



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Refraktometrische Untersuchung der Chrmsäure=Reduktion
Author(s)	Grasser, Georg; OHOKI, Hiroshi
Citation	Journal of the Faculty of Agriculture, Hokkaido Imperial University, 27(2), 289-294
Issue Date	1930-10-21
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/12664
Type	departmental bulletin paper
File Information	27(2)_p289-294.pdf



Refraktometrische Untersuchung der Chromsäure-Reduktion

Arbeiten aus dem Institute für Gerbereiwissenschaft

XVI. Mitteilung

Von

Prof. Dr. **GEORG GRASSER** und **HIROSHI OHOKI**

Zur Herstellung basischer Chromsalze werden bekanntlich in der Praxis noch häufig mit Schwefelsäure versetzte Alkalibichromate durch Behandeln mit organischen Stoffen oder anorganischen Salzen reduziert. Die hierbei in Reaktion tretenden Mengen wurden bereits vor einiger Zeit experimentell ermittelt^{*)}; in einer späteren Arbeit wurden die Bedingungen dieses Reduktionsverlaufes noch näher untersucht.^{**)} Es war nun von Interesse, Versuche anzustellen, ob ein *Überschuss* eines Reduktionsmittels sich auf refraktometrischem Wege feststellen lässt und wurde zu diesem Zwecke folgende Versuchsreihe durchgeführt:

Je 25 ccm 1/5 mol. $K_2Cr_2O_7$ -Lösung wurden unter Zufügen von 11 ccm mol. H_2SO_4 und unter Anwendung steigender Mengen der betreffenden Reduktionsmittel 30 bis 60 Minuten lang unter Rückflusskühlung gekocht und die Reaktionsprodukte hierauf mit H_2O_2 + Schwefeläther auf noch vorhandene CrO_3 geprüft. Fiel diese Probe positiv aus (Blaufärbung), so deutete dies auf eine unvollständige Reduktion hin, es war also zu wenig Reduktionsmittel angewandt worden.

^{*)} GRASSER-SAWAYAMA: Journ. Coll. Agric. Hokk. Imp. Univ. XX, 2, S. 73 (1927).

^{**)} GRASSER-NAGAHAMA; Journ. Coll. Agric. Hokk. Imp. Univ. XXIV, 1, S. 25 (1928).

In diesem Falle wurde ein neuer Versuch mit grösseren Mengen des Reduktionsmittels durchgeführt und hernach wieder obige Chromsäureprobe angestellt. Sobald diese negativ ausfiel (farblos), war alle Chromsäure zu bas. Chromsalz reduziert worden.

Als Reduktionsmittel kamen folgende Stoffe in den dort genannten Mengen zur Anwendung:

Milchsäure	0.5, 1.0, 2.0, 3.0 ccm.
Oxalsäure	1.0, 2.0, 4.0, 6.0 g
Formaldehyd	1.0, 2.0, 3.0, 6.0 ccm.
Glyzerin	0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 ccm.
Glukose.....	0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0 g
Hydroxylamin	0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2 g
Milchzucker	0.7, 1.0, 1.5, 2.0, 1.5, 3.0 g
lösl. Stärke	0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 1.0, 1.2, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 g
Dextrin	0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 0.9, 1.0, 1.2, 2.0, 3.0, 3.5 g.
Mannit	0.5, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 g.
Erythrit.....	1.8, 3.0 g
Cellulose-Extrakt.....	0.5, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 g
Na ₂ SO ₃	0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 g

Zu diesen in Verwendung gekommenen Reduktionsmitteln sei bemerkt, dass alle auch im Überschuss *klare*, niederschlagfreie Chromsalzlösungen ergaben; eine Ausnahme machte nur Na₂SO₃, das in Mengen von 2g bereits eine Spur Trübung ergab.

Eine volle Reduktion ergaben diese Reduktionsmittel unter Anwendung folgender Minimalmengen:

Milchsäure (1ccm), Oxalsäure (4g), Formaldehyd (6ccm), Glyzerin (0.5ccm), Glukose (1.5g), Na₂SO₃ (2.5g), Hydroxylamin (0.8g), Milchzucker (1.5g), lösl. Stärke (0.6g), Dextrin (0.5g), Cellulose-Extrakt (2.5g), Mannit (0.5g), Erythrit (1.8g).

