

verbindungen nach Regeln vollzieht, die auf dem räumlichen Bau und der Anordnung der Elektronenbahnen im C-Atom selbst beruhen. Wir können demnach auch vermuten, daß die Valenzrichtungen hier etwas dem Atom Eigentümliches sind. Vielleicht gewinnt von diesem Standpunkt aus auch die Tatsache mehr als zufällige Bedeutung, daß die Waldensche Umkehrung bisher nur an Kohlenstoffatomen, nicht aber an den zahlreichen bekannten optisch aktiven Verbindungen mit anderen asymmetrischen Zentralatomen, auch nicht bei Komplexverbindungen, beobachtet werden konnte.

Daß wir es bei den Kohlenstoffverbindungen mit festen Valenzrichtungen zu tun haben, scheinen auch die Röntgenuntersuchungen W. H. Braggs und seiner Mitarbeiter<sup>13)</sup> zu beweisen. Konnten diese doch zeigen, daß der Längenzuwachs aliphatischer Ketten durch Anfügung weiterer Kohlenstoffatome abzuleiten ist unter Annahme eines Valenzwinkels von  $109\frac{1}{2}^\circ$  (des bekannten Tetraederwinkels), und daß die Länge der Kette ungeändert bleibt, wenn man irgendwo Wasserstoffatome durch Sauerstoff oder Doppelbindungen ersetzt.

Es ergibt sich also für die unpolaren Verbindungen mit Sicherheit, daß bei ihnen zu der für die polaren Stoffe angenommenen Bindungsart etwas Neues hinzutritt oder sogar allein herrschend wird. Und es läßt sich auch vermuten, daß ein Erklärungsversuch ihres Bindungsmechanismus den Verlauf der Elektronenbahnen im einzelnen berücksichtigen muß. Daraus folgt die ungeheure Kompliziertheit dieses Problems im Gegensatz zu dem der heteropolaren Bindung, wo ja, wie wir sahen, der feinere Bau der Ionen in der Regel gar nicht berücksichtigt zu werden braucht, sondern man sich alle Kräfte mit genügender Annäherung im Atommittelpunkt vereinigt denken kann. Es ist daher kaum verwunderlich, daß keiner der zahlreichen Versuche die Bindungsweise homöopolarer Verbindungen physikalisch zu analysieren, zu einem einwandfreien Resultat geführt hat, selbst nicht bei den so oft bearbeiteten einfachsten Typen, dem  $H_2$ -Molekül und dem Diamantgitter. Immerhin ist der Grundgedanke des Bohrschen Modells des Wasserstoffmoleküls (1913), daß nämlich die Valenzelektronen beiden Kernen der durch sie verbundenen Atome gleichmäßig zugeordnet sind, ziemlich allgemein angenommen; wie man sich dies zu denken hat, darüber bestehen allerdings sehr verschiedene Meinungen. Es scheint kaum lohnend, hier eine ausführlichere Darstellung der zahlreichen Theorien zu geben; erwähnt seien nur die Namen G. N. Lewis und J. Langmuir, von deutschen C. A. Knorr und E. Müller<sup>14)</sup>. Man darf wohl hoffen, daß die weitere Entwicklung der Quantentheorie auch hier Fortschritte bringen wird.

Der Nutzen, den die Chemie von der physikalischen Erforschung des Atom- und Molekülbaues gehabt hat, war, gemessen durch die Zahl praktischer Erfolge, bisher auf das Gebiet einfachster Verbindungen beschränkt. Sobald er dieses verläßt, vermag der Chemiker die von ihm selbst geschaffenen Valenzvorstellungen auch heute noch keineswegs zu entbehren. Trotzdem darf man angesichts der außerordentlichen Ergebnisse des letzten Jahrzehnts physikalischer Forschung wohl hoffen, daß sich die Verhält-

nisse in nicht mehr ferner Zeit ändern werden; wenn auch die Physik die Mannigfaltigkeit der chemischen Verbindungen niemals rechnerisch erfassen wird, so vermag sie doch für ihr Zustandekommen allgemeine Prinzipien abzuleiten, die auch für die praktische Arbeit der Chemiker von Bedeutung sein müssen. Ihre Wichtigkeit für Systematik und Unterricht ist so offenbar, daß darüber kein Wort weiter gesagt zu werden braucht. [A. 44.]

