

るに白色の結晶を得たり是を無水酒精を以て洗滌し再三再四無水酒精にて再結晶を行ひたる後其融點を檢したるに  
一二九—一三一度に於て熔融したり又其鹽素含量は分析の結果

物質

〇・一六七四

鹽化銀

〇・二二九三

Cl% (實) 三三・八九  
(理) 三三・九三

にして此者がαカムフォレンテトラハイドロクロライドなるを知る従つて香茅油の含有せるテルペンはミルセンなることを證し得たり因に云ふ余の得たるαカムフォレンテトラハイドロクロライドの結晶は絹絲狀光澤を有する純白色にして顯微鏡を以て見るときは正六角形及長方形の甚薄き鱗片狀を呈したり

香茅油の他の成分に就ては更に研究續行中にして追而是を發表すべし(大正五年一月臺灣總督府研究所に於て)

## 臺灣産シトロネラ油の性狀

理學士 加 福 均 三

過日余は臺灣南投廳埔里社津島顯氏より印度ゼラニウムならずやとの疑ある一種の茅より得たりと稱せらるゝ揮發油の寄贈を受け其品質の鑑定を乞はれたり依而直ちに其性狀につき研究を試みたる結果該油は殆凡ての點に於て瓜哇種シトロネラ油と同等の性狀を呈し但其ゼラニオル溜分に於て稍著しき旋光性を呈することを認めたり津島氏の談によれば原植物は通常の臺灣産香茅(*Cymbopogon citratus* Stapf?)に比すれば遙かに丈高く生長し其葉は香茅より硬さも採油率は反而高く香茅に於ては三%に過ぎざるも此者は四—五%に上ると云ふ但此草は發育よきに拘らず株分けをなすこと甚困難にして住々其際腐朽せしむる虞ある由なり該植物が果してシトロネラ草(*Cymbopogon*

*Winterianus* Jowitz = *Malapangiri* Variety)なるや否やに就ては暫く明言するを得ざるを遺憾とするも其揮發油の性状に鑑み假に茲に臺灣産シトロネラ油なる題の下に余の得たる結果を發表せんとす

物理學的性状 取卸油は稍多量の水を含み外見暗綠色にして可成大なる粘性を有す但此者を無水硫酸ナトリウムにて處理し大部分の水を除去するときは油は全く透明となり美しき鮮綠色を呈す其香氣甚佳良にしてシトロネラルを想起せしむる特異の芳香とゼラニオル様の香氣とを併有し殆テルベン臭を帯ぶることなし其色は明處に長く放置するときは漸次褪色して淡黄色となるものゝ如きも其芳香は殆變化せず其物理學的定數次の如し

比重( $d_{17}^4$ )

旋光度( $\alpha_{D}^{20}$ )

屈折率( $n_D^{20}$ )

比粘度( $\eta_{sp}$ )

〇・八八六八

左四度二分(一〇糖)

一・四七〇〇

五・六

但屈折率はアッベ屈折計比粘度はボアセユオストワルド毛細管粘度計を以て測定したり次に其稀酒精に於ける溶解度は九〇%の酒精には如何なる割合にも混合し八〇%及び七〇%の酒精には二〇度に於て次の如き溶解度を呈す

八〇%酒精

〇・九容以上(混濁を起さず)

七〇%酒精

四・六容以上(同)

化學的性質 硫酸ナトリウムを以て乾燥したる油は全く中性を呈し酸性亞硫酸ナトリウム溶液と振盪するときは多量の白色結晶を生じ該油が多量のアルデハイド若くはケトンを含有するを示す然かも此際シトロネラルに特異の香氣を没却すると同時に多少薄荷を聯想せしむる香氣を加味し來るはシトロネラルが過剰の亞硫酸の爲にイソプレンゴルに轉化するを意味するものと考ふるを至當なりとす次にアルデハイド含量の大體を知らんが爲に油一〇珎を四〇%酸性亞硫酸ナトリウム溶液七五珎及同溶液を一〇%苛性曹達にて中和したるもの二五珎と共に激しく振盪したる後七〇度の温浴に浸すこと一時間時々振盪しつゝ白色固形體が全く溶解したる後室温に放置し水層の濁りの消ゆるに及び上層をカシアフラスクの頸部に集め其容積を測りたるに五・九珎なりき乃ち油容の約四一%(是をシトロ

ネラルとせば重量百分率三九七五)は水層に溶解したるものなり又油の一滴をとり是を氷醋約二耗に溶かし濃硫酸二—三滴を加ふるときの着色は甚淡くして少しく紫調を帯びたる黄色を呈す

