



衛生試驗所彙報

第四十號

內務省衛生試驗所

昭和七年三月

緒 言

本號は醫藥品製造試験及藥用植物の調査に関する
報告を収録せるものなり

昭和七年三月

凡 例

キ ロ グ ラ ム	kg
グ ラ ム	g
ミ リ グ ラ ム	mg
プ ロ セ ン ト	%
キ ロ メ ー ト ル	km
メ ー ト ル	m
セ ン チ メ ー ト ル	cm
ミ リ メ ー ト ル	mm
リ ツ ト ル	l
立 方 セ ン チ メ ー ト ル	cc
平 方 セ ン チ メ ー ト ル	qcm
分 解 點	Zp
熔 融 點	Fp
沸 騰 點	Kp
減 壓 の 沸 騰 點	Kp ₁₀ Kp ₁₅
比 重	D D ₄ ²⁰
定 規 溶 液	n- n/10- n/50-

目次

		頁
1.	ドクウツギの有毒成分に就て(第三報).....	1
	刘佐 米藤 達輝 夫夫	
2.	蔞酸の電解還元によりグリオキシル酸を経て酒石酸 (葡萄糖)に到る製造法に就て(第一報).....	9
	藤長 岡尾 忠 仁清	
3.	大風子油に就て(其一) 大風子油の製造試験成績.....	45
	近小 藤林 隆 龍治	
4.	2-フェニルキノリン-4-カルボン酸の製造試験成績.....	51
	田宮柳 中永喜 謙久 穰介雄	
5.	諸種の實驗方法によるデキタリス製剤の效力並びに その試験方法の比較試験.....	71
	伊ノ柴霜 東倉田島 幹英義 愛郎雄彊	
6.	1.8-デオキシアントラヒノンの製造に就て.....	135
	青森 山新次郎	
7.	フェニルプロパノルアミンの製造法 フェニルニトロプロパノルの電解還元に就て.....	145
	篠崎好三	
8.	過酸化物製造試験成績(第二報) 過酸化石灰及び過酸化ストロンチウムの製造並に過酸 化物の安定度に就て.....	149
	河田五郎市	
9.	活性炭の効力検定法並に製造法に就て(第一報).....	161
	藤岡 田部 政 泰藏	
10.	吉草酸製造試験並に日本産フェーゼル油の割温蒸溜試験 成績.....	181
	岡田 顯	
11.	グアヤコール配糖體に就て.....	185
	刘堀 米野 達夫 金次郎	
12.	チンキ剤のアルコール含量測定法に就て.....	189
	刘天 米田 達夫 夫治	

13. アルコール含有製劑中メチルアルコールの檢出法に關する實驗……………劉天 米田 達久 夫治…197
14. 二三生藥の品質試驗法に就て……………劉大 米倉 達菊 夫枝…201
15. 寒天竝に寒天原藻中の硼酸に就て……………劉寺 米崎 達夫…207
16. カカオ種皮よりテオブロミンの製造試驗……………劉黑 米田 達敬 夫三…211
17. 濃厚過酸化水素液の製造に關する調査(第一報)……………藤大 岡木 忠俊 仁夫…215
18. 大風子油に就て(其二)
大風子油脂肪酸エチルエステルに就て……………近渡 藤邊 龍
小 林 隆 勇 治…237
19. 硫化ソーダ製造試驗成績……………田柳 中喜久 稔雄…243
20. 茶(*Thea sinensis*, L.)の實中のサポニンに就て
(附. ツバキ, サザンクワ-及チャサポニンの比較)……………青山新次郎…259
21. 山茶サポニンに就て(第三報)
ツバキサポゲニンに就て……………青山新次郎…273
22. トルオール[✓]の電解酸化によるベンズアルデヒドの製法
に就て(補遺)
トルオールの循環によるベンズアルデヒド及び安息香
酸の連續的製造法……………河田五郎市…279
23. バンクレアチン中のリパーゼに就て(其二)……………勝岡 田部 政 泰藏…287
24. 歐 文 抄 錄

衛生試験所彙報

第四十號

ドクウツギの有毒成分に就て (第三報)

技 師 刈 米 達 夫

技 手 佐 藤 輝 夫

余等は第一報¹⁾に於てドクウツギ *Coriaria japonica*, A. Gray. の葉よりコリアミルチン $C_{15}H_{18}O_5$ 、種子より Easterfield and Aston²⁾ の記載するツチン Tutin に類する物質を得、後者は木下廣野氏³⁾之を新物質としてコリアリン Coriarin と名命せるも、余等は第二報⁴⁾に於て其ツチンと全く同一物なることを證明せり。

余等は今夏植物採集の途次ドクウツギの紅熟せる果實を多量に採集し得たるを以て果汁 (即ち多肉性宿存花瓣の汁液) を種子とに分ち成分の抽出を試みたるに種子よりはツチンを純粹に得、果汁中には意外にもツチンとコリアミルチンの共存することを發見せり。尙果汁中には融點 184° なる第三の物質少量を含有す。本物質は嘗て吉武氏⁵⁾が融點 183.5° と記載せる物質と同一物なるべきも少量の爲精査するを得ず。

ツチンの分子式は Easterfield, Aston 兩氏は $C_{17}H_{20}O_7$ とし、木下氏は $C_{12}H_{14}O_5$ とす。余等はコリアミルチン $C_{15}H_{18}O_5$ とツチンの動物に對する生理作用が極めて近似なるにより兩者は化學的に極めて近親なる物質ならんと信じ上記のツチンの分子式に就ては初めより疑問を抱きたりしが今ドクウツギの果實中に兩者の共存するを發見し、益々其疑問を深くしツチンの分子式に就て再試せり。其結果ツチンの分子式は $C_{15}H_{18}O_5$ にして即ちツチンは恐らくオキシコリアミルチンに他ならず。未だ酸化若くは還元により一方より他を誘導するを得ざるも上記分子式は確實なるを信じ従來の文獻を訂正す。更に余等は此處にコリアミルチン及びツチンとピクロトキシンの關係に就て豫

想を述べんとす。 *Menispermum Cocculus* の果實より得らるゝピクロトキシンはピクトキシニン $C_{15}H_{16}O_6$ とピクロチン $C_{15}H_{18}O_7$ の分子結合物にしてピクロトキシンのベンゾール溶液を長時間單に煮沸することにより兩成分に分離するを得。而して後者は前者の水加物に相當す。ピクロトキシニンとツチンの分子式を比較するに後者は前者のデヒドロ化合物に相當する組成を有す。而してピクロトキシニンとドクウツギ成分の動物に對する生理作用も稍々類似し又ピクロトキシニン及びコリアミルチン共にアルコール溶液にブロムを作用せしむればモノブロム置換體 (Brompikrotoxinin $C_{15}H_{15}BrO_6$ 及 Bromecoriamyrtin $C_{15}H_{17}BrO_5$) を生ずる等の性質に於ても兩者類似するを以てコリアミルチン、ツチン、ピクロトキシニン、ピクロチンの四者は化學上密接なる關係にあることを豫想し得べし。

コリアミルチンは從來の文獻に於て配糖體として記載せらるゝを常とす。是れコリアミルチン自身は殆んどフェーリング液を還元せず。之を稀薄酸と共に煮沸後はフェーリング液及びアムモニア性銀液に對し強き還元性を示すに因る。余等はコリアミルチンを5%硫酸を以て煮沸したる後酸性液をエーテル及びクロロフォルムを以て振盪するにクロロフォルムに移行する物質より融點 224° の針狀結晶を得たり。之をコリアミルチン (融點 $229-230^\circ$) と混融するに約 30° の融點降下を示す。原素分析の結果は $C_{15}H_{18}O_5$ 即ちコリアミルチンと同分子なるもフェーリング液及びアムモニア性銀液に對し強き還元性を示し又結晶性のオキシム $C_{15}H_{18}O_4=NOH$ (融點 265°) を生ず。本物質をイソコリアミルチンと呼ばんとす。コリアミルチンよりイソコリアミルチンの收得量は約10%に過ぎず。然るにクロロフォルムを以てイソコリアミルチンを振盪したる残りの酸性水溶液は尙強き還元力を有するを以て之に炭酸バリウムを以て中和したる後フェニルヒドラチンを常溫に於て作用せしめたるに多量のフェニルヒドラツォンを得たり。此のフェニルヒドラツォンは無晶形にして融點 $118-122^\circ$ を示す。窒素分析の結果はN7.5%にしてイソコリアミルチンフェニルヒドラツォンに一致し少なくとも糖のオザツォンに非ず。故にコリアミルチンは配糖體にあらざることを確證せり。余等は未だ多量のイソコリアミルチンを所有せざるを以て未だイソコリアミルチンに直接フェニルヒドラチンを作用せしめたること無きも恐らく上記物質を以てイソコ

アミルチンフェニルヒドラゾンと見做して誤り無からん。

ドクウツギの莖幹も亦有毒なることは既知の事實なるを以て此機會に成分の抽出を試みたるにコリアミルチンを證明し得たり。莖幹はツチンを含むせず。莖幹の水製エキスをアルコールを以て浸出しアルコールを蒸發濃縮するに多量の結晶を析出す。之をエーテルを以て浸出しコリアミルチンを分離したる残りの結晶物質は水に極めて易溶性にして甘味を有し糖の性質を有す。75%アルコールより再結晶するに融點 171~172°, 元素分析並びに分子量測定の結果は $C_6H_{12}O_6$ に適合す。本物質は Willstätter, Schudel⁶⁾の方法によりケトヘキソゼなることを證明し得たり。水溶液に於ける比旋は $[\alpha]_D^{13} = +21.73^\circ$ (C=3.97)にして既知のケトヘキソゼ中之に一致するもの無し。故に之を一新ヘキソゼと見做しコリオゼ Coriose なる名稱を以て呼ばんとす。フェニルヒドラチン。又パラニトロ、パラブロム、並びにメチルフェニルヒドラチン等の作用に依り何れも樹脂狀物質を生ず。強硝酸を以て酸化すれば蓚酸を生成す。

以上は今日迄に得たる成績にして本報の要旨を總括すれば次の如し。

- (1) ドクウツギの果實中にはツチンとコリアミルチンを共存し、尙融點 184° の第三物質少量を含有す。
- (2) ツチンの分子式は $C_{15}H_{18}O_6$ にしてツチンは恐らくオキシコリアミルチンならん。
- (3) コリアミルチンは從來信せられたる如く配糖體にあらず。5%硫酸を以て煮沸すればイソコリアミルチン $C_{15}H_{18}O_6$ を生ず。イソコリアミルチンはフェーリング液及びアムモニア性銀液を強く還元し。又結晶性のモノオキシム (融點 265°) を生ず。其フェニルヒドラゾンは無晶形にして融點 118~122° なり。
- (4) ドクウツギの莖幹の毒成分はコリアミルチンなり。尙莖幹中にコリオゼ Coriose $C_6H_{12}O_6$ なる一新ケトヘキソゼを發見せり。含量約 1% にして融點 171~172°, 比旋 $[\alpha]_D^{13} = +21.73^\circ$ (C=3.97) なり。

實 験 之 部

余等は種子よりツチンの製造法を改良し次の如く極めて簡單となせり。即ち種子を粉碎しベンゾールを以て脱脂し風乾後10%アルコールにて温浸し浸液を真空中に蒸發

乾燥しエーテルを以て抽出す。エーテルを溜去すれば既に相當に純粹なるツチンを得。收得量 0.15% 之を水より數回再結晶し融點 213.5° の純品を得。

原素分析

物質	0.0714g	炭酸	0.1609g	水	0.0406g	C%	61.48	H%	6.26
	0.0622		0.1400		0.0355		61.40		6.33
	0.0621		0.1395		0.0362		61.28		6.52
理論數	$C_{15}H_{18}O_3$	として					61.20		6.10

分子量測定

物質	0.1619g	溶劑(水)	10.3637g	氷點降下	0.103°	分子量	272.7
理論數	$C_{15}H_{18}O_3$	として					294.0

従來の研究者の分析の結果を表示すれば次の如し。

	Easterfield, Aston		木 下	
	$C_{17}H_{20}O_7$		$C_{12}H_{14}O_5$	
實驗數	C% 60.81	H% 5.96(三回平均)	C% 60.47	H% 6.10(五回平均)
理論數	60.71	5.95	60.50	5.83

純粹なるツチンに就き旋光度測定の結果次の如し。

$$c = 0.1563(\text{溶劑, 水}) \quad l = 1\text{dm} \quad \alpha_D^{20} = +0.08 \quad \text{故に} \quad [\alpha]_D^{20} = +0.51^{\circ}$$

ドクウツギ果汁よりコリアミルチン, ツチン及び

融點 184° の物質の抽出

紅熟せるドクウツギの果實 15 kg を種子の碎けざる様乳鉢にて軽く搗き壓搾して果汁 7.5kg を得たり。この果汁を分液漏斗に移し直ちにクロロフォルムを以て十數回振盪しクロロフォルム層を分取し脱水後蒸溜する時は美麗なる結晶を得。收得量約 0.1%、融點 203° 附近なり。初めこの物質をツチンとして取扱ひたるも少量の熱湯に全溶せざるを以て疑問を抱き兎に角辛うじて全溶するに足る量の熱湯を加へ放置せるに器底に僅かに析出せるは顯微鏡下に正しくコリアミルチンの結晶形を呈せり。之を濾取し三回再結晶して融點 227° の物質を得。コリアミルチンの融點 229° に比すれば 2° 低きも混融に依り融點降下せずコリアミルチンなること判明せり。次にコリアミルチンを濾取せる母液をクロロフォルムを以て數回振盪しクロロフォルムを回収し此處に残留する白色結晶性物質を少量の水にて數回再結晶を繰り返す時は比較的難溶の部分よ

り融點 184° の物質少量を得又易溶の部分よりツチンを得たり。融點 184° の物質は水にて更に再結晶を繰り返すも融點變化せず。故に一定の物質なりと信ず。又此等の物質を除去せる果汁を直ちに真空蒸溜し残留物をエーテルを以て十數回抽出し著量のツチンを得たり。

コリアミルチン稀硫酸分解

コリアミルチン 2g に 5% 硫酸 800cc を加へアスベスト板上に沸騰せしむること 8 時間、物質は初め浮游するも漸時溶解し淡黄色を呈し少量の不溶性物質を析出す。反應終了後濾過し濾液をエーテル次にクロロフォルムを以て振盪後各々溶劑を回收するときはエーテル残留物は少量の樹脂様物質なり。クロロフォルム溶液よりは美麗なる結晶を得。之を酒精より三回再結晶して融點 224° の物質を得。本物質はコリアミルチンに比し遙に水に易溶なり。其水溶液はフェリング氏液及びアムモニア性銀液を微温時に強く還元す。

原素分析

物質	0.0633g	炭酸	0.1599g	水	0.0333g	C%	64.73	H%	6.72
理論數	C ₁₅ H ₁₈ O ₅ として						64.74		6.50

即ちコリアミルチンの分子式に一致し融點亦接近するも兩者を混融すれば融點 30~40° 下降するを以て異物なるを知る。余等はこの物質にイソコリアミルチンと命名す。

イソコリアミルチンモノオキシム

イソコリアミルチン 0.1g 鹽酸ヒドロキシルアミン 0.2g 脱水醋酸ソーダ 0.3g 無水酒精 8cc アセチルコカベンに入れ水浴上に沸騰せしむること 6 時間にして冷却後多量の水を加へ一晝夜放置するに美麗なる針狀結晶を析出す。酒精より三回再結晶を行ひ融點 265° の物質を得。窒素分析の結果イソコリアミルチンモノオキシムに相當す。

分析

物質	4.54mg	N ₂	0.2cc (755mm, 24°)	N%	4.78
	6.77		0.33		5.17
理論數	C ₁₅ H ₁₉ O ₅ N として				4.80

イソコリアミルチンフェニルヒドラツオン

コリアミルチン 1g を稀硫酸にて分解し、直ちに炭酸バリウムを加へて中和し沈澱を濾別し、濾液を蒸發濃縮し殘留物を無水アルコールにて温浸し浸出液を蒸發し殘渣を冷水に溶解しフェニルヒドラチン醋酸酸性水溶液を加ふれば直ちに黄色無晶形分質を析出す。融點 118~122° なり。之をよく水洗後乾燥し分析に附す。

分 析

物質 4.61mg	N ₂ 0.30cc (755mm, 15°)	N% 7.51
4.65	0.32	8.01
理論數 C ₁₅ H ₁₆ O ₄ = N-NH-C ₅ H ₅		7.40

上記反應を定量的に行ひたるにコリアミルチンより理論數の60%に相當する收得量を得たり。コリアミルチンよりイソコリアミルチンの收得量不良なる事實に一致す。

コ リ オ ー ゼ

ドクウツギ枝幹部を粉碎し其熱水浸液を真空蒸溜し其エキスを酒精にて浸出し浸出液を濃縮し放置する時は結晶塊を得。之をエーテルにて浸出しコリアミルチンを得。エーテル不溶解性結晶は甘味を有し水に極めて易溶なり。之を75%酒精にて再結晶すれば融點 171~172° の物質を得。

原素分析

物質 0.0609g	炭酸 0.0893g	水 0.0374g	C% 40.00	H% 6.87
0.0630	0.0904	0.0381	39.95	6.76
0.0605	0.0385	0.0370	39.91	6.84
理論數 CH ₂ O として			39.93	6.72

分子量測定

物質 0.1883g	溶劑(水) 10.8056g	氷點降下 0.181°	分子量 178.2
理論數 C ₆ H ₁₂ O ₆ として			180.0

旋光度測定 $c = 3.97$ (溶劑水) $l = 0.5$ $\alpha_D^{13^\circ} = + 0.43^\circ$ 故に
 $[\alpha]_D^{13^\circ} = + 21.73^\circ$

Willstätter und Schudel に依るアルドーゼ又はケトーゼの鑑別。本物質 0.1g に水 5 cc を加へて溶解し $\frac{n}{10}$ -J 15cc を加へよく振盪したる後 $\frac{n}{10}$ -NaOH 20cc を加へアルカリ性となし30分間放置す。然る後 $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄ を加へ弱酸性にし $\frac{n}{10}$ -Na₂S₂O₃ を以て滴定し。同時に盲試験を行ふ。尙比較の爲同條件に於て葡萄糖及び果糖に就ても同法

を試みたり。

糖	物 質 (mg)	沃度消費量 (mg)	アルドーゼと假定して 沃度理論数 (mg)
コリオーゼ	103.9	14.68	145.5
	103.0	14.04	144.2
	101.3	12.77	141.9
葡 萄 糖	102.3	124.30	143.2
果 糖	106.1	13.55	152.0

文 獻

- (1) 刈米達夫, 佐藤輝夫: 彙報 **37**, 17 (昭和5年)
- (2) Easterfield and A. ton: Jour. Chem. Soc, **79**, 120 (1901)
- (3) 木下廣野: 日本化学會誌 **51**, 99 (1930)
- (4) 刈米達夫, 佐藤輝夫: 彙報 **38**, 11 (昭和6年)
- (5) 吉武榮之進: 東洋學藝雜誌 **35**, 135 (1884)
- (6) Willstätter, Schudel: Ber. **51**, 780 (1918)

蓚酸の電解還元によりグリオキシル酸を経て 酒石酸(葡萄酸)に到る製造法に就いて(第一報)

技 師 藤 岡 忠 仁
助 手 長 尾 清

先般内務省薬業振興協議會に於て協議せる輸入藥品中酒石酸の1項ありたれども之が原料の缺乏せる本邦に於ては輸入亦止むを得ざる事に屬すべければ予等は他の原料より此の合成法に關して志す所あり。即ち文獻を案ずるにグリオキシル酸の還元により酒石酸を製造する方法あり。然も此のグリオキシル酸は蓚酸の電解還元によりて容易に得らるべき事從來の文獻によりて明かなれば若しグリオキシル酸の電解還元にして良成績をあぐれば結局終始一貫したる電解還元法によりて比較的安價なる蓚酸より比較的高價なる酒石酸を經濟的收得率にて製造し得べし。此の期待に於て予等は本研究に著手せり。

グリオキシル酸を亞鉛と醋酸にて還元し酒石酸とグリコル酸とを得たる事は既に古き文獻に見えたれども電解還元による製法に關してはただ1916年 Royal Baking Powder Comp. の得たる D. R. P. 292865 あるのみ。之によれば32gのグリオキシル酸カリと20gの硫酸カリとを500ccに溶かし0.5gの苛性カリを加へて微にアルカリ性となし之を陰極液として片面200qcmの陰極(銅, 金, 白金, ニッケル, 銀, 鐵及炭素)を浸し陽極液には5%の硫酸を用ひ4Ampの電流と20~25°の溫度にて電解還元を行へば「ほとんど理論的に還元せられ初めの2.5時間ほとんど水素の發生を見ず」と言ふ。もとより特許申請書に言へるが如きは常に必ずしも信ずべからざるは勿論なれども單に之をアルデヒド基の電解還元によるピナコン様生成の方面より見るも猶相當の興味に價すべく若し又其の言ふが如くほとんど理論的に還元せらるゝものとすれば更に工業的見地よりして多大の興味に價すべし。

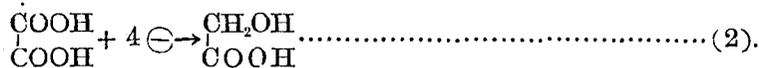
よつて予等は先づ蓚酸の電解還元によりてグリオキシル酸を製し次いで之を再び電

解還元して酒石酸を製造すべき計畫を立て逐次後述に見るが如き研究を行へり。但しかくして得たる生成物は果して酒石酸なるやに關しては多大の疑問あり。該特許には明かに酒石酸と呼びたれども之を引用したる Houben-Weyl 著には酒石酸(葡萄酸)の如く特に葡萄酸を註附せり。予等は其のいづれなるやにつきては未だ吟味せざれども常識を以て之を葡萄酸と認め以下本報告中には常に葡萄酸と名付けたる事を特に附記す。

(一) 蓚酸の電解還元によるグリオキシル酸の製造

蓚酸の電解還元によりてグリオキシル酸を製造する事は從來の諸文獻に明かなれどもその定量分析的研究を發表せるものなし。尤も Hohnschulz 氏の報告は稍此に類似したるものなれども結果に於て予等の研究と異なる所あり。故に以下少しく之に關して記述する所あらんとす。

電解の諸條件に關しては既に諸文獻に明かなる如く鉛若くは水銀(アマルガム)を陰極として可及的低温と低電流密度とを以てすべく若し温度高く電流密度大なる時はグリコル酸迄還元せらるゝ、事次の反應式に示すが如し。



予等は陰極として網型鉛板を、陽極として普通の市販鉛板を夫々電解的に精製して、使用し素焼隔膜によりてその内部を陰極室となしそれに攪拌装置、瓦斯捕收管、検温器及試料取出し口等を附屬せしむる事常法の如くせり。

(イ) 電解液組成の定量法

陰極液中に期待せらるゝ物質は蓚酸、グリオキシル酸及びグリコル酸なるべきに付き電解還元の経過を詳知せんには先づ之等の分離定量法を定めざるべからず。即ち予等は種々攻究の結果次の如き容量分析法を確定せり。

(1) 酸性度の定量. 電解液10ccを100ccに稀釋したるものの1定量につきフェノールフタレイン指示薬の下に苛性ソーダ液にて滴定せり。

(2) 蓚酸の定量. 上記の如くして全酸性を検定したる液に醋酸石灰を加へ少しく醋酸酸性にして蓚酸石灰の沈澱を作る事常法の如くし1晝夜放置の後濾過しよく洗

滌して再び硫酸に溶解し過マンガン酸カリ液にて滴定せり。

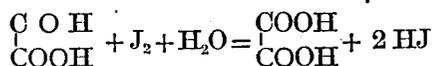
(3) 有機酸の定量. 稀釋したる試料の一定量をフェノールフタレイン指示薬の下にバレット水にて中和し濾別し次に稀鹽酸を含める水にてよく洗滌し完全に硫酸と有機酸とを分離したる後重量法によりて硫酸を定量するか或は濾液及洗滌液の總量を硫酸にて逆滴定して硫酸バリウムの白濁を生ぜざる點を求め其の時の硫酸數を有機酸數に相當するものとせり。

重量法にて硫酸を定量したる時はその數と(1)の全酸性度との差を有機酸數とせり。

予等は短時間に多數の試料を處理せざるべからざる關係上主に容量法によりたれどもその終末點を明確に知る事は相當困難なるが故に先づ終末點に近づくに及んで驗體を屢々遠心分離器にかけその上澄液について終末點を明かにせり。

(4) グリオキシル酸の定量. 之の定量に關して予等は常に2法を行へり。即ち其一は沃度法によるホルマリンの定量法に準じてアルデヒド基を検定する方法、其の二は過マンガン酸カリにより常溫にて酸化する方法なり。其のいづれもグリオキシル酸の定量法としては未だ從來の諸文獻に見ざる所なれども尿酸電解の終末に於て尿酸が最早檢定せられざる頃の驗體に於ては兩定量法による沃度數と過マンガン酸カリ數は常にほとんど一致する事と後述酒石酸の製造條項に於ても説かん如く此の常溫に於ける過マンガン酸カリ法は尿酸及グリオキシル酸のみを酸化してグリオル酸を酸化せざる事實とにより此の兩法はいづれもグリオキシル酸若しくは尿酸とグリオキシル酸の混合物の分離定量法として應用せらるべきものたるを知れり。

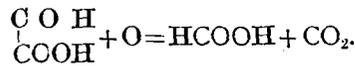
沃度法を行はんには稀釋したる試料の1定量(5~10cc)に少しく過剰の苛性ソーダを加へ次に $\frac{1}{10}$ の沃度液を、驗體が常に微黄色に着色せらるゝ迄に過剰に加へ常溫にて約30分間放置したる後鹽酸にて酸性にし直ちに $\frac{1}{10}$ チオ硫酸ソーダ液にて逆滴定す。然る時は次の反應式の示す如く



$\frac{1}{10}$ 沃度液の1Lはグリオキシル酸の $\frac{1}{20}$ 分子に相當すべし。

次に過マンガン酸カリ法を行はんには稀釋したる試料の1定量を常溫に於て $\frac{1}{10}$ 過

マンガン酸カリ液にて滴定しその1滴が約1分間を超ゆるも脱色せざる點を終末點となす。此の定量法の基準たるべき反應式は次の如く



1分子のグリオキシル酸が1原子の酸素原子に作用せられ蟻酸と炭酸ガスとを生成するものなり。即ち $\frac{1}{10}$ 過マンガン酸カリの1Lは $\frac{1}{20}$ 分子のグリオキシル酸に相當すべく従つて若し試料が蓚酸を混有したる時は過マンガン酸數と沃度數との差は前述(ロ)による蓚酸數と一致すべくまた試料が蓚酸を含まざる時は沃度數と過マンガン酸カリ數とは常に一致せざるべからず。その二つながらよく満足せらるゝ事は後述實驗値に就きて明かなり。

(ロ) 電解還元の成績

如上の分離定量法を應用して電解液組成の變化を攻究し併せて瓦斯クーロンメーターを使用して電流能率の變化を測定したる結果を二三例示すれば次の如し。

例 1. 陰極, 網型鉛板, (180.qcm片面); 陽極, 鉛板

電解液 $\left\{ \begin{array}{l} \text{陰極液, 結晶蓚酸 20g を粉末にし 5 \% 硫酸 310cc を加ふ.} \\ \text{陽極液, 5 \% 硫酸 150cc} \end{array} \right.$

溫度, 5° 内外; 電流, 5 amp.

時間 (分)	溫 度	電流能率 (%)	陰 極 液 組 成				
			蓚 モル/L	全 有 機 酸 モル/L	グリオキシル酸 モル/L	KMnO ₄ 數	グリコル酸 モル/L
0	4°	—	0.326	0.652	—	0.326	—
19	5°	100.0	0.272	0.643	0.100	0.383	—
44	5°	100.0	0.200	0.618	0.234	0.440	—
69	5°	99.8	0.120	0.556	0.350	0.466	—
90	5°	19.8	0.000	0.436	0.430	0.464	0.026
131	6°	2.2	0.000	0.171	0.445	0.444	0.026

使用電流, 10.915 Amp 時; 平均電流能率, 75.5%; 利用電流, 8.24 Amp 時,

上表中全有機酸とあるは凡ての有機酸を一鹽基の酸と見做したるもの即ち蓚酸モル數の2倍とグリオキシル酸若しくはグリコル酸のモル數の總和を示すものなり。故に理論的に言へば蓚酸モル數の2倍及グリオキシル酸のモル數の和と有機酸モル數

の差はグリコル酸のモル數に相當すべきなり。例へば電解開始後99分の所に於ては蓚酸は既に還元し盡されて全有機酸數とグリオキシル酸の差即ち 0.026 モル/L に相當するグリコル酸が存在する事を示す。電流能率線圖につきて之を見るも爾後の電流は全くグリコル酸の生成にのみあづかる事明かなり。即ち本電解は明かに2段の階梯的還元をなす事を知る。

前表中 KMnO_4 數とあるは上述過マンガン酸カリ法によりて得たる過マンガン酸カリ數の $\frac{1}{2}$ を1000ccに換算せるものにして蓚酸モル數とグリオキシル酸モル數の和に相當すべきものなり。

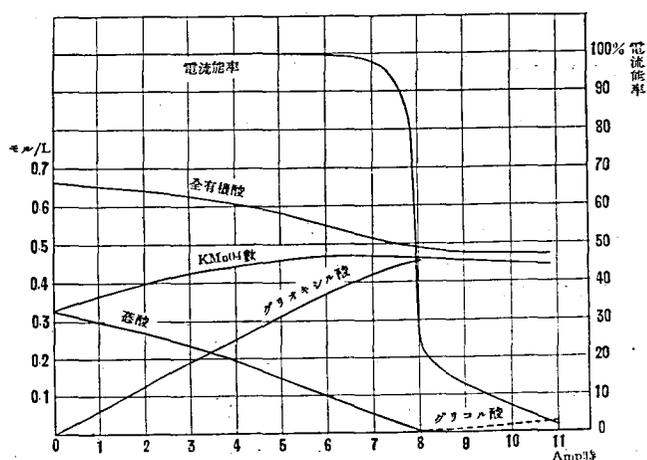
又表中蓚酸の初濃度 0.326 モル/L はグリオキシル酸の生成濃度 0.445 モル/L よりも遙に小なるは一見奇異の觀あれども之は使用蓚酸 20g が 5 度の溫度に於てはよく硫酸に溶解せざるに基因するものなり。従つて蓚酸の濃度の減少とグリオキシル酸の濃度の増加とは常に一致せざる事も亦當然なり。

之等の諸數値を圖示すれば第1圖の如し。之によりて考察するに KMnO_4 數即ち蓚酸とグリオキシル酸の和は蓚酸の溶解に従つて増加し蓚酸が完全に溶解したる時に最大値を取り爾後はほとんど同一の値を持続し、グリコル酸の生成するに及んで漸く減小するものの如し。而して其最大値は使用蓚酸の全濃度に等

しからざるべからず。即ち本實驗にありては約 0.5 モル/L ならざるべからざるにその實驗値は 0.47 モル/L にして約 6% 内外の損失を暗示せり。又全有機酸數はグリオキシル酸の生成に従つて減少し蓚酸の還元し盡されたる時に

最小値を取り爾後その儘に持続せらるべきを理論的となすものの如し。以上の實驗數値及び圖上に就き生成グリオキシル酸及グリコル酸の量を算出せるに最後の陰極液を

第 1 圖



275ccとして前者の全量は 0.133 モルに達し後者は0.007 モルに達せり。而して之を電流より見れば前者は 7.15Amp 時後者は 0.77Amp 時に相當し其の總和は 7.92Amp 時にして利用電流の實驗數値 8.24Amp 時に比較して 0.32Amp 時の相違あれども大體に於て一致せるものと言ひ得べし。かくしてグリオキシル酸の生成率は使用蓚酸に對し83.8%，使用電流に對し65.3%に達せり。

例 2.(第2圖) 陰陽兩極同前；

電解液同前；

溫度, 8°内外； 電流, 5 Amp.

時間 (分)	溫 度	電流能率 (%)	陰 極 液 組 成				
			蓚 モル/L	全有機酸 モル/L	グリオキシル酸 モル/L	KMnO ₄ 數	グリコル酸 モル/L
0	8°	—	0.365	0.730	0.000	0.335	—
28	8°	100.0	0.341	0.703	0.121	0.472	—
54	8°	100.0	0.236	0.640	0.232	0.472	—
80	9°	99.2	0.103	0.554	0.341	0.461	0.008(假定)
113	8°	23.5	0.000	0.430	0.430	0.432	0.048

使用電流 9.33 Amp時；平均電流能率, 91.5%；利用電流 8.54Amp時。

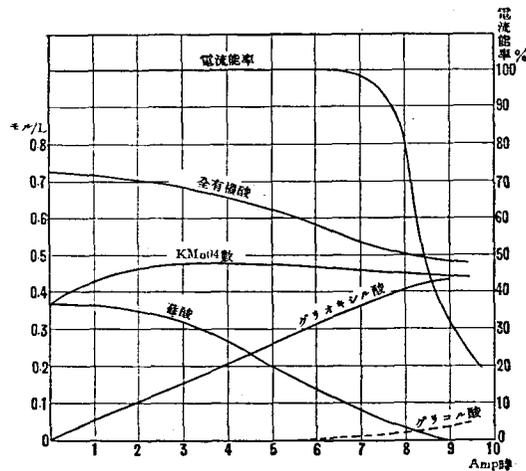
グリオキシル酸生成量, 0.128モル 利用電流 6.87Amp時。

グリコル酸生成量, 0.0132モル 利用電流 1.43Amp時。
合 計 8.30Amp時。

かくしてグリオキシル酸の生成率は使用蓚酸に對し 80.7%，使用電流に對し 73.8%に達せり。

以上は諸實驗中の 2 例に過ぎざるが其の他各實驗を通じてほとんど之と同じき結果を得たり。即ち蓚酸の還元し盡されたる點を限度として電解を止むれば蓚酸に對し82~83%，使用電流に對し75~76%の生成率にてグリオキシル酸を得べし。但し此の生成率の減少

第 2 圖



は主に素焼隔膜による吸収及滲透若しくはイオンの輸送に基づくべき事は留意に値すべし。

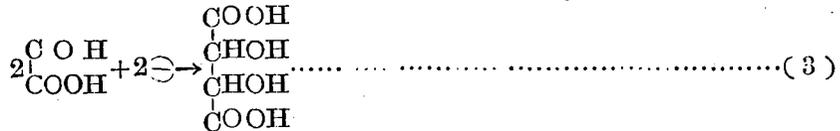
電解の終了をトすべき蓚酸の検定には電解液 1cc を約10倍にうすめこれを中和し少量の醋酸石灰と醋酸とを加へて數分間放置し蓚酸石灰の沈降するか否かを檢せり。

生成したるグリオキシル酸は分離せず、陰極液其儘を次の酒石酸製造の原料となせり。

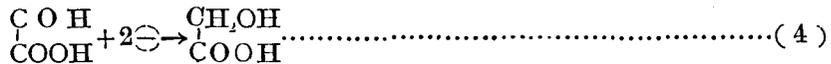
(二) グリオキシル酸の電解還元による酒石酸(葡萄酒)の製造

(イ) 電解還元の要領

グリオキシル酸より酒石酸若しくは葡萄酒を製造する事の既に D. R. P. に見えたる事は上述の如し。其の生成に關しては詳かならずして單にアセトンよりピナコンを生成する時の機構に類似するものなるべしと想像せらるるのみ。之によれば次の反應式の如く



2分子のグリオキシル酸は2フェラデーの電氣を得て1分子の酒石酸若しくは葡萄酒に變ず。之と同時に次の反應式の如く



1分子のグリオキシル酸が2フェラデーの電氣を得てグリコル酸に變じ得べき事も容易に想像せらる。

此の外に又ホルマリン若しくは琥珀酸の生成も或は可能なるべし。然れども其等の生成量より之を見れば本電解はほとんど前2者の還元生成に歸すべきものと言ふべし。

予等は之の見解の下に専ら酒石酸とグリコル酸の生成のみを考慮しそれ等に關する電解の諸條件を攻究せり。

原料たるグリオキシル酸は既に述べたる如く蓚酸をその檢出せられざる程度にまで電解還元したる電解液自身にして之を直ちに苛性カリ若しくは苛性ソーダにてリトマス試験紙に微アルカリ性になる様に中和し別の素焼隔膜に入れて之を陰極液となし其外部には10~15%の硫酸を入れて陽極液となせり。陽極には常に白金網若しくは白金板

を使用せり。蓋し鉛極を使用する時はその微量が陰極液中に電送せられ陰極面を汚損して電解の経過を複雑ならしむる事なきかを恐れたればなり。事實電解後陰極面を檢定せるに屢々鉛の存在を確めたる事あり。尤も之の事實は白金陽極を使用したる時にも屢々認められたる事にして之の場合は恐らくはグリオキシル酸液中既に溶解含有せられたる微量の鉛によるものなるべし。

電解終了後は醋酸にて微酸性となし適量の醋酸石灰を加へて生成酒石酸（若しくは葡萄糖）を石灰鹽として沈降せしめ1夜放置して濾別せり。之の時硫酸石灰は混入せずして常に溶液中に留るが故に濾別したる沈澱鹽は少量の洗滌にて常に硫酸根フライとなる。之を100°にて恒量まで乾燥し秤量せり。下記諸表中葡萄糖石灰とあるは即ちそれなり。

但し葡萄糖石灰は上記の方法にて完全に析出せずして一部溶液中に残留す。濾液に就きて之を定量したる1例を示せば（後述參照）濾液785cc中0.0106モルの葡萄糖石灰を含有したる場合あり若し $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ なる分子式を採用して之を換算すれば2.75gの石灰鹽に相當す。而して上記の分子式は後述葡萄糖石灰の定量によりてほとんど確定的のものなるが故に上記の方法によりて製造せられたる葡萄糖石灰は濾液100cc中約0.3~0.4gの割にて溶解せるものと見るべし。

猶濾液中には相當量のグリコル酸石灰あり。例へば前例につきて見るに2.75gの葡萄糖石灰の外に計算量（計算法は後述參照）4.25gのグリコル酸石灰 $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2$ が含有せられたり。然れども本報告には専ら電解還元の推移のみを發表する事とし此等濾液の處理法並に沈降葡萄糖石灰の處理法等に關しては論及せず。他日機を得て再び發表する所あらんとす。

(□) 電解生成液の分離定量法

電解生成液中に豫期せらるゝ物質は先づ原料たるグリオキシル酸の外に酒石酸（葡萄糖）及グリコル酸なり。

グリオキシル酸の定量に關しては既に前にも記述せるが之れを直ちに本電解液に應用せん事は不可能なり。故に予等は種々考究せる結果 $\frac{1}{10}$ 過マンガン酸カリ液にて單に溫度の相違だけにて各成分を定量する方法を案出せり。

即ち先づ各成分の純品につきて過マンガン酸カリ滴定を試みたるにグリオキシル酸は10~20°の室温に於て既に完全に定量され酒石酸(葡萄酒)は室温に於てはほとんど作用せられずして60~70°に於て完全に作用せられ又グリコル酸は其迄の温度にてはほとんど作用せられずして沸騰浴中に於て始めて作用せらるゝ事を知れり。

(1) グリオキシル酸の分離定量法

使用したる標準グリオキシル酸は蓚酸を可及的に還元し盡したる電解液より、先づ水酸化バリウムにて硫酸を落しその濾液を更に炭酸石灰にて中和し再び濾別し濾液を減壓濃縮し放冷し生じたる結晶を數回温水にて再結晶せしめ恒量にまで乾燥せるものなり。グリオキシル酸の過マンガン酸カリに對する作用に關し予等は次の如く推定せり。



即ちグリオキシル酸は過マンガン酸カリに作用せられて蟻酸となり蓚酸の如く炭酸瓦斯に迄分解せざるものとなせり。この事は前述グリオキシル酸製造の際ヨード法にて定量したる時の値と對比すれば容易に想像せらるゝ所なり。故に本定量法に於ては過マンガン酸カリの $\frac{1}{10}$ 定規液 1L はグリオキシル酸の 0.05 瓦分子に相當すべし。即ち試量 0.5g を若干の硫酸と共に 200cc に溶解したるもの 10cc に就き室温に於て少量づゝ定規液を点滴しその 1 滴が約 1 分間を超ゆるも脱色せざる時を以て滴定を止めばその時の滴定數 10.5~10.6cc は即ちグリオキシル酸に相當するものなり。本報告には便宜上之を (a) とせり。次に之を温度 70 度の温浴中に於て滴定を續け 1 滴 1 分間乃至 2 滴 2 分間に於て脱色せざるに至らしめ之の滴定數を (b) とす。更に之を沸騰水中にて滴定を續け脱色せざるに到れば蓚酸にて逆滴定をなし次いで又少量の過マンガン酸カリを点滴し暫時にして再び蓚酸にて逆滴定をなす。かくする事數次にして遂に滴加過マンガン酸カリ數と蓚酸の逆滴定數との差が 0.05~0.1cc に至りてこの定量を完了し過マンガン酸カリ數と蓚酸數との差を求めて之を第 3 回目の滴定數 (c) とす。(b) 及 (c) は後述にある如く夫々酒石酸(葡萄酒)及グリコル酸に相當するものなり。(後述葡萄酒及グリコル酸の定量参照)

此の結果次の數値を得たり。

	(1)	(2)	平均
(a)	10.68	10.59	10.64
(b)	0.10	0.10	0.10
(c)	0.41	0.38	0.40

即ち試料 0.5g は $\frac{1}{10}$ 過マンガン酸カリの 106.4cc に相当し之を換算すれば 2.66×10^{-3} 瓦分子の石灰鹽即ち 5.32×10^{-3} 瓦分子のグリオキシル酸となる。而してこの値は乾燥したるグリオキシル酸石灰が $\text{Ca}(\text{C}_2\text{HO}_3)_2$ なる分子式を取るべき事を暗示す。即ちその分子量 186g と前實驗値とより算出すれば原試量は 0.495g となり實際の秤量 0.5g とよく一致するを見るべし。但し(b)の0.10及(c)の0.40なる數値は何を暗示するかに就いては相當攻究の餘地あり。その内(b)の0.10なる値は(a)の10.64に對して0.94%に過ぎざれば假りに實驗の誤差なりと見做して之を(a)に加算するも事實上大なる相違なけれども(c)の0.40に至りては(a)に對して3.78%に達し單に實驗上の誤差なりとのみ斷じ得ざるもの、如し。之の事に關しては後述グリコール酸の定量に就きて更に吟味せんも要するに前掲反應式に示さるゝ如き蟻酸の生成が一部過マンガン酸カリの酸化をうくるものなるべしと思考せらる。

(2) 酒石酸(葡萄酸)の分離定量法

酒石酸若くは葡萄酸の定量法に關して從來諸文獻に見えたるものはほとんど予等の要求を満足せしめず。ただ C. II. 185, (1907) に「酒石酸を酸性にて過マンガン酸カリにて定量する法」と記述しあるものが稍々予等の目的に叶へり。之によれば



なる反應式の示す如く1分子の酒石酸が3原子の活性酸素を得て理論的に蟻酸と炭酸瓦斯とに分解す。即ち0.10~0.15gの酒石酸を10ccの稀硫酸(1:5)と50ccの水に溶解し約95°の溫度に於て過マンガン酸カリを1~2cc宛滴加し遂に褐色の MnO_2 を生じ然も上澄液が常に脱色せられざるに至つて滴定をやめ次いで蓆酸にて逆滴定をなす。然る時その差は即ち酒石酸に相當すと。但しこの記述によれば生成蟻酸の一部が更に酸化を受くるにより $\frac{1}{10}$ 過マンガン酸カリの1Lは4.37gの酒石酸に相當すと言へり。即ち定量の正確度は理論數5.00gなるべきに對し87.4%に過ぎず。

予等は之の方法を改良して滴定時の加熱温度を70度と定め而して過マンガン酸カリの1滴が1分若しくは2滴が2分を超ゆるも猶脱色せざる限度を滴定の終末となせり。即ち前述グリオキシル酸の分離定量の項に於て假定せし(b)は之に相當す。試みに之を市販酒石酸(苛性ソーダにて酸性を檢定し97.4%の純度と見做す)1.075gを250ccの水に溶解したるもの10ccに30%硫酸10ccと水若干とを加へ前述グリオキシル酸の項に於けると同じく先づ常温にて(a)を定め次いで70度温浴にて(b)を檢定し次に沸騰浴中にて(c)を定めたるに次の結果を得たり。

	(1)	(2)	平均
(a)	0.34	0.27	0.30
(b)	16.47	16.45	16.46
(c)	0.80	0.81	0.80

即ち(b)16.46のみを採用すれば定量の正確度は98.5%となり(a)と(b)の和16.76を取れば100.3%となり又若し(a)(b)及(c)の和17.56を採用すれば105.0%となり明かに(a)と(b)の和を採用すべきを最適となすを知る。然るにこの法をグリオキシル酸の混入したるものにつきて行ふ場合には(a)に喰ひ込まれたる(b)の部分は當然不明なるにつきて後述にもある如く本報告には單に(b)として檢定せられたる部分のみを(b)自身として掲載せり。尤も之れによりて生ずべき誤差は今の例に於ても見る如く僅か1.79%位に過ぎざれば實際の場合にはさしたる誤謬ともならず。之に反して(c)を加算すると否とは約5%の誤差を生ず。予等の見解によればこの場合の(c)はグリオキシル酸の場合と同様生成蟻酸の酸化に基づく誤差にして當然(a)若くは(b)に加算すべきものにあらず。

猶前述グリオキシル酸定量の場合と今の場合につき(a)と(b)の和に對する(c)の量を吟味するに概ね前總和の3.76~4.76%に達せり。即ち(a)と(b)の和の約4~5%は生成蟻酸の酸化の結果として(c)に喰ひ込み(c)の誤差の原因となるものゝ如し。更に嚴密なる考査を恣にすれば蟻酸の生成は(a)の $\frac{1}{2}$ と(b)の $\frac{1}{3}$ の和に比例すべきを以て若し(c)に喰ひ込むべき誤差が蟻酸の分解によるものとすればその數値は(a)の $\frac{1}{2}$ と(b)の $\frac{1}{3}$ の和に比例すべき筈ならんも之を前の2例に徴すれば蟻酸生成の割合

は前者の 5.32 に對して後者は 5.58 ならば (c) は前者の 0.40 に對して後者は 0.46 なるべきにより後者の實驗値 0.80 は少しく豫想を裏切るものゝ如くなれども之が眞否に關しては更に詳細なる攻究を要すべく只今の如き簡單なる實驗より直ちにその結論を明にせん事はもとより不可なり。

(3) グリコール酸の分離定量法

標準グリコール酸として予等は電解による私製品を採用せり。即ち蓚酸を鉛陰極にて還元する事グリオキシル酸の如くしたる電流密度を少しく大となし電解溫度を 25° 附近に保ちて過剰に還元したる電解液を炭酸石灰にて中和し濾別し濾液を濃縮し析出物あれば之を濾別し更に濃縮放冷す。然る時はグリコール酸は石灰鹽として結晶するが故に之を濾過し更に極小の水に溶解し再び濃縮放冷して再結晶せしむ。之を濾過し約 100° に乾燥して保存す。之の 0.5g を 100cc の水と硫酸に溶解したるもの 5 cc に 30% 硫酸 5 cc を加へ前述の如くして (a), (b) 及 (c) を檢定せるに結果次の如し。

(a)	0.0	今グリコール酸と過マンガン酸カリの作用を次の如く
(b)	0.2	
(c)	10.4	
合計	10.6	

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array} + 2\text{O} = \text{HCOOH} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

と假定すれば前者の 0.1 瓦分子は後者の $\frac{1}{10}$ 定規液 4 L に相當すべきを以て前記 10.6 より算出すれば試料 0.5g はグリコール酸として 5.30×10^{-3} 瓦分子、石灰鹽として 2.65×10^{-3} 瓦分子に相當す。若し又蟻酸の生成による誤差を考慮すればグリコール酸石灰として $2.52 \sim 2.55 \times 10^{-3}$ 瓦分子、平均値 2.53×10^{-3} 瓦分子に相當す。此の者の分子式に就きては諸文獻に $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ の 4 種記載せられたるが予等の試料に就いて算出するにその 1 瓦分子は 188.5~197.5g となり $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2$ の分子量 190.0 に略ぼ近し、又同じ試料につき Ca 分を定量せるに理論數 21.06% に對し 21.4% を得たれば該試料は全く $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2$ に相當すべきを知り従つて前掲反應式の誤りならざる事も推定せられたり。若し又本反應は蓚酸のその如く完全に CO_2 にまで酸化せらるゝものと假定すれば前記の實驗値 10.6 は 3.53×10^{-3} 瓦分子のグリコール酸即ち 1.77×10^{-3} 瓦分子の石灰鹽を指示するが故に試料の 1 瓦分子は 282.0g となり之を補正すれば 270.0g となり略々 $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ のそれに近け

れども此の物のCa含量は14.78%にして遙に實驗値を遠ざかる。故に予等の取扱ひし試料は $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2$ なるべき事ほとんど確定的なりと言ふべし。

(二) 市販葡萄酸石灰とグリコル酸石灰の混合定量

前記グリコル酸石灰溶液の5ccに市販葡萄酸石灰0.5gを100ccの水と硫酸に溶解したるもの5ccを加へその混合液に就き上述定量法を試みしに結果次の如し。

	葡萄酸石灰のみ (5cc)	グリコル酸石灰のみ (5cc)	混合液	理論數
(a)	0.7)	0.00	0.75	0.70
(b)	5.35	0.2)	5.45	5.55
(c)	0.20	10.40	11.10	10.60

即ち實驗數値と理論數とはよく一致せり。

以上の諸實驗により予等は此の分離定量法を正しきものと確信し後述酒石酸(葡萄酸)製造の定量的研究の基本たらしめたり。

研究すべき諸項は電極の種類及極面の性質、電流密度、電流濃度、溫度、陰極液の酸性若くはアルカリ性度、被還元物質の濃度等々に關し諸條件互に相錯し従つて予等の得たる實驗數値は極めて多數に上れり。故に之等を統括若しくは按配して次の如く(A)クーロンメーターによる電解の觀察(B)電解液組成の定量による電解の觀察の2項に分ちて記述せん。

(三) (A)クーロンメーターによる電解の觀察

(1) 白金電極

(イ) 第一電解(グリオキシル酸の製造). 使用蓚酸は一般に20gを標準とせるが次の第二電解(葡萄酸製造)に先立ち定量其の他のために其の幾分を控除してその殘部を原料としたれば次表中には之等の換算したる數値を記入せり。陰極液には常に2.5%の硫酸300~500cc, 陽極液には15%硫酸150~250ccを使用せり。陰極は片面180qcmの網型鉛板を最初1回電解的に精製したるものを爾後は使用後約5%の硫酸中に貯へ置きたるのみにて其の儘繰り返して使用せり。

(ロ) 第二電解(葡萄酸製造) 第一電解液を直ちに35%の苛性カリ液にて中和し前述の要領にて電流能率のほとんど0になるまで還元を行へり。

此の第二電解に關する白金極の成績を二三例示竝に圖示すれば次の如し。(第3圖)

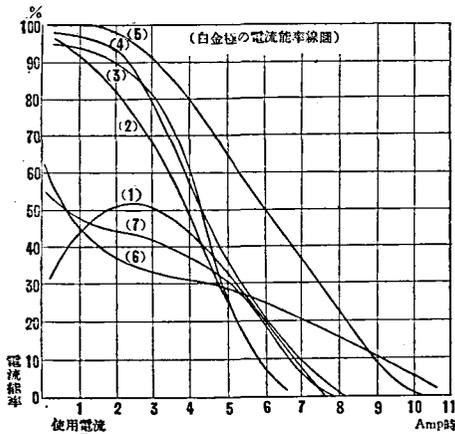
表中白金網とあるは使用前強く灼熱したるもの又白金板(磨)とあるは使用前金屬磨きにて可及的平滑に磨き上げたるものなり。

第 3 表

曲線 番號	白金極の 種類	極 面 積 (cm^2)	温 度	電 流 (A)	電 流 總 量 (A 時)	利 用 電 流 (A 時)	電 流 能 率 (%)	葡 萄 酸 鹽 總 量				沈 降 葡 萄 酸 鹽				使 用 蓚 酸 (%)	第 二 電 解 液 (cc)	極 面 の 變 化
								重 量 (g)	(e) (%)	(u) (%)	(m) (%)	重 量 (g)	(e) (%)	(u) (%)	(m) (%)			
1	網	100	4	5.0	7.91	2.51	31.73	5.80	15.1	47.6	35.2	4.01	10.5	33.0	26.8	16.0	514	+
2	"	"	13	"	6.65	3.73	55.99	8.82	27.2	48.6	45.2	6.92	21.4	33.3	35.5	19.5	400	+
3	"	"	25	"	7.50	4.08	54.40	12.30	3.41	62.2	59.7	9.90	27.7	51.0	48.0	20.0	585	-
4	"	"	"	7.5	8.14	4.60	56.67	9.90	25.1	44.3	48.0	7.44	18.6	33.3	33.1	20.0	574	+
5	"	"	"	5.0	10.0	6.06	60.6	14.07	29.1	47.9	44.0	12.27	23.2	41.6	33.3	31.0	325	-
6	板(磨)	"	"	"	10.81	2.81	25.93	12.30	28.4	90.3	94.6	9.90	18.8	72.6	60.0	16.0	530	-
7	"	150	"	3.0	7.75	2.79	36.01	11.90	31.7	88.0	72.4	9.50	23.3	70.3	52.6	13.0	510	+

上表中極面の變化の欄に於いて+とあるは極面が少しく黒變したる場合 + + とあるは更に強く黒變したる場合を示せり。之れは微量の鉛が極面に附着せるものにして沃度カリ液にて容易に検出し得たり。

第 3 圖



又葡萄酸鹽の生成量に關する兩欄に於て其の總量とあるは實際に秤量したるものに溶液中にある假定量を加算したるものにして(e)とあるは電流總量に、(u)とあるは利用電流に、(m)とあるは使用蓚酸に、夫々相當して生成すべき葡萄酸石灰の理論數に對する收得葡萄酸石灰の100分比なり。即ち電流1 Amp時に對しては4.85g、蓚酸1gに對しては1.03gの葡萄酸石灰の生成を理論的基準となせり。

以上の實驗數値は數個の中より摘録せるものなるが之を其の他の諸實驗の數値と併せ考ふれば一般に次の如く結論し得。即ち白金極の還元力は温度の上昇と電流密度の増大に従つて増し同時にグリコル酸を増量せ

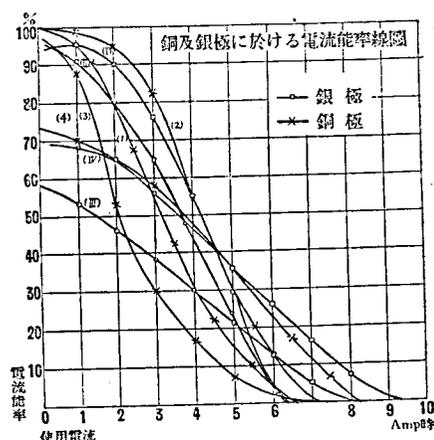
しむ。又白金網の作用はよく磨きたる平滑白金板極の作用よりも強く従つてグリコール酸をも増量せしむ。故に一般に平滑白金板極の場合は電流能率小にして酒石酸の收得量大に、白金網極の場合は電流能率大にして酒石酸の收得量比較的小なり、

又グリオキシル酸の濃度が大きれば一般に電流能率増大す。極面の黒く變化したる場合も同様電流能率を増大すれども此の場合は特に酒石酸の生成量を減ず。第3圖に於て(6)と(7)とが少しく上述の結論に相反せるが如き曲線を示せるは即ち後者の極面が電解中少しく黒變したる爲なり。

(2) 銅及銀電極

電解條件及其他の要領は白金極の場合と同じ、此等の成績を例示竝に圖示すれば次の如し(第4表竝に第4圖)。但し下表中銅網は1回電解的に精製したるものを硫酸銅液に浸し置きたるものにして銀網及銀板は市販の製品を稀硫酸中に浸し置きたるものなり。

第 4 圖



第 4 表

曲線番號	極の種類	極面積 (qcm)	溫度	電流	電流總量 (アムペア時)	利用電流 (アムペア時)	電流能率 (%)	葡萄糖鹽總量				沈降葡萄糖鹽				使用修液 (g)	第二電解液 (cc)	極の變化
								重量 (g)	(o) (%)	(n) (%)	(m) (%)	重量 (g)	(o) (%)	(n) (%)	(m) (%)			
1	銅(網)	150	13°	5	6.65	2.84	42.71	10.70	33.2	72.6	51.9	8.93	27.7	64.8	43.3	20.0	350	+
2	"	"	13°	"	7.08	4.27	60.37	8.72	25.4	42.1	42.2	6.77	19.7	32.7	32.8	20.0	360	++
3	"	"	10°	"	7.50	2.50	33.35	11.74	32.3	97.4	70.3	9.94	27.3	82.0	61.0	13.0	385	-
4	銅板(磨)	100	25°	"	8.34	3.65	43.81	10.13	25.1	57.4	58.0	7.73	19.1	43.6	44.1	17.0	515	±
I	銀(網)	100	23°	"	6.41	3.78	58.67	11.56	37.1	63.1	70.2	9.22	23.8	50.3	56.0	16.0	438	++
II	銀板	"	"	"	6.67	3.64	54.68	10.33	32.0	58.7	62.8	8.18	25.3	46.4	49.6	16.0	500	+
III	"(磨)	"	24°	"	8.34	2.39	28.77	11.05	27.4	95.5	67.0	8.74	21.6	75.4	53.0	16.0	510	-
IV	"	"	"	"	9.17	3.60	39.23	13.30	29.9	76.4	53.8	10.96	24.6	70.8	44.3	24.0	520	-

上表及上圖に就きて見るに一般に銅極の還元力は銀極に勝り又粗面の極は平滑面の

極に比して著しく大なる還元力を有す。然も之れを葡萄糖の生成量より見れば還元力の
大なるもの必ずしも良好ならず。之れ明かにグリコル酸生成の増大を意味するもの
なり。之等の結論に關しては更に後述に詳し。

(3) 眞鍮及金電極

電極たる眞鍮板は市販の物を軽く磨砂にて磨き稀薄アルカリにて處理したるものを
更に極力平滑に磨き上げたものなり。又金極は普通の金板を稀薄硫酸と稀薄アルカ
リにて處理したるものと極力平滑に磨き上げたものとの2種を使用せり。表中金(磨)
とあるは即ち後者に屬す。

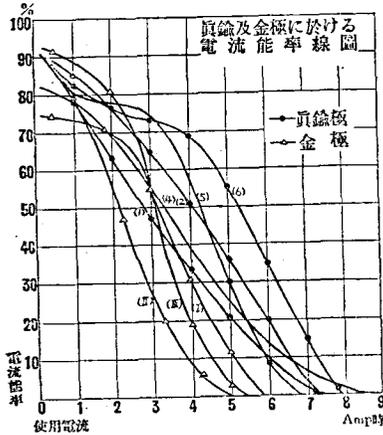
以上の電極にて電解を行ひし結果を例示並びに圖示すれば次頁の如し(第5表及第
5圖)。表中原液及生成液の欄に於てアルカリ度とあるは各液 10cc を中和するに要す
る $\frac{1}{10}$ H_2SO_4 の cc 數を、又 (a), (b) 及 (c) とあるは夫々グリオキシル酸、葡萄糖及
びグリコル酸の全量を示す。但し葡萄糖は計算の都合上之を 1 價の酸に換算して表は
せり。即ち (b) の $\frac{1}{2}$ が實際の葡萄糖のモル數なり(後述凡て之に準ず)。又原液の欄
に於て常に (b) 即ち葡萄糖に相當する數値が檢定せられたるは少しく不合理の感なき
非はざれども果して前述(第15頁参照)の如く第一電解還元にて既に酒石酸若しくは
琥珀酸が生成せられたる結果なるか或は又單なる分析上の誤差なるか未だ判明せざる
が故に暫く分析の結果を其の儘に (b) として記入する事とせり。次に増減の欄に於
て $-(a)$, $+(b)$, $+(c)$ とあるは夫々電解の前後に於けるグリオキシル酸の減量と葡
萄酸及グリコル酸の増量を示し $^{+b}/_{-(a)}$ 及 $^{+c}/_{-(a)}$ とあるは其等の増減比を % にて示し
たるものなり。

又利用電流の欄に於て (b) 及 (c) とあるは前述の $+(b)$ 及 $+(c)$ を夫々相當
電流に換算したるもの即ち $+(b)$ には 26.8 Amp 時を、 $+(c)$ には 53.6 Amp 時を乗じ
たるものなり。同様にして電流能率の欄に於ける (b) 及 (c) は前欄に於ける (b)
及 (c) の使用電流に對する 100 分比なり。故に理論的に論ずれば前者に於ける (b)
と (c) の和は實際の利用電流量に、又後者に於ける (b) と (c) との和は實際の電
流能率に一致すべき理なり。

第 5 表 (A)

曲線 番 號	電 極 の 種 類	極 面 積 (qcm^2)	電 流 温 度 (アンペア)	原 液 の 組 成 (モル)			生 成 液 の 組 成 (モル)			組 成 の 増 減 (モル)			使 用 電 流 (アンペア)	利 用 電 流 (アンペア時)		電 流 能 率 (%)								
				液 量 (cc)	アルカリ 度 (cc)	(a) (b) (c)	アルカリ 度 (cc)	(a) (b) (c)	(a) (b) (c)	(a) (b) (c)	(a) (b) (c)	質 驗 値		計 算 値	質 驗 値	計 算 値								
1	真鍮	300	3.0	510	2.5	0.116	0.004	0.011	12.5	0.013	0.076	0.037	0.103	0.072	0.026	63.0	26.4	7.5	3.09	1.91	1.38	41.17	25.5	18.4
2	"	"	4.0	520	0.0	0.117	0.004	0.011	14.0	0.011	0.070	0.038	0.106	0.066	0.027	62.1	25.5	7.34	3.83	1.78	1.48	52.23	24.3	20.2
3	"	"	5.0	510	7.0	0.112	0.004	0.008	15.5	0.024	0.037	0.040	0.088	0.053	0.032	60.3	36.4	7.03	2.86	1.40	1.72	40.38	19.8	24.3
4	"	"	6.0	500	1.7	0.121	0.003	0.008	15.2	0.016	0.031	0.050	0.105	0.058	0.042	55.1	40.0	9.00	3.32	1.56	2.25	36.87	17.4	25.0
5	"	100	2.0	505	3.0	0.121	0.002	0.014	2.3	0.013	0.078	0.032	0.108	0.076	0.019	70.3	17.6	6.84	3.75	2.10	1.02	54.94	30.7	14.9
6	"	"	3.0	520	1.0	0.130	0.003	0.004	4.5	0.011	0.072	0.044	0.119	0.038	0.040	57.0	33.7	7.75	4.50	1.83	2.16	58.07	23.65	27.9
*I	金	100	2.5	495	2.2	0.117	0.003	0.013	3.8	0.016	0.035	0.039	0.101	0.062	0.023	61.3	25.5	5.85	2.74	1.56	1.37	45.97	28.4	24.4
II	金(陰)	"	"	490	1.8	0.110	0.001	0.013	1.5	0.012	0.075	0.025	0.098	0.074	0.012	76.4	12.5	5.00	2.17	2.00	0.52	43.32	40.0	12.4
*II	"	"	3.0	495	1.2	0.115	0.003	0.015	3.7	0.009	0.065	0.041	0.106	0.062	0.023	58.6	25.3	5.50	2.89	1.56	1.43	52.42	30.2	23.0

第 5 圖



上表中 * 印あるは電極の黒變したるを示すものにして金極 I の場合は微に, III の場合は少しく強く變化せり.

上表に就きて實驗値を吟味するに前述諸金屬極の場合と同じく電極面の平滑なるものは粗面なるに比して電流能率低く同時にグリコル酸の生成率も低下す. 又電流密度の高き場合は一般に電流能率を増し同時にグリコル酸の生成率をも増す.

又同じ電極に於て同じ電流密度にありては一般に電流濃度の小なる方がグリコル酸の生成率を減

じて葡萄酸の生成率を増す.

猶上表中利用電流並びに電流能率の欄に於て實驗値と計算値 (b) 及 (c) とを對比するに大體に於て一致するものと見做し得れども之を仔細に吟味すれば猶計算値の方は 10% 内外の誤差にて過大なるを知る. 止むを得ざる實驗上の誤差とも考へられ或は (c) 即ちグリコル酸の定量法若しくは之による電流及電流能率の算出法に於て少しく不備の點あるに非ずやとも考へらる. 予等は未だその何れなるやを知らず. 暫く之を實驗上の誤差と見做す. 次に組成の増減並びに生成液中の (b) なる値と實際に葡萄酸石灰として秤量し得たる量とを對比せん. (第 5 表 (B))

第 5 表 (B)

曲線番號	原液 (a) (モル)	生成液中						生成葡萄酸鹽		沈降葡萄酸鹽		濾液 (cc)
		殘留 (a)		増 (b+c)		損失 (a)		(g)	(%)	(g)	(%)	
		(モル)	(%)	(モル)	(%)	(モル)	(%)					
1	0.116	0.013	11.2	0.038	84.5	0.005	4.3	9.90	65.5	7.82	52.0	625
2	0.117	0.011	9.4	0.093	79.5	0.013	11.1	9.12	59.8	6.92	45.3	630
3	0.112	0.024	21.4	0.085	75.9	0.003	2.7	7.42	50.9	5.80	38.1	650
4	0.121	0.016	13.2	0.100	82.5	0.005	4.2	7.95	50.4	6.81	43.3	570
5	0.121	0.013	10.7	0.095	78.5	0.013	10.7	10.12	64.4	8.03	51.0	635
6	0.130	0.011	8.4	0.108	83.1	0.011	8.4	9.36	55.4	7.48	43.2	650

I	0.117	0.016	13.7	0.088	75.2	0.013	11.1	8.45	55.5	6.50	42.6	600
II	0.110	0.012	10.9	0.086	78.1	0.012	10.9	9.76	68.1	7.96	55.6	630
III	0.115	0.009	7.8	0.088	76.5	0.018	15.6	8.45	56.5	6.81	45.5	620

上表に於て原液(a)は原料たるグリオキシル酸を、残留(a)は生成液中未反応と見做さるべき残留グリオキシル酸を、増(b+c)は還元によりて生じたる葡萄糖(前述の如くグリオキシル酸に換算す)及グリコル酸の和を、損失(a)は前兩者の差即ち電解中に滲透若しくは電送等の原因にて損失せられたりと見なすべきグリオキシル酸を示す。之によれば電極の種類を論せず又電解條件に係らず残留(a)は原料の約10%内外、損失も同様10%内外に及び結局實際に還元せられたる量は約80%内外たる事を知る。かくて此の80%の範囲内に於て或は葡萄糖たるべく或はグリコル酸たるべく夫々電解條件によりて支配せらるるべきを知る。

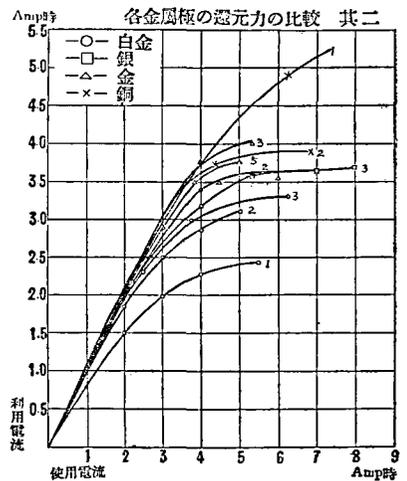
又上表中生成葡萄糖鹽とあるは第5表(A)中生成液(b)を葡萄糖石灰の量に換算せるものにして之と實際に秤量し得たる葡萄糖石灰の量及其の時の濾液の全量とを對比すれば既に前述にもある如く濾液 100cc に於ける葡萄糖石灰の溶解度は約 0.35g となる事を知る。

(4) 各電極の比較

以上諸實驗の數値を通覽するに各電極はいづれも温度及電流密度に比例してその電流能率、換言すれば還元力を増加し又その網狀のものは板狀のものよりも、又板狀のものに於てはその粗面なる方が平滑なるものよりも夫々還元力を増す事は明かなり。

次に之を各電極に就きて比較せん。第6圖は上表の各々より比較的條件の同じき場合のものを摘録して作圖したるものにして横軸に電流の使用全量を取り縦軸にその利用全量をとにかくて使用電流に對する利用電流の關係、換言すれば使用電流

第 6 圖



に對する葡萄糖とグリコル酸の生成の度合を比較せるものなり。圖上○印は白金極を□印は銀極を、△印は金極を、×印は銅極を、而して●印は眞鍮極を使用したる場合を示すものにして數字は又夫々前諸表中の曲線番號を示す。之によれば銅網極と白金網極とはほぼ同じ還元力を示して最上位にあり。磨ける眞鍮板と粗面の銀板極とは又ほぼ同じ還元力を以て次位に列し次いで磨ける金板極、磨ける銅板極の順となり最後に磨ける白金板極と磨ける銀極とはほぼ同じ還元力にて共に最下位に連なる。試みに之等を還元力の順に配列すれば

銅網 \geq 白金網 $>$ 眞鍮板(磨) \geq 銀板(粗) $>$ 金板(磨) $>$ 銅板(磨) $>$ 銀板(磨) \geq 白金板(磨)
の如き順序となる。

然るに之の還元力の大小は前述の如く葡萄糖とグリコル酸の生成總量には比例すれども常に必ずしも葡萄糖の生成には比例せず。即ち葡萄糖の生成量は上掲各金屬極の示す還元力の順序に應じ更に各金屬特有の接觸的性能に應じてグリコル酸との生成割合を増減するものなり。

之等の定性的結論は既に上表によりて明かなれども更に之を定量的に攻究すれば次の如し。

(四) 電解液組成の定量による電解の觀察

電解液組成の定量法は前述と同じ。又電解操作も全く同前なり。ただ此の場合は電解瓦斯を捕收せず又生成葡萄糖を石灰鹽として落さず専ら容量分析法によれる點について異なるのみ。

以下二三の場合を例示せん。次表中各欄の名稱は前記に準ず。ただ電解液の組成の欄に於て合計とあるはグリオキシル酸と1價の酸に換算したる葡萄糖及グリコル酸の含量を示すものにして之によりて電解液中の全モルの増減を吟味せんとせり。蓋し理論的には電解の前後に於て此の全モルに増減なかるべき筈なれども事實に於ては然らず電解の状態によりて夫々増減あるべければなり。又下表中利用電流とあるは増加したる(b)即ち葡萄糖の生成量に比適すべき量を26.8Amp時に、(c)即ちグリコル酸の生成量を53.6Amp時に乘じたる計算量にして電流能率とあるも亦同様之等より算出せる計算量なり。以下各表共之に準ず。

(一) 白金極

(例1), 白金板(磨), 100qcm; 温度, 25°;
電流, 1.5Amp; 電解液, 625cc.

第 6 表

Amp時		0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	4.75	5.5
電解液の組成 (モル)	アルカリ度	0.5	—	—	—	—	—	0.3
	(a)	0.1445	0.1101	0.0327	0.0343	0.0543	0.0508	0.0500
	(b)	0.0715	0.0187	0.0396	0.0543	0.0631	0.0655	0.0665
	(c)	0.0089	0.0178	0.0181	0.0187	0.0199	0.0203	0.0212
	合計	0.1549	0.1436	0.1404	0.1376	0.1376	0.1369	0.1377
組成の變化 (モル)	-(a)		0.0344	0.0618	0.0799	0.0879	0.0937	0.0945
	+(b)		0.0172	0.0381	0.0523	0.0623	0.0640	0.0650
	+(c)		0.0089	0.0092	0.0098	0.0110	0.0117	0.0123
	物質收得率							
			葡萄糖	45.00	(b:c = 1:0.2)			
			グリコル酸	8.51				
			残留グリオキシル酸	34.50				
			損失	11.89				
變割化の割合 (%)	+(b)/-(a)		59.0	61.6	66.1	71.3	68.4	63.8
	+(c)/-(a)		25.8	14.8	12.3	12.5	12.4	12.7
利電(ア)用流(ア)時	(b)		0.43	1.02	1.41	1.68	1.71	1.74
	(c)		0.47	0.48	0.52	0.59	0.62	0.69
電能(%)流率	(b)		43.0	51.0	47.0	42.0	33.0	31.6
	(c)		47.0	24.0	17.3	14.8	13.1	12.5
								44.1 (b:c=1:0.4)

(例2). 白金板(磨), 同 前; 温度, 25°;
電流, 2.0 Amp; 電解液, 608cc

第 7 表

Amp時		0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
電解	アルカリ度	0.6	—	—	—	—	1.1
	(a)	0.1459	0.1013	0.0687	0.0464	0.0330	0.0232

液の組成 (モル)	(b)	0.0030	0.0290	0.0531	0.0730	0.0849	0.0895	
	(c)	0.0133	0.0138	0.0236	0.0255	0.0236	0.0284	
	合計	0.1523	0.1491	0.1454	0.1449	0.1445	0.1441	
組成の變化 (モル)	-(a)		0.0445	0.0772	0.0995	0.1129	0.1197	物質收得率(%) { 葡萄糖 53.40 グリコル酸 9.94 残留グリオ酸 17.93 キシル酸 12.68 損失
	+(b)		0.0239	0.0501	0.0700	0.0819	0.0865	
	+(c)		0.0049	0.0005	0.0116	0.0127	0.0145	
變割化合物の(%)	+ (b) / - (a)		53.2	65.0	70.3	72.5	72.4	(b:c = 1:0.17)
	+ (c) / - (a)		11.0	12.6	11.5	11.3	12.2	
利電(アンペア)時 用流	(b)		0.70	1.34	1.88	2.19	2.33	
	(c)		0.27	0.52	0.62	0.68	0.78	
電能(%) 流率	(b)		70.0	67.0	62.7	54.8	43.4	
	(c)		13.5	10.4	12.4	13.6	15.6	
								62.0 (b:c = 1:0.35)

(例 3). 白金極及溫度同前;

電流, 2.5 Amp; 電解液, 625cc

第 8 表

		Amp時	0.0	1.25	2.50	3.75	5.00	6.25	
電解液の組成 (モル)	アルカリ度	0.70	—	—	—	—	—	0.40	
	(a)	0.1522	0.1025	0.0730	0.0488	0.0394	0.0319	0.0319	
	(b)	0.0009	0.0271	0.0510	0.0725	0.0813	0.0820	0.0820	
	(c)	0.0070	0.0222	0.0252	0.0270	0.0270	0.0282	0.0282	
		合計	0.1601	0.1518	0.1492	0.1483	0.1477	0.1471	
組成の變化 (モル)	-(a)		0.0497	0.0792	0.1034	0.1128	0.1153	0.1153	物質收得率(%) { 葡萄糖 53.2 グリコル酸 12.3 残留グリオ酸 24.2 キシル酸 10.3 損失
	+(b)		0.0232	0.0501	0.0716	0.0804	0.0811	0.0811	
	+(c)		0.0152	0.0182	0.0200	0.0200	0.0212	0.0212	
變割化合物の(%)	+ (b) / - (a)		52.8	63.4	69.3	71.3	70.2	70.2	(b:c = 1:0.23)
	+ (c) / - (a)		29.8	23.0	19.3	17.7	18.3	18.3	

利電ア 用流	(b)	0.70	1.34	1.92	2.15	2.17
	(c)	0.80	0.97	1.07	1.07	1.13
電能 流率	(b)	55.9	55.8	51.2	43.0	34.8
	(c)	64.7	33.8	28.6	21.4	18.1
						53.0 (1:0.52)

上表並びに之等を圖示せる第7圖及第10圖(後掲)に付き夫々の電解成績を吟味せんに還元力に於ては(3)>(2)>(1)の順序にあり. 即ち温度に比例して還元力の増大するを知る.

然るに之れを葡萄酸生成の方面より見れば(2)>(3)>(1)の順序にあり. 又グリコル酸生成の方面より見れば(3)>(2)>(1)の順序にあり. 即ち還元力の順序に同じ. 故に之れ等を綜合して考ふれば還元力は温度に比例し, グリコル酸の生成は又之に準ず. 結局白金極の場合にはよく之を磨き 25°附近にて 100qem, 2~2.5Amp の電流にて還元したる時に最良の結果を示すべき事は第3表に於ける(6)若くは(7)と同じ. 但し其の物質收得率に於て少しく相違を示せるは第3表に於けるものは粗製の葡萄酸石灰にして少しく未還元の蓚酸若しくはグリオキシル酸の含有せらるゝによるものなり.

(二) 銀 極

(例1). 銀極板(磨), 200qem; 電 流, 4Amp.
温 度, 15°; 電解液, 620cc

第 9 表

		Amp時					
		0.0	4/3	8/3	4.0	6.0	8.0
電 解 液 の 組 成	アルカリ度	0.4	—	—	—	—	38
	(a)	0.1500	0.1165	0.0844	0.0605	0.0405	0.0335
	(b)	0.0340	0.0145	0.0325	0.0512	0.0635	0.0666
	(c)	0.0163	0.0325	0.0407	0.0442	0.0478	0.0437
	合 計	0.1703	0.1635	0.1576	0.1559	0.1519	0.1483

組成の變化 (モル)	-(a)	0.0335	0.0656	0.0895	0.1094	0.1165	物質收得率(%) 葡萄酸 41.7 グリコル酸 21.6 残留グリオキシル酸 22.3 損失 14.4	(b:c = 1:0.43)
	+(b)	0.0105	0.0235	0.0472	0.0595	0.0326		
	+(c)	0.0162	0.0244	0.0279	0.0315	0.0324		
變割化の合(%)	+ ^(b) / _{-^(a)}	31.4	43.4	52.7	54.4	53.8		
	+ ^(c) / _{-^(a)}	43.2	37.3	31.3	28.7	27.9		
利電(アンペア)時 用流	(b)	0.28	0.76	1.23	1.60	1.68		
	(c)	0.86	1.31	1.49	1.63	1.74		
電流能率(%)	(b)	21.0	28.4	31.5	26.7	21.0		
	(c)	64.4	43.9	37.3	42.0	21.8		
							42.8 (b:c = 1:1.04)	

(例 2). 電極及電流同前;

溫度,

20°;

電解液,

640cc

第 10 表

Amp時		0.0	2.0	4.0	6.0	7.0		
電解液の組成 (モル)	アルカリ度	0.0	—	—	—	2.5		
	(a)	0.1495	0.0755	0.0403	0.0293	0.0286		
	(b)	0.0049	0.0478	0.0700	0.0770	0.0777		
	(c)	0.0096	0.0309	0.0405	—	0.0415		
	合計	0.1640	0.1542	0.1511	—	0.1478		
組成の變化 (モル)	-(a)	0.0740	0.1089	0.1202	0.1209		物質收得率(%) 葡萄酸 43.7 グリコル酸 21.3 残留グリオキシル酸 19.1 損失 10.9	(b:c = 1:0.39)
	+(b)	0.0429	0.0651	0.0721	0.0723			
	+(c)	0.0212	0.0309	—	0.0319			
變割化の合(%)	+ ^(b) / _{-^(a)}	57.9	59.9	60.0	60.3			
	+ ^(c) / _{-^(a)}	23.8	28.4	—	26.4			
利電(アンペア)時 用流	(b)	1.15	1.75	1.93	1.95			
	(c)	1.14	1.65	—	1.71			

電能 流率	(b)	57.5	43.7	32.2	27.0
	(c)	57.0	41.3	—	24.4
					52.3 % (b:c = 1:0.87)

(例 3). 電極及電流同前;

温度, 25° ; 電解液, 620cc

第 11 表

Amp時		0.0	4/3	8/3	4.0	16/3	20/3	8.00
電解液の組成 (モル)	アルカリ度	1.6	—	—	—	—	—	3.5
	(a)	0.1528	0.0977	0.0642	0.0412	0.0282	0.0226	0.0211
	(b)	0.0025	0.0344	0.0583	0.0723	0.0806	0.0825	0.0831
	(c)	0.0103	0.0230	0.0292	0.0243	0.0378	0.0334	0.0390
	合計	0.1656	0.1551	0.1517	0.1483	0.1466	0.1435	0.1430
組成の變化 (モル)	-(a)		0.0551	0.0836	0.1116	0.1246	0.1302	0.1317
	+(b)		0.0319	0.0558	0.0698	0.0781	0.0800	0.0800
	+(c)		0.0127	0.0189	0.0245	0.0275	0.0231	0.0237
變化の割合 (%)	+ (b) / - (a)		52.4	63.0	62.5	61.6	61.3	61.2
	+ (c) / - (a)		23.1	20.4	22.0	22.1	21.5	21.7
消費電流 (アンペア)	(b)		0.85	1.50	1.87	2.10	2.14	2.16
	(c)		0.68	1.02	1.31	1.48	1.50	1.53
電能流率 (%)	(b)		61.3	56.3	46.8	39.4	32.1	27.0
	(c)		51.0	37.2	32.8	27.8	2.25	19.2
					46.2 % (b:c = 1:0.71)			

物質收得率 (%)

葡萄糖 52.9 % (b:c = 1:0.35)

グリコル酸 18.8

残留グリオキシル酸 15.6

損失 12.7

以上の結果を第7圖及第10圖にて圖示し夫々の成績を吟味せんに還元力に於ては (2) > (3) > (1) の順序に、葡萄糖の生成に於ては (3) > (2) > (1) の順序に、又グリコル酸の生成に於ては (2) > (1) > (3) の順序にあり。(3) の場合を少しく異例とすれども大體に於て還元力と温度とは比例する事白金極の場合と同じ。グリコ

ル酸の生成も亦之に準ずる事同前なり。結局第11表に於けるが如く 100qcm. 2Amp の電流密度と温度 25° にて還元したる場合に最良の結果を示せり。

然るに之を白金極の場合に比較すれば一般に還元力大なれども葡萄糖の生成少なくグリコル酸の生成大なるを知る。

(三) 金 極

(例 1). 金極(磨), 100qcm; 温度, 25° ;
電 流, 2.0Amp; 電解液, 590cc.

