

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1899. Heft 11.

Beiträge zur Analyse der Gallusgerbsäure.

Von

Dr. Adolf Heinemann.

Die Tanninanalyse hat lange Zeit unter dem Zeichen der Gerberei gestanden. Dies war ja auch natürlich in Anbetracht der grossen Mengen von Gerbstoffen, die für die Lederherstellung verbraucht wurden. Andrersseits hat dieser Umstand aber auch dazu geführt, eine gewisse Einseitigkeit herauszubilden, die die Ermittelung des wahren Tanningehaltes für andere als Gerbzwecke unter gewissen Umständen wesentlich erschwert.

Es dürfte deswegen nicht werthlos sein, die Tanninbestimmung auch einmal von einem anderen Standpunkte als dem des Gerbers zu betrachten.

Der Begriff „Tannin“ ist im Laufe der Zeit ein Gruppenname (ähnlich wie Eiweiss oder Stärke) geworden, er umfasst die verschiedenartigsten Körper und hat heute eigentlich nur noch eine historische Berechtigung. Es wäre von vornherein für die Praxis der Analyse weit erspriesslicher gewesen, wenn man die Analyse des Tannins oder der Tannoide, wie Kunz-Krause sie nennt, in folgende Hauptklassen eingetheilt hätte:

1. Gerbtannoide,
2. Beiztannoide,
3. Färbtannoide.

Es ist einleuchtend, dass verschiedene Tannoide von wesentlich verschiedenem Werthe für diese drei Zwecke sein müssen. Ein schwerlösliches Tannoid z. B. kann in der warmen dünnen Beizlösung vielleicht vorzüglich auf die Baumwollfaser gehen, dagegen theilweise ausfallen in der Gerblösung, und ganz unbrauchbar sein für eine Eisen-Gallustinte, bei der Leichtlöslichkeit aller Bestandtheile auch in der Kälte zu fordern ist.

In der Praxis hilft man sich da natürlich mit Methoden, die der späteren praktischen Verwendung nachgebildet sind, beizt z. B. Baumwolle mit dem Handelstannin, färbt darauf aus und bestimmt aus der Nuance und Stärke der Ausfärbung den wahren Geldwerth des angebotenen Tannins. Derartige Methoden sind ja natürlich für die Praxis vollkommen unentbehrlich, für die

Analyse vom rein chemischen Standpunkte aus dagegen oft durchaus unbrauchbar.

Alles, was gerbt, ist Tannin für den Gerber, alles, was beizt, für den Färber u. s. w. Die verunreinigende Gallussäure, die für Gerber und Färber werthlos ist, ist von hohem Werthe für die Tintenfabrikation.

Ich will mich nun im Folgenden durchaus auf die Gallusgerbsäure beschränken. Als Gallusgerbsäure betrachte ich diejenigen Bestandtheile von Gallen oder Sumach, die die gebräuchlichen Tanninreactionen geben, also in allen Verhältnissen löslich sind in Alkohol und warmem Wasser (nicht notwendig auch in kaltem Wasser), Eisenoxydsalze schwarzblau färben und durch Leimlösung, Eiweiss, thierische Haut, Alkaloide, basische Farbstoffe u. s. w. gefällt werden.

Diese Bedingungen werden erfüllt von den Polygallussäuren, die durch Wasseraustritt aus zwei oder mehr Molekülen entstehen.

Ich will mich auch bezüglich der Analysenmethoden im Wesentlichen nur auf die Tanninabsorption durch Hautpulver beschränken.

Männer wie Kathreiner¹⁾, v. Schröder²⁾ u. A. haben eingehend nachgewiesen, dass und warum die meisten der unzähligen vorgeschlagenen Methoden absolut unbrauchbar sind, und sind schliesslich immer wieder auf die erwähnte Methode zurückgekommen. Meines Wissens kommt daneben auch praktisch kaum noch irgend eine andere in Frage. Gleichwerthig könnte vielleicht noch ein neuerer Vorschlag Vignon's sein, der statt Hautpulver Seide verwendet. Der Hauptvorzug dieses beachtenswerthen Vorschlages besteht u. a. darin, dass man dabei auch gleich direct aus der Farbe der tannirten Seide auf die im Gebrauche zu erwartende Nuance schliessen kann.

Den ersten Anlass zu der vorliegenden Untersuchung gab ein Tannin, dessen Analyse zu einer meines Wissens bisher in der Litteratur noch nicht erwähnten Beobachtung führte.

Das betreffende Tannin wurde in Wasser gelöst und nach v. Schröder-Löwenthal

¹⁾ Dingler 227, 481.

²⁾ Bericht über die Verhandlungen der Commission zur Feststellung einer einheitlichen Methode der Gerbstoffbestimmung.

titirt. Diese Analyse ergab 74,7 Proc., ein Resultat, das dem praktischen Werthe des Tannins nicht entsprach. Merkwürdiger Weise wurde dieser Werth auf 81,5 Proc. erhöht, sobald man die wässrige Lösung etwa 2 Stunden im Kochen erhielt. Da bei dieser Inversion wohl immer etwas Tannin zerstört wird, so dürfte die wirkliche Inversion etwa 8 bis 9 Proc. betragen haben.

Auf die theoretische Seite dieser Beobachtung komme ich später noch zurück, vorläufig interessirt uns dabei nur die That-sache, dass hier ein Tannin vorliegt, das nach der Methode v. Schröder-Löwenthal nicht ohne Weiteres richtig bestimmt werden kann.

Es leuchtet ein, dass, falls der Bestandtheil, der sich vor der Inversion der Tritirung entzog, durch Hautpulver absorbirt wird, eine Gewichtsbestimmung hier besser zum Ziele führen musste.

Gewichtsanalytische Bestimmungen, vorläufig noch auf Grund der Angaben von Simand und Weiss, bestätigten durchaus meine Vermuthung.

