即ち前のものと大差がない。

尙上の二種のリグニン試料を取扱ふ際に、殊に真空乾燥などの際に、木材リグニンの場合と同様に、常にかすかな、しかし確實なヴァニリンの香を認め得た。

以上の竹材は臺灣臺中州三菱臺灣竹林事務所の國司氏寄贈の「たいわんまだけ」(Phyllostachys Bambusoides) である。ここに記して謝意を表す。(昭和5年4月17日受理)

木 材 ペ ン ト ー ザ ン に 就 て (第1報)

西 田 屹 二

高 木 徳 一

(九州帝國大學農學部森林化學教室)

木材中に存在せるペントーザン含有量に就て、⁽¹⁾著者は針葉樹が潤葉樹の約半量に相當することを報告せるが、この事實は辻行雄氏⁽²⁾及歐米各國の實驗結果⁽³⁾と一致せり。

一般にペントーザンの生成につきては、纖維素澱粉等の如きヘキゾーゼよりなれる多糖類の生成と異なるものなりとせり。

即ち水及炭酸瓦斯よりヘキゾーゼが合成され、其等の糖類が更に纖維素澱粉等の多糖類にポリメライズされるものなるが、ペントーザンは同様にペントーゼに合成され又はポリメライズさるゝに¹あらず、六糖體類の酸化等に依り生成せらるゝ²第二次的分解生成物なりと説くものあり、或は纖維素よりリグニンの轉移生成に際し副生されしものなりとの説等ありて未だ確説なし。木材に存在せるは植物生理學上貯藏物質として存在するものなりや、或は基礎物質とし含有せらるゝものなりや又學説の岐るゝ處なり。

ペントーザンを加水分解するときはペントーゼ

を生ず。ペントーゼは通常キシローゼ又はアラビノーゼなり。随つてペントーザンと稱せるものはキシラン、アラバン、及アラボキシランあり。然れどもペントーザンはペントーゼのみがポリメライズせりと考ふ可きに¹あらず。六糖類も縮合せらるゝものなれば、グルコアラバン、ガラクトアラバン、マンノアラバン、グルコキシラン、ガラクトキシラン、マンノキシラン等の各種ペントーザンを生ずるものなり。木材のペントーザンがこの何れの形態にて存在せるものなりや、又その糖類の割合如何に就て著者は研究したるが故に茲にその一部を報告せんとす。

ペントーザンの性質については研究されしもの極めて少なく不明なれど、水に容易に溶解するもの、難溶性なるもの、全然不溶解のものあり。一般にアルカリにて煮蒸するときはアルカリペントーザンとなりアルコールに依り沈澱するものなれば、精製法として應用さるゝ處なれど多糖類以外の附隨物も同様沈澱するが故に完全なる精製法に

あらず。

Salkowski⁽⁴⁾ はペントーザンの一種なるアルカリキシランがフェリング液にて銅化合物を生成する理をキシラン精製法に適用せるが、Heuser⁽⁵⁾ は同氏法を摸し純白のキシランを精製せり。然るにこの事實はキシランの特有性にあらず。恩師 Karrer⁽⁶⁾ 博士はキシランと同一の性質ありと見做さるゝガラクトマンナンにこの方法を適用して純白の製品を得、余もグルコマンナンの精製に成功せり。さればフェリング液はペントーザンのみならず之と類似のヘキゾーサンとも化合するが故に、完全なる遊離法にあらずも木材ペントーザンが如何に反應するやは面白い問題なり。

木材中のペントーザン及其類似物として前述の各種キシラン、アラバンの外グルカン、ガラクトン、イヌリン、ペクチン質等あり。Sherrard & Blanco⁽⁸⁾ に依るときはアメリカタウヒはキシランと共に相當のアラバンを含有せりと。又 Klason,⁽⁹⁾ Krause,⁽¹⁰⁾ Hägglund⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ はグルカンの存在を説けり。

