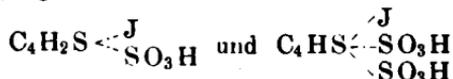


noch genauer zu studiren, wenn man sicher zu einer oder der andern von den beiden, jüngst von mir beschriebenen Säure:



gelangen will.

Zürich, Laboratorium des Professor V. Meyer.

218. R. Ulbricht: Zur Gerbstoffbestimmung nach der Löwenthal'schen Methode.

(Eingegangen am 14. April.)

Auf S. 1373 des 15. Jahrganges dieser Berichte theilten die Herren C. Counciler und J. v. Schroeder mit, dass das von Neubauer angenommene Reduktionsverhältniss zwischen der Oxal- und Galläpfelgerbsäure und dem Kaliumpermanganat (63 : 41.2) zu hoch sei und dass sie dasselbe zu 63 : 34.19 — 34.30 gefunden hätten. Aus einem »Bericht über die Verhandlungen der Commission zur Feststellung einer einheitlichen Methode der Gerbstoffbestimmung« von Dr. C. Counciler »Nebst einer kritischen Originaluntersuchung über die Löwenthal'sche Methode« von Dr. J. v. Schroeder (Cassel 1885, Verl. v. Th. Förster) ist nun zu ersehen, dass das oben berührte Verhältniss ein innerhalb weiter Grenzen schwankendes und von der Versuchsausführung abhängiges ist.

Ich sehe mich nun genöthigt, hierzu zu bemerken, dass ich schon in Bd. 3 d. Annal. Oenol. ganz ausdrücklich die Umstände hervorgehoben habe, welche auf die Resultate nach Löwenthal-Neubauer's Methode ausgeführter Gerbstoffbestimmungen von Einfluss sind.¹⁾ An demselben Orte habe ich gesagt: »Ich ziehe es vor, den Titer des Permanganates auf Eisendoppelsalz oder Oxalsäure zu stellen, einseitigen aber der Gerbsäureberechnung die Neubauer'sche Relation . . . zu Grunde zu legen, weil dann später, wenn unsere Kenntnisse über die Gerbsäure und den Farbstoff im Weine genauere sein werden, die Resultate älterer Analysen umgerechnet werden können, was bei Titerstellungen auf Tannin unmöglich ist.«

¹⁾ Hr. Prof. Dr. J. v. Schroeder theilte mir mündlich mit, dass es ihm nicht gelungen wäre, sich meine Originalmittheilung zu verschaffen.

Gegen die von v. Schroeder empfohlene »Cubikcentimetermethode«, bei welcher die Permanganatlösung in einzelnen ganzen Cubikcentimetern zugesetzt und zwischen jedem Zusatze 5—10 Secunden lang umgerührt wird, habe ich nichts einzuwenden. Aber es ist mir nie schwer gefallen, bei der »Tröpfelmethode« den Zusatz so zu reguliren, dass auf die Minute 80—85 Tropfen oder 5—5.5 ccm entfielen, und habe ich es auch nie ermüdend gefunden, die Flüssigkeit etwa 4 Minuten lang ununterbrochen in mässiger Bewegung erhalten zu müssen.

Dagegen kann ich mich mit der Forderung der Titerstellung auf Tannin in der von v. Schroeder empfohlenen Ausführungsweise nicht einverstanden erklären. Die Eingangs erwähnte Commission wünscht, dass jedes Laboratorium eine, besser zwei Sorten möglichst reinen Tannins vorrätzig hält, von Zeit zu Zeit den Trockensubstanzgehalt derselben bestimmt, ebenso zeitweise den Wirkungswerth zwischen Tannintrockensubstanz und Kaliumpermanganat feststellt und die 1 ccm Permanganatlösung entsprechende Tannintrockensubstanz mit 1.048 multiplicirt, um zu der 1 ccm Permanganatlösung entsprechenden Menge »durch Haut fällbaren Gerbstoffs« zu gelangen.