No. 1. Tannin ZA enthält in Trockensubstanz:
titirt nach Inversion: 81,20 Proc.
gewichtsanalytisch: 84,56

Dieses Resultat befriedigte mich durchaus, da man absolute Übereinstimmung unter diesen Verhältnissen ja kaum erwarten konnte.

Dass eine Zerstörung von Tannin bei der Inversion wahrscheinlich ist, ist oben schon erwähnt. Dass die Gewichtsanalyse, weil mit concentrirteren Lösungen arbeitend, der Tritirmethode gegenüber mit einem Fehler behaftet sein konnte, war keinesfalls ausgeschlossen.

Es schien mir nun von Interesse, auch einmal andere Tannine vergleichsweise nach beiden Methoden zu untersuchen, um zu sehen, welche von beiden Methoden bei der Analyse der Gallusgerbsäure den Vorzug besitzt. Bevor ich jedoch zu den Versuchen selbst übergehe, möchte ich erst einmal die angewandten Reagentien, sowie die Fehlerquellen beider Methoden besprechen.

Die Reagentien. Für die Tritirationen nach v. Schröder-Löwenthal wurden die in dem mir unterstellten Laboratorium gebräuchlichen Concentrationen beibehalten. Die zu analysirenden Tanninlösungen enthalten stets etwa 2 g Tannin im Liter. Das Hautpulver wird genau nach v. Schröder's Angaben behandelt und ist nach dem Auswaschen ohne Einwirkung auf Permanganat. Die Indigolösung ist 2,5 : 1000 und die Permanganatlösung 1 : 1000. Die Concentration der letzten beiden Lösungen wurde

von mir hier so vorgefunden und nach dem Princip des „Let well enough alone“ unverändert beibehalten. Ich habe mich übrigens überzeugt, dass auch bei dieser Concentration proportionale Mengen Tannin stets proportional wirken, und dass die Abweichung von v. Schröder's Angaben einen merkbaren Unterschied in der Analyse nicht bedingt. Eine etwas geringere Concentration der Permanganatlösung hat auch bei den hier stets vorliegenden hochprozentigen Tanninen den Vortheil, dass die unvermeidlichen Tritationsfehler in Proc. umgerechnet, niedriger ausfallen. Es wurde stets nach der Uhr jedesmal nach Ablauf von 10 Sekunden ein cc einlaufen lassen, bis die Farbe in Grün umschlägt, dann wird durch Hinzufügen von je 2 bis 4 Tropfen die Reaction beendigt.

Als Reagens für die Gewichtsanalyse kam nur die Beschaffenheit des Hautpulvers in Frage. Da nun mein Hautpulver, obwohl nach dem Auswaschen für die Maassanalyse durchaus geeignet, für die Gewichtsanalyse sich ohne Weiteres als nicht brauchbar erwies, so wurde dasselbe zuerst einer Reinigung unterzogen. Da es mir als das praktischste erschien, bei der Gewichtsbestimmung lufttrockenes Hautpulver zu verwenden, um den durch den hohen Wassergehalt des ausgewaschenen Hautpulvers verursachten Fehler zu vermeiden, so musste von vornherein alles daraus entfernt werden, was wasserlöslich und durch Tannin nicht fällbar war. Zu diesem Zwecke wurde zuerst 6 bis 8 Mal in der 20 fachen Menge Wasser aufgeschlämmt, nach jedem Male absitzen lassen, durch Leinwand filtrirt, danach abgepresst und schliesslich in etwa der 10-fachen Menge Alkohol aufgeschlämmt, wieder filtrirt, abgepresst und bei 100° getrocknet.

Noch warm wurde das Pulver oder vielmehr der Presskuchen gemahlen und sofort auf gut verstöpselte Flaschen gefüllt. Das Waschen mit Alkohol erschien mir rathsam, um alle Gährungserreger nach Möglichkeit zu entfernen und den Wassergehalt des lufttrockenen Pulvers gleichzeitig zu verringern.

Das Resultat dieser Reinigungsmethode war ein ausgezeichnetes. Das Hautpulver war schön weiss, flockig und enthielt nur 6,9 Proc. Wasser bei 105° getrocknet.

4 g dieses gereinigten Hautpulvers wurden der Einwirkung von 100 cc Wasser 48 Stunden lang überlassen, wobei für häufiges Schütteln gesorgt wurde. Darauf wurde die Lösung abfiltrirt und durch einige Versuche festgestellt, wieviel Tropfen reiner Tanninlösung nötig sind, um alles durch Tannin fällbare zu entfernen. Die von

diesem Niederschlage abfiltrirte Lösung gab nun weder Tannin- noch Hautreaction, war also in demselben Zustande wie bei der Analyse.

Ein gemessener Theil der Lösung wurde dann eingedampft und gewogen, wobei sich ergab, dass selbst unter diesen erschwerenden Umständen (4 g und 48 Stunden) 100 cc Wasser weniger als 1 mg feste Bestandtheile aus dem Hautpulver aufnehmen. Einen wägbaren Aschengehalt enthielt dieser Rückstand überhaupt nicht mehr.

Bei Anwendung von 1 g Tannin : 100 und 3 g Hautpulver dürfte daher innerhalb 12 bis 14 Stunden der mögliche Fehler etwa 0,05 Proc. betragen, 0,2 Proc. aber auch unter den ungünstigsten Bedingungen nicht erreichen. Ebenso brauchbar erwies sich dieses Hautpulver natürlich auch der Einwirkung von Permanganat gegenüber, wie vorauszusehen war.

Bezüglich der Ausführung der Gewichtsanalyse möchte ich noch bemerken, dass das anzuwendende Verhältniss von Hautpulver und Tannin weiter unten eingehend studirt werden soll. Vorversuche ergaben, dass die doppelte Menge Hautpulver meist zur Absorption des Tannins genügte. Hier von beschloss ich auszugehen.

