

ウルシオール の 定量法 に 就 て

農 林 技 官 藤 田 信 夫

Nobuo FUJITA: Studies on the Quantitative determination of Urushiol
in Japanese lacquer. February 1949

目 次

1. 緒 言.....	91
2. 漆液の水分.....	92
3. ウルシオール の 定量 に 關 する 考 察.....	92
4. 實 驗 の 部.....	94
A 水分の定量.....	94
B 生漆中のウルシオール の 定量.....	94
C 製漆中のウルシオール の 定量.....	96
5. 結 言.....	98
6. 引用文献.....	98

1. 緒 言

漆液の定量法に關する研究は明治17年⁽¹⁴⁾の實驗報告以來 (1) (2) (7) (8) (9) の諸報告がありこれを分類すると次の如くなる。

1. 容量分析法 (1) (2)

- (イ) 指示薬を使用しない方法
- (ロ) 指示薬を使用する方法

2. 重量分析法 (2) (7) (8) (9)

- (イ) 硫酸による重合法
- (ロ) 鉛 鹽 法
- (ハ) バリウム鹽法

容量分析法は詳細な研究がなされていて⁽²⁾ 生漆においては少々満足な結果を得るものとして用いられている。⁽¹⁰⁾ 重量分析法においてもまた生漆の定量法としては (7) (8) (9) が研究せられている。

然るに製漆については僅かに硫酸による重合法が存在するに過ぎないのであつて容量分析法が製漆に適用し得ない事は (2) の指摘せられている通りである、そしてこの硫酸による重合法

といえどもまた同一操作によつて常に必ずしも一定の結果を示すとは言い難いことは筆者の常に経験する處であり生漆、製漆兩者に適用できる簡単な定量法を得ることが念願せらるゝものである、この意味において、試案を得たので以下報告して大方の批判をあおぎ更に研究を続けたいと考えるものである。

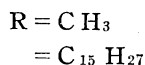
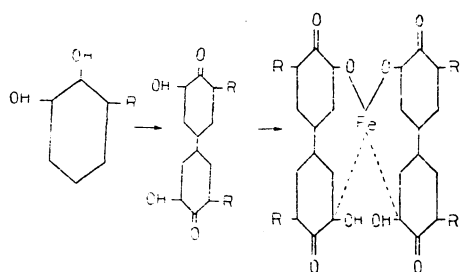
使用した試料は、岩手縣沼宮内産日本漆、本場内採取日本漆、兵庫縣林業試験場産支那漆、および輸入品として佛印産漆、以上生漆、市販黒漆（佛印漆を主としこれに日本漆を混合調製せられたもの）および前記日本漆より試製せるもの、である。

2. 漆 液 の 水 分

從來漆液の水分定量は比較的考慮が拂われずに行われているように思われるが製漆の場合には低温でくろめを行う關係上その水分も3%前後であつて影響が少ないとしても生漆の場合は15~30%に達するのであるから充分注意して定量すべきものと思うのである、從來の定量法⁽¹⁾は一定量の生漆を蒸發皿に秤量し水浴上に加熱し白濁を去り、更に空氣乾燥器中で一定時間100度~105度で乾燥を行い減量を求めて水分としているのであるが申すまでもなく生漆の如き天然樹液中で100度以下の温度で揮發し去るものを水分とみなすその假定に若干の無理を感ずるのみならず漆を實際に使用するに當つては焼付以外にはほとんど常溫或は30~40.で操作する點を考えると常溫若くはそれに近い温度で測定せられる事が望ましいと考える、乾燥法以外にはホフマン式或はその他の溶劑蒸溜による流出水分を直接容量的に測定する方法のある事は人のよく知る處であるが正確度の點で稍々難色があるように思うので實驗の部で示す如く簡単に常溫で定量を試み、よく一定の結果を得たがこの方法は比較的長時間を要するので今後更に改良したいと考えている。

3. ウルシオール定量に関する考察

生漆の定量法が重合法を除く以外は製漆に應用でき難い根本の原因は漆それ自身が製漆の際に一部重合すると乾性油その他の添加物によるものであつてこれらの存在下にあつてなお且ウルシオールの定量を行わなければならないために考案せられたのが重合法であるが、この硫酸による重合法は前述の缺點があるので硫酸以外のものによる一定の重合物を得べく種々努力を試みたがついに成功するに至らなかつた。漆の重合については(3)(11)(12)(13)等の研究や特許があるがこれらの方法は定量法に應用し得ない點があるので間接的な定量法を試みたその基礎とする處はウルシオールを還元して得らるゝヒドロウルシオールがアルコール溶液中で冷時鹽化第二鐵の水溶液で酸化せられ重合する(4)の研究の應用であつてかゝる重合物の生成については(2)もまたこれを確認し分子量測定を行い重合に關する想像式を提出せられている(4)は2, 3, Dioxy Toluol が鹽化鐵によつて酸化せられ Diphenochinon Type の鐵鹽を形成することから Hydrourushiol もまた同一 Type をとるものと推定しその構造式を次の如く推定せられ分析結果もこれに一致している。



