

(京都帝國大學化學研究所喜多研究室)(昭和四年一月二一日受理)

## 油脂の新恒數ロダン價及其應用 (第一報)

### 遊離ロダン溶液の調製及ロダン價の測定

工學士 木村和三郎

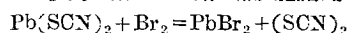
油脂分析に於て沃素價及沃素價(Ad. Grün, *Analyse d. Fette u. Wacuse* B. 1, 188; 小川新太島氏、日本化學會誌 1927, 48, 28)の如く不飽和結合を飽和定量する恒數の他に適當なる指藥の不飽和結合に對する撰擇的部分添加による恒數を得ざるに不飽和成分を定量なし得る場合少からざるべし

カウフマン氏(H. P. Kaufmann, *Arch. Pharm. u. Ber. D. Pharm. Gesell.*, 1925, 35, 675)は遊離ロダンが不飽和結合に對して撰擇的添加作用をなす事を見出し多くの不飽和化合物に對する添加反應を研究せるが就中不飽和結合1個を有する油酸は定量的にロダン1分子を吸收するもエレオステアリン酸及2個の不飽和結合を有するリノール酸には只1個の不飽和結合に添加するのみなる事を認めたり而して同氏は遊離ロダン撰擇的添加により不飽和結合を部分的に飽和して得たる油脂の新恒數をロダン價(Rhodanzahl, Rh. Z.)と名付け油脂の吸收せるロダン或は相當量の沃素の試料に對する重量百分率を以て此を表し沃素價とロダン價との差を高度不飽和發含有量の一尺度とせり

著者はロダン價が油脂の重要恒數なるべきに注目し未だ測定せられざる本邦に於ける主なる油脂の新恒數を求め新恒數による分析をも併せて試みん目的にて本實驗を行ひたり茲にはロダン價測定の結果を報告すべし

### 實驗の部

遊離ロダン溶液の調製 遊離ロダンはゼーデルベツク氏(E. Söderbäck, *Ann. Chim.*, 1919, 419, 217)によりロダン化合物例へばロダン鉛を無反應溶液中にて臭素と振盪し初めて分離せられたり



濃厚溶液よりは $-2$ 乃至 $-3^\circ\text{C}$ にて溶融する無色菱形板の結晶として析出し極めて分解し易し

ビルケンバッハ氏(L. Birkenbach, *Ber.*, 1925, 58, 786)はロダンの反應性の強きは沃素及臭素の中間に在りて臭素によりてロダン化物より分離され自らは沃化物より沃素を遊離する事を認め Pseudo-Halogen と呼べり

カウフマン氏(*Arch. Pharm. u. Ber. D. Pharm. gesell.*, 1925, 35, 675)は遊離ロダン加水分解及重合を研究し水と接觸すれば忽ち分解しロダン水素酸(HSCN)、青酸(HCN)及硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )を生じ日光により重合の促進せる事認めたり遊離ロダン調製用指藥は充分の脱水を必要とす同氏はカールバウム製99—100%氷醋酸を五酸化磷と加熱蒸溜して得たる $118-120^\circ\text{C}$ の溜分を用ひ五酸化磷にて乾燥せる乾燥ロダン鉛を懸濁し臭素にて分解して遊離ロダン氷酢酸溶液を調製せリスタットリンガー氏等(H. Stadlinger u. E. Tschirch, *Ch. Ztg.*, 1927, 54, 667)は溶剤の氷醋酸に20%の四鹽化炭素を加へてロダン溶液の安定度を増す事を報告せリゲルベル氏(A. Gerber, *Seif. Ztg.*, 1928, 55, 27)はカールバウム氷醋酸(98%)を過剰の無水醋酸と煮沸脱水して用ひたり

著者のロダン溶液調製操作は次の如し

氷醋酸 市販氷醋酸(中和價 876, 94%)350cc 無水醋酸 15cc を1l 硬質フラスコにとりフラスコには磨合により逆流冷却器を附し冷却器に。磨合により鹽化カルシウム管を附し $130^\circ\text{C}$ 附近の油浴上にて4時間以上加熱軽く沸騰せしめ冷却後使用す

