



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	有機還元剤によるクロム液の鞣皮性に関する研究 : 第2報 還元剤増用とエージングがクロム液化の學的性状に及ぼす影響
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(4), 548-554
Issue Date	1953-11-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/11556
Type	departmental bulletin paper
File Information	1(4)_p548-554.pdf



有機還元剤によるクロム液の鞣皮性に關する研究

第2報 還元剤増用とエージングがクロム液の化學的性狀に及ぼす影響*

先本勇吉・大杉次男

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

II. The effect of the amount of reducing agent and aging upon the chemical characteristics of the chrome liquor

By

YUKICHI SAKIMOTO and TSUGIO OSUGI

緒言

先に一浴クロム鞣液調製時の條件が重クロム酸カリ還元及ぼす影響に就いて試験し、二三の有機還元剤の還元効率を検討した結果を報告¹⁾した。それによれば、還元率の最良な條件に於ても猶理論量では完全還元が出来ず、従つて理論量以上の還元剤を必要とする。

而して、過剰還元劑量を使用した場合、還元剤の化學性に由來する各種の酸化中間生産物を生成して、鞣液の性質は變化する。即ち、主なる酸化中間生産物である有機酸はクロム液の鹽基度を理論鹽基度より低下させるであらうし、又クロム錯鹽に透入し、所謂マスクしてアルカリに對する抵抗性を増大することが豫想される。

斯くの如く、還元劑量を漸次増用して調製した各鞣液には、當然還元剤の種類に基づく化學的特性が賦與され、クロム液の化學的性狀を示す鹽基度・析出度・オール化度の上に還元劑別の相違が期待される。

これを明らかにするために、著者等は還元率の最良な條件でメチルアルコール、グリセリン、グルコースを漸次増用して還元を行い、得られた各クロム液の鹽基度・析出度及びオール化度を測定して、各還元剤の増用が此等の化學的性狀に及

ぼす影響を試験し併せて、有機酸量及びクロム錯鹽中の酸基量の變化とクロム液の化學的性質の變化との關連、並びに熱成による變化に就いて検討した結果を報告する。

實驗の部

供試クロム液の調製

前報で得られた還元率の最良な條件、即ち33.3%のクロム鹽生成の場合の理論式に於ける硫酸と重クロム酸カリの比率に對して、硫酸濃度が3.25Nになるよう重クロム酸カリ-還元劑混液に硫酸(B₂66°) 2.68 ccを滴加し、1時間沸騰點に保持して還元を行い、漸次還元剤を増用して調製したクロム液に就いて各試験を行つた。

1) 還元劑量と鹽基度との關係

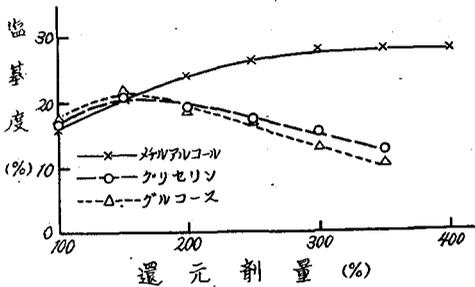
前述の手順で用意したクロム液に就いて鹽基度を測定した。此の場合の鹽基度は公定法に従い、0.1%のクロム液を白色磁製皿にとりフェノールフタレインを指示薬としてN/10 NaOHを以て酸定量を行い、SCHORLEMMER氏の表示法によつて表示した。結果は第1表の通りである。

第1表に於ける還元剤の増用による鹽基度の變化を圖示すれば、第1圖の通りであつて、豫期の如く理論量では完全に還元されずに残留していた重クロム酸カリが還元されて、漸次鹽基度は高

* 昭和27年9月 日本畜産學會(札幌)及び昭和28年4月 日本畜産學會(東京)に於て講演。

第1表 還元剤量と公定法鹽基度との關係 (%)
算定鹽基度 33.3%

還元剤量 (%)	メチルアルコール	グリセリン	グルコース
100	15.76	16.66	17.32
150	20.55	20.68	21.70
200	24.16	19.31	18.63
250	26.22	17.42	17.28
300	28.02	15.34	13.21
350	28.12	12.53	10.42
400	27.85	—	—