マンナン及ガラクトンの木材含有率につきて、W. H. Dore⁽¹³⁾ に依るときはマンナン 2.84—6.3%にして潤葉樹にはマンナンを含有せざるが如くガラクトンは 1%以下なるが、本邦木材につき辻氏⁽⁷⁾の研究結果も略同様に針葉樹は平均 6.14%のマンナンを含有し、潤葉樹にはマンナン存在せず。ガラクトンは潤葉樹の含有量針葉樹の二倍に達するが何れも 0.72—0.28%に過ぎず。然るに K. König⁽¹⁴⁾ は潤葉樹中に極微量のマンナンの存在を證せるが故にこの問題は尙後日實驗法を對比して確

定すべきものなるが、マンナン、ガラクトン以外のイヌリン、ペクチン質等の含有率は明ならざれど何れも少量なる可し。而して是等多糖類が果してマンナンとして或はガラクトンとして存在するや不明にして、木材中に於ける形態につきては今後の研究に俟つべきものにして随つてフェリング液に依り銅化合物を作るやも不明なり。

余はこの銅化合物に依る多糖類の分離を本邦産木材に適用し、木材ペントーザンが木材中に存在する形態を研究せり。

キシランの分離法

粗粒を除去せる鋸屑 30—115 グラムを 4 L の圓底フラスコに容れ 5% の苛性ソーダ 2 L を加へ、逆流冷却器を附し砂皿上に 1 時間煮沸してアルカリキシランを分離せしめ、吸引濾過し残渣を水にて洗滌す。約 1.5 L のフェリング液を絶えず攪拌しつゝ前記の濾過液及洗滌液を滴加するときはアルカリキシランは銅化合物として青色の粒狀に沈澱するが故に、之を麻布にて濾過し稀薄アルコールにて洗滌し漸次アルコールの濃度を高め 96% のアルコールに置換したる後、冷却しつゝ濃鹽酸少量を加へ銅を分離してキシランを遊離せしむ。青色の銅化合物が全く銅を分離して白色となりたる時はアルコールにて鹽酸をよく洗滌し、硝酸銀により鹽素の反應なきに至れば 96% アルコールに 2 晝夜浸漬すこの間二三回アルコールを新しく置換し最後に乾燥エーテルに浸漬したる後濾過し、硫酸乾燥器中に五酸化磷を加へて真空乾燥するとき帯黄色の木材ペントーザンを得。その收量次表

の如し。

樹 種	ペン トー ザン 含有量	供試料	粗ペン トーザ ン収量	同左 水分	同左 灰分	絶乾量 に對す る収量
ツ ガ	8.41	87.23	極微量	—	—	—
ヒ ノ キ	9.66	77.37	—	—	—	—
ク ロ マ ツ	10.00	82.99	—	—	—	—
ア カ マ ツ	11.79	30.00	微 量	—	—	—
ス ギ	12.55	73.67	小 量	—	—	—
ケ ヤ キ	15.83	30.00	3.31	3.73	12.44	9.97
ハ ゼ	17.49	96.36	9.82	8.03	1.00	10.46
ツ バ キ	18.48	115.33	10.04	10.86	1.65	8.71
セ ン ダ ン	19.00	94.13	8.44	11.65	1.18	8.99
ハ リ キ リ	19.34	96.20	9.35	8.08	0.79	10.11
シ ラ カ シ	21.48	114.47	14.66	9.54	2.01	12.95
ヤ マ ガ キ	22.35	95.65	12.44	13.80	1.04	12.78
ヤマザクラ	23.52	30.00	3.37	2.53	4.23	11.94

上表を見るに針葉樹は 8—12 % の木材ペン
トーザン含有するに係らずフ。リング液にて僅に痕
跡の沈澱を生ずるに過ぎず。潤葉樹は針葉樹の倍
量 15.8—23.5 % の木材ペントーザン含有せる
が、フェリング液に依り 5.8—11.5 % 即ち半量の
みが沈澱せらる。之に依つて考ふるに木材は針葉
樹、潤葉樹を問はず何れも約 10 % 内外の共通せる
形態の木材ペントーザン（假に α -ペントーザン
と名付く）を含有し、潤葉樹は更に是等共通の木
材ペントーザン以外の形態を有するペントーザン
（假に β -ペントーザンと名付く）を含有するが如
く思惟せらる。