Selbstredend muss nach der Absorption stets geprüft werden, ob die Lösung entweder noch Tannin oder schon gelöste Haut enthält.

Als Reagens auf Tannin wurde eine Lösung von Gelatine 1:100 + 1 cc Phenol verwendet. Ich überzeugte mich, dass diese Lösung einerseits haltbar war, anderseits einen Tanningehalt von 1:50000 noch mit Sicherheit erkennen liess.

Im Allgemeinen wurden 100 cc Tanninlösung (anfangs etwa 2:100 enthaltend) mit Hautpulver behandelt und unter häufigem Schütteln so lange sich selbst überlassen, bis Tannin nicht mehr nachweisbar war, bez. nur noch eine kaum sichtbare Trübung entstand.

Wenden wir uns nun zu einem vergleichenden Studium der Fehlerquellen beider Methoden. G. bezeichnet die Gewichts-, T. die Titrermethode.

1. Wassergehalt des Hautpulvers. G. 4 g Hautpulver mit 93,1 Proc. Trockensubstanz geben bei 100 cc Lösung weniger als 0,3 Proc. Fehler. (+ Tannin.)

Dabei ist noch zu berücksichtigen, dass sicher nicht alles Wasser im Hautpulver hygroskopisches Wasser ist.

T. 3 g ausgewaschenes Hautpulver mit rund 50 Proc. Wasser nach v. Schröder (l. c.) geben bei sehr unreinen Lösungen einen

Fehler, der leicht 1 bis 2 Proc. betragen kann, jedoch immerhin innerhalb der Grenzen der unvermeidlichen (0,1 bis 0,2 cc) Titrationsfehler bleibt.

2. Mangelhafte Absorption des Tannins. G. Bei einer Reactionsschärfe der Gelatinelösung von 1:50000 dürfte dieser Fehler bei einiger Aufmerksamkeit 0,2 Proc. nicht übersteigen. (— Fehler für Tannin.)

T. Der Überschuss von Hautpulver (3:0,1) ist ein derartiger, dass dieser Fehler hier nicht in Frage kommt.

3. Ausfallen von durch Tannin in Lösung gehaltenen Substanzen (Farbstoffe, Rothe, Gallussäure), die nach der Entfernung des Tannins in Wasser allein schwer oder unlöslich sind. G. Dieser Fehler (+) ist theilweise unbestimmbar. In concentrirteren Lösungen wird er mehr hervortreten als in verdünnten. Nur Variation der Concentration könnte ceteris paribus einen Aufschluss geben.

T. Da hier nur viel schwächere Lösungen in Frage kommen, so wird dieser Fehler hier weniger betragen als bei G.

4. Fehler, verursacht durch die Absorptionsfähigkeit des Hautpulvers für Nichttannine. G. Dieser Fehler wird im Gegensatz zu 3. in concentrirteren Lösungen weniger ins Gewicht fallen als in verdünnten, da man hier ein knapperes Verhältniss von Haut : Tannin anwenden kann. Die Absorption geht nämlich so vor sich, dass in erster Linie wesentlich nur Tannin absorbiert wird. Erst wenn dieses nahezu entfernt ist, tritt eine Absorption von Nichttannin in grösserem Maasse ein. Ein Überschuss an Hautpulver wird diesen Fehler stets vergrössern. (+ Fehler für Tannin.)

T. Dieser Fehler ist der Hauptfehler der Titrationsmethode. Da dieselbe dünne Lösungen erfordert, verlangt sie auch einen starken Überschuss an Hautpulver. Die Absorption in verdünnten Lösungen geht nämlich nicht so glatt als in concentrirteren. Der starke Überschuss an Hautpulver (etwa 30:1) aber bedingt grosse Fehler, falls bestimmte Verunreinigungen zugegen sind.

Eine Verbesserung liesse sich hier an der Titrationsmethode anbringen, indem man die Absorption in concentrirteren Lösungen (1:100) anstellt und erst vor dem Titriren auf 1:500 verdünnt. Diese Variante ist von mir mehrfach benutzt worden (s. u.) und beweist klar die Richtigkeit meiner Voraussetzungen.

5. Fehler, bedingt durch gelöste Hautsubstanz. G. Ist ganz unwesentlich und kommt meist gar nicht vor.

T. Ist ohne Bedeutung, weil kein Per-

manganat verbrauchend. Indessen muss erwähnt werden, dass gelöste Haut hier stets nachweisbar ist.

6. Zersetzung des Tannins durch allzulange Dauer der Reaction. Diese beträgt für beide Methoden bei einiger Vorsicht nicht viel. Da dieser Fehler natürlich

der Lösungen ins Auge zu fassen. Die zuerst zur Tanninlösung gegebene Hautpulvermenge ist stets durch die erste Zahl angegeben. Weitere Gaben an Hautpulver zur vorher filtrirten Lösung sind durch vorgesetzte + Zeichen kenntlich gemacht (z. B. $4 + 1 + \frac{1}{2}$).

No.	Trockensubstanz in 100 cc	Angewendetes Hautpulver	Proc. Tannin in Trockensubstanz		Bemerkungen
			Gewichtsanalyse Proc.	Maassanalyse Proc.	
2	2,48	$5,7 + 1,4 + 0,7$	76,40	[87,00 ³⁾	3 Tage
3	2,61	$4 + 1$	75,25		3 -
4	1,74	$4 + 1$	71,64		2 -
5	0,87	4	69,89	[78,25]	1 -
6	2,6	$4 + 1$	70,00	87,00	6 Stunden, Filtrat trübe
7	No. 6	$4 + 1 + 1$	73,17	[78,86]	Filtrat klar

stets möglich und schwer controlirbar ist, so ist es ratsam, die Reactionsdauer nicht unnöthig zu verlängern. (— Fehler für Tannin.)

