



Title	有機還元剤によるクロム液の鞣皮性に関する研究：第1報 二三の有機還元剤の還元効率に就て
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, 1(3), 361-366
Issue Date	1953-03-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/11535
Type	departmental bulletin paper
File Information	1(3)_p361-366.pdf



有機還元剤によるクロム液の鞣皮性に關する研究

第1報 二三の有機還元剤の還元効率に就て*

先本 勇吉・大杉 次男

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

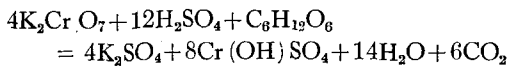
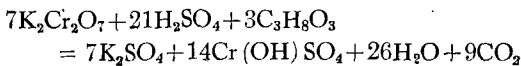
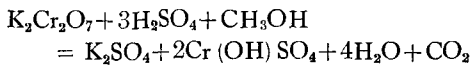
I. Reduction-efficiency of some organic substances.

By Yukichi Sakimoto and Tsugio Osugi

緒 言

重クロム酸鹽を還元して一浴クロム鞣液を調製し鞣製を行つた場合、一般に有機還元剤を用いた方が無機還元剤を用いた鞣液よりも豊満で且つ充實性に富む革が得られ、還元剤の種類によつて成出革の性狀に差異のあることが認められている。

硫酸存在のもとで重クロム酸カリを有機還元剤で還元し、その反應が適切なる條件下で澁滞なく進行して最終酸化生産物たる水と炭酸ガスに迄完全に分解し、鹽基度 33.3%のクロム鹽を生成する場合の理論式は次の如く想定される。



實際には用いる還元剤の化學性、反應に關與する條件、反應の進行に伴う酸の減少等によつて反應が影響され、理論式の通りに完結することは困難と想像される。

その結果として生ずる酸化中間生産物の種類とその量が、クロム液の鞣皮行動を非常に變化さ

せる。依つて、還元剤の種類に由來する鞣液の化學的特性を見極め、それと鞣皮性との關係を明らかにしたいと考えた。その豫備的實驗として反應生産物の性狀を變化し、クロム液の組成とクロム鹽の構造を變える鞣液調製時の反應條件が還元に及ぼす影響を先ず究明する必要が生じたので、著者等はメチルアルコール、グリセリン、グルコースを以て重クロム酸カリを還元する際の反應濃度、時間、算定鹽基度が還元に及ぼす効果に就て試験し、併せて算定鹽基度 33.3%のクロム鹽生成の場合、還元率の最良な條件のもとで完全還元に必要な還元劑量を求めた結果を報告する。

實 験 の 部

1) 重クロム酸カリ硫酸混液の濃度と還元との關係

算定鹽基度 33.3%のクロム鹽即ち $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ の生成を前提にして、理論式から各反應物の理論量を計算し、他の條件を一定に保つて、濃度の還元に及ぼす影響を試験した。

實驗の手順は先ず 50c.c. のホルベンにゴム栓を施し、逆流冷却器と分液漏斗を取附けてスタンドに装置し、重クロム酸カリ 4.8383 g をホルベン

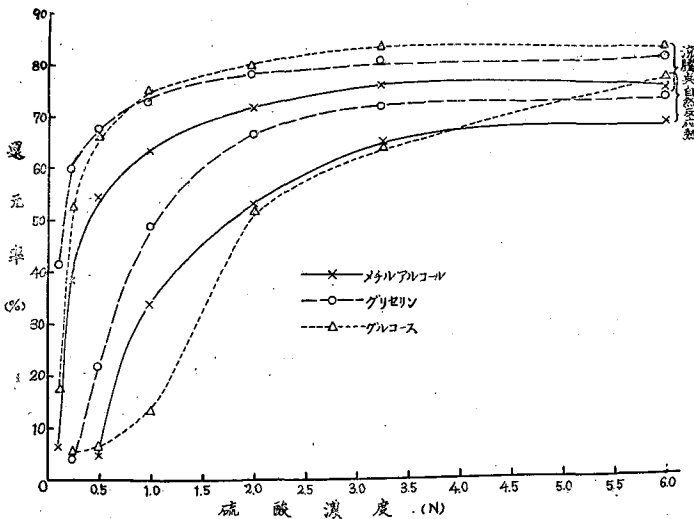
中で溶かし、計算量の還元剤を添加後、直ちに装置して加熱を始め、分液漏斗から Be' 66° の硫酸 2.68 c.c. を 1 滴 1 秒の速度で滴下後一定量の蒸溜水で洗滌注加し、最終濃度が所定の濃度になる様用いた反應並びに蒸溜水量を嚴密に取扱つた。従つて用いた重クロム酸カリと硫酸の絶對量及び比率は一定で、ただその濃度のみを異にしている。硫酸の添加を終えたなら直ちに漏斗の栓を閉ち、還元中一定の加熱を保つために、加熱には電熱器を使用した。重クロム酸カリ—硫酸混液の濃度の還元及ぼす影響を、1 時間沸騰點に保持して還元を行つた場合と、加熱をせず自然反應熱のみで 1 時間放置した場合の 2 系列に就てクロム液中

