



Title	Arbeiten aus dem Institut für Gerberei-Wissenschaft . Mitteilung
Author(s)	Grasser, G.; NAKANISHI.
Citation	Journal of the Faculty of Agriculture, Hokkaido Imperial University, 23(3), 87-125
Issue Date	1929-05-10
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/12629
Type	bulletin (article)
File Information	23(3)_p87-125.pdf



[Instructions for use](#)

Arbeiten aus dem Institut für Gerberei- Wissenschaft IV. Mitteilung

Prof. Dr. G. Grasser u. Dr. Nakanishi

1. Die Gerbwirkung alkoholischer Gerbstofflösungen

Die Theorie des Ladungsausgleiches,¹⁾ nach welcher für das Zustandekommen des Leders die Ionen H und OH unerlässlich sind, scheint durch die Versuche der wasserfreien, alkoholischen Gerbung mit pflanzlichen Gerbstoffen ihre Bestätigung zu finden²⁾; es konnte bei diesen Versuchen festgestellt werden, dass z.B. vom Quebrachogerbstoff nur 1.1 % irreversibel an Hautpulver gebunden wurden, während derselbe Versuch bei Anwendung von Wasser einen Wert von 50,3 % ergab.

In weiterer Verfolgung dieses Verhaltens alkoholischer Gerbstofflösungen konnte festgestellt werden³⁾, dass Formaldehyd in alkoholischer Lösung auf Gelatine keine nachweisbare Gerbwirkung auszuüben im Stande ist; eine deutliche Gerbwirkung konnte dagegen auf dieselbe Weise durch Chinon erreicht werden. Wurde an Stelle der Gelatine mit Alkohol entwässerte Blösse für diese Versuche herangezogen, so konnte aber bei Formaldehyd und Chinon eine deutliche Gerbwirkung festgestellt werden und scheint dieses Verhalten der Gerbstoffe in alkoholischer Lösung sich daraus zu erklären, dass bereits Spuren vorhandenen Wassers für die Gerbung der Blösse genügen.

In der vorliegenden Untersuchung sollten nun ausser Formaldehyd und Chinon noch andere Gerbstoffe herangezogen werden und es wurden Galläpfeltannin, fester Quebrachoextrakt, fester Eichenholzextrakt, Formaldehyd und Neradol ND in alkoholischer Lösung angewandt. Die gerbende Wirkung dieser Lösungen gegenüber trockenen Gelatinefolien wurde einerseits durch Ermittlung des Schmelzpunktes, andererseits durch Quellversuche in verdünnter Säure und Natronlauge festgestellt. Letztgenannte Methode stützt sich auf die Ermittlung der Gerbgeschwindigkeit und Gerbintensität.⁴⁾

1) Procter u. Wilson: J. A. C. S. 109, 1327 (1916).

2) Chambard u. Mezey: J. S. L. T. C. 9, 57 (1925).

3) Grasser: J. Colleg Agric. Hokk. Imp. Univ. Vol. XX, Pt. 2 S. 49.

4) Grasser: Collegium 609, 1 (1921).

[Jour. Agr. Facul., Hokkaido Imp. Univ., Sapporo, Vol. 23, Pt. III, April, 1929]

Bezüglich der zu diesen Versuchen herangezogenen Gerbstoffen sei erwähnt, dass als pflanzliche Gerbstoffe nur trockene Extrakte bzw. Tannin in Verwendung kamen; es wurden je 5 g Extrakt in 50 ccm Aethylalkohol gelöst; vom Chinon und Neradol ND in Pulver wurde dieselbe Menge angewandt. Formaldehyd wurde in der Menge von 3 ccm der 40 % igen Lösung benutzt.

Die Versuche wurden derart durchgeführt, dass je 0,5 g trockene Gelatinefolien in 60 ccm der genannten Gerbstofflösungen drei Tage lang belassen und hernach abtropfen gelassen wurden. Bei der einen Versuchsreihe wurden die gegerbten Gelatinefolien in einer mit Wasser beschickten Eprovette, die in ein Wasserbad getaucht war, der Schmelzpunkts-Bestimmung unterworfen. Bei der anderen Versuchsreihe wurde je die Hälfte der gegerbten Gelatinefolie in 20 ccm n/10 NaOH 24 Stunden lang zur Quellung belassen, hernach in Filterpapier durch leichtes Pressen oberflächlich getrocknet und schliesslich gewogen. Die Resultate dieser Untersuchung zeigt Tabelle I. Man ersieht

TABELLE I

Gerbindendes Mittel	Schmelzpunkt der behandelten Gelatine	Gewicht nach der Quellung mit	
		n/10—HCl	n/10—NaOH
Formaldehyd	94,5° C	4,072 g	4,138 g
Chinon	41° C	4,652 g	5,818 g
Neradol ND	34° C	4,584 g	5,443 g
Quebrachoextr.	37° C	4,542 g	5,550 g
Eichenholzextr.	37° C	4,981 g	5,570 g
Galläpfeltannin	36° C	4,522 g	5,518 g

daraus, dass der ursprüngliche Schmelzpunkt der Gelatine (ca. 35° C) von den pflanzlichen Gerbstoffen kaum beeinflusst wird, d.h. die gerbende Wirkung dieser Gerbstoffe in alkoholischer Lösung ist eine ganz mässige. Auch Neradol ND vermag in alkoholischer Lösung seine sonst so starke Gerbwirkung nicht zur Geltung zu bringen. Chinon weist dagegen immerhin eine schwache Gerbwirkung auf, die sich durch eine entsprechende Erhöhung des Schmelzpunktes zu erkennen gibt. Formaldehyd zeigt einen deutlichen Einfluss auf die Gelatine, was sich daraus erklärt, dass er in wässriger Lösung vorliegt, dass also diese geringen Wassermengen der Formaldehydlösung bereits genügen, um den Schmelzpunkt der Gelatine hinaufzusetzen. Die in der oben genannten Arbeit festgestellte nicht echte Gerbwirkung des Formaldehyds auf Gelatine bezieht sich auf deren Hydrolyse; formal-

dehydgares Leder ist nun nicht hydrolysenbeständig, da es bei Siedetemperatur des Wassers in Hautsubstanz und Formaldehyd zerfällt. Dieser Zerfall tritt natürlich bei Gelatine sofort, bei Blösse nur allmählich ein. Es kann also die tatsächlich vorhandene Gerbwirkung des Formaldehyds gegenüber Gelatine nur in der hier ermittelten Schmelzpunkterhöhung festgestellt werden.

Die Quellversuche mit $n/10$ HCl und $n/10$ NaOH ergaben ähnliche Resultate; auch hier trat bei Formaldehyd eine bedeutend geringere Quellung ein, als bei allen anderen untersuchten Gerbstoffen; besonders die alkalische Quellung ergab hier sehr merkbliche Unterschiede. Es hat also Formaldehyd auch in alkoholischer Lösung auf die Gelatine insofern gerbend gewirkt, als eine volle Quellwirkung der Säure und des Alkalis verhindert wurde.

Um zu beweisen, dass bei diesen Gerbversuchen tatsächlich das fehlende Wasser die Ursache der verminderten Gerbwirkung war, wurde noch eine weitere Versuchsreihe derart angestellt, dass je 0,5 g Gelatinefolie 24 Stunden lang in Wasser quellen gelassen und diese nun wie oben drei Tage lang in die alkoholischen Gerbstofflösungen gelegt wurden. Die derart gegerbten Folien wurden nun wieder einerseits auf ihren Schmelzpunkt, andererseits auf ihre Quellfähigkeit in $n/10$ HCl und $n/10$ NaOH untersucht. Die Tabelle II gibt Auskunft über diese Resultate.

TABELLE II

Gerbendes Mittel	Schmelzpunkt der behandel. Gelatine	Gewicht nach $n/10$ -HCl	der Quellung mit $n/10$ -NaOH
Formaldehyd	Schmilzt nicht	1,202 g	1,244 g
Chinon	„ „	1,288 g	1,776 g
Neradol ND	30° C	4,454 g	5,340 g
Quebrachoextr.	33° C	4,718 g	5,237 g
Eichenholzextr.	32° C	4,960 g	4,697 g
Galläpfeltannin	34° C	4,433 g	5,442 g

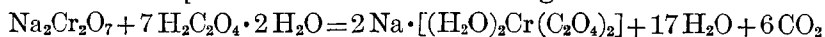
Diese Versuchsreihe gibt im allgemeinen dasselbe Bild, wie die vorausgehende. Die kleine Wassermenge, die als Quellungswasser von der Gelatine aufgenommen worden war, hat zwar bei dem stark gerbenden Formaldehyd bewirkt, dass eine solche Gerbwirkung erzielt worden war und dass die gegerbte Gelatine bei 100° C, selbst nach fünf Minuten langem Kochen, nicht zum Schmelzen gebracht werden konnte. Diese formaldehydgaren Gelatinefolien der sauren und alkali-

schen Quellung unterworfen, ergaben hier auffallend niedrigere Werte, welche abermals bewiesen, dass die starke Gerbwirkung des Formaldehyds bezw. Chinons bereits bei *wasserhältiger* Gelatine ohne weitere Gegenwart von Wasser zur Geltung kommt. Dasselbe konnte vom Verfasser übrigens bereits früher bei der Blösse festgestellt werden.

Die pflanzlichen Gerbstoffe verhielten sich dagegen wieder ähnlich, wie bei der ersten Versuchsreihe bereits festgestellt worden ist; die verhältnismässig geringere Gerbgeschwindigkeit derselben hatte zur Folge, dass die kleine Wassermenge der Gelatine nicht hinreichte, um eine entsprechende Gerbwirkung auf die letztere zur Geltung zu bringen.

2. Beitrag zur Gerbwirkung komplexer Chromsalze

In einer früheren Veröffentlichung hat Verfasser¹⁾ bereits über die Bildung komplexer Chromsalze beim Erhitzen der Lösungen des Chromsulfats berichtet und deren Rückverwandlung und ihre Beeinflussung durch Zusätze experimentell festgestellt. Es wurde dort hervorgehoben, dass Oxalsäure bezw. Natriumoxalat eine ganz besondere Beschleunigung dieser Reaktion hervorrufen und war es daher von Interesse, dieses stark wirkende Reduktionsmittel gegenüber Chromsäure näher zu prüfen. Nach der Gleichung²⁾



bildet sich bei der Einwirkung von Oxalsäure auf eine Bichromatlösung das komplexe Natrium-Dioxalato—Diaquochromiat. Seine Entstehung zeigt sich auch in der Aenderung der p_h und der Ausflockungszahl, wenn steigende Oxalat-Mengen einem Chromsalz zugefügt werden, z. B.³⁾:

Chromsalz	Zusatz	p_h	Ausflockungszahl
CrOHSO_4	2,7	2,60
CrOHSO_4	1/4 mol Oxalat	3,6	1,75
CrOHSO_4	1/2 mol „	3,7	1,05
CrOHSO_4	1 mol „	4,7	0,90
CrOHSO_4	3 mol „	8,1	∞

Für die vorliegende Untersuchung wurde das Minimum an Oxalsäure festgestellt, das zur vollen Reduktion einer Kaliumbichromatlösung erforderlich ist. Diese Reduktion wurde in entsprechender

1) Grasser: J. College Agric. Agric. Hokk. Imp. Univ. Vol. XX Pt. 4, S. 229 (1928).

2) Werner: Ann. 406, 261, 1914.

3) Stiasny u. Szegö: Collegium 1926, 52.

Verdünnung unter Kochen derart erzielt, dass solange Oxalsäuremengen zur kochenden Flüssigkeit zugefügt wurden, bis keine CO_2 -Entwicklung mehr auftrat bzw. bis keine Chromsäure durch Schwefelsäure + Wasserstoffsperoxyd + Aether mehr nachweisbar war. Derart konnten für 10 g Kaliumbichromat 32,805 g Oxalsäure festgestellt werden; diese praktisch ermittelte Zahl entspricht der obigen Gleichung für die Ueberführung des Bichromats in das komplexe Chromsalz. Diese Reaktionsflüssigkeit nun zu 250 ccm Lösung aufgefüllt, stellt die Stammlösung für unsere weitere Untersuchung vor. Diese der Cr_2O_3 -Bestimmung unterworfen, ergab einen Wert von 1,8984 g Cr_2O_3 für 100 ccm Stammlösung; mit *n*-NaOH und Phenolphthalein titriert, wurde ein Wert von 42 ccm *n*-NaOH für 100 ccm Stammlösung ermittelt.

