なかつた。従つてモルヒネエステル類の中で 20%硫酸により加水分解されるものは、現在市販されているモルヒネエステル中、ジアセチルモルヒネだけである。

3) 塩酸ジアセチルモルヒネの定量法 25 mg を秤量し、それに蒸留水を加えて全量を 10 cc となし、その 1 cc を試験管に取り、20%硫酸 1 cc を加え、沸騰重畳煎上で 10 分間、加水分解を行い冷後フェノールフタレインを 1 滴加え、20%苛性カリを微紅色を呈する迄滴下し、それに蒸留水を加えて全量を 10 cc となし、その 1 cc をとり、以下第 2 報に準じて定量する。

4) 塩酸ジアセチルモルヒネ及び塩酸モルヒネ混合物の定量法 25 mg を秤量し、それに蒸留水を加えて全量を 10 cc となし、(1) その 0.25 cc 及び蒸留水 0.75 cc を電解瓶にとり以下第 2 報に準じてモルヒネを定量し、(2) その 1 cc を試験管にとり 3) に準じてモルヒネを定量する。(2)~(1) のモルヒネに対応するジアセチルモルヒネの量をジアセチルモルヒネの量とする。

岐阜県衛生研究所

Summary

Various conditions regarding hydrolysis of diacetylmorphine were examined and good results were obtained with attempted quantitative determination of diacetylmorphine. To 1 cc. of 10^{-2} ~ 10^{-4} molar solution of diacetylmorphine hydrochloride, 1 cc. of 20% sulfuric acid is added, boiled on a boiling water bath for 10 minutes to effect hydrolysis, and morphine determined by the methods described in the previous report⁵⁾.

(Received April 6, 1953)

松本和夫, 柴山正彦: ポーログラフイーの衛生化学への試み (第 1 報¹⁾)

温泉水中硫黄化合物の定量について

Kazuo Matsumoto and Masahiko Shibayama: Hygienic Chemical Analysis by Polarography. I. On the Assay of Sulfur Compound in Mineral Spring Water.

(Gifu Public Health Laboratory)

硫黄泉の老化現象とも云うべき硫黄化合物の SO_4^{--} への酸化現象はその地質、地下熱、圧力等によつて異なるが、反応速度は割合早くその進行過程の調査は源泉の泉質、地質等の調査並に温泉利用の面からも大切な事である。ヨードメトリーによる総硫化水素の定量法²⁾により得た値 (J_2 の cc 数) と沈澱法による硫化水素の定量³⁾により得た値 (消費した J_2 の cc 数) と NH_4SCN による $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ の滴定値⁴⁾ を J_2 の cc 数に換算した値との和が近似値を示す場合もあるが少し異なる場合もあり、 A (総硫黄法⁴⁾により得た S の全 mg 数) $\div B$ (沈澱法³⁾により得た H_2S の S の mg 数) $+ C$ ($\text{SO}_4^{--} + \text{HSO}_4^{--}$) の S の mg 数) $+ D$ ($\text{S}_2\text{O}_3^{--}$) の S の mg 数) 及び $A > B + C + D$ の場合もあり $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{--}$ の酸化過程が最も複雑であつて殊に硫黄泉は弱アルカリ性である事が多いので $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ の如き還元性硫黄酸化成績体が塩類の形で溶存して居る様に思考される。筆者達は精密な分析法を確立して、これ等の関係を明らかにし、更に温泉分析の簡易化、迅速化を目標に各硫黄化合物について私案定量法を設定した。

