

Tabelle 3

Wasser- überschuß %	Gewogene Chlor- zunahme g	Zur Titration verwendeter Chlorkalk g	Bleichendes Chlor g	Bleichendes Chlor im Chlorkalk %	Temperatur- erhöhung ° C	Wärmetönung für 1 g Chlorkalk cal	Wärmetönung für 1 g Chlorgas cal
2,24	0,6246	1,5842	0,5952	37,57	0,2597	88,31	232,85
4,00	0,7137	1,5800	0,6391	40,45	0,3141	100,20	246,42
5,94	0,6750	1,6506	0,6427	39,94	0,2940	94,93	243,93
8,90	0,6770	1,6932	0,6472	38,22	0,2935	93,08	242,80
11,88	0,6740	1,7238	0,6388	37,06	0,2932	91,59	243,62

schütter angegebene Reihenfolge der „Lockerheit“ trat bei uns nicht in Erscheinung.

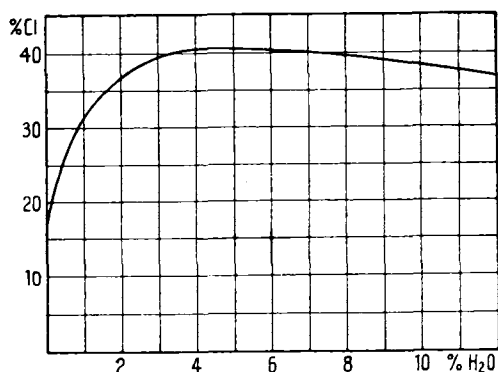
Wir müssen uns also vorläufig mit den gefundenen Wärmewerten begnügen und die höhere Zahl: 100,1 cal für 1 g Chlorkalk (40 % ig) als die wahrscheinlich richtigste annehmen.

Die geringe Unstimmigkeit unserer Wärmewerte ist bestimmt nicht auf die calorimetrische Arbeitsweise zurückzuführen, denn eine besonders angestellte Fehlerberechnung beweist, daß der Mittelwert des Fehlers bei der Eichung nur  $\pm 0,19$  cal, bei den Versuchen der 1. Tabelle  $\pm 0,17$  cal, bei der 2. Tabelle  $\pm 0,13$  cal beträgt.

#### Einfluß des Wassergehaltes auf die Chlorierung.

Aus der Praxis ist bekannt, daß ein Kalkhydrat mit 4 % Wasser bei Verwendung trockenen Chlors die besten Chlorierungsresultate ergibt. Diese Erfahrungstatsache konnte von uns durch eine Versuchsreihe bestätigt werden, bei der 1 g Kalkhydrat (hergestellt wie vorher) mit verschiedenen Wassermengen vermischt der Chlorierung unterworfen wurde. Der Wasserüberschuß wechselte von 2–12 %. Bei den Versuchen der nachfolgenden Tabelle wurde aber nicht 1 g feuchtes Calciumhydroxyd eingewogen, sondern stets eine Menge, die 1 g trockenem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  entsprach, wozu dann noch die angegebenen Feuchtigkeitsmengen kamen. Gleichzeitig wurden die dabei auftretenden Wärmetönungen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Die Spalte 5 zeigt sehr deutlich, und noch besser die graphische Darstellung, daß der Gehalt an bleichendem Chlor im Chlorkalk mit der Zunahme des über-



Chlorierung eines Kalkes mit verschiedenem Wassergehalt.

schüssigen Wassers bis zum Optimum von 4 % ansteigt. Mit weniger Wasser ist die Chlorierung schlechter, mit mehr Wasser nimmt sie ebenfalls ab. Von 4 % Wasser ab bleibt die Wärmetönung, bezogen auf 1 g aufgenommenes Chlor fast gleich, dagegen sinkt durch den Wassergehalt der Gehalt des Chlorkalks an bleichendem Chlor, und umgekehrt fällt die Wärmetönung für 1 g nassen Chlorkalk mit Zunahme des Wassergehaltes. Bei nur 2 % Wasserüberschuß ist die Chlorierung und die Wärmetönung noch unvollständig.

Bei ganz trockenem Kalkhydrat und ganz trockenem Chlor müßten Chlorierung und Wärmetönung theoretisch gleich Null sein. Das ließ sich aber nicht so leicht verwirklichen. Es gelang erst, als das Chlor durch Schwefelsäure und Phosphorsäure getrocknet wurde, und als das Kalkhydrat im Reaktionsgefäß bei 120° getrocknet war. Vor dem Einleiten des Chlors zeigte das Beckmann-Thermometer in der Vorperiode einen Gang von + 0,001°/min., beim Einströmen des Chlorgases erhöhte sich der Gang bei den beiden nächsten Ablesungen auf 0,003°, wurde aber dann normal. Das Gewicht des Reaktionsgefäßes hatte um 0,0017 g zugenommen, aktives Chlor konnte aber im Kalk bei der Titration nicht nachgewiesen werden. Völlig trockenes Kalkhydrat und trockenes Chlor reagieren also tatsächlich nicht aufeinander, jede Spur Wasser leitet den Chlorierungsvorgang aber sofort ein. [A. 230.]

