

Zur Frage der Bestimmung der Gerbsäure in Gerbstoffen.

Von WILH. VAUBEL und OTTO SCHEUER.

(Eingeg. d. 16./10. 1906.)

Die Gerbsäuren besitzen neben dem Charakter der Säuren auch den der Phenole. Für letztere Körperklasse kommt hauptsächlich als Bestimmungsmethode die Bromierungsmethode in Betracht. Jedoch versagt diese Methode vielfach bei Phenolen mit einer größeren Zahl von Hydroxylgruppen, da hierbei infolge der Stellung

der Hydroxylgruppen zueinander häufig die Bromaufnahme verhindert wird.

Auch bei den Gerbstoffen sind solche hindernde Umstände vorhanden. Immerhin sind in dieser Richtung Versuche angestellt worden, die aber noch kein abschließendes Urteil erlauben.

Des weiteren ist für die Phenole mit mehreren, in besonderer Stellung zueinander stehenden Hydroxylgruppen, zu welchen die Gerbstoffe gehören, die Methode der Bestimmung der Sauerstoffaufnahme von Wichtigkeit, und diese ist es, die auf frühere Versuche des einen von uns¹⁾ gestützt,

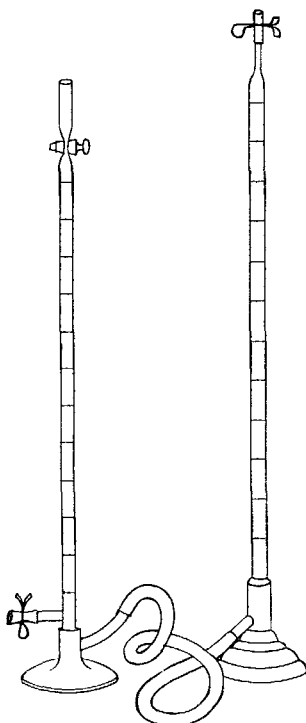


Fig. 1.

von uns besonders eingehend untersucht wurde. Wenn wir uns auch nicht verhehlen, daß von einer Beendigung der Untersuchungen noch nicht die Rede sein kann, so sind die Resultate doch immerhin solche, daß wir uns erlauben, dieselben zu veröffentlichen.

Die Arbeit zerfällt in folgende Abschnitte:

1. Untersuchung der Sauerstoffaufnahme der Phenole unter dem Einflusse verschiedener Faktoren.

2. Sauerstoffaufnahme der Gerbsäure unter bestimmten Verhältnissen, gemessen nach dem Volumen. Methode I.

3. Sauerstoffaufnahme der Gerbsäure unter bestimmten Verhältnissen, gemessen nach dem Gewicht. Methode II.

4. Bestimmung der Gerbstoffe nach Methode I und II.

¹⁾ W. Vaubel, diese Z. 16, 389 (1903).

1. Untersuchung der Sauerstoffaufnahme der Phenole unter dem Einflusse verschiedener Faktoren.

Die Untersuchungen der Sauerstoffaufnahme wurden in alkalischer Lösung und in einem Apparate ausgeführt, der aus einem Schiffschen Azotometer in Verbindung mit einer Hempelschen Burette (Fig. 1) bestand. Es wurden zu ca. 150 ccm Flüssigkeit etwa 70–75 ccm Luft oder Sauerstoff gegeben und dann festgestellt, nachdem längere Zeit geschüttelt worden war, wie viel Sauerstoff absorbiert wurde. Dies wurde so lange fortgesetzt, als noch nennenswerte Mengen Sauerstoff aufgenommen wurden, wobei natürlich immer neue Quantitäten bei jedem Einzelversuch zugeführt wurden. Ebenso gut als Schütteln erwies sich für die Absorption auch ein Hinlegen der Röhren auf eine horizontale Unterlage derart, daß das Gas mit einer möglichst großen Oberfläche der Flüssigkeit in Berührung kam.

