パルプ紙工業雑誌 (第7巻)(第3號) (通計36冊)

昭和 28 年 6 月 20 日

リグニン及びパルプに関する研究

(第1報) 亜硫酸廢液中のリグニンスルフォン

酸の新定量法 (コロイド 滴定)

千 手 諒 一 *
坂 田 功 **
西 田 屹 二 **

(I) 緒 言

廢液中のリグニン・スルフォン酸(以下L.S.と略記する)の定量法に關して、發表されている方法は、a) 適當なる沈澱劑によつてL.S.を沈澱せしめ、之を濾過、乾燥、秤量するか、或は殘存する過剰の沈澱劑を適當なる方法で測定して求める直接法と、b) 廢液中の全固形物中のメトキシ基量を測定して、間接的に求める方法とである。

從來から割合廣く使用されている沈澱劑としては、 β -ナフチルアミンで Partansky¹⁾ 法がそれである。即ち SO_2 を追ひ出した廢液に β -ナフチルアミンの鹽酸溶液を加えて出來た沈澱を濾過、乾燥秤量し、それに係數(0.793×1.22)を乗じて、L.S.の量とするのである、併し、 β -ナフチルアミンのような芳香族アミンによつて沈澱するL.S.は全L.S.の一部分(約80%)であつて定量的でない。又L.S.とアミンの結合も、化學量論的(Stöchiometrisch)でなく、沈澱の量は僅かな實驗條件の差異、例えば、沈澱劑の濃度、添加量、液の酸度、或は沈澱の洗滌程度によつて變化するから、定量法としては充分なる信頼がおけない。その他、ベンチデン²⁾、トリパフラビン³⁾、キノリン⁴⁾、ベンツアクリデン⁵⁾、ブルシン⁶⁾、デメチルアミノ・デフェニールアミン⁶⁾、フクシン⁷⁾等が發表されているが、いづれも定量法に應用して信頼のおけるものがない。

メトキシ基の測定による間接法においても、蒸解の途中にメトキシ基の脱離が無い場合にのみ正しい。又L.S.に就いては、其の精製度によ

つて係數を變化せねばならぬ。従つていづれの方法によるも正確な値を得る事は出來ない。

亜硫酸廢液の一般分析法に就いては、厚木、友田、望月⁸⁾、Partansky and Berson¹⁾、Schwalbe-Sieber⁹⁾、獨逸公定法¹⁰⁾、及び内田¹¹⁾、の研究によつて、一應體系づけられているにも拘らず、廢液の主成分であるL.S.の定量法に關しては、未だに標準化されたものがなく、獨逸公定法においても之を除外している現状である。内田氏も、その報告の中に廢液の分析において、最大の難點は主成分たるL.S.の適確な定量法がない事であると嘆じている。

廢液中のL.S.の定量は、亜硫酸蒸解の反應機構を研究する上に重要であるのみならず、工業的にも、蒸解の終點を判定する一方法を提供するものとして最も重要な事である。亜硫酸蒸解が創案されて 80 年近くにもなる今日、今尙廢液の色澤の變化を見ると云ふ半經驗的な方法によつてそれを管理しなければならないと云ふ事は、誠に遺憾な事である。此のような理由から著者等はリグニンの研究を始めたのであるが、コロイド滴定法を應用して、L.S.の迅速、正確な定量法を確立する事が出來たので、その大要を報告する。

(II) 滴定法の原理

互に反對の電荷をもつたコロイド粒子は、化學量論的に結合して難溶性の沈澱を作る。例えば、キトザン(陽コロイド)とポリヴィニール・アルコール硫酸エステル加里(p.v.s-kと略記す)(負コロイド)とは互に NH_2 -基とスルフォン基について、化學量論的に結合する。故に負コロイドに一定量のキトザンを加え、消費さ

れ無かつたキトザンを別の負コロイド(p.v.s-k)で逆滴定すれば、負コロイドによつて消費されたキトザンの量が求められる。此の滴定の終點の判定には、“メタクロマジー”を呈する色素、例えば、トルイデン・ブラウ等を使用する。此の色素は、陽コロイド(キトザン)には吸着されず、本来の青色であるが、負コロイド(p.v.s-k等)には優先的に吸着されて赤紫色に變色する。故に、この變色點をもつて滴定の終點とするのである。

