- (4) 朝井勇宣, 高橋 健: *ibid.*, **4 A**, 7 (1951).
 (5) M. Yoneda, A. M. Pappenheimer: *J. Bact.*, **74**, 256 (1958).
 (6) W. H. Sebrell, R. S. Harris: *The Vitamin*, Vol. 3, Academic Press (1954).
 (7) 朝井勇宣, 高橋健等: *J. Antibiotics*, **3 B**, 25 (1950).
 (8) W. Eiseman, C. E. Bricker: *Anal. Chem.*, **21**, 1507 (1949).
 (9) T. A. Scott, E. H. Helvin: *ibid.*, **25**, 1656 (1953).
 (10) L. Whitby: *Biochem. J.*, **50**, 433 (1952).
 (11) 立花 精, 片桐英郎: ビタミン, **8**, 309 (1955).
 (12) 八木国夫, 太幡利一: 生化学領域に於ける光電比色法, 各論 2, 南江堂 (1958).
 (13) 秦 藤 樹, 横山康彦等: *J. Antibiotics*, **4 A**, 31 (1951).
 (14) O. Ciferri, M. P. Machado: *Chem. Abstr.*, **53**, 22212 (1959).
 (15) D. J. D. Hockenhull, G. C. Ashton et al.: *Biochem. J.*, **57**, 93 (1954).
 (16) R. K. Shaw, R. H. Henderson et al.: *Applied Microbiol.*, **8**, 12 (1960).
 (17) 山崎何恵: 本誌, **16**, 1130 (1940).
 (18) 片桐英郎: 酵素化学シンポジウム, **6**, 3 (1951).
 (19) 八木国夫: ビタミン, **6**, 822 (1953).
 (20) M. Suda: *Osaka Med. J.*, **2**, 85 (1950).

〔農化 第 36 卷, 第 11 号, p. 924~928, 1962〕

クロムなめしにおけるマスキング効果の ポーラログラフ法による検討*

福 井 義 明 (姫路工業大学応用化学教室)

昭和 37 年 5 月 14 日 受 理

1. 緒 言

クロム鞣液にある種の酸あるいは塩を加えると, クロム液の鞣皮性が変化する. この作用はマスキング効果とよばれ, その作用をもっているものが一般にマスキング塩 (またはマスキング剤) とよばれている⁽¹⁾. このマスキング効果は, クロム液の pH 変化, 膠質性の増大およびマスキング・アニオンの配位効果の総合結果であると考えられる⁽²⁾. マスキング・アニオンの配位性については, これまで pH 測定法, 吸収スペクトル法, イオン交換樹脂法による研究が行われているが, しかしポーラログラフ法による研究はまだ行われていない. 一方, クロム塩のポーラログラフ的研究は 2, 3 発表⁽³⁾されているが, いずれもマスキング効果との関係は取り扱われておらない. 著者はクロム塩として過塩素酸クロムを用い, 測定条件を適当にえらべば, ポーラログラフ法がマスキング効果の検討に有力な手段であることを認め, Cr^{3+} イオンと各種マスキング塩との反応性を検討した. そして, マスキング塩の Cr^{3+} への配位性およびその強さの序列, その他の知見をえたので報告する.

2. 実験方法

1. 測定装置および測定法 ポーラログラフは柳本ペン記録式 PB 4 型を使用した. 電解セルは飽和甘コウ電極を対極とする H 型セルを用い, $25^{\circ} \pm 0.1^{\circ}$ の恒温槽中で測定した. 電解液中の溶存酸素は水素ガスを約 15 分通じて除去した.

2. 試薬 過塩素酸クロムは Phipps らの用いた方法⁽⁴⁾にしたがって, 三酸化クロムを過塩素酸中で 30% 過酸化水素で還元して合成した. 粗製品を稀過塩素酸液から再結晶し, ついで水からふたたび再結晶した. この暗緑色の針状結晶のものを試料にした. ヘキサアコ硫酸クロムは Weinland らの用いた方法⁽⁵⁾にしたがって合成した紫色の板状結晶を用いた. 亜硫酸ガス還元クロム液は重クロム酸ナトリウムの濃厚水溶液に亜硫酸ガスを吹きこんで, 還元してつくったものである. マスキング塩は市販の特級試薬をそのまま使った.

