

Alles dies hindert jedoch nicht die Anwendung der Pentosan-Methode als conventionelle Methode, und in der That ist dieselbe zu allgemeiner Anwendung gelangt.

Bei Anwendung der genauen Vorschriften Kröber's beim Wägen des Phloroglucides und Benutzung seiner Tabelle wird man gleichmässige Resultate erlangen.

### Zur Untersuchung von Leim und Gelatine.

Von Arthur Müller.

(Mittheilung aus dem Laboratorium für anorganisch-chemische Technologie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.)

Die chemischen Untersuchungsmethoden zur Prüfung von Leimsorten beruhen einerseits auf der Bestimmung des Glutingehaltes, andererseits auf der Ermittlung der vorhandenen fremden Bestandtheile.

Zur letzterwähnten Gruppe zählen die folgenden Prüfungsverfahren. Kissling<sup>1)</sup> zieht zur Beurtheilung einer Leimsorte theils den Gehalt an Wasser, Säure, freimden Stoffen und Asche, sowie die Beschaffenheit der letzteren, theils auch den Geruch und die Trockenfähigkeit des Leimes heran. — Nach dem von Stelling<sup>2)</sup> angegebenen Verfahren wird aus der Lösung einer gewogenen Leimmenge das Glutin durch Alkohol ausgefällt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand, welcher hauptsächlich aus „organischen Zersetzungsp producten“ besteht, gewogen. Die Menge desselben gestattet einen beiläufigen Schluss auf die Güte der untersuchten Leimprobe. — Nach Fahrion<sup>3)</sup> werden im Leim Wasser, Asche, Unverseifbares, Fettsäuren, flüssige und feste Oxy-säuren bestimmt; der Gehalt an Proteinstanz wird aus der Differenz berechnet.

Die Methoden der erstgenannten Gruppe — Bestimmung des Glutingehaltes selbst — beruhen auf zwei verschiedenen Grundlagen.

Einerseits wird vorausgesetzt, dass die reine Glutinstanz einen bekannten und constanten Stickstoffgehalt besitzt. Wird daher im Leim der Stickstoff bestimmt, so lässt sich dieser mit Hülfe des gegebenen Verhältnisses auf vorhandenes Glutin umrechnen. Auf Grund dieses Princips wird nach Noffat<sup>4)</sup> eine gewogene Leimmenge mit Natronkalk verbrannt und das sich hier-

bei entwickelnde Ammoniak volumetrisch bestimmt. Woy<sup>5)</sup> schlägt vor, den Stickstoff im Leim nach der Kjeldahl'schen Methode zu bestimmen.

Die zweite Gruppe von Methoden beruht auf der Fällbarkeit des Glutins aus seiner Lösung durch Tanninlösung, wobei angenommen wird, dass sich Glutin und Tannin in einem bestimmten und constanten Verhältniss verbinden. Nach Gräger<sup>6)</sup> wird der aus einer gewogenen Leimmenge durch Zusatz von Tannin sich abscheidende Niederschlag von „Glutintannat“ auf einem tarirten Filter gesammelt und gewogen; aus dem gefundenen Gewichte kann auf die Menge vorhandenen Glutins geschlossen werden. — Nach Risler-Beurat<sup>7)</sup> wird die Leimlösung solange mit einer Tanninlösung titriert, bis im Filtrate vom Tannatniederschlag bei einem neuerlichen Zusatze von Tannin keine Fällung entsteht; die verwendete Tanninlösung wird auf gleiche Weise gegen eine Lösung von Hauseblase gestellt. — Nach Jean<sup>8)</sup> wird die Leimlösung mit einem Überschusse einer gegen Jodlösung gestellten Tanninlösung versetzt und im Filtrate von der Tannatfällung der Überschuss des Tannins mit derselben Jodlösung zurücktitriert.

Des Öfteren wird gegen die chemischen Prüfungsmethoden für Leim der Einwand erhoben, dass dieselben auf unrichtigen Grundlagen beruhen.

Bei der Umrechnung des Stickstoffgehaltes auf Glutin können fremde stickstoffhaltige Körper, welche neben der Leimsubstanz vorhanden sind, die Richtigkeit des Resultats beeinträchtigen.

Betreffs der Tannatfällung hat Weidenbusch<sup>9)</sup> nachgewiesen, dass Tannin und Glutin sich nicht in stets constantem Verhältniss verbinden.

