



Title	クロム液の鞣皮性におよぼす有機酸の影響
Author(s)	大杉, 次男; OSUGI, Tsugio
Citation	北海道大学農学部邦文紀要, 4(2), 99-129
Issue Date	1963-04-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/11725
Type	departmental bulletin paper
File Information	4(2)_p99-129.pdf



クロム液の鞣皮性におよぼす有機酸の影響

大 杉 次 男

目 次

緒 論	100
第1篇 有機酸基含有クロム液のアルカリに対する挙動	101
第1章 クロム塩のアルカリに対する安定性におよぼす有機酸塩の影響	101
I. SO ₂ 還元液のアルカリによるクロムの析出状況	102
II. 有機酸基の錯根内への透入状況	102
1. 有機配塩添加後の経過時間と錯根内酸基量との関係	103
2. 有機酸塩添加量と錯根内酸基量との関係	103
III. SO ₂ 還元液のクロムの析出におよぼす有機酸塩の影響	103
IV. マスク化クロム混合SO ₂ 還元液におけるクロムの析出状況	105
V. 摘 要	107
第2章 グルコース還元液のマスク化クロム含有量とその変化	107
I. グルコースの還元効果	108
1. 重クロム酸カリ-硫酸混液の濃度と還元との関係	108
2. 還元におよぼす反応時間の影響	109
3. 還元率と算定塩基度との関係	109
4. 算定塩基度33.3%のクロム塩生成の場合、 還元率の最良な条件における完全還元所要量の決定	110
II. 還元剤増用に伴う有機酸量と錯根内酸基量との変化	110
III. グルコース還元液のアルカリによるクロムの析出状況	111
1. グルコース還元液のクロムの析出状況 および析出クロム最大量と陽荷電クロムとの関係	111
a. 析出クロム量と稀釈との関係	111
b. 析出クロム量と反応時間との関係	112
2. グルコース増用に伴う析出クロム最大量および陽荷電クロム量の変化	113
IV. 摘 要	114
第2篇 皮質物によるクロム塩の吸着におよぼす有機酸基の影響	114
第3章 有機酸基配位クロムの皮粉による吸着性	115
I. マスク化クロム混合量および鞣製時間とマスク化クロムの吸着量との関係	115
II. マスク化クロムの吸着量とpHとの関係	116
III. クロムの吸着におよぼす有機酸基の種類の影響	117
IV. 摘 要	118
第4章 皮粉に対するクロム塩の結合力におよぼす有機酸基の影響	118

I. 有機酸基含有クロム液鞣皮粉の水によるクロム離脱	118
II. グルコース還元液鞣皮粉の酸溶液によるクロム離脱	120
1. 離脱クロム量と振盪時間との関係	120
2. 離脱クロム量と酸濃度との関係	120
3. グルコース還元液鞣皮粉の離脱クロム量	121
III. 摘 要	121
第5章 鞣製効果とマスク化クロム混在量との関係	121
I. マスク化クロム混在量とクロムの侵透との関係	121
1. マスク化クロム混在量とクロムの侵透距離との関係	122
2. マスク化クロム混在量とクロムのゼラチンに対する侵透量との関係	122
II. マスク化クロム混在量と皮粉に対する結合クロム量との関係	123
III. マスク化クロム混在量と耐熱化ゼラチン量との関係	123
IV. 摘 要	124
考 察	124
結 論	125
総 括	126
文 献	128

緒 論

製革工業における主要な鞣法である一浴クロム鞣法には、塩基性硫酸クロム液、特に重クロム酸塩のグルコース還元液が広く使われている。このグルコース還元液は一方良質な革を作るが、他方調製条件の些細な変化によっても成出革の品質が顕著に変わり、鞣皮性の制御、成出革の品質管理の面で欠点がある。このために、鞣製技術上、鞣皮性はすぐれているが扱いにくいグルコース還元液を、どのように使いこなすかという点にむつきしきがあり、鞣皮性を合理的に統御出来る方法の確立が一つの課題となっている。この問題の解決には、クロム液の性状およびその性状と革の理化学的性質との相関関係を明確にすることが前提となる。

STIASNY¹⁾, THEIS²⁾⁻⁸⁾, BURTON⁹⁾, KÜNTZEL^{10), 11)}らは、グルコース還元液の性状は還元の際に生成する有機還元剤の酸化中間生成物によって変ることを明らかにし、VLIMMEREN^{12), 13)}は、中でも蔞酸、蟻酸などの有機酸の影響が重要だと指摘している。また、組成の比較的簡単なクロム塩を含むクロム液に有機酸塩を添加して行なわれた多くの研究は¹⁴⁾⁻³¹⁾、有機酸塩の添加がクロム液の鞣皮性を著明に変えることを明らかにしている。これらから、有機酸基がクロム液の性状変化に重要な関係をもつことは、疑問の余地がない。

更に、クロム原子に対する各種酸残基の親和性はその種類によって異なるが、中でも有機酸基の親和性は比較的強く、有機酸基はクロム錯根内に透入し易い^{20), 29), 32)-35)}。

その結果、鞣液中に塩基性硫酸クロム $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ とは組成の違った新しい錯化合物が生成する。

有機酸基の配位によるクロム塩の性状変化に関して、STIASNY^{34), 36)}は、有機酸基の配位はオール化合物の酸に対する安定性を減ずることを明らかにしている。GUSTAVSON³⁷⁾はクロム錯根の荷電が変ることを明らかにした。また、SHUTTLEWORTH³⁸⁾⁻⁴⁵⁾、クロムが各種酸残基と各種の環状構造を形成し、クロム塩の酸、アルカリに対する安定性はその立体構造によって異なる論じている。そして、GUSTAVSON⁴⁶⁾は、クロム鞣製にとって、クロム錯塩の組成、安定性、構造が第一義的に重要で、次に荷電が重要だと述べている。即ち、クロム塩の鞣皮性は、上記のように、酸残基の配位に伴うクロム塩の性状変化に応じて変ると考えられている。従って、透入力の強い有機酸基の配位は、クロム塩の鞣皮機能に対し基本的に重要である。

他方、STIASNY³⁴⁾は早くから、クロム液には大きさの異なるクロム錯化合物が混在している、と推論していた。最近、GUSTAVSON⁴⁷⁾が初めてクロム液の研究に導入したイオン交換法の発達によって、クロム液に存在する各種クロム塩の、鞣製過程における行動が研究出来るようになって来た^{33), 37), 48)-51)}。即ち、混在するクロム塩についての分析的研究結果から、クロム液全体としての鞣皮性が検討出来るようになった。そして、荷電の異なるクロム塩はそれぞれ違った反応様式で鞣製に参与し^{49), 52)-54)}、荷電の異なるクロム錯イオンの分布状態は結合クロム量や、革の性質に影響することが、荷電の差

異を手掛りにして明らかになって来た^{49),55),56)-58)}。

ところで、既述したように、有機酸基の配位はクロム錯根の荷電のみならず、その他の性状にも影響し、たとえ荷電が同じであっても、SYKES⁵⁹⁾が明らかにしているように、配位子が変ればそのクロム塩の鞣皮性は異なる。かように、クロム液の鞣皮性におよぼす有機酸の影響は、荷電だけでなく、有機酸基の配位によって与えられるクロム塩の諸性質を明らかにして、多角的に検討されねばならない。

STIASNY³⁴⁾は、クロム液のアルカリに対する安定性が鞣皮性と密接な関係をもつことを示唆している。実際に、クロム液のアルカリに対する安全限界を析出度で表し、この析出度はクロム液の鞣皮性を管理する指標として利用されて来た⁶⁰⁾。ところが、クロム鞣液には荷電の異なる錯イオンの混在していることは明らかであってもクロム液に存在するクロム塩のアルカリに対する安定性における差異の有無、安定性の異なるクロム塩によるクロム液の構成状態、更には、安定性の異なるクロム塩の鞣皮性とそれがクロム液全体としての鞣皮性におよぼす影響などの諸点については、明らかにされていない。これらの諸点は、有機酸基の配位によるクロム液の鞣皮性の変化、ひいてはグルコース還元液の特性と鞣皮性との関係を明らかにする上に、明確にされねばならない問題点と考える。

著者は、上述した見地から、クロム塩のアルカリに対する安定性の変化からクロム液の有機酸による鞣皮性の変化を考究することにした。かかる意図のもとに、有機酸基含有クロム液のアルカリに対する挙動と、皮質物によるクロム塩の吸着におよぼす有機酸基の影響とに分けて研究を行なった。その際、(I)クロム塩のアルカリに対する安定性におよぼす有機酸塩の影響、(II)グルコース還元液のマスク化クロム含有量とその変化、(III)有機酸基配位クロムの皮粉による吸着性、(IV)皮粉に対するクロム塩の結合力におよぼす有機酸基の影響、(V)鞣製効果とマスク化クロム混在量との関係について研究した。

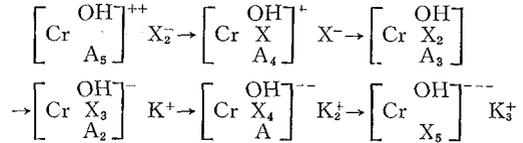
この研究は、昭和26年から同35年までの間に行なったものの中から取纏めたものであって、その間、終始懇切な御指導御助言を賜った恩師北海道大学教授先本勇吉博士に対し、ここに深厚の謝意を表わす。

第1篇 有機酸基含有クロム液のアルカリに対する挙動

クロム錯イオンの荷電は、次の数式で表されるるように、錯根内に配位した基の価数の代数和によって決る。

錯イオンの荷電=(3-配位子価数の代数和)

塩基度33.3%のクロム塩の場合を考えると、クロム錯イオンの変化は次のように展開される。



Xは酸残基。Aは水分子。Kは一価の金属。

即ち、塩基度の等しいクロム錯イオンの荷電は、配位した酸残基の価数によって決る。従って、クロム鞣液に荷電の異なる錯イオンが混在すれば、有機酸基含有クロム液における有機酸基のクロム錯根内への透入配位は存在するクロム塩に対して、均等に行なわれていないことになる。配位酸残基の種類と量が異なれば、それに応じてクロム液中には性状の異なるクロム塩が存在するであろう。

クロム塩のアルカリに対する挙動に関して、KÜNTZEL^{61),62)}、SPAHRKÄS⁶³⁾の報告は、アルカリによるクロムの析出過程は複雑で、析出クロムの組成自体も一定でないことを示している。然し、著者は次のように考える。即ち、有機酸基の配位が均一に行なわれないときは、クロム塩の安定性にも差異を生ずる。そして、安定性が違っておれば、その安定性の度合に応じてクロムの析出するpHが異なるであろうし、またクロムの析出量が異なるであろう。かように考えて、著者は有機酸基の配位によるクロム塩の安定性の変化の内容を明らかにし且つ安定性の異なるクロムを区分する方法を見出す目的で、有機酸塩添加SO₂還元液およびグルコース還元液のアルカリに対する挙動について研究した。即ち、有機酸基の配位によるクロム塩のアルカリに対する安定性の変化を、有機酸塩添加SO₂還元液およびグルコース還元液におけるアルカリによるクロムの析出状況から研究した。

本論文では、クロム塩のアルカリに対する安定性のみ取扱うので、本文中では以後重複を避け、簡略に安定性とのみ記述する。

第1章 クロム塩のアルカリに対する安定性におよぼす有機酸塩の影響

クロム塩の安定性におよぼす有機酸基配位の影響を検するに当って、直ちに複雑な有機還元剤で還元調整したクロム液を取扱うより、なるべく組成の簡単なクロム塩を含有するクロム液に、単一な有機酸塩を加えて試験した方が判り易い。また、実際の鞣製に、SO₂還元液が

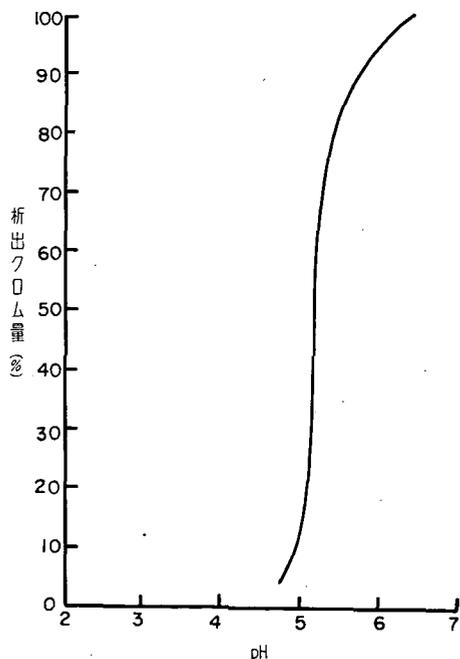
有機酸塩を添加して用いられている。この2点から、まずSO₂還元液に各種有機酸塩を加え、有機酸基の配位によるクロム塩の安定性の変化を検することとした。即ち(I) SO₂還元液におけるアルカリによるクロムの析出状況、(II) 有機塩添加SO₂還元液における有機酸基の透入状況、(III) クロムの析出におよぼす有機酸塩添加の影響、(VI) マスク化クロム混合クロム液におけるクロムの析出状況について試験した。

I. SO₂還元液のアルカリによる クロム析出状況

第1章では、有機酸塩を加える基液として重クロム酸カリ- SO₂還元液を用いる関係上、本項で、まずSO₂還元液のアルカリによるクロムの析出状況について試験した。

SO₂還元液の調製: SO₂還元液は、200 g/lの重クロム酸カリ温溶液に、銅片に硫酸を加えて発生させたSO₂ガスを通して還元調製した。還元終了後、溶液の濃縮を防ぎながら6時間沸騰し、更に1週間熟成した。

実験方法: 上記クロム原液をクロム濃度0.1%に稀釈して、試験液とした。この0.1%クロム液25 ccを多数個用意し、それぞれに0.5 cc宛増量したN/10 NaOH液を加え、直ちに析出したクロムを濾別した。その濾液

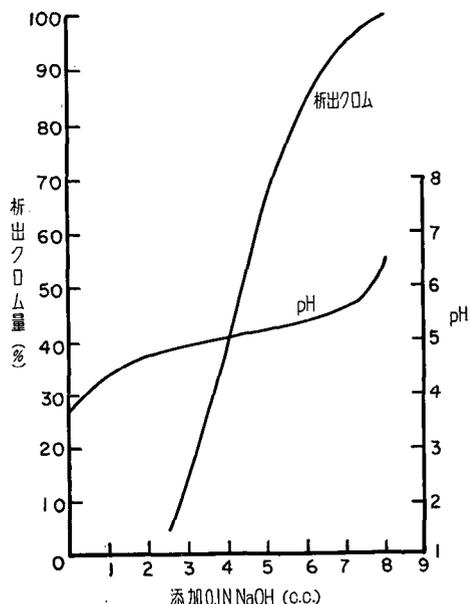


第1図 SO₂還元液の滴定曲線と沈澱曲線
0.1%クロム液25 cc

について、pHとクロム含量とを測定した。析出クロム量は、全クロム量から濾液中の透過クロム量を差引き、全クロムに対する百分率として算出した。

結果は第1図の通りであった。

pHはアルカリ添加量の少ない時と多い場合に急上昇し、その中間ではゆるやかに変化した。クロムの析出状況は、アルカリ添加量の少ない場合には析出しませんが、析出点に達してから逐次アルカリ添加量の増加に伴って増大し、ついには全クロムが析出してしまった。その際の析出クロム量とpHとの関係は、第2図の通りであった。



第2図 SO₂還元液のpHと析出クロム量との関係
0.1%クロム液25 cc

析出クロムは析出し始めるpHに達してから垂直状に増加し、その間濾液のpHはほとんど変わらないで、SO₂還元液はpH7に達する前に全クロムを析出した。このように、pH曲線、沈澱曲線はいずれもクロム塩の安定性の差異を表わすような変化を示さなかった。従って、SO₂還元液においては、クロムの析出状況からクロム塩の安定性の差異は認められなかった。また、アルカリに安定なクロム塩は含有されていない。

II. 有機酸基の錯根内への透入状況

有機酸基の配位によるクロム塩の性状変化は、クロム錯根内のaquo基、sulfato基、sulfito基と有機酸基との移動置換に帰因する。従って、使用する有機酸基の錯根

内への透入状況を、予め明らかにしておかねばならない。本項では、有機酸基の透入状況について、有機酸塩添加後の経過時間に伴う錯根内酸基量の変化と、有機酸塩添加量との関係から試験した。

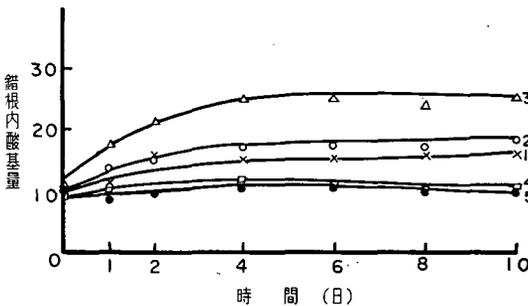
1. 有機酸塩添加後の経過時間と錯根内酸基量との関係

有機酸塩添加後、時間の経過に伴う各種有機酸基の透入状況を試験した。

供試クロム液は、第1章第1項の実験で用いたSO₂還元液を使用した。

実験方法： Cr 濃度 0.1% に希釈した SO₂ 還元液に、蟻酸、酢酸、蔞酸、酒石酸、クエン酸の各 Na 塩を加え 0.5 mol/Cr 濃度の有機酸塩を含有する 0.1% クロム液 5 種類を用意した。これらについて、有機酸塩添加後 10 日間に亘り、時間の経過に伴って錯根内酸基量を測定した。錯根内酸基量は、THEIS らの方法⁵⁾ によって測定した。即ち、冷塩基度と熱塩基度との差から、塩基度の变化度として間接に算出した。