第 12 表

Amf時		0.0	1.5	2.5	3.5	4.5
電 解 液 の 組 成 (モ ル)	アルカリ度	1.4	—	—	—	2.5
	(a)	0.1437	0.0970	0.0578	0.0238	0.0127
	(b)	0.0020	0.0354	0.0637	0.0845	0.0900
	(c)	0.0134	0.0217	0.0272	0.0349	0.0332
合 計		0.1584	0.1534	0.1487	0.1454	0.1409
組 成 の 變 化 (モ ル)	-(a)		0.0469	0.0852	0.1162	0.1303
	+(b)		0.0334	0.0617	0.0823	0.0830
	+(c)		0.0076	0.0128	0.0206	0.0248
變 割 化 の 合 率 (%)	+ (b) / - (a)		72.5	72.6	71.0	67.6
	+ (c) / - (a)		16.5	16.2	17.6	19.0
利 流 ア ン 時 用 電 率	(b)		0.90	1.55	2.22	2.35
	(c)		0.41	0.74	1.10	1.33
電 能 流 率 (%)	(b)		60.0	66.0	62.8	52.4
	(c)		22.3	29.6	31.4	29.6
						82.0 % (b:c = 1:0.57)

物質收得率(%)

- 葡萄糖 61.5
- グリコル酸 17.3
- 残留グリオキシル酸 8.9
- 損失 12.3

(b:c = 1:0.28)

(例 2). 電極及温度同前;

電 流, 3.0Amp; 電解液, 580cc

第 13 表

Amp時		0.0	1.5	3.0	4.5	6.0
電 解 液 の 組 成 (モル)	アルカリ度	0.75	—	—	—	2.1
	(a)	0.1470	0.0790	0.0334	0.0171	0.0156
	(b)	0.0324	0.0525	0.0817	0.0945	0.0954
	(c)	0.0133	0.0213	0.0289	0.0332	0.0338
	合 計	0.1632	0.1523	0.1430	0.1448	0.1418
組 成 の 變 化 (モル)	-(a)		0.0380	0.1086	0.1299	0.1314
	+(b)		0.0501	0.0793	0.0921	0.0930
	+(c)		0.0075	0.0151	0.0194	0.0200
變 化 の 合 計 (%)	+ (b) / -(a)		73.7	73.0	71.0	70.6
	+ (c) / -(a)		10.0	13.9	15.0	15.1
利 電 ア ン ド 用 流 (%)	(b)		1.34	2.12	2.45	2.49
	(c)		0.49	0.81	1.05	1.07
電 能 流 率 (%)	(b)		89.4	70.7	54.4	41.5
	(c)		26.6	27.0	23.4	17.9
						59.4% (b:c = 1:0.43)

物質收得率(%)

- 葡萄糖 63.3%
- グリコル酸 12.1
- 残留グリオキシル酸 10.6
- 損 失 14.0

(b:c = 1:0.19)

(例3). 電極及溫度同前;

電 流, 4.0Amp; 電解液, 590cc

第 14 表

Amp時		0.0	4/3	8/3	4.0	16/3
電 解 液 の 組 成 (モル)	アルカリ度	1.25	—	—	—	2.0
	(a)	0.1370	0.0306	0.0459	0.0553	0.0180
	(b)	0.0014	0.0231	0.0444	0.0533	0.0571
	(c)	0.0124	0.0373	0.0492	0.0536	0.0594
	合 計	0.1508	0.1440	0.1395	0.1359	0.1345

組成の變化 (モル)	-(a)	0.0569	0.0916	0.1119	0.1195	物質收得率(%) 葡萄酸 40.7% グリコル酸 34.3 残留グリオキシル酸 13.1 損 失 11.9 (b:c = 1:0.85)
	+(b)	0.0247	0.0430	0.0522	0.0557	
	+(c)	0.0249	0.0368	0.0442	0.0470	
變割化の合(%)	+ (b) / - (a)	43.5	47.0	46.6	46.6	75.3% (b:c = 1:1.70)
	+ (c) / - (a)	43.9	40.1	39.6	39.2	
利電(ア)時 用流(ベ)	(b)	0.66	1.15	1.40	1.49	
	(c)	1.33	1.97	2.37	2.52	
電能(%) 流率	(b)	49.5	43.2	35.0	2.80	
	(c)	—	73.9	59.3	47.3	

* 電解後極面著しく黒變せり;

(例4), 電極, 同前; 電流, 2.5Amp;

溫度, 10° 電解液, 60cc

第 15 表

Amp時	0.0	1.25	2.5	5.0	6.25	7.50	
電解液の組成 (モル)	アルカリ度	2.0	—	—	—	—	5.5
	(a)	0.1440	0.1083	0.0810	0.0450	0.0378	0.0354
	(b)	0.0130	0.0201	0.0330	0.0504	0.0525	0.0537
	(c)	0.0080	0.0235	0.0343	0.0497	0.0535	0.0542
合計	0.1550	0.1519	0.1483	0.1451	0.1433	0.1433	
組成の變化 (モル)	-(a)	0.0357	0.0620	0.0690	0.1062	0.1086	物質收得率(%) 葡萄酸 32.2% グリコル酸 32.1 残留グリオキシル酸 24.8 損 失 7.9 (b:c = 1:0.91)
	+(b)	0.0171	0.0300	0.0474	0.0495	0.0507	
	+(c)	0.0155	0.0233	0.0417	0.0455	0.0462	
變割化の合(%)	+ (b) / - (a)	47.9	47.6	47.8	46.6	46.6	
	+ (c) / - (a)	40.7	41.7	42.1	43.0	42.5	
利電(ア)時 用流(ベ)	(b)	0.43	0.80	1.27	1.33	1.36	
	(c)	0.78	1.41	2.24	2.43	2.48	

電能 流率 %	(b)	37.0	32.0	25.4	21.3	18.1
	(c)	62.4	55.4	44.8	39.4	33.1
						51.2 (b:c = 1:1.83)

(例 5), 電極及電流, 同前,

温度, 30°

電解液, 590cc

第 16 表

Amp時		0.0	1.25	2.5	3.75	5.00
電 解 液 の 組 成 (モル)	アルカリ度	1.25	—	—	—	6.5
	(a)	0.1340	0.0798	0.0416	0.0217	0.0122
	(b)	0.0034	0.0456	0.0770	0.0875	0.0884
	(c)	0.0097	0.0195	0.0249	0.0333	0.0379
	合 計	0.1471	0.1449	0.1435	0.1425	0.1335
組 成 の 變 化 (モル)	-(a)		0.0542	0.0924	0.1123	0.1218
	+(b)		0.0422	0.0736	0.0841	0.0850
	+(c)		0.0098	0.0152	0.0236	0.0283
變 化 の 合 計 (%)	+ (b) / - (a)		77.9	79.7	74.8	69.8
	+ (c) / - (a)		18.1	16.5	20.9	23.2
利 電 ア ン 時 用 流 (%)	(b)		1.13	1.97	2.26	2.28
	(c)		0.52	0.81	1.26	1.50
電 能 流 率 (%)	(b)		90.5	78.9	60.3	48.8
	(c)		—	—	—	30.0
						78.8 (b:c = 1:0.62)

物質
收得率 (%)

葡萄酸 63.5 %
グリコル酸 21.0 %
残留グリオキシル酸 9.1 %
損 失 6.4 %

(b:c = 1:0.33)

* 電極少しく黒變せり.

(例 6), 電極及電流, 同前,

温度, 40° ;

電解液, 588cc

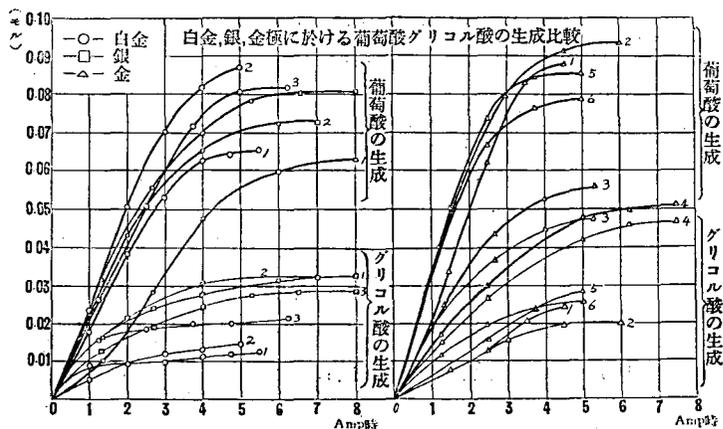
第 17 表

Amp時		0.0	1.25	2.5	3.75	5.00
電解液の組成 (モル)	アルカリ度	1.1	—	—	—	2.1
	(a)	0.1334	0.0731	0.0351	0.0197	0.0139
	(b)	0.0049	0.0450	0.0714	0.0812	0.0385
	(c)	0.0105	0.0221	0.0293	0.0337	0.0359
合計		0.1488	0.1452	0.1363	0.1346	0.1333
組成の變化 (モル)	-(a)		0.0603	0.0983	0.1137	0.1195
	+(b)		0.0401	0.0365	0.0763	0.0783
	+(c)		0.0116	0.0193	0.0232	0.0251
變化の割合 (%)	+ (b) / - (a)		66.6	67.6	67.2	65.8
	+ (c) / - (a)		19.6	19.7	20.5	21.2
電流 (アンペア)	(b)		1.07	1.78	2.10	2.11
	(c)		0.62	1.04	1.25	1.36
電流率 (%)	(b)		82.5	71.2	53.0	42.2
	(c)		—	—	—	27.2
						69.4 (b:c = 1:0.64)

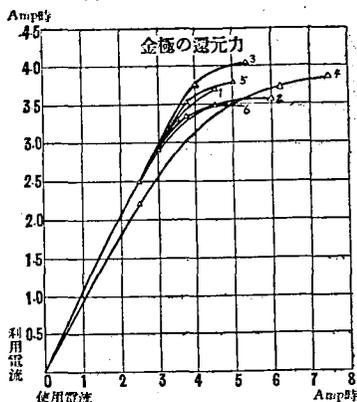
物質收得率 (%)
 葡萄糖 59.0
 グリコル酸 19.0
 残留グリオキシル 10.4
 損失 11.5
 (b:c = 1:0.52)

上表に於ける各數値を第8圖及第9圖につきて吟味せんにその還元力に於ては(4)を除きて他はほとんど同じ程度を示し稍(3)>(5)>(1)>(6)>(2)の順序を示すものゝ如し。又葡萄糖生成の方面より見れば(2)>

第 7 圖 第 8 圖



第 9 圖



(5) > (6) > (1) の順序にありて (3) と (4) は遙かに下位にあり. 之に反しグリコル酸につきて見れば (3) と (4) は遙に上位にあり. 他は (6) > (5) > (1) > (2) の順序にて下位に連る. 即ち電流密度の高きものと温度の高きものは一般に還元力大にして同時にグリコル酸の生成をも促進する事他の金属極の場合と同一なり.

但し第9圖に於て少しく異例とする所は(6)の時の電解温度は 40° にして上記實驗中最高なりしにも拘

らず其還元力は(5)若しくは(1)の如き低温及低電流のものよりも下位にありし事と(4)の如く温度 10° に於ける場合にグリコル酸の生成が比較的大なりし事なり. 前者の場合には電解中極面が著しく黒變したる事によりて略々解説せらるゝものゝ如けれども後者の場合は原因未だに不明なり. かゝる現象は單に金電極の場合のみならず他の金属極に於ても低温に過ぎたる場合及低電流に過ぎたる場合に屢々遭遇せる事なり. 結局金電極の場合に於いては (2), (1), (5) に於けるが如く極面 100qcm につき電流 2~3 Amp, 温度 25° を以て還元するを最良となす. (第5表, (A), (II) 及 (III) 参照)

(四) 銅 極

(例 1), 銅板(磨), 100qcm; 温度, 25°
電 流, 2.5Amp. 電解液, 570cc

第 18 表

Amp時		0.0	1.25	3.75	6.25	8.75	11.25
電 解 液 の 組 成	アルカリ度	1.65	—	—	—	—	4.5
	(a)	0.2580	0.1945	0.1061	0.0593	0.0433	0.0413
	(b)	0.0049	0.0401	0.1095	0.1301	0.1320	0.1230
	(c)	0.0433	0.0465	0.0525	0.0729	0.0835	0.0343
	合 計	0.3065	0.2811	0.2631	0.2323	0.2591	0.2559

組成の變化 (モル)	- (a)	0.0335	0.1419	0.1987	0.2144	0.2164	物質收得率 (%) 葡萄酸 49.6 グリコル酸 15.8 残留グリオキシル酸 15.1 損失 18.5 (b:c = 1:0.32)
	+ (b)	0.0352	0.1043	0.1252	0.1271	0.1281	
	+ (c)	0.0029	0.0089	0.0333	0.0399	0.0417	
變割化の合 (%)	+ (b) / - (a)	55.5	73.8	63.0	59.2	59.0	
	+ (c) / - (a)	4.57	6.3	19.8	18.5	18.8	
利電ア ン時 用流 (ベ)	(b)	0.94	2.80	3.36	3.41	3.44	
	(c)	0.16	0.43	1.53	2.13	2.18	
電能 (%) 流率	(b)	75.4	74.6	53.7	39.0	39.6	
	(c)	12.6	12.6	24.0	24.4	19.4	
						59.0 (b:c = 1:0.63)	

(例 2), 銅板, (前のものを電解後硫酸銅液中に貯へ使用前水にて洗滌したるものを其の儘使用せり. 即ち板面は著しく粗状なり.)

溫度, 電流, 同前; 電解液, 575cc

第 19 表

Amp時		0.0	1.875	4.375	6.875		
電解液の組成 (モル)	アルカリ度	1.00	—	—	2.5		
	(a)	0.1530	0.0810	0.0396	0.0354		
	(b)	0.0019	0.0304	0.0593	0.0632		
	(c)	0.0103	0.0413	0.0514	0.0523		
合計		0.1705	0.1530	0.1503	0.1512		
組成の變化 (モル)	- (a)	0.0770	0.1184	0.1226	物質收得率 (%) 葡・萄酸 38.8 グリコル酸 23.6 残留グリオキシル酸 22.4 損失 12.2 (b:c = 1:0.77)		
	+ (b)	0.0285	0.0574	0.0313			
	+ (c)	0.0310	0.0498	0.0420			
變割化の合 (%)	+ (b) / - (a)	37.0	43.5	50.0			
	+ (c) / - (a)	40.5	34.6	34.5			
利電ア ン時 用流 (ベ)	(b)	0.76	1.54	1.64			
	(c)	1.67	2.19	2.23			

電能 流率	(b)	35.9	35.2	23.9
	(c)	—	50.0	32.9
				53.3 % (b:c = 1:1.33)

(例3), 極板, 温度 例1に同じ

電流, 5.0Amp.;

電解液, 566cc

第 20 表

Amp時		0.0	1.25	3.75	6.25	8.75	13.75
電解液の組成 (モル)	アルカリ度	0.50	—	—	—	—	4.8
	(a)	0.2790	0.2150	0.1304	0.0901	0.0708	0.0360
	(b)	0.0048	0.0330	0.0933	0.1205	0.1280	0.1310
	(c)	0.0433	0.0501	0.0575	0.0724	0.0825	0.0835
	合計	0.3274	0.3011	0.2862	0.2330	0.2313	0.2505
組成の變化 (モル)	-(a)		0.0640	0.1483	0.1889	0.2032	0.2130
	+(b)		0.0312	0.0935	0.1157	0.1232	0.1262
	+(c)		0.0075	0.0139	0.0238	0.0389	0.0399
變割化の割合 (%)	+(b)/-(a)		48.3	63.0	61.1	59.1	59.4
	+(c)/-(a)		11.7	9.4	15.2	18.7	18.7
利電流 (アンペア) 用流	(b)		0.84	2.50	3.10	3.30	3.33
	(c)		0.34	0.74	1.53	2.08	2.14
電能流率 (%)	(b)		67.1	61.5	49.5	37.8	24.6
	(c)		27.2	19.7	24.5	23.8	15.6
				49.2 % (b:c = 1:0.63)			

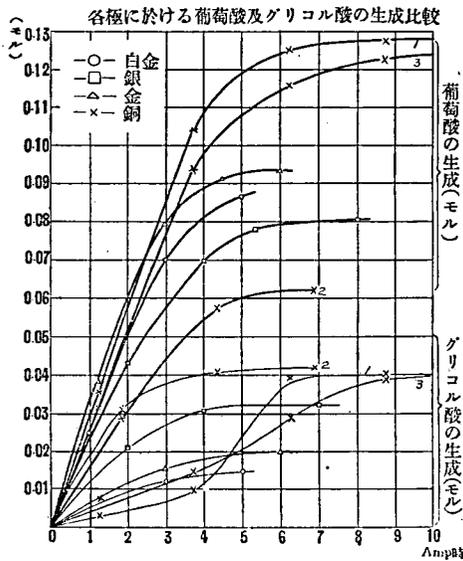
物質收得率 (%)

葡萄糖	45.2
グリコル酸	14.3
残留グリオキシル酸	23.5
損失	16.9

(b:c = 1:0.32)

以上の各數値を圖に示せば第10圖及第11圖に於ける×印の(1)~(3)の如し。第10圖に於ける(1)及(3)は從來の實驗例(第6表~第17表)及第20表に於けるものに較べてグリオキシル酸の濃度約2倍に達せる場合なり。故に第10圖及第11圖に於て之れを他のものに比較すれば一見優良の如く思はるれども決して然らず。之を仔

第 10 圖



細に吟味すれば其の還元力に於て金極に略比適すべきを見出さん。更に之を各個々につきて批判せんに還元力に於ては(1),(2),(3)共にほとんど同じくもし原料の濃度を考慮の中に入れば(2)即ち銅極の粗面なる場合を最高となすべきか。然るに之れを葡萄酸の生成より見れば遙かに(2)は下位に位しグリコール酸の生成より見れば逆に遙かに上位にあり。結局平滑なる極面と粗面とは葡萄酸とグリコール酸の生成比に大なる影響を與ふべき事を知る。

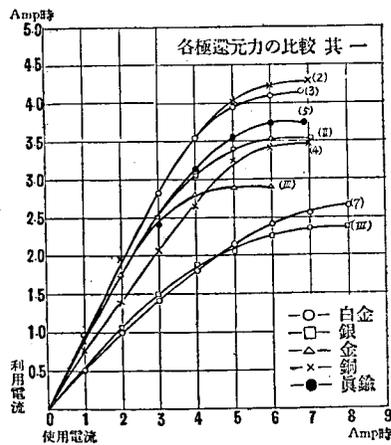
(五) 各金屬極の総合的比較

以上各表及各圖につきて総合的結論を試みるに次の如し。

各極を通じて電解温度は 25° 内外を最適となし而して電流密度は 2~3Amp/100qcm を最良となす。

かゝる条件に於て各金屬極を使用したる場合達成し得べき各成績を総合的に示せば次の如し。

第 11 圖



第 21 表

物質	收 得 率 (%)				葡萄酸に對する電流能率	還 元 力 の 比 較	葡 萄 酸 : グリコール酸
	葡 萄 酸	グリコール酸	未 反 應	損 失			
白 金	60.0	10.0	20.0	10.0	40.0	0.85	1:0.17
銀 金	50.0	20.0	20.0	10.0	30.0	0.95	1:0.40
金	65.0	15.0	10.0	10.0	45.0	1.00	1:0.38
真 鍮	60.0	20.0	10.0	10.0	30.0	1.05	1:0.33
銅	55.0	25.0	10.0	10.0	30.0	1.10	1:0.45

即ち還元力に於ては既に第28頁に於て述べたる如く又葡萄糖のグリコル酸に對する成生割合に於ては

白金 > 眞鍮 \geq 金 > 銀 > 銅

の如く結局葡萄糖の生成に關しては

金 > 白金 > 眞鍮 \geq 銅 > 銀

の如き順位に於て其の生成量を減ず。

(六) 結 論

如上述べ來りし所を要約すれば次の如し。

(1). グリオキシル酸のヨード定量法を定め蔘酸の電解還元に於ける電解液組成の變化を攻究せり。

(2). 蔘酸の電解還元液を直ちに酒石酸(葡萄糖)の製造に使用せり。

(3). グリオキシル酸、葡萄糖及グリコル酸の分離定量を容量法にて定め電解液組成の變化を攻究せり。

(4). 金、白金、眞鍮、銅、銀の各金屬の中金極を最適と認めたり。かくて葡萄糖のグリオキシル酸に對する收得率約65% (蔘酸に對して約60%, 電流に對して約45%) グリコル酸の收得率約15%を得たれども豫期に反する事少からず。更に研究續行の必要あり。

(5). 生成電解液より葡萄糖並びにグリコル酸を分離收得すべき定量的研究は未だ行はず。尤も葡萄糖に關しては之を石灰鹽として沈降せしめたる事あれども常に少量のグリオキシル酸石灰鹽を伴ひ然も溶液中には猶15~20%の葡萄糖鹽殘存するが故に之の收得法に就いはは更に攻究の要あり。以上

昭和七年一月

大風子油に就て (其一)

大風子油の製造試験成績

技 師 近 藤 龍
助 手 小 林 隆 治

大風子油の原植物には種々あり。日本薬局方大風子油(Oleum Hydnocarpae)は慶松博士の説に従ひ Hydnocarpus 屬植物の種子油を採用し又英、米薬局方シャウルムーグラ油(Oleum Chaulmoograe)は Taraktogenos Kurzii, King の種子油を採用す。而してそれ等脂肪油の性質は以下に述ぶるが如く略同様にして只ヨード數に於て差異を示すものとす(日局ヨード數 80~90, 英局 96~104, 米局 98~104)。著者等財團法人瀬豫防協會の依頼もあり大風子油製造の機會を得たるを以て其第1回の試製成績を報告せむとす。

大風子の脱殻

大風子の外殻を器械を用ひて破碎し之より仁を採取す。其外殻破碎の目的には特別の考案に成る器械あれども現在に於ては特に此目的に作りたるものに非ずして他の用に供する二本ローラーを供用しつゝあり。ローラー中1本は全面滑かなるもの他の1本は其軸に副ひ僅かに波型に淺き溝を有するものにして其兩ローラーの間隔を適當に調節し之に豫め篩過し其大きさを定めたる大風子を投入すれば外殻は破碎し仁の損傷輕微にして彼の種子を各個づゝ槌打し脱殻せる成績と比較し何等差異を認めず。而して仁の收得量は供用せる大風子の種類並に其等級によつて相違すれども種子の 27.2—30%を普通とす。

榨 油

仁を水洗して附着せる土砂分を除き日光に曝して乾燥せしめローラー又はスタンプミルにて粉碎す。後之を亞鉛引鐵板製容器内に擴げて加温装置内蒸氣ラヂエーター上に置き装置内に同時に適量の水蒸氣を導入し全部の適度に軟化するを度とし桶型人毛

製袋中に充填し必要程度に壓搾器を加温して油の凝固を防ぎつゝ徐々に壓搾す(第1回壓搾)。斯くて油の流出停止するに至り袋内残留物を取り出し再び亜鉛引鐵板製容器内に擴げて日光に曝し乾燥せしめ後搗碎し再び前述の如く加温し壓搾す(第2回壓搾)。袋内残留物は乾燥後搗碎し日本藥局方規定第二號篩を用ひて篩過し篩過物を加温壓搾す(第3回壓搾)。以下前同様に操作を繰り返し日本藥局方規定第三號篩にて篩過したるものを壓搾し(第4回壓搾)最後に第三號篩と第四號篩との中間の篩眼を有する篩にて篩過したるものを壓搾す(第5回壓搾)。

操作中注意すべき諸點を擧ぐれば次の如し。

1. 粉碎せる仁の加温に際し之に通ずる水蒸氣(105—110°)の量は最も適切なるを要し搾り出さるゝ油に水分を肉眼的に認め得ざる程度に調節すること。

2. 第1回竝に第2回壓搾の際に於けるが如く仁中含油量大なる場合或は過つて仁に過量の水分を含ませたる等の場合に於ては最初より強大なる壓力を加ふることを避け最初は低壓より徐々に壓力を増大すべきこと。

3. 壓搾後は袋内残留物の冷却せざる内にそれを取り出し亜鉛引鐵板製容器内に薄く擴げ塊りの部分は手にてよく揉み碎き日光に當てよく乾燥せしむること。

次に脂肪油の得量を示さば次の如し。

1. シヤム産大風子の仁 3kg を手動用壓搾器を用ひ搾油したる場合の毎回の搾油量は

第1回壓搾	650g
第2回壓搾	430g
第3回壓搾	170g
第4,5回壓搾	140g
	計 1390g

即ち得量は仁の46.3%に相當す。

2. 尙二三の例に就て油の收得量を示さば、

種 類	數 量	壓 搾 法	油 收 得 量	油 收 得 率
シヤム産	仁 2369g	手 動	1125g	47.7%

シヤム産	仁	2950g	手動	1366g	46.3%
東京にて購入	仁	2000g	手動	909g	45.0''
東京にて購入	仁	2700g	手動	1337g	49.3''

而して残滓中の残留油分は平均もとの仁の約10%なり。

油の第一回濾過

壓搾器より搾り出されたる油は僅微の固形分を含有し濁濁す。之を濾過布を以て必要ならば加温し濾過すれば黄色を帯びたる透明の油を得るを以て之に就て次の精製試験を施行せり。

粗製大風子油の精製試験

前記の方法に依りて得たる油は著色度未だ満足ならず又時に酸度（原料の相違並に搾油に際し使用せる水蒸氣の量の多少に依り 3.4~18.90 なる數を得たり）に於て日本藥局方の規定（7~12）に適合せざることあるを以て之に適せしむるには漂白を施し又酸度を調節せざる可からず。

脱色試験

1. 日光に依る脱色試験 粗製油を珉製皿内に容れ日光に直射せしむれば冬日に於ても10日間を経れば著るしく褪色す。
2. 酸性白土に依る脱色試験 粗製油に其5~10%の酸性白土を混和し5時間振盪せしむるも常温に於ては脱色を殆ど認め得ず。

次に粗製油に其1~5%に相當する酸性白土を加へ水浴上加温するに酸性白土は黒く著色し來るを以て5時間の後濾別す。油の褪色著るし。酸性白土は豫め加熱したるものを使用し又一時に其全量を加へず少量づゝに分ち幾回にも加ふる方好結果を得。

而して此場合に注目す可きは斯く油に其5%内外の酸性白土を用ひ脱色操作を施したる後普通の濾紙を用ひ濾過して得たる油は其5倍容量の純熱アルコールに澄明に溶解すること是れなり。市販大風子油中純熱アルコールに溶解するに濁濁度著るしきものも此酸性白土の處理に依り可溶性ならしむることを得。

酸度の調整

油中の酸度を減少せしむるにはアルカリを用ひ遊離脂肪酸を中和するに依るは勿論

なるも使用するアルカリの種類により生成せる脂肪酸鹽を濾別したる油の品位を低下せしむることなきや保證し難きを以て其點に就て種々比較試験せり。

1. 先づ粗製油(A)とそれを酸性白土にて精製したる油(B)とを取りそれに各々同等の割合に可及的微細に粉碎したる煨性石灰を加へ水浴上に加温するに器底に脂肪酸石灰の沈澱層を生ずるを以て之を普通の濾紙を用ひ濾別して得たる油(A')及び(B')に就て熱純アルコールに依る試験を施行せしに(B')の方は(A')よりも成績良好なるも尙(B)よりは明に品質低下せしを認めたり。

但し(A')を酸性白土を用ひ處理すれば得たる油は明かに熱純アルコールに溶解す。

2. 次に煨性石灰の代りに炭酸ソーダを使用し試験を行ひしに結果は良好なり。即ち豫め酸性白土精製法を行ひて得たる油を無水炭酸ソーダに依て中和し脂肪酸ソーダを濾別すれば得たる油の品質は酸度の減じたる以外炭酸ソーダに依る處理前と全く同様にして熱純アルコールに依る試験にも合格す。

3. 又油の酸度7以下を示す場合には著者等は其酸度を増大せしむるの必要を解せずと雖も強ひて日本藥局方の規定に合致せしむる場合には油に少量の水分を混じり放置するか或は次報に於て述ぶる方法に依つて大風子油總脂肪酸を製出し之を適當の割合に油に混じり酸度7に合すも可なり。但し本油は水分を夾雜する場合殊に貯藏法宜しきを得ざる場合に貯藏中酸度の増加避け難きものとす。

粗製大風子油の精製方法

以上の實驗に依つて日本藥局方所定の規定に適合せる大風子油の製造には次法を採用するを便宜とす。

先づ仁の一部少量を取り常法に従つて搾油し其油に就て酸度を檢し若し酸度7~12の範圍より大なる場合には次回搾油の際には酸度を必要程度に引き下ぐるに要する無水炭酸ソーダを豫め仁に加へて搗碎し以下前法に従つて搾油す可し。粗製大風子油は1度濾過布を用ひて濾過し可及的日光に曝して脱色し次で可及的少量の酸性白土にて處理し油の色相竝に其熱純アルコールに對する溶解度の點に於て充分ならしむ可し。

若し又酸度7に足らざる場合には最後に別に製したる大風子油總脂肪酸の適量を追加す。

但し著者等が下記の恒数を測定する爲に使用したる油は特に酸性白土の如きものを使用せず原油を濾過したる儘に於て試験に供せり。

油の第二回濾過

酸性白土を用ひ處理したる油は其上澄液を取り素焼濾過筒を用ひ濾過す。但し夏季以外は加温するを要す。又器底の白土分多き油は先づ濾過袋に入れて壓搾したる後素焼濾過筒を用ひ濾過し製品となす。

尙相當注意して搾りたる油は少しく日光に曝さば淡黄色となるを以て別に酸性白土を使用せず其儘第二回の濾過を行ふも充分なり。而して此場合にも前記素焼濾過筒の如き質の緻密なるものを用ひ濾過すれば熱純アルコールに對する試験に相當に成績良好なる製品を得。

大風子油の恒数

著者等が東京藥店より購入せる大風子竝に是松準一氏より寄贈或は購入せる大風子より搾油せるものは次の如き物理的恒数を有し其酸度以外の點に就ては日本藥局方の規定に適合し *Hydnocarpus anthelmintica* の種子油のそれに略一致するを認む。但し原植物の學名は目下研究中につき次報に於て報告す。

種	類	製油法	熔融點	比重	$(\alpha)_D^{20}$	酸度	鹼化數	沃度數
東京藥店より購入の大風子を原料とする油(3回製造, 平均數)		壓搾法	22~30°	{ 0.952 (25°)	+ 51.8°	18.90	204.37	84.62
シヤム産大風子を原料とする油(4回製造, 平均數)		壓搾法	22~30°	{ 0.953 (25°)	+ 51.0°	12.29	203.33	89.61

比較の數 *Hydnocarpus anthelmintica*, Pierre 竝に其近縁植物 *Hydnocarpus Wightiana*, Blume 及び *Taraktogenos Kurzii*, King の種子油の恒数を示さば次の如し。

種	類	製油法	熔融點	比重	$(\alpha)_D$	酸度	鹼化數	沃度數
<i>Taraktogenos Kurzii</i> , King 1)		壓搾法	22~23°	{ 0.951(25°) 0.940(45°)	+ 52°	42.5	213.0	103.2
{ <i>Taraktogenos Kurzii</i> , King 英國藥局方	—		22~30°	0.940(45°)	—	37.4~48.1	193~213	96~104
{ <i>Taraktogenos Kurzii</i> , King 米國藥局方	—		{ 約25° 以 下は固體	0.950(25°)	{ +43~+ 60°(25°)	18~50	196~213	93~104

{Hydnocarpus Wightiana, {Blume 2)	壓搾法	22~23°	0.958(25°)	+ 57.7°	6.8	207.0	101.3
{Hydnocarpus anthelmintica, {Pierre 3)	壓搾法	24~25°	0.953(25°)	+ 52.5°	13.4	212.0	86.4
{Hydnocarpus anthelmintica, {Pierre 4)	エーテ ル浸出	22~23°	0.952(25°)	+ 51.2°	21.5	203.0	85.05
{Hydnocarpus anthelmintica {Sium Medicinal Oilworks 製	—	22~30°	0.952(12°)	{+ 60.2° {(20°)	7.3	193.3	88.3
{Hydnocarpus 屬 {日本薬局方	—	22~30°	—	{約+43° {(20°)	7~12	195~215	80~90
岡 村 製 日 局 ⁵⁾	—	22~23°	0.962	48.6°	7.3	200.80	81.96
岡 村 製 日 局	壓搾法	22~29°	0.954(25°)	+52°(20°)	10.43	200.50	85.9
田 邊 製 日 局	壓搾法	22~30°	0.955(25°)	+43°(20°)	9.40	215.00	80.80

大風子に關しては内務省衛生局事務官龜山考一氏、内務技師兼衛生試験所技師刈米達夫氏、關東廳技師長谷川秀治氏竝に是松準一氏の御好意を得たり。又本實驗は最初助手原重雄氏の助力を得たり。謹んで謝意を表す。

引 用 文 獻

- 1) Soc. 85, I, 843 (1904)
- 2) Soc. 87, II, 886 (1905)
- 3) Soc. 87, II, 893 (1905)
- 4) 藥雜 458, 235 (大正9年)
- 5) 藥雜 458, 236-7(大正9年)

昭和7年1月

2-フェニルキノリン-4-カルボン酸 の製造試験成績 (其一)

技 師 田 中 穰
 技 手 宮 永 謙 介
 助 手 柳 喜 久 雄

2-フェニルキノリン-4-カルボン酸 2-Phenylechinolin-4-carbonsäure (又はフェニルシン
 コニン酸 Phenyleinchoninsäure) は 1887 年始めて Döbner⁽¹⁾ 氏がアニリン、ベンズア
 ルデヒド及焦性葡萄糖 Brenztraubensäure の 3 者を縮合せしめて之を製し而して之が
 強き尿酸溶解作用を有し痛風及急性慢性のロイマチスに有効なる事を Nicolaier 及
 Dohrn 兩氏⁽²⁾によりて證明せられ1911年アトファン Atophan なる商名を附して獨逸 E.
 Schering 會社より市場に提供せらる。

其後本品の需要増加し其聲價漸く上るに及び之が製法は多くの人々によりて研究せ
 られ其製品は踵を接して市場に現れたり。今試にアトファンと同質異名のものを列挙す
 れば Agotan, Artamin, Atumin, Chinophen, Cinchophan, Cinchophen, Finarthrin,
 Nylofanol, Quinophan, Rheumatophin, Tophosan, Traubophan 等なり。本邦のギトーザ
 ン(萬有製藥會社)も亦アトファンと其集成を同うするものの如し。

本品は既に米國、獨逸兩國の藥局方に收載せられ又本邦に於ても第五改正藥局方に
 加載せらる可き趣なれば之が製法の調査も強ち徒ならずと思惟し本製造試験を開始せ
 り。

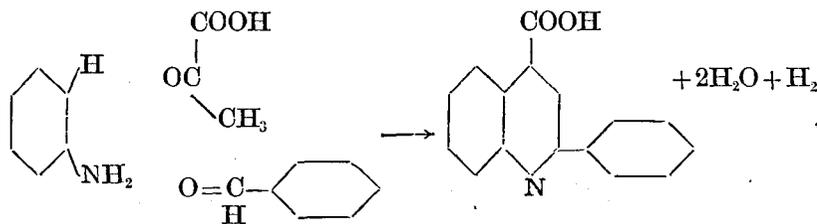
獨逸藥局方の規定に依れば本品は黄白色の粉末にして苦味を有し、水に不溶解性に
 して30倍の沸騰アルコール、アセトン又は醋酸エチルに溶解し、ベンゾール、クロロ
 ホルム及エーテルには前3者よりも尙難溶性なり。而して其熔融點は 208—213° なり。
 又 E. Schering 會社の報告⁽³⁾に依れば水に溶解せざる帶黄色結晶性の粉末にして其熔融
 點 209° と稱し、又 Beilstein⁽⁴⁾の記載に依れば熔融點 207° の小針狀結晶にして熱湯に

殆ど溶解せずエーテルに易溶にして冷アルコールには夫より溶解し難しとあり。

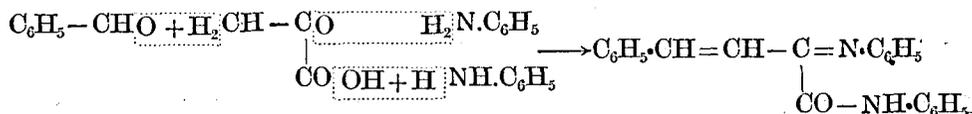
かくの如く苦味及び水に不溶性の缺點あるが爲め之を補はん目的にてエステル、鹽類其他の誘導體類の製せられし者其數甚だ多く例之 Iriphan (ストロンチウム鹽), Novatophan (メチルエステル), Acitrin (エチルエステル, Fp. 61°), Atochinol (アリルエステル, Kp. 15, 265°), Paratophan (6-メチル誘導體, Fp. 204°), Isatophan (8-メトオキシ誘導體, Fp. 216°) 等なり。而して之等種々のアトファン誘導體の生理作用に關し加來天民氏の研究に依ればアトファン類の尿酸排泄作用は8-メチル誘導體最も強く之に次ぐものはアトファンにして夫より7-メチル, 6-メチル, 6, 8-ジメチルの順序に弱くなり又フェニル基にメトオキシル基を有する者は他のアトファン類に比して一般に尿酸排泄作用強く、其順序は上記アトファン類の順序と異らずと。

次に 2-フェニルキノリン-4-カルボン酸の製法に關しては其特許法等文献に記載せらるる者凡百を以て數へ各一長一短ありと難も其原理に至ては之を要するに(1)前記 Döbner 氏法(前出), (2) Pfitzinger 氏法⁽⁶⁾及 (3) Hanns John 氏法⁽⁷⁾の3者となす。

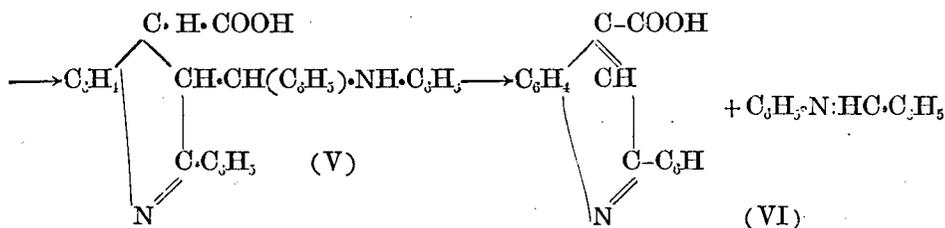
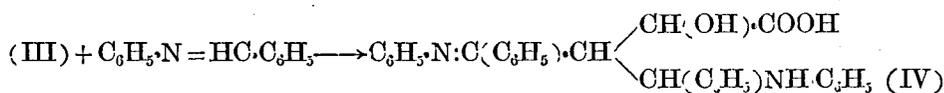
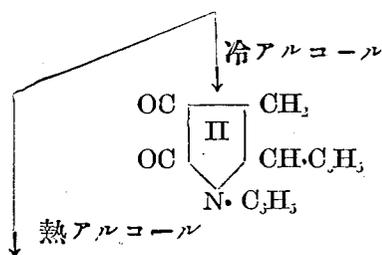
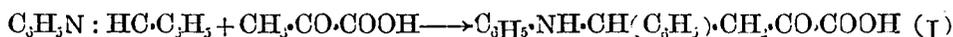
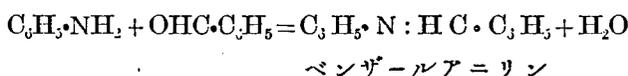
先づ Döbner 氏はアニリン、ベンズアルデヒド及び焦性葡萄糖の各1モル宛を純アルコール中にて3時間水浴上に加熱せるに次式の如き反應によりて2-フェニルキノリン-4-カルボン酸を生ぜり。



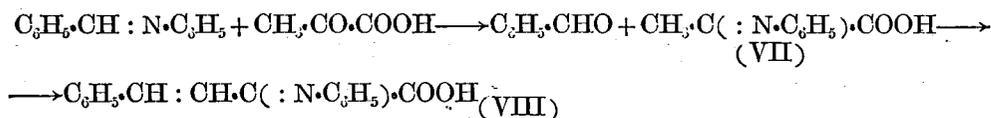
而して實際溫度を低くするか又は溶劑としてアルコールの代りにエーテルを使用せば目的物を得ずして殊にエーテル使用の際には更に1モルのアニリンが反應に與りて次式の如くアニリドシナミル蟻酸アニリド Anilidocinnamylameisensaures-anilid を生ずと。



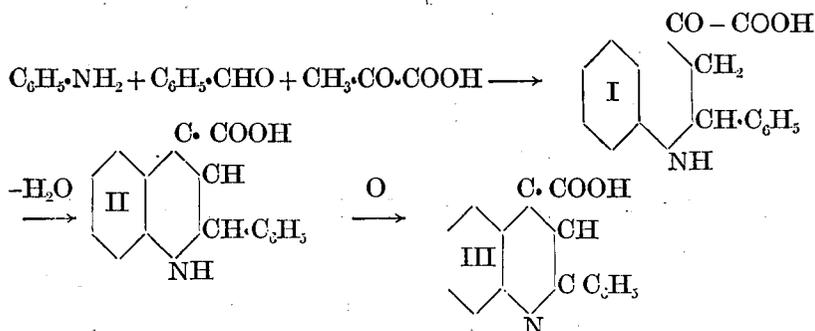
尙上記 Döbner 氏反應の機構に關しては數氏の研究報告あり即 Gino Carrara 氏⁽⁸⁾によれば先づアニリンとベンズアルデヒドとよりベンザールアニリンを生じ次に之に焦性葡萄糖 1 モルが作用して 1 種の酸(次式中の I) を生じ此者は冷アルコール中には 4,5-デオキシ-1,2-デフェニルテトラヒドロピロールなる 1 種のラクタム (II) となり又熱アルコール中に於ては酸(III)となり此酸 (III) が更に 1 モルのベンザールアニリンをとりて(IV)なる酸を生じ夫より(V)となり次で 1 モルのベンザールアニリンを放ちて目的物たる 2-フェニルキノリン-4-カルボン酸(VI)を生成すと。



又 Skita 及 Wulff 兩氏は同反應に於ては先づベンザールアニリンと焦性葡萄糖とにより(VII)なる酸とベンズアルデヒドとを生じ更に之が反應して(VIII)なる物質を中間成績體として生ずるものとせるが Bodforss 氏は(VII)なる酸はベンズアルデヒドとは反應せず反應中間體としては前記(I)なる物質を生ず可しとして反對せり。



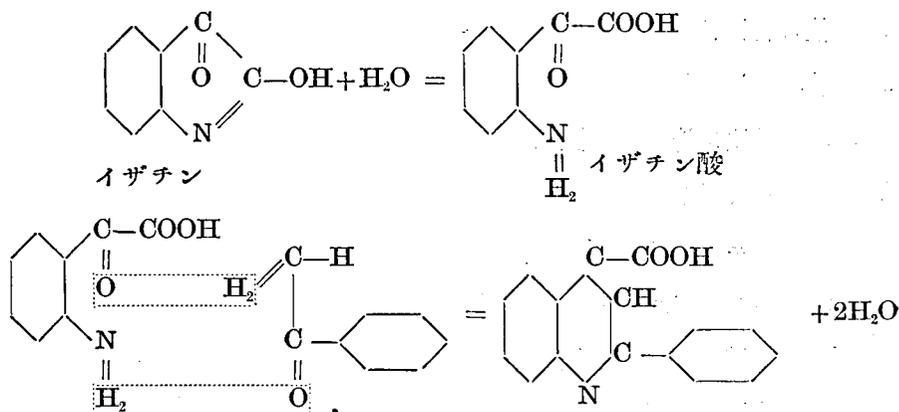
又 R. Ciusa 及 L. Musajo 兩氏は次式の如く先づアニリン、ベンズアルデヒド及焦性葡萄糖の3者より先づ其縮合体(I)を生じ之が脱水閉環して(II)を生じ次でベンザールアニリンによる1種の酸化作用によりて目的物(III)に到達すと發表せり。



尙實際上に於ても E. Schering の特許法(D. R. P. 20870)⁽¹¹⁾, F. Chemnitz 氏の法及び瑞西特許法(Schw. P. 60541)等に於ては先づ單獨にアニリンとベンズアルデヒドとよりベンザールアニリンを製し次でアルコール又はメチルアルコール溶液中にて之に焦性葡萄糖を作用せしめて2-フェニルキノリン-4-カルボン酸を製せり。而して Skita 及 Wulff 兩氏⁽¹³⁾によれば本 Döbner 氏反應の收得率は Döbner 氏自身の報告にも53%と記載せる如く概して良好にあらざるは前記反應式に見る如く反應に際して1分子の水素を生じ之が爲め成績體が還元せられてヒドロ化合物を生ずるに原因すと。尙實際にも米國特許法(A. P. 1676862)に於ては過剰のベンザールアニリン(1.5モル以上)を使用し其收得率75~80%と記載せり。又特殊の例としては(A. P. 1690128)焦性葡萄糖を30%水溶液として加壓加熱(100°)して反應せしめ收得率を20%以上高めたりとの記載もあり。

次に Pfizinger 氏法(前出)はイザチン酸とアセトフェノンとを縮合せしめて2-フェニルキノリン-4-カルボン酸となす法にして氏はイザチンとアセトフェノンとを純アルコールに溶解し之に33%アルコール製苛性カリを加へ6時間加熱して反應せしめ收得率65%と稱す。其際イザチンは先づアルカリによりてイザチン酸となり次でアセトフェ

ノンと作用する事次式の如し.



又瑞西特許法 (Schw. P. 72630) には本反應に於て苛性カリに代るに苛性ソーダを又アルコールに代るにメチルアルコールを以てし其收得率は95%と稱し、又獨逸特許法 (D. R. P. 34507⁽¹⁴⁾) 及 (D. R. P. 287304⁽¹⁵⁾) に於てはアルコールを使用せず水溶液にて反應を行ひ其結果收得率は定量的なる由記載せり。

又英國特許法 (E. P. 283822) に於てはイザチンの代りに其ナトリウムビスルフィット化合物を用ふるか又は反應中にナトリウムビスルフィットを加ふる事によりて直ちに精品を得る由記載せり。

次に最後の Hanns John 氏法(前出)はアントラヒノンの存在の下に2-フェニル-4-メチルキノリンをベンゾール中にて9週間日光に當てメチル基の酸化によりて2-フェニルキノリン-4-カルボン酸を得る法及び2-フェニル-4-メチルキノリンをホルマリン又はパラフォルムアルデヒドと共に加壓加熱すれば86~93%の收得率を以て4-の位置が $\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ にて置換せるものを得之をクロム酸にて酸化して4-カルボン酸となすとなり。

以上 Döbner, Pfitzinger 及 Hanns John 3 氏の法中實際的の製法としては前2者を適當とす可く最後のものは普通の場合實際的ならざるが如し。故に今回は前2法中主として Döbner 氏法によりて製造試験し其實際的の價値を知らんと欲せり。

以下實驗の順序に従ひ次記の事項に附きて記述すべし。

I. Pfitzinger 氏法に據る製造試験

(a) Pfitzinger 氏法

(b) 他の特許法

(c) 前項諸法の批判

II. Döbner 氏法に據る製造試験

(d) Döbner 氏法

(1) アニリンの調査

(2) ベンズアルデヒドの調査

(3) 重硫酸カリの製法

(4) 焦性葡萄糖の製法

(5) Döbner 氏法による2-フェニルキノリン-4-カルボン酸の製造試験

(e) ベンザールアニリンを使用する特許其他の諸法

(6) ベンザールアニリンの製法

(7) ベンザールアニリンと焦性葡萄糖とよりの2-フェニルキノリン-4-カルボン酸の製法

III. Döbner, Pfitzinger 兩氏及其應用法の批判

I. Pfitzinger 氏法に據る製造試験

(a) Pfitzinger 氏法

本法は前述の如くイザチンとアセトフェノンとをアルコール製苛性カリの存在の下にアルコール溶液中にて反應せしむる方法にして原料たるイザチン及アセトフェノンは便宜上市販品を購入して使用せり。

イザチン：市販工業用のものを1回アルコールより再結晶す。即粗製品 25g をアルコール 300cc に熱溶解し1回保温漏斗を以て濾過し放冷して析出せる赤色の結晶を吸引濾過し之を鹽化カルチウムの乾燥器中に 24 時間放置して乾燥す得量 21g。結晶の熔融點 201°。(粗製品は約 200° 附近までに緩慢に熔融せり)。尙結晶を濾過せる母液中より更に 1g の結晶を得結局總得量 22g なり。

アセトフェノン：市販品純良にして其熔融點 20°, 沸騰點 202° ならば其儘使用せり。先づ各成分を文献記載の割合に混合し攪拌加熱して反應せしめ其後記載の如く處理

したるに結局2-フェニルキノリン-4-カルボン酸の收得率70.84%なり。

實 験 之 部

イザチン15g, アセトフェノン 22.5g, アルコール 120g 及び苛性カリ溶液(33%)60ccを還流冷却器及攪拌器を附したる 300cc のコルベンにとり攪拌しつつ水浴上に6時間加熱し次に之を水浴上に蒸發してアルコール及び過剰のアセトフェノンを去り殘渣を水250cc に溶解しエーテル(約500g)を以て振盪すれば樹脂狀の副生物はエーテル中に移行す。次に其水層をとりて之に稀鹽酸(3%)約400ccを加へて酸性となし12時間放置す。茲に析出せる沈澱(粗製2-フェニルキノリン-4-カルボン酸)は褐黄色にして其融點205~209°なり。依て之を炭酸ソーダ溶液(10%)500ccに溶解し食鹽50gを加へて36時間放置せるに結晶析出す。

之を取りて水に溶解し稀鹽酸を加へて酸性となし析出せるものを集むるに13gにして其融點210~212°,之を200ccのアルコールより1回再結晶し析出濾過後50%アルコールにて2回洗滌乾燥せるに帶黄白色の細結晶10.5gを得、其融點209~213°なり。次に先に鹽析濾過したる母液を鹽酸にて酸性となすに沈澱10.5gあり其融點203~203°,之を150ccのアルコールに熱溶し脱色炭を用ひて1回脱色後放冷析出せる結晶を濾過、50%アルコールを以て2回洗滌す。得量7.5gにして其融點209~212°なり。即總得量18gにして其收得率は原料イザチンに對する理論量の70.84%に相當せり。

(b) 他の特許法

前記の如く種々の方法あれども其原理に至りてはいづれも Pfitzinger 氏の法と同じく唯反應の際使用する溶劑を變更したるに止まれり。即或はアルコールの代りにメチルアルコールを用ひ或は全然アルコールを用ひずして水のみにて反應せしむ。小宮等は材料の都合上其總てを試験する事能はずして其内獨逸特許法(D. R. P. 34507及287304)(前出)によりアルコールを用ひずして反應を試みたり。其他の方法に就ては他日其時を得て實驗の上報告せんとす。

實驗は何れも文献記載の通りに行ひしが Pfitzinger 氏法に比して簡便なれども其成績は記載の如く良好なるものに非ざりき。原料は精製及び粗製イザチンを用ひ各66.98%及53.92%の收得率を以て目的物を生成せり。

實 験 之 部

(1) 精製イザチン使用

イザチン 15g, アセトフェノン 12g 及苛性カリ溶液 (33%) 60g を小コルベン中に混じ攪拌しつゝ 8 時間 70—80° に加熱し反應後之に水 250cc を加へて溶解し醋酸 (30%) 50cc (醋酸の必要量は 21g なり) を加へて放置すれば褐黄色の結晶析出す。得量 21g にして其融點約 160° なり。依て之を 2 分し其 (1) はアルコール 150cc に熱溶し脱色炭を用ひて 1 回脱色し放冷して結晶析出せしむれば帶黄白色の結晶 7g を得其融點 209—212° なり。又其 (2) には苛性カリ溶液 (33%) 30g を加へ加温溶解し更に水 150cc を加へて濾過し之に醋酸 (30%) 30g を加へて酸性となして析出せる結晶を集む。

得量 8g にして其融點 209—212° なり。

次に粗製品を濾別したる濾液より更に析出せる粗製結晶 3g (Fp. 209—215°) をアルコール 50cc に熱溶し脱色炭を用ひて 1 回脱色し放冷して析出せる結晶を集む。得量 2g にして其融點 209—211° なり。即得量合計 17g にして其原料イザチンよりの理論量に對する收得率は 66.98% に相當せり。

(2) 粗製イザチン使用

粗製イザチン 15g, アセトフェノン 12g 及苛性カリ溶液 (33%) 60g を小コルベンにとり攪拌しつゝ 8 時間 70—80° に加熱し爾後水 300cc を加へ溶解して濾過し之に醋酸 (30%) 50cc 及水 20cc を加へて酸性となし析出せる粗製結晶 (20g, Fp. 100—150°) を集め之をアルコール 250cc より再結晶す。得量 7.2g にして其融點 208—212° なり。次に粗製結晶の母液に更に醋酸を加へて強酸性とせるに 10g の結晶沈澱し其融點 204—209° にして之をアルコール 150cc より再結晶せるに融點 208—211° の製品 6.5g を得、前後の得量合計 13.7g にして理論量に對する收得率は 53.92% に相當せり。

尚前後 3 回の製造試験に於ける母液全體を合し之を真空蒸發濃縮せるに 4g の 2-フェニルキノリン-4-カルボン酸を回收し其融點は 209—210° なり。

(C) 前項諸法の批判

材料の都合上實驗の回數少にして茲に得たる結果よりして諸法を如何とも斷じ難き事なれども之を概して云へば前項 (b) に於ける特許法は Pfizinger 氏自身の法に比し

て材料費に於て廉なる特長あり。而も其收得率は今回の試験に於ては(a)法に對して少しく劣れるも實驗回數を重ねるに従ひて幾分之を向上せしめ得べきが如し。然れども特許文に記載の如く定量的の收得を得ん事は甚だ困難なるが如し。然れども材料の種類の上其入手方法宜しきを得ば實際的の價値全然皆無とは云ひ難きも先づ至難なりと云はざるを得ず。

II. Döbner 氏法に據る製造試験

(d) Döbner 氏法

本法はアニリン、ベンズアルデヒド及焦性葡萄糖の混合物をアルコール又はメチルアルコール中に加熱し縮合せしめて目的を達するものなるが Döbner 氏自身の報告にも收得率53%とある如く割合に成績の思はしからざるはヒドロ化合物其他副生物多量に生成する爲なる事は前述の如し。而して其原因を除かんが爲種々研究の結果75~80%の收得率に高め得たりと云へる例(A. P. 1676862)も有れども實際上には果して如何なるかは實驗の結果を見るに非ざれば斷じ難し。而して小官等の少數の試験の結果は何れも良好とは云ひ難く其收得率約30%前後に過ぎざれども實驗回數を重ねれば幾分の向上を見る可く之が成績は次回の報告に待たんとす。然れども本法に使用する原料は何れも安價にして且つ入手し易き物のみなれば調査研究宜敷きを得ば實際上役立つべきものと信じ尙引續き試験中なり。依て先づ個々の原料品に付きて記述せんとす。

(1) アニリンの調査

工業用として購入せる和製品(濃赤色)、及メルク製化學用品(淡褐色)各500g入1瓶宛を常壓にて割温蒸溜せるに次の成績を得たり。

	第 1 回 蒸 溜		第 2 回 蒸 溜		收 得 量	
	~180°	180~184°	~180	180~184°	~180	180~184°
和 製 品	6g	472g	7g	419g	13g	419g
メ ル ク 製 品	3.5	474	16	443	19.5	448

上表に見る如く和製品は沸點 184°以上の部分多く、又メルク製品は割合に低温溜分多きが如し。即和製品とメルク製品とは各 500g 入 1 本中の 180~184°のアニリン溜分の量に相當の差あるも價の廉なる點より考ふれば和製品を用ふる方得策にして小官

等の目的に副ふ可き事を知れり。

又豫め含有せる水分を除かん爲め鹽化カルシウム及脱水芒硝を用ひて後蒸溜せる場合は500g入1本より180~184°の溜分各203g及285.5gを得たり。即脱水劑を用ひず含水の儘直に蒸溜する方得策なり。

(2) ベンズアルデヒドの調査

試験材料としては入手の関係上主として Agfa 製のものを使用せり。之を常壓下に蒸溜すれば極僅少の前溜分を溜出したる後殆ど全部 175~179°にて溜出し殘溜液殆ど無し。次にナトリウムビスルフィット附加體を製する法によるベンズアルデヒドの精製試験に於ては、ナトリウムビスルフィット55gを水100ccに溶解せる溶液を以て沈澱せしめ得るベンズアルデヒドの最大量は55~60gの中間にあり、60gをとりてベンズアルデヒドを過剰となすか又は55gとなしてナトリウムビスルフィットを過剰となすかは其場合の状態に依るものとなす可きも若し過剰のベンズアルデヒドの回収を困難となす場合は寧ろ55gをとりてナトリウムビスルフィットを過剰となす方得策ならん。又實際ベンズアルデヒドは適當の溶劑に溶解して反應せしむるを宜しとし小宮等はトルオールを使用せるが其量はベンズアルデヒド55gに對し約80ccを適當とし若し夫より少量なる時は洗滌其他後の操作に不便なり。又精製及粗製ベンズアルデヒドに付て同操作を行ひて比較せるに其成績何れも大差なかりしは原料品の品質の優良なるを證する物と云ふを得べし。又ベンズアルデヒドは空氣中に放置すれば安息香酸に變ずる性强き爲め回収若しくは製造に際しナトリウムビスルフィット化合物として保存する事ある可くかゝるものよりベンズアルデヒドを得る試験を行ひたるが先づ該ナトリウムビスルフィット附加體50gに對し炭酸ソーダ水溶液(50%)150gを加へ之に水蒸氣を通じて溜出せる溜分に付き(イ)油分を分取し其儘秤量、(ロ)油分を分取し脱水芒硝にて乾燥して秤量、(ハ)油分を分取し之に10倍量のエーテルを加へて溶解し之に脱水芒硝を加へて乾燥し後エーテル分を溜去し秤量、(ニ)溜液全體をエーテルにて抽出し脱水芒硝にて乾燥、エーテルを溜去後秤量、(ホ)溜分に食鹽を加へて鹽析せる後エーテルにて抽出しエーテル溶液を脱水芒硝にて乾燥後エーテルを溜去し秤量したるに次の如き成績を得たり。

イ	ロ	ハ	ニ	ホ
20.7g	20.1g	21.2g	22.0g	22.9g
20.5	20.0	21.4 21.5	21.9	22.7

次に粗製ベンズアルデヒド 50g に水75ccを加へて水蒸氣蒸溜し溜出せる油分をとり脱水芝硝にて乾燥せる後秤量せるに3回の成績各 46.5g, 46.7g, 46.5g にして又粗製ベンズアルデヒド 50g に炭酸ソーダ水溶液(50%)を加へ水蒸氣蒸溜して溜出せる油分に付きて前の如く處理せるに其得量(2回分)各46.3g, 46.5g にして先のナトリウムビスルフィット法の試験成績と良く一致せり。

(3) 重硫酸カリの製法

本品の製法は一般製薬書に記する所に依れば純強硫酸 8.5 分に熱時13分の中性硫酸カリを溶解し攪拌しつゝ冷却し全體固結せるものを粉碎すとあり。而して此の割合を以て製したる重硫酸カリは時に攪拌して冷却すれば全體固結せずして結晶性となり而も其結晶の表面濕潤にして後の使用に不便なる事あり。よりて小官等は硫酸8.5分に對し硫酸カリの量を少しく増加して試みたるに15分迄は充分溶解し而も其際生成せる重硫酸カリは濕潤なる事無く又之を次の反應に使用せるに不都合なかりき。數回の實驗成績の平均値は次の如し。

硫酸對硫酸カリの割合	硫 酸	硫 酸 カ リ	重硫酸カリ平均得量
8.5 : 13	102g	156g	243g
8.5 : 15	102	180	267

(4) 焦性葡萄糖の製法

文献を案ずるに Mörner 氏は⁽¹⁶⁾蛋白を完全に加水分解したる際に本品を得、Fernbach, Schoen 兩氏は⁽¹⁷⁾炭酸石灰の存在の下に砂糖をアルコール醱酵せしめて得、Beijerink, Folpmers 兩氏は⁽¹⁸⁾リンゴ酸及フマル酸に細菌殊に *B. fluorescens* を作用せしめて之を得とあり。又酒石酸葡萄糖及グリセリン酸を蒸溜し又はアセチルチアニドを鹽酸と共に煮沸し又は乳酸石灰、イタコン酸、メサコン酸の過マンガン酸カリに依る完全なる酸化、オキザル醋酸エーテルを稀硫酸と共に煮沸、酒石酸の水溶液を長時間照射する等

によりても得らる。而して大量の製産には Erlenmeyer 氏⁽¹⁹⁾及 Döbner 氏⁽²⁰⁾の法によるを便とす即之等の法に於ては1分のグリセリン酸又は酒石酸と2分の重硫酸カリとの混合物を油浴にて230°に加熱し溜出液を割温蒸溜し其沸騰温度を165~170°と記載せり。而して Simon 氏⁽²¹⁾は酒石酸 350g, 重硫酸カリ 550g より之を得, 其收得率60%にして, Chemnitius 氏⁽²²⁾は酒石酸 780g, 重硫酸カリ 1120g より乾溜45~50分間にして得たるものを精溜し其收得率は使用せし酒石酸に對して35%なる由記載せり。又 de Jong 氏⁽²³⁾は酒石酸の代りに酒石及硫酸を使用し即酒石 470g, 濃硫酸 247g 及重硫酸カリ 250g を混合して蒸溜し其溜出物を直ちに割温蒸溜し 130~180° の溜分を集め更に之を精溜し 71%の收得率を以て焦性葡萄糖を得たる由記載せり。

小官等今回は材料の關係上他法は先づ措き前記 Erlenmeyer, Döbner, Simon, de Jong 諸氏の方法に就きて試験を行へり然るに其内 de Jong 氏の酒石を用ふる法は其際混ざ可き濃硫酸の容積が他の固形成分の容積に比して割合に小なる爲め混合甚だ困難にして爲めに反應充分に生起せず記載の如き好收得率を得る事困難なるを知りたれば主として酒石酸及重硫酸カリによる方法を實行せり。即先づ文献記載に就て其使用原料の割合を見るに Erlenmeyer, Döbner 兩氏は酒石酸に對し2倍量の重硫酸カリを使用し又 Simon 氏は 1.57倍, Chemnitius 氏は 1.43倍の重硫酸カリを使用せり。故に最も經濟的と思はるる Chemnitius 氏の處方に從ひて實驗せり。即硝子製レトルトを使用して原料混合物を乾溜し温度は一般文献に從ひ 230° とし尙 Chemnitius 氏に從ひ乾溜時間を制限したるに溜出するもの甚だ僅少なりしかば時間の制限は之を排し該温度に於て溜出せる全溜分をとり之を文献記載の如く割温蒸溜に付し 165~170° の溜分を採らんとせり。

然るに文献には其際少量は分解して焦性酒石酸 Brenzweinsäure と炭酸とに成る由の記載あれども小官等の經驗に依れば分解甚だ盛にして少量の試験にては目的物の收得量甚だ僅少にして實用には適せざるものの如し。故に次には同處方にて得たる粗製溜分を真空割温蒸溜⁽²⁴⁾に附し文献に從ひ 12mmにて60~64°に溜出せるものを採りしに其性質記載の如く其收得率は使用酒石酸の41.53%に相當せり。即彼の Simon 氏其他の成績には及ばざれども Chemnitius 氏の成績よりも寧ろ優秀なりき。次に原料の割合を

變じ酒石酸に對して約同量に迄重硫酸カリの量を減じて種々試験せるにいつれも其成績同様なりき。故に次には原料の割合は始の儘とし乾溜の温度を230°より250°迄上昇して試みたるに收得率は52.44%に上昇せり。

尙温度の上昇は成績體の分解を盛ならしむるが如く考ふるも焦性葡萄糖は常壓蒸溜の際に於ける如くに既に200°以下に於ても盛に分解するものにして又其際生成す可き焦性酒石酸も又190~210°に熱すれば其酸の無水物と水とに分解するものの如く尙其無水酸は融點37°, 沸點247°なれば焦性葡萄糖とは割温蒸溜によりて分離し得らるものと考へ上記の試験を行ひたり。而して次には此温度に於て重硫酸カリの量を前記の如く減じて試みたるに成績低下せず。尙次には温度を更に280°迄上昇して試みたるに成績幾分向上し收得率は61.19%に達し前記 Simon 氏の成績に匹敵せり。

實 験 之 部

酒石酸78g及重硫酸カリ112gを各粉末となしてよく混合し之を、冷却器に連結せる内容2000ccのレトルトにとり之を油浴中に沈めて加熱し230°迄に溜出せる分を集むれば36gあり(黄色油狀の液にして酸臭及焦臭強し)。之を真空蒸溜に付し12mmにて60~64°に溜出する部分を探る。酸臭強き油狀液にして殆ど無色なり。得量19gにして酒石酸よりの理論量に對する收得率は41.54%に相當す。

次に條件を變へて種々行ひたる試験成績の數例を表示すれば次の如し。

	酒 石 酸	重硫酸カリ	乾溜温度	乾 溜 液	焦 性 葡 萄 酸	
					收 得 量	收 得 率
1	78g	112g	230°	36g	19g	41.54%
2	78	100	230	36	19	41.54
3	78	100	250	42	24	52.44
4	78	90	250	42	24	52.44
5	78	90	280	43	28	61.99

(5) Döbner 氏法による2-フェニルキノリン-4-カルボン酸の製造試験

本法は前記の如くアニリン、ベンズアルデヒド及焦性葡萄糖の3者を單にアルコール中にて混合加熱して反應せしむるのみなれども Döbner 氏の記載によれば先づ焦性葡萄糖及ベンズアルデヒドの各1モルを混じてアルコール溶液となし次にアニリン1

モルのアルコール溶液を之に徐加し然る後水浴上に3時間加熱すとあり。若し此際先づアニリンとベンズアルデヒドを混じ次に之に焦性葡萄糖を加ふる方法を採る時はアルコール中にて先づアニリンとベンズアルデヒドとよりベンザールアニリンを生ず可きに依り次項ベンザールアニリンを使用する諸法と全く同一となるべく而も前記 G. Carrara 氏其他の説に見るに多くはベンザールアニリンの先づ生成す可き事を肯定せり。故に本項は次項に比し唯ベンザールアニリンを遊離に取出し又は之が精製を行はざる點に於て簡便なるのみなれども念の爲め一應の試験を行ひたり。

先づベンズアルデヒド及焦性葡萄糖を各1モルの割合にてアルコール中に混じたるものへアニリンの當量をアルコール溶液として加へ型の如く處理せるに精品の收得率は僅かに29.24%に過ぎず。次に煮沸時間を約倍加したるも收得率37.44%となりたるのみなりき。

實 驗 之 部

還流冷却器を裝したる内容1000ccのホルベン中にベンズアルデヒド 26.5g, 焦性葡萄糖 22g(各 $\frac{1}{4}$ モル)を純アルコール 250ccに混合溶解せしめ之にアニリン 23.25g($\frac{1}{4}$ モル)を純アルコール 250cc に溶解せるものを徐加し, 終て之を水浴上に3時間煮沸せしめ熱時濾過し濾液を放冷すれば淡褐色の沈澱を生ず。之を濾別乾燥す, 得量36.5g。本品は195~200°にて熔融す。次に之を500ccのアルコールより再結晶すれば融點 210°の微褐淡黄色の小針狀結晶となり其他前述の諸性質を具備す。其得量 18.2gにして焦性葡萄糖よりの理論量に對する收得率は29.24%に相當す。

次に前回と同一處方にて煮沸時間を7時間としたるに粗製品35gを得又之を前回同様再結晶せるに精品の得量は23.3gにして其收得率は37.44%なり。

(e) ベンザールアニリンを使用する特許其他の諸法

本法は Döbner 氏法の變法にしてアニリン, ベンズアルデヒド及焦性葡萄糖の3種を同時に作用せしむる代りに先づアニリンとベンズアルデヒドとよりベンザールアニリン(又はベンチリデンアニリン)を製し之と焦性葡萄糖とをアルコール中に於て加熱反應せしむるものにして其原理は Döbner 氏法と全く同一なり。故に該法の機作の解釋に於て G. Carrara 氏其他諸家の説く如く種々の副生物並びに2-フェニルキノリン-4-カ

ルボン酸の還元體の生成等の爲め收得率比較的不良にして之が爲め其還元作用を防ぐ目的にてベンザールアニリンの量を増加して其目的を達したりとの記載もあり。依て小官等は各法に就て實地試験を行ひたるに其結果は果してベンザールアニリンの過剰を用ひる場合其成績良好なる事を確めたり。而して小官等の試験の範圍に於て之を斷ずれば本法の成績は Döbner 氏法其物による成績より幾分良好なるが如し。

(6) ベンザールアニリンの製法

ベンザールアニリン(又はベンチリデンアニリン、ベンズアルデヒドアニル)の生成法に關する文献の記載を見るに Laurent, Gerhardt 兩氏⁽²⁵⁾, Schiff 氏⁽²³⁾及 Cech 氏⁽²⁷⁾はいづれも單にアニリンとベンズアルデヒドとを混合すれば冷時に於ても既に生成し加温すれば尙反應速なりと稱し、又 Chemmitius 氏の2-フェニルキノリン-4-カルボン酸の製法中に於ける記載に依ればアニリン、ベンズアルデヒドの2者を混じ60°に温め生成せる水を温時分離し冷却固結せしめたるものは更に精製する事なしにフェニルキノリンカルボン酸の製造に使用し得べく粗製品の收得率は92%なりと。其他諸氏の法あれどもいづれも其原料安易ならざるものなるにより之を措きて先づ Chemmitius 氏の記載に従ひてアニリン25gとベンズアルデヒド29gとよりベンザールアニリンを試製したるに淡黄色結晶性粉末 42.5gを得原料アニリンよりの理論量に對する收得率は 89.41%に相當し其融點 53°なり。而して本品の融點に關しては 45°(Richter⁽²⁹⁾; Schmidt⁽³⁰⁾), 48°(Chemiker Kalender), 48~49°(Tiemann, Piest⁽³¹⁾), 54°(Michaelis⁽³²⁾), 56°(Bruni, Padoa⁽³³⁾)等の諸説あり。又1回熔融して再び固結せるものは 54°にて融解すと。小官等の場合は即ち之に相當す。

尙本品は水に不溶、アルコール、エーテルに易溶にして之をアルコールより再結晶すれば淡黄色菱形の薄き板狀結晶となる。此結晶形は溶劑の種類に依りて異なるが如く小板狀(アルコールより結晶)、疣狀(エーテルより結晶)、針狀(二硫化炭素より結晶)等の記載あり。而して Hantsch, Schwab 兩氏⁽³⁴⁾に依ればかくの如く結晶形一定せざる事が前記の如く其融點を區々となす原因なりと云ふ。

次に本反應に於て生成する水を分離する代りに稍濃厚のアルコールを加へて吸収せしめ同時に製品を結晶として取出さんが爲め前記と同處法に於て各成分を各25cc宛の

アルコールにて稀釋し兩者を混じて(其際相當發熱す)放冷せしに淡黄色菱形の小板状結晶となりて析出し得量43gにして收得率は理論量の88.39%に相當す。尙かくして得たる結晶は其融點47~48°なり。

實 驗 之 部

1. アニリン25gを小形ビーカーにとりよく攪拌しつゝ之にベンズアルデヒド29gを徐加す。比除發熱するも尙之を水浴上にて暫時60°に加熱すれば水を分離して2層となる故熱時上層の水を去り黄色油状の下層液を暫時放置すれば全體固結す。之を粉碎し乾燥す。得量43.5g, 收得率89.41%なり。本品の融點は53°。

2. アニリン25gを純アルコール25ccに溶解し之にベンズアルデヒド29gを純アルコール25ccに溶解せるものを徐加し一夜放置すれば淡黄色菱形の小板状結晶析出す。之を吸引濾過し乾燥す。得量43g, 收得率88.39%にして本品の融點は47~48°なり。

本製法に於てアルコールの量を増加すれば處理に便なれども得量に相當の低下を來すが故に不經濟なり。又本品の再結晶にはアルコールを使用するを便とし實際アルコールの量は物質の半量若しくは同量にて充分なり。

(7) ベンザールアニリンと焦性葡萄糖とよりの

2-フェニルキノリン-4-カルボン酸の製法

本法は其方法に至てはいづれも熱時ベンザールアニリンに焦性葡萄糖を加へて反應せしむるものなれども其成分の割合は瑞西特許 (Schw. P. 60541), Schering 會社法 (D. R. P. 20870)⁽⁶⁵⁾に於ては各當量を用ひ, Chemnitz 氏はベンザールアニリンを少許過剰に用ひ又米國特許法 (A. P. 1676862) に於ては焦性葡萄糖1モルに對し1.5モル以上のベンザールアニリンを使用せり。而して反應の溶劑としては Chemnitz 氏はメチルアルコールを又他の法に於てはエチルアルコールを使用せり。よつて小官等は先づ Chemnitz 氏法を試みたるが該法は使用する溶劑甚だ少量なる爲め反應の生起不充分なるが如く, アルコールを溶劑とする場合は製品の理論的生成量に對し7~8倍量を使用するを可とす。かくして各法に就きて追試したる結果ベンザールアニリンは焦性葡萄糖に對して過剰に用ひたる場合に成績既して良好なりき。即焦性葡萄糖1モルに對しベンザールアニリン1モルの場合精品の收得率35.99% (使用焦性葡萄糖よりの理

論量に對し), 約1.06モルの場合收得率40.58%又1.5モル使用の場合は52.35%にして彼のDöbner氏法の場合より幾分良好にして尙尙上の見込あり。

次に反應後粗製品の精製には Chemnitius 氏の記載の如く一旦苛性ソーダ溶液に溶解し不溶分を濾別し温時之に食鹽を加へ放置してフェニルキノリンカルボン酸ナトリウムとして析出せしめ之をとりて充分洗滌したる後多量の水に加熱溶解せしめ鹽酸を加へて遊離酸を沈澱せしむる法に依るを可とし其前又は後に於てアルコールより一二次再結晶を行へば色調, 融點共に良好なるものを得。

實 験 之 部

1. 還流冷却器及分液漏斗を装せる内容500ccのホルベンにベンザールアニリン 55.5g をとり之に純アルコール250ccを加へて溶解し之を水浴上に温めつゝ, 焦性葡萄糖27gを純アルコール 50ccに溶解せるものを分液漏斗より徐加し, 終て更に3時間 60°に加熱し然る後1晝夜放置し析出せる結晶を濾過し50%アルコールにて洗滌し乾燥す。得量56g, 融點170~190°なり。之をアルコール700cc及400ccを用ひて2回再結晶すれば28gとなり其融點205~208°なり。次に之を苛性ソーダ溶液(10%)100ccに温溶し不溶解分を濾去し鹽酸(10%)約100ccを加へて酸性となせば微褐淡黄色の細針狀結晶を析出す。暫時放置の後濾過洗滌し50°に於て乾燥す。得量27.5gにし收得率は焦性葡萄糖よりの理論量に對し35.99%なり。本品は融點209~213°にして其他市販の純品と同性質を有す。

2. ベンザールアニリン58.8g, 焦性葡萄糖 27g 及アルコール 300ccを用ひて前記同様に反應せしめ粗製品58gを得。之をアルコール 800cc 及 500ccを用ひて2回再結晶し融點195~199°のもの32gを得。次に前記同様苛性ソーダ溶液に温溶不溶解分を濾別し温時攪拌しつゝ食鹽240gを加へたる後放冷してナトリウム鹽を析出せしめ之を濾取し更に1200ccの水に熱溶し鹽酸(10%)約50ccを加へて析出せしむ。微黄色細針狀の結晶31gを得, 其融點209~212°, 收得率は理論の40.58%に相當す。

3. ベンザールアニリン84.0g 焦性葡萄糖27g及アルコール 500ccを以て前記同様の反應を行ひ, 粗製品75g(Fp.205~210°)を得。之を水450cc及苛性ソーダ溶液(10%)150ccの混合物に温溶し不溶解分を濾別し濾液に温時攪拌しつゝ食鹽240gを加へ放冷してナトリウム鹽を析出せしめてとり之を食鹽水(20%)にて洗滌し水 1200ccに熱溶し鹽酸

(10%)60ccを加へて沈澱せしめ微黄色の結晶67g(Fp.208~210°)を得. 次に之をアルコール100ccより再結晶し微黄色細針状結晶40gを得, 收得率は理論量の52.35%に相當す. 本品は209~212°にて熔融す.

III. Döbner, Pfitzinger 兩氏及其應用法の批判

以上實驗せし結果より見るに Pfitzinger 氏法は收得量の上に於て Döbner 氏及其應用法に優れるも其使用原料に付ては後者の原料安易なるに及ばず. 而して收得量は實驗の回を重ねるに従て向上せしめ得可きが故に目下の處 Döbner 氏系統の方法を實行的可能性多きものと認む.

而して實際には其應用法たるベンザールアニリン使用の法に依るを適當とす.

本試験は猶續行中にして更に諸法に於る材料製法に付て調査せんとするものなり.

昭和七年一月

引用文献

- (1) Döbner, Giesecke: A. 242, 290
- (2) Deutsch. Arch. f. klin. Med. 93, 331
- (3) V. f. pr. Pharm. 1911, S.
- (4) Bellstein 3 Aufl. IV Bd. 445
- (5) 藥雜, 昭和2年, 579.
- (6) J. Pr. [2] 38, 583 (1883)
- (7) B. 59, 339; 59, 722
- (8) G. 53, 309—317
- (9) C. 1927. II. 822
- (10) G. 59, 796—804 (1929)
- (11) Frdl. XI. 967.
- (12) P. C. H. 69, 549; C. 1929. II. 75
- (13) A. 455, 17 (1927)
- (14) Frdl. XI 719
- (15) Frdl XII 719
- (16) H. 42, 123 (1904)
- (17) C. 1914. I. 484; 1914. II. 423
- (18) P. C. H. (1916), 772.
- (19) B. 14, 321.
- (20) A. 242, 263.

- (21) Bl. (3) 13, 335.
(22) B. 19, 278.
(23) P. C. H. 69, 549; C. 1923. I. 75.
(24) Richter: Organische Chemie, I Bd. 450.
(25) J. (1850), 488.
(26) A. Spl. 3. 353.
(27) B. 11, 248.
(28) Busch: B. 29. 2144; Lachowicz: M. 9. 696; Beckmann, Köster: A. 274, 12; Simon: A. ch [7] 9, 514; Staudinger: B. 41, 228; Schiff: A. 148, 336; Höbst: D. R. P. 92084; Frdl. IV. 131; O. Fischer: A. 241, 331; Dimroth: B. 40. 2339; Heusler: A. 260. 237.
(29) Richter: Organische Chemie, II Ed. 252.
(30) E. Schmidt: Pharmaz. Chemie. Organ. Teil, II. 1199
(31) B. 15. 2029.
(32) B. 24, 750, Ann.
(33) R. A. E. [5] 12, II, 121.
(34) B. 34, 823.
(35) Frdl. XI 967.

