

有機肥料の研究成績 (第一報)

農學博士 吉村清尚

無漏田哲雄

一、大豆粕の含窒素化合物

著者の一人(吉村①)は嘗て大豆の含窒素化合物の分離を試み著量のコリン、アルギニン、少量のアデニン、トリゴネリン等の存在を確かめたるが今回余輩は大豆粕に就て同様の研究を行ひヒポキサンチン、アデニン、ヒスチジン、アルギニン、トリゴネリン、コリン等を分離し得たり。

本研究に使用せし大豆粕は普通市販の撒粕にしてその一般成分につきて行ひたる分析結果は下の如し。

水	分	八・五四五%	乾	物	九一・四五五%
粗蛋白質	百分	五二・八四四%	中	粗脂肪	九・三一〇%
粗纖維	百分	六・四五一	可溶無窒素物		二五・八九六

粗 灰 分	五・四九九	全 窒 素	八・四五五
蛋白質窒素	七・七三〇	非蛋白質窒素	〇・七二五
水溶性窒素	〇・六三五		
アムモニア態窒素			〇・〇四五
内 中性及鹽基性醋酸鉛にて沈澱さるゝ窒素			〇・四〇一
内 磷ウオルフラム酸にて沈澱さるゝ窒素			〇・一八七

實 験 の 部

細末の大豆粕二〇斤を採り温湯にて浸出すること數回にして黄褐色の浸出液約七〇立を得たりこれに中性醋酸鉛及び鹽基性醋酸鉛を加へ析出せる沈澱を吸引濾過し濾液に硫化水素を通じて過剰の鉛を去り透明なる濾液を低壓の下に蒸發して約五立となし稀硫酸を加へてその約五%に達せしめたる後磷ウオルフラム酸を加へたるに多量の沈澱を生じたり。

磷ウオルフラム酸沈澱は水酸化バリウムを以て常法の如く處理して遊離鹽基溶液となし硝酸にて中和したる後硝酸銀を加へたるに黄白色の沈澱を析出したり。

(一) 硝酸銀沈澱(プリン鹽基)

硝酸銀の沈澱はこれをヌツチエー上に集め稀薄硝酸銀液にて洗ひ粘土板上に塗布して不純物を去りたる後鹽酸にて分解し濾液に更に磷ウオルフラム酸を加へて沈澱せしめたり磷ウオルフラム酸沈澱は水酸化バリウムを以て分解し遊離鹽基溶液となし過剰の鹽酸を加へて蒸發濃縮せしめたるに鹽酸鹽の結晶約一〇瓦を析出したりこの結晶を水に溶解しピクリ

ン酸ナトリウムの濃厚液を加へしに黄色毛髪状の結晶〇・七五瓦を得たり本品は冷水に溶け難く毛細管内にてこれを熱すれば二八〇―二八一度に於て分解す該ピクラーートの一定量を採り真空内一〇〇度に乾燥したる後ピクリン酸を定量したり。

〇・一五〇三瓦供試品

〇〇九四七瓦ピクリン酸

六三・〇〇%ピクリン酸

計算數 (Adeninpikrat: $C_8H_7N_5C_6H_5NO_2$)

六二・九〇%ピクリン酸

ピクリン酸鹽を分解して回収し得たる鹽酸鹽を以て鹽化金複鹽及び鹽化白金複鹽を作りたり。

鹽化金複鹽

橙黄色板状の結晶より成り毛細管内にて熱すれば二六五度―二六六度に於て溶解すその一定量を採り真空内一〇〇度に乾燥したる後金を定量したり。

〇・一八六八瓦供試品

〇〇七六八瓦金

四一・一一%金

計算數 (Adeninchloraurat: $C_8H_7N_5 \cdot HCl \cdot AuCl_3$)

四一・五〇%金

鹽化白金複鹽

黄色針状の結晶にして毛細管内にこれを熱するに二九〇度に至るも變色するのみにて溶解せず。

〇・二三〇〇瓦供試品

〇〇六六三瓦白金

二八・八三%白金

計算數 [Adeninchlorplatnat: ($C_8H_7N_5HCl$)₂·PtCl₄]

二八・六六%白金

前記アデニンピクラーートの結晶を濾別せし母液を徐々に蒸發濃縮せしに黄色柱状の結晶〇・六瓦を得たり本品はこれを毛細管内に熱すれば二三〇度内外に於て分解すその一定量を採り真空内一〇〇度に乾燥したる後ピクリン酸を定量したる結果は下の如し。

