植物体の繊維素定量法並びに紙料の漂白度測定法に関する研究

第九報 本多式漂白度定量分析処理反応の理論機構*

本 多 真 一**

I. 緒 論

現行未晒化学紙料の諸種の漂白度定量法によって定量し得た数値が合致しないので特別の換算図表によって各種定量法による定量数値に就いて相互間の融通性を企図し(1), 或いは実際漂白所要塩素量に就いては W. R. Carmody, J. S. Mears 両氏及び H. Hibbert 教授等(2)は含有 Lignin 量の1.5倍量とする等の非合理性は漂白度定量反応の理論的欠陥に依存するものである。

又、塩素を以てする未晒化学紙料の漂白化学処理反応の機構を W. O. Hisey, C. M. Koon 両氏(3)は酸化電圧を以て、F. Löschbrandt 氏(4), H. W. Giertz 氏(5), 駒形治氏, 木村良平氏, 山本保氏(6)は『Topochemical Reaction』を以て、或いは G. Holst 氏(7)は漂白剤の化学反応論を以てしてもなお完全に解決し得ない。著者は漂白度定量分析処理反応に関与する塩素, Lignin 及び多糖類の3成分を主要因子として漂白度定量分析処理反応中に起生する該反応の機構を究明し得たので報告する。

II. 漂白度定量分析処理反応における Ligninの化学反応に就いて

1. $\text{Cl}_2 + \text{HOCl} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3$ 処理による呈色反応

著者法(8)では $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 液の酸性化液を使用し、従って、 $\text{Cl}_2 + \text{HOCl} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3$ を以てする呈色反応を応用したもので、且つ、E. E. Harris, E. C. Sherrard, R. L. Mitchell 氏等(9)の研究法を更改併用したもの。しかして、該処理反応による呈色反応は $\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3$ の呈色反応と同様にして Lignin に依存する(10)。次に漂白化学処理とは連続脱 Lignin 処理反応である(11)から、著者法では重要な反応である。

2. Lignin と塩素との反応

著者(10)は塩素の化学的性質よりして植物体の塩素化

Fig. 1 The curves of the consumed chlorines in the bleach-degree estimations.

処理反応は有効塩素との結合反応後に酸化反応が起生するとしたが、J. D. Rue 氏(12), E. V. White 氏等(2)は同一事実を認め、八浜, 上代両氏(13) P. Traynard, A. M. Ayroud 両氏(14), L. P. Zhreblov 氏(15)は Lignin と塩素との反応機構は有効塩素の濃度が影響するとした。著者法では有効塩素の濃度は限定してあるから、漂白化学処理反応は限定される。

著者等は第七報, 第八報で結合塩素に就いて報告したが、これらの代表的定量数値を第1図(B)に図示する。第1図(B)の曲線より次の結論を得た(16)。

則ち、未晒紙料中に含有する Lignin と塩素との間に起生する化学反応は階段的化学反応で、唯一回の塩素化処理によっては完結しない。Lignin は「 $\text{Cl}_2 + \text{HOCl} \longrightarrow 2\% \text{Na}_2\text{SO}_3$ 交互処理」の反復と共に、残存未反応 Lignin の減量によって、逐次反応量は低減して遂に零化した。

この実験結果より Lignin 結合性塩素の総量(ΣClK)は各階次の結合塩素量(ClK)の総和を以て式示した:—

$$\Sigma \text{ClK} = \text{ClK}_1 + \text{ClK}_2 + \dots + \text{ClK}_n \quad (\text{A})$$

(A) 式は未晒紙料中の脱 Lignin 反応に就いて、多次塩素化処理の必要性を実証し、H. W. Giertz 氏(5), E. Hägglund 教授(17)等の研究は著者等の実験結果の妥当性を証明したもの。

*原稿受付 30. 11. 30

**浜松商科大学

III. 多糖類 (Hemicellulose) と漂白度 定量分析処理反応

1. Lignin 多糖類複合体と漂白度定量分析処理 反応

(1) 未晒紙料中の多糖類の分類

原木の多糖類 (所謂 Hemicellulose) に関する研究 (18) よりして、未晒化学紙料中の多糖類は主として、

(i) Lignin 多糖類複合体構成多糖類及び (ii) 纖維素随伴性多糖類の両部に大別される。

これらの分類所属は前者は「Polyuronides」に、後者は「Cellulosan」にし (19)、又すべての多糖類を「Wood polyose」とし (20)、或いは個別的に「Hexose units, Pentose units, Uronic acid units」とする (21) も、未だ明確を欠く。

