

Glycerin の一新簡易定量法に就いて

何 芳 陔

(大陸科學院生物化學研究室)

昭和 15 年 4 月 10 日受理

目 次

I. 緒 言	存在の影響
II. 實 験	B. 糖類及び Glycerin に類似せる諸物 質の呈色反應
A. 反應條件の決定	C. 不純物の除去
1. 過剰臭素の驅出時間	D. 實際に於ける應用
2. Codein 液及び硫酸添加後の加熱 時間	E. 定量法と誤差範圍
3. 臭素酸化の時間	III. 要 約
4. 臭素酸化に於て H_2SO_4 及び Na_2SO_4	IV. 参考文献

1. 緒 言

Glycerin の定量方法は驚く程澤山あり、Beilstein にも數十種の方法が掲げられてゐる。然し之等を大別すれば大體 1. Isopropyl iodide 法⁽¹⁾、2. Triacetin 法⁽²⁾、3. 酸化法^(3,4,5,6) の 3 種類に分ける事が出来る。

此の中 isopropyl iodide 法は Zeisel-Fanto 法とも云ふ。Glycerin は沃化水素酸を作用させると isopropyl iodide を生ずる。この C_3H_7I 瓦斯を $AgNO_3$ の alcohol 溶液に導き生ずる AgI の沈澱を 120° で恒量として秤量し Glycerin に換算する方法である。Triacetin 法は市販の glycerin の純度を決定する國際的方法である。Glycerin に無水醋酸を加へて煮沸すると triacetin を生じ之を $NaOH$ で鹼化してその alkali の消費量に依つて glycerin の量を算出する方法である。

酸化法は $K_2Cr_2O_7$ 又は KIO_4 によつて glycerin を酸化し生ずる酸を定量するか又は酸化の度を強くして CO_2 に至らしめ CO_2 の量を測定する方法であるが普通に用ひられるのは H_2SO_4 の存在下に於て glycerin を一定量の $K_2Cr_2O_7$ と加熱反應後殘存する $K_2Cr_2O_7$ を逆滴定する方法で Hehner 氏法といはれる。

之等の方法の一つとして正確なものはない。相當によく用ひられるのは Hehner 氏の $K_2Cr_2O_7$ による酸化法であるが之れは Ag_2CO_3 や鹽基性醋酸鉛によつて $K_2Cr_2O_7$ を消費する物質が除かれるといふ假定の上に立つてゐる。オキシ酸とか N 化合物等は除去されない爲に定量結果は常に實際よりも大きい。Acetin 法も相當よく用ひられ且相當に正確とされてゐるが云ふまでもなくアセチル化される OH はすべてアセチル化される爲め之も相當の誤差を生ずる。

Isopropyl iodide 法は上述の方法の中に於ては最も信頼される方法と云はれるが之も決して完全な方法ではない。Trimethylenglycol, alcohol の存在は相當に邪魔をするし又装置の途中に用ひる燐の精製の絶対充分なるを要すること、HI 酸の特に強いもの(比重 1.91)を必要とすること、特殊な装置を必要とししかも相當長時間を要すること等種々な欠點がある。

最近の新しい方法としては Franz Schütz⁽⁷⁾の anthron と H_2SO_4 による呈色の比色法及び Olle

Juhlin⁽⁹⁾の臭素 (0.1%) を用ひて glycerin (0.002 g~0.004 g) を酸化し過剰の臭素をヨードメトリー法の如く定量する方法等が提唱されてゐる。之等の方法は著者も亦追試したが遺憾ながら好結果を得ることが出来なかつた。

以上のやうな状態で glycerin の適当な定量方法は各方面に於て要望されてゐながら未だ適当な方法がない。そこで著者は此の方面の研究に着手し、glycerin の呈色反應として從來知られてゐるものの内 glycerin を臭素で酸化して dioxyacetone となし之に codein の alcohol 溶液と濃硫酸とを加へ生ずる帯緑青色が glycerin の濃度に比例することを知つた。依つて此の呈色反應は glycerin 定量の目的に使用し得る事を認めたので敢へて茲に報告する次第である。

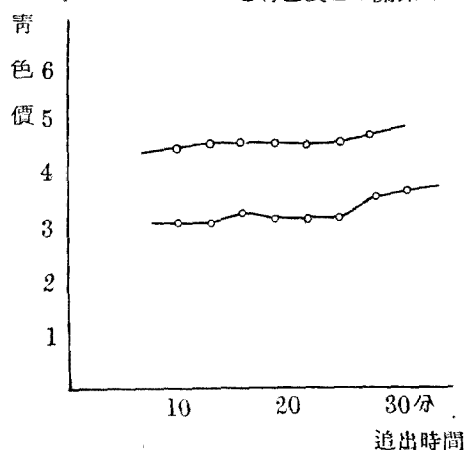
II. 實 験

Denigés⁽¹⁰⁾に依れば 0.08~0.1 g の glycerin に 0.3% の臭素水 10 cc を加へ 20 分間湯煎上にて熱し後過剰の臭素を煮沸し去りこの反應液 0.2 cc を取つて codein の 5% 酒精溶液 0.1 cc 及び濃硫酸 2 cc を加へて湯煎上で 2 分間加熱すると帯緑青色を呈する。之は單に glycerin の呈色反應としての記載であつて此の反應を定量に用ひるには更に次の諸點を考慮する必要がある。即ち臭素水で酸化する時その酸化時間、過剰臭素の驅出時間、codein 液及び濃硫酸添加後の加熱時間の長短による呈色度の變化、glycerin の濃度と呈色度の關係等を考慮する必要がある。

以下順次實驗結果を記載することとする。供試 glycerin としては 2.5% 以下種々な濃度の glycerin 水溶液 5 cc を内容約 40 cc の磨合せ冷却器付丸底コルペンに入れ之に 0.4% 臭素水 10 cc を加へて湯煎上で 20 分加熱酸化し、過剰の臭素を驅出し、冷後 0.2 cc を試験管に取り 0.1 cc の 5%⁽¹¹⁾ codein 酒精液を加へ更に 2 cc の濃 H_2SO_4 (比重1.84) を加へて湯煎中で 3 分加熱すると青綠色となる。冷却後この緑青色の液を内徑 1 cm の器に入れ Lovibond の Tintometer でその青色

