HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Beitrag zur Kenntnis der Pickelwirkung
Author(s)	SAWAYAMA, Satoshi
Citation	Journal of the Faculty of Agriculture, Hokkaido Imperial University, 31(1), 1-17
Issue Date	1931-03-26
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/12682
Type	bulletin (article)
File Information	31(1)_p1-17.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

BEITRAG ZUR KENNTNIS DER PICKELWIRKUNG

Von

Satoshi Sawayama

Als einleitenden Prozess der Chromgerbung führt man das sog. Pickeln durch, worunter man die Behandlung der Blössen mit einem Säure-Salze-Gemische versteht. Das Pickeln ruft eine viel stärkere Entquellung hervor, als wenn man nur konz. Salzlösungen allein verwendet. Diese Dehydratisierung verursacht ein Isolieren der Blössenfibrillen, so dass die gepickelte Blösse nach dem Auftrocknen und Dehnen (Stollen) weissgaren Charakter annimmt. Die Säuren des Pickels scheinen den elementaren Komplex der Mizellen derart zu durchdringen, dass letztere aufgelockert werden und so den entwässernden Salz-Ionen einen besseren Zutritt zum Kollagen verhelfen. Eine genaue Untersuchung über Art und Wirkung des Pickels haben Stiasny und Mitarbeiter[1] durchgeführt und konnten diese im Wesentlichen folgendes feststellen: Durch die Vorbenutzung einer Pickelflüssigkeit behält die Chromgerbbrühe einen mehr kristalloiden Charakter bei, wodurch sie wieder rascher in die Blösse eindringen kann. Durch diese höhere Acidität wird aber die Gerbintensität kleiner, weil die Adstringenz der Gerbbrühe vermindert wird. Schliesslich erleichtert die auf die Blössenfaser entwässernd und freilegend wirkende Pickelflüssigkeit die Angerbfähigkeit der Chrombrühe; letzteres hängt wieder mit einer Erhöhung der Ausflockungs-Zahl der Chrombrühe zusammen. Aber auch jene rein physikalische Wirkung des Pickels, welche sich

---

1) Vortrag gehalten auf d. Versammlg. Deutscher Gerberei-Chemiker. Darmstadt 7. III, 1924.

[Jour. Facul. Agr. Hokkaido Imp. Univ., Sapporo. Vol. XXXI Pt. 1. March, 1931.]

durch ein unlösliches Ausfällen der Proteine der teilweise hydrolysierten Blössensubstanz zu erkennen gibt, ist von wesentlichem Einfluss auf den Verlauf der Chromgerbung.

Für die Pickelwirkung ist also nach Stiasny (s.o.) die Art und Menge der Pickelsäure und des Pickelsalzes allein massgebend. Die Art der Pickelsäure wird besonders durch deren pH-Wert beeinflusst. Von der Säuremenge wird beim Pickeln der grösste Teil der Säure von der Blösse aufgenommem, so dass weniger die Konzentration als die Gesamtmenge der Säure in Prozenten des Blössenwichtes massgebend ist. Die Salze werden dagegen der Pickelflüssigkeit weniger erschöfend entzogen, so dass es bei der Bemessung der Salzmengen weniger auf das Verhältnis zum Blössengewicht als auf das Verhältnis zum Pickelvolumen ankommt.

Theoretisch kann das Pickeln auch mit säurefreier Pickelflüssigkeit durchgeführt werden; in diesem Falle wirkt das Salz erhöhend auf die Ausflockungszahl der Angerbbrühe, ohne aber die Basizitätszahl derselben zu erniedrigen.

Bekanntlich zeigt ein Na_2SO_4-Säure-Pickel eine stärker entwässernde Wirkung als ein NaCl-Säure-Pickel. Für den Entwässerungsgrad kommt aber auch das Verhältnis Säure: Salz und ganz besonders die verwendete Wassermenge (Pickelkonzentration) in Betracht. Da Säuregehalt, Salzgehalt, pH-Wert und Entwässerungsgrad der gepickelten Blösse von wesentlichem Einfluss auf den Verlauf der folgenden Chromgerbung sind, so sind die Verschiedenheiten der Wirkungen verschiedener Pickel auch praktisch von Interesse; solche Untersuchungen hat u.a. TILLMANN[1] durchgeführt.

Den Chemismus der Pickelflüssigkeit und deren analytische Bestimmung hat zuerst GRASSER[2] klargelegt.

