綠色鹽基

黑色鹽基(ハ)

プロトピン $C_{20}H_{19}O_3N$ Protopin は亦 Fumarin, Macleyin 等の稱あり。罂粟科植物に廣く分布し阿片中にも存すれども其最も適當なる原料は *Dicentra spectabilis* (けまんやう) なり。本鹽基はクリプトピンに其化學的性質驚くべき類似を示せどもメトキシ基を含有せず。而して分子式に於て CH_2 だけ少きを以て恐らく本鹽基はクリプトピンの二個のメトキシ基に代ふるに一のメチレンチオキシ基を以てせるものなるべし。著者はクリプトピンの研究と同時に本鹽基をも研究し前者を扱ひしと同様の操作を後者に施して常に前者に相似の誘導體を得て益々其構造の似寄れる事を證明せり。著者の得たる誘導體はイソプロトピン、アンヒドロプロトピン、エビプロトピン、エビプロトピン、メチルプロトピン等なり

○無水醋酸の試験に就て

The Examination of Acetic Anhydride.

By I. G. Radcliffe, M. Sc. Tech., and S. Medofski,

B. Sc. Tech. J. of Chem. Ind, 36, 628, 1917.

藥學士 前田仙太郎譯

無水醋酸はその精製の際に施さるる注意の缺乏に因り遺憾にも往々不同の組成を有するものなり、其の工業的價值

は固よりその中に存する純無水醋酸の百分率換言すれば夾雜せる遊離醋酸の多寡に關與す、然も又本品の試験はその製造の操作に伴ふ不純物の檢索をも包含せしめざるべからず

J. T. Hewitt 及 C. H. Lumsden は千九百十六年二月廿八日發刊の同誌上(二百十乃至十三頁)に於て無水醋酸の製造法並にその不純物として燐、鹽素、硫黃等を檢出する方法を報告せり

市販の無水醋酸は通常七十乃至九十%の純無水物を含有し、之を適當の分餾管を用ゐて注意して割温蒸餾すれば容易に九十七%或はそれ以上に達せしむることを得、(Orton and Jones, Chem. Soc. Trans., 1912, 101. 1721; J. of Soc. of Chem. Ind. 1912, 898 参照)。一實驗に據れば一回の割温蒸餾によりて八十五%より九十四%に上昇せしむることを得たり

著者等は此の純無水物の百分率を檢定する從來の諸法を比較研究しその結果を報告せり

現今使用せらる、多くの無水醋酸は稍々黃色を帶び且つその着色は單なる蒸餾によりて脱去するに困難なれども之に少量の五酸化燐を混じて蒸餾する時は無色の成品を得

然れども右の操作は無水醋酸の百分率を増加せしむる上に何等の效果なし、寧ろ此の際五酸化燐が漸次黑變し蒸餾残渣は黑色粘着性となるを見れば幾分分解を起さしむるを想はしむ、實際に於ても五酸化燐を以て三回處理し蒸餾せるものは原品に比してその無水物の百分率明かに減少せるを見たり、此れ五酸化燐によりて分解の營まる、を明示するものなり

尙又無水醋酸を食鹽の飽和溶液と共に急速に振盪し分離して之を無水芒硝を以て乾燥し濾過して後蒸餾することによりて遊離醋酸を脱除し得べきが如きも是亦却て無水酸の百分率を八十五%より七十三%に減却せしむる結果を生みたり、偶々著者等は芒硝の幾分が無水醋酸と醋酸との混合物中に溶解するを見たり、又五酸化燐上に三回蒸餾する時は無水酸の百分率八十五%より七十七%に減却す

抑々醋酸と混合せる無水醋酸の百分率は直接の方法を以ては測定することを得ず、一般に採用せらる、處理法は大凡次の如し

(A) トレドウェルの方法 (Analytical Chemistry, 1914, Vol. 2.) 一定量の無水醋酸をバリット水を以て處理し後者の過剰を滴定す、或は之に類似の原則により水を以て無水醋酸を加水分解し生成せる醋酸を滴定する變法あり