Bei der Absorption des Sauerstoffs bilden sich dunkel gefärbte Körper, die zunächst wieder verschwinden, so daß die Entstehung derselben als Zwischenstadium angesehen werden kann. Allmählich wird jedoch die Flüssigkeit für eine längere Zeit bleibend dunkel gefärbt, bis nach Beendigung der Aufnahme des Sauerstoffs wieder eine hellere gelbliche Färbung auftritt, so daß die intensiv dunkel gefärbte Verbindung in der Tat hauptsächlich als intermediäre angesehen werden kann.

Die erhaltenen Resultate waren nun folgende:

Name	Angew. Menge	ccm	Phenol Natronlauge	
			Gehalt %	Sauerstoffaufnahme bei 0° und 760 mm
Brenzcatechin	0,2	150	9	49,8
	0,2	150	4,5	54
	0,2	150	1	48,5
Hydrochinon	0,2	150	9	115
	0,2	150	4,5	121
	0,2	150	1	98,2
Pyrogallol...	0,2	150	9	38,6
	0,2	150	4,5	38,5
	0,2	150	2,25	52,6
	0,2	150	1	53,2
Gallussäure.	0,2	150	0,5	52,0
	0,2	150	4,5	62,9
	0,2	150	2	42,4
	0,2	150	1	50,6

Durch diese Versuche wurde festgestellt:

Die Größe der Sauerstoffaufnahme ist für die einzelnen Phenole verschieden und wechselt mit der Konzentration der Natronlauge.

2. Sauerstoffaufnahme der Gerbsäure unter bestimmten Verhältnissen gemessen nach dem Volumen.

Methode I.

Die Reaktion der Sauerstoffaufnahme der Gerbstoffe ist schon früher von M. Mittenzwey²⁾.

²⁾ Vgl. St. Mierzinski, Gerb- u. Farbstoffextrakte St. 56.

Terreil bzw. Thompson³⁾ vorgeschlagen worden. Die von letzterem ausgearbeitete Methode beruhte auf folgender Überlegung.

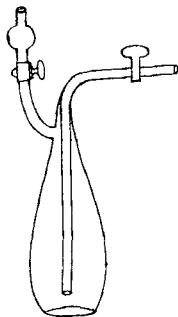


Fig. 2.

Wasserstoffsuperoxyd wird durch Bleisuperoxyd in Gegenwart von konz. Natronlauge oder Kalilauge quantitativ in Sauerstoff und Wasser zerlegt. Dieser naszierende Sauerstoff wird von Tannin, welches dem alkalischen Wasserstoffsuperoxyd vor dem Bleisuperoxyd zugesetzt wird, rasch absorbiert, und zwar absorbieren 0,1 g reines wasserfreies Tannin 20 ccm Sauerstoff von 0° und 760 mm Druck. Die Analyse eines Gerbstoffs besteht also nach Thompson darin, daß man nacheinander das Volumen Sauerstoff ermittelt, welches von einer bestimmten Menge H_2O_2 allein und sodann von der gleichen Menge H_2O_2 in Gegenwart einer bestimmten Menge durch 90%igen Alkohol gereinigten Tannins entwickelt wird.

Thompson hat für diese Bestimmungen ein Tannometer konstruiert, das die Einführung der Reagenzien im gewünschten Augenblick gestattet, ohne daß der Apparat geöffnet zu werden braucht. Liegt Tannin vor, so bringt man 1 g in einen 50 ccm-Kolben, füllt diesen bis zur Marke mit 90%igem Alkohol, filtriert nach einer Stunde vom Unlöslichen ab, dampft 25 ccm Filtrat zur Trockne und nimmt den Rückstand in 25 ccm Wasser auf. Sind Gerbsalze oder -extrakte zu untersuchen, so ersetzt man den 90%igen Alkohol durch gleichstarken Methylalkohol.

