

# Studien über das Reduktionsvermögen animalischer Faserstoffe.

Von  
**Gustav Ulrich.**

Mit 1 Kurvenzeichnung.

(Der Redaktion zugegangen am 22. Januar 1908.)

Während schon vor längerer Zeit zahlreiche Versuche über den Einfluß oxydierender Substanzen auf Albumine und Albuminoide, so durch Adolph Schlieper,<sup>1)</sup> Gustav Guckelberger<sup>2)</sup> u. a. m. angestellt wurden, gestatten erst spätere Arbeiten, wie z. B. jene von Seemann,<sup>3)</sup> Kutscher und Seemann,<sup>4)</sup> V. Fürth,<sup>5)</sup> F. N. Schulz<sup>6)</sup> und a. m. weitere Einblicke in die komplizierten Vorgänge, welche bei der Oxydation der Eiweißkörper statthaben.

F. Breinl und O. Baudisch<sup>7)</sup> beschrieben in jüngster Zeit den Abbau der Keratine durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf menschliche Haare und stellten hierbei die sich bildenden Abbauprodukte fest.

Das Keratin der Wolle wurde gleichfalls wiederholt in seinem Verhalten gegenüber Chromsäure studiert; so haben Knecht<sup>8)</sup> und Nietzki<sup>9)</sup> die Umwandlung der Chromsäure in niedrige Oxydationsstufen des Chroms in Gegenwart von Wolle auf die reduzierende Wirkung der durch Hydrolyse ge-

<sup>1)</sup> Annalen für Chemie (1846), Bd. LVI, S. 3.

<sup>2)</sup> Annalen für Chemie (1848), Bd. LIX, S. 39.

<sup>3)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XLIV, S. 229.

<sup>4)</sup> Zentralblatt für Physiol., Bd. XVII, S. 715.

<sup>5)</sup> Beiträge zur chem. Physiol. u. Pathol., Bd. VI, S. 296.

<sup>6)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XXIX, S. 86.

<sup>7)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. LII, S. 159.

<sup>8)</sup> Dr. Lehne, Färberzeitung, Bd. I, 1889/90, S. 115.

<sup>9)</sup> Dr. Lehne, Färberzeitung, Bd. I, 1889/90, S. 205.

bildeten Spaltungsprodukte dieser albuminoiden Faser zurückgeführt. Auch Last<sup>1)</sup> weist mit Recht, gleich manchen anderen der auf diesem Gebiete arbeitenden Forscher, auf das Reduktionsvermögen der Wollsubstanz hin.

Scurati-Manzoni<sup>2)</sup> sucht im Gehalt an Schwefel des Keratins die Ursache des reduzierenden Einflusses dieses Albuminoids, eine Beobachtung, welche durch F. Breinl und O. Baudisch<sup>3)</sup> eine Bestätigung findet, indem auch diese Forscher durch Wasserstoffsperoxyd den gesamten Schwefel des Cystins zu Schwefelsäure zu oxydieren vermögen.

Die Bildung von Chromverbindungen mit der Fasersubstanz dient seit langem zur Herstellung von Farblacken auf der genannten Faser. Man benützt hierzu in den meisten Fällen Salze der Chromsäure, welche auf der Faser weitgehend oder ganz durch Reduktion in Chromoxydverbindungen übergeführt werden.

Um die Reduktion der Chromsäure während dieses Prozesses in kurzer Zeit durchzuführen, wurden eine Reihe von Substanzen zur Anwendung empfohlen; den meisten derselben kommt die Aufgabe zu, die Chromsäure, nachdem diese von der Fasersubstanz aufgenommen wurde, in Chromoxydverbindungen, welche einer Lackbildung mit dem aufzufärbenden Farbstoff befähigt sind, zu überführen. Manche dieser Substanzen wirken außer Zweifel energisch reduzierend. So die Salze der schwefeligen Säure, die Knecht<sup>4)</sup> bereits vor längerer Zeit hierzu empfohlen hat. Eine ähnliche Wirkung kommt auch der Milchsäure in Gegenwart von anderen Säuren zu. Die Ameisensäure, ein Reduktionsmittel von vorzüglicher Wirkung, erschien für diesen Zweck gleichfalls wertvoll.

Bei all den genannten Körpern ist in der Tat schon an dem mehr oder minder erfolgenden Farbenumschlag von Gelb, bezw. Braun nach Grün der mit Chromsäuresalzen behandelten Wolle die eintretende Reduktionserscheinung zu erkennen. In-

<sup>1)</sup> Dr. Lehne, Färberzeitung, Bd. VIII, 1897, S. 181.

<sup>2)</sup> Leipziger Monatsschrift f. Textilindustrie, Bd. IX (1894), S. 155.

<sup>3)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. LII (1907), S. 165.

<sup>4)</sup> Dr. Lehne, Färberzeitung, Bd. I, 1889/90, S. 117.

wieweit jedoch die Fasersubstanz in ihrem reduzierenden Einflusse jenem der genannten Substanzen überlegen ist, ist, da die Summe von Vorgängen, welche unter dem Namen «Beizprozeß» zusammengefaßt werden, eine durchaus nicht kleine ist, schwer festzustellen.