## Über die Vorgänge bei der Chromgerbung.

Von S. HILPERT und E. SCHLUMBERGER.

(Eingeg. 24. März 1926.)

Überraschende Beobachtungen, welche bei der Behandlung von Bakterien mit wässrigen Chromsulfatlösungen gemacht wurden, veranlaßten uns, eine Reaktion nochmals näher zu studieren, welche seit geraumer Zeit von vielen Seiten Gegenstand der Untersuchung gewesen ist. Es handelt sich um die Wechselwirkung zwischen Chromsalzen und Protein, welche auch der Chromgerbung zugrunde liegt. Trotz ihrer großen praktischen Bedeutung wurden die wesentlichen Beiträge erst in jüngster Zeit, und zwar von Stiasny<sup>1)</sup> geliefert, der zum ersten Male in einer Reihe von Veröffentlichungen auf die sehr viel größere Geschwindigkeit aufmerksam gemacht hat, mit der saurer und basischer Anteil der Chromsalzlösungen von der Haut aufgenommen wird. Stiasny wies nach, daß zunächst fast nur die Säure aus der Lösung verschwindet, während die Base erst nach Erreichung eines bestimmten Basizitätsgrades in die Haut wandert. Stiasny folgert daraus, daß durch das Verschwinden der Säure das zunächst molekular-disperse Chromsalz den Charakter eines Kolloides annimmt, und daß die Gerbwirkung erst dieser Eigenschaft zuzuschreiben sei.

Fast gleichzeitig hat E. Griliches<sup>2)</sup> eine Reihe von Versuchen über den gleichen Gegenstand angestellt. Ihr wesentliches Ziel war die Feststellung, wie sich bei grünen und violetten Chromsalzen der saure und basische Anteil verhält. Aus diesem Grunde arbeitet der Verfasser mit einem Begriff der Acidität, der sich aus dem rein analytischen Verhältnis von  $SO_3 : Cr_2O_3$  errechnet. Die Ergebnisse decken sich wesentlich mit denen von Stiasny.

Zuletzt hat Wintgen<sup>3)</sup> in sehr ausführlichen Arbeiten sich mit der Chromgerbung beschäftigt, wobei er sich jedoch rein physikalischer oder kolloidchemischer Anschauungen bedient, während er wieder den bei den andern Autoren als wesentlich erkannten Einfluß der Acidität weniger berücksichtigt.

Merkwürdigerweise ist unter all den Gesichtspunkten, unter denen man bisher diese Frage betrachtet hat, ein einziger noch nicht genügend zur Geltung gekommen, nämlich der Zustand des Proteins selbst, das doch einen ebenso wesentlichen Bestandteil der Reaktion darstellt, wie die Chromsalzlösung.

Es ist allgemein bekannt, daß die Quellung des Proteins von der Konzentration der Wasserstoffionen abhängt. Stellt man sich diese Quellung rein chemisch als Addition von Wassermolekülen vor, welche sich um gewisse charakteristische Molekülbestandteile gruppieren — und hier kommen als wesentlich jedenfalls die primären Aminogruppen in Frage — so ist es die Anzahl addierter Wassermoleküle, die von der Konzentration der Wasserstoffionen abhängt. Da nun die primäre Aminogruppe jedenfalls auch mit Gerbstoffen am leichtesten reagiert, was z. B. bei

<sup>13)</sup> W. H. Bragg, *Nature* **144**, 862 [1924]; Müller u. Shearer, *J. Chem. Soc.* **123**, 2043, 3151, 3156 [1923]; Gibbs, ebenda **125**, 2622 [1924]; Saville u. Shearer, ebenda, **127**, 591 [1925]; Müller u. Saville, ebenda **127**, 599 [1925].

<sup>14)</sup> Literaturstellen z. B.: *Trans. Faraday Soc.* Juli 1923 („The Electronic Theory of Valency, A General Discussion“; C. A. Knorr, *Z. anorg. Ch.* **129**, 109 [1923]; E. Müller, *Z. f. Elektrochem.* **31**, 143, 382 [1925].

<sup>1)</sup> E. Stiasny, *Collegium* **1920—1925**.

