に 40g (生薬 5g に當る) を濾入し水浴上に蒸發して 8g とし 8 滴の稀鹽酸(約 2 倍定規液)を滴下し冷後水を加へて全量 10.25g とし直徑 6cm の濾紙を用ひて 8g (生薬 4g に當る)

を内容 100ccm の硝子壺中に濾入しエーテル 50g 稀アムモニア水(約 2 倍定規液) 2g を加へ 2 分時間強く振盪し 5 分時間静置しエーテル 40g (生薬 3.2g に相當す) を精製

綿を用ひて内容 100ccm の三角瓶中に濾入しエーテルを完全に餾去しエーテル蒸氣を去り更に瓶中に 2 回 5ccm のエーテル(メチールロートに對して中性のもの)を加へて

毎回完全にエーテルを餾去し殘渣に 95% の酒精 3ccm (メチールロートに中性)を加へて溶解し更に水(メチールロートに中性) 15ccm メチールロート溶液 3 滴を加へて微

量ピエレットより $N/10$ -HCl を滴下してメルクカロイドを定量すべし微量ピエレットは $1/10$ ccm の刻度を有し少なくとも 1ccm は 40 滴なるべしこゝに得たるメルクカロイドの

量は生薬 3.2g 中のメルクカロイドに相當す。

3. Dumez 氏提出

ベラトシナ葉粗末 10g を精密に秤取し豫め下端に精製綿を詰めたる圓錐形の浸出器

(Percolator) 中に容れエーテル・クロ、アムモニア混液(3 容 + 1 容)を加へて生薬を濕し

よく混和し 1 時間浸漬後内容を壓搾し上端に精製綿を敷きエーテル・クロ・アムモニア混

液を加へて徐々に浸出し充分に抽出すべし即最後の浸液 3-4ccm を乾固し殘渣に 2-3

滴の稀酸を加へ 1 滴のメチール試薬を加ふるに微かに濁濁するに到るべし。全浸液は

分液漏斗中に容れ器は少量の混液にて洗滌し分液漏斗中の液に合し稀硫酸(10%)を加

へ振盪し毎回分液漏斗中に濾入し數回同様に處理したる後最後の酸液 2-3 滴がメチ

ール試薬 1 滴により極めて微かに濁濁するに至り全酸液に少量のクロ・アムモニアを加

へアムモニア水(10%)を加へてアルカリ性としクロ・アムモニアを加へてアルカロイド

を抽出し毎回濾過し數回同様に處理し最後のクロ・アムモニア溶液約 1ccm を蒸發し殘

渣を稀酸 2-3 滴にとかし 1 滴のメチール試薬により極めて微かに濁濁するに至り

全クロ・アムモニア液を水浴上に蒸發乾固し殘渣を中性のメチール試薬(95%)に溶解し

$N/10$ - H_2SO_4 3.5ccm と適量の水を加へメチールロートを標示薬として $N/10$ -NaOH を用

ひ酸の過剰を滴定すべし。

$^{1/10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ 1ccm はベラフノナ葉中のアルカロイド 0.02893g に相當す。

4. Itallie 氏提出

ベラフノナ葉細末 15g に 95g の稀酒精を加へ1時間屢強く振盪し直徑 15cm の乾燥濾紙を用ひ蒸發せざる様注意しつゝ濾過し濾液 50g (粉末 7.5g) を重量既知の磁皿中に取り水浴上に蒸發して約 10g とし冷後 10 滴の稀硫酸を加へ更に水を加へて全量 15.2g とし直徑 7cm の濾紙を用ひて 12g (粉末 6g) を濾過しエーテル 60ccm とアムモニア水 4ccm を加へて1分時間振盪しトラバント末 3g を加へて再三強く振盪し澄明のエーテル液 50ccm (粉末 5g) を蒸餾し殘渣は更にエーテル 3ccm に溶解しエーテルを留去し殘渣に強酒精 5ccm を加へて溶解し更に水 5ccm スチールローソト溶液 2 滴を和し $^{1/10}\text{-HCl}$ にて滴定するに 0.52-0.86ccm を費さざるべからず $^{1/10}\text{-HCl}$ 1ccm は 28.9mg のアルカロイドに相當す。

試験すべき葉は A, C の 2 種にして A は暗綠色 C は鮮綠色なり共に細末にして 130g 宛あり。故に其 100g 宛を取りよく混合し氣乾品の儘試験に供した。而 Dunnez 氏法を除く他の 3 方法は $^{1/10}$ 刻度の微量ビュレットを用ひて滴定せり。

A, C 混合せるものの定量

	Gadamer		Eder		Dunnez		Itallie	
	$^{1/10}\text{-HCl}$ 消費量 ccm %	葉中のアルカロイド 消費量 ccm %	$^{1/10}\text{-HCl}$ 消費量 ccm %	葉中のアルカロイド 消費量 ccm %	$^{1/10}\text{-HCl}$ 消費量 ccm %	葉中のアルカロイド 消費量 ccm %	$^{1/10}\text{-HCl}$ 消費量 ccm %	葉中のアルカロイド 消費量 ccm %
1	1.06ccm	0.613%	0.41ccm	0.369%	1.58ccm	0.458%	0.61ccm	0.355%
2	1.05 "	0.608 "	0.41 "	0.363 "	1.53 "	0.449 "	0.57 "	0.336 "
3	1.08 "	0.624 "			1.60 "	0.462 "		0.340 "
平均		0.615 "		0.369 "		0.456 "		0.340 "

A, C 各を Gadamer 氏法にて定量せる結果は次の如し。

	A		C	
	$^{1/10}\text{-HCl}$ %	$^{1/10}\text{-HCl}$ %	$^{1/10}\text{-HCl}$ %	$^{1/10}\text{-HCl}$ %
1	0.86ccm	0.497%	1.40ccm	0.811%
2	0.84 "	0.491 "	1.42 "	0.823 "
3	0.83 "	0.482 "	1.40 "	0.811 "
平均		0.490 "		0.815 "

上の結果に就きて見るに Gadamer 氏法 (最高) と Itallie 氏法 (最少) との成績の間に大なる差あり。この關係は莖葉根に於ても成立す。莖葉根細末に就きて Gadamer 及 Itallie 兩氏の方法に従ひて定量するに次の如き結果を得たり。

莖若根中のアルカロイド定量成績

その何れが正しきかにつきては莖若根につ

き次の如く試験したり (ベラドンナ葉は殘分

少量にて實驗に不足せるにより)

方法 莖若根細末 10g を Gadamer 氏法に

よりて操作し滑石處理後エーテル液を蒸餾し

て%量を去り殘留を分液漏斗に移し硝子壺はエーテルにて洗滌し(以上 Gadamer 氏

法)これに稀硫酸を加へマイエール試薬を用ひて完全にアルカロイドを酸液に移行せし

め更にアムモニア水にて分解しクロロフォルムにて抽出し(マイエール試薬にて試験す)

クロロフォルム溶液はクロロフォルムを留去し殘渣をエーテル 5ccm に溶解しエーテル

を留去し3回反覆したる後殘渣を 1% HCl に溶解しメチルロートを用ひ 1% KOH に

て還測す。其結果は次の如し。

Gadamer 氏		Itallie 氏	
1/10-HCl	%	1/10-HCl	%
1	0.76ccm	0.440%	0.34ccm
2	0.77 "	0.446 "	0.198 "
平均		0.443 "	0.198 "

此の成績は兩者の中間にあり之よりして推論するにベラ

ドンナ葉の定量法中近似數を與ふるものは Dumez 氏法に

して他の3方法の中 Gadamer 氏法は高きに過ぎ Itallie 氏

法及之と殆同様の成績を與ふる Eder 氏法は過少の成績を

示す。之等の過誤を來す原因は Gadamer 氏法に於ては主として G 氏の注意せる如く

滑石處理後の濁濁にありと思はるゝもベラドンナ葉にありてはエーテル溶液の色相葉

綠素のために非常に濃厚にして其濁否を判別するに困難なり。又 Itallie 及 Eder 氏の

方法は恐らくは初めの稀酒精にての抽出が不完全なるによるならん。

II. ベラドンナエキス中アルカロイドの定量法

比較試験すべき方法は次の如し。但し米國藥局方をも併せて試験したり。

1. Gadamer 氏提出

乾燥エキス 2.5g を硝子壺中に取り微温を與へて 5ccm の水に溶解し冷後 25g のエー

テルを加へ強く振盪し次にアムモニア水 2g を和し5分時間強く振盪し更にトラガン

ト末 1g を加へて振盪しエーテル層の全く澄明となるに到り澄明のエーテル溶液 20g

(乾燥エキス 2g に相當す)を精製綿を用ひて小硝子壺中に濾入し蒸餾してエーテルを

去り更に水浴上に少しく温めてエーテルの臭氣を去り殘渣に酒精 5ccm を加へて溶解

し $1/10$ -HCl 5ccm, 水 5ccm, マチーロート溶液 1 滴を加へ $1/10$ -KOH を用ひて中和するに該液を費すこと 3.95-3.98ccm ならざるべからず。即ちオスチアミンを中和するに $1/10$ -HCl 1.02-1.05ccm を費さざるべからず。ヒオスチアミンとして 1.48-1.52% に當る。

2. 米國局方第 10 版

エキス 2g を稀酒精 (50 Vol. %) 10ccm に溫めて溶解し豫めクロ、フォルムを入れたる分液漏斗中に容れ器は稀酒精を用ひて洗滌し分液漏斗中の液に合し用ひたる稀酒精と同量の水を加へアモニア水を和しアルカリ性として振盪しクロ、フォルム液を分取し水溶液には更に逐次數回クロ、フォルムを加へて振盪分取し各クロ、フォルム溶液は毎回濾過し最後の數滴がマリエル試薬によりて殆ど濁を生ぜざるに到り逐次數回稀硫酸を和して振盪分取し酸性液は毎回濾過し最後の數滴がマリエル試薬によりて殆ど濁を生ぜざるに到りアモニア水を和してアルカリ性としクロ、フォルムを加へて濁を生ぜざるに到りアモニア水を加へてアルカリ性としクロ、フォルムを加へて逐次數回振盪分取しクロ、フォルム溶液は毎回濾過し最後の 1ccm を蒸發し殘渣を數滴の稀鹽酸に溶解しマリエル試薬を加ふるに濁を生ぜざるに到りクロ、フォルムを溜去し殘渣に酒精を加へて溶解し $1/10$ -H₂SO₄ 3.5ccm 水適量を加へマチーロート溶液 2 滴を添加し $1/50$ -NaOH にて中和す $1/10$ -H₂SO₄ 1ccm はベラドンナ葉中のアルカロイド 0.02893g に相當す (規定含量 1.18-1.32%)。

3. Itallie 氏提出

ベラドンナエキス 1.5g に稀硫酸 2 滴と水 5ccm を加へて溶解しエーテル 30ccm, アモニア水 4ccm を和し 1 分時間振盪しトラガント末 2g を加へて屢強く振盪し澄明のエーテル溶液 20ccm (エキス 1g) を蒸餾し殘渣にエーテル 3ccm を加へて溶解し再びエーテルを溜去し殘渣を酒精 5ccm に溶解し水 5ccm を加へマチーロート溶液 2 滴を添加したる後 $1/10$ -定規酸にて中和するに該液を費すこと 0.40-0.45ccm なるべし $1/10$ -定規酸 1ccm はアルカロイド 28.9mg に相當す。

4. フランス局方

エキス 2g を内容約 125ccm の硝子壺中に取りアルコホル (60 容量%) 10g に溶解し精餾せるエーテル 50g 及クロ、フォルム 20g を加へ強く振盪し次に炭酸ナトリウ

2 溶液 (25%) 10ccm を和し屢強く振盪しつゝ 1 時間放置したる後エーテル・クロ、
 フォルム 溶液 50g (エキスの % に相當す) を取りよく蓋覆したる漏斗に乾燥濾紙を用
 ひて小硝子壺中に濾入し蒸餾して約其半量を去り殘留せるクロ、フォルム・エーテル液
 を分液漏斗に容れ逐次 3 回各エーテル 5ccm を用ひて小硝子壺を洗滌し分液漏斗中の
 液に合し之に $\frac{1}{100}$ -H₂SO₄ 30 ccm を和し強く振盪し必要の場合には更に適量のエーテ
 ルを混和しクロ、フォルム・エーテル層の析出するに到り下層の酸性液を豫め水を以て
 濡せる小濾紙を用ひて内容約 200ccm の無色硝子瓶中に濾入し更にクロ、フォルム・エ
 ーテル液に逐次 3 回各 10ccm の水を加へて振盪し其水溶液を前の濾紙を用ひて濾過
 し水を以て濾紙を洗滌し全濾液に水を加へ稀釋して 100ccm とし之にエーテルを注加
 し壺中エーテル層の高さ約 1cm に達するに至りヨードエオジソ溶液 (0.2% ヨードエ
 オジソ・アルコホル溶液) 5 滴を添加し強く振盪しつゝ $\frac{1}{100}$ -KOH を滴加し下層の水液
 淡紅色を呈するに至る。茲に費したるカリ液の數を 30 より減じその差の半數を 3 倍
 し更に 0.00289 を乗すれば本エキス 2g 中に含有せらるゝアルカロイドの量を得。本
 エクス 100g 中のアルカロイドは此數を 50 倍すべし。

送附せられたるベラドンナエキスは A, B の 2 種にして黒褐色濃稠のエキスを以て

水分は A. 20.35 % B. 18.33 % なり。これにつき定量したる結果次の如し。

エ キ ス A

	Gadamer	米 國 局 法	Itallie	フ ラ ソ ス 局 法
1	1.07ccm	1.15ccm	0.52ccm	9.10ccm
2	1.07 "	1.14 "	0.54 "	8.60 "
3	1.07 "	1.15 "	0.53 "	8.60 "
平 均	1.07 "	1.15 "	0.53 "	8.80 "
	$\frac{1}{10}$ -HCl	$\frac{1}{10}$ -H ₂ SO ₄	$\frac{1}{10}$ -HCl	$\frac{1}{100}$ -H ₂ SO ₄
1	1.547%	1.661%	1.495%	1.976%
2	1.547 "	1.647 "	1.553 "	1.857 "
3	1.547 "	1.654 "	1.524 "	1.857 "
平 均	1.547 "	1.65 "	1.524 "	1.897 "

エ キ ス B

	Gadamer	米 國 局 法	Itallie	フ ラ ソ ス 局 法
1	1.60ccm	1.64ccm	0.74ccm	18.4ccm
2	1.58 "	1.60 "	0.75 "	11.9 "
3	1.61 "	1.60 "	0.75 "	11.8 "
平 均	1.60 "	1.62 "	0.74 "	12.4 "
	$\frac{1}{10}$ -HCl	$\frac{1}{10}$ -H ₂ SO ₄	$\frac{1}{10}$ -HCl	$\frac{1}{100}$ -H ₂ SO ₄
1	2.311%	2.374%	2.139%	2.908%
2	2.283 "	2.315 "	2.168 "	2.578 "
3	2.325 "	2.315 "	2.168 "	2.556 "
平 均	2.306 "	2.334 "	2.158 "	2.681 "

A, Bの結果によりて見るにフラスコ法最も高く他の3方法は殆接近せる價を示す。但し Itallie 氏法の檢體の秤取量は少しく過少の嫌なきに非るか。而フラスコ法の高き原因は恐らくは主としてアルカリとして揮發性の炭酸曹達を用ふるためならん。之を要するに上記の如き僅少の實驗によりて方法の優劣を論ずるは少しく早計の感あるも今こゝに假りに得たる成績によりて比較するに次の如し。

1. 葉中のアルカロイド定量法中最も近似數を示すものは Dumez 氏法なり。Gadamer 氏法は高く Itallie 及 Eder 氏法は低き價を示す。然るに操作方法の比較的簡便なるは G 氏法にして D 氏法は最も繁雜にして然かも時間を要す。而 I 及 E 氏法も比較的時間を要す。

2. エキス中のアルカロイド定量法中フラスコ法を除きたる他の3法は殆近似したる數を與ふ。其中最も時間を要し繁雜なるは D 氏法にして G 及 I 氏法は共に簡便なり。

生薬中の灰分定量法に就て

技 手 青 山 新 次 郎
囑 託 醍 醐 豊 太 郎

従来日本薬局方に於ては粉末生薬を除外せり。これその眞實の識別に困難なるに據ること勿論なるも、しかも現今に於ては其検査法も大に進み已に獨逸及米國局方の如きは大多數の生薬に就きて粉末生薬の検査法を掲げ其使用を許容せり。應用上に簡便なることよりしても當然の事にして將來日本薬局方に於ても粉末生薬を採用すべき時期の来るべき事は推測するに難からず。

かくの如き場合灰分の規定は又重要な一手段なり。然るに生薬中灰分の定量法に關しては日本薬局方にても2-3の生薬にては灰分を規定せるも灰化法に就いては明示する所なし。然るに獨米兩局方には大多數の生薬に就きて灰分を規定し且總論の部に於て灰化法を規定せり。今其生薬中總灰分の定量に就きて見るに米國局方は常法（後文参照）を採用し獨逸局方は海砂法を採用せり。著者等は何れの方法が適當なるかに就きて日本薬局方所載の2-3の汎用藥品につきて比較したり。

兩局方の規定は次の如し。

〔米國局方〕 2-4g の氣乾生薬粉末を坩堝に取り 常法に従ひ灰化すべし。もし此際充分に灰化せざる時は熱湯を加へて抽出し不溶分を灰分既知の濾紙上に集め乾燥後灰化して白色又は殆ど白色としこれに先きに得たる濾液を加へ蒸發乾固し後弱く紅燐すべしこれにても未だ充分に灰化せざる時は一旦冷却し坩堝に 15ccm のアルコールを加へガラス棒にて研磨しアルコールを燃焼し去り再弱く紅燐すべし。

〔獨逸局方〕 各條にて特別に記載せられざるもの（註。かくの如きものは僅少な）は次の如く行ふべし。

磁製坩堝に $\frac{1}{10}$ 量の精製海砂を入れ紅燐し後エキシカートル中に 30 分放冷し秤量しこれに檢體 0.5-2g を秤取しガラス棒又は銀製スパーラルにてよく混合しガラス棒等

は羽毛にて坩堝上に清掃す。次に坩堝を斜めに置き先づ其邊緣を小火焔にて燒き後徐々に火焔を大とすると同時に坩堝の底部に向つて移動せしめて灰化す。この際充分に灰化せられざる時は坩堝を冷却し斜めに持ちて輕き反打を與へ坩堝の内底部を少しく露出せしめこれに5-10滴の發煙硝酸を滴下し再び海砂を水平としアスベスト板上小火焔にて乾燥し後直火にて紅燐し冷後少量の磷酸粉末を加へ更に少時紅燐しエキシカートル内に30分放冷後秤量す。

サフラソにては初め海砂上に炭化せしめ冷後炭分を海砂と混合して後前記の如く行ふべし。定量に用ひたる海砂は再び灰化に使用するを得べし。精製海砂は粗製海砂を鹽酸にて溫浸し次に水にて完全に洗滌し乾燥後紅燐したるものを用ふべし。

檢體としてはキナ皮・ゼネガ根・吐根・ペラピンナ葉・トラガント末・サフラソ・實岩根・含糖ペンシソ等を用ひ磁製坩堝を用ひて灰化したり。

米局方法に就きて豫試驗の結果灰化後の粗灰分を沸湯にて浸出する方法と粗灰分に只單に水を加へガラス棒にて研磨し乾燥後灰化する方法是殆同様の價を與ふことを知りたるにより米國局方としては後者の方法によれり。

其結果による時は概して恒量を得るためには2-3回反覆灰化するを要し且毎回水分を蒸發乾燥せしめざるべからざる手數あり。獨逸局方によるときは殆ど1回にして恒量に達し灰化は圓滑にして且速かなり。但し精製海砂は乾燥後充分に紅燐したるものを使用するを要す然らざれば海砂の燐灼減量のために大なる誤差を示すべし。

而米局方と獨逸局方との示す價は殆ど同様なること次の如く日・獨・米局方の灰分規定を併記するときは次の如し。

	總 灰 分		日 局 規 定	獨 逸 局 規 定	米 局 規 定
	米局方にて	獨逸局方にて			
キ ナ 皮	2.18%	2.25%	2.29%	2.33%	5%以下
ゼ ネ ガ 根	4.30%	4.10%	4.15%	15.0%	5%以下
ペ ラ ピ ャ 葉	14.35%	14.10%	15.0%	15.0%	酸不溶性灰分 3%以下

ト ラ ガ ソ ト 末	2.23 2.27	2.27 2.30	4% 以下	3.5% 以下	
サ ヲ ラ ソ	3.55 3.75	3.55 3.50	3.5-6.0%	6.5% 以下	
吐 根	3.40 3.37	3.30		5% 以下	
實 岩 根	3.68 3.70	3.68 3.70			
含 糖 ペ リ ソ	0.17 0.15	0.18 0.12	5% 以下		

現今灰分の薬局方試験には主として白金器を使用し居るものなるも著者等の僅少な
る経験による時は獨逸薬局方規定の海砂法を用ふるときは磁製坩堝を用ひて圓滑に目
的を達し得べく生薬類の總灰分の定量には本法を推奨するものなり。

尙灰分は檢體の量によりて變化あるものなれば獨逸局方の如く檢體の秤取量を示し
灰分をg量を以て表はす方正確なり。

次に獨逸局方生薬中の灰分は主として總灰分を規定せるに反し米國局方は主として
酸不溶性灰分を規定せり。生薬類の純雜の檢定方法として何れが適當せるかは大方の
研究に待つものなり。

竹節人參のサポニンに就て(第二報)

パナックスサポニンに就て

技 師 村 山 義 溫
囑 託 田 中 振 爾

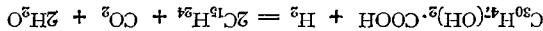
第一報¹⁾に於て村山・板垣の兩人は竹節人參 *Panax repens*, Maxim のサポニンに關

し報告せり。其要旨次の如し。

市販竹節人參にはサポニン約5%を含み其分析數は $(C_{21}H_{40}O_{10})_n$ に當り之れを加水分解して得たるサポジンは略ぼ $C_{34}H_{64}O_4$ (融點 303-304°) に當りヂアセチル誘導體 (融點 207-210° 及 257-260°) を製せり。此サポニンの溶血指數は 1800 倍にして同一方法に基けるヌルサポジンの指數 5000 倍に比して小なる數を示せども祛痰劑に普通なる溶血性サポニンを含有するの證となすに足るなり。

本報に於ては竹節人參のサポニンを他のものと區別する爲めに從來の稱呼を襲用してパナックスサポニン *Panaxsaponin* と呼び之れより生ずるサポジニンをパナックスサポジニン *Panaxsapogenin* と稱せんとす。

近頃 A. W. van der Haar 氏等²⁾ はサポジニン及之れに類似する物質を水素氣流中にて亞鉛末乾餾を行ひセスキラルベン様の炭化水素を得たり例へば *Hedera helix* の葉のサポニンより得らるヘヂラジニン *Hederagenin* を水素氣流中亞鉛末乾餾を行ふときは次式の如くセスキラルベンに相當する物質を得。



こゝに於て余等の得たるパナックスサポジニンにも亦如上の反應を試むる必要を感じ其研究を行へり。

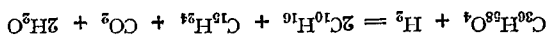
パナックスサポジニンは再び實驗したる結果其分子量は前報よりも大なる數を可し $C_{36}H_{68}O_4$ (前後には $C_{34}H_{64}O_4$) となし此式によりてヂアセチル誘導體、モノベンゾイール、ベンゾイールヂアセチル誘導體の分析數を計算したるに夫れ々々能く適合する

1) 藥學雜誌大正 12 年 11 月號 783. 本彙編 第 24 號 100 頁
2) Ber 55, 1054-1066[1922] Arch. Pharm. 250, 432[1912] 251, 217-222 u. 659[1913]

を以て今回は上式に改めたり。

ベンツィール誘導體は其製造困難にしてピリヂン溶液に於て行ふも常にモノベンツィール誘導體を得之れを更にアセチル化するとときはベンツィールアセチル誘導體に相當するものを得此物は融點 184° なり。

サボゲニンを A. W. van der Haar 法によりて水素氣流中に亜鉛末乾餾に附したるに綠色螢石形を放つ粘稠ターム様の液體を得たり之を水蒸氣を以て蒸餾するときは黃色の炭化水素を得べし。之を分餾すれば比較的低度に沸騰するものと高度に沸騰するものに分る。其分析及分子量測定の結果夫れ々タームベン C₁₀H₁₆ とセスキタームベン C₁₆H₂₄ に一致する數を得たり。これによつてバツクスサボゲニンの亜鉛末乾餾による分解式を示せば次の如し。



斯くの如く C₃₆H₅₈O₄ の式は凡ての場合に能く適合す。而て此分解に當りて從來サボゲニン及類似化合物より得られたるセスキタームベン C₁₅H₂₄ に當る物質以外にタームベン C₁₀H₁₆ に相當する物質を得たることはこゝに特筆すべき事項なりとす。

實 驗 の 部

バツクスサボゲニン

前報告¹⁾の如く製したるに得量はサボゲニンの約 14%に當り融點 303°, $[\alpha]_D^{25} = +87.50^\circ$ (1%クロ、アセトン溶液)なり。此物はエーテル、クロ、アセトンに容易に多量の石油エーテル熱アセトンに溶解す。本品の少量を無水醋酸に溶解し之れに濃硫酸 1 滴を加ふるときは始め赤色漸次紫、藍、綠と變化し終に汚色となる。

分 析

分子量測定 Rast 法

物質	炭酸	水	C %	H %	物質	樟腦	融點降下	分子量		
I.	0.1736	0.4941	0.1702	77.62	10.96	I.	0.0105	0.1187	6.5	544
II.	0.1441	0.4094	0.1389	77.49	10.79	II.	0.0091	0.1217	5.5	543
計算	C ₃₆ O ₈		77.98	10.47		計算	C ₃₆ H ₅₈ O ₄			554
	C ₃₄ H ₅₄ O ₄		77.57	10.65			C ₃₄ H ₅₈ O ₄			526

アセチルバツクスサボゲニン

サボゲニン 3g を無水醋酸 15g とアセトン板上に緩和なる沸騰を保たしむること約 1 時間にして水中に投入し放置して析出せるものをアセトンより再結晶す。此物

は融點 207-210°, $[a]_D^{25} = +12.00^\circ$ (25%クロ、 π ホルム溶液)なり。

分析				
物質	炭酸	水	C%	H%
I. 0.1147	0.3170	0.1018	75.88	10.16
II. 0.1378	0.3788	0.1183	74.97	9.60
計算 $C_{36}H_{56}O_4(CH_3CO)_2$			75.24	9.72
$C_{34}H_{52}O_4(CH_3CO)_2$			74.75	9.51

バツクスアボグニのベツキール化

サボグニ 3g をピリヂン 10g に溶解しこれにベツキールクロリド 4g を加へ 24 時間放置したる後 10%硫酸液中に投じピリヂンを充分に溶解せしめベツキール誘導體を析出せしめこれを集めて π ホルムより再結晶せしむるときは融點約 90°を示す。此物は未だ純ならざれども其分析數はモノベツキールサボグニに相當す。

分析				
物質	炭酸	水	C%	H%
0.1316	0.3803	0.1174	78.82	9.98
0.0445	0.1273	0.0383	78.02	9.63
計算 $C_{36}H_{57}O_4(C_6H_5CO)$			78.42	9.42
$C_{36}H_{56}O_4(C_6H_5CO)_2$			78.74	8.66
$C_{34}H_{52}O_4(C_6H_5CO)$			78.09	9.21

アセチルベツキールバツクスアボグニ

ベツキールサボグニに約 3 倍量の無水醋酸及少量の脱水醋酸曹達を加へて 1 時間 π アセト板上に緩和なる沸騰を保たしめ後水に投じて得たるものを π ホルムより再結晶し比較的可溶性のものを集めたるに針狀にして融點 184°を示す結晶を得たり。

分析				
物質	炭酸	水	C%	H%
0.0848	0.2392	0.0675	76.93	8.91
計算 $C_{36}H_{56}O_4(CH_3CO)(C_6H_5CO)$			77.14	9.14
$C_{34}H_{52}O_4(CH_3CO)(C_6H_5CO)$			76.80	8.93

バツクスアボグニの亞鉛末乾餾

サボグニを毎回各 10g を亞鉛末 100g とよく混和し可及的廣徑の燃燒管に緩かに詰め銅網を以てこれを被覆し一方をキツ装置に他方を受器に接続し酸素分析用燃燒爐を用ゐ水素氣流中に操作す。始めは徐々に熱し後管の下部が少しく紅熱するの程度と

なす。受器には濃稠なる黄色の油(45%)を餾出す此油より水蒸気蒸餾によりて一種の揮發油(比重 0.8889, $n_D^{20} = +2.25^\circ$)を得たり。此ものは無水醋酸と濃硫酸1滴により紫色を呈す。本油を減壓蒸餾(16mm)により3部に分てり。

リ－ベンソン反應

I. 60-100°	血紅色	$(\alpha_D^{15} 4.00^\circ \text{ d}_{15} = 0.9135)$	紫赤—紫色
II. 100-135°			紫—藍色
III. 135° 以上			

I 及 II の餾分の分析は次に示すが如し。

物質	炭酸	水	C%	H%
I. 0.0612	0.1999	0.0677	89.08	12.38
II. 0.0763	0.2451	0.0838	87.61	12.29
計算 (C_8H_8) _n			88.24	11.76

I(80-100°)の餾分は比較的流動し易く之れを更にナトリウムを加へて蒸餾したるに次の餾分(5mm)を得たり。

A. 45-60°	$\alpha_D^{15} = \pm 6$	$d_{15}^{15} = 0.8448$
B. 60-90°		
C. 90° 以上		

上記炭化水素は何れも C_8H_8 の數に相當するが故に次には其分子量を測定せり。フ－ノールを溶媒とする凝固點降下による方法を用ゐたり。

物質	フ－ノール	凝固點降下	分子量
A. 45-60°(5mm) 溜分	0.3861	10.6834	136.9
II. 120-135°(16mm) 溜分	0.4314	10.6947	191.0
B. 60-90°(5mm) 溜分	0.4996	10.6989	152.8
計算 $C_{10}H_{16}$		2.2	136.0
$C_{10}H_{24}$			204.0

メタベリック・アミロイド・カルバチ、Fの製法に就て

(附) ヲラニシツテミルセニカルヤチ、トノ製法)

技師村山義溫

技手河田五郎市

芳香族セミカルバチド R.NHNHCONH₂ は一般に解熱作用を有す。例へばフニール、ブロームフニール、メトキシフニール、エトキシフニール及メタベシツフ

ニ、七、八、九、十、十一、十二、十三、十四、十五、十六、十七、十八、十九、二十、二十一、二十二、二十三、二十四、二十五、二十六、二十七、二十八、二十九、三十、三十一、三十二、三十三、三十四、三十五、三十六、三十七、三十八、三十九、四十、四十一、四十二、四十三、四十四、四十五、四十六、四十七、四十八、四十九、五十、五十一、五十二、五十三、五十四、五十五、五十六、五十七、五十八、五十九、六十、六十一、六十二、六十三、六十四、六十五、六十六、六十七、六十八、六十九、七十、七十一、七十二、七十三、七十四、七十五、七十六、七十七、七十八、七十九、八十、八十一、八十二、八十三、八十四、八十五、八十六、八十七、八十八、八十九、九十、九十一、九十二、九十三、九十四、九十五、九十六、九十七、九十八、九十九、一百、

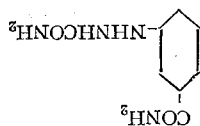
$$\text{H}_2\text{NCONHN} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array} \text{CH:CHCOO} \begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array} \text{ニール尿素,}$$

はエルボンと稱して市場に現はれ又ヌタリルセミカルバジド、
N#NCHNCON-NHNHCON- H₂ はマレチンの名を以て發賣せられ解熱の效ありと稱せらる。

茲に報告せんとするものは上記チシナモールパラオキシシフ_H=ール尿素及メタ

リルセミカルバチトと同種の化合物と見做し得べきものにしてメタベソフミノセミ

CONH_2



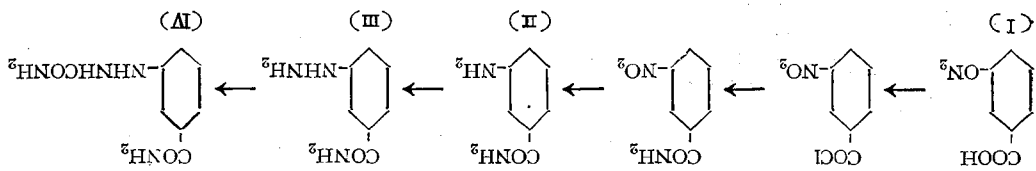
新藥書に其名を認むれども性其他に關しては明確を缺く。

に達すべき次の行程によりて實驗を行ひたるに豫定の如く其目的を達することを得たり。

· 924872 2 2 2 6 墨 2

次の式に示すが如く、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (I) をクロロトシ、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ (II) とし更に $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$ (III) を經て、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$ (IV) を得る。

〜ハッアミミカルガチト(IV)に遷す。



メタベソツアミノセミカルバチドの製法を次の數項に分ちて記述すべし。

- (1) $\text{X}_2 = \text{F}_2$ 安息香酸の變法
- (2) $\text{X}_2 = \text{HCl}$ H_2SO_4 の變法
- (3) $\text{X}_2 = \text{H}_2\text{O}$ H_2SO_4 の變法
- (4) $\text{X}_2 = \text{H}_2\text{O}$ H_2SO_4 の變法
- (5) $\text{X}_2 = \text{H}_2\text{O}$ H_2SO_4 の變法
- (6) $\text{X}_2 = \text{H}_2\text{O}$ H_2SO_4 の變法

(1) ヌタニトロ安息香酸

市販の安息香酸 600g 及硝酸加里 1200g を粉末となしよく混和し此混合物を豫め水浴上に加熱したる濃硫酸 1500ccm 中に少量づつ加へ攪拌す。

生成したるオルト及ヌタニトロ安息香酸の混合物は油狀物質として分離し上層に浮ぶ。此時攪拌を止め下層の液をサイフォンにより除き油狀物に水を注加し結晶を生成せしめ濾過し結晶を集めたる後此オルト及ヌタニトロ安息香酸を夫々分離する爲めに之れと同量の炭酸曹達及約半量の水を加へ加熱し全部溶解せしめたる後冷却し析出せる結晶を濾過し其結晶に適量の鹽酸を加へて酸を析出せしめ濾過し乾燥す。ヌタニトロ安息香酸の融點 140-142° 得量下記の如し。

ヌタニトロ安息香酸の收得率

實驗同數	安息香酸の使用量	オ及ヌタニトロ安息香酸の混合物	ヌタニトロ安息香酸の得量	ヌタニトロ安息香酸の收得率
1	600g	745g	525g	58.7%
2	600	—	530	59.3
3	600	719	510	57.0
4	600	738	547	61.0
5	600	750	565	63.0
平均				59.84

(2) ヌタニトロベソツアミドの製法

Reichenbach Beilstein (A. 132. 141.) の方法によりヌタニトロ安息香酸に計算量の五鹽化磷を加へ 130-140° に於て傍生せる POCl_3 を餾取したる後比重 0.88 のアセモア水中に滴下し反應せしめ之れに水を加へて水蒸氣を通じて蒸餾す。此場合にヌタニトロベソツアミドを餾出することあり。

蒸餾殘留物を放冷するときはヌタニトロベソツアミドの針狀結晶を析出す。其融點 140-142° 得量次の如し。

ヌタニトロベソツアミドの收得率

實驗同數	ヌタニトロ安息香酸の使用量	ヌタニトロベソツアミドの得量	ヌタニトロベソツアミドの收得率 (理論數)
1	100g	87.0g	87.6%
2	100	91.8	92.4
3	100	83.0	63.6
4	100	98.0	98.7
平均			90.6

(3) マタロベツアミノの製法

マタロベツアミを少量の沸湯に溶解し砂浴上に煮沸しこれに新たに製したる濃厚なる硫化アモニウム溶液を滴下しつゝ攪拌し硫黄の析出するに至りて濾過し母液を蒸發濃厚となし放置するときは淡黄色の結晶を析出す。融點 76—78°。得量次の如し。

マタロベツアミノの收得率

実験 回数	マタロベツ アミノの使用量	マタロベツ アミノの得量	マタロベツ アミノの收得率
1	50g	37.2g	91.0%
2	50	35.0	85.6
3	50	40.0	97.8
4	50	39.9	97.6
5	50	40.0	97.8
平均			
			98.96

(4) マタロベツアミノの製法

W. Schulze(A. 251, 162, 166.)の方法によりマタロベツアミノ 30g を日本薬局方鹽酸 300ccm に溶解し零度に冷却しこれに亞硝酸曹達 22g を水 110ccm に溶かせる溶液を攪拌しつゝ注加しこれに鹽化第一錫 120g を日本薬局方鹽酸 100ccm に溶かせる溶液を滴下し尙 2—3 時間攪拌し水を加へて硫化水素を通じ錫を除去したる後濾過し濾液を蒸發又は鹽酸を加へてマタロベツアミノの鹽酸鹽を析出せしむ。鹽酸ロベツアミノは淡黄色輕鬆の結晶にしてエーテル、アルコール、クロホルムに難溶、沸湯に溶解す。255° に於て發泡分解す。其收得率次の如し。

マタロベツアミノの收得率

実験 回数	マタロベツ アミノの使用量	マタロベツ アミノの得量	マタロベツ アミノの收得率
1	30g	25.3g	61.0%
2	30	22.0	53.2
3	30	27.2	65.8
4	30	23.7	62.2
5	30	25.0	60.5
6	30	24.4	59.0
7	30	25.0	60.5
平均			
			60.3

尙マタロベツアミノの鹽酸鹽を計算量の醋酸曹達又は苛性曹達によりて處理する時はエーテル、アルコールに難溶、沸湯に可溶、203° に於て發泡分解する遊離

メタヒドロキシベンゾ酸を析出し得。

(5) メタベンゾ酸トリメチルアミンの製法

メタヒドロキシベンゾ酸の塩酸鹽を5倍の水に溶解し水浴上に78°に温め攪拌しつつ計量算のメタヒドロキシベンゾ酸の濃水溶液を滴下し2—3時間攪拌後冷却す。析出せる結晶を濾過より再結晶す。白色板狀の結晶にして光線に觸れて漸次著色し淡桃色を呈するに至る。

融點 220°(發泡分解)。本品はエーテル、クロロホルム、アルコール等に冷時難溶、沸湯、温アルコールに溶解す。其の得量次の如し。

メタベンゾ酸トリメチルアミンの收得率

實驗 同数	メタヒドロキシベンゾ酸の鹽酸鹽の使用量	メタベンゾ酸トリメチルアミンの得量	メタベンゾ酸トリメチルアミンの收得率
1	8g	6.5g	78.5%
2	20	14.5	70.1
3	10	7.5	72.5
平均			
73.7			

分析

物質	CO ₂	H ₂ O	C%	H%
I	0.0722	0.0197	49.2	5.51
II	0.0715	0.0202	48.75	5.64
計算 C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	0.0715	0.0202	49.48	5.15
物質	N (cm)	t	mm.	N%
I	13.0	23°	764	29.33
II	12.6	22°	767	28.67
計算 C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	12.6	22°	767	28.87

メタベンゾ酸トリメチルアミンの合成

次にメタベンゾ酸トリメチルアミンと同様な方法によりオルト及パラベンゾ酸トリメチルアミンを合成し得らることは容易に想像し得るが故に先づパラベンゾ酸トリメチルアミンを製せしに豫期の如く其目的を達し得たり。

(1) パラニトロ安息香酸の製法

トルオールを硝化して得たるオルト及パラニトロトルオールの混合物を分別結晶法によりて分離したる融點 54° のパラニトロトルオール 25g をクロム酸 125g、濃硫酸 55g、水 225ccm と混和し還流冷却器を附し砂浴上に煮沸し攪拌す。ニトロトルオールは消失するに至りて攪拌を止め冷却後濾過し冷水にて洗滌し乾燥後秤量す。

板狀結晶をなし融點 238-239° なり。得量次の如し。

實驗 同致	パラ=トロ オールの使用量	パラ=トロ 安息香酸の得量	パラ=トロ 安息香酸の收得率
6	25g	28.5g	98.4%
5	51	28.0	91.8
4	20	29.0	95.0
3	25	28.0	94.2
2	25	30.0	95.9
1	25	30.0	98.3
平均			94.7

(2) パラ=トロベンゾアミの製法

パラ=トロ安息香酸 50g に 70g の五鹽化磷を加へ水浴上にて 60° に溫め全部反應せしめ 700mm の減壓下に 60° に於傍生せる POCl_3 を留取し。冷却したる比重 0.88 のアゾモエア水 500ccm 中に少量宛を加へ約 15 時間攪拌したる後濾過し沸湯より再結晶す。

針狀結晶にして融點 196—198° なり。得量平均 86%。

(3) パラアミノベンゾアミの製法

メタアミノベンゾアミと同様パラ=トロベンゾアミを少量の沸湯に溶解し砂浴上に煮沸しこれに濃厚なる硫化アゾモエウム溶液を滴下しつゝ攪拌し硫黄の析出するに至りて濾過し母液を蒸發濃厚になし放冷する時は淡黄色の結晶を析出す。融點 180—181°。

エーテル, アルコール, クロ、フォルム, アセトンに難溶, 沸湯に可溶。得量 91%。

(4) パラエトラチンベンゾアミの製法

パラアミノベンゾアミ 30g を局方鹽酸 300ccm に溶解し零度に冷却しこれに亞硝酸曹達 22g を 110ccm の水に溶解せる液を攪拌しつゝ滴下し, これに鹽化第一錫 120g を 100ccm の局方鹽酸に溶解したる液を徐々に注加し 2—3 時間攪拌後水を加へ硫化水素を通じ錫を除去し濾過す。濾液を蒸發濃厚にしパラエトラチンベンゾアミの鹽酸鹽を析出せしむ。淡黄色針狀結晶をなす。240° に於て發泡分解しアルコール, エーテル, クロ、フォルム, アセトンに難溶, 沸湯に溶解す。得量平均 85%。

パラエトラチンベンゾアミの鹽酸鹽を計算量の醋酸曹達にて處理する時は 210°

にて發泡分解するパラエトラチンベンゾアミを遊離す。

(5) バラベソツアミノセミカルバチ、Fの製法

醋酸曹達にて處理したる遊離ヒドラチンベソツアミに約10倍の水及計算量の1.2倍の水醋酸を加へ水浴上に温め、これに計算量の1.2倍のチアソ酸加里を5倍の水に溶解し攪拌しつゝ徐々に加ふ。注射し終りたる後、更に2時間攪拌し冷却する時は黄金色の結晶を析出す。獸炭を媒用して沸湯より結晶せしむ。245°にて發泡分解する針狀結晶にして冷水、エーテル、アルコホル、アセトン、ベソツキームクロロホルムに難溶、沸湯に溶解す。得量70%。

藥理學的試験

スタベソツアミノセミカルバチ、Fを南京鼠を使用し腹腔内注射によりて毒力を試験したるに次の成績を得たり。

(當所藥理調査室の實驗による)

動物1gに 對する注射量	性	體重	動物1gに 對する注射量	性	體重
20g	雌	26.5g	20g	雌	1.8mg 蘇生
0.5mg 殆んど作用を見ず			動物1gに 對する注射量 經過		
0.7	“	18	2.0	“	一夜の後死
1.0	“	19	2.3	“	“
1.5	“	15	2.7	“	五時間後死
可成作用強し					

バラベソツアミノセミカルバチ、Fは次の成績なり

動物1gに 對する注射量	性	體重	動物1gに 對する注射量	性	體重
22g	雄	20g	20g	雌	1.6mg
0.5mg 殆んど作用なし			動物1gに 對する注射量 經過		
1.0	雌	22	1.7	“	25時にて死
1.3	雄	20.5	1.8	“	一日足らずにて死
作用強きも蘇生			20	雄	1.9
1.4	“	21	2.0	“	20時内死
1.5	“	23	2.0	“	一夜にて死
1日半にて死					

市販のクリオグゼンに就て

Fournau-Jennenbaum: Heilmittel der Organischen Chemie und ihre Herstellung を稽くにクリオグゼン分析の結果はスタベソツアミノセミカルバチ、FにあらすしてF=一ルセミカルバチ、Fなる記事を見る余等も亦同様の結果を得たり。

α-クロロエリトリールの製造に就て

技 師 田 中 稔

囑 託 小 山 一 郎

小官等藥品製造試験の施行中原料としてα-クロロエリトリールを必要としたれば其

製法に就て少く調査せり。

クロロエリトリールと普通に稱するものはグリセリールと鹽酸とのエステルにして其内

α-クロロエリトリールにはモノクロロエリトリール及びジクロロエリトリールの2種あり。

α-モノクロロエリトリールはグリセリールに鹽

酸⁽¹⁾又は鹽化硫黄⁽²⁾を熱時作用せしめて製し

若くはエビクロールエリトリールを水と共に加熱 α-モノクロロエリトリール α-ジクロロエリトリール



すれば1分子の水を攝取してα-モノクロロエリトリールに變ず。⁽³⁾

又α-ジクロロエリトリールもグリセリールに鹽酸⁽⁴⁾又は鹽化硫黄⁽⁵⁾を作用せしめ、若く

はエビクロールエリトリールに鹽酸を作用せしめて製す。⁽⁶⁾

是等諸法の記載を通覽するに各々特徴を有し、いつれが最良の製法たるやは遽に斷

ず可からず。故に小官等は諸製法中實驗室中に於て實行し得べきものに就きて試験し

其結果よりして各法の批判を試み又改良し得べき點あらば改良する目的にて本實驗を

開始せり。

實驗の順序に依り次の諸項に分ちて記述せん。

1. エビクロールエリトリールの製造

1. エビクロールエリトリールの製造
2. α-モノクロロエリトリールの製造
- (A) グリセリールより
- (B) エビクロールエリトリールより
- (a) 加壓反應試験
- (b) 常壓反應試験
3. α-ジクロロエリトリールの製造

- (A) グリセリールより
- (a) 鹽酸を使用する製造試験
- (b) 鹽化硫黄を使用する製造試験
- (B) エビクロールエリトリールより
- (a) 鹽酸水溶液を使用する製造試験
- (b) 鹽酸瓦斯を使用する製造試験
- (C) α-モノクロロエリトリールより

エビクロールエリトリールは $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{Cl}$ なる集成を有する液體にして普通、グリ

セリールに鹽酸を作用せしめて得たるものをアルカリを以て分解して製す。小官等は

Berthelot¹⁾の方法によりて之が製造試験を行へり。即内容約 3000ccm の 3 頸コルベ

ツ、其 1 頸には還流冷却管、他の 2 頸の内 1 には瓦斯導入管を装し残れる 1 頸はゴム栓にて閉ぢたるものに、局方グリセソ 1000g を 170° に熱して脱水せるもの及之と同容積の氷醋酸とを入れ充分攪拌混合せしめ、食鹽と硫酸とより發生せしめたる鹽酸瓦斯を濃硫酸を入れたる洗滌槽を通じて乾燥せしめたるものを之に導入して飽和せしむ。次に該コルベンを水浴上に加熱しつつ鹽酸瓦斯を激しく通じて飽和せしむ。鹽