## Anwendung und Bedeutung der elektrometrischen Titration bei der Reaktionsbestimmung unserer Böden.

Von H. NIKLAS und A. HOCK.

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Hochschule Weihenstephan.

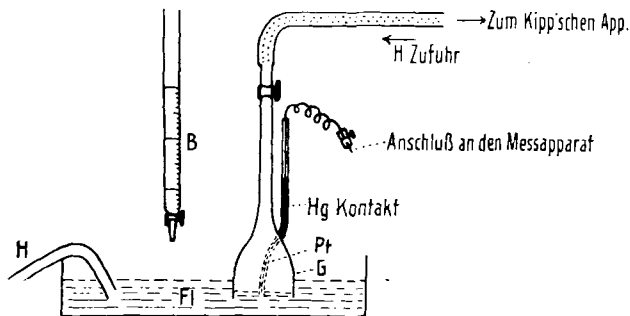
(Eingeg. 4./10. 1924.)

Die Messung der Reaktion eines Bodens kann nach zwei großen Gesichtspunkten erfolgen: 1. durch Bestimmung der Gesamtsäure oder Alkalitätsmenge, 2. durch Messung der Wasserstoffionenkonzentration. Von beiden Verfahren gibt es eine Reihe Untersuchungsmethoden, mit denen man einen mehr oder weniger guten Aufschluß über den Reaktionszustand eines Bodens erhalten kann. Die Prüfung eines Bodens auf Acidität oder Alkalität soll jedoch nicht nur nach einem dieser quantitativen Meßverfahren erfolgen, sondern beide Methodengruppen gehören zur eindeutigen Reaktionsbeurteilung nebeneinander angewandt. In letzter Zeit strebt man vielfach dahin, der Wasserstoffionenkonzentrationsmessung besonderes Gewicht beizulegen, da man annimmt, daß sowohl Bodenzustand, wie Pflanzen- und Bakterienleben eng mit dieser zusammenhängen, ähnlich den engen Beziehungen zwischen vielen Vorgängen der Biologie, Gärungstechnik usw. und der Wasserstoffionenkonzentration.

Im hiesigen Institut wird die Prüfung der land- und forstwirtschaftlichen Böden auf ihre Reaktion sowohl durch Messung der Wasserstoffionenkonzentration als auch der Totalacidität- und Kalkgehaltsbestimmung ausgeführt; nebenher wird ferner die biologische Azotobaktermethode angewandt. In letzter Zeit wird außerdem die elektrometrische Titration in den Dienst der Reaktionsprüfung der Böden gestellt. Während die elektrometrische Titration schon seit längerer Zeit in vielen Zweigen der Wissenschaft mit Erfolg angewandt wird, wurde in der Agrikulturchemie noch wenig von ihr Gebrauch gemacht. Im folgenden soll kurz auf die Ausführung der elektrometrischen Titration eingegangen werden.

Das Prinzip des Verfahrens ist folgendes: Man mißt mit Hilfe eines Wasserstoffionenkonzentrationsapparates die aktuelle Reaktion ( $p_H$ ) eines Bodens auf die bekannte Art und verfolgt nun schrittweise die Reaktionsveränderung bei Zusatz einer Lauge oder Säure. Als Elektrode benutzt man eine Glockenelektrode, deren Anordnung aus beiliegender Skizze ersichtlich ist.

Die Messung geschieht folgendermaßen: In das Elektrodengefäß füllt man die Bodenflüssigkeit oder Bodensuspension, läßt die Glocke mit der Elektrode gut eintauchen und sättigt alsdann durch etwa 10 Minuten langes Wasserstoffdurchleiten die



G = Glockengefäß. Pt = Platindraht (Elektrode). B = Bürette mit Lauge oder Säure. H = Heber zur Verbindung mit dem KCl-Gefäß. Fl = zu messende Flüssigkeit oder Bodensuspension.

#### Glocken-Elektroden. Anordnung zur elektrometrischen Titration.

platinisierte Elektrode. Durch Schließen des Hahnes bezweckt man, daß die Elektrodenspitze gerade eintaucht; hierauf stellt man das Potential fest und berechnet daraus die Wasserstoffzahl  $h$  und daraus den Exponenten  $p_H$ . Daraufhin setzt man einige Tropfen eingestellter Lauge oder Säure zu, leitet zur guten Durchmischung Wasserstoff durch und bestimmt wieder das Potential bis zu einem bestimmten Werte. Dies wiederholt man ziemlich oft bis zu einer Reaktion von  $p_H$  9–10 oder bei Anwendung von Säure bis  $p_H$  2–3. Aus den errechneten  $p_H$ -Werten und der zugesetzten Säure- oder Laugemenge erhält man die Titrationskurven ( $p_H$  Ordinate, Lauge- oder Säuremengeabszisse). Um einen genauen Kurvenverlauf zu erhalten, ist es erforderlich, möglichst viele Kurvenpunkte zu bestimmen.