7. Fehler durch Anwendung zu geringer Substanzmengen. Es ist prinzipiell stets vorzuziehen, mit grösseren Substanzmengen zu arbeiten, als bei der Titration in Anwendung kommen. Die unvermeidlichen Titrationsfehler betragen annähernd zehnmal so viel als die der Gewichtsbestimmung. Fehler, verursacht durch Absorption gleicher Mengen von Nichttannin, oder Nichtabsorption von Tannin fallen bei einer Verdünnung von 1:500 ebenfalls fünfmal mehr ins Gewicht als bei 1:100.

Wie ich oben gezeigt habe, kommen von diesen Fehlern wesentlich nur 3 und 4 in Frage. 3 ist am geringsten bei geringer

Die Resultate sind demnach sehr mässig und beweisen Folgendes:

1. Eine Übereinstimmung der Resultate zwischen Titrir- und Gewichtsmethode ist nicht vorhanden.

2. Die Gewichtsanalysen stimmen unter einander ebenfalls recht schlecht. Dies beweist, dass die Concentration nicht zu hoch getrieben werden darf. Die Grenze dürfte etwa bei 1 bis 1,5:100 liegen.

3. Da nur + Fehler zu erwarten sind (alles Tannin war ja nachweislich entfernt), so sind die niedrigsten Resultate die wahrscheinlichsten, d. h. gerade diejenigen, die von der Titrirmethode am meisten (bis 17 Proc.) abweichen.

Auf Grund dieser Resultate wurden nun, um noch etwas mehr Material zu sammeln, folgende Analysen ausgeführt:

No.		Trocken- substanz in 100 cc	Hautpulver	Proc. Tannin in Trockensubstanz		Gallussäure
				Gewichtsanalyse Proc.	Maassanalyse Proc.	
8	Grüne Gallen	1,43	$4 + 1$	83,01	90,07	viel
9	blaue Gallen	1,49	$4 + 1$	82,47	90,08	-
10	Chines. Gallen	1,38	$4 + 1$	83,33		sehr wenig
11	-	1,02	3	81,37	81,55	
12	Tannin Ph.	1,38	$4 + 1$	88,56		ziemlich viel
13	-	0,9	3	86,68	94,06	
14	- X.	1,47	4	75,45	76,52	keine
15	- Z. B.	0,96	4	82,06	invertirt 79,35	-

Concentration, 4 bei hoher Concentration der Lösung. Es dürfte sich also zuerst einmal darum handeln, zu bestimmen, welche Concentration die günstigste ist, um beide Fehler auf ein Minimum zu beschränken.

Als Gegenstand der Untersuchung wurde ein ziemlich unreiner, stark gallussäurehaltiger, wässriger Auszug von Aleppogallen verwendet. Reactionszeit und Hautpulvermenge wurden so gewählt, dass immer versucht wurde, mit einem Minimum an beiden auszukommen, doch ist als wesentlich an dieser Versuchsreihe nur die Concentration

Für No. 8 bis 11 wurden vollkommen frische Extracte (20 g : 1000) benutzt, die im Schröder'schen Extractionsapparate genau nach Vorschrift durch 5 malige Extraction durch je 200 cc hergestellt wurden.

Folgerungen: 1. Mit Ausnahme von 15, das eine exceptionelle Stellung ein-

³⁾ Die in Klammer geschlossenen Zahlen bedeuten, dass hier zur Bestimmung der vom Hautpulver nicht absorbierten Substanzen eine äquivalente Menge des bei der betreffenden Gewichtsanalyse erhaltenen Hautpulverfiltrats verwandt wurde. Die Zahl ohne Klammer ist das Resultat einer Analyse genau nach v. Schröder-Löwenthal.

nimmt, sind, wenn Differenzen sich zeigen, stets die Gewichtsbestimmungen niedriger. Also wie oben schon angedeutet, ist die Gewichtsanalyse wahrscheinlich richtiger, da wesentlich nur \pm Fehler in Frage kommen.

2. Dass in 15 die Gewichtsanalyse höher ausfällt, kann aus den schon bei der Analyse 1 erwähnten Gründen nicht überraschen. Übrigens ist dieses Tannin durchaus abweichend von den andern, sämmtlich Wassertanninen, als es nach Am. Pat. 510 132 durch Extraction mit Fuselöl wahrscheinlich aus Sumach hergestellt wird. Dasselbe ist absolut frei von Gallussäure und enthält nur sehr leichtlösliche Verunreinigungen, die merkwürdiger Weise von Permanganat fast gar nicht angegriffen werden.

3. Es ist höchst bemerkenswerth und die wichtigste Folgerung aus diesen Analysen, dass nur die Absorption von Permanganat stark reducirenden Substanzen die hohen Differenzen zwischen der Gewichts- und der Maassanalyse ergeben kann.

Dies ergibt sich aus folgender Überlegung:

Ein Handelstannin enthalte:

x Proc. Tannin,

y Proc., absorbirbar durch Hautpulver, doch ohne Einfluss auf Permanganat.

z Proc., absorbirbar durch Hautpulver, reduciren Permanganat a) stärker, b) schwächer als Tannin.

100 — (x + y + z) Proc. von Hautpulver nicht absorbirbar.

Unter Zugrundelegen obiger Werthe würde sich ergeben für Tannin:

aus der Gewichtsanalyse: $x + y + z$

Proc. Tannin,

aus der Maassanalyse: $x + z$ Proc. Tannin.

Das heisst: Mitabsorption von Nichttannin gibt ceteris paribus für die Gewichtsanalyse höhere Werthe als für die Maassanalyse.

A. in dem Einfluss des starken Hautpulverüberschusses (30:1) bei der Maassanalyse, der unter Umständen sehr viele Permanganat reducirende Substanzen mit dem Tannin zusammen zurückhält;

B. darin, dass einige dieser mitabsorbierten Substanzen grössere Mengen Permanganat verbrauchen als gleiche Gewichtsmengen Tannin, was natürlich den Titrations-Plus-Fehler stark vermehren muss.

