



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Kleinere Experimental=Untersuchungen aus dem Institute für Gerberei=Wissenschaft
Author(s)	Grasser, Georg
Citation	Journal of the College of Agriculture, Hokkaido Imperial University, Sapporo, Japan, 20(4), 219-232
Issue Date	1928-02-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/12614
Type	departmental bulletin paper
File Information	20(4)_p219-232.pdf



Kleinere Experimental-Untersuchungen aus dem Institute für Gerberei- Wissenschaft.

Von

Prof. Dr. **GEORG GRASSER.**

I. Ueber lösliche Methylen-Verbindungen der Gerbstoffanhydride.

Bei den pflanzlichen Gerbstoffen unterscheiden wir insofern zwei voneinander verschiedene Klassen, als diese bei der Hydrolyse einerseits Ellagsäure, andererseits die sog. Phlobaphene (Gerbstoff-Anhydride) bilden. Während erstere einen wohldefinierten, kristallisierten Stoff vorstellt, weisen die amorphen, rotbraunen Phlobaphene keine solche Eigenschaften auf, die uns ihre chemische Untersuchung als einheitliche Stoffe charakterisieren. Beide genannte Abbauprodukte können aus den Gerbstoffen auch durch die Kalischmelze erzeugt werden, bei der Gerbung der Haut mit solchen Gerbstoffen tritt ebenfalls die Bildung dieser rotbraunen Oxydationsprodukte auf.

Charakteristisch ist es ferner, dass sterilisierte, gerbstoffhaltige Rinden keine Phlobaphene zu bilden vermögen, es scheint daher bei ihrer Entstehung eine Enzym-Wirkung beteiligt zu sein. Diese Phlobaphene sind in reinem Wasser nahezu unlöslich, in Gegenwart von Gerbstoffen und Zuckerstoffen sind sie dagegen darin leichter löslich und lassen sich diese Lösungen nun durch Gerbstoff-Reagenzien (z.B. Gelatine) unlöslich ausfällen. Leicht löslich sind diese Phlobaphene dagegen in Alkohol und Alkalien, ferner in Cellulose-Extrakten und synthetischen Gerbstoffen.¹⁾ Chemisch unterscheidet man die Phlobaphene der verschiedenen Gerbstoffe noch insofern, als eine α und eine β -Modifikation bekannt ist; erstere gibt bei der Zinkstaub-Destillation

1) GRASSER: Collegium 1913, 521, 461.

Diphenylmethan, letztere hierbei Anthracen. Durch Kochen der α -Phlobaphene mit verdünnter Schwefelsäure gehen sie aber in die β -Modifikation über.

Werden Gerbstofflösungen in Gegenwart von Säuren mit Formaldehyd behandelt, so tritt bei vielen eine Kondensation der Gerbstoffe zu unlöslichen Methylen-Gerbstoffen ein, es bilden sich Ditannin-Methylen-Verbindungen.¹⁾ Diese Fällungen sind bei Fichte, Gambir, Hemlock, Maletto, Mangrove, Mimosa und Quebracho vollständig und konnte Lauffmann²⁾ auf dieses Verhalten eine quantitative Gerbstoff-Erkennungszahl, die sogenannte Formaldehyd-Fällungs-Zahl aufbauen.

Verfasser³⁾ hat nun die Beobachtung gemacht, dass diese Kondensation der Gerbstoffe zu wasserunlöslichen Methylenverbindungen nur in der Hitze bzw. nach längerer Einwirkungs-Dauer des Formaldehyds auf die Gerbstofflösung erfolgt, dass aber dagegen Gerbstoffanhydride, wie sie durch Zusatz von Mineralsäuren zu klaren Gerbstofflösungen sich bilden, bei der Einwirkung von Formaldehyd in der Kälte auf sie eine wasserlösliche Verbindung zu bilden vermögen.

Zur Bereitung der Phlobaphene wurde Eichenholzextrakt in heissen Wasser gelöst, die Lösung filtriert und mit verdünnter Schwefelsäure fünfzehn Minuten lang gekocht. Nach erfolgtem Abkühlen wurde filtriert und der Niederschlag gut gewaschen; er bildete ein rotbraunes, amorphes Pulver. Diese Phlobaphene sind in 30%igem Formaldehyd gut löslich und bilden eine klare, rotbraune Flüssigkeit. Letztere mit überschüssigem Wasser vermengt, trübt sich und fällt wieder viel Unlösliches aus. Löst man dagegen die Phlobaphene in überschüssigem Formaldehyd, so wird diese braune Lösung auch durch Zusatz grosser Wassermengen nicht mehr unlöslich ausgefällt; es benötigen somit die Phlobaphene viel Formaldehyd, um in eine wasserlösliche Verbindung übergeführt zu werden.

