

菜種油粕の腐敗生成物に關する化學的研究

教授 農學士 三 須 英 雄

從來肥料に關する研究は主として單純なる肥料的方面の見地より施行せられ肥効上疑問に屬する不審の点甚だ多く殊に厩肥、綠肥等の如き有機肥料は何故に土壤生產力増進上特効あるかに就ては未だ満足すべき解釋なく、又菜種油粕は何故に煙草肥料として特効あるかの問題につきても未だ學術的研究ありしを聞かず。仍て著者等は目下此種有機肥料の分解生成物及びその植物生育に及ぼす効果につき研究しつゝあり。

(一) 腐敗油粕の全酸度定量

菜種油粕五〇瓦宛をエルレンマイエルフラスコに採り井水二五〇瓦宛を加へて腐敗せしめたるものにつき全酸度を定量したり。但し實驗中の溫度は二四一二七度なりき。

時間數	日數	腐敗期間	
		油粕一〇〇瓦より生ずる全酸度	十分ノ一規定苛性曹達液(瓦)
二〇分	一	一三六〇	一・一二二四
二四時間	一	二三四二	二・一〇八

時間數	腐敗期間	四八	二	三〇二〇	二・七一八
		七二	三	三一八〇	二・八六二
日數	腐敗期間	九六	四	四一〇〇	三・六九〇
		一二〇	五	一四四	四・七三一
十分ノ一規定苛性曹達液(蚝)	油粕一〇〇瓦より生する揮發酸	一六八	六	一六八	四・〇六六
		一九二	七	一九二	四・二八九
醋酸として(瓦)	(二) 腐敗菜種油粕の揮發酸及不揮發酸の定量	二一六	八	二一六	四・三一一
		二八八	九	二八八	四・五六七
一分ノ一規定苛性曹達液(蚝)	油粕一〇〇瓦より生する揮發酸	三六〇	一五	三六〇	四・九三八
		五四八・八	五四八・七	五四八・七	四・九三九

摘要 本定量によれば腐敗期間二週間前後まではその腐敗の進むに伴ひ全酸度も増加し初期は殊に著しく末期は比較的緩漫に増加するもの如し。

(二) 腐敗菜種油粕の揮發酸及不揮發酸の定量

菜種油粕五〇瓦宛をエルレンマイエルフラスコに採り水二五〇蚝宛を加へ腐敗せしめたるものにつき揮發酸及不揮發酸を定量したるに次の結果を得たり。但し實驗中の氣温は二四一二七度なりき。

二〇分	一四時間	二八〇	○・一六八
二〇分	二四時間	三四〇	○・三〇四
二〇分	二四時間	二二五八	○・四五七
二〇分	二四時間	二六〇〇	○・四二〇
二〇分	二四時間	三四〇〇	○・三四八
二〇分	二四時間	二六〇〇	○・六四五
二〇分	二四時間	二二五八	○・七五六
二〇分	二四時間	一八三五	○・七四六
二〇分	二四時間	一〇八〇	○・八七九
二〇分	二四時間	一〇〇〇	○・六五
二〇分	二四時間	一〇〇〇	○・九一
二〇分	二四時間	一〇〇〇	○・九七二
二〇分	二四時間	一六五一	○・一〇三二
二〇分	二四時間	二二五八	○・二三四〇
二〇分	二四時間	三四〇〇	○・三〇六〇
二〇分	二四時間	五六〇〇	○・一〇九一
二〇分	二四時間	七〇〇〇	○・一〇六五
二〇分	二四時間	七二三〇	○・一〇八七九
二〇分	二四時間	一〇七五	○・一〇六五
二〇分	二四時間	一二六〇	○・一〇八七九
二〇分	二四時間	一二四四	○・一〇六五
二〇分	二四時間	一四六六	○・一〇九一
二〇分	二四時間	一七七五	○・一〇九一
二〇分	二四時間	一八一八	○・一〇九一
二〇分	二四時間	油粕一〇〇瓦	○・一〇九一
二〇分	二四時間	油粕一〇〇瓦 に對する不揮發酸	○・一〇九一
二〇分	二四時間	十分の一規定苛性曹達液(耗)	○・一〇九一
二〇分	二四時間	日數	○・一〇九一
二〇分	二四時間	腐敗期間	○・一〇九一
二〇分	二四時間	時間數	○・一〇九一