Man führt nacheinander 5 ccm der Natronlauge, das PbO_2 , 5 ccm der betreffenden Gerbstofflösung und 2 ccm des zuvor titrierten Wasserstoffsuperoxyds und läßt dann die einzelnen Stoffe zusammen einwirken. Nach 2 Stunden wiederholt man den PbO_2 -Zusatz und liest das entwickelte Sauerstoffvolumen ab. Die Reaktion muß jetzt beendet sein; hat sich das Gasvolumen nach einer weiteren Stunde geändert, so muß die Bestimmung wiederholt werden. Das durch das Tannin absorbierte Sauerstoffvolumen gibt, durch zwei dividiert, den Gehalt an reinem Tannin an.

Die Methode von Thompson hat keine weitere Beachtung gefunden, da zunächst der Apparat in den Compt. r. d. Acad. d. sciences nicht abgebildet wurde, dann aber auch keine Beleganalysen gegeben wurden.

Außerdem müssen, wie durch die vorhergehend mitgeteilten Versuche erwiesen wurde, ganz verschiedene Mengen Sauerstoff zur Aufnahme gelangen, solange die Konzentration der Lauge eine unbestimmte ist. Das gleiche gilt auch für die Versuche von Mittenzwey, obschon dieser bereits den Einfluß der Konzentration etwas erkannt hat.

Unsere Versuche zur Ermittlung des von einer bestimmten Menge Gerbsäure aufgenommenen Volumens Sauerstoff wurden wie folgt ausgeführt.

Nachdem wir eine Reihe verschiedener Apparate durchprobiert hatten, haben wir schließlich nebenstehend abgebildeten Apparat (Fig. 2) konstruiert, der ein immerwährend gleichmäßiges Arbeiten ermöglicht und auch gute Resultate ergab.

Der Apparat stellt im Prinzip eine Waschflasche nach Cloez vor, die mit Hahn an einem Rohr und mit Hahn und Scheidetrichter am anderen Rohr versehen ist. Der Inhalt bis zu den beiden Hähnen wurde genau gemessen und betrug im allgemeinen 600—700 ccm. Dieses genaue Ausmessen ist darum erforderlich, weil durch Nachfüllen von Natronlauge durch den Scheidetrichter die Menge des absorbierten Sauerstoffs gemessen wurde. Da nun auch der Barometerstand und auch wohl die Temperatur sich etwas änderte, mußte doch die Gesamtmenge des vorhandenen Sauerstoffs auf die Temperatur und den Barometerstand bei Vollen- dung der Absorption reduziert werden. Diese meist verhältnismäßig kleine Differenz wurde alsdann zu dem verbrauchten Volumen zugezählt, falls das Volumen bei Beginn der Analyse größer war, oder abgezählt, falls es kleiner war.

Die Versuche selbst wurden in folgender Weise angestellt.

Gebraucht wurden 20,0 ccm einer Lösung einer getrockneten Gerbsäure von Merck, die 6,8512 g Gerbsäure in 100 ccm enthielt. Zunächst wurden diese 20,0 ccm in das Gefäß durch den Scheidetrichter eingeführt, nachdem vorher dasselbe durch Durchleiten von Sauerstoff mit diesem Gas gefüllt worden war. Alsdann wurden 100 ccm Natronlauge zugegeben. Natronlauge und Gefäß befanden sich geraume Zeit in einem Brutschrank, dessen Temperatur genau gemessen wurde und z. B. bei diesem Versuch 17° betrug. Auch der Barometerstand wurde bei Beginn des Versuches notiert. Alsdann wurde öfter geschüttelt und Natronlauge in gemessenen Mengen der Sauerstoffabsorption entsprechend durch den Scheidetrichter eingeführt. Die Aufnahme von Sauerstoff war am ersten Tage am größten, sie sank am zweiten Tage bedeutend und konnte am dritten Tage für unsere Versuche als beendet angesehen werden. Obgleich auch am dritten Tage noch Sauerstoff aufgenommen wurde, so war die Menge so gering, daß man von der Annahme ausgehen durfte, daß bei gleichmäßigem Arbeiten diese geringe noch stattfindende Aufnahme bei allen Versuchen gleichmäßig vernachlässigt werden konnte, und somit das Analysenresultat dadurch keine Modifikation erleiden würde.

