Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Ueber die Bestimmung der Gerbsäure.

Von

Fr. Gauhe.

Schon aus der grossen Anzahl von Methoden, die in den letzten Jahren über die Bestimmung der Gerbsäure veröffentlicht wurden, geht die Bedeutung eines guten Verfahrens der Gerbsäurebestimmung hervor. Viele dieser Methoden entsprechen keineswegs den Anforderungen der Praxis, die Genauigkeit und Einfachheit in der Ausführung verlangt, während andere gute Methoden der Vergessenheit übergeben sind.

Auf Anregung des Herrn Professor Fresenius unternahm ich daher eine Vergleichung der wichtigsten Methoden der Gerbsäurebestimmung, wobei ich jedoch von den Schätzungsmethoden absah:

I.

Loewenthal veröffentlichte (Journal f. praktische Chemie 1860. 3 p. 150) ein Verfahren der Gerbsäurebestimmung, das auf der gleichzeitigen Oxydation von Indigocarmin und Gerbsäure in saurer Lösung durch Chlorkalk oder Chamaeleon beruht; und zwar wendet Loewenthal diese Methode nicht nur auf Gerbsäure, sondern auch auf alle organischen Farbstoffe an. Er nimmt an, dass Indigo und Farbstoff, beziehungsweise Gerbstoff, gleichzeitig, und zwar so oxydirt werden, dass mit der letzten Spur des ersteren auch die letzte Spur des letzteren verschwindet. Zunächst war festzustellen, ob die Indigolösung, wie Loewenthal angibt, bei einem gewissen Grad der Verdünnung angelangt, bei weiterer Verdünnung stets eine constante Menge von Chamaeleonlösung zur Oxydation erfordert.

Es wurde folgendes Resultat erhalten:

Indigocarminlösung. *)	Wasser.	Chamaeleonlösung.
10 CC.	10 CC.	4,68 CC.
10 „	10 „	4,65 „
10 „	150 „	4,10 „
10 „	150 „	4,10 „
10 „	250 „	4,05 „
10 „	250 „	4,08 „
10 „	500 „	4,10 „
10 „	500 „	4,05 „
10 „	1000 „	4,05 „
10 „	1000 „	4,10 „

Schon bei einer Verdünnung von 10:150 blieb also das Resultat constant. Die Lösungen waren sämmtlich mit Schwefelsäure angesäuert und zeigten nach der Oxydation eine hellgelbe Farbe.

Sodann wurde die Relation zwischen der obigen Indigocarminlösung und einer verdünnteren Chamaeleonlösung festgestellt.

20 CC. der Indigolösung mit 500 CC. Wasser verdünnt, erforderten zur Oxydation in 3 Versuchen:

13,85 CC. Chamaeleonlösung,
13,95 „ „
13,90 „ „
<u>13,90</u> „ „
Im Mittel 13,90 „ „

Der Titre des Chamaeleons wurde auf eine Lösung von reiner Gerbsäure gestellt, die in 100 CC. 0,25 Grm. Tannin enthielt.

20 CC. Indigolösung, 10 CC. Gerbsäurelösung und 500 CC. Wasser erforderten zur Oxydation in 2 Versuchen:

25,41 CC. Chamaeleon,
25,31 „ „
<u>25,31</u> „ „
Im Mittel 25,36 „ „

Zieht man hiervon die zur Oxydation der 20 CC. Indigolösung erforderliche Menge Chamaeleonlösung zu 13,90 CC., ab, so entsprechen 10 CC. Gerbsäurelösung 11,46 CC. Chamaeleonlösung. 100 CC. Chamaeleonlösung entsprechen demnach 0,2181 Grm. Gerbsäure.

Mit diesen Lösungen wurden ferner folgende Versuche angestellt:

1. 5,1835 Grm. Sumach wurden mit $\frac{3}{4}$ Liter Wasser $\frac{3}{4}$ Stunden lang gekocht, die erkaltete Lösung auf 1 Liter gebracht, und in der abgesetzten klaren Flüssigkeit die Gerbsäure bestimmt.

*) Aus 30 Grm. teigigem Indigocarmin und 1 Liter Wasser bereitet.