<sup>2)</sup> E. Griliches, *Ztschr. Elektrochem.* **26**, 342 [1920]

<sup>3)</sup> R. Wintgen, *Collegium* **1924**, 457.

der Chinongerbung exakt nachgewiesen werden konnte, so ergibt sich die einfache Folgerung, daß die Moleküle von Wasser und Gerbstoff konkurrieren, d. h. je saurer die Lösung ist, desto größer und fester gebunden ist das Hydratwasser, und um so geringer die Geschwindigkeit des Gerbvorganges. Das Optimum wird also mit dem isoelektrischen Punkt zusammenfallen, der dem Minimum an Wasser entspricht und die Gerbgeschwindigkeit wird sich mit steigender Addition von Wasser vermindern. Dieser einfachen Betrachtungsweise entspricht die Tatsache, daß die Reaktion zwischen Chinon und Gelatine so sehr mit steigender Acidität abnimmt, daß sie infolge der Dunkelfärbung der Kupplungsprodukte zur colorimetrischen Prüfung der Wasserstoffionenkonzentration benutzt werden kann<sup>4)</sup>.

Überträgt man diese Anschauung sinngemäß auf die Chromsalze, so wird man auch hier das Optimum der Gerbintensität beim isoelektrischen Punkt erwarten müssen. Ein derartiger Vorgang ist aber darum nicht realisierbar, weil der isoelektrische Punkt von Haut oder Gelatine und auch anderen Proteinen weit jenseits der Ausfällungsgrenze normaler Chromsalze liegt. Es wird also für jede Chromlösung die Wirkung um so mehr zunehmen, je mehr sie sich der Neutralität nähert. Dem ist aber durch die Ausfällung basischer Chromsalze eine Grenze gesetzt. Es muß also die Konzentration der Wasserstoffionen einen Einfluß auf die Gerbgeschwindigkeit ausüben, der sich viel stärker geltend macht als andere Größen, welche durch die Konstitution der Chromsalzmoleküle bedingt sind, wie z. B. die Bestimmung der Alkalimengen, welche zur Bildung eines Niederschlages notwendig sind (Ausflockungszahl) usw.

Zu den ersten Versuchen benutzten wir tierische Haut, bei der sich nach kurzer Zeit der Übelstand herausstellte, daß die Gerbgeschwindigkeit für die einzelnen Teile derselben außerordentlich verschieden ist. Ferner war die Bestimmung der Gerbwirkung, d. h. die Aufnahme an Chrom wegen dieser verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeit schwer eindeutig festzustellen. Wir gingen daher später zu Gelatine über.

Für unsere Versuchsanordnung mußte das Prinzip maßgebend sein, daß während des ganzen Gerbvorganges sich die Konzentrationen in der Lösung nicht änderten. Daher mußte die Menge der Lösung im Verhältnis zur angewandten Menge der Gelatine sehr groß gewählt werden.

Es zeigte sich nun tatsächlich ganz eindeutig, daß die Gerbintensität von der Konzentration der Wasserstoffionen abhängt und für jede Konzentration an Chromsalz ihr Optimum unmittelbar an der Ausfällungsgrenze besitzt. Da es eine zu umfangreiche Arbeit erfordert hätte, für jede einzelne Chromkonzentration und Acidität den gesamten Verlauf der Geschwindigkeitskurve aufzunehmen, haben wir uns auf die Zeit von 3 Stunden beschränkt, nachdem Vorversuche ergeben hatten, daß diese Zeit auch bei den verdünntesten Lösungen noch hinreichend war, um bei optimalen Bedingungen nahezu 100% Gerbung zu erzielen. In Fig. 1 sind auf der Ordinate die Konzentrationen an Chrom in logarithmischer Funktion, auf der Abszisse die  $p_H$ -Werte aufgetragen. Die Punkte maximaler Gerbintensität (96–100% in 3 Stunden) liegen hierbei auf einer geraden Linie. Zeichnet man in dasselbe Diagramm diejenigen Chromlösungen ein, bei denen durch Zugabe von Alkali eine Fällung von basischem Chromsalz beginnt, so liegen diese Punkte ebenfalls auf einer geraden Linie, die mit der Gerbkurve praktisch zusammenfällt. Es

ist dabei gleichgültig, ob man von grünen oder violetten Chromsulfaten ausgeht<sup>5)</sup>.