得られた結果は、第3図の通りであった。



第3図 錯根内酸基量の経時的变化
添加塩量 0.5 mol/Cr

1. 蟻酸ソーダ 2. 酢酸ソーダ 3. 蔞酸ソーダ
4. 酒石酸ソーダ 5. クエン酸ソーダ

錯根内酸基量は、各液とも時間の経過に伴って増加し、各有機酸基の透入を示した。錯根内酸基量の増加状況は、有機酸塩の種類によつて異なつた。しかし、一般的に有機酸基の透入は、添加後 48 時間に顕著に行なわれた。種類別の比較では、クエン酸塩<酒石酸塩<蟻酸塩<酢酸塩<蔞酸塩の順に大となった。

2. 有機酸塩添加量と錯根内酸基量との関係

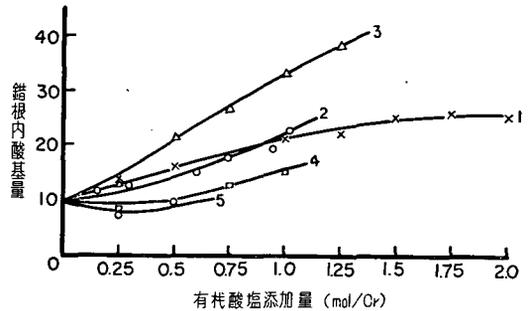
錯根内酸基量がほとんど変らなくなる添加後 48 時間経過したクロム液について、有機酸塩添加量と錯根内酸基量との関係を試験した。

供試クロム液の調製： 前実験同様、0.1% Cr 濃度に希釈した SO₂ 還元液に、前記 5 種類の各有機酸の Na 塩

を加えて、有機酸塩濃度が 0.25~2.0 mol/Cr 範囲の各所定の濃度になるように、各系列の試験液を用意した。

実験方法： 有機酸塩添加量の異なる上記クロム液は、添加後 48 時間熟成して試験に供した。錯根内酸基量は、実験 1 同様、THEIS の方法⁵⁾ で測定した。

結果は第4図の通りであった。



第4図 錯根内酸基量と有機酸塩添加量との関係
添加後 48 時間

1. 蟻酸ソーダ 2. 酢酸ソーダ 3. 蔞酸ソーダ
4. 酒石酸ソーダ 5. クエン酸ソーダ

有機酸塩の添加量が或量以上になると、そのクロム液はアルカリを加えても沈澱を生成しなくなった。これはクロム塩が所謂 Anlagerungsverbindung に転じたためと考えられ、錯根内酸基量を塩基度の差で表す方法は、析出点を消失する限界内においてのみ意義をもつ。そのため、錯根内酸基量は析出点をもつクロム液について測定した。

第4図において、錯根内酸基量は添加塩量が多いほど大となり、有機酸基は添加量が多いほどよく透入した。また、錯根内酸基量は種類によって異つた。

III. SO₂ 還元液のクロムの析出におよぼす有機酸塩の影響

有機酸基の配位によるクロム塩の安定化の過程、または安定性の差異を検査するために、アルカリによるクロムの析出状況について試験した。

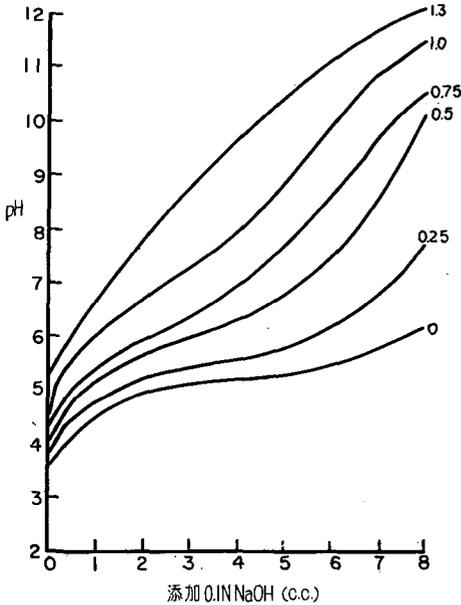
SO₂ 還元液は、第1章第1項に記載した方法で調製した。

実験方法： 充分熟成した上記クロム液に、蔞酸、酢酸、酒石酸の各 Na 塩をそれぞれクロムに対するモル数を変えて添加し、クロム濃度は 0.5% と定め、添加後 1 週間熟成させて試験した。析出クロムの測定は、第1章第1項の実験と全く同じ手順で行ない、アルカリを漸増的に加え、その際の濾液の pH および析出クロム量を測

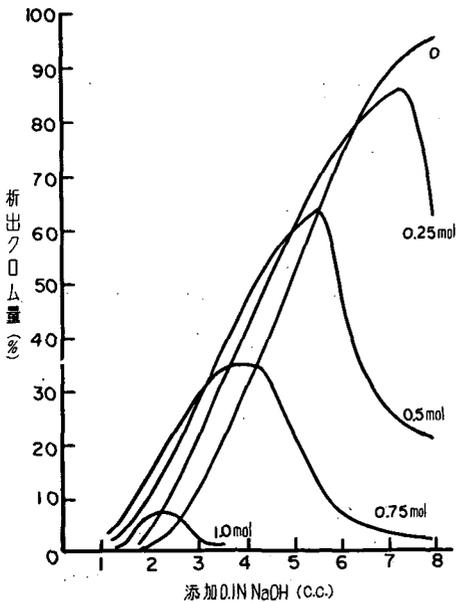
定した。

蓚酸ソーダ添加液について得られた、アルカリ添加直後の pH の変化は、第 5 図の通りであった。

第 5 図における pH 曲線は蓚酸ソーダー添加量の増加



第 5 図 蓚酸ソーダ添加量と滴定曲線との関係
塩添加後 1 週間熟成
0.1% クロム液 25 cc.



第 6 図 析出クロム量と蓚酸ソーダ添加量との関係
塩添加後 1 週間熟成

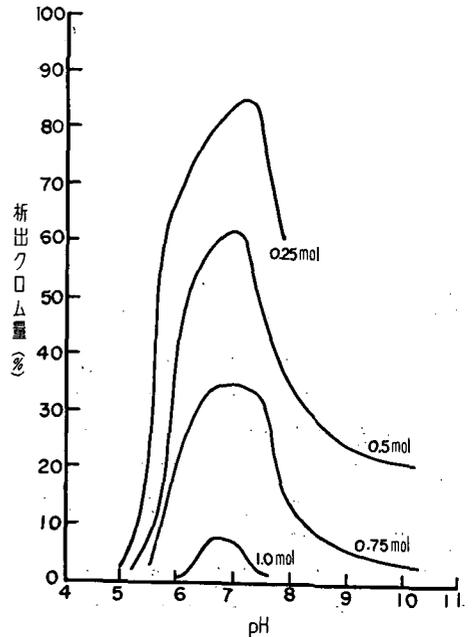
に伴つて急勾配となり、緩衝性の減退を示した。この点については、THORSTENSEN⁶⁴)も同様な結果を得ておりこの緩衝性の減退は、アルカリに対するクロム塩の安定性が増大した 1 つの表われと考えられる。

添加アルカリ量と析出クロム量との関係は、第 6 図に示した。

析出クロム量は添加アルカリ量の増加に伴って、有機酸塩添加量の多少に拘らず、いずれも同じ様式で増減した。即ち、いずれも析出クロム量は添加アルカリ量の増大に伴って増加し、最大値に達して再び減少した。このクロムの析出状況は、酒石酸ソーダ、酢酸ソーダ添加液についても同じであった。しかし、それぞれの析出クロム最大量は有機酸塩の種類と添加量によって異なり、添加量が多くなるほど析出クロム量は減少した。

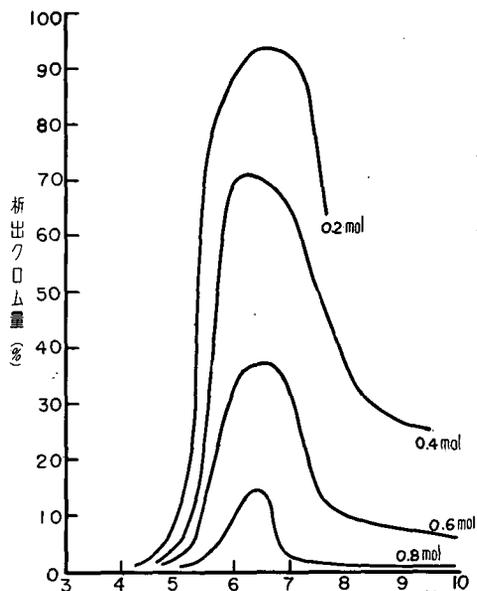
析出クロム量を pH の函数として図示すると第 7~9 図となる。

いずれも全クロムは析出しないで、析出クロム最大量はおおむね pH 7 付近で現われた。このようなクロムの析出状態からは、安全性の度合に応じて安定性の異なるクロムを区分することは出来ない。しかし、全 pH 域で析出しないアルカリに安定なクロムが混在していることは明らかである。且つ、析出クロム最大量によって、ア



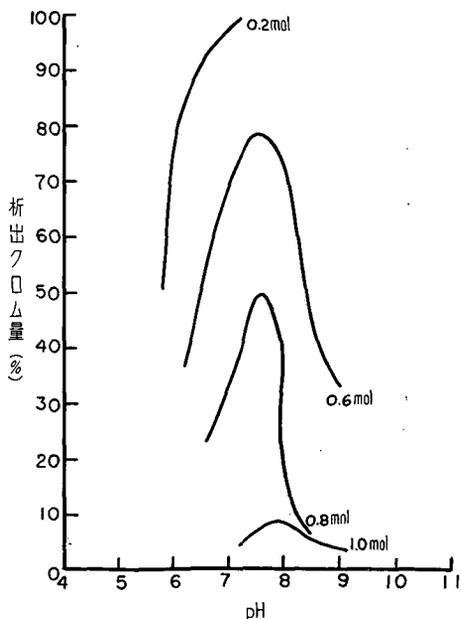
第 7 図 蓚酸ソーダ添加液における析出クロム量と pH との関係
塩添加後 1 週間熟成
0.1% クロム液 25 cc

ルカリに安定なものとしからざるものと大別すること



第8図 酒石酸ソーダ添加液における析出クロム量と pH との関係

塩添加後 1 週間熟成
0.1% クロム液 25 cc



第9図 酢酸ソーダ添加液における析出クロム量と pH との関係

塩添加後 1 週間熟成
0.1% クロム液 25 cc

が可能となる。そして、有機酸基は不均等にクロム錯根内へ透入して、クロムは部分的に安定化し、このアルカリに安定なクロムの生成量は有機酸塩の種類と量によって異なることが明らかとなった。

本実験で、蔞酸ソーダ 1.3 mol/Cr, 酒石酸ソーダ 1.0 mol/Cr, 酢酸ソーダ 1.2 mol/Cr の各量を加えたクロム液では、全 pH 域でクロムを全く析出しなかった。これらのクロム液が析出点を消失したクロム液に当る。この項の実験から明らかになった、クロム塩の安定性の不均等な変化から析出度の変化を考察すると、アルカリに安定なクロム量の増加に伴って析出度は上昇し、全クロムが安定となった場合に、クロム液の析出度は無限大に急転する。換言すれば、有機酸基を含有しておれば、たとえ析出点をもつクロム液であっても、アルカリに安定なクロムが混在している。

ここで、蔞酸ソーダ添加液について、クロム錯イオンの荷電を試験した。

長さ 38 cm, 幅 10 cm の東洋濾紙 No. 50 を気密箱に装置し、塩酸で pH 3.5 に調整した 0.1 N NaCl 液を展開液として、220 V, 5 mA, 通電 2 時間の条件で、蔞酸ソーダを各変量加えた 0.5% クロム液の水平濾紙電気泳動を行なった。

得られた結果では、添加量の増加に伴ってクロム液の陰極への移動距離は減少し、1.3 mol/Cr 量加えたクロム液は陽極を指向して、析出点を消失したクロム液中のクロムは陰荷電であることを確認した。

析出点の消失したクロム液は、配位力の比較的弱い酸残基をもつ中性塩を添加した場合でも、鞣皮力が殆んどないので⁶⁵⁾、鞣製に用いられない。従って、實際上問題になるのは、蔞酸ソーダでは 1.3 mol/Cr 量以下の量を、一般的に云えば、析出点を消失しない範囲内で少量の有機酸塩を加えたクロム液である。管理の困難なグルコース還元液の代りに、SO₂還元液に有機酸塩を加えてグルコース還元液に類似した鞣製効果を挙げようとの意図から、従来革質向上のために有機酸塩の添加が奨められている⁶⁶⁾。そして、その際の使用量は、0.2~0.5 mol 量の範囲に制限されている。著者の実験結果によれば、この程度のマスクング塩の添加は、SO₂還元液中に、アルカリによって析出しない安定化したクロムを、全クロムの 20~40% 量生成することが明らかとなった。

IV. マスク化クロム混合 SO₂還元液におけるクロムの析出状況

第1章第III項の実験結果は、一定の有機酸塩濃度を

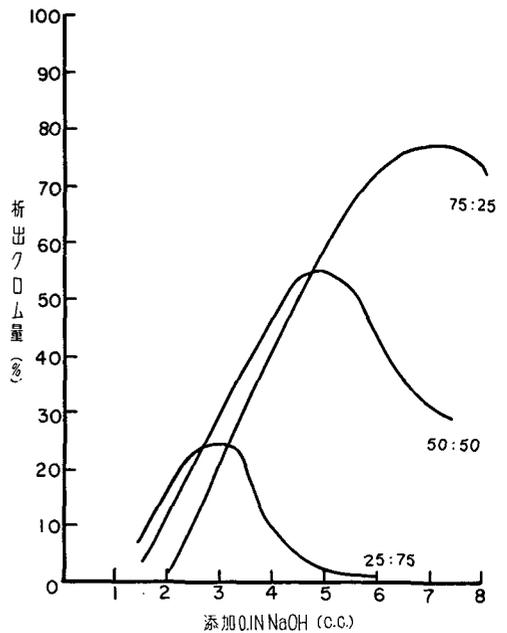
もった平衡液における結果であった。もし、有機酸塩の添加によってクロム塩自体が安定化したのであれば、またそのマスク化クロム(III項の実験で明らかにした、アルカリによって析出しないクロムという意味で以後使用する)が有機酸濃度の変化に拘りなく真に安定なら、これをSO₂還元液に混合したクロム液は、アルカリを加えた場合、両クロムの安定性の違いによって、各クロムの混合比率に従ってクロムを析出しなければならない。仮に、析出クロム量が混合比率に従わない時は、安定なクロム塩を生成していないか、生成していてもその有機酸濃度の状態においてのみ安定であることになる。

著者は、マスク化クロムの存在する溶液の有機酸濃度を変え、混合比率に従ってクロムを析出するか否かによってマスク化クロムの生成とその安定性を確かめるために、マスク化クロム混合SO₂還元液について、クロムの析出状況を試験した。

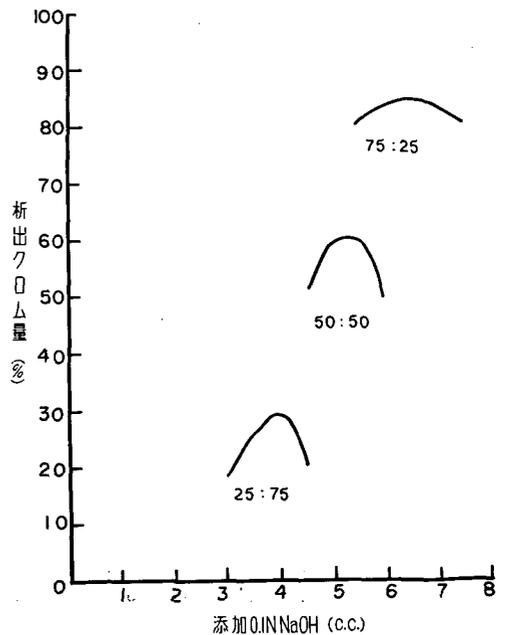
実験方法: 試験液は、あらかじめ蓚酸ソーダ 1.3 mol/Cr 量、酒石酸ソーダ 1.0 mol/Cr 量、酢酸ソーダ 1.2 mol/Cr 量を加えて熟成し、析出点を消失したマスク化クロム液と、塩を加えないSO₂還元液とを容量比で 75:25, 50:50, 25:75 の比率に混合して用意した。それぞれのクロム濃度は前以て同じにしてあるから、この場合容量比はクロムの重量比と考えてもよい。これらの混合液について、混合直後と混合後5時間振盪した後との2つの場合におけるクロムの析出状況を、第1章第III項の実験と同様にして試験した。

有機酸塩の種類別に、析出クロム量と添加アルカリとの関係を図示すると、第10~12図の通りであった。

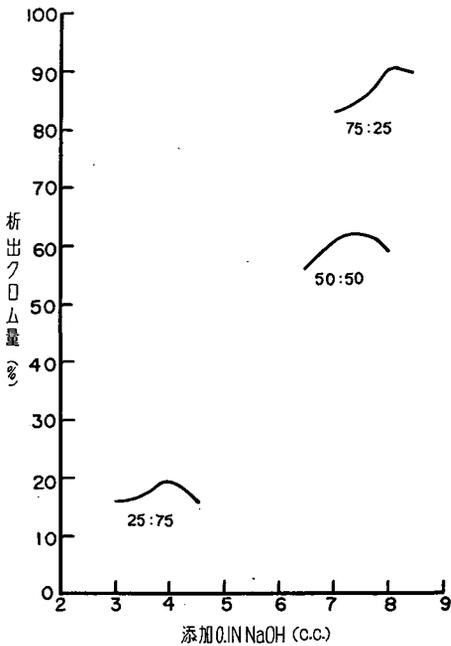
クロムの析出量は、いずれもアルカリの添加量が増加するに伴って増大した。そして、pH 6.5付近でSO₂還元液の混合比率、即安定化してないクロム(以後非マスク化クロムと記述する)の混合比に相当するクロム量を析出し、析出クロム量はpH 7~8で最大値に達した。この析出クロム最大量は、非マスク化クロムの混合率より5~10%多くなった。一般に、析出クロム最大量はマスク化クロムの混合率が低いほど、混合した非マスク化クロム量より多くなる傾向を示した。このことは、僅かであるが、マスク化クロムの一部はその安定性が変わったことを意味する。種類別では、蓚酸塩によるマスク化クロム混合液が最も混合率に近い値でクロムを析出し、酒石酸塩、酢酸塩の順にその差異がやや大となった。しかし混合後5時間振盪した混合液の析出クロム最大量と混合直後の析出クロム最大量とは、±1%の偏差で一致した。従って、一たん安定化したクロム塩のほとんどは、有機



