蒸溜水 150 ccm と共に煮沸し 50 ccm のフェーリング液を注加し正確に15分間煮沸し、之を濾過及び洗滌に依つて完全に可溶性銅鹽を除去した後、鐵明礬の硫酸溶液に浸漬しこの液を $\frac{N}{20}$ KMnO_4 で滴定し之より 100 g の醋酸纖維素に對する銅の g 數を以て銅價とした。

(4) 醋酸價

これはアルカリ鹼化法を用いた常法なれば省略す。

結 論

以上の實驗結果よりパルプを醋酸纖維素原料と

して用ひ得る事を認めた。粘度、銅價及び溶解度の點から木綿及び Tissue paper を原料とした物に劣らない製品を得た。その目的たる不純物による製品の影響はその Film にせし時の強伸度及び耐久力、安定度等の試験を行はねば知るを得ないがその豫備實驗としての醋酸化反應に對する不純物の影響はパルプを精製することによつて認め得ないことが知られる。著者等はその精製法はアルカリ煮沸と漂白の外に Beating を行へば更に醋酸化を容易にするであらうと推定する。

(昭和七年九月十二日受理)

パルプ及パルプ原料に関する研究 (第三報)

桑皮よりパルプ製造試験

中 島 正

西 澤 篤 志

(桐生高等工業學校應用化學教室)

桑皮纖維素を和紙の原料となすは随分古くより知られた事實で、古來、楮及び三又の不作の時に桑を用ひて居た様である。もし桑皮から簡単に化學的に純粹な、しかも強い纖維素が得られるなれば和紙以外の纖維素原料として大きい數量を供給し得るであらう。

著者等は先づ桑の白皮を分析した結果他のパルプ原料に比して非常に優秀な原料であると認めた。例へばその不純物の大部分は稀薄な曹達液に可溶の物であり、リグニンは僅に 6.5 %、ペント

ザンは 9 % に過ぎない。之を精製するには稀薄な曹達液或は苛性曹達液で常壓で煮沸するのみで充分である。特にリグニン除去には漂白を行ふ程度でよい。原料桑皮から黒皮を除き白皮を作る工程の方が白皮からパルプを得る工程よりも却つて面倒である。著者等の用いた原料は群馬縣國府村産の熊本四目を昭和六年三月下旬に伐採し直ちに蒸氣で蒸し脱皮し黒皮を除いて空氣乾燥し一種の長さに切斷したものである。

第1表はその分析結果である。

第 1 表

水 分	12.02%
灰 分	2.88%
アルコールベ ンゼン抽出物	4.6 %
繊維素 (無水試料) に對し)	60.35%
α-纖維素	77.49%
β-纖維素	11.07%
リグニン (無水試料) に對し)	6.64
ペントザン	9.72%
マンナン	1.92
ガラクトン	5.54
ペクチン	23.12%

分析法はすべて Schwalbe-Sieber の分析書に記載の方法によつた。

分析結果を見ると其の不純物の大部分はペクチン即ちアルカリ可溶性物で繊維をお互に密着せしめて居る粘質物である。故に適當な濃度のアルカリ処理によつて非纖維素物を除き次に適當に鹽素化してリグニンを除去すれば純粋な纖維素は容易に得られるであらう。

此のアルカリ處理と鹽素化と收量との關係を明にする爲に次の實驗を行つた。

アルカリ前處理

試料 1g を種々の濃度の苛性曹達溶液と共に 500 ccm の廣口丸底フラスコにとり逆流冷却管を付して 2 時間湯浴上で加熱した。この操作は普通の鹽素法の前處理とその意味を異にし、所謂鹽素法の前處理は非纖維素分の弛緩膨潤を起さしめるのが目的であるが、この實驗にあつてはアルカリ可溶の非纖維素物を出来るだけ除去するのが目的である。