Es ist jedoch klar, dass der Stickstoffgehalt der Verunreinigungen die Richtigkeit des Resultats nicht wesentlich beeinflusst; ebenso kann, wie späterhin gezeigt wird, durch richtige Wahl und stets gleiche Durchführung der Fällungsmethode mit Tannin ein constantes Verhältniss zwischen Tannin und Glutin erzielt werden. Die chemische Prüfung kann somit zur Beurtheilung einer Leimsorte mit Vortheil herangezogen werden, umso mehr, als sie rascher durchzuführen ist, als die langwierigen physikalischen Prüfungsmethoden, welche nur bei peinlich exakter

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 16, 1316; 18, 839; 20, 698; 21, 691.

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 20, 461.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 531.

<sup>4)</sup> Chem. News 1867, 21. Jahresb. f. ch. Tech. 1867, 672.

<sup>5)</sup> Z. öffentl. Ch. 4, 755.

<sup>6)</sup> Polyt. J. 126, 124.

<sup>7)</sup> Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse 30, 263.

<sup>8)</sup> Revue intern. des falsif. 10, 25. Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 255.

<sup>9)</sup> Polyt. J. 152, 204.

Durchführung und mit Benutzung einer eigenen Apparatur vergleichbare Resultate liefern<sup>10</sup>).

Es wurde nun versucht, das Verfahren der Tannatfällung so zu modifizieren, dass eine gewogene Menge der Leimprobe mit einer überschüssigen Menge einer Tanninlösung gefällt wurde, deren Tanningehalt oxydimetrisch festgestellt wurde. Im Filtrate von der Tannatfällung wurde der Überschuss des Tannins wieder oxydimetrisch bestimmt. Um hierbei die fremden organischen Substanzen, welche, aus dem Leim stammend, nach der Tannatfällung in das Filtrat übergehen und auch Chamäleon verbrauchen, zu berücksichtigen, musste eine parallele Probe gefällt und dem Filtrate von der Fällung das vorhandene Tannin mittels Hautpulver entzogen werden. Im schliesslichen Filtrate vom Hautpulver wurde sodann der Chamäleonverbrauch ermittelt und entsprechend in Rechnung gezogen.

Nach diesen Grundzügen ergiebt sich der vom Leim verbrauchte Tanninantheil aus der Differenz der insgesammt verwendeten und der im Filtrate gefundenen Tanninmenge. Mit Benutzung des bekannten Fällungsverhältnisses zwischen Tannin und Glutin kann nun der verbrauchte Tanninantheil auf die vorhandene Glutinmenge umgerechnet werden.

Die Versuche, den angewendeten Tanninüberschuss nach der Methode von Schroeder-Löwenthal durch Titration mit Chamäleonlösung in der Kälte unter Anwendung von Indigocarmin als Indicator zurückzutitrieren, ergaben die Unverwendbarkeit dieses Verfahrens für den vorliegenden Zweck. Der Grund hierfür liegt einerseits darin, dass nur sehr verdünnte Tanninlösungen titriert werden dürfen, andererseits aber darin, dass zwischen Tannin gehalt und Chamäleonverbrauch keine vollkommene Proportionalität besteht, wodurch die Resultate ungenau werden.

Als sehr verwendbar erwies sich hingegen für diesen Zweck die Methode von Gantter<sup>11</sup>) in der Modification von Schroeder und Paessler<sup>12</sup>), welche auf der Titration des Tannins mit Chamäleonlösung in der Siedehitze beruht.

Nach diesen Grundzügen wurden nunmehr folgende Vorversuche angestellt.

5 g reines Tannin wurden in 1 l Wasser gelöst. Dann wurde eine Lösung von genau 3,997 g Kaliumpermanganat auf 1 l Wasser hergestellt; 1 ccm dieser Lösung entspricht nach Schoedler-Paessler, falls bei der

Titration auf 1 mg vorhandenen Tannins 0,5 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:5) zugesetzt wurden, genau 0,001 g Tannin. Endlich wurde durch Auflösen von 7,9686 g reiner, krystallisirter Oxalsäure auf 1 l die der Chamäleonlösung äquivalente Oxalsäurelösung hergestellt.

