



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Die Reduction der Bichromate zu basischen Chromsalzen
Author(s)	Grasser, G.; NAGAHAMA, T.
Citation	Journal of the Faculty of Agriculture, Hokkaido Imperial University, 24(1), 25-38
Issue Date	1928-11-15
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/12639
Type	departmental bulletin paper
File Information	24(1)_p25-38.pdf



Die Reduction der Bichromate zu basischen Chromsalzen.

Von

Prof. Dr. G. GRASSER und Dr. T. NAGAHAMA.

In einer früheren Untersuchung hat der eine von uns¹⁾ den Einfluss der Reduktionsmethoden auf die Basizität der Chromsalze, d.h. auf die Ausflockungszahl derselben bei einer Anzahl von organischen und anorganischen Reduktionsmitteln unter Zuhilfenahme von Schwefelsäure untersucht und konnten ganz verschiedene Ausflockungszahlen festgestellt werden. Bei der mit Glyzerin reduzierten Chromsäurelösung ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$) wurde jenes Minimum an Schwefelsäure ermittelt, welches eine Ausflockungszahl Null bei klarer Lösung aufweist; es konnten 21 ccm mol. Schwefelsäure für 50 ccm 1/5 mol. Kaliumbichromat und 5 ccm Glyzerin festgestellt werden.

Es war nun von Interesse, eine Anzahl von Reduktionsmitteln auf die Bichromatlösung einwirken zu lassen und zu untersuchen.

- A) ob eine Reduktion ohne Schwefelsäure möglich ist und welcher Art das reduzierte Salz ist.
- B) ob Salzsäure, Ameisensäure und Essigsäure die Schwefelsäure dort zu ersetzen vermögen, wo die Gegenwart einer Säure erforderlich ist.
- C) wie gross das Minimum an Schwefelsäure für genannte Reduktionsmittel ist.

Als Reduktionsmittel fanden folgende Stoffe in der hier genannten Menge Verwendung:

Glukose	...	...	...	...	...	...	1,6 g
Glyzerin	...	...	...	...	...	...	5 ccm
Methylalkohol	...	...	...	...	...	...	15 ccm

1) GRASSER u. SAWAYAMA: Einfluss d. Reduktionsmethoden auf die Ausflockungszahl. Journ. College of Agric. Hokk. Imp. Univ. Vol. XX, Pt. 2, S. 73.

[Jour. Coll. Agr., Hokkaido Imp. Univ., Sapporo. Vol. XXIV, Pt. 1. Nov., 1928.]

Formaldehyd	...	...	...	...	...	15 ccm
Dextrin	...	...	...	...	...	1,6 g
Milchsäure	...	...	...	...	...	3 ccm
Natriumsulfit	...	...	...	...	...	9,2 g
Natriumthiosulfat	...	...	...	...	...	6,2 g
Ameisensäure	...	...	...	...	...	3 ccm
Tannin	...	...	...	...	...	2 g
Weinsäure	...	...	...	...	...	2 g
Natriumsulfid	...	...	...	...	...	5 g

Die Kaliumbichromatlösung wurde ebenfalls als $1/5$ molar ($\frac{294}{5}$ g $K_2Cr_2O_7$) und die Schwefelsäurelösung als molar (98 g H_2SO_4) in einem Liter Wasser verwendet.

Versuchs-Reihen A und B.

Je 50 ccm $1/5$ mol. Kaliumbichromatlösung wurden unter Rückflusskühlung mit den entsprechenden Mengen von Reduktionsmittel eine halbe Stunde lang erhitzt und nun eine Probe der Reaktionsflüssigkeit mit Wasserstoffsuperoxyd und Äther auf Chromsäure geprüft (Blaufärbung durch Perchromsäure). Fiel diese Reaktion positiv aus (d.h. Blaufärbung), so war hiermit der Beweis erbracht, dass die Reduktion ohne Säure nicht möglich ist. Es wurde dann die Versuchsreihe B derart fortgesetzt, dass nach und nach steigende Mengen der drei Säuren (Salzsäure, Ameisensäure, Essigsäure) je eine halbe Stunde lang einwirken gelassen wurden, bis die Perchromsäure-Reaktion negativ ausfiel (keine Blaufärbung). Die Ergebnisse dieser beiden Versuchsreihen sind in den Tabellen 1–12 verzeichnet. Aus diesen kann folgendes ersehen werden:

Glukose allein reduziert nicht, erst ein Zusatz von 40 ccm mol. Salzsäure gibt eine klare Chromsalzlösung, die keine Chromsäure mehr enthält. Nimmt man an Stelle von Salzsäure aber Ameisensäure, so vermögen 60 ccm derselben noch keine volle Reduktion zu bewirken, erst 70 ccm geben eine trübe, 80 ccm eine klare, voll reduzierte Chromsalzlösung. Benutzt man schliesslich Essigsäure, so vermögen selbst 100 ccm nach fünfständigem Kochen keine Reduktion zu erwirken.

Glyzerin allein angewandt, reduziert nur teilweise und sind sehr grosse Salzsäure-Mengen (250 ccm mol. HCl) erforderlich, um eine einigermaßen klare Chromsalzlösung zu erhalten. Auch Ameisensäure

und Essigsäure vermögen selbst in grossen Mengen keine klare Chromsalzlösung zu ergeben.

Methylalkohol reduziert weder für sich noch in Gegenwart von Salzsäure, Ameisensäure oder Essigsäure und vermögen die beiden letztgenannten Säuren erst in grösserem Überschuss (200 ccm) eine trübe, nur teilweise reduzierte Chromsalzlösung zu ergeben.

Formaldehyd allein angewandt, reduziert teilweise; erst ein Zusatz von 40 ccm mol. Salzsäure gibt eine chromsäurefreie, aber trübe Chromsalzlösung und bleibt diese Trübung auch bei 90 ccm Salzsäure noch bestehen. Dasselbe ist bei Gegenwart von Ameisensäure oder Essigsäure derfall.

Dextrin allein bewirkt keine Reduktion, erst ein Zusatz von 60 ccm mol. Salzsäure gibt eine klare, vollständig reduzierte Chromsalzlösung. Nimmt man aber statt der Salzsäure Ameisensäure oder Essigsäure, so tritt auch bei Mengen von 250 ccm mol. Säure keine Reduktion ein.

Milchsäure reduziert bereits ohne anderen Säurezusatz die Chromsäure ziemlich stark zur klaren Chromsalzlösung 10 ccm Salzsäure vermögen aber eine volle Reduktion zum klarlöslichen Chromsalz zu ergeben. Nimmt man an Stelle der Salzsäure aber Ameisensäure, so sind 40 ccm mol. Säure erforderlich, um eine volle Reduktion und 110 ccm mol. Säure, um eine klare Chromsalzlösung zu erhalten. Essigsäure wirkt hier dagegen gleich wie Salzsäure, indem bereits 10 ccm mol. Säure eine voll reduzierte, klare Lösung ergeben.

Natriumsulfit vermag weder allein, noch in Gegenwart von Salzsäure, Ameisensäure oder Essigsäure selbst im grossen Überschuss der Säuren eine volle Reduktion zu erzielen.

Natriumthiosulfat reduziert für sich allein sehr gut, eine volle Reduktion tritt aber erst in Gegenwart von 10 ccm mol. Salzsäure, Ameisensäure oder Essigsäure ein. In allen Fällen wird aber selbst bei grossem Säureüberschuss keine klare Lösung erhalten. Der unlösliche Bodensatz ist auch schwefelhaltig, aber in konz. Salzsäure löslich.

Ameisensäure allein als Reduktionsmittel benutzt, reduziert teilweise und vermag auch ein Zusatz von viel Salzsäure oder Essigsäure keine volle Reduktion ergeben.

