



# 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5報 有機酸塩添加と結合クロム量との関係
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, 3(1), 85-90
Issue Date	1958-03-14
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/11649">https://hdl.handle.net/2115/11649</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	3(1)_p85-90.pdf



# 有機還元剤によるクロム液の鞣皮性に関する研究

## 第5報 有機酸塩添加と結合クロム量との関係\*

先 本 勇 吉  
大 杉 次 男

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

#### V. The effects of some organic salts upon the chrome fixation by hide substance

By

Yukichi SAKIMOTO

Tsugio OSUGI

#### 緒 言

中性塩の存在によつて生ずる鞣皮性の変化に就ては従来色々な説が提出されている。荷電説もその一つで、K. H. Gustavson<sup>(1)(2)</sup>は  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を添加するとクロム液中の陽荷電クロムが減少することを見出し、中性塩添加による結合クロムの減少は主として荷電の変化によるものと云つている。所が S. G. Shuttleworth<sup>(3)</sup>は  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を添加してもその様な変化は認められず、錯塩の荷電よりも錯根に配位する酸基の他の性質に及ぼす影響が重要だと云つている。然しながら、古くは鞣皮性を持たないとされていた陰荷電クロムの鞣皮性と共に、クロム錯塩の荷電の意義が重要視されるに至つた現在、有機酸基のマスク効果は荷電とも深い関聯があるものと考えられる。

著者等は有機酸塩のマスク効果を試験した本研究第3報<sup>(4)</sup>に於て、添加後48時間の熟成で析出点が消失する各有機酸塩量を明かにした。析出点が消失した場合のクロム錯塩は陰荷電であると、既に報告<sup>(5)</sup>されている。

著者等は前報に続いて、クロム液に有機酸塩を加えた時のクロム錯塩と皮質物と結合するクロム量との関係を明かにするために、48時間後に析出点が消失し

陰荷電した各種の有機酸塩添加クロム液を用いて、陰荷電クロム量と結合クロム量との関係、及び配位有機酸基の種類が結合クロム量に及ぼす影響に就て試験を行つた。

#### 実験の部

##### 実験1 陰荷電クロム量と結合クロム量との関係

クロム液に陰荷電クロムを各変量加えて、陰荷電クロム量と皮質物と結合するクロム量との関係を試験するために行つた。

供試クロム液は濃度 200 g/l の  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液に  $\text{SO}_2$  ガスを吹込んで、除熱しながら還元して調製した。

E. Stiasny<sup>(6)</sup>によると、高濃度の  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液を低温で還元して作つた  $\text{SO}_2$  還元液は陰荷電クロムからなりイオン化した  $\text{SO}_4$  基は存在しないが、熟成、稀釈によつて次第に陽荷電錯塩に変わつて行つて  $\text{SO}_4$  イオンを溶液中に遊離し、特にこの変化は加熱によつて促進されると云う。よつて還元終了後陽荷電クロムに変化させ、且過剰の  $\text{SO}_2$  を放逐してクロム液を安定させるために6時間に亘つて沸騰し、更に2週間の熟成を行つた。この液に就て  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2\text{-HCl}$  を以て定性的に試験した処、いずれの場合にも沈澱を生じて  $\text{SO}_4$  イオンの存在を示した。同時に  $\text{SO}_4$  基の分布状態を試験した結果では、錯根内保持  $\text{SO}_4$  基は

\* 昭和32年4月 日本畜産学会(東京)にて講演

39.7%, 錯根とイオン結合した SO<sub>4</sub> 基は 29.9%, 中性塩として存在する SO<sub>4</sub> 基は 28.5% であつた。

このクロム液を Cr 濃度 0.5% に迄稀釈し, 第3報の結果に基いて添加後 48 時間で析出点が消失する各有機酸塩量, 即ち蔘酸ソーダでは 1.30 mol/Cr, 酒石酸ソーダでは 1.05 mol/Cr, 醋酸ソーダでは 1.10 mol/Cr の各有機酸塩を加え, 改めて 48 時間の熟成を行つた。Cr 濃度 0.5% に稀釈して 48 時間の熟成を行つた SO<sub>2</sub> 還元液に就て更に SO<sub>4</sub> 基の分布状態を試験した処, 錯根内保持 SO<sub>4</sub> 基は 33.7%, 錯根とイオン結合した SO<sub>4</sub> 基は 37.6%, 中性塩として存在する SO<sub>4</sub> 基は 28.2% であつた。従つて更に約 7% の SO<sub>4</sub> 基が錯根内より溶液中にイオン化したことを示し, イオン化した SO<sub>4</sub> 基の総量は 66.1% であつた。

