

gewaschen und zuerst auf Ton, dann im Vakuum über Schwefelsäure sehr gut getrocknet wird. 5 g des Bleisalzes werden in 100 ccm völlig trockenem Äther unter Turbinieren suspendiert, und in diese Suspension wird unter Vermeidung des Zutritts von Luftfeuchtigkeit und unter Eiskühlung mit Phosphorpentoxyd getrockneter Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Dann wird filtriert und der Rückstand noch 4—5-mal in der gleichen Weise mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die vereinigten ätherischen Filtrate werden im Schwimmexsiccator im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Dabei hinterbleibt ein Öl, das nach etwa 15-stündigem weiterem Evakuieren im Dunkeln zu weißen Krystallen erstarrt, die bei 39—40° schmelzen und an der Luft sehr rasch zu einem dunkeln Öle zerfließen. Ausbeute ist sehr gering.

0.2263 g Sbst.: 0.4890 g CO₂, 0.0888 g H₂O. — 0.2182 g Sbst.: 33.4 ccm N (22.5°, 753 mm).

C₈H₆O₂N₂. Ber. C 59.27, H 3.70, N 17.29.

Gef. » 58.92, » 4.36, » 17.14.

380. Wilhelm Steinkopf und Johann Sargarian: Über die Zusammensetzung des Tannins.

[Aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 25. September 1911.)

Vor zwei Jahren hat L. F. Iljin¹⁾ eine Reihe Handelstannine auf verschiedenen Wegen gereinigt und die Elementarzusammensetzung dieser gereinigten Tannine bestimmt. Dabei erhielt er Durchschnittswerte von C = 54.13 % und H = 3.22 %, während sonst im allgemeinen von den verschiedensten Chemikern viel niedrigere Werte für Kohlenstoff gefunden wurden²⁾, und er schloß hieraus, daß das Tannin mit der Digallussäure, die 52.13 % C und 3.41 % H verlangt, nicht, wie Nierenstein angibt, identisch sein könne. Auf den Irrtum, der ihm dabei bezüglich der Nierensteinschen Auffassung des Tannins unterlaufen ist, hat Nierenstein²⁾ selbst schon hingewiesen. Obwohl nun bei derartigen amorphen Körpern, wie auch Nierenstein betont²⁾, Elementaranalysen nicht von ausschlaggebender Bedeutung sind, waren die von Iljin gefundenen Werte im

¹⁾ Iljin, B. 42, 1731 [1909].

²⁾ Nierenstein, B. 42, 3553 [1909]; s. a. Nierenstein, Chemie der Gerbstoffe, Samml. chemischer und chemisch-techn. Vortr. 15, 219 [1910].

Gegensatz zu den übrigen doch so merkwürdig und übereinstimmend und sprächen, wenn sie richtig wären, doch so sehr gegen die Nierensteinsche Auffassung des Tannins als eines Gemisches von Digallussäure und Leukotannin, daß wir zur Klarlegung dieser Verhältnisse eine Wiederholung der Iljinschen Versuche für zweckmäßig gehalten haben. Wir haben daher in ganz gleicher Weise Handelstannine verschiedener Herkunft nach den verschiedenen, auch von Iljin benutzten Methoden gereinigt und ihre Elementarzusammensetzung bestimmt. Wie aber aus unseren Versuchen hervorgeht, konnten die Angaben Iljins in keiner Weise bestätigt werden; die von uns erhaltenen Werte — im Mittel wurden gefunden $C = 52.69\%$ und $H = 3.77\%$ — stimmen vielmehr recht gut mit den auch sonst erhaltenen überein.

I. Angewandt: Gerbsäure »Kahlbaum«. Gereinigt nach der von Iljin¹⁾ modifizierten Waldenschen Methode mit Amylalkohol. Bei der Reinigung von zweimal 5 g Tannin wurden folgende sechs Fraktionen erhalten: I = 2.7 g, II = 2 g, III = 3.2 g, IV = 2.3 g, V = 0.65 g, VI = 0.5 g. Analysiert wurde Fraktion IV.

