

wird man stets weniger Paraffin als feste Körper durch die Fällungsanalyse beim nichtdestillirten Theer erhalten, weil das im Theer enthaltene Bitumen durch die Destillation in gleicher Weise, wie beim Schweißprocess der Kohle in Wasser, Gas, Koks, Öl und Paraffin zerfällt, welches letztere ungefähr 20 Proc. vom Bitumen beträgt. Wir haben also ganz allgemein bei jeder Theerdestillation einen Verlust von 80 Proc. des im Theer enthaltenen Bitumens zu verzeichnen. Da nun aber die in der letzten Tabelle enthaltene Differenz die Verluste an festen Körpern repräsentirt, welche durch die Destillation in Form von Gas, Wasser Koks und Öl erhalten werden, so brauchen wir nur diese Zahl mit 100 : 80 zu multipliciren, um das im Theer ursprünglich enthaltene Bitumen zu finden. Diese Zahl von derjenigen abgezogen, welche nach der Fällungsanalyse die im Theer gesammten festen Körper repräsentirt, ergibt das im Theer ursprünglich enthaltene Paraffin.

Selbstverständlich sind diese Zahlen nur annähernde und bedürfen einiger Correcturen. So z. B. erhält man bekanntlich nach der Destillation des Theers das ursprünglich in demselben enthaltene Paraffin nicht quantitativ wieder, sondern weniger, weil bekanntlich durch jede Destillation ein kleiner Theil an Paraffin Zersetzung erleidet. Dieser Verlust ist bei verschiedenen Paraffinsorten verschieden. Er ist grösser bei hochschmelzendem, kleiner bei niedrigschmelzendem Paraffin. — Trotzdem halte ich es für die Praxis von Wichtigkeit, einen Cylindertheer auf Grund der soeben erörterten Methode auf seinen annähernden Gehalt an Paraffin und Bitumen zu prüfen. Wie wichtig diese Beurtheilung in der Verarbeitung des Theers auf Paraffin ist, soll die in Weiterem folgende kritische Zusammenstellung verschiedener üblicher Arbeitsmethoden lehren.

Über die Veränderlichkeit des Gerbstoffgehaltes in einigen Gerbmaterien.

Von

Dr. Rudolf Jahoda.

Viele Gerbmittel zeigen das eigenthümliche Verhalten, dass sie, im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, Sauerstoff absorbiren. Die Thatsache schien mir interessant genug, um sie an den gebräuchlichsten Gerbmaterien, und hauptsächlich in Hin-

blick auf die verschiedenen Methoden der Gerbstoffbestimmung zu studiren. Es handelte sich in diesem Falle nur um die Löwenthal'sche und die gewichtsanalytische Methode.

Man konnte erwarten, dass die erstere Methode, welche doch auf einer Oxydation beruht, mehr in Mitleidenschaft gezogen ist als die andere. Es hat sich dies in der That auch in vielen Fällen bestätigt; nichtsdestoweniger gab es gewichtsanalytisch auch erhebliche Differenzen.

So zeigte es sich z. B. an der Fichtenrinde, wo die Erscheinung am auffallendsten auftritt, dass der Gerbstoffgehalt nach der Löwenthal'schen Methode von 6,65 Proc. auf 2,29 Proc. herabsank, somit auf $\frac{1}{3}$, während nach der gewichtsanalytischen Methode in diesem Falle der Gehalt von 9,27 Proc. auf 6,40 Proc. sank, also nur um nicht ganz $\frac{1}{3}$. Bemerkenswerth ist dabei, dass die Abnahme des Gerbstoffgehaltes nur bis zu einer gewissen Grenze vor sich geht, von da ab constant bleibt, und eine weitere Absorption von Sauerstoff nicht mehr stattzuhaben scheint.

Dieser Grenzpunkt liegt im obigen Falle bei dem Gehalte von 2,29 Proc. Gerbstoff nach Löwenthal und 6,40 Proc. gewichtsanalytisch.

Die Abnahme des Gerbstoffgehaltes ist der Dauer der Einwirkung des Sauerstoffes proportional. Die Fichtenrinde, welche im frischen Zustande 6,65 Proc. (Löwenthal) und 9,27 Proc. (gewichtsanalytisch) Gerbstoff zeigte, ergab nach einwöchentlicher Einwirkung des Sauerstoffes auf das befeuchtete Material 4,12 bez. 8,30 Proc.; nach dem Zeitraum von 14 Tagen 2,35 bez. 6,40 Proc. und nach 4 Wochen 2,29 bez. 6,40 Proc., somit ist in den letzten Wochen eine Veränderung nicht mehr eingetreten.

Die Eichenrinde, in derselben Weise untersucht, zeigte keinerlei Veränderung, desgleichen das Quebrachoholz. Eichenholz dagegen zeigte eine geringe Abnahme.

Ich lasse hier eine Tabelle folgen, die alle meine Versuchsergebnisse übersichtlich zusammenfasst. Die Versuche wurden so ausgeführt, dass die zur Analyse ausreichende Menge des Gerbmateriens in einem Erlennmeyer'schen Kolben gewogen wurde, hierauf mit Wasser befeuchtet soweit, dass es an allen Stellen damit benetzt war; dann wurde von Zeit zu Zeit Sauerstoff in den Kolben geleitet und verstopfset stehen gelassen.

