

ノート

クロムなめし剤の分析

熊 沢 勉, 伊 奈 英 彦

Analysis of chrome tanning substances

Tsutomu KUMAZAWA and Hidehiko INA
 Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
 531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, 271 Japan

The contents of sodium sulfate in chrome tanning substances (basic chromic sulfates) were examined in order to discriminate whether sodium sulfate was added or not.

For this purpose, chrome tanning substances were synthesized from sodium dichromate or chrome alum, and their components were examined.

It was found that the chrome tanning substances containing more than 30% of sodium sulfate were considered to be those containing added sodium sulfate.

1. 緒 言

クロムなめし剤は、通常、重クロム酸塩を硫酸の存在下でぶどう糖、亜硫酸ガス等により還元して製造されている。このようにして製造されたクロムなめし剤は、主成分は塩基性硫酸クロムとされているが、副生成物として、硫酸ナトリウム等の中性塩をかなりの割合で含有している。

クロムなめし剤の関税率表分類については、30年以上前から、硫酸ナトリウムの取扱いをめぐって問題提起がなされている。すなわち、硫酸ナトリウムは、なめしを緩やかに進行させる作用を有するものと考えられることから、硫酸ナトリウムが添加されている場合は、28 類から除外されることになるが、反応により副生する硫酸ナトリウムの含有量が把握されてないため、硫酸ナトリウムが添加されたものかどうかの判別は非常に困難である。このため、硫酸ナトリウムの含有が推定される不安定な塩基性硫酸クロム水溶液について、28.33 項に分類される旨の記載が関税率表解説にあることもあって、他の添加物を含有しないクロムなめし剤は、硫酸ナトリウムの含有量にかかわらず、28 類に分類されているのが現状である。

ここでは、クロムなめし剤中の硫酸ナトリウム含有量について、添加されていると認められるおおよその目安を示すことを目的として、実際にクロムなめし剤を合成し、その成分について分析することにより若干の知見が得られたので報告する。

2. 実 験

2. 1 クロムなめし剤の合成

(1) 重クロム酸ナトリウムからの合成

重クロム酸ナトリウム 1g を 3ml の温水に溶解させ、硫酸を 0.55 ~ 0.85ml 加えたのち、ぶどう糖水溶液（ぶどう糖 0.151 ~ 0.4g/0.7ml）を 0.7ml 加えた（Table 1 参照）。

なお、合成反応液について、よう素でん粉反応により、還元反応が終了しているかどうかの確認を行った。

(2) クロムみょうばんからの合成

クロムみょうばん 3g を 24ml の温水に溶解させ、炭酸ナトリウム水溶液（炭酸ナトリウム 0.3g/12ml）を 12ml 加えた。

2. 2 分析試料（Table 4参照）

クロムなめし剤

合成物

重クロム酸ナトリウムから合成したもの 4種類

クロムみょうばんから合成したもの 1種類

輸入品（イギリス製）

2. 3 分析装置

赤外分光光度計 FT-IR300（日本分光）

X線回折装置 RAD-2A（理学電機）

蛍光 X線装置 3270（理学電機）

イオンクロマトアナライザー IC100 (横河電機)
 ICP 発光分光装置 SPS1500VR (セイコー電子)
 TG-DTA TAS100 (理学電機)
 pH メーター
 常圧乾燥機
 電気炉

2.4 pH の測定

測定試料の 5% 水溶液について、pH メーターにより pH を測定した。

2.5 塩基度の測定

JIS K6506 (クロムなめし剤分析方法) に基づき、中和滴定に要した N / 10 水酸化ナトリウム溶液の使用量及びクロム含有量を求めるための滴定に要した N / 10 チオ硫酸ナトリウム溶液の使用量から測定試料の塩基度を算出した。