〇・一三九六瓦供試品

〇・〇八七〇瓦ピクリン酸

六二・三二%ピクリン酸

計算數 (Hypoxanthinipikrat: $C_8H_7N_3O_5 \cdot C_8H_7N_3O_5$)

六二・七三%ピクリン酸

鹽化金複鹽

ヒポキサンチンピクラートを分解して得たる鹽酸鹽を以て鹽化金複鹽を作

りたるに橙黄色柱狀の結晶を得たり本品はこれを毛細管内にて熱すれば二四五度内外にて熔融す。

〇・一〇六二瓦供試品

〇・〇四四一瓦金

四一・五三%金

計算數 (Hypoxanthinchloraurar: $C_8H_7N_3O_5 \cdot HCl \cdot AuCl_3$)

四一・四二%金

(二) 硝酸銀及びバリタ沈澱(ヘキリン鹽基)

前項(一)硝酸銀沈澱の濾液に更に硝酸銀を加へたる後過剰の水酸化バリウムの濃厚溶液を加へたるに暗褐色の沈澱を多量に析出したり該沈澱は母液と共に一晝夜間放置した後ヌツチエー上に集め少量のバリタ水にて洗滌したる後鹽酸及び硫酸を以て處理して銀とバリウムを去り濾液を五%硫酸にて適宜稀釋し磷ウオルフラム酸を加へたるに白色絮狀の沈澱を多量に生じたり斯くして得たる磷ウオルフラム酸沈澱は常法によりて處理し遊離鹽基となしこれに炭酸瓦斯を通じて飽和せしめたる後これに鹽化第二水銀の溶液を加へたるに少量の白色沈澱を析出したり。

(a) 鹽化第二水銀沈澱(ヒスチヂン)

鹽化第二水銀の沈澱はこれを硫化水素を以て分解しその濾液を低壓の下に濃縮せしめたるに容易に結晶を析出せずその濃厚液にチアゾベンゾールスルホン酸を加ふれば顯著な

るパウリー氏反應を呈するを以て觀ればヒスチヂンの存在は想像し得べきも材料僅少なるため精査することを得ざりき。

(b) 鹽化第二水銀沈澱の濾液(アルギニン)

上記鹽化第二水銀沈澱の濾液は硫化水素を通じて水銀を除去したる後磷ウオルフラム酸を加へて鹽基類を沈澱せしめ常法に則り遊離鹽基溶液となし硝酸を以て中和し低壓の下に濃縮し眞空エキシカートル内に放置せしに白堊狀の結晶塊となりその收量四五瓦に達せり本品はこれを毛細管内に熱すれば一五一—一五二度にて熔融す。

硝酸銅鹽 硝酸鹽の結晶を水に溶かしこれに水酸化銅を加へ煮沸して生成せる濃青色の溶液を濾取り徐々に蒸發濃厚ならしめ眞空エキシカートル内に放置せしに漸次青色針狀の結晶を析出したり本品を毛細管内に熱すれば一一四—一一五度にて熔融し二三二—二三三度にて分解黑變す。

○・一一〇六瓦供試品	○・〇一六三瓦	○・〇一二九瓦	一一・六六%
	CuO	Cu	銅
○・一一七三瓦供試品	○・〇一七一瓦	○・〇一三七瓦	一一・六八%
	CuO	Cu	銅
計算數 [Argininokupfernitrat: (C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂) ₂ Cu (NO ₃) ₂]			一一・八六%
			銅

(三) 硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液リジンフラクシオン

前項(二)硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液と硫酸とを加へて過剰の銀とバリウムとを除き濾液を濃縮せしに約二〇瓦に達する無機鹽類(主として硫酸加里より成る)を析出したりこの無機鹽の母液は五%硫酸を加へて適宜に稀釋し磷ウオルフラム酸を加へたるに多量の白色沈

澱を得たり常法に従ひ隣ウオルフラム酸沈澱より製し得たる遊離鹽基溶液はこれに鹽酸を加へて強酸性となし蒸發濃厚ならしめ眞空エキシカートル内に放置せしに漸次結晶析出せしが故に十分よく乾涸せしめ無水アルコールを以て處理し次の二部に分別したり。

(a) 無水アルコールに難溶鹽酸鹽(トリゴネリン)

