



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4報 有機酸のマスク効果と aging との関係
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(4), 195-201
Issue Date	1956-11-18
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/11634
Type	departmental bulletin paper
File Information	2(4)_p195-201.pdf



有機還元剤によるクロム液の鞣皮性に関する研究

第4報 有機酸のマスク効果と aging との関係*

先 本 勇 吉
大 杉 次 男

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

IV. Influence of aging upon the masking
effect of various organic acids

By

Yukichi SAKIMOTO and Tsugio OSUGI

緒 言

著者等は前報¹⁾に於て有機還元剤によるクロム液の特性に関する研究の一環として、有機酸基のマスク効果を主として錯根内酸基量とアルカリに対する抵抗性の面から検討した。

その際の錯根内酸基量は Theis²⁾の提案に基づいて塩基度から間接に算出したものであるから、量的な比較は出来ても、質的な内容を示し得ない不備を有している。即既に Sulfato, Sulfito その他の酸基を包含するクロム錯塩に有機酸を添加した場合、その有機酸基が錯塩中に透入して発現する有機酸基のマスク効果は錯根内酸基の量と質との総合から考えるべきものである。

然し前報の方法に代る簡便適確な方法のない現在、今回はクロム錯塩の酸に対する抵抗性に及ぼす添加有機酸の影響に就て試験を行い、それと錯根内酸基量とを比較検討しクロム液の特性を解明する資に供せんと本実験を企図した。

即炭酸ソーダで適当な塩基度に調製したクロム明礬液に各種有機酸を一定量添加し熟成しながらクロム液の pH 及塩基度を測定して錯根内酸基量を求めると共に、酸に対する抵抗性としてはクロム液に N/10 塩酸

溶液を添加して、塩基性クロム塩中に保持される水酸基が時間の経過と共に中和される量を測定してその際の消費 N/10 塩酸量からクロム塩の酸に対する抵抗性を試験した結果報告する。

実 験 の 部

1. 供試クロム液の調製

使用したクロム液はクロム明礬 50 gr を 200 cc の水に溶かして 1 l に稀釈し、24 時間の後炭酸ソーダで中和し、1 週間熟成を行つて作つた。この液のクロム濃度は 0.53%、塩基度は 27% であつた。実験に際してクロム濃度 0.1% になる迄稀釈すると同時に蟻酸、醋酸、蔞酸を夫々 0.5 mol/Cr 及び 0.25 mol/Cr 量添加しその 2 系列のクロム液に就て実験を行つた。0.25 mol/Cr 添加液の場合は 1 週間の熟成を行わずに実験を行つた。

