

Aus dem Institut für Textil- und Gerbereichemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Über die Beeinflussung der Lichtabsorption von Cr-III durch polare Gruppen einiger organischer Verbindungen.

(Zur Theorie der mineralischen Gerbung.)

Von E. Elöd, Th. Schachowskoy und H. Pfeifer (z. Z. Heidelberg).

(Eingegangen am 22. Januar 1941)

Es wurde wiederholt die Ansicht vertreten, daß bei der Chromgerbung hauptsächlich das Eintreten von Karboxyl- und Aminogruppen der Proteinsubstanz in die innere Sphäre des Chromkomplexes maßgebend sein soll. Auch A. Küntzel und C. Riess¹⁾ haben sich dieser Auffassung angeschlossen, auf Grund von Ergebnissen bei Messungen der Lichtabsorption von Chromlösungen in Anwesenheit von Gelatine, Glykokoll, Tripeptid usw. Sie vertraten hierbei eine Ansicht, die von der von E. Elöd und Th. Schachowskoy²⁾, die schon früher ähnliche Versuche durchgeführt haben, eine formelle Abweichung aufweist. Hierauf wollen wir a. a. O. eingehen.

Außer Amino- und Karboxylgruppen besitzt die Proteinsubstanz bekanntlich NH- und CO-Gruppen in der hauptvalenzmäßigen Peptid-Bindung, diese könnten sich als polare Gruppen — rein theoretisch betrachtet — ebenfalls an der Reaktion beteiligen. Ob und in welchem Maße auch diese Gruppen die Lichtabsorption des Chrom—Gelatine-Systems beeinflussen, läßt sich durch Versuche mit Gelatine selbst nicht entscheiden, da hier diese und andere polare Gruppen gleichzeitig nebeneinander vorhanden sind; außerdem können die Verhältnisse noch durch die kolloidchemischen Eigenschaften der Gelatine kompliziert werden.

Es schien uns daher von Interesse, an Hand einiger Modellversuche mit einfachen, die entsprechenden polaren Gruppen einzeln enthaltenden Verbindungen die Verhältnisse näher zu prüfen, um auf diese Weise unter Umständen für die Beeinflussung der Lichtabsorption die eine oder andere der theoretisch in Frage kommenden polaren Gruppen außerhalb der Betrachtungen stellen zu können. Wir sind uns darüber im klaren, daß die weiter unten beschriebenen Reaktionen im Gegensatz zu den Verhältnissen bei Kollagen bzw. Gelatine im homogenen System stattfinden und daß dabei die möglicherweise durch Nachbarschaft verschiedener polarer

Gruppen im Kollagen verursachte Verstärkung der Wechselwirkungen fehlt.

1. Verlauf der Lichtabsorption einer wässrigen Chromchloridlösung: Um die Beeinflussung der Lichtabsorptionsbande von Cr-III durch die uns interessierenden polaren Gruppen beurteilen zu können, ist es zunächst notwendig, die zeitliche Änderung der Lichtabsorption einer wässrigen Chromlösung unter den Bedingungen der üblichen Gerbung zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurde eine wässrige Lösung von Chromchlorid „Merck“ in einer Konzentration von 0,38 Proz. Cr hergestellt und mit dem Pulfrich-Stufenphotometer der Firma Zeiss auf ihre Lichtabsorption untersucht. Die Messungen wurden mit den 10 S-Filtern 43—72 durchgeführt und so lange fortgesetzt, bis in der Lichtabsorption keine Änderung mehr beobachtet werden konnte. Gleichzeitig wurden vor jeder Messung die p_H -Werte ermittelt. Es wurde festgestellt, daß der anfängliche p_H -Wert von 3,5 im Gleichgewichtszustand auf $p_H = 2,5$ gesunken war. Die zeitliche Änderung der Lichtabsorption und die Lage des Maximums im Gleichgewicht sind aus Fig. 1 zu entnehmen³⁾.