Die stark verdünnte, wässrige Lösung dieser Phlobaphenmethylen-Verbindung zeigt folgendes Verhalten:

Beim Erhitzen bleibt sie unverändert, nach Zusatz von verdünnter Salzsäure tritt aber in der heissen Lösung sofort kolloidale Trübung auf und es scheidet sich ein hellbrauner, flockiger Niederschlag aus. Beim Kochen mit Natronlauge bleibt die braune Lösung unverändert, auch weitere Zusätze von Formaldehyd ändern nichts. Kühlt man

1) Stiasny: Collegium 1906, 435.

2) Lauffmann: Collegium 1917, 322.

3) Grasser: Collegium 1921, 224.

diese Lösung ab, so bleibt sie klar und fällt aus ihr weder Salzsäure noch darauffolgender Zusatz von Gelatine aus; es hat sich somit eine nichtgerbende Verbindung gebildet.

Wird die konzentrierte Lösung der Phlobaphenmethylen-Verbindung mit Natronlauge aufgekocht, so bleibt sie unverändert löslich; ein Zusatz von Salzsäure fällt aber vollständig aus. Gelatine fällt diese Lösung feinflockig aus; ebenso gibt Salzsäure einen feinflockigen Niederschlag. Essigsäure fällt diese Lösung nicht, ein Zusatz von Gelatinelösung gibt aber leichte, feinflockige Fällung. Beim Erhitzen der Lösung mit Essigsäure bleibt sie ebenfalls unverändert. Wird die konzentrierte Lösung aber für sich einige Minuten erhitzt, so bleibt sie im heissen Zustande dünnflüssig und klar. Nach dem Abkühlen wird die Lösung aber viscos und bildet nun eine in Wasser unlösliche, schleimige Masse. Letztere ist aber in Natronlauge wieder zur rotbraunen, klaren Flüssigkeit löslich und zeigt diese folgendes Verhalten:

Salzsäure fällt vollständig unlöslich aus.

Essigsäure fällt vollständig unlöslich aus.

Methyl- u. Aethylalkohol, Aceton u. Aethyläther erzeugen unlösliche Fällungen.

Eisenchlorid gibt tiefgrüne, vollständige Fällung.

Bromwasser + Essigsäure gibt leichte Fällung.

Kupfersulfat + Ammoniumhydroxyd gibt starke Fällung.

Calciumhydroxyd gibt keine Reaktion.

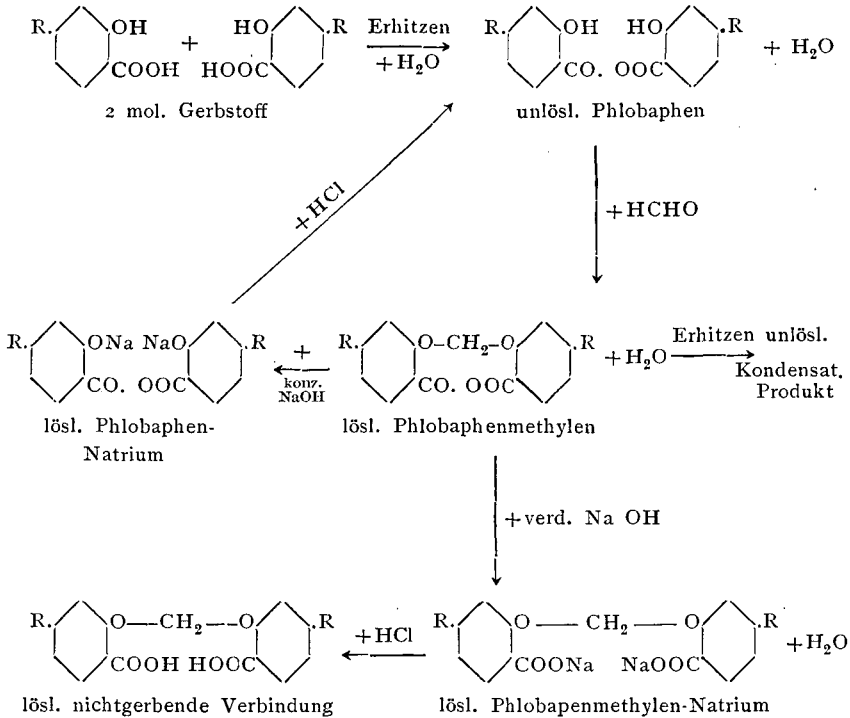
Kaliumnitrit + Salzsäure verursacht keine Färbung.

Wird diese Lösung durch Alkohol, Aether oder Aceton unlöslich ausgefällt und der Niederschlag abfiltriert, so bildet er einen unlöslichen Lack, der nun auch durch Wasser nicht mehr in Lösung zu bringen ist.