フェノールと鹽化第二鐵に關する研究については又 (15) がある。

筆者は上記と同様なことが側鎖に二重結合を有するだけの差違を持つウルシオールにも可能ではなからうかと思うのであるが (2)は

ウルシオール鐵による沈澱を直後に分解して一部重合していることを認められているが放置せるものは不溶解の故を以て測定を中止せられているウルシオールがアルコール液中で鹽化第二鐵の水溶液で定量的に酸化が行われるものとすればその際使用せられた第二鐵の量を定量するか或は還元せられた第一鐵を定量する事によつて逆にウルシオール算出が可能のように考えられて色々鐵の定量を行つたが操作が複雑で手数を要しなほ正確を期し難い點もあるため直接生成せられた前記の構造式の如き鐵鹽についてこれを焼いて酸化第二鐵としその重量よりウルシオールを計算したところ比較的良い結果が得られたのであるがこの鐵鹽の生成條件によつては少なくとも2種のものと存する事を知つた、この事は次の如く考えるものである。

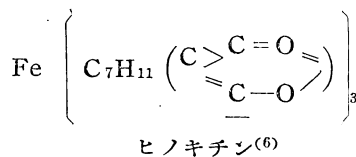
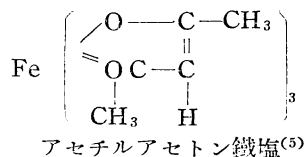
漆液の氷冷アルコール液に同じく氷冷した鹽化第二鐵の稀薄な水溶液を滴下し振盪し酸化して得らるゝ生成物からの酸化二第鐵の量はまさしく前記の構造式に相當するものと推定せらるゝ量であるが反應溫度を常溫以上若くは 30~40.°C で行えばあたかも更に今 1 分子の

Diphenochinon Type のものが結合したと考えられるもの即ち 6 分子のウルシオールから生成せられたものに相當する鐵鹽の量となつたので考えは多少飛躍的であるが冷溶液から得られるものを A とし温溶液からのものを B とし次式を考えた。

A. Fe(D₂)B. Fe[D₃]

兩式中 D は Diphenochinon Type を示す

勿論未だ錯鹽か否かも決定していないので決定は今後の研究をまつて行ふべきものと思うが文献中鐵の錯鹽としては次の如きものがある。^{(5) (6)}



前記AおよびB式より秤量せられた酸化第二鉄に乘する係数を次式で計算する

$\alpha = \frac{\text{Fe}_2}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \dots\dots\dots 0.6994$	
$4\bar{u} = \frac{4\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_2}{\text{Fe}} \dots\dots\dots 22.65$	$4\bar{u}$ はウルシオール 4 分子の意味即ち (D_2)
$6\bar{u} = \frac{6\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_2}{\text{Fe}} \dots\dots\dots 33.58$	$6\bar{u}$ はウルシオール 6 分子の場合の〔即ち (D_3) の意〕係数
$6\bar{u}' = \frac{6\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_3}{\text{Fe}} \dots\dots\dots 37.17$	$6\bar{u}'$ はラツコール 6 分子の場合の係数

從つてウルシオールのは $\frac{\alpha \cdot 4\bar{u} \cdot S}{G} \times 100$ 冷溶液の場合

$\frac{\alpha \cdot 6\bar{u} \cdot S}{G} \times 100$ 温溶液の場合

Gは試料の瓦數 Sは酸化第二鐵の瓦數

一部重合していると考えられる製漆においてもその重合が Diphenochinon Type を初期においてとるものとすれば⁽²⁾ その存在はこの定量には支障なく行われるはずと思うが結果もまたそれを示している。

申すまでもなく定量分析は簡単に正確である必要があるから氷等を使用しない常溫若くはそれ以上の溫度で行い得る法をとり實驗を進めている多數の實驗を行つたのであるが、報告を簡単にするため數例をかいげ、かつゴム質含窒素物の定量方法は從來の方法に従うのでその含量を示して各別には記載しない事を附記する。