價を測定する。

Fig. I, Fig. II 過剰臭素驅出時間
と青色價との關係



〔註〕 供試 glycerin 0.464%

Fig I Codein, H_2SO_4 添加後 3 分
加熱の場合

Fig II Codein, H_2SO_4 添加後 5 分
加熱の場合

1. 臭素驅出時間に依る青色度の變化

本實驗に於ては 0.464% の glycerin 液 5 cc を丸底コルペンに入れ次に正確に 0.4% Brominewater 10 cc を入れて直ちに冷却器を附し沸湯浴上にて 20 分間加熱酸化し後過剰の臭素を湯浴上にて驅出する。この臭素驅出時間を變化させる場合の青色度の變化を Lovibond の Tintometer に依つて調べたのである。この際反應液 0.2 cc を取るのは反應液の冷却後にピペットによつて行つた。又 H_2SO_4 と codein 液添加後の加熱時間は 3 分間と 5 分間の二の場合を同様に行つた。その結果は第一表の如くである。更に之を圖示すれば Fig I, Fig II の如くなる。

第 一 表

供 試 glycerin %	臭 素 酸 化 時 間(分)	硫酸添加後の加 熱時間 (分)	Br- 驅 出 時 間(分)	測 定 値		
				B	Y	R
0.464	20	3	10	3.1	2.0	0
"	"	"	13	3.1	"	"
"	"	"	16	3.3	"	"
"	"	"	19	3.2	"	"
"	"	"	22	3.2	"	"
"	"	"	25	3.2	"	"
"	"	"	28	3.5	"	"
"	"	"	31	3.7	"	"
"	"	5	10	4.5	"	"
"	"	"	13	4.6	"	"
"	"	"	16	4.6	"	"
"	"	"	19	4.6	"	"
"	"	"	22	4.6	"	"
"	"	"	25	4.6	"	"
"	"	"	28	4.7	"	"

以上二回の試験に於て臭素の色はすべて 15 分にて消失する。故に 15 分にて臭素の驅出は充分なるものと認められる。又長時間おくとやゝ青色度は増加するも之は液が濃縮せられた爲めと思はれる。臭素驅出時間の長短には殆んど関係がない。

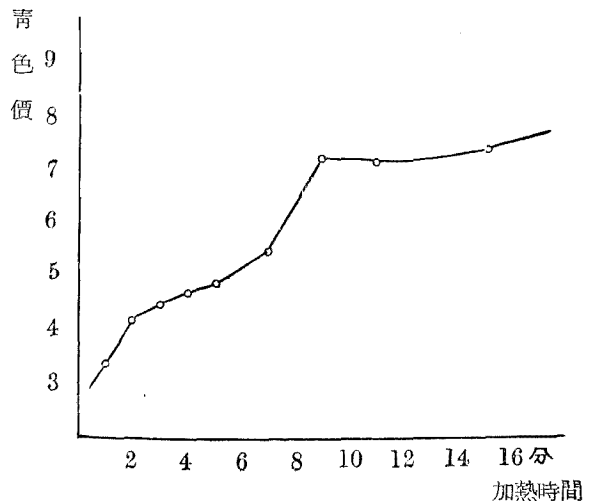
2. Codein 液及び硫酸添加後の加熱時間の變化に依る青色度の變化

(1) の實驗に於て codein 液と硫酸を加へて後 3 分間加熱せるものと 5 分間加熱せるものとは相當の青色度の相違を示したので果して加熱時間に依つて如何なる變化を示すかを見る事にした。即ち前述の實驗に於て 28 分間臭素を驅出後、反應液 0.2 cc を取り前の如く codein 液及び硫酸を加へて湯煎中にて加熱しその加熱時間を變化してその青色度を測定した。即ち第二表の如くである。(Fig III 参照)

第 二 表

Codein, H ₂ SO ₄ を加へた後湯煎 中に於ける加熱 時間(分)	測 定 値		
	B.	Y.	R.
1	3.4	2.0	0
2	4.2	"	"
3	4.5	"	"
4	4.7	"	"
5	4.9	2.2	"
7	5.5	2.4	"
9	7.2	2.6	"
11	7.1	"	"
13	7.4	"	"

Fig. III. Codein, H₂SO₄ 添加後の加熱時間と青色價との關係



以上の結果より codein, H_2SO_4 添加後の加熱に依る青色度は 9 分以後は殆んど時間に關係なく僅かに且つ徐々に上昇する傾向はあるが實驗誤差の範圍に過ぎぬ事を知つた。

3. 臭素に依る酸化時間と青色度の變化

更に 0.464% glycerin 5 cc を取り 10 cc の臭素水を加へて直ちに冷却器を附して酸化しこの酸化時間の長短により青色度の變化を見るに次の如くなつた。但しこの際前述の 2 實驗にて明かなる如く臭素驅出時間及び codein, H_2SO_4 添加後の加熱時間を全べて 15 分として本實驗を行つた。第三表はその結果である (Fig. IV 参照)。

第 三 表

供試 glycerin %	臭素酸化の 時間 (分)	測 定 値		
		B.	Y.	R.
0.464	5	4.9	2.0	0
"	10	6.2	"	"
"	15	6.7	2.6	"
"	20	7.2	"	"
"	25	7.35	"	"
"	30	7.4	"	"

以上の結果より見るに臭素酸化の時間は略々 25 分で一定となる事が分つた。

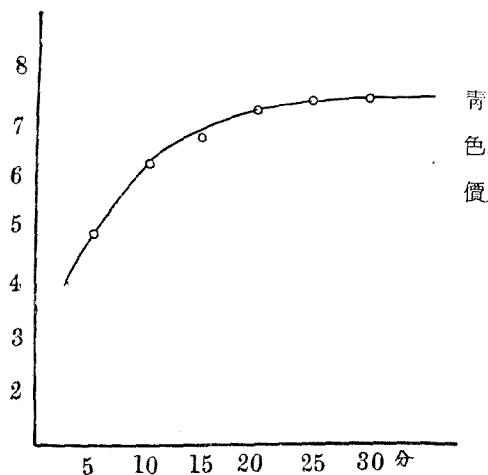
4. Glycerin の濃度と青色度との關係

以上の諸實驗に於て已に glycerin の臭素酸化の條件及び臭素驅出の條件, codein, H_2SO_4 添加後の加熱時間等が大體決定したので今此の條件に於て種々の濃度の glycerin を酸化し glycerin の濃度と青色度との關係をみた。その結果は第四表の如くである。