Lässt man die konzentrierte Lösung der Phlobaphenmethylen-Verbindung mehrere Stunden stehen, so tritt weitere Kondensation ein und es bildet sich eine in Wasser unlösliche Gallerte, die anfänglich noch in Natronlauge löslich ist, nach längerer Kondensation aber schliesslich eine auch in Natronlauge unlösliche Masse bildet.

Lässt man eine solche konzentrierte Lösung der Phlobaphenmethylen-Verbindung auf Blösse einige Tage einwirken, so tritt ebenfalls Kondensation zur unlöslichen Gallerte ein, die Blösse wird nur oberflächlich mit blassbrauner Farbe ganz wenig angegerbt, das Innere der Blösse bleibt aber vollständig weiss, stellt aber ein formaldehydgares Leder vor.

Nach Verfasser dürften folgende Reaktionen anzunehmen sein :



II. Methylen-Verbindungen der Galläpfelgerbsäure.

Wird Galläpfelgerbsäure (Tannin) mit verdünnter Salzsäure gekocht, so scheidet sich ein blassgelber, unlöslicher Niederschlag aus, der in Formaldehyd löslich ist. Führt man aber die Kondensation mit Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure kochend aus, so entsteht Methylenditannin, das nun in überschüssigem Formaldehyd nicht mehr löslich ist. Setzt man aber starke Natronlauge hinzu, so löst sich dieser Niederschlag zur rotbraunen, klaren Lösung, die durch längeres Kochen etwas dunkelfarbiger wird, sich sonst aber nicht ändert. Säuert man diese Lösung mit Salzsäure an, so scheidet sich kein unlöslicher Niederschlag mehr aus, die Lösung bleibt vielmehr klar. Beim Abkühlen dieser Lösung und beim Verdünnen mit Wasser bildet sich eine rötlichgelbe, Spur kolloidal getrübbte Flüssigkeit, welche folgendes qualitative Verhalten zeigt :

Gelatine fällt schleimig und ist diese Fällung in überschüssiger Gerbstofflösung vollständig klar löslich.

Eisenchlorid gibt tiefblaue Färbung.

Bromwasser + Essigsäure verursacht keine Fällung.

Bleiacetat fällt vollständig aus.

Kupfersulfat + Ammoniumhydroxyd gibt unlösliche Fällung.

Kondensation mit Acetaldehyd.

Tannin in salzsaurer Lösung mit Acetaldehyd einige Zeit gekocht, gibt unlösliche Methylenverbindung. Diese ist in überschüssigem Aldehyd unlöslich, aber in Natronlauge zur braunen, klaren Flüssigkeit löslich. Durch leichtes Ansäuern mit Salzsäure bleibt die Lösung klar, erst ein Ueberschuss an Salzsäure fällt die Methylenverbindung des Gerbstoffes vollständig unlöslich aus. Die leicht salzsaurer Lösung wird von Gelatine vollständig ausgefällt.

Kondensation mit Furfurol.

Tannin in salzsaurer Lösung mit Furfurol erhitzt, bildet schwarze, klebrige, wasserunlösliche Methylenverbindung; diese ist in Natronlauge zur braunen Flüssigkeit löslich. Durch Ansäuern mit Salzsäure entsteht starke kolloidale Trübung neben leichter Fällung, durch Erhitzen dieser Flüssigkeit geht aber die Fällung in Lösung, um beim Abkühlen wieder unlöslich auszufallen. Das klare, hellbraune Filtrat aus dieser Fällung gibt mit Gelatine vollständige Auställung.

Kondensation mit Benzaldehyd.

Benzaldehyd bindet sich wegen seiner Wasserunlöslichkeit nicht mit der salzsaurer Lösung des Tannins. Erwärmt man dagegen Benzaldehyd mit alkalischer Tanninlösung, so wird eine braune, kolloidal getriebte Flüssigkeit erhalten, die nach dem Filtrieren ein klares, gelbes Filtrat hinterlässt; dieses fällt Gelatine vollständig aus. Kondensiert man Tannin mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung, so wird eine klare, gelbe Flüssigkeit erhalten, die sich beim Ansäuern mit Salzsäure trübt, durch Natronlauge-Zusatz aber wieder klar wird. Säuert man diese alkalische Lösung nun mit Essigsäure an, so wird sie farblos, bleibt klar und fällt Gelatine vollständig aus.

Kondensation mit Protokatechualdehyd.