L.S も一種の負コロイドであるから、陽コロイド例えばキトザンで沈澱する筈である。L.S やタンニンがゼラチンで沈澱するのもこの原理である。此の反對電荷の高分子電解質が相互に難溶性の沈澱を作る事は、高分子電解質の特性と思われる。其の相互の結合力は、高分子なるが故に倍加された靜電氣のクーロン引力にある。故に高分子電解質の解離基の解離度と其の分子重合度の大きい程、相互の沈澱は完全であり、滴定の終點も明瞭になるものと思われる。既知の如く廢液中には高分子のL.S(α -L.S)の他に尙かなりの量の低分子のL.S(β -L.S)が存在する。故に廢液中のL.Sも β -L.Sまでも完全に沈澱せしめる爲には、沈澱剤としてのアミン化合物は出来る丈重合度の大きいものを使用する必要がある。従來の研究者が、芳香族アミンの中によい沈澱剤を發見せんとして不成功に終つた理由もここに在る。Henning⁷⁾も既に古くフクシンによるコロイド滴定を發表しているが、その滴定終點が不明瞭で沈澱量も定量的でない理由もフキシンの低分子性に基せられる。此のような考えから著者等はかねて研究していたグリコールキトザン(以下G.Chと略記す)(重合度約600)を其の沈澱剤に使用してL.Sのコロイド滴定を可能ならしめた。

(II) 試薬の調製

a) p.v.s-k の合成

ポリヴィニール・アルコールをピリジンの存在下においてクロール・スルホン酸で硫酸化した。製品の硫黄含量は、19.26%であつたから、97.5%がエステル化されている事になる。

p.v.s-k は次の様な式で示される。

従つて、スルホン基當りの當量分子量は、146になる。滴定にはそのn/400の液を使用する。

b) G.Ch の調製

キチンをグリコール化した後、脱アセチル化して製造した。粘度測定による分子重合度は約600である。

製品の分析結果は次の如くである。

Gef. Ber

($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5 = \text{NH}_2 = 206$)

N- Gehalt (nach Kjeldahl) 6.71 6.82

NH₂-gehalt (nach Vanslyk) 7.67 7.70

NH₂-gehalt (nach Kolloidtitration)

7.70 7.72

NH₂-基の含量については、三者の方法による値が全く一致している。これは脱アセチル化は完全であり、p.v.s-kとG.Chとの結合も化學量論的である事を示すものである。即ちNH₂當りの當量分子量は206と云ふ事になる。尙n/100のp.v.s-k及びG.Chの50ccづつから得られた沈澱の量は0.1643gであつた。これより求めたG.Chの當量分子量は204である。兩者の一致は極めて見事である。

併し常にこの組成のものが得られると云うわけではない。グリコール化、脱アセチル化の程度によつてNH₂-基含量は變化する。併しコロイド滴定には、NH₂-基含量が分ればよいのだから、製品のアミノ基含量をVanslyk-法又はp.v.s-kによるコロイド滴定によつて測定すればそれで充分である。L.Sの定量には、著者等はn/100の液を使用している。即ち、風乾物約3.2gを1lにとかし醋酸又はHClでPHを2~4程度にして、NH₂基を完全に解離せしめる。著者等はn/10の醋酸酸性にして使用している。この5ccを取り濃度既知のp.v.s-kで滴定する。この際指示薬として、トルイデンブラウ(メルク製のものを使用する事)の0.1%水溶液1滴を加えておく。當量點までは色素の本来の青色を示すが、1滴過剰のp.v.s-kが添加されるれば色素はp.v.s-kに吸着されて赤紫色になる。此の點を終點とする。

(IV) 滴定方法 (亞硫酸蒸解の調節管理を對照として記載する。)

n/100—G.Ch 15cc を50ccの三角コルベンにとつておく、之に20倍に稀めた廢液10ccを加える。沈澱の一部はG.Chの強い乳化力によ

つて牛乳状に分散する。2~3 分放置後ゴム栓
或は気密な共栓をして数秒間強く振盪する。沈
澱は気泡と共に表面に浮き上り、液相は乳濁し
ている。之を p.v.s-k で滴定して行く。L.S と
結合しなかつた G.Ch は添加された p.v.s-k と
結合して沈澱となり、気泡と共に表面に浮き、
液相の混濁度の判定が容易である。痕跡の G.
Ch が存在する間は、其の強い保護膠質作用の
爲に液相は乳濁しているが、丁度當量の p.v.s-k
が滴加さるれば突然霧が晴れるように透明にな
る。この滴定の際、指示薬として 0.2% のトル
イヂンブラウの 1~2 滴を加えておけば當量點
で赤紫色になる。故に變色と濁度の變化の兩方
から終點がよく判る。滴定誤差は $\pm 0.02\text{cc}$ で
ある。