Um die Gerbwirkung dieser Komplexsalzlösung näher zu erproben, wurde sie mit verschiedenen Mengen *n*- Na_2CO_3 -Lösung basisch gemacht und diese Lösungen verschiedener Basizität auf Blösse zur Gerbwirkung gebracht. Es wurden folgende Lösungen hergestellt:

Lösung A	:	25 ccm Stammlösung	+	35 ccm H_2O
Lösung B	:	25 ccm	„	+ 32 „ „ + 3 ccm <i>n</i> - Na_2CO_3
Lösung C	:	25 ccm	„	+ 29 „ „ + 6 ccm „
Lösung D	:	25 ccm	„	+ 26 „ „ + 9 ccm „
Lösung E	:	25 ccm	„	+ 23 „ „ + 12 ccm „
Lösung F	:	25 ccm	„	+ 20 „ „ + 15 ccm „
Lösung G	:	25 ccm	„	+ 17 „ „ + 18 ccm „

Diese sieben Lösungen auf ihre Acidität untersucht, gestattet die Basizität in Prozent (nach Schorlemmer) zu berechnen: Tabelle I zeigt die ermittelten Werte.

TABELLE I

10 ccm Lösung:	benötigen ccm <i>n</i> /10-NaOH	Basizität
A	14,6 ccm.	53,3 %
B	10,6 „	66,1 %
C	6,2 „	80,2 %
D	3,8 „	87,9 %
E	2,4 „	92,4 %
F	1,4 „	95,6 %
G	0,6 „	98,1 %

Die Gerbversuche wurden nun derart durchgeführt, dass je 50 ccm der Lösungen A bis G mit je 5 g gleichgrossen, dünnen Blössenstücken 30 Stunden lang unter zeitweisem Schütteln behandelt wur-

den. Nach beendeter Gerbung wurden die Lederstückchen gewaschen, der Kochprobe unterworfen und die Flächenverminderung auf mm-Papier genau ermittelt; Tabelle II zeigt die Resultate dieser Untersuchung.

TABELLE II

Gerbversuch	Rlössen — Fläche		Verminderung
	vor der Koch	nach der Probe	
A	1800 mm ²	630 mm ²	65 %
B	1800 „	500 „	72,3 %
C	1800 „	520 „	71,2 %
D	1800 „	670 „	62,8 %
E	1800 „	600 „	66,7 %
F	1800 „	600 „	66,7 %
G	1800 „	600 „	66,7 %

Es ist daraus ersichtlich, dass alle untersuchten sieben Gerblösungen eine nur mässige Gerbwirkung aufweisen, indem die gegerbten Blößenstücke bei der Kochprobe eine starke Flächenreduktion aufweisen. Hiermit ist es bewiesen, dass die komplexen Chromsalze eine entsprechend geringere Gerbwirkung aufweisen.

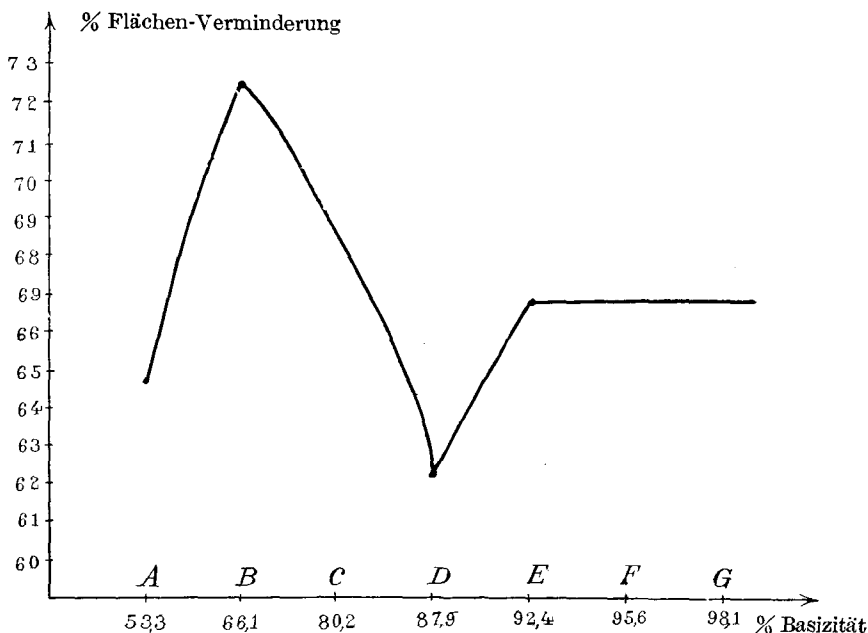
Aus dem Vergleiche der verschiedenen Basizitätszahlen ersieht man ferner, dass die Salze mit 66,1 % und 80,2 % Basizität die geringste, jene mit 53,3 %, 92,4 %, 95,6 % und 98,1 % Basizität eine mittlere Gerbwirkung aufweisen.

Eine weitere Versuchsreihe wurde derart angestellt, dass die wie oben beschriebenen Lösungen auf dieselbe Art, wie dort zum Gerben von Blößenstücken benutzt wurden. Nach beendeter Gerbung wurden die Lederstücke drei Stunden lang mit einer 2 % igen Na₂CO₃-Lösung behandelt, um eine eventuelle Neutralisation saurer Chromsalze zu bewirken. Die Kochprobe mit diesen Versuchsstücken ergaben aber ebenfalls Flächenverminderungen der Lederstücke von 60 bis 69 %, so dass also keine merkliche Besserung durch dieses Neutralisieren erzielt worden war.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, dass die Lösungen komplexer Chromsalze zwar gerbend wirken, die Gerbwirkung aber eine sehr milde ist, selbst wenn höchstbasische Salzlösungen zur Anwendung kommen. Es scheint bei diesen Chromsalzen die Basizität gar nicht jene Bedeutung zu haben, die ihr bei den gewöhnlich

gerbenden Chromsalzen zukommt und ist es daher für die praktische Gerbung ohne Belang, welche Basizität das zur Verwendung kommende komplexe Chromsalz aufweist. Diese komplexen Chromsalze dürften also in der Praxis nicht als Gerbsalze, wohl aber als äusserst milde Angerbmittel Bedeutung erlangen und vielleicht dazu berufen sein, den Pickel teilweise oder gänzlich zu ersetzen. Jedenfalls muss die eigentümliche Gerbwirkung dieser komplexen Chromsalze in der Qualität des Leders zum Ausdruck kommen und dürfte vor allem ein milder, glatter Narben die Folge dieser charakteristischen Gerbwirkung sein; letzteres gestattet uns den Schluss, dass solche komplexe Chromsalze ideale Vorgerbmittel für chromgare Feinleder, z.B. für Lamm und Chevreau vorstellen werden.

DIAGRAMM I.



3. Die alkalische Quellung und ihre Beeinflussung durch inerte Stoffe

In einer früheren Arbeit wurde bereits das Verhalten einiger Säuren gegenüber tierischer Haut (Blösse) untersucht und festgestellt, dass die Grösse der Quellung nicht von der Menge der adsor-

bierten Säure, sondern von der adsorbierten Wassermenge abhängt. Diese Säurequellung wird durch Salze stark herabgedrückt, die adsorbierte Säure bleibt aber auch in diesem Falle dieselbe. Es konnte im Mittel für 2 g Blösse eine adsorbierte Salzsäuremenge festgestellt werden, die 1,15 ccm n-HCl entspricht.

Eine Entquellung durch Salzzusätze wurde in allen Fällen erreicht und zwar vermochten steigende Salzmengen eine steigende Entquellung zu verursachen. Eine Ausnahme konnte Verfasser nur beim Cadmiumchlorid feststellen, welches selbst in grösseren Mengen nur eine mässige Entquellung bewirkte. Dagegen zeigte Quecksilberchlorid trotz seiner Schwerlöslichkeit eine besonders starke Entquellungs-Wirkung.

Bezüglich der Entquellungswirkung konnte festgestellt werden, dass die Anionen folgende entquellende Grössen in fallender Reihe aufweisen:¹⁾ Jodid > Nitrat > Chlorid = Phosphat > Bromid > Sulfat > Chlorat.

Daraus geht hervor, dass Salze mit gleichem Anion wie die quellende Säure nicht allein auf die Entquellung der letzteren Einfluss nehmen, sondern dass z. B. Bromide, Phosphate und Nitrate gegenüber Salzsäure fast dieselbe entquellende Wirkung ausüben, als es die Chloride im Stande sind und dass Jodide diese Entquellung noch übertreffen können.

Bei der Prüfung verschiedener organischer Säuren auf ihr Quellvermögen konnte ferner festgestellt werden, dass die Monochloressigsäure bei geringster Konzentration bereits maximale Quellung zeigt, ihr folgt die Oxalsäure, in einem Abstände die Milchsäure, nahe daran die Ameisensäure, worauf in einem sehr bedeutenden Abstände erst die Essigsäure folgt. Bezüglich der Geschwindigkeit steht die Oxalsäure an der Spitze, ihr reiht sich die Milchsäure an, hierauf die Essigsäure, schliesslich die Monochloressigsäure und endlich die Ameisensäure. Bringt man die Konzentration und die Zeit derart in ein Verhältnis, dass die Quellungsgeschwindigkeit auf die Zeiteinheit zum Ausdrucke kommt, so ergeben sich für die hier genannten Säuren folgende Werte:

Monochloressigsäure0,37
Ameisensäure0,44
Milchsäure1,00
Oxalsäure1,05
Essigsäure2,47

1) Hofmeistersche Anionenreihe: Arch. exp. Path. u. Pharm. 16, 215 u. 18, 210.

Auch bei diesen Säuren konnte durch Salzzusätze eine Entquellung erzielt werden, die jener annähernd entsprach, die bereits bei der Salzsäure festgestellt wurde. Die Adsorptionsmenge an Säure blieb bei diesen Säuren ziemlich konstant und wurde ebenfalls durch die entquellenden Salzzusätze nicht beeinflusst.

Aus allen diesen Adsorptionsversuchen konnten für 100 g trockene Hautsubstanz 5 g HCl berechnet werden; legt man die angenommene Formel $C_{53}H_{57}O_{13}N_{11}$, die dem ermittelten Molekulargewicht 839 entspricht, für Gelatineeiweiss zugrunde und berechnet für letzteres die erforderliche Salzsäure-Menge, um ein Molekül der letzteren an ein Molekül genannter Substanz zu binden, so gelangt man zur Zahl 42, die der theoretisch berechneten Zahl 36 ziemlich nahe kommt. Somit kann man die Adsorption der Säure beim Quellungsvorgang der Blösse als einen rein chemischen Prozess auffassen.¹⁾

In der vorliegenden Fortsetzung dieser Untersuchung sollte nun das Verhalten der Alkalien gegenüber Blösse näher untersucht und daranschliessend die Wirkung inerter Stoffe festgestellt werden.

Als Untersuchungsmaterial wurde der Kernteil der geäscherten und mit Ammoniumchlorid vollständig entkalkten Rindsblösse benutzt, die zur Konservierung in einer Lösung von 3 g Phenol und 10 g Borsäure in 1 Liter Wasser aufbewahrt blieb. Für die Bestimmung der Quellung wurden je ca. 5 g in einem Tuche leicht getrockneter Blösse auf 0,01 g genau gewogen und mit je 50 ccm der Alkali-Lösungen verschieden lang (5 Minuten bis 48 Stunden) behandelt. Die Alkali-Lösungen wurden durch Titration geprüft und folgende Stärken festgestellt:

n/10, n/50, n/100, n/500 und n/1000

Nach beendeter Quellung wurden die Blößenstücke wieder mittels Tuch leicht getrocknet und zur Wägung gebracht; aus den Tabellen 1 bis 5 sind die Resultate ersichtlich. Von diesen Ergebnissen mögen jene der n/100-Lösungen in einem Diagramm aufgetragen werden, um den Verlauf der Quellung an einigen typischen Beispielen zu zeigen. Zu diesem Zwecke wurden die Quellungskurven von folgenden Alkalien konstruiert:

KOH, Na_2CO_3 , $Ba(OH)_2$, Na_2S und Na_2HPO_4 (Diagramm 1)

Aus diesem Diagramm kann man folgendes Verhalten der verschiedenen Alkalien als Quellungsmittel erkennen:

Na_2S zeigt die stärkste und rascheste Quellwirkung, das Maximum

1) Grasser: Collegium 604, 1 (1920).

