

水素價測定装置に就いて

理 學 士 丸 山 勉

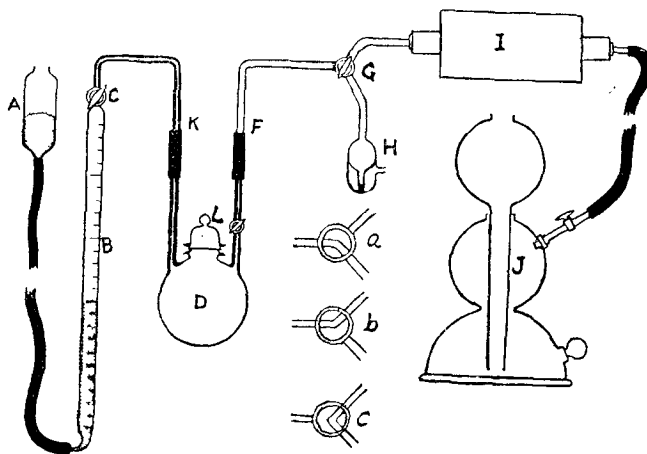
従來數回に亙り報告した(學士院報文誌上に於いて)不飽和脂肪酸の研究に當り、屢、共軛二重結合及び三重結合の物質を取扱つた。其の爲それ等の不飽和度を定量する必要を生じ、沃素價では定量出来ないから水素價を用ひなければならなかつた。

水素價測定装置としては Fokin⁽¹⁾ の装置が廣く知られてゐるが、同一の試料を用ひても常に可なりの差異ある數値を示す故に定量的に用ひるには不充分なものであつた。

小川氏⁽²⁾の微量法があるが、操作甚だ繊細に過ぎる憾がある。

其の他多く提案せられてゐる水素化法は何れも、水素化を目的としてゐる爲に、水素價測定としては概數を示すに止まる。

それ故に著者は普通沃素價を測定する程度の試料を用ひ、沃素價の程度の精確さを得る爲に装置及び補正式を考案した



これは單に著者の研究の場合に役立つのみならず、油脂の研究利用に當り、沃素價にては示されざる(例へば a-position の二重結合、三重結合、共軛二重結合等)不飽和度の眞價を知るに水素價を用ひなければならぬから、これ等方面の研究に資する處もあらんかと思ひ報告する次第である。

装置及使用方法

先づ反應瓶中に 10 cc アルコール(水素を吸収せざる他の溶剤にても可なり、水分の含有は差支へなし)。を入れ小皿に秤量せる白金黒を靜に入れ靜置す。

活栓 G は別圖の如きものにして、互に二方にのみ通するものである。活栓 (G) を (C) の方向とし、水素を發生せしめ、キップ装置及び電熱器の磁製管内の空氣を充分水素と置換す。

時々 H より水素をとりて酸素の混入を驗すべし。充分置換されたる時電熱を熱す。活栓 (G) を (a) とし、水銀溜 (A) を上げてビュレット内に水銀を充して後に、活栓 (G) を (c) とし、水銀溜を下げ容器内を低壓として、活栓 (G) を (b) とし水素を導入す。然る後活栓 (G) を (a) とし、水銀溜を上げて水素空氣の混合物を追ひ出す。次に (c) とし、水銀溜を下げ、低壓とし (b) として水素を導入し (a) として追出す。これを約十五回繰返す時は完全に容器内は水素にて充される。

ビュレット内に適量 (15~20 cc) の水素を充し、活栓 (e) を閉ち 1 時間程放置す。水素を室溫と一致せしめる爲である。

ビュレット内の水銀面と水銀溜内の水銀面を一致せしめてビュレットの讀み及其の時の溫度、氣壓を測定す。水銀溜を充分上昇し、容器内の水素に壓を加へて、容器 D を振動せしむ。水素の吸收終りたる時、水銀を下げ水銀面を一致せしめ、ビュレットの讀み及びこの時の溫度を測定し、補正式にて計算すべし。*

この装置に特に意を用ひたる諸點は次の如し。

(1) 適量の試料を用ふ。

例へば沃素價 100 のもの、水素價理論値 88.24 (水素價として著者は Fokin の如く 1 g が吸收する標準狀況に於ける水素の cc 數を採つた) であつて 0.1 g の試料は 8.82 cc を吸收すべきである。

故にかゝる沃素價の試料は 0.1~0.15 g を採取すれば適當である。

(2) 補正を容易ならしめる。

實際使用に當つて溫度の影響が大きい。例へばビュレットの讀みの測定に手間取る時は、體を近付けることにも水素の容積が増加する。

又水素添加前の溫度と水素添加後の溫度に差のある時は補正を行はなければ、吸收された水素の容積の眞價を知る事は出来ない。

それ故に溫度の影響を成るべく少なくする爲にビュレット以外の容器の容積が出来るだけ小さい様に工夫した。

(3) 最初容器の空氣を水素と置換するに當り、ポケットとなる個所が出来ない様にして短時間に完全に置換出来る様に工夫した。

(4) 反應器に連接する個所に三方活栓を用ひず、且つ活栓の使用を出来るだけ少くした。三

* 吸收時はビュレットの讀みを時々測定する爲水銀溜を上下するに際し振動を止めて行ふべし。然らざれば容器内の液が水銀溜を上下することにてビュレット内に流れ込む恐れあり。

