然るに圖 4, 5 の様に明らかな層を示すものと、圖 1, 3, 6 の様にかすかな層（その数は非常に多い、繊維の成長の時に年輪の様なものが日々に出たものであらうと考へられる）を示すもの、圖 7 の様に内部でも念珠狀膨潤を示すもの等がある。之等の差違が如何にして現はれるものか、各層毎

に被膜があるものか、或る特定の層のみに被膜があるものか疑問であるが、ミセル集合體間に大きな間隙があるので層が出来（müller, 前出参照）且、つ或る層には被膜があるのだらうと考へられる。

（昭和 5 年 4 月 8 日受理）

安息香酸纖維素の硝化物に就て

千 藤 三 千 造

近 藤 次 郎

（海軍火藥廠研究部）

第一 硝化安息香酸纖維素の製造

I. 安息香酸纖維素の製造

原料纖維素としては精製絲屑及精製篠綿を使用した。其分析成績は次の様である。

	α 維織素 (%)	灰分 (%)	銅價 (%)
精製絲屑	99.81	0.10	0.26
精製篠綿	99.98	0.05	0.37

安息香酸置換は之等の纖維素を 20% アルカリ液で 24 時間浸漬處理し、除液の後之に鹽化ベンゾイルを加へ、反應化を大體

纖維素 : NaOH : C_6H_5COCl = 1 : 3 : 3

として行つた。但し此場合鹽化ベンゾイルはベンゼン溶液 (Briggs, Z. angew. Chem., 255, 26, 1913; 喜多、工業化學雜誌、233, 29, 1926; 厚木、本誌、336, 2, 1926; 馬詰、理研彙報、349, 6, 1927) として用ふる方がよく、本實驗に於ては鹽化ベンゾイルの 20% ベンゼン溶液を使用し、此の中にアルカリ纖維素を 24 時間浸漬反應させ、脱液後は

水煮洗とアルコール及エーテル浸漬とにより精製をした。

上記の方法によつて製造した安息香酸纖維素については、 $\frac{N}{2}$ アルコール曹達液に浸漬して消費せらるゝ曹達分により全安息香酸分を測定する外、ブリッヒ (Briggs, Z. angew. Chem., 225, 1913) の分別分析法により二安息香酸纖維素分 (醋酸可溶分)、一安息香酸纖維素分及不變纖維素分の測定を行つた。其結果第一表に示す通りである。

第一表 安息香酸纖維素の分析成績

原 種	料 目	精製絲屑	精製篠綿	
		B	a	b
全 安 息 香 酸 分 (%)		45.72	58.38	45.41
二安息香酸纖維素分 (%)		—	0.96	1.10
一安息香酸纖維素分 (%)		—	93.58	94.42
不 變 纖 維 素 分 (%)		—	2.32	2.24
記 事	實驗室の製品	半工業的製品	a の再精製品	

本成績中 a 試料が全安息香酸分 58% 以上になつたのは精製が不充分で遊離安息香酸分を相當多

量に含んでゐるからで、之を再精製したも試料では全安息香酸分が 45.41% となり、分別法で測定した結果から算出した値 44.07% に略等しくなる。

一體安息香酸纖維素 (C₆ と考へて以下同様) の理論的安息香酸分は一安息香酸エステルの場合は 45.9% で、二安息香酸エステルの場合は 66.0% となり、三安息香酸エステルの場合は 77.2% である。

II. 硝 化

硝化試験に於ては上記安息香酸纖維素の外に、比較として安息香酸纖維素の製造に用ひた精製絲屑及精製篠綿を同時に硝化した。其硝化状況の一般は第二表に示す様である。

第二表 混酸成分並に硝化状況

硝 化 状 況		(B) 安息香酸纖維素並に精製絲屑		(a) 安息香酸纖維素並に精製篠綿			
		強硝化	弱硝化	強硝化	中硝化	弱硝化	
混 酸 成 分 (%)	{	H ₂ SO ₄	71.10	59.74	71.14	65.60	59.58
		HNO ₃	21.01	21.30	20.80	18.10	21.39
		HNO ₂	0.16	0.25	0.13	0.15	0.23
		H ₂ O	7.73	18.71	7.93	16.15	18.80
試 料 量 (g)		15	15	100	100	100	
混 酸 倍 量		33	33	40—50			
仕 込 温 度		19.5—20.0°		18.5—19.5°			
硝 化 時 間 (時間)		2.5	2.5	2	2	2	
硝化中の 最高温度	{	綿 絲	23.5°	24.0°	24.0°	24.0°	24.0°
		安息香酸 纖維素	23.0°	22.0°	28.5°	29.0°	28.9°