L.S と G.Ch の化合物は、トルイヂンブラ
ウを極めてよく吸着して變色を妨げる。故に指
示薬を使用する場合には出来るだけ滴定終點の
近くで加えるがよい。沈澱に吸着されて液相の
着色が淡くなつた場合には、更に 1~2 滴の指
示薬を加える注意を怠つてはならない。この滴
定は指示薬なしでも充分正確に行い得る。L.S
の濃度が大きい場合には、むしろ指示薬を使用
しない方が便利である。廢液を極度 (50~100

倍) に稀釋して指示薬を使用して滴定を行う方
法もあるが、蒸解時間の僅少の差、例えば 10
分の差がよく滴定値に現われるようにする爲に
はある程度の量の廢液を取る必要がある。滴定
において、G.Ch に L.S の液を加えるように
記述したがこれは測定のスPEED化を考えて行
つたまでで、學術研究用にはいづれを先に加え
ておいても差支えない。別に使用した G.Ch の
白試験を行つておけば、本實驗との差から廢液
1cc が消費する G.Ch の cc 數が分る。

(V) L.S の當量分子量

L.S のポリアミン消費量 (以下 P.A.V と
略記する) は加える G.Ch の量には全く無關係
である。これは、L.S と G.Ch の結合が化學
量論的に行われている證であるが、E.Brauns
氏の私信による注意もあつたので、尙この事を
確める爲に L.S と G.Ch の沈澱の S と N の
含量を測定した結果、その比は 1:1 で L.S と
G.Ch とが全く化學量論的に結合している事が
明らかになつた。G.Ch の消費量に加える G.Ch
の量に無關係であるのもこの爲であつて、これ
は容量分析には極めて重要な事である。故に吾
吾は、L.S と G.Ch の沈澱の量から G.Ch の

Tabelle 1. Die Ablauge von Papierzellstoff-Fabrik.

Kochzeit in Min.	Ablauge (ccm)	Addierte ccm n/100- G. Ch.-lös.	Verbrauchte P.V.S.-K zur Zurücktitr.		Verbrauchtes G.Ch. zur Fällung		Nieder- schlag mg/ccm Ablauge	Lignin- sulfosäure gehalt. mg/ccm Ablauge	Aquila- lentge- wicht der L.S.
			ccm n/400	mg	ccm n/100	mg			
420	1	22.00	11.50	9.3	19.13	39.4	121.1	72.4	379
450	1	24.00	10.40	8.4	21.40	44.1	134.0	81.5	381
510	1	27.00	9.35	7.5	24.66	50.8	151.5	93.2	379
570	1	"	7.55	6.1	25.00	51.5	155.1	97.5	390
600	1	"	6.50	5.3	25.38	52.3	152.9	95.4	376
690	1	"	3.80	3.1	26.05	53.7	155.3	98.6	378

Tabelle 2. Die Ablauge von Kunstseidezellstoff-Fabrik

Kochzeit in Min.	Ablauge (ccm)	Addierte ccm n/100- G. Ch.-lös.	Verbrauchte P.V.S.-K für Zurücktitr.		Verbrauchtes G.Ch. für Fällung		Nieder- schlags- menge mg/ccm Ablauge	Nieder- schlag der L.S. mg/ccm Ablauge	Äquivalent gewicht der L.S.
			ccm n/400	mg	ccm n/100	mg			
460	3	23.00	11.20	9.0	20.7	42.7	132.1	80.3	388
520	3	27.60	9.50	7.7	24.6	50.9	148.0	89.4	363
570	2	25.00	10.00	8.1	22.5	46.4	140.0	85.5	380
610	"	26.00	5.70	4.6	24.6	50.6	147.0	92.4	377
640	"	30.00	9.00	7.3	27.8	57.2	163.0	105.9	383
660	"	30.00	2.80	2.3	29.3	60.4	175.3	112.6	385

當量分子量 (206) を差引いた L.S. の量から 1 モルの G.Ch. によつて沈澱する L.S. の量即ち NH_2 -基當りの當量分子量が求められる。第 1—2 表の 5 行目の数がそれである。

第 1 表と 2 表の試料は全く異なる工場のものであるにも拘らず、その當量分子量は全く同じである。又これは、蒸解時間にも無関係である。故に廢液の G.Ch. の消費量が分れば直ちに L.S. 量が求められる。 $n/400$ の 1 cc は 0.95mg の L.S. に相當する。

滴定時の P.H. と P.A.V. との関係

コロイド滴定の原理は、前述のように、高分子電解質分子中にある解離基を定量する方法であるから、L.S. の P.A.V. が P.H. によつて變化するのは當然である。著者等は種々の P.H. で P.A.V. を求めたのであるが、其の結果は第 1 圖の如くである。液の PH は滴定後直ちにガラス電極 PH 計で測定した。

