ETH zürich

ETH Library

Die Bestimmung freier Schwefelsäure in Wolle und Leder

Doctoral Thesis

Author(s):
Hofmann, Ernst

Publication date:
1919

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000277277

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Die Bestimmung freier Schwefelsäure in Wolle und Leder.

◇◇◇◇

Von der

Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Ernst Hofmann, dipl. Ingenieur-Chemiker
von **Hagenbuch** (Zürich).

Referent: Herr Prof. Dr. E. BOSSHARD
Korreferent: Herr Prof. Dr. W. D. TREADWELL.

Uznach 1919
K. Oberholzers Buchdruckerei.

Leer - Vide - Empty

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

□ □

Leer - Vide - Empty

Diese Arbeit wurde im technisch-chemischen Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule in den Jahren 1917/19 ausgeführt.

Ich spreche an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer

HERRN PROF. Dr. E. BOSSHARD

meinen tiefsten Dank aus für die Anregung und Unterstützung, die er meiner Arbeit jederzeit zu teil werden ließ.

Leer - Vide - Empty

Einleitung.

Vorkommnisse, welche in der letzten Zeit in der Schweizerischen Tuchindustrie Aufsehen erregt haben, verschafften der Frage der Säuerung der Wolltücher ein erhöhtes Interesse. Von besonderer Wichtigkeit schien dabei ein Gehalt an freier Säure im fertigen Produkt, welche namentlich vom sogenannten Avivieren herrührte.

Die Wollfaser kommt aber nicht nur beim Avivieren, sondern in den verschiedensten Stufen ihrer Verarbeitung mit Säure in Berührung.

Bei der Karbonisation werden Wollgewebe oder lose Wolle mit Schwefel- oder Salzsäure (auch Aluminiumchlorid, das beim Erhitzen Salzsäure abspaltet) imprägniert, dann im Karbonisierofen bei etwa 55° getrocknet und nachher kurze Zeit auf 100° erhitzt. Bei dieser Behandlung wird in der Wolle noch vorhandene Zellulose, also Baumwolle, Kletten etc. in Hydrozellulose übergeführt und kann nachher im Klopfwolf leicht entfernt werden. Dies ist die intensivste Säurebehandlung, die die Wolle erfährt. Wenn sie richtig durchgeführt wird, schadet sie nach allgemeinem Urteil der Fachleute nichts, namentlich dann nicht, wenn die folgende Entsäuerung sorgfältig gehandhabt wird. Diese muß mit Wasser und Soda vorgenommen werden und zwar genau bis zur neutralen Reaktion, da sowohl ein Rest von Säure, als ein Ueberschuß an Soda die Wolle oder die Maschinen schädigen würden. Eine weitere Säurebehandlung ist die Schwefelbleiche, die Einwirkung von schwefliger

Säure auf die Wolle; diese schweflige Säure wird von der Wolle auch sehr stark zurückgehalten, was sich durch Bleichen benachbarter bunter Fäden unangenehm bemerkbar machen kann. Es ist deshalb empfohlen worden,[1]) die Reste von schwefliger Säure durch eine Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd in Schwefelsäure überzuführen. Letztere ist aber äußerst schwierig wegzubringen, und ein Teil wird wohl immer auf der Faser bleiben. Auch ohne diese Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd wird schon durch den Luftsauerstoff namentlich in Gegenwart gewisser Beizsalze ein Teil der schwefligen Säure oxydiert.

Ist die Wolle soweit fertig, so kommt sie in die Färberei, wo sie aus den sauren Färbebädern wieder Schwefelsäure aufnehmen kann. Oft folgt am Schluß noch ein saures Nachbeizen, das zugleich zum „Avivieren" dient. Dies ist von größter Bedeutung, weil hier oft erhebliche Säuremengen angewandt werden, um der Wolle gute physikalische Eigenschaften zu geben. Im Jahre 1888 schreibt O. N. Witt[2]): „verdünnte Säuren, deren Gehalt etwa 7 % nicht übersteigt, bewirken bei mäßiger Wärme, weit davon entfernt, den Zusammenhang der Fasern zu lockern, eine Erhöhung ihrer Zugfestigkeit, welche nach Versuchen von Wiesner bis zu 20 % betragen kann . . , steigt der Säuregehalt eines solchen Bades über 7 %, dann findet allerdings eine schädliche Wirkung statt". Wohl aus letzterem Grunde schreibt die deutsche Heeresverwaltung eine Prüfung auf Säurefreiheit vor[3]). Es hat sich gezeigt, daß ganz allgemein gesäuerte Tuche bei der physikalischen Prüfung (Reibfestigkeit und Abreibe- resp. Tragechtheit) wesentlich bessere Resultate erzielten, als sonst ähnlich behandelte, aber nicht gesäuerte. In

---

[1]) D. R. P. 34 436 G. Lunge.

[2]) O. N. Witt, Chem. Techn. d. Gespinnstfasern, Bd. I, p. 89 ff.

[3]) Siehe Seite 27.

solchen Fällen ist es natürlich von Bedeutung, den Gehalt an freier Säure zu kennen.

Mit den gewöhnlichen Methoden war aber die Bestimmung derselben nicht zu erreichen, da die Wollfaser selbst chemisch aktiv ist und sowohl Säuren und Basen in salzartiger Bindung, in Lösung und adsorbiert, festhalten kann.

Zweck vorliegender Arbeit war es nun, eine genaue Methode zur Bestimmung der freien Schwefelsäure in Wolle auszuarbeiten.

Leer - Vide - Empty

Bestimmung freier Schwefelsäure in Wolle.

Theoretischer Teil.

Physikalische Eigenschaften der Wollfaser.

Die Schafwolle ist eine sehr hygroskopische Substanz. Sie verliert durch Trocknen bei 100° im Durchschnitt 15,43 % Wasser. Die Wasseraufnahme und -Abgabe geht aber recht langsam vor sich. Nach Bowmann ist das Wasser in zwei verschiedenen Formen in der Wolle vorhanden, erstens als Feuchtigkeit und zweitens als Hydratwasser.

Erhitzen auf 100° bewirkt, daß die Wolle plastisch wird. (Darauf beruht die Trockendekatur.) Wird aber das Erhitzen längere Zeit ausgedehnt, so wird die Wolle rauh und hart, und büßt an Festigkeit ein. Wird die Temperatur gesteigert, so tritt rasch Gelbfärbung ein; bei etwa 130° beginnt die Zersetzung unter Bildung von Ammoniak, von 140—150° an entstehen schwefelhaltige Gase. Nach Persoz[1]) kann die Wolle durch Behandlung mit Glycerin hitzebeständiger gemacht werden.

Chemische Eigenschaften der Wollfaser.

Die Zusammensetzung. Reine Wollfaser besteht aus Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel. Die Analysenzahlen schwanken be-

[1]) Färber-Ztg. 1889/90, 437.

trächtlich nach der Herkunft und Vorbehandlung der Wolle, im Durchschnitt betragen sie[2]):

Kohlenstoff	50 %
Stickstoff	15—17 %
Wasserstoff	7 %
Schwefel	2—4 %

Die größten Schwankungen weist der Schwefelgehalt auf. Durch alkalische Behandlung kann der Schwefel zum größten Teil der Faser entzogen werden, ohne daß dadurch die Struktur irgendwie geändert würde.

Einwirkung von Wasser. In der Kälte hat das Wasser keinen Einfluß auf die Wolle; in der Hitze ist die Wolle jedoch sehr empfindlich. Einstündiges Kochen mit gewöhnlichem Wasser bewirkt schon eine Hydratation.[3]) Suida hat durch Versuche gezeigt, daß mit dem Fortschreiten dieser Hydratation das Säurebindungsvermögen der Wolle, sowie die Eigenschaft der Wolle, saure Farbstoffe zu fixieren, zunimmt. Durch Erhitzen der Wolle mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf ca. 180° bringt man die Wolle vollständig zur Lösung.

Einwirkung von Alkalien. Alkalien werden von der Wolle absorbiert, können aber leicht wieder völlig ausgewaschen werden.[4]) Die Wolle wird von ihnen sehr leicht angegriffen und zwar am meisten von den Aetzalkalien und den alkalischen Erden. Eine größere Rolle als die Konzentration spielt dabei die Temperatur. Einprozentige Natronlauge vermag beim Kochen die Wolle völlig aufzulösen. Gegen die Wirkung der Alkalien kann man die Wolle durch Behandlung mit Formaldehyd[5]) oder durch Zusatz von Glycerin schützen. Interessant ist eine

[2]) Löwenthal, Handbuch der Färberei I, 122.

[3]) Gelmo und Suida, Wiener Monatshefte **27**, 226.

[4]) Fürstenhagen und Appleyard J. soc. dy. and col. (1888). 104.

[5]) D. R. P. 144 485 und 146 854. Siehe auch Kamm, Färber-Ztg. **25**, p. 120.

Beobachtung Buntrocks, daß Wolle durch eine 10 Minuten dauernde Behandlung mit Natronlauge und nachfolgendes Spülen mit Salzsäure nicht nur an Festigkeit nichts einbüßt, sondern um ca. 20 % zunimmt. Potasche und Soda üben ebenfalls eine zerstörende Wirkung auf die Wollfaser aus, jedoch in weit geringerem Maße als die Aetzalkalien. Ammonik und Ammonkarbonat sind verhältnismäßig unschädlich und können daher zum Waschen gebraucht werden.

Einwirkung von Oxydations- und Reduktionsmitteln. Durch Behandlung mit Chlor kann man der Wolle einen erhöhten Glanz verleihen und bewirken, daß sie nicht mehr filzt und nicht mehr gewalkt werden kann. Zugleich erhält sie ein erhöhtes Anfärbevermögen für basische und saure Farbstoffe.[6]) Nach Allwöden[7]) verbindet sich das Chlor mit dem „Elastikum", einem Kohlehydrat, das sich zwischen den Schuppen- und Faserzellen befindet. Bei dieser Reaktion schwillt das Elastikum auf und es entstehen tonnenförmige Ausbauchungen, welche direkt einen Schluß auf die Menge des vorhandenen Elastikums zulassen und, da dieses durch alkalische Behandlung, bei der die Wolle leicht geschädigt wird, verschwindet, so läßt die „Elastikumreaktion" einen Schluß auf die Wollschädigung zu. — Kaliumpermanganat wirkt ähnlich wie Chlor.[8])

Reduktionsmittel üben im allgemeinen keinen Einfluß auf die Wolle aus. Merkwürdig ist indes die Einwirkung von kochendem Bisulfit, wodurch[9]) eine Art Mercerisation der Wolle eintritt.

---

[6]) Z. ang. Ch. **20**, 313 (1907).

[7]) Z. ang. Ch. **29**, I. 77. Krais Färberztg. 1917, Naumann Z. ang. Ch. **30**, I. 135.

[8]) Justinus Mullerus Ch. Z. (1891), 1674.

[9]) D. R. P. 233 210.

Einwirkung von Salzen. Neutrale Salze der Alkalien und Erdalkalien üben keinen Einfluß auf die Wolle aus. Ganz anders verhält sich aber die Wolle gegenüber den sogen. Beizsalzen (Aluminium-, Eisen-, Chrom-, Kupfer- und Zinnsalzen). Im allgemeinen wird aus solchen Lösungen beim Kochen ein basisches Salz aufgenommen, und die zurückbleibende Flüßigkeit wird sauer.[10]) Ueber das älteste Beizsalz, den Alaun, haben zuerst Havrez[11]), Georgievics[12]) und Fürstenhagen und Appleyard[13]) gearbeitet. Letztere haben gefunden, daß wenn man Wolle mit 5 % Alaun kocht, die Gesamtmenge der Schwefelsäure von der Wolle aufgenommen wird; bei größeren Konzentrationen nimmt die Menge der aufgenommenen Schwefelsäure im Verhältnis zum Alaun ab, so daß ein saures Bad zurückbleibt. Nach Georgievics werden bei 24 % Alaun Tonerde und Schwefelsäure in dem Verhältnis aufgenommen, wie sie im Alaun vorhanden sind. Havrez (loc. cit.) erklärte diese Verhältnisse durch die zunehmende Dissociation bei der Verdünnung. Beim Beizen mit Kupfersulfat wird das Beizbad sauer. Beim Beizen mit Bichromat wird nach Knecht[14]) Chromsäure fixiert, im Bade bleibt neutrales Chromat. Bei langem Sieden wird aber die Chromsäure teilweise reduziert. Ueber die Art der Fixierung dieser Beizsalze herrschen noch höchst unklare Vorstellungen. Es scheint auf jeden Fall, daß dabei die Hydratation der Wollsubstanz, wie sie von Gelmo und Suida (loc. cit.) nachgewiesen worden ist, eine große Rolle spielt. Wird Wolle mit Ammonsulfat gekocht, so entweicht Ammoniak.[15])

---

[10]) Gillet, Rev. mat. col. (1889) 158.
[11]) Mon. scient. (1872) 598.
[12]) Mitteilg. d. techn. Gewerbemuseums in Wien (1894) 359.
[13]) Soc. dy. and col. **4**, 105.
[14]) Ch. Z. **12**, 112.
[15]) Watson Smith J. soc. chem. ind **15**, 245.