4. Die Differenzen von Gewichts- und Maassanalyse laufen annähernd proportional den beobachteten Mengen von Gallussäure.

Einfluss der Gallussäure auf die Tanninanalyse.

Dass die Anwesenheit von Gallussäure die Bestimmung des Tannins erschwert, ist eine längst bekannte Thatssache. Es finden sich Angaben darüber z. B. in einer vorzüglichen kritischen Arbeit von H. M. Rau⁴⁾. Immerhin schien es mir der Mühe werth, diesen Einfluss einmal eingehend zu studiren.

Zu diesem Zwecke wurde eine sehr sorgfältig umkristallisierte Gallussäure von 90,3 Proc. Trockensubstanz allein und in Mischungen mit Merck'schem chemisch reinem Tannin von 90,2 Proc. Trockensubstanz verwendet. Zuerst wurde eine Lösung von Gallussäure 1 g:500 einmal genau wie bei der Löwenthal'schen Methode mit Permanganat titriert. Die Behandlung mit Hautpulver wurde natürlich hierbei fortgelassen. Diese Titration führte zu der meines Wissens in der Litteratur bisher noch nicht erwähnten Beobachtung, dass 1 g trockene Gallussäure genau so viel Permanganat verbraucht, wie 1,505 g trockenes Tannin. Vorläufig ist damit festgestellt, dass die Mitabsorption von 1 Proc. Gallussäure bei der Analyse nach v. Schröder-Löwenthal einen Fehler von 1,5 Proc. Tannin nothwendig bedingt. Zur weiteren Klärung dieser Frage wurden folgende Analysen ausgeführt:

No.	Lufttrockene Substanz	Proc. Tannin auf Trockensubstanz				Bemerkungen
		Gewichtsanalyse 1 g (l): 100 + 3 g Hautp. Proc.	Maassanalyse 1 g (l): 500 Proc.	Berechnet Proc.		
16	1 g Tannin	94,12	+ 0	95,54	+ 1,42	94,12 ⁵⁾ Weder Tannin noch Hautreaction in Gewichtsanal., Hautreaction in Maassanal.
17	0,85 g Tannin 0,15 g Galluss.	82,86	+ 2,86	101,3	+ 21,3	80,00 Hautfiltrat etwas trübe
18	0,7 g Tannin 0,3 g Galluss.	70,96	+ 5,09	104,1	+ 38,23	65,87 Hautfiltrat trübe

Da nun aber die Gewichtsanalyse nie höher herauskommt als die Maassanalyse, so kann y nicht viel betragen und der Hauptgrund für die Differenzen muss stecken:

⁴⁾ J. Am. Ch. S. 9, 52 (1887).

⁵⁾ Als richtig angenommen, da: 1. der Unterschied beider Analysen sehr gering ist, und 2. es durchaus wahrscheinlich erscheint, dass auch nicht absorbierte Verunreinigungen ohne Permanganatver-

Folgerungen: 1. Die maassanalytischen Resultate sind werthlos und bestätigen meine Vermuthungen in jeder Weise. Die Methode ist zur Bestimmung von Tannin in stark gallussäurehaltigen Lösungen völlig unbrauchbar.

2. Jedes Proc. Gallussäure erhöht den Tanninwerth:

	Gewichtsanal.	Maassanal.
bei Werthen < 15 Proc. um	0,19 Proc.	1,42 Proc.
< 30	0,17	1,27
Mittel:	0,18	1,35

3. Die Gewichtsanalyse giebt in gallussäurehaltigen Lösungen brauchbare Werthe, solange der Gallussäuregehalt etwa 5 bis 10 Proc. nicht überschreitet.

4. Es scheint aus den Analysenresultaten hervorzugehen, dass ein grosser Hautpulverüberschuss in dünnen Lösungen fast alle Gallussäure absorbiert.

Da nun ein Hautpulverüberschuss bei der Maassanalyse so grossen Einfluss zeigt, so musste nunmehr der Einfluss variirender Mengen von Hautpulver bei der Gewichtsanalyse studirt werden. Hierzu wurde eine Lösung 0,93 : 100 benutzt, die viel Nichttannin, besonders Gallussäure enthielt, analog der für die Analysen 2 bis 7 benutzten.

Die Methode ist nun soweit festgelegt: Eine Tanninlösung, enthaltend etwa 1 bis 1,5 g : 100 wird mit 3 g gereinigtem Hautpulver behandelt und unter häufigem Schütteln etwa 14 bis 16 Stunden sich selbst überlassen. Danach wird durch Papier filtrirt, auf Tannin und ev. auf Hautpulver geprüft und durch Eindampfen und Trocknen einer gemessenen Menge das Nichttannin bestimmt. Die Differenz gegen die Trockensubstanz der ursprünglichen Lösung gibt das in der Lösung enthaltene Tannin.

Es bleibt mir nun nur noch übrig, zwei Modificationen obiger Methoden zu besprechen.

1. Die Methode von Weiss-Eitner-Simand⁶). Dieselben filtriren nach dem Gegenstromprincip die Tanninlösung entweder durch eine hohe Schicht Hautpulver oder suchen die Absorption des Tannins durch Hinzufügen von mehreren kleineren Portionen von Hautpulver zu der jedesmal vorher filtrirten Lösung zu bewirken. Die Methode ist eine typische Gerbereimethode. Auch die schwächste Lösung kommt dabei stets mit frischer Haut in Berührung. Dabei wird unzweifelhaft festgestellt, was der Gerber wissen will, nämlich eine Bestimmung aller

No.	g Hautpulver	Proc. Tannin in Trockensubstanz		Hautpulverfiltrat	Bemerkungen
		Gewichtsanalyse Proc.	Maassanalyse Proc.		
19	5	69,29		klar, Hautreaction	Fehler offenbar durch gelöste Haut bedingt
20	4	70,36	82,87	klar, schwache Hautreaction schwach opalisirend, sehr schwache Hautreaction	
21	3	70,26			

Folgerungen: 1. 3 g Hautpulver erscheinen nothwendig, aber auch ausreichend, um 1 g Tannin in 100 cc zu binden; siehe auch Analyse 16.