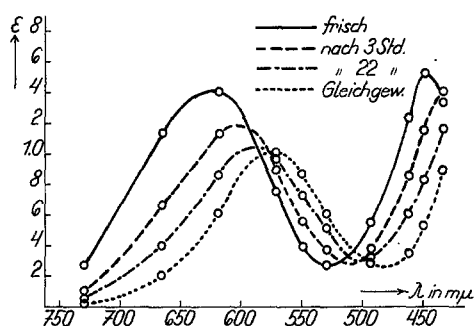


Fig. 1. Lichtabsorptionsmessungen an einer wässrigen Lösung von Chromchlorid beim eigenen p_H .

Da die möglichen Verhältnisse nicht nur bei diesen niederen p_H -Werten von Interesse waren, sondern auch in den p_H -Bereichen von etwa 4—5 (optimale Wechselwirkung), wurde eine frische Chromchlorid-Lösung der gleichen Konzentra-

¹⁾ A. Küntzel und C. Riess, Collegium 1936, 138ff.

²⁾ E. Elöd und Th. Schachowskoy, Collegium 1933, 701; 1934, 414; Kolloid-Z. 69, 79 (1934); E. Elöd, Th. Schachowskoy und R. Sinn, Collegium 1937, 264; E. Elöd und Th. Schachowskoy, Kolloid-Beih. 51, 97ff. (1939).

³⁾ Vgl. hierzu auch N. Bjerrum, Z. angew. Chem. 1909, 140.

tion mit NaOH auf $p_H = 4,8$ gebracht und sofort auf ihre Lichtabsorption untersucht. Dann wurde die Lösung altern gelassen, wobei der p_H -Wert sank. Dieser wurde jeweils vor dem Messen mit NaOH wieder auf 4,8 aufgebessert. Um die Konstanz der Konzentration der Lösungen in bezug auf Cr-III zu wahren, wurden die zugefügten Flüssigkeitsmessungen von vornherein berücksichtigt. Das Einstellen und Messen wurde bis zur Konstanz der p_H - und Lichtabsorptionswerte fortgeführt. In der Nähe des Gleichgewichtes erforderte die Einstellung des p_H -Wertes äußerste Sorgfalt und Vorsicht, da die Lösung in diesem Zustand sehr nahe an ihrem Flockpunkt ist und sehr leicht Trübungen durch ausgeschiedenes Chromhydroxyd auftreten. Zur Einstellung des p_H -Wertes genügen hier winzige Mengen einer wesentlich schwächeren NaOH-Lösung. Die gemessenen Werte sind aus Fig. 2 zu entnehmen.

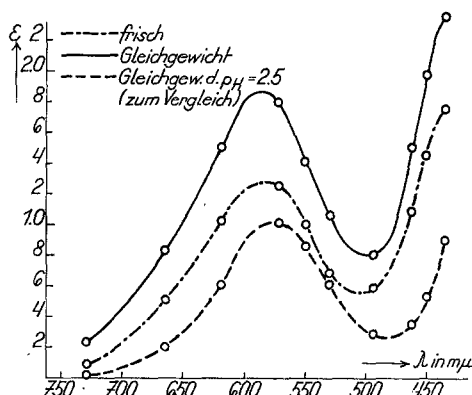


Fig. 2. Lichtabsorptionsmessungen an einer wässrigen Lösung von Chromchlorid bei $p_H = 4,8$

Vergleicht man die Gleichgewichtskurve der Chromchloridlösung bei $p_H = 2,5$ mit der Gleichgewichtskurve bei $p_H = 4,8$, so ergibt sich eine deutliche Erhöhung des Extinktionsmaximums, ohne daß dabei eine merkliche Verschiebung auftritt (siehe Fig. 1). Aber auch im Vergleich zu der Absorptionskurve der frisch eingestellten Lösung bei $p_H = 4,8$ zeigt die Gleichgewichtskurve eine wesentlich stärkere Extinktion. Wenn man berücksichtigt, daß die den beiden letztgenannten Kurven zugrunde liegenden Lösungen wohl den gleichen p_H -Wert besitzen, jedoch durch die sukzessive zugeführten Alkalimengen verschiedene Basizitätsgrade aufweisen, so kann man daraus schließen, daß der Eintritt von OH-Gruppen in die innere Sphäre des Komplexes und die mit diesem Vorgang Hand in Hand gehende Aggregation der Chromkomplexe für die

festgestellte Erhöhung des Absorptionsmaximums der Lichtabsorption verantwortlich zu machen sind.