30 CC. Sumachlösung, 20 CC. Indigolösung und 500 CC. Wasser erforderten bis zur Endreaction in 2 Versuchen:

	23,42 CC. Chamaeleon,
	23,35 „ „
20 CC. Sumachlösung, 20 CC. Indigolösung und 500 CC. Wasser erforderten ferner 20,25 CC. oder auf 30 CC. Sumach	23,43 „ „
	Im Mittel 23,40 „ „
Davon gehen ab für 20 CC. Indigolösung	13,90 „ „
Bleibt für 30 CC. Sumachlösung	9,50 „ „

woraus sich der Procentgehalt des Sumachs an Gerbsäure zu 13,32 pCt. berechnet.

2. 5,1733 Grm. desselben Sumachs wurden wie oben behandelt. 30 CC. der klaren Lösung erforderten, nach Abzug der Menge Chamaeleonlösung, die zur Oxydation des Indigos verwandt worden war, in 3 Versuchen:

	9,45 CC. Chamaeleon,
	9,42 „ „
	9,48 „ „
	Im Mittel 9,45 „ „

woraus sich der Procentgehalt des Sumachs an Gerbsäure zu 13,28 pCt. berechnet.

3. 2 Grm. eines braunen Catechus wurden mit Wasser extrahirt, und die filtrirte Lösung auf ein Liter gebracht. 20 CC. dieser Catechulösung erforderten, nach Abzug der zur Oxydation des Indigos erforderlichen Menge Chamaeleonlösung, im Mittel aus 3 Versuchen 11,05 CC. einer Chamaeleonlösung, von der 100 CC. 0,1790 Grm. Gerbsäure entsprachen. Hieraus berechnet sich der Procentgehalt des Catechus an Gerbsäure zu 49,45 pCt.

4. Bei einem zweiten Versuche wurden auf 40 CC. einer Lösung desselben Catechus, die 1 Grm. Catechu im Liter enthielt, als Mittel aus drei Versuchen 11,00 CC. derselben Chamaeleonlösung verbraucht, woraus sich der Procentgehalt des Catechus an Gerbsäure zu 49,23 pCt. berechnet.

5. 20 Grm. Eichenrinde wurden mit Wasser erschöpft, und die filtrirte Lösung auf 1 Liter gebracht. 10 CC. dieser Lösung erforderten im Mittel aus 3 Versuchen 9,68 CC. Chamaeleonlösung. Die Eichenrinde enthielt demnach 8,67 pCt. Gerbsäure.

6. 10 Grm. derselben Eichenrinde wurden wie oben behandelt; 20 CC. dieser Lösung erforderten zur Oxydation im Mittel aus 3 Ver-

suchen 9,78 CC. Chamaeleonlösung. Der Procentgehalt der Eichenrinde berechnet sich hieraus zu 8,75 pCt.

Die Loewenthal'sche Titirmethode gibt also, wie aus obigen Analysen hervorgeht, constante Resultate. Nur fallen diese in der Regel um einige Zehntel Procente zu hoch aus, was wohl daraus zu erklären ist, dass durch die Oxydationsmittel (Chamaeleon oder Chlorcalcium) nicht nur die Gerbsäure, sondern auch geringe Mengen der anderen organischen Substanzen zerstört werden, welche in den Absud der Gerbmaterialeien übergehen. In ihrer Ausführung ist die Methode einfach und namentlich dann zu empfehlen, wenn viele Gerbsäurebestimmungen nacheinander auszuführen sind.

II.

Die älteste Methode zur maassanalytischen Bestimmung der Gerbsäure ist die nach Fehling (Jahresbericht von Liebig & Kopp 1853. p. 683). Sie gründet sich in ihrer ersten Fassung auf die Ausfällung der Gerbsäure in der Kälte durch eine titrirte Lösung von weissem Knochenleim. Müller modificirte sie dahin, dass er die Leimlösung mit Alaun versetzte. Man löst nach dieser Methode 10 Grm. weissen Knochenleim und 2,5 Grm. Alaun in Wasser zum Liter, und ermittelt, wie viel CC. dieser Lösung ausreichen, um 0,2 Grm. Gerbsäure, die in 100—120 CC. Wasser gelöst sind, zu fällen. Die Endreaction besteht darin, dass Leimlösung in einer klaren Probe der zu untersuchenden Flüssigkeit keinen Niederschlag mehr hervorbringt. Auf diese Weise erfährt man den Titre der Leimlösung, der sich jedoch nach einigen Tagen verändert.

Diese Methode ist schon so häufig der Gegenstand eingehender Untersuchung gewesen, dass ich hier nur Folgendes beifüge.