第 2 表はアルカリ前處理の實驗結果である。

第 2 表

NaOH の 濃 度 %	NaOH 添加量 (試料に對する%)	NaOH 消 費 量 %	試料の變化
0.10	2	全部	弛 解 せ ず
0.10	4	"	"
0.10	8	90.8	"
0.20	8	97.1	僅か弛解す
0.40	8	97.1	弛 解 す
0.40	6.2	99.0	"
0.59	16.8	68.8	大に弛解す
0.80	16.0	—	"
1.00	20.0	90.2	"

第 2 表より苛性曹達は其の添加量及び浸漬時間に比例して原料の弛解せられるのは明であるが NaOH 濃度 0.4% のものを風乾試料の 6.2% 使用して良結果を得たからアルカリ前處理はすべて此の方法を用ふる事にした。

鹽 素 化

鹽素化は Strong 氏 (J. Soc. Chem. Ind. 1928, 47, 87) 並に Bray 氏 (Ind. Eng. Chem. 1929, 140) の方法を一部變更して行つた。即ち圖の如き裝置を用ひた。

圖に於て A はガス、ビュレットで鹽化カルシウムの飽和溶液を鹽素を以て飽和せしめたる物を以

てガス溶積を測定し B はその容積 1 liter の廣口瓶にして 鹽素ガス導入管とサイフォン管とを付けたゴム栓で密閉した。A ビュレットは冷却されて一定温度に保つ C は寒暖計である。

前處理を行つた試料約 10 g を B の反應器中に取り蒸留水を添加して瓶中に充滿せしめ、サイフォン管から瓶中の水を放出せしめながら鹽素ガスで置換せしめ瓶中の水量約 $\frac{1}{3}$ を出し終つたならサイフォン管を閉じ鹽素ガス導入管を 瓶中の水の中迄押し下げ容器に一定の水平運動を與へながら鹽素

處理を行つた。然る時は瓶内の水は鹽素水となつて試料に作用し且つ鹽素は連續的にガス導入管から補給せられるから瓶中の鹽素水は常に飽和の状態で纖維來物質に作用する事になる。所要の鹽素化を終ればガスの導入を止め瓶内の鹽素水から未反應鹽素及び生鹽酸量を定量し使用した鹽素ガスから瓶内に殘溜する未反應鹽素量を控除して試料に作用した鹽素量を計算した。その結果は次の第 3 表の如くなる。苛性曹達消費量及び鹽素消費量は何れも始めの原料の風乾試料に對する % である。

第 3 表

試 料 (瓦)	10.134	10.137	10.044	10.159	10.058	10.339	10.305
前 NaOH 消費量 (%)	5.94	6.31	6.06	5.99	6.06	5.89	6.13
鹽素消費量 (%)	1.02	1.53	1.53	1.65	1.68	2.85	3.09
鹽素化時間 (分)	15	20	26	25	23	25	25
後 NaOH 消費量 (%)	7.21	7.22	7.25	6.98	8.66	7.02	8.70
バルブの收率 (%)	48.30	51.13	50.68	51.09	49.70	47.91	47.36
鹽化後の鹽酸濃度 (%)	0.51	0.73	0.65	0.74	0.77	1.08	1.30
HCl となれる鹽素/消費鹽素	71.2	68.9	71.0	69.3	69.2	72.3	69.8
α -Cellulose (%)	91.14	91.95	93.13	89.51	91.04	89.45	90.0
β -Cellulose (%)	—	—	—	—	2.44	1.46	1.27
灰 分 (%)	0.66	0.85	0.61	0.76	0.67	0.48	0.37
銅 價	0.26	0.36	0.37	0.32	0.26	0.38	0.32

以上の結果から鹽素消費量 1.5—2.0% の時收量よく最も適當なる鹽素量なる事を認めた。又鹽素化による生成鹽酸としての鹽素は消費鹽素の 69—70% で大體一定と見られ Wentig 氏の結果 Papier-Fab., 1927, 25, 341) とほぼ一致す。