諸種の實驗方法によるデキタリス製劑の 効力並びにその試験方法の比較試験

技 師 伊 東 幹 愛
 囑 託 一ノ倉 英二郎
 囑 託 柴 田 義 雄
 助 手 霜 島 彊

内 容 目 次

第一章 緒 言	の比較試験
第二章 實驗方法及び試薬	第一節 局方浸出による Focke 氏法試験
第三章 實驗成績	第二節 國際法による 10% 浸液の Focke 氏法 試験
第一節 Focke 氏法に依る比較試験	第三節 國際法による 4% 浸液の Focke 氏法 試験
第二節 Uhlmann 氏法變法に依る試験	第四節 國際法による 4% 浸液の國際 4 時間法 による試験
第三節 4 時間法(國際法)に依る比較試験	第五章 總括及考察
第四節 Straub 氏法に依る比較試験	文 獻
第五節 摘出蛙心灌流法に依る比較試験	
第六節 Langendorf-Gunn 氏法に依る比較試 驗	
第四章 第四日本藥局方と國際法による浸出法と	

第一章 緒 言

著者の内伊東・一ノ倉は松島と共に先に當彙報第 38 號に於て「國際標準デキタリス葉末及び國際檢定方法に就て」と題し 3 種の市販デキタリス葉末・國際標準品・獨逸官封局方品・約 16 年を経過せる陳舊デキタリス葉錠劑及び極新鮮なるデキタリス葉の 7 種に就きて Focke 氏法に依る力價及び國際聯盟の推稱せる 4 時間法に依る力價 (The frog method, with a period of observation of at least 4 hours)・Hatcher-Magnus 氏法 (The cat method, as modified by Magnus from that of Hatcher) に依

る力價の3種に就き其結果の如何を検せり。今其結果のみを轉載すれば次の如し。

デキタリス末の種類	Focke 氏法に依 る力價	4 時 間 法 に 依 る 力 價	Hatcher-Magnus 氏法に依る力價	
			猫體重 1kgに對 する致死量(mg)	fatal cat dose
No A	4.31	7812	64.7	15.5
No B	3.08	5630	60.7	16.5
No C	4.44	4629	60.8	16.45
國 際 標 準 品	2.71	4307	72.8	13.7
獨 逸 局 方 品	1.78	4544	116.7	8.6
陳舊製品(大正3年)	2.76	5555	84.14	11.8
極 新 鮮 品 (粕壁)	2.00	6068	62.3	16.1

此表に見るが如く三者の實驗成績必ずしも一致せず。殊に國際聯盟の云ふ所に依ればHatcher-Magnus 氏法にて效力を決定せる標準品を標準として4時間法にて同程度の效力を有するデキタリス葉を選定せよと云ふにあれども余等の行へる成績の如くHatcher 氏法と4時間法とが既に一致を見ざるものとせば無意味の感なき能はず。然れども未だ實驗例數少なきを以て直に結論を下すの危険なるを察知し然もこれ等の試験方法はいづれも其成績判断の目標を心臟靜止におきてデキタリス葉の藥效如何に置かざる所に一致せる重大缺陷あるを思はしむ。余等は此處に思ひをめぐらし當研究を進め Hatcher-Magnus 氏法に代りて溫血、及び冷血動物の摘出心臟に及ぼすデキタリス葉の作用如何を對照として Focke 氏法・國際4時間法及び Uhlmann 氏法變法に依る蛙靜脈内注射法の内いづれの試験成績が又如何なる程度に於て兩者の一致を見るやを試験せんと企てたり。然も試薬は前報告と異にし對照の意味に於て日本藥局方適品たるデキタリス葉末1種を用ひしのみにて他は全部これをデキタリス製劑を用ひ併せてデキタリス製劑相互の並びに局方品に比して如何なる程度の效力ありやを比較試験せり。依りて此處に報告せんとす。

第二章 實驗試薬及び實驗方法

實驗試薬は國産品としてはデキタミン、デギヘルトン、パンギタールを舶來品としてはデガーレン、デギフオリンの注射薬並びに之が内用薬(但しデギヘルトンには内用のものなし)及び對稱として Focke 氏力價 4.18 を有せし藤澤商店發賣にかゝるデ

キタリス葉末を選びたり。

實驗方法としては Focke 氏法・Uhlmann 氏法變法・國際4時間法・Straub 氏法・蛙心還流法並びに Lngendorf-Gunn 氏法等に就いて其の質的並びに量的作用を詳細に比較觀察せり。

今余等の行ひし方法の概要を述べれば

(1) Focke 氏法

Focke 氏法の不完全なる事は余等がつとに力説し居り、衛生試驗所彙報第 35 號に於いて「デキタリス葉の力價檢定方法に就いて」と題し發表したる所なるも、其の方法簡便なるが爲めに、其の不完全を知りつゝ、猶日本藥局方に採用されて一般に用ひられ、従ひて其の方法の可否は別として本邦に於ては效力檢定の根本をなすを以つて對稱としての意味を含めて行ひたり。

日本藥局方はデキタリス葉の 10% 浸液を試藥とし、本試験に供したるデキタリス製劑は何れもその溶液 1cc がデキタリス藥 0.1g に相當する様調製しある由記載されてあるを以て製劑は之を 10% 溶液と認め製劑原液を其のまゝ試験に供しデキタリス葉末よりの浸液に就いては藥局方規定に依り、デキタリス葉粗末 1g を採り純アルコール 10cc を加へて還流冷却器を附し 15 分時間重湯煎上にて温浸し冷却濾過し更に其の殘渣に 10cc の純アルコールを加へ前述の如く温浸濾過し前後の濾液を合し蒸發してアルコール分を去り殘渣を温湯にて溶解し精製綿を用ひて濾過し水を以て洗滌し全量 10cc としたる濁濁液を試藥として用ひ、之等の試藥を背位に固定し心臟窓を造りて心臟を露出せしめたる蛙の兩側の大腿皮下淋巴囊中に體重の $\frac{1}{40}$ cc を半量宛注射し心室の收縮性靜止を來す迄の時間を見、次式に依りて其の力價を算出せり。

$$\text{力價} = \frac{\text{蛙體重 (g)}}{\text{用量 (cc)} \times \text{時間 (m)}}$$

試験に供せる蛙は全てとのさまがへる (*Rana nigromaculata*) の雄にして體重は可及的 20g 前後のものを求め尙且試験前數日間實驗室中にて飼育せられたるものを用ひ、試験直前には皮膚を拭ひて水分を去り尿は壓出し去りて其の體重を 0.5g 迄正確に計りたり。注射に使用の注射器は特製の物にして $\frac{1}{100}$ cc 迄計り得らる。

Focke 氏法並びに後述の Uhlmann 氏法變法・國際4時間法等は可及的同條件の下に於て行へるは勿論なり。

(2) Uhlmann 氏法の余等の改良せる變法

元來 Uhlmann 氏法は蛙の腹部に大手術を加へしかも腹部大靜脈を切斷しその兩端をクレンメにて止め心臓に近き端の靜脈に注入するものなるを以て例へ他の靜脈による結合ありとするも下肢より來れる靜脈循環に障害を與ふ恐れあり。之の故を以て既に當彙報 35 號に發表せる如く余等は之を變へ Focke 氏法により蛙を背位に固定し心臓窓を造り腹壁の皮膚は前掛の如く下部に翻轉せしむる時には腹部の兩側壁に稍々大なる大皮膚靜脈 (Vena cutanea magna) の皮膚より胸部筋層中に走行するを見る。之の皮膚に走行する部分に於て藥液を $\frac{1}{5}$ 注射針を以て注入し後クレンメにて止血す。本法に依る時は本靜脈は皮膚の一小血管に過ぎざるを以て手術に依りては全身の大循環等に影響なきものと考へらる。而して其注射量は體重 1g に對し 0.005cc の割合に注射し心臓の收縮性靜止を來せる迄の時間を求めたり。

(3) 國際4時間法 (The frog method, with a period of observation of at least 4 hours)

先に第 38 號に於て述べたる如く國際聯盟の推賞せる方法なり。原則として試薬は 4% 浸液を使用するものなるが故にデキタリス製劑は此れを水にて 2.5 倍に稀釋シデキタリス浸劑の 4% 液に相當せしめて試験に供したり。

試験は豫備試験と本試験とに分れ豫備試験は蛙の體重 1g に就いて幾如の試薬を與ふれば 4 時間後に心臓の收縮性靜止を來たしめ得るやの大體の量を見出すために行ふものにして先づ大體に於て適當なりと思はれる量を標準として其れより、 $\pm 20\%$ 宛の差異を有する割合に 2~3 匹の蛙に $\frac{1}{100}$ cc 迄正確に計り得る注射器にて口腔より胸部淋巴囊に注射し 4 時間後に於て心臓が收縮性靜止を來せりや否やを見、心臓靜止に至らしめし最小量と至らしめざりし最大量を知り、次いで本試験として之の量前後に於て體重 1g に就き $\pm 10\%$ の差異を有する量を各々 5~6 匹の蛙胸部淋巴囊に注射し 4 時間後に於て試蛙の半數以上が心臓靜止を來せる量を以て該試薬が蛙心を靜止せしむるに足る最小量とす。

國際委員會に於ては斯る際其の力價の單位なるものを設けず同時に同方法にて試験

せし標準品に對する土%を以て之を表す事とせるも余等は數字的に知らんと欲し獨逸局方に記載しある如く 1g のデキタリス葉が幾何gの蛙の心臟を靜止せしめ得るやを以て表はす事とせり。

デキタリス製劑は既述の如く 10% 液に相當するを以てその 1cc は 0.1g のデキタリス葉を含有するものとして計上せり。猶藤澤デキタリス葉末よりの浸出は之も國際聯盟の推賞せる方法により局方5號篩を通過せしめ硫酸エキシカートル中にて一定不變の重量を示すまで乾燥し、次いで其の 1g をとり凡そ 100cc 入の有蓋コルベンに入れ純アルコール 25cc を加へ室温にて時々振盪しつゝ 24 時間放置し、次いで還流冷却器を附し砂上にて能ふ限りの小焰にて 30 分間沸騰せしめ熱時に 9cm の直徑を有する濾紙にて濾過し殘渣を純アルコールにて濾紙上に洗ひ、洗滌液の無色に到る迄續行しその濾液を時計皿に移し水浴上にて徐々にアルコールを蒸發せしめ凡そ 5cc に至らしめ熱時にメツスチンデルに移し蒸餾水にて 25cc 迄薄む。斯くして得たる液は綠色の濁濁液なり。直ちに動物實驗に用ふ。

(4) Straub 氏法

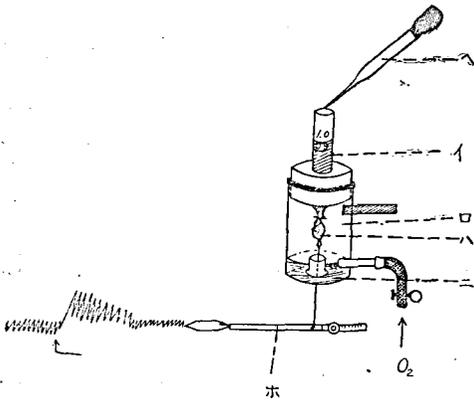
蛙を背位に固定し胸部を切開し心臟・大動脈を露出し心囊膜を切り次いで、左鎖骨下動脈を斜に半ば切り其の切口より營養液を充せるガラスカニューレを挿入し、次いで大動脈より心房へと至り更に心臟内部を傷けざる様注意しつゝ僧帽瓣を過りてカニューレの尖端を心室内に至らしむ。斯してカニューレを右鎖骨下動脈と共に細絲にて縛りて固定し不要なる動脈を體より切り離し次いで *Punica* をも切り放す。靜脈竇は可及的心臟より離れたる部分を小絲にて縛り其の外部を體より切り放す時は摘出蛙心はよく自發運動をいとなみて、心室中の血液をカニューレ中に放出するが故に反覆してカニューレ中の營養液を交換して心臟及カニューレ中より全く血液を洗ひ去りて數分間放置し其の運動のコンスタントに至るを待ちて第一圖の如く裝置し描寫せしむ。

營養液としては *Froschinger* を用ひ之に 0.1% の割合に葡萄糖を加へて酸素を飽和せり。

余等の用ひしカニューレは大約 5cm の長さを有し 0.9cc と 1cc との部位に目盛を施しあり。その 1cc は大約 3cm 内外の長さを有する様に工夫されたり。從ひて心室に

は 3cm 内外の水柱壓が及ぶ理なり。

第一圖 Straub 氏装置



- イ Straub 氏カニューレ(0.9cc と 1.0cc との處に目盛あり)
- ロ 硝子製小室
- ハ 心臓
- ニ Froschringer (酸素をたえず飽和せしむ)
- ホ 郷原氏ヘーベル
- ヘ ビベット

試薬は總て Froschringer にて稀釋し其の 0.1cc を採りてカニューレ中の Ringer 氏液 0.1cc と交換せり。加へたる試薬はカニューレ中にて更に 10 倍に稀釋さるゝものにして且つ心臓に及ぼす壓力は試薬投與前後に於ては相同じ。作用濃度はカニューレ内にて原液の 100 倍, 1,000 倍, 5,000 倍, 10,000 倍に就いて行ひ若し藥物の作用に依りて心臓靜止を來したる場合は靜止後 5 分時間毎にカニューレ内の試薬を取除き新らしき Ringer 氏液と更へ壓力を加へて心室を洗ふ事 3 度, 即ち靜止心臓が之に依りて再び回復するや否やを見たり。

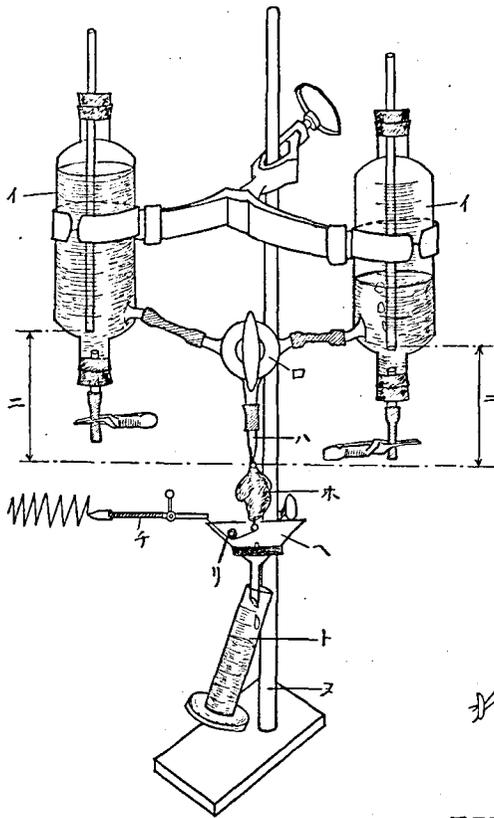
(5) 摘出蛙心還流法試験

Straub 氏法に述べし如くにして蛙心を露

出し靜脈竇の直前に於て後大靜脈を切り之れより Ringer を充せるガラスカニューレを靜脈竇中に挿入して之を靜脈の部に於て結紮し大動脈は其れを體より切り放ちし儘にして第 2 圖の如く装置す。即ち此の摘出心臓は上部の Mariotte 瓶より絶えず新らしき營養液の供給を受け營養液は靜脈より心臓に入り動脈を経て落下す。其の際心臓の外面を濕ほし、以て乾燥を妨ぐ。而して營養液流出量は 5 分時間毎に計りキモグラム中に記載し他方試薬投與前後に於ける流出量の變化をも知る事とせり。心臓に及ぼす壓力は大約 3.5 cm 前後の水柱壓にして營養液としては Straub 氏法の場合と全く同じく Froschringer を使用し試薬投與はカニューレ直前のゴム管より注射することとせり。試薬を稀釋するには全て Ringer 氏液を以てせり。

(6) Langendorf-Gunn 氏法試験

2kg 内外の家兎の雄を以て試験す。先づ家兎を背位に固定し頸動脈を露出し之れを



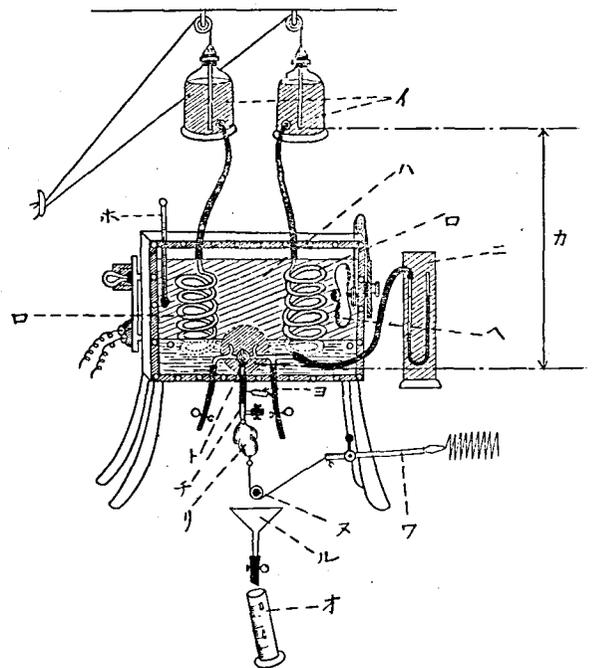
第3圖 Langendorff-Gunn 氏裝置

- | | | | |
|---|--------------------|---|-------------|
| イ | Mariotte氏瓶(5000cc) | リ | 心臓 |
| ロ | 蛇管 | ヌ | 滑車 |
| ハ | 39° 電気恒温槽 | ル | 落下液を集むる漏斗 |
| ニ | 水銀 Manome'er | ラ | メツスチリンネフル |
| ホ | 寒暖計 | ソ | 郷原氏ヘーベル |
| ヘ | 攪拌プロベラ | カ | 灌流壓55-60mm水 |
| ト | 三方括栓 | | 銀柱 |
| チ | カニューレ | ヨ | 注射器 |



第2圖 摘心蛙心灌流装置

- | | |
|---|--------------------|
| イ | Mariotte 氏瓶(250cc) |
| ロ | 三方括栓 |
| ハ | 静脈カニューレ |
| ニ | 灌流壓 3.5cm 水柱 |
| ホ | 心臓 |
| ヘ | 落下液を集むる漏斗 |
| ト | メツスチリンデル |
| チ | 郷原氏ヘーベル |
| リ | 滑車 |
| ヌ | スタチーフ |



脱血死に致らしめ直ちに胸部を切開し心臓を摘出し豫め 38.5~39° に温められたる營養液を充てるシヤレ中にて處置し可及的速みやかに營養液を充てるガラスカニューレを大動脈中に挿入固定せしめ第3圖の如く装置す。斯くする時は新らしき營養液は冠狀動脈を通りて心臓を營養して落下す。其の際心臓の外面をうるほす。摘出蛙心臓還流法に於けるが如く落下營養液を1分間毎に5秒宛測定しキモグラムに記載し以てヂ

キタリスの冠狀動脈に及ぼす影響を見たり。

還流すべき營養液は恒に 39° に温められつゝある電氣恒温槽内の蛇管内を通る際に同じく 39° に温めらる。

營養液の摘出心臓に作用する壓力は大約 60mm の水銀柱の壓力と等しく營養液は豫め沸騰により CO₂ を放出せる蒸餾水を以て作られたる Lock-Ringer 氏液にして之れに酸素を飽和せるものなり。

試薬投與は注射法によりカニューレ直前のゴム管中に 39° に温めし各試薬原液 0.5 cc 宛注射して比較せり。

第三章 實 験 成 績

第 2 章記載の 6 種の實驗方法にて 9 種のデキタリス製劑に就きて試みたる成績を順次記載すれば次の如し。

第一節 九種のデキタリス製劑に就きての

Focke 氏法に依る比較試験

第 1. 内用液に就いて (試験時室温 23°)

a. デキタミン内用液

動物番號	蛙體重(g)	脈 數	注射量(cc)	靜 止 時 間	力 價
1	18.5	66	0.4325	32'40"	1.22
2	19.0	63	0.475	24'35"	1.63
3	20.0	72	0.5	45'10"	0.89
4	20.0	68	0.5	39'15"	1.02
5	20.0	78	0.5	31'15"	1.23
6	20.0	64	0.5	48' 0"	0.83
7	21.0	72	0.525	55'10"	0.73
8	21.0	56	0.525	42'25"	0.94
9	21.0	70	0.525	51'20"	0.78
10	25.5	62	0.6375	36'20"	1.10
平均力價					<u>1.04</u>

b. バンギタール内用液

動物番號	蛙體重 (g)	脈 數	注射量 (cc)	靜止時間	力 價
1	19.0	82	0.475	8'45"	4.57
2	19.5	74	0.4375	8'35"	4.66
3	21.5	76	0.5375	8'15"	4.85
4	21.5	80	0.5375	7'25"	5.39
5	21.5	84	0.5375	13' 0"	3.03
6	21.5	90	0.5375	7'25"	5.39
7	23.0	80	0.575	9'18"	4.30
8	23.0	74	0.575	9'30"	4.21
9	23.5	45	0.5875	14'20"	2.79
10	23.5	84	0.6625	9'55"	4.03
平均力價					<u>4.33</u>

c. デガーレン内用液

動物番號	蛙體重 (g)	脈 數	注射量 (cc)	靜止時間	力 價
1	18.5	84	0.4625	18'18"	2.19
2	19.5	90	0.4875	14'25"	2.83
3	19.5	76	0.4875	17'35"	2.23
4	22.0	82	0.55	25'15"	1.53
5	23.5	84	0.5875	13'15"	3.02
6	23.5	80	0.5875	12'35"	3.18
7	24.0	78	0.6	22'20"	1.79
8	24.0	86	0.6	12'25"	3.29
9	25.0	80	0.625	13'25"	3.04
10	26.0	59	0.65	21'15"	1.88
平均力價					<u>2.51</u>

d. デキフオリン内用液

動物番號	蛙體重 (g)	脈 數	注射量 (cc)	靜止時間	力 價
1	19.5	84	0.4375	37'20"	1.07
2	20.0	82	0.5	32'15"	1.24
3	20.0	48	0.5	25'15"	1.53

4	20.0	80	0.5	23'10"	1.73
5	21.0	86	0.524	23'40"	1.69
6	23.0	80	0.575	26'30"	1.51
7	23.5	72	0.5375	42'45"	0.94
8	24.0	82	0.6	29'40"	1.35
9	25.0	82	0.625	24'20"	1.64
10	26.5	80	0.6625	29'30"	1.36
平均力價					<u>1.41</u>

e. 藤澤友吉商店發賣デギタリス葉末 10 %局方浸液

動物番號	蛙體重(g)	脈 數	注射量(cc)	靜止時間	力 價
1	20.5	65	0.513	9'40"	4.15
2	20.5	72	0.513	12'10"	3.29
3	20.5	71	0.513	9'30"	4.22
4	20.5	76	0.513	10'50"	3.94
5	20.5	79	0.513	8' 0"	5.00
6	21.0	75	0.525	8'10"	4.90
7	21.5	71	0.538	11'40"	3.43
8	21.0	76	0.525	7'20"	5.45
9	20.5	71	0.513	12'20"	3.23
10	19.0	73	0.475	9'40"	4.14
平均力價					<u>4.18</u>

第二 注射藥デギタリス製劑

a. 注射藥デギヘルトン 試驗時室溫 21°

動物番號	蛙體重(g)	脈 數	注射量(cc)	靜止時間	力 價
1	16.5	92	0.4125	3'45"	10.67
2	16.5	90	0.4125	2'45"	14.54
3	17.0	46	0.425	5'45"	6.96
4	18.5	82	0.4625	3'05"	12.93
5	20.0	93	0.5	3'05"	12.99
6	20.0	72	0.5	3'35"	11.17
7	21.5	96	0.5375	4'45"	8.42

8	24.5	82	0.6125	6'05"	6.53
9	25.0	104	0.625	4'35"	8.73
10	25.0	90	0.625	4'15"	9.41
平均力價					<u>10.25</u>

b. 注射藥デキタミン 試驗時室溫 21°

動物番號	蛙體重 (g)	脈 數	注射量 (cc)	靜止時間	力 價
1.	18.0	76	0.45	4'30"	8.89
2.	18.5	80	0.4625	3'30"	11.43
3	19.0	80	0.475	2'45"	14.54
4	19.0	76	0.475	4'30"	8.89
5	19.5	40	0.4375	3'12"	12.5
6	19.5	82	0.4875	3'50"	10.44
7	20.0	80	0.5	5'30"	7.27
8	20.0	78	0.5	4'23"	9.09
9	20.0	76	0.5	4'35"	8.7
10	23.5	78	0.5875	4'30"	8.89
平均力價					<u>10.06</u>

c. 注射藥バンギタール 試驗時室溫 21°

動物番號	蛙體重 (g)	脈 數	注射量 (cc)	靜止時間	力 價
1.	18.5	82	0.4625	6'50"	5.86
2	19.0	68	0.475	6'55"	5.8
3.	20.0	82	0.5	8'20"	4.8
4	20.5	82	0.5125	12'15"	3.27
5	21.0	72	0.524	10'15"	3.9
6	21.0	94	0.524	12'15"	3.14
7	21.5	86	0.5375	7'44"	5.16
8	22.0	80	0.55	11'13"	3.56
9	24.5	80	0.6125	10'15"	3.9
10	25.0	84	0.625	10'30"	3.81
平均力價					<u>4.32</u>

d. 注射薬デギフオリン 試験時室温 22°

動物番號	蛙體重(g)	脈 數	注射量(cc)	靜 止 時 間	力 價
1	18.0	83	0.45	14'45"	2.71
2	18.0	80	0.45	6'40"	6.00
3	18.5	76	0.4625	11'45"	3.4
4	18.5	78	0.4625	6'25"	6.23
5	19.5	78	0.4875	13'20"	3.00
6	21.5	82	0.5375	33'20"	1.04
7	22.5	89	0.5325	15'30"	2.53
8	22.5	78	0.5325	43'30"	0.83
9	24.5	71	0.6125	78' 0"	0.5
10	25.0	66	0.625	19'15"	2.18
平均力價					<u>2.85</u>

e. 注射薬デガーレン 試験時室温 22°

動物番號	蛙體重(g)	脈 數	注射量(cc)	靜 止 時 間	力 價
1	18.0	76	0.45	13'55"	2.87
2	19.5	80	0.4375	11'45"	3.4
3	19.5	75	0.4875	17'15"	2.32
4	20.5	82	0.5125	21'30"	1.83
5	21.5	82	0.5375	15'42"	2.55
6	23.0	74	0.575	20'35"	1.95
7	23.0	68	0.575	16'38"	2.41
8	24.0	90	0.6	17'30"	2.29
9	24.5	70	0.6125	14'45"	2.71
10	25.0	78	0.625	16'10"	2.47
平均力價					<u>2.43</u>

第二節 Uhlmann 氏法變法に依る比較試験

第一 内用薬に就いて

a. 内用バンギタール 試驗日 8/VII₃₁ 室溫 22°

動物番號	蛙體重(g)	蛙體重 1g に對する注射量 (cc)	脈 數	注射量(cc)	靜止時間	備 考
1	17.0	0.005	78	0.085	2'05"	
2	17.0	"	80	0.085	1'32"	
3	17.0	"	80	0.085	2'05"	
4	17.5	"	68	0.088	2'25"	
5	17.5	"	70	0.088	1'45"	
6	18.0	"	96	0.09	1'57"	
7	19.0	"	80	0.095	1'23"	
8	21.0	"	68	0.105	1'45"	
9	24.0	"	80	0.12	2'25"	
10	23.0	"	76	0.14	2'30"	

平均靜止時間

1'59"

b. 内用デギンフォリン 試驗日 11/VII₃₁ 室溫 21°

動物番號	蛙體重(g)	蛙體重 1g に對する注射量 (cc)	脈 數	注射量(cc)	靜止時間	備 考
1	23.0	0.005	70	0.1	4'19"	
2	21.5	"	56	0.108	2'55"	
3	21.5	"	56	0.103	3'45"	
4	22.0	"	64	0.11	2'45"	
5	23.0	"	60	0.115	3'23"	
6	24.5	"	53	0.123	3'40"	
7	25.0	"	58	0.125	3'55"	
8	23.0	"	64	0.13	2'05"	
9	29.0	"	58	0.145	3'15"	
10	33.0	"	82	0.15	2'15"	

平均靜止時間

3'12"

c. 内用デガーレン 試驗日 4/VII₃₁ 室溫 22°

動物番號	蛙體重(g)	蛙體重 1g に對する注射量 (cc)	脈 數	注射量(cc)	靜止時間	備 考
1	21.0	0.005	52	0.105	3'30"	

2	22.5	"	68	0.113	4'00"
3	23.0	"	64	0.115	4'25"
4	23.5	"	66	0.118	3'20"
5	23.5	"	54	0.118	3'30"
6	24.0	"	68	0.12	2'45"
7	25.5	"	76	0.123	2'45"
8	26.5	"	62	0.133	3'20"
9	26.5	"	66	0.133	5'25"
10	31.5	"	60	0.153	3'20"

平均静止時間

3'38"d 内用デギタミン 試験日 13/VII₃₁ 室温 23°

動物番號	蛙體重(g)	蛙體重 1g に 對する注射量 (cc)	脈 數	注射量(cc)	静 止 時 間	備 考
1	15.0	0.005	68	0.075	4'25"	
2	15.0	"	84	0.075	4'40"	
3	16.0	"	63	0.08	4' 0"	
4	17.0	"	80	0.085	5'35"	
5	17.5	"	86	0.088	3'43"	
6	19.0	"	74	0.095	4'15"	
7	19.5	"	80	0.098	4'10"	
8	20.0	"	84	0.1	4'15"	
9	22.0	"	94	0.113	2'50"	
10	27.0	"	84	0.135	4'10"	

平均静止時間

4'12"

e. 藤澤友吉商店發賣デギタリス葉 10 %日本藥局方浸液

試験日 8/II₃₂ 室温 23°

動物番號	蛙體重(g)	蛙體重 1g に 對する注射量 (cc)	脈 數	注射量(cc)	静 止 時 間	備 考
1	21.0	0.005	29	0.105	7'10"	
2	21.0	"	34	0.105	5'05"	
3	21.5	"	40	0.108	5'15"	
4	21.0	"	23	0.105	8'30"	

5	23.5	"	34	0.118	4'30"
6	23.5	"	36	0.118	6'35"
7	20.0	"	34	0.1	5'20"
8	19.5	"	32	0.975	5'45"
9	23.0	"	30	0.115	5'45"
10	20.0	"	28	0.1	4'25"
平均靜止時間					<u>5'50"</u>

第二 注射用デキタリス製劑

a. 注射用デギヘルトン 試驗日 25/VII₃₁ 室温 21°

動物番號	蛙體重(μ)	蛙體重1gに對する注射量(cc)	脈數	注射量(cc)	靜止時間	備考
1	20.5	0.005	74	0.103	2'45"	
2	21.0	"	63	0.105	1'53"	
9	21.5	"	72	0.103	2'05"	
9	18.5	"	48	0.118	2'19"	
7	24.0	"	72	0.12	2'37"	
8	24.0	"	74	0.12	2'15"	
7	25.5	"	80	0.123	2'40"	
8	26.0	"	76	0.13	2'0"	
9	26.0	"	70	0.13	2'20"	
10	28.0	"	82	0.14	2'25"	
平均靜止時間					<u>2'22"</u>	

b. 注射用デギタミン 試驗日 24/VII₃₁ 室温 21°

動物番號	蛙體重(μ)	蛙體重1gに對する注射量(cc)	脈數	注射量(cc)	靜止時間	備考
1	19.0	0.005	63	0.095	2'47"	
2	19.0	"	66	0.095	1'35"	
3	20.0	"	63	0.1	2'05"	
4	20.0	"	52	0.1	2'00"	

5	21.0	"	58	0.105	2'10"
6	23.0	"	58	0.115	2'35"
7	23.5	"	64	0.118	2'15"
8	25.9	"	54	0.125	2'20"
9	27.5	"	64	0.133	2'15"
10	31.5	"	68	0.153	3'44"

平均静止時間

2'23"c. 注射用バンギタール 試験日 23/VII₃₁ 室温 20°C

動物番號	蛙體重(g)	蛙體重 1g に 對する注射量 (cc)	脈 數	注射量(cc)	静 止 時 間	備 考
1	19.0	0.005	64	0.095	2'35"	
2	20.0	"	64	0.1	2'55"	
3	20.0	"	62	0.103	1'52"	
4	21.5	"	62	0.103	3'35"	
5	23.0	"	64	0.115	3'50"	
6	24.0	"	66	0.12	3'10"	
7	24.5	"	52	0.123	3'15"	
8	24.5	"	56	0.123	2'25"	
9	25.0	"	66	0.125	2'35"	
10	26.0	"	62	0.13	3'10"	

平均静止時間

2'53"d. 注射用テギフオリン 試験日 24/VII₃₁ 室温 20°C

動物番號	蛙體重(g)	蛙體重 1g に 對する注射量 (cc)	脈 數	注射量(cc)	静 止 時 間	備 考
1	21.0	0.005	60	0.105	3'65"	
2	21.5	"	68	0.103	3'55"	
3	21.5	"	66	0.108	2'52"	
4	22.0	"	66	0.11	3'30"	
5	23.5	"	62	0.118	3' 0"	
6	24.0	"	52	0.12	2'35"	
7	24.0	"	56	0.12	3'20"	
8	23.0	"	60	0.13	3'40"	

9	26.5	"	62	0.133	4'35"
10	28.0	"	62	0.14	3'05"
平均靜止時間					<u>3'22"</u>

e, 注射用デガーレン 試驗日 24/VII₃₁ 室温 20°

動物番號	蛙體重(g)	蛙體重 1g に對する注射量(cc)	脈 數	注射量(cc)	靜止時間	備 考
1	19.0	0.005	64	0.095	4'33"	
2	20.5	"	64	0.103	4' 0"	
3	21.0	"	52	0.105	3'58"	
4	21.5	"	54	0.108	2'58"	
5	24.0	"	66	0.12	4'05"	
6	24.0	"	54	0.12	4'55"	
7	24.5	"	70	0.123	2'50"	
8	27.0	"	68	0.135	3'00"	
9	27.0	"	64	0.135	3'35"	
10	29.5	"	56	0.118	3'53"	
平均靜止時間					<u>3'47"</u>	

第三節 九種のデギタリス製劑並びに日本藥局方適品
デギタリス葉浸液との國際四時間法(The frog
method, with a period of observation of at
least 4 hours)に依る比較試驗成績

第一 内服用デギタリス製劑並びに日本藥局方適品デギ
タリス葉浸液との國際4時間法に依る比較試驗

a, 藤澤商店發賣デギタリス葉浸出液

本製品は日本藥局方による Focke 氏法にて力價 4.18 を示せるものなり。他の製劑との比較試驗の對稱の意味に於て行へり。

浸出方法 國際法 4%浸液 試驗施行日 28/VII₃₁ 室溫 22°

動物番號	蛙 體 重 (g)	體重 1g に対する注射 量 (cc)	生	死
1	19.5	0.0035	}	生 4 死 1
2	20.5	"		
3	21.0	"		
4	21.5	"		
5	22.0	"		
6	19.5	0.004	}	生 1 死 4
7	20.5	"		
8	21.0	"		
9	21.5	"		
10	22.5	"		
11	21.0	0.0045		死
12	21.0	"		"
13	21.5	"		"
14	23.0	"		"
15	23.5	"		"
16	21.5	0.005		"
17	23.0	"		"
18	23.0	"		"
19	23.5	"		"
20	23.5	"		"
21	21.5	0.0055		"
22	22.5	"		"
23	23.0	"		"
24	23.5	"		"
25	23.5	"		"
26	19.0	0.003		"
27	20.0	"		"
28	21.5	"		"
29	23.5	"		"
30	23.5	"		"
31	19.0	0.0035		"
32	20.5	"		"

33	22.0	0.0065	死
34	23.0	"	"
35	24.0	"	"
カ 價			<u>6250</u>

b, 内用液デガーレン

豫 備 試 験

試驗施行日 13/VII₃₁ 室温 21°

動物番號	蛙 體 重 (g)	體重 1g に対する注射量 (cc)	生	死
1	24.0	0.014		死
2	26.0	"		"
3	22.0	"		"
4	23.0	0.012		"
5	21.5	"		"
6	21.5	"		"
7	19.0	0.01		"
8	26.5	"		"
9	18.0	"		生
10	18.5	0.008		"
11	24.5	"		"
12	30.5	"		"
13	22.0	0.006		"
14	19.0	"		"
15	19.0	"		"

本 試 験

試驗施行日 16/VII₃₁ 室温 21°

動物番號	蛙 體 重 (g)	體重 1g に対する注射量 (cc)	生	死
1	27.0	0.011		死
2	19.0	"		"
3	17.5	"		"

4	20.5	0.011		死
5	19.5	"		"
6	27.0	0.01		"
7	19.0	"		"
8	18.5	"		"
9	17.5	"		"
10	20.5	"		"
11	24.5	0.009	}	
12	19.0	"		
13	19.0	"		生 2 死 3
14	17.5	"		
15	20.5	"		
16	19.0	0.008	}	
17	19.0	"		
18	19.0	"		生 3 死 2
19	17.5	"		
20	20.0	"		

力 價 2777

c, 内用液デキフロリン

豫 備 試 験

試験施行日 13/VII₃₁ 室温 21°

動物番號	蛙 體 重 (g)	體重 1g に対する注射 量 (cc)	生	死
1	22.0	0.024		死
2	22.5	"		"
3	24.5	"		"
4	25.0	0.022	}	
5	20.0	"		生 1 死 2
6	26.5	"		
7	21.0	0.018	}	
8	19.0	"		生 1 死 2
9	25.0	"		

10	21.0	0.016	}	生	1	死	2
11	24.0	"					
12	19.5	"	}	生	1	死	2
13	23.5	0.016					
14	19.0	"	}	生	1	死	2
15	17.5	"					
16	21.5	0.014	}	生	1	死	2
17	21.5	"					
18	21.0	"	}	全	部	生	
19	24.5	0.012					
20	23.5	"	}	全	部	生	
21	26.5	"					
22	28.0	0.01	}	全	部	生	
23	23.5	"					
24	21.0	"	}	全	部	生	
25	21.0	0.008					
26	21.5	"	}	全	部	生	
27	24.0	"					

本 試 験

試驗施行日 16/VII₃₁ 室温 21°

動物番號	蛙 體 重 (g)	體重 1g に対する注射量 (cc)	生	死
1	22.5	0.024		死
2	20.0	"		"
3	19.5	"		"
4	13.5	"		"
5	23.5	"		"
6	22.0	0.022		"
7	21.5	"		"
8	19.5	"		"
9	18.5	"		"
10	18.0	"		"
11	22.0	0.02		"

12	21.5	0.02		死	
13	19.5	"		"	
14	18.5	"		"	
15	18.0	"		"	
16	22.0	0.018	}	生 1	死 4
17	21.5	"			
18	19.5	"			
19	18.5	"	}	生 2	死 3
20	18.0	"			
21	22.0	0.016			
22	20.0	"	}	生 4	死 1
23	19.0	"			
24	18.5	"			
25	18.9	"			
26	22.0	0.014			
27	20.0	"			
28	19.0	"			
29	18.5	"			
30	23.5	"			

力 價

1563

d, 内用液バンギール

豫 備 試 験

試験施行日 14/VII₃₁ 及 13/VII₃₁ 室温 20°

動物番號	蛙 體 重 (g)	體重 1g に対する注射 量 (cc)	生	死
1	18.0	0.028		死
2	18.0	"		"
3	14.5	"		"
4	16.5	0.023		"
5	15.5	"		"
6	16.0	"		"
7	15.5	0.024		"
8	16.5	"		"

9	15.5	0.024	}	死
10	18.5	0.022		生 3 死 3
11	18.5	"		
12	17.0	"		
13	26.5	"		
14	19.5	"		
15	21.5	"		
16	17.0	0.02	生	
17	17.0	"	"	
18	15.0	"	"	
19	26.5	0.018	"	
20	22.0	"	"	
21	29.0	"	"	
22	36.5	0.016	"	
23	29.5	"	"	
24	23.5	"	"	
25	23.0	0.014	"	
26	25.5	"	"	
27	23.0	"	"	

本 試 験

試驗施行日 15/VII, 21 20'

動物番號	蛙 體 重 (g)	體重 1g に対する注射 量 (cc)	生	死
1	17.0	0.024		死
2	21.5	"		"
3	17.0	"		"
4	19.5	"		"
5	16.0	"		"
6	18.5	0.022		"
7	17.0	"		"
8	18.0	"		"
9	19.0	"		"
10	23.0	"		"

11	18.5	0.02	}	生	2	死	3
12	19.0	"					
13	18.0	"					
14	16.0	"					
15	20.0	"					
16	16.5	0.018	}	生	4	死	1
17	23.5	"					
18	16.0	"					
19	18.5	"					
20	17.0	"					

力 價

1250

e, 内用液デギタミン

豫 備 試 験

試験施行日 25/VII,31 室温 21°

動物番 號	蛙 體 重 (g)	體重 1g に対する注射 量 (cc)	生	死
1	17.0	0.03		死
2	17.0	"		"
3	17.0	0.02		"
4	18.0	"		生
5	18.0	0.01		"
6	18.0	"		"
7	21.0	0.038		"
8	15.0	"		"
9	18.5	0.036		"
10	18.5	"		"
11	18.5	0.004		"
12	18.5	"		"

本 試 験

試験施行日 26/VII,31 室温 22°

動物番 號	蛙 體 重 (g)	體重 1g に対する注射 量 (cc)	生	死
1	20.5	0.02i		

2	19.5	0.026	}	全	部	死	
3	21.0	"					
4	17.0	"					
5	22.5	0.024	}	生	1	死	3
6	20.0	"					
7	21.5	"					
8	18.5	"	}	生	3	死	1
9	24.5	0.022					
10	22.0	"					
11	29.0	"	}	生	3	死	1
12	19.0	"					
13	21.5	0.02					
14	21.5	"	}	生	3	死	1
15	24.0	"					
16	19.0	"					
17	23.5	0.018	}	全	部	生	
18	23.5	"					
19	21.0	"					
20	21.0	"	}	全	部	生	
21	23.5	0.016					
22	23.5	"					
23	23.5	"	}	全	部	生	
24	20.5	"					
25	24.5	0.014					
26	24.0	"	}	全	部	生	
27	25.0	"					
28	18.0	"					
29	28.0	0.012	}	全	部	生	
30	25.0	"					
31	25.5	"					
32	17.0	"	}	全	部	生	

力 價

1042

第二 注射用デキタリス製劑の比較試驗成績

a, 注射用デギヘルトン

豫 備 試 験

試験施行日 10/VI₃₁ 室温 22°

動物番 號	蛙 體 重 (g)	體重 1g に対する注射 量 (cc)	生	死
1	17.0	0.014	}	}
2	18.5	"		
3	24.0	"		
4	23.0	0.012		
5	24.5	"		
6	20.0	"		
7	22.5	0.01		
8	22.5	"		
9	20.0	"		
10	14.5	0.008		
11	17.0	"		
12	18.0	"		
13	20.0	0.006	}	}
14	19.5	"		
15	18.5	"		
16	17.0	0.004	}	}
17	21.5	"		
18	19.5	"		
19	25.0	0.002		
20	26.0	"		
21	26.5	"		

本 試 験

試験施行日 13/VII₃₁ 室温 21°

動物番 號	蛙 體 重 (g)	體重 1g に対する注射 量 (cc)	生	死
1	26.5	0.0065	}	}
2	21.5	"		
3	25.5	"		

4	24.0	0.0065	}	生	2	死	3
5	21.5	"					
6	20.5	0.006	}	生	3	死	2
7	20.5	"					
8	21.5	"	}	生	4	死	1
9	21.5	"					
10	27.0	"	}	全		生	
11	24.0	0.0055					
12	21.0	"	}	全		生	
13	23.0	"					
14	25.0	"	}	全		生	
15	26.0	"					
16	19.5	0.005	}	全		生	
17	19.5	"					
18	24.0	"	}	全		生	
19	22.5	"					
20	19.0	"	}	全		生	
21	18.5	0.0045					
22	20.0	"	}	全		生	
23	20.0	"					
24	20.5	"	}	全		生	
25	19.5	"					

力 價

4167

b, 注射用バンギタール

豫備試驗

試驗施行日 10/VI₃₁ 室温 22°

動物番號	蛙 體 重 (g)	體重 1g に対する注射 量 (cc)	生	死
1	17.0	0.018	}	
2	16.9	"		
3	17.0	"		
4	17.0	0.016		
5	16.0	"		

6	14.5	0.015	}	全	部	死					
7	16.5	0.014									
8	19.5	"									
9	13.0	"									
10	17.5	0.012									
11	17.0	"									
12	13.5	"									
13	18.0	0.01									
14	14.5	"									
15	17.0	"									
16	18.0	0.008					}	生	1	死	2
17	19.0	"									
18	16.0	"					}	生	2	死	1
19	18.0	0.006									
20	19.0	"									
21	19.0	"	}	全	部	生					
22	15.5	0.004									
23	18.5	"									
24	13.5	"									

本 試 験

試験施行日 14/VII₃₁ 室温 21°

動物番號	蛙 體 重 (g)	體重 1g に対する注射 量 (cc)	生	死
1	21.5	0.0077	}	生 1 死 4
2	19.5	"		
3	20.5	"		
4	14.0	"		
5	18.0	"	}	生 2 死 3
6	21.0	0.007		
7	19.0	"		
8	16.5	"		
9	16.5	"		
10	17.0	"		

11	17.0	0.0063	}	全	部	生	
12	17.5	"					
13	16.5	"					
14	22.0	"					
15	19.0	"					
16	17.0	0.0056	}	生	4	死	1
17	18.0	"					
18	18.5	"					
19	13.5	"					
20	20.0	"	}	生	4	死	1
21	17.5	0.0049					
22	17.5	"					
23	17.5	"					
24	18.0	"	}	全	部	生	
25	19.0	"					
26	21.0	0.0042					
27	20.5	"					
28	23.0	"	}	全	部	生	
29	21.5	"					
30	31.0	"					

力 價

3571

c, チガーレン注射液

豫 備 試 験

試驗施行日 / 室温 22°

動物番號	蛙 體 重 (g)	體重 1g に対する注射 量 (cc)	生	死
1	17.0	0.04		死
2	15.0	"		"
3	19.5	0.03		"
4	15.0	"		"
5	16.0	0.02		"
6	20.0	"		"
7	17.5	0.01		"

8	17.5	0.01	死
9	16.0	0.008	"
10	15.0	"	生
11	19.0	0.006	"
12	23.5	"	"

本 試 験

試験施行日 / 室温 21°

動物番 號	蛙 體 重 (g)	體重 1g に対する注射 量 (cc)	生	死		
1	20.5	0.01	}	}		
2	21.0	"				
3	19.0	"			生 1	死 4
4	19.0	"				
5	19.0	"	}	}		
6	19.5	0.009				
7	19.5	"				
8	18.0	"			生 2	死 3
9	17.0	"	}	}		
10	17.0	"				
11	18.5	0.008				
12	16.5	"				
13	17.5	"	}	}		
14	21.5	"				
15	16.5	"				
16	22.0	0.0072				
17	22.0	"	}	}		
18	22.0	"				
19	21.0	"			生 2	死 3
20	21.0	"				
21	20.5	0.0064	}	}		
22	20.5	"				
23	20.5	"			生 3	死 2
24	25.0	"				

25	22.5	0.0034	} 全 生
26	21.5	0.0055	
27	21.5	"	
28	21.5	"	
29	21.5	"	
30	21.5	"	
力 價			<u>3472</u>

d, 注射用デキタミン

豫 備 試 験

試驗施行日 14/VII₃₁ 室温 20°

動物番號	蛙 體 重 (g)	體重 1g に対する注射量 (cc)	生	死
1	18.0	0.014	} 全 部 死	
2	18.5	"		
3	14.0	"		
4	18.5	0.013		
5	13.5	"		
6	18.0	"		
7	18.0	0.01	} 生 1 死 2	
8	19.0	"		
9	17.5	"		
10	19.0	0.003	} 生 2 死 1	
11	18.0	"		
12	19.0	"		
13	19.0	0.006	} 生 2 死 1	
14	18.0	"		
15	15.0	"		
16	19.5	0.004	} 全 部 生	
17	17.5	"		
18	17.0	"		

本 試 験

試験施行日 15/VII,31 室温 21°

動物番號	蛙 體 重 (g)	體重 1g に対する注射 量 (cc)	生	死
1	19.0	0.01	}	全部死
2	19.5	"		
3	22.5	"		
4	28.0	"		
5	20.0	"		
6	24.5	0.009	}	生 1 死 4
7	24.5	"		
8	25.0	"		
9	21.5	"		
10	26.5	"		
11	30.5	0.003	}	生 3 死 2
12	21.5	"		
13	27.5	"		
14	28.5	"		
15	20.5	"		
16	18.5	0.007	}	生 4 死 1
17	18.5	"		
18	17.0	"		
19	21.5	"		
20	22.0	"		
カ 價			<u>2778</u>	

e, 注射用デキフォルン

豫 備 試 験

試験施行日 / 室温 21°

動物番號	蛙 體 重 (g)	體重 1g に対する注射 量 (cc)	生	死
1	19.5	0.04		死
2	15.0	"		"
3	17.0	0.03		"
4	18.0	"		"

5	16.0	0.02	"
6	17.5	"	生
7	17.0	0.01	"
8	18.0	"	"
9	19.0	0.003	"
10	18.0	"	"
11	15.0	0.006	"
12	16.0	"	"

本 試 験

試驗施行日 / 室温 22°

動物番號	蛙 體 重 (g)	體重 1g に対する注射量 (cc)	生	死
1	21.5	0.022		死
2	20.0	"		"
3	20.0	"		"
4	24.0	"		"
5	19.0	0.02		"
6	21.0	"		"
7	22.0	"		"
8	22.0	"		"
9	19.0	0.018	} 生 1	死 3
10	20.0	"		
11	22.5	"		
12	23.0	"	} 生 2	死 3
13	18.5	0.016		
14	20.0	"		
15	20.5	"		
16	20.5	"	} 生 3	死 2
17	21.0	"		
18	19.0	0.014		
19	19.0	"		
20	19.5	"		
21	20.0	"		

22	21.0	"	} 生 4 死 1
23	18.5	0.012	
24	19.0	"	
25	20.5	"	
26	20.5	"	
27	21.0	"	
力 價			1563

第四節 Straub 氏法に依る比較試験

本節以下第6節に到るまではいづれも摘出心臓に及ぼす薬液の効果を観察せしものにしてその実験方法は既に第2章に於て之を述べたり。然して本試験に於ては原則として同一濃度に於けるもの3例づゝ行へども必ずしもその成績一致せず。然れどもその成績を1例1例詳述するは相當大部なる爲め繁に堪へざるを以て之れを概説することゝしてその代表的なる1例宛を圖に掲ぐることにせり、

第一 内 服 薬

a. バンギタール内服薬

100 倍濃度3例共振幅の増大を來さずして漸時擴張抑制せられて遂ひに收縮性静止を來せり。心臓静止後5分にて新らしき Ringer 液にて壓力を以て3回心臓を洗滌するときは回復して再び運動を始めたり、(第4圖参照)

1,000 倍濃度に於ては3例共に振幅の増大を認むるも漸時擴張力さまたげられて遂ひには振幅著しく微弱となる、(第5圖参照)

5,000 倍に於ては3例とも輕微に作用し10,000倍に於ては全く作用を見ず。則ち5,000倍附近が效力發生最小濃度と思はる、

b. デギフォリン内服薬

100 倍に於ては3例共その結果區々にして1例は全然作用を認めず他の2例はバンギタール内服用100倍の場合と同じく振幅の増大を來さずして Tonus 上昇し擴張抑制せられ遂ひに收縮性静止を來せり、5分後の Ringer 氏液による壓力加洗滌により1例は回復し1例は回復せず、(第6圖参照)

1,000 倍にては2例は共に輕微の振幅の増強を認むるも他の1例に於ては全く作用

を認めず。(第7圖参照)

5,000倍 10,000倍共に何等の作用を認めず。即ち1,000倍附近が最小有効濃度の如く思はる。

c. デガーレン内服薬

100倍 3例とも著しき振幅の増大を來し殊にその收縮力に著明にして遂ひには收縮性靜止を來せり、數回の洗滌により全く回復せず。(第8圖参照)

1,000倍 3例共著明なる強心作用を認め1例に於ては遂ひに靜止を來せるも洗滌により回復せり。(第9圖参照)

10,000倍 4例中3例に於て稍効力を認め得らる。則ち本劑に於ては10,000倍の濃度を以て最小有効濃度なりと思はる。

d. デギタミン内服薬

100倍 3例共著明なる振幅の増大を來し2例は收縮性靜止を1例は擴張性靜止を來せり、共に Ringer 氏液による洗滌により回復せり。(第10圖参照)

1,000倍 3例中1例に於て僅かに藥效を認め他の2例に於ては全く變化を認めず、以て1,000倍附近を最小有効濃度と認む。

e. 藤澤デキタリス末

日本藥局方に従ひて10%浸液を作りて實驗に供せり、前4者はいづれもその1ccがデキタリス葉0.1gに相當せしものにて則ち10%液となりをれるものなるも夫を原液として100倍1,000倍等の稀釋液を用ひたりし故もし之れをデキタリス葉より直接換算せば100倍は1,000倍に1,000倍は10,000倍と各10倍宛稀釋度高まる理となる、然して藤澤デキタリス末の稀釋倍數は直接粉末よりの稀釋倍數を以て示せり、

1,000倍(他試薬の100倍に相當す) いづれも振幅の増大を認めたる後收縮性靜止を來し第1回の壓力を加へたる洗滌により1時再び搏動を始めしも遂ひに再び收縮性靜止を來し以後數回洗滌するも回復せず。(第11圖参照)

10,000倍(他試薬の1000倍に相當す) 3例共著明なる振幅の增強を來し約30分後に於ては擴張力の抑制によりて圖に示すが如く反つて振幅小となれども洗滌によりて完全なる回復を來す。(第12圖参照)

100,000 倍 (他試薬の 10,000 倍に相当す) 2 例に於て僅の收縮力の強盛を見る。
1,000,000 倍に於ては全く作用なし。則ち最小有効濃度は 100,000 倍附近なり。

第二 注 射 薬

a. バンギタール注射薬

100 倍 著明なる振幅の増大を來せるも漸時擴張抑制せられて遂ひに收縮性靜止を來す。洗滌するも全く 3 例とも回復せず, (第 13 圖參照)

1,000 倍 3 例共に振幅の増大を認むるも薬液投與後約 40 分にして投與前の大きさに還り猶試験を續行する時は返りて振幅小となる (第 14 圖參照)

5,000 倍 4 例中 3 例に於て振幅の増大を認め 10,000 倍にては全く變化を認めず。最小有効濃度 5,000 倍附近なり。

b. デギフォルリン注射薬

100 倍 3 例中 1 例に於て著明に收縮力の増大を認め他の 2 例に於ては著明ならざるもいづれも收縮性靜止を來し 3 回の洗滌により微動し始む。(第 15 圖參照)

1,000 倍 3 例共に僅微の振幅増大を認むるのみ。5,000 倍 10,000 倍は共に全く變化なし, (第 16 圖參照) 以て最小有効濃度は 1,000 倍附近ならんか。

c. デガーレン注射薬

100 倍 3 例共に振幅の増大を來しついで收縮性靜止を來し洗滌により回復せず, (第 17 圖參照)

1,000 倍 3 例共に著明なる振幅の強盛を來し 2 例に於て收縮性靜止を來せり, 但し 3 回の洗滌により回復を示せり, (第 18 圖參照)

5,000 倍 3 例共に稍效力を認む, (第 19 圖參照)

10,000 倍 3 例中 2 例に於て稍效力を見る,
則ち最小有効濃度は 10,000 倍附近にあり。

d. デギタミン注射薬

100 倍 3 例共に著明の振幅の増大を來し遂ひに收縮性靜止を來す。洗滌により再び搏動を始むるもその搏動數は著しく減ず, (第 20 圖參照)

1,000 倍 3 例共に同様の薬效を見る,

10,000 倍 4 例とも稍々振幅の増大を見る、(第 21 圖参照) 以て最小有効濃度は 10,000 倍附近にあるを知る。

e. デキヘルトン注射薬

100 倍 3 例共試薬投與直後より著明なる振幅の増大を來し殊に收縮力に於て然りやがて擴張力妨げられて收縮性靜止に到る約 5 分後の壓力加洗滌 3 回に及ぶも全く回復せず、(第 22 圖参照)

1,000 倍 3 例共著明なる振幅の増大を來しその内第 23 圖に示せる 1 例に於ては試薬投與後 40 分頃より約 10 分間に渡る收縮性靜止を來せるも後再び自發運動を營む。但し搏動數著しく減せり。

10,000 倍 4 例共に輕度の薬効を見る。最小有効濃度ならん、(第 24 圖参照)

第五節 摘出蛙心灌流法による比較試驗

本試験に於ては薬液の投與は専ら注射法により静脈竇に押入せるカニユーレの直前のゴム管中に各所定濃度の 0.1cc を注入せり、但し原液を用ひし場合に限り 0.1 及 0.2cc を與へたり。

第一 内 用 液

a. バンギタール内用液

原液 0.2cc 注射 3 例共振幅の増大著しく 1 例はその後 Block を起しついで靜止を來し 55 分後再び Block に移行し後回復す。他の 1 例に於ては靜止を來すことなく 10 分頃より 37 分に涉りて時々不規則なる搏動を示せり、(第 25 圖参照) 第 3 例に於ては振幅の増大殊に擴張力の増大著しく注射後 5 分にして擴張性靜止に落入りしも漸時回復せり、

原液 0.1cc 注射 3 例共に收縮力の著明なる増大を示しついで Block に移行し 12 分にして收縮性靜止を來し遂ひに回復することなし、(第 26 圖参照)

10 倍液 0.1cc 注射 3 例共輕度の振幅の増大を示せり、

100 倍液 0.1cc 注射 3 例共全く變化を見ず。

以上の成績を以てすれば 10 倍液 0.1cc が最小有効量の如く思はる、

b. デギフォルリン内用液

原液 0.2cc 注射 3 例共に収縮力増大を來し内 1 例に於ては注射後 12 分頃より漸時搏動數を減じ 35 分後に於て靜止し後回復せず、(第 27 圖参照) 他第 2 例に於ては 4 分にして Block に移行し凡そ 70 分にして回復に向へり、第 3 例にては Block を經て靜止し回復せず。

原液 0.1cc 注射 第 1 例は振幅の増大を來し第 2 例に於ては始め収縮力増大せるも凡そ 7 分にして Block に移り搏動數著しく減ず、第 3 例に於ては収縮力増大し 8 分にして収縮性靜止を來し 5 分間の後 Block をともなへる不規則なる運動を開始す。(第 28 圖参照)

10 倍液 0.1cc 注射 第 1 例は振幅の増大のみを認め第 2 例は振幅増大後擴張性靜止を來し 20 分後に全く回復し(第 29 圖参照) 第 3 例に於ては振幅に全く變化なくして擴張性靜止を來し 18 分にして回復せり。

100 倍 0.1cc 注射 全く變化なし。

心臟に變化を與ふる最小量は 10 倍液 0.1cc なりとす。

c. デガーレン内用液

原液 0.2cc 注射 3 例共収縮力の増大著明にして 2 例に於て一旦 10 分間に及ぶ収縮性靜止を來し後 Block に移行して回復に向へり、(第 30 圖参照) 他の 1 例に於ては振幅の増大を認むるのみ。

原液 0.1cc 注射 3 例共に収縮力増大し内 1 例に於て Block を見る。(第 31 圖参照)

10 倍液 0.1cc 注射 3 例共に軽度の収縮力増大を見る。

100 倍液 0.1cc 注射 全く變化なし。

d. デキタミン内用液

原液 0.2cc 注射 第 1 例は収縮力著しく増大し 10 分頃より収縮・擴張力共に衰へ試薬注入前より振幅小となる、(第 32 圖参照) 第 2 例は収縮力増し擴張力減じ 12 分後に於て収縮性靜止に陥入り而も全く回復せず、第 3 例は著明なる振幅の増大を見しのみ。

原液 0.1cc 注射 3 例共著明なる収縮力増大を來し内 1 例は収縮性靜止を來し回復せず。(第 33 圖参照)

10 倍液 0.1cc 注射 3 例中 1 例に於て藥効を見しのみ。

100 倍液 0.1cc 注射 全く變化なし。

則ち最小有効量は 10 倍液 0.1cc 以下にあり。

e. 藤澤デキタリス末

第 4 日本藥局方により 10% 浸液を作り他試藥との關係上 10% 液を原液と見做して順次稀釋す。

原液 0.2cc 注射 第 1 例は著明なる振幅の増大を來しつつ Block に陥入り約 8 分にして收縮性靜止を來し 1 時間と 10 分を經過するも回復せず、(第 34 圖參照)他の 2 例に於ては收縮力は高まるも擴張力著しく妨げられ凡そ 8 分にして完全なる Block に移行し遂ひに靜止することなくして 30 分後に漸時回復に向へり。(第 35 圖參照)

原液 0.1cc 注射 3 例中第 1 例は著しき收縮力の増大を來し 10 分後擴張性靜止を來し 32 分後 Block の状態にて再び運動を始めたり、第 2 例は收縮力の著しき増大を示したる後 16 分にして收縮性靜止を來し後回復することなし、第 3 例は第 36 圖に示すが如く始め著しく收縮力増大し 8 分後に於て凡そ 8 分間に渉る Block を來し後漸時回復す。

10 倍液 0.1cc 注射 3 例共に振幅の増強を來せるも 2 例に著明にして 1 例は僅微なり

100 倍液 0.1cc 注射 全く變化を認めず。

最小有効量は 10 倍液 0.1cc なり。

第二 注 射 藥

a. パンギタール注射藥

原液 0.2cc 注射 3 例共收縮力の増大を來し擴張力妨げられ且つ不規則なる運動を營み收縮性靜止を來し 2 例に於て回復することなく 1 例に於ては再び微細にして緩漫なる搏動を始む。(第 37 圖參照)

原液 0.1cc 注射 3 例中 2 例に於て振幅の増大を來しつつ Herzblock に移行し擴張性靜止に陥入り暫時にして全く回復す、(第 38 圖參照)第 3 例に於ては僅微の收縮力増大を見しのみ。

10 倍液 0.1cc 注射 3 例共振幅の増大を認む。

100 倍液 0.1cc 注射 3 例中 2 例に於て軽度の作用を認め 1 例にては全く變化なし、(第 39 圖參照) 以て最小有効量は 100 倍 0.1cc 附近とす。

b. デキフロリン注射液

原液 0.2cc 注射 3 例共著明なる振幅増大を來し 2 例は收縮性靜止を來して回復することなく他の 1 例に於ては擴張力著しく妨げられしも漸時回復を示せり。(第 40 圖參照)

原液 0.1cc 注射 3 例共に中等度の振幅増大を見る。(第 41 圖參照)

10 倍液 0.1cc 注射 2 例に於て微に効力を認め他の 1 例に於ては全く變化なし。

100 倍液 0.1cc 注射 全く變化なし、以て最小有効量は 10 倍液 0.1cc 附近なりと認めらる。

c. デガーレン注射薬

原液 0.2cc 注射 3 例共注射直後 1 時的靜止を來し直ちに運動を始め著しく收縮力増大し擴張力抑制せられ遂ひに收縮性靜止を來し 2 例に於ては回復することなく 1 例に於ては微動を始む。(第 42 圖參照)

原液 0.1cc 注射 3 例共注射直後より振幅増大しその第 1 例に於ては 5 分後に於て 7mm の振幅が 26mm となり後漸時小となり 1 時間後には再び最初の大いさに還り第 2 例は擴張妨げられ 10 分頃より時々靜止を伴へる Block を起し遂に靜止す、第 3 例は 9 分にして 2 分に渉る Block を起し後 7 分間繼續して靜止せるも再び回復に向へり。(第 43 圖參照)

10 倍液 0.1cc 注射 3 例中 2 例に於て輕微の作用を見しのみ。

100 倍液 0.1cc 注射 全く變化なし。

最小有効量は 10 倍液 0.1cc 附近ならん。

d. デキタミン注射薬

3 例共に收縮力の増大を認め次で Herz-block を起し第 1 例は靜止を來して全く回復せず、(第 44 圖參照) 第 2 例は靜止後 35 分にして再び Block の状態にて搏動を始め漸次回復し第 3 例は完全なる靜止に到らずして 37 分間の Block を續け後全く回復す。

原液 0.1cc 注射 1例は軽度の收縮力の増加と擴張力の抑制後 15 分間にして回復し他の 2 例は收縮力増大後直ちに Block に移り 3~5 分を経て Block 消失せるも振幅は猶大にして搏動數減せり。(第 45 圖参照)

10 倍液 0.1cc 注射 3 例共軽度の振幅増大あり。

100 倍液 0.1cc 注射 3 例共に微に効力を認む。

以て最小有効量は 100 倍 0.1cc 附近にあり。

e. デギヘルトン注射液

原液 0.2cc 注射 3 例共收縮力増加し擴張力妨げられ内 2 例は強度の Block を起し約 1 時間後に於ては軽度となれり。(第 46 圖参照)

原液 0.1cc 注射 3 例共收縮力の増加に伴ひ擴張力妨げられ Block を起し内 1 例は一旦静止せるも後回復し他の 2 例に於ても同様漸時回復に向へり。(第 47 圖参照)

10 倍液 0.1cc 注射 3 例共に著明の振幅増大を認む。(第 48 圖参照)

100 倍 0.1cc 注射 3 例中 1 例に於て稍振幅の増大を認む、以て最小有効量は 100 倍液 0.1cc 附近にあり。

以上にて摘出蛙心灌流法による比較試験を了したる理なるも本實驗中偶然にも約 9 年前の發賣に係る古きデキタミン注射用アンプル 5 本を入手せしを以てその當時に於ける本製品の効力如何は之を知るに由なきも之の如き陳久なるアンプル内容にして果して如何なる程度にその効力を保有するやを知るも興味あることと思ひ 2, 3 の實驗例を得たるを以て参考迄に附加せんとす。

原液 0.2cc 注射 振幅多少増大するか如く見えしも 5 分の後擴張性静止を來し回復する事なし。(1例)

原液 0.1cc 注射 2 例中 1 例は全く變化なく他の 1 例に於ては著明なる振幅の増大を見ると同時に搏動數の減少を來し同時に多少不規則となれるも約 17 分後にして漸次回復に向へり。(第 49 圖参照)

10 倍液 0.1cc 注射 全く變化なし。

第六節 Langendorf-Gunn 氏法による比較試験

本試験は時間の關係上原液 0.5cc を注射してその効力如何を觀察し以て比較せんと

し各試薬に就き2例づゝ行ひたり、實驗數少きを遺憾とするもたゞその成績のみを示さば次の如し。

第一 内 用 液

a. バンギタール内用液 (原液 0.5cc 注射)

第1例は著明に收縮力の増大を來し擴張力稍減じたるも振幅は全體として33mmが44mm迄増大し11分後に於て常態に復せり。(第50圖参照)

第2例は僅に收縮力増し擴張力減せしのみにて著變を見ず。

b. デギフョリン内用液 (原液 0.5cc 注射)

2例中1例に於てはほとんど變化を認めず、第2例に於ては28mmの振幅が39mmに到れる程度に於て收縮並びに擴張力の増大を來しその効力は19分間繼續せり。(第51圖参照)

c. デガーレン内用液 (原液 0.5cc 注射)

2例共に著明なる作用をみとめ第52圖に示せる例に於ては注射直後より振幅は19mmが28mm迄増大し2~4分時に於ては極めて不規則なる搏動を示し5分後常態に復せり。

d. デギタモン内用液 (原液 0.5cc 注射)

2例共著明なる變化を示し第53圖に示せる例に於ては振幅は34mmより60mmに到り收縮、擴張共に増大を示し5分時にして常態に復せり。

e. 藤澤デキタリス末

日本藥局方による10%浸液を0.5cc注射せり。

2例共に著明なる變化を示し第54圖に示せる例にありては收縮力、擴張力俱に増大し爲めに振幅は34mmより56mmに至り14分の後常態に復せり。

第二 注 射 薬

a. バンギタール注射薬 (原液 0.5cc 注射)

2例共に著明なる變化を示し第55圖に示せる例に於ては振幅が30mm-45mmに到る迄收縮力、擴張力の増大を見るもその効果は寸時的にして約3分にして常態に復せり。

b. デキフオリン注射藥 (原液 0.5cc 注射)

2 例共に振幅の増大を來さず1例はほとんど作用を認めず、第56圖に掲げしものに於ては搏動數の減少のみ著明にして Block の状態に移り1分時103の搏動數が漸時減少し注射後7分頃には47に減少せしも12分頃より回復に向へり。

c. デガーレン注射藥 (原液 0.5cc 注射)

2 例共著明なる變化を來し第57圖に示せる例にありては振幅15mmより66mmに到る迄收縮力及擴張力の著明なる増大を來し2.5分頃より多少不規則となり大小の搏動交互に來り14分を経て常態に復せり。

d. デギタミン注射液 (原液 0.5cc 注射)

2 例共著明なる變化を示し第58圖に示せる例にありては收縮、擴張力共に強大となり爲めに振幅は23mmのものが51mm迄増大され約10分にして常態に復せり。

e. デギヘルトン注射液 (原液 0.5cc 注射)

2 例共に著明なる變化を認め第59圖に示せる例にありては振幅20mmより40mm迄増大し4.5分頃より Block の状態に移行して搏動數157のもの5.5分より6.5分に於ては38に減少し9.5分にして回復に向へり。

第四章 第四日本藥局方と國際法とによる浸出法の比較試驗

本實驗は第38號にて發表せる「國際標準デキタリス葉末及國際檢定方法に就て」の補遺とも見做すべきものにして項を新にして發表すべき性質のものなりしも既述の實驗成績と重複重出すべき處多きを以て此處に挿入することゝせり従ひて局方浸出法・國際浸出法・Focke氏法・國際4時間法、いづれも第2章に記載せし方法に従へるものなり。檢體としては藤澤友吉商店發賣デキタリス葉末・三共製藥株式會社發賣デキタリス葉末・トンボ印デキタリス葉末・陸軍衛生材料廠デキタリス錠劑・獨逸官封デキタリス末・國際聯盟の標準デキタリス葉末の6種を選びたり。

然して局方と國際法との浸出法を比較するに實驗法として4時間法を用ひし場合及 Hatcher-Magnus 氏法を用ひたる場合につきての成績は既に發表せる處なりし故今回は Focke 氏法を實驗方法として用ひし場合の比較試驗に止めたる参考として國際法浸出によるものゝ國際4時間法を併せ行ひしのみ。以下實驗成績次の如し。

第一節 局方浸出によれる10%チキタリス浸液につきての

Focke 氏法試験

試薬の浸出はすべて第4日本薬局方による。

a. 藤澤友吉商店製品チキタリス葉末 局方 10% 浸液

試験施行日 28/VII₃₁ 室温 22°

動物番號	蛙體重(g)	脈 數	注射量(cc)	靜止に至る時間	力 價
1	26.5	78	0.663	9'34"	4.28
2	28.0	78	0.7	10' 0"	4.0
3	28.5	70	0.713	10'37"	3.87
4	28.5	70	0.713	10' 0"	4.0
5	31.0	66	0.775	9'45"	4.23

平均力價

4.03

b. 陸軍衛生材料廠製品チキタリスタブレット 局方10%浸液

試験施行日 28/VII₃₁ 室温 52°

動物番號	蛙體重(g)	脈 數	注射量(cc)	靜止に至る時間	力 價
1	24.5	84	0.61	9'45"	4.25
2	26.0	80	0.65	12' 0"	3.33
3	26.5	84	0.66	10'20"	3.94
4	27.0	76	0.67	8' 0"	5.04
5	30.0	80	0.75	13'50"	2.96

平均力價

3.90

c. トンボ印チキタリス葉末 局方 10% 浸液

試験施行日 28/VII₃₁ 室温 22°

動物番號	蛙體重(g)	脈 數	注射量(cc)	靜止に至る時間	力 價
1	25.0	63	0.625	13'15"	3.05
2	27.0	80	0.675	8'30"	4.82
3	28.5	72	0.71	13'30"	3.02
4	23.5	72	0.71	9'50"	4.23
5	30.0	68	0.75	13'40"	2.99

平均力價

3.62

d. 三共製藥株式會社製品デキタリス葉末 局方 10%浸液

試驗施行日 28/VII₃₁ 室溫 22°

動物番號	蛙體重(g)	脈數	注射量(cc)	靜止に至る時間	力價
1	26.5	60	0.61	17'55"	2.48
2	27.0	42	0.675	19'45"	2.07
3	23.0	58	0.7	11'10"	3.60
4	29.0	73	0.725	9'20"	4.38
5	25.0	80	0.625	8'50"	4.74
平均力價					<u>3.45</u>

e. 國際標準品デキタリス葉末 局方 10%浸液

試驗施行日 28/VII₃₁ 室溫 22°

動物番號	蛙體重(g)	脈數	注射量(cc)	靜止に至る時間	力價
1	25.5	74	0.64	13'10"	3.04
2	26.0	70	0.65	18'40"	2.18
3	28.0	76	0.7	13'10"	3.04
4	29.0	76	0.725	20'50"	1.97
5	30.0	76	0.75	20'15"	1.99
平均力價					<u>2.44</u>

f. 獨逸藥局方適品官封デキタリス葉末 局方 10%浸液

試驗施行日 28/VII₃₁ 室溫 22°

動物番號	蛙體重(g)	脈數	注射量(cc)	靜止に至る時間	力價
1	25.5	40	0.64	15'33"	2.60
2	26.0	73	0.65	24'20"	1.65
3	27.0	80	0.63	19'45"	2.07
4	28.0	88	0.7	15'05"	2.58
5	30.0	80	0.75	22'50"	1.78
平均力價					<u>2.14</u>

第二節 國際浸出法に依りて調製せられたるデギタリス

葉末 10% 浸液に就きての Focke 氏法試験成績

試験薬の浸出はすべて國際聯盟に於て推稱せる方法に於て浸出せるも最後に於てアルコールを全部蒸發して殘液を溫湯を以て溶解し精製綿を用ひて濾過して水を以て 10% 浸液となす。

a. 陸軍衛生材料廠デギタリスタブレット 10% 國際浸出液

試験施行日 4/VI₃₁ 室温 22°

動物番號	蛙體重 (g)	脈 數	注射量(cc)	靜止に至る時間	力 價
1	19.5	72	0.488	7'08"	5.62
2	19.0	74	0.475	7'30"	5.33
3	21.5	86	0.538	11'07"	3.3
4	19.0	72	0.475	7'59"	5.1
5	19.5	70	0.488	11'20"	3.53
6	19.0	72	0.475	10'35"	3.79
7	18.5	71	0.463	11'15"	3.55
8	18.0	81	0.45	9'30"	4.2
9	19.0	74	0.475	10'05"	3.97
10	18.5	86	0.463	11'30"	3.48

平均力價

4.22

b. 藤澤友吉商店發賣デギタリス葉末 10% 國際法浸液

試験施行日 16/VI₃₁ 室温 22°

動物番號	蛙體重 (g)	脈 數	注射量(cc)	靜止に至る時間	力 價
1	19.0	72	0.475	13'30"	2.96
2	18.0	78	0.45	10'40"	3.78
3	19.5	70	0.488	11' 0"	3.64
4	17.0	84	0.425	10'50"	3.69
5	17.0	88	0.425	7'55"	5.07
6	17.5	82	0.433	9'08"	4.4
7	19.5	76	0.488	7'15"	5.5
8	18.0	72	0.45	13' 0"	3.08

9	18.0	76	0.45	8'45"	4.57
10	17.0	80	0.425	9'25"	4.25
平均力價					<u>4.09</u>

c. 三共製藥發賣デキタリス葉末 10% 國際法浸液

試驗施行日 4/VI₃₁ 室溫 22°

動物番號	蛙體重(g)	脈數	注射量(cc)	靜止に至る時間	力價
1	20.0	67	0.5	10'20"	3.89
2	21.0	69	0.525	17' 0"	2.35
3	21.0	71	0.525	12'30"	3.2
4	21.0	71	0.525	14'45"	2.71
5	24.0	63	0.5	13' 0"	3.8
6	22.0	70	0.55	9'45"	4.1
7	23.0	66	0.575	14' 0"	2.83
8	21.0	74	0.525	17' 0"	2.35
9	25.5	68	0.633	14'25"	2.78
10	20.0	74	0.5	13'30"	2.97
平均力價					<u>3.03</u>

d. トンボ印デキタリス葉末 10% 國際法浸液

試驗施行日 4/VI₃₁ 室溫 22°

動物番號	蛙體重(g)	脈數	注射量(cc)	靜止に至る時間	力價
1	22.0	66	0.55	14'30"	2.76
2	24.0	65	0.6	13'15"	3.02
3	21.0	66	0.525	10'30"	3.81
4	23.0	65	0.7	16'15"	2.46
5	22.0	63	0.55	12'10"	3.29
6	24.5	65	0.613	18'20"	2.18
7	23.0	69	0.575	14'30"	2.76
8	21.5	63	0.543	13' 0"	3.03
9	22.0	70	0.55	19' 0"	2.13
10	26.0	56	0.65	15'45"	2.54
平均力價					<u>2.80</u>

e. 國際標準品デギタリス葉末 10% 國際法浸液

試驗施行日 4/VI₃₁ 室溫 22°

動物番號	蛙體重(g)	脈 數	注射量(cc)	靜止に至る時間	力 價
1	22.5	73	0.563	18'45"	2.13
2	23.0	73	0.575	14'45"	2.75
3	21.5	75	0.538	13'50"	2.89
4	28.0	71	0.7	19'30"	2.05
5	21.0	60	0.525	12'45"	3.14
6	20.5	77	0.513	13'50"	2.90
7	18.5	64	0.463	12'25"	3.22
8	19.0	76	0.475	14'13"	2.8
9	20.5	70	0.513	16' 0"	2.5
10	17.0	59	0.425	13' 0"	2.5

平均力價

2.69

f. 獨逸藥局方適品官封デギタリス葉末 10% 國際法浸液

試驗施行日 4/VI₂₁ 室溫 22°

動物番號	蛙體重(g)	脈 數	注射量(cc)	靜止に至る時間	力 價
1	18.0	66	0.45	17'30"	2.29
2	18.0	68	0.45	21'15"	1.87
3	18.0	81	0.45	18' 0"	2.22
4	19.0	80	0.475	16'45"	2.39
5	17.0	68	0.425	20'45"	1.93
6	18.0	70	0.45	22'20"	1.79
7	18.0	76	0.45	16'55"	2.37
8	19.0	82	0.475	18' 0"	2.22
9	18.0	76	0.45	23'30"	1.51
10	19.5	70	0.488	23'45"	1.69

平均力價

2.03

第三節 國際浸出法による4%液 Focke 氏試驗法

浸出法はすべて國際法によりその4%浸液を用ひたり、元來 Focke 氏法は 10% 浸液を體重の $\frac{1}{40}$ cc 注射するものなるは既述せる處なるが 10% 液 $\frac{1}{40}$ cc に相當する量を

4% の形にて注入する時は如何なる値を示すやを見たるなり。則ち 4 % 液を體重の $\frac{1}{16}$ cc 注入す。

a. 藤澤友吉商店製品デキタリス葉末 4% 浸液 Focke 氏法

試驗施行日 16/VL₃₁ 室温 21°

動物番號	蛙體重 (g)	脈 數	注射量(cc)	靜止に至る時間	力 價
1	19.5	71	1.22	12'10"	3.3
2	19.0	64	1.13	10' 0"	4.0
3	16.0	66	1.0	11'45"	3.4
4	21.0	70	1.31	9'50"	4.07
5	23.0	70	1.44	13'30"	2.96
6	17.0	76	1.06	15'10"	2.69
7	17.5	72	1.09	8'15"	4.85
8	18.5	54	1.16	18' 0"	2.22
9	20.0	68	1.25	11'15"	3.56
10	20.5	69	1.23	10'30"	3.8
平均力價					<u>3.49</u>

b. トンボ印デキタリス葉末 4% 浸液 Focke 氏法

試驗施行日 16/VL₃₁ 室温 21°

動物番號	蛙體重 (g)	脈 數	注射量(cc)	靜止に至る時間	力 價
1	17.5	64	1.094	21' 0"	1.9
2	17.5	64	1.094	17'45"	2.26
3	17.5	68	1.094	20'20"	1.97
4	18.5	72	1.156	22'05"	1.81
5	17.5	84	1.094	18' 5"	2.2
6	18.5	84	1.156	13'20"	3.0
7	18.0	80	1.125	14'30"	2.76
8	18.0	76	1.125	14'30"	2.76
9	17.0	91	1.033	13'15"	3.02
10	18.0	72	1.125	11'30"	3.48
平均力價					<u>2.53</u>

c. 陸軍衛生材料廠製品デギタリス葉タブレット末 4%

浸液 Focke 氏法

試験施行日 16/VI₃₁ 室温 21°

動物番號	蛙體重(g)	脈 數	注射量(cc)	靜止に至る時間	力 價
1	22.0	30	1.375	22'35"	1.77
2	20.0	65	1.25	14'10"	2.82
3	23.0	60	1.625	17'30"	2.29
4	21.5	60	1.345	18' 0"	2.22
5	22.5	52	1.4	21'50"	1.83
6	21.5	62	1.345	16'45"	2.39
7	21.0	64	1.31	14'40"	2.73
8	22.0	69	1.375	17'30"	2.29
9	20.0	64	1.25	20'50"	1.92
10	22.0	57	1.375	17'55"	2.23

平均力價

2.25

d. 三共製藥株式會社製品デギタリス葉末 4% 浸液 Focke 氏法

試験施行日 16/VI₃₁ 室温 21°

動物番號	蛙體重(g)	脈 數	注射量(cc)	靜止に至る時間	力 價
1	17.0	72	1.063	11'30"	3.48
2	18.0	58	1.125	19' 0"	2.1
3	18.0	60	1.125	26'30"	1.51
4	19.5	68	1.219	17'30"	2.8
5	18.0	56	1.125	26' 0"	1.54
6	18.0	80	1.125	20'30"	1.95
7	17.5	68	1.094	17'45"	2.25
8	17.0	64	1.063	15'30"	2.58
9	18.5	88	1.157	22'30"	1.78
10	19.5	84	1.219	16'10"	2.43

平均力價

2.20

e. 國際標準品チキタリス葉末4%浸液 Focke 氏法

試驗施行日 16/VI₃₁ 室温 21°

動物番號	蛙體重(g)	脈數	注射量(cc)	靜止に至る時間	力價
1	19.0	60	1.188	18'30"	2.16
2	20.0	64	1.25	14'40"	2.73
3	20.0	64	1.25	20'30"	1.95
4	18.0	70	1.125	22' 0"	1.82
5	20.0	59	1.25	20'30"	1.95
6	23.0	62	1.438	15'45"	2.54
7	18.0	70	1.125	20'15"	1.98
8	20.0	62	1.25	22'20"	1.8
9	20.0	62	1.25	22'35"	1.78
10	16.5	66	1.03	15'15"	2.62

平均力價

2.13

f. 獨逸藥局方適品緘封チキタリス葉末4%浸液 Focke 氏法

試驗施行日 16/VI₃₁ 室温 21°

動物番號	蛙體重(g)	脈數	注射量(cc)	靜止に至る時間	力價
1	16.5	68	1.03	23'30"	1.86
2	21.0	62	1.31	23'20"	1.72
3	21.5	60	1.344	20'10"	1.99
4	16.5	66	1.03	25'30"	1.57
5	17.0	68	1.03	25'45"	1.56
6	17.0	68	1.03	25'15"	1.58
7	18.0	70	1.125	21' 0"	1.9
8	19.0	67	1.188	18' 0"	2.22
9	21.0	65	1.313	26'15"	1.52
10	21.5	65	1.344	28' 0"	1.43

平均力價

1.78

第四節 國際四時間法に依るチキタリス葉末の比較試驗成績

國際4時間法を實驗方法としての局方と國際法との浸出法の優劣の比較試驗はすでに 38 號に述べし處なるを以て本實驗は單に前3章の Focke 氏法を實驗方法としての

