

臺灣總督府臺南高等工業學校

學 術 報 告

第 五 號

木蠟漂白に關する研究 (其 十)

教 授 佐 久 間 巖
教 授 百 瀬 五 十
助 教 授 賴 再 得

著者等は既に金屬石鹼を觸媒とし空氣送入に依る木蠟の酸敗現象に就て報告せり (本學術報告, 昭和15, 第4號, 13)、本報告に於ては木蠟の空氣漂白に際するマンガン石鹼の觸媒的影響に關して述ぶる所あらんとす。

I マンガン石鹼の調製

マンガン石鹼はソーダ石鹼液と硫酸マンガン水溶液を以て複分解法に依り調製したるものなり (H. J. Braun : Die Metallseifen, 1932)、即ちカプリン酸及び大豆油を用ひ、前者は其の2gを正確に秤取し約25ccの95%酒精に溶解し、 $\frac{N}{5}$ 苛性ソーダにてフェノールフタレインを指示薬として中和を行ひたり、而して大部分の酒精を驅逐し去り、殘液に水を加へて150ccとなし2-5%過剰の硫酸マンガン₂を30ccの水に溶かし攪拌をなしつゝソーダ石鹼液を添加せり、溫度は60°Cに於て作用せしめしものにして豫め兩液を同溫度になして混じたり、析出せる沈澱は約1時間靜置し濾過せる後反復水洗し次に酒精にて洗滌して水及び殘留脂肪酸を除去し、最後

に冷エーテルにて洗ひ 40°C に於て真空乾燥に附したるものなり。大豆油は先づ鹼化價を測定し鹼化せしむるに相當量の $\frac{N}{2}$ 酒精性苛性カリにて鹼化し、大部分の酒精を蒸發し去れるものをカプリン酸の場合と同様にして調製せり。カプリン酸は中和價 323.14, 沃素價 0.91, 大豆油は化學用品にして酸價 0.60, 鹼化價 195.36, 沃素價 129.22 なる數値を示せり。

マンガン石鹼の分析は次の如くなしたるものなり、即ち水分は試料約 1g を直徑 8cm の時計皿に擴げ 60°C, 16 時間真空乾燥したるものにして、金屬石鹼の分解は石鹼をエーテルと稀鹽酸との混合液にて分液漏斗中に於て反復振盪し、次にエルレンマイヤーフラコに入れて温浸し容易に分解せしめ得たるを以て、遊離せる脂肪酸は分液漏斗にてエーテルに移行せしめ、水洗後エーテルを驅逐し 40°C 真空乾燥後中和價、沃素價の測定を行ひたり。

第 1 表

金 屬 石 鹼	水分(%)	灰分(%)	金屬石鹼分解脂肪酸	
			中 和 價	沃 素 價
カプリン酸マンガン	2.40	18.57	326.08	0.55
ク (熔 融)	1.06	18.83	322.05	0.41
大豆油脂肪酸マンガン	1.41	15.65	212.51	60.32

熔融と記せるは大部分脱水完了後温度を上昇せしめて熔融状態に保ち以て残留せる水分を脱却したるものなり、漂白に使用せる木蠟は市販の生蠟にして沃素價(ウイス法) 35.30, 過酸化物 0.72, 酸價 46.48 にして Hess-Ives チントフォトメーターに依る色價青 219.0, 青緑 211.0, 緑 170.5, 黄緑 137.8, 赤 137.8, 過酸化物は A. Taffel 及 C. Revis の行へる方法 (J. Soc. Chem. Ind., 1931. 50, 89T) に依りて定め、生蠟 1g に對する $\frac{N}{10}$ チオ硫酸ソーダ溶液の cc 數にて示せるものにして、色相は Hess-Ives チントフォトメーターに依り試料 20g を直徑 9cm のペトリ氏皿中にて冷却固化せしめたるものに就て測定し、Mead-Haris の色價にて表はしたるものなり。

II マンガン石鹼の添加量

木蠟 50g を 300cc の平底スラスコに取り毎分約 3l の空氣を 40 時間送入し、100°C に於て空氣漂白を試みたり。

第 2 表

種 類	マンガン石鹼 添加(%)	色 價					沃素價 (ウイイス)	過酸化物	酸價
		青	青緑	緑	黄緑	赤			
カブリン酸マンガン	0.0125	219.0	211.0	182.0	155.0	146.2	34.10	1.09	47.56
〃	0.0250	229.0	211.0	182.8	150.6	141.9	33.97	1.16	48.14
〃	0.0500	150.6	113.3	70.9	42.8	27.6	11.24	10.19	54.69
〃	0.2000	146.2	110.3	68.9	42.8	28.6	7.28	5.81	59.66
大豆油マンガン	0.0125	229.0	229.0	189.0	160.0	146.2	34.46	1.49	48.15
〃	0.0250	239.5	219.0	196.0	160.0	150.6	34.65	1.60	47.18
〃	0.0500	165.0	134.0	96.2	50.8	35.5	15.50	12.15	50.82
〃	0.2000	155.0	116.5	70.9	38.4	24.7	6.17	6.27	63.00

上表に依つて見るにカブリン酸マンガン及び大豆脂肪酸マンガン共に 0.025% に於ては色相却つて不良化し、0.05% 以上にして初めて漂白の現象相當顯著なるを認め得れど沃素價は急激に低下し、過酸化物及び酸價は是れに反して増加するものゝ如し。