酸増量 784g、所要時間合計 20 時間なり。茲に於て反應物質を蒸餾コルベンに移して割温蒸餾に付し 160-220° に餾出する分を集むれば 812g なり (本品はヂクロール

フリソトアセチヂクロールとフリソとの混合物なり)。又 110-160° にて餾出せる部

分は之を多量の水中に投じ沈澱せる油分を探りて先の 160-220° の餾分と合す。次に之を内容 3000ccm のコルベンにとり外部より水にて冷却し、内容は攪拌器にて攪拌

しつつカリ滲液(使用グリセソの半量の苛性カリを倍量の水に溶解せるもの)を分液

漏斗を用ひて徐々に滴加す。反應進行するにつれコルベンの内には多量の鹽化カリ析

出す。カリ滲液を全部加へたる後猶暫時攪拌を繼續し次に全體をエーテルにて抽出

し、エーテル溶液は脱水後エーテルを餾去し殘液を割温蒸餾に付し 110-130° (エビ

コールとフリソの沸點 119°) にて餾出せる分を集む。收得量 260g、收得率は理論の

25.88% に相當す。本品はクロロフォルム様の香氣あり。其他の性質もエビコールと

フリソの記載に一致す。

尚同操作を數拾回繰返したるが其内數例を表示すれば次の如し。

第 1 表

グ リ セ ソ	導 入 時 間	増 量	初餾液の量	エビコールとフリソ	
				收 得 量	收 得 率
1	20時	784g	812g	260g	25.88%
2	19	740	742	284	28.26
3	21	620	760	253.5	25.23
4	21		776	293	29.16
5	28		1070	256	25.48
6	18	728	936	262	26.08
7	19.5	790	861	295	29.35
8	19	800	910	252	25.08
平均	1000		858.4	269.43	26.82
	20.7				

上表中初餾液とせるものは、鹽酸導入後割溫蒸餾に付したる時 160-220°にて餾出せる分の量なり。

2. α-モノクロールエプリンの製造

α-モノクロールエプリンは前掲の如くグリセリにより直接又は一旦エビクロールエプリンとなしたるものより製す。小官等は是等2法によりてモノクロールエプリンの製造を試みた。其結果グリセリにより直接製する法は操作に於てエビクロールエプリンを経る法よりも遙に簡單にして又得量も多けれども工業的製法なれば製品の純度は後者に比して劣れり。此他鹽化硫黄をグリセリに作用せしめて製する法に關しては藥學士小川三郎氏の實驗(未發表)に於てグリセリより100gよりモノクロールエプリン80gを得たる例あり。故に小官等は該法による製造試驗は行はざりき。

(A) グリセリより

獨逸 Boehringer 會社の特許法⁽⁸⁾に従ひて實驗せり。

即脱水グリセリ 200g、鹽酸(38%) 700g 及水醋酸 20g を長き硝子管を付したる内容 2000ccm の丸底コルベツにとり水浴上に致して 12 時間可及的加熱し然る後水浴上に減壓蒸餾して水及過剰の鹽酸を除き爾後減壓割溫蒸餾(常壓にては分解す)に付し 114-125°(10mm)の餾分を集むれば 150g あり。收得率は理論の 62.44%に相當す。因に該特許法に於ては 115-120°(10mm)の餾分をとれり。同様操作を繰返したる成績中數例を表示すれば次の如し。

第 2 表

平均	200	700	20	減 壓	蒸餾溫度	收 得 量	收 得 率	モノクロールエプリン	
								グリセリ	38%鹽酸
1	200g	700g	20g	7-8mm	110-120°	140g	58.28%		
2	200	700	20	12-13	115-126	137.5	57.24		
3	200	700	20	10-11	113-125	140	58.28		
4	200	700	20	10	114-125	150	62.44		
5	200	700	20	9-10	113-125	149	62.03		
6	200	700	20	8	108-130	167.5	69.73		
平均	200	700	20			147.33	61.33		

(B) エビクロールエプリンより

本法は Reboul 氏⁽⁹⁾によれば單にエビクロールエプリンに水を作用せしむとすれど

も Hannot 氏⁽¹⁰⁾ によれば其反應溫度を 120° とし、又 180° に熱すとの記載もあり、⁽¹¹⁾

以上の内 120° 又は 180° の加熱には勢ひ密閉器の使用を必要とするものにして小官等は先づ加壓釜内にてエビクロールと水とを数時間加熱したるに比較的低温の場合には少量の目的物を得るも高温にては全く目的を達する事能はざりき。故に試みに原料を水と共に單にエビン中に加熱し見たるに相當の成績を以て目的を達し得たり。

(a) 加壓反應試験

先づ Richter⁽¹²⁾ の記載に倣ひエビクロール 100g、水 400g を内容 1000ccm の加壓釜にとり 180° に 10 時間加熱し然る後開蓋して内容を檢するに殆ど全部樹脂狀物質に變じ居れり。次には溫度を變じて試みたるが其成績は次の如し。

第 3 表

	エビクロール	水	加 熱		樹脂物質を得たるのみ 大部分樹脂化する 114-124 $^{\circ}$ (11mm)にて粗製品合計 60g を得
			時 間	溫 度	
1	100g	400g	10時	180 $^{\circ}$	
2	100	400	5	150	
3	100	400	4	100-110	

(b) 常壓反應試験

還流冷却器を付したる内容 1000ccm の丸底エビンにエビクロール 100g 及水 400g をとり金網上に熱して煮沸すること 4 時間 (エビクロールは全部溶解して一様の液となる)、次に水浴上に減壓蒸留して水分を去り殘液を減壓對溫蒸留に付し $105-112^{\circ}$ (10mm) の餾分を集むれば 104g あり。收得率は理論の 87.06% に相當す。

次に加熱時間を少しく變更して試験せるが 3-6 時間の間に於ては次表に示す如く成績に大差なきものゝ如し。

第 4 表

	エビクロール	水	煮沸時間	モノクロールエビン			
				減 壓	蒸留溫度	收 得 量	收 得 率
1	100g	400g	4時	10mm	$105-112^{\circ}$	104g	87.06%
2	100	400	6	10-11	106-113	102	85.88

3. α-クロロエプリンの製造

グリセリン及エビクロールを原料とする本品の製造試験を行へり。グリセリンより直接製する法としては、Berthelot は 100° に於てグリセリンに發煙鹽酸を作用せしめ、Boehringer 會社の特許法⁽⁴³⁾ に於ては水溶液又は瓦斯狀鹽酸を作用せしめ、其際觸媒として少量の有機カルボン酸を使用す。其他鹽化硫黃を使用する法⁽⁴⁴⁾ 等も、れども其製品はいづれも不純なるが如し。

次にエビクロールを原料とする諸法⁽⁴⁵⁾ はいづれも純 α-クロロエプリンの製法として記載せらるるものにして普通發煙鹽酸をエビクロールに作用せしめて製す。

(A) グリセリンより

先づ Boehringer の特許法に従ひ鹽酸及鹽酸瓦斯を使用して試み、次に鹽化硫黃⁽⁴⁶⁾ を製し之をグリセリンに作用せしめたれどもいづれも満足すべき成績を得ざりき。

(a) 鹽酸を使用する製造試験

170° に熱して脱水せるグリセリン 300g をコルベシにとり 120-130° に熱しつゝ乾燥鹽酸瓦斯を通じ、増量 120g に達したる後劃溫蒸餾に付し 165-185° の餾分 42g を得。之を再餾するも α-クロールエプリンの沸點にて恒餾する餾分なし。次に同グリセリン 100g に氷醋酸 2g を加へ水浴上に熱しつゝ鹽酸瓦斯を通じ増量 82g となりし後蒸餾せるに次の成績を得たり。

110°迄……………63.3g	110-185°……………24.1g	185°以上(殘渣)……………81.0g
-----------------	--------------------	----------------------

又瓦斯狀鹽酸に代るに濃鹽酸を以てする方法も試みたれども目的を達する事能はざ

りき。

(b) 鹽化硫黃を使用する製造試験

本試験の方法は Claus, Carius 兩氏(前出)により ZrSe 60g を鹽化硫黃 150g と共に、攪拌しつつ、食鹽浴及水浴中に3時間加熱して試験したるに、得たるものは不純にして而も其收得量は前項(a)の成績に優る事なし。

本試験は都合により中止せり。

(B) エビクロールエトリノより。

文献記載の方法は主として鹽酸水溶液を使用せるも小官等は鹽酸水溶液及鹽酸瓦斯を使用して試験せり。其結果は 38% 鹽酸を使用せる成績最も良く エビクロールエトリノに對する收得率平均(4回) 75.21%を示す。30% 鹽酸及鹽酸瓦斯使用の法にては平均收得率各 63.03% 及 69.75%の成績を得たり。而して鹽酸水溶液使用の場合、放置日数の多少は成績に大なる影響なきもの如し。

(a) 鹽酸水溶液を使用する製造試験

エビクロールエトリノ 100g を内容 1000ccm の三角コルベに 10% 強き發熱を避けつつ 30% の鹽酸を徐々に添加しエビクロールエトリノの全溶するに至る(約 380g を要す)。之に緩く栓して2日間放置し然る後水にて稀釋しエーテルにて抽出しエーテル溶液はよく水洗して鹽酸を除き、芒硝にて脱水後水浴上にエーテルを餾去し殘液を割溫蒸餾に付し 170-176° の餾分を集む。收得量 85.9g, 收得率 62.09%なり。同操作を繰返して得たる成績を表示すれば次の如し。

第 5 表

平均	100	375	15	2日	380g	85.9g	62.09%	エビクロールエトリノ	30%鹽酸	放置日数	エビクロールエトリノ	
											收得量	收得率
1	100g	370	15	2日	380g	85.9g	62.09%	エビクロールエトリノ	30%鹽酸	放置日数	收得量	收得率
2	100	370	15	2日	380g	85.9g	62.09%	エビクロールエトリノ	30%鹽酸	放置日数	收得量	收得率
平均	100	375	15	2日	380g	85.9g	62.09%	エビクロールエトリノ	30%鹽酸	放置日数	收得量	收得率

第 6 表

平均	100	375	15	2日	380g	85.9g	62.09%	エビクロールエトリノ	30%鹽酸	放置日数	エビクロールエトリノ	
											收得量	收得率
1	100g	370	15	2日	380g	85.9g	62.09%	エビクロールエトリノ	30%鹽酸	放置日数	收得量	收得率
2	100	370	15	2日	380g	85.9g	62.09%	エビクロールエトリノ	30%鹽酸	放置日数	收得量	收得率
3	200	400	224.5	108	78.06	69.75	75.21	エビクロールエトリノ	38%鹽酸	放置日数	收得量	收得率
4	200	400	224.5	108	78.06	69.75	75.21	エビクロールエトリノ	38%鹽酸	放置日数	收得量	收得率
平均	200	380	224.5	108	78.06	69.75	75.21	エビクロールエトリノ	38%鹽酸	放置日数	收得量	收得率

なし。實驗成績を表示すれば左の如し。
(b) 鹽酸瓦斯を使用する製造試験
還流冷却管及瓦斯導入管を装せる内容 300ccm の 2 頸コルベにエビクロールエトリノ 100g を入れ外部より氷冷しつ

乾燥鹽酸瓦斯を導入して飽和せしめ次で之を劃溫蒸餾に付し 170-176° の餾分を集むれば 114.7g あり。

收得率は理論の 82.91 % に相當す。

第 7 表

かくて得たる α-チクロールエプリソは尙少し

く刺戟臭を有し又試験紙に酸性を呈するが故に左

記 (1), (2) 回分を合してエーテルに溶解し 5 % の炭

酸ソーダ水溶液を以て充分洗滌し次に水洗して過

剰のアルカリを除き無水芒硝を以て脱水したる後水浴上にエーテルを餾去し殘液を劃

溫蒸餾に付し 170-176° にて餾出する分 193.3g を得。即 2 回分平均收得率 69.75 %

に相當す。

(C) α-モノクロールエプリソより

α-チクロールエプリソは直接にグリセリソよりは豊富に得られず、エビクロールエ

プリソを経過する方法は確實なれどもグリセリソを出發原料とせる場合には數段の反

應階程を経ざる可からず。然るに前掲諸試験により、粗製 α-モノクロールエプリソは

比較的容易に多量を製し得る事を經驗したれば、若し之を原料として α-チクロール

エプリソ製造の目的を達し得ばエビクロールエプリソを経る方法に比して數段の反應

階程を短縮し得る便ありと思惟し、α-モノクロールエプリソに對し實行し得可き有ら

ゆる條件に於て鹽酸及鹽酸瓦斯を作用せしめんと試みたるがいづれも目的を達するこ

と能はざりき。

總 括

α-モノ-及チクロールエプリソはいづれも直接グリセリソより製する法に於ては製

品の純度低く又は收得率甚不良なり。又エビクロールエプリソよりする法は單に水と

共に煮沸し若くは鹽酸と相混するのみにて充分目的を達し得れどもグリセリソよりの

反應行程長きを缺點とす。

引用文獻

- 1) Berthelot: A. 88, 311; DRP. 180668, C. 1907, I, 774; DRP. 187308, 187309, C. 1908, I 1653.
- 2) DRP. 21230, C. 1908 II, 1218.
- 3) Rebut: A. Spl. I, 233; Hanniot: A. Ch. (5) 17, 1, 222; Hübner, Müller: A. 159, 170; Markownikow: Franconnier: Bl. (2) 50, 212; Rebut: A. Spl. 4) DRP. 187308; Berthelot: A. ch. (3) 41, 297; 62; Richter: Organische Chemie, I. 588.

- 4) A. 208, 361; DRP. 197309.
 5) Carius: A. 122, 73; Claus: A. 168, 42; Bigot:
 A. Ch. [6] 22, 436.
 6) Reboul: A. Spl. I. 224; Hübner, Müller: A.
 159, 176; Markownikow: A. 159, 176; Marko-
 wnikow: A. 208, 352.
 7) A. Ch. [3] 41, 299 [1854].
 8) DRP. 197308, 197309; C. 1908, I. 1655.
 9) A. Spl. I. 233.

- 10) A. ch. (5) 17, 62.
 11) Richter: Organ. Chemie. I. 588,
 12) (11)
 13) DRP. 197308.
 14) A. 122, 73; A. 168, 42; A. Ch. [6] 22, 436,
 15) A. Spl. 1, 224; A. 159, 176; A. 208, 352.
 16) Vanino: Handbuch der Präparat. Chemie (1913),
 I. 82.

昭和三年一月

兩三のグアヤコール誘導體の試製試驗

技 師 田 中 穰

囑 託 小 山 一 郎

グアヤコールはクレオソートと共に肺結核の藥物的治療に應用せられ又消化器官内の防腐、消毒劑として用ひらるれどもグアヤコール其物を單味に服用すれば胃の炎症及嘔吐の如き厭ふ可き副作用を呈し又其味、臭等不快なるが故に之を経口的に服するに不便なるが爲め夫等の諸缺點を補はん目的にて近來多くの誘導體製せられたり。

小官等先にグアヤコールの製造法に就て少しく試驗したる經驗あるが故に今回は之等誘導體の内2,3の物につきて試製試驗を行へり。故に其成績につきて簡単に記述せん。醫藥品の目的にて製造せられ居る普通のグアヤコール誘導體は其數甚多けれ共型に於て之を分類する時は大體次の如く4種となす事を得。(但單なる混合物の如きは除外とす)。

1. グアヤコールと無機又は有機酸とのエステル。
2. グアヤコールとアルコール類とのエステル。
3. グアヤコールのフェノール性水酸基の閉塞せざる縮合體。
4. グアヤコールと他の化合物との附加體。

以上の内第1型に屬するもの最も多數にしてグアヤコール誘導體中其大半を占むるは本型のものなり。

即小官等は上記4型の誘導體中各1種宛をとりて其製造の難易、製品の性質等に就て調査せり。

1. 桂皮酸グアヤコールエステル(Styracol)。
2. グアヤコールグリセリノエーテル(Gualamar)。
3. スチレノグアヤコール(Pulmoform)。
4. グアヤコールベリチン(Guajaperol)。

以下分類順序に従ひて記述すべし。

(1) 桂皮酸グアコールエステル

本品は普通 Styraol と呼ばれ $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ なる集成を有し、水に難溶、アルコールに可溶の無色針狀結晶にして殆ど無味、其融融點 142° と稱す。本品を製するには先づ桂皮酸に五鹽化磷を作用せしめて桂皮酸クロリドとなし之をグアコールに作用せしめて桂皮酸グアコールエステルとなすなり (Fränkel: Arznei-mittel Synthese, 5 Aufl. 583; NNR. 1918, 89). 若くは Nencki のザロール合成原理に據り、グアコール及桂皮酸の鹽の混合物に五鹽化磷、オキシ鹽化磷等の脱水劑を熱時作用せしめて目的を達す (Nencki: B. 20, R. 351(1887)).

小官等は先づ桂皮酸より桂皮酸クロリドを製し此1モルをグアコール1モルに作用せしめたるに反應は圓滑に進行し成績體の收得率は平均(5回)83.47%なり。製品は無色針狀の結晶にして融融點 $138-139^\circ$, 其他の物理的性質は記載に一致す。次にザロール法によりオキシ鹽化磷を用ひてグアコールと桂皮酸との縮合を試みたるが、兩成分を遊離の儘用ひし場合、鹽となして用ひし場合いづれも充分なる成績を得る事能はす。原料の都合により此法の試験は中止せり。

本品の藥物的價値につきては米國醫學協會發行 New and Nonofficial Remedies, 1918, (P. 89)に於る記載によれば本品は腸管内に於て分解し約 85% 迄グアコールを放出すとあれども一方 Mering 氏(未發表)によれば本品は全く分解する事なしに防腐作用を呈すと、其いづれが真なるやは茲に斷に難けれども小官等の經驗に依れば本品は0.5%の鹽酸又は0.5%の炭酸ソーダ溶液の過剰と共に數時間 40° に加温するも變化を認めざりき。

實 驗 方 法

[1.] 桂皮酸の製造及桂皮酸クロリドの製造

本製造法は村山技師・青山技手兩氏のエルボン製造試験(衛生試験所彙報第21號61頁)中桂皮酸の製造、桂皮酸クロリドの製造の各項に記載せられし方法に據りて行ひ略同様の結果を得たるが故に茲には省略す。

[2.] 桂皮酸グアコールエステル(スチラール)の製造

内容約 500ccm のアルコールにグアコール $12.4g(1 \text{モル})$ をとり、 $16.6g(1 \text{モル})$ の桂

皮酸クロリドを少量宛注意して加へ全部加へ終へたる後約3時間放置し次に之を水浴上に温めて鹽酸瓦斯の全く放出し盡すに至り之にアルコホルを注加して温時溶解せしめ放冷して析出せる結晶を熱アルコホルより再結晶すれば無色針狀結晶 21.7gを得。收得率は理論の 85.43%に相當す。本品の融點は 138-139°にして文献には 135°, 142°等の記載あり。

尚4回、同様の操作を繰返して得たる成績を表示すれば次の如し。

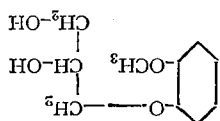
第一表

グアヤコール	桂皮酸 クロリド	スチラコール		平均
		收得量	收得率	
1.	12.4g	21.7g	85.43%	12.4g
2.	12.4	21.0	82.68	12.4
3.	12.4	22.6	88.98	12.4
4.	12.4	20.1	79.13	12.4
5.	21.3	35.4	81.14	21.3
				83.472

らざる無色結晶性粉末

構造を有し、吸濕性な

ソエーラルにして次の



を以て呼ばれグアヤコールモノグリセリ

本品は Guaiamar, Oreson, Oresol 等の名

エーラル

(2) グアヤコールグリセリン

エーラル, クロコチン, 及びグリセリンに可溶なり。本品を製するには
 し水に可溶性なるが故に可溶性グアヤコール劑としての用途に適す。其他アルコホル,
 にして芳香性の苦味を有し其融點 75° と稱す。本品は他のグアヤコール誘導體に比
 して水に可溶性なるが故に可溶性グアヤコール劑としての用途に適す。其他アルコホル,
 (1) 1 モルのグアヤコールに各 2 モルの苛性ソーダ及モノクロロエトリンを
 150°に於て作用せしむ(NNR, 1918, 88; Fränkel: Arzneimittel Synthese, 5 Aufl. 585).
 (ロ) 脱水劑の存在の下に無水グリセリンにグアヤコールを加壓反應せしむ(DRP
 -Anm. 5328). 又は單に無水グリセリンにグアヤコールを作用せしむとの記載もあり。
 以上の内(ロ)法に關しては詳細なる記載なきが故に反應の良否は之を知るに由なく
 而して一般にグアヤコールの製法に就て記載する所は多く(1)法なるが故に(1)法を
 以て普通の製法と認め先づ此法に就て調査せり。

先づ文献の記載に従ひα-モノクロロエトリン(2モル), グアヤコール(1モル)を苛
 性ソーダ(2モル)と共にコルベツ中に加熱し反應成績物を文献記載の如く處理したる
 にグアヤコールと覺しき物を得ず單に少量の結晶せざる油狀物質を得たるに過ぎず。
 次に同處方にて唯若干の水を加へ數時間コルベツ中に煮沸し爾後前回同様處理したる

に無色の結晶を得精製品は其熔融點 79° にしてグアヤマルに外ならず。收得率は平均(7 回) 65.88%なり。

次に(ロ)法に就ては據る可き記載なければ理學士川合氏の、フレンチカラエを重碳酸加里及脱水グリセリと混じ之に炭酸瓦斯を通じつゝ加熱してフレンチカラエソグリセリソエーテルを得られし記載(理研彙報, 6 輯 1, 47. (1926)) あれば小官等の場合も此法を應用して目的を達し得べきや否やを知らんと欲し同法の原理に従ひグアヤマル 30g を用ひ數回試験したるが其内最も收得率良きものに於ても僅か 0.65g(理論の 1.36%) のグアヤマルを得たるのみにしてグアヤマルの實際的製法としては適切ならず。

記載によればグアヤマルは 1 部は胃に於て又 1 部は腸に於て分解しグアヤマルを放出して其作用を表はし、常態に於ては消化機能を害する事なしと。小官等は前回は放し出したる場合と同じく之を 0.5% 鹽酸及 0.5% 炭酸ソーダと共に温めたるに顯著なる分解を認めず。然れども酸及アルカリの尚濃厚なるものを用ふれば分解すること勿論なり。

實 驗 方 法

[1.] α-モノクロールエトリソの製造

本製造試験に就ては項を改めて報告せんと欲するが故に茲には之を省略す(試験所彙報第 31 號該項参照)。

[2.] グアヤマルグリセリソエーテル(グアヤマル)の製造

還流冷却管として長き硝子管を付したる内容約 200ccm のコンベソにグアヤマル 22.4g, α-モノクロールエトリソ 40g 及苛性ソーダ 14.4g をとり之に水 74ccm を加へ金網上に徐々に加熱して煮沸せしむる事約 3 時間にして内容を試験紙にて檢しアルカリ性を呈せざるに至れば之に水を加へて溶解せしめエーテルにて抽出する事 3 回, エーテル溶液は無水芒硝を投じて脱水しエーテルを水浴上に餾去すれば殘渣は冷ゆるに従ひて固結す。之を素焼板上に塗付して乾燥せしむれば熔融點 79° の無色粉末となる。收得量 23g, グアヤマルに對する收得率は理論の 64.28%なり。

尚同様操作を數回行ひたるが其内數例を表示すれば次の如し。

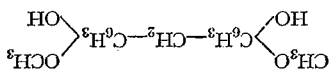
第二表

α-モノ クロールとトリ グアヤコール	苛性ソーダ	水	煮沸時間	グアヤコール	
				收得量	收得率
1.	40g	14.4g	74ccm	22.5g	62.88%
2.	40	14.4	74	22.0	61.49
3.	40	14.4	74	21.5	60.09
4.	40	14.4	74	27.5	76.86
5.	40	14.4	74	23.0	64.28
6.	40	14.4	74	25.5	71.27
7.	40	14.4	74	23.0	64.28
平均	40	22.4	144	74	23.57
				3	65.88

上表の外、水の量及加熱時間を多少したる例あれども優れたる成績を得ず、即水量及加熱時間は上表中記載の條件を最適と認む。

(3) マチレンジアコール

2 價フェノール類は一般にフェニルフェニルと容易に縮合する通性を有す。本品は其1例にしてグアヤコールとフェニルフェニルの縮合體にして次の式を與へらる。



本品は又 Pulmoform, Guajalform と稱し水に不溶の無味無臭の粉末にして刺激、腐蝕性なく又1部分アセチル化したるものを Euguform (DRP. 120558) と稱しいづれもマチレンジオソートと同様の目的に使用せらる。

本品の製法は簡單にして他のフェノール類の場合と同様に一般製法によりて容易に製し得。即グアヤコール、フェニルフェニル(40%)及少量の鹽酸を混じ之を水浴上に少時加温すれば反應は完結す。之を適當の溶劑に溶解し(溶劑の水に可溶なるものなる時は)攪拌しつつ水中に注入し析出する沈澱を集むれば可なり。

本品は服用後胃中に於ては分解せず腸に至りて始めて分解してグアヤコールを放出するが故に腐蝕の恐なしと云はる。小宮等は試製品に付き0.5%鹽酸及0.5%炭酸ソーダ溶液と共に40°に數時間加温して檢したるにいづれも著しき分解を認めざりき。

實驗方法

[1.] 濃厚フェニルフェニルの製造

市販フマルリンをコルベツにとり水浴上に熱して發生するフマルインデヒド蒸氣を硝子管にて導き、氷冷したるフマルリンの中に通じて吸収せしめ比重1.087(40%フマルリンに相當す)とならたるものを使用に供せり。

[2.] マチレンジアモール(フマルインデヒド)の製造

還流冷却器を付したる内容500ccmのコルベツにジアモール20g、濃厚フマルリン(40%)16g及鹽酸(比重1.124)4ccmをとりて混じ之を水浴上に約1時間加熱すれば全體濃厚粘稠なる水飴狀物質となる。之を水洗して過剰の酸其他を去り次に之に氷醋酸約300ccmを加へ加溫溶解し、本溶液を、攪拌しつつ徐々に水中に注げば淡黄色の沈澱を生ずるが故に濾過し充分水洗して醋酸を去り素焼板上に塗付して乾燥すれば淡黄色無味無臭の粉末を得。收得量21.0gなり。

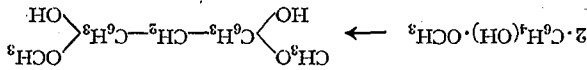
試験例中3例を摘録すれば次表の如し。

第三表

試料	ジアモール 7.5g	40% フマルリン	鹽酸 (比重1.124)	マチレンジア モール收得 量
1.	20g	16g	4ccm	21.0g
2.	20	16	4	22.8
3.	20	16	4	16.3

左表中(1),(2)回は溶劑として水醋酸を使用し第(3)回は溶劑とマチレンジアモール及エーテルを使用せる實驗成績なり。

醋酸を使用した例(1),(2)に於て



なる式によりて其收得率を計算すればいづれも理論の100%以上となる、而してマール及エーテルを使用したる際(3)例に於てはこの事なし。故に氷醋酸使用の際にはいづれかの水酸基がマール化せられたるに非ずやと想像し試製品を苛性ソーダ溶液と共に暫時煮沸せしめたる後蒸發乾涸し之をアルコールにてよく洗滌し次に之を稀硫酸と共に煮沸したるに、發生する蒸氣は青色試験紙を赤變し又醋酸様の臭を僅か放てり。然れども時間及材料の都合により今回は詳細なる檢索を行ふ事はざりしによりマール基の存在に就て斷言し得ず、他日其時を得て報告すべし。尙製品中2個の水酸基の内少くとも其1は遊離の状態にある事は鹽化鐵溶液による呈色反應に見て明な

による呈色反應全く無し。

り。而して(1)又は(2)、(3)の製品を無水醋酸と共に暫時煮沸したるものは鹽化鐵溶液

[4] グアヤコールビリヂン

2價又は3價のフェノール類中數種のはビリヂンと容易に附加體を作るの性あり。而してグアヤコールも亦其一例にして附加成體は即グアヤコールビリヂンなり。故に其分子式は $C_6H_4 \cdot (OH) \cdot OCH_3 \cdot C_6H_{11}N$ に相當す。

本品は又 Guajaperol, Guajaperon と呼ばれ精品は無色針狀又は小板狀結晶にして熔點 79-80° と稱す。

Chaplin 及 Tunicliffe 兩氏(Brit. med. Jour. 1898, 137)によれば本品は服用後分解してグアヤコールとビリヂンとなり、グアヤコールの防腐、消毒性とビリヂンの強心作用とを同時に呈すと。

本品の製法(D.R.P. 98465)は至極簡單にして兩成分をベンゾール又は石油エーテル溶液となして相混すれば足るなり。然れども小官等の經驗によれば上記溶劑は可及的少量使用せざれば反應成體を結晶として取出すに便ならず。寧ろ溶劑を使用せずして單獨に混合する方結晶を得易し。實際方法としては各成分を1モルずつより充分氷冷しつつ相混じ固結せる成體物を石油ベンゼンにて精製し無色針狀結晶を得たり。平均(3回)收得率 81.79%なり。本實驗を行ふに際し最も注意すべきことは各成分を嚴密に當量宛秤取すべき事にして若し然らざる時は成體は過剰に存する成分の臭味を有し1-2回の精製にて之を完全に除去すること難く又かかる不純物極少量にても含有する製品は純品に比して安定度低く連續的に分解するが故に保存に不便なり。されば本項の製造試験は反應其物は前記3項のいづれよりも簡單なれども實際の操作には最も綿密なる注意を要するなり。

本品の安定度に就ては酸及アルカリによりて分解すとあれども、鹽酸及炭酸ソーダいづれも0.5%のものを使用したる試験に於ては酸、アルカリいづれの場合も1部分分解すれども概してアルカリの場合に分解著し。

實驗方法

[1.] ビリヂンの製造

Ladenburg(A. 247, 51)の法に従ひピリヂンをアルコホル溶液となしナトリウムを用ひて温時還元せり。即長きリーベ冷却器を付したる内容約 1000ccm の丸底のホルベんにピリヂン 20g, 純アルコホル 150g をとり水浴上に振盪加温しつつ金屬ナトリウム 75g を少量づつ加へて反應せしむ。途中多量の析出物の爲め充分反應せざるに至り更にアルコホル約 200g を加ふ。ナトリウムを全部加へ終へたる後猶暫時水浴中に加熱して反應を終結せしめ冷後之に約倍量の水を加へて水蒸氣蒸餾に付し、餾出液にアルカリ性の存在する間蒸餾を繼續す。次に全餾液に鹽酸を加へて中和し減壓蒸發して析出せる結晶(鹽酸ピリヂン)を集め素焼板上に塗付して乾燥せしむ。收得量 19.1g。收得率は理論の 61.59% に相當す。

尙數回の實驗成績を表示すれば次の如し。

第 四 表

ピリヂン 純アルコホル	金 屬 ナトリウム	鹽酸ピリヂン	
		收得量	收得率
1. 20g	450g	75g	19.1g 61.59%
2. 20	450	75	17.6
3. 20	450	75	17.4
4. 20	450	75	16.7
5. 20	400	75	17.0
平均	20	440	17.56
			56.62

次に鹽酸ピリヂンよりピリヂンを得る場合分解劑とピリヂンを得る場合分解劑として普通鹽酸ピリヂン、苛性アルカリ等を用ふ。小官等は先づ新製せる鹽酸ピリヂン(Varino: Handbuch der Präparativen Chemie, I, 376) 22g を内容約 300ccm のレトリットにとり之に鹽酸ピリヂンを 30g 加へよく混合密和し、徐々に加熱して 90-110° の間に餾出せる液を集め 1 回再餾し 90-110° に於て無色の液体を得。本品はアムニアムに類似せる刺激臭を有し其他の物理的性質もピリヂンに記載に一致す。收得率は理論の 40.48% に相當せり。

次に鹽酸石灰及苛性ソーダを用ひて

同様の操作を繰返したるが其成績は右

表の如く苛性ソーダを使用したる際收

得率良好なり。蓋しピリヂン、カルチ

ウムの酸化物を使用せる際の收得率の

低きは夫等分解劑の不純なりしに依る

分 解 劑	種 類	使用量	鹽 酸	
			ピリヂン	收得量
酸化ピリヂン	22g	30g	8.5g	40.48%
酸化石灰	9	30	10.3	49.05
苛性ソーダ	8	30	16.6	79.05
“	15	30	13.3	63.33
“	10	30	13.4	79.12
			收得量	收得率

[2.] グアヤコールエーリチン(グアヤコール)の製造

グアヤコール 18.6g を石油ベソチン 20g に溶解し、之に氷冷しつつ徐々に、エーリチン 12.8g を石油ベソチン 20g に溶解せるものを加へて放置し析出せる結晶を石油ベソチンに加温溶解し冷却すれば無色針狀結晶となる。之を石油ベソチンより再結晶すれば 24.6g あり。收得率 78.34% に相當す。本附加體は精品と雖も明處に放置すれば徐々に分解するが故に保存には注意を要す。

尚同様操作を繰返して得たる成績を摘録すれば次の如し。

第 六 表

	グアヤコール	エーリチン	石油ベソチン	グアヤコール		
				收得量	收得率	
1.	18.6g	12.8g	40g	24.6g	78.34%	
2.	18.6	12.8		25.8	82.17	
3.	29.0	20.0		41.5	84.88	
平均						81.79

上表中 (2), (3) の兩回は溶劑を用ひして反應を試みたり。

(昭和 3 年 1 月)

グェラトロールの製法に就て

技 師 田 中 穰
囑 託 小 山 一 郎

小官等は製薬試験に使用すべき原料として多量のグェラトロールを必要としたるが故に其製法を少く調査せり。

故に其成績を簡単に記述せん。

文献を繙くに W. H. Perkin jun. 及 C. Weizmann⁽¹⁾ 兩氏はメチルアルコールの存在に於てブレソツカラヒンをヂマキル硫酸及カリ滷液を以てメチル化してグェラトロールを製し其收得率 95% なり。又 F. Ullmann⁽²⁾ 氏は上記 P. 及 W. 兩氏の法と同じく唯メチルアルコールを使用せずしてメチル化を行ひ 83.3% の收得率を以てグェラトロールを製し又 Marrasse⁽³⁾ 氏はグアヤコールカリウムをヨードメチルと共に融閉管中に熱してグェラトロールを製したる事を報告せるも其收得率の記載を缺けり。同じくグアヤコールを原料とし Pschorr, Silberbach⁽⁴⁾ 兩氏は之を酸化鉛と共に 140° 以上に加熱してグェラトロールを得し事を記載せり。而して其收得率は理論量の 60% なり。又メチル化劑としてヨードメチル又はヂアツキマタン等を使用する方法は多量の製造の場合に於ては好適ならず。其他グェラトロム酸を原料とする方法⁽⁵⁾ 等あれども實用的ならず。

ブレソツカラヒンを原料とする方法に就ては小官等は先に報告したるグアヤコール製造試験(試験所彙報第 27 號 62 頁)に於てブレソツカラヒンをヂマキル硫酸によりてメチル化する際グアヤコールの副産物としてグェラトロールを得たるが其最高收得率は理論量の 96.36% に相當せり。

然れども原料ブレソツカラヒンは其價不廉にして而も原料として多量に入手する事困難なるが故に小官等は先づグアヤコールを原料とし Ullmann⁽⁶⁾ 及 Graebe⁽⁷⁾ 兩氏のグェラトロール製造法に倣ひてグェラトロールの製造を試みたり。

U. 及 G. 兩氏のグェラトロール製造法はいづれもアルカリの存在に於てグェラトロールにチ

メチル硫酸を作用せしめアエロールを製し前者はアエロール1モルに對しメチル硫酸約1モルを使用しアエロールの收得率は理論の90%なり。又後者即 Graebe 法に於ては先づアエロール2 $\frac{1}{2}$ モルに對しメチル硫酸1モルを使用してメチル化し其際生成せるメチル硫酸ナトリウムをもメチル化に使用せり。而して全アエロールの收得率は理論の88%なり。

小官等は上記2法を應用し唯アエロールに代ふるにグアヤコールを以てしてメチル化を試みたるに其結果 Ullmann 法に於ては平均 90.34% 又 Graebe 法に於ては 84.5% の收得率を以てグアヤトリロールの生成するを見たり。

次に Graebe は1モルのアエロールを同モルのメチル硫酸カリウム、苛性ソーダ及水と共に單に煮沸してアエロールを得、其際アエロールの收得率は煮沸1時間に於て理論の 48.15%, 3時間に於て 69.25%, 6時間に於て 79.64% に相當する由記載せり⁽⁸⁾。

メチル硫酸カリウムを使用するメチル化は小官等も嘗てグアヤコール製造試験(試験所彙報第27號62頁)の際經驗したる所なれば再び此法によりグアヤコールよりグアヤトリロールの製造を試みたり。即 5-10% のナトロソ油液の存在に於てグアヤコールをメチル硫酸カリウムと共に熱し最高 77% の收得率(グアヤコールの消費量に對する收得率に換算すれば 82% となる)を以てグアヤトリロールを得たり。本成績は必ずしも上記諸法に於る成績に匹敵するものに非ざれども原料の製造容易にして安價、而もメチル化の操作は甚だ簡單、加之メチル硫酸使用の際の如き何等の危險等無きが故に實際的應用の價値相當有るものと信ず。

以下實驗の順序に従ひて成績を摘記せん。

1. Ullmann 氏アエロール製造法の應用

攪拌器、驗溫器及分液漏斗を裝置せる内容約 1000ccm の 3 頸コルベソにグアヤコール 90g をとり之にメチル硫酸 150ccm を加へよく攪拌しつゝ、15% のナトロソ油液 500ccm を分液漏斗より徐々に滴下す。其際コルベソの内容温度は 40-50° を保つ様注意し温度若し 50° を越えんとするが如き場合はナトロソ油液の滴下速度によりて調節す。

全ナトロノ油液を加へ終へたる後猶暫時其攪拌を繼續し然る後分液漏斗の代りに還流冷却器を裝置し加熱して約1時間煮沸せしめ放冷すれば生成せるグエラトロールは黒褐色に變じたる水溶液より分離して2層をなす。水液の充分アルカリ性なるを確かめたる後之をエーテルに振取しエーテル溶液は稀薄のアルカリ溶液を以て洗滌し次に充分水洗し無水芒硝を投じて脱水後水浴上にエーテルを留去すれば黄褐色の油分を残留す。之を劃溫蒸餾に付し 203-207° の餾分を集むれば 98.8g あり。收得率は理論の 90.3% に相當す。本品は冷水を以て冷却するも既に固結し其熔點 15° なり。本品はグエラトロールに外ならず。尚同様操作を繰返して得たる成績を摘録すれば次表の如し。

第 1 表

グエラ トロール	15% ナトロ ノ油液	硫酸	グエラトロール	
			收得量	收得率
1	90g	360ccm	150ccm	89.5%
2	90	500	150	90.1
3	90	500	150	90.3
4	90	500	150	90.5
5	90	500	150	91.3
平均	90	472	150	90.34

裝置は前項(1)に於るものと同様のものを
使用せり。先づ該コルベツにグエラコール
45g 及チメチル硫酸 45ccm をとりよく攪拌
しつゝ之に 15% ナトロノ油液 28g を分液
漏斗より徐々に加へて反應せしめナトロノ油
液を全部加へ終へたる後暫時放冷し分離せる

グエラトロールを分液漏斗によりて分離す。其量 46.0g。次にその水層の分に再びグエラ
ヤコール 45g 及固形の苛性ソーダ 17g を之に加へ分液漏斗を取はつし其跡へ還流冷
却器を裝置し約8時間加熱沸騰せしむ。然る後放冷すれば硫酸ソーダの結晶多量析出
するが故に之を液分とち硫酸ソーダの結晶は少量のエーテルにて洗滌し、又水溶液
は充分アルカリ性なるかを檢したる後エーテルを以て2回振盪抽出し先のエーテル溶
液と合し稀薄アルカリ溶液を以て洗滌し次によく水洗し無水芒硝を以て脱水後エーテ
ルを水浴上に留去すれば黄褐色の油分 46.0g を残留す。之を先に得たるグエラトロ
ール(46.0g)と合し劃溫蒸餾に付し 203-207° の餾分を集むれば 84.5g あり。收得量は
理論の 84.5% に相當す。

又エーテル抽出殘液を酸性となしてエーテルにて抽出しエーテル溶液よりエーテル
を留去後殘液を劃溫蒸餾し無色のグエラコール 13.3g を回收す。故にグエラコール消

費量に對するヰエラトロールの收得率は 97.5% となる。

3. メチル硫酸カリを使用する法

還流冷却器を付したる内容 1000ccm の丸底コルベツにヰアヤコール 100g, メチル硫酸カリ 2g (普通の製薬化學書に記載せる方法によりて製す) 121g (ヰアヤコールに對して 1 當量に相當す) 及 10% ナトロソ液 320g (ヰアヤコールに對して 1 當量に相當す) をとりよく混合し、屢々振盪しつつ金網上に 3 時間煮沸せしめて後放冷し冷後當すをとりよく抽出しエーラル溶液は稀薄アルカリ溶液にて洗滌後水洗し無水芒硝を投エーラルにて抽出しエーラル溶液は稀薄アルカリ溶液にて洗滌後水洗し無水芒硝を投じて脱水後水浴上にエーラルを餾去すれば粗製ヰエラトロール 78g を殘留す。之を劃溫蒸餾に付し 203-207° の溜分 70.5g を得。收得率は理論の 63% なり。又エーラルを洗滌せるアルカリ溶液を酸性となしエーラルにて抽出し、エーラル溶液を脱水後エーラルを餾去すれば粗製ヰアヤコール 24g を殘留す。

之を 1 回精餾すれば 19.7g となる。即ヰアヤール消費に對するヰエラトロールの收得率は約 80% となる。尙少しく條件を變へつゝ同様操作を繰返して得たる成績を摘録すれば左表の如し。

第 2 表

メチル硫酸カリ 10% 溶液	蒸餾時間	同收率	消費量に對する收得率
1.0 當量	3 時	19.7g	63%
1.5 當量	3 時	6.7g	77
2.0 當量	3 時	85.5	82
1.5 當量	3 時	76.5	81
1.5 當量	3 時	69.0	84
1.5 當量	3 時	72.5	80

左表中百分率の計算は少數點以下四捨五入せる値なり。

上表の成績より見るに (2) 例の成績最も優秀なり

即メチル硫酸カリは大過剰に使用するも益なく、ナトロソ液は過剰に用ふれば却てヰエラトロールの收得率を低め又煮沸時間に就ては Graebe 氏の $\text{F}=\text{ソール}$ 製造の場合長時間永き程製品の收得率を高め得たれどもヰエラトロール製造の場合は長時間の煮沸は却て害あり、煮沸時間は 3 時間を適度とす。又本表以外に 1-2 時間煮沸せる例あれども其成績本表中のいづれよりも劣れり。

引用文獻

- 1) Soc. 1906, 1649. 2) Ann. 327, 115. 3) Ann. 152, 74. 4) Ber. 37, 2150. 5) Koelel; Ann. 159. 243; Merck; Ann. 108, 60. 6) Ann. 327, 114. 7) Ann. 340, 208. 8) Ann. 340, 208.

ヨード数の測定法に就て

技 手 青 山 新 次 郎
技 生 七 井 綱 三

脂肪類のヨード数測定法として日本薬局方はヒュール(Hübl)法米國及瑞西薬局方はハヌス(Hanus)法獨逸薬局方(6版)はライツラー(Winkler)法英國薬局方はウィス(Wijs)法を採用せり。然るに舊獨逸薬局方(5版)にては Hübl 法を採用せるにも拘らず新局方に於て Winkler 法に改めたるに關し何れか薬局方に適當したる方法なるかにつきて試験したり。

ヨード数の測定方法として現今知られたるものを試薬の性質上より區分するときは次の如く大別することを得。

1. モノクロールヨード(JCl)の附加作用によるもの Hübl 法¹⁾ Wijs 法²⁾
2. モノブ्रोムヨード(Br)の附加作用によるもの Hannus 法³⁾ (米國薬局方法)
3. ブロムへのみによるもの Winkler 法⁴⁾ Rosenmund 法⁵⁾ Kaufmann 法⁶⁾
4. ヨードへのみによるもの Margosches 法⁷⁾

然るにこれ等の方法に關する研究は甚多く其優劣に就きては甲論乙駁して正否の判斷に困む。本邦に於ても最近刈米氏⁸⁾ 及外山氏⁹⁾ の報告あり。

しかも諸家の研究を綜合するに大體に於て Hübl, Hannus, Winkler の3方法の用ひ得べきことを示す。Rosenmund 及 Kaufmann 法は發表後日淺きため諸家の精檢を経ず藥局方の試験よりは除外するを可とす。

結局日・米・獨の3方法を比較することによりて其目的を達し得べし。

元來油脂の眞膺の判別は困難なるにより市販品を材料とすることは好ましからざるにより日本薬局方所載の油脂中自製したるものと及び信用すべき所に於て製造したるものと6種に就きて各規定を嚴守し檢體秤取量の多少による關係(但し各局方規定の範圍

- 1) 日本薬局方と同様
- 2) Zeitsch. f. Unters. d. Nahr.-und Genussm. 5, 497(1902)
- 3) " " " 4, 913(1901)
- 4) Pharmacopoea Hungar 3, 11
- 5) Zeitsch. f. Unters. d. Nahr.-und Genussm. 46, 154(1923)
- 6) Arch. d. Pharm. 1925, 32
- 7) Zeitsch. angew. Chem. 37, 334(1924)
- 8) 藥雜, 大正 14 年 379.
- 9) 工業試験所報告 22 回 1 號 37 頁.