Ich habe bereits auf Einzelheiten dieser Prozesse<sup>1)</sup> gleich Knecht, Suida u. a. m. hingewiesen.

Der allbekannte Vorgang, die Wolle mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu behandeln, führt, wie in der Praxis der Färberei geübt, zu einer Fixation von Chromsäure- und Chromoxydverbindungen auf der Faser: die Farbe der so behandelten Wolle ist mehr oder weniger braun, so daß Nietzki<sup>2)</sup> der Meinung Ausdruck verlieh, man hätte es hier mit der Bildung eines Chromchromats oder ähnlichen Verbindungen zu tun.

Wie eine einfache Versuchsreihe lehrt, ist man durch geringe Erhöhung der Schwefelsäuremenge während des Beizprozesses leicht imstande, zu einer durch den Grünstich der Farbe als wenigstens der Hauptsache nach Chromoxydverbindung aufweisenden Faser zu gelangen. Diesbezügliche Versuche wurden mit je 5 g entfetteter und gut gewaschener Wolle<sup>3)</sup> mit 1½%<sup>4)</sup> Kaliumbichromat und 2, 4, 6 und 8% konzentrierter Schwefelsäure bei ca. 100° C. während 1½ Stunden bei einem Gesamtvolumen von 250 ccm der Flüssigkeitsmenge ausgeführt. Bereits ein Zusatz von 4% Schwefelsäure bedingte — soweit die Grünfärbung der so behandelten Wolle es erkennen läßt — eine nahezu totale Reduktion der Chromsäure, welche Reduktion diesfalls nur auf Kosten der Faser erfolgt sein kann. Die durch die Säure bedingte langsam fortschreitende Hydrolyse der Fasersubstanz bewirkt durch die hierbei gebildeten Spaltungsprodukte die allmähliche Reduktion;

<sup>1)</sup> Jahresbericht d. k. k. Lehranstalt f. Textilindustrie in Brünn, 1906/07, S. 25.

<sup>2)</sup> Dr. Lehné, Färberzeitung, Bd. I, 1889/90, S. 205.

<sup>3)</sup> Die Wolle wurde erst mit destilliertem Wasser gewaschen, getrocknet und hierauf mit Äther extrahiert; sie zeigte einen Aschegehalt von 0,56% und enthielt 10,63% Wasser.

<sup>4)</sup> Die Prozentangaben beziehen sich auf das Wollgewicht.

daß die Schwefelsäure nicht als Hilfsbeize im Sinne der oben erwähnten Deutung aufgefaßt werden kann, bedarf keiner besonderen Begründung.

Analoge Resultate werden auch in Gegenwart von Essigsäure gewonnen, vorausgesetzt, daß die Menge der Säure eine entsprechende ist.

Von den zurzeit wohl am meisten verwendeten, zur Reduktion der Chromsäure dienenden Substanzen dürften Ameisensäure und Milchsäure in erster Linie in Frage kommen. Das Studium ihrer Reduktionswirkung hatte daher besonderes Interesse. Einiges über die erstere der genannten Säuren sei im Nachstehenden berichtet:

#### Ameisensäure.

Theodor Schmidt<sup>1)</sup> hat auf meine Veranlassung hin zunächst die Kinetik der Ameisensäure-Chromsäure-Reaktion studiert. Eine Reihe von Reagenzglasversuchen, welche ich ausführte, haben ergeben, daß durch Ameisensäure je nach Konzentration eine rasch bis langsam verlaufende Reaktion der Chromsäure statthabe. Diese Erscheinung war nach den Arbeiten Liebens<sup>2)</sup> und anderer zu erwarten. Der genannte Forscher begründet die Verwendung alkalischer Lösungen bei Bestimmung von Ameisensäure mit Hilfe von Kaliumpermanganat damit, daß in saurer Lösung der Verlauf der Reaktion ein sehr langsamer wäre. Bei einer Temperatur von 18—20° C. bedarf es, bei einer Konzentration von 0,4 g CrO<sub>3</sub> im Liter, großer Mengen Ameisensäure, um eine verhältnismäßig sehr allmählich verlaufende Reduktionserscheinung hervorzurufen.

Mit der von A. Moulin<sup>3)</sup> beschriebenen kolorimetrischen Methode, welche sich auf Beobachtungen P. Cazeneuves<sup>4)</sup> stützt, wurden Zahlen gewonnen, welche den Verlauf der Re-

<sup>1)</sup> Inauguraldissertation 1907, k. k. technische Hochschule, Wien.

<sup>2)</sup> Monatshefte für Chemie, Bd. XIV (1893), S. 746.

