



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	有機還元剤によるクロム液の鞣皮性に関する研究 : 第3報 各種有機酸鹽のマスク効果に就て
Author(s)	先本, 勇吉; SAKIMOTO, Yukichi; 大杉, 次男 他
Citation	北海道大學農學部邦文紀要, 2(2), 195-199
Issue Date	1954-10-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/11581
Type	departmental bulletin paper
File Information	2(2)_p195-199.pdf



有機還元剤によるクロム液の鞣皮性に關する研究

第3報 各種有機酸鹽のマスク効果に就て*

先本勇吉・大杉次男

Studies on the tanning properties of chrome liquor prepared from organic reducing agents

III. Masking effect of various organic salts

By

YUKICHI SAKIMOTO and TSUGIO OSUGI

緒言

6價のクロムを各種の有機還元剤で還元する際に生ずる酸化生産物質の種類とその量は極めて複雑であるが、クロム液中の有機酸量がその鹽基度、析出度の變化と密接な關係を有することは前報¹⁾に於ても明らかな所である。

而て、有機還元剤の酸化生産物質がクロム液に賦與する主要な特性の一つとして、そのマスク作用が考えられる。マスク作用を鞣液に就いてのみ云えば、クロム液にマスク物質を加えた場合、クロム鹽の組成は變り電荷の移動、pH 價、析出度の變化として現われる現象を綜合して云うものであつて、此等の現象はクロム錯根内の aquo 基、sulfato 基、その他の基とマスク物質との移動置換に歸因する。従て、クロム液の性狀變化の機構は masking ion の錯根内への透入力に關係する所が大きいと考えられる。

著者等は比較的クロム鹽組成の單純な SO_2 還元クロム液に各種の有機酸鹽を添加してそれ等個々の有機酸鹽のマスク効果を検討して、有機還元剤によるクロム液の特性を綜合的に考察する資料としようと思つた。

先ず SO_2 還元クロム液に蟻酸、醋酸、蓆酸、

酒石酸、枸橼酸の各 Na-鹽の各變量を添加した場合の析出度、pH 及び析出點消失限界内に於ける錯根内酸基量の變化を試験した結果を第3報として取纏めた。

實驗の部

供試クロム液の調製

銅片に硫酸を加えて發生する SO_2 ガスを $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の 250 gr/l 溶液に通して還元を行い、クロム液を調製した。還元終了後、クロム液中の過剰 SO_2 を放逐し、且つクロム液の安定を計るために6時間に亘つて沸騰させ、溶液の濃縮に際してはその都度水で稀釋し加熱を續けた。斯して作つたクロム原液を更に1週間放置して熟成させ、クロム液の安定を期した。

1. 有機酸鹽添加後の時間の経過と錯根内酸基量との關係

クロム液に有機酸鹽を添加し、それ以後時間の経過に伴う錯根内酸基量の變化を試験した。

クロム原液を Cr 含量 1% 迄稀釋し、そのクロム液中に蟻酸、醋酸、蓆酸、酒石酸、枸橼酸の各 Na-鹽が 0.5 mol/Cr なる様各試験液を用意した。此の液に就いて10日間に亘り時間の経過と共に冷熱兩鹽基度を測定し、錯根内酸基量の變化を試

* 昭和29年4月日本畜産學會大會(東京)に於て講演

驗した。

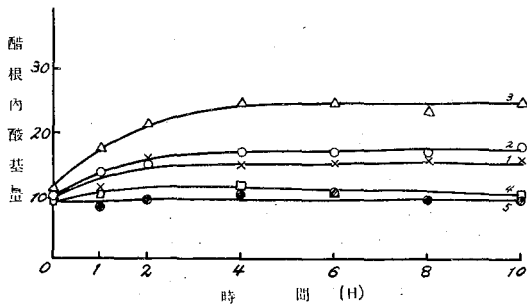
鹽基度の測定は、公定法に従つた。此の際の冷鹽基度は冷時に於て酸定量を行い、又熱鹽基度は加熱しながら滴定を行つて、その各場合の消費 Na OH 量から算出したものである。

錯根内酸酸基量は此等兩鹽基度の差から鹽基度の變化度として間接に算出して表示した。

得られた結果は第1表第1圖の通りである。

第1表 有機酸鹽添加後の時間の経過に伴う錯根内酸基要の變化 添加鹽濃度 0.5 mol/Cr

間時 (H)	蟻酸ソーダ	醋酸ソーダ	蔞酸ソーダ	酒石酸ソーダ	枸橼酸ソーダ
0	10.0	10.5	11.0	9.3	9.0
1	11.3	13.7	17.6	10.2	8.0
2	16.0	15.1	21.5	9.1	9.8
4	15.0	10.9	24.6	11.6	10.3
6	15.3	16.5	24.6	10.6	10.6
8	15.8	16.9	23.3	9.4	9.8
10	15.7	18.2	24.9	10.6	9.6



