

142A-2857

樟腦檢定方法及樟腦標準規程ニ就テ

技師 理學博士 加 福 均 三

1. 緒 言

樟腦ノ檢定方法トシテ現在行ハレツ、アル方法ハ明治四十三年十月臺灣總督府專賣局訓令第51號ヲ以テ制定セラルタル樟腦檢定方法及樟腦標準規程ニ他ナラズ。然ルニ此方法ハ未ダ甚不完全ニシテ到底標準ヲ規定スルニ足ル方法ト認メ難キ點尠カラザルハ吾人ノ等シク遺憾トスル處ナリ。著者ハ此點ニ何等カノ改良ヲ施シ若干ノ貢獻ヲナサント企テ各種ノ實驗ヲ試ミ比較ノ良好ナリト認ムベキ二三ノ方法ヲ案出シ得タルヲ以テ次ニ之ヲ報告シ當局ノ參考ニ資セントス。

2. 融 點 ノ 測 定

純粹ナル樟腦ハ 178—179°C. ナル融點ヲ有スレドモ該融點ハ其ノ含有セル不純物ノ量ト共ニ降下シ其ノ割合ハ 1 kg. ノ純粹樟腦ニ對シ不純物ノ量 0.1 g.mol. 乃ハ通常ノ油分約 1.5% ナルトキ大約 4.0°C. ノ融點降下ヲ來スベキヲ原則トス故ニ此融點降下ノ度數ヨリ不純物ノ量ヲ計算スレバ與ヘラレタル檢體ノ品質ヲ定メ得ベキ理ナリ。然ルニ實驗ニ徴スルニ前記ノ公定法ニ記載セラレタル方法ニテハ其ノ結果遺憾ナガラ不一致勝ニシテ更ニ周到ナル考慮ヲ加フルニ非レバ其ノ純粹度ヲ定量的ニ考察スルニ適セザルヲ認メタリ於此著者ハ各種ノ條件ノ下ニ觀測ノ結果ガ不一致ヲ惹起スベキ原因ヲ探究センガ爲メ各地產粗製樟腦ノ比較研究ヲ試ミ融點測定ノ際使用スル檢體ノ容器ヲ(A)ニ於テハ公定法ニ記述セラレタルモノヲ使用シ(B)ニ於テハ兩端共熔封シタル毛細管ヲ又(C)ニ於テハ徑約 5mm. ノ試驗管ヲ使用シ(A)及(B)ノ場合ハ檢體10mg以下ヲ(C)ニ於テハ約 5g. ヲ使用シ硫酸浴乃至 Paraffin 浴ヲ以テ之ヲ熱シ融點ヲ測定シタリ。其ノ結果ヲ表示スレバ次ノ如シ

檢 體(粗製樟腦)	(A).	(B).	(C).
# 1 臺北產(甲)	165°—172°	160°—165°	154°—158°
# 2 同 上(同)	168°—174°	160°—170°	—
# 3 同 上(乙)	162°—170°	143°—154°	143°—154°

臺灣總督府專賣局
樟腦檢定方法及樟腦標準規程ニ就テ

三 社 製 鐵 士 對 準 規 程

五 大
BS 01 81
印 告

八 寄 附 本

# 4	同 上 (同)	167°—173°	148°—160°	—
# 5	臺 南 產	170°—172°	164°—170°	150°—155°
# 6	同 上	168°—174°	168°—176°	—
# 7	臺 中 產	168°—172°	162°—170°	155°—162°
# 8	同 上	166°—170°	—	—
# 9	新 竹 產	168°—174°	167°—173°	—
# 10	同 上	170°—173°	—	—
# 11	高 雄 產	170°—174°	170°—174°	—
# 12	同 上	172°—176°	—	—
# 13	改 瓦 乙 種 樟 腦	176°—179°	176°—178°	170°—178°
# 14	同 上	172°—176°	173°—176°	—
# 15	日本藥局法樟腦	174°—178°	174°—178°	174°—178°
# 16	同 上	177°—179°	176°—178°	—

此ノ如ク測定ノ結果ハ甚シク不一致ニシテ不満足ナルコト夥シク到底之ニ信頼シテ檢體ノ品位ヲ査定スルニ適スルモノト見ルベカラズ。然レトモ理論上品位ガ融點ノ高低ニヨリ査定セラルベキハ最然ルベキ處ニシテ此不一致ノ原因ハ測定方法ノ不完全ニ基クモノナラザルベカラズ故ニ精細ナル考察ヲ費シ方法ヲ改善スルニ於テハ必ズヤ信頼スベキ結果ヲ得ルニ難カラザルベシ。熟々思フニ上記ノ實驗ニ於テ毛細管ニ檢體ヲ容ル、場合ハ檢體トシテ使用スル物質ノ量數底乃至過ニ過ギザルニ拘ラズ樟腦ノ檢體ハ結晶相當ニ大ニシテ且柔軟容易ニ粉末狀トナシ難キ爲檢體ノ採取ニ際シ特別ノ方法ヲ講ゼザレバ代表の見本ヲ製スルコト難ク此爲ニ起ル誤謬甚大ナルガ如シ又稍多量ヲ使用シタル (C) ニ於テハ此缺點ハ避ケ得ベキモ測定中管壁ニ昇華結晶スル物質稍多量トナリ其ノ爲融解當初ノ溫度ヲ求ムルコト甚シク困難ナル又塞暖計ヲ物質中ニ挿入スルモ其傳導不良ト水及樟腦自身ノ蒸發ノ爲ニ熱ヲ奪ハル、爲其ノ指示スル溫度低キニ過グル嫌ヲ生ズ。次ニ密閉管内ニ於テノ觀測ハ昇華ニヨル觀測ノ妨害ヲ除キ得ベシト雖モ水分其ノ他ノ存在ニ基因スル管内壓力ノ上昇ハ著シキ影響ヲ融點ニ及ボスモノ、如ク或時ハ高ク或時ハ低キ結果ヲ來ス故之モ亦品位ノ査定ニハ不適當ナルコト明カナリ此ノ如ク在來ノ方法ハ皆失敗ニ歸シタリト雖モ原理ニ於テ可ナルハ前述ノ如ク Benzol 或ハ水醋ノ如キ物質ガ不純物ノ爲ニ蒙ル融點降下ハ物質 1Kg. 對シ不純物ガ 1g. mol. ナルトキ夫々 5° 及ビ 3.9° ナルニ對シ樟腦ノ場合ハ 40° ニ達スルモノニシテ