Bringt man die gepickelte Blösse in eine mehr saure bezw. mehr besische Chromgerbbrühe, so kann ein Teil der von der Blösse adsorbierten bezw. gebundenen Säure in die Brühe diffundieren, deren Acidität ändern und somit deren Gerbintensität beeinflussen. In welchem Grade solche Aciditäts- bezw. Gleichgewichts-Verschiebungen nun hierbei auftreten, wenn die verschieden stark sauer gepickelte Blösse der Chromgerbung unterworfen wird, soll nachfolgende Untersuchung erweisen.

---

1) Collegium: 1926, 410, 677.
2) Technikum: 1913, 53, 105.

Zur Erklärung der Vorgänge wurden geäscherte und mit NH_4Cl entkälkte Kalbsblössen-Stücke (1 × 5 cm) je 2^h lang mit verschiedener Pickelflüssigkeit behandelt, welche folgende Zusammensetzung aufwiesen:

Versuch:	H_2O	NaCl	n-HCl	Blösse
a	60 ccm	6 g	10 ccm	50 g
b	60	6	10	50
c	62	6	8	50
d	64	6	6	50
e	66	6	4	50
f	68	6	2	50

Nach beendeter Pickelung wurde die restliche Pickelbrühe auf 250 ccm mit Wasser verdünnt und je 25 ccm dieser Flüssigkeit zur acidimetrischen Säurebestimmung (1/100 n-NaOH Phenolphthalein) herangezogen; aus der ermittelten Alkalimenge wurde die Säuremenge, die in der restlichen Pickelflüssigkeit geblieben war bezw. welche von der Blösse adsorbiert (gebunden) wurde, berechnet und zeigt Tabelle 1 diese Resultate.

TABELLE I

Veasuch:	ccm 1/100 n-NaOH für 25 ccm Probe	mg HCl in 25 ccm Probe	gesammte bleibende HCl	mg HCl gebrauchte	mg HCl gebunden	Differ
a	1,4	0,51	5,10	364,74	359,64	
b	1,6	0,58	5,80	364,74	358,94	68,95
c	0,5	0,18	1,80	291,79	289,99	72,65
d	0,4	0,15	1,50	218,84	217,34	72,14
e	0,2	0,07	0,70	145,90	145,20	72,25
f	0,0	0,00	0,00	72,95	72,95	

Aus dieser Tabelle ersehen wir, dass bei gleichgrosser Säureabnahme von je 2 ccm n-HCl ungefähr gleich grosse Mengen (Differenzen: 72 mg HCl) an Säure von der Blösse gebunden werden, dass also der Wert 2 ccm n-HCl (d. i. 72 mg) jenes Maximum an HCl vorstellt, dass von der angewandten Blössenmenge vollständig adsorbiert (gebunden) wird.

Diese 5 Blössenstücke wurden nun zum Zwecke der „Entsäuerung" je 2^h lang mit einer Lösung von 6 g NaCl in 70 ccm H_2O behandelt, die erhaltenen Waschflüssigkeiten auf 250 ccm aufgefüllt und je 25 ccm dieser Lösungen der Titration mit 1/100 n-NaOH und Phenolphthalein unterworfen; Tabelle II zeigt diese Resultate und ersehen wir, dass 72 mg HCl von der vorhandenen Blösse so fest gebunden worden sind, dass keine Säure in die NaCl-Lösung diffundiert. Bei angewandten Säure-Mengen von 4 und 6 ccm n-HCl (146 und 218 mg HCl) konnte dieselbe Menge (0,4 mg HCl) herausdiffundierte Säure ermittelt werden, während höhere angewandte Säuremengen (8 und 10 ccm n-HCl) eine gleichgrosse Differenz 0,7 mg HCl ergaben.

Dass die oben als Maximum festgestellten HCl-Menge, welche von der Blösse fest gebunden worden ist, der Tatsache entspricht, geht auch aus dieser Versuchsreihe hervor, welche zeigt, dass bei diesem Blössen-Stück keine freie Säure in die NaCl-Lösung diffundierte.

TABELLE II

1 mal:

Versuch	ccm 1/100 n-NaOH für 25 ccm Probe	mg HCl in 25 ccm Probe (Fl.)	mg HCl gesammte diffundierte Menge	Differenz
b_1	0,5	0,18	1,8	
c_1	0,3	0,11	1,1	0,7
d_1	0,1	0,04	0,4	0,7
e_1	0,1	0,04	0,4	0,0
f_1	0,0	0,00	0,0	

Um den Diffusions-Verlauf der von der Blösse aufgenommenen Säuremenge in die NaCl-Lösung näher zu untersuchen, wurde die hier vorgenommene Diffusion nacheinander viermal wiederholt, bis zum

Schlusse keine Spur Säure mehr in die NaCl-Lösung diffundierte. (vergl. Tabelle III und IV).