Tannin in alkalischer Lösung mit Protokatechualdehyd kondensiert, gibt eine tiefbraune, klare Lösung, die beim Ansäuern mit Salzsäure

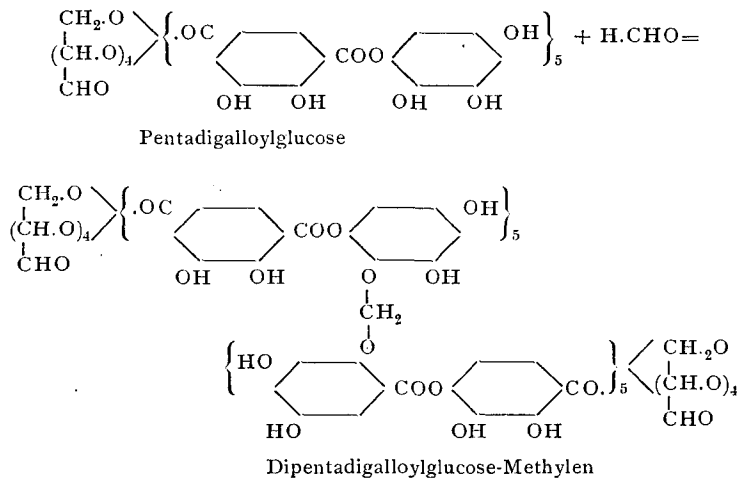
etwas heller gefärbt wird, klar bleibt und Gelatine vollständig fällt. Der überschüssige Gerbstoff löst aber die Fällung ziemlich gut auf.

Kondensation mit Salicylaldehyd.

Salicylaldehyd bindet sich in saurer Tannin-Lösung nicht. Behandelt man dagegen alkalische Tannin-Lösung mit Salicylaldehyd längere Zeit unter Erhitzen, so bildet sich neben einer braunen Flüssigkeit eine blätterig-kristallinische Ausscheidung. Die braune Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert, gibt eine starke Emulsion, welche durch Gelatine unlöslich gefällt wird. Diese Fällung ist aber in überschüssigem Gerbstoff gut löslich und muss man daher überschüssige Gelatinelösung anwenden. Die kristallinische Masse ist in Natronlauge, Wasser und Alkohol gut löslich und scheidet beim Ansäuern aber Salicylaldehyd neben einer blassbraunen, amorphen Masse ab; ein Fällungs-Versuch mit Gelatine ist daher nicht durchführbar.

Diese Versuche zeigen also, dass Tannin mit jedem Aldehyd eine Kondensation zu Methylen-Verbindungen eingeht.

Die Kondensation mit z.B. Formaldehyd nimmt Verfasser folgendermassen an:



III. Die Phloroglucin-Reaktion der Gerbstoffe.

Werden die verschiedenen Gerbmaterialien bzw. deren Gerbstoffe der Kalischmelze unterworfen, so erhält man aus der Gruppe der Pyrokatechin-Gerbstoffe nur bei Gambir Phloroglucin neben Resorcin und

Protokatechusäure und kann ersteres durch die Phloroglucin-Reaktion mit Fichtenholz nachgewiesen werden.

Die zu den Pyrogallol-Gerbstoffen gehörenden Eichenholz, Kastanienholz und Valonea geben zwar bei der Kalischmelze nur Gallussäure, ihre Phloroglucin-Reaktion fällt aber trotzdem positiv aus. Der positive Ausfall dieser Reaktion bei Malettrinde und Mimosenrinde erklärt sich aus den Zugehörigkeit zu den gemischten Gerbstoffen.

Der direkte Nachweis des Phloroglucins in den genannten sechs Gerbmaterien berechtigt also zur Annahme, dass ersteres in diesen in leicht abspaltbarer Form vorhanden sein muss. Im freien Zustande dürfte das Phloroglucin in diesen Gerbmaterien nicht vorhanden sein, da erst ein Zusatz von konzentrierter Salzsäure den positiven Ausfall dieser Reaktion bedingt. Dass es sich hierbei aber nicht um ein Freimachen des Vanillins aus dem Fichtenholz handelt, konnte ich dadurch beweisen, dass ich an Stelle des letzteren Vanillin benutzte; auch in diesem Falle trat bei genannten Gerbmaterien diese Reaktion erst positiv auf, nachdem konzentrierte Salzsäure zur Flüssigkeit zugesetzt wurde.

Diese Phloroglucin-Reaktion mit Hilfe von Vanillin führe ich folgendermassen durch:

Ein Gramm Vanillin wird in 50 ccm Alkohol gelöst und diese Lösung auf einem grossen Bogen Filterpapier verteilt; nach dem Trocknen schneidet man dieses Vanillin-Papier in kleine Streifen. Zur Ausführung der Prüfung mischt man 1 ccm der zu untersuchenden Gerbstofflösung mit 2 ccm konzentrierter Salzsäure und bringt sie nun auf das Vanillinpapier, welches bei positivem Ausfall der Reaktion sofort tiefrot gefärbt erscheint. Bei stärker gefärbter Gerbstofflösung kann man diese etwas mit Wasser verdünnen, mit dieser Lösung nun das Vanillin-Papier tränken und hierauf mit konzentrierter Salzsäure betupfen. Bei stark verdünnten Gerbstoffauszügen empfiehlt es sich dagegen den damit getränkten Vanillin-Streifen zu trocknen und erst hernach die konzentrierte Salzsäure anzuwenden. In allen Fällen erhält man eine tief kirschrote Färbung und wird letztere durch Alkalien wieder zerstört.