TABELLE 1

 $\frac{n}{10}$ - Lösungen

Zeit	NaOH	KOH	K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	NH ₄ OH	Ca(OH) ₂	Ba(OH) ₂	Sr(OH) ₂	(NH ₄)HS	Na ₂ S	Na ₂ SO ₃	Ca(HS) ₂	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ HPO ₄
5'	5,33	5,30	5,21	5,20	5,13	5,12	5,13	5,12	5,10	5,32	5,05	5,08	5,12	5,05
15'	5,44	5,80	5,36	5,38	5,19	5,18	5,20	5,35	5,21	5,55	5,10	5,18	5,24	5,18
30'	5,55	6,06	5,45	5,54	5,24	5,26	5,40	5,66	5,46	5,72	5,12	5,21	5,42	5,20
1 ^h	5,81	6,44	5,52	5,61	5,30	5,36	5,58	5,87	5,70	5,92	5,16	5,35	5,58	5,26
2 ^h	6,14	6,83	5,54	5,69	5,36	5,45	5,85	6,06	5,81	6,16	5,20	5,42	5,67	5,34
4 ^h	6,23	6,98	5,56	5,75	5,42	5,53	6,11	6,25	6,00	6,35	5,25	5,48	5,71	5,34
8 ^h	6,30	7,10	5,56	5,75	5,42	5,70	6,20	6,35	6,04	5,41	5,30	5,54	5,71	5,34
16 ^h	6,30	7,10	5,56	5,75	5,43	5,71	6,21	6,36	6,06	6,44	5,35	5,55	5,71	5,34
24 ^h	6,30	7,10	5,56	5,75	5,45	5,73	6,22	6,37	6,08	6,44	5,38	5,55	5,71	5,34
48 ^h	6,30	7,10	5,56	5,75	5,50	5,73	6,22	6,37	6,10	6,44	5,38	5,55	5,71	5,34

TABELLE 2

 $\frac{n}{50}$ - Lösungen

Zeit	NaOH	KOH	K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	NH ₄ OH	Ca(OH) ₂	Ba(OH) ₂	Sr(OH) ₂	(NH ₄)HS	Na ₂ S	Na ₂ SO ₃	Ca(HS) ₂	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ HPO ₄
5'	5,15	5,14	5,10	5,05	5,05	5,04	5,04	5,03	5,04	5,13	5,03	5,02	5,12	5,07
15'	5,21	5,19	5,30	5,15	5,10	5,05	5,06	5,04	5,10	5,23	5,05	5,03	5,18	5,12
30'	5,30	5,27	5,45	5,22	5,13	5,07	5,08	5,04	5,51	5,30	5,08	5,05	5,21	5,17
1 ^h	5,41	5,37	5,85	5,30	5,18	5,10	5,11	5,05	5,25	5,42	5,12	5,07	5,27	5,20
2 ^h	5,54	5,53	5,70	5,38	5,25	5,14	5,15	5,05	5,36	5,55	5,19	5,13	5,31	5,21
4 ^h	5,70	5,76	5,99	5,42	5,36	5,20	5,19	5,05	5,47	5,74	5,25	5,21	5,39	5,23
8 ^h	5,91	6,08	6,00	5,60	5,53	5,31	5,26	5,13	5,61	6,02	5,34	5,30	5,54	5,28
16 ^h	6,30	6,45	6,01	5,72	5,82	5,47	5,76	5,62	5,75	6,45	5,48	5,43	5,77	5,37
24 ^h	6,37	6,48	6,02	5,80	6,08	5,62	5,90	6,00	5,80	6,59	5,54	5,46	5,87	5,47
48 ^h	6,37	6,48	6,02	5,80	6,10	5,71	5,95	6,00	5,85	6,59	5,54	5,46	5,87	5,47

TABELLE 3

 $\frac{n}{100}$ - Lösungen

Zeit	NaOH	KOH	K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	NH ₄ OH	Ca(OH) ₂	Ba(OH) ₂	Sr(OH) ₂	(NH ₄)HS	Na ₂ S	Na ₂ SO ₃	Ca(HS) ₂	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ HPO ₄
5'	5,08	5,04	5,03	5,03	5,02	5,01	5,04	5,02	5,02	5,06	5,03	5,01	5,04	5,01
15'	5,12	5,08	5,06	5,04	5,03	5,03	5,05	5,05	5,03	5,10	5,23	5,03	5,11	5,06
30'	5,16	5,09	5,08	5,05	5,05	5,11	5,07	5,16	5,05	5,20	5,30	5,06	5,20	5,17
1 ^h	5,22	5,12	5,13	5,06	5,08	5,17	5,17	5,23	5,10	5,27	5,36	5,11	5,35	5,28
2 ^h	5,32	5,15	5,17	5,08	5,15	5,22	5,23	5,28	5,17	5,38	5,49	5,21	5,55	5,30
4 ^h	5,37	5,21	5,24	5,12	5,18	5,30	5,32	5,43	5,29	5,60	5,58	5,30	5,55	5,33
8 ^h	5,44	5,31	5,35	5,21	5,27	5,40	5,48	5,58	5,43	5,90	5,62	5,30	5,55	5,38
16 ^h	5,55	5,60	5,56	5,47	5,45	5,56	5,75	5,87	5,65	6,35	5,75	5,30	5,55	5,45
24 ^h	6,25	6,41	5,79	5,83	5,79	5,67	6,02	6,08	5,75	6,64	5,79	5,30	5,55	5,45
48 ^h	6,39	6,61	6,00	6,06	6,08	5,80	6,02	6,10	5,75	6,68	5,79	5,30	5,55	5,45

TABELLE 4

 $\frac{n}{500}$ - Lösungen

Zeit	NaOH	KOH	K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	NH ₄ OH	Ca(OH) ₂	Ba(OH) ₂	Sr(OH) ₂	NH ₄ HS	Na ₂ S	Na ₂ SO ₃	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ HPO ₄
5'	5,01	5,02	5,00	5,00	5,01	5,02	5,00	5,00	5,01	5,01	5,00	5,00	5,00
15'	5,01	5,02	5,01	5,02	5,01	5,02	5,00	5,00	5,01	5,01	5,00	5,00	5,00
30'	5,02	5,02	5,02	5,10	5,02	5,02	5,00	5,00	5,01	5,01	5,00	5,00	5,00
1 ^h	5,03	5,12	5,02	5,10	5,02	5,05	5,00	5,00	5,02	5,01	5,00	5,00	5,00
2 ^h	5,03	5,12	5,05	5,12	5,02	5,05	5,00	5,02	5,02	5,04	5,02	5,00	5,01
4 ^h	5,15	5,13	5,17	5,20	5,10	5,00	5,02	5,10	5,05	5,20	5,00	5,03	5,12
8 ^h	5,31	5,22	5,17	5,20	5,10	5,00	4,90	5,08	5,00	5,18	4,80	5,02	5,04
16 ^h	5,25	5,10	5,17	5,10	5,13	4,90	4,75	5,01	4,90	5,05	4,65	5,00	5,01
24 ^h	5,00	5,01	5,20	5,04	5,00	4,70	4,75	4,90	4,80	5,05	—	4,80	5,00
48 ^h	4,80	—	5,20	5,00	—	—	—	4,80	4,70	5,00	—	4,70	4,80

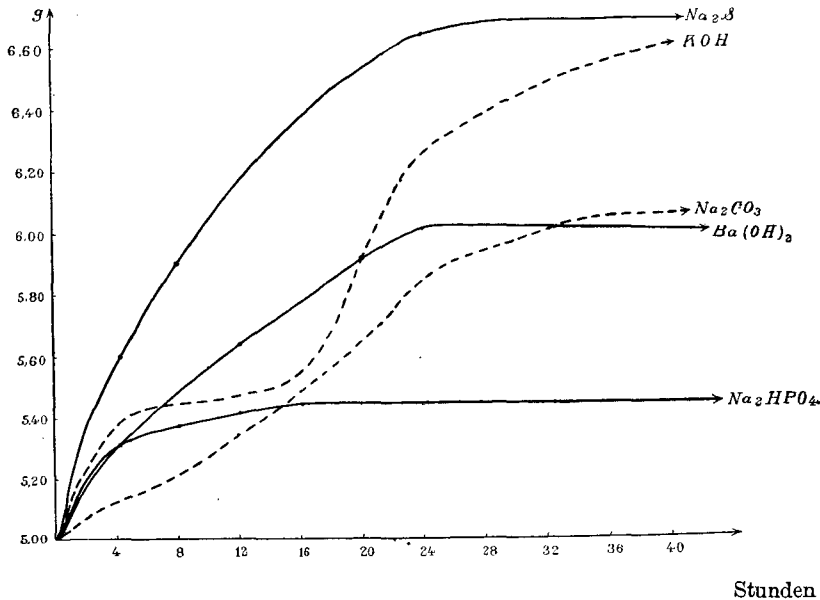
TABELLE 5

 $\frac{n}{1000}$ - Lösungen

Zeit	NaOH	KOH	K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	NH ₄ OH	Ca(OH) ₂	Ba(OH) ₂	Sr(OH) ₂	NH ₄ HS	Na ₂ S	Na ₂ SO ₃	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ HPO ₄
5'	5,01	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
15'	5,01	5,02	5,00	5,03	5,00	5,02	5,00	5,00	5,01	5,00	5,01	5,00	5,00
30'	5,02	5,01	5,00	5,01	5,00	5,01	5,00	5,01	5,01	5,00	5,00	5,00	5,00
1 ^h	5,04	4,99	5,02	4,99	5,01	4,98	5,00	5,04	5,01	4,99	5,02	5,02	4,99
2 ^h	5,01	5,03	4,99	4,98	5,03	5,01	5,01	5,00	5,03	4,99	5,00	5,01	4,95
4 ^h	5,98	5,01	4,99	5,00	4,99	5,02	4,98	4,99	5,99	4,99	5,99	5,00	4,95
8 ^h	4,99	5,00	4,99	4,99	5,01	5,02	4,87	5,00	5,00	4,98	4,98	5,99	4,91
16 ^h	5,00	4,99	4,99	4,85	4,98	4,98	4,87	4,98	4,98	4,85	4,75	4,95	4,87
24 ^h	4,94	4,95	4,95	4,75	4,80	4,75	4,75	4,85	4,85	4,85	4,65	4,84	4,71
48 ^h	4,70	4,75	4,85	4,70	4,68	4,65	4,65	4,75	4,70	4,70	4,64	4,65	4,65

G. Grassler u. Nakanishi

DIAGRAMM 1



derselben wird bereits nach 24 Stunden erreicht. Bei KOH verläuft der Quellvorgang ähnlich, wie bei Na_2S , indem anfänglich bis zur zweiten Stunde beiläufig dieselben Quellwerte erhalten werden. Hierauf tritt eine Verlangsamung der Quellwirkung ein und hält diese bis zur ca. 16. Stunde an. Von diesem Zeitpunkt an tritt ein rasches Quellen ein, das nach 24 Stunden sich wieder etwas verlangsamt; die weiteren 24 Stunden bringen nun ein allmähliches Fortschreiten der Quellung und nach 48 Stunden wird nahezu derselbe Endwert der Quellung, wie bei Na_2S erzielt. Dieser Quellkurve am nächsten kommen nun jene des Na_2CO_3 und $\text{Ba}(\text{OH})_2$; beide verlaufen anfänglich allmählich steigend, das Karbonat bleibt aber in der Anfangsquellung deutlich zurück und erst nach 24 Stunden tritt eine Annäherung dieser beiden Kurven ein. Nach 32 Stunden verlaufen diese zwei Quellungskurven praktisch genommen gleichartig.

Aus der Quellungskurve des Na_2HPO_4 ersieht man deutlich den stark entquellenden Einfluss dieser Verbindung. Bekanntlich vermögen alle Neutralsalze einer Quellwirkung stark entquellend gegenüberzutreten und nur der Umstand, dass Na_2HPO_4 alkalischen Charakter

aufweist, ergibt hier eine mässige Quellwirkung; sie beträgt aber nur etwa 35 % von derjenigen der Alkalihydroxyde. Der die Quellung parallelisierende Einfluss dieser Verbindung hat zur Folge, dass die ganze Quellungskurve eine stetig verlaufende und rasch das Maximum erreichende Form annimmt; letzteres wird bereits nach 16 Stunden erreicht.