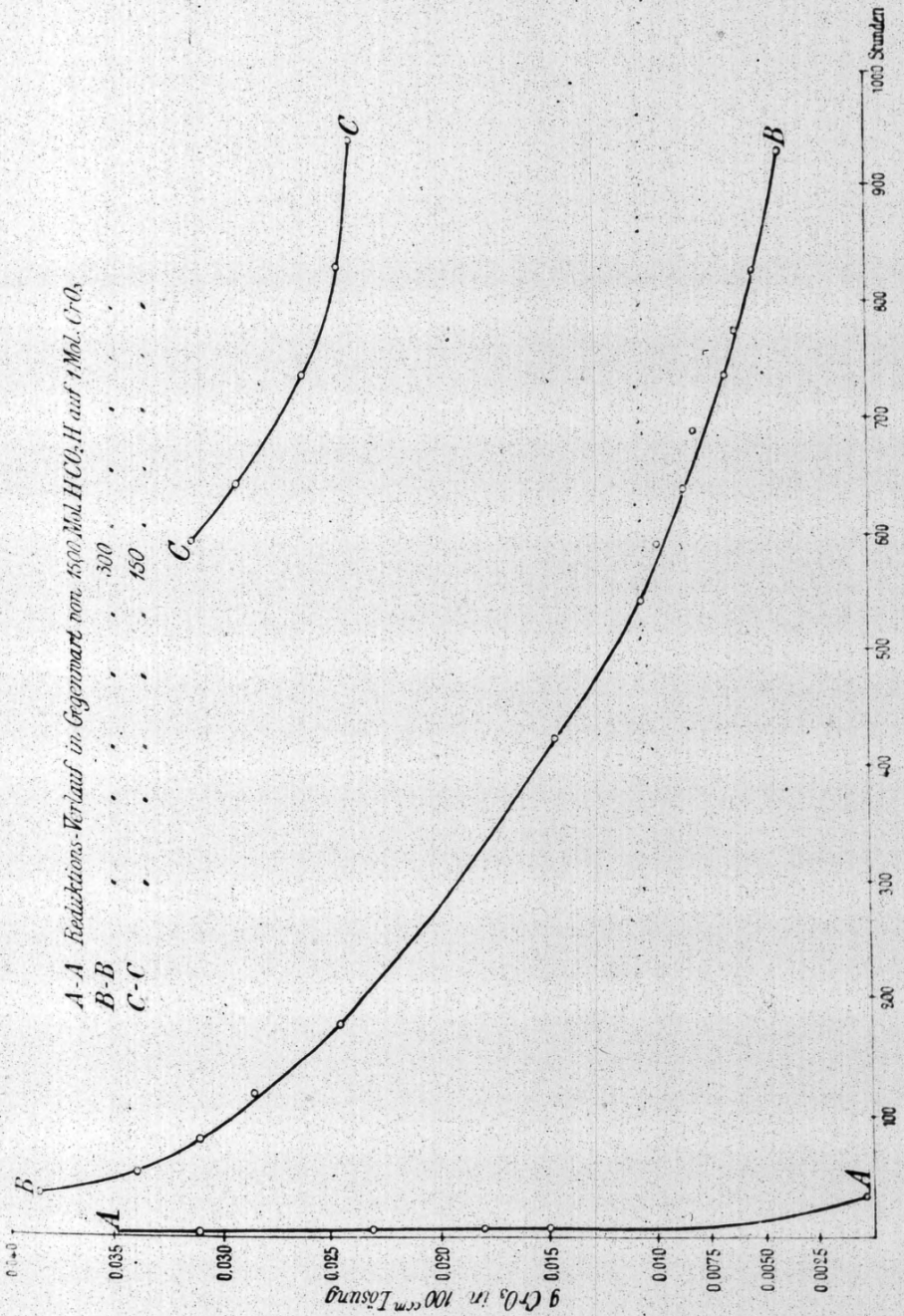
<sup>3)</sup> Bull. Soc. Chim. Paris (3), Bd. XXXI, S. 295.

<sup>4)</sup> C. r. d. l'Acad. des sciences, Bd. CXXX, S. 1478 u. 1561.

Bull. soc. Chim. Paris (3), Bd. XXIII, S. 592.

Journ. Pharm. Chim. (6), Bd. XII, S. 150 u. 156.

aktion zwischen Chromsäure und Ameisensäure gemäß den folgenden Kurvenbildern<sup>1)</sup> erkennen lassen.



Über die Durchführung dieser Versuche soll an anderer Stelle ausführlich berichtet werden; hier sei nur — wie aus

<sup>1)</sup> Siehe Beilage.

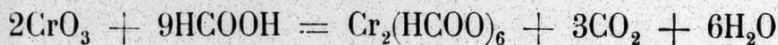
den beiliegenden Kurvenbildern ersichtlich — soviel gesagt, daß verhältnismäßig sehr hohe Mengen an Ameisensäure erst einen halbwegs rascheren Reaktionsverlauf bedingen.