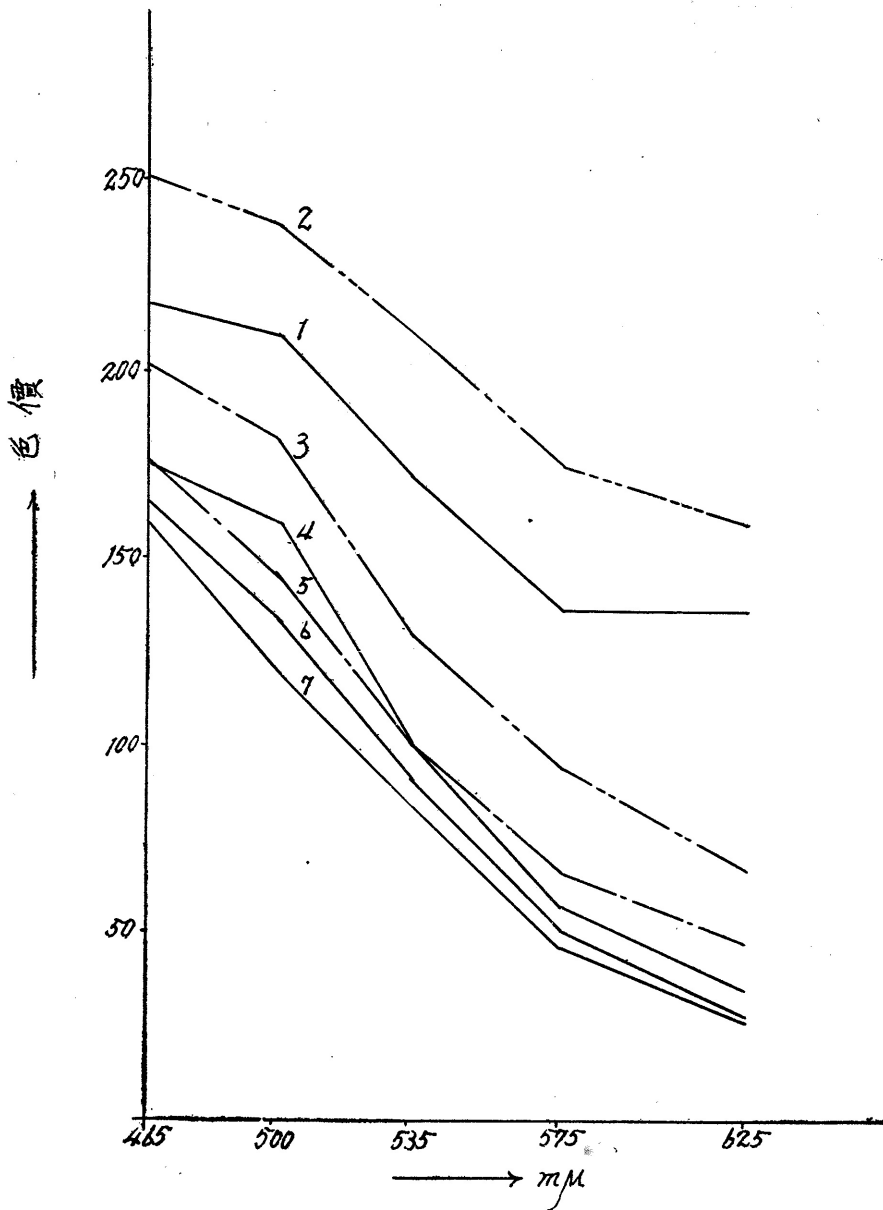
III 漂白中に於ける木蠟の變化

0.1% の大豆油混合脂肪酸マンガンを加へ前項同様漂白試験を行ひたり。

第 3 表

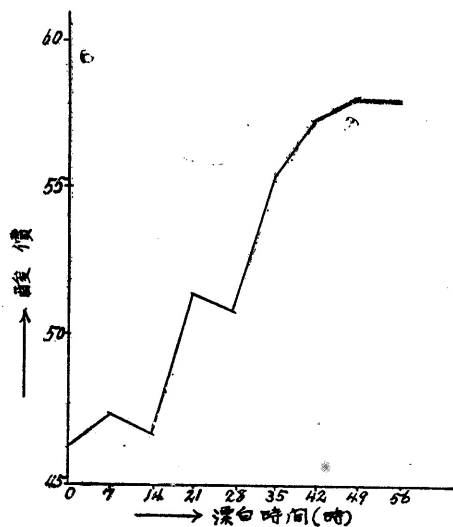
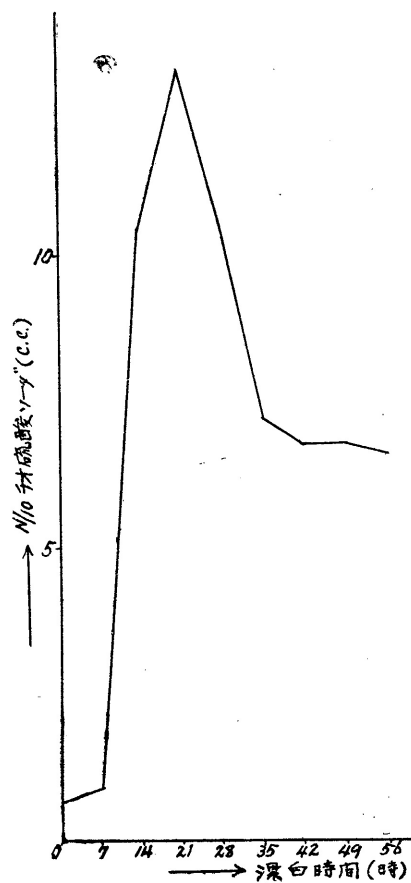
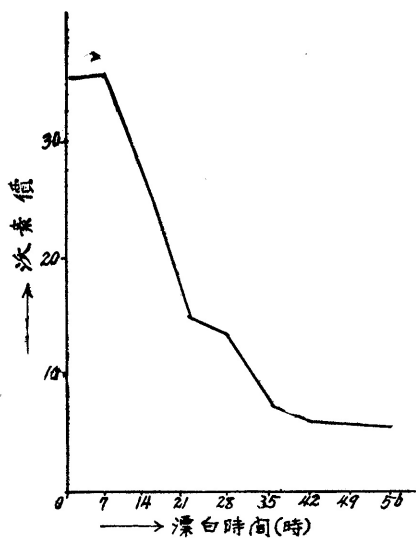
漂白時間(時)	色 價					沃素價	過酸化物	酸 價
	青	青緑	緑	黄緑	赤			
0	219.0	211.0	170.5	137.8	137.8	35.30	0.72	46.48
7	251.0	239.5	211.0	176.0	160.0	35.99	0.95	47.51
14	203.0	182.0	130.2	93.6	68.9	26.71	10.49	46.70
21	176.0	160.0	101.6	67.0	47.6	14.92	13.23	51.49
28	176.0	146.2	101.6	57.7	32.6	13.48	10.51	50.92
35	165.0	134.0	91.1	50.8	28.6	7.83	7.20	55.56
42	165.0	130.2	93.6	50.8	28.6	6.39	6.77	57.59
49	160.0	123.1	88.7	47.6	27.3	5.93	6.78	58.16
56	160.0	112.7	83.9	46.0	27.3	5.52	6.58	58.14

第 1 圖



第 1 圖 1は漂白時間零時間、2は7時間、3は14時間、4は21時間、5は28時間、6は35時間、7は56時間の色價を又第 2 圖は沃素價、過酸化物質及び酸價を夫々圖示せるものなり。

第 2 圖



第1,2 兩圖に示すが如く漂白時間 7時間迄は其の色價却つて増大し、7時間以後に於て色價及び沃素價の漸減を來し而して酸價は漂白中絶えず逐増し、又過酸化物は21時間にて最大値を示し是れ亦漸減せり、即ち空氣送入に依りて生ずる過酸化物の量と色相との間には並行的關係を見出すこと能はず、更に各試料に就て König-Martens スペクトロフォトメーターに依り吸光係數を測定せり、即ち試料のキシロール溶液を入れたる觀測管を向つて左測に、キシロール觀測管を右側に置き、測角を α とし兩者の位置を代へたる場合の角を α' とし次式に従つて吸光係數Eを算出せり。

$$E = \frac{\log \tan \alpha - \log \tan \alpha'}{kg/l \times d}$$

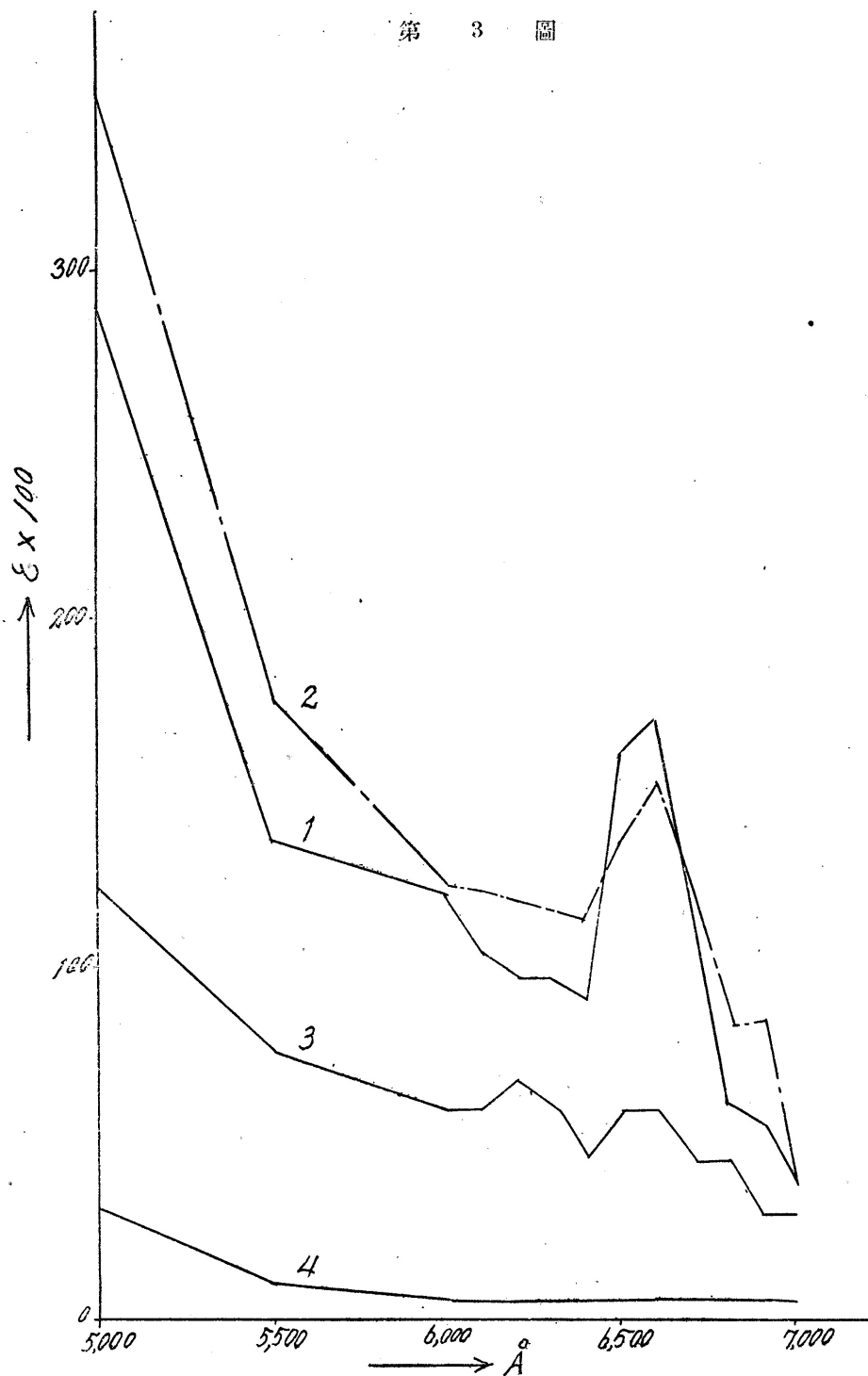
但し d は觀測管中に於ける可檢液の光線透過距離cm

第 4 表

$\frac{\text{Å}}{\text{實驗}}$	5,000	5,500	6,000	6,100	6,200	6,300	6,400	6,500	6,600	6,700	6,800	6,900	7,000
1	2.9304	1.3975	1.2230	1.0660	0.9976	0.9913	0.9250	1.6289	1.7180	1.2320	0.6162	0.5390	0.3732
2	3.5142	1.7856	1.2239	1.2239	0.9954	0.9954	1.1504	1.3883	1.5477	1.2289	0.8391	0.8402	0.3795
3	1.2337	0.7702	0.6036	0.6100	0.6361	0.6088	0.4623	0.6152	0.6083	0.4563	0.4568	0.3106	0.3043
4	0.6038	0.2978	0.1539	0.2269	0.2269	0.2335	0.2335	0.2269	0.2269	0.2369	0.2335	0.2269	0.2269
5	0.4521	0.2301	0.1834	0.2147	0.2069	0.1756	0.1912	0.1911	0.1833	0.1766	0.1833	0.1833	0.1988
6	0.3582	0.1754	0.1244	0.1244	0.1265	0.1498	0.1244	0.0990	0.0758	0.0780	0.1012	0.1012	0.1249
7	0.3253	0.1006	0.0503	0.0761	0.0635	0.0761	0.0759	0.0759	0.0759	0.0633	0.6600	0.0886	0.0897
8	0.3176	0.0991	0.0635	0.0635	0.0635	0.0505	0.0505	0.0660	0.0660	0.0635	0.0635	0.0505	0.0505
9	0.3141	0.0991	0.0527	0.0506	0.0527	0.0505	0.0505	0.0485	0.0505	0.0503	0.0503	0.0507	0.0528

上表より明らかなる如く漂白時間14時間にして 6,500Å~6,600Åに於ける特有の極大吸収を失へり。

第 3 圖



、第3圖は第4表を圖示せるものにして、1は原木蠟、2は漂白7時間、3は14時間、4は56時間なり。

IV 酒精處理蠟の漂白

生蠟の酒精處理を行ひ其の可溶性物質を除去せるものが、其の然らざるものに比し漂白容易なるは既に報告せる所なり(本學術報告, 昭和14, 第3號, 29)、本實驗に於ては生蠟400gを3lのフラスコに取り95%酒精 2,000ccを加へ、還流冷却器を附し約8時間湯浴上にて加温しつゝ抽出し、冷却後抽出液を分離せる後残渣に再び 2,000ccの酒精を添加し、同様の抽出を反復すること5回にして大部分の可溶性物質を除去し、斯くして得たる處理蠟の空氣漂白を試みたり、即ち大豆油混合脂肪酸マンガ 0.1%を加へ毎分約3lの空氣を送入し100°Cに於て漂白せり。

