

## Über die primäre Einwirkung von Chromsäure auf die Wollfaser.

Von Prof. Dr. M. JILJINSKY und D. KODNER, Moskau, Centrallaboratorium des 1. Staats-Wollen-Trustes.

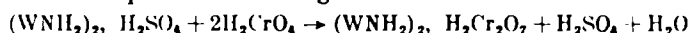
Vorgetragen am 12. Mai 1927 in der Sitzung der Chemischen Sektion der Moskauer Gesellschaft der Liebhaber der Naturwissenschaften.

(Eingeg. 28. Dezember 1927.)

Obwohl die Vorgänge, die sich beim sogenannten Chromieren der Wolle abspielen, Gegenstand mannigfaltiger Untersuchungen gewesen sind<sup>1)</sup>, blieb das Wesen der primär zwischen Chromsäure und Wollfaser stattfindenden Wechselwirkung unaufgeklärt. Man nahm im allgemeinen an, daß Chromsäure bzw. chromsaure Salze bei erhöhter Temperatur, unterstützt durch die reduzierenden Wirkungen der Faser selbst oder in Gegenwart solcher Stoffe wie Weinstein, Oxalsäure, Milchsäure u. dgl., zu Chromoxyd bzw. Chromchromaten reduziert und in Form ihrer Reduktionsprodukte auf der Faser zur Ablagerung gelangt. In welcher Art, und ob Chromsäure als solche von der Faser überhaupt gebunden wird, darüber findet man in der Literatur keinerlei bestimmte Angaben<sup>2)</sup>. N. A. Ganswindt bestreitet überhaupt jegliche chemische sowie mechanische Einwirkung der Chromsäure auf die Wollfaser<sup>3)</sup>. Die gelbe Farbe der mit Kaliumbichromat imprägnierten Wolle läßt sich nach Ganswindt selbst nach 1½–2stündigem Kochen durch fleißiges Waschen vollständig entfernen.

Um der Lösung der Frage näherzukommen, stellten wir eine Reihe quantitativer Versuche an, indem wir Wollfaser mit wässrigen Chromsäurelösungen bzw. angesäuerten Bichromatlösungen unter verschiedenen Bedingungen (Variieren der Einwirkungszeit, der Konzentration, der Reaktionstemperatur usw.) in Berührung brachten. Die Hauptergebnisse dieser zurzeit nicht ganz abgeschlossenen Untersuchungen können folgendermaßen formuliert werden:

Die Wollfaser ist befähigt, Chromsäure aus wässrigen, selbst eiskalten Lösungen an sich zu ziehen unter Bildung von gelben Komplexen bestimmter Zusammensetzung, welche, einmal gebildet, die aufgenommene Chromsäure an Wasser nur sehr langsam abgeben, d. h. praktisch gegen Wasser beständig sind. Dieselben gelben Chromsäure-Wollkomplexe bilden sich auch, wenn Wolle mit Chromsäurelösung in Gegenwart von Mineral- oder organischen Säuren behandelt wird. Die Zusammensetzung der mit Chromsäure gesättigten Komplexe entspricht dem Ausdruck:  $(\text{WNH}_2)_2, \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Hierbei wird mit Kurt H. Meyer und H. Fikentscher<sup>4)</sup> angenommen, daß 1200 g Wolle  $(\text{WNH}_2)$  ein Äquivalent Säure zu binden vermögen. Bildet man nach Kurt H. Meyer und Fikentscher (l.c.) erst das Sulfat bzw. Chlorid der Wolle und läßt darauf Chromsäurelösung einwirken, so bilden sich dieselben Chromsäure-Wollkomplexe unter Freiwerden äquivalenter Mengen Mineralsäure:



Demnach verhält sich der amphotere, typisch kolloidale Wollfaserkern primär Chromsäure gegenüber wie eine Base und ist imstande, salzartig rund 10%  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  zu binden.