第 四 表

Glycerin %	臭素酸化の 時間 (分)	Br 驅出時間 (分)	Codein, H_2SO_4 添加後加熱時 間 (分)	測 定 値		
				B.	Y.	R.
0.196	25	15	15	4.1	2.0	0
0.261	"	"	"	4.8	2.1	"
0.348	"	"	"	5.8	2.2	"
0.464	"	"	"	7.2	2.6	"
0.619	"	"	"	8.2	2.8	"
0.825	"	"	"	9.3	3.1	"
1.100	"	"	"	10.5	3.7	"
1.467	"	"	"	11.6	3.9	"
1.956	"	"	"	12.7	4.2	"

Fig. IV. 臭素酸化の時間と青色價との關係
(但し Codein, H_2SO_4 添加後加熱 15 分)



冷却器をつけたまま熱する時間

即ち glycerin の濃度と青色度とが大體に於て比例する事を知つたが本實驗の性質は逆に青色度に依つて glycerin の濃度を決定するのであるからその標準となる glycerin は純粹なることを必要と

する。今までの実験は鹿印保証付の glycerin を用ひたが更に Kahlbanm 製の glycerin redistilled (sp.gr 1.26) を標準にとりその比重測定, Acetin 法, Bichromate 法によつて純 glycerin を測定しその平均純度 99.32% より計算して標準液を作り実験を反復し次の如き結果を得た。

第 五 表

Glycerin No.	Glycerin %	青 色 度			
		第 1 回	第 2 回	第 3 回	第 4 回
1	2.5955	13.8	12.3	14.2	16.1
2	1.9466	11.0	11.2	24.2	15.4
3	1.4600	8.4	10.9	12.6	13.8
4	1.0950	7.7	10.1	10.9	11.4
5	0.8212	7.1	9.3	10.1	10.4
6	0.6159	6.3	7.8	8.6	8.8
7	0.4619	5.9	6.3	7.8	8.3
8	0.3465	5.6	6.2	7.0	7.3
9	0.2598	4.1	5.2	6.3	6.3
10	0.1949	3.4	4.1	5.3	5.3
11	0.1462	2.9	3.4	4.1	4.2
12	0.0731	—	—	2.5	2.6
13	0.0365	—	—	1.5	1.5

以上の実験結果より見るに各回の実験に於て少しづつ青色度が變り順次高くなつてゐる。之は H_2SO_4 が些少でも吸濕すると青色度に相當の變化をきたす爲である。更に又毎回の実験に於て圓滑な曲線を生じないのは恐らく 0.2 cc といふ少量の試験液をピペットで取るための実験誤差によるものであらうと考へる。そこで本実験を定量的に可能にする爲にはやゝ多量の試験液を取り且つ

Fig. V. Glycerin の濃度と青色價との關係
(臭素酸化 25 分, 驅出 15 分, Codein,
 H_2SO_4 添加後加熱 15 分)

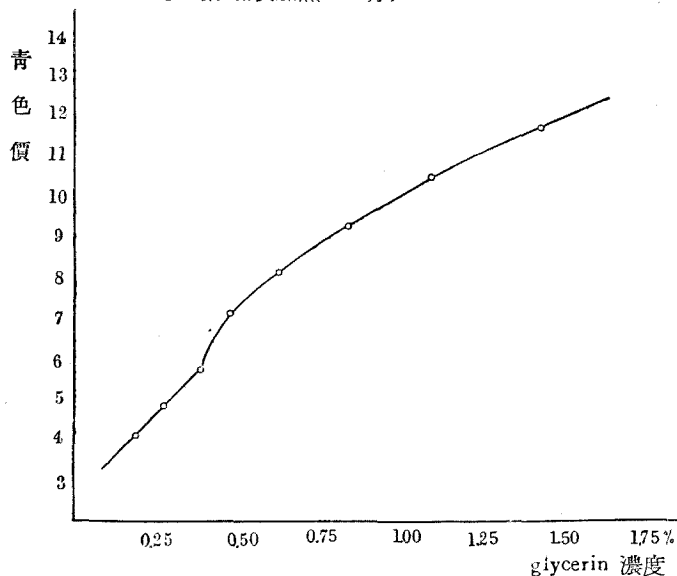
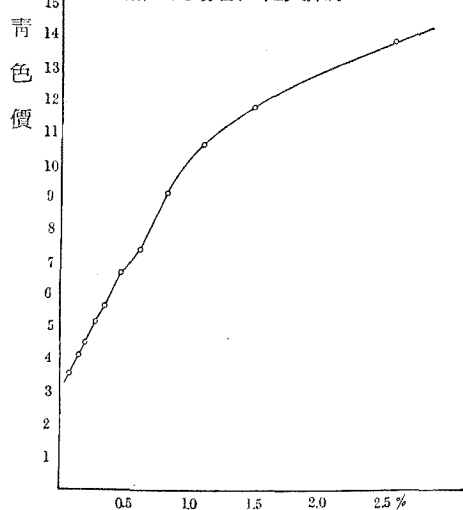


Fig. VI. Glycerin の濃度と青色價の關係
(酸化後 50 cc となしその 0.8 cc を取
つて 0.15 cc の codein 3 cc の H_2SO_4
を加へた場合) 但臭素水 10 cc



濃硫酸の量も増しその吸湿による青色度の變化を少くして實驗的誤差を少くする必要がある。即ち臭素酸化液を全部で 50 cc となしその 0.8 cc を取つて 0.15 cc の codein 液を加へ後 3 cc の H_2SO_4 (比重 1.84) を加へて 20 分加熱しその青色度を測定した。その結果は第六表の如き成績を與へた。(この際 H_2SO_4 添加後の加熱時間を 20 分としたのは 2.5955 % の glycerin を同様に酸化し 15 分のものは 13.3, 20 分のものは 13.7 なる結果を得僅かながら上昇するを見だからである) (Fig VI. 参照)。

第 六 表

Glycerin No.	Glycerin (%)	測 定 値			Mean
		B.	Y.	R.	
1	2.5955	{13.9 13.7	3.5	0	13.9
2	1.9466	{12.7 12.5	3.3	"	12.6
3	1.6400	{11.7 11.8	3.1	"	11.8
4	1.0950	{10.6 10.6	2.8	"	10.6
5	0.8212	{9.2 9.0	2.4	"	9.1
6	0.6160	{7.4 7.4	1.8	"	7.4
7	0.4519	{6.7 6.5	1.5	"	6.6
8	0.3465	{5.6 5.6	1.1	"	5.6
9	0.2593	{5.1 5.2	0.7	"	5.2
10	0.1949	{4.5 4.5	0.4	"	4.5
11	0.1462	{4.1 4.1	0.3	"	4.1
12	0.0731	{3.6 3.6	0.1	"	3.6