Zum Studium der Austauschsaure, der am häufigsten vorkommenden Säureform unserer Kulturböden, wurden Aluminiumchloridlösungen elektrometrisch titriert. Die Austauschsaure entsteht ja bekanntlich durch Bildung saurer Aluminiumsalze und ganz geringer Mengen Eisensalze, die durch Basenaustausch gebildet werden. Beim Ausschütteln eines austauschsauren Bodens mit Chloralkalium erhält man Aluminiumchlorid, das ein Maß für die Acidität des betreffenden Bodens ist.

#### Elektrometrische Titration einer 1 %igen Aluminiumchloridlösung.

Lösung	Zugesetzte $\frac{1}{10}$ n. NaOH ccm	Millivolt der Gas- kette	$p_H$
10 ccm $AlCl_3$ 1%	0	459	3,62
"	0,7	466,5	3,75
"	2,0	485	4,07
"	4,05	502	4,37
"	1,0	506	4,44
"	3,0	544	5,11
"	0,5	571	5,58
"	0,225	607	6,21
"	0,225	682,5	7,53
"	0,125	713,5	8,07
"	0,15	741	8,56
"	0,1	763,5	8,95
"	0,25	798	9,55

Trägt man diese Ergebnisse graphisch auf, und zwar  $p_H$  als Ordinate, die verbrauchten Kubikzentimeter Lauge

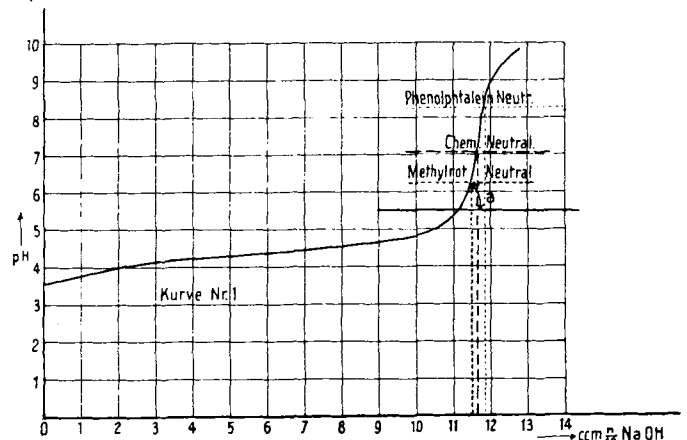
als Abszisse, so erhält man Kurve 1. Aus dieser Kurve kann man folgendes lesen:

1. die aktuelle Acidität der Aluminiumchloridlösung =  $p_H$  3,62,
2. die Totalacidität (chem. Neutralpunkt 7,07) = 11,65 ccm  $\frac{1}{10}$  n. NaOH,
3. die Totalacidität (Methylrot Neutralität) = 11,50 ccm  $\frac{1}{10}$  n. NaOH,
4. die Totalacidität (Phenolphthalein) = 11,85 ccm  $\frac{1}{10}$  n. NaOH.

Gleichzeitig wurden 10 ccm einer 1 %igen Aluminiumchloridlösung titriert und folgende Werte erhalten:

10 ccm  $AlCl_3$  (1 %ig), Methylrot als Indicator: 11,40  $\frac{1}{10}$  n. NaOH,

10 ccm  $AlCl_3$  (1 %ig), Phenolphthalein als Indicator: 11,975 ccm  $\frac{1}{10}$  n. NaOH.



Elektrometrische Titrationskurve einer 1 %igen Aluminiumchloridlösung

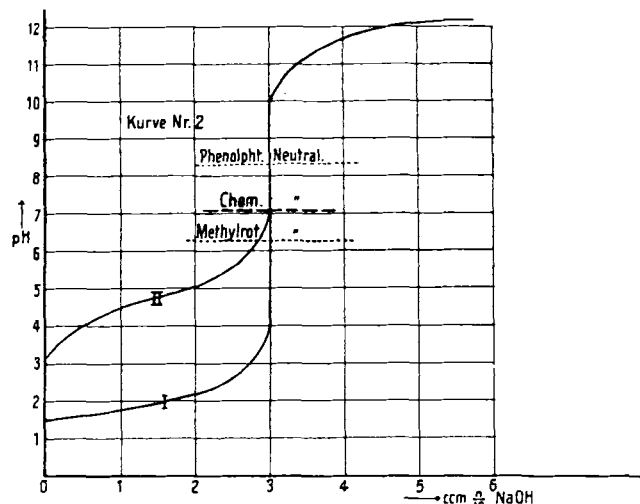
Vergleicht man die elektrometrischen Werte und die gewöhnlichen Titrationsergebnisse, so ersieht man, daß eine gute Übereinstimmung vorhanden ist.