(B) メンシュッツキン及ヴァジリーフの方法 (J. Russ. Phys. Chem. Soc., 1889, 21, 190) 無水醋酸にアニリンを混じアセトアニリッドを化成せしめ同時に生ずる遊離醋酸の酸性度を決定するにあり

同法はその後改修を加へられ粗製グリセリンの分析、萬國標準方法(千九十一年)に記載せられたり
著者等が應用せる諸法の詳細を掲ぐれば次の如し

(甲) 直接滴定法、十乃至二十ccの水を盛り秤量せる有栓壺中に檢體約二gを注入し栓塞して再び秤量す、此の混液を時々振盪しつゝ、數時間放置するか或は還流冷却器を附して水浴上に緩徐に熱し無水醋酸が全く加水分解せらるるに至るべし(約二十分を要す)、茲に得たる酸を定規苛性曹達溶液を以て常の如くフェノールフタレインを標示薬として滴定す、今Pを以て秤取せる檢體の量とし、gを以て使用せる定規アルカリのcc數より換算せる醋酸の量とすれば、茲に存せる純無水醋酸の量は次の式により計算するを得、 $5.6641(g-p)$

(乙) 水酸化バリウムを用ふるトレドウェルの方法、約一gの檢體をコルベン中に秤取し之に過剰の水酸化バリウム溶液(五分或は十分定規)既知容量を混和し、ナトロンカルク管を附せる還流冷却器を裝して水浴上に加熱し無水醋酸の完全に加水分解せらるゝに至るべし、かくて過剰の水酸化バリウムを十分定規鹽酸を以てフェノールフタレインを標示薬として滴定す無水醋酸の百分率を計算する式は甲法に於けると同様なり

(丙) メンシュッツキン及ヴァジリーフの法、既知量(二乃至三cc)のアニリンを入れたる秤量壺に檢體約二gを注入し栓塞して振盪す、此際大に熱を起す之を放冷して後秤量すべし、次で内容物を酒精を以てコルベン中に洗ひ出し定規アルカリを以て滴定す(標示薬フェノールフタレイン)、トレドウェルは此の方法を非難し、無水醋酸ミアニンとの間に起る反應熱が大なる爲め更に第二段の反應起りて遊離せられたる醋酸も亦幾分のアニリンをアセチリレンすべきを主張せり、同氏を此の方法によりて常に他法によるよりも十四乃至十六%過多の無水醋酸を検出せり二三の實驗に徴するに水酸化バリウム法に據れば九四・三%の無水醋酸を含有する檢體は此法を以てすれば實に百九・二

三、百八・七三、及百九・五四等の如き過超の結果を示せり、又水酸化バリウム法並に下に陳ぶる方法に依りて八十五%の無水酸を含有すべく測定せられたる檢體が同法によりては九八・四二—九八七六%として觀測せらる

(丁)次の方法は千九一一年英國エクスバート、コンミッチーの粗製グリセリンの分析に關する報告中に記載せられたる所にして此處にそのまゝを抄録せり

豫め十乃至二十ccの水を入れ秤量せる有栓壺中に約二ccの檢體を注入し栓塞して再び秤量し、時々振盪しつゝ、放置するこゝ數時間にして全く無水醋酸が加水分解せらるゝに至らしむ、次で之を水にて稀釋し全量約二百ccをなし定規アルカリを以てフェノールフタレインの存在に於て滴定すべし、然らば遊離に存せし醋酸と無水醋酸より生ぜしそれとの總酸度を知る、一方に於て、新たに蒸餾せるアニリン十乃至二十ccを含有せる秤量壺中に約二ccの檢體を測入し栓塞して内容物を混和し放冷して後秤量す、斯くて壺中の物質を約二百ccの冷水中に洗入し酸度を滴定するこゝ前記の如し、此の際の酸度を始めより存在せし醋酸と、無水醋酸分に相當する酸の半量(半量はアセトアニリッドなる)との和に相當す、依て第一の結果より第二の結果を減じ(共に百gに對して換算すべし)その差を二倍する時は百gの檢體中に存する純無水醋酸に對する定規アルカリのcc數を知る、(一ccの定規アルカリを、〇・〇五一〇gの無水醋酸に相當す)