Zunächst wurde nun der Gehalt der bereiteten Tanninlösung bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden genau 5 ccm derselben mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:5) versetzt, zum Sieden erhitzt und bis zur Fällung eines dichten, braunen Niederschlages Chamäleonlösung einfliessen gelassen. Sodann wurde soviel Oxalsäurelösung zugefügt, bis die Flüssigkeit farblos war, und schliesslich mit Chamäleon zu Ende titriert. Weitere 10 ccm der Tanninlösung wurden mit 2 g reinem Hautpulver versetzt, nach 18-stündigem Stehen abfiltrirt und 5 ccm des Filtrats nach Zusatz von 20 ccm verdünnter Schwefelsäure wieder mit Chamäleon titriert.

5 ccm der Tanninlösung verbrauchten hierbei Anfangs 22,35 ccm, nach der Behandlung mit Hautpulver 1,6 ccm Chamäleonlösung. 1 ccm Tanninlösung verbrauchte demnach zur Oxydation des Tannins 4,15 ccm Chamäleon, enthielt also 0,00415 g Tannin.

#### Vorversuch A.

16,4300 g feinster „Golddruckgelatine“ wurden in kaltem Wasser aufquellen gelassen, dann erwärmt und zu 500 ccm gelöst. 50 ccm dieser Lösung wurden sodann auf 100 ccm, weitere 50 ccm auf 200 ccm verdünnt. Von der unverdünnten sowohl, als auch von den beiden verdünnten Gelatinelösungen wurden je 10 ccm zu den weiteren Bestimmungen verwendet.

a) Unverdünnt. — 2 Proben zu 10 ccm wurden mit je 45 ccm der Tanninlösung, sodann mit 20 ccm 5-proc. Alaunlösung versetzt und filtrirt. Das eine Filtrat wurde nach Zusatz von Schwefelsäure direct mit Chamäleonlösung titriert, das andere in einer Stöpselflasche gesammelt, mit 2 g Hautpulver versetzt und 18 Stunden stehen gelassen. Dann wurde filtrirt und das Filtrat wieder mit Chamäleon titriert.

Hierbei wurden zuerst 34,4 ccm, nach der Fällung mit Hautpulver 23,6 ccm Chamäleonlösung verbraucht. Der vom Glutin gebundene Tanninantheil ergiebt sich hieraus folgendermaassen:

45 ccm Tanninlösung sollen verbrauchen:

organ. Fremdkörper verbrauchen	23,6	-	-
	4,15 × 45	186,75	ccm Cham.
Tanninüberschuss verbraucht	34,4	-	-
Chamäleondeficit	175,95	-	-

<sup>10</sup>) S. diesbezgl. Woy, I. c.

<sup>11</sup>) Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, 577.

<sup>12</sup>) Dingl. Polyt. J. 277, Heft 8. Z. f. anal. Ch. 29, 698.

Die dem berechneten Chamäleondeficit entsprechende Tanninmenge von 0,17595 g wurde von der vorhandenen Glutinmenge verbraucht.

b) Verdünnt 1:2. — Je 10 ccm ergaben nach Zusatz von 25 ccm Tanninlösung und ähnlicher Behandlung, wie früher beschrieben, im Filtrate einen Chamäleonverbrauch von 28,6 ccm, nach der Behandlung mit Hautpulver von 13,0 ccm.

Eine analoge Rechnung ergibt hieraus einen Verbrauch von 0,08815 g Tannin.

c) Verdünnt 1:4. — Je 10 ccm ergaben bei Zusatz von 15 ccm Tanninlösung einen Verbrauch von 25,7 ccm vor und 7,3 ccm Chamäleon nach der Behandlung mit Hautpulver.

Gebunden wurden demnach 0,04385 g Tannin.

Werden die derart ermittelten Tanninmengen mit Benutzung der von Jean<sup>13)</sup> angegebenen Relation, dass 100 Theile Tannin 88,5 Theile Glutin fällen, auf Glutingeichte umgerechnet, so ergeben sich in den drei beschriebenen Fällen folgende Glutinmengen:

- a) 0,15572 g Glutin
- b) 0,07801 - -
- c) 0,03881 - -

und mit Berücksichtigung der gewählten Verdünnungen in Bezug auf die angewendete Substanzmenge bei

- a) 47,39 Proc. Glutin
- b) 47,48 - -
- c) 47,24 - -

#### Vorversuch B.

Eine weitere Probe von 9,3455 g derselben Gelatine wurde, wie vorher beschrieben, auf 500 ccm gelöst, 50 ccm dieser Lösung auf 100 ccm verdünnt und von der unverdünnten sowohl, als auch von der verdünnten Lösung Proben zu 10 ccm verwendet.

a) Unverdünnt. — Je 10 ccm ergaben nach der Fällung mit 25 ccm Tanninlösung im Filtrate einen Chamäleonverbrauch von 16,25 ccm und nach der Behandlung mit Hautpulver von 12,6 ccm.