Zuerst die Frage: Ist die organische Substanz in Tannin mit 12—15 pCt. Feuchtigkeit ein so ganz unveränderlicher Körper, auch dann, wenn der Titer der Permanganatlösung, wie v. Schroeder fand, selbst 1 Jahr lang völlig unveränderlich ist und so die Tanninprobe Jahre alt werden kann?

v. Schroeder hat den Wirkungswerth von 1 ccm Permanganatlösung gegenüber der Tannintrockensubstanz (A) und dem »durch Haut fällbaren Gerbstoffe« für 6 sehr reine Tanninsorten des Handels festgestellt, die dazu gehörigen Quotienten $B : A = C$ berechnet, und schlägt nun vor, die Titerstellungen mit Tannin vorzunehmen, dessen Trockensubstanz nicht mehr als 5 pCt. durch Haut nicht fällbare organische Substanz enthält, und den erhaltenen Werth mit 1.048 zu multipliciren. Obwohl der von v. Schroeder beobachtete Mittelwerth (1.048) von den Einzelwerthen (1.063—1.038) nicht viel abweicht, können diese kleinen Differenzen doch immer noch, z. B. für Vallonia, Abweichungen von +0.3 pCt., d. h. zu Gunsten des Käufers, aber auch von -0.2 pCt., d. h. zu Gunsten des Verkäufers, bedingen.

Ich weiss recht wohl, dass solche Differenzen heute bei Gerbmaterialeien zulässig sind. Ich bin aber auch der Ansicht, dass gerade da, wo es so schon ohne Fehler nicht abgeht, jeder bekannte Fehler zu vermeiden ist, wenn seine Beseitigung ohne alle Schwierigkeiten, ohne Einführung von Weitläufigkeiten oder von neuen Fehlerquellen geschehen kann.

Es sollten darum einige bei Gerbstoffbestimmungen viel betheiligte Chemiker sich vereinigen, um die Beziehung zwischen »durch

Haut fällbarem Gerbstoffe« und Tannintrockensubstanz einerseits und Kaliumpermanganat andererseits unter Verwendung reiner Handelstannine und möglichst rein dargestellter Galläpfelgerbsäure, sowie unter strenger Einhaltung gewisser Durchführungseinzelheiten, nochmals festzustellen, zugleich auch, um unter denselben Verhältnissen den Eisen- oder Oxalsäurewerth¹⁾ des Permanganates, d. h. der verwendeten Permanganatlösung, zu ermitteln. Sollten diese Bestimmungen, woran gar nicht zu zweifeln ist, darthun, dass bei strenger Einhaltung bestimmt vorgeschriebener Versuchseinzelheiten der Sauerstoffverbrauch »des fällbaren Gerbstoffs« und das Verhältniss des Eisen- oder Oxalsäurewerthes des Permanganates zum Wirkungswerthe des Letzteren gegenüber »fällbarem Gerbstoff« innerhalb sehr enger Grenzen schwanken, so wäre zu bestimmen, dass die Titerstellung der Permanganatlösung mit Eisen oder Eisendoppelsalz oder Oxalsäure, am besten wohl mit Kaliumtetraoxalat zu geschehen, die Berechnung des »fällbaren Gerbstoff«-Werthes aber mit Hülfe des festgestellten Verhältnisses zu erfolgen hat.

Dann fällt der oben erwähnte, kleine Fehler fort; dann hört die Auswahl zwischen den Handelstanninen auf; dann ist die durch etwaige Veränderung des Tannins während der Aufbewahrung bedingte Unsicherheit beseitigt; dann arbeiten alle Chemiker, welche die Methode angenommen, in völlig gleicher Weise und müssen darum auch alle aus der Methode herleitbaren Differenzen verschwinden; dann ist der gehandelte oder verarbeitete »fällbare Gerbstoff« etwas in chemischem Sinne scharf Bestimmtes, und wenn später unsere Kenntnisse über die Gerbstoffe in den verschiedenen Gerbmaterien, im Weine, Hopfen, Thee u. s. w. sich erweitert haben, so sind wir jeder Zeit in der Lage, die Ergebnisse von früher in die später gebräuchliche Ausdrucksweise zu übersetzen.