第 5 表

實驗	漂白時間 (時)	色 價					沃素價	過酸化物	酸價
		青	青綠	綠	黃綠	赤			
1	0	239.5	211.0	189.0	165.0	165.0	19.78	0.92	3.91
2	7	150.6	113.3	79.4	46.0	27.3	10.00	13.82	8.82
3	14	141.9	110.3	67.0	38.4	27.3	7.99	8.03	9.79
4	21	130.2	101.6	67.0	32.6	27.3	5.61	8.09	11.65
5	23	130.2	101.6	67.0	32.6	27.3	5.58	12.84	14.75
6	35	130.2	101.6	67.0	32.6	27.3	3.93	13.39	14.95

König-Martens スペクトロフォトメーターに依りEを測定したる結果次の如し。

第 6 表

實驗	5,000	5,500	6,000	6,100	6,200	6,300	6,400	6,500	6,600	6,700	6,800	6,900	7,000
1	3.9518	2.6625	1.9165	1.7934	1.6711	1.7127	1.7925	2.0889	2.0889	1.5914	1.3489	1.1520	1.0747
2	0.4347	0.2076	0.1370	0.1217	0.1141	0.1065	0.0989	0.0914	0.0762	0.0762	0.0762	0.0610	0.0610
3	0.32578	0.0988	0.0304	0.0457	0.0458	0.0534	0.0382	0.0382	0.0306	0.0537	0.0537	0.0614	0.0538
4	0.2391	0.0696	0.0316	0.0189	0.0254	0.0254	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190
5	0.2345	0.0980	0.0382	0.0382	0.0263	0.0263	0.0382	0.0354	0.0354	0.3540	0.0354	0.0354	0.0354
6	0.2505	0.1332	0.0317	0.0673	0.0675	0.0582	0.0582	0.0679	0.0679	0.0695	0.0695	0.0695	0.0695

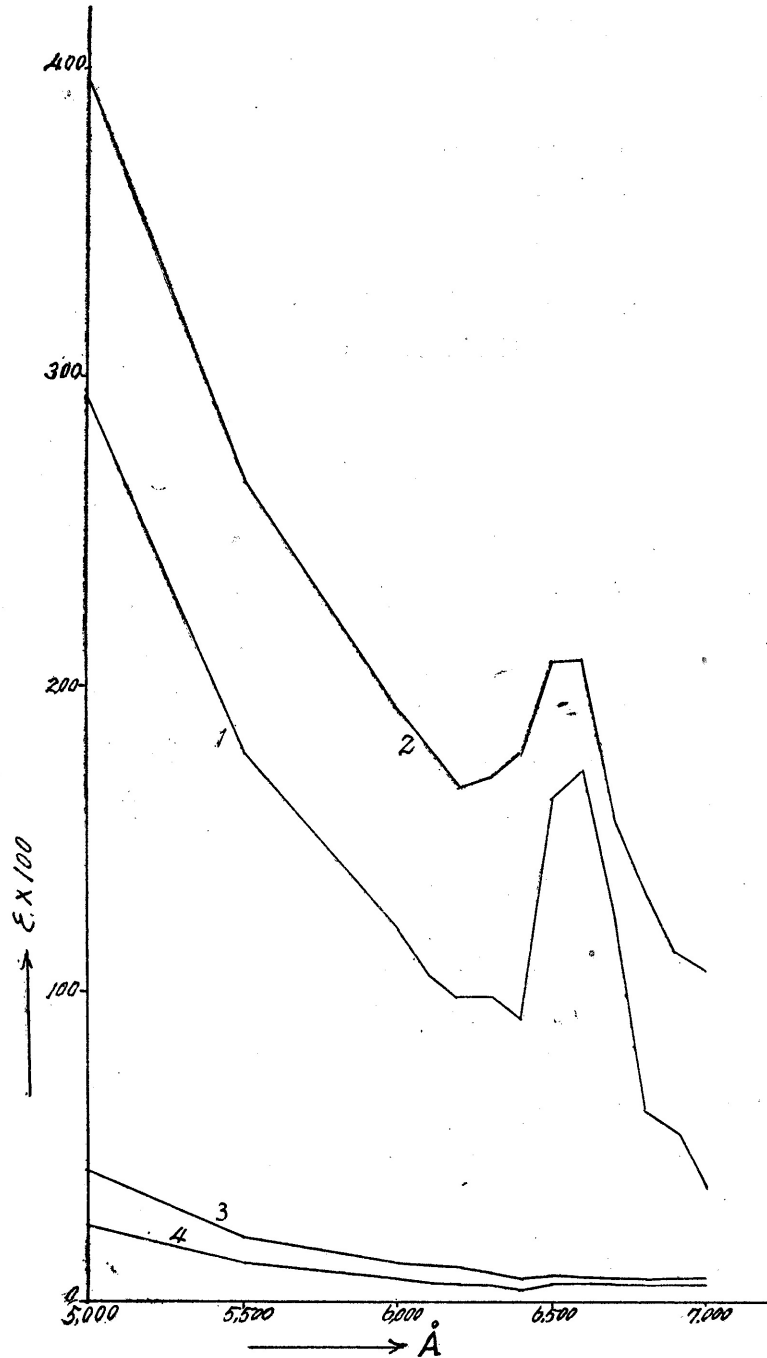
上表より明らかなる如く酒精處理蠟に於ては既に漂白時間7時間にして色價、沃素價の甚だしき低下、過酸化物、酸價の上昇を見、生蠟に比し遙に漂白容易なり、而して21時間以後に於ては色價の低下を現はさず、又漂白7時間にして極大吸収消失したり、第4圖に依り一層明瞭なるべし、但し1は生蠟、2は酒精處理蠟、3は漂白時間7時間、4は35時間なり。

V 酒精抽出物のパラフィン中に於ける漂白

前項實驗の酒精抽出物より酒精を驅逐せるものを化學用パラフィンに15%添加して溶解せし

め、大豆油混合脂肪酸マンガン 0.1%を加へ、毎分3lの空気を吹込み、100°C に於て空気漂白を行へり。

第 4 圖



第 7 表

実験	漂白時間 (時)	色 價					沃素價	過酸化物	酸價
		青	青緑	緑	黄緑	赤			
1	0	211.0	196.0	160.0	132.0	119.7	17.99	0.57	16.53
2	7	79.4	54.2	28.6	26.0	16.2	11.11	2.02	13.70
3	14	73.0	47.6	28.6	22.2	16.2	8.56	2.17	12.64
4	21	68.9	47.6	28.6	22.2	16.2	8.50	2.78	11.95
5	28	68.9	47.6	28.6	22.2	16.2	7.47	3.11	10.76
6	35	68.9	47.6	28.6	22.2	16.2	6.61	3.16	10.63

次に空気漂白7時間の試料に就て König-Martens スペクトロフォトメーターに依る吸光係數次の如し。

第 8 表 (E×100)

試料	4,500 Å	5,000	5,500	6,000	6,100	6,200	6,300	6,400	6,500	6,600	6,700	6,800	6,900	7,000	Σ E×100
1	195.17	86.33	61.92	47.17	44.26	40.80	46.61	54.77	56.34	53.27	40.44	30.06	25.40	25.15	807.69
2	13.41	3.41	0.68	0.57	0.26	0.34	0.45	0.44	0.46	0.46	0.46	0.46	0.57	0.57	22.64

生蠟酒精可溶性物質は空気吹込7時間にして赤褐色粘稠性物質となりてパラフィン不溶性に變じ、容器の底部に沈降す、本物質は酒精及び石油エーテルに不溶性にしてエーテルには少量溶解し、ベンゾール、アセトンには相當の溶解度を有す。

VI 漂白と紫外部に於ける吸収

木蠟色素を日光漂白に附するに其の色素の特徴たる可視部 (6,500 Å 附近) に於ける極大吸収が短時日にして消失する事實は既に報告せり (工業化學雜誌, 昭和10, 38, 514)、本實驗に於ては紫外部に於ける光線吸収が如何に變化するやを實驗し、他方觸媒を用ひて空氣を送入し木蠟の漂白を行ふ際の變化と比較せり。

實驗 I 市販生蠟300gを熔融し、10倍量の0.01%苛性ソーダ溶液中にて蠟花をつくり、1cm以下の大きさを有するものを50cm×50cmのガラス板上に擴げ、昭和15年3月中毎日約7時間午前9時30分より午後4時30分迄日光曝露を行へり。

第 9 表

実験	日光曝露 時間(時)	日数	色 價					沃素價	過酸化物	酸價
			青	青緑	緑	黄緑	赤			
1	0	0	219.0	211.0	171.8	137.8	137.8	35.30	0.72	46.48
2	5	$\frac{1}{2}$	170.5	165.0	130.2	116.4	104.4	31.90	18.92	46.68
3	12	$1\frac{1}{2}$	155.0	150.6	116.2	98.9	79.4	28.95	17.32	49.88
4	19	$2\frac{1}{2}$	155.0	123.1	93.6	75.1	35.5	25.66	9.56	47.22
5	19	6	126.6	98.9	79.6	59.4	35.5	24.35	12.64	47.19
6	19	8	104.4	98.9	75.1	50.8	35.5	21.57	17.00	47.32
7	19	10	98.9	91.1	59.4	35.5	22.2	18.17	14.82	49.07
8	40	13	81.6	77.2	42.8	35.5	22.2	15.74	7.94	48.80
9	61	17	91.1	68.9	42.8	28.6	16.2	14.80	7.46	49.82