3. 電解液 支持電解質にはすべて 0.3 モルの過塩素酸ナトリウム液を用いた. また極大抑制にはゼラチンを用い, その濃度は 0.002% で十分であった. もしゼラチン濃度が 0.005% をこすと, 第一波がかたむき半波電位が負方向に移動した.

クロムと各マスキング塩との混合の電解液はつぎのような組成に調整し, 30° で 1 週間熟成したのちに測定し

* Studies on Masking Effects in Chrome Tanning by the Polarographic Method.

By Yoshiaki FUKUI (Department of Industrial Chemistry, Himeji Technical College.)

た.

クロム-マスキング塩電解液組成

過塩素酸クロム	1.0 mM/l
マスキング塩	0.6~5.0 mM/l
過塩素酸ソーダ	0.3 M/l
ゼラチン	0.002%

3. 実験結果および考察

1. クロム塩のポーラログラム 実際のクロムなめしに用いられている、亜硫酸ガス還元クロム液のポーラログラムは、第1図に示すように、非常に複雑な波であり、その解釈は困難である。したがって、マスキング効果の検討にこのものは用いることはできない。一方、ヘキサアコ硫酸クロムおよび過塩素酸クロムは0.3モルの過塩素酸ナトリウム液中で明瞭な2段の還元波を示す(第1図)。しかし、硫酸クロム溶液は長く熟成すると、第一波が変形したので、このものもマスキング効果の検討には都合が悪い。これに反して、過塩素酸クロムでは、電解液中に SO_4^{2-} イオンは存在せず、熟成しても波形は変化しない。したがって、これにマスキング塩を混合し、それによって生ずるポーラログラムの変化をしらべると、マスキング塩と Cr^{3+} イオンとの反応を推察することができる。

なお、過塩素酸クロムの示す還元波の第一波は、 $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ の還元に対応し、第二波は $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}$ の還元に対応する⁽⁶⁾。それらの半波電位 ($E_{1/2}$) はそれぞれ -0.86 V , -1.45 V (S.C.E.) である。第二波の波高が第一波のその2倍よりも大きいのは、Lingane ら⁽⁷⁾によると、加水分解電流を含んでいるためである。

2. マスキング塩がクロムのポーラログラムにおよぼす影響

過塩素酸クロムにマスキング塩を加えると、そのポーラログラムは変化する。混合したマスキング塩の量と還元波の $E_{1/2}$ 、波高との関係は第1表に示した。また、各種マスキング塩を3モル/Cr 混合したときのポーラログラムを第2図に示した。なお、測定したときの電解液の pH 値を第1表に付記した。各々のポーラログラムの変化から、マスキング塩のクロムとの反応性を各個について吟味するとつぎの通りである。