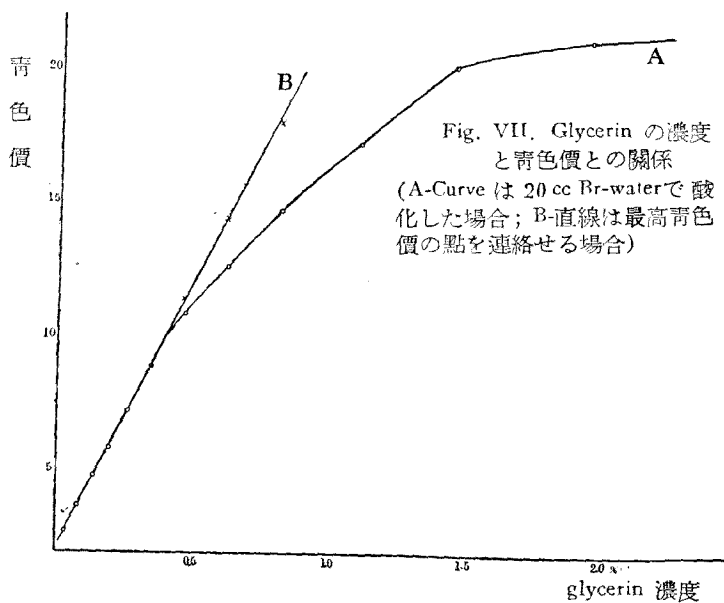


Fig. VII. Glycerin の濃度と青色價との關係
(A-Curve は 20 cc Br-water で酸化した場合; B-直線は最高青色價の點を連絡せる場合)

Fig VI の示す如く 0.5% 以下は正確に一直線をなしそれ以上に於ては曲線を示す。此の 0.5% 以上に於て曲線となるのは臭素の不足に依るのではないかと考へられるので臭素を 20 cc 添加して酸化してみた。その結果は明かに 0.5% 以上の場合も同一直線上に現れる事を知つた。即ち以上の場合に於ては更に多量の臭素を必要とする。以下臭素の種々な濃度に於ける實驗結果を示す(第 7, 8, 9 表, Fig

VII 参照)。

第七表 臭素水 20 cc の場合

Glycerin No.	Glycerin (%)	測 定 値			Mean
		B.	Y.	R.	
2	1.9466	{21.1 20.9	7.8	0.4	21.0
3	1.4600	{20.0 20.0	7.3	0	20.0
4	1.0950	{17.2 17.2	5.3	"	17.2
5	0.8212	{14.9 14.9	4.1	"	14.9
6	0.6159	{12.7 12.5	3.6	"	12.6
7	0.4619	{10.8 10.9	3.1	"	10.9
8	0.3464	{8.8 8.8	2.3	"	8.8
9	0.2598	{7.2 7.2	1.6	"	7.2
10	0.1949	{5.8 5.8	1.4	"	5.8
11	0.1462	{4.8 4.8	0.4	"	4.8
12	0.0731	{3.8 3.8	1.1	"	3.8
13	0.0365	{2.8 2.8	0.4	"	2.8

第八表 臭素水 30 cc の場合

Glycerin No.	Glycerin (%)	測 定 値			Mean,
		B.	Y.	R.	
5	0.8212	{18.0 17.8	6.2	0	17.9
6	0.6159	{14.4 14.4	3.6	"	14.4
7	0.4619	{11.4 11.3	3.1	"	11.35

第九表 前記の二倍の濃度の臭素水 (20 cc) を用ひた場合

Glycerin No.	Glycerin (%)	測 定 値			Mean,
		B.	Y.	R.	
6	0.6159	{14.2 14.4	3.6	0	14.3
7	0.4619	{11.2 11.2	3.1	0	11.2

以上の結果を総合するに glycerin の臭素水に依る酸化は 0.35 % 以下は上記の濃度の臭素水 20 cc, 0.7 % 以下は 30 cc で充分である。又過剰の臭素水又は濃度の少し高い臭素水を用ひてもその爲に青色價が著しく下る事はない。即ち青色價は glycerin を酸化するに充分な量に於て最高を示しそれより稍過剰に加へて酸化しても青色價には變化がない。今その最高價のみの點をつなぐと (B) 直線を得る。即ち glycerin の濃度は青色價に正比例する。又過剰の臭素水で酸化しても或る

最高の青色價に於て一定になるを以て或る未知濃度の glycerin 水溶液を過剰の臭素水で酸化しその青色價より逆に glycerin の濃度を定量し得る事は云ふまでもない。

上記の實驗結果より次の如き glycerin の算出式が得られる (但し次の恒数は實驗結果から得た數値を算術平均に依つて求めたものである)。

$$\text{glycerin \%} = 0.04646 \times (\text{青色價} - 1.5754)$$

5. 臭素酸化の際に於ける Na_2SO_4 及び H_2SO_4 存在の影響

實際的に油脂又は石鹼中の glycerin をこの方法で定量する際 H_2SO_4 等で脂肪酸と glycerin 水とに分解するのであるがこの glycerin 水は勿論硫酸酸性である。この場合其の儘臭素を以つて酸化してもその青色價に若し變化がないならば glycerin の定量上甚だ便利である。或は又 H_2SO_4 の存在に於て異つた青色價を出す事があるとしても之を NaOH で中和した後即ち Na_2SO_4 の存在下に於て處理してその青色價に影響がないならば甚だ便利である。以上の關係を知る爲に實驗を試み次の如き結果を得た。

使用 glycerin (%)	臭素水 (cc)	添加物	B.	Y.	R.	平均回數
0.6159	10 (0.4%)	なし	9.2	5.6	0	4
"	"	Conc. H_2SO_4 0.1 cc	9.5	5.6	0	2
"	"	Na_2SO_4 0.5 g	9.6	"	"	2
0.1462	"	なし	4.2	3.9	0	2
"	"	Na_2SO_4 0.5 g	4.2	3.9	0	2
オリーブ油を酸化し H_2SO_4 にて分解せる水溶液	20 cc (0.8%)	相當多量の H_2SO_4 存在	11.2	3.3	0	2
"	"	H_2SO_4 を $\text{Ba}(\text{OH})_2$ で除去後	11.2	3.3	0	2