1 %ige $AlCl_3$ -Lösung-Neu- traliätsart	$\frac{1}{10}$ n. NaOH elektro- metrisch ccm	titrimetrisch ccm	Differenz ccm
chem. Neutralität $p_H$ 7,07	11,65	—	—
Methylrot Neutralität	11,50	11,40	0,10
Phenolphth.	11,85	11,975	0,125

Aus der Kurve erkennt man weiter, daß sie bis  $p_H$  5,5 ziemlich flach verläuft und dann steil ansteigt bis  $p_H$  8,5, um dann wieder flacher weiterzugehen. Der Verlauf ähnelt einer starken bis mittleren Säurekurve, wie der von Chlorwasserstoff oder Essigsäure. Aus den Kurven 1 und 2 ist dies ersichtlich. Während jedoch bei diesen Kurven das Stück zwischen 5,5–9,5 fast senkrecht zur Abszisse verläuft (bei Salzsäure vollkommen von  $p_H$  4–9,5, bei Essigsäure von  $p_H$  7–9,5), ist dies bei der Aluminiumchloridkurve nicht der Fall. Dieser Verlauf bedingt auch die Titrationsunterschiede zwischen der absolut chemischen, der Methylrot- und Phenolphthaleinneutralität. Bei Aluminiumchloridlösungen ist die Differenz zwar klein (vgl. nebenstehende Tabelle), jedoch tritt dieses Verhalten bei Bodenlösungen stärker in Erscheinung, wie wir bald erkennen werden.

Der Kurvenverlauf niedriger oder höher prozentiger Aluminiumchloridlösungen ist ähnlich. Es wurde nun eine große Anzahl Böden verschiedener Herkunft und Beschaffenheit elektrometrisch titriert und durch den Kurvenverlauf erkannt, daß meistens Al-Kurven auftraten, daß es also austauschsaure Böden sein müssen; jedoch wurden auch Kurven erhalten, die einen anderen

Verlauf hatten, was bei manchen Waldböden der Fall war. Gleichzeitig wurden die Böden mit den anderen Methoden untersucht, und dabei wurde die Bestätigung der elektrometrischen Titrationswerte festgestellt. Auch aus dem rein weißen Aluminiumhydroxyniederschlag, der sich bei der Titration bildete, konnte eine Bestätigung des Kurvenverlaufes erhalten werden. Erwähnt sei noch, daß als gutes Hilfs- und Kontrollmittel bei der Durchführung der elektrometrischen Titration der von den Verfassern<sup>1)</sup> hergestellte Universalindicator diene. Derselbe



Kurve I: Titrationskurve einer 0,1 n. HCl  
" II: " " " 0,1 n. CH<sub>3</sub>COOH } nach Michaelis.

wurde in einer Konzentration von 0,1–0,2 % der zu untersuchenden Lösung zugegeben. Die dauernde Verschiebung der Wasserstoffionenkonzentration durch Laugezugabe wurde schon rein äußerlich an der Farbveränderung des Indicators ersehen. Man hat dadurch ein Kontrollmittel in der Hand, ob die Apparate und Messungen in Ordnung sind, und gleichzeitig bekommt man einen Anhaltspunkt, wieviel Lauge zuzugeben ist, um keinen allzu großen Sprung in der Kurve zu bekommen; denn je mehr Punkte sich ergeben und je näher dieselben aneinander liegen, um so genauer und einheitlicher ist der Kurvenverlauf. Es sei hier ferner noch erwähnt, daß es vor jeder elektrometrischen Titration ratsam ist, einen gewöhnlichen tritrimetrischen Orientierungsversuch zu machen, um dadurch einen Anhaltspunkt über die Säuremenge zu bekommen. Daraus kann man sich dann die anzuwendende Flüssigkeitsmenge sowie Laugenkonzentration und die zuzugebenden NaOH-Teile vorher zurechtlegen, um brauchbare Versuchsergebnisse zu erhalten.

Elektrometrische Titration von Böden: Die Böden wurden wie bei der Daikuhara-Methode ausgeschüttelt. 50 g Boden + 125 g 7,5 %iger Chlorkaliumlösung. Schüttelzeit  $\frac{1}{2}$  Stunde. Nach guter Klärung der über dem Boden stehenden Flüssigkeit wurden 10–20 ccm abpipettiert und zur elektrometrischen Titration unter Zusatz des Universalindicators verwandt. Es seien hier einige Beispiele angeführt (s. nebenstehende Tabelle).

Aus den Messungsergebnissen ergeben sich die obenstehenden Kurven; überblickt man diese, so erkennt man, daß bei den angeführten Böden kein einheitlicher Verlauf festzustellen ist. Man kann zwei Gruppen unterscheiden; Boden Nr. 190 und 661 gleichen in ihrem Kurvenverlauf der Al-Kurve (vgl. Kurve Nr. 1), während der Verlauf der Titrationskurve von Boden Nr. 181 und 182 durch die

Flachheit stark davon abweichen. Boden Nr. 744 steht mit seiner Kurve in der Mitte zwischen beiden Kurventypen.