TABELLE III

2 mal:

Versuch	ccm 1/100 n-NaOH für 25 ccm Probe	mg HCl in 25 ccm Probe (Fl.)	mg HCl gesammte diffundierte Menge	Differenz
b_2	0,6	0,22	2,2	
c_2	0,4	0,15	1,5	0,7
d_2	0,0	0,00	0,0	1,5
e_2	0,0	0,00	0,0	
f_2	0,0	0,00	0,0	

TABELLE IV

		ccm 1/100 n-NaOH für 25 ccm Probe	mg HCl in 25 ccm Probe (Fl.)	mg HCl gesammte diffundierte Menge	Differenz
3. Diffusion	b_3	0,5	0,18	1,8	0,3
	c_3	0,4	0,15	1,5	
4. Diffusion	b_4	0,4	0,15	1,5	1,5
	c_4	0,0	0,00	0,0	
5. Diffusion	b_5	0,0	0,00	0,0	

In Tabelle V wurden schliesslich die gesamten Dialysat-Mengen der fünf Dialysiergänge summiert und ersieht man auch hieraus, dass grössere HCl-Mengen im Pickel angewandt, grössere Säuremengen in die NaCl-Lösung diffundieren lassen, deren Differenzen zwischen 65,7

und 72 mg HCl liegen; als Maximum der gerbenden Säuremenge konnte wieder ein Wert von rund 72 mg festgestellt werden.

TABELLE V

Versuch	mg HCl diffundiert	mg HCl gebunden nach Pickelung	mg HCl bleibende nach den Diff.	Differenz
b	7,3	358,94	351,64	
c	4,1	289,99	285,89	65,75
d	0,4	217,34	216,94	68,95
e	0,4	145,20	144,80	72,14
f	0,0	72,95	72,95	71,85

Als weitere Versuchsreihe sollte jene hier angereiht werden, welche die Gerbintensität einer nicht basischen (61,2% B.) Chromalaun-Lösunge gegenüber den verschieden gepickelten Blössenstücken zur Darstellung bringt. Zu diesem Zwecke wurde eine Chromalaun-Lösung mit einem Gehalte an 1% Cr_2O_3 und 1,6337% SO_3, was einer Basizität von 61,2% entspricht, als Versuchsflüssigkeit angestellt und diese in der Menge von je 70 ccm unter Zusatz von 6 g NaCl 3^h unter Schütteln zur Wirkung auf die verschiedenartig gepickelten Blössenstücke gebracht.

Von der restlichen Gerbbrühe wurden je 5 ccm auf 50 ccm verdünnt und je 10 ccm dieser Lösungen zur Cr- bezw. Säure-Bestimmung benutzt. Der erste Gerbversuch verlief nach Tabelle VI, hieraus kann ersehen werden, dass die am stärksten sauer gepickelte Blösse (a) keine Säure aus der Chrombrühe aufnahme, wohl aber 33,8 mg (als SO_3 berechnet) von der Blösse an die Brühe abgegeben wurde. Dagegen konnte bei den Versuchsstücken b_5, c_4, d_2, e_2 und f_2, welche im abnehmenden Masse sauer gepickelt worden waren, ansteigende Säuremengen binden. Gleichzeitig konnte aber auch mit abnehmenden Mengen an angewandter Pickelsäure eine Zunahme an gebundenen Chrommengen festgestellt werden.

TABELLE VI

1 mal:

Versuch	mg Cr_2O_3 in 1 ccm bleib. Cr-Brühe	mg Cr_2O_3 gesammte gebliebene	mg Cr_2O_3 in ursprüngl. Cr-Brühe	mg Cr_2O_3 gebunden an Blösse
a_1	9,22	645,4	700,0	54,6
b_5	9,55	668,5	,,	31,5
c_4	8,36	585,2	,,	114,8
d_2	8,23	576,1	,,	123,9
e_2	7,68	537,6	,,	162,4
f_2	7,04	492,8	,,	207,2