この事實は Hoffmeister⁽¹⁵⁾ が木材のアルカリ浸出
液をアルコールにて沈澱せし時、松柏科植物にキ
シランの存在少量なることを實驗し従つて木材ペ
ントーザンが木材中に存在せる形態に關して木材
ペントーザンが纖維素又は纖維素類似の多糖體と

化學的に化合せりとの説に對する基調となれるも
のなれど、之に對しては Wislicenus の吸着せり
との物理化學説ありて未だ明らかならず。余も又
是等の關係につき研究する處あるも、フェーリン
グ液はペントーザン中キシランのみならずマンナ
ン、ガラクトンの一部をも沈澱するが故に、上法
に依り遊離せしペントーザンのペントーゼを常法
に依り定量せしに次の結果を得たり。

樹 種	試 料	フロ、 ゲルシ ッド	キシラ ン	キシラ ン含有 量	灰分を除 ける絶乾 量に對す るキシラ ン含有量	
ハ ゼ	{	0.2877 ^g	0.2576	0.2110	73.34	74.08
		0.1100	0.0933	0.0793	72.09	72.82
		平 均				73.45
ツ バ キ	{	0.1214	0.1043	0.0882	72.65	73.87
		0.1528	0.1328	0.1111	72.71	73.93
		平 均				73.90
セ ン ダ ン	{	0.1232	0.1064	0.0900	73.05	73.92
		0.1525	0.1330	0.1113	72.98	73.85
		平 均				73.89
ハ リ キ リ	{	0.1165	0.1035	0.0876	75.19	75.79
		0.1044	0.0930	0.0791	75.77	76.37
		平 均				76.08
シ ラ カ シ	{	0.1698	0.1578	0.1311	77.21	78.79
		0.1382	0.1237	0.1037	75.04	76.58
		平 均				77.69
ヤ マ ガ キ	{	0.1785	0.1628	0.1351	75.69	76.49
		0.1804	0.1661	0.1377	76.33	77.13
		平 均				76.81
ヤ マ ザ ク ラ	{	0.1147	0.0965	0.0820	71.49	74.65
		0.1639	0.1402	0.1170	71.38	74.53
		平 均				74.59

上表を見るに銅化合物として遊離したるペン
トーザンは樹種の如何を問はず何れも其四分の三は
ペントーゼのポリメライズせしものにして、ペン

トローゼの種類即ちキシローゼなるかアラビノーゼなりやは目下研究中なれば後報に詳述すべきも、キシローゼと推定し得べく、残餘の四分の一は各種の夾雜物なるか或はペントーゼ以外のヘキゾーゼなりや、而してそのヘキゾーゼの種類割合等に就きては後報に譲ることとするも是等を明かにするときは木材のペントーザの形態を推定し得るに至るものと信ず。終りに臨み實驗に助力を與へられし松本由友君、羽島秀雄君に謝意を表す。(九州帝國大學森林化學教室學術報告第八號)

参 考 文 献

- (1) 西田屹二、金田範思郎、林學會雜誌、第9卷、第9號、1頁 昭和2年
- (2) 辻行雄、林學會雜誌、第9卷、第1號、6頁 昭和2年、全第10卷、第8號、26頁 昭和3年
- (3) (1)の参考文献の部参照
- (4) Salkowski, Ztschr. f. phisi. Chem. 34, 35 u. 240, 1910.
- (5) E. Heuser. Journ. f. prak. Chem. 103, 83, 1921-

1922.