窒 素 量	實 驗 値		理 論 値	
	強硝化(B)	弱硝化(B)	C ₆ H ₇ O ₂ (NO ₃) ₂ -CO ₂ -C ₆ H ₄ NO ₂	C ₆ H ₅ O ₃ (NO ₃)-CO ₂ -C ₆ H ₄ NO ₂
キェルダール値(全)	10.30	8.82	10.47	8.09
ルンゲ値(硝酸基中のもの)	6.57	4.94	6.98	4.04

即ち此結果から見ると硝化安息香酸纖維素中に

尙ほ原混酸成分に對しては廢酸の分析試験を行つたが、廢酸中には安息香酸分が混入してゐる爲通常の混酸分析法にては参考とするに足る成績が得られなかつた。

III. 精 製

硝化安息香酸纖維素の精製は、一般に通常の硝化纖維素に適用されてゐるロバートソン法(J.Soc. Chem. Ind., 624, 1926) に依り 0.015% Na₂CO₃ で 12 時間 2 回、4 時間 5 回、及 2 時間 3 回計 50 時間の煮洗を行つた。然し B 試料に就ては試料が少量であつたから氏の簡便法ですました。

- (1) 0.015% Na₂CO₃ 液煮洗 4 時間宛 4 回
- (2) 蒸溜水煮洗 4 時間宛 2 回
- (3) 0.03% Na₂CO₃ 液煮洗 2 時間宛 2 回
- (4) 蒸溜水煮洗 2 時間宛 2 回
- (5) 水 洗

第二 硝化安息香酸纖維素の性質

I. 構造に關する實驗

(1) 硝酸基以外に含有される窒素分の存在
硝化安息香酸纖維素の窒素量測定に於て、全窒素量を示すキェルダール法に依る結果と硝酸基内の窒素量を示すルンゲ法に依る結果とを比較すると、次表に示す様に兩者の間に大差がある。

は硝酸基として結合してゐる以外に窒素分が含ま

れてゐることは明で、大體モノ・ニトロ安息香酸二硝酸纖維素又はモノ・ニトロ安息香酸一硝酸纖維素或は之等の混合物であるらしい。

(2) 硝化安息香酸本體の分離

次に著者はルンゲ法で窒素量測定に使用した硫酸廢液中には硝化安息香酸が含有されてゐることを推察し、此廢硫酸溶液を水で稀釋し、之をエーテルと共に充分振盪した。然るにエーテルは淡黄

色となり含有物の存在を認めたので、更に之を蒸發させ次に其殘渣を蒸溜水で數回再結晶により精製して淡黄色の結晶物を得た。此の精製品に就ては熔融點及結晶形を試験して、ニトロ安息香酸なるべきことを確めた。尙ほ此の成績をカールバム製のモノ・ニトロ安息香酸の諸性質に比較すると次の様である。

第 三 表

試 料	熔融點	結 晶 形	結 晶 性	味
モノ・ニトロ安息香酸異性體	オ ル ソ (147°)	針 狀	(水 により 結 晶 せず)	甘 し
	メ タ (141°)	方 形 板 狀	(アルコールにより結晶せず)	澁味あり
(カールバム製品)	パ ラ (238°)	不規則なる板狀	(水 により 結 晶 せず)	同 上
抽出物	精製絲屑 B の強硝化物より 140—141°	方 形 板 狀	水 により 結 晶 ず	澁味あり
	精製篠綿 a の中硝化物より 139—141°	同 上	同	上 同 上
	精製篠綿 a の弱硝化物より 137—139°	同 上	同	上 同 上

(註) 表中括弧内に記したものは Chem. Kalender, (1925) による。

即ち此の成績より見るときは、ルンゲ窒素計の廢硫酸液の抽出物はメタ・モノ・ニトロ安息香酸なるらしく思はれる。

(3) 硝化安息香酸の還元分離

D. R. P. 96, 853 (Lasser-Cohn, Arbeitmethoden Spezielle. Teil. 1258, 1907) によるとメタ・ニトロ安息香酸は濃硫酸中で亜鉛末により還元するとパラ・アミノ・サルチル酸となると記載されてゐる。故に此の方法を參考として下記の割合で

