

始



18
16
14
12
10
8
6
4
3
2
1
50
18m
9
8
7
6
5
4
3
2
1

電氣試驗所調查報告

第四十八號

電氣試驗所長 高津清

ガッタパーチャ、バラタ及び此に類似のゴム質の化學的研究に関する文献

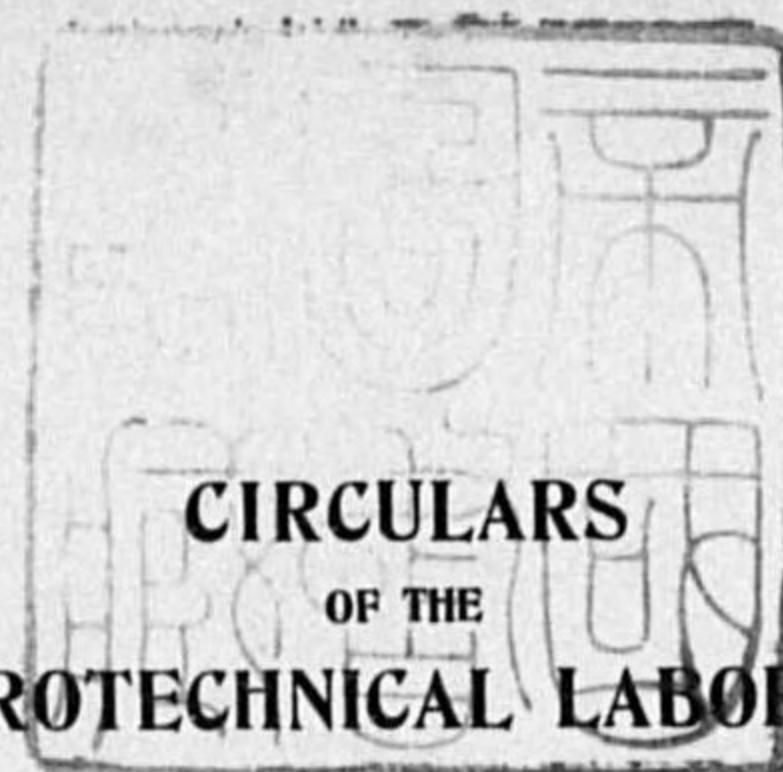
LITERATURES IN RESPECT OF CHEMICAL INVESTIGATION
ON GUTTA PERCHA, BALATA AND ALLIED GUMS

電氣試驗所技手 渡谷祝三郎

昭和三年一月

遞信省

電 氣 試 驗 所



CIRCULARS
OF THE
ELECTROTECHNICAL LABORATORY

KIYOSHI TAKATSU, DIRECTOR.

NO. 48

LITERATURES IN RESPECT OF CHEMICAL INVESTIGATION
ON GUTTA PERCHA, BALATA AND ALLIED GUMS

BY

S. MINATOYA

SYNOPSIS

In investigating gutta percha, balata and allied gums as the insulator of the submarine cable, the author preliminarily collected several necessary literatures about them.

Among them, certain important and interest ones on chemical direction are translated into Japanese, and their abstracts are described in this report.

The bibliography of literatures on gutta percha, balata and allied gums selected from "Systematic Survey of Rubber Chemistry" is added as supplement at the end of this circular.

January, 1928.

所寄贈本



調査報告第四十八號
正誤表

頁	行	誤	正
8	下表左欄上部	C ₅₈ H ₁₁₆ O ₂	C ₅₈ H ₁₁₆ O
8	下表中欄上部	C ₅₇ H ₁₁₄ O ₂	C ₅₇ H ₁₁₄ O
8	下表右欄上部	C ₅₆ H ₁₁₂ O ₂	C ₅₆ H ₁₁₂ O
15	下表左欄下より 2	86.54	86.59
16	上表右欄下部	18.93	13.93
21	下より 12	不溶性の	可溶性の
23	上表右欄下より 3	C ₄₅ H ₂₇ O	C ₁₅ H ₂₇ O
23	下より 2	の再結晶での熔融點の	の再結晶で、158°C の熔融點の
26	下より 5	C iclalbanan	Chiclatbanan
33	上より 6	凝集塊	凝聚塊
40	上より 2	Gus av	Gustav
41	表の中央欄下より 16	82.65	82.265

14.5-101

目 次

	頁
緒 言	1
第一章 ガッタバーチャ樹脂に關する實驗	1
第二章 バラタに關する實驗	10
第三章 チクルに關する實驗	20
第四章 含有樹脂に依るガッタバーチャ及び 此に類似のゴム類の鑑識	29
第五章 ガッタバーチャの化學分析に對する 論文	34
第六章 ガッタバーチャの定量法に就いて	36
第七章 ガッタバーチャの樹脂要覽	40
附 錄 ガッタバーチャ、バラタ及び此に類 似せるゴム類に關する文献索引	44

ガッタバーチャ、バラタ及び此に類似
のゴム質の化學的研究に関する文献

電氣試驗所技手 渡谷祝三郎

緒 言

當所では海底電纜用絶縁物としてガッタバーチャ、バラタ及び此に類似のゴム質を研究するに際して、此等に関する過去の文献を蒐集する事に努力した結果、興味があつて珍らしい文献が少からず集つた。中でも瑞西ペルン大學に於ける研究論文の如きは一寸得難いものであると同時に、此等の化學的研究を行ふ指針としては重要なものであると思ふから、此等を主として、此に類似した二三の化學的研究に関する文献を抄譯し、茲に一括して調査報告として發表する。

更にガッタバーチャ及び此に類似のゴム類に関する文献類の索引を Bedford 及び Winkelmann 二氏の著書である *Systematic Survey of Rubber Chemistry* から採録して、附錄として此の報告の末尾に添附して研究者の便宜に備へたのである。

第一章 ガッタバーチャ樹脂に関する實驗

Dr. Gustav Hillen (Ueber Kautschuk- und Guttapercha-Harze, B. Guttapercha-Harze, II. Spezieller Teil, Seite 74-86; C. Schlussbetrachtung, Seite 87)

(a) **Malabuwai Guttapercha の樹脂**

Alstonia grandifolia Mig. なる植物はマレイの土人には Malabuwai 或は

Meabewai と稱されて居るのである。此の Malabuwai 種の Gutta-percha が 1902 年 Pangalang (Matavi 島に屬す) に於て Kiesling 博士に依つて集められて、更にベルン大學の教授 Tschirch 博士から其の處分を著者に求められたのである。其の試料は薄い碎け易い灰白色の断片である。其の中樹脂分のみを沸騰酒精にて抽出分離して實驗試料に供したのである。

斯くして得られたる樹脂より結晶析出するものを集め、此の結晶混和物は更にアセトンに依りて再結晶を行ひて精製し、更に之に酒精とエーテルとの混和物を利用して所謂球状の Albane と針状の Albane とに分離せしめた。此の最後に得られたる酒精に難溶性の針状 Albane は其の熔融點を求めしに 227°C であつた。然し 224°C で既に軟化し始めるのを見た。其處で更に此の針状 Albane の原素分析を行つた結果下の成績を得て β -Amyrin acetate ($\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$) に極めて近似の値を得た。

I	II	平均値	β -Amyrin acetate ($\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$ よりの計算値)
% C=82.3	82.09	82.195	81.96
% H=11.0	10.90	10.95	11.21

此の原素分析と熔融點の測定では著者は未だ β -Amyrin acetate に一致せずとして、更に研究の歩を進めることにした。

先づ上の如くして得られたる針状結晶を 10% の酒精加里液で鹼化して、之に硫酸を加へて生成石鹼を分解させて、此の際分離析出したものを濾別し、先づ其の濾液を探りて之にエーテルを加へて振盪して芳香族の酸類の検出を行つて見たが其の反応がなかつたので、更に一轉して其の酸性の濾液を蒸発させて、 Na_2CO_3 で之中和して置いて鹽化鐵を加へたるに赤變したるを以て醋酸の存

在が認められたわけである。然し更に之を確定するために著者は前記の母液から醋酸分を溜出した。其の溜出液に炭酸銀を添加化合物として、熱湯中から醋酸銀と認められるものを析出結晶させて之を分離させて、同試料 0.041 瓦を灼熱して得られたる金屬銀の量は $\text{Ag}=64.39\%$ (0.0264 Ag) で、一方醋酸銀からの計算値に従ふ時は $\text{Ag}=64.61\%$ となるから此の間疑ふ餘地はないので正しく前記針状 Albane の結晶は一種の醋酸鹽であるのである。

次に前記酸で石鹼を分解して不溶残渣の方を確定するために豫め乾燥されて、次の方法に従つて benzoyl 化されるのである。即ち試料約 1 瓦が 0.5 瓦の benzoyl chlorideと共に 130°C にて處理され之をエーテルと酒精との混液及びアセトン等から再結晶で精製されると熔融點 $229\text{--}230^{\circ}\text{C}$ で直角板状の結晶をなす β -Amyrin benzoate と推定せられるものが得られる。更に念のために此の收得物の原素分析を行ふと次の測定値を得て計算値に一致するから、此の物質が β -Amyrin benzoate であることは疑ふ餘地がないのである。

測 定 値	β -Amyrin benzoate よりの計算値
% C=83.24 % H=10.3	% C=83.64 % H=10.28

従つて前記析出してきた針状 Albane は β -Amyrin acetate であると云ふ事が此際更に保證されたわけである。

次に前記針状 Albane と同時に分離された球状の Albane を吟味することにして、先づ始め其の熔融點を求めたるに 198°C で漸次軟化して、略 203°C 邊で熔融するのである。次に此の原素分析を施行したるに前の如くに次の測定値を得て、一種の Amyrin acetate である事の推定を得たのである。

測定値				計算値
I	II	III	平均	α -Amyrin acetate ($C_{32}H_{52}O_2$ に対する)
C=83.46	83.33	83.5	83.43	C=81.96
H=11.46	11.45	10.9	11.27	H=11.21

此の成績に對して大體の推定はついたが未だ炭素の得量が理論數より多過ぎるのである。之を不審として更に前記の如く同試料を酒精加里を以て加水分解して、得たる石鹼を硫酸で分解して、其の濾液をエーテルで振盪して之に移行し来る酸類の試験を行つたが、前記同様に醋酸が検出されたので、更に之を炭酸銀と共に加熱して醋酸銀として、此の中銀の定量を行つた結果 Ag=64.41 % で、一方醋酸銀に對する計算値では Ag=64.61 となるから茲に兩者の一致を見て前記球狀 Albane が醋酸鹽であることを承認し得られるのである。

別に前記硫酸分解產物の濾過殘渣の方は之又前記同様に β -Amyrin の時の如く Benzoyl chloride で處理して、得たる benzoate は熔融點 194°-195°C を示して、更に原素分析の結果其の測定値は Amyrin benzoate の計算値に一致するのみならず、其の物理的性質から α の位置を有するものと考へられるから、同物質は α -Amyrin benzoate と推定される。

測定値	α -Amyrin benzoate ($C_{37}H_{52}O_2$ よりの計算値)
% C=83.25 % H=10.23	% C=83.65

玆で更に之を確定するために此の benzoate を更に 10 % の酒精加里液で處理して、加水分解させて、Amyrin を分離させ Acetone から再結晶させて精製させた純品は熔融點 183°-184°C の立派な針狀の東

把狀の結晶であつて、之が原素分析の結果は次の測定値を得て α -Amyrin よりの計算値によく一致したから、前記球狀 Albane の成分は α -Amyrin の Ester である事は既に疑ふ餘地がないのである。

測定値	α -Amyrin に対する計算値
% C=84.42 % H=11.79	% C=84.41 % H=11.84

其處で前記球狀 Albane は α -Amyrin acetate である事は確實となつたが、始めの原素分析で炭素の得量のやゝ計算値よりも多過ぎるのに對して考究して見ねば前掲の實驗だけでは判明せぬのである。

曾て Palaquium Gutta のニューギニアのガッタパーーチャ中にバラフィン樣物質を發見して、之がエーテルと酒精との混和物から一種の球狀の結晶を析出して、83°C の熔融點を示した事がある。此の物質は Chicle ゴム中に於て Tscherch 及び Schereschewski の二氏並に N. H. Cohen 氏等に依りて發見された事もあるので、原素分析の結果 83.46 % の炭素得量を示し、其の溶解度は α -Amyrin acetate と殆んど同様の値を示して、之を檢鏡的に α -Amyrin acetate と分別するのは甚だ困難なものである。然し此の物質を石油エーテルで温す時は小さな多數の光線を屈折する點滴に見えるから、此の實驗で兩者を判別し得るのみである。此の特殊の物質が前記球狀 Albane の中に混在してゐるがために其の炭素得量が計算値よりもやゝ多過ぎるのでと著者は説明してゐる。

結局 Malabuwai Guttapercha の樹脂は斯くの如き次第で α 及び β -Amyrin acetate と前記の α -Amyrin acetate によく似た特殊物質と他の黃色非結晶質の Fluavile 樹脂とから成立してゐるのである。

最後に之等の Amyrin acetate に對して Sterol Reaction を試みた結果下の成績を得てゐるのである。

(I) Liebermann's Reaction.