- (6) P. Karrer & B. Joos, unveröffentlicht (P. Karrer, Polymere Kohlenhydrate S. 268, Leipzig, 1925.)
- (7) K. Nishida & H. Hashima, Journ of the Dep. of Agric. Kyushu Imp. Univ. Vol. 2, No. 10, 277. 1930.
- G. W.
- (8) E. C. Sherrard & Blanco, Journ. Amer. Chem. Soc. 45, 1010, 1923.
- (9) P. Klason, Kempe-Festschrift von Skogvardsföreningens Tidkrift, S. 224, Stockholm. 1915.
- (10) H. Krause, Chemische Industrie 29, 217, 1903.
- (11) E. Hägglund, Biochem. Zeitschr. 70, 416, 1915.
- (12) E. Hägglund, ebenda 70, 425, 1915.
- (13) W. H. Dore, Ind. Eng. Chem. 12, 473, 477 u. 984 1920.
- (14) K. König & E. Becker, Ztschr. f angew. Chem 32, 155, 1919.
- (15) E. Hägglund, Holzchemie, S. 67, Leipzig, 1928

(昭和5年4月28日受理)

ヴィスコースの研究(第34報)

鹽素處理の纖維素に對する影響に就て

工學士 増 田 周 三

工學士 村 上 二 郎

(京都大學工業化學教室喜多研究室)

既に當研究室に於て、鹽素處理の纖維素に對する作用を明にせんとて、先づパルプに就て實驗を行へり。(工業化學雜誌 33, 436, 1930) その結果適當なる鹽素處理はパルプに對し著しくその性質を改良し得ることを確めたり。更に綿に就きて同

様の試験を行へり。

實驗方法

試料として生綿を使用し、(Ind & Eng. Chem. 15, 748, 1923) に記載の方法に依り、標準纖維素を作りたり。(實驗番號 No. 1) この標準纖維素

Methoxyl. (Zeisel, vgl. E. P. Clark, J. Am. Chem. Soc., 1929, **51**, 1479)

Subst.	AgJ	Methoxyl
mg	mg	%
82,9	94,5	15,1
82,5	95,4	15,3
Fichtenholzlignin nach Kalb und Lieser:		15,87

Bei der Behandlung beider Ligninpräparate hat der Verfasser stets einen schwachen, aber nicht unzuverlässigen Vanillingeruch empfunden, wie es mit dem Holzlignin der Fall ist.

ÜBER HOLZPENTOSAN (I. MITTEILUNG).

Von

Kitsuji Nishida und Tokuichi Takagi.

(Eingegangen am Apr. 1930.)

Wir (Journ. Soc. Forestry, Japan, Vol. IX. No. 9, 1, 1927) fanden, dass das Holzpentosan der japanischen Hölzer in zwei verschiedenen Gehalten existiert, und zwar in den Nadelhölzern und in den Laubhölzern. Nähere Untersuchungen in derselben Richtung verdanken wir Y. Tsuji (ebenda Vol. IX. No. 1, 6, 1927; Vol. X. No. 8, 26, 1928) und anderen ausländischen Forschern. Was Bestandteil des Pentosans betrifft, so blieb es eine interessante Frage, ob das Holzpentosan sich hier um Xylan, Araban, Xyloaraban, Mannoxytan, Galaktoxytan u.a.m. handelt.

Die Holzmehle wurden mit 5%ige Natronlauge ausgezogen und den Auszug mit Fehlingscher Lösung versetzt, wodurch das Pentosan als Kupferpentosan abgeschieden wurde. Das Kupferpentosan wurde mit Salzsäure zerlegt, hierbei ergab ein hellgelbes Pentosan mit folgenden Zahlen.

	Pentosan- gehalt %	Material gr	Ausbeute des rohes Pento- sans gr	Wasser- gehalt %	Aschen- gehalt %	Wasser und aschefreie Ausbeute %
Thuya Sieboldii Carr.	8,41	87,23	eine Spur	—	—	—
Chamaecyparis obtusa S. et Z.	9,66	77,37	„ „	—	—	—
Pinus Thunbergii Parl.	10,00	82,99	„ „	—	—	—
Pinus densiflora Sieb. et Z.	11,79	30,00	„ „	—	—	—
Cryptomeria japonica Don.	12,55	73,67	wenig	—	—	—
Zelkova serrata M.	15,82	30,00	3,31	3,73	12,44	9,97
Rhus succedana L.	17,49	96,36	9,82	8,03	1,00	10,46
Thea japonica, Nois var. spontanea, Mark.	18,48	115,33	10,04	10,86	1,65	8,71
Melia Azedarach L. var. japonica, Makino.	19,00	94,13	8,44	11,65	1,18	8,99
Kalopanax ricinifolius Miq.	19,34	96,20	9,35	8,08	0,79	10,11
Quercus myrinaefolia Bl.	21,48	114,47	14,66	9,54	2,01	12,95
Diospyros Kaki L.	22,35	95,85	12,44	13,80	1,04	12,78
Prunus serrulata Lindl.	23,52	30,00	2,53	3,37	4,23	11,94