(2) 塩素化処理後の 2% Na₂SO₃ 水溶液処理と漂 白度定量分析処理反応

Lignin 多糖類複合体に関する研究 (22) に基づいて漂白度定量分析処理反応中に起生する未晒紙料中の該複合体の化学反応に就いて検討する。

F. Löschbrandt 氏 (4) は未晒硫酸塩法紙料を塩素化

後に Alkali 処理を行って、その際 Alkali 可溶性多糖類は Lignin 多糖類複合体に所属するとし、又、L. L. Larson 氏 (23) もまた同一の結果を得た。G. C. Arnold, F. A. Simmonds, C. E. Curran 氏等 (24) は塩素化後 pH 9 ~ pH 10 の Alkali 溶液を以て処理すれば、Lignin 多糖類複合体構成多糖類が溶出するとした。

著者は 2% Na₂SO₃ 処理溶液の pH を硝子電極 (東亜電波製) にて 20°C で測定すれば pH 9.22 であった。この結果は上記 G. C. Arnold 氏等の研究と合致する。従って、Lignin 多糖類複合体構成多糖類が 2% Na₂SO₃ 水溶液処理により離脱溶出すると共に、漂白基準纖維素の収率もまたその反応機構より恒数を与える。

2. 未晒紙料中の $\frac{FLK}{L}$ - 比率とその意義

著者 (25) は紙料原木の近似分析の研究で Lignin と多糖類との結合を支持する恒数「 $\frac{FLK}{L}$ - 比率」が存在するとした。未晒化学紙料の漂白度定量分析処理反応中に離脱溶出する Furfural が Lignin 多糖類複合体より誘導される Furfural であると仮定して、「 $\frac{FLK}{L}$ - 比率」を算出して第 1 表に掲出する。

第 1 表の数値に就いて検討すれば次の通り。

(イ) 表に掲出してある三極皮、楮皮の未晒紙料では

$\frac{FLK}{L}$ - 比率及び Lignin 結合性 Pentose の分子数は大であるが、難漂白性の桑皮未晒紙料、台湾楮皮未晒紙料では低数である。しかし、Lignin 結合性 Pentose 分子数は総体的には未晒紙料含有 Lignin 量に比例する。(ロ) 表には木材及び竹材の未晒紙料の $\frac{FLK}{L}$ - 比率を表示したが、原木の数値と比較すれば、特異数値を賦与し、靱皮部の蒸解物との相異を認める。

然るに、F. Löschbrandt 氏 (4) は塩素化処理後の Alkali 処理による溶出 Wood polyose と Lignin との間には定量的関係が存在して、この溶出 Wood polyose は Lignin 多糖類複合体を構成するものとした。著者等が第 1 表に掲出した「 $\frac{FLK}{L}$ - 比率」及び「Lignin 結合性 Pentose 分子数」は特異恒数を指示し、従って、Lignin 多糖類複合体の存在と離脱溶出を指示した。しかし、この比率は F. Löschbrandt 氏の所論を肯定する。なお、これ等の恒数の統計的集計を試みるならば、蒸解度 (Degree of cooking) と密接な関係があるものと思惟する。

第 1 表 紙料原木及び未晒化学紙料の「 $\frac{FLK}{L}$ - 比率」

(イ) 靱皮纖維植物

蒸解処理 の状態	Lignin (%)	$\frac{FLK}{L} \times 100$ (%)	Lignin 構造単位に結合する Pentose の分子数 (a)	研究者	備考
桑皮	黒皮	陸地 棉 莖	——	21.67	10.33	1.00	本 岡	多 部
赤晒曹達法紙料	白皮	三 極	良 好	3.88	37.33	3.88	本 岡	多 部
		楮	良 好	2.43	24.69	2.47		
		十 文 字	外観良好	6.29	19.52	1.89		
		台 湾 楮	煮熟不足	14.11	7.87	0.79		

a: F. E. Brauns, J. J. Yirak 氏 (Paper Trade J., 1945, 125, No. 12, 55) による Lignin 構造単位 (building unit) を 840 とした。