Versuch	mg SO_3 in 1 ccm bleib. Cr-Brühe	mg SO_3 gesammte gebliebene	mg SO_3 in ursprüngl. Cr-Brühe	mg SO_3 gebunden an Blösse
a_1	16,82	1177,4	1143,6	−33,8
b_5	16,06	1124,2	,,	19,4
c_4	14,77	1033,9	,,	109,7
d_2	14,21	994,7	,,	148,9
e_2	13,29	930,3	,,	213,3
f_2	11,05	773,5	,,	370,1

In den folgennen Versuchsreihen (Tabelle VII-XI) wurde nun vor jeder neuen Gerbung die Chrombrühe anneutralisiert (das erstemal mit 30 ecm 1/10 n-NaOH, das nächstenmale mit je 5 ccm 1/10 n-NaOH), um derart die nach jeder Gerbung relativ saurer werdende Brühe wieder basischer zu machen. Diese Versuche zeigen, dass die erste starke Anneutralisierung (mit 30 ccm 1/10 n-NaOH) eine starke Sänreabgabe an die Cr-Brühe von Seite der Blösse zur Folge hatte, d. h. dass also stärker basische Chrombrühen der Blösse mehr Pickelsäure zu entziehen vermögen. Die Zahlen in den einzelnen Teilversuchen

schwanken etwas, was auf den unregelmässigen und schwierig verständlichen Verlauf der Gerbung zurückzuführen ist.

Demgemäss war auch die relative Cr-Adsorption in diesem Versuche mit der stark basisch gemachten Cr-Brühe eine negative. Diese Säureabgabe von seiten der Blösse an die Brühen konnte bis zum letzten Versuch (Tabelle XI) verfolgt werden, auch die Cr-Adsorption zeigte ein wechselndes Verhalten und wies wiederholt negative Werte auf.

Am übersichtlichsten wird dieser Adsorptionsverlauf, wenn wir die in den sechs Teilversuchen adsorbierten Cr_2O_3- und SO_3-Mengen der Reihe nach addieren und diese so erhaltenen Werte (Tabelle XII) in je einem Diagramme auftragen (D_1 und D_2).

Untersuchen wir zuerst den Verlauf der Cr_2O_3-Adsorptions-Kurve, so erkennen wir bei allen sechs Teilversuchen zuerst einen allmählich abfallenden Verlauf derselben, was für die ersten 9 Stunden des Gerbverlaufes anzeigt, dass steigende Alkali-Zusätze zu den Cr-Gerbbrühen eine Stagnation im eigentlichen Chromgerbprozess bewirken würden, wenn stets neue Blössenmengen zur Anwendung kämen, selbst wenn sie, wie in dieser Versuchsreihe, abnehmende Acidität in Bezug auf die Pickelsäure aufweisen.

TABELLE VII

Gesamte gebundene Menge an Cr_2O_3 und SO_3.

	1 mal	2 mal (+30 ccm 1/10 n-NaOH)	3 mal	4 mal	5 mal	6 mal
			(+je 5 ccm 1/10 n-NaOH)			
a_1	54,6 (−33,8)	13,6 (−27,2)	37,8 (16,4)	74,6 (−78,9)	85,5 (1,0)	89,8 Cr_2O_3 (−21,8) SO_3
b_5	31,5 (19,4)	−7,0 (−88,5)	−13,2 (−66,8)	79,6 (32,5)	91,3 (33,8)	104,7 (−22,3)
c_4	114,8 (109,7)	41,6 (1,5)	57,6 (8,7)	100,4 (−33,4)	98,0 (24,5)	102,6 (5,2)
d_2	123,9 (148,9)	81,3 (72,7)	78,5 (60,6)	142,8 (−47,5)	137,2 (70,0)	162,8 (67,9)
e_2	162,4 (213,3)	127,7 (130,5)	113,8 (128,8)	196,6 (168,3)	155,5 (175,0)	200,9 (177,3)
f_2	207,2 (370,1)	187,9 (240,5)	197,0 (251,6)	269,6 (266,3)	270,3 (292,2)	277,7 (284,7)

Nach der 9. Stunde ist aber das Minimum erreicht, es folgt in den nächsten drei Stunden ein rasches Ansteigen in den Adsorptionsgrössen, um schliesslich in der 12. Stunde sein Maximum zu erreichen, das nun bis zum Versuchsende (bis zur 18. Stunde) anhält. Wir erkennen daraus, dass nach Erreichen einer bestimmten Basizität auch stets frisch gepickelte Blössen keine erhöhte Cr-Adsorption mehr erlangen können.