2. Verlauf der Lichtabsorption wässriger Chromchloridlösungen in Anwesenheit von CO-Gruppen. Als einfachsten, eine Carbonylgruppe enthaltenden organischen Körper wählten wir Azeton. Es wurde eine Chromchloridlösung mit 0,38 Proz. Cr hergestellt unter Hinzufügung von 6 Molen Azeton auf 1 Mol Chrom. Die Einstellung der p_H -Werte und die Messungen der Lichtabsorption wurden in der oben beschriebenen Weise ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Fig. 3 zusammengestellt.

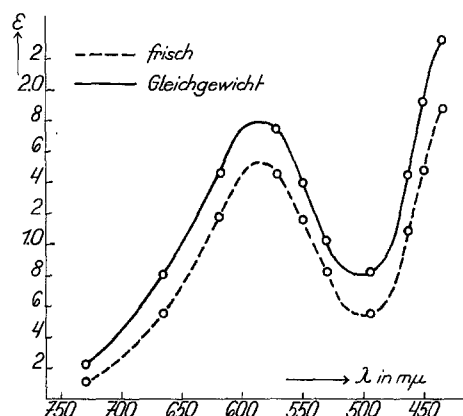
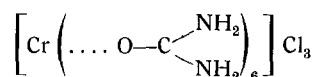


Fig. 3. Lichtabsorptionsmessungen an einer wässrigen Lösung von Chromchlorid und Azeton bei $p_H = 4,8$.

Es hat sich gezeigt, daß die Anwesenheit von Azeton in der hier verwendeten Konzentration den Verlauf der Absorptionskurve im Gleichgewicht gegenüber der wässrigen Lösung nicht merklich beeinflusst. Nachdem bis jetzt keine definierten Komplexverbindungen zwischen Azeton und Chrom beobachtet bzw. isoliert worden sind und orientierende Versuche gezeigt haben, daß die CO-Gruppe des Azetons in der verwendeten Konzentration die Lichtabsorption des Cr-III nicht merklich beeinflusst, haben wir mit Harnstoff als Zusatz zu den Chromsalzlösungen gearbeitet. Von Harnstoff ist eine definierte Komplexverbindung mit Chrom bekannt, welcher auf Grund des stöchiometrischen Verhältnisses von 1 Cr auf 6 Harnstoffmoleküle die Formel:



zugeschrieben wird, d. h. es wird angenommen, daß die CO-Gruppe in die innere Sphäre des

Komplexes eingebaut ist⁴⁾. Der Komplex wurde nach P. Pfeiffer⁵⁾ hergestellt, wobei der Reinheitsgrad durch quantitative Analyse geprüft wurde. Von diesem Komplex wurde eine wässrige Lösung mit 0,38 Proz. Cr-Gehalt hergestellt und beim eigenen, d. h. sich ohne Korrektur einstellenden p_H -Wert die Lichtabsorption verfolgt (Fig. 4).

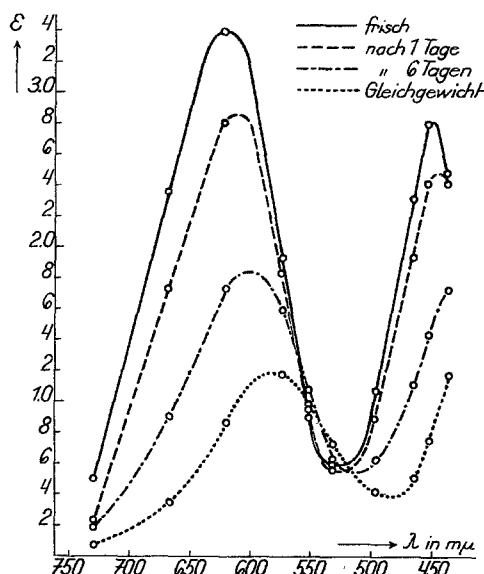


Fig. 4. Lichtabsorptionsmessungen an einer wässrigen Lösung von $\left[\text{Cr} \left(\dots \text{O} - \text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_6 \right] \text{Cl}_3$ beim eigenen p_H .