Die Kurve der Böden Nr. 190 und 661 besagt uns, daß es reine austauschsaure Böden sind. Charakteristisch ist das langsame Ansteigen bis gegen  $p_H$  5,5, um von da an durch einen scharfen Knick abgebogen, ziemlich steil

Nr.	Boden-Nr. und Bodenart	Angewandte Bodenlösung ccm	Zugesetzte Natronlauge ccm	Millivolt	$p_H$ -Temp.
1	190 SHL	10	0	482	(16° C) 4,02
			0,2 ccm $\frac{1}{10}$ n.	508,5	4,48
			0,2 " "	518	4,65
			0,2 " "	529,5	4,85
			0,1 " "	537	4,98
			0,1 " "	564,5	5,46
			0,1 " "	653	7,0
			0,1 " "	733	8,4
			0,1 " "	767,5	9,0
2	744 SHL	10	0	512,5	(15,5° C) 4,55
			0,1 ccm $\frac{1}{50}$ n.	546,5	5,15
			0,2 " "	558	5,35
			0,15 " "	569,5	5,55
			0,1 " "	649,5	6,95
			0,25 " "	672	7,35
			0,25 " "	706,5	7,95
			0,40 " "	739	8,52
			0,30 " "	766,5	9,00
3	661 SL	10	0	484	(16° C) 4,05
			0,1 ccm $\frac{1}{10}$ n.	486,5	4,1
			0,2 " "	501	4,35
			0,2 " "	515	4,60
			0,2 " "	521	4,70
			0,1 " "	529,5	4,85
			0,05 " "	630	6,6
			0,05 " "	710	8,0
			0,05 " "	756	8,8
4	181 HSL	10	0	489,5	(16,5° C) 4,15
			0,1 ccm $\frac{1}{50}$ n.	506,5	4,45
			0,45 " "	535,5	4,95
			0,2 " "	501	5,05
			0,1 " "	587	5,85
			0,1 " "	595,5	6,00
			0,2 " "	618,5	6,40
			0,3 " "	674,5	7,38
			0,1 " "	736	8,45
			0,1 " "	740	8,52
5	182 HL	15	0	498	(15,6° C) 4,3
			0,5 ccm $\frac{1}{50}$ n.	527	4,8
			0,25 " "	544	5,1
			0,25 " "	587	5,85
			0,25 " "	637	6,72
			0,25 " "	670	7,30
			0,25 " "	706,5	7,94
			0,25 " "	726	8,45

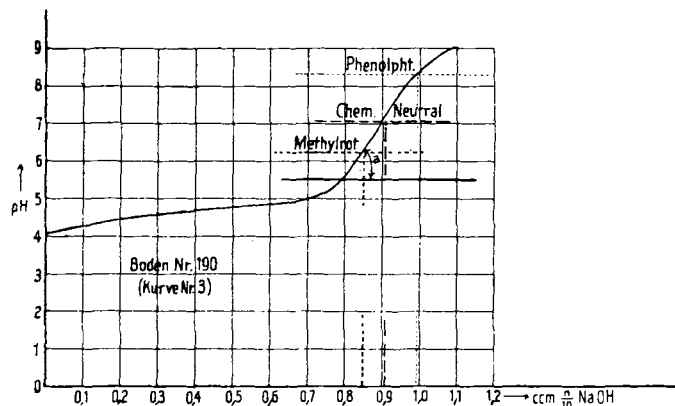
weiter zu verlaufen. Kennzeichnend für die Titrationskurve von austauschsauren Böden ist der Winkel  $\alpha$ , der von der Kurve bei etwa  $p_H$  5,5 mit der Parallelen zur Abszisse gebildet wird, der auch bei der Al-Kurve auftritt. Bei Boden Nr. 181 und 182 (Waldböden) verlaufen die Kurven flach.

Bei Nr. 181 ist aus dem Kurvenstück zwischen  $p_H$  5 und 6 das Vorhandensein von Austauschsaure schön zu erkennen; die Kurve müßte aber etwa in den punktierten Linien weiterverlaufen. Bei  $p_H$  5,85 kommen aber andere Stoffe zur Titrierung, die mehr den Charakter ganz

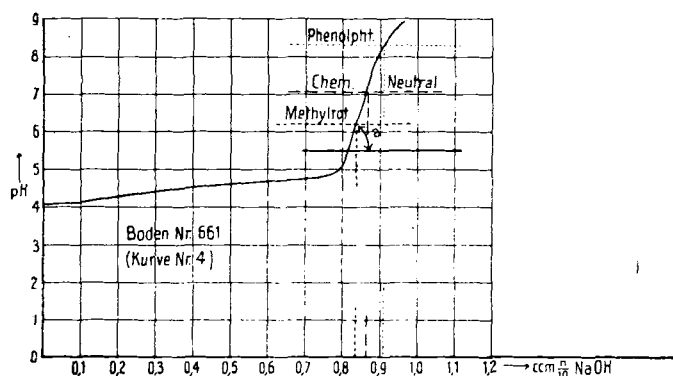
<sup>1)</sup> H. Niklas und A. Hock: Auszug in der Deutschen landw. Presse 1924; erscheint demnächst in der Zeitschr. f. Pflanzenernährung u. Düngung.

schwacher Säuren oder Puffer haben und der Kurve den flachen Weiterverlauf verleihen. Boden Nr. 744 hat zweifellos bis  $p_H$  7,0 den Austauschsäureverlauf, nimmt aber von hier an einen ganz flachen Weitergang an.