よつて陽荷電クロムと見做されるこの SO<sub>2</sub> 還元液と析出点の消失した陰荷電クロム液とを 1N HCl で夫々 pH 3.0 に調整してから両液を容量比で混合し, 100 cc の鞣液を作つた。両液の Cr 濃度は 0.5% であるから, 総ての場合混合液の全 Cr 濃度は 0.5% である。又鞣製当初の pH はいずれも 3.0 に調整されている。このクロム液に皮質物として 5.2 g の 73% 含水皮粉を入れ, 直に振盪機で鞣製試験を行つた。所定時間の鞣製を終えた皮粉は水洗し, ガーゼに包んで流水に 18 時間浸漬して未結合クロムを除去した。これを乾燥して次の様に分析を行つた。結合クロム量は公定法に従つて定量し, 皮質物は Kjeldahl 法で窒素を定量して求め, これから皮質物 100 g と結合した Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量を算出した。一方鞣製直後のクロム液の pH を pH メーターで測定して記録した。

第 1 表 添加陰荷電クロム量と結合クロム量との関係

(全クロム濃度 0.5%, 調整 pH 3.0, 鞣製 1 時間)

陰荷電 クロム量* (%)	蔘酸ソーダ		酒石酸ソーダ		醋酸ソーダ	
	結合 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	鞣製後 pH	結合 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	鞣製後 pH	結合 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	鞣製後 pH
0	1.75	4.35	1.75	4.35	1.75	4.35
25	1.69	4.38	1.45	4.80	1.55	4.60
50	1.65	4.49	1.30	4.40	1.36	4.68
75	1.34	4.55	1.23	4.32	1.13	4.70
100	0.57	4.80	0.97	4.25	0.98	4.70

\* 全クロム量に対して陰荷電クロムの添加量を百分率として示した。

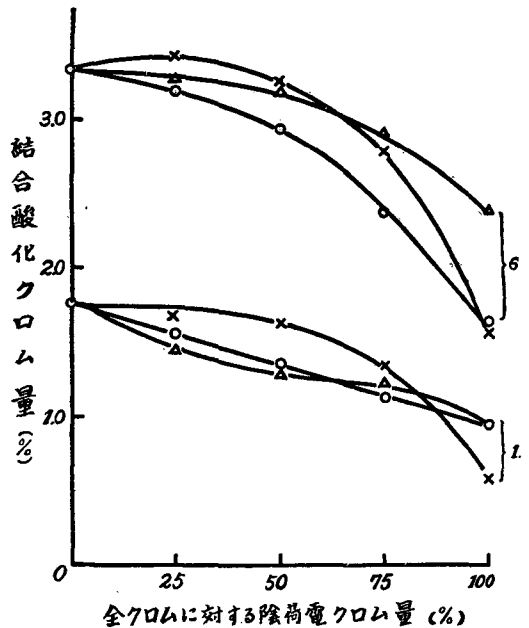
第 2 表 添加陰荷電クロム量と結合クロム量との関係

(全クロム濃度 0.5%, 調整 pH 3.0, 鞣製 6 時間)

陰荷電 クロム量* (%)	蔘酸ソーダ		酒石酸ソーダ		醋酸ソーダ	
	結合 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	鞣製後 pH	結合 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	鞣製後 pH	結合 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	鞣製後 pH
0	3.35	4.25	3.35	4.25	3.35	4.25
25	3.46	4.25	3.26	4.25	3.20	4.40
50	3.26	4.38	3.23	4.20	2.94	4.45
75	2.27	4.50	2.92	4.15	2.37	4.65
100	1.56	4.68	2.60	4.10	1.59	4.60