硝化安息香酸纖維素	12g
濃硫酸	75g
亜鉛末	15g

硝化安息香酸の還元を行ひ、母液から結晶を取

出し再結晶法により精製をなし、灰白色針狀の結晶物を得た。その結晶の性質とパラ・アミノ・サルチル酸の性質とを示すと次の様である。

試 料	熔融點	結晶形	結 晶 性
抽 出 物	219—220°	斜 狀	水により結晶す
パラ・アミノ・サルチル酸	220°*	—	—

(註) * は International Crit. Table, 210, 1, 1926 及 Chem. Kalender. 1925 による。

之等の結果から見ても安息香酸纖維素に結合してゐる安息香酸根は硝化處理でメタ・ニトロ安息香酸基となることが明に認められる。

II 分析試験竝に物理的諸試験

(1) 試験方法

硝化安息香酸纖維素及之と比較のため製造した

ノルマル硝酸纖維素に関する試験としては、ルンゲ法及キェルダール法によつて窒素量を測定する外、灰分、アルコール・エーテル溶解度(アルコール:エーテル=1:2)、アセトン不溶有機分、發火點(Marshall, Explosives, 434, 1917)、粘度及吸濕度等の測定をなし、同時にアベル耐熱試験及熱量試験を行つた。但し粘度は試料の1.25%アセトン溶液に就いてオストワルド粘度計(直径1.2耗)で温度30°で測定比較した。又吸濕度は試料を細斷し篩分に依つてその大きさをなるべく一定として同形

同容の秤量壺中に入れ、之を底部に水を有するデシケーター内に入れ一定時間室温中に放置し、其増量を求めて原試料に對する百分率を出し吸濕度とした。

(2) 試験結果

精製絲屑及精製篠綿を原料として製造した安息香酸纖維素 B 及 b (第一表参照) を硝化して得た三種の硝化安息香酸纖維素並に之と平行に硝化して得た硝酸纖維素に関する諸試験の成績表は第四表に示す通りである。

第四表 硝化安息香酸纖維素試験成績表

原 料	硝 化 狀 態	強 硝 化		中 硝 化		弱 硝 化	
		精製篠綿	安 酸 香 息 エ ス テ ル (a)	精製篠綿	安 酸 香 息 エ ス テ ル (b)	精製篠綿	安 酸 香 息 エ ス テ ル (a)
硝化條件	混 酸 成 分 (%)	H ₂ SO ₄	71.14	71.14	65.60	65.60	59.58
		HNO ₃	20.80	20.80	18.10	18.10	21.39
		HNO ₂	0.13	0.13	0.15	0.15	0.23
		H ₂ O	7.93	7.93	16.15	16.15	18.80
	硝 化 時 間 (時 間)	2	2	2	2	2	2
	漬 込 温 度	19°	19°	19°	19°	19°	19°
綿藥性質	窒 素 量 (%)	ル ン ゲ 法	13.45	5.92	12.32	5.71	11.17
		キ ェ ル ダ ー ル 法	13.17	9.50	12.43	9.47	11.37
	灰 分 (%)	0.50	0.60	0.52	0.52	0.54	0.41
	ア ル コ ー ル ・ エ ー テ ル 溶 解 度 (%)	4.40	1.46	93.05	22.15	98.53	24.04
	ア セ ト ン 不 溶 有 機 分 (%)	0.58	3.20	1.17	1.35	2.01	1.55
	耐 熱 (分)	13.50	27.83	14.17	25.12	22.60	25.53
	發 火 點	182.9°	184.9°	182.6°	186.7°	182.7°	187.6°
	熱 量 試 験	爆 發 熱 量 Cal/g	1013	619	—	757	504
		燃 燒 熱 量 Cal/g	2336	—	—	2619	—
		成 生 瓦 斯 量 cc/g	6630	603.0	—	760	448.7
	粘 度 (秒)	63.2	7.6	26.4	12.4	18.0	16.4
	吸 濕 度 (91時間後) (%)	3.07	3.89	4.63	3.60	5.87	3.74