Aber auch höhere Temperaturen bis zu  $100^{\circ}$  C. bewirken bei Konzentrationsverhältnissen, wie sie für den Beizprozeß in Frage kommen, kaum einen wesentlich rascheren Reaktionsverlauf. So fand Theodor Schmidt<sup>1)</sup> für 0,2 g  $\text{CrO}_3$  auf 300 ccm Gesamtvolumen nach einstündigem Kochen bei Verwendung von:

0,414 g Ameisensäure an zurückbleibender Chromsäure (berechnet auf das ursprünglich in Anwendung gebrachte $\text{CrO}_3$ ) . . . . .	98,70 %
5 g $\text{HCOOH}$ . . . . .	69,15 %
10 „ „ . . . . .	44,53 %
15 „ „ . . . . .	23,02 %
20 „ „ . . . . .	11,26 %
30 „ „ . . . . .	1,50 %
50 „ „ . . . . .	0,14 %

Die zuletzt genannten Zahlen zeigen, daß trotz hoher Säuremengen (über 500 Moleküle auf ein Molekül Chromsäure) eine totale Reduktion bei ca.  $100^{\circ}$  C. in der angegebenen Zeit nicht zu erreichen ist.

Unter der Annahme, daß 2 Moleküle Chromtrioxyd (0,2 g) von 9 Molekülen Ameisensäure (0,414 g) bei einem Gesamtvolumen von 300 ccm gemäß der Gleichung:



reduziert würden, hat Schmidt eine Reihe von Bestimmungen der restierenden Chromsäure bei verschiedener Kochdauer ausgeführt. Die auf die ursprüngliche Menge an  $\text{CrO}_3$  berechnete zurückbleibende Chromsäure betrug nach:

1 Stunde . . . . .	98,05 %
3 Stunden . . . . .	94,80 %
5 „ . . . . .	90,55 %
6 „ . . . . .	88,75 %
8 „ . . . . .	85,65 %

<sup>1)</sup> Wie oben.

Waren 10 Moleküle Mineralsäure zugefügt, so ließen sich nach 8 stündiger Kochdauer noch immer 72,95%, bei Verwendung von 50 Molekülen Mineralsäure 46,55%  $\text{CrO}_3$  nach gleicher Versuchsdauer nachweisen. Ja selbst die Zugabe von 100 Molekülen Mineralsäure vermochte, unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, den Prozeß nur derart zu beschleunigen, daß noch immer 38,50%  $\text{CrO}_3$  mit Hilfe der jodometrischen Methode nachweisbar blieben. Schmidt<sup>1)</sup> zeigt also, daß auch bei ca. 100° C. eine Reduktionsbeschleunigung übereinstimmend mit meinen Versuchsergebnissen bei 18—20° C. erst in stark saurer Lösung eintritt.

### Versuche in Gegenwart von Wolle.

Versucht man Wolle mit Säuren zu behandeln, so wird von diesen, wie verschiedene Forscher zeigten, ein Teil von der Faser aufgenommen und auch festgehalten.

P. Gelmo und W. Suida<sup>2)</sup> haben gleich Mills und Takamine,<sup>3)</sup> wie Fürstenhagen und Appleyard,<sup>4)</sup> E. Knecht,<sup>5)</sup> endlich F. Breinl<sup>6)</sup> die Aufnahme der Säuren durch Wolle studiert. Einige dieser Forscher sind hierbei unter der Berücksichtigung, da Spaltungsprodukte der Fasersubstanz die Bestimmungen beeinflussen, zur Überzeugung gekommen, daß die Faser nur in der Kälte mit gemessenen Mengen Säure behandelt werden dürfe.

Bei genauer Einhaltung der Versuchsbedingungen führte ich die Versuche unter Berücksichtigung der Verhältnisse, wie sie für den Beizprozeß in Frage kommen, bei ca. 100° C. aus und gewann Werte, die, wenn sie auch nicht als absolute Zahlen anzusprechen sind, doch für die einzelnen Versuchsreihen als vergleichbare Nährungswerte dienen dürfen.

<sup>1)</sup> Wie oben.

<sup>2)</sup> Sitzungsber. d. kaiserl. Akademie d. Wissenschaften in Wien, Mathem.-naturw. Klasse, Bd. CXIV, Ab. II b, Mai 1905.

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 1883, S. 142.

<sup>4)</sup> Journ. Soc. Dyers and Colourists 1888, S. 104.

<sup>5)</sup> Chem. Zeitung 1888, S. 1171.

<sup>6)</sup> Zeitschrift f. angew. Chemie, 1888, S. 690.

Ich zeigte bereits an anderer Stelle<sup>1)</sup> den Einfluß, welchen die Gegenwart von Natriumsulfat für die Aufnahme der Säuren, speziell der Ameisensäure, bedingt und erhielt dort für Schwefelsäure Zahlenwerte, welche mit jenen, die Knecht<sup>2)</sup> seinerzeit mitteilte, eine befriedigende Übereinstimmung zeigen. Diese Untersuchungen ergaben gleich anderen,<sup>3)</sup> wie sehr die Gegenwart der Salze die Aufnahme der Säuren durch Wolle beeinflusst.

Um diesen Einfluß der Salze nach Tunlichkeit auszuschließen, wurde deshalb an Stelle eines Salzes der Chromsäure letztere selbst verwendet.

