過酸化水素酸の沃度滴定による定量法に就て

秋 山 知 行
安 井 市 治

(京都薬學専門學校分析教室)

J. Akiyama u. I. Yasui: Über die quantitative Bestimmung
des Wasserstoffsperoxyds durch Jodmetrie.

著者の一人秋山は嘗て本誌 49, No 563 に於て市販過酸化水素液の安定なる實驗を行ひその際定量法として過マンガン酸加里に因る滴定を採用せり。然も沃度適定法の知見に關しては言及せざりき。最近余等滴定により過酸化水素液の定量を行ひしを以て報告せんとするものより、沃度適定法による定量は大別して二種と爲すを得べし。即ち酸性状態に於て沃度加里を加へ生ずる遊離の沃度をチオ硫酸ナトリウム滴定する方法及びアルカリ性状態に於て既知濃度の沃度溶液を加へ一定時間反應經過せしめたるを待ち酸性となして過剰の沃度を還測なすの方法に歸するなり。然して一般には前者の場合即ち酸性状態にて行なはる方法多し。現今繁用せられつつある日本薬局方の方法は此の場合に相當するものなり。今その基礎的反應を記せば次の如し。アルカリ性の場合に於ては生ずる Unterjodigesäure が H_2O_2 に酸化せらるるなり。

又酸性溶液に於ける場合は

なる反應行なはるべし。然し此の反應は次の如く二段に行なはれるものなり。

此の反應に基づき過酸化水素の定量を行ひしは、Schönfein¹ V. Har Court² 兩氏なり。然るに後 E. M. Schöne³ 氏は稀薄なる過酸化水素液に於て定量を行ひて其の結果を發表せり。それによれば 1L 中 1g の H_2O_2 を含有する溶液にありては 24 時間經過せるも反應圓滑に行はれず 0.005g を 1L 中 含有する場合は 48 時間を要すと云ふ。是れを觀察すれば 1L 中 1mg 以下の含量に於ては比色定量も必ずや一考を要すべしならんと推察得るなり。然し余等はかかる稀薄溶液の含有を論ぜざるが故に直接關係なきなり。今代表的定量法を列記せん。

1. 第 4 版日本薬局方による定量法。

2. E. Rupp 氏法₄
3. Bertrand 氏法₅
4. H. Thoms 氏法₆
5. Ko'thoff 氏法₇
6. E. Rupp 氏改良法₇

即ち 1-5 の方法は何れも過酸化水素液の一定量を用ひ硫酸酸性に於て沃度加里を加へ生ずる沃度をチオ硫酸ナトリウムにて滴定なすは原則として變化なきも、各方法中異同あるは Bertrand 氏の指示薬として澱粉を加へず直接無色になる迄滴定なす方法と、Thoms 氏の反應を促進せしむるを目的とし又反應時間の短縮とを考慮して 40° の水浴上に加温せしめしにあり。其他酸性と爲す際に日本薬局方に比し他は比較的濃厚なる稀硫酸を採用せし事なり。余等の實驗に於ても硫酸の濃度大日本薬局方規定の稀硫酸を使用せるよりも余等の變更法（實驗の部参照）にして好結果を得たり。

第 4 改正日本薬局方による定量法

過酸化水素液 10g を水 100cc に溶解しその 10cc を取り、是れに稀硫酸 5cc 及び 10 % 沃度加里液 10cc を加へ密栓後 30 分放置し 0.1N チオ硫酸ナトリウム液にて澱粉液を用ひて滴定す。

此の方法に於て余等は 5 分、10 分、20 分、30 分、靜置せる各々に付き滴定するに密栓せる場合とせざる場合に於て後には甚だしく其の實驗値を異にし 30 分靜置は反つて含量の低下を來す傾向を認めたり。由りて硫酸の濃度を考慮し Glycelin を反應圓滑劑として加へ始めて目的を達するを得たり。是は實用分析上の價值あると認むべし。（實驗参照）

E. Rupp 氏法

過酸化水素液 1cc を取り水 20cc に溶解し稀硫酸 5cc を加へ酸性となし 1g の沃度加里結晶を加へ溶解せしめ 30 分靜置せる後 0.1N チオ硫酸ナトリウム液にて滴定す。

