

Da anzunehmen ist, dass auch in cyclischen Verbindungen die Gruppe $\cdot\text{CO}\cdot\text{C}$: die Functionen des Sauerstoffes zu übernehmen vermag, so lassen sich die Cyclohexanoncarbonsäuren, obgleich im engeren Sinne α -Ketosäuren, im weiteren Sinne auch als β -Ketosäuren auffassen, was ihr Verhalten beim Erhitzen zur Genüge erklärt.

Höchst a/M., Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.

177. Otto Schmatolla: Die Bestimmung der am Aluminium gebundenen Säuren.

(Eingegangen am 15. Februar 1905.)

Bis heut scheint man gewöhnt gewesen zu sein, sich zur Bestimmung der Schwefelsäure am Aluminium der gebräuchlichen Normalkalilauge zu bedienen, ohne ihrem Carbonatgehalt besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Und doch ist es ein sehr grosser Unterschied, ob man mit einer kohlenstofffreien¹⁾ oder einer kohlenstoffhaltigen Laugtitrirt, oder ob man gar zu einer reinen Sodalösung übergeht. Die Differenzen werden auch nicht beseitigt, wenn man, wie üblich, das Aluminiumsulfat mit Baryumsalz umsetzt und als Chlorid, Nitrat oder Acetat bestimmt.

20 ccm einer bestimmten Aluminiumsulfatlösung zeigten, mit Baryum gefällt, im Mittel 0.780 Schwefelsäureanhydrid (10 ccm = 1.137 Baryumsulfat), sodass zu ihrer Titration genau 19.5 ccm einer $\frac{1}{1}$ -Lösung nöthig gewesen wären.

Wurde nun diese Aluminiumsulfatlösung nach Verdünnung mit etwa 1–2 Theilen Wasser nacheinander mit den nachstehenden Laugen titrirt, so ergaben 20 ccm die folgenden Werthe:

a) Mit vollkommen reiner, carbonatfreier Aetzkalilauge $\frac{1}{1}$:

1. heiss titrirt = 19.0 ccm; 2. mit Baryumchlorid umgesetzt, kalt 19.0 ccm.

In keinem dieser beiden Fälle waren scharf abgegrenzte Färbungen des Indicators zu erzielen, sodass diese Zahlen nur mit einer Genauigkeit von ca. 0.1 ccm wiedergegeben werden können.

b) Mit einer carbonathaltigen $\frac{1}{1}$ -Lauge, aus käuflichem, reinem Kaliumhydroxyd:

¹⁾ Gyzander: reine Natriumhydroxydlauge von stärkerer Verdünnung der Lösungen ($\frac{1}{3}$); die sich ausscheidenden Niederschläge sind jedoch stets basische Sulfate, keine reinen Aluminiumhydroxyde, deren genauere Zusammensetzung sehr von der Concentration der Lösungen abhängig ist.

3. heiss titrirt = 19.3 ccm; mit Baryumsalz umgesetzt 19.5 ccm.

c) Mit $\frac{1}{10}$ -Sodalösung:

4. heiss titrirt = 19.4 ccm.

Von den obigen Zahlen entsprach dem thatsächlichen Schwefelsäuregehalte am besten die Titration 3 des vermittelst Baryumchlorids hergestellten Aluminiumchlorids, sodass man geneigt ist, diese Methode, die ja thatsächlich wohl am meisten befolgt wird, als genügend sicher hinzunehmen. Aber bei näherer Prüfung zeigt es sich, dass sie nur ein Scheinresultat darstellt, denn wenn der Carbonatgehalt der Normallauge absichtlich erhöht wird, wird sie grösser, denn die Lauge giebt mit dem überschüssigem Baryumchlorid unlösliches Baryumcarbonat, welches besonders gegen die zu Ende der Titration unlöslich ausgeschiedenen basischen Sulfate nicht mehr reagirt. Die Ursachen für diese verschiedenen Resultate liegen auf der einen Seite in der Structur des Aluminiumsulfats, auf der anderen Seite in der Gegenwart der sich bildenden Alkalineutralsalze. Während man durch Einwirkung möglichst von Neutralsalzen freier Aetzalkalien und Ammoniak leicht reines Aluminiumhydroxyd aus dem Aluminiumsulfat herstellen kann, ist dies bei Gegenwart von Neutralsalzen selbst in der Siedehitze und mit starkem Ueberschuss an Hydroxyd nicht möglich. Es bilden sich Gleichgewichtszustände, deren Lage 1. von der Temperatur, 2. von der Base, 3. auch von der Concentration¹⁾ der Lösungen abhängig ist.