Einwirkung von Säuren auf die Wollfaser. Essigsäure wirkt nach Gelmo und Suida gar nicht auf die Wolle ein, dem Färbebade zugesetzt übt sie bei basischen Farbstoffen eine färbeverhindernde, bei Säurefarbstoffen eine farbstärkende Wirkung aus. Schweflige Säure wirkt[16]) nur dann auf Wolle ein, wenn sie in Form technischer Bisulfitlösungen angewendet wird.[17]) Salpetrige Säure bewirkt, wie Richard zuerst gefunden hat, eine Diazotierung der Faser. Darüber wird bei der Konstitutionsfrage der Wolle noch näher zu sprechen sein. Wohl der erste, der die Aufnahmefähigkeit der Wolle für Säuren quantitativ verfolgt hat, ist Chevreul, der[18]) im Jahre 1833 gefunden hat, daß die Konzentration einer verdünnten Säurelösung, in der man Seide oder Wolle liegen läßt, abnimmt. Ferner soll alle Säure durch fortgesetztes Waschen wieder aus der Faser entfernt werden können. Bolley bestätigt in seinen kritischen und experimentellen Beiträgen zur Theorie der Färberei[19]) die Versuche Chevreul's. Im Jahre 1883 haben Mills und Takamine[20]) die Geschwindigkeit und Menge der Absorption besonderer Reagentien studiert und sodann das Verhältnis der Absorption bei gemischten Reagentien bestimmt. Als Hauptresultat ergab sich, daß bei der Behandlung von Wolle in verdünnter Salzsäure und in verdünnter Natronlauge (wobei die Lösungen von jedem Reagens die gleiche Anzahl Moleküle enthalten) die Absorption in dem Verhältnis von 2 HCl: 3 NaOH stattfindet. Die Temperatur betrug jeweils 4° und 8,2°. Knecht's Schüler, O. Fürstenhagen und J. R. Appleyard[21])

[16]) Gillet, rev. mat. col. (1900) 341.

[17]) Vgl. Seite 13.

[18]) Dictionnaire technologique **21**, 365.

[19]) Zürich 1859.

[20]) J. chem. soc. (1883) 142.

[21]) J. soc. dy. and col. (1888) 104.

haben dann ähnliche Versuche wiederholt, aber bei Siedehitze gearbeitet, um den Verhältnissen, wie sie in der praktischen Wollfärberei herrschen, etwas näher zu kommen. Sie haben Wolle mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration gekocht und dabei das bemerkenswerte Resultat erhalten, daß aus verdünnten Lösungen der größte Teil der Säure auf die Wolle geht; wenn aber die Konzentration wächst, so nimmt die Säuremenge, die von der Wolle aufgenommen wird, nicht in demselben Maße zu. Wurden z. B. $2^1/_2$ % Säure angewandt, so gingen 2,12 % auf die Wolle; wurden aber 40 % angewandt, so gingen 4,82 % auf die Wolle. Die Säure wird mit großer Zähigkeit zurückgehalten; trotz mehrstündigen Auskochens blieb ein erheblicher Teil davon auf der Faser. Daraus zogen Fürstenhagen und Appleyard den Schluß, daß durch Kochen in Wasser die Säure aus der Faser langsam und nur teilweise ausgezogen wird, und daß bei der Schafwolle eine chemische Verbindung zu Grunde zu liegen scheint, was sich namentlich aus der Anwesenheit gebundenen Ammoniaks in der Lösung ergibt. Schon Gillet[22]) fand übrigens, daß diese dauernd fixierten Schwefelsäuremengen schon durch Behandlung mit Soda entfernt werden können. M. Fort. und M. Lloyd[23]) bestimmten den Zusammenhang zwischen zurückgehaltener und angewandter Säure, indem sie gesäuerte Wolle dreimal auswuschen und alles, was dabei sich nicht entfernen ließ, als gebunden betrachteten. Sie erhielten auf diese Weise Kurven, die Knicke zeigten, welche sie als Salzpunkte deuteten, so z. B.: Wolle $2H_2SO_4$; Wolle $C_2H_4O_2$; Wolle $2CH_2O_2$. Die Kurven stimmen aber nicht genau, und überdies sind die Kurven von Temperatur und Konzentrationsverhältnissen

---

[22]) Rev. mat. col. (1889), 157.
[23]) J. soc. dy. and col. (1914), 5.

stark abhängig, so daß so weitgehende Schlüsse nicht daraus gezogen werden können. Aehnliche Versuche wie Mills und Takamine haben 1905 Gelmo und Suida wieder angestellt.[24]) Sie erhielten aber nicht die gleichen Verhältniszahlen, wie jene, und schrieben dies der Verschiedenheit der Wollsorten zu. Wesentlich ist bei ihren Resultaten, daß sie gefunden haben, daß die Einwirkungsdauer der Säure von keinem Einfluß ist. Sie haben die Absorption nach 5 Minuten, nach 30 Minuten und nach 2 Stunden bestimmt und genau die gleichen Werte erhalten. Aus der absorbierten Säure berechneten sie die Basizität der Wolle. Diese Bestimmung führten sie aus mit unbehandelter Wolle, dann mit solcher, die 1, 21, 60 Stunden mit folgenden Agentien gekocht worden war: Salzsäure 3 %, Ammoniak 1 %, Natriumkarbonat 1 %. Nach dieser Behandlung war die Aufnahmefähigkeit für Säure nahezu gleich geblieben, aber in analoger Weise unternommene Versuche, bei denen die Aufnahme von Ammoniak festgestellt wurde, um die Aenderungen der sauren Eigenschaften zu verfolgen, haben ergeben, daß die Acidität der Wolle sich schon durch einstündiges Kochen ganz wesentlich erhöht. Beim weiteren Kochen nimmt sie noch ganz langsam zu. Diese Ergebnisse werden bei der Lösung unserer Frage eine große Rolle spielen.[25])

Von neuem aktuell wurde die Frage, als Georgievics die Theorien der physikalischen Chemie auf das System

---

[24]) Wiener Monatshefte (1905), 863; (1906), 285.

[25]) Eine Menge von Tatsachenmaterial, das aber relativ wenig neue Gesichtspunkte liefert, findet man noch bei Walker u. Appleyard, J. chem. soc. **69**, 1334, bei Vorländer und Perold Ann. (1906). 288. Perold (Diss. Halle. Ueber die Verbindungen der Wolle mit farblosen Aminen und Säuren). Stepanor Rev. mat. 1906, 246; Vignon: Compt. rend. 110, **287**, 1890. Gillet: rev. mat. col. 1899, 157, 164.

Wolle und Säure anwandte.[26]) Freundlich hat[27]) nachgewiesen, daß bei der Absorption in Lösungen der Quotient aus $\frac{\text{Konzentration in der Flotte}}{\text{Konzentration in der Faser}}$ nicht konstant ist, sondern daß (rein empirisch) die Beziehung gilt:

$$\sqrt[x]{\frac{\text{Konzentration in der Flotte}}{\text{Konzentration in der Faser}}} = \text{konstant.}$$

Georgievics hat für eine größere Anzahl von Säuren Verteilungsversuche ausgeführt und gefunden, daß obige Beziehung gilt, wenn es sich nicht um sehr große Verdünnungen handelt. Der für unsere Arbeit interessanteste Versuch, die Verteilung von Schwefelsäure auf Wasser und Wolle sei hier wiedergegeben:

Die Menge der Wolle betrug in allen Fällen 5 g, die der Flotte 250 ccm.

Nummer des Versuches	H_2SO_4 in Grammen				C Faser = Gramm H_2SO_4 in 100 Teilen	C Flotte = Gramm H_2SO_4 in 100 Teilen	$\sqrt[3]{\frac{\text{C Flotte}}{\text{C Faser}}} = 0.149$
	angewendet	in Flotte geblieben	adsorbiert	in Prozenten ausgedrückt			
1	0.05	0.0053	0.0447	89	0.892	0.0021	0.143
2	0.1	0.0171	0.0829	83	1.658	0.0068	0.114
3	0.25	0.1065	0.1435	57	2.87	0.0426	0.122
4	0.5	0 3262	0.1738	35	3.476	0.1305	0.146
5	1	0.7772	0.2228	22	4.456	0.3109	0.152
6	2	1.7091	0.2909	14.5	5.818	0.6836	0.151
7	3	2.6515	0.3486	11.6	6.97	1.0606	0.146

[26]) Georgievics, Wiener Monatshefte (1911) 655 und 1075; (1912) 45; (1913) 733 u. 751 u. 1851. — [27]) Z. ph. Ch. **57**, 385 (1907).

Man ersieht daraus, daß von einer Säurekonzentration von 0,5 g pro 250 ccm Flotte an eine befriedigende Konstanz des obigen Ausdruckes erhalten wird. In diesem Bereich haben wir es also sicher mit einem Adsorptionsvorgang zu tun. Bei steigender Verdünnung wird der Wurzelexponent immer kleiner, bis er schließlich gleich eins wird und die Adsorptionsformel in die des Henry'schen Gesetzes übergeht. Wie Georgievics gezeigt hat, gilt dieses letztere Gesetz schon sehr genau, wenn die Gesamtmenge der Säure, die sich auf 5 g Wolle und 250 ccm Flotte verteilt, sich zwischen 1 bis 5 Hundertstel Gramm befindet. Für stärkere Konzentrationen zeigt der Vorgang den Charakter einer Adsorption. Im Lösungsbereiche nimmt die Faser von Schwefelsäure 90 %, von Salzsäure 70 % auf. Schwefelsäure ist demnach in der Wolle leichter löslich als Salzsäure. Georgievics kommt auf Grund dieser Resultate zu folgendem Schluß: Die Aufnahme von Säuren durch Schafwolle ist ein dualistischer Vorgang; in den verdünntesten Lösungen findet nur Lösung von Säure in der Wolle in konzentrierteren Lösungen dagegen Lösung und Adsorption statt.

Zur Frage der Wollschädigung durch freie Säure.

In allen Handbüchern[28]) finden wir die Bemerkung, daß die Wolle in schwach säurehaltigem Wasser beim Kochen weniger angegriffen wird, als in reinem Wasser. Es sei hier auch auf das Zitat aus der Einleitung verwiesen, wonach durch Säurebehandlung die Festigkeit der Wolle zunehmen kann. Aus den schon besprochenen Ver-

[28]) z. B. Löwenthal, Handbuch der Färberei I, p. 127.

suchen von Gelmo und Suida[29]) ist zu ersehen, daß durch Kochen der Wolle mit Salzsäure ihre Basizität weniger zunimmt, als durch Kochen mit destilliertem Wasser. Die Acidität jedoch nimmt etwas mehr zu, hält sich aber durchaus in der gleichen Größenordnung, wie wenn mit destilliertem Wasser gekocht worden wäre. Ein prinzipieller Unterschied ist nicht zu erkennen; praktisch kommt es auf dasselbe hinaus, ob die Wolle in schwach saurer oder in neutraler Lösung gekocht wird. Georgievics[30]) weist ausdrücklich daraufhin, daß „es schon mehrfach nachgewiesen worden ist, daß ein kurzes Kochen mit einer entsprechend verdünnten Säurelösung Schafwolle entweder gar nicht oder nur wenig angreift, und daß eine solche Wolle im wesentlichen dasselbe Verhalten zeigt, wie vor dieser Behandlung". Sehr eingehend sind auf dieses Thema Seel und Sander[31]) eingegangen. Sie schreiben nach einer kurzen Literaturangabe: „Wir haben die Wolle bei verschiedenen Temperaturen mit verdünnter Schwefelsäure von solchen Konzentrationen behandelt, wie sie für die Färberei in Frage kommen. Mikroskopisch läßt sich selbst bei 1000-facher Vergrößerung nach dem Kochen mit einprozentiger Säure kein Unterschied gegenüber nicht behandelter Wolle feststellen. Auch zahlreiche Proben aus sauer gefärbten Tuchen, sowie aus Chromierfärbungen ließen Strukturveränderungen der Wollfaser selbst bei den stärksten Vergrößerungen nicht erkennen. Die bei 700facher Vergrößerung hergestellte Mikrophotographie einer Wollfaser, die $1^1/_4$ Stunde in einprozentiger Schwefelsäure gekocht war, zeigte gegenüber dem bei gleicher Vergrößerung hergestellten Bilde der nicht behandelten Wolle keine bemerkenswerte Aenderung". Diese Resultate gelten für Wolle, die

---

[29]) Vgl. Seite 17.

[30]) Wiener Monatshefte (1911) 659.