Das Ende der Bestimmung mit annähernder Genauigkeit zu erkennen, war mir nur dann möglich, wenn ich, nach Fehling's Angabe, ein mit dichter Leinwand überbundenes Glasrohr in die zu untersuchende Flüssigkeit senkte um eine klare Probe zu erhalten, obgleich es auch hier, namentlich gegen das Ende hin, ziemlich schwer war zu sehen, ob Leimlösung noch einen Niederschlag hervorbrachte. Besser gelang es mir, wenn ich mich folgender Modification bediente, die auf dem Verhalten einer verdünnten Gerbsäurelösung gegen eine stark verdünnte Jodamylumlösung beruht. Bringt man nämlich diese beiden Lösungen zusammen, so wird die Jodamylumlösung entfärbt und zwar so lange, als noch Gerbsäure im Ueberschuss vorhanden ist. Diese Reaction benutzte ich mit gutem Erfolg bei obiger Gerbsäure-

bestimmung, indem ich so lange Leimlösung zur Gerbsäurelösung fügte, als eine klare Probe der letztern noch Jodamylumlösung entfärbte. — Aber auch bei Anwendung dieser verbesserten Endreaction bleibt die auf der Benutzung der Leimlösung beruhende Methode eine wenig empfehlenswerthe, weil das Abnehmen klarer Proben mühsam, und der Wirkungswerth der Leimlösung nicht constant ist.

III.

Handtke veröffentlicht (Journal f. pract. Chemie 1861. 1. p. 345) eine neue Methode der Gerbsäurebestimmung, die sich auf das Verhalten einer verdünnten Gerbsäurelösung gegen eine verdünnte Lösung von essigsaurem Eisenoxyd, bei Gegenwart von essigsaurem Natron und freier Essigsäure, stützt. Wenn man nämlich die Eisenlösung langsam der Gerbsäurelösung zufügt, so wird bei einem bestimmten Punkt die bis dahin blauschwarze Flüssigkeit klar, der Niederschlag ballt sich zusammen und setzt sich ab. Dieser Punkt ist nach Handtke so genau zu beachten, dass er darauf eine Gerbsäurebestimmung gründet, ohne eines andern Indicators zu bedürfen.

Die Eisenlösung bereitet man, indem man 16 Grm. einer essigsauren Eisenoxydylösung von 1,14—1,145 sp. Gew. (liquor ferri oxydati acetici), 16 Grm. krystallisirtes essigsaures Natron und 8 Grm. einer starken Essigsäure in Wasser zum Liter löst. Die Eisenlösung stellt Handtke auf eine Gerbsäurelösung, die 5 Grm. Gerbsäure im Liter enthält.

Bei der Ausführung der Methode bringt man 5 CC. der Gerbsäurelösung in eine halbkugelige Glasschale, die sich auf einer weissen Unterlage befindet, und setzt dann tropfenweise und unter beständiger Bewegung der Gerbsäurelösung die Eisenlösung zu, bis die oben angeordnete Endreaction eintritt.

Mit den obigen Probeflüssigkeiten ermittelte ich nun zunächst das Verhalten der Eisenlösung zur Gerbsäurelösung bei verschiedener Verdünnung. Das Titriren geschah genau nach Handtke's Vorschrift. Das Resultat war folgendes:

Gerbsäurelös.	Wasser.	Verhältniss von Gerbsäure zu Wasser.	Eisenlösung.
CC.	CC.		CC.
5	—	1 : 200	5,0
5	—		5,0
5	—		5,0
5	—		4,9

Gerbsäurelös.	Wasser.	Verhältniss von Gerb- säure zu Wasser.	Eisenlösung.
CC.	CC.		CC.
5	5	1 : 400	6,7
5	5		6,5
5	5		6,5
5	5		6,6
5	10	1 : 800	7,3
5	10		7,3
5	10		7,4
5	10		7,4.

Es wurden also bei verschiedener Verdünnung der Gerbsäurelösung verschiedene Mengen von Eisenlösung verbraucht; man musste demnach auch in demselben Gerbmateriale bei verschiedener Concentration seines wässerigen Auszugs ebenfalls abweichende Resultate erhalten.

Zur Bestätigung wurden von einer Eichenrinde 3 verschiedene Auszüge dargestellt.