此の方法は日本薬局方規定の方法と異同あるべからず、強いて其の異同を認むる點は硫酸の濃度の高低なり、局方規定の稀硫酸に比し本法に用ひたる稀硫酸は濃厚なり。此は余等の變更法に用ひたるものと殆んど異同なし余等は Glycelin 添加を以て反應を円滑に爲せる點此の方法より進歩せるものと認むなり。Bertrand 氏法の如く滴定に際し澱粉溶液を用ひざるも是は余等の實驗に徴するも著明なる變化なし。此の方法は密栓せず行ひしも結果良好なりしは大特記すべきなり。

H. Thoms 氏法

是は滴定の際時間の短縮を目的とせるものの如く、思考せらるべきものにして、比較的良好なり規定時間以上加熱する事は過酸化水素の含量の移動を誘起せしむ

るの原因となるべき故注意を要すべし.

0.5g の沃度加里を 50cc の水に溶解し稀硫酸 (1:4) 1cc を加へ豫め 10 倍に稀釋せる過酸化水素液 5cc を加へ 40° の水浴上に靜置し 5 分後生ずる沃度をチオ硫酸ナトリウムにて滴定す.

私案法

過酸化水素液 10g を水 100cc に溶解しその 1cc を取り、是れに (1:6) 稀硫酸 5cc 及び局方グリセリン 15cc を加へ、後 10% 沃度加里液 10cc を加へ 30 分放置せる後生ずる沃度を 0.1N チオ硫酸ナトリウム液にて滴定す. 元來沃度滴定に於ては遊離沃度が多少遁散する恐なしとせず Kolthoff 氏は此際密栓せる容器を用ひ一定時間放置せしめたるも余等はグリセリンを比較的多量用ふれば、良きとの考へより特に有栓容器を用ひざりき.

Kolthoff 氏法

此の方法は滴定に際し少量のモリブデン酸鹽を添加し比較的精密に定量なすを目的とすれども氏は又モリブデン酸鹽を添加せざる常法を取り次の分量に於て實驗せり余等は特に此の方法の追試は試みざりき.

約 0.1N 過酸化水素液 25cc に 4N 硫酸 10cc N-沃度加里液 6cc 及び N. モリブデン酸アンモン 3 滴加へ生ずる沃度をチオ硫酸ナトリウムにて滴定す.

此方法を觀察するにモリブデン酸鹽は強き Katalysator として働き反應を圓滑に運ぶものなりと至考せらるべし. 即ち

Molybdänsäure

Permolybdänsäure

なる反應を基礎として定量せられるなり Brode 氏 (Zeit. f. physik. Chemie) **37**, 275 (1901) はモリブデン酸以外にウオルフラム酸を用ひ甚だ稀薄液に於て定量を行ひたりと報告せらる. 即ち Kolthoff, Brode 兩氏説は理論的に考へて當を得たと云ふべく、前記 E.M. Schöne 氏の説より進歩せるものなり. 同氏がかかる Starke Katalysateor の使用に關して述べざるが故に、吾人は先づ稀薄過酸化水素酸の場合の定量には Kolthoff, Brode 兩氏の方法を採用するが得策ないと推論せんとするものなり. 然し余等の場合此の問題の解決は必要なきが故此處には探研せざるものなり.

E. Rupp 氏改良法

稀薄過酸化水素液 25cc に 4N 苛性ナトリオン液 10cc 及び過剰の 0.1N 沃度液を加へ 5 分後酸性となし生ずる沃度をチオ硫酸ナトリウムにて滴定するなり。此際モリブデン酸の共有は滴定を正確に爲すを得べし。

此の反應はアルカリ性に於て處理せし點にて興味あるものにして、余等の實驗の結果に於ても他の方法に比較するも大差なき方法なり以上諸種の方法は何れも特に異同あるべしと考へざるが故に余等は既に收録せられたる日本薬局方規定の方法を特に變革せんとするものならざるも私案を述べて參考に資せんとするに過ぎざるなり。

實 験 の 部

凡て本實驗を行ひたる材料は E. Merck 製 Perhydrol (含量約 30%) 1 部を取り蒸溜水 9 部を加へ稀釋し大約 3% 含有の物を用ひたり、尙實驗は室温 24°-26°C に於て行へり。