Vergleichen wir schliesslich die Kurven dieser hier aufgezeichneten sechs Salze mit den Quellungswerten aller anderen in unserer Untersuchung benutzten Alkalien, so finden wir eine sehr gute Uebereinstimmung zwischen den einzelnen Verbindungsgruppen. Wir finden solche Aehnlichkeiten bei den Sulfiden, den Alkalihydroxyden, Erdalkalihydroxyden, Karbonaten und alkalisch reagierenden Salzen. Bringen wir die Grösse der Quellwirkung dieser Verbindungsgruppen in eine Reihe mit fallenden Werten, so gelangen wir zu folgender Aufstellung:

Sulfid > Alkalihydroxyd > Alkalikarbonat ~ Erdalkalihydroxyd
> alkal. Salze

Die Durchschnittswerte der Quellwirkung perzentuell miteinander verglichen, ergeben etwa folgende Grössen:

Alkalisulfide	34 %
Alkalihydroxyde	32 %
Alkalikarbonate	20 %
Erdalkalihydroxyde	19 %
alkalische Salze	12 %

Vergleicht man schliesslich die Quellwirkung der einzelnen Glieder innerhalb ihrer Gruppen, so kann man folgendes feststellen:

Bei den Alkalihydroxyden zeigt das Kaliumsalz die höchste, das Natriumsalz eine mittlere, das Ammoniumsalz die geringste Quellwirkung; dieser Unterschied kommt noch deutlicher zum Ausdruck, wenn an Stelle der $n/100$ -Lösung die $n/10$ -Lösung als Quellungsmittel zur Verwendung kommt. Bei den Alkalikarbonaten ist dieses Verhältnis dagegen ein umgekehrtes, indem hier das Natriumsalz eine etwas höhere Quellwirkung aufweist; dieser Umstand kommt wieder bei der Verwendung der $n/10$ -Lösung noch deutlicher zum Ausdruck.

Bei den Erdalkalihydroxyden kann wieder vom Calciumsalz über das Bariumsalz zum Strontiumsalz eine deutliche Zunahme der Quellwirkung festgestellt werden und zwar zeigt merkwürdigerweise das Calciumsalz die geringste, die beiden anderen Salze eine ziemlich übereinstimmende, merklich höhere Quellwirkung.

Vergleicht man dagegen das neutrale Na_2S und das saure NH_4HS miteinander, so findet man bei der $n/10$ -Lösung einen grossen Unterschied in der Wirkung, indem das Natriumsalz eine wesentlich höhere Quellwirkung als das Ammoniumsalz aufweist. Dieser Unterschied geht aber merklich zurück, wenn höher konzentrierte Lösungen, also $n/10$ -Lösungen benutzt werden. Das $\text{Ca}(\text{HS})_2$ weist dagegen eine noch wesentlich geringere Quellwirkung auf und steht somit in der Reihe der wasserlöslichen Sulfide in der untersten Stufe der Quellwirkung.

Von den alkalischen Salzen zeigt das Sulfit bei $n/100$ -Lösung die stärkste Wirkung, bei $n/10$ -Lösung dagegen das Borat die höchste Quellwirkung; im übrigen sind alle Quellwirkungen dieser Salze ziemlich nieder, da ja der Salzcharakter die alkalische Quellwirkung wesentlich herabdrückt.

Vergleicht man schliesslich den Einfluss der schwachen Konzentrationen der Alkalien auf die Quellung, so findet man, dass $n/500$ und $n/1000$ -Lösungen keine Quellwirkung mehr auszuüben im Stande sind. Es scheinen hier die geringen Mengen vorhandenes Alkali chemisch an die Aminosäuren der Hauteiweissstoffe gebunden zu werden und so nicht mehr in die Lage zu kommen, irgend eine Quellwirkung auszuüben. Die alkalischen Salze zeigen sogar eine deutliche Entquellung der Blösse und spricht auch dieses Verhalten dafür, dass Spuren von Alkalien durch chemische Bindung ausser Wirkungskraft gesetzt werden; in diesem Falle bleibt dann nur das Salz als solches erhalten und kann dieses nun die bekannte Entquellung der Blösse bewirken.

Der Einfluss inerter Stoffe.

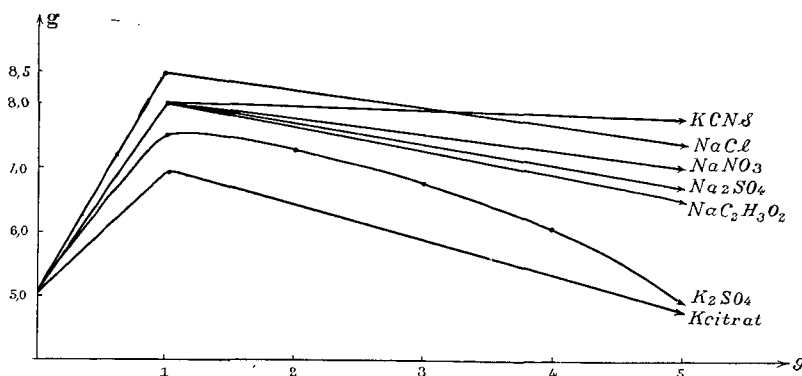
Bei der sauren Quellung hat man festgestellt, dass Neutralsalze diese Quellung stark herabdrücken können. Es war daher von Interesse, Versuche anzustellen, in welchem Masse Neutralsalze und andere inerte Stoffe die alkalische Quellung beeinflussen können. Zu diesem Zwecke wurden als Quellflüssigkeiten $n/10$ -Lösungen von KOH , Na_2S , Na_2SO_3 , Na_2HPO_4 und eine $1/25$ n-Lösung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ verwendet und 1 g bzw. 3 g und 5 g der entsprechenden inerten Stoffe zugesetzt. Es wurden wieder ca. 5 g Blösse und 50 ccm der Lösungen 24 Stunden lang aufeinander einwirken gelassen und es wurde die Quellwirkung wie früher durch Wägen festgestellt. Die erhaltenen Resultate sind aus Tabelle 6 ersichtlich. Diese Ergebnisse zeigen, dass auch bei der alkalischen Quellung die inerten Salze bei steigenden Mengen eine verminderte Quellung zur Folge haben. Auffallend ist es weiter, dass

gleiche Anionen stets fast gleiche Entquellung verursachen, ganz unbekümmert um die Verschiedenheit des Kations. Es zeigen somit Na_2SO_4 und K_2SO_4 , NaNO_3 und KNO_3 , NaCl und KCl gleiche Wirkung.

Vergleichen wir die Anionen untereinander, so sehen wir, dass jedes derselben eine andere Wirkung auszulösen im Stande ist. Diese Unterschiede sind aber bei den einzelnen Alkalien wieder verschieden, wie dies aus der Tabelle ersichtlich ist. Um diesen Unterschied in der Wirkung zu besprechen, ist es hier von Vorteil, ein System als Beispiel herauszugreifen. Wir wollen den Einfluss der inerten Salze an der Quellwirkung der $n/10$ Na_2S -Lösung näher betrachten und zu diesem Zwecke die in der Tabelle verzeichneten Zahlen in einem Diagramm auftragen (Diagramm 2). Aus diesem ersehen wir folgendes:

DIAGRAMM 2

$n/10$ - Na_2S nach 24 Stunden.



KCNs vermag in Mengen von 1 bis 5 g die Quellung des Na_2S kaum herabzudrücken. NaCl zeigt bei 1 g-Zusatz eine noch geringere Verminderung der Quellung und erst bei einer Menge von 5 g tritt eine merkliche Volumen-Verminderung ein. Ähnlich verhalten sich NaNO_3 und Na_2SO_4 , eine etwas stärkere Volumenverminderung bewirkt

dagegen das Natriumacetat. Merkwürdigerweise vermag aber sowohl hier als auch bei allen anderen untersuchten Quellungsmitteln das K_2SO_4 eine wesentlich stärkere Volumen-Verminderung zu erzeugen, als es bei Na_2SO_4 festgestellt wurde. Bei allen anderen Säuren konnte aber ein solcher Unterschied zwischen dem Kalium- und Natrium-Kation nicht festgestellt werden; diese Ausnahme scheint beim Sulfat auf eine andere Erscheinung zurückzuführen zu sein. Die bedeutendste Entquellung verursachte schliesslich das Kaliumcitrat, das bereits bei einer Menge von 3 g eine sehr weitgehende Entquellung bewirkte, bei 5 g aber ähnlich wie K_2SO_4 sogar eine leicht Entquellung des ursprünglichen Blössen-Volumens zur Folge hat.

Aus diesen Versuchen kann also folgende Reihe der entquellenden Wirkung mit steigenden Werten abgeleitet werden:



Ausser den anorganischen inerten Stoffen wurden hier noch zwei organische Stoffe und zwar Rohrzucker und Glukose herangezogen; es konnte festgestellt werden, dass diese beiden Zuckerarten eine auffallende Uebereinstimmung in Bezug auf die entquellende Wirkung der Alkalien ausüben. Ferner konnte hier beobachtet werden, dass bereits Mengen von 1 g volle Entquellungskraft anzeigen und selbst Mengen bis zu 5 g keine weitere Verstärkung der Entquellung zur Folge haben.

Als nächste Versuchsreihe wurde der Einfluss neutraler, organischer Hydroxylverbindungen der Fettreihe auf die alkalische Quellung der Blösse untersucht und zu diesem Zwecke die beiden einfachsten Körper, der Methyl- und Aethylalkohol herangezogen. Beide Alkohole wurden in Mengen von je 5 ccm und 20 ccm auf 50 ccm der $n/50$ -Lösungen von $NaOH$, NH_4OH , $Ca(OH)_2$, Na_2S , K_2CO_3 und Na_2HPO_4 in Gegenwart von ca. 5 g Blösse zur Wirkung gebracht. Die Versuchsdauer währte wieder 24 Stunden bzw. 48 Stunden, indem nach der ersten Gewichtsbestimmung nach 24 Stunden eine weitere 24 stündige Einwirkung stattfand. Aus den in Tabelle 7 enthaltenen Resultaten kann folgendes geschlossen werden:

Bei $NaOH$ vermögen erhöhte Mengen von Methylalkohol und Aethylalkohol eine nur unwesentlich schwächere Quellung zu bewirken, als bei kleineren Alkohol-Zusätzen derfall ist. Der Alkohol-Zusatz erhöht aber die alkalische Quellung als solche und wird besonders bei Methylalkohol eine wesentlich grössere Quellung als bei Aethylalkohol erreicht.

Bei NH_4OH sind die Ergebnisse des Alkohol-Zusatzes weniger

TABELLE 7

	Zusatz	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ OH	Dauer
$\frac{n}{50}$ -- NaOH	—	5,00	4,91	—
	5 ccm	6,67	7,48	24 Stunden
	5 „	6,68	7,52	48 „
$\frac{n}{50}$ -- NH ₄ OH	—	5,00	4,91	—
	20 ccm	6,27	7,06	24 Stunden
	20 „	6,46	7,26	48 „
$\frac{n}{50}$ -- Ca(OH) ₂	—	4,96	5,02	—
	5 ccm	5,40	5,44	24 Stunden
	5 „	5,22	5,63	48 „
$\frac{n}{50}$ -- Na ₂ S	—	4,91	4,90	—
	5 ccm	5,54	5,79	24 Stunden
	5 „	5,40	5,75	48 „
$\frac{n}{50}$ -- K ₂ CO ₃	—	4,99	5,06	—
	20 ccm	5,32	4,92	24 Stunden
	20 „	5,32	5,15	48 „
$\frac{n}{50}$ -- Na ₂ HPC ₄	—	4,91	4,99	—
	5 ccm	5,38	5,40	24 Stunden
	5 „	5,32	5,46	48 „
$\frac{n}{50}$ -- Na ₂ HPC ₄	—	4,91	4,99	—
	20 ccm	5,28	5,13	24 Stunden
	20 „	5,22	5,11	28 „

deutlich, man sieht aber, dass weder grössere Mengen des Alkohols eine Verschiedenheit in der Quellung bewirken, noch ein Unterschied in der Quellwirkung bei den zwei verschiedenen Alkoholen festzu-

stellen ist. Immerhin scheinen grössere Mengen der Alkohole eine Quellung durch Ammoniak zu verhindern, bezw. diese herabzudrücken, wenn sie 48 Stunden lang in Wirkung tritt.

Bei $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vermag der Methylalkohol in grösseren Mengen angewandt und 48 Stunden lang zur Wirkung gebracht eine deutliche Quellungszunahme hervorzurufen. Kommt Aethylalkohol in Verwendung, so tritt bei kleineren Mengen desselben eine leichte Quellungszunahme, bei grösseren Mengen dagegen eine deutliche Entwässerung der Blösse ein.

Bei Na_2S vermögen wiederum grössere Alkoholmengen eine geringere Quellung hervorzurufen; die quellende Wirkung ist beim Methylalkohol eine etwas grössere als beim Aethylalkohol.

Bei K_2CO_3 zeigt ebenfalls der Methylalkohol eine etwas stärkere Quellwirkung als der Aethylalkohol, in beiden Fällen verhindern aber grössere Alkoholmengen die alkalische Quellung; die Zeit ist von geringem Einfluss. Auch bei Na_2HPO_4 tritt dieselbe Erscheinung auf indem beide Alkohole in kleinen Mengen die alkalische Quellung nur wenig beeinflussen, in grösseren Mengen aber eine nur mässige Quellung zulassen. Auch hier ist die Versuchsdauer ohne merklichen Einfluss auf die Grösse der Quellung.