Dementsprechend ist bei sämtlichen Versuchen außer Ameisensäure nur noch Chromsäure zur Verwendung gelangt, und zwar in der Weise, daß die Wolle (5 g) bei 250 ccm Gesamtvolumen in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben während der fallweise angegebenen Zeit gekocht und dann dem Bade sofort entnommen wurde.

Unter der Voraussetzung, Ameisensäure reduziere die Chromsäure in der Weise, daß die erstgenannte Säure zu Kohlendioxyd und Wasser umgebildet werde, stellte ich dementsprechend folgende Versuche an:

Tabelle 1.

Versuchs-Nr.	Wolle in g	In Anwendung gebrachte Mengen an		Verbrauchte ccm $\frac{1}{10}$ - n-NaOH f. 100 ccm Flüssigkeit nach 1 $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen
		Ameisensäure in Prozenten auf das Wollgewicht	Chromsäure	
1	5	0,69	—	1,06
2	5	0,69	1	1,00

Rechnet man die verbrauchte  $\frac{1}{10}$ -n-Natronlaugenmenge als Ameisensäure, ein Vorgang, der, da nicht völlig den Tatsachen entsprechend, hier nur des besseren Vergleiches wegen erfolgt, so ergibt sich, daß im Versuche Nr. 1 34,7%, im

<sup>1)</sup> Brünner Monatsschrift f. Textilindustrie, Bd. XIV, S. 132.

<sup>2)</sup> Chemikerzeitung 1888, S. 1171.

<sup>3)</sup> Hallitt Journ. of the Soc. Dyers and Colourists, Bd. XV, 1899, S. 30.



Versuche Nr. 2 28,6% Ameisensäure von der ursprünglich verwendeten Ameisensäure in der Flüssigkeit verblieben sind. Demnach hat die Wolle 65,3 bzw. 71,4% Ameisensäure aufgenommen.<sup>1)</sup> Es ist hieraus schon der verhältnismäßig geringe Anteil der Ameisensäure an dem Reduktionsvorgange der Chromsäure, selbst wenn diese nur teilweise erfolgte, ersichtlich. Die Chromsäuremenge in der Flotte betrug für Versuch 2 nach Moulin<sup>2)</sup> bestimmt: 0,0004364 g CrO<sub>3</sub> per 250 ccm. Die erhöhte Aufnahme von Ameisensäure in Gegenwart von Chromsäure durch die Faser ist wohl auch auf die weitergehendere hydrolytische Spaltung der letzteren zurückzuführen.

Die Wiederholung dieser Versuche mit der doppelten Menge an Ameisensäure — also 1,38% (auf das Wollgewicht berechnet) — bot ein analoges Bild, das gleichfalls zur Annahme einer nur höchst geringfügigen Anteilnahme der Ameisensäure am Reduktionsprozesse führte.

Tabelle 2.

Versuchs-Nr.	Wolle in g	In Anwendung gebrachte Mengen an		Zur Neutralisation von 100 ccm d. restierenden Flüssigkeit wurden verbraucht ccm $\frac{1}{10}$ -n-NaOH
		Ameisensäure in Prozenten auf das Wollgewicht	Chromsäure	
3	5	1,38	—	2,175
4	5	1,38	1	1,97

Rechnet man wieder die dieser Natronlauge entsprechende Menge als Ameisensäure, so scheint es, daß im Versuche Nr. 4 2,34% Ameisensäure mehr als im Versuche Nr. 3 von der ursprünglich verwendeten Ameisensäure verbraucht wurden. Im ganzen hat die Wolle annähernd ca. 64,69% resp. 67,03% Ameisensäure aufzunehmen vermocht, gleichgültig, ob in Gegenwart von Chromsäure oder ohne dieser (siehe Versuch Nr. 3) gearbeitet wurde. Die Reduktion der Chromsäure war bei

<sup>1)</sup> Naturgemäß ist in der genannten Prozentzahl auch jene Ameisensäuremenge, welche von den Spaltungsprodukten der Fasersubstanz neutralisiert wurde, eingeschlossen.

<sup>2)</sup> wie oben.

Versuch Nr. 4 völlig eingetreten. Einerseits ließ die Farbe der so behandelten Wolle, anderseits die nach Moulin untersuchte restierende Flüssigkeit — es wurde keine Chromsäure gefunden — darauf schließen.

Die oben beobachtete Mehraufnahme an Ameisensäure war aber, wie folgende Versuchsreihe (Tabelle 3) lehrt, auch dann zu konstatieren, wenn die Wolle mit Chromsäurelösung bis zur völligen Reduktion dieser während 6 Stunden gekocht wurde, worauf erst der Zusatz der Ameisensäure erfolgte.

Tabelle 3.