実験II 市販生蠟(実験Iと異なる試料)を実験Iと同様漂白処理を行ひたり。

第 10 表

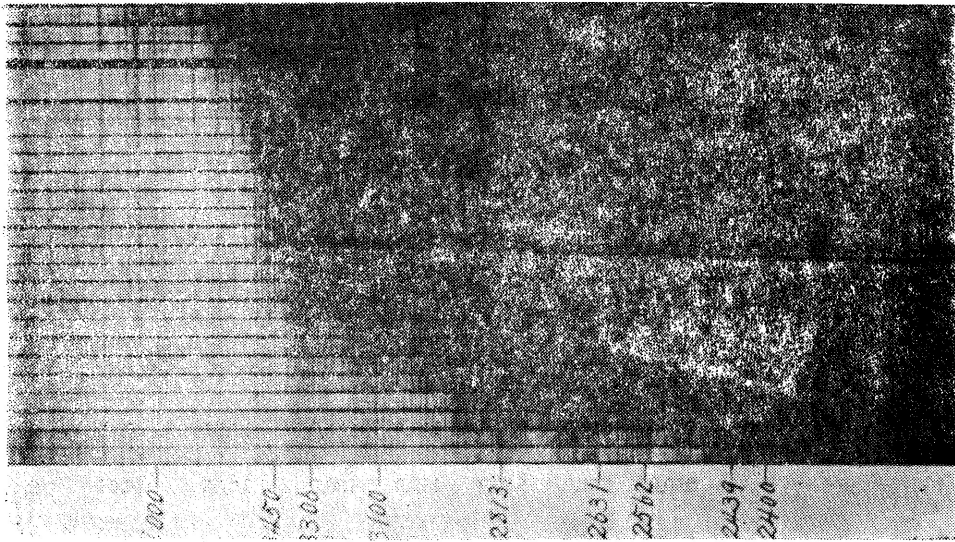
実験	日光曝露 時間(時)	日数	色 價					沃素價	過酸化物	酸價
			青	青緑	緑	黄緑	赤			
1	0	0	251.0	229.0	211.0	165.0	155.0	17.28	0.45	21.61
2	5	$\frac{1}{2}$	280.0	251.0	219.0	182.0	130.0	15.55	16.01	20.81
3	12	$1\frac{1}{2}$	203.0	189.0	155.0	107.3	83.9	14.50	23.27	19.19
4	19	$2\frac{1}{2}$	189.0	155.0	119.7	79.4	50.8	13.80	14.66	19.32
5	19	6	182.0	146.2	110.2	75.1	46.0	13.78	18.23	19.16
6	19	8	137.8	123.1	91.1	63.1	42.8	12.35	16.84	19.17
7	19	10	134.0	116.5	83.9	61.3	38.4	11.75	16.58	19.57
8	40	13	104.4	86.2	68.9	38.4	28.6	11.38	21.95	19.41
9	61	17	91.1	75.1	39.9	22.2	16.2	9.97	17.53	20.10

實驗III 第 III 項 實驗

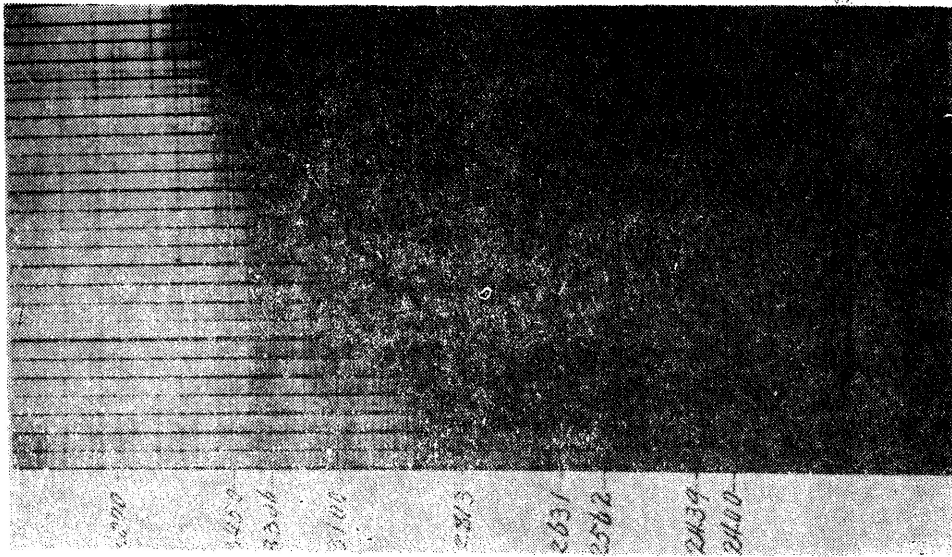
實驗IV 第 IV 項 實驗

實驗V 第 V 項 實驗

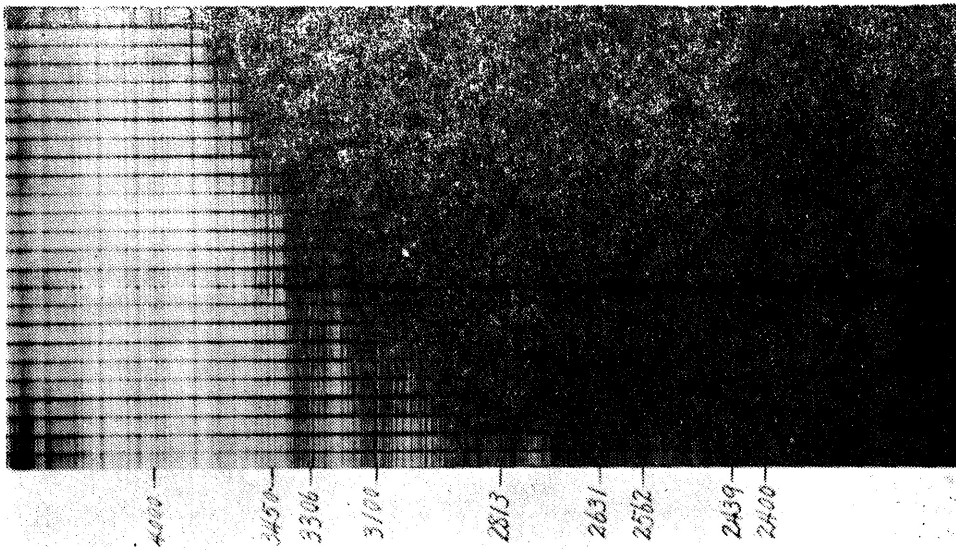
第 5 圖 (實驗I-1)



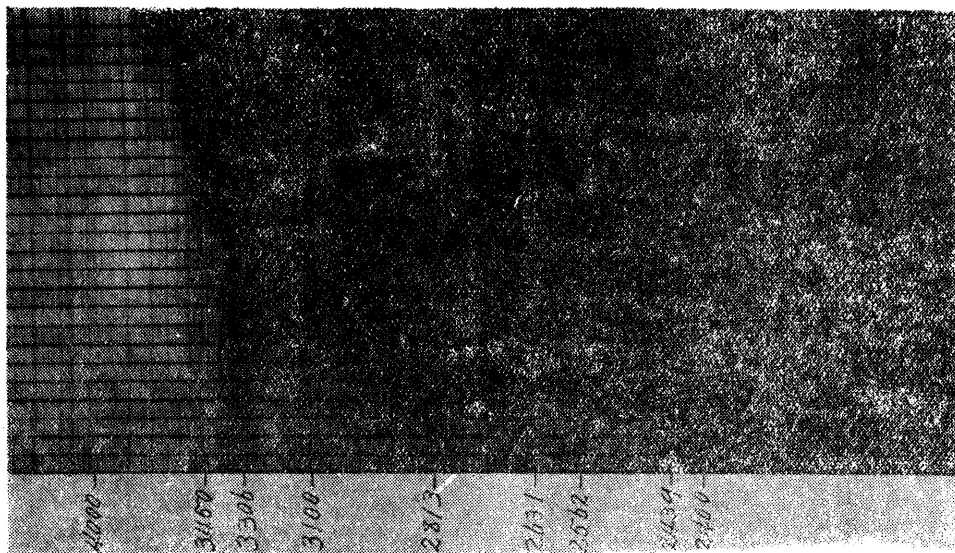
第 6 圖 (實驗I-2)



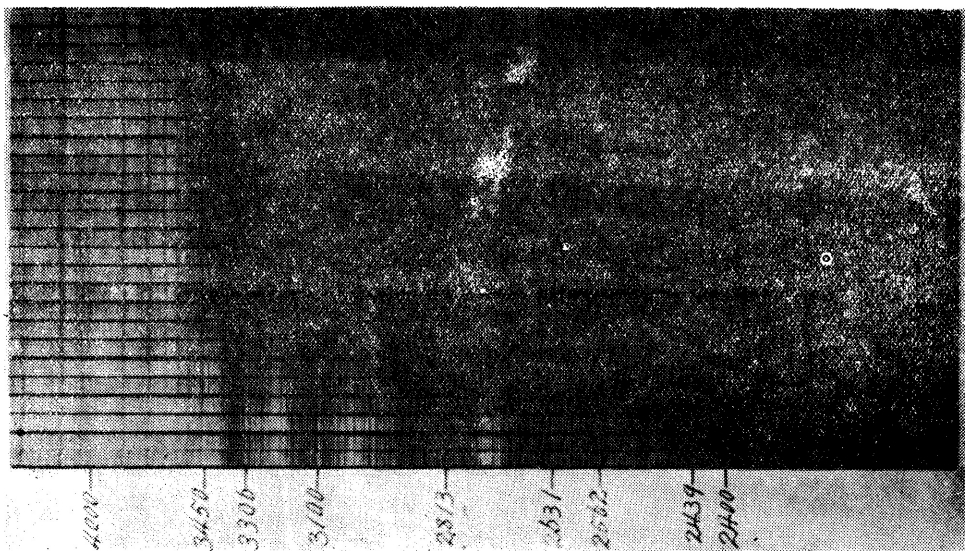
第 7 圖 (實驗I-3)



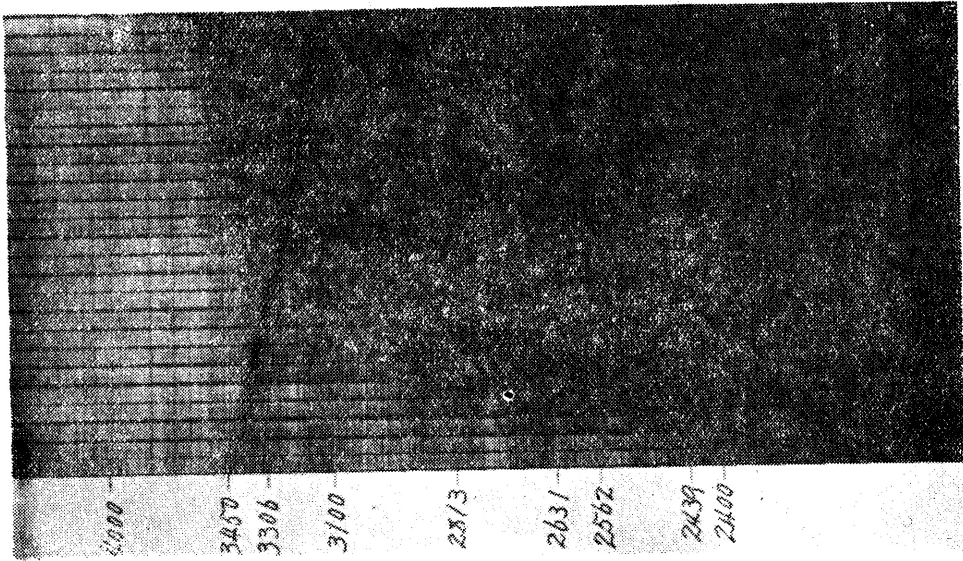
第 8 圖 (實驗II-1)