ロダン鉛 局法ロダンアンモニウム 80g を蒸溜水 500cc に溶解し局法醋酸鉛 200g を蒸溜水 500cc に溶解せる液を加へ強く振盪し生ずるロダン鉛の白色沈澱を蒸溜水にて充分洗滌しブネル漏斗にて吸濾し陶土板上に移し風乾後更に一夜鹽化カルシウム乾燥器中にて乾燥して使用すロダン鉛は日光により分解黒變する故褐色乾燥器中に貯藏すメルク製ロダンアンモニウム及カールバウム製醋酸鉛を用ふるも指藥調製上何等著しき相異を認めず

遊離ロダン溶液 乾燥 250cc 容量フラスコにメルク四鹽化炭素 100cc を入れ臭素 1.32cc を加へ目盛まで脱水氷醋酸を充す別に磨合好き 1l 白色瓶中脱水氷醋酸 250cc に乾燥ロダン鉛 15g を懸濁せしめ臭素溶液の少

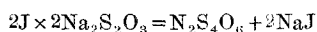
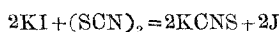
量を加へ黒紙にて蔽ひ振盪機にて振盪し臭素の色の消えたる後殘部を數回に別ちて同様加へ臭素の色の消ゆる迄振盪す白濁せる液は 10<sup>o</sup>C にて乾燥せる襲襪折濾紙 2 枚にて臭化鉛の白色沈澱を別ちて乾燥褐色瓶中に濾過し無色水様透明の遊離ロダマン溶液を得鹽化カルシュウム管を附し暗所に貯藏す

指藥の安定度に対する溶劑の影響 無水醋酸との加熱時間及 CCl<sub>4</sub> 添加量を異にせる 4 種の溶劑を以て調製せる 4 種のロダマン溶液を後述の方法によりチオ硫酸曹達にて滴定し調製後日數の経過による滴定數の減少を測定比較せり

溶劑	A	B	C	D
加熱時間(時)	4 以上	2	2	市販氷醋酸をそのまま用ふ
CCl <sub>4</sub> 添加量(vol%)	20	20	0	20
ロダマン溶液 (25cc)	調製後日數	ハイパー滴定數 (log f = 0.19627) cc	同減少數 cc	同百分率 %
A	{ 0	17.96	—	— (無色透明)
	{ 14	16.32	1.64	9.1 (透明僅かに黄色を呈す)
		(log f = 0.17705)		
B	{ 0	19.05	—	—
	{ 1	19.01	0.04	0.21
	{ 2	18.77	0.28	1.47
	{ 5	18.10	0.95	4.99
C	{ 7	17.46	1.59	8.38
	{ 0	20.67	—	—
	{ 1	20.51	0.13	0.63
	{ 2	20.20	0.47	2.27
D	{ 7	17.38	3.21	15.91
			(log f = 0.12703)	
	{ 0	39.35	—	— (混濁)
	{ 1	33.90	5.45	14.0 (著しき黄色沈澱)
	{ 2	28.11	11.24	28.4
	{ 3	22.90	16.45	41.8

氷醋酸中の水分がロダマン溶液の安定度を著しく低下し四鹽化炭素の添加が指藥の保存力を著しく増加する事を知る以下指藥の調製には溶劑 A を用ふ。

ロダマン價の測定 乾燥せる磨合好き 50cc 共ロマイエルフラスコに試料を秤取し乾燥ペレットにて一定量のロダマン溶液を加へ一定時間暗所にて作用せしめたる後振盪しつゝ 10% 沃素加里 10cc を加へ餘分のロダマンに相當する沃素を遊離せしめ水約 200cc を加へ沃素價測定に用ふるチオ硫酸曹達溶液にて滴定する事沃素價測定に於けると同様なり同時に空滴定を行ふ沃素分離速度はロダマン加水分解速度より大なるため過剰の沃素加里による沃素の遊離は定量的なり。(H. Kanfmann, u. P. Gärtner, Ber, 1924, 57, 925)