2. Die schwach milchige Farbe des Hautpulverfiltrats 21 ist nur ein Schönheitsfehler, aber ohne merklichen Einfluss auf das Resultat. Beiläufig bemerkt, gaben auch die Mischungen reinsten Tannins und reinster Gallussäure trübe Hautpulverfiltrate. Wahrscheinlich ist ein klares Filtrat bei Gegenwart von Gallussäure nur durch einen starken Hautpulverüberschuss zu erreichen.

Das ist natürlich unzulässig, vergl. Analysen 6 mit 7, 12 und 13.

3. Ein Überschuss an Hautpulver ist auch insofern schädlich, weil alsdann geringe, aber doch immerhin wahrnehmbare Mengen gelöst werden und sich der Bindung durch Tannin entziehen.

brauch da sein können, und 3. bei allen beiden Methoden nur Plusfehler zu fürchten sind.

Stoffe, die durch thierische Haut absorbirbar sind. Dass diese Arbeitsweise offenbar Fehler durch Absorption von Nichttannin bedingt, ist von vornherein wahrscheinlich.

Die Filtration durch ein Prokter'sches Filter war bei meinen Lösungen überraschend schwierig, sodass ich das bald aufgab. Ich verfuhr deshalb folgendermaassen in genauer Anlehnung an die Vorschriften von Weiss. 200 cc einer stark verunreinigten Tanninlösung (enthaltend etwa 1,38 : 100) wurden in zweistündigen Pausen mit je 1 g Hautpulver behandelt. Es wurde häufig geschüttelt und vor jeder neuen Hautpulvergabe durch Papier filtrirt. Mit dem dritten Gramm wurde über Nacht stehen gelassen, filtrirt und $\frac{3}{4}$ des Filtrats mit 1,5 g Hautpulver weiter behandelt (entsprechend 2 g für das ganze Filtrat), siehe No. 24.

Das andere Viertel wurde zur Analyse No. 28 verwendet. Diese Lösung gab noch

⁶ Z. anal. Ch. 28, 110.

eine beträchtliche Tanninreaction und war ungewöhnlich trübe. Die Reaction war offenbar noch nicht beendigt.

Die Hauptmenge ($\frac{3}{4}$), siehe No. 24, gab nach zwei Stunden ein vollkommen klares Filtrat und starke Reaction auf gelöste Hautsubstanz. Die Reaction war offenbar zu weit gegangen.

für die Absorption, 5 g auf 0,1 Tannin und arbeitet bei 50°. Ich habe nun Seide und Hautpulver unter gleichen Verhältnissen verglichen und bin dabei zu der Überzeugung gelangt, dass Seide anscheinend überhaupt nicht im Stande ist, die letzten Spuren von Tannin zu absorbiren.

No.	200 cc enthalten	Proc. Tannin in Trockensubstanz	Filtrat nach der Absorption
22	Hautpulver 6 g	64,41	trübe, keine Reaction
23	Hautpulver 1 + 1 + 1	58,69	sehr trübe, enthält noch Tannin
24	Hautpulver 1 + 1 + 1 + 2	67,82	klar, enthält gelöste Haut
25	Seide 6 + 4 + 4 + 4 + 4	63,83	sehr trübe, enthält noch Tanninspuren

Folgerungen. Es ist ein grosser Irrthum, annehmen zu wollen, dass eine Hautpulvergabe 3 und eine 1 + 1 + 1 dieselbe Wirkung haben. Die Absorption arbeitet eben in geometrischer und nicht in arithmetischer Progression, wenn ich mich so ausdrücken darf.

Eine zu starke Gabe von Hautpulver im Anfang bedingt nur ganz geringe Fehler (Analysen 19 bis 21), weil alles Lösliche sofort durch Tannin niedergeschlagen wird und die Oberfläche der Haut sich mit einer schwer durchlässigen Schicht von Tanninhaut überzieht, die für Tannin nur langsam absorbirend, für andere Stoffe noch weniger absorbirend ist.

Dagegen bewirkt ein einzelnes Gramm Hautpulver in einer Lösung, die nur noch wenig Tannin enthält, unfehlbar Absorption von Nichttannin, eben weil die ganze Oberfläche frei liegt. Daneben löst sich dann auch noch etwas Hautsubstanz in der nunmehr tanninfreien Lösung auf, was aber auf das Resultat nur wenig Einfluss haben dürfte.

Aus diesen Erwägungen scheint mir hervorzugehen, dass zur Tannin- (nicht Gerbstoff-!) Bestimmung meine Modification die bessere ist, zumal in No. 22 mein Hautfiltrat weder auf Tannin noch gelöste Haut reagirt und mitten zwischen den beiden Resultaten von No. 23 und 24 liegt, von denen offenbar jedes nach einer Seite hin abweicht.

Für die Gewichtsanalyse waren enorme Mengen Seide nothwendig (11 g auf 1 g Tannin) und auch als die Analyse nach 2 Tagen abgebrochen wurde, waren immer noch geringe, aber doch deutlich nachweisbare Mengen von Tannin vorhanden. Das Hautfiltrat war reichlich trübe. Das Resultat ist indessen ziemlich gut und würde bei voller Absorption des Tannins dem in No. 22 enthaltenen Werthe nahekommen. Für die Gewichtsanalyse dürfte indessen die nothwendige grosse Menge Seide allein schon ein grosser Übelstand sein. Überdies arbeitet bei richtiger Anwendung eine wesentlich geringere Menge Hautpulver rascher und zuverlässiger.