Es ergibt sich also das identische Bild für die Proteinreaktion in Lösungen von Chromsulfat wie in solchen von Formaldehyd und Chinon, so daß man diese Erscheinung als allgemein betrachten kann. Unter dem oben entwickelten Gesichtspunkt ist also nicht der Zustand des Chromsalzes maßgebend, sondern der des Proteins. Durch die oben erläuterten Anschauungen über die Rolle des Hydratwassers (Quellungswasser) erklären sich die ganzen Zusammenhänge ohne Schwierigkeit. Der kolloide Zustand der Chromsalze kurz vor der Ausfällung ist daher eine rein äußerliche Begleiterscheinung, die mit dem Wesen des Gerbvorganges nichts zu tun hat.

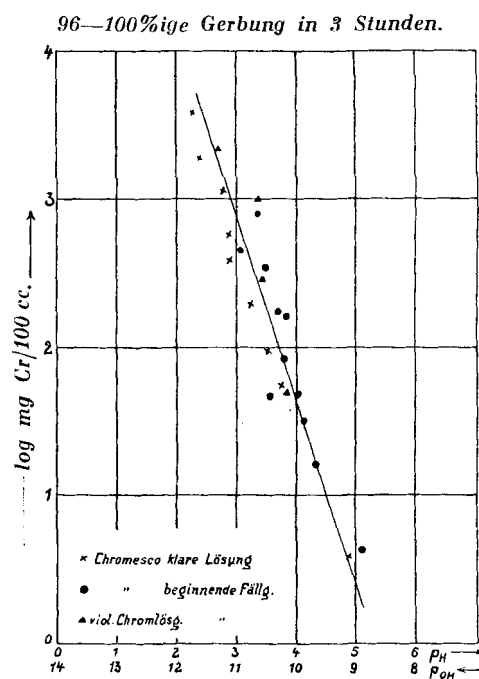


Fig. 1.

Daß bei der Reaktion zwischen Chromsulfat und gequollener Gelatine gleichzeitig eine Abstoßung von Wasser eintritt, geht aus einem einfachen Versuch hervor. Vermischt man gleiche Raumteile einer 16% igen, durch Erwärmen verflüssigten Gelatine mit einer 20% igen Chromsulfatlösung, die durch Alkali bis nahe zur Ausfällung neutralisiert wurde, so erstarrt die nunmehr 8% ige Gelatinemischung beim Erkalten. Die Gelatine ist hierbei nahezu 100% ig gegerbt und geht auch mit kochendem Wasser nicht mehr in Lösung. Gleichzeitig sind aber erhebliche Mengen Wasser frei geworden, die leicht abpreßbar oder nach kurzem Stehen direkt abgießbar sind. Die nicht mit Chromsulfatlösung sondern mit reinem Wasser auf den gleichen Verdünnungsgrad gebrachte Gelatine läßt im Gegensatz hierzu bei gleicher Behandlung kein Wasser abpressen. Wenn auch im letzteren Falle bekanntlich gewisse Mengen Imbibitionswasser vorhanden sind, so können sie jedenfalls mit den großen Mengen in der gegerbten Gelatine nicht verglichen werden. Der Versuch ergibt also, daß bei der Gerbung das Chromsalz tatsächlich das Wasser verdrängen muß.

<sup>5)</sup> Analog ausgeführte Versuche mit geäschter und gebeizter Zickelblöße ergaben im großen und ganzen das gleiche Bild, allerdings reichte die bei der Gelatine angewandte Gerbdauer von 3 Stunden bei den extrem verdünnten Lösungen nicht mehr aus. Die Diffusion der Chromlösung in die Haut unterliegt, wie bekannt, erheblichen Widerständen, die bei Gelatine besonders in der von uns angewandten Blattform praktisch nicht ins Gewicht fallen.

<sup>4)</sup> Hilpert u. Brauns, Collegium 1925, 64.

Es ist bekannt, daß der isoelektrische Punkt von Proteinen nicht nur durch die Addition von Säuren, sondern auch von Neutralsalzen wesentlich beeinflusst wird. Durch die Arbeiten von P. Pfeiffer<sup>6)</sup> sind bereits einfache Verbindungen zwischen Aminosäuren und Neutralsalzen festgestellt worden. Man kommt zu einer einfachen Vorstellung der Hydratationserscheinungen durch die Annahme, daß mit den Neutralsalzen oder Säuren gleichzeitig die Wasserhüllen der betreffenden Ionen auf das Protein übertragen werden. Wir beabsichtigen, diese Frage noch eingehender zu studieren.