今 f = チオ硫酸曹達(ハイパー)の因數 = (1cc に相當する沃素 g 數) × 100

b = 空滴定處要ハイパー量(cc)

a = 逆滴定處要ハイパー量(cc)

e = 試料秤取量 (g) とすおひば

$$Rh.Z. = f(b-a)/e \text{ 或は } \log Rh.Z. = \log f + \log(b-a) - \log e$$

測定に及ぶ影響として指藥調製後日數、ロダマン過剩率及反應時間の影響を検したり

指薬調製後日数の影響 調製直後、調製後 7日及 14 日の指薬を以て各種の油脂に就き同一試料を併行して測定し其結果を比較せり

第二表

ロダン溶液 A: 調製直後  
 B: 調製後 7日 (調製直後滴定数 20.91cc、7日後 19.95cc、減少率 5.8%)  
 指薬 25 cc、反応時間 24 時間

油	ロダン溶液	$\frac{e}{g}$ (試料)	$\frac{b}{cc}$ (空滴定ハイボ-量)	$\frac{a}{cc}$ (逆滴定ハイボ-量)	$\frac{b-a}{cc}$ (ハイボ-所要量)	$\frac{u}{\%}$ (ロダン過剰率)	Rh.Z.	差
$(\log f = 0.16596)$								
椿油	A	0.1756	21.32	12.04	9.28	57	77.44	0.89
	B	0.1721	19.74	10.75	8.99	62	76.55	
大豆油	A	0.1617	21.32	12.17	9.15	50	82.91	1.59
	B	0.1591	19.74	10.91	8.83	51	81.33	
荏油	A	0.0952	21.32	13.21	8.11	67	124.74	0.25
	B	0.0952	19.74	11.62	8.12	55	124.99	
桐油	A	0.1466	21.32	13.05	8.27	61	82.67	0.69
	B	0.1509	19.74	11.30	8.44	57	81.96	
鱈油	A	0.1277	21.32	13.51	7.81	63	89.62	0.20
	B	0.1302	19.74	11.76	7.98	60	89.82	

ロダン溶液 A: 調製直後  
 C: 調製後 14 日 (直後滴定数 : 17.96cc、14 日後 : 16.32cc、減少率 9.1%)  
 $(\log f = 0.19627)$

椿油	A	0.1919	18.69	9.37	9.32	50	76.32	1.86
	C	0.1895	16.32	7.34	8.98	45	74.46	
種油	A	0.1191	18.6	12.48	10.21	67	81.93	2.58
	C	0.1210	16.32	6.21	6.11	33	79.35	
支那桐油	A	0.1493	18.6	10.96	7.73	59	81.17	2.86
	C	0.1495	16.32	8.87	7.45	54	78.31	
カストル油	A	0.1554	18.69	10.64	8.05	57	81.40	1.18
	C	0.1547	16.32	8.19	8.13	50	82.58	
鱈油	A	0.1319	18.69	11.11	7.58	59	90.30	3.89
	C	0.1302	16.32	9.16	7.16	56	86.41	

調製後 14 日に至れば調製直後の指薬による結果との差は稍増大すロダン溶液調製後 7日以内に使用するを可とす

ロダン過剰率及反応時間の影響 ロダン過剰率は A: 約 30%、B: 約 50%、C: 約 70% とせり

第三表

椿油	$\frac{e}{g}$	$t$ 時	ロダン溶液 25cc $\frac{b}{cc}$	$\frac{a}{cc}$	$(b-a)$ cc	$\frac{u}{\%}$ ( $a/b \times 100$ )	Rh.Z.
$(\log f = 0.19627)$							
A :	0.2739	18	18.10	4.99	13.11	28	75.21
	0.2734	24	18.03	5.02	13.01	28	74.77
	0.2734	48	17.94	4.94	13.00	28	74.72
B :	0.1946	18	18.10	8.81	9.29	49	75.02
	0.1953	24	18.03	8.74	9.29	49	74.75
	0.1954	48	17.94	8.67	9.27	48	74.72
C :	0.1188	18	18.10	12.43	5.63	69	74.34
	0.1189	24	18.03	12.45	5.58	69	73.74
	0.1175	48	17.94	12.42	5.54	69	74.09