0.4425 g Sbst.: 0.8578 g CO_2 , 0.1533 g H_2O .

Gef. C 52.87, H 3.85.

II. Angewandt: Acid. tannic. puriss. leviss. von Th. Schuchardt; ebenfalls gereinigt nach der Methode von Walden. Aus zweimal 5 g Tannin wurden folgende Fraktionen erhalten: I = 0.9 g, II = 2.1 g, III = 1 g, IV = 0.6, V = 0.7 g, VI = 0.03 g. Analysiert wurde Fraktion III.

0.1573 g Sbst.: 0.3036 g CO_2 , 0.0539 g H_2O . — 0.1567 g Sbst.: 0.3027 g CO_2 , 0.0527 g H_2O .

Gef. C 52.64, 52.68, H 3.87, 3.74.

III. Angewandt: Acid. tannic. leviss. puriss. Ph. G. V. extraf. von Schering; gereinigt nach der Methode von Rosenheim und Schidrowitz²⁾.

50 g Tannin wurden in 250 ccm wasserfreiem Alkohol gelöst und die Lösung mit 500 ccm wasserfreiem Äther versetzt. Dabei schieden sich keine Flocken aus. Als dann nach der Angabe von Iljin mit 50 ccm Wasser kräftig geschüttelt wurde, entstand keine Schichtentrennung, sondern die Flüssigkeit blieb durchaus homogen. Erst nach Zugabe von weiteren 100 ccm Wasser trat Bildung zweier Schichten ein. Die Weiterbehandlung geschah dann nach der von Iljin gegebenen Vorschrift. Dabei entstanden schließlich

¹⁾ Iljin, loc. cit. Es wurden stets genau die von Iljin angegebenen Reinigungsmethoden verwandt, nur bei der Reinigung nach Rosenheim und Schidrowitz wurde ein wenig abgewichen. Die erhaltenen Produkte waren stets aschefrei.

²⁾ Iljin, loc. cit. S. 1733; Soc. 73, 882 [1898].

im Scheidetrichter drei Schichten, deren untere, die übrigens nicht sirupös war, über Schwefelsäure eingedunstet wurde.

0.4221 g Sbst.: 0.8150 g CO₂, 0.1418 g H₂O.

Gef. C 52.66, H 3.73.

IV. Angewandt: Acid. tannic. leviss. puriss. von E. Merck; gereinigt nach der von Iljin angegebenen Chlornatrium-Methode¹⁾.

0.1689 g Sbst.: 0.3260 g CO₂, 0.0596 g H₂O. — 0.2396 g Sbst.: 0.4634 g CO₂, 0.0837 g H₂O.

Gef. C 52.64, 52.74, H 3.92, 3.88.

V. Angewandt: Tannin in Flocken, prima. Ph. G. IV von E. de Haën; ebenfalls nach der Chlornatrium-Methode gereinigt.

0.3258 g Sbst.: 0.6275 g CO₂, 0.1123 g H₂O. — 0.2140 g Sbst.: 0.4149 g CO₂, 0.0717 g H₂O.

Gef. C 52.53, 52.87, H 3.83, 3.72.

VI. Angewandt: Tannin in Flocken, prima. Ph. G. IV von E. de Haën; gereinigt nach der von Iljin²⁾ angegebenen Chloroform-Methode.

0.4424 g Sbst.: 0.8543 g CO₂, 0.1418 g H₂O. — 0.2113 g Sbst.: 0.4083 g CO₂, 0.0696 g H₂O.

Gef. C 52.66, 52.70, H 3.56, 3.66.

381. Arthur Stähler und Fritz Bachran: Zur Kenntnis des Titans.

[Vierte Mitteilung.]³⁾

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. Juli 1911; vorgetragen in der Sitzung vom 10. Juli 1911 von A. Stähler.)

I. Über die Darstellung von Titanmetall aus Titanchlorid.

In der dritten Mitteilung zur Kenntnis des Titans haben Stähler und Goerges einen Weg, größere Mengen wasserfreien Titanchlorids, TiCl₃, im Laboratorium darzustellen, angegeben. Das Trichlorid diente dann zur