[31]) Z. ang. Ch. **29**, 262 (1916).

vor der Behandlung noch völlig intakt war. Wird aber eine in alkalischer Küpe gefärbte Wolle mit Säurefarbstoffen überfärbt, so schadet diese Behandlung wesentlich mehr, denn durch die vorangegangene alkalische Behandlung ist die Faser gelockert worden, so daß die Säure mehr eindringen kann.[32]) Im Gegensatz zu letzterer Beobachtung bemerkt A. Palm[33]): „Küpengefärbte Wolle wird vorteilhaft kochend abgesäuert; dadurch wird das schlüpfrige Alkali zerstört, die Wolle bekommt Glanz und Griff!“ Die mikroskopische Untersuchung dieser Wolle müßte aber nach Seel deutliche Schädigung erkennen lassen. Kertesz[34]) hat Festigkeitsproben von roher und von nach verschiedenen Verfahren gefärbter Wolle angestellt und gefunden, daß die Reißfestigkeit eines Kammgarns durch Behandlung mit Weinsteinpräparat, oder mit Weinsteinpräparat und Ameisensäure (sowie bei vielen andern Behandlungen) zunimmt. In späteren Versuchen[35]) hat er dann die auf verschiedene Weise vorbehandelten Wollproben vor der Festigkeitsprüfung längere Zeit den Atmosphärilien ausgesetzt. Er hat festgestellt, daß die unbehandelte Wolle bei der Einwirkung der Atmosphärilien am meisten an Festigkeit eingebüßt hat, während mit Säure oder mit Beizen gekochte Proben bessere Resultate erzielten. Leider erhalten wir keinen Aufschluß darüber, ob oder wie weit vor dem Exponieren die Säure ausgewaschen worden ist, weshalb auch folgende Bemerkung nicht recht verständlich ist: „Ferner konnte festgestellt werden, daß die in der Wolle vom Färben zurückbleibende Schwefelsäure — auch in den geringsten Mengen — sehr schädlich auf die Haltbarkeit

---

[32]) Seel. Z. ang. Ch. **28**, I, 412 und 448.
[33]) Z. f. d. ges. Textilind. **16**, 62 (1913).
[34]) Färberztg. (1908) 213.
[35]) Z. ang. Ch. (1919) I, 168.

der Wolle wirkt, während organische Säuren viel weniger schädlich sind."

Wir sehen also, daß alle Versuchsresultate darin übereinstimmen, daß mäßige Säurebehandlung der Wolle nicht schadet. — Vereinzelte gegenteilige Behauptungen sind nicht durch exakte Versuche belegt. —

Konstitution der Wolle.

Die Brutto-Zusammensetzung der Wolle haben wir bereits auf Seite 12 angegeben. Da ist bemerkt worden, daß einzelne Bestandteile relativ großen Schwankungen ausgesetzt sind. Es ist also ausgeschlossen, auf Grund jener Analyse irgendwelche weiteren Schlüsse zu ziehen. Wir müssen vielmehr die Abbauprodukte der Wolle und ihre Reaktionen studieren. Die Abbauprodukte hat Champion[36]) zuerst näher untersucht. Seine Arbeiten wurden von Knecht mit besserem Erfolg weitergeführt. Er hat Schafwolle mit Barytwasser aufgelöst, den Barytüberschuß mit Kohlendioxyd entfernt und ein Spaltprodukt der Wolle, die von Champion so benannte Lanuginsäure, mit Bleiazetat gefällt. Das Bleisalz wurde mit Schwefelwasserstoff versetzt und das Filtrat vom Schwefelblei zur Trockne verdampft. Er erhielt ein schmutzig gelbes Pulver, das die charakteristischen Eigenschaften der Wolle zeigt, also z. B. alle substantiven Farbstoffe unter Bildung intensiv gefärbter Lacke niederschlägt. Auch Gerbsäure, Chromsäure, und die meisten schweren Metalloxyde werden niedergeschlagen. Die Lanuginsäure und ihre Farblacke werden bei 100° plastisch; sie zeigt die Reaktionen eines Proteïds. Die großen Hoffnungen, die man an die Entdeckung dieser Lanuginsäure geknüpft hatte, erfüllten sich nicht:

---

[36]) Compt. rend. **72**, 330 (1872).

man konnte nämlich die genaue Konstitution derselben nicht erkennen, ja nicht einmal ein Produkt konstanter Zusammensetzung war zu erhalten. Sicher war, daß sie im Färbeprozeß eine große Rolle spiele. Es galt nun, verschiedene andere eiweißartige Körper, die genauer bekannt waren, zu untersuchen. Verhielten sie sich in mehreren Beziehungen der Lanuginsäure analog, so mußte angenommen werden, daß sie den in der Wollsubstanz vorgebildeten Körpern ähnlich sein müssen. Soclhe Untersuchungen sind von Suida[38]) gemacht worden. Welchen Eiweißspaltprodukten kommen nun farbstoffällende Eigenschaften zu? Die einfachen primären aliphatischen Monoaminosäuren sind nicht imstande, Farbstoffe zu fällen. Auch Phenylalanin Tyrosin, Sarkosin kommen nicht in Frage. Wird aber der Wasserstoff der Aminogruppe in Aminosäuren durch aromatische Reste ersetzt, so erlangen die Stoffe, z. B. Phenylglycin, die Eigenschaft, sowohl basische Farbstoffe zu fällen, wie auch mit Farbsäuren Verbindungen einzugehen. Diese Eigenschaft tritt auch bei der Anthranilsäure auf. „Die Eigenschaft, gleichzeitig mit basischen Farbstoffen oder Farbsäuren schwer oder unlösliche Verbindungen einzugehen, kommt also jenen Körpern zu, welche den aromatischen Kern an Stickstoff gebunden enthalten und zugleich gleichmäßig amphoteren Charakter zeigen". Auf diesem Ergebnis Suida's hat K. Gebhard[39]) weiter aufgebaut. Er hat Anthranilsäure und Phenylglycin einerseits, und Wolle andererseits der Einwirkung von salpetriger Säure, sowie Essigsäureanhydrid unterworfen, und ist zu dem Resultat gelangt, daß in der Wolle Anthranilsäure, oder noch wahrscheinlicher Anthranoyl-

[37]) B. **22**, 1120 (1889).

[38]) Studien über die Ursachen der Färbung animalischer Fasern. Z. physiol. Ch. **50**, 174 (1907).

[39]) Ist in der Wolle eine Amidogruppe vorhanden? Färberztg. **25**, 279; Z. ang. Ch. **27**, I, 297 (1914).

anthranilsäure vorhanden sein muß. Letztere Ansicht gewinnt ganz besonders dadurch eine Stütze, daß der Anthranoylanthranilsäure eine eigenartige, ganz ohne Analogie dastehende, charakteristische Eigenschaft zukommt, die auch die Wolle besitzt: beim Diazotieren entsteht ein Triazon, welches sich in verdünnter salzsaurer Lösung mit β-Naphtol kuppeln läßt. Ueber andere Arbeiten über die Amidogruppe in der Wolle vergleiche man Richard,[40]) der zuerst die Wolle diazotiert und mit Phenolen gekuppelt hat.[41]) Durch solche Untersuchungen scheint die Existenz einer Amidokarbonsäure sicher erwiesen. Es ist noch darauf hinzuweisen, daß die von uns gefundene saure Reaktion der Wolle gegenüber Kalziumkarbonat[42]) einen weiteren Beweis für die Existenz einer COOH-Gruppe in der Wollsubstanz bildet.

Die Bindung der Säure in der Wolle.

Wir haben zwei prinzipiell verschiedene Fälle zu unterscheiden. Erstens, die Säure ist mit unveränderter Wolle in der Kälte zusammengebracht worden: Diese Säure ist nicht chemisch gebunden; sie ist nach Georgievics z. T. in Lösung und z. T. adsorbiert. Ein anderer Teil befindet sich in salzartiger Bindung mit der NH_2-Gruppe der Wolle. Die gelöste und die adsorbierte Säure kann durch wiederholtes Waschen entfernt werden. Auch die salzartig gebundene Säure kann entfernt werden, denn es ist bekannt, daß die Salze der Amine sehr stark hydrolytisch gespalten sind. Diese Spaltung geht solange weiter, bis alle Säure abgespalten und ausgewaschen ist. Daß dem so ist, hat

---

[40]) Ch. Z. (1888) 1378.

[41]) Weitere Literatur-Angaben bis 1907 finden sich in Schwalbe: „Neuere Färbetheorien“ zusammengefaßt.

[42]) Vgl. pag. 43.

schon Chevreul im Jahre 1833 gefunden[43]), als er aus gesäuerter Wolle alle Säure wieder auswaschen konnte. Unsere eigenen Versuche haben das bestätigt.

Der zweite Fall ist von diesem wesentlich verschieden: die Wolle wurde mit Säure gekocht, oder sie wurde mit Wasser gekocht und nachher gesäuert. Hier haben wir es nach Suida nicht mehr mit reiner Wolle zu tun, sondern mit deren Spaltprodukten. Diese können die Säure viel fester binden und was als freie Säure der Wolle zugesetzt worden ist, ist gar nicht mehr als solche darin. Wir kommen so zu der wichtigen Frage:

Was ist freie Säure in der Wolle? Bei der reinen, unzersetzten Wolle ist der Fall einfach. Die Wolle an sich enthält keine freie Säure, also ist alles, was ihr an Säure zugesetzt wurde, auch nachher noch freie Säure. Nicht so bei der durch Hydratation zersetzten Faser. Man könnte etwa sagen, diejenige Säure, die von den Zersetzungsprodukten gebunden worden ist, müßte von der zugesetzten Säure in Abzug gebracht werden, um die freie Säure zu erhalten. Das geht aber nicht wohl an, denn es läßt sich denken, daß auch von der so gebundenen Säure ein Teil sich hydrolytisch abspalten läßt, und praktisch wieder als freie Säure in Erscheinung treten kann: dieser Teil der Säure muß also unbedingt auch als freie Säure angesprochen werden. Aehnlich liegt der Fall in einer Wolle, die durch Salze, Seifen, Fette, Farbsalze etc. verunreinigt ist, also z. B. bei einem Tuche. Wird hier eine Säure zugegeben, so wird sie von der Faser in oben angeführter Weise 1. adsorbiert, 2. gelöst, 3. salzartig gebunden, 4. von den Wollzersetzungsprodukten salzartig [und zwar a) hydrolysierbar und b) nicht hydrolysierbar]

---

[43]) Vgl. pag. 15.

gebunden, 5. macht sie aus den Farbsalzen die Farbsäure frei, 6. macht sie aus Seifen die Fettsäure frei. Auch in diesem relativ komplizierten Fall kann man sicher sagen, daß als freie Säure das angesprochen werden muß, was durch Wasser auswaschbar und durch Hydrolyse abspaltbar ist.

Auf diese Punkte ist bei der Aufstellung analytischer Verfahren Rücksicht zu nehmen. Ich zähle zunächst die im folgenden behandelten besten Methoden auf. Die Extraktion mit Wasser im Soxhlet-Apparat ist sehr gut geeignet, denn sie bewirkt infolge der stetigen Wasser-Erneuerung eine völlige Auswaschung und eine völlige Hydrolysierung. Besondere Wichtigkeit kommt der Temperatur zu, da, wie wir gesehen haben, bei zu hoher Temperatur durch Hydratation der Wolle unkontrollierbare Verhältnisse eintreten können. Die auf Seite 47 zu besprechende gasvolumetrische Methode bietet insofern ähnliche Verhältnisse, als auch dort die Hydrolyse immer weiter fortschreiten kann, weil die Säure durch die Reaktion fortwährend aus der Flüßigkeit entfernt wird. Bedenklich könnte auf den ersten Blick der Umstand erscheinen, daß die Wolle dort längere Zeit gekocht wird. Es könnte dadurch Hydratation eintreten, Säure durch die Zersetzungsprodukte gebunden und der Reaktion entzogen werden. Wie die Versuche gezeigt haben, kann aber bei sorgfältigem Erhitzen dieser Uebelstand vermieden werden. Die Säure wirkt dann sofort auf das Metall ein. Ein Kriterium dafür war z. B., daß eine weiße Wolle auch nach dem Versuch noch ganz weiß war; während bei starkem Kochen der Fall eintreten konnte, daß die Wolle - schwarz wurde. Eine eingetretene Hydratation würde aber nicht einmal viel schaden, denn dadurch wird nach Suida die Basizität der Wolle nur in sehr geringem Maße erhöht, also wird nur sehr wenig Säure durch die

entstandenen Spaltprodukte gebunden werden. Eventuell gebundene Säure wird zum Teil auch durch Hydrolyse wieder frei. Schwefelwasserstoff kann sich zu Beginn der Reaktion nicht bilden, später schadet er nichts, weil dann genügend Eisensulfat vorhanden ist, um ihn zu binden.

In der Literatur finden sich nur zwei Stellen über die Bestimmung freier Säure in Wolle. Die erste ist eine Vorschrift nach der deutschen Dienstanweisung für die Bekleidungsämter.[44])

„Die Prüfung auf Säurefreiheit erfolgt auf folgende Weise: 100 qcm Tuch werden in Streifen zerschnitten in einem Kolben aus Glas mit 100 ccm destilliertem Wasser übergossen. Unter mehrmaligem Umrühren läßt man es eine Stunde — bei imprägnierten Tuchen, die nicht so leicht genetzt werden, eine Stunde nach der eingetretenen vollständigen Benetzung, — stehen. Das von den Tuchstreifen abgegossene Wasser muß auf Zusatz einiger Tropfen alkoholischer Phenolphtaleinlösung durch einen, höchstens zwei Tropfen $^1/_{10}$ normal Natronlauge rot gefärbt werden.“ —

Die zweite Literaturstelle stammt aus den „Mitteilungen aus dem Laboratorium des schweizerischen Gesundheitsamtes.[45]) E. Philipp beschreibt einige Versuche zur Bestimmung des Gesamtschwefelsäure- resp. Schwefelgehaltes, läßt aber die Frage ungelöst, wie die Sulfate von freier Schwefelsäure getrennt werden.