即ち本成績から大體次の如く推論することが出来る。

(イ) 窒素量 一安息香酸エステルの硝化に於ては、混酸水分 7.93% の場合も 16.16% の場合も共に殆ど同一の硝化度を示し、大體に於てモノ・ニトロ安息香酸二硝酸纖維素(全窒素量 10.47%、硝酸基としての窒素量 6.98%) に近いものが多量に出来る様である。之に對し水分 18.8% の混酸の場合はベンゼン核に一個のニトロ基が結合し且纖維素の殘存水酸基は二個の内一個を置換しモノ・ニトロ安息香酸一硝酸纖維素(全窒素量 8.09%、硝酸基としての窒素量 4.04%) に近きものとなることが認められる。

(ロ) アルコール・エーテル溶解度及アセトン不溶分 モノ・ニトロ安息香酸基の結合は硝酸纖維素のアルコール・エーテル液の溶解度を低下させるが、アセトン不溶分に對しては通常の硝酸纖維素の場合と大差がない。

(ハ) アベル耐熱試験及發火點試験成績 アベル耐熱試験及發火點試験は、共に硝化安息香酸纖維素の方が高き成績を示した。これは硝化安息香酸纖維素が硝酸纖維素に比し窒素量少く且分解緩慢なる爲によるらしい。

(ニ) 熱量試験成績 硝化安息香酸纖維素は其硝化に使用したる混酸と同一混酸で處理した硝酸纖維素に比しその爆發熱量が少い。

(ホ) 粘度 硝化安息香酸纖維素は之と同一混酸で處理した硝酸纖維素に比し著しく粘度が低い。これ一は安息香酸纖維素製造の際の原料のアルカリ處理による爲と思はれる。

(ヘ) 吸濕度 硝化安息香酸纖維素の吸濕度は

強、中、弱硝化物共に何れも大差ないが、通常硝酸纖維素の場合より稍大である。然しこれを普通弱綿藥に比較する時は遙に少い。弱硝化安息香酸纖維素がその分析試験の結果から見て、普通の弱綿藥と同じくまだ一つの (OH) 基を殘存するに拘らず、かく吸濕度の少いのは分子量の相違から来るもので、同一重量の試料中に含有せらるゝ (OH) 基量の差違に起因するものと見ることが出来る。今此の吸濕度を全く (OH) 基の存在のみによるものと考へ、其分子量比 1:1.41 (普通弱綿藥を $C_6H_5O_3(NO_3)_2$ とし硝化安息香酸纖維素を $C_6H_5O_3(NO_3)-CO_2-C_6H_4NO_2$ とせば其分子量比は 252:359 即ち 1:1.41 となる) を考慮に入れ、普通弱綿藥に對し之と等量の (OH) 基を含有すべき相當量の弱硝化安息香酸纖維素の吸濕量 (實驗値の 1.41 倍) を前記實驗結果より算出すると、普通弱綿藥も弱硝化安息香酸纖維素も大體に於て吸濕量が相等しくなるを認めることが出来る。

第三 總 括

[1] 一安息香酸纖維素を次記の如き成分の混酸で硝化して、モノ・ニトロ安息香酸二硝酸纖維素 ($C_6H_7O_2(NO_3)_2-CO_2-C_6H_4NO_2$) に近きものを製造した。

	I	II
H_2SO_4	71.14	65.60
HNO_3	20.81	18.10
HNO_2	0.13	0.15
H_2O	7.92	16.15

[2] 一安息香酸纖維素を普通の弱綿藥製造用

混酸で処理すると、モノ・ニトロ安息香酸一硝酸纖維素($C_6H_5O_2(NO_2)-CO_2-C_6H_4NO_2$)となり、纖維素中の(OH)基一個に硝酸基が置換され且安息香酸基にニトロ基が一個結合する。

〔3〕硝化安息香酸纖維素の火藥的性質は本研究の範圍では、大體に於て其硝化處理の等しき普通綿藥と相似てゐるが、稍異なる所を挙げると次の様である。

- I 安定度は一般に高い。
- II ノルマル硝酸纖維素に比の緩燃性である。
- III アルコール・エーテル液に溶解性が少い。
- IV 含有窒素量により普通綿藥と比較するとき
は著しく吸濕性が少い。

本研究は中山久夫氏の熱心なる助力による所が多かつた。茲に謹んで深く感謝する。

(昭和5年4月8日受理)