0.616% の glycerin を酸化する時 10 cc の臭素水を用いたのはやゝ不足でありこの場合 H_2SO_4 又は Na_2SO_4 の存在は臭素の酸化を助けるものの如くやゝ高い青色價を示す。しかし 0.146% の時には、臭素水は 10 cc で充分であり Na_2SO_4 の存在は青色價に影響を與へない。又實際オリーブ油中の glycerin 定量の際も H_2SO_4 を含んだまゝと $\text{Ba}(\text{OH})_2$ で H_2SO_4 を除去したものと付き 0.8% の臭素水 20 cc を用ひて實驗を行つたが青色價は同一であつた。即ち之等の物質の存在は青色價には影響はない。

B. 糖類及び Glycerin と同一呈色反應を示す懼れのある諸物質の呈色反應

Glycerin の codein と H_2SO_4 による呈色反應の青色價が前述の實驗で明かとなつたが之を實際に用ひる場合混在する不純物の呈色反應に及ぼす影響を知る必要がある。水に溶存する糖類、Alcohol 類及びその他此の反應の妨害になりさうな諸物質につき次の三つの場合に付き實驗した。

- 酸化せざる水溶液 0.3 cc を取り H_2SO_4 (比重 1.84) 3 cc を添加した場合。
- 酸化せざる水溶液 0.3 cc に H_2SO_4 3 cc と 5% codein alcohol 溶液 0.15 cc を添加した場合。
- 5 cc を取つて 10 cc の 0.4% 臭素水を加へて 25 分酸化し 15 分間過剰の臭素を驅出しそのまゝ 0.3 cc とり 0.15 cc codein 液と 3 cc の H_2SO_4 を加へて 15 分加熱せる場合。

以上の實驗結果を表示すれば次表の如くである。

物 質		初 色	終 色	實驗方法	B.	Y.	R.
糖 類	0.5 % Glucose.	無 色	黑 褐 色	(A)	3.3	9.9	12.1
		赤 色	黑 赤 色	(B)	5.8	9.9	29.9
		微 赤 色	褐 赤 色	(C)	1.0	5.1	7.1
	0.5 % Lactose.	無 色	黃 紅 色	(A)	2.0	7.0	8.0
		微 黃 色	紅 色	(B)	3.8	8.0	20.9
		"	"	(C)	1.0	2.0	20.9
	0.5 % Sucrose.	黃 色	黃 紅 色	(A)	3.7	9.0	10.0
		紅 色	濃 紅 紫 色	(B)	7.1	9.7	29.9
		微 紅 色	紅 紫 色	(C)	3.0	9.0	28.0
	1 % Xylose.	淡 黃 色	黃 色	(A)	0	9.2	1.4
		鮮 紅 色	鮮 紅 色	(B)	0.1	9.9	29.9
		赤 紫 色	赤 紫 色	(C)	8.1	9.9	29.9
	1 % Raffinose.	黑 紫 色	黑 紫 色	(C)	3.9	9.9	9.9
	0.5 % Fructose.	黃 褐 色	黃 褐 色	(A)	0.5	9.1	0.3
		赤 色	赤 色	(B)	0.4	9.9	29.9
		微 赤 色	赤 色	(C)	0.9	9.9	12.8
	0.5 % Propyl aldehyde.	微 黃 色	黃 色	(A)	0	2.0	0.2
		赤 色	赤 色	(B)	1.1	2.2	20.2
黃 綠 色		綠 色	(C)	2.0	1.0	0.3	
無 色		微 黃 色	(A)	0	0.1	0.1	
赤 褐 色		赤 色	(B)	0	5.4	14.2	
微 青 綠 色		微 綠 色	(C)	0.7	1.3	0.8	
アルデヒド類	Saturated, isovaler. aldehyde.	無 色	微 黃 色	(A)	0	0.1	0.1
		赤 褐 色	赤 褐 色	(B)	0	5.3	3.3
		極 微 綠 色	微 綠 色	(C)	0.4	1.1	0.4
酸 類	0.5 % Propionic acid.	無 色	無 色	(A)	0	0	0.1
		微 黃 色	微 黃 色	(B)	0	2.0	0.2
		"	"	(C)	0.3	2.0	0.3
	0.5 % Malic acid.	無 色	無 色	(A)	0	0	0
		黃 色	黃 色	(B)	0.1	5.3	2.5
		"	"	(C)	0.8	7.7	0.8
	0.5 % Succinic acid.	微 黃 色	微 黃 色	(B)	0	0.5	0.2
		"	"	(C)	0.2	2.4	0.5
	0.5 % Maleic acid.	暗 黃 色	暗 黃 色	(C)	2.3	6.0	1.1
無 色		無 色	(B)	0	0.5	0.2	
微 黃 色		微 黃 色	(C)	0.2	2.4	0.5	
1 % Oxalic acid.	無 色	無 色	(A)	0	0.2	0	
	黃 色	黃 色	(B)	0	3.0	0.1	
	黃 綠 色	黃 綠 色	(C)	8.9	13.7	2.5	
1 % Pyrrocemic acid.	無 色	無 色	(A)	0	0	0.2	
	淡 褐 色	淡 褐 色	(B)	0.1	3.0	0.6	
	"	"	(C)	0.5	3.0	0.5	
1 % Lactic acid.	淡 黃 色	黃 色	(A)	0	9.2	1.4	
	鮮 黃 色	黑 紫 色	(B)	測	定 不	能	
	暗 黃 色	暗 黃 色	(C)	0.5	7.4	3.2	