兩浸出法の比較に對する參考の意味に於て行ひたり。

a. 藤澤友吉商店發賣デギタリス葉末4%國際法浸液

試驗施行日 28/VII₃₁ 室溫 22°

動物番號	蛙 體 重 (g)	體重 1g に對する注射 量 (cc)	生	死		
1	19.5	0.0035	}	}		
2	20.5	"				
3	21.0	"			生 4	死 1
4	21.5	"				
5	22.0	"				
6	19.5	0.004	}	}		
7	20.5	"				
8	21.0	"			生 1	死 4
9	21.5	"				
10	22.5	"				
11	21.0	0.0045		死		
12	21.0	"		"		
13	21.5	"		"		
14	23.0	"		"		
15	23.5	"		"		
16	21.5	0.005		"		
17	23.0	"		"		
18	23.0	"		"		
19	23.5	"		"		
20	23.5	"		"		
21	21.5	0.0055		"		
22	22.5	"		"		
23	23.0	"		"		
24	23.5	"		"		
25	23.5	"		"		
26	19.0	0.006		"		
27	20.0	"		"		
28	21.5	"		"		
29	23.5	"		"		

30	23.5	"	"	"
31	19.0	0.0065	"	"
32	20.5	"	"	"
33	22.0	"	"	"
34	23.0	"	"	"
35	24.0	"	"	"

6250

b. 三共製藥發賣デキタリス葉末4%國際法浸液

試驗施行日 28/VII₃₁ 室溫 22°

動物番號	蛙 體 重 (g)	體重 1g に対する注射 量 (cc)	生	死		
1	19.0	0.0025	}	}		
2	20.0	"				
3	21.0	"			生 4	死 1
4	21.5	"				
5	23.5	"				
6	19.0	0.003	}	}		
7	20.0	"				
8	21.0	"			全 部	生
9	21.5	"				
10	23.0	"				
11	19.5	0.0035	}	}		
12	20.5	"				
13	21.5	"			生 1	死 4
14	23.0	"				
15	23.5	"				
16	19.0	0.004	}	}		
17	20.0	"				
18	21.0	"			生 1	死 4
19	22.5	"				
20	23.0	"				
21	19.0	0.0045	}	}		
22	20.0	"				

23	21.0	"	}	生	1	死	4
24	22.0	"					
25	23.5	"					
26	19.0	0.005				死	
27	20.0	"				"	
28	22.0	"			"		
29	24.0	"			"		
30	24.0	"			"		
31	19.0	0.0055			"		
32	20.0	"			"		
33	22.0	"			"		
34	24.0	"			"		
35	24.0	"			"		
36	19.0	0.006			"		
37	20.0	"			"		
38	22.0	"			"		
39	24.5	"			"		
40	24.5	"			"		
41	19.0	0.0065			"		
42	20.0	"			"		
43	22.0	"			"		
44	23.0	"			"		
45	24.5	"			"		

7143

c. 陸軍衛生材料廠絨封デキタリストレット末4%國際法浸液

試験施行日 28/VII₃₁ 室温 22°

動物番號	蛙 體 重 (g)	體重 1g に対する注射 量 (cc)	生	死
1	19.0	0.0035		生
2	20.0	"		"
3	21.0	"		"
4	22.0	"		"
5	23.0	"		"

6	19.5	0.004	"				
7	20.0	"	"				
8	21.0	"	"				
9	22.0	"	"				
10	23.0	"	"				
11	19.5	0.0045	}	生	3		
12	20.0	"				死	2
13	21.0	"					
14	22.0	"					
15	24.0	"					
16	19.5	0.005	}	全	部		
17	20.0	"					
18	21.0	"					
19	22.0	"					
20	24.0	"					
21	19.5	0.0055	}	全	部	死	
22	20.0	"					
23	21.0	"					
24	22.0	"					
25	24.0	"					
26	19.5	0.006	}	生	1	死	4
27	20.0	"					
28	21.0	"					
29	22.5	"					
30	24.5	"					
31	19.5	0.0065	}	全	部	死	
32	20.5	"					
33	21.5	"					
34	23.0	"					
35	24.5	"					

5000

d, トンボ印デキタリス葉末4% 國際法浸出液

試験施行日 28/VII₃₁ 室温 22°

動物番號	蛙體重 (g)	體重 1g に対する注射量 (cc)	生	死
1	19.0	0.0035		生
2	20.0	"		"
3	21.0	"		"
4	21.0	"		"
5	21.5	"		"
6	19.0	0.004		"
7	20.0	"		"
8	21.0	"		"
9	23.5	"		"
10	25.0	"		"
11	19.0	0.0045		"
12	20.5	"		"
13	21.0	"		"
14	23.5	"		"
15	25.0	"		"
16	19.0	0.005	}	生 1 死 4
17	20.5	"		
18	21.5	"		
19	24.5	"		
20	25.5	"	}	生 1 死 4
21	19.0	0.0055		
22	20.5	"		
23	21.5	"		
24	23.5	"	}	生 1 死 4
25	25.0	"		
26	19.5	0.006		
27	20.5	"		
28	21.5	"	}	生 1 死 4
29	23.5	"		
30	25.0	"		
31	19.5	0.0065		

32	21.5	"	}	生	1	死	4
33	21.5	"					
34	24.5	"					
35	25.0	"					
<u>5000</u>							

e. 國際標準品デキタリス葉末4% 國際法浸液

試驗施行日 28/VII₃₁ 室温 22°

動物番號	蛙 體 重 (g)	體重 1g に対する注射量 (cc)	生	死
1	19.0	0.0045		生
2	20.0	"		"
3	21.0	"		"
4	22.0	"		"
5	23.0	"		"
6	19.5	0.005		"
7	20.5	"		"
8	21.5	"		"
9	22.5	"		"
10	24.5	"		"
11	19.0	0.0055		"
12	20.0	"		"
13	20.5	"		"
14	21.0	"		"
15	24.0	"		"
16	19.5	0.006	}	生 4 死 1
17	20.5	"		
18	21.5	"		
19	22.5	"		
20	24.5	"	}	全 部 生
21	19.0	0.0065		
22	20.0	"		
23	21.0	"		
24	22.0	"		
25	23.0	"		

26	19.0	0.007	}	生	3	死	2
27	20.0	"					
23	21.0	"					
29	21.5	"					
30	23.0	"	}	生	1	死	4
31	19.0	0.0075					
32	20.5	"					
33	21.5	"					
34	23.0	"	}	生	1	死	4
35	24.0	"					
36	19.0	0.008					
37	20.5	"					
33	21.5	"	}	生	1	死	4
39	23.0	"					
40	25.0	"					

3333

f. 獨逸藥局方適合緘封品チギタリス葉末4%國際法浸液

試驗施行日 28/VII₃₁ 室溫 22°

動物番號	蛙 體 重 (g)	體重 1g に対する注射 量 (cc)	生	死
1	23.0	0.007	}	全 部 生
2	23.5	"		
3	24.5	"		
4	21.5	"		
5	24.0	"	}	生 1 死 4
6	21.0	0.008		
7	21.5	"		
8	22.5	"		
9	23.5	"	}	死
10	24.0	"		
11	23.5	0.009		
12	21.5	"		
13	23.5	"		"

14	24.5	"	"
15	25.0	"	"
16	21.0	0.01	"
17	21.5	"	"
18	22.5	"	"
19	23.5	"	"
20	24.5	"	"
21	21.0	0.011	"
22	22.5	"	"
23	23.5	"	"
24	24.0	"	"
25	24.0	"	"

3125

第五章 總括及考察

以上の實驗成績を總括及考察するに今便宜上その結果のみを表示し比較通覽せんに

Foeko 氏法にては

試薬名 (内用液)	平均力價	試薬名 (注射液)	平均力價
パンギタール	4.33	デギヘルトン	10.25
デガーレン	2.51	デギタミン	10.06
デギフオリン	1.41	パンギタール	4.32
デキタミン	1.04	デギフオリン	2.85
藤澤デキタリス末 (對稱)	4.18	デガーレン	2.48

Uhlmann 氏法變法にては

試薬名 (内用液)	平均心臓靜止時間	試薬名 (注射液)	平均心臓靜止時間
パンギタール	1'59"	デギヘルトン	2'22"
デギフオリン	3'12"	デギタミン	2'23"
デガーレン	3'33"	パンギタール	2'56"
デキタミン	4'12"	デギフオリン	3'22"
藤澤デキタリス末	5'50"	デガーレン	3'47"

國際4時間法に於ては

試 薬 名 (内用液)	力 價	試 薬 名 (注射液)	力 價
ヂ ガ ー レ ン	2777	ヂ キ ヘ ル ト ン	4167
ヂ キ フ オ リ ン	1563	バ ン キ タ ー ル	3571
バ ン キ タ ー ル	1250	ヂ ガ ー レ ン	3472
ヂ キ タ ミ ン	1042	ヂ キ タ ミ ン	2778
藤 澤 ヂ キ タ リ ス 末	6250	ヂ キ フ オ リ ン	1563

Straub 氏法によるものは

試 薬 名 (内用液)	最小有効濃度	静 止 濃 度	3回の洗滌による回復の如何
ヂ ガ ー レ ン	10,000倍	{ 100 倍 (1,000倍にて1例静止)	回 復 せ ず
バ ン キ タ ー ル	5,000"	100 "	回 復 せ ず
ヂ キ フ オ リ ン	1,000"	100 "	回 復 せ ず 1例回復せざるもの2例
ヂ キ タ ミ ン	1,000"	100 "	回 復 せ ず
10%藤澤ヂキタリス浸液	10,000"	100 "	回 復 せ ず

試 薬 名 (内用液)	最小有効濃度	静 止 濃 度	3回の洗滌による回復の如何
ヂ ガ ー レ ン	10,000倍	{ 100 倍 3 例 1,000 倍 2 例	{ 回 復 せ ず 回 復 せ ず 回 復 せ ず
ヂ キ ヘ ル ト ン	10,000"	{ 100 倍 3 例 1,000 倍 1 例	{ 回 復 せ ず 回 復 せ ず 回 復 せ ず
ヂ キ タ ミ ン	10,000"	100 倍	回 復 せ ず
バ ン キ タ ー ル	5,000"	100 "	回 復 せ ず
ヂ キ フ オ リ ン	1,000"	100 "	微 に 回 復 せ ず

摘出蛙心灌流法によるものは

試 薬 名 (内用液)	最小有効量	静 止 せ し む る 量	回 復 の 如 何
ヂ ガ ー レ ン	1:10 0.1cc	原 液 0.2cc	す
バ ン キ タ ー ル	"	"	"
ヂ キ フ オ リ ン	"	"	1 例回復 2 例回復せず
ヂ キ タ ミ ン	"	"	せ す
10%藤澤ヂキタリス末浸液	"	"	"

試 薬 名 (注射液)	最小有効量	静 止 せ し む る 量	回 復 の 如 何
バ ン キ タ ー ル	1:100 0.1cc	原 液 0.1cc (2 例)	回 復 せ ず

デキタミン	"	原液 0.2cc (2例)	1例回復し 1例回復せず
デキヘルトン	"	原液0.2ccにても静止せず	
デガーレン	1:10 0.1cc	原液 0.1cc (2例)	1例回復す 1例回復せず
デキフオリン	"	原液 0.2cc (2例)	回復せず

Langendorf-Gunn 氏法によるものは

試薬名(内用液)	振幅の増大程度		効力の繼續 時間(分)	回復の有無	備考
	注射前の 振幅 (mm)	注射後の 最大振幅 (mm)			
デキタミン	34	60	5	す	1例に於ては全く變化を認めず
バンギタール	33	44	11	"	
デガーレン	19	28	9	"	
デキフオリン	28	39	19	"	
10%藤澤デキタリス末浸液	34	56	14	"	

試薬名(注射液)	振幅の増大程度		効力の繼續 時間(分)	Herz block の有無	搏動数の變化		回復の有無
	注射前の 振幅 (mm)	注射後の 最大振幅 (mm)			注射前の 搏動数	注射後の 最小搏動 数	
デガレオン	15	66	14	なし	—	—	す
デキタミン	23	51	10	"	—	—	"
バンギタール	30	45	3	"	—	—	"
デキヘルトン	20	40	10	あり	157	38	少々回復す
デキフオリン	26	27	数字の示せる如く振幅の増大殆んどなし	"	103	47	少々回復す

以上の諸表を見るに其結果區々にして雜然とせるが如きも元來本試驗に供せる試薬は共に市販のデキタリス製劑にして皆其製造所を異にし其原料及び製造方法を異にすべく従ひて各製劑中に含有されたる各種デキタリス配糖體の割合にも亦相異あるは當然考へ得らるべき所なり。依つて今逐次之を檢討し行かんは Focke 氏法と Uhlmann 氏法變法とは成績比較的一致し藤澤デキタリス末を對照として兩試驗成績を比較する時はバンギタールを除く他の3内用液及びデキフオリン・デガーレンの兩注射液は皮下注射に依る吸収は餘り佳良ならざるが如く見ゆ、國際4時間法は蛙心臟を静止せし

むる最小量を決定するものなるが之を前2 實驗成績と比較する時は其成績一致せず。すでに38號に於て發表せる如く國際4 時間法はデキタリス末の局方浸液に於ても亦デキタリス製劑に於ても共に Focke 氏法と平行せず。以て心臓靜止に至る時間を測定するは必ずしも心臓を靜止せしむる最小量を見出す方便とならざるを知るに足る。然らば次に摘出蛙心に對する作用を見るに内用液に於ては心臓を靜止せしむるに足る量はいづれの試藥に於ても全く同じく其最小有効量は灌流法に於て又全く同じ。Straub 氏法に於ては最小有効濃度に多少の相異ありて其成績は國際4 時間法のそれに近し。注射藥に於ては Straub 氏法に於ても灌流法に於ても心臓を靜止せしむる力はデガーレンに於て最も著明にして最小有効量はデギヘルトン、デギタミンに於て優秀なり。温血動物なる家兎摘出心臓に於ける試験に於ては原液 0.5cc を注入してその効果を見しのみにて且つ例數少きも内服液注射液共にその成績は Straub 氏法による試験と比較的よく一致しをれるを見る。

最後に第四章に於ける實驗成績を同じく表示して批判せんに

デキタリス葉末の種類	Focke 氏法による力價			國際浸出法による
	局方10%浸液を蛙體重 1/40cc 注射による力價	國際浸出法による10%浸液を蛙體重 1/40cc 注射による力價	國際浸出法による4% 浸液を蛙體重 1/16cc 注射による力價(その絶對量は10%浸液の體重 1/40cc に相當す)	4% 浸液についての國際4 時間法による力價
藤澤デキタリス末	4.08	4.09	3.49	6250
陸軍デキタリス錠劑	3.90	4.22	2.25	7143
トンボ印デキタリス末	3.62	2.80	2.53	5900
三共デキタリス末	3.45	3.03	2.20	5000
國際標準品	2.44	2.69	2.13	3333
獨乙局方デキタリス末	2.14	2.03	1.78	3125

Focke 氏法による時は局方 10% 浸液と國際法 10% 浸液とに於ては後者の方4 種に於て力價幾分高きものゝ如きも、此の程度の相異に於てはそのいづれが優なるやを判定し難し。然して兩者とも國際法による 10% 浸液を用ひたる場合の Focke 氏法と國際4 時間法とを比較するにその成績比較的よく一致せるを見る。然して絶對量同じきも10%浸液を用ひしものは4%を用ひしものより Focke 氏力價はいづれもはるか

に高き數を示せり。

文 獻

- (1) Heffter's Handbuch d. exp. Pharmakologie.
- (2) Notes on the nature and use of the International Standard Preparation of Digitalis Leaves; National Institute for Medical Research, Hampstead London N. W. 3 April 1930.
- (3) Report bei Dr. H. H. Dale: Second International Conference on the Biological Standardisation of Certain Remedies convened by the Health Committee of the League of Nations and held from August 31st to Sept. 3rd, 1925 at Geneva.
- (4) Bijlma etc.: Die Digitalis u. ihre therapeutische Anwendung.
- (5) Anselmino u. Gilg: Zum deut. Arzneibuch 6. Auflage.
- (7) Ecker-Ganpp: Anatomie des Frosches II. 11. Auflage 1899.
- (8) W. Straub: Bioch. Zeitschr. 28, 406 (1910)
- (9) Focke: Zeitschr. f. exp. Path u. Therapie 14 (1913)
- (10) Focke. Ar. 248 (1910)
- (11) H. Ziegenbein: Ar. 240, 454 (1902)
- (12) W. Straub Bioch. Zeitschr: 59, 496 (1914)
- (13) 平田: 日新醫學 Bd 3. 1927
- (14) 出井・大谷: 軍醫團雜誌 205. 1190 (1930)
- (15) 小林: 東京醫學會雜誌 45, 3. (1931)
- (16) 伊東・松島: 衛生試驗所彙報 35 號
- (17) 伊東・松島・一ノ倉: 衛生試驗所彙報 33 號
- (18) 秦: 國際聯盟保健機關第 3 回血清標準委員會の會況及決議事項報告書. 內務省衛生局
- (19) 第 4 改正日本藥局方註解
- (20) 安藤: 日新治療 147. (1932)

第四圖 Straub 氏摘出蛙心試験



(1 : 100) パンギタール内用薬

6/II,32 21g 公蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 室内温度=18° 時描=6"

Ringerにて1回洗滌

反覆洗滌

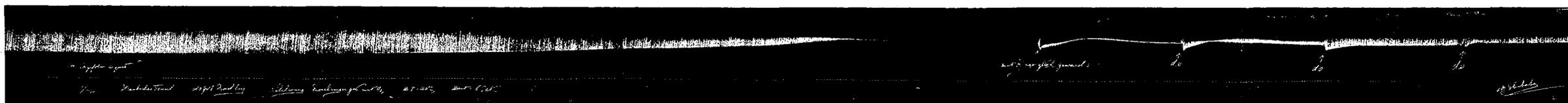
第五圖 Straub 氏摘出蛙心試験



(1 : 1,000) パンギタール内用薬

5/II,32 17g 公蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 室内温度=23 時描=6"

第六圖 Straub 氏摘出蛙心試験



(1 : 100) デギフォリン内用薬

6/II,32 20g 公蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 室内温度=20° 時描=60"

Ringerにて2回洗滌

同上反覆

反覆

反覆

第七圖 Straub 氏摘出蛙心試験



(1 : 1,000) デギフォリン内用薬

6/II,32 18g 公蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 室内温度=20° 時描=6"

第八圖 Straub 氏摘出蛙心試験



(1 : 100) チガレン内用薬

8/X,31 25g 公蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 室内温度=22.5° 時描=6"

Ringerにて2回洗滌

反覆洗滌

反覆洗滌

第九圖 Straub 氏摘出蛙心試験



(1 : 1,000) チガレン内用薬

8/X,31 26g 公蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 室内温度=22.5° 時描=6"

Ringerにて1回洗滌

第十圖 Straub 氏摘出蛙心試験



(1:100) デジタミン内用薬

22/VI,31 19g ♀蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 室内温度=22°, 時描=6"

Ringer にて 2 回洗滌

同上反覆

同上反覆

第十一圖 Straub 氏摘出蛙心試験



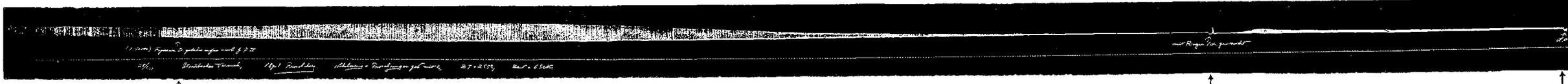
(1:1,000) 藤澤デジタリス末浸出液(日本薬局方に依る)

28/IX,32 21g ♀蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 室内温度=25.5° 時描=6"

Ringer にて 1 回洗滌

同上反覆

第十二圖 Straub 氏摘出蛙心試験



(1:10,000) 藤澤デジタリス末浸出液(日本薬局方に依る)

28/IX,32 18g ♀蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 室内温度=25.5° 時描=6"

Ringer にて 2 回洗滌

反覆洗滌

第十三圖 Straub 氏摘出蛙心試験



(1:100) パンギタール注射薬

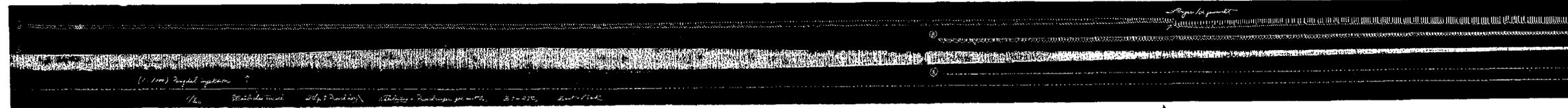
19/IX,31 23g ♀蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 室内温度=24° 時描=6"

Ringer にて 1 回洗滌

同上反覆

同上反覆

第十四圖 Straub 氏摘出蛙心試験

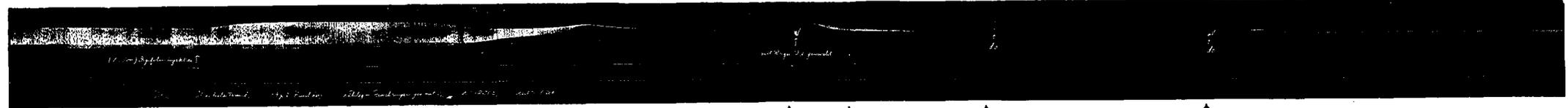


(1:1,000) パンギタール注射薬

1/X,31 24g ♀蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 室内温度=20° 時描=6"

Ringer にて 1 回洗滌

第十五圖 Straub 氏摘出蛙心試験



(1:100) デジフォリン注射薬

1/IX,31 19g ♀蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 室内温度=25.5° 時描=6"

Ringer にて 2 回洗滌

反覆洗滌

反覆洗滌

第十六圖 Straub 氏 摘出蛙心 試験

(1 : 5,000) チキフオリン注射薬

5/IX,31 27g 公蛙 營養液 = 酸素を飽和せる Froeschinger 室内温度 = 23° 時描 = 6"

第十七圖 Straub 氏 摘出蛙心 試験

(1 : 100) チガーレン注射薬

1/IX,31 23g 公蛙 營養液 = 酸素を飽和せる Froeschinger 室内温度 = 20° 時描 = 6"

Ringer にて 2 回洗滌

反覆洗滌

反覆洗滌

第十八圖 Straub 氏 摘出蛙心 試験

(1 : 1,000) チガーレン注射薬

14/IX,31 19g 公蛙 營養液 = 酸素を飽和せる Froeschinger 室内温度 = 25° 時描 = 6"

第十九圖 Straub 氏 摘出蛙心 試験

(1 : 5,000) チガーレン注射薬

10/IX,31 22.5g 公蛙 營養液 = 酸素を飽和せる Froeschinger 室内温度 = 24° 時描 = 6"

第二十圖 Straub 氏 摘出蛙心 試験

(1=100) チギタミン注射薬

26/VI,31 33g 公蛙 營養液 = 酸素を飽和せる Froeschinger 室内温度 = 22° 時描 = 6"

Ringer にて 2 回洗滌

向上反覆

第二十一圖 Straub 氏 摘出蛙心 試験

(1 : 10,000) チギタミン注射薬

1/VII,31 19g 公蛙 營養液 = 酸素を飽和せる Froeschinger 室内温度 = 24° 時描 = 6"

第二十二圖 Straub 氏 摘出蛙心 試験



(1:100) チギヘルトン注射薬 ↑
Ringer にて 2 回洗滌 ↑
同上反覆 ↑
同上反覆 ↑
4/VII₃₁ 34g 合蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 室内温度=25.5° 時描=6''

第二十三圖 Straub 氏 摘出蛙心 試験



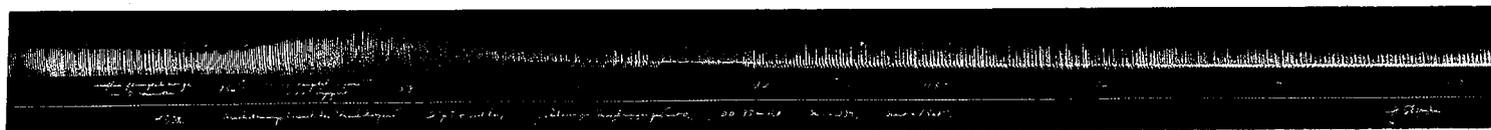
(1:1,000) チギヘルトン注射薬 ↑
6/VII₃₁ 22g 合蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 室内温度=23.5° 時描=6''

第二十四圖 Straub 氏 摘出蛙心 試験



(1:10,000) チギヘルトン注射薬 ↑
9/VII₃₁ 26g 合蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 室内温度=23° 時描=6''

第二十五圖 摘出蛙心 還流 試験



(1:1) パンギタール内用薬 0.2cc 注射 ↑
23/XII₃₁ 25g 合蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 還流壓=3.5cm H₂O 室内温度=23° 時描=6''

第二十六圖 摘出蛙心 還流 試験



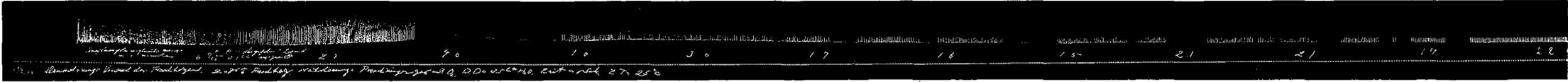
(1:1) パンギタール内用薬 0.1cc 注射 ↑
23/XII₃₁ 25g 合蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 還流壓=3.5 cm H₂O 室内温度=22° 時描=6''

第二十七圖 摘出蛙心 還流 試験



(1:1) チギフォリン内用薬 0.2cc 注射 ↑
13/I₃₂ 23.5g 合蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 還流壓=3.5 cm H₂O 室内温度=26° 時描=6''

第二十八圖 摘出蛙心還流試験



↑
(1:1) デギフォリン内用薬 0.1cc 注射

15/L₃₂ 20g 合蛙 栄養液=酸素を飽和せる Froschringer 還流圧=3.5 cm H₂O 室内温度=25° 時描=6''

第二十九圖 摘出蛙心還流試験



↑
(1:10) デギフォリン内用薬 0.1cc 注射

15/L₃₂ 19g 合蛙 栄養液=酸素を飽和せる Froschringer 還流圧=.5 cm H₂O 室内温度=25° 時描=6''

第三十圖 摘出蛙心還流試験



↑
(1:1) デガレン内用薬 0.2cc 注射

27/X₃₁ 25g 合蛙 栄養液=酸素を飽和せる Froschringer 還流圧=3.5cm H₂O 室内温度=20° 時描=6''

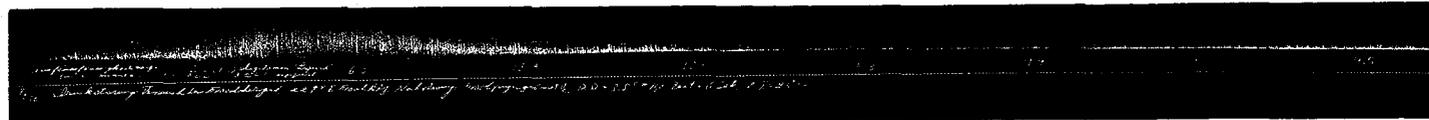
第三十一圖 摘出蛙心還流試験



↑
(1:1) デガレン内用薬 0.1cc 注射

22/X₃₁ 23.5g 合蛙 栄養液=酸素を飽和せる Froschringer 還流圧=3.5cm H₂O 室内温度=23° 時描=6''

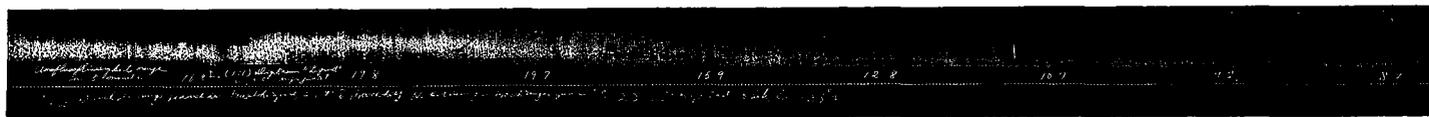
第三十二圖 摘出蛙心還流試験



↑
(1:1) デギタミン内用薬 0.2cc 注射

18/L₃₂ 22g 合蛙 栄養液=酸素を飽和せる Froschringer 還流圧=3.5 cm H₂O 室内温度=23° 時描=6''

第三十三圖 摘出蛙心還流試験



↑
(1:1) デギタミン内用薬 0.1cc 注射

18/L₃₂ 21g 合蛙 栄養液=酸素を飽和せる Froschringer 還流圧=3.5 cm H₂O 室内温度=23° 時描=6''

第三十四圖 摘出蛙心還流試験



↑
藤澤デギタリス末浸出液(日本薬局方による) (1:1) 0.2cc 注射
28/I,32 21g 合蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 還流壓=3.5 cm H₂O 室内温度=230° 時描=6''

第三十五圖 摘出蛙心還流試験



↑
藤澤デギタリス末浸出液(日本薬局方による) (1:1) 0.2 cc 注射
28/I,31 17g 合蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 還流壓=3.5 cm H₂O 室内温度=23° 時描=6''

第三十六圖 摘出蛙心還流試験



↑
藤澤デギタリス末浸出液(日本薬局方による) (1:1) 0.1cc 注射
27/I,32 19g 合蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 還流壓=3.5 cm H₂O 室内温度=25° 時描=6''

第三十七圖 摘出蛙心還流試験



↑
(1:1) パンギタール注射薬 0.2 cc 注射
2/XII,31 22g 合蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 還流壓=3.5 cm H₂O 室内温度=24° 時描=6''

第三十八圖 摘出蛙心還流試験



↑
(1:1) パンギタール注射薬 0.1cc 注射
2/XII,31 20g 合蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 還流壓=3.5 cm H₂O 室内温度=22° 時描=6''

第三十九圖 摘出蛙心還流試験



(1:100) パンギタール注射薬 0.1cc 注射
 30/XI,31 26g 公蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 還流壓=3.5cm H₂O 室内温度=22° 時描=6''

第四十圖 摘出蛙心還流試験



(1:1) デギフォリン注射薬 0.2cc 注射
 9/XII,31 26g 公蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 還流壓=3.5 cm H₂O 室内温度=24° 時描=6''

第四十一圖 摘出蛙心還流試験



(1:1) デギフォリン注射薬 0.1cc 注射
 10/XII,31 21g 公蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 還流壓=3.5 cm H₂O 室内温度=24° 時描=6''

第四十二圖 摘出蛙心還流試験



(1:1) デガーレン注射薬 0.2cc 注射
 6/II,32 20g 公蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 還流壓=3.5 cm H₂O 室内温度=20° 時描=6''

第四十三圖 摘出蛙心還流試験



(1:1) デガーレン注射薬 0.1cc 注射
 8/II,32 22g 公蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 還流壓=3.5 cm H₂O 室内温度=23° 時描=6''

第四十四圖 摘出蛙心還流試験



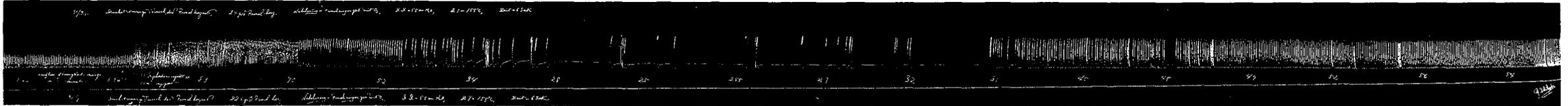
(1:1) デギタミン注射薬 0.2cc 注射
 19/XI,31 22g 公蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 還流壓=5 cm H₂O 室内温度=23° 時描=6''

第四十五圖 摘出蛙心 還流試驗



(1:1) ↑
 デギタミン注射薬 0.1cc 注射
 20/XI₃₁ 28g 公蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 還流壓=5 cm H₂O 室内温度=18° 時描=6''

第四十六圖 摘出蛙心 還流試驗



(1:1) ↑
 デギヘルトン注射薬 0.2cc 注射
 30/X₃₁ 22.5g 公蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 還流壓=3.5 cm H₂O 室内温度=15.5° 時描=6''

第四十七圖 摘出蛙心 還流試驗



(1:1) ↑
 デギヘルトン注射薬 0.1cc 注射
 24/XII₃₁ 29g 公蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 還流壓=3.5 cm H₂O 室内温度=24° 時描=6''

第四十八圖 摘出蛙心 還流試驗



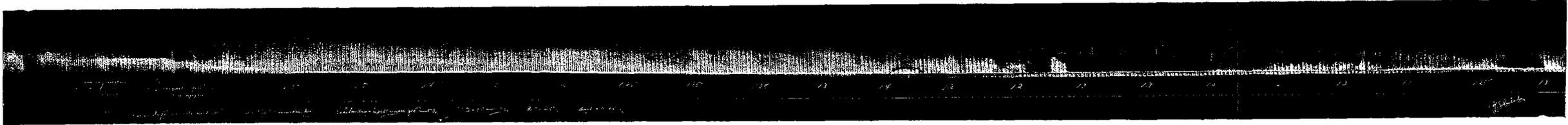
(1:10) ↑
 デギヘルトン注射薬 0.1cc 注射
 26/XII₃₁ 26.5g 公蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 還流壓=3.5 cm H₂O 室内温度=23° 時描=6''

第四十九圖 摘出蛙心 還流試驗



(1:1) ↑
 陳舊デギタミン注射薬 0.1cc 注射
 1/II₃₂ 23.5g 公蛙 營養液=酸素を飽和せる Froschringer 還流壓=3.5 cm H₂O 室内温度=20° 時描=6''

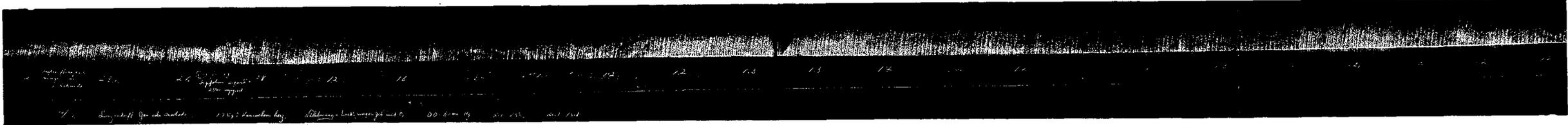
第五十圖 Langendorf-Gunn 氏家兔摘出心臟試験



(1:1) ↑
パンギタール内用薬 0.5cc 注射

13/L₃₂ 2.2kg 公家兔 營養液=酸素を飽和せる Lock-Ringer 還流壓=60 mmHg 室内温度=25° 時描=6''

第五十一圖 Langendorf-Gunn 氏家兔摘出心臟試験



(1:1) ↑
チギフオリン内用薬 0.5cc 注射

12/L₃₂ 1.9Kg 公家兔 營養液=酸素を飽和せる Lock-Ringer 還流壓=60 mm Hg 室内温度 25° 時描=6''

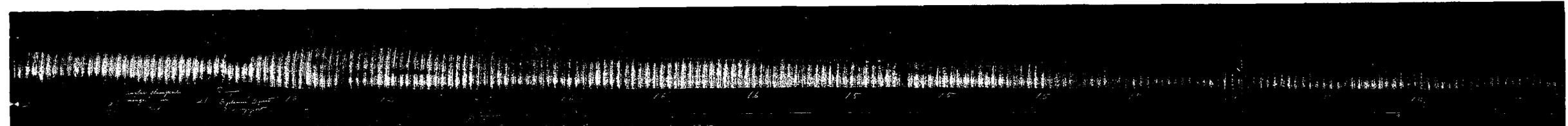
第五十二圖 Langendorf-Gunn 氏家兔摘出心臟試験



(1:1) ↑
チガーレン内用薬 0.5cc 注射

13/II₃₂ 2.0 kg 公家兔 營養液=酸素を飽和せる Lock-Ringer 還流壓=60 mm Hg 室内温度=25° 時描=6''

第五十三圖 Langendorf-Gunn 氏家兔摘出心臟試験



(1:1) ↑
チギタミン内用薬 0.5cc 注射

20/L₃₂ 2.2kg 公家兔 營養液=酸素を飽和せる Lock-Ringer 還流壓=60 mm Hg 室内温度=24° 時描=6''

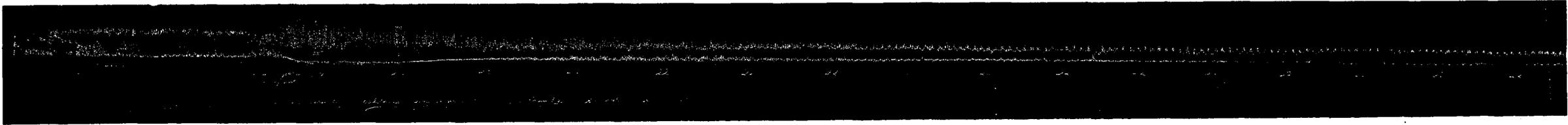
第五十四圖 Langendorf-Gunn 氏家兔摘出心臟試験



(1:10) ↑
藤澤チギタリス浸出液 (日本薬局方による) 0.5cc 注射

25/L₃₂ 2.1kg 公家兔 營養液=酸素を飽和せる Lock-Ringer 還流壓=6) mm Hg 室内温度=24° 時描=6''

第五十五圖 Langendorf-Gunn 氏家兔摘出心臟試験



(1:1) ↑
パンギタール注射薬 0.5cc 注射
14/I₃₂ 1.9kg 公家兔 營養液=酸素を飽和せる Lock-Ringer 還流壓=60mm Hg 室内温度=42° 時描=6''

第五十六圖 Langendorf-Gunn 氏家兔心臟摘出試験



(1:1) ↑
チギフオリン注射剤 0.5cc 注射
15/I₃₂ 2.3kg 公家兔 營養液=酸素を飽和せる Lock-Ringer 還流壓=60 mm Hg 室内温度=25° 時描=6''

第五十七圖 Langendorf-Gunn 氏家兔摘出心臟試験



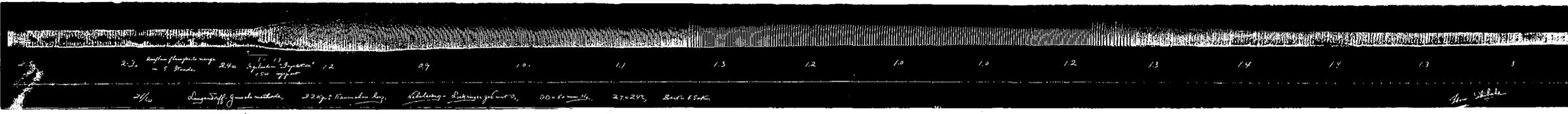
(1:1) ↑
チガーレン注射剤 0.5cc 注射
14/I₃₂ 2.35kg 公家兔 營養液=酸素を飽和せる Lock-Ringer 還流壓=60mm Hg 室内温度=24° 時描=6''

第五十八圖 Langendorf-Gunn 氏家兔摘出心臟試験



(1:1) ↑
チギタミン注射剤 0.5cc 注射
18/I₃₂ 2.05kg 公家兔心臟 營養液=酸素を飽和せる Lock-Ringer 還流壓=60 mm Hg 室内温度=23° 時描=6''

第五十九圖 Langendorf-Gunn 氏家兔摘出心臟試験



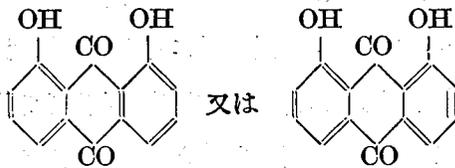
(1:1) ↑
チギヘルトン注射剤 0.5cc 注射
26/I₃₂ 2.2kg 家兔 營養液=Lock-Ringer (酸素を飽和せる) 還流壓=60 mm Hg 室内温度=24。 時描=6''

1,8-デオキシアントラヒノンの製造に就て

技 師 青 山 新 次 郎

囑 託 森 田 一 貫

1,8-デオキシアントラヒノン 1,8-Dioxyanthrachinon はクリザチン Chrysazin とも稱せられ次の如き、



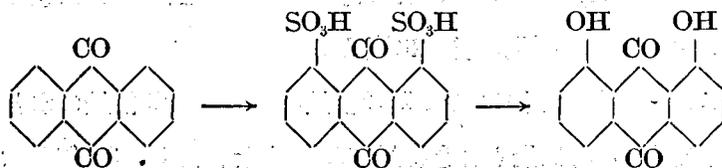
構造を有し優秀なる下劑として賞用せられ獨逸藥局方第6版に集載せらる。本品はバイエル會社よりイスタチン Istizin なる名稱を以て販賣せられつゝあり。

アントラヒノンを出發點とする本品の製造法には次の數種の方法あり。

1. 1,8-デスルホン酸よりするもの。
2. 8-ニトロ-1-スルホン酸よりするもの。
3. 1,8-デニトロアントラヒノンよりするもの。
4. 1,8-デアミノアントラヒノンよりするもの。

之等の方法の中最も有望なる方法としてデスルホン酸よりする方法に就きて研究せり。

この方法はアントラヒノンを發煙硫酸と扱ひてデスルホン酸とする第一の工程と其デスルホン酸をアルカリと熱してデオキシアントラヒノンとする第二の工程とよりなる。



アントラヒノン⁽¹⁾は水銀(Ijinsky 法), 酸化水銀(Schmidt 法)⁽²⁾(DRP 164292)又は硫酸水銀 (DRP 157123) の存在の下に發煙硫酸によりてスルホン化する時は 45~46% の 1.5- 及 23~26% の 1.8-デスルホン酸を生成し其外に兩酸を除きたる母液中に來る所謂 Restsulfonsäuren として 4~5% の 1.5-, 痕跡の 1.8-, 5% の 1.6- 及 12~15% の 1.7- デスルホン酸を生成す。⁽³⁾⁽⁴⁾

而又 Lauer 氏⁽⁴⁾による時は他の接觸劑を用ふるも殆スルホン化の狀況に變化なしと云ふ。

次に 1.5-及 1.8-デスルホン酸の分離法としては又 Ijinsky⁽¹⁾ 及 Schmidt⁽²⁾ の 2 方法あり。I 氏の方法は兩デスルホン酸の各のアルカリ鹽の水に對する溶解度の相違を利用したるものにして S 氏の方法は遊離酸の硫酸に對する溶解度の相違を利用したるものなり。Fierz-David 氏⁽³⁾は I 氏の方法にては分離困難なりとせり。氏はデクロル化合物を作りてこれを證明せり。余等も亦兩方法によりて得たるソーダ鹽を同一の方法にて鹼化したるに S 氏法にて分離したる 1.5-及 1.8-の分割部分は正確に各 1.5-及 1.8-デオキシアントラヒノンを與ふるに反し I 氏法によりて得たるものは兩方の分割部分に 1.5-及 1.8-デオキシアントラヒノンを生成することを認めたり。

即ちスルホン酸の分離法としては Schmidt 法有效なり。

デスルホン酸の鹼化方法としては遊離のデスルホン酸を消石灰又は他のアルカリ土類金屬の水酸化物(特に水酸化バリウム)又はアルカリとの混合物を加熱する Schmidt 氏の方法⁽²⁾(DRP 170108) 及苛性アルカリと熱する方法⁽⁵⁾とデスルホン酸のアルカリ鹽を消石灰と加熱する Ijinsky 氏の方法⁽¹⁾及カリウム鹽を炭酸ソーダと加熱する方法(DRP 197649)とあり。而又之等の方法は 1.5-デオキシアントラヒノンの製造法なるによりこの外に石灰鹽を硝石及消石灰と處理する 1.5-デオキシアントラヒノンの特許法(DRP 195874)をも參考として研究せり。

遊離のデスルホン酸を用ふる方法に於て苛性アルカリを使用する時はオキシクリザチンを生成してクリザチン製造の目的に適せず。

消石灰を用ひて鹼化する方法にては 1~2倍量の消石灰及 20倍量の水と 300° (特許は 200°) に 8 時間加熱する時は最もよき得量(67.48%)を得たり。300° 以上に熱する時は

却つて得量を減少す。恐らくは分解を生起したるならん。此方法の特徴とする所は殆どオキシクリザチンを生成せざることにして何れの製品も粗製の儘にて稀アルカリ液にて紫色を帯ぶることなし(オキシクリザチンある時は紫赤色となる)。而又水酸化バリウムにて鹼化するも得量を増大すること能はざりき。

次に石灰鹽を消石灰、硝石及鹽化カルシウムと熱する DRP 195874 の方法は42.89%の得量を得たるに過ぎず。

且又オキシクリザチンを傍生せり。これは即硝石が消石灰と反應して生ずるアルカリに基因するものならん。

又ソーダ鹽を消石灰と 180~190°に12時間熱する方法も亦約 63%の得量を得たるのみにして加熱時間を延長するも亦高温に熱するもよき成績を得ること能はざりき。

次にアルカリ鹽を水酸化バリウムと加熱する方法に於てソーダ鹽はカリ鹽に優れり。

ソーダ鹽を水酸化バリウムにて鹼化する時は多くの場合オキシクリザチンを傍生し粗製品は稀アルカリ液にて帯紫赤色を呈す。而クリザチンとオキシクリザチンとの生成の状況を見るにオキシクリザチンは温度の高低によらずして殆ど其生成量は同等なり。然るにクリザチンは温度によりて非常に生成量を異にす。水酸化バリウムの量は2倍量を用ふる時最高の得量を示しそれ以上を用ふる時はクリザチンを減じてオキシクリザチンを増大せり。又アルカリを添加するも有效ならず。

之を要するにソーダ鹽、水酸化バリウムの方法にては2倍量の水酸化バリウム及20倍量の水を用ひて 230°に30分加熱する時は 80.65%の良得量を以てクリザチンを得たり。しかもこの時には殆どオキシクリザチンの生成を認めざりき。

粗製クリザチンは暗黄色又は暗橙色にしてこれをベンゼールより再結晶するか又は過熱水蒸氣を通じて昇華する時は精製クリザチン約90%を得べし。赤黄色の針晶及橙黄色の葉狀晶よりなり 192°にて熔融し獨逸局方の規定に適合す。

要するに1.8-チスルホン酸の鹼化法として有效なるは次の2方法なり。

1. 遊離酸、消石灰、300°, 8時間加熱。
2. ソーダ鹽、水酸化バリウム、230°, 30分加熱。

この中第一の方法は原料費低廉なれども約90気壓の如き高壓の加壓器を必要とし得量少しく低く(67.48%)且長時間を要す。第2の方法は得量良好(80.65%)にして且加熱時間短かく又比較的low pressure(30気壓)にて行ひ得れども原料費幾分高價なり。

而又本品の製造には同時に傍生する1.5-ヂスルホン酸を有利に利用すること肝要なり。

實 験 之 部

1. 1.8-ヂスルホン酸の製造

1) Iljinsky 法⁽¹⁾

100分のアントラヒノン1分の水銀及200分の40%發煙硫酸の混合物を160°に攪拌しつつ加熱し其1滴が水に全溶するに至り(約1時間)放冷し約900分の水中に混攪しつつ注加し炭酸カルシウムを加へて中和し濾液に炭酸ソーダを加へてソーダ鹽とし濃縮し結晶膜の生成するに至りて放冷し析出する1.8-ヂスルホン酸ソーダを濾過し濾液を更に濃縮して1.5-ヂスルホン酸ソーダを析出せしむ。其得量はアントラヒノン150gに付1.5-ヂスルホン酸ソーダ259.0g, 1.8-鹽111.2gなり。

2) Schmidt 法(DRP164292)

100gのアントラヒノンを1gの酸化水銀と密和しこれに40%發煙硫酸200gを加へ攪拌しつつ130°より徐々に150~160°に熱し其1滴が水に全溶するに至り冷却しこれに200gの硫酸(60 Bé)を加へ放冷し析出する1.5-ヂスルホン酸を濾別し沈澱は硫酸(60° Bé)にて洗滌し濾液及洗液は半量に相當する水を加へて再び放冷し析出する1.8-ヂスルホン酸を濾過し素焼板上に乾かし250ccの濃鹽酸より再結晶せり。37回の平均得量は1.5-酸56.8g, 1.8-酸40.8gなり。

1.8-ヂスルホン酸は橙黄色の針晶なり。

カリウム鹽及ソーダ鹽はヂスルホン酸を水にとかし鹽化カリウム又は食鹽の飽和溶液を加へて得たり。

2. Iljinsky 法及 Schmidt 法によりて分割したる

1.8-及1.5-ヂスルホン酸ソーダの鹼化

アルカリ鹽を消石灰にて鹼化する I 氏の方法は明細なる條件を記載せざるを以て不

取敢 μ -モノスルホン酸の鹼化法(DRP 106505; 後文参照)によりて行ひたり。

尙又 Schmidt 法によりてスルホン化したるものを Iljinsky 法によりてソーダ鹽として分割したるものも併せて鹼化して比較せり。又消石灰を水酸化バリウムにて代用したる成績を併記するに次の如し。

實驗 番號	アルカリの種類	スルホン化	分離法	デスルホン 酸ソーダ		1.5-デオキ シアントラ ヒノン	1.8-デオキ シアントラ ヒノン	
				種類	使用量			
1	消石灰	Iljinsky	Iljinsky	1.8-	15g	4.3g Fp277°	—	
2	"	"	"	"	"	4.6g Fp230°	—	
3	"	Schmidt	"	"	"	1.76g Fp209°	1.31g Fp192°	
4	"	Iljinsky	"	1.5-	"	1.5g Fp250°	—	
5	"	"	"	"	"	1.8g Fp255°	—	
6	"	"	Schmidt	"	"	1.9g Fp275°	—	
7	"	Schmidt	"	"	"	4.4g Fp278°	—	
8	水酸化バリウム	"	"	1.8-	"	—	3.9g Fp193°	水酸化バリウム 21g, 180°, 10時 間加熱
9	"	Iljinsky	Iljinsky	"	"	2.9g Fp279°	0.7g Fp191-215°	

上表によりて見る如く分離法としては Iljinsky 法は不適當にして 1.5-及1.8-何れの部分に於ても 1.5-を相當量に含有す。

故に以下の實驗にては凡て 1.8-デスルホン酸は Schmidt 法によりて分離せり。

3. 1.8-デオキシアントラヒノンの製造

1) Schmidt 法⁽²⁾(DRP. 170108)

この方法は 1.8-デスルホン酸を 1~2 分の消石灰又は他のアルカリ土類金属の水酸化物(特に水酸化バリウム)又は苛性アルカリとの混合物と 10~20 分の水と 180~200° に 4~8 時間熱す。此中アルカリを添加する方法はアルカリ鹽を消石灰と熱する方法 (Iljinsky 法)と同様なるにより其部に於て論ずることゝせり。

即處方の如く混合したるものを攪拌機付の鐵製加壓器中にて所要温度に加熱し放冷後内容を取り出し加温して鹽酸を加へよく研磨して充分に酸性として濾過し水洗後沈澱を乾燥しソクシレット浸出器にてベンゾールにて抽出し放冷し難溶性の析出物を濾過し濾液を濃縮して可溶性のデオキシアントラヒノンを取る。此場合難溶性のものはオキシクリザチン Oxychryszazin Fp 230~240° にして可溶性のものは 1.8-デオキシア

ントラヒノンなり。

実験 番 号	1.8-ヂス ルホン酸 (無水物)	水	アルカリ		加熱 温度	加熱 時間	加圧器 内の圧 力	デオキシアントラヒノン			備 考
			種 類	使用量				難 溶	可 溶		
									得 量	計算量に對し	
10	15g	300cc	消石灰	30g	200°	2時間	17氣壓	—	0.9g Fp178°	—	DRP 170108 該當
11	"	"	"	"	"	4"	"	—	1.0g Fp184°	—	
12	"	"	"	"	"	8"	"	—	2.2g Fp183°	—	
13	"	"	水酸化バ リウム	"	"	4"	"	0.1g Fp214°	2.6g Fp188°	26.58%	

DRP 170108 の記載の通りに鹼化せるのみにては得量甚悪し。

故に其條件を種々に變更して最適の條件を求めたり。

其中消石灰による成績は次の如し。

実験 番 号	1.8-ヂス ルホン酸 (無水物)	水	消石灰	加熱温度	加熱時間	氣 壓	デオキシアントラヒノン		
							難溶性物質	可 溶	
								得 量	計算量に對し
14	18g	200cc	6.6g	180°	30時間	9Atm	—	0.6g Fp183-189°	67.48%
15	15g	300cc	30g	"	4 "	9 "	—	0.45g Fp176°	
16	"	"	"	230°	"	30 "	—	4.2g Fp187°	
17	"	"	"	260°	"	45 "	—	5.5g Fp192.5°	
18	"	"	"	300°	"	83~93 "	—	5.5g Fp190°	
19	"	"	"	330°	"	135~140 "	—	6.5g Fp191°	
20	"	"	"	"	2 "	"	—	6.4g Fp193°	
21	"	"	"	230°	8 "	30 "	—	5.0g Fp189.5°	
22	"	"	"	260°	"	45 "	—	6.0g Fp192°	
23	"	"	"	300°	"	83~93 "	—	6.6g Fp191°	
24	"	"	15g	"	"	"	—	6.6g Fp192°	
25	"	"	45g	"	"	86 "	0.3g Fp198-209°	6.3g Fp193°	
26	"	"	30g	330°	"	135~140 "	—	5.6g Fp191°	
27	"	"	"	300°	12 "	86 "	—	6.6g Fp192°	
28	"	500cc	"	"	8 "	90 "	—	6.6g Fp192.5°	
29	"	200cc	"	"	3 1/2 "	"	—	6.0g Fp191°	
30	"	"	"	"	8 "	92 "	—	6.0g Fp192.5°	
31	"	45cc	"	294°	"	80 "	—	5.7g Fp190.5°	
32	"	100cc	"	300°	"	92 "	—	5.5g Fp191.5°	

即ち8時間加熱にては300°にて最高點に達し計算量に對し67.48%の得量あり(第23號實驗). 而4時間加熱にては330°迄得量漸増し(16~20號)或は更に高温に熱する時は得量を増大し得るやも知れざるも壓力は140氣壓に達し加壓器の關係上330°以上の實驗は行はざりき. 而又330°にて4時間以上に熱する時は却つて得量の減少を來す(26號)而300°, 8時間と330°, 4時間とは殆ど同量の得量あり. 然し其壓力は約50氣壓の大なる差を示し300°加熱の方有利なるべし(19及24號), 次に消石灰の使用量は1~2倍最も良しく多量を用ふる時はオキシクリザチン生成の傾向あり(24~25, 26, 27號), 水は20倍量最も適當なり(23號).

少量の水を用ふる時は物質の乾燥せる部分の存在することを認めたり(29~32號). 又多量の水を用ふるも得量に變化なし(28號).

次に水酸化バリウムにて鹼化したるに230°, 4時間加熱のものを比較するに殆ど同等の得量(16及33號)を得たるのみなるが故に經濟的に價値少なしと信じ深く追究せざりき. 尙條件を變更したる2~3の實驗をも並記す.

實驗 番號	1,8-デス ルホン酸	水	水酸化 バリウム	加熱溫度	加熱時間	氣 壓	デオキシアントラヒノン		
							難 溶	可 溶	
								得 量	溶
33	15g	300cc	30g	230°	4時間	30氣壓	なし	4.3g Fp191.5°	} DRP 170103 該當
34	"	"	128g	"	"	1.6g Fp230-233°	1.2g Fp212°		
35	"	"	"	200°	2 "	17 "	1.5g Fp224-228°	2.4g Fp190°	
36	"	"	"	"	4 "	"	1.8g Fp225°	2.8g Fp193-203°	
37	"	"	"	180°	"	9 "	1.6g Fp230°	3.2g Fp191.5°	
38	"	150cc	21g	"	10 "	"	0.3g Fp204-220°	1.9g Fp193°	
39	"	"	"	230°	20 "	30 "	なし	1.6g Fp191°	

2) アルカリ鹽を消石灰にて鹼化する方法⁽¹⁾

Hjinsky 氏の報告には只石灰乳にてアルカリ鹽を鹼化すとあるのみにして其アルカリ鹽の種類, 消石灰の量, 加熱溫度及加熱時間其他に就きて何等の記載なし. 故に1,5-デオキシアントラヒノンの製造法⁽²⁾又は α -モノスルホン酸ソーダより α -オキシアントラヒノンの製造法(DRP, 106505)を参考として種々條件を變更して其結果を比較せり. 最後の方法は消石灰又は水酸化バリウムと170°に24~30時間加熱する方法なり.

先づ消石灰、水酸化バリウム、苛性ソーダ及苛性カリの優劣を比較せり。但しソーダ鹽は含水物を用ひたり。C₁₄H₅O₈S₂Na₂+4H₂O に相當す。

實驗 番號	1,8-チスルホン 酸カリウム		水	アルカリ		加熱 溫度	加熱 時間	壓力	デオキシアントラヒノン		
	種 類	使用量		難 溶	可 溶						
									得 量	%	
40	15g	150cc	消石灰	5g	180°	10時間	9Atm	1.0g Fp217°	1.6g Fp195°		
41	"	"	水酸化バリウム	21g	"	"	"	0.25g Fp211°	2.5g Fp194°	原料に對しアルカリは約2モル使用	
42	"	"	苛性ソーダ	5g	"	"	"	0.8g Fp230°	0.1g Fp207°	アルカリは約4モル使用	
43	"	"	苛性カリ	7.6g	"	"	"	0.4g Fp231°	0.3g Fp229°	5)該當	
44	"	"	消石灰	5g	"	30"	"	1.7g Fp209°	1.3g Fp192°	DRP106505 該當	
45	"	"	"	"	"	3"	"	0.22g Fp210°	1.1g Fp189-191°		

苛性アルカリはオキシクリザチン生成の傾向強く(42, 43號)この鹼化法には不適當にして水酸化バリウム(41號)が最も有效なることを認めたるにより次には水酸化バリウムを用ひて鹼化せり。

實驗 番號	1,8-チスルホン 酸鹽		水	アルカリ		加熱 溫度	加熱 時間	壓力	デオキシアントラヒノン			
	種 類	使用量		種 類	使用量				難 溶	ク リ ザ チ ン		
									得 量	%		
46	カリウム鹽	15g	150cc	水酸化バリウム	21g	180°	10時間	9Atm	0.25g Fp211°	2.5g Fp194°	32.72%	Ba(OH) ₂ は約2モル
47	ソーダ鹽	"	"	"	"	"	"	"	0.6g Fp215°	3.1g Fp193°	41.67%	
48	"	"	"	"	"	"	1"	"	0.3g Fp217°	1.2g Fp190°		
49	"	"	"	"	"	"	3"	"	0.4g Fp218°	1.3g Fp191°		
50	"	"	"	"	"	"	20"	"	1.0g Fp220°	3.3g Fp192°		
51	"	"	"	"	"	"	30"	"	1.5g Fp214°	2.2g Fp192.5°		
52	"	"	"	"	"	140°	20"	—	0.1g Fp219°	0.8g Fp189°		
53	"	"	"	"	"	200°	"	—	0.85g Fp223°	1.5g Fp193.5°		
54	"	"	"	"	"	230°	"	—	なし	0.3g Fp193°		
55	"	"	"	"	11g	180°	"	—	なし	0.7g Fp192°		約1モルなり
56	"	"	"	"	43g	"	"	—	1.8g Fp216°	3.3g Fp192.5°		
57	"	"	"	"	63g	"	"	—	1.5g Fp220°	2.2g Fp194°		Ba(OH) ₂ は約4モルに當る
58	"	"	300cc	"	30g	200°	4"	17"	1g Fp220°	4.6g Fp191°	61.83%	
59	"	"	"	"	"	230°	"	3)"	0.8g Fp202°	4.7g Fp192.5°		
60	"	"	"	"	"	260°	"	45"	なし	4.6g Fp192°		
61	"	"	"	"	"	200°	8"	17"	なし	5.6g Fp190.5°	75.26%	

62	"	"	"	"	"	"	15"	17"	なし	5.6g	Fp192°	
63	"	"	"	"	"	230°	8"	30"	"	5.5g	Fp191°	
64	"	"	"	"	"	"	2"	"	"	5.6g	Fp192°	
65	"	"	"	"	"	"	"	"	"	5.6g	Fp192°	
66	"	"	"	"	45g	"	"	"	1.5g Fp209°	3.9g	Fp193°	
67	"	"	"	"	30g	"	30分	"	なし	6.0g	Fp190°	80.65%
68	"	"	"	"	15g	"	"	"	0.2g Fp197°	2.5g	Fp190°	
69	"	"	"	"	45g	"	"	"	1.8g Fp203°	3.5g	Fp192°	
70	"	"	"	"	30g	260°	"	46"	1.0g Fp197°	4.5g	Fp192°	

以上の結果を綜合する時はソーダ鹽を水酸化バリウムにて鹼化するには水酸化バリウムは2倍を用ひて230°に30分間加熱する方法(67號)最も良好なり。加熱時間長さか又は水酸化バリウム多き時はオキシクリザチンを生成す。特に高温に長時間加熱するときはオキシクリザチン及クリザチンの得量を著しく減じたり(54號)。恐らくは分解を生起したるなるべし。又アルカリの量も過剰に過ぐる時はクリザチンの量を減じオキシクリザチンを増量せり(56, 57, 66, 69號)。少量なる時は鹼化充分ならず(55號)。

次にソーダ鹽を用ふる方法にて水酸化バリウム(21g)の外に苛性ソーダ 1.2g を添加して180°に20時間鹼化したるにデオキシアントラヒノンの得量は難溶物質 1.3g (Fp 222°), 可溶物質 2.4g (Fp 193.5°)にして少しも優越せる所なし。

3) 又 DRP. 197649 の方法により炭酸ソーダと加熱せるもデオキシアントラヒノンを得ず。

4) DRP. 195374 の方法

1,5-デオキシアントラヒノンの製造法なるも本製造法に應用せり。

即カルシウム鹽 15g, 水酸化カルシウム 15g, チリ硝石 4.5g, 鹽化カルシウム 3g, 水 87ccの混液を190°に15時間反應せしめたるにクリザチンの得量 1.4g (Fp188°)にして又300°に8時間加熱したるにクリザチン 3.8g (Fp 194°)を得たるも得量低し(42.89%) 其外に1.8gの難溶性物質(Fp 230°)を得たり。

5) 15gの無水ソーダ鹽, 18gの消石灰及240ccの水の混液を180~190°に12時間加熱する方法⁶⁾を試みたるにベンゾールに難溶性のデオキシアントラヒノンは1.8g(Fp

207°)にして可溶性のものは3.7g(Fp 191°)あり。これを全部クリザチンとするに63.0%の得量なり。鹽酸にて酸性としたる母液は濃紫褐色を呈し鹼化不充分なることを知る。時間及温度を変更して試験したるに結局230°, 12時間加熱にて鹼化完了せるも得量は却つて減少せり(3.8g Fp 193.5°)。

4. 1,8-チオキシアントラヒノンの精製

粗製クリザチンを一度よく水洗したる後精製炭を用ひベンゾールにて再結晶する時は初めの部分より橙赤色の針晶75%を得べく其母液よりは更に同様に精製して橙黄色の葉狀晶20%を得べし。

又粗製クリザチンを油浴の温度210~220°に於て熔融し置きこれに190°の過熱水蒸氣を通ずる時は初めに橙黄色の結晶を昇華し次に赤黄色の針晶を昇華すべし。其得量は90%なり。共に融點192°を示し獨局第6版規定の諸條件に適合す。

文 獻

- (1) M. Iljinsky: B. 33, 4197 [1903]
- (2) R. Schmidt: B. 37, 66 [1904]
- (3) H. Fierz-David: Helv. Chim. Acta. 10, 209 [1927]
- (4) K. Lauer: L. prakt. Chem. 130, 185 [1931]
- (5) Liebermann u. Dehnst: B. 12, 1239.
- (6) 原田梧樓: 染料藥品製造法, 302

昭和六年十二月

フェニルプロパノルアミンの製造法

フェニルニトロプロパノルの電解還元就て

技 手 篠 崎 好 三

余は本彙報に於てp-メトオキシフェニルニトロエタノルの電解還元就て報告せり⁽¹⁾。而して該方法が他の類似ニトロアルコール類の還元にも應用し得らるべきを想起しフェニルプロパノルアミン即ち所謂ミドリアチンの原料たるフェニルニトロプロパノルに就て試みたるに好結果を得たる故茲に報告す。

フェニルニトロプロパノルの製法は長井・金尾兩博士の方法によればベンツアルデヒド及ニトロエタンの混液を重碳酸アルカリ又は他の弱アルカリの水溶液と共に密閉器中に於て振盪するにあり⁽²⁾。

然るに該方法は相當の長時間を要するが故に余は實驗の部に記するが如くベンツアルデヒド及ニトロエタンの混液に酒精製加里溶液を加へ弱アルカリ性となし微温を施すか或は單に室溫に於て時々振盪しつつ放置したるに反應短時間内に進行し極めて簡単に約80%の收得率を以てフェニルニトロプロパノルを得たり。本方法に於て得たるフェニルニトロプロパノルは縮合反應の際傍生したるフェニルニトロプロビレンを夾雜する恐あれ共其量痕跡に過ぎず。従つてニトロ化合物を粗製のまま還元して得たるフェニルプロパノルアミン及後段に記する其反應の中間成績體β-フェニルプロパノルヒドロキシラミン等の生成量及純粋度を檢するに從來の方法によりて製したるフェニルニトロプロパノルを同様條件にて還元したる場合と何等差異を認めず。

次にフェニルニトロプロパノルの還元就ても既に金尾博士により詳細に發表せられたり⁽³⁾。即ち還元劑として(1)亞鉛と稀硫酸、(2)銅被亞鉛と稀硫酸、(3)アマルガム化亞鉛と稀硫酸、(4)錫と鹽酸等を使用し(1)の場合に於ては先づ還元中間成績體としてβ-フェニルプロパノルヒドロキシラミンを得更に還元を進めてフェニルプロパノルアミンに到達せしめ得たり。然れ共上述諸還元法は所要時間並に反應成績體の取得に要す

る勞力等より觀て電解還元到底如く可くも非ず。而して本法に依るも只にフェニルプロパノルアミンのみならず電流の適當なる制限により中間成績體β-フェニルプロパノルヒドロキシラミン(但し何れも鹽酸鹽として)を略理論量に近き收得率を以て捕捉し得たり。

然れ共電解還元によりて得たるフェニルプロパノルアミンも從來の還元法によりて得たると同様二種の異性體 d, l-フェニルプロパノルアミン及 d, l-φ-フェニルプロパノルアミンの混合物にして其鹽酸鹽の融點は夫々 194° 及 169° を示す。而して兩者生成の割合は原料たるフェニルプロパノルの製法が長井、金尾氏法たると酒精製カリを用ひたるとに關せず略一定にして又他の還元方法例へばパラジウム及活性炭素を觸媒とせる接觸還元(田中振爾氏)を用ひたる場合にも殆んど差異を認めず。

尙フェニルニトロプロパノルの電解還元の際して陰極液に稀鹽酸の代りに醋酸曹達溶液を用ひフォルマリン液を加へて還元を行ふ時は d, l-エフェドリン及 d, l-φ-エフェドリンを得。然れ共收得率未だ充分ならず。

實 験 の 部

フェニルニトロプロパノル

ベンツアルデヒド 43g 及ニトロエタン 30g の混液に酒精製 $\frac{1}{2}$ 苛性加里溶液約 25cc 及若干量の酒精を加へ弱アルカリ性となし時々振盪しつつ 50° 以下の溫度に於て 10~15 時間加温するか或は室溫に於て時々振盪しつつ數日間放置したる後減壓にて酒精分を除き反應成績物をエーテルに溶解し析出せる微量の浮游物を去り酸性亞硫酸曹達溶液にて取扱ひ未變のベンツアルデヒドを除き更に稀薄炭酸アルカリ溶液次で水にて洗滌の後乾燥しエーテルを溜去するに微黄色の濃稠のフェニルニトロプロパノル 58g を得。收得率 80% なり。

フェニルプロパノルアミン

(フェニルニトロプロパノルの電解還元)

陰極板に鉛板を用ひ陰極液は 5% 鹽酸 150cc 及酒精 50cc の混液を、又陽極液には 10% 稀硫酸を使用す。兩極は素焼圓筒にて隔離して陰極液の溫度は 40° 以下に保ち之を強く攪拌しつつ前記粗製フェニルニトロプロパノル 15g を 50cc の酒精に溶解し少量宛加へ

電圧 3 ボルト電流 4 アムペア (N. D. 4 アムペア) にて 24 アムペア時の電流を通じたる後溶液は酸性のまま低温にて減壓蒸溜し酒精を除きエーテルにて洗滌の後更に減壓にて蒸發乾固する時は白色結晶性物質を析出す。之を無水アルコールに溶解しエーテルを加ふる時は白色結晶約 12g を得溶融點 $140\sim 150^{\circ}$ にて收得率約 78% なり。此物は d,l-フェニルプロパノルアミン及 d,l-ψ-フェニルプロパノルアミンの鹽酸鹽の混合物にしてクロロフォルムにて取扱ふか純アルコール及エーテル等にて再結晶して兩者を分離する時は溶融點夫々 194° 及 169° を示し兩者の收得量の比は約 3:10 の割合なりき。

引用文献

- (1) 本彙報, 第 38 號, 95.
- (2) 藥雜, 560, 947 (昭和三年十月); 特許第 27056 號.
- (3) 藥雜, 540, 102 (昭和二年二月); 530, 947 (昭和三年十月).

過酸化物製造試験成績 (第二報)

過酸化石灰及び過酸化ストロンチウムの製造
並に過酸化物の安定度に就て

技 手 河 田 五 郎 市

余は當所彙報第38號に於て過酸化物製造試験成績(第一報)中に過酸化マグネシヤ及び過酸化亞鉛の製法に關する研究を報告せり。其後石灰及びストロンチウムの過酸化物の製造に關する試験を行ひたるを以て以下其重要なる點に就きて詳述せん。

過酸化石灰は製造條件の如何により $\text{CaO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 或は CaO_2 等の組成を有す。

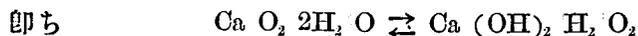
而して $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ は針狀結晶にして其容積大なり。 $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は微に黄色を帶ぶ微細なる結晶性粉末なり。 CaO_2 は帶黄色の無味無臭の粉末にして稀酸類中に過酸化水素を發生しつつ容易に溶解す。本品を稀硫酸に溶解しエーテル及び2~3滴の重クロム酸加里溶液を加へて振盪すればエーテルに藍色の反應を呈する等 MgO_2 , ZnO_2 と同様なり。過酸化物中最も安定にして乾燥氣中 200° に加熱するも分解せず。

市販品は60%或ひは80%の CaO_2 を含有し CaO_2 の外に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を含有す。

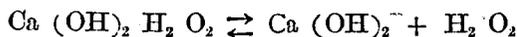
60%過酸化石灰は比重 0.603 にして13.5%の活性酸素を含有す。80%の物質は比重 0.74 にして17.8%の活性酸素を含有す。無水の過酸化石灰は熱を放出して含水物質に變す。水一分子の添加によりて3カロリーの熱を放出すると稱せらる。



本物質を水中に加へたる時は次の如き反應を呈す。



而して $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ を熱すれば次の如く分離す。



然れ共低溫度に於て再び逆反應行はるるものなり。

過酸化石灰は其の含有する活性酸素の量大なること、石灰が不溶性鹽類を形成する性質等を有するが故に油の漂白に使用せられ其の効果良好なりと稱せらる。

次に其 1 例を提示せん。

綿實油或はオリーブ油を激しく攪拌しつつこれに 0.1~0.5%の過酸化石灰を加へ次に 66°B の硫酸 0.2%を徐々に注加すれば油は硫酸の注加によりて一時黒色に變ずるも直ちに原狀に復し反應は極めて短時間にて完了す。濾過後油は多少混濁するを以つて之に 0.1%の Na_2CO_3 を添加すれば清澄透明となる。

この漂白法は時間的經濟のみならず操作中に形成せらるる泥狀物質を他の漂白方法のそれに比較するに其量は極めて少量なり。

尙アルカリ性微弱なるが故に鹼化の恐れ無く且つ點火の憂なし。

尙これによりて漂白したる油は新鮮なる風味と香氣を有し大氣中に放置するも或は密閉するも此の状態を持続するを得べし。又使用硫酸はギブスを形成して速かに沈澱し油中に殘存せず。故にこの方法は食料油類及び脂肪、膠、ゲラチン等の漂白にも應用せらる。

尙漂白作用の外に防臭保存の效ありと稱せらる。

粗製の果汁の 350cc に 60%の過酸化石灰 0.1g 及び 15%過酸化マグネシヤ 0.2g の混合物を加へ密閉振盪したる後之を保存すれば最初褐色に變ずるも 2 週日後に至りて不純物は沈澱し透明なる果汁を得べし。而して過酸化物によりて處理せる果汁は數ヶ月を經過するも醗酵する憂無し。過酸化石灰は牛乳の殺菌に使用せらる。

H. C. Shermon, A. W. Hunn, A. J. Mettler 氏等は “Comperative expeiments upon chemical preservations in milk” の報告中に 1: 1000, 1: 5000, 1: 20000 の割合に過酸化石灰を牛乳に添加し好結果を得たりと報告せり。

過酸化石灰を牛乳に添加する時は牛乳中の遊離の乳酸は過酸化石灰を分解し乳酸石灰を形成すると同時に活性酸素を遊離し而して活性酸素は殺菌の作用をなす。

本方法による殺菌法は加熱せざるを以て牛乳の消化良好にして lime を含有するを以て異狀醗酵を防止するの特質を有するものなりと稱せらる。其他酒精の醸成及び精製、化粧品の原料、過酸化水素の代用として使用せらる

文獻記載の本物質の製法を見るに Brodie, Conroy 兩氏⁽²⁾は生石灰を加熱して之に酸素を通じ或は鹽素酸加里と共に熔融して之を製す。又鐵を含有せざる炭酸石灰を赤熱するも本物質を形成す。Thenard氏は⁽³⁾ H_2O_2 を消石灰に作用せしめ Taubert 氏は消石灰に過酸化ソーダを反應せしめて之を製す。然るに之等の報告は活性酸素の反應率等重要なる點に明確を缺きたるを以て余は活性酸素反應率と反應溫度、原料の割合、及び過酸化水素の濃度等との關係に就きて實驗を行ふ。

實 験 の 部

最初に消石灰と過酸化水素水との反應溫度と活性酸素反應率との關係に就き實驗を行ふ。

10%過酸化水素水200gを攪拌し之に消石灰65g(理論數 1.5倍)を徐々に加へ10°, 15°, 20°, 25°, 30°等の溫度を保ち可及的定速度にて攪拌し1定時間後速かに沈澱を濾過す。而して生成物質の0.1g及び濾液の1.0ccを取り $N/10 KMnO_4$ にて滴定なし之を使用せる過酸化水素水中の活性酸素と比較して其の反應率を決定したり。

各溫度に於ける活性酸素の反應率を示せば次の如し。

溫度と活性酸素反應率との關係

番 號	溫 度	$Ca(OH)_2$ 量	H_2O_2 量	母 液	$N/10 KMnO_4$	時 間	生成物質 收 得 量	$N/10 KMnO_4$	活性酸素 反 應 率
1	10°	65g	10% 200cc	220cc	0	1.00 ^{時分}	150g	6.7cc	92.5%
2	15	65	10% 200	215	0	50	133	7.3	90.0
3	20	65	10% 200	220	0	30	105	8.6	84.2
4	25	65	10% 200	220	0	30	111	8.4	86.2
5	30	65	10% 200	220	0	30	95.5	8.0	70.8

上記の表に明かなる如く溫度の上昇と共に活性酸素の反應率を低下せしむ。

次に 18° に於て消石灰に對し理論量の 0.65倍, 1倍, 2倍, 3倍, 4倍量の過酸化水素水を使用したる各場合に就きて實驗を行ふ。結果下表の如し。

原料の割合と活性酸素との関係

番號	Ca(OH) ₂ 量	H ₂ O ₂ 量	温 度	母 液	N/10KMnO ₄	時 間	生成物質 收 得 量	N/10KMnO ₄	活性酸素 反 應 率
1	20.3	3% 200cc	18°	180cc	0cc	2	24.0g	13cc	82%
2	13.0	3% 200	18	210	0	3	15.5	17.6	71.4
3	13.0	3% 400	18	420	4.1	3	19.77	14.2	59.0
4	6.5	3% 300	18	310	6.6	3	7.52	17.1	57.8
5	6.5	3% 400	18	410	12.0	3	10.77	11.4	80.0
6	13.0	3% 200	18	200	0	2	15.7	17.7	72.5
7	1.3	3% 400	18	390	2.5	2	16.5	17.2	59.9
8	6.5	3% 300	18	295	7.2	2	8.0	15.7	23.6
9	6.5	3% 400	18	340	10.5	2	8.5	16.3	71.5

上記の實驗にては原料の割合による活性酸素の反應率を可及的正確ならしむるが爲に一定時間攪拌後直ちに生成物を吸引濾過して後、其の0.1gをとり N/10KMnO₄ によりて定量す。

尚濾液の1.0ccを取り N/10KMnO₄ によりて同様に定量す。

次に1, 6, 7, 8, 9の實驗によりて生成されたる各々過酸化石灰を余の考案せる通風減壓乾燥器中に50°に於て1時間乾燥し完全に脱水したる後再び0.1gを取りて N/10KMnO₄ によりて定量し乾燥による活性酸素の含有量の變化を試験せり。結果次の如し。

乾燥による活性酸素含有量の變化

番號	Ca(OH) ₂ 量	H ₂ O ₂ 量	母液	N/10KMnO ₄	乾燥前	乾燥後	乾 燥 前	乾 燥 後	乾燥前	乾燥後	乾燥による 活性酸素 殘留率
					CaO ₂	CaO ₂	N/10KMnO ₄	N/10KMnO ₄	反應率	反應率	
1	20g	3% 200cc	180cc	0cc	24.0g	18.9g	13.0cc	52% 14.7cc	82.0%	73.0%	88.6%
6	13	3% 200	200	0	15.7	12.8	17.7	72% 20.1	72.5	67.0	93.0
7	13	3% 400	390	2.5	16.5	13.4	17.2	72% 20.4	50.9	48.7	97.5
8	6.5	3% 300	295	7.2	8.0	6.4	15.7	70% 19.4	53.6	58.4	99.5
9	6.5	3% 400	390	10.5	8.5	6.2	16.3	69% 19.2	71.5	69.0	96.8

以上の表に見る如く消石灰に對し理論量の3倍或は4倍の過酸化水素水を使用したる場合は理論量の過酸化水素を使用したるに比し無水物中の過酸化石灰の含有量少く且つ其の活性酸素反應率は良好ならず。故に過酸化石灰含有量60%の市販品製法の原料比は消石灰1分子に對し過酸化水素1分子を使用するを以て適當と認む。

次に濃度3%, 5%, 10%, 15%, 30%の過酸化水素水を使用し温度は10°~15°に保持し理論量の1.5倍量の消石灰を加へ一定時間攪拌して反應率に及ぼす影響に關し實驗を行ふ結果次の如し。

過酸化水素水の濃度と活性酸素反應率との關係

番號	H ₂ O ₂ 濃度	Ca(OH) ₂ 量	母液	N/10KMnO ₄	温度	生成物量	N/10KMnO ₄	活性酸素反應率(乾燥後)
1	3% 200cc	20g	180cc	0	12°	18.9g	14.7cc	73%
2	5% 100	17	150	0	15	16.5	11.9	75.5
3	10% 200	65	210	0	15	6.4	12.8	76.0
4	15% 50	25	52	0	15	24.6	14.1	72.0
5	30% 100	43	110	0	15~20	49.2	13.1	64.5
6	30% 100	H ₂ O 200 93	115	0	17	96.6	14.0	77.19

上記の表中第6の實驗に於ては温度の上昇を防止する爲にCa(OH)₂にH₂O 200ccを加へ之を30%過酸化水素水中に徐々に添加す。反應率は脱水せる過酸化石灰より算出す。即ち上表の如く温度を一定に保持する場合は過酸化水素水の濃度の如何に拘はらず其の反應率に大なる差違を認めず。

次に過酸化石灰の乾燥度と安定度との關係に就き實驗を行ふ。

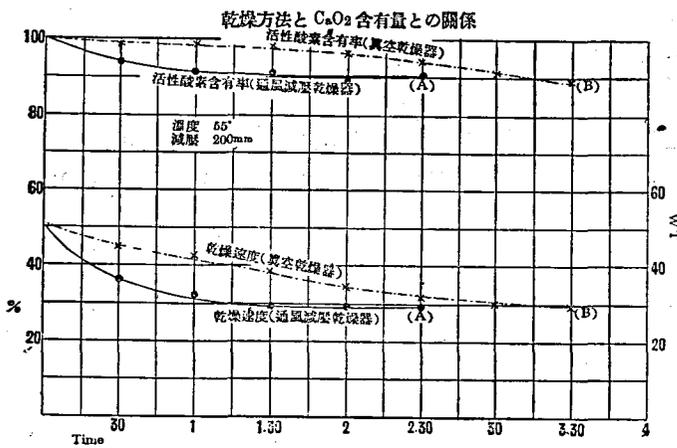
CaO₂の含量を定量せる含水量相異なるる既知重量の物質を空氣中に放置し之を一定時日毎に其の含有する總CaO₂量を定量するに水分の含量大なるに隨ひCaO₂の總含量の低下著し。

然るに濾過後直ちに乾燥せる物質は總CaO₂の含量の低下僅少なり。

過酸化石灰の應用は活性酸素の含有量の大なる點及び其他の理由によりて無水物のみ使用せらる。然れ共消石灰に過酸化水素水を作用せしむる最も簡單なる方法にては

直接無水物の製造は不可能なり、

故に Forerand 氏は脱水に五酸化磷の乾燥器を使用せり。然るに同氏の發表によれば過酸化石灰は脱水完了前 $\text{CaO}_2 = \text{CaO} + \text{O}$ の示すが如き分解行はるゝが故に純粹なる CaO_2 を得る事能はず。故に余は乾燥方法と活性酸素含有量との關係を試験する爲に MgO_2 及び ZnO_2 の乾燥に使用したる余の考案せる通風減壓乾燥器、及び真空乾燥器を使用し温度、減壓度等を一定に保持して含水物質を乾燥したるに次圖に示す如き結果を得たり。



結果を得たり。

即ち余の考案せる通風減壓乾燥器を使用する時は極めて短時間に CaO_2 の含量を低下せずして完全に脱水することを得べし。

以上の各實驗結果より考察するに CaO_2 の含量60%~70%の過酸化石灰の製法

として次の條件を以て適當なるものと認む。即ち3~5%の過酸化水素水1分子量に対し消石灰1分子量を使用し常溫にて攪拌し母液中に活性酸素の存在を認めざるに至りて直ちに吸引濾過し通風減壓乾燥器によりて速かに乾燥すべし。

過酸化ストロンチウム

過酸化ストロンチウムは過酸化石灰と同様製造條件の如何により $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、或は SrO_2 等の組成をなす。

而して $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ は白色微細の結晶にして無水物に比して不安定なり。

SrO_2 は微に黄色を帯ぶ無味無臭の粉末にして稀酸類中に於て過酸化水素を發生して分解す。

市販品は85%の SrO_2 を含有し SrO_2 の外に $\text{Sr}(\text{OH})_2$ を含有す。

本品は乾燥氣中に 150° に加熱するも分解せず。

本品の一定量を取り蒸溜水 150cc 中に5分間放置し蒸溜水中に移行する活性酸素を

定量するに 10°, 20°, 40° に於て夫々總活性酸素の 12.4%, 15.78%, 26.3% を含有す. 之を CaO₂ 等の他の過酸化物に比するに其含有量は遙かに大なり. 即ちこの酸類の作用なくして多量の活性酸素を遊離する特質は歯磨粉の原料として最も適當なるものなり.