Karl Rast ハ此事實ヲ應用シテ微量物質ノ分子量測定ヲ試ニ成功ヲ屢チ得タルナリ。此點ニ鑑ミ著者ハ Rast 氏ノ法 (Mikromolekulargewichtsbestimmung im Schmelzapparat — Ber. 55—1051—1054) ヲ參照シ先四分法ニヨリ見本全部ヨリ檢體約 1g. ヲ小試験管ニ採リ 190°C ノ油浴ニ浸シ急速ニ熔融セシメヨク攪拌シタル後再急速ニ凝固セシメ其ノ熔塊ヲ平板上ニ磨リ碎キ四分法ニテ檢體約 $\frac{1}{16}$ g. ヲ採取シ之ヲ徑約 2mm 圓底ヲ有スル管ニ入レ管ノ下底ヨリ約 1cm ノ部分ヨリ上部ヲ毛細管ニ引キ伸バシ之ヲ塞暖計側ニ附著セシメラ硫酸浴ニ浸シ徐々ニ加熱シツ、最後ノ結晶ノ消失スル溫度ヲ觀測シタル其ノ結果ハ次ノ如シ。

檢 體	第 一 次	第 二 次
藥 局 法 樟 腦	178.0°	178.4°
臺北州產 粗製樟腦	176.0°	176.8°
新竹州產 同 上	175.0°	175.2°
臺中州產 同 上	175.5°	176.0°
臺南州產 同 上	176.0°	176.2°
高雄州產 同 上	175.0°	174.8°
花蓮港產同 上	176.5°	176.2°
臺東縣產 同 上	176.0°	175.6°
改 瓦 乙 種 樟 腦	177.5°	178.2°
新 改 瓦 乙 種 樟 腦	177.0°	177.4°
再 製 樟 腦	173.0°	174.0°

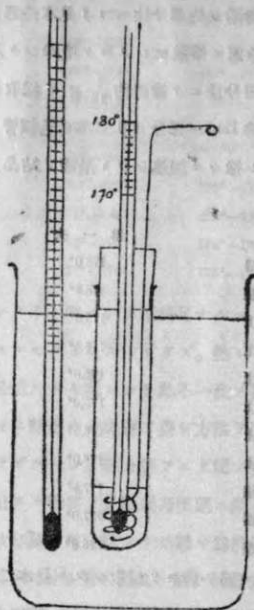
但第一次及第二次トアルハ同一袋ヨリ採取シタル見本二種ヨリ各別ニ四分法ニヨリ檢體ヲトリ觀測シタルモノニシテ檢體中再製樟腦トアルハ專賣局樟腦再製工場ニ於テ樟腦油ヨリ分餾シ冷却シ結晶セシメ濾過シ遠心力器ニテ水洗乾燥セシメタル半製品ヲ云フ。

此方法ハ稍一致スル結果ヲ與フルト雖モ未ダ必シモ不一致ノコトナキニ非ズ蓋見本採取ノ不完全ナルコト及ビ塞暖計水銀球ト管ノ内部ノ溫度トガ時ニヨリ必シモ一致セザルニ起因スルモノナラン。故ニ次ニ著者ハ此障害ヲ排除シ觀測ニ最便ナラシメシガ爲ニ次ノ方法ヲ試ミタリ。

檢體ハ少クトモ一袋全部ヨリ四分法ヲ繰返シテ漸次其ノ量ヲ減ジ最後ニ約 5g. ヲ採取ス之ヲ淺キ試験管ニ入レ上部ヨリヨク壓搾シ豫メ 190° ニ熱シタル油浴中ニテ急速

ニ熔融セシメヨク攪拌シツ、別ニ約 120°ニ熱セラレタル油浴ニ移シ急ニ之ヲ凝結セシム。此際管側ニ昇華セル微量ノ樟腦及水分ハ顧慮スルニ及バズ。次ニ器底ヲ緩テテ樟塊ヲ取り出シ之ヲ磁製板或ハ白金板上ニテ Spatulaヲ以テヨク擦リツブシ一様ニナル様混合ス。此中ヨリ 2g ヲトリ之ヲ徑 1.2cm 長さ 5—6cm ノ小試験管ニ入レ圓ニ示ス如ク其ノ底部ノ中央ニ精密塞栓計ノ水銀球ヲ位置セシメ之ヲ Cork ニテ固定シ別ニ Cork ヲ通シテ Al 製螺旋攪拌棒ヲ裝置シタル後豫メ 181° 位ニ熱シアハ硫酸浴若クハ Paraffin 浴ニ浸スベシ。如此シテ檢體ヲ先熔融セシメ其ノ全ク液化シタル後加熱ヲニ防止シ得ベシ。此方法ニヨリ得タル結果ハ殆凡テノ場合ニ美事ニ一致シ繰返シテ行フモ $\frac{1}{5}$ 以上ノ差違ヲ生ズルコトナク檢定法トシテ稍満足シ得ベキモノナルヲ認メタリ。次ニ著者ハ融點降下係數ノ理ニヨリ檢體ノ含油量ヲ考察シ得ベキヲ慮リ約 1% ノ赤油、芳油、及輕油二種ヲ純樟腦ニ混合シタルモノニツキ其ノ融點降下ノ狀況ヲ觀察シタルニ其ノ結果 1% ノ含有油分ニ對スル融點降下ハ 2.3° 乃至 2.8° ノ間ニアリタリ。實驗ノ結果ヲ表示スレバ次ノ如シ。

混和物	同%	m.p.	純樟腦ト 融點差	含油 1%ニ對 スル融點降下	計 算 含油量%	誤差
赤 油	1.00	176.4°	2.6°	2.60	1.02	+0.02