Bedingung für dem deutlichen Ausfall dieser Reaktion ist ein Ueberschuss an konzentrierter Salzsäure und fällt erstere daher am besten aus, wenn das Vanillinpapier zuerst mit der Gerbstofflösung und dann erst mit der konzentrierten Salzsäure behandelt wird.

Ein Vermischen der zu prüfenden Gerbstofflösung mit konzentrierter

Salzsäure und mit alkoholischer Vanillinlösung ergibt meist eine schöne kirschrote Färbung der Flüssigkeit, doch wird keinesfalls eine so tiefe Färbung erhalten, als es bei Anwendung des Vanillinpapiers der Fall ist.

Am auffallendsten wird die Reaktion dann, wenn man etwa $\frac{1}{2}$ ccm Gerbstofflösung und $\frac{1}{2}$ ccm alkoholische Vanillinlösung (2% ig) in einer kleinen Porzellanschale unter Umschwenken derselben derart zur Verdampfung bringt, dass die Innenseite der Schale mit einer dünnen hellbraunen Farbe überzogen erscheint. Bringt man nun einen Tropfen konzentrierte Salzsäure in diese Schale, so tritt sofort eine tiefrote Färbung ein, die selbst in ganz verdünnten Lösungen noch äusserst intensiv erscheint.

Letztgenannte Ausführungsart verwende ich auch stets bei der Natriumsulfit und Schwefelsäure-Reaktion der Gerbstoffe, in dem auch dort die in der Schale verdampften Gerbstofflösungen mit Natriumsulfit-Lösung bzw. mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt die besten positiven Erfolge zeitigen.

IV. Das Verhalten von Albumin-Globulin und Coriin der Cutis gegenüber den Eiweissreagenzien.

Behandelt man die Cutis der tierischen Haut, wie sie bei den sog. Aescherarbeiten als technische Blösse erhalten wird, mit verdünnter (5% iger) Natriumchloridlösung, so kann man derselben alles Albumin und Globulin entziehen; durch Erhitzen dieser Lösung tritt Koagulation der Eiweisstoffe ein und scheiden sie sich unlöslich ab. Wird nun die so behandelte Cutis mit halbgesättigter Calciumhydroxyd-Lösung behandelt, so geht alles Coriin in Lösung und verbleibt nur mehr das Kollagen (ca. 33%) neben Spuren von Elastin (ca. 0,3%) in der Cutis vorhanden. Aus der Coriin-Lösung kann man durch Essigsäure das Coriin zur Abscheidung bringen.

Ich habe nun in einer früheren Arbeit meines Institutes gemeinsam mit Nakanishi mit Hilfe von Eiweissreaktionen das Verhalten der Natriumchlorid-Cutis-Auszüge bei verschiedenen Vorbehandlungen der Cutis untersucht und bin zu charakteristischen Reaktionen gekommen. Es war daher von Interesse, eine mechanisch enthaarte und entfleischte tierische Haut der aufeinanderfolgenden Behandlung mit Natriumchlorid und Calciumhydroxyd zu unterziehen und die erhaltenen Lösungen auf

ihr qualitatives chemisches Verhalten gegenüber der gebräuchlichsten Eiweiss-Reagenzien zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke wurde die durch Rasieren enthaarte und durch Ausschneiden entfleischte Haut in kleine Würfel geschnitten, zuerst 24 Stunden bei gewöhnlicher Zimmertemperatur mit einer 5% igen Natriumchlorid-Lösung behandelt, letztere abfiltriert und die Haut mit destilliertem Wasser leicht nachgespült. Nun wurde eine halbgesättigte Calciumhydroxyd-Lösung auf diese Hautstücke einwirken gelassen und nach 24 stündiger Einwirkung wieder abfiltriert. Die beiden Filtrate stellten so die gewünschten Lösungen der genannten Eiweisstoffe vor und wurden sie auf folgende Eiweiss-Reaktionen geprüft:

1. Xanthoprotein-Reaktion: Probe mit konz. Salpetersäure gekocht, gibt Gelbfärbung; durch Zufügen von Natronlauge wechselt die Farbe in orange.