1. 20 Grm. Eichenrinde wurden mit Wasser erschöpft, und die filtrirte Lösung auf 1 Liter gebracht. 10 CC. dieser Lösung erforderten:

7,2 CC. Eisenlösung
 7,3 „ „
 7,3 „ „

Im Mittel 7,27 „ „

Als Mittel aus den oben ohne weiteren Wasserzusatz angestellten Versuchen entspricht 1 CC. der Eisenlösung 0,005 Grm. Gerbsäure, woraus sich der Gehalt der Eichenrinde an Gerbsäure zu 18,18% berechnet.

2. 30 Grm. derselben Eichenrinde wurden wie oben behandelt. 10 CC. dieser Lösung erforderten:

9,8 CC. Eisenlösung
 9,9 „ „
 9,9 „ „

Im Mittel 9,87 „ „

Hiernach berechnet sich der Gehalt der Eichenrinde an Gerbsäure zu 16,45%.

3. 40 Grm. derselben Eichenrinde wurden wie oben behandelt. 10 CC. dieser Lösung erforderten:

12,2 CC. Eisenlösung
 12,2 „ „
 12,2 „ „

Im Mittel 12,2 „ „

Der Procentgehalt der Eichenrinde an Gerbsäure ist hiernach 15,20 %.

Die Methode gab mir also keine übereinstimmenden Resultate.

Handtke zeigt in seiner Abhandlung ferner, dass der Niederschlag, den seine Eisenlösung in verdünnter Gerbsäurelösung hervorbringt, eine constante Zusammensetzung hat. Er wusch nämlich den Niederschlag aus und stellte nach dem Trocknen, Glühen und Oxydiren mit Salpetersäure sein Gewicht fest. Er erhielt bei 4 Versuchen mit 0,1 Grm. Gerbsäure.

0,0455	} Grm. Eisenoxyd.
0,0460	
0,0456	
0,0458	

Als ich diese Versuche wiederholte, erhielt ich von 0,05 Grm. Gerbsäure:

0,0232	Grm. Eisenoxyd,
0,0237	„ „

somit Zahlen, die mit den obigen eine gute Uebereinstimmung zeigen.

Bei der Anwendung dieser Methode auf Eichenrindenauszug erhielt ich gleichfalls ein brauchbares Resultat.

30 Grm. Eichenrinde wurden nämlich mit Wasser erschöpft, und die Lösung auf 1 Liter gebracht. 50 CC. dieser Lösung mit Eisenlösung gefällt, filtrirt, getrocknet, geglüht, oxydirt und gewogen gaben 0,0613 Grm. Eisenoxyd, die nach vorstehenden Zahlen 0,1304 Grm. Gerbsäure entsprechen. Die Eichenrinde enthielt demnach 8,69 % Gerbsäure. Nach Loewenthal waren in derselben Eichenrinde 8,67 und 8,75 % Gerbsäure gefunden worden.

IV.

Hammer veröffentlicht (Journal f. prakt. Chemie 1860. 3. p. 159) eine Methode der Gerbsäure-Bestimmung, die sich darauf gründet, dass man aus dem specifischen Gewichte einer wässerigen Gerbsäurelösung direct auf deren Gehalt an Gerbsäure schliessen kann; dass ferner die Gerbsäure aus ihrer wässerigen Lösung durch thierische Haut vollständig entfernt wird, während die Gallussäure und andere aus den Gerbmateriellen ausgezogene Stoffe in Lösung bleiben. Hammer stellte zunächst eine Tabelle auf, nach der man aus dem spec. Gew. einer wässerigen Gerbsäurelösung den Gehalt an Gerbsäure direct ablesen kann.

Man erschöpft nach dieser Methode die Gerbmateriellen mit einem bestimmten Quantum Wasser, ermittelt das spec. Gewicht der Lösung, fällt die Gerbsäure durch in Wasser aufgeweichtes und dann abge-

presstes Hautpulver, filtrirt und bestimmt nochmals das spec. Gewicht. Die Differenz der spec. Gewichte, um die Zahl 1 vergrößert, gibt nach der Hammer'schen Tabelle den Gehalt der Lösung an Gerbsäure an.

Zur Prüfung der Methode wurden 1,5 Grm. Gerbsäure in 150 Grm. Wasser gelöst. Das spec. Gewicht der Lösung war 1,0040. Nachdem man die Gerbsäure mit dem 4 fachen Hautquantum gefällt und filtrirt hatte, war das spec. Gewicht der Lösung 1,0000. Addirt man zu der Differenz die Zahl 1, so erhält man das spec. Gewicht 1,0040, das nach der Hammer'schen Tabelle 1% Gerbsäure entspricht. 150 Grm. Wasser enthielten demnach 1,5 Grm. Gerbsäure.