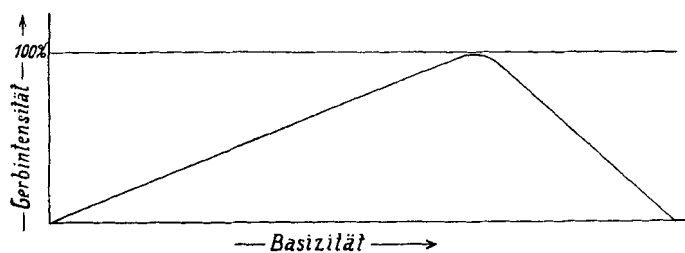


Fig. 2.

In dem Handbuch der Chromgerbung von Jettmar 3. Aufl. Seite 115 findet sich eine graphische Darstellung über den Zusammenhang zwischen Gerbintensität und Basizität der Chromsalze, die in Fig. 2 wiedergegeben ist. Demgegenüber stellen wir unsere Befunde in Fig. 3 dar, wo die Gerbintensität in Abhängigkeit von den  $p_H$ -Werten und zwar für eine ganz bestimmte, konstante Chromkonzentration aufgezeichnet ist. Die Fig. 3 ist also gewissermaßen ein zur Abszissenachse der Fig. 1 parallel gezogener Schnitt durch eine räumliche Darstellung der drei Größen:  $p_H$ , Cr, Gerbintensität<sup>7)</sup>. Unsere

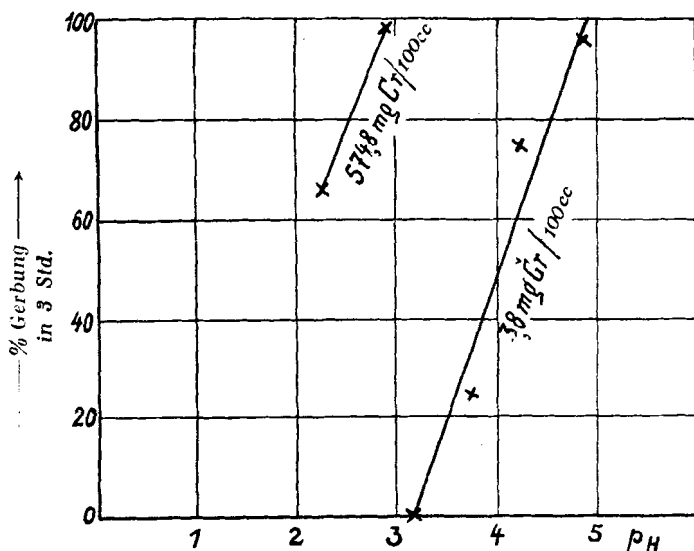


Fig. 3.

Darstellung zeigt nicht den absteigenden Ast der Jettmarschen Kurve, denn es ist selbstverständlich, daß jenseits der Fällungsgrenze, wo also kein Chrom mehr in Lösung sein kann, eine Gerbung unmöglich wird. Dieser absteigende Ast bei der Jettmarschen Kurve rührt daher, daß auf der Abszisse seiner Darstellung gewissermaßen zwei Größen durcheinander aufgetragen sind, nämlich die  $p_H$ - und die Chromkonzentration, deren gegenseitige Abhängigkeit bezügl. der Gerbintensität erst durch vorliegende Untersuchung zahlenmäßig aufgedeckt

<sup>6)</sup> P. Pfeiffer u. O. Angern, Z. ang. Ch. 39, 253 [1926].

<sup>7)</sup> Das ist also die nach dreistündiger Einwirkung erzielte Gerbung, nicht etwa der erst nach sehr viel längerer Zeit erreichbare Endzustand.

wurde. Die alte Chromgerberregel, derzufolge die Gerbintensität mit zunehmender Basizität und abnehmender Ausflockungszahl zunimmt, ersetzen wir also durch einen Ausdruck, der nur genau definierte und scharf meßbare Größen enthält und der lautet: Die Gerbintensität in Chromsulfatlösungen ist dann ein Maximum, wenn das Produkt aus Chromkonzentration und Hydroxylionenkonzentration ein Maximum ist. Eine graphische Darstellung dieses Gesetzes zeigt Fig. 1.