物質	試薬添加後廿四時間繼續して最後時までの反応色彩の變化
Phytosterin	バラ紅 → 青 → 青緑
β-Amyrin acetate	バラ色 → 赤 → 褐赤
α-Amyrin acetate	バラ色 → 赤 → 褐赤

(II) Hesse-Salkowski's Reaction.

物質	Chloroform	硫酸	螢光	滴の色調
Phytosterin	櫻紅色後堇	黃色	硫酸の螢光綠	青堇色
β-Amyrin acetate	極微黃	黃色	微帶綠	帶赤紫堇
α-Amyrin acetate	帶黃	黃色	帶綠	帶赤紫堇

(b) 獨領ニューギニア産 Guttapercha の樹脂

茲に使用せる試料は獨領ニューギニア産の Palaquium Gutta の Guttapercha で Hamburg に於ける O. Gentsch 商會を通じて購求されたものである。此の試料は大塊状で、重量 900 瓦で、其の外觀は汚れた黃白色で内部は灰白色である。又極めて薄片に碎け易いものであつたのである。其處で此の試料から始めはアセトンと酒精との混液で後にはアセトンで煮沸抽出して樹脂分を分離して研究試料に供したのである。

茲に得られたる樹脂試料について著者は苦心研究の結果最後にエーテルと酒精との混液から立派な鱗片状の結晶を得たのである。其處で此の鱗片状の結晶を同混液から再結晶させて精製した結果 110°C で乾燥の後に 243.5°C の熔融點を示すものを得たので、此を原素分析すると次の測定値を得て、肉桂酸 Lupeol の計算値に一致するので、大體肉桂酸 Lupeol と推定することが出来るのである。

測定値		C ₄₀ H ₅₆ O ₂ の計算値	C ₄₅ H ₄₈ O ₂ よりの計算値
I	II	% C=84.44	% C=83.91
% C=84.14	—	% C=84.44	% C=83.91
% H=10.3	9.76	% H=9.95	% H=9.86

更に同結晶が肉桂酸 Lupeol なる事を確證する爲に前例の如く又同結晶を 8% の酒精加里液で鹼化して生成された石鹼に酸を添加して分解すると、得られたる有機酸は 132°C の熔融點で、鱗片状の小さな結晶で過マンガン酸加里で酸化すると Benzaldehyde の臭氣を示し、更に此の原素分析を行ふと次の測定値を得て、肉桂酸からの計算値に一致するから原試料が肉桂酸の Ester であると云ふ事には疑ふ餘地がないのである。

測定値		肉桂酸(C ₆ H ₈ O ₂) に対する計算値	
% C=72.4	% H=5.7	% C=72.97	% H=5.41

又他方前記加水分解にて得られたる不溶物が乾燥と再結晶とで精製され斯くして得たる alcohol を benzoyl chloride で處理して benzoyl 化されると、其の熔融點が 265°C で Lupeol benzoate の熔融點に一致してゐるのである。

上記の結果は前掲のエーテルと酒精との混液より析出して來た小鱗片状の結晶についてあるが、此際同混液に可溶性の部分にも同様に Lupeol cinnamate が存在せる事が同様の實驗を繰り返すことによりて證明されたのであるが、此等には甚だしく油狀物質で汚染されてゐる事を認めたのである。

其の油狀物質をエーテルと木精との混液で溶解して、後に其の溶液から析出結晶させると熔融點 86°C の粉末狀物質が得られて之

を検鏡するごと小圓形に見える。今此の結晶の原素分析を行ふごとに次の測定値を得て、然も既に Schereschewski 氏や Cohen 氏等が Chicle ゴム中に見出したる一種のバラフィン系炭化水素の酸化産物なりとしてゐる。

著者の測定値		Schereschewski 氏が Chicle ゴム中に得し物質の測定値	Cohen 氏が Chicle ゴム中に得し物質の測定値
I	II		
% C = 83.36	83.36	% C = 80.61	% C = 84.2
% H = 9.8	9.96	% H = 12.21	% H = 13.87

$C_{58}H_{116}O_2$ に対する計算値	$C_{57}H_{114}O_2$ に対する計算値	$C_{56}H_{112}O_2$ に対する計算値
C = 83.96	C = 83.74	C = 83.92
H = 14.12	H = 14.10	H = 14.08

斯くの如き次第であるから、加水分解や benzylation 等の従来常套の方法で研究を進めて行くわけに行かない。然も芳香系に属するものとは何等類似點がないのである。其處で此等物質の一部について分割蒸溜の實驗を行つて見ると二種の分溜物が得られ、其の一は再結晶と乾燥後に 135°C の熔融點を示し、原素分析の結果 C = 75.55%, H = 7.82% の測定値を得た。其の二はタール状暗黄色の油塊となりて残溜するもので 300°C で 12 精の壓力の下に溜出し、原素分析の結果 C = 72.32%, H = 10.13% の測定値を得た。

是に依りて前記獨領ニューギニアの Guttapercha の樹脂分は大體に於て肉桂酸 Lupeol と油狀物質と共に Resens の少量から成立してゐるのであつて、他種の Guttapercha の樹脂成分とは其の趣を異にするのである。

次に例の Sterol の反応を二三上記の各樹脂分に就いて掲示するごと次の如くなるのである。

(I) Liebermann's Reaction.

試料	順次の色調變化と 24 時間後の最終反應		
Phytosterin	順次に變化す	バラ紅	→ 青色 → 青緑色
Lupeol cinnamate	同	バラ紅	→ 赤色 → 帯赤堇色
油樣物質	同	黃色	→ 黃赤色 → 赤色
分溜物(其壹)	同	特色ある反應を呈せず	
分溜物(其貳)	同	特色ある反應を呈せず	
Resen	同	黃色	→ 黃赤色 → 帯綠褐色

(II) Hesse-Salkowski's Reaction.

試料	Chloroform	硫酸	螢光	滴色
Phytosterin	櫻紅色後堇	黃色	綠螢光	青堇色
Lupeol cinnamate	無色	暗黃色	綠色	青堇色
油樣物質	黃色	橙黃色	存在なし	特色ある反應なし
分溜物(其壹)	—	—	—	—
分溜物(其貳)	黃赤色	赤色	存在なし	—
Resen	暗黃色	褐赤色	存在なし	—

著者は前記の實驗結果と從來の文献等から Guttapercha の樹脂は天然には割合に統一せるもので、常に多量の Phytosterin を含めるものであると云ふ歸結を得たのである。其の Phytosterin の大部分は Lupeol 及び α , β -Amyrin 等で成立してゐるのであつて、此の樹脂中では此等が大部分肉桂酸や醋酸のエステルとして發見されたのである。

Guttapercha 樹脂から Caoutchouc の樹脂に移る途中 Pontianak, Almeidina 及び其他の所謂 Pseudo Caoutchouc 種の樹脂がある。其處で此等中間の樹脂も大部分は多くの Phytosterin 樣物質であると著者は推定してゐる。又一方 Caoutchouc の樹脂には此の Phytosterin は存在してはゐるが、極めて少量である事をも著者は述べてゐる。

第二章 バラタに関する実験

Emil Schereschewski (Ueber Balata und Chicle, Experimenteller Teil-Balata, Seite 51-88)

研究に供せる Balata は和蘭陀の殖民地より到來せるもので、此の原料を Greshoff-Haarlem 博士は瑞西 Bern 市の薬學協會に提供したのである。其は薄板狀の彈性ある表面赤褐色で内部白色のものであつて、光線には弱いのである。其の水分は 1.72 %、砂土等の不純物は其の量極めて少くて、其の灰分は 0.963 % に過ぎない。

溶解度の決定には、先づ細末試料を求めて、夫々の溶媒に對して沸騰させる時は次の數値が得られるのである。

沸騰水中に	可溶分	5.7 %
沸騰酒精中に	可溶分	41.5 %
沸騰アセトン中に	可溶分	42.5 %
沸騰エーテル中に	可溶分	87.0 %
沸騰クロロフォルム中に	可溶分	86.8 %
沸騰二硫化炭素中に	可溶分	86.8 %

又更に此の Balata を分析の結果は次の値を得たのである。

樹脂分	41.50 %
Gutta 分	45.30 %
水 分	1.72 %
水に可溶性分	5.70 %
不溶残渣	5.78 %

酒精可溶性分は樹脂分とされるのである。樹脂抽出後 Gutta 分は CHCl_3 中に溶けるのである。即ち

(1) 水可溶性分

- (2) 酒精可溶性分（樹脂分）
- (3) CHCl_3 可溶性分（Gutta 分）
- (4) 残 渣

次に水に可溶性分中より單仁酸に依りて蛋白質が沈澱せしめられ、且つ其が蛋白質なることは Millon 氏の試薬によりて温めて鮮紅色を呈するを以て證せられる。又此の水溶性分中よりゴム質が酒精の添加に依りて白色の粉末として沈澱せられ、其の收量 1.5 % である。此のゴム質なるものは一種の含水炭素と鑑識されるものである。即ち其の證據として極めて明瞭に α -Naphthol H_2SO_4 を以て Molish Reaction を生ずるのである。更に又 Furfurol Reaction も示すのである。更に此のゴム質は窒素の含有を示し Pyrrol 誘導體に對する特殊の反應を示すのである。更に又此のゴム質が癒草木丁幾にて青色を顯出しなかつたから酸化酵素存在の傾向を示さぬのである。

少しも單仁酸を加へざる所の最初のゴム沈澱後に得られたる濾液は褐色に染つて、鹽化鐵に對して反應しない故に Balata 中には何等單仁剤を含むでゐないのである。

然し一方室温でも此は Fehling's Solution に於て強き反應を呈示する。他方之を骨炭にて處理して清澄さして Polariscopic にて檢しても旋光性を示さない。又之を Invert して Polariscopic にて檢しても同様に何等旋光性を呈示しないのである。即ち此の實驗を行ふには先づ液體から蛋白質を鉛糖で沈澱させて置いて、其の濾液に 2 % の H_2SO_4 を加へて蒸溜水を加へて約 2 時間加熱するのである。

前記水にて浸出したる殘部を酒精にて沸騰抽出すると褐色液を生じて下部に油狀物質が溜るのである。著者は其の液體中から二種の Alban を析出分離したのである。其の Alban 中 α -Balalban なる

ものは熱酒精にのみ溶解するもので、著者はエーテルと酒精との混和物から結晶させた結果針状にして、熔融點 $230^{\circ}\text{--}231^{\circ}\text{C}$ のものを得たのである。他の Alban である β -Balalban は低温で酒精から析出するもので、光輝ある鱗片状の結晶で、之を検鏡すると純粹な構造を示して、八面體の板状に見えるのである。其の熔融點を測定の結果 $108^{\circ}\text{--}109^{\circ}\text{C}$ を得た。

前記 α -Balalban を精製して、原素分析を行つた結果、次の成績を得て、 $C_{27}H_{42}O_2$ の實驗式を得たのである。

測 定 値			計 算 値
I	II	平 均	$C_{27}H_{42}O_2$ 式より算出せる値
C=80.95	81.43	81.19	81.32
H=10.72	11.05	10.88	10.64

更に精製せる β -Balalban を原素分析せる結果、次の成績を得て $C_{27}H_{40}O_2$ なる實驗式を得たのである。

測 定 値			計 算 値
I	II	平 均	$C_{27}H_{40}O_2$ 式より算出せる値
C=80.701	80.695	80.698	80.50
H=11.517	11.451	11.484	11.54

次に β -Balalban のみに就いてではあるが之の分子量を測定して見た、先づ第一に溶媒にアセトンを用ひて、沸騰點の上昇法で求めたるに其の値432.5を得たのであるが、前に得た實驗式 $C_{27}H_{40}O_2$ から得た總和値が 402.46 であるから大分接近はしてゐる。然し著者は之に満足せず更に Benzol を溶媒として、同じく沸騰點の上昇法で分子量を求めた。個々の實驗三回行つて最後に全試料に對する値411.4を得て更に實驗式に接近するを得たのである。

次に Balata より得られたる樹脂に 10% の酒精加里を加へて煮沸し、得られたる暗褐色の液體に硫酸を加へて飽和すると Guttapercha の場合に於けるが如き肉桂酸の存在を認めなかつた。然し其の液體から白色の針状結晶が得られた。此の結晶は酒精には容易に溶けて、熔融點 $165^{\circ}\text{--}167^{\circ}\text{C}$ を示すのである。更に前に得られた β -Balalban を以て此の反應を行はしめて、全く同様に針状結晶を得たが、此の熔融點 $116^{\circ}\text{--}117^{\circ}\text{C}$ である。然も其の收量は極めて少くて β -Balalban の試料 3 瓦に對して、僅か 0.06 瓦を得るに過ぎぬのである。之を精製して原素分析を行つたが、其の結果は

$$\text{實驗値: } C=82.85\% \quad H=12.345\%$$

其の實驗式の樹立に就いて茲には述べぬが、とにかく酒精加里の作用に依つて β -Balalban が變化して、別の物質が生成されたことだけは確かである。

前述の如く Balata の樹脂は Guttapercha の樹脂の様な肉桂酸エステルを含んでゐないと云ふことを以て Balata と Guttapercha との鑑別に資せんと思ひ立つて、著者は市販各種の Balata 原料を蒐集して前記の實驗を繰り返して見た結果何等決定的の成績が得られなかつたのである。