4. 實 驗 の 部

A. 水分の定量

長さ 5~6cm 巾 2~3cm の硝子板を乾燥秤量しこれに試料 0.1~0.2g を手早く塗布秤量しこれを五酸化磷を入れた乾燥器中に放置すれば 3~4 日で恒量に達する、從來の方法に比較すれば 2.5~3% の差があり減壓して同様に常壓乾燥すれば水分の 90% 以上は 1 日で失われ 3 日目には完全に恒量に達する。

日 本 漆 (生漆)

試 料	2 日後	3 日後	4 日後	總減量 (g)	水分 (%)	舊法との差
0.2030 g	0.1785	0.1722	0.1722	0.0308	15.18	} 2.54%
舊來の方法					17.72	

支 那 漆 (生漆)

0.2327 g	0.1908	0.1906	0.1905	0.0422	18.18	} 3.11%
舊來の方法					21.29	

日本漆減乾燥 (10mm)

0.1992	0.1717	0.1694	0.1694	水分 14.96%
	92.24%	7.76%		

B. 生漆中のウルシオールの定量

原液を布濾して粗大な挟雜物を去つたもの 1~2g を秤量しアルコールに溶解し 100~200cc とするこの際の不溶物は豫め乾燥秤量した濾紙で濾過しこれよりゴム質含窒素物を求める事は舊來の方法に従う上記アルコール液 10cc に 2% の鹽化第二鐵水溶液 (この液 500cc 中に 5cc の濃鹽酸を加える) 15cc を滴下する この時の溫度はなるべく室溫以上の方が反應が速かに完結するので 30~40°C で行ふ、鹽化鐵液を加うれば始めは汚青色に混濁しているが次第に時々振盪すると共に結晶性黑色沈澱となる、鹽化鐵は少々過剰に存在する事が必要である、數時間

放置し水通りのよい濾紙を用いて濾過する、洗滌は 500cc の水に 1cc の濃鹽酸を含んだ水で行い黄血鹽の 0.5~1% 液を指示薬として濾液が鐵の反應を示さなくなる迄充分洗滌する、特に注意する事は濾過のおそい濾紙を用ゆる時は鹽化第二鐵の一部が水酸化鐵のコロイド狀に濾紙に吸着され水洗しても溶解せずに残り誤差の原因となるから必ず洗滌水は鹽酸を含んだものを用ゆることが必要である。

濾過したものを焼いて酸化第二鐵とし秤量する、次に例として氷冷して酸化を行つたものと常溫以上で酸化を行つたものとを掲げる。

(イ) 氷冷して酸化せる場合

氷を以て試料並に鹽化第二鐵液を冷却しつゝ酸化を行い約 2 時間放置し後濾過し水洗し鐵の反應の消失するに至り燒きて酸化第二鐵の量を秤る。

試料	0.9528 g	100cc アルコール液とする
水分	0.1486 g	15.18%
ゴム質含窒素物	0.0954 g	10.00%
試料 10cc 中より得られる酸化第二鐵	0.0044 g	
ウルシオール の計算 (係數 4u とすれば)	72.5 %	
" (" 6u ")	109.37%	

となるをもつてこの場合は $\text{Fe}[\text{D}_2]$ 型を取るものとして計算すべきであると考えるのであるが此場合といえど反應は一部 $\text{Fe}[\text{D}_3]$ 型に進行しているらしく合計において約 2.24% 少ない値を示している。

(ロ) 溫度を常溫以上にした場合

試料液を常溫に保ち或は 30~40° に少時溫めて酸化を行つた後の生成物を濾過水洗し燒いて秤る、この場合の酸化第二鐵の量は (イ) と同一量の試料液より、0.0033 g を得た従つてこれに係數を乗すればウルシオールは 4u とすれば 49.47%

$$6u \quad " \quad 74.64\%$$

となるを以てこの時得られるものは $\text{Fe}[\text{D}_3]$ 型と考えられる、同一試料をバリタ法では 81.69% を示し合計において 105.03% となる。

支 那 漆

生漆 (油を加えざるもの) の成分は日本漆と同様であるので全く同様に分析した。

試料	2.8706 g	200cc アルコール液とする
水分	0.5454 g	19.00%
ゴム質含窒素物	0.2940 g	10.24%
ウルシオール (試料 20cc 中 Fe_2O_3 として 0.0086 g)	71.02%	
バリタ法	71.76%	