Während die meisten Reduktionsmittel bereits nach 30 Minuten langem Kochen völlig zur Wirkung kamen, erforderten lösl. Stärke und Dextrin ein 60 Minuten langes Kochen, um volle Reduktion bei der dort genannten Menge zu bewirken.

Die reduzierten Produkte wurden filtriert, um eventuell vorhandene Spuren unlöslicher Stoffe abzuschneiden. Die klaren Filtrate kamen nun

bei Zimmertemperatur (22.5°C) zur refraktometrischen Untersuchung, welche folgendes ergab.

1) *Milchsäure*: 0.5 ccm verursachten eine unvollständige Reduktion, die Ablenkung betrug 1.3440. 1ccm hatte dagegen eine volle Reduktion zur Folge, die Ablenkung war auf 1.3450 gestiegen. Überschüssige Mengen (2 und 3 ccm) verursachten Ablenkungen von 1.3470 und 1.3495.

Diese Zahlen zeigen, dass bereits der kleinste Überschuss an Milchsäure eine mässige Zunahme der Ablenkung zur Folge hatte.

2) *Oxalsäure*: 1g bzw. 2g vermochten keine volle Reduktion durchzuführen, die refraktometrischen Werte betrugen hier 1.3440 und 1.3345.

Bei 4g Oxalsäure war volle Reduktion eingetreten, die Ablenkung betrug 1.3460, ein weiterer Überschuss von 2g Oxalsäure ergab eine Ablenkung von 1.3495.

3) *Formaldehyd* in Mengen von 1.2 und 3 ccm angewandt, verursachte negative Reduktionsergebnisse und betrugen die Ablenkungen 1.345, 1.3444 und 1.3450; Mengen von 6 und 8 ccm hatten volle Reduktion und Ablenkungen von 1.3475 und 1.3490 zur Folge.

4) *Glyzerin* verursachte bereits in einer Menge von 0.5 ccm volle Reduktion, die Ablenkung betrug 1.3440; 1, 2, 3 und 4 ccm erhöhten diese Zahl auf 1.3455, 1.3485, 1.3515 und 1.3539.

5) *Glukose* in Mengen von 0.2 und 0.4g angewandt, verursachte eine nur mässige Reduktion bei übereinstimmenden Refraktometer-Werten (1.3431); Mengen von 0.6, 0.8 und 1g hatten auch keine volle Reduktion zur Folge, hoben aber die Refraktometer-Werte auf 1.3440, 1.3445 und 1.3450.

Erst Glukosemengen von 1.5g aufwärts (1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0g) bewirkten volle Reduktion und hatten Refraktometer-Werte von 1.3460, 1.3475, 1.3400, 1.3500 und 1.3516 zur Folge.

6) *Natriumsulfit, kalzinert* in Mengen von 0.5, 1, 1.5 und 2g angewandt, gab klare, aber nicht völlig reduzierte Lösungen, denen Refraktometer-Werte von 1.3460, 1.3425 und 1.3491 entsprachen; hierbei ergaben 1.5 und 2g Sulfit gleiche Ablenkungen. 2.5g Sulfit hatten eine volle Reduktion zur Folge, aber die Lösung war bereits stark ausgefällt und zeigte einen Refraktometer-Wert von 1.3471.

7) *Hydroxylamin*: 0.4 und 0.6g verursachten keine völlige Reduktion und zeigten die Refraktometerablenkungen Werte von 1.3440 und 1.3441; 0.8g bewirkten bereits volle Reduktion mit 1.3445 als

Refraktometerzahl. Mengen von 1.0 und 1.2g hoben letztere auf 1.3450 und 1.3460 empor.

8) *Lösl. Stärke*: Dieses Reduktionsmittel vermochte selbst im Überschuss von 4g angewandt keine volle Reduktion bei halbstündigem Kochen zu bewirken; wurde die Reaktionsdauer aber auf eine Stunde verlängert, so genügten bereits 0.4g hierfür und entsprach dieser Menge eine Refraktometerzahl von 1.3465. Wurden 0.6, 0.8, 1.5 und 2.5g Stärke angewandt, so stiegen hierdurch die Refraktometerzahlen auf 1.3475, 1.3480, 1.3505 und 1.3531 an.