(ロ) 木 材 三 部

原 木	辺材	シラカンバ	—	16.77	27.61	2.76 (a)	本 多	第 八 報 に 報 告
	心材	(Betula)	—	18.96	6.33	0.61 (a)		
	全材	japonica)	—	19.20	16.51	1.60 (b)		
S.P.	全材	"	稍々不良	6.35	10.55	1.02 (a)	本 多	著 者 計 算 第 七 報 に 報 告
S.P.	"	針 葉 材	良 好	2.25	10.22	0.98	萩 原	
K.P.	"	"	未蒸解物あり	11.24	15.89	1.42	岡 部	
米 国 産 原 木	辺 材	Red wood	—	—	10.64	1.02	W.H. Dore (c)	著 者 計 算 第 七 報 に 報 告
	材	Yellow pine	—	—	11.84	1.15		
	材	Sugar pine	—	—	6.31	0.61		
K.P.	靱皮	孟 宗 竹	良 好	0.94	78.72	8.69	本 多・岡 部	第 七 報 に 報 告

注: —

S.P.: 未晒亜硫酸法紙料. K.P.: 未晒硫酸塩法紙料. a: 北海道北見国紋別産。b: 満州吉林省蛟河産。c: Ind. Eng. Chem., 1920, 12, 476.

第2表 未晒化学紙料の漂白度定量分析処理反応における Furfural 離脱率
(絶乾未晒紙料 1g に対する離脱率, %)

	未晒紙料の Furfural (A)		漂白基準繊維素の Furfural (B)		漂白度定量分析処理により離脱した Furfural (C)	
	含有率 (%)	分布率 (%)	含有率 (%)	分布率 (%)	含有率 (%)	分布率 (%)
最高数値	11.09	100.00	9.54	92.78	1.45	26.06
最低数値	2.50	100.00	1.97	68.72	0.23	8.21
平均数値	5.68±1.23	100.00	4.79±1.11	81.17±3.06	0.98±0.18	18.83±3.13
平均数値の誤差率 (%)	21.65	—	23.55	3.77	18.56	16.62

注: $A=B+C$

3. 漂白度定量分析処理反応と

Furfural の離脱溶解

未晒化学紙料及び漂白基準繊維素の Furfural 含有率を定量して未晒化学紙料の漂白度定量分析処理反応中に離脱溶解した Furfural の量に就いては第七報、第八報に報告したが、漂白基準繊維素随伴性 Furfural 含有率は特異恒数を賦与するので、漂白度定量分析処理反応における総合 Furfural 離脱量を第2表に表示する。

第2表を吟味するに、漂白基準繊維素含有 Furfural の分布率を検討するに、比較的近似数値を与えるが、漂白化学処理反応中の Furfural 離脱率の誤差は比較的大数値となり、その離脱率は一定しない。しかし、K. J. Bjorkqvist, S. Gustafsson, L. Jørgensen氏等 (26), B. Domenico, C. Giorrogio 両氏 (27) は晒し処理反応中 Alkali 性処理により、Lignin 結合性多糖類が溶出するとした。寧ろ、 FLK/L -比率を算出して以て多糖類の離脱溶出する反応を検討する方が合理的である。

IV. 漂白度定量分析処理反応における塩素の化学反応

1. 晒し液の pH と漂白度定量分析処理反応液の化学組成

著者法では $Ca(OCl)_2$ 溶液の酸性化反応液を以て未晒化学紙料の漂白度定量分析を行うので、反応液の pH と化学的組成を吟味することが緊要である。

則ち、本多法による 10% 有効塩素含有 $Ca(OCl)_2$ 浸出液 5cc を蒸留水を以て 100cc に稀釈し、20% 硫酸 2cc を注加してよく振盪し、直ちに硝子電極 (東亜電波製) を以て pH を測定するに、20°C で pH1.84 であって、W. O. Hisey, C. M. Koon 両氏 (3), W. R. Carmody, J. S. Mears 両氏 (2), J. D. Rue 氏 (28) 及び