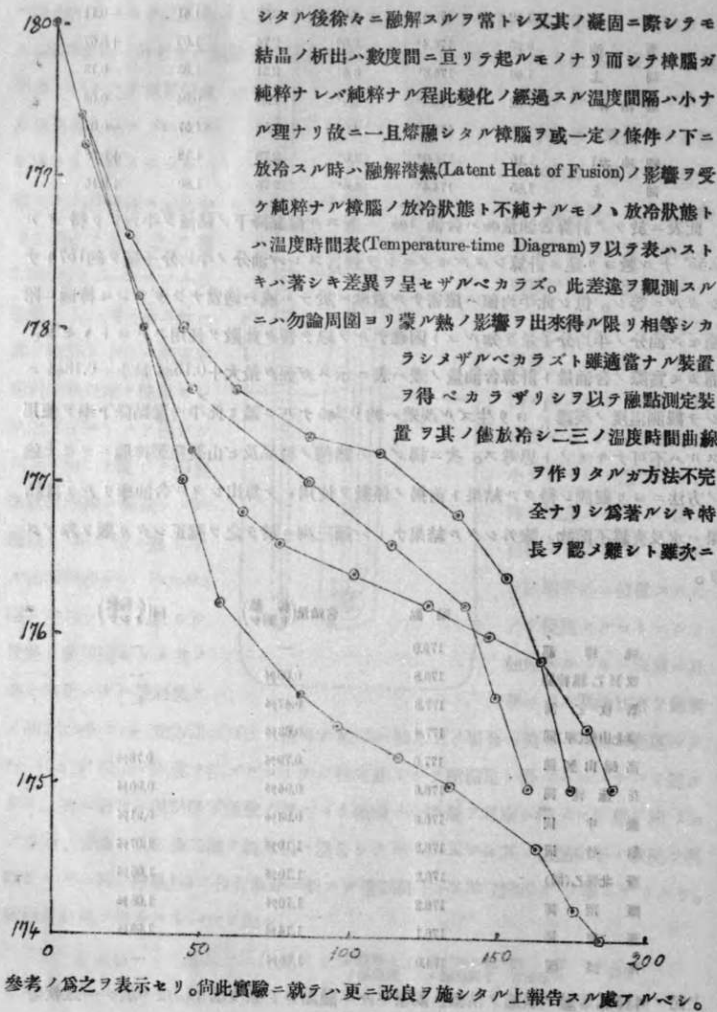
減ジテ外浴ノ溫度ガ徐々ニ下降スル程度トナシ絶エズ内部ヲ靜カニ攪拌シツ、擴大鏡ニヨリ熔融物質中ニ結晶ノ現レ始ムル瞬間ノ溫度ヲ觀測スルナリ。此際使用スル精密塞栓計 $\frac{1}{5}$ ハ目盛リノ補正済ノモノナルヲ要シ出來得ベクシバ水銀球ノ小ナルモノヲ選ブベシ、殊ニ注意スベキハ其ノ目盛ノ 165°—180° ノ部分ガ試験管外ニ位置スルモノヲ使用スルコトニシテ如此スルトキハ容易ニ昇華ニヨル觀測妨害ヲ絶對

赤 油	1.62	175.4°	3.6°	2.37	1.41	-0.11
芳 油	0.95	176.4°	2.6°	2.74	1.02	+0.07
同 上	1.46	175.6°	3.4°	2.31	1.33	-0.13
輕 油 #2	1.02	176.6°	2.4°	2.35	0.94	-0.08
同 上	1.58	175.0°	4.0°	2.52	1.57	-0.01
輕 油 #1	1.10	176.0°	3.0°	2.73	1.18	+0.08
同 上	1.65	174.4°	4.6°	2.78	1.80	+0.15

此表ニ於テノ計算含油量%ハ含油 1% ニ對スル融點降下ノ諸値ヲ平均シテ得タル 2.55° ナル數ヨリ逆ニ計算シタルモノニシテ換言スレバ油分ノ平均分子量ヲ約 157 トナシタルニ等シ。但シ此平均値ハ嚴密ナル意味ニ於テハ或ハ適當ナラザランモ樟腦ニ附随セル油分ノ平均分子量ヲ知ルコト困難ナルヲ以テ暫ク此數ヲ使用スルコトニセリ。而カモ實際ノ含油量ト計算含油量ノ差ハ表ニ示スガ如ク最大 +0.15% 最小 -0.13% ニシテ觀測溫度ノ誤差 $\frac{1}{5}$ ヨリ生ズル誤差ハ約 0.2% ナルニ鑑ミ此平均融點降下率ヲ使用スルハ不可ナキモノト思考ス。次ニ掲グルハ諸種ノ製品及ビ山製粗製樟腦ニツキ上述ノ方法ニヨリ觀測シ得タル結果ト前掲ノ係數ヲ使用シテ算出シタル含油率ナルガ此結果ハ水及夾雜不溶物ハ除外シタル結果ナレバ第三列ニ於テ之ヲ補正シタル數ヲ擧ゲタリ。

	融 點	含油量(算 出 ニ對シ)	同(全檢體 ト對シ)
純 樟 腦	179.0	—	—
改 良 乙 種 樟 腦	178.8	0.08%	—
新 改 乙 同	177.8	0.47%	—
臺北山製(甲)同	177.4	0.63%	—
高雄山製同	177.0	0.79%	0.76%
花蓮港同	176.6	0.94%	0.90%
臺 中 同	176.6	0.94%	0.91%
新 竹 同	176.2	1.10%	1.07%
臺 北同乙(同)	176.2	1.10%	1.05%
臺 南 同	176.2	1.10%	1.05%
臺 東 同	176.1	1.14%	1.08%
再 製 同	174.0	1.96%	—