本研究に際し御指導、御助言を戴いた中央温泉研究所益子化学部長、京大理学部石橋、藤永先生、京大農学部

1) 松本, 柴山: 日本薬学会 1953 年年会で発表。

2) 厚生省編纂: 衛生検査指針 VI 温泉分析法指針 17。

3) " " 27。

4) " " 28。

5) " " 29。

6) " " 29。

鈴木 信, 小出先生並びに当所長栗本先生に感謝する。

実 験 の 部

I. ポーログラフイーによる温泉水中硫黄化合物の定量法 A) SO_4^{--} の定量 現地にて検水 100 cc を採取し, 塩酸 5 cc を加え, H_2S 臭がなくなる迄沸騰せしめ, 冷後密栓して試験室に送致する. 送致した水を蒸発乾固せしめた後, 蒸留水 10 cc を加え溶解せしめ 6N NaOH 2.5 cc を加え, 鉄・銅を水酸化物として沈澱せしめ, 25 cc のメスフラスコに洗滌水と共に目盛迄稀釈し, 上澄液 20 cc を 50 cc メスフラスコに取り, フェノールフタレインを1滴加え, 3N HNO_3 で中和し, 指示薬消色後3滴過剰に加え, アルコール 15 cc, 30%硝酸鉛 2 cc を加え, 蒸留水にて目盛迄稀釈し, 生成した硫酸鉛の沈澱を濾過, アルコール洗滌を充分した後 3N酢酸アンモン温溶液 12.5 cc をもつて溶解せしめ更に温水をもつて洗滌し, 両液は合してメスフラスコに移し, 正確に 25 cc に稀釈しその 5 cc を取り $-0.3 \sim -1.0$ Volt の間のポーログラムを記録し, 相対法により SO_4^{--} を計算する.

B) 総硫黄の定量 現地にて検水 100 cc を採取し, 10% NaOH 5 cc 及び飽和ブローム水 10 cc を加え, 密栓して試験室に送致し, 以下 SO_4^{--} の定量と同様に定量し, S を計算する.

C) 硫化水素の定量 現地にて検水 500 cc を採取し, 酢酸カドミウム試薬 20 cc を加え, 直ちに密栓して試験室に送致し, 生成した沈澱を濾過し, 1%酢酸で洗滌し濾紙上の沈澱を 3N HCl にて溶解せしめ, 少し加熱して生成する H_2S を追い出し, 冷後 25 cc となし, その 5 cc を取り $-0.3 \sim -1.0$ Volt の間のポーログラムを記録し, 相対法により H_2S を計算する.

D) $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ の定量 現地にて検水 200 cc を採取し, 10% NaOH でアルカリ性となし, 5% ZnSO_4 10 cc を加え, 試験室に送致し生成した ZnS の沈澱を濾過し, 沈澱を少量の蒸留水にて洗滌し, 洗液を濾液に合し, 沸騰石を入れ, 煮沸し始めてからフェノールフタレイン 1 滴を加え 20% H_2SO_4 で中和し, 尚過剰に 10 cc 追加し, 直ちに 1% CuSO_4 5 cc を加え, 約 30 分間煮沸し続け, 放冷後ガラスフィルターを用い CuS の沈澱を濾過し, 沈澱を熱濃 HNO_3 に溶解し, その液を重鹽煎上で乾固せしめ, 残渣を 1N ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$) に溶解し, 全量を 25 cc となし, その 5 cc を取り $-0.1 \sim -0.9$ Volt の間のポーログラムを記録し相対法により $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ を計算する.

II. ポーログラフ前処置の諸問題 A) SO_4^{--} の定量 石橋, 藤永, 市川⁷⁾ が発表された如く SO_4^{--} を含む溶液より PbSO_4 を沈澱せしむに当つては鉄, 銅, ハロゲンを含まず pH 3~5 の間に保つ事が必要であり且つ又水酸化鉄の沈澱生成を強アルカリで行えば陰イオンの吸着が全く起らないと云う事を再確認し, 本法に於てもそれを採用した.

B) 総硫黄の定量 S, H_2S , S_2O_3 等硫黄化合物の SO_4^{--} の酸化はアルカリ性に於てブローム酸化する事により, 更に蒸発乾固する事により完全に促進されるが, ブロームによる酸化を行う場合使用ブロームの混在する SO_4^{--} を補正する為添加量を一定にし, ブランクテストを行わなければならない.

C) 硫化水素の定量 CdS の沈澱は温時 3N HCl に可溶性なので溶解剤兼附加電解質として 3N HCl を用いた. 尚加熱による HCl の揮発は認められるが, 実験の結果 3N, 2N, N HCl 何れの濃度に於ても id に全く変化を認めなかった.

D) $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ の定量 $90 \sim 100^\circ$ の溶液中に於て CuS の生成は定量的に行われる事を認めた.

岐阜県衛生研究所

Summary

Polarographic analysis was utilized for the determination of sulfur compounds in mineral water, for the sake of speeding and simplifying the analysis.

7) 石橋, 藤永, 市川: 日化 73, 263 (1952).

(Received April 6, 1953)

北沢豊吉：サイカチの不鹸化物について*

Toyokichi Kitasawa: On the Unsaponifiable Matters of
Gleditschia horrida Makino.