Bei der Maassanalyse treten natürlich alle principiellen Fehler der v. Schröder-Löwenthal'schen Methode ebenfalls auf. Indessen ist ein grosser Vortheil zu constatiren. Die Seide absorbirt nämlich Gallussäure in viel geringerem Maasse als Hautpulver. Dies kann auch nicht so sehr überraschen, da 3 g Seide noch nicht einmal im Stande sind, 0,1 g Tannin vollkommen zu absorbiren, und solange noch Tannin nachweisbar ist, absorbirt auch Hautpulver nur sehr wenig Gallussäure. Das durch die Seide unabsorbirte Tannin (— Fehler) schätze ich immerhin auf 1 bis 2 Proc., trotzdem zeigt die Maassanalyse auch hier ein beträchtliches Plus.

No.		Tannin in Trockensubstanz		Bemerkungen
		Gewichtsanalyse Proc.	Maassanalyse Proc.	
26	Hautpulver 3:0,1	—	82,60	—
27	Seide 3:0,1	—	70,84	Etwa 1 bis 2 Proc. Tannin unabsorbirt
28	No. 22	64,41	67,72	Nichttannin titriert unter Benutzung des bei No. 22 erhaltenen Hautfiltrats

2. Methode von Léo Vignon⁷⁾.
Vignon verwendet Seide anstatt Hautpulver

⁷⁾ Compt. rend. 127, 369 bis 72.

Folgerungen: Danach kann die Anwendung von Seide nicht besonders empfohlen werden. Sie gibt bei der Maassanalyse bessere Werthe als Hautpulver, aber theilweise nur, weil zwei Fehler sich aufheben. Absolut genommen sind die Werthe ebenfalls wenig brauchbar.

Danach dürfte es auch für den Färber praktischer sein, die Farbe der tannirten Seide durch einen richtigen Beizversuch zu ermitteln, bez. die Ausnutzung des Tannins für die Seidebeschwerung unter seinen besonderen Concentrationsverhältnissen zu ermitteln.

Aus der ganzen Arbeit geht hervor, dass eine vollkommen fehlerfreie Methode zur Zeit nicht existirt.

Es handelt sich vorläufig nur darum, die möglichen Fehler auf ein Minimum zu beschränken, und ich glaube gezeigt zu haben, dass die von mir angewandte Methode diese Bedingungen erfüllt.

Trotzdem muss im Auge behalten werden, dass auch diese Methode einen Plusfehler besitzt und unter ungünstigen Umständen etwa bis zu 2 Proc. Tannin zu viel ergeben kann.

Die Methode v. Schröder-Löwenthal ist bei Anwesenheit von viel Gallussäure absolut unbrauchbar, bei Anwesenheit von wenig Gallussäure für Betriebsanalysen durchaus brauchbar, solange man mit denselben Rohmaterialien in derselben Weise arbeitet. Bei Abwesenheit von Gallussäure stimmt die Methode im Allgemeinen genau mit der Gewichtsmethode überein. Ausnahme siehe No. 1, wo vorherige Inversion nötig ist. Übrigens ist die Titration bei einzelnen Analysen meiner Meinung nach durchaus nicht zeitsparend.

Eine einzelne Analyse nach v. Schröder-Löwenthal erheischt 8 Titrationen und eventuell eine Trockensubstanzbestimmung, während für die Gewichtsanalyse ein zweimaliges Abdampfen, Trocknen und Wägen in Frage kommt. Hierbei muss noch besonders hervorgehoben werden, dass dabei auch die schwierige Farbenreaction vermieden wird, die immerhin ein geübtes Auge erfordert und von individuellen Einflüssen nicht ganz frei ist.

Als besondere Vorzüge der Gewichtsanalyse mögen noch folgende hervorgehoben werden:

1. Es können grössere Substanzmengen verwendet werden als beim Titiren. Dies bedingt eine Reduction der unvermeidlichen Versuchsfehler auf mindestens $1/10$.

2. Die Verunreinigungen werden isolirt und sind der directen Untersuchung zugäng-

lich. Irrthümer über die Art der Verunreinigungen sind ausgeschlossen. Das Bild eines Extractes z. B., der wenig SO₂ und viele Permanganat nicht reducirende organische oder anorganische Substanzen enthält, erscheint bei der Maassanalyse gänzlich verzerrt.

3. Der Fehler des Wassers im Hautpulver, sowie das Auswaschen desselben können vermieden werden.

4. Man hat keine Normallösungen zu controliren und ist auch von der immerhin nicht ganz einwandsfreien Einstellung auf "sogenanntes" chemisch reines Tannin unabhängig. Eigentlich ist ja doch auch die Basis der Endreaction beim Titiren von Tanninen eine recht empirische, da wir die entstehenden Verbindungen nicht näher kennen.

Ich möchte hier am Schlusse des analytischen Theiles nicht unerwähnt lassen, dass ich für die gewissenhafte Anfertigung der Titrationen meinem Assistenten Herrn Charles A. Schmitt zu grossem Danke verpflichtet bin.

Theoretische Schlüsse.

Die Constitution der Gallusgerbsäure, die durch Schiff's Untersuchungen festgestellt schien, ist in den letzten Jahren sehr in Frage gestellt worden.

Die Einheitlichkeit auch des reinsten Tannins ist zweifelhaft⁸⁾. Die optische Aktivität⁹⁾ findet durch die Digallussäureformel überhaupt keine Erklärung. Isabanejew bestimmte das Molekulargewicht und fand die Zahl 1322¹⁰⁾.

Auf Grund aller dieser und anderer Beobachtungen, die hier nicht in Betracht kommen, hat Kunz-Krause¹¹⁾ eine umfassende Systematik der Tannoide entwickelt, deren leitende Gedanken im höchsten Maasse geeignet sind, Licht in dieses Dunkel zu bringen.