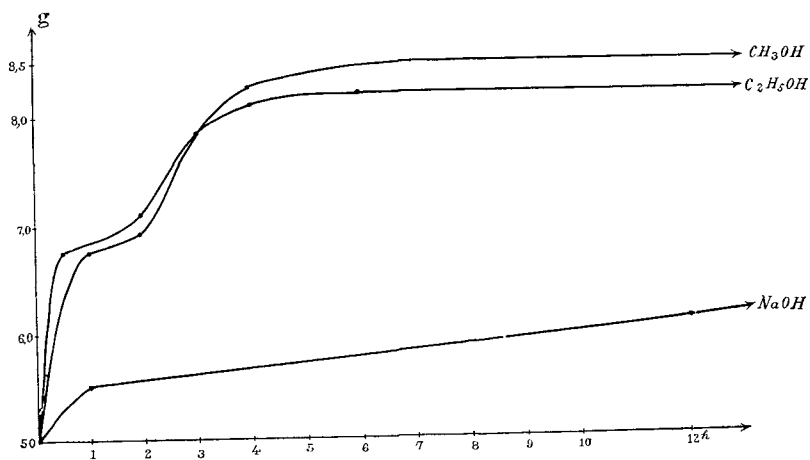
Zusammenfassend kann über diese Versuchsreihe also gesagt werden, dass kleinere Alkohol-Mengen die Quellung befördern, grössere Mengen dagegen eine Entquellung zur Folge haben. Von den beiden Alkoholen zeigt der Methylalkohol durchwegs eine etwas stärkere Quellwirkung als der Aethylalkohol. Eine grössere Zeitdauer der Versuche scheint aber keinen besonderen Einfluss zu haben und es treten hierbei leichte Schwankungen auf.

Um die Geschwindigkeit der Wirkung festzustellen, welche die beiden Alkohole auf die alkalische Quellung hervorrufen, wurde schliesslich noch eine weitere Versuchsreihe angestellt, indem je 5 g Blösse und 50 ccm $n/50$ -NaOH und je 5 ccm Methyl-bezw. Aethyl-Alkohol verschieden lange Zeit und zwar von 5 Minuten bis 30 Stunden aufeinander einwirken gelassen wurden. Wie Tabelle 8 und das Diagramm 3 zeigen, trat in beiden Fällen eine wesentliche Erhöhung der gewöhnlichen Quellung ein; es ist dies besonders aus dem Diagramm ersichtlich, wo noch die Quellungskurve für reine $n/50$ -NaOH eingetragen wurde, deren Werte aus Tabelle 2 stammen; einer hier eintretenden Quellung von 1,3 g entspricht bei den Alkohol-Zusätzen eine von 3,2 bis 3,6 g betragende.

TABELLE 8

	$\frac{n}{50}$ - NaOH	
	5 ccm C ₂ H ₅ OH	5 ccm CH ₃ OH
5'	5,33	5,17
10'	5,76	5,93
20'	6,75	6,48
30'	6,81	6,34
40'	6,58	6,58
50'	6,62	6,55
1 ^h	6,84	6,76
1½ ^h	6,98	6,78
2 ^h	7,14	6,93
3 ^h	7,84	8,00
4 ^h	8,07	8,25
5 ^h	8,14	8,41
6 ^h	8,16	8,48
7 ^h	8,20	8,53
8 ^h	8,23	8,55
9 ^h	8,24	8,57
11 ^h	8,26	8,61
24 ^h	8,26	8,61
30 ^h	8,26	8,61

DIAGRAMM 3



Insbesondere zeigen diese Kurven aber die grosse Geschwindigkeit, mit welcher bei Alkohol-Zusätzen hohe Quellungswerte erreicht werden. Während ohne Alkohol erst nach 16 Stunden das Maximum erreicht wird, tritt es bei Gegenwart des Alkohols bereits nach ca. 6 Stunden ein, indem die Quellung aber auch in den ersten drei Stunden schon äusserst hohe Werte ergeben hat. Auffallend ist noch, dass bei beiden Alkoholen nach 30 Minuten die rapide Quellungs-Zunahme sich etwas verlangsamt und erst nach zwei Stunden wieder rascher ansteigt, um nach ca. drei Stunden allmählich zum Stillstand zu gelangen.

Als letzte Versuchsreihe sollte noch die gemeinsame Wirkung der quellungsbefördernden Alkohole und der entquellenden Salze auf die alkalische Quellung festgestellt werden. Es wurden zu diesem Zwecke je 5 g Blösse mit je 50 ccm n/50-NaOH und je 5 ccm Methyl-bezw. Aethylalkohol 24 Stunden lang unter Zusatz von je 5 g K_2SO_4 , Kaliumcitrat, KCNS, $NaNO_3$ und Rohrzucker behandelt und hernach die resultierende Quellung durch Wägung festgestellt. Stellt man die Resultate dieser Untersuchung den früher erhaltenen Zahlen gegenüber, so kommt man zur Aufstellung der Tabelle 9.

TABELLE 9

Zusatz	$\frac{n}{50}$ - NaOH	+ 5 ccm CH_3OH	+ 5 ccm C_2H_5OH
—	6,37	8,61	8,26
5 g K_2SO_4 *)	5,91**)	5,05	5,02
5 g K citrat	4,74**)	5,24	5,57
5 g KCNS	6,88**)	6,81	7,14
5 g $NaNO_3$	7,32**)	6,79	6,81
5 g Rohrzucker	7,26**)	6,31	6,57

*) nur 1,5 ccm Alkohole zugefügt wegen beginnender Ausfällung.

***) diese Zahlen begiehen sich auf das ähnlich quellend wirkende KOH.

Aus dieser Tabelle ersehen wir, dass K_2SO_4 die alkalische Quellung stark vermindert und dass auch ein kleiner Zusatz von Alkohol (1,5 ccm) keine gegenteilige Wirkung auszuüben im Stande ist. Ähnlich wirkt Kaliumcitrat, bei dem aber der Alkohol doch eine leichte Quellung verursacht und so die starke entquellende Wirkung des Citrats einigermaßen aufzuheben im Stande ist.

KCNS beeinflusst an und für sich die alkalische Quellung kaum, dagegen vermag aber ein weiterer Alkohol-Zusatz die alkalische Quel-

lung nicht noch mehr zu erhöhen. Bei NaNO_3 ist dies noch deutlicher erkennbar und vermag daher hier der Alkohol-Zusatz erst recht eine weitere Begünstigung der Quellung hervorzurufen. Schliesslich zeigt Rohrzucker ein fast ähnliches Verhalten, wie KNO_3 und es vermag daher auch hier der Alkohol-Zusatz keine wesentliche Aenderung zu bewirken.

Aus dieser Versuchsreihe kann also geschlossen werden, dass die Salzwirkung bei der alkalischen Blössenquellung gegenüber der Alkoholwirkung in den Vordergrund tritt, eine Kompensation in der Wirkung dieser beiden Substanzen also nicht stattfindet.

Zusammenfassend kann aus den vorliegenden Untersuchungen folgendes geschlossen werden:

Alle Alkalien, auch die alkalischen Salze zeigen gegenüber der Blösse eine quellende Wirkung und letztere nimmt mit dem Grade der Alkalinität der Basen zu; Alkalihydroxyde und Sulfide zeigen somit die maximale, Erdalkalihydroxyde eine mittlere Quellwirkung. Bei den alkalisch reagierenden Salzen weist der Salzcharakter bereits eine teilweise entquellende Wirkung auf, wodurch hier die Quellung eine wesentlich mindere ist, als bei den reinen Alkalien. Die Kationen der Alkalien sind ebenfalls von Einfluss, doch ist dieser wesentlich geringer. Bezüglich der Verdünnung konnte festgestellt werden, dass $n/10$ bis $n/100$ -Lösungen die grösste Quellwirkung ausüben, $n/500$ und $n/1000$ -Lösungen dagegen zu schwach sind, um eine solche Wirkung auszulösen; die chemische Bindung dieser geringen Alkalimengen an die Haut verhindert das Auftreten einer Quellwirkung.

Inerte Stoffe vermögen die Quellung ebenfalls stark zu beeinflussen und zwar fällt die Quellwirkung der Alkalien mit steigenden Mengen inerter Stoffe. Während die Verschiedenheit des Anions von Einfluss ist, konnte ein solcher für die Kationen nicht festgestellt werden. Die geringste Entquellung verursacht das Rhodanat, die grösste das Citrat. Die Zuckerarten als organische inerte Stoffe zeigen eine stark übereinstimmende entquellende Wirkung, die bereits bei kleinen Zusätzen voll zur Geltung kommt.

Alkohole in mässigen Mengen angewandt, so dass ihre entwässernde Wirkung nicht zur Geltung kommt, vermögen die alkalische Quellung stark zu erhöhen und zu beschleunigen; ihre maximale Quellwirkung tritt bereits nach etwas über drei Stunden ein.

Vereinigt man die Wirkung der Alkohole und der inerten Salze auf die alkalische Quellung, so kann man feststellen, dass die Salz-

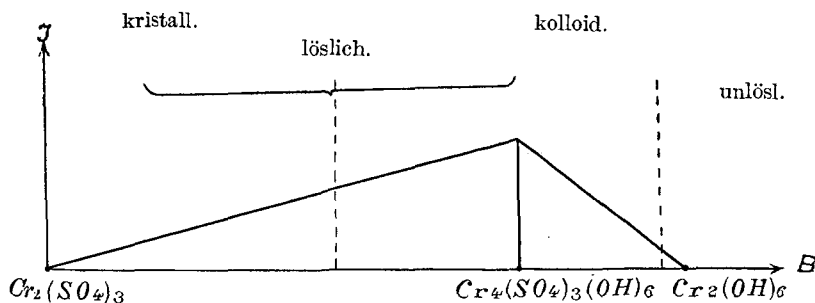
wirkung vorwiegend zur Geltung kommt und die Alkohole ihre Wirkung nicht entfalten können.

4. Beitrag zur Chemie der Chromsalze

Prof. Dr. G. GRASSER u. Dr. K. HIROSE

a) Ueber basische Chromsalze

Die Basizität der Chromsalze bezieht sich auf deren Gehalt an Hydroxylgruppen; während saure Chromsalze kein Gerbvermögen gegenüber der tierischen Haut (Blösse) zeigen, steigt ersteres mit zunehmender Basizität und erreicht dort ein Maximum, wo die hochbasische kolloidale Form des Chromsalzes in die schwer- bzw. unlösliche Form übergeht. Man kann das ganze System der Chromsalze in Bezug auf ihre Basizität (B) und Gerbintensität (I) durch eine einfache Kurve darstellen:¹⁾



Es wird somit die Verbindung $\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_6$ als jene angenommen, welche die höchste Gerbintensität aufweist.

Um diese Reihe der gerbenden kolloidalen Chromsalzen näher zu bestimmen, wurden in der vorliegenden Untersuchung eine Reihe basischer Salze derart hergestellt, dass an Hand hypothetischer Formeln die Menge der Base (Na_2CO_3) berechnet wurde, welche diesen angenommenen Verbindungen entspricht.

Geht man vom normalen Chromsulfat $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ aus und ersetzt in diesem nach und nach die sauren SO_4 -Gruppen durch die basischen OH -Gruppen, so kann man eine sehr feine Abstufung in der Zusammensetzung dadurch erzielen, dass man *mehrere* Moleküle Chromsulfat

1) Grasser: Collegium 615, 319 (1921).

in Reaktion treten lässt. Nimmt man z. B. drei Moleküle an und geht man von der polymeren Form $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3]_3 = \text{Cr}_6(\text{SO}_4)_9$ aus, so gelangt man zu folgender Reihe:

- | | | | |
|-----|--|--------|--------------------------|
| 1) | $\text{Cr}_6(\text{SO}_4)_9$ | 0 % | Basizität n. Schorlemmer |
| 2) | $\text{Cr}_6(\text{SO}_4)_8(\text{OH})_2$ | 11,1 % | „ „ |
| 3) | $\text{Cr}_6(\text{SO}_4)_7(\text{OH})_4$ | 22,2 % | „ „ |
| 4) | $\text{Cr}_6(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_6$ | 33,3 % | „ „ |
| 5) | $\text{Cr}_6(\text{SO}_4)_5(\text{OH})_8$ | 44,4 % | „ „ |
| 6) | $\text{Cr}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{10}$ | 55,5 % | „ „ |
| 7) | $\text{Cr}_6(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}$ | 66,6 % | „ „ |
| 8) | $\text{Cr}_6(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{14}$ | 77,7 % | „ „ |
| 9) | $\text{Cr}_6(\text{SO}_4)(\text{OH})_{16}$ | 88,8 % | „ „ |
| 10) | $\text{Cr}_6(\text{OH})_{18}$ | 99,9 % | „ „ |

In dieser Reihe wurde die Basizität nach Schorlemmer (ausgedrückt in % der an Cr gebundenen OH-Gruppen) berechnet. Um zu diesen Salzen zu gelangen, sind nach der Reaktions-Gleichung folgende Mengen an Na_2CO_3 erforderlich:

0, 3,53, 7,06, 10,59, 14,12, 17,65, 21,18, 24,71, 28,24 u. 31,77 %.