方法栓は常に漏洩の原因となり易いからである。

この装置を用ひて得たる結果計算するに當り次の場合の補正を考慮した。

- (a) 温度の影響
 - (b) 白金黒の水素吸着に依る影響
 - (c) ゴムを通じての擴散
 - (d) 溶劑の蒸氣壓の影響
- (a) 温度による影響の補正

水素價の定義に従つて水素吸収容を標準狀況に換算しなければならないが、水素化前に於ける室溫と、水素化後に於ける室溫に差のある場合が多いから其の儘吸収容を標準狀況に換算する事は出来ない。

前後兩溫度に於ける水素の容積を同一溫度(0°C)として吸収された水素の容積を知らなければならぬ。

その爲にビュレットを除きたる反應容器(D)の容積(10 ccの alcohol 又は其の他の溶劑の存在する場合の)を知らなければならぬ。

このビュレットを除いた反應容器の容積は次の如くして算出した。

- v_1 T_1 (abs. temp) に於けるビュレットの讀み.
- V_1 T_1 (abs. temp) に於ける全容(ビュレット及び反應容器)
- v_2 T_2 (abs. temp) に於けるビュレットの讀み.
- V_2 T_2 (abs. temp) に於ける全容.

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \frac{V_1 - V_2}{V_2} = \frac{T_1 - T_2}{T_2}$$

然るに $V_1 - V_2 = v_1 - v_2$

$$\therefore \frac{v_1 - v_2}{V_2} = \frac{T_1 - T_2}{T_2}$$

$$V_2 = \frac{T_2(v_1 - v_2)}{T_1 - T_2}$$

$V_2 = V + v_2$ 但し V はビュレットを除きたる容器的反應容器の容積.

$$\therefore V = \frac{T_2(v_1 - v_2)}{T_1 - T_2} - v_2 \quad \text{..... (I)}$$

即ち異つた二溫度に於けるビュレットの讀みの差から反應容器の全容を知ることが出来る。同一反應容器を使用する場合には一度この價を測定して置けばよい。

溫度に對する補正式の誘導は次の如し。

$v_a(P_a$ (atom. press), T_a (absol. temp に於ける).....水素化前に於けるビュレットの讀み.

$v_b(P_b, T_b)$水素化終了後に於けるビュレットの讀み.

V(I) 式にて算出したる反應容器の全容.

水素化前及水素化終了後に於けるビュレットも含みたる全容は各、 $V + v_a$, $V + v_b$ ならば標準状況に於ける各全容 V_a , V_b は次の如し。

$$V_b \frac{(V + v_a) P_a T_0}{P_0 T_a} \quad V_b = \frac{(V + v_b) P_0 T_0}{P_0 T_b}$$

∴ 水素化に消費されたる全容は次の如し。

$$V_a - V_b = \frac{(V + v_a) P_a T_0}{P_0 T_a} - \frac{(V + v_b) P_0 T_0}{P_0 T_b} = \frac{T_0}{P_0} \left(\frac{(V + v_a) P_a}{T_a} - \frac{(V + v_b) P_b}{T_b} \right)$$

$P_a = P_b$ として(実験によれば氣壓の影響僅少なれば)

$$\begin{aligned} &= \frac{T_0 P_a}{P_0} \left(\frac{V + v_a}{T_a} - \frac{V + v_b}{T_b} \right) \\ &= 0.359 P_a \left(\frac{V + v_a}{T_a} - \frac{V + v_b}{T_b} \right) \dots\dots\dots (II) \end{aligned}$$

消費されたる水素の標準状況に於ける容積はこの式にて計算する事が出来る。

この消費された水素は全部水素化に用ひられたのではなく、一部白金黒に吸着されて居るから、水素價を知るには更にこの補正を行はなければならない。

(b) 白金黒の吸着による影響の補正

(I) 及 (II) 式の實例を兼ねて白金黒の吸着による補正法を示せば次の如し。

反應容器に 10 cc の alcohol を入れ小皿に秤量せる白金黒 (0.0263 g) を小皿の儘靜に入れて靜置し、装置使用法の項に記せるが如く水素と置換し、其の時のビュレットの読み及び溫度を測定す。即ち 13.4°C, 17.5 cc であつた。室溫を上昇せしめた際 15.4°C, 18.2 cc であつたから、これ等を (I) 式に代入してビュレットを除ける反應容器の容積を知り得。

$$V = \frac{(18.2 - 17.25) \times (13.4 + 273)}{15.4 - 13.4} - 17.25 = 118.79 \text{ cc}$$