試薬

1. 稀硫酸は局方濃硫酸を必要に應じて蒸溜水にて稀釋して用ひたり。
局方の稀硫酸は (1:8) のものを便宜用ひたり。
2. 十分定規チオ硫酸ナトリウム溶液 (以下 $N/10$ $Na_2S_2O_3$ と略記す)。
市販純チオ硫酸ナトリウムを再結晶せる物 24.822gr を秤取し蒸溜水を以て全容 1L とす。
3. 沃度加里溶液。
市販純結晶品を用ひ蒸溜水に適當に溶解す。主として 10% KJ 液を用ひたり。
4. 澱粉溶液。
Merck 製可溶性澱粉 0.5g を 250cc の沸湯水中に溶解せるものを用ひたり。

實驗 1.

第 4 改正日本薬局方規定の方法に放置時間を考慮す

(密栓せざるものととの比較)

過酸化水素液 10g を水 100cc に溶解しその 10cc を取り是れに稀硫酸 (1:8) を 5cc 及び 10% KJ 10cc を加へ密栓後 5 分, 10 分, 20 分, 30 分, 放置し生ずる沃度を各々別々に $N/10$ $Na_2S_2O_3$ 液を以て澱粉溶液を指示薬として滴定す。

檢體量		密栓せざる場合			密栓せる場合			H_2O_2 量%
10 倍稀釋 H_2O_2 液	H_2SO_4 (1:8)	10% KJ	放置 時間	$N/10$ $Na_2S_2O_3$ 消費 cc	H_2O_2 %	$N/10$ $Na_2S_2O_3$ 消費量	平均	
10cc	5cc	10cc	5分	18.50	3.1460	18.50	18.51	3.1467
				18.50		18.52		
				18.51		18.52		
"	"	"	10	18.50	3.1437	18.64	18.64	3.1688
				18.51		18.64		
				18.52		18.64		

"	"	"	20	18.50	18.46	3.1416	18.64	18.66	3.1702
				18.45			18.64		
				18.45			18.65		
"	"	"	30	18.25	18.23	3.0991	18.70	18.70	3.179
				18.20			18.70		
				18.25			18.70		

表に於て示す如く密栓する場合及び密栓せざる場合何れも 20 分静置迄は殆んど変化僅少なるも後者は 30 分に至りて少しく低下する傾向を示せり。

實驗 2. 著者等の變更法

過酸化水素液 10g を水 100cc の蒸留水に溶解しその 10cc を取り是れに (1:6) 稀硫酸 5cc 及び局方グリセリン 15cc を加へ後 10% 沃度加里液 10cc を加へ 20 分放置し生ずる沃度を澱粉液を指示薬として $N/10$ $Na_2S_2O_3$ 液にて滴定し常法により算出す。

檢體量	$H_2SO_4(1:6)$	Glycelin	10%KJ	放置時間	$N/10$ $Na_2S_2O_3$	消費量	$H_2O_2\%$
100cc	5cc	15cc	10cc	5分	17.65 17.60 17.60	17.61	2.9920
"	"	"	"	10	18.65 18.70 18.65	18.66	3.1702
"	"	"	"	20	18.85 18.90 18.85	18.86	3.2062
"	"	"	"	30	18.85 18.86 18.86	18.85	3.2045
實驗檢體 含有せず	5cc	15cc	10cc	30分	$N/100$ $Na_2S_2O_3$	消費量	0.25cc

此の表の示す如く時間の経過と共にチオ硫酸ナトリウム消費量が増加し 20 分に至りて Konstant になりたりと認むるを得べし 30 分の場合實驗價が 20 分の場合と殆んど異同なしと考ふるも差支なきなり。又盲檢として檢液を加へず稀硫酸 5cc 10% JK 液 10cc 及びグリセリン 15cc を加へ 30 分放置せる時 $N/100$ $Na_2S_2O_3$ 液の消費量を見るに平均 0.25cc なり實用分析に於てはかかる微量は考慮せずも可ならんと至考すべきなり。