\* 全クロムに対して陰荷電クロムの添加量を百分率として示した。

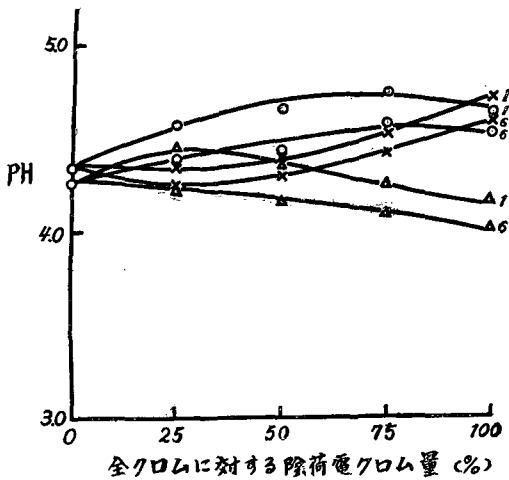
得られた結果は第 1 表, 第 2 表の通りで, 添加した陰荷電クロム量に対する函数として結合 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量を第 1 図に図示し, 鞣製後の pH は第 2 図に示した。



第 1 図 陰荷電クロム量と結合クロム量との関係

全クロム濃度 0.5%  
調整 pH 3.0  
鞣製時間 1 及 6 時間

- 醋酸ソーダ
- × 蔘酸ソーダ
- △ 酒石酸ソーダ



第2図 陰荷電クロム量と鞣製後の pH との関係  
全クロム濃度 0.5% 調整 pH 3.0  
鞣製時間 1 及 6 時間  
○ 醋酸ソーダ × 蔞酸ソーダ  
△ 酒石酸ソーダ

本実験結果を鞣製 1 時間の場合の結合クロム量に就てみれば、酒石酸塩、及び醋酸塩で陰荷電にしたクロム液を混合した鞣液ではほぼ直線的に減少した。蔞酸塩添加クロム液を混合した鞣液では陰荷電クロムが全クロム量の 50% を越えると結合クロム量は顕著に減少した。然し結合クロム量は有機酸塩が違つても余り差がなかつた。6 時間鞣製を行つた場合に於ては、添加陰荷電クロム量が増大するに従つて結合クロム量の減少率は大きくなり、且有機酸塩の種類による差異も顕著に認められた。

本実験に用いた陰荷電クロムは組成の明確な純粋の型のものでなく、有機酸塩を加えて陰荷電に転換させたものであるからクロム液の鞣皮性を規定する諸種の因子は錯雑に変化しからみ合つている。従つてこの鞣液の鞣皮性を夫々の因子に就て解明出来ないが、そのクロム液の綜合された鞣皮力はそれなりに結合クロム量として示される。混合前の両液の綜合的な鞣皮力を各々のクロム結合量と考える時、同じ陰荷電クロム液を陽荷電  $\text{SO}_2$  還元液に各変量加えたから、両液の混合液で鞣した場合の結合クロム量は混合しない両液の結合クロム量を結ぶ直線的な変化として現われるものと予想される。尨が実験結果では結合クロム量は陰荷電クロム量に比例して直線的に減少せず、減少率を異にして拋物線状に減少した。試験液は 2 種のクロム液を混合して作つたからクロム液を変化させる主要な因

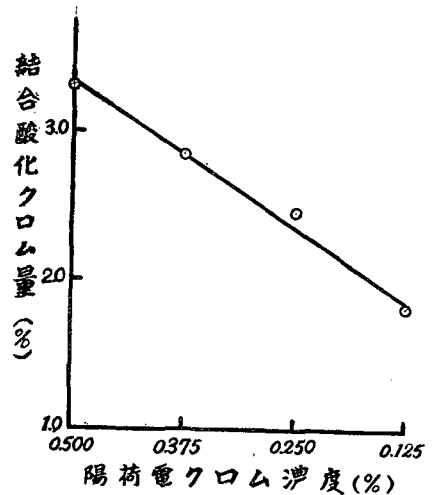
子は陰荷電クロム含量とそれに附随して変る有機酸塩濃度とである。従つて結合クロムの減少率を異にした減少状態は、陰荷電クロム量の増加と混在する陽荷電クロムに対する有機酸塩の影響との両者による結果と考えられる。又クロム液の全クロムに対する添加陰荷電クロムの量比が同じ時の結合クロム量を有機酸塩の種類別に比較すると、陰荷電クロム量が 50% より少い時は蔞酸塩 > 酒石酸塩 > 醋酸塩の順に結合クロム量は大きくて、又 50% より多くなると酒石酸塩 > 蔞酸塩 > 醋酸塩の順に變つたが、これもその影響の表れと考えられる。

