



Title	Einfluss der Reduktions=Methoden auf die Ausflockungszahl
Author(s)	Grasser, G.; SAWAYAMA, S.
Citation	Journal of the College of Agriculture, Hokkaido Imperial University, Sapporo, Japan, 20(2), 73-78
Issue Date	1927-07-11
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/12611
Type	departmental bulletin paper
File Information	20(2)_p73-78.pdf



Einfluss der Reduktions-Methoden auf die Ausflockungszahl

I. Mitteilung

Von

Prof. Dr. G. GRASSER und Dr. S. SAWAYAMA

Aus der Praxis der Chromgerbung wissen wir, dass nicht nur die Basizität der Chromgerbbrühen auf den Verlauf der Gerbung einen grossen Einfluss hat, sondern dass auch bei gleicher Basizität eine wechselnde chemische Zusammensetzung der Brühen einen verschiedenartigen Gerbverlauf zur Folge hat. Wir wissen ferner, dass auch gleichbasische Chromsalze eine verschiedene Ausflockungszahl aufweisen können und dies wieder auf die Gerbung von Einfluss ist.

Bei den anorganischen Reduktionsmitteln, unter denen die SO_2 -Salze die wichtigste Rolle spielen, ist es natürlich nicht gleichgiltig, ob Sulfite, Bisulfite oder Thiosulfate zur Anwendung kommen oder ob freie schweflige Säure (Lösung von SO_2 in Wasser) benutzt werden.

Aber auch die organischen Reduktionsmittel verhalten sich ganz verschieden bei der Reduktion und die reduzierten Gerbbrühen zeigen auch ein ganz verschiedenartiges Gerbvermögen. Letzteres ist z. B. bei der Benutzung von Zuckerarten als Reduktionsmittel insofern verschieden von jenen der anderen Gerbbrühen, als bei dieser Reduktion Aldehyde entstehen und letztere an und für sich ein eigenartiges Gerbvermögen besitzen.

Benutzt man schliesslich organische Säuren oder Alkohole als Reduktionsmittel, so werden diese bei der Reduktion zu anderen Säuren oxydiert und verbleiben als solche in der Chromgerbbrühe erhalten; diese organisch-sauren Chromgerbbrühen zeigen natürlich ein anderes Gerbvermögen, als säurefreie Produkte. Häufig vermögen die organi-

schen Säuren aber komplexe Chromsalze zu bilden und weisen diese bekanntlich wieder ein ganz eigenartiges Gerbevermögen auf.

Ferner sei hervorgehoben, dass einige Reduktionsmittel bereits ohne Zusatz von Schwefelsäure reduzierend zu wirken vermögen, andere erfordern wiederum die Anwesenheit dieser oder einer anderen stärkeren Säure. Inwieweit dies bei den einzelnen Reduktions-Mitteln zutrifft, soll noch in einer späteren Arbeit genauer untersucht werden.

In der vorliegenden Untersuchung wurden folgende Reduktionsmittel herangezogen:

Methylalkohol	Glukose	Natriumsulfit
Milchsäure	Milchzucker	Natriumthiosulfat
Oxalsäure	Lösl. Stärke	Eisensulfat (Ferro)
Salz. Hydroxylamin	Cellulose-Extrakt	
Formaldehyd	Salzs. Anilin	
Glyzerin	Schweflige Säure	

Bei allen Reduktions-Mitteln wurde Schwefelsäure mitverwendet; die notwendige Säuremenge, um vollständige klare Chromsalzlösungen zu erhalten, schwankt bei den einzelnen Reduktionsmitteln in ziemlich weiten Grenzen und wurde in dieser Arbeit, mit Hilfe von Glyzerin gezeigt, wie die Mengen der Schwefelsäure die Ausflockungszahl der erhaltenen Chromsalzlösung beeinflusst.

Für alle Versuche wurden eine 1/5 molare Kalimbichromat-Lösung ($294/5 = 58,8$ g $K_2Cr_2O_7$) und zwar für jeden Versuch 50 ccm dieser Lösung benutzt.

Die erste Versuchsreihe bezog sich nun auf die Ermittlung jener minimalen Schwefelsäure-Mengen, welche noch eine klare Chromsalzlösung ergeben.

Die Schwefelsäure wurde als molare Lösung (98 g in 1 Liter) angewandt; als Reduktionsmittel fand Glyzerin und zwar in der Menge von 5 ccm (=6,3 g) Verwendung.