2. Millon'sche Reaktion: Man löst 4 g Quecksilber in 5,7 ccm konz. Salpetersäure auf und verdünnt die Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser. Dieses Millon'sche Reagenz verfärbt Eiweisstoffe ziegelrot.

3. Biuret-Reaktion: Gibt man zu einer Eiweisslösung starke Natronlauge und dann einige Tropfen einer 1% igen Kupfersulfatlösung, so tritt bei Eiweisstoffen eine Violett-Färbung ein.

4. Molisch Reaktion: Gibt man zu einer Eiweisslösung einige Tropfen einer alkoholischen α -Naphthol-Lösung und dann einige ccm konz. Schwefelsäure, so tritt an der Berührungsstelle der Schwefelsäure eine violette Färbung auf.

5. Schwefel-Reaktion: Gibt man zu einer Eiweisslösung einige Tropfen einer 5%igen Bleiacetat-Lösung und hernach überschüssige Natronlauge und kocht, so tritt durch Schwefelabspaltung Bildung von braunem bis schwarzem Bleisulfid ein.

6. Phenol-Fällung: Eine 5% ige alkoholische Lösung von Phenol fällt Eiweisslösung unlöslich aus.

7. Quecksilberchlorid-Fällung: Eine 5%ige wässrige Quecksilberchlorid-Lösung fällt Eiweisslösung unlöslich aus.

8. Tannin-Fällung: Eine Lösung von 10 g Tannin und 20 g Natriumacetat in 25 ccm Essigsäure und 100 ccm Wasser fällt Eiweisslösung unlöslich aus.¹⁾

9. Ferrocyanalkium-Fällung: Eine 10% ige Lösung von Ferro-

1) Gelatine-Reagenz nach GRASSER.

cyankalium fällt die mit Essigsäure angesäuerte Eiweisslösung unlöslich aus.

10. Jod-Fällung: 5 g Jod in einer Auflösung von 20 g Kaliumjodid in 100 ccm Wasser zur Lösung gebracht, fällt Eiweisslösungen unlöslich aus.

11. Kalium-Quecksilberjodid-Fällung: Man fällt eine 5%ige Quecksilberchlorid-Lösung mit einer Kaliumjodid-Lösung und filtriert das rote, unlösliche Quecksilberjodid ab; letzteres gut gewaschen und mit soviel konz. Kaliumjodid-Lösung behandelt, dass eine klare Lösung entsteht, ergibt das Doppelsalz $HgI_2 \cdot KI_2$.

12. Pikrinsäure-Fällung: Eine 1% ige wässrige Lösung von Pikrinsäure $[C_6H_2OH(NO_2)_3]$ fällt Eiweisslösung unlöslich aus.

Mit den vorstehend genannten Reagenzien ergaben die oben erwähnten beiden Lösungen aus Corium folgende Reaktionen:

Reagenz	Albumin+Globulin	Coriin	Gelatine
1	—	—	—
2	—	—	+
3	+	+	+
4	—	—	+
5	+	+	—
6	—	+	+
7	+	+	+
8	+	+	+
9	—	—	—
10	—	—	—
11	+	—	—
12	—	+	+

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass von den allgemeinen Eiweissreaktionen nur die Biuret-Reaktion, die Schwefel-Reaktion, die Quecksilberchlorid-Fällung und die Tannin-Fällung bei beiden Lösungen positiv ausfallen. Die Phenol-Fällung und die Pikrinsäure-Fällung wird dagegen nur beim Coriin, die Quecksilberjodid-Fällung beim Albumin + Globulin erhalten und gibt somit dieses unterschiedliche Verhalten eine Charakteristik dieser beiden Bestandteile des Coriums.

In vorgenannter Tabelle wurden schliesslich noch die Reaktionen der Gelatine, d.i. die durch Hydrolyse des ganzen Coriums erhaltenen Lösung ausgeführt und kann ersehen werden, dass letztere keine Schwefel-Reaktion aufweist, dagegen treten die Millon'sche und Molisch-

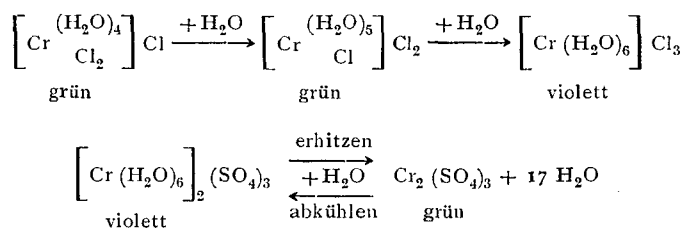
Reaktion hier positiv auf, trotzdem keine der beiden anderen Corium-Bestandteile diese Reaktion aufweisen. Auch die Quecksilberjodid-Fällung bleibt bei der Gelatine aus, trotzdem Albumin+Globulin diese Reaktion zeigt. Der positive Ausfall der Phenol-Pikrinsäure-Fällung dürfte dagegen vorwiegend auf den Gehalt der Gelatine an Coriin zurückzuführen sein.