---

[44]) Cit. nach Heermann: Mechanisch- und physikalisch-technische Textiluntersuchungen, Springer, Berlin 1912.

[45]) Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene. (Veröffentlichung vom schweiz. Gesundheitsamt 1917, Bd. VIII, p. 104.)

Experimenteller Teil.

Versuchsmaterial.

Weil die Wollfaser Säuren sehr stark zurückhält, ist es nach den üblichen Methoden sehr schwierig, ein Versuchsmaterial zu erhalten, das sicher keine Säure mehr adsorbiert oder gebunden enthält. L. Pellet-Jolivet schreibt[1]) im Kapitel über das Waschen der Wolle, daß man theoretisch Spuren aller Substanzen im Adsorbens findet, die es vorher hat adsorbieren können.

Es kann als Ausgangsmaterial also nur eine Wolle in Betracht kommen, die nie mit Säure und nie mit Alkali behandelt worden ist.

Eine weitere Forderung für ein einwandfreies Ausgangsmaterial ergibt sich aus den Resultaten der Studien von Gelmo und Suida über die Hydratation der Wollfaser beim Erhitzen mit Wasser, woraus hervorgeht, daß ein einwandfreies Versuchsmaterial nicht bei höherer Temperatur mit Wasser behandelt werden darf.

Um nun die Wolle entsprechend den oben angeführten Gesichtspunkten zu reinigen, wurde wie folgt, verfahren.

Als Ausgangsmaterial diente eine Buenos-Aires Rohwolle (Schweißwolle), mit 35 % Asche; sie ist sehr unansehnlich, dunkelbraun, übelriechend, und enthält viele Kletten. Zunächst nahm ich eine Entfettung vor, indem ich

[1]) Die Theorie des Färbeprozesses, Dresden 1910.

die Wolle bei Zimmertemperatur mit Benzol imprägnierte und dieses nach einigem Stehen scharf absaugen ließ. Nach fünfmaligem Wiederholen folgte ein Waschen mit destilliertem Wasser, wobei die Temperatur von 35° C. nicht überschritten wurde, solange, bis das Waschwasser klar blieb. Bei dieser Behandlung ist so viel Fett, Salz und Sand entfernt worden, daß die Kletten nur noch lose an der Wollfaser hafteten, auf jeden Fall nicht mehr daran klebten; sie konnten jetzt durch Karden entfernt werden. Dazu diente mir ein Paar Handkarden, wie sie in Versuchslaboratorien für Wolle gebraucht werden. Die Wolle wurde gründlich aufgelockert; Staub und Kletten fielen heraus. Darauf folgte erneutes Waschen mit Benzol und destilliertem Wasser von 35° C, bis die Wolle rein weiß war. Sie wurde bei Zimmertemperatur getrocknet, und die lufttrockene Substanz einer

Analyse

unterworfen.

Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes. Die Bestimmung der Feuchtigkeit bietet Schwierigkeiten, weil die Wolle sehr hygroskopisch ist, und das Wasser äußerst stark zurückhält. O. N. Witt[2]) sagt dazu, daß die Wolle das Wasser erst bei langem Trocknen bei 100° C entläßt, wobei gleichzeitig eine Zersetzung des Keratins eintritt. In der Technik und im Handel umgeht man diese Schwierigkeit, nachdem man eine Einheitsmethode aufgestellt hat, es ist das sogenannte Konditionieren der Wolle, welches wie folgt ausgeführt wird:

500 Gramm Wolle werden bei 105—107° C. in einem Luftstrom von 1—1½ Kubikmeter pro Minute bis nahezu

---

[2]) O. N. Witt, Chemische Technologie der Gespinnstfasern, Braunschweig 1888, Seite 89.

zur Gewichtskonstanz getrocknet, was 20 Minuten dauert. Das Handelsgewicht wird aus diesem Trockengewicht erhalten durch Zuzählen der sogenannten „Reprise“, welche für

gekämmte Wolle	18¼ %
Wollgespinnste	17 %

beträgt. — Da sich aber die Wolle bereits bei 100° zersetzt, haftet dieser Methode ein Fehler an, der jedoch bei gleicher Arbeitsweise konstant ist, und somit für die Technik vernachlässigt werden darf. — Für unsere Zwecke wurde er bei folgender Arbeitsweise vermieden. Die lufttrockene Wolle wurde in ein kleines Wägeglas, das mit einer Glasröhre mit Hahn versehen war, hineingewogen. Dieses Wägeglas wurde an eine Vakuumpumpe angeschlossen und im Victor Meyer'schen Tiegeltrockner auf der konstanten Temperatur von 62° C erhalten. Auf diese Weise konnte nach ca. 7 Stunden Gewichtskonstanz erhalten werden, ohne daß sich die Wolle irgendwie gelb färbte, woraus zu schließen ist, daß sie sich nicht zersetzt hat. Die so ermittelte Feuchtigkeit beträgt: 13,4 %, 13,7 %, im Mittel 13,55 %.

Schwefel. Die ersten Versuche zur Schwefelbestimmung nach Eschka mißglückten, da die Wolle nie vollständig mit Potasche überdeckt werden konnte, und immer schwefelhaltige Zersetzungsprodukte entwichen. Als sicherste Methode wandte ich die von Carius an, die Zersetzung der Wolle im Bombenrohr mit konzentrierter Salpetersäure. Es entsteht dabei immer ein sehr großer Ueberdruck, und es ist gut, jeweils nach einstündigem Erhitzen auf 250° den Druck auszugleichen, um nachher die Zersetzung zu vollenden. Diese Methode ergab: 3,24, 3,48, also im Mittel 3,36 % Schwefel.

Asche wurde auf gewöhnliche Weise durch Verbrennen im Platintiegel bestimmt. 0,28 %, 0,30 %.

Die Säurebestimmung.

Mit dem gereinigten Material wurden nun die Versuche so angestellt, daß dazu eine gemessene Menge einer Säure von genau bekanntem Gehalt gegeben wurde; nach einiger Einwirkung wurde diese nach den folgenden Methoden bestimmt, erstens titrimetrisch und zweitens gasvolumetrisch. Bei der titrimetrischen Methode haben wir weiter zu unterscheiden zwischen dem Fall, wo die Wolle während der Titration noch in der zu titrierenden Flüssigkeit liegt, und dem Fall, wo die Wolle nicht mehr drin ist. Bei der gasvolumetrischen Methode handelt es sich erstens um die Bestimmung des Kohlensäureäquivalentes und zweitens um die Bestimmung des Wasserstoffäquivalentes.

Titrimetrische Säurebestimmung.

Titration bei Gegenwart der Wolle in der zu titrirenden Flüssigkeit.

Als einfachste Art, die freie Säure in der Wolle zu bestimmen, schien auf der Hand zu liegen, die Wolle mit Wasser gut zu durchfeuchten, und die Flüssigkeit, ohne die Wolle herauszunehmen, mit Alkali zu titrieren. Hiebei zeigten sich Schwierigkeiten, erstens, weil der Endpunkt sich nur langsam einstellt, eine Folge davon, daß die Säure, die in der Wolle ist, nur langsam herausdiffundiert, und zweitens, weil die Wolle nicht nur Säure, sondern auch Alkali absorbiert: Es wurden Versuche angestellt mit verschiedenen Indikatoren und mit verschiedenen Alkalien, ohne daß gute Resultate erhalten wurden.

Beispiel: 1 g Wolle wurde mit 50 ccm destilliertem Wasser benetzt, dann 10 ccm n/10 Schwefelsäure (entsprechend 8,80 ccm titrierter Natronlauge) zugegeben. Unter Anwendung von Methylorange als Indikator, wurde

sodann mit Natronlauge titriert. Es ist ein deutlicher Neutralisationspunkt erreicht worden, der aber bald wieder saurer Reaktion wich. Nach einigem Stehen wurde weiter titriert, wieder stehen gelassen, und so fort, bis auch bei längerem Stehen die Uebergangsfarbe bestehen blieb.

Nach Std.	Min.	Natronlauge verbraucht ccm.
	0	7,03
	1	7,30
	4	7,40
	8	7,55
	17	7,70
	25	7,80
1	15	8,0
1	35	8,03
4		8,11
17		8,24
21		8,42
24		8,50 (Theorie 8,8)

Trotz relativ günstiger Umstände (die Wolle war ganz locker und konnte infolgedessen die Säure leicht an das Wasser abgeben) ist auch nach 24 Stunden noch nicht alle Säure zurückgefunden worden. Bei längerem Stehen ändert sich die Farbe des Indikators nicht mehr, man kann also nicht weiter titrieren. —

Es hat sich gezeigt, daß man bei größerer Verdünnung schneller zum Endpunkt kommt, allerdings auf Kosten eines deutlichen Farbenumschlages.

Versuch: Probe A, wie oben, mit dem Unterschied, daß statt 50 ccm: 20 ccm Wasser angewendet worden sind; Probe B ebenso, aber mit 100 ccm Wasser.

Nach Std.	Min.	Natron verbraucht ccm. A	B
0	0'	4,80	5,10
0	25'	5,41	5,69
1	0'	6,30	6,40
24		7,25	7,75
48		7,52	8,25 (Theorie 8,8)

In diesem Versuch ist weniger geschüttelt worden, weshalb auch die Neutralisation der Säure nicht so weit wie in vorigem Versuch fortgeschritten ist. Auf jeden Fall ist daraus zu ersehen, daß diese Methode sehr unsicher ist, und je nach der Arbeitsweise verschiedene Resultate liefern kann.

Der Gedanke lag nahe, daß Alkali leichter aus der Wolle herausdiffundieren könnte, als Säure. Deshalb wurden Versuche unternommen, wobei ein Ueberschuß an Alkali zur Wolle gegeben wurde, und nach einigem Schütteln das Alkali zurücktitriert wurde. Dabei wurde gefunden, daß, wenn man den ersten Neutralpunkt berücksichtigt, man immer zu wenig Säure zur Neutralisation der Lauge verbraucht; man findet also einen zu hohen Säuregehalt der Wolle, wenn man aber den Punkt erreichen wollte, wo die neutrale Reaktion erhalten bleibt, so müßte man auch sehr lange warten, und würde dann immer zu viel Säure verbrauchen. Ich habe versucht, eine Zeit festzustellen, nach welcher der richtige Endpunkt erhalten wird, aber es war ganz aussichtslos; alle möglichen und unmöglichen Werte sind erhalten worden.

Titration nach Entfernung der Wolle aus der zu titrierenden Flüssigkeit.

Einfaches Auswaschen.

Versuche, die Wolle einigemale mit Wasser auszuwaschen, ergaben immer viel zu viel tiefe Werte, ein-

Beweis dafür, daß die Wolle selbst, und nicht nur deren Spaltungsprodukt, die Säure zu absorbieren vermag; denn bei unserer Reinigungsweise war ja gerade die Zersetzung der Keratinsubstanz möglichst vermieden worden.

Beispiel: angewandt 0,5 g Wolle, 50 ccm dest. Wasser und 10 ccm n/10 Schwefelsäure (entsprechend 8,80 ccm NaOH); nach 10maligem Auswaschen mit je 50 ccm destilliertem Wasser wurden die gesammelten Waschwasser mit Alkali titriert, und 6,95 ccm n/10 NaOH verbraucht. Also wurden auf diese Weise 79,0 % der angewandten Menge Schwefelsäure zurückgefunden. Weiteres Auswaschen führte sehr langsam weitere Säuremengen zu Tage, ohne daß man je zu einem deutlichen Endpunkt hätte gelangen können. Dadurch wurde auch die Flüssigkeitsmenge so groß, daß an eine deutliche Titration dieser kleinen Säuremengen nicht mehr zu denken war.