樹脂成分中前記の α -Balalban と β -Balalban との外に極めて酒精に溶解し易くて、結晶の析出させ難い Fluavil が殘つて居る。此は試料を酒精に溶解して其の溶液を鹽酸を含める水中に注加して、結晶を析出せしめ、更に之を數回繰返して精製して、更に數回酒精に溶解して、其の濾液を濃縮して、其の最後の酒精液を硝子板上に流出せしめて、褐色の強韌な薄層として得られるのである。斯くて得られた精製 Fluavil を更に適温で乾燥して原素分析を行へるに

測定値			計算値
I	II	平均	C ₁₀ H ₁₈ O に対する計算値
C=77.49	77.73	77.61	77.83
H=11.59	11.76	11.67	11.79

斯く樹脂分を全部抽出したる殘渣を Chloroform に溶解して、不溶物を濾過し、濾液を酒精中に加ふる時は Gutta 分が沈澱析出するのである。此の處理を數回繰り返す時は可成純粹に Gutta 分を分離せしめられるが、其の Chloroform 溶液に約半容量のエーテルを豫め加へて置いてから酒精を加へる別方法に依りて Gutta をコムマ形又は鎌状の顯微鏡的形態にて析出せしむるを得たのである。更に斯くして得られたる Balata の中の炭化水素分は原 Balata 試料に比して著しく日光と空氣とに抵抗力少きことを實驗上認知し得たのである。更に Toluol 溶液より酒精を加へて沈澱せしめる方法に依つて前同様に特徴ある Gutta の結晶體を析出せしめるを得たのである。次に Gutta 分の精製に對して沸騰エーテルに溶解して濾過し其の濾液を冷却して沈澱せしむる方法を何回も繰り返すことによりても遂行し得られるのである。

最後に此等 Gutta 分即ち Balata 炭化水素換言すれば Balagutta を原素分析するに際して、エーテル精製を行つて乾燥して置くので、温時は無色透明の硝子様物質に集團して居て、短時間の冷却に依つて乳白色に濁るものである。而して其の試料は數種あつて、下の成績にある如き結果を得た。

(A) Chloroform と酒精との溶液から結晶析出された Balagutta。

(I) エーテルから一度で結晶したもので水素氣中で乾燥したる試料

- (II) エーテルから再結晶させたもので水素氣中で乾燥したる試料
- (III) エーテルから再結晶させたもので水素氣中で乾燥したる試料
- (IV) 更に此の物質を炭酸瓦斯中にて乾燥したる試料
- (V) 更に此の物質を炭酸瓦斯中にて乾燥したる試料

測定値					
(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	平均値
C=80.50	87.27	87.39	87.11	86.98	87.25
H=12.96	13.26	13.32	12.53	13.96	13.20

(B) 上記(A)と同製法に依る試料なるも多少空氣の作用を受けたるもの。

- (VI) 水素氣中にて乾燥したるもの
- (VII) 水素氣中にて乾燥したるもの
- (VIII) エーテルにて再結晶せしめ水素氣中にて乾燥したるもの
- (IX) エーテルにて再結晶せしめ水素氣中にて乾燥したるもの

測定値				
(VI)	(VII)	(VIII)	(IX)	平均値
C=86.54	85.12	86.30	85.02	85.72
H=12.32	13.50	13.72	13.61	13.29

(C) Toluol 液より酒精によりて析出沈澱せしめた Balagutta 但しエーテルより二回再結晶せしめた試料。

- (X) 炭酸瓦斯氣中で 100°C で乾燥したもの
- (XI) 水素氣中で 100°C で乾燥したもの
- (XII) 水素氣中で 110°C で乾燥したもの
- (XIII) 炭酸瓦斯氣中で 110°C で乾燥したもの

測定値				
(X)	(XI)	(XII)	(XIII)	平均値
C=87.86	87.53	87.03	87.15	87.39
H=14.32	14.25	13.31	13.86	13.93

(D) 上記試料 (C) に同じものなるも、110°C で直接空氣乾燥器中で乾燥したもの。

測定値; C=85.55 H=12.48

今上記多數の實驗結果からして實驗式 $C_{10}H_{16}$ 及び $C_{10}H_{18}$ の二式が想像せられるも其の兩式より計算値を求める。

$C_{10}H_{16}$ 式から 88.13 C 及 11.86 H を求め

$C_{10}H_{18}$ 式から 86.84 C 及 13.16 H を求められる。

其處で上記 (B) 及 (D) に於て兩方共試料が空氣に曝露されたから、其の測定値は純 Balagutta 式の決定には役に立たぬ。然し (A) では其の成分の總和額が茲で 100.45 になるから最も信頼してよい値である。今此の (A) の測定値を基本とする比較に従ひて $C_{10}H_{18}$ 式が最も確實性を有してゐるのである。

實驗式 $C_{10}H_{18}$ に対する計算値	(A) の測定値
C=86.84	87.25
H=13.16	13.20

更に上記の成分以外は Tschirch 氏が Gutta-percha より分離された

る所の Albanan に似た物質が Balata の中にも僅少に含有してゐることがわかつた。而してそれを Balalbanan と稱するので、Balata の清澄なる Chloroform 溶液に四五倍量の酒精を注入して、Gutta 分が團塊として析出除去された後の混濁物がそれであつて、又樹脂を取つた Balata のエーテルと Chloroform の混溶液から沈澱の生ずるまで放置して Gutta 分を析出させて其の濾液に酒精を注入して之を析出分離させることも出来る。之が精製法としては先づ其の粗製の Balalbanan をエーテルに溶解して、其の溶液に濁りが出て消失しなくなるまで酒精を添加して析出せしむるのである。

斯くして精製された Balalbanan は房状に整列せる針状の結晶で、熔融點 55°-58°C である。更に之を乾燥して、3 時間真空のデシケーター中に保存して熔融點 55°-56°C となれる試料を探つて原素分析を行つた結果次の測定値を得たのである。

測定値					
(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)
C=80.64	81.07	81.64	82.27	80.31	77.67
H=12.49	13.58	12.75	11.95	11.62	12.19

上記測定値中 (IV) においては其の炭素量が最高であるから、酸化の被害最小のものと假定して、考慮すると略實驗式 $C_{19}H_{32}O$ に一致することは此の式からの計算値なる C=82.51, H=11.69 から見て明である。然し著者は種々の關係から考へて此の結論に反対して、實驗式として $C_{20}H_{32}O$ の最確實性あるを論述してゐる。著者は更に此の物質の分子量を測定せむと試みたが Benzol 等に難溶性であつたために不可能に終つたのである。

最後に上記の Balata から分離した各成分に就いて下記の通りの

Cholesterin Reaction を施行した。但し之に對稱せしめる試料として別に Phytosterin を探つて居るのである。

(I) Liebermann's Reaction;

試料 0.002—0.003 瓦が 10 滴の無水醋酸中に溶解されて、冷後 1—2 滴の濃硫酸を加へるのである。而して其際の色相變化の経過が観察されるのであつて其の反應の結末點は 24 時間後までとして観察される。

試 料	色相變化の経過	螢 光
Phytosterin	バラ紅—青—青緑に移行す	—
α -Balalban	鮮カーミン紅—弱橙紅	強 緑
β -Balalban	黄褐—暗褐—暗赤褐	極 強 緑
Balafluavil	黒褐—汚褐	極 強 緑
Balalbanan	褐—汚褐	ナ シ

(II) Hirschsohn's Reaction;

試料 0.001—0.003 瓦を時計皿上で三鹽化醋酸 9 分と鹽酸 1 分との混成液數滴を以て濡されるのである。其際生成された溶液に對して試料の色相が観察されるのである。

試 料	色 相 變 化 の 經 過
Phytosterin	試料直ちに紫堇色の溶液となるのである
α -Balalban	著色反應なし
β -Balalban	黄色となる
Balafluavil	漸次汚褐色の溶液となる
Balalbanan	直ちに橙紅色の溶液となる

(III) Hesse-Salkowski's Reaction;

試料 0.002—0.003 瓦を 3 c.c. の Chloroform に溶解して、次に 3 c.c. の濃

硫酸と共に充分振盪されるのである。其處で其の Chloroform の色や硫酸の色や螢光等を觀察するのである。次に其の Chloroform 層の 2—3 滴が磁製蒸發皿で蒸發されて、其の滴粒子の色を觀察するのである。

試 料	硫酸の色	Chloroform の色	螢 光	滴 色
Phytosterin	黃 色	櫻紅で後堇色	綠	青 堇
α -Balalban	鮮澄褐黃	微 黃 色	強 綠	バラ紅色
β -Balalban	鮮 褐	無 色	弱	鮮 紅
Balafluavil	暗 橙	褐 色	強	紫 堇
Balalbanan	褐 色	黃 色	弱	褐 色

(IV) 次に試料數瓦が時計皿上で濃硫酸と發烟硝酸とを以て濡される時の色相の變化を觀察するごく次の如くである。

試 料	濃硫酸で濡された時	發烟硝酸で濡された時
Phytosterin	直ちに橙紅色で消失せず	着 色 な し
α -Balalban	直ちに黄色で色消失する	橙 黄
β -Balalban	直ちに黄色漸次赤黃後消失	弱赤後色が消失する
Balafluavil	直ちに橙褐後色が消失する	橙色で其儘の色で消失
Balalbanan	赤褐色で後色が消失する	橙紅漸次黄色化し消失

(V) Tschirch's Reaction;

試料數瓦を Chloroform に溶して濃硫酸を以て注意しつゝ下層に注入せられるのである。而して出現の時間、接觸層の色相、Chloroform の色相、二層に分離する状態等が觀察されるのである。

試料	帶		Chloroform		螢光	2日後多量のCHCl ₃ の加へられたるCHCl ₃ 層
	出現時	出現色	24時間後	24時間後		
Phytosterin	1/4時間後	橙	褐 橙	淡紫堇	黃 褐	不鮮明 上黃—下褐橙
α-Balalban	1/4時間後	弱黃	橙	黃色味弱 バラ色微光	鮮 堇	暗綠 上鮮堇—下褐色
β-Balalban	直 後	黃赤	褐 橙	黃	黃 褐	暗綠 上弱黃—下黃色
Balafluavil	直 後	橙	暗褐橙	ローズ色	ローズ色	暗綠 上ローズ色—下帶褐
Balalbanan	直 後	暗橙	暗褐橙	無色混濁	黃 帶 褐	ナシ 上黃濁—下無色透明

以上 Balata より得られたる成分を研究した結果を総合して表示するに下記の如くになるのである。

成分名稱	熔融點	C	H	化學式	式に依る計算値	
					C	H
Balagutta	—	87.25	13.20	C ₁₀ H ₁₈	86.84	13.16
Balalbanan	55°—56°C	82.27	11.95	C ₂₀ H ₃₂ O	83.24	11.20
α-Balalban	230°—231°C	81.19	10.88	C ₂₇ H ₄₂ O ₂	81.32	10.64
β-Balalban	108°—109°C	80.69	11.48	C ₂₇ H ₄₆ O ₂	80.50	11.54
Balafluavil	—	77.61	11.67	C ₁₀ H ₁₈ O	77.83	11.79

(以上西暦 1906 年 2 月 16 日 Emil Schereschewski 氏に依りて瑞西ベルン大學へ提出されたる學位論文中 Balata に関する實驗成績)

第三章 チクルに関する實驗

Emil Schereschewski (Ueber und Balata 中 Experimenteller Teil, Seite 116)

Chicle は Mexico より南米 Brazil に產する Sapotaceen 科の植物たる樹液より製せる褐色脆質塊である。之は同樹の果實や樹皮等から製せられるが樹皮のものを普通とする。其の製法は先づ樹皮に切痕

を附して、流出する乳液を釜で煮詰めて型に注入し冷却して固化せしめるのである。Chicle は古は電信用電纜に用ひられたこともあるが現今では其の大部分が Chewing Gum の原料として用ひられる。こは原料中に Sapotin と云ふ苦味質を含んでゐるが爲であつて多少の醫効があるからである。又其の成分は Prochazka 及び Endemann 兩氏の研究に依る。