其他酸化劑としての用途は他の過酸化物と同様なり.

本品の製法は CaO₂, BaO₂ 等の製法に類似す.

本品は CaO₂ の如くストロンチウムの鹽類に過酸化ソーダを加へ⁽³⁾或は水酸化ストロンチウムに過酸化水素水を作用せしめて之を製す⁽⁴⁾.

余は CaO₂ と同様 Sr(OH)₂ に過酸化水素を作用せしむる方法により實驗を行ふ.

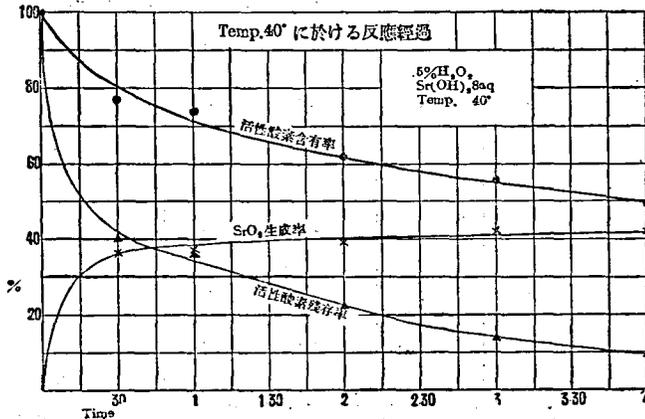
5%過酸化水素水 400cc に Sr(OH)₂·8H₂O 100g を加へて攪拌し 40°, 45°, 50° に於て反應せしむ.

而して一定時間毎に試料を取り直ちに吸引濾過し生成物質及び濾液中の活性酸素含有量を N/10KMnO₄ によりて定量し反應中に於ける SrO₂ の生成率及び活性酸素殘存率, 活性酸素反應率等を算出す.

各溫度に於ける反應率次の如し.

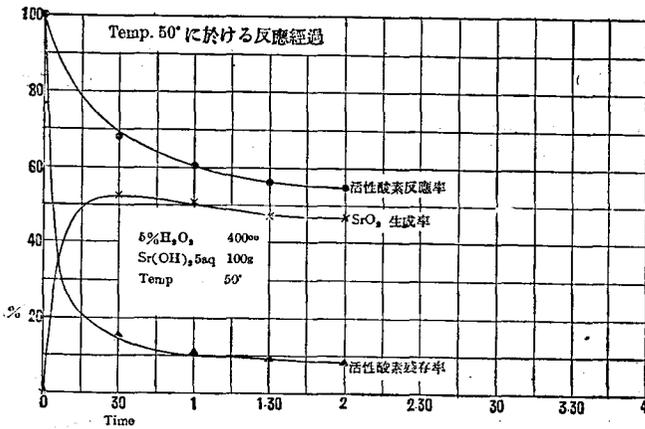
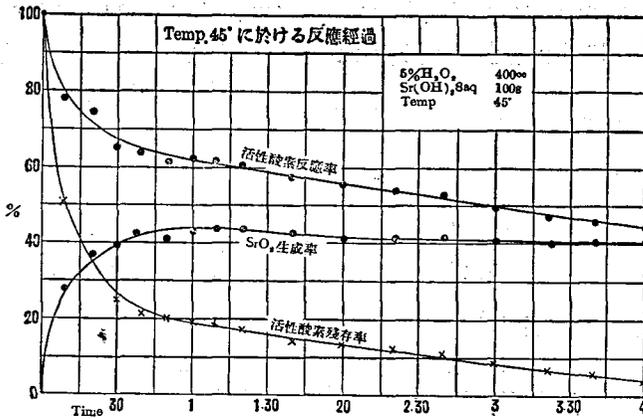
溫度と活性酸素反應率との關係

番號	溫度	Sr(OH) ₂ 量	H ₂ O ₂ 量	母液	N/10KMnO ₄	時間	生成物質 收得量	N/10KMnO ₄	活性酸素 反應率
1	40°	100g	5% 400cc	420cc	1.7cc	4.0時	78.5g	6.3cc	54%
2	45°	100	400	400	1.0	4.0	72.0	6.1	46.6
3	50°	100	400	400	2.2	2.30	73.5	6.5	55



第1, 第2, 第3實驗の反應經過を圖示すれば次の如し.

左記の曲線により明なる如く 40° に於ては Sr(OH)₂ と H₂O₂ との反應緩慢にして使用過酸化水素水中の活性酸素の含有量の 38% 附近の濃度にては殆んど Sr(OH)₂



過酸化水素の濃度と活性酸素反應率との關係

番號	H ₂ O ₂ 濃度	Sr(OH) ₂ 量	母液	N/10KMnO ₄	時間	生成物量	N/10KMnO ₄	活性酸素反應率
1	3% 200cc	45g	310cc	6.1cc	時分 .30	32.5g	5.7cc	84%
2	5% 400	100	400	1.0	4.0	72.0	6.1	43.6
3	10% 100	50	100	3.0	2.30	25.5	7.2	43.9
4	15% 100	75	110	3.5	0.30	52.0	9.5	74.0
5	20% 100	100	110	3.6	0.30	71.0	9.6	71.0
6	30% 50	75	110	3.9	0.30	43.0	13.4	75.0

上表中第2第3の活性酸素反應率の不良なるは長時間攪拌したるが爲なり。次圖曲

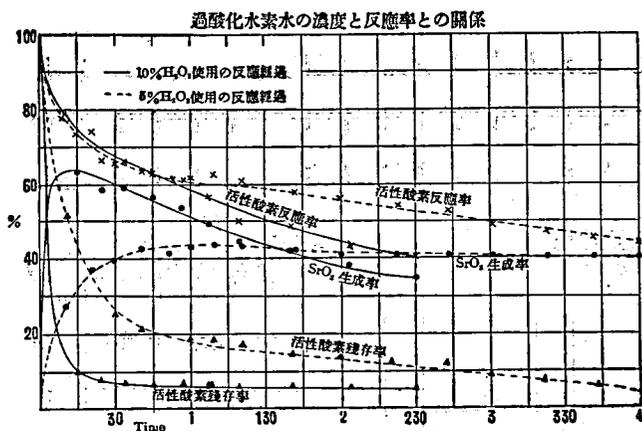
に作用せざれども温度の上昇と共に反應活潑となり50°に於ては使用過酸化水素水中の活性酸素の含有量の10%迄反應するに到る。而して50°にては40~45に比し時間の経過と共にSrO₂の生成率を順次低下す。

次に過酸化水素水の濃度と活性酸素反應率との關係に就きて實驗を行ふ。

3%, 5%, 10%, 15%, 20% 30%の過酸化水素水を使用して温度45°に於てSr(OH)₂ 8H₂Oに反應せしめたる結果次の如し。

線に明かなるが如く30分に於ては反応率他の實驗と同様なり。

以上第2第3の實驗にて前同様一定時間毎に生成物質及び母液中の活性酸素の含有量を定量して其反應經過を圖示すれば次の如し。



左記の曲線にて明かなる如く 10% H₂O₂ 使用の場合の反應極めて迅速にして兩物質を混合すると同時に作用す。然れども時間の經過と共に急速に SrO₂ の生成率を減少す。

次に原料の割合と活性酸素反應率との關係に就きて實驗を行ふ。

即ち20%過酸化水素水に對して理論量の1.5倍, 1.0倍, $\frac{1}{1.5}$ 倍, $\frac{1}{2}$ 倍及び $\frac{1}{3}$ 倍量の Sr(OH)₂·8H₂O を使用して溫度 45° の下に 30 分間攪拌したる後吸引濾過して直ちに乾燥す。結果次の如し。

原料の割合と活性酸素反應率との關係

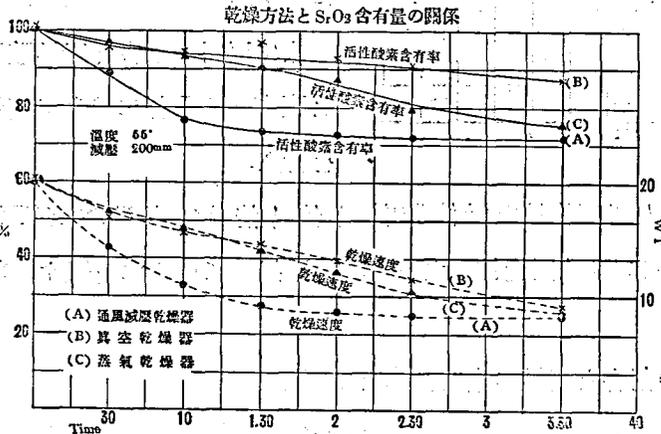
番號	H ₂ O ₂	Sr(OH) ₂ 量	母液	N/10KMnO ₄	時間	生成物質收得量	N/10KMnO ₄	活性酸素反應率
1	20% 50cc	117g (理論量 1.5)	196cc	0.5cc	時分 .30	92.5g	4.7cc	84.5%
2	20% 50cc	78 (理論量)	126	4.1	.30	58.5	5.7	72.7
3	20% 50cc	50 (理論量 $\frac{1}{1.5}$)	110	1.8	.30	35.5	9.6	71.0
4	20% 50cc	39 (理論量 $\frac{1}{2}$)	165	3.2	.30	17.2	16.6	64.
5	20% 50cc	26 (理論量 $\frac{1}{3}$)	255	6.6	.30	11.5	16.9?	68.5

上記の表中母液の容積の使用過酸化水素水の容積に比し大なるは活性酸素反應率を可及的正確ならしむる爲めに生成物を蒸溜水にて洗滌なしたるが爲めなり。過酸化水素に對し理論量の $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ 等の Sr(OH)₂·8H₂O を使用したる時は殆んど純粹なる SrO₂ を得べし。

尚過酸化ストロチウムは過酸化石灰と同様含水量の大なる物質程不安定にして時日の経過と共に SrO_2 の含量を低下す。

余は生成物質の乾燥方法と活性酸素含有量との關係に付過酸化石灰と同様なる實驗を行ふ。

即ち SrO_2 の含有量を定量したる含水物質の 20g 宛を通風減壓乾燥器、真空乾燥器及び蒸氣乾燥器中に於て温度 55° に保持し通風減壓乾燥器及び真空乾燥器は 200mm 減壓下に乾燥なし一定時間毎に重量及び SrO_2 の含有量を定量したるに次の結果を得たり。



即ち通風減壓乾燥器を使用する時は其の乾燥極めて迅速なるも活性酸素含有量は真空乾燥器を使用した場合に及ばず。

以上行ひたる各實驗結果より考察するに85%過酸化ストロチウム製造は 50° に於て $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ に對し

理論量の約 1.5 倍の 10%以上の過酸化水素水を使用して短時間に反應せしめたる後直ちに吸引濾過し真空乾燥器中に $50^\circ \sim 60^\circ$ に於て乾燥す。

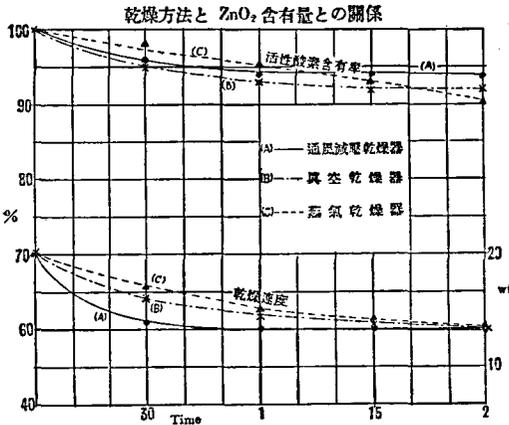
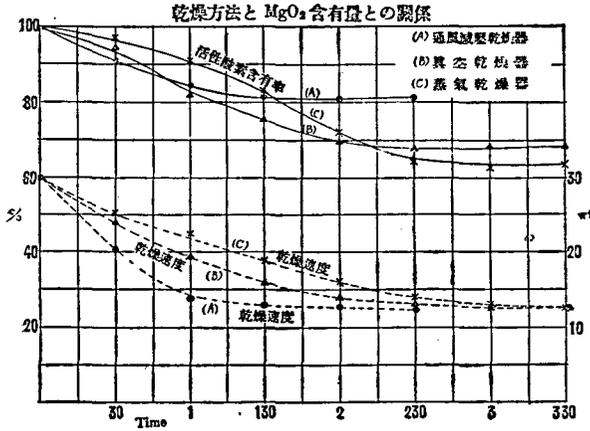
過酸化物の組成並に安定度等に関する理論的考察に關しては後日詳論するも上述の如く一般に過酸化物は含水量の増加に隨ひ其安定度を低下するものなり。殊に過酸化マグネシヤに於て其の低下特に著し。

故に過酸化物製法中低温に於ける迅速且經濟的乾燥法は重要なる一條件なり。

一般に真空乾燥器は含水量大なる物質乾燥に際し外氣に接觸する部分に多量の水滴を凝固し、乾燥迅速ならず。

故に余は電動機等を使用する事なく減壓を利用し乾燥室内に送風機を廻轉せしめ所要の減壓の下に乾燥せる同温度の空氣を送り得る乾燥器を考察し之によりて各過酸化

物を乾燥し、乾燥速度並に活性酸素含有率等に関し真空乾燥器、蒸気乾燥器を使用した場合と比較実験を行ひたるに過酸化マグネシヤの乾燥に於て其の効果最も著し。



燥器による乾燥時間の約 $\frac{1}{3}$ 時間に於て完全に乾燥し得るのみならず、且含有する活性酸素の減少遙に少なし。

昭和七年一月

引用文献

- (1) Am. Chem. Soc. Sep. (1905); P. 1060.
- (2) J. Chem. Soc. [2] 11, 808.
- (3) Ann. Chim Phys. 8 (1818); 313.
- (4) D. R. P. 123617 (1900).
- (5) Conroy J. Chem. Soc. [2] 11, 812.
- (6) Thenard Ann. Chim. Phys. 8 (1818); 312.

過酸化石灰及び過酸化ストロンチウムの乾燥に関しては前述せるを以つて過酸化マグネシヤ及び過酸化亜鉛の前記三種の乾燥器による乾燥比較試験に就き曲線を以つて示さん。

乾燥条件として温度 50°, 200mm の減壓の下に於て私案通風減壓乾燥器、真空乾燥器、蒸気乾燥器中に於て含水過酸化マグネシヤ 30g 及び含水過酸化亜鉛 20g を乾燥し 30分毎に重量及び物質中に含有する活性酸素含有量を $\frac{N}{10}KMnO_4$ によりて定量なす。

結果左の如し。

左記の曲線に明かなる如く通風減壓乾燥器を使用する時は他の乾

活性炭の効力検定法並に製造法に就て (第一報)

囑 託 勝 田 泰

助 手 岡 部 政 藏

内 容 目 次

第一章 緒言	濃度の影響に就て
第二章 活性炭の分類	第二節 メチレンブルー脱色試験法並試験成績
第三章 活性炭の分析試験成績	第三節 昇汞吸著試験成績
第四章 活性炭の効力検定試験	第五章 總括 文献
第一節 炭末の吸著作用に及ぼす水素イオン	

第一章 緒 言

古來専ら燃料にのみ供せられし木炭が常に多少の活性(吸著性)を帯べる事實に著目され始めしは十五世紀頃にして之が吸著作用は漸次大氣, 汚水の脱臭, 清澄等に多少利用さるるに至れり. 次で1794年英國の一製糖技師, 1805年 Guillon 等が之を製糖工業に應用し原糖より精製糖の製造に成功せるに及び木炭の有する此貴重なる性狀は愈々斯界注視的となり之が研究の機運將に熟せり. 然るに時恰も1911年 Figuiet が獸炭に依る糖液脱色試験を行ひたるに其脱色力の木炭に比し遙に強大なるを發見し爲に世人の興味は轉じて獸炭に移り以來炭の強力なる活性は動物炭(獸炭, 骨炭, 血炭, 肉炭, 魚炭) のみの特性なりとせられ木炭に對する研究は結局殆ど著手に至らずして止み斯くして約百年經過せり.

然るに世界の大戦勃發し一たび毒瓦斯戰の演せらるるや此處に防毒瓦斯マスク用として缺く可からざる吸著炭の大量的生産が必須の問題と化するに至り從來の獸炭にては質に於て所要の効果を期し得ざりしのみならず亦量に於ても到底需要を充す能はざりしを以て列國相競ふて再び木炭の研究に復せり. 而してその結果現れし植物性活性

炭こそ今日一般に活性炭と呼稱せらるるものなり。

この大戦の産物とも謂ふ可き活性炭に藏匿せられたる幾多の特性は其後の研究により續々と開發せられ利用せられ今日既に其用途頗る宏汎なれども尙今後未開方面への應用には幾多期して待つ可きものあらん。翻つてその製造界の現況を觀るに製法に關する特許は既に數百に達し市販の製品も亦數十種に餘り外觀頗る盛況なるが如しと雖も實際に於て優良品と認め得可きもの未だ極めて稀にして製法、製品共に徒らに數のみ夥多なる感深く之亦將來に待つべきもの多し。

余等は曩に活性炭に關する調査並に研究を命せられ昨春來之が分析的調査試験、效力檢定試験及製造法の研究等に著手せしが今其の一部を了へたるを以て此處にその結果を報告せんとす。

第二章 活性炭の分類

活性炭は之を廣義に解釋せんか次の如く分類するを得可し。

- 一. 植物炭 Vegetable Carbon
- 二. 動物炭 Animal Carbon (獸炭, 骨炭, 血炭等)

然れども既に述べたるが如く元來活性炭 Activated Carbon, Activated Char, Activated Charcoal, Die Active Kohle 等の名稱は彼の世界大戦に際して出現せし吸著作用著しき木炭に先づ名付けられたるものにして今尙専ら前者即ち植物質の活性炭をのみ指すを以て通例とす。製品には粉末狀及び粒狀の二者あり。又その用途に應じて製法、外觀、性狀等多少異なるに従ひ種々の名稱を付せるものあり。以下列擧してその概要を述べん。

一. 瓦斯吸著炭

Gas Adsorbent Charcoal

製法を大別すれば二種にして次の如し。(活性炭の製造法に就きては後報にて詳述す可し)

- 一. 硬質の樹木、果物の殻並種子の如き成可く密度の大なる原料を撰びて之を燒成し活性化せしむる方法
- 二. 粉末狀活性炭を特殊の藥品にて練り固めたるものを壓縮して緻密ならしめ適當

の大きに裁断して焼成する煉炭式の方法

製品は何れも緻密堅牢なる粒状を呈す。要之瓦斯吸著炭は喩へ如何に活性強くとも使用に際して破碎し易く粉末化し易きものは優良品とは認め得ざるものなりとす。椰子殻炭、佛國ウルバン會社製並和蘭ノリット會社製の煉炭状活性炭等最も著名なり。又所謂防毒瓦斯マスク用活性炭(Gas Mask Charcoal)として各國軍事當局者の手に製出せらるる額は蓋し莫大なるものあらん

之が有する強き吸著性並觸媒作用を應用せる用途の主なるものを擧ぐれば大體次の如し。

- a. 學術的研究用(特に膠質化學的研究, 諸瓦斯の分離並精製, 高度真空の作製等)
- b. 戦時に於る防毒瓦斯マスク用

工業的方面への應用としては

- c. 觸媒用
- d. 危險工場内の引火性諸瓦斯(エーテル, ベンゼール, アセトン, メタノール, アルコール等)の除去並回收
- e. 天然瓦斯よりガソリンの捕集
- f. ヘリウム, ネオン, アルゴン等稀有瓦斯類の採集並精製
- g. 密閉室内(工場, 劇場, 潜水艦等)の大氣の清淨(有毒瓦斯並惡臭除去)

二. 植物性脱色炭

Vegetable Decolorizing Carbon

粉末状及粒状の二者あれ共その大多數は前者に屬し何れも輕き微粉にして良質なるものは強き脱色作用並に觸媒作用を示す。軟質の樹木, 灌木, 干草, 海藻類, 褐炭, 泥炭及製材, 製紙, 製糖工場等に於ける植物性廢棄物質等を種々の附活法に據り焼成して之を製す。

現在海外に於ける著名なる脱色炭を擧ぐればノリット, スーパーノリット, カルボックス, エポニット, ダルコ, キング, カーボラフィン, カルボーベント, ケルプチャー, フィルトチャー, スーパーフィルトチャー, バガセチャー等なれども近來市場に現れし國産品の數も亦尠からず。就中エドコールの如きは上記諸製品に伍して一步も譲ら

ず寧ろ之等に優るものとして此處に推奨す。

之が強き吸著性に基く脱色作用並に清澄作用は汎く工業上に應用せられ現今主として糖類、化學用並醫療用諸藥品、グリセリン、染料、油脂、ゼラチン及膠、有機溶劑、酒類並に其他の飲料等の精製に使用せらる。添加量は脱色の難易に依り夫れ夫れ異なれども大體 0.25~5.0% 位なり。又之が觸媒作用は殊に顯著にして所謂觸媒用活性炭として現今或種の瓦斯反應に使用せらるるものは主に本品なりとす。

三. 金屬吸著炭

Metal Adsorbent Char.

脱色炭をアルカリと共に約 850° に煇燒せしものにして Alkaline Activated Char とも稱せらる。本品は微細なる粉末にして最早脱色力を有せず。之を酸にて洗滌すれば容易に脱色炭に還る。之を水中に投入すれば恰も膠質物質の如く懸濁状を呈し沈降することなく重金屬の鹽類溶液中より良くその金屬イオンのみを撰擇吸著す。而して此際吸著せられたる金屬イオンはその荷電を失ひて單體となる。實用としては冶金に於て溶液中より金、銀、白金等の貴金屬類の除去並に回收等に使用せられ其他學術上の研究に利用せらる。

四. 藥用炭(醫療用炭)

Pharmaceutical Charcoal

(Medicinal Charcoal)

活性炭は大戦中獨、埃國等にて醫藥の缺乏の結果之が代用として胃腸病、チブス、赤痢、コレラ等の患者に試みられしに多大の効果を收めたるを戦後一般の知る處となるや特に精製して藥用炭と稱し整腸、下毒用に供せらるるに至れり。近年病原菌、毒素、毒藥、劇藥等に對する之が吸著作用の逐次炳なるに及びその需要とみに増加せり。粉末、粒狀、錠狀等となし内外の諸會社より發賣せらる。就中メルク會社製“Medicinal Charcoal”は最も著名にして且優良なり。

第三章 活性炭の分析試験成績

市販の脱色炭及び藥用炭十五種に就きて分析を行ひたるにその結果次の如し、

水分並に灰分檢定試験成績

種 別	水分%	灰分%	灰分の調色	炭素%
メルク炭末 (メルク會社)	30.12	1.22	赤 褐	63.63
メルク粒狀炭 (メルク會社)	9.55	32.48	帶黃灰白	57.97
カルバウム炭末 (カルバウム會社)	19.50	0.92	褐	79.43
カーボラフィン (バイエル會社)	15.09	0.74	褐	84.17
ノリツト (ゼネラルノリツト會社)	18.63	2.53	赤 褐	78.31
キング (和藹國製品杉山商店輸入)	17.57	0.74	淡青綠	81.69
カーボライトA (山元オブラート會社)	15.11	1.50	帶黃灰白	83.39
カーボライトB (山元オブラート會社)	9.81	1.09	帶黃灰白	89.10
富士炭素 (藤澤商店)	2.99	0.34	灰 褐	96.67
アドース (藤澤商店)	9.82	0.40	灰 褐	89.78
ヒシカーボン (日本新藥會社)	10.16	3.37	赤 褐	86.47
ダルコ (ダルコ會社)	11.61	24.52	帶褐灰白	63.87
三共炭末 (三共會社)	3.26	23.88	帶黃灰白	72.86
リグカーボン (ラヂウム製藥會社)	5.05	2.83	帶褐灰白	92.12
カーボニン (和光堂)	2.22	1.43	同 上	93.35
精製獸炭	19.11	33.52	同 上	47.37

水分及灰分の外に尙酸素、水素、窒素等に就き分析を行ひたる報告あり。その結果に據れば三者を併せたる含有量は約1%~4%なるも元來活性炭は可成の高温に於ても水蒸氣、空氣等を吸著せるを以て斯る數値には未だ俄に信を置き難しと雖も常に多少之等の不純物を伴へるものなる事は確かなる可し。

効力検定試験の結果に據れば(後章参照)含水量大なるものに優良品多し。吸着力の強きものは亦よく吸濕す可き理なれば蓋し當然の現象ならん。表中メルク炭末、カルバウム炭末、カーボラフィン、ノリツト、キング、カーボライトA及B等は自餘のものに比し活性大なり。灰分過多なるものは概して良品ならざれども少きもの必ずしも優良とは限らず。例へばメルク炭末、ダルコ及カーボニンの三者の活性度を比較すれば次の如し

メルク炭末 > ダルコ > カーボニン

又水分及灰分等は同一の製品に於ても決して常に一定なるものに非らざる事は一般の認むる處にして二三の實例を示せば次の如し

種 別	水 分	灰 分
ノ リ ッ ト	12.10	6.03
	4.50	4.50
	18.63	2.56
ダ ル コ	=====	25.97
	=====	30.50
	=====	24.52
カーボラフィン	32.72	2.18
	15.00	0.74

註 上段及中段の数値は文献中より求めたるものにして下段は余等の測定せしものなり

猶灰分中の組成に就きても同様の事が言ひ得るなり例へば Vladskola 氏がカーボラフィンの灰分中の酸化亜鉛の含量を長期に互り時々測定せしに最初は 0.82% なりしものが漸時減少して遂に 0.024% となれりと謂ふ。聞き及ぶ所に據れば各製造會社に於ては原料の取捨撰擇竝に製造工程の改良等に不斷の研究を重ね以て品質の向上を計りつつあるものの如く上記の事實も亦此間の消息を如實に物語れるものなる可し。

三種の市販品に付き灰分の組成を検せしに次の如き結果を得たり。

灰分組成試験

	カーボラフィン	カルバウム炭末	ダ ル コ
SiO ₂	44.26%	64.35%	58.76%
Fe ₂ O ₃	17.18%	16.25%	5.80%
Al ₂ O ₃	17.93%	10.02%	28.25%
CaO	15.87%	7.13%	5.42%
ZnO	3.10%		

要之脱色炭及薬用炭等は吸濕性に富み従つて含水量大にして稍褐色味がかかる深黒色を呈するものに良品多く吸濕性尠く紫黒色の石墨狀光澤を呈するものは概ね不良なり。灰分は之が過多なるものの略ぼ不良なる事を知り得る以外品質の評価には直接關係なし。されど附活方法の探索上必要なる事あり例へば所謂鹽化亜鉛附活法（後報参照）に據ると稱せらるるカーボラフィンの灰分中には常に酸化亜鉛の檢出せらるるが如し。

第四章 活性炭の效力檢定試験

市販活性炭の效力檢定に現在最も汎く應用せらるる所謂標準試験法なるものは次の四者なりとす

一. メチレンブルー脱色試験

二. カラメル或は糖蜜脱色試験

三. 昇汞吸著試験

四. 沃度吸著試験

其他瓦斯吸著炭(特に防毒瓦斯マスク用活性炭)の検定用には諸種の瓦斯吸著試験法(例. 四鹽化炭素,⁽¹⁾クロロピクリン)又藥用炭に對してはアルカロイド類, 細菌毒素等の吸著試験法(例. ストリキニーネ,⁽²⁾ノイリン, デフテリア毒素, 破傷風毒素)等の特殊の方法あり.

余等はメチレンブルー脱色試験並に昇汞吸著試験を採用し可及的多數の市販品を蒐集して之に實施を試みることにせり. 先づ文献中に表れたるメチレンブルー脱色試験法の主なるものを擧ぐれば次の如し

一. Wiechowski 氏法.⁽³⁾ 120°に乾燥せる可檢體 0.1g に 0.15%メチレンブルー溶液をピュレット中より徐々に注加し時々其混液を一分間振盪せる後遠心分離しその上澄液を檢し正に微に青色を呈するに至らしむるに要せし該色素液量を測定する方法

二. Joachimoglu 氏法.⁽⁴⁾ 0.1g の可檢體を 0.15%メチレンブルー溶液 50cc と共に 30 分間振盪せる後遠心分離し母液中の残留色素量を比色計に依りて定量する方法

三. 三鹽化チタニウム滴定法.⁽⁵⁾ 獨逸メルク會社藥品検査部に於ける藥用炭試験法にして細粉となし 120°に乾燥せるもの 0.1g を容量約 200cc の硝子シリンダー中にて 0.15%メチレンブルー溶液(メルク製)100cc と共に 5 分間振盪せる後之を濾別し初めに流出せるもの 30cc を捨てたる後の濾液よりピベットにて 50cc を採り比重 1.124 乃至 1.126 の鹽酸 5cc と共に加熱し沸騰するを待ち之が脱色するに至る迄三鹽化チタニウム標準液を注加し以て過剰のメチレンブルーを滴定する方法

要之上記三方法は單に操作に於て相違あるのみ. 炭末に依りて吸著せられたる該色素を定量しその多寡を以て效力の比較を行はんとする原理に至りては毫も變る處なし. 以上の外現行獨逸藥局方の藥用炭試験法中には 120°に乾燥して微粉となせる試料 0.1g は振盪 5 分間以内に少くも 35cc のメチレンブルー溶液(0.15%)を脱色せざるべからざる條項あり.

然るに茲に最も注意すべきは炭末に依るメチレンブルーの吸著量が溶液の水素イオン濃度に至大の關係あるは既に Hauge 及 Willaman 兩氏の研究報告⁽⁶⁾に於て明なる

にも關はず從來の諸方法は何れも脱色試験に際し可檢液の水素イオン濃度に對して聊かも顧慮する處なきの一事なりとす。而して豫備試験の結果余等の檢明し得たる成績に據れば果して斯る方法を以てせる效力檢定試験成績は悉く意味なきものなり。本問題は極めて重要なを以て試験方法及び成績等に先立ち先ず前記兩氏の研究概要竝に余等の豫備實驗に就き特に次節を備けたり。

第一節 炭末の吸著作用に及ぼす水素イオン濃度の影響に就て

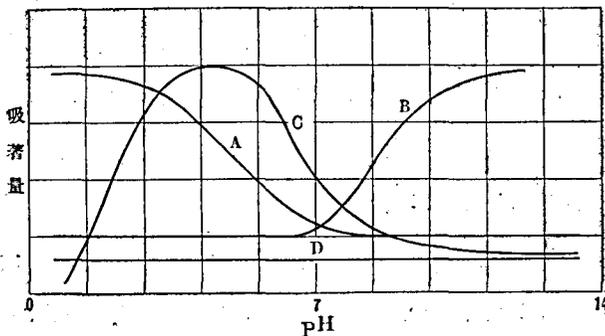
凡そ脱色炭の脱色力檢定試験成績ほど各試験者或は各種方法に據りて兎角一致せざると多く時に矛盾撞著甚だしきものさえありて當事者を悩ましむるもの他に其例尠かる可し。例へばノリットの如きは該製造會社にては糖液脱色に際し原料糖の3~5%を用ひる可て充分脱色し得るが故に1のノリットはよく33の骨炭に匹敵すと稱するも本邦に於ける製糖會社にて試験せる處に據れば到底廣告の如き成績を挙げ得ざりしと謂ふが如し。而して常に互に自己を正とし他を非なりとして其操作の不可なるを指摘し合ひて相譲らざる結果茲に操作に多少の新味を加へたるのみにして其原理に於ては何等變る處なきの方法の簇出を見るに至れり。脱色試験用標準液としてメチレンブリー溶液を使用する諸方法に就きては既に述べたるを以て今カラメル(或は糖蜜、原糖等)標準液による方法の主なるもの、名稱を擧ぐれば Bradley⁽⁷⁾ Thomas⁽⁸⁾ Dunstone⁽⁹⁾ Zerban⁽¹⁰⁾ 氏等の諸方法にしてその主なる相違は標準液の種類、濃度及比色計の種類等なりとす。以上の如き事情により脱色炭には未だ何等統一的の標準試験法なく各人各様の評價をなし居るが故に使用者は之等の成績頼むに足らずとなし自から諸種の試料に就き當該被脱色液に對する脱色力を實地に試み以て效力の比較檢定を行ふの外なき狀況なり。されど斯る方法は特殊目的用としては最も安全にして且つ常に必要なれども一般的試験法とは認め難く又藥用炭の效力檢定等には到底實施する能はざるは柄なり。

輓近膠質化學の發達に伴ひ吸著に關する研究とみに進みたるも未だ不明なる點も尠からざるが故に斯くの如き幾多不可解なる現象の解決には尙今後に待つ可きもの多かる可しと雖も亦一面炭末の評價に際して是非とも考慮せざる可からざる水素イオン濃度の問題を從來の諸方法に於ては全く度外視せるの一事が少なくも之が一大原因なりとは既に一部の學者により檢明されたる處なるにも拘らず未だ一般當事者の意を

惹くに至らざるは頗る遺憾なりとす。炭末による吸著量と水素イオン濃度との關係に就き早くも著目せしは約10年前にして Rona, Michaelis, Kolthoff, Bancroft 氏等を以て之が嚆矢とす。其後1927年に至り Hauge 及 Willaman の兩氏は前記の諸氏並に其後の諸家の手になれる部分的、定性的研究を總括し更らに定量的實驗を行ひたる結果を Industrial and Engineering Chemistry 誌上に發表せり。先づ次に其の概要を述べて參考に資せんとす。

炭末の溶液中に於ける吸著現象に就き諸家の研究せし處に據れば大要次の如き事實あり。即ちカラメル色素の如き所謂電氣的陰性物質 Electronegative substance (即ち正の荷電を有せるものにして諸工業に於て脱色並に清澄操作等により除去するの必要ある著色性及び膠質性不純物質は概ひね之に屬す) の吸著量は溶液がより酸性なる程大なれども之に反しメチレンブルーの如き電氣的陽性物質 Electropositive substance (負の荷電を有せるものにして鹽基性染料は概ね之なり) の吸著量は該溶液がよりアルカリ性なる程大にして又ゼラチン、膠、エツグアルブミン等の如き蛋白質類即ち電氣的兩性物質 (兩性電解質) Amphoteric substance (溶液の酸性大なる時は正の荷電を有しアルカリ性大なる時は負の荷電を有し而して酸とアルカリが適量なる時換言すれば適當なる水素イオン濃度に於ては兩者共存せるもの) に屬せるもの、吸著量は所謂蛋白質類の等電位點 Isoelectric point (正並負に荷電せるもの同數宛共存ししかもその和が最小となり居れる場合の水素イオン濃度にして概ね弱酸性即 $\text{pH}=4\sim6$ なり) の一般領域内に於て最大となり酸性或はアルカリ性過大なる時に最小となる。而して砂糖類の如き電氣的中性物質 (非電解質) Non-electrolyte の吸著量は水素イオン濃度

第一圖



は無關係にして恒に一定なり。而して以上實測の結果を圖示すれば第一圖に示す如し。

- 註 A 電氣的陰性物質
 B " 陽性"
 C " 兩性"
 D " 中性"

即ち電氣的陰性物質の吸著量はアルカリ性域に在りては略ぼ一定なれども酸性域に在りては水素イオン濃度に依りて甚だしく相違し又電氣的陽性物質に於ては丁度之と正反對の現象を呈するものとす。

今溶液中に於ける溶質或は膠質物等の炭末による吸著作用を界面電氣現象として觀察せんか上記の諸現象は極めて明快に解説し得可し。此の見地よりすれば炭末による吸著量は次の三項即ち

- 一. 被吸著物質の電氣的性狀
- 二. 炭末の電氣的性狀
- 三. 溶液の水素イオン濃度

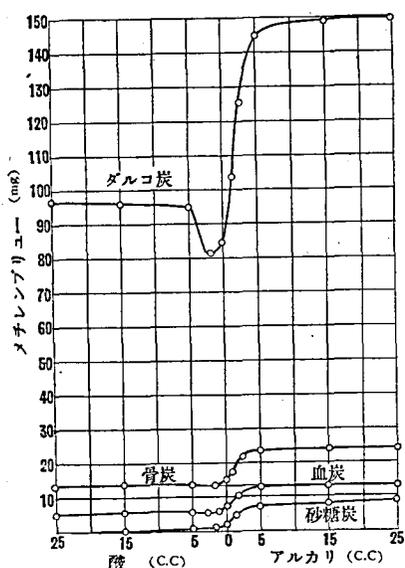
等に據り決定さる可きものにして決して炭末の性狀のみにて定まるものに非らざるなり。一般に粘土、石墨、硫黃、石綿等の濁狀液、及び金、銀、硫化砒素、硫化アンチモン等の懸濁液中に於ては是等の粒子が恒に正或は負の荷電を有するの事實は界面電氣現象として著名なる電氣泳動 Cataphoresis によりて檢明せられし處にして亦 Perrin に據れば炭末は酸性溶液中に於ては正、アルカリ性溶液中に於ては負に帶電し而して其の等電位點は約 $\text{pH}=6.8$ 即ち、極めて微弱なる酸性域に在りと謂ふ。

今之等の實驗成績に基きて圖線 A. B. C. D 等に對する考察を概説せん。A 即ち電氣的陰性物質の場合はアルカリ域に於ては炭末粒に被吸著物粒子の何れも負の荷電を有し粒子間に反撥力働くが故にその吸著量は比較的小なれども酸性域に於ては炭末の帶電は正となりその符號相反するに至り兩者間に牽引力生ずると共に亦一面被吸著物粒子は水素イオンを吸著して自からの負の荷電を中和し電氣的に不安定となり漸次沈澱を起し易くなるものにして此の同時起る二原因に依りその吸著量は加速度的に増大するものなりとす。B 即ち電氣的陽性性質の場合も全く之と同様に説明し得可し。C 即ち電氣的兩性物質は強酸性域即ち水素イオン濃度大なる時は電氣的陽性となり、從て B と同様になり小なる時は電氣的陰性となるを以て A と同様となる。而して水素イオン濃度適量なる時換言すれば被吸著物質の等電位點に於ては該粒子最も不安定となり沈澱起り易くなるが故にその吸著量は最大となる (Kraetz 氏に據れば吸著量最大となる點は被吸著物の等電位點の附近にして之と全く一致するものには非らずと謂ふ)。

D 即ち非電解質に於てはその被吸着分子は荷電を有せざるを以て其の吸着量は水素イオン濃度に関係にして恒に一定なり。

扱て Hauge 及 Willaman 氏の炭末によるメチレンブルー吸着試験に據れば pH=7.0 なる緩衝液 100cc に 0.1-n の酸或はアルカリを種々の割合(cc)に和し之に水を附加して全量を 125cc となして得たる諸種の pH 溶液にて 0.0025 モル及 0.0125 モルのメチレンブルー溶液を製し前者の諸溶液に各 1g の骨炭、血炭、及砂糖炭を加へ後者の各溶液に 1g のダルコ炭末を加へて脱色試験を行ひたるに第二圖の如き結果を示せりと謂ふ。

第二圖



氏等は本實驗成績に基き炭末によるメチレンブルーの吸着量は酸性域に於ては略一定なるもアルカリ性域に於ては水素イオン濃度に應じて變化するものと斷定せり然れども當時未だメチレンブルー溶液の水素イオン濃度の測定不可能にして上記の如き操作に據るの外なかりしが故に本實驗は真に定量的のものには非らざる可しとなせり。

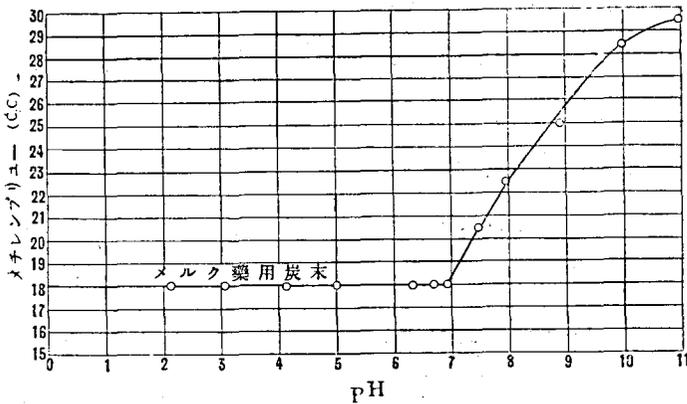
今回之が精密なる定量的試験の必要生じたるを以て余等は Sørensen 氏枸橼酸=鹽酸=緩衝液、磷酸鹽緩衝液、硼砂=鹽酸=緩衝液、及硼砂=ナトロン=緩衝液等の 10cc にメチレンブルー 1/6g を蒸留水 100cc に溶解させるもの 90cc を加へ全容を 100cc となして得たる諸種のメチレンブルー溶液(0.15%)の pH をキンヒドロノ電池法によりて精密に測定し然る後メルク製藥用炭末 0.1g による之が脱色試験を行ひたるに(試験法は後節参照)次の如き結果を示せり

pH	2.07	3.03	4.19	5.00	6.27	6.71	6.95	7.49	7.95	8.97	10.00	11.00*
メチレンブルー(cc)	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	21.5	22.5	25.0	28.5	29.5

註. * 印を附せるはアルカリ性強くキンヒドロノ電極の使用不可能なるが故に豫め水素瓦斯電池法に據りて pH=10.00 並 pH=11.00 なることを檢定せる緩衝液を以て調製せるものにして其の實際の價は多少 (0.05 以内) 酸性に傾けるものとす。

又本成績を圖示すれば第三圖の如し。

第 三 圖



以上の諸成績を観察すれば活性炭の效力検定はメチレンブルー脱色試験に當りては酸性溶液に付き亦カラメル糖蜜等の脱色試験に際してはアルカリ性溶液に付き之を行ふに非ざれば所期の成績を擧げ得ざるは炳なる可し。又之れが實

地使用に當りて脱色すべき或は清澄すべきものの性状に應じて夫れ夫れ適當なる水素イオン濃度を撰定することはその吸着能率増進上極めて必要なること勿論なりとす。

一般に大豆油、綿實油、落花生油、椰子油、蓖麻子油、亞麻仁油等の植物性油脂の精製には脱色炭の效力顯著ならず、去りとて高價なる脱色炭を多量に使用するは經濟上許さざるが故に從來専ら比較的低廉なる酸性白土を多量に添加する方法に據りしが結局充分なる成績を擧げ得ざりしが如し。然るに其後油の重量に對し酸性白土 1.0~4.0% を先づ加えたる後 0.05~0.3% の脱色炭を添加すれば結果極めて良好なるを發見せられしが近年に至り前者は油の着色性不純物中専ら黄色のものを脱色し後者は赤色のものを脱色する性あるが爲なること明にせられたり。而して斯る現象は一に同一溶液(同一水素イオン濃度溶液)中に於ける酸性白土並に炭末の電氣的性状ことなれるに起因せるものと思考せらるるに至れり。

第二節 メチレンブルー脱色試験法並試験成績

一、豫備試験成績。前節に於て詳述せるが如く本法は必ず酸性溶液に付き實施を要するが故に余等は先ずメチレンブルー溶液に炭末を添加せるものが恒に酸性を呈するものなるや否やを檢明するの必要ありとなし次の如き豫備試験に著手せり。

メチレンブルー $C_{16}H_{18}N_3ClS \cdot 3H_2O$ (獨逸メルク會社製品) 各 1.5g 宛を 5 個の 1,000cc メスコルベン中に秤取し之に 1,000cc の水を添加し數日放置せる後其の水素イオン濃

度をキンヒドロソ電池法に依りて測定せるに次の如き成績を示せり

コルベン番號	メチレンブルー溶液の pH(20°)
I	5.35
II	6.70
III	7.79
IV	5.62
V	5.50

即ち概ね微弱乃至弱酸性なれども III に於ては微弱アルカリ性を示せり。之れ全く使用に供せし該コルベソの硝子壁よりのアルカリ溶出量特に著しきが爲に外ならず。

又市販の炭末には微量なりとは言へ酸或はアルカリを伴ふことあり得可きを以て之を定量せんが爲各試料5gを 100cc の水(煮沸して炭酸を追ひ出したる蒸溜水)を以て浸出せる液の水素イオン濃度を同じくキンヒドロソ電池法に依り測定せるに次の如き結果を示し

試料炭の名稱	浸出液の pH(20°)
メルク藥用炭末	5.26
カルバウム炭末	4.47
カーボラフィン	4.06
ノリット	4.15
キング	5.02
カーボライト A	4.57
カーボライト B	4.25
富士	6.16
アドーヌ	6.23
ヒシカーボン	3.73
ダルク	3.97
三共炭末	4.34
リグカーボン	7.81

カーボニン	7.83
獸炭	3.94

概むね酸性なるも亦必ずしも然らず。例せばリグカーボン及カーボニンの如くアルカリ性なるものあり。

以上の成績に就て見るにメチレンブリンユー水溶液に炭末を和せるもの恒に酸性とは限らざる可きは炳にして本法に於て最も注意を要するは此點に在りとす。試みに前記のメスホルペン No. I, II, III 中の各メチレンブリンユー溶液を以てメルク藥用炭の脱色試験を行ひたる成績を擧ぐれば次の如く

供試メチレンブリンユー溶液 (0.15%)用ホルペン番號	メルク藥用炭(0.1g)の 脱色力(被脱色液のcc)	溶液の性狀
No. I	18	酸性
No. II	18	酸性
No. III	22	アルカリ性

溶液の性狀に依りて顯著なる相違あり。

要之從來諸家の呈出にかかる諸種のメチレンブリンユー脱色試験法に據る成績の兎角一致を見ざりしは以上の如き實驗成績に何等考慮する處なかりしに起因する處大なる可しと思考せらる。余等は今回當試驗所今野技師の比色法に基きて次の如き方法に據りて本法の實施を試みたり。

二. 實施方法. 豫じめ次の如き二種の試薬を調製し置くものとす。

A. 脱色力檢定用メチレンブリンユー溶液. メルク會社製メチレンブリンユー 1.5g を 1,000cc メスホルペン中に秤取し之に 1,000cc の蒸溜水を添加す(0.15%溶液)

B. 比色用標準メチレンブリンユー溶液. 脱色力檢定用メチレンブリンユー溶液 1cc に蒸溜水並二三滴の局方鹽酸を和して全容を 1,000cc とす。本液は 0.00015%にして極めて微に青色を呈す。

120° に於て恒量に達せる炭末試料 0.1g 宛を内容約 30cc の共栓付き試験管五六本に秤取し初めの1本に約一定規(精確なるを要せず)の鹽酸1滴を加へブユレットより脱色力檢定用液を徐々に注加し時々振盪して色調を検し先づ大體の脱色力を(消費せしcc 數にて)目測し次いで2本目に第1回と同量の溶液を可及的速かに注加し上記の鹽酸 1 滴を和して酸性となし密栓して5分間振盪せる後濾紙にて濾別し濾液を別に用意し置

きたる約10本の無色にして同型の試験管の1本に採り(此際初めに流出せる濾液が濾紙の目を通過せる炭末により濁濁せる場合には漏斗を別の試験管に移し其の濁濁液を濾紙上に追加す)他の1本に比色用標準液を之と略ぼ同量採りて兩者を白紙上に直立せしめ上より透視して比色を行ふ。若し標準液と色調一致せざる時は該色素溶液の添加量を加減して反覆測定を行ひ斯くして正しく之と同色調を呈するに至りたる時消費せる液のcc數を以て其の効力を表すものとす。之には他法に於けるが如く比色計或は遠心分離器(前文参照)等を要せず。而かも其の結果は0.5cc迄正確且迅速に求め得るを以て推奨す可き一方法なりと思考す。

脱色力検定用液は調製後長期を経たるものの尙使用に堪えるや否やを検せんが爲に調製後3ヶ月を経たるもの及び強烈なる紫外線照射を35時間行ひたるもの等に付き3鹽化チタニウム滴定法に據るメチレンブルーの定量試験を行ひたるに該液調製直後の成績と少しも相違を示さざりき。

比色用標準液に二三滴の局方鹽酸を添加し置くの理由を述べん。余等は硝子粉末に依るメチレンブルー吸著試験を行ひたるに硝子は酸性液に於ては殆ど全く吸著せざれどもアルカリ性液に於ては若干量吸著するの事實を確め得たり(硝子の軟質、硬質を問はず)。勿論極めて微量なるを以て比較的濃厚なる溶液には何等の影響なきも本標準液の如く0.00015%の如き稀薄液に於ては之を顧慮する必要あるものとす。特にその少量を試験管に採りたるものは該液量に比し之と接觸せる硝子の表面積大なるため近々數十分を出ずして殆ど脱色せらるるに至る。

三. 試験成績. 以上の方法に據り市販品其他25種に就き之が活性度の比較検定を行ひたるに次の如き成績を得たり

市販品其他の活性炭のメチレンブルー脱色試験に依る活性度検定成績表

種 別	活 性 度 0.1gの試料が脱色せ るcc數にて表す	種 別	活 性 度 0.1gの試料が脱色せ るcc數にて表す
エドコール	15.0	カワイコール	8.0
カルバウム	8.0	ノリット	6.0
カーボラフィン	10.0	アドース	4.0
極炭*	13.0	カーボライトA	7.0

椰子炭*	11.0	カーボライト B	6.0
ノリット R*	15.0	ヒシカーボン	3.5
ダールコ	4.0	名稱不明品 (元三共技師某製造)	15.0
リグカーボン	2.5	武田炭末	11.0
三共炭末	3.5	下里炭末	4.0
カーボニン	2.5	バルコン	10.0
メルク薬用炭末	18.0	大一炭末	4.0
キング	9.0	大五炭末	4.0
メルク薬用粒状炭	7.0	獸炭(精製品)	3.5

註 一、*印を附せるは瓦斯吸着用活性炭(粒状)にして磨碎して粉末となせるものに就き試験せり。

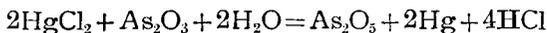
二、國産製品にして其成績の特に優良なるものは次の二種なり。

エドコール 江戸川製薬所

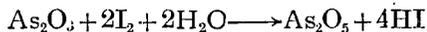
名稱不明品 元三共會社技師某氏製造

第三節 昇汞吸著試験成績

余等は又獨逸局方の薬用炭試験法に據りて昇汞吸著試験を行ひたり。本定量法の原理は昇汞溶液を試料と共に一定時間振盪してその一部を吸著せしめて濾別し濾液中に残存せる昇汞を亞砒酸曹達溶液にて次式に示す如く



還元せしめたる後過剰の亞砒酸曹達を澱粉溶液を標示薬とし沃度標準液にて次式の示す反應に據り



滴定し之より吸著せられたる昇汞の量を算出するものとす。

實施方法

120° に乾燥して恒量に達せる細粉末試料 0.2g を内容約 300cc の共栓付きエーレンマイヤーコルペン中に秤取し之に 0.3% 昇汞水(3+997)200cc を加へ 5 分間振盪して乾燥濾紙にて濾別し初めに流出せる 25cc を捨てたる後の濾液 100cc に $\frac{n}{10}$ -亞砒酸曹達溶液 25cc 並重炭酸加里 3g を和し加熱して 5 分間沸騰せしめ^(註一) 冷後稀鹽酸 3cc^(註二) 及少許の澱粉溶液を添加し $\frac{n}{10}$ -沃度溶液にて滴定す。^(註三)

註一 此際發生する炭酸瓦斯は大氣中の酸素に依る亞砒酸曹達の酸化を阻止す。

註二 煮沸に依りて生成せる炭酸加里は次式の示す如く $K_2CO_3 + HCl = KHCO_3 + KCl$ 再び重炭酸加里となる。而して重炭酸加里は次式に依りて生成せる沃化水素 $As_2O_3 + 2I_2 + 2H_2O \rightleftharpoons As_2O_5 + 4HI$ を中和し反應を \longrightarrow の方向に進行せしむる役目をなせども炭酸加里は此際側反應を誘發して滴定を不可能ならしむ。

註三 滴定に消費せし沃度量より過剰の亞砒酸曹達量を知り之より殘存せる昇汞量を求め更に吸著せられたる量を算出するものとす。此場合 $1/10$ -亞砒酸曹達 1cc は昇汞の 0.013575₃ に相當するものとす。

試験成績

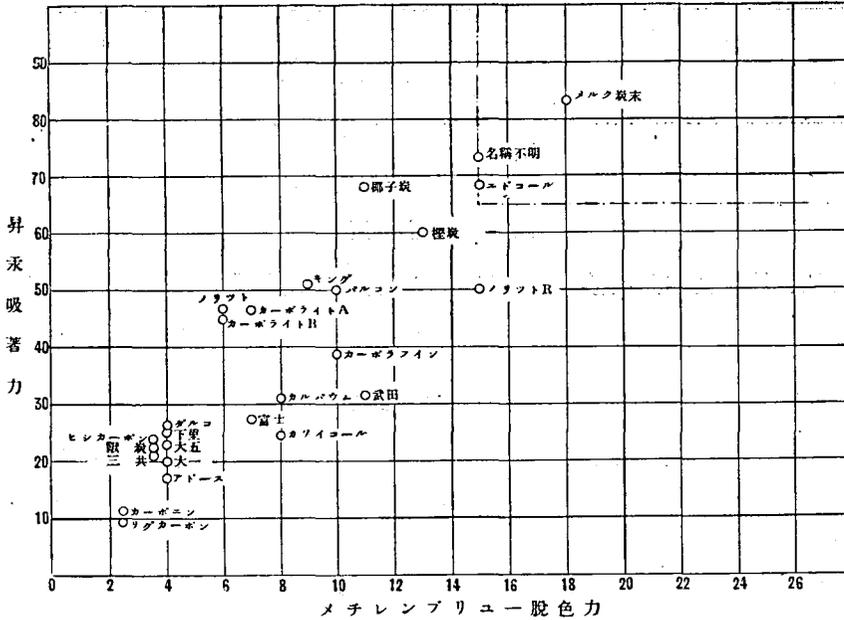
以上の方法に據り市販品其他の活生炭25種の昇汞吸著試験を行ひたるに次の如き成績を得たり。

昇汞吸著試験成績表

種 別	活性度 0.2%の試料が0.3%昇汞水 100cc 中より吸著せる量 (%)	種 別	活性度 0.2%の試料が0.3%昇汞水 100ccより吸著せる量(%)
メルク藥用炭末	83.29	ダ ル コ	25.75
子 炭	67.93	ヒ シ カ ー ボ ン	23.78
エ ド コ ー ル	67.93	三 共 炭 末	21.80
桎 炭	60.68	ア フ ー ス	17.84
キ ン グ	61.18	カ ー ボ ニ ン	11.26
ノ リ ッ ト R	60.02	リ グ カ ー ボ ン	9.27
カーボライト A	46.44	カ ワ イ コ ー ル	24.06
カーボライト B	45.11	下 里 炭 末	25.77
ノ リ ッ ト	47.78	武 田 炭 末	31.30
カーボラフィン	38.41	パ ル コ ン	49.99
富 士 炭 末	37.74	名稱不明(元三共技 師某製造)	73.52
カルバウム炭末	31.02	大 一	20.23
メルク藥用粒狀炭	27.69	大 五	23.99
		歌 炭 (精製品)	21.80

此昇汞吸著力と曩のメチレンブリユール脱色力とを各試料に就き比較するに第四圖の如き結果を示し兩成績は全く一致するものには非らざるなり。例へば椰子炭は昇汞吸著力大なれどもメチレンブリユール脱色力比較的弱く亦ノリットRはメチレンブリユール脱色力比較的大なれども昇汞吸著力之に伴なはざる傾向あり。今試みにメチレンブリユール脱色力 15(cc) 以上にして且つ昇汞吸著力65(%)以上のものを優良品なりとすれば之れ等は圖中の點線にて劃せる区域内に在らざる可からず。

第 四 圖



以上の如き事實あるは既知のことなれどもその理未だ明かならず。ために現今一般に活性炭の效力検定は少なくとも2種以上の相異なるる方法に據るを以て萬全なりとせらる。獨逸局方に於てはメチレンブルー脱色試験並に昇汞吸著試験を又日本陸軍藥局法に於てはメチレンブルー脱色試験並に沃度吸著試験を採用せるは蓋し此見地に基くものならん。

第五章 總 括

一、活性炭15種に付き分析試験を行ひたるに水分含有量大なるものは概ね活性強く小なるものは弱し。灰分含有量大なるものは概ね活性弱しと雖も小なるもの必ずしも強からず。又灰分の含有量並組成は一般に同一製品に於ても一定せざるものにして蓋し諸會社に於ける製造工程の年々改良せらるるに依るものと思考せらる。

二、Hauge 及 Willamann 兩氏の炭末による吸著量と水素イオン濃度との關係に關する研究報告を概説し氏等の炭末によるメチレンブルー吸著量に及ぼす水素イオン濃度の影響を検明せる定性的試験に對し余等は之が定量的試験を行ひたり。

三、従來のメチレンブルー脱色試験法は何れも溶液の水素イオン濃度を度外視せ

り。斯る方法にては到底所期の目的を達し得ざる事情あるを明にし以て茲に一新方法を考案して25種の試料炭末に就き之が実施を行ひたり。

四. 25種の試料に就き獨逸局方に基く昇汞吸著試験を実施せり。

五. 以上の成績に據ればメチレンブルー脱色試験力と昇汞吸著力とは一般には一致せざるものなり。

文 獻

- (1) Chaney, Ray and St. John J. Ind, Eng, Chem., Vol. 15, p. 1252, 1923.
- (2) F. Horst Biochem. Zeit., B. 113, 99, 1921.
- (3) Wischowski Therapieder Gegenwart 24, S. 129, 1922.
- (4) Joachimoglu Biochem, Zeit. 77. S. 1, 1916.
- (5) E, Merck Pharmozent. Zeitung. S. 948, 1924. und S. 147, 1925.
- (6) Hange and Willaman. J. InJ. Eng. Chem., Vol. 19, P. 943, 1927.
- (7) Bradley The International Sugar Journal. 455, 1921.
- (8) Thomas. Ibid. 162, 1921.
- (9) Lunstone Facts about Sugar, 14, 916, 1922.
- (10) Zerban J. Ind. Eng. Chem. Vol. 12, P. 744. 1920.

吉草酸製造試験竝に日本産 フーゼル油の劃温蒸餾試験成績

囑 託 岡 田 顯

吉草酸は Bromisovalerianylharnstoff (I), Bromisovaleryl-phenetididin (Phenorol „Riedel”), Bromisovaleryl-aminoazetat paraphenetidin (Bromphemmin „Scheuble”), Isovaleryl-acetyl-phenolphthalein (II) (Aperitol „Riedel, Holstein”) 等重要なる催眠、鎮靜、鎮痛、緩下劑の製造原料なり。而して邦製品 Calmotin (武田), Somunal (鹽野義), Brovarin (日本新藥), Isobromin (田邊元), Biolaxin (天兒研究所), Eval (日本新藥), Laxatol (鹽野義), Taxin (高田製藥所) 等は何れも其成分は (I) 或は (II) にして其所要原料吉草酸は大部分輸入品に俟ちつつある現状なり。猶且つ該輸入額は昭和三年度に於ては 36,051圓, 昭和四年度に於ては 49,990圓と逐次増加を示しつつあり。

斯く本酸の需要激増しつつある今日、其製造工業の獨立は急務に屬し、他方藥業振興協議會小委員會の希望もあり著者は其製造法に就て調査研究の歩を進め、略解決を得たりと信ずるを以て次に之を報告せむとす。

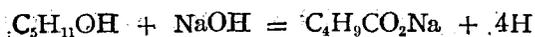
先づ吉草酸の製造法を大別するに二あり。一は吉草根 Rhizoma Kesso を原料とするものにして他は醱酵アミールアルコールの酸化に依るものなり。

(A) カノコサウは本邦山野に自生するも吉草根として藥用に供するものは栽培品にして、殊に神奈川縣産のもの品質良好なり。本生藥は年々相當に輸出されつつある程なるも (昭和 3 年度 60,000 斤, 20,000 圓) 目下 50kg 30.00 圓の價格にして、且又著者の實驗に依るも吉草酸の收得量僅少なる事吉草酸製造の原料とするには不適當なりと信ず。

(B) 醱酵アミールアルコールの酸化法としては次の 3 例あり。

- i) 過マンガン酸カリに依る法。
- ii) 重クロム酸カリに依る法。

iii) 苛性ソーダを加へ加壓下に加熱する法 (D.R.P. No. 351329).⁽¹⁾



而して著者は iii) 法を経済的に最も有利なりと思考し主として本法に就て吉草酸の製造試験を施行せり。

原料たるフーゼル油は鹽水港製糖會社の寄贈品及び臺灣製糖會社製のものを試用せり。

而して特許法に依れば、該酸化反應は苛性ソーダに對して其理論量の 150% のイソアミールアルコールを使用し 235~240° に加熱し反應を完結せしむるにあり。著者はイソアミールアルコールと苛性ソーダとの使用量の割合、反應溫度、及び所要時間等に就き種々研究したる結果下記成績を得たり。

i) 使用量の割合に就ては、特許法を變更してイソアミールアルコールの量を漸次減少し、遂にイソアミールアルコールと苛性ソーダとの當量を使用せり。而して反應中イソアミールアルコールは幾分揮散し(分解して極く少量のエチレンを生ず)ために其の量不足するも此使用割合を以て最も経済的なりとす。且つこの際分量は加壓釜内容の 1/5 位が最適なり。

ii) 反應溫度は最初 240° より漸次に低下せしめ、190° 竝にそれ以下に於て試験したる結果、190° 以下にては反應完全に進行せず、又 200° 以上に加熱するも下に述ぶるが如く反應時間を短縮せしめ得ず結局 190~200° を好適とす。

iii) 時間は溫度に逆比例すべき筈なるも、240° 乃至 190° に於て實驗したる結果、其間大差を認めず、5.5~6 時間にて反應完結す。

以上述べし方法に據れば、理論量の 85% に相當する吉草酸を收得す。尙反應進行するに従ひ、主として發生する水素瓦斯の爲、反應釜内の壓力漸次に増大する爲、瓦斯を少量づつ逸出せしめたる場合の收得量は 80% なり。

以上によりドイツ準藥局方吉草酸 500g を製造するに要する費用中、原料竝に所要藥品のみを計算すれば 0.50 圓を出でず：

實 験 の 部

イソアミールアルコール (Kp 130°) 140g と苛性ソーダ 60g とを攪拌機の附ける加壓釜 (内容 1L) に入れ、充分攪拌しつつ加熱す。溫度 190~200° に達し、(30分後)

それより約1時間の後圧力加はり、完全なる加圧釜にありては50Atm以上に昇る。著者の使用せるものは50Atmが限度なる爲此場合止むなく一時中止し、冷却するを待ちて發生せる水素瓦斯を排出し、壓を下して置き、更に又加熱して190~200°に至らしむ。前回同様50Atmに至れば、之を中止し、(之迄の反應所要時間4時間)、冷後瓦斯を排出させ、又加熱190~200°に至らしむる、此の回は40Atm位で止まり、それ以上壓加はらず2時間で中止し、冷むるを待つにこの回は冷後壓加はらず、故に完全に反應終了せるものにして、(全所要時間6時間)内容を取り出すに白色針狀結晶なり。得量186g 理論數の94%に該當す。

この吉草酸ソーダを同量の水に溶し置き、それに50%硫酸150gを冷却せしめつつ加ふ、吉草酸は微に褐色を帯べる油狀となり上層に来る、之を分液漏斗に移し、數時間放置し後分離して、脱水芒硝にて脱水し、減壓にて蒸餾する。Kp₄ 90°

得量 136g 理論値の85%に該當す。

又之を Druck 40Atm に止め、排棄口を少し開きて行ひたるものは所要時間5.5~6時間、温度190~200°にして、イソバレリヤン酸としての收得量は80%なり。

製品の純粹度試験 製品はErgänzungsbuch zum D.A.B. 所載の規格に適合す。

技師近藤龍博士の懇切なる御指導を謹謝す。

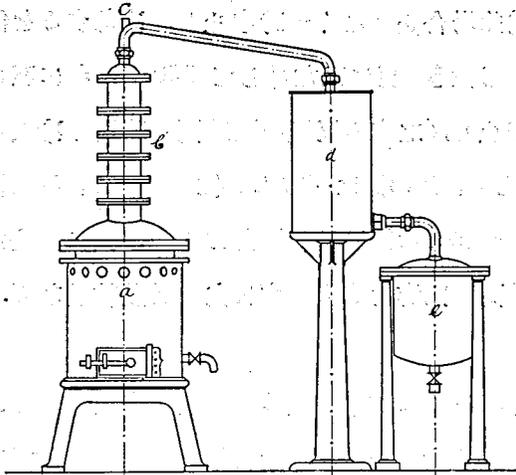
日本産フーゼル油割温蒸餾試験

著者は吉草酸の原料たる Isoamylalkohol を得るため、日本産フーゼル油の二三種に就て割温蒸餾を行ひたるを以て其結果を合せて報告せんとす。抑々我國に於る製糖會社のフーゼル油は近代その分離作業に一段の進歩を示し、試験に供せる臺灣製糖會社製のフーゼル油の如きは Propylalkohol, Butylalkohol は勿論のこと Aethylalkohol を殆ど含有せず。従つて Isoamylalkohol の含有量も以前より遙かに増加を示せり。然れども市販品の各個を試験するに、その含有量に多少の差異あるは免れざる處なり。著者の試験せるフーゼル油の中に於ては臺灣製糖會社製のもの最も優秀と認めたり。

次に實驗を記載すべし。著者の使用せる蒸餾器は次の圖に示す如きものにして餾分に多少黄色を帯びたる點より見れば、分餾塔を猶高くする必要ありと認む。原料18200ccを取り蒸餾を行ひたるに始め95°の部分餾出し始め95~103°の間暫時止り、それ

1/25 縮寫圖

割温蒸餾器



a.....釜 b.....分餾塔 c.....寒暖計挿入部
d.....冷却部 e.....受器

より温度漸次上昇し遂に 128° に達す。これ迄の餾液を取出すに水層と完全に分れたる Isoamylalkohol と水との混合液なり。 $128\sim 130^{\circ}$ に於て殆ど全部のものを蒸餾し得。この餾分は 13800cc にして ca. 76 容量%に相當す。初餾の部分 $95\sim 118^{\circ}$ を水と分離し煨性石灰にて脱水、之を蒸餾せるに $128\sim 130^{\circ}$ の部分 2000cc 得たり。更に之が初餾液を脱水、蒸餾し $128\sim 130^{\circ}$ の部分を 800cc 得たり。故に原料より計算し ca. 90 容量%の Isoamylalkohol を得たり。

然れども以上の成績は昭和6年7月購入に係る臺灣製糖會社製フーゼル油に於て得たるものにして本年1月購入せる同一マークの品は Isoamylalkohol の含有量80容量%内外を示せり。又著者の試験に供せる鹽水港製糖會社製のものは Aethylalkohol を少量含有し、Isoamylalkohol の得量は60容量%内外なりき。

昭和六年九月

文 獻

(1) Frdl. (1921~5), 1437.

グアヤコール配糖體に就て

技 師 刈 米 達 夫
囑 託 堀 野 金 次 郎

余等は種々の配糖體合成中偶々余等の合成せるグアヤコール配糖體が嘗て Michael¹⁾ の合成し記載せるものと融點一致せざるを以て此機會に稍々詳細なる研究を試みたり。

Michael はアルコールを溶媒としグアヤコールカリに、アセトクロログルコースを作用せしめ融點 156.5~157° のグアヤコール配糖體を得たりと記載す、余等はアセトブromグルコース、グアヤコール竝にヒノリンの混合物を 110~115° に加熱しテトラアセチルグアヤコール配糖體を分離し次で之をバリット水にて鹼化し融點 148° のグアヤコール配糖體を得たり。原素分析竝に還元係數はよく理論に一致す。比旋 - 65° なり。Michael は旋光度を測定せず。

Michael の配糖體合成法による時は殆ど常に β 配糖體を生成し、余等の應用せるヒノリン法に於ては屢々 α 及 β 配糖體の混合物を生ずるを以て Michael の物質との融點の相違は α β の關係なることも一應考慮の必要あり、然れども余等の物質は數回再結晶を繰返すも融點一定にして且其旋光度より考ふるも純粹なる β 配糖體なることは殆ど確實にして従て余等の融點を真正なりと信ず。

余等の得たるテトラアセチルグアヤコール配糖體は新物質にして四鹽化炭素若くは酒精より再結晶すれば無色針狀に結晶し融點 154° なり。水には極めて難溶にして、エーテル、クロロホルム、アセトン等に易溶なり。

グアヤコール配糖體は醋酸エチル及酒精の混液より再結晶する時は純白針狀結晶を生じ一分子の結晶水を含有するものは急速に加熱すれば 121° 附近にて熔融し、100° に於て乾燥せるものは 148° にて熔融す。強苦味を有し水及び酒精に易溶クロロホルムに難溶、エーテル、ベンゾール等に不溶なり。其水溶液は鹽化第二鐵により着色せず、

フェーリング液を還元せず，稀鹽酸を以て煮沸したる後フェーリング液を還元す。

實 験 の 部

テトラアセチルグアヤコールグリコシド

Acetobromoglucose 30g, Guajacol 30g, Chinolin 12g を混じ110-115° に加熱すること2時間にして冷却しエーテルを加へ析出せる鉛狀物質を除去しエーテル溶液を分液漏斗に移しヒノリンを除去する爲5%硫酸にて洗滌し次に重曹溶液，最後に數回水にて洗滌後無水芒硝にて脱水しエーテルを溜去する時は赤褐色の液を残留す。之を減壓蒸溜に附するに過剰のグアヤコールは約 100°(10mm) にて溜出し，褐色舍利別狀物質を残留す。之に 30cc の酒精を加へ加温して溶解し放冷するに暫時の後結晶を生ず。之を吸濾し少量の酒精にて洗滌し陶土板上に乾燥す。次に四鹽化炭素及酒精より各1回再結晶するに融點 154° の柱狀結晶を得，收得量 5g, 本物質は水には極めて難溶にしてエーテル，クロロホルム等には易溶なり。

分 析

物 質	0.0750g	CO ₂	0.1517g	H ₂ O	0.0394g	C%	55.17	H%	5.88
	C ₂₁ H ₂₆ O ₁₁ として理論數					C%	55.49	H%	5.77

グアヤコールグリコシト

上記 Tetraacetyl 化合物 10g を温酒精 250cc に溶解し，別に水酸化バリウム 32g を水 500cc に溶解し，兩液とも 50-60° に加温し混合し還流冷却器を装して 50-60° に保つこと6時間の後温時 CO₂ を通じ生成せる BaCO₃ を濾別し濾液を減壓下に濃縮する時は白色物質を残留す。之を陶土板にて乾燥後無水アルコールを浸出し濾液を再び減壓下に濃縮する時は白色の結晶を得。之を醋酸エーテル及び酒精等量の混液より再結晶す。Fp. 148° 但し急速に加熱する時は結晶水に溶解し 121° に於て熔融す。本物質は苦味強く，水及び酒精に易溶。エーテル，石油エーテル等に不溶なり。

結晶水測定 CaCl₂ 上に一夜放置せる物質を酒精の沸騰點に於て真空中に乾燥し結晶水を測定す。

物 質	0.1892g	減 量	0.0115g	結晶水	6.08%
	C ₁₃ H ₁₈ O ₇ + H ₂ O として理論數				5.92%

分 析

結晶水含有物質	0.0721g	CO ₂	0.1350g	H ₂ O	0.0420g	C%	51.07	H%	6.52
	C ₁₃ H ₁₈ O ₇ + H ₂ O として理論數					C%	51.32	H%	6.58
乾燥物質	0.0664g	CO ₂	0.1321g	H ₂ O	0.0394g	C%	54.21	H%	6.64

$C_{13}H_{18}O_2$ として理論數

C% 54.53 H% 6.34

比旋光度測定 結晶水含有物質 0.7692g を水に溶解し 50°C とし 2dm 管にて測定

$$\alpha_D^{15} = -2.00^\circ$$

$$\text{比旋度}[\alpha]_D^{15} = -65^\circ$$

文 獻

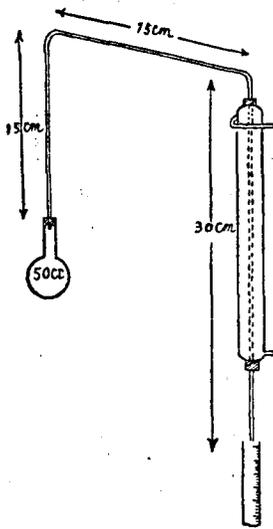
- (1) A. Michael: Am. Chem. Jour, 6, 336 (1885)

チンキ剤のアルコール含量測定法に就て

技 師 刈 米 達 夫
囑 託 天 田 久 治

チンキ剤のアルコール含量検定に就ては種々の方法あるもドイツ薬局方第6版に規定する方法は最も簡便なり。其後 Hering⁽¹⁾は之を少しく改良し、立入、植村兩氏⁽²⁾は Hering の方法により本邦市販品を検せり。

ドイツ薬局方若くは Hering の方法に於て検體 10g を秤取する場合に 0.1g の正確度を確保せんとせば通常の上皿天秤を用ひるを得ざるを以て操作煩雜なるを免れず、依て余等は寧ろピペットを用ひて検體 10cc を測取することにより更に此方法を簡易ならしめんとし實驗を試みたり。其他の點に於ては Hering の方法を殆ど其まゝ踏襲



せるも蒸溜器はチンキ剤中メチルアルコールの試験に共通ならしむる爲に圖の如きものを用ふ。余等は後に記載する多數の實驗の結果次の案を得たり。「内容約 50cc のコルペンに検體 10cc 竝に水 5cc を取り圖の如き装置を用ひて 25cc メスシリンダー (劃度 0.1cc) 中に蒸溜す。アルコールを以て製造せるチンキにありては 12cc、稀アルコールを以て製造せるチンキにありては 10cc、大黃チンキは 9cc、阿片チンキは 7cc の初溜液を採り炭酸カリ 4~5g を加へ充分振盪して炭酸カリの過剰により水液の白濁するを度とし 15° の水中に 30 分間静置し浮上せるアルコール層の量を讀み取るべし。若し炭酸カリの量多きに過ぎたる爲二液層の境界明

瞭ならざる場合には水 1~2 滴を加へ更に振盪後静置すべし。此のアルコール層の cc 數をアルコール數とし、之に 9.406 を乗ずれば檢體中アルコール含量 (v%) を得べし。

アルコールを過剰の炭酸カリの存在に於て炭酸カリ飽和水溶液と共に振盪すれば其上層は略々 $4C_2H_5OH + H_2O$ なる組成を有す。即ち其アルコール含量は $91.09\% = 94.06 \text{ vol}\%$ なり。上記 9.406 なる係数は 94.06 に 10/100 を剩じたる數なり。此際下層即ち炭酸カリ飽和水溶液は僅に 0.0275 vol % のアルコールを含有するに過ぎざるを以て實際上は閑却し得べし。

上記 9.406 なる係数の正確度を檢する爲次の實驗を試みたり。

實驗 (1) アルコール含量既知の純アルコール、アルコール及び稀アルコール 5~10 cc (acc) を 25cc メスシリンダーに測取し炭酸カリ飽和水溶液 5cc 及び適量の炭酸カリを加へ振盪後靜置し浮上せるアルコールの cc 數 (bcc) を讀み取り $b/a \times 10 \times 9.406v$ を以て檢體のアルコール含量 (v%) とし此の實驗數と檢體中の既知含量を比較す。

純アルコール (比重 0.7960 99.66 v%)

供 試 量 (cc)	5	6	7	8	9	10
アルコール層 (cc)	5.25	6.40	7.50	8.60	9.60	10.65
實 驗 數 (v%)	98.76	100.33	100.78	101.12	100.33	100.17

アルコール (比重 0.8332 90.34 v%)

供 試 量 (cc)	5	6	7	8	9	10
アルコール層 (cc)	4.75	5.70	6.70	7.65	8.65	9.60
實 驗 數 (v%)	89.36	89.35	90.01	89.92	90.30	90.30

稀アルコール (比重 0.8941 68.53 v%)

供 試 量 (cc)	5	6	7	8	9	10
アルコール層 (cc)	3.60	4.35	5.15	5.90	6.60	7.30
實 驗 數 (v%)	67.74	68.21	67.79	69.37	68.98	68.66

以上の結果によればアルコールに對し炭酸カリ飽和液の量が少量なる場合には 9.406 なる係数は 1% の誤差の範圍内に於て良く用ひ得べきを知る。

次に余等の變更案の實驗誤差を知らん爲次の實驗を試みたり。

實驗 (2) 純アルコール、アルコール及び稀アルコール (アルコール含量既知) を本

體により蒸溜しアルコール數を測定して既知含量と實驗を照合す。

檢 體	比 重	アルコール層 (cc)	v %	
			實 驗 數	理 論 數
純 アル コ ー ル	0.797	10.6)	99.70	99.46
ア ル コ ー ル	0.833	9.55	89.33	90.40
稀 アル コ ー ル	0.894	7.15	67.26	68.53

此實驗に於ても誤差の範圍は1%を超えず。

次に溜取の適量を決定する爲次の實驗を試みたり。

實驗(3)

試 料		溜 取 量 (cc)	炭酸カリ (g)	ア ル コ ー ル 數	アルコール含量 實驗數(v%)	備 考
比 重	アルコール 含量 v %					
0.832	90.70	13	5.0	9.60	90.30	アルコール
		12	4.0	9.60	90.30	
		11	3.0	9.50	89.33	
0.894	68.53	11	5.0	7.20	67.72	稀アルコール
		10	4.0	7.20	67.72	
		9	3.0	7.05	66.31	
		8	2.5	6.50	61.14	
0.936	49.33	9	4.0	5.15	43.44	大黃チンキに相當
		8	3.5	5.15	43.44	
		7	2.5	5.15	43.44	
0.958	35.95	8	5.0	3.55	34.33	阿片チンキに相當
		7	4.0	3.55	34.33	
		6	3.0	3.60	32.92	

上記實驗により溜取量及び炭酸カリ用量を決定すること次の如し。

	溜取量	炭酸カリ添加量
アルコールを以て製造せるチンキ	12cc	約 4 g
稀アルコール "	10"	"
大黃チンキ	9"	"
阿片チンキ	7"	"

上記実験により Hering 法を余等の試みたる如く變更するも差支無きことを知るを以て市販チンキ31種に就てアルコール數を測定したり。ヨードチンキは蒸溜の際亞鉛末 0.5g を加ふることによりヨードの蒸溜を阻止し得たり。

下表中 ABC は製造所を示す。

チンキ名	製造所	製造年月	比重(15°)	原料アルコールの v %	獨局方 規定 v %	實 驗 數	
						ア ル コ ル 數	v %
苦味チンキ	A	6-1	0.907	67.70	63.55	7.05	66.31
	B	6-1	0.907			7.00	65.84
	C	6-2	0.908			7.05	66.31
芳香チンキ	A	4-9	0.898	67.70	65.45	7.15	67.25
	B	3-6	0.913			6.75	63.49
	C	5-2	0.905			6.90	64.90
アギチンキ	A	5-5	0.859	90.09	—	8.90	83.71
	C	5-12	0.859			8.95	83.18
橙皮チンキ	A	6-1	0.922	67.70	62.83	6.95	65.37
	B	6-2	0.921			6.50	61.14
	C	6-1	0.922			6.60	62.08
安息香チンキ	A	5-9	0.860	90.09	74.11	8.80	82.79
	B	6-2	0.867			8.60	80.89
	C	5-12	0.867			8.60	80.89
カンタリスチンキ	A	5-12	0.840	90.09	—	9.40	88.41
	B	6-2	0.830			9.55	89.83
	C	5-9	0.845			9.35	87.94
蕃椒チンキ	A	6-1	0.837	90.09	85.81	9.45	83.89
	B	6-2	0.836			9.60	90.30
	C	5-10	0.841			9.30	87.47
阿仙藥チンキ	A	6-2	0.943	67.70	62.06	6.80	63.96
	B	6-2	0.951			6.35	59.73
	C	6-1	0.940			6.90	64.90

キナチンキ	A	6-1	0.917	67.70	62.06	6.70	63.02
	B	6-2	0.979			6.55	61.61
	C	5-11	0.922			6.70	63.02
複方キナチンキ	A	6-1	0.907	67.70	62.06	6.30	59.26
	B	6-1	0.903			6.55	61.61
	C	6-3	0.905			6.60	62.08
桂皮チンキ	A	4-5	0.906	67.70	62.06	6.80	63.96
	B	5-10	0.919			6.20	53.32
	C	5-9	0.905			6.75	63.49
コルヒクムチンキ	A	5-2	0.900	67.70	65.45	7.10	66.78
	B	5-3	0.904			6.80	63.96
	C	6-2	0.903			6.90	64.90
コロンボチンキ	A	6-1	0.834	67.70	—	7.00	65.84
	B	6-2	0.902			7.00	65.84
	C	5-12	0.875			7.10	66.78
サフランチンキ	A	5-6	0.915	67.70	—	6.65	62.55
	B	6-2	0.843			7.00	65.84
	C	6-2	0.916			6.60	62.03
デギタリスチンキ	A	5-9	0.895	67.70	—	7.40	69.90
	B	6-2	0.886			6.85	64.43
	C	6-3	0.888			6.90	64.90
五倍子チンキ	A	4-2	0.951	67.70	53.08	6.30	59.26
	B	6-3	0.936			6.10	57.33
	C	5-12	0.949			6.35	59.73
龍膽チンキ	A	6-2	0.909	67.70	62.06	6.70	63.02
	B	4-10	0.932			6.20	58.32
	C	5-8	0.915			6.65	62.55
癒斯木チンキ	A	5-6	0.849	90.09	—	9.20	86.53
	B	6-2	0.864			8.50	79.95
	C	6-1	0.853			9.10	85.59

吐根チンキ	A	4-6	0.902	67.70	67.30	7.00	65.84
	B	4-12	0.899			6.60	62.08
	C	5-4	0.900			7.00	65.84
ヨードチンキ (新局方)	A	6-1	0.939	83.82	—	8.50	79.95
	B	6-1	0.946			8.30	78.07
	C	5-11	0.931			8.55	80.42
	自製	6-4	0.901	90.09		9.30	87.47
稀ヨードチンキ (新局方)	A	6-2	0.884		—	8.60	80.89
	B	6-1	0.879			8.80	82.77
	C	6-1	0.885			8.65	81.36
	自製	6-4	0.863	90.09		9.40	88.42
ロベリヤチンキ	A	5-1	0.885	67.70	67.20	9.55	89.83
	B	6-2	0.979			6.75	63.49
	C	5-5	0.967			6.90	64.90
阿片チンキ	A	6-2	0.973	35.77	31.55	3.65	34.34
	C	5-12	0.974			3.70	34.80
阿片安息香チンキ	A	4-4	0.902	67.70	62.17	6.95	65.37
	C	6-2	0.910			7.00	65.84
苦木チンキ	B	6-3	0.900	67.70	—	6.90	64.90
	C	5-10	0.897			6.95	65.37
大黃チンキ	A	6-2	0.954	41.15	—	5.70	53.61
	B	5-12	0.930			4.80	45.15
	C	6-2	0.941			4.70	44.21
萹蓄チンキ	A	6-1	0.912	67.70	—	6.90	64.90
	B	6-1	0.923			6.35	59.73
	C	6-3	0.908			6.95	65.37
ストロファンツスチンキ	B	6-2	0.893	67.70	63.55	6.85	64.43
	C	5-11	0.892			6.90	64.90
ホミカチンキ	A	5-12	0.901	67.70	63.55	6.85	64.43

	B	6-1	0.906			6.85	64.43
	C	5-5	0.902			6.85	64.43
吉 草 チ ン キ	A	5-10	0.908	67.70	63.55	6.90	64.90
	B	6-1	0.901			6.60	62.03
	C	6-1	0.907			6.95	65.37
生 薬 チ ン キ	A	5-11	0.903	67.70	65.01	7.00	65.84
	B	6-2	0.905			6.75	63.49
	C	5-3	0.902			6.90	64.90

文 献

- (1) Hering: Apotheker Zeitung 1929, 130.
 (2) 立入保太郎: 薬誌 51, 44 (昭和6年).
 植村 徹: 京大薬局會報 2, 28 (昭和5年).