H. W. Giertz 氏 (29) 等の pH と晒液の組成に関する研究より算出すれば、 Cl_2 と $HOCl$ との組成の比率は Cl_2 約 72.4%, $HOCl$ 約 27.6% に該当する。

2. 有効塩素と未晒紙料との反応

塩素化処理反応液中の有効塩素は未晒化学紙料の繊維細胞組織内に滲透して、(4, 39) 該細胞組織内の Lignin (30, 31) に反応し、その後にその他被酸化性不純組成分に反応する。

著者は未晒化学紙料の漂白度定量分析処理反応中に Lignin に結合した塩素をば I. W. Bailey 氏法 (32) により硫酸と沃度溶液を使用して脱 Lignin 反応を顕微鏡下に検索した。しかし、漂白所要塩素量が「零」の階次の可検体を小原教授法 (33) により Safranin, Neutral red 等の色素を以て染着後顕微鏡下に検索すれば、純粋化した晒し紙料繊維細胞には随伴不純分を検出し得なかった (16)。従って、この階次が「漂白度定量分析処理反応の完結階次」である。かかる検体を引続き塩素化処理を行えば、再び有効塩素を吸収して「過剰酸化 (過剰漂白化学) 反応量」を示した (第1図A参照) (16)。

よって、塩素化処理により消費された結合塩素量と酸化反応所要塩素量との和 Cl_2 を定量して、全所要塩素量 ΣCl_2 とし、(B) 式によって算出した。

$$\Sigma Cl_2 = Cl_{21} + Cl_{22} + \dots + Cl_{2n} \quad (B)$$

(B) 式の関係は第1図(A)の曲線に図示し、該曲線は階段漂白必須性を明示し、更に H. W. Giertz 氏 (11) の研究は著者等の実験的事実を確認したことになり、P. Traynard, A. M. Ayroud 両氏 (14) の繊維細胞組織の連続脱 Lignin 処理研究は著者等の研究結果の正当性を実証したもの。

3. $\Sigma Cl_K/L$ -比率とその意義

(1) Roe 氏値と Lignin との比率

著者等 (34) は Roe 氏値/Lignin-比率に就いて検討したが、その総合関係は第3表に掲ぐる。

第3表の数値を吟味するに、Roe 氏値/Lignin-比率

第3表 Roe 氏値/Lignin-比率, 本多値/Lignin-比率
本多値/Roe 氏値-比率

比率	Roe 氏値 (a) Lignin	本多値 (b) Lignin	本多値 (a) Roe 氏値
最高数値	1.489	2.628	2.11
最低数値	0.262	0.366	1.10
平均数値	0.726±0.163	1.161±0.216	1.60±0.11
誤差率 (%)	$\frac{0.163}{0.726} \times 100 = 22.45$	$\frac{0.246}{1.161} \times 100 = 21.19$	$\frac{0.11}{1.60} \times 100 = 6.88$

注: a: 7 検体の平均値, b: 8 検体の平均値

は Genberg, Johnsson 両氏説 (35) の如く恒数を示さない。同時に著者法によるも亦、その比率は恒数を明示しない。又、W. R. Carmody, J. S. Mears 両氏 (2), H. Hibbert 教授等 (2) は漂白所要塩素量は Lignin 含有量の 1.5 倍と決定したが、著者等が第 3 表に記載したこの平均数値は 1.161 ± 0.246 であって、この齟齬の論拠は未晒化学紙料中の Lignin 反応性塩素量の相違、未晒化学紙料の特異的化学性質及びその漂白度定量法の相違に基づく。

(2) $\Sigma \text{Cl}_K / L$ - 比率

塩化 Lignin 分子中の Cl-基数を文献に就いて検討するも一定しない。従って、第 3 表に表示した如く、晒し所要量と Lignin の間には一定の関係がないのは当然の帰結で、寧ろ、 $\Sigma \text{Cl}_K / L$ - 比率を検討すべきである。よって、著者は F. E. Brauns 氏等 (36) の「Spruce lignin building unit 840」を引用して、Lignin の結合塩素基数を算出して第 4 表に示す。

Fig. 2 The relation between the ΣCl_K and numbers of chlorine radicals in the lignin building unit