第10図 マスク化クロム混合液のクロムの析出状況
0.1% クロム液 25 cc (蓚酸ソーダ)



第11図 マスク化クロム混合液のクロムの析出状況
0.1% クロム液 25 cc (酒石酸ソーダ)



第12図 マスク化クロム混合液のクロムの析出状況
0.1% クロム液 25 cc
(酢酸ソーダ)

酸塩濃度が変わってもその安定性は変わらない。これは、クロム液中に有機酸基の配位によってマスク化クロムが生成したことを裏づけている。

他方、マスク化クロムの一部は、有機酸塩濃度の変化によって析出した。この点で多少精度は劣るが、析出クロム最大量はマスク化クロムの混合率に比例して変化し且つ5時間振盪しても変らなかったから、これを利用すれば、皮粉と共存してマスク化クロムの安定性が変化しない限り、皮粉によるマスク化クロムの吸着量が析出クロム最大量の変化から測定出来ることになる。

V. 摘 要

クロム塩のアルカリに対する安定性におよぼす有機酸基配位の影響を検査するために、SO₂還元液に各種有機酸塩を加えた場合について、有機酸基の透入状況と、アルカリによるクロムの析出状況とを試験した結果は次掲の通りであった。

1. SO₂還元液は添加アルカリ量の増加に伴って析出クロム量を増大し、pH7に達する前に全クロムが析出して、クロム塩のアルカリに対する安定性の差異を示さなかった。

2. 有機酸塩を添加すると、錯根内酸基量は添加後48時間までに著しく増加し、また添加量が多いほど大となつて、有機酸基の配位を示した。然し、錯根内酸基量の増加量は有機酸塩の種類によって異つた。

3. 有機酸塩添加 SO₂還元液における析出クロム量は、添加アルカリ量の増加に伴って、最大値に達して再び減少し、全クロムは析出しなかった。そして、アルカリに安定なクロムが混在していることを示し、その生成量は有機酸塩の種類と添加量によって異なつた。

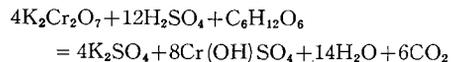
4. 酢酸ソーダ 1.3 mol/Cr, 酒石酸ソーダ 1.0 mol/Cr, 酢酸ソーダ 1.2 mol/Cr 加えて 48 時間熟成したクロム液は、いずれもアルカリによってクロムを析出せず、全クロムが安定となつた。

5. 有機酸塩を加えて生成したマスク化クロムは、クロム液の有機酸塩濃度が変わるとその一部が析出し、マスク化クロム混合液の析出クロム量は pH 6.6 付近で非マスク化クロムの混在量に依り、析出クロム最大量はその混在量より 5~10% 多くなつた。然し、析出クロム最大量は 5 時間振盪しても変らなかった。

6. 酢酸ソーダ、酢酸ソーダ、酒石酸ソーダを 0.2~0.5 mol/Cr 量加えた SO₂還元液には、マスク化クロムが全クロムの 20~40% 生成した。

第2章 グルコース還元液のマスク化クロム含有量とその変化

グルコース還元液は、重クロム酸塩—硫酸混液をグルコースで還元して作る。その際の還元反応は、次の理論式で表される。



STIASNY¹⁾, THEIS²⁾ らは、この反応は理論式のように完結せず、還元条件によって複雑な経過をたどり、各種の酸化中間生成物が生ずることを明らかにしている。そして、BURTON³⁾ は、グルコース還元液に酢酸量として 0.2~0.5 mol 量の有機酸が生成していると報じている。これらのことを第1章で明らかにした知見より考えれば、グルコース還元液は SO₂還元液より遙かに複雑であっても、有機還元剤の酸化中間物として生成する有機酸によって、マスク化クロムを含有していると予想される。ただし、マスク化クロムの生成量は、還元条件によって変る有機酸の生成量に伴って異なるであろう。

著者は、グルコース還元液に生成する有機酸を総括的に取扱い、本章で、グルコース還元液におけるクロム塩

の安定性におよぼす有機酸の影響を検し、マスク化クロムの生成量から生成有機酸が賦与するグルコース還元液の特性を検討することにした。

そのために、まず還元条件を設定する目的で還元効果と還元条件との関係を検し、還元剤量を変えて有機酸の生成状況と有機酸基のクロム錯根内への透入を確かめ、更に、前章に引続いてアルカリによるクロムの析出状況とマスク化クロムの生成量とを試験した。併せて、析出クロム量と陽荷電クロムとの関係について試験を行なった。

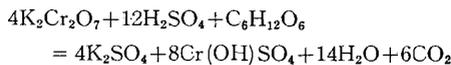
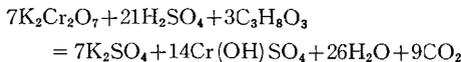
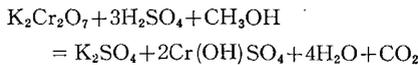
I. グルコースの還元効果

グルコース還元液に生成するグルコースの酸化中間生成物の種類と量は、還元条件によって変わる。その際に生成する有機酸によるクロム液の性状変化を扱って行くには、調製条件を決めてからならなければならない。

著者は、まずグルコース還元液調製の還元条件を定めその条件における完全還元必要量を独自に決定し、以後の実験の資とするために、反応条件が還元効果におよぼす影響および還元率の最良な条件下で完全還元に必要なグルコース量を決定した。また、対照として組成の簡単なグリセリン、メチルアルコールで同様の試験を行なった。

1. 重クロム酸カリ-硫酸混液の濃度と還元との関係

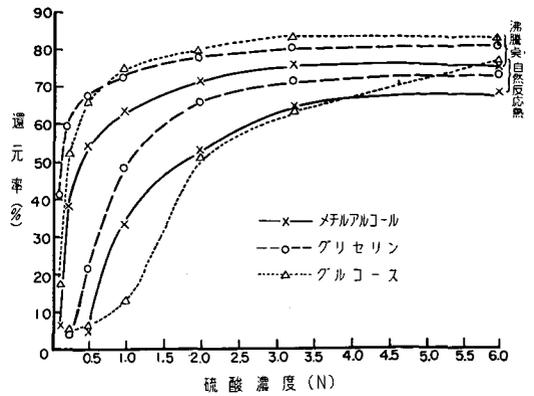
算定塩基度 33.3% のクロム塩生成を前提とした。各還元剤についての理論反応式は次掲の通りとなる。



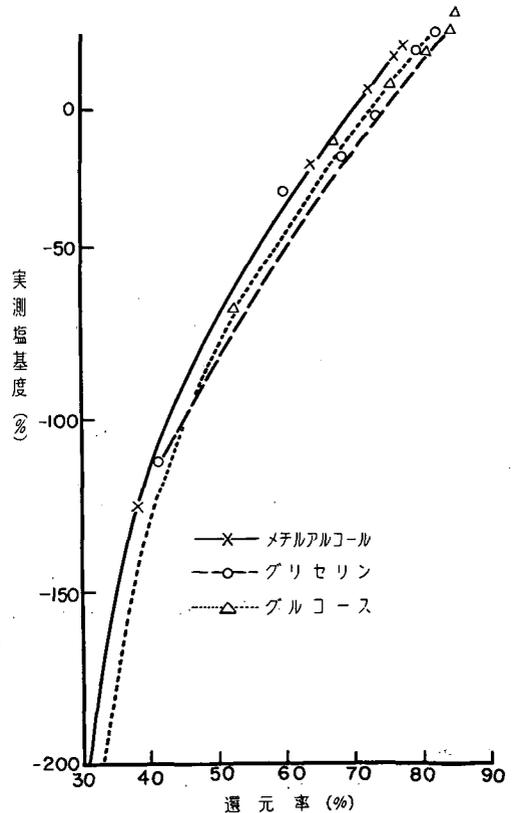
各反応物質量は、この式を基に算出した理論量を用い他の条件は一定とし、前掲の3種類の還元剤について、還元効果と重クロム酸カリ-硫酸混液の濃度との関係を試験した。

実験方法：逆流冷却管に分液漏斗を取付けスタンドに装置した三角フラスコ中で、重クロム酸カリ 4.8383 g を溶かし、計算量の還元剤を添加後分液漏斗から Bé 66° の硫酸 2.68 cc を一定速度で滴加、さらに一定量の蒸留水で洗滌注加した。そして、最終濃度が所定濃度になるように、各変量の蒸留水を追加した。従って、用いた重クロム酸カリと硫酸の比率および絶対量は等しく、濃度

だけが違っている。こうして、沸騰点で1時間還元した場合と、自然反応熱のみで1時間還元した場合について、



第13図 重クロム酸カリ-硫酸混液の濃度と還元率との関係
算定塩基度 33.3%
還元1時間



第14図 実測塩基度と還元率との関係
算定塩基度 33.3%
沸騰点で1時間還元

クロム液に残存する未還元重クロム酸カリ量を公定法で定量した。これを用いた全量から差引いて還元クロム量を算出し、還元率は全クロムに対する還元クロムの百分率で表した。また、1時間沸騰点で還元したものについては、塩基度を測定し、SCHORLEMMER法で表示した。

還元率と重クロム酸カリ-硫酸混液の濃度との関係は第13図の通りであった。

還元率は硫酸濃度1Nまでは顕著に増大したが、それ以上の濃度になると余り差異がなく、ことに3.28N以上の濃度では一定になった。還元剤別の還元率は炭素数の多い還元剤ほど良好であったが、グリセリンとグルコースの還元率は0.75Nを境に逆となり、グルコースは低濃度では分解されにくい。自然反応熱で還元した場合の還元率は、反応熱の不足によって一般に悪く、上述した種類別の差異がより顕著に現われた。

実測塩基度は、第14図の通りであった。

いずれも33.3%の塩基性クロム塩の生成を前提としたのであるが、実測塩基度は非常に低く、低濃度の場合特に甚だしかった。低濃度即ち還元率の悪い場合には、硫酸が反応に消費されずに遊離のまま残り、塩基度を著しく低下させたものと考えられる。この影響が特に大きく、還元剤別の差異は認められない。

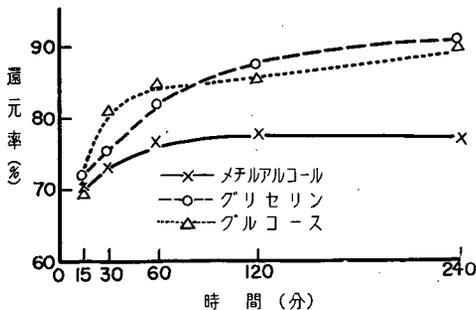
2. 還元におよぼす反応時間の影響

還元率の一定化する3.28N硫酸濃度で、還元におよぼす反応時間の影響を試験した。

実験方法：実験装置および方法は実験1と同じで、反応時間の経過に伴って、未還元クロム量を測定した。

結果は第15図に示した。

還元は、グルコース、メチルアルコールの場合は開始後1時間で、グリセリンの場合は2時間で、殆ど完了し

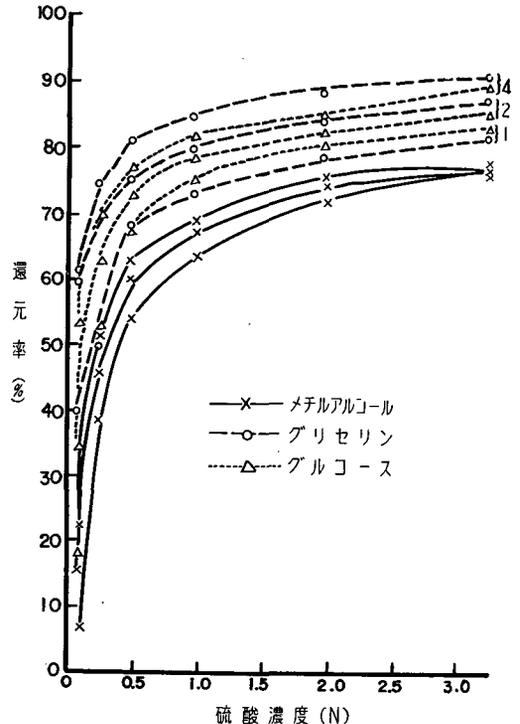


第15図 還元率と還元時間との関係
算定塩基度 33.3%
硫酸濃度 3.28N
沸騰点で還元

た。そして、2時間以上還元時間を延長しても、還元率は変らなかった。

3.28Nまでの各濃度における還元率と還元時間との関係は、第16図の通りであった。

還元率は低濃度ほど還元時間によって大きく変わった。



第16図 各濃度における還元率と還元時間との関係
算定塩基度 33.3%
沸騰点で還元

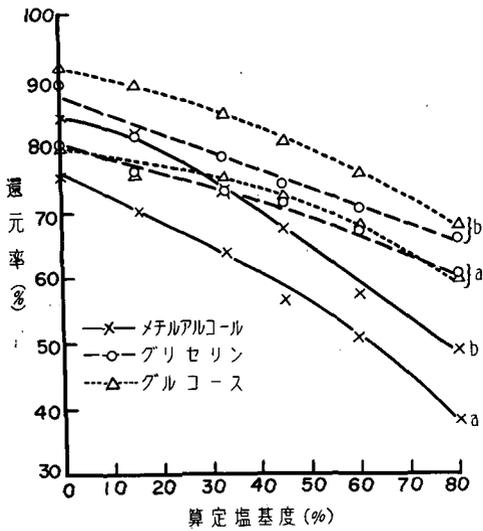
3. 還元率と算定塩基度との関係

クロム液の調製に当って、硫酸量は算定塩基度を基準に算出されるので、還元におよぼす算定塩基度の影響を試験した。

実験方法：重クロム酸カリおよび還元剤量は理論式から定め、25g/lと100g/lの酸化クロム濃度で、前実験と同じ装置と手順で還元を行ない、還元率を算出した。

結果は第17図の通りであった。

この実験では、塩基度としての変域は同じだが、25g/lの系列における硫酸濃度の変異域は約0.29Nとなるのに対して、100g/lの系列では約3.18Nである。かように、硫酸濃度の変異の幅が異なるのに、重クロム酸カ



第17図 算定塩基度と還元率との関係
沸騰点で1時間還元
a: Cr₂O₃ 25 g/l b: Cr₂O₃ 100 g/l

り濃度の異なる2つの場合の還元率曲線が同じ勾配となったことは、重クロム酸カリ濃度の低い場合ほど還元率におよぼす算定塩基度の影響が大きいことになる。

重クロム酸カリ濃度が等しい場合の還元率は、塩基度が低いほど高くなった。還元剤別では、メチルアルコールの場合が算定塩基度の影響を大きく受けた。

4. 算定塩基度 33.3% のクロム塩生成の場合、還元率の最良な条件における完全還元所要量の決定

理論式より算出した硫酸および重クロム酸カリの理論量を用い、前実験から設定した還元率の最良な条件、即ち硫酸濃度 3.28 N、酸化クロム濃度 83.25 g/l で1時間沸騰点で還元した。そして、その都度未還元クロム量を測定しながら、還元剤量を漸次増量して、未還元クロムが存在しなくなった場合の使用量を、その条件における

第1表 完全還元のための還元剤必要量

算定塩基度 33.3%
硫酸濃度 3.28 N
Cr₂O₃濃度 83.25 g/l
沸騰点で1時間還元

還元剤	理論量	重クロム酸カリ 4.8383 g に対する必要量 (g)	理論量に対する百分率 (%)
メチルアルコール	0.5269	1.3699	260
グリセリン	0.6496	1.1044	170
グルコース	0.7406	1.0369	140

完全還元必要量として決定した。

結果は第1表の通りで、完全還元のためにいずれも理論量以上の過剰量を必要とし、GRASSERの結果¹⁷⁾より少なかった。

以上の実験から、グルコース還元液を調製する場合、グルコースの還元能を最大限に発揮させる還元条件は、33.3%の塩基性クロム塩生成を前提として、硫酸濃度 3.25 N で1時間沸騰点に保持して還元すればよい。その際、酸化中間生成物を最少にするには、前記の還元条件のもとで、理論量に対して140%量のグルコースを用いるとよいこととなる。

II. 還元剤増用に伴う有機酸量と錯根内酸基量との変化

グルコース還元液について有機酸の影響を論ずるには生成有機酸量が基準となり、実験方法から云って、有機酸量は還元剤量を変えて2次的に変化させることになる。本項では、還元剤の増用に伴う有機酸の生成量と錯根内酸基量の変化について試験した。

クロム液の調製: 第2章第I項に記述した理論式より算出した理論量の硫酸と重クロム酸カリを用い、硫酸濃度が3.25 Nとなるように、重クロム酸カリグルコース混液に硫酸を加え、1時間沸騰点に保って還元した。その際、還元剤量は理論量から漸次増量して用いた。

