

Die Bestimmung des Gerbstoffes mit Chamäleon.¹⁾

Von
F. Gantter.

Von den zahlreichen Verfahren zur Bestimmung des Gerbstoffs 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 Gerbmaterialeien 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 Wirkungswert des Kaliumpermanganats gegen reines Tannin: so fand Neubauer denselben ausgedrückt in Äquivalenten Oxalsäure zu 63 Oxalsäure = 41,57 Tannin, Councill 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 Gerbstoffs 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 Wirkungswert als Indicator und mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Gerbstofflösung mit Permanaganatlösung 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 oxydiert sei. Dies ist nun aber keineswegs der Fall, denn weder der Indigo noch der Gerbstoff wird auf diese Weise vollständig oxydiert. 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 nötig ist, sondern nur soviel, als zur Oxydation eines Theiles derselben erforderlich ist. Dadurch erklären sich auch die ausserordentlich verschiedenen Angaben über den Wirkungswert des Chamaleons 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 erhitzen 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 gehaltener 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 Chamäleon-zusatz fortfahren, bis beinahe alles Tannin oxydirt ist, d. h. bis sehr nahe an den Punkt, wo die Reaction vollständig vollen-det ist. Wenn dieser Punkt erreicht ist, so bemerkt man, dass jeder einfallende Tropfen zwar noch sofort entfärbt wird, dass aber dabei die Lösung nicht wasser-hell bleibt, sondern durch einen feinen Niederschlag von Manganoxyhydraten sich bräunt. Setzt man dann noch weitere Mengen von Chamäleon zu, so wird der Niederschlag so stark, dass dadurch das Er-kennen der Endreaction unmöglich gemacht wird. Dieser Niederschlag verschwindet auch bei lange anhaltendem Kochen nicht. Es gelingt nun aber sehr leicht, den Nieder-schlag zu entfernen und die Lösung voll-kommen wasserhell zu erhalten, wenn man zu der stark braunen Flüssigkeit eine ge-nügende 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 titriren. Dabei ist zu be-merken, dass, wenn auch nur eine sehr ge-ringre Menge nicht oxydirten Tannins vor-handen 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 austitrirt, 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 fest-gestellt, dass das Tannin in der Siedehitze durch Kaliumpermanganat vollständig oxy-dirt werden kann. Zur quantitativen Aus-führung 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 ange-stellt, von denen 3 Reihen mit einer Lösung von 3,068 und 3 weitere mit einer solchen von 6,077 g Permanganat im Liter titrirt wurden; die dazu verwendeten Tanninlösun-gen 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 KMnO₄.

	Zum Titriren angewen-dete Menge Tannin	Hierzu ver-brachte Menge Kaliumperman-ganat		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 KMnO₄.

	Zum Titriren angewen-dete Menge Tannin	Hierzu ver-brachte Menge Kaliumperman-ganat		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 Titriren einer Tannin-lösung in der angegebenen Weise der Chamäleonverbrauch vollständig propor-tional der Menge des oxydirten Tan-nins, und die Concentration der Lö-sungen 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 titriert; 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 Titrieren angewandte Menge Tannin	Hierzu verbrauchte Menge Kaliumpermanganat	1 mg Tannin braucht somit zur Oxydation Permanganat
I	mg 25	cc 25,05 = 99,9	mg 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 Eichenrindegerbstoff 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 titriert. 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 titriert, um das Verhältniss zwischen beiden Methoden festzustellen:

Eichenrinde	Gefunden Procente Gerbstoff nach:		
	Gewichtsanalyse = 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 nötigen Menge von Kaliumpermanganat beigegeben, 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 G.:N.	Zur Oxydation von 1 mg Gerbstoff sind nötig: mg KMnO_4 nach: Neuer Methode	Löwenthal's-Methode	
			G.:L.	No. 1
No. 1	1	3,988	3,988	0,462
2	0,99	4,029	4,029	0,439
3	1,01	3,932	3,932	0,452
4	1,01	3,940	3,940	0,419
5	1,00	3,986	3,986	0,439
6	1,01	3,932	3,932	0,416
7	1,00	3,948	3,948	0,428
8	0,98	4,028	4,028	0,450
9	0,99	4,017	4,017	0,378
10	0,99	4,001	4,001	0,435

Da diese Versuche ergeben haben, dass man beim Titrieren von Eichenrindegerbstoff 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 verdünnter Schwefelsäure bis nahe zum Sieden erhitzt; hierauf setzt man etwa 1 cc Permanganatlösung 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 tropfenweise zu, aber immer erst, nachdem die Flüssigkeit wieder vollkommen wasserhell geworden ist. Gegen das Ende der Reaction scheidet sich eine geringe Menge eines braunen Niederschlag 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 ausscheidet. Man lässt jetzt aus einer zweiten Bürette Oxalsäure in die heisse Flüssigkeit zufließen, bis dieselbe vollkommen wasserhell geworden ist und titrirt schliesslich mit Permanganat aus. Die im Ganzen verbrauchten cc Permanganat ergeben nach Abzug 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 titriren und den Chamäleonverbrauch in Rechnung nehmen. Derselbe ist jedoch in der Regel so gering, dass er bei der Gerbstoffbestimmung für technische Zwecke vernachlässigt werden kann.

Diese Methode lässt sich auch zur Werthbestimmung anderer Gerbstoffmaterialien benützen, 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 Cubikcentimetermethode zu treten.

Heilbronn, Sept. 1889.

Wasser und Eis.

Beurtheilung von Trinkwasser.
H. Fleck (17. Jahrest. 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 Manganverbindungen herröhrt, ist das Wasser als unrein zu betrachten.
3. Es darf sich beim Aufbewahren im geschlossenen 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 gleichzeitig der Gehalt an Ammoniak und organischer Substanz die obige Grenze überschreitet.
7. Es darf keine Spur salpetrige Säure enthalten.
8. Es darf keine Phosphorsäure enthalten.
9. Es soll nicht mehr als 30 deutsche Härtegrade haben.

Zur Prüfung, ob das Wasser mit thierischen Abfallstoffen verunreinigt ist, dampft man 1 bis 2 l Wasser mit wenig Weinsäure ein, zieht den Rückstand mit absol. Alkohol aus, verdunstet die Lösung und befeuchtet den Rückstand mit Kalilauge; es tritt ein deutlicher Geruch nach Fäkalien 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 binnen einer Stunde versinkt. Da die versinkende Wassersäule im Sande nur das Porenvolumen ausfüllt, so erfährt sie dabei eine Verlängerung, deren Betrag um so grösser ausfällt, je mehr die freien Querschnitte abnehmen. Um also die Umsetzung der Geschwindigkeit im Sande zu bestimmen, muss man vorher das Porenvolume kennen. Filtrirt man z. B. mit 100 mm stündlicher Geschwindigkeit und hat der zur Anwendung gebrachte Sand 25 Proc. Porenvolume, so bewegt sich das Wasser durch den Sand mit $4 \cdot 100 = 400$ mm stündlicher Geschwindigkeit.