Tannin allein angewandt, reduziert nur teilweise, erst ein Zusatz von 60 ccm mol. Salzsäure gibt eine voll reduzierte, klare Chromsalzlösung. Ersetzt man aber die Salzsäure durch 10 ccm mol. Ameisen-

säure oder Essigsäure, so tritt auch volle Reduction ein, aber es vermögen selbst grosse Überschüsse keine klare Lösung zu ergeben.

Weinsäure für sich angewandt, reduziert nur teilweise, ein Zusatz von 20 ccm mol. Salzsäure gibt volle Reduktion, aber trübe Lösung, erst 40 ccm mol. Salzsäure führen alles Unlösliche ins Lösliche über. Ameisensäure an Stelle von Salzsäure vermag bereits mit 20 ccm mol. Säure eine voll reduzierte und klare Chromsalzlösung zu ergeben. Bei Essigsäure sind dagegen 40 ccm mol. Säure hierfür erforderlich.

Natriumsulfid reduziert für sich allein, gibt aber eine trübe Chromsalzlösung. Setzt man Salzsäure hinzu, so vermögen selbst grosse Mengen keine vollständig klare Chromsalzlösung zu ergeben. Dasselbe ist bei Anwendung von Ameisensäure oder Essigsäure an Stelle von Salzsäure derfall.

Zusammenfassend zeigt Tabelle A das verschiedene Verhalten der untersuchten Reduktionsmittel. Es ist daraus ersichtlich, dass alle benutzten Reduktionsmittel reduzierend wirken, mit Ausnahme von Methylalkohol. Die stärkste Wirkung übt Milchsäure aus, ihr folgen Weinsäure und Glukose, schliesslich folgen Dextrin und Tannin. Vollständige Reduktionen, aber zu trüben Lösungen bewirken dagegen Glyzerin, Formaldehyd, Natriumthiosulfat und Natriumsulfid, eine nur teilweise Reduktion ergeben schliesslich Natriumsulfit und Formaldehyd.

In allen Fällen erweist sich Salzsäure als geeignetster Säurezusatz, bei Milchsäure als Reduktionsmittel vermag dieselbe Menge Essigsäure die Salzsäure und bei Weinsäure als Reduktionsmittel dieselbe Menge Ameisensäure die Salzsäure zu ersetzen. Es sind somit Milchsäure und Weinsäure als sehr brauchbare Reduktionsmittel auch dort anzusehen, wo man gerbende Chromsalze ohne anorganische Säuren herstellen will.

Versuchs-Reihe C.

Diese Reihe bezweckte die Feststellung des Minimums an Schwefelsäure, welche bei der vollen Reduction der Chromsäure zu Chromsalz notwendig ist. Als Reduktionsmittel kamen Glukose, Glyzerin, Formaldehyd, Natriumthiosulfat und Tannin zur Anwendung. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen die Tabellen 13-18 und kann daraus ersehen werden, dass Milchsäure bereits bei einem Zusatz von 0,8 ccm mol. Schwefelsäure, dagegen Formaldehyd (19,1), Glyzerin (21,2), Glukose (23,6), Natriumthiosulfat (27,2) und Tannin (34,4) ccm mol. Schwefelsäure erfordern. Es ist somit bei der Mitver-

wendung von Schwefelsäure wieder die Milchsäure das geeignetste Reduktionsmittel zur Erzielung klarer Chromsalzlösungen.

Für die praktische Chromgerbung werden sich also Milchsäure und Weinsäure als diejenigen Reduktionsmittel erweisen, welche bei kleinsten Mengen nahezu ohne Mineralsäuren eine volle Reduktion zu klaren Chromsalzlösungen erwirken. Da aber Milchsäure als technisches Produkt bei weitem billiger ist, als Weinsäure, kommt für die Praxis überhaupt nur diese in Betracht. Dazu ist noch zu bemerken, dass die mit Milchsäure reduzierten Brühen eine sehr hohe Ausflockungs-Zahl aufweisen, was für die milde Gerbwirkung dieses Chromsalzes wieder besonders ausschlaggebend ist. Es werden also die mit Milchsäure reduzierten Chromgerbbühen vorwiegend für die Feinlederfabrikation in Betracht kommen.