一二〇

三四二・三

三〇八一

一四四

三四四・三

三〇九九

一六八

三五〇・六

三一五五

一九二

三五四・六

三一九一

二一六

三六〇・八

三二四七

二八八

三七一・二

三三四一

三六〇

三六七・〇

三三〇三

一五

三三〇三

摘要 本定量によれば腐敗期間二週間前後まではその腐敗程度の進むに伴ひ揮發酸、不揮發酸共に増加するものの如し。

(三) 菜種油粕の腐敗に伴ふ窒素化合物の變化

菜種油粕の一定量を取り一定時間腐敗せしめてその水溶性窒素及アムモニア態窒素を測定せしに次の結果を得たり。但し実験中の氣温は二三一三〇度なりき。

腐敗期間	水溶性窒素(%)	アムモニア態窒素(%)
新鮮なるもの	一・〇〇四	〇・〇一四
一四一時間	一・四四一	〇・〇七九
三〇九	一・九六六	〇・一九三
四七四	二・八九六	〇・五七〇
六四二	二・七九二	〇・六一五

●摘要 本定量によれば腐敗作用の進むに従ひ水溶性窒素アムモニア態窒素共に増加するものの如し。

(四) 腐敗油粕の有機塩基の分離第一回

供試品五斤を探り約五倍量の井水を加へ室温に於て約一ヶ月間(九月十六日より十月十四日まで)腐敗せしめたり。但し實驗中の氣温は二〇—二五度なりき。

全腐敗油粕を濾過したる濾液に中性及塩基性醋酸鉛を加へて不純物を沈澱し、濾液に硫化水素を通じて鉛を除去し、低壓のもとに濃縮せり。

斯くして溶液に硫酸を五バーセントに達するまで加へたる後磷ウオルフラム酸を以て有機塩基を沈澱せしめたり。該沈澱は常法に従ひ水酸化バリウムを以て分解し遊離塩基液を作れり。

該溶液は硝酸を以て正しく中和したる後硝酸銀液を加へたるに少量の暗褐色沈澱を生ぜり此の沈澱は精製したるに極く少量なりしを以て特に精査せず。

一、硝酸銀及バリタ沈澱(ブトレッシン)

前記硝酸銀沈澱の濾液に更に硝酸銀及バリタを加へたるに多量の暗褐色沈澱を析出せしを以て吸引濾過し硫酸及鹽酸を以てバリウム及銀を除去せり。

斯くして得たる溶液に再び硫酸及燐ウオルフラム酸を用ひて常法に従ひ有機塩基を沈澱せしめたる後遊離塩基となし鹽酸鹽に轉化せしめたり。

該鹽酸鹽に少量の無水酒精を加へ粘土板上に塗布し不純物を去りたる後脱色精製せしに無

色柱狀の結晶約〇・三瓦を得たり。

上記塩酸塩の一部を探り苛性ナトリウムを以てアルカリ性となしたる後ネスラー氏試薬を加へたるに白色沈澱を生じたり。

他の一部を探り塗化金複塩及ビクリン酸鹽を作れり。

塗化金複塩 本品は黃色柱狀の結晶より成り之れを毛細管内にて熱すれば二二四一二二五度に於て熔解す。

〇・〇一八七瓦供試品 〇・〇〇九六瓦金Ⅱ五一・三四%金

〇・〇五一〇瓦供試品 〇・〇二六一瓦金Ⅱ五一・一八%金

計算數 [Putrescinchloraurat; $C_4H_{12}N_2 \cdot 2HgAuCl_4$]

ビクリン酸塩 本品は冷水に溶解し難き黃色針狀の結晶より成りこれを毛細管内にて熱すれば二四五一一五〇度にて熔解す。

二、硝酸銀及バリタ沈澱の濾液

前記硝酸銀及バリタ沈澱の濾液に塩酸及硫酸を加へて銀及バリウムを去りたる後硫酸にて強酸性となし燐ウオルフラム酸を加へて有機塩基を沈澱せしめたり。該沈澱は常法に則り苛性バリタを以て分解したる後塩酸塩に轉化せり。この鹽酸塩に無水アルコールを加へ不溶解物を濾別せり。

A、無水酒精に不溶解鹽酸塩(ペタイン)