アルカリ後處理

前述の様な濕潤した纖維物質を鹽素化する時は鹽素はリグニンと反應して不溶解性のリグニン鹽化物となる故に之を溶解除去する必要あり。著者

等は第 3 表の如く試料に對して 7% の苛性曹達を用ひて所謂後處理を行ひ第 3 表に示した如き良好な結果を得た。

實驗結果に對する考察

(1) 分析結果 (第 1 表) から明な如くリグニン及びペントザンの如き除去に手数を要する非纖維素物が僅少である事、從つて鹽素法を用ふるよりも寧ろ曹達法を用ふるべきである。實驗結果も鹽素使用量は甚だ僅少であるに反し曹達の使用量

は前處理と後處理を合して 12% に達して居る。これは明かに鹽素法を選びし爲に過剰の苛性曹達を要したと考へられる。單に曹達灰を用ひて一回の常壓蒸煮及漂白粉漂白で充分ペクチン質及びリグニン及び大部分のペントザンを除き得ると思はれる。

(2) 出來たパルプは非常に質のよい純度の高

い纖維素で和紙とするよりも纖維素誘導體の原料に適すると考へられる。

(3) 即ち原料の豊富な點と操作の簡単な點とから纖維素原料として有望である。機械力によつて簡単な白皮製造法が考案せられるならば我國に於けるパルプ原料は莫大なものであらう。

(七年九月十七日受理)

木 材 パ ル プ の 精 製 法 の 研 究

中 村 一 元

(樺太工業株式會社泊居工場研究室)

近時棉火藥、セルロイド、ラッカー塗料等の原料として木材パルプを用ふる研究は種々あるも實際に於ては未だ木材パルプを用ふるに非ずして木綿纖維を使用し居るものゝ如し、然して木材パルプの用ひられざるは纖維其のものゝ相違に非ずしてパルプの不純物多く且つ α 纖維素の含有量少なき爲なり是が含有量を大にすれば上記の原料として何等の差支なしこの木材パルプの α 纖維素含有量を大となす爲めには如何にすべきか即ち精製あるのみなり然らば如何に精製すれば α 纖維素含有量を大ならしめ得るやこの問題を本實驗に於て比較研究せり。

(1) 精製に使用せし原料パルプは次の組成のものなり。(當工場製品)

	人絹パルプ%	晒パルプ%
α -纖維素	88.86	85.91
β -纖維素	3.75	8.01

γ -纖維素	7.34	6.08
粘 度	115	50
銅 價	2.03	3.55
アルコール、ベンゼン抽出分	0.77	1.08
灰 分	0.15	0.36
吸 水 度	54	53
保 水 度	6.9	6.7

註 上記の分析はすべてシュワルベの方法を用ひてなせり、粘度は當工場の一定の毛細管粘度計の流下秒數なり。

(2) 精製方法

風乾試料を(水分 10%位)、絶對乾燥量に換算して 200 瓦をとり是に 1600 cc の蒸煮液を加へて 16 立容量の耐壓釜にて直火にて蒸煮せり。蒸煮壓力は 2.5 氣壓溫度は 125°C 蒸煮時間 4 時間とせり。蒸煮終了後を 1 時間放置して後取出し各々分析をなし更にこのパルプに就きて色々の漂白方法を變じて漂白せり。

(3) 精製法の相違による結果の比較

2) Zellstoff, Kabafutokogyo (KKK)

1 Stde.	4 Stdn.	72.2	10.82	2.4	57.95
1 „	5 „	70.0	10.6	2.2	58.83

3) Zellstoff, Borregard (für Kunstseide)

1 „	4 „	63.2	10.2	1.9	59.2
1 „	5 „	87.7	11.2	1.7	59.0

Versuch 3. Bleichung des Acetates.

Die Verfasser haben das Bleichen des Acetates mit Permanganat bzw. Chlorkalk unternommen und gefunden, dass die Viskosität zunimmt statt abnimmt, während die Löslichkeit und Essigsäuregehalt fast unverändert bleibt. Die Ursache dürfte zur Entfernung der Verunreinigungen zurückzuführen sein. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse wiedergegeben.

Tabelle 4.