第1圖 還元剤量と鹽基度との關係
算定鹽基度 33.3%

くつた。

然るに、完全還元必要量以上を用いても算定鹽基度たる 33.3% に及ばず、増用に伴つてむしろ鹽基度は低下した。

即ち、メチルアルコールの場合、完全還元必要量の 260% 以上で鹽基度は一定化し、グリセリン、グルコースでは各々 170% と 140% で最高値を示して以後低下した。

使用硫酸量から算出して理論鹽基度より斯くの如く低くなつたのは、用いた硫酸以外の酸が生じたことを示し、それは有機還元剤の分解によつて生じた有機酸と考えられる。

還元剤の種類が異なると、自から生成する有機酸の種類とその量に相違のあることは明らかであるが、鹽基度曲線から各還元剤の生成する有機酸量を推測するならば、理論鹽基度に最も近い値を示したメチルアルコールの有機酸の生成量は最も少なく、鹽基度を約 5% 程度低くめる量である。これに對して、グリセリン及びグルコースでは鹽基度の最高値に於て 10 乃至 15% を低下させる量であり、且つ還元剤の増用に伴つて増加し、

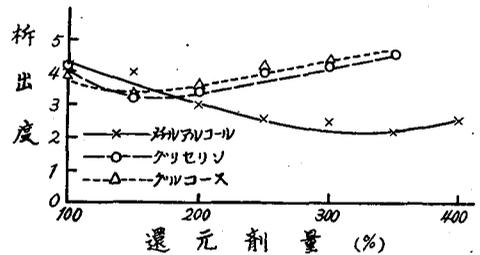
特にグルコースはその傾向が著しい。

2) 還元剤量と析出度との關係

析出度は 0.1% のクロム液 25cc を小ビーカーにとり、暗箱中で光源を下面の小孔よりとつて上方から N/10 NaOH を徐々に滴下し、濁濁を生ずるに至る迄の N/10 NaOH 消費量を以て示した。結果は第 2 表の通りである。

第2表 還元剤量と析出度との關係
算定鹽基度 33.3%

還元剤量 (%)	メチルアルコール	グリセリン	グルコース
100	4.2	4.2	3.9
150	4.0	3.2	3.3
200	3.0	3.4	3.6
250	2.6	4.0	4.2
300	2.5	4.2	4.3
350	2.2	4.6	—
400	2.6	—	—



第2圖 還元剤量と析出度との關係

還元剤量と析出度との關係を示した第 2 圖に於て、析出度は還元剤量の完全還元必要量に於て各場合とも最低値を示し、その後は上昇した。アルカリを滴加して水酸化クロムの析出をみたのであるから、クロム液中の有機酸が多い程アルカリの消費量は増加し、析出度は高くなる。従つて逆數的であるが鹽基度と相似の曲線からこれ又有機酸量の影響が觀察されるが、此の場合、他の要因としては生じた有機酸のクロム錯鹽への透入によるマスク作用が擧げられる。マスク物質たる蟻酸や蔞酸の生成は理論的にも考えられるし、又メチルアルコール還元液が蟻酸鹽の色である青紫色を、又グルコース還元液が蔞酸鹽の赤紫色を呈することが觀察される。

されば、鹽基度及び析出度の變化を解明する

には、増用に伴う生成有機酸量、及び有機酸基の透入量に大きな問題が存する譯である。

3) 還元劑量と生成有機酸量及び錯根内透入酸基量との關係

STIASNY²⁾, Mc LAUGHLIN-THEIS³⁾ によれば、不揮發性有機酸量は使用硫酸量から算出した算定鹽基度と公定法による鹽基度の差から、又全有機酸量は算定鹽基度とフォルモール鹽化バリュウム法²⁾ による鹽基度との差から、鹽基度の變化度として表示されるとしている。

鹽基度及び析出度の變化の主なる要因と目される有機酸量を試験するために、各クロム液に就いて公定法による鹽基度及びフォルモール鹽化バリュウム法による鹽基度を測定した。