内に於て) 及測定時の氣温の影響につきて比較試験し更に市販品 13 種につきて試験した。

其品名は次の如し。

1. 日本藥局方所載の油脂。

1. 自製したるもの 3 種。一豚脂、牛脂、山茶油。

2. 信用すべき製造所にて製造したるもの 3 種。一杏仁油(三共株式會社製)、胡麻油

(金子製油所製)、肝油(平野製)

3. 市販品 11 種。一肝油(官封局方品)、豚脂、大風子油、オリーブ油、胡麻油、亞麻

仁油(以上私封局方品)、カ、オ脂 2 種 (A. 類白色 ; B. 類褐色)、山茶油、落花生油、扁桃

油(以上局方品にあらず)

II. 日本藥局方外のもの。2 種。一綿實油(米國製)、茶油(支那産椿油と稱するもの)

獨・米兩局方の規定は次の如し。

獨逸藥局方

檢體の秤取量規定

≒ F 數 20 以下のもの	1.0—2.0g	≒ F 數 100—150	0.2—0.3g
≒ F 數 20—50	0.6—1.0g	≒ F 數 150—200	0.15—0.2g
≒ F 數 50—100	0.3—0.6g		

(方法) 檢體を約 200ccm の共栓瓶に入れ磨り合はせの部位を濃燐酸にて潤し機密

とし 10ccm の精製四鹽化炭素(沸點 76—77° 比重(D₂₀⁴ vac) 1.594)を注ぎて油脂を溶解し

これに $\frac{1}{10}$ プロム酸カリ溶液($\frac{1}{10}$ -KBrO₃) 50ccm を加へプロムカリウムの粗粒 1g

を加へ次に稀鹽酸(12.5%) 10ccm を加へ密栓し強く振盪しプロムカリウムの溶解す

るに到りて暗所に 2 時間放置す此際初めの 1 時間は時々振盪すべし。乾性油及魚油は

20 時間放置す。後注意して開栓し $\frac{1}{2}$ -定規亞砒酸曹達溶液(註。これは正確なる濃度を

要せず盲験に同じ液を用ふればよろし) 10ccm を入れ振盪して脱色せしむ。次に 20ccm

の發烟鹽酸を加へ振盪しつゝエーレ、つより $\frac{1}{10}$ -KBrO₃ を液が微かに淡黄色を呈する

迄滴下す。此際終末點判別し難き時は 2 滴のインヂエカルミン溶液を加へ強く振盪し

つゝ $\frac{1}{10}$ -KBrO₃ を滴下し脱色する點を終末點とすることを得。

同時に盲験を行ふべし。即四鹽化炭素 10ccm, $\frac{1}{10}$ -KBrO₃ 25ccm, 水 25ccm, プロム

カリウム 1g, 稀鹽酸 10ccm の混液を暗所に同時間放置した後本試験に使用したる $^{1/10}$ -亜砒酸曹達溶液 10ccm を加へ 20ccm の發烟鹽酸を加へたる後 $^{1/10}$ -KBrO₃ にて終末點を測定し次の式によりて計算す。

$$\text{ヨローム数} = \frac{f}{(a-b)1.2692}$$

a は本試験に使用したる $^{1/10}$ -KBrO₃ の總量(即ち 50ccm + 第二回の $^{1/10}$ -KBrO₃ の ccm)
b は盲験に用ひたる $^{1/10}$ -KBrO₃ の總量(即ち 25ccm +

f は檢體の量 g

而 a-b の價が約 25 なる時は檢體の量を加減すべし。些少の實驗上の誤りも注目すべき影響を結果に現はすによりて正確に操作し且必ず 2 回以上試験するを要す。

米國藥局方

檢體秤取量

固形脂肪

脂肪油

0.8g 内外

0.3g 内外

肝油

カ、オ脂

0.15-0.18g

0.18-0.20g

0.80-1.00g

但し亞麻仁油

(方法) 檢體を 250ccm の共栓瓶中に入れクロ、フタルム 10ccm に溶解し 25ccm の

フロームヨローム溶液を加へ密栓して振盪し冷暗所に 30 分間放置し(ヒマシ油及亞麻仁油は 1 時間)液色褐色なる時はヨローム液 30ccm を加へ更に水 100ccm を和したる後 $^{1/10}$ -Na₂S₂O₃ にて滴定す。同時に盲験を行ひ次の式により計算す。

$$\text{ヨローム数} = \frac{f}{(a-b)1.269}$$

a は盲験時使用する $^{1/10}$ -Na₂S₂O₃ の ccm

b は本試験に

f は檢體の量 g

13.2g の純ヨロームを 1000ccm の氷醋に溶解し(必要あれば少しく加温して溶解した後冷却すべし) 其 20ccm を取り $^{1/10}$ -Na₂S₂O₃ にて力價を測定し殘液に化學當量のフロームを加へ共栓瓶に入れ光を遮り貯ふべし。

以上の規定を嚴守して比較試験して得たる結果によりて見るに脂肪によりて其狀況を多少異にするも大體に於て豚脂・牛脂・カ、オ脂の如きヨローム數の少なき脂肪に於ては何れの方法によりても殆同様の成績を與ふるも其他のものにありては然らず。即

日・米兩局方の結果は大體に同様の價を與ふるに反し獨局法は常に少しく高き價を示す。この結果は Bauer 氏等の研究結果と一致す。¹⁾ 且毎回の定量差は日・米兩局方において概して 0.5 内外なるに引換へ獨逸局法によれるものは 1.0 以上に昇れるもの少からず。

次に氣溫の影響につきて見るに米局方にては殆ど變化なきに反し日本局方に於ては放置時間の長きもの(肝油等)にありては却つて著しく低き價を示す。これヨード昇汞溶液の不安定²⁾によるものなり。次に獨局法に於ては氣溫の上昇と共にヨード數を著しく増大す。

然るに本邦の如く寒帶より熱帶に涉りて領土を有する國に於ては常に同様の氣溫にて定量することは困難にして従つて日・獨局法の如く氣溫によりて著しき變化を受く方法は適當ならず。

以上によりて3方法中米國局方の最もよき方法なることを認めたり。然るに此方法は放置時間 30 分を以て試験するが故に藥局方試験の如く多數の試験を行ふものにおいては時によりて幾分時間を延長して行ふこともあり得べくかつる時の影響を知らん³⁾と欲し放置時間を變更して試験したり。其結果による時は規定時間以後多少の延長はヨード數に殆どなる變化なきを認め益々本方法の推奨し得べき事を認めたり。

然るに只一つ此方法の缺點とする所は冬期嚴寒の候夜間放置することによりてプロムヨード溶液の氷結する事なれども微溫によりて直に溶解し得られ且この溶液によりて試験するも定量結果に殆ど影響なく且室溫に於ては少しも氷結することなし。元來獨局法の推奨せらるゝ一因は試験費の低廉⁴⁾なるにあれども Bauer 氏の云へる如く方法の簡易と正確なることを第一に置くべきものにして試験費の低廉なることは第二に置くべきものなり。

要之日本藥局方の方法はヨード昇汞溶液調製の面倒なると同様の不安定⁵⁾なることにより又獨逸藥局方の方法は氣溫の影響を受くる事大なることと或る種の脂肪に於て

¹⁾ K. Bauer u. Manicke, Pharm. Zentr. 1927. 241.

²⁾ W. Olaszewski. " 61. 641. (1920)

³⁾ H. Beckurts. Arch. d. Pharm. 1926. 559.

⁴⁾ Beckurts 前出; Wjjs. Lewkowitsch Chemische Technologie der Oele, Fette u. Wachse. I. 1905.

は他の方法に比して相當高きヨード數を與ふることにより方法簡易にして比較的よきヨード數を與へ且プロームヨード液の安定なる米國藥局方の方法によりて換へらるべきなり。

實驗の部

日・米兩局方に使用したるヨードは日本藥局方品を使用し且米國藥局方のプロームヨード液は調製後力價を檢定し含有ヨード量に對し2倍量を示すものを使用せり。而其調製は比較的容易なり。

獨逸藥局方の $\frac{1}{10}$ -KBrO₃はメルク製保證品を使用し且其力價を $\frac{1}{10}$ -Na₂S₂O₃によりて檢定して用ひたり。

[1.] 檢體の秤取量の多少による影響

各規定の秤取量の範圍内に於て最少限最大限に近きものの2組につきヨード數を定量したり。

自製したるものの中山茶油は東京府下大島産の椿實より殻實搾法²⁾によりて製出し牛脂及豚脂は屠場に於て得たる新鮮なる牛及豚の腸管膜脂肪より蒸氣煮沸法によりて製出したる。

表中 $\frac{1}{10}$ -KBrO₃又は $\frac{1}{10}$ -Na₂S₂O₃の消費量とあるは米局及獨局の(a-b)に相當し日局及米局にては $\frac{1}{10}$ -Na₂S₂O₃獨局にては $\frac{1}{10}$ -KBrO₃の消費量を示す。又ハロゲン過剩率とあるは使用したる全ハロゲン量に對して吸收せられざりしハロゲン量の%を示す。

次に欄外に脂肪の恒數を揚げ其品質を示し且括弧内に日本藥局方の規定を記して比較に便したり。

自製牛脂 酸度 1.11(2以下) 鹼化數 194.6(193-200) ヨード數(日局 33-52)

局方別	試驗月日	檢體秤取量の多少	測定時の室温	檢體秤取量	$\frac{1}{10}$ -KBrO ₃ 又は $\frac{1}{10}$ -Na ₂ S ₂ O ₃ の消費量	ヨード數	過剩率	ハロゲン平均ヨード數	最大定差
日	1月	少量	18°	0.8004g	20.18 ccm	31.9	62.10	31.7	0.3
				0.8009	20.08	31.7	63.40		
				0.8003	24.95	31.8	62.29		
				1.0000	4.95	31.7	52.53		
				0.9995	24.90	31.6	52.53		
局				0.9994	22.29	31.6	52.62		

1) 刈米氏、前出 2) 辻本氏、日本植物油脂參照

局方別	試験月日	検體採取量の多少	測定時の室温	検體採取量	$\frac{1}{10}$ -KBrO ₃ 又 $\frac{1}{10}$ -Na ₂ S ₂ O ₃ の消費量ccm	ヨ一F数	過剰率%	平均 ヨ一F数	最大定量 差
自製豚脂 酸度 1.39(2 以下) 鹼化数 193.4 ヨ一F数(日局 46-80, 米局 46-70, 獨局 46-66)									
獨	12月	少量	24°	0.6008	15.42	32.5	69.22	32.2	1.2
局	"	少量	"	0.6000	15.42	32.6	69.22		
"	"	"	"	0.6004	15.57	32.9	68.92		
"	"	多量	"	0.9999	25.15	31.9	49.80		
局	"	"	"	0.9999	25.05	31.7	50.00		
局	"	"	"	0.9995	25.00	31.8	50.09		
自製山茶油 比重 0.913(約 0.916) 酸度 0.237 鹼化数 190.2(189-192.6) ヨ一F数(日局 80-82)									
米	1 月	少量	20°	0.7007g	17.83	32.2	71.83	32.5	0.7
局	"	"	"	0.7003	17.93	32.4	71.67		
"	"	"	"	0.7030	18.17	32.9	71.29		
"	"	多量	22°	0.8998	22.93	32.3	68.72		
局	"	"	"	0.8995	23.03	32.4	68.56		
獨	"	"	"	0.9000	23.23	32.7	68.24		
獨	"	少量	18°	0.3004	22.43	94.7	55.18	91.9	3.9
局	"	少量	"	0.3005	22.33	94.3	55.38		
"	"	"	"	0.3004	22.29	94.1	55.47		
"	"	多量	"	0.5997	43.33	91.7	13.43		
局	"	"	"	0.6000	43.33	91.6	13.43		
局	"	"	"	0.5997	42.94	90.8	14.21		
米	"	少量	16°	0.7007	50.25	91.0	20.63	91.0	0.9
局	"	少量	"	0.7008	50.64	91.7	20.01		
"	"	"	"	0.7002	50.74	91.9	19.85		
"	"	多量	19°	0.9000	64.83	91.4	14.84		
局	"	"	"	0.8994	64.88	91.5	14.78		
局	"	"	"	0.9001	64.83	91.4	14.84		
日	1 月	少量	17°	0.6007g	43.46 ccm	91.8	18.54	92.2	0.6
局	"	少量	"	0.6007	43.61	92.1	18.26		
"	"	"	"	0.6004	43.56	92.0	18.35		
"	"	多量	20°	0.6997	50.94	92.4	17.00		
局	"	"	"	0.6999	51.04	92.5	16.91		
局	"	"	"	0.7000	50.94	92.3	17.00		
自製山茶油 比重 0.913(約 0.916) 酸度 0.237 鹼化数 190.2(189-192.6) ヨ一F数(日局 80-82)									
日	6 月	少量	30°	0.3004g	18.87	79.7	56.89	80.0	0.5
局	"	少量	"	0.3001	18.97	80.2	56.66		
獨	"	多量	30.5°	0.3999	24.85	79.9	56.77		
局	"	多量	"	0.3996	25.20	80.0	42.58		
局	"	"	"	0.3999	25.35	80.2	42.24		

局	8月	少量	30°	0.3017	30.71	87.1	58.58	59.97	60.84	32.34	23.81	23.61	83.1	6.0
米	9月	少量	22°	0.2406	15.23	80.2	68.8	66.4	70.2	41.8	65.7	66.0	80.4	0.9
局	9月	多量	22°	0.3413	21.70	80.6	80.4	80.3	80.4	22.24	22.04	0.3494	"	"
獨	8月	少量	30°	0.3005	20.01	84.5	59.97	58.58	60.84	32.34	23.81	23.61	83.1	6.0
局	8月	多量	31°	0.3015	33.76	82.0	82.3	84.5	60.84	32.34	23.81	23.61	83.1	6.0

局	日	試験月日	検體採取量の多少	測定時の室温	検體採取量	$\frac{1}{10}-\text{KBrO}_3$ 又 $\frac{1}{10}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ の消費量	ヨード数	過剰率	平均最大定差
米	9月	"	少量	22°	0.2565	22.60	111.8	53.80	0.6
"	"	"	"	"	0.2443	21.55	111.9	55.9	
"	"	"	多量	"	0.2636	23.15	111.4	52.6	
"	"	"	"	"	0.3604	31.62	111.3	35.3	
"	"	"	"	"	0.3506	30.86	111.7	36.8	
局	8月	"	少量	30°	0.2006	19.07	120.6	61.97	4.6
獨	"	"	"	"	0.3007	18.97	119.9	61.95	
"	"	"	"	"	0.2013	19.42	122.4	61.18	
"	9月	"	多量	32.5°	0.2919	27.52	119.6	45.69	
局	"	"	"	"	0.2993	27.08	117.8	46.65	
					0.2988	28.12	119.2	44.51	

肝油 (平野製) 比重 0.928 酸度 1.76(3 以下) 鹼化数 187.5(163-190) ヨード数(日局 140-180 米局 140-180 獨局 150-175)

局	日	試験月日	検體採取量の多少	測定時の室温	検體採取量	$\frac{1}{10}-\text{KBrO}_3$ 又 $\frac{1}{10}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ の消費量	ヨード数	過剰率	平均最大定差
米	9月	"	少量	22°	0.2565	22.60	111.8	53.80	0.6
"	"	"	"	"	0.2443	21.55	111.9	55.9	
"	"	"	多量	"	0.2636	23.15	111.4	52.6	
"	"	"	"	"	0.3604	31.62	111.3	35.3	
"	"	"	"	"	0.3506	30.86	111.7	36.8	
局	8月	"	少量	30°	0.2006	19.07	120.6	61.97	4.6
獨	"	"	"	"	0.3007	18.97	119.9	61.95	
"	"	"	"	"	0.2013	19.42	122.4	61.18	
"	9月	"	多量	32.5°	0.2919	27.52	119.6	45.69	
局	"	"	"	"	0.2993	27.08	117.8	46.65	
					0.2988	28.12	119.2	44.51	

カ、オ脂(A) 酸度 4.5(5 以下) 鹼化数 195.2 ヨード数(日局 34-38 米局 33-38 獨局 34-38)

局	日	試験月日	検體採取量の多少	測定時の室温	検體採取量	$\frac{1}{10}-\text{KBrO}_3$ 又 $\frac{1}{10}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ の消費量	ヨード数	過剰率	平均最大定差
米	9月	"	少量	22°	0.2565	22.60	111.8	53.80	0.6
"	"	"	"	"	0.2443	21.55	111.9	55.9	
"	"	"	多量	"	0.2636	23.15	111.4	52.6	
"	"	"	"	"	0.3604	31.62	111.3	35.3	
"	"	"	"	"	0.3506	30.86	111.7	36.8	
局	8月	"	少量	30°	0.2006	19.07	120.6	61.97	4.6
獨	"	"	"	"	0.3007	18.97	119.9	61.95	
"	"	"	"	"	0.2013	19.42	122.4	61.18	
"	9月	"	多量	32.5°	0.2919	27.52	119.6	45.69	
局	"	"	"	"	0.2993	27.08	117.8	46.65	
					0.2988	28.12	119.2	44.51	

[illegible]

上表によりて見る如くヨード數の少なきもの即豚脂・牛脂・カ・オ脂の如きものにありては各局方共に殆一致したる價を示すも山茶油に到りては少しく其趣を異にし日・米兩局方の殆同價を與ふるに比して獨局方は少しく上位にあり。杏仁油・肝油の如きに到りては更に其差甚しくしかも日・米兩局方は殆一致したる價を示す。且又毎回の定量差は日・米兩局法共に肝油を除きては 0.5 内外にあり。然るに獨局法に於ては概して 1 以上の差を示す。幾分技術の不熟練によるとしても本方法の些少の原因によりて變化し易きを見るべし。

[2.] 測定時の室温の影響.

本邦の最高気温は約 37° にして、實際實驗室に於て常溫以下の溫度は之を考ふる必要なきも常溫以上の溫度の影響はこれを避くる事を得ざるによりて 35° 、常溫($10-20^{\circ}$)及試みに 0° に於ける影響を比較した。但し 35° の試験は恒溫槽を用ひ 0° は氷にて冷却して行ひたるが故に幾分の誤差は免れず、然れども大體の傾向を知るを得べし。

自製牛脂

[illegible]

△	2月	0°	0,6006	15,11	31,9	31,8	31,2	32,2	1,2	*	局	獨	”	”	35°	0,6006	15,83	33,4	32,9	1,0
”	”	”	0,8007	20,10	31,8	31,2	32,2	0,7	*	局	獨	”	”	”	35°	0,8000	20,75	32,9		
”	24°	0,9999	24,61										”	”	35°	0,9994	25,56	32,4		

自製豚脂

[illegible]

自製山茶油

[illegible]

本日早

[illegible]

米	1月	0°	0,2507	19,84	100,4	100,8	0,9	*	9月	0°	0,2288	19,00	105,3	106,0	2,0
	"	"	0,3009	23,92	100,8				"	"	0,2035	17,21	107,3		
	"	"	0,3494	27,89	101,3				"	"	0,2815	23,36	105,3		
	9月	21°							1月	14°	0,2486	19,85	101,3		
局	10月	35°	0,2659	21,17	101,0	102,4	0,4	*	"	"	0,2010	16,08	101,5	101,4	0,2
	"	"	0,2987	24,06	102,2				"	"	0,2996	23,92	101,3		
	"	"	0,3521	28,13	101,5				8月	30-31°					

胡麻油 (金子製油所製)

局方別	試験時日	測定温度	検体秤取量 g	$\frac{1}{10}$ -KBrO ₃ 又は $\frac{1}{10}$ -Na ₂ S ₂ O ₃ 消費量	ヨ - F 数	平均ヨ - F 数	最大定量差	局方別	試験時日	測定温度	検体秤取量 g	$\frac{1}{10}$ -KBrO ₃ 又は $\frac{1}{10}$ -Na ₂ S ₂ O ₃ 消費量	ヨ - F 数	平均ヨ - F 数	最大定量差
日	9月	0°	0,3007	26,61 ccm	112,3	111,9	1,1	△	10月	35°	0,2405	21,27 ccm	112,2	111,4	1,3
	"	"	0,3982	34,89	111,2				"	"	0,3019	26,39	110,9		
	"	"	0,3510	31,02	112,1				"	"	0,3678	32,11	111,1		
	1月	14°	0,3507	30,80	111,4				"	"					
局	"	"	0,3004	26,43	111,6	111,6	0,5	△	9月	0°	0,2565	22,76	112,6	113,3	3,4
	"	"	0,4000	35,27	111,9				"	"	0,2084	18,94	115,3		
	"	"							"	"	0,2907	25,65	111,9		
	7月	29-30°							1月	14°	0,2001	18,07	114,6		
米局	1月	0°	0,2382	20,72	110,4	110,7	0,5	△	"	"	0,2512	22,44	113,3	113,6	1,7
	"	"	0,3016	26,37	110,9				"	"	0,2995	26,65	112,9		
	"	"	0,3527	30,84	110,9				"	"					
	9月	22°							9月	30-32,5°					

肝 油 (平野製)

局方別	試験時日	測定温度	検体秤取量 g	$\frac{1}{10}$ -KBrO ₃ 又は $\frac{1}{10}$ -Na ₂ S ₂ O ₃ 消費量	ヨ - F 数	平均ヨ - F 数	最大定量差	局方別	試験時日	測定温度	検体秤取量 g	$\frac{1}{10}$ -KBrO ₃ 又は $\frac{1}{10}$ -Na ₂ S ₂ O ₃ 消費量	ヨ - F 数	平均ヨ - F 数	最大定量差
日	1月	0°	0,1509	20,87 ccm	175,5	173,4	4,0	●	1月	35°	0,1807	25,89 ccm	181,8	181,9	0,3
	"	"	0,1635	22,30	173,1				"	"	0,1897	27,21	182,1		
	"	"	0,1798	24,31	171,5				"	"	0,1994	28,59	181,9		
	10月	19°							"	"					
局	1月	35°	0,1505	18,91	159,3	159,5	0,4	●	1月	0°	0,1500	21,29	180,1	179,8	0,9
	"	"	0,1657	20,83	159,5				"	"	0,1796	25,36	179,2		
	"	"	0,1799	22,65	159,7				"	"	0,1997	28,34	180,1		
	"	"							"	"					
米局	1月	0°	0,1806	25,79	181,1	180,8	1,0	●	12月	22°				182,9	2,8
	"	"	0,1902	27,06	180,1				1月	35°	0,1507	23,22	195,5		
	"	"	0,2000	28,54	181,1				"	"	0,1795	27,42	193,8		
	10月	21°							"	"	0,1909	30,42	193,1		

カ、オ脂 (A)

局方別	試験時日	測定温度	検体秤取量 g	$\frac{1}{10}$ -KBrO ₃ 又は $\frac{1}{10}$ -Na ₂ S ₂ O ₃ 消費量	ヨ - F 数	平均ヨ - F 数	最大定量差	局方別	試験時日	測定温度	検体秤取量 g	$\frac{1}{10}$ -KBrO ₃ 又は $\frac{1}{10}$ -Na ₂ S ₂ O ₃ 消費量	ヨ - F 数	平均ヨ - F 数	最大定量差
-----	------	------	---------	--	---------	-----------	-------	-----	------	------	---------	--	---------	-----------	-------

日	局		米	局	獨	局	局		米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米	局	獨	局	米
---	---	--	---	---	---	---	---	--	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

杏仁油即ヨ一卜數 100 以下の脂肪にありては溫度の影響殆どなくも胡麻油に到りては

稍影響する所大さく日局にては温度の高くなるに従つてヨード數を低下し米局にあり

ては少し、ヨ一ト數を増し獨局にありては著しく増加す。

この關係は肝油に到りて著しきを見る。即米局は大なる變化なきに日局に於ては約

20 低さヨ一ノ數を與へ獨局にては約 14 多さヨ一ノ數を示す。即乾性油にありては日・

獨兩局法は溫度によりて變化し一定のヨ一卜數を得ず。この關係は市販品に於ても殆

同様な事。

力、才脂 (B) 酸度 12.84(5.0 以下) $\equiv$ 一F數(日局 34-38, 米局 33-38, 獨局 34-38)

局方別	日	局	米	局	局方別	日	局	米	局
試験時の 測定	2月 1	3月 35°	3月 35°	2月 1	試験時の 測定	2月 1	3月 35°	3月 35°	2月 1
検體 の採取	0,9115	0,8026	0,8109	24,85	検體 の採取	0,9115	0,8026	0,8109	24,85
量 g	23,71	24,43	25,40	25,89	量 g	23,71	24,43	25,40	25,89
消費量 の消費量	26,52	26,52	27,35	27,35	消費量 の消費量	26,52	26,52	27,35	27,35
平均 最大	38,3	37,5	38,9	39,4	平均 最大	38,3	37,5	38,9	39,4
差	1,3	1,5	0,7	0,8	差	1,3	1,5	0,7	0,8

市販オリーブ油 比重 0.920(0.915-0.920) 酸度 1.82(8, 以下) 鹸化数 189,2(189-199.0)
ヨ一卜数(日局 80-88, 米局 79-90, 獨局 80-88)

局方別日	試驗時の温度	檢體の採取量g	消費量 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 又は $\frac{1}{10} \text{I-KBrO}_3$	平均値 ヨリ一定量	局方別日	試驗時の温度	檢體の採取量g	消費量 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 又は $\frac{1}{10} \text{I-KBrO}_3$	平均値 ヨリ一定量
米局	2月1日	0.8	87.8	85.5	85.6	86.1	0.7	0.3022	20.86
日局	6月1日	0.34	85.5	85.6	85.7	86.1	0.2	0.3028	20.86
米局	2月15日	0.2	85.6	85.7	85.7	86.1	0.7	0.3022	20.86
日局	6月1日	0.34	85.5	85.6	85.7	86.1	0.2	0.3028	20.86
米局	2月15日	0.2	85.6	85.7	85.7	86.1	0.7	0.3022	20.86

市販肝油 比重 0.923(0.924-0.931) 酸度 0.694(3.以下) ヨ一F数(日局 140-180, 米局 140-180, 獨局 150-175)

局	方別	試験時 日	測定 温度	検體 量g	1/10-KBrO ₃ 又1/10-Na ₂ S ₂ O ₃ の消費量	ヨ一 F数	平均 ヨ一 F数	最大 差
日	局	2月	35°	16.78	0.1513	169.1	157.1	2.8
		3月	"	17.48	0.1720	168.3		
局	局	"	"	16.88	0.1832	168.0	168.5	1.1
		"	"	16.42	0.1517	168.5		
米	局	3月	"	18.20	0.1608	169.4	176.7	14.6
		35°	"	22.22	0.1810	168.1		
局	局	"	"	23.71	0.1911	181.6		
		"	"	24.65	0.1996	168.5		
局	局	"	"	155.8	156.7	156.4	156.6	1.6
		1.7	"	157.4	158.8			
獨	局	2月	35°	140.5	137.2	169.1	157.1	2.8
		3月	"	128.9	137.3	168.3		
局	局	"	"	116.8	137.3	168.0	168.5	1.1
		"	"	143.6	137.2	168.1		
局	局	"	"	155.8	156.7	169.4	176.7	14.6
		35°	"	157.4	158.8	168.5		
局	局	"	"	156.6	156.7	181.6		
		"	"	158.8	159.5	168.5		
局	局	"	"	156.6	156.7	181.6		
		"	"	158.8	159.5	168.5		

[3.] 米國藥局方の方法の放置時間による影響.

この試験に於ては規定の時間より長く放置したる場合に如何なる結果を得るやに之を試験したり. 即規定の放置時間を1とし其倍数を以て示したり.

局	方別	試験時 日	測定 温度	検體 量g	1/10-KBrO ₃ 又1/10-Na ₂ S ₂ O ₃ の消費量	ヨ一 F数	平均 ヨ一 F数	最大 差
日	局	2月	35°	16.78	0.1513	169.1	157.1	2.8
		3月	"	17.48	0.1720	168.3		
局	局	"	"	16.88	0.1832	168.0	168.5	1.1
		"	"	16.42	0.1517	168.5		
米	局	3月	"	18.20	0.1608	169.4	176.7	14.6
		35°	"	22.22	0.1810	168.1		
局	局	"	"	23.71	0.1911	181.6		
		"	"	24.65	0.1996	168.5		
局	局	"	"	155.8	156.7	156.4	156.6	1.6
		1.7	"	157.4	158.8			
獨	局	2月	35°	140.5	137.2	169.1	157.1	2.8
		3月	"	128.9	137.3	168.3		
局	局	"	"	116.8	137.3	168.0	168.5	1.1
		"	"	143.6	137.2	168.1		
局	局	"	"	155.8	156.7	169.4	176.7	14.6
		35°	"	157.4	158.8	168.5		
局	局	"	"	156.6	156.7	181.6		
		"	"	158.8	159.5	168.5		

自製牛脂

局	方別	試験時 日	測定 温度	検體 量g	1/10-Na ₂ S ₂ O ₃ の消費量	ヨ一 F数	平均 ヨ一 F数	最大 差
日	局	2月	35°	16.78	0.1513	169.1	157.1	2.8
		3月	"	17.48	0.1720	168.3		
局	局	"	"	16.88	0.1832	168.0	168.5	1.1
		"	"	16.42	0.1517	168.5		
米	局	3月	"	18.20	0.1608	169.4	176.7	14.6
		35°	"	22.22	0.1810	168.1		
局	局	"	"	23.71	0.1911	181.6		
		"	"	24.65	0.1996	168.5		
局	局	"	"	155.8	156.7	156.4	156.6	1.6
		1.7	"	157.4	158.8			
獨	局	2月	35°	140.5	137.2	169.1	157.1	2.8
		3月	"	128.9	137.3	168.3		
局	局	"	"	116.8	137.3	168.0	168.5	1.1
		"	"	143.6	137.2	168.1		
局	局	"	"	155.8	156.7	169.4	176.7	14.6
		35°	"	157.4	158.8	168.5		
局	局	"	"	156.6	156.7	181.6		
		"	"	158.8	159.5	168.5		

自製豚脂

局	方別	試験時 日	測定 温度	検體 量g	1/10-Na ₂ S ₂ O ₃ の消費量	ヨ一 F数	平均 ヨ一 F数	最大 差
日	局	2月	35°	16.78	0.1513	169.1	157.1	2.8
		3月	"	17.48	0.1720	168.3		
局	局	"	"	16.88	0.1832	168.0	168.5	1.1
		"	"	16.42	0.1517	168.5		
米	局	3月	"	18.20	0.1608	169.4	176.7	14.6
		35°	"	22.22	0.1810	168.1		
局	局	"	"	23.71	0.1911	181.6		
		"	"	24.65	0.1996	168.5		
局	局	"	"	155.8	156.7	156.4	156.6	1.6
		1.7	"	157.4	158.8			
獨	局	2月	35°	140.5	137.2	169.1	157.1	2.8
		3月	"	128.9	137.3	168.3		
局	局	"	"	116.8	137.3	168.0	168.5	1.1
		"	"	143.6	137.2	168.1		
局	局	"	"	155.8	156.7	169.4	176.7	14.6
		35°	"	157.4	158.8	168.5		
局	局	"	"	156.6	156.7	181.6		
		"	"	158.8	159.5	168.5		

自製山茶油

局	方別	試験時 日	測定 温度	検體 量g	1/10-Na ₂ S ₂ O ₃ の消費量	ヨ一 F数	平均 ヨ一 F数	最大 差
日	局	2月	35°	16.78	0.1513	169.1	157.1	2.8
		3月	"	17.48	0.1720	168.3		
局	局	"	"	16.88	0.1832	168.0	168.5	1.1
		"	"	16.42	0.1517	168.5		
米	局	3月	"	18.20	0.1608	169.4	176.7	14.6
		35°	"	22.22	0.1810	168.1		
局	局	"	"	23.71	0.1911	181.6		
		"	"	24.65	0.1996	168.5		
局	局	"	"	155.8	156.7	156.4	156.6	1.6
		1.7	"	157.4	158.8			
獨	局	2月	35°	140.5	137.2	169.1	157.1	2.8
		3月	"	128.9	137.3	168.3		
局	局	"	"	116.8	137.3	168.0	168.5	1.1
		"	"	143.6	137.2	168.1		
局	局	"	"	155.8	156.7	169.4	176.7	14.6
		35°	"	157.4	158.8	168.5		
局	局	"	"	156.6	156.7	181.6		
		"	"	158.8	159.5	168.5		

胡麻油 (金子製)

局	方別	試験時 日	測定 温度	検體 量g	1/10-Na ₂ S ₂ O ₃ の消費量	ヨ一 F数	平均 ヨ一 F数	最大 差
日	局	2月	35°	16.78	0.1513	169.1	157.1	2.8
		3月	"	17.48	0.1720	168.3		
局	局	"	"	16.88	0.1832	168.0	168.5	1.1
		"	"	16.42	0.1517	168.5		
米	局	3月	"	18.20	0.1608	169.4	176.7	14.6
		35°	"	22.22	0.1810	168.1		
局	局	"	"	23.71	0.1911	181.6		
		"	"	24.65	0.1996	168.5		
局	局	"	"	155.8	156.7	156.4	156.6	1.6
		1.7	"	157.4	158.8			
獨	局	2月	35°	140.5	137.2	169.1	157.1	2.8
		3月	"	128.9	137.3	168.3		
局	局	"	"	116.8	137.3	168.0	168.5	1.1
		"	"	143.6	137.2	168.1		
局	局	"	"	155.8	156.7	169.4	176.7	14.6
		35°	"	157.4	158.8	168.5		
局	局	"	"	156.6	156.7	181.6		
		"	"	158.8	159.5	168.5		

試験日時	測定時の室温	放置時間(倍數)	検體採取量g	$1/10$ Na ₂ S ₂ O ₃ の消費量	平均	最大	最小
10月26日	26°	3倍放置	0.2530	22.42ccm	112.4	112.8	112.1
					0.3017	26.83	31.09
					0.3517	112.1	112.1
11月21日	21°	規定時間	0.1807	25.54	177.9	2.0	177.9
12月20日	20°	11/2放置	0.1902	26.94	179.3	0.9	179.4
					0.1998	28.19	179.0
					0.1998	28.43	180.5
11月17日	17°	2倍放置	0.1799	25.64	180.8	1.2	181.0
					0.1900	27.21	181.7

肝 油 (平野製)

試験日時	測定時の室温	放置時間(倍數)	検體採取量g	$1/10$ Na ₂ S ₂ O ₃ の消費量	平均	最大	最小
11月18日	18°	規定時間	0.8005	22.89	36.2	0.3	36.3
		21° 2倍放置	0.9000	25.79	36.3	0.1	36.3
			0.9999	28.64	36.3		36.3
			0.8004	22.93	36.4		36.3
	22°	3倍放置	0.9006	25.84	36.3	0.1	36.3
			0.9998	28.64	36.3		36.3

即大體に於て大なる變化なきを見るべし

〔4.〕市販品のヨード數

次に参考として市販品につき日・米・獨の方法を比較せり。其結果は大體に於て前述の試験の結果と同様なり。

カ、オ脂(B) 酸度12.84(5.以下)

ヨード數(日局 34-35, 米局 33-38, 獨局 34-38)

局方別	検體採取量g	$1/10$ -KBrO ₃ 又は $1/10$ -Na ₂ S ₂ O ₃ の消費量	平均	ヨード數
日	0.8042	23.87ccm	37.7	37.7
	0.8522	25.45	37.9	37.8
	0.9166	27.26	37.8	40.0
	0.8011	24.65	37.6	38.8
	0.8972	26.57	37.5	38.3
米	0.8031	23.72	37.5	38.2
	0.9058	27.22	38.2	38.8
	0.9994	30.07	38.2	38.8
	0.8031	24.55	38.3	38.9
獨	0.9045	27.33	38.3	38.9
	0.8088	18.70	39.0	39.1
	0.7999	24.60	39.0	39.1
	0.9995	30.75	39.1	39.1

38.9

38.2

38.3

局方別	検體採取量g	$1/10$ -KBrO ₃ 又は $1/10$ -Na ₂ S ₂ O ₃ の消費量	平均	ヨード數
日	0.5227	27.50ccm	66.8	67.7
	0.5653	30.60	68.7	67.6
米	0.6058	31.60	66.2	67.6
	0.7035	38.90	68.9	67.6
	0.6285	29.00	58.6	58.5
	0.6026	28.10	59.1	58.5
	0.6902	31.45	57.8	58.5
獨	0.3029g	13.15ccm	55.1	55.1
	0.3488	15.19	55.3	55.1
	0.3751	16.23	54.9	55.1

市販豚脂 酸度12.18(2.以下)

ヨード數(日局 46-80, 米局 46-70, 獨局 46-66)

市販山茶油 比重0.902(約0.916) 酸度2.52 鹼化數117.4(189-192.6)

ヨード數(日局 80-82)

*

局方別	検體秤取 量 g	$\frac{1}{10}-KBrO_3$ 又は $\frac{1}{10}-Na_2S_2O_8$ の消費量	ヨ - P 数	平均	局方別	検體秤取 量 g	$\frac{1}{10}-KBrO_3$ 又は $\frac{1}{10}-Na_2S_2O_8$ の消費量	ヨ - P 数	平均			
米	0.3020	13.19 ccm	55.5	55.4	獨局	0.1509	10.65ccm	89.6	90.8			
	0.3789	16.53	55.4			0.1533	11.10	91.9				
	0.3479	15.19	55.4									
	0.3674	15.59	55.4									
	0.3008	13.90	58.64									
局	0.3674	15.59	55.4	58.64	獨局	0.3008						
	0.3479	15.19	55.4									
	0.3789	16.53	55.4									
	0.3020	13.19 ccm	55.5									
	0.3040	13.90	58.64									
日局	0.3019	20.92ccm	87.9	87.8	獨局	0.3019	20.92ccm	87.9	87.8			
	0.3092	21.02	87.7			0.3019	20.92ccm	87.9				
	0.3040	21.07	88.0			0.3019	20.92ccm	87.9				
	0.3111	21.43	87.4			0.3019	20.92ccm	87.9				
	0.3124	21.75	88.2			0.3019	20.92ccm	87.9				
米	0.3043	20.57	85.8	86.1	獨局	0.3043	20.57	85.8	86.1			
	0.4102	27.75	86.1			0.3043	20.57	85.8				
	0.5035	34.50	85.8			0.3043	20.57	85.8				
	0.3063	20.86	86.5			0.3043	20.57	85.8				
	0.3994	40.80	86.4			0.3043	20.57	85.8				
局	0.3994	40.80	86.4	86.6	獨局	0.3994	40.80	86.4	86.6			
	0.3990	27.35	87.0			0.3994	40.80	86.4				
	0.3022	20.60	86.6			0.3990	27.35	87.0				
	0.3967	40.30	85.7			0.3967	40.30	85.7				
	0.5003	34.00	86.3			0.5003	34.00	86.3				
米	0.4067	27.70	86.5	87.3	獨局	0.4067	27.70	86.5	87.3			
	0.3080	21.10	87.0			0.4067	27.70	86.5				
						0.3080	21.10	87.0				
日局	0.1525	10.51	87.8	83.6	獨局	0.1525	10.51	87.8	83.6			
	0.1551	10.61	86.8			0.1525	10.51	87.8				
	0.1535	10.56	87.3			0.1551	10.61	86.8				
	0.1538	10.56	87.1			0.1535	10.56	87.3				
	0.1540	10.20ccm	83.8			0.1538	10.56	87.1				
局方別	検體秤取 量 g	$\frac{1}{10}-KBrO_3$ 又は $\frac{1}{10}-Na_2S_2O_8$ の消費量	ヨ - P 数	平均	市販大風子油	検體秤取 量 g	$\frac{1}{10}-KBrO_3$ 又は $\frac{1}{10}-Na_2S_2O_8$ の消費量	ヨ - P 数	平均			
	日局	0.3049	25.05	104.2		獨局	0.3049	25.05	104.2	104.3		
		0.3035	25.70	107.4			0.3049	25.05	104.2			
		0.3491	29.00	105.4			0.3035	25.70	107.4			
		0.3062	25.50	105.6			0.3491	29.00	105.4			
0.3011		25.10	105.8	0.3062	25.50		105.6					
局	0.3048	25.10	104.5	獨局	0.3048	25.10	104.5	102.7				
	0.3007	24.90	105.0		0.3048	25.10	104.5					
					0.3007	24.90	105.0					
米	0.3200	25.94	102.8	獨局	0.3200	25.94	102.8	102.7				
	0.3782	30.67	102.9		0.3200	25.94	102.8					
	0.3025	24.46	102.6		0.3782	30.67	102.9					
	0.3020	24.41	102.5		0.3025	24.46	102.6					
	0.3014	24.41	102.7		0.3020	24.41	102.5					
局	0.3031	24.70	103.4	獨局	0.3031	24.70	103.4	104.3				
	0.3038	24.75	103.5		0.3031	24.70	103.4					
	0.3982	32.48	103.5		0.3038	24.75	103.5					
	0.3057	24.95	103.5		0.3982	32.48	103.5					
	0.3031	24.95ccm	107.8		0.3057	24.95	103.5					
局方別	検體秤取 量 g	$\frac{1}{10}-KBrO_3$ 又は $\frac{1}{10}-Na_2S_2O_8$ の消費量	ヨ - P 数	平均	市販桃油	検體秤取 量 g	$\frac{1}{10}-KBrO_3$ 又は $\frac{1}{10}-Na_2S_2O_8$ の消費量	ヨ - P 数	平均			
	日局	0.3545	27.19ccm	97.3		獨局	0.3545	27.19ccm	97.3	97.3		
		0.3182	24.40	97.3			0.3545	27.19ccm	97.3			
		0.3698	28.32	97.2			0.3182	24.40	97.3			
		0.3421	26.90	97.8			0.3698	28.32	97.2			
0.3017		23.75	99.9	0.3421	26.90		97.8					
局	0.3017	23.75	99.9	獨局	0.3017	23.75	99.9	99.9				
					0.3017	23.75	99.9					
米	0.921(0.916-0.921) 酸度 4.18 (7.5 以下) 鹼化数 191.9 (188-196.6) ヨ - P 数 (日局 83-100, 獨局 83-100)	市販落花生油	比重大 0.921(0.915-0.920) 酸度 12.96 鹼化数 189.2	市販扁桃油	比重大 0.921(0.915-0.920) 酸度 12.96 鹼化数 189.2	市販大風子油	旋光度 +2.8° (約 +2.4°) 酸度 23.24 (7 以上) 鹼化数 202.9 (195-215) ヨ - P 数 (日局 80-90, 米局 98-104)	局方別	検體秤取 量 g	$\frac{1}{10}-KBrO_3$ 又は $\frac{1}{10}-Na_2S_2O_8$ の消費量	ヨ - P 数	平均

市販胡麻油

比重 0.923(0.915-0.926) 酸度 1.56 鹼化數 188.9
(186-193) $\equiv$ 一F數(日局 103-114, 獨局 103-112)

局方別	檢體秤取 $\frac{1}{10}$ -KBrO ₃ 又 $\frac{1}{10}$ - Na ₂ S ₂ O ₃	量 g	消費量
日	0.3061	25.80 ccm	106.9
局	0.3833	32.18	106.5
米	0.3024	25.55	107.0
獨局	0.3966	33.36	109.5
獨局	0.3001	25.55	108.0

局	0.3061	25.80 ccm	106.9
局	0.3833	32.18	106.5
米	0.3024	25.55	107.0
局	0.3966	33.36	109.5
獨局	0.3001	25.55	108.0

私封亞麻仁油

比重 0.933(0.930-0.940) 酸度 0.87(3.以下) 鹼化數 185.7 $\equiv$ 一F數(日局 170-190, 米局 170 以上, 獨局 168-190)

局方別	檢體秤取 $\frac{1}{10}$ -KBrO ₃ 又 $\frac{1}{10}$ - Na ₂ S ₂ O ₃	量 g	消費量
日	0.1514	20.96 ccm	175.7
局	0.1722	33.90	176.1
米	0.1516	21.51	180.0
局	0.1502	21.22	179.3
獨局	0.1518	22.10	184.7
獨局	0.1631	23.60	183.6

局	0.1516	21.51	180.0
局	0.1502	21.22	179.3
獨局	0.1518	22.10	184.7
獨局	0.1631	23.60	183.6

市販肝油

局方別	檢體秤取 $\frac{1}{10}$ -KBrO ₃ 又 $\frac{1}{10}$ - Na ₂ S ₂ O ₃	量 g	消費量
日	0.1530	18.80 ccm	156.0
局	0.1598	19.68	156.4
局	0.1602	19.78	156.7
局	0.1805	21.85	153.4
局	0.1503	18.17	153.4
局	0.1708	20.75	154.2
局	0.1800	21.75	153.4

局	0.1809	22.14	153.4
米	0.1961	23.92	154.8
局	0.1979	24.15	155.6
局	0.1810	22.32	156.5
局	0.1910	23.51	156.1
局	0.1907	22.51	156.1

局方別	檢體秤取 $\frac{1}{10}$ -KBrO ₃ 又 $\frac{1}{10}$ - Na ₂ S ₂ O ₃	量 g	消費量
獨	0.1815	22.50 ccm	157.3
獨	0.1968	24.45	157.7
獨	0.1512	18.75	157.4
獨	0.1722	21.05	155.2
獨	0.1991	22.30	158.0

茶油 比重 0.917 酸度 4.10 鹼化數 191.8

局方別	檢體秤取 $\frac{1}{10}$ -KBrO ₃ 又 $\frac{1}{10}$ - Na ₂ S ₂ O ₃	量 g	消費量
日	0.3998	26.38 ccm	83.7
日	0.2997	19.73	83.5
日	0.3008	19.88	83.8
日	0.3001	19.88	84.0
局	0.3999	26.24	83.2
局	0.3999	26.24	83.2
米	0.2432	16.09	83.9
米	0.2441	16.19	84.1
米	0.2457	16.30	84.2
局	0.3666	24.31	84.1
局	0.3602	23.72	83.5
局	0.3612	23.96	84.1
獨	0.3000	20.20	85.4
獨	0.4433	29.95	84.6
局	0.3986	39.50	83.5

綿實油 比重 0.922 酸度 1.01 鹼化數 187.0

局方別	檢體秤取 $\frac{1}{10}$ -KBrO ₃ 又 $\frac{1}{10}$ - Na ₂ S ₂ O ₃	量 g	消費量
日	0.3000	28.28 ccm	119.6
日	0.3010	28.28	119.2
日	0.3002	28.13	118.9
日	0.3096	37.37	118.6
局	0.3093	37.32	118.7
局	0.3999	37.47	118.9
米	0.2506	22.93	116.1
米	0.2500	22.93	116.4
米	0.2498	22.93	116.8
局	0.3495	32.23	117.0
局	0.3586	32.97	116.6
局	0.3586	32.97	117.2
獨	0.2010	18.40	116.1
獨	0.2509	23.05	116.6
局	0.2991	27.35	116.0

ベソツアルデードの水及硫酸に對する溶解度並びに硫酸及トルオールの共存によるベソツアルデードの分配率に就いて

技 師 藤 岡 忠 仁
技 生 近 鶴 次 郎

(一) 緒 論

トルオールを直接酸化してベソツアルデードを製造する諸行程中生成せられたるベソツアルデードを硫酸層及トルオール層より分離して市販品とするまでの方法の如何及其の巧拙は本製造に極めて重大なる關係を及ぼすべき事は從來屢述べし所なり。此の意味に於てさきには第四報を以てベソツアルデードと酸性亞硫酸曹達との關係を詳論したるが茲に亦本報を以てベソツアルデードの純水及硫酸に對する溶解度並びにトルオールが共存する時硫酸中のベソツアルデードは如何なる數量的關係によつてトルオールに抽出せらるゝやを詳述せん。

抑々ベソツアルデードを酸性亞硫酸曹達液より水蒸氣蒸餾によりて收得する際ベソツアルデードは常に多量の水と共に餾出せらるるがこの時ベソツアルデードは如何程餾水中に溶解せらるゝやを調ぶるに從來の文獻によれば 100 cc 中 0.3 g とありて溫度不明なれど假に 18° 附近の室溫と見做してもす等の見る所は餘程之と異なるべて本行程はベソツアルデードの收得率に常にななる影響あり。後述(二)に於けるベソツアルデードの純水に對する溶解度の研究は實に如上の關係を闡明せんが爲になされたるものなり。