Auch in diesem Falle sank der anfängliche p_H -Wert von 4,3 auf 2,5 im Gleichgewicht. Gleichzeitig sank das Absorptionsmaximum, das sich im Vergleich zu den wässrigen Chromhexaquo-komplexen bei längeren Wellen befindet, langsam ab; dabei erleidet es auch eine Verschiebung in das Gebiet der kürzeren Wellen, um sich dann im Gleichgewicht dem Absorptionsmaximum der Hexaquo-chromverbindung beim gleichen p_H -Wert annähernd anzugleichen. Wie man sieht, sind wässrige Lösungen des Harnstoffkomplexes unter diesen Bedingungen sehr labil.

Um den Verhältnissen beim Gerben näher zu kommen, wurden Lösungen von Chromchlorid und Harnstoff in den dem Komplex entsprechenden molaren Verhältnissen (1 : 6) und derselben Chromkonzentration (0,38 Proz. Cr) hergestellt,

mit NaOH auf $p_H = 4,8$ gebracht, auf die schon beschriebene Weise gemessen und der p_H -Wert konstant gehalten (Fig. 5).

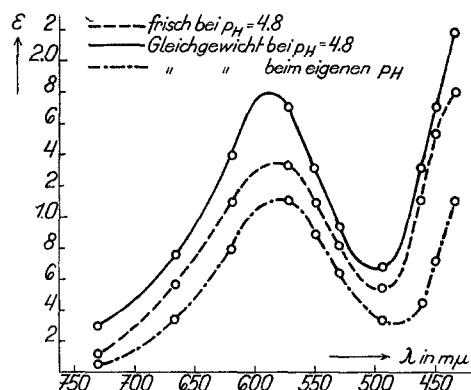


Fig. 5. Lichtabsorptionsmessungen an einer wässrigen Lösung von Chromchlorid und Harnstoff.

Es wurde festgestellt, daß auch unter diesen Bedingungen die Anwesenheit von Harnstoff den Verlauf der Lichtabsorption der reinen Chromlösung bei $p_H = 4,8$ nicht beeinflußt. Dieser Befund ist aus der obenerwähnten Labilität des Harnstoffchromkomplexes durchaus verständlich. Auch eine Versuchsreihe mit den Komponenten Harnstoff und Chromchlorid bei ihrem eigenen p_H -Wert von $p_H = 3,1$ bis 2,5 ergab keinen Hinweis auf die Bildung von Harnstoffchromkomplexverbindungen hinreichender Stabilität. Anfangs- und Gleichgewichtskurve ähneln auch hier der entsprechenden Kurve der reinen Chromchloridlösung beim eigenen p_H -Wert mit einem wenig erhöhten Maximum (Fig. 5). Zu der Versuchsreihe mit Harnstoff und Chrom bei $p_H = 4,8$ wurden auch Parallelversuche gemacht, bei denen die Neutralisation mit Bikarbonat durchgeführt wurde. Hierbei traten jedoch Störungen des normalen Kurvenverlaufs, offenbar durch zusätzliche Bildung von Karbonatokomplexen auf, so daß wir diese Befunde aus unseren Betrachtungen ausschließen wollen.

3. Beeinflussung der Lichtabsorption wässriger Chromchloridlösungen durch NH-Gruppen: Als Modellsubstanz für die Versuche über einen etwaigen Einfluß von NH-Gruppen auf die Lichtabsorption des Chroms verwendeten wir Dimethylamin („Merck“). Auch hier wurde das molare Verhältnis 1 : 6 von Chrom zu Dimethylamin eingehalten bei der bisherigen Chromkonzentration (0,38 Proz.). Es wurde dabei so verfahren, daß die Dimethylaminlösung zunächst mit einer empirisch ermittelten Menge HCl versetzt wurde — um die

⁴⁾ Vgl. A. Werner und Kalkmann, Ann. 322, 313ff. (1902).