公定法による鹽基度は實驗 1 の場合と全く同じ手順によつた。

又フォルモール鹽化バリュウム法による鹽基度は、0.3% のクロム液 50 cc をコルベンにとり、IN NH₄Cl 4 cc, IN NH₄OH 8.3 cc 及び 2~3 g の

BaCl₂ を添加し、冷却管を装置して加熱後プファ一の濾斗で濾過し、その濾液を豫め N/10 HCl 20 cc を入れてある 500 cc のメスコルベンにて稀釋し、此の液 100 cc にフォルマリン 5 cc を加えて (CH₂)₆N₄ と HCl に轉換して酸定量を行い、全クロムに對する鹽基度を算出した。

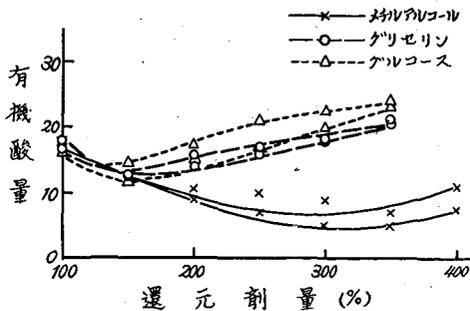
析出度の變化の要因たる酸基の錯根への透入に就いて、E. R. THEIS⁴⁾ は冷鹽基度は錯鹽核外の陰イオンを熱鹽基度は核内外の陰イオンを示し、換言すれば冷熱兩鹽基度の差はクロム錯鹽内への透入酸基量を示すものとしているが、此れに従つて冷熱兩鹽基度を測定し酸基量から有機酸の透入量を試験した。

冷鹽基度は公定法に従い冷時に於てクロム液中の酸量を定量し、熱鹽基度は 30 分間煮沸後酸定量を行つて表示したものである。

以上の試験結果は第 3 表の通りであつて、還元劑量と全有機酸量、及び不揮發性有機酸量との關係を鹽基度の變化度として圖示したものが第 3

第 3 表 還元劑量と生成有機酸及び錯根内酸基量との關係

還元劑量 (%)	メチルアルコール			グリセリン			グルコース		
	全有機酸量	不揮發性有機酸	酸基	全有機酸量	不揮發性有機酸	酸基	全有機酸量	不揮發性有機酸	酸基
100	17.6	17.54	7.74	17.95	16.64	8.48	16.24	15.98	8.89
150	12.48	12.75	8.72	12.61	12.62	12.64	14.45	11.60	14.26
200	10.74	9.14	11.55	15.76	13.99	13.20	17.39	14.67	15.52
250	10.26	7.08	14.65	17.07	15.88	14.94	21.25	16.02	15.82
300	9.37	5.28	13.88	18.28	17.96	14.96	22.61	20.09	16.89
350	7.30	5.18	15.45	21.11	20.77	15.14	23.97	22.88	17.03
400	11.09	7.45	15.62	—	—	—	—	—	—



第 3 圖 還元劑量と有機酸量との關係

上線 全有機酸量
下線 不揮發性有機酸量

圖である。

圖に見られる如く、全有機酸量は還元劑の増加に従つて増大し、且つ高分子の還元劑程その生成量が大であつた。これは當然の歸結として、注目すべきは増用の初期に揮發性有機酸が多きを占め、増用するにつれて不揮發性有機酸がこれに代ることである。

此の機序として、メチルアルコールはその構造上比較的簡單に最終酸化物迄分解するの對し、グリセリンとグルコースは種々な酸化過程を経て低分子の酸化物に至るその間、重クロム酸カリと

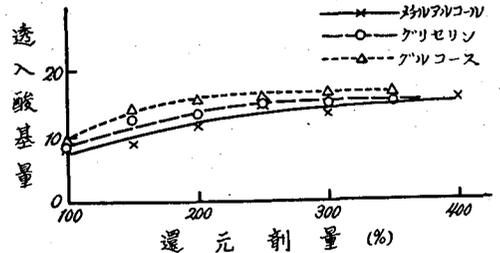
還元剤との量的関係に於て酸化段階が異なる結果と考えられる。

換言すれば、メチルアルコールは分解の第1段階に於てCO₂, H₂O せいぜい—鹽基酸で止るに過ぎない故に有機酸量は少なく、完全還元必要量を越えても不揮発性酸は増大しない。これが鹽基度を一定化せしめる原因であり、増加するのは揮発性酸でこれが第2圖に於ける如く析出度を上昇せしめたものと認められる。