この測定終りたる後 3 時間半振盪せしめた、其の際に於ける室溫及びビュレットの讀みの變化は次の如し。

第 1 表 763 mm

時間(分)	溫度(°C)	ビュレットの読み	時間(分)	溫度(°C)	ビュレットの読み
30	13.1	18.55	150	13.4	18.15
60	13.4	18.6	180	13.4	18.15
90	13.6	18.65	210	13.2	18.1
120	13.4	18.2			

これ等の價を (II) 式に代入すれば標準状況に於ける水素の容積を知り得。

$$\begin{aligned} V_H &= 0.359 \times 763 \left(\frac{18.55 + 118.79}{13.1 + 273} - \frac{18.1 + 118.79}{13.2 + 273} \right) \\ &= 0.354 \text{ cc} \end{aligned}$$

水素價測定装置に就いて

白金黒 1 mg に対しては $\frac{0.354}{26.3} = 0.013$ cc の水素が吸着される。但し白金黒の水素吸着は常にこの價をとるものではなく、各調製毎に多少の差異あることを心懸くべきである。

以上より温度及白金黒に就て考慮せる水素價の總補正式は次の如し。

$$\text{水素價 (H. V.)} = \frac{1}{M} \left\{ 0.359 P_a \left(\frac{V + v_a}{T_a} - \frac{V + v_b}{T_b} \right) - 0.013 m \right\} \dots\dots\text{(III)}$$

M: 試料の g 數

m: 白金黒の mg 數

(c) ゴム管を通じての擴散及び溶媒の蒸氣壓の影響。

反應容器に alcohol 10 cc を入れ、装置の使用法に従つて水素と置換し、振盪した結果次の如し。

第 2 表

時間(分)	温度(°C)	ビュレットの讀み	時間(分)	温度(°C)	ビュレットの讀み
10	13.4	17.25	90	13.1	17.15
20	13.5	17.3	120	13.4	17.25
30	13.3	17.2	150	13.9	17.65
60	12.9	17.1	180	15.4	18.2

この結果を (III) 式に代入すれば

$$0.359 \times P_a \left(\frac{18.2 + 118.79}{373 + 15.4} - \frac{17.25 + 118.79}{273 + 13.4} \right) = 0$$

即ち兩者の影響を無視し得らるべし。

この装置を用ひて各種脂肪酸の水素價を測定し (III) 式にて計算せる結果次の如し。

第 3 表

檢 體	水 素 價		
	理 論 數	實 驗 數	平 均
Oleic acid methyl ester	75.60	76.41 75.21 74.41	75.31
Elaidic acid	79.33	78.92 79.80 79.31	79.31
Erucic acid	66.18	66.16 66.64 66.06	66.29
Linolic acid	159.24	159.11 158.30 162.22	159.84
Linolenic acid methylester	243.25	223.96 218.28 222.59	221.61

以上何れもよく理論数と一致するが linolenic acid の場合は過小なる水素價を示した。然し檢體の沃素價を測定するに 248.3 (linolenic acid methyl ester としての理論数 251.57) であつて、これから換算した水素價 219.14 とは略々一致する實驗値を示して居る。故に恐らくは檢體中に linolic acid が混合して居たのであらう。

次に自然界より得たる動植物油脂に適用したる例は次の如し。

檢 體	沃 素 價	沃素價より換算したる水素價	水 素 價	平 均
胡 麻 油	110.59	97.57	87.87 88.82 88.71	88.46
亞 麻 仁 油	179.87	158.41	159.82 159.90 160.77	160.16
椿 油	82.16	77.86	67.03 68.05 67.06	67.38
菜 種 油	103.91	91.96	76.43 76.23 75.11	75.93
大 豆 油	120.84	106.63	107.74 106.85 108.03	107.54
蓖 麻 子 油	85.67	75.60	75.70 74.98 74.93	75.21
鱈 油	185.51	163.69	163.32 162.92 163.46	163.23
鯨 油	115.62	102.02	94.33 93.63 93.27	93.76
鱈 肝 油	154.13	136.00	136.43 136.48 137.31	136.76

動植物油脂に就ての實驗例の場合、沃素價から計算せる水素價と實驗値が一致せる場合もあり、又相當の差異を示す場合もあつた。

然し同一物質についての數回の水素價實驗値が一致して居る點から考へて、水素價測定の際にあらすして、沃素價と水素價の各測定法に利用する化學反應の差異による爲であることが窺はれる。

何れの測定によるのが眞の不飽和度を示すに近いかは輕々に斷する事は出來ないが、水素價を測定する目的にこの装置及び補正式が充分に役立つことは證明される。

文 獻

- (1) Fokin: Z. Anal. Chem., 48 (1909) 377.
- (2) 小川: 日化, 48 (昭和2年) 298.