ケ ン ト 類	1% Citric acid,	微 黄 色	微 黄 色	(C)	0	2.2	0.4
	0.5% Acetyl acetone,	無 色	無 色	(A)	0	0	0.1
		微 黄 色	微 黄 色	(B)	0	1.0	0.1
ア ル コ ー ル 類	1% Methyl alcohol,	無 色	無 色	(A)	0	0	0.1
		黄 色	微 黄 色	(B)	0	1.0	0.1
		黄 色	微 青 色	(C)	0.7	0.9	0.4
	1% Ethyl alcohol,	無 色	無 色	(A)	0	0	0.1
		黄 色	無 黄 色	(B)	0	2.0	0.1
		微 緑 色	微 緑 色	(C)	0.7	2.0	0.4
	1% Propyl alcohol,	無 色	無 色	(A)	0	0	0.1
		黄 色	無 黄 色	(B)	0	0.6	0.6
		黄 緑 色	黄 緑 色	(C)	0.6	1.0	0.3
	0.5% Allyl alcohol,	淡 黄 色	黄 色	(A)	0	5.0	0.4
		黄 褐 色	黄 褐 色	(B)	0.4	9.0	6.0
		" "	" "	(C)	0	8.0	6.1
0.5% Ethylenglycol,	無 色	無 色	(A)	0	0	0.1	
	淡 黄 色	淡 黄 色	(B)	0	2.0	0.4	
	淡 緑 色	淡 緑 色	(C)	1.0	2.0	0.4	
0.5% Trimethylen- glycol	無 色	無 色	(A)	0	0	0.1	
	黄 色	無 黄 色	(B)	0	2.0	0.4	
	緑 色	黄 緑 色	(C)	2.5	4.0	0.8	
0.5% Pinakon,	黄 色	黄 色	(A)	0	2.0	0.7	
	" "	" "	(B)	0	6.0	1.0	
	" "	" "	(C)	0	3.0	0.7	
0.5% Adnit,	無 色	無 色	(A)	0	0	0.1	
	無 色	微 紅 色	(B)	0	0	1.0	
	暗 紅 色	黄 褐 色	(C)	1.1	3.0	3.0	
0.5% Mannit,	無 色	無 色	(A)	0	0	0.1	
	微 緑 色	微 赤 色	(B)	0	0.6	0.6	
	赤 色	褐 赤 色	(C)	0.7	4.0	4.2	
0.5% Erythrit,	無 色	無 色	(A)	0	0.1	0.1	
	" "	" "	(B)	0	0.4	0.5	
	" "	青 緑 色	(C)	2.0	9.4	2.4	
ケ ン ト ア ル コ ー ル 類	0.5% Diacetonalccohol,	無 色	無 色	(A)	0	0	0.1
		微 黄 色	微 赤 色	(B)	0	1.5	0.2
		微 黄 色	紅 色	(C)	0	1.0	1.5
Saturated Benzoin,	黄 色	黄 色	(A)	0	8.0	1.0	
	橙 色	橙 色	(B)	0	9.7	7.0	
	黑 褐 色	黑 褐 色	(C)	8.3	9.9	2.0	
0.5% Urea,	無 色	無 色	(A)	0	0	0	
	微 緑 色	微 緑 色	(B)	0.3	0.3	0	
	" "	" "	(C)	0.8	2.1	0.9	

以上の結果を見るに糖類はすべて赤色系の色を呈し、しかもその呈色が強い爲本方法に相當妨害を與へる。その他の物質に就いては tartaric acid, maleic acid, malic acid, ethyleneglycol, trimethyleneglycol, adnit, mannit, erythrit 等が相當の青色價を示し本實驗の邪魔になる。故にかくの如き

物質の存在する試料に對しては豫めこの不純物の除去をなすべきであるがその除去方法に就いては次章に述べる事とする。

C. 不純物の除去

前章に於て述べた物質に就き不純物として除去すべきものを酸, aldehyde, 糖類, 及び alcohol 類の四群に分け, 之を石灰法に従つて不純物の除去を試みて見た。

酸群: 0.5% maleic acid 5 cc, 0.5% propionic acid 5 cc, 0.5% malic acid 5 cc, 0.5% tartaric acid 5 cc

アルデヒド群: 0.5% isovaleraldehyde 5 cc, 0.5% butylaldehyde 5 cc

糖群: 0.5% propylaldehyde 5 cc, 0.5% glucose 5 cc, 0.5% levulose 5 cc, 0.5% saccharose 5 cc, 0.5% lactose 5 cc

アルコール群: 0.5% allyl alcohol 5 cc, 0.5% erythrit 5 cc, 0.5% mannit 5 cc, 0.5% ethylenglycol 5 cc, 0.5% trimethylenglycol 5 cc

即ち以上の各群に夫々 1 g の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加へ 80° 以下に於て夫々蒸發乾涸し無水アルコール 30 cc で三回抽出し alcohol を蒸發し去り水にとかして全體を各々 25 cc とした。その 5 cc を取つて臭素水 20 cc で 25 分間酸化し酸化液全體を 50 cc となしその 0.8 cc を取つて codein 液 0.15 cc を加へ更に H_2SO_4 3 cc を加へ 20 分間湯煎中で加熱し冷却後その呈色を 1 cm の厚さに於て Lovibond の tintometer で測定した。その結果は次の如くである。

	石灰處理後の呈色			石灰處理前の呈色		
	B.	Y.	R.	B.	Y.	R.
酸 群	0.3	4.4	0.8	2.4	4.5	0.7
アルデヒド群	0.3	3.3	0.8	0.6	0.7	0.3
糖 群	0.3	3.3	0.6	1.2	5.2	13.8
アルコール群	0.8	2.2	1.2	1.2	5.5	2.8
*對 照	0.3	0.3	0			

* 對照: 水に就いて同様の處理をしたものである。

即ち酸類, アルデヒド類, 糖類は全部石灰處理によつて除かれ, alcohol 類は相當量残るものである。

次に下記の混合液 (X) に

- (1) 前同様に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ で處理したものを無水アルコールで抽出する場合。
- (2) 無水アルコールで抽出せずに乾燥 acetone で Soxhlet 浸出器を用ひて 8 時間抽出する場合
- (3) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用ひず Na_2CO_3 を用ひて乾涸し Na_2SO_4 を加へて後無水 alcohol で抽出する場合。
- (4) (3) と同様に處理して alcohol で抽出せずに乾燥 acetone を用ひて Soxhlet で 8 時間抽出する場合の四の場合に就き實驗しその他に上記の四つの場合に夫々一定濃度の glycerin 水を加へて同一操作をした場合の青色價を測定せるに次の如き結果を示した。

混合液 (X)

0.5% propionic acid 1 cc 0.5% propyl aldehyde 1 cc

0.5 % tartaric acid	1 cc	0.5 % butylaldehyde	1 cc
" lactic acid	"	" isovaleraldehyde	"
" malic acid	"	" erythrit	"
" allyl alcohol	"	" admit	"
" ethyleneglycol	"	" mannit	"
" trimethylenglycol	"	" lactose	"
" glucose	"	" levurose	"
" saccharose	"		