Folgende Tabelle gibt Aufschluss über die Ergebnisse der verschiedenen Versuche:

50 ccm 1/5 mol. $K_2Cr_2O_7$ -Lösung + 5 ccm Glyzerin reduziert unter Mitverwendung folgender Mengen mol. Schwefelsäure-Lösung:

ccm mol. H ₂ SO ₄	Löslichkeit des Chromsalzes	Ausflockungs-Zahl ¹⁾
30	klare Lösung	18,8 ccm 1/10 n-NaOH
25	„	13,2
24	„	10,6
23	„	7,7
22	„	5,3
21,7	„	4,0
21,35	„	3,2
21,10	„	3,0
21,0	„	0,
20,8	Niederschlag	0
20,6	„	0
20,4	„	0
20,2	„	0
20,0	„	0
15	„	0

Die Ausflockungs-Zahl wurde derart ermittelt, dass das Redukt. Produkt zu 250 ccm aufgefüllt und 25 ccm dieser Lösung zur Bestimmung der Ausflockungszahl herangezogen wurden. Die Ermittlung der Ausflockungs-Zahl wurde mit Hilfe einer eigens hierfür konstruierten Vorrichtung durchgeführt; in einem schwarz lackierten, hölzernen Kasten (25 × 10 × 10 cm) wurde eine 75-kerzige elektr. Birne horizontal eingebaut und in ihre unmittelbare Nähe ein schwarzverkleidetes Becherglas eingehängt. Letzteres hatte der Lampe zugekehrt einen kreisrunden Lichteinfall von 2 mm Durchmesser; durch den Dyndal-Effekt des einfallenden, schmalen Lichtstrahles konnte die erste leichte Trübung (Ausflockung) genau festgestellt werden, wenn die 1/10 n-NaOH unter heftigen Rühren tropfenweise aus der Bürette zufließen gelassen wurde.

Aus obiger Tabelle ist ersichtlich, dass für die genannten Bichromat- und Glycerin-Mengen 21,0 ccm molare Schwefelsäure jenes Minimum derselben vorstellen, bei dem die Lösung noch klar ist, die Ausflockungs-Zahl aber bereits Null beträgt. Eine Verminderung der Schwefelsäure-Menge auf 20,8 ccm hatte bereits eine deutliche Niederschlagsbildung zur Folge, d. h. es reichte die vorhandene Schwefelsäure-Menge nicht mehr aus, die reduzierten Chromsalze in solche basische Salze zu verwandeln, die noch in Wasser vollständig klar löslich sind. Mit abnehmender Schwefelsäure-Menge nahm also die

1) Der Durchschnitt zweier Bestimmungen.

Niederschlags-Bildung zu und erreichte diese bei 15 ccm molare Schwefelsäure eine ziemliche Menge.

Betrachtet man das Ansteigen der Ausflockungs-Zahl mit zunehmender Schwefelsäure-Menge, so findet man, dass *gleiche* Säure-Mengen nicht *gleiche* Zunahmen an der Ausflockungs-Zahl zur Folge haben. Während die Schwefelsäure-Mengen von 21 ccm bis 25 ccm um je einen ccm mol. Säure zunehmen, ergeben die Ausflockungs-Zahlen folgende Reihe:

$$0 : 5,3 : 7,7 : 10,6 : 13,2$$

wir haben also hier die verschiedenen Differenzen von 5,3, 2,4 2,9 und 2,6 ccm vorliegen. Ferner sehen wir, dass z. B. den beiden Säuremengen 21 und 25 ccm Ausflockungs-Zahlen von 0 und 13,2 entsprechen, dagegen den Säuremengen 25 und 30 die Ausflockungs-Zahlen 13,2 und 18,8; es liegt also den erstgenannten Zahlen eine Differenz von 13,2 den letztgenannten zwei Zahlen eine solche von 5,6 zugrunde.

Aus allen dieser Daten erkennen wir, dass ein höherer Schwefelsäuregehalt zwar stärker saure Chromsalze ergibt, dass aber deren Ausflockungs-Zahl nicht proportional ansteigt. Es scheint in allen unseren Versuchen zugrunde gelegenen Säuremengen noch nicht das Maximum derselben vorhanden gewesen zu sein, da bei Erreichung desselben doch einer gleichmässigen Säurezunahme auch eine proportionale Zunahme der Ausflockungs-Zahl entsprechen müsste. Die Feststellung dieser maximalen Werte soll ebenfalls einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben.

Im Verlaufe der weiteren Reduktions-Versuche konnte nun festgestellt werden, dass das für Glyzerin ermittelte Minimum von 21 ccm mol. Schwefelsäure meistens nicht ausreicht; durch blinde Vorversuche wurde so ein *Durchschnitts-Minimum* von 41,5 ccm mol. Schwefelsäure ermittelt und dieses nun bei allen folgenden Reduktionen angewandt; welches wahre Minimum den einzelnen Reduktions-Mitteln aber zukommt, soll ebenfalls erst durch eine spätere Untersuchung ermittelt werden.

