

有機肥料の研究成績 (第六報)

棉實油粕の腐敗生成物に就て (其二)

教授 農學博士 吉村清尙

講師 農學士 西田孝太郎

山田有朝

著者は曩に第四報(日本農藝化學會誌五卷第二冊)に於て棉實油粕の新鮮物並に其腐敗物につき有機鹽基の檢索を行ひたる成績を報告したりしが前回の腐敗物は浸出液と残渣とを各別に長期間高温下に腐敗せしめたるものなりき然るに今回は供試品の粉末を採り比較的低温度の下に短期間そのまゝ水を加へて腐敗分解せしめたるものに就て研究せし結果分離し得たる有機鹽基の分量に著しき差異を認めたる外猶相互間に共通せざる一種の鹽基の存在を認め得たり。

實驗の部

粉碎したる棉實油粕五斤を甕に入れこれに二五立の蒸溜水を加へ昭和三年十月二十六日より同十一月十九日まで二五日間毎日一回攪拌し温室内に放置腐敗せしめたり上記期間内

に於ける温室内日々の最高温度の平均は四〇六度(攝氏)最低温度の平均は一五五度にして兩者の平均は二八一度なり又同期間温室内午前十時の平均温度は三〇〇度なりき。

以上の如く處理して得たる腐敗物は之を麻袋に入れて壓搾浸出したる後更に残渣に蒸溜水を加へて壓搾浸出し全浸出液三〇立を得たり今腐敗浸出液中の窒素を定量せし結果を示せば次表の如し。

全窒素	蛋白質窒素	非蛋白質窒素
二二六七	〇五二二	一七四五
一〇〇〇	二三〇	七七〇
		三九八
		二〇六
		一六六
		〇三七七
		〇四六六
		〇九〇二

上記腐敗浸出液に中性及び鹽基性醋酸鉛を加へて不純物を去り濾液に硫化水素を通じて過剰の鉛を去り母液を蒸發濃厚ならしめしに主としてアムモニア及び加里の醋酸鹽より成る結晶八五〇瓦を析出したり該結晶を除去したる母液に適量の硫酸を加へしに更に多量の無機鹽(アムモニア及び加里の硫酸鹽)を析出し其量七二〇瓦に達したり次に無機鹽の母液に磷ウオルフラム酸を加へしに初めは白色絮狀の沈澱を生成せしも終に微細の沈澱となりしを以て最初の沈澱を一旦濾し採りたる後濾液は更に次の如く處理したり即ち先づ該濾液を

低壓下に濃縮して放置せしに著量の無機鹽(主として硫酸アムモニアより成る其量二一六〇瓦)を析出したりしを以て之を除去したる母液に再び燐ウオルフラム酸を加へしに膨軟なる凝乳狀の沈澱多量を生成したり以上の如くして得たる沈澱は以下各別に處理し夫々遊離鹽基の濃厚液となせり而して其第一回沈澱より得たるものは常法により各フラクシオンに分別したりしが第二回沈澱より得たる遊離鹽基液は直ちに鹽酸鹽となし有機鹽基の檢索に供したり。

第一、第一回燐ウオルフラム酸沈澱の處理

一、硝酸銀の沈澱(プリン鹽基Ⅱフラクシオン)

遊離鹽基の濃厚液に硝酸を加へて中和し炭酸瓦斯を驅逐したる後硝酸銀の濃厚液を加へたるも少量の沈澱を生ずるに過ぎざりしを以て精査せざりき。

二、硝酸銀及びバリタ沈澱(アルギニンⅡフラクシオン)

硝酸銀の沈澱を濾別せる母液に更に多量の硝酸銀とバリタ水を加へたるに稍多量の黃白色絮狀の沈澱を生じたり該沈澱に少量の鹽酸と稍々多量の硫酸とを加へて分解し濾液に燐ウオルフラム酸を加へて生成せる沈澱を常法によりバリタを以て分解し遊離鹽基溶液となしたる後鹽酸鹽に轉化せしに其量〇・八〇瓦を得たり該鹽酸鹽を一度骨炭を以て脱色精製したる後ピクリン酸鹽及び鹽化金複鹽を作りしに何れもヒスタミンのそれに一致するを知り得たり。

ピクリン酸鹽 黃色菱形の結晶にして冷水に比較的溶け難く二二七度にて黒變分解す。

鹽化金複鹽 黄色柱狀の結晶にして二一五度前後にて黒變分解す。

○二七七二瓦供試品 〇一三九六瓦金 五〇・三六%金

○二一七二瓦供試品 〇一〇八六瓦金 五〇・〇〇%金

計算數 (Histaminchloraurat : $C_5H_9N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$) 四九八五%金