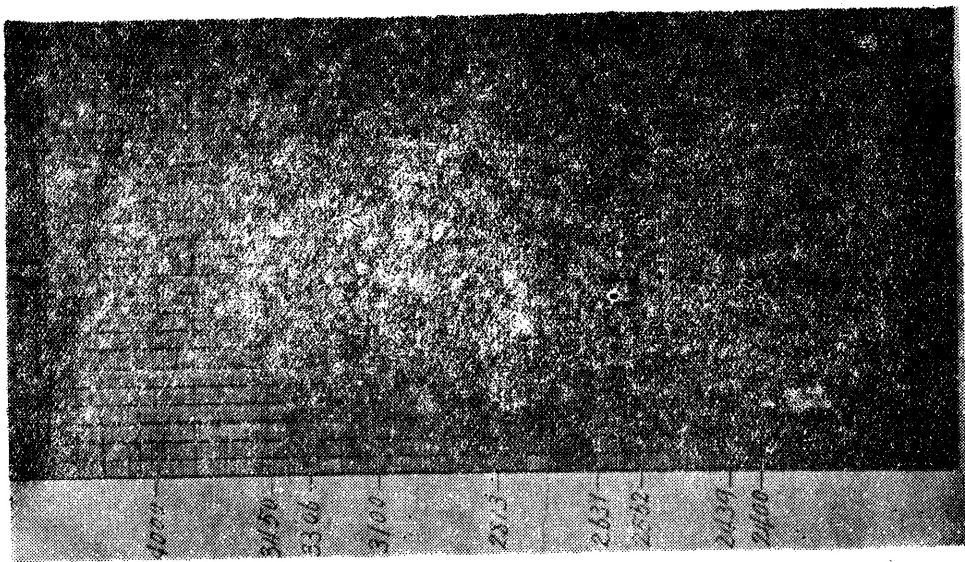
第 9 圖 (實驗I-2)



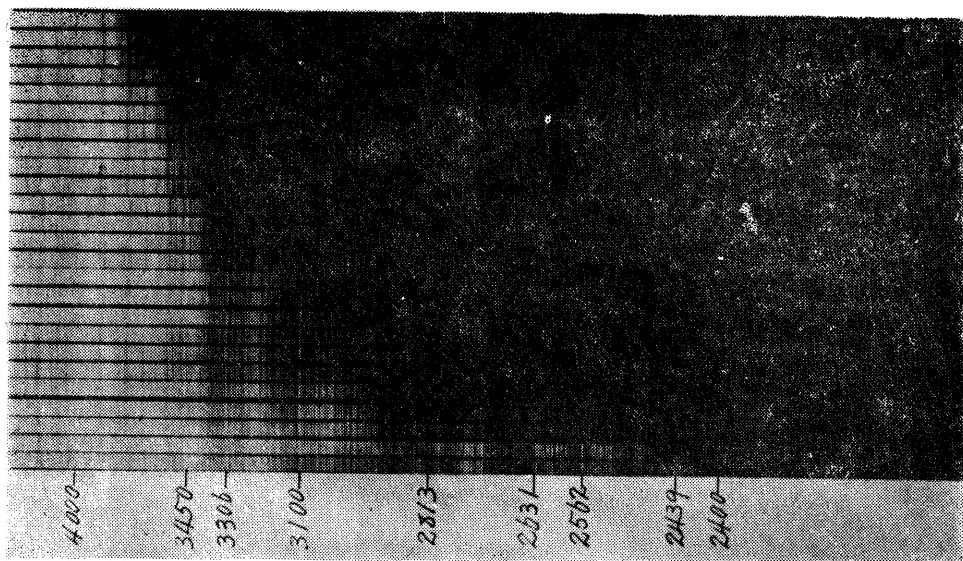
第 10 圖 (實驗II-3)



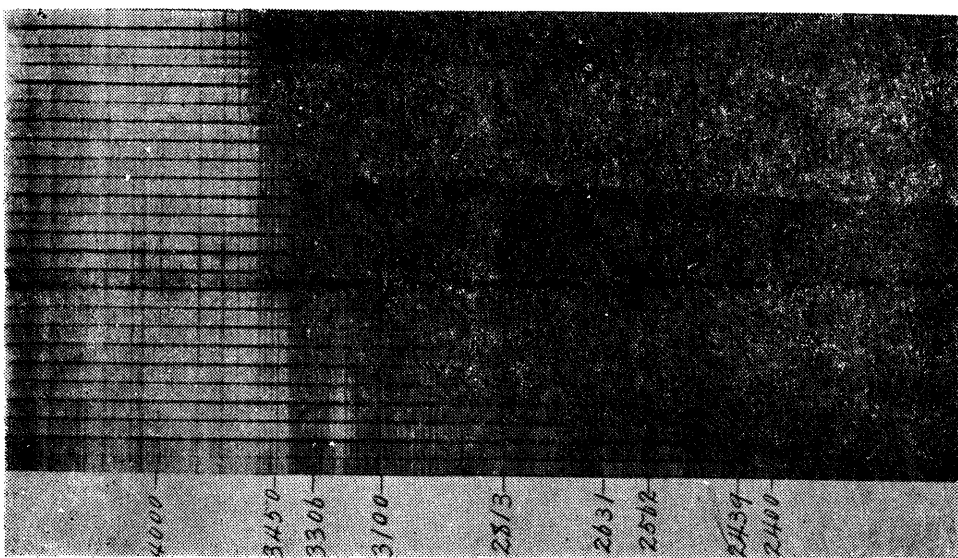
第 11 圖 (實驗III-1)



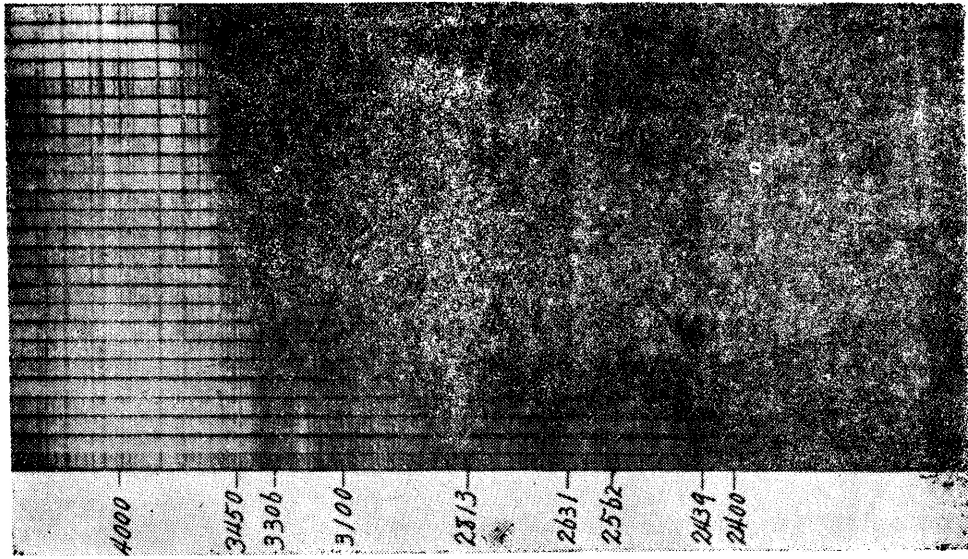
第 12 圖 (實驗III-2)



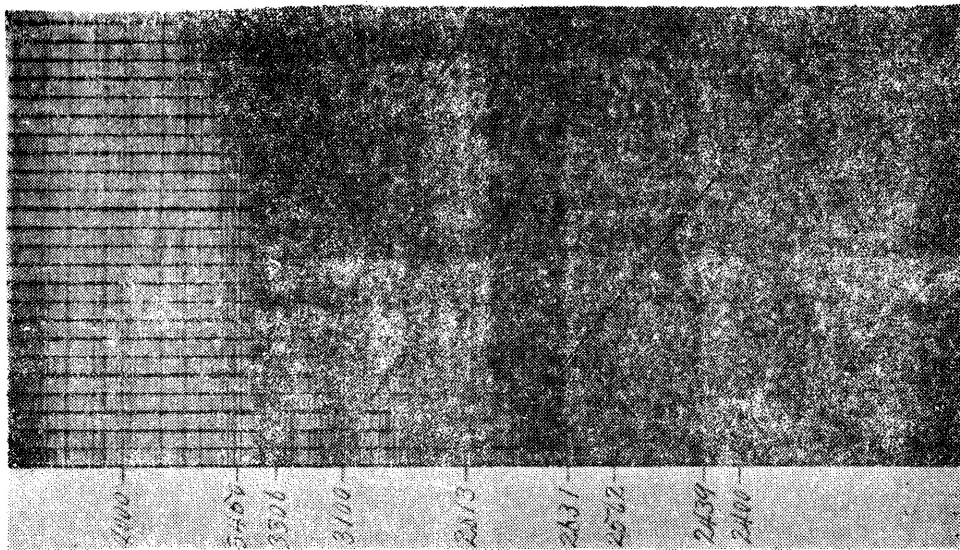
第 13 圖 (實驗III-3)