鞣製後の pH は低い方が結合量が多くなつている様である。

実験 2 陽荷電クロム濃度と結合クロム量との関係

実験 1 では全クロム量を一定にして陰荷電クロム量を変化させたから、相対的に試験液中の陽荷電クロム量は増減している。 $\text{SO}_2$  還元液は既述した様に陽荷電と考えられるが、川村氏等<sup>(6)</sup>は 7 日間の熟成後も約 2% の陰荷電クロムが存在したことを報告している。然し本実験では相対的な変化を調べているのであるからこの程度の存在は無視し得ると考え、 $\text{SO}_2$  還元液の Cr 濃度を実験 1 と同様に變化させて、陽荷電クロムに対する有機酸塩の影響を除外した場合の陽荷電クロム濃度と結合クロム量との関係を試験した。従つてこの実験では実験 1 と違つて全クロム濃度は一定でない。

実験結果は第 3 図の通りである。



第 3 図 陽荷電クロム濃度と結合クロム量との関係  
調整 pH 3.0 鞣製 6 時間

第3図にみられる様に、陽荷電クロム量が減少するに伴つて結合クロムは直線的に減少した。本実験結果を陰荷電クロムと混合して鞣製を行つた実験1に於ける陽荷電クロム量の同じ点での結合クロム量とを比較してみると、実験1での結合量の方が多かつた。これから結合クロム量は陰荷電クロムの増大及びそれと相対的に減少した陽荷電クロムの減少によつて減少したが、陽荷電クロム量の同じ点での実験1と実験2との結合量の差は陰荷電クロムの結合による増分、及び有機酸塩によつて結合を促進された陽荷電クロムが結合したための増分と考えられる。この増分を有機酸塩の種類別から検討すると醋酸塩の場合より尿酸塩、酒石酸塩の場合の方が多かつた。

実験3 有機酸塩濃度と結合クロム量との関係

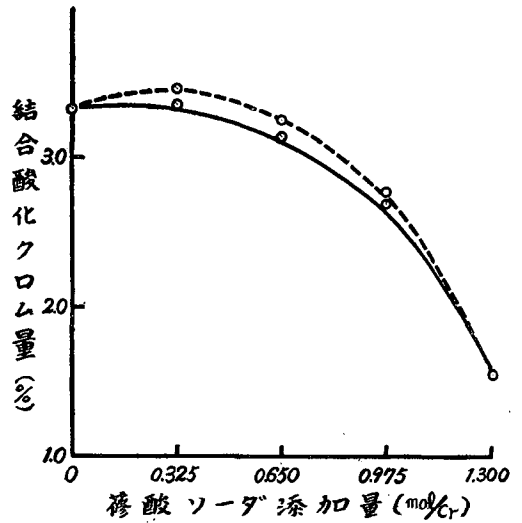
実験1では全クロムに対する陰荷電クロム量を変化させた。その際に用いたクロム液は陰荷電にするために予め夫々一定量の有機酸塩が添加されているから、この陰荷電クロムの添加量に応じてクロム液全体は附随的にある有機酸濃度を持つことになる。そこで陽荷電クロム液での有機酸塩濃度が結合クロム量に及ぼす影響を知るために本実験を行つた。

即ち析出点を消失させるために必要な有機酸塩量の3/4, 2/4, 1/4量を加えた0.5% Cr液を作つて48時間熟成し、実験1と全く同様に鞣製に当つてpH 3.0に調整してから鞣製試験を行つた。従つて本実験では実験1と有機酸塩濃度は同じであるが錯塩の組成は違つており、又析出点は存在しているが高くなつてゐる。得られた結果は第3表及び第4, 5, 6図に示した。これ等の図に対比の便宜上実験1の結果を有機酸塩濃度の函数として附記したが、これは傾向を比較し得るに止る。