2. aging と pH との関係

各供試液に就て 24 時間おきに硝子電極 pH メーターを用いて pH を測定した結果は第 1 表の通りで之を第 1 図に図示した。

図に於ても見られる様に有機酸添加直後のクロム液の pH は夫々添加酸の電離恒数の大きさに従つて低下し蔞酸添加液が最も低下して蟻酸添加液、醋酸添加液の順となつた。

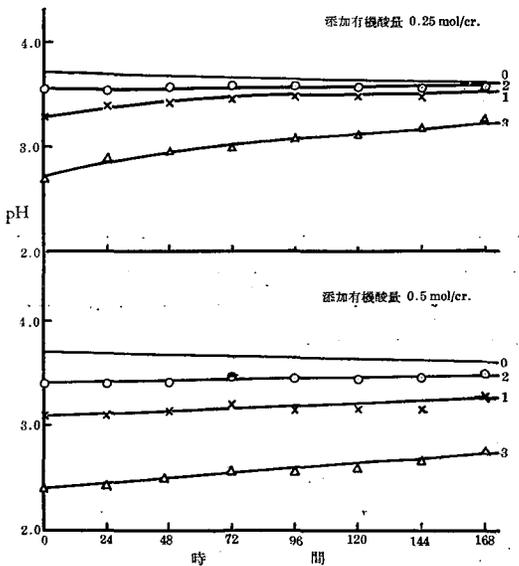
aging を行つた場合の aging に伴う pH の変化は

* 昭和 31 年 4 月 日本畜産学会 (東京) に於て講演。

第1表 クロム液の pH と aging との関係

時間 (hrs)	無添加液		蟻酸添加液		砒酸添加液		醋酸添加液	
	I	II	I	II	I	II	I	II
0	3.70	3.72	3.08	3.30	2.39	2.70	3.40	3.56
24	3.69	3.70	3.10	3.42	2.42	2.90	3.40	3.55
48	3.67	3.70	3.12	3.43	2.50	2.95	3.41	3.57
72	3.69	3.67	3.19	3.45	2.58	2.99	3.47	3.60
96	3.65	3.66	3.15	3.50	2.57	3.10	3.45	3.60
120	3.60	3.65	3.16	3.50	2.59	3.13	3.44	3.59
144	3.60	3.65	3.17	3.50	2.68	3.21	3.46	3.62
168	3.60	3.60	3.28	3.60	2.74	3.30	3.50	3.61

クロム濃度 0.1% I : 0.5 mol/Cr 添加系列 II : 0.25 mol/Cr 添加系列



第1図 aging と pH との関係 (クロム濃度 0.1%)

0: 無添加液 1: 蟻酸添加液
2: 醋酸添加液 3: 砒酸添加液

無添加液の場合だけ漸時下降したが、添加液にあつては総て上昇を示した。前者の場合はオール化の進行に伴つて形成された無機酸の為であり、後者にあつてはオール化はむしろ阻害されて錯根内のオール化しない水酸基の中和に水素イオンが消費された為と考えられる。

3. aging と塩基度との関係

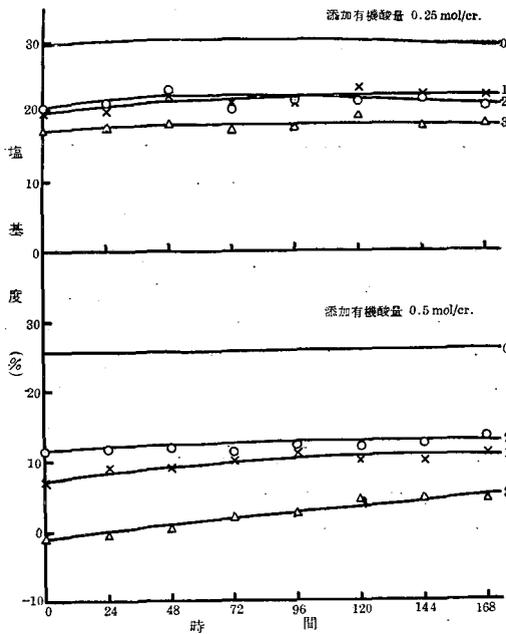
供試クロム液は炭酸ソーダで塩基性にしたものであるから当然錯塩中に Carbonato 基を保持することが予想されるので厳密には Formol-BaCl₂ 法を適用すべきであるけれども、本試験では塩基度の比較で所期の目的を達する事が出来るものと考え、公定法に従つて aging に伴う塩基度の変化を 24 時間毎に測定した。その結果は第2表、第2図の通りであつた。

有機酸を添加すると各添加有機酸の酸性の強弱に従つてクロム液の塩基度は夫々低下し、その各クロム液個々の塩基度を起点として aging に依つて塩基度は変化した。

第2表 aging と塩基度 (%) との関係

時間 (hrs)	無添加液		蟻酸添加液		砒酸添加液		醋酸添加液	
	I	II	I	II	I	II	I	II
0	25.86	29.61	7.10	19.75	-1.19	17.33	11.66	20.66
24	25.32	30.27	9.09	20.15	-0.64	17.67	11.61	21.15
48	25.88	31.27	8.92	22.31	0.28	18.86	11.67	23.64
72	26.40	28.28	10.17	21.65	1.87	17.67	11.25	20.32
96	27.93	32.78	10.90	21.65	2.23	18.33	12.24	21.81
120	26.51	33.26	9.82	24.30	4.48	19.99	11.82	21.98
144	26.40	29.99	9.81	22.97	4.40	18.21	12.33	22.31
168	26.04	30.61	10.89	22.64	4.40	18.66	13.41	21.32