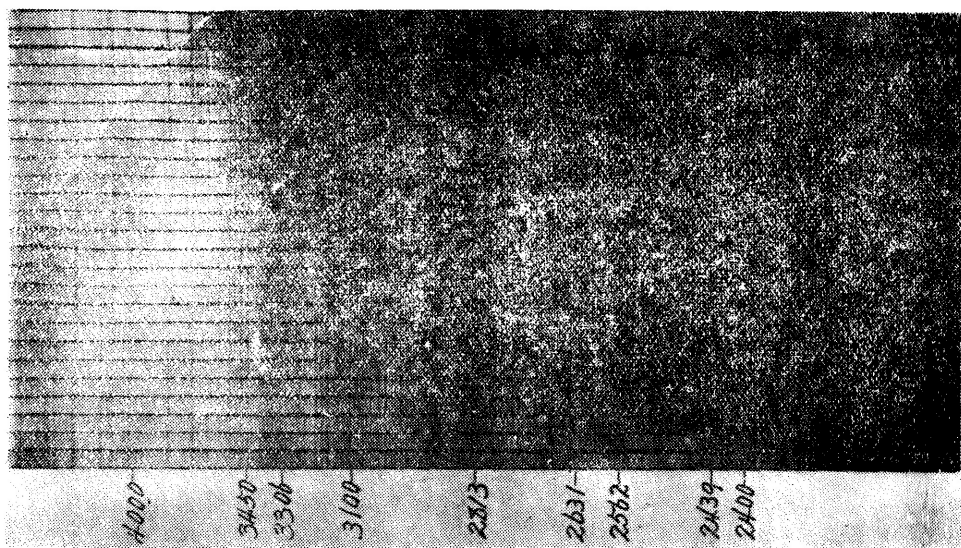
第 14 圖 (實驗IV-1)



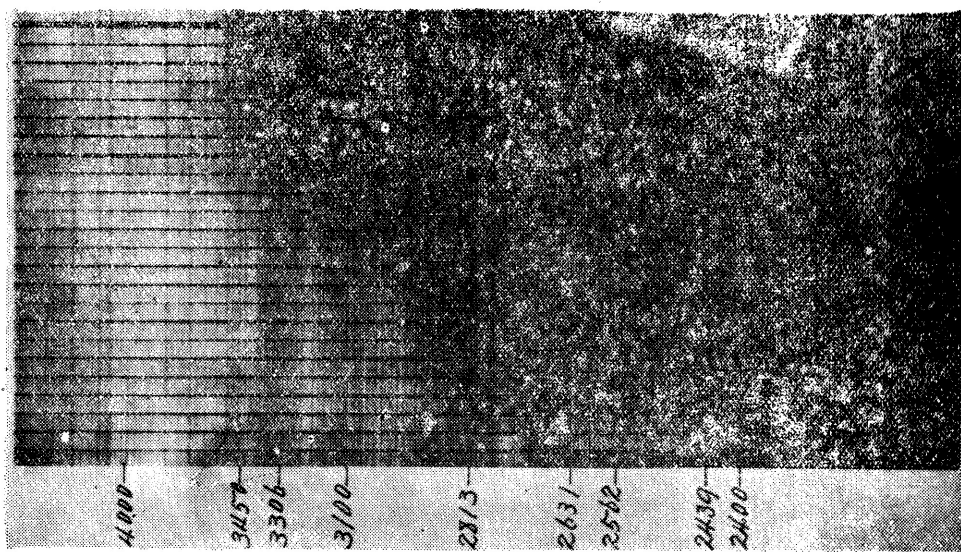
第 15 圖 (實驗IV-2)



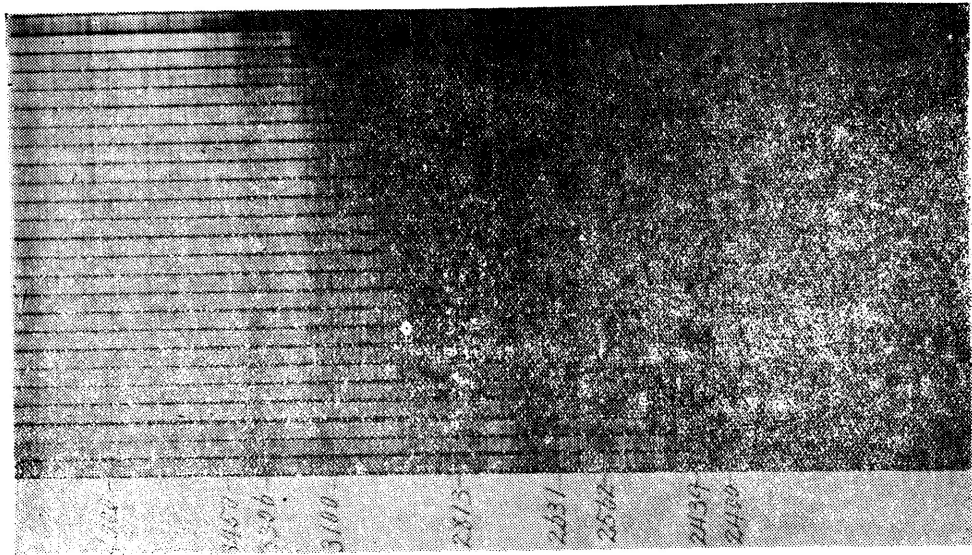
第 16 圖 (實驗IV-3)



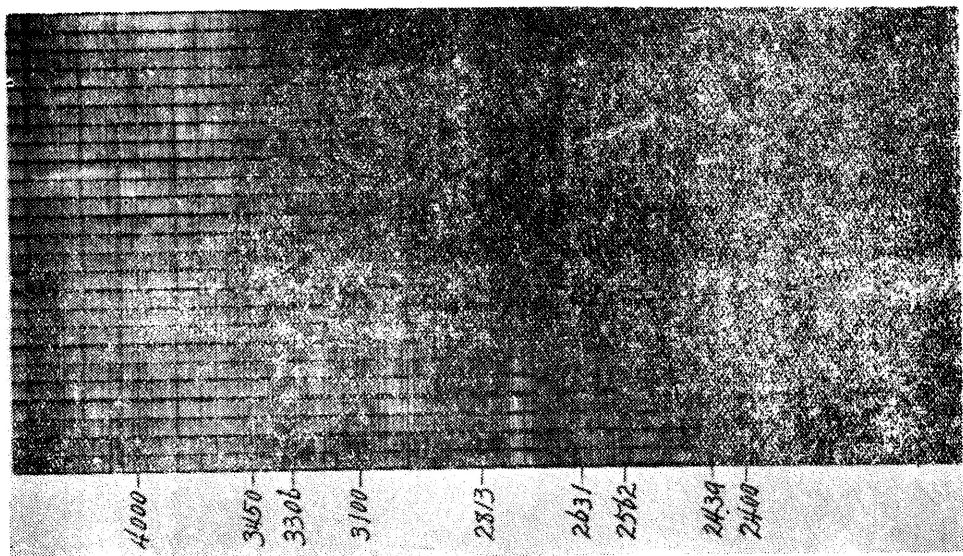
第 17 圖 (實驗V-1)



第 18 圖 (實驗V-2)



第 19 圖 (實驗V-3)



更に各實驗中3種の試料に就て分光の吸収端を \AA にて表はし、次に吸収曲線を求めたるに次の如き結果を得たり。

第 11 表 (實驗I)

液層(mm)	1	3	5
100	3,526	3,500	3,450
56	3,450	3,407	3,265
51	3,425	3,407	3,244
45	3,425	3,370	3,205
40	3,393	3,306	3,180
35	3,371	3,306	3,100
31	3,371 3,306	3,055	3,055
28	3,355 3,306 3,287	3,055	3,021
25		3,205 3,055	3,000
22		3,100 3,973	2,973
20		3,003 3,973	2,948

第 12 表 (實驗II)

液層(mm)	1	3	5
100	3,526	3,491	3,477
56	3,425	3,407	3,392
51	3,425	3,407	3,392
45	3,400	3,371	3,306
40	3,393	3,306	3,244
35	3,371	3,100	3,011
31	3,371 3,306	3,055	2,994
28	3,371 3,306 3,244	3,021	2,967
25		3,100 3,003	2,937
22		3,021 2,937	2,912
20		2,948 2,917	2,895

第 13 表 (實驗III)

液層(mm)	1	3	5
100	3,526	3,500	3,514
56	3,450	3,407	3,392

51	3,425		3,370	3,371
45	3,425		3,306	3,306
40	3,393		3,271	3,266
35	3,371		3,144	3,225
31	3,371	3,306	3,100	3,160
28	3,355	3,306 3,287	3,055	3,055
25	3,205		3,021	3,031
22	3,100		3,021	3,003
20	3,003		3,003	2,967

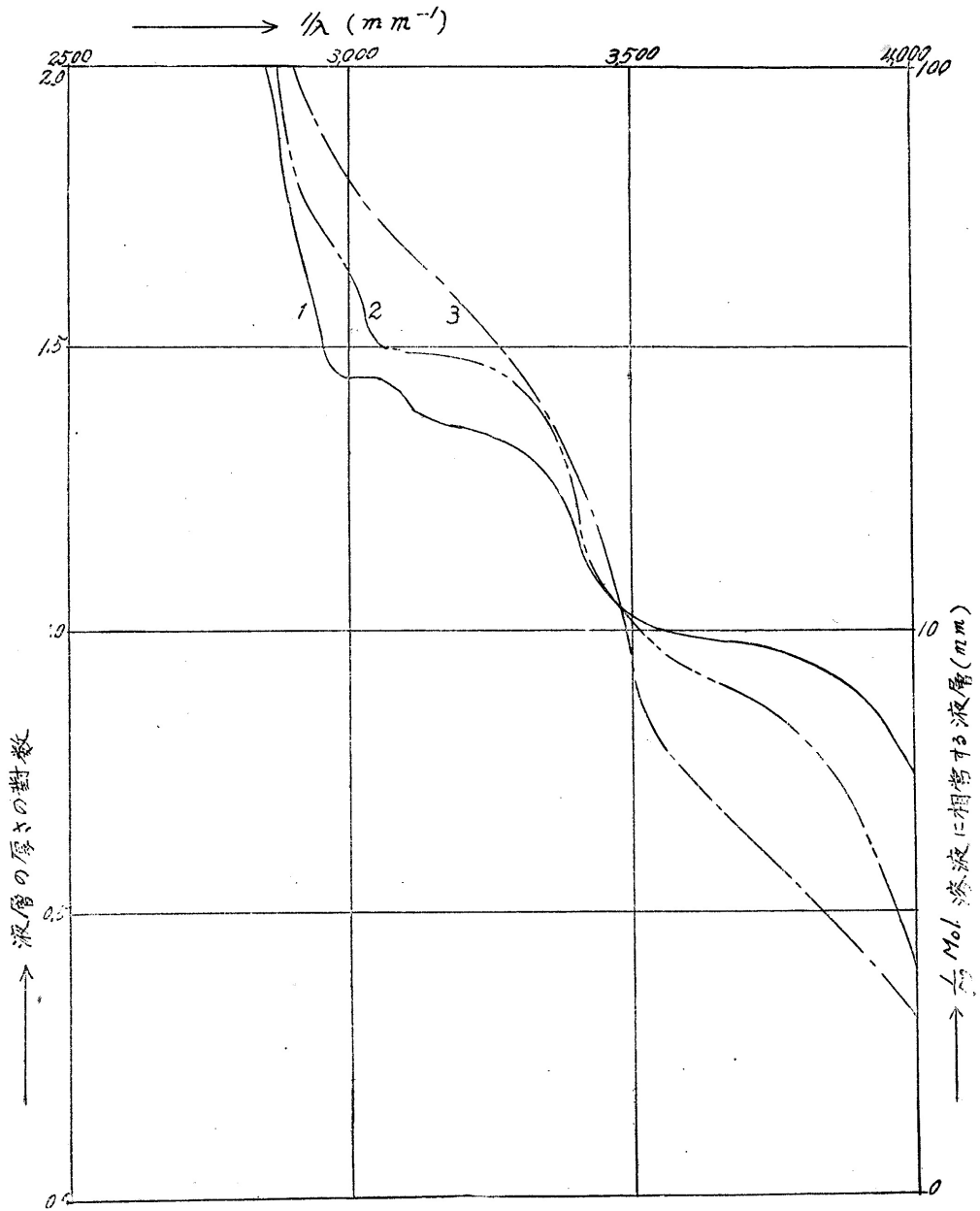
第 14 表 (實驗IV)