た が や さ ん 材 の 成 分

工學士 篠 田 義 三

アイゼンホルツ研究の一端として、たがやさん材(Cassia Siamea, L)の分析をなして、その成分を見たり。

1. 試料の調製

たがやさん材を水洗し空氣中に2日間乾燥せしめ、後やすりにて之を粉碎せり。材は甚堅牢なれば粉碎困難にして、やすり幾分磨滅せり。かく粉碎せるものを17日間空氣乾燥をなして試料とせり。

2. 水 分

試料を秤量瓶にとり105°にて殆んど一定になるまで58時間乾燥せしめたり。(空氣乾燥試料に對する%にて示す)。

水分 11.2%

3. アルコール・ベンゾール抽出分

アルコール・ベンゾール等混合溶液を用ひて長時間に涉り、ソックスレー氏抽出器にて抽出を行ひたり。たがやさん材はレジン質等を多量に含み之を悉く抽出し去るは困難にして、多大の時間を

要する事を感じしめたり。

たがやさん材の堅牢なるの一端は實にこのレジン質等の他の木材に比して多量に存する爲ならんと思惟さる。

今抽出時間に對する抽出量の一例を示す。(乾燥試料に對する%にて示す)。

80時間目	90時間目	100時間目	110時間目
16.3%	16.8%	17.3%	18.2%

悉く抽出せんには尙多大の時間を要すべし。

4. リグニン分

ケーニッヒ氏の直接定量法によりたり。(Schwalbe u. Sieber: Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff und Papier Industrie 103, 105)。結果次の如し。(脱脂乾燥試料に對する%にて示す)。

リグニン 37.3%

灰 分 0.3%

5. 纖維素分

生明氏の竹の成分分析に用ひしと殆んど同様の

noch im Zweifel, ob jede Schicht oder nur eine besondere Schicht mit einer Haut bedeckt ist. Er nimmt an, dass zwischen den Mizellaggregaten grossen Zwischenräume vorhanden sind (vgl. Müller, 1. c.), so dass eine Schicht gebildet und weiter unter Umständen mit einer Haut bedeckt wird.

ON THE NITRATES OF CELLULOSE BENZOATE.

By Michizo Sendo and Jiro Kondo.

By treating cellulose monobenzoate at 18—20° C. with mixed acid of following composition, authors have obtained cellulose dinitrate mononitrobenzoate, $C_6H_7O_2 \cdot CO_2C_6H_4NO_2 \cdot (NO_3)_2$ by acid I and II, and mononitrate, $C_6H_5O_3 \cdot CO_2C_6H_4NO_2 \cdot NO_3$ by acid III.

		I	II	III
Composition (%)	SO_4H_2	71.14	65.60	59.58
	NO_3H	20.81	18.10	21.39
	NO_2H	0.13	0.15	0.23
	H_2O	7.92	16.15	18.80

The explosive properties of these nitrates are very similar to the nitrates of normal cellulose, but in comparison with the equally nitrated normal cellulose, these mixed esters

- i) are more stable,
- ii) are less hygroscopic,
- iii) burn at a slower rate,
- iv) are less soluble in ether-alcohol.

ZUSAMMENSETZUNG VON CASSIA SIAMEA, L.

von Yoshizo Shinoda.

(Eingegangen am 8. April 1930.)

Das Holz wurde mit der Feile gemahlen. Der Wassergehalt des luftgetrockneten Holzmehles war 11.2%. Es wurde mit Alkohol-Benzolgemisch längere Zeit hindurch ausgezogen. Der Extrakt betrug 18.2% auf dem wasserfreien Mehl. Der Ligningehalt wurde nach König als 37.3% auf dem ausgezogenen getrockneten Mehl bestimmt und die Asche betrug 0.3%.

Cellulose wurde nach Cross und Bevan etwas modifiziert bestimmt. Die Ausbeute war 40.3%. Aber ihre Reinheit war nicht genügend. Nach dem Ergebnis der Hydrolyse nach Ost war sie 92.8% ig. Vor der Chlorierung wurde das Mehl in 10%ige Natronlauge 48 Stunden lang getaucht und weiter nach Cross und Bevan bestimmt. Die Ausbeute betrug 33.8% und ihre Reinheit war 100%. Der Pentosengehalt war nach Tollen-Krüger 15.6%. Im Hydrolysat wurden Xylose und Mannose identifiziert, während Galaktose nicht festgestellt wurde.