第3表 有機酸塩添加量と結合クロム量との関係  
(クロム濃度 0.5%, pH 3.0, 鞣製 6時間)

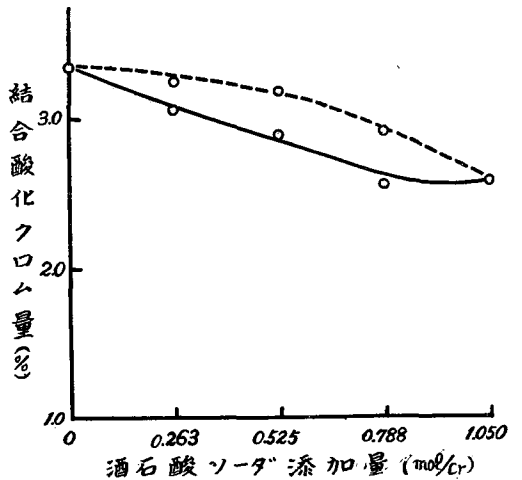
有機酸塩 添加量 (%)*	結合酸化クロム量		
	尿酸ソーダ	酒石酸ソーダ	醋酸ソーダ
0	3.35	3.35	3.35
25	3.75	3.05	3.60
50	3.15	2.94	3.60
75	2.34	2.55	2.86
100	1.56	2.60	1.59

\* 析出点を消失せしめる各有機酸塩量 (mol/Cr) に対する比率で示した。



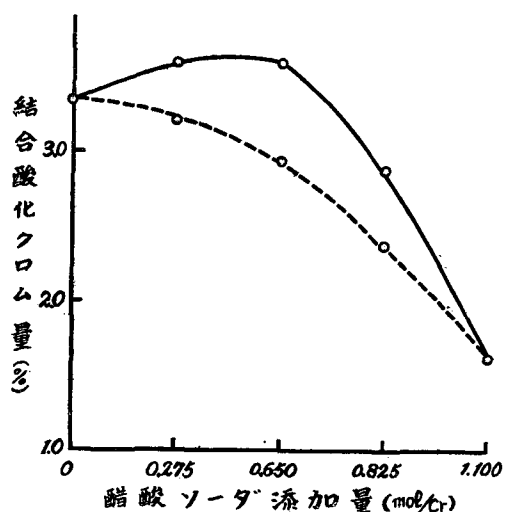
第4図 尿酸ソーダ添加量と結合クロム量との関係

全クロム濃度 0.5%  
調整 pH 3.0  
鞣製 6時間  
破線 実験1



第5図 酒石酸ソーダ添加量と結合クロム量との関係

全クロム濃度 0.5%  
調整 pH 3.0  
鞣製 6時間  
破線 実験1



第6図 酢酸ソーダ添加量と結合クロム量との関係

全クロム濃度 0.5%  
調整 pH 3.0  
鞣製時間 6時間  
破線 実験1

実験3の結果によれば、酒石酸塩、蔞酸塩添加液では添加量の増大に伴って皮質物と結合するクロム量は減少した。従つて実験1, 2の比較から検討した陰荷電クロムの結合及び陽荷電クロムに及ぼす有機酸塩の影響によるものと考えられた結合クロムの増分は、酒石酸塩、蔞酸塩の場合に於ては有機酸塩の影響によつて結合を促進された陽荷電クロムによるものでなく、主として陰荷電クロムが結合したための増加となる。所が酢酸塩の場合では添加量が析出点を消失させる量の1/2量迄結合クロム量は著しく増大し、その点を過ぎて次第に減少した。従つて実験1, 2から得られた結合量の増分は、この場合陰荷電クロムの結合によるものでなく、主として有機酸塩の影響によつて結合を促進された陽荷電クロムによる増分となる。

以上の事実より配位した有機酸塩の種類別に皮質物と結合したクロム量を検討すれば、析出点を消失した陰荷電クロムではクロム核に対する親和力の強い酸残基が配位したクロム錯塩の方が皮質物と多く結合し、析出点の存在する陽荷電クロム錯塩では反対に少くなる傾向を示した。

