攪拌条件および交流波型の影響 本滴定は分極滴定または電導度滴定であるから, いずれも溶液の攪拌速度が変動してもこれによる測定電流値にほとんど影響はない。ただし微小電極を使用する場合, 沈殿物が電極表面に付着することは滴定の再現性に影響するから, 攪拌速度とはやや早いことが望ましい。また交流波型としては通常正弦波を用いたが, これを矩型波に変えてもその影響は認められない。

なお, 本滴定における精度を Table III に示した。いずれも abc および a"b"c" なる滴定条件におけるものである。

本実験に際し御指導を賜った京都大学石黒武雄教授に謹謝するとともに, 御支援を戴いた柿沼三郎学長に深謝する。また実験に御助言を戴いた榎 健寿氏に感謝するとともに, 実験に御協力願った大柴恵一君に感謝する。

大阪薬科大学

UDC 543.257:538.55

116. 森坂勝昭, 原田多賀子: 交流分極滴定に関する研究(第3報^{*1}) 白金電極
を用いての交流分極電流法における中和滴定について

Katsuaki Morisaka and Takako Harada: Studies on Polarization Titration
by the Alternating Current. III. Polarization Titration on Neutralimetry
by the Alternating Current with Platinum Electrodes.

(Osaka College of Pharmacy^{*2})

Neutralization method was attempted as an application of A.C. polarographic titration by platinum electrodes and results similar to those from silver nitrate method were obtained. In other words, polarographic titration is possible without any additive as long as the surface area of the electrode is extremely small, non-relative electrolyte concentration is large, and A.C. cycles are low. It is considered that H^+ and OH^- react on the platinum electrode in this case and OH^- shows especially marked electrode reactivity. When the titration conditions are reverse of those in polarographic titration, the method has a tendency to behave like conductometric titration. Therefore, this titration method also shows behavior intermediate of polarographic and conductometric titrations. In any case, the results obtained were those of electrometric titration method, different from those using D.C.

(Received June 22, 1959)

前報^{*1} にひきつづき白金電極を用いての交流分極電流滴定を中和法に応用する実験を試みた。すでに報告したように Ag^+ は白金電極において明らかに電極反応性を示し, したがって過酸化水素のような添加剤が加えられなくても分極滴定が可能であり, また滴定条件の如何によつて電導度滴定の性格を帯びてくる。

榎および著者等が白金電極を用いて直流分極滴定を中和法に応用した場合には, 過酸化水素の添加が必要であることを報告した。この場合は過酸化水素が電極上で H^+ または OH^- と可逆的酸化還元系を形成し, 電極反応性を示したと考えた。

さて交流分極電流滴定法で中和法を行なつたところほとんど前報と同様の結果が得られた。すなわち分極滴定として電極表面積等の滴定条件を満足する場合には, 添加剤を必要とせず滴定が可能であり, また滴定条件が分極滴定の場合と逆なときには, 電導度滴定が行なわれるようになる。したがって中和法においても分極滴定および電導度滴定が混合された型で得られることが多い。

分極滴定の場合 交流を用いる場合の白金電極は必ずしも不働性電極としては取り扱いえないことを前報^{*1} に報告した。そこで分極滴定の条件, すなわち電極表面積を微小とし, 無関係電解質の濃度を大とし, 周波数の低いものを用い, 酸または塩基を加えて H^+ または OH^- の電極反応性を検討したところ, いずれにおいても電極反

*1 第2報: 本誌 89, 537(1960).

*2 Takaminosato, Matsubara, Osaka-fu.

応性が認められ、特に OH^- の場合に著しいことがわかつた。この際の電極反応は如何なるものか不明であるが、要するに交流を用いる場合の白金電極において H^+ または OH^- は過酸化水素を必要とせずに反応剤となり、したがって中和法における分極滴定が可能となつてくる。もちろん交流特有の溶液中の総電解質濃度による電導度性は常に伴うが、分極抵抗の変化による電流急変が当量点において示されるのである。 H^+ または OH^- についての溶液抵抗ならびに分極抵抗は Ag^+ においてと同様に理論的にも与えられると考える。また過酸化水素が添加されれば分極滴定としての感度は増すが、これは不可欠なものではない。

電導度滴定の場合 中和法においても硝酸銀法と同様に従来電導度滴定が利用されている。したがって電極表面積が大で、無関係電解質濃度が小さくかつ周波数が高い場合には電極における分極抵抗の増減は無視される

Fig. 1~9. Titration Curves of 5 cc. of 0.1N HCl with 0.1N NaOH

ようになり, H^+ または OH^- の溶液抵抗の変化に伴う電流変化が測定されることになって得られる滴定曲線としては電導度滴定のその型となつて示される。したがって滴定条件の選定如何によつては分極および電導度滴定の中間と見られる滴定曲線が得られるのは当然である。

実験の部

装置および試料試薬 装置ならびに操作法は前報^{*1}に準ずる。試料液および規定液としては HCl , $NaOH$, $AcOH$, H_3PO_4 , Na_2CO_3 , $BzOH$, サリチル酸, ピクリン酸の, $0.1N$ ($f=1.000$) 濃度のものを水または aq $EtOH$ 溶液として調製した。無関係電解質としては KNO_3 または KCl を用いた。添加剤としては 34% H_2O_2 の $0.3 cc$ を使用した。

滴定条件と滴定曲線 本滴定においても電極表面積, 無関係電解質濃度および交流周波数の選定如何によつて滴定曲線は複雑に変動する。そこで前報と同じ滴定条件を選定し滴定曲線を比較した。(第2報^{*1} Table II 参

Fig. 10.