⁵⁾ P. Pfeiffer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 1927 (1903).

Ausflockung von Chromhydroxyd beim Mischen zu vermeiden — und erst dann zur Chromchloridlösung gegeben wurde. Der p_H -Wert von 4,8 wurde, wie bisher, mit Natronlauge eingestellt (Fig. 6).

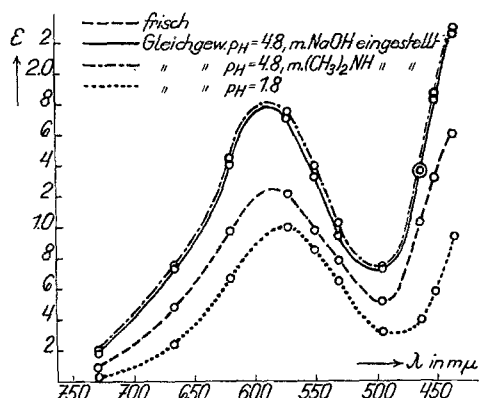


Fig. 6. Lichtabsorptionsmessungen an einer wässrigen Lösung von Chromchlorid und Dimethylamin.

Es konnte keine merkliche Beeinflussung der Lichtabsorptionskurve durch die NH -Gruppen beobachtet werden.

Es sei darauf hingewiesen, daß auch Versuche angestellt wurden, bei denen der p_H -Wert nicht mit Natronlauge, sondern durch tropfenweise Zugabe von Dimethylaminlösung selbst korrigiert wurde. Auch in diesem Fall wurde eine im Bereich der Fehlergrenze übereinstimmende Absorptionskurve im Gleichgewicht gefunden (Fig. 6).

Auch in saurem Gebiet, bei $p_H = 1,8$ ausgeführte Versuche ergaben keine komplexartige Verbindungen; die hierbei gefundene Gleichgewichtskurve entspricht weitgehend derjenigen für reine Chromchloridlösungen bei $p_H = 2,5$; vgl. Fig. 6.

4. Die Lichtabsorption wässriger Chromchloridlösungen in Anwesenheit von NH_2 -Gruppen: Einer der einfachsten, Aminogruppen enthaltenden organischen Körper, der gleichzeitig zur Bildung von bekannten und wohl definierten Chromkomplexen befähigt ist, ist Äthylendiamin. Zur Herstellung des Komplexes wurden zwei Wege beschritten. Der erste, von P. Pfeiffer angegebene⁶⁾ führt über das Trichlortripyridinchrom, das nach Angaben von demselben Autor⁷⁾ hergestellt wurde. Der zweite, ebenfalls von P. Pfeiffer vorgeschlagene

Weg⁸⁾ führt direkt von entwässertem Chromalaun durch Einwirkung von Äthylendiamin zu dem gesuchten Komplex. Diese letztere Herstellungsmethode erwies sich als die einfachere. Auch hier wurde die Reinheit durch quantitative Analyse geprüft. Löst man diese Komplexverbindung in der den bisherigen Versuchen entsprechenden Konzentration an Cr in Wasser, so erhält man eine Lösung, die den aus Fig. 7 ersichtlichen Verlauf der Lichtabsorption zeigt.

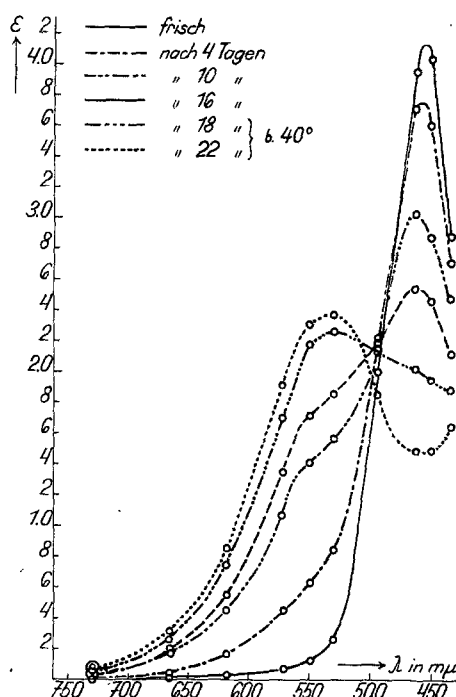


Fig. 7. Lichtabsorptionsmessungen an einer wässrigen Lösung von Triäthylendiamin-Chromchlorid beim eigenen p_H .