(戊)メンシュッキン及バジリーフ法の變改法

即二乃至三ccのアニリンに代ふるにその二十ccを用ふる時は反應熱は過剩のアニリンに吸收せられ第二段の反應を起すに至らず、次の表によりて見るも此の變改法に據る結果が他の諸法によるものゝ一致するを知るべし

檢體の種類	比重		沸騰點	甲		丙	丁	戊
	(二五・五度)	(一五・五度)		%法	%法	%法	%法	%法
(一)市販品(黃色)	一・〇七三	一・三八〇	二三三—一四六	八四・九二	八五・六一	九八・四二 九八・七六	八五・三〇	八四・八〇
(二)同上を五酸化磷 上より蒸餾後、 (無色)	—	—	—	八四・九〇	—	—	八五・二〇	八五・四〇

前記諸法の中甲即ち直接滴定法が最も短簡なるは論を俟たず、然れども丁法が無水醋酸の百分率に達するに甲法の式、丙法の式並に丁自身の方法を用ふるの三道を與ふる點に於て最も安全なりと云ふべし

種々なる強度の無水醋酸がアセチリレンに對する狀態、並にスルフリトルクロリッドを以てする本品の製造法に就ての研究に關連して此の際使用せらるべき無水醋酸曹達を試験するの要を生ぜり

從來の記載に依れば結晶醋酸曹達は $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot \text{H}_2\text{O}$ なる組成に相當し之を空氣中に暴露する時は風化して遂にその全結晶水を失ふものなり。然れども後半の記載は後に記せる實驗に徴するも全く誤りなり

普通の結晶醋酸曹達を白金坩堝中に強硫酸を以て處理し生成せる硫酸曹達の量が減少せざる迄加熱し、之より原醋酸曹達中のナトリウムの百分率を換算すれば次の如き結果を得

CH ₃ ·COONa·3H ₂ O に對する理論數	一六・九%	Na
實驗數	一六・八五%	Na

右の醋酸曹達より二つの檢體即ち一つは結晶のまゝ、一つは細末となせるものを時計皿に秤取し一週間實驗室の空氣中に暴露せしめ各日秤量せしに何れも何等減量を見ず寧ろ僅微の増量を示せり、此等の實驗に依り結晶醋酸曹達が通常の氣中に於てその結晶水を失ふてふ誤念を一掃するに足る

進んで著者等は一定量の該鹽を時計皿上に取り普通の鹽化カルチウム乾燥器中に入れ反覆秤量しつゝ、十二日間放置せしに最後に恒量を得、その減量は正確に $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が無水の CH_3COONa に變移せしに一致するを實驗せり、即理論上の減量三九・七％に對して實驗數も亦三九・七％なり、尙その減量は平均一日略々一％にして可成り規則正しく進行せり

又同鹽結晶の一定量を注意して、熔融せしに三九・九％の減量を見、更に同様檢體を蒸氣爐中に於て九十七乃至百度に熱すること十二時間の後三九・八％の減量を算せり

以上の實驗によりて結晶醋酸曹達は蒸氣爐中に熱するか或は單に長時間乾燥器中に納むることによりても完全に脱水せられ得べきを明かにせり

無水醋酸曹達は甚だ潮解性にして須らく乾燥器中に貯ふべきものなり、注意して熔融し粉末となせる醋酸曹達の一檢體を常溫に於て實驗室内の氣中に露出せしに三十二日間に六十五・五％の濕氣を吸收せり、理論上熔融せる醋酸曹達は結晶鹽を復生する爲めには六十五・八％の濕氣を吸收すべきなり

○酸性泉、綠礬泉及明礬泉中鐵及アルミニウムの間接定量法に就て

瀬川 林 次 郎

酸性泉、綠礬泉及明礬泉の如く亞酸化鐵鹽或は酸化鐵鹽及アルミニウム鹽類の多量を含有する水に就いては常法に従ひ鐵及アルミニウムを酸化物として定量したる後イオン表の應用によつてフェロイオン或はフェリイオン及アルミニウムイオンの量を各別に算定し得べく又アルミニウム鹽類と共に亞酸化鐵鹽及酸化鐵鹽の兩方現存の場合にあ