Titration Curve of 5 cc of 0.1N AcOH
with 0.1N NaOH

Fig. 11.

Titration Curve of 0.1N H_3PO_4 with
0.1N NaOH

Fig. 12.

Titration Curve of 0.1N Na_2CO_3 with
0.1N HCl

Table I. Accuracy (%) (at abc or a''b''c'' condition)

Titration with NaOH	abc	abc (H_2O_2)	a''b''c''
HCl or H_2SO_4	± 0.2	± 0.2	± 0.3
$AcOH$	± 0.6	± 0.5	± 0.5
H_3PO_4 (at No. 2 expt.)	± 0.8	± 0.6	± 0.5
Benzoic acid	± 1.0	± 0.8	± 1.0
Salicylic acid	± 0.8	± 0.7	± 0.8
Picric acid	± 0.7	± 0.5	± 0.7
Titration with HCl			
NH_3	± 0.6	± 0.5	± 0.6
Na_2CO_3 (at No. 2 expt.)	± 0.7	± 0.5	± 0.6

照) Fig. 1~9 は HCl を NaOH で滴定した場合で中和法における最も基礎的なものである。分極滴定の場合 (abc 曲線) において H^+ よりも OH^- の方が電極反応性において秀れていることが推察される。また H_2O_2 の添加効果は Fig. 1 の点線部のごとくであるが、やや滴定感度が増すのみである。その他の中和滴定として、AcOH, H_3PO_4 を NaOH で滴定した場合 (Fig. 10, 11), Na_2CO_3 を HCl で滴定した場合 (Fig. 12) をそれぞれ abc および a''b''c'' なる滴定条件におけるものを示した。

攪拌条件および交流波型の影響 いずれもその影響が認められない。電極の前処理が完全であれば、ほぼ再現性ある滴定曲線が得られる。

なお、本滴定の abc および a''b''c'' なる滴定条件における滴定の種類とその誤差を Table I に示す。

本実験に際し御指導を賜わった京都大学石黒武雄教授に謹謝するとともに、研究に御支援を戴いた柿沼三郎学長に深謝する。また種々御助言を賜わった榎 健寿氏に感謝するとともに、実験に御協力願った大柴恵一君に感謝する。

大阪薬科大学

UDC 615.779.931-07

117. 村井好之助：Indophenol 反応による薬品の分析法の研究 (第6報^{*1})

テトラサイクリンの比色定量法

Konosuke Murai: Studies on the Analysis of Pharmaceuticals by Indophenol Reaction. VI. Colorimetric Determination of Tetracycline.

(Hospital Pharmacy, Nara Medical College^{*2})

Numerous reports have been published regarding colorimetric determination of tetracycline but the present series of experiments were carried out in order to find a simple and more practicable method for chemical determination. The sample solution is prepared by dissolving tetracycline hydrochloride in distilled water to make a solution containing 10~100 γ of tetracycline hydrochloride in 1 cc. of the solution. A 1 cc. portion of this solution is placed in a glass-stoppered test tube, 2 cc. of McIlvain buffer (pH 7.0) and 0.2 cc. of 0.05% aqueous solution of dimethyl-*p*-phenylenediamine hydrochloride are added, and mixed thoroughly. This solution, after addition of 3 cc. of isobutanol and 0.2 cc. of 0.02% aqueous solution of sodium hypochlorite, is shaken vigorously for 3 minutes and allowed to stand for 5 minutes at room temperature (5~30°). The blue-colored isobutanol layer is transferred to a dry test tube, 0.2 cc. of absolute ethanol is added, and absorbance of this solution is measured at 630 m μ . This method allows determination of a microquantity by a comparatively simple procedure and is also possible to determine the quantity of tetracycline in its preparation containing sodium metaphosphate and in tetracycline metaphosphate preparation, and also separatory determination of tetracycline in a mixture of tetracycline and chlorotetracycline.

(Received June 24, 1959)

テトラサイクリンの比色定量法としては、モリブデン酸、あるいは隣モリブデン酸によつて呈色させ比色する方法^{1,2)}、ホウ酸と硫酸により呈色させる方法³⁾ の他すでに多くの報告⁴⁾ がなされている。

著者はインドフェノール反応を医薬品の定量に応用し報告して来たが、テトラサイクリンも同様に本反応によつて呈色するので、この反応を利用して簡便にして実用的なテトラサイクリンの比色定量法を得る目的で本研究を行なつた。

テトラサイクリン塩酸塩溶液 (100 γ /cc) をインドフェノール反応によつて呈色させるときは Fig. 1 に示すように 630 m μ に吸収極大を有し、この吸光度と力価の関係は直線的に比例してよく Lambert-Beer の法則に

*1 第5報：本誌 78, 745(1958).

1) 掛見, 宇野, 鮫島：本誌 75, 970(1955).

3) 関口：本誌 78, 965(1958).

*2 Shijo-cho, Kashihara, Nara.

2) 掛見, 宇野, 三宅：本誌 75, 973(1955).

4) O. E. Schlz: Arch. Pharm. 289, 504(1956).