2.6 なめし効果の測定

測定試料の 1% 水溶液及び水 (ブランク) に生皮をそれぞれ約 26 時間浸漬 (うち、8 時間振とう) 後、熱収縮温度を測定した。

2.7 水分の測定

測定試料を 105 ° で 4 時間常圧乾燥し、水分を測定した。

2.8 灰分の測定

測定試料を 900 ° で 3 時間電気炉内で灰化し、灰分を測定した。

2.9 硫酸イオン及び塩素イオンの定量

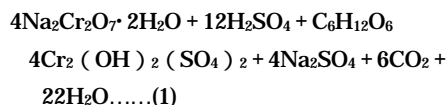
測定試料を温水に溶解後、ろ過してイオンクロマトアナライザーにより定量した。

2.10 クロム、ナトリウム及びカリウムの定量

測定試料を温水に溶解後、ろ過して ICP 発光分光装置により定量した。

3. 結果及び考察

3.1 重クロム酸ナトリウムからのクロムなめし剤の合成
 重クロム酸ナトリウムからのクロムなめし剤 (塩基性硫酸クロム) の合成反応式は次式(1)で示される。



この反応において、重クロム酸ナトリウム (2 水和物) 1g に対し、硫酸を 0.55ml から 0.85ml までの各割合で、かつ、ぶどう糖の 0.151g/0.7ml から 0.4g/0.7ml までの各濃度の水溶液を 0.7ml ずつ加えた場合、その反応性は Table 1 に示すとおりである。

りである。

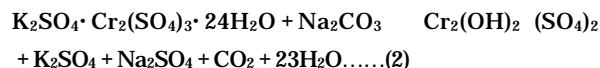
Table 1 において、硫酸 0.55ml で、かつ、ぶどう糖 0.151g のときが、式(1)を満足する理論量で反応させた場合である。この場合を含め、硫酸、ぶどう糖とも、加えた量が少ない場合は、反応が緩やかに進行し、場合によっては反応が完結しなかった。これに対し、硫酸を理論量の 1.3 倍以上、かつ、ぶどう糖を理論量の 2 倍以上加えた場合は、速やかに反応が進行した。

Table 1 Relation between amounts of reactants and reactivities in the synthesis of basic chromic sulfate from 1 g of $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Glucose \ H_2SO_4	0.55 ml	0.7 ml	0.85 ml
0.151 g	slow	slow	slow
0.2 g	slow	slow	slow
0.3 g	*slow	fast	fast
0.4 g	slow	very fast	very fast

3.2 クロムみょうばんからのクロムなめし剤の合成

クロムみょうばんからのクロムなめし剤 (塩基性硫酸クロム) の合成反応式は次式(2)で示される。



この反応は、単なる中和反応ということもあって、式(2)を満足するよう理論量どおり、クロムみょうばんと炭酸ナトリウムを反応させると、簡単にクロムなめし剤が合成できた。

3.3 合成収率

重クロム酸ナトリウムからのクロムなめし剤の合成における収率を Table 2 に、また、クロムみょうばんからのクロムなめし剤の合成における収率を Table 3 に示した。

収率は、合成反応液を湯浴で蒸発乾固して得られた量と、反応式(1)又は(2)に基づいて仕込量から算出した理論収量との比によって示した。

重クロム酸ナトリウムからの合成においては、理論量どおり、硫酸を 0.55ml、ぶどう糖を 0.151g 加えた場合などでは、未反応物が残り、ぶどう糖が完全酸化されないため、収率は見掛け上 100% を超えているが、逆に、硫酸を 1.5 倍の大過剰加えた場合、硫酸によって塩基性硫酸クロムが硫酸クロムに変化するなどの理由により、収率は約 60% となった。

クロムみょうばんからの合成においては、理論量どおり加えると、収率はほぼ 100% となった。

Table 2 Yields of basic chromic sulfate from $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

	Sodium dichromate (g)	H_2SO_4 (ml)	Glucose (g)	Yield (g)	Calc. value (g)	Yield ratio (%)
A	1.0001	0.55	0.1510	1.7352	1.5974	108.6
	1.0001	0.55	0.1510	1.7989	1.5974	112.6
B	1.0000	0.70	0.2000	2.0180	1.9189	105.2
	1.0002	0.70	0.2000	2.1152	1.9190	110.2
C	1.0000	0.70	0.4000	2.1353	2.1189	100.8
	1.0000	0.70	0.4000	2.1686	2.1189	102.3
D	0.9998	0.85	0.4000	1.5031	2.3916	62.8
	0.9998	0.85	0.4000	1.4541	2.3916	60.8