の未還元クロムを定量した。即ち所定の時間が経過したら、直ちに装置よりはずして靭液を流水にて冷却して試料を採り、沃度法により未還元之の重クロム酸カリを定量し、之れをクロムの總量から差引いて酸化クロムの量を求め、使用した全クロムに對する還元クロムの百分率を還元率として算出した。此れと同時に、1 時間沸騰點に維持して調製した靭液の鹽基度を測定し、Schorlemmer 氏の表示方法によつて算出した。得られた結果は、第 1 表の通りで、還元率を重クロム酸カリ—硫酸混液の濃度の函數として圖示したものが第 1 圖で、第 2 圖には實測鹽基度と還元率の關係を示した。

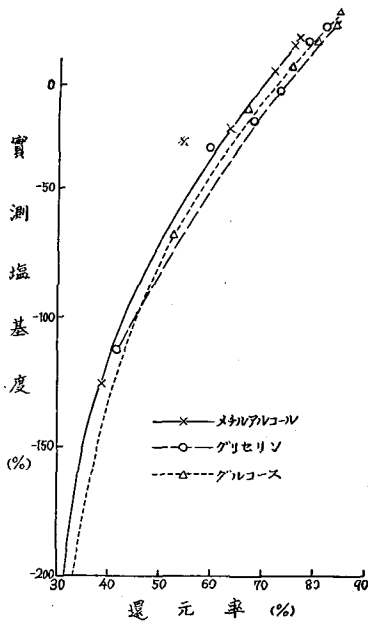
第 1 表 重クロム酸カリ—硫酸混液の濃度と還元との關係
使用全クロムに對する還元クロムの百分率

算定鹽基度 33.3%還元 1 時間

硫酸濃度 (N)	メチルアルコール			グリセリン			グルコース		
	沸騰點	實測鹽基度	自然反應熱	沸騰點	實測鹽基度	自然反應熱	沸騰點	實測鹽基度	自然反應熱
0.0986	6.85	- 548	—	42.04	-111.7	—	17.99	- 307	—
0.2466	38.75	-125	—	59.81	- 34	4.93	52.51	- 68	5.64
0.4933	54.72	- 31	5.15	68.11	-22.3	21.63	67.00	- 19	5.94
0.9866	63.88	-25.9	34.19	73.38	- 11.1	49.48	75.40	- 2.6	13.33
1.973	72.16	- 4.2	53.53	78.74	5.5	66.84	80.31	6.7	53.38
3.285	76.77	6.7	65.68	82.12	11.9	72.92	84.11	13.4	65.33
5.921	77.27	7.5	69.70	82.13	11.5	74.89	84.89	19.8	78.78



第 1 圖 重クロム酸カリ—硫酸混液の濃度と還元との關係
算定鹽基度 33.3%還元 1 時間



第2圖 實測鹽基度と還元率との關係
算定鹽基度 33.3% 1時間沸騰點に保持

と考えられる。還元剤の種類別に還元率をみるとメチルアルコールは各濃度に於て最低値を示しているが、グリセリンとグルコースは、0.75 Nを境にして還元率が逆の關係を示している。還元率は炭素数の多い物質程良好と考えられるのであるが結果に於てグリセリンよりグルコースが0.75 N以下で還元率の低いのは、低濃度に於てはグリセリンより分解され難い爲と考えられる。0.75 Nを越えて高濃度になると、グルコースの還元率はグリセリンを上廻り、濃度の増大によつて分解が容易となつて、還元は促進されている。此の傾向は自然反應熱のみで還元した場合特に顯著で、三物質とも低濃度程還元率が悪い。グルコースは0.5 N迄殆んど還元は進行せず、5.25 N以上の濃度で漸くグリセリンよりよい還元率を示した。これは上述の理由と、反應熱の不足によるものと思う。