Die Lösung, die am Anfang einen p_H -Wert von 6,5 hat und eine rein gelbe Farbe zeigt, besitzt ein scharf ausgeprägtes Absorptionsmaximum im Wellenlängenbereich von ca. 460 $m\mu$. Im Laufe der Zeit nimmt die Extinktion des Komplexes langsam ab, wobei sich auch der p_H -Wert ändert, und zwar in der Richtung nach höheren Werten; nach einiger Zeit erhält man eine Absorptionskurve mit einem Maximum bei den längeren Wellen im Gebiet von ca. 550 $m\mu$, wobei die gelbe Farbe in eine weinrote übergeht. Der entsprechende p_H -Wert ist 8,0. Offenbar findet bei diesem Vorgang eine teilweise Verdrängung des Äthylendiamins aus der inneren

⁶⁾ P. Pfeiffer, Z. anorg. Chem. 24, 286 (1900); 29, 113 (1901).

⁷⁾ P. Pfeiffer, Z. anorg. Chem. 55, 99 (1907).

⁸⁾ P. Pfeiffer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 277 (1904).

Sphäre des Komplexes durch OH-Gruppen statt. — Nicht uninteressant scheint, daß die Lichtabsorptionskurve der roten Form des Komplexes mit dem von Chromglykokoll bei $p_H = 5$ gewisse Ähnlichkeit besitzt; auch die neuerdings von Küntzel mit Gelatinehydrolysat erhaltenen Absorptionskurven des Chroms⁹⁾ zeigen eine gewisse Verwandtschaft hierzu.

Bei längerem Altern der Chromäthylendiaminkomplexe tritt eine weitere Veränderung im Sinne der Abnahme der Extinktion ein, wobei auch der p_H -Wert noch weiter langsam anwächst. Dabei wurden keinerlei Trübungen bzw. Flockungserscheinungen beobachtet.

Läßt man Äthylendiamin (mit HCl neutralisiert) auf Chromchloridlösung in den dem Komplex entsprechenden molaren Verhältnissen (1:3) und der üblichen Cr-Konzentration einwirken, so stellt man auch hier keine Beeinflussung der Absorptionskurve der reinen Chromchloridlösung unter entsprechenden Bedingungen fest (Fig. 8). Während also der Komplex selbst bei höheren p_H -Werten eine beträchtliche Stabilität aufweist, führt das Einwirken von Äthylendiamin auf wässrige Chromchloridlösungen bei niederen p_H -Werten zu keinem derartigen Komplex.

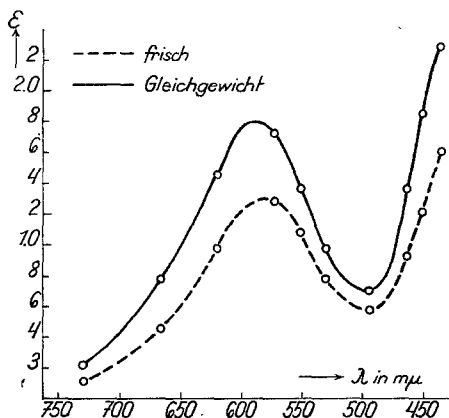


Fig. 8. Lichtabsorptionsmessungen an einer wässrigen Lösung von Chromchlorid und Äthylendiamin bei $p_H = 4,8$.

Diskussion der Ergebnisse.

Aus den geschilderten Versuchsergebnissen können folgende Schlüsse gezogen werden:

Weder mit Karbonyl- noch mit Iminogruppen werden hinreichend stabile Komplexverbindungen des Chroms erhalten; dies berechtigt zur Annahme, daß auch bei der Einwirkung von Chromsalzen auf Gelatine — soweit man die Reaktion im homogenen System mit den Reaktionen von

Kolloiden vergleichen darf — die gefundene Veränderung der Lichtabsorption, d. h. die Erhöhung des Extinktionsmaximums, nicht auf die Wirkung dieser Gruppen zurückgeführt werden kann.