1. C. F. Cross, E. J. Bevan: Researches, 1895~1900, p.p. 126, 134.
2. F. Paschke: Cellulosechemie, 1922, 3, 19.
3. W. J. Powell, H. Whittaker; J. C. S., 1924, 125, 357; 1925, 127, 132.
4. M. Phillips: J. A. C. S., 1927, 49, 2037.
5. P. B. Sarkar: J. Ind. Chem. Soc., 1934, 11, 777.
6. E. E. Harris, E. C. Sherrard, R. L. Mitchell: J. A. C. S., 1934, 55, 889.
7. O. A. Müller: Papier Fabrick., 1939, 37, 237.
8. G. V. Jansen, J. W. Bain: Can. J. Research, 1937, 15B, 279.

第 4 表 $\Sigma \text{Cl}_K / L \times 100$ の数値に就いて

Lignin に結合する Cl- 基数	$\Sigma \text{Cl}_K \times 100$ L		可検未晒化学紙料		実 験 者
	計算値 (%)	実測値 (%)	紙料原木 (草)	製造方法	
1	4.23				
2	8.44				
3	12.67	13.37	十文字桑白皮	曹達法	本多, 岡部
4	16.88	16.38	白樺 (北海道産)	亜硫酸法	本多, 萩原
5	21.11	22.68	三桠ジケ皮	曹達法	本多, 岡部
5.5	23.22	23.03	台湾格白皮	"	"
		23.04	孟 宗 竹	硫酸塩法	"
6	25.22				
6.5	27.44	27.98	楮 白 皮	曹達法	本多, 岡部
14	59.10	59.56	針 葉 材	亜硫酸法	本多, 萩原
15	62.84				
16	67.66				
17	71.77	69.66	針 葉 材	硫酸塩法	本多, 萩原

第 4 表に掲出した数値の理論的妥当性を知るべく、文献より塩化 Lignin の化学的組成を求出して第 2 図に描出した。第 2 図の縦軸は Lignin 結合性 Cl-基数を、横軸は Lignin 構成単位中の結合塩素比率を、アラビア数字は Cl-基数を、算用数字は文献出所を示す。

しかして、 $\Sigma \text{Cl}_K / L$ - 比率を塩化 Lignin の含有 Cl-基数と比較検討吟味するに、最後の硫酸塩法未晒紙料を例外として、可検体 7 紙料の $\Sigma \text{Cl}_K / L$ - 比率は塩化 Lignin の Cl 含有率に近似的に合致する。但し、塩化 Lignin 中の Cl 含有率 (%) を比較すれば差異があるが、その理論的根拠は畢竟「塩化 Lignin の分子量の相違」に基づくもので、結合 Cl-基数を比較することが緊要である。

4. 塩素による漂白度定量分析処理反応中の酸化反応

著者 (10) は既に塩素の化学反応に関して考察したが、酸化反応機構は E. Heuser, R. Sieber 両氏 (37), S. Schmidt-Nielsen 氏 (38), S. A. Fotiev 氏 (39), H. Hibbert 教授等 (40), 前田弘邦氏 (41), H. W. Giertz 氏 (11) 等の研究によってもなお、直接未晒化学紙料の漂白所要塩素量と酸化反応所要塩素量の関係は明白な欠く。

J. D. Rue 氏 (12) 及び E. V. White 氏等 (2) は $\text{Cl}_2 + \text{HOCl}$ 混液を以て漂白化学処理反応を行う時には結合反応後に酸化反応が起生するとし、著者提出理論 (10) を完全に承認し、著者理論は漂白度定量分析法の結果と合致する。著者等 (34) が或る種の漂白度定量分析処理反応には置換反応及び附加反応が共存するから、真の酸化反応所要塩素量は「 $\Sigma \text{Cl}_L - 2 \times \Sigma \text{Cl}_K$ 」より大

数となることもまた推論し得る。

以上要するに、漂白度定量分析処理反応中に起生する酸化反応所要塩素量は一般論として、次の如く推論する。則ち、

「漂白度定量分析処理反応中の n 階次における酸化反応所要塩素量 $= \text{Cl}_{2n} - 2 \times \text{Cl}_{Kn}$ を以てて式示す」又、