第2圖についてみると、33.3%のクロム鹽生成を前提に還元を行つたのであるが、實測鹽基度は非常に低く、低濃度に於て特に甚だしい。低濃度即ち還元率の低い場合には、反應のために硫酸が消費されることが少なく、遊離のまま存在するためにクロム液の鹽基度が著しく低くなるものと思われる。

2) 反應時間の還元に及ぼす影響

前項と同様な装置と手順で各反應物の理論量を以て、還元率の一定化して來る 3.28 N迄の各濃度に於ける時間の影響を、夫々1時間、2時間、4時間還元を行つた繰液に就て試験し、還元クロムの百分率を求めた。その結果は、第2表及び第3圖の通りである。

第1圖についてみると、還元は硫酸濃度 1 N頃迄急激に進み、これ以上になると漸次衰えて 3.28 Nを過ぎると、濃度の増大に拘らず還元率は一定して來た。此の原因は硫酸濃度 3.28 N以上になると E. R. Theis の指摘する通りに、存在する活性水素イオンが還元反應に消費され、その結果有機酸の生成を伴い、 $K_2Cr_2O_7 \rightleftharpoons K_2CrO_4 + CrO_3$ 又 $[Cr \begin{smallmatrix} CrO_4 \\ O_3 \end{smallmatrix}] K_2 \rightleftharpoons [CrO_4] K_2$ の平衡關係に於て、反應が右に進行して還元が終熄する

第2表 時間の還元に及ぼす影響

重クロム酸カリ-硫酸混液の各濃度に於ける還元率

算定鹽基度 33.3%沸騰點

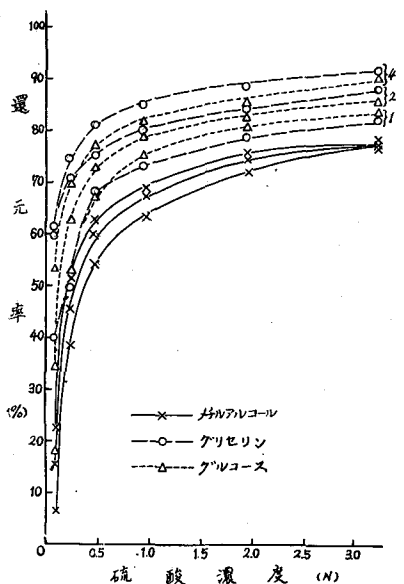
硫酸濃度 (N)	メチルアルコール			グリセリン			グルコース		
	1時間	2時間	4時間	1時間	2時間	4時間	1時間	2時間	4時間
0.0986	6.85	15.46	22.54	40.26	60.26	61.28	17.99	34.44	53.17
0.2466	38.75	45.83	51.61	49.81	70.94	74.39	52.51	62.54	69.64
0.4933	54.72	60.27	61.53	68.11	75.20	81.18	67.00	73.07	77.12
0.9866	63.88	67.10	68.11	73.38	79.75	85.02	75.40	79.40	81.73
1.973	72.16	75.35	76.21	78.74	84.16	88.16	80.31	82.94	85.27
3.285	76.77	77.98	76.76	82.12	87.91	91.30	84.11	85.47	89.93

第 3 表 時間の還元に及ぼす影響

硫酸濃度 3.28 N に於ける還元率

算定鹽基度 33.3% 沸騰點

時間 (分)	メチルアルコール	グリセリン	グルコース
15	70.79	72.16	69.24
30	73.27	75.05	81.27
60	77.27	82.12	84.89
120	77.98	87.91	85.47
240	76.76	91.30	89.93



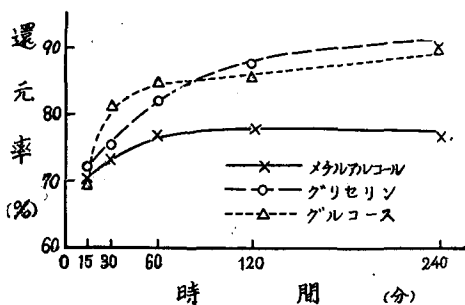
第 3 圖 時間と還元との關係
算定鹽基度 33.3% 沸騰點

第 3 圖 をみると、低濃度程時間の還元率に及ぼす影響が大きくなっている。これは十分に還元反応が進まず、猶反應力が潜在し、これが長時間加熱することによつて分解が促進される結果である。

還元剤別にみると、メチルアルコールは 2 時間以上かけてもその効果は殆ど現われず、特に、3.28 N で 1 時間以上の時間の影響は全くみられない。これはその構造が簡單で、短時間に分解してしまう結果と考える。グリセリンとグルコースを比較してみると、グルコースは 0.7 N 以上で 1 時間系列だけが、グリセリンよりも時間による還元率が高くなっている。これは 0.7 N 以上の濃度に於て、グルコースは反應の初期に急激に分解される結果と思われる。これを確かめるため、更に短時間の時間の還元に及ぼす影響に就て試験した。