TABELLE A

Reduktion-Mittel	gibt Reduktion		reduziert nicht
	allein	mit X ccm. mol. Säure	
Glukose	o	40 ccm mol. HCl 80 ccm mol. Ameisens. } vollst. zur klaren Lösung	mit 100 ccm mol. Essigs.
Glyzerin	teilweise	250 ccm mol. HCl. 250 ccm mol. Ameis. 250 ccm mol. Essigs. } vollst. zur nicht ganz klaren Lösung	
Methylalkohol	o	200 ccm mol. Ameisens. 200 ccm mol. Essigs.	mit 200 ccm mol. HCl
Formaldehyd	teilweise	40 ccm mol. HCl 40 ccm mol. Ameis. 40 ccm mol. Essigs. } vollst. zur trüben Lösung	
Dextrin	o	60 ccm mol. HCl vollst. zur klaren Lösung	mit 250 ccm mol. Ameisens. mit 250 ccm mol. Essigsäure
Milchsäure	teilweise	10 ccm mol. HCl 10 ccm mol. Essigs. } vollst. zur klaren Lösung 40 ccm mol. Ameis. vollst. zur trüben Lösung 110 ccm mol. Ameis. vollst. zur klaren Lösung	
Natriumsulfit	teilweise	250 ccm mol. HCl 250 ccm mol. Ameis. 250 ccm mol. Essigs. } teilweise zur klaren Lösung	
Natrium-thiosulfat	grossenteil	10 ccm mol. HCl 10 ccm mol. Ameis. 10 ccm mol. Essigs. } vollst. zur trüben Lösung 250 ccm mol. HCl 250 ccm mol. Ameis. 250 ccm mol. Essigs. } vollst. zur trüben Lösung	
Ameisensäure	teilweise	250 ccm mol. HCl 250 ccm mol. Essigs. } teilweise zur klaren Lösung	
Tannin	teilweise	60 ccm mol. HCl vollst. z. klaren Lösung 10-250 ccm mol. Ameis. } vollst. zur trüben Lösung 10-250 ccm mol. Essigs. } Lösung	
Weinsäure	teilweise	20 ccm mol. HCl vollst. zur trüben Lösung 40 ccm mol. HCl vollst. zur trüben Lösung 20 ccm mol. Ameis. vollst. zur klaren Lösung 40 ccm mol. Essigs. vollst. zur klaren Lösung	
Natriumsulfid	vollständig	10-250 ccm mol. HCl 10-250 ccm mol. Ameis. 10-250 ccm mol. Fssigs. } vollst. zur trüben Lösung	

TABELLE 1.

GLUKOSE			
No.	Zusatz ccm molare Säure	Reduktions-Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	0	30 Minuten	+
2	20 HCl	60 „	—
3	30 HCl	90 „	—
4	40 HCl	120 „	— (klare Lösung)
5	0	30 Minuten	+
6	20 Ameis.	60 „	+
7	60 „	180 „	+
8	70 „	210 „	— (trübe Lösung)
9	80 „	240 „	— (klare Lösung)
10	0	30 Minuten	+
11	20 Essigs.	60 „	+
12	100 „	300 „	+

TABELLE 2.

GLYCERIN			
No.	Zusatz ccm molare Säure	Reduktions-Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	0	30 Minuten	+ (trübe Lösung)
2	20 HCl	60 „	—
3	300 „	300 „	—
4	250 „	600 „	— (etwas unlösl. Bodensatz)
5	0	30 Minuten	+
6	20 Ameis.	60 „	— (trübe Lösung)
7	50 „	120 „	— „ „
8	100 „	300 „	— „ „
9	250 „	600 „	— (viel unlösl. Bodensatz)
10	0	30 Minuten	+
11	20 Essigs.	60 „	— (trübe Lösung)
12	100 „	300 „	— „ „
13	350 „	600 „	— „ „

TABELLE 3.

