

Die Bestimmung des Gerbstoffes mit Chamäleon.¹⁾

Von

F. Gantter.

Von den zahlreichen Verfahren zur Bestimmung des Gerbstoffes in den verschiedenen Gerbmitteln hat sich das Löwenthal'sche wegen seiner raschen und bequemen Ausführbarkeit am meisten Eingang verschafft; dasselbe ist, nachdem v. Schröder dasselbe verbessert hat, unter dem Namen der „Cubikcentimetermethode“ von der Commission zur Feststellung einer einheitlichen Methode der Gerbstoffbestimmung als die allgemein anzuwendende Methode zur Gerbstoffbestimmung der Gerbmateriale angenommen worden. Diese Methode hat zwar den Vorzug, dass bei genauer Einhaltung derselben Resultate erhalten werden, welche unter sich gut vergleichbar sind, und dass dadurch die früheren unvermeidlichen zahlreichen Differenzen zwischen den in verschiedenen Laboratorien ausgeführten Untersuchungen jetzt zum grössten Theil vermieden werden können.

Trotzdem nun aber die mit dieser Methode erhaltenen Resultate gut untereinander übereinstimmen, so entsprechen dieselben doch keineswegs dem wahren Gerbstoffgehalt, da ja bekanntlich bei verschiedener Art des Arbeitens sehr verschiedene Resultate erhalten werden können. Wie gross die Unterschiede sein können, zeigen schon die Angaben über den Wirkungswerth des Kaliumpermanganats gegen reines Tannin: so fand Neubauer denselben ausgedrückt in Äquivalenten Oxalsäure zu 63 Oxalsäure = 41,57 Tannin, Counciler und Schröder dagegen zu 73 = 34,2, während für Gerbstoffe aus verschiedenen Rohstoffen noch andere Werthe gefunden wurden. Die Urtheile über die Verwendbarkeit des Kaliumpermanganates zum Titriren des Gerbstoffes gehen daher sehr weit auseinander, und es ist kein Wunder, dass viele Chemiker dasselbe überhaupt für vollständig unbrauchbar zu diesem Zweck halten.

Unter diesen Umständen drängt sich von selbst die Frage auf: Ist denn die Grundlage der Methode richtig, d. h. ist die gebräuchliche Art zu arbeiten als eine wirklich vollendete chemische Reaction zu betrachten? Die durch v. Schröder verbesserte Löwenthal'sche Methode wird bekanntlich so ausgeführt, dass die mit In-

digolösung von bekanntem Wirkungswerth als Indicator und mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Gerbstofflösung mit Permanganatlösung titriert wird, wobei als Endpunkt der Reaction der Umschlag der anfangs blauen, später grünen Färbung in Gelb angenommen wird. Die Methode beruht also auf der Annahme, dass, sobald die blaue Farbe der gleichzeitig anwesenden Indigolösung zerstört sei, auch der vorhandene Gerbstoff vollständig oxydirt sei. Dies ist nun aber keineswegs der Fall, denn weder der Indigo noch der Gerbstoff wird auf diese Weise vollständig oxydirt. Wenn man zu einer Indigolösung Permanganat zusetzt bis zum Eintritt der gelben Farbe und dann mit dem Permanganatzusatz fortfährt, so findet man, dass man noch sehr viel zusetzen kann, ohne dass die Flüssigkeit dauernd roth bleibt. Ebenso verhält es sich mit dem Gemenge von Indigo- und Gerbstofflösung; auch hier kann man nach dem Umschlag von Grün in Gelb noch lange Permanganat zusetzen, ohne dass Röthung eintritt.

Diese Thatsachen berechtigen zu dem Schlusse, dass der bei der Löwenthal-Schröder'schen Methode gefundene Titer des Chamäleon nicht diejenige Menge von Kaliumpermanganat angibt, welche zur Oxydation der ganzen Menge des vorhandenen Tannins nöthig ist, sondern nur soviel, als zur Oxydation eines Theiles derselben erforderlich ist. Dadurch erklären sich auch die ausserordentlich verschiedenen Angaben über den Wirkungswerth des Chamäleons gegen Tannin und die so sehr verschiedenen Ergebnisse, welche man erhält, wenn bei der Cubikcentimetermethode die Concentration der Lösung, die Schnelligkeit des Chamäleonzusatzes u. dergl. auch nur wenig geändert werden.