又生成ベソツアルデードを反應系即ち多量の硫酸マソガソを含有する 55% 附近の硫酸液より分離する行程に關し水蒸氣蒸餾による從來の分離方法を廢して直ちに適量のトルオールにて振盪抽出し硫酸液は之をその儘電解酸化に使用しトルオール層は分

溜若しくは他の方法にて處理しベソツアルゼー卜を收得する一案あり。此の際硫酸層は幾何のベソツアルゼー卜を溶解し次に之を抽出するには幾何のトルオールを必要とすべきは本製造の工業的見知よりして又重大なる研究問題たるべし。後述(三)及(四)に於けるベソツアルゼー卜の純硫酸に對する溶解度及びトルオールが共存する時の影響に就ての研究は實に之等の關係を明かにせんが爲めになされたる者なり。

(二) 水に對するベソツアルゼー卜の溶解度

使用ベソツアルゼー卜は第四報に述べし結晶 $C_6H_5COH \cdot NaHSO_3$ をトルカリ性溶液に於て水蒸氣蒸餾をなし分離して鹽化カルチウムにて脱水したるものなり。此の適量を蒸餾水の適量と共に褐色の分液漏斗に入れ恒溫槽中にて數次振盪する事 2—3 時間にして靜置す。之時もし極微に混濁すれば更に同溫の純水を少し添加して又暫く靜置す。かくて澄明になりたる水溶液を速かに濾過して 250 cc を取り之に酸性亞硫酸曹達の適量を加へ 0° に於て 500 cc 若くは 1000 cc 中に稀釋す。

その 25 cc の試料につきて定量する事上述第四報の如し。その結果を表に示せば次の如し。

第一表

溫度	溶解度	
	5/100 cc 中	5 グラム/立
0	0.540	0.0513
0.3	0.550	0.0518
0.5	0.568	0.0580
10.0	0.591	0.0587
平均	0.649	0.0612
20.0	0.641	0.0604
29.0	0.688	0.0648

度の關係は略々直線にて圖示せらるゝを知る。而してその溶解度は從來の文獻に比して約その 2 倍量に達するを知る。又之を實際ベソツアルゼー卜製造につきて見るに酸性亞硫酸曹達液より水蒸氣蒸餾によりて得らるゝ餾出水溶液はベソツアルゼー卜 20—25 g に對して凡そ 350—400 cc なるがこの水溶液中至溫 15—18° に於て 0.5—0.6 g/100 cc 中のベソツアルゼー卜を含有する事実表に示さるゝか如し。

第二表

實驗蒸餾水溶液含有せるベソツアルゼー卜(瓦) 收得ベソツアルゼー卜 b_1/b_2 (%)		電氣液量(ccm)		全量 (b_1)		100 cc 中の實際量 (b_2) (瓦)		9.447	
1	375	2.473	0.660	24.987	9.897	11.895	7.838	29.85	9.447
2	350	1.986	0.567	16.696	11.895	23.296	7.838	29.85	9.447
3	300	1.826	0.608	23.296	11.895	23.296	7.838	29.85	9.447
4	350	2.820	0.513	29.85	9.447	29.85	9.447	29.85	9.447

餾出水溶液は常にベソツアルゼー卜の微粒子に依りて混濁せらるゝが故に之を澄明ならしむべく水蒸氣蒸餾完了後常に

少量の純水を添加してベソツアルデヒドを分液するが故に其の水溶液はベソツアルデヒドに依りて必ずしも飽和せられざる事もあるべく或は分液の不完全により微量のベソツアルデヒド粒子を含む事もあるべし。故に上述の如くその溶解度は0.5-0.6 g/100 cm の範囲内に於て一定せざるなり。然も猶前述溶解度研究の各數値と略一致するを見るべし。

以上の實驗により予等はベソツアルデヒドの溶解度が豫想せらるゝよりも遙かに大なるを知り而して之がベソツアルデヒドの製造に關して一障礙たるを知れり。即ちベソツアルデヒドを分離すべく酸性亞硫酸曹達液を以てすれば常に以上の障礙に逢着する事勿論なれば之の酸性亞硫酸曹達液を全然放棄して他に適法を攻究するか若くは如上水溶液中のベソツアルデヒドを如何にして回收するかは又本工業に關する一研究問題たるべきを知る。

(三) 硫酸に對するベソツアルデヒドの溶解度

ベソツアルデヒド製造に關して實際に必要な事は純硫酸に非ずして硫酸ヤソガソを以て飽和せられたる硫酸なるべきは勿論なるが實驗の都合上先づ純硫酸に對する溶解度を攻究し次で硫酸ヤソガソを以て飽和せらるる硫酸液に及ぼせり。本報告には先づその純硫酸に對する部分のみを發表す。實驗の方法次の如し。

ベソツアルデヒドの適量を所要濃度の硫酸の適量と共に褐色分液漏斗に入れ20°の恒温槽中數次振盪する事2-3時にして殆ど澄明になる迄放置し次で濾紙にて濾過して250ccmを取り分液漏斗に移して多量の水を加へて稀釋し數次エーソルにて抽出す。次にそのエーソルに比較的多量の酸性亞硫酸曹達液を加へて振盪しよく分液しよく洗滌して500 ccmとなしたるものに就き上述第四報の如く定量す。各二回宛の實驗の結果

第三表

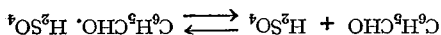
硫酸濃度(%)	溶解度 g/100ccm	硫酸濃度 モル/立	度(%)	溶解度	
				g/100ccm	モル/立
0	0.6469	0.0610	30	0.3773	0.0352
1	0.5981	0.0564	35	0.4571	0.0431
3	0.5377	0.0507	40	0.4953	0.0467
10	0.4348	0.0410	45	0.6575	0.0620
13	0.4104	0.0387	50	0.9438	0.0890
15	0.3892	0.0367	55	1.5059	0.1420
20	0.3669	0.0346	60	3.5633	0.3360
25	0.3669	0.0346			

之に依つて見るに初め硫酸の濃度の増すに従ひてベソツアルデヒドの溶解度は漸次減少し硫酸の濃度20-30%の間に於て最小値を取れども次で漸次増加して55%附近に致れば

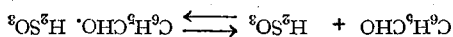
著しく増加するを見る。而して此の際之を純水にて稀釋すれば硫酸溶液は著しく白濁し遂に遊離のベソツアルゼー卜を分離す。

之を案するに初めベソツアルゼー卜の溶解度の漸次減少するは稀硫酸本来の性質に基づくものにして夫いでその溶解度の増加するは硫酸とベソツアルゼー卜が一化合物を新成し其のものゝ濃度が硫酸の濃度に比例して増加するものに非ずや即ちベソツアルゼー卜は比較的濃厚なる硫酸と共にある化合物を生成するものに非ずやと思惟せらる。

然るにこのものを稀釋すれば再び遊離のベソツアルゼー卜を分離するが故にこの新生成物はベソツアルゼー卜のアルファソ酸にあらずして恰もベソツアルゼー卜と酸性亞硫酸曹達との化合物の如き構造を有し水溶液に於て次の如く可逆反應を營むには非ざるべきか



之の假定に従へば硫酸溶液中遊離ベソツアルゼー卜と新生物との間にはある平衡關係を形成する事亦



の如くならざるべからず。而してその遊離のベソツアルゼー卜の濃度は亦硫酸の濃度に支配せらるゝが故に結局新成物の硫酸液を水にて稀釋すれば新成物の濃度減すると同時に遊離ベソツアルゼー卜の濃度はその時の硫酸に對し飽和以上となりて遂にベソツアルゼー卜粒子の析出を見るに到るものなるべし。

之等の關係を明かにせんには先づ遊離ベソツアルゼー卜及新生成物の濃度を決定せざるべからざれども予等の方法によりて分析し得らるベソツアルゼー卜の量は前述兩者の總和にして他に良法を見出し得ざるが故に予等は先づ硫酸の濃度(%)を横軸となしベソツアルゼー卜の總和(モル/立)を縦軸となして前數値を圖示しその曲線に付きて次の考察を行へり

即ち硫酸濃度を x 、ベソツアルゼー卜の濃度を y とすれば y は前述の如く遊離ベソツアルゼー卜と新生物との總和なるが更に前者を y_1 後者を y_2 にて表はせば

$$y = y_1 + y_2 \dots \dots \dots (1)$$

而して y_1, y_2 共に硫酸濃度(x)に關する一の函數を以て示し得るとすれば明かに

(2) $y_1 = 0.061 - f_1(x)$
 (3) $y_2 = f_2(x)$
 而して $f_1(x)$ 及 $f_2(x)$ は共に x が 0 なる時即ち硫酸が存在せざる時は 0 ならざるべからざるに依り $f_1(x)$ 及 $f_2(x)$ 共に次の如き形に於て示さるべきを想像せり。

(4) $f_1(x) = \frac{k_1 x}{k_2 + x}$
 (5) $f_2(x) = \frac{k_2 x}{k_3 + x}$

然らば

(6) $y = 0.061 - \frac{k_1 x}{k_2 + x} + \frac{k_2 x}{k_3 + x}$
 となる

この一般式に前述各実験數値を代入して係數を決定せるに

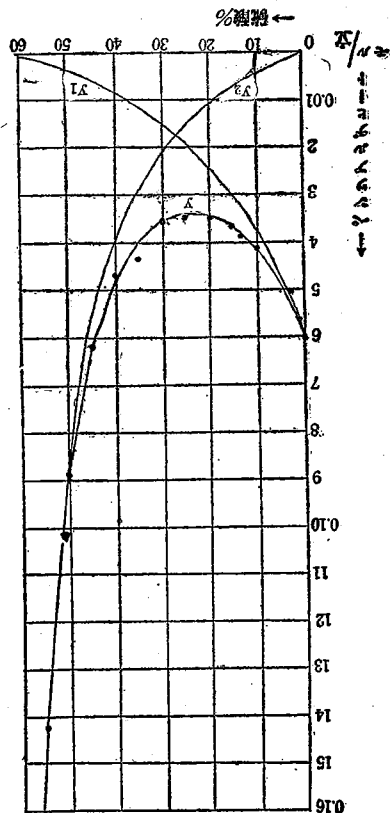
(7) $y = 0.061 - \frac{0.080787 x}{0.02421 x + 64.35} + \frac{26.67 + x}{0.03373}$
 となる。之を各硫酸に就きて算出し實驗數値と對

比するに次の如し。

第四表

x	y ₁	y ₂	y	實驗數値	x	y ₁	y ₂	y	實驗數値
0	0.06100	0.00000	0.06100	0.0610	35	0.01109	0.02887	0.03996	0.0431
1	0.05692	0.00038	0.05730	0.0564	40	0.00824	0.03977	0.04801	0.0467
3	0.05211	0.00118	0.05329	0.0507	45	0.00578	0.05630	0.05208	0.0620
10	0.03702	0.00445	0.04147	0.0410	50	0.00387	0.08436	0.08823	0.0890
13	0.03242	0.00613	0.03855	0.0387	55	0.00178	0.14240	0.14411	0.1420
15	0.02935	0.00736	0.03671	0.0367	60	0.00028	0.33400	0.33428	0.3360
20	0.02332	0.01082	0.03414	0.0346					
25	0.01843	0.01588	0.03381	0.0346					
30	0.01445	0.02115	0.03560	0.0352	23.5	0.01983	0.01390	0.03373	

表中最少値は前掲(7)より算出せるものなり。即ち硫酸濃度 23.5% 前後に於てペンツァーの總和が最少となるを知る。以上により實驗式によるペンツァー



一の總和と實驗數値とは常に殆ど一致するを見るべし。然るに(7)式に依れば $x = 60.5\%$ 附近に於て y_1 は 0 となり又 64.35% に於て y_2 は無限大となるべき等なり。即ち 65% 内外に於てベツアルゼートは無限大に硫酸に溶解するが如く見ゆ。之れ普通想像し得ざる事にしてこれは明かに前述一般式の各恒數を決定する際計算を容易ならしむる爲めに補外法 (extrapolation) に依り新生物は 60% 附近に於ては殆ど分解せざるものと假定したるに基くものなるべし。

故に上述實驗式は凡ての硫酸の濃度に関して常に正確なりとは言ひ難けれども少くとも上述の實驗範圍内に於ては極めてよく實驗と一致するものなるを知る。

然るに又之等の實驗式により得られたる y_1 と y_2 との關係如何を吟味するに前述する等の假定に従へば

$$\frac{y_1^n}{y_2^m} = Kf(x)$$

の形に於て何等か y_1 と y_2 との數量的關係なかるべからざる筈なるに不幸にして予等は未だ之を發見するに到らず。故に本報告としてはたゞ硫酸濃度 60% までの間に於て硫酸の濃度と溶解ベツアルゼートの濃度とは一の實驗式に於ては正確に關係付くらしき事を表明し併せてベツアルゼートと硫酸との一新生成物を暗示するに止む予等が之の想像にして正確なりとせんか彼のベツアルゼートの製造に際し殆ど安息香酸を生成せずしてはば定量的にベツアルゼートのみを生成する所以も亦この新成物の生成に原因するに非ずやと豫想せらる

以上の結論として 55% の硫酸はよくベツアルゼートを溶解する事を確め得たり。従つて又實際の製造に際して、たとへ若干のトルオールが共存するとも猶相當量のベツアルゼートが硫酸層中に溶解せらるゝ事も容易に想像せらる。従つて此のベツアルゼートはその硫酸液を稀釋するか若くは從來の方法の如く水蒸氣蒸餾に附せざれば完全に收得すべからざるの理も想像し得らる。

(四) トルオールと 55% 硫酸間に於けるベツアルゼートの分配率

ベツアルゼート收得法の一案として反應後直ちにトルオール層と硫酸層とを分離する方法の不合理的なる事既に上述の如し。是等の關係を數量的に決定すべく予等は本研究を行へり。

(イ) 實驗其一

實驗方法次の如し

純ベソツアルデヒドと純トルオールとを混じたるものを前報に従ひて定量し含有ベソツアルデヒドを決定す(實驗番號(1)).

此のトルオール 100 cc を褐色分液漏斗に取り次に 55% 硫酸 250 cc を入れ 20°C の恒温槽中振盪する事數時にして約 1 時間靜置し上層トルオール 25 cc をとり前報に従ひてベソツアルデヒドを定量す(實驗番號(2)).

其の殘部に更に純トルオール 25 cc を補充し恒溫にて振盪靜置し次いでトルオール層 25 cc に就き定量する事實驗第 2 に同じ(實驗番號(3)).

この殘部に更に純トルオール 25 cc を補充し振盪靜置してその中のベソツアルデヒドを定量する事實驗第 3 に同じ(實驗番號(4)).

實驗第 5 も亦同じ.

以上の實驗に於てトルオール層は常に澄明なれども硫酸層は微に白濁するを見る.

恐らくトルオールの微量を含むものならん

も予等は之を無視せり. 斯くてトルオール

層をば常に 100 cc, 硫酸層をば 250 cc に

保ち得たりとすれば計算によりて硫酸中の

含有ベソツアルデヒドは容易に算出する

を得べし. その結果は第五表の如し.

實驗番號	トルオール中の硫酸濃度 (モル/立)	硫酸中の濃度 (モル/立)	兩者の比
1	2.1453	0	—
2	2.0437	0.04065	50.28
3	1.5500	0.03485	44.47
4	1.1764	0.02798	42.04
5	0.8959	0.02242	39.96

第五表

(ロ) 實驗其二

ベソツアルデヒド 0.8858 モル/立を

含有するトルオール 125 cc に 55% 硫酸を加

へて處理する事前實驗の如くし 25 cc のト

ルオール層を試料とす. 以下實驗法は全く

前述實驗と同じ. 其の結果は第六表の如し.

實驗番號	トルオール中の硫酸濃度 (モル/立)	硫酸中の濃度 (モル/立)	兩者の比
1	0.8858	0	—
2	0.8430	0.0214	39.40
3	0.6817	0.0180	37.86
4	0.5506	0.0154	35.76

第六表

以上の實驗に就きて考察するにトルオール中のベソツアルデヒドの濃度と硫酸中

ベソツアルデヒドの濃度の比は常に恒數を得ずしてトルオール中の濃度若しくは硫

酸中の濃度の減するに従つて減するものゝ如し。即ち各濃度の減するに従つてトルオールの抽出力を減じ反對に硫酸の溶解力を増すものゝ如し。今それを次表につきて更に詳しく吟味せん。

第七 表

實驗其一					實驗其二				
實驗 番號	トルオール 中の總量	硫酸中 の總量	全量	トルオール 中の硫酸の分 配率(%)	實驗 番號	トルオール 中の總量	硫酸中 の總量	全量	トルオール 中の硫酸の分 配率(%)
2	0.2044	0.0102	0.2146	95.25	2	0.1054	0.0053	0.1107	95.21
3	0.1550	0.0087	0.1637	94.70	3	0.0715	0.0045	0.0760	94.08
4	0.1176	0.0075	0.1246	94.40	4	0.0579	0.0038	0.0617	93.85
5	0.0896	0.0056	0.0952	94.09					6.15

(ハ) 以上實驗に関する考察

以上により考察するに一定量のトルオールと一定量の硫酸に分配せらるゝベソツアルゼーの割合はベソツアルゼーの總和が小なる程硫酸に對して比較的大となる。即ち茲に一定量の硫酸に含有せらるゝベソツアルゼーを一定量のトルオールにて抽出せんとする時にあたり、その含有ベソツアルゼーの量の大なる程抽出能力良く小なる程抽出し難くなる。

今是等の諸關係を數量的に考察せんにトルオール中のベソツアルゼーの濃度を t_B 硫酸中の濃度を s_B にて表はし次の如き平衡式を假定す

$$\alpha \times t_B = K s_B \cdots \cdots (I)$$

式中 α は硫酸の濃度に關係する事勿論なるべきが今之れをトルオールよりベソツアルゼーを奪はんとする硫酸の活性なりと假定せば前述「硫酸に對するベソツアルゼーの溶解度」の項に於て述べたる如く之を簡單に硫酸の濃度にて式化するは困難なれども之を55%硫酸が有し得る最大の溶解力即ちトルオールが存在せる時のベソツアルゼーの濃度 (C) と現在溶解し居る濃度 s_B との差に比例するものと考へ得べきが故に

$$\alpha = K(C - s_B) \cdots \cdots (II)$$

とすれば結局(I)式は

$$K(C - s_B) \times t_B = K s_B \quad \text{即ち} \quad (C - s_B)t_B = K/s_B \cdots \cdots (III)$$

となる今之の(III)式の正否を上述實驗値に就いて吟味せんにCは前實驗により0.1424

第八表(第五・六表参照)

音

21.

—

得

16-

また、 $\nu_{\text{E}} - \nu_{\text{A}}$ も矢張り 2 分子結合したる状態に於て溶解するものとも想像せらる。即ち

• ୨

以上を綜合すれば即ち次の如くなる。55%の硫酸に溶解せるベソツアルデヒドを、

20° に於てトルオールにて振盪抽出すれば

$$t_B = 4.80 \times \frac{S_B}{0.1424 - S_B}$$

なる平衡式によつて平衡に達す。但し 4.80 は前述恒数の總平均値なり。

(二) 以上の結果の應用

斯くして得たる以上の結果を如何にして實際製造に應用すべきかを示さんに今a充。

モルを溶解する55%硫酸液 m 立を n 立のトルオールにて振盪抽出するとすれば

$$S_B = \frac{1}{I} (4.8 \frac{m}{a} + \frac{m}{a} + 0.1424) - \sqrt{\frac{1}{I} (4.8 \frac{m}{a} + \frac{m}{a} + 0.1424)^2 - 0.1424 \frac{m}{a}} \quad (IV)$$

にて硫酸に於ける濃度 S_B 及 トルオールに於ける濃度 t_B は算出せらる。之を實際の數。

字に就きて表に示せば次の如し。

第九表 (其一)

55%硫酸 500ccm; ベンツアルデヒド 0.0712 五モル

トルネー トルネー トルネー	使用量中の濃度	使用量中の濃度	使用量中の濃度	使用量中の濃度	抽出率	トルネー トルネー トルネー	使用量中の濃度	使用量中の濃度	使用量中の濃度	使用量中の濃度	抽出率
50	1.1490	0.05745	0.0275	0.01375	80.05	400	0.1720	0.0688	0.0048	0.0024	96.63
100	0.6280	0.0628	0.0166	0.0083	88.34	500	0.1380	0.0690	0.0043	0.0022	96.92
200	0.3235	0.0665	0.0047	0.0047	93.40	1000	0.0702	0.0702	0.0020	0.0010	98.60
300	0.2267	0.0680	0.0064	0.0032	95.50						

第九表 (其二)

55%硫酸500ccm; ベンツアルデヒド 0.0856 瓦モル

トルオール 使用量中の濃度 (%)	トルオール の総量の濃度 (%)	硫酸中 の濃度の総量 (%)	抽出率 トルオール 使用量中の濃度 (%)	トルオール 使用量中の濃度 (%)	トルオール の総量の濃度 (%)	硫酸中 の濃度の総量 (%)	抽出率 トルオール 使用量中の濃度 (%)
50	0.5620	0.02810	0.0150	0.00750	78.95	0.1660	0.03320
100	0.3135	0.08135	0.0085	0.00425	88.06	0.0683	0.03415

前式(IV)及(V)より明なる如く抽出せらるべき硫酸中の濃度が同じき場合には抽出

トルオールと該硫酸液との容量比が同一なればベンツアルデヒド、トルオール及硫酸の絶體量の大小に關らず抽出後のベンツアルデヒド分配率はトルオール及硫酸液につきて何れも同一なり。故に前表其一を應用すれば硫酸液 1000 ccm の含有するベンツアルデヒド 0.1424 瓦モルなる場合に 100 ccm のトルオールを使用すれば前表の 50 ccm のトルオールを使用せる場合と同じ抽出率を得る事を知り得べし。同様にして前表の使用トルオールの2倍量を使用すれば夫々と同じ抽出率を得る事を知るべし。従つて亦同じベンツアルデヒドの量にても之を溶解する硫酸の量が大なれば同じ量のトルオールを使用してもその抽出率は遙かに小なる事も知り得べし。

(ホ) 實驗其三

55%硫酸 250ccm, ベンツアルデヒド 10.25 g (0.0955 瓦モル), トルオール 120ccm を前實驗同様にして振盪平衡に達せしめ硫酸層につきてベンツアルデヒドの濃度を測定せるに硫酸中の濃度 0.0185 モル立を得たり。前述實驗に於てはトルオールにベンツアルデヒドを溶解したるものを使用したるに對し只今はトルオールとベンツアルデヒドを別々に使用したる事及び前述にありてはトルオール層の一部につきてベンツアルデヒドを定量せるに對し只今は硫酸層を分液して其の全部につきてベンツアルデヒドを定量したる事により少しく誤謬を生じたる懼あれども以上の數値を前掲の諸式に依りて換算すれば理論數 94.82%の抽出率に對し 94.95%の抽出率となる。次に同じ硫酸量及ベンツアルデヒド量に對し 60 ccm 宛 2 回トルオールを使用したるに抽出率 98.82%を得たり。之を理論數より見れば第一回の抽出によりて硫酸中の濃度 0.0781 瓦モル, 抽出率 79.80%となり第二回の抽出によりて 0.0061 瓦モル總抽出率 98.42%となる。この場合も理論數と實際と少しく違ひあれども之は明かに 2 回の抽出操作による機械的誤差なるべし。

(ハ) 其の他の實驗

以上に於て55%の場合を論じ終れり。次に予等は試に45%硫酸に就き實驗を行ひた

れば參考として併せ記述す。

即ち45%硫酸 250 ccm, トルオール・120 ccm, ベソツアルデール 10.41 g を振盪し

97.57%の抽出率を得たり。それを前述 94.95%に比すれば遙によく抽出せらるを見

る。同様に 60 ccm 宛トルオールを2回使用して抽出したる結果は 99.29%にして前者

のそれに比して更に良好なる抽出率を得たり。然れども之の結果はこれまで各場合に

つきて詳述したる事より當然歸納せられざるべからざる事にして硫酸の濃度が稀薄な

るに従つて遊離ベソツアルデール¹の濃度は大に又結合ベソツアルデール¹の濃度は

小となるが故にトルオールにて良く抽出せらるゝなり。

(ト) 結 論

以上の諸實驗よりして次の結論を得。即實際ベソツアルデール¹の製造にありては

硫酸液約 500 ccm に對し生成ベソツアルデール¹約 30 g, 殘留トルオール約 30 ccm な

るが故に酸化終了後その儘にて硫酸層と分液する方法は全く不合理なり。只數回ト

ルオールを以て抽出するか若しくは硫酸層を稀釋して二三次抽出するか或は常法に従

つて水蒸氣蒸餾をする事によつてのみベソツアルデール¹は硫酸液と略々完全に分離

せらる。以上の諸法の内數回トルオールにて抽出する方法はその煩に堪えざる點及

ベソツアルデール¹並びにトルオールの機械的損失の大なる點に於て工業的價値は少

かるべくまた後者二つの方法を對比するも従來の水蒸氣蒸餾法を以て最も簡便然も完

全なるものと予等は信ず。然らば問題は更に水蒸氣蒸餾後の處理法に向つて轉移せん。

予等は此の點に關して研究續行中なり。尙本報告は硫酸ベソツアルデールの共存する場合を攻

究する事によりて完結すべきを附記す。

トルオールよりベツアルデールFの製造(第六報)

トルオールよりチオフェンを完全に除去する法

附 ベツオール精製法

技 師 藤 岡 忠 仁
囑 託 寄 田 二 郎

(一) 緒 論

トルオールよりベツアルデールF製造研究の一端としてトルオールの精製度とベツアルデールFの收得率及酸化反應の良否に關して(第七報)攻究するに際しトルオール精製の必要を生じて從來の諸文獻を調査せるに凡そ次の六方法を見出せり。

- (1) 冷却しながら濃硫酸にて數回振盪する法(Meyer, B. 16. 1466)
 (2) ベツオールを臭素水にて振盪し分液しよく洗滌して後に蒸餾を行ふ法
 (Meyer B. 18. 1489)

- (3) 無水の鹽化アルミニウムと共に煮沸すれば含有不純物は鹽化アルミニウムと共に沈着するか故に濾過して再蒸餾に附する方法(D. R. P. 79505)

- (4) ベツオールを水銀鹽の溶液と共に熱すればチオフェンは水銀化合物として沈降するか故に之を分離し後再蒸餾する方法(Dimorth; B. 32. 758)

- (5) トルオール中のチオフェンを分離するには沃度酸若しくは酸化水銀の存在に於て沃度を用せしめ沃度チオフェンを作り分溜によりて精製する方法

(Meyer 法)

- (6) アルデールF類若しくは無水有機酸を縮合劑とし比較的低温に於て作用せしめてチオフェンの縮合體を作り後分溜法によりてベツオールを分ける法

(D. R. P. 211239)

之等の諸方法の中普通行はるものは第一の濃硫酸にて洗滌する方法にして現今純ベツオール若しくは純トルオールとして市場に現はるゝ殆ど全部は同法によつて精製せるものなるべし。

然るに本法によつて經濟的にチオフェン類を完全に除去する事は殆ど不可能にして數回洗滌後溜イザチンの反應を示す事は實驗者の常に目撃する所なるべし。茲に於て余等はベンゾアール及びベンゾアール製造研究の傍らその原料たるトルオールの精製法を攻究する事の必要を認め種々實驗の結果次の如き報告を得たり。

(二) 實驗方法

實驗試料たるトルオール及びベンゾアールは市販 96% 附近と稱するものを約 30 ポンド入れの罐詰として購入したるものにして定性的に之を調べれば濃硫酸にて少しく黃色若しくは褐色を帯びイザチンにて著しく呈色反應を示し蒸溜すれば所要沸點(蒸溜器は内容約 500ccm, 頸長約 10cm のものに約 25cm の分溜管を附す)にて約 94-95% を溜出す。

ベンゾアール中のチオフェン類定量法としては従來の諸文獻にもある如く酸化水銀及無水醋酸とを以て處理するを定法とすれどもその時の溫度及時間の長短によりトルオール及ベンゾアールの水銀化合物をも生成して(Dimorth, B. 35, 2085) 定量不完全なれば余等の目的とする微量チオフェンの定量には不適なり。

この故に余等は次の如き比色試驗法によれり。即ちベンゾアール及トルオールを數回濃硫酸にて洗滌してイザチンの反應全くなきものをアマルカリと水とにて數回洗滌したる後脱水して割温蒸溜を行ひ集め得たる所定溫度の溜分を純トルオール若しくはベンゾアールの標準液となせり。之に夫々一定量のチオフェンを含有せしめて各種の試料を調製しその 1ccm にイザチン試薬(濃硫酸の 1% 溶液) 1ccm を加へたるものを各々試験管中に密封せり。かくして得たる調製基準液は次の如く (1) 10^{-4} , (2) 6×10^{-5} , (3) 5×10^{-5} , (4) 3×10^{-5} , (5) 2×10^{-5} , (6) 10^{-5} , (7) 10^{-6} , (8) 5×10^{-6} , (9) 10^{-7} , (10) 1.5×10^{-8} , (11) 10^{-9} , (12) 2×10^{-10} , の 12 種なり。但しこの數字は試料 1ccm 中の含有チオフェンの瓦數を示す。

以上各種の基準液を排列し置き之に被檢體の 1ccm と前記イザチン溶液の 1ccm とを試験管に取りてその着色の程度を比較し以つてその含有量を推定せり。

トルオールの場合は純度高きものほど微黃色となり低きに從つて漸次青綠色を増し 6×10^{-5} に達すれば略黑色に近くなる。ベンゾアールの時は純度高き程美橙色となり

低きに従つて青色を増し遂に黒褐色となる。

(三) 前記諸文獻による精製法の二三の實驗

(イ) 濃硫酸のみにて精製する方法

ベソツオール及びトルオールの精製に關し濃硫酸にて洗滌する方法の批判は茲に特記する迄も無く既に周知の事に屬すれども後述予等の新方法との比較を明瞭ならしむる爲に二三の實驗例を掲ぐれば次の如し。

第一表 (其一) 一回洗滌の場合

次表は洗滌溫度 5°C 以下に於て 4-5 時間洗滌したるものを常法に従つて處理し 110-111 $^{\circ}$ の間にて蒸餾したる場合の數値なり。

實驗番號	濃硫酸の量 (克)	トルオール使用量 (克)	トルオール回收量 (克)	回收率 (%)	比色試驗
(1)	400	1000	835	83.5	10-5
(2)	400	1000	850	85.0	2×10^{-5}
(3)	450	1000	820	82.0	10-5
(4)	450	1000	840	84.0	10-5

第一表 (其二) 二回洗滌の場合

濃硫酸 800-850g を二回に分けて洗滌し後常法に従つて處理す。

實驗番號	濃硫酸の量 (克)	トルオール使用量 (克)	トルオール回收量 (克)	回收率 (%)	比色試驗
(1)	800	1000	730	73.0	3×10^{-6}
(2)	800	1000	690	69.0	3×10^{-6}
(3)	850	1000	680	68.0	5×10^{-6}
(4)	850	1000	695	69.5	10-5

第一表 (其三) 四回洗滌の場合

前記其二實驗に得たるトルオールを集め更に二回濃硫酸にて洗滌す。

實驗番號	濃硫酸の量 (克)	トルオール使用量 (克)	トルオール回收量 (克)	回收率 (%)	比色試驗
(1)	400	1000	770	77.0	10^{-6}
(2)	400	1000	730	73.0	10^{-6}

以上の實驗に依ればトルオールは 5°C 以下に於て洗滌する事四回にして始めてオプエソの含有量 10 億分の 1 附近となる即ちオプエソの溶液にて極微に青色を呈するに至る。然もこの時の回收率は 54%-51% に過ぎず。之れを 100 億分の 2 以下にせ

んには更に二三回の洗滌を要すべく従つて其の回収率は約 30% に減す。

(ロ) 88% 硫酸にて洗滌したる場合

ベンゾール精製に關し 88% (s.g. 1.810) 硫酸を使用する事は従來の諸文獻に見る所なるが本法は濃硫酸の場合に比し常溫にて振盪し得る便宜あり。トルオール 1000g を硫酸 450-500g にて 2-3 時間洗滌したる結果平均 85.6% の回収率を得たり。比色試験によるに 10 萬分の 1 のチオフェンを含有す。次に同じ條件にて三回洗滌したる結果 64% の回収率にて回収し得たり。チオフェンの含有度 1.5×10^{-5} のものに等しく之を 100 億分の 2 以下に減せんには更に數回洗滌を要すべし。

(ハ) 硫酸に水銀鹽若くはフォルマリンを併用して洗滌したる場合

水銀鹽を併用するは前記 Dimorth 氏の方法にしてフォルマリンを併用するは D.R.P. 211,239 の方法なり。

試みに予等の行へる結果次の如し。

水銀鹽としては硫酸水銀を用ふ。即ち 95% 硫酸 370g と水 1000g とに 50g の酸化水銀を溶かしたるもの 1 立にトルオール 100g を加へ煮沸する事 3 時間にして冷却すれば多量の白色沈澱を生ず。これを濾過してアルカリにて洗滌し次に水洗して脱水後割溫蒸溜したる結果 110-111° の間に於て 50g のトルオールを得たり。比色試験によるにチオフェンの含有度は 1.5×10^{-5} 附近にして單に硫酸にて洗滌するに比し遙かに有功なれどもトルオールの一部は水銀と化合して白色沈澱となるが故に結局の收得率は極めて惡し。又常溫にて攪拌振盪する事 4 時間にして前述の處理法を行なへば約 91% の回収率を得れどもチオフェンの含有量極めて多く 6×10^{-5} に達す。これ低溫にてはトルオールの水銀化合物を生じ難きと同時に又チオフェンの水銀化合物をも生じ難き爲なり。

次に D.R.P. による處方に従ひ 100g のトルオール, 15g の 73% 硫酸及び 0.5g のフォルマリンを常溫に於て 4 時間振盪したる結果を見るにトルオールの回収率約 90% チオフェンの含有度 5×10^{-5} 附近にして結果不良なり。

(四) 酸化に依る精製法

以上の實驗は其の結果いづれも不良にして到底予等が目的たるベンゾール精製に

工業には適せず。茲に於て予等は他に適當の良法を攻究せざるべからざるに至り種々文獻につきチオフェン類の性質を攻究せるにチオフェンは硝酸にて容易に酸化せられチオトルンは過マンガン酸加里にて酸化せられてβ-チオフェンカルボン酸になると言ふ。

茲に於て予等は酸化による精製法に着意し二三實驗を試みるに比較的良好なるものの如くなれば PbO_2 , MnO_2 , $KMnO_4$ 及 $Mn_2(SO_4)_2$ 四種の酸化剤につきて各々實驗攻究せり。その結果次の如し。

(1) PbO_2 , $KMnO_4$ 及び硫酸に依る場合

80%硫酸 300g に 10g の市販 PbO_2 とトルオール 300g とを加へ常溫にて4時間攪拌して常法に従つてトルオールを分離せるに其の成績極めて悪しくチオフェンは略ど除去せられず。次に 80%硫酸 200g, トルオール 300g を常溫にて攪拌振盪しながら少量宛 10g の $KMnO_4$ を添加し酸化時間 4 時間にして常法の如く處理分溜せるに 110-111° のトルオール 276g 即ち回收率 83.3% を得たり此のトルオールを比色試験するにチオフェン含有度 1.5×10^{-3} 附近にして結果極めて良好なり。

然れどもこの酸化に於て特に注意せざるべからざるは $KMnO_4$ を添加する際自ら發火して爆發の恐ある一事なり。之れ硫酸と $KMnO_4$ との間に Mn_2O_7 を生じ空中の酸素を得て發火するが故なり。故に此操作は極めて危険にして到底多量の精製には適せず。

(2) MnO_2 及 H_2SO_4 に依る場合

80%硫酸 200g に褐石(市販のもの)にして MnO_2 の含量不明) 20g とトルオール 200g とを加へ常溫にて攪拌すれば漸次溫度上昇して 30° 附近に到り作用極めて急激となり硫酸は赤變しやがて黑變するに到る。かくて 40° 以下に於て攪拌する事 4 時間にして水蒸氣蒸溜に附し酸性亞硫酸曹達にて振盪したる後脱水分溜したるに初溜 7%, トルオール 72.5% を得たり。この比色試験は極めて良好にしてチオフェン含有度 10^{-3} と 1.5×10^{-3} との間にあれどトルオールの回收率は比較的不良なり。

硫酸の濃度 80% 以上になれば酸化作用は益々急激となり多量の樹脂狀物質を生ず即ち MnO_2 と H_2SO_4 とによる酸化作用は少しく急激に過ぎチオフェンのみならずト

ルオールの酸化作用をも營み遂には之を炭化するに到るが故に硫酸濃度は 80%, 溫度は 40° を超ゆべからず。

かくて本法は硫酸の濃度と反應時間及び反應溫度とを適宜に選擇する事により比較的工業的可能性を帯ぶるものなるべし。

(ハ) $Mn_2(SO_4)_3$ に依る精製法

以上述べ来る所に依ればチオフェン類はソルガン劑によりてよく酸化除去せらるるを知る。ただ上述の酸化劑はその酸化力強烈に過ぎチオフェンのみならずトルオールをも酸化してその回収率を著しく減するが故に予等は遂に $Mn_2(SO_4)_3$ を使用すべく着眼せり。

抑々 $Mn_2(SO_4)_3$ はベソツアルズレード製造に關してトルオール最良の酸化劑なるがその酸化力の溫和なるは本精製に關しても必ずや $KMnO_4$ 若しくは MnO_2 に優るべしとは予等が従來の諸研究に徹して明かなりき。果してその結果の極めて良好なる事は以下の諸實驗によりて知らるべし。精製法次の如し。

即ち使用酸化劑は第二報 (本所彙報第 29 號第 95 頁) の如くして電解生成したる $Mn_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ にして使用方法は全くベソツアルズレード製造に於けると同一なり (本所彙報第 29 號第 88 頁參照) ただ異なる所はこの酸化劑に對するトルオールの使用量の相違にして前者に於ては理論數の 2 倍量を使用するに對し只今の場合は 40-60 倍の多量を使用す。其の他の酸化法は全く前者に同じ。

然る時はチオフェンの酸化せらるると同時に一部トルオールも酸化せらるれどその酸化生成物は全部ベソツアルズレードなるが故に酸化後水蒸氣蒸溜によつて反應系より分離しこれに酸性亞硫酸曹達を加へてベソツアルズレードを除き次いで脱水蒸餾せば優良なる回収率と良好なる比色試験成績にて純トルオールを得るなり。

ただ多量のトルオールに含有せらるるベソツアルズレードの微量は前述第四報によりて明かなる如く酸性亞硫酸曹達にて完全に分離し得ざるが故に本報に依りて精製したるトルオールを濃硫酸にて處理すれば常に美麗なる微黃色を呈す。故にベソツアルズレード製造用原料として之を使用する場合は何等の支障をも見ざれども然らざる場合には 88% の硫酸にて少しく振盪せざるべからず。次に實驗の結果を列記す。

第 二 表

實驗 Mn ₂ /SO ₄ s	實驗 式モル	トルオール 理論數	トルオール 使用量 (瓦)	トルオール 反應時間 (分)	反應溫度	トルオール收得量		アルデヒド收得量	
						(瓦)	(%)	(瓦)	(%)
(1)	0.1702	7.830	350	25	60	305	87.43	4.8	53.2
(2)	0.2523	11.609	700	25	60	650	93.00	8.3	62.0
(3)	0.2880	13.250	650	17	60	580	89.23	—	—
(4)	0.2480	11.410	500	45	50	475	95.00	7.55	57.32
(5)	0.1718	7.903	150	40	50	139	92.67	5.3	58.08
(6)	0.1843	6.18	350	45	50	330	94.28	—	—
平均						330	91.93	—	—

上表中トルオールの收得率は初め使用したるトルオールに對する回收量の百分比にしてアルデヒドの收得率は使用酸化劑に對する理論數の百分比なり。

如上の方法により得たるトルオールは濃硫酸にて微黃色を呈するが故に比色試験には更に88%硫酸にて振盪したるものを用ふ。これによればチオフェンの含有度は概ね 1.5×10^{-2} と 10^{-3} との間に介在し凡そ拾億分の二乃至拾億分の五附近にあるもの如し。而してトルオールの回收率は平均 91.93%に及び前記諸實驗に比して極めて優良なり。たゞ本法に必要な酸化劑 $Mn_2(SO_4)$ は $MnSO_4$ の硫酸溶液の電解酸化に依つて得られざるべからざるが故に電解設備なき工場若しくは實驗室にては行ひ難き缺點あり。また本酸化後水蒸氣蒸餾に附したる $MnSO_4$ の殘液は甚だしく汚染せられその儘にては再び電解に供し得ざる缺點あれどこれを適當に蒸發する事に依り不純物は大部分樹脂狀物質として液面に浮游すべきが故に之を拘ひ取れば比較的純白なる $MnSO_4$ 及び硫酸層とを得べし。然れどもその純度は到底かのベンツアルデヒド製造の時の殘液に及ばずして猶多少の褐味を帶ぶるが故に實際問題としてはトルオール精製用酸化劑とトルオール酸化用酸化劑とを別々に電解製造するを合理的となす。

(二) ベンツオール精製法

以上トルオールの精製法に附隨して予等はベンツオール精製法を得たり。實驗の結果を示せば第三表の如し。

市販ベンツオールは常に必ず多少のトルオールを含有するが故に本法によりて精製したるものは常に多少のベンツアルデヒドを含有す。故に酸化精製後水蒸氣蒸餾若

第 三 表

しくは直接に蒸留して反應系と

實驗 番號	酸化劑使用量 (モル)	ベソツキール 使用量 (克)	ベソツキール 回收率 (%)	反應溫度 (分)	反應時間
----------	----------------	----------------------	----------------------	-------------	------

(1)	0.1417	200	92.5	60	35
(2)	0.2830	500	90.3	60	45
(3)	0.1770	350	91.1	60	45

の數値はかくして得たるものにして比色試験によれば殆どイザチソの反應を認め得ざ

る迄に精製し得たり。

本法に従へばチオフェン類を除去し得るのみならずまた微量のトルオールをも除去

し得る便利あれば従來の諸方法に比して遙かに優れたるものと自信す。ただ酸化劑の

特異なる事が工場若しくは實驗室の如何によりて本法を行ひ難き缺點ある事は前述ト

ルオールの場合と同じ。

(五) 結 論

以上の諸研究の結果 $Mn_2(SO_4)_3$ に依る酸化法によりトルオール及びベソツキールの精

製法を完成し得たり。本法によれば市販品約 96% の原料より一回の精製にて 90% 以

上の收得率とチオフェン類の含有量千萬分の一%位迄の精製度とを得べく特にトルオ

ールの精製はベソツキールで製造用に適す。またベソツキールの場合には微量のト

ルオールをも除去し得る特徴あり。

トルオールよりベツアルデールF

の製造(第七報)第三報補遺

技 師 藤 岡 忠 仁
囑 託 寄 田 二 郎

(一) 緒 論

ベツアルデールF製造に關し第三報(本所彙報第 29 號第 107 頁)に述べたる諸項の中その收得率の多少及樹脂狀物質の生成に關しては未だ詳かならざる點ありき。

原料たるトルオールの純度及び酸化劑の品質の影響即ちこれなり。本報はその中トルオールの純度と收得率の大小とを報告せんとするものなり。

凡そトルオールの不純物と言へば不飽和化合物、高級パラフィン系炭化水素、トルオール同屬の芳香屬化合物、及びチオフェン等の含硫黃化合物等なるべきがこれ等の中前數者は普通の市販品にてもほぼ完全に除去せられたるものの如けれどチオフェン等の含硫黃化合物は容易に除去し得ざる事前報(第六報)の如ければ本報に於て予等の所謂不純物となすものは専らこのチオフェン系の不純物なり。即ちチオフェン系不純物の含有度が酸化作用に及ぼす影響及び樹脂狀物質の生成量に關する影響を攻究するを以て本報の主意となす。

(二) 實驗方法

酸化劑 $Mn_2(SO_4)_3$ の品質を可及的均一ならしむるために電解槽を 30° 以下に冷却しつゝ電解酸化を行ひ電解液の比重 1.45-1.46 (溫度約 20°) に調製して一晝夜放置し上澄液を傾斜し結晶部分を更に遠心分離器にかけて分液しその一部を秤取して $1/2N$ の稀酸溶液にて檢定したる後酸化劑の一定量を 55% 硫酸に溶かし 1000g 中酸化劑 0.325 瓦モルを含有する様に調製したるものを酸化液となす。酸化操作は凡て第一報及び第三報に準ず但し窒素瓦斯及びトルオールとベツトを使用せず。使用トルオールは次の數種なり。

(1) 市販トルオール(第六報第 210 頁參照)。

- (2) 市販トルオールを濃硫酸にて洗滌し蒸餾後數日間苛性曹達にて脱水し次いで金屬ナトリウム添加のもとに一時間煮沸し後再餾して 110-111° の部分を集めたるもの即ちパラフィン系炭化水素及びチオフェンのほとんど全部を除きたるものなり 第六報所載の方法に従つて比色試験を行ふにチオフェンの含有度は $\frac{1}{10^6}$ なり。
- (3) 市販トルオールを濃硫酸にて洗滌し蒸餾後尙一回少量のイザチン及び濃硫酸と共に洗滌し蒸餾す。比色試験の結果はチオフェンの含有量 $\frac{2}{10^6}$ 附近なり。
- (4) 第六報の精製法(第 214 頁参照)によつて精製したるもの。
- (5) 試料(4)を更に 88% 硫酸にて洗滌したるもの。
- (6) 試料(2)を一回ベンゾアルゼート製造に使用したる後その回收トルオールを更に酸性亞硫酸曹達にて振盪し再餾したるもの。
- (7) 純トルオールにチオフェンを添加して調製したるものにしてそのチオフェン含有度は次の如し。

$$(1) \frac{1}{100} \%, (2) \frac{1}{500} \%, (3) \frac{1}{1000} \%, (4) \frac{1}{2000} \%$$

次上七種の試料につきて實驗せる結果次の如し。

次表に於て色相の欄に不良とあるは水蒸氣蒸餾後硫酸ベンゾ液の着色の程度を示すものにしてその無色乃至微黃色なるを良しと褐色乃至橘色なるを不良となす。不良の場合その回收硫酸ベンゾ液を濃硫酸にて處理すれば綠色を呈し良の場合は然らず。其の理由は未だ詳ならず。次に樹脂狀物質の欄は水蒸氣蒸餾後硫酸ベンゾ液面に浮遊する樹脂狀物質の多少を示すものにしてその殆ど無きものを(-)とし漸次増量するに従ひて(+)(++)(++)に區別せり。