<sup>1)</sup> Knecht, Ztschr. f. Chem. Ind. 1887–1889; Nietzki, Journ. Soc. Dyers Colourists 1889, 161; Hummel, Dyeing of Textil Fabrics, 209; Lidoff, Chem. Technol. d. Faserstoffe, 1900, 42 (russisch).

<sup>2)</sup> Soweit uns hier die Literatur zu Gebote stand.

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 1895, 454.

<sup>4)</sup> Vgl. bichromsaures Anilin  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2, \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  von Girard, Ann. Chim. (6) 22, 403.

<sup>5)</sup> Mellands Textilber., Juli 1926, 607; vgl. auch Speakman, Journ. Soc. Dyers Colourists 1925, 172.

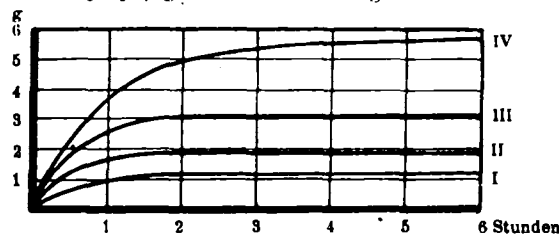
### Experimenteller Teil.

#### 1. Einfluß der Zeit. Es wurden vier Versuchsreihen angestellt.

Je 5 g gereinigte, lufttrockene Wolle wurden bei 17–19° in 200 ccm einer Lösung gebracht, bestehend aus 100 ccm Schwefelsäurelösung, einer und derselben Konzentration für die gesamten vier Versuchsreihen, zu 4,88 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im L. (ca. 1/10), plus 100 ccm Kaliumbichromatlösung verschiedener Konzentration für jede einzelne Versuchsreihe, entsprechend I. Reihe 0,981, II. Reihe 1,472, III. Reihe 2,454, IV. Reihe 4,907 g im L. Nach Beendigung jedes einzelnen Versuches wurde aus der überstehenden Lösung eine Probe von 25 ccm entnommen, worin der Gehalt an Chromsäure jodometrisch ermittelt wurde. Die Menge der von der Wolle gebundenen Chromsäure ergab sich dann aus der Differenz und wurde stets auf  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  umgerechnet.

Diagramm 1.

$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  gebunden von 100 g Wolle



Demnach beginnt Wolle bei jeder Konzentration von Kaliumbichromat in Gegenwart von Schwefelsäure zu binden. Schon nach 30 Minuten werden über 60%, im Verlaufe von zwei Stunden etwa 85% der Gesamtchromsäuremenge durch die Wolle gebunden. Im Falle von konzentrierteren Chromsäurelösungen stellt sich das Gleichgewicht erst in vier bis fünf Stunden ein.

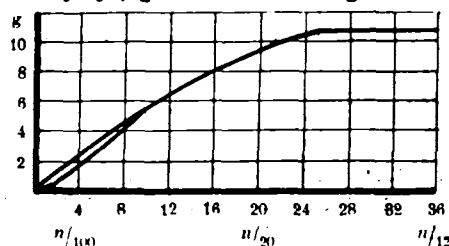
#### 2. Einfluß der Konzentration.

a) 1. Chromsäure als solche (Reihe I). Je 5 g Wolle wurden in 200 ccm Chromsäurelösung verschiedener Konzentration gebracht und darin bei 17–20° sechs Stunden belassen.

2. Chromsäure als solche plus Schwefelsäure (Reihe II). Je 5 g Wolle wurden in 200 ccm einer Lösung gebracht, bestehend aus 100 g Schwefelsäure gleicher Konzentration für die ganze Versuchs-

Diagramm 2 A.