Diese Formulierung trifft aber noch nicht das Wesen der Reaktion, weil der Zusammenhang zwischen  $p_H$ -Werten und Quellungsgrad nicht zum Ausdruck kommt. Die allgemeinere Formulierung lautet also: Die Gerbintensität ist dann ein Maximum, wenn der für jede Gerblösung größtmögliche Entwässerungsgrad des Proteins erreicht ist.

#### Versuchsmethodik.

Zur Verwendung gelangten ausschließlich wässrige Lösungen von Sulfat des dreiwertigen Chroms und zwar einem grünen Chromsulfat mit etwa 30 % Basizitätsgrad, entsprechend der Bruttoformel von  $\text{Cr} \cdot \text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Die Analyse des

Salzes ergab folgende Werte:  $\begin{cases} 18,9\% \text{ Cr} \\ 40,6\% \text{ SO}_4 \\ 10,2\% \text{ Kristallwasser.} \end{cases}$

Es soll weiter unten seiner technischen Bezeichnung entsprechend „Chromesco“ genannt werden. Ferner wurde verwendet käuflicher violetter Kalichromalaun von der Formel:  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$ .

Aus käuflicher Blattgelatine wurden mittels Lochmeißel runde Scheiben von etwa 15 mm Durchmesser und 15 mg Gewicht ausgestanzt, gewogen und an Baumwollfäden in die Chromsulfatlösung bei Zimmertemperatur (etwa 22°) eingehängt. Die Menge der Chromlösung wurde im Verhältnis zum Gelatinegewicht außerordentlich groß gewählt (2–4 l), damit durch die eingehängte Gelatine weder Chromgehalt noch Acidität merklich geändert werden sollten. Bei den extrem verdünnten Lösungen war dieser Umstand besonders wichtig. Die Chromlösung wurde hergestellt durch Auflösen des grünen Chromsulfates (Chromesco) in heißem Wasser und Abkühlenlassen oder durch Auflösen des violetten Chromalauns in kaltem Wasser. Die Gelatineblättchen wurden ohne weitere Vorbehandlung verwendet und verblieben in der Chromlösung genau 3 Stunden. Sodann wurden sie  $\frac{1}{4}$  Stunde an der Luft hängen gelassen, oberflächlich abgetrocknet und in Reagensgläser, die mit 10 ccm Wasser versetzt waren, eingebracht. Die so hergerichteten Gläser wurden  $\frac{1}{2}$  Stunde ins kochende Wasserbad eingestellt, hernach abgekühlt und auf gelöste Gelatine untersucht. Dies geschah nach zwei verschiedenen Methoden:

a) Es wurde festgestellt, daß wässrige Gelatinelösungen mit verschiedenem Gehalt an Gelatine, nach gleichmäßigem Schütteln in Reagensgläsern Schaumhöhen ergeben, die dem Gelatinegehalt direkt proportional sind, demgemäß wurden 7 Reagensgläser mit je 10 ccm Gelatinelösung beschickt, die z. B. 12, 6, 3, 1,5 usw. mg enthielten. Nun wurden die abgekühlten Kochproben geschüttelt und aus der Standardreihe dasjenige Röhrchen ausgesucht, dessen Schaumhöhe bei gleichzeitigem und gleichartigem Schütteln jener der Kochproben am nächsten kam. Aus dem bekannten Gelatinegehalt des Standardröhrchens konnte die in Lösung befindliche Gelatine des Kochröhrchens berechnet werden.

b) Zur Ermittlung der in Lösung gegangenen Gelatine wurde ein nephelometrisches Verfahren angewandt, das darin bestand, daß genau abgemessene Mengen der Kochprobe zunächst mit Standard-Acetatpuffer versetzt wurden und dann mit einer abgemessenen Menge einer Tanninlösung. Die Gelatine wird als feine Trübung ausgefällt und nephelometrisch mit der Trübung einer Standardreihe verglichen. Die Schaumhöhenmethode ist naturgemäß ungenauer als die nephelometrische Methode, die besonders bei geringen Gelatinemengen (also gerade bei den Fällen von nahezu 100 %iger Gerbung) recht gute Ergebnisse liefert. Als Durchgerbungsgrad bezeichnen wir die bei der Kochprobe nicht in Lösung gegangene Gelatine, ausgedrückt in Prozent der angewandten Menge.