礦物質	9.5 %
Arabin	10.0 %
糖 分	5.0 %
樹脂分	75.0 %

此中所謂樹脂分と云ふのは樹脂分と Gutta との總和で其等の内譯は

Alban	45.0 %
Fluavil	30.0 %
冷エーテル不溶性の炭化水素	17.0 %
冷エーテル不溶性の炭化水素	8.0 %

著者の研究に用ひた試料は瑞西 Bern 市の Pharm. Institute の蒐集物に依つたので、Cake 状の断片で、脆質で粉碎され易く、外觀はチョコレート様褐色で内部は幾分色が薄いし、其の臭氣は寧ろ芳香を呈してゐた。同試料に付いて著者が曾て Balata の研究に對して探つたと同一の操作を施行して研究したのである。即ち其を甫めに水で抽出して、後酒精で抽出して、最後に Chloroform で溶解して、斯くして得られた水可溶物、樹脂、Gutta 等の各成分を更に徹底的に處理して行くのである。

先づ豫め試料の水分含有量を求めしに 2.33 %、灰分としては 4.85 % を得たのである。次に溶解度の決定に對しては同試料を夫々の溶剤で充分加熱沸騰させて抽出して可溶性部を求めた結果、

次の成績を得た。

沸騰水中に	可溶性部	16.8 %
沸騰酒精中に	可溶性部	59.7 %
沸騰 Acetone 中に	可溶性部	61.7 %
沸騰エーテル中に	可溶性部	76.2 %
沸騰 Chloroform 中に	可溶性部	77.2 %

先づ始めに同試料の水浸液に酒精を加へて得たる白色沈澱は所謂 Gum 質で正確に定量すると 9 % に達し、此は α -Naphthol と硝酸とを以て炭水化物の反応を生ずるのみならず、Furfurol の反応も得られる、但し之は光學的には不活性であり、且つ癌瘡木丁幾を以てするも酸化酵素の反応を見ないのである。又前記水溶液は單仁酸を以て沈澱を生じないから蛋白質は存在してゐないとと思はれる。更に Chicle の Chloroform 抽出物が Millon の試薬に對して何等無反応であることから見てもよくわかるのである。

次に其の抽出残渣を附著せる水分を分離して、酒精を加へ逆流冷却器を附して數時間加熱して、此の操作を何回も繰返して 30 回抽出を行ふのである。而も著者は原試料 300 瓦に對して各回に得られたる酒精抽出物中の樹脂收量を求めて、更に其等樹脂の外觀を検査して時としては検鏡までして結晶形を調べてゐる。

同樹脂中著者は第十六番目から第二十二番目までの酒精抽出物中の樹脂を集めたところ白色結晶性の粉末 1.5 瓦 (0.5 %) 得られた。而も其は検鏡の結果球狀又は疣狀であつた。この物質は最熔融點の低い Alban であつて著者は γ -Chicralban と命名したのである。此は酒精中には極めて難溶性で從つて Ether と酒精との混和液から再結晶さして精製したのである。斯くして顯微鏡的の構造は幾分變化して、強く光線を屈折する單純な球形となるのである。其の

熔融點は 86° - 87° C で、之を 50° C で乾かして原素分析を行つた結果は下の通りである。

測定値				計算値
I	II	III	平均値	$C_{45}H_{27}O$ に対する計算値
$C = 80.38$	80.38	80.25	80.336	80.61
$H = 12.38$	12.40	12.44	12.406	12.21

又上記樹脂中最初から第十六番目までの酒精抽出物から得られた樹脂の總量は 110 瓦に達して原試料の約 40 % になるのである。此は黃色樹脂状塊と白色疣狀の結晶との二部を包含するが種々なる著者の實驗に依つて此の二部分は相互に變質する同質異形のものであると云ふことが判明した。此を 50° C の酒精で處理した殘渣を沸騰酒精に温めて濾過し、其の溶液を放冷して結晶析出させと一一種の Alban の結晶が得られ、何時も顯微鏡下に針狀乃至はプリズム狀の長い一定の結晶に見える。更に之を酒精から何回も結晶させると純品が得られるから、之を 110° C で數時間乾燥すると熔融點 219° - 221° C の結晶が得られて、此の Alban を特に著者は α -Chicralban と命名してゐるのである。其の原素分析の結果下の成績を得たのである。

測定値			計算値
I	II	平均値	$C_{24}H_{40}O$ に対する計算値
$C = 83.61$	83.37	83.49	83.62
$H = 11.83$	11.90	11.865	11.73

前記白色疣狀の結晶中に得られる Alban の再結晶での熔融點の黃色球狀の結晶が得られ之を著者は β -Chicralban と命名してゐる。

此の純品の原素分析を行へる結果、其の成績は次の如くである。

測 定 値		計 算 値	
I	II	平均 値	C ₁₈ H ₃₀ O に對する計算値
C=82.36	82.65	82.50	82.34
H=11.42	11.39	11.40	11.17

上記熔融點 158°C の β -Chicralban の黃色球狀結晶の變形としてプリズム狀の結晶を示すものがある。其の原素分析測定値は次の通りである。
C=82.01 H=11.20

更に著者の得たる低熔融點の β -Chicralban 中無色球形の結晶で熔融點 139°-141°C のものゝ原素分析の成績は下の如くである。

測 定 値	
I	II
C=81.94	81.42
H=13.09	12.45

同様に熔融點 142°-143°C の他の β -Chicralban に就いて其の原素分析の結果次の測定値を得たのである。

測 定 値	
I	II
C=82.32	82.25
H=12.39	—

但し此等總べて低熔融點の產物は高い水素含有率を示してゐるのである。

此の β -Chicralban を酒精加里液で鹼化して、其に酸を加へて分離した有機酸中に肉桂酸を發見しなかつた。然し β -Chicralban が苛性

加里に依つて全く異なる結晶形の他の物質に變化する事が判明したから、之を沸騰 Acetone から再結晶させて精製すると 152°-153°C の熔融點の針狀結晶が得られる。此の物質に原素分析を施行せる結果下の成績を得た。

測 定 値		計 算 値	
I	II	平均 値	C ₂₁ H ₄₄ O に對する計算値
C=82.84	83.10	82.97	82.65
H=12.50	12.53	12.54	12.75

次に Chicle の最初の酒精抽出物から得られる樹脂を精製すると Fluavil が得られるが、其の精製法は其の酒精溶液を鹽酸を含める水中に注入する事に依りて Fluavil を褐色雪片狀に分離析出させるのである。此の精製法を何回も繰返すと純粹の Fluavil が得られる。其は脆くて、粉碎され易い、褐色の Colophony に似た塊で極めて湿氣を吸ひ易いのである。然も其の收量は原料の 4.5-1.5% に達するのである。更に其の純粹に得られた Fluavil が 3-4 時間、水素氣流中で 100°-105°C で乾燥されると熔融點 65°-66°C のものとなるのである。其の原素分析の成績は次に示す如くである。

測 定 値					計 算 値	
I	II	III	IV	平均値	C ₁₀ H ₂₀ O に對する計算値	
C=77.17	77.34	77.65	—	77.33	76.82	
H=12.37	12.82	—	12.43	12.55	12.93	

以上の實驗で Chicle を水と酒精とを以て抽出し竭したる後の硬くて脆いチョコレート褐色の塊は大部分 Chloroform に可溶性であつて、即ち其の Chloroform 溶液を骨炭を加へて煮沸して濾過すると無色の清澄なる濾液が得られるのである。此の溶液が多量の酒精中

に注入されるごと白色で脆い Gutta 質が沈澱析出されるのである。之を Chielagutta と命名する。其際其の混液の上層に激しい混濁を示すが、其の混濁物は長時間放置すると分別することが出来る。其は一種の Albanan に相當するのであつて、此際得られたるものを持ち Chielalbanan と命名されてゐるのである。

Chloroform 溶液を酒精に注入する方法では Chielagutta と Chielalbanan との分別を行ふことは困難であるから Ether に依つて精製分別するのである。即ち兩者の Ether 溶液を冷却すると Chielagutta のみは沈澱するが Chielalbanan の方は冷 Ether でも溶けてゐて析出して來ないから、よく分離され得るのである。

斯くして得られたる Chielagutta は外觀粉末状で、Balagutta よりも幾分比重が大きくて、顯微鏡で見ると幅廣く、短かくて殆んど彎曲せぬ針状の結晶を示してゐる。其處で分析試料として、此の精製されたる Chielagutta が 100°C で水素氣中で乾燥されると無色透明の硝子様質に熔融密着するが之をデシケーター中で放冷すると微乳白濁を帶びるのである。之を原素分析せる結果下の成績を得た。

測 定 値				計 算 値
I	II	III	平均値	C ₁₀ H ₁₆ に対する計算値
C=87.65	88.00	87.67	87.77	88.13
H=12.82	13.04	12.93	12.93	11.86

前記得られたる Chielalbanan を Chloroform 乃至は Ether に溶し其の溶液を酒精に注入して、其の操作を何回も繰返して、斯くして精製した結果、純粹の Chielalbanan が得られる。此の純品は顯微鏡下で扇形に隣接せる短小針状の結晶に見えるのである。又此のデシケーター中で乾燥されたものは熔融點 55°-57°C である。

更に之迄斯く Chicle から分離された各物質に就いて夫々 Cholesterin 反應を試みた結果次の如くである。

(I) Liebermann 氏の反應

試 料	24 時間内に於ける色相移行	螢 光
Phytosterin	バラ紅 → 青 → 青綠	—
α-Chielalban	堇紅 → 微バラ色 → 紅黃	僅 微
β-Chielalban	微バラ色 → 微紅味黃	僅 微
同上酒精加里液で處理の後	堇色 → 黄紅 → 微帶紅黃	僅 微
γ-Chielalban	無反應 (無水醋酸に不溶解)	—
Chielaluavil	褐黑 → 汚褐色	強
Chielalbanan	無色 → 黃	—

(II) Hirschsohn 氏の反應

試 料	溶 液 に 關 す る 色 彩
Phytosterin	直ちに紫色の溶液
α-Chielalban	微帶紅黃
β-Chielalban	帶紅黃
同上酒精加里液で處理の後	薄バラ紅色
γ-Chielalban	色彩反應なし
Chielaluavil	漸次汚褐色の溶液となる
Chielalbanan	何等着色反應なし

(III) Hesse-Salkowski 兩氏の反應

試 料	硫 酸	Chloroform	螢 光	滴 色
Phytosterin	黃	櫻紅後堇色	綠	青 堇
α-Chielalban	黃	微 黃	綠	帶紅堇
β-Chielalban	黃	鮮 褐 黃	綠	堇
同上酒精加里液で處理の後	黃	無 色	極微綠	微 堇
γ-Chielalban	褐黃	薄バラ色接觸帶 に於て暗バラ色	なし	堇
Chielaluavil	橙色	微帶紅黃	弱	堇
Chielalbanan	無色	微 黃	なし	赤 味

(IV) 此等物質數種を濃硫酸又は發硝酸にて温す時の反應

試料	濃硫酸にて温す時	發硝酸にて温す時
Phytosterin	直に橙黄、完全に溶けず	無色
α -Chicralban	直に微黄、溶解する	直に橙色、溶解する
β -Chicralban	直に橙黄、難溶である	直に橙色、溶解する
同上酒精加里液で處理の後	直に黄色、同色に溶ける	直に橙色、溶解する
γ -Chicralban	漸次赤、唯一部のみ溶ける	微バラ紅、不溶解
Chiclafluavil	直に褐色、よく溶ける	褐色、同色で溶ける
Chicralbanan	直に黄色、溶解しない	黄色、直に溶ける

(V) Tschirch 氏の反應

試料	帶層			Chloroform		螢光	2日間後の多量のクロロホルム添加に於てのChloroform層
	出現	出現時の色	24時間後の色	24時間後の色	2日間後の色		
Phytosterin	15分間後	橙色	橙褐	薄革色	黃褐	不著明	上部黃 下部褐
α -Chicralban	15分間後	黄色	橙色	微バラ色の微光	微革	淡綠	上部微革 下部薄褐
β -Chicralban	15分間後	黄色	鮮橙	無色清澄	微革色の微光	淡綠	上部無色 下部無色澄
同上酒精加里液で處理の後	15分間後	微黄	橙紅	微バラ色微光の鮮褐味	革色	暗綠	上部革色 下部褐色
γ -Chicralban	甚だ遅い	黄色	鮮褐味	混濁の無色	無色	なし	上部無色 下部微革
Chiclafluavil	直に	橙色	暗褐橙	鮮褐味	微バラ色の紅色	綠	上部微バラ色 下部褐色味
Chicralbanan	甚だ遅い	—	極微黄	無色 僅微混濁	無色の混濁	なし	上部 下部無色澄

更に前記研究して來た各成分の組成を一括して表示すると次表に示す通りである。

各成分の組成一覽表

名稱	熔融點	C	H	化學式	式に對する計算値	
					C	H
Chiclagutta	—	87.64	12.87	C ₁₀ H ₁₆	88.13	11.86
Chicralbanan	55°-57°C	—	—	—	—	—
α -Chicralban	219°-221°C	83.49	11.86	C ₂₄ H ₄₀ O	83.62	11.73
β -Chicralban	158°-159°C	82.50	11.40	C ₁₈ H ₃₀ O	82.34	11.17
同上酒精加里液で處理の後	152°-153°C	82.97	12.54	C ₂₄ H ₄₁ O	82.65	12.75
γ -Chicralban	86°-87°C	80.336	12.406	C ₁₅ H ₂₇ O	80.61	12.21
Chiclafluavil	66°-67°C	77.54	12.55	C ₁₀ H ₂₀ O	76.82	12.93

第四章 含有樹脂に依るガッタパーイヤ
及び此に類似のゴム類の鑑識

W. G. Berry (Identification of Gutta Percha and Allied Gums by Means of Their Resins)

(J. Soc. Chem. Ind., May, 1904, Vol. 23, No. 10. p. 529-530.)