Die Wirkung der Neutralsalze bei der Titration des Aluminiumsulfats zeigt sich geradezu augenscheinlich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aluminiumsulfat; selbst in der Siedehitze ist kein reines Aluminiumhydroxyd zu erzielen; erst wenn das gefüllte basische Sulfat vollkommen gewaschen und dann noch einmal mit stark verdünntem Ammoniak gekocht wird, erhält man ein vollkommen schwefelsäurefreies Aluminiumhydroxyd²⁾. Aus den vorgeführten Titrationen zeigt es sich, dass gerade die Alkalihydroxyde durch die Gegenwart ihrer Neutralsalze in ihrem Reactionswerthe sehr stark Einbusse erleiden und zwar bedeutend stärker als die Carbonate. Diese Erscheinung kann nur darin ihre Erklärung finden, dass durch das entstandene Alkalineutralsalz das hinzugefügte Alkalihydroxyd

¹⁾ Auch in verdünnteren Lösungen.

²⁾ Auf diese Weise lässt sich der Schwefelsäuregehalt der ausgeschiedenen basischen Sulfate am bequemsten und auch genauesten bestimmen: man erhitzt das ammoniakalische Filtrat mit etwas Salzsäure, worauf sich Spuren Silicate ausscheiden, und fällt darauf die Schwefelsäure mit möglichst der gerade nöthigen Menge Baryumsalz, um die Menge des Waschwassers (verdünnte Ammoniumchloridlösung) einschränken zu können.

unter Bildung von basischem Salz, z. B. basischem Kaliumsulfat, eine relativ starke Bindung erfährt.

Steigert man den Zusatz der reinen Alkalihydroxydlauge unter Kochen, bis zu einem reichlichen Ueberschuss, so wird das ausgeschiedene basische Aluminiumsulfat noch etwas weiter attackirt, und bei einer Rücktitration mit $n/1$ -Säure erhält man gleiche Werthe wie beim Gebrauch von Soda ohne Rücktitration. Mit ungleich besserem Erfolge lassen sich zur Bestimmung der Säuren am Aluminium die Alkalicarbonate anwenden, durch deren Verhalten die obigen Schlüsse ihre Bestätigung finden. Allerdings ist auch hier die Umsetzung des Sulfats keine vollkommene, selbst nicht bei Gegenwart eines reichlichen Ueberschusses an Carbonat; aber zunächst ist die Reaction stets eine constante, da immer ca. $1/149$ des Gesamtschwefelsäuregehaltes¹⁾ aus dem vollwerthigen Aluminiumsulfat $Al_2O_3(SO_3)_3$ oder ein Rest von $(SO_3)_2$ $1/48$ unzersetzt bleibt, und ferner ist die Reaction gegen den Indicator unter gewissen Bedingungen sehr deutlich und scharf abgegrenzt. Die neutralen Alkalisalze haben nicht die Neigung, mit den Alkalicarbonaten Doppelsalze zu bilden, daher wird die Soda durch die Gegenwart des entstandenen Natriumsulfats bedeutend weniger in ihrem Reactionswerth behindert.