「漂白度定量分析処理反応中の全酸化反応所要塩素量 $= \Sigma \text{Cl}_{2n} - 2 \times \Sigma \text{Cl}_{Kn}$ を以てて式示す」

V. 結 論

未晒化学紙料は原木(草)を化学薬剤を以て蒸解生成した未完成中間物質であるので、漂白化学処理反応とは漂白化学薬剤が未晒化学紙料の細胞組織内に滲透して組織界面において該薬剤と Lignin 多糖類複合体等との間に起生する化学反応である。この不均一系反応を「Topochemical reaction」としたが、その定性的反応形態よりすれば十分説明されるが、定量的反応理論として不完全である。

著者はかかる論拠よりして、漂白度定量分析処理反応に与る主要被反応性不純物質は Lignin 多糖類複合体及び被酸性物質であり、副被反応性物質は纖維素及び纖維素随伴性多糖類であるとする。従って、Lignin 多糖類複合体と「 $\text{Cl}_2 + \text{HOCl} \longrightarrow 2\% \text{Na}_2\text{SO}_3$ 交互処理」に就いてそれぞれ別個にその化学反応を研究して、未晒化学紙料の漂白度定量分析処理反応の理論機構を確立し得た。

更に、副被反応性物質に対する塩素の化学反応は「過剰漂白化学反応(過剰酸化反応)」であって、漂白化学処理反応中で可及的防止せらるべきものであるが、著者等の研究によって酸化反応と過剰酸化反応との限界が初めて明確化した。

以上要するに、定量的研究よりすれば、漂白度定量分析処理反応は生化学的反應(Bio-chemical reaction)とした方がより合理的に反応機構が明確に説明される。

VI. 文 献

- 右田伸彦氏著：パルプ及び製紙工業実験法，昭18，1943，416頁参照。
- W. R. Carmody, J. S. Mears: Paper Trade J., 1938, 106, No. 20, 38.
E. V. White, J. N. Swartz, Q. P. Peniston, H. Swartz, J. L. Mc Carthy, H. Hibbert: Tech. Assoc. Papers, 1941, 24, 179.
- W. O. Hisey, C. M. Koon: Paper Trade J., 1936, 103, No. 6, 16
- F. Löschbrandt: Bleaching of Sulfate Pulp, Tappi Monograph, 1941.
- H. W. Giertz: Svensk Papperstidn., 1943, 46, 152.
- 駒形治氏，木村良平氏，山本保氏：紙パ技協誌，昭29，1954，8，410.
- G. Holst: Chemical Review., 1954, 54, 169.
- 本多真一：第六報，纖維学会誌投稿中。
- E. E. Harris, E. C. Sherrard, R. L. Mitchell: Jour. Amer. Chem. Soc., 1934, 56, 889.
- 本多真一：農化，昭15，1940，16，1045.
- H. W. Giertz: Tappi, 1951, 34, 209.
- J. D. Rue: Paper Trade J., 1940, 110, No. 26, 98.
- 八浜義和，上代昌両氏著：リグニンの化学，昭21，210頁，その他。
- P. Traynard, A. M. Ayroud: Bull. Soc. Chem. France, 1952, 1001.
- L. P. Zherebov. Legkaya Prom., 1943, No. 15.
- 本多真一，萩原和夫：京大化学研究所第15回春期講演会(昭和16年，1941，6月7日)発表。
- E. Hägglund: Chemistry of Wood, 1951, p. 514.
- F. W. Norris, J. P. Preece: Biochem. J., 1930, 24, 60.
- A. G. Norman: The Biochemistry of Cellulose, the Polyuronides, Lignin, etc., 1937, p. 36.
- H. Staudinger, F. Reinecke: Holz Roh-u. Werkstoff, 1939, 2, 321.
- L. E. Wise, E. K. Ratliff: Anal. Chem., 1947, 19, 459.
- K. Freudenberg: Ann. Rev. of Biochem., 1939, 8, 1.
——: Fortschritte der organische Naturstoffe 1939, Bd. II, S. 1.
L. E. Wise: Wood Chemistry, 1952, vol. 1, p. 369.
F. E. Brauns: Wood Chemistry, 1952, vol. 1 p. 530.
E. E. Harris: Tappi, 1953, 36, 402.
本多真一，四方虎雄：化研講，昭19，1944，13，215.
——: 京大化研第14回秋期講演会(昭17年，1942，12月5日)発表。
- L. L. Larson: Paper Trade J., 1941, 113, No. 20, 25.