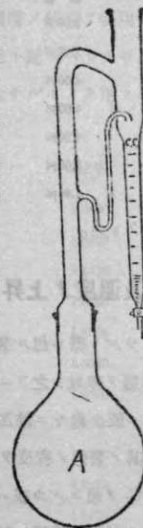
上記ノ外樟腦溶解ノ狀態ヲ精細ニ觀察スルニ融點ヨリ數度低キ溫度ニ於テ一旦軟變



3. 水分及不溶夾雜物ノ定量

水分及夾雜物ノ存在ガ樟腦ノ品質ニ大關係アルハ當然ナル處ニシテ殊ニ塵埃ノ存在ハ樟腦ノ昇華精製ニ際シ製品ニ著色セシムル虞アルヲ以テ其ノ定量分析ハ決シテ等閑ニ附スベキニアラズ。然ルニ從來ノ方法ニ於テハ檢體5gヲ秤取シ之ヲ直徑1.7cm長サ約12cmニシテ15c.c.ノ刻度ヲ有スル試験管内ニ投ジ40°-60°ニ於テ蒸縮スル Petroleum Etherヲ注ギ其ノ液量ヲシテ正ニ15c.c.トナシ能ク振蕩シ遠心力器ニヨリ水分及夾雜分ヲ容量的ニ檢定スベシトアリ。夾雜不溶分少量ナルトキハ此方法ヲ以テ1%迄ノ水ハ試験管底部ノ $\frac{1}{10}$ c.c.程度ニヨリテ測定スルヲ得ベシト雖其ノ稍多量トナルニ於テハ Petroleum Etherノ層ト水層トノ境界面判然セズ又浮游或ハ沈澱セル夾雜分ノ量ハ到底容量的ニハ正確ナル定量ヲナシ得ザル缺點アリ故ニ此方法ハ夾雜物ノ極微量ナル時ノミ水分ノ定量ニ應用シ得ルニ止マリ普通ノ山製樟腦ノ如キ多量ノ不溶夾雜物ヲ含有スルモノニ對シテハ不適當ナリ。又

同訓令ニ公定セラレタル重量法ハ其ノ操作複雑ニシテ到底實行ニ適セズ他ニ良法アラバ之ヲ改ムルコト最必要ナリ。著者ハ別ニ本報告ニ報告セル著者考案ノ水分定量裝置ヲ樟腦ニツキ應用シタルニ其ノ結果甚満足ナルモノアリ次ニ其ノ成績ヲ記シテ當事者ノ參考



ニ供セントス。本裝置ノ詳細ハ別題ノ下ニ記載シアリヲ以テ茲ニハ其ノ大要ヲ述ブベシ。先檢體50-100gヲ四分法ニテ採取シ圖ニ示ス如キ裝置ヲ設ケAナルFlask中ニ之ヲ入レ其ノ上ニ濕氣ヲ含マザルToluol約100c.c.ヲ注ギ連結器ト冷却器ヲ附シFlaskノ部分ヲ約

130°Cニ熱スベシ。然ル時ハ檢體中ノ水分ハToluol 蒸汽ト共ニ氣化シテ冷却器ニ凝縮シテ連結器ノ刻度セル部分ニ溜リ過剰ノToluolハ連結器ノOverflowヨリFlaskニ還リ此ノ如クシテ約二時間ノ後ニハ水分ハ全部刻度部ニ集積スルヲ以テ其ノ容積ヲ測定シテ水分含量ヲ知ルヲ得ベシ但水分ガ全部出デタルヤ否ヤハ上層Toluolガ濁レルヤ否ヤニヨリテ容易ニ判別シ得ベク更ニFlaskノ内容ヲ豫メ秤量セルGooch氏坩堝ニテ濾過シ純Toluol少量ニテ洗滌シタル後130—140°Cニテ乾燥シ秤量スレバ不溶夾雜物ノ含率ヲモ同時ニ知ルヲ得ルナリ。此方法ヲ以テスルトキハ水分ト不溶夾雜物トヲ同時ニ定量シ得ルノミナラズ水分ハ自動的ニ刻度管ニ集積スルヲ以テ技術者ノ手ヲ煩スコト甚妙ク又檢體ガ多量ナルコト、刻度管ヲ精密ニ刻度スルコト、ニヨリ溫度ヲ補正ヲ爲スニ於テハ0.05%迄ハ正確ナル定量分析ヲナシ得ベク殊ニ夾雜物ノ定量ハ最正確ヲ期シ得ルモノトス。次ニ其ノ成績ノ一般ヲ示セバ：

	水 分		不 溶 夾雜物
	在來法	新 法	
臺北州山製樟腦	4 (?)	3.90%	0.18%
新竹州 同	3	2.80%	0.12%
臺中州 同	4	4.00%	0.11%
臺南州 同	3.5 (?)	4.00%	0.14%
高雄州 同	4	4.20%	0.09%
臺東廳 同	5	5.00%	0.12%
花蓮港廳 同	4 (?)	4.40%	0.13%

?ヲ附セルハ境界面不明ノ爲結果ノ疑ハシキモノトス。

4. 硫酸ニヨル着色及溫度ノ上昇

現行ノ樟腦標準程規ハ樟腦ガ強硫酸ニ溶解セルハ際ニ起ル着色程度ト溫度ノ上昇ニ就キ甚嚴密ナル制限ヲ設ケタリ乃ハチ1gノ樟腦ヲ秤取シ之ヲ一定ノ直徑ヲ有スル試験管ニ移シ純硫酸(比重1.838) 5c.c.ヲBuretteニ依テ徐々ニ注加シ完全ニ溶解セシメ寒暖計ヲ以テ溫度ノ上昇ヲ檢査シ且五分時内ニ其ノ著色ノ程度ヲ標準沃度液ト比較シ檢定スルコト、爲セリ。而シテ其ノ溫度上昇8°Cヲ超ユルカ或ハ著色度 $\frac{N}{800}$ 沃度液ノ色相ヨリ濃キモノハ精製樟腦ノ資格ナキモノトシ又甲種樟腦ニ於テハ溫度上昇13°C以