實 驗 方 法	抽 出 方 法	添加 glycerin (cc)	total (cc)	測 定 値			添加 glycerin の 青 色 値		
				B.	Y.	R.	B.	Y.	R.
(1) の 場 合	alc. extract	0	25	0.7	2.2	1.1	—	—	—
	alc. extract	0.1462 % glycerin 25	"	4.5	4.3	0.4	4.8	0.4	0
(2) の 場 合	acetone extract	0	"	0.6	5.5	0.9	—	—	—
	acetone extract	0.1462 % glycerin 25	"	4.4	5.5	0.9	4.8	0.4	0
(3) の 場 合	alc. extract	0	"	0.6	8.8	0.9	—	—	—
	alc. extract	0.6159 % glycerin 25	"	12.8	3.0	0	14.4	3.6	0
(4) の 場 合	acetone extract	0	"	0.6	5.5	1.1	—	—	—
	acetone extract	0.6159 % glycein 25	"	13.1	3.0	0	14.4	3.6	0

以上の結果によれば (1) と (2) の石灰法も (3) と (4) の Na_2CO_3 方法も共に不純物の除去には殆んど完全である。只實測値は實際よりも低くて青色價 14.4 に對し最高 1.6 の誤差を示した此の誤差は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ から glycerin を浸出する場合の誤差即ち浸出の不充分と混合して來た不純物を酸化するに要する臭素の消費量に原因する臭素の不足によるものと思ふ。本實驗に於ては臭素の 10 cc が $\frac{N}{50} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 50 cc に相當する溶液 20 cc を用ひて酸化を行つたのであるが尙以上の如き結果を得た。之等の點に關する解決は次の機會に報告したいと思ふが上述の如く多種多様の不純物を一時に含有する場合は例外であるから此の方法は實際に於ては實用に供し得るものと思ふ。以上の例は寧ろ最悪の場合と考へて差支ない。實際の場合に於ける例として次項に掲げるものは良く從來の定量方法による結果と一致して居る點を參照せられたい。

D. 實際に於ける應用

不純物の除去に就いては出来るだけ妨害となる物質を想像しその除去に就いて考へたのであるが實際問題としては醱酵物でさへ除去し難い物質が多量に存在して居るとは考へられない。

殊に油脂類に於ては糖類, aldehyde 等は殆んど存在しない。又植物油の場合には trimethylenglycol も存在しないので石灰處理をせずにそのまま定量出来るものと思はれる。

以下オリーブ油, 大豆油, ヒマシ油に就いて各々著者の方法と acetin 法と bichromate 法による glycerin 含量を定量し比較して見た。

[方法] 30 g の油脂を 1.5 N NaOH 200 cc で湯煎上で鹼化し硫酸で分解して酸性となし濾し

分けた glycerin 水を 500 cc となしその 5 cc をとつて 30 cc の *N*/10 臭素水を加へ 25 分湯煎上で加熱し後過剰の臭素を驅出しその酸化液を 50 cc となし, 0.8 cc とつて 0.15 cc の 5% codein alcohol 液を加へ後 3 cc の H₂SO₄ (比重 1.84) を加へて 1 分間振盪した後沸湯浴中に 20 分間加熱して冷却せる後その青色度を 1 cm の厚さに於て tintometer で測定し前の計算式によつて glycerin % を算出する。油脂の加水分解液は全體で 500 cc あるが著者の方法に用ひるのは僅かに 10 cc で充分である。故に著者の方法のみで定量する場合には試料はその 1/10 か又は 1/20 で充分である。即ち油脂 1 g か又は 0.5 g を用ひて鹼化すればよい。

試料	定 量 法	著 者 の 方 法	Acetin 法	Bichromate 法
オリーブ油 I		5.96 %	6.00 %	—
オリーブ油 II		5.18 %	5.31 %	5.48 %
大豆油		5.02 %	5.17 %	5.79 %
ヒマシ油		7.76 %	7.55 %	10.03 %

以上の結果より著者の方法は非常によく acetin 法と一致せる結果を示した。

Bichromate 法は鹽基性醋酸鉛に依つて glycerin 以外の K₂Cr₂O₇, H₂SO₄ に酸化される物質が全部除かれるといふ假定のもとに考へられた方法である爲幾分高値を示すものの如くである。

E. 定量方法とその誤差範圍

上述の如く Denigés の glycerin の呈色反應が glycerin の定量に應用し得る事が明かになつたのであるが便宜の爲更に各場合に於ける處理方法と誤差範圍とを記して参考に供し度い。

(a) 粗 glycerin 中の glycerin を定量する場合

粗 glycerin を約 0.4 g 正確に秤量し之を蒸留水を以て全容を 100 cc となし 5 cc を取つて磨合せ冷却器付内容 40 cc の丸底フラスコ内に入れ之に 0.8% 臭素水 20cc を加へて直ちに冷却器を附し湯煎上に於て 25 分間加熱酸化し後過剰の臭素を驅出し該酸化液冷却後全容を 50 cc となしその 0.8 cc を試験管中に取り 0.15 cc の 5% codein アルコール液と 3 cc の濃硫酸 (比重 1.84) とを加へて又湯煎中で 20 分間加熱し冷後液層 1 cm の器 (著者は肝油の vitamin A 定量の際に用ひるものを用ひた) に入れて Lovibond の Tintometer で青色價を讀みとる。更に公式 (A) に依つて glycerin 水溶液の濃度を知る事が出来る。

$$\text{glycerin \%} = 0.04646 (\text{青色價} - 1.5754) \dots\dots\dots (A)$$

此處に得た水溶液の glycerin % より glycerin の重量を知り原物に對する % を計算し得るものである。又簡単に次式 (B) に依つて供試物に對する % を直ちに算出する事も出来る。

$$\text{glycerin \%} = \frac{4.646 \times (\text{青色價} - 1.5754)}{\text{供試料}(g)} \dots\dots\dots (B)$$

上の式より sample を 0.4 g とした場合には 0.1 の青色價の變化に對し 1.16 % の誤差を生じ得る事となる。しかし 0.8 g の sample を秤量して 100 cc とした場合は最大誤差は 0.58 % となつて来るが之は glycerin の純度が 100 % の場合の假定であつて次に示す自然物の glycerin の場合には即ち glycerin の含量の少い物質の場合には遙かに誤差は少くなる事は明かである。又 100 % の glycerin の定量は敢へて本法を利用する必要もなく之は比重測定又は bichromate 法で正確に定