I : 0.5 mol/Cr 添加系列 II : 0.25 mol/Cr 添加系列



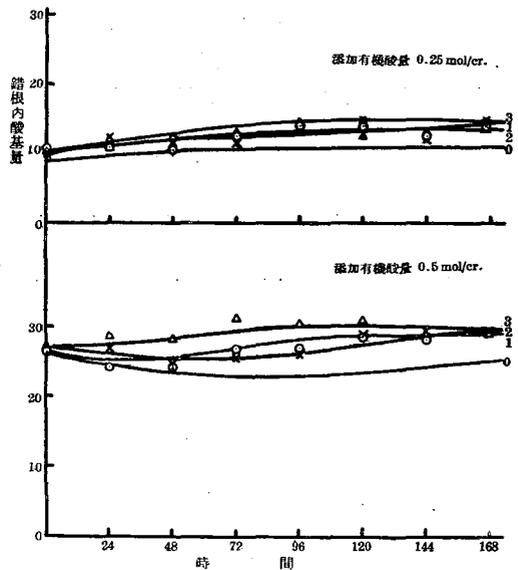
第2図 aging と 塩基度との関係
0: 無添加液 1: 蟻酸添加液
2: 醋酸添加液 3: 蓚酸添加液

それ等の aging による塩基度の変化は無添加液に於ては殆ど認められなかつたけれども、添加液に於ては僅かながら上昇する傾向を示した。これは pH の変化の際にも述べた様に、解離した有機酸からの水素イオンが錯塩中の水酸基と反応し、同時に酸残基は錯塩中の aquo 基と置換透入しクロム液の鞣度の減退を来たした結果によるものである。

4. aging と錯根内酸基量との関係

錯根内酸基量は Theis の方法に従つて冷熱両塩基度の差から算出し塩基度の低下度として第3表に示し、

それに基づいて錯根内酸基量を aging の時間の函数として第3図に図示した。添加直後の各液の錯根内酸基量は無添加液の錯根内酸基量と殆ど変化なく酸基の透入を示していない。然し aging に伴つて錯根内酸基量は夫々変化して各有機酸基の透入置換を示す。無添加液にあつてはむしろ多少減少し醋酸、蟻酸添加液では減少後増大し、蓚酸添加液では増大の一途をたどつて各有機酸基の透入を示しその量は前報と同様錯根内酸基量の大きさの順に並記すれば蓚酸、醋酸、蟻酸添加液の順であつて、有機酸基の Komplex-affinität の強さに比例したが、168 時間経過後の各クロム液の錯根



第3図 aging と錯根内酸基量との関係
0: 無添加液 1: 蟻酸添加液
2: 醋酸添加液 3: 蓚酸添加液

第3表 aging と錯根内酸基量との関係

時間 (hrs)	無添加液		蟻酸添加液		蓚酸添加液		醋酸添加液	
	I	II	I	II	I	II	I	II
0	27.21	9.29	27.50	10.05	27.23	10.62	26.59	10.94
24	22.73	9.95	27.05	12.61	28.85	10.94	24.17	10.95
48	23.97	9.62	25.70	11.28	28.12	12.28	24.11	10.28
72	24.17	11.28	25.61	11.61	31.88	12.94	27.78	12.61
96	23.00	12.78	26.05	13.93	30.07	14.27	27.48	13.92
120	23.20	9.95	29.31	14.93	31.20	12.27	28.60	13.93
144	23.60	10.59	29.21	12.61	28.66	12.71	28.14	12.28
168	25.61	11.27	29.22	14.96	28.50	13.27	29.23	13.94