(三) 實驗成績

其一 試料(1)を使用したる場合

實驗番號	酸化劑 (モル)	トルオール (モル)	反應時間 (分)	ベンゾアルゼ ート(モル)	ベンゾアルゼ ート收得率	色 相	樹脂狀物質
(1)	0.26105	14	40	11.86	85.69	甚不良	+
(2)	0.41235	38	25	19.09	87.33	甚不良	++

ベンゾアルゼートは第四報に従ひて定量せるものにしてその收得率は酸化劑に對

する百分比なり以下之に達す。本實驗に依るにいつれも反應經過良好なれども水蒸氣蒸餾後の硫酸ソルゲ液の色相甚だしく不良にして著しく汚染せらるる事恰も第六報に於けるトルオール精製の時に類似せり。これ原料の不純に基因するものなるべし。

樹脂狀物質も相當に多し。

其二 試料(2)を使用したる場合

實驗番號	酸化劑 (瓦モル)	トルオール (瓦)	反應時間 (分)	ベンツアルデ ヒド(瓦)	ベンツアルデ ヒド收得率	色 相	樹脂狀物質
(1)	0.4797	45	30	24.45	96.17	良	廿
(2)	0.6708	120	30	34.32	96.53	良	+
(3)	0.6800	62	30	34.31	95.22	良	-
(4)	0.7530	70	45	38.27	95.88	良	-

本實驗に使用したるトルオールは可及的精製したるものなればその反應經過及び反應後の硫酸層の色相及びベンツアルデヒドの收得率は極めて良好なり。樹脂狀物質もほとんど浮遊せず。

其三 試料(3)を使用したる場合

實驗番號	酸化劑 (瓦モル)	トルオール (瓦)	反應時間 (分)	ベンツアルデ ヒド(瓦)	ベンツアルデ ヒド收得率	色 相	樹脂狀物質
(1)	0.5097	47	25	24.80	91.79	良	卅
(2)	0.4108	189	35	20.79	95.49	良	+
(3)	0.3905	19	45	19.30	91.81	良	-

この實驗に依るも反應經過及水蒸氣蒸餾後の状態いつれも良好なれどベンツアルデヒド收得率は少しく前實驗に劣る。ただ(2)の場合トルオールを極めて多量に使用して理論數の10倍に達せしめたる時に95%以上の良結果を得たり。

本實驗に使用したるトルオールのチオフェン含有度は $\frac{2}{100}$ 附近にして(2)の試料に比し著しき相違なきに成績の少しく不良なる原因は詳かならず。

其四 試料(4)を使用したる場合

實驗番號	酸化劑 (瓦モル)	トルオール (瓦)	反應時間 (分)	ベンツアルデ ヒド(瓦)	ベンツアルデ ヒド收得率	色 相	樹脂狀物質
(1)	0.3657	90	25	18.97	97.88	良	卅
(2)	0.4378	41	20	22.80	93.87	良	卅
(3)	0.4968	45	20	25.34	96.23	良	+
(4)	0.3928	20	25	17.40	89.14	良	+

本實驗の試料は予等が新精製法によりて精製したるトルオールにしてその結果極めて優良なり然れども(1)及(2)に於て樹脂狀物質の相當認められたるは一見奇異の觀あれどこれにつきては後述(四)に於て論せん。(4)の實驗の比較的成績の悪しきはトルオールを極少に取りたるためにして理論數の1.1倍に相當せり。(3)試料の實驗の(3)も同様理論數の1.1倍のトルオールを使用したるものなるがその成績はば類似するを見るべし。

其五 試料(5)を使用した場合

實驗番號	酸化劑 (瓦モル)	トルオール (瓦)	反應時間 (分)	ベソツアルヂ ヒープ(瓦)	ベソツアルヂ ヒープ收得率	色 相	樹脂狀物質
(1)	0.3172	75	25	16.19	96.80	良	+
(2)	0.3252	30	30	16.61	96.38	良	+

前實驗に比ぶるに反應經過、硫酸液の色相、ベソツアルヂヒープ回收率共に優良なり故に前報によりて精製したるものは89% 硫酸にて洗滌せずしてその儘にてベソツアルヂヒープ製造に供し得べきを知る。

其六 試料(6)を使用した場合

實驗番號	酸化劑 (瓦モル)	トルオール (瓦)	反應時間 (分)	ベソツアルヂ ヒープ(瓦)	ベソツアルヂ ヒープ收得率	色 相	樹脂狀物質
(1)	0.5814	50	35	26.27	93.26	良	-
(2)	0.6181	57	27	30.83	94.87	良	+

本實驗の試料は前記の如く試料(2)より來るものなれば勿論チオフェンを含有せずその成績は試料(2)に優るとも劣らざるべしと想像したるに事實は豫想を裏切りて成績比較的不良なり。その原因未だ不明なり。反應の經過、硫酸液の色相等良好なり。

其七 試料(7)を使用した場合

チオフェン 含有度	酸化劑 (瓦モル)	トルオール (瓦)	反應時間 (分)	ベソツアルヂ ヒープ(瓦)	ベソツアルヂ ヒープ收得率	色 相	樹脂狀物質
$\frac{1}{100}$ %	0.3813	36	25	18.00	89.04	不 良	+
$\frac{1}{100}$ %	0.3672	34	20	17.28	88.78	不 良	+
$\frac{1}{600}$ %	0.4388	41	20	21.00	88.09	不 良	+
$\frac{1}{500}$ %	0.5050	48	25	24.08	89.96	不 良	+
$\frac{1}{1000}$ %	0.3983	37	25	19.13	90.63	不 良	+
$\frac{1}{2000}$ %	0.4424	42	25	21.81	93.02	不 良	+

本實驗に依つて見るにチオフェンの含有は明かに酸化能率を低下すれど反應の經過

は良好なり。水蒸氣蒸餾後の硫酸液の色相は赤褐色を帯びて不良なり。然るに樹脂狀物質は必ずしも多からず。又ベソツアルデール¹の收得率に著しき減少を見るは少しく豫想に反するものあり。以下是等諸實驗につき概評を試みる。

(四) 以上諸實驗に就ての概評

(1) 原料の純度とベソツアルデール¹收得率

以上諸實驗の成績を通觀するに一般にトルオールの純度の高きもの程反應經過良好しベソツアルデール¹の收得量大なり。含有チオフェンは少しづつベソツアルデール¹の收得量を減少せしむれどその減少する割合は必ずしもチオフェンの含有度に比例せず^{2/100}%の時と^{1/1000}%の時との差は約2-3%に過ぎず。故に90%内外の收得率にて満足し得べき場合には市販トルオールを88%硫酸にて一回洗滌するだけにて充分なり。但しチオフェンの含有は水蒸氣蒸餾後の硫酸²を汚染すること甚だしくその程度はチオフェンの含有度に比例す而して之硫酸²をベソツアルデール¹に使用すれば電解中多量の樹脂狀物質を生じ電解液及び生成酸化劑の品質は低下し従つて電解能率も著しく低下す。かくして得たる酸化劑を酸化に使用すれば水蒸氣蒸餾後常に多量の樹脂狀物質を浮遊せしむ。

先に予等は第一報及び第三報に於て樹脂狀物質の多少を以てベソツアルデール¹生成の多少を卜せしが只今の如き場合は必ずしも然らず。試料(4)の實驗及び(2)に於てベソツアルデール¹の生成率優良なるに比して樹脂狀物質の多量なるは恐らくかゝる原因に依るものなるべし。この樹脂狀物質の生成に關しては更に後述する所あらん。

(ロ) トルオール使用量と反應の經過に就きて

上表につきて見るに純トルオール若しくはチオフェン含有度^{1/100}附近のトルオールを原料とする時は使用量の大きな程反應經過良好にしてベソツアルデール¹の收得量も大なり。試料(2)の(2)、試料(3)の(2)及試料(4)の(1)は之を證明せり。使用量1.1倍の時は反應時間も長く反應經過も概して不良なり。即ち酸化劑の色は完全に脱色せざる事多く沈降硫酸²をベソツアルデール¹は少しく褐味を帶ぶ。又トルオール使用量の大きな時はトルオールの回收率一般に良好なり。今回の實驗はトルオールの回收量に重きを置かざりし爲上表中これに關する數値は擧げざりしか試料(3)の實驗(2)即ち理論

数の10倍を使用せる場合を見るにトルオールの回収率92.0%に及び同じく實驗(3)即ち理論數の1.1倍を倍用したる場合には約75%に過ぎず。これトルオールの多量なる時は反應時間の短縮及び其の他の原因に依る機械的損失の比較的少なる爲なるべし。

使用トルオールが不純なる時は反應時間反つて短縮する傾向あり。従つてその使用量の多量なる程反應經過良好に見ゆれどもベツアルゼーの生成率はそれに反比例して低下し行く。これ含有不純物の酸化が盛に行はるゝが爲にしてこの例の極端なる場合は即ち第六報に於けるが如くトルオールの精製とはなるなり。これ等より歸納して純度 $\frac{1}{10}$ 即ち1/10の純度にして少しく反應を示す程度のトルオールを原料としたる場合を考ふるにその使用量の少なき時も亦多量に過ぎる時も共にベツアルゼーの生成率を低下すべし。第一報及び第三報に於てその使用量が理論數の2倍附近の使用トルオールの量多き時はこれよりベツアルゼーを分離する時に酸性亞硫酸使用トルオールの使用量を増すべき事第四報に詳述せるが如ければ結局トルオールの使用量は理論數の2倍附近を適當となすべし。

(ハ) 樹脂狀物質の生成に就きて

樹脂狀物質の生成に關しては先に第一報及び第三報に於て述ぶる所あり未だ詳ならずと報告せしが前記の諸實驗につきて見るに生成樹脂物に二種あり。一は水蒸氣蒸餾後冷却すれば液面に浮遊し若しくは器壁に附着するものにして他は硫酸に溶解して著しく汚染するものなり。故に實驗の狀況に應じては硫酸液が殆ど無色なるに關はらず浮遊樹脂物の比較的多き場合と浮遊樹脂物の殆ど無きに硫酸液が著しく汚染せらるる場合及び樹脂物も多く硫酸液も汚染せらるる場合の三様の結果を生ず。

此の硫酸液を汚染して黃褐色に着色する不純物をエーテルにて抽出し揮發すれば樹脂狀物質となる。またその硫酸液を電解酸化すれば漸次樹脂狀物質となりて液面に浮遊し来る。實驗に依るに之等はいづれもチオフェン類含有の影響なり。故に水蒸氣蒸餾後液面に浮遊し来る樹脂狀物質の殆ど大部分はトルオールの副酸化に依りて生成する

者なるべく他の一大部分は、チオフェン類不純物の酸化に依るものなるべし。若し酸化液が回收硫酸ベンザル存在に於ては、その方面より混入する一大部分もあるらん。

然らば樹脂状物質の主成因はベソツアルデヒドの過酸化に依るか若しくはそれとは全く別途の反應経路を辿るべきベソツアル核自身の酸化によるか或は一反生成したるベソツアルデヒドが更にチオフェン類と作用するかの三點に歸着す。

然るにベソツアルデヒドの過酸化と言へば Benzoylwasserstoffsuperoxid 若しくは persäure を經過して安息香酸に到るものなるべければ (A. Baeyer & V. Villiger; B. [1900] 1581.) 之等自身が樹脂状物質の主體たらんとはもとより首肯し得ざる所なり。たゞ Benzoylwasserstoffsuperoxid 若しくは persäure の有する有力なる酸化力か他の不純物例へば含有チオフェンの如きものに及ばず副反應の存否は疑問なり。

又文獻によればチオフェンは五酸化燐の存在に於てベソツアルデヒドと縮合體を作ると言ふ。

之等の疑點を攻究すべき一助として予等は次の如き小實驗を行へり。
即ちトルオール中適量のチオフェンとベソツアルデヒドとを溶解したるものを 55%硫酸及び硫酸ベンザルの存在に於て水蒸氣蒸餾に附し回收し得たるベソツアルデヒドを定量せり。その結果次の如し。

實驗 番 號	トルオール (瓦)	ベソツアル デヒド (瓦)	チオフェン (瓦)	回收ベソツ アルデヒド (瓦)	同 回 收 率
(1)	21.561	19.17		18.986	99.06
(2)	22.874	15.32	0.004131	15.049	97.77
(3)	18.158	17.27	0.001578	17.029	98.60
(4)	20.285	18.36	0.001457	18.189	98.79

之によつて見るにチオフェンを含有すると否とに關はらずほとんど均一なる回收率 98.58% 附近の結果を得たるより推論すれば約 1.5% 内外の損失は要するに水蒸氣蒸餾及び酸性亞硫酸曹達による處理中に於ける機械的損失と見るべく又水蒸氣蒸餾後の殘液の色相がチオフェンの多少に依りて濃淡ある褐色を帶べども液面に浮游する樹脂状物質なきを見ればベソツアルデヒドとチオフェンとは水蒸氣蒸餾操作中に於て反應する事なしと結論し得べし。然らば酸化劑 $Mn_2(SO_4)_2$ の存在に於ては如何んと言ふ

に實驗方法極めて困難にして前記チオフェン自身の酸化より来る變化と區別し難ければ數量的に之を證明し能はざるを遺憾とすれども恐らくは反應せざるべしと推論せらる。

結局樹脂狀物質の生成主因は第一報にも述べし如くベンゾキール核の酸化によるものと歸納せらる。即ち予等の方法にてトルオールを酸化すれば二途の酸化經路を生じ一方はベンゾツアルデヒドとなり他方は樹脂狀物質となる。故にベンゾツアルデヒド收得率の大小は結局兩經路の難易に従つて定まるべく換言すれば酸化する時の諸條件によつて定まるべし。この諸條件の中予等の未だ研究せざるものは酸化劑の品質なり。従つて前述樹脂狀物質の成因及びベンゾツアルデヒドの收得率の増減は又かかつて酸化劑の品質の上にあるべし。之等に関し數量的に立證すべく予等は研究を續行中なれども定性的に豫報すれば電解酸化の溫度の高低により或は電解生成後酸化劑の保存期間及び保存方法とによりてその品質に變化を來すものの如し。

電解溫度を低くし電解後直ちに酸化に使用したる場合は最も高率のベンゾツアルデヒドを得べし。若し之等の關係にして數量的に解決せられんか均一なる酸化劑の品質と良好なるトルオールとに依りベンゾツアルデヒドは殆ど定量的に生成せらるべきを信ず。

(五) 結 論

以上を結論すれば次の如し。

トルオールとベンゾツアルデヒドの生成率とは比例す。市販トルオールを88%硫酸で一回洗滌したるものにつきては90%内外のベンゾツアルデヒド收得率を得べし。然れどもトルオールと純度は次の酸化劑製造に重大なる影響を及ぼすが故に使用トルオールは可及的純良ならざるべからず。茲に於て第六報の必要を見る。

樹脂狀物質の生成の主因は酸化劑の品質に基因するトルオールと副酸化反應なり。故に本報は更に酸化劑品質の均一に關する研究を以て完結するものとす。

トルオールよりベソツアルデーPの製造(第八報)

酸化剤の酸化力測定

技 師 藤 岡 忠 仁

(一) 緒 論

トルオールを直接酸化してベソツアルデーPを製するには $Mn_2(SO_4)_3$ を以てする事を良法となす事は既に予等の報告(第一報及第三報, 本所彙報 29 號)に詳し. この酸化剤の製法に關しては又第二報に於て詳述せるが同時に $Mn_2(SO_4)_3$ 液は常に $MnSO_4$ 及 $Mn(SO_4)_2$ 液と共存するものなる事をも併せ述べたり. 然るに予等はベソツアルデーPの製造に關して常に $Mn(SO_4)_2$ を無視し使用酸化剤を悉く $Mn_2(SO_4)_3$ 液なりと見做せり. 尤も使用酸化剤の大部は $Mn_2(SO_4)_3$ の結晶なるが故に溶液は常に $Mn_2(SO_4)_3$ の飽和状態にあれば $Mn(SO_4)_2$ の濃度の僅少なるべきは想像に難からざれども理論上よりすれば猶之を無視する能はざる事勿論なり.

故に本報告に於ては之等の關係を闡明せんと同時に $Mn_2(SO_4)_3$ の有する酸化力及 $Mn(SO_4)_2$ の有する酸化力とを測定し兩者の酸化力の大小を比較し以て予等が研究の一資料たらしめんとす. 尤も之等の酸化力に關しては既に文獻(Abege 及 Auerbach 等の著 Bd IV. 804. 1913)あり. 特に近く Grube 氏の研究(Z. f. Elektrochemie; 29. 8. 1923)あれど何れも其の假定に於て余と異見あり. 又實驗方法に於ても異なる所あり. 従つてその結果に於ても相違あり. 以下項を追うて詳述せん.

(二) 實 驗 方 法

内容約 1 立の硝子圓筒に片面 40 平方糎の鉛電極及白金線よりなる小電極とを對立せしめ中央に攪拌器を附して電解槽となす. この電解槽の中に含量既知の $MnSO_4$ 結晶の一定量を所要濃度の硫酸に溶かして 1 立となしたるもの (温度は酸化力測定温度と同じ) 約 500ccm を入れ激しく攪拌し乍ら鉛陽極のもとに電解酸化若しくは必要に應じて電解還元を行ひて槽中溶液の酸化力を調節す. この酸化力を測定するには槽中器壁に近く設けたる片面 0.5 平方糎の白金板と 50% 硫酸, 硫酸第一水銀, 水銀より

なる水銀電極との間の電圧の相異をポラソキオメーター及ガルバニスターに依つて測定す。即ち先づ電流密度約 1 amp. にて溶液を或る濃度まで酸化したる後完全に電位源を切りて電解を止め次いでポラソキオメーターによりて水銀電極と白金板との電位差を測定す。同時に溶液 20ccm を取り $\frac{1}{10}$ N 硝酸にて硝酸数を定む。定量終れば又電解を初め或る濃度に達すれば再び測定する事上述の如し。以下實驗數値中 E は測定電位差にして水銀電極自身の有する電圧及其の他各種の補正を含まざるものなり。之等の補正に關しては後日測定して再び報告する所あるべし。a は溶液 20ccm 中 MnSO_4 の初濃度, β は同じく生成酸化劑の濃度, a は MnSO_4 , b は $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, c は $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ の濃度を示す。

(二) 實驗其の一

(1) 第一表

$a = 0.0456 \text{ モル}$; 硫酸 = 65.6.54g/立(約 47.5%); 測定溫度 24.5°

	E (ボルト)		E_{ab}
	β		
1	0.8675	0.00138	0.9150
2	0.8805	0.00780	0.9149
3	0.8961	0.01115	0.9145
4	0.9131	0.01467	0.9148
5	0.9444	0.01960	0.9127
6	0.9785	0.02470	—
7	0.9885	0.02740	—
8	0.9983	0.03090	—
9	1.0057	0.03330	—
10	1.0131	0.03560	—

左表に於て E_{ab} は c を無視したる場合即ち $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ を無視し硝酸数を全部 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 自身と見做したる時の數値にして β の増すと共に漸次降下するは即ち $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ を無視する事の不合理を明にするものなり。即ち前報に屢々述べたる如くかく電解酸化によりて得たる酸化液は常に MnSO_4 , $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ を含有するが故にポラソキオメーターに表はれたる電位差 E は次の如く三の場合より成ればなり。

$$\begin{aligned} (1) \quad E &= E'_{ab} + RT \ln \frac{[\text{Mn}^{++}]}{[\text{Mn}^{+++}]} \\ (2) \quad E &= E'_{bo} + RT \ln \frac{[\text{Mn}^{+++}]}{[\text{Mn}^{++}]} \\ (3) \quad E &= E'_{ao} + \frac{RT}{2} \ln \frac{[\text{Mn}^{+++}]}{[\text{Mn}^{++}]} \end{aligned}$$

然るに Mn^{++} , Mn^{+++} , Mn^{+} の各濃度を測定する事は只今の處極めて困難なり。この故に Grube 氏も各イオンの濃度は MnSO_4 , $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ 夫々の濃度に比例するものと見做せり。従つてずの場合各々 a, b, c なる濃度を代入すれば

$$E = E'_{ab} + RT \ln \frac{k_1 b}{k_2} = E_{ab} + RT \ln \frac{a}{b}$$

$$E = E'_{bc} + RT \ln \frac{k_{gc}}{b} = E_{bc} + RT \ln \frac{c}{b}$$

$$E = E'_{ac} + \frac{RT}{2} \ln \frac{k_{gc}}{a} = E_{ac} + \frac{RT}{2} \ln \frac{c}{a}$$

RTは勿論瓦斯恒数及絶對溫度なるが予の實驗條件にては次の如く書き換へらる。

即ち

$$E = E_{ab} + 0.05968 \log \frac{a}{b} \dots\dots\dots (I)$$

$$E = E_{bc} + 0.05968 \log \frac{c}{b} \dots\dots\dots (II)$$

$$E = E_{ac} + 0.02984 \log \frac{c}{a} \dots\dots\dots (III)$$

E_{ab} , E_{bc} , E_{ac} は予の場合 $b \rightleftharpoons a$, $c \rightleftharpoons b$, $c \rightleftharpoons a$ の夫々に關する恒数の外に別に水銀電極自身の電壓をも含む事勿論なり。又前述の各規約により次の諸關係を得。

$$a + 2b + c = \alpha \dots\dots\dots (1)$$

$$b + c = \beta \dots\dots\dots (2)$$

又 $Mn^{++} + Mn^{+} \rightleftharpoons 2Mn^{+}$ なる事は前報告に屢々述べたる通りなれば

$$a = K\beta \dots\dots\dots (3)$$

然るに上述 II 式によるに $a = c$ 即ち $Mn SO_4$ の濃度と $Mn(SO_4)_2$ の濃度の等しき時に E は E_{ac} と等しくなる之を (1) 及 (2) につきて見るに a と c の等しき時は $\beta = \frac{a}{2}$ なるが故に核酸数が $MnSO_4$ の初濃度の $\frac{1}{2}$ の時の E が即ち E_{ac} を示す事となる。故に前述實驗方法によりて酸化程度を調節し $\beta = \frac{a}{2}$ なる點を求むればその時の E は即ち E_{ac} ならざるべからず。

實驗第一によるに E_{ac} は實驗番號 (5) と (6) との間にあり。之を interpolation 法 (補間法) に依つて定むれば

$$E_{ac} = 0.9665 \text{ 伏ツ } \dots\dots\dots (a)$$

又前表 E_{ab} の欄に於て extrapolation (補外法) により

$$E_{ab} = 0.9150 \text{ 伏ツ } \dots\dots\dots (b)$$

とすれば

$$E_{bc} = 2E_{ac} - E_{ab} = 1.0180 \text{ 伏ツ } \dots\dots\dots (c)$$

又 (I) (II) (3) より

$$-\log K = \frac{E_{bc} - E_{ab}}{0.05968} = 1.7259 \quad (K = 0.01879) \dots\dots\dots (d)$$

かくして得たる結果 (a) (b) (c) (d) 各々を前式 (I) (II) (III) 及 (1) (2) (3) に適宜に代入する事に依り夫々 a, b, c の各量を算出し得べく若しくは逆にその a, b, c 各々より他の恒數 E_{bc} , E_{ab} , E_{ac} , K 等をも算出し得べきが若し interpolation による E_{ac} の値若しくは extrapolation 法による E_{ab} の値が正しければ其等の結果は殆ど一致せざるべからざる理なり。果して一致すべきや否やを次に吟味せん。

(口) 第二表

	a		b		c		E_{1ac}	E_{1bc}	E_{2ab}	E_{2bc}
	a_1	a_2	b_1	b_2	c_1	c_2				
2	0.02942	0.02944	0.00777	0.00776	0.00002	0.00004	—	—	0.9150	1.0180
3	0.02287	0.02278	0.01103	0.01107	0.00007	0.00008	—	—	0.9148	1.0182
4	0.01571	0.01592	0.01461	0.01441	0.00006	0.00026	—	—	0.9157	1.0173
5	0.006201	0.007087	0.01921	0.01831	0.00039	0.001287	—	—	0.9198	1.0182
6	0.001607	0.002887	0.01869	0.01741	0.00601	0.007287	0.9615	1.0079	0.9319	1.0011
7	0.000972	0.002197	0.01663	0.015403	0.01077	0.011917	0.9574	0.9997	0.9362	0.9968
8	0.00054	0.001581	0.01354	0.012519	0.01736	0.018381	0.9534	0.9917	—	—
9	0.00034	0.001103	0.01136	0.010597	0.02194	0.022703	0.9518	0.9886	—	—
10	0.00021	0.000739	0.009192	0.008661	0.02645	0.026939	0.9504	0.9857	—	—

表中 $a_1, b_1, c_1, E_{1ac}, E_{1bc}$ は $E_{1b} = 0.9150$ より起算したるもの $a_2, b_2, c_2, E_{2ab}, E_{2bc}$ は E_{2b} より起算したるものなり。

これに依つて見るにその何れより起算するも其の他の恒数を得る能はずして E_{1a0} E_{1bc} が一の恒数たる爲めには $\frac{c}{a}$ 及 $\frac{b}{c}$ は b 若くは c の増加に伴ふて減少せざるべからざるを知る。即ち電位差に關與する $Mn^{+...}$ は c の濃度に比例せず。假りにその關與する部分を c の活性係數 (aktivitätskoeffizient) と名付くればその係數は c の濃度の増加に伴うて減少するものと解釋せざるべからざるを知る。然る時は彼の a と c との等しき時の酸化壓 0.9665 ボルトは眞の E_{a0} ならずと云ふ事に結論せらるべし。

又 $E_{a0} = 0.9665$ ボルトより起算せる E_{2ab}, E_{bc} が一の恒数たる爲めには $\frac{a}{b}$ 及 $\frac{c}{b}$ は b 若くは c の増加に伴うて更に減少せざるべからず。即ち上表に列記せらる b 及 c_2 の幾割かい酸化壓に關與するものと解釋せざるべからず。然る時は又 a と c と等しき時の酸化壓を眞の E_{a0} と見做したる事も既に誤謬なりと云ふ事に結論せられざるべからず。故に其の何れより論するも E_{a0} は 0.9665 (ボルトにあらず即ち $[Mn^{+...}]$ と $[Mn^{+}]$ との比は c と a の比に比例せずと云ふ事に結論せらる。更に換言すれば前掲

(II) 及 (III) 式は成立せすと云ふ事になる。然るに (I) 式に關しては既に第二報 (本所彙報 29 號 95 頁; $MnSO_4$ と $Mn_2(SO_4)_3$ の硫酸に於ける溶解度研究) に於てその殆ど正しき事を知り得たり。即ち結晶 $Mn_2(SO_4)_3$ を液底體とせる硫酸液に於て種々の濃度に $MnSO_4$ を混じ夫々の電壓を測定して (I) 式の E_{ab} を算出せるに 0.0001 以下の正確度に於てよく一致せる數値を得たり。茲に於て予は前掲 (I) (2) (3) を變形して次の如く假定

せり。

即ち

$$E = E_{ab} + RT \ln \frac{a}{b} \dots\dots\dots (I')$$

$$E = E_{bc} + RT \ln \frac{b}{c} \dots\dots\dots (II)$$

$$E = E_{ac} + \frac{RT}{2} \ln \frac{a}{c} \dots\dots\dots (III)$$

$$\delta = f(c) \dots\dots\dots (IV)$$

而して

δ は前記假稱の活性係數に相當するものにして $Mn(SO_4)_2$ の濃度に関する一の函數

なり。従つて又

$$\frac{a.c}{b^2} = K \dots\dots\dots (IV)$$

となる。即ち $Mn(SO_4)_2$ の濃度 c の中 δc だけ實際の酸化壓に關與するものにして然

も δ は c の増加に伴うて減少する一の函數にて示さるべし。先に假稱せる如く爾後之

を $Mn(SO_4)_2$ の活性係數と呼ばん。

(ハ) $Mn(SO_4)_2$ 溶液の活性係數の決定並に E_{ac} , E_{bo}

及平衡恒數(K)の眞の値に就て

先づ前掲第一表及第二表に依り予は E_{ab} を 0.9150 と假定し第二表中の a , b , c の

値を夫々(II')式に代入すれば第二表中 E_{bo} の値は

$$E_{bo} = E_{bc} + 0.05968 \log \delta \dots\dots\dots (V)$$

となり夫々 0.05968 $\log \delta$ なる補正を加へざれば E_{bo} なる眞の恒數とはならず。この

δ は c に関する一の函數なるべき事は既に述べたる通りなるが予は之に關し次式を假

定せり。

$$\delta = \frac{1 + k_2 c}{1 + k_1 c} \dots\dots\dots (VI)$$

即ち c が 0 の時の活性係數は 1 にして無限に大きくなりたる時は $\frac{k_2}{k_1}$ なる恒數を得る

ものとす。

今前記 0.9665 ボルト即ち活性係數を假定せざる場合の E_{ac} の値に相當する c の濃

度を c_0 としこの時の活性係數を δ_0 とすれば

$$E_{ac} = 0.9665 - 0.02984 \log \delta_0 \dots\dots\dots (VII)$$

$$E_{bc} = 2E_{ac} - 0.9150 = 1.018 - 0.05968 \log \delta_0 \dots\dots\dots (VIII)$$

之を(V)に代入すれば

$$E_{bo} = 1.018 + 0.05968 \log \frac{\delta_0}{\delta} = 1.018 + 0.05968 \log \frac{(1 + k_2 c_0)(1 + k_1 c)}{(1 + k_1 c_0)(1 + k_2 c)} \dots\dots\dots (IX)$$

之の式に於て E_{bo} , c 及 c_0 は $E_{ab} = 0.9150$ と假定する事により算出し得るが故に

前式は結局 k_1 及 k_2 に關する二元式となり何れか二つの實驗數値を採る事に依りて

第三表

	k_1	k_2	E_{bc}	E_{ac}	K
(6) (10)	329.2	21.41	1.0381	0.9740	0.0105
(6) (9)	340.3	23.52	1.0333	0.9741	0.0104
(6) (8)	325.2	21.25	1.0329	0.9740	0.0106
(7) (10)	310.2	19.39	1.0324	0.9737	0.0108
(7) (9)	328.5	21.88	1.0330	0.9740	0.0105
平均値	326.7	21.49	1.0329	0.9739	0.0106

k_1 と k_2 とを算出し得。之を (VI), (VII),

(VIII) に代入すれば又 E_{bc} 及 E_{ac} とを

得。次いで (d) 式を應用すれば平衡恒

数 K を得。

今前表の数値につき以上の諸恒数を

決定するに第三表の如し。

之に依れば各恒数の極めてよく一致するを知る。即ち本測定により次の諸式を確立

せり。

$$E = 0.9150 + 0.05968 \log \frac{a}{b} \dots (1)$$

$$E = 1.0329 + 0.05968 \log \frac{2c}{b} \dots (2)$$

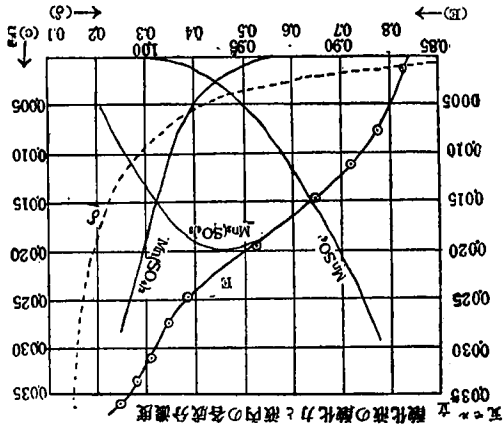
$$E = 0.9739 + 0.02984 \log \frac{2c}{a} \dots (3)$$

$$\delta = \frac{1 + 21.49c}{1 + 326.7c} \dots (4)$$

$$\frac{a \cdot 2c}{b^2} = 0.0106 \dots (5)$$

之を圖示すれば第一圖の如し。

第一圖



(三) 其の他の實驗

前述の諸假定及諸結果を立證すべく次に各濃度の硫酸に於ける實驗成績を列記せ

ん。實驗方法は全く前と同じ。

(1) 硫酸濃度 47%, 硫酸マンガン 0.04447 モル / 20ccm の場合

	E (ボルト)	β (瓦モル)	a	b	c	E_{bc}	計算の基準
1	0.890	0.00622	—	—	—	—	
2	0.9027	0.00875	—	—	—	—	
3	0.9094	0.01001	—	—	—	—	
4	0.9134	0.01089	—	—	—	—	
5	0.9176	0.01177	—	—	—	—	
6	0.9358	0.01530	—	—	—	—	
7	0.9540	0.01856	0.00787	0.01804	0.00052	1.0459	
8	0.9703	0.02085	0.00446	0.01916	0.00169	1.0333	
9	0.9840	$\alpha/2$	0.00268	0.01956	0.00268	1.0355	
10	1.0108	0.02777	0.00078	0.01592	0.01185	1.0185	
11	1.0135	0.02935	0.00064	0.01448	0.01488	1.0127	
12	1.0158	0.02953	0.00058	0.01436	0.01518	1.0144	
$\delta = \frac{1 + 35.25\ c}{1 + 304.5\ c}$ $E_{bc} = 1.0487$ $E_{ac} = 0.9906$ $K = 0.0113$							
$\left. \begin{array}{l} E_{ab} = 0.9325 \\ E_{ac} = 0.9840 \\ E_{bc} = 1.0355 \end{array} \right\}$							

上表につき(7)(9)(10)(12)より各恒数を算出すれば次の如くなる。

此の實驗と前記 47 % の實驗とは測定用の水銀電極を異にす。故に結果に於て E_{ab} に 0.0175 ボルト, E_{bc} に 0.0158 ボルト E_{ac} に 0.0167 ボルトの差を生じたり。之等數値の少しく誤差あるは實驗及計算より來る誤謬なるべきも大體に於て一致するを見るべく殊に前者にありては其の平衡恒數 0.0106 に對し只今の場合は 0.0113 となりて極めてよく一致するを見るべし。

(口) 硫酸濃度 45%, 硫酸マソガソ 0.0667 瓦モル / 20ccm の場合

	E (ボルト)	β (瓦モル)	a	b	c	E_{bc}	計算の基準
1	0.8821	0.00798	—	—	—	—	
2	0.9142	0.01832	—	—	—	—	
3	0.9401	0.02588	—	—	—	—	
4	0.9737	$\alpha/2$	0.00540	0.02795	0.00540	1.0163	
5	0.9769	0.03423	0.00474	0.02774	0.00648	1.0145	
6	0.9952	0.04091	0.00200	0.02378	0.01712	1.0037	
7	1.0069	0.04720	0.00099	0.01851	0.02869	0.9955	
8	1.0205	0.05293	0.00042	0.01335	0.03958	0.9923	
9	1.0344	0.05865	0.00015	0.00790	0.05075	0.9862	
$\left. \begin{array}{l} E_{ab} = 0.9311 \\ E_{ac} = 0.9737 \\ E_{bc} = 1.0163 \end{array} \right\}$							

但し水銀極は(イ)に同じ。

上表につき(4)(5)(6)(7)(8)より各恒数を算出すれば次の如くなる。

(ハ) 硫酸濃度 52%, 硫酸マンガソ 0.045 瓦モル / 20ccm の場合

$$g = \frac{1 + 10.85c}{1 + 119.1c}$$

$$E_{bc} = 1.0277$$

$$E_{ac} = 0.9794$$

$$K = 0.0241$$

	E (ボルト)	β (瓦モル)	a	b	c	E _{bco}	計算の基準
1	0.9020	0.00696	—	—	—	—	
2	0.9203	0.01041	—	—	—	—	
3	0.9372	0.01413	—	—	—	—	
4	0.9589	0.01805	—	—	—	—	
5	0.9929	0.02157	0.00288	0.02055	0.00102	1.0706	
6	0.9980	$\alpha/2$	0.00233	0.02017	0.00233	1.0540	$E_{ab} = 0.9420$ $E'_{ac} = 0.9980$ $E'_{bc} = 1.0540$
7	1.0177	0.02558	0.00099	0.01842	0.00715	1.0422	
8	1.0328	0.02945	0.00045	0.01509	0.01435	1.0341	
9	1.0456	0.03382	0.00020	0.01098	0.02284	1.0266	
10	1.0588	0.03781	0.00008	0.00711	0.03070	1.0208	

但し水銀電極は(イ)に同じ。

$$g = \frac{1 + 23.4c}{1 + 21.09c}$$

$$E_{bc} = 1.0640$$

$$E_{ac} = 1.0030$$

$$K = 0.00903$$

(ニ) 硫酸濃度 55%, 硫酸マンガソ 0.0455 瓦モル / 20ccm の場合

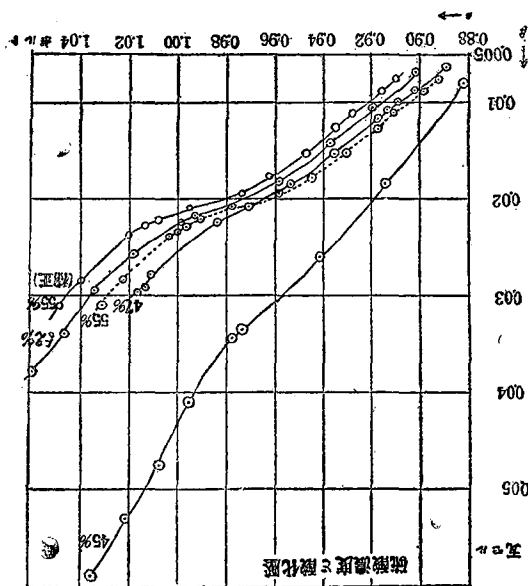
	E (ボルト)	β (瓦モル)	a	b	c	E _{bco}	計算の基準
1	0.8934	0.00750	—	—	—	—	
2	0.8998	0.00871	—	—	—	—	
3	0.9115	0.01099	—	—	—	—	
4	0.9180	0.01256	—	—	—	—	
5	0.9306	0.01512	—	—	—	—	$E_{ab} = 0.9350$ $E'_{ac} = 0.9960$ $E'_{bc} = 1.0570$
6	0.9457	0.01764	—	—	—	—	
7	0.9590	0.01932	—	—	—	—	
8	0.9778	0.02071	—	—	—	—	
9	0.9905	0.02181	—	—	—	—	
10	0.9960	$\alpha/2$	0.00197	0.01078	0.00197	1.0570	
11	1.0007	0.02310	0.00145	0.02095	0.00215	1.0597	
12	1.0015	0.02338	0.00139	0.02073	0.00265	1.0548	
13	1.0032	0.02358	0.00130	0.02063	0.00295	1.0537	
14	1.0225	0.02811	0.00050	0.01689	0.01122	1.0331	
15	1.0309	0.03085	0.00031	0.01434	0.01651	1.0273	

但し水銀電極は實驗其一 47 %硫酸の時と同じ。

$$\begin{aligned} \delta &= 1 + 24.48c \\ &= 1 + 395.2c \\ E_{bc} &= 1.0707 \\ E_{ac} &= 1.0028 \\ K &= 0.00532 \end{aligned}$$

以上を圖示すれば第二圖の如し。

第二圖



以上の諸實驗に於て二種の水銀極を使用せるが故に E_{ab} , E_{bc} , E_{ac} の値は必しも硫酸

の濃度に比例せず今兩者水銀極の相違を 0.0170 ボルトと見做し前記の諸結果を補正

して硫酸の濃度と比較すれば次の如し。

硫酸濃度 (%)	E_{ab}	E_{bc}	E_{ac}	K
45	0.9311	1.0277	0.9794	0.0241
47	0.9320	1.0439	0.9909	0.0106
47	0.9325	1.0487	0.9906	0.0113
52	0.9420	1.0340	1.0030	0.0093
55	0.9520	1.0877	1.0198	0.0053

之に依れば E_{ab} , E_{bc} , E_{ac} 共に硫酸の濃度の増加に伴うて増加し平衡恒数は降下す。

即ち硫酸の濃度の増加に従つて酸化壓は増加し b の濃度即ち $Mn_2(SO_4)_3$ の濃度は増加

す。換言すれば硫酸の濃度に比例して $Mn_2(SO_4)_3$ は安定なり。

但し上表につきて平衡恒数の大小を吟味するに硫酸 47 % と 45 % との間に豫期以

上の相違あるは少しく疑問なれど恐らくは實驗の誤差なるべし。

(四) 結 論

以上述べ来りし所を綜合すれば次の如し。

即ち $MnSO_4$, $Mn_2(SO_4)_3$, $Mn(SO_4)_2$ の三つを含有する酸化液の示す酸化壓は單に各成分の濃度比に依る從來の計算法によりて算出せられずして $Mn(SO_4)_2$ の活性係數 δ を考慮する事により始めて理論と實際と合致す。而して δ は $Mn(SO_4)_2$ の濃度と双曲線様の關係を保ち $Mn(SO_4)_2$ の濃度の増加に従つて小となるが故に $Mn(SO_4)_2$ を含む酸化液の酸化壓はその濃度によりて豫想せらるゝよりも遙かに小なり。

又 δ を假定する事によりて初めて Mn^{++} , Mn^{+++} 及 Mn^{++} 各イオンの平衡關係を確立し得。

但し是等の結論は interpolation 及 extrapolation 法によりて定めたる E_{a0} 及 E'_{a0} を基礎とするが故に若し本報告にして更に攻究すべき點ありとせば其等假設の正否にあり。その中 E'_{a0} は實驗を正確に行ふ事により即ち $a/2$ の點を求むる事に依りて正確に決定せらるべきが故に結局 E_{a0} を本報告の如く決定する事の正否を解決する事に依りて本問題は完結せらるべし。

特に附記して後報に資す。

エングル氏の炭酸加里合成法に関する調査

結晶學的試驗

技師高橋學而

内容目次

第六章	MgCO ₃ ・3H ₂ O の結晶學的試驗
第七章	5MgO・4CO ₂ ・7H ₂ O の Sphærolith に就て
第八章	K ₂ Mg(CO ₃) ₂ ・4H ₂ O の結晶學的試驗
第九章	KHMg(CO ₃) ₂ ・4H ₂ O の結晶學的試驗
第十章	偏光測角顯微鏡による結晶學的試驗
	成績綜覽

緒

第一章	器具、試料、測角及び干渉像觀測、屈折率測定、補正法、恒數の算出法、圖形
第二章	KHCO ₃ の結晶學的試驗
第三章	K ₂ CO ₃ ・2H ₂ O の結晶學的試驗
第四章	一種の炭酸カリウム の結晶學的試驗
第五章	MgCO ₃ ・5H ₂ O の結晶學的試驗

緒言

微量の、若くは不純の固形物を分析によりて鑑定するは必ずしも容易ならず。又同一種の物質が晶癖を異にする結晶となりて現はるる場合、又は異種の二物質が結晶形乃至外形に於て互に類似する時は、普通の顯微鏡試驗によりて之等を鑑別し得ざる場合甚多し。如是諸事情が輻湊したる場合にも“若し個々の結晶につきて顯微鏡下に結晶學的測定を施行し得ば、その結果のみによりて、分析術等を須たずして、屢確實不二の斷案を下すを得べし。”¹⁾ 加之驗體が比較的少數の既知物質中の何れなりやの疑問に當りては水平晶面の平面角測定し、屈折率測定、及びその干渉像の觀測等の一二の簡單なる操作により、解答を贏ち得るを普通とす。著者が企てたる“Engel 氏の炭酸加里製造法の相律的研究”中、固相として發現したる物質は、

- 1) K₂CO₃・6H₂O (-6° 以上にては直ちに水鹽となる)
- 2) K₂CO₃・2H₂O (溫氣中に於て速に潮解す)
- 3) KHCO₃ (室溫の空氣中にて頗安定)
- 4) 一種炭酸カリウム (甚安定)
- 5) MgCO₃・5H₂O (8° 以上にては漸次三水鹽に變ず)
- 6) MgCO₃・3H₂O (室溫にて頗安定)

- 7) 5MgO・4CO₂・7H₂O (甚安定)
- 8) K₂Mg(CO₃)₂・4H₂O (水洗によりて直に分
- 解す)
- 9) KHMg(CO₃)₂・4H₂O (水洗によりて直に分
- 解す、次第に CO₂ を放出す)
- 10) KCl
- 11) 水

1) Groth 所載の大意。weyl. org. arbeitsmethode. I.