Auch hier wurde dann analog dem vorigen Falle versucht, statt die Säure auszuwaschen, einen Ueberschuß an Alkali zuzugeben, dieses auszuwaschen, und dann zurückzutitrieren. In einzelnen Fällen wurden damit ganz brauchbare Resultate erzielt; oft trat aber folgende Erscheinung auf: Das überschüssige Alkali wurde jeweils solange ausgewaschen, bis das Waschwasser keine alkalische Reaktion mehr zeigte (was wesentlich früher erreicht war, als bei den vorigen Versuchen das Auswaschen der Säure). Wurde aber jetzt das Waschen fortgesetzt, so ist der Fall eingetreten, daß das Waschwasser von neuem sauer reagierte. Dies ist so zu erklären: Das auf der Wolle befindliche Salz ist zum Teil in Säure und Base hydrolysiert. Die Säure wird von der Faser stärker zurückgehalten als die Base; die Base wird also ausgewaschen, während ein Säureüberschuß in der Wolle bleibt, der erst bei längerem Waschen in Erscheinung

tritt.[3]) Wenn man für eine Konzentration sorgen kann, wo die Absorption von Säure und Alkali äquivalent ist, so scheint die Sache auch vom theoretischen Standpunkt aus ganz wohl lösbar, bei jeder andern Konzentration könnten aber Fälle, wie der oben erwähnte, eintreten. Eine hierher gehörige Versuchsreihe sei wiedergegeben: Je 0,500 g Wolle wurden mit 50 ccm destilliertem Wasser gut durchfeuchtet, dann die Säure zugegeben und so 19 Stunden stehen gelassen. Dann wurde der Laugenüberschuß zugegeben, etwas erwärmt, wieder stehen gelassen und nach dem Abkühlen ca. 10mal mit je 50 ccm destilliertem Wasser ausgewaschen bis kein weiteres Alkali mehr herausgewaschen wurde.

Angewandte Schwefelsäure ccm	Zugesetzte Lauge ccm	Zum Rücktitrieren verbrauchte Schwefelsäure ccm	Gefundene Schwefelsäure ccm	Fehler ccm
3,90 n/100	8,33 n/100	3,44 n/100	4,89 n/100	+ 1,0
7,80 n/100	14,30 n/100	5,00 n/100	9,30 n/100	+ 1,5
4,85 n/10	7,67 n/10	1,76 n/10	5,91 n/10	+ 1,06
9,70 n/10	13,15 n/10	2,29 n/10	10,86 n/10	+ 1,16
14,50 n/10	18,62 n/10	2,91 n/10	15,71 n/10	+ 1,16
19,40 n/10	24,10 n/10	3,46 n/10	20,64 n/10	+ 1,24

Bei den Versuchen mit $^1/_{10}$ normaler Säure finden wir eine auffallende Konstanz der Fehler, welche die Ver-

---

[3]) Ich möchte hier eine ganz analoge Erscheinung erwähnen, die des Interesses nicht entbehrt. Mit Schwefelsäure behandelte Wolltücher, die auf Lakmus deutlich saure Reaktion aufwiesen, wurden in einer Fabrik mit Ammoniakgas behandelt, bis sie deutlich darnach rochen, und auch gegen Lakmus alkalisch reagierten. Diese Tücher wurden dann in der freien Luft aufgehängt, nach ca. 2 Stunden waren sie neutral. und nach etwa weiteren 3 Std. zeigten sie wieder deutlich saure Reaktion.

mutung nahe legen könnte, daß der Mehrbetrag an zurückgefundener Säure sich auf die Wirkung der Carboxylgruppe in der Wolle zurückführen lasse. Wir hätten also direkt die Acidität der Wollfaser gemessen. Diese Ansicht läßt sich aber nicht in Uebereinstimmung bringen mit den Resultaten, die bei Anwendung von n/100 Säure erhalten worden waren; wir müssen deshalb die ganze Methode als unsicher fallen lassen.

Extraktion im Soxhlet-Apparat.

Durch Extraktion im Soxhlet'schen Apparat kann tatsächlich alle Säure aus der Wolle herausgebracht werden. Es ist aber notwendig, auf verschiedene Schwierigkeiten dabei zu achten. Erstens dauert der Versuch bis zum praktischen Ende (theoretisch kann man überhaupt zu keinem Ende kommen, da die Adsorptionskurve asymptotisch verläuft) etwa drei Tage. Der Extraktionsapparat muß also so konstruiert sein, daß er bei dieser langen Beanspruchung die Reaktion nicht beeinflussen kann. In erster Linie käme hier eine Zersetzung des Glases in Betracht. Wir haben deshalb für unsere Versuche stets ein Kochgefäß aus Quarz verwendet. Der Extraktionsapparat selbst war aus Glas (Versuche mit einem solchen aus Nickel scheiterten); es war aber durch eine Schutzplatte aus Asbest dafür gesorgt, daß keine zu hohe Temperatur darin auftrat, wodurch das Lösen des Alkalis aus dem Glase möglichst beschränkt und zugleich verhindert wurde, daß die Temperatur zu hoch stieg. Wird die Temperatur nicht tief genug gehalten, so kann nicht mehr alle Säure gefunden werden, weil dann ein Hydratationsvorgang eintritt, in dessen Verlauf säurebindende Spaltprodukte entstehen. Auch der Kühler darf kein Alkali abgeben. Der einzig richtige Kühler für unsere Zwecke ist daher der Soxhlet-Nickel-Kühler.

Den Verlauf der Extraktion zeigen folgende Versuche: 0,5 g Wolle wurden mit ca. 10 ccm Schwefelsäure n/10 ccm Schwefelsäure im Soxhletapparat einige Zeit stehen gelassen und dann mit der Extraktion begonnen. Von Zeit zu Zeit wurde die Flüssigkeit herausgenommen, titriert, und durch frisches, destilliertes Wasser ersetzt. Zirka alle 12 Minuten heberte die Flüssigkeit ab.

Versuch	1.	2.	3.	4.	5.
Zugesetzte n/10 H_2SO_4 in ccm	8,80	8,80	12,75	12,75	10,0
In Stunden	extrahierte $n/_{10}$ H_2SO_4 in ccm				
2	8,15	8,18	10,84	10,86	
3			11,13	11,25	
6	8,51	8,53			
13			12,33	12,41	9,86
24	8,65	8,68	12,60	12,65	
48	8,71	8,73	12,53	12,69	
% der zugesetzten Menge	99,0%	99,3%	99,0%	99,5%	98,6%

Ein Versuch mit Militärtuch ergab bei 20-stündiger Extraktion 0,92 % Schwefelsäure. Weitere Extraktion während 10 Stunden lieferte keine Säure mehr, woraus hervorgeht, daß in den ersten 20 Stunden alle Säure ausgezogen worden ist. — Weitere im hiesigen Laboratorium unternommene Versuche ergaben analoge Resultate.

Wie die Tabelle zeigt, werden die letzten Reste immer langsamer abgegeben, und schließlich dauert es so lange, daß die in dieser Zeit sich summierenden Versuchsfehler

größer werden, als die Menge Säure, die noch in der Wolle ist. Ich denke hier an Veränderungen der Wolle selbst, und an das Angegriffenwerden des Glases. Dies ist daraus zu ersehen, daß, wenn die Extraktion wesentlich weiter getrieben wurde, stets ein schwach alkalisch reagierender Extrakt erhalten worden ist.

Um die Versuchszeit abzukürzen, wurde auch hier der Versuch gemacht, nicht die Säure zu extrahieren, sondern diese zu neutralisieren, und die überschüssige Lauge zu extrahieren, und diese zu bestimmen. Dabei wurde auch einmal bemerkt, daß, nachdem alle überschüssige Lauge entfernt war, Säure extrahiert werden konnte. Dieser Uebelstand wurde aber im Folgenden vermieden, indem nach ca. 2—3-stündiger Extraktion von neuem etwas Lauge zugegeben wurde. Die so erhaltenen Resultate waren anfangs sehr ermunternd, indem z. B. von 10 ccm zugesetzter Säure zurückgefunden wurde: 10,02, 10,50, 10,43, 9, 83. Es war aber nicht möglich, die Fehler ganz zu eliminieren. Mit Fehlern von 5 % der angewandten Menge muß dabei immer gerechnet werden. Wenn es aber nur auf eine orientierende Bestimmung ankommt, so möchte ich diesen Weg als den schnellsten empfehlen.

Wir können als abschließendes Urteil über die Extraktionen im Soxhletapparat sagen, daß dabei nach etwa 48-stündigem Versuch alle Säure gefunden wird. Dabei hat die direkte Bestimmung, wie sie Seite 36 angegeben wurde, noch den großen Vorteil, gegenüber fast allen andern Methoden, daß es unmöglich ist, dabei auch nur eine Spur freier Säure zu finden, wo solche nicht vorhanden ist. Die umgekehrte Titration hat demgegenüber den Vorteil, daß sie wesentlich schneller geht, und den Nachteil, daß sie einen kleinen Fehler aufweisen kann, der auch bei praktischer Säurefreiheit dennoch kleine Mengen Säure ergeben kann.

Extraktion mit Alkohol.

Es wurde versucht, die freie Schwefelsäure aus der Wolle nach der Methode, die Jean zur Bestimmung der Schwefelsäure in Leder angegeben hat, nämlich durch Extraktion mit Alkohol im Soxhlet'schen Apparat, zu extrahieren.

Beispiel: 2 g Wolle wurden mit 20 ccm n/10 Schwefelsäure versetzt und 24 Stunden im Soxhlet-Apparat extrahiert. So wurden 12,50 ccm Säure zurückgefunden, also 62,5 % der angewandten Menge. Durch weitere Extraktion konnte keine Säure mehr ausgezogen werden. —

Ein analoger Versuch ergab 12,38 ccm, oder 61,9 % der angewandten Menge.

Säurebestimmung mit dem Adsorptionsgleichgewicht.

Die Gesetzmäßigkeiten, die von v. Georgievics[4]) für die Verteilung von Säure auf Wolle und Wasser gefunden worden sind, wurden von Päßler[5]) benutzt, um den Säuregehalt in Leder zu bestimmen.

Diese Idee versuchten wir auch auf Wolle anzuwenden und ließen zu diesem Zweck eine gesäuerte Wollprobe in einem gemessenen Volumen Wasser so lange liegen, bis das Wasser keine weitere Säure mehr aufnahm; dann wurde die Konzentration in der Lösung bestimmt. Ein anderer Versuch wurde mit einer andern Konzentration analog ausgeführt und aus beiden Resultaten die gesamte Säuremenge berechnet, unter Berücksichtigung der Tatsache, daß bei starken Verdünnungen Proportionalität besteht zwischen aufgenommener und in Lösung gebliebener Säure.

---

[4]) Vgl. Seite 18.
[5]) Vgl. Seite 59.

Diese Versuche ergaben Fehler bis zu 50 % der angewandten Menge.

Bessere Resultate konnte ich erhalten, wenn ich für eine bestimmte Wollsorte den Zusammenhang zwischen adsorbierter und in Lösung gebliebener Säure in einer Kurve zum Ausdruck brachte und dann zur Säurebestimmung die Konzentration in der Lösung titrierte und daraus mit Hilfe der Kurve auf die Gesamtsäuremenge schloß.

Die so erhaltenen Resultate wiesen noch Fehler von 5—10 % auf. Die Methode kann für solche orientierende Versuche angewandt werden, wo es nur darauf ankommt, zu erfahren, ob viel oder wenig Säure in der Wolle enthalten sei.

Gasvolumetrische Säurebestimmung.

Die Mängel, die den vorhin beschriebenen Methoden anhaften (lange Versuchsdauer bei der Extraktion im Soxhlet-Apparat und Unsicherheit bei den andern), sollten durch eine ganz neue Arbeitsweise vermieden werden. Das Prinzip derselben liegt darin, daß man die Säure, die in der Wolle ist, auf ein Karbonat einwirken läßt, und die so entstandene Kohlensäure auffängt und mißt. Oder aber man läßt die Säure der Wolle auf ein Metall wirken, erhält so Wasserstoff, und kann daraus auf die Säure zurückschließen.

Säurebestimmung mit dem Kohlensäureäquivalent.

Es kam hier vorerst darauf an, mit einer Säure von bekanntem Gehalt die theoretische Menge Kohlensäure zu erhalten. Diese Versuche wurden ganz ähnlich gemacht, wie die Kohlensäurebestimmung nach Lunge-Rittener, nur kam hier die Schwierigkeit dazu, daß man nicht am Schluß der Reaktion einen Aluminiumdraht zusetzen konnte, um mit

dem, bei dessen Lösung entstandenen Wasserstoff, die letzten Reste gelöster Kohlensäure aus der Flüssigkeit auszutreiben; denn die Reaktion war eben dann zu Ende, wenn alle Säure verbraucht war. Hätte man nun in der Flüssigkeit eine Gasentwicklung erhalten wollen, so hätte man wieder Säure zugeben müssen, was natürlich widersinnig gewesen wäre. Es wurde aber gefunden, daß, trotzdem die theoretische Menge erhalten werden kann, wenn nämlich das Auskochen, namentlich am Schluß, im Vacuum vorgenommen wird.[6])

Die Versuche wurden wie folgt ausgeführt: Als Zersetzungsgefäß diente ein Rundkolben aus Jenaerglas von 50 ccm Inhalt. Er war mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen, dessen eine Bohrung mit einem Tropftrichter, dessen andere mit dem Gasentbindungsrohr versehen war. Letzteres stellte die Verbindung mit der Bunte-Bürette her. Diese war mit Quecksilber gefüllt. Zu Anfang des Versuches beschickte ich das Zersetzungsgefäß mit $^1/_2$ g reinem, gepulvertem Kalziumkarbonat und ca. 15 ccm destilliertem Wasser. Dies wurde im Vaccum etwa 10 Minuten lang ausgekocht, um Kohlensäure zu vertreiben. Dann wurde evakuiert, durch den Tropftrichter die Säure zugegeben und 10 bis 15 Minuten bei gelindem Sieden erhalten. Durch nachfließendes, destilliertes Wasser wurde alles Gas in die Bürette getrieben, dort abkühlen gelassen und gemessen. Dann wurde dem Gas in einer Absorptionspippette mit Kalilauge die Kohlensäure entzogen, das Gas in die Bürette zurückgeholt und wieder gemessen. Die Differenz wurde auf Kohlensäure im Normalzustand umgerechnet.