Nehmen wir die Gallussäure als Basis aller der hier in Frage kommenden Tannoide an, so lassen sich eine Reihe von in der Natur zusammen vorkommenden Substanzen: Tannine, Phlobaphene, Rothe, Humussubstanzen als Producte fortschreitender Wasserabspaltung aus Polygallussäuren auffassen. Meine Beobachtungen auf diesem Gebiete haben mich zu ähnlichen Ansichten geführt.

⁸⁾ P. Walden, Ber. 30, 3151.

⁹⁾ Günther, Ber. D. Ph. G. 5, 179 u. 297. Schiff, Ch. Z. 95 No. 75.

¹⁰⁾ Ch. Centralblatt 1898 II, 946.

¹¹⁾ Ph. Centralhalle 1898, 401, 422, 441, 913, 936.

Betrachten wir z. B. die Titration von Tannin durch Permanganat einmal etwas genauer. Was dabei eigentlich vor sich geht, der genaue Verlauf der Reaction, ist uns unbekannt. Nur so viel ist klar, dass die freien Hydroxylgruppen unter Bildung gelbgefärbter, chinonartiger Bindungen oxydiert werden. Da ist es doch denn höchst bemerkenswerth, dass es ein Tannin gibt (s. Analyse No. 1.), das schon durch Kochen mit Wasser in so hohem Grade verseift wird (n. b. ohne wesentliche Bildung von Gallussäure), dass die Titrationsanalyse von 75 auf 82 Proc. steigt. Das heisst: wir haben rund 10 Proc. mehr oxydationsfähige Hydroxylgruppen als vor der Inversion. (Diese Inversion ist keine Glykosidspaltung, da nur minimale Mengen reducirender Substanzen nach Entfernung des Tannins vorhanden sind.)

Dies spricht sehr für die Aufspaltung grösserer Atomcomplexe, die nur lose mit einander verestert sind.

Verbinden wir die Schlussfolgerung, die durch die oben citirte Molekulargewichtsbestimmung bestätigt wird, mit der optischen Aktivität des natürlichen Tannins und der Inaktivität der Schiff'schen Digallussäure, so werden wir meiner Meinung nach nothwendig zur Annahme von leichtspaltbaren Esterverbindungen in der Carboxylgruppe gezwungen. Nur da, scheint mir, kann ein asymmetrisches Kohlenstoffatom entstehen, und ein solches muss doch wahrscheinlich irgendwo im Molekül vorhanden sein.

Für Esterverbindungen in grösserem Maasse spricht wohl auch die merkwürdige Thatsache, dass 1 g Gallussäure genau so viel Permanganat verbraucht, wie 1,505 g Tannin.

Die Gallussäure hat offenbar 3 freie Hydroxylgruppen, die Digallussäure voraussichtlich deren 5. Das aus der Titration hervorgehende Verhältniss würde in der Polygallussäure auf je 2 Gallussäurekerne mit zusammen 6 Hydroxylgruppen annähernd 4 freie und 2 gebundene Hydroxylgruppen ergeben.

Ich bin weit davon entfernt, hierauf allein weitgehende Schlüsse aufbauen zu wollen. Immerhin schien mir die Beobachtung interessant genug, um die Aufmerksamkeit weiterer Kreise darauf zu lenken.

Laboratorium der The Carter's Ink Co., Boston, Mass.

Apparat zur Bestimmung der Wassergase.¹⁾

Von

Friedrich C. G. Müller in Brandenburg a. H.

Zur Bestimmung des im Wasser gelösten freien Sauerstoffs und Stickstoff dient eine Gasbürette ABCDE (Fig. 68), deren Grössenverhältnisse und eigenthümliche Form aus der im Maassstabe 1:5 gehaltenen Fig. 68 ersichtlich sind. Der Bürettenstiel CD ist von dem Kübler H, das Messrohr E von dem Kühlbecher G umschlossen. Durch Drehung des mit feiner Bohrung versehenen Stopfens F kann das Messrohr vermittels des capillaren Ansatzes P mit der Pipette K zur Absorption des Sauerstoffs in Verbindung gesetzt werden.

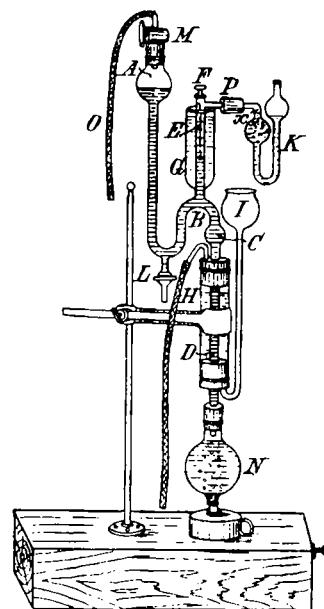


Fig. 68.

Der vorschriftsmässige Gang der Analyse ist nun folgender:

1. Nachdem der Apparat senkrecht in sein Stativ gespannt, die Absorptionspipette K angesetzt, der Kübler H und der Mantel G mit kaltem Wasser gefüllt worden, schiebt man das 100 cc-Kölbchen N mit der schwach alkalisch gemachten Wasserprobe mittels des Gummistopfens auf das untere Ende D der Bürette, wie Figur es zeigt.

2. Man fülle die Bürette bei ausgezogenem Stöpsel F von der Eingusskugel A aus mit Erdöl bis zur Mündung der Verbindungscapillare und schliesse dann den Hahn F.

¹⁾ Dem obigen unter dem Kennwort „Tenax“ eingereichten Apparate wurde der vom Vorstande des Deutschen Fischereivereins ausgeschriebene Preis nach dem einstimmigen Urtheile einer aus vier Hochschulprofessoren bestehenden Jury im December 1898 zuerkannt.