にして、就中多數は安定關係の爲め之を純粹に採取する能はず、又その顯微的試験に當りては、既記諸事情の外に尙、同一物質が屢基種々の全形を呈したる事(Präensionsflächeの爲め又は双晶)、及び夾雜母液中に溶存せる物質が鏡下に於て結晶として析出したる事等の爲め、液底體の鑑別に多大の困難に遭遇したり。此に際して可及的疑義を残さざらんが爲め、著者は當該結晶の結晶學的試験と分析とを同時に施行したり。詳説すれば

I) 豫め個々の物質を單獨に製造し、之につきて顯微鏡下に結晶學的觀測を行ひ、その結果を文献と對比したり。

II) 平衡狀態研究の際に生じたる種々の固相を同様に觀測して、その結果をI)の結果と比較したり。

以下にはI)に關する實驗成績を記さんと欲す。

第一章 器具、操作乃至恒數算出法

〔器具〕

(1) 偏光測角顯微鏡、迴轉式鏡臺及び交叉動裝置(Kreuzschlitt) 付き。並に石膏板、雲母板、石英楔板。(2) 圖機。(3) 顯微鏡寫真器。(4) Abbe 式及び Pulfrich 式液體屈折計。——以上總てカルอพアイヌ社製。

〔試料調製及び分取〕

試料は一般に第一乃至第四編所載の方法に従ひて製造したれ共、往々又載物硝子上にその溶液を蒸發し、若くは適當なる化學反應を施行して、驗體の結晶を生せしめたることあり。又平衡狀態の研究に際して、二種以上の固相存せる場合には、該混合物をRaisser 氏選鑛壕に入れ、固相を侵蝕せざる輕重液を用ひて分別し、各部分につきて別に驗鏡(及び分析)を施行したる事あり。諸物質の比重は下表の如し。

物 質	比 重	報 告 者 ²⁾	物 質	比 重	報 告 者
$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.7009(10.5°)	著 者	$\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2.043	Gerlach
				1.879(22.5°)	著 者
				1.875	Beckurt
$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$				1.852	Penfield
				2.158	H. Schiff
				2.180	Buignet
KHCO_3				2.167	Schröder
				1.995(0°)	Quincke
				1.984(18°)	v. Kuenne

²⁾ Gmelin, Handbuch; Groth, Chem. Krist. 及び後文參照

又載物硝子上に取らたる結晶の群團を、個々の結晶に分離し、且その各を晶面の何れかの上に平坐せしめんが爲め、エーザル、若くは該結晶を生じたる反應母液、若くは爾餘の浸漬液 (Einbettungsflüssigkeiten) (屈折率測定の條参照) を加へて蓋搖し、エーザルの場合には之を蒸發し去りたるまゝ、又その他の場合には液上に被蓋硝子を置きて觀測したり。

〔測角及び干渉像の觀測〕

晶體の上下兩面が共に視軸に垂直なる場合、即

- 1) 此面はその全面積を通じて同一の干渉色を呈す(上下兩面が互に並行するの證)
- 2) 上面の個々の輪廓稜線はその全長を通じて同時に明視せらる(稜線が視軸と直交するの證) する場合を選び、主として如是面につきて觀測を行ひたり。而して平面角の測定に當りては、各種の視差及び誤差を可及的除外し得んが爲め、下記

の注意を拂ひたり。

- 3) 輪廓が鮮明なる直線形をなせる結晶を擇ぶ。
- 4) 約 400 倍以内の倍率に於て、稜線の長さが視野の徑の $\frac{1}{5}-\frac{1}{3}$ を占むる結晶を擇ぶ、(短に過れば測角不精確となり、長に過れば他の稜を視野内に現はさず。)
- 5) 結晶を空氣中及び浸漬液中に置きて測定す(屈折及び重屈折による誤差を補はんが爲め)。
- 6) 同一稜線を反覆測定し、毎回の讀取の差が $1.0-2.0^\circ$ 以内に止まる事を期す(最良の條件を具備したる場合にも 1.0° を精確に讀取る事は困難なり^{*)}。

- 7) 特に重要な平面角の測定は多數(10 若くは 20 個以上)の同種の面の同意義の角につき之を施行し、その平均値を採用す。

= α の位置の修正には $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ の極めて細く且つ極めて長き結晶を使用した。之によりてその誤差を 0.1° 以内ならしむるを得たり。

消光位は白色光につきて θ 及び $\theta_1 + 90^\circ$ を、及び紅石膏板を加へて θ' 及び $\theta'_1 + 90^\circ$ を測定し、 $\frac{1}{4}(\theta + \theta_1 + \theta' + \theta'_1)$ を以て近き値と見做したり、 (θ, θ_1) 等の個々の相違は概して 1.0° 以内なりき)。

干渉像の観測には對物鏡の鏡口率 (Numerische Apertur) 0.86, 0.75, 0.60 等のものと及びオクラルミクロメートル III を使用し、白色光下に行ひたり (鏡口率は著者自ら測定したる事あり)。

〔屈折率の測定〕

結晶の屈折率は浸漬法によりて、又浸漬液の屈折率は屈折計によりて測定したり、使用液の 30° に於ける屈折率の實測數値は次の如し。

水	1.3319	エチルアルコール	1.3463	KHCO ₃ 水溶液	1.350-1.360	アミルアルコール	1.3722	クロロホルム	1.4262	蓖麻子油	1.4741
ベンツォール	1.4926	丁香油	1.5272	肉桂油	1.5343	チャムアルフェン	1.5880	アロマトンタリ	1.6463	自製 ボーフマレン	1.7240

備考 酸性反應を帯びたる植物油類は次第に炭酸鹽を浸蝕して、浸漬法の實施を困難、若くは不可能ならしめたり。特に肉桂油使用の際には液晶(肉桂酸誘導體のカリウム鹽か?)を生じたる事あり。

〔觀測値の補正〕

多角形晶面の個々の外角の總和が四直角と些少の相違を示したる事あり、此の如き場合には此差額を各角の觀測個數に逆比例する様に配分したり。

〔結晶恒數の計算につきて〕

結晶幾何學恒數の算出には、觀測せられたる諸面の中、
1) 視軸に直角に最屢發現し、2) その測角最精確に行はれ、且 3) 相互的位置の關係(即該面の軸比)を正當に判定せしめたる (實際上には此所に常に多少の臆測的因子あるを免れず)。

結晶面の所要組合せを採り、之に關する實測値を基礎として、軸率及び軸角を算出し、若し 1) 乃至 3) の見地に於て價値を等しくする面の多數を測り得る時は、中につきて種々の組合せを選取し、各組合せより算出したる恒數を相互に比較して、その一致を期し、且つその平均値を採用したり。併も既記の測角の精密度に顧みて、恒數の値を小數點以下三位迄に止めたり。而して如是恒數より更に爾餘の諸面に關する平面角を算出し、之を直接實驗の結果と對比して、以て該恒數の正確度、並に最初の前提たり基礎面の軸比の當否の批判の料たらしめたり。

結晶光學恒數中、屈折率 β 、及び見掛けの光軸角 E は主として直接に測定し、爾餘は専ら個々の面の消光位、同屈折率、並に種々の結晶幾何學的數値より算出したる。而し

て之等に関連する諸般の計算値と當該實測數として對照したるは又前記の場合と異ならず。

〔圖形につきて〕

まづ顯微鏡下に現はれたる原形をそのまゝ、手若くは圖機を以て模寫せる結晶圖及び干涉圖を書き、次に之等に関する所見を綜合して、理想的の結晶形を考へ、結晶圖法によりて之を投射したり。實寫圖に於ては幅狭き傾斜面を稜線と見誤まり、又は短かき稜線の方向を誤記したる事あるもの如し。

圖上の十字形矢線は消光方位を示す。

第二章 KHCO_3 の結晶學的試驗

KHCO_3 溶液一滴を載物硝子上に自然蒸發に附し、その結晶種子を生じたる頃、自全線を以て一二回液中を攪拌して、種々の晶面上に坐したる結晶を發現せしむ。如是標本の多數につきて下記の觀測を行ひたり。

〔甲〕一結晶の種々の面が略同様に發育したるもの(第一圖)。

全形、個々の面の形、並に水平晶面の形及びその消光位より考へて、本品は一斜系に屬するものの如く、又個々の晶面は後文所説に顧みれば圖中に記入したる名稱に適するものなるが如し。又 a を水平の位置に發現したる場合の r -及び m -面の水面角の見掛けの大きさは

實測	後文の恆數より計算
$ra \wedge mr$ の見掛けの大きさ	$64^\circ.00'$
$ma \wedge mr$ の見掛けの大きさ	$64^\circ.34'$
	$26^\circ.00'$
	$25^\circ.26'$

〔乙〕特に一面の方面に發育したる結晶。——如是面は通常視軸に直角に發現したり以下の記載は如是水平面に關するものなり。

(A) 直交する二方向に對して對稱形を呈し、直消光の位を有したる面(第二圖)。

之を更に下記 I, II, III, IV の四種に分類するを得たり、第一表は之に關する觀測の結果なり。

第一表 b 軸帶の諸面(第二圖)

面の名稱	a	r	c	6
I	I	II	III	IV

面 の 全 形	平面角 $\left\{ \begin{array}{l} A=B=C=D \\ E=F= \end{array} \right.$	消 光 位	風 折 率 $\left\{ \begin{array}{l} ABに並行の方向 \\ ABに直交の方向 \end{array} \right.$	軸 像 二軸性軸頂一個出現 現心は視野内にて偏心 十字離合すその中 の位置	軸 頂 距離 視野中心よりR/sの 距離	光 軸 面 AB後に直交	測定したる面数
矩 形	90°0'	—	1.484	1.410	視野中心よりR/sの 距離	光軸鈍角に向ふ	8
菱六邊形	73°7'	33°45'	1.484	>1.734	視野外に脱去 的の位置	光軸鈍角に向ふ	15
矩 形	90°0'	—	1.484	>1.646	視野中心より約3/4 R の距離	光軸鈍角に向ふ	5
菱六邊形	73°8'	33°45'	1.484	1.346<n<1.426	Iと類似	光軸鈍角に向ふ	10

備考 1) 各面の名稱につきては後述、2) 測角につきては附表参照、3) ABに直行する方向の風折率とはにABに逆行に振動する光波の風折率の幾、4) 軸像は第二圖参照、5) 軸頂の出現位置及び之より求めたる各面と光軸との交角につきては附表及び後文参照、Rは視野の半徑、6) 石膏板による鑑定は本品の光學性が真なる事(後述)を參照したる結果なり、7) 風折率 1.735, 1.646, 1.426, 1.346は失れられ自製×チレソプロミP、自製プローマナクリソ、クロロフォルム、エチルアルコールの失れ、8) 測定したる面数に角数につきては附表参照。

如上の所見により下の如き推定を下すを得べし。

- 1) 本結晶は斜方若くは一斜系に屬す、恐らくは後者ならん。
- 2) 若し一斜系に屬すとせばI乃至IVはb軸帶の諸面{h01}にして、b軸はAB稜と並行すべし。

$$3) \beta = 1.484, \alpha < 1.426, \gamma > 1.735.$$

- 4) 光軸面はb軸と直交す。

- 5) 軸像より考ふるも面IIは恐らくは光軸銳角に對向するものならん、而らば此角は $2\alpha \frac{\beta}{\arcsin 0.86} = 70^\circ 50'$ より頗る大ならざるべからず(0.86は使用したる對物鏡の鏡口率)。

- 6) 收斂光下に於ける干涉圈の對稱の中心を視野内に認めしめたる面II及び面III

にして、しかも中心の位置より考ふれば面IIは光軸中線の一に對して最直角に近き角を夾む、即そのb軸に直交する偏光波の風折率はI乃至IVの同様風折率中最大なるか若くは最小ならざる可らず。實驗上後段は否定せられたり、即最大ならざる可らず。従つて本品の光學性は恐らくは負なるべし。

7) 光軸の何れか一と各面との交角につきては後文及び附表参照。

8) I 乃至 IV と同一光軸中線との夾角は屈折率より考へて II, III, I, IV の順序に

次第に小なり。

別に爾餘の性質に於て I と全く合一し、唯その外形のみを異にしたる I' (第二圖) の如き水平晶面を認めたり、その平面角は次の如し(附表)。

$$A=B=C=D=33^{\circ}.07', \quad E=H=F=G=56^{\circ}.58'.$$

今 I' (及び I) を a (100) と選定し又 $n = 2$ とすれば

$$b:c = 1:1.3046.$$

又別に諸性質に於て IV と合し、矩形を呈したる面 IV' を認めたり。
(B) 輪廓が一も線對稱を所有せず、消光位が斜なりし面(第三圖)。

甚難多の外形(平行八邊形の外形之より誘導せらるべき平行六邊形、不整五邊形、並行四邊形、梯形等)を呈したる此種の面は、之を四種の同類面に分ち得べきものの如し。之に關する觀測の結果を第二表に掲載す。

b 面は m 面に比し水平の位置に出現したる回数甚少なりき。又此兩面の識別、殊に軸像を現はさざる b 面の鑑定は甚容易ならざりき。b と m との平面角及び消光位の相違は不可避實驗誤差の範圍内に屬す、又是等の面の共收斂光下の所見は結晶の厚さ稍大なる時は著しく不明瞭となる。故に同時に屈折率測定を行ひて明かに $n < 1.346$ の値を得たる面のみを以て b 面なりと斷定したり。

第二表 斜消光位の諸面(第三圖)

	V	VI	VII	IV
面 の 名 稱	b	b'	m	m'
面 の 全 形	平行八邊形	左の鏡像形	平行八邊形	左の鏡像形
平面角	$A = E = 52^{\circ}.49'$	同 左	$53^{\circ}.59'$	同 左
	$B = F = 53^{\circ}.20'$	同 左	$54^{\circ}.38'$	同 左
	$C = G = 28^{\circ}.06'$	同 左	$22^{\circ}.16'$	同 左
	$D = H = 50^{\circ}.44'$	同 左	$49^{\circ}.07'$	同 左
第二消光位 $\wedge$ BC 稜	$+7^{\circ}.20'$	$-6^{\circ}.26'$	$+5^{\circ}.18'$	$-5^{\circ}.17'$
第一消光位 の 方向	<1.346	同 左	1.360	同 左
屈折率	>1.735	同 左	>1.735	同 左

軸

像

認むるを得ず

同左

太き黒線、AO線に殆ど直交す、自己に殆ど平行に移動す

同左

干渉

不鮮明、上下左右に對稱

同左

殆ど平行なる色帯、AB線に殆ど平行す

同左

測定したる面数

3

3

20

20

B (及び A) に関する所見よりの推想を招來す。

1) 本結晶は一斜晶なり。

2) V 乃至 VIII は b 軸帶の面に非ず、V 及び VII を {hk} とすれば、VI 及び VIII は {hk} なり。恐らくは $V = b(010)$ 、 $VI = b'(010)$ ならん。

3) V 乃至 VIII の輪廓諸稜と該面の消光位との夾角、茲に I 乃至 IV の屈折率より、諸稜の下記の如き意義を知る。此見解は I 乃至 IV の石膏板に関する所見及びその他とより協調す。

斜消光位面の稜	AB	BC	CD	DE
$\left\{ \begin{array}{l} V \\ VI \\ VII \\ VIII \end{array} \right\}$ 第一消光位との夾角	$-29^{\circ}.47'$	$-83^{\circ}.07'$	$+73^{\circ}.47'$	$+23^{\circ}.03'$
	$-30^{\circ}.05'$	$-84^{\circ}.43'$	$+73^{\circ}.01'$	$+23^{\circ}.54'$

意義 AB は m と am-帶中の一面との交切稜、BC は m と mm-帶中の一面との交切稜、CD は m と cm 帶中の一面との交切稜、DE は m と cm 帶中の一面との交切稜

4) $V = b(010)$ と推定し、且つ $II = r(101)$ 及び $III = c(001)$ と選定すれば、

$$\beta = \pi - 53^{\circ}.20' - 23^{\circ}.06' = 103^{\circ}.34',$$

$$a : c = 2.044 : 1.$$

となり、且つ (i) より

$$a : b = 2.668 : 1.$$

5) $\sigma = (201)$ と選定すれば同上にして

$$a : c = 2.058 : 1 \quad \therefore a : b = 2.685 : 1.$$

6) 實測回数最も多く、毎回の數値相互により一致したる m 面上の實測數と、及び同様なる r 面の夫れを取り、且つ m 面の BC 稜 = r 面の FA 稜 = mr と選定すれば、

$$\hat{a}c = \hat{\beta} = 103^{\circ}.59',$$

$$a : b : 2.703 : 1 \quad \text{及び} \quad b : c = 1 : 1.338.$$

7) σ 面の DF 稜 = σm と選定すれば m 及び σ に関する實測數より。

$$\hat{a}c = \hat{\beta} = 103^{\circ}.59',$$

$$a : b : c = 2.679 : 1 : 1.336.$$

8) 以上に得たる結晶數字恒數を列舉すれば、

β	—	1:1.305	—	a : b
103° 34'	—	—	2.668 : 1	a 面上の實測より
—	—	—	2.685 : 1	b 面上の實測より
103° 59'	1:1.338	2.703 : 1	均	m- 及び r 面より
103° 59'	1:1.336	2.679 : 1		m'- 及び σ 面より
103° 51'	1:1.328	2.684 : 1	均	平均

9) 最後に得たる平均恒數より一二の平面角を算出し之を實驗數と對比すれば次の

如し(但し $k=(0.12)$).

a 面上	r 面上	c 面上	σ 面上	b 面上	m 面上
ak ca	ar mr	cm cr	cs ms	a r	am
計算値	33°35'	72°59'	69°34'	73°05'	52°55'
實驗値	33°07'	73°07'	—	73°08'	53°20'
誤差	+28'	-8'	—	-3'	-25'
				+8'	50°44'
				51°37'	52°14'
				52°49'	54°47'
				54°38'	54°38'
				+10'	22°15'
				22°16'	48°50'
				49°07'	54°08'
				53°59'	53°59'
				+9'	—

すれば、

$$\hat{a}m = 69^{\circ}01', \hat{r}m = 77^{\circ}33', \hat{c}m = 85^{\circ}06', \hat{\sigma}m = 77^{\circ}17', \hat{m}m = 41^{\circ}58'$$

10) 二個の光軸の眞の方向は其一光軸と b 軸帶の諸面との交角(下表及び附表參

照) より次の考察により決定するを得べし。

σ 面及び c 面上に軸頂を現はしたる光軸は此二面の各と夫れ夫れ約 63° 若くは 64°

の角を夾む、又 b 面上の消光位は光軸中線と合一す、併も此消光位と b 面の臨廓の計

算値との夾角を、第二消光位 r 面 = -6°53' を基礎として算出し、之を實驗體と併記

すれば次の如し。

a 面	r 面	c 面	σ 面
第一消光位との交角 (實驗値)	-29°47'	+73°47'	+23°03'
同上 (計算値)	-30°12'	+73°79'	+22°02'
第二消光位との交角 (實驗値)	-60°13'	+16°13'	+67°07'
同上 (計算値)	-59°48'	+16°21'	+67°58'
何れか一の光軸との交角 (實驗値)	70°03'	63°42'	62°58'
	< 60°00'		

即 b 面内にありて c 面と 64° の角をなす二個の方向の内その一は第一消光位と約

10° の角を挟み、他は OP. (第四圖) の方向を占む、前の方向を以て眞に一光軸の方向

なりとせば、光軸角 $2V = 20^\circ$ となり、第一消光位は光軸鋭角の平分線となる。此場

合に於ては $\beta = 1.484$ 及び對物鏡の鏡口率 0.86 を參照すれば、c 面若くは r 面を視

軸に直交せしめたる時、何れも二個の光軸頂を發現せざるべからず。此結論は實際の

所見と一致せず、即 c 面上に軸頂を現はしたる光軸は OP の方向を有せざるべからず。

σ 面上に頂を現はしたる光軸が、第二消光位と約 4° の角を挟む方向に在らずして、

同じく OP の方向を占むべき事は同様にして察知するに難からず。

即 c 面上に現はれたる光軸頂と σ 面上の夫れとは同一光軸(第四圖の右光軸)に屬す

るものにして、此軸と b 面の第一消光位との夾角 V (即光軸角の二分の一)は

$$V = \pi - 73^\circ 47' (\text{c 面第一消光位}) - 63^\circ 42' (\text{c 面右光軸}) = 42^\circ 31'$$

となる。従つて又 a 面と約 70° の角を挟む光軸は左光軸ならざる可らず。

11) a 面左光軸 = $70^\circ 03'$ 及び c 面右光軸 = $63^\circ 42'$ より計算すれば、

$$2V = 82^\circ 51' \text{ 及び r 面 b 面の第二消光位} = 8^\circ 31'$$

(ii)

となり、又 a 面左光軸及び σ 面右光軸 = $62^\circ 58'$ より計算すれば

$$2V = 80^\circ 55' \text{ 及び r 面 b 面の第二消光位} = 7^\circ 15'$$

(iii)

以上の何れの場合にも、b 面の第一消光位、即屈折率小なる方向の消光位は光軸鋭角

の平分線と合す。即本結晶の光學性は負なり。

(ii) 及び (iii) の平均値を取れば

$$2V = 81^\circ 53'$$

(iv)

12) m 及び m' 面上の消光位の實測値の平均、即第二消光位 $\wedge_{mr} = 5^\circ 17'$ と、

$$2V = 81^\circ 53' \text{ より計算すれば}$$

$$\text{b 面の第二消光位} \wedge_{br} = 6^\circ 55'$$

(v)

而して此角の實測値は $6^\circ 53'$ なるを以て、兩者は極めてより合一す。故に著者は

(iv) 及び (v) を以て最も真に近き値と見做さんと欲す。此兩質を基礎とすれば下表

の如き諸種の計算値を生ず。

計算値	右光軸 c 面	右光軸 σ 面	左光軸 r 面	左光軸 a 面	第二中線 r 面
實測値	$63^\circ 42'$	$62^\circ 58'$	$< 60^\circ 00'$	$70^\circ 03'$	$6^\circ 53'$
備考	顯微鏡及び白色光による光軸角の測定は充分精密度を期し難し。				

13) $\beta=1.484$, m面上の屈折率 $=1.360$ 及び(iv)並に(v)より Indicatrix を求むれば,

$$\gamma = 1.729, \text{ 及び } \alpha = 1.356$$

となり, 又 β, γ , 及び a 面上の屈折率 $=1.410$ より求むれば,

$$\gamma = 1.829, \text{ 及び } \alpha = 1.323$$

となり,

$$\text{平均値 } \gamma = 1.779, \text{ 及び } \alpha = 1.340$$

(vi)

なる結果を生ず.

14) $\beta=1.484$ 及び (vi) の γ 及び α より計算したる屈折率及び光軸角は下表の

如し.

	a 面	r 面	c 面	o 面	b 面	m 面
	計算 1.419	1.769	1.727	1.987	1.340, 1.777	1.355, 1.740
風折率	實測 1.410	>1.735	>1.649	1.426>n>1.346	<1.346, >1.735	1.360, >1.735

以上の結果を文獻所載⁹⁾と比較すれば次の如し.

系	統	軸	角	軸	率	發現したる面
Brooke	一	斜	$\beta=108^{\circ}25'$	2.6770:1:1.3115	a(100), c(001), r(101), m(110), o(201)	
著者	同上		$\beta=108^{\circ}51'$	2.684:1:1.328	a, c, r, m, o, b(010), k(012) 等	

	a:c	r:c	o:a	m:m	m:r	m:c	m:o
	Brooke ^c 實測 76°35'	23°10'	52°15'	42°0'	—	—	—
著者	計算 76°26'	—	52°27'	—	77°40'	69°36'	77°28'
	實測 76°09'	23°06'	52°49'	—	77°33'	85°06'	77°17'

備考 文獻記載の m:c の値には何等かの誤記あるに非るか.

	光軸面	c軸第一中線	α	β	γ	光軸角	正員
Brooke	b 面	(鈍角 β 内にて) 30°00'	—	1.482	—	81°30'	—
著者	同上	(鈍角 β 内にて) 29°47'	1.340	1.484	1.779	81°53'	—

第五圖は本品の結晶學的圖形なり.

附記 本結晶に於ては, 1) 測角によりて r, c, o , 幾六邊形面を相互に, 又 b 及び m 面を相互に識別する事, 2) 軸像によりて a 及び o を相互に識別する事, 3) 消光位によりて m と b とを識別する事, 何れも殆ど不可能なり. 又 4) 屈折率の測定に當りても屈折率 1.7 以上若くは 1.3 以下なる浸漬液の得易からざるが爲め, 此法によりて, c と r とを相互に若くは b と m とを相互に識別する事極めて容易ならざりき.

⁹⁾ Groth: Chem. Kryst. II, 191 (1910).

∴ $2A + E = 179^{\circ}.84'$ 之と $2A + E$ の理論數 $= 180^{\circ}$ の差 $26'$ を測角個數に逆比例して配分すれば最後の補正值として $A = B = C = D = 73^{\circ}.07'$ 及 $C'E = E = 33^{\circ}.45'$ となる。

[illegible]

$K = B + C, K' = B' + C'$ なるべき事に因り、 K, K' と B, B' とより C, C' を求めれば

角数 2ヶ 平均の大き $C = 22.25^\circ$ 合計角度 = 44.50° (i)

$L = C + D, L' = C' + D'$ なるべき事により、 L 等の半數と D とより C を求めれば

角数 6個 平均の大き $C = 22.37^\circ$ 合計角度 = 134.22° (ii)

L 等の残りの半數と C の統計體とより D を求めれば

角数 6個 平均の大き $D = 49.40^\circ$ 合計角度 = 296.40° (iii)

此 (i) (ii) (iii) の數値を最後の表に加算すれば

$A = A' = \text{等々}$	$B = B' = \text{等々}$	$C = C' = \text{等々}$	$D = D' = \text{等々}$	消光位 Δmr 秒
----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	--------------------------

角 度 合 計	1403.3	2189.0	378.22	981.70	216.9°
角 数	26	40	17	20	41
平 均	53.96°	54.60°	22.24°	49.09°	± 5.29°

$A + B + C + D = 180^\circ$ なるべき事より補正すれば

補 正 値	53°59'	54°38'	22°16'	49°07'	± 5°17'
-------	--------	--------	--------	--------	---------

b 軸帶の諸面と光軸との交角(對物鏡の鏡口率 = 0.86)

	面 I = a 面	面 IV = c 面	面 III = c 面
--	-----------	------------	-------------

視野の一端と 軸頂との距離	中心と軸頂 との距離	視野の一端と 軸頂との距離	中心と軸頂 との距離	視野の一端と 軸頂との距離	中心と軸頂 との距離	視野の一端と 軸頂との距離	中心と軸頂 との距離
0.83	0.85	0.43	1.23	0.46	1.20	0.40	1.25
0.78	0.82	0.40	1.35	0.40	1.25	0.30	1.35
0.79	0.90	0.20	1.44	0.30	1.35	0.40	1.26
0.75	0.85	0.40	1.26	0.40	1.26	0.35	1.31
0.77	0.81	0.38	1.27	0.35	1.25	0.35	1.25
0.80	0.85	0.40	1.27	0.35	1.25	0.35	1.25
0.75	0.78	0.43	1.25	0.35	1.25	0.35	1.25
0.80	0.85	0.43	1.25	0.35	1.25	0.35	1.25
6.22	6.79	2.64	9.07	1.93	6.35	1.93	6.35
合計							

數字は總てオハラニミクロメートルの讀みなり。

表記と $\beta = 1.484$ とより計算すれば

面 I と光軸との交角 = $70^\circ 03'$ 面 IV と光軸との交角 = $62^\circ 58'$ 面 III と光軸との交角 = $63^\circ 42'$

第三章 $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ (若くは $K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$) の結晶學的試驗

炭酸カリウムの水溶液を蒸發して、鹽膜を生ずるに到りて冷放し、少時室溫に保持したる後、母液並に析出せる結晶を載物硝子に點滴し、被蓋硝子を以て被ひて測定す。

9) 結晶水含量につきては第一編緒言參照。

$K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ は空氣中に在りては速に潮解す。

最も屢鏡下に現はれたる面は之を直消光位面と斜消光位面とに大別するを得たり。

I) 斜消光位面

1) b 面(第六圖(1))——臨廓 $c(001)$, $o(111)$, $\omega(11\bar{1})$, $r(101)$, $q(011)$, $q(01\bar{1})$.

面の全形は並行六邊形を呈し、且つその表面に AB 稜に並行する多數の線條を認めしむ。消光位は $\widehat{AB} \widehat{FA}$ 角内にありて AB と $9^\circ 33'$ の角を挟む、軸像は視野の直交二直徑に對稱(光軸の分數著しからず)にして、黒十字を離合し、遂に全く之を視野外に没し去る。二個の光軸頂は夫れ夫れ上記の消光位に直交する直徑の左右の延長上の各一點に向ふ如し(鏡口率 0.86)。

測角 $\hat{A} = \hat{D} = \hat{BC} : \hat{br} = 37^\circ 37'$ (各 10 個平均), $\hat{B} = \hat{E} = \hat{bc} : \hat{b\delta} = 58^\circ 26'$ (各 10 個平均)。

$$\hat{C} = \hat{F} = \hat{br} : \hat{b\delta} = 88.056^\circ (\text{各 } 10 \text{ 個平均}),$$

即本面は一斜晶の $b(010)$ 面にして、b 軸は光軸第二中線と合するものの如し。

今もし AB 稜を bc 帶の軸、BC を $b\delta$ 帶の軸、CD を br 帶の軸と規定すれば、

$$\beta = 108.62^\circ \quad \text{及び} \quad a : c = 1.1053 : 1 \quad (i)$$

となり、b 面の臨廓を構成する諸面は上文(及び附圖)記入の意義の面となる、又光軸

面は鈍角 β 内にありて

$$\text{光軸面 } \hat{C} \text{ 軸} = 9^\circ 19'$$

2) $b'(010)$ (第六圖(2))

b に對して全く鏡像的性質を現はしたり。

II 直消光位面 C 面(第六圖(3), (4), (5))

臨廓 n (210). 又は $b, m(110)$ 及び n. 又は b, m, q, q', o, ω .

面の全形は菱形、菱六邊形若くは菱八邊形を呈したり。消光位は菱形の對角線と合一す。兩軸頂は菱形の長對角線の微に上方に、且つ左右對稱(圖の如き位置にて)に出現し、鏡口率 0.86, 對物鏡にて兩頂の距離視野の半徑と略同一なりき。此數字と

(ii) とより見掛けの光軸角を求むれば

$$2E = 2 \times 26^\circ 21' = 52^\circ 42',$$

又上記の所見と I) の光學的現象とより、本面を $c(001)$ と定め得る事、稜 CD 及 HI が bc-稜たる事、及び本品が一斜系に屬する事を知る。

測角: $\hat{A} = \hat{E} = 54^\circ 51'$ (各 12 個平均) $\hat{C} = \hat{D} = \hat{I} = \hat{H} = 44^\circ 48'$ (各 4 個平均)

若し AB 稜を mc -稜なりとすれば

$$\lg \frac{54.51'}{2} 0.5191 : 1 = a : 2b \therefore a : b = 1.0382 : 1$$

又 BC 稜を mc 稜と考ふれば

$$\cot 44.48' = 1.0070 : 1 = a : b.$$

此平均値として $[(1.0382 \times 12) + (1.0070 \times 4)] \div 16 = 1.0305$. $\therefore a : b = 1.031 : 1$.
(12 及び 4 は夫れ夫れの角の觀測數). 之と (i) とより.

$$a : b : c = 1.031 : 1 : 0.932$$

第六圖 3 の干渉像に石膏板を加へて驗したるに本品は負の重屈折を示したり.
以上の結果を文獻の記載⁹⁾と比較すれば

系統	軸率	β	光軸面	光軸角	第二中綫	重屈折
Rammelsberg	一斜	0.9931:1:0.8540	111°24'	108°52'	b 軸を含む c 軸と 9°19' の角を夾む	—
著者	同上	1.031:1:0.932	108°52'	2E=52°42'	b 軸	—
備考	Rammelsberg に従へば、此結晶は潮解性にして、精密なる測定を行ひ得ざりといふ。著者の方法にては、此性質の爲めに煩はざる事極めて小なりき。					

第七圖は $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ の結晶圖なり。

面 b		面 c	
$A=D=A'=D'$	$A=A'=37.5^\circ$	$A=D=A'=D'$	$A=A'=37.5^\circ$
$B=E=B'=E'$	$B=B'=58.5^\circ$	$B=E=B'=E'$	$B=B'=58.5^\circ$
$C=F=C'=F'$	$C=C'=83.0^\circ$	$C=F=C'=F'$	$C=C'=83.0^\circ$
$G'=F'=G=F$	$G=C'=83.0^\circ$	$G'=F'=G=F$	$G=C'=83.0^\circ$
$H'=G'=H=G$	$H=84.0^\circ$	$H'=G'=H=G$	$H=84.0^\circ$
$I'=H'=I=H$	$I=85.0^\circ$	$I'=H'=I=H$	$I=85.0^\circ$
$J'=I'=J=I$	$J=85.0^\circ$	$J'=I'=J=I$	$J=85.0^\circ$
$K'=J'=K=J$	$K=85.0^\circ$	$K'=J'=K=J$	$K=85.0^\circ$
$L'=K'=L=K$	$L=85.0^\circ$	$L'=K'=L=K$	$L=85.0^\circ$
$M'=L'=M=L$	$M=85.0^\circ$	$M'=L'=M=L$	$M=85.0^\circ$
$N'=M'=N=M$	$N=85.0^\circ$	$N'=M'=N=M$	$N=85.0^\circ$
$O'=N'=O=N$	$O=85.0^\circ$	$O'=N'=O=N$	$O=85.0^\circ$
$P'=O'=P=O$	$P=85.0^\circ$	$P'=O'=P=O$	$P=85.0^\circ$
$Q'=P'=Q=P$	$Q=85.0^\circ$	$Q'=P'=Q=P$	$Q=85.0^\circ$
$R'=Q'=R=Q$	$R=85.0^\circ$	$R'=Q'=R=Q$	$R=85.0^\circ$
$S'=R'=S=R$	$S=85.0^\circ$	$S'=R'=S=R$	$S=85.0^\circ$
$T'=S'=T=S$	$T=85.0^\circ$	$T'=S'=T=S$	$T=85.0^\circ$
$U'=T'=U=T$	$U=85.0^\circ$	$U'=T'=U=T$	$U=85.0^\circ$
$V'=U'=V=U$	$V=85.0^\circ$	$V'=U'=V=U$	$V=85.0^\circ$
$W'=V'=W=V$	$W=85.0^\circ$	$W'=V'=W=V$	$W=85.0^\circ$
$X'=W'=X=W$	$X=85.0^\circ$	$X'=W'=X=W$	$X=85.0^\circ$
$Y'=X'=Y=X$	$Y=85.0^\circ$	$Y'=X'=Y=X$	$Y=85.0^\circ$
$Z'=Y'=Z=Y$	$Z=85.0^\circ$	$Z'=Y'=Z=Y$	$Z=85.0^\circ$
$A=D=A'=D'$	$A=A'=37.5^\circ$	$A=D=A'=D'$	$A=A'=37.5^\circ$
$B=E=B'=E'$	$B=B'=58.5^\circ$	$B=E=B'=E'$	$B=B'=58.5^\circ$
$C=F=C'=F'$	$C=C'=83.0^\circ$	$C=F=C'=F'$	$C=C'=83.0^\circ$
$G'=F'=G=F$	$G=C'=83.0^\circ$	$G'=F'=G=F$	$G=C'=83.0^\circ$
$H'=G'=H=G$	$H=84.0^\circ$	$H'=G'=H=G$	$H=84.0^\circ$
$I'=H'=I=H$	$I=85.0^\circ$	$I'=H'=I=H$	$I=85.0^\circ$
$J'=I'=J=I$	$J=85.0^\circ$	$J'=I'=J=I$	$J=85.0^\circ$
$K'=J'=K=J$	$K=85.0^\circ$	$K'=J'=K=J$	$K=85.0^\circ$
$L'=K'=L=K$	$L=85.0^\circ$	$L'=K'=L=K$	$L=85.0^\circ$
$M'=L'=M=L$	$M=85.0^\circ$	$M'=L'=M=L$	$M=85.0^\circ$
$N'=M'=N=M$	$N=85.0^\circ$	$N'=M'=N=M$	$N=85.0^\circ$
$O'=N'=O=N$	$O=85.0^\circ$	$O'=N'=O=N$	$O=85.0^\circ$
$P'=O'=P=O$	$P=85.0^\circ$	$P'=O'=P=O$	$P=85.0^\circ$
$Q'=P'=Q=P$	$Q=85.0^\circ$	$Q'=P'=Q=P$	$Q=85.0^\circ$
$R'=Q'=R=Q$	$R=85.0^\circ$	$R'=Q'=R=Q$	$R=85.0^\circ$
$S'=R'=S=R$	$S=85.0^\circ$	$S'=R'=S=R$	$S=85.0^\circ$
$T'=S'=T=S$	$T=85.0^\circ$	$T'=S'=T=S$	$T=85.0^\circ$
$U'=T'=U=T$	$U=85.0^\circ$	$U'=T'=U=T$	$U=85.0^\circ$
$V'=U'=V=U$	$V=85.0^\circ$	$V'=U'=V=U$	$V=85.0^\circ$
$W'=V'=W=V$	$W=85.0^\circ$	$W'=V'=W=V$	$W=85.0^\circ$
$X'=W'=X=W$	$X=85.0^\circ$	$X'=W'=X=W$	$X=85.0^\circ$
$Y'=X'=Y=X$	$Y=85.0^\circ$	$Y'=X'=Y=X$	$Y=85.0^\circ$
$Z'=Y'=Z=Y$	$Z=85.0^\circ$	$Z'=Y'=Z=Y$	$Z=85.0^\circ$
$A=D=A'=D'$	$A=A'=37.5^\circ$	$A=D=A'=D'$	$A=A'=37.5^\circ$
$B=E=B'=E'$	$B=B'=58.5^\circ$	$B=E=B'=E'$	$B=B'=58.5^\circ$
$C=F=C'=F'$	$C=C'=83.0^\circ$	$C=F=C'=F'$	$C=C'=83.0^\circ$
$G'=F'=G=F$	$G=C'=83.0^\circ$	$G'=F'=G=F$	$G=C'=83.0^\circ$
$H'=G'=H=G$	$H=84.0^\circ$	$H'=G'=H=G$	$H=84.0^\circ$
$I'=H'=I=H$	$I=85.0^\circ$	$I'=H'=I=H$	$I=85.0^\circ$
$J'=I'=J=I$	$J=85.0^\circ$	$J'=I'=J=I$	$J=85.0^\circ$
$K'=J'=K=J$	$K=85.0^\circ$	$K'=J'=K=J$	$K=85.0^\circ$
$L'=K'=L=K$	$L=85.0^\circ$	$L'=K'=L=K$	$L=85.0^\circ$
$M'=L'=M=L$	$M=85.0^\circ$	$M'=L'=M=L$	$M=85.0^\circ$
$N'=M'=N=M$	$N=85.0^\circ$	$N'=M'=N=M$	$N=85.0^\circ$
$O'=N'=O=N$	$O=85.0^\circ$	$O'=N'=O=N$	$O=85.0^\circ$
$P'=O'=P=O$	$P=85.0^\circ$	$P'=O'=P=O$	$P=85.0^\circ$
$Q'=P'=Q=P$	$Q=85.0^\circ$	$Q'=P'=Q=P$	$Q=85.0^\circ$
$R'=Q'=R=Q$	$R=85.0^\circ$	$R'=Q'=R=Q$	$R=85.0^\circ$
$S'=R'=S=R$	$S=85.0^\circ$	$S'=R'=S=R$	$S=85.0^\circ$
$T'=S'=T=S$	$T=85.0^\circ$	$T'=S'=T=S$	$T=85.0^\circ$
$U'=T'=U=T$	$U=85.0^\circ$	$U'=T'=U=T$	$U=85.0^\circ$
$V'=U'=V=U$	$V=85.0^\circ$	$V'=U'=V=U$	$V=85.0^\circ$
$W'=V'=W=V$	$W=85.0^\circ$	$W'=V'=W=V$	$W=85.0^\circ$
$X'=W'=X=W$	$X=85.0^\circ$	$X'=W'=X=W$	$X=85.0^\circ$
$Y'=X'=Y=X$	$Y=85.0^\circ$	$Y'=X'=Y=X$	$Y=85.0^\circ$
$Z'=Y'=Z=Y$	$Z=85.0^\circ$	$Z'=Y'=Z=Y$	$Z=85.0^\circ$
$A=D=A'=D'$	$A=A'=37.5^\circ$	$A=D=A'=D'$	$A=A'=37.5^\circ$
$B=E=B'=E'$	$B=B'=58.5^\circ$	$B=E=B'=E'$	$B=B'=58.5^\circ$
$C=F=C'=F'$	$C=C'=83.0^\circ$	$C=F=C'=F'$	$C=C'=83.0^\circ$
$G'=F'=G=F$	$G=C'=83.0^\circ$	$G'=F'=G=F$	$G=C'=83.0^\circ$
$H'=G'=H=G$	$H=84.0^\circ$	$H'=G'=H=G$	$H=84.0^\circ$
$I'=H'=I=H$	$I=85.0^\circ$	$I'=H'=I=H$	$I=85.0^\circ$
$J'=I'=J=I$	$J=85.0^\circ$	$J'=I'=J=I$	$J=85.0^\circ$
$K'=J'=K=J$	$K=85.0^\circ$	$K'=J'=K=J$	$K=85.0^\circ$
$L'=K'=L=K$	$L=85.0^\circ$	$L'=K'=L=K$	$L=85.0^\circ$
$M'=L'=M=L$	$M=85.0^\circ$	$M'=L'=M=L$	$M=85.0^\circ$
$N'=M'=N=M$	$N=85.0^\circ$	$N'=M'=N=M$	$N=85.0^\circ$
$O'=N'=O=N$	$O=85.0^\circ$	$O'=N'=O=N$	$O=85.0^\circ$
$P'=O'=P=O$	$P=85.0^\circ$	$P'=O'=P=O$	$P=85.0^\circ$
$Q'=P'=Q=P$	$Q=85.0^\circ$	$Q'=P'=Q=P$	$Q=85.0^\circ$
$R'=Q'=R=Q$	$R=85.0^\circ$	$R'=Q'=R=Q$	$R=85.0^\circ$
$S'=R'=S=R$	$S=85.0^\circ$	$S'=R'=S=R$	$S=85.0^\circ$
$T'=S'=T=S$	$T=85.0^\circ$	$T'=S'=T=S$	$T=85.0^\circ$
$U'=T'=U=T$	$U=85.0^\circ$	$U'=T'=U=T$	$U=85.0^\circ$
$V'=U'=V=U$	$V=85.0^\circ$	$V'=U'=V=U$	$V=85.0^\circ$
$W'=V'=W=V$	$W=85.0^\circ$	$W'=V'=W=V$	$W=85.0^\circ$
$X'=W'=X=W$	$X=85.0^\circ$	$X'=W'=X=W$	$X=85.0^\circ$
$Y'=X'=Y=X$	$Y=85.0^\circ$	$Y'=X'=Y=X$	$Y=85.0^\circ$
$Z'=Y'=Z=Y$	$Z=85.0^\circ$	$Z'=Y'=Z=Y$	$Z=85.0^\circ$
$A=D=A'=D'$	$A=A'=37.5^\circ$	$A=D=A'=D'$	$A=A'=37.5^\circ$
$B=E=B'=E'$	$B=B'=58.5^\circ$	$B=E=B'=E'$	$B=B'=58.5^\circ$
$C=F=C'=F'$	$C=C'=83.0^\circ$	$C=F=C'=F'$	$C=C'=83.0^\circ$
$G'=F'=G=F$	$G=C'=83.0^\circ$	$G'=F'=G=F$	$G=C'=83.0^\circ$
$H'=G'=H=G$	$H=84.0^\circ$	$H'=G'=H=G$	$H=84.0^\circ$
$I'=H'=I=H$	$I=85.0^\circ$	$I'=H'=I=H$	$I=85.0^\circ$
$J'=I'=J=I$	$J=85.0^\circ$	$J'=I'=J=I$	$J=85.0^\circ$
$K'=J'=K=J$	$K=85.0^\circ$	$K'=J'=K=J$	$K=85.0^\circ$
$L'=K'=L=K$	$L=85.0^\circ$	$L'=K'=L=K$	$L=85.0^\circ$
$M'=L'=M=L$	$M=85.0^\circ$	$M'=L'=M=L$	$M=85.0^\circ$
$N'=M'=N=M$	$N=85.0^\circ$	$N'=M'=N=M$	$N=85.0^\circ$
$O'=N'=O=N$	$O=85.0^\circ$	$O'=N'=O=N$	$O=85.0^\circ$
$P'=O'=P=O$	$P=85.0^\circ$	$P'=O'=P=O$	$P=85.0^\circ$
$Q'=P'=Q=P$	$Q=85.0^\circ$	$Q'=P'=Q=P$	$Q=85.0^\circ$
$R'=Q'=R=Q$	$R=85.0^\circ$	$R'=Q'=R=Q$	$R=85.0^\circ$
$S'=R'=S=R$	$S=85.0^\circ$	$S'=R'=S=R$	$S=85.0^\circ$
$T'=S'=T=S$	$T=85.0^\circ$	$T'=S'=T=S$	$T=85.0^\circ$
$U'=T'=U=T$	$U=85.0^\circ$	$U'=T'=U=T$	$U=85.0^\circ$
$V'=U'=V=U$	$V=85.0^\circ$	$V'=U'=V=U$	$V=85.0^\circ$
$W'=V'=W=V$	$W=85.0^\circ$	$W'=V'=W=V$	$W=85.0^\circ$
$X'=W'=X=W$	$X=85.0^\circ$	$X'=W'=X=W$	$X=85.0^\circ$
$Y'=X'=Y=X$	$Y=85.0^\circ$	$Y'=X'=Y=X$	$Y=85.0^\circ$
$Z'=Y'=Z=Y$	$Z=85.0^\circ$	$Z'=Y'=Z=Y$	$Z=85.0^\circ$
$A=D=A'=D'$	$A=A'=37.5^\circ$	$A=D=A'=D'$	$A=A'=37.5^\circ$
$B=E=B'=E'$	$B=B'=58.5^\circ$	$B=E=B'=E'$	$B=B'=58.5^\circ$
$C=F=C'=F'$	$C=C'=83.0^\circ$	$C=F=C'=F'$	$C=C'=83.0^\circ$
$G'=F'=G=F$	$G=C'=83.0^\circ$	$G'=F'=G=F$	$G=C'=83.0^\circ$
$H'=G'=H=G$	$H=84.0^\circ$	$H'=G'=H=G$	$H=84.0^\circ$
$I'=H'=I=H$	$I=85.0^\circ$	$I'=H'=I=H$	$I=85.0^\circ$
$J'=I'=J=I$	$J=85.0^\circ$	$J'=I'=J=I$	$J=85.0^\circ$
$K'=J'=K=J$	$K=85.0^\circ$	$K'=J'=K=J$	$K=85.0^\circ$
$L'=K'=L=K$	$L=85.0^\circ$	$L'=K'=L=K$	$L=85.0^\circ$
$M'=L'=M=L$	$M=85.0^\circ$	$M'=L'=M=L$	$M=85.0^\circ$
$N'=M'=N=M$	$N=85.0^\circ$	$N'=M'=N=M$	$N=85.0^\circ$
$O'=N'=O=N$	$O=85.0^\circ$	$O'=N'=O=N$	$O=85.0^\circ$
$P'=O'=P=O$	$P=85.0^\circ$	$P'=O'=P=O$	$P=85.0^\circ$
$Q'=P'=Q=P$	$Q=85.0^\circ$	$Q'=P'=Q=P$	$Q=85.0^\circ$
$R'=Q'=R=Q$	$R=85.0^\circ$	$R'=Q'=R=Q$	$R=85.0^\circ$
$S'=R'=S=R$	$S=85.0^\circ$	$S'=R'=S=R$	$S=85.0^\circ$
$T'=S'=T=S$	$T=85.0^\circ$	$T'=S'=T=S$	$T=85.0^\circ$
$U'=T'=U=T$	$U=85.0^\circ$	$U'=T'=U=T$	$U=85.0^\circ$
$V'=U'=V=U$	$V=85.0^\circ$	$V'=U'=V=U$	$V=85.0^\circ$
$W'=V'=W=V$	$W=85.0^\circ$	$W'=V'=W=V$	$W=85.0^\circ$
$X'=W'=X=W$	$X=85.0^\circ$	$X'=W'=X=W$	$X=85.0^\circ$
$Y'=X'=Y=X$	$Y=85.0^\circ$	$Y'=X'=Y=X$	$Y=85.0^\circ$
$Z'=Y'=Z=Y$	$Z=85.0^\circ$	$Z'=Y'=Z=Y$	$Z=85.0^\circ$
$A=D=A'=D'$	$A=A'=37.5^\circ$	$A=D=A'=D'$	$A=A'=37.5^\circ$
$B=E=B'=E'$	$B=B'=58.5^\circ$	$B=E=B'=E'$	$B=B'=58.5^\circ$
$C=F=C'=F'$	$C=C'=83.0^\circ$	$C=F=C'=F'$	$C=C'=83.0^\circ$
$G'=F'=G=F$	$G=C'=83.0^\circ$	$G'=F'=G=F$	$G=C'=83.0^\circ$
$H'=G'=H=G$	$H=84.0^\circ$	$H'=G'=H=G$	$H=84.0^\circ$
$I'=H'=I=H$	$I=85.0^\circ$	$I'=H'=I=H$	$I=85.0^\circ$
$J'=I'=J=I$	$J=85.0^\circ$	$J'=I'=J=I$	$J=85.0^\circ$
$K'=J'=K=J$	$K=85.0^\circ$	$K'=J'=K=J$	$K=85.0^\circ$
$L'=K'=L=K$	$L=85.0^\circ$	$L'=K'=L=K$	$L=85.0^\circ$
$M'=L'=M=L$	$M=85.0^\circ$	$M'=L'=M=L$	$M=85.0^\circ$
$N'=M'=N=M$	$N=85.0^\circ$	$N'=M'=N=M$	$N=85.0^\circ$
$O'=N'=O=N$	$O=85.0^\circ$	$O'=N'=O=N$	$O=85.0^\circ$
$P'=O'=P=O$	$P=85.0^\circ$	$P'=O'=P=O$	$P=85.0^\circ$
$Q'=P'=Q=P$	$Q=85.0^\circ$	$Q'=P'=Q=P$	$Q=85.0^\circ$
$R'=Q'=R=Q$	$R=85.0^\circ$	$R'=Q'=R=Q$	$R=85.0^\circ$
$S'=R'=S=R$	$S=85.0^\circ$	$S'=R'=S=R$	$S=85.0^\circ$
$T'=S'=T=S$	$T=85.0^\circ$	$T'=S'=T=S$	$T=85.0^\circ$
$U'=T'=U=T$	$U=85.0^\circ$	$U'=T'=U=T$	$U=85.0^\circ$
$V'=U'=V=U$	$V=85.0^\circ$	$V'=U'=V=U$	$V=85.0^\circ$
$W'=V'=W=V$	$W=85.0^\circ$	$W'=V'=W=V$	$W=85.0^\circ$
$X'=W'=X=W$	$X=85.0^\circ$	$X'=W'=X=W$	$X=85.0^\circ$
$Y'=X'=Y=X$	$Y=85.0^\circ$	$Y'=X'=Y=X$	$Y=85.0^\circ$
$Z'=Y'=Z=Y$	$Z=85.0^\circ$	$Z'=Y'=Z=Y$	$Z=85.0^\circ$
$A=D=A'=D'$	$A=A'=37.5^\circ$	$A=D=A'=D'$	$A=A'=37.5^\circ$
$B=E=B'=E'$	$B=B'=58.5^\circ$	$B=E=B'=E'$	$B=B'=58.5^\circ$
$C=F=C'=F'$	$C=C'=83.0^\circ$	$C=F=C'=F'$	$C=C'=83.0^\circ$
$G'=F'=G=F$	$G=C'=83.0^\circ$	$G'=F'=G=F$	$G=C'=83.0^\circ$
$H'=G'=H=G$	$H=84.0^\circ$	$H'=G'=H=G$	$H=84.0^\circ$
$I'=H'=I=H$	$I=85.0^\circ$	$I'=H'=I=H$	$I=85.0^\circ$
$J'=I'=J=I$	$J=85.0^\circ$	$J'=I'=J=I$	$J=85.0^\circ$
$K'=J'=K=J$	$K=85.0^\circ$	$K'=J'=K=J$	$K=85.0^\circ$
$L'=K'=L=K$	$L=85.0^\circ$	$L'=K'=L=K$	$L=85.0^\circ$
$M'=L'=M=L$	$M=85.0^\circ$	$M'=L'=M=L$	$M=85.0^\circ$
$N'=M'=N=M$	$N=85.0^\circ$	$N'=M'=N=M$	$N=85.0^\circ$
$O'=N'=O=N$	$O=85.0^\circ$	$O'=N'=O=N$	$O=85.0^\circ$
$P'=O'=P=O$	$P=85.0^\circ$	$P'=O'=P=O$	$P=85.0^\circ$
$Q'=P'=Q=P$	$Q=85.0^\circ$	$Q'=P'=Q=P$	$Q=85.0^\circ$
$R'=Q'=R=Q$	$R=85.0^\circ$	$R'=Q'=R=Q$	$R=85.0^\circ$
$S'=R'=S=R$	$S=85.0^\circ$	$S'=R'=S=R$	$S=85.0^\circ$
$T'=S'=T=S$	$T=85.0^\circ$	$T'=S'=T=S$	$T=85.0^\circ$
$U'=T'=U=T$	$U=85.0^\circ$	$U'=T'=U=T$	$U=85.0^\circ$
$V'=U'=V=U$	$V=85.0^\circ$	$V'=U'=V=U$	$V=85.0^\circ$
$W'=V'=W=V$	$W=85.0^\circ$	$W'=V'=W=V$	$W=85.0^\circ$
$X'=W'=X=W$	$X=85.0^\circ$	$X'=W'=X=W$	$X=85.0^\circ$
$Y'=X'=Y=X$	$Y=85.0^\circ$	$Y'=X'=Y=X$	$Y=85.0^\circ$
$Z'=Y'=Z=Y$	$Z=85.0^\circ$	$Z'=Y'=Z=Y$	$Z=85.0^\circ$
$A=D=A'=D'$	$A=A'=37.5^\circ$	$A=D=A'=D'$	$A=A'=37.5^\circ$
$B=E=B'=E'$	$B=B'=58.5^\circ$	$B=E=B'=E'$	$B=B'=58.5^\circ$
$C=F=C'=F'$	$C=C'=83.0^\circ$	$C=F=C'=F'$	$C=C'=83.0^\circ$
$G'=F'=G=F$	$G=C'=83.0^\circ$	$G'=F'=G=F$	$G=C'=83.0^\circ$
$H'=G'=H=G$	$H=84.0^\circ$	$H'=G'=H=G$	$H=8$