Betrachten wir die SO_3-Kurve, so erkennen wir, dass auch diese in den ersten 6 Stunden rasch sinkt, um dann in den weiteren 3^h nahezu konstant zu bleiben, in den folgenden 6^h wieder anzusteigen und schliesslich bis zur Beendigung der Versuche wieder eine Konstanz anzunehmen (d, e, f) bezw. einen leichten Rückgang (a, b, c) aufzuweisen. Der irreguläre Verlauf der Versuche a, c und d von der 9, bis 15. Stunde, welcher in der 12. Stunde ihr Minimum erreichte, kann wohl nur auf Unregelmässigkeiten in den Versuchen zurückgeführt werden und ist ihnen daher keine ernstere Aufmerksamkeit zu schenken. Jedenfalls können wir zusammenfassend aus dem Vergleich der beiden Kurven deutlich erkennen, dass die Adsorption des sauren und des basischen Bestandteiles parallel verläuft, wenn wir die Gerbung nicht ihren natürlichen Lauf gehen lassen, sondern stets neue Partien, wenn auch minder sauer gepickelte, der Gerbung zuführen. Würden wir aber, wie es in der Praxis üblich ist, nur das Annueutralisieren im Verlaufe der Gerbung fortsetzen, dagegen die einmal eingesetzte Blössenpartie ohne Wechsel zu Ende gerben, so würde natürlich sofort ein Gleichgewicht zwischen den Basen bezw. Säuren der Blösse und der Brühe eintreten und die Gerbung einen konstanten Verlauf nehmen. In unserem Falle müssen wir aber annehmen, dass die aus der Blösse beim Gerben diffundierende Säure von Beginn des nächstem Stadiums durch den neuerlichen Basen-Zasatz aufgehoben worden ist, also eine Cr-Brühe mittlerer Basizität jeweils vorliegt, welche nun durch die neu gepickelte Blösse in ihrer Basizirät gestört wird, d. h. mehr sauer gemacht wird und derart nicht jene Gerbwirkung aufweisen kann, die sie zur Wirkung bringen würde, wenn kein Blössenwechsel stattfände. Der Verlauf der Kurven zeigt also, dass einem irregulär verlaufenden Gerbprozess auch ein solcher der Cr- bezw. Säure-Adsorption entspricht.

Abschliessend wurde doch die Kochprobe bei den einzelnen Lederproben vorgenommem und konnte diese von 78°–93° allmählich

ansteigend bei Blössen verminderter Säure-Pickelung ermittelt werden. (Tabelle VIII).

TABELLE VIII

Kochprobe

Die gegerbten Blössenstücke zeigten folgende Schrumfungs-Temperatur:

a	78°C
b	81°
C	(80°)
d	84°
e	88°
f	93°

Auch dieser Versuch konnte beweisen, dass geringere Pickelsäure-Mengen der echten Gerbung mehr und mehr entsprechen, wenn auch letztere hier in keinem Falle ganz erreicht wurde, da die Kochbeständigkeit bei technisch gegerbten Cr-Leder $\geqq$ 100° C sein soll. Alle Lederstücke geben eine relative Einschrumpfung von ca. 20% bei Temperaturen unter 100° und beträgt diese bei voller Gare 0%.

Der Pickel stellt somit eine notwendige Regulierung des Gerbprozesses in bazischen Cr-Gerbbrühen vor, der also nur dann seine wechselseitige Wirkung ausüben kann, wenn er vor Beginn der Gerbung beendet worden war; jede Nachsäuerung der Blösse stört den Verlauf der Gerbung und der Adsorption der hierfür erforderlichen Komponenten (Cr_2O_3 und SO_3) und konnte letzteres hier abermals zahlenmässig und graphisch festgestellt werden.

TABELLE IX

2 mal: 30 ccm 1/10 n-NaOH zur jede gebliebenen Brühe zugefügt und wieder 3 Stunden lang behandelt. 5 ccm Brühe zu 50 ccm verdünnt und auf Cr- und Säure-Gehalt bestimmt.