I : 0.5 mol/Cr 添加系列 II : 0.25 mol/Cr 添加系列

内酸基量は種類別にみてさして大差なく、又その増加量もさほど大きくなかつた。

有機酸を添加した後は当然有機酸基の透入が行われてる筈なのに醋酸及び蟻酸添加液に於て aging の初期にかえつて錯根内酸基量は一時的な減少を示した。

此の現象はその間有機酸基は錯根内に透入し aquo 基その他の陰イオンと置換しているけれども、同時に行われる水酸基による透入置換が有機酸基の透入に勝り、而して錯根中のオール結合していない水酸基が有機酸より解離した水素イオンによつて中和され、此等の反応の結果相対的に錯根内酸基量が一時的な減少を来したものと解釈される。而して爾後の増大は水酸基の透入よりも次第に有機酸基の透入が主となり、中和されるオール結合していない水酸基も減少し、専ら有機酸基が置換透入する為に次第に錯根内酸基量は増大して来るものと考えられる。

0.25 mol/Cr 添加液にあつては 0.5 mol/Cr 添加液

に於ける変化とその傾向を同じくするが、その変化度が少ないだけであつた。

5. 錯塩の酸に対する抵抗性に及ぼす有機酸基の影響

上記の如き各有機酸添加クロム液の錯塩の酸に対する抵抗性を試験するために、先ずクロム液の aging の過程中 24 時間おきにその都度クロム液 50 cc に N/10 塩酸溶液 25 cc を加えて直ちに pH 2.8迄 N/10 苛性ソーダ溶液で逆滴定を行つて、水酸基を中和するのに消費された塩酸の量を調べ、オール結合していない水酸基の aging による変化を調べた。それと同時に、予め N/10 塩酸溶液を同じ比率にクロム液に添加しておいて、そのクロム液を aging して 24 時間おきに同じく pH 2.8 迄逆滴定して消費塩酸量を測定して、塩酸とクロム錯塩とを接触させて aging を行つた際の水酸基量の変化を調べた。その結果は第 4 表及び第 4 図、第 5 図の通りであつた。

第 4 表 (その一) クロム錯塩の酸抵抗性に及ぼす有機酸基の影響 (数字は N/10 HCl cc 数)

時間 (hrs)	無添加液		蟻酸添加液		砒酸添加液		醋酸添加液	
	I	II	I	II	I	II	I	II
0	2.50	—	2.10	—	-1.25	—	1.60	—
24	2.45	—	2.05	—	-1.00	—	2.45	—
48	2.50	—	2.25	—	-0.40	—	2.50	—
72	2.50	—	2.50	—	0.30	—	2.40	—
96	2.40	4.70	2.30	3.75	0.50	0.85	2.40	4.20
120	2.30	5.25	2.15	4.20	0.15	1.00	2.35	4.60
144	2.35	5.40	2.30	4.25	0.45	1.30	2.45	4.80
168	2.60	5.85	2.65	4.55	0.55	1.85	2.45	5.20

添加有機酸量 0.5 mol/Cr

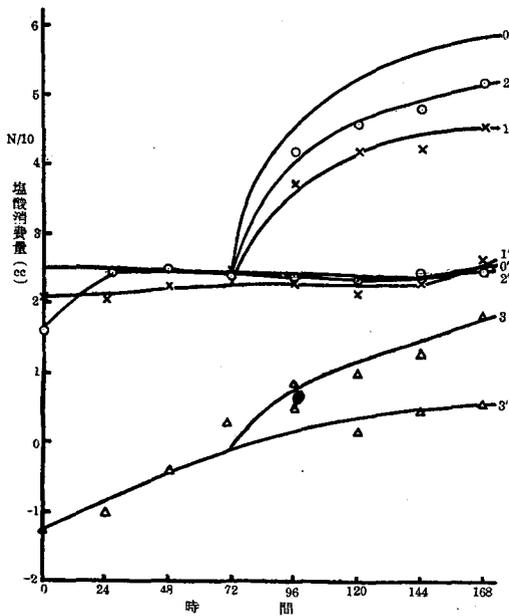
I : N/10 HCl 添加直後の HCl 消費量 II : N/10 HCl 添加後 aging した時の消費量