液層(mm)	1		2		6
100	3,514		3,514		3,317
31	3,100		3,100		2,967
28	3,021		3,100		2,950
25	2,967		3,011		2,937
22	2,948		2,982		2,929
20	2,937		2,973		2,918
18	2,912		2,960		2,895
16	2,895		2,929		2,740
14	2,719	2,655 2,562	2,918		2,719
12		2,536	2,895		2,600
10		2,496	2,844		2,562

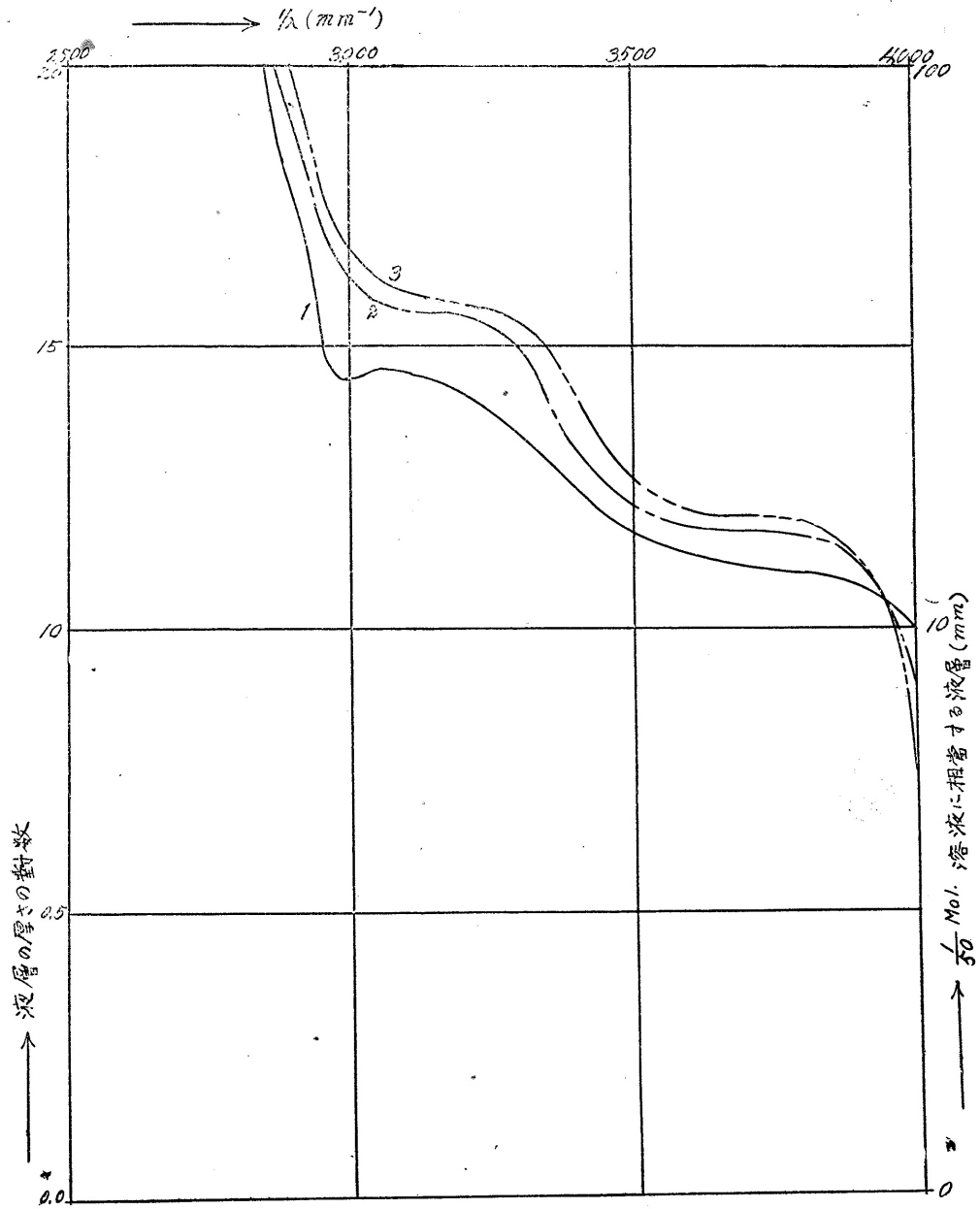
第 15 表 (實驗V)

液層(mm)	1		2		4
100	3,205		3,100		3,037
31	2,937		2,844		2,719
28	2,912		2,747		2,667
25	2,895		2,719		2,631
22	2,845		2,631		2,600
20	2,825		2,598		2,583
18	2,729	2,631 2,598	2,562		2,562
16	2,719	2,631 2,598	2,549		2,550
14		2,562	2,528		2,523
12		2,483	2,511		2,483
10		2,465	2,483		2,450

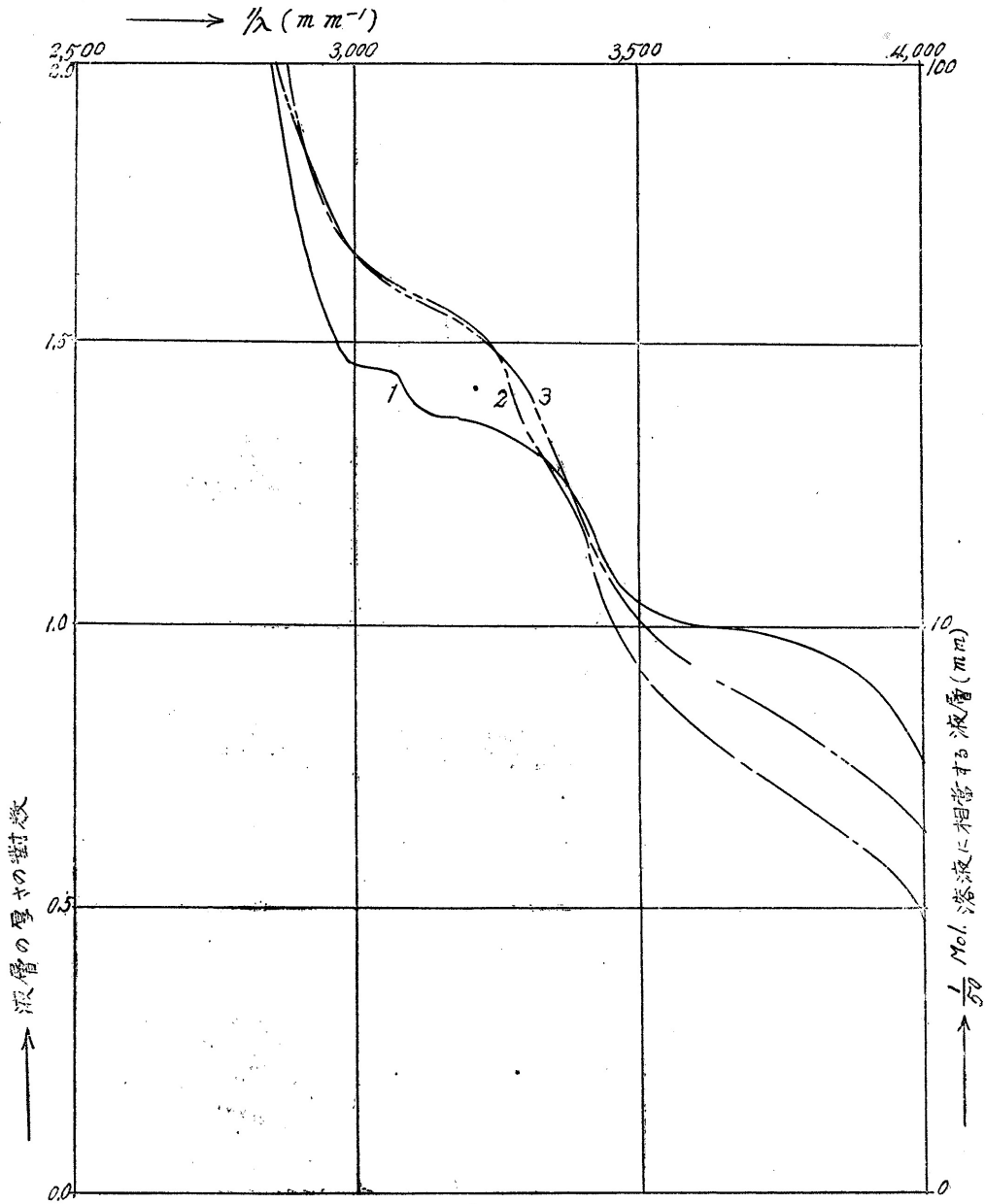
第 20 圖 (實驗I)