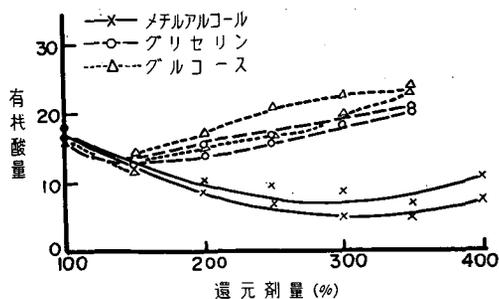
実験方法: STIASNY⁶⁸⁾, MCLAUGHLIN and THEIS^{69), 70)}は、揮発性有機酸量は使用硫酸量から算出した算定塩基度と公定法による塩基度との差から、また、全有機酸量は算定塩基度とフォルモール塩化バリウム法による塩基度との差から、塩基度の変化度として示されるとしている。本実験では、生成有機酸を一括してその相対的な生成量の変化がつかめればよいので、著者はこの方法によった。

錯根内酸基量の測定は、第1章第II項に記載したTHEISの方法⁹⁾によって行なった。

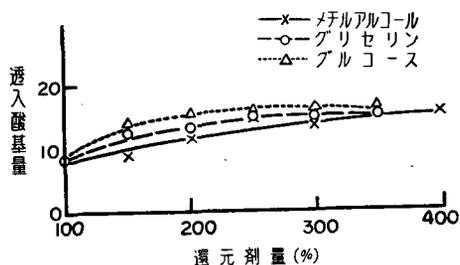
還元剤量を漸次増量して調製したクロム液の生成有機酸量および錯根内酸基量は、第18図と第19図の通りであった。

有機酸の生成量は完全還元必要量を用いた場合に最も少なく、それ以後増用に伴って増加した。種類別では、高分子の還元剤ほど有機酸を多く生成した。

錯根内酸基量は還元剤の増用に伴って増加し、有機酸基の透入を示したが、その増加率および還元剤の種類別の差異には、著差がなかった。



第18図 還元剤量と生成有機酸量との関係
上線 全有機酸量
下線 不揮発性有機酸量



第19図 還元剤量と錯根内酸基量との関係

III. グルコース還元液のアルカリによるクロムの析出状況

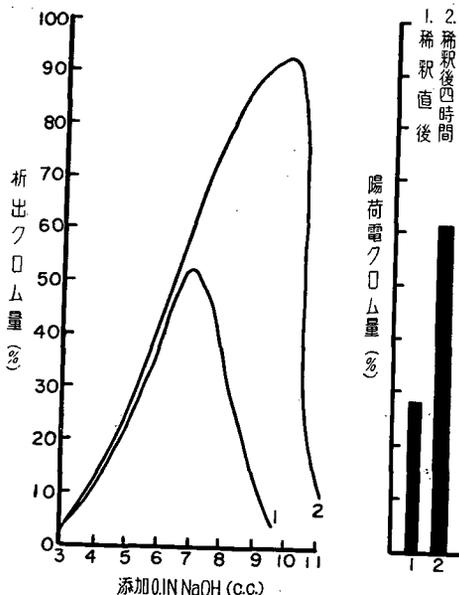
還元条件に伴って変る有機酸が、グルコース還元液中のクロム塩の安定性におよぼす影響を、マスク化クロムの生成状態から検するために、本項で、グルコース還元液のアルカリによるクロムの析出状況について試験し、その上で、析出クロム最大量と陽荷電クロム量との関係および生成有機酸量とマスク化クロム生成量との関係について検討した。

1. グルコース還元液のクロム析出状況および析出クロム最大量と陽荷電クロム量との関係

供試クロム液の調製：グルコース還元液は、第2章第I項に記述した手順で、理論量の重クロム酸カリおよび硫酸に、グルコースは理論量の150%量を用いて調製した。還元条件は、第2章第I項の実験結果に基づいて、還元率の最良な条件で行なった。

実験方法：上記クロム液を希釈した0.1%クロム液に、0.1N NaOH液を0.5cc間隔で増量して加え、直ちに濾過した。この濾液のpHを測定し、濾液として透過したクロム量を定量した。析出クロム量は全クロムから透過クロムを差し引いて算出した。

結果は第20図の通りであった。



第20図 クロムの析出状況と陽荷電クロム量との関係

グルコース理論量 150%
還元直後 クロム濃度 0.1%
クロム液量 25 cc

第20図に、アルカリ添加後直ちに濾過した場合の析出クロム量は曲線1で、添加後1時間に亘って濾過を繰返した場合の析出クロム量は曲線2として図示した。このように2つの場合を図示したのは、後に述べるように析出クロム量のバラツキが大きかったためである。

析出クロム量は添加アルカリ量が多くなるに伴って増加したが、全クロムは沈澱しないで、最大量に達して再び減少した。この析出状況は有機酸塩添加SO₂還元液の場合と全く同じであったが、析出クロム最大量が沈澱曲線1と2で著しく違った。しかも、析出クロム量は反応時間、希釈後の時間の経過によってその都度変り、測定値は大きくバラツキ、再現性が極めて悪かった。かように、クロムの析出量は、グルコース還元液の場合、量的に取扱えない状態であった。そこで、析出クロム量変動の原因を次のようにして調べた。

a. 析出クロム量と希釈との関係

GUSTAVSON⁽⁷⁾は、クロム濃溶液を希釈した場合、希釈後4時間で当初存在していた非荷電クロムの70%が陽荷電に変わったと報じている。このことは、クロム塩の性状が希釈によって活潑に変化することを示している。著者の実験では、還元当日クロム濃溶液を約85倍に希釈し直ちに実験に供した。従って、析出クロム量の不齊

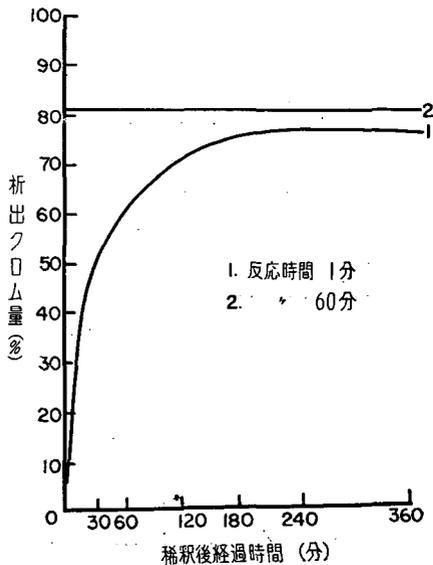
一な結果をもたらした一つの原因は、稀釈による錯塩の変化と考えられる。そこで稀釈直後と4時間経過後のクロム液について、クロム塩の変化が生じているか否かを一先ず荷電の面から検することとし、陽荷電クロム量を測定した。即ち、0.1%クロム液10ccを1.0~1.5cc/secの速度でカチオン交換樹脂(Dowex 50 X 1のNa型)に通過させ、洩出クロムを測定して、その際の吸着クロム量を陽荷電クロムとして算出した。その結果は第20図に棒グラフで示した。

陽荷電クロム量は稀釈直後では全クロムの28.6%であったが、稀釈後4時間で61.9%に増加し、錯イオンの分布は矢張り稀釈によって大きく変った。そこで、稀釈によるクロム析出量の変化を詳細に試験することとし、次の実験を行なった。

実験方法： 0.1%クロム液25ccを多数個用意しておく、稀釈直後、30分後、それ以後は1時間経過することに、濾液のpHが7となるに必要な0.1N NaOH(10cc)を加えた。そして、一定時間反応させた後濾過して透過クロム量を定量し、稀釈後の経過時間に伴う析出クロム量の変化を検討した。

結果は第21図の通りであった。

析出クロム量は稀釈後1時間までに大きく増加し、4時間以上経過したクロム液では一定値となった。この結



第21図 稀釈後の経過時間と析出クロム量との関係

稀釈度 58倍
還元直後 0.1%クロム液 25cc
添加 0.1N NaOH 1cc

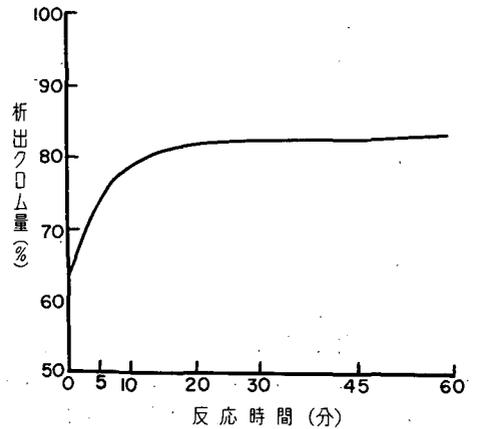
果から、クロム塩の安定性は稀釈によって変化し、また稀釈後3~4時間経過すると平衡に達し、クロム析出量は一定値を示すようになることが明らかである。なお、反応時間を一時間に延長した場合の析出クロム量は、直線2として示したように、たとえ稀釈直後でも、稀釈後の経過時間に拘りなく一定値を示した。

b. 析出クロム量と反応時間との関係

実験aで、アルカリ添加後の反応時間によっても析出クロム量が変わったので、析出クロム量とアルカリ添加後の反応時間との関係を検した。

実験方法： 稀釈による変化が完了する稀釈後4時間経過したクロム液を試験液とし、実験aと同様の手順でただアルカリ添加後の反応時間のみを変え、析出クロム量を測定した。

結果は第22図の通りであった。



第22図 クロムの析出量と反応時間との関係

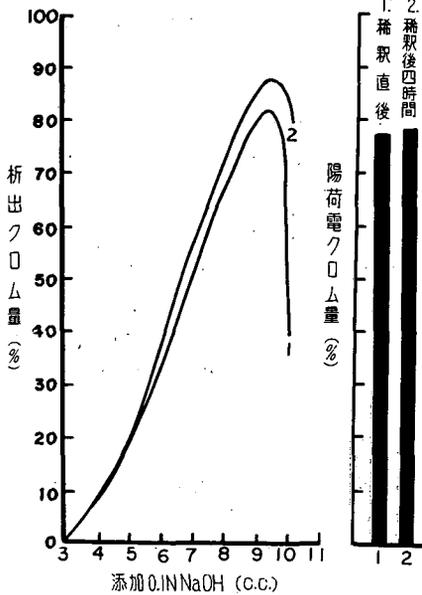
稀釈後4時間
還元直後 0.1%クロム液 25cc
添加 0.1N NaOH 10cc

析出クロム量は反応時間が10分までに大きく増加し、20分以上になるとその値は一定となった。

実験a, bから、調製直後のクロム液の析出クロム量は稀釈、熟成によって大きく変動し、クロム塩の安定性は稀釈、熟成によるクロム塩の錯化学的变化に伴って変わることが明らかとなった。このことから、グルコース還元液を用い品質の一定化を計るには、還元直後のクロム液を稀釈して直ぐ用いない方がよいと云える。

稀釈、熟成によるクロム塩の変化が終った、平衡に達したクロム液について、改めてクロムの析出状況を試験した。

結果は第23図の通りであった。



第23図 クロムの析出状況と陽荷電クロム量との関係

還元後	グルコース理論量の	15%
1週間熟成	クロム濃度	0.1%
	クロム液量	25 cc

第23図に、アルカリ添加後の反応時間1~2分としたときの析出クロム量は曲線1とし、また反応時間10分とした場合は曲線2で示した。この場合も0.5%から0.1%に希釈したので、陽荷電クロム量を希釈直後と4時間後に測定し、确实を期した。吸着クロム量は第23図に棒グラフで示したように、僅か77.5%から78.1%に増加しただけで、希釈の影響はほとんど認められなかった。沈澱曲線1, 2における析出クロム最大量の差異もまた僅かであった。かように、熟成したグルコース還元液においては良好な再現性で、マスク化クロムを析出クロム最大量から分別することが出来る。そして、陽荷電クロム量と析出クロム量との関係では、アルカリを加えて直ちに濾過した場合の析出クロム最大量は、陽荷電クロム量と極めて近似的な値を示した。この関係から、熟成したグルコース還元液中の陽荷電クロム量は、析出クロム最大量によって、簡易にその概量を知ることが出来ることとなる。また、グルコース還元液中の陰荷電クロムは、アルカリに安定であることが判る。

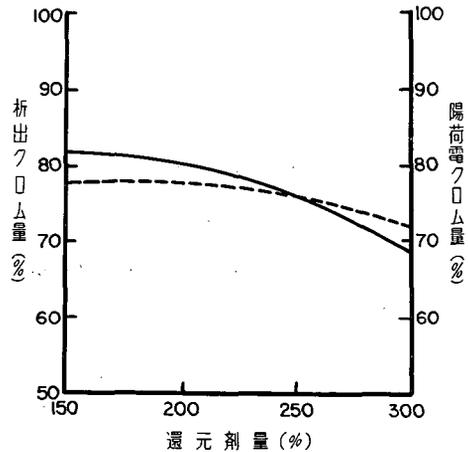
2. グルコース増用に伴う析出クロム最大量および陽荷電クロム量の変化

有機酸の生成量とマスク化クロム量との関係を検する

ために、還元剤量および硫酸量を変えたグルコース還元液について、析出クロム最大量の変化と、併せて陽荷電クロム量の変化を試験した。

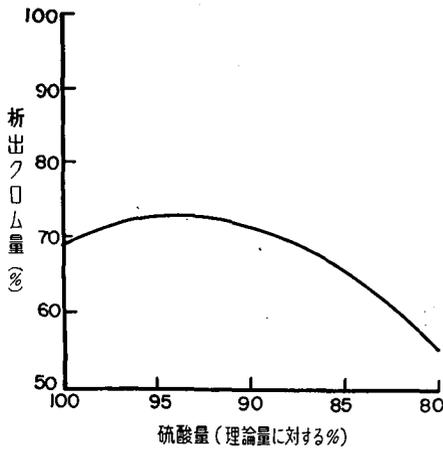
実験方法：グルコース還元液は第2章第1項に記載した方法に従って調製したが、グルコース量および硫酸量は理論量を基準にして変化させた。調製後、0.5%クロム濃度に希釈して1週間熟成を行ない、実験に供した。その0.1%クロム液について、析出クロム最大量は前項と同じ手順で、また陽荷電クロム量はイオン交換法で測定した。

グルコースを漸増した場合の析出クロム最大量および陽荷電クロム含量の変化は、第24図の通りであった。



第24図 グルコース増用に伴う析出クロム最大量および陽荷電クロム量の変化
実線 析出クロム
破線 陽荷電クロム

析出クロム最大量は、グルコースの増用に伴って減少した。即ち、マスク化クロムの生成量は、完全還元必要量のとき最も少なく、増用に伴って増加した。第2章第II項の結果と対比して、マスク化クロムは有機酸生成量の増加に伴って増加していることが明らかである。また本実験で生成したマスク化クロム量は全クロムの20~30%であった。この量はSO₂還元液に有機酸塩を0.2~0.5 mol/Cr量加えた場合における生成量とほぼ同じである。この点で、調製法が全く違っても、有機酸基含有クロム液の共通性が認められる。従って、この性質を利用すれば、有機酸基がクロム液に賦与する特性は、従来の析出度やマスク度⁷²⁾ (Maskierungsgrad) のような定性的な表し方とは別に、マスク化クロムの混在量により量的に表わされる。



第25図 析出クロム最大量と使用硫酸量との関係

陽荷電クロム量はグルコース量が多くなるほど減少しそれに対応して陰荷電クロムが増加する。析出クロム最大量と陽荷電クロム量とは厳密には一致せず、最大5%の偏差で近似値を示した。

硫酸量を変えた場合の析出クロム最大量の変化は、第25図の通りであった。

析出クロム最大量は、硫酸量が少ないと減少した。第2章第I項の実験で、硫酸濃度の低下に従って還元率が減退した。還元効果の減退はグルコースの酸化分解を不完全とするから、硫酸量の減少に伴うマスク化クロムの増加は、有機酸の増加によるものと考察される。工場規模では還元条件が悪いから、グルコース還元液中のマスク化クロム生成量は本実験結果の範囲に止まらず、さらに大きく変動するであろう。

IV. 摘 要

グルコース還元液における、クロム塩のアルカリに対する安定性におよぼす有機酸の影響を明らかにするために、まず還元効果と還元条件との関係を験して還元率の最良な条件を設定し、その条件における完全還元必要量を決定した。次で、還元剤増用に伴う有機酸の生成状況と錯根内酸基量の変化、ならびにクロムのアルカリによる析出状況を試験した。その上で、マスク化クロム生成量と有機酸との関係および析出クロム最大量と陽荷電クロム量との関係を検討した結果は、次掲の通りであった。

1. 還元率は重クロム酸カーリ-硫酸混液の濃度が高いほど良好となるが、硫酸濃度 3.25 N 以上では変らな

った。

2. 還元率は低濃度ほど還元時間の影響を受けるが、3.25 N 硫酸濃度においては、2時間以上延長しても変らなかつた。

3. 還元率は算定塩基度が低いほど良好であった。

4. 実測塩基度は還元率が良好なほど算定塩基度に接近した。

5. グルコースの還元率はグリセリン、メチルアルコールより高かつたが、低濃度では低くなつた。

6. 算定塩基度 33.3% の場合、各理論量を用いて、還元率の最良な条件における完全還元必要量は、理論量に対してメチルアルコール 260%、グリセリン 170%、グルコース 140% であつた。

7. 有機酸の生成量は完全還元必要量で還元した場合に最も少なく、それ以上増用するに伴って増加した。

8. 錯根内酸基量は還元剤の増用に伴う有機酸の増加に従って大となつた。

9. 析出クロム量は添加アルカリ量の増加に伴って増大し、最大値に達して再び減少し、マスク化クロムが混在していた。そして、本実験条件では、マスク化クロムは全クロムの 20~30 の範囲で含有され、その生成量は還元条件の変化に伴う有機酸の生成量に支配された。

10. 析出クロム最大量は混在する陽荷電クロム量と近似的な値を示した。しかし、還元直後および稀釈度が大きい場合には、析出クロム量は大きくバラツキ、且つ陽荷電クロム含量との近似性は著しく悪くなつた。