10 Grm. Sumach wurden nun mit 206,3 Grm. Wasser erschöpft. Die Differenz der spec. Gewichte vor und nach dem Hautzusatz war 0,0025. Hierzu die Zahl 1 addirt, gibt das spec. Gewicht 1,0025, das nach der Tabelle 0,625% Gerbsäure entspricht. Der Procentgehalt des Sumachs an Gerbsäure war demnach 12,89%. Nach Loewenthal waren in demselben Sumach 13,32 und 13,28% gefunden worden.

Diese Methode ruht wohl unstreitig auf einer der richtigsten Grundlagen, da ja auch der kleine Fehler der Loewenthal'schen Methode, hervorgerufen durch die gleichzeitige Oxydation der Gallussäure und anderer in den Absud übergegangener organischer Substanzen, sie nicht trifft. Die Resultate sind, wie aus obigen Analysen hervorgeht, genau. In der Ausführung ist die Methode einfach, und hat in dieser Beziehung nur das Unangenehme, dass die mit Haut gemischten Lösungen der Gerbmaterien langsam filtriren. Man bestimmt daher das spec. Gewicht dieser Lösungen wohl am besten mit dem Pyknometer, da man ja hierzu weniger Flüssigkeit bedarf, als der Cylinder des Araeometers zur Füllung erfordert.

V.

Persoz beschreibt in seinem *Traité de l'impression des tissus* Bd. I p. 282 ein Verfahren der Gerbsäurebestimmung, das auf dem Verhalten einer verdünnten Gerbsäurelösung gegen eine mit Salmiak versetzte Zinnchlorürlösung beruht. Er ermittelt nämlich das Volumen des hierbei entstehenden Niederschlags von gerbsaurem Zinnoxidul und schliesst hieraus auf den Gerbsäuregehalt der angewandten Lösung. Die Probeflüssigkeiten bereitet man:

1. Durch Auflösung von 10 Grm. reiner Gerbsäure in Wasser und Verdünnen zum Liter.

2. Durch Auflösen von 8 Grm. Zinnchlorür und 2 Grm. Salmiak in Wasser und Erhöhen der Lösung auf 1000 CC.

Zur Bestimmung der Gerbsäure in den Gerbmaterien benutzt man Cylinder, die 100theilig graduirt sind. Bei der Ausführung füllt man zunächst 2 dieser Cylinder, jeden mit 100 CC. der Zinnlösung, bringt sodann in den ersten Cylinder 100 CC. obiger Gerbsäurelösung und in den zweiten 100 CC. des wässerigen Auszugs eines Gerbmateriens, von dem 100 CC. einem Grm. des zu untersuchenden Stoffes entsprechen. Nach 10—12stündigem Absitzen liest man die Volumina der Niederschläge ab und berechnet aus ihrer Vergleichung den Procentgehalt des angewandten Stoffes an Gerbsäure.

Hat man z. B. mit reiner Gerbsäure 162 CC., mit Catechulösung 80 CC. Niederschlag erhalten, so ist der Gerbsäuregehalt des Catechus

$$\frac{80. 100}{162} = 49,4\%.$$

Ich bereitete mir zunächst obige Probenflüssigkeiten und stellte damit folgende Versuche an:

1. 10 Grm. Sumach wurden mit Wasser erschöpft und die Lösung auf 1 Liter gebracht.

100 CC. Zinnlösung und 150 CC. Sumachlösung gaben 27 CC. Niederschlag.

100 CC. Zinnlösung, 50 CC. der Gerbsäurelösung und 100 CC. Wasser gaben 72,5 CC. Niederschlag. Der Gerbsäuregehalt des Sumachs ist demnach nach der Formel $\frac{27. 100}{3. 72,5} = 12,4\%$. Nach

Hammer waren in demselben Sumach 12,89% gefunden worden.

2. 10 Grm. Catechu wurden mit Wasser erschöpft, und die Lösung auf 1 Liter gebracht.

100 CC. Zinnlösung, 50 CC. Gerbsäurelösung und 50 CC. Wasser gaben 81 CC. Niederschlag.

100 CC. Zinnlösung und 100 CC. Catechulösung lieferten 80 CC. Niederschlag.

Der Gerbsäuregehalt des Catechu's ist demnach $\frac{80. 100}{2. 81} = 49,4\%$.