Wenn man die Sodalösung nach und nach der von Anfang an siedend heissen Sulfatlösung zusetzt, ist die Reaction gegen den Indicator sehr beachtenswerth. Die Endreaction tritt aus der farblosen Lösung beim intensiven Sieden durch eine deutliche Rothfärbung hervor, wie sie bei Anwendung von Hydroxydlauge nicht zu erzielen ist, und auch eine Rücktitration giebt scharf unterschiedene Färbungen. Hatte man dagegen die grössere Menge der Sodalösung zuerst kalt zugesetzt, so tritt schon 0.2—0.3 ccm vor der eigentlichen Endreaction eine stärker werdende Rothfärbung auf infolge Bildung von reichlicheren Mengen von Aluminiumcarbonaten. Der zurückgebliebene Schwefelsäurerest in dem ausgeschiedenen basischen Aluminiumsulfat kann durch Zusatz von Baryumchlorid nach beendeter Titration umgesetzt werden (auf 1 g Aluminiumsulfat = 1.5 g $BaCl_2$), doch muss die Lösung in diesem Falle durch sehr intensives Sieden von Kohlensäure befreit werden, denn auch das ausgeschiedene Aluminiumoxyd hält sehr hartnäckig Kohlensäure zurück, welche bei der Umsetzung mit Baryumchlorid eine entsprechende Menge Aluminiumchlorid mehr ergiebt. Die vorher rothe Lösung wird bei Zusatz des Baryumchlorids vollkommen entfärbt, worauf mit $n/1$ -Aetzlauge kalt weiter titrirt wird.

¹⁾ 20 ccm der Aluminiumsulfatlösung ergaben in diesem Falle ein basisches Al-Sulfat, das, nach der vorhergenannten Methode geprüft, 0.016 bis 0.018 g Baryumsulfat = 0.0028 g SO_3 aufwies.

War die Reaction richtig, so werden nur wenige Tropfen — ca. 1 pCt. der Anzahl Cubiccentimeter vorher verbrauchter $\frac{1}{1}$ -Sodalösung — genügen, um wieder Rothfärbungen hervorzurufen: bei 19.3 ca. 0 20 ccm Aetzlauge. Während es bei der beschriebenen Titration mit Sodalösung möglich ist, durch eine nachfolgende Umsetzung vermittelt Baryumsalz die Zersetzung des basischen Aluminiumsulfats bezw. Chlorids indirect durch Aetzlauge zu Ende zu führen, so gelingt dies nicht, wenn man das Aluminiumsulfat vor der Titration mit Baryumchlorid behandelt (vergl. a, No. 2). Es tritt durch Bildung eines basischen Aluminiumchlorids (Oxychlorid) gleichfalls ein Gleichgewichtszustand vor der vollkommenen Umsetzung auf; denn die basischen Chloride des Aluminiums sind wohl in reinem Wasser löslich, jedoch nicht in der Kochsalzlösung, die sich während des Titirens bildet, und in Folge dessen verhalten sie sich fast ebenso indifferent, wie vorher die basischen Sulfate.

Werden die nach der Titration ausgeschiedenen basischen unlöslichen Aluminiumsulfate mit Baryumchlorid umgesetzt, so werden sie gleichzeitig aufgeschlossen; es entstehen keine dem basischen Aluminiumsulfat entsprechend aufgebauten Aluminiumoxychloride, in welchem z. B. das Chlor so stark verdichtet ist, dass es durch Silbernitrat nicht mehr gefällt wird (vergl. Eisenoxychloridlösungen!); sondern es entstehen bei dieser Umsetzung, da sich auch kein basisches Baryumsulfat bilden kann, Aluminiumchlorid, Al_2Cl_6 , und feuchtes Aluminiumhydroxyd, $Al_2O_3(H_2O)_x$; als Beispiel diene die Umsetzung des feuchten, basischen Aluminium- $\frac{1}{3}$ -sulfats mit Baryumchlorid: $3 Al_2O_3 \cdot SO_3(H_2O)_x + 3 BaCl_2 = 3 BaO \cdot SO_3 + Al_2Cl_6 + 2 Al_2O_3(H_2O)_x$. Durch längere Einwirkung des Aluminiumchlorids auf das Aluminiumhydroxyd würde erst wieder das basische Chlorid, $2 Al_2O_2Cl_2(H_2O)_x$, entstehen, das mit reinem Wasser opalisirende Lösungen giebt¹⁾.