分溜 乾燥油一〇〇瓦を三耗の壓力の下に炭酸氣流中に蒸溜したるに次の如き溜分を呈したり

溫度	五五迄	五五—七四	七八—八五	八五—一三六
溜出量	約二%	四六・五%	三五・七%	一三・五%

而して殘渣は殆なく且最後の溜液は甚しき粘性を有す以上の各部を更に分溜に附して得たる溜分は次の如き諸性質を呈したり

溫度	收量(瓦)	比重(d.4)	風折率(n <sub>D</sub> °)	旋光度(10°)
六〇迄	一八・〇	〇・八五三二	一・四五〇五	左四・六
六〇—六五	一六・〇	〇・八五六六	一・四四七八	右一〇・二
六五—七〇	五・三	〇・八五八	一・四五二二	右八・〇
七〇—七九	七・四	〇・八七八	一・四六五〇	左二・八
七九—八二	三三・三	〇・八七八五	一・四六八二	左七・六
八二—九七	三・四	〇・八八六	一・四七七二	左五・八
九七—一三五	一〇・〇	〇・九〇九	一・四九六二	左一六・八

右の中第一溜分は稍ナルペン臭を帯びたるシトロネラル芳香を第二のものに更に爽快なるシトロネラル芳香を有し其性質より考察するに比較的純粹なるシトロネラルなるべきを思はしむ茲に第二溜分五瓦につき焦性葡萄酸五瓦ベタナフチラミン五瓦と共に無水酒精溶液として約三時間沸温に反應せしめ生成せる結晶を一回酒精より再結晶せしめ更に鹽水化物としたる後アンモニアに溶解し氷醋酸にて沈澱せしめ最後に兩三回八〇%酒精を以て再結晶せしめて得たる結晶を真空中に於て乾燥せしむるときは其融點二二五度にしてαシトロネリルβナフトシンコニン酸の

融點と一致す又同溜分を水鹽化セミカーバザイドと醋酸ナトリウムの水溶液と共に振盪して得たるセミカーバザインはクロロフォルムに溶解し石油エーテルを以て沈澱せしむるときは八五度に於て融解しよくシトロネラルセミカーバザインの性質を呈するを以て此溜分が主としてシトロネラルより成ることには疑を挾むの餘地なし第五溜分は又薔薇様の香氣を有しジュエニオル及シトロネラルの存在を豫想し得べく其少量をクロム酸の稀硫酸溶液を以て酸化するときは明かにシトラルの香氣を感得し得べく是を蒸汽蒸溜に附し出で來れる油分を酒精にとかし焦性葡萄糖酸及ベタナフチラミンを加へて容易にカナリー色のシトリルナフトシンコニン(融點一九七度)酸を得るを以て此部分が主としてジュエニオルを含むことも想像するを得たりシトロネラルの存在に就ては第四溜分五坩と一〇坩の強蟻酸とを一時間砂浴上に煮沸したる後生成物をよく水洗し乾燥し其一定量を鹼化し次の如き成績を得たるにより是を認知し得たり

蟻酸と煮て得たる物質

二・〇七三

鹼化値

一一三・九

シトロネラル

三五・〇四%

以上の實驗に於て第五溜分はアルデハイド類の存在が結果を過たんことを慮り豫め酸性亞硫酸曹達を以て振盪し水洗したるものを使用したるを以て定性的には過なかるべきを信ず但リナロールに就ては別に檢出をなさざりしを以てセラニオルの證明として不充分の譏を免れざらむも其香氣より得たる印象は此缺點を補ふに足るものありき以上の諸點より該油が瓜哇シトロネラ油に類することは明かなるを以て其定量的組成を詳かにせんが爲に次の實驗を行ひたり

醋酸基を化合せしむべき成分 油一〇坩をとり 醋酸ナトリウム二五瓦無水醋酸一〇坩と共に二時間砂浴上に煮

沸し冷却後過剰の無水醋酸を分解せんが爲水と共に一五分間沸湯浴に浸して後よく水洗し硫酸ナトリウムを以て乾燥したる後二分の一規定酒精加里二五珪を加へ二時間煮沸したる後二分の一規定硫酸を以て滴定せり

物質	0.5037g	鹼化値	アルコール% (C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O)
----	---------	-----	--

一・七九八	一六・〇〇	二五〇・九	八四・九九
-------	-------	-------	-------

二・〇一五	一七・九三	二五〇・八	八四・九四
-------	-------	-------	-------

乃はち該油は所謂トータルゼラニオル約八五%にして但其中約四〇%はシトロネラルより轉化せるイソブレゴルを計上せるものなり

オキシム化後醋酸基を化合せしむべき成分 前掲の實驗によりて得たる數よりシトロネラルの影響を除去せんが爲には先づシトロネラルをオキシム化したる後同様なる操作を行ふを可とす (Berichte von Roure-Bertrand Fils, April, 1912, 3; Berichte von Schimmel & Co., Okt., 1912, 284) 依て油一〇珪をとり豫め製しおきたるヒドロキシラミン水溶液(一〇瓦の鹽酸ヒドロキシラミンと一二瓦の炭酸加里を五〇珪の水に溶解しよく振盪したる後濾過したるもの)と共に二時間激しく振盪して得たる油を前掲の如く醋化し鹼化したり其結果一四八・六なるエステル値を得たるを以て總アルコール量は全部をC<sub>10</sub>H<sub>18</sub>Oとして四五・九九%となり是を前掲の所謂トータルゼラニオルより減じて得たる三八・九八%は大約シトロネラルの含率と見るを得べし此結果は酸性亞硫酸曹達法による結果と甚しき撞着を見ず