- 24 G. C. Arnold, F. A. Simmonds, C. E. Curran :
Paper Trade J., 1938, 107, No. 10, 32.
- 25 22 の文献の中著者の文献を指す。
- 26 K. J. Bjorkqvist, S. Gustafsson, L. Jørgensen :
Svensk. Papperstidn., 1953, 56, No. 19, 734.
- 27 B. Domenico, C. Giorogio : Ind. Carta, Milano,
1954, 8, No.2, 11.
- 28 J. D. Rue : Trans. Amer. Electrochem. Soc.,
1938, 73, 137.
- 29 H. W. Giertz : E. Häggglund, Chemistry of Wood,
1951, p. 506.
- 30 P. W. Lange : Svensk Papperstidn., 1947, 50,
130.
- 31 G. Jayme, Harder-Steinhäuser : Holzforschung,
1947, 1, 33.
- 32 I. W. Bailey . Ind. Eng. Chem., 1938, 38, 10.
- 33 小原亀太郎氏著 : 顕微鏡による纖維研究法。
- 34 本多真一, 岡部政人 : 第七報, 纖維学会誌投稿中
- , ——, 萩原和夫 : 第八報, 纖維学会誌投稿中
- 35 Genberg, Johnsson : Paper Trade J., 1926, 52,
No. 23.
- 36 F. E. Brauns, J. J. Yirak : Paper Trade J.,
1947, 125, No. 12, 55.
- 37 E. Heuser, R. Sieber : Zeitschr. angew. Chem.,
1913, 26, 801.
- 38 S. Schmidt-Nielsen : Papier J., 1938, 106, No.
20, 38.
- 39 S. A. Fotiev: Bumazh. Prom., 1938, 16, No.
1, 15,
——: Pulp & Paper Mag. of Can., 1938, 39
Oct. 749.
- 40 E. V. White, J. N. Swarz, J. L. McCarthy, H.
Hibbert : Papier-Fabrik., 1939, 37, Auszüge 60.
- 41 前田弘邦 : 織試彙, 昭 14, 1939, 第 7 号, 11.

ON THE CELLULOSE ANALYSIS AND BLEACH METHOD OF THE CELLULOSIC MATERIALS.

PART IX. THE THEORY AND MECHANISM ON THE BLEACH-DEGREE ANALYSIS OF THE UNBLEACHED PULPS BY THE WRITHER.

Sin-iti Honda.

On the reaction of chemical bleaching, F. Löschbrandt and H. W. Giertz had reported that the chemical reactions occurred in the chlorine bleaching were "Topochemical reactions". But, because the unbleached chemical pulps are derived from the plant body tissues, so that present writer is considering that these bleaching chemical reactions should discuss as the biochemical reactions.

From the author's opinions, author had considered on the biochemical reactions of the lignin-carbohydrate complex, the polysaccharides accompanied with the cellulose and chlorine respectively.

The plant tissue cells of the unbleached chemical pulps reacted with chlorine, and at first chlorine acted on the lignin-carbohydrate complex, than lignin chlorides are dissolved out by the 2% Na_2SO_3 solution treatments. The part of the polysaccharides of the lignin-carbohydrate complex would be removed by the 2% Na_2SO_3 solution treatments according to the susceptibility of the alkalinity of the 2% Na_2SO_3 solution.

The chemical reactions of the chlorine in the bleach-degree analysis consist of additive, substitutive and oxidative reactions. And the ratios of these three reactions are not definitely, but those ratios are influenced by the properties of the unbleached chemical pulps. Especially, in some unbleached pulps the additive and substitutive reactions had occurred in the first chlorination stages.

At last, as the all chemical reactions have the end points, the chemical reactions occurred in the pulp bleaching have the end points also. Furthermore, the overoxidations of the bleach chemical reactions are expressed theoretically and defined by the writer's bleach-degree analysis. Those relations of the bleach chemical reactions which occurred in the bleach-degree estimations are illustrated in the Fig.I.