METHYL-ALKOHOL			
No.	Zusatz ccm molare Säure	Reduktions-Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	0	30 Minuten	+
2	20 HCl	60 „	+
3	50 „	150 „	+
4	60 „	180 „	—
5	0	30 Minuten	+
6	20 Ameis.	60 „	+
7	100 „	300 „	+
8	200 „	600 „	+
9	0	30 Minuten	+
10	20 Essigs.	60 „	+
11	100 „	300 „	+
12	200 „	600 „	+

TABELLE 4.

FORMALDEHYD			
No.	Zusatz ccm molare Säure	Reduktions-Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	0	30 Minuten	+
2	20 HCl	60 „	+
3	40 „	90 „	— (trübe Lösung)
4	90 „	300 „	— (unlösl. Bodens.)
5	0	30 Minuten	+
6	10 Ameis.	60 „	— (trübe Lösung)
7	40 „	120 „	— „ „
8	250 „	240 „	— „ „
9	0	30 Minuten	+
10	10 Essigs.	60 „	— (trübe Lösung)
11	40 „	120 „	— „ „
12	250 „	240 „	— (viel unlösl. Bodens.)

TABELLE 5.

DEXTRIN			
No.	Zusatz ccm molare Säure	Reduktions-Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	0	30 Minuten	+
2	10 HCl	60 „	+
3	40 „	120 „	+
4	60 „	150 „	+
5	0	30 Minuten	+
6	10 Ameis.	60 „	+
7	250 „	240 „	+
8	0	30 Minuten	+
9	10 Essigs.	60 „	+
10	250 „	240 „	+

TABELLE 6.

MILCHSÄURE			
No.	Zusatz ccm molare Säure	Reduktions-Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	0	30 Minuten	+
2	10 HCl	60 „	— (klare Lösung)
3	0	30 Minuten	+
4	10 Ameis.	60 „	—
5	40 „	120 „	— (etwas trübe)
6	100 „	180 „	— (klare Lösung)
7	0	30 Minuten	+
8	10 Essigs.	60 „	— (klare Lösung)

TABELLE 7.

NATRIUMSULFIT			
No.	Zusatz ccm molare Säure	Reduktions-Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	0	30 Minuten	+
2	10 HCl	60 „	+
3	100 „	180 „	+
4	250 „	240 „	+
5	0	30 Minuten	+
6	10 Ameis.	60 „	+
7	100 „	150 „	+
8	250 „	240 „	+
9	0	30 Minuten	+
10	10 Essigs.	60 „	+
11	100 „	150 „	+
12	250 „	240 „	+

TABELLE 8.

NATRIUMTHIOSULFAT			
No.	Zusatz ccm molare Säure	Reduktions-Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	0	30 Minuten	+
2	10 HCl	60 „	— (trübe Lösung)
3	100 „	150 „	—
4	250 „	240 „	— (viel unlösl. Bodens.)
5	0	30 Minuten	+
6	10 Ameis.	60 „	— (trübe Lösung)
7	100 „	150 „	—
8	250 „	240 „	—
9	0	30 Minuten	+
10	10 Essigs.	60 „	— (trübe Lösung)
11	100 „	150 „	—
12	250 „	240 „	— (viel unlösl. Bodens.)

TABELLE 9.

AMEISENSÄURE			
No.	Zusatz ccm molare Säure	Reduktions-Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	0	30 Minuten	+
2	10 HCl	60 „	+
3	100 „	150 „	+
4	250 „	240 „	+
5	0	30 Minuten	+
6	10 Essigs.	60 „	+
7	100 „	150 „	+
8	250 „	240 „	+

TABELLE 10.

TANNIN			
No.	Zusatz ccm molare Säure	Reduktions-Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	0	30 Minuten	+
2	10 HCl	60 „	— (trübe Lösung)
3	60 „	150 „	— (klare Lösung)
4	0	30 Minuten	+
5	10 Ameis.	60 „	— (trübe Lösung)
6	100 „	180 „	—
7	250 „	240 „	— (trübe Lösung)
8	0	30 Minuten	+
9	10 Essigs.	60 „	— (trübe Lösung)
10	100 „	180 „	—
11	240 „	240 „	— (trübe Lösung)

TABELLE 11.