Gutta Percha 及び之に類似のゴム類の鑑識を行ふに、此中に含まれたる各樹脂の外觀、鹼化價、酸價、エステル價等を求めてから此等について考慮するのであつて今下に各例を揚げる。

(1) Gutta Percha (Palaquium Sap.)

樹脂(軟質糊泥狀黃色)				
	I	II	III	IV
鹼化價	79.8	77.4	79.5	77.3
酸化	5.0	5.0	5.0	5.0
エステル價	74.8	72.4	74.5	72.3
	Albane		Fluavile	
鹼化價	83.50		71.45	

古い酸化されたる所謂 dead Gutta Percha なるものは樹脂 96.75 %、Gutta 0.25 % を含んでゐて、その際の樹脂は蜜蠟様で其の鹼化價は 166.75 である。依つて此の鹼化價の異常に大きい事だけで後天的に酸化された樹脂であると云ふ事がわかる。

(2) Chicle (Aehras Sapota).

成 分				
	I	II	III	IV
樹 脂 分	55.78	38.08	43.78	35.60
炭 化 水 素	13.84	10.39	11.29	10.50

樹 脂 (堅硬脆質で灰黄色)				
	I	II	III	IV
鹼 化 價	101.7	103.6	103.0	104.1
酸 價	痕跡	痕跡	痕跡	痕跡

各 樹 脂 の 鹼 化 價	
A 樹 脂 (冷無水酒精に不溶性なる部分)	129.0
B 樹 脂 (冷無水酒精に可溶性なる部分)	100.8

炭 化 水 素 (強靭にして彈性なく殆んど無色)	
--------------------------	--

(3) Tuno (Sterile Rubber Tree——中央アメリカ)

成 分		
	I	II
樹 脂 分	86.13	80.0
炭 化 水 素	3.50	7.06

樹 脂 (堅硬脆質で暗黄色)		
	I	II
鹼 化 價	78.5	76.0
酸 價	5.76	5.46
エ ス テ ル 價	72.74	70.54

炭 化 水 素 (粘着力大にして彈性なく褐灰色)	
--------------------------	--

(4) Almeidina (Potato Gum——西アフリカ)

成 分	
樹 脂 分	82.78 %
炭 化 水 素	9.40 %

樹 脂 (堅硬脆質で黄色)	
鹼 化 價	50.4
酸 價	11.0
エ ス テ ル 價	39.4

炭 化 水 素 (軟質粘着力ありて綠褐色)	
-----------------------	--

(5) Jelutong 或は Pontianak (Dyera Costura)

成 分		
	I	II
樹 脂 分	76.55	75.00
炭 化 水 素	16.00	19.40

樹脂（軟くして脆質黃色）		
	I	II
鹼化價	76.6	78.4
酸價	痕跡	痕跡

炭化水素（軟質粘着力ありて暗褐色）		
-------------------	--	--

(6) Balata 或は Bully Tree (Mimusops Sp.)

樹脂（混濁せる液状黄色）		
	69.2%	
酸化價	痕跡	

炭化水素（強靭にして彈性なく殆んど無色）		
----------------------	--	--

(7) Payena (Yellow Gutta)

此の現品は二種共 Payena Sap. より得たるもので、其の樹脂は Chicle の如く硬く脆く、其の炭化水素は彈性に富みて、Gutta Percha よりも寧ろ Caoutchouc に似てゐる。

成 分		
	I	II
樹脂分	79.75	80.00
炭化水素	11.50	12.58

樹脂（外観は Chicle の樹脂と同様）		
	I	II
鹼化價	103.4	104.1
酸價	痕跡	痕跡

炭化水素（Caoutchouc のものによく類似してゐる）		
-------------------------------	--	--

更に外觀上 Balata, Gutta Percha, Chicle の類を區分するには次の如く行ふのである。即ち之等をエーテルにて抽出して酒精で沈澱せしめる狀態を見るのである。即ち Gutta Percha は淡紅色斷片状塊として分離して其の溶液は清澄である。Chicle は純白の断片状塊として分離して其の溶液は甚だしく乳白濁である。Balata は速に強靭にして淡紅色なる凝集塊として分離して其の溶液は濁つてゐるのである。

念のため上掲各種樹脂類の平均鹼化價を列記するごとに示す如き値となるのである。

Gutta Percha の樹脂（鹼化價）	78.5
Gutta Percha からの Albane (同)	83.5
Gutta Percha からの Fluavile (同)	71.45
Chicle の樹脂 (同)	103.10
Chicle からの A 樹脂 (同)	129.0
Chicle からの B 樹脂 (同)	100.8
Tuno の樹脂 (同)	77.3
Jelutong の樹脂 (同)	77.5
Almeidina の樹脂 (同)	50.4
Balata の樹脂 (同)	69.2
Payena の樹脂 (同)	103.7

又 Gutta Percha, Tuno, Jelutong 等の樹脂は何れも其の鹼化價が相等しいが、其に伴ふ炭化水素は夫々異つて居るから其間の判別は容易である。

第五章 ガッタバーチャの化學分析に對する論文

Hugo Bornträger (Beitrag zur Chemischen Analyse der Guttapercha)

(Zeitschrift für Analytische Chemie 39, 1900. p. 503)

市販の生の Guttapercha は Kent, Soubeiran, Payen, Oudemans, V. Baumhauer, Oesterle 及 Obach 等の諸氏に依りて次の成分のものとせられた。

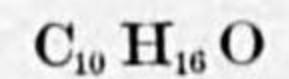
水 分	1	—	1.5 %
塵 埃 (木質や土質から成る)	3	—	5.0 %
Albane	44.5	—	7.0 %
純 Gutta 分	30.5	—	83.5 %
Fluavile	21.0	—	3.0 %
	100.0	—	100.0 %

上記研究者等は此等の物質中 Gutta, Albane, Fluavile に對し次の化學式を示した。

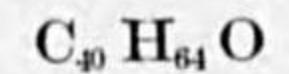
純 Gutta は炭化水素で其の式は



Albane の化學式は



Fluavile の化學式は



以上三成分はよく似てゐて、 Albane と Fluavile とは Gutta の酸化產物と見做さる可きものである。

此の Albane と Fluavile との分離は冷酒精に於ける溶解度の相違から行はれ得るが、 蒸溜に依て此等を分別する事を考慮して見る必要がある。 即ち Fluavile は變化しないで 105°C で無色の樹脂油として溜出する單一の物質だが、 Albane は三つの特殊の物質から成立してゐて著者は之を a_1 a_2 a_3 と命名した。 a_1 は 200°C で溜出する樹脂油で鮮黄色を呈してゐるが、 a_2 は 250°C で溜出して、 暗黄色

を呈してゐる、 然し a_3 は硬い Colophonum に似た樹脂である。此等三者の化學式については著者は茲で決定はしないが其の試料に就いて Albane 中に大約次の様な割合で含まれてゐる。

a_1	30.0 %
a_2	30.0 %
a_3	40.0 %
100.0 %	

著者は此等分離せる樹脂質に就いての科學的研究については今暫く避けて、 分析上に之を利用するの途を説いてゐる。

著者は此の分離法を普通の分析に加味して市販の Guttapercha の原料を分析して得た結果は次の通りである。

水 分	1.5 %
塵 埃	2.5 %
純 Gutta	77.5 %
Fluavile	6.0 %
Albane a_1	3.8 %
Albane a_2	3.7 %
Albane a_3	5.0 %
	100.0 %

(1900年六月獨逸 Hannover にて著者識す)

第六章 ガッタパーの定量法に就いて

Dr. Ed. Marckwald und Fritz Frank. (Ueber die Bestimmungsmethoden der Guttapercha.)

(Zeitschrift für Angewandte Chemie, Oct. 1902, XV, 40, p. 1029.)

Gutta Percha の溶媒と定量法に就いては過去に文献等は多いが皆非常に不確實なものである。例へば Payen 氏に従ふとエーテルは Gutta の一部を溶す筈である。然し Arppl 氏に依ると之に酒精の存在しない時はエーテルには全く可溶性であるが、エーテルに幾分かの酒精を加へると云ふと此の性質は消滅するのである。又 Eugen Obach 博士に従ふ時は純粹の Gutta は常温でエーテル及び石油エーテルに全く不溶解であるが、其の樹脂の Albane 及び Fluavile は共に此等に容易に溶解するのである。又冷酒精を以て處理する時は Gutta を何等溶さないと云ふことは E. Chapel 及び F. Clouth 両氏が述べてゐる。更に C. Heinzerling 氏は Gutta Percha は徐々に温めると容易に石油ベンゼンに溶けてしまふと述べてゐるが、Clouth 氏は部分的に石油ベンゼンに溶けると云ひ、Chapel 氏は冷状では小部分だけ石油ベンゼンに可溶性だと云ふことを示してゐる。

次で Gutta Percha の定量法に關しては Henriques 氏はエーテル、石油エーテル、アセトン等の溶剤で抽出して、其の溶剤を溜出して残れる樹脂を定量し、一方 Gutta 分はクロロフォルムか二硫化炭素に溶解濾過して、其の濾液を溜出して残れる純 Gutta 分を真空乾燥を行ひて定量するのである。

Obach 氏は乾燥試料をエーテル或は石油エーテルで處理した後其の重量の減失量を樹脂分として定量する事を勧め、又其の溶剤を溜出した後に樹脂を直接秤量しても良いと云つてゐるのである。

塵埃の分離に就いては Obach 氏は前の Henriques 氏の様に残渣を二硫化炭素かクロロフォルムに溶かして濾過洗滌し、其の溶液から溶剤を溜出して残った Gutta 分のみを真空乾燥して秤量するのである。

從來發案された其他の諸氏の方法も上記の Henriques 氏 Obach 氏等の方法を多少變改されたに過ぎないが、何れの方法を採用實驗して見ても其の成績は甚だ不正確であるから、此際新規の方法を樹立する必要に迫られたのである。

今上記兩氏の方法を實施すると、アセトン、エーテル、石油エーテル等で室温で試料を抽出しても完全に樹脂分が抽出されないので、一部あとに殘るが、此の溫度を上昇させて Soxhlet 抽出器を用ひてアセトンで抽出して見ると試料は熱の爲に直に塊状に固着してしまつて溶剤の浸入を妨げるから、どちらにしても正確な結果を得るのは困難である。

他方塵埃の定量にしても二硫化炭素の様な惡臭ある有害物質を用ふるのは衛生上良くないし、たゞ Obach 氏の別法に依るも感心しない點が少くないのである。

其處で次に著者の分析方法を紹介するのだが、先づ試料に就いて既知の方法で水分の定量を實施した後次の數種の分析方法を試みたのである。

(I) Chloroform で溶して、其の溶液を Acetone で沈澱させる事。

乾燥せる Gutta Percha 約二瓦を 15 c.c. の Chloroform に溶して、其の上澄液を徐々に振盪しつゝ 75 c.c. の Acetone で處理するのである。其處で Gutta 分は直ちに非常にかさの多い塊で且多孔性の Cake となつて沈降析出するから、之を定量的に壓搾洗滌する。其際母液中に樹脂分が存在してゐるのみでなく、塵埃等の不純物まで多少

浮遊してゐる。依つて其母液はよく濾過洗滌して樹脂溶液のみを分離するのである。斯くて残れる Gutta 分は 100°C で乾燥秤量する。他方樹脂溶液の方は一旦溶剤溜出後更に存在してゐる Gutta 分や塵埃を濾し去りて濾液を蒸発して樹脂分を直接秤量するのである。更に塵埃の定量には Toluol を用ひて Gutta と分けた。