アルコール含有製剤中メチル アルコールの検出法に関する実験

技 師 刈 米 達 夫
囑 託 天 田 久 治

衣笠・服部・秋山氏（衛生試験所彙報 32, 267, 昭和3年）はアルコール及アルコール含有品中メチルアルコールの検出法に關し精密なる實驗を経て從來の方法を改良し次の方法を發表せり。（概要）檢體 10cc に同量の水及び炭酸石灰 0.1~0.5g を加へて蒸溜し初溜液 1cc を溜取し其 0.2cc を取り水を加へて 5cc とし 1% 過マンガン酸カリ溶液 5cc 及び 50% 硫酸 0.4cc を加へ 2 分間放置したる後 8% 蓚酸溶液を加へて脱色せしめ硫酸 1cc を添加しフクシン亞硫酸溶液 5cc を加へ放置するにメチルアルコールの存在に於ては 1~2 時間の後紫色又は紫紅色を呈す。

上法により正當に製造せられたる日本藥局方チンキ及酒精劑 35 種を試驗するに次の如し。

第 1 表

チンキ名	呈 色 反 應				
	即 時	30 分 後	1 時間 後	2 時間 後	3 時間 以 後
苦 味 チンキ	-	-	+	+	持 續
芳 香 チンキ	+	+	+	+	持 續
阿 魏 チンキ	+	+	+	+	持 續
橙 皮 チンキ	+	-	-	-	
安 息 香 チンキ	-	-	+	+	
カンタリスチンキ	+	+	-	-	
菴 椒 チンキ	-	-	-	-	
阿 仙 藥 チンキ	+	+	+	+	持 續
キ ナ チンキ	+	-	-	-	
複 方 キ ナ チンキ	+	-	-	-	

桂皮チンキ	+	+	+	-	
コルヒクムチンキ	+	-	-	-	
コロムボチンキ	+	+	-	-	
サフランチンキ	+	-	-	-	
デギタリスチンキ	+	+	+	+	3時間後消失
五倍子チンキ	+	+	-	-	
龍膽チンキ	+	-	-	-	
癒瘡木チンキ	+	-	-	-	
吐根チンキ	+	+	-	-	
ヨードチンキ	+	+	+	+	持 續
稀ヨードチンキ	+	+	+	-	
ロベリヤチンキ	+	+	+	-	
ミルラチンキ	+	+	+	+	持 續
阿片チンキ	-	+	+	+	4時間後消失
阿片安息香チンキ	+	+	+	+	持 續
カシヤチンキ	-	+	-	-	
大黃チンキ	+	+	+	+	3時間後消失
水製大黃チンキ	+	+	+	-	
苺若チンキ	+	+	+	+	3時間後消失
ストロファンツスチンキ	+	-	-	-	
ホミカチンキ	+	+	+	+	持 續
吉草チンキ	+	+	+	+	
生薑チンキ	+	+	-	-	
芳香アムモニア精	-	-	+	+	持 續
アムモニア茴香精	-	+	+	+	持 續

上表に於て + とせるはメチルアルコールによる呈色と色相の異同を論せず、總て著色せるものは + とせり。蓋しチンキ中には著量の植物揮發油を含有し類似反應を呈するものあるに因る。斯の如きは熟練によりてメチルアルコールの呈色と大體識別し得べきも、藥局方試驗法としてはなるべく疑はしき場合を避くるを可とするを以て寧ろメチルアルコールに對する銳敏度を低下せしめて類似反應を消失せしめんことを計畫せり。

衣笠氏等の方法は其銳敏度大約メチルアルコール含量 0.1% を標準とす。而てフク

シン亞硫酸溶液添加前に加ふる硫酸の量を増加する時は鋭敏度を減ずる代りに類似反應を抑制し得べきことは同氏等の既に記述せる處なるを以て余等は同硫酸の用量を 2cc とし且つ最初溜液の溜取量を 2cc に増加しフクシン亞硫酸溶液添加後の放置時間を 1 時間に改め前表中呈色反應陽性なりしもののみを再試せり。其結果は橙皮チンキ及びアンモニア茴香精が淡藍色（メチルアルコールの呈色と容易に識別し得）を呈するの他全部無色を呈せり。又上記以外の局方酒精劑に就て試験せるに亞硝酸エチル精が類似反應を呈せる他全部無色なり。

上記の變更法による鋭敏度を試験せるに次表の如く大體に於てメチルアルコール 1% 混入以上を此法により發見するを得。

檢 體	メチルアルコール混和量(%)	呈 色	反 應
ア ル コ ー ル	0.1	-	-
	0.5	-	-
	1.0	+	+
	2.0	+	+
苦 味 チ ン キ	1.0	+	+

尚、藥局方試験法としては蒸溜装置をアルコール數測定の場合と共通ならしむるを便とするを以て前報に記載する冷却器附硝子管を用ひ従て衣笠氏等に於ける如く受器を氷冷せず、又炭酸石灰は突沸を起し易き爲炭酸マグネシアに代へたり。即ちチンキ及び酒精劑中メチルアルコール檢出法として余等の推稱する方法次の如し。「内容約 50 cc の壺に檢體 10cc、水 10cc 及炭酸マグネシア 0.2g を加へアルコール數測定に於ると同様の装置により蒸溜し溜液 2cc を溜取し其 0.2cc を取り水 5cc を加へて稀釋し次で過マンガン酸カリ溶液 (1 + 99) 5cc 及び同容量の水を以て稀釋せる硫酸 0.4cc を加へ 2 分間の後蔞酸溶液 (1 + 11) を以て脱色し良く冷却しつつ極めて徐々に硫酸 2cc を添加し次にフクシン亞硫酸溶液 5cc を加へ栓塞し軽く搖動したる後放置す。此處に 1 時間以内に持續する藍黑色又は紫紅色を呈するはメチルアルコールを含有するの徴なり」。

以上一般法の外に此試験法に據り難きチンキ及び酒精劑に次の數種あり。實驗の結果次の方法を良とす。

エーテル性吉草チンキ及びエーテル精はエーテルを除去するため初溜液 2cc を去り然る後溜液 2cc を取る。

石鹼精は泡沫を生ずるを防ぐため水を加へずして蒸溜す。

芥子精は 10cc に對しアムモニア水 3cc 及び水 7cc を加へ約 10 分間小火を以て蒸溜せざる程度に加熱しイソ硫チアン酸アリルをチオジナミンに變化せしめ然る後火を大にし蒸溜す、此の際チオジナミンの少量はアルコールと共に蒸溜するも反應には差支へなし。

水製大黃チンキはアルコール含量低きを以て 20cc を取り水を加へず、而してアルカリ性のため蒸溜の際泡沫を生じ易きを以て稀硫酸 3 滴を加へ微酸性とす。

ヨードチンキ及び稀ヨードチンキはヨードの溜出を防ぐため亞鉛末 0.5g を加ふ。

アセトンの混入を検出するにはドイツ藥局法の方法により前記試験に用ひたる初溜液の殘部より 1cc を取りナトロン滴液 (1+9) 1cc 及びニトロプルシッドソーダ溶液 (1+39) 5 滴を和すべし。其際赤色を呈し更に醋酸 1.5cc を加へ紫色に變ずるはアセトン含有するの徴にして余等は前記チンキ劑竝に酒精劑に就て此反應を試みたるものも類似反應を呈せず。アセトン 1% を添加せるものによりては能く此法により檢出するを得たり。

二三生薬の品質試験法に就て

技 師 刈 米 達 夫
 助 手 大 倉 菊 枝

(一) サ フ ラ ン

サフランの品質優劣は主として色澤及び香気によるものにして其色度の試験法として日本薬局方及び米國準薬局方はサフランに10萬倍の水を加へて振盪し其濾液鮮黄色を呈せざるべからずと規定し、ドイツ薬局方に於ては硫酸上に乾燥せる本品 0.1g に水 100cc を加へ室温に 3 時間放置後濾過し其濾液 1cc に水 9cc を加へたるものは重クロム酸カリ 0.05% 溶液に比し同等又はそれよりも濃色を呈せざるべからずと規定す。

上記試験法中ドイツ薬局方の方法は色度の標準を確定しある點に於て優る。是を本邦市販品竝に衛生試験所圃場製品數種に就て試みるにドイツ局方の規定よりも遙かに濃色を呈す。故にドイツ局方に於て水 100cc を用ひあるものを 150cc として實驗を試みるに外觀佳良なるものは皆此試験法に適合す。今市販品竝に衛生試験所圃場生産品等 7 種のサフランに就て上記の浸出液と 0.05% 重クロム酸カリ溶液の色度を比較するに次表の如し。以下實驗表に示す數字は Leitz 製比色計を用ひ 0.05% 重クロム酸カリ溶液(表中に標準液と記す)層長 2.0cm と色度等しきサフラン浸出液の層長を cm 數にて表示す。故に標準液より色淡きものは表中の數字 2.0 よりも大にして、色濃きものは 2.0 より小なり。

試料番號	標準液	I	II	III	IV	V	VI	VII
層長 (cm)	2.0	1.8	1.6	2.0	3.1	1.3	2.0	3.5

以上はドイツ局方に従ひサフランを硫酸上に乾燥し粉末として試料となしたるも、生薬のままにて色素の溶出完全なるや否やを試験せり。以下の實驗には上表中の試料 III を用ふ。室温、溫湯、熱湯とあるは夫々 15~20°, 60~70°, 約 100° とし、浸出時間中同温度に保ちたり。

浸出温度	試料	層長 (cm)						
		15分後	30分	45分	1時間	1.5時間	2時間	3時間
室温	乾燥粉末	—	—	—	—	2.5	2.5	2.0
"	生薬	—	—	—	—	6.0	5.0	4.0
温湯	"	6.0	3.5	3.5	2.5	2.5	2.5	2.5
熱湯	"	4.0	3.0	3.0	3.5	3.5	3.5	4.0

上記実験により生薬のままにては色素の溶出完全ならず、硫酸上に乾燥し粉末とすることは必要なるを知る。

浸出温度	試料	層長 (cm)				
		15分	30分	1時間	2時間	3時間
室温	乾燥粉末	—	—	—	2.5	2.0
温湯	"	2.0	2.0	2.2	2.5	2.5
熱湯	"	2.5	2.5	3.0	4.0	4.5

次に浸出時間を短縮する爲に乾燥粉末を温湯又は熱湯にて浸出する実験を試みた。

上記実験により温湯は最も成績良く既に15分にして色素完全に溜出し1時間以後は褪色の傾向あり。熱湯を用ふる時は色素の分解を來すものの如し。

温湯を以て浸出するには何分間を適當とするかを知らん爲次の実験を行ひたり。

浸出温度	試料	層長 (cm)			
		5分	30分	45分	1時間
温湯	乾燥粉末	2.0	2.0	2.0	2.2

上記実験により温湯浸出時間は30分を適當とす。

上記実験を綜合しサフランの色度試験法を定めること次の如し。「サフランを硫酸除湿器中に約3時間乾燥し粉末とせるもの 0.1g に温湯 150cc を加へ時々動揺しつつ 60~70° に保つこと30分の後濾過し其濾液 1cc に水 9cc を加へたるものは其色の濃度 0.05% 重クロム酸カリ溶液に比較し同等以上ならざるべからず」。

次にサフランチンキを同様の方法により検定せり。即ち市販 (A,B) 及自製サフラ

ンチンキ 1cc を水 150cc 及 100cc に及稀釋したるもの 1cc に水 9cc を加へ 0.05 重クロム酸カリ溶液と比色す。自製品は試料 III を以て日本薬局方に従ひ調製せるものなり。

試料	標準液	チンキ 1cc 水 150cc			チンキ 1cc 水 100cc		
		自製	A	B	自製	A	B
層長 (cm)	2.0	2.2	8.0	2.9	1.5	6.0	2.0

以上の實驗によればサフランの試験に適合せる原料を用ひて製造せるチンキと雖もチンキ 1cc, 水 150cc にては標準液より色稍々薄し。

サフランの品質は色澤と共に香氣も亦重要なる要素なり。依て揮發油の含量を測定せるに 0.05% 内外にして各試料に就て大差無し。

(二) 海 人 草

海人草は有效成分不明なるを以て定量の方法無し。本品の劣悪品を排斥するには其の性質上水分及び灰分の限界を定むる必要あり。今市販品 5 種に就て水分及び灰分を測定するに次の如し。

	南清産	沖繩産	鹿兒島産	高知産	産地不明
水分 (%)	21.82	20.00	26.13	21.42	25.90
灰分 (%)	23.14	29.93	30.78	30.83	30.01

上記試料中南清産は優等品にして而て本邦市場品の過半を占む。内地産は概して藻體短小にして根狀部に砂粒及び土塊を附着すること多し。内地品と雖も少しく注意して根狀部の土塊を除去すれば著く灰分量を減ずること次の如し。

	沖繩産	鹿兒島産
灰分 (%)	24.82	22.75

海人草の灰分量甚だ多きは砂粒及び土塊の他、藻體に吸収し居る海水の鹽分及び表面に附着せる珊瑚藻類に基因す。試に珊瑚藻のみを分離するに次の如し。

土佐産海人草の珊瑚藻 水分 12.19% 灰分 53.37%

醫學博士福田房雄氏¹⁾によれば海人草に附着する珊瑚藻は驅蟲作用に於て海人草本體と同力若くは寧ろ強力なり。故に珊瑚藻の夾雜は排斥すべきにあらず。従て灰分量のみを以て海人草の優劣を論ずるは不當なり。故に海人草の灰分中砂粒の附着に基因

するものと珊瑚藻及び海水鹽分に基因するものとを區別する爲には酸不溶性灰分（稀鹽酸を用ひ30分間煮沸）の測定が重要なり。前記試料に就て測定の結果次の如し。

	南清産	沖繩産	鹿兒島産	高知産	産地不明	土佐産附 著珊瑚藻
酸不溶性 灰分 (%)	0.77	9.34	6.88	6.93	5.71	7.47

酸不溶性灰分の檢定には試料 2g を灰化し稀鹽酸 15cc を加へ15分間弱く煮沸したる後定量用濾紙を用ひて濾過し洗滌し熱灼する方法を採れり。

近時海人草製劑の製造殘渣、若くは學校、工場等に於て多人數に海人草煎を與へたる煎出殘渣等が間々糊料として賣買せらるる由にして是等は海人草特有の臭味を失ひ居るも外形は殆ど原生藥のままなるを以て何等かの試験法を設けて區別する必要あり。依て檢體を粉末とし水製エキス分の定量、アルコールエキス分の定量水浸液の粘稠度等により比較を試みたるにアルコール製エキス分の定量は試験法として最も可なるを認めたり。アルコール製エキス分の定量法は種々實驗の結果次の方法は最も簡便なり。檢體粗末 2g に局方アルコール 33g を加へ沸騰水浴上に1時間加熱後冷却しアルコールを添加してアルコールの全量を 40g として其濾液 20g（檢體 1g に相當す）を蒸發し殘留物を 100° に於て乾燥す。此方法により定量の結果次の如し。

アルコールエ キス乾燥量 (%)	南清産	沖繩産	鹿兒島産	土佐産	製劑殘渣	煎劑殘渣
	11.11	9.57	11.85	8.11	0.52	0.63

上記實驗に於て試料は粗末を用ひたるも中末を用ひる結果同様なり。又アルコールは局方規定の最高最低含量何れを用ひるも同様なることを確めたり。

(三) サポニン含有生藥

サポニン含有生藥の評價法としては種々の方法あるも結局完全なるもの無きを以て寧ろ誤差ありても簡單なる方法に若かず、此意味に於て余等はサポニン含有生藥の評價を其水浸液の泡起力を以てせんとし種々の條件に於て之を試験せるに次の方法は最も好結果を得たり。「生藥の中末 0.5g を劃度試験管（内容 30cc 内徑 13mm. 劃度 1cc）に取り蒸留水を加へて 10cc とし屢々振盪しつつ沸騰水浴中に加熱すること30分の後室溫に冷却し30秒間劇しく振盪し1分間放置後泡沫量 (cc) を讀取す」

上記の方法は一見甚だ粗雑なるが如きも同一の試料に就て毎回の誤差 1~2cc を超え

ず、同一種の生薬に就てサポニン含量の多少を比較するには信頼し得べき方法なり。他種生薬とのサポニン含量比較には無意味なることを俟たず、種々のセネガ及び桔梗根に就て比較を試みたる結果次の如し。

	米國産(局方品)	精 壁 圃 場 栽 培				
		3 年 根	4 年 根	5 年 根	6 年 根	同(細根除去)
セネガ根	18.0	13.0	15.2	11.5	10.0	18.5

以上の結果によれば根の全量に對するサポニン含量は若根に多きも實際の栽培上に於ては6年以上を收穫し細根を除去するを要す。

	皮付 (内地産)	晒 (朝鮮産)	粕壁栽培春根 (皮付)	同秋根 (皮付)
桔 梗 根	8.0	6.0	9.0	16.5

各種サポニン含有生薬に就て實驗せる處次の如し。

竹節人參 19.0 延命皮 18.5 遠志 18.0 皂莢 5.0 柴胡 3.5 天南星 3.0 沙參 1.0
サボナリヤ根 17.0 サルサ根 5.5

キラヤ皮は泡起強きに過ぎ本法に據るを得ず。

上記試験に於てアルカリを添加することの可否に就て實驗せり。

	アルカリ不添加	加熱前 20%Na ₂ CO ₃ 溶液 0.5cc 添加	加熱後 同 前	加熱後 n-NaOH 溶液 0.5cc 添加
セネガ根	18.0	2.5	2.0	2.0
遠 志	13.0	2.5	2.0	2.5
桔 梗 根	8.0	4.0	3.5	6.0

上記成績によれば此の試験法にはアルカリを添加せざるを可とす。

寒天並に寒天原藻中の硼酸に就いて

技 師 刈 米 達 夫

助 手 寺 崎 勇

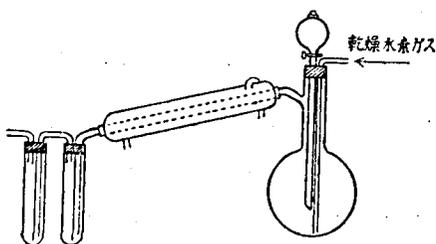
寒天の凍結製造に際し気温上昇する時は往々にして腐敗に傾き著しく品質を損ずる事あり、之を豫防する爲に寒天原液に少量の硼酸を加ふること嘗て行はれ、其の爲先年英國に於て日本製寒天の輸入禁止問題を惹起したる事あり。依つて余等は寒天中硼酸の検出を試みんとし數種の市販寒天に就いて葦黃紙反應を以て定性試験を行ふに何れも陽性なり。寒天原料たる海藻に就いて之を試みるに亦陽性なり。故に寒天中に硼酸を故意に加へたるや否やを決定するには硼酸の定量を必要とす。

食品中微量の硼酸を定量するに最も普通に行はるるは Hebebrandt 法にして此方法は檢體に少量の炭酸ソーダを加へ灰化し其の灰分を濃鹽酸に溶解し、クルクミン溶液を加へ比色により硼酸を定量するにあり。此方法を寒天及原藻に就いて試みるに酸性となす際にヨード析出し、之を亞鉛末と共に振盪して遊離ヨードを除去するも尙無色の檢液を得難し。

此處に於て余等は硼酸をメチルエステルとして蒸溜し然る後之を鹼化し比色法に據りて定量を試みんとし次の豫試験を行ひたり。

實 験 1.

檢液 純硼酸 0.1g を純メチルアルコールに溶解し 100cc としたる溶液 (以下



0.1% 硼酸溶液と略記す) 2cc を下圖装置中のコルベンに入れ、メチルアルコール 8cc 及び硫酸 0.5cc を加へ二個の受器中には 5% ナトロン滴液及酒精同容混液各 5cc を入れコルベン中に水素氣流を緩徐に通導しつつ徐々に加熱す。約 20 分間後蒸溜を中止し兩受器の液

を合しフェノールフタレン溶液 1 滴を加へ 5% 鹽酸にて中和し水を加へて 20cc となし、然る後濃鹽酸 (比重 1.183) 15cc を加へ冷後 0.01% クルクミン溶液 2cc を加へ暗所に 30 分間放置後標準液と比色す。

標準液 0.1% 硼酸水溶液各 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 6.0cc を割度試験管に取りメチルアルコール及酒精各 5cc 及び水を加へて 20cc とし次に濃鹽酸 (比重 1.183) 15cc を加へ冷却し 0.01% クルクミン溶液 2cc を加へ暗處に 30 分間放置の後檢液と比色す。

實驗の結果 上記檢液と標準液を比色するに檢液は硼酸溶液 2.0cc を含有する標準液と略々同色なり、同様の實驗を檢液 0.5cc, 1.0cc, 3.0cc...6.0cc に就て試みるも同様の結果を得たり、故に此の方法は定量法として用ひ得べし。

備考 上記實驗に於て受器を一個として試みたるに硼酸メチルエステル少量逃散する傾向あり、又硼酸メチルエステルの鹼化を完全ならしむるため蒸溜後受器を密栓し 17 時間放置したる後上法により比色せるに結果に影響なし。

實 驗 2.

寒天 (試料 1) 5g を白金坩堝に秤取し 20% 炭酸ソーダ溶液 5cc を加へよく浸潤せしめたる後徐々に熱灼して灰化し灰分を蒸溜ホルベンに完全に移し純メチルアルコール 3cc を以て坩堝を洗滌しホルベンに洗入し分液漏斗より硫酸 0.5cc を滴加し更にメチルアルコール 7cc を加へ實驗 1 の如く蒸溜す。比色により試料 5g 中の硼酸含量 0.001g を得たり。

次に同一試料 5g を新に秤取し 0.1% 硼酸溶液 1cc (硼酸 0.001g) 及炭酸ソーダ溶液 5cc を浸潤せしめ前同様に比色試験を行ひ試料中硼酸含量 0.002g なる結果を得たり。

實 驗 3.

滴定法 硼酸含有メチルアルコール溶液一定量を取り硼酸メチルアルコールとして蒸溜し二個の受器には夫々 $N/10$ KOH 10cc を入る。蒸溜後溜液を合し $N/10$ HCl を加へ微に酸性となし小リービッヒ冷却器を裝し 15 分間微に煮沸せしめ次で冷却し全液を 50cc メスホルベンに移しホルベン及び冷却器を少量の水にて洗滌しメスホルベン液に合し標線に充たす。

- (1) 此の液 20cc を取りメチルオレンジを標示薬とし $N/_{10}$ KOH の消費量を定む。(mcc)
- (2) 別に新に 20cc を取りグリセリン酒精等容混液 40cc を加へフェノールフタレンを標示薬とし $N/_{10}$ KOH の消費量を定む。(ncc)

$$\text{硼酸量} = 0.006184 \times (n-m) \times 50/20g$$

硼酸 1g を 100cc 中に含有する純メチルアルコール溶液 5cc を取り上法により滴定し $N/_{10}$ KOH 消費量, メチルオレンジを標示薬とし 1.16cc, フェノールフタレンを標示薬とし 4.38cc なり. 故に硼酸量, 実験数 0.04978g, 理論数 0.05g.

實 験 4.

比色法と滴定法の比較 滴定法は煩雜なるも確實なるの特長を有するを以て一試料に就いて滴定法と比色法を比較せり.

材料は樺太産イタニグサを用ひ其の 10g を実験 2 と同様に灰化蒸溜し実験 3 に於けると同様に滴定せり. $N/_{10}$ KOH 消費量はメチルオレンジを標示薬とし 1.64cc フェノールフタレインを標示薬とし 2.43cc なり. 故に試料中硼酸含率は,

$$\frac{0.006184 \times (2.43-1.64)}{4} \times 100 = 0.1221\%$$

同一試料を比色法により試験し 0.12% なる結果を得たり. 依て比色法は滴定法に略々一致し, 以後簡單なる比色法を用ふることとせり.

尚海藻中には微量の磷酸含有せらるるも上記の操作に於ては磷酸メチルエステルとして殆んど溜出せざるを確めたり.

上記実験により比色法が用ひ得べきを確め得たるを以て市販寒天並に原藻中の硼酸含量を比色法により定量せり.

種 類	産 地	硼酸含率 (%)	種 類	産 地	硼酸含率 (%)
赤テングサ	静岡縣白濱村	0.033	赤ヒラクサ	静岡縣白濱村	0.015
晒テングサ	同	0.018	晒ヒラクサ	同	0.005
赤テングサ	和歌山縣	0.04	オニクサ	三重縣尾鷲	0.036
晒テングサ	同	0.03	イタニグサ	樺太	0.12

トリアシグサ	静岡県白濱村	0.005	角 寒 天	長野縣(硼酸使用の 疑ある品)	0.03
角 寒 天	大阪府	0.012	絲 寒 天	長野縣	0.02
角 寒 天	長野縣	0.04	伊谷草製寒天	樺太	0.01

尙参考のため、薬用若くは食用藻類市販品に就いて硼酸含量を測定せり。

種 類	硼酸含量 (%)	種 類	硼酸含量 (%)
海 人 草 (支那産)	0.01 以下	ヒ ジ キ	0.02
ア マ ノ リ	0.005	マ コ ソ ブ	0.024
ア ヲ ノ リ	0.01 以下	ワ カ メ	0.01

カカオ種皮よりテオブロミンの製造試験

技 師 刈 米 達 夫
嘱 託 黒 田 敬 三

テオブロミン (Theobromin, $C_7H_5N_4O_2$) はカカオ種子中に 1-2.3% 含有せらるゝアルカロイドにして其サリチル酸ソーダ複鹽即ちテウレチンは本邦に年額約 5,000Kg の輸入あり。

然るに本邦に於て製菓事業の廢物として生ずるカカオ種皮は年々百噸に達し是等は現在農作物肥料として利用せらるるに過ぎず。余等の定量結果に依れば其テオブロミン含量は 0.8% 内外なるを以て之を原料とするテオブロミンの製造を試みんとす。カカオ種子を原料とするテオブロミンの製造に關しては既に衛生試験所製藥報告中に平山、伏見、志倉三氏の報告 (藥學雜誌 429, 1015 參照) あり。

余等の試験に供したるカカオ種皮は森永製菓株式會社及び明治製菓株式會社より寄贈を受けたり。産地はアフリカ、セイロン他五個所にして定量結果左の如し。

産 地	總鹽基(%)	テオブロミン(%)
Africa	1.03	0.84
Ceylon	0.72	0.35
Arriba	0.85	0.50
Bahia	1.54	1.00
Accra	1.42	0.65
Caracas	1.15	0.86
San Thome	1.19	0.77

製造試験に供せるものは上記 Africa 産即ちテオブロミン含量 0.94% の原料にして製法の大要は種皮を石灰水にて冷浸しテオブロミンカルシウムとして溶解し浸液を真空中に濃縮して濾過し濾液を鹽酸酸性にしてテオブロミンを析出せしむる方法を採用し。粗製テオブロミンの精製は余等の實驗に依ればナトロン滴液に溶解し炭酸ガスを飽和せしめテオブロミンを析出せしむるを良とし必要あらば之を二回繰り返すべし。

斯くして得たるテオプロミンは 290° 附近にて昇華する純白色の結晶にして閉鎖毛細管中に加熱すれば約 340° にて融解す、カカオ種皮よりの收得量は粗製品 0.9%、精製品 0.8% に相當す。

精製テオプロミン 100g の製造に要する原料竝に藥品次の如し。

カカオ種皮	12.5kg
生石灰(工業用)	1.5kg
鹽酸(工業用)	0.5kg
苛性ソーダ(局方)	50g
炭酸瓦斯	約 60g

サリチル酸ソーダテオプロミンの製造は上記の精製せるテオプロミンと苛性ソーダ 1 分子計算量を適量の水に溶解し之に對應するサリチル酸ソーダを加へて水浴上に蒸發乾燥す。收得量は殆んど定量的にして其製品は日本藥局方及びドイツ藥局方に適合す。サリチル酸ソーダテオプロミン 25g の製造に要する藥品は次の如し。

テオプロミン	12.4g
サリチル酸ソーダ	11.1g
苛性ソーダ	2.9g

實 驗 之 部

カカオ種皮中の總鹽基及びテオプロミンの定量法

此の目的に對する定量法としては Mulder-Weigmann, J. Dekker, Kunze, Brunner-Leins, Gori 等の方法あり。之等を比較するに就中 J. Dekker 法 (Inang.-Diss. Bern.) はその操作最も簡單にして結果も比較的正確なり。其方法次の如し。

カカオ種皮粗末 10g を内容約 500cc の Kolben に入れ煨製マグネシア 5g 及び蒸溜水 300cc を加へ還流冷却器を附して 3 時間煮沸したる後熱時濾過す。殘滓は尙毎回 150cc の水を用ひ 1 時間宛 3 回宛煮沸して再び壓濾す。全濾液を合して水浴上に扇風器を用ひて蒸發し濃稠となるに到らば之に精製海砂 30g を加へ攪拌しつつ乾固す。其殘滓を内容約 300cc のコルベンに移し 4 回各 100cc のクロロホルムを加へて温浸し温時濾過したる後、クロロホルムを溜去すれば黄白色の殘滓を得べし。之を 100° に

て乾燥秤量し總鹽基の量とす。

テオブロミンはベンツォールに不溶 (1:100,000) ならば上記残滓にベンツォール 30cc を加へ1時間煮沸したる後濾過し残滓は 20cc のベンツォールにて2回同様処理し濾液は前濾液と合しベンツォールを溜去す。得たる残滓を 100° にて乾燥後秤量しカフェインの量とす。故に上記の總鹽基の重量よりこのカフェインの重量を減じたる數がカカオ種皮 10g 中のテオブロミン分量に他ならず。

テオフロミンの製造

カカオ種皮 5kg を陶製甕中に入れ生石灰 500g 及び水 25L を以て製したる石灰乳を加へよく攪拌したる後一夜放置後壓搾し浸出液を集め遠心分離器にかけて沈澱物を除去す。壓搾残滓には更に生石灰 50g 及び水 20L の石灰乳を加へて一夜放置後同様に処理し斯くして浸出は前後3回を以て終了す。繼續的に製造を行ふ場合には第3回浸出液に生石灰 450g を加へて新原料の第1回浸出液に充つるを可とす。

斯くして得たる約 65L の褐色浸出液はチョコレート様の芳香を有しテオブロミンカルシウムを溶存す。よりにて之を減壓下に蒸發濃縮し 3-5L に到らしめ冷後濾過すれば紅色の澄明濾液を得べし。之に濃鹽酸約 200cc を加へて酸性とし、冷處に放置す。一夜放置後析出せる黄褐色のテオブロミンを吸引濾過し濾液は更に 0.5-1L迄減壓濃縮し同様テオブロミンを析出せしめ前後の粗製テオブロミンを合し水洗してカルシウム及びクロールの反應を呈せざるに到らしめたる後乾燥すべし。收量約 45g。

この粗製テオブロミンを精製するには其 45g を7倍量の蒸溜水に浮游せしめ攪拌しつつ 10%苛性ソーダ溶液 90-100cc を徐々に注加してテオブロミンを溶解せしめ濾過後冷却しつつ炭酸ガスを通導し飽和せしめ氷室内に放置し析出せる白色の沈澱を吸濾して氷冷せる蒸溜水を以てよく洗滌したる後乾燥す。此處に得たるテオブロミンは必要あらば更にこの方法を反覆して精製すべし。收得量約 40g。

サリチル酸ソーダテオフロミンの製造

精製せるテオブロミン 18g を取り之に蒸溜水 20cc 及び2n-ナトロン滴液 50cc を加へて加温す。液澄明となるや直ちにサリチル酸ソーダ 16g を蒸溜水 14cc に溶解せる液を加へ水浴上に扇風器を用ひて蒸發乾固す。得たる白色の塊を乳鉢にて粉末とすればヂウレチンを得べし。

濃厚過酸化水素液の製造に関する調査 (第一報)

技 師 藤 岡 忠 仁
囑 託 大 木 俊 夫

内務省薬業振興協議會にて協議せられたる事項の中過酸化水素に関する事あり。蓋し3%のものは既に國産品として市場に販賣せられたれどもその30%濃度のもの及之れが安定劑に就いては尙研究の餘地あればなり。

幸ひにして最近某工場に於て既に之れが工業的操作を實試し將に製品を市場に送らんとすと言ひ或は某會社の手によりて目下企業中なりとも言ふ。故に本工業の完成すべき將來は當にこの數年を出でざるべし。

予等亦命によりて之れが製造研究を志せるに際し先づ世界に於ける本工業の現況とその實試方法とを調査して此の第一報を得たり。もとより親しく見聞せるに非ずしてただ從來の諸文献及諸特許書につきて得たる所を予等が小實驗を基礎として之を批判考察したるに過ぎず。然もその文献たるやまた特許書たるや極めて多數にわたり殆ど枚擧に違あらざらんとす。而して其の中には全く相反せる事柄を述べ或は殊更真相を掩はんとするに非ずやと疑はるゝ物さへあり。1930年 G. Zotos 氏(後述)が *Chemiker Zeitung* に於て「かゝる記述は特許戦術若しくは化學上の無智に基因するものと決論し得」と言ひ又 G. Adolph 氏(後述)が 1930年 *Z. für Elektrochemie* に於て「科學上の教科書中誤謬のまゝに判を重ねる事柄あり。過酸化水素に関する一事も亦然り」と言ひ又 G. Teichner 氏(後述)は 1931年 *Chem-Ztg* に於て「從來過酸化水素の電解的製造法に關してなされたる報告中には自己の方法の優秀を誇張せんとするあまり從來の方法の觀察を誤まり従つて真相を誣ひたる記述をなせるものあり。或は曾て本工業に従事したる技術者にして現今該工場を退きたる者が意識的に若くは無意識的に該工場の爾後の改良發展を見逃したる自己の舊るき知識をのみ根據として論評するものあり」と喝破せる等この間の消息を窺ふに足るべし。彼の Ullmann 氏の “*Enzyklopädie*”

(舊判)に於てすらかゝる誤謬をなし Löwenstein 氏(後述)によりて厳しく指摘せられたる事實あるを見れば蓋し思ひ半ばに過ぐるものあらん。

此意味に於て予等も亦同じき誤謬に陥る無きかを恐るる者なれども以下記述する所の一端なりとも本工業に従事せる者及従事せんとする者若しくは之が研究に志す者に資する所あらば幸甚なり。

凡そ過酸化水素の製造法には2大別あり即ち

- | | | | |
|---|---------------|---|-----------|
| { | (1) 純 化 學 法 | { | (a) 陰 極 法 |
| | (2) 電 氣 化 學 法 | | (b) 陽 極 法 |

之なり。

以下順を追うてこれを記述論評せん。

(1) 純 化 學 法

元來過酸化水素はフランスの化學者 Thénard⁽¹⁾ が過酸化バリウムに對する種々の酸の作用を研究したる結果として1818年即ち今より約115年前に發見したるものにして其の後1832年に到るまで約10個の研究を“Annales de chemie et de physique”誌上に發表せり。之等の尊むべき諸研究は現今の過酸化バリウムよりする過酸化水素工業の根原をなすものなり。

過酸化バリウムに作用せしむべき酸として從來提唱せられしものに硫酸、弗化水素、⁽²⁾ 磷酸及⁽³⁾ 炭酸あり。此の中、硫酸は最も普通に使用せらるるものにして本邦の局法註解にも之を引用せり。然れども後述電氣化學法の發達せる今日にありてはその副産物たる多量の硫酸バリウムの販路を攻究せざれば容易に彼と角逐し得ざる趨勢にあり。加ふるに過酸化バリウムより得らるべき過酸化水素は一般に稀薄にして約3%内外を限度となすべく更に原料たる過酸化バリウムの精製を必要とするは勿論然も猶その含有不純物は直ちに生成過酸化水素水に移行するが故に成品の不純不安定たるを免れず。然も此の不純不安定こそ過酸化水素液に對する世人從來の正當なる概念を阻止したるものなれ。

之の不純と不安全に關して G. Adolph 氏は言へり、「從來の諸文獻中往々にして過

酸化水素は極めて分解し易く時に屢々爆發をさへ惹起すと記述せるものあり。かるが故に之を輸送するに當り或は多量に使用するに際し一般世人をして常に多分の危険を豫想せしむ。然れどもかゝる見解は全く過酸化バリウムより製造したる從來の稀薄過酸化水素水に基づくものなり」と。

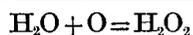
故に之を安定ならしめんには所謂安定剤を必要となし從來殆ど無數に提唱せられたり。例へば少量の硫酸、磷酸、醋酸、硼酸、フェノール、アルコール、エーテル、チモール、メントール、樟腦、 β -ナフトル、硫酸キニーネ、グリセリン、鹽化亞鉛、ホルマリン、アセタアミド及ベンゾアミドの如きアミド類、スクシニミド及フタルイミドの如きイミド類、アセチル誘導體としてアセタニリド、フェナセチン、Acetylxylylidid, Lactylphenetidid, Tymacetin, Toluolsulphenetid 等又尿素誘導體としてPhenylharnstoff, Methyluracil 等々殆ど枚舉に遑あらず。然れども元來安定剤は過酸化水素の含有不純物の種類に夫々適應せざればほとんど無益なるものの如く従つて一つの成品に對して有效なる安定剤も必ず他の成品に對して有效なりとは速斷し得ざるものの如し。

この困難に加ふるに前述の如く本法による過酸化水素は一般に稀薄にして重量の割合に有效酸素の量に乏しければその用途に自ら制限あり又その輸送にあたりてはあだかも多量の水を包裝運輸するに等しき結果となり極めて不經濟たるを免れず。従つて之が販路は著しき限定を受く。彼此綜合すれば本法は將來大工業として發展すべき素質に於て缺如する所あり。況や最近20年間に於て電氣化學法による濃厚過酸化水素工業の發展著しきものあるに於てをや。本邦に於ては從來専ら外國よりの輸入をあふぎ近年稀に自ら製造するものあるものの如けれどもその製法は専ら上述の過酸化バリウム法によるものの如ければ之によりて市販に供せらるゝものは主に醫藥用3%の稀薄溶液に過ぎず。かくては本邦に於て將來當然勃興せざるべからざる過酸化水素による漂白工業に資すべくもあらず。

外國に於ては今や漸次電氣化學法に驅逐せられ著名なる會社にして猶現存するものは僅かLaporte Ltd. Luton, (England); Erlenwein & Holler, Koulen; Chemische Fabrik Coswig-Anhalt 其の他の二三に過ぎざるものの如く獨逸に於ける本法による過酸化水素の二三年前の生産量は全生産量の約7%に過ぎずと云ふ。以てこの大勢の趨く所

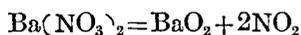
を察知すべきなり。

又炭酸を以て過酸化バリウムを分解する方法は硫酸の場合と異なり副産物たる炭酸バリウムを空气中若くは酸素中にて過酸化バリウムまで焼成しこれを再び過酸化水素製造の原料たらしめんとする所謂循環法にして次に示す如く



結局水と酸素との要素より過酸化水素を製造せんとする原理は後述電気化学法のそれと軌を一にするものなれども酸化バリウムを過酸化バリウムにまで再生せん事は然かく容易ならず。

又之と同様の趣旨に於て炭酸の代りに硝酸を使用し次の反応式の示す如く



一方に過酸化水素を得ると同時に他方に過酸化バリウムを再生せんとするものもあり。然れどもこの際発生すべき NO_2 を再び硝酸工業に利用する事は極めて難事なり。Löwenstein⁽⁶⁾氏は之の90%以上を硝酸にまで再生したりと稱すれども結局過酸化バリウムを原料とする方法はその何れたるとを問はず前述硫酸法の場合の如き缺陷を免る能はず。結局工業的には電気化学法に對抗し得ざるものの如し。

以上のほか E. Merck の有する D. R. P. 152173 の特許による製造方法あり。之は過酸化ソーダを原料とし純化学法にて濃厚溶液即ちペルヒドロルの名に於て我が市場にも見ゆる30%濃度の過酸化水素を製造する方法にして過酸化ソーダと20%濃度の硫酸とを冷時に作用せしめ芒硝を濾別し濾液を減壓蒸溜するものなり。元來本法は従來の3%溶液の分解し易くして永く保存に堪えざるは其の不可避の夾雑物に基因するものなりとの見地に基づくものにしてその溜液たる過酸化水素液は純品たるは勿論、又濃厚溶液たるを得べければ之によりて従來の3%溶液のよく爲し得ざりし用途を擴張し得たるは事實なれども一般に過酸化ソーダは高價なるを以て特別の便宜にて之を安價に入手し得ざる限り本法は經濟的に不十分たるを免れず。

以上純化學法を終へたれば次に電氣化學法に就きて述べん。

(2) 電氣化學法

電解法にては陽極に於ても又陰極に於ても過酸化物の生成可能なり。

(a) 陰極法

陰極的製造の原理は



の如く酸素の電解還元であり。既に1887年 Traube⁽⁷⁾氏は金アマルガムを陰極となし隔膜使用のもとに1%の硫酸を電解液となして酸素瓦斯を吹き込みつゝ、0.002 Amp/dm²の電流密度にて電解還元を行ひ98.5%の電流能率にて0.26%濃度の過酸化水素液を得たる事あり。Fischer 及 Priess⁽⁸⁾氏は更に詳細に之を研究し常壓に於て最高0.32%の濃度のものを得之を以て常壓に於いて到達し得べきその平衡濃度となせり。更に兩氏の研究によれば電流密度を上ぐれば電流能率低下し、送入酸素の壓力を増せば著しく過酸化水素の濃度を増加すと云ふ。而して兩氏は酸素の壓力を100氣壓となし2ボルトの電槽壓、2.3 Amp/dm²にて83%の電流能率と2.7%の過酸化水素とを得たり。之を換算すれば1 K. W.の電力に對し550gの過酸化水素即ち2.7%濃度のもの13 Lに相當す。以上の記述によりて略々察知せらるゝが如く本法には二つの重要な條件を必要とす。即ち其の一は還元せらるべき酸素を還元に適當なる形に導びかざるべからざる事にして兩氏は既に高壓を利用して酸素を電解液に溶解せん事を試みたれども同時に高壓下に於ける電解液が電解装置に對して如何にその化學的作用力を増加すべきかをも考慮せざるべからず。其の二は電解によりて放電したる水素イオンの活性状態を出来るだけ永く持続せしめて酸素との結合に便ならしめざるべからざる事、換言すれば高壓下に於ける電極の種類及びその極面の物理的狀態を如何に撰ぶべきかにあり。蓋し本電解還元は他の電解還元よりも更に微妙にその極面の状態即ち電極の種類と其の豫備處理と而してその使用による老衰程度に影響せらるべければなり。

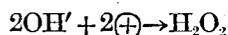
この故に兩氏の研究に相繼ぎて從來數種の研究並びに特許出現せり。例へば Firma Henkel & Cie は本法の改良案に關し又高壓下に必要なる電解槽の構造に關し既に數種の特許⁽⁹⁾を獲得せり。猶同會社所有の過硼酸ソーダ製造に關する特許302735は前述の如

く陰極的に生成したる過酸化水素を硼砂によりて難溶の過硼酸鹽に變形し沈降せしむるものにして勿論前述の方法と同巧異曲なり。別に I. G. Farbenindustrie⁽¹⁰⁾は近年如上の諸關係を工業的に解決すべく特許を獲得し銀若しくは銀アマルガムの陰極を使用し 100 氣壓の酸素, 0.06 Amp/cm² にて 70% の電流能率と 3 % 濃度の成品を得たり。

今日迄の所本法は他の諸法即ち前述純化學法と後述電氣化學法とに角逐するまでには發達せざれども上述に於て既に明かなる如く電解温度の低からざる事及び電槽電壓の比較的小なる二大長所を有するが故に今後猶攻究改善に値すべし。

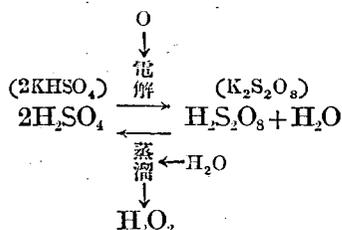
(b) 陽 極 法

過酸化水素の陽極的製造と言へば一般に後述の間接法を示すものなれども嚴密に言へば次の如き



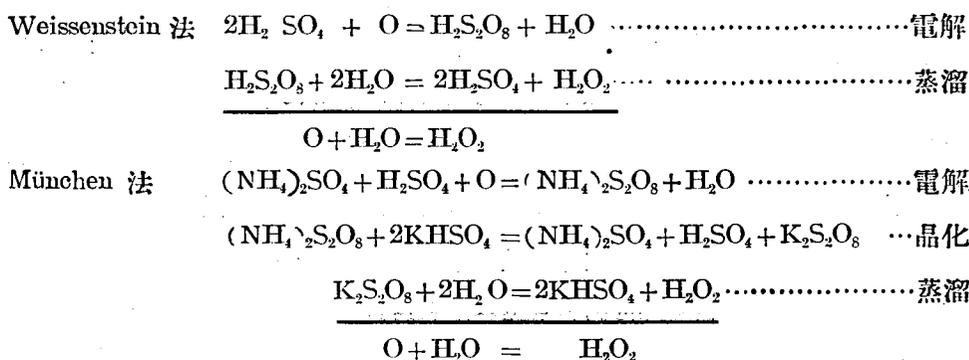
の式にて示さるゝ直接法をも示さざるべからず。然るに過酸化水素は陽極に於ける OH' によりて分解せらるるを原則とするが故に Riesenfeld 及 Reinhold⁽¹¹⁾若しくは Gruba⁽¹²⁾氏が假令之によりて製造し得たりとするも生成過酸化水素の濃度或は電流能率等より見て未だ工業的に意義あるものと言ふべからず。

結局現今に於ては間接電解法こそ最も工業的に重大なる意義を獨占するものと言ふべし。間接電解法とは前述に於て既に暗示せられたる如く陽極的に過硫酸若しくは過硫酸鹽を製造し次いで之を蒸溜法によりて分解蒸溜し溜液として過酸化水素を收め殘液として硫酸若しくは硫酸鹽を回收し之を再び次の電解酸化に資せんとする一の循環法なり。之を圖示すれば次の如く



操作は完全に循環し O と H₂O の 2 要素を供給するのみにて常に過酸化水素を製造し得るものとす。

之の原理に基きて現今工業的に具體化せらるゝものに三つあり。其の一は硫酸より出發するものにして Österr. Chemische Werke A. G 及 Chemische Fabrik Weissensteinによりて創始せられたるもの、其の二は硫酸アンモンより出發して過硫酸アンモン及過硫酸カリを經るものにして Elektrochemische Werke München Dr. Adolph, Pietzsch & Co.によりて創始せられたるもの、其の三は前二者の長所をよく併合したるものにして Riedel de Häen A. G. によりて創始せられたるものなり。假りに前者を Weissenstein 法、次を München 法、後者を Löwenstein-Riedel 法と呼び其等の相違を次式にて示せば、

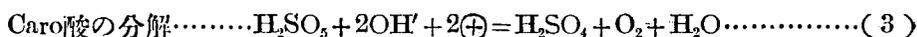
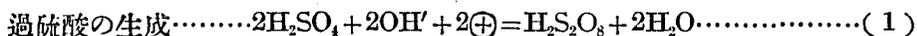


の如く前者は 2 行程を後者は 3 行程を経て過酸化水素に到達すれどもその電解の電流能率に於て又蒸溜熱量の多少に於て若しくは循環操作の難易に於て夫々長短あり。之等の長短をよく合理化せるものを Löwenstein-Riedel 法となす。以下之等につきて詳述せん。

(一) Weissenstein 法

本法の原理たる過硫酸の電解製造は 1878 年既に Berthelot に始まり爾後幾多の研究相繼いで電解に關する諸條件を明かにせり。Richarz 氏, Elbs 氏, Schönherr 氏, E. Müller 氏等其の最も有名なる者なり。以下少しく之等諸關係を略述せん。

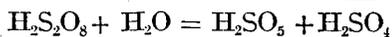
電解は濃硫酸を電解液とし隔膜を使用し白金を陽極となす。電解による陽極液の變化は大體に於て前述の如く過硫酸の生成を主とすれども又次の如き變化をも免れず。



即ち Caro 酸の生成とその分解とを免れず。然る時は(2)によりて過硫酸の損失を招き(3)によりて更に活性酸素を消費するが故に結局二重の電流損失となる。故に本電解に際しては常に Caro 酸の生成を可及的に防止せざるべからず。Müller 氏及其門弟等の研究によれば陽極の電流密度を高くし又少量の添加物を加へて酸化電圧を可及的高く引き上げる外に電解液に對する電流濃度を出来るだけ大にする事によりて Caro 酸の生成を最小限にまで抑止し得べしと言ふ。然れども之を實際の操作に移す時は電極の構造に於て、隔膜の種類竝に構造に於て、特に強度の冷却装置に於て多大の困難を伴ふべきは想像に難からず。

電極に關しては従來白金を専用する事に一致し他の金屬を以て此の貴金屬に代用せしめんとする希望は今日に於ては全く不可能なり。然るに平滑なる白金極板は電解に伴ひて微に溶解し去り遂に使用に堪えざるに至るべく網狀の白金極は又各線の縦ぎ目に於て不可避の微細なる間隙を有するが故に高壓電流によつて過熱を生じ従つて白金の微粒子を濺出せしめて一種の白金膠狀液を造るべし。⁽¹⁴⁾

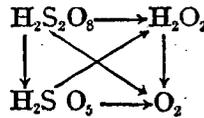
隔膜は又上述の如き電流濃度の高き場合にも猶その使用能力を持続し得るものたらざるべからず。若し又之を使用せずとすれば如何にして陰極的還元を防止すべきかも問題なり。然るに此の Weissenstein 法の設定に關する功勞者の一人 L. Löwenstein 氏⁽¹⁵⁾の報告によれば如上の困難を排除して70%の電流能率を得べしと言ふ。かくて電槽を出でたる過硫酸と硫酸の混液は蒸溜装置に送られ加熱と硫酸の接觸作用とを受けて過酸化水素を分離す。かくて酸過酸化水素は水と共に溜液として収集せらる。但し過酸化水素は Caro 酸の分解によりても生成せらるべきが故に蒸溜中に於ける變化は次の如く極めて複雑なり。



又 Friend 及 Price 兩氏⁽¹⁶⁾によれば次の反應も可能なりと云ふ



之等を綜合すれば次の如く



過硫酸の蒸溜生成物は常に過酸化水素若くは單なる酸素瓦斯にして其のいづれが多きは専ら蒸溜に関する諸條件竝に操作の巧拙に基づくべく、例へば微量の接觸劑就中白金の微粒子の混入によりてほとんど過酸化水素の收得を見ざる事もあるべし。

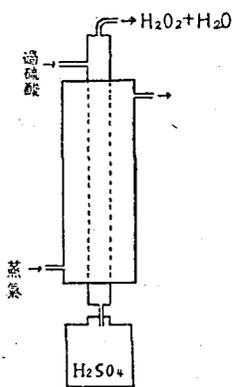
故にこの蒸溜操作は本工業の最も主眼とする所にして本法竝びに後述 München 法の兩々相對峙して今日の大をなせる以所も結局は本操作に関する兩法の卓越せるにあるべし。

文獻を案ずるに抑々 Weissenstein 法は Nürnberg に於ける Consortium für elektrochemische Industrie (電氣化學工業組合とも云ふべきか?) の特許 199958 即ち Dr. G. Teichner 氏が 1905 年 Consortium für elektrochemische Industrie に屬する研究者たりし當時發案實驗して得たる特許に基礎づけられたるものにして 1930 年 G. Zotos 氏が Chem-Ztg⁽¹⁷⁾ 誌上に於て Löwenstein 氏を以て本法の實試者なりと言へるに對し 1931 年の同誌上⁽¹⁸⁾に於て Teichner 氏自身反駁文を發表し本法を以て寧ろ “Teichner-Verfahren” と呼ばれん事を要求せる事實あり。該特許は何等不純物(接觸劑)なき過硫酸はその濃溶液に於ても又 80~100° 高温に於てもほとんど活性酸素の損失なく加熱し得らるべき事を指摘し而してかゝる過硫酸は全く純粹なる各原料と細心に吟味せる電槽、電極、隔膜、冷却裝置とによりて製造せられざるべからざる事を示せり。次いで D. R. P. 217538 を申請して過硫酸の純化即ち過硫酸の電解製造に際して避くべからざる白金の微量混入(普通の化學法にては定性し得ざるもなほ Caro 酸と過酸化水素の混合に對して極めて顯著なる接觸的作用をなすべき微量)をば電解中補助陰極を用ひ或は生成電解液にアルミニウム棒を浸たす事によりて完全に除去し得べき事、即ち前特許 199958 に必要なる純過硫酸を製造せん事を提唱せり。更に同年引續きて特許

217539に於て上述の純過硫酸若しくは過硫酸と Caro 酸との純混液を減壓蒸溜する事によりて一方には絶対に安定なる過酸化水素を得他方には再び電解に供すべき硫酸を得べき事を提唱せり。

かくて従来「過硫酸の蒸溜は必然的に多量の酸素発生を伴ふが故に過酸化水素の工業的製法の基礎たらしむる能はず」となしたる見解を正し之を應用して1908年該特許の實試權者 Österreichische Chemische Werke は Kärnten なる Weissenstein に過酸化水素工場を設立せり。之れ即ち Weissenstein 法の紀元にして爾後電解による30%濃度の過酸化水素は従來の3%溶液のものを驅逐すべく市場に現出するに到れり。

然るにこれに先だち1906年該工場未だ成らざるに Teichner氏は病氣の故を以て辭し後任を Löwenstein氏に托せり。1908年工場成るに及んで後者は Fabrik Weissenstein の指導者となり専ら蒸溜操作に専念せしが前特許に要求せるが如き過硫酸溶液の淨化は事實言ふべくして行ひ難きを覺り研究の結果遂に新法を發見して 1910 年 Osterr. Chemische Werke 及自身の名に於て「不純物を含有する過硫酸の蒸溜による過酸化水素製造法」の特許を申請せり。D. R. P. 249893 即ち之にして後年 Fabrik Weissenstein に讓渡せられて遂に今日の Weissenstein 法となれるものなり。之の特許の示す所によれば(1)に過酸化水素を可及的迅速にも經濟的收得率を以て減壓蒸溜せざるべからざる事(2)に蒸溜装置を流通する溶液はなるだけ多數の楕梯に於て漸次其の濃度を増さざるべからざる事を二大必須條件となせり。之等を具體化すべく氏は左圖の如く加熱用蒸氣マントルにて掩ひたる充分長さ直立管よりなる蒸溜装置を案出し其の内壁に沿うて過硫酸を流下せしめたり。然る時は上部より下部に到る適當の高さの間に無數の濃度の楕梯を生じ然も溶液に對する加熱面の割合は頗る大となるが故に熱の傳導及蒸發の速度兩つながら極めて良好となり一方には接觸劑と過硫酸若しくは過酸化水素との接觸機會を可及的に短縮し他方には生成過酸化水素蒸氣を可及的迅速に反應系即ち硫酸液より分離するを得たりと云ふ。



らざる事(2)に蒸溜装置を流通する溶液はなるだけ多數の楕梯に於て漸次其の濃度を増さざるべからざる事を二大必須條件となせり。之等を具體化すべく氏は左圖の如く加熱用蒸氣マントルにて掩ひたる充分長さ直立管よりなる蒸溜装置を案出し其の内壁に沿うて過硫酸を流下せしめたり。然る時は上部より下部に到る適當の高さの間に無數の濃度の楕梯を生じ然も溶液に對する加熱面の割合は頗る大となるが故に熱の傳導及蒸發の速度兩つながら極めて良好となり一方には接觸劑と過硫酸若しくは

過酸化水素との接觸機會を可及的に短縮し他方には生成過酸化水素蒸氣を可及的迅速に反應系即ち硫酸液より分離するを得たりと云ふ。

かくて過酸化水素は水と共に上部に吸引せられ硫酸は少量の活性酸素を含有しつゝ

下部に流下し一定の受器に集まる。加之更に Löwenstein 氏は自己の發案により過酸化水素と水の混合蒸氣の劃温冷却に成功し容易に30%若しくはそれ以上の濃度のものを製造し得たり。

Ullmann 氏 (Enzyklopädie d. technische Chemie, II,660(1922)) は過酸化水素の條項中「D. R. P. 249893 に記述せられたる過硫酸の蒸溜は實際には實行せられ居らず」と論評したるが Löwenstein 氏は之に對し Chemiker Zeitung 554, (1923) に於て反駁し「既に Chemische Fabrik Weissenstein に於ては 1909~1910 の間に60基の装置を操作せり。後年に於ては更に予の發案にかゝる分溜法を併用し容易に30%濃度のものを製造し樽詰及貨車詰として世に販賣せり」と言へるを見ても當時既に優秀なる工業的製造能力を示せるを察知し得べし。爾後約20年本法の大本にゆるぎなく改良と發展とを伴ひて今日に及べるは偏へに Löwenstein 氏の功績と言ふべきか。

以上にて Weissenstein 法の大略を盡したりと雖も其詳細なる數量的説明及考察はもとより不可能なり。例へば彼の直立蒸溜管に於てもその數量的説明はもとよりその構造物質に關しても何等記述する所なければなり。Zotos 氏の報告⁽⁹⁾には之を石英管と記述し又1923年に前記 Fabrik Weissenstein の得たる特許374975には陶器、硝子、石英等をば熱の不良導體として斥けタンタルを提唱して其の過酸化水素製造に際しての抵抗力、耐久力の大なる事並びに接觸的能力の小さき事等を指摘し蒸溜若くは濃縮及冷却装置の材料として最適なる事を推賞し、又前記 Österr. Chem. Werke が1927年に得たる特許 B. P. 293755には蒸溜管の加熱部を鉛、耐酸鐵の如き金屬とし其の他の部分例へば過硫酸の貯藏槽、輸送管、過酸化水素誘導管、蒸溜殘液溜め等をば陶器となすべき事を記述し猶以上の金屬は過硫酸、過硫酸鹽及過酸化水素等に對して接觸作用を有すれども蒸溜殘液のために犯されざる事を指摘し、次いで J. D. Riedel A. G. は B. P. 287281(1927)に於てクロム・ニッケルの合金若しくは他の耐酸重金屬を以て蒸溜管を造るべき事を示せるが此の J. D. Riedel A. G. は前記 Löwenstein 氏と共に Weissenstein 法を經營せる事實等より推論すれば恐らくは事業の當初に於て石英若くは陶器類を使用し爾後漸次改良してタンタル若しくは其の他の耐酸金屬を使用するに到れるに非ざるべきかと思はる。

次に本法につきて不明にして然も重要な點は送入すべき過硫酸液の活性酸素含有量、その流下速度、蒸溜管内の溫度及減壓の程度なり。

蓋し之等の諸條件は夫々相關聯して蒸溜氣相の組成と割温冷却の操作とを左右し猶ほ又蒸溜殘液の濃度と活性酸素の殘留濃度とを左右する結果次期の電解操作にも影響すべければなり。之等の諸條件は外國に於ては既に適當なる蒸溜管の容積及構造と相俟つて統制ある操作の下に一絲亂れず運行せられ居るに反し本邦に於ては未だに一指も及ぶ能はざるは多少の憾なき能はず。

(二) München 法

München 法の根幹をなすものは Pietzsch 及 Adolph 兩氏によりて獲得せられたる數種の特許⁽²⁰⁾にしてその工業的操作は前掲の如く3行程に分かる。今之等の夫々につきて略述せん。

(第一行程) 過硫酸アンモン溶液の製造

此の物は溶解度大なるが故に酸性硫酸アンモン若くは硫酸アンモンと硫酸との電解酸化により80~90%の電流能率にて比較的濃厚なる溶液として得らる。電解に関する理論竝に諸條件は全く過硫酸の電解製造と同じ。ただ隔膜の使用に關し兩氏は D. R. P. 257276(1911) を獲得し普通の素焼圓筒に代ゆるに炭素棒の陰極を密にアスベスト紐にて捲きその陰極的作用を防止せるを特異となすべし。即ち兩氏は 20mm 直徑の炭素棒に3mm直徑のアスベスト紐を炭素棒1mの長さに対し約330捲の割合に捲きたるものを陰極となし 300g/L の濃度の過硫酸アンモンを電解製造せるがその際電解の終末期に於ける還元作用は5%以上に達せずと云へり。

(第二行程) 過硫酸アンモンより過硫酸カリへの晶化。

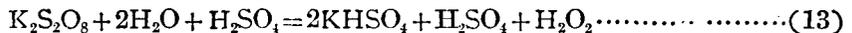
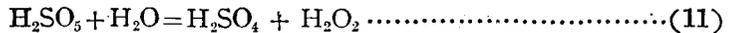
本行程は兩氏の得たる D. R. P. 243366(1909) に準據するものにして電解槽より送り出されたる電解液に酸性硫酸カリを加へ難溶の過硫酸カリとして晶析せしめ之を濾別するなり。

濾液は再び第一行程に送り返し過硫酸カリは必要の場合再結晶して之を第三行程に送る。該特許書の記載によれば1Lにつき150g濃度の過硫酸アンモンを電解槽より取り出し之に化學當量の硫酸カリ若しくは酸性硫酸カリを激しく攪拌しながら作用せ

しむと言ふ。

(第三行程) 過硫酸カリと硫酸とより過酸化水素の蒸溜

本行程は Weissenstein 法に於ける蒸溜と同じく München 法の主眼とする所にして次の反應機構に基く、



兩氏は先づ特許241702(1909)に於て(10)式の實際に可能なる事を提唱し1000ccの硫酸(比重1.4)に再結晶過硫酸カリ2400gを50~55°の溫度に於て少量宛作用せしめ1時間後に冷却して重硫酸カリと分け30%濃度の過酸化水素に相當する溶液を得たりとなし、次いでその附屬特許256148(1910)を獲得して前掲(10)反應を更に減壓蒸溜に附し任意濃度の純過酸化水素を得るの途を確保せり。例へば比重1.6の硫酸1Lに對し1500gの過硫酸カリを蒸溜釜に仕込み絶えず少量の水を補給しつゝ、80°にて真空蒸溜をなして20%のもの182gを得たりと云ふ。又同じ要領にて比重1.4の硫酸にては10%濃度のもの、1.7比重大の硫酸にては25%濃度のものを得べしと云ふ。而してこの際生成すべき重硫酸カリと硫酸とは蒸溜釜に附屬せる分離装置によりて絶えず外部に排除せられ重硫酸カリは再び過硫酸アンモンの分解に、硫酸は再び過硫酸カリの蒸溜に使用せらるべきが故に全行程は完全に循環して遲滯するなしと言ふ。

更に兩氏は Elektro-chemische Werke München Dr. Adolph, Pietzsch & Co. (Höllriegelspreuth) の名に於て D. R. P. 293087 (1912) を獲得し茲に初めて所謂 München 法を工業的に確立せり。本法は該特許の記述に従へば過硫酸カリと稀硫酸の混合物に水蒸氣を吹き込みあだかも過硫酸カリを單なる酸化劑と看做して水を酸化するが如き機構に於て即ち $\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2$ の反應式に示さるる如き機構にて過酸化水素を製造し之れを一定の受器に凝集せしむるものにして Löwenstein 氏は之に關し Z. Elektrochemie 34, 785(1928)及 Chem.-Ztg. 829, (1929)の兩誌上に於て「München 法に於ては石器レトルトの中にて過熱水蒸氣を吸き込み「低壓」にて蒸溜す」と記述せり。

然るに該特許中には別に蒸溜レトルトの材料を明示せずまた過熱水蒸氣とは言はずして單に 25mm の「絶體壓力」(absolute Druck)と記述せり。又過酸化水素蒸氣の凝集に關しては兩者何等記述せる所なきに關らず Hartman なる人は本法に關し Chemische Weekblad(1929) 誌上に於て「圓柱凝集管を用ゐる 30%濃度のものと極めて稀薄なるものとの劃温分溜す」と記述せり。果して其のいずれが真相を傳ふるものなるやは茲に遽かに判じ難きも 3 者等しくその間の消息を暗示せる事だけは確かなり。

(三) 兩法の比較

前記述に従ひ兩法を比較せんに兩者等しく完全に原料を循環せしめ結局水と電氣エネルギー及熱エネルギーのみにて過酸化水素を製造せんとするものなれば各の消費する仕事の大小は夫々電解に於ける活性酸素の收得率即ち電流能率と蒸溜操作に於ける能率とによりて定まる。次に之を類別的に吟味すれば、

- (1) 過硫酸アンモンの製造に於ける電流能率は容易に 80~90% を得べきに反し過硫酸のそれは 40~70% に過ぎず普通の操作法にて行へば 50% を限度となすべし。故にこの電力の消費量に於ては München 法は Weissenstein 法に勝る。
- (2) 過硫酸カリは再結晶によりて容易に精製せらるべく然もこの際ほとんどその活性酸素を失はざるが故に München 法による蒸溜は Weissenstein 法のそれの如く不純夾雜物による分解を顧慮する必要なき長所あり。
- (3) 蒸溜能率は兩者ほとんど相等しと云ふ。
- (4) 蒸溜に際しては München 法の内部加熱式に對し Weissenstein 法の外部加熱式は遙かに水蒸氣の消費量を増し従つて石炭の消費量大なり。
- (5) Weissenstein 法は電解より蒸溜まで終始ほとんど自動的に行はるゝに反し München 法にては電解と蒸溜の間に過硫酸カリの晶化及再結晶の 2 操作介在するが故に前者の單純なるに比して後者は稍複雑となり従つて勞働賃銀、裝置、工場敷地及それ等に附隨する一切の費用に於て Weissenstein 法は遙に優る。

(四) Löwenstein-Riedel 法

如上 München 法と Weissenstein 法とを比較すれば夫々一長一短あり。然も長短相補ひて兩者互に市場裡に拮抗し來れるものなるが近年に到り Löwenstein 氏は之等の

長所のみを併用する事に成功し G. D. Riedel-E. de Haën A.G.(Berlin) と共にその工場を設立し併せて他にも計畫中なりと傳へり(1929年 Chem. Ztg.).

それによれば München 法の過硫酸アンモン製造と Weissenstein 法の蒸溜法とをかね併せたるものにして陽極室より送り込まれたる過硫酸アンモンと過硫酸の混液を直ちに蒸溜操作に附せんとするものなり. 由來過硫酸アンモンを直接に蒸溜して過酸化水素を得ん事は屢々試みられたる事にして然も經濟的に不満足なる收率と操作の比較的困難なるとにより容易に成功せざりし所なるが先に獨逸に於て Köpke なる人は D. R. P. Anm. K. 94526 Kl 12i (1925) に於て此の工業的操作法を出願し又1927年には前掲 Riedel A-G が英國に於て B. P. 287281 を申請獲得せり. 前者の要求せる特許内容は不幸にして詳かならざれども後者の拔萃書によれば過硫酸鹽の酸性溶液を細管を通して内径のあまり大ならざる直立蒸溜筒内に強く吸ひ上げ圓筒の外部若くは内部より加熱して過酸化水素を分溜するものにして蒸溜筒の材料としてはクロムニッケルの合金及其他の耐酸重金屬を指定し熱原としては水蒸氣, 其の他の熱氣及電氣を指示せり.

Löwenstein 氏がその報文に於て所謂「最近の新研究」と稱せるもの及び前記の「G. D. Riedel-E. de Haën A-Gと協力して自ら工場操作を行へり」と稱せるものも畢竟其の特許に記述せられたるものと同一視すべき理由あり. 之れ予等が本法を呼びて Löwenstein-Riedel 法となす所以なり.

Löwenstein 氏の記述に従へば「かくて過硫酸アンモンの工業的電解製造にのみ見らるべき良好なる電流能率と過硫酸の工業的蒸溜にのみ得らるべき良好なる蒸溜能率とを合せ得たり」と云ふ. 而して「1kg の30%過酸化水素に對し4.5 K. W. U. の直流と 1 K. W. U. の交流とを消費するのみで完全に操作し得. 然も勞働賃銀は極めて低廉なり」と言へり.

(3) 其の他の研究及特許

如上, 三大工業法確立せられしより其等の大本に搖ぎなかるべきは勿論なれども其の局部的研究と改善とに到りては今後も猶多々益々必要なるべきは論を俟たず. 特にその蒸溜操作に關して然りとす. 抑々過酸化水素と水との蒸氣壓には相當の隔りあり. 例へば⁽²⁾60°に於て前者の 17 mm なるに對し後者は 149mm, 40° に於ては前者の 6mm

なるに對し後者は約60mmなれば此の兩者の混液然も多量の硫酸を混じたる溶液につき減壓蒸溜を行はん事は可及的減壓と多量の熱量とを以てあだかも先づ水自身を蒸溜するが如き操作となり其れ等の經濟的問題と關聯してその蒸溜装置に於て又は其加熱様式及加熱方法に於て又は溜出せられたる過酸化水素と水の混合蒸氣の分離方法に於て重要にして然も困難なる問題を生ず。之等の諸點に關して前述3方法を吟味すれば猶數個の疑點と不滿とを見出すべく例へば Weissenstein 法に於ける蒸溜直立管は同時に一種の圓柱管様の作用をなし下部より上昇せる過酸化水素に富む蒸氣の一部は上部よりの原液のために凝縮せられて再び共に流下し行くべきが故に常に若干の過酸化水素は不必要なる蒸溜と凝集とを反覆する事となり結局宛かも多量の液が長時間觸媒の不純物に接觸しつゝ加熱せらるゝとほぼ同一の結果となるなきを保せず。此の缺點を改良すべく Zotos 氏若しくは B. P 186840(1921)(Woodlands, Ltd.) の如く固定加熱面の代りに適當なる溶液例へば H_2SO_4 又は熔融鹽例へば重硫酸鹽よりなる流動加熱面を採用せんとするものあり。Löwenstein-Riedel 法に於ては亦過硫酸アンモンの混液が常に自己の重力に反對して吸引せらるるを原理とするが故に直立圓筒の下部に於ては夾雜物に富む若干の殘液は常に吸引と落下とを反覆する事となり結局前述同様の虞れ無きを保せず。

次に過酸化水素と水の混合蒸氣を合理的に分離する事に關しては Löwenstein 氏の所謂劃温冷却法あれども其の装置に就いては何等指示する所なく Zotos 氏の論評に従へばその工業的操作は相當困難なるものの如し。よりにて Zotos 氏は之に關し此の混合蒸氣の撰擇吸著を利用せん事を提唱し又過酸化水素蒸氣の過冷現象を應用して水蒸氣と分離すべき方法を案出し之等を J. L. Carl Eckelt G. (Berlin) に於て實試せりと言へり。之に對し G. Teichner⁽²²⁾ 氏はその成功を危ぶみ他日の工業的操作による結果を俟つて其の眞價を問はんと言へり。之等の論争を以て見るも之等蒸溜操作の改良工夫に關しては後日に殘されたるもの多多あるべきを信ず。

(4) 世界に於ける生産量及製造工場⁽²³⁾⁽²¹⁾

1929年 Hartman 氏の報ずる所によれば世界に於ける30%濃度の過酸化水素の生産

量は年産 10,000,000~12,000,000kg に達し然も年々増量すと云ふ。その重要な工場及工場地を擧ぐれば次の如し。

(a) Weissenstein 法

- (1) Weissenstein (Chemische Fabrik Weissenstein, in Kärnten)(奥)
- (2) Wien (Österreichische Chemische Werke G. m. b. H)(奥)
- (3) Rheinfeld (獨逸)
- (4) Niagara-Falls (米國)

(b) München 法

- (1) Höllriegelskreuth(Elektrochemische Werke München Dr. Adolph, Pietzsch & Co.)(獨)
- (2) Aarau (Elektrochemische Fabrik Aarau)(瑞)
- (3) Düsseldorf (Henkel & Co)(獨)
- (4) Buffalo (Buffalo Electrochemical Co.)(米)

(c) Löwenstein-Riedel 法

G. D. Riedel-de Haën A. G. の設立にかゝる佛國に於ける工場共の他目下計畫中のもの數箇⁽²⁵⁾

以上のほかに方法不明の 2 工場あり

- (1) Milaan (L'Appula)
- (2) Société d' Electro-chimie, d' Electro-métallurgie et des aciéries Electriques d' Ugine.

(5) 30%過酸化水素の製造費

1 kgの 30%過酸化水素製造に要する電力に關し Löwenstein 氏は所謂 Löwenstein-Riedel 法に準據して 4.5 K. W. U. の直流と 1 K. W. U. の交流を要すと報告せるに反し Hartman 氏は最良の成績に於て 10~12 K. W. U. を要すと言ひ而して 1 K. W. U. 1cent(=8厘)の電力を見積れば過酸化水素の時價 1Fl(=82錢4厘)に對し約10%の電力費に相當すと言へり。試に之を本邦に就きて算出せんに 30% 過酸化水素 1kg を 1圓 50錢と見積れば電力費として經濟的に許さるべき價はその10%即ち15錢なり。換言す

れば 1 K. W. U. 約1錢5厘の電力を必要とす. 又假りに Löwenstein-Riedel 法により最大の消費量合計 7 K. W. U. の電力にて 1kg の30%過酸化水素を得るものとすれば 1 K. W. U. 約 2 錢の電力を必要とす. 故に今日本邦に於て此の 30% 濃度の過酸化水素を工業的に成立せしめんとすれば先づ 1 K. W. U. 1.5~2.0 錢の電力を求めざるべからずと推論せらる.

然も猶後述「過酸化水素の用途」の項に於て論せんが如き各種の重要な工業的用途に充てんするためには現今の市價にてはもとより不可にして更に廉價のものたらざるべからざる事は論を俟たず. 即ち一方全操作を合理的に試行すると同時に他方この電力のより安價なる購買方を講せん事は我國の企業者にとりて最も緊要なる事なるべし.

(6) 30%濃度の製品の2種類

上述の如くして電氣化學的に製造せられたるものは現今次の如く 2 種の製品に分たれて市場に送らる.

1. 工業用30%過酸化水素.

此のものは 15° に於て比重 1.114 を有し 12.7% の活性酸素を含有す. 又 0.4% 内外の硫酸と微量の安定劑を含有す.

2. 醫藥用30%過酸化水素.

此のものは 15° に於て 1.114 の比重を有し 14.1% の活性酸素を含有す. 即ち工業品は 100 容量% なるに對し本品は 110 容量% なり.

硫酸の含有は 0.2% に過ぎず又安定劑を含む.

(7) 安定劑, 及安定度

上述の如く電解法と蒸溜法によりて製造せられたる 30% 濃度の過酸化水素は一般に極めて純粹にしてその安定度も極めて大なれども輸送若くは長期の貯藏を慮りて少量の硫酸及微量の安定劑を添加するを普通とす.

安定劑として提唱せられたるものはほとんど無數とも言ふべく前述 3% のものにつきて示せるものを除きてその數個を例示すれば次の如し.

單寧酸(D. R. P. 196370 Arudts); 尿酸(D. R. P. 203019. Merck), パルピツール酸(D. R. P. 216263. Merck); p-アセチルアミドフェノール(D. R. P. 242324. Schlaugk)

石鹼(D. R. P. 263650, Scheidenanstalt); 葡萄糖(D. R. P. 318135, Sarason-Elkan);
 アニリン(D. R. P. 318220, Sarason-Elkan); $\text{Sr}(\text{OH})_2$ (D. R. P. 318134, Sarason-Elkan);
 ヒポ磷酸鹽(D. R. P. 325861, Sarason-Elkan); ナリチル酸鹽類(D. R. P. 321616, Queisser);
 ホルマリン及オキシヒノリン硫酸カリ(D. R. P. 458839, Rittershofer). 其の他.

かくして30%の過酸化水素は極めて安定にして沸騰湯煎中8時間の加熱に對しその酸素損失は2—3%に過ぎず⁽²⁵⁾. 故に歐洲の市場より支那及本邦等に輸送せらるゝに當り約0度の氣温に於て然も上甲板にて絶えず動搖を受けつゝも6~8週日の海運に耐へてほとんど酸素を失はず. 又-30°に於て始めて氷結すべきが故に嚴寒の地に之を貯へ若くは輸送するも何等危険を惹起する事なし. 故に常態にて之を貯ふる時はほとんど永遠にその酸素を保持すべしと言ひ得べし.

München 法の創始者の一人 Adolph 氏の說に従へば過酸化水素の安定度はその純度によるほかに又その濃度によるものなりと言ふ. 即ち水自身過酸化水素の分解剤とも見做さるべく、即ち50%のものは30%のものより又30%のものは3%のものより夫々安定度大なりと言ふ. 茲に於てかその包裝費、蓄積空地、運賃並びに安定度に關し30%製品と3%製品の優劣自ら明らかなるべし. 但しこゝに注意すべきは60%製品が曾つて輸送に際し爆發したる外國の一事例ある事なり. 然も G. Agde 及 E. Alberti 兩氏は之を⁽²⁷⁾實驗的に證明し「濃厚過酸化水素の爆發に就いて」の一論文を寄せたるに對し Löwenstein⁽²⁸⁾氏は直ちに反駁し「30%濃度のものは絶體にかゝる危険なき事」を明かにし併せて「濃厚過酸化水素」なる命名の不當なる事を指摘せるに對し前兩者は又「濃厚過酸化水素」なる命名の定義に關し親しく Merck に問ひ合せたる返書を掲げて「濃厚過酸化水素」を「60%過酸化水素」に訂正し併せて「60%以下の濃度のものと雖も同じき危険あるべきを信ず」と斷じたる事あり. 今後本邦に於てかゝる濃度の過酸化水素を製造して之を遠地に輸送する時機に到らんか、必らずや考慮すべき一問題たるべし.