此他クレーニル (Amer. Perfumer 1912, 284; Ber. Schimmel & Co., April, 1912, 64) のフェニルヒドラジン法に従ひエチルオレンヂの代りにメチルオレンヂを指示薬としてアルデハイドの定量を行ひたるに終結點の分別困難なる爲一致せる結果を得ざりしも要するに三七—三八・三%なる結果を得又シアン醋酸ナトリウムと縮合したる後不溶油分を數回エーテルを以て抽出し沸湯浴上にエーテルを驅逐し殘餘の油分の容積を測定したるに一〇珪の油より不溶分

六・〇 蚝を得たり此數よりシトロネラルの比重を〇・八五七として其合率を算出すれば三八・六八%を得大約オキシム法の結果と一致す此方法は迅速なる點に於て大なる便宜を有するを以て商業分析上或は應用の餘地あるものならんかと思考す余が行ひたる方法を述べれば五瓦のシアン醋酸と五瓦の苛性曹達を三〇 蚝の水に溶解し油一〇 蚝を加へてよく振盪すること五分時の後一〇〇 蚝に稀釋しエーテルを以て五回抽出しエーテルを湯浴上にて驅逐し終に一〇〇 度に温め手轆を以て殘存せるエーテルを吹飛ばしたる後水にて是をカシア瓶に洗ひ入れ其容積を讀みたり但此際終始の温度を同一ならしむるを要す

游離アルコール 游離アルコールの量を知らんが爲に油二・三九二をカールバウム製無水フタル酸二・〇六九九瓦及び二 蚝のベンゾルと共に二時間砂浴上にて煮沸し冷却後〇・五六六規定苛性曹達五〇 蚝を加へてよく振盪したる後〇・五〇三七規定硫酸を以て滴定したるに一〇・五〇 蚝を要したり故に計算により游離アルコールの量  $C_{10}H_{18}O$  として三七・二三%なる數を得但無水フタル酸は別に同アルカリを以て滴定し九九・八六%なる純粹度を有することを慥かめたり

以上の結果を綜合するに此油は瓜哇種シトロネラ油として全然合理的なる諸値を有し同油としての品質は中位に位するものと云ふべし次にシトロネラ各種油の諸値を比較列擧するに

	臺灣産油	瓜哇油	錫崙油
比重	〇・八八八	〇・八八五—〇・九〇一	〇・九〇〇—〇・九二〇
風折率	一・四七一	一・四六五—一・四七二	一・四七九—一・四九四
旋光度	左四・四度	左四度以下	左七—二二度
トータルセラニオル	八四・九七%	八〇%以上	五七%以上
八〇%酒精に對する溶解度	〇・九一一	二—一以下	二—一以下

の如く甚しく瓜哇種油に近似せるを認め得べし次にシンメル半年報一九一三年四月號に現れたる瓜哇油の諸値と臺灣油とを比較すれば

	臺灣油	瓜哇油 <sup>1</sup>	瓜哇油 <sup>6</sup>	瓜哇油 <sup>7</sup>
比重	〇・八八八〇	〇・八九一三	〇・八九二五	〇・八八八一
旋光度	左四度二四分	左二度一五分	左二度一分	左一度一分
トータルセラニオル	八五・〇%	八五・四%	八四・七%	九一・〇%
セラニオル	三七・二%	三五・三%	三五・九%	三七・〇%
シトロネラル	三八・九八%	三六・六%	三七・二%	四〇・一%

由來シトロネラ油には諸種の増容劑を加ふる悪習慣を有し爲に歐洲市場に於ては殆ど純油を得ることを得ざる程なりと聞く此際臺灣に於て充分慎重の態度をとり純油を製出するに務めんには其價格の如きも所謂瓜哇油を凌駕し大に其特長を發揮し得るや蓋明かなる處なりと思考す (大正五年二月末日於臺灣總督府研究所)

## 燐礦及過燐酸石灰中の弗素

工學士 松井元太郎  
農學士 森八造

弗素の定量法に就てはHeinrich Offermann氏はZ. angew. Chem., 1890, 615に數種の方法を列擧し猶同氏の案出せる方法をも擧げ實例を示して同氏方法の便利にして正確なる事を公表せり予輩は前記方法と獨逸肥料協會分析法第四版四二頁 Methode Fresenius-Offermann-Hautfe (Methoden zur Untersuchung der Kunstüngemittel von V. D. D. F. Vierte Aufl.) 及 Schücht 氏珪弗化水素酸滴定法等を參酌して次の測定を行へり