第2篇 皮質物によるクロム塩の吸着におよぼす有機酸基の影響

第1篇で明らかにしたように、有機酸基含有クロム液には安定性の異なるクロム塩が混在するから、有機酸基含有クロム液による鞣製は、安定性の異なるクロム塩の協同作用によって行なわれる。従つて、クロム液全体としての鞣製効果は、安定性の異なる各クロム塩の鞣皮性および各クロム塩の混在比率と関係をもつ。これら安定性の異なるクロム中、マスク化クロムの存在が、有機酸基含有クロム液を特性づけ、有機酸基を含まないクロム液の鞣皮性と差異を生ずる一つの要因と考えられる。即ち、有機酸基によるクロム液の鞣皮性の変化において、マスク化クロムの鞣皮性とその混在量がどのような役割と影響をもつか、これが問題となる。

著者は、第2篇で、有機酸基の配位によって生成したマスク化クロムの鞣皮行動およびその混在量と鞣製効果との関係から、クロム液の鞣皮性におよぼす有機酸の影

響を研究することにした。即ち、(I) 有機酸基配位クロムの皮質物に対する吸着性、(II) 皮粉に対するクロム塩の結合力におよぼす有機酸基の影響、および(III) クロム液全体としての鞣製効果とマスク化クロム混在量との関係について試験した。

第3章 有機酸基配位クロムの皮粉による吸着性

有機酸基はクロム液にアルカリに安定な有機酸基配位陰荷電クロム(マスク化クロム)を生成するから、まず鞣製過程におけるマスク化クロムの皮質物に対する挙動が問題となる。

第1章第III項の知見から、マスク化クロムの吸着量は、鞣製前後の析出クロム最大量の変化から検出することが出来る。そこで、本章では、マスク化クロム吸着量と鞣製時間、鞣製pH、およびマスク化クロム混在量との関係を試験し、有機酸基配位クロムの皮粉に対する吸着性を検討した。

供試クロム液の調製：SO₂還元液は、第2章第I項に記載した方法で調製した。これを0.5%クロム濃度に稀釈し、マスク化クロム液を加える基液とした。

SO₂還元液のクロム塩の性状は、還元濃度や温度によって変ることが報告⁷³⁾されている。実験に先立って、著者が調製した上記クロム液について、BaCl₂、BaCl₂-HCl溶液でSO₄イオンの存在を確かめ、さらにその分布状態を試験した。その結果、錯根内SO₄基は、33.7%錯根とイオン結合したSO₄基は37.6%、中性塩として存在するSO₄基は28.2%で、溶液中にイオン化しているSO₄基は66.1%となり、クロム塩の塩基度は33.9%であった。これから、荷電は一応陽荷電と考えられる。荷電分析の結果では、この程度のSO₂還元液に陰荷電クロムが、2~3%存在している⁷⁴⁾。しかし、著者が第一義的に取扱っている安定性の面では、安定化したクロムは全く含有していない。

マスク化クロムは、第1章第III項の結果に基づいて、

蔞酸ソーダ1.3 mol/Cr、酒石酸ソーダ1.05 mol/Cr、酢酸ソーダ1.1 mol/Cr量それぞれSO₂還元液に加えて1週間熟成して作った。

1. マスク化クロム混合量および鞣製時間とマスク化クロム吸着量との関係

マスク化クロム混合量および鞣製時間を変化して鞣製した際の、マスク化クロムの吸着量の変化について試験した。

皮粉と振盪することによってマスク化クロムの安定性が変わっては、析出クロム最大量の変化から、マスク化クロムの吸着量は算出出来ない。主題の実験を行なう前にマスク化クロム液に皮粉を入れて振盪した後、クロムが析出するか否かを予備試験した。即ち、蔞酸ソーダマスク化クロム液(クロム濃度0.5%)100ccに気乾皮粉5gを入れ、5時間振盪した。しかる後、皮粉を濾別した廃液を約0.1%クロム濃度に稀釈し、漸増的にアルカリを加えて、クロムの析出を検した。その結果、全pH域でクロムは全く析出しなかった。こうして、皮粉と5時間共振してもマスク化クロムの安定性は変らぬことを確認した上で、本実験にとりかかった。

実験方法：供試験液は、第1章第IV項に記述した手順で、前記マスク化クロム液とSO₂還元液とを75:25、50:50、25:75の比率で混合して、調製した。

鞣製は、混合液100ccに気乾皮粉5gを入れ、振盪機で1時間と5時間行なった。鞣製pHは自然pHのままで行なった。誤差を少くするために空実験を同時に行ない、鞣製終了後、皮粉を入れた液については濾過し、それぞれを0.1%クロム濃度に稀釈した。その25ccに0.1N NaOHを漸増して加え、析出クロム最大量を測定した。そして、析出クロム最大量の全クロムに対する比率から廃液中に残存するマスク化クロムと非マスク化クロムの各量を算出した。両クロムの吸着量は、新液に存在していた各量から廃液中の各残存量を差引いて算出した。

結果は第2表の通りであった。

第2表 マスク化クロム混合SO₂還元液の荷電別吸着クロム量
自然pH 鞣液：0.5%クロム液100cc 皮粉：5g

マスク化 クロム 混合率 (%)	吸 着 ク ロ ム 量 (mg)											
	蔞 酸 ソ ー ダ				酒 石 酸 ソ ー ダ				酢 酸 ソ ー ダ			
	1時間鞣製		5時間鞣製		1時間鞣製		5時間鞣製		1時間鞣製		5時間鞣製	
	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
25	39	44	62	40	8	14	56	20	22	4	69	2
50	37	45	97	30	3	36	33	49	23	9	92	0
75	0	85	18	117	2	20	1	61	0	47	3	46

本表において、便宜上マスク化クロムを陰荷電クロム非マスク化クロムを陽荷電クロムとして表示した。

マスク化クロムの吸着量はマスク化クロム混合量が多いほど増加し、非マスク化クロムの吸着量は減少した。

また、1時間鞣製した時のマスク化クロム吸着量は、一般に非マスク化クロムの吸着量より多い。ところが、5時間となると、マスク化クロムの吸着量は余り増加しなかったが、非マスク化クロムの吸着量の増加は著しく鞣製時間によって両クロムの吸着量の比率が変化した。このことから、マスク化クロムは一般に迅速に皮粉に吸着するが、その後の経過時間に伴う増加速度は非マスク化クロムに比較して遅い。これに対して、鞣製初期における非マスク化クロムの相対的な吸着速度は遅いが、その後の吸着量の増加度はマスク化クロムより大きい。即ち、マスク化クロムは、その混在量が多いほど多く皮粉に吸着するが、鞣製時間に伴う吸着量の増加度は非マスク化クロムより低いことが明らかとなった。

析出クロム最大量からマスク化クロム吸着量を測定する方法は、精度の点で劣るので、マスク化クロムの吸着状況を更に慎重に検討することとし、吸着クロムを荷電別に細別定量した。

供試クロム液の調製：この試験には、荷電の異なるクロムを含有しているとともに、陰荷電のマスク化クロムを混在しているグルコース還元液を用いた。それは、第2章第I項に記述した方法により、グルコース量は理論量の300%用いて還元調製した。

実験方法：鞣製は、予めNaOHでpH4.0に調整した0.5%クロム液40ccに、下記処理皮粉2gを入れ、振盪機によって1時間と4時間行なった。処理皮粉は、N/4 NaClO₄とN/4 HClO₄の等量混合液に5時間浸漬してから充分水洗し、アセトン、アルコールで脱水風乾した皮粉である。

鞣製終了後、皮粉を濾別した廃液および新液についてイオン交換法⁷⁶⁾によって錯イオン分布を測定した。荷電の異なるクロムの吸着量は、鞣製前後の各分布量の差か

第3表 鞣製時間と荷電別吸着クロム量との関係

鞣製 pH 4.0
0.5% クロム液 40 cc
処理皮粉 2 g

鞣製時間	鞣製後の pH	吸着クロム量 (Cr, mg)			
		Cr ⁺³ +Cr ⁺²	Cr ⁺¹	Cr ⁰	Cr ⁻
1	4.4	0	0.8	0	17.6
4	4.2	10.1	3.8	0	16.3

ら算出した。

結果は第3表に示した。

1時間鞣製した場合の、陰荷電クロムの吸着量は全吸着量の96%を占め、陽荷電クロムの吸着量はごく僅かであった。ところが、4時間鞣製した場合には、陽荷電クロムの吸着量は全吸着量の46%に達したのに対して、陰荷電クロム吸着量は殆ど増加しなかった。従って、マスク化クロムが鞣製開始後、鞣製初期に優先的に吸着するという析出クロム最大量の変化から検した結果は、確実である。

II. マスク化クロム吸着量と pH との関係

前項の実験では、pHの影響は触れなかった。ところで荷電の異なるクロムは鞣製 pH によってその吸着状況が変る⁷⁶⁾ので、本項で、マスク化クロムの吸着におよぼす pH の影響について試験した。

実験方法：供試鞣液は前項と同じグルコース還元液を用いた。その0.5%クロム液のpHをそれぞれ3.0, 4.0, 5.0に調整し、気乾皮粉5gを振盪機で5時間鞣製した。鞣製終了後、廃液中の全クロムを測定すると共に析出クロム最大量から廃液中のマスク化クロムと非マスク化クロム量を算出した。

結果は第4表の通りであった。

第4表 各鞣製 pH における安定性の異なるクロムの各残存量

気乾皮粉 5 g
0.5% クロム液 100 cc
鞣製 5 時間

pH	廃液中のクロム (Cr, mg)	
	陽 荷 電	陰 荷 電
2.25	386	84
3.00	355	83
4.00	329	96
5.00	337	101

本実験では、pHは異なるが同じクロム液を用いたから、マスク化クロムの吸着状況は、廃液に残った量で比較出来る。廃液中のマスク化クロム量は鞣製 pH が高いほど多くなって、マスク化クロムは低い pH で多く吸着した。

以上から、安定性の異なるクロムの皮質物に対する吸着性は異なり、クロム液に混在する有機酸基配位マスク化クロムは鞣製初期に、また鞣製 pH が低い場合ほど、多く吸着する。そして、同じ条件では、皮粉に吸着され

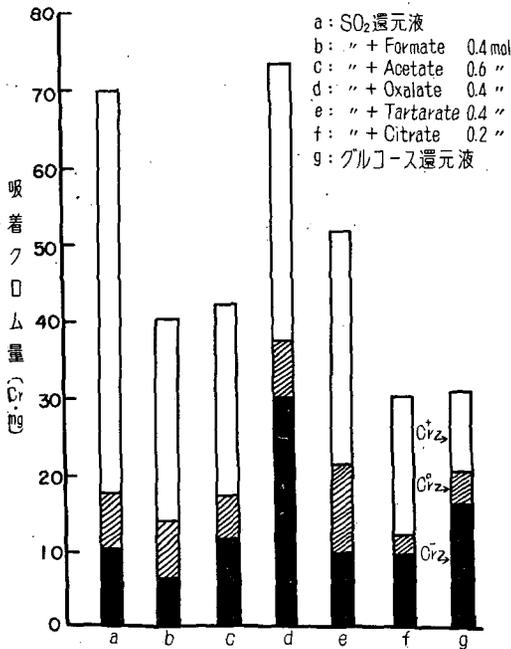
るマスク化クロム量は、クロム液中のマスク化クロム含量が多い程増加し、他方非マスク化クロム吸着量は減少する。

III. クロムの吸着におよぼす有機酸基の種類の影響

マスク化クロムは陰荷電であるが、逆に陰荷電は総てアルカリに安定ではない。このように、荷電と安定性が必ずしも一致しないのは、配位酸残基の種類が異なることに基づく。従って、荷電または安定性の等しいクロム塩であっても、皮粉に対する吸着性における有機酸基の種類の影響が考えられる。本項では、性状(荷電・安定性)の同じクロム塩の皮粉に対する吸着性におよぼす、有機酸基の種類の影響について試験することにした。

それには、有機酸基の種類は異なるがクロム錯イオンの荷電別分布状態の全く等しいクロム液で鞣製し、その際の各吸着量を比較すればよい。実際には、そのようなクロム液は作れないから、著者は、マスク化クロムを同量含有しているが、有機酸基の種類異なるクロム液を用いた。

供試クロム液の調製： 第1章第II項で明らかなる



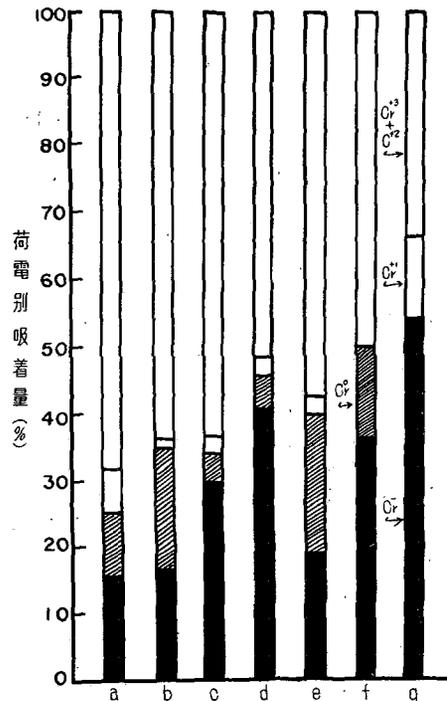
第26図 全吸着クロム量と荷電別吸着量
0.5% クロム液 40 cc
pH 4.0
処理皮粉 2g
鞣製 4時間

に、酢酸ソーダでは0.4~0.6 mol/Cr量を、砒酸ソーダでは0.2~0.4 mol/Cr量を、酒石酸ソーダでは0.2~0.4 mol/Cr量をSO₂還元液に加えて1週間熟成すれば、グルコース還元液に含有される量とほぼ同量のマスク化クロムが生成する。この他に、クエン酸ソーダ0.2 mol/Crおよび蟻酸ソーダ0.4~0.6 mol/Cr量をそれぞれ加えて熟成したクロム液を用意した。この中、蟻酸ソーダ添加液は、加熱して始めてマスク化クロムを生成するから¹⁵⁾、マスク化クロムを含有していない。更に対照としてSO₂還元液を加えた。

実験方法： 鞣製は、pH 4.0、クロム濃度 0.5%に調整した上記7種類の鞣液 40 ccで、処理皮粉 2gを4時間振盪して行なった。荷電別の吸着クロム量は、前項で述べたイオン交換法で鞣製前後の錯イオンの分布を測定しそれぞれの差から算出した。

吸着クロム量をクロム液の種類別に図示すると、第26図の通りであった。

本図から、全吸着クロム量は有機酸基含有クロム液の



第27図 全吸着量に対する荷電別吸着クロムの百分率
0.5% クロム液 40 cc
pH 4.0
処理皮粉 2g
鞣製 4時間

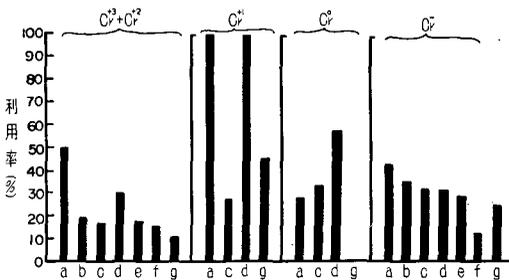
場合減少し、また、吸着クロムの主体は陽荷電クロムであることが判る。

吸着クロムの荷電別内容を全吸着クロム量に対する百分率で示すと、第27図となる。

SO₂還元液の場合、陽荷電クロムが全体の約70%を占めているが、有機酸塩添加クロム液では、吸着クロム中の陽荷電クロムの占める比率は低くなって、相対的に陰荷電クロムの比率が高くなっている。しかし、陰荷電クロム吸着量自体は、クロム液の種類によってさほど変わらないから、全吸着クロム量の減少は、主として陽荷電クロムの吸着量が少なくなったためと云える。

クロム塩の吸着性におよぼす有機酸基の種類の影響は荷電別吸着量を鞣製前に存在したそれぞれの量に対する百分率で表し、これを利用率とし、利用率の比較から検討した。

荷電別クロムの利用率は、第28図の通りであった。



第28図 荷電別クロムの利用率

利用率の比較には、少なくとも皮粉が吸着し得る最大量以上存在し、且つ等しいことが前提となる。Cr³⁺およびCr⁰はその存在量が極めて少なく、且つ等しくないから比較出来ない。陰荷電クロムはその総量が皮粉の吸着し得る最大量より多く、且つほぼ等しくしてあるから比較出来る。第28図における、c, d, eのマスク化クロム混在量の等しいクロム液の陰荷電クロムの利用率には、差異が認められなかった。また、アルカリに対して安定性の異なる2群、即ち、アルカリでクロムを析出してしまふa, b液と、析出しないc以下の利用率は著差を示さないで、マスク化クロムは安定化してない陰荷電クロムと同じ程度に吸着された。この実験範囲では、クロム塩の吸着性に対して有機酸基の種類の影響は認めがたい。また、安定性が違っても、クロム塩の吸着性は特に変わらなかった。

陽荷電クロムの利用率は有機酸基含有クロム液全部にわたって低下し、有機酸基の存在は陽荷電クロムの吸着を阻害することを示した。

IV. 摘要

マスク化クロムの皮粉による吸着状況と、クロム塩の皮粉に対する吸着性におよぼす有機酸基の種類の影響とを、マスク化クロムの吸着量と鞣製時間、鞣製pHおよび配位有機酸基の種類との関係から試験した結果は、次掲の通りであった。

1. マスク化クロムは、その混在量が多くなるほど皮粉に多く吸着した。
2. マスク化クロムは、鞣製pHが低いほどまた鞣製初期に非マスク化クロムより優先的に吸着した。しかし鞣製時間が延長されると、非マスク化クロム吸着量が大きくなった。
3. 全吸着クロム量は有機酸塩の種類と添加量によって変るが、一般に有機酸基は陽荷電クロムの吸着を阻害し、陽荷電クロム吸着量の減少によって全吸着量が減少した。
4. マスク化クロムの吸着性は、本実験の範囲では、有機酸基の種類によって変わらず、また安定性が異なってもクロム塩の皮粉に対する吸着性は変わらなかった。