Schliesslich wird ja doch Nichts übrig bleiben, und ich meine, wir sind schon so weit, diese Arbeit in Angriff nehmen zu können, als dass wir nach vorher vereinbartem Plane versuchen, die Gerbstoffe (und Farbstoffe) der oben genannten Körper in möglichster Reinheit herzustellen und mit ihrer Hülfe alle jene Eigenschaften, Beziehungen und Werthe festzustellen, welche bei der Analyse in Betracht kommen.

Zu den Ausführungen v. Schroeder's bemerke ich noch, dass Titerstellungen der Permanganatlösung auf Eisen oder Oxalsäure weit grössere Uebereinstimmung der Resultate ergeben, als Titerstellungen nach Löwenthal's Methode, und dass es beim Eisendoppelsalze und

¹⁾ Nach E. Meissl's Vorgange wurde von mir mit Vortheil das nicht hygroskopische, bei Zimmertemperatur nicht verwitternde Kaliumtetraoxalat verwendet.

Tetraoxalate, wenn sie nur einmal rein hergestellt und sachgemäss aufbewahrt werden, nur der Abwägung bedarf, um Lösungen von bestimmtem Gehalte herzustellen. Die Lösung des Oxalates hält sich im sterilisirten Zustande mindestens 14 Tage unverändert. Ich empfehle, auch die Indigolösung zu sterilisiren und dadurch haltbarer zu machen.

Dresden, im April 1885.

219. Otto N. Witt: Ueber eine neue Gruppe von Farbstoffen.
(Eingegangen am 15. April.)

Erhitzt man das von Nölting und mir beschriebene¹⁾ Amidoazoderivat des Paratoluidins vom F. P. 118.5 mit den salzsauren Salzen primärer aromatischer Basen, so findet Farbstoffbildung statt. Die Reaktion ist meist eine ziemlich complicirte und schliesst sich in ihrem Verlaufe in den meisten bis jetzt untersuchten Fällen der Indulinbildung aus salzsaurem Anilin und Amidoazobenzol an; d. h. die primäre Base wird, unter gleichzeitiger Reduktion des Amidoazokörpers zu einer Reihe von complicirteren wasserstoffärmeren Körpern condensirt. Eine Ausnahme von dieser Regel findet statt, wenn man das neue Amidoazotoluol mit salzsaurem α -Naphtylamin erwärmt. Das Produkt der Reaktion ist ein einheitliches, eine Base, welche in keinem Zusammenhang mit den Körpern der Indulingruppe steht.

Zur Darstellung des neuen Körpers vermengt man 13 g Amidoazotoluol, F. P. 118.5, mit 18 g salzsaurem α -Naphtylamin und fügt als Lösungsmittel noch etwa 50—60 g freies Naphtylamin hinzu. Man erwärmt nun so lange auf dem Wasserbade oder auf freiem Feuer bei einer 140° nicht übersteigenden Temperatur, bis die anfangs grüne Farbe des Gemisches in eine orangerothe übergegangen ist. Das noch warme Gemisch wird mit einer zur Absättigung der vorhandenen Salzsäure genügenden Menge Natronlauge versetzt und dann mit etwa dem 3—4 fachen Volum Alkohol vermischt. Beim Erkalten scheidet sich der neue Körper, gemischt mit Kochsalz, aus. Derselbe wird abgesaugt, durch Waschen mit Alkohol von der Mutterlauge und mit Wasser vom Kochsalz befreit und bildet alsdann ein krystallinisches Pulver von hochgelber Farbe. Man erhält an Gewicht etwas mehr als das angewandte Amidoazotoluol; eine gewisse Menge bleibt noch in den alkoholischen Mutterlaugen gelöst.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 77.