三、硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液(リジンIIフラクション)

前項硝酸銀及びバリタ沈澱を濾別せる母液を常法の如く處理し、鱗ウオルフラム酸を加へしに稍々多量の白色沈澱を生成せしを以て之より遊離鹽基の濃厚溶液を製し、鹽酸を加へて酸性となし、蒸發乾涸せしめ更に真空エキシカートル内にて全く水分を去りたる後冷無水アルコールにて處理し次の二部に分別せり。

A、冷無水アルコールに不溶解の部

此部分の結晶二・三瓦を水に溶かし骨炭を以て脱色精製したるに無色柱狀の鹽酸鹽の結晶を得たり本品は次の如き誘導體を作りブトレッシン鹽酸鹽なることを確め得たり。

ピクリン酸鹽 冷水に溶け難き帶綠黄色柱狀の結晶にして二五二度にて黒變分解す。

鹽化金複鹽 冷水に溶け易き黄色短柱狀の結晶にして二二九度にて黒變分解す。

○四〇九二瓦供試品 〇二〇九六瓦金 五一・二二%金

計算數 (Putrescinechloraurat : $C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$) 五一・三五%金

B、冷無水アルコールに可溶解の部

冷無水アルコールに溶解したる部分を蒸發濃厚ならしめしに二・五瓦の結晶を析出したり

該結晶を骨炭を以て處理精製したる後ピクリン酸鹽及び鹽化金複鹽を作しにカダベリンのそれ等に一致するを知れり。

ピクリン酸鹽 黄色柱狀の結晶にして二二八度にて黑變分解す。

鹽化金複鹽 冷水に溶け易き黄色短柱狀の結晶にして二二五度にて黑變分解す。

○・二三五六瓦供試品 〇・一二〇〇瓦金 五〇・九三%金

計算數(Cadaverinchloraurat: $C_7H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$) 五〇・三八%金

上記カダベリン鹽酸鹽の母液は骨炭を以て脱色精製したるも容易に結晶せざりしを以て之に鹽化金液を加へ徐々に蒸發せしめしに鹽化金複鹽に轉化するを得たりかくて得たる鹽化金複鹽(〇・六瓦)を硫化水素を以て分解したる後誘導體を作りしにカダベリンの鹽酸鹽なることを知り得たり。

ピクリン酸鹽 黄色柱狀の結晶にして二二〇度内外にて黑變分解す。

鹽化金複鹽 黄色柱狀の結晶にして二二五度にて黑變分解す。

○・一七〇八瓦供試品 〇・〇八七〇瓦金 五〇・九四%金

計算數(Cadaverinchloraurat: $C_7H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$) 五〇・三八%金

第二、第二回燐ウオルフラム酸沈澱の處理

二回目生成したる燐ウオルフラム酸の沈澱を處理して得たる遊離鹽基の濃厚液に直ちに鹽酸を加へて酸性となし蒸發濃厚ならしめたる後之を冷蔵庫内に放置冷却せしめしに極めて多量の鹽酸鹽の結晶を析出し其量二五・八瓦に達したり該結晶は骨炭を以て脱色精製し

無色柱狀の純品となしたる後ピクリン酸鹽、鹽化金複鹽を作りしに全くブトレッツシンのそ
れに合致するを確かめ得たり。

ピクリン酸鹽 冷水に溶け難き帶綠黄色柱狀の結晶にして二五〇—二五一度にて黒變分
解す。

鹽化金複鹽 冷水に稍々溶け難き隔壁を有する黄色柱狀の結晶にして二三六度にて黒變
分解す。

○三三七二瓦供試品

○一七二四瓦金

五一・一三%金

計算數(Putrescinchloraurat: $C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$)

五一・三五%金

上記ブトレッツシン鹽酸鹽を濾別したる母液を蒸發乾涸して水分を充分除去したる後無水
アルコールに溶かし之れに昇汞の飽和アルコール溶液を加へて沈澱を作れり。

一、昇 汞 沈 澱

昇汞の沈澱は硫化水素を以て分解し濾液を蒸發濃厚なしめたる後アルコールを加へ真空
エキシカートル内に放置せしに次第に無色柱狀の結晶を析出し其量三三瓦ありたり該結晶
は骨炭を以て脱色精製後誘導體を作りしにブトレッツシンの鹽酸鹽なる事を確認し得たり。

ピクリン酸鹽 冷水に溶解し難き黄色柱狀の結晶にして二五〇—二五一度にて黒變分解
す。

鹽化金複鹽 黄色柱狀結晶にして二三四度にて黒變分解す。

○二三四四瓦供試品

○一一九六瓦金

五一・〇二%金

計算數 (Putrescinchloraurat : $C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$)