Das Verhalten der gewöhnlichen, carbonathaltigen Normallaugen bei der Titration von Aluminiumsulfat (Titrationen 3) wird nach diesen Erklärungen durch deren Carbonatgehalt bestimmt.

Es ergibt sich, dass die zuverlässigste Methode der Bestimmung der Säuren am Aluminium diejenige mit Sodalösung ist, indem man von Anfang an in der Siedehitze titirt, gegen Ende unter verstärktem Sieden bis zur deutlichen Rothfärbung des Phenolphtha-

¹⁾ Die oben gewonnenen Niederschläge von reinem Aluminiumhydroxyd geben in reinem Wasser bereits mit sehr geringen Spuren Salzsäure opalisirende Lösungen.

leins¹⁾, nöthigenfalls unter darauffolgender Rücktitration mit einer Säure. Beim Sulfat trägt man der unvollkommenen Zersetzung dadurch Rechnung, dass man, sofern man ein neutrales Aluminiumsulfat titrirt, die Anzahl der verbrauchten Cubiccentimeter um $\frac{1}{140}$ erhöht²⁾. Bei den Acetaten, Nitraten und Chloriden ist in Folge der Flüchtigkeit der Säuren von vornherein ein Ueberschuss an Soda angesagt, der zurücktitrirt wird; es ist aber auch hierbei zu berücksichtigen, dass auch diese aus ihrer Herstellung basisches Sulfat enthalten können, welches sich wie oben zu erkennen giebt und häufig unzersetzt bleibt³⁾. Der Zusatz von Phenolphthalein muss reichlich geschehen, auf 1 g Sulfat und ca. 30 ccm Lösung ca. 10—15 Tropfen (1—100 sol)⁴⁾.

178. J. Herzig und R. Tscherne: Ueber methylites Tannin.

(Eingegangen am 25. Februar 1905.)

Die frühere Auffassung des Tannins als Digallussäure kann man wohl, namentlich mit Rücksicht auf die neueren Arbeiten von Walden⁵⁾, als nicht mehr wahrscheinlich bezeichnen. Andererseits ist sie vorläufig durch keine andere ersetzt, ja es war bis jetzt nicht einmal die Aufstellung einer einwandfreien Bruttoformel des Tannins möglich. Wie aus unserer letzten Publication über Gallo- und Reso-Flavin⁶⁾ zu ersehen ist, haben wir die Beobachtung machen können, dass diese complicirten Körper sich mit Diazomethan vollkommen

¹⁾ Zu beachten ist dabei die Alkalität der Bechergläser, besonders, wie beobachtet werden konnte, beim Sieden eines Natriumsalzes in einem Kaliglas. Besonders wenn zu Ende der Titration die Lösung bei anhaltend starkem Kochen fortschreitend kräftig roth wird, liegt ein Alkali abgebendes Glas vor, und die Resultate können bei den obigen Mengen um 0.2 ccm zu niedrig ausfallen. Die Endreaction ist deutlich rosa und wird in fehlerlosem Jenaer Glas auch bei minutenlangem Sieden nur wenig dunkler.

²⁾ Die angegebene Correctur durch Erhöhung der Anzahl Cubiccentimeter um ca. 0.75 pCt. ist als sicherer vorzuziehen, da bei der Nachtitration meist zu viel gefunden wird (vergl. vorher).

³⁾ Z. B. bei den Acetaten in concentrirteren basischen Lösungen.

⁴⁾ Bei Gegenwart von Neutralsalzen giebt Phenolphthalein mit Aluminiumhydroxyd keinerlei Färbung, nur in durchaus reinem Wasser macht sich mit Phenolphthalein eine sehr schwache Rothfärbung des ausgeschiedenen Aluminiumhydroxyds bemerkbar.

⁵⁾ Diese Berichte **30**, 3151 [1897]; **31**, 3169 [1898].

⁶⁾ Monatsh. für Chem. **25**, 603 [1904].