Ver- suchs- Nr.	Ge- wicht der Wolle in g	In Anwendung gebrachte Mengen an		Zur Neutralisation von 100 ccm der verblie- benen Lösung wurden verbraucht ccm <sup>1</sup> / <sub>10</sub> -n-NaOH
		Ameisensäure in Prozenten auf das Wollgewicht	Chromsäure	
5	5	1,38*)	—	2,66
6	5	1,38*)	1	2,45

\*) Nach 6stündigem Kochen der abgekühlten Flüssigkeit hinzugefügt.

Das Gesamtvolumen betrug zum Schlusse der Operation 250 ccm.

Bei dieser Versuchsanordnung erscheint es völlig ausgeschlossen, daß Ameisensäure zur Reduktion gedient haben sollte. Der Mehrverbrauch beträgt, wenn die verbrauchte <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-Normal-  
lauge als Ameisensäure gerechnet wird, 3,4% der Gesamtsäure-  
menge; demnach sogar eine größere Menge als bei der zweiten  
Versuchsreihe, so daß angenommen werden kann, die Ameisen-  
säure wirke fast nicht reduzierend, vielmehr sei die Reduktions-  
erscheinung durch die Fasersubstanz nahezu allein bedingt.

Nach den Untersuchungen Sjöqvists<sup>1)</sup> und speziell Bredigs<sup>2)</sup>  
und Winkelblechs<sup>3)</sup> ist das Vorhandensein eines Gleichgewichts-  
zustandes zwischen Eiweiß, Wasser und Säure für die jeweilige  
Konzentration anzunehmen. Dieser Gleichgewichtszustand muß

<sup>1)</sup> Arch. f. Physiol., Bd. V, S. 277 (1894).

<sup>2)</sup> Zeitschrift f. Elektrochemie 1899, Nr. 2.

<sup>3)</sup> Zeitschrift f. physik. Chemie, Bd. XXXVI (1901), S. 546.

Vgl. Cohnheim, Chemie der Eiweißkörper, 1904, S. 109.

durch die Gegenwart der Chromsäure, falls diese auf die Ameisensäure oxydierend einwirken sollte, wesentlich verändert werden, was, wie aus den im Nachstehenden mitgeteilten Versuchsreihen zu ersehen, nicht der Fall ist.

Je 5 g Wolle wurden unter den in nachstehender Tabelle Nr. 4 gekennzeichneten Bedingungen 3 Stunden gekocht, bei den Versuchen Nr. 9—12 nun je 100 ccm der Flüssigkeitsmenge entnommen, diese durch Zugabe von destilliertem Wasser wieder ergänzt und hierauf die Einwirkung auf die Fasersubstanz während einer Stunde bei ca. 100° C. fortgesetzt.

Tabelle 4.

Ver- suchs- Nr.	Woll- menge in g	Ange- wendete Menge Säure	Ange- wendete Menge Chrom- säure	100 ccm rückbl. Flüssigkeit benö- tigten nach 3stünd. Kochen ccm $\frac{1}{10}$ -n-NaOH	100 ccm rückbl. Flüssigkeit benö- tigten nach wei- terem 1stünd. Kochen ccm- $\frac{1}{10}$ -n-NaOH
7	5	2,5% HCOOH	—	—	6,87
8	5	2,5% „	1% CrO <sub>3</sub>	—	6,36
9	5	2,5% „	—	7,32	4,70
10	5	2,5% „	1% CrO <sub>3</sub>	6,20	4,25
11	5	3,47% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	—	8,96	5,83
12	5	—	1% CrO <sub>3</sub>	8,65	5,40

Wäre die Ameisensäure zur Reduktion von Chromsäure verbraucht worden, dann müßte die Differenz zwischen Versuch Nr. 9 und 10 eine wesentlich größere sein, zumindestens aber gegenüber den Versuchen mit Essigsäure wesentlich abweichen, was nicht der Fall ist. Die Entnahme der Flüssigkeitsmenge nach 3-stündigem Kochen bedingt gleichfalls bei Versuchen mit oder ohne Chromsäure keine in die Augen springenden Unterschiede in den zurückbleibenden Säuremengen.

War bei den vorstehenden Versuchsreihen möglichst auf die in der Technik tatsächlich verwendeten Mengen an Säuren Rücksicht genommen, so soll im Nachstehenden gezeigt werden, daß selbst große Mengen Chromsäure neben entsprechenden Prozentsätzen Ameisensäure letztere nicht zu oxydieren vermögen.

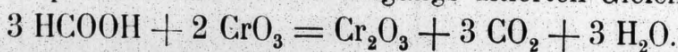
Vier je 5 g schwere Kammgarnsträhnchen wurden während 5 Stunden bei einem Gesamtvolumen von 250 ccm mit den in nachstehender Tabelle (Nr. 5) genannten Agenzien gekocht, 50 ccm der Lösung entnommen und nach Hinzufügen von 50 ccm Wasser die Versuche noch während 3 Stunden weiter geführt.

Tabelle 5.