Jedenfalls vermögen die qualitativen Reaktionen der Gelatinelösung kein eindeutiges Bild über seine Zusammensetzung zu geben und hat diese Reaktions-Reihe daher nicht denselben Wert, wie die beiden anderen des Coriins und der Globulin+Albumin-Lösung.

V. Ueber die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umwandlung grüner in violette Chromsalze.

Die für die Chromgerbung so wichtigen Chromsalze gehören zu jenen anorganischen Verbindungen, welche nach unserem heutigen Wissen die kompliziertesten Verbindungen zu bilden vermögen. Die Lehre der komplexen Salze nach Werner¹⁾ hat uns hier einen näheren Einblick verschafft und wissen wir, dass das Bildungsvermögen von sog. Aquosalzen von ausschlaggebender Bedeutung für die chemische Zusammensetzung dieser Salze ist.

Von den Chloriden des Chroms kennen wir zwei grüne und eine violette Form, von den Sulfaten je eine grüne und eine violette Verbindung; diesen Salzen kommen folgende Formeln zu und zeigt ihre Gegenüberstellung auch ihren gegenseitigen Uebergang:



Es beruht diese Farbenänderung also auf eine Wasserabspaltung aus dem Molekül der Chromsalze, d.h. je mehr Aquo-Moleküle komplex an das Chromatom gebunden sind, desto dunkelfarbiger (violetter) gefärbt erscheint die Verbindung.

1) Werner: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete d. anorgan. Chemie (1909)
 Grasser: Studien über die Struktur d. Chromsalze. Collegium 1921, 356.

Bezüglich der beiden Sulfate sei noch hervorgehoben, dass die violette Form kristallinisch, die grüne Form amorph ist. Der in der Gleichung skizzierte Uebergang des festen (kristallinischen) Sulfats in die grüne Lösung durch Erhitzen hat auch ein grosses gerbereichermisches Interesse: je ein grünes und ein violettes Salz von gleicher Basizität (III) vermag in 19 bzw. in 12 Tagen volle Gerbwirkung zu entfalten, es ist also die Gerbgeschwindigkeit des violetten Salzes um $\frac{1}{3}$ grösser als jene des grünen Salzes. Wir wissen nun, dass die grüne Form in ihrer Lösung allmählich in die violette zurückgeführt wird und war es daher von Interesse zu untersuchen, ob und welche Zusätze zur grünen Lösung deren Rückführung in die violette Form beeinflussen. Dieser Untersuchung kommt insofern auch ein praktisches Interesse zu, als ja die meisten gerbenden Chromsalze durch Reduktion von Bichromaten entstehen und als Reduktionsmittel anorganische und organische Verbindungen herangezogen werden.

Als Ausgangsmaterial für diese Untersuchung wurde eine 10% ige Lösung von $K_2Cr_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$ eine halbe Stunde lang durch leichtes Kochen erhitzt, wodurch eine smaragdgrüne Flüssigkeit erhalten wurde. Von dieser Lösung wurden nun je 10 ccm in ein mit Glasstöpsel verschliessbares Reagenzröhrchen gebracht, entsprechende Mengen an Zusätzen gemacht und nun tagelang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Folgende Tabelle gibt über die Resultate Auskunft:

No.	Zusatz	Veränderung
1	keiner	nach 16 Tagen unverändert blaugrün
2	3 g NaCl	nach 16 Tagen reines Grün
3	3 g $NaNO_3$	nach 16 Tagen stark violett
4	3 g Na_2SO_4	nach 16 Tagen Spur violett
5	3 g Na_2SO_3	nach 16 Tagen reines Grün
6	3 g $Na_2S_2O_3$	nach 16 Tagen reines Grün
7	3 g $NaC_2H_3O_2$	sofort Umschlag in violett
8	3 g $C_2O_3Na_2$	nach 1 Tag stark violett
9	1 ccm konz. HNO_3	nach 6 Tagen blaugrün
10	1 ccm konz. HCl	nach 10 Tagen blaugrün
11	1 ccm konz. H_2SO_4	nach 6 Tagen blaugrau
12	1 ccm konz. $C_2H_4O_2$	nach 4 Tagen blaugrau
13	1 ccm konz. Milchsäure	nach 4 Tagen blaugrau
14	1 g Oxalsäure	nach 2 Tagen dunkel blaugrau
15	1 g Weinsäure	nach 4 Tagen dunkel blaugrau
16	1 ccm Formaldehyd	nach 2 Tagen blaugrau
17	1 g $CH_2Cl.COOH$	nach 4 Tagen dunkel blaugrau
18	4 ccm H_2O_2	nach 2 Tagen blaugrau