無水アルコールに不溶の鹽酸鹽中には無機鹽を混在せるが故に無水メチルアルコールを以て處理せしに五瓦の硫酸加里を分ち得たり。

無機鹽を別ちたる濾液は蒸發してメチルアルコールを去り殘留物を水溶液より再結せしめたるに二三九—二四〇度にて熔融する銀白色柱狀の結晶一二瓦を得たり本結晶の一部を以てピクラーイトを他の一部を以て鹽化金複鹽を作りたり。

ピクラーイト 黄色柱狀の結晶より成り一九九—二〇〇度にて於て熔融す。

鹽化金複鹽 黄色柱狀の結晶にして一九八度にて熔融す本品の一定量を採り眞空内一〇〇度に乾燥したる後金を定量したる結果は下の如し。

○一三〇三瓦供試品	○〇五三八瓦金	四一・二九%金
○一三一二瓦供試品	○〇五四〇瓦金	四一・一六%金
計算數 (Trigonellinchloraurat : $C_7H_7NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$)		四一・三三%金

上記の鹽化金複鹽の一部を水に溶解し更に蒸發濃縮して鹽基性鹽化金複鹽に轉化せしめたるに一八六一—一八七度に於て熔融する黄色柱狀の結晶を得たり本品の一定量を採り眞空内一〇〇度にて乾燥し金を定量したり。

○・一六五〇瓦供試品

○・〇六二四瓦

三七八二%金

○・二七八〇瓦供試品

○・〇六七〇瓦

三七六四%金

計算數 (Basisches Trigonellinchloraurat: $4C_7H_7NO_2 \cdot 3HCl \cdot 3AuCl_3$)

三七・七二%金

(b) 無水アルコールに可溶鹽酸

鹽酸鹽の無水アルコール溶液に鹽化第二水銀の無水アルコール飽和溶液を加へたるに多量の白色沈澱を析出したり此の鹽化水銀複鹽を硫化水素にて分解し硫化水銀の濾液を蒸發濃縮したる後エキシカートル内に放置せしに吸濕性鹽酸鹽の結晶塊を得たり該結晶はエキシカートル内にてよく乾涸せしめたる後無水アルコールにて處理し次の二部に分別せり。

(一) 無水アルコールに不溶鹽酸鹽 此の部の鹽酸鹽はその收量〇・五瓦あり毛細管内にこれを熱すれば二四〇度にて熔融し其他の性質トリゴネリンの鹽酸鹽と一致す尙これを確かめんがためにピクライト鹽化金複鹽等を作れり。

ピクライト 黄色柱狀の結晶にして一九九—二〇〇度の熔融點を有す。

鹽化金複鹽 黄色柱狀の結晶より成り一九八度にて熔融す本品の一定量を採り真空一〇

〇度に乾燥し金を定量したり。

○・一五四四瓦供試品

○・〇六四二瓦金

四一・五八%金

計算數 (Trigonellinchloraurat: $C_7H_7NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$)

四一・三三%金

又本品の一部を採り水溶液より鹽基性鹽化金複鹽に轉化せしめたるに一八五度の熔融點を有する黄色柱狀の結晶を得たり。

○・一四六六瓦供試品

○・〇五五〇瓦金

三七・五二%金

計算數 (Basisches Trigonellinchloraurat: $4C_7H_7NO_2 \cdot 3HCl \cdot 3AuCl_3$)

三七・七二%金

(二) 無水アルコールに可溶鹽酸鹽

此の部分は蒸發してアルコールを驅逐し水溶液より再結せしめたる後真空エキシカートル中に放置したるに無色針狀の吸濕性強き結晶を析出したる本品の一部を以て鹽化金複鹽を他の一部を以てピクラーイトを作りたり。

鹽化金複鹽

黄色葉片狀の結晶より成り水に較々溶解し難く二四六—二四七度にて熔解す本品の一定量を採り真空一〇〇度に乾燥し金を定量したる結果下の如し。

○・一六四四瓦供試品

○・〇七三〇瓦金

四四・四〇%金

○・一二四三瓦供試品

○・〇五五二瓦金

四四・四一%金

○・一四四四瓦供試品

○・〇六四〇瓦金

四四・三二%金

計算數 [Cholinchloraurat: $C_7H_{11}NO \cdot Cl \cdot AuCl_3$]

四四・四九%金

ピクラーイト 黄色短柱狀の結晶より成りて二四〇—二四一度にて分解す。

成績摘要 供試品二〇盞の大豆粕より實際分離し得たる窒素化合物の量次の如し。

アデニン(ピクラーイト)