Die Acidität wurde mit Hilfe der Wasserstoffelektrode be-

stimmt. Besondere Schwierigkeiten machte diese Bestimmung bei hochkonzentrierten Chromlösungen (etwa über 10 %), wo es nur ausnahmsweise gelang, reproduzierbare Werte zu bekommen. Der Chromgehalt wurde jodometrisch nach vorheriger Oxydation mit Natriumsuperoxyd und Zerstörung des Überschlusses ermittelt. Die Acidität und Chrombestimmung wurden prinzipiell während oder gleich nach beendiger Gerbung vorgenommen, da es sich herausgestellt hat, daß besonders bei den äußerst verdünnten Lösungen im Laufe der Zeit nicht unbedeutliche Änderungen besonders der Acidität erfolgten. Die Gerbung wurde teils in frisch bereiteten, teils in monatealten Chromlösungen durchgeführt. Bekanntlich steigt die Acidität mit zunehmendem Alter erheblich.

In nachstehender Tabelle sind die Versuchsergebnisse mitgeteilt. Fig. 1 enthält naturgemäß nur die Versuche, bei denen nahezu 100 % ige Gerbung erzielt wurde. Angesichts des Umstandes, daß die Chromkonzentration im Verhältnis 1 : 1000 variiert wurde, ist die Gesetzmäßigkeit augenscheinlich. Die noch vorhandene Streuung der Versuchsdaten dürfte einerseits durch die bereits gekennzeichnete Unschärfe der Bestimmung des Gerbungsgrades, anderseits durch die bekannte Tatsache bedingt sein, daß die meisten Chromlösungen instabile Systeme darstellen. Auch Schwankungen der Zimmertemperatur tragen zur Unschärfe der Bestimmungen bei.

mg Cr/100 cc	log mg Cr/100	pH	pOH	Gerbung %	Bemerkung
3,8	0,58	3,74	10,26	25	Lösungen von grünem bas. Chromisulfat
3,8	0,58	4,22	9,78	80	
3,8	0,58	4,22	9,78	75	
3,8	0,58	4,85	9,15	96	
38,0	1,58	3,16	10,84	90	
54,8	1,74	3,75	10,25	96	
58,0	1,76	3,27	10,73	90	
58,0	1,76	2,36	11,64	50	
96,0	1,98	3,56	10,44	96	
191,6	2,28	3,25	10,75	96	
383,2	2,58	2,91	11,09	96	
574,8	2,76	2,88	11,12	ca. 99	
1149,6	3,06	2,76	11,24	" 99	
1916,0	3,28	1,22	12,78	70	
3832,0	3,58	2,30	11,7	" 99	
3,8	0,58	3,17	10,83	0	
96,0	1,98	2,84	11,16	25	
191,6	2,28	2,66	11,34	75	
191,6	2,28	2,76	11,24	88	
383,2	2,58	2,40	11,6	50	
574,8	2,76	2,27	11,73	67	
998,0	2,99	2,11	11,89	50	
1916,0	3,28	ca. 2,4	11,6	ca. 99	
520,1	2,72	3,65	10,35	98 +	
161,7	2,21	3,85	10,15	98 +	
47,7	1,68	4,06	9,94	98 +	
32,4	1,51	4,14	9,86	97 +	
16,3	1,21	4,36	9,64	96 +	
5,2	0,72	3,98	10,02	0	
46,5	1,67	3,60	10,40	98 +	
193,0	2,28	3,22	10,78	88	
452,0	2,65	3,08	10,92	98 +	
4,8	1,68	4,44	9,56	50	Lösungen von violetterm Chromalaun
48,8	1,69	3,86	10,14	96 +	
206,8	2,32	3,51	10,49	99 +	
482,4	2,68	3,46	10,54	99 +	
1033,0	3,11	3,39	10,61	99 +	
2166,0	3,34	2,69	11,31	99 +	
4,3	0,63	5,00	9,0	grüne Chromi- sulfatlösungen mit Alkali teilweise ausgefällt	Die mit + be- zeichneten Lö- sungen waren bis zur beginnenden Ausfällung mit KOH versetzt
83,3	1,93	3,80	10,2		
169,7	2,23	3,70	10,3		
350,3	2,54	3,50	10,5		
781,1	2,89	3,40	10,6		

Vorstehende Arbeit wurde im wissenschaftlichen Laboratorium der Königsberger Zellstoff-Fabriken und Chemischen Werke, Koholyt A.-G., Berlin, ausgeführt.