Nach Loewenthal waren in demselben Catechu 49,45 und 49,23% gefunden worden.

Dieses Verfahren der Gerbsäurebestimmung gibt also gute Resultate und ist in seiner Ausführung so einfach, dass es für die Praxis wohl zu empfehlen ist. Auch braucht man zu seiner Ausführung keineswegs graduirte Cylinder, da man ja auch das Volumen der Niederschläge leicht in der Weise messen kann, dass man die Höhe des Niederschlages im Cylinder durch eine Marke bezeichnet, nach der

Entfernung des Niederschlages den Cylinder bis zur Marke mit Wasser füllt, und dann das Volumen des Wassers ausmisst. Natürlich hat man die Cylinder sämmtlich von gleicher Weite zu wählen; auch thut man wohl, darauf zu achten, dass die Volumina der Niederschläge nicht zu sehr variiren. Man erhöht also in diesem Fall entweder die Concentration der Auszüge der Gerbmateriellen, oder gibt der Probe Gerbsäure eine grössere Verdünnung. Selbstverständlich muss auch hier der Stand der Flüssigkeiten in den Cylindern ein gleich hoher sein.

Risler-Beunat spricht sich ebenfalls vortheilhaft über diese Methode aus (vergl. diese Zeitschrift 1863. Bd. 2. p. 287), bemerkt aber, dass sie den Besitz mehrerer, genau graduirter Cylinder voraussetze, welcher Einwurf, wie oben gezeigt, von keinem Belang ist. Er modificirt ferner obiges Verfahren gewichtsanalytisch, indem er den Niederschlag von gerbsaurem Zinnoxidul auf bei 100° getrocknetem und gewogenem Filter wägt, dann glüht, mit salpetersaurem Ammonoxydirt, das erhaltene Zinnoxid auf Oxydul berechnet, und letzteres von dem Gesamtgewicht des ursprünglichen Niederschlages abzieht. Aus der Differenz findet er die Menge der Gerbsäure.

Ein Versuch, den ich in dieser Hinsicht mit reiner Gerbsäure anstellte, gab mir ebenfalls ein gutes Resultat.

Es wurden nämlich 0,5 Grm. reiner Gerbsäure in wässriger Lösung mit Salmiak und dann so lange mit Zinnchlorürlösung versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Das Gewicht des bei 100° getrockneten Niederschlages war 0,6257 Grm. — Zinnoxid wurden 0,1385 Grm. erhalten, die 0,1237 Grm. Zinnoxidul entsprechen. Aus der Differenz ergibt sich die Menge der Gerbsäure zu 0,5020 Grm.

VI.

Gerland veröffentlicht eine Methode der Gerbsäurebestimmung (Chemical News 1863 p. 54, diese Zeitschrift Bd. 2. p. 419), die auf der Ausfällung der Gerbsäure durch Brechweinsteinlösung bei Gegenwart von Salmiak beruht. Der Niederschlag ist nach seinen Analysen aus einem Aequivalent Antimonoxyd und 3 Aequivalenten Gerbsäure zusammengesetzt, und hat demnach die Formel $\text{SbO}_3 \cdot 3(\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_{12})$. Gerland gibt ferner an, dass der Niederschlag, den Brechweinsteinlösung in verdünnter Gerbsäurelösung bei Gegenwart von Salmiak hervorbringt, nach dem Umrühren sich schnell absetze und die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar erscheinen lasse, so dass man leicht erkennen könne, ob ein weiterer Tropfen der Antimonlösung noch einen Niederschlag hervorbringe. Er fügt hinzu, dass es ihm weniger schwierig geworden

sei, das Ende dieser Bestimmung zu erkennen, als die Endreaction bei der Schwefelsäurebestimmung mit titrirter Chlorbaryumlösung.

Bei der Ausführung der Methode löst man 2,611 Grm. des bei 100° getrockneten Brechweinsteins in Wasser zum Liter. Jeder CC. dieser Lösung entspricht nach obiger Formel 0,005 Grm. Gerbsäure. Die Auszüge der Gerbmaterien nimmt man zweckmässig von der Concentration, dass das Verhältniss von Gerbsäure zu Wasser wie 1 : 1000 ist.