Für die vorliegende Untersuchung wurden nun je 29 g $\text{K}_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ in 150 ccm Wasser gelöst, der fünfte Teil der oben angegebenen Sodamenge in Gramm abgewogen, in ca. 30 ccm Wasser gelöst und nun der ersteren Lösung *heiss* allmählich unter Rühren zugefügt, schliesslich die Reaktionsflüssigkeit abgekühlt und zu 200ccm aufgefüllt.

Es zeigte sich nun, dass Salz 1) bis 5) vollständig klare Lösungen ergaben, dagegen wies die Lösung des Salzes 6) schon eine Spur Fällung auf. Es wurde daher versucht, jene Sodamenge festzustellen, die zwischen Salz 6) und 7) liegt, die noch fast klare Lösung erzielt. Zu den oben genannten Chromalaun-Lösungen 3,706 g Na_2CO_3 zugefügt, ergab etwas Fällung, 3,883 g Na_2CO_3 ergab bereits ziemlich viel unlöslichen Niederschlag. Es wurde somit eine Sodalösung von der Stärke 3,700 g in 100 ccm Wasser hergestellt und diese vorsichtig unter Rühren der heissen Lösung einverleibt. Es zeigte sich, dass die *ganze* Lösung ohne *bleibende* Trübung von der genannten Chromalaun-Lösung vertragen wird, dass also diese Sodamenge das Maximum vorstellt dass noch eine klar lösliche, basische Chromsalzm-lösung ergibt.

Von diesen sieben basischen Chromsalzlösungen wurde nun die Basizität und die Ausflockung bestimmt. Ersteres geschah durch gewichtsanalytische Chromoxydbestimmung und titrimetrische Säure-

Bestimmung in der siedend heissen Lösung mit Hilfe von $n/2$ -NaOH und Phenolphthalein als Indikator. Letztgenannte Bestimmung wurde derart ausgeführt, dass 25 ccm der Stammlösung auf 250 ccm verdünnt und 25 ccm dieser verdünnten Lösung nun der Titration unterworfen wurde. Für die gewichtsanalytische Chromoxyd-Bestimmung wurden je 5 ccm der Stammlösung mit Salzsäure versetzt, auf ca. 100 ccm verdünnt, mit Ammoniak gefällt und der gewaschene Niederschlag nach dem Glühen als Cr_2O_3 zur Wägung gebracht. Auf diese Weise wurden folgende Werte erhalten:

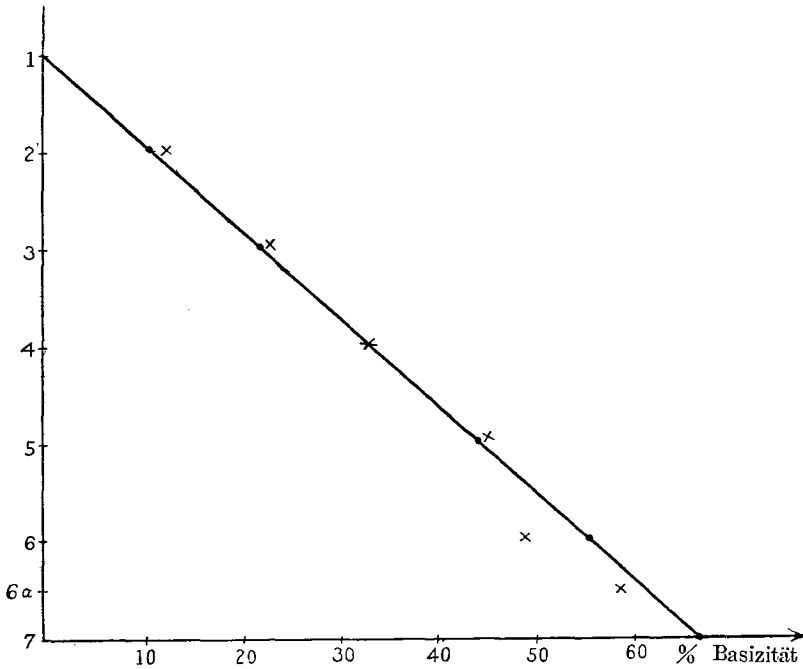
Salz	Gesamt - Cr_2O_3	an SO_2 gebundenes Cr_2O_3	Basizität
1	1,56 %	2,76 %	0,0 %
2	1,56 %	2,54 %	14,1 %
3	1,56 %	2,30 %	22,9 %
4	1,56 %	1,97 %	33,3 %
5	1,56 %	1,63 %	44,9 %
6	1,56 %	1,54 %	47,4 %
6 a	1,56 %	1,20 %	58,6 %

Trägt man diese Resultate in einem Diagramm auf (Diagramm 1), in dem auch jene aus der angewandten Sodamenge sich errechneten Werte angeführt sind, so ersieht man, dass beide in den ersten fünf untersuchten Salzen gut übereinstimmen. Salz 6 weicht etwas nach unten ab, Salz 7 wurde mit einer etwas kleineren Sodamenge hergestellt, als sie theoretisch erforderlich war und wurde für ihn etwa der Punkt 6a angenommen. Salz 7 ergab bei der angewandten Sodamenge von 4,236 g sehr viel unlösliche Ausfällung, so dass eine Basizitäts-Bestimmung hier ohne Wert gewesen wäre. Aus dem Diagramm ersieht man aber, dass diesem Salze von der Zusammensetzung $\text{Cr}_6(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}$ eine Basizität von ca. 60 % (berechnet = 66,6 %) entspricht.

Aus dieser Untersuchung können wir somit schliessen, dass jenes basische Chromsalz, das noch vollständig löslich ist und somit zufolge seiner maximalen Basizität auch eine maximale Gerbintensität aufweist, zwischen den Verbindungen $\text{Cr}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{10}$ und $\text{Cr}_6(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}$ liegt, also bei Annahme einer noch weiteren Kondensation etwa die Zusammensetzung $\text{Cr}_{12}(\text{SO}_4)_7(\text{OH})_{22}$ aufweisen müsste.

Wollen wir schliesslich noch den Zustand dieser Salze dahin untersuchen, ob sie kristalloid oder kolloidal gelöst vorhanden sind, so dürfte uns die Ausflockungs-Zahl hierüber Aufschluss geben. Diese

DIAGRAMM 1



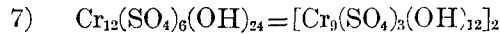
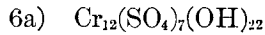
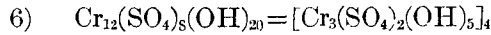
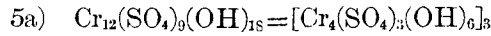
sieben Salze auf die Höhe ihrer Ausflockungszahl untersucht, ergaben folgende Werte;

- 1) 2,40
- 2) 1,95
- 3) 1,45
- 4) 0,90
- 5) 0,25
- 6) 0,00
- 6a) 0,00

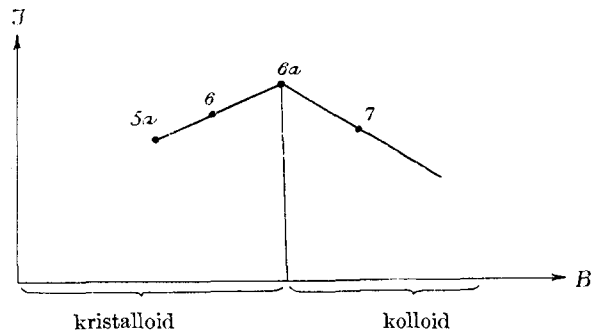
Wir ersehen daraus also, dass Salz 5 noch eine solche Acidität aufweist, dass kleine Alkalimengen notwendig sind, um eine Ausflockung hervorzurufen, hingegen weist Salz 6 bereits einen Nullwert auf, d. h. dieses Salz kann als absolut "neutral" aufgefasst werden. Nehmen wir also an, dass dieses Salz die Grenze zwischen dem kristalloiden und kolloiden Lösezustand vorstellt, so können wir für Salz 6a bereits einen kolloiden Lösezustand annehmen.

Ergänzen wir nun an Hand dieser Betrachtung die Reihe un-

serer Formelbilder, so können wir diese etwa folgendermassen zusammenstellen:

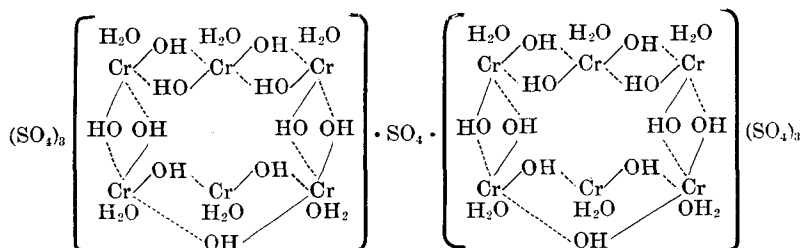


Die Verteilung dieser Salze auf die Reihe des kristalloiden bzw. kolloiden Zustandes kann durch folgendes Diagramm dargestellt werden, wenn man die chemische Zusammensetzung dieser Salze als Funktion der Gerbintensität (I) und Basizität (B) zum Ausdruck bringt:

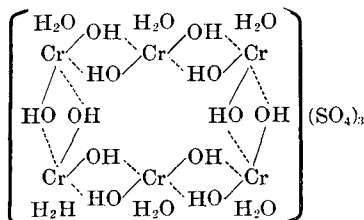


Die Struktur dieser vier Salze kann man nun bei Annahme von zunehmender Verolung sich derart erklären, dass die Salze 5a und 6 Kondensationsprodukte einfacherer Salze und zwar Verbindungen $\text{Cr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5$ und $\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_6$ vorstellen, bei 6a muss man bereits eine hochkolloidale Form annehmen und erst die nächsten Salze, deren erstes Glied Salz 7 vorstellt als echte Ol-Verbindung auffassen. Während also die Salze 5a und 6 zufolge ihres kristalloiden Zustandes in gelöster Form der oben genannten Kondensations-Verbindungen entsprechen dürften und erst beim Konzentrieren der Lösung bzw. beim Abscheiden der festen Salze in niedermolekulare Verbindungen übergeführt werden dürften, kann für Salz 6a und 7 Verolung angenommen werden. Man wird dann folgende Strukturen für diese beiden Salze aufstellen können:

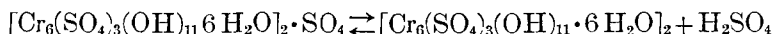
Salz 6 a



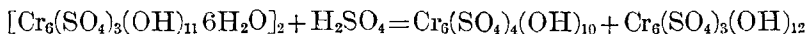
Salz 7



Die hier angenommene Struktur von Salz 6 a zeigt uns auch, dass einerseits die Brückenbindung —SO₄— zwischen den beiden grossen Komplexen jedenfalls keine feste ist und diese leicht gesprengt werden kann, zudem andererseits das untere mittelständige Cr-Atom nur drei Valenzen aufweist und es trachten wird, sein Gleichgewicht gegenüber den anderen Cr-Atomen seines Komplexes herzustellen. Eine solche Sprengung dieses hochkomplexen Salzes müssen wir uns derart vorstellen, dass primär folgende Reaktion einsetzt:

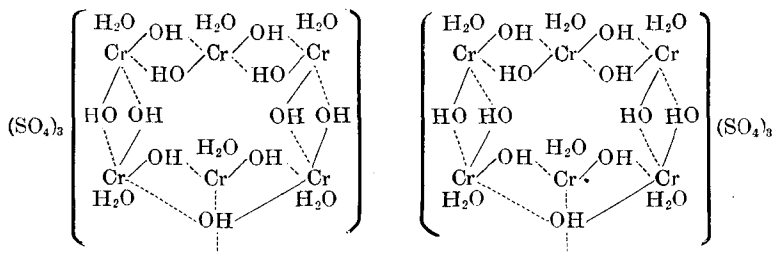


und dass nun diese unbeständige Form neben der freien Schwefelsäure mit letzterer in Reaktion tritt und folgende Zusammensetzung annimmt:

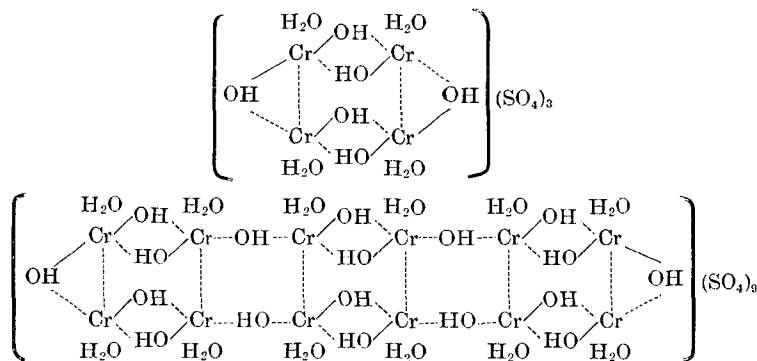


wobei erstere Verbindung abermals in zwei Moleküle Cr₃(SO₄)₂(OH)₅ oder in [Cr₃(SO₄)₂(OH)₅]₂ als Kondensations-Verbindung sich umwandelt.