Diese interessante Erscheinung ist zweifelsohne auf eine Oxydation des Gerbstoffes zurückzuführen. Der Umstand, dass zu diesem Vorgange die Anwesenheit von Wasser

Gerbmateriale		Proc. Gerbstoff	
		nach Löwenthal	Gewichts-analytisch
Fichtenrinde .	ursprünglich	6,65	9,27
	nach 8 Tagen	4,12	8,30
	" 14 "	2,35	6,40
Eichenrinde . .	" 30 "	2,29	6,40
	ursprünglich	3,99	5,98
	nach 8 Tagen	3,68	5,33
Eichenholz . .	" 14 "	3,28	5,01
	ursprünglich	6,21	6,43
	nach 10 Tagen	5,12	5,76
Cayotarinde . .	ursprünglich	12,72	19,60
	nach 10 Tagen	10,94	16,17
Mimosarinde . .	ursprünglich	21,98	26,66
	nach 10 Tagen	20,06	25,46
Knopper	ursprünglich	29,82	30,30
	nach 8 Tagen	21,44	23,80
	" 18 "	19,14	21,80
Divi-Divi	ursprünglich	40,22	39,40
	nach 8 Tagen	25,24	27,20
Myrobalanen . .	ursprünglich	22,19	23,20
	nach 8 Tagen	21,38	16,20
Valonea	ursprünglich	34,60	31,90
	nach 5 Tagen	27,44	26,80
	" 14 "	20,63	27,00
Galläpfel	ursprünglich	61,79	52,60
	nach 6 Tagen	60,20	50,70
Sumach	ursprünglich	20,61	20,66
	nach 14 Tagen	20,24	16,86

nothwendig ist, lässt sich darauf zurückführen, dass einerseits dasselbe den Sauerstoff der Luft — durch dessen grössere Löslichkeit in Wasser — dem Gerbmateriale reichlicher zuführt, und andererseits durch die theilweise Lösung des Gerbstoffes, derselbe einer oxydativen Einwirkung leichter zugänglich gemacht wird.

Zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes.

Von

Dr. W. Kisch,

Assistent d. agric.-chem. Versuchsstation Münster i. W.

Die von L. W. Winkler (Ber. deutsch. chem. G. 1888, 2843 u. 1889, 1764) veröffentlichte Methode zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes, welche auf den ersten Blick sehr rasch und leicht ausführbar erscheint, gab Veranlassung, die früher an hiesiger Versuchsstation angestellten Versuche wieder aufzunehmen und diese Methode in Vergleich mit den bisher üblichen Methoden a) nach Bunsen-Tiemann, b) nach Mohr und c) nach Schützenberger-Risler zu prüfen.

Sämmtliche genannten Methoden bis auf die von Winkler sind in den Werken:

„Tiemann und Gärtner: die chemische und mikroskopisch-bacteriologische Untersuchung des Wassers“ S. 277 und J. König: Chemie d. menschl. Nahrungsmittel 1883 S. 674 genau beschrieben; es sei daher hier blos in Kürze das Princip der einzelnen Methoden angegeben.

a) Methode von Bunsen-Tiemann (gasvolumetrisch). Nach dieser Methode wird die Luft einfach aus dem Wasser ausgekocht, über ausgekochter, heisser, verdünnter Kalilauge aufgefangen, sodann wird das Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff entweder über Quecksilber in eine Eudiometerröhre gebracht und der Sauerstoff durch Verpuffen mit Wasserstoff bestimmt, oder man bringt das Gasgemisch in eine Bürette und bestimmt den Sauerstoff durch Absorption mittels pyrogallussaurer Kalium.

b) Methode von Mohr. Hierbei lässt man den Sauerstoff auf Eisenoxydulhydrat einwirken, indem man das zu untersuchende Wasser mit einer titrirten sauren Eisenoxydullösung versetzt, das Eisenoxydul mit Natronlauge ausfällt und bei Luftabschluss entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 40° unter öfterem Umschütteln 1 bis 2 Stunden stehen lässt. Sodann wird der Eisenniederschlag in Schwefelsäure gelöst und das übrig gebliebene Eisenoxydul mit eingestellter Chamäleonlösung zurücktitrirt.

c) Methode von Schützenberger-Risler. Bei diesem Verfahren lässt man den im Wasser gelösten Sauerstoff auf eine überschüssige Menge von gelöstem indigweissdisulfonsaurem Natrium einwirken, welches dadurch theilweise in indigblaudisulfonsaures Natrium umgewandelt wird. Das gebildete indigblaudisulfonsaure Natrium wird durch eine titrirte Lösung von sog. hydroschwefligsaurem Natrium wieder zu indigweissdisulfonsaurem Natrium reducirt.

d) Methode von Winkler. Hierbei lässt man den im Wasser gelösten Sauerstoff auf Manganoxydulhydrat, welches man erst im Wasser durch Zusatz von Manganchlorür und Kalilauge erzeugt, einwirken. Das auf Kosten des Sauerstoffes erzeugte Manganoxydhydrat wird in Salzsäure gelöst, es bildet sich wieder Manganchlorür und eine dem Sauerstoff äquivalente Menge Chlor wird frei; dieses wirkt auf schon vorher mit der Kalilauge zugesetztes Jodkalium ein, setzt daraus Jod in Freiheit, welches letztere dann mit einer titrirten Natriumthiosulfatlösung ausitrirt wird.

Aus zahlreichen nach der Winkler'schen Methode ausgeführten Versuchen erkannte ich, dass diese Methode sehr scharfe und constante Resultate liefert; da es nicht