Nach Vollendung der Absorption wurde am dritten Tage die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs ermittelt, nachdem die Temperatur des Gefäßes durch Einstellen in den Brutschrank wieder gleichmäßig geworden war. Alsdann wurde der Barometerstand abgelesen und der verbrauchte Sauerstoff auf 0° und 760 mm Druck reduziert.

Auf diese Weise wurde der Titer der möglichst reinen Gerbsäure festgestellt, und zwar wurden folgende Resultate erhalten:

- 1 ccm O von 0° und 760 mm entspricht 0,0044223 g Gerbsäure,
- 1 ccm O von 0° und 760 mm entspricht 0,0043115 g Gerbsäure.

Also entspricht bei Anwendung von normaler Natronlauge

³⁾ Chem. Centralbl. 1902, II, 1395; Compt. r. d. Acad. d. sciences 135, 689—681 (1902); Collegium 1902, 334.

1 g Gerbsäure 226,13 ccm Sauerstoff b. 0° u. 760 mm
1 g Gerbsäure 231,94 ccm Sauerstoff b. 0° u. 760 mm
im Mittel 229,03 ccm.

3. Sauerstoffaufnahme der Gerbsäure nach bestimmten Verhältnissen gemessen nach dem Gewicht.

Methode II.

Da das genaue Messen des Volumens verschiedene Schwierigkeiten mit sich bringt, so zogen wir vor, die Sauerstoffaufnahme nach dem Gewichte auszuführen. Wir haben uns zu dem Zwecke des folgenden, nebenstehend abgebildeten Apparates (Fig. 3) bedient. Derselbe besteht aus einer Voitschen Waschflasche von ca. 100 ccm Inhalt, an welche noch eine Trockenvorrichtung angeschmolzen wurde.

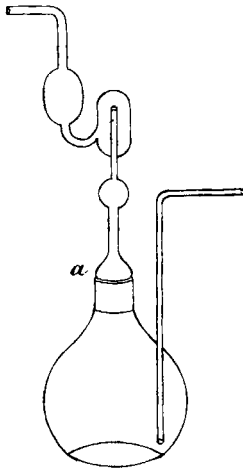


Fig. 3.

In das Gefäß wurden 50 ccm Natronlauge gegeben, die Trockenvorrichtung mit konz. Schwefelsäure gefüllt und hierauf gewogen. Als dann wurde bei *a* geöffnet und 0,5 g des trockenen Gerbstoffs zugegeben. Hierauf wurde so lange vorher getrockneter Sauerstoff oder Luft durchgeleitet, bis Gewichtskonstanz eingetreten war. Gewöhnlich trat dies für reine Gerbsäure nach 24 Stunden ein. Die Versuche wurden Tag und Nacht fortgesetzt. Notwendig erwies sich die Einhaltung von normaler Temperatur (12–18°) und die Verhütung der Einwirkung des direkten Sonnenlichtes.

Die Versuche ergaben folgende Resultate für reine Gallusgerbsäure von Merck:

1 g wasserfreie Gallusgerbsäure nimmt auf bei Anwendung von

reinem Sauerstoff	Luft	reinem Sauerstoff	Luft
0,30899	0,3095	0,3031	0,3143
0,30899	0,3129	0,3073	

Es ist also gleichgültig, ob man Luft oder Sauerstoff anwendet, und ist natürlich die Anwendung von Luft viel einfacher.

Im Mittel berechnet sich nach diesen Versuchen die Sauerstoffaufnahme zu 0,3092 g für 1 g trockene Gallusgerbsäure, während sich aus den Bestimmungen nach Methode I eine etwas größere Zahl ergibt, nämlich 0,3280 g Sauerstoff für 1 g Gerbstoff.