Die verbrauchte Tanninmenge beträgt 0,1001 g.

b) Verdünnt 1:2. — Je 10 ccm der Lösung, mit 15 ccm Tanninlösung versetzt, verbrauchten einmal 19,5 ccm, dann 7,0 ccm Chamäleonlösung.

Demnach wurden 0,04975 g Tannin gebunden.

Hieraus ergaben sich nach einer analog wie oben durchgeföhrten Rechnung bei

- a) 0,08859 g 47,40 Proc. Glutin
- b) 0,044028 - 47,14 - -

<sup>13)</sup> Jean, l. c.

Die Ergebnisse der einzelnen Bestimmungen stimmen, wie ersichtlich, wohl annähernd überein; doch sind die Resultate selbst bedeutend zu niedrig. Der Grund hierfür kann nur darin liegen, dass das von Jean angegebene Fällungsverhältniss zwischen Tannin und Glutin für die vorliegende Art der Fällung nicht gilt. Es musste daher vorerst dieser Fällungsfactor richtiggestellt werden.

Für denselben sind in der Litteratur verschiedene Werthe angegeben. Gräger<sup>14)</sup> nimmt an, dass 42,74 Theile Glutin durch 57,26 Theile Tannin gefällt werden. Nach Schneiders Referat<sup>15)</sup> über die Methode von Risler-Beurat wird 1 g Tannin durch 1,18 g Hausenblase gefällt. Mulder<sup>16)</sup> findet, dass das Fällungsverhältniss davon abhängt, ob die Tanninlösung in die überschüssige Leimlösung, oder ob die Leimlösung in einen Überschuss der Tanninlösung einfließen gelassen wird. In ersterem Falle ist nach seiner Angabe das Fällungsverhältniss 100 Theile Leim : 85 Theilen Gerbsäure; in letzterem 100 Theile Leim : 134—136 Theilen Tannin. Nach Böttlinger<sup>17)</sup> hingegen enthält das durch Fällen von Lederleim mit Tannin erhaltenen Leimtannat, einerlei, ob die Leimlösung der Gerbsäure zugesetzt oder umgekehrt verfahren wird, 34 Proc. Tannin. Jean endlich findet, wie schon erwähnt, dass 100 Theilen Tannin 88,5 Theile Glutin entsprechen.

Die Versuche, das Fällungsverhältniss analog dem Gräger'schen Verfahren durch Fällung einer gewogenen Tanninmenge mit einem Überschusse von Leim und Wägung des entstandenen Tannatniederschlages festzustellen, ergaben keine brauchbaren Resultate.

Es wurde daher wie folgt vorgegangen. In gleichen Mengen einer Leimsorte wurde einerseits durch Stickstoffbestimmung der Glutingehalt ermittelt, anderseits durch Fällung mit einer gemessenen überschüssigen Menge einer Tanninlösung von bekanntem Gehalte und oxydimetrische Bestimmung des Tanninüberschusses im Filtrate von der Tannatfällung der dem enthaltenen Glutin entsprechende Tanninverbrauch gefunden. Das Verhältniss zwischen Glutingehalt und gebundener Tanninmenge entspricht dem zu bestimmenden Fällungsquotienten.

Zur Durchführung dieser Bestimmungen wurden die bei den Vorversuchen verwendete Chamäleon- und Oxalsäurelösung, sodann eine Tanninlösung hergestellt, deren Titerstellung,

<sup>14)</sup> Gräger l. c.

<sup>15)</sup> Jahresb. f. chem. Techn. 1860, 537.

<sup>16)</sup> Vers. einer allg. phys. Chemie Bd. I, S. 330.

<sup>17)</sup> Ann. 244, 227.

analog wie oben beschrieben durchgeführt, ergab, dass 1 ccm derselben 0,004026 g Tannin enthielt.

Sodann wurden von verschiedenen Leimsorten Proben von genau 10 g in kaltem Wasser aufquellen gelassen, durch Erwärmen gelöst und auf 500 ccm verdünnt.