而して、グリセリン及びグルコースは必要量附近では還元のため低級な化合物迄分解するのに對し、更に増用した場合は一定量の重クロム酸カリを還元するのに低級な酸化物迄分解する要なく、そこに生じた高級有機酸は揮発性を缺く。よつて不揮発性酸の増大をみたものであろう。

還元剤増用による透入有機酸基量の變化を第

4圖に示した。三者共還元剤の増用に從つて錯鹽内に保持される酸基量は増大して、有機酸の透入を示した。然し、その量は殆んど等しく、還元剤別の著しい相違は認められない。

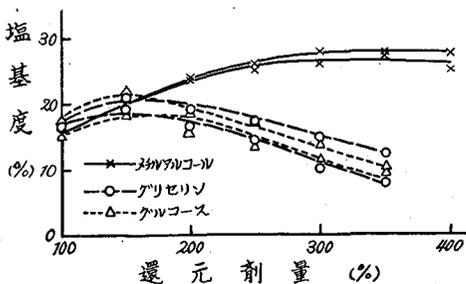


第4圖 還元剤量と錯根内透入酸基量との關係

從つて完全還元必要量の差を考慮に入れば、有機酸の生成量の多いグルコースがグリセリンと殆んど同じ析出度を示したのは、比較的グリセリ

第4表 還元剤量及び熱成による冷熱兩鹽基度の變化
上段-冷鹽基度 下段-熱鹽基度 算定鹽基度 33.3%

還元剤量 (%)	メチルアルコール			グリセリン			グルコース		
	直後	24時間	72時間	直後	24時間	72時間	直後	24時間	72時間
100	23.50 15.76	24.18 14.87	25.24 15.89	24.14 16.66	23.92 17.08	25.15 16.74	26.21 17.32	26.59 16.33	22.86 15.00
150	29.27 20.55	29.89 20.32	30.01 20.16	33.32 20.68	32.98 20.00	34.02 19.25	35.96 21.70	36.64 20.68	34.25 18.29
200	35.71 24.16	34.70 24.10	34.66 23.93	32.51 19.31	32.74 17.79	32.28 17.26	34.15 18.63	32.88 15.89	32.54 15.55
250	40.87 26.22	39.88 25.27	39.53 24.93	32.36 17.42	29.39 15.13	30.61 14.65	33.10 17.28	30.94 14.53	30.05 13.64
300	41.90 28.02	39.31 26.87	38.89 26.15	30.30 15.34	27.10 11.65	26.19 9.80	30.10 13.21	29.89 12.43	29.32 11.49
350	43.57 28.12	40.04 27.74	39.53 27.68	27.67 12.53	26.29 9.98	25.60 7.94	27.45 10.42	28.26 10.42	27.68 9.41
400	43.47 27.85	38.75 26.18	36.74 25.41	—	—	—	—	—	—



第5圖 熱成による鹽基度の變化
上線 直後 下線 72時間後

ン還元液の有機酸透入によるマスク作用が強いものと推察される。

4) 熱成による鹽基度の變化

熱成による鹽基度の變化を試験するために、各クロム液を0.3%クロム濃度で室温に於て熱成し、24時間、72時間後に測定を行つた。その結果は第4表及び第5圖の通りである。

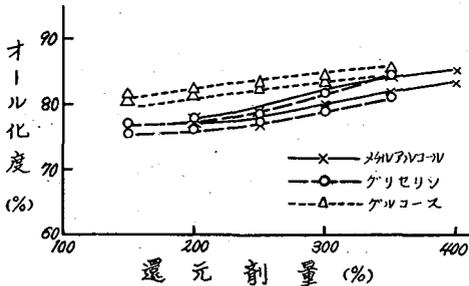
第5圖に於て、各還元剤の還元効率が異なるから理論量に對する百分率で示したそのままを比較し難いが、此れを考慮に入れて調製直後の鹽基