Hieraus läßt sich der Schluß ziehen:

Bei der Bestimmung der Gerbsäure nach Volumen oder nach Gewicht muß man einen verschiedenen Faktor zugrunde legen, da die Verschiedenartigkeit der Größenverhältnisse der Absorptionsgefäße bzw. Bewegung der Flüssigkeit eine verschiedene Aufnahme bedingt.

Als Faktor für Methode I geben wir vorerst 0,3280 g Sauerstoff und als Faktor für Methode II 0,3092 g für je 1 g trockene Gallusgerbsäure.

4. Bestimmung der Gerbstoffe nach Methode I und II.

Ehe nun die Verwendung der vorher festgestellten Faktoren für die Bestimmung der einzelnen Gerbstoffe möglich ist, muß die noch strittige Frage über die Natur der einzelnen gerbenden Bestandteile und die Identität der einzelnen Gerbsäuren entschieden sein. Oder aber, es muß für jeden einzelnen Gerbstoff ein bestimmter Faktor festgestellt werden.

Wir haben zunächst die Volumenmethode benutzt und für die Berechnung den betreffenden Faktor für Gallusgerbsäure zugrunde gelegt. Die erhaltenen Werte zugleich mit den nach den verschiedenen Hauptpulvermethoden haben wir in nachstehender Tabelle niedergelegt. Die nach den verschiedenen Hauptpulvermethoden erhaltenen Werte sind die Mittelwerte einer größeren Zahl (meist 6–8) von Einzelbestimmungen desselben Extraktes. Die Anwendung der Gewichtsmethode konnte aus Mangel an Zeit noch nicht für sämtliche Gerbstoffe durchgeführt werden.

	Sauerstoffaufnahme		Hauptpulvermethode		
	Meth. I	Meth. II	Mehner-Stransky	Wiener Chrompulver	Methode Weiß
Franz. Kastanienextrakt	20,86	20,1	20,50	—	—
	21,20	20,3	20,78	—	—
	20,40		21,56	—	—
	20,34		—	—	—
			—	—	—
Quebracho M.	28,99	28,9	28,40	27,78	27,62
	29,86	28,7	28,55	27,95	27,80
	28,94		28,76	28,13	28,00
			28,84	28,21	28,05
			28,92	28,34	28,15
Quebracho DDB	44,20	44,0	44,38	41,85	41,60
	44,38	44,2	44,55	42,15	41,90
			44,55	42,15	41,90
			44,89	42,40	42,15
			45,20	42,69	42,60
			45,28	42,79	44,25
			46,95	44,32	—

	Sauerstoffaufnahme		Hauptpulvermethode			
	Meth. I.	Meth. II.	Mehner-Stransky	Wiener Chrompulver	Methoda Weiß	
Mitrowitzer Eichen. . .	21,63	—	21,23	20,63	20,09	20,61
	22,71	—	21,30	20,72	20,13	
			21,39	20,81	20,28	
			21,66	21,08	20,55	
			21,75	21,17	20,64	
Sicilian. Sumach.	24,50	23,4	21,90	21,32	20,78	23,29
	24,58	23,7	23,41	22,55	22,78	
			23,53	23,05	22,88	
			24,01	23,52	23,37	
			24,65	24,15	24,01	
Mangrove	65,64	—	25,04	24,52	24,27	58,69
			25,07	—	25,42	
			60,68	58,31	57,20	
			61,28	58,90	57,79	
			62,02	59,64	58,53	
			62,46	60,08	58,77	
			62,98	60,60	59,49	
			63,05	60,67	59,56	

Die vorstehende Tabelle zeigt, daß die Sauerstoffmethode sehr wohl Aussicht hat, mit der Hauptpulvermethode zu konkurrieren. Wenn wir uns auch nicht verhehlen, daß die Untersuchungen noch einer weiteren Ausdehnung bedürfen, um alle Einzelheiten genau festzustellen und den sicheren Nachweis zu führen, daß die Methode nie versagt, so glauben wir doch durch die vorliegende Arbeit schon bewiesen zu haben, daß ein guter Kern vorhanden ist, der bei geeigneter Pflege reiche Früchte zu tragen verspricht.