In 10 ccm dieser Lösung wurde der Stickstoff nach der von Woy<sup>18)</sup> angegebenen Modification der Kjeldahl'schen Methode bestimmt und mittels der Relation

Gelatin 18,4 Proc. N<sup>19)</sup>

auf g Gelatin umgerechnet.

In zwei weiteren Proben zu 10 ccm wurde die Tannatfällung durchgeführt; hierfür hat sich die Befolgung nachstehender Vorschrift bewährt. Die Leimlösung wird in ein Becher-glas gebracht, mit Wasser auf das doppelte

vor sich geht und das Filtrat vollkommen klar ist.

Andrerseits ist aber die Beachtung der oben angegebenen Vorschrift besonders deshalb geboten, weil nur für den Fall der möglichst analogen Durchführung der Tannatfällung das späterhin ermittelte Fällungsverhältniss zwischen Tannin und Glutin als constant angesehen werden kann.

Die erhaltenen Filtrate wurden einerseits, wie früher angegeben, direct mit Chamäleon titriert, andererseits mit Hautpulver behandelt und das Filtrat wieder mit Chamäleon titriert. Daraus wurde mit sinngemässer Anwendung der früheren Angaben der Tanninverbrauch in g berechnet.

Die einzelnen Resultate sind aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich.

No.	Leimsorte	Bei der N-Bestimmung verbraucht $\frac{1}{10}$ -N. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ccm	Dement-sprechend Glutin g	Zuge-setzt Tannin- lösung ccm	Verbraucht Chamäleon- lösung ccm vor   nach Behandlung mit Hautpulver	Dement- sprechend Tannin g	100 g Tannin fallen Gramme Glutin	Fällungs- quotient im Durch- schnitt
1	Hausenblase, Sorte a	20,0	0,15217		29,6	13,7	0,10488	145,09
2	Hausenblase, Sorte b	20,2	0,15370		29,1	14,6	0,10628	144,61
3	Golddruckgelatine	19,8	0,15065		29,3	16,5	0,10798	139,51
4	Hochprima Gelatine	19,6	0,14913		30,9	17,0	0,10688	139,53
5	Ia Gelatine	19,2	0,14608	30	36,4	20,6	0,10498	139,15
6	IIa Gelatine	18,95	0,14418		43,8	26,6	0,10358	139,20
7	Colle Gelatine	18,4	0,14000		46,1	25,8	0,10048	133,32
8	Ia Lederleim	18,6	0,14152		45,8	26,6	0,10158	139,31
9	Kölner Lederleim	18,2	0,13851		45,8	24,5	0,09948	139,23
10	Ia Knochenleim, a	17,7	0,13467		26,05	22,2	0,09680	139,12
11	Ia Knochenleim, b	17,8	0,135435	25	26,3	23,0	0,09735	139,11
12	IIa Knochenleim, a	17,5	0,13316		30,1	25,2	0,09575	139,07
13	IIa Knochenleim, b	17,3	0,13163		32,2	26,45	0,09490	138,70
14	Russischer Leim	16,65	0,12668		35,5	26,05	0,09120	138,90
15	IIIa Knochenleim	16,9	0,12859		35,3	27,3	0,09265	138,79

Volumen verdünnt, sodann wird aus einer Bürette die überschüssige Tanninlösung unter lebhaftem Umrühren mit einem Glasstäbe einfliessen gelassen, 20 ccm einer Lösung von 50 g Kalialaun auf 1 l Wasser zugefügt, etwa 1 Minute ruhig stehen gelassen und auf ein siedendes Wasserbad gestellt, auf dem das Gefäß eine weitere Minute unter lebhaftem Umrühren bleibt. Dann wird das Gefäß fortgenommen, der Niederschlag, der sich rasch und vollständig absetzt durch ein Papierfilter filtrirt und mit Wasser von etwa 30° gut ausgewaschen.

Jean empfiehlt, den Tannatniederschlag in der Kälte durch Zusatz von Natriumbicarbonat und Kochsalz abzuscheiden. Nach seiner Vorschrift muss jedoch an der Saugpumpe filtrirt werden, was bei der oben beschriebenen Durchführung der Fällung überflüssig ist, da dort die Filtration sehr rasch

Der Fällungsquotient für Hausenblase ist demnach von jenem der Leimsorten verschieden. Auch der letztere ist nicht völlig constant und nimmt annähernd mit dem Glutingehalte der einzelnen Leimsorten ab.