---

[6]) Es scheint hier auch die Tatsache von Bedeutung zu sein, daß am Schluß noch ein Ueberschuß von Karbonat vorhanden ist. Davon ist immer ein geringer Teil in Lösung und vermindert die Löslichkeit der freien Kohlensäure.

Angewandt: 10 ccm Schwefelsäure n/10 (f = 0,9699). Das Molarvolumen der Kohlensäure beträgt 22,26 Liter; also geben diese 10 ccm Säure:

theoretisch: 10,80 ccm CO_2 (0° u. 760 mm)

gefunden:

v_t	b	t	b – w	v_o	Entsprechend % der zugesetzten Säure
12,17	725,0	15,9	714,2	10,82	100,20
12,02	727,0	13,5	717,7	10,79	99,91
12,05	723,6	13,5	714,4	10,79	99,90

Da diese Säurebestimmung genau ist, möchte ich darauf hinweisen, daß dieser Methode eine Bedeutung zukommt, die über den Rahmen dieser Arbeit hinausgeht: in vielen Fällen bieten nämlich die gewöhnlichen Titrationsmethoden Schwierigkeiten, wie Unmöglichkeit, in einer dunklen Flüssigkeit den Farbenumschlag des Indikators deutlich zu erkennen. In solchen Fällen wird sie mit Vorteil angewandt werden. Sie sollte jetzt auch verwendet werden zur Säurebestimmung in Wolle. Zu diesem Zweck wurde 0,5 g gereinigte Wolle mit 10 ccm n/10 Schwefelsäure (f = 0,9699) über Nacht stehen gelassen und dann in oben beschriebener Weise mit Kalziumkarbonat zur Reaktion gebracht. Statt 10,80 ccm CO_2 wurde gefunden:

v_t	b—w	t	v_o	Entsprechend % der zugesetzten Säure
12,75	703,7	15,8	11,2	103,7
14,77	713,0	15,0	13,2	122,2

Das Resultat überraschte sehr, denn es wäre eher zu erwarten gewesen, daß die Säure von der Wolle stark zurückgehalten wird, und infolgedessen etwas zu wenig Kohlensäure gefunden werde. Ich versuchte also durch verschiedene blinde Versuche der Ursache auf die Spur zu kommen. Zuerst wurde gereinigte Wolle mit Kalzium-

karbonat und Wasser ohne Säurezusatz im Vacuum gekocht und das entstandene Gas untersucht, es enthielt:

v_t	b—w	t	v_o	
0,62	703	16°	0,54 ccm	CO_2
0,7	707	16°	0,61 ccm	CO_2

Es scheint also, daß die Wolle an und für sich schon sauer genug ist, um aus Karbonaten Kohlensäure frei zu machen. Zwingend ist es jedoch noch nicht bewiesen, denn es wäre denkbar, daß die Wolle allein beim Kochen etwas Kohlensäure abgibt, sei es absorbierte, sei es durch eine Zersetzung entstandene; sodann wäre es möglich, daß das gelöste Karbonat sich beim Kochen im Vacuum unter Kohlensäureabgabe etwas zersetzen würde. (Dabei müßte dann eine alkalische Lösung resultieren). Die Versuche, welche diese Fragen aufklären sollten, haben ergeben:

1. Wenn man Wolle mit destilliertem, ausgekochtem Wasser 10 Minuten lang kocht, so entsteht keine Kohlensäure.

2. Wenn man reines Kalziumkarbonat mit ausgekochtem, destilliertem Wasser 10 Minuten lang kocht, so entsteht keine Kohlensäure; die Flüssigkeit ist gegen Phenolphtalein schwach alkalisch. Wird diese Alkalinität mit Säure titriert, so ergibt sich, daß sie gerade vom gelösten Karbonat herrührt. Die oben erwähnte Erscheinung läßt also keine andere Deutung mehr zu, als die, die Wolle selbst sei sauer, und treibe aus den Karbonaten Kohlensäure aus.

Schlußversuch: 0,5 g Wolle wurden 20 Minuten lang gekocht, das Gas untersucht und keine Kohlensäure gefunden. Zu dieser gekochten Wolle und ausgekochtem Wasser wurde nun reines Kalziumkarbonat gegeben und weiter gekocht: es entstand 0,46 ccm CO_2 und bei weiterem Kochen während ca. 15 Minuten entstanden wieder 0,34 ccm CO_2. Es war nicht möglich, einen scharfen End-

punkt der Reaktion festzustellen, und so etwa den Säuregrad der Wolle zu bestimmen. Mit vorliegenden Versuchen haben wir einen schönen Beweis für die sauren Eigenschaften der Wollfaser gefunden, zugleich aber auch die Unmöglichkeit eingesehen, auf diese Art freie Säure in der Wolle nachzuweisen und zu bestimmen.

Es sollte nun auf ähnliche Weise mit dem Wasserstoffäquivalent das Ziel erreicht werden.

Säurebestimmung mit dem Wasserstoffäquivalent.

Hier kam es vorerst auch wieder darauf an, aus einer Säure von bekanntem Gehalt die theoretische Menge Wasserstoff zu erhalten. Eine ähnliche Idee ist schon früher, zu einem ganz anderen Zweck ausgearbeitet worden. Carl Ulsch beschreibt[7]) einen Weg zur Bestimmung von Salpetersäure, der auf dem Prinzip beruht, daß ein Gemisch aus Schwefel- und Salpetersäure mit Eisen versetzt wird, wobei die Salpetersäure zu Ammoniak reduziert wird; das Ammoniak bindet die unveränderte Schwefelsäure, und die zuletzt noch freie Schwefelsäure wirkt auf das Eisen unter Bildung von Ferrosulfat und Wasserstoff. Letzterer wird gemessen. Sodann wird die Acidität der Mischung in einer andern Probe bestimmt und berechnet. wie viel Wasserstoff daraus entstehen müßte, wenn die gesamte Säuremenge Wasserstoff liefern würde. Der Fehlbetrag, das „Wasserstoffdefizit“, gibt nun einen Anhaltspunkt zur Berechnung der Salpetersäure. Den einer gemessenen Säuremenge äquivalenten Wasserstoff hat Ulsch auf zwei Arten erhalten können, erstens, indem er reines, reduziertes Eisen schwach verkupferte und mit Säure zersetzte, und zweitens, indem er das reine Eisen vor der Zersetzung mit 5-prozentiger Platinlösung platinierte. Für

---

[7]) Ztschr. Anal. Ch. **30**, 175 (1891).

unsere Versuche waren wir aber nicht an die Verwendung von Eisen gebunden wie Ulsch, vielmehr konnten wir irgend ein anderes Metall anwenden. Besondere Vorteile scheint ein solches zu bieten, das mit Säure schneller reagierte und schneller den theoretischen Wert an Wasserstoff liefert.

Versuche, den einer bekannten Säuremenge äquivalenten Wasserstoff zu erhalten. Als Apparat diente ein Zweischenkelrohr (in Form eines umgekehrten Y), in dessen einem Schenkel das Metall, in dessen anderem die Säure war. Dieses Zersetzungsgefäß war mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch dessen Bohrung ein Glasrohr führte, welches die Verbindung mit der Gasmeßbürette herstellte. Zum Versuch wurde das Zersetzungsgefäß, wie angegeben, beschickt, mit der Gasbürette verbunden und Volum, Temperatur und Barometerstand abgelesen. Sodann wurde durch Kippen des Zweischenkelrohres bewirkt, daß das Metall in die Säure hineinfiel und zur Reaktion kam. Je nachdem wurde nun erwärmt, oder gelinde gekocht wieder auf die ursprüngliche Temperatur abgekühlt und Volum und übrige Daten wieder abgelesen. Die Volumenzunahme entsprach dem gebildeten Wasserstoff.

Für jeden Versuch wurden angewandt 10 ccm n/10 Schwefelsäure (f = 0,9699), welche theoretisch = 10,88 ccm Wasserstoff von 0° und 760 mm geben.

Mit Magnesium, Aluminium, Kadmium, Zink und Eisen wurden Versuche ausgeführt, aber nur mit Eisen konnten gute Resultate erhalten werden.

Magnesium, Aluminium und Zink ergaben unter Bildung basischer Salze stets zu hohe Werte für Wasserstoff (statt 10,88 ccm wurden bei Anwendung von Magnesium beispielsweise 30 ccm Wasserstoff erhalten, ohne daß dann die Reaktion zum Stillstand gekommen wäre). Kadmium

dagegen lieferte maximal 4,1 ccm, wahrscheinlich infolge hohen Oxydgehaltes.

Eisen. Ein Präparat, „Eisen, reduziert, zur Analyse pulv. Kahlbaum“, ergab 3,5 und 4,8 ccm, was auf einen großen Oxydgehalt schließen läßt. Ich verwendete dann reinen Eisendraht, wie er etwa für Titerstellungen gebraucht wird, und habe damit befriedigende Resultate erzielt. Es wurde z. B. ein Eisendraht von ca. $^1/_{10}$ g (nicht genau abgewogen) mit Kupferpulver bestreut und zum Versuch verwendet; in der sauren Flüssigkeit bildete sich sofort ein Kupferüberzug über das Eisen und die Reaktion ging rasch vonstatten. Das anfangs gemessene Gasvolum stimmte ganz gut zu den berechneten Werten:

Versuche:

v_t	b—w	t	v_o	En sprechend % der Theorie
12,23	707	18°	10,70	98,35
12,18	705	18°	10,6	97,43
12,16	715	18,1°	10,73	98,62

Das Gasvolum nahm aber dann unter Bräunung der Flüssigkeit stetig ab; namentlich wurden zu kleine Resultate erhalten, wenn längere Zeit auf mäßig hoher Temperaratur gehalten wurde. Dies kommt daher, daß der Luftsauerstoff die Eisenvitriollösung oxydiert. Dabei verschwindet der Sauerstoff, und um so viel weniger Gasvolumen, also Wasserstoff, wird gefunden. Es wurden deshalb alle folgenden Versuche in einer Stickstoffatmosphäre gemacht (auch Leuchtgas wurde versucht und hat sich bewährt). So wurde ein konstant bleibendes Volumen erhalten.

Versuche:

v_t	b—w	t	v_o	% der Theorie
12,32	709	16,5°	10,83 ccm	99,54
12,23	707	13°	10,86 ccm	99,82

Die gleichen Resultate ergaben sich auch, wenn der Eisendraht statt mit Kupfer, mit Platin aktiviert wurde. Zum Aktivieren gab ich zum Draht in einem Reagensglas einige ccm einer einprozentigen Platinichlorwasserstoffsäure, erhitzte einige Minuten, goß die Platinlösung ab (diese konnte wiederholt verwendet werden) und wusch vom Eisendraht die anhaftende Säure gründlich ab.

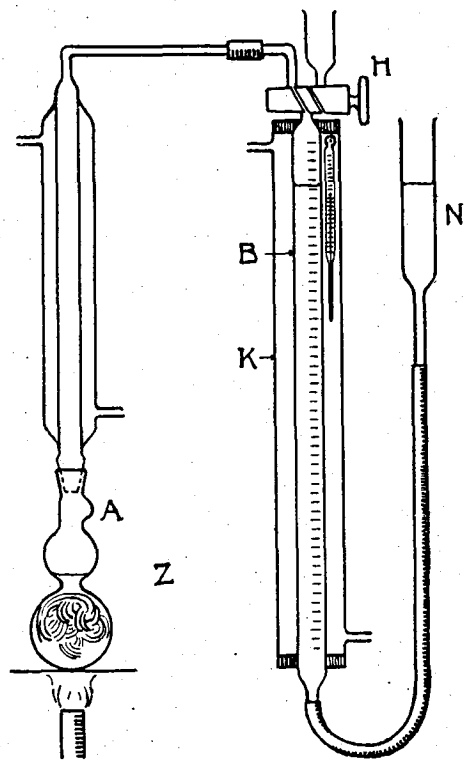
Diese Säurebestimmungs-Methode wurde jetzt auf Wolle angewandt.

Die Säurebestimmung in Wolle durch das Wasserstoffäquivalent.

Zur Bestimmung freier Schwefelsäure in Wolle nach der Säurebestimmungs-Methode mit dem Wasserstoffäquivalent erwies sich der in beigefügter Figur (Seite 48) abgebildete Apparat als zweckmäßig. Z ist das Zersetzungsgefäß aus Resistenzglas. Es hat in der Mitte eine Verengung, um zu verhindern, daß die Wolle an die Oberfläche kommt, und sich so der Reaktion entzieht, und daß sie beim Abkühlen Gase absorbiert, wenn sie mit dem Gasraum in Berührung kommt. Bei A befindet sich eine kleine Ausbauchung zur Aufnahme des Eisendrahtes. Am Kühler ist das innere Rohr aus Resistenzglas, weil das möglichst wenig Alkali abgibt. B ist die Gasmeßbürette, die mit einem Dreiweghahn versehen ist. Sie ist vom Kühlmantel K umgeben.