$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  gebunden von 100 g Wolle

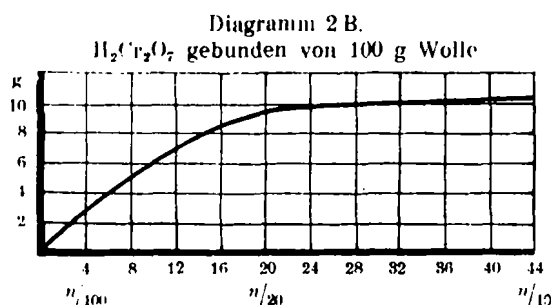


reihe, und zwar 25,12 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im L., plus 100 ccm Chromsäurelösung verschiedener Konzentration, wie es aus der Tabelle 2A ersichtlich ist, und darin bei 17–20° sechs Stunden belassen.

Demnach begünstigt die gleichzeitige Anwesenheit von Schwefelsäure die Bindung von Chromsäure nur bei

ganz verdünnten Konzentrationen ( $n_{100}—n_{10}$ ). Bei höheren Konzentrationen übt Schwefelsäure keinen begünstigenden Einfluß mehr aus. In den Grenzen der Versuchsfehler erreicht das Maximum gebundener  $H_2Cr_2O_7$  die Größe von 10,8 g auf 100 g Wolle. Das macht in Grammäquivalenten 0,09 aus, eine Zahl, welche denjenigen für die anderen Säuren ermittelten sehr nahe kommt<sup>\*)</sup>. Diese Zahl muß um etwa 0,001 reduziert werden (Aschegehalt, Spuren hydrolytisch gebildeter basischer Produkte, oxydative Einwirkungen von Chromsäure). Somit werden von 100 g Wolle maximal 0,089 Grammäquivalente  $H_2Cr_2O_7$  gebunden.

b) Bichromat plus Schwefelsäure. Je 5 g Wolle wurden bei 13–16° während sechs Stunden in 200 ccm einer Lösung belassen, bestehend aus 100 ccm Schwefelsäurelösung gleicher Konzentration für die ganze Versuchsreihe, entsprechend 24,47 g  $H_2SO_4$  im L., plus 100 ccm Kaliumbichromatlösung verschiedener Konzentration, umgerechnet auf  $H_2Cr_2O_7$ .



Demnach verhält sich Wolle gegen Kaliumbichromat plus Schwefelsäure ganz analog, wie es bei Chromsäure plus Schwefelsäure der Fall ist.

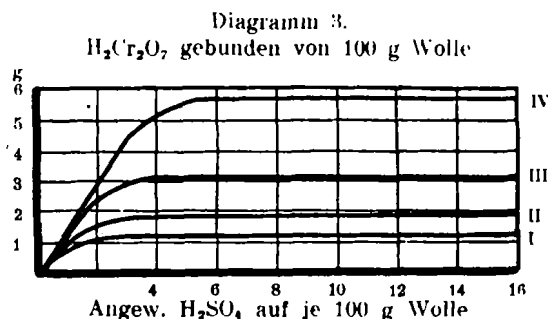
3. Einfluß der Temperatur. Bei der Einführung in angesäuerte Bichromatlösungen färbt sich Wolle bei jeder Temperatur zunächst gelb an. Bei erhöhter Temperatur und verlängerter Einwirkungsdauer geht die Farbe nach und nach ins Graugelb über. Die Erscheinung tritt besonders klar in konzentrierten Lösungen bei der Siedetemperatur hervor. Wir mußten uns daher mit verdünnten Lösungen begnügen und die Reaktionsdauer auf eine Stunde beschränken. In dieser Zeit tritt aber das Gleichgewicht, besonders bei kalten Lösungen, nur unvollständig ein. Immerhin weist der Teil der Kurve zwischen 40 und 60° die Gestalt einer Geraden auf. Damit erscheint die Schlußfolgerung, daß die Temperatur in weiten Grenzen auf den primären Verlauf der Reaktion zwischen Wolle und Chromsäure keinen wesentlichen Einfluß auszuüben vermag, wohl berechtigt.

Tabelle 1.