(8) 過酸化水素の用途

醫藥品として大衆的に需要せらるる事は既知の如し. 然れども過酸化水素本來の面目は寧ろ其工業的應用の擴汎なるにあり. 特に漂白工業に於て然りとす. 外國について之を見るに約20年前迄は3%製品を専らとし之れが運搬に不便なると分解し易き等

之れ迄屢々述べ來りし諸缺點のためにその優秀なる漂白性能と大なる漂白力にもかかわらず一般の需要に添う能はずただ漂白生成物が高價なるか或は他の漂白劑にては漂白し得ざる場合にのみ専用せられたるに過ぎず。即ち當時比較的大なる需要者としては唯麥稈工業ありしのみにて羽毛象牙等の漂白に對する需要は極めて微々たるものなりき。

然るに一度電氣化學法實施せられて比較的安價にして然も安定なる30%製品の市場に出現するや俄然各方面の需要激増し次で工場は益々隆盛に、操作は益々熟練改良せられ資本の統制合理化と相俟つて製品は益々低廉に供給せらるゝに至り今や從來の晒粉、次亞鹽素酸ソーダ、鹽素等の漂白劑に比肩し或は之を壓倒しつゝ急速なる進路を開拓しつゝあり。

我國に於ても近時漸く漂白方面に於ける需要を増加しその輸入品の大部分は専ら此方面にて消化せらるゝものの如し。

過酸化水素にてよく漂白し得べきものを舉ぐれば概ね次の如し：麥稈、羊毛、亞麻、棉、綿、人絹、角、象牙、羽毛、獸皮、膠、革、油脂、蜜臘、等々。

此等の中麥稈は勿論、外國に於ては羊毛工業に於ても今や殆んど酸素漂白のみを採用し居るものの如し。棉に於ても漸次從來の鹽素漂白に代らんとするものの如く從來の鹽素漂白に於ては普通 8~12%の漂白減量を見込まざるべからざるに反し酸素漂白にありては2~4%の見込みにて十分なれば本邦の如き棉輸入國にありては國家經濟の見地よりするも將來大いに考慮せざるべからざる問題なるべし。特に從來此の酸素漂白に伴ふ一大缺點と目されたる漂白槽材料(主に鐵)による漂白液の不安定は極微量のマグネシウム鹽の存在に於てよく防止せらるべき事明かになりてより一層この方面の需要を増加せるものの如く既に亞米利加合衆國に於ては極めて大量に然も極めて良好なる成績を以て鐵製漂白槽による酸素漂白を行ひつゝありと云ふ。のみならず彼の國にありては産業合理化の目的を以て機業と漂白との統一を畫し之を南部地方の棉園中に設立すべくあらゆる機會を利用し居り一昨年秋 G. Adolph が自ら視察したる時には南部カロリナに於ける一棉園はその中央に機業と漂白の諸工場を圍み 1日1,000,000の手布を製し同時に之を鐵槽にて過酸化水素漂白を行ひつゝありと云へり。

次に油脂工業に於ても漸次過酸化水素漂白を採用するものの如し。但し此場合には可及的水分を少くせんために30%のものよりも寧ろ60%のものを要すと云ふ。

以上の漂白工業の外に過酸化水素は又有機及無機過酸化物の製造に用ゐらる。即ちベンツオイルズーパーペルオキシド (Benzoylsuperoxyd), ZnO_2 , CaO_2 , MgO_2 特に過硼酸ソーダ ($NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3aq$) の製造に使用せらる。

過硼酸ソーダはその溶解度の小なるとよく結晶をつくるとにより30%濃度の過酸化水素よりは勿論、稀薄なるものよりもよく製し得べく前掲 Henkel & Co は Persil の名に於て此の10%含有の製品を販賣せり。

以上述べ來る事によりて略々過酸化水素工業の現況を盡せるが、予等は更に之が調査を續行し併せて其の製造法につきて攻究する所あらんとす。

引用文獻

- (1) Thénard, Ann. chim. phys. **8**, 306 (1818); **9**, 51, 94, 314, 441 (1818); **10**, 114, 335 (1819); **11**, 85, 208 (1819); **50**, 80 (1832)
- (2) D. R. P. 428707 (1924); 458189 (1926); 458190 (1924);
Eng. Pat. 252768 (1926).
U. S. A. Pat. 1398468 (1921).
- (3) D. R. P. 452266 (1926); 460029 (1926); 460030 (1926); 465763 (1926).
- (4) Adolph, Z. für Elektrochem., 146 (1930).
- (5) H. Hartman, Chem. Weekblad, 363, (1929).
- (6) L. Löwenstein, Chem. Ztg. 829 (1929).
- (7) Sitz. preuss. Akad. Wiss. 1041 (1887)
- (8) Fischer & Priess, B., **46**, 698—709 (1913).
- (9) Henkel & Cie, D. R. P. 276540(1914); 283957(1915); 1236516(1913); 279073(1914).
- (10) I. G. Farbenindustrie.
- (11) Ber. **42**, 2977—2981 (1909); Le Blanc & Zellmann, Z. Elektrochem. **20**, 192(1923)
- (12) Grube, Z. Elektrochem. **24**, 237(1918).
- (13) Chem. Ztg. 1259(1909)
- (14) Tafel & Emmert, Z. f. phys. Chemie, **52**, 350.
- (15) Weissenstein, Z. Elektrochem. **34**, 785(1928).
- (16) Friend & Price, J. Chem. Soc., 85, 1526(1904)
- (17) Zotos, Chem-Ztg. 6f5, (1930).
- (18) Teichner, Chem-Ztg. **42**, 402 (1931).

- (19) Zotos, a. a. O.
- (20) D. R. P. 241702(1909); 233856(1909); 243366(1909); 256148(1910); 257276(1911); 293037(1912).
- (21) O. Mass 及 P. G. Hiebert, J. Am. Chem. Soc., 42, 2570, (1920)
- (22) G. Teichner. a. a. O.
- (23) Chem. Weekblad 265 (1929).
- (24) G. Teichner. a. a. O.
- (25) G. Teichner 及 Löwenstein (Chem. Ztg. 1929) 参照
- (26) G. Adolph, a. a. O.
- (27) G. Agde & E. Alberti. Z. Ang. chem. 39, 1033 (1926)
- (28) Löwenstein. Z. Ang. Chem. 39, 1534 ('923).
- (29) G. Agde & E. Alberti. Z. Ang. Chem.

昭和七年一月

大風子油に就て(其二)

大風子油總脂肪酸エチルエステルに就て

技 師 近 藤 龍
 助 手 渡 邊 勇
 助 手 小 林 隆 治

シヤウルムーグラ油或は大風子油總脂肪酸エチルエステルは Antileprol¹⁾, Moogrol²⁾ Chaulmestrol³⁾ 或は我國に於ては Hydnocarin⁴⁾ 等の商品名を有す。其他 E. Muir 氏の E. C. C. O. 混和劑⁵⁾, Hydrol⁶⁾ 等同油脂肪酸のエチルエステルを主成分とするもの多し。

著者等本報に於ては先づ上述總脂肪酸エチルエステルの製造試験成績に就て報告す。

而して大風子油脂肪酸の殺菌力に就ては混合酸の方成分なる個々の酸に比して強大なることは其ナトリウム鹽を試験管内に於て抗酸菌に作用せしむる際明確に證明し得らるゝものなるが、本總脂肪酸エチルエステルを生体内に應用する場合に於ても其藥效作用は其成分なるヒドノカルプス酸 Hydnocarpussäure 竝にシヤウルムーグラ酸 Chaulmoograsäure 其他の酸のエチルエステルよりも優れることは A. L. Dean 竝に其協力者の夙に闡明せし處なりとす。従つて醫療の目的には混合脂肪酸エチルエステルの精密なる分溜は在來の成績に徴すれば全く不必要なる可き筈なれども著者等は或動機に依り市販大風子油と自製大風子油との比較を行ふに際し其各々より總脂肪酸エチルエステルを製し其分溜分に就ての比較を行はゞ一層精確なる結果を得べき豫想の下に實驗を重ねたるを以て其成績を併せて報告す可し。

原 料 大 風 子 油

著者がエチルエステル製造に供用せし大風子油は次の5種とす。

種	類	熔融點	比重(25°)	$[\alpha]_D^{20}$	酸 度	鹼化數	沃度數
a)	岡 村 製 日 局	22~29°	0.954	+52°	10.46	200.59	85.9
b)	田 邊 製 日 局	22~30°	0.950	+48°	9.40	215.00	80.80
c)	{東京藥店より購入の大風子を原料とする油	22~3)°	0.952	+51.8°	18.90	204.37	84.62
d)	{シヤム産大風子を原料とする油	22~30°	0.953	+54.0°	12.29	203.33	86.64
e)	{Siam Medicinal Oil Works 製 Hydnocarpus anthelmintica の種子油	22~30°	0.952 (12°)	+60.2°	7.3	198.8	88.3

而して著者等の考案採用せし脂肪酸エチルエステルの製造法は a(より e) に至る迄全部同様なるを以て以下には e) の場合を例に採り其製造試験成績を略述す可し。

大風子油總脂肪酸の製造

大風子油500gを適當なる大きさのベツヘル中に取り加温熔融せしめ攪拌を繼續す。別に日局苛性加里 120g を等量の水に溶解し加温して之を前記油中に加へてよく混和せしめ加温を繼續する時は脂肪酸カリの生成の爲液は漸次に濃稠となるを以て茲に於て酒精25ccを加へ更に加温を續け鹼化を了へしむ。

茲に生成せるカリ石鹼に温湯を加へてよく攪拌し冷後之に 30% 鹽酸 300g を徐々に加へて水液の酸性を呈するに至らしむれば總脂肪酸は遊離し來るを以て之を濾別水洗し可及的低温にて乾燥す。而して本脂肪酸は特に精製せず少量の水分を含有したる儘次のエステル化の操作に移る。

大風子油總脂肪酸エチルエステルの製造

前述の如くにして得たる粗製脂肪酸をトルオール 750g に加温溶解すれば脂肪酸中に含有せる水分は下層に分離し來るを以て之を除去す。更に之に少量の濃硫酸を加へトルオール層を乾燥し分離し來る硫酸層を除く。

次に之を内容 2L の三頸コルベンに入れ純アルコール 100cc を追加す。而して三頸コルベンの中央の頸には攪拌器を、又側孔の 1 には純硫酸 5 cc を容るゝ小分液漏斗を又他の 1 頸には還流冷却器を裝備せしめ攪拌しつゝ前記分液漏斗より硫酸を滴下し次で加温を開始しアルコールの氣化せざる程度に保つこと 3 時間の後中止す。内容を分液漏斗に取り下層を除去す。トルオール層は再び前の三頸コルベン内に返し前同様

純アルコール 100cc 及び純硫酸 5cc を以てエステル化を行ふ。斯る操作は都合 5 回繰返しエステル化を完了せしむ。而して其完了を知るには反應成績物の一部を分液漏斗に取り充分水洗したる後其殘液の全く中性を呈するに至らしめたり。

斯くて三頸コルベンの内容物を分液漏斗内に移し下層を分離し水にて洗滌し燒芒硝にて脱水し減壓下にトルオールを溜去し殘液を 1~2mm の減壓にて蒸溜し大風子油總脂肪酸のエチルエステルを得。得量原油の 92.7~97.4% なり。

今其沸騰點と得量との關係を示さば次の如し。

原 料 油	減 壓	脂 肪 酸 エ チ ル エ ス テ ル の 得 量					原 料 に 對 する 比
		160~170°	170~180°	180~190°	190°以上	合 計	
a) 880g	1mm	306g	420g	80g	10g(微酸性)	816g	92.7%
b) 500g	2mm	355g*		80g	42g	487g	97.4%

而して上表中 160~170°の部分に於ては 168~170°に於て殆ど大部分溜出し又 170~180°の部分に於ては 174°以下に於て溜出するもの大部分を占む。故に實際上は 165~175°と記載するを可とす。b)の*は其區分法に依り記載せしものなり。

而して溜液中溫度 190°附近に至り溜出するもの内には時に微酸性を呈することあり。斯る微酸性溜液(沸點 1mm に於て 180°以上)を更に上述エステル化の方法により處理し後分溜せる結果次の如し。

原 料	減 壓	脂 肪 酸 エ チ ル エ ス テ ル				得 量 合 計
		160~170°	170~180°	180~190°	190~200°	
149g	1mm	21g	14g	35g	20g	90g

但し上記溜出分は全く中性なり。

大風子油總脂肪酸エチルエステルの割温蒸溜の際の得量

Siam Medicinal Oil Works 製 *Hydnocarpus anthelmintica* の種子油より製造せる脂肪酸エチルエステルの得量(但し 1 回分溜)は既に述べたる如くなるが、著者等は別に他の油を原料として製造せる脂肪酸エチルエステルを再三割温蒸溜しその沸騰點と得量との關係を定めたり。之を一括して表示す可し。

原料大風子油の種類	原料	壓力	脂肪酸エチルエステルの得量(160~190°の溜分)			
			160~170°	170~180°	180~190°	合計
岡村製日局	500g	1mm	218g	100g	41g	359g
田邊製日局	500g	1mm	237g	86g	22g	345g
{ 東京薬店より購入の大風子を原料とする油	500g	1mm	274g	74g	14g	362g
シヤム産大風子を原料とする油	500g	1mm	196g	128g	20g	344g

大風子油脂肪酸エチルエステル各溜分の鹼化数

原料大風子油の種類	160~170°溜分	170~180°溜分	180~190°溜分
岡村製大風子油	197.5	195.6	196.8
田邊製大風子油	201.2	196.2	193.7
{ 東京薬店より購入の大風子を原料とする油	201.2	200.1	196.3
シヤム産大風子を原料とする油	203.5	201.3	186.0

大風子油脂肪酸エチルエステル各溜分のヨード数

原料大風子油の種類	160~170°溜分	170~180°溜分	180~190°溜分
岡村製大風子油	76.75	81.45	81.84
田邊製大風子油	76.05	81.25	82.60
{ 東京薬店より購入の大風子を原料とする油	74.35	81.61	82.01
シヤム産大風子を原料とする油	74.65	82.08	82.10

大風子油脂肪酸エチルエステル各溜分の旋光度

大風子油の種類	$[\alpha]_D^{16}$	$[\alpha]_D^{18.5}$	$[\alpha]_D^{17}$
岡村製大風子油	45.1°	44.6°	42.2°
田邊製大風子油	45°	44.6°	43.1°
{ 東京薬店より購入の大風子を原料とする油	38.9°	41.6°	39.2°
シヤム産大風子を原料とする油	43.2°	46.6°	43.0°

以上の成績を通覧すれば東京薬店より購入せる大風子を原料とする脂肪酸エチルエステルは其初溜液著るしく多く又其各溜分の旋光度は他製品に比較して稍僅少の觀ある等油の状態に於ては認め難き差異を認め得べし。然れども Siam Medicinal Oil Works 製 *Hydnocarpus anthelmintica* より製造せる脂肪酸エチルエステル各溜分の恒

數は本報文を認むる迄には測定の運びに至らず。此方面の研究は尙續行し他日其結論を報告す可し。

尙本實驗は最初助手森信之氏の助力を得たり。又上記 Siam Medicinal Oil Works 製 *Hydnocarpus anthelmintica* 種子油は長谷川秀治氏より寄贈を受けたるものなり。記して謝意を表す。

註 及 び 文 獻

- 1) Bayer & Co., 1907~1908年
- 2) Burroughs Wellcome & Co., London
- 3) Winthrop Chemical Co., New York
- 4) 日 本 新 藥
- 5) *Hydnocarpus Wightiana* 種子油脂肪酸エチルエステル 1.0, 純クレオソート 1.0, 樟腦 1.0 及び純オレ
-フ油 2.5
- 6) 大日本製藥, 大風子油脂肪酸中の *Hydnocarpus-acide* のエチルエステルにヨード添加
- 7) Walker Ernest I. & Swecney Marion A.: *J. of inf. dis.* **26**, (1920)
- 8) *Handbuch d. pathogenen Mikroorganismen*, V **2**, 1255 (1923)

昭和7年1月

硫化ソーダ製造試験成績

技 師 田 中 穰

助 手 柳 喜 久 雄

硫化ソーダの粗製品は工業上製革業に於て脱毛劑として又染料、藥品製造業に於ては還元劑として相當多量に消費せらるゝも結晶純硫化ソーダ $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ は主として實驗室的に殊に分析學上硫化水素の代りに用ひられ既に獨逸藥局方にては分析試薬の 1 として硫化ソーダ溶液を使用し本邦に於ても第五改正藥局方に於ては硫化ソーダを試薬の内に加へ之に依る試験法を採用せらるゝ由なり。然るに國産と稱する市販の結晶硫化ソーダは小官等の調査に依れば大部分品質粗惡にして局方試験の試薬たらしむるに足るもの殆ど無き状態なり。依て小官等は國産品の品質向上を目的とし先づ文獻記載の諸法中實際的と認むるものにつきて追試し其内適當と思ふ物を探り之が簡便化により實際的に容易に、純度高き品を製し得る事を確めたり。以下實驗の順序に従ひて記述すべし。

第 I. 各種製造法及び其製造試験成績

- (1) Vanino 法に就て
- (2) Schmidt 法に就て
- (3) Bloxam 法に就て
- (4) Praxis 法に就て
- (5) 品質試験成績

第 II. 改良製造法實驗成績

- (1) 製 造 經 過
- (2) 品 質 試 験 成 績
- (3) 收 得 量 試 験 成 績
- (4) 改 良 製 造 法

第III. 各種純苛性ソーダよりの製造試験成績

- (1) 製造経過
- (2) 品質試験成績
- (3) 收得量試験成績

第IV. 各種工業用苛性ソーダよりの製造試験成績

- (1) 製造経過
- (2) 品質試験成績
- (3) 收得量試験成績

第V. 市販硫化ソーダ品質試験成績

第VI. 獨逸藥局方適否試験成績

第VII. 母液の處理に就て

第VIII. 稍大量の製造試験成績

第IX. 硫化ソーダの製造費に就て

第X. 結 論

第 I. 各種製造法及び其製造試験成績

純硫化ソーダ $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を製造せんとするには主に苛性ソーダ溶液に硫化水素を通ずる法に依れり。其化學反應式は



今各種製造法を文獻に依て見るに

1. Ludwig Vanino: Präparative Chemie, 1Bd. 332.
2. E. Schmidt: Pharmazeutische Chemie, I. Anorganische Chemie, 773.
3. W. Popplewell Bloxam: Journal of Chemical Society, Trans. 1900, 761.
4. Handbuch der Pharmazeutischen Praxis Bd. 2. 336.

に其製造法種々記載あり。其他

Zeitschrift für Anorganische Chemie, 42, 384.

Bräuer und D'Ans: Fortschritte in der Anorganische Chemische Industrie,

I Bd. 1 Teil (1877—1917); II Bd. 1 Teil (1918—1923).

Kommentar zum Deutschen Arzneibuch, 6 Aufl. Bd. II. 794.

等にも種々記載あれども前記4種の製造法の何れかと殆ど同一なるものなれば略す。

又 Gmelin-Kraut's Handbuch der Anorganische Chemie, II. 1. 331 頁には硫化石灰, 硫酸ソーダ及炭酸ソーダより交換分解によりて製造する方法記載しあり, 其化学反応式は



なり。即上記3種の薬品を混合し蒸気の導入壓力の中にて熱し茲に得たる溶液は他の凡ての鹽類を分離せんが爲め濾過し濾液を 32° Bé に迄蒸發し静置すれば結晶を得と。

以下各種製法に就き上記の順序によりて試験を行ひたり。尙本條の製造試験に用ひし苛性ソーダは特別に記載せる他は高東化学興業所酒精製苛性ソーダ (NaOH の含量 91%) を使用し硫化水素は工業用鹽酸と硫化鐵とを以て發生せしめ 2 回水洗したるものを用ひたり。

(1) Vanino に記載の製造法試験成績

a. 製 法

純苛性ソーダ 100g を水 100cc に溶解し之に硫化水素を通ずれば初め白色の結晶を生ず。之を攪拌しつゝ猶硫化水素を通じ飽和せしむれば白色結晶溶解し溶液となる。之を 3 日間放置すれば八面體の硫化ソーダの結晶を生ず。

b. 製 造 經 過.

上記の製造法によりて實驗せるに析出せる結晶は $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の結晶に非ずして NaHS の結晶なりき。



即無色透明の結晶にしてアルコールに易溶, 吸濕性甚だ強く空氣中に放置する時は直に潮解す。

本法は硫化ソーダの製法として普遍的ならざる嫌あるが故に本法は中止せり。

(2) Schmidt に記載の製造法試験成績

a. 製 法

アルコール製苛性ソーダ溶液 (1:4) を 2 分し其 1 分に硫化水素を通じて飽和せしめ之に他の 1 分の苛性ソーダ溶液を加ふ。然る時は白色の小結晶を生ずるにより之を 90° に温むれば溶解し之を放置すれば再び柱狀結晶となりて析出す。

b. 製造經過

先づ苛性ソーダ 40g をとり之を水 40cc に溶解し冷後之にアルコールを加へて 200g とせり。之を 2 分し其の 100g の苛性ソーダ溶液に硫化水素を通じて飽和せしめ濾過後残りの 100g の苛性ソーダ溶液を加へたるに直に白色粉末狀結晶析出し全體固結せり。次に之を水浴上に温めて溶解せしむ。此時の溫度は必ずしも 90° たるを要せず。結晶溶解するの程度にて可なるが如し。溶解後之を靜置せるに再び白色粉末狀結晶析出し固結したれば之に 30cc の水を追加し再溶解し靜置せるに無色透明の結晶を得たり。

(3) Bloxam 法による製造試験成績

a. 製 法

金屬ナトリウムより製せし苛性ソーダ 100g を水 100cc に溶解し之に硫化水素を通ずれば白色針狀結晶を生ず。(Na₂S. xNaOH の結合物ならん) 猶硫化水素を通ずれば飽和前に於て結晶溶解するにより飽和せば之を 3 日間放置す。

然る時は結晶析出す。此中には一部分八面體の紅色を帯びたる Na₂S · 9H₂O の結晶あれども大部分は NaHS の結晶なり。故に此結晶を熱湯に溶解し又硫化水素を充分に通じ飽和せしむ。飽和後 100g の苛性ソーダを其溶液に加へ冷後硫酸乾燥器中にて 15 mm の壓下にて濃縮する時は 1 晝夜後には結晶析出す。母液は又 2 晝夜硫酸乾燥器中にて 15 mm の壓下に濃縮し其溶液をピペットにて少量とりて試験管中に滴下すれば直ちに結晶生ずるにより其結晶を母液中に入るゝ時は直に結晶を生ず。此結晶初めは柱狀放射形なるも母液中に放置すれば安定なる八面體の結晶となるに至る。

b. 製造經過

上記の方法により製造を行ひしに硫化水素を通せし初め液は微黄色を呈し暫時にして白色針狀結晶生じ發熱せるにより冷却しつゝ攪拌し其後漸時結晶溶解し發熱止みたれば冷却を止め猶硫化水素を通じ飽和せしめたるに液色淡桃色にして液中に白色及黒色の微量沈澱物ありたり。之硫化鐵及水酸化アルミニウムなるにより濾過し 3 日間放

置せるに無色透明の結晶を生ぜり。次に之を熱湯に溶解し再び硫化水素を充分飽和せしめ之に苛性ソーダ100gを加へしに發熱したれば冷却し冷後硫酸乾燥器中に於て15mmの壓下にて1晝夜濃縮せり。かくして無色透明の結晶生じたれば之を採り其液を猶硫酸乾燥器中にて2晝夜15mmの壓下にて濃縮し其溶液の1部を取りて試験管中に入るるに直に結晶し之を該液中に入ると直に結晶析出し始む。此結晶始めは柱状なりしも次第に變じ八面體無色透明の結晶となれり。

(4) Praxis に記載の製造法試験成績

a. 製 法

比重1.44の苛性ソーダ45分に同量の水を加へて稀釋し之に硫化水素を通じて飽和せしめ同苛性ソーダ溶液55分を加ふ、然れば數時間後硫化ソーダの結晶を得。

b. 製造經過

比重1.44の苛性ソーダ溶液即40%溶液200gを作り其90gに水90gを加へて稀釋し(之35%以上の苛性ソーダ溶液は硫化水素を通ずれば直に白色結晶生じ之を溶解せしむるに數時間を要する繁雜あるによる)之に硫化水素を通じて飽和せしめ後濾過し其濾液に残れる40%苛性ソーダ溶液110gを加へ日光を遮り暗所に放置せしに硫化ソーダの結晶を生ぜり。結晶、無色透明。

(5) 品質試験成績

以上の如くにして3種の硫化ソーダの結晶を得たるによりその品質を檢查せり。本試験は市販品に倣ひケミカルタイムス社發行の規格集中「保證附硫化ソーダ」の規格に従ひて行ひたり。

試 驗 法

1. 硫化ソーダ定量試験 A.

本品1gを水100ccに溶解しこの中より20ccをとり之を $\frac{N}{10}$ ヨード溶液20cc及水100ccを入れたるコルベンに注入す。更に鹽酸(比重1.124~1.126)3ccを加へて其過剰のヨードを澱粉溶液を標示薬として $\frac{N}{10}$ チオ硫酸ソーダ溶液を以て滴定す。

$\frac{N}{10}$ ヨード溶液1ccは0.012gの $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ に相當す。

2. 硫化ソーダ定量試験 B.

本品 2g を水 25cc に溶解し之に n-硫酸 20cc を加へ硫化水素臭の發生せざる迄加熱し其過剰の n-硫酸をメチルオレンジを標示薬として n-苛性ソーダを以て滴定す。

n-硫酸溶液 1cc は 0.12g の $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ に相當す。

3. 亞硫酸鹽及チオ硫酸鹽の試験

本品 1g を水 100cc に溶解し之に結晶硫酸亞鉛 2g を水 150cc に溶解せる溶液を加へ強く振盪して 30 分間放置したる後濾過す。此濾液 50cc を澱粉溶液を標示薬として $\frac{n}{10}$ -ヨード溶液を以て滴定す。

此際藍色を表す迄に $\frac{n}{10}$ -ヨード溶液 0.1cc 以上を要す可からず。

4. 判定標準

1 及 2 試験に於ては 97~100% の含有量を要し、3 試験に於ては $\frac{n}{10}$ -ヨード溶液は 0.1cc 以下なる可き事を要す。

試 験 成 績

1. 硫化ソーダ定量試験 A

	$\frac{n}{10}$ -ヨード溶液 使用量	$\frac{n}{10}$ -チオ硫酸 ソーダ使用量	$\frac{n}{10}$ -ヨード溶液 消費量	檢體に對する 得量	純度
Schmidt 法	20cc	3.45cc	16.55cc	0.1986g	99.3%
Bloxam 法	20	3.4	16.6	0.1992	99.6
Praxis 法	20	3.45	16.55	0.1986	99.3

2. 硫化ソーダ定量試験 B

	n-硫酸 使用量	n-苛性ソーダ 使用量	n-硫酸 消費量	檢體に對する 得量	純度
Schmidt 法	20cc	3.45cc	16.55	1.986g	99.3%
Bloxam 法	20	3.4	16.6	1.992	99.6
Praxis 法	20	3.45	16.55	1.983	99.3

3. 亞硫酸鹽及チオ硫酸鹽試験

Schmidt 法 …… 消費 $\frac{n}{10}$ -ヨード溶液 cc 數 …… 0.1cc

Bloxam 法 …… " …… 0.05cc

Praxis 法 …… " …… 0.1cc

以上の成績より見れば Schmidt 法, Bloxam 法, Praxis 法によりて製せし硫化ソー

ダは3種とも品質試験に合格す。

第II. 改良製造法実験成績

以上各種製造法試験の結果を見るに Vanino 法は純硫化ソーダの製法として適せず。Schmidt 法, Bloxam 法及び Praxis 法によりては共に目的物を得たり。而して今之等製法の得失點を考ふるに Schmidt 法はアルコール製苛性ソーダ溶液を使用するにより Praxis 法及 Bloxam 法の苛性ソーダ水溶液を使用するに比すれば原料高價なり。又 Bloxam 法は良法なれども操作繁雜にして簡單なる Praxis 法に比して實用的價值少きものゝ如し。而して今 Praxis 法の原理に基き 40g の苛性ソーダを使用するとすれば夫を 60cc の水に溶解し其 45g を取り水 45cc を加ふるにより苛性ソーダと水との全體の量より見れば 40g の苛性ソーダを水を加へて 145g に溶解すると同じ割合にして苛性ソーダ 40g を溶液 145g 中より見れば 27.58% に相當す。

茲に於て單に 27.58% の苛性ソーダ溶液 200g を作り其 100g に硫化水素を飽和せしめ残れる 100g の苛性ソーダ溶液を加ふる事によりて硫化ソーダの製造を試みたり。而して其結果得たる結晶は Praxis 法同様無色透明なり。

品質試験(前記の方法に依る)

1. 硫化ソーダ定量試験 A

$$\begin{aligned}
 & n/10\text{-ヨード溶液} \dots 20\text{cc} \\
 & n/10\text{-チオ硫酸ソーダ溶液} \dots 3.45\text{cc} \\
 & \text{故に實際消費せし } n/10\text{-ヨード溶液 } 20 - 3.45 = 16.55\text{cc} \\
 & 0.012\text{g} \times 16.55 = 0.1936\text{g} \\
 & \frac{0.1936\text{g}}{0.2\text{g}} \times 100 = 99.3(\%)
 \end{aligned}$$

2. 硫化ソーダ定量試験 B

$$\begin{aligned}
 & n\text{-硫酸} \dots \dots \dots 20\text{cc} \\
 & n\text{-苛性ソーダ溶液} \dots \dots \dots 3.45\text{cc} \\
 & \text{故に實際消費せし } n\text{-硫酸 } 20 - 3.45 = 16.55\text{cc} \\
 & 0.12\text{g} \times 16.55 = 1.936\text{g} \\
 & \frac{1.936}{2.0} \times 100 = 99.3(\%)
 \end{aligned}$$

3. チオ硫酸鹽及亞硫酸鹽試験

$$\text{消費せし } n/10\text{-ヨード溶液} \dots \dots \dots 0.1\text{cc}$$

以上の結果 Praxis 法によりて製造せし製品と其純度等しき事を認めれば此方法を用ふる方便利と考へ次に收得量に就て試験せり。即前記 27.58 %苛性ソーダ溶液 200gより得たる得量は110gにして原料の苛性ソーダは $27.58 \times 2 = 55.2g$ なれば原料に對する收得率は $110 \div 55 = 2.0$ 倍なり。又此苛性ソーダの純度は91%なるにより原料中の純苛性ソーダ分は $55.2 \times 0.91 = 50.23g$ なり。然るに反應式より計算する時は硫化ソーダは苛性ソーダの3倍となるにより $50.23g \times 3 = 150.7g$ の硫化ソーダを得可きなり。故に收得率は

$$150.7 : 110 = 100 : x$$

$$x = 73.33 (\%)$$

此結果を見るに餘りに芳しからざるにより次に37%, 35%, 33%, 32%, 30%の5種の苛性ソーダ溶液各200gを以て硫化ソーダの製造を行ひ次の結果を得たり。

	收 得 量	原料に對する收得率	原料中の純苛性ソーダ分に對する收得率
37%溶液	195g	2.66倍	96.5%
35% "	180	2.57	94
33% "	162	2.45	90
32% "	148	2.3	85
30% "	134	2.23	82

此結果に見るに濃厚なる溶液程其收得率大なれども餘り濃厚なる時は其結果良好なるものを得られず若し美麗なる結晶を得んとする時は寧ろ其收得率は多少減少するも30~35%の溶液を用ふる方可ならん。

改良製造法

30~35%の苛性ソーダの水溶液を作り之を2分しその1分に硫化水素を通じて飽和せしめ、此時白色又は黒色の沈澱微量生ずる事あるにより之を濾過し之に残りの1分の苛性ソーダ溶液を加へ日光を遮り暗所に放置して結晶を析出せしむ。

第三. 各種苛性ソーダよりの製造試験成績

前述の如く改良實驗を行ひし結果一定の製造法を得たれば今回は市販の各種純苛性ソーダを使用して目的の純硫化ソーダを得るや否やに付て試験せり。

原料に使用せしは次の7種なり。

- | | | | |
|----|---------|---|---------------|
| 1. | 國産 | A | 水製苛性ソーダ |
| 2. | " | B | 金属ナトリウム製苛性ソーダ |
| 3. | " | C | 純苛性ソーダ |
| 4. | " | D | 苛性ソーダ錠 |
| 5. | " | E | " |
| 6. | メルク製 | | 苛性ソーダ |
| 7. | カールバウム製 | | " |

(1) 製造経過

製法：前條改良製造法による。

原料：外觀皆白色にして錠の物の外全部棒状なり。

種類	苛性ソーダ溶液の色	硫化水素を通じ初めの液色	通導中の液色	飽和後の液色	苛性ソーダの残部を加へし後の液色
標準	無色透明	微黄色	微黄綠色	無色又は微桃色(黒又は白色沈澱)	無色又は微桃色
A	"	橙褐色透明	暗褐色(黒色沈澱)	暗褐色(黒色沈澱)	暗褐色
B	"	微黄色	微綠色	微綠透明	殆ど無色(微桃)
C	"	微黄色	微黄色	淡桃色透明	殆ど無色(微桃)
D	"	橙黄色	赤橙黄色	暗綠色(黒色沈澱)	淡褐色
E	"	淡黄色	暗綠色	暗綠色(黒色沈澱少量)	淡橙黄色
メルク	"	淡黄色	暗綠色	暗綠色(黒色沈澱少量)	暗褐色
カールバウム	"	橙黄色	赤橙黄色	淡灰綠色(黒色沈澱)	橙褐色

結晶 (硫化ソーダ)：

標準。無色又は微に桃色の透明なる結晶

- | | |
|--------|-----------------|
| A | 微褐色透明の結晶 |
| B | 無色透明結晶 |
| C | 微桃色透明結晶 |
| D | 微に赤黄色透明結晶 |
| E | 無色透明結晶 |
| メルク | 微桃色透明結晶 |
| カールバウム | 淡褐色透明及無色透明の結晶混合 |

(2) 品質試験成績

以上製造せし7種の硫化ソーダに付品質試験を行へり。試験法は前記品質試験の方

法と同一なり。

1. 硫化ソーダ定量試験 A

種 類	n/10-ヨード溶液 使用量	n/10-チオ硫酸 ソーダ使用量	n/10-ヨード溶液 消費量	検 體 に 對 する 得 量	純 度
標 準	20cc	3.35cc	16.65cc	0.1998g	99.9%
A	"	3.8	16.2	0.1944	97.2
B	"	3.4	16.6	0.1992	93.6
C	"	3.65	16.35	0.1962	98.1
D	"	3.55	16.45	0.1974	93.7
E	"	3.5	16.5	0.198	99
メ ル ク	"	3.45	16.55	0.1986	99.3
カールバウム	"	3.4	16.6	0.1992	99.3

2. 硫化ソーダ定量試験 B

種 類	n-硫酸使用量	n-苛性ソーダ 使用量	n-硫酸消費量	検體に對する得量	純 度
標 準	20cc	3.35cc	16.65cc	1.938g	99.9%
A	"	3.5	16.5	1.98	99.0
B	"	3.45	16.55	1.986	99.3
C	"	3.5	16.5	1.98	99.0
D	"	3.55	16.45	1.974	93.7
E	"	3.55	16.45	1.974	93.7
メ ル ク	"	3.5	16.5	1.98	99.0
カールバウム	"	3.55	16.45	1.974	93.7

3. チオ硫酸鹽及亞硫酸鹽試験

標 準……………消費せし n/10-ヨード溶液……0.1cc以下

A	……………	"	……0.1cc
b	……………	"	……0.05cc
C	……………	"	……0.05cc
D	……………	"	……0.1cc
E	……………	"	……0.1cc
メ ル ク	……………	"	……0.1cc
カールバウム	……………	"	……0.1cc

(3) 収得量試験成績

前記7種の苛性ソーダを35%溶液となしその200gより製造せし硫化ソーダに付て収得量を試験せり。

使用原料	収得量	原料に対する収得率	原料の純度	原料中の純苛性ソーダ分に対する収得率
A	173g	2.47倍	88.5%	93.2%
B	187	2.67	94.5	94.5
C	181	2.58	92.5	93.5
D	193	2.75	98.0	93.7
E	190	2.7	98.5	93.5
メルク	190	2.7	96.8	93.8
カールバウム	185	2.65	94.5	94.0

以上の結果より見るに前記7種の苛性ソーダより製造せし硫化ソーダは品質試験に於て全部判定標準に合格す。就中B品よりの製品は最良なり。

第IV. 各種工業用苛性ソーダよりの製造試験成績

市販の純苛性ソーダを使用し前記の如く純良なる硫化ソーダ製造試験に成功せしを以て今回は工業用苛性ソーダを以て純硫化ソーダを製造し得るや否やを試験せり。

原料としてはF, G, H, I, Jの5種類を使用せり。

(1) 製造経過

製法：前記通り。

種類	苛性ソーダ溶液の色	硫化水素を通じ初めの液色	通導中の液色	飽和後の液色	苛性ソーダの残部を加へし後の液色
F	微黄少し濁濁	橙 色	暗色を増し(黒色沈殿)	殆ど無色(黒色沈殿)	淡橙黄色
G	微黄透明	赤 橙 色	同 上	灰綠色(黒色沈殿)	暗 褐 色
H	殆ど無色透明	赤 橙 色	同 上	殆ど無色(微黄綠色)	暗 橙 色
I	微黄透明	橙 色	暗色を増す	微綠色(沈殿微量)	紫 褐 色
J	微黄少し濁濁	赤 褐 色	暗色を増し(黒色沈殿)	微黄綠色(黒色沈殿)	赤 橙 色

結晶(硫化ソーダ)：

- F. 微赤色透明結晶
- G. 淡褐色透明結晶
- H. 殆ど無色(微に赤色)透明結晶
- I. 微赤色透明結晶

J. 淡褐色透明結晶

(2) 品質試験成績

試験法前記同様。

1. 硫化ソーダ定量試験 A

種類	$n/10$ -ヨード溶液使用量	$n/10$ -チオ硫酸ソーダ使用量	$n/10$ -ヨード消費量	検體に對する得量	純度
F	2)cc	3.6 cc	16.4 cc	0.1968g	93.4%
G	"	3.55	16.45	0.1974	98.7
H	"	3.45	16.55	0.1986	99.3
I	"	3.45	16.55	0.1986	99.3
J	"	3.6	16.4	0.1968	98.4

2. 硫化ソーダ定量試験 B

種類	n-硫酸使用量	n-苛性ソーダ使用量	n-硫酸消費量	検體に對する得量	純度
F	20cc	3.45 cc	16.55 cc	1.986g	99.3%
G	"	3.6	16.4	1.963	98.4
H	"	3.45	16.55	1.986	99.3
I	"	3.5	16.5	1.98	99.0
J	"	3.65	16.35	1.962	98.1

3. チオ硫酸鹽及び亜硫酸鹽試験

F.	消費せしヨード溶液	0.05 cc
G.	"	0.1 cc
H.	"	0.1 cc
I.	"	0.1 cc
J.	"	0.1 cc

(3) 收得量試験成績

各種苛性ソーダに付其 37%, 35%, 33%の溶液各 200g 宛作り夫より硫化ソーダを製し其收得量を試験せり。

使用原料	收得量	原料に對する收得率	原料の純度	原料中の純苛性ソーダ分に對する收得率
F 37% 溶液	155g	2.15倍	76%	94.0%

F	35%	"	145	2.14	"	93.8
F	33%	"	125	1.9	"	83.0
G	37%	"	175	2.43	87%	93.3
G	35%	"	165	2.43	"	93.3
	33%	"	140	2.15	"	82.0
H	37%	"	185	2.5	91%	92.5
H	35%	"	172	2.45	"	90.0
H	33%	"	140	2.4	"	88.0
I	37%	"	130	1.74	71%	81.7
I	35%	"	100	1.43	"	67.0
I	33%	"	僅少	—	"	—
J	37%	"	185	2.5	90%	92.0
J	35%	"	170	2.43	"	88.0
J	33%	"	150	2.27	"	83.3

以上品質試験及び収得量試験の結果より見るに品質試験に於ては5種とも判定標準に合格し収得量も上記の如く相當良好なり。但し結晶に於て無色或は微紅色の範圍外に着色する物二三種あり、多少其點に於て純苛性ソーダよりの製品に劣れり。最後にH種苛性ソーダを使用して試みにSchmidt法に依りアルコールを用ひて硫化ソーダの製造を行ひしに無色透明の結晶を得たり。即 Schmidt法によれば着色の度は之を減ずる事を得るものとす。

第V. 市販硫化ソーダ品質試験成績

以上純苛性ソーダ及び工業用苛性ソーダを以て改良製造法により品質試験に合格する製品を製し得たれば今回は市販品中の主なるものとの比較を行ひたり。材料としてはK, L, M, N, O, ヌルク製, Pの7種を使用せり。其内前6者は純硫化ソーダ, Pは保證付分析用硫化ソーダと稱するものなり。其成績次の如し(試験法前記通り)

種類	外觀	定量試験A 純度	定量試験B 純度	チオ硫酸鹽及 消費 ¹⁰ /10-ヨード溶液
標準品	無色又は微赤色透明結晶	97~100%	97~100%	0.1cc以下
K	黄褐色塊狀結晶	86.5	92	0.35
L	淡黄及帶赤淡黄結晶	111.0	107.5	0.25
M	淡黄及淡赤の塊狀結晶	103.0	109.8	0.1

N	淡黄色結晶	93	92.5	0.25
O	無色透明結晶	98.8	97.8	0.25
メルク	無色透明結晶	98.4	99.5	0.1
P	淡緑灰色及灰白色小塊結晶	96.6	97.8	0.15

以上の成績を見るに品質試験に合格するものは僅にメルク製品のみにして他の市販品は殆ど純良品と稱する事を得ざるが如く只だ外観を見るのみにててもO種以外はいづれも著色し純品と認め難し。

第VI. 獨逸藥局方適否試験成績

獨逸藥局方に試薬として用ひらるゝ硫化ソーダは之を溶液とし次の如くにして使用し居れり。即5gの結晶硫化ソーダを10ccの水と30ccのグリセリンの混液中に溶解しその溶液を密栓し一兩日放置後使用する。

試験法：5ccの水と3滴の稀醋酸と3滴の硫化ソーダ溶液を混合し10分間以内に變化すべからず。

即前記試製品及市販品に付きて適否試験を行ひたり。

其成績次の如し。

試製品 (原料苛性 ソーダ)	水、グリセ リン混液に 溶解時	一兩日 放置後	稀 醋 酸 添 加				判 定
			1 分 後	5 分 後	10 分 後	20 分 後	
A	無色	無色	變化せず	變化せず	變化せず	變化せず	適
B	同上	同上	同上	同上	同上	同上	適
C	殆無色	殆無色	同上	同上	同上	同上	適
D	極微黄色	同上	同上	微蛋白濁	微蛋白濁	淡蛋白濁	不適
E	殆無色	同上	同上	變化せず	變化せず	變化せず	適
メルク	同上	同上	同上	同上	同上	微蛋白濁	適
カー ム	同上	同上	同上	同上	同上	變化せず	適
F	同上	同上	同上	同上	殆變化 せず	殆變化 せず	(適)
G	微黄色	微黄色	同上	同上	微白濁	淡白濁	不適
H	殆無色	殆無色	同上	同上	變化せず	變化せず	適
I	微黄色	微黄色	同上	同上	同上	同上	適
J	同上	同上	同上	同上	殆變化 せず	殆變化 せず	(適)

市販品								
L	殆無色	殆無色	變化せず	微白濁	白濁	白濁	白濁	不適
N	微白濁	微白濁	微白濁	淡白濁	同上	同上	同上	不適
O	殆無色	殆無色	變化せず	微白濁	同上	同上	同上	不適
P	殆無色 (微青)	殆無色 (微青)	同上	變化せず	變化せず	變化せず	變化せず	適
メルク	無色	無色	同上	同上	同上	同上	同上	適

以上の結果より見るに試製品は大部分適品にして唯2種の不適品を見又市販品はメルク製及特別注文によりて製造せしめたるP種のみ適品にして他はいづれも不適品なり。

第VII. 母液の處理に就て

製品の收得量は前記の如く理論の90%内外なるにより其母液より更に幾何の結晶を得るやを試験せり。

a. 母液の處理

母液はA種苛性ソーダ33%溶液200gより162gの硫化ソーダを得し母液を使用し之を硫酸上にて15mmの真空となし約5日間濃縮を行ひたり。

b. 析出せし結晶

無色透明の結晶15gを得、收得率は8.3%に相當し此方法を猶繼續して結晶を採れば至收得率98.3に至る。此結晶に付前記品質試験を行ひしに合格するを得たり。

第IIX 稍大量の製造試験成績

前記の製造試験に比し稍大量の原料を使用して果して前記の如き成績を得るや否やを試験せり。原料は前記A種苛性ソーダを使用し次の2件に付きて實驗せり。

(1) 33%水溶液.....2000g

(2) 33%水溶液.....1000g

收得量 (1) ...1600g 收得率 2.42倍, 89% (2) ...8050g 收得率 2.43倍, 89.4%

即少量試験の2.45倍に比し僅か減少せり。

第IX. 硫化ソーダの製造費に就て

前記製品中よりB種(金屬ナトリウム製), A種純苛性ソーダ及H種工業用苛性ソーダより硫化ソーダ1000gを製するに要する藥品代價を概算せり。

B種苛性ソーダ 500g...150錢
 H種工業用苛性ソーダ 500g... 8錢
 硫 化 鐵 1000g... 15錢

A種苛性ソーダ 500g... 50錢
 工 業 用 鹽 酸 1000g... 6.5錢

a. (B種使用)

苛 性 ソ ー ダ 330g...115錢
 工 様 用 鹽 酸 252g...約2錢
 硫 化 鐵 308g...約5錢
 合 計122錢

b. (A種使用)

苛 性 ソ ー ダ 330g... 33錢
 工 業 用 鹽 酸 252g... 2錢
 硫 化 鐵 308g... 5錢
 合 計 45錢

c. (H種使用)

苛 性 ソ ー ダ 330g... 6錢
 工 業 用 鹽 酸 252g... 2錢
 硫 化 鐵 5錢
 合 計 13錢

而して市販の硫化ソーダは各1000gに付メルク製は500錢本邦製品は150錢内外なり。

第X 結 論

1. Vanino法は硫化ソーダの製造法として好適ならず。
2. Schmidt法, Bloxam法, Praxis法に依れば純度99.3~99.6%の硫化ソーダを製し得。
3. 改良法: 30~35%の苛性ソーダ溶液を2分し其1半に硫化水素を飽和し之に残れる1半を加へ暗所に放置して結晶を析出せしむ。
4. 純苛性ソーダ7種を用ひ上記製造法によりて製したるものは品質試験に全部合格し又其内6種は獨逸藥局方の適品にして收得率は90~95%なり。
5. 工業用苛性ソーダ5種を用ひ上記の如く硫化ソーダを製したるに大部分品質試験に合格し又獨逸藥局方の試験には4種合格せり。收得率90~94%なり。
6. 市販の硫化ソーダは外國製品以外は品質優良の物無く特別製品の他はいづれも獨逸藥局方試薬として不適品なり。

昭和七年一月

茶 (*Thea sinensis*, L.) の實中のサポニンに就て

(附. ツバキ-, サザンクワ-及チャサポニンの比較)

技 師 青 山 新 次 郎

余は先きに茶梅の實中より Assamin に極めてよく類似せるサポニンを得てこれをサザンクワサポニンと命名し恐らくは Assamin と同一ならんとし更に茶の實より Assamin を製造して比較せんとしたり。⁽¹⁾

従來茶の實中には L. Weil 氏によれば皮殻を去りたるものより Theesaponin 約 10% 及 Theesaponinsäure 0.05% を含むとせらるるも其本體を明かにせず。

一般には Boorsma 氏が *Thea assamica* Mast の實より得たる Assamin 及 Assamsäure と夫々同一なりとせらる。而又 Halberkann 氏による時は Weil はこの Teesamen-saponin を分析して C. 53.42% H. 7.19% を得て $C_{18}H_{28}O_{10}$ に相當すとせりと云ふ。⁽²⁾

然るに Assamin と Theesaponin とが同一物質なりとする根據は至つて薄弱にして只分析數の殆ど同様なること、母植物の近縁なること及其性質の類似せること等よりしかく推定せられたるに過ぎず。

今回茶の實を静岡縣より得たるによりこれに就き如何なるサポニンを含有するか、もし果して Assamin を含有するとすればこれによりてサザンクワサポニンと更に比較せんとし本研究を行ひたり。

入手したる實は未乾品なりしにより直に乾燥し殻實絞り法にて油を絞り更に殘渣をエーテルにて浸出し再び乾燥し 70.27% の粕を得たり。粗製油は水蒸氣處理後酸性白土にて精製し精製油 11.37% を得たり。

チャサポニン Theasaponin.

粕の 20% アルコール温浸エキスを水にとかし酸性白土を加へて不純物を去り濾液に鹽酸とエーテルとを加へて振り粗製品 1.4% を得、これを更に精製して $C_{32}H_{52}O_{27}$ Zp. 215° (實驗 C. 54.55% H. 8.01% 計算 C. 54.80% H. 7.26%) なる殆ど無灰、

無色の結晶性粉末を得たり。

このものは 80% アルコールに可溶にしてアルカリには無色に溶解しフェーリング液を變色せず。著明のリーベルマン反應を呈す（サザンクワサポニンは不鮮明なり。後文參照）。強きビアル反應あり水溶液は強く發泡し鉛醋にて沈澱す。 $[\alpha]_D^{20} = +26.65^\circ$ にして滴定法にて分子量を測定するに冷時及温時のアルカリ消費量は殆同量にしてモノラクトンカルボン酸なり（計算 1139.7 實驗 1169；サザンクワサポニンはテラクトンカルボン酸なり）。

このものを 40% アルコール製の 3% 硫酸にて加水分解したるにプロサボゲニン $C_{25}H_{52}O_{12}$ を得たり。糖分は硝酸々化によりて粘液酸 Zp. 215° を生成し、又 α -メチルフェニルヒドラツオン Zp. 180° を得て各混融によりてガラクトーゼなることを確定せり。次に醱酵法によりて CO_2 の生成及酸性糖酸カリウムの生成によりてグルコーゼの存在を確證せり。而又アラビノーゼの存在することはデフェニルヒドラツオン Fp. 182.5° の生成及醱酵後の糖液よりフェニルオサゾン Fp. $150\sim 156^\circ$ の生成することによりこれを混融によりて證明せり。而 Krüger-Tollens-Kröber 法にて 1 分子のアラビノーゼを検出せり（計算 13.18% 實驗 17.24%）。

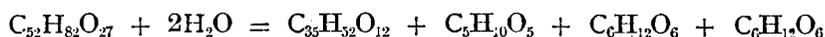
キシローゼ、メチルペントーゼは存在せず。

次に又糖液はナフトレゾルチンの反應強く常法によりてグルクロン酸バリウム-p-ブロムフェニルオサゾン Zp. 198° を得混融によりて確證せり。但しこのものの得量は僅少なりき、サザンクワプロサボゲニンに比し本プロサボゲニンは幾分分解し易きものなるべし。プロサボゲニンは定量の結果 60.29% あり計算量 58.35% と大略一致せり。其母液につき Van der Haar 法によりガラクトーゼを定量したるに大略 1 分子を含有せり。即本サポニンはプロサボゲニン、グルコーゼ、ガラクトーゼ及アラビノーゼ各 1 分子宛よりなるものなり。

これ等の結果は後文比較の部に論ずる如くツバキー及サザンクワサポニン又は Assamin の何れにも適合せず。而 Weil 氏の得たる Theesaponin は白色の均等の粉末とのみにして余のものと比較するを得ざれども Kobert の所謂中性サポニン（即鉛醋によりて沈澱するもの）なることより恐らくは兩者同一なるべしと考へらる。然し

今回は不取敢余の得たるものをチャサポニン Theasaponin と命名し置かんとす。

即チャサポニンは $C_{52}H_{82}O_{27}$ に適し加水分解式は次の如くなるべし。

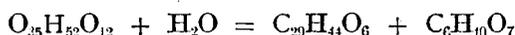


プロサポゲニン アラビノーゼ ガラクトーゼ グルコーゼ

チャプロサポゲニン Theaprosapogenin

無色の結晶性粉末にして Zp. 195° アルコールに可溶なるもアルカリに難溶、水に不溶なり。著明のリーベルマン反応あり (サザンクワプロサポゲニンは不鮮明なり)。酸と 150° に熱する時はエンドサポゲニンを生成す。糖液の部分は著明のナフトレゾルチン反応あり且硝酸によりて粘液酸を生成せず Krüger-Tollens-Lefèvre 法にてグルクロン1分子を検出せり (計算 26.5% 実験 22.23%)

即ちグルクロン酸の存在は明らかなり。ラスト法にて分子量 693.3 (計算 664.4) を得てプロサポゲニンは $C_{35}H_{52}O_{12}$ (計算 C. 63.22% H. 7.89% 実験 C. 62.99% H. 7.73%) に適すとせり。滴定の結果もラクトンカルボン酸なることを示せり。又エンドサポゲニンは 72.39% にして計算量 73.51% と大略一致せり。即ち本プロサポゲニンはエンドサポゲニン及グルクロン酸各1分子宛より成り其加水分解式は次の如くなるべし。



チャエンドサポゲニン Theaendsapogenin.

エンドサポゲニンは淡褐色、結晶性の粉末にしてアセトン、メタノールに易溶、水に不溶なり。リーベルマン反応は不鮮明なり。此點はサザンクワエンドサポゲニンに類似しツバキサポゲニンとは異なる。分解點は不鮮明にして $195\sim 206^\circ$ の間にあり。分析の結果は $C_{29}H_{44}O_6$ (計算 C. 71.25% H. 9.08% 実験 C. 71.20% H. 9.45%) に適しラスト法による分子量も亦計算量に一致せり (計算 488.4 実験 516.8)

然るにエンドサポゲニン分割精製の際初めの部分に析出せるものは Zp. 211° を示し且其分析數は殆ど同一にしてラスト法による分子量は少しく大なる數 (719) を得たり。即ちチャエンドサポゲニンはツバキサポゲニンの如く⁽⁴⁾ 累積する性質あるものなるべし。而これを滴定するに熱時に於てのみアルカリを消費しラクトンなり。

次に無水醋酸と煮沸したるにトリアセチル化合物 $C_{35}H_{50}O_9$ を得たり。このものの

分解點も亦少しく不鮮明にして 171~182° の間にあり、ラスト法による分子量及 C、H 數凡て計算に一致せり。又オキシム $C_{23}H_{41}O_5=NOH$ Zp. 201° を生成しカルボニル基 1 個の存在を示したり。

これ等の事實によりて見るにチャエンドサポゲニンはトリオキシ-オキソ-ラクトン Trioxy-oxo-lakton にして酸素 6 個の中 3 個は OH, 1 個はカルボニル基, 2 個はラクトンとして存在す。然るにツバキサポゲニンはデオキシ-オキソ-ラクトン Dioxo-oxo-lakton なるによりチャエンドサポゲニンはこれに比し OH を 1 個多く含有す。しかも無水醋酸によりて脱水反應の起らざることより考ふるに其分子式は $C_{23}H_{40}O_6$ に非ずして恐らくはツバキサポゲニン $C_{22}H_{40}O_5$ より酸素の 1 個多き $C_{23}H_{41}O_6$ なるべし。

次にサザンクワエンドサポゲニンは之を實驗せざりしもラクトンなることよりして恐らくは同一の構造を有するものなることは疑を容れず。

次にツバキ-, サザンクワ-及チャサポニンの 2~3 の性質を比較する時は次の如し。

サポニンの比較

	ツバキサポニン	サザンクワ サポニン	チャサポニン
Zp.	207-208°	217-222°	209-215°
糖成分	アラビノーズ, グルコース, ゼ,	ベントーズ, ガラクトーゼ グルクロン酸	アラビノーズ, ガラクトーゼ グルコース, グルクロン酸
80%アルコール溶液にエーテルを加へてサポニンの析出する状況	容易に析出す	極めて濃厚なる溶液に非れば析出せず	比較的容易に析出す
リーベルマン反應 (何れも硫酸 2 滴にては呈色せず 8-10 滴を用ひたり)	紅-紫-藍-青-綠	紅-少時後暗色となる	紅-紫-藍-青-綠

プロサポゲニンの比較

	サザンクワプロサポゲニン	チャプロサポゲニン
Zp.	208°	195°
グルクロン酸の結合状態	強固	稍離れ易し
リーベルマン反應	H_2SO_4 2 滴の時 H_2SO_4 8 滴の時 微紅-少時後褪色す 紅色を呈するも少時後褪 し後暗褐色となる	微紅-少時後褪色す 紅-紫-藍-青-綠

エンドサポゲニンの比較

	ツバキサポゲニン	サザンクワエンドサポゲニン	チャエンドサポゲニン	
リーベルマン反応	H ₂ SO ₄ 2 滴の時	紅—黄	紅—黄	殆着色せず
	H ₂ SO ₄ 8 滴の時	紅—紫—藍—青—緑	紅—暗黄—褐色	紅—赤—暗黄色

上表につきて見るにツバキサポニンとチャサポニンとは鮮明にリーベルマン反応を示すもサザンクワサポニンは不鮮明なり。又サザンクワプロサポゲニンは不鮮明なるもチャプロサポゲニンは鮮明なり。而又エンドサポゲニンに至りてはツバキサポゲニンのみ鮮明にして他の2者は不鮮明なり。これ等より考ふる時はチャエンドサポゲニンは元來リーベルマン反応を呈するものなるもプロサポゲニンを酸と高温に熱する際變化を起したるなるべし、然るにサザンクワエンドサポゲニンは已にサポニン中に於てリーベルマン反応を起さざる構造を取れるなるべし。

何れにするもチャサポニンはツバキサポニン及サザンクワサポニンとは異なり従つて Assamin とも異なる。而又 Assamsäure は其本體の記述なきを以てこれを比較するに由なし。

之を要するに山茶、茶梅及茶の實中に含有せらるる主なるサポニンは3種共に別個のものにして其エンドサポゲニンも亦別種のものなり。只其骨核を同じくするものなるべし。

當所藥理室の調査による時はチャサポニンの溶血作用は家兎血球3%浮遊液に對し37°、2時間にて100萬倍、室温、24時間にて200萬倍を示しサザンクワサポニンに比し約 $\frac{1}{2}$ 弱くツバキサポニンに比しては數倍強力なり。而チャプロサポゲニンの溶血作用は37°、2時間にて50萬倍、室温2時間にて100萬倍なり。

チャサポニンの最少致死量は二十日鼠に對し皮下注射にて體重1g當り0.05mg、靜脈内注射にて0.02mgにしてサザンクワサポニン及ツバキサポニンに比し3~4倍毒力強し。

本研究は助手荒川勇雄助力せり。

實驗の部

チヤサポニンの製造

絞粕 500g に炭酸石灰 250g を混じり毎回 80% アルコール 1.5 l にて温浸すること 3 回、温浸濾液は減壓濃縮してエキス状とし 2 l の水を加へ更に酸性白土 250g を加へて 1 夜放置後濾過し濾液に鹽酸を加へて 3% 溶液となしエーテル多量を加へ析出せる沈澱を 1 日間放置後濾過しエーテル次に水にて洗滌し濃褐色の粗製サポニン平均 7g を得たり。粕に對し 1.4% に當る。

この濾液を中和し更に硫酸アンモンを加へて飽和したるに析出物なし。

エーテル溶液は濃縮乾涸するに極めて少量の物質を得たるのみなり。

酸性白土の沈澱は乾燥後 1kg を同様にして處理したるに殆痕跡に近き析出物を得たり。

即實中のサポニンは大部分酸性白土の濾液に移行す。

粗製サポニンは乳鉢中にてアセトンを加へてよく研磨後濾過し充分にアセトンにて洗滌後 80% アルコールに溶解し一旦骨炭製精後濃縮しエーテルを加へ析出物を濾過しアセトンにて洗滌するに殆無色の粉末平均 3.2g を得たり。Zp. 207° なり。今回はサザンクワサポニンの如く強く濃縮するを要せず時にはアルコール溶液を濃縮中已にサポニンの析出することを認めたりこの状況は却てツバキサポニンに類似せり。このもの 2g を更に 4 回 80% アルコールとエーテルより同様に精製し Zp. 209~215° にて一定せる純サポニンを得たり。得量 0.3g 又 Zp. 207° の粗製品をサザンクワサポニンの如くアセトン、ベンゾール次にクロロホルムにて順次に温浸し不溶分を 80% アルコールとエーテルとより精製したるに同様に Zp. 214° となれり。

チヤサポニンは Zp. 209~215° の無味無臭、無色の結晶性粉末にして鼻腔を刺戟し殆無灰なり。140° に減壓乾燥するも分解點に變化なし。水には難溶なれどもこれを振盪する時は泡沫を出す。アルコール、メタノール、氷醋に難溶。アセトン、エーテル、クロロホルムに不溶なれども 80% アルコール及 80% メタノールには可溶にしてこれを振盪する時はよく泡沫を出しこれにエーテルを注加する時は直にサポニンを析出す。アルカリには無色に溶解しこれに酸を加ふるも析出せず。水溶液特に稀アルコール溶液は鉛醋によりて沈澱すれども強からず醋酸鉛によりては沈澱せず。冷時及熱時共

にフェーリング液を還元せず。ビアル反應強く其アミルアルコール溶液はペントーゼ特有の2條の可視光線吸収帯を示し、ナフトレゾルチン反應強くグルクロン酸類の存在を示す。硫酸鐵含有の水醋溶液に硫酸鐵含有の硫酸を加ふるも無色にしてデギトキソーゼ様の糖類の存在せざることを示す。(Kiliani 反應, この反應はツバキ及サザンクワサポニンにても陰性なりき), 無水醋酸に懸垂し置きこれに1滴の硫酸を滴下するも呈色せざるも更に8~10滴の硫酸を滴下するに明かに紅—紫—藍—青—緑となる(Liebermann反應), 硫酸には初め黄色にとけ漸次に褐色より赤褐色となる。

$[\alpha]_D$ の測定. 物質 0.1012 (乾燥品) を 80% アルコールに溶して 12cc とす, 管長 1dm, にて $\alpha_D = +0.25^\circ$ 即 $[\alpha]_D^{20} = +29.65^\circ$

分析 100° に減壓乾燥せり以下凡て同じ.

物質	0.0465	CO ₂ 0.0928	H ₂ O 0.0334	C 54.43%	H 8.01%
	0.0134	0.0870	0.0309	54.67"	7.97"
平均				54.55"	8.01"
計算	C ₅₂ H ₈₂ O ₂₇			54.80,	7.23,

分子量測定 (滴定), 80% アルコールにとかし行ひたり.

物質 0.0491. 冷時 $\frac{1}{10}$ -NaOH {0.408cc, 30 分鹼化後更に 0.432cc, 計 0.84cc モノラクトンカルボン酸として M.G. 1169. 計算量. C₅₂H₈₂O₂₇ にて 1138.7.

アラビノーゼ及グルクロン定量.

物質 0.1433. 抽出液 300cc. フロログルチッド (黒綠色) 0.0314. 其中計算量 (1分子として 15.46%) のグルクロンに相當するフロログルチッドは $0.02215/3=0.0074g$. 故にアラビノーゼに相當するフロログルチッドは $0.0314-0.0074=0.022g$. 即アラビノーゼとして 0.0247g にして 17.24% に當る. アラビノーゼ 1分子として計算量 13.18%

プロサボゲニン定量.

物質 0.2571g を 3% H₂SO₄ 含有の 40% アルコール 8cc を加へ 5 時間水浴上に煮沸し内容を蒸發皿中にメタノールにて洗滌し苛性カリ上に乾涸し後水を加へてよく攪拌し少時放置後重量已知の硝子製坩堝にて濾過洗滌し 100° に乾燥して恒量とせり. プロサボゲニン 0.1550g 即 60.29%. 計算量 C₅₃H₅₂O₁₂/C₅₂H₈₂O₂₇ として 53.35%.

ガラクトーゼ定量.

上記プロサボゲニン定量の濾液に炭酸バリウムを加へ温めて中和し濾液及多量の洗

液を水浴上に乾涸し更に少量の水にとかし濾し充分に水洗し全濾液を底面の直徑 6cm 高さ 9cm のペーヘル中に入れ硝酸 (日局) 60cc 及白糖 0.8979g を加へて 48 時間室温に放置後 3 時間 15° に放置し重量已知の硝子製坩堝にて濾過し沈澱は 15° に於ける純粘液酸の飽和溶液 5cc にて 4 回洗滌し更に 1 回 5cc の水にて洗ひ 100° に恒量としたり。總粘液酸 0.5119g 即實際發見量 0.0119g 即ガラクトーゼ 0.0248g に當る。別にガラクトーゼ 0.2039g につき同様に硫酸にて加熱後炭酸バリウムにて硫酸を去りたる後白糖 0.7961g を加へて同様に酸化したるに粘液酸發見量 0.0512g 即ガラクトーゼ 0.0836g にして此際 59% を損失せり。故にこれを本檢體に補正する時は真正のガラクトーゼ量は 0.0605g にしてサポニン中 23.53% となる。計算量 1 分子のガラクトーゼ量として 15.82% 2 分子として 31.64% となる。即實驗數は兩者の中間にあり。然るに後述する如くサポニン中グルコーゼの存在は確實なるを以て他の成績より考察して甚不満足なれどもガラクトーゼは 1 分子含有せらるるものと解せんとす。

サポニンの加水分解

サポニン (Zp. 213°) 5g を 4% 硫酸含有の 40% アルコホル 200cc と水浴上に 4 時間煮沸し多量の水を加へたるに類白色の沈澱 3.7g を得たり。Zp. 179~198° なりこれをアセトンにとかし骨炭を加へて精製したる後濾液を濃縮し水を加へて 3 部分に分ち其第 2 の部分 (Zp. 178~197°) を更にメタノールと水とより 5 部分に分割し第 3 の部分よりプロサボゲニン 0.16g を得たり。

チヤプロサボゲニン

プロサボゲニンは無色の結晶性粉末にして Zp. 178~195°, アルコホル, メタノールに可溶多量のアセトン, 80% アルコホルに溶解し, クロロホルム, アルカリに難溶, 水, エーテルに不溶なり。リーベルマン反應は硫酸 1~2 滴を用ふる時は微かに紅色を呈したる後少時にして褪色するも 8~10 滴を用ひたる時は紅—紫—藍—青—緑の典型的の反應を著明に呈す。フェーリング液を還元せず。

分析

物質	0.0384	CO ₂ 0.0387	H ₂ O 0.0267	C 62.99%	H 7.78%
計算	C ₂₅ H ₅₂ O ₁₂			63.22"	7.89"

分子量測定

ラスト法. 物質 0.0105 樟腦 0.0958 Δ . 6.07° M.G. 693.3

計算 $C_{35}H_{52}O_{12}$ 684.4

滴 定. アルコール溶液にて行ひたり.

物質 0.0755 冷時 n_{D}^{20} -KOH 0.978cc. 30分鹼化後 1.023cc 計 2.00cc.

モノラクトンカルボン酸として M.G. 754.6

グルクロン定量.

物質 0.1579. 餾出液 300cc フロログルチッド 0.0117. 即グルクロン 0.0351 にして 22.23% となる. 計算量グルクロン 1 分子を含むとして 26.50%.

エンドサポゲニン定量.

物質 0.1083. 3% H_2SO_4 4cc 150°, 3時間加熱. エンドサポゲニン 0.0784. 72.39% 計算. $C_{29}H_{41}O_6/C_{35}H_{52}O_{12}$ 73.51%.

プロサポゲニン分割の際初めに得たるものは Zp. 181~202° にしてエンドサポゲニンとの混合物なり.

分 析

物質 0.0536 CO_2 0.1393 H_2O 0.0409 C 64.83% H 7.81%

サポニン中の糖

Zp. 213° のサポニンを分解しプロサポゲニンを濾別して得たる水溶液は常法により炭酸バリウムにて中和しアルコールにて温浸し可溶, 不溶の 2 部分に分ちたり.

可溶部は 2.89g あり. ビアル反応強くペントローゼの存在を示す. Widssoe 及 Rosenthaler 反応によりてメチルペントローゼの存在を示さず. 又 38% 鹽酸と蒸溜するに溜出液はフロログルチンによりて黒綠色を呈し其アミルアルコール溶液はペントローゼ特有の吸収線を現はす. 故に其 1 部につき Berthrand 反応を試みたるにキシローゼの存在を示さず.

アラビノーゼ及ガラクトーゼの證明

次に檢體 0.91g を水 2.8cc にとかし濾し濾液にアルコール 2.8cc, ナフエニルヒドドラチン 0.9g 及氷醋 2cc を加へ水浴中にて 30 分煮沸し析出したる沈澱を直に濾過し素焼板に塗り後 96% アルコールより再結晶せり. 類黄色の粉末にして Fp. 180~182.5° な

り、非常に融點低けれどもこれをアラビノーゼヂフェニルヒドラツオン (Fp. 196° と混融したるに 181~184° にてとけ大體に於てアラビノーゼなり。但し其量は僅少なりき。

ヂフェニルヒドラツオンの母液はバリット水にてアルカリ性としエーテルにて振り水溶液に硫酸を加へてバリウムを去り過剰の硫酸を炭酸石灰と熱して去り濾液を濃縮して骨炭を加へて脱色したる後更に濃縮して 10cc としこれにアルコール 10cc と *α*-メチルフェニルヒドラチン 0.6g を加へ少時加熱後 3 日間放置し得たる沈澱は素焼板上に取りたる後 30% アルコールより再結晶したるに類白色のガラクトーゼ-*α*-メチルフェニルヒドラツオン極めて少量を得たり。Zp. 175~180° にして標本 (Zp. 182~185°) と混融したるに融點降下せず。

Kent-Tollens 法によるガラクトーゼの證明及

酸性糖酸カリウムによるグルコーゼの證明

新たにサボン 5g を前回と同様に 7 時間加水分解して得たるアルコール可溶部を 1 回水にとかし少量の不溶分を去り更に濃縮して得たるシロップ 5.44g 中 1.5g を更に 5cc の水にとかし濾過し濾液を濃縮し硝酸 (日局) 18cc を加へて加熱濃縮し放置せるに主として柱狀晶より成る粗粘液酸 0.11g を得たり。Zp. 201~203° なり。これを更に稀アルカリにとかし次に酸性とし放置したるに粘液酸特有の結晶を析出し Zp. は 214~215° となる。標本 (Zp. 215°) と混融したるに融點降下せず。

粗粘液酸を濾別したる母液は乾涸し又水を加へて乾涸すること數回にして硝酸を蒸散し少量の水にとかし濾液に炭酸カリ溶液を加へて中和し少量の不溶分を濾別し濾液に氷醋酸を加へて酸性とし放置せるに 1 夜後酸性糖酸カリウムの結晶を析出せり。恐らくはグルコーゼなるべし。

即サボン中にはガラクトーゼの外にグルコーゼの存在すること明かなるによりて更に之を醱酵法によりて確かめたり。

醱酵法によるグルコーゼの證明及アラビノーゼの證明

同様のシロップを少量の水にとかし濾し濾紙を水洗し全液を 10cc としこれを水銀を盛りたる醱酵管に入れビール下層酵母のよく水洗したる後素焼板にて壓搾乾燥せる

もの 0.1g を加へ 35° に 3 時間放置したるに發生ガス量一定せり。これを室温 (23°) に 30 分放置せるにガスの容積は 2.8cc なり。次に同一の醱酵管にて檢體を加へず水 10cc のみを加へて同様に行ひたるに 3 時間後にも殆どガスを發生せず。10cc 中グルコース 0.03g を含むものを用ひて同様に行ふにガス發生量 1.8cc なり。次に又ガラクトーゼに就きて同様に行ふに是亦殆どガス發生を認めざりき。

以上の實驗によりて明らかにヘキソーゼ (恐らくはグルコース) の存在を確證し得たり。

上記本檢體の醱酵後の水溶液は濾過し濾液より常法によりてフェニルオサゾンを製しアセトンにて洗ひ後 80% アルコールより再結晶し橙黄色のオサゾンを得たり。Fp. 180~186° なるも得量極めて少量にして標本と混融によりて比較し得ざりしも恐らくはガラクトーゼフェニルオサゾンなるべし。

アセトンにて洗滌したるアセトン溶液は濃縮し水を加へて析出せしめ 40% アルコールより再三再四結晶せり。ここに得たるものは橙黄色、Fp. 150~156° のオサゾンにしてアラビノーゼオサゾン Fp. 158° と混融したるに融點降下せず。

グルクロン酸の證明

アルコール不溶性の部分は 2 回分 (即サポニン 10g 分) を合併し水少量にとかし濾し乾涸せり。得量 0.84g あり。このものの水溶液はナフトレゾルチンによりて著明の紫色を呈したるにより鉛醋を加へて鉛鹽とし次に脱鉛後再バリウム鹽とし常法により *p*-ブロムフェニルヒドラチン 5g を作用せしめ析出物を水、アルコール、エーテルにて洗滌し次に 96% アルコールにて温浸し不純分を溶去したるに黄色のグルクロン酸バリウム-*p*-ブロムフェニルオサゾン 0.01g を得たり。分解點は少しく低く 198° を示せどもこれをバナックスサポニンより得たる標本 (Zp. 210°) と混融し同一物なることを確かめたり。

プロサポゲニンの加水分解

プロサポゲニンを 30 倍の 3% 硫酸と管中 150° に 3 時間加熱し析出せる粗製のエンドサポゲニンをアセトンにとかし骨炭を加へて煮沸し濾液を濃縮し水を加へて析出せる油状の物質を素焼板上に粉末とし更にアセトンと水とより分割したり。1 例を擧ぐ

れば次の如し.

第1回. プロサボゲン 1g より

I.	0.03g	Zp. 189~211°
II.	0.08g	163~201°
III.	0.18g	151~195°

第2回. プロサボゲン 3.7g より

I.	0.24g	Zp. 174~199°
II.	0.23g	168~203°
III.	0.53g	117~167°
IV.	0.43g	147~165°

この中第1回の III は次の如き分析数を示したり.

物質	0.0423	CO ₂ 0.1104	H ₂ O 0.0357	C 71.20%	H 9.45%
計算	C ₂₀ H ₄₄ O ₆			71.25"	9.08"

更に第1回の II と第2回の I 及 II とを合併しアセトンと水とより數回再結晶したるに Zp. は 179~206° となりたるも其炭素數を増加せず.

物質	0.0536	CO ₂ 0.1300	H ₂ O 0.0470	C 70.75%	H 9.81%
----	--------	------------------------	-------------------------	----------	---------

又他の1例に於て Zp. 206° のものの分析数は次の如し.

物質	0.0540	CO ₂ 0.1419	H ₂ O 0.0461	C 71.23%	H 9.55%
----	--------	------------------------	-------------------------	----------	---------

分子量測定. ラスト法. 檢體は Zp. 206° 品を用ひたり.

物質	0.0104	樟腦 0.1001	△ 8.2°	M.G. 506.8
	0.0104	0.1006	7.85°	523.8
平均				516.8
計算	C ₂₀ H ₄₄ O ₆			488.4

第2回 III 及 IV の部分を合併し同様にアセトンと水とより精製したるに Zp. 159~193° を示し少しく不純なること次の如し.

物質	0.0704	CO ₂ 0.1550	H ₂ O 0.0531	C 70.51%	H 9.84%
----	--------	------------------------	-------------------------	----------	---------

Zp. 211° を示す最初の分割部分は次の如き分析数を與へたり.

物質	0.0655	CO ₂ 0.1695	H ₂ O 0.0585	C 70.60%	H 9.99%
----	--------	------------------------	-------------------------	----------	---------

然るにこのもののラスト法による分子量は少しく大なり.

物質	0.0141	樟腦 0.1032	△ 7.6°	M.G. 719.1
----	--------	-----------	--------	------------

滴定. 物質着色せるために終末點の判定に困難を感じたり. 只この測定は物質がラクトンなることを示すに止る. 即ち冷時にて殆どアルカリを消費せず温時にて約 1 モルに相當するアルカリを吸収せり. 物質 0.1839g 30分鹼化後 $\frac{N}{10}$ -KOH 2.8cc モノラクトンとして M.G. 656.8.

チャエンドサポゲニンは淡褐色結晶性の粉末にして Zp. 179~206°, アセトン, メタノール, クロロホルムに易溶, エーテルに難溶にして水に不溶なり. リーベルマン反應は硫酸少き時は殆ど呈色せず. 8~10 滴の硫酸を用ひたるに直に薔薇紅色より赤色を経て青色の螢石彩ある暗黄色となり, サポニン及プロサポゲニンの如く紅—紫—藍—青—緑とならず. 硫酸には初め黄色にとけ次に濃赤色より濃褐色となる. ワニリン, 硫酸にて赤色を呈す. ビリチン溶液はレガール反應なく又アムモニア製銀液によりて長時間後少しく暗色となるも大なる變化なし.

プロサポゲニン中の糖

プロサポゲニンを 3% 硫酸にて分解しエンドサポゲニンを濾去したる糖液は第 1 回及第 2 回分を合併し常法によりて分割したるにアルコール可溶部少量あり. このものはフェーリング液を少しも還元せず. アルコール不溶部は著明のナフトゾルチン反應あり水にとかし濾し濾液より鉛鹽を製しこれを硫化水素にて脱鉛し濾液を乾涸し更に少量の水にとかしたるものを硝酸にて酸化したるに結晶を析出せず. 故に恐らくはガラクトロン酸に非ずしてグルクロン酸なるべし.

トリアセチルエンドサポゲニン

エンドサポゲニン (Zp. 201°, このものは C. 70.40% H. 10% なり) 2g を無水醋酸 10cc, 醋酸ソーダ少量と 1 時間煮沸し冷後水を加へて析出せしめ, アセトンにとかし骨炭精製後濾液を濃縮し水を加へ 3 部分に分ち更に第 1 の部分を同様にして次の如く 3 部分に分ちたり.

I ₁) 褐色粉末 0.45g	Zp. 171~182°
2) 淡褐色粉末 0.3g	" 148~179°
3) —————	" 132~164°
II 淡褐色粉末 0.7g	" 149~171°
III —————	" 130~167°

分 析

I ₁) 物質	0.0511	CO ₂ 0.1275	H ₂ O 0.0388	C 68.07%	H 8.50%
I ₂)	0.0522	0.1315	0.0391	68.73"	8.38"
II	0.0522	0.1309	0.0401	68.41"	8.60"
計 算	C ₂₉ H ₄₁ O ₆ (CH ₃ -CO) ₃			68.36"	8.20"

分子量測定

ラスト法	物質 (II)	0.0110	樟腦	0.1009	△ 7.32°	MG. 595.7
計算	C ₂₅ H ₃₉ O ₉					614.4

滴定法. このものも亦着色せるため滴定に困難を感じたり. 故に其結果は餘り正確ならざるべし. 即物質 0.1384 をアルカリにて 30 分鹼化後の $\frac{1}{10}$ -KOH 消費量は 6.921cc にしてこれをトリアセチルモノラクトンとする時は M.G. 799.9 となる.