Table 3 Yields of basic chromic sulfate from $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

	Chrome alum (g)	Na_2CO_3 (g)	Yield (g)	Calc. value (g)	Yield ratio (%)
1	2.9997	0.3002	2.0360	2.0017	101.7
2	2.9998	0.3001	2.0243	2.0021	101.1

3.4 分析試料

分析試料及びその合成条件等を Table 4 に示した。以下、この表に示した 6 種類のクロムなめし剤 (試料 A ~ F) について分析を行った。

Table 4 Samples for analysis

A	Made from $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4 0.55ml, Glu. 0.151g
B		H_2SO_4 0.70ml, Glu. 0.200g
C		H_2SO_4 0.70ml, Glu. 0.400g
D		H_2SO_4 0.85ml, Glu. 0.400g
E	Made from $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	
F	Imported chrome tanning substance	

3.5 物性

分析試料 6 種類について、色、水に対する溶解性、5%水溶液の pH、塩基度及び X 線回折結果を Table 5 に示した。

色については、重クロム酸ナトリウムからの合成物 (試料 A ~ D) では、硫酸及びぶどう糖の混合量が増加するに従って、緑褐色から黒色までの色を呈した。クロムみょうばんからの合成物 (試料 E) は青緑色を呈し、輸入品 (試料 F) は試料 B と同様に緑色を呈した。

水に対する溶解性は、試料 A、E 及び F が非常に良く、試料 B も良かったが、試料 C 及び D は良くなかった。試料 C 及び D では、過剰の硫酸により、蒸発乾固中にぶどう糖又はその分解反応物が焦げついたため、溶解性が悪くなったものと考えられる。

pH 及び塩基度は、重クロム酸ナトリウムからの合成物 (試料 A ~ D) では、硫酸及びぶどう糖の混合量が増加するに従って低い値を示した。試料 C 及び D は、塩基度が 5% 以下であることから、塩基性硫酸クロムになっていないものと考えられる。試料 B については、輸入品 (試料 F) と同様な色を呈しているが、塩基度は過剰の硫酸のために約 11% と低い値を示した。これに対し、硫酸及びぶどう糖をほぼ理論量どおり加えて合成した試料 A は、緑褐色を呈しているため、還元反応が完全に終了していないものと考えられるが、塩基度は約 26% で、クロムなめし剤としての適当な塩基度 (例えば、33%) に近い値を示した。

なお、クロムみょうばんからの合成物 (試料 E) は、輸入品 (試料 F) とほぼ同様の pH 値及び塩基度を示した。

X 線回折では、試料 A ~ F のいずれも非晶質のパターンを示した。

Table 5 Properties of the samples

	Color	Solubility in water	pH value (5% soln.)	basicity (%)	XRD
A	greenish brown	very good	2.0	25.6	amorphous
B	green	good	1.9	11.3	amorphous
C	greenish black	poor	1.6	3.3	amorphous
D	black	poor	1.1	0	amorphous
E	bluish green	very good	2.5	39.4	amorphous
F	green	very good	2.7	37.6	amorphous

3.6 赤外吸収スペクトル

分析試料 6 種類の赤外吸収スペクトルを Fig 1 に示した。

いずれも、硫酸塩の吸収を主体とするが、試料 E 以外では、赤外吸収スペクトルの 1720cm^{-1} 付近に、ぶどう糖から生じたと考えられるカルボン酸の吸収が認められた。したがって、輸

入品(試料F)は、試料A~Dと同様に、ぶどう糖還元により製造されたものと推定される。

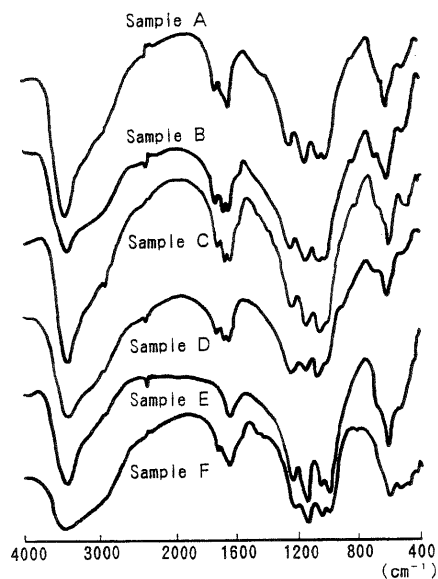


Fig.1 Infrared spectra of basic chromic sulfates

3.7 熱分析 (TG-DTA)