Nr. des Versuches	1	2	3	4	5	6
$t^{\circ}$	0°	20°	40°	60°	80°	96°
Von 100 g Wolle gebund. Gramm $H_2Cr_2O_7$	1,35	1,68	1,75	1,77	1,87	2,01

4. Einfluß der Schwefelsäurekonzentration. Es wurden vier Versuchsreihen ausgeführt. Je 5 g Wolle wurden in 200 ccm einer Lösung gebracht, bestehend aus 100 ccm Kaliumbichromatlösung verschiedener Konzentration, und zwar: Reihe I 0,981, II 1,472, III 2,454, IV 4,907 g im L., plus 100 ccm Schwefelsäurelösung, ebenfalls verschiedener Konzen-

tration, wie es für die einzelnen Versuche aus dem Diagramm 3 zu ersehen ist. Temperatur 17–18°. Dauer der Einwirkung sechs Stunden.



Jeder Konzentration von Bichromatlösung entspricht demnach eine bestimmte maximale Konzentration von Schwefelsäure, bei welcher die maximale Bindung von Chromsäure erreicht wird. Weitere Steigerung (in gewissen Grenzen) von Schwefelsäurekonzentration bleibt ohne Einfluß auf den Verlauf der Reaktion.

5. Verdrängen von Schwefel- bzw. Salzsäure aus dem Sulfat bzw. Chlorid der Wolle. Die Wolle wurde in  $n_{10}—n_{100}$  Schwefel- bzw. Salzsäure sechs bis zwölf Stunden belassen, der Gehalt der überstehenden Lösung an Säure bestimmt, darauf die Wolle gespült und für weitere sechs bis zwölf Stunden in Chromsäurelösung eingelegt. Die Ermittlung der freigewordenen Mengen Schwefel- bzw. Salzsäure erfolgte auf dem gewichtsanalytischen wie auch auf dem titrimetrischen Wege. Als Indikator bedienten wir uns des Kongorots.

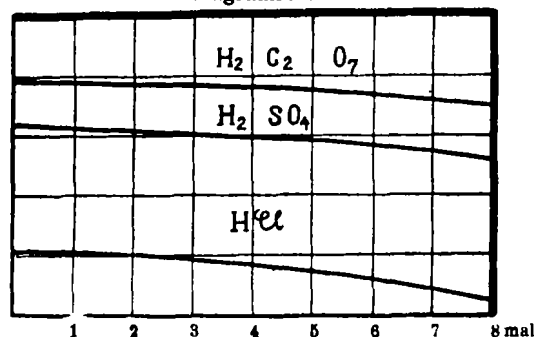
Tabelle 2a.

Nr. des versuches	Angewandt		Einwirkungs- zeit, Stunden	Von 100 g Wolle gebundene g $H_2SO_4$	Nach 6 Stunden hinzugefügt		Zeit der 2. Reaktion Std.	Gesamtzeit Std.	100 g Wolle gaben frei g $H_2SO_4$ (titriert)
	Wolle g	ccm $n_{10}$ $H_2SO_4$			ccm $H_2O$	ccm $H_2CrO_4$			
1	5	100	6	4,87					
2	5	100	6		100	--	6	12	0
3	5	100	6		--	100	6	12	4,00

Tabelle 2b.

Nr. des Versuches	Angewandt		Einwirkungszeit, Stunden	Von 100 g Wolle gebundene g HCl	Nach 12 Stunden hinzugefügt		Zeit der 2. Einwirk. Std.	Gesamtzeit Std.	100 g Wolle gaben frei g HCl (gewichtsanalytisch)
	Wolle g	ccm $n_{10}$ HCl			ccm $H_2O$	ccm $H_2CrO_4$			
1	5	100	12	3,04					
2	5	100	12		100	—	12	24	0
3	5	100	12		—	100	12	24	2,85

Diagramm 4.