第 1 圖

P.A.V. は PH 8—9 において急に變化しているが PH 2—5 と PH 10.5 以上では殆んど恒値である。故に PH 2—4 で滴定すればよい再現性をもつて L.S. を定量する事が出来る。工場廢液のように若干の SO_2 を含有するものは稀釋後直ちに滴定してよいが、さうでない場合には常に PH 2—4 位にして滴定すべきである。著者は常に若干の醋酸の存在において滴定する事にしている。

PH 11 以上の P.A.V. が PH 3 のその約 1.62 倍である事は、L.S. の當量分子量が 380 である事から考えてリグニンの一分子を 840 とすればスルホン基が 2.8 個、フェノール性或はエノール性 OH が 1.7 個平均ある事になる。

(VI) 測定の正確さ

從來 L.S. の沈澱劑として、最も鋭敏なものは Noll³⁾ 氏によつて發見されたトリパフラビンであるとされている。故にトリパフラビン反應と著者の G.Ch. の反應の鋭敏度を比較した。其の結果は、第 3 表の如くである。

トリパフラビンの場合は 10cc : 1000 の稀釋度ではもはや肉眼では沈澱の生成は見られないが G.Ch. では 1.25 : 1000 の稀釋度でさえ、尙明らかな沈澱の生成が認められる。此の鋭敏度はまさに 4 ガンマー (0.000004g) 以上である。G.Ch. による L.S. の定量が如何に正確であるかがよく分る。

最後に本研究遂行に當り種々御援助を賜つた高千穂製紙の鈴木社長、澤正治工務部長を始め研究課の北川謙次氏に深甚の謝意を表したい。

Tabelle 3. Empfindlichkeit der Glykol-Chitosan-Reaktion

Sulfitablauge	Zu je 0.1 ccm 0.1 %iges Reagens zugesetzt Tropfen	1 Tropfen enthält Gamma Ligninsulfosäure	Ausfall der Reaktion	
			G. ch.	Trypaflavin
10 ccm : 1000	1	32	starke Fällung	mit blossem Auge nicht mehr, mit der Lupe noch wahrnehmbare Fällung
5 ccm : 1000	1	16	starke Fällung	nicht mehr wahrnehmbar
2.5 ccm : 1000	1	8	schwache Fällung	"
1.25 ccm : 1000	1	4	mit blossem Auge noch nehmbare Fällung	"

- 1) A. M. Partansky and H. K. Benson, *Paper Trad J.* 102, No. 7, 29 (1936)
- 2) B. Rassow u. H. Kraft, *Papier Fabr.* 29, 89 (1929)
- 3) A. No11, *ibid.* 36, 41 (1938)
- 4) K. Freudenberg u. F. Sohns, *Ber.* 66, 262 (1933)
- 5) V. Lautsch and G. Piazzolo, *Cellulosechemie* 22, 48-54 (1944)
- 6) H. Erdman, *Svensk Papperstidn.* 45, 374-80 (1942), C. A. 37, 1864
- 7) Hennig, *Pap. Fabr.* 30, 179 (1932)
- 8) 厚木, 友田, 望月: 工化 28 981 (1925)
- 9) C. G. Schwalbe u. R. Sieber: *Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papier-Industrie.* 3 Aufl. 1931
- 10) Verein. d. Zellstoff- und Papier-Chemiker und Ingenieur Fachausschuss: *Papier Fabr.* 35, 283 (1937)
- 11) 内田: 工化, 44 341-46, 1072-75 (昭16), 45, 800-6 (昭17)

(28. 3. 23. 受付)

リグニン及びパルプに関する研究

(第2報) 植物體中のリグニンの新定量法 (コロイド滴定)

千 手 諒 一 *

清 水 基 弘 **

西 田 屹 二 **

(I) 緒 言

植物體中のリグニンの定量法に就いては多様な方法が提案されているが、之を大別すると、直接法と間接法とに分けられる¹⁾。直接法と云うのは、試料を強酸で処理して、リグニン以外の物質を分解し去り残渣を“リグニン”として重量的に求める方法である。間接法と云うのは試料中のメトキシ基量或はハロゲン、フロログルチン、酸化剤の消費量から間接的に、リグニンを求める方法であるが、測定に嚴密な條件を必要とし、正確な値を示さないで、パルプ中のリグニンを定量する以外には餘り利用されない。