第1圖 錯根内酸基量の添加後の時間の経過に伴う變化 添加鹽濃度 0.5 mol/Cr
 1 蟻酸ソーダ 2 醋酸ソーダ 3 蔞酸ソーダ
 4 酒石酸ソーダ 5 枸橼酸ソーダ

第1圖に見られる様にクロム錯根内酸基量は各液共鹽の添加後48時間迄に夫々増加し、各酸基 (masking ion) の透入を示した。その後時間の経過に伴つて僅かながら夫々増加する傾向が觀察されたが、その様子は鹽の種類によつて異なる。即ち蟻酸、醋酸、蔞酸の各鹽の場合に多少増加したが、酒石酸鹽、枸橼酸鹽の場合48時間以後は酸基量の増加を示していない。従つて酸基の透入は添加

後48時間迄に大部分行われると考えられる。

又本實驗條件のもとでは各鹽に於ける錯根内酸基量は夫々枸橼酸鹽、酒石酸鹽、醋酸鹽の順に大であつた。STIASNY²⁾等³⁾はマスクイオンのクロム錯根に對する Komplexaffinität に従つて $ClO_4 > NO_3 > Cl > SO_4 > SO_3 > Formiat > Acetat > Phthalat > Oxalat \cong Lactat \cong Citrat \cong Tartrat > OH$ と配列している。然し SERFASS & THEIS⁴⁾は醋酸イオンが錯根内の蔞酸基を置換するので醋酸基の透入力の方が強いと述べており、透入力に於て同位である酒石酸鹽枸橼酸鹽を添加した場合の透入量は本試験の結果蔞酸鹽を添加した場合より少なかつた。

2. 有機酸鹽の添加量とクロム液の析出度及び錯根内酸基量との關係

各種有機酸の Na-鹽の各變量を添加して、その量と pH、析出度及び析出點の消失する限界内の錯根内酸基量との關係を試験した。

原液を稀釋して Cr 含量 1% にしたクロム液に蟻酸、醋酸、蔞酸、酒石酸、枸橼酸の各 Na-鹽を添加し、それ等が 0.25 mol/Cr から 2 mol/Cr 迄の所定の濃度になる様に各系列の試験液を用意した。

實驗1の結果に基づいて、その後は大きな變化を示さなかつた48時間を経過したクロム液に就いて pH、析出度及び冷熱兩鹽基度を測定した。

pH の測定は B. P. B. と I. P. B. の pH 試験紙で行つた。

析出度の測定は下面のスリットから光源を採り入れた暗箱中で 0.1% のクロム液の 25c.c. に $N/10$ Na OH を滴下し、濁濁によつて光が分散される状態に至る迄に要した $N/10$ Na OH の c.c. 數で示した。

兩鹽基度の測定は實驗1の場合と同様の手順で行い、且つ透入酸基量を算出した。結果は第2表の通りである。

第 2 表 有機酸鹽量と pH 析出度及び錯根内酸基量との關係 (その 1) 添加後 48 時間

有機酸鹽量 (mol/Cr)	蟻酸ソーダ			蓆酸ソーダ			酒石酸ソーダ			枸橼酸ソーダ		
	錯根内 酸基量	析出度*	pH	錯根内 酸基量	析出度	pH	錯根内 酸基量	析出度	pH	錯根内 酸基量	析出度	pH
0	10.0	2.15	3.4	11.0	2.1	3.6	9.8	1.65	3.2	10.0	1.6	3.4
0.25	14.0	2.20	3.4	12.9	1.9	3.8	8.1	1.40	3.2	6.9	1.6	3.6
0.50	16.0	2.15	3.4	21.5	1.8	4.0	9.1	1.75	3.4	9.8	1.8	3.8
0.75	18.3	2.15	3.6	26.6	1.6	4.2	12.9	1.75	3.6	—	∞	4.0
1.00	21.0	2.25	3.8	33.1	1.3	4.4	14.9	2.9	3.8	—	∞	4.4
1.25	22.3	2.30	4.0	38.2	1.3	4.6	—	∞	3.8	—	∞	4.6
1.50	25.0	2.40	4.2	—	∞	4.8	—	∞	4.0	—	∞	4.8
1.75	26.0	2.40	4.4	—	∞	5.0	—	∞	4.2	—	∞	5.0
2.00	25.3	2.45	4.4	—	∞	5.2	—	∞	4.4	—	∞	5.2