第四表

大豆油

	$e$ g	$t$ 時	$b$ cc	$a$ cc	$(b-a)$ cc	$u$ %	Rh.Z.
( $\log f = 0.19627$ )							
A :	0.2385	18	18.00	6.19	11.81	34	77.81
	0.2399	24	17.91	5.95	11.96	32	78.34
	0.2402	48	17.95	5.72	12.27	32	80.27
B :	0.2389	72	17.89	5.65	12.24	32	80.50
	0.1718	18	18.00	9.40	8.60	52	78.66
	0.1708	24	17.91	9.30	8.61	52	79.21
C :	0.1710	48	17.95	9.13	8.86	51	81.41
	0.1725	72	17.89	9.06	8.83	51	80.44
	0.1030	48	17.95	12.68	5.31	71	81.01
	0.1029	72	17.89	12.55	5.34	70	81.54

$C_nH_{2n-4}O_2$  酸 (リノール酸)、 $C_nH_{2n-2}O_2$  酸 (オレイン酸) 及  $C_nH_{2n}O_2$  酸 (飽和酸) よりなる椿油に於てはロダン過剩率 30-70% 反應時間 18-48 時間の時又上記の酸の他に少量の  $C_nH_{2n-6}O_2$  (リノレン酸) を含む大豆油に在りてはロダン過剩率 50% 以上反應時間 24 時間以上の時實驗誤差の範圍にて一定の結果を得

第五表

亞麻仁油

	$e$ g	$t$ 時	$b$ cc	$a$ cc	$(b-a)$ cc	$u$ %	Rh.Z.
( $\log f = 0.17914$ )							
A :	0.1719	24	17.88	5.71	12.17	32	106.94
	0.1727	28	17.88	5.56	12.32	31	107.76
	0.1721	48	17.75	5.31	12.44	30	109.19
B :	0.1242	24	17.88	8.88	9.00	49	109.46
	0.1240	28	17.88	9.10	8.78	51	110.15
	0.1216	48	17.75	8.79	8.96	50	111.31
C :	0.0737	24	17.88	12.58	5.30	70	108.63
	0.0730	28	17.88	12.49	5.39	70	111.54
	0.0440	48	17.75	12.22	5.53	69	112.89

ロダン過剩率 50% 以上、反應時間 24 時間以上の時略一定の結果を得

第六表

鱈油

	$e$ g	$t$ 時	$b$ cc	$a$ cc	$(b-a)$ cc	$u$ %	Rh.Z.
( $\log f = 0.17914$ )							
A :	0.1847	18	16.15	5.55	10.60	34	87.49
	0.1844	24	16.19	5.30	10.89	33	89.21
	0.1834	72	15.23	4.32	10.91	28	93.46
B :	0.1351	18	16.15	8.18	7.97	51	89.11
	0.1328	24	16.19	8.18	8.01	51	91.11
C :	0.0809	18	16.15	11.30	4.85	69	90.66
	0.0817	24	16.19	11.13	5.06	67	93.56
	0.0805	72	15.23	10.36	4.87	68	95.06

ロダン過剩率 30-70%、反應時間 24 時間とせる時 A 及 C の測定結果は數甲位の相異を示すも A、B の

測定値は略一定せり

## 本邦油脂のロダン價

著者の入手し得たる本邦に於ける主なる油脂のロダン價及沃素價（ウイズ法）を測定せり試料の内海産動物油は東京工業試験所外山修之氏より又植物油は吉川製油所山崎利一郎氏より寄贈を受けたるものなりロダン價測定の反應時間は 24 時間ロダン過剩率は 50% 以上とせり

## 第七表

## 海産動物油

	ロダン價			沃素價			差 (J.Z - Rh.Z)
	ロダン過剩率 (%)	ロダン價 (Rh.Z)	同平均數	ハロゲン過剩率 (%)	沃素價 (J.Z)	同平均數	
魚油 鱈油	33	89.21	90.26	61	165.77	166.79	76.53
	51	91.11		57	167.80		
鱈油	50	72.72	73.33	69	99.33	99.46	26.13
	69	73.91		67	99.58		
鱈油	49	75.53	75.54	59	96.78	96.66	21.12
	70	75.54		62	96.54		
肝油 鱈肝油	68	100.10	101.01	52	156.81	156.97	55.96
	61	101.91		53	157.12		
相鮫肝油	53	240.86	240.96	60	282.17	281.70	40.74
	76	241.05		60	281.32		
葦切鮫肝油	58	92.00	92.05	53	156.71	156.52	64.47
	70	92.09		54	156.33		
鯨油 兒鯨油	59	105.29	105.29	53	166.58	166.15	60.86
				53	165.72		
鯨油 鯨油	49	84.09	82.59	39	136.23	136.38	52.29
	72	81.68		38	136.52		
座頭鯨油	40	81.77	82.47	53	114.93	115.08	32.61
	68	83.16		53	115.23		
長鬘鯨油	61	77.68	78.67	55	108.58	108.74	30.07
	79	78.65		56	108.89		
巨頭鯨體油	62	74.45	76.96	56	107.15	106.94	29.98
	76	77.46		56	106.72		
抹香鯨皮油	60	79.23	79.40	57	88.39	88.53	9.13
	76	79.56		50	88.66		
鯨腦油 抹香鯨腦油	60	54.27	55.15	52	60.98	61.00	5.85
	77	56.02		52	61.02		
巨頭鯨腦油	62	28.67	29.02	78	32.47	32.45	3.43
	77	29.36		78	32.42		