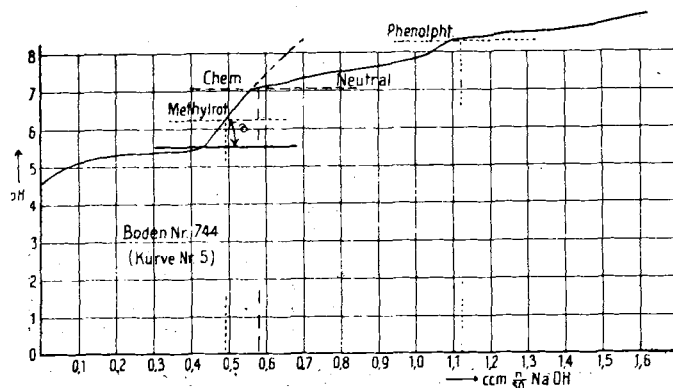
Wie bei der Al-Kurve angegeben, ist aus der elektrometrischen Titration neben der Wasserstoffionenkonzen-



tration auch die Titrationsacidität auf verschiedene Neutralität bezogen, zu ersehen. Je steiler der Kurvenverlauf ist, um so mehr fallen die Werte der Methylrot-, chemi-



schen und Phenolphthaleinneutralität zusammen. Aus den Kurven ist dies deutlich erkennbar. Zur Kontrolle wurde die Gesamtsäure, rein titrimetrisch nach Daikuhara

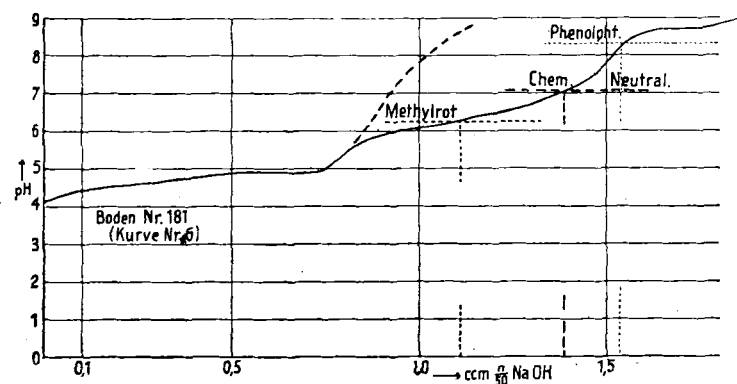


auf Methylrot- und Phenolphthaleinneutralität bezogen, bestimmt; es wurden brauchbare Übereinstimmungswerte erhalten.

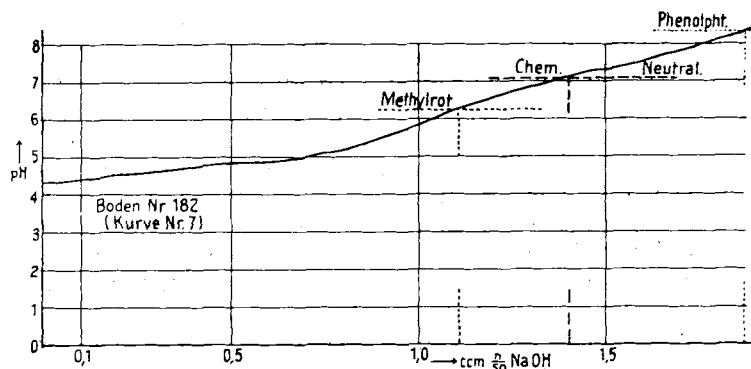
Ferner sei aus folgenden Versuchen über die Bestimmung der Gesamtsäure mit Methylrot und Phenolphthalein als Indicator ersichtlich, daß die Abweichung ganz beträchtlich sein kann, besonders dann, wenn der Boden überhaupt wenig Acidität besitzt.