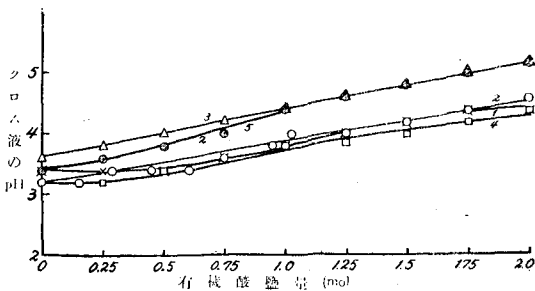
* N/10 NaOH の c.c. 數

第 2 表 有機酸鹽量と pH、析出度錯根内酸基量との關係 (その 2) 添加後 48 時間

有機酸鹽量 (mol/Cr)	醋酸ソーダ		
	錯根内酸基量	析出度*	pH
0	10.5	1.50	3.2
0.15	11.7	1.40	3.2
0.30	12.4	2.20	3.4
0.45	10.3	2.30	3.4
0.60	15.1	2.40	3.6
0.75	17.8	2.75	3.8
0.90	19.3	2.85	3.8
1.05	32.4	3.00	4.0
1.25	—	∞	4.0
1.50	—	∞	4.2
1.75	—	∞	4.4
2.00	—	∞	4.6

* N/10 NaOH の c.c. 數

有機酸鹽の添加量とクロム液の pH との關係は第 2 圖に示した通りである。

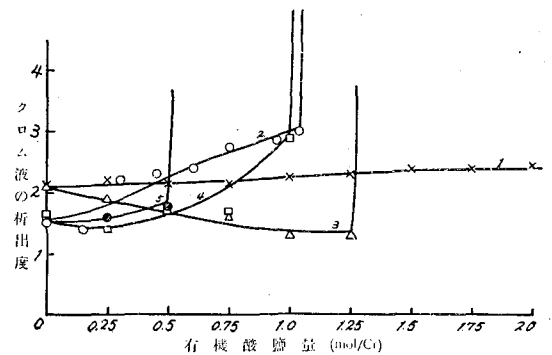


第 2 圖 有機酸鹽量と pH との關係 添加後 48 時間 クロム濃度 1%

- 1 蟻酸ソーダ 2 醋酸ソーダ 3 蓆酸ソーダ
4 酒石酸ソーダ 5 枸橼酸ソーダ

pH は添加量に比例して上昇を示した。

マスクングの現象が起ると錯根のアルカリに對する抵抗性は増大するので、クロム液のアルカリに對する抵抗性を檢すればそのマスク効果をみる上に重要な指標となる。第 3 圖は有機酸鹽の添加量と析出度との關係を示したものである。



第 3 圖 有機酸鹽と析出度との關係

- 1 蟻酸ソーダ 2 醋酸ソーダ 3 蓆酸ソーダ
4 酒石酸ソーダ 5 枸橼酸ソーダ

クロム液の pH が上昇しているに拘らず析出度の測定に於てアルカリ消費量は増大しており加えた各鹽のマスク作用を觀察し得たが、蓆酸鹽の場合のみはクロム液の析出度は却つて減少している。蓆酸鹽が析出度を低下させることは STIASNY u. SZEGÖ⁶⁾ も同様の結果を得ている。此等各鹽の析出度の相違は、マスクングの強さによるものと考えられる。而して、添加鹽の濃度の増大に伴い析出度は上昇又は下降するが、各鹽いずれも夫々

の一定濃度に於て析出度は無限大に急轉し、析出點を失うに至つてゐる。即ち析出點は蓚酸鹽で 1.25 mol/Cr, 醋酸鹽, 酒石酸鹽で 1 mol/Cr, 枸橼酸鹽で 0.5 mol/Cr 以上で消失するに至つた。但し蟻酸鹽は添加量 2 mol/Cr 迄析出點の消失はなかつた。更に 4 mol/Cr 迄試験したが析出度は逐次増大をみるが、その消失は見られなかつた。此の析出度の急變は錯根内透入酸基量の増大と、錯根の荷電が正より負に轉換し、所謂 *Anlagerungsverbindung* に轉じた爲であらう。枸橼酸鹽は 0.5 mol/Cr で析出點が消失したが、このことは枸橼酸基のマスク作用が最も強くクロム液に現出したことで、枸橼酸イオン特有の性質と思われる。マスク効果の強さを析出點の消失するに至る鹽濃度から判定するならば、