佛 印 産 漆

佛印産生漆の主成分はラツコール $C_{23}H_{36}O_2$ である⁽⁴⁾ とされているので $6C_{23}H_{36}O_2$ とし
て計算する。

試 料	2.0937 g	200ccとする
水 分	0.4853 g	23.18%
ゴム質含窒素物	0.4371 g	20.83%
ラ ツ コ ー ル		55.88%

生漆に油、樹脂を含ませた場合

以上は生漆の採取せるまゝのものであるが生漆に油を含ませる事があるので次に油を加えて
実験を試みた生漆は日本漆を用いた、油は荏油、この生漆に油を加えたものはすでに定量が
研究せられその計算法として可溶性成分よりウルシオールを減じたものを油分として表さ
れているが、正確を期し難いとされている然るに本法では加えた量からの計算値と實測値とが
よく一致する、油を加えた試料に鹽化鐵水溶液を加える場合には豫め試料液に更に少量の（約
10cc）アルコールを加えてから行う方が結果がよい。

試 料	生漆 1.9445 g	油 0.2066 g
水 分	0.2878 g	13.73%
ゴム質含窒素物	0.2344 g	10.37%
ウルシ オ ー ル		66.12%
油 分		計算値 9.60%
		實測値 9.61%

更に油に固松脂を焚込み冷却後生漆に加えて試料としたこの場合には固松脂の酸のためにバ
リタ法では直に定量を行い得ない缺點があるが本法では何等支障なく定量せられる。

試 料	生漆 1.0725 g	固松脂含有油 0.2246 g
水 分	0.1630 g	12.60%
ゴム質含窒素物	0.1251 g	9.65%
ウルシ オ ー ル		60.31%
油 分		17.48%

以上の例によつて生漆の場合は大體 1% 以下の差を以て定量が行い得られ、かつ油の存在下
においても何等支障なく行い得られる事を示した。

C. 製漆中のウルシオールの定量

(イ) 油を含まないもの

前項に引續いて日本漆を原料として低温でくろめを行い製漆しその分析法は全く生漆と同様
にして行つた。

試 料	1.0826 g	100ccとする
水 分	0.0336 g	3.10%
ゴム質含窒素物	0.1029 g	9.50%
ウルシ オ ー ル		87.59%

(ロ) 油を加えたもの

生漆に油を大略 3 割近くになるまで加えて、くろめを行い製漆した多量に油を加えたのは油による障害を見るつもりであつたがこの程度では支障を認めないが油の多くなるにともないアルコールの追加は幾分増加する方がよいようである。

試料	1.2115 g	100cc とする
水分	0.0145	1.2%
ゴム質含窒素物	0.1772	14.18%
ウルシオール		54.79%
油分		29.33%

(ハ) 黒 漆

通常黒漆と稱するのは一部分のウルシオールが鐵と化合し黒色を呈しているのであつて大部分のウルシオールはそのまゝの状態或は一部重合して存在しているものである、生漆に若干の(約 5%程の)荏油を加え更に水酸化第一鐵を少量加えくろめを行い製漆し更に 2 日間放置し試料とした、この黒漆の一定量を取り少量のアルコールを加えこれに 1 滴宛濃鹽酸を滴加し注意して黒色を消失せしめるのは(1)と同様である、液は濃褐色を呈しているこれにアルコールを更に加えて濾過し一定容積とする、その後の定量法は全く生漆と同様に行う。

試料	1.4990 g	100cc とする
水分	0.0475 g	3.38%
ゴム質含窒素物	0.1516 g	10.01%
ウルシオール		79.07%
油分		7.54%

同一試料を硫酸重合法によつて定量した。

ウルシオール 重合物	0.0750 g	80.06%
油分		6.55%

市販の佛印産黒漆はその乾燥性等の原因により若干量の日本漆を混和して用いられている、この市販品を試料として定量した。

試料	1.6399 g	200cc とする
水分	0.1384 g	8.44%
ゴム質含窒素物	0.3502 g	21.35%
ラツコールとして		60.24%
ラツコール以外のアルコール可溶物		9.97%

この黒漆には油等のアルコール可溶物が約 10% 含まれている、又ラツコール算出の係数であるが前記の如く若干の日本漆を含むことは明かにされていてもラツコールとウルシオールを各別個に定量する事が出来ないので一先ラツコール係数を用いたがこの點幾分の疑問がある。