實驗 3. (A) Thoms 氏法

0.5g の沃度加里を 50cc 水に溶解し稀硫酸 (1:4) 1cc を加へ 10 倍に稀釋せる檢體過酸化水素液 5cc を加へ水浴の溫度を 40° となし 5 分間該水浴上に静置後生ずる沃度をチオ硫酸ナトリウムにて滴定す。

檢體量	H ₂ SO ₄ (1:4)	KJ	水浴溫度	靜置時間	N/10 Na ₂ S ₂ O ₃ cc	H ₂ C ₂ 含量%
5cc	1cc	0.5g	40°	5分	9.35 9.30 9.30	9.31 3.1654

"	"	"	"	10	$\left. \begin{array}{l} 9.10 \\ 9.15 \\ 9.15 \end{array} \right\}$	9.13	3.1042
"	"	"	"	15	$\left. \begin{array}{l} 9.20 \\ 9.15 \\ 9.15 \end{array} \right\}$	9.16	3.1144

實驗 3 (B).

Thoms 氏法中 40° 水浴上に放置するとあるを 35° 水浴上に放置し其の結果を観察す.

檢體量	H ₂ SO ₄ (1:4)	KJ	水浴 35° 中 に靜置時間	N/10 Na ₂ S ₂ O ₃ cc	H ₂ O ₂ 含量%	
10倍稀釋 H ₂ O ₂ にて 5cc	1cc	0.5g	5分	<div>9.30 9.30 9.31</div>	9.30	3.1620
	”	”	10分	<div>9.25 9.20 9.21</div>	9.23	3.1330
	”	”	15分	<div>9.16 9.20 9.20</div>	9.18	3.1212

本法に於ては 35° 及び 40° に於て 5 分靜置は影響なきが如し. 實用に供す際には 35° となして行ふも差支へなしと信ずるなり. 只長時間の場合は考慮すべき要あり.

實驗 4. E. Rupp 氏法(特に時間の経過の状態を検す)

檢體過酸化水素液 1cc を水 20cc に溶解し稀硫酸(1:5)5cc を加へ沃度加里 1g を加へ 30 分靜置し生ずる沃度を $N/_{10} Na_2S_2O_3$ にて滴定す. 此際指示薬として澱粉溶液を加ふべし.

檢體量	H ₂ SO ₄ (1:5)	KJ	靜置時間	N/10H ₂ S ₂ O ₃ cc數	含量%
過酸化水素液 1cc	5cc	1g	5分	18.40 18.50 18.40	18.46 3.1382
”	15	”	10分	18.61 18.60 18.60	18.61 3.1620
”	”	”	20分	18.70 18.75 18.70	18.71 3.1709
”	”	”	30分	18.85 18.80 18.80	18.81 3.2077

實驗 5.

日本藥局方公定法に Thoms 氏水浴加熱の應用

過酸化水素液 10g を水 100cc に溶解しその 10cc を取り、是れに稀硫酸(1:8) 5cc 及び 10% KJ 溶液 10cc を加へ 40° の水浴上に 5 分放置後直ちに 澱粉溶液を加へ $N/_{10} Na_2S_2O_3$ 溶液にて滴定す.

檢體採取量	H ₂ SO ₄ (1:8)	10%KJ	40°水浴上 靜置時間	N/10Na ₂ S ₂ O ₃ Occ 二回平均	H ₂ O ₂ 含量%
10 倍稀釋の H ₂ O ₂ 液 10cc	5cc	10cc	5分	18.82	3.1994
對象として 日局規定法 10cc	5cc	10cc	—	18.50	3.1467

實驗 6. E. Rupp 氏改良法

余等は原報の量を變更して行へり即ち 10 倍に稀釋せる過酸化水素液 10cc に 4N-NaOH 溶液 4cc 及び N/10 Jod 溶液 20cc を過剩に加へ 5 分後 H₂SO₄(1:4) 100cc を加へ酸性となし生ずる Jod を N/10 Na₂S₂O₃ 液にて滴定せり。

檢體量 10倍過酸 化水素液	4N-NaOH	N/10Jod	酸性と爲す に必要な H ₂ SO ₄ (1:4)	過剰の Jodcc	結合せる Jod に消費せる N/10Na ₂ S ₂ O ₃ cc	H ₂ O ₂ 含量
10cc	4cc	20cc	10cc	1.45	18.55	18.54 3.1518%
"	"	"	"	1.50	18.50	
"	"	"	"	1.44	18.56	