第 4 表 (その二) クロム錯塩の酸に対する抵抗性に及ぼす有機酸基の影響 (数字は N/10 HCl cc 数)

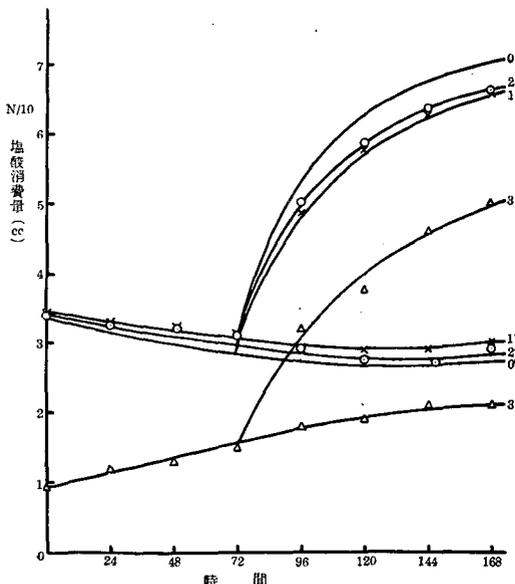
時間 (hrs)	無添加液		蟻酸添加液		砒酸添加液		醋酸添加液	
	I	II	I	II	I	II	I	II
0	3.35	—	3.45	—	0.95	—	3.40	—
24	3.40	—	3.30	—	1.20	—	3.25	—
48	3.00	—	3.25	—	1.30	—	3.20	—
72	3.00	—	3.15	—	1.50	—	3.10	—
96	2.75	5.40	2.90	4.85	1.80	3.15	2.90	5.00
120	2.65	6.25	2.90	5.75	1.85	3.75	2.75	5.85
144	2.65	6.80	2.90	6.25	2.10	4.60	2.70	6.35
168	2.80	7.00	3.00	6.55	2.10	5.00	2.90	6.65

添加有機酸量 0.25 mol/Cr

I : N/10 HCl 添加直後の HCl 消費量 II : N/10 HCl 添加後 aging した時の消費量



第4図 クロム錯塩の酸に対する抵抗性に及ぼす有機酸基の影響
(添加有機酸量 0.5 mol/Cr)
0: 無添加液 1: 鱈酸添加液
2: 醋酸添加液 3: 蔞酸添加液



第5図 クロム錯塩の酸に対する抵抗性に及ぼす有機酸基の影響
(添加有機酸量 0.25 mol/Cr)
0: 無添加液 1: 鱈酸添加液
2: 醋酸添加液 3: 蔞酸添加液

両図の消費塩酸量を示す曲線中、下線が塩酸を添加した直後の第1の実験値であり、又72時間目以後に現われる上線は塩酸を添加してagingを行った場合の第2の実験による消費量を示した。

添加有機酸の種類に基く有機酸添加直後の消費塩酸量の違いは、主として添加酸の酸性の強弱に支配されたもので錯塩の抵抗性とは無関係である。

第1の実験値による塩酸添加直後の塩酸の消費曲線は、塩基性クロム塩中のオール結合していない水酸基のagingによる変化を示したものである。

その結果に就てみれば無添加液の場合僅かに塩酸の消費量は減少を示して、これはオール化が進行しそれによつて生成した遊離酸が塩酸の消費量を減少させた結果である。

他方、添加液に於ては0.5 mol/Cr 添加した第4図にみられる様に夫々様子は違ふけれど消費塩酸量は増加を示した。此の原因としては aquo 基の加水分解によつてクロム塩の塩基性は高かまるが、添加有機酸の為にむしろオール化は阻害され、透入した有機酸基はクロム原子とオール結合する水酸基の結合力を弱めて水素イオンに侵され易くする為にagingに伴つて少しではあるが、消費塩酸量の増加を示したものと解釈される。此れを0.25 mol/Cr 量添加の第5図に就てみれば蔞酸添加液以外総てagingによつて消費塩酸量は減少してオール化の進行を示し有機酸の添加量の相違によつて様相を異にした。