度の低下は専ら有機酸の形成量によるといえ、此れから還元剤の有機酸生成量を知り得る。即ち、調製直後の鹽基度は主として有機酸の多寡に支配されたが、熟成の際はオレーションに伴なう無機酸の生成がある。従つて、熟成による影響は過剰還元剤の分解促進に基づく有機酸の増大のみに歸し得ないので、熟成によるオール化度の變化を試験した。即ち0.3%クロム液を室温に於て72時間熟成した後、0.1%のクロム液50ccにN/10 HCl 25ccを加えてチモールブルーを指示薬となしWalpoleの比色器を使用して比色法によりpH 2.8迄N/10 NaOHを滴加し、消費N/10 HClの逆滴定を行つてオール化度を算出した結果は第5表及び第6圖の通りである。

第5表 還元劑量及び熟成によるオール化度の變化(%)

クロム含量0.3% 室温で熟成

還元劑量 (%)	メチルアルコール		グリセリン		グルコース	
	直後	72時間	直後	72時間	直後	72時間
150	—	—	75.63	77.27	80.61	81.68
200	77.3	77.91	76.42	77.91	81.43	82.48
250	77.0	79.16	77.52	78.64	82.48	83.64
300	80.24	83.65	79.04	81.90	83.02	84.25
350	82.09	84.47	81.36	84.69	84.56	85.04
400	83.63	85.24	—	—	—	—



第6圖 還元劑量及び熟成がオール化度に及ぼす影響

第6圖に示したオール化度の變化は、オール化度それ自体はいずれの還元剤も近似的な値を示し、且つ還元劑量に比例して高くなつたが、三者中グリセリンはその傾向が僅かに強いようである。猶オール化度の測定は前報との関連上實驗方法そのままを踏襲したためやや精度が低く、一般的傾

向を窺知するに止る。

此のオール化度の傾向から第5圖の鹽基度の變化を検討すれば、メチルアルコールの場合不揮發性酸は増大しなかつたから、鹽基度の低下は全くオール化度の影響とみるべく、他者は過剰還元剤の分解に基づく有機酸の増大に加えて、グリセリンは還元劑の多い程オレーションが進んだので、鹽基度も増用に伴ない熟成の影響を大きく受けて低下を示したのである。

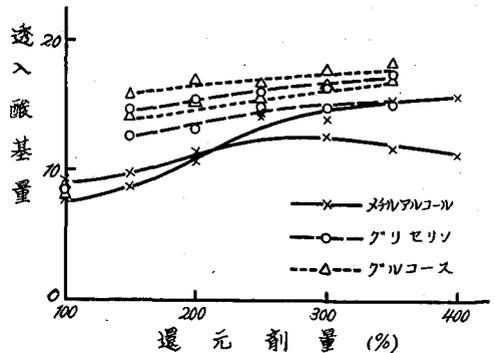
グルコースは還元劑量に無關係にオール化度が進み、その結果増用に關係なく熟成による鹽基度の低下がみられた。

5) 熟成による錯鹽内の酸基量の變化

0.3%クロム液を室温で72時間熟成し、冷熱兩鹽基度を測定して酸基量の變化を試験した結果は第6表及び第7圖の通りである。

第6表 還元劑量及び熟成による錯根内酸基量の變化

還元劑量 (%)	メチルアルコール		グリセリン		グルコース	
	直後	72時間	直後	72時間	直後	72時間
100	7.74	9.35	8.48	8.41	8.89	7.86
150	8.72	9.85	12.64	14.77	14.26	15.96
200	11.55	10.73	13.20	15.52	15.52	16.99
250	14.65	14.60	14.94	15.96	15.82	16.31
300	13.88	12.74	14.96	16.39	16.89	17.83
350	15.45	11.85	15.14	17.66	17.03	18.27
400	15.62	11.33	—	—	—	—