Es war nun naheliegend, zu untersuchen, ob es nicht möglich sei, eine vollständige Oxydation des Tannins mit Chamäleon ohne Zusatz eines besonderen Indicators zu erreichen, wenn man die Reaction nicht in der Kälte, sondern in der Siedehitze vornimmt. Bei den zu diesem Zweck angestellten Versuchen ergab sich Folgendes:

Setzt man zu einer verdünnten, mit Schwefelsäure angesäuerten und bis nahe zum Sieden erhitzten Tanninlösung allmählich Chamäleonlösung, so verschwindet die rothe Farbe eines jeden Tropfens, ähnlich wie beim Titriren von Oxalsäure, wenn man den Zusatz von grösseren Chamäleonmengen auf einmal vermeidet und erst dann von Neuem Chamäleon zusetzt, wenn die Flüssigkeit wieder vollkommen wasserhell geworden

¹⁾ In der Hauptversammlung in Stuttgart gehaltenen Vortrag (vgl. S. 533).

ist. Setzt man zuviel Chamäleon auf einmal zu, so entsteht ein brauner Niederschlag, derselbe verschwindet aber stets wieder und die Flüssigkeit wird wasserhell, so lange unoxydirtes Tannin vorhanden ist. Man kann auf diese Weise mit dem Chamäleonzusatz fortfahren, bis beinahe alles Tannin oxydirt ist, d. h. bis sehr nahe an den Punkt, wo die Reaction vollständig vollendet ist. Wenn dieser Punkt erreicht ist, so bemerkt man, dass jeder einfallende Tropfen zwar noch sofort entfärbt wird, dass aber dabei die Lösung nicht wasserhell bleibt, sondern durch einen feinen Niederschlag von Manganoxydhydraten sich bräunt. Setzt man dann noch weitere Mengen von Chamäleon zu, so wird der Niederschlag so stark, dass dadurch das Erkennen der Endreaction unmöglich gemacht wird. Dieser Niederschlag verschwindet auch bei lange anhaltendem Kochen nicht. Es gelingt nun aber sehr leicht, den Niederschlag zu entfernen und die Lösung vollkommen wasserhell zu erhalten, wenn man zu der stark braunen Flüssigkeit eine genügende Menge Oxalsäure zusetzt. Hat man dann so durch Oxalsäurezusatz die Flüssigkeit wasserhell erhalten und setzt jetzt von Neuem Chamäleon zu, aber ohne zu kochen, so kann man wie sonst auf Roth zu Ende titrieren. Dabei ist zu bemerken, dass, wenn auch nur eine sehr geringe Menge nicht oxydirten Tannins vorhanden ist, dann die rothe Farbe sofort verschwindet, dass dieselbe aber, wenn die Oxydation wirklich vollendet ist, mindestens 5 Minuten und noch länger stehen bleibt. Wenn daher die Rothfärbung sofort wieder verschwindet, so ist dies ein Zeichen, dass die Oxydation noch nicht vollendet ist, und es muss dann nochmals eine grössere Menge Chamäleon zugesetzt und die Flüssigkeit gekocht werden, bis ein starker brauner Niederschlag entstanden ist. Wird dieser dann durch Zusatz von Oxalsäure in der Siedehitze gelöst und der Überschuss der letztern mit Chamäleon, ohne weiter zu kochen, wie gewöhnlich austitriert, so kann man sicher sein, dass, wenn die Rothfärbung länger als 5 Minuten stehen bleibt, dann das Tannin vollständig oxydirt ist.

Durch diese Versuche war somit festgestellt, dass das Tannin in der Siedehitze durch Kaliumpermanganat vollständig oxydirt werden kann. Zur quantitativen Ausführung der Methode hat man daher die Gerbstofflösung mit einem Überschuss von Kaliumpermanganat zu kochen und diesen Überschuss in bekannter Weise durch titrirte Oxalsäure zu bestimmen.

Nachdem dies erkannt war, wurde durch weitere Versuche der quantitative Verlauf der Reaction festzustellen versucht. Zu diesem Zwecke wurden, um zugleich auch den Einfluss der Concentration der Lösungen kennen zu lernen, 6 Versuchsreihen angestellt, von denen 3 Reihen mit einer Lösung von 3,068 und 3 weitere mit einer solchen von 6,077 g Permanganat im Liter titriert wurden; die dazu verwendeten Tanninlösungen enthielten 0,430, 1,720 und 4,300 g reines Tannin im Liter. Dabei ergaben sich folgende Resultate:

I.

Titer der Chamäleonlösung 1000 cc =
3,068 K Mn O₄.