Versuch	mg Cr_2O_3 in 1 ccm bleib. Cr-Brühe	mg Cr_2O_3 gesammte gebliebene	mg Cr_2O_3 in ursprüngl. Cr-Brühe	mg Cr_2O_3 gebunden an Blösse
a_1	6,74	640,3	599,3	−41,0
b_5	6,94	659,3	620,8	−38,5
c_4	6,49	616,6	543,4	−73,2
d_2	6,08	577,6	535,0	−42,6
e_2	5,62	533,9	499,2	−34,7
f_2	5,02	476,9	457,6	−19,3

Versuch	mg SO_3 in 1 ccm bleib. Cr-Brühe	mg SO_3 gesammte gebliebene	mg SO_3 in ursprüngl. Cr-Brühe	mg SO_3 gebunden an Blösse
a_1	10,17	966,7	973,3	6,6
b_5	10,65	1011,8	903,9	−107,9
c_4	9,77	928,2	820,0	−108,2
d_2	9,05	859,8	783,6	−76,3
e_2	8,49	806,6	723,8	−82,8
f_2	7,45	707,8	578,2	−129,6

TABELLE X

3 mal: 5 ccm 1/10 n-NaOH zur jeden gebliebenen Brühe zugefügt und wieder 3 Stunden lang behandelt. 5 ccm Brühe zu 50 ccm verdünnt und auf Cr- und Säure-Gehalt bestimmt.

Versuch	mg Cr_2O_3 in 1 ccm bleib. Cr-Brühe	mg Cr_2O_3 gesammte gebliebene	mg Cr_2O_3 in ursprüngl. Cr-Brühe	mg Cr_2O_3 gebunden an Blösse
a_1	6,13	582,4	606,6	24,2
b_5	6,64	630,8	624,6	—6,2
c_4	5,98	568,1	584,1	16.0
d_2	5,73	544,4	547,2	2,8
e_2	5,47	519,7	505,8	—13,9
f_2	4,66	442,7	451,8	9,1

Versuch	mg SO_3 in 1 ccm bleib. Cr-Brühe	mg SO_3 gesammte gebliebene	mg SO_3 in ursprüngl. Cr-Brühe	mg SO_3 gebunden an Blösse
a_1	8,97	852,2	895,8	43,6
b_5	9,65	916,8	938,5	21,7
c_4	8,97	852,2	859,4	7,2
d_2	8,49	806,6	794,5	—12,1
e_2	7,85	745,8	744,1	—1,7
f_2	6,73	639,4	650.5	11,1

TABELLE XI

4 mal: 5 ccm 1/10 n-NaOH zur jeden gebliebenen Brühe zugefügt und wieder 3 Stunden lang behandelt. 5 ccm Brühe zu 50 ccm verdünnt und auf Cr- und Säure-Gehalt untersucht.

Versuch	mg Cr_2O_3 in 1 ccm bleib. Cr-Brühe	mg Cr_2O_3 gesammte geblieb.	mg Cr_2O_3 in ursprüngl. Cr-Brühe	mg Cr_2O_3 gebunden an Blösse
a_1	5,42	514,9	551,7	36,8
b_5	5,32	505,4	597,6	92,2
c_4	5,22	495,4	538,2	42,8
d_2	4,76	452,2	515,7	63,5
e_2	4,31	409,5	492,3	82,8
f_2	3,65	346,8	419,4	72,6

Versuch	mg SO_3 in 1 ccm bleib. Cr-Brühe	mg SO_3 gesammte geblieb.	mg SO_3 in ursprüngl. Cr-Brühe	mg SO_3 gebunden an Blösse
a_1	9,29	882,6	787,3	−95,3
b_5	8,57	814,2	848,5	34,3
c_4	8,73	829,4	787,3	−42,1
d_2	8,97	852,2	744,1	−108,1
e_2	6,81	647,0	686,5	39,5
f_2	6,01	571,0	585,7	14,7

TABELLE XII

5 mal: 5 ccm 1/10 n-NaOH zur jeden gebliebenen Brühe zugefügt und wieder 3 Stunden lang behandelt. 5 ccm Brühe zu 50 ccm verdünnt und auf Cr- und Säure-Gehalt bestimmt.

Versuch	mg Cr_2O_3 in 1 ccm bleib. Cr-Brühe	mg Cr_2O_3 gesammte geblieb.	mg Cr_2O_3 in ursprüngl. Cr-Brühe	mg Cr_2O_3 gebunden an Blösse
a_1	5,02	476,9	487,8	10,9
b_5	4,91	466,5	478,8	12,3
c_4	4,97	472,2	469,8	−2,4
d_2	4,56	433,2	428,4	−4,8
e_2	4,41	419,0	377,9	−41,1
f_2	3,45	327,8	328,5	0,7