第4章 皮粉に対するクロム塩の結合力 におよぼす有機酸基の影響

皮質物とクロム塩との反応形式の一つは、クロム塩がまず静電的にコラーゲンの解離基に近接して配位結合しついで共有結合に変ると云われている¹⁷⁾。この場合、クロム塩の皮質物に対する結合力は、クロム原子の副原子価力に支配される。従って、クロム原子に対する親和性の強い有機酸基の配位によって、クロムの皮質物に対する結合力は、影響を受ける。

著者は、クロム塩の皮質物に対する結合力におよぼす有機酸基の影響を、鞣皮粉からの離脱クロム量をマスク化クロム吸着量との関係から検することとし、マスク化クロム含有クロム液およびSO₂還元液で鞣製した鞣皮粉について、水および酸による離脱クロム量を試験した。

I. 有機酸基含有クロム液鞣皮粉の 水によるクロム離脱

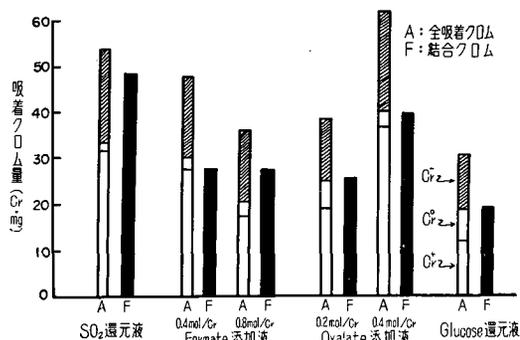
結合クロムを結合力の弱強に応じて段階的に離脱させるには、第一段階として、皮質物に一応吸着されるが、最も結合力の弱い結合クロム分として、まず水によって洗除されるクロムが考えられる。本項で、水による離脱クロム量とマスク化クロム吸着量との関係について試験

した。

供試クロム液の調製：有機酸塩添加クロム液は、第1章第1項に記述した方法で作ったSO₂還元液に、蟻酸ソーダ、蔞酸ソーダをそれぞれ0.4および0.8 mol/Cr量加えて、1週間熟成した。また、グルコース還元液は、第2章第1項に記載した方法で、グルコースは理論量に対して300%を用いて調製した。

実験方法：鞣製は、N/4 NaClO₄-N/4 HClO₄等量混合液で処理した気乾皮粉2gを、上記の0.5%ムクロ液40ccで4時間振盪して行なった。水による離脱量は、水洗前後の結合クロム量の差から測定することとし、結合力に関係なく皮粉に吸着した全クロム量は、鞣製前後のクロム濃度の差から、また、水で洗除されなかった結合クロム量は、約20時間流水で水洗し乾燥した鞣皮粉について直接定量した。これからの差から、水で離脱した結合力の最も弱い結合クロム量を算出した。これらの値は鞣皮粉の窒素量を定量し、コラーゲンを基準にして計算した。

結果は第29図に示した。



第29図 荷電別吸着クロム量と水洗鞣皮粉の結合クロム量との関係
0.5%クロム液40cc
皮粉2g, 4時間鞣製

第29図には、吸着クロム量はA、結合クロム量はF、記号で表し、鞣液の種類別に図示した。従って、離脱量は両棒グラフの差が示す。有機酸基含有クロム液鞣皮粉の離脱クロム量は、SO₂還元液鞣皮粉からの離脱量より多く、離脱量は全吸着量の1/3以上にも達した。即ち、有機酸基含有クロム液から皮粉が吸着したクロムの相当部分は、結合力が極めて弱いことを示し、有機酸基の配位は、クロムの結合力を弱めることが明らかである。

ところで、マスク化クロムも皮粉に吸着する。皮粉に対するクロムの結合力の減退を、有機酸基の配位によって皮質物との錯結合力が弱められた結果とすれば、水に

よる離脱クロム量はマスク化クロムと関係があると考えられる。そこで、離脱クロム量とマスク化クロムの吸着量との関係を検することにした。即ち、マスク化クロムが陰荷電であることを利用し、第3章第II項に記載したイオン交換法で吸着クロムを荷電別に定量した。その結果は、第29図の棒グラフを荷電別に区分して図示した。

陰荷電クロムの吸着量と離脱クロム量とを比較してみると、SO₂還元液皮粉の離脱量は陰荷電クロム吸着量より遙かに少なく、SO₂還元液から吸着された陰荷電クロムの大部分は結合したままである。また、蟻酸ソーダ添加液でも、陰荷電クロムの相当量が結合した。これに対して、蔞酸ソーダ添加液、グルコース還元液では、離脱量と陰荷電クロム吸着量とは極めて近似した値となった。このことから、マスク化クロムは一応吸着するが、結合力は極めて弱いと考えられる。しかし、近似値を示したことから、水による離脱クロムがマスク化クロムと断定出来ない。

離脱クロムをその由来するクロムに大別する適当な方法は、今の処見当たらない。著者は次の考えに基づいて、離脱クロムの荷電別検索を試みた。即ち、陽荷電クロムは主にカルボキシル基を介して、また陰荷電クロムはアミノ基を介して、皮質物と結合する。だから、カルボキシル基を閉塞したメチル化皮粉は主に陰荷電クロムを結合する。閉塞してない皮粉の陰荷電クロム吸着量から水洗後のメチル化皮粉の結合クロム量を差引けば、陰荷電クロムに由来する離脱クロム量が、概略求められるであろう。

供試メチル化皮粉は、GUSTAVSONの方法⁷⁸⁾に従って調製した。鞣製は前項で用いた同じクロム液で行なった。鞣製後水洗したメチル化鞣皮粉について結合クロム量を定着し、吸着陰荷電クロム量から差引いて、離脱陰荷電クロム量を算出した。

結果は第5表に示した。

第5表 陰荷電クロムの離脱量 (Cr, mg)

鞣液の種類	吸着陰荷電クロム	結合陰荷電クロム	離脱陰荷電クロム
SO ₂ 還元液	20.9	16.0	4.9
蟻酸ソーダ0.4 mol添加液	18.5	7.4	11.1
" 0.8 mol添加液	15.2	3.6	11.6
蔞酸ソーダ0.2 mol添加液	11.5	11.8	0
" 0.4 mol添加液	23.8	14.2	9.6
グルコース還元液	11.8	7.3	4.5

本実験では非荷電クロムを無視しており、得られた結果は厳密でなく、傾向を推定するに過ぎない。この結果では、陰荷電クロムも結合することを示した。従って、吸着クロムの離脱量とマスク化クロムとの直接の関係は確認出来なかった。

II. グルコース還元液鞣皮粉の酸溶液によるクロム離脱

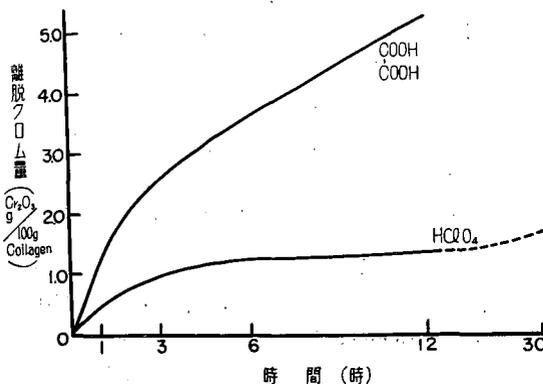
皮質物と結合したクロムは酸または染料によって離脱するから⁷⁹⁾⁻⁸²⁾、実験条件さえ適切であれば、酸溶液による離脱量においても、結合力の強弱を反映するであろう。水による離脱に次ぐ段階として、なるべく脱鞣条件によって結合クロムの結合力が変らぬ方がよい。この見地から、結合力に錯化学的变化を起さない過塩素酸を選択し、過塩素酸溶液による結合クロムの離脱状況を試験した。

結合力の差異を離脱量から検するためには、まず比較し得る実験条件の検討が必要である。本実験を行なう前に、離脱クロム量と振盪時間および酸濃度との関係について試験した。

1. 離脱クロム量と振盪時間との関係

供試鞣皮粉の調製：第1章第II項に記述した方法で調製し、充分熟成した塩基度29%、酸化クロム濃度1%のSO₂還元液で鞣製した。鞣製は、皮粉をその気乾重量に対して10倍量の上記クロム液に入れ、最初12時間振盪してから12時間静置し、続いて6時間振盪し計30時間行なった。その後、流水で20時間水洗し乾燥した。この鞣皮粉の結合クロムは6.5% (Cr₂O₃/100g コラーゲン)であった。

実験方法：上記鞣皮粉2gをN/2 HClO₄液100ccに



第30図 離脱クロム量と振盪時間との関係
SO₂還元液鞣皮粉2g
0.5N 酸溶液100cc

入れ、各所定時間振盪した。次に水洗乾燥し、結合クロム量を公定法で定量した。離脱クロム量は振盪前後の結合クロム量の差から、コラーゲンを基準にして算出した。なお、錯化学的な作用による離脱状況と対比するために、N/2 蔞酸液で同様の実験を行なつた。

結果は第30図の通りであった。

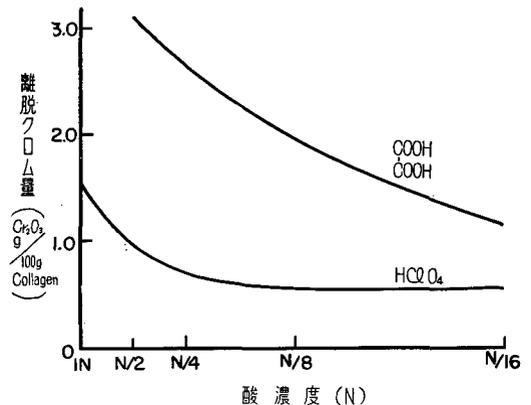
離脱クロム量は、振盪3時間まで時間とともに増加しその後の離脱は少なかった。この経過から、比較的結合力の弱いクロムの大部分は、3時間の振盪で離脱する。蔞酸溶液では、3時間以後も多少増加率が低くなる程度で依然として増加した。

2. 離脱クロム量と酸濃度との関係

供試鞣皮粉は、実験1と同じSO₂還元液鞣皮粉を用いた。

実験方法：実験の手順は実験1と同じで、酸濃度だけを変えて振盪し、各濃度における離脱クロム量を測定した。

結果は第31図に示した。



第31図 離脱クロム量と酸濃度との関係
SO₂還元液鞣皮粉2g
酸溶液100cc
振盪6時間

離脱クロム量は、N/8以下の濃度では等しく、N/4以上になって始めて著著に増加した。この際、振盪液のpHは第6表のように相当低く、それに塩を共用しなかったため、酸膨化によるクロムの離脱が考えられる。そこで、振盪液について窒素量を測定し、コラーゲンの分解程度を検した。その結果は第6表に示した。第6表で軽度の膨化が認められるが、コラーゲンの分解量は酸濃度が異っても同じ程度であった。このことからみて、N/4以上の濃度における離脱量の著しい増加は、酸膨化によるものでなく、結合力が2次的に変つたためと考察

第6表 過塩素酸濃度と振盪後の pH および分解コラーゲン量との関係

鞣皮粉 2g
HClO₄ 液 100 cc
6 時間振盪

酸濃度 (N)	振盪後の pH	分解コラーゲン量 (%)
N/16	1.79	1.5
N/ 8	1.65	3.8
N/ 4	1.40	3.8
N/ 2	1.25	3.8
1N	0.87	3.8

される。従って結合力を2次的に変えない酸濃度として、N/8以下の濃度がよい。

蔎酸溶液での離脱量は濃度の変化に伴って直線的に増加し、実験1と同様、結合が錯化学的に変わっていることが明らかである。

以上の予備実験から、結合クロムの結合力に変化を起さない適当な脱鞣条件として、振盪時間は6時間、酸濃度はN/8がよいことになる。

3. グルコース還元液鞣皮粉の離脱クロム量

クロムの結合力におよぼす有機酸基の影響を、マスク化クロムを含有する液と含有しない液で製した鞣皮粉の離脱クロム量の差異から検することとし、鞣製時間を変えて鞣製したグルコース還元液鞣皮粉およびSO₂還元液鞣皮粉について、酸による離脱クロム量を試験した。

実験方法： 供試鞣皮粉は、SO₂還元液およびグルコース還元液で、鞣製時間だけを変えて調製した。離脱クロム量は、鞣皮粉2gをN/8酸溶液100ccで6時間振盪し、振鞣前後の結合クロム量の差から算出した。

結果は第7表の通りであった。

結合クロムの少ない場合では、両鞣皮粉より離脱した

第7表 鞣製時間の異なる鞣皮粉よりのクロム離脱

鞣皮粉 2g
N/8 酸溶液 100 cc
振盪 6 時間

鞣製時間 (時)	離脱クロム量 (Cr ₂ O ₃ g/100 g Collagen)			
	SO ₂ 還元液鞣皮粉		グルコース還元液鞣皮粉	
	過塩素酸	蔎酸	過塩素酸	蔎酸
2	1.3	8.9	2.9	12.4
5	3.2	15.8	3.5	16.9
10	3.4	18.5	7.8	29.0

クロム量の差異は少なかつたが、結合クロム量が多くなると、グルコース還元液鞣皮粉からの離脱量がSO₂還元液鞣皮粉よりの離脱量より著しく多くなった。蔎酸溶液による離脱量の比較では、より顕著に大きな差異を示した。この結果から、有機酸基含有クロム液で製した鞣皮粉の結合クロムの離脱量は、酸溶液による離脱量の比較においても、SO₂還元液鞣皮粉より多くなって、有機酸基含有クロム液鞣皮粉には、結合力の弱いクロムが多いことを示した。

III. 摘 要

クロム塩の皮粉との結合力におよぼす有機酸基の影響を検するために、蟻酸ソーダ、蔎酸ソーダを加えたクロム液およびグルコース還元液で製した鞣皮粉について、水および酸によって離脱する結合クロム量を測定した。さらに、離脱クロム量とマスク化クロムとの関係を吸着クロムの荷電から検討した結果は、次掲の通りであった。

1. 有機酸塩添加クロム液およびグルコース還元液による鞣皮粉には、水および酸で離脱する結合力の弱いクロム量が増加した。
2. 水によって離脱したクロム量と吸着クロム中のマスク化クロム量とは殆ど等しかった。
3. メチル化皮粉を用いた試験では、吸着した陰陽両クロムの一部はいずれも水によって離脱したが、その量は有機酸基含有クロム液鞣皮粉に多かった。

第5章 鞣製効果とマスク化クロム混在量との関係

本章では、第2編の初めに指摘したもう一つの問題点即ち、マスク化クロムおよびその含有量が、有機酸基含有クロム液全体としての鞣製効果に、どのような役割と影響をもつかについて検討した。そのために、マスク化クロム混在量とクロムの侵透、結合量、および耐熱化ゼラチン量との関係について試験した。

マスク化クロム混合液の調製： SO₂還元液は、第1章第I項記載の手順で調製し、マスク化クロムは、蔎酸ソーダを1.3 mol/Cr量SO₂還元液に加えて熟成して製した。これらの両液を、第1章第IV項と同じ手順で混合し、含有率それぞれ25%、50%、75%のマスク化クロム混合液を用意し、以下の実験に供した。

I. マスク化クロム混在量とクロムの侵透との関係

マスク化クロム混在量とクロムの侵透との関係を、ゼ

ラチンゼリーに対するクロムの侵透距離と侵透量から試験した。

1. マスク化クロム混在量とクロムの侵透距離との関係

実験方法：試験管中で固化したゼラチン (30%) 上に混合率の異なるマスク化クロム混合液をのせ、クロムの侵透距離を経時的に測定した。

結果は第8表の通りであった。

第8表 マスク化クロム混在量とクロムの侵透距離との関係

0.5% クロム液 10 cc pH 3.0
30% ゼラチンゼリー

時間 (時)	侵透距離 (mm)				
	0	25%混合	50%混合	75%混合	100%
1	1.0	1.0	0.9	0.8	0.8
2	1.8	1.7	1.8	2.0	3.0
6	2.5	3.0	2.8	3.5	3.9
24	4.7	4.5	5.0	6.5	7.2

クロムの侵透距離は、SO₂還元液の場合に比較して、マスク化クロム混在量が多いほど大となった。

この場合、マスク化クロム液は蔘酸ソーダを加えて製したから、供試クロム液はマスク化クロムの混合比に応じて、自動的にそれぞれの蔘酸ソーダの濃度となる。そこで、マスク化クロムは含有しないが蔘酸ソーダの濃度の等しいクロム液で同様の試験を行ない、マスク化クロム混合液の場合と対比した。

結果は第9表に示した。

第9表 マスク化クロム混在量とクロムの侵透距離との関係

0.5% クロム液 10 cc pH 3.0
20% ゼラチンゼリー

時間 (時)	クロムの侵透距離 (mm)								
	マスク化クロム混合液 (%)					蔘酸ソーダ添加クロム液 (%)			
	0	25	50	75	100	25*	50*	75*	
5	2.7	2.2	3.0	3.2	4.3	2.4	2.9	3.0	
5	3.4	3.3	4.2	5.0	6.0	3.1	3.7	3.9	
7	4.1	4.4	5.1	5.3	6.5	4.0	4.0	4.3	
9	4.8	4.7	5.9	6.1	6.9	4.6	4.7	5.0	
24	7.0	6.9	7.7	8.2	9.6	6.9	7.5	7.9	

* 析出点を消失せしめるに必要な蔘酸ソーダ量を100とした百分率

本表におけるマスク化クロム混合液の蔘酸ソーダ添加液の百分率の意味は違うが、同じ百分率における蔘酸ソーダの濃度は等しくなっている。

第9表の結果では、クロムの侵透距離は一般に蔘酸ソーダの濃度が高いほど大となり、マスク化クロム混合液の侵透距離は、マスク化クロムは含有しないが蔘酸ソーダ濃度の等しい場合よりやや良好であった。