Nr.	Boden-Nr.	$p_H$	verbr. NaOH $\frac{1}{10}$ n. nach Daikuhara 100 g Boden		Differenz zwischen beiden Werten	Prozent der Abweichung auf die Methylrotacidität bezogen
			Methylrot ccm	Phenolphthalein ccm		
1	903	4,8	8,62	14,4	5,78	67,5
2	904	4,65	18,6	24,72	6,12	32,9
3	919	4,8	10,20	21,00	10,80	105,9
4	917	5,2	3,6	7,8	4,2	116,7
5	937	5,0	3,00	6,60	3,60	120,0
6	942	4,9	5,40	11,40	6,00	111,1
7	945	5,2	1,2	12,0	10,80	900
8	898	4,9	7,2	16,8	9,60	133,3
9	853	3,91	63,0	80,10	17,10	27,1
10	460	4,44	9,90	13,50	3,60	36,4
11	157	3,91	46,8	54,0	7,2	15,4
12	190	4,02	162,0	189,0	27,0	16,7

Daraus ersieht man, daß es von ausschlaggebender Bedeutung ist, mit welchem Indicator als Anzeiger der



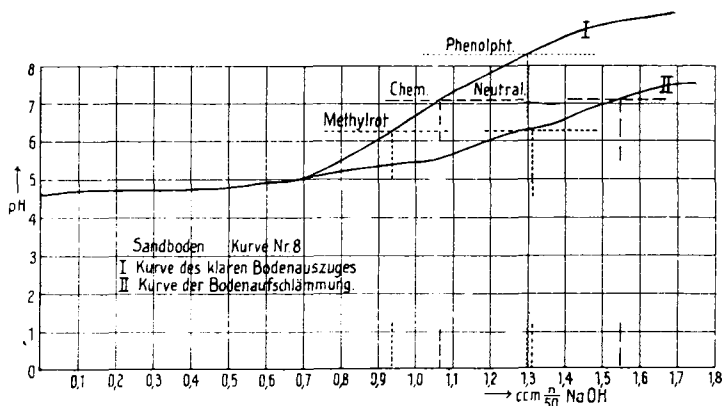
Neutralitätsgrenze die Gesamtsäure nach Daikuhara bestimmt wird, und daß davon die zu errechnende Kalkmenge abhängig ist. Die Kalkmengen, die aus der Methylrotneutralität sich errechnen, sind sicher Mindestwerte und meistens als nicht ausreichend anzusehen, während



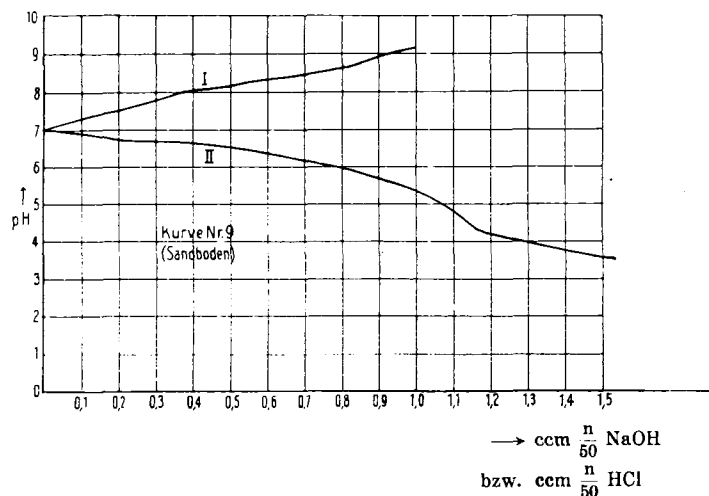
die Kalkmengen nach der Phenolphthaleintitration unter Umständen bei einmaliger Gabe für gewisse Pflanzen zu hoch sein können. Die Werte nach der chemischen Neutralität auf Grund der elektrometrischen Titration liegen zwischen beiden Grenzen und dürften als brauchbarere Ergebnisse anzusehen sein.

Die elektrometrische Titration gelingt verhältnismäßig leicht bei Bodenlösungen. Bei Benützung der Bodenaufschlämmung oder des ganzen Bodens + Flüssigkeit verläuft der Titrationsversuch viel schwieriger und ist bei schweren Lehm- und Tonböden, dann bei vielen Humusböden überhaupt nicht ausführbar; dies ist vor allem auf die rasche Vergiftung der Elektrode durch die Bodenkolloide und deren Nebenwirkungen bei der Potentialbildung zurückzuführen. Dagegen sind Sandböden und leichtere Lehm Böden ganz gut titrierbar. Die Tita-

tionskurven der Bodenlösung und der Bodenaufschlammung verhalten sich jedoch verschieden; wie ja anzunehmen, ist der Säure- oder Laugeverbrauch beim letzteren Fall größer; die pH-Veränderung wird demnach auch eine andere sein. An einem Beispiel aus Kurve Nr. 8 soll dies gezeigt werden: Eine Ausschüttelung von Nürn-



berger Sand wurde als klare Lösung und dann als Bodenaufschlammung gemessen. Bis zu pH 5,0 (0,7 ccm Laugenverbrauch) sind die Kurven identisch; alsdann erfolgt die Trennung, was auf den größeren Laugeverbrauch bei der Aufschlammung zurückzuführen ist. Für manche Zwecke ist es erwünscht, das Verhalten der Bodensuspension bei elektrometrischem Titrieren kennenzulernen; so beim Berechnen von Kalk- oder Säuremengen bei Ab-



I. Bodensuspension elektr. titr. mit  $\frac{n}{50}$  NaOH.

II. " " " "  $\frac{n}{50}$  HCl.

stufungsvegetationsversuchen (s. Kurve Nr. 9). Aus den beiden Kurven läßt sich die erforderliche Säure- oder Kalkmenge berechnen, um den Boden auf eine gewünschte Reaktion zu bringen. Ferner kann man mit Hilfe der elektrometrischen Titration das Verhalten der Bakterien zur Bodenpufferung, die aus den Titrationskurven zu ersehen ist, studieren und wertvolle Aufschlüsse dadurch bekommen. Darüber werden wir demnächst noch ausführlicher berichten.