Auch bei den Versuchen mit NH_2 -haltigen Verbindungen sind zunächst keine Anhaltspunkte für eine Beeinflussung unter den Bedingungen der Gerbung vorhanden; jedoch ist in diesem Falle die Möglichkeit eher gegeben, da, wie die Versuche gezeigt haben, der präparativ hergestellte Komplex, besonders in Form der Verbindung, der die Absorptionskurve mit dem Maximum im Gebiet längerer Wellen zuzuschreiben ist, — wenn schon gebildet — eine ziemliche Stabilität aufweist. Offen bleibt die Frage, ob bei den Bedingungen der Gerbung von Gelatine die Möglichkeit der Bildung eines solchen Komplexes (vielleicht durch Entstehung lokaler basischer Zentren des kolloiden Systems) besteht. Die Versuche im homogenen System sprechen jedenfalls dagegen. Auch aus den Versuchen, die A. Küntzel und C. Riess mit dem veresterten Glykokoll ausgeführt haben¹⁰⁾, kann geschlossen werden, daß die NH_2 -Gruppe für sich allein bei $p_H = 3,2$ zu keinen stabilen Komplexen mit Chrom in nennenswerten Mengen führen kann.

Aus diesen Versuchen müßte man schließen, daß für die gefundene Änderung der Lichtabsorption von Chromverbindungen bei ihrer Einwirkung auf Gelatine entweder nur die Karboxylgruppen verantwortlich zu machen sind¹¹⁾ oder aber, daß wir es im Falle der Gerbung mit spezifisch kolloidchemischen Erscheinungen zu tun haben, die man nicht ohne weiteres mit den Vorgängen an kristalloiden Systemen vergleichen darf. Hierbei sei nochmals darauf hingewiesen, daß schon das vorsichtige Basischmachen von Chromverbindungen zu einer wesentlichen Extinktionserhöhung führt (vgl. Fig. 1). Berücksichtigt man noch, daß in Anwesenheit von Gelatine die Chromverbindungen beim Basischwerden andere Aggregationsstufen erreichen und daß bei der Anlagerung dieser hochbasischen Chromkomplexe die benachbarten polaren Gruppen die Extinktion ganz anders beeinflussen können, als es im Falle homogener Lösungen ist, da hierbei wegen der geringen Beweglichkeit der Komponenten keine unbehinderte Dissoziation vor sich gehen kann¹²⁾, so kann die gefundene

¹⁰⁾ Küntzel und Riess, Collegium 1936, 147.

¹¹⁾ Vgl. hierzu u. a. die Beobachtungen von A. Küntzel und C. Riess, Collegium 1936, 148, Fig. 8.

¹²⁾ Außerdem müssen dabei auch die durch das Donnan-Gleichgewicht erzwungenen Vorgänge berücksichtigt werden.

⁹⁾ Küntzel und Dröscher, Collegium 1940, 111 und 112.

Änderung der Lichtabsorption von Chromverbindungen beim Gerben der Gelatine auch durch solche, kolloiden Systemen eigene Beeinflussungen bewirkt werden.

Zusammenfassung.

1. Es wurden einige Modellversuche mit Chromchloridlösungen unter Zusatz einfacher, polare Gruppen enthaltender Verbindungen ausgeführt. Die zur Untersuchung gelangenden Substanzen waren Azeton, Harnstoff, Dimethylamin und Äthylendiamin. Weder Azeton noch Dimethylamin beeinflussen unter den gewählten Bedingungen die Lichtabsorption des Cr-III. Harnstoff und Äthylendiamin vermögen wohl unter besonders gewählten Bedingungen mehr oder weniger stabile Komplexe zu bilden, bei den Bedingungen der Gerbung werden jedoch

auch mit diesen Stoffen keine Komplexe erhalten.