○・七五瓦

ヒポキサンチン(ピクラーイト)

○・六〇瓦

ヒスチジン(ピクラーイト)

存在を認む

アルギニン(硝酸鹽)

四・五〇瓦

トリゴネリン(鹽酸鹽)

一・七〇瓦

コリン(鹽化金複鹽)

一五・二〇瓦

二 菜種油粕の含窒素化合物

著者の一人吉村②は嘗て藤瀬氏と共に菜種油粕の化學的組成につき研究を行ひたれども

今回更に同様の實驗をなし略々同一の結果を得たり仍てその成績の梗概を報告すること、せり。

實驗の部

鹿兒島市産菜種油粕粉末二〇斤を採り溫湯にて浸出すること數回にして浸出液約七〇立を得たりこれに中性醋酸鉛及び鹽基性醋酸鉛を加へて不純物を去り硫化水素にて鉛を除去し濾液を蒸發濃縮し約五立に達せしめたるに多量の珪酸鹽を析出せしを以てこれを除去したる後磷ウオルフラム酸を加へて沈澱せしむる等以下大豆粕の場合に於けるが如く處理したり

(一) 硝酸銀沈澱(アデニン)

硝酸銀の沈澱を鹽酸にて分解し鹽化銀の濾液を蒸發して大部分の鹽酸を驅逐し五%硫酸を加へて適量となし磷ウオルフラム酸を加へて生成せる沈澱を常法に依りて處理し遊離鹽基溶液を作りこれに過剰の鹽酸を加へて蒸發したるに〇・八瓦の鹽酸鹽を得たり。

該鹽酸鹽にピクリン酸ナトリウムの濃厚液を加へたるに多量の黄色毛髮狀の結晶を析出したるもピクリン酸ナトリウムの濃液に更にピクリン酸ナトリウムを加へ徐々に蒸發濃厚ならしめたるもピクリン酸ナトリウムの結晶の外何等の結晶をも析出せざりき。

前記ピクレートは毛細管内にこれを熱すれば二八〇—二八一度にて分解すその一定量を採り真空内一〇〇度に乾燥したる後ピクリン酸を定量せしに次の結果を得たり。

〇・一七二二瓦供試品	〇・一〇七八瓦ピクリン酸	六二・六〇%ピクリン酸
〇・一七一八瓦供試品	〇・一〇七六瓦ピクリン酸	六二・六三%ピクリン酸

計算數 (Adeninipikrat: $C_8H_{10}N_6 \cdot C_8H_8N_2O_2$)

六二・九〇% ピクリン酸

同ピクラーイトを分解し鹽酸鹽を回收し更に鹽化金複鹽、鹽化白金複鹽を作れり。

鹽化金複鹽 橙黄色板狀結晶より成り二六〇度内外にて熔解す。

〇・一七四〇瓦供試品 〇〇・七二五瓦金 四一・六七% 金

〇・一四〇三瓦供試品 〇〇・五八二瓦金 四一・四八% 金

計算數 (Adeninchloraurat: $C_8H_{10}N_6 \cdot HCl \cdot AuCl_3$) 四一・五〇% 金

鹽化白金複鹽 黄色針狀結晶にして二九〇度にて分解す。

〇・一六六四瓦供試品 〇〇・四七七瓦白金 二八・六七% 白金

〇・一四六四瓦供試品 〇〇・四二〇瓦白金 二八・七〇% 白金

計算數 (Adeninchlorplatinat: $C_8H_{10}N_6 \cdot HCl \cdot PtCl_4$) 二八・七〇% 白金

(二) **硝酸銀及びバリタ沈澱(アルギニン)**

硝酸銀及びバリタ沈澱は大豆粕の場合に於けると同一方法によりて處理して遊離鹽基溶液となしヒスチヂンに對するパウラー氏反應を試みしも陰性の結果を得たりしを以てその全溶液を硝酸にて中和し濃縮したる後エキシカートル内に放置せしに粘稠液となりて容易に結晶せず仍て更に一回精製したる後水酸化銅と共に熱し濃青色の溶液を濃縮しエキシカートル内に放置したるに漸次青色針狀の結晶を析出しその量〇・四瓦に達したり本品はこれを毛細管に熱すれば二三三―二三四度にて分解黒變すその一定量を採り真空内一〇〇度に乾かし銅を定量したる結果次の如し。