オ キ シ ム

エンドサポゲニン 1.5g を鹽酸ヒドロキシルアミン 1.5g, 醋酸ソーダ 1.5g アルコール 30cc と 1 時間煮沸し 1 夜放置後アルコールを去り水を加へ析出物はアセトンと水とより 3 回反覆精製したり. 淡褐色の粉末にして Zp. 178~201° にして得量 0.97g

分 析

物質	0.1240	N 3.5cc (10°, 765.6mm)			N 3.14%
	0.0511	CO ₂ 0.1304	H ₂ O 0.0381	C 69.62%	H 8.54%
計 算	C ₂₉ H ₄₄ O ₅ =N.OH		C 69.13%	H 9.01%	N 2.78%

昭 和 六 年 三 月

引 用 文 獻

- (1) 青山: 本藥報 38, 159; 藥雜, 579, 457 (1930)
- (2) L. Weil: Arch. 239, 363 (1901)
- (3) J. Halberkann: Biochem. Ztschr. 19, 310 (1909); Czapek: Biochemie.: III
- (4) 青山: 本藥報 35, 275; 藥雜, 560, 958 (1923)

山茶サポニンに就て (第三報)

ツバキサポゲニンに就て

技 師 青 山 新 次 郎

第一報及第二報⁽¹⁾に於て余は山茶の實中にツバキサポニン $C_{67}H_{10}O_{25} \cdot 2H_2O$ の存在を證明しこのものはツバキサポゲニン $C_{29}H_{44}O_5$ とアラビノーズ及グルコースとより成り而サポゲニンはデオキシオキソラクトン Dioxoxolakton なることを報告せり。

然るに昭和4年(1929年)3月獨逸國ミュンデン・ハン高等林業學校教授 Dr. E. Wedekind 氏が余に注意せるところに據れば氏が石竹科植物 *Agrostemma Githago* の實中より得たるサポニン Githagin の非糖質 Githagenin は $C_{29}H_{44}O_5$ にしてオキシオキソラクトンなるが故に余のツバキサポゲニンとは酸素1個の相違のみにして恐らくはツバキサポゲニンはW氏の Githagenin 中の H1 個を OH にて置換したるものならんとせり。

而氏は Githagenin をクロム酸にて酸化してデラクトンモノカルボン酸なる Githaginsäure $C_{29}H_{42}O_6$ を得たるが故にツバキサポゲニンはトリケトラクトンモノカルボン酸を生成すべしとし氏の處方によりてツバキサポゲニンを酸化し其成績を比較せんことを希望せり。

其後 Zeitschr. f. Physiol. Chem. 182. 72—81[1929]に Githagenin 及 Githaginsäure に就きて報告し且つツバキサポゲニン及キラヤエンドサポゲニンと類似せることを示し共に $C_{29}H_{50}$ なる飽和炭化水素の誘導體にして分子中に飽和核5個を有すべしとせり。

更に又氏は昨年 Githagenin を過マンガン酸カリウムにて酸化したるに C の1個少なき $C_{28}H_{44}O_5$ なる二鹽基性酸を得て Githagosäure と命名し残りの1個の酸素はエーテル型をなすべしとせり⁽²⁾。

當時余は多忙にして直にこの研究に著手することを得ざりしも最近相當量のサポゲニンを得たるを以てクロム酸によりて酸化して Githagenin と比較し他方にはゼレン⁽³⁾による脱水素反應を行ひ已に余の報告したるバナックスサポゲニン及他の多くのサポゲニン類と如何なる關係を有するかを比較したり。

ツバキサポゲニンを W 氏の處方によりクロム酸を滴下するに常溫にては殆反應起らず 70~80° に加熱する時初めてよく反應することを認めたり。而ここに得たる酸を W 氏の如くして精製したるも遂に結晶形とするを得ず、酸化法及精製方法を種々變更したるも其結果は同様なりき。

この酸は $C_{24}H_{40}O_7$ (Zp. 143°) に適し滴定の結果は冷時及熱時共にアルカリを消費し、又オキシム Zp. 191° を生成せり。オキシムは $C_{24}H_{37}O_7N$ に適しカルボニル基 1 個の存在を示す。即 $C_{24}H_{40}O_7$ なる酸はオキシラクトンモノカルボン酸なるべし。

已に第一報に於てツバキサポゲニンはアルカリ性過マンガン酸カリウムによりて小分子量の物質に分解し不揮發性の酸として二鹽基性酸と認むべき $C_{20}H_{36}O_8$ を生成したることを報告せり。

クロム酸々化に於ても同様に分解を生起し小分子量の物質となり Githagenin とは其狀況を異にす、即兩者は多少其構造を異にすべし。

次にツバキサポゲニンをゼレンと 350° に熱したるに盛にガスを發生しここに得たるエーテルエキスはサポゲニンに對して 36% あり。このものを 12mm にて分餾したるに 100° 以下の餾分はサポゲニンに對して 3.4%、100~150° の餾分は 6%、150~163° の餾分は 7.2% あり。

100° 以下の餾分はセミカルバツォン及ピクラーートを生成せず。

100~150° の餾分よりは融點 127° のピクラーートを得たり。分析及混融によるにサボタリンピクラーートなり。而又 150~163° の餾分は融點 130° のピクラーートを生成し、これはバナックスサポゲニンより得たるテトラメチルナフタリンピクラーートと同一物なることを確定せり。而ピクラーートの精製に 50% アルコールを用ひてよき結果を得たり。

初め余はツバキサポゲニンがオキシラクトンなることよりしてデギタリス配糖體の

非糖質と親近なるべしとし従つてヒョレステリンに近き構造を有するものと考へ居たりしが以上の結果によりこれも亦バナックスサポゲンin及デオキシオキソラクトンなる Cyclamiretin $C_{15}H_{26}O_5$ ⁽⁴⁾ 及其他の多くのサポゲニンの如くサポタリン系のものなる事を知れり。従つて又サザンクッエンドサポゲンin及チャエンドサポゲンin⁽⁵⁾ も亦同様にサポタリン系に屬すべし。

本研究は助手荒川勇雄助力せり。

實 験 の 部

ツバキサポゲニンの酸化

サポゲンin 5g を氷醋 30cc にとかし攪拌しつつ常温に於て無水クロム酸 12.5g を水 10cc 氷醋 90cc に溶解したるものを徐々に滴下したるに少しく綠變したるも極めて小量しか吸収せず、よりにて殘餘の酸化液を注意しつつ徐々に滴下したり而其儘1夜放置したるも液色殆變せず。次にこれを 70~80° に 30 分加熱したるに綠變したり。40° に冷却後アルコールを加へ更に充分に還元し次に多量の水を加へて析出分を水洗し次にエーテルにとかし炭酸ソーダ溶液を加へ酸性及中性の2部分に分けたり。

炭酸ソーダと振りてエーテル溶液に移行する中性の溶液は黄色の飴狀物質にして其儘にては固形とならず。これに水を加へ析出せる油狀の物質は素焼板上に乾かすも粉末とならず極めて長時間後角質様となりたるも精査せず。

炭酸ソーダ溶液は鹽酸を加へてエーテルと振りたるにエーテルに移行せるものも亦黄色飴狀にしてこれをアルコールにとかし水を加へ析出物を更にアセトンにとかし水を加へ析出せしむること2回の後アセトンにとかし自然蒸發せしめたるも結晶を析出せざるによりてこれに水を加へ析出せる油狀の物質を素焼板上にて類黄色の粉末としたり。Zp. 123~143° (100°, 減壓乾燥) にして得量 0.5g なり。

分析 100° に減壓乾燥せり。以下同じ。

物質	0.0519	CO ₂ 0.1253	H ₂ O 0.0388	C 65.84%	H 8.37%
	0.0539	0.1274	0.0390	65.56%	8.23%
平均				65.70%	8.30%
計算	C ₂₁ N ₃₆ O ₇			66.01%	8.32%

分子量. 滴定法. アルコール溶液にて行ひたり。

物質 0.1535 冷時 $\frac{1}{10}$ -KOH 3.66cc 熱時 2.96cc 計 6.62cc

ラクトンモノカルボン酸として分子量 463.8 計算量 $C_{21}H_{10}O_7$ として 436.3

もしW氏の Githaginsäure の如くに酸化されるものとすればトリケトモノラクトンカルボン酸が生成する筈にして $C_{20}H_{10}O_7$ に相当すべく分子量 500.3, C 69.55%, H 8.06%を示す筈なり.

酸 $C_{24}H_{16}O_7$ のオキシム

$C_{24}H_{16}O_7$ 1g 鹽酸ヒドロキシルアミン 1g 醋酸ソーダ 1g アルコール 20cc を1時間水浴上に熱した後1日間放置したる後、アルコールを去り水を加へ次に氷冷しつつ硫酸酸性とし析出物を水洗後アセトンと水とより精製せり。淡褐色の粉末にしてZp. 168~191°なり。得量 0.6g.

物質	0.0459	CO ₂ 0.1068	H ₂ O 0.0324	C 63.45%	H 7.90%
	0.0599	0.1194	0.0379	63.98%	8.33%
平均				63.72%	8.12%
物質	0.1183		N 3.8cc, 14°, 761.4mm.		N 3.77%
實驗			C 63.72%	H [8.12%	N 3.77%
計算	$C_{24}H_{16}O_7$ N		63.82%	8.27%	3.10%

無水クロム酸の量及反應時間を種々變更し、又生成したる粗製の酸を種々精製したるも結晶となし得ず且又同様の物質を得たり。

ゼレンによる脱水素反應

サボゲニン 25g に 27.5g のゼレンを混じ金屬浴中に熱したるに 300° 邊より反應し始めたるも 340~350° にて最も盛にゼレン水素を發生したり。約 35 時間にして反應休止せり。エーテルにて温浸したるに綠色の螢石彩ある帶黄褐色の液を得たり。この狀況はバナックスサボゲニンに類似せり。エーテルに移行するエキスは 9g (36%) にして少量の析出物あり。12mm にて分餾したるに次の餾分を得たり。

I. 70~100° 0.86g (サボゲニンに對して 3.4%)

II. 100~150° (主として 134~147°) 1.5g („ 6%)

III. 150~163° (主として 154~163°) 1.8g („ 7.2%)

I 餾分を再餾し餾液 0.71g に鹽酸セミカルバチッド及醋酸ソーダを作用せしめたる

もセミカルバツォンの生成を認めず。又別にサポゲン 25g より同様にして得たる I の馏分をナトリウム上に再馏したるものにピクリン酸とアルコールを加へて熱するに液は黄色にして且氷冷するも析出物なし。

II 馏分はナトリウム上に再馏し 1.28g の油を得たり。これにピクリン酸 0.44g アルコール 25cc を加へて 30 分水浴上にて煮沸したるに橙赤色となり冷後針晶を析出せり。Fp. 98~118° にして得量 0.12g あり。これを更に 2 回メタノールより再結晶したるに Fp. 120~124° の橙色の針晶 0.01g を得たり。これをバナックスサポゲンより得たるサポタリンピクラート Fp. 127° と混融したるに融點降下せず。

又別の檢體より得たる II 馏分 1.59g に同様にしてピクリン酸を作用せしめ次にアルコールを溜去し水を加へて析出せしめ更によく水洗したる後 50% アルコールより 2 回再結晶したるに Fp. 125~127° の橙赤色の針晶 0.05g を得たり。これをサポタリンピクラートと混融するに融點降下せず。

分析

物質	0.0353	CO ₂ 0.0740	H ₂ O 0.0148	C 57.17%	H 4.63%
計算	C ₁₉ H ₁₇ O ₇ N ₃			57.13%	4.29%

III の馏分はナトリウム上に再馏して 1.25g を得たり。これより得たるピクラートは 1.5g あり。Fp. 82~128° にして 1 回メタノールより再結晶したるに Fp. 111~131° となりバナックスサポゲンより得たる Fp. 130° のピクラートと混融するも融點降下せず。橙赤色の針晶なり。得量 0.025g。次に又別の檢體より得たる III 馏分のピクラートを 50% アルコールにて精製したるに赤色の針晶 0.17g を得たり。Fp. 125~130° このものも亦混融によるに同一物なり。

分析

物質	0.0500	CO ₂ 0.1031	H ₂ O 0.0225	C 57.92%	H 4.95%
計算	C ₂₀ H ₁₉ O ₇ N ₃			58.09%	4.63%

昭和六年四月

引用文獻

- (1) 本彙報 35, 235; 藥雜 560, 958 [1928]; 本彙報 38, 93; 藥雜 578, 378 [1930].
- (2) Zeitschr. Physiol. Chem. 190, 1 [1930].

-
- (3) 本彙報 38, 201; 藥雜, 585, 1163 [1930].
- (4) Dafert: Ar. 264, 430 [1926]; L. Ruzicka u. A. van Veen: Zeitschr. Physiol. Chem. 184, 69 [1929]
- (5) 青山: 本彙報 38, 159; 藥雜, 579, 454 [1930]; 本彙報; 藥雜, 591, 367 [1931].

トルオール¹の電解酸化によるベンズアルデヒードの製法に就て (補遺)トルオール¹の循環によるベンズアルデヒード及び安息香酸の連続的製造法

技 手 河 田 五 郎 市

現今ベンズアルデヒードの工業的製法はトルオールに鹽素を通じて生成するベンツアルクロリド或はベンチルクロリド等の鹽素置換物質を原料とする方法⁽¹⁾及びトルオールを直接酸化しベンズアルデヒードを生成する方法とに大別せらる。

而してトルオール¹の直接酸化方法には瓦斯反應によりて Ni, Cu, Va. 等の酸化物の觸媒を使用し酸素を通じつゝ加熱する方法⁽²⁾或は $Mn_2(SO_4)_3$ ⁽³⁾, $Mn_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$ ⁽⁴⁾, $(NH_4)_2S_2O_8$ ⁽⁵⁾ 等の酸化劑を使用する方法及びトルオール¹の電解酸化法等其製法極めて多し。 $Mn_2(SO_4)_3$ を使用するベンズアルデヒードの製法に關しては本彙報第 27 第 29, 第 31 號に藤岡技師の詳細なる研究報告あり。

以上孰れの製法を選定するも傍生する安息香酸の混入を免れず、故にアルデヒード精製法として重亞硫酸ソーダを使用せざるべからず。

故にベンズアルデヒード製造の工業化は第一工程たるベンツアルクロリド或はトルオール¹より如何にして有效且經濟的にベンズアルデヒードの含量多き物質を製造し得るやの問題に懸れり。

余は本彙報第 27 號に於て $MnSO_4$ を觸媒とする電解酸化法によるベンズアルデヒードの製法に關して (イ) 硫酸の濃度 (ロ) 硫酸マンガンの量 (ハ) 電流密度 (ニ) 電解溫度 (ホ) 電極の種類 (ヘ) 隔膜の有無 (ト) 電解液及びトルオール¹の量等の電流能率に及ぼす影響に關する研究を報告せり。

一般に電解法に於て電極及電解液の反復使用の成否は之を工業化するに主要なる關

係を有するものなり。

故に余は本電解酸化法に於ける電極竝に電解液の反復使用に關し種々實驗を行ひたる結果トルオールトルオールの循環法によりて簡單にして且つ連続的にベンズアルデヒド及び安息香酸の純品を生成するを得たり。而して本循環法は之を工業化するに經濟的價値充分なりと信ず。以下其の重要な點に關し詳述せん。

實 驗 の 部

硫酸の濃度、硫酸マンガン硫酸マンガンの量、クロム酸クロム酸の添加等電解液の組成及び電極等電極等に關しては前報告同様の條件を保持して實驗を行ふ。

電極の反復使用と電流能率及び炭酸瓦斯炭酸瓦斯の發生率との關係につきて實驗を行ふ。

電解液	陽極液	55% H_2SO_4	1,000cc
		$MnSO_4$	100g
		$K_2Cr_2O_7$	5g
		トルオール	300cc
	陰極液	55% H_2SO_4	
電 極	陽 極	鉛薄板	400cm
	陰 極	鉛板	
電流密度		1.5 アムペア	
溫 度		57~58°	
隔 膜		素燒細圓筒	

素燒圓筒の外部を陽極室となしたる電解装置を使用し上記の條件を保持して實驗を行ひ尙本彙報第27號の前報告に記載せる方法、即ち一定時間毎に電解液中のトルオール 5cc を取り之に豫め $N/10$ 定規沃度液にて滴定したる約 1% の重亞硫酸ソーダ水溶液の過剰と澱粉糊液を加へよく振盪し一晝夜放置したる後約 3 倍の水を加へ氷水中に於て冷却しつゝ $N/10$ 定規沃度液にて過剰の重亞硫酸ソーダを滴定してベンズアルデヒドの生成量を決定す。尙一定時間毎に電解槽より發生する瓦斯を測定し之を瓦斯クーロムメーターより發生する瓦斯に比較して瓦斯吸收による電流能率を決定せり。

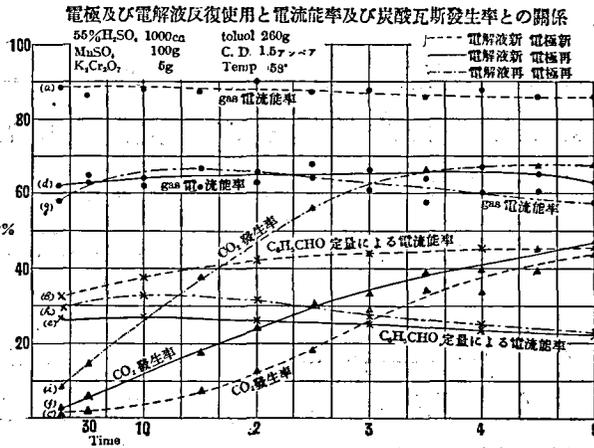
ベンズアルデヒドの定量により決定したる電流能率と瓦斯吸收による電流能率の兩者を比較するに第一圖曲線 (a)(b) に明かなる如く其の差極めて大なり。故に余は發生瓦斯中の炭酸瓦斯を定量したるに (c) に明かなる如く多量の炭酸瓦斯の含有する

を発見したり。即ち兩電流能率の差は生成物質の分解に基因するものと思考せらる。

故に余は前實驗に使用したる電極を再び使用し新に製したる上記組成の電解液を用ひて前同様の實驗を行ひ電流能率、炭酸瓦斯發生率等を測定したるに曲線第一圖中(f)に見る如く炭酸瓦斯發生率は前實驗(e)と餘り大なる差異なけれども曲線(a)(b),(d)(e)に明かなる如く瓦斯及びベンズアルデヒドの兩電流能率の差極めて大なり。

次に電解液の反復使用と電流能率及び炭酸瓦斯發生率との關係に就き實驗を行ふ。

第一圖

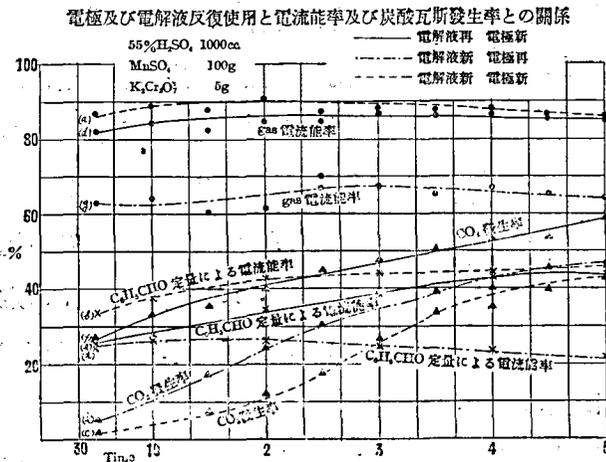


電解液は前實驗に使用したるものを用ひ、電極は前實驗に使用せるものを20分間還元して再び使用し、前同様電流能率、炭酸瓦斯發生率を測定す。

曲線第二圖中(d)(e)に示す如く兩電流能率は電極再使用の實驗結果(g)(h)に比して著しく上昇を示し最初の實驗(a)(b)とは大なる差違を認めざれども炭酸瓦斯發生率に於ては第二圖中(f)に示す如く最初の實驗(e)に比して其の差極めて大なり。

次に電極及び電解液共に反復使用したる場合の電流能率及び炭酸瓦斯發生率との關係に就きて實驗を行ふ。

第二圖



次に電極及び電解液共に反復使用したる場合の電流能率及び炭酸瓦斯發生率との關係に就きて實驗を行ふ。

前實驗に使用したる電極及び電解液を再び使用し前同様の實驗を行ひたる結果第一圖曲線中(g)(h)(i)に明かなる如く兩電流能率及び炭酸瓦斯發生率共に最初の實驗(a)(b)(e)に比し

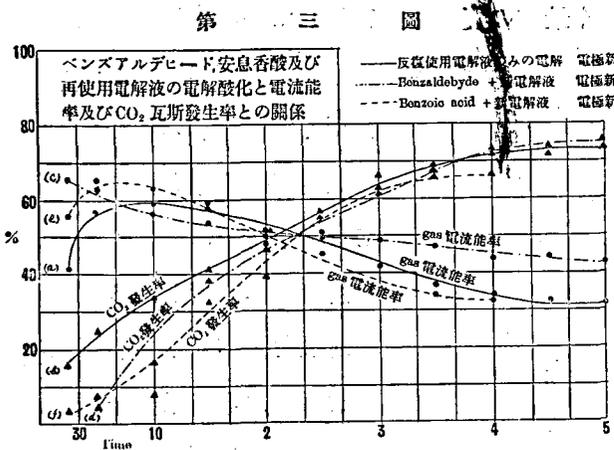
て大なる遜色あり。

而して最後の實驗及び前二者の實驗に於ける兩電流能率及び炭酸瓦斯發生率の曲線を比較考察するに電極及び電解液の反復使用により夫々低下、或は上昇する各曲線第一圖(d)(g), (h)(e), (f)(c), 第二圖(a)(d), (b)(e), 及び第一圖(i), 第二圖(f)の如く略々近似値を表はす。

以上の各實驗結果を綜合考察して電流能率の低下は極の變化に主因し、炭酸瓦斯發生率の増加は電解液中に溶解せるベンズアルデヒード、安息香酸或は其他の生成物質の増加に基因するものと思考せらる。

故に余は此の原因を探究すべく反復使用せる電解液、新電解液にベンズアルデヒードを加へたる液、及び新電解液に安息香酸を加へたる液、以上3種の液を電解液として前實驗同様電解酸化を行ひ瓦斯の測定による電流能率及び炭酸瓦斯發生率等を決定したり。之を曲線にて圖示すれば第三圖の如し。尙本電解中時間の経過と共に電解液中に樹脂狀物質の生成を見る。

曲線(a), (e), (e)に示す如く瓦斯測定による電流能率は稍其値を異にすれども炭酸瓦斯發生率に於ては(b), (d), (f)に示す如く略同値を表はす。即ち炭酸瓦斯發生率の増加は前述の如く電解液中に溶解する物質の分解の増加に基因するは明かなり。



次に隔膜の有無と電流能率及び炭酸瓦斯發生率との關係に就き實驗を行ふ。

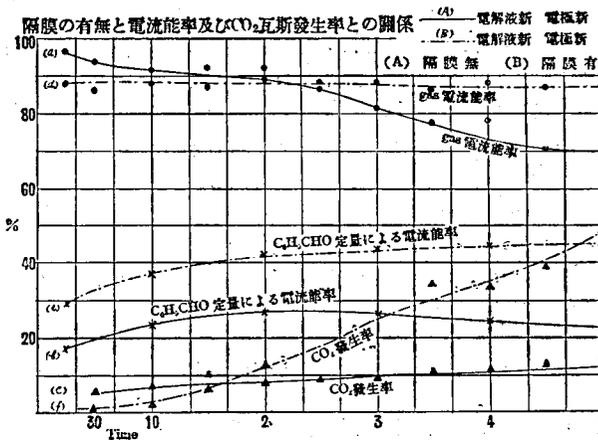
前述同様の組成の新電解液、新電極を使用し隔膜を使用せる場合及び使用せざる場合に就き實驗を行ひ瓦斯吸収による電流能率、ベンズアルデヒードの定量による電流能率及び炭酸瓦斯

發生率等を決定し之を圖示すれば第四圖の如し。

隔膜を使用せざる實驗に於ては(a), (b) 曲線に明かなる如くベンズアルデヒードの

定量による電流能率(b)に比して瓦斯による電流能率(a)は極めて良好なるのみならず炭酸瓦斯発生率は(c)に見る如く隔膜を使用せる実験(f)に比し極めて小なり。

第四圖



に到る。

而して上記の各圖表中ベンズアルデヒドの定量による電流能率の曲線を見るに時間の経過と共に電流能率の甚だしき低下を認めず、故に電極に附着する硫酸鉛の生成は電解中よりも寧ろ電解停止中に於て行はるゝものと思せらる。

余は電極酸化機能復活方法として電解的方法及び機械的方法に就き実験を行ひたるに兩者殆んど其の差違を認めず、兩電流能率は新電極使用の実験に甚だしき遜色無し第二圖表(a)(d), (b)(e)参照。

以上の各実験中に於ける炭酸瓦斯発生率を見るに時間の経過と共に其の発生率を増大す。

故に炭酸瓦斯発生率は電解液中に含有する物質即ちベンズアルデヒド或は安息香酸の分解に基因するものなるが故に発生率は電解液中に含有する物質の増減に大なる關係を有するものなり。

故に電解液をトルオールにて洗滌したる後使用するか、或は電解に多量のトルオールを使用する時は炭酸瓦斯の発生率を低下するを得べし。

以上各種の実験結果より考究し余はトルオールの循環法によりて電極及び電解液反復使用に伴ふ困難を除去し得べきものなりとの確信を得、下記の装置を試作して実験

然るにベンズアルデヒドの生成率の隔膜使用の実験に劣れるは陰極より發生する水素の還元作用に基因するものなり。

以上の各実験結果を考察するに反復使用せる電極は極面に硫酸鉛及び生成物質の分解によりて生ずる樹脂狀物質の附着するが爲 $Mn_2(SO_4)_3$ の生成機能を低下する

を行ひたるに操作上竝に經濟上に極めて良好なる結果を得たり。

装置としては内容2.5 Lの硝子圓筒を電解槽とし之に 500qcm の鉛電極を挿入し攪拌器、冷却器、檢温器を装置し外にトルオールノ注加用分液漏斗及び流出口を備ふ。之にトルオール洗滌用硝子圓筒 5 個を装置し最初の 3 個に重亞硫酸ソーダ溶液を、第4圓筒に炭酸ソーダの飽和溶液を使用し攪拌器を備ふ。第5圓筒は直徑 7cm 高さ 35cm にして之に $\frac{2}{3}$ の水を滿す。トルオール中の不純物を除去する爲に脱色塔を使用し最後にポンプを装置す。電解槽より流出するトルオール中のベンズアルデヒドは重亞硫酸ソーダ溶液によりて、安息香酸は炭酸ソーダ溶液によりて捕收せられ水にて洗滌後脱色塔を通過しポンプによりて注加用分液漏斗に還る。

電解液は前報告同様 55% 硫酸 1,500cc, 硫酸マンガン 150g, 之に少量の重クロム酸加里を加へたるものを使用す。溫度 57~58° に保持し激しく攪拌しつゝ、電流 5Amp を通ず、トルオールノ注加速度 30 分間に 150~180cc とす。

以上の條件を保持し前述の装置によりて電極及び電解液を反復使用し 13 日間に亘りて 395 アンペア時の電流を通じて得たるベンズアルデヒドと重亞硫酸ソーダとの複鹽 422g, 3 個の洗滌瓶中の重亞硫酸ソーダ溶液中に含有するベンズアルデヒド 40g にしてベンズアルデヒド總量 253g を得たり。即ち總電流 395 アムペア時に對し 65% の電流能率に相當す。

炭酸ソーダ分解によりて生成されたる安息香酸 37.8g にして 395 アムペア時に對して 12.6% の電流能率なり。

故に總電流能率 78.1% を得たり。

本實驗は研究時間の關係上晝夜電解を續行するを得ざるを以て電極の酸化機能減退せるが故に電流能率 78.1% に過ぎざれども電解を續行する時は電流能率の上昇を來すものと信ず。

次に同一電解液、電極を使用し電解の最初に於て電極の復活法を施して後 14 回に亘りて行ひたる實驗結果を示さん。總電流 352 アンペア時に對してベンズアルデヒドの總收得量 269g なるを以つて電流能率 77% に相當し、安息香酸の收得量 37.2g にして安息香酸の電流能率 13.8% なり。

故に總電流能率 90.8%を得たり。

本装置による電解酸化法は過剰の注加トルオールによりて生成物質を溶解し電解槽外に運搬するを以つて生成物の電解槽中の含有量少し。故に生成物質の分解僅少なるが爲めに電極の酸化機能の減退を防止し且つ電極は連続的に使用するが故に酸化機能減退の一因たる硫酸鉛の生成を防止するを得べし。

而して生成ベンズアルデヒドは重亜硫酸ソーダと共に複鹽を形成し沈澱するを以て洗滌槽の交互使用によりて電解を自動的に續行するを得べし。

且操作極めて簡單にして同一電極、電解液を使用し特に精製法を施す必要無くして直ちにベンズアルデヒド及び安息香酸の純品を連続的に製造するを得べし。

且樹脂狀物質の生成を殆んど見ざるが故に原料收得率良好なり。

故に本方法は純ベンズアルデヒド及び安息香酸の連続製造法として工業的に應用し得る可能性充分なりと信ずるものなり。藤岡技師の御指導を謝す。

昭和7年1月

引用文獻

- (1) Schultze D.R.P. 82927; 85493; C.r. 56, 224.
- (2) Woog C.r. 145, 125 D.R.P. 127338.
- (3) 本彙報 第27, 第29, 第31號
- (4) Lang D.R.P. 189178.
- (5) Law. P., Sep. 91, 262.

パンクレアチン中のリパーゼに就て (第二報)

囑 託 勝 田 泰

助 手 岡 部 政 藏

前回に於て余等はトリブチリンの如き低級脂肪酸にも尙能く作用し得る膵臓リパーゼの試験法としては Rona 並 Michaelis 兩氏の提案に係るスタラゲモメーター (測滴計) による表面張力測定法を最適なりとし之に據るパンクレアチンの脂肪消化力検定法並に其の試験成績に就き報告せしが其の後本法を應用して得たる二三の實驗成績を茲に第二報として報告せんとす。

1. パンクレアチンの製造

近年諸家の研究に據れば哺乳類動物の膵臓中に含有せらるる酵素は極めて豊富にして且つ多種類なるものの如く従來之が検出を報せられしものを擧ぐれば

リパーゼ, アミラーゼ, トリブシン, インベルターゼ, マルターゼ, レチターゼ, ブチラーゼ, アミルサリチラーゼ, スクレアーゼ, グアナーゼ, アデナーゼ, ラブ, グリコリナーゼ, アルデヒダーゼ, フェノラーゼ, ペルオキシダーゼ, カタラーゼ等なり。

豚の膵臓中には所謂三大消化酵素なるトリブシン, アミラーゼ及リパーゼを特に豊富に含有するを以て之が乾燥製劑なるパンクレアチンは其の製法如何に依りては消化劑としての價值絶大なる可き筈なるに現在の市販品に於ては未だ優良なるもの極めて稀なり。茲に於て余等は若干の試製を行ひ先づ之がリパーゼの検定をなし次でトリブシン並アミラーゼの作用を検し以て之が適當なる製出法に就き調査を試みたり。

現今の學說に従へば膵臓分泌液のみによりては蛋白質は分解せられざるものにして是膵液中のトリブシンはその酵素母體(Pro-enzyme 或は Zymogen)即ちトリブシノー

ゲンTrypsinogenとして存在し十二指腸に分泌せられてエントロキナーゼEnterokinaseと會し茲に初めて游離トリプシンとなるものとせらる。リパーゼにも亦斯る現象あるや否やを検せんが爲脾臓破碎物に對し種々の割合に腸液を和して試製せるものに就き効力比較を行ひたり。

又動物の組織器官等の細胞内に存在する所謂内生酵素(Endo-enzyme)の抽出に當りては該細胞膜を充分破碎すること極めて必要なりとせらるるが故に次の如き諸操作に據り試製せるものに就き比較檢定を行ひたり。

- 一. 原料を單に一回肉碎器にかけたるもの
 - 二. 陶製搗鉢中にて充分摺り潰し糊泥狀となせるもの
 - 三. 原料を室温(20~25°)に二十四時間放置せるもの
 - 四. 原料を肉刀にて薄く裁斷してニッケル鍍金板上に列べ鹽化カルシウムを盛れる平皿と共に扇風器付電氣乾燥器内に密閉し 40° に六時間放置して風乾せしめたるもの
- 三及四は Lebedev 氏が酵母類より酵素の抽出に當り初めて試みたる所謂自家分解法を應用せるものとす。

凡そ酵素製劑の調製に當りてその作用強力なるものを得んとすれば原料よりの抽出操作は出來得る限り簡單なるを可とし純粹なるものを得んとして複雑なる操作を行へばその効力の減退を見る場合多しとせらる。余等も此點に留意し原料の脱水脱脂等も處理後の乾燥物の容易に粉末化し得らるる程度に止どめ極力操作の複雑に涉るを避くるに努めしは勿論なり(後文參照)

諸種の手段によりて試製したるパンクレアチン中のリパーゼ含有量を Rona-Michaelis 氏法(第一報參照)に據り檢定せしに次の結果を得たり。

第 一 表

リパーゼ試験成績

(Rona-Michaelis 氏法)

但し 溫度=40° pH=8.0 に於て

試製品番	スタラゲモメーターの滴数					トリプチリン飽和溶液の%量			
一 號	作用時間(分) 滴	0 133~134	10 112	20 106	30 103	0 100	10 38	20 28	30 23
二 號	"	"	10 113.5	20 108	30 104	0 100	10 40	20 31	30 24
三 號	"	"	10.5 112	20.5 105.5	30.5 102.5	0 100	10.5 38	20.5 27	30.5 22
四 號	"	"	10 120	20 115.5	30 114	0 100	10 54	20 44	30 41
五 號	"	"	12 120	22 119	30 117	0 100	12 54	22 52	30 47
六 號	"	"	11 117	20 116	30 114	0 100	11 47	20 45	30 41
七 號	"	"	10 118	20 115	30.5 113	0 100	10 50	20 43	30.5 40
八 號	"	"	10.5 112	20 107	30 105	0 100	10.5 38	20 29	30 26
九 號	"	"	11.5 114	21.5 108	30.5 105.5	0 100	11.5 41	21.5 31	30.5 27
十 號	"	"	10.5 114	23 106	30.5 104.5	0 100	10.5 41	23 28	30.5 25
十一 號	"	"	10 118	22.5 107	30 104.5	0 100	10 50	22.5 29	30 25
十二 號	"	"	11 115.5	20 109	30 104.5	0 100	11 44	20 33	30 25
十三 號	"	"	10 104	20 101	30 100	0 100	10 24	20 20	30 19
十四 號	"	"	10 101	20 100.5	30 100.5	0 100	10 20	20 20	30 20
十五 號	"	"	10 102	20 101.5	30 99	0 100	10 21	20 21	30 18
十六 號	"	"	10 102	20 101	30 101	0 100	10 21	20 20	30 20
十七 號	"	"	10 103	20 103	30 102	0 100	10 23	20 23	30 21
十八 號	"	"	11 104	20 103	30 103	0 100	11 24	20 23	30 23
十九 號	"	"	12 100.5	21 100.5	34 99.5	0 100	12 20	21 20	34 19
二十 號	"	"	12 101	22 101	30 99	0 100	12 20	22 20	30 18
二十一 號	"	"	13 104	21 104	30 103	0 100	13 24	21 24	30 23

註 使用せるスタラゲモーターは飽和トリブチリン溶液にありては40°に於けるその滴數133~134にして純水にては87なり。スタラゲモーターの滴數より作用後に於ける殘存トリブチリン飽和溶液の%量の算定は第一報第三圖に示せる實驗成績に據れるものとす。

試製品は總て屠殺摘出後二乃至四時間經過せる新鮮なる豚の臍臓を概略次の如き諸操作を以て處理せるものなり。

(A)一號~三號 原料を搗鉢にて充分摺り潰し纖維組織を除去せる糊泥狀物質を約三倍量のアセトンと共に一時間振盪して母液を傾斜し去り次でエーテルの約二倍半量と一時間振盪せる後濾別し之を少許のアセトンにて數回洗滌し空氣乾燥器中に於て50~60°にて風乾せるものを乳鉢中にて能く搗り潰し篩ひ分けて得たる帶黃白色の微粉末なり。

(B)四號及五號 原料を一回肉碎器にかけたるものに先づ約三倍量のアセトンを添加し以下同上に處理せるものなり。

(C)六號及七號 既述(前文參照)の操作によりて40°に6時間放置して風乾せるものを同上に處理せるものなり。

(D)八~十號 新鮮なる(摘出後2時間乃至4時間を経たるもの)豚の十二脂腸を次の割合に混ぜ八號—5%、九號—15%、十號—30%、之等を一號~三號と全く同様に處理せるものなり。

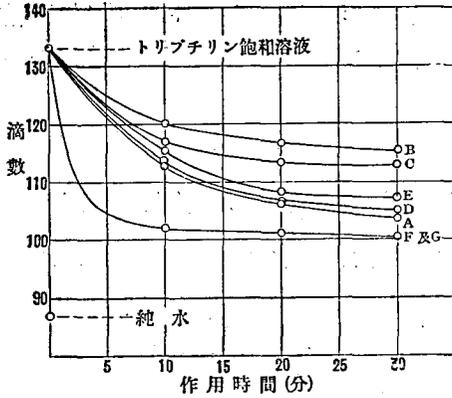
(E)十一號及十二號 原料を室温(20-25°)にて24時間放置せるものを一號—三號と全く同様に處理せるものなり。

(F)十三號~十九號 搗鉢にて摺り潰し纖維質を除去せる糊泥狀物にアセトン約三倍量を添加して一晝夜(約20時間)放置せる後1時間振盪し母液を傾斜除去して之にエーテル約二倍半量を和し更に一晝夜放置し以下同上の如く處理せるものなりとす。

(G)二十號及二十一號 二十號には5%、二十一號には30%の割合に豫め十二脂腸を添加し十三號~十九號と全く同様に處理せるもの。

以上同一手段によりて得たるものは略ぼ一定の値を示し之等の各平均値を圖線にて表せば第一圖の如く

第一圖



其效力順位は $B < C < E \approx D \approx A < F = G$ なり

以上の實驗成績に於て見るに

一. 搗鉢にて摺り潰したるもの(A)は肉碎器にて切斷せしもの(B)に比して作用強く又アセトン、エーテル等にて長時間處理せしもの(F)は然らざるもの(A)より更に強力なり。リパーゼは既に膵臓分泌液中にあるものの外向膵臓組織細胞内に多量に存在せるものの如く従つて適當なる機械的操

作乃至化學的方法により該細胞膜を充分破碎する事が抽出操作上最も緊要なるを本事實は示せるものと思考せらる。

二. 40°にて6時間自家分解せしめたるもの(B)は新鮮なるものより直ちに製したる(A)に比して效力稍や劣り室温(20~25°)に24時間自家分解せしめたる(E)の效力は(A)と殆ど相違する處なし。

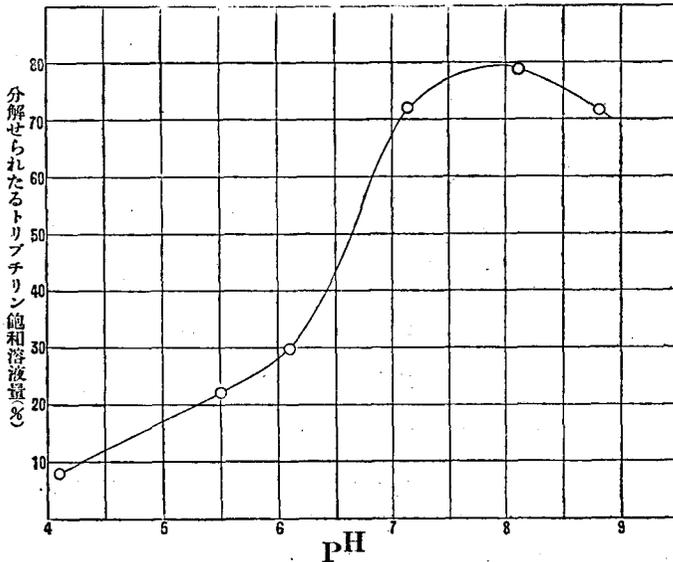
三. 十二脂腸を和したるものの效力はその混和せし量に無關係にして且つ混ぜざるものと何等相違する處なし。されば従來一説に據れば膵臓リパーゼは膵臓トリブチンと同様に膵臓中に於ては不活性のチモーゲン(酵素母體)として存在し十二脂腸に於てキナーゼ(補酵素)と會して初めて活性となると稱へらるるも本説に對しては未だ疑念なき能はざるものとす。亦一説には之等チモーゲンは腸液中のアルカリ性鹽類が附活劑(Activator)として作用するが爲に活性化せらるるとなす。之に従へば本實驗に於て使用せし水素イオン濃度調節液中の第二磷酸曹達がチモーゲンに作用し茲にリパーゼを游離せしめたるものとも見做し得れども余等は寧ろ之を單に水素イオン濃度の影響なりと思考せんとす。即ち本成績によれば膵臓リパーゼに關する限り膵臓内に於けるチモーゲン、腸液中に於けるキナーゼ竝に特殊附活劑等の存在は首肯し得ざる處にして該酵素の作用は適量の水素イオン竝に水酸イオンの存在に於て顯著となり然らざる場合若しくは他の阻害劑の存在に於て減退或は停止するものと考へんと欲するものなり。Rona 及 Davidsohn 兩氏は膵臓リパーゼの最適水素イオン濃度を $pH=8.0$ と

なせるも外に pH=8.5 と報告せるものあり。余等は Sørensen 氏緩衝液(枸橼酸=鹽酸=緩衝液並磷酸緩衝液)にて調製せる種々の水素イオン濃度の飽和トリブチリン溶液に一定量のリパーゼを作用せしめたるに(Rona 並 Michaelis 氏法に據る)次の如き結果を示せり。

第 二 表

被作用液のpH	スタラゲモメーターの滴数		分解せられたる飽和トリブチリン溶液量(%)	
	作用時間0分	作用時間30分	作用時間0分	作用時間30分
4.08	133	132	0	6
5.50	"	128	"	23
6.09	"	123.5	"	28
7.14	"	106.5	"	72
8.09	"	102	"	73
8.80	"	106	"	72

第 二 圖



即ち之を圖示すれば第二圖の如くその最適水素イオン濃度は略ぼ pH=8.0 なるを示せり。

以上は専らリパーゼの效力を検討して得たるバンクレアチン製造上の注意事項なり。然り而して當所西崎所長、石川技師、西原技手諸氏の實驗に據ればバンクレアチンの蛋白消化作用と其糖化力とは全く無關係に

じて例へば相當強力なる蛋白消化作用あるものにして時に糖化作用の之に伴はざるもの等ありて其の效力如何は要するに製造技術の巧拙に關する所大なりと言ふ。従て茲に脂肪、蛋白及澱粉消化力の三者の相互關係を検討するの必要を認めたるを以て先づ市販品 9 種に就きリパーゼ、トリブチン及アミラーゼの效力檢定を次の方法によりて

試みたるに

- 一. Rona-Michaelis 氏リパーゼ試験法(第一報参照)
- 二. Fuld-Gross 氏トリブシン試験法(彙報第二十號参照)
- 三. 日本薬局方デアスターゼ試験法

第三表の如き結果を示せり.

第 三 表

市販パンクレアチンのリパーゼ, トリブシン及アマラーゼの比較検定試験成績

種 別	成 績	リパーゼ試験		トリブシン試験		アマラーゼ試験	
		成 績	順 位	成績(適否)	順 位	成績(適否)	順 位
パンクレアチン第一號	28(良)		1	適	1	適	1
" 第二號	58(良)		2	適	2	適	2
" 第三號	85(不良)		6	適	5	適	4
" 第四號	74(不良)		4	適	7	不 適	6
" 第五號	88(不良)		7	適	6	不 適	5
" 第六號	58(良)		2	適	3	適	4
" 第七號	88(不良)		7	適	8	不 適	7
" 第八號	81(不良)		5	不 適	9	不 適	5
" 第九號	63(良)		3	適	4	適	3

註 リパーゼ試験成績は作用十分時間後の残存飽和トリブチリン溶液の%量を以て示しトリブシン及アマラーゼ試験の順位は適否試験を行ひたる検液に就き目測して決定(著色, 濁濁の程度を)せしものとす.

本試験成績に就て見るに各酵素の效力順位は必ずしも一致せず. 例へばパンクレアチン第三號及第四號を比較するにその脂肪消化力は後者優れりと雖も蛋白並澱粉消化力は前者優り又第六號及第九號を比較せんか脂肪並蛋白消化力は前者優れるに拘らずその澱粉消化力は後者優れるが如し. 而して此の順位には何等の通則なく全くその製造技術の如何に歸すの外なきが如しと雖も唯脂肪消化力の極めて強きものは概して蛋白並澱粉消化力も亦強力なるは第一號第二號第六號及第九號の諸例に徴し事實なりと言ひ得るなり.

尙彙に得たる試製品 19 種及市販品 6 種に就き次の方法に據り

- 一. Rona-Michaelis 氏リパーゼ試験法
- 二. Sørensen 氏トリブシン試験法(フオルモール法. Formolmethoden von Sørensen)
- 三. 日本薬局方デアスターゼ試験法

各酵素の效力検定を行ひたるに第四表に示すが如き結果を得たり.

第 四 表

種 別	リパーゼ試験成績		トリプシン試験成績		アミラーゼ試験成績	
	(%)	(良否)	(cc)	(適否)	(適)	(否)
試製品第一號	38	良	13.8	適		適
" 第四號	54	良	11.9	適		適
" 第六號	47	良	12.5	適		適
" 第八號	38	良	10.9	適		適
" 第九號	41	良	11.5	適		適
" 第十號	41	良	11.9	適		適
" 第十一號	50	良	10.7	適		適
" 第十三號	24	良	10.3	適		適
" 第十四號	20	良	14.0	適		適
" 第十五號	21	良	12.3	適		適
" 第十六號	21	良	10.7	適		適
" 第十七號	23	良	11.6	適		適
" 第十八號	24	良	11.0	適		適
" 第十九號	20	良	13.9	適		適
" 第二十號	20	良	13.5	適		適
" 第二十一號	24	良	12.4	適		適
市販品第一號	23	良	11.0	適		適
" 第二號	58	良	5.7	適		適
" 第三號	85	不良	10.2	適		適
" 第四號	74	不良	7.3	適		不 適
" 第五號	88	不良	8.1	適		不 適
" 第六號	58	良	7.0	適		適
" 第七號	88	不良	6.9	適		不 適
" 第八號	81	不良	2.2	不適		不 適
" 第九號	63	良	7.9	適		適

リパーゼ試験成績は作用十分時間後に於ける残存飽和トリプチン溶液の%量にしてその數値の小なるもの程効力大なり。トリプシン試験成績に於ける數値は作用後のカゼイン溶液 50cc を中和するに要したる $\frac{1}{4}$ 苛性曹達溶液の cc 數にして即ちその數値の大なるもの程該効力は大なり。而してその適否は Fuld-Gross 氏トリプシン試験法に據りて檢定せしものなり。

本成績に就ても亦曩に市販品の試験成績より結論せるが如く一般に各酵素の効力順

位は一致せずと雖もリパーゼの效力大なるものは恒にトリプシン及アミラーゼの效力も亦大なる事丈は炳かなる可く又試製品の各種消化力試験成績は市販品中最も優良なる第一號(名稱. プロタミラーゼ)と略ぼ同等にして一般の市販品に比すれば遙に優り特に第十四號より第二十一號に至るもの即ちアセトン及エーテルにて處理せる後一晝夜放置せるものに於て然りとす。

以上の諸成績に徴するにバンクレアチンの製造は(F)項に述べたる方法に據るを最適なりとし又その品質の良否は脂肪消化力の成績のみにて充分決定し得可く蛋白並澱粉消化力の效力検定等を之と同時に進行の必要なきものなり。

豚の膵臓一個の重量は約150~200gにして(F)法に據れば之より約8~10g即ち5%内外の優良なるバンクレアチンを製出し得可し。

牛の膵臓を同様に處理すれば極めて多量の粉末製劑を得可しと雖も之が各種の消化力を検定するに次の如し

一、脂肪消化力はバンクレアチンに於けるが如く0.01%溶液にて試験を行ひしにその作用は殆ど認め難く0.1%溶液にて試みたるに次の如き成績を示せり。

種 別	リパーゼ試験成績(%)		
	10分	20分	30分
作用時間			
試製品第一號	70	52	43
" 第二號	70	54	50
" 第三號	60	52	48

二、Fuld-Gross 氏法に據り蛋白消化力を又日本薬局方に據り澱粉消化力を検定せしに何れも不適なり。

即ち豚に比して甚だしく劣れるが故にバンクレアチンの製造原料としては不適當なりと認む。

2. 膵臓リパーゼの最適温度

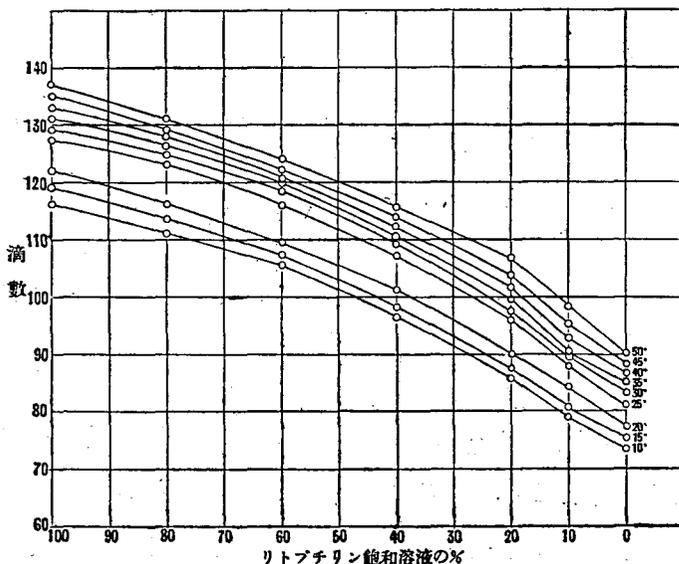
所謂酵素の最適温度 Optimal temperature, Optimum temperature とは酵素が最大效力を發揮する温度を謂ふものにして膵臓リパーゼの最適温度を Terraines 氏は 40° Constain 氏は 35~40° の間にありと報告せり。然るに近年諸家の研究に據れば一般に酵素の適温は作用時間の長短, 水素イオン濃度, 作用物質の種類等によりて多少異なる

り又同一生物體より調製せる同一の酵素に於てもその調製技術の巧拙精粗によりて必ずしも一致せざるものとせらる。茲に余等の得たる試製品は最適水素イオン濃度 pH = 8.0 に於て最適温度幾何なるやを検せんが爲その二者を撰び Rona-Michaelis 氏法に據り各温度に於ける之が效力試験を行ひたるに第五表の如き結果を示せり。

第 五 表

温 度	試 製 品 甲 號					試 製 品 乙 號				
10°	{	作用時間(分)	0	10	20	30	0	10	20	30
		滴 數	116	111	104.5	101	116	115	113	111
15°	{	作用時間(分)	0	10	20	30	0	10.5	20	30
		滴 數	118	111	105.5	100	118	117	114	112
20°	{	作用時間(分)	0	10	19.5	30	0	10	20.5	30
		滴 數	122	106	99	94	122.5	116	107	101
25°	{	作用時間(分)	0	10	20	30	0	10	20	30
		滴 數	127	103	98	96	127.5	114	102.5	100
30°	{	作用時間(分)	0	10.5	20	30	0	10	20	30
		滴 數	129	103	99	98	130	114	102	100
35°	{	作用時間(分)	0	10	20	32	0	10	27	33
		滴 數	132	103	100	99	131	110	103	101
40°	{	作用時間(分)	0	10	20	30	0	10	20	30
		滴 數	134	103	102	102	133	115	105	105
45°	{	作用時間(分)	0	10	20	30	0	10.5	20	30
		滴 數	135	110	109	109	135	118	111	110
50°	{	作用時間(分)	0	10	20	30	0	10	20	30
		滴 數	137	120	115	114	138	124	117	116

第 三 圖



次にトリブチリン飽和溶液を蒸溜水を以て種々の割合に稀釋して得たる各種の液に就き其滴數を數へたるに該液の温度差5度毎に平均2滴乃至2滴半の相違ありて之を圖示すれば第三圖の如き曲線となる。

今本曲線と上記の試験成績とを比較對照すれば作用時間10分、20分、30分に於て分解せられたるトリブチ

リン飽和溶液の%量を知り得るものにして第六表は其結果を表示せるものなりとす。

第 六 表

温 度	トリブチリン飽和溶液の%量							
	試 製 品 甲 號				試 製 品 乙 號			
	作用時間 0分	作用時間 10分	作用時間 20分	作用時間 30分	作用時間 0分	作用時間 10分	作用時間 20分	作用時間 30分
10°	100	81	60	51	100	95	87	81
15°	100	72	55	44	100	93	83	76
20°	100	52	36	27	100	80	55	40
25°	100	32	23*	18*	100	56	30*	26*
30°	100	28	22*	18*	100	50	27*	21*
35°	100	26*	21*	19*	100	39*	26*	22*
40°	100	22*	21*	21*	100	46*	26*	26*
45°	100	32	30	30	100	50	34	32
50°	100	50	40	36	100	60	44	41

註 * 印を附せるはトリブチリン飽和溶液の分解量比較的大なるものなりとす。

以上の成績に就て見るにパンクレアチン中のリパーゼのトリブチリン分解力に對する最適温度は作用時間の長短に依りて聊か相違あるものの如く即ち作用時間10分及20分に於ては35~40°なれども作用時間30分に於ては寧ろ30~35°なり。尙一般に此最適温度は作用時間の長短に應じて多少の高低あり換言すれば時間長き程該温度は低くなり短き程高くなるものにして恒に一定なるものに非らざる事を察知し得可し。之酵素作用に於ては温度の上昇につれて該反應速度は一般化學反應と同様に増大すれども亦一面酵素の破壊に依りて反應速度は減少す可く此二様の相反せる影響に基くものと思せらる。而して本成績は最適水素イオン濃度に調製せるトリブチリン飽和溶液30ccに0.01%パンクレアチン溶液1ccを作用せしめて得たるものなれども之を以て膵臓リパーゼの一般脂肪分解作用に於ける最適温度なりとするも蓋し大差なからん。

結 論

1. パンクレアチンの脂肪消化力は豚の膵臓に腸液を和せるものより調製せる場合と否とに拘らず恒に同一の成績を示す。是れに據りて觀れば膵臓リパーゼは膵臓トリ

ブシンと同様に膵臓中に於ては不活性のチモージェンとして存在し十二指腸に於てキナーゼと會し初めて活性となると稱へらる從來の一説は未だ俄に首肯し能はざるものとす。

2. パンクレアチンの脂肪消化力は新鮮なる膵臓より直ちに調製せる場合及び20~40°に相當時間放置せるものより調製せる場合を比するに何等の相違を示さず。即ちパンクレアチン中のリパーゼは Lebedev 氏の自家分解法に據りて特に增收せらるるが如き事なきものと思考せらる。

3. 而して以上の諸成績は何れも最適水素イオン濃度に於て測定せるものなり。是より按ずるに膵臓リパーゼは恒に同一性状を有するものにしてその活性なるや否やは一に懸つて作用時の水素イオン濃度に在るものと推測せらる。

4. 一般に膵臓リパーゼの最適水素イオン濃度は pH=8.0 或は pH=8.5 なりと報せらる。余等のパンクレアチン中のリパーゼに就きての實驗は前者即ち Rona 及 Michaelis 兩氏の測定せし pH=8.0 なる値に一致せり。

5. 試製パンクレアチン21種並市販品9種に就きリパーゼ、トリプシン及アミラーゼの效力を検討せし結果に據ればパンクレアチンの脂肪、蛋白及澱粉消化力の三者は互に全く無關係にして單に製造技術の巧拙に歸するの外なきものの如しと雖も唯脂肪消化力の極めて強力なるものは概して蛋白並澱粉消化力も亦強きは事實なりと言ひ得可し。

6. 牛の膵臓を豚と同様に處理すれば極めて多量の製劑を得可しと雖も之が各種消化力は後者に比し著しく劣り就中リパーゼの作用は漸く豚の約20乃至30分の1の程度に過ぎず。

7. 膵臓リパーゼの最適温度は從來 40° 或は 35~40° なりと報せらる。余等の實驗は作用時間10分乃至20分に於ては35~40°、作用時間30分に於ては 30~35° なるを示し而して一般に作用時間の長短に應じて多少の高低あるものと推測せらる。

昭和七年一月

Bulletin

of

The Imperial Hygienic Laboratories.**Abstracts from Original Papers.****1. On the poisonous constituents of *Coriaria japonica*. (III). By T. Kariyone and T. Sato.**

In the preceding articles⁽¹⁾, the authors reported of the occurrence of coriamyrtin in the leaves and of tutin in the seeds of *Coriaria japonica*. Recently, they have found the co-occurrence of both coriamyrtin and tutin in the juice of the fruit. For tutin, Easterfield and Aston⁽²⁾ assumed the formula $C_{17}H_{20}O_7$, while Kinoshita⁽³⁾ assumed $C_{12}H_{14}O_5$. The present authors propose $C_{15}H_{18}O_6$ as the formula of tutin, as a result of analysis and molecular weight determination of carefully purified substance. Thus, tutin has one more oxygen atom than coriamyrtin $C_{15}H_{18}O_5$ and is probably oxycoriamyrtin. The close relationship between coriamyrtin and tutin may be well understood also from their analogy in physiological action toward animals and from their simultaneous occurrence in the same part of the plant. The authors also presume the close relationship between picrotoxinin $C_{15}H_{16}O_6$ and coriamyrtin $C_{15}H_{18}O_5$ or tutin $C_{16}H_{18}O_6$. They are analogous in the physiological action and moreover, both picrotoxinin and coriamyrtin produce monobrom-substituted product when bromine is added in their alcoholic solution.

Coriamyrtin, when boiled with 5% sulphuric acid, is converted into an aldehydic isomer, which the authors have named isocoriamyrtin. Isocoriamyrtin crystallises in needles, mp. 224° , reduces Fehling's solution and ammoniacal silver nitrate solution. Isocoriamyrtin-monooxime, crystalline needles, mp. 265° . Phenylhydrazone, amorphous, mp. $118-122^\circ$, is not yet obtained pure enough. Coriamyrtin has often been erroneously referred to as glucoside, owing to its property of acquiring reducing power when boiled with acid. But now that it is made clear this property is due to the production of isocoriamyrtin, coriamyrtin can never be a glucoside.

The authors have isolated, from the stem and branches of the same plant, coriamyrtin and a new hexose $C_6H_{12}O_6$, which they have named coriose. Coriose is

1) Kariyone and Sato: This Bulletin 37, (1929); 38, (1930).

2) Easterfield and Aston: Journ. Chem. Soc. 79, 120 (1901).

3) Kinoshita: Journ. Chem. Soc. Japan. 51, 99 (1930).

a ketohexose, confirmed through the method of Willstätter and Schudel⁽⁴⁾. It crystallises in plates, mp. 172°, $[\alpha]_D^{15} = +21.73^\circ$ (c=3.97, in an aqueous solution). The derivatives are not yet obtained.

Analysis Tutin: found, C% 61.48, 61.40, 61.28, H% 6.36, 6.33, 6.52, calculated for $C_{15}H_{18}O_6$, C% 61.20, H% 6.10. Molecular weight determination. Sub. 0.1619g. Solvent 10.364g (water), depression of freezing point 0.106°. Molecular weight found 272.7, calc. for $C_{15}H_{18}O_6$ 294.1. Isocoriamyrtin: found, C% 64.73, H% 6.72, calculated for $C_{15}H_{18}O_5$, C% 64.74, H% 6.50. Isocoriamyrtin-monoxime: N%, found 4.78, 5.17, calculated for $C_{15}H_{15}O_5N$ 4.80. Isocoriamyrtin-phenylhydrazone: N%, found 7.51, 8.01, calculated for $C_{21}H_{24}N_2O_4$ 7.40. Coriose: found, C% 40.00, 39.15, 39.91, H% 6.87, 6.76, 6.84, calculated for $C_6H_{12}O_6$, C% 39.98, H% 6.72. Molecular weight determination. Sub. 0.1883g, solvent 10.806g (water), depression of freezing point 0.181°. Molecular weight, found 178.2, calc. for $C_6H_{12}O_6$ 180.0.

2. **Electrolytic preparation of tartaric acid (racemic acid) from oxalic acid over glyoxylic acid.** By C. Fujioka and K. Nagao.

3. **On the hydnocarpus oil. (I). Preparation of the oil from the hydnocarpus seeds.** By T. Kondo and R. Kobayashi.

4. **On the preparation of 2-phenylquinoline-4-carboxylic acid.** By Y. Tanaka, K. Miyanaga and K. Yanagi.

5. **On the comparison of the physiological effect of the various preparations of the digitalis leaves.** By M. Ito, E. Ichinokura, Y. Shibata and T. Shimojima.

6. **On the preparation of 1,8-dioxyanthraquinone.** By S. Aoyama and I. Morita.

7. **On the preparation of phenylpropanolamine.** (On the electrolytic reduction of phenylnitropropanol). By K. Shinozaki.

4) Willstätter und Schudel: B. 51, 780 (1918).

8. **On the preparation of peroxides. (II). Preparation of calcium peroxide and strontium peroxide, and on the stability of the peroxides.** By G. Kawada.

9. **Studies on the active vegetable coal. (I).** By Y. Katsuda and M. Okabe.

10. **On the preparation of valerianic acid, and on the fractional distillation of Japanese fusel oils.** By A. Okada.

11. **On Guaiacolglucoside.** By T. Kariyone and K. Horino.

The authors have prepared tetracetylguaiacolglucoside by heating the mixture of acetobromoglucose (30g), guaiacol (120g) and quinoline (12g) at the temperature between 110° and 115°. Tetracetylguaiacolglucoside, colorless needles, m.p. 154°, when recrystallised from carbon tetrachloride. Analysis: Sub. 0.0750g, CO₂ 0.1517g, H₂O 0.0394g, C% 55.17, H% 5.88; calc. for C₃₁H₂₆O₁₁, C% 55.49 H% 5.77. Guaiacolglucoside is obtained when the acetyl glucoside is warmed with baryt hydrate in alcoholic solution. It crystallises with one molecule of water, m.p. 148°. Michael (Am. Chem. Jour, 6, 336. 1885) describes the m.p. of guaiacolglucoside to be 156.5~157°. Analysis: Sub. (dried in vacuum at 78°) 0.0664g, CO₂ 0.1321g, H₂O 0.0394g, C% 54.21, H% 6.64; calc. for C₁₃H₁₈O₇, C% 54.53, H% 6.34. (α)_D¹⁵ = -65.0° (c=1.5384, in an aqueous solution).

12. **Über die Methode der Bestimmung der Alkoholzahl.** Von T. Kariyone und H. Amada.

Die Verfasser änderten die Methode der Alkoholzahlbestimmung im Deutschen Arzneibuch etwas ab, indem man die Probe von Tinktur volumetrisch (10cc) statt gravimetrisch (10 g) nahm. Die Bestimmung wird dadurch mit gutem Erfolg immer einfacher. Nach diesem Verfahren werden bei den mit Alkohol bereiteten Tinkturen 12cc, bei den mit verdünntem Alkohol bereiteten 10cc, bei der Rhababertinktur 9cc, bei der Opiumtinktur 7cc abdestilliert. Die Menge von Kaliumkarbonat beträgt in jedem Falle etwa 4g. Der Alkoholgehalt in Volumprozenten wird durch Multiplikation der Alkoholzahl mit 9.406 erhalten.

13. **Die Prüfung auf Methylalkohol in den Tinkturen des Japanischen Arzneibuches.** Von T. Kariyone und H. Amada.

14. **Über die Prüfung einiger Drogen.** Von T. Kariyone und K. Ohkura.

(1) **Crocus.** Die Farbintensität des japanischen Safrans nach dem Verfahren von deutsch. Arzneibuch ist ziemlich stärker als die vom deutsch. Arzneibuch erforderte. Dieselbe Farbintensität, die im deutsch. Arzneibuch durch dreistündiges kaltes Extrahieren des 0.1 g Safranpulvers in 100cc Wasser entsteht, durch Erwärmen im Wasser von 60~70° schon innerhalb einer halben Stunde erhalten wird.

(2) **Digenea.** Die Verfasser glauben dass bei der Prüfung von Digenea, die Bestimmung der in Säuren unlösliche Asche und der Alkoholextrakte sind wichtig. Die Gehalte der in Säuren unlöslichen Asche von guter Digenea beträgt 1-7%, der Alkoholextraktgehalt 8-12%.

(3) **Saponinhaltige Drogen.** 0.5g mittelfein gepulverter Droge wird im Messprobierrohr (Inhalt 30cc, innerer Durchmesser 13mm, mit 0.1cc Teilgrad) mit Wasser auf 10cc gefüllt, im siedenden Wasserbad unter häufigem Umschütteln eine halbe Stunde lang, erhitzt, darauf nach der Abkühlung bis zum Zimmertemperatur eine halbe Minute lang stark geschüttelt und eine Minute lang stehen gelassen. Die Qualität einer saponinhaltigen Drogen wird mit den entstandenen Schaumkubikcentimeter (Schaumzahl) vergleicht. Wenn die Methode für artverschiedene Drogen nicht verwandt wird, so kann doch dadurch die Qualität von derselben Arten Drogen vergleichen. Einige Beispiele sind: Radix Senegae 18.0 Radix Platycodi 6.0 Radix Saponariae 17.0 Rhizoma Panacis repentis 19.0 Fructus Gleditschiae 5.0.

15. **On the content of boric acid in agar-agar and algae.** By T. Kariyone and Y. Terasaki.

As the algae contain minute quantity of boric acid, agar-agar always show the reaction of boric acid to the alcoholic flame and turmeric paper. Although the misuse of boric acid in the preparation of agar is no more practised in Japan, it is desirable to know the normal content of boric acid in genuine agar, so that we can distinguish between natural and added boric acid in agar by the quantitative determination. The authors have estimated colorimetrically the content of boric acid in genuine agar and algae, by means of the Hebebrandt's method with a few modification to it.

Material	District of production	Boric acid (%)
Gelidium Amansii	Shizuoka Province	0.036
„ , sun-bleached	„	0.018
„	Wakayama	0.040
„ , sun-bleached	„	0.030
G. subcostatum	Shizuoka	0.015
„ , sun-bleached	„	0.005

Material	District of production	Boric acid (%)
G. japonicum	Miye	0.036
Ahnfeteria consinna	Kabafuto	0.120
Acanthopeltis japonica	Shizuoka	0.005
Block Agar	Osaka	0.012
"	Nagano	0.040
Strip Agar	"	0.020

The method adopted by the authors is as follow: 5g of agar-agar is moistend with 5cc of 20% solution of sodium carbonate, and after incineration as his transfered into the distilling flask, 10cc of pure methyl alcohol and 0.5cc of sulphuric acid added, and then distilled under a slow current of hydrogen gas. Receivers are connected as shown in the figure (s. text), previously filled with each 5cc of a mixture of equal volume of alcohol and 5% solution of caustic soda. After the distillation, the solutions in the two receivers are combined, neutralised with hydrochloric acid, phenolphthalein as indicator, diluted with water up to 20cc and then added with 15cc of conc. hydrochloric acid and 2cc of 0.01% curcumine solution. This is compared with the corresponding standard solution colorimetrically.

Accuracy of this method was checked by distilling each 0.5cc 1.0c.c. 6.0cc of 0.1% solution of boric acid in methyl alcohol under the same condition as above, and the result proved to be satisfactory.

16. On the preparation of theobromine from the seed coat of cacao-beans.

By T. Kariyone and K. Kuroda.

The authors have estimated, by the method of J. Dekker, the content of various sorts of cacao-beans.

District of production	Total base (%)	Theobromine (%)
Africa	1.03	0.84
Ceylon	0.72	0.35
Arriba	0.85	0.50
Bahia	1.54	1.00
Accra	1.42	0.65
Caracas	1.15	0.86
San Thome	1.19	0.77

The authors have prepared theobromine from the same material in the following way: 5kg of seed coat is extracted with 25L of lime water, containing 500g of quick lime and then twice with 20L lime water, containing 50g quick lime. After percolation, the liquid is concentrated in the vacuum and then hydrochloric

acid is added. The yield of the crude theobromine is about 0.9%. For purification, crude theobromine is dissolved in the solution of caustic soda and again precipitated by introducing carbonic acid gas. Yield 0.8% of raw material.

17. **A view on the manufacture of 30% solution of hydrogenperoxide.**
By C. Fujioka and T. Oki.

18. **On the hydnocarpus oil. (II). On the ethylester of the fatty acid of hydnocarpus oil.** By T. Kondo, I. Watanabe and R. Kobayashi.

19. **On the preparation of sodiumsulphide.** By Y. Tanaka and K. Yanagi.

20. **Über das in den Samen von *Thea sinensis*, L. enthaltene Saponin.** (Vergleich der *Camellia*-, *Sasanqua*- und *Theasaponine*). Von S. Aoyama.

Vor kurzem habe ich aus den Samen von *Camellia sasanqua*, Thunb. ein dem Assamin sehr ähnliches Sasanquasaponin erhalten. (Diese Berichte. **38**, 10 [1931]).

Nach L. Weil (Arch. **239**, 363 [1901]) sollen in den von Krusten befreiten Samen von *Thea sinensis*, L. etwa 10% Theesaponin und 0.05% Theesaponinsäure enthalten sein, aber Angaben über diesen Körper liegen nicht vor. Im allgemeinen hält man dieselben für identisch mit den von Boorsma aus den Samen von *Thea assamica* Mast. isolierten Assamin und Assamsäure. Nach Halberkann (Biochem. Ztschr. **19**, 310 [1909]; Czapek, Biochemie III) soll Weil dieses Theesamensaponin analysiert haben und C 53, 42%, H 7,19% gefunden und die Zusammensetzung $C_{18}H_{28}O_{10}$ nachgewiesen haben.

Ich habe dem durch Extraktion der entfetteten Samen mit 80% ig. Alkohol erhaltenen Auszuge Wasser und sauren Ton zugefügt, filtriert und durch Zusatz von Salzsäure und Äther zur Lösung rohes Saponin in einer Ausbeute v. 1,4% erhalten. Dieses Rohsaponin wurde mit Aceton ausgewaschen, in 80% ig. Alkohol gelöst und nach Zusatz von Tierkohle filtriert, nach Konzentrieren der Lösung den durch Äther erhaltenen Niederschlag mit 80% ig. Alkohol und Äther gereinigt oder beim Extrahieren mit Aceton, Benzol und Chloroform Unlösliches weiter mit 80% ig. Alkohol und Äther gereinigt und so reines Saponin erhalten. Dieses Saponin scheidet sich verglichen mit Sasanquasaponin aus konzentrierter Lösung v. 80% ig. Alkohol beim Zusatz mit Äther leichter aus.

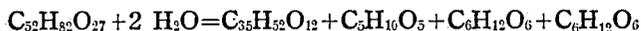
Thea-Saponin $C_{32}H_{52}O_{27}$.

Farbloses, fast aschefreies Kristallpulver v. Zp. 215°. Geschmack- und geruchlos und reizt die Nasenhöhle. Löst sich farblos in Alkali, aber das Saponin scheidet sich nicht durch Säurezusatz aus. Aber das einmal pulverisierte Produkt wird schwer löslich. Es ist in Aceton, Äther etc. unlöslich, in Eisessig, Alkohol schwer und in 80% ig. Alkohol leicht löslich. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert. Bleiessig gibt keine Fällung. Bial- und Naphthoresorcinreaktionen sind positiv, während die Kiliani'sche Reaktion negativ ist. Die Liebermannsche Reaktion, nämlich Farbreaktion ist deutlich bei Verwendung von 8~10 Tropfen Schwefelsäure. $(\alpha)_D^{10} = +29,65\%$ (80% Alkohol). Bei der Titration wird sowohl in der Kälte wie in der Wärme Alkali verbraucht und zwar fast gleiche Mengen, es ist eine Monolaktonecarbonsäure. M. G. Gef. 1169; Ber 1138, 7.

Gef:	C%	54,55%	H%	8,01.
Ber:	„	54,80%	„	7,26.

Bei der Hydrolyse entstehen Prosapogenin, Arabinose, Galaktose und Glukose. Arabinose wurde durch Diphenylhydrazon u. Phenylosazon, Galaktose durch Schleimsäure u. α -Methylphenylhydrazon, ferner Glukose die durch Gärung gebildete Kohlensäure und saures zuckersaures Kalium nachgewiesen. Xylose und Methylpentose sind nicht vorhanden. Ferner wurden besonders geringe Mengen p-Bromphenylosazon von Bariumglucuronat erhalten. Wahrscheinlich ist es durch partielle Zersetzung des Prosapogenins entstanden.

Nach Krüger-Tollens-Kröber'scher Methode wurden Arabinose und Glucuron, nach van der Haar'schen Methode die Galaktose quantitativ bestimmt, wobei es sich ergab, dass je 1 Mol enthalten waren und auch das Prosapogenin enthielt 1 Mol. Die Hydrolyse des Theasaponin verläuft vermutlich in folgender Weise:



Nach obigen Resultaten passen Camellia- u. Sasanqua-saponin und Assamin nicht auf dieses Saponin. Weil hat aus dem Umstande, dass Theasaponin Kobert's sog. neutrales Saponin ist, vermutet, dass beide Substanzen identisch seien, aber da er nicht näher darauf eingegangen ist, möchte ich es als Thea-Saponin unterscheiden.

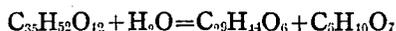
Theaprosapogenin $C_{35}H_{52}O_{12}$.

Der durch 4 stündige Hydrolyse von Saponin mit 4% Schwefelsäure enthaltenem 40% igem Alkohol entstandene Niederschlag wurde zuerst mit Aceton, dann mit Methanol gelöst und nach Wasserzusatz fraktioniert. Farbloses Kristallpulver. Zp. 195°. In Alkohol löslich, in viel Aceton löslich, in Chloroform, Alkalilauge schwer löslich und in Wasser und Äther nicht löslich. Durch Zusatz v. 8~10

Tropfen Schwefelsäure tritt die Liebermann'sche Reaktion deutlich auf. Fehling'sche Lösung wird nicht reduziert.

Ber:	C%	63,22	H%	7,89
Gef:	„	62,99	„	7,78

Beim Erhitzen mit Säure auf 150° bildet sich Endsapogenin. Die Zuckerlösung zeigt Naphthoresorcinreaktion, beim Oxydieren mit Salpetersäure entsteht keine Schleimsäure. Nach der quantitativen Bestimmung besteht es aus 1 Mol Glucuron (nach Krüger-Tollens-Lefevre), 1 Mol Endsapogenin. Die Hydrolyse wird in folgender Weise vor sich gehen:



Theaendsapogenin $C_{29}H_{44}O_6$.

Das Rohendsapogenin wird in Aceton gelöst, nach Zusatz von Tierkohle filtriert und die Lösung konzentriert und nach Wasserzusatz fraktioniert. Es ist ein hellbraunes kristallinische Pulver, leicht löslich in Aceton, Methanol und in Wasser unlöslich. Zp. ist un deutlich u. liegt zwischen 196~206°. Auch die Liebermann'sche Reaktion ist undeutlich. In diesem Punkte hat es eine Ähnlichkeit mit Sasanquaendsapogenin und ist verschieden vom Camelliasapogenin. In der Kälte absorbiert es nicht Alkali, sondern nur in der Hitze und hat eine Laktongruppe.

Ber:	C%	71,25	H%	9,08	
Gef:	„	71,20	„	9,45	
M. G.	(nach Rast)	Ber:	488,4	Gef:	516,8

Die in der I. Fraktion ausscheidende Substanz hat den Zp. 211° und in der Zusammensetzung v. C und H% scheinbar gleich, aber das Molekulargewicht ist etwas gross, nämlich 719 (nach Rast) und ist vermutlich wie Camelliasapogenin (verg. Aoyama. diese Berichte. 35, 17 [1929]) polymerisiert scheinbar.

Triacetylderivat $C_{35}H_{50}O_9$: erhalten durch Kochen von Endsapogenin mit Acetanhydrid. Zp. ist etwas undeutlich und liegt zwischen 171~182°.

Ber:	C%	68,36	H%	8,20	
Gef:	„	68,40	„	8,49	
M. G.	(nach Rast):	Ber:	614,4	Gef:	595,7

Oxim $C_{29}H_{45}O_6N$. Zp. 178~201°.

Ber:	C%	69,13	H%	9,01	N%	2,78
Gef:	„	69,62	„	8,54	„	3,14

Nach obigem Ergebnis ist Theaendsapogenin ein Trioxy-oxo-lakton. Da aber Camelliasapogenin ein Dioxy-oxo-lakton ist, so hat Theaendsapogenin demgegenüber eine Hydroxylgruppe mehr. Bedenkt man, dass durch Acetanhydrid keine Wasserabspaltung bewirkt wird, so muss die Formel nicht $C_{29}H_{40}O_6$ sein, sondern vermutlich eine Sauerstoffgruppe mehr als Camelliasapogenin enthalten und die Formel $C_{26}H_{34}O_6$ besitzen.

Sasanquaendsapogenin wird vermutlich dieselbe Konstitution haben.

Beim Vergleich der Liebermann'schen Reaktion des Camellia-, Sasanqua- und Thea-Saponin zeigt sich, dass bei Camellia- und Thea-Saponinen die Farbe deutlich rosarot bis violett-blau-grün ist, bei Sasanquasaponin ist die Farbe zuerst rosarot, um bald darauf in dunkelbraun überzugehen. Beim Prosapogenin ist Thea-Prosapogenin rosarot-violett-blau-grün, während Sasanqua-Prosapogenin rosarot bis braun ist. Aber bei den Endsapogeninen ist die Reaktion nur beim Camelliaendsapogenin deutlich, beim Sasanquaendsapogenin rosarotdunkelgelb-braun, beim Thea-Endsapogenin rosarot-scharlachrot-dunkelgelb.

Wird zur Saponinfällung in 80% ig. Alkohollösung Äther zugesetzt, so scheidet es sich beim Camellia- und Thea-Saponin dasselbe leicht aus, während Sasanqua-Saponin nur aus besonders konzentrierter Lösung ausfällt. Glucuronsäure ist nur in Sasanqua- und Thea-Saponin enthalten, aber nicht in Camellia-Saponin.

Daher ist Thea-Saponin von Camellia- und Sasanqua-Saponin verschieden, daher auch von Assamin. Die Assamsäure konnte, da keine nähere Angaben darüber sind, nicht in Vergleich gezogen werden. Kurz die in den Samen von *Camellia japonica* L., *Camellia Sasanqua*, Thunb und *Thea sinensis*, L. vorhandenen Saponine alle verschieden sind, auch die Endsapogenine sind auch verschiedener Art. Nur das Kohlenstoffgerüst scheint dasselbe zu sein.

Thea-Saponin hat gegenüber einer 2% igen Aufschwemmung von Kaninchenblut bei 37° in 2 Stunden einen hämolytischen Effekt von 1:1000000, bei Zimmertemperatur und in 24 Stunden einen Effekt von 1:2000000, es ist halb so schwach wie Sasanquasaponin und mehrfach stärker als Camelliasaponin. Hämolyse Effekt von Theaprosapogenin beträgt bei 37° in 2 Stunden 1:500000, bei Zimmertemperatur u. in 24 Stunden 1:1000000. Die letale Dosis von Theasaponin beträgt gegenüber Meerschweinchen bei intravenöser Injektion pro g. Körpergewicht 0,02 mg, bei subkutaner Injektion 0,05 mg und die Toxizität ist gegen Sasanquasaponin und Camelliasaponin 3~4 mal stärker.

21. Über das Saponin von *Camellia japonica* L. (III. Mitteilung). Über Camelliasapogenin. Von S. Aoyama.

In der vorigen Mitteilung (diese Berichte **35**, 17 [1929]; **38**, 2 [1931]) habe ich berichtet, dass im Samen von *Camellia japonica* L. das Camelliasaponin $C_{57}H_{90}O_{25}$

$2\text{H}_2\text{O}$ vorkommt, welches aus Camelliasapogenin $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_5$, Arabinose und Glukose besteht und dass das Sapogenin ein Dioxy-oxo-lakton ist. Im März 1929 machte mich Prof. Dr. E. Wedekind der Forstl. Hochschule in Hann-Münden darauf aufmerksam, dass er im Samen von *Agrostemma Githago* das Saponin Githagin gefunden habe, dessen Aglykon Githagenin, ein Oxylakton, die Zusammensetzung $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_4$ besitze und mit dem von mir isolierten Camelliasapogenin nur um 1 Sauerstoff differiere, sodass wahrscheinlich im Camelliasapogenin ein Wasserstoff des Githagenin durch Hydroxylgruppe substituiert sei. Er hat Githagenin mit Chromsäure oxydiert und Githaginsäure, nämlich eine Diketolaktonmonocarbonsäure $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{O}_6$ erhalten und in der Vermutung, dass Camelliasapogenin eine Triketolaktonmonocarbonsäure bilde, legte er mir nahe, die Oxydation des Camelliasapogenin nach seiner Methode auszuführen und das Oxydationsprodukt mit dem seinigen zu vergleichen. Später wies er in seiner Mitteilung über Githagenin und Githaginsäure (Zeitschr. für physiol. Chem. **182**, 72-81 [1929]) auf Ähnlichkeit zwischen Camelliasapogenin und Quillaajaendsapogenin und besonders auf die Tatsache hin, dass beide Derivate des gesättigten Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{29}\text{H}_{50}$ sind und im Molekül 5 gesättigte Kerne enthalten. Er hat im vorigen Jahre Githagenin durch Permanganat oxydiert und eine um 1 Kohlenstoffatom geringere Dicarbonsäure $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_4$, nämlich die Githagosäure, erhalten und vermutet, dass der eine Sauerstoff aetherformig vorliegt. (Zeitschr. für physiol. Chem. **190**, 1 [1930]).

Damals war ich zu sehr beschäftigt, um die Untersuchung sofort in Angriff zu nehmen und erst seit kurzem habe ich sie beginnen können.

Versetzt man Camelliasapogenin nach Wedekinds Methode mit Chromsäure, so ist eine Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur nicht bemerkbar, erst beim Erwärmen auf $70\sim 80^\circ$ beginnt die Reaktion. Die hierbei erhaltene Säure wurde nach obigem Autor gereinigt, aber ich konnte sie nicht kristallisiert bekommen.

Diese Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_7$ Zp. 143° verbraucht beim titrieren sowohl in der Kälte als auch in der Wärme Alkali und bildet ein Oxim von der Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{O}_7\text{N}$ Zp. 191° d.i. eine Dioxy-oxo-laktonmonocarbonsäure $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_7$. Schon in der ersten Mitteilung berichtete ich, dass Camelliasapogenin durch alkalisches Permanganat oxydiert wird und hierbei sich eine zweibasische Säure $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_6$ bildet. Aber auch durch Chromsäure wird in ähnlicher Weise die Zersetzung bewirkt und eine Substanz mit kleinerem Molekulargewicht gezeitigt, deren Konstitution scheinbar etwas von Githagenin abweicht.

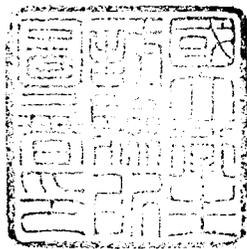
Beim Erhitzen des Camelliasapogenin mit Selen auf 350° tritt eine heftige Reaktion ein. Der aetherische Auszug beträgt 36% und bei der Fraktionierung unter 12mm konnten folgende Fraktionen gesammelt werden:

I.	Fraktion (unterhalb 100°)	3.4%	(bezogen auf Sapogenin)
II.	„ (100~150°)	6.0%	
III.	„ (150~163°)	7.2%	

Die Fraktion unterhalb 100° bildet weder Semicarbazon noch Pikrat. Aus der Fraktion 100~150° konnte Sapotalinpikrat Fp. 127° erhalten werden und die Fraktion 150~163° liefert ein Pikrat v. Fp. 130°. Dasselbe stimmte sehr gut mit dem von mir durch Erhitzen des Panaxsapogenin mit Selen erhaltenen Tetramethylnaphthalinpikrat (?) $C_{20}H_{19}O_7N_3$ gut überein. Zur Reinigung des Pikrats diente 50% Alkohol und ein guter Erfolg wurde dadurch erzielt. Da Camelliasapogenin ein Oxylakton ist, glaubte ich zuerst, dass es dem Aglykon des Digitalisglykosids verwandt sei, mithin eine dem Cholesterin nahe Konstitution besitze, sodass nach obigen Ergebnissen dasselbe mit Panaxsapogenin und Cyclamiretin $C_{35}H_{56}O_5$ (Dafert: Ar. **264**, 430 [1926]; L. Ruzicka und A. van Veen: Zeitschr. physiol. Chem. **184**, 69 [1929]) und wie andere Sapogenine der Sapotalinreihe angehört. Mithin werden auch Sasanquaendsapogenin und Theaendsapogenin (Aoyama: diese Berichte 38. 10 (1931); diese Berichte) der Sapotalinreihe angehören.

22. On the preparation of benzaldehyde by the electrolytic oxidation of toluene (method of continuous preparation of benzaldehyde and benzoic acid by the circulation of toluene). By G. Kawada.

23. On the lipase in pancreatin. (II). By Y. Katsuda and M. Okabe.



昭和七年三月二十八日印刷

昭和七年三月三十一日發行

著 者

內務省東京衛生試驗所

東京市京橋區銀座西八丁目五番地

印刷者 渡 邊 安 雄

東京市京橋區銀座西八丁目五番地

印刷所 民友社印刷所

19c.