WEINSÄURE			
No.	Zusatz ccm molare Säure	Reduktions-Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	0	30 Minuten	+
2	10 HCl	60 „	+
3	20 „	90 „	— (trübe Lösung)
4	40 „	120 „	— (klare Lösung)
5	0	30 Minuten	+
6	10 Ameis.	60 „	+
7	20 „	90 „	— (klare Lösung)
8	0	30 Minuten	+
9	20 Essigs.	90 „	+
10	40 „	120 „	— (klare Lösung)

TABELLE 12.

NATRIUMSULFID			
No.	Zusatz ccm molarer Säure	Reduktions- Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	0	30 Minuten	— (trübe Lösung)
2	10 HCl	60 „	—
3	100 „	180 „	—
4	250 „	240 „	— (trübe Lösung)
5	0	30 Minuten	— (trübe Lösung)
6	10 Ameis.	60 „	—
7	100 „	180 „	—
8	250 „	240 „	— (trübe Lösung)
9	0	30 Minuten	— (trübe Lösung)
10	10 Essigs.	60 „	—
11	100 „	150 „	—
12	250 „	240 „	— (trübe Lösung)

TABELLE 13.

50 ccm 1/5 mol. $K_2Cr_2O_7$ -Lösung + 1,6 g Glukose			
No.	Zusatz ccm molarer Säure	Reduktions- Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	24,0 H_2SO_4	30 Minuten	—
2	23,0 „	30 „	+
3	23,1 „	30 „	+
4	23,5 „	30 „	+
5	23,8 „	30 „	—
6	23,7 „	30 „	—
7	23,6 „	30 „	—

TABELLE 14.

50 ccm 1/5 mol. $K_2Cr_2O_7$ -Lösung+5 ccm Glycerin			
No.	Zusatz ccm molarer Säure	Reduktions- Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	30 H_2SO_4	30 Minuten	—
2	20 „	30 „	+
3	24 „	30 „	—
4	23 „	30 „	—
5	22 „	30 „	—
6	21 „	30 „	+
7	21,6 „	30 „	—
8	21,5 „	30 „	—
9	21,4 „	30 „	—
10	21,3 „	30 „	—
11	21,2 „	30 „	—
12	21,1 „	30 „	+

TABELLE 15.

50 ccm 1/5 mol. $K_2Cr_2O_7$ -Lösung+15 ccm Formaldehyd			
No.	Zusatz ccm molarer Säure	Reduktions- Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	20 H_2SO_4	30 Minuten	—
2	19 „	30 „	+
3	19,2 „	30 „	—
4	19,1 „	30 „	—

TABELLE 16.

50 ccm 1/5 mol. $K_2Cr_2O_7$ -Lösung+3 ccm Milchsäure			
No.	Zusatz ccm molarer Säure	Reduktions- Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	2 H_2SO_4	30 Minuten	—
2	1 „	30 „	—
3	0,8 „	30 „	—
4	0,7 „	30 „	+

TABELLE 17.

50 ccm 1/5 mol. $K_2Cr_2O_7$ -Lösung + 9,2 g $Na_2S_2O_3$			
No.	Zusatz ccm molarer Säure	Reduktions- Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	25 H_2SO_4	30 Minuten	+
2	30 „	30 „	—
3	27 „	30 „	+
4	27,1 „	30 „	+
5	26,2 „	30 „	—

TABELLE 18.

50 ccm 1/5 mol. $K_2Cr_2O_7$ -Lösung + 2 g Tannin			
No.	Zusatz ccm molarer Säure	Reduktions- Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	20 H_2SO_4	30 Minuten	+
2	30 „	30 „	+
3	40 „	30 „	—
4	35 „	30 „	—
5	34 „	30 „	+
6	34,5 „	30 „	—
7	34,4 „	30 „	—
8	34,3 „	30 „	+