分析試料 B, E 及び F 並びに比較対照として試薬の硫酸クロム ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) の熱分析 (TG-DTA) 結果を Fig 2 に示した。

熱重量 (TG) 分析においては、試薬の硫酸クロムでは2段階の重量減少を示すのに対し、分析試料 B, E 及び F では水酸基の離脱によるものも含まれると考えられる3段階ほどの複雑な重量減少曲線を示した。

したがって、分析試料 B, E 及び F は、塩基性の硫酸クロムになっているものと推定される。

示差熱分析 (DTA) においては、試薬の硫酸クロムでは現れていないが、試料 B, E 及び F では 880 付近に吸熱ピークが認められた。この吸熱ピークは硫酸ナトリウムの溶融によるものと考えられる。

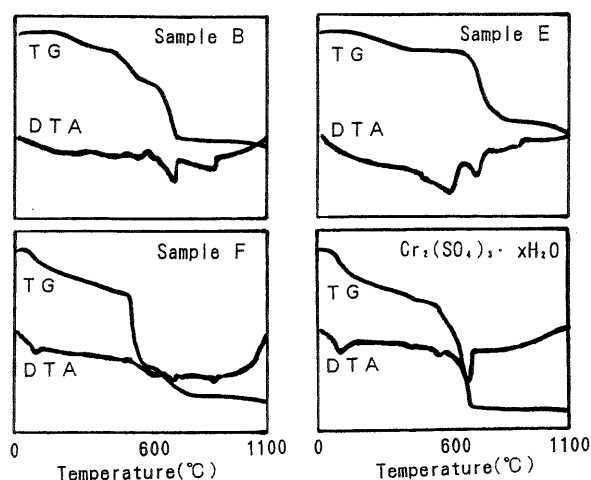


Fig. 2 TG-DTA curves of basic chromic sulfates and $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

3.8 分析試料Fの定性試験

分析試料 F (輸入品) について、蛍光 X 線分析及びなめし効果の測定を行った結果を Table 6 に示した。

蛍光 X 線分析の結果、分析試料 F からは、クロム、硫黄及びナトリウムのほか、カリウム及び塩素が検出された。重クロム酸ナトリウムからの合成反応 (式(1)) によると、カリウム及び塩素は検出されないはずであるが、この原因については後述する。

なめし効果については、生皮の熱収縮温度の測定結果から、分析試料 F は、なめし効果を有するものと認められる。

Table 6 Qualitative analysis for Sample F

Item	Result
Fluorescent X-ray spectrum	Cr(++), S(++), K(+), Na(+), Cl(+).
Shrinkage temp. of skin	77°C (52°C for blank solution)

3.9 水分、灰分、硫酸イオン及び塩素イオンの定量

分析試料 A~F 及びそれらの合成原料 (重クロム酸ナトリウム、クロムみょうばん及び炭酸ナトリウム) について、水分、灰分、硫酸イオン及び塩素イオンを定量した結果を Table 7 に示した。

分析試料 F (輸入品) からは約 0.2% の塩素イオンが検出されたが、これについては、重クロム酸ナトリウムは結晶性が悪く、比較的多量の硫酸イオン、塩素イオン等の不純物を含有することが知られていることから、原料として用いた重クロム酸ナトリウムに由来するものと考えられる。

なお、Table 7 においては、クロムみょうばんの水分を 37.9% として示したが、この水分の大部分は結晶水によるものである。

Table 7 Quantitative analysis for the samples

Sample	Weight loss 105 °C, 4hr	Ash cont. 900°C, 3hr	SO_4^{2-}	Cl^-
A	—	56.0%	—	—
B	—	46.0%	—	—
C	—	45.1%	—	—
D	—	39.5%	—	—
E	—	67.7%	—	—
F	11.1%	51.4%	48.5%	0.18%
Sodium dichromate	12.1%	—	0.21%	0.013%
Chrome alum	37.9%	—	38.2%	0.002%
Na_2CO_3	3.2%	—	—	0.001%