(II) Chloroform で溶して其の溶液を酒精で沈澱させる事。

(I) の方法を實行して見るごとに樹脂分が常に 2-3 % 低くて正確と思はれぬので Acetone に代ふるに酒精を以てした。又塵埃の定量は前法に従ふ。

(III) Chloroform で溶して、エーテルで沈澱させる事。

乾燥試料約 2 瓦を 10 c.c. の Chloroform に溶解して、其の清澄液に 100 c.c. のエーテルを混加するのである。其處で約一時間後に Gutta はかさの多い白塊として沈澱し始め漸次に全液が濃厚な粥状になり終るのである。其の析出沈澱は 24 時間後に完了してしまふ。其處で同液を攪拌しつゝ濾過して充分エーテルで洗滌する。次に其の樹脂分を含める濾液は溶剤を溜出して、 100°C で乾かして樹脂分を秤量する。更に Gutta 分の方もエーテルを溜出して乾かして秤量するのである。塵埃と Gutta との分離には前同様に Toluol を用ひたのである。尙此の實驗でエーテルが僅少であると Gutta の沈降が緩徐で、然も不完全である。例へば 2 瓦の試料に對して 75 c.c. のエーテルを加へる事に依つて 24 時間靜置後 Gutta の定量に着手するに際して更に 3 % 以上の不足額を示すのである。エーテル 50 c.c. の添加では 48 時間後に沈澱し始めて、5-6 日靜置しても尙沈澱完了しないのである。

(IV) 石油エーテルに依る溶解法。

試料 1 瓦を $35\text{-}50^{\circ}\text{C}$ の沸騰點の石油エーテル 100 c.c. を以て逆流

冷却器を附して 1 時間加熱沸騰させる。斯くして Guttapercha の溶液が出來る。其の溶液を放冷すると Gutta 分は漸次沈降して白色のかさの多き塊となるのである。然も其の沈降は約 24 時間で完成するのである。其處で其の樹脂分と Gutta とは (III) に於て記載された様に濾過して夫々定量されるのである。

今下に前記四方法で分析した成績を示す。但し其の試料は全く乾燥したる水分のない而も塵埃のないものを用ひたのである。

Gutta A

	方 法			
	I (%)	II (%)	III (%)	IV (%)
Gutta	80.21	85.90	79.23	78.55
樹脂	19.79	14.10	20.77	21.45

Gutta B

	方 法			
	I (%)	II (%)	III (%)	IV (%)
Gutta	46.41	48.61	45.82	46.10
樹脂	53.59	51.39	54.18	53.90

(備考—但し A II では冷酒精で洗滌し B II では熱酒精で洗滌した)

上の成績から見て I, III, IV の四法に依るもののは共に偶々一致した結果を示してゐるのである。然し實際上の立場から云つて溶媒等の使用量の最も僅少な特徴を有してゐるのは I 法である。更に分析操作中試料の乾燥に對しては成るべく真空乾燥器を用ひて $50\text{-}60^{\circ}\text{C}$ で乾燥することを著者は勧めてゐる。

(獨逸商工化學試驗所報告)

第七章 ガッタパー チャの樹脂要覽

Dr. Gus av Hillen 編纂 (Ueber Kautchuk- und Guttapercha-Harze, 1913)

原料と研究者	發見成分名	熔融點	C %	H %	O %	分化學式
Adriani :						
Isonandra-Gutta の Guttapercha	酸化產物	—	71.09	8.37	20.54	—
Arppe :						
市販 Guttapercha	α-樹脂	—	—	—	—	—
	β-樹脂	125°	—	—	—	$C_{10}H_{32}O_2$ 結晶
	γ-樹脂	50°	—	—	—	$C_{10}H_{63}O_3$ 非結晶
	ε-樹脂	175°	—	—	—	$C_{10}H_{48}O_8$ 非結晶
	δ-樹脂	55°	—	—	—	$C_{10}H_{62}O_{16}$ 非結晶
	ζ-樹脂	40°	—	—	—	$C_{10}H_{62}O$ 非結晶
Payen :						
市販 Guttapercha	Albane	175°	—	—	—	—
	Fluavile	50°	—	—	—	—
E. V. Baumhauer :						
产地不明	—	—	—	—	—	$C_{10}H_{16}O$ 及 $C_{10}H_{16}O_2$
Oudemans :						
東印度及 Surinam-G.	Albane	140°	78.95	10.31	10.74	$C_{20}H_{32}O_2$
	Fluavile	32°	83.36	11.17	4.57	$C_{20}H_{32}O$
Hofmann :						
東印度 Gutta	—	100°	62.80	9.3	27.90	—
	—	—	67.70	10.10	22.20	—
Miller :						
市販 Guttapercha	—	—	76.15	11.16	12.69	—
Prochascia 及 Endemann :						
Achras Sapota から の Guttapercha	Albane	—	79.—	10.15	10.85	—
	Fluavile	—	80.18	10.61	9.21	—
Oesterle :						
Palaquium 及 Payena 種	Albane	195°	83.66	10.38	5.96	$C_{20}H_{32}O$

原料と研究者	發見成分名	熔融點	C %	H %	O %	分化學式
Palaquium 及 Payena 種	Fluavile	82°—85°	78.06	10.47	11.47	$C_{10}H_{16}O$
E. Obach :						
市販 Guttapercha	Albane	—	78.96	10.58	10.46	$C_{10}H_{16}O$
	Fluavile	—	80.79	11.—	8.21	—
Ramsay :						
市販 Guttapercha	結晶 Albane	201°—204°	82.68	10.9	6.42	$C_{17}H_{26}O$ 或 $C_{17}H_{28}O$
	非結晶 Albane	190°—197°	82.17	11.23	6.6	$C_{17}H_{28}O$
Tschirch :						
市販 Guttapercha	球狀 Albane	135°—152°	82.52	10.05	7.43	$C_{15}H_{22}O$ 或 $C_{30}H_{44}O$
	異性球狀 Albane	142°	82.27	10.275	4.455	$C_{15}H_{22}O$ 或 $C_{30}H_{44}O$
	結晶 Albane	228°	82.65	9.41	8.325	$C_{19}H_{26}O$ 或 $C_{20}H_{26}O$
	Albanan	60°—61°	86.07	10.57	3.36	$C_{30}H_{44}O$ 或 $C_{30}H_{42}O$
Van Rombergh :						
蘭嶺 New-Guinea 產 Guttapercha	Alcohol	177°—178°	84.20	11.85	3.95	—
Java 產の Guttapercha	肉桂酸	133°	—	—	—	$C_9H_8O_2$
	—	228°	83.3	10.47	6.53	—
	—	145°	82.85	10.48	6.67	—
市販 Guttapercha	Alcohol	237.5°	—	—	—	肉桂酸結合
	—	234°	—	—	—	肉桂酸エステルに非ず
Tschirch 及 Müller :						
Palaquium Suph からの	Guinalbanane	62°	84.75	12.93	2.32	$C_{48}H_{88}O$
New-Guinea Guttapercha	α-Guinalbane	171°	85.59	11.72	3.69	$C_{42}H_{70}O$
	β-Guinalbane	136°	84.47	10.24	5.29	$C_{22}H_{32}O$
	α-Guinafluavile	83°	83.48	11.50	5.02	$C_{22}H_{36}O$
	β-Guinafluavile	72°	81.46	11.18	7.36	$C_{15}H_{24}O$
	α-Guinalbaresinol	—	—	—	—	—
	β Guinalbaresinol	104°	—	—	—	—
	γ-Guinalbaresinol	168°	83.84	11.87	4.29	$C_{26}H_{44}O$

原料及研究者	發見成分名	熔融點	C %	H %	O %	成分化學式
Tschirch 及 Müller:	α -Guina-fluaviloresinol β -Guina-fluaviloresinol	136° —	80.43 —	12.36 —	7.21 —	$C_{28}H_{48}O$
Sumatra-Gutta	Sumalbanan α -Sumalbane β -Sumalbane γ -Sumalbane Sumafluavile α -Sumalbaresinol β -Sumalbaresinol γ -Sumalbaresinol Sumafluaviloresinol	61° 228° 152° 142° — 207° 151° 171° —	86.07 84.74 82.52 82.27 — 84.38 84.20 83.55 —	10.57 9.41 10.05 10.28 — 11.37 11.27 11.27 —	3.36 5.85 7.43 7.45 — 4.25 4.52 5.22 —	$C_{30}H_{44}O$ $C_{60}H_{80}O_3$ $C_{30}H_{44}O_2$ $C_{30}H_{44}O_2$ — $C_{32}H_{84}O_2$ $C_{50}H_{80}O_2$ $C_{40}H_{64}O_2$ —
Tschirch 及 Schereschewski:	Balata	55°—56° 230°—231° 108°—109° Balafuavile	82.27 81.19 80.69 —	11.95 10.88 11.48 11.67	5.78 7.93 7.83 10.72	$C_{20}H_{32}O$ $C_{27}H_{42}O_2$ $C_{27}H_{46}O_2$ $C_{10}H_{18}O$
Tschirch 及 Schereschewski:	Chicle	55°—57° 219°—221° 158°—159° Chiclafluavile	— 84.49 82.50 77.61	— 11.86 11.40 11.67	— 3.65 6.10 10.72	— $C_{24}H_{30}O$ $C_{18}H_{30}O$ $C_{15}H_{27}O$ $C_{10}H_{20}O$
Jungfleisch 及 Leroux:	Palaquium Treubii か ら の Gutta-percha	260° 190° 235° 肉桂酸に結合せる Lupeol	— — — 212°	— — — —	— $C_{30}H_{50}O$ $C_{30}H_{48}COH$ $C_{30}H_{48}COH$ $C_{30}H_{50}O$	— $C_{20}H_{32}O$ $C_{17}H_{26}O$ $C_{15}H_{20}O$
Tschirch 及 Zieser:	Guengen-Guttapercha	Albane	157°—158°	82.885	10.46	6.655

原料及研究者	發見成分名	熔融點	C %	H %	O %	成分化學式
Guengen-Guttapercha	Albane	164°—165°	82.002	10.67	7.328	$C_{31}H_{48}O_2$
	Albane	167°—168°	81.919	10.88	7.201	$C_{17}H_{28}O$
N. H. Cohen:	Albane	168°—169°	80.86	10.152	8.988	$C_{40}H_{64}O_2$, $C_{25}H_{38}O_2$, $C_{13}H_{20}O$
Balata	β -Amyrin acetate	111°—112°	81.63	11.93	93.56	$C_{32}H_{50}O_2$
	Lupeolester	208°—210°	—	—	—	—
Harries 及 Paulsen:	産地不明	—	68°—69°	61.81	8.22	29.97
J. E. Boss 及 N. H. Cohen:	Chicle	α -Amyrin acetate (α -Amyrin として分析す)	220° 184°	— 84.08	12.09	3.83
	Lupeolester (Lupeol benzoate として分析す)	266°	83.74	10.38	5.88	$C_{31}H_{49}O_2$ C_7H_5
Tschirch 及 Hillen:	バラフィン様物質	65°	84.22	13.86	1.92	$C_{58}H_{116}O$, $C_{57}H_{114}O$, $C_{56}H_{112}O$
Malabuwai-Guttapercha	α -Amyrin として分析したる α -Amyrin acetate	183°—184°	84.42	11.84	3.92	$C_{42}H_{52}O_2$ Acetate; $C_{30}H_{50}O$
	Benzoate として分析したる β -Amyrin acetate	229°—230°	83.24	10.3	6.46	$C_{42}H_{52}O_2$, $C_{37}H_{54}O_2$ benzoate
Tschirch 及 Hillen:	Resen 及バラフィン様物質	—	—	—	—	—
Palaquium Gutta から の New-Guinea 産の Guttapercha	肉桂酸 Lupeol バラフィン様物質	243.5° 86°	84.14 83.42	10.3 9.88	5.56 6.60	$C_{25}H_{48}O_2$ 及 $C_{40}H_{56}O_2$ $C_{58}H_{116}O$
	Resen	—	79.3	10.4	10.3	$C_{57}H_{114}O$ 及 $C_{56}H_{112}O$

注意 — N. H. Cohen に依る Balata 中の β -Amyrin acetate の酸素 % は 93.56 なるも 9.356 の誤ならずやと思はれる。

附 錄 ガッタパーチャ、バラタ及び此に類似せるゴム類に関する文献索引

(Systematic Survey of Rubber Chemistry より抜萃)

- Adriani, A.: (1) Concerning gutta percha and caoutchouc. Pharm. Centr. (1851) p. 17; Jahresber. (1850) p. 519; Edinburgh Phil. J. 39, 238; pharm. J. 10, 546 (1851); Chemist 2, (2) 409 (1850-1).
 (2) Dry distillation of gutta percha and analysis of ash. Jahresber. (1860) p. 496; Chem. News. 2, 277, 289 & 313 (1860); Nat. Hist. Chem. Tech. Notizen 13, 255 (1860).
- Anon.: (3) Effects of temperature on rubber and gutta percha. I.R.J. 5, 137 (1889).
 (4) Historical summary of balata patents. I.R.J. 6, 305 (1890).
 (5) The inventor of gutta percha covered wire. I.R.J. 9, 220 & 357; 10, 31 & 61 (1893).
 (6) Golf balls. (Historical) I.R.J. Quart. Cent. No., p. 14 (1909).
 (7) On the chemistry of gutta percha and rubber. Gummi. Zt. 1, No. 6, p. 5 (1887).
 (8) Concerning the Actual value of gutta percha. Gummi. Zt. 3, No. 2, p. 3 (1889).
 (9) Old and new on gutta percha. Gummi. Zt. 9, No. 11, p. 3 (1895).
 (10) Vulcanization of gutta percha. Gummi. Zt. 12, 178 (1898).
 (11) Vulcanization of African rubber. Gummi. Zt. 12, 313 (1898).
 (12) Albane from gutta percha. Gummi. Zt. 14, 35 (1899); J.S.C.I. 18, 1034 (1899).
 (13) Balata from Northern Nigeria. Bull. Imp. Inst. 10, 209 (1912); Rev. Ind. Agr. Tucuman. 6, 74 (1915); C.A. 10, 117 (1916).
 (14) Rubber and gutta percha vulcanized. J. Pharm. 17, (3) 205 (1850).
 (15) Balata Industry of Guiana. J. Soc. Arts. 40, 908; J.S.C.I. 16, 52 (1897).
 Armstrong, J. M.: (16) The use of gutta percha in the United States. I.R.W. 13, 164 (1896).