6. Verhalten von Bichromat-Wollkomplexen gegen Wasser. 5 g Wolle wurden

<sup>\*)</sup>  $H_2SO_4$  0,084;  $HCl$  0,078;  $HCO_2H$  0,1;  $CH_3CO_2H$  0,08; usw. (vgl. Kurt H. Meyer u. Fikentscher l. c.).

während 6 Stunden in 200 ccm einer Lösung belassen, bestehend aus 100 ccm Kaliumbichromatlösung von 0,04912 g im L., plus 100 ccm Schwefelsäure von  $\frac{1}{2}$ , darauf zweimal mit destilliertem Wasser gespült, dann achtmal hintereinander mit je 200 ccm destilliertem Wasser, während je 15 Minuten durchgeschüttelt. Analoge Vergleichsversuche wurden mit dem Sulfat wie auch mit dem Chlorid der Wolle durchgeführt. Aus dem beigefügten Diagramm 4 ist zu ersehen, daß sowohl das Bichromat wie auch das Sulfat bzw. das Chlorid der Wolle gegen Wasser hervorragend beständig sind.

Analog der Wolle verhält sich Chromsäure gegenüber auch die Seidenfaser, nur befragen, wie vorläufige Versuche gezeigt haben, die Mengen-Chromsäure, welche Seide maximal salzartig zu binden vermag, etwa 2½%. Die Untersuchungen über die hier obwaltenden qualitativen und quantitativen Verhältnisse werden fortgesetzt.

Über die vielfachen färbereitechnischen Anwendungsgebiete der Chromsäure-Tierfaser-Komplexe denken wir in Mellands Textilberichten demnächst zu berichten. [A. 23.]

## Analytisch-technische Untersuchungen.

### Über die Bestimmung von Ammoniak.

Von KURT TÄUFEL und CARL WAGNER.

Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.

(Eingeg. 14. Februar 1928.)

Bei der quantitativen Ermittlung von Ammoniak in ammoniumsalz- bzw. ammoniakhaltigen Stoffen (Reaktionsflüssigkeiten, Präparate, physiologische Flüssigkeiten, Lebensmittel usw.) ist auf die Gegenwart anderer stickstoffhaltiger Verbindungen, die möglicherweise Ammoniak abspalten könnten, entsprechend Rücksicht zu nehmen. In diesen Fällen macht sich eine Differenzierung des Stickstoffes notwendig. Zu den Methoden, die dies infolge der verhältnismäßig milden Arbeitsbedingungen möglich machen, gehören einmal diejenige des Ausblasens des Ammoniaks nach O. Folin<sup>1)</sup> sowie diejenige des Überdestillierens des Ammoniaks mittels überschüssigen Magnesiumoxyds als Alkalisierungsmittel. Gelegentlich reaktionskinetischer Untersuchungen, über die an anderer Stelle berichtet wird, wurden diese beiden Verfahren zur Analyse der Reaktionsflüssigkeiten herangezogen. Die dabei gemachten Erfahrungen sind nachstehend zusammengefaßt.

#### 1. Das Ausblaseverfahren nach O. Folin. Nach Versuchen von H. Dünwald<sup>2)</sup>.

Diese von O. Folin<sup>3)</sup> angegebene Methode (insbesondere zur Harnanalyse) besteht bekanntlich darin, daß das Ammoniak bei Zimmertemperatur aus der schwach alkalischen Lösung durch einen sehr schnellen Luftstrom ausgetrieben wird, wobei andere stickstoffhaltige Verbindungen (Harnstoff, Harnsäure, Kreatinin) nicht angegriffen werden. Das mitgeführte Ammoniak wird dann in einer mit titrierter Salzsäure beschickten Waschflasche absorbiert. Dieses Verfahren hat sich auch in der Lebensmittelchemie bewährt. L. Grünhut<sup>4)</sup> bestimmt auf diese Weise z. B. den Ammoniak-Stickstoff neben dem Aminosäuren-Stickstoff in Suppenwürfeln und Suppenwürzen.