	Zum Titrieren angewendete Menge Tannin		Hierzu verbrauchte Menge Kaliumpermanganat		1 mg Tannin braucht somit zur Oxydation Permanganat
	cc	mg	cc	mg	mg
0,430 g Tannin im Liter	5 =	2,15	2,8 =	8,59	3,995
	10 =	4,3	5,6 =	17,18	3,995
	20 =	8,6	11,15 =	34,21	3,997
	50 =	21,5	27,75 =	85,14	3,960
1,720 g Tannin im Liter	5 =	8,6	11,25 =	34,52	4,013
	10 =	17,2	22,35 =	68,60	3,988
	20 =	34,4	44,65 =	136,90	3,982
	50 =	86,0	111,20 =	341,60	3,972
4,300 g Tannin im Liter	5 =	21,5	28,0 =	85,9	3,998
	10 =	43,0	55,9 =	171,5	3,998
	20 =	86,0	112,8 =	345,9	4,022

II.

Titer der Chamäleonlösung 1000 cc =
6,077 K Mn O₄.

	Zum Titrieren angewendete Menge Tannin		Hierzu verbrauchte Menge Kaliumpermanganat		1 mg Tannin braucht somit zur Oxydation Permanganat
	cc	mg	cc	mg	mg
0,430 g Tannin im Liter	5 =	2,15	1,45 =	8,81	4,098
	10 =	4,30	2,80 =	17,00	3,957
	20 =	8,60	5,60 =	34,00	3,957
	50 =	21,50	14,00 =	85,10	3,958
1,720 g Tannin im Liter	5 =	8,60	5,6 =	34,0	3,954
	10 =	17,20	11,25 =	34,5	4,013
	20 =	34,40	22,35 =	68,6	3,988
	50 =	86,0	55,9 =	340,0	3,950
4,300 g Tannin im Liter	5 =	21,5	14,15 =	85,98	3,999
	10 =	43,0	28,40 =	172,62	4,014
	20 =	86,0	57,0 =	346,40	4,027
	25 =	215,0	141,65 =	860,80	4,004

Somit ist beim Titrieren einer Tanninlösung in der angegebenen Weise der Chamäleonverbrauch vollständig proportional der Menge des oxydirten Tannins, und die Concentration der Lösungen übt innerhalb der angegebenen Grenzen keinen wesentlichen Einfluss auf das Resultat aus.

Da das zu den Versuchen verwendete Tannin als rein betrachtet werden kann, so ergibt sich ferner daraus, dass 1 mg Tannin zur vollständigen Oxydation 3,950 bis 4,027, im Mittel 3,988 mg KMnO_4 brauchte.

Die gefundenen Werthe stimmen somit so gut unter einander überein, als unter den gegebenen Umständen überhaupt erwartet werden kann. Zur weiteren Bestätigung derselben wurden dann aber noch Versuche mit 4 Proben reinsten Tannins, welches von 4 verschiedenen Fabriken bezogen war, angestellt. Von jeder Probe wurde die 1 g Trockensubstanz entsprechende Menge von lufttrockenem Tannin in 1 l Wasser gelöst, von dieser Lösung wurden je 25 und 50 cc, entsprechend 25 und 50 mg Tannin, mit einer Lösung von 3,988 g KMnO_4 im Liter titirt; zur Auflösung des entstandenen braunen Niederschlages wurde eine Oxalsäure mit 7,951 g im Liter benutzt, auf welche die Chamäleonlösung eingestellt war. Dabei ergaben sich folgende Werthe:

Tanninsorte	Zum Titiren angewendete Menge Tannin	Hierzu verbrauchte Menge Kaliumpermanganat		1 mg Tannin braucht somit zur Oxydation Permanganat
		mg	cc	
I	25	25,05	= 99,9	3,996
	50	50,00	= 199,4	3,988
II	25	25,0	= 99,7	3,988
	50	50,1	= 199,8	3,996
III	25	25,0	= 99,7	3,988
	50	50,0	= 199,4	3,988
IV	25	25,1	= 100,1	4,000
	50	50,2	= 200,2	4,000

Nachdem nun auf Grund dieser Versuche vorläufig angenommen werden konnte, dass 1 mg Tannin äquivalent mit 3,988 mg KMnO_4 oder 7,951 mg Oxalsäure sei, wurde versucht, die Methode auf Eichenrindengerbstoff anzuwenden. Zu diesem Zweck wurden je 10 g Eichenrinde in üblicher Weise mit 1 l Wasser ausgezogen und von dieser Lösung je 10 cc in der angegebenen Weise vor und nach der Fällung mit Haut titirt. Zugleich wurde in 200 cc derselben Lösung die Menge der „gerbenden Stoffe“ durch Wägung der organischen Trockensubstanz ebenfalls vor und nach der Fällung mit Haut bestimmt unter Berücksichtigung der aus der Haut ausziehbaren, sehr geringen Mengen löslicher Bestandtheile. Da 10 cc der Rindenlösung = 100 mg Substanz waren und da angenommen wurde, dass 1 cc Permanganatlösung = 1 mg Tannin sei, so mussten die verbrauchten cc Permanganatlösung direct die Procente Gerbstoff angeben. Ausserdem wurde dieselbe Lösung

nach Löwenthal-Schröder titirt, um das Verhältniss zwischen beiden Methoden festzustellen:

Eichenrinde	Gefunden Procente Gerbstoff nach:		
	Gewichts-analyse = G.	Neue Methode = N.	Löwenthal-Schröder = L.
No. 1	13,3	13,3	6,95
2	14,75	14,9	7,32
3	10,75	10,6	5,49
4	12,75	12,6	6,04
5	9,95	9,90	4,94
6	17,15	16,90	8,05
7	15,9	15,75	7,67
8	18,7	18,9	9,52
9	15,2	15,3	6,40
10	14,5	14,6	6,6

Diese Zahlen zeigen, dass bei Anwendung der neuen Methode Werthe gefunden wurden, welche mit den auf gewichtsanalytischem Wege ermittelten nahezu vollständig übereinstimmen; sie zeigen ferner, dass bei der Methode Löwenthal-Schröder annähernd nur die Hälfte des wirklich vorhandenen Gerbstoffs gefunden wird.

Über das Verhältniss der nach beiden Methoden gefundenen Gerbstoffprocente zu einander und zum gewichtsanalytischen Verfahren gibt die folgende Tabelle Aufschluss. Derselben ist die Angabe der zur Oxydation von 1 mg Gerbstoff nöthigen Menge von Kaliumpermanganat beigelegt, wobei die durch Wägung der gerbenden Stoffe vor und nach der Fällung mit Haut gefundene Gewichtsmenge als reiner Gerbstoff angenommen wurde.

	Verhältniss der neuen u. der Löwenthal'schen Methode zur Gewichtsanalyse		Zur Oxydation von 1 mg Gerbstoff sind nöthig mg K Mn O_4 nach:	
	G.:N.	G.:L.	Neuer Methode	Löwenthal's-Methode
No. 1	1	1,91	3,988	0,462
2	0,99	2,01	4,029	0,439
3	1,01	1,95	3,932	0,452
4	1,01	2,11	3,940	0,419
5	1,00	2,01	3,986	0,439
6	1,01	2,12	3,932	0,416
7	1,00	2,07	3,948	0,428
8	0,98	1,96	4,028	0,450
9	0,99	2,37	4,017	0,378
10	0,99	2,30	4,001	0,435

Da diese Versuche ergeben haben, dass man beim Titiren von Eichenrindengerbstoff in der angegebenen Weise die gleichen Resultate erhält, wie auf gewichtsanalytischem Wege, so kann die Methode ohne Bedenken zur Bestimmung des Gerbstoffs in Eichenrinde verwendet werden, zu welchem Zweck ich folgende Ausführung vorschlage:

I. Erforderliche Lösungen:

- a) Kaliumpermanganat 1000 cc == 3,988 g KMnO_4 , davon ist 1 cc == 0,001 g Gerbstoff.

- b) Oxalsäure 1000 cc = 7,951 g
kryst. Oxalsäure.
c) Eichenrindeauszug in üblicher
Weise hergestellt aus 10 g Rinde
= 1000 cc Lösung.

II. Ausführung: 10 cc Eichenrinde-
lösung werden nach Zusatz von 10 cc ver-
dünnter Schwefelsäure bis nahe zum Sieden
erhitzt; hierauf setzt man etwa 1 cc Per-
manganatlösung zu, worauf die rothe Farbe
sofort verschwindet. In dieser Weise fährt
man fort, bis die Rothfärbung nur noch
langsam verschwindet; ist dies der Fall, so
erwärmt man wieder bis zum Sieden und
setzt jetzt das Permanganat nur noch tropfen-
weise zu, aber immer erst, nachdem die
Flüssigkeit wieder vollkommen wasserhell
geworden ist. Gegen das Ende der Reaction
scheidet sich eine geringe Menge eines brau-
nen Niederschlages aus, der sich, so lange
die Reaction noch nicht vollendet ist, beim
starken Kochen immer wieder löst. Wenn
der Niederschlag auch bei starkem Kochen
nicht mehr verschwindet, lässt man noch
ungefähr 1 cc Permanganat im Überschuss
zufließen und kocht mehrmals stark auf,
wobei die rothe Farbe verschwindet und
sich ein dichter brauner Niederschlag aus-
scheidet. Man lässt jetzt aus einer zweiten
Bürette Oxalsäure in die heisse Flüssigkeit
zufließen, bis dieselbe vollkommen wasser-
hell geworden ist und titirt schliesslich
mit Permanganat aus. Die im Ganzen ver-
brauchten cc Permanganat ergeben nach Ab-
zug der zugesetzten cc Oxalsäure direct die
Procente Gerbstoff.