リグニンの定量に割合廣く、採用されているのは 72 %硫酸法²⁾ (Klason 法) と 42 %鹽酸法³⁾ (Willstätter 法) である。この方法は、割合眞に近い値を與えるとされているが、分析に長時間を要する缺點がある。又糖類のフェーミン化の問題も残っている。ヘミセルローズの多い植物體では試料の前処理の影響は大きい。従

つてまだ世界共通の標準法と云うものがない。著者はコロイド滴定を應用してリグニンの新定量法を確立する事が出来たので、その大要を報告する。

(II) 測定法の原理

既に第1報で詳述した様に、陽性コロイドであるグリコールキトザン (G. Ch. と略記) は負コロイドである L. S. と化學量論的に結合する。Cross Bevan の卓見によれば植物體中のリグニンは之を鹽素化(以下 Cl 化と略記す)すれば稀苛性ソーダ或は亞硫酸ソーダ液に可溶性になる。これはリグニンが Cl 化及び酸化作用で分子中に解離性の原子團を生じその水溶性を増加する爲である。Cross and Bevan の全纖維素の定量法はこの原理を應用したものである。従つてこの際の洗滌廢液中には、植物體中のリグニンは、鹽化リグニン (Cl. L. と略記す) として溶けているわけではなく、正確には鹽化リグニンスルホン酸 (以下 Cl. L. S. と略記する) として溶けているわけである。故にこの Cl. L. S. を定量する事が出来れば植物體中のリ

JOURNAL OF THE JAPANESE TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY

Vol. 7

July 1953

No. 3

EINE NEUE BESTIMMUNGSMETHODE VON LIGNINSULFONSÄURE IN SULFITABLAUGE DURCH KOLLOIDTITRATION.

Ryoiti Senzyu, Isao Sakata und Kitsuji Nishida.**(Institut für Wissenschaft und Industrie der Univ. Kyushu.)**

Die bisherigen Forscher haben sich vergebens angestrengt, von verschiedenen aromatischen Aminen ein gutes Fällungsmittel zu entdecken. Diese Misserfolge kommen daher, dass die bisher geprüften Amine alles ausnahmslos niedermolekulare Verbindungen sind. Solange man daher als Fällungsmittel für Ligninsulfonsäure das niedermolekulare Amin wie aromatisches Amin wählt, wird es, wie man auch sich bemüht, nicht gelingen, ein geeignetes Fällungsmittel zu entdecken. Von diesem Gesichtspunkt aus wählte ich als Fällungsmittel ein hochpolymeres Amin (Glykol-Chitosan), dessen Polymerisationsgrad etwa 600 war, und es ist mir gelungen, die Ligninsulfonsäure in Ablauge bis auf b-Ligninsulfonsäure quantitativ (Empfindlichkeit über 4 Gamma) fällen zu lassen und sie titrimetrisch schnell und genau zu bestimmen. Das Prinzip dieser Kolloidtitration besteht darin, dass man eine bestimmte Menge der Glykol-Chitosan-lösung in Ablauge hinzufügt und das unverbrauchte Glykol-Chitosan mit polyvinylalkoholschwefelsäure Kalium (P.V.S.-K) gegen Toluidinblau zurücktitriert. Wenn man vorher das Äquivalentgewicht der Ligninsulfonsäure gegen Aminogruppe, das im allgemeinen bei üblichen Kochprozessen konstant (etwa 380) ist, weiss, so kann man gleich aus Polyaminverbrauch den Ligninsulfonsäuregehalt von Probelösung rechnen.

EINE NEUE BESTIMMUNGSMETHODE DES LIGNINS DURCH KOLLOIDTITRATION

Ryoiti Senzyu, Motohiro Shimizu und Kitsuji Nishida.**(Institut für Wissenschaft und Industrie der Univ. Kyushu.)**

In dem bei Gesamtcellulosebestimmung erhaltenen Waschabfall ist das Gesamtignin der Probe als Chlorlignin (genauer gesprochen Chlorligninsulfonsäure) gelöst. Könnte man deshalb die Chlorligninsulfonsäure in der Lösung bestimmen, so wird es gelingen, die Cellulose und das Lignin von Probe gleichzeitig zu ermitteln. Diese Ziel wurde zum erstenmal von uns erreicht.

Nach Cross und Bevan löst man zuerst durch Wechselwirkung von Chlorgas und Natriumsulfit das Lignin von Probe vollständig heraus. Dazum ist es schon genug die zweimaligen Wechselwirkung von Chlorgas und Natriumsulfitlösung. Die so erhaltene Chlorligninsulfonsäure-Lösung wurde mit Ammoniak alkalisch gebracht und darauf auf