Bei der Anwendung dieser Methode sowohl auf reine Gerbsäure als auch auf andere Gerbmaterien war es mir unmöglich, die Endreaction zu erkennen. Der Niederschlag zeigte eine schleimige Beschaffenheit und setzte sich erst nach längerer Zeit ab. Kochte ich aber diese Lösungen, so setzte sich der Niederschlag bald ab; immerhin aber war es sogar bei reiner Gerbsäurelösung schwer, den Endpunkt zu treffen, während es mir bei Auszügen von Gerbmaterien, der überstehenden trüben Flüssigkeit wegen, unmöglich war.

Ebenso wollte es mir nicht gelingen, nach Gerland's Angabe die Zusammensetzung des Niederschlags auf gewichtsanalytischem Wege zu bestimmen, da beim Auswaschen des Niederschlags, namentlich gegen das Ende hin, die Waschwasser stets trüb durch's Filter gingen.

Befriedigende Resultate erhielt ich jedoch, als ich die Modification anwandte, die Bödeker bei der Eiweisstitrirung benutzt.

Ich brachte nämlich in mehrere Bechergläser abgemessene Quantitäten des wässerigen Auszugs eines Gerbmateriens und fügte Salmiaklösung zu. Sodann brachte ich zur Flüssigkeit im ersten Becherglase die annähernd berechnete Menge Antimonlösung, die zur Ausfällung der Gerbsäure hinreichend war, filtrirte eine kleine Probe ab und prüfte das klare Filtrat auf Antimon, was sich leicht in der Weise bewerkstelligen liess, dass man einige Tropfen des Filtrats mit einem Stückchen Zink und etwas Salzsäure auf ein Platinblech brachte und erwärmte. Wenn Antimon zugegen war, so zeigte sich auf dem Platinblech ein schwarzer Anflug von metallischem Antimon.*) Erhielt man auf diese Weise eine starke Reaction, so setzte man zur Probe im zweiten Becherglas weniger Antimonlösung, und mehr, wenn das erste Filtrat frei von Antimon war. Auf diese Weise fuhr man fort, bis das Filtrat der letzten Probe nur noch eine sehr schwache Antimonreaction gab, welcher Punkt sich in der Regel nach 5 Versuchen erreichen liess.

*) Diese Zeitschrift 1. 444.

1. 40 Grm. einer Eichenrinde wurden mit Wasser erschöpft und die Lösung auf 1 Liter gebracht. 20 CC. Eichenrindenauszug wurden mit Salmiaklösung und 20 CC. der Gerland'schen Brechweinsteinlösung versetzt. Das Filtrat zeigte eine starke Antimonreaction.

20 CC. Eichenrindenauszug wurden ferner mit Salmiaklösung und dann mit 10 CC. Brechweinsteinlösung versetzt. Das Filtrat gab keine Antimonreaction.

20 CC. Eichenrindenauszug wurden ferner mit Salmiak und 15 CC. Brechweinsteinlösung versetzt. Das Filtrat zeigte eine sehr deutliche Antimonreaction.

20 CC. Eichenrindenauszug wurden mit Salmiaklösung und 12,5 CC. Brechweinsteinlösung versetzt. Das Filtrat war frei von Antimon.

20 CC. Eichenrindenauszug wurden mit Salmiaklösung und 13,75 CC. der Antimonlösung versetzt. Das Filtrat zeigte sehr geringe Antimonreaction.

Jeder CC. obiger Antimonlösung entspricht aber 0,005 Grm. Gerbsäure. Die verbrauchten 13,75 CC. entsprechen demnach 0,06875 Grm. Gerbsäure, woraus sich der Gehalt der Eichenrinde an Gerbsäure zu 8,59 % berechnet. Nach Loewenthal waren in derselben Eichenrinde 8,67 und 8,75 % Gerbsäure gefunden worden.

2. 20 Grm. Sumach wurden mit Wasser erschöpft und die Lösung auf 1 Liter gebracht.

50 CC. dieser Lösung wurden mit Salmiak und Brechweinsteinlösung wie oben versetzt. Beim fünften Versuch mit 26 CC. Brechweinsteinlösung zeigte das Filtrat eine sehr geringe Antimonreaction. Diese 26 CC. Brechweinsteinlösung entsprechen 0,130 Grm. Gerbsäure. Der Procentgehalt des Sumachs an Gerbsäure berechnet sich hiernach zu 13,0 %. Nach Hammer waren in demselben Sumach 12,89 % gefunden worden.