(イ) ギ酸ナトリウム：ギ酸ナトリウムを混合した場合、その影響は比較的少なく混合量が多くなる

第1図 クロムのポーラログラム

1. 過塩素酸クロム
2. 亜硫酸ガス還元クロム
3. ヘキサアコ硫酸クロム
4. 調整後熟成したヘキサアコ硫酸クロム液

第2図(a) 過塩素酸クロムとマスキング塩との混合液(1:3)のポーラログラム

第1表 クロムとマスキング塩との混合液の半波電位 ($E_{1/2}$) と拡散電流

マスキング塩 混合モル比	第一波		第二波		測定液の pH値	マスキング塩 混合モル比	第一波		第二波		測定液の pH値
	$E_{1/2}$ V (S. C. E.)	拡散電流 (μ A)	$E_{1/2}$ V (S. C. E.)	拡散電流 (μ A)			$E_{1/2}$ V (S. C. E.)	拡散電流 (μ A)	$E_{1/2}$ V (S. C. E.)	拡散電流 (μ A)	
0.0	-0.86	3.1	-1.45	11.2	3.48	2.0	1.02	2.7	(-1.43)	10.2	3.80
(1) ギ酸ナトリウム						3.0	1.02	1.0	(-1.48)	6.5	4.25
1.0	-0.88	3.1	-1.46	11.1	3.95	5.0	(ppt)	—	—	—	—
2.0	(-0.91)	3.2	-1.45	11.2	4.00	(5) 酒石酸ナトリウム					
3.0	(-0.92)	3.2	-1.46	11.2	4.03	0.6	-0.86	2.4	-1.45	11.5	3.40
5.0	(-0.97)	3.1	-1.45	11.1	4.10	1.0	-0.87	1.8	-1.47	11.6	3.30
7.0	(-0.98)	2.7	-1.45	11.5	4.23	2.0	-0.88	1.0	-1.48	11.5	3.20
(2) 酢酸ナトリウム						3.0	-0.89	0.5	-1.49	11.2	3.35
0.6	-0.87	3.1	-1.50	11.3	3.41	5.0	—	0.0	-1.48	9.3	3.72
1.0	{ -0.87 -1.08	{ 2.2 3.3	-1.57	11.5	3.30	(6) クエン酸ナトリウム					
2.0	{ -0.87 -1.08	{ 1.4 2.9	(-1.58)	11.3	3.42	0.2	-0.86	2.9	-1.45	11.2	3.15
3.0	{ -0.90 -1.08	{ 1.1 2.7	(-1.61)	11.0	3.52	0.6	-0.89	2.3	-1.48	11.2	3.00
4.0	{ -0.94 -1.08	{ 0.4 2.4	(-1.63)	10.8	3.70	1.0	-0.88	1.6	-1.47	9.9	2.98
5.0	{ — -1.08	{ 0.0 2.0	(-1.60)	11.1	3.86	2.0	-0.86	0.5	-1.52	7.0	2.99
(3) シュウ酸ナトリウム						3.0	—	0.0	-1.52	5.5	3.31
0.6	{ -0.85 -1.15	{ 2.5 3.1	-1.46	11.5	3.30	4.0	—	0.0	-1.53	5.4	4.12
1.0	"	{ 2.0 2.8	-1.50	11.0	3.39	5.0	—	0.0	-1.60	5.3	4.21
2.0	"	{ 1.4 2.4	-1.50	11.0	3.40	(7) フタル酸ナトリウム					
3.0	"	{ 0.5 1.4	-1.52	9.8	3.61	0.6	-0.85	3.1	-1.45	10.3	3.35
5.0	—	0.0	-1.50	7.5	4.20	1.0	-0.85	3.1	-1.44	10.2	3.29
(4) コハク酸ナトリウム						2.0	-0.88	2.6	-1.44	10.2	3.24
0.6	{ -0.87 -1.05	{ 2.0 3.1	-1.45	10.5	3.65	3.0	-0.92	2.1	-1.48	9.8	3.29
1.0	{ -0.88 -1.09	{ 1.7 2.8	-1.47	10.1	3.70	4.0	-0.92	1.4	-1.47	9.3	3.45
						5.0	(-0.95)	(1.0)	(-1.50)	8.3	4.20
						(8) 亜硫酸ナトリウム					
						0.6	-0.87	3.0	-1.47	11.6	3.72
						1.0	-0.86	3.1	-1.46	11.4	3.75
						2.0	-0.88	3.0	-1.46	11.4	3.60
						3.0	-0.89	3.0	-1.47	11.7	3.55
						5.0	-0.89	3.0	-1.47	11.6	3.61

(注) () の $E_{1/2}$ は不正確な値

第2図(b) 過塩素酸クロムとマスキング塩との混合液 (1:3) のポーログラム

と、第一波が順次ねてくるが波高は変わらない。そのため第一波の $E_{1/2}$ がわずかに負に移行するが真の半波電位でない。第二波は全く変化しない。したがって、ギ酸根のクロムへの配位性はごく弱いといえる。それゆえ、このものは実用的に使われてはいるが、クロム液に緩衝能をあたえるにすぎないと考えられる。

(ロ) 酢酸ナトリウム：混合モル比が増すと、第一波、第二波ともに変形して、 $E_{1/2} = -1.05$ および $E_{1/2} = -1.6$ 附近にあらたな波が生じ、これらの波もはじめからあった2波も、ともに混合比の増すにつれて順次減少する。これは、酢酸根がクロムに相当強く配位することを示している。とくに、第二波の変形するのは、酢酸根がクロム原子間に架橋しているのを示すのではないかと考えられる。酢酸根は、なめし試験⁽⁹⁾において添加量を多くするとクロム結合量を大きく低下させたが、ポーログラム法により得られた知見より、その原因は相当安定なクロム錯基が生成することによるのではないかと推定された。