Um nun zu ermitteln, wie stark die Richtigkeit des Resultats der Untersuchung durch Annahme des oben berechneten Durchschnittswertes 139,1 für den Fällungsquotienten beeinflusst wird, wurde für drei der vorerwähnten Leimsorten der Glutingehalt einmal auf Grund des Mittelwertes, das andere Mal auf Grund des für die betreffende Leimsorte ermittelten Fällungsquotienten berechnet.

No. 7 der Tabelle; Colle Gelatine mit Quotient 139,32 berechnet 70,00 Proc. Glutin mit Durchschnittsquotient ber. 69,89 - -

No. 10 Knochenleim mit Quotient 139,12 . . . 67,33 Proc. Glutin mit Durchschnittsquotient . . . 67,32 - -

No. 13 Knochenleim mit Quotient 138,70 . . . 65,82 Proc. Glutin mit Durchschnittsquotient . . . 66,00 - -

<sup>18)</sup> Woy l. c.

<sup>19)</sup> Mulder, Ann. 46, 205; Goudoever, Ann. 45, 62.

Die durch Anwendung des Durchschnittsquotienten hervorgerufenen Differenzen sind, wie hieraus ersichtlich, bei den gewöhnlichen Leimsorten nicht bedeutend. Derselbe kann daher bei Beachtung der oben angegebenen Bedingungen als constant angesehen werden.

Ein weiterer Versuch sollte den Einfluss der Tanninadsorption des Papierfilters<sup>20)</sup> auf die Genauigkeit des Resultats feststellen.

Zu diesem Zwecke wurden mehrere Proben zu 10 ccm einer wie oben beschriebenen hergestellten Leimlösung mit je 30 ccm Tanninlösung ausgefällt und einmal durch ein Papierfilter, ein anderes Mal durch ein Asbestfilter filtrirt; im Filtrate wurde der Chamäleonverbrauch ermittelt.

Hierbei ergab sich Folgendes:

Versuch mit 10 ccm der Leimsorte No. 7.  
Zugesetzt 30 ccm Tanninlösung.

- a. Papierfilter, mit kaltem Wasser gewaschen, verbraucht 45,5 ccm Cham.
- b. Papierfilter, mit Wasser von 30° gewaschen . . . . . 46,1 ccm -
- c. Asbestfilter, mit kaltem Wasser gewaschen . . . . . 46,2 ccm -
- d. Asbestfilter, mit Wasser von 30° gewaschen . . . . . 46,2 ccm -

Nach der Behandlung mit Hautpulver wurden in derselben Menge des Filtrats 25,8 ccm Chamäleonlösung verbraucht. Daraus ergeben sich mit Benutzung des Durchschnittsquotienten für die vorerwähnten Fälle die nachfolgenden Resultate:

- a. 70,30 Proc. Glutin
- b. 69,89 - -
- c. 69,81 - -
- d. 69,81 - -

Die Verwendung von Papierfiltern ist also ohne wesentlichen Einfluss auf die Genauigkeit des Resultats zulässig, falls man sowohl Niederschlag als auch Filter mit Wasser von 30° gut auswäsch't. Wärmeres Wasser empfiehlt sich jedoch nicht zur Verwendung, da bei höherer Temperatur der Niederschlag sich am Filter zu gesmolzenen Klumpen zusammenballt, welche Tannintheile einhüllen können.

Mit Berücksichtigung der bisherigen Angaben wird nun die Glutinbestimmung in Leim folgendermaassen durchgeföhrt.

Man stellt zunächst folgende Lösungen her:

1. Eine Chamäleonlösung durch Auflösen von genau 5,7469 g Kaliumpermanganat zu 1 l.
2. Eine Oxalsäurelösung aus 11,4573 g reiner, krystallisirter Oxalsäure auf 1 l, welche der Chamäleonlösung äquivalent ist.
3. Eine Tanninlösung durch Auflösen von 5 g reinem Tannin zu 1 l.

<sup>20)</sup> S. diesbezgl. Sesti, Staz. sperim. agrar. ital. 34, 346. Ch. C. 1901, II, 745.