2. Es scheint, daß die Gruppen der Peptidbindungen zu der beobachteten Veränderung der Lichtabsorptionskurve beim Gerben von Gelatine — zum mindesten im Sinne von Komplexbildungen — keinen Beitrag leisten.

3. Wohl vermag Äthylendiamin wesentlich stabilere Komplexe zu bilden, jedoch kann die NH_2 -Gruppe für sich allein (unter den bei der Gerbung gegebenen Bedingungen) nicht an der Komplexbildung teilnehmen.

Offen bleibt noch die Frage, wie sich die gleichzeitige Anwesenheit der untersuchten Gruppen auf die Lichtabsorption von Cr-III unter den Bedingungen der Gerbung auswirkt¹³⁾.

¹³⁾ Vgl. die folgende Abhandlung.

Aus dem Institut für Textil- und Gerbereichemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Lichtabsorptionsmessungen an Chromsalzlösungen in Gegenwart von einigen polaren bzw. ionogenen Gruppen.

(Zur Theorie der mineralischen Gerbung.)

Von E. Elöd, Th. Schachowskoy und Th. de Chezaulx Meyer (z. Z. Heidelberg).

(Eingegangen am 22. Januar 1941)

In der vorhergehenden Arbeit (1) haben wir gezeigt, daß weder Imino- noch Karbonylgruppen in den gewählten Modellschubstanzen die Lichtabsorption von Chromverbindungen derart beeinflussen können, daß man damit die bei der Gerbung von Gelatine gefundenen Ergebnisse erklären kann. Auch die NH_2 -Gruppe kann allein keine ausreichenden Wirkungen mit sich bringen¹⁾.

Um die aufgeworfenen Fragen näher zu klären, mußten daher weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Zunächst haben wir die Einwirkung von Chrom-III-Verbindungen auf Gelatine bzw. ihre Abbauprodukte zu betrachten.

Aus den Messungen der Lichtabsorption an Chrom-Gelatine-Systemen unter verschiedenen Bedingungen geht sowohl aus den Versuchen von E. Elöd und Th. Schachowskoy (2) wie aus denen von A. Küntzel und C. Riess bzw. Dröscher (3) eindeutig hervor, daß mit der Reaktion eine erhebliche Erhöhung des Maximums der Lichtabsorption von Cr-III verbunden ist, jedoch findet dabei praktisch keine Verschiebung der Absorptionsbande statt. Im Gegensatz hierzu wurde eine deutliche Verschiebung des Lichtabsorptionsmaximums der

Cr-III-Verbindungen wahrgenommen, wenn statt Gelatine Glykokoll unter vergleichbaren Bedingungen zu den Lösungen der Cr-Verbindungen zugesetzt wurde. Trotz dieser Verschiedenheit der Lichtabsorptionskurven der beiden genannten Systeme nehmen A. Küntzel und C. Riess bzw. A. Küntzel und Dröscher (loc. cit.) an, daß in beiden Fällen die Reaktionen prinzipiell gleicher Art seien. Die Autoren vertreten den Standpunkt, daß die Unterschiede in beiden Fällen darauf zurückzuführen seien, daß beim Glykokoll ausreichende Mengen an komplexbildenden Gruppen vorhanden sind, während man bei der Gelatine eine wesentlich höhere Konzentration an Eiweißsubstanz wählen muß, um eine dem Glykokoll entsprechende Absorptionskurve zu bekommen. Aus diesem Grunde haben A. Küntzel und Dröscher versucht, die Konzentrationsverhältnisse von Chrom zu Proteinsubstanz zu variieren, in der Hoffnung, bei genügend hohem Eiweißgehalt die erwartete Angleichung der Lichtabsorptionskurve an die des Chrom-Glykokolls zu erhalten, vgl. die Fig. 1 und 2 (von Küntzel und Dröscher). Es hat sich jedoch gezeigt, wie aus den hier wiedergegebenen Absorptionskurven ersichtlich sein dürfte, daß die steigenden Konzentrationen an Gelatine wohl eine merkliche Erhöhung des

¹⁾ Den Einfluß der OH-Gruppen des Oxyprolins wollen wir später untersuchen.