3.10 灰分の赤外吸収スペクトル及びX線回折

分析試料 A~F の灰分について、赤外吸収スペクトルを Fig. 3 に、X 線回折により同定した成分を Table 8 に示した。

赤外吸収スペクトルにおいては、いずれも酸化クロム及び硫酸塩の吸収が認められた。

X 線回折においては、いずれも酸化クロムの回折線が認められたが、これ以外に、分析試料 A~D では硫酸ナトリウムの回折線、分析試料 E では硫酸カリウムナトリウム (KNaSO_4) の回折線、分析試料 F では硫酸ナトリウム及び硫酸カリウムの回折線が認められた。分析試料 E において硫酸カリウムナトリウムの回折線が認められたのは、クロムみょうばんからの合成反応 (式(2)) においては、硫酸カリウム及び硫酸ナトリウムが等モル生成することによるものと考えられる。

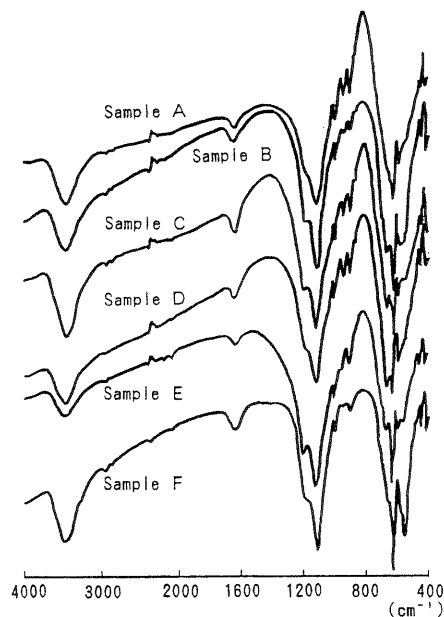


Fig.3 Infrared spectra of ashes of basic chromic sulfates

Table 8 Identification of the components in the ashes of the samples by XRD

Sample	Component
A	Cr_2O_3 , Na_2SO_4
B	Cr_2O_3 , Na_2SO_4
C	Cr_2O_3 , Na_2SO_4
D	Cr_2O_3 , Na_2SO_4
E	Cr_2O_3 , KNaSO_4
F	Cr_2O_3 , Na_2SO_4 , K_2SO_4

3.11 分析試料中のクロム、ナトリウム及びカリウムの定量

分析試料 A~F 及びそれらの原料(重クロム酸ナトリウム及びクロムみょうばん)について、ICP 発光分光装置によりクロム、ナトリウム及びカリウムを定量した結果を Table 9 に示した。

分析試料 A~F 中のナトリウム含有量は約 6~8% であった。これより、硫酸ナトリウムとしての含有量は約 20~25% と算出される。

カリウム含有量については、クロムみょうばんから合成した分析試料 E で約 12% と多量に検出されたのは当然のことであるが、分析試料 F (輸入品) においても約 1% 検出された。これは、試薬の重クロム酸ナトリウムにおいても、カリウムが 0.14% 検出されたことから、原料として用いた重クロム酸ナトリウムが比較的多量の不純物を含有していたためと考えられ、この結果、蛍光 X 線分析でカリウムが検出され、灰分の X 線回折で硫酸カリウムの回折線が認められたものと推定される。

Table 9 Determination of Cr, Na and K in the samples by ICP method

Sample	Cr (%)	Na (%)	K (%)
A	18.8	7.7	0.06
B	16.9	6.6	0.05
C	16.0	6.3	0.06
D	14.0	5.5	0.05
E	15.3	6.1	12.0
F	17.0	7.0	1.0
Sodium dichromate	33.2	14.5	0.14
Chrome alum	10.3	0.02	8.0

