しこれに過剰量の 0.1N 鉄明ばん溶液を加えて還元によつてできた 2 価の Fe 塩を 0.1N KMnO_4 溶液で滴定しそれより 3 価 Ti の量を求め、別に試料を採りこれに 10% HCl を加え、 Br_2 水を滴加して酸化した後、10% NH_4OH を加え水酸化チタンを沈殿させ、重量法で TiO_2 を定量し、またその母液から SO_4^{2-} イオンを BaSO_4 として定量した。

本研究に際しご指導いただいた京大薬学科石黒武雄教授および種々の便宜を与えられた大阪薬科大学学長柿沼三郎博士に深謝する。また本研究に協力された西川陽三君に感謝する。

大阪薬科大学

UDC 615.782-011:541.8

52. 山中正夫, 飯田真代: ジフェニルヒダントインナトリウムの溶解度に対する水酸化ナトリウムの影響

Masao Yamanaka and Masayo Iida: The Equilibria of Diphenylhydantoin Sodium—Sodium Hydroxide—Water System.

(Osaka College of Pharmacy*)

Mutual solubility was measured in the diphenylhydantoin sodium-sodium hydroxide-water system and it was found that the diphenylhydantoin sodium in the lower layer consisted of 11-, 8-, 7-, 4-, and 1-water, and an anhydrate, these being present respectively in the range of sodium hydroxide concentration of up to ca. 10%, between 10% and 30%, between 30% and 35%, between 35% and 42%, and between 42% and 47%, and the anhydrate at above 47%.

(Received July 7, 1959)

ジフェニルヒダントインナトリウム (diphenylhydantoin sodium, 以下 DHS と略記) の水に対する溶解度について石黒等¹⁾は 20~76.5° の各温度において測定し、それらの性状から液底体の転移点を決定している。また DHS の溶解度は共存する水酸化ナトリウムの濃度の増加に伴い急激に減少することが述べられている。無機化合物のナトリウム塩—水酸化ナトリウム—水系の平衡についての研究例はいくつか見られるが、これを有機化合物のナトリウム塩に応用した例は見当らない。著者等は DHS- NaOH - H_2O 系について研究し、DHS の水酸化ナトリウム水溶液内での転移状態、水和物の種類およびそれらの溶解度を明らかにすることができた。

実験材料

DHS は市販品をさらに精製して用いた。NaOH は市販特級品より炭酸塩不含の 60% NaOH 溶液を調製し、この溶液を用いて CO_2 を含まない蒸留水で適宜希釈して用いた。

実験方法

内容 20 cc のすり合わせ共栓試験管に DHS 約 2 g を入れ、これに各種濃度の NaOH 溶液 20 cc を加え 70° に加熱したのち共栓の部分のパラフィンで密封し、これを恒温槽の攪拌器に固定し、 $25^\circ \pm 0.1^\circ$ に保つて平衡に達するまで回転させる。

飽和溶液の採取は No. 3 のグラスフィルターにより CO_2 を防ぎながら行なつた。混濁液底体の採取は飽和溶液を採取した残りについて行なつた。この飽和溶液および液底体は下記の方法にしたがつて定量した。すなわち試料に蒸留水 50 cc を加えて溶解し、これに Et_2O 200 cc およびブロムフェノールブルー試液 5 滴を加え、よく振りまぜながら 0.5N HCl で滴定する。滴定後さらに 0.5N HCl を少し過剰に加えて弱酸性とし分液漏斗で Et_2O 層を分取し、ついで Et_2O 25 cc ずつで 4 回抽出したのち Et_2O 液を合し、 Et_2O を留去し、残留物を 100° で恒量になるまで乾燥し、ジフェニルヒダントインとして秤量する。また 0.5N HCl の総量から DHS の中和に要すべき 0.5N HCl を量を引けば、NaOH に要した 0.5N HCl の cc 数が得られる。

実験結果と考察

25° における測定値を Table I に、また平衡状態図を Fig. 1 に示す。以上の結果より液底体は 11, 8, 7, 4,

*1 Takaminosato, Matsubara, Osaka-fu.

1) 石黒, 古座谷, 藤田: 本誌 77, 775(1957).

Table I. The System of Diphenylhydantoin Sodium-NaOH-H₂O at 25°C

Solution				Moist solid phase			
DHS (%)	NaOH (%)	DHS (%)	NaOH (%)	DHS (%)	NaOH (%)	DHS (%)	NaOH (%)
5.51	0.50	0.00	33.82	—	—	39.01	14.52
0.23	5.12	0.00	35.21	45.74	1.17	17.21	28.16
0.20	7.53	0.00	38.36	17.71	5.51	17.79	30.08
0.14	10.16	0.00	40.13	30.51	5.43	29.92	25.66
0.10	10.74	0.00	41.02	27.95	6.09	25.49	28.88
0.09	13.13	0.00	43.33	39.17	6.64	40.53	24.53
0.00	16.07	0.00	46.58	27.63	9.36	30.89	31.20
0.00	26.33	0.00	48.27	43.02	8.75	44.03	27.50
0.00	29.55	0.00	51.40	45.04	9.13	42.18	30.82
0.00	30.00	0.00	53.61	43.47	10.69	37.50	36.10
0.00	32.82			44.52	11.14

Fig. 1.
The System of Diphenylhydantoin Sodium-NaOH-H₂O at 25°C

1 水和物および無水物であり、溶液の水酸化ナトリウムの濃度約 10%までは 11 水和物、10~30%の間は 8 水和物、30~35%の間は 7 水和物、35~42%の間は 4 水和物、42~47%の間は 1 水和物、47%以上では無水物がそれぞれ液底体として存在していることが知られた。また水酸化ナトリウム 16%以上の溶液中には DHS は殆んどとけてこない。石黒等¹⁾は DHS の飽和水溶液は 37.6° 以下では 11 水和物、37.6~45.2°の間では 8 水和物、45.2~51.3°の間では 7 水和物、51.3°以上では 4 水和物の結晶が平衡にあることを報告している。実際に DHS の如く数種の水和物の存在する物質の製造に際しては溶液より結晶を析出さすときの温度によつて水和物の種類が違つてくるから常に注意を要するところであるが、本研究によりさらに DHS は水酸化ナトリウムの濃度によつて水和物（液底体）が異なつてくることが明らかにされた。

本研究に際し御指導御鞭撻をいただいた京大薬学科石黒武雄教授ならびに種々研究の便宜を与えられた大阪薬科大学学長柿沼三郎博士に深謝する。また本研究に協力された藤井守正君に感謝する。

大阪薬科大学