Die elektrometrische Titration kann sicher bei weiterem Ausbau und vielseitiger Anwendung auf diesem Forschungsgebiet noch manche aufklärende Dienste leisten. [A. 226.]

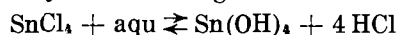
## Physikalisch-chemische Beiträge zur Theorie der Beizvorgänge. II.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Farben- und Textilchemie in Rostock am 13. Juni 1924

von Priv.-Doz. Dr.-Ing. EGON ELÖD, Karlsruhe i. Baden.

(Eingeg. 20./10. 1924.)

Der Verfasser hat vor einiger Zeit<sup>1)</sup> zeigen können, daß die Vorgänge bei der Zinnbeschwerung der Maulbeerseide mit den bisher bekanntgewordenen Theorien nicht in Einklang gebracht werden können. Wie dort<sup>2)</sup> ausgeführt wurde, wirkt die in der Zinntetrachloridlösung hydrolytisch frei werdende Salzsäure chemisch abbauend auf die Seidensubstanz ein. Infolge dieser Wirkung wird ein Teil der Salzsäure von der Seidensubstanz für diese Abbauwirkung gebunden — es bilden sich die entsprechenden salzsauren Salze der Aminokörper — und das hydrolytische Gleichgewicht:



in der Chlorzinnlösung wird innerhalb der Seidenfaser zugunsten der Zinnsäure verschoben. Ein Teil der Zinnsäure scheidet sich als Folge dieses Vorganges, der weitere, größere Teil im „Waschprozeß“ durch die dort erfolgende weitere Verschiebung des hydrolytischen Gleichgewichts in der Seidenfaser aus.

Daß sich die Salzsäure und die Seidensubstanz bei diesem Vorgange chemisch betätigen, konnte von den Autoren, welche nur die Abnahme des acidimetrischen Titrers der auf die tierischen Faserstoffe einwirkenden Säuren verfolgt haben, nicht gefunden werden (vgl. w. u.). Die Vorgänge wurden stets nur als eine Adsorption oder Sorption der Säure durch die Seide, Wolle usw. angesprochen<sup>3)</sup>.

Wie gezeigt werden konnte, nimmt die Menge der Eiweißstoffabbauprodukte in der Salzsäurelösung (Konz.: 0,5—3 n) während ihrer Einwirkung auf völlig serinfreie Fibroinsubstanz mit steigender Temperatur, Einwirkungsdauer und Konzentration der Säure deutlich parallel zu; ferner ist die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit der Säurelösung während der Einwirkung auf die Fibroinsubstanz beträchtlich größer als die Abnahme des Säuretiters — die salzsauren Salze der Aminokörper lassen sich, da sie selbst auch hydrolytisch gespalten werden, so wie frei Säuren titrieren. — Aus diesen Gründen wird man die Einwirkung der Salzsäure auf die Seidenfaser als eine chemische ansprechen müssen (vgl. ausführliche Darstellung I. c.).

Es ist klar, daß diese kurz geschilderte, abbauende Wirkung der Salzsäure eine Beeinträchtigung der mechanisch wertvollen Eigenschaften, wie Reißfestigkeit, Dehnbarkeit usw. der Seide zur Folge haben muß. In der Tat konnte durch umfangreiche Versuche festgestellt werden, daß die Reißfestigkeit usw. der Seidenfaser durch die Salzsäurewirkung (auch in den obigen Verdünnungen) deutlich abnehmen. Diese Säurewirkung kann bei längerer Einwirkungsdauer, erhöhter Temperatur oder Konzentration der Säuren direkt das sogenannte „Morschwerden“ der Seide verursachen. Ähnlich wirken auch die übrigen „starken“ Säuren. Der nicht völlig homogene Bau der Seidenfaser wird zweifellos lokal bevorzugte Schädigungen begünstigen.

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 35, 311 [1922], u. Kolloidchem. Beih. XIX, S. 298 ff. [1924].

<sup>2)</sup> I. c.

<sup>3)</sup> Walker u. Appleyard, J. of the Chem. Soc. 69, 1334 [1898]; v. Georgievics, M. 1911, 655; 1912, 45; 1913, 75; Fürstenhagen u. Appleyard, J. soc. Dy. col. 1888, 104.