	Löslichkeit	Viskosität	Kupf.-z.	Essigsäuregehalt
Ungebleichtes Acetat	93.94	3.87	2.26	59.25
Permanganatbleich	92.91	5.05	2.26	57.26
Chlorkalkbleich	85.48	8.77	2.54	59.82

ZELLSTOFF UND SEINE ROHMATERIALIEN. III. MITTEILUNG. CHLORIERUNG DES MAURBEERBAUMES

Von T. NAKASHIMA und A. NISHIZAWA

In Japan gibt es eine grosse Menge Maurbeerbaum als Abfall von Seidenraupfutter. Bis heute das Maurbeerbaum den Bauerfamilien bloss als Brennstoff.

Die Verfasser haben die Bastfaser des Maurbeerbaum analytisch untersucht und gefunden dass diese Bastfaser reiner als anderen Rohmaterialien ist. Wie z. B. ist der Ligningehalt nur 6.5%, und der Pentosangehalt 9.5%. Die non-Cellulose besteht hauptsächlich aus Pektinsubstanz. Tabelle 1 zeigt die Analyses der Bastfasern.

Tabelle 1.

Wasser %	12.02
Asche %	2.88
Alkohol-Benzol Extrakt %	4.6
Cellulose %	60.35
α -Cellulose %	77.49
β -Cellulose %	11.07
Lignin %	6.64
Pentosane %	9.72
Mannan %	1.92
Garaktan %	5.54
Pektin %	23.12

Durch Chlorierung konnte von dieser Bastfaser Zellstoff mit höheren α -Cellulosegehalt gewonnen. Die Chlorination wurde in einer etwas modifizierte Strong oder Braysche Vorrichtung durchgeführt.

Tabelle 2 zeigt die Resultate der alkalische Vorbehandlung.

Tabelle 2.

Konz. der NaOH in %	Menge der NaOH % für Probe	Menge der gebrauchte NaOH in %	Veränderung der Probe.
0.10	2	100	unverändert
0.10	4	100	„
0.10	8	90.8	„
0.20	8	97.1	etwas gelockert
0.40	8	97.1	gelockert
0.40	6.2	99.0	„
0.59	16.8	68.8	star gelockert
0.80	16.0		„
1.00	20.0	90.2	„

Tabelle 3 zeigt die Resultate der Chlorierung.

Tabelle 3.

Für—alkalische Vor—und Nachbehandlung wurde 0.4% ige NaOH angewandt.

Nr. der Versuche	1	2	3	4	5	6	7
Menge der Probe g	10.13	10.13	10.04	10.15	10.05	10.33	10.30
Verbrauchte NaOH % (Vorbehandlung)	5.94	6.31	6.06	5.99	6.06	5.89	6.13
Verbrauchte Cl %	1.02	1.53	1.53	1.65	1.68	2.85	3.09
Chlorierungsdauer (in Minute)	15	20	26	25	23	25	25
Verbrauchte NaOH % (Nachbehandlung)	7.21	7.22	7.25	6.98	8.66	7.02	8.70
Cl als HCl/gesamt Cl-Verbr.	71.2	68.9	71.0	69.3	69.2	72.3	69.8
Ausbeute der Zellstoffe	48.3	51.13	50.68	51.09	49.70	47.91	47.36
α -Cellulose	91.14	91.95	93.13	89.51	91.04	89.45	90.0
β -Cellulose	—	—	—	—	2.44	1.46	1.27
Asche	0.66	0.85	0.61	0.76	0.67	0.48	0.37
Kupf. Z. g Cu/100 g Cell.	0.26	0.36	0.37	0.32	0.26	0.38	0.32

Das NaOH Verbrauch betrug bei der Vorbehandlung 6% der Bastfaser, und bei der Nachbehandlung 7%, insgesamt 13%. Aber Chlor-verbrauch war nur 1.5%.

Es geht hieraus hervor, dass die Alkalireinigung viel vorteilhafter als Chlorreinigung ist. Der Hauptanteil der Verunreinigung d.h. Pektinstoff geht so gar durch Sodakochung sehr leicht in Lösung.

ON THE REFINING OF WOOD PULP

by Kazumoto NAKAMURA

I. When bleached pulp is refined with the solution of CaO and Na₂SO₃, its α -cellulose content