(ハ) シュウ酸ナトリウム： シュウ酸ナトリウムの場合，第一波 ($E_{1/2} = -0.85 \text{ V}$) のなかに $E_{1/2} = -1.05 \text{ V}$ に新しい波ができ 2 段に分れ，その両波はシュウ酸モル比の増すにつれて順次減少し，ついに消滅する。これは 2 配座のシュウ酸根が 1 モル配位してキレート環をつくったためであろうと考えられる。また第二波も $E_{1/2}$ は変化しないが波高は順次減少して，5 モル/Cr では（第一波が消滅しているので），単一の不可逆波となる。これは，シュウ酸の配位数が増して，しかもごく安定なクロム錯基を形成したためと考えられ，なめし試験⁽⁸⁾において，シュウ酸根が安定なクロム錯基を形成すると推定したこととよく一致している。

(ニ) コハク酸ナトリウム： この塩は，シュウ酸根とちがった型の影響を第一波にあたえる。すなわち，混合モル比が増すにつれて第一波は順次ねてくるとともに波高も低下する。3 モル/Cr になると，第二波も変形し，波高も低くなった（5 モル/Cr 混合液は 1 週間熟成すると沈澱を生じた）。この第二波の変形が大きいのは，酢酸ナトリウムの場合と考え合わせて，クロム原子間にコハク酸根の架橋ができているのではないかと考えられる。このポーログラムの結果からコハク酸根のクロム錯基も相当安定であると考えられる。しかし，このものはなめし試験⁽⁸⁾ではクロム結合量を非常に増大させた。したがってコハク酸がクロム結合量を増大さすのは，さきに推定したように⁽²⁾，クロム液の膠質性を増大さす作用が非常に強いためと考えられる。

(ホ) 酒石酸ナトリウム： 混合モル比が増すにつれて，第一波の $E_{1/2}$ は変化しないが波高は減少し，5 モル/Cr で消滅した。このことから，酒石酸根は相当な配位力をもっていると考えられるが，第二波はほとんど変化しない。したがって，分子中の OH 基は配位に関係していないのではないかと考えられる。

(ヘ) フタル酸ナトリウム： 混合比が増すと，第一波はだだらとのぼる波となり，第二波も波高の低い不可逆の波となった。したがって，コハク酸塩と同様，フタル酸根がクロム間の架橋になって錯基を安定化させているように考えられる。

(ト) ケエン酸ナトリウム： 3 モル/Cr の混合で，第一波は完全に消え，第二波も全くその波形が変わって，単一の不可逆波になった。したがって，非常に安定な錯基が形成しているにちがいない。ケエン酸塩の添加でクロム結合量が非常に減少すること⁽⁸⁾は，このポーログラムからも肯定できる。

(チ) 亜硫酸ナトリウム： 5 モル/Cr 添加しても，第一波がやや傾くだけで波高には影響なく，第二波は全く変化しない。したがって，配位力はごく弱いと考えられる。なお，亜硫酸ナトリウムは混合直後では異常なポーログラムを示し（第 3 図）， Cr^{2+} の第一波のまゝに $E_{1/2} = -0.56 \text{ V}$ (S. C. E.) にあらたな還元波を示し，また混合比が増すと，第一，二次ともに完全に変形した。これらは亜硫酸ナトリウムが混合直後に特殊の錯基を形成していることを示しており，なめし試験でクロム結合量を非常に増大させた⁽⁸⁾ことに関係していると考えられる。

以上マスキング塩が Cr^{3+} のポーログラムにあたえる影響を各個に吟味した。そして，混合したマスキング塩がクロムの半波電位と波高とにおよぼす影響の大きさは，マスキング・アニオンの配位したクロム錯基の安定性に対応していると考えられる。供試したマスキング塩を 3 モル/Cr 混合した場合のポーログラム（第 2 図）をくらべると，第一波の波高の低下はつぎの順序に大きくなる。