同一試料について重合法を行つた。

試料	1.6399 g	200cc とする
水分	0.1384	8.44%
ゴム質含窒素物	0.3502	21.35%
ラツコール分(重合物)	0.0481	47.00%
ラツコール以外のアルコール可溶物		23.21%

この方法は洗滌の際可溶物多く重合完全ならざることを示す。

5. 結 言

漆液中の水分の定量並にウルシオール定量について簡単に記述したが本法によつて生漆は勿論乾性油や樹脂を含む朱合漆鐵を含む黒漆にも適用でき又液中に醱酵等によつて若干できる低級脂肪酸はバリタ法ではウルシオールとして表示されるが本法ではこの缺點がない然し本法といえども未だ完全なものとは考えていないのでなほ引き続き研究を行い漆の品質判定の確實性を幾分なりとも増したいと思うものである。

この實驗は恩師農林技官東京大學教授川村實平先生の御指導の許に行われたものでここに深く先生に感謝の意を表すると共に試料について種々御配慮を戴いた 青森營林局、沼宮内營林署、林業試験場青森支場同好摩分場、兵庫縣林業試験場の皆様、直接試料採取に御努力戴いた好摩分場農林技官千葉春美氏、本場副手、須田金之助氏に厚く御禮を申上げるものである。

6. 引 用 文 献

1. 三山喜三郎氏：漆液定量法 明40, 東化, 27, 1191~1201.
" ウルシオール定量法 " 44, 工化, 14, 633~638.
2. 平野 茂氏：漆液分析法 1 大14, 工化, 28, 781~789.
" 同 上 2 " 14, 工化, 28, 997~1005.
" ウルシオールの定量法 昭11, 工化, 38, { 521~529,
第1報~第7報 { 633~638,
747~757,
3. 松井悦造氏：ウルシオールの重合による樹脂狀物質 昭4, 工化, 31, 1087~1090.
4. 眞島 利行氏：漆の主成分 第7報 大8, 東化, 40, 1~40.
5. J, W, Melleor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. VIII 494.
6. 野副 鐵男氏：Bull. C. S. J. II. (1936) 295~298.
7. 西澤勇志智氏：漆の重量分析 昭4, 日化, 49, 627~628.
8. 角倉 邦彦氏：漆の重量分析法 1 昭11, 學協報11, 213~215.
9. 乾 忠孝氏：印度漆の主成分ラツコールの重量分析法 昭12, 日化, 57, 706~713.
" ウルシオールの重量分析法 昭13, 日化, 58, 1025~1032.
" ウルシオールの重量分析法 昭14, 愛工試9, 13~21.
10. 鐵道官房研究所：漆分析法 大4, 鐵業資3, 1063~1074.

11. 大橋 嘉一氏: 漆液にキサメチレンテトラミン化合物
を混和するエナメル 昭4, 特許, 3237.
12. 岡部 一郎氏: ウルシオール・フオルマリン縮合物 昭7, 特許, 2806.
13. 手塚千代吉氏: 漆の縮合物 昭12, 特許, 4254.
14. 吉田彦六郎氏: 漆の化学的研究 1~2 明17, 東化, 5, 91~137.
Weinland, Binder, B, 45, 1483, 1113, 2498, (1912).
Weinland, Nef, Arch, 252, 600, (1914).
15. Weinland, Zimmermann, Arch, 255, (204) (1917).
Weinland, Komplex Verbindungen S, 131, 197, 257, 356, Enke, 1919.
16. 田中芳雄・安藤一雄 共著 標準化学工業試験法上巻 722. (13版)

Résumé

The author has Oxidized Urushiol in alcoholic solution of Japanese lacquer with 2~3% Fe Cl₃ aqueous solution at ordinary temperature. The Oxidized product is precipitated as Fe-salt of Diphenochinon Types. The precipitate is filtrated and, washed to free from Fe ion and ignited together with filter paper to Fe₂O₃, and then the ash is weighed.

From the weight of Fe₂O₃ Urushiol is calculated as follows:

$$\text{Urushiol } \% = \frac{\alpha \cdot 6\bar{u} \cdot S \cdot 100}{G}$$

$$\text{Laccol } \% = \frac{\alpha \cdot 6\bar{u}' \cdot S \cdot 100}{G}$$

$$\text{Factor} \dots \alpha = \frac{\text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

$$6\bar{u} = \frac{6\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_2}{\text{Fe}} \dots \text{Urushiol.}$$

$$6\bar{u}' = \frac{6\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_2}{\text{Fe}} \dots \text{Laccol.}$$

G...Weight of sample.

S...Weight of Fe₂O₃.