光軸角 (c 面上の觀測)

視野の直徑	兩光軸頂の距離	見掛けノ光軸角 E
2.95	1.60	27°48'
3.10	1.60	26°21'
4.00	2.10	26°50'
3.32	1.60	24°29'
4.20	2.16	26°17'
		E の平均 26°21'

第四章 六方系結晶をなせる一種の炭酸加里 (預報)

[製法]

三成分 $K_2O \cdot CO_2 \cdot H_2O$ 系の種々の溶液。若くは固體は空氣中に放置すれば長時間の間に多少の六方系結晶を化成す、殊に $KHCO_3$ 約 1 分、 K_2CO_3 約 10 分の混合溶液を水浴上に蒸發乾固したる時に、 $KHCO_3$ の結晶の傍らに、頗る大なる六方系結晶を比較的多量に生じたり。

[性狀]

本品は常に $KHCO_3$ の結晶と併びて生じたりしが故に、未だその組成を定むる能はず。濕氣中に於て潮解せず、短時間 60°-70° に加熱するも $(KHCO_3)$ は多少潮解し且つ分解す、又數ヶ月間貯藏するも殆ど變化せず。

本品が $KHCO_3$ 若くは $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ 、又は $K_2CO_3 \cdot 6H_2O$ の單晶若くは複晶に非るべきは、その生成條件、性狀、及び下記の結晶學的所見によりて斷定し得るもの如し。種々の一半炭酸鹽⁷⁾も亦その結晶恒數、並に生成條件に於て本品と一致せざるに似たり。

Morel は得たる $K_2CO_3 \cdot H_2O$ は、その擬六方系板狀結晶の形に於て、又 de Forcrand の $5(K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O) + 2KHCO_3$ はその生成條件に於て、本品に酷似すれ共、未だその同異を確言せしむべき資料(文獻並に著者の實驗共に)備らず。

[結晶學的試驗]

第八圖 (1) の場合 水平面 c (0001), 臨廓 (10 $\bar{1}$ l)。

水平面は正六角形をなし、平行光線にありては、交叉=コルに對する鏡臺の廻轉度如何に拘らず、晶面の照度の變化的變化を認めしめず。收斂光にありては一軸結晶の、その光の軸直交面に於ける干涉像を出現し、鏡臺の廻轉によりて軸像並に干涉圈に變化を認

7) 第一編緒言參照

めしめす。

測角： $\angle A=\angle B=\angle C=\angle D=\angle E=\angle F=60.0^\circ$ (各 12 個平均)。

上の所見に徴すれば本品は六方系に屬し、その諸面は上掲の記號に適するものなるが如し。

第八圖(2)及び(3)の場合、上面 $\times (10\bar{1}l_2)$ 、下面 $p_1(h\bar{k}l_1)$ 。

全形は(1)と同様の六邊形をなせ共、その上面は六個の第一次錐面より成立するもの好く、交叉=コーンの平行光下に於て、紅石膏板を加ふれば、相對する二個宛の錐面に互に同色にして、他の二對と異なる干涉色を呈す(第八圖3)。收斂光下にて=コーンを加へざる時は、六邊形の中心より六隅に向ふ隆起稜線を認むるを得。干涉像は(1)の場合と殆ど異ならず。

測角、 A, B, C 等何れも殆ど 60.0° 。

即本品の上面は六方錐 $(10\bar{1}l_2)$ 、下面は $p_1(h\bar{k}l_1)$ にして、併も全體は後者の一面上に平坐し居るものの如く、且 l_1 及び l_2 は甚大なるが如し。側方に $m(10\bar{1}0)$ 存在するやも知れず、又 p_1 は恐らくは $\times'(10\bar{1}l_2)$ ならん。

別に上面 $\times$ 上に(2)圖の如き触像(或は双晶か?)を認めしめたる事あり。之が底面及び上面は恐らくは $y(10\bar{1}l_2)$ ならん。

第八圖(5)の場合、下面 $y'(10\bar{1}l_1)$ 、上面 $y(10\bar{1}l_1)$ 及び $m(10\bar{1}0)$ 。

消光位は不鮮明乍ら稜 AB に並行す、黒十字の中心は AB に直交する視野の直徑上に AB に近く發現したり。恐らくは $l_3=l_4$ ならん。(上面は c 、下面は $(k\bar{k}l_1)$ なりしやも知れず)。

第八圖(6),(7),(8)の場合、上面 c, m 、下面 $c', m, p(h\bar{k}l_1)$ 。

消光位は AB 稜に殆ど平行す。干涉像は總て一軸性にして、その黒十字の交叉點は、(6)に於て殆ど C, F の結合線上に、視野の左端(C の方)に頗る近く、(7)に於ては甚近く發現し、(8)に在りては視野外に逸去す。

如上の所見に徴すれば、晶體の諸面は恐らくは。

$DLME, EMNF, FNGA, GABH, BCH, CDL$ 共に $m(10\bar{1}0)$

$AB CDE F = c(0001), GHKUMN = c'(000\bar{1})$

CKH, CKL 共に $p(hikl)$ —— (但し軸比は: (6), (7), (8) 及び (2), (9), (10) に於て必ずしも同一ならず).

第八圖 (9) の場合, 上面 $\times (10\bar{1}l_1)$, 下面 $(hikl)$.

左晶と右晶とは交叉 Σ 平行光に於て明暗の度を異にせず, 干渉像は (2) と類似す. 測角. $A=B=C=D=E=F=60.0^\circ$, $E'A'A=77.5^\circ$.

第八圖 (10) の場合. 右晶の上面 c , 下面 p , 側面 $r (10\bar{1}l_1)$.

右晶の消光位は AB に並行, 干渉像は (6) と類似す.

側角. A, B, C, D, E, F 共に殆ど 60.0° $QPA=78.0^\circ$.

もし PQ を以て c 面と p 面との交切線なりと考ふれば $p = (2\bar{1}11)$ となる. $\therefore cp (2\bar{3}11) : cm = 79.04' (\text{計算値}) = \text{約 } 78^\circ (\text{實驗値})$

以上 (1) 乃至 (10) に於て最も特異なる現象は, 六方柱の上端と下端とに於て, 多くの場合に互に異なる晶面を發現したりし事にして之より考ふれば本晶は

c (0001) 面

1) 六方系中の bihexagonal-

bipyramidale Klasse に屬

するか.

2) hexagonal-bipyramidale

Klasse に屬すれ共, 重力

の影響若くは器壁の障害

等の爲め晶體の下面が上

面に比して不完全の發育

$A=D=$	$R=E=$	$C=F=$
60.0°	61.0	60.0°
61.0	59.0	60.0
61.4	60.0	60.0
合計	719.6	59.5
平均	61.0	60.02'
59.8	59.9	60.3
59.0	60.7	60.3
60.9	59.0	58.0

即 $A=B=C=D=E=F=60.00'$

をなしたるか.

3) (1) 乃至 (10) が本來互に異なる晶體なるか.

の三者中の何れかなるべし (但し第八圖 (3) 及 (4) は極めて擬六方の三連晶に酷似す)

第五章 $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ の結晶學的試験

顯微鏡下に於て最屢遭遇したる所見は下の如し.

(I) 全形

(1) 平行六邊形を兩端面とする一斜柱 (第九圖 (1), (5), (7), (8)). 個々の結晶は或は端面 a 上に, 又は矩形面 c 上に (第九圖 (5)), 若くは平行四邊形の面 q 又

は q' 上に(第九圖(7))(8)坐し居れり。

- (2) 矩形の端面を有する一斜柱(第十圖(3), (4))——結晶は平行四邊形面 b 上に(第十圖(3)), 若くは梯形面 q 上に(同圖(4))坐し居れり。

- (3) 上記(1)若くは(2)と他の形(Formen)との組合せ(Kombinationen)。

- (2) 視軸に垂直に發現したる面は第三表の如し。

夫れ夫れ個々別々の晶體につきて觀測したる第三表の a, q 及び q' を, 各面の光學所見並に既記の全形所見より推察して, 同一結晶(六角形斜柱體)の(100), (001), (011), 及び(011)に該當すと考ふれば, 下の如き結論を生ぜしむ。

- (1) 本結晶は一斜系に屬す。

- (2) $A = ca \sqrt{aq} = 58^\circ 21'$ より

$$b : c = 1 : 1.6228$$

(1)

$$A, \text{ 及び } N = aq \sqrt{cq'} = 99^\circ 45', E = ac \sqrt{cq'} = 90^\circ \text{ より}$$

(11)

$$a \sqrt{c} = 78^\circ 32' \text{ 及び } B = 101^\circ 28'$$

- (3) 光軸面は b 軸を含む。

第三表 $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ 主要なる諸面

面の名稱	面の形	實測圖	平面角	消光位	光軸頂	干涉像	測定面跡
a (100)	平行菱六邊形	第九圖(1)	$A=B=D=E=58^\circ 21'$ $C=F=63^\circ 18'$	稜 AB=並行	兩頂を出現す	十字離合す、小交差點眞視野の中に近し	
c (001)	矩形	第九圖(5)	$G=H=K=L=90^\circ 00'$	稜 GHに並行	出現せず	不得要領	
q (011)	平行四邊形	第九圖(7)	$M=P=80^\circ 15'$ $N=Q=99^\circ 45'$	稜 MN=並行	同	同	
q' (011)	左の鏡像	第九圖(8)	$M'=P'=80^\circ 15'$ $N'=Q'=99^\circ 45'$	稜 M'N'=並行	同	同	
b (010)	平行四邊形	第十圖(3)	$bm \sqrt{bq} = a = 79^\circ$ $20'$	消光位 $bq =$	同	十字離合す、その中心は視野の中心と合す	
b' (010)	左の鏡像	圖示せず	$b'm \sqrt{b'q} = q = c = -3.2^\circ$ 8.2°	消光位 $b'q =$	同	同	

備考 q 面の消光位 MN 稜は 1.0° 内外にして白色光下にては之を測定する能はざりき。又消光位の正負につきては附圖参照

- (4) a 面上の軸像は第九圖(1)の右下方に圖示せるが如く, c 軸に對稱に, 且つ兩軸頂の結合線は視野の横徑の少しく下方に發現し, 鏡口率 0.86 の對物鏡にて頂と交叉點との距離, オクラーミクロメータの約 14.0 度目(視野の半徑 16.8 度目)なりき。之より見掛けの光軸角を求むれば。

$$E = 45^\circ 47'$$

(111)

即b軸は第2光軸中線なり。

(5) b及びb'面上の實測より

$$\hat{a}c=79^{\circ}20'$$

(iv)

若しa-及びc-面上の平面角の實測値を正確なりとすれば、(ii)に於ける $\hat{a}c$ の値の

公算は、實測したるq及びq'の面数に關係す。此數とb及びb'面の實測數の比は

14:28=1:2なるが故に、(ii)と(iv)との公算の比を又1:2なりとして、兩者の平均を

求めれば。

$$\hat{a}c=79^{\circ}04' \quad \hat{p}=100^{\circ}56'.$$

(v)

(6) b及びb'面の消光位の平均値は

$$\text{消光位 } bq(\text{若クハ } b'q) = \pm 3.0^{\circ}.$$

之よりa面の法線と光軸面との夾角は $100^{\circ}56'-3^{\circ}0'-90^{\circ}0'=7^{\circ}56'$ となる。

別にc面とその性質に於て全く一致し、唯別種の面o、若くはωの發現の爲め、その

隅を缺きたる面に甚屢遭遇したり。(第9圖(4),(6))

$$R=\hat{c}oq=c\omega q=46^{\circ}18'(\text{17個平均}), \quad \bar{S}=\hat{c}a\omega=43^{\circ}42'(\text{12個平均}).$$

今 $\phi=(111)$, $\omega=(1\bar{1}1)$ と選定すれば、

$$a:b=0.9556:1.$$

(vi)

著者は(i)(iii),(v)及び(vi)を以て最も眞に近き値と見做さんと欲す、即。

$$a:b:c=0.9556:1:1.6223, \text{ 及び } l\beta=100^{\circ}56', \text{ 竝に } 2R\pm 91^{\circ}$$

(vii)

(iii) 第1表の諸面、並にo、ωの外に、尙第9圖(2),(3)及び第10圖の如き所見に

當りては、 $x(102)$, $x'(102)$, $k(012)$, $k'(012)$, $r(101)$, $r'(101)$, $g(10\bar{1})$, 及び $m(110)$, $m'(1\bar{1}0)$

等の發現を認定せざる可らず、

備考 水平面の周方に視軸に斜に發現したる一定の面、例へば第九圖(9)のωにつきては、一般にそ

の何帯の面たるやを主張し得るに過ぎず。即上例のωは、正確に云へばω帯中の一面なり。

此の如き場合に著者は便宜上之を壓ωと略稱したり。他の章に於ても亦同様。

以下には如是面に關する二三の觀測値と、(vii)を基礎としたる當該計算値との相互

の比較を載録すべし。

(1) 水平面a, 測面 c, q, k. (012)(第9圖(2)).

計算値	37°03'	ak:ac
實驗値	49°36'	ak:aq
	19°18'	
	18°30'	

(2) 水平面 q 又は q' 側面 a, c, r, ρ, o, ω, m, m', x, x'

備考 軸帶結合の法則及び面の對稱關係の爲め、平面角の大小の種類は比較的顯る小數なる(例へば $aq' : oq' = aq : xq'$ 等) 之が爲め側面の軸比のみならず、平面の何たるかの決定も亦極めて困難なりと懸合ありき。

平面角	計算値	實驗値
$aq' : oq' = aq : xq'$ $aq' : oq' = aq : xq'$ $aq' : oq' = aq : xq'$	40°25'	39°50'
$aq' : oq' = aq : xq'$ $aq' : oq' = aq : xq'$ $aq' : oq' = aq : xq'$	40°17'	40°32'
$aq' : oq' = aq : xq'$ $aq' : oq' = aq : xq'$ $aq' : oq' = aq : xq'$	40°58'	—
$aq' : oq' = aq : xq'$ $aq' : oq' = aq : xq'$ $aq' : oq' = aq : xq'$	43°48'	—
$aq' : oq' = aq : xq'$ $aq' : oq' = aq : xq'$ $aq' : oq' = aq : xq'$	24°36'	22°36'
$aq' : oq' = aq : xq'$ $aq' : oq' = aq : xq'$ $aq' : oq' = aq : xq'$	56°06'	56°06'
$aq' : oq' = aq : xq'$ $aq' : oq' = aq : xq'$ $aq' : oq' = aq : xq'$	28°18'	28°00'
$aq' : oq' = aq : xq'$ $aq' : oq' = aq : xq'$ $aq' : oq' = aq : xq'$	71°00'	70°50'
$aq' : oq' = aq : xq'$ $aq' : oq' = aq : xq'$ $aq' : oq' = aq : xq'$	$\pi - 67°31'$	—
$aq' : oq' = aq : xq'$ $aq' : oq' = aq : xq'$ $aq' : oq' = aq : xq'$	$\pi - 54°27'$	—
$aq' : oq' = aq : xq'$ $aq' : oq' = aq : xq'$ $aq' : oq' = aq : xq'$	80°48'	80°15'

(3) 水平面 b, 側面 a, c, r, δ , o, ω , x, x'

平面角	計算値	實驗値
$a : r = ab : bo$	27°29'	—
$c : r = cb : do$	51°35'	—
$a : p = ab : bo$	38°04'	38°20'
$c : p = cb : bo$	67°52'	67°08'
$a : x = ab : bx$	43°24'	44°00'
$c : x = cb : bx$	35°40'	33°30'
$a : x' = ab : bx$	56°07'	—
$c : x' = cb : bx$	44°48'	—
$r : p$	60°33'	—

備考 b 面上の平面角は ac 帶面の面角と同値なり。

(4) 水平面 m, 側面 c, a, r, p, o, ω , q, q', x, x'

若し m 面を視軸に垂直に發現すれば、直交 = コル平行光下に於ける干渉色の系次低く、又消光位は明瞭ならず、收斂光下に於ける軸像は1個の光軸頂を視野の中央に近く、(光軸角 E 及び $\angle mm'$ の計算値 $93°38'$ より、若し屈折率 $\beta = 1.2$ とすれば光軸と m 面との夾角約 78.5° 、又 $\beta = 1.6$ とすれば約 72°) 出現すべし。實際此の如き所見を呈したる晶面の平面角の實測値は下表の如し。

平面角	計算値	實驗値
$am : cm$	82°28'	82°0'
$am : mr$	37°14'	43°52'
$am : \delta m$	43°52'	45°14'
$cm : rm$	45°14'	53°40'
$cm : \delta m$	53°40'	54°04'
$am : q'm$	65°20'	32°12'
$cm : x'm$	—	34°0'
$am : q'm$	$\pi - 45°20'$	$\pi - 45°00'$
$cm : q'm$	$\pi - 52°12'$	$\pi - 52°17'$
$am : q'm$	$\pi - 28°23'$	$\pi - 38°30'$
$cm : q'm$	$\pi - 44°05'$	—
$qm : q'm$	88°43'	88°30'

以上 (1)乃至(4)に於ては同一種の角を觀測し得たる回數多からず、従つてその數値の公算大ならざるを以て、之を用ひて恒數の補正を行ふ事を敢てせざりき。

(1)乃至(4)に於ける計算値と實驗値との合一は良好なりと云ふを得べし、即恒數(vii)は眞に近きものたるを知るに足る。

因に上記以外の2面角の計算値を列擧すれば。

二面角	計算値
$a : q$	84°12'
$b : q$	32°07'
$c : q$	57°53'
$q : q'$	64°14'
$a : m$	43°11'
$c : m$	82°03'
$m : m'$	93°38'
$m : r$	49°42'
$m : p$	52°28'
$m : x$	66°00'
$m : x'$	60°01'
$m : q$	50°48'
$m : q'$	61°39'

文獻所載⁹⁾と上述の結果とを對比すれば左の如し。

[illegible]

第十一圖は本品の結晶圖なり。

$\bar{A}=57.6^\circ$ $\bar{B}=-$ $\bar{D}=59.1$ $\bar{E}=-$ $\bar{C}=-$ $\bar{F}=-$	$\bar{K}=\bar{L}=\bar{G}=\bar{H}=-$ $\bar{R}=-$ $\bar{S}=-$
a	c
頂	頂

[illegible][illegible]

第六章 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 結晶學的試驗

全形は常に細長き直角壕若くは之に類する形を呈したり。

(I) 水平面 $a(100)$., 第12圖(3)

消光位は結晶の長軸に並行す、軸像は二軸性にして(結晶の長軸の方向及び之に直交する方向の)視野の直交2直徑に對して對稱なり、2個の光軸頂をAD又はEFの方向に發現す。

測角： $A=D=90^\circ$, $G=H=\text{平均 } 65^\circ 57' (6 \text{ 個平均})$,

即 $G=H=67.7^\circ$, 63.6° , 65.5° , 64.7° , 66.7° , 67.5° 合計 395.7°

即本面は斜方晶の結晶軸の一に直交する面ならざる可らず、之を $a(100)$ と規定すべし。

$$b:c = 1:0.4463$$

となる。又b軸は光軸面中に在りと定むるを得。

(II) 水平面 $b(010)$, 第十二圖(1)

消光位及び軸像と臨廓稜線との關係はa面に於けると同様なれ共、光軸頂を發現せず。

測角 $A=B=C=D=90.0^\circ$.

即本面は $b(010)$, にして本品は確かに斜方系に屬す。

(III) 水平面 $m(110)$, 第12圖(2)

消光位は矩形面の臨廓に並行、軸像は2軸性結晶の1軸に直交する面に發現するものと類似す。——文獻より計算すれば 光軸 m 面 $=83^\circ 45'$.

即本面は ab 帶中の一面なり。

(IV) 上面 m 及び m' 水平の位置にある下面は恐らくは a ならん。第12圖(4)

m 及び m' は稜 KL に對して對稱にして、夫れ夫れ圖の上方及び下方に向ひて同様に傾斜し居るものの如し。消光位は KL に並行、軸像は附圖の如し。(I)と同様にし併も水平面 a が甚狭く兩側面 mm が頗る廣き幅を有したりし時にも之と同様し軸像を認めたる事あり.)

如上の所見より推想すれば、本品は c 軸の方向に延びたる斜方系結晶にして、水平面の周に發現したる諸面は附圖記入の符號 (但し $o=(111)$, $q=(011)$, $c=(001)$ に適す

るものならん。

系統	斜方	Penfield ¹⁰⁾	著者	備考 1) (II)の場合に於てmの兩側に發現したるC軸帶の兩面はm/a,b内の何れなりやは殆ど全く判定するを得ず、從つて又軸率a:cを求むる能はざりき。				2) HF, 又は EG 稜等、總て甚短かりしかが爲め b:c の比も亦正確算出する能はず。		3) MgCO ₃ ·5H ₂ O の結晶を、CO ₂ の一氣壓下に於けるその飽和溶液と共に、對三水鹽の遷移點 (8.0°)	
				a : b : c	α : Na	β : Na	γ : Na	光軸面	光軸角	第一中線	a-軸
	0.6450 : 1.0.4368	1.495	—	1.501	1.526	(001)	(001)	2V=53°05'	同上	同上	同上

附近に長時間放置てたるに、五水鹽と三水鹽との連合晶と見るべきもの多数に生じたり。

第十三圖は本品の結晶圖なり。

第七 章 5MgO·4CO₂·7H₂O Sphärolith

第二編第五章及び顯微鏡寫眞圖 12-14 参照

第八 章 K₂Mg(CO₃)₂·4H₂O の結晶學的試験

顯微鏡下に發現したる諸種結晶形の中最主要なるものを第 14 乃至第 16 圖に模寫す (I) 第 14 圖(1)の場合、(水平の位置にある面を c 面と名くべし)。

光學的所見——並行光の干渉は顯著なり、消光位は BC 稜に並行す、干涉圖及び軸像は視野の直交二直徑に對して對稱なり、軸像は離合す。二個の光軸頂は、鏡口率 0.86 の對物鏡にありては、BC 稜と直交する視野の直徑の左右の延長上の各一點に向ふものの如し。要するに c 面は二軸性(就中斜方系)結晶の光軸中線の一に直交する面と同様の所見を呈す。BC 稜の方向に振動する光波の屈折率=1.4728, 之に直交する方向 1.5240 前者は β 後者は γ ならん。

測角——A=D=53°38', 及び B=C=F=63°11'.

今若し BC 稜の方向を軸とし、之に直交する方向を b 軸とし、且つ AB 稜を c 面と (12x) との交切稜と選定すれば

$$a:b=0.2528:1$$

(i)

となり、又 c=(001)の隱廓を形成する諸面は b(010)及び μ(120), 若くは bc 帶中の面及び μc 帶中の面となる。別に之等の諸面と同時に c 面の側方に現はれたる種々の面(第 14 圖(2)及び類似の場合)と、c 面との交切稜(例へば BB' に關する數値は次表の如し。

當該線=BCの夾角(實測)					同 上 角 の 餘 切					該 面 の 軸 比					算出したる夾角					夾 角 の 實 驗 誤 差				
44°27'(3個平均)	52°44'(4個平均)	34°57'(2個平均)	74°30'(2個平均)		1.0194:1	0.7563:1	1.4307:1	0.2773:1		(14x ₁)	(13x ₂)	(16x ₃)	(11x ₄)		44°41'	52°49'	33°24'	73°49'		-14'	+5'	+1°33'	-1°19'	
										(14x ₁)	(13x ₂)	(16x ₃)	(11x ₄)											

x_1, x_2, x_3, x_4 は何れも零と考へ得る場合ありたり。

(II) 第15圖の場合

全體——個々の晶體の諸面はその中央の縱稜 GK 又は NO に含みて紙面に垂直なる(即載物硝子面に垂直なる)平面に對して對稱的に發現し、例へば q' 及び q は夫れ夫れ左側及び右側に向ひて同様に、又 r 及び r' は夫れ夫れ上方及び下方に向ひて同様に傾斜し居りたるものの如し。○面上に坐し居りたるならん歟。

光學的所見——消光位は HJ 稜に並行す、干涉圈及び軸像は上に○面に關して述べる所と類同すれ共、唯今回は兩軸頂を視野内に、HJ に直交する直徑の兩端に近く發現したり。軸頂と中心との距離鏡口率=0.86 にテオクラノミクロメータの 1.25 度目(視野の半徑 1.64 度目)、故に此場合に於ける

$$\text{光軸角の見掛の大き} = 81^{\circ}54'$$

(ii)

測角(q 及び q' につきて)——稜線の多くは水平面に對して傾斜し居るが故に、測角は困難にして、且正確なるを免れず、而してその數値は水平面上に下せる該當平面角の正射影に關する數値と合一すべく、例へば $H=J$ 等は I の場合に於ける $B=C$ 等と一致すべきなり。此要求は頗るよく満足せしめられたり、即

$$H=J=L=M=63^{\circ}00'(\text{合計22個平均}) \text{ 及 } N=Q=62^{\circ}50'(\text{合計5個平均}) = r q \quad q q'$$

(iii)

別に μ 面の代りに、若くは之と相並びて $k(140)$, $\lambda(130)$ 及び $m(110)$ を發現したる事あり。(ab 帶の諸面は (I) 及び (II) に於ては側稜として發現すべし)

$$kq: bq=44^{\circ}00'(\text{3個平均}), \lambda q: bq=53^{\circ}00'(\text{2個平均}), mq: bq=72^{\circ}00'(\text{2個平均}).$$

之等の數値は○面の條下に見たる $(14x_1)$, $(13x_2)$, $(11x_4)$ に關する數値とよく合一する。如上の所見より推論すれば、

- (1) c, q, q' は共に a 軸帶の面なり、又 q と q' とは a 軸- c 軸面に對して對稱なり、
 (2) q を視軸に垂直に發現せば一個の光軸頂を認むるを得べし。

(III) q 面ヲ視軸ニ直角ニ發現シタル場合(第16圖)

光學的所見——消光位は極めて不鮮明ながら稜 QR に並行するものの如し、光軸頂は中心よりオクシラミクロメートルの 0.64 度目(鏡口率及び視野の半径は II の場合と同様)の位置に發現す、屈折率は何れの方向にも 1.473 と大差なし、(即既記の屈折率と 1.4728 は β にして、又 1.524 は r なる事を知る。如上の數字より計算すれば

$$\text{光軸と } q \text{ 面との夾角} = 76^{\circ}50' \quad (\text{iv})$$

紅石膏板試験の結果に徴すれば本品は光學的陽性なるものの如し。

測角—— $Q=R=L=U=66^{\circ}30'$ (13個平均)、今 $q=q'=(011)$ と想定すれば此角度及び (i) より
 $b:c=1:0.5930$ 及び $q:q'=61^{\circ}00'$

別に第16圖(2)の μ の代りに k 又は λ が出現したる事あり。(ab 帶の諸面例へば μ, k, λ, m 等の相互の交切稜は此場合に於ては稜 QR と直交すべし。)

計算値	48°59'	56°53'
實驗値	48°00'	56°10'
$kq: bq$		

上の $q: q$ (v)、 β 及び (ii) より計算すれば、 c 面に向ふ光軸角 $= 94^{\circ}24'$ となり、從つて

$$2V = 85^{\circ}56' \text{ 及び第一平分線} = b \text{ 軸}$$

となる、又 $q: q'$ 及び光軸と q との夾角 (iv) より計算すれば、

$$2V = 87^{\circ}20' \text{ 及び第一平分線} = b \text{ 軸}$$

となる。此兩値の合一は頗る良好なり。著者はその平均値

$$2V = 86^{\circ}38'$$

(vi)

を以て眞に近き光軸角と見做さんと欲す。

如上の所説を綜合すれば、本品が斜方系に屬する事、光學的陽性なる事を確認せしめ、又 $q=(011)$ 及び (iii) より $r=r'=(102)$ なる事を知らしむ。

最後に屈折率 β, r 及び光軸角 V (vi) より $a=1.433$ となる。

以上を文獻の記載¹¹⁾と對比すれば

11) S. Clairé-Deville Ann. Chim. Phys. (1852) (3) 35.

系統	Deville	斜方	著者
a : b : c	0.7563:1.0:6.068	同上	同上
m:m'	73°12'	73°42'	73°42'
q:q'	62°30'	61°00'	a(100)
第一中綫	—	—	b 軸
c 軸の方向(α)	1.433	—	—
a 軸の方向(β)	1.478	—	—
b 軸の方向(γ)	1.524	—	—
光軸角	86°38'	—	—

備考 1) a 軸の長さを Deville の $\frac{1}{2}$ に選定したるは上記 (140), (130), (11x₁), (16x₂) 等の面の軸比を

比較的簡単に表現し得んが爲めなり。

2) mm' の條には Deville の mm と同一の面角なる著者の (130):(130) の値を記入したり。

第十七圖は本品の結晶圖なり。

第八節 備考 1) 本品の如く軸率が殆ど整数の比に等しき組合(a: b: c=5:3)に於ては、視軸に垂直に發現したる晶面の軸比の決定は、殆ど光學的所見のみに依頼すべき場合少からず。蓋し例へば a 軸帯の一面を誤つて b 軸帯の一面と見做したりとすも、もし軸比を適當に選定すれば、平面角の要測値とその(元來は誤れる)計算値との矛盾は、許さるべき實驗誤差の範圍内に入るべきな

以てなり。

2) 又本品の如く光軸角が殆ど 90°なる場合に於ては、b 軸(第一平分綫)帯の一面と c 軸(第二平分綫)帯の一面の辨別は、光軸像を驗するも又正負を試驗するも殆ど行ふを得ざる場合多し、3) 加之此兩帶の晶面中 a 面に對する傾斜小なる面は相當に頗る近似せる折屈率を有すべし。以上の諸事情は本品の觀測を極めて困難ならしめたり。

4) $K_2Mg(CO_3)4H_2O$ 及び $KHMg(CO_3)4H_2O$ は甚種々の Pritations flache を生じたり、蓋しその製造反應の條件(長時間液中に處理す)、若くはその貯藏法(低温に於ける平衡母液中に貯へ置きたり)に因する事情ならん歟。

5) 双晶は a 軸を共通軸としたるもの如し(第十六圖(5)及(6))

A=	D=	P=	C=	E=	F=
55.0 54.3	53.5 55.3	63.4 61.0	62.5 62.0	63.7 61.5	63.4 63.0
即 A=D 及 E=F=					
C=E=F=					
又 A+D=					
總計 1985.4°					
總平均 53°40'					
P+C+E+F=					
總計 5434.3°					
總平均 63°12'					
A+2C=180°+					
ルベキ事ナル補					
正值					
A=53°38'					
P=63°11'					
合計 1073.3°					
角數 20					
平均 53°40'					
55.0 54.3	53.5 55.3	63.4 61.0	62.5 62.0	63.7 61.5	63.4 63.0
55.0 55.5	55.0 53.5	64.0 61.5	61.5 62.0	64.0 60.0	63.0 61.0
55.0 55.8	55.5 55.5	63.5 62.0	60.0 63.0	63.0 63.5	62.0 61.8
53.5 52.6	54.6 51.6	63.0 65.6	64.5 64.0	64.0 63.5	66.2 64.0
51.0 53.0	53.3	64.0 62.5	64.1 62.0	62.2 63.2	65.0 61.5
55.1 50.6	53.8	64.0 63.4	62.0 63.5	60.0 64.5	63.1 64.0
52.8 53.0	53.0	61.2 62.5	63.0 62.5	64.0 65.0	63.0 67.0
55.3	53.0	66.0 63.6	62.5 66.2	63.0	64.5
53.8	53.0	64.0 62.0	62.7 65.0	62.4	62.7
53.0	54.3	62.0 62.8	63.3 67.0	63.7	61.0
53.5	54.3	63.0	61.0	64.5	62.0

面		傾斜し居りたる q 面		q 面	
$B' = C' = \text{等}$		$B'' = \text{等}$		$B''' = \text{等}$	
$B'' = \text{等}$		$B''' = \text{等}$		$H = I = L = M$ の c 面上の正射影	
$Q = R = U = T =$					
合計 400.0°	平均 44°27'	370.4°	149.6°	69.9°	1386.0°
角数 9	2	2	2	2	22
40.0	53.6	73.0	35.2	63.5	63°00'
44.5	53.3	74.0	34.7	63.4	
45.5	52.0			60.0	
43.0	54.0			61.2	
47.7	53.5			64.6	
44.5	50.0			62.3	
44.5				63.0	
44.5				64.5	
65.0				66.7	
67.5				59.5	
70.5				60.6	
65.0				65.4	
864.4°				60.0	
13				66°30'	

第九章 KHMg(CO₃)₂·4H₂O の結晶學的試験

全形(顯微鏡寫真第 17 及第 22)

發現したる面の種類極めて多く、個々の晶體は極めて複雑にして、又頗る種々なる形を呈したり。併も之を生じたる溶液中の K₂O-濃度及びその温度の増加に伴ひて發現する面の種類次第に減小し、全形は漸く簡單なる形をとるものの如く、稀薄濃度及び低溫に於ては殆ど常に双晶若くは連晶を形成し、高濃度の濃厚液内に於ては板狀六邊形、若くは平行六面體を化成したり。

視軸に垂直に發現したる晶面

は線對稱を所有せず、斜に消光し、視野に對して不對稱なる二軸性干涉像を現出す、二個の軸頂を同時に認めしめたる事なし。大多數の場合には晶面 (b-及び c 面) 上にその側稜 (ab-若くは ac-稜) に並行する無數の線條 (Strichung) を認知せしめたり。此線條は——b-c-帶中に屬する極めて狭き二種の晶面が交互に甚多數に發現して階段を形成し居る——その凹線若くは凸線即所謂動搖連晶の接合線なり。之が爲めに水平晶面は全體として屢彎曲し、又その側稜は全體として屢直線を呈せざりき。

附圖 番號	面の記號 る面數	觀測した A=A', C=C', D=D', B=B', E=E', G=G', H=H', I=I', J=J', K=K', L=L', M=M', N=N', O=O', P=P', Q=Q', R=R', S=S', T=T', U=U', V=V', W=W', X=X', Y=Y', Z=Z'	線條 干渉像	消光位 線條 消光位 側稜	一 A 稜に 並行 及び一軸頂 一ヶの點條	同上	一
I	b(010)	14	66°23'	113°37'	70°22'	43°15'	±53°15'
II	c(001)	9	73°34'	106°26'	58°56'	47°30'	±30°49'
III	a(100)	4	38°42'	141°18'	62°33'	78°45'	±42°00'

備考 1) I, II, III の消光位、側稜の側稜は夫れ夫れ ab 、 ac 及び ba -稜なり。

2) 消光位は光軸面に殆ど並行する方向の消光位にして、之に直交する方向に非ず。

第十八圖 I) の場合 水平面 $b(010)$ 若くは $b'(0\bar{1}0)$ 、臨廓 $a(100)$ 、 $c(001)$ 、 $\rho(10\bar{1})$ 等。

I に於ける水平面を $b(010)$ 、II に於ける水平面を $c(001)$ と規定すれば、 bc 帯の諸面が互に形成する稜は總て既記の線條に並行せざる可らず。次に尙 AD 若くは AH 稜を

以て ab 帯の軸と規定すれば、

$$\beta = 113^\circ 37'$$

となり、 EF 稜は ca -帯中の一面と b 面との交切稜に並行する稜となる。今此面を

$\rho(10\bar{1})$ とすれば

$$a:c = 0.7275:1$$

(ii)

第十八圖 II) の場合 水平面 $c(001)$ 若くは $c'(00\bar{1})$ 。

上述の理由によりて AB 稜は bc 稜と並行す、又 AD 若くは AH 稜は悉くは ac

稜に並行するならん、此前提(假定第一)に従へば。

$$\gamma = 73^\circ 44' \text{ 若くはその補角。}$$

(iii)

次に EF 稜を以て $(1kl)$ と c との交切稜とすれば、

$$a:b = 0.8607:k,$$

$$\therefore a:b = 0.4304:1 (\text{但し } k=2 \text{ とす}).$$

(iv)

之と (i) とより

$$b:c = 1:0.5916$$

(v)

第十八圖 III) の場合 水平面 $a(100)$ 若くは $a'(100)$ 。

III) に於ける水平面を $a(100)$ と假定すれば(假定第二)。

$$\alpha = 141^\circ 18' \text{ 若くはその補角。}$$

次に EF 稜を a と $(1kl)$ との交切稜なりとすれば、

$$b:c = k:1 \times 0.9049.$$

別に CD と類似の位置に發現し、 AD と $53^\circ 00'$ の(内角)を夾みたる稜を觀測し

たり、之より計算すれば

$$b:c = k':1 \times 0.3093.$$

もし $k=3$, $k'=1$, $l=2$ と選定すれば、

$$b:c = 1:0.6032 \text{ 若くは } 1:0.6186.$$

(vi)

直接の觀測を基礎とし、假定第二より出發したる(vi)の兩値と、假定第一より出發

したる該當數値(v)とは、猶互にかなり良く一致す。著者は此三者の平均即

$$b:c = 1:0.604$$

を以て最真に近き軸率と見做さんと欲す。

如上の結論を一層確ならしめんが爲には、尙多數の驗證を必要とすべし。著者は以上の結果を文獻¹²⁾の所載と比較して、以て前者の正確度を批判するに止めんと欲す。a面上にはEFに並行する二三の完全劈開を認めしめたり。

系統	著者	Marijnac
a : b : c	斜上	0.4261:1:0.5945
α		141°09'
β		114°26'
γ		73°33'

b-面			c 面			a 面		
$A=A'=C=C'$	$E=E'=G=G'$	$F=F'=H=H'$	$A=A'=C=C'$	$E=E'=G=G'$	$F=F'=H=H'$	$A=A'=C=C'$	$E=E'=G=G'$	$F=F'=H=H'$
線除	消光位	線除	線除	消光位	線除	線除	消光位	線除
68.0	66.0	64.0	72.0	74.0	75.0	37.0	66.0	77.0
65.0	66.0	—	46.0	46.0	—	—	—	—
66.0	66.0	—	—	—	—	—	—	—
62.0	71.5	46.5	72.0	48.0	—	36.5	63.5	80.0
67.0	67.0	46.0	72.0	50.0	—	43.0	58.0	79.0
65.0	71.0	44.0	74.0	74.0	—	38.0	—	—
70.0	70.0	41.0	72.5	74.0	—	—	—	—
66.0	71.0	40.0	77.0	72.0	—	—	—	—
合計 928.0°	631.5°	387.5°	合計 662.0°	190.0°	170.0°	合計 154.5°	187.5°	236.0°
平均 66°17'	70°17'	43°04'	平均 66°17'	13°08'	13°08'	平均 62°38'	62°30'	78°42'
補正值 66°28'	70°22'	43°15'	補正值 66°42'	42°45'	38°42'	補正值 62°38'	78°45'	42°00'

第十章 綜 覽

著者は上記の諸物質を立體廻轉裝置 (Drehapparat) を有せざる偏光測角顯微鏡下に觀測して、以てその結晶數學恒數、及び結晶光學恒數、並に發現したる面の軸比を知らん事を試みたり。而して $KHCO_3$ に於ては如是企畫の殆ど全部を、爾餘の結晶にあつてはその大部乃至一部を遂行したり。之が結果を文獻の記載と對比すれば次表の如し。

表につきて見得るが如く、文獻記載と著者の實驗數字とは $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ の軸率 a:b, 及び文獻に不精密に特記せらるる $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ (又は $1.5H_2O$?) の b:c に於ては約 10%

照合するを得ず。

別に鹽基性炭酸マグネシウムの Sphärolith を見たり。

實驗成績統計 (第一乃至第五編)

物質	報告者	系統	a:b:c	α	β	γ	光軸面	第二中線	光軸角	α	β	γ
KHC ₂ O ₄	Brooke	一斜	2.6770:1.1.8115	103°25'	103°51'	103°25'	(10) 銳角β内にてc軸に60°	(10) 銳角β内にてc軸に60°	2V=81°30'	—	1.482	—
	Rammelsberg	一斜	0.9931:1.0.8540	111°24'	108°52'	108°52'	—	—	2V=81°53'	第一中線方向	1.484	1.779
K ₂ CO ₃	著者	同上	2.684:1.1.328	103°51'	108°52'	108°52'	—	—	2V=81°53'	第一中線方向	1.484	1.779
	著者	同上	1.031:1.0.932	108°52'	108°52'	108°52'	b軸を含む a-c軸に91°4'	b軸を含む a-c軸に91°4'	2V=52°42'	—	—	—
炭酸酸一種の カリウム	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	著者	六方	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MgCO ₃ 5H ₂ O	Brooke	一斜	1.1156:1.1.7818	107°40'	100°56'	107°40'	c軸を含む b軸に93°	c軸を含む b軸に91°	2V=91°	—	—	—
MgCO ₃ 3H ₂ O	著者	同上	0.956:1.1.652	100°56'	100°56'	100°56'	—	—	2V=91°	—	—	—
	著者	同上	1:0.446	—	—	—	—	—	2V=53°05'	同上	—	—
K ₂ Mg(CO ₃) ₂ 4H ₂ O	Deville	斜方	0.7763:1.0.6068	—	—	—	—	—	2V=53°05'	同上	—	—
	著者	同上	—	—	—	—	—	—	2V=53°05'	同上	—	—
KMg ₂ (CO ₃) ₂ 4H ₂ O	Marniac	三斜	0.4261:1.0.5945	141°09'	114°26'	141°09'	—	—	2V=86°38'	c軸の方向	1.473	1.524
	著者	同上	0.758:1.0.593	—	—	—	—	—	2V=86°38'	c軸の方向	1.473	1.524
KHMg ₂ (CO ₃) ₂ 4H ₂ O	著者	同上	0.430:1.0.603	141°18'	113°37'	141°18'	—	—	2V=86°38'	c軸の方向	1.473	1.524
	著者	同上	—	—	—	—	—	—	2V=86°38'	c軸の方向	1.473	1.524

[illegible]