4. Eine 5 proc. Lösung von reinem Kalialaun, die kein Chamäleon verbrauchen darf.

Nun wird, wie oben beschrieben, zunächst der Titer der Tanninlösung festgestellt. 5 ccm derselben werden mit 12 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) versetzt und zum gelinden Sieden erhitzt. Dann wird solange cubikcentimeterweise und unter beständigem Schwenken des Gefäßes die Chamäleonlösung einfliessen gelassen, bis ein dichter, brauner Niederschlag entsteht, der auch beim Kochen während einer Minute nicht verschwindet. Dann lässt man weitere 2 ccm Permanganatlösung zufliessen, setzt, ohne neuerlich zu kochen, solange Oxalsäurelösung zu, bis die Flüssigkeit klar und farblos wird und titrirt den Überschuss der Oxalsäure mit Chamäleon bis zur eine halbe Minute bleibenden Rothfärbung zurück. Bezüglich der Einzelheiten der Durchführung dieser Titration muss auf die Originalarbeit<sup>21)</sup> verwiesen werden.

Weitere 5 ccm der Tanninlösung werden in eine Stöpselflasche gebracht, mit 2 g Hautpulver versetzt und unter öfterem Umschütteln 18 Stunden stehen gelassen. Dann wirdfiltrirt, mit kaltem Wasser gut gewaschen und im Filtrate der Chamäleonverbrauch ermittelt.

Die für 1 ccm der Tanninlösung verbrauchten ccm Chamäleonlösung, vermindert um die für das Hautpulverfiltrat von 1 ccm Tanninlösung verbrauchten ccm Permanganat werden als Titer der ersten angegeben.

Wurden also z. B. für 5 ccm Tanninlösung 15,3 ccm Chamäleon, im Filtrate vom Hautpulver 1,2 ccm Chamäleon verbraucht, so ist der Titer der Tanninlösung

$$\frac{15,3 - 1,2}{5} = 2,82 \text{ ccm Chamäleon.}$$

Zur Durchführung der Bestimmung selbst werden genau 10 g der Leimprobe in wenig kaltem Wasser über Nacht aufquellen gelassen, sodann auf ein siedendes Wasserbad gestellt und nach erfolgter Lösung in einen 500 ccm fassenden Messkolben gebracht. Bei etwa 30° füllt man zur Marke auf und pipettirt sogleich drei Proben zu 10 ccm in getrennte Bechergläser ab. Sodann lässt man unter lebhaftem Umrühren mit einem Glasstab aus einer Bürette bei Lederleim- oder Gelatineproben je 30 ccm, bei Knochenleimsorten je 25 ccm der Tanninlösung einfliessen, setzt 20 ccm Alaunlösung zu und verfährt bei der Ausfällung des Tannatniederschlages nach der früher angegebenen Vorschrift.

Eine etwa im Filtrate auftretende starke Trübung röhrt meist daher, dass die zugesetzte Tanninmenge zu gering war. In einem solchen

<sup>21)</sup> Schröder-Pässler, I. c.

Falle empfiehlt es sich, nicht dieselbe Probe durch Zusatz einer weiteren Tanninmenge zu korrigiren, sondern eine neue Probe von 10 ccm der Leimlösung mit einer ausreichenden Menge der Tanninlösung zu versetzen.

Nach dem Absitzen des Niederschlages wird durch ein Papierfilter filtrirt, Filter und Niederschlag mit Wasser von 30° gut ausgewaschen und das Filtrat von der einen Fällung in einer Stöpselflasche gesammelt, nach völligem Erkalten mit 2 g Hautpulver versetzt, durchgeschüttelt und bei Seite gestellt<sup>22)</sup>.

Die beiden anderen Filtrate werden am besten in Kolben aufgefangen, das eine derselben mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:5) versetzt und wie oben beschrieben mit Chamäleon titriert. Zur zweiten Probe setzt man für je 5 ccm der vorhin verbrauchten Chamäleondmenge 3 ccm verdünnter Schwefelsäure zu, titriert wieder und lässt das nunmehr erhaltene Resultat als richtig gelten.

Die mit Hautpulver versetzte Probe wird nach 18 stündigem Stehen filtrirt, das Hautpulver mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und das Filtrat nach Zusatz derselben Menge Schwefelsäure, die vorhin zugefügt wurde, zum gelinden Sieden erhitzt. Hierauf lässt man Chamäleonlösung bis zur starken Röthung einfliessen, setzt einen Überschuss der Oxalsäurelösung zu und titriert die klare Lösung mit Chamäleon zu Ende.