〇・一七五五瓦供試品 〇・〇二五八瓦酸化銅 〇・〇二〇六瓦銅 一一・七四%銅
 〇・一七二二瓦供試品 〇・〇一七二瓦酸化銅 〇・〇一三七瓦銅 一一・六九%銅
 計算數 [Arginkupfernitrat: $(C_6H_{14}N_4O_2)_2Cu(NO_3)_2$] 一一・八六%銅

(三) 硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液コリン及びベタイン

硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液は常法の如く處理して鹽基の鹽酸鹽となしエキシカートル内にてよく乾涸せしめたる後無水アルコールに溶解し(此の際少量の無機鹽を殘留せり)鹽化第二水銀の無水アルコール飽和液を加へたるに多量の白色沈澱を析出した。

該鹽化第二水銀復鹽はこれを硫化水素にて分解し鹽酸鹽に轉化せしめたるに吸濕性强き無色針狀の結晶を得たりこれを無水アルコールを以て處理せしに大部分は溶解し少量の不溶解結晶を殘留したり

(a) 無水アルコールに可溶鹽酸鹽コリン 無水アルコールに可溶鹽酸鹽の一部を以て鹽化金復鹽、及びビクライト等をそれぞれ作りたり。

鹽化金復鹽 黄色葉片狀の結晶より成り二四九—二五〇度にて熔解す。

〇・一五八〇瓦供試品	〇・〇七〇三瓦金	四四・四九%金
〇・一四四九瓦供試品	〇・〇六四四瓦金	四四・四四%金
〇・一六七九瓦供試品	〇・〇七四五瓦金	四四・三七%金
計算數 (Cholinchloraurat: $C_2H_4NOCl \cdot AuCl_3$)		四四・四九%金

鹽化白金復鹽 橙黄色柱狀の結晶にして二三五度にて熔融す。

○・二〇六五瓦供試品 ○・〇六四八瓦白金 三一・三八%白金
 ○・一九八四瓦供試品 ○・〇六二五瓦白金 三一・五〇%白金

計算數 [Cholinchlorplatnat: $(C_6H_{11}NOCl)_2PtCl_4$] 三一・六四%白金

ピクラーイト 黄色柱狀の結晶にして二四〇—二四一度にて分解す。

(b) **無水アルコールに不溶鹽酸鹽(ベタイン)** 水アルコールに比較的溶解し難き鹽酸鹽は無色板狀の結晶より成り二二八—二二九度にて熔融す本品の一部を以て鹽化金複鹽、鹽化白金複鹽及びピクラーイトをそれぞれ作り。

鹽化金複鹽 黄色板狀の結晶より成り二四七—二四八度にて熔融す。

○・一一七七瓦供試品 ○・〇五〇八瓦金 四三・一六%金

○・一六二七瓦供試品 ○・〇七一〇瓦金 四三・六四%金

○・一四五〇瓦供試品 ○・〇六二六瓦金 四三・一七%金

計算數 (Betainchloraurat: $C_6H_{11}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$) 四三・一四%金

鹽化白金複鹽 黄色柱狀の結晶にして二四五—二四六度にて熔融す。

○・一〇二三瓦供試品 ○・〇三〇七瓦白金 三〇・〇一%白金

○・一一一七瓦供試品 ○・〇三三七瓦白金 三〇・一七%白金

計算數 [Betainchlorplatnat: $(C_6H_{11}HO_2HCl)_2PtCl_4$] 三〇・二五%白金

ピクラーイト 黄色柱狀結晶にして一七九—一八〇度にて熔融す。

成績摘要 供試品二〇研の菜種油粕より實際分離し得たる含窒素化合物の量次の如し尙

参考の爲め吉村藤瀬合著菜種油粕の成績を附記す。

吉村、藤瀬成績

アデニン(鹽酸鹽)	○・八瓦	○・六瓦
アルギニン(硝酸銅鹽)	○・四瓦	○・三瓦
コリン(鹽酸鹽)	一五・六瓦	二一・七瓦
ベタイン(鹽酸鹽)	○・三五瓦	○・四三瓦

(大正十五年十二月)

文 献

- ① 農學會報、第一八四號、九六〇頁、一九一七、及び鹿兒島高等農林學校學術報告、第三號、四頁、一九一八
- ② 日本化學會誌、四五帙、第一號、四二頁、一九二四、及び鹿兒島高等農林學校學術報告第六號、三五頁、一九二六