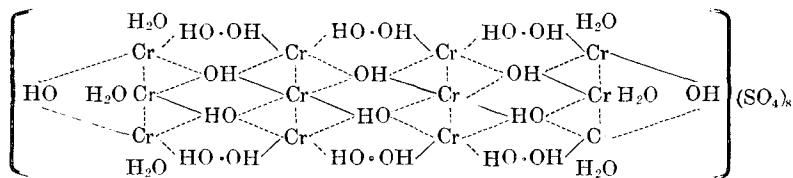
Für die oben genannte intermediär auftretende, nicht beständige Verbindung [Cr₆(SO₄)₃(OH)₁₁·6H₂O]₂ kann man folgende Struktur annehmen, welche die lockere Bindung der beiden Komplexe andeutet und deren Zerfall erklärlich macht:



Bei der Verbindung $[\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_6]_3$ kann man sowohl die dieser polymerisierten Formel entsprechende Struktur als auch deren kondensierte Form strukturmässig durch folgende zwei Bilder erklären:



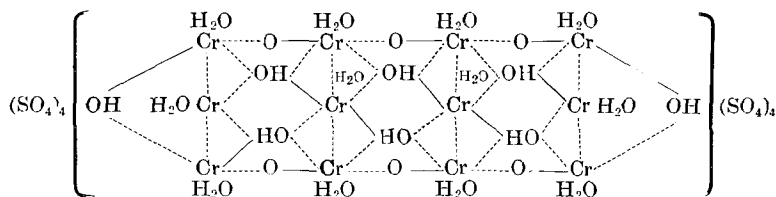
Schliesslich bleibt noch die Verbindung $[\text{Cr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5]_4$ strukturechemisch aufzuklären; für die einfache Formel $\text{Cr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5$ ist es ohne Zwang kaum möglich, ein Strukturbild zu schaffen, das dieser Substanz als *Ol*-Verbindung entsprechen würde. Dies gelingt aber durch Annahme einer Kondensations-Verbindung, der man folgendes Bild zuschreiben kann:



Diese Konstitutionsformeln weichen von den anderen bisher abgeleiteten *Ol*-Verbindungen darin ab, dass einerseits auch zwischen einzelnen *Cr*-Atomen Nebenvalenzen angenommen werden müssen, andererseits dass 4- und 6-wertige *Cr*-Atome nebeneinander vorkommen, die wieder 1 bis 2 Hauptvalenzen und 2 bis 4 Nebenvalenzen aufweisen. Auch das Vorkommen solcher Hydroxylgruppen, die

einerseits aneinander bzw. je zwei Haupt- und zwei Neben-Valenzen aufweisen, also vierwertig auftreten, sind charakteristisch. Die Aneinanderreihung von je zwei OH-Gruppen charakterisiert wieder die bekannt leichte Wasserabspaltung aus solchen nebeneinanderstehenden OH-Gruppen und erleichtert uns die Erklärung, dass z. B. aus der angenommenen intermediär sich bildenden Verbindung $[\text{Cr}_6(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_2$ unter Schwefelsäure-Aufnahme die Verbindung $[\text{Cr}_6(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_2\text{SO}_4$ bzw. bei stärkerem Eingriffen unter Wasser-Abspaltung ein Zerfall des Moleküls unter Bildung einer sechs Cr Atome hältigen, basischen Verbindung eintritt. Letzteres kann man auch bei der Verbindung $[\text{Cr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5]_4$ insofern annehmen, dass hier die sechs Doppel-OH-Gruppen je unter Wasserabspaltung in Reaktion treten und dass dann diese Verbindung um sechs Moleküle Wasser reicher wird. Durch die Annahme der sechs Atome sechswertigen Chroms entfallen für diese ohnedies die ihr normal zugehörigen sechs Wasser-Moleküle, so dass unter Verminderung der Basizität die Hydroxo-Bildung fortschreitet und ein dem Cr-Gehalt entsprechender Wassergehalt für diese Verbindung sich ergibt.

Eine solche Wasserabspaltung aus stark verolten Verbindungen führt z. B. für die letztgenannte Substanz zu folgender Konstitution:

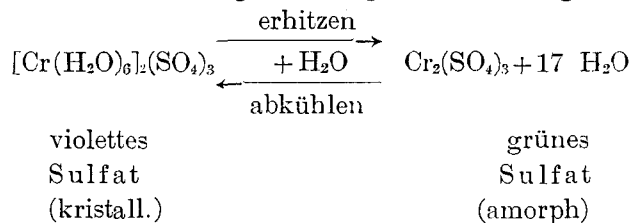


Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass die Theorie der Verolung und die daraus ableitbaren Strukturformeln ein ausgezeichnetes Mittel für die Erklärung des Verhaltens der basischen Chromsalze vorstellen; nur die Annahme hochmolekularer, kolloider Chromverbindungen, wie sie etwa durch diese Formelbilder charakterisiert werden, können gegenüber der Blösse ein so eigentümliches Verhalten aufweisen, wie sie uns die Praxis einerseits, die quantitative chemische Verfolgung des Chromgerbprozesses andererseits zeigt. Die Kolloidnatur der gerbenden Chromsalze wird uns dadurch als ein streng formuliertes Molekül-Gefüge hingestellt, mit welchem wir viel leichter und sicherer arbeiten können, als mit Hilfe der uns bisher allein zur Verfügung gestandenen Begriffe der Kolloidchemie, die nicht viel mehr als eine Nomenklatur vorstellen. Nichtsdestoweniger

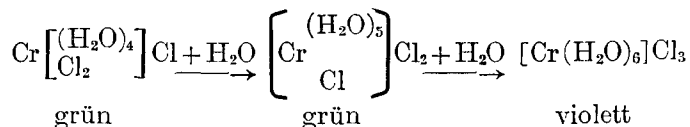
vermögen aber gerade auch die obigen neuen Theorien der Kolloidchemie helfend zur Seite zu treten und unsere Ansichten auf dem schwierigen Gebiete der Chromgerbung zu verbessern.

b) *Einfluss des Alterns und der Temperatur auf die Acidität der Chrom- und Eisen-Salze*

In einer früheren Untersuchung¹⁾ wurde bereits festgestellt, dass Chromsalze beim Lösen sich ganz verschieden verhalten, je nachdem auf welche Temperatur und wie lange sie erhitzt worden sind. Es konnte ferner festgestellt werden, dass die bei Siedehitze hergestellten Chromsalzlösungen die hierbei erleidende Veränderung wieder rückgängig machen, wenn sie längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen bleiben. Alle diese Veränderungen geben sich qualitativ dadurch zu erkennen, dass die Acidität der Lösungen sich verändert. Letzteres wird wieder mit Hilfe der Ausflockungs-Zahl festgestellt, d. h. durch Ermittlung jener Natriumkarbonat-Menge, bei deren Zusatz gerade die erste, bleibende Trübung entsteht. Theoretisch erklären sich diese Vorkommnisse durch Abspaltung von Wasser aus dem komplexen Molekül; für das Sulfat zeigt dies folgende Gleichung²⁾:



Bei dem Chlorid bestehen dagegen drei Stufen, die sich folgendermassen bilden:

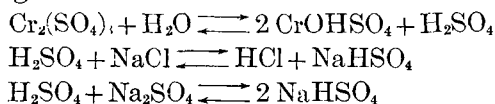


Wir wissen ferner, dass Sulfate die Ausflockungsgrenze stärker hinausschieben als die Chloride, weil das Neutralsalz auf die hydrolytisch gebildete freie Schwefelsäure wirkt, so dass die Acidität der Lösung verringert, das Hydrolysen-Gleichgewicht gestört und neue Säurebildung verursacht wird. Bei Zusatz von Sulfaten ist dies in höherem Masse derfall als bei Zusatz von Chloriden, wie folgende

1) Meunier: J. S. L. T. C. 1921 S. 103

2) Stiasny: Collegium 636, 114 (1923)

Gleichungen zeigen:



Es wird somit bei einer Chromsalzlösung durch NaCl-Zusatz die Ausflockungszahl wenig erhöht, der p_H-Wert erniedrigt, durch Na₂SO₄-Zusatz die Ausflockungszahl bei einem Chromsulfat erhöht, bei einem Chromchlorid erniedrigt, der p_H-Wert bei beiden aber erhöht.

Die vorliegende Versuchsreihe erstreckt sich auf die Salze Cr₂(SO₄)₃, CrCl₃ und K₂Cr₂(SO₄)₄. Als Stammflüssigkeiten wurden 1/8 molare Lösungen benützt, indem 50 g Cr₂(SO₄)₃, 20 g CrCl₃ und 125 g K₂Cr₂(SO₄)₄·24 H₂O in je 1000 ccm Wasser zur Lösung gebracht wurden.

Die erste Serie wurde derart durchgeführt, dass je 10 ccm der Stammlösung auf die Temperatur von 15, 30, 45, 60, 75 und 100° C gebracht wurden und diese erwärmten Lösungen mit einer 10 % iger Na₂CO₃·10 H₂O-Lösung unter kräftigem Rühren solange versetzt wurden, bis eine Spur einer bleibenden Fällung (Ausflockung) eintrat. Folgende Tabelle I zeigt die Ergebnisse:

TABELLE I
Verbrauch an ccm 10 % iger Na₂CO₃·10 H₂O-Lösung

Temperatur	Cr ₂ (SO ₄) ₃	K ₂ Cr ₂ (SO ₄) ₄ · 24 H ₂ O	CrCl ₃
15° C	3,8 ccm	26,0 ccm	3,7 ccm
30° C	4,1 „	24,0 „	3,7 „
45° C	4,5 ..	21,2 „	3,7 „
60° C	4,7 „	18,8 „	3,7 „
75° C	2,8 „	12,4 „	2,6 „
100° C	0,4 „	5,2 „	1,1 „

Betrachten wir in dieser Tabelle das Chlorid, so sehen wir, dass Temperaturen bis 60° C ohne Einfluss auf die Ausflockungszahl sind, d. h. dass einerseits bis zu dieser Temperatur noch keine bemerkenswerte Erhöhung der Dissoziation eingetreten zu sein scheint und dass andererseits das sich bildende NaCl keinen Einfluss auf die Ausflockung hat. Erst bei 75° C und 100° C wird das Lösevermögen der Flüssigkeit für CO₂ derart herabgesetzt, dass es grossenteils entweicht, wodurch sich die hier eintretende Verminderung der zur Neutralisation erforderlichen Karbonatmenge erklärt. Betrachten wir also jene Alkalimenge, die bei 100° C zur Neutralisation erforderlich ist und berechnen

die zur Ausflockung erforderliche Alkali-Menge, so sehen wir, dass die Ausflockung ein Zwischenstadium in der Neutralisation eines Chromsalzes vorstellt. Für eine volle Neutralisation würden auf zwei Mol. CrCl_3 drei Mol. Na_2CO_3 kommen, d. h. die molaren Mengen verhalten sich wie 316:858 oder wie 100:271. Berechnen wir aber die aus der Ausflockung erhaltenen Alkalimengen, so finden wir hier eine Relation von 100:11, die also nur 4 % derjenigen Alkalimenge entspricht, welche eine Neutralisation zur Folge hätte. Daraus ersieht man die geringe Basizität, welche eingetreten ist, wenn bei 100° C die Ausflockungs-Grenze erreicht ist.

Bei Zimmertemperatur ist sie etwa $3\frac{1}{2}$ mal so gross, also beträgt sie ca. 13 % jener Alkalimenge, die der vollen Neutralisation des Chromsalzes entsprechen würde.

Betrachten wir das Verhalten des Chromsulfats, so sehen wir, dass bei Zimmertemperatur praktisch genommen, dieselbe Alkalimenge zur Ausflockung nötig ist, wie sie beim Chlorid festgestellt wurde. Mit ansteigenden Temperaturen steigt aber die erforderliche Alkalimenge etwas und erreicht bei 60° C ihr Maximum, um dann rasch zu fallen und bei 100° C einen ganz niederen Wert anzunehmen.