内、著色ハ凡ソ $\frac{N}{800}$ 沃度液ニ相當スベキヲ規定シ改良乙種ノ同ジ試験ノ結果溫度上昇10°Cヲ超エズ色相 $\frac{N}{160}$ — $\frac{N}{800}$ 沃度液ノ間ニアルベキヲ要求セリ。然レドモ本檢定法ハ缺陷甚多ク而モ方法其レ自身ニ就テモ不明瞭ナル點少ナカラズ。第一ニ1.838ノ比重ヲ有スル純硫酸トアレドモ溫度ノ記載ナク果シテ純硫酸ヲ指定セルモノナルカ或ハ又94.6%純強硫酸ヲ意味スルモノナルカ不明ニシテ若シ純硫酸ヲ指定セルモノトセバ此者ハ市販品トシテ容易ニ得ベカラザルノ不便アリ又其ノ製造貯藏共ニ困難ニシテ日常ノ檢定法トシテ到底實行シ難キノ憾アリ。又94.6%ノ強硫酸ヲ意味スルモノト考ヘ得ザルニモ非レ共市販品ノ普通ノ比重66°Bé又ハ65°Béヲ選マズシテ特ニ此濃度ヲ選ミシ理由ヲ見出シ能ハズ。第二ニ本方法ハ實驗ノ溫度ヲ指定セズ又硫酸注加ノ速度ヲ規定セズ故ニ其ノ溫度上昇ノ程度ノ如キハ殆無意義ナルモノニシテ殊ニ寒暖計ノ熱容量ハ絶大ナル影響ヲ及ボスベキコト勿論ニシテ樟腦ノ品質規格ノ檢定ニ際シテ此ノ如キ方法ヲ採ルハ最首肯シ得ザル所ナリ。著者ハ此點ヲ明カニセンガ爲改良乙種樟腦ヲ檢體トシテ數種濃度ノ硫酸ヲ使用シ實驗ヲ行ヒタルガ同一物ニ對スル檢定ノ結果ハ區々ニシテ到底満足ト認ムベカラザルヲ經驗シタリ殊ニ使用スル寒暖計ノ水銀球ノ小ナルモノ、代リニ大ナルモノヲ用フル時ハ觀測溫度ハ著シキ低下ヲ來スコトヲ證シ得タリ。

注加セル 硫酸濃度	同比重 15°	硫酸注加ニ 要セシ分數	溫度上昇	色相
(1) 96.6%	1.8400	0.5	16.0°	N 160
(2) "	1.8400	3.5	3.1°	N 130
(3) "	1.8400	4.5	3.0°	N 120
(4) 95.2%	1.8395	0.5	12.8°	N 140
(5) "	1.8395	4.5	3.0°	N 120
(6) 94.9%	1.8390	0.5	11.8°	200 N 130
(7) "	1.8390	4.5	2.0°	N 120
(8) 94.5%	1.8380	0.5	11.0°	N 120
(9) 94.2%	1.8370	0.5	9.4°	N 120
(10) 94.2%	1.8370	4.5	1.0°	N 120
(11) 95.6%	1.8400	0.5	4.0°	N 160
(12) "	1.8400	0.5	7.0°	N 140

但以上ノ實驗ニ於テ(1)-(10)ニ使用シタル寒酸計ハ重量凡ソ4g水銀球ノ大サ約0.1 c.c.ノモノニシテ(11)ニハ水銀球約0.5c.c.ノモノヲ(12)ニハ同ジク約0.3c.c.ノモノヲ使用シタリ。

次ニ更ニ色相ノ點ニツキ不純物ノ成分ニ對スル影響ヲ知ランガ爲特ニ精製樟腦、Pinene, 及 Safrol ヲ以テ數種ノ不純樟腦ヲ製シテ本方法ニヨリ試驗セラルニPinene ガ不純物ノ重要ナル成分ナルトキハ著色ノ度ハ著シク淡キニ反シ同等ノ不純度ニ於テ其ノ不純物ノ主成分ガ Safrol ナルトキハ甚シキ濃サトナルヲ以テ此點ヨリ見ルモ著色程度ニヨリ品位ヲ檢定スルハ不可ナリト認ム。

檢體ノ組成	温度上昇	色相
I { Camphor 10.00 Pinene 0.12	7.5°	N 75
II { Camphor 10.00 Pinene 0.06	7.0°	N 140
III { Camphor 10.00 Safrol 0.12	9.5°	N 2
IV { Camphor 10.00 Safrol 0.01	6.8°	N 10
V { Camphor 10.00 Safrol 0.002	7.0°	N 40
VI { Camphor 10.00 Safrol 0.061 Pinene 0.056	8.5°	N 10
VII { Camphor 10.00 Safrol 0.06 Pinene 0.11	10.5°	N 15
VIII { Camphor 10.00 Safrol 0.125 Pinene 0.057	8.5°	N 2

以上實驗ノ結果ニ徴スルニ温度上昇ノ度ハ硫酸ノ濃度ヲ嚴格ニ規定シタル上注加ノ時間ヲ定メ寒酸計水銀球ノ深サヲ一定ニシ其ノ熱容量ヲ限定スルニ非レバ到底比較シ得ベキ成績ヲ得ル能ハザルベク又色相ノ度ハ同一檢體ニ對シテハ甚シキ不一致ヲ來サハルトスルモ重油分多キ油ヲ保有スル粗製樟腦ト輕油分ニ富メル油ヲ含有セル粗製樟

腦トハ假令同一ノ含腦率タリトモ色相ニヨリテ比較スルトキハ十數倍ノ差ヲ見ルコト必シモナキニ非ルヲ以テ如此キ方法ハ檢定方法トシテ最不適當ト認ムベク寧之ヲ刪除スルカ又ハ温度上昇ノ觀測ノ代リニ溶解ノ際生ズル熱量ノ測定ヲナスコト、シ色相ハ單ニ參考トシテ附記スルニ止メテ充分ナルベシ。

5. 臭素數ノ測定

樟腦ハ氷冷ノ温度ニ於テハ臭素ニ作用サルコト甚遅クシテ其ノ吸收量ハ微量ニ止ルモノナリ然ルニ樟腦油中ノ諸成分ノ多クハ此温度ニ於テモ急速ニ之ヲ吸收スル性質ヲ有ス故ニ此性質ヲ應用セバ或ハ樟腦ノ含有セル油分ノ量ヲ稍正確ニ檢定スルヲ得ベシト思考シ先一般腦油ニツキ次ノ試驗ヲ試ミタリ。乃チ檢體約0.2gヲトリ之ヲ5-10 c.c.ノ純酒精ニ溶解シ外部ヨリ氷ヲ以テヨク冷却シツ、臭素酒精溶液(N=0.291)ノ稍過剩ヲ加ヘ氷冷温度ニ於テヨク振盪攪拌シタル後直チニ沃度加里液ヲ加ヘテ殘存セル臭素ヲ沃素ニテ置換セシメ之ヲ豫メ滴定セルThiosulphate 溶液ニテ逆滴シ其ノ結果ヨリ吸收シタル臭素ノ量ヲ計算シ更ニ油ノ100gガ吸收スベキ臭素ノ瓦數ヲ算出シテ之ヲ臭素數トナセリ。其ノ結果次ノ如シ-