Eine abgewogene Menge gesäuerter Wolle wird in den untern Teil des Zersetzungskolbens Z gebracht, dann so viel destilliertes Wasser zugegeben, daß es gerade bis zur Verengerung reicht. Jetzt wird einige Minuten ausgekocht, um Luft und Kohlensäure zu vertreiben. Man stellt das Zersetzungsgefäß zum Abkühlen in kaltes Wasser, füllt die ganze Apparatur mit Stickstoff (oder Wasserstoff, oder Leuchtgas), indem man das Gas durch den

Trichter in die Bürette einleitet; durch Senken des Niveaurohres N füllt man die ganze Bürette, dann stellt man die Verbindung von der Bürette zum Kühler her und läßt alles Gas dort austreten. Das Füllen und Entleeren wird einigemale wiederholt, um sicher zu sein, daß keine Luft mehr im Apparat ist. Zuletzt nimmt man noch eine Bürette voll Gas, schließt den Hahn H, hebt das Niveau-Rohr hoch und bringt dadurch das Gas unter Druck. Nun bringt man in den inzwischen abgekühlten Kolben bei A das gewaschene, aktivierte Eisendrähtchen[8]) und bläst durch einen kräftigen Stickstoffstrom die Luft aus dem Zersetzungsgefäß heraus. Man bringt nun den Zersetzungs-Kolben mit Hilfe des Schliffes unten an das Kühlrohr, stellt mit dem Dreiweghahn die Verbindung von der Bürette zum Kühler her; der unter Druck gewesene Stickstoff strömt hinüber und bläst an der Oberfläche wieder eingetretene Luft weg. Das ganze Zersetzungsgefäß wird nun in ein Wasserbad (z. B. ein Becherglas mit Wasser von Zimmer-



[8]) Vgl. Seite 46 oben.

temperatur) gestellt und der Apparat bis zur Volumenkonstanz des eingeschlossenen Gases stehen gelassen, was nach 10 Minuten erreicht ist. Dann stellt man Atmosphärendruck her, indem man durch H Gas ausströmen läßt. Ist das erreicht, so läßt man das in der Bürette befindliche Gas austreten und stellt die Verbindung von der Bürette zum Zersetzungsgefäß her. Jetzt mißt man die Temperatur des Wasserbades beim Zersetzungsgefäß (in der Figur nicht angegeben) und den Barometerdruck, entfernt das Wasserbad beim Zersetzungskolben, senkt das Niveaurohr, und stellt mit dem Dreiweghahn die Verbindung vom Zersetzungsgefäß zur Bürette her. Durch leichtes Klopfen an die Glaswand läßt man das bei A befindliche Eisendrähtchen in die Flüssigkeit fallen und beginnt nun mit dem Erhitzen. Man soll den Brenner möglichst so einstellen, daß die Flüssigkeit gerade noch kocht; heftiges Sieden muß vermieden werden, da sich sonst die Wolle zersetzt und nicht mehr alle Säure mit dem Eisen reagieren kann. Gut ist es, wenn man die einzelnen Dampfblasen gerade noch deutlich zählen kann; dann ist man auch sicher, daß genügend Bewegung in der Flüssigkeit ist, und alle Säure zur Reaktion kommt. Nach 15 bis 18 Stunden ist die Reaktion beendet. Nach dieser Zeit unterbricht man also das Erhitzen, bringt das Zersetzungsgefäß wieder in das Wasserbad und stellt dort wieder dieselbe Temperatur her, wie vor dem Versuch. Dadurch wird erreicht, daß diese Temperatur in der Berechnung nicht mehr berücksichtigt werden muß. Ferner mißt man die Temperatur im Kühlmantel, das Volum des Gases in der Bürette (das jetzt der Volumvermehrung während des Versuches entspricht und somit dem entstandenen Wasserstoff gleich sein muß) und den Barometerdruck. Meist wird letzterer keine große Differenz gegenüber der ersten Ablesung aufweisen; dann kann man das in der Apparatur von Anfang an vorhandene Gas als gleich geblieben

annehmen. Das neu entstandene Gas befindet sich in der Meßbürette; dessen Temperatur wird im Kühlmantel abgelesen. Sollte eine wesentliche Barometerdifferenz eingetreten sein, so muß das Volum des vorher vorhandenen Gases extra auf den neuen Zustand umgerechnet werden und so in Rechnung gebracht werden.

1. Versuch. $^1/_2$ g reine Wolle wurde mit 10 ccm n/10 Schwefelsäure getränkt und, wie vorhin beschrieben, zur Analyse gebracht. Das Eisen wurde mit Kupfer aktiviert, die Luft durch Stickstoff verdrängt. Das ergab:

$v_t = 12{,}4$ ccm; $t = 17^0$; $b = 719{,}4$; $b—w = 706$ mm;
$v_o = 10{,}85$ ccm

entsprechend 99,73 % der angewandten Säure.

2. Versuch wurde analog ausgeführt, mit dem Unterschied, daß nur 5 ccm Säure angewandt wurden.

$v_t = 6{,}2$ $b—w = 708$ $t = 17{,}3$ $v_o = 5{,}44$

entsprechend 100,0 % der angewandten Säure.

3. Versuch. Kontrolle von Nr. 2.

$v_t = 6{,}3$ $b—w = 703$ $t = 22^0$ $v_o = 5{,}4$ ccm,

entsprechend 99,26 % der angewandten Säure.

4. Versuch. Der gleiche Draht, der zum vorigen Versuch gedient hat, wurde wieder verwendet. Die Versuchsdauer betrug 17 Stunden.

$v_o = 12{,}25$ $b—w$ 712,3 $t = 16^0$ $v_o = 10{,}85$ ccm,

entsprechend 99,73 % der angewandten Säure.

5. Versuch. Angewandt 0,5 g Wolle, 10 ccm Schwefelsäure, der Eisendraht war mit Platin aktiviert, und die Luft im Apparat durch Leuchtgas ersetzt.

$v_t = 12{,}4$ $b—w = 706$ $t = 18^0$ $v_o = 10{,}80$ ccm,

entsprechend 99,26 % der angewandten Säure.

6. Versuch. Dieser Versuch wurde mit einer andern Wollsorte ausgeführt. Eine reine, gebleichte Handelswolle wurde so lange mit destilliertem Wasser ausgewaschen, bis keine Spur freier Säure mehr darin nachweisbar war. Von dieser Wolle wurde 1 g verwendet. Der Eisendraht war platiniert, die Luft durch Leuchtgas verdrängt.

$v_t = 6{,}12$ $b - w = 709$ $t = 14^0$ $v_0 = 5{,}42$ ccm, entsprechend 99,63 % der angewandten Säure.

7. Versuch. Kontrolle von Nr. 6.

$v_t = 6{,}1$ $b - w = 704$ $t = 14{,}5$ $v_0 = 5{,}37$ ccm, entsprechend 98,71 % der angewandten Säure.

8. Versuch. Analog den vorigen, jedoch mit 10 ccm Schwefelsäure. Es wurde gefunden:

$v_t = 12{,}35$ $b - w = 707$ $t = 14^0$ $v_0 = 10{,}82$ ccm, entsprechend 99,45 % der angewandten Säure.

Bei sorgfältigem Arbeiten sind immer gute Resultate erhalten worden; wurde aber z. B. unterlassen, zu Beginn das Wasser genügend auszukochen, so mußte natürlich zu viel gefunden werden. Als Fehlerquellen für einen Minderbefund kommen hauptsächlich in Betracht: 1. zu starkes Kochen der Wolle; dann wird nämlich die Wollfaser zersetzt und es bilden sich Spaltprodukte, welche Säure binden; 2. mangelhafter Ausschluß der Luft.

Mit Vorstehendem haben wir bewiesen, daß mit unserer neuen Methode die freie Schwefelsäure in reiner Wolle einwandfrei bestimmt werden kann. Für die Technik wird aber nie eine so reine Wolle, wie sie bei unsern Versuchen vorlag, in Frage kommen, sondern man wird es meist mit Tüchern zu tun haben, die außer der Keratinsubstanz noch Fette, Seifen, Farbstoffe und Salze enthalten. Die Versuche wurden nun auch auf solche Wolltuche ausgedehnt.

Versuche mit Wolltüchern.

1. Versuch. 1,0 g Wolltuch, das keine freie Säure enthielt, wurde mit 5 ccm n/10 Schwefelsäure imprägniert und nach obiger Methode analysiert. Gefunden:

$v_t = 4{,}85$ b—w = 712 $t = 16^0$ $v_o = 4{,}30$ ccm

entsprechend 79,04 % der angewandten Säure.

2. Versuch. Dieser entsprach in allen Teilen dem ersten, es wurden aber statt 5 ccm deren 10 angewandt. Resultat:

$v_t = 11{,}2$ b—w = 705 $t = 17{,}8^0$ $v_o = 9{,}75$ ccm,

entsprechend 89,61 % der angewandten Säure.

Es wurde also in beiden Versuchen zu wenig gefunden, und zwar ist der Fehler in beiden Fällen genau gleich (I. Vers.: 1,14 ccm; II. Vers.: 1,13 ccm). Es sind also auf der Wolle tatsächlich säurebindende Substanzen anwesend, welche einen konstanten Betrag der zugesetzten Säure neutralisieren. Als solche wurden hauptsächlich Kalkseifen gefunden.

Vergleich der Gasvolumetrischen- und der Titrations-Methode.

Ein Stück gesäuertes Militärtuch wurde im Soxhlet'schen Apparat 50 Stunden lang mit Wasser extrahiert und gefunden

1,61 Gewichtsprozente freie Schwefelsäure.

Eine andere Probe desselben Tuches wurde nach der neuen, Gasvolumetrischen Methode untersucht. Gefunden:

1,70 Gewichtsprozente freie Schwefelsäure.

Versuche zur Bestimmung von Salzsäure, Essigsäure und Ameisensäure in Wolle.

Da diese Säuren flüchtig sind, und deshalb im Soxhlet-Apparat mit dem Wasser den Kreislauf machen würden, mußte das Kochgefäß jeweils mit einem Ueberschuß an Alkali beschickt werden, um mindestens alle extrahierte Säure zu neutralisieren.

Salzsäure: Angewandt 0,5 g Wolle, die mit 10 ccm n/10 Salzsäure getränkt war. Im Kochgefäß befanden sich 11 ccm n/10 Natronlauge. Extraktionszeit: 5 Stunden. Gefundene Säure in Prozenten der angewandten Menge = 100,6 %.

Essigsäure: Angewandt 0,5 g Wolle, 10 ccm n/10 Essigsäure. Nach 5-stündiger Extraktion wurden zurückgefunden 100,3 % der angewandten Menge.

Ameisensäure: Angewandt 0,5 g Wolle und 10 ccm n/10 Ameisensäure. Nach 5-stündiger Extraktion wurde zurückgefunden 99,3 % der angewandten Menge. Man sieht also, daß die andern Säuren wesentlich leichter als die Schwefelsäure zu bestimmen sind.

Interessant war die Frage, ob die Säuerung der Wolle mit solchen flüchtigen Säuren überhaupt so bedeutungsvoll sei, wie die mit Schwefelsäure, ob nicht viel mehr diese flüchtigen Säuren beim Trocknen entweichen. Um das zu entscheiden, wurden Wollproben von je 0,5 g Salzsäure, Essigsäure und Ameisensäure imprägniert und 18

Stunden bei 115 bis 120° getrocknet. Die so getrockneten Wollen wurden dann gleich wie im vorigen Versuch extrahiert. In allen drei Fällen konnte noch deutlich freie Säure nachgewiesen werden. Die Salzsäure wurde überdies mit Silbernitrat, die Essigsäure mit der Kakodylreaktion nachgewiesen.

	Zugesetzte n/10 Säure in ccm	Nach dem Trocknen zurückgebliebene n/10 Säure in ccm	In Prozenten der zugesetzten Säure
Salzsäure	10,92	1,4	12,8 %
Essigsäure	6,54	1,07	16,4 %
Ameisensäure	7,87	0,8	10,2 %

Man ersieht also aus diesen Versuchen, daß auch die flüchtigen Säuren in der Wolltuchfabrikation nicht vernachlässigt werden dürfen; auch sie werden mit relativ großer Kraft von der Wollfaser zurückgehalten.

Bestimmung der flüchtigen Säuren auf gasvolumetrischem Wege.

Es wurde gefunden, daß sich die neue Methode sehr wohl anwenden läßt auf Salzsäure, nicht aber auf Essig- und Ameisensäure. Bei den letzteren wird zu wenig Säure gefunden.