實驗 7. 私案法による定量法に於ける、澱粉溶液の添加及び不添加によるチオ硫酸ナトリウム消費量の影響

檢 體 量 10消費倍稀釋 過酸化水素液	H ₂ SO ₄ (1:8)	10%後 放置時間	N/10Na ₂ S ₂ O ₃ 消費 cc		差
			澱粉後添加	不添加	
10cc	5cc	10	二回平均 18.65	18.50	0.15cc
"	"	20	18.85	18.85	0.
"	"	36	18.85	18.75	0.10cc

殆んど異同なしと認むるを得べし。

總 括

1. 余等は過酸化水素液の沃度滴定法を行ひその知見を得たり。
即ち文獻記載の諸方法を一部追試せるに概して良好と認むべく、實用分析範圍内に於ては参照する價值あるものと信ぜるものあり Thoms 氏法 E. Rupp 氏法是れに屬す。
2. 余等藥局方收録の方法を少しく變更し好結果を得たり。
3. 夏季に於ける滴定には余等の實驗の示す如く 20 分にて既に Konstant の價を示す故藥局規定 30 分放置は必要なきと信ず、然し余等は冬季に於ける滴定を考慮し私案にも 30 分放置を採用せり。
4. E. Rupp 氏法が良好なる實驗結果を示せるも 是れによれば密栓の有無は夏季に於て特に注意を要せず余等の經驗に徴すれば酸性に爲すべき稀硫酸の濃度に影響あるものの如し、特にグリセリンの添加は密栓の必要を認めざるなり。

参 考 文 獻

1. Schönbein; J. Pr. **86**. 88(1862)
2. Vernor Harcourt; Proc. Royal Soc. London 15.(1867)
3. EM Schöne; Fr 18, 142(1879)
4. E. Rupp.; Ar. **238**, 156(1900)
5. Bertrand; Bull. Soc. Chim Paris **33** 148.(1880)
6. H. Thoms; Ar. **233**, 156(1900)
7. Kolthoff; Fr 60 S. 400 1921, Die Massanalyse.

昭和六年八月十五日 京都藥學專門學校分析教室

摘出マウス子宮は子宮緊縮劑價值檢定 材料として用ひ得べきか(第六報)

佐 野 十 九 一

伊 藤 は ま

(京 都 東 山 病 院 研 究 室)

T. Sano und H. Ito; Kann man extirpirten Mausuterus bei
der Prüfung der Uterus-Kontraktionsmitteln benutzen? (VI)

腦下垂體後葉物質

1906 年 Dale⁽¹⁾ が初めて腦下垂體後葉越幾斯の子宮に對する 作用を發表して以來その作用は多くの學者に依て研究さるるに至れり. 而してその作用は動物の種類又年齡を異にするととき又は同一動物に於ても子宮の狀態に依てその作用を異にすることを認められたるものあり. 例令ば Biedl⁽²⁾ は家兎子宮の妊娠及産褥期にありては Pituitrin によりて緊張の亢進を認め反之處女子宮にありては弛緩するを見たりと云ひ原⁽³⁾ はモルモット及猫子宮は妊不妊に 關らず 促進的に作用せらるるも家兎子宮にありては其作用一様ならず 即ち妊娠子宮は毎常興奮を來し不妊子宮にありては興奮を來すもの抑制のみを現すもの及び初め抑制後興奮するものの三様ありと云ひ Voegtlin 及 Dyer⁽⁴⁾ は摘出白鼠子宮は 摘出モルモット處女子宮に比し後葉物質に對する感度 $1/100$ なりと云ひ. 谷及狹間⁽⁵⁾ は不妊のものに比し妊娠家兎の Pituitrin に對する感受性弱しとし産褥のものもその第3日及び第6日に於て低下せるを認め左波古⁽⁶⁾ は摘出家兎子宮に於て Pituitrin が反應せざるものは妊娠子宮にしたとへ肉眼的にこれを認め得ざる ものも黃體を有することによりてこれを鑑別し黃體無きか又は退化せる 黃體の存する卵巢を有する子