Dr. M. Schütze, der die zahlreichen Messungen mit großem Fleiß und Verständnis durchgeführt hat, sind wir zu bestem Dank verpflichtet. [A. 67.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Elektroanalytische Bestimmung von Nickel in Nickelstahl usw.

Von WILHELM MOLDENHAUER.

Chemisches Institut der Techn. Hochschule zu Darmstadt.

(Eingeg. 10. März 1926.)

V o r t m a n n<sup>1)</sup> hat zuerst den Vorschlag gemacht, um das zeitraubende Abfiltrieren und Auswaschen des hartnäckig Nickel zurückhaltenden Ferrihydroxydes zu umgehen, Nickel in der Weise elektroanalytisch von Eisen zu trennen, daß man im ammoniakalischen Bade in Gegenwart von suspendiertem Ferrihydroxyd elektrolysiert. Diese auch von Hollard und Bertiaux<sup>2)</sup> empfohlene Methode liefert jedoch stets eisenhaltiges Nickel, und zwar hängt die vom Nickel aufgenommene Eisenmenge, wie Neumann<sup>3)</sup> unter Verwendung von Schalenkathoden sowie Thiel<sup>4)</sup> an Drahtnetzkatoden feststellte, von der Menge des suspendierten Ferrihydroxydes ab. Neumann erklärt die Mitabscheidung von Eisen in der Weise, daß das an die Kathode gelangende Ferrihydroxyd durch den naszierenden Wasserstoff zu Ferrohydroxyd reduziert werde, das bekanntlich in ammonsalzhaltigem Ammoniak beträchtlich löslich ist, so daß abscheidbare Ferroionen in genügender Menge gebildet werden. Diese Erklärung ist insofern richtig, als in der Tat aus einem Ferrosalz und Ammoniak enthaltenen Elektrolyten an einer Platindrahtnetzkatode sich Eisen abscheidet. So wurden unter Verwendung von 1,4 g Ferroammonsulfat, versetzt mit überschüssigem Ammoniak, aus bewegtem Elektrolyten bei der üblichen Stromdichte von 1 Amp/qdcm einmal 5,0 mg, ein zweites Mal 6,0 mg metallisches Eisen in 60 Min. abgeschieden. Suspendiert man jedoch Ferrihydroxyd in ammonsalzhaltigem Ammoniak und elektrolysiert unter Verwendung einer blanken Platinnetzkatode, so wird weder Eisen kathodisch abgeschieden noch findet eine Reduktion des Ferrihydroxydes in nachweisbarem Maße statt. Anders, wenn die Platinkatode vorher mit einem Nickelüberzuge versehen wurde. Dann nimmt bei längerer Elektrolysendauer die Kathode kleine Eisenmengen, etwa 1 mg je Stunde, unter den üblichen Bedingungen auf. Ungleich mehr Eisen wird aber stets abgeschieden, wenn die Abscheidung des Nickels selbst in Gegenwart von Ferrihydroxyd stattfindet.

Es folgt aus diesen Versuchen, daß nur der an Nickel, nicht aber der an Platin sich entladende Wasserstoff die Fähigkeit besitzt, Ferrihydroxyd zu reduzieren. Diesen Unterschied in den Eigenschaften des Wasserstoffs wird man kaum auf die Verschiedenheit des Kathodenpotentials zurückführen können, da die Überspannung am Nickel zu unbedeutend ist, man wird vielmehr annehmen müssen, daß der am Nickel und vor allen Dingen der gleichzeitig mit dem Nickel entladene Wasserstoff eine größere Aktivität besitzt. Für den praktischen Versuch ist es aber wichtig, zu wissen, daß die Hauptmenge des Eisens zusammen mit dem Nickel abgeschieden wird, daß aber nachträglich, bei einer zu langen Fortsetzung der Elektrolyse, nur noch geringfügige Eisenmengen sich niederschlagen.

1) Monatshefte 14, 550 [1893].

2) Metallanalyse auf elektrochem. Wege. Berlin 1906, S. 44.

3) Ch. Ztg. 22, 731 [1898].

4) Z. Elektroch. 14, 205 [1908].