然し第4図の0.5 mol/Cr 添加液に於て種類別に云えば、0.25 mol/Cr 添加の第5図で下降を示した醋酸添加液が始めの24時間に増加して後は殆ど一定値を示し鱈酸添加液では徐々に増加を示した。此等種類別に示した消費塩酸量の相違は各酸残基のKomplex-affinitätの強弱とagingによつて透入した有機酸基の量との2つの因子によつて決定される結果である。

第2の実験で得られた予め塩酸を添加しておいてagingした場合の塩酸消費曲線は透入した有機酸基のKomplex-affinitätの影響によつてクロム原子との結合度を弱められた結果、オール結合が破壊されて中和されるに至つた水酸基の量を示す。

Stiasny³⁾は錯根内に透入した酸残基のKomplex-affinitätが大であればそれだけ水酸基とクロム原子との結合力を弱め酸に侵され易くなり、有機酸基のKomplex-affinitätは錯塩の酸に対する抵抗性と逆比例すると述べている。

本試験の結果、いずれの場合も塩酸との接触時間を

延長する事によつて消費塩酸量は急増し水酸基のオール結合が侵害されてる事を示した。各液の消費塩酸量を比較してみると明かに蟻酸添加液の消費塩酸量は醋酸添加液のそれより少なかつた。換言すれば、蟻酸添加液のクロム錯塩はより酸に対して安定で醋酸添加液の錯塩より酸に対して強い抵抗性を示して、それ等の Komplex-affinität とは逆の關係を示した。

然し、蓚酸添加液にあつては他の有機酸基より Komplex-affinität が強い のだから塩酸消費曲線は高くなければならぬのに因に於て、むしろ他の液より低くて、酸に対して強い抵抗性を示すかの様に見える。然し第1の実験結果を示す塩酸を添加した直後の塩酸消費曲線と併せて考察すれば、蓚酸添加液に於ては72時間の間に透入力の強い蓚酸基の影響を受けて錯根内の水酸基が相当量中和される事を示し、従つて72時間以後の第2の実験による塩酸消費量が他の添加液の場合より相対的に少なかつたものである。有機酸添加当初の消費塩酸量と168時間目の消費塩酸量の差から aging によつて増量した塩酸の消費量、即中和された水酸基の増加量は蓚酸添加液の場合 3.65 cc であつたのに対して無添加の場合 3.55 cc、醋酸添加の場合 3.6 cc、蟻酸添加の場合 2.45 cc で、いずれの場合より蓚酸添加液が高値であつて最も酸に対する抵抗性が減退した事になる。

0.25 mol/Cr 添加の場合もその傾向は等しかつたが消費塩酸量の増加分は 0.5 mol/Cr 添加液より多い場合もあつた。

0.5 mol/Cr 添加液の中で蓚酸添加液と醋酸添加液との aging による消費塩酸の増量は夫々 3.65 cc と 3.6 cc であつて近似的な値を示したが、これだけの抵抗性の差は錯根内酸基量がほぼ同じなのと考え合せれば酸残基の Komplex-affinität の強さによる差というよりは種々な陰イオンを含有する錯根内酸基中醋酸添加液ではその中の醋酸基の占める量が比較的少ないからだと考えられる。

又醋酸添加液と蟻酸添加液との消費塩酸の増加量とそれ等の錯根内酸基量を比較して考察すれば錯根内酸基量中蟻酸基の占める量は案外少ないと考えられる。

要 結

クロム明礬液に炭酸ソーダを加えて塩基度を調製したクロム液に 0.5 mol/Cr 及び 0.25 mol/Cr 量の蟻酸、醋酸、蓚酸を夫々添加して、aging を行いながらクロム液の pH 及び塩基度を測定し、その塩基度から