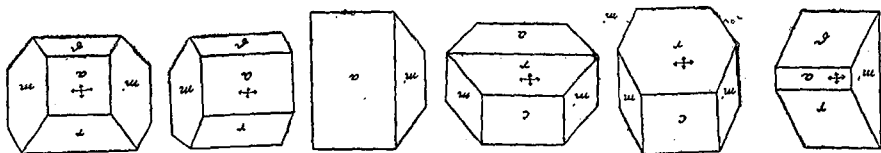
一變系 36, 不變點 16, 右に關する實驗番號 185, 數字表 48, 附圖 32, 寫真 5, 終果種類 7, 水平骨面 25, 平面角 47, 測角表 12, 附圖 18, 寫真 28, 括弧内の數字は兩端のみを求めたる曲線, 若くは插圖法によりて求めたる點なり。

第五編 結晶學の試驗

第一圖	KHCO ₃ / 顯微鏡實寫圖一. 全形
第二圖	同 上 二. 直消光位面 及 v 干涉像 4
第三圖	同 上 三. 斜消光位面 及 v 干涉像 2
第四圖	KHCO ₃ / b 面 / 光學的性質
第五圖	KHCO ₃ / 結晶圖
第六圖	K ₂ CO ₃ ·2H ₂ O / 顯微鏡實寫圖
第七圖	K ₂ CO ₃ ·2H ₂ O / 結晶圖
第八圖	六方系炭酸カリウム / 顯微鏡實寫圖
第九圖	MgCO ₃ ·5H ₂ O / 顯微鏡實寫圖
第十圖	同 上 二. 干涉像 2
第十一圖	MgCO ₃ ·5H ₂ O / 結晶圖
第十二圖	MgCO ₃ ·3H ₂ O / 顯微鏡實寫圖
第十三圖	MgCO ₃ ·3H ₂ O / 結晶圖
第十四圖	K ₂ Mg(CO ₃) ₂ ·4H ₂ O / 顯微鏡實寫圖一. 干涉像 3
第十五圖	同 上 二. 干涉像 2
第十六圖	同 上 三. 干涉像 2
第十七圖	K ₂ Mg(CO ₃) ₂ ·4H ₂ O / 結晶圖
第十八圖	KHMg(CO ₃) ₂ ·4H ₂ O / 顯微鏡實寫圖
X	
顯微鏡寫真	1. 2. KHCO ₃ / 結晶
”	3. 4. 5. 6. MgCO ₃ ·5H ₂ O / ”
”	7. 8. 9. MgCO ₃ ·3H ₂ O / ”
”	10. 11. 崩壞シツツアル MgCO ₃ ·3H ₂ O / 結晶
”	12. 13. 14. 5MgO·4CO ₂ ·xH ₂ O / Sphærolith
”	15. 16. K ₂ Mg(CO ₃) ₂ ·4H ₂ O / 結晶
”	17-22. KHMg(CO ₃) ₂ ·4H ₂ O / 結晶
以上合計圖面. 52 葉 (52 頁)	
寫真. 22 葉 (3 頁)	

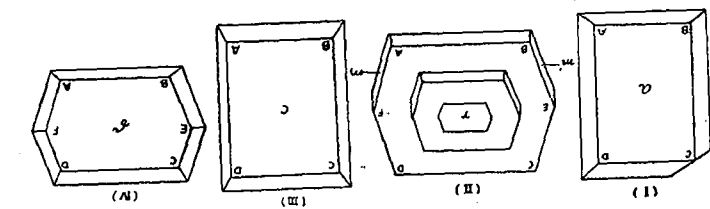
第一圖 顯微鏡實寫圖

KHCO_3 / 全形



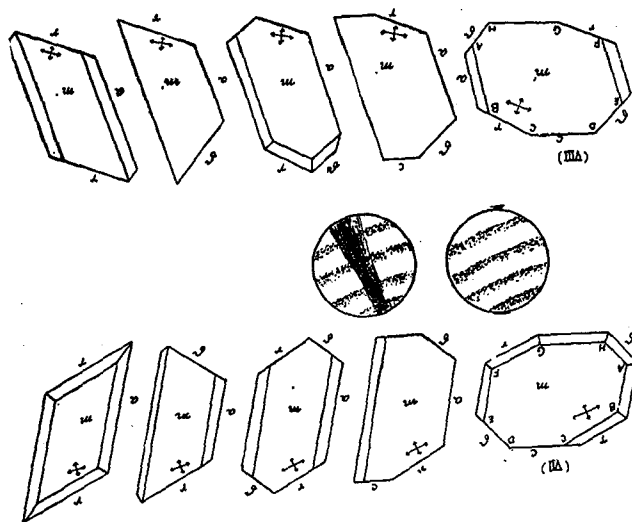
第二圖 KHCO_3 / 顯微鏡實寫圖

直消光位



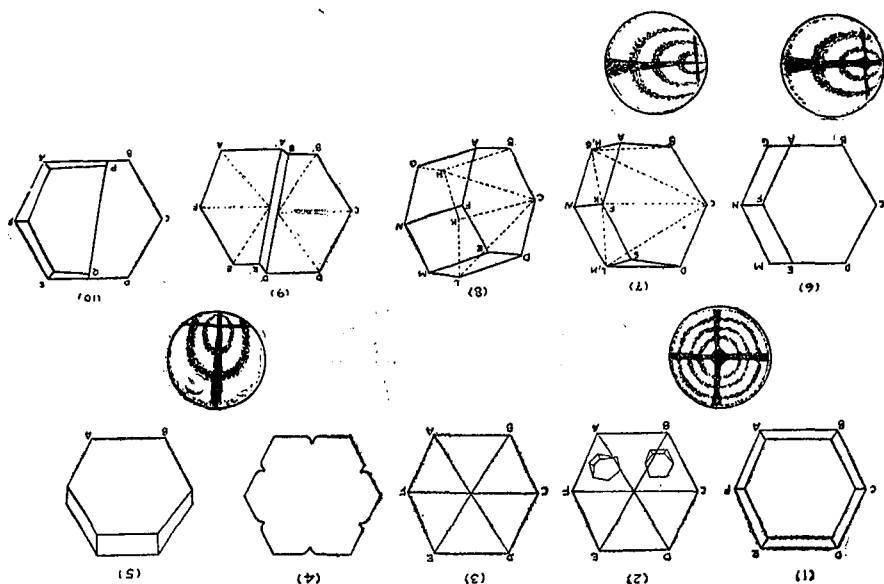
第三圖 KHCO_3 / 顯微鏡實寫圖

斜消光位面 { 上段へ VII 若クハ之レヨリ勝導セラレタル形 } 下段へ VIII

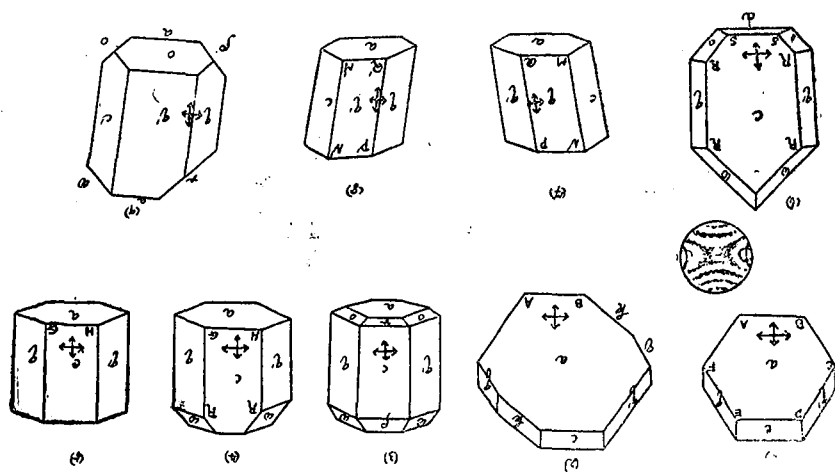


第六圖 $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ / 顯微鏡實寫圖

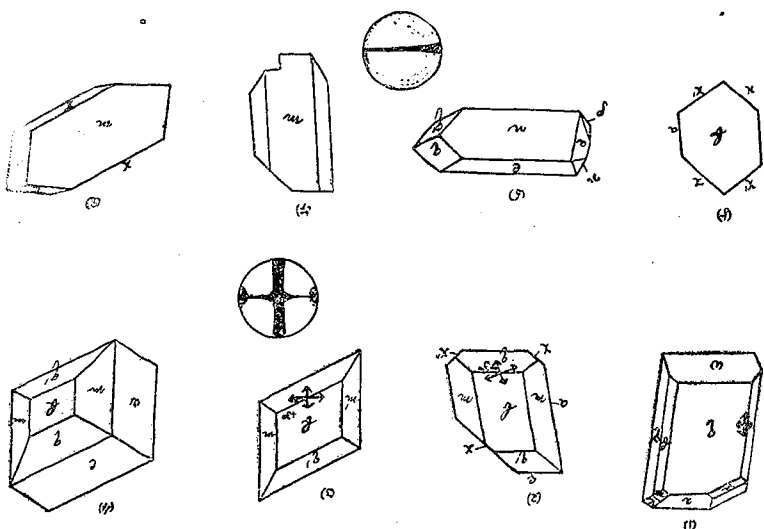
第八圖 六方系炭酸カリウムノ顯微鏡寫眞圖



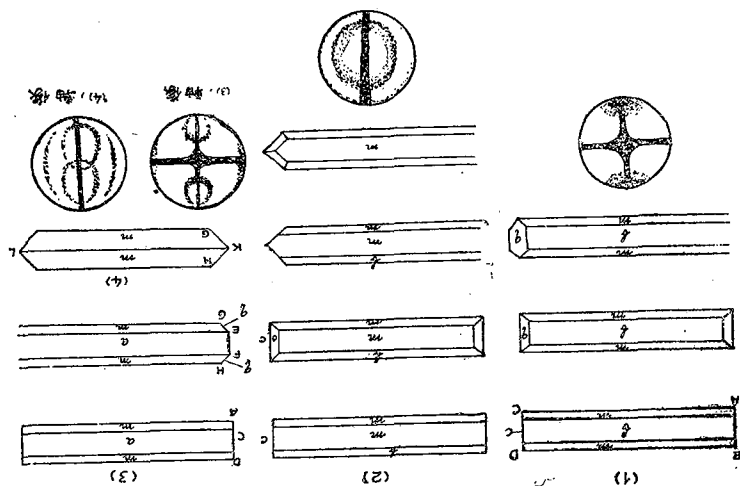
第九圖 $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ ノ顯微鏡寫眞圖。一



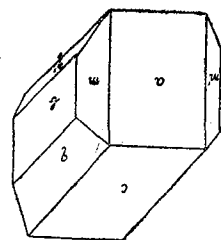
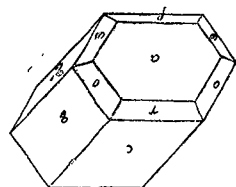
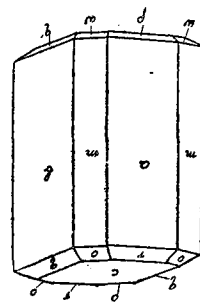
第十圖 $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，顯微鏡實寫圖。二



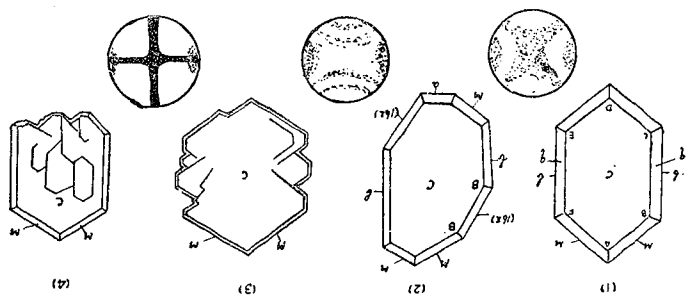
第十二圖 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / 顯微鏡寫真圖

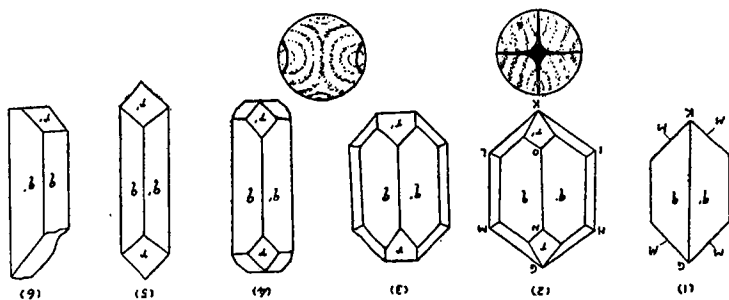
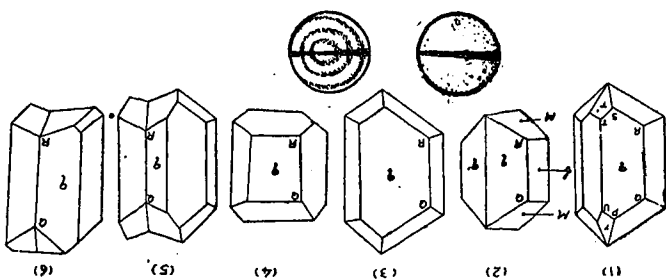


第十一圖 $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ / 結晶圖

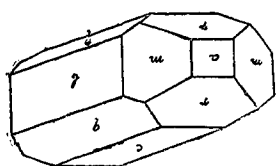
圖 10. $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 

第三十三圖

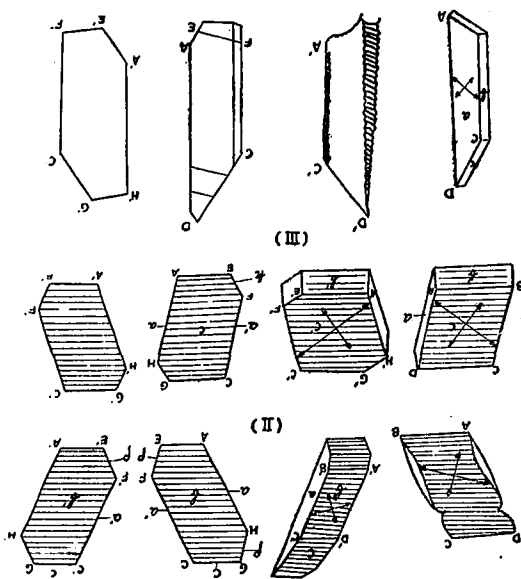
第十四圖 $K_2Mg(CO_3) \cdot 4H_2O$ 顯微鏡實眞圖。一

第十五圖 $K_2Mg(CO_3) \cdot 4H_2O$ / 顯微鏡實寫圖. 二第十六圖 $K_2Mg(CO_3) \cdot 4H_2O$ / 顯微鏡實寫圖・三

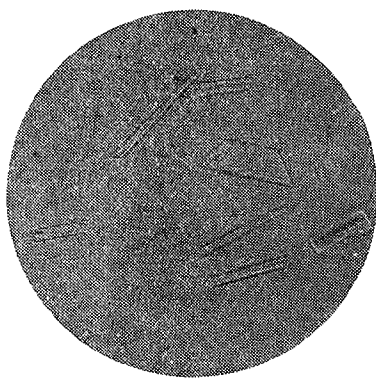
第十七圖

$$\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \quad \text{結晶圖}$$


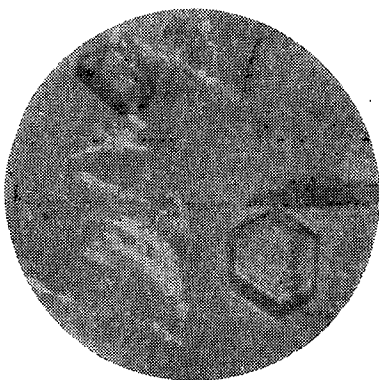
第十八圖 $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / 顯微鏡實寫圖



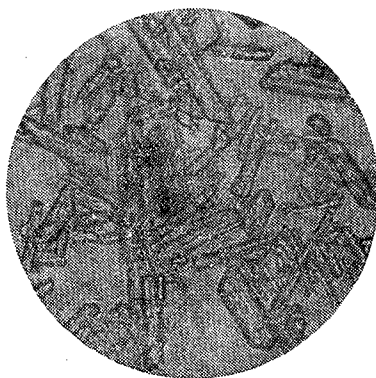
顯微鏡寫眞



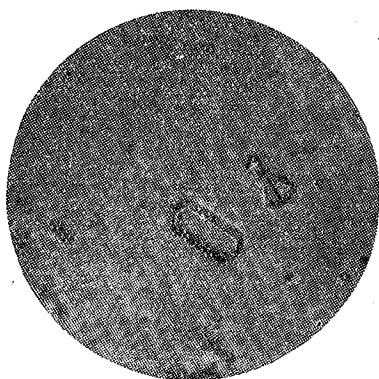
(1)



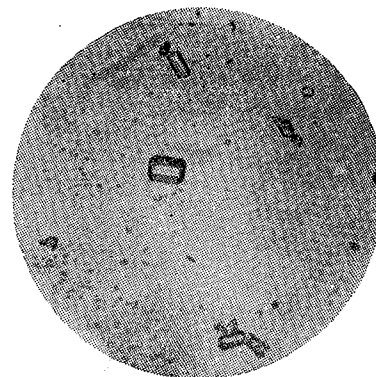
(4)



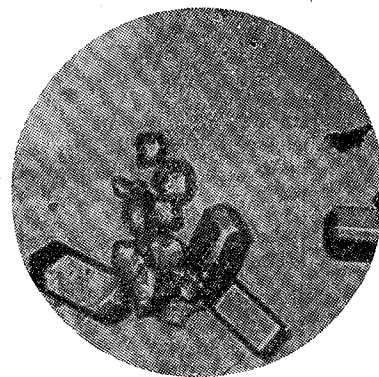
(2)



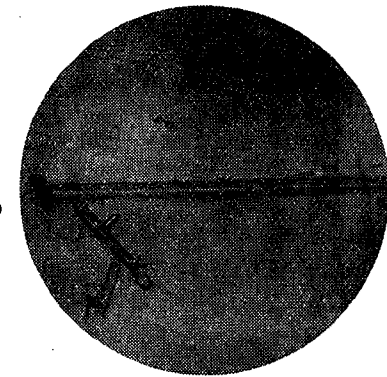
(5)



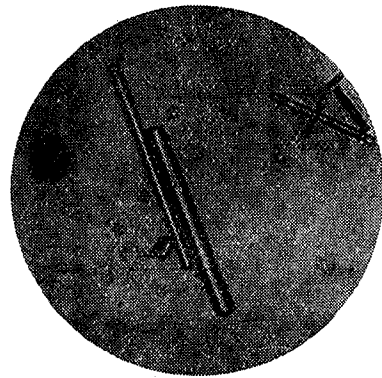
(3)



(6)



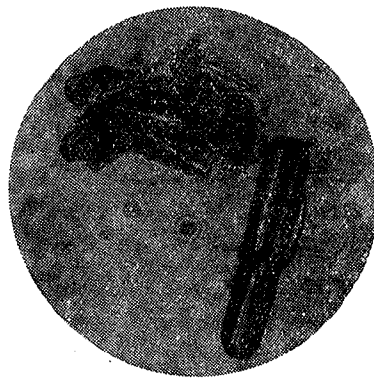
(7)



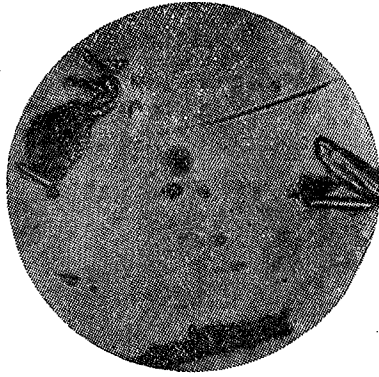
(8)



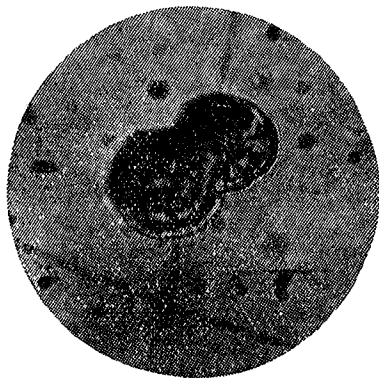
(9)



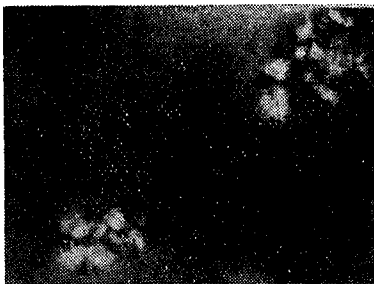
(10)



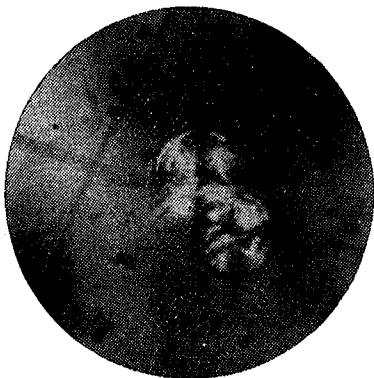
(11)



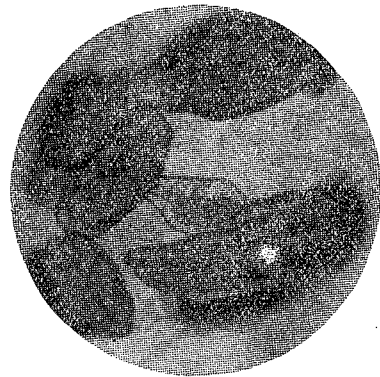
(12)



(13)



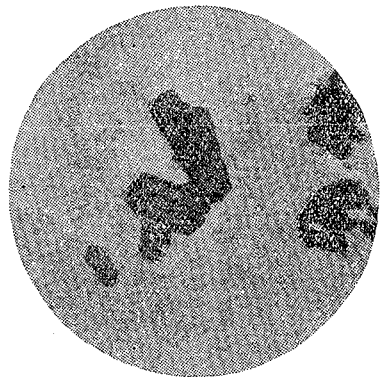
(14)



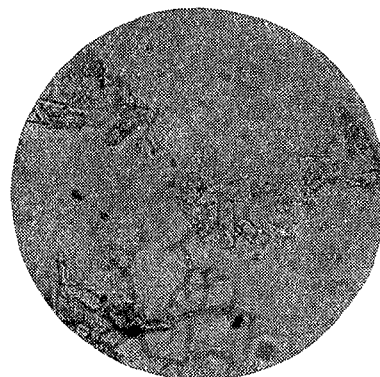
(18)



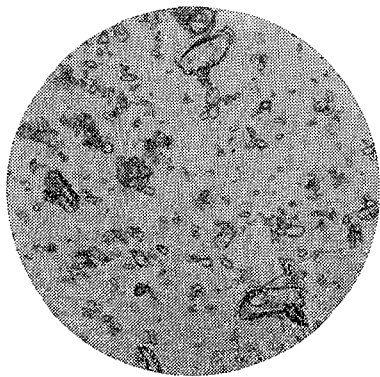
(17)



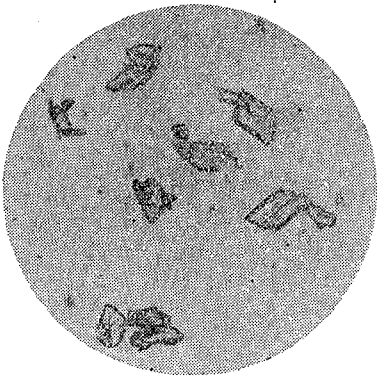
(16)



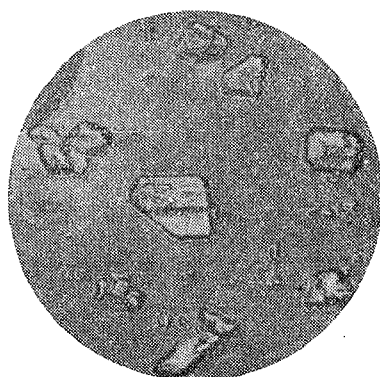
(15)



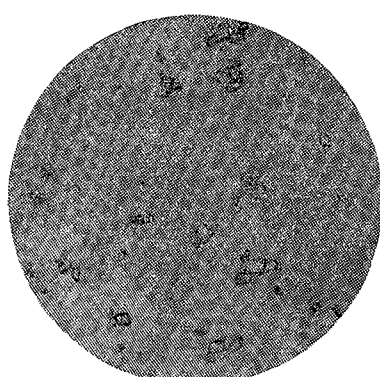
(22)



(21)



(20)



(19)

Bulletin

of

The Imperial Hygienic Laboratories.

Abstracts from Original Papers.

On the Preparation of the Thyroid Gland Preparations. by K. Nishizaki and S. Nishihara.

Ueber die Bestandteile der Rinde von *Phellodendron amurense* Rupr. I. von Y. Murayama u. J. Takata.

Im Anschluss an die Untersuchung der Copthswurzel haben Murayama u. Shinozaki gezeigt, dass die Rinde von *Phellodendron amurense* Rupr., eine viel gebrauchte Droge in Japan, als basische Bestandteile Berberin (1.6%) und eine kleine Menge

Palmatin.

Es hat sich nun gezeigt, dass das Tetrahydroberberin (F.P. 167°) bei 5 bis

6 maligen Umkristallisieren aus Alkoholchloroformgemisch einen höheren Schmelz-

punkt aufweist. Zur Auffindung der nicht basischen Bestandteilen verfahren die

Verfasser wie folgendes. Beim Stehen des Aetherextraktes der Rinde entsteht eine

krystallinische Ausscheidung, die abfiltriert und aus Alkohol-chloroformgemisch wieder-

holt umkristallisiert wird. Ausb. 0.3%. Sie bildet farblose, rhombische Prismen,

F.P. 229—230° und ihre Zusammensetzung entspricht entweder $C_{27}H_{33}O_7 + 6H_2O$

od. $C_{28}H_{35}O_7 + 6H_2O$, die sich zur Zeit noch nicht entscheiden lässt. Sie ist in

Chloroform und Eisessig leicht, in Alkohol u. Aether schwerer, in Wasser nicht

löslich. Eine Probe in Essigsäureanhydrid gelöst färbt sich durch Zusatz von einem

Tropfen conc. H_2SO_4 schön blau. Sie liefert kein Acetylderivat, aber Semicarbazon

(F.P. 224—225°) und Oxim (F.P. 275°) bilden sich leicht. Die Verfasser nannten

die Substanz "Obakunon." In der Mutterlauge des Obakunons befindet sich ein

zähflüssiges Wachs, D. 0.9824, S.Z. 59, V.Z. 182, J.Z. 48. Bei der Hydrolyse mit

alkoholischem Kali wurden daraus ein Phytosterin $C_{26}H_{44}O + H_2O$ od. $C_{27}H_{46}O + H_2O$

(F.P. 142°, $[\alpha]_D^{20} - 28.86$, Liebermanns Farbenreaktion positiv, Acetylderivat F.P.

135—137°), etwas unreine Palmitinsäure (F.P. 56—59°) und Linolsäure (Tetrabromid

F.P. 114—115°) erhalten. Die Gegenwart dieses lanolinartigen Wachses ermöglicht

das Rindenpulver sich mit Wasser salbenartig kneten zu lassen und als beliebiges

Umschlagmittel anzuwenden.

On the Preparation of Quinine Carbonate. by S. Ishikawa and S. Ichikawa.

Ueber das ätherische Oel von *Zingiber nigrum*, Gaertner. von T. Kariyone und Y. Matsushima.

Die Früchte von *Zingiber nigrum*, Gaertner, eine in Indien einheimische Pflanze von Zingiberaceae, wurden in Japan und China als ein aromatisches Magenmittel verwendet. Es enthält 0.7% ätherisches Öl: $d_{20}^{25} 0.9579$, Säurezahl 2.94, Verseifungszahl 16.83, V.Z. nach Acetylieren 55.93; nach einmaliges Rektifizieren im Vacuum, $[a]_D^{25} +13.14$, $d_{20}^{25} 0.9133$. Durch Fraktionieren (15 mm) des Rohöls wurde erhalten: I. 50–80° 7.1%, II. 80–130° 2.1%, III. 130–160° 56.6%, IV. 160–175° 14.0%, Rückstand 20.2%. Durch mehrmaliges Destillieren von Fraktion I über metallisches Natrium, erhielten die Verf. ein Terpen $C_{10}H_{16}$, Kp. 173–176°. Analyse, 0.0383 g Sub. gab 0.1245 g CO_2 und 0.0402 g H_2O , C% 88.65, H% 11.74, Ber. für $C_{10}H_{16}$ C% 88.18, H% 11.85. $d_{20}^{25} 0.8564$, $[a]_D^{25} +1.26$, $n_D^{20} 1.48612$, MR. 45.64 (Ber. für $\frac{1}{2} 45.24$). Ähnlicherweise wurde aus Fraktion III ein Sesquiterpen isoliert. Analyse, 0.1302 g Sub. gab 0.4215 g CO_2 und 0.1410 g H_2O , C% 88.32, H% 12.12, Ber. für $C_{15}H_{24}$ C% 88.18, H% 11.85. Kp. (13 mm) 139–142°, $d_{20}^{25} 0.9233$, $[a]_D^{25} +16.35$, $n_D^{20} 1.50504$, MR. 65.726 (Ber. für $\frac{1}{2}$, 66.134). Das Sesquiterpen absorbiert 2 Mol. Wasserstoff bei der katalytischen Reduktion und es entsteht Tetrahydro-verb., Kp. (15 mm) 139°. Fraktion IV gibt Analysenzahl C% 81.77, H% 10.80, was der Formel des Sesquiterpenalkohols entspricht, aber noch nicht rein erhalten wurde.

On the Saponin of *Gleditschia horrida*, Makino. by M. Kubota and Y. Matsushima.

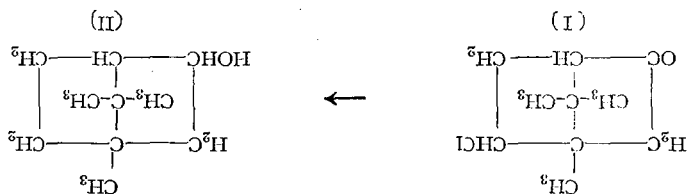
On the Preparation of Benzaldehyde from Toluene. IV. by C. Fuyjoka and T. Kon.

On the Preparation of Pyrocatechol. by Y. Tanaka and K. Kutani.

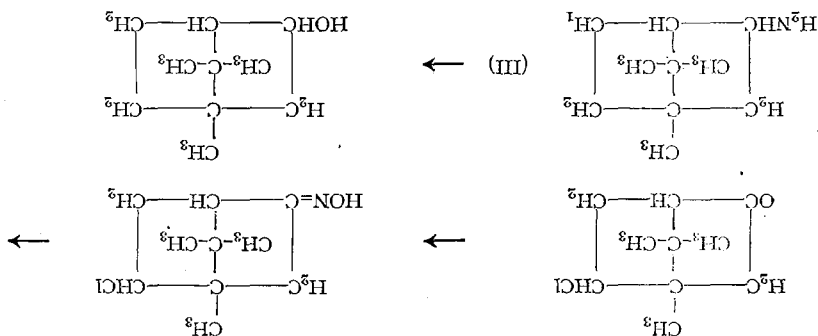
On the Method of Assay of *Scopolia Root and Extract*. by S. Aoyama, S. Nagae and T. Daigo.

Studies on Camphor Group. (V). On the Formation of Epibornylamine from *p*-Chloroepicamphor. by Y. Murayama and C. Arisawa.

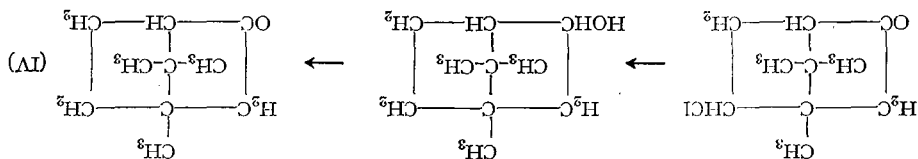
The author's experiment to prepare epiborneol (II) from *p*-chloroepicamphor (I) by the reduction using sodium and alcohol were without success :



On the other hand, the authors devised the other method to prepare epiborneol by the following process :



Shortly after our publication of third communication, Bretz and Pinter²⁾ have succeeded in the preparation of epiborneol and epicamphor from *p*-chloroepicamphor (*p*-oxybornylchloride) by the following process :

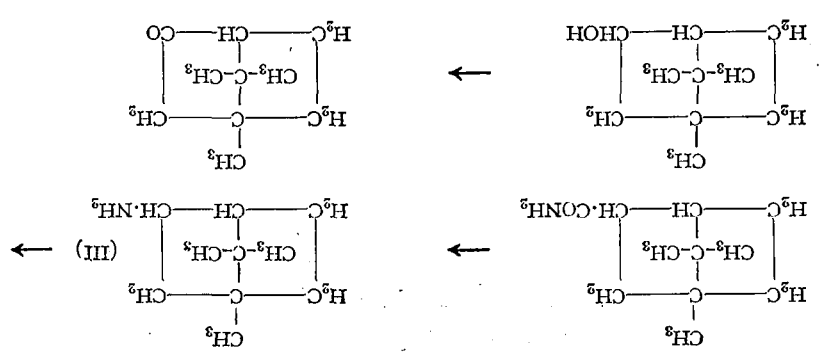


We are, therefore, compelled to publish our results concerning to the formation of epibornylamine (III), although the investigation has not been completed. It was already attempted to prepare epibornylamine by Bretz and Perkin³⁾ with the object of preparing epiborneol and epicamphor (IV) by the following process.

¹⁾ Jour. Pharm. Soc. Japan, No. 528, February (1926).

²⁾ Journ. f. Prakt. Chem., 45-56 (1927).

³⁾ Journ. chem. Soc. 2186 (1913).



Though it was a basic substance, they did not prove it to be epibornylamine (III) and from which they obtained no pure epiborneol and consequently epicanphor. The present communication deals with the studies on the formation of epibornylamine from *p*-chloroepicanphor oxime and its platinum chloride as well as aurichloride.

Experimental.

Epibornylamine hydrochloride.

In order to obtain this substance 10 g of *p*-chloroepicanphor oxime was dissolved in 100 cc of alcohol and this was reduced in a reflux apparatus by adding 20 g of sodium as rapidly as possible, and the whole water was mixed in the current of carbonic acid gas, and rendered neutral with hydrochloric acid and then filtered. After evaporation of the greater part of the filtrate, the epibornylamine hydrochloride was separated in microscopical crystals and they were collected and recrystallised in the mixture of alcohol and ether, m.p. over 350°.

found C% 63.58, H% 11.09, N% 7.75, Cl% 18.75; requires (C₁₀H₁₇NH₂·HCl)

63.32, " 10.55, " 7.38, " 18.73.

Platinic chloride.

Platinic chloride was precipitated when excess of platinic chloride was added to a solution of bornylamine hydrochloride. It was recrystallised from boiling water and then formed microscopic leaflets sintering and blackening at about 286°.

found Pt% 27.21; requires (C₁₀H₁₇NH₂·HCl) PtCl₄ Pt% 27.23.

Aurichloride.

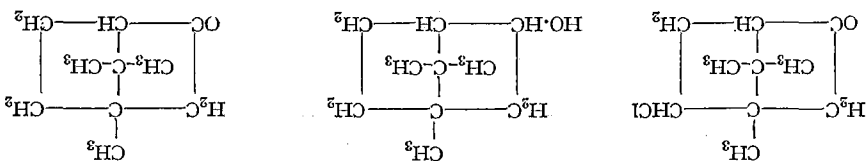
Aurichloride was prepared by the similar method as platinic chloride. It formed prismatic crystal melting at 225—226°.

found Au% 39.62; requires (C₁₀H₁₇NH₂·HCl) AuCl₃ Au% 39.98.

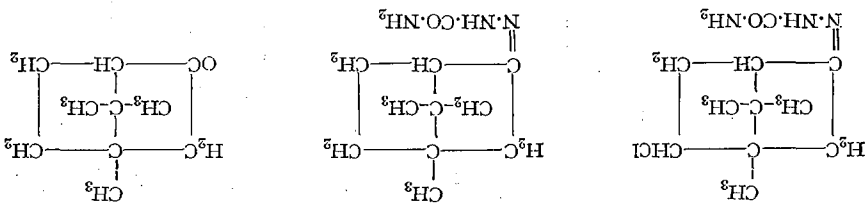
(December, 1924).

Studies on Camphor Group. (VI). On the New Method of Preparing Epiecamphor. by Y. Murayama and S. Tanaka.

Murayama and Aritahara¹⁾ could not prepare epiborneol and epicamphor from *p*-chloroepicamphor by the reduction by means of sodium and alcohol, while Bredt and Pinter²⁾ obtained them by the same process :



Meanwhile the authors have also succeeded to obtain epicamphor more conveniently by the reduction of *p*-chloroepicamphor semicarbazone :



The investigation in this line is being continued.

Experimental.

Semicarbazone of Epicamphor.

15 g of *p*-chloroepicamphor semicarbazone was dissolved in 80 ccm of absolute alcohol and reduced in a reflux apparatus by adding 30 g of sodium as rapidly as possible, 150 ccm of alcohol and then water was added to the reaction mixture, alcohol was distilled off, the residue was collected. The semicarbazone thus obtained was treated 2—3 times over in the same manner, and finally recrystallised from alcohol. It formed prismatic crystal melting at 236°.

0.0672 g CO₂ 0.1563 g H₂O 0.0556 g C% 63.13 H% 9.25
requires C₁₁H₁₉N₃O
" 63.16 " 9.09

¹⁾ Journ. Pharm. Soc. Japan. No. 528, 58 (February, 1926).
²⁾ Journ. pr. Chem. [2] 115, 45—56.

Epicauphor.

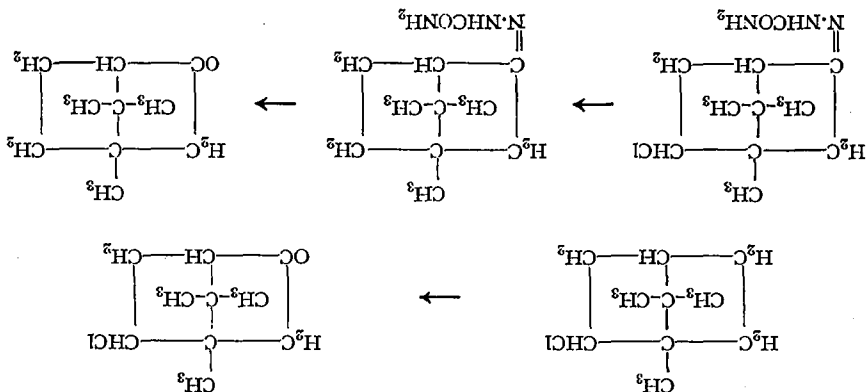
Epicauphor was obtained from semicarbazone by warming with hydrochloric acid (30%) for 30 minutes. It melted at 183—184° after purification by sublimation.

0.0856 g CO₂ 0.2485 g H₂O 0.0800 g C% 79.21 H% 10.46
 " 79.95 " 10.53
 requires C₁₀H₁₆O

Authors.

Studies on Camphor Group (VII). On the Formation of p-Bromoepi-camphor from Pinenehydriobromide. by K. Mawayama and S. Tanaka.

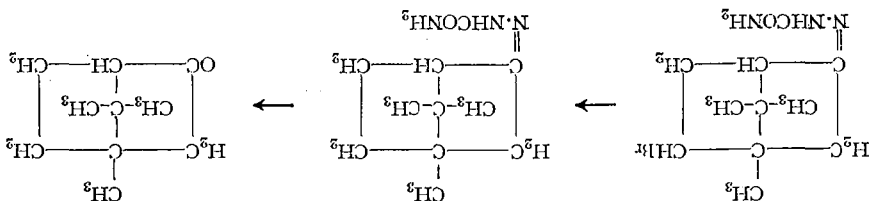
In the third report¹⁾ one of the authors and Aritahara described the formation of p-chloroepicauphor from pinenehydriochloride and shortly afterwards²⁾ the preparation of epicauphor from p-chloroepicauphor :



In the same manner, the authors prepared p-bromoepicauphor from pinenehydriobromide and also epicauphor as follows :



¹⁾ Jour. Pharm. Soc. Japan, No. 528 (February, 1926).
²⁾ Jour. Pharm. Soc. Japan, No. 545 (July, 1927).



Pinenhydribromide, m.p. 93—95°, $[\alpha]_D^{25} -9.56^\circ$ gave *p*-bromoepicamphor, which was obtained as colorless rhombic crystals, m.p. 135°, $[\alpha]_D^{25} -35.00^\circ$; the oxime m.p. 201—202°, semicarbazone m.p. 244°. The epicamphor, obtained from *p*-bromoepicamphor semicarbazone had m.p. 182—184°, $[\alpha]_D^{25} -15.00^\circ$.

Autoref.

Ueber das ätherische Öl von *Echinopanax horridus*, Decne et Planch. von T. Kariyone und S. Morotomi.

Echinopanax horridus (Familie Araliaceae) enthält 2,4% eines ätherischen Öls in der Wurzel, 0,8% in der Stengel. $d_4^{20} 0.9014$, $[\alpha]_D^{25} +9.23$ (10m), $n_D^{20} 1.48789$, Säurezahl 1.51, Verseifungszahl 10.92, VZ. nach Acetylierung 43.42. Daraus isolierten die Autoren ein Sesquiterpen und ein Sesquiterpenalkohol, die sie EchNOPanaxen bzw. Echinopanaxol nannten. Der letzte trägt das eigentümliche Aroma der Pflanzen. Analyse, Echinopanaxen: 0.0392 g Sub. gab 0.1270 g CO_2 und 0.0418 g H_2O , C% 88.35, H% 11.93, Ber. für $C_{15}H_{24}$, C% 88.20, H% 11.80. Echinopanaxol: 0.0351 g Sub. gab 0.1045 g CO_2 und 0.0359 g H_2O , C% 81.20, H% 11.76, Ber. für $C_{15}H_{26}O$ C% 81.19, H% 11.80. Die physikalischen Eigenschaften sind:

Echinopanaxen	Echinopanaxol
Kp. 135—138° (15mm)	150—155° (11mm)
d_4^{20} 0.9051 (5°)	0.9022 (10°)
$[\alpha]_D^{25}$ +33.50° (5°)	+8.49 (10°)
n_D^{20} 1.50130 (18°)	1.4568 (18°)
M.R. 65.03 (Ber. für I 64.40)	69.98 (Ber. für II 69.98)

Echinopanaxol absorbiert 2 Mol. Wasserstoff bei der katalytischen Reduktion und es entsteht Tetrahydro-echinopanaxol (Kp. 105—110° bei 5 mm), der das eigentümliche Aroma des ursprünglichen Materials nicht mehr besitzt.

On the Preparation of Ricinoleic acid diiodide. by Y. Tanaka and K. Miyahara.

On the Preparation of Phenylethylbarbituric acid. by Y. Tanaka and K. Miyamaga.

Ueber die Alkaloidbestimmung im Scopoliaextracte. von Z. Kawachi. Der Verfasser hat bei der Bestimmung der wirksamen, gesamten Alkaloide im Scopoliaextracte einige Punkte der Vorschriften der heutigen japanischen Pharmakopoe (Ph. Jap. IV.), z.B. in Bezug auf Extraktion, Indikator, Normallösung etc. eingehend studiert und die folgende Methode als die geeignetste empfohlen.

3 g Probe werden in 5 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von 90 ccm Chloroform gut durchgeschüttelt und nach weiterem Zusatz von 4 ccm Ammoniakwasser auf der Schüttelmaschine während 15 Minuten stark geschüttelt. Nach halbstündigem Stehen wird die Chloroformschicht abgehoben, über gereinigte Watte filtriert. Von dem Filtrate werden 60 ccm bei 70° von Chloroform befreit, dreimal je 5 ccm Aether zugefügt und denselben jedesmal vollständig entfernt. Nach Zusatz von 5 ccm absoluten Alkohol wird der Rückstand durch gelindes Erwärmen in Lösung gebracht und die Lösung mit 5 ccm 1/10-n-Salzsäure und 90 ccm Wasser neutralisiert; nach Zusatz von 8 Tropfen Methylnatriumschmelze wird die Lösung mit 1/10-n-Kalilauge bis zum Verschwinden der roten Färbung titriert. Aus dem verbrauchten Volumen der 1/10-n-Lösung ergibt sich der Alkaloidgehalt.

On the Estimation of alkaloidal content of the Belladonna leaves and the Extract. by S. Aoyama and T. Daigo.

On the Determination of Ash in the vegetable Drugs. By S. Aoyama and T. Daigo.

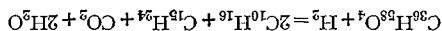
On the Saponin of Panax repens, Maxim. (II). On the Panax-sapogenin. by Y. Murayama and S. Tanaka.

The Panaxsapogenin was prepared by the method described in first communication, m.p. 303°, $[\alpha]_D^{25} + 87.50^\circ$. It was readily soluble in ether, chloroform, sparingly soluble in petroleum ether and alcohol, its molecular formula corresponds to the Formula, $C_{88}H_{138}O_4$.

On boiling in acetic anhydride the panaxsapogenin gave a diacetate, m.p. 207—210°; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 12.00^\circ$ in chloroform. The monobenzoate, obtained by benzylation in pyridin, melted at about 90°, which gave an acetyl derivative, m.p. 185° by the action of acetic anhydride. The authors tried in vain to prepare dibenzoate.

When panaxsapogenin distilled with zinc dust in a current of hydrogen following the direction of A.W. van der Haar,¹⁷ yielded a tarry distillate from which two hydrocarbons were obtained by the distillation with steam. Analytical results and determination of molecular weight of hydrocarbons agreed fairly well with those of terpene and sesquiterpene respectively.

The decomposition of panaxsapogenin by the zinc dust distillation, therefore may be represented by the following equation :



The terpene, after purification, had boiling point 45—60° (5 mm), $n_{\text{D}}^{20} = \pm 0$, $d_{\text{4}}^{18} = 0.8448$. When a drop of concentrated sulphuric acid was added to a solution of 1—2 drops of the terpene in acetic anhydride a deep red coloration resulted. The sesquiterpene boiled at 100—135° (16 mm), had $n_{\text{D}}^{20} = +4.00^\circ$, $d_{\text{4}}^{18} = 0.9135$. It gave purple coloration by means of a drop of sulphuric acid and acetic anhydride.

(April 1927.)

On the Preparation of Metabenzamino-semicarbazide. by V. Murayama and G. Kawata.

On the Preparation of α -Chlorhydrins. by Y. Tanaka and I. Koyama.

On the Preparation of some Guaiacol derivatives. by Y. Tanaka and I. Koyama.

On the Preparation of Veratrol. by Y. Tanaka and I. Koyama.

On the Method of Determining Iodine Value. by S. Aoyama and K. Nami.

²⁾ Ber. 55, 1054—1066 (1922); Arch. Pharm 250, 432 (1912); 251, 217—222, 659 (1913).

On the Preparation of Benzaldehyde from Toluene. V. by C. Fuyōka
and T. Kon.

VI. by C. Fuyōka and J. Yorig.
" VII. (Supplementary report to III.) by C. Fuyōka and J. Yorig.

On R. Engel's Synthesis of Potassium Carbonate. by G. Takahashi.