Selbstverständlich muss man eine zweite
Portion des Auszugs auch nach der Fällung
mit Haut in der angegebenen Weise titiren
und den Chamäleonverbrauch in Rechnung
nehmen. Derselbe ist jedoch in der Regel
so gering, dass er bei der Gerbstoffbestim-
mung für technische Zwecke vernachlässigt
werden kann.

Diese Methode lässt sich auch zur Werth-
bestimmung anderer Gerbmaterien be-
nützen, da zur Oxydation des Gerbstoffs
verschiedener Abstammung stets eine solche
Menge Permanganat nöthig ist, welche der
zur Oxydation des reinen Tannins nöthigen
sehr nahe kommt. Mit der Feststellung der
für die verschiedenen Gerbstoffe nöthigen
Permanganatmengen bin ich noch beschäftigt.
Einstweilen übergebe ich die neue Methode
den Herren Fachgenossen zur Prüfung und
hoffe, dass dieselbe als geeignet gefunden
wird, an die Stelle der Cubikcentimeter-
methode zu treten.

Heilbronn, Sept. 1889.

Wasser und Eis.

Beurtheilung von Trinkwasser.
H. Fleck (17. Jahresb. d. chem. Centralst.
S. 11) stellt für reines Trinkwasser folgende
Forderungen auf:

1. Es soll klar, farblos und geruchlos sein.
Der sich etwa abscheidende Bodensatz muss
arm an Mikroorganismen sein.
2. Ein reines Trinkwasser muss einen farblosen
Abdampfrückstand liefern. Selbst wenn die
Färbung von Eisen- und Manganverbindun-
gen herrührt, ist das Wasser als unrein zu
betrachten.
3. Es darf sich beim Aufbewahren im geschlos-
senen Gefäss nach 8 Tagen nicht trüben
und nicht braune oder grüne Organismen
zeigen.
4. Es soll zur Oxydation pro Liter nicht mehr
als 2 mg Sauerstoff verbrauchen.
5. Es soll nicht mehr als 0,1 mg Ammoniak
im Liter enthalten und sich, mit alkalischer
Silberlösung gekocht, nicht trüben.
6. Es soll nicht mehr als 20 mg Chlor und
10 mg Salpetersäure enthalten, wenn gleich-
zeitig der Gehalt an Ammoniak und or-
ganischer Substanz die obige Grenze über-
schreitet.
7. Es darf keine Spur salpetrige Säure ent-
halten.
8. Es darf keine Phosphorsäure enthalten.
9. Es soll nicht mehr als 30 deutsche Härte-
grade haben.

Zur Prüfung, ob das Wasser mit thieri-
schen Abfallstoffen verunreinigt ist, dampft
man 1 bis 2 l Wasser mit wenig Weinsäure
ein, zieht den Rückstand mit absol. Alko-
hol aus, verdunstet die Lösung und befeuch-
tet den Rückstand mit Kalilauge; es tritt
ein deutlicher Geruch nach Fäcalien auf.
(Vgl. S. 502 u. 564 d. Z.)

Wasserfiltration. Nach C. Piefke
(Z. Hyg. gef. eing. Sonderabdr.) ist es in
der Praxis üblich, unter Geschwindigkeit
des Filtrirens die Höhe der Wassersäule zu
bezeichnen, welche durch ein Filterbett bin-
nen einer Stunde versinkt. Da die versin-
kende Wassersäule im Sande nur das Poren-
volumen ausfüllt, so erfährt sie dabei eine
Verlängerung, deren Betrag um so grösser
ausfällt, je mehr die freien Querschnitte ab-
nehmen. Um also die Umsetzung der Ge-
schwindigkeit im Sande zu bestimmen, muss
man vorher das Porenvolumen kennen. Fil-
trirt man z. B. mit 100 mm stündlicher Ge-
schwindigkeit und hat der zur Anwendung
gebrachte Sand 25 Proc. Porenvolumen, so
bewegt sich das Wasser durch den Sand
mit $4 \cdot 100 = 400$ mm stündlicher Geschwin-
digkeit.