	檢體	Br.aq.	Na ₂ S ₂ O ₃ aq.	Br.N.
臺北州腦油	0.2371	10.00	12.20	61.2
新竹州同	0.2365	10.00	14.30	55.0
臺中州同	0.2380	10.00	12.90	58.9
臺南州同	0.2389	10.00	12.50	59.8
高雄州同	0.2375	10.00	12.20	61.1
臺東廳同	0.2346	10.00	13.40	58.2
花蓮港廳同	0.2359	10.00	13.70	57.0

但Thiosulphate 溶液ノ濃度ハN=0.0898ノモノヲ使用シタリ。但上記ノ諸腦油ハ50%内外ノ樟腦ヲ含有セルヲ以テ之ヲ過滿飽和法(Ber. d. Schimmel & Co. 1913-69)ニ著者ガ改良ヲ加ヘタル法ヲ以テ定量シタルニ次ノ結果ヲ得タリ隨テ其ノ含腦量ヲ減シタル殘餘ノ油分ノミガ臭素ヲ吸收スルモノトシテ各油ニツキ其ノ臭素數ヲ算出シ次ノ如キ諸値ヲ得タリ。

	含有セル樟腦	油分ノ臭素數
臺北州產油	54.0%	133
新竹州同	56.5%	126
臺中州同	54.8%	130
臺南州同	44.0%	107
高雄州同	57.0%	142
臺東廳同	48.1%	112
花蓮港廳同	54.1%	124
平均	52.7%	126

次ニ各種粗製樟腦ノ臭素吸收量ヲ同方法ヲ以テ求メタリ乃ハチ檢體各 10g ヲ四分法ニテ採取シ之ヲ純酒精 20c.c. ニ溶解シ氷冷シツ、徐々ニ臭素ノ規定溶液ヲ一定量ヲ加シヨク振蕩シタル後直チニ沃度加里液ヲ加ヘ臭素ノ過剰ヲ沃素ニテ置換シ澱粉ヲ指示藥トシテ Thiosulphate 溶液ニテ滴定スルナリ。但此際使用スル臭素液ノ濃度ハ $\frac{N}{10}$ 位ヲ最可トス又 Thiosulphate ハ $\frac{N}{20}$ 位ニテ可ナリ此方法ニ於テ稍不便ヲ感ズルハ臭素液ノ濃度ガ極メテ變化シ易キコトナレ共有檢 50c.c. ノ Burette ヲ使用シ實驗ノ前後ニ單獨ニ沃度加里液ヲ分解セシメ其ノ濃度ヲ檢シタルニ4—5時間ニ於テハ殆ど變化セザルト見テ差支ナキコトヲ知り得タリ。

此方法ニテ得タル諸地方產粗製樟腦ノ臭素數ハ大體ニ於テ一致シ例ハ臺北州產粗製樟腦ニツキテ云ヘバ其ノ測定數三回ニ對シ 131; 133.5; 134; ヲ得又新竹州產粗製樟腦ニテハ 109.5; 110.5; 110.5; ヲ得タリ。是等ノ臭素數ヨリ檢體ノ含有セル油分ノ量ヲ計算スルニ中リ地方別腦油ニテ得タル固有ノ臭素數ヲ使用スベキカ或ハ其ノ平均臭素數ヲ使用スベキカニ就テハ疑ナキ能ハズト雖モ著者ノ使用シタル地方別腦油ト地方別粗製樟腦トノ關係未詳ナリシヲ以テ次ニ表示セル如ク第一列ニ於テハ平均臭素數 126 $\frac{1}{2}$ ヲ使用シテ計算シタル數ヲ又第二列ニ於テハ括弧内ニ示ス地方別固有ノ臭素數ヲ基トシテ計算シタル含油率ヲ掲ゲ次ニ比較ニ便ナラシメン爲第三列ニ於テ前掲融點測定ノ結果ヨリ計算シタル含油率ヲ配シ第四列ニ於テハ融點ヨリ計算シタル含油率ト粗製樟腦ノ臭素數トヨリ逆ニ油分固有ノ臭素數ヲ算出シタル數ヲ掲ゲタリ。但精製樟腦ハ此方法ニテ檢シタルニ 0.30 $\frac{1}{2}$ ナル臭素數ヲ與ヘタルヲ以テ含油率ハ臭素數ヨリ 0.30 $\frac{1}{2}$ ヲ減シタル數ヲ基トシテ計算セリ。

產地別粗樟腦	Br. N.	油分ノ平均 Br. N. = 126 $\frac{1}{2}$ トシテ計算セル油分%	括弧内ノ地方產油固有ノ Br. N. ヲ算出セル油分%	融點ヨリ計算セル油分%	融點ニ相當スル油分ノ Br. N.
臺北州	1.63	1.05	1.00(133)	1.05	126
新竹州	1.40	0.87	0.87(126)	1.07	103
臺中州	1.54	0.98	0.95(130)	0.91	136
臺南州	1.45	0.91	1.07(107)	1.05	109
高雄州	1.88	0.86	0.76(142)	0.76	142
臺東廳	1.34	0.83	0.93(112)	1.08	96
花蓮港廳	1.47	0.94	0.93(124)	0.90	130

以上ノ計算含油率ハ必シモ一致セバハ非レトモ大體ニ於テ大差ナク殊ニ測定ノ誤差ノ範圍ヲ考フルニ融點ニ就テハ前述ノ如ク含油率士 0.1% ヲ區別シ能ハザルニ對シ臭素數ニ於テハ凡 0.025 ヲ判別シ得ルヲ以テ含油率トシテ多クモ士 0.05% ノ範圍ヲ超ユルコトナシ故ニ本方法ハ融點ニヨル含油率檢定ト同様ニ粗製樟腦ノ檢定法トシテ充分ナル資格ヲ有スルモノト認メ得ベシ。但油分ノ平均臭素數及ビ固有臭素數ノ何レヲ採用スベキカ又平均數トシテ 126 $\frac{1}{2}$ ガ適當ナリヤ否ヤニ就テハ更ニ多數ノ油分ニツキ之ヲ定メタル後ニ非レバ今述カニ定メ難キヲ以テ此點ニ就テハ尙訂正ノ余地アルコトヲ附記ス。