Aus diesen Versuchen geht also hervor, dass der Pentosangehalt (aus Kupferpentosan) für die Laubhölzer charakteristisch ist und das Holz der Nadelbäume enthält wesentlich geringere Menge Pentosan: vielfach wurde das Holzpentosan in zwei verschiedenen Modifikationen überführt, d.h. im Laubholz zwei

verschiedenen Holzpentosane (α und β), aber in Nadelholz nur ein Holzpentosan (α) vorhanden sind. Die Zusammensetzung des so gewonnenen Holzpentosans (β) war wie folgt.

	Material gr	Phlorogluzid gr	Xylan gr	Xylangehalt %	Asche- und wasserfreier Xylangehalt %
<i>Rhus succedana</i> L.	0,2877	0,2576	0,2110	73,34	74,08
	0,110	0,0933	0,0793	72,09	72,83 73,45
<i>Thea Japonica</i> , Nois var. spontanea, Mark.	0,1214	0,1043	0,0882	72,65	73,87
	0,1528	0,1328	0,1111	72,71	73,93 73,90
<i>Melia Azedarach</i> L. var. japonica, Makino.	0,1232	0,1064	0,0900	73,05	73,92
	0,1525	0,1330	0,1113	72,98	73,85 73,89
<i>Kalopanax ricinifolius</i> Miq.	0,1165	0,1035	0,0876	75,19	75,79
	0,1044	0,0930	0,0791	75,77	76,37 76,08
<i>Quercus myrinaefolia</i> Bl.	0,1698	0,1578	0,1311	77 21	78,79
	0,1382	0,1237	0,1037	75,04	76,58 77,69
<i>Diospyros Kaki</i> L.	0,1785	0,1628	0,1351	75 69	76,49
	0,1804	0,1661	0,1377	76,33	77,13 76,81
<i>Prunus serrulata</i> Lindl.	0,1147	0,0965	0,0820	71,49	74,65
	0,1639	0,1402	0,1170	71,38	74,53 74,59

Die Frage, in welcher Art Pentose oder Hexose in diesem Holzpentosan (α) vorkommt, wird in II. Mitteilung lassen sich feststellen.

(Forstchem. Institut, Kaiserl. Kiushu Universität.)

UNTERSUCHUNGEN ÜBER VISCÖSE. XXXIV. EINFLUSS DER CHLORIERUNG AUF DIE EIGENSCHAFTEN DER CELLULOSE.

Von S. Masuda und J. Murakami.

(Eingegangen am 17. April 1930.)

In der früheren Mitteilung (Journ. Soc. Chem. Ind. Japan, 33, 436, 1930) haben die Verfasser mitteilt, dass Sulfitzellstoff durch geeignete Chlorierung bei niedrigerer Temperatur, z.B. bei 15°C seinen Eigenschaften nicht geschädigt, sondern verbessert wird.

Ähnliche Versuche wurden mit Baumwolle angestellt und dieselbe Resultate erzielt.

Rohe Baumwolle wurde nach der Standardmethode (Ind. Eng. Chem., 15, 748, 1923) gereinigt (Probe 1). Diese Standardcellulose wurde befeuchtet, 15 Minuten lang bei 24°C chloriert wie früher und mit Wasser ausgewaschen (Probe 2). Probe 2 wurde in 1 % iger Natronlauge 1 Stunde lang gekocht und mit Wasser ausgewaschen (Probe 3).