- Arppe, : (17) Chemical constitution of gutta percha. Prakt. Chem. 53, (1) 171 (1851); Jahresber. (1851) p. 530; Dingl. Poly. J. 121, 442; Oefvers. of Kongl. Vetensk. Ak. Forhandl. 7, 77 (1850).
 Barlow, W. H. Etc.: (18) Admixing gutta percha with sulphur. E.P. 12, 136 (1848).
 Baumhauer, E. H. Von.: (19) On the elementary composition of gutta percha. J. Prakt. Chem. 78, 277 (1859); Centr. (1860) p. 186 & 335; Jahresber. (1859) p. 518.
 Berghaus, H.: (20) Balata. Gummi. Zt. 7, No. 22, p. 2 (1893); Dampf. 9, (1892).
 Bernard, B. H.: (21) Gutta percha. Agri. Bull. F.M.S. 5, 25 (1916); C.A. 11, 3466 (1917).
 Berry, W. C.: (22) Identification of gutta percha and allied gums by means of their resins. J.S.C.I. 23, 529 (1904); Gummi. Zt. 18, 813 (1904); I.R.J. 27, 603 (1904); I.R.W. 30, 297 (1904).
 Bleekrode, S.: (23) Gutta percha of Surinam. Amsterdam (1857).
 Bolas, T.: (24) Vulcanizing gutta percha. I.R.J. 1, 274 (1885).
 (25) The India rubber and gutta percha industries. "Cantor lectures," Lecture 1-6. J. Soc. Arts 28, 753-763-773-783-793-803 (1880); R. Age (London) 3, 542 (1923); I.R.J. 7, 133 & 149 (1890).
 Bornträger, H.: (26) Contribution to the chemical analysis of gutta percha. Anal. Chem. 39, 502 (1900); Genussm. 4, 663 (1901); Gummi. Zt. 14, 631 (1900); Centr. 1900, II. 881; J.S.C.I. 19, 858 (1900).
 Brasse, L.: (27) Researches on gutta percha. Gummi. Zt. 7, No. 3, p. 4 (1892); No. 5, p. 2 (1892); No. 7, p. 2 (1893); No. 8, p. 2 (1893); No. 9, p. 2 (1893); Electricite 16, 493 (1892); La Lumiere Electrique 46, 51, 109 & 160 (1892).
 Caspari, W. A.: (28) Contribution to the chemistry of gutta percha and balata. J.S.C.I. 24, 1274 (1905); Centr. 1906, 1, 560; Gummi. Zt. 20, 582 (1906); Caout. 3, 551 & 557 (1906); Chem. Tech. Repert. 30, 133 (1906); Genussm. 11, 558 (1906); I.R.J. 31, 447 (1906).
 Cohen, N. H.: (29) Phytosterols from balata. Arch. Pharm. 245, 236 (1907); 246, 510 (1908); J.S.C.I. 27, 1123 (1908); Centr. 1907, II, 1251; 1908, II, 1611; Gummi. Zt. 23, 246 (1908),

- Collins, J.: (30) Gutta percha, its history, Commerce and supply. I. R. J. 1, 141, 169, 197 & 225 (1885).
- Dick, R.: (31) Betterment of gutta percha mixtures. Gummi. Zt. 4, No. 17, p. 1. (1890).
- Ditmar, R.: (32) Reactions of balata. Gummi. Zt. 20, 522, 549 & 844 (1906); J. S. C. I. 25, 597 (1906); I. R. J. 32, 545 (1906).
- (33) Vulcanization studies on guayule rubber. Gummi. Zt. 20, 972 (1906); J. S. C. I. 25, 704 (1906); Jahresb. Chem. Tech. 52, II, 523 (1906).
- (34) Vulcanization studies on balata. Gummi. Zt. 20, 893 (1906); J. S. C. I. 25, 646 (1906).
- (35) On a new balata from German East Africa. Gummi. Zt. 21, 55 (1907); C. A. 1, 245 (1907).
- (36) Concerning a balata resin from a new balata from German East Africa. Gummi. Zt. 21, 670 (1907); C. A. 1, 1476 (1907); Genussm. 14, 243 (1907).
- (37) Results obtained with different kinds of gutta percha with special reference to Tjipter gutta percha. Kolloid. Z. 10, 233 (1912); J. S. C. I. 31, 547 (1912); Centr. 1912, II, 972; C. A. 6, 2330 (1912); I. R. J. 43, 1209 (1912).
- (38) The vulcanization of gutta percha resin. Gummi. Zt. 28, 1926 (1914); C. A. 8, 3377 (1914); Chem. Tech. Ubers 39, 247 (1915); Genussm. 11, 559 (1916).
- (39) Modification of the softening point of gutta percha by added materials. Gummi. Zt. 27, 384 (1912); C. A. 7, 2126 (1913); I. R. J. 44, 1252 (1912).
- Fol, J. G.: (40) Stem and leaf gutta percha. Angew. (1918) II, 332; Gummi. Zt. 33, 688 (1919).
- Frank, F. Etc.: (41) On the gutta percha like substance from the resin of Karite tree. Gummi. Zt. 19, 167 (1904).
- Hancock, C.: (42) Improvement in the preparation of gutta percha. E. P. 11, 874 (1847).
- Heckel, F. Etc.: (43) On the true value of gutta percha supplied by the "Mimusops" and the "Payena" family of Sapotaceae. I. R. J. 5, 68 & 113 (1888); Gummi. Zt. 3, No. 2, p. 3 (1888).

- Hillen, G. H.: (44) Caoutchouc and gutta percha resins. Arch. Pharm. 251, 94 (1913); J. C. S. 104, 1, 378 (1913); Angew. 28, 349 & 357 (1915); C. A. 7, 2125 (1913); 9, 2996 (1915); J. S. C. I. 32, 298 (1913); Centr. 1913, I, 1286; Genussm. 29, 257 (1915); Bull. Soc. Chim. 14, (4) 839 (1913); Caout. 10, 7687 & 7856 (1913); 11, 8099 (1914); 13, 8802 (1916).
- Hoffmann, A. W.: (45) On the change which gutta percha undergoes under tropical influences. Ann. 115, 297 (1860); Dingl. Poly. J. 158, 77 (1860); Polytech. Centr. (1860) p. 1538; Jahresb. Chem. Tech. 6, 543 (1860); J. C. S. 13, 87 (1861); Mon. sci. (1862) p. 29.
- Hoffman, H. A.: (46) Method of treating golf balls. U. S. P. 1, 405, 845 (1922) B. F. Goodrich Co.; R. Age 11, 314 (1922); Gummi. Zt. 37, 160 (1922).
- Jungfleisch, E. Etc.: (47) On some homogeneous chemical compounds of gutta percha of "Plagulum Treuboi." Gummi. Zt. 21, 1080 (1907); Caout. 4, 1208 (1907); C. A. 1, 1775 (1907); Bull. Soc. Chim. 1, (4) 327 (1907).
- Kent, E. N.: (48) Gutta percha. Sillimans Am. J. Sci. 6, (3) 246; Jahresber. (1847-8) p. 744; Pharm. Centr. (1849) No. 7.
- Lagarde,: (49) Chemical studies on gutta percha for cable insulation. Gummi. Zt. 8, No. 17, p. 1 (1894); Annal. Télégr. 18, 5 (1891).
- Lenz, W.: (50) Balata. Arb. Pharm. Inst. Univ. Berlin. 9, 232 (1913); Centr. 1913, 1, 1887; C. A. 8, 829 (1914).
- MacLagen, D.: (51) On gutta percha, a peculiar variety of caoutchouc. New Ed. Phil. J. 39, 238 (1845); Dingl. Poly. J. 98, 334 (1845); J. Frank. Inst. 10, (3) 413 (1845); Pharmakol. J. 5, 510 (1846).
- Marckward,: (52) Concerning methods for determining gutta percha. Angew. 15, 1029 (1902); Gummi. Zt. 17, 89 (1902); Mon. sci. 17, 321 (1903); Genussm. 6, 513 (1903).
- Meyer, E. E. A. G.: (53) Notes on gutta percha. Gummi. Zt. 8, No. 13, p. 11 (1894).
- Miller, W. A.: (54) On the decay of gutta percha and Caoutchouc. J. C. S. 18, 273 (1865); Prakt. Chem. 97, 380 (1866); Jahresber. (1865) p. 575; Chandler's Am. Chemist. 2, 227 (1871); Handb. Chem. Felling 3, 948 (1878); Lehrb. Chem. Graham Otto 3 b, 381 (1868); Brit. Parliamentary Papers 62, (1860); J. Frank. Inst. 51, (3) 128 & 190 (1866).

- Montgomery, W.: (55) History of the introduction of gutta percha into England. *Pharm. J.* 6, 377 (1847); *I. R. J.* 15, 474 (1898); *J. Agr. & Hort. Soc.* 2, 102 (1843); *Mechanics Magazine Oct.* (1846).
- Montpelier, J. A.: (56) On analysis of gutta percha. *Gummi. Zt.* 10, No. 14, p. 2 (1896); *J. S. C. I.* 15, 385, (1896); 2d *Intl. Cong. Appl. Chem.* Paris, 2, Sec. 6, p. 94 (1896).
- (57) Composition of gutta percha. *Rev. Chim. Ind.* 8, 237 (1897); *J. S. C. I.* 16, 925 (1897).
- (58) Gutta percha. *Rev. Chim. Ind.* 8, (91) 200 (1897); *J. S. C. I.* 16, 815 (1897); *Gummi. Zt.* 12, 217 (1898); *Angew.* (1898) p. 179.
- (59) Chemical analysis of gutta percha used as a dielectric in electric cables. *I. R. J.* 9, 97 (1892); *Annal. Téleggr.* 19, 521 (1893).
- Obach, E. F. A.: (60) Gutta percha "Cantor Lectures." *J. Roy. Soc. Arts.* 46, 97, 117, 137 & 169 (1897-8); *J. S. C. I.* 17, 470 (1898); *I. R. J.* 14, 471 (1897); 15, 3, 27, 52, 81, 101, 128, 148, 177, 201, 229, 249, 269, 289, 309, 331, 351, 371, 391, 411, 433, 453, 474 (1898); *I. R. W.* 18, 125, 157 & 192 (1898).
- Oesterle,: (61) Concerning gutta percha. *Arch. Pharm.* 230, 641 (1892); *Chem. Tech. Report.* 17, 9 (1893); *Gummi. Zt.* 7, No. 12, p. 5 (1893).
- (62) "Pharmacognostische Studien über Gutta Percha." Bern 1893. See Wiesner (1) p. 393.
- Ostwald, W. Etc.: (63) Prevention of the hardening and fragility of caoutchouc, gutta percha and balata. *Zeit. Elektrochem.* 16, 314 (1910); *Angew.* 23, 1087 (1910); *D. R. P.* 221, 310 (1908); *C. A.* 4, 2746 (1910); *Centr.* 1910, 1, 1858; *Gummi. Zt.* 24, 1592 (1910); *Chem. Tech. Repert.* 34, 280 (1910); *Chem. Ind.* 33, 330 (1911); *Jahresb. Chem. Tech.* 56, II, 579 (1910); *J. S. C. I.* 29, 832 (1910); *Gummi. Markt.* 5, 454 (1911); *Genussm.* 22, 326 (1911); *D. R. P.* 243, 346 (1909) Add. to 221, 310; *Chem. Tech. Repert.* 36, 130 (1912); *Jahresb. Chem. Tech.* 58, II, 590 (1912); 26, 783 (1912); *C. A.* 6, 2333 (1912); *E. P.* 10, 361 (1910); *J. S. C. I.* 30, 699 (1911); *Caout.* 9, 6067 (1912).
- Oudemans, A. C.: (64) Gutta percha, fluavile and albane. *Repert. Gen. Chim.* 1, 455 (1858); *Jahresber.* (1859) p. 517; Scheik, Onderz. II, 3, 291.
- Peachey, S. J. Etc.: (65) Vulcanization of gutta percha & balata. *E. P.* 172,