2. マスク化クロム混在量とクロムのゼラチンゼリーに対する侵透量との関係

実験方法：実験1に用いた各種マスク化クロム混合液に、1.5 cm 立方の30% ゼラチンゼリーを24時間浸漬した。そして、表面に附着しているクロム液を水洗し、ゼラチン立方体中の透過クロム量を直接定量した。実験1と同様、マスク化クロムを含有しないが、蔘酸ソーダ濃度の等しい蔘酸ソーダ添加直後のクロム液で試験し、比較した。

結果は第10表の通りであった。

第10表 マスク化クロム混在量と侵透クロム量との関係

0.5% クロム液 pH 3.0
30%ゼラチン 1.5 cm 立方体
24時間浸漬

マスク化 クロム 混合量 (%)	侵透クロム量 (mg, Cr ₂ O ₃)			
	マスク化クロム 混合液		蔘酸ソーダ添加 液	
	実測値	量比*	実測値	量比*
0	30	100	30	100
25	33	110	31	103
50	34	113	28	93
75	31	103	29	96
100	30	100	—	—

* SO₂還元液単独の場合の侵透クロム量を100とした侵透量

侵透クロム量は、マスク化クロムの混在量が25%と50%の場合に最も多くなった。75%以上になると減少して、SO₂還元液単用の場合とほぼ同じになった。

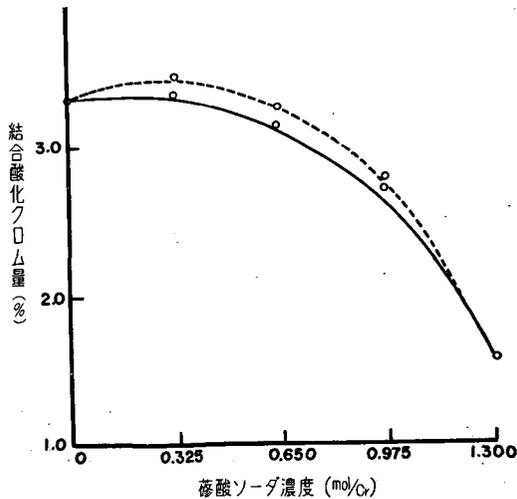
実験1, 2を通してみると、クロムの侵透量は侵透距離に応じて増加しない。そして、50%程度まで、マスク化クロムの混在は、侵透量及び侵透距離の2つの点からみたクロムの侵透を増大させた。同時に、有機酸塩濃度も亦、マスク化クロムの存否に拘らず、ゼラチンゼリー中へのクロムの侵透に大きく影響することが認められた。

II. マスク化クロム混在量と皮粉に対する結合クロム量との関係

マスク化クロム混在量と皮粉に対する結合クロム量との関係を試験した。

実験方法； クロムの結合におよぼす pH の影響を除外するために、前項で用いた SO₂ 還元液およびマスク化クロム液の pH をあらかじめ 3.0 に調整してから、クロム濃度は 0.5% でマスク化クロムの混合量のみ異なる各種クロム液を用意した。鞣製は、マスク化クロム混合液 100 cc に皮質物として 5.2 g の 72% 含水皮粉を入れ、振盪機で 6 時間行った。所定時間後、鞣皮粉を流水で約 18 時間水洗し、未結合クロムを除去した。その鞣皮粉について、結合クロム量を公定法で定量し、コラーゲンを基準にして算出した。また、マスク化クロム混合液と蔘酸ソーダの濃度の等しい、塩添加後 48 時間熟成したクロム液で、同様に試験した。

結果は第 32 図に示した。



第 32 図 マスク化クロム混合量と結合クロム量との関係
全クロム濃度 0.5%
鞣製 pH 3.0
鞣製 6 時間

第 32 図において、マスク化クロム混合液による結合クロム量は破線で、また蔘酸ソーダ濃度を等しくした前記クロム液による結合クロム量は実線で示した。

マスク化クロム混合液による結合クロム量は、SO₂ 還元液単用の場合に比較して、25% 混合の場合、僅かながら多くなった。然し、混合量がそれ以上になり、50% を

越えると、結合クロム量は減少して、クロム液全体としての鞣製効果を悪くする。所が、25% 程度の混在は、結合クロム量からみて、鞣製効果を高かめた。

蔘酸ソーダ添加クロム液による結合クロム量との比較では、マスク化クロム混合液による結合クロムの方が多くなり、一般に有機酸塩濃度が大きくなると結合クロムは著しく減少した。ただし、この場合の有機酸添加液は前項と違って 48 時間熟成したので、マスク化クロムが或程度生成している。

III. マスク化クロム混在量と耐熱化ゼラチン量との関係

鞣製は皮に耐熱性を与える。換言すれば、皮に耐熱性が与えられないときは、真に鞣製が行れたと云い難い。従って、I, II 項の実験で検したクロムの侵透と結合量だけでは、鞣製効果を扱う上に不十分である。クロムの侵透とは別に、どの部位まで鞣製が行なわれたかを検することが必要で、本項で、マスク化クロム混合量と耐熱化ゼラチン量との関係を試験した。

実験方法； 第 I 項の実験と同様、マスク化クロム混合液と、マスク化クロム含有しないが蔘酸ソーダ濃度の等しいクロム液に、それぞれ 30% ゼラチンゼリーの 1.5 cm 立方体を浸漬した。5 時間後ゼラチンゼリーを取出し、附着したクロム液を水で洗除してから半裁し、100°C の熱湯に投入した。そして、ゼリーの可溶部分を溶解させて、残った耐熱性ゼラチン量をキエルダール法で定量した。併せて、耐熱化ゼラチンゼリー中の含有クロム量を公定法で定量した。

結果は、第 11 表と第 12 表に示した。

第 11 表 マスク化クロム混合量と耐熱化ゼラチン量との関係

0.5% クロム液に 5 時間浸漬 pH 3.0
30% ゼラチンゼリー 1.5 cm³

マスク化クロム混合量 (%)	耐熱化ゼラチン量 (g)			
	マスク化クロム混合液		蔘酸ソーダ添加液	
	実測値	量比*	実測値	量比*
0	1.22	100	1.22	100
25	0.74	60	0.72	59
50	0.75	62	0.67	55
75	0.56	49	0.69	56
100	0.43	35	—	—

* SO₂ 還元液単用の場合のゼラチン量を 100 とした百分率

第12表 耐熱化ゼラチンのクロム含量

0.5% クロム液に5時間浸漬 pH 3.0
30% ゼラチンゼリー 1.5 cm³
100°Cの熱湯で処理

マスク化 クロム 混合量 (%)	クロム含量 (mg, Cr ₂ O ₄)			
	マスク化クロム 混合液		蔘酸ソーダ添加 液	
	実測値	量比*	実測値	量比*
0	26	100	26	100
25	28	107	26	100
50	28	107	22	85
75	26	100	24	92
100	20	77	—	—

* SO₂還元液単用の場合のクロム含量を100とした百分率

100°C熱湯で溶けなかった耐熱性ゼラチン量は、SO₂還元液単用の場合が最も多く、マスク化クロム混合量が多くなるに従って、クロムの侵透距離は増大したにも拘らず(第9表参照)、それとは反対に少なくなった。

また、侵透クロム量(第10表参照)および耐熱化ゼラチン中のクロム含量(第12表参照)は、いずれも混合率が25%と50%の場合に最大量を示したのに、その場合の耐熱性ゼラチン量は、SO₂還元液単用の場合より少なくなった。このことは、マスク化クロムの混在した場合のクロムの侵透距離と侵透量の増大は、いずれもゼラチンの耐熱化に貢献していないということになる。

このように、マスク化クロム混合液で鞣製した場合、クロムの侵透が良好なのはかえって耐熱化ゼラチン量が少なくなったのは、次のように考察される。即ち、第3章第I項の実験で、混在量が多いほどマスク化クロムの吸着量は多くなった。また、クロムの侵透量は、マスク化クロム液単用の場合とSO₂還元液単用の場合、等しかったのに(第10表参照)、マスク化クロム液単用の場合の結合クロム量(第32図参照)と耐熱化ゼラチン量(第11表参照)は、SO₂還元液単用の場合より、著しく少なかった。この2点から、マスク化クロムはゼリー中によく侵透するが結合力は弱く、マスク化クロムが卒先して侵透して行なったために、マスク化クロムだけが侵透した先端部分のゼラチンが溶解したと考えられる。従って、有機酸基配位クロム塩の侵透性と結合性とは、鞣製効果の上で逆の関係にあって、マスク化クロムが少量存在する時には、非マスク化クロムと拮抗的に働いて、クロム液全体としての鞣製効果を高めるものと云える。そして、マスク化クロムの混在量は鞣製効果と密接な関

係をもち、25%内外存在するときには、マスク化クロムはクロム液全体としての総合的な鞣製効果を高める上に貢献するが、50%以上になると、かえって悪影響をもたらす。

IV. 摘 要

クロム液全体としての鞣製効果におよぼすマスク化クロム混在量の影響を検査するために、蔘酸ソーダを加えて調製したマスク化クロムをSO₂還元液と各種比率で混合し、それで皮粉、ゼラチンゼリーを鞣製し、混在量とクロムの侵透距離、侵透量、結合量および耐熱化ゼラチンゼリー量との関係を試験した。併せて、SO₂還元液、マスク化クロム液単独の場合と、マスク化クロムは含有しないが蔘酸ソーダ濃度の等しいクロム液で試験し、比較検討した結果は、次掲の通りであった。

1. クロムの侵透距離は、マスク化クロム混在量が多くなるほど大となった。
2. 侵透クロム量は、混在量が25%と50%の場合に最大値を示したが、75%以上になると減少し、SO₂還元液単用の場合とほぼ等しくなった。
3. 結合クロム量は、混在量が50%を越えると顕著に減少したが、25%ではSO₂還元液単用の場合より多くなった。
4. 耐熱化ゼラチン量は、SO₂還元液単用の場合よりマスク化クロム混在量が多くなるほど少なくなった。
5. クロムの侵透距離、侵透量、結合量、耐熱化ゼラチン量は、いずれも蔘酸ソーダの濃度によっても影響を受けた。

考 察

以上各章の実験を通じて、クロム液の鞣皮性におよぼす有機酸の影響を解析して来た。最後に綜括的に考察する。

有機還元剤を用いてクロム鞣液を調製する場合、第2章第I項の実験で明らかのように、有機還元剤の還元効率は還元剤の種類と還元条件によって変るが、還元率の最良な条件においても、理論量の還元剤では重クロム酸塩を完全還元出来ない。従って、理論量以上の有機還元剤を必要とし、第2章第II項の実験結果が示すように、必然的にクロム液に有機酸が生成する。有機還元剤の分解によって生じた有機酸および添加した有機酸塩の酸残基は、第1章第II項と第2章第II項で検した錯根内酸基量の増大が示すように、クロム錯根内に透入配位する。この有機酸基の配位によるクロム塩のアルカリに対

する安定性の変化は、第1章第III項の実験結果で明らかのように、クロム液中に存在するクロム塩総てが均一に、同じ速さと同じ程度で増大せず、不均等に順次安定化して、アルカリに安定なクロム塩が部分的に生成して来る。即ち、有機酸基含有クロム液には、その調製法の如何に拘らず、安定性の異なるクロム塩が共存する。

これら安定性の異なる各種クロム塩は、その安定性の差異に応じて段階的に細分出来なかったが、アルカリによるクロムの析出最大量によって、定量的にアルカリに安定なものと同定でないものとに区分することが可能である。

この方法によって区分したアルカリに安定な有機酸基配位陰荷電クロムの生成量は、第1章第III項と第2章第III項の実験で明らかにしたように、有機酸基の種類と量によって変わり、グルコース還元液では、グルコースの酸化中間生成物として生ずる有機酸に支配される。そして、有機酸塩を極端に多量加えた場合には、クロム塩は総て安定化し、このクロム液はアルカリによるクロムの析出点をもたない。このような析出点を失なったクロム液は実用上問題にならないが、鞣製に供せられる析出点をもつ有機酸塩添加 SO_2 還元液も、安定なクロム塩を一部含有している。そして、実際に契められている $0.2\sim 0.5 \text{ mol/Cr}$ 範囲の有機酸塩を添加したクロム液では、全クロムの $20\sim 40\%$ のクロムがアルカリに安定な、所謂マスク化クロムとなっている。また、グルコース還元液中のマスク化クロム含量は、 $20\sim 30\%$ 程度であった。ただし本論文では、還元率の最良な条件で調製したから、工場規模では、還元条件によってマスク化クロムの生成量が更に大きく変動するからであろう。

これから、安定性に関して、有機酸によるクロム塩の変化度は、マスク化クロムの生成量を基準にして、量的に表わされ、有機酸基含有クロム液の一つの特性は、マスク化クロムの含有量を指標として、示すことが出来ると考える。

マスク化クロムは、第3章で明らかにしたように、クロム液に共存する他のクロムより、鞣製初期にまた鞣製 pH が低いほど優先的に、皮質物に吸着される。この吸着性は、配位有機酸基の種類が違っても、第3章第III項の実験範囲では差異を認めなかった。然し、第4章の実験結果から、有機酸基の配位によって、クロム塩の皮質物に対する結合性は弱まる。これらの事実に加えて、第5章で比較した、 SO_2 還元液およびマスク化クロム液単用の場合のクロムの侵透量と結合量との差異が端適に示すように、マスク化クロムはその侵透性はすぐれていて

も反面結合性は弱く、反対に、安定化していないクロム塩の侵透性は劣るが、結合性は強い。このように、有機酸基含有クロム液には安定性の異なるクロム塩が混在し、しかも、それらの鞣皮性は異なる。

他方、鞣製はこれから安定性の異なるクロム塩の協同作用によって行なわれ、クロム液全体としての鞣製効果は、第5章で明らかにしたように、マスク化クロムの混在量によって変る。

クロム鞣製は、荷電別吸着クロム量の比率が示すように (第27図参照)、陽荷電クロムが主体となっている。また、マスク化クロムは、単用した場合第5章第II項の結合クロム量および第III項の耐熱化ゼラチン量が極めて少ないことから明らかのように、鞣皮性が極めて悪い。これらの点から、マスク化クロムは鞣製上有用でないように考えられる。とところが、クロム液中に少量混在した場合には、マスク化クロムは、吸着性と結合性において反対の非マスク化クロムと相補的な役割りを果して、クロムの皮質物に対する侵透を促進し、鞣製に貢献していることが明らかである。つまり、有機酸基含有クロム液の鞣製効果の可否は、マスク化クロム混在量の適不適にかかってくる。そこで、混在するマスク化クロムの比率は、どの程度が適当かという点が問題となる。従来革質向上のために添加されている有機酸塩量を加えるとクロム液中に $20\sim 40\%$ の範囲でマスク化クロムが生成したこと、および第5章で検したマスク化クロム混在量と鞣製効果との関係からみて、 25% 程度が適当で、 50% を越えてはならないと云える。

以上の経過から、有機酸塩を SO_2 還元液に加える場合も、グルコース還元液を調製する場合も、マスク化クロムが適量生成するよう配慮して行なうこと、マスク化クロムの混在量を予め知った上で鞣製に用いることが大切である。そして、クロム液の鞣皮性を管理する際、鞣製効果に関与する他の条件と均衡を保ちつつ、マスク化クロムの混在量を1つの指標として利用すれば、マスクング塩添加クロム液およびグルコース還元液等、有機酸基含有クロム液の複雑な鞣皮性の制御が容易となる。

結 論

1. クロム液にアルカリを漸増的に加えた際の析出クロム最大量によって、安定性の異なるクロム塩を、アルカリに安定となったクロムと析出するクロムとの2つに区分することが出来る。

2. クロム液に有機酸塩を添加すると、有機酸基はクロム錯根内に不均等に透入配位し、クロムの一部はアル

カリに安定な陰荷電クロムとなるが、その生成量は有機酸塩の種類と添加量によって変り、実際に使用されるマスキング塩添加量では、アルカリに安定なクロムが全クロムの20~40%生成する。

3. グルコース還元液はアルカリに安定なクロムを含有しており、その含有量は還元条件によって変る有機酸の生成量に支配される。

4. マスキング塩を加えたクロム液およびグルコース還元液等の有機酸基含有クロム液の特性は、マスク化クロムの含有量によって表される。

5. 熟成したグルコース還元液における陽荷電クロムの混在量は、稀釈度が大きくない限り、近似的に析出クロム最大量から簡易に測定出来る。

6. 有機酸基の存在は、皮質物による陽荷電クロムの吸着を遅滞させる他、クロム錯根内に透入してクロムの皮質物に対する結合性を弱める。また、アルカリに安定なクロムを生成し、このマスク化クロムは鞣製初期に、鞣製pHが低いほど、安定化していないクロムより優先的に皮質物に吸着する。しかし、有機酸基配位陰荷電クロムの吸着性は、有機酸基の種類が違っても変わらない。

7. クロム液の鞣製効果はマスク化クロムの混在量によって大きく変り、25%程度存在するときは、マスク化クロムは安定化していないクロムと相補的な役割を果してクロムの浸透を促進し、クロム液全体としての鞣製効果を高めるが、50%以上になると鞣製効果を著しく悪くする。従って、マスク化クロムの混在量は、有機酸基含有クロム液の鞣皮性を管理する一つの指標となる。