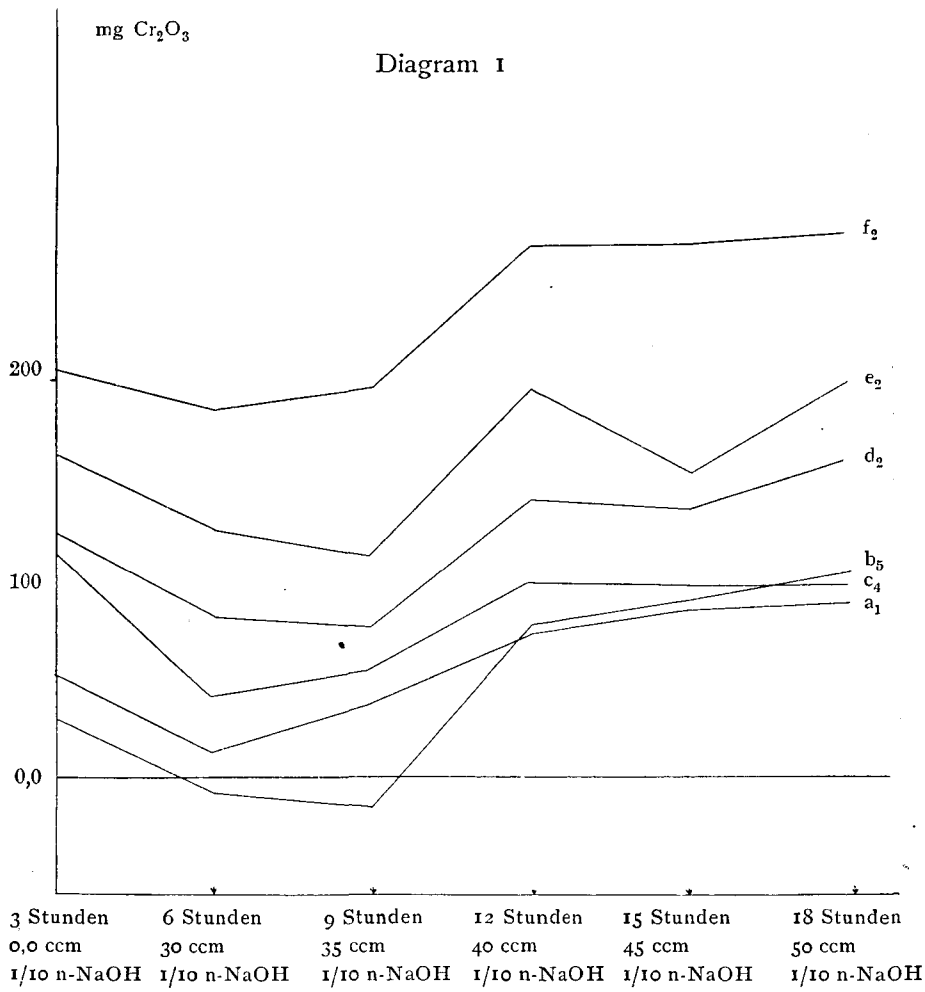
Versuch	mg SO_3 in 1 ccm bleib. Cr-Brühe	mg SO_3 gesammte geblieb.	mg SO_3 in ursprüngl. Cr-Brühe	mg SO_3 gebunden an Blösse
a_1	7,77	738,2	816,1	77,9
b_5	7,21	685,0	751,3	66,3
c_4	7,45	707,8	765,7	57,9
d_2	7,05	669,8	787,3	117,5
e_2	6,17	586,2	592,9	6,7
f_2	5,21	495,0	520,9	25,9