- 754 (1921) Add. to 129, 826, *I. R. J.* 63, 220 (1922); *C. A.* 16, 1681 (1922); *J. S. C. I.* 41, 111 a (1922); *I. R. W.* 66, 493 (1922); *Caout.* 19, 11333 (1922); *Kunst.* 13, 9 (1923); *Centr.* 1922, II, 706; *F. P.* 541, 146 (1921); *Caout.* 20, 11716 (1923).
- Ramsay, W.: (66) Improvements in the treatment of gutta percha. *E. P.* 6 344 (1898); *J. S. C. I.* 17, 589 (1898).
- Ramsay, W. Etc.: (67) Chemical behavior of gutta percha. *I. R. J.* 25, 70 (1903); *J. S. C. I.* 21, 1367 (1902); *Repert. Gen. Chim.* 3, 207 (1903); *Gummi. Zt.* 17, 373 & 399 (1903); *Jahresber.* (1902) p. 1581; *Genussm.* 6, 514 (1903); *Mon. sci.* 60. (4) 207 (1904); *J. C. S.* 84, 1, 190 (1903); *Caout.* 1, 63 (1904); *Centr.* 1903, 1, 83.
- Razmann, R.: (68) Chemistry of gutta percha. *Gummi Zt.* 10, No. 3, p. 1; No. 4, p. 2 (1895); *Centr.* 1896, I, 341.
- Rider, E.: (69) Vulcanization of gutta percha by hyposulfites of lead or zinc. *E. P.* 2,865 (1856); *Centr.* (1855) p. 126; *Wieck's Gewerbe Zt.* (1855) p. 455. See Pearson (1) p. 58.
- Riess, P.: (70) Surface change of gutta percha. *Dingl. Poly. J.* 103, 415 (1847); 132, 130 (1854); *Ann. Physik.* 91, 489 (1854); *Centr.* (1854) p. 699.
- Romburgh, P. Van: (71) The presence of cinnamic acid esters in some varieties of gutta percha. *Ber.* 37, 3440 (1904); *Gummi. Zt.* 19, 168 (1904); *Centr.* 1904, II, 1307; *J. S. C. I.* 22, 1103 (1904).
- (72) Lupeol from bresk. *C. r.* 145, 926 (1907); *J. S. C. I.* 26, 1288 (1907).
- Sahlfield, F.: (73) The impurities of gutta percha. *Gummi. Zt.* 14, 669 (1900); *J. S. C. I.* 19, 1026 (1900).
- Sharpe, G. H.: (74) The chemistry of gutta percha. *I. R. J.* 9, 193 & 225 (1893).
- (75) The chemistry of gutta percha and caoutchouc. *I. R. J.* 2, 152 & 169 (1886).
- Scholz, V.: (76) Purification of rubber, gutta etc. *E. P.* 22, 607 (1909); *C. A.* 5, 1340 (1911).
- Schon, Etc.: (77) Purification of rubber, gutta, etc. *E. P.* 4, 692 (1906). *E. P.* 13, 570 (1909); *C. A.* 5, 1845 (1911).
- Siemens, C.: (78) The discoverer of gutta percha for wire insulation. *Gummi. Zt.* 7, No. 13, p. 5 (1893).

- Siemens, E. W.: (79) Gutta percha for insulation purposes. E. P. (1852); See Anon (306) & (62) E. P. 13, 62 (1850); I. R. J. 10, 61 (1893).
- (80) Gutta percha coating for cables. Mechanics Mag. Jan. (1849); Ann. Physik. 79, 481 (1850); Acad. Sci. Paris. Apr. 15th (1850); Konigl. Akad. Wissen. Berlin. July 2 (1874); Monat. Ber. Kong. Akad. Sci. Berlin, Dec. 7 (1874).
- Soubeiran,: (81) Elementary compounds of gutta percha. J. Pharm. Chim. 20, (3) 17 (1847); Prakt. Chem. 39, 373 (1846); Dingl. Poly. J. 103, 415 (1857); Ann. 64, 380 (1848); Jahresber. (1847-8) p. 743.
- Spence, D.: (82) The so-called Karite gutta of Sierra Leone. Quart. J. Comm. Res. in Tropics. 3, 61 (1908); Chem. Tech. Report. 32, 366 (1908); Gummi. Zt. 22, 956 (1908); J. S. C. I. 27, 413 (1908).
- (83) Contribution to the knowledge of albane from Ficus Vogelii. Quart. J. Comm. Res. in Tropics. (1907); Ber. 40, 999 (1907); Chem. Tech. Report. 31, 414 (1907); J. S. C. I. 26, 422 (1907); I. R. J. 33, 527 (1907).
- Sperlich: (84) Concerning balata. Sitz. Acad. Wiss. Wien. 59, 107 & 789 (1869); Prakt. Chem. 19, 386; Farber Zeitung 27, 462 (1891); Dingl. Poly. J. 285, 167 (1892); Centr. 1892, II, 684.
- Tschirch, A.: (85) On the albane of gutta percha. Arch. Pharm. 241, (7) 481 (1903); J. S. C. I. 22, 1250 (1903); Mon. sci. 62 (4) 461 (1905); Genussm. 7, 182 (1904); Gummi. Zt. 18, 234 (1903).
- (86) The constitution of gutta percha resins. Gummi. Zt. 18, 342 (1904); Jahresb. Chem. Tech. 50, II, 506 (1904).
- Tschirch, A. Etc.: (87) On gutta percha from German New Guiana. Arch. Pharm. 243, 114 (1905); Gummi. Zt. 19, 787 (1905); Centr. 1905, 1, 1473.
- (88) On albane of Mikindani rubber from German East Africa. Arch. Pharm. 243, 141 (1905); Genussm. 10, 575 (1905); Centr. 1905, 1, 1473.
- (89) On Albane and Fluavile of sumatra gutta percha. Arch. Pharm. 243, 133 (1905); Genussm. 10, 575 (1905).
- (90) On balata studies. Arch. Pharm. 243, 358 (1905); Centr. 1905, II, 554; J. S. C. I. 24, 898, (1905); Gummi. Zt. 19, 1132 (1905); Jahresb. Chem. Tech. 51, 11, 569 (1905).

略字の解説

- Acad. Sci. Paris.: Académie des Sciences. Paris.
- Agr. Bull. F. M. S.: Agricultural Bulletin of the Federated Malay States. Kuala-Lumpur, (1-9) (1912-1921).
- Angew.: Zeitschrift für angewandte Chemie. (1-35) (1887-1922)
- Ann.: Annalen der Pharmacie.
- Annalen der Chemie und Pharmacie.
- Annalen der Chemie. (1-428) (1832-1922).
- Ann. Chem. Pharm.: See Ann.
- Ann. Physik.: Annalen der Physik. (1799-1818).
- Annal. Télégr.: Annales Télégraphiques.
- Arb. Pharm. Inst. Univ. Berlin.: See Lenz (1).
- Arch. Pharm.: Archiv. der Pharmazie.
- Ber.: Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft. (1-55) (1868-1922).
- Bull. Imp. Inst.: Bulletin of the Imperial Institute. (1-20) (1903-1922).
- Bull. Soc. Chim.: Bulletin Société chimique de France. (1859-1922).
- C. A.: Chemical Abstracts. (1-16) (1907-1922).
- Caout.: Caoutchouc et la Gutta-percha. (1-19) (1904-1922).
- Centr.: Chemisches Centralblatt. (1830-1922).
- Chalender's Am. Chem.: Chalender's American Chemist. (1-7) (1870-1877).
- Chem. Ind.: Die Chemische Industrie. (1-44) (1878-1920).
- Chemist.: The Chemist. (1-5) (1840-1858).
- Chem. News: Chemical News and Journal of Physical Science, Cont'd as Chemical News and Journal of Industrial Science. (1-124). (1860-1922).
- Chem. Tech. Repert.: Chemisch-Technisches Repertorium, Supplement to Chem. Zt. (1886-1917) Missing Nos. 4, 6, 22, 78 & 106 (1908).
- Chem. Tech. Ubers.: Chemisch-Technische Ubersicht. Supplement to Chem. Zt. (1917) (1919-1922). Missing Nos. 134 & 136 (1921). Comptes-rendus hebdomadières des séances de l'académie des sciences. (1-72) (1835-1922).
- Dingl. Poly. J.: Dingler's Polytechnisches Journal. (1-337) (1820-1922).
- D. R. P.: German patent.
- Edinburgh. Phil. J.: Edinburgh New Philosophical Journal.
- E. P.: English patent.

Färber Zeitung: Farber Zeitung.
 F. P.: French patent.
 Genusm.: Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel sowie der Gebräuchsgegenstände. (1-42) (1898-1921).
 Gummi. Markt.: Gummi Markt. (2-6) (1908-1912).
 Gummi. Zt.: Gummi Zeitung (1-36) (1888-1922). Missing Vol. 1, Nos. 4, 5, 7, 10, 11; 2, Nos. 5, 6, 8, 9, 10, 12; 3, No. 5, Nos. 4, 10, 6, Nos. 1, 13, 9, No. 21.
 Intl. Cong. Appl. Chem.: International Congress of Applied Chemistry, Second, Fifth, Sixth, Seventh, Eighth, and Twelfth (Complete).
 I. R. J.: India Rubber Journal. (1-64) (1884-1922). Missing 1, Nos. 1, 2, 3, 4, 5, 2, Nos. 9, 10, 11, 12, 3, Entire Volume 62, Nos. 3.
 I. R. W.: India Rubber World. (1-66) (1889-1922). Missing Vol. 15, Nos. 5, 6; 19, No. 1.
 Jahresb. Chem. Tech.: Jahresbericht über die Leistungen der Chemischen Technologie. (1-66) (1855-1920).
 Jahresber.: Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderen Wissenschaften. (1847-1921).
 J. Agr. & Hort. Soc.: Journal Agriculture and Horticultural Society (1-44) (1876-1922).
 J. C. S.: Journal of the Chemical Society of London. (1-22) (1847-1922).
 J. Frank. Inst.: Journal of the Franklin Institute. (1-194) (1826-1922).
 J. Pharm. Chim.: Journal de Pharmacie et de Chimie (Series 2-5).
 J. Prakt. Chem.: Journal für Praktische Chemie. (1-22) (1834-1922).
 J. Roy. Soc. Arts.: Journal of the Royal Society of Arts. (1-69) (1852-1921).
 J. S. C. I.: Journal of the Society of Chemical Industry. (1-41) (1882-1922).
 Kolloid. Z.: Kolloid Zeitschrift. (1-29) (1909-1922).
 Konigl. Akad. Wissen. Berlin.: See Siemens, E. W. (2).
 Kunst: Kunststoffe. (1-12) (1911-1922).
 Monat. Ber. Konigl. Akad. Sci. Berlin.: See Siemens, E. W. (1).
 Mon. sci.: Moniteur scientifique. (1875-July, 1922).
 Nat. Hist. Chem. Tech. Notizen.: Naturhistorische und chemischtechnische Notizen. (1-5) (1854-1863).
 Oefvers. af Kongl. Vetensk. Ak. Förhandl.: Oefversigt af kongl. vetenskaps—akademiens förhandlingar. Stockholm.

Pharmakol, J.: See Maclagan, D. (1).
 Pharm. Centr.: Pharmaceutisches Centralblatt. (Complete). See Centr.
 Pharm. J.: The Pharmaceutical Journal and Pharmacist, London. (1-54) (1841-1922).
 Polytech. Centr.: Polytechnisches Centralblatt. (1-41) (1835-1875).
 Prakt. Chem.: Journal für Praktische Chemie. (1-122) (1834-1922).
 Quart. J. Comm. Res. in Tropics.: Quarterly Journal of Comm. Research in Tropics.
 R. Age. (London): Rubber Age. London. (1-3) (1920-1922).
 R. Age.: Rubber Age, N. Y. City. (1-11) (1912-1922).
 Repert. Gen. Chim.: Répertoire général de chimie pure et appliquée. (Through 1921).
 Rev. Chim. Ind.: Revue de chimie industrielle. (1-31) (1890-1922).
 Schick. Onderz.: See Oudemans.
 Silliman's Am. J. Sci.: American Journal of Science and Arts. Silliman. (1819-1922).
 Sitz. Akad. Wiss. Wien.: Sitzungsberichte Akademie der Wissenschaften in Wien. (1-129) (1848-1920).
 U. S. P.: United States Patent.
 Wieck's Gewerbe-Zt.: Wieck's deutsche illustrierte Gewerbezeitung.
 Zeit. Elektrochem.: Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie. (1-28) (1894-1922).

(昭和二年一月脱稿)

——(完)——

昭和3年3月13日印刷
昭和3年3月16日發行

電氣試驗所編

發行・印刷人
倉橋藤治郎
東京市麹町區有樂町1工政會

發行所
工政會出版部
東京市麹町區有樂町1-1
電話丸の内(23)3980番
振替 東京 27724番

¥0.85

5E-17

14.5-101



1200600195122

14.5

101

終