Die Zeit, in der praktisch die Überführung beendet ist, hängt von dem Volumen der Flüssigkeit, von der Stärke des Luftstromes, vom Elektrolytgehalt (Aussalzeffekt) sowie von der Temperatur ab. Durch umfangreiche Versuche hat O. Folin festgestellt, daß etwa 1000 l Luft durchgeleitet werden müssen, um das Am-

moniak aus 50 ccm alkalischer Flüssigkeit bei 20–25° vollständig auszublasen. Eine überschlagsmäßige Berechnung<sup>5)</sup> der Mindestmenge Luft, die notwendig ist, um aus 150 ccm Flüssigkeitsvolumen bei 35° das Ammoniak auszublasen, ergibt rund 900 l.

Die vollständige Absorption des Ammoniaks bereitet nach O. Folin keine Schwierigkeiten, solange die auszutreibende Menge etwa 0,001 Mol nicht übersteigt. Als Apparatur können in diesem Falle zwei hintereinandergeschaltete Waschflaschen benutzt werden, von denen die eine die ammoniakhaltige Flüssigkeit enthält, die andere mit Salzsäure beschickt ist. Enthält jedoch die zu untersuchende Lösung größere Mengen Ammoniak, so muß für deren vollständige Absorption durch besondere Einrichtungen gesorgt werden. Als einfachstes Hilfsmittel empfiehlt O. Folin in diesem Falle zur Vermeidung von Verlusten die Benutzung von zwei mit Säure beschickten Absorptionsgefäßen. An deren Stelle kann aber auch eine einzige Vorlage treten, wenn man das von ihm zur vollständigen Absorption angegebene, besonders ausgestaltete Einleitungsrohr benutzt. Das Rohr endigt in einer kleinen Kugel, die mehrfach durchlöchert ist und außerdem konzentrisch von einem weiteren, unten offenen Rohr umgeben ist. Letzteres weist oberhalb der Kugel wiederum eine Reihe von Löchern auf. Diese Einrichtung verfolgt den Zweck, die austretende Luft in möglichst kleine Bläschen zu zerteilen.

Ein nach diesem Muster angefertigtes Einleitungsrohr entsprach jedoch den Anforderungen nur unbefriedigend. Seine exakte Anfertigung bereitet dem Glasbläser Schwierigkeiten, wodurch sich der Preis verhältnismäßig hoch stellt. Es gelingt außerdem kaum, allen Löchern den gleichen Durchmesser zu geben. Da die Luft den Weg mit dem geringsten Widerstand wählt, werden einzelne Löcher mit größerem Durchmesser bevorzugt, während durch die anderen keine Luft streicht. Infolge des großen Überdrucks im Innern des Rohres wird die Flüssigkeit weiterhin bis fast zum Ende des äußeren Rohres heruntergedrückt, so daß die an der Kugel befindlichen Löcher ihren Zweck verfehlen.

Auf Grund dieser Erwägungen erschien es zweckmäßig, als Einleitungsrohr in die Vorlage einen sogen. Jenaer Gasverteiler<sup>6)</sup> zu benutzen. Den Abschluß des Rohres bildet eine poröse Glasplatte, die eine äußerst feine Zerteilung der Luft bewirkt. Mit Hilfe dieses Ver-

<sup>1)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 37, 161 [1903].

<sup>2)</sup> Vgl. H. Dünwald, Die Zersetzung von p-Phenethylcarbamid (Dulcin) beim Erhitzen in wässriger Lösung. Ein Beitrag zur Chemie der Harnstoffderivate. Dissertation, München 1927.

<sup>3)</sup> l. c.

<sup>4)</sup> Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 37, 304 [1919].

<sup>5)</sup> Vgl. hierzu H. Dünwald, l. c.

<sup>6)</sup> Vgl. P. H. Prausnitz, Chem.-Ztg. 50, 809 [1926].