五一・三五% 金

昇汞沈澱より得たるブトレツシンの母液は骨炭を以て精製するも結晶を生ぜず仍て之れにピクリン酸ナトリウムの濃厚液を加へて更に次の二部に分ちたり。

A、ピクリン酸鹽を作り易き部分

ピクリン酸鹽を作りたる部分を濾し採り鹽酸を以て分解し鹽酸鹽となしたるに無色柱狀の結晶〇・八瓦を得たり該品はヒスタミンの鹽酸鹽に一致したり。

ピクリン酸鹽 黄色菱形の結晶にして二三〇度にて黒變分解す。

鹽化金複鹽 黄色柱狀の結晶にして二一七度にて黒變分解す。

〇・二〇八〇瓦供試品

〇・一〇四〇瓦金

五〇・〇〇% 金

計算數 (Histaminchloraurat : $C_5H_9N_3 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$)

四九・八五% 金

B、ピクリン酸鹽を作り難き部分

前項ピクリン酸鹽の母液を鹽酸を以て分解し過剰のピクリン酸を除去し硫酸を加へたる後燐タンダステン酸を加へしに稍々多量の白色沈澱を生じたり該沈澱を常法により分解し遊離鹽基溶液となしたる後鹽酸鹽に變せしも結晶すること困難なりしを以て更に白金鹽に轉化せしに一・二瓦の結晶を析出したり。

鹽化白金複鹽 橙黄色柱狀の結晶にして二二四度にて黒變分解す。

〇・一四五二瓦供試品

〇・〇五四八瓦白金

三七・七四% 白金

計算數 (Cadaverinchlorplatinat : $C_5H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$)

三八・〇六% 白金

ピクリン酸鹽 再結したるピクリン酸鹽は大なる黄色柱狀の結晶にして二二一度にて黒變分解す。

二、昇汞沈澱の濾液

上記昇汞沈澱の濾液に硫化水素を通じて過剰の昇汞を除き濾液を蒸發濃厚ならしめ再度骨炭を以て處理したる後放冷せしに粘稠物中に結晶を析出せしを以て之を粘土板に塗布し結晶を集めたり該結晶〇・六瓦を骨炭を以て精製したる後ピクリン酸鹽及び鹽化白金複鹽を作りしに何れもオルニチンの鹽酸鹽なることを確かめ得たり。

ピクリン酸鹽 黄色細長柱狀の美麗なる結晶にして一九八—一九九度にて熔融す。

鹽化白金複鹽 冷水に溶解し易き橙黄色小柱狀の結晶にして二一九—二二〇度にて黒變分解す。

〇・一〇六八瓦供試品 〇・〇三九〇瓦白金 三六・五一%白金

計算數(Ornithinchlorplatinat: $C_5H_{12}O_2N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$) 三五・九五%白金

成績摘要

以上の實驗結果により棉實油粕五盞を腐敗分解せしめて得たる有機鹽基の量を示せば次の如し。

ヒスタミン(鹽酸鹽)	一・六瓦	ブトレツシン(鹽酸鹽)	三一・四瓦
カダベリン(鹽酸鹽)	三・〇瓦	オルニチン(鹽酸鹽)	〇・六瓦

今上記の成績と前回の研究結果とを比較對照すれば次表の如し但し原試料一盞に對する

量とす。

	前回成績	本回成績
ヒ ス タ ミ ン (鹽酸鹽)	〇〇七瓦	〇三二瓦
ブ ト レ ッ シ ン (")	二二一瓦	六二八瓦
カ ダ ベ リ ン (")	〇七〇瓦	〇六〇瓦
フ エ ニ ル エ チ ル ア ミ ン (")	〇一六瓦	〇一二瓦
オ ル ニ チ ン (")	—	—
ア ム モ ニ ア	一八五四瓦	一〇九一瓦

上表によりて之を觀れば前回の實驗に於ては長期間高温度の下に腐敗せしめしを以て分解度比較的高くアムモニアの化成量著しく大なり即ち蛋白質より誘導せられたるアミン類は更に進んで大部分アムモニアに變化せしを知る然るに今回の實驗に於ては腐敗期間短く温度も亦比較的低温なりしを以て腐敗作用前回の如く進行せず従つて殘存せる有機鹽基の多量なる所以なり。

次にブトレツシンを誘導すべきオルニチンの如きも前回の實驗には發見し得ざりしが今回これが存在を證明し得たる點はよく腐敗の度低さを示すものにして頗る興味ある事實なりとす又フエニルエチルアミンの生成には比較的長期間を要するを以て今回の實驗に於けるが如く分解度の低き場合に於て之が存在を認め得ざりしは當然の結果なるべし。

(昭和四年二月記)