第7圖 熟成による錯根内酸基量の變化
上線-直後 下線-72時間後

熟成による酸基量の變化を示した第7圖に於て、メチルアルコールは熟成によつて酸基量は減

少し、グリセリン及びグルコースは増大するという対比的な結果を示した。換言すれば、二者は熟成に従つて有機酸が透入したのに、メチルアルコールはかえつて醋根外に出たような結果を示した。

然し、元來熱鹽基度は一定化して有機酸の生成を示さず、増加するのは揮發性酸であつたこと、又オール化度が他よりその進行度に於て早いことより考へて、これはむしろ還元剤の増用に透入量が伴わず、核外に陰イオンが増大した結果とみるべきであらう。

有機酸の生成量の多いグリセリン及びグルコースにあつて、透入度の増加は當然として、還元劑量に無關係で増加度が殆んど一定なのは興味がある。

要 結

重クロム酸カリをメチルアルコール、グリセリン及びグルコースを用い、それぞれ理論量より漸増して還元調製したクロム液に於て、還元劑量が鹽基度、析出度及びオール化度に及ぼす影響と、これが生成有機酸量及びクロム錯根内透入酸基量との關係、並びに熟成によるペネトレーションとオレイションの變化に就いて試験した結果は次掲の通りである。

1. 鹽基度はいずれの場合に於ても算定鹽基度より低値を示した。
2. 各クロム液とも完全還元必要量に於て鹽

基度は最も高く、増用に伴つて低下した。グルコースはその傾向最も強く、メチルアルコールは260%以上で一定化した。

3. 析出度は完全還元必要量に於て最も低く、増用に従つて高まり、グリセリンとグルコースは殆んど同値であつた。

4. 有機酸量は還元剤の増用に伴つて増大し、鹽基度、析出度の變化と比例的な關係を示した。

5. グリセリン、グルコースにあつては還元劑の増用に従つて不揮發性有機酸が増大し揮發性酸の減少を示したのに對し、メチルアルコールでは260%以上増用しても不揮發性酸量は一定で、揮發性酸量のみ増大した。

6. グリセリン及びグルコースに於ては、錯根内透入酸基量は熟成により増加したが、メチルアルコールでは却つて減少した。

7. オレイションは還元剤の増用につれ僅かに進んだ。還元劑別には著しい相違はみられなかつたが、同一條件下のオール化度に於てはメチルアルコール、又オール化度の進行度に於てはグリセリンが速い傾向を示した。

文 献

- 1) 先本・大杉：北大農學部邦文紀要 第1卷第3號 (1953), 361.
- 2) STIASNY, E. : Collegium (1929), 568.
- 3) MC LAUGHLIN and E. R. THEIS : The Chem. Leather Man. (1945), 427.
- 4) THEIS, E. R. : J.A.L.C.A. (1939), 402.

Résumé

We examined the influence of the amount of reducing agents and aging of liquor upon the chemical characteristics namely basicity, precipitation figure and degree of olation of the chrome liquors which were prepared in reduction of $K_2Cr_2O_7$ by methyl alcohol, glycerine and glucose, and then compared the variation of the characteristics with amount of produced organic acid in liquor and the penetrated acid radical amount in chromium complex.

The obtained results were summarized as follows :

- 1) The basicity measured by alkaline method was always lower than the calculated one in each case.
- 2) The basicity of each liquor was maximum at the requisite amount for complete reduction and the more increasing amount of reducing agent over requisite amount, the lower basicity. At glucose this tendency was most prominent. At methyl alcohol basicity appeared constantly over 260% of theoretical amount.
- 3) In each case the precipitation figure was minimum at the requisite amount, and the more increasing amount of reducing agents, the higher. The precipitation figures were alike in the case of

glucose and glycerine.

4) The amount of organic acid produced in liquor increased with the increasing amount of reducing agents and there was proportional relation between the variation of basicity and precipitation figure.

5) The increasing use of reducing agents resulted much formation of non-volatile acid and less formation of volatile acid but at methyl alcohol the non-volatile acid remained constantly and volatile one increased.

6) The amount of the acid radical penetrated in the chromium complex increased by aging, but at methyl alcohol decreased reversely.

7) In all cases the relation proceeded slightly according to the amount of reducing agents but there was no difference among the kinds of reducing agents.