量出来る事は云ふまでもない。

即ち本法は glycerin の含量の少い sample であればある程正確度を増して来る事を此處に強調したい。

(b) 植物油脂中の glycerin を定量する場合

普通の植物油脂中には 4~15% の glycerin が存在する。故に 0.2~0.8% の glycerin 水を得る爲には一例を示せば次の如くすればよい。

油脂約 5g を正確に秤量し之を常法に従つて酒精性加里で鹼化し稀硫酸で分解して微酸性となし濾別して得た glycerin 水を加熱し alcohol を驅出した後 50 cc とする。この 5 cc を取つて前記 (a) の場合の如く操作して青色價を求め次式 (C) により原物に對する%を算出する。

$$\text{glycerin \%} = \frac{2.323 \times (\text{青色價} - 1.5754)}{\text{試料 (g)}} \dots\dots\dots (C)$$

この場合の誤差は青色價 0.1 に對し上式によつて計算すれば 0.046% である。即ち誤差は非常に小さい。

C. 除去すべき不純物の存在する試料を定量する場合

糖類が多量に存在する場合又は醗酵物に於ても不純物の除去を必要とする場合には前に述べた如く豫め石灰による不純物の除去を必要とする。即ち glycerin 含有量約 0.3g に相當する試料を秤取し之を 80° 以下で蒸發させ Syrup 状となり始めの時 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1g を加へて乾涸し約 30 cc の無水 alcohol で glycerin を 3 回抽出し alcohol を減壓蒸發させ glycerin を水溶液となし 50 cc とするこの中 5 cc を取り常法の如く操作して青色價を求め (C) 式によつて原物に對する%を計算する。この際注意すべき事は不純物の爲臭素水を多量に消費する場合があるから不足の場合は臭素を更に 30 cc として同じ操作を繰り返し最大青色價を示した場合その青色價を以て (C) 式に適用して計算する事を要する。

III. 要 約

(1) Denigé's 氏の glycerin の codein に依る呈色反應を定量法に導く爲 2.5% 以下の種々の濃度の純粹 glycerin 液を作り 0.4% の臭素水で酸化しその酸化時間、過剰臭素の驅出時間、codein 液と硫酸添加後の加熱時間等に就いて研究し次の如き結果を得た。

- (a) 臭素酸化の時間は長ければ青色價は上昇し 25 分後は略々一定となる。
- (b) 臭素驅出時間の長短は殆んど青色價に影響はない。
- (c) Codein 及び硫酸添加後の加熱時間は長ければ青色價は上昇し 20 分以上に於ては殆んど一定となる。

即ち適當なる條件は、臭素酸化の時間は 25 分、codein 及び H_2SO_4 添加後の加熱時間は 20 分である

(2) 種々なる濃度の純 glycerin 液 5 cc を取り夫々 0.4% 臭素水 10 cc, 20 cc, 30 cc 又は 0.8% 臭素水 20 cc で上記の條件に於て酸化する場合青色價はその濃度の glycerin を酸化するに必要な臭素量の時最高を示し更に過剰の臭素を加へて酸化しても青色價は殆んど降らない。

又最高青色價と glycerin の濃度とは正比例することが認められ従つて未知の glycerin 液を過剰の臭素で酸化しその codein に依る青色度を 1 cm の厚さに於てロビボンドのチントメーターで測

定し次式 (A) に依つて glycerin の濃度を算出する事が出来る。

$$\text{glycerin \%} = 0.04646 (\text{青色價} - 1.5754)$$

(3) Glycerin 液に於て H_2SO_4 及び Na_2SO_4 の存在は青色價に變化を與へない。

(4) 本定量法實施上妨害を與へると思はれる多數の物質に就きその青色價を同様に測定し又同時に之等を糖類, アルデヒド類, 酸類, アルコール類等に分け夫々石灰處理を行つてその除去を試みたるに alcohol 類以外は全部完全に除去せられる。

(5) 油脂類殊に植物油脂中の glycerin は不純物少く鹼化後硫酸で分解したる後中和することなく直ちに本法によつて定量しそれを acetin 法, 重クロム酸法で定量した結果と比較せるによく acetin 法と一致し重クロム酸法はやゝ高い値を示した。

(6) 人工的に邪魔となる物質の溶液を作り之と既知濃度の glycerin 液と混合し石灰法によつて不純物を除去し後本法に従つて glycerin を定量せるにやはり大體一致せる値を示した。

故に醬油, 酒等の如き不純物多き醱酵物中の glycerin も豫め石灰處理を行へば本法を適用し得ると思はれる。

稿を終るに臨み此の研究中終始御指導を賜つた研究官川上行藏博士に對して厚く感謝の意を表す。又 codein を供提して下さつた有馬純三博士及び理學士林耀堂君に對し感謝の意を表す。

参 考 文 獻

- 1) Vgl. Zeisel u. Fanto: Ztschr. f. Landw. Verö-Wesen. ; Öster. **5**, 729 ; Ztschr. f. angew. Chem. **16**, 413 ; Ztschr. f. analyst. Chem. **42**, 549. u 579 ;
Vgl. Stritar ; Ztschr f. Analyt. Chem, **42**, 579 ;
Verbeeck, Chem, Umschau, **23**, 163 26, 264
- 2) Zeitschr, f. Angew. Chemie, **1888**, 460.
- 3) Vgl. Feld und Vorstmann Die Fabrikation von Glycerin, 2. Aufl. s. 86.
- 4) Strebinger u. Streit: Ztschr. f. Analyt. Chem. **1924**, 136.
- 5) Legler u. Hehner: vgl. J. Soc. Chem. Ind, **1889**, 8. 4.
- 6) Hehner-Steifels: Seifenfabrikant. 1905. **25**, 1265. **30**, 505 ; Seifens-Ztg. 1914. **41**, 1257. ;
1915. **42**, 721,
- 7) Franz Schütz: Papier-Fabricant 1938. 56.
- 8) Olle Juhlin: Z. f. analyt. Chem. **113**, 339.
- 9) Denigés: Compt. rend **148**, 570. ; Bull. Soc. Chim. France [4] **5**, (1909) 21.