錯根内酸基量を求めると共に N/10 塩酸溶液を添加して塩基性クロム塩中の水酸基と反応する量を時間の経過に従つて測定し、クロム塩の酸に対する抵抗性を試験した結果は次掲の通りであつた。

1. クロム液の pH は aging によつて無添加の場合少し低下したが、有機酸添加液ではいずれの場合も上昇した。
2. 塩基度は aging によつて無添加の場合は殆ど変わらず、有機酸添加液に於ては少し上昇し、中では蓚酸添加液に於て最も上昇した。
3. 錯根内酸基量は蓚酸添加液を最大として醋酸、蟻酸添加液の順であつた。
4. 錯根内酸基量は aging の初期に減少して後増大する傾向を示し、その増加量はさして大きくなかつた。
5. オール結合してない水酸基の量は有機酸を 0.25 mol/Cr 量添加したクロム液に於ては蓚酸添加の場合を除いて aging と共に減少した。0.5 mol/Cr 量添加した液に於ては、醋酸添加液の場合初めの24時間に増大してその後は変化なく、蟻酸添加液では少し宛増加し、蓚酸添加液では 0.25 mol/Cr 添加の場合と同じく aging と共に増大し、且その増加量も一番大きかつた。
6. クロム錯塩の塩酸に対する抵抗性に及ぼす有機酸の影響は蓚酸基が最もその抵抗性を減退せしめ次に醋酸基、蟻酸基の順であつた。

文 献

- 1) 先本・大杉：北大農学部邦紀，Vol. 2, No. 2, 195, (1954).
- 2) E. R. Theis ; J. A. L. C. A., 402, (1939).
- 3) Stiasny ; J. A. L. C. A., 28, 383, (1920).

Résumé

In order to investigate the influences of aging upon the masking behaviour of formic, acetic and oxalic acid radicals, we prepared the chrome liquor from chrome alum and sodium carbonate, and added 0.5 and 0.25 mol/Cr formic, acetic and oxalic acid restrictively. Then we determined the pH value and the cold and hot basicities of each chrome liquor and calculated the amount of acido radical in chromium complexes, with the lapse of aging time. On the other hand we added a definite

volume of N/10 hydrochloric acid to the chrome liquor and let it react with the hydroxo radical in the complexes, and measured the resisting degree of the complex to the action of hydrochloric acid as the amount of exhausted hydrochloric acid.

The obtained results were abstracted as follows:

1) The pH value of the organic acid added liquors gradually rose with aging while it lowered at the no added liquor.

2) The basicity of the liquor did not vary with aging at the no added liquor, but in the all cases of organic acid added liquor it rose slightly, especially rose in the case of oxalic acid.

3) The amount of acido radical in chromium complex were greatest in the oxalic acid added liquor and was smaller in the acetic acid added liquor and more in the formic acid added liquor.

4) The change of the amount of acido radical in the complex with aging tended to decrease slightly for the first period of aging

and then to increase but their amounts were not so much.

5) The amount of hydrochloric acid exhausted by hydroxo group decreased with aging in the presence of 0.25 mol/Cr formic and acetic acid, while it was nearly constant in the case of no added liquor and increased in the case of oxalic acid. But in the presence of 0.5 mol/Cr organic acid, the amount of exhausted hydrochloric acid of acetic acid added liquor increased for the first 24 hours, then showed on change, and slightly increased in the case of formic acid, and most increased in the case of oxalic acid and its increasing amount was greatest among them.

6) The influence of the aging and of the kind of acido groups upon the resisting degree of the complex to the action of hydrochloric acid appeared greatest in the oxalic acid added liquor and smallest in the formic acid added liquor. More influencing order was as follows:

oxalic > acetic > formic acid.