総括

クロム液の鞣皮性におよぼす有機酸の影響を考究するに当り、アルカリによるクロムの析出状況から有機酸基含有クロム液中に含有されるクロム塩の安定性の差異を明らかにし、析出クロム最大量によって区分したクロム塩の鞣皮性、および安定性の異なるクロム塩の混在量とクロム液全体としての鞣製効果との関係を研究した。即ち、第1篇として、有機酸基含有クロム液のアルカリに対する挙動と、第2篇として、皮質物によるクロム塩の吸着におよぼす有機酸基の影響とに大別して、研究した。第1篇においては、第1章で、クロム塩のアルカリに対する安定性におよぼす有機酸塩の影響、第2章でグルコース還元液のマスク化クロム含有量とその変化を試験した。第2篇においては、第3章で、有機酸基配位クロムの皮粉による吸着性、第4章で、皮粉に対するクロム塩の結合性におよぼす有機酸基の影響、第5章で、

鞣製効果とマスク化クロム混在量との関係について試験した。それからの研究結果について、要点を列挙すると次のようになる。

1. SO_2 還元液は添加アルカリ量の増加に伴つて析出クロム量を増大し、pH7に達する前に全クロムが析出して、クロム塩のアルカリに対する安定性の差異を示さなかった。

2. 有機酸塩を添加すると、錯根内酸基量は添加後48時間までに著しく増加し、また添加塩量が多いほど大となって、有機酸基はクロム錯根内に透入配位した。然し錯根内酸基量の増加量は、有機酸塩の種類によって異なつた。

3. 有機酸塩(酢酸、蔞酸、酒石酸の各Na塩)添加 SO_2 還元液における析出クロム量は、添加アルカリ量の増加に伴つて、最大値に達して再び減少し、全クロムは析出しなかった。そして、アルカリに安定なクロムが混在して、その生成量は有機酸塩の種類と添加量によって異なつた。

この結果から、クロム液にアルカリを漸増的に加えた際の析出クロム最大量によって、安定性の異なるクロム塩を、アルカリに安定なクロムと析出するクロムの2つに区分すると出来る。

4. 蔞酸ソーダ1.3 mol/Cr、酒石酸ソーダ1.0 mol/Cr、酢酸ソーダ1.2 mol/Cr加えて48時間熟成したクロム液は、いずれもアルカリによってクロムを全く析出せず、全クロムが安定となった。

5. 有機酸塩を加えて生成したマスク化クロムは、クロム液の有機酸塩濃度が変わると、その一部が析出し、マスク化クロム混合液の析出クロム量はpH6.6附近で非マスク化クロムの混在量に従い、析出クロム最大量はその混在量より5~10%多くなった。然し、析出クロム最大量は、5時間振盪しても変らなかつた。

6. 酢酸ソーダ、蔞酸ソーダ、酒石酸ソーダを0.2~0.5 mol/Cr量加えた SO_2 還元液では、全クロムの20~40%がアルカリに対して安定となった。

以上のような第1章の結果から、有機酸塩を添加すると、有機酸基はクロム液中のクロム錯根内に不均等に透入配位し、クロム塩の一部はアルカリに安定なマスク化クロムとなるが、その生成量は有機酸塩の種類と量によって変り、実際に使用される範囲のマスキング塩添加量では、マスク化クロムが全クロムの20~40%生成する。

7. 還元率は重クロム酸カリ硫酸混液の濃度が高いほど良好となるが、硫酸濃度3.25N以上では変らなかつた。

8. 還元率は低濃度ほど時間影響を受けるが、3.25 N 硫酸濃度における還元率は、2時間以上還元時間を延長しても変らなかつた。

9. 還元率は算定塩基度が低いほど良好であった。

10. 実測塩基度は還元率が良好なほど算定塩基度に接近した。

11. グルコースの還元率はグルセリン、メチルアルコールより高かつたが、低濃度では低くなつた。

12. 算定塩基度 33.3% の場合、各理論量を用いて、還元率の最良な条件で還元した際の完全還元必要量は、理論量に対してメチルアルコール 260%、グリセリン 170%、グルコース 140% であつた。

13. 有機酸の生成量は完全還元必要量で還元した場合に最も少なく、それ以上増用するに伴つて増加した。

14. 錯根内酸基量は還元剤の増用に伴う有機酸の増加に従つて大となり、還元剤の種類による差異は少なかつた。

15. グルコース還元液の析出クロム量は、添加アルカリ量の増加に伴つて最大値に達して再び減少し、アルカリに安定なクロムが混在していた。そして、本実験条件では、マスク化クロムは全クロムの 20~30% の範囲で含有され、その生成量は還元条件の変化に伴う有機酸の生成量に支配された。

以上のような第 2 章の結果から、グルコース還元液はアルカリに安定なクロムを含有しており、その含有量は還元条件によって変る有機酸の生成量に支配される。

また、第 1 章と第 2 章の結果から、マスキング塩を加えたクロム液およびグルコース還元液等の有機酸基含有クロム液の特性は、マスク化クロム含有量によって表される。

16. 析出クロム最大量は、混在する陽荷電クロム量と極めて近似的な値を示した。しかし、還元直後および稀釈度が大きい場合には、クロムの析出量は大きくバラツキ、且つ析出クロム最大量と陽荷電クロム含量との近似性は著しく悪くなつた。

この結果から、熟成したグルコース還元液の陽荷電クロム混在量は、稀釈度が大きくない限り、近似的に析出クロム最大量から簡易に測定出来る。

17. マスク化クロムは、その混在量が多くなるほど、皮質物に多く吸着された。

18. マスク化クロムは、鞣製 pH が低いほどまた鞣製初期に、安定化してないクロムよりも優先的に皮粉に吸着した。しかし、鞣製時間が延長されると、安定化してないクロムの吸着量が大きく増加した。

19. 全吸着クロム量は有機酸塩の種類と添加量によって変るが、一般に有機酸基は陽荷電クロムの吸着を阻害し、陽荷電クロム吸着量の減少によつて全吸着量が減少した。

20. 有機酸基配位クロムの皮粉に対する吸着性は、本実験範囲では、有機酸基の種類によって変らず、また、安定性が違つても変らなかつた。

21. 有機酸塩（炭酸ソーダ、酢酸ソーダ）添加クロム液およびグルコース還元液による鞣皮粉には、水および酸で離脱する結合力の弱いクロム量が増加した。

22. 水によつて離脱したクロム量と、吸着クロム中のマスク化クロム量とは殆ど等しかつた。

23. メチル化皮粉を用いた試験では、吸着した陰陽両クロムの一部はいずれも水によつて離脱したが、その量は有機酸基含有クロム液鞣皮粉に多かつた。

以上の第 3 章と第 4 章の結果から、有機酸基の存在は皮質物による陽荷電クロムの吸着を遅滞させる他、クロム錯根内に透入して、皮質物に対するクロムの結合性を弱める。また、アルカリに安定なクロムを生成し、このマスク化クロムは鞣製初期に、また鞣製 pH が低いほど安定化してないクロムより優先的に皮質物に吸着する。そして、有機酸基配位クロムの吸着性は、有機酸基の種類が異なつても変らない。

24. ゼラチンゼリーに対するクロムの侵透距離は、マスク化クロム混在量が多くなるほど大となつた。

25. 侵透クロム量は、マスク化クロム混在量が 25%、と 50% の場合に最大値を示したが、75% 以上になると減少し、SO₂還元液単用の場合とほぼ等しくなつた。

26. 皮粉に対する結合クロム量は、マスク化クロム混在量が 50% を越えると顕著に減少したが、25% では SO₂還元液単用の場合より多くなつた。

27. 耐熱化ゼラチン量は、SO₂還元液単用の場合よりマスク化クロム混在量が多くなるほど減少した。

28. クロムの侵透および結合量は、マスク化クロムの混在量の他に、酢酸ソーダの濃度の変化によつても影響を受けた。

以上のような第 5 章の結果から、クロム液の鞣製効果はマスク化クロムの混在量によって大きく変り、25% 程度混在するときは、マスク化クロムは安定化してないクロムと相補的な役割を果して、クロムの侵透を促進し、クロム液全体としての鞣製効果を高めるが、50% 以上になると鞣製効果を著しく悪くする。従つて、マスク化クロムの含有量は、有機酸基含有クロム液の鞣皮性を管理する一つの指標となる。

文 献

- 1) STIASNY, E. und ZIEGLER, M.: Collegium, 438, (1931).
- 2) THEIS, E. R. and SERFASS, E. J.: J. A. L. C. A., **29**, 431 (1934).
- 3) THEIS, E. R. and SERFASS, E. J.: Ibid., **30**, 478, (1935).
- 4) THEIS, E. R. and WEIDNER, C. L.: Ibid., **32**, 424, (1937).
- 5) THEIS, E. R.: Ibid., **34**, 397 (1939).
- 6) THEIS, E. R. and JACOBY, T. F.: Ibid., **34**, 461, (1939).
- 7) THEIS, E. R. and GANZ, J.: Ibid., **34**, 705 (1939).
- 8) THEIS, E. R. and GANZ, J.: Ibid., **34**, 709 (1939).
- 9) BURTON, D. and TAYLOR, P. N.: J. I. S. L. T. C., **25**, 103 (1941).
- 10) KÜNTZEL, A. und MONSHEIMER, R.: Das Leder, **6**, 25 (1955).
- 11) KÜNTZEL, A. und MONSHEIMER, R.: Das Leder, **6**, 150 (1955).
- 12) VLIMMEREN, P. J.: Das Leder, **7**, 265 (1956).
- 13) VLIMMEREN, P. J.: Das Leder, **10**, 121 (1959).
- 14) THEIS, E. R. and KLEPPINGER, C. T.: J.A.L.C.A., **41**, 459 (1946).
- 15) BURTON, D.: Ibid., **18**, 358 (1923).
- 16) BURTON, D., WOOD, R. P. and GLOVER, A.: Ibid., **18**, 372 (1923).
- 17) GUSTAVSON, K. H.: J. I. S. L. T. C., **10**, 203, (1926).
- 18) GUSTAVSON, K. H.: J. A. L. C. A., **18**, 568 (1923).
- 19) RIESS, C. und PAPAYANNIS, A.: Collegium, 226, (1934).
- 20) THEIS, E. R. and MEERBOTT, W. K.: J. A. L. C. A., **37**, 293 (1942).
- 21) HOLLAND, H. C.: J. I. S. L. T. C., **24**, 152 (1940).
- 22) HOLLAND, H. C.: Ibid., **24**, 199 (1940).
- 23) HOLLAND, H. C.: J. I. S. L. T. C., **24**, 221 (1940).
- 24) THEIS, E. R. and GANZ, J.: J. A. L. C. A., **35**, 504 (1940).
- 25) THEIS, E. R.: Ibid., **36**, 449 (1941).
- 26) BURCHILL, J., CALLAGHAN, A. S. and HUNNAM, R. E.: J. I. S. L. T. C., **27**, 83 (1943).
- 27) KÜNTZEL, A., ERDMANN, H., SPAHRKÄS, H. und MISCHITZ, O.: Das Leder, **5**, 73 (1954).
- 28) KÜNTZEL, A., ERDMANN, H. und SPAHRKÄS, H.: Ibid., **4**, 73 (1953).
- 29) THEIS, E. R. and SERFASS, E. J.: J. A. L. C. A., **30**, 341 (1935).
- 30) 大野・福井: 皮協誌, **6**, 15 (1960).
- 31) 大野・福井: 皮協誌, **2**, 81 (1956).
- 32) SERFASS, E. J., THORSTENSEN, T. C., THEIS, E. R. and AGARWAL, K.: J. A. L. C. A., **43**, 132, (1948).
- 33) THEIS, E. R. and THORSTENSEN, T. C.: J. I. S. L. T. C., **31**, 124 (1947).
- 34) STIASNY, E.: J. A. L. C. A., **28**, 383 (1933).
- 35) OTTO, G.: Das Leder, **3**, 121 (1952).
- 36) STIASNY, E. and BALANYI, D.: J. S. L. T. C., **12**, 440 (1928).
- 37) GUSTAVSON, K. H.: J. I. S. L. T. C., **30**, 264 (1946).
- 38) SHUTTLEWORTH, S. G.: J. I. S. L. T. C., **29**, 3 (1945).
- 39) SHUTTLEWORTH, S. G.: Ibid., **30**, 342 (1946).
- 40) SHUTTLEWORTH, S. G.: J. S. L. T. C., **33**, 92 (1949).
- 41) SHUTTLEWORTH, S. G.: J. A. L. C. A., **45**, 41 (1950).
- 42) SHUTTLEWORTH, S. G.: Ibid., **45**, 169 (1950).
- 43) SHUTTLEWORTH, S. G.: Ibid., **45**, 296 (1950).
- 44) SHUTTLEWORTH, S. G.: J. A. L. C. A., **46**, 409 (1951).
- 45) SHUTTLEWORTH, S. G.: J. S. L. T. C., **38**, 58 (1954).
- 46) GUSTAVSON, K. H.: The Chemistry of Tanning Processes, 12 (1956).
- 47) GUSTAVSON, K. H.: J. A. L. C. A., **19**, 446 (1924).
- 48) ADAMS, R. S.: J. A. L. C. A., **41**, 552 (1946).
- 49) GUSTAVSON, K. H.: Ibid., **45**, 536 (1950).
- 50) GUSTAVSON, K. H.: Ibid., **50**, 200 (1955).
- 51) 川村: 日農化誌, **29**, 582 (1955).
- 52) GUSTAVSON, K. H.: J. A. L. C. A., **48**, 559 (1953).
- 53) GUSTAVSON, K. H.: J. S. L. T. C., **39**, 2 (1955).
- 54) ERDMANN, H.: Das Leder, **9**, 289 (1958).
- 55) OTTO, G.: J. A. L. C. A., **48**, 521 (1953).
- 56) 川村: 日畜会誌, **22**, 31 (1951).
- 57) 川村・中島: 皮協誌, **2**, 34 (1956).
- 58) 川村・和田: 皮協誌, **2**, 140 (1956).
- 59) SYKES, R. L.: J. S. L. T. C., **43**, 270 (1959).
- 60) BURTON, D.: J. I. S. L. T. C., **8**, 456 (1924).
- 61) KÜNTZEL, A.: J. I. S. L. T. C., **39**, 359 (1955).
- 62) KÜNTZEL, A. und KÖNIGFELD, G.: Collegium, 257 (1935).
- 63) SPAHRKÄS, H.: Das Leder, **9**, 169 (1958).
- 64) THORSTENSEN, T. C. and THEIS, E. R.: J. S. L. T. C., **34**, 230 (1950).
- 65) WILSON, J. A. and GALLUN, E. A.: J. A. L. C. A., **15**, 273 (1920).
- 66) GUSTAVSON, K. H.: The Chemistry of Tanning Processes, 78 (1956).
- 67) GRASSER, G.: Einführung in die Gerbereiwissenschaft, 69 (1928).
- 68) STIASNY, E., OLSCHANSKY, E. und WEIDMANN,

- S. T.: Collegium, 567 (1927).
- 69) McLAUGHLIN, D. and THEIS, E. R.: The Chemistry of Leather Manufacture, 472 (1945).
- 70) THEIS, E. R.: J. A. L. C. A., **34**, 397 (1939).
- 71) GUSTAVSON, K. H.: The Chemistry of Tanning Processes, 33 (1956).
- 72) GUSTAVSON, K. H.: Grassmannsches Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation, II Band, 2 Teil, 249 (1939).
- 73) 川村・和田: 皮協誌, **2**, 71 (1956).
- 74) KÜNTZEL, A. und EBELER, S.: Das Leder, **10**, 226 (1959).
- 75) 川村: 皮協誌, **1**, 24 (1955).
- 76) 川村・和田: 皮協誌, **3**, 15 (1957).
- 77) GUSTAVSON, K. H.: The Chemistry of Tanning Processes, 19 (1956).
- 78) GUSTAVSON, K. H.: The Chemistry and Reactivity of Collagen 255 (1956).
- 79) 井上・飯塚・岡村: 皮協誌, **3**, 237 (1957).
- 80) OTTO, G.: Das Leder, **9**, 202 (1958).
- 81) LOLLAR, J.: J. A. L. C. A., **35**, 584 (1940).
- 82) BOWES, J. H. and MOSS, L. A.: J. S. L. T. C., **44**, 419 (1960).

Résumé

Tanning properties of chrome liquors were studied in connection with the alkali stability of chrome salts.

Namely through the behavior of chrome salts toward alkali, the difference of alkali stability among chrome salts existed in the chrome liquor was examined fundamentally. Then the tanning properties of chrome salts with the different stability and the effect of the content of stable chrome salt upon the tanning properties of the liquor were studied mainly.

The results obtained are summarized as follows:

1. Chrome salts having the different stability can be divided into two groups (stable and unstable chrome toward alkali) according to the maximum

amount of chrome precipitation, which is formed by the gradual addition of alkali.

2. When an organic acid salt is added to a chrome liquor, the organic acido radicals penetrate into chrome complexes unequally and a part of chrome complexes changes to the stable chrome, the amount of which depends upon the amount and the kind of organic salt. When the usual amount of organic acid salt (0.2-0.5 mol/Cr) is used, the content of stable chrome is found to be 20-40% of total chrome.

3. Generally the glucose reduced liquor contains some amount of the stable chrome, the amount of which varies with the amount of organic acids formed during the reduction.

4. Chrome liquors containing organic acido radicals are characterized by the content of stable chrome.

5. Approximately the maximum amount of chrome precipitation is used as a measure of the amount of cationic chrome in the aged glucose reduced liquor, unless the degree of dilution is not great in determination.

6. In the presence of organic acido radical in liquor, the rate of adsorption of cationic chrome is retarded and the combining power of chrome to hide substance reduces. Then the stable chrome, which is formed by the coordination of organic acido radical, is adsorbed preferentially during the early stage of tanning at lower PH.

7. Tanning effect of a chrome liquor is dependent on the content of stable chrome. When the content is about 25%, the stable chrome plays the role in facilitating the entrance of chrome into hide. But at more than 50% the tanning action of chrome liquor is remarkably reduced.

Consequently the determination of the stable chrome in liquor is useful to control the tanning action of chrome liquors containing organic acids.