Die folgende Tabelle gibt Aufschluss über die gefundenen Resultate:

50 ccm 1/5 mol. $K_2Cr_2O_7$ -Lösung + 41,5 ccm mol. H_2SO_4 -Lösung wurden unter Anwendung folgender Mengen Reduktions-Mittel (jeweils zu 250 ccm aufgefüllt) reduziert:

Reduktions-Mittel	Konzentration	Ausflockungs-Zahl
Methylalkohol	15 ccm	12.5
Milchsäure	3 ccm	27.1
Oxalsäure	8 g	∞
Salzs. Hydroxylamin	1.6 g	21.5
Formaldehyd (neutral)	15 ccm	17.8
Glyzerin (neutral)	5 ccm	15.7
Glukose... ..	1.6 g	13.9
Milchzucker	5.5 g	13.9
Lösl. Stärke... ..	1.9 g	31.4
Dextrin... ..	1.6 g	15.4
Cellulose-Extrakt 30° Bé.	3.5 g	17.4
Salzs. Anilin	0.4 g	0 (Niederschlag)
Schweflige Säure... ..	x g	35.3
Natriumsulfit	5.4 g	4.7
Natriumthiosulfat	6.2 g	7.1
Ferrosulfat	14.0 g	50.1

Die Ermittlung der Ausflockungs-Zahl wurde hier auf dieselbe Art, wie oben beschrieben, ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, dass hier von der 250 ccm Lösung des Reaktionsproduktes nur 10 ccm zur Bestimmung der Ausflockungs-Zahl herangezogen wurden.

Diese Aufstellung zeigt uns, dass salzsaures Anilin keine absolut klarlöslichen basischen Salze zu bilden vermag und hier die Lösung als solche bereits eine Ausflockungs-Zahl aufweist.

Oxalsäure ergibt dagegen überhaupt keine Ausflockungs-Zahl, da die sich gebildeten komplexen Salze durch Natriumhydroxyd nicht fällbar sind.

Die beiden Salze Natriumsulfit und Natriumthiosulfat benötigen zum Abspalten des Schwefeldioxyds bereits grosse Mengen von Schwefelsäure, daher fällt der ursprüngliche Säuregehalt, der allerdings teilweise durch die sich bildende Schwefelsäure wieder ergänzt wird. Trotzdem fallen hier aber die Ausflockungs-Zahlen sehr gering aus; wendet man aber Schwefeldioxyd als Gas an, so scheinen grössere Mengen desselben in der restlichen Chromsalz-Lösung zurückzubleiben, da hier die Ausflockungs-Zahl die maximale Grösse von 35,3 erreicht.

Dieser Zahl am nächsten kommt die Ausflockungs-Zahl der Milchsäure mit 27,1, die bei der Reduktion zu Essigsäure umgesetzt wird.

Während Methylalkohol einen verhältnismässig niederen Wert (12,5) ergibt, zeigt Formaldehyd merkwürdigerweise eine etwas höhere

dität (17,8); salzsaures Hydroxylamin ergibt eine noch etwas höhere Ausflockungs-Zahl mit 21,5 und dürfte dies auf die Bildung saurer Produkte zurückzuführen sein.

Von den Zuckerarten weist die lösliche Stärke einen auffallend hohen Wert (31,4) auf, während Glycerin und Dextrin einerseits (15,7 und 15,4), Glukose und Milchzucker (13,4) andererseits nahe bzw. ganz übereinstimmende Werte aufweisen. Celluloseextrakt dürfte schliesslich durch den Gehalt anorganischer Säuren (Schweflige Säure) eine etwas erhöhte Ausfällungszahl (17,4) ergeben.

Die hohe Ausflockungs-Zahl, die Ferrosulfat ergibt (50,1) erklärt sich aus der leichten Säure-Abspaltung aller Eisensalze.

Diese Gegenüberstellung der verschiedenen Reduktionsmittel zeigt uns also, dass nur chemisch ganz nahe Verwandte (z. B. Glukose und Milchzucker) übereinstimmende Werte für die Ausflockungs-Zahl ergeben, dass aber alle anderen Stoffe zumindestens gruppenweise verschiedene Werte für die Ausflockungs-Zahl aufweisen, was mit der chemisch ganz verschiedenen Wirksamkeit dieser Reduktions-Mittel zusammenhängt.

Diese Untersuchung hat also durch die Bestimmung der Ausflockungs-Zahl wissenschaftlich das erwiesen, was uns praktisch schon lange bekannt ist, nämlich, dass die verschiedenen Reduktions-Mittel zu Folge ihrer verschiedenen chemischen Wirkung auch chemisch verschieden zusammengesetzte Chromsalze ergeben, welche naturgemäss ein verschiedenes Gerbvermögen zeigen. Eine genauere Beschreibung über das verschiedene gerberische Verhalten dieser Chromsalze soll eine spätere Arbeit bringen.