## 第八表

## 植物油

	ロダン價			沃素價			差 (J.Z - Rh.Z)
	ロダン過剩率 (%)	ロダン價 (Rh.Z)	同平均數	ハロゲン過剩率 (%)	沃素價 (J.Z)	同平均數	
乾性油 荏油(市販)	67	124.74	124.87	57	203.38	204.48	79.61
	65	124.99		59	205.57		
亞麻仁油	49	109.46	109.05	59	182.26	182.32	73.27
	—	108.63		59	182.38		

支那桐油	59	81.17	81.17	56	171.81	} 172.27	91.10
	—	—	—	57	172.72		
半乾性油 大豆油(豊年)	52	79.21	79.21	52	136.55	} 136.39	57.18
	—	—	—	53	136.23		
醬油油(盛田)	71	76.55	} 76.56	51	129.54	} 129.40	52.84
	71	76.56		52	129.26		
種 油	64	81.51	} 81.96	58	102.76	} 102.95	20.99
	76	82.40		59	103.14		
杏仁油(今橋)	63	79.59	} 79.36	54	102.08	} 102.06	23.70
	63	79.13		57	102.03		
綿 實 油	64	66.33	} 67.00	63	111.98	} 111.88	44.88
	78	67.67		62	111.78		
米 糖 油	62	69.92	69.92	59	109.26	} 109.22	39.30
	—	—	—	58	109.18		
落花生油	72	63.40	} 63.02	83	84.90	} 85.02	22.00
	73	62.64		83	85.13		
不乾性油 椿油(長崎)	49	74.75	} 74.25	67	80.04	} 79.98	5.73
	6	73.74		67	79.92		
山茶花油	67	67.46	} 67.07	67	76.45	} 76.40	9.33
	67	66.84		68	76.34		
オリーブ油	50	71.26	} 71.39	49	86.34	} 86.26	14.87
	70	71.52		50	86.18		
パーム油	60	45.96	} 46.13	57	55.42	} 55.59	9.46
	78	46.20		55	55.76		
椰子油	72	6.98	} 6.97	93	7.61	} 7.60	0.63
	84	6.95		94	7.59		
同 曝 油	7	6.83	} 6.79	93	7.54	} 7.54	0.75
	81	6.75		—	—		

第九表

陸産動物油

	ロダン價			沃素價			差 (J.Z - Rh.Z)
	ロダン 過剩率 (%)	ロダン價 (Rh.Z)	同平均數	ハロゲン 過剩率 (%)	沃素價 (J.Z)	同平均數	
豚 油	72	69.13	} 69.23	56	104.06	} 103.85	34.63
	67	69.33		54	103.64		
蛹 油	72	89.92	} 88.07	59	135.73	} 135.73	47.66
	71	88.21		—	—		

海産動物油中沃素價最大なる相鯨肝油又最大のロダン價を有すスクアレンのロダン價大なるためなるべし巨頭鯨腦油は最小のロダン價を有し沃素價との差又最小なりこれ油酸列不飽和酸を不飽和酸の主成分とするためなるべし沃素價とロダン價の差は鱈油に於て最大なり

植物油中荏油最大のロダン價を有し椰子油最小にして沃素價とロダン價との差は桐油最大にして椰子油に於ては0に近付クリノレン酸(C<sub>57</sub>H<sub>101</sub>O<sub>2</sub>)酸を含む荏油及亞麻仁油のロダン價がリノール酸グリセリドのロダン價86.65を超過せるはリノレン酸の二重結合の1個以上にロダンが添加するためなるべし