無水酒精に不溶解の塩酸塩は之れを精製したるに小葉板狀の結晶より成り〇・二五瓦を得た

り。本品はこれを毛細管内に於て熱すれば二二〇—二二一度に於て熔解せり。

次に該鹽酸鹽の一部を採り鹽化金複鹽及ビクリン酸鹽を作れり。

鹽化金複鹽 本品は黃色葉片狀の結晶より成り毛細管内にて熱すれば二四〇—二四三度に於て熔解す。

○一五二ニ瓦供試品 ○〇六五五瓦金ニ四三〇三%金

計算數 [Betainchloraurat; $C_5H_{11}O_2N\cdot HgAuCl_4$]

四三・一四%金

ビクリン酸鹽 本品は黃色針狀の結晶より成りこれを毛細管内にて熱すれば一八一一八二度に於て熔解する等ベタインのビクラートに一致す。

B、無水酒精に可溶鹽酸鹽

前記無水酒精に不溶解鹽酸鹽の濾液に鹽化第二水銀液を加へて生じたる沈澱に硫化水素を通じ硫化水銀を除去し鹽酸鹽に轉化せしに約〇・五瓦を得たり。

該鹽酸鹽は全部鹽化金複鹽に轉化せしめ無水酒精を加へ不溶解複鹽を濾別せり。

a、無水酒精に不溶解の鹽化金複鹽

本品は黃色柱狀の結晶にして毛細管内に熱すれば二二〇—二二一度に於て熔解す。

○〇八七七瓦供試品 ○〇四四〇瓦金ニ五〇・一七%金

○〇八七二瓦供試品 ○〇四一三瓦金ニ五〇・三六%金

計算數 [Cadaverinichloraurat; $C_5H_{14}N_2\cdot 2HgAuCl_4$]
五〇・三八%金

ビクリン酸鹽 本品は黃色針狀の結晶より成り毛細管内にて熱すれば二一七一二一八度に於て熔解す。

b、無水酒精に可熔の鹽化金複鹽

本品は深黃色柱狀の結晶より成り毛細管内に於て熱すれば二一〇度にて熔解す。

○・○七四八瓦供試品 ○・○三七二瓦金II四九・七三%金

計算數 [Imidazolylaelaminchloraurat; $C_5H_9N_3 \cdot 2HgAuCl_4$] 四九・八五%金

ビクリン酸鹽 本品は黃色柱狀の結晶より成り之れを毛細管内にて熱すれば二三九一二四〇度に於て熔解す。

摘要 以上の實驗に於て五肝の腐敗菜種油粕より分離し得たる有機鹽基は左の如し。

プロレッサン鹽酸鹽

ベタイン(鹽酸鹽)

カダペリン

イミダゾリルエチルアミン

$\overbrace{\text{鹽酸鹽}}$

○・三〇瓦

○・一五瓦

○・五〇瓦

(五) 腐敗菜種油粕の有機鹽基の分離(第二回)

市販の菜種油粕八肝を取り四肝の井水を加へ六月下旬より九月下旬に至るまで約三ヶ月間腐敗せしめ試験に供せり。腐敗期間中の溫度は攝氏二四一二九度なりき。右の腐敗油粕を濾過して固形物を除去し初め中性醋酸鉛を次に鹽基性醋酸鉛を加へて不純

物を去り殘餘の窒素を定量したるに菜種油粕に對し二・三〇パーセントありたり。右の濾液には硫化水素を通じ硫化鉛を去りたる後濃縮し有機鹽基の分離を行ひたり。

先づ硫酸を加へて強酸性となしたる後燐ウオルフラム酸溶液を注加したるに多量の白色沈澱を生じたり。該沈澱は「ヌーチニ」上に集め五・〇パーセント硫酸を以て充分に洗滌したる後粘土板に塗布し不純物を除去せり。斯くして得たる燐ウオルフラム酸沈澱は常法に従ひ水酸化バリウムを以て分解し過剰のバリウムは炭酸瓦斯を通じて除去し減壓のもとに濃縮せりその際生じたる少量の炭酸バリウムの沈澱を濾別し鹽酸を加へて強酸性となし全部を鹽酸鹽に轉化せしめ粘土板上に塗布せり。

粘土板上の鹽酸鹽は集め鹽化第二水銀の酒精飽和溶液を加へ之れにより沈澱するものを濾別せり。

[一] 鹽化第二水銀沈澱

鹽化第二水銀を加へて得たる沈澱に硫化水素を通じ硫化水銀を除去したる後硫酸を以て強酸性となし燐ウオルフラム酸を加へて有機鹽基を沈澱せしめたり該沈澱は一日放置したる後「ヌーチニ」上に注ぎ硫酸を以て充分に洗滌したる後粘土板に塗布し不純物を除去せり。