Die Berechnung gestaltet sich, falls genau 10 g der Probe eingewogen und wie angegeben verdünnt wurden, bei Benutzung einer Chamäleonslösung, von der

1 ccm . . . 0,005 746 9 g K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>  
sehr einfach, wie aus folgender Überlegung hervorgeht

$$0,005\ 746\ 9 = \frac{2 \times 0,003\ 997}{1,391} \text{ g Tannin}$$

Fällungsquotient

1 ccm Chamäleondeficit . . . 0,002 g Glutin.

Wurden demnach zu 10 ccm der Leimlösung nach Zusatz von 30 ccm einer Tanninlösung, deren Titer 2,82 ccm Chamäleonslösung ist, einmal 19,5 ccm, im Filtrate vom Hautpulver 10,2 ccm Permanganat verbraucht, so ergibt sich folgende Berechnung:

$$30 \text{ ccm Tannin } 30 \times 2,82 = 84,6 \text{ ccm Chamäleongl.}$$

10,2	-	-
94,8	-	-
- 19,5	-	-

Chamäleondeficit . . . 75,3 -

<sup>22)</sup> Es bedarf keiner besonderen Erwähnung, dass das zu verwendende Hautpulver an Wasser keinerlei Chamäleon reducirenden Substanzen abgeben darf und diesbezüglich jedenfalls durch eine blinde Bestimmung mit 2 g zu prüfen ist.

dementsprechend  $2 \times 75,3$  mg Glutin; dieselben sind in 200 mg Leim enthalten, daher enthält derselbe 75,3 Proc. Glutin.

Je 1 ccm des mittels obiger Rechnung aus den Titrationsergebnissen gefundenen Chamäleondeficits entspricht demnach unter den angegebenen Bedingungen 1 Proc. vorhandenen Glutins.

#### Beispiele:

- a. 10 g Handelsgelatine auf 500 ccm gelöst, davon 10 ccm  
Tannintiter . . . 2,72 ccm Chamäleonslösung;  
zugesetzt 30 ccm Tanninlösung;  
verbraucht vor der Hautpulverfällung 25,0 ccm Chamäleon  
nach derselben 15,6 -  
dementsprechend 72,20 Proc. Glutin.  
Mit Hülfe der Stickstoffbestimmung gefunden 72,31 Proc. Glutin.
- b. 10 g Tischlerleim auf 500 ccm gelöst, davon 10 ccm  
Tannintiter wie oben;  
zugesetzt 25 ccm Tanninlösung;  
verbraucht vor der Hautpulverfällung 17,8 ccm Chamäleon  
nach derselben 16,7 -  
dementsprechend 66,9 Proc. Glutin,  
Stickstoffbestimmung ergab 67,04 Proc. Glutin.

#### Ueber Cerium oxalicum medicinale.

Von G. P. Drossbach.

Über dieses Präparat veröffentlichte Herr Dr. C. R. Böhm eine längere Arbeit, in welcher Eingangs mein Name irrtümlicher Weise in Verbindung mit einer angeblich der Praxis entstammenden Monozytverarbeitungsmethode erwähnt wird, die auch ganz bescheidenen Ansprüchen nicht genügen dürfte. Der Monozyt soll mit so viel Schwefelsäure aufgeschlossen werden, dass die „Lösung“ abgegossen werden kann. In der concentrierten Säure löst sich selbstredend keine Spur der Sulfate. Die Lösung soll zur Trockene ver dampft werden! Selbst in mittleren Betrieben müssten im Jahre viele Wagenladungen Schwefelsäure abgeraucht werden, um schliesslich doch nur die Verunreinigungen der Schwefelsäure, soweit sie nicht flüchtig sind, als Rückstand zu erhalten. Die so erhaltenen neutralen Sulfate (alle schwachen Basen müssen nunmehr als Phosphate ungelöst bleiben, vor allem das Thoriumphosphat, das nur durch viel überschüssige Säure in Lösung erhalten werden kann) werden in Wasser gelöst und das Thorium durch Ammoniak ausgefällt beziehungsweise durch fractionirte Krystallisation der Sulfate abgeschieden. Durch Zusatz von Ammoniak würde man zwar gallertartige Phosphatkumulen, aber nur wenig Thorium aus fractioniren können. Eine dergattige Methode habe ich nie beschrieben, sondern lediglich erwähnt<sup>1)</sup>, dass es behufs Gewinnung der Ytriumelemente zweckmässig ist, nach Ausfällung des Thoriums

<sup>1)</sup> Berichte d. deutsch. chem. Ges. Bd. 29. S. 465.