ギ酸ナトリウム $\approx$ 亜硫酸ナトリウム $<$ フタル酸ナ

第 3 図 過塩素酸クロムと亜硫酸ソーダとの混合直後のポーログラム
混合比：1. 1:0.6 2. 1:1 3. 1:2
4. 1:3 5. 1:5

トリウム<酢酸ナトリウム<酒石酸ナトリウム<シュウ酸ナトリウム<コハク酸ナトリウム<クエン酸ナトリウム

したがって、マスキング塩のクロム錯基への配位力もこの順序に増大していると考えられる。

4. 要 約

クロムと 8 種類のマスキング塩との混合液のポーラログラムを測定し、クロムなめしにおけるマスキング効果との関係を検討した。それらの結果はつぎのように要約できる。

(1) 過塩素酸クロムは 0.3 モルの過塩素酸ナトリウム液中で 2 段の還元波 ($E_{1/2} = -0.86$ V, -1.45 V (S. C. E.)) を示す。

(2) 過塩素酸クロムを用いて、 Cr^{6+} イオンとマスキング塩とが形成する錯基イオンの挙動をポーラログラフ的に測定した。

(3) ポーラログラフ法により得られた結果は、マスキング効果の差の説明には有力な参考になる。

(4) マスキング塩がクロムのポーラログラムの第一波の波高にあたえる影響から、マスキング塩のクロムへの配位性はつぎの順序に増大すると考えられる。

ギ酸塩<亜硫酸塩<フタル酸塩<酢酸塩<酒石酸塩<シュウ酸塩<コハク酸塩<クエン酸塩

(5) 亜硫酸ナトリウムは、クロム液との混合直後に異常なポーラログラムを示し、特殊な錯基を形成していると考えられる。

なお、本研究を行うに際し、御指導と御鞭撻を賜った京都大学農学部 館教授ならびに小野寺教授に深謝いたします。

(1) G. D. McLanghlin, E. R. Theis: "The Chemistry of Leather Manufacture", 1945, p. 470.	(4) A. L. Phipps, R. A. Plane: <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 79 , 2458 (1957).
(2) 福井義明, 大野泰彦: 皮技協誌, 投稿中.	(5) R. F. Weinland, R. Krebs: <i>Z. Anorg. Chem.</i> , 49 , 165 (1906).
(3) R. E. Hamm, C. M. Shull: <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 73 , 1240 (1951); R. E. Hamm, R. E. Davis: <i>ibid.</i> , 75 , 3085 (1953); J. A. Friend, P. W. Smith: <i>J. Phys. Chem.</i> , 63 , 314 (1959).	(6) 館勇編: ポーラログラフイー, 岩波書店, p. 276 (1954).
	(7) J. J. Lingane, R. L. Pecsok: <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 71 , 425 (1949).
	(8) 大野泰彦, 福井義明: 皮技協誌, 6 , 15 (1960).

[農化 第 36 卷, 第 11 号, p. 928~932, 1962]

マヨネーズの粘性に関する研究 (第 1 報)*

油の濃度の影響

金谷昭子, 石原敏子 (神戸女子短期大学栄養食品研究室)

昭和 37 年 5 月 15 日 受 理

緒 言

マヨネーズの粘性は製造上にも、使用上にももっとも重要視されているマヨネーズの性質の 1 つである。

マヨネーズは油脂成分が高濃度に配合されている水中油滴型 (O/W 型) のエマルジョンであるが、分散相である油の濃度がエマルジョンの粘性に関係のあることは早くより知られ、さらに分散相の濃度とエマルジョンの数量的関係式は、Einstein のサスペンションに対する関係式⁽¹⁾以来多くの人々によって求められてきている⁽²⁾。われわれはマヨネーズの油の濃度を変えた場合の粘性を実験的に測定して得た測定値、および油の濃度と粘性と

* Studies on the Viscosity of Mayonnaise. Part I. The Influence of Concentration of Oil on the Viscosity of Mayonnaise.

By Akiko KANATANI and Toshiko ISHIHARA (Laboratory of Food and Nutrition, Kobe Women's Junior College)