3.12 灰分中のクロム、ナトリウム及びカリウムの定量

分析試料の中には水溶性の良くないものもあったことから、分析試料中のクロム、ナトリウム及びカリウムが十分に定量されていないことも考えられた。

そこで、灰分についても、念のためクロム、ナトリウム及びカリウムを定量したので、その結果を Table 10 に示した。

Table 10 において、ナトリウム及びカリウムについては、分析試料における定量値と灰分量から算出した値を () 内に示した。水溶性の良くない分析試料 C 及び D と水溶性の良い分析試料 A 及び B とで、測定値と算出値を比較したとき有意差は認められなかった。したがって、水溶性の良くない分析試料 C 及び D においても、ナトリウム及びカリウムが十分に定量されていることが分かった。

なお、いずれの分析試料においても、測定値が算出値よりも

大きい値を示しているのは、主として、灰分を測定する際に使用した磁器つぼに由来するナトリウム及びカリウムのためと考えられる。

Table 10 Determination of Cr, Na and K in the ashes of the samples by ICP method

Sample	Soluble Cr (%)	Na (%)	K (%)
A	1.0	14.7 (13.8)	1.1 (0.11)
B	0.56	14.6 (14.3)	0.69 (0.11)
C	0.93	14.4 (14.0)	0.82 (0.13)
D	1.0	14.4 (13.9)	0.43 (0.13)
E	0.63	9.7 (9.0)	18.1 (17.7)
F	1.2	13.9 (13.6)	2.1 (1.9)

* The values indicated in parentheses show the values calculated by ash contents and the values indicated in Table 9.

3.13 硫酸ナトリウム含有量に関する考察

重クロム酸ナトリウムからクロムなめし剤（塩基性硫酸クロム）を合成する場合には、還元反応を促進させるため硫酸を過剰に加える必要があるが、今回の合成実験においては、この過剰の硫酸のために適度の塩基度（例えば、33%）を有するものが得られなかった（Table 5 参照）。

このことから、実際のクロムなめし剤の製造においては、還元反応終了後、水酸化ナトリウムを加えて過剰の硫酸を中和し、塩基度を調整していることも考えられる。

そこで、中和により生ずる硫酸ナトリウムを含むものとして、クロムなめし剤中の硫酸ナトリウム含有量を理論的に算出すると、Table 11 に示すとりの値になる。

一般的なクロムなめし剤の製法によると、硫酸の量はできる限り少なくし、ぶどう糖は理論量の約 3 倍の大過剰とするようである。したがって、Table 11 において、例えば、硫酸を理論量の 1.1 倍、ぶどう糖を理論量の 3 倍加えて反応させたのち、水酸化ナトリウムで過剰の硫酸を中和したとすると、最終生成物中の硫酸ナトリウム含有量は 30.5% となる。

しかしながら、実際の反応においては、ぶどう糖は完全酸化されないでカルボン酸が生じるため、収量が理論量を超えるものと考えられることから、硫酸ナトリウムの含有量は、上記の値よりも少し低く 30% 以下になるものと推定される。

このことから、逆に、硫酸ナトリウム含有量が 30% を超えているクロムなめし剤については、硫酸ナトリウムが添加されているものと考えられる。

Table 11 Calculated Na_2SO_4 contents in basic chromic sulfates when excess H_2SO_4 is neutralized by NaOH after reaction

		Weight ratio to $W_{01}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ [times]		
		1.0	1.1	1.2
Weight ratio to W_{02} (Glucose) [times]	1	30.1%	35.9%	40.8%
	2	27.5%	33.0%	37.8%
	3	25.3%	30.5%	35.1%
	4	23.4%	28.4%	32.8%

* W_{01} and W_{02} show the stoichiometric weights of H_2SO_4 and glucose involved in reaction.

4. 要 約

クロムなめし剤（塩基性硫酸クロム）中の硫酸ナトリウム含有量について、添加されているかどうかを区別するためのおおよその基準を検討した。

この目的のために、実際にクロムなめし剤を重クロム酸ナトリウム又はクロムみょうばんから合成し、その成分について分析した。

この結果、硫酸ナトリウム含有量が 30% を超えているクロムなめし剤については、硫酸ナトリウムが添加されているものと考えられることが分かった。

文 献

- 1) 沢山智；鞣製学，共立出版（1952）
- 2) 菅野英二郎；皮革の実際知識，東洋経済新報社（1975）
- 3) 化学大辞典，共立出版，Vol.3, p.212（1960）