前實驗と同様な装置と手順で、濃度を 3.28 N に限定して夫々 15 分、30 分、60 分、120 分、240 分間還元して残つた未還元クロムを定量し、還元率を求めた。その結果は第 3 表及び第 4 圖に示した。

第 4 圖 をみると、15 分で最も還元率の悪い



第 4 圖 時間と還元との關係
硫酸濃度 3.28 N 算定鹽基度 33.3% 沸騰點

グルコースが、それ以後急激に反應し 17 分より 75 分の間では、他の還元剤よりも高い還元率を示した。このことはグルコースが反應の初期に於て激しく分解し、そこに生じた酸化生産物の次の段階への酸化は緩慢になるからで、此れに對してグリセリンは各段階に於ける酸化が時間の推移と共に順調に行われることに基づくと思われる。此の結果は第 3 圖でみられた 1 時間系列のみグルコースがグリセリンよりも高い還元率を示した理由を明かに裏付けている。

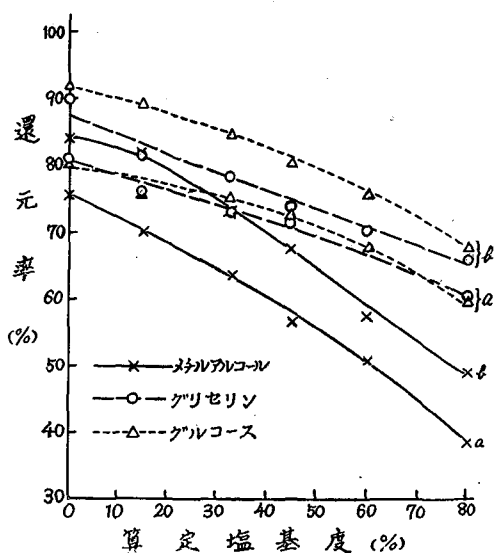
3) 算定鹽基度と還元率との關係

クロム液調製に當つて、算定鹽基度の差が還元に及ぼす影響を試験するために、33.3% のクロム鹽生成の理論式から重クロム酸カリと還元剤の理論量を定めて、酸化クロムの濃度が夫々 25 g/l と 100 g/l の 2 系列の液を用意した。

添加する硫酸量は基準量より増減して用い、還元は 1 時間沸騰點に維持して行い、所定の時間經過後直ちに冷却し、未還元クロムを定量して還元率を求めた。その結果は第 4 表及び第 5 圖に示した。

第 4 表 算定鹽基度の還元率に及ぼす影響

算定鹽基度 (%)	還元1時間沸騰點					
	メチルアルコール		グリセリン		グルコース	
	25 g/l Cr ₂ O ₃	100g/l Cr ₂ O ₃	25 g/l Cr ₂ O ₃	100g/l Cr ₂ O ₃	25 g/l Cr ₂ O ₃	100g/l Cr ₂ O ₃
0	75.40	84.06	80.94	90.17	80.36	91.80
15	70.03	82.13	76.33	81.73	76.11	88.77
33.3	63.88	73.38	73.38	78.45	75.40	84.56
45	56.66	68.41	71.45	73.76	72.12	80.52
60	51.10	57.22	67.60	70.25	67.91	75.65
80	38.04	49.18	60.31	66.26	59.95	67.65



第 5 圖 算定鹽基度と還元との關係

1 時間沸騰點に保持
a: Cr₂O₃ 25 g/l
b: Cr₂O₃ 100 g/l

第 5 圖 をみると、各還元劑共酸化クロム 25 g/l と 100 g/l の兩濃度に於て同じ勾配を示した。然し 25 g/l の系列では鹽基度 0% から 80% 迄の高低がもたらす硫酸濃度の變異の幅は約 0.291 N であるの對して 100 g/l の系列では約 3.18 N である。斯の如く使用した硫酸濃度の變異域が違つてゐるに拘らず同じ勾配を示したことは、低濃度に於ける算定鹽基度の還元率に及ぼす影響が大きいことになる。これは高濃度に於て還元がよく進行して未還元クロム量少なく、低濃度では濃度の低いために猶反應すべきクロム多く存在し、これが鹽基度の高低即ち硫酸の増減による影響を大きく