9) *Milchzucker* ergab weder mit 0.7g noch mit 1.0g volle Reduktion und entsprachen diesen Mengen die Werte 1.3445 und 1.3455; erst 1.5g Milchzucker reduzierten völlig, die Refraktometerzahl stieg auf 1.3471 und vermochten Mengen von 2.0, 2.5 und 3.0g des Reduktionsmittels Zahlen von 1.3490, 1.3510 und 1.3525 zu ergeben.

10) *Dextrin* verhielt sich ähnlich wie lösliche Stärke, indem es bei 1.5g eine halbe Stunde zur Reaktion gebracht, noch nicht zur vollen Reduktion genügte. Wurde das Erhitzen aber auf eine Stunde ausgedehnt, so genügten bereits 0.5g und wurde hierbei eine Refraktometerzahl von 1.3470 erhalten. 0.9g ergaben nach einer Stunde Reaktionsdauer 1.3485, 2g ergaben hierbei 1.3520, 3g 1.3550 und 3.5g einen Wert von 1.3565.

11) *Mannit* reduzierte nach 30 Minuten bereits in einer Menge von 0.5g und betrug hier die Refraktometerzahl 1.3441; Mengen von 0.8, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 und 3.5g des Reduktionsmittels verursachten Werte von 1.3451, 1.3460, 1.3472, 1.3490, 1.3508, 1.3522 und 1.3540.

12) *Erythrit* verhielt sich dem Mannit ganz ähnlich und ergaben Mengen von 1.8g und 3.0g Refraktometerzahlen von 1.3480 und 1.3520.

13) *Cellulose-Extrakt* reduzierte erst in einer Menge von 2.5g bei halbstündigem Erhitzen, wobei eine Refraktometer-Ablenkung von 1.3485 erzielt wurde. Dagegen ergaben Extraktmengen von 0.5, 1.0, 1.5 und 2.0g Werte von 1.3450, 1.3458, 1.3463 und 1.3475.

Zusammenfassung. Vergleichen wir sowohl bei zahlenmässiger Zunahme eines Reduktionsmittels die hierzu gehörigen Refraktometerzahlen als auch die verschiedenen, ähnlich wirkenden Reduktionsmittel bei gleichen Mengen in Bezug auf ihren Einfluss auf die refraktometrische Ablenkung, so können wir deutlich die Verschiedenheit des Reaktionsverlaufes erkennen.

In jenen Fällen, in denen ansteigende Mengen des Reduktionsmittels noch *nicht* zur vollen Reduktion führten, gelangten wechselnde,

uns unbekannte Mengen desselben zur Reaktion und es entstanden wechselnde unbekannte Mengen und Arten von Substanzen. Derart konnten auch arithmetisch ansteigende Mengen des Reduktionsmittels kein vollständig regelmässiges Ansteigen der Refraktometerzahlen ergeben und lassen die kleinen Abweichungen auf den komplizierten Verlauf der Reaktion schliessen.

Auffallend ist der abweichende Reaktionsverlauf der Oxalsäure und des Formaldehyds und erklärt sich dies für die erstere daraus, dass sie nicht nur komplexe Chromsalze bildet, sondern dass sie auch in das Molekül dieser Verbindung eintritt. Der Reaktionsverlauf aller anderen untersuchten Reduktionsmittel zeigte eine auffallende Ähnlichkeit.