Ver- suchs- Nr.	Wolle in g	Angewendete Mengen an		Je 50 ccm der rückbleibenden Flüssigkeit benötigen ccm $\frac{1}{10}$ -n-NaOH nach	
		Ameisen- säure %	Chrom- säure %	5 stündigem Kochen	8 stündigem Kochen
13	5	3,45	—	4,55	3,76
14	5	3,45	5 *)	2,80	2,47
15	5	6,9	—	10,40	8,57
16	5	6,9	10 *)	6,80	5,17

\*) Nach 5stündigem Kochen waren im Versuche Nr. 14 0,00025 g Chromsäure, im Versuche Nr. 16 0,00625 g Chromsäure (als  $\text{CrO}_3$  gerechnet) in 250 ccm nachweisbar; nach 8stündigem Kochen fand sich keine Chromsäure mehr vor.

Die gewählten Prozentsätze von Ameisensäure und Chromsäure entsprachen der bereits eingangs zitierten Gleichung:



Es hätte demnach die gesamte Menge an Ameisensäure verbraucht werden müssen, was die ausgeführten titrimetrischen Bestimmungen nicht bestätigen.

Die durch Entnahme von 50 ccm der Lösung bedingte Gleichgewichtsstörung läßt gleichfalls erkennen, daß außer Zweifel der größte Teil der Ameisensäure nach 8-stündiger Kochdauer noch vorhanden war.

Da die Titration, wie oben bemerkt, nur Näherungswerte ergeben kann, wurde die Bestimmung der Ameisensäure auf andere Weise gleichfalls versucht.

Die von Skala<sup>1)</sup> beschriebene Methode der Bestimmung von Ameisensäure hat später Lieben<sup>2)</sup> nachgeprüft. Sie gibt

<sup>1)</sup> Gazz. chim., Bd. XX, S. 393; Berichte der Deutsch. chem. Ges., Bd. XXIII, 3, S. 599.

<sup>2)</sup> Monatshefte f. Chemie, Bd. XIV (1893), S. 746.

für den vorstehenden Fall, wie ich fand, ziemlich brauchbare Resultate. Läßt man 50 ccm einer Abkochung von Wolle mit Wasser das eine Mal ohne, das andere Mal mit Natriumformiat auf Sublimatlösung während 6 Stunden bei Wasserbad-Temperatur einwirken, so waren im ersteren Falle 0,043 g, im zweiten Falle 1,0839 g  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  gebildet worden; demnach waren bei dem zweiten der Versuche 1,0409 g Kalomel durch das Formiat entstanden.

In Anwendung waren: 0,1012 g  $\text{HCOOH}$  gebracht,  
gefunden wurden: 0,10165 g.

Wenn nun auch diese Methode infolge der nicht genau ermittelbaren in Lösung gegangenen Spaltungsprodukte der Wollfaser präzise Zahlen für die noch in der Flüssigkeit enthaltene Ameisensäure nicht gewinnen läßt, so ist mit ihrer Hilfe doch ein ungefährender Einblick in den Verlauf des Reduktionsprozesses möglich. Die Werte sind in der folgenden Tabelle Nr. 6 zusammengestellt.

Tabelle 6.

Nach 8stündiger Kochdauer ausgeführte Bestimmungen.

Ver- suchs- Nr.	g Kalomel für 50 ccm Flüssig- keit	Der Kalomelmenge entsprechende Ameisensäure in g f. 250 ccm	g Ameisensäure in 250 ccm nach Abzug des durch Spaltungs- körper der Wolle gebildeten Kalomels	g Ameisensäure gerechnet nach der Titration mit $\frac{1}{10}$ -n-NaOH
13	0,2596	0,116765	0,087417 *)	0,08651
14	0,2098	0,102475	0,069953 *)	0,05681
15	0,4473	0,218425	0,189077 *)	0,19711
16	0,3419	0,166955	0,134433 *)	0,11891

\*) Annähernd.

Die Differenzen zwischen den beiden Bestimmungsmethoden, welche namentlich bei den Versuchen, bei welchen Chromsäure verwendet wurde, sich ergeben, sind außer Zweifel in beiden Fällen auf den Einfluß der Spaltungsprodukte zurückzuführen.

Nach erneutem 1-stündigem Auskochen der Wollsträhnchen mit 250 ccm destilliertem Wasser sind die in der nachstehenden Tabelle Nr. 7 angeführten Bestimmungen erzielt.

Tabelle 7.

Versuchs-Nr.	g Kalomel für 50 ccm Flüssigkeit	g Ameisensäure in 250 ccm, entsprechend der gefundenen Menge an Kalomel	g Ameisensäure gerechnet nach der Titration mit $\frac{1}{10}$ -n-NaOH
13	0,0831	0,04058	0,03358
14	0,0888	0,04336	0,03726
15	0,1017	0,04966	0,05612
16	0,1273	0,06202	0,07429

Von einem Abzug des durch die Spaltungsprodukte der Wolle gebildeten Kalomels mußte diesfalls abgesehen werden.

Das Vorhandensein des großen Anteils der in Anwendung gebrachten Ameisensäure auch nach der Umwandlung der Chromsäure in Chromoxydverbindungen deutet bei dieser Versuchreihe gleichfalls auf die äußerst geringe Anteilnahme der Ameisensäure am Reduktionsprozesse hin.