沃素價測定液は海産動物油の場合には安く白色沈澱を生じ(巨頭鯨腦油は痕跡の白濁)植物油及陸産動物油の場合には全部透明なりき又桐油の場合には測定液注加後速かに著しく赤變し沃素の分離を示したり

總 括

1. ロダン價測定用遊離ロダン溶液を調製し市販氷醋(94%)を無水醋酸と加熱脱水し20%の四鹽化炭素を

加ふれば指薬の保存力を著しく増加し7日以内の使用に耐ふる事を認めたり

2. 椿油、大豆油、亞麻仁油及鱈油に就きロダン價測定に及すロダン過剰率及反應時間の影響を検したりロダン過剰率 50% 以上、反應時間 24 時間以上とする時略一定のロダン價を得

3. 我國に於ける多數油脂のロダン價を測定せり

終りに試料油の寄贈を受けたる外山博士、山崎學士の好意を深謝す

(京都帝國大學化學研究所喜多研究室) (昭和四年一月二日受理)

## 油脂の新恒數ロダン價及其應用 (第二報)

### 不飽和脂肪酸に對する遊離ロダンの撰擇的作用

工學士 木村和三郎

オレイン酸、エルカ酸及其幾何學的異性體なるエライデン酸、ブラヂン酸等二重結合 1 個を有する  $C_nH_{2n-2}O_2$  酸及リチノール酸並びに其幾何學的異性體リチンエライデン酸即二重結合 1 個を有する一水酸化酸  $C_nH_{2n-2}O_3$  にはロダンは沃素價測定指薬のハロゲンと同様定量的に 1 分子添加す然るに二重結合 2 個を有する  $C_nH_{2n-4}O_2$  酸リノール酸にはハロゲンは定量的に 2 分子添加すれどロダンは撰擇的に 1 分子添加するのみなり又共軛二重結合 3 個を有する  $C_nH_{2n-6}O_2$  酸、エリオステアリン酸にはハロゲンも撰擇的に 2 分子添加しロダンは只 1 分子添加す而してステアロール酸及ベヘノール酸の如き三重結合 1 個を有する  $C_nH_{2n-4}O_2$  酸にはハロゲンは 1 分子添加し(E. Molinari, *Ber.*, 1907, **40**, 564) ロダンは全然添加せず此等の事實はゼーデルベック氏(E. Söderbäck, *Ann. chim.*, 1925, **443**, 142) 及カウフマン氏(H. Kanfmann, *Arch. Pha m. u. Ber. D. Pharm. Gesell.*, 1925, **35**, 675) 等の報告せるところなり種々の不飽和酸の水素價、沃素價及ロダン價測定の際の水素、ハロゲン及ロダンの吸収量は次表の如し

酸	構造式	不飽和結合	水素		ハロゲン		ロダン	
			添加量モル	沃素價	添加量モル	沃素價	添加量モル	ロダン價
オレイン酸 $C_{18}H_{34}O_2$	$CH_3(CH_2)_7CH$    $CO_2H(CH_2)_7CH$	F <sub>1</sub>	1	71.42	1	89.83	1	89.83
ペトロセリン酸 $C_{18}H_{34}O_2$	$CH_3(CH_2)_{10}CH$    $CO_2H(CH_2)_4CH$	F <sub>1</sub>	1	"	1	"	1	"
エライデン酸 $C_{18}H_{34}O_2$	$CH_3(CH_2)_7CH$    $HC(CH_2)_7CO_2H$	F <sub>1</sub>	1	"	1	"	1	"
エルカ酸 $C_{22}H_{42}O_2$	$CH_3(CH_2)_7CH$    $CO_2H(CH_2)_{11}CH$	F <sub>1</sub>	1	59.59	1	75.03	1	75.03
ブラヂン酸 $C_{22}H_{42}O_2$	$CH_3(CH_2)_7CH$    $HC(CH_2)_{11}CO_2H$	F <sub>1</sub>	1	"	1	"	1	"
リチノール酸 $C_{18}H_{34}O_3$	$CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2CH$    $CO_2H(CH_2)_7CH$	F <sub>1</sub>	1	67.59	1	85.10	1	85.10