粘土板上の沈澱は法の如く水酸化バリウムを以て分解し過剰のバリウムを炭酸瓦斯にて除去したる後低壓の下にて濃縮し遊離鹽基溶液を得たるを以て強鹽酸を加へて全部を鹽酸鹽に轉化せしめたり。該鹽酸鹽は〇・一五瓦ありたり。

此鹽酸鹽は無色柱狀の結晶にして無水アルコールを加ふるも溶解せず、依りて鹽化金複鹽を

作りその性質を精査せり。

●●●●
塩化金複鹽 本品は黃色柱狀又は小板狀の結晶よりなり毛細管内にて熱すれば二二五度に於て熔解せり。

○○一五八瓦供試品 C●○○八一瓦金II五一・一六%金

計算數 [Putrescinchloraurat; $C_4H_{12}N_2 \cdot 2(HAuCl_4)$]

五・一三五%金

ピクリン酸鹽 前記塩酸鹽の一部を取り之れにピクリン酸ナトリウムを加へてピクリン酸鹽を作れり、本品は黃色針狀の結晶より成り冷水に溶解しがたく毛細管内にて熱すれば二五〇度に於て熔融分解する等プロレッサン鹽に一致す。

[二] 塩化第二水銀沈澱の濾液

前記塩化第二水銀沈澱を濾別して得たる濾液に硫化水素を通じ水銀を除去したる後硫酸を以て強酸性となし燐ウオルフラム酸を加へて有機塩基を沈澱せしめたり。沈澱をヌツチニ上に集め五バーセント硫酸を以て能く洗滌したる後粘土板に塗布せり。

粘土板上の沈澱は常法に則り水酸化バリウムを加へて分解し過剰のバリウムは炭酸瓦斯を通じて除去し減壓の下に濃縮せり。

斯くして得たる炭酸鹽に塩酸を加へて鹽酸鹽に轉化せしめたるに舍利別狀と成り結晶せざりしを以て無水アルコールを加へ氷と食鹽とを以て數日冷却したるに少量の結晶を生じたるを以て濾別せり。

(A) 無水酒精に溶解せざる鹽酸鹽

本品は無色柱状の結晶より成り一・五瓦ありたり。

その一部を取り鹽化金複鹽とビクリン酸鹽を作りその性質を精査せり。

鹽化金複鹽 本品は黃色柱状の結晶より成り毛細管内にて熱すれば二三五度に於て熔解す。

○・一六〇八瓦供試品

○・〇八二八瓦金II五一・四九%金

○・一二二八一瓦供試品

○・一一一八二瓦金II五一・八一%金

計算數 [Putrescincchloraurat; $C_4H_{12}N_2 \cdot 2(HAuCl_4)$]

五一・三五%金

ビクリン酸鹽 本品は絹絲様の光澤ある黃色針状の結晶より成り之れを毛細管内にて熱すれば二五〇度に於て熔解す。

尙前記鹽酸鹽の一部を探り苛性曹達を以てアルカリ性となしたる後ネスラー試薬を加へたるに白色沈澱を生じたり、依つて上記鹽酸鹽はプロレッシンなるを知る。

(B) 無水酒精に溶解する鹽酸鹽

本品は暗褐色の舍利別状にして結晶せざりしを以て精査すること困難なり。舍利別状として二二瓦ありたり、該舍利別状物は次の性質を有せり。

(イ) メチルアルコール及エチルアルコールに容易に溶解す。

(ロ) 少量を取りソーダライムと共に熱する時はアムモニア瓦斯を發生す。

(ハ) 硫酸及燐ウオルフラム酸によりて沈澱すること他の有機鹽基と異ならず。

(ニ) 中性及鹽基性醋酸鉛に依るも沈澱せず。

(ホ) 鹽化金液を加ふる時は複鹽を作らずして金屬金を還元析出す。

ビクリン酸ナトリウムを加へたるに油状物を生じ結晶せず。

適量の水酸化バリウムと多量の硝酸銀液とにより能く沈澱す。

摘要 (ト) 以上の實驗に於て五軒の菜種油粕より實際に分離し得たる化合物は次の如し。

ブトレッシン(鹽酸鹽)

一・六五瓦

非結晶性物質(鹽酸鹽)

二二・〇〇瓦

附記 非結晶性物質については目下猶研究中なり。