6. 沃 素 數

前項臭素數ニ就テ述ベタルト全ク同様ニ樟腦ニ附隨セル油分ハ常溫ニ於テ相當量ノ沃素ヲ吸收スルニ反シ樟腦ニハ全ク其ノ事ナキヲ以テ沃素ノ吸收ヲ測定シテ油分ヲ算定スルコトモ亦可能性ヲ有ス。著者ハ此點ニツキ諸種ノ實驗ヲ行ヒタルガ各種沃素法中 Wijs 氏法ガ最適當ナルヲ經驗シタリ依テ各種ノ檢體ニツキ Wijs 氏沃素數ヲ測定セリ。乃ハチ 10g. ノ樟腦ヲ共栓瓶ニ秤取シ之ニ Wijs 氏沃素溶液(ICl_3 7.9g 及沃素 8.7g ヲ 1L. 氷醋酸ニトカシタル者) 30c.c. ヲ注加シ時々振蕩シ 2 時間ノ後 10% 沃度加里液 15c.c. 及水 200c.c. ヲ入レ此時樟腦ガ塊狀トナリ析出スルヲ以テ更ニ 94% 酒精 50c.c. ヲ加ヘ直チニ Thiosulphate 溶液ニテ滴定セリ其ノ結果各種粗製樟腦ノ沃素數ヲ算出シタルニ次ノ諸値ヲ得。

檢 體	I.V.	檢 體	I.V.
臺北州產山製樟腦	2.69	花蓮港產山製樟腦	2.25
新竹州產 同	2.19	改良乙種樟腦	0.77
臺中州產 同	2.25	新改乙種樟腦	0.91
臺南州產 同	2.26	日本藥局法樟腦	0.54
高雄州產 同	2.17	再製樟腦	2.99
臺東廳產 同	2.37		

是等ノ諸値ハ臭素數ノ場合ニ比シテ稍一致ヲ缺キ殊ニ油分ニツキ甚シク見タリ乃ハチ前後數同ニ亘ル實驗ニ於テ甚シキ差ヲ見タル諸値ヲアグレバ次ノ如シ。

檢 體	I.V.	
	I	II
臺北州產腦油	42.8	61.6
新竹州產 同	46.8	58.4
臺中州產 同	51.8	53.7
臺南州產 同	47.8	52.1
高雄州產 同	51.3	52.4
臺東廳產 同	56.6	48.2
花蓮港產 同	53.6	46.0

以上ノ結果ヲ綜合スルニ沃素數ハ室温其ノ他ノ條件ニ影響ヲ受クルコト稍甚シキ爲臭素數ノ如ク一致スル結果ヲ得ルコト困難ニシテ樟腦品質ノ比較ニ適スルモノト認メ難シ。

7. 旋光度ノ測定

次ニ著者ハ各種粗製樟腦ノ旋光度ノ測定ヲナシ融點及臭素數ヨリ算出セラレ、含油率トノ關係如何ヲ比較セルニ次ノ結果ヲ得。

	20cm α D15°	[α] D15°	計算含油率	
			m.p. in g	Br.N. in g
日本藥局法樟腦	+17.9°	+44.75°	—	—
再製 同	+16.4°	+41.00°	1.96	2.25%
改乙 同	+17.4°	+43.50°	0.08	0.08
新改乙 同	+17.2°	+43.00°	0.47	0.24%
臺北山製 同	+16.5°	+42.78°	1.05	1.05
新竹山製 同	+16.9°	+43.51°	1.07	0.87

臺中山製樟腦	+16.7°	+43.55°	0.91	0.98
臺南山製 同	+16.6°	+43.29°	1.05	0.91
高雄山製 同	+16.8°	+43.89°	0.76	0.86
臺東山製 同	+16.5°	+43.47°	1.08	0.83
花蓮港山製 同	+16.7°	+43.73°	0.90	0.94

但〔 α 〕D15°ハ檢體ノ含水量ヲ考慮ニ加ヘテ算出シタルモノナリ又※印ヲ附セル再製樟腦及新改乙種樟腦ノ含油率ハ母液ノ臭素數 106 ヲ使用シ其ノ他ハ平均數 126 ヲ使用シタリ。此結果ヲ見ルニ旋光度ハ粗製樟腦品質ノ檢定上ニハアマリ重大視セラレベキ性質ノモノニ非ザルガ如ク假令ハ高雄產粗製樟腦ノ融點及臭素數ノ示ス含油率ハ夫レ夫レ0.76—0.86%ニシテ而カモ其ノ旋光度ハ43.9°ヲ呈シ反而改良乙種樟腦ヨリ高キ旋光度ヲ有ス之蓋其ノ含有セル油分ノ旋光度ガ著シク高クシテ樟腦ノ旋光度ト差等ヲ有セザルニヨルモノナラン。畢竟各粗製樟腦ガ昇華スルニ際シ或ハ右旋光性強キ油分ヲ伴ヒ或ハ左旋若クハ中性ニ近キ油分ヲ伴フトスレバ其ノ品質ヲ旋光度ニヨリテ檢定スルハ不可ナリト云フベク之ヲ要スルニ旋光度ヲ以テ檢定スベキハ純品ニ近キモノニミ限ルベキナリ。

