

Die bei der Untersuchung der zersetzenden Agentien des Moorwassers gefundenen Resultate möchte ich in folgenden Sätzen kurz zusammenfassen:

100 ccm Moorwasser des roten und schwarzen Moores in der Rhön sind 0,007 n-HCl sauer; 100 ccm Moorwasser des Paulsborner Moores 0,0063 n-HCl sauer. Im Paulsborner Moorwasser besteht die ganze Acidität aus freier Kohlensäure. Die beim Dialysieren braungefärbten Humuskolloide bleiben diesseits der Membran zurück und reagieren nicht sauer. Das zersetzende Agens im Moorwasser ist in diesem Fall die freie Kohlensäure.

Berlin, November 1909.

Über die Molekulargröße des Tannins;

von

Leo F. Iljin.

Bei der Durchsicht der Resultate, zu welchen die neuesten Untersuchungen über das Tannin geführt haben, lassen sich zwei Schlüsse ziehen. Erstens steht es außer Zweifel, daß in den Sorten des Handelstannins stets ein sehr kompliziertes Gemenge mehrerer Stoffe vorliegt, zweitens kann auf Grund der Ergebnisse, zu welchen die Untersuchungen verschiedener Forscher über diesen Gegenstand geführt haben, auch der Schluß gezogen werden, daß das Tannin als ein sehr unbeständiger Körper angesehen werden muß, unbeständiger, als man früher gedacht hatte. Unter Berücksichtigung dieser Umstände können, wie es scheint, die Widersprüche erklärt werden, denen man in der neueren Literatur über die Eigenschaften und Strukturverhältnisse des Tannins begegnet.

Um aber ein richtiges Bild über die Zusammensetzung und Eigenschaften des Tannins aus derartigen widersprechenden Angaben zu erhalten, ist sowohl das zu beachten, was sich nur auf das Tannin bezieht, als auch die Arbeiten, welche nur

die Spaltungsprodukte des Tannins zum Gegenstand haben oder solche Stoffe, welche im Rohtannin vorkommen, die aber wegen Mangels an Beweismaterial, ob ihnen die Eigenschaften des Tannins zukommen, nicht über jeden Zweifel erhaben sind.

Zu den vielen Fragen, deren Entscheidung als das beste Kriterium für die Klassifikation der Arbeiten über das Tannin in der bezeichneten Richtung angesehen werden kann, gehört die Feststellung der Molekulargröße des Tannins. Diesen Gegenstand verfolgt aber nur eine sehr begrenzte Zahl von Abhandlungen.

So z. B. bestimmte E. Paterno¹⁾ die Molekulargröße des Tannins kryoskopisch in Lösungen von Essigsäure und Wasser. Die von ihm angeführten Größen konnten aber, wie bald darauf J. Ssabanejew²⁾ zeigte, nicht den wahren Tatsachen entsprechen, weil die Versuche unter nicht für das Tannin anwendbaren Bedingungen ausgeführt waren. So erhielt J. Ssabanejew für ein von ihm nach der Methode J. Löwes³⁾ gereinigtes Tannin nach der kryoskopischen Methode, in wäßriger Lösung bestimmt, den Wert 1304 – 1340. P. Walden⁴⁾ erhielt nach der ebullioskopischen Methode, wobei Aceton als Lösungsmittel diente, für ein von ihm gereinigtes Tannin in einem Falle den Wert 1350 – 1560, bei einem anderen Muster wurden Werte erhalten, die annähernd die Hälfte der genannten Zahl erreichten.

Ferner bestimmte A. Vournasos⁵⁾ für ein von ihm aus Tannin hergestelltes Benzoylprodukt nach der kryoskopischen Methode in Äthylbromid die Molekulargröße und erhielt Werte, die denjenigen der Benzoyldigallussäure nahe kamen. Weiter erhielt aber S. J. Lloyd⁶⁾ für Acetyltannin fast dreimal so große Zahlen, wie sie die Formel einer Acetyldigallussäure verlangt. Leider ist die Molekulargröße der von M. Nierenstein⁷⁾ für seine aus Tannin erhaltenen Acetylprodukte nicht bekannt.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 458.

²⁾ Journ. russ. phys. chem. Ges. 22, 102.

³⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 11, 373.

⁴⁾ Ber. 31, 3167.

⁵⁾ A. Vournasos: Le tannin de la noix de galle. Paris 1903, S. 24.

⁶⁾ Chem. News XCVII, S. 133. ⁷⁾ Ber. 43, 628.

Kürzlich zeigte ich¹⁾ aber, daß das von mir nach den verschiedenen Methoden gereinigte Tannin die Zusammensetzung einer Digallussäure nicht besitzt. Bei der Bestimmung der Molekulargröße für von mir gereinigte Tanninmuster erhielt ich gegenwärtig Werte, die die von Ssabanejew und Walden erhaltenen Größen bestätigen.

Es wurden von mir bei der Anwendung der ebullioskopischen Methode im Landsbergerschen, von Mac-Coy veränderten Apparate folgende Werte erhalten:

1. Versuch. Tannin von der Zusammensetzung C 54,44 %, H 3,74 %.
0,98 g Substanz, in 14,62 g Aceton gelöst, gaben eine Erhöhung von 0,07°, demnach $M = 1637$.

2. Versuch. Tannin von der Zusammensetzung C 54,36 %, H 3,36 %.
1,02 g Substanz, in 15,54 g Aceton gelöst, gaben eine Erhöhung von 0,09°, demnach $M = 1247$.

3. Versuch. Tannin von der Zusammensetzung C 53,89 %, H 3,27 %.
0,85 g Substanz, in 15,14 g Aceton gelöst, erhöhten den Siedepunkt um 0,06°, demnach $M = 1600$.

4. Versuch. Tannin von der Zusammensetzung C 54,02, H 3,25 %.
0,75 g Substanz, in 13,64 g Aceton gelöst, erhöhten den Siedepunkt um 0,06°, demnach $M = 1567$.

Wenn man sowohl die von mir für die einzelnen Fraktionen des Tannins erhaltenen Resultate und die Werte, zu welchen die Bestimmung der Molekulargröße verschiedener Tanninmuster geführt haben, in Betracht zieht und auch diejenigen Tatsachen, welche von anderen Autoren bei der Untersuchung des Tannins erhalten worden sind, berücksichtigt, so ist der Schluß erlaubt, daß das Rohtannin, außer Digallussäure und Nierensteins Leukotannin, eine nicht unbedeutende Menge eines wenig erforschten amorphen Körpers, eines Derivates der Gallussäure von komplizierter Zusammensetzung enthält, welchem, meiner Meinung nach, die Bezeichnung Tannin reserviert bleiben sollte.

St. Petersburg, im Juni 1910.

¹⁾ Ber. 42, 1731.