Der Einfluss des Sulfats kommt natürlich beim Kaliumchromsulfat durch die grosse Menge des vorhandenen Sulfats sehr deutlich zum Ausdruck. Während bei Zimmertemperatur das einfache Sulfat nur 3,8 ccm Sodalösung erfordert, benötigt das Doppelsalz 26 ccm, also um 22,2 ccm mehr. Da mit steigender Temperatur der Lösungen immer mehr CO_2 entweicht und dadurch auch kleinere Alkalimengen zur Ausflockung erforderlich sind, vermindert sich hierbei auch die Bildung von Natriumsulfat, so dass dessen Einfluss immer schwächer wird. Derart benötigt die Lösung bei 100° C nur 5,2 ccm gegenüber 0,4 ccm bei dem einfachen Sulfat. Vergleicht man die beiden letztgenannten Zahlen, so kann man daraus schliessen, dass deren Differenz, d. i. 4,8 ccm etwa jener Alkalimenge entspricht, die der schützenden Wirkung des im Doppelsalz vorhandenen Kaliumsulfat gleichkommt.

Diese Versuchsreihe hat also nicht nur bewiesen, dass Temperaturen über 60° C wegen der hierbei geringen Löslichkeit des CO_2 eine bedeutende Verminderung der Ausflockungszahl zur Folge haben, sondern dass sowohl das Sulfat als auch insbesondere die erhöhte Sulfatmenge, wie sie im Doppelsalz vorhanden ist, einen sehr starken Einfluss auf die Ausflockungszahl ausübt. Daraus ersehen wir auch,

dass es für die Praxis durchaus nicht gleichgültig ist, ob Chromsulfat oder die äquivalente Menge Chromalaun zum Gerben herangezogen wird, da im letzteren Falle bedeutend grössere Alkalimengen erforderlich und möglich, also bei der Verwendung von Chromalaun wesentlich basischere Salze in löslicher Form darstellbar sind. Nehmen wir den äussersten Fall an, dass 3,8 ccm Sodalösung jene Menge wäre, die zur Bildung noch löslicher basischer Chromsalze bei Zimmertemperatur führt und bringen diese Menge von 26 ccm in Abzug, so können wir die Differenz, also 22,8 ccm Sodalösung als jene Menge annehmen, die vom Chromsalz noch vertragen wird, nachdem es jene ursprüngliche Basizität erreicht hat, bei der bereits Ausfällung eintritt. Berechnen wir diese Werte perzentuell, so kommen wir zu folgenden Zahlen: Der Chromalaun benötigt 20,8 % Soda, das Sulfat 7,6 %, somit ersterer um 13,2 % mehr Soda; es wird also ein mit Hilfe von Chromalaun hergestelltes basisches Chromsalz eine rund um 13 % höhere Basizität aufweisen als jenes Salz, das aus Chromsulfat auf dieselbe Art erzeugt worden ist.

Die zweite Versuchsreihe befasste sich mit dem Einfluss des Alters einer heiss bereiteten Chromsalzlösung auf die Ausflockung. Es wurden je eine frisch bereitete, eine 7, 14, 21, 28, 35 und 42 Tage alte Lösung bei gewöhnlicher Zimmertemperature derart auf die Ausflockung geprüft, dass je 10 ccm dieser Salzlösungen mit einer 10 % igen Sodalösung solange versetzt wurden, bis eine bleibende Trübung entstand; folgende Tabelle II gibt über die Resultate Aufschluss:

TABELLE II

Verbrauch an ccm 10 % iger $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung

Tage:	0	7	14	21	28	35	42
CrCl_3	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	3,8	3,8	3,7	3,6	3,6	3,5	3,4
$\text{K}_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_4$	26,0	24,0	23,8	23,7	23,6	23,6	23,6

Diese Aufstellung zeigt, dass Chromchlorid-Lösung bei der Herstellung keine merkliche Dissoziation erfährt, so dass sowohl die sofort titrierte als auch die sechs Wochen alte Lösung dieselbe Ausflockungszahl aufweist. Dieser Versuch stimmt mit jenem der ersten Reihe überein, wo ebenfalls festgestellt wurde, dass Temperaturen bis zu 60°C noch keine erhöhte Ausflockungszahl zur Folge haben und dass

die verminderten Ausflockungszahlen über 60° C auf die geringe Löslichkeit des CO₂ in der heissen Flüssigkeit zurückzuführen sind.

Bei Chromsulfat tritt beim Lösen in heissem Wasser eine Umwandlung des Salzes unter Säureabspaltung ein, so dass mit zunehmendem Alter der Lösung wieder eine Umkehr dieser Reaktion eintreten kann und dadurch eine Verminderung der Ausflockungszahl sich bemerkbar macht; sie beträgt etwa 1 %.

Das Doppelsalz Kaliumchromsulfat zeigt auch bei dieser Reihe merklich erhöhte Ausflockungszahlen und gehen diese etwa nach sechs Wochen auf jenen Wert zurück, den eine 30° C warme frische Lösung bei der Bestimmung der Ausflockungszahl aufweist.

Die dritte Versuchsserie bezweckte schliesslich die Feststellung, welchen Einfluss die Dauer des Erhitzens einer frischbereiteten Chromsalzlösung auf die Grösse der Ausflockungszahl ausübt. Zu diesem Zwecke wurden je 100 ccm der drei Chromsalzlösungen ununterbrochen 48 Stunden lang unter Rückflusskühlung zum Kochen erhitzt und je 10 ccm dieser Lösungen nach einer Minute, einer Stunde, sechs, zwölf, vierundzwanzig und achtundvierzig Stunden entnommen und wieder mit einer 10 % igen Na₂CO₃-Lösung kalt titriert; derart wurde festgestellt:

TABELLE III
Verbrauch an ccm 10 % iger Na₂CO₃·10 H₂O-Lösung

Erhitzungsdauer:	1 Minute	1	6	12	24	48 Stunden
CrCl ₃	4,3	3,9	5,2	4,6	4,7	4,8
Cr ₂ (SO ₄) ₃	2,7	2,7	3,0	3,9	6,4	8,0
K ₂ Cr ₂ (SO ₄) ₄	25,2	26,0	24,4	24,0	22,8	25,8

Vergleich man diese Resultate, so findet man beim Chlorid und beim Doppelsalz einen unregelmässigen Verlauf, der nicht ohneweiters erklärlich ist. Das Chromsulfat erfährt beim längeren Erhitzen eine deutliche hydrolytische Spaltung, die sich einerseits in der Bildung unlöslicher Niederschläge, andererseits im Ansteigen der Ausflockungszahl deutlich zu erkennen gibt. Diese Reihe zeigt ferner, dass der rückläufige Vorgang der Hydrolyse der Chromsalze um so geringer ist und um so langsamer in Erscheinung tritt, je länger die Chromsalzlösung vorher auf erhöhte Temperatur gehalten wurde.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass diese Versuche

neuerlich die praktische Tatsache erwiesen, dass Chromsalze in heisser Lösung hergestellt, eine stark hydrolytische Spaltung erfahren und dass diese wieder davon abhängt, auf welche Temperatur die Lösung erhitzt wurde, wie lange das Erhitzen stattfand und welche Zeit eine solche Lösung benötigt, um wieder rückläufig den ursprünglichen Zustand anzunehmen.

Ferner konnte gezeigt werden, dass CrCl_3 dasjenige Salz vorstellt, das die grösste Widerstandsfähigkeit hat und dass bei dem Sulfat und besonders beim Doppelsalz der Ueberschuss an Alkalisulfat einen grossen Einfluss auf die Ausflockungszahl ausübt.

Anschliessend an diese Untersuchung der Chromsalze war es noch von Interesse, das Verhalten der Eisensalze mit jenen der Chromsalze zu vergleichen. Zu diesem Zwecke wurden ebenfalls 1/8 molare Lösungen von FeCl_3 und $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2$ hergestellt, indem 20 g bzw. 50 g dieser Salze in 1000 ccm Wasser zur Lösung gebracht wurden. Auch diese Lösungen wurden auf verschiedene Temperatur gebracht bzw. verschiedene Zeiten lang stehen gelassen oder verschiedene Zeit lang erhitzt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle IV zusammengefasst:

TABELLE IV

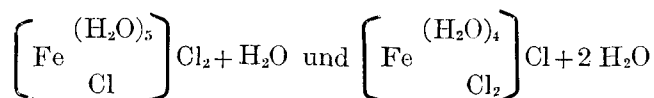
	FeCl_3	$\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2$	
Titriert mit Na ₂ CO ₃ -Lösung bei:	15°	2,7 ccm	0,5 ccm
	30°	2,0 ccm	0,4 ccm
	45°	0,9 ccm	0,3 ccm
	60°	0,6 ccm	0,2 ccm
	75°	0,0 ccm	0,0 ccm
	100°	— —	0,0 ccm
frische Lösung	2,7 ccm	0,5 ccm	
7 Tage alte Lösung	2,7 ccm	0,4 ccm	
14 „ „ „	2,8 ccm	0,4 ccm	
21 „ „ „	2,8 ccm	0,4 ccm	
28 „ „ „	2,8 ccm	0,4 ccm	
35 „ „ „	2,8 ccm	0,4 ccm	
42 „ „ „	2,8 ccm	0,4 ccm	
1 Minute lang erhitzt	starke Fällung	0,8 ccm	
1 Stunde „ „	—	0,9 ccm	
6 Stunden „ „	—	1,0 ccm	
12 „ „ „	—	1,3 ccm	
24 „ „ „	—	1,8 ccm	
48 „ „ „	—	2,9 ccm	

Starke
Niederschlagsbildung

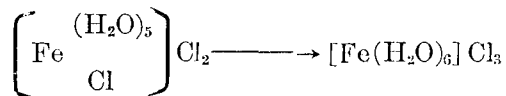
Diese Versuchsreihen zeigen, dass FeCl_3 -Lösung Temperaturen bis zu 100°C verträgt, ohne dass sich unter Hydrolyse unlösliche Salze abscheiden. Wird das Erhitzen aber auch nur eine Minute lang fortgesetzt, so tritt schon starke Hydrolyse ein. Auch hier wird mit steigender Temperatur weniger Karbonat gebraucht, da vor allem die Löslichkeit des CO_2 abnimmt. Charakteristisch für die Eisensalze ist aber, dass bei Temperaturen von 75° und darüber gar kein Alkaliverbrauch mehr eintritt.

Deutlicher als beim FeCl_3 kann man das verschiedene Verhalten aber auch hier beim Doppelsalz verfolgen. Temperaturen bis zu 100°C ergeben ein ganz ähnliches Fallen der Karbonat-Mengen, wie es beim Chlorid festgestellt worden ist. Die Hydrolyse scheint hier noch viel schwächer als beim Chlorid aufzutreten, weshalb auch die Karbonat-Mengen so gering sind. Eine Alterungserscheinung tritt hier gar nicht auf, es zeigen vielmehr alte und frische Lösungen dieselben Verbrauchs-Mengen an Karbonat. Das längere Erhitzen der Eisensalzlösungen ruft hier ganz gleich wie beim Chromdoppelsalz mit der verlängerten Dauer eine erhöhte Säureabspaltung hervor.

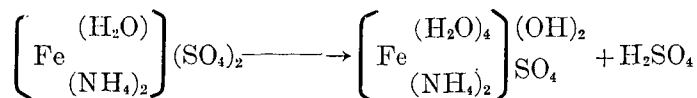
Die Abscheidung unlöslicher Salze beim Kochen der FeCl_3 -Lösung, ohne dass aber eine hydrolytische Abspaltung von Säuren nachweisbar ist, kann wohl nur auf eine entsprechende Umlagerung *innerhalb* des Salz-moleküls zurückgeführt werden. Nehmen wir für das Chlorid analog komplexe Salze wie beim Chrom an, so kommen wir zu den Formelbildern:



Für die obige Umlagerung bei mehrstündigem Erhitzen dürfte dann folgende Aenderung der Konstitution eintreten:



Für das Doppelsalz, bei dem unter Säureabspaltung die Abscheidung unlöslicher Salze eintritt, muss dagegen folgende Hydrolyse angenommen werden:



Die qualitative Untersuchung des Reaktionsverlaufes berechtigt zu dieser Annahme, womit auch das eigentümliche chemische und gerbereichemische Verhalten dieser beiden Eisensalze seine Erklärung finden dürfte. Spätere Untersuchungen sollen sich noch eingehender mit diesem Verhalten der Eisensalze beim Gerbprozess beschäftigen.