Kocht man Wolle während 8 Stunden nur im Wasser (Versuch Nr. 17), bzw. mit 10% Chromsäure (als  $\text{CrO}_3$  gerechnet) (Versuch Nr. 18), so ließen sich im Versuche Nr. 18 noch 0,005 g  $\text{CrO}_3$  in der Flüssigkeit (per 250 ccm) nachweisen. Die so behandelte Wolle wurde nach dem Trocknen neuerdings mit je 3,45% Ameisensäure während einer Stunde gekocht und in der restierenden Flüssigkeit der Säuregehalt bestimmt.

Tabelle 8.

Ver-suchs-Nr.	ccm $\frac{1}{10}$ -n-NaOH per 100 ccm Flüssigkeit	g Ameisensäure in 250 ccm, gerechnet aus dem Verbrauch an ccm $\frac{1}{10}$ -n-NaOH	Kalomel für 50 ccm	g Ameisensäure in 250 ccm, entsprechend der Kalomelmenge
17	9,96	0,11454	0,2895	0,14039
18	8,00	0,09203	0,2223	0,10355

Die durch Chromsäure weitergehend veränderte Faser- substanz hat wesentlich mehr Ameisensäure aufgenommen, als die nur mit Wasser behandelte Faser, genau in gleicher Weise, als dies früher bei direkter Zugabe der Ameisensäure zur Flüssig- keit erfolgte.

Aus allen den im Vorstehenden mitgeteilten Versuchen geht klar hervor, daß die Chromsäure ihrerseits eine erhöhte Aufnahme der Ameisensäure bedingt, was außer Zweifel auf eine weitergehende Spaltung der Fasersubstanz zurückzuführen ist. War nun die Ameisensäure am Reduktionsprozeß nicht beteiligt, so mußte bei Verwendung steigender Mengen Chrom- säure nach dem Beizprozeß die restierende Flüssigkeit zwar absteigende Mengen an Säure enthalten, doch mußte die Ab- nahme dieser Säuremengen nur eine geringfügige sein; diese Voraussetzung hat der Versuch völlig bestätigt.

Tabelle 9.

Versuchs- Nr.	Gewicht der Wolle g	In Anwendung gebrachte Prozente an		Kochdauer in Stunden
		Ameisensäure	Chromsäure	
19	5	—	—	6 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>
20	5	1,38	—	6 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>
21	5	1,38	2	6 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>
22	5	1,38	3	6 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>
23	5	1,38	4	6 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>
24	5	1,38	5	6 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>

Nach der in der Tabelle angegebenen Zeit war keine Chromsäure mehr in den restierenden Flüssigkeiten nachzu- weisen.

Die Bestimmung des Säuregehaltes wurde titrimetrisch ausgeführt.

Tabelle 10.

Versuchs-Nr.	Verbrauchte ccm $\frac{1}{10}$ -n-NaOH für 250 ccm Flüssigkeit	g Ameisensäure berechnet aus der $\frac{1}{10}$ -n-NaOH-Menge
19	0,5	—
20	7,1	0,03266
21	5,55	0,02553
22	5,00	0,02300
23	4,50	0,02070
24	4,25	0,01955

Die Wollstränge wurden nach dem Trocknen während einer Stunde in 250 ccm Wasser gekocht und der Säuregehalt der restierenden Flüssigkeit neuerdings titrimetrisch bestimmt.

Tabelle 11.

Versuchs-Nr.	Verbrauchte ccm $\frac{1}{10}$ -n-NaOH für 250 ccm restierende Lösung	g Ameisensäure berechnet aus der $\frac{1}{10}$ -n-NaOH-Menge
19	0,05	—
20	1,75	0,008050
21	2,05	0,009430
22	—	—
23	2,00	0,009200
24	1,87	0,008602

Die Anteilnahme der Fasersubstanz am Beizprozeß mit Ameisensäure und Chromsäure ist daher eine ganz hervorragende.

Die durch Hydrolyse bewirkte Aufspaltung von Bindungen und Abspaltung von Bestandteilen der Fasersubstanz bedingt<sup>1)</sup> demnach auch in Gegenwart von verdünnten Ameisensäurelösungen die Überführung der Chromsäure in Chromoxyverbindungen.

<sup>1)</sup> Suida, l. c.



Der Ameisensäure, welche nach wie vor für diese spezielle technologische Verwendung als vorzüglich geeignet erscheint, fällt nur eine andere Aufgabe zu, als von vornherein anzunehmen war. Sie bewirkt überdies, wie in einer späteren Arbeit gezeigt werden soll, eine wesentlich günstigere Aufnahme der Chromverbindungen durch die Faser, wie z. B. die Schwefelsäure u. a. m.

Ich bin mit dem weiteren Studium dieser Vorgänge beschäftigt und möchte daher bitten, mir das Arbeitsgebiet noch für einige Zeit zu überlassen.

Brünn, im Dezember 1907.