Diese Zusammenstellung zeigt also, dass von allen untersuchten Stoffen nur das Natriumacetat eine sofortige Rückverwandlung des grünen Salzes in das violette bewirkt. Eine sehr starke Beschleunigung vermögen dagegen Natriumnitrat, Natriumoxalat, Milchsäure, Weinsäure, Oxalsäure und Monochloressigsäure zu bewirken, wesentlich geringer ist diese Beschleunigung aber bei Schwefelsäure, Essigsäure, Ameisensäure und Wasserstoffsperoxyd. Eine nur sehr geringe Beschleunigung verursachten Natriumsulfat, Salpetersäure und Salzsäure, keinerlei Beschleunigung hatten die Zusätze von Natriumchlorid, Natriumsulfit und Natriumthiosulfat zur Folge. Aus diesen Ergebnissen lässt sich somit folgende Reihe mit abnehmender Beschleunigung aufstellen:

Natriumacetat-Natriumoxalat-Oxalsäure-Milchsäure-Weinsäure-Monochloressigsäure-Natriumnitrat-Wasserstoffsperoxyd-Ameisensäure-Essigsäure-Schwefelsäure-Salpetersäure-Salzsäure-Natriumsulfat-Natriumchlorid-Natriumsulfit-Natriumthiosulfat.

Um feststellen zu können, ob diese Rückverwandlung der grünen in die violetten Chromsalze durch Zusätze eine rein chemische Reaktion vorstellt, die einen quantitativen Verlauf zeigt, wurde an Hand des Natriumacetat eine weitere Versuchsreihe angestellt. Zu diesem Zwecke wurden je 10 ccm einer 10%igen Kaliumchromsulfat-Lösung mit fallenden Mengen Natriumacetat versetzt und der Zeitpunkt bestimmt, an dem ein voller oder ein teilweiser Farbumschlag in Violett eintrat. Es wurden 3, 2, 1, 0,5, 0,25, 0,125, Natriumacetat auf genannte Chromalaunmenge angewandt und in allen Fällen die Gesamtlösung mit Wasser auf 20 ccm eingestellt. Nachstehende Tabelle zeigt den Verlauf der Reaktion innerhalb zwölf Tagen, während welcher Zeit der Versuch durchgeführt wurde:

Zusatz	einer Stunde	Ergebnis nach 24 Stunden	zwölf Tagen
3 g Na-acetat	kolloid. getrübt	d. violett, Spur Fällg.	} wie nach 24 Stunden
2 g „	stark koll. getrübt	d. violett, leichte Fällg.	
1 g „	leichter Niederschlag.	d. viol., stärkere Fällg.	
0,5 g „	stärkerer „	d. viol., starke Fällg.	
0,25 g „	unverändert	stahlgrün, klar	stahlgrün, Spur Fällg.
0,125 g „	„	bläulichgrün, klar	} wie nach 24 Stunden
kein	„	d. grasgrün	

Diese Tabelle zeigt also, dass Mengen von Natriumacetat bis 0,5 g herab rasch einen violetten Farbumschlag hervorrufen, gleichzeitig

aber auch eine stärkere Ausflockung violettgefärbter Chromsalze verursachen, die mit abnehmender Natriumacetat-Mengen grösser werden und bei 0,5 g ihr Maximum erreichen. 0,25 g Natriumacetat ergeben erst nach mehreren Tagen eine ganz leichte Ausfällung, 0,125 g Natriumacetat vermögen nur mehr eine Spur Farbenumschlag hervorzurufen und scheint diese Salzmenge das Minimum vorzustellen, bei dem noch eine Wirkung auf das ursprünglich grüne Salz eintritt. Es handelt sich bei dieser Umwandlung also um einen chemischen Prozess, der bestimmte Mengen von Natriumacetat erfordert; da 0,25 g Natriumacetat nur eine teilweise, 0,50 g aber eine volle Umwandlung hervorzurufen, kann man den Mittelwert zwischen 0,50 und 0,25, d. i. 0,37 als jene Menge annehmen, die bereits eine volle chemische Umwandlung des grünen Salzes bewirkt. Aus $\frac{0,136}{0,37}$, d. i. Mol. Gew. des Natriumacetat durch die benötigte Menge desselben ergibt sich die Zahl 37, also die soeben angenommene Zahl. Diese entspricht etwa $\frac{1}{3}$ mol Natriumacetat, so dass man für 6 Cr ein Natriumacetat errechnen kann.

Der weitere qualitative und quantitative Verlauf dieser Reaktion soll in einer späteren Arbeit untersucht werden.