(Teikoku Hormone Manufacturing Co.**)

豆科に属するサイカチ *Gleditschia horrida* Makino の成熟した莢果の乾燥物は長さ 20 cm, 幅 3~4 cm で内部に果実を含む。本植物は著量のサポニンを含むので有名であり、そのサポニンについては既に中尾、久保田、松島、桑田¹⁾の研究があるが、その不鹸化成分についての研究は見当らないので著者は本研究を行つた。試料として用いたサイカチは岩手県産のものであつた。サポニンも同時に取る為にエーテル・ベンツオール混液で冷浸しサイカチ油を得た。本物質は暗緑色の蠟状物で収率 1.2%, 酸価 127.6, 鹼化価 228.8, 沃素価 87.9, デギトニンでステリンを定量したところ 0.7%であつた。この油脂をアルコール性カリで鹼化して得た不鹸化物は収量 64.8%。不鹸化物より Cerylalkohol Fp 78°, Nonacosan Fp 63~64°, Stigmasterol, Sitosterol 及び構造未知の Fp 158~159° のステリン, その他微量の Sitosten, Heptacosan, Terpen 様物質を分離した。固体不鹸化物中の大部分は Nonacosan, Cerylalkohol であつた。

なお本研究の為に種々御盡力下さつた帝国臓器製薬株式会社研究部長新延信吉博士に深謝する。

実 験 の 部

岩手県産サイカチの乾燥莢果 13 kg を細挫切しサポニンも同時に得る目的でエーテル・ベンツオール混液で浸出液が殆んど無色になるまで数十回冷浸。エーテル・ベンツオール浸出液より溶媒を蒸留し去つた残渣に 5 倍量のアセトンを加えアセトン可溶物を得。本油脂は暗緑色の蠟状物で収率 1.2%。これをアルコール性カリで鹼化し更にカルシウム石鹼に転化し不鹸化物を Soxhlet でアセトンで抽出。収量 64.8%。この不鹸化物 70 g をアルコールに熱時溶解せしめると少量の暗緑色蠟状物を残して殆んど全部溶解する。温時過熱アルコール易溶物 (A) と難溶物 (B) に分ける。熱アルコール易溶物を放置すると結晶 (I) を生ず。吸滌し滌液を 1 夜放置したところ更に結晶析出したので吸滌し結晶 (II) とする。以下母液を順次に約半量に濃縮し結晶 (III, IV, V) と残渣に分けた。此等を Table I に掲げる。

結晶 I の検索 結晶 I は淡緑色の粉末で各種のステリンの反応はない。此の 18 g を 600 cc の熱アルコールで処理して更に熱アルコール易溶部 (C) と難溶部 (D) に分ける。熱アルコール易溶部は冷却すると結晶析出する故、吸滌し結晶 8.8 g を得。Fp 71~72°。次にこの結晶 3.3 g を石油エーテル 240 cc と還流冷却器を附して煮沸して冷後析出する結晶を滌取。この冷石油エーテル難溶物は収量 1.8 g で再結し Fp 77~78° に固定。本物質はステリンの諸反応なくそのクロロホルム溶液は Tetranitromethan によつて着色せず又臭素のクロロホルム溶液をも褪色しない。次に本物質を無水酢酸と加熱し水に投じて生成した沈澱をクロロホルム無水アルコール等量混液より再結晶すると酢化物²⁾ Fp 62~63° を得。尙この Fp 77~78° の結晶 0.4 g を酢酸 20 cc に熱時溶解し、これに無水クロム酸 0.3 g, 氷酢 3 cc, 水 4 滴の混合物の加温溶解したものを滴下し尙 2 時間加温し冷時析出する白色蠟状物を吸滌し水洗しエーテルに溶解。エーテル溶液を希苛性カリで振盪し水溶物を分取し更に塩酸酸性でエーテルに取り水洗して酸を得。収量 0.2 g。アセトンより再結し光沢ある無色粉末。Fp 78~80°。以上の結果より見て本酸は Cerotinsäure, 元のアルコールは Cerylalkohol である。

次に冷石油エーテル易溶物は色素及び微量に含まれる恐れのあるステリンを除く為に活性アルミナ 24 g (75mm × 21 mm) の層を通し石油エーテルで洗滌し蒸発残渣 1.5 g を得。酢酸エチルより銀光沢板状に結晶。Fp 66~

* 1951 年日本薬学会年会で講演。

** Shimosakunobe, Kawasaki, Kanagawa-ken.

1) 桑田: 本誌 55, 1258 (1935)。