Die Versuche werden fortgesetzt.

Darmstadt, Oktober 1906.

Gewinnung von Borsulfid aus Manganborid.

Von J. HOFFMANN.

(Eingeg. d. 9./11. 1906.)

Die Verwendung von Manganborid an Stelle von Ferrobor zur Herstellung von Borsulfid ließ von vornherein ein positives Resultat erwarten. Das Manganbor aus den Goldschmidt'schen Thermoanlagen steht im gleichen Marktpreise mit dem Ferrobor. Da das letztere 20(—25)% B, ersteres aber günstigerweise 30% B enthält, so läßt sich dieses noch vorteilhafter zur Gewinnung von Borsulfid verwenden. Die Herstellung des Borsulfids aus Manganborid geschieht durch Glühen in getrocknetem Schwefelwasserstoff. Die Versuchsanordnung wird am besten ähnlich gewählt, wie sie bereits ausführlich bei der Herstellung des Sulfids aus Ferrobor beschrieben wurde¹⁾. Flammentemperaturen, die Zink wohl, Antimon nicht mehr anschnmelzen, lassen die Reaktion beginnen, doch wird das graue Pulver des Borids kaum merklich verändert. Flammen, die Antimon eben anzu-

schmelzen vermögen, lassen die Reaktion kräftig eintreten. Das sich hierbei entwickelnde Borsulfid tritt in Form von dichten weißen Nebeln auf und setzt dichte Kristallbüschel in einiger Entfernung nach der Glühstelle ab. Die Kristallnadeln erreichen mitunter die Länge von 15 mm und darüber. Die weiter entfernten Teile des Verbrennungsrohres zeigen nur amorphe Beschläge. Bei der erwähnten Temperatur verläuft der Prozeß so rege, daß innerhalb 30—40' ein großer Teil des Bors der Masse in Reaktion getreten ist. Die ursprünglich graue Pulverprobe hat sich infolge der Sulfidierung gelblichgrün gefärbt. Da beim Glühen die Masse nicht fester zusammenbackt, wie dies bei Ferrobor (20%) häufig der Fall ist, so kann durch Drehen des Verbrennungsrohres das gesamte Pulver dem Gasstrom ausgesetzt und die Probe gleichmäßig ausgenutzt werden. Wiewohl innerhalb 1—2 Stunden die Hauptausbeute an Sulfid beendet ist, können noch nach stundenlangem Glühen Borsulfidspuren konstatiert werden. Eine 6 g schwere Manganborprobe zeigte noch nach zwölfstündigem Erhitzen geringe Entwicklung des Sulfids. — Die nach der Hauptreaktion entwickelnden Dämpfe liefern nur spärliche amorphe Beschläge, die wiederholt erhitzt, in der Richtung des Gasstromes in die Kühlvorrichtung getrieben werden können. Amorphes oder kristallisiertes Borsulfid schmilzt beim Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom, entbindet Gasperlen und erhärtet, abgekühlt, zu einer glasigen Masse, dem glasigen Borsulfid. Gegen feuchte, atmosphärische Luft ist amorphes und kristallisiertes Borsulfid äußerst empfindlich, unter Deformation ändern sich die Kriställchen und verwittern unter Schwefelwasserstoffentbindung zu Borsäure. Gegen Verwitterung widerstandsfähiger als amorphes und kristallisiertes Sulfid erweist sich die glasige Modifikation. Daß die aus dem Ferrobor und Manganborid durch Glühen im getrockneten Schwefelwasserstoff erhaltenen amorphen, kristallisierten und glasigen Produkte ohne Zweifel Borsulfide sind, geht aus ihrem optischen Verhalten bzw. chemischen Reaktionen hervor, von welchen besonders die heftige Zersetzung durch Wasser und Spaltung

¹⁾ J. Hoffmann, Gewinnung des Borsulfids aus Ferrobor, diese Z. 19, 1362 (1906).