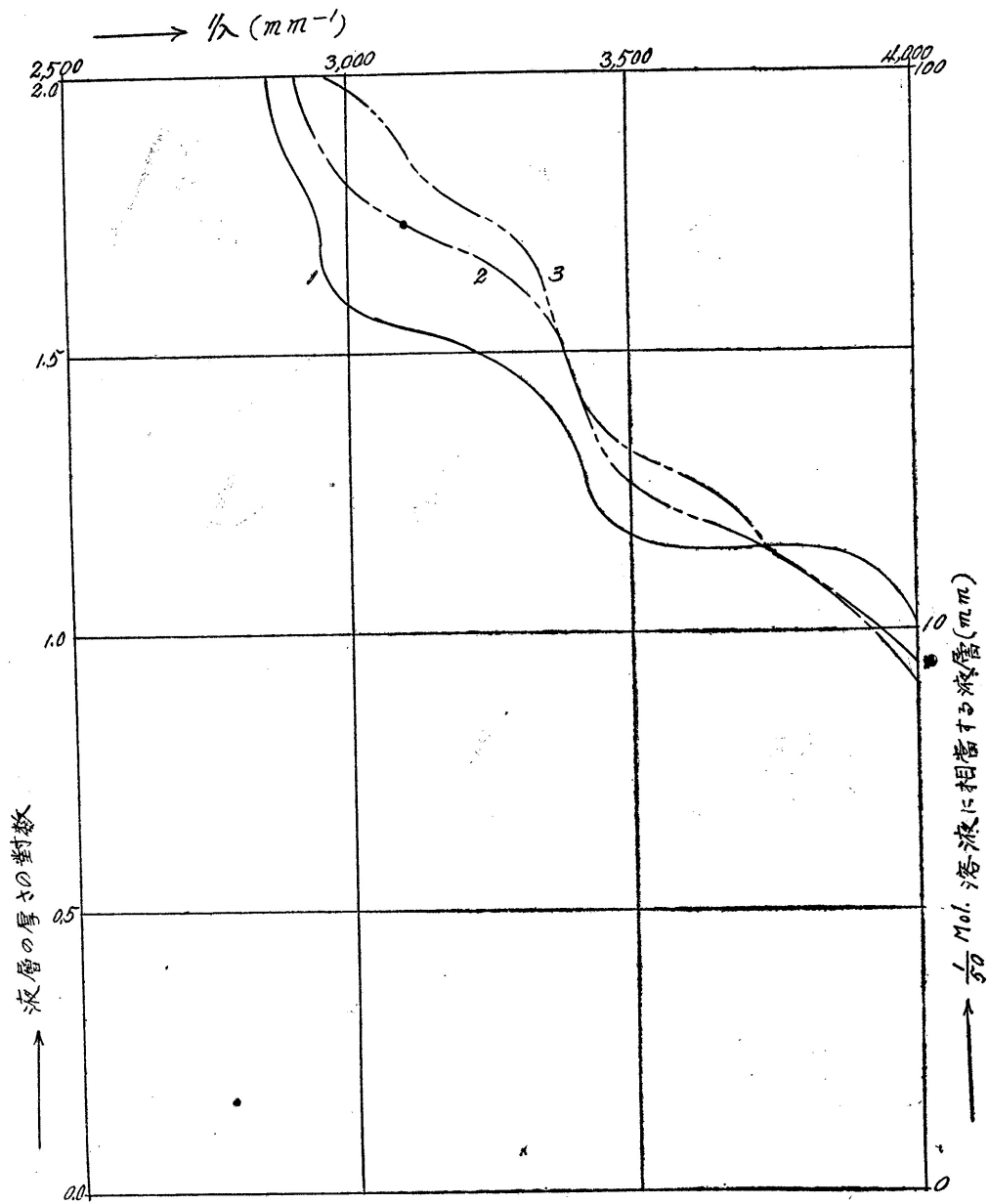
第 21 圖 (實驗II)



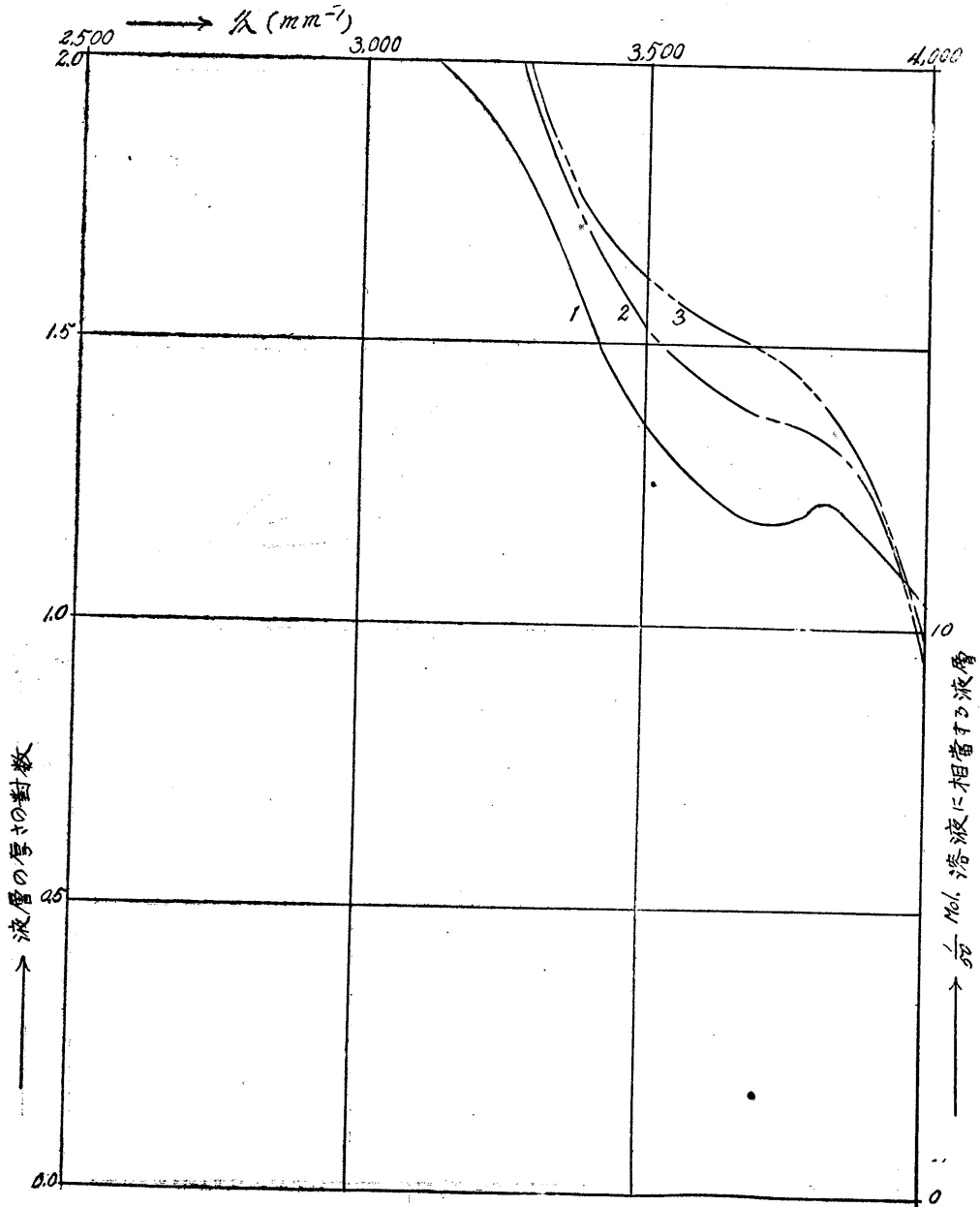
第 22 圖 (實驗III)



第 23 圖 (實驗IV)



第 24 圖 (實驗V)



各圖曲線 1, 2, 3 は第16圖に於ては第11表實驗 1, 3, 5 に、第17圖に於ては第12表實驗 1, 3, 5 に第18圖に於ては第13表實驗 1, 3, 5 に第19圖に於ては第14表實驗 1, 2, 6 に第20圖に於ては第15表實驗 1, 2, 4 に夫々相當す。可檢液濃度は第 16, 17, 18, 19 圖に於ては木蠟混合脂肪酸の平均分子量を 264.0 として計算し $\frac{1}{50}$ mol, 第20圖に於ては $\frac{1}{500}$ mol, 溶劑はエーテルを用ひアダムヒルガー社製 Quartz Spectrograph, Size E, 光源は鐵の弧光、90V, 4Aの電流、電極間は 3mm, 石英板を通じ Baly 氏吸收管を使用し、乾板は第 16, 17圖は Ilford special rapid panchromatic plate, 他は Apem Noskrene plate を用ひてスペクトルを撮影したるものより吸收曲線を畫きたるものなり。

總 括

1. カプリン酸及び大豆油混合脂肪酸のマンガ石鹼を調製して觸媒となし、以て木蠟の空氣漂白を試みたり。
2. マンガ石鹼の添加量は 0.05% 以上に於て漂白効果相當に現るゝを認めたり、然れども沃素價は急激に低減し、酸價は是れに反して上昇著しく過酸化物の含量亦増大す。
3. 漂白時間 7 時間迄は色相却つて不良化し、7 時間以後に於て初めて色價及び沃素價の漸減を來たし、酸價は漂白中絶えず逐増し又過酸化物は漂白時間 21 時間に於て最大値を示し以後漸減せり。
4. König-Martens スペクトロフォトメーターに依り E を測定せる結果、漂白時間 14 時間にして 6,500—6,600 Å に於ける特有の極大吸收を失ひたり。
5. 生蠟を 95% 酒精にて其の抽出物を除きたるものは生蠟に比し其の漂白頗る容易なり。
6. 95% 酒精抽出物をパラフィンに溶解せしめ、空氣漂白を行ひたるに色素物質はパラフィンに不溶性化し大部分沈降せり。
7. 生蠟及び其の 95% 酒精可溶部並に不溶部は共に紫外部に於ける吸收帯を測定したるに弱き吸收帯を有するも、日光漂白及び空氣送入に依り漂白を行ふ時は何れも是れを消失し、其の吸收端は液層長き分光に於ては短波長に、液層短き場合には長波長に移動す。