受けるためである。

還元劑別にみると、25 g/l 系列に於てグリセリンと近似値を示したグルコースが、100 g/l ではグリセリンより高い還元率を示している。これは炭素数の多いグルコースが、高濃度に於てその還元能力を十分に發揮した結果によるものと思われる。此等二者に較べて、メチルアルコールが鹽基度による還元率に及ぼす影響を最も大きく受けているが、これは酸量の増減に伴う重クロム酸カリの酸化力の強弱が、最も構造の簡單なメチルアルコールに反映し易いためと考えられる。

4) 算定鹽基度 33.3% のクロム鹽生成の場合還元率の最良なる條件に於ける完全還元に必要な還元劑量の決定

算定鹽基度 33.3% のクロム鹽生成を前提とする理論式より算出した硫酸及び重クロム酸カリの比率に對して、硫酸濃度 3.28 N 酸化クロム 83.25 g/l で還元を行い、還元劑量を理論量より漸次増量して、未還元クロムの存在しなくなつた時の還元劑量を決定して、完全還元必要量とした。その結果は第 5 表の通りである。

第 5 表 完全還元のための還元劑所要量
算定鹽基度 33.3% 還元 1 時間沸騰點

還元劑	理論量 (g)	K ₂ Cr ₂ O ₇ 4.8383 g に對する所要量 (g)	理論量に對する (%)
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

要 結

重クロム酸カリをメチルアルコール、グリセリン、グルコースで還元して鞣液を調製する場合反應濃度、時間、算定鹽基度が還元及ぼす影響に就て試験し、完全還元のための所要量を決定した結果は次掲の通りである。

1. 算定鹽基度 33.3%の場合、各還元剤共理論量では本實驗の條件下で完全に還元出来なかつた。

2. いずれの還元剤にあつても、重クロム酸カリ硫酸混液の濃度の高い程還元率はよかつたが 3.25 N 硫酸濃度以上では、還元率は一定した。

3. 實測鹽基度は還元率に比例して増大した。

4. 時間の還元率に及ぼす影響は、低濃度に大きく現われた。3.25 N 硫酸濃度に於てメチルアルコールは 1 時間以上で還元率高かまらずグルコースは 17 分から 75 分にわたる反應の初期に特に還元率が増進した。又グルコースは 75 分以後反

應が緩慢になるに對し、グリセリンは時間の経過と共に反應が順調に進行した。

5. 算定鹽基度の還元率に及ぼす影響は低濃度に於て大きく、還元剤中メチルアルコールが最も影響を受けた。

6. 種類別では、グルコースが還元率最良でグリセリン、メチルアルコールの順であつた。但しグルコースは低濃度に於て還元率は悪かつた。又算定鹽基度 33.3%で理論量を用い、3.258 N 硫酸濃度で 1 時間沸騰點に維持して還元を行つた場合の完全還元所要量は、夫々理論量に對してグルコース 140%、グリセリン 170%、メチルアルコール 260%であつた。

文 獻

- 1) Theis, E. R. & E. J. Serfass: J. A. L. C. A. (1934) 431-461.
- 2) Grasser, G.: Einführung in die Gerbereiwissenschaft (1928) 69.

Résumé

We investigated the effect of reaction's concentration, period, calculated basicity upon the reduction of the $K_2Cr_2O_7$ with the methyl alcohol, glycerine and glucose at making one bath chrome liquor and determined the requisite amount of each reducing agent for complete reduction.

The obtained results were as follows:

1. Using theoretical amounts of reducing agents, complete reduction did not proceed at preparation of calculated 33.3% basic liquor.

2. In all cases, the higher the concentration of H_2SO_4 - $K_2Cr_2O_7$ mixed solution, the greater the degree of reduction became constant in H_2SO_4 concentration over 3.28 N.

3. The measured basicity increased almost proportionally with the rate of reduction.

4. Effect of time upon the rate of reduction was greater at lower concentration. At 3.28 N sulfuric acid concentration methyl alcohol did not show more increase of the rate of the reduction after an hour and glucose was decomposed rapidly at the first period of reduction that is from 17 to 75 min., but then reaction's velocity became slowly, while proceeded smoothly with time in the case of glycerine.

5. Effect of calculated basicity upon the rate of reduction appeared greatly at lower concentration and it was most markedly influenced in the case of methyl alcohol.

6. The efficiency of reduction of glucose was best of all, and glycerine and methyl alcohol followed on but at lower concentration glucose was not good.

In our experimental conditions, the requisite amounts of reducing agents for complete reduction were glucose 140%, glycerine 170%, methyl alcohol 260% of each theoretical amounts.