8. 溶解度其他ノ測定

次ニ著者ハ樟腦ガ油分ヲ含有セル際起ルベキ溶解度ノ變化ヲ豫想シ諸種ノ實驗ヲ行ヒタリ。此目的ヲ以テ著者ハ豫備試驗トシテ 1g ノ Camphor ヲ各種ノ濃度ノ稀酒精ニ溶解セシメ Burette ヨリ蒸餾水ヲ滴下セシメテ混濁ノ生ズル點ヲ求メタリ此際溫度ノ影響大ナルモノアルベシト雖先豫備試驗トシテハ室温 20—22°C ニ於テ之ヲ行ヒタリ。然ルニ豫想ノ如ク改良乙種樟腦ト高雄山製樟腦トヲ比較セル結果ニ徴スルニ此方法ニヨリ比較シ得ベキ定數ヲ得ルヲ知り得タリ。乃ハチ改良乙種ニ於テハ 1g ノ檢體ヲ 20c.c. ノ 50% 酒精ニ溶解セシメ水ヲ滴下スルニ 1.50c.c. ノ水ヲ入ルニ及ビテ混濁ヲ生ジ高雄山製ニ於テハ 1.35c.c. ニテ既ニ混濁ス而カモ高雄山製ハ水分 4.2% ヲ含有スルヲ以テ之ニ對スル補正ヲナサンニハ更ニ其ノ區別ノ判然タルヲ見ルベキナリ。又 45% 酒精 50c.c. ニ 1g ノ檢體ヲ加ヘタルモノニ就テ試驗ノ結果改乙ハ 9.90c.c. ノ水ヲ入レテ始メテ混濁スルニ反シ高雄山製ニテハ 8.5—9.0c.c. ニテ濁ルヲ認メタリ。次ニ著者

ハ温度ヲ25°ニ規定シThermostatニ於テ此試験ヲ行ヒタルニ各種ノ樟腦ニツキ次ノ如キ結果ヲ得タリ。但最初ニ樟腦1gヲ60%酒精10c.c.ニ溶解シ之ヲ25°±0.1°ノ恒温槽ニ浸シツ、室温ノ蒸溜水ヲ以テ混濁ノ生ズル迄絶ヘズ攪拌シツ、徐々ニ滴定セルモノトス。

檢體	混濁ヲ生ズル迄 ニ入リシ水ノ量
日本藥局法樟腦	1.000 1.87
新 改 乙 同	1.000 1.93
改 乙 同	1.000 1.95
再 製 同	1.000 2.15
舊 北山製 同	1.040 1.93
新 竹山製 同	1.030 1.86
舊 中山製 同	1.040 1.77
舊 南山製 同	1.040 1.88
高 雄山製 同	1.040 1.79
舊 東山製 同	1.050 1.77
花蘆港山製 同	1.045 1.98

但採取セル檢體ノ量ハ凡テ無水物1.000gニ相當セル量ナリ。以上ノ結果ハ稍差等ヲ認メ得ベキモ其ノ差違甚明瞭ナラザルノ嫌アルヲ以テ更ニ25°±0.1°ニ於テ溶媒トシテ45%酒精ヲ使用シ同ジク混濁ノ生ズル迄ニ入ル水ノ量ヲ求メタルニ次ノ結果ヲ呈シタリ。

檢體	混濁ヲ生ズル迄 ニ入ル水ノ量
日本藥局法樟腦	1.000 12.84
改 實 乙 樟 腦	1.000 13.00
新 改 乙 樟 腦	1.000 13.81
再 製 樟 腦	1.000 14.92
舊 北山製樟腦	1.040 11.67
新 竹山製 同	1.030 12.84
舊 中山製 同	1.040 11.65
舊 南山製 同	1.040 12.05
高 雄山製 同	1.040 11.90
舊 東山製 同	1.050 13.30
花蘆港山製 同	1.045 12.83

以上ニ就テ見ルニ此混濁點ニヨリ或程度迄檢體タル樟腦ノ性質ヲ區別シ得ルモ其ノ數字ハ必シモ含油量ニ比例スルモノナラズ Alcoholヲ多量ニ含有スル檢體ハ反ツテ稍高キ値ヲ與フルニ反シ炭化水素ニ富メル油ヲ含メル檢體ハ低キ値ヲ呈スルモノ、如シ。

混濁點ノ測定ノ外無色ノ溶媒ニ溶解シタル各種粗製樟腦ノ液層色相ノ比較ハ比色計ニヨリトキハ稍興味アル結果ヲ與フベク豫期セラレ、モノナレトモ比色計ノ故障ノ爲觀測未了ニシテ此點ニ就テハ沸騰點蒸氣壓、熱量ノ測定等ト一括シテ第二報ニ於テ報告スベシ。

9. 標準規程ニ就テ

以上實驗ノ結果ヨリ現行樟腦標準規程ヲ觀察スルニ現行規程ハ現行檢定方法ノ缺陷ニ基テ不備ノ點甚多ク決シテ合理的ノ標準ヲ與フルモノト考フルヲ得ズ。要スルニ標準規程ハ須ク所檢樟腦ノ有スル純樟腦分ノ多寡及ビ其レニ附隨セル不純物質ノ性質如何ヲ知リ其ノ製造上ノ價值及障害ヲ考察シテ之ヲ評價シ得ベキモノナラザルベカラズ、然ルニ現行規程ノ指示スル處ハ必シモ以上ノ要求ニ適合セルモノニ非ズ。

例令ハ精製樟腦ノ融點ヲ175°Cトナセルガ如キ又其ノ比旋光度ヲ記載セザルガ如キハ首肯シ能ハザル所ニシテ更ニ強硫酸ニヨル温度上昇ヲ8°Cニ限ルモ亦無意義ナル制限ト認メラル。要スルニ精製樟腦ニ就テハ其ノ比旋光度、比重、融點、沸點、ヲ定メ純樟腦分ヲ例令ハ99.5%以上臭素數0.30以下ト云フガ如キ規定ヲ加フルヲ要スベシ。又改乙樟腦、新改乙樟腦等ニツキテハ單ニ強硫酸ニヨリテ生ズル色相ノ濃淡及温度ノ上昇ニ重大ナル意味ヲ認ムルヲ要メ融點及臭素數ニ基キ算出セラレタル含油率ニツキ制定ヲ設ケ且水及夾雜物ニツキテモ制限ヲナスヲ要ス。又山製樟腦ニ就テモ現在ハ何等ノ規定ナキモ將來ニ於テハ水及夾雜物ヲ考慮ニ加ヘ純樟腦分ニ隨ヒテ等級ヲ定ムルコトハ最適當ナル措置ト思考セラル以上ノ實驗ニ參與セル職員ハ技師加藤均三技手田崎佐市技手緒方隆加藤亮及雇橋本助治ナリ(大正十三年二月)