Versuch mit Salzsäure. Angewandt: 0,5 g reine Wolle, die mit 7 ccm Salzsäure n/10 (f = 1,0923), entsprechend 8,59 ccm Wasserstoff getränkt war. Gefunden wurde:

$v_t = 9{,}74$ ccm $b—w = 705{,}6$ $t = 15°$ $v = 8{,}58$,

entsprechend 99,89 % der zugesetzten Säure.

Versuch mit Essigsäure. Es wurden 10 ccm Essigsäure angewandt, die theoretisch 8,03 ccm Wasserstoff geben sollten. Gefunden wurde:

$v_t = 4{,}9$ $b—w = 712$ $t = 16°$ $v_o = 4{,}33$ ccm,

entsprechend 53,9 % der zugesetzten Säure.

Versuch mit Ameisensäure. Es wurden 10 ccm Ameisensäure angewandt, entsprechend 8,33 ccm Wasserstoff. Gefunden:

$v_t = 7{,}1$ $b—w = 711{,}5$ $t = 16^0$ $v_o = 6{,}28$ ccm, entsprechend 75,4 % der zugesetzten Säure.

Versuche zur Bestimmung freier Schwefelsäure in Leder.

In der modernen Leder-Industrie findet die Schwefelsäure ausgedehnte Anwendung. Schon die rohen Häute und Felle werden mit Kochsalz und Schwefelsäure imprägniert, „gepickelt“, um sie vor Fäulnis zu bewahren. Dann werden die Häute mit ca. $^1/_2$-prozentigen Schwefelsäurelösungen behandelt zum Enthaaren, zum Entkalken und zum Schwellen. Beim Gerbeprozeß selbst kommt in vielen Fällen schweflige Säure zur Anwendung, um die Löslichkeit gewisser Extrakte zu erhöhen. Diese schweflige Säure oxydiert sich zum Teil zu Schwefelsäure und bleibt als solche im Leder. Nach dem Gerben folgt in vielen Fällen eine Schwefelsäurebehandlung, um das Leder heller zu machen, ebenso wird beim Färben und beim Zurichten in vielen Fällen Schwefelsäure angewandt.

Bis heute ist noch keine einwandfreie Methode gefunden worden, die in allen Fällen die unmittelbare Bestimmung der freien Schwefelsäure ermöglicht. Die Schwierigkeiten liegen namentlich darin, daß in neuerer Zeit künstliche Gerbstoffe verwendet werden, die Stoffe enthalten, welche bei den gewöhnlichen Bestimmungsmethoden zu Schwefelsäure oxydiert werden. —

Die ersten, die eine gute Bestimmung freier Schwefelsäure neben Sulfaten aufgestellt haben, sind Balland und

Maljean.[1]) Nach ihnen verfährt man wie folgt: Zur Bestimmung der Sulfate in Ledersorten wendet man 20 g an, schneidet das Material in kleine Stückchen und durchfeuchtet zunächst 10 g davon mit einer Sodalösung (1 : 100), äschert dieselben, nachdem man sie vollständig ausgetrocknet hat, ein. Die Asche behandelt man mit Salpetersäure und verdünnt dann mit Wasser und filtriert, so daß das Filtrat 30—40 ccm ausmacht. Aus demselben fällt man in üblicher Weise die Schwefelsäure als Bariumsulfat und bringt letzteres zur Wägung. Die andern 10 g trocknet man ohne Zusatz von Natriumkarbonat aus und bestimmt den beim Trocknen entstandenen Gewichtsverlust, welcher den Wassergehalt des Leders angibt. Man verascht dann die Probe und bestimmt in üblicher Weise die Schwefelsäure wie oben. Zieht man das Gewicht des zuletzt gefundenen Schwefels von dem zuerst gefundenen ab, so läßt sich die Menge eines eventuellen Schwefelsäurezusatzes erkennen.

Diese Methode galt lange als die klassische; aber so einfach und klar ihr Prinzip ist, so weist sie doch in gewissen Fällen Mängel auf, die ihre Anwendbarkeit in Frage stellen können. Es wurden denn auch fortwährend Verbesserungsvorschläge gemacht, die bald diesen, bald jenen Punkt ins Auge faßten. Meunier[2]) empfiehlt beim Veraschen mit Potasche, Kalisalpeter zuzusetzen. Für die Bestimmung des gesamten Sulfates hat er auch gute Resultate erzielt durch Verbrennen des mit Kalziumnitrat getränkten Leders im Sauerstoffstrom. Päßler und Arnoldi[3]) schlugen vor, die Verbrennungstemperatur möglichst tief zu halten: Rehbein[4]) vermeidet den Mangel der alten

---

[1]) Compt. rend. **119**, 913 (1894).
[2]) Collegium (1906) 15, 296.
[3]) Collegium (1908) 358.
[4]) Leder-techn. Rundschau **13**, 97 (1913).

Methode, daß beim Veraschen schwefelhaltige, flüchtige Verbindungen entstehen und verloren gehen, dadurch, daß er im Dennstedt'schen Ofen verbrennt. Er verfährt so: In einem Dennstedt'schen Verbrennungs-Ofen bringt man in einem ca. 60 ccm langen Verbrennungsrohr einige Gramm des fein gemahlenen Leders im Porzellan oder Platinschiffchen unter ständiger Sauerstoffzuführung zur Verbrennung. Als Kontaktsubstanz dient eine mit Platinquarz ausgefüllte Platinspirale, als Absorptionsflüssigkeit destilliertes Wasser mit etwa 1 g Natriumsuperoxyd-Zusatz. Der in Form von Schwefelsäure übergetriebene Schwefel wird als Bariumsulfat bestimmt. — Paul Nicolardot machte vergleichende Untersuchungen mit verschiedenen Methoden. Er kommt zum Schluß, daß die offiziell anerkannte Methode von Balland und Maljean keine ganz sichern Resultate liefert und schlägt vor, die Verbrennung in einer unter Druck stehenden Bombe mit freiem Sauerstoff vorzunehmen. Die alte Balland- und Maljean'sche Methode war aber im allgemeinen recht gut brauchbar, so lange nicht mit künstlichen Gerbstoffen gearbeitet wurde. Sind aber sulfitierte Extrakte angewandt worden, so wird mit der alten Methode insofern ein Fehler gemacht, als auch aller organische Schwefel als freie Schwefelsäure mitgerechnet wird, der in diesen sulfitierten Extrakten enthalten ist, obschon diese selbst weder freie noch gebundene Schwefelsäure aufweisen. Diesen gebundenen Schwefel ermittelt Dufour[5]) in den Protocatechingerbstoffen durch Fällen mit Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure, Veraschen des Niederschlages nach Zusatz von Soda, Lösen des Rückstandes in salpetersäurehaltigem Wasser und

---

[5]) Ueber die Untersuchung und die Best. sulfitierter Extrakte bezw. der schwefelhaltigen Bestandteile in ihrem Gerbstoffe und über einen großen Fehler der offiziellen Methode zur Best. der freien Schwefelsäure in Leder. Collegium (1914) 613.

Wägen des auf Zugabe von Chlorbarium abgeschiedenen Bariumsulfates. Bei Extrakten von Sulfitzellulose und Neradol muß die Fällung mit Cinchonin erfolgen.

Die Schwierigkeiten wurden mit steigender Verwendung der künstlichen Gerbstoffe immer größer, so daß man vielfach wieder zur alten Jean'schen Methode zurückgriff, bei der man doch sicher sein konnte, keine freie Schwefelsäure zu finden, wo keine vorhanden war. Jean[6]) arbeitete so: Das gepulverte und getrocknete Leder wird im Soxhlet-Apparat mit absolutem Alkohol vollständig extrahiert. Dem Alkohol wird Alkali zugegeben, um die Säure zu binden. Nach beendeter Extraktion wird der Alkohol abdestilliert und die Schwefelsäure gewichtsanalytisch bestimmt. Diese Methode ist aber, wie in der Folgezeit vielfach durch Experimente erwiesen ist, ungenügend, das heißt, sie ergibt oft viel zu tiefe Resultate (Veitsch fand damit 6 mal weniger als nach Balland und Maljean), während aber anderseits durch den absoluten Alkohol wirklich nur freie Säure extrahiert wird, also auf keinen Fall zu viel gefunden werden kann.

Einen neuen Weg zur Lösung des Problems ging vor einigen Jahren Päßler, indem er die von Georgievics für Wolle und Säure nachgewiesenen Gesetze auf Leder anwandte und so eine physikalisch-chemische Methode schuf. Er berichtete darüber in einem Vortrag an der Jahresversammlung der Deutschen Sektion des Internationalen Vereins der Lederindustriechemiker am 21. Juni 1914. Er hat festgestellt, daß tatsächlich auch bei Leder eine Gesetzmäßigkeit vorhanden ist. Dann hat er einen kleinen Apparat konstruiert, in dem ein zu untersuchendes Stück Leder in eine Membranhülle gelegt wird. Diese Membran wird in ein mit Wasser gefülltes Becherglas, welches Con-

---

[6]) Rev. Chim. analyt. 3, 13 (1895).

gorot als Indikator enthält, hineingehängt. Es findet nun eine Dialyse statt. Die Schwefelsäure diffundiert in das Wasser, während der kolloidale Gerbstoff, welcher durch seine Farbe die Reaktion stören würde, zurückgehalten wird. Durch Titrieren der Lösung mit Barythydrat, Behandeln des Niederschlages mit Salzsäure und gewichtsanalytische Bestimmung des ungelösten Bariumniederschlages kann der Gehalt an Schwefelsäure quantitativ ermittelt werden.

Lauffman, der dieses Verfahren untersucht hat, weist darauf hin[7]), daß, wenn das Leder nichtflüchtige organische Säuren enthält, der Nachweis von freier Mineralsäure nach Päßler überhaupt nicht erbracht werden kann.

Wir haben nun versucht, die neue Methode, die wir zur Bestimmung der freien Schwefelsäure in Wolle ausgearbeitet hatten, auch auf die Analyse von Leder anzuwenden.

Versuchsmaterial war ein lohgares Leder, das bei 100° getrocknet wurde. Das spröde Material wurde dann mit der Bohrmaschine fein geraspelt und wurde so für die folgenden Versuche verwendet.

Säurebestimmung nach Jean. Um einen Vergleich mit den andern Methoden zu bekommen, bestimmte ich zunächst den Säuregehalt durch Extraktion mit Alkohol im Soxhlet-Apparat bis zur Erschöpfung (Versuche mit Wasser mißlangen, weil bevor alle Säure aus dem Leder herausgebracht wurde, schon der größte Teil des Leders in Leim übergeführt war und sich im Extrakt befand). Der alkoholische Extrakt wurde mit Wasser verdünnt und mit NaOH (Methylorange) titriert. Daraus berechnete Schwefelsäure = 1,23 % H_2SO_4.

---

[7]) Ledertechn. Rundschau **7**, 105.

Gasvolumetrische Versuche. Je 1 g Leder wurden genau gleich analysiert, wie dies auf Seite 47 für Wolle beschrieben ist. Die so enthaltenen Daten sind:

v_t	b—w	t	v_o	% H_2SO_4
5,6	713	15°	4,98	2,18 %
5,15	705	15,2°	4,53	1,98 %

Wir sehen also, daß wir nach dieser gasvolumetrischen Methode höhere Werte erhalten, als dies mit der Jean'schen Methode der Fall ist. Auch bei dieser gasvolumetrischen Methode ist es aber völlig ausgeschlossen, freie Säure zu finden, wenn keine da ist. Dies wird durch folgenden blinden Versuch gezeigt: 1 g Leder wurde ohne Zugabe des Eisendrahtes über Nacht gekocht und dabei keine Zunahme des Gasvolums beobachtet. Ob aber tatsächlich alle freie Säure gefunden wird, müßte durch weitere, ausgedehntere Versuchsreihen erwiesen werden, die aber außerhalb des Rahmens meiner Arbeit liegen.

Die gasvolumetrische Methode hätte gegenüber den andern den theoretischen Vorteil, daß dabei wirklich nur die Wasserstoffjonen eine Rolle spielen, so daß also auch bei Gegenwart von andern schwefelhaltigen Substanzen keine Fehler auftreten können, und den praktischen Vorteil, der allen gasvolumetrischen Methoden gemeinsam ist, daß, wenn die Apparatur einmal eingerichtet ist, die Bestimmung sehr wenig Arbeit verursacht. —

Vita.

Ich, Ernst Hofmann, wurde am 8. September 1893 als ältester Sohn des Fabrikanten Ernst Hofmann, von Hagenbuch, in Uznach geboren. Ich besuchte dort die Primar- und Sekundarschule, trat dann im Frühjahr 1908 in die dritte Klasse des Gymnasiums der Kantonsschule St. Gallen ein, wo ich nach 5 Jahren, im März 1913, die Maturitätsprüfung ablegte. Im Herbst des gleichen Jahres begann ich meine Studien an der chemischen Abteilung der Eidgen. techn. Hochschule in Zürich und habe mir im Frühjahr 1917 das Diplom als Ingenieur-Chemiker erworben. Die folgenden vier Semester war ich Unterrichtsassistent bei Herrn Prof. Dr. Bosshard und habe in dieser Zeit unter seiner Leitung vorstehende Promotionsarbeit ausgeführt.