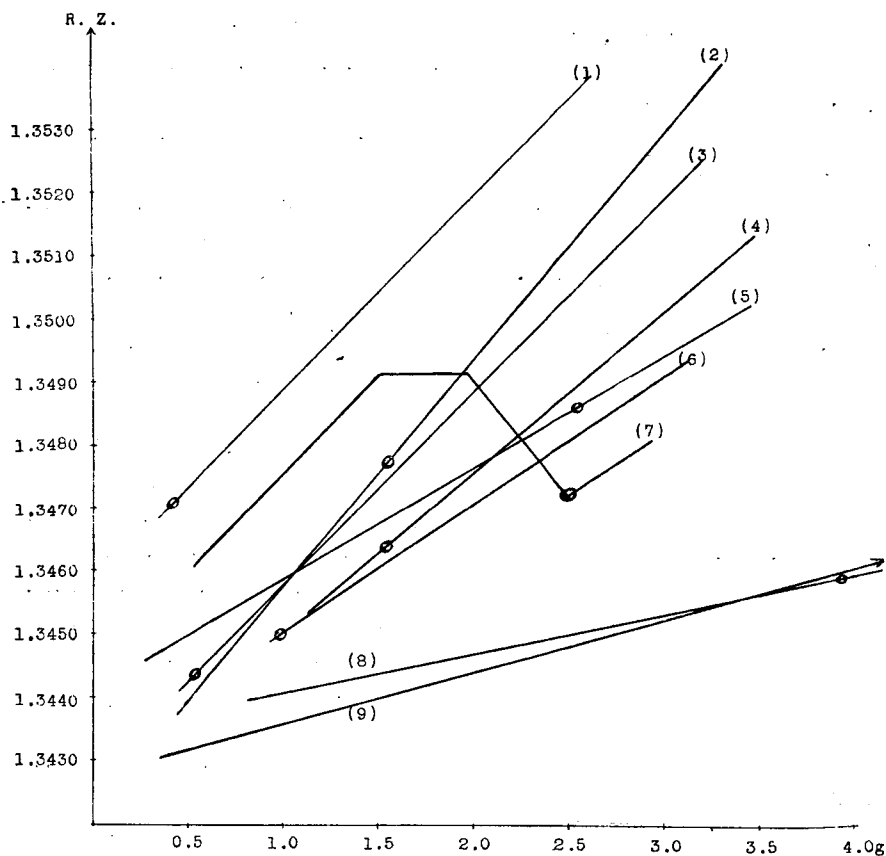
Eine Ausnahme machte nur das Natriumsulfit, das in der Zone von 1.5g bis 2.0g einen Stillstand in der Zunahme der Refraktometer-Zahl aufwies, um bei Mengen *über* 2.0g deutlich rückgängige Werte anzunehmen, was auf den hier eintretenden Fällungsbeginn unlöslicher Chromsalze zurückzuführen ist. Erst weitere Sulfitmengen (3.0g) verursachen bei zunehmender Fällung ein Austeigen des Refraktometer-Wertes, was hier *unverändertes* Sulfit verursacht, da letzteres als konzentrierte Lösung einen Wert von 1.3780 zeigt. Inwieweit chemische Ähnlichkeit bezw. Identität sich auch hier durch übereinstimmende Werte zu erkennen gibt, zeigt das Beispiel der zwei Stoffe lösliche Stärke und Dextrin, welche zahlenmässig fast völlig zusammenfallen.

Eine gute Übersicht über den regelmässigen Verlauf der mit Hilfe der Refraktometer-Zahlen konstruierten Linien gibt beifolgendes Diagramm (Vergl: S. 294).

In denselben sind auf jeder Linie noch jene Punkte (o) markiert, bei welchen zuerst volle Reduktion eingetreten war; diese lagen gruppenweise beisammen z. B. für Glyzerin und lösliche Stärke bezw. Dextrin, für Milchzucker und Glukose, für Cellulose-Extrakt und Natriumsulfit.

Bei Oxalsäure ist dieser Punkt weit und bei Formaldehyd ganz nach rechts hinausgerückt. Der Verlauf dieser Linien zeigt somit, dass jene *Minimalmenge* eines Reduktionsstoffes, welche gerade zur vollen Reduktion der Chromsäure ausreicht, refraktometrisch *keine* charakteristische Lage einnimmt, bezw. dass an diesem Punkte keine Knickung der Linie vorhanden ist. Dies erklärt sich daraus, dass bei der Reduktion der Chromsäure aus den angewandten Reduktionsmitteln Aldehyde und ähnliche Oxydationsprodukte entstehen, deren refrakto-

metrischer Wert nahe an jenem des Reduktionsmittels liegt. Dort wo das Reduktionsmittel starke chemische Veränderungen *vor* Eintritt der vollen Reduktion erfährt, z. B. das Natriumsulfit, treten daher auch Knickungen in der Kurve auf.



- | | |
|-------------------------------|-------------------|
| (1) lösliche Stärke (Dextrin) | (6) Milchsäure |
| (2) Milchzucker | (7) Natriumsulfit |
| (3) Glycerin | (8) Oxalsäure |
| (4) Glukose | (9) Formaldehyd |
| (5) Cellulose-Extrakt | |