枸橼酸基 > 酒石酸基 > 醋酸基 > 蓚酸基 > 蟻酸基の順と認められる。尙糝製コントロール上からは、マスク作用の緩徐なものを用い易いと思われる。

而して、析出點の消失する點が錯根荷電の正から、負への完全な急變點とみなされるから透入酸基量を冷熱鹽基度の差を以つて表わす方法は、その限界に於てのみ意義があると考へられる。仍て、各有機酸鹽の濃度の異つた場合のクロム錯根内酸基量の變化を検した結果は、第 4 圖の通りで

ある。即ち有機酸鹽の濃度が増大するに従つて各液共錯根内酸基量は増大を示した。

濃度の増大による透入量の大きさは 枸橼酸基 < 酒石酸基 < 醋酸基 < 蟻酸基 < 蓚酸基の順であつた。

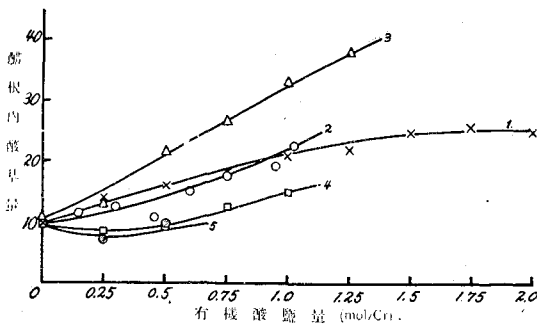
要 結

亞硫酸ガス還元液に各種の有機酸鹽の變量を加へた場合の添加後の時間の経過と錯根内酸基量との關係、併びに有機酸鹽量とクロム液の pH 析出度點消失限界内に於ける錯根内酸基量との關係を試験した結果は次の通りである。

1. 錯根内酸基量は有機酸鹽添加後 48 時間迄に急速に増加し、それ以後の増加は極めて緩慢であつた。特に、酒石酸ソーダ、枸橼酸ソーダの場合 48 時間後一定値を示し増加しなかつた。
2. 錯根内への透入力に於て蓚酸基と同等と見做されている酒石酸基、枸橼酸基の透入量は、本試験に於て蓚酸基の透入量より少なかつた。
3. pH は有機酸鹽量に比例して上昇した。
4. 析出度は蓚酸ソーダを除いて有機酸鹽の増用に伴つて増大したが、蓚酸ソーダにあつては却つて低下した。又蟻酸ソーダを除き蓚酸ソーダでは 1.25 mol/Cr で、酒石酸ソーダ、醋酸ソーダでは 1 mol/Cr で、枸橼酸ソーダでは 0.5 mol/Cr 以上で夫々無限大に急轉した。即ちクロム液の析出點は消失した。
5. 析出點消失限界内で錯根内酸基量は、有機酸鹽の濃度と共に増大した。

文 獻

- 1) 先本・大杉; 北大農邦紀 (1953) Vol. 1, No. 4, 548.
- 2) STIA SNY, E.: J. A. L. C. A. (1933), 383.
- 3) BALÁNYI, D.: Grassmanns Handb. d. Gerbereichem. u. Lederfab., II/2 (1939), 130.
- 4) SERFASS, E. J. and E. R. THEIS: J. A. L. C. A. (1935), 341.
- 5) STIASNY, E. u. L. SZEGÖ: Collegium (1926), 41.



第 4 圖 有機酸鹽量と析出點消失限界内に於ける錯根内酸基量との關係

- 1 蟻酸ソーダ 2 醋酸ソーダ 3 蓚酸ソーダ
4 酒石酸ソーダ 5 枸橼酸ソーダ

Résumé

We used the sulfite liquor which was prepared by reducing the potassium bichromate solution with SO₂ gas and added the different amount of sodium salts of various organic acids into the chrome liquor and examined the penetrating amount of masking ion with the

time after the addition of salt and also investigated the relation of added amount of salt to pH value, precipitation figure of the liquor and to the amount of penetrated acido radical in the chromium complex in the range of existence of precipitation point of the liquor.

The obtained results were summerized as follows:

1) The amount of the penetrated acido radical increased rapidly for 48 hours but thereafter very slowly, after the addition of salt. Especially in the cases of tartarate and citrate, it reached to the constant after 48 hours.

2) It has been reported that the each penetrating power of tartarate and citrate ion was approximately equal to that of oxalate but in our experiment the amount of citrato and tartarato radical were less than that of oxalato.

3) The pH value of liquor increased proportionally to the amount of added organic salt.

4) The precipitation figure of liquor rose with the increasing amount of added salt except formate but lowered in the case of oxalate. We observed that the precipitation point of liquor disappeared abruptly at the point of 1.25 mol/Cr oxalate, 1 mol/Cr acetate, tartarate and 0.5 mol/Cr citrate.

5) The amount of acido radical increased with the added amount of salt in the extent of the existence of precipitation point of liquor.