著者等は第4報<sup>(7)</sup>で添加有機酸塩の種類とそれ等の錯塩の酸に対する抵抗性との関係を検討した処、蔞酸基は醋酸基よりその錯塩の酸に対する抵抗性を低下させ

た。このことから総て pH 3.0 に 1N HCl で調整して行つた本実験に於て、蔞酸基の配位した陰荷電クロム錯塩は醋酸基の配位した錯塩より変化を受け易いことが予想出来、この面から陰荷電クロム錯塩の鞣皮性に及ぼす pH の影響は重要と考えられる。

## 要 結

第3報に基いて SO<sub>2</sub> 還元クロム液に添加後 48 時間で析出点が消失する各有機酸塩量を加えて陰荷電としたクロム液を用い、pH 3.0 で鞣製を行つた場合の陰荷電クロム量と皮質物と結合したクロム量との関係、及び有機酸塩の添加量と結合クロム量との関係を試験し、これらから各有機酸基の配位したクロム錯塩と結合クロム量との関係を検討した結果は次の通りであつた。

1. クロム液の全クロム量を一定にして、全クロム量に対する陰荷電クロム量を増大すると皮質物と結合するクロム量は減少した。
2. 皮質物と結合したクロム量は陰荷電クロム量のみ按比例して減少せず、配位した有機酸塩の種類によつて減少率が異つた。
3. クロム液の全クロム量を一定にして、陰荷電クロム含量を変えた場合の皮質物と結合したクロム量は、全クロム量を一定にせず同じ濃度に陽荷電クロム量を変えた場合の結合クロム量より多かつた。
4. 陰荷電クロム液ではクロム核に対する親和力の強い有機酸基が配位したクロム錯塩が皮質物と多く結合した。
5. クロムに対する添加有機酸塩のモル数を変えて或程度アルカリに対する抵抗性を变化した陽荷電クロム液では、クロム核に対する親和力の弱い有機酸基の配位したクロム錯塩が皮質物と多く結合した。

## 文 献

1. K. H. Gustavson: J.A.L.C.A., **45**, 536 (1950)
2. " : J.A.L.C.A., **50**, 200 (1955)
3. S. G. Shuttleworth: J. S. L. T. C., **36**, 34 (1952)
4. 先本, 大杉: 北大農邦紀, Vol 2, No. 2, 195 (1954)
5. E. Stiasny: J.A.L.C.A., **28**, 383 (1933)
6. 川村, 岡村: 皮技協誌, **2**, 71 (1956)
7. 先本, 大杉: 北大農邦紀, Vol 2, No. 4, 195 (1956)

### Résumé

We used the chrome liquor containing negatively charged chrome complexes which were prepared from  $\text{SO}_2$  reduced liquor by addition of organic salts required to lose the precipitation point after 48 hours, and investigated the relations of the amounts of the negatively charged chrome to the amounts of fixed chrome by hide substance. The added amounts of organic salts were oxalate 1.30, tartarate 1.05, and acetate 1.10 moles per Cr, which were proved from our previous paper part 3. Tanning were carried out at the same pH value 3.0 and the same Cr concentration 0.5% Cr in all cases.

The obtained results are summerized as follows:

1. When the total Cr contents of chrome tan liquor were kept in constant, the fixation of chrome by hide substance gradually decreased according to the amounts of the negatively charged chrome.
2. But the decreasing of fixation was not proportional to the amounts of negatively charged chrome and more influenced by the kind of acid radicals of added salts.
3. In tanning with the mixed tan liquor consisting of the anionic and cationic complexes, the chrome fixation were greater than that with the liquor containing the cationic complex only at the same cationic Cr concentration.
4. The stronger the affinity of the complexly attached acid radicals for Cr atom, the greater the amounts of fixed chrome on the negatively charged chrome complex.
5. In the case of the positively charged chrome complex, when the precipitation point of chrome liquor became higher by addition of organic salts but existed yet, the weaker the affinity of the attached acid radicals, the greater the amounts of fixed chrome.