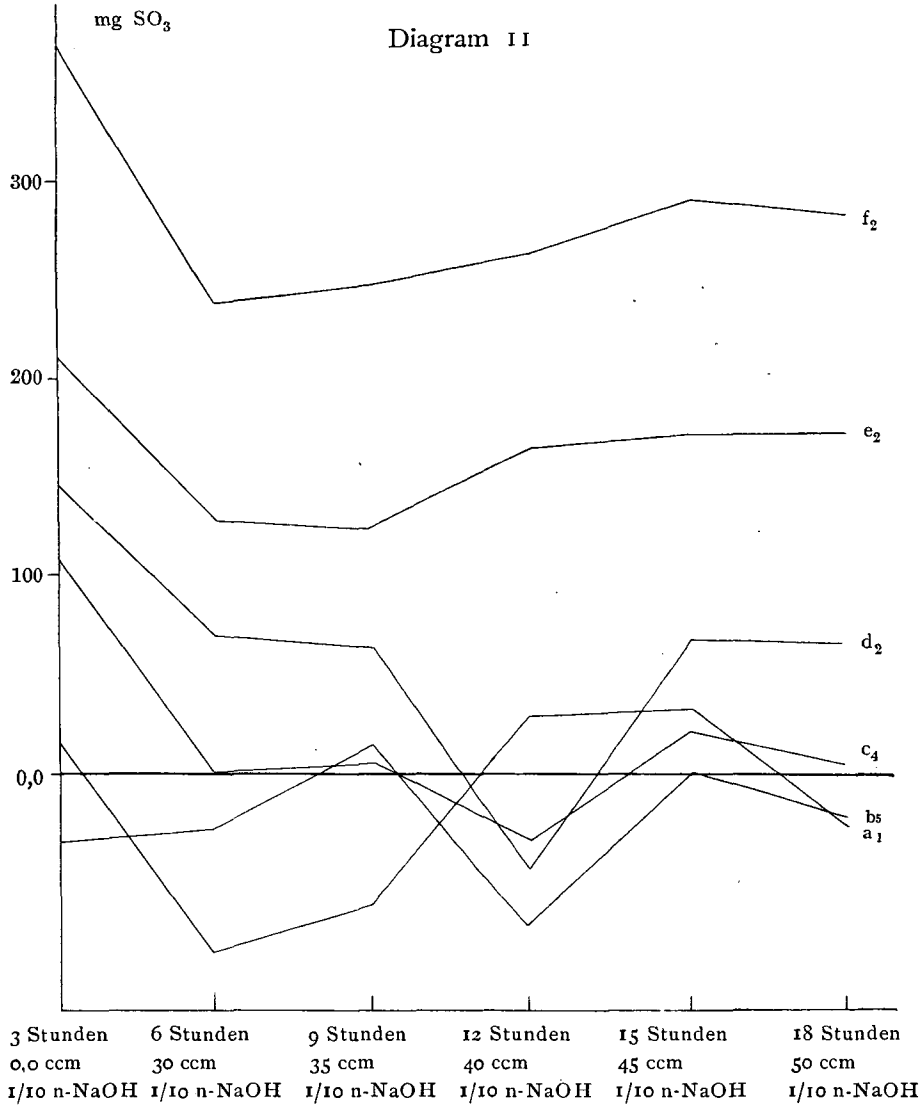
TABELLE XIII

6 mal: 5 ccm 1/10 n-NaOH zur jeden gebliebenen Brühe zugefügt und wieder 3 Stunden lang behandelt. 5 ccm Brühe zu 50 ccm verdünnt und auf Cr- und Säure-Gehalt bestimmt.

Versuch	mg Cr_2O_3 in 1 ccm bleib. Cr-Brühe	mg Cr_2O_3 gesammte geblieb.	mg Cr_2O_3 in ursprüngl. Cr-Brühe	mg Cr_2O_3 gebunden an Blösse
a_1	4,71	447,5	451,8	4,3
b_5	4,51	428,5	441,9	13,4
c_4	4,66	442,7	447,3	4,6
d_2	4,05	384,8	410,4	25,6
e_2	3,70	351,5	396,9	45,4
f_2	3,19	303,1	310,5	7,4

Versuch	mg SO_3 in 1 ccm bleib. Cr-Brühe	mg SO_3 gesammte geblieb.	mg SO_3 in ursprühgl. Cr-Brühe	mg SO_3 gebunden an Blösse
a_1	7,39	702,1	679,3	—22,8
b_5	7,21	685,0	628,9	—56,1
c_4	7,05	669,8	650,5	—19,3
d_2	6,49	616,6	614,5	—2,1
e_2	5,61	533,0	535,3	2,3
f_2	4,80	456,0	448,9	—7,5


mg Cr_2O_3
Diagram 1
200
100
0,0
f_2
e_2
d_2
b_5
c_4
a_1
3 Stunden 0,0 ccm 1/10 n-NaOH
6 Stunden 30 ccm 1/10 n-NaOH
9 Stunden 35 ccm 1/10 n-NaOH
12 Stunden 40 ccm 1/10 n-NaOH
15 Stunden 45 ccm 1/10 n-NaOH
18 Stunden 50 ccm 1/10 n-NaOH


mg SO_3
Diagram 11
300
200
100
0,0
f_2
e_2
d_2
c_4
b_5
a_1
3 Stunden 0,0 ccm 1/10 n-NaOH
6 Stunden 30 ccm 1/10 n-NaOH
9 Stunden 35 ccm 1/10 n-NaOH
12 Stunden 40 ccm 1/10 n-NaOH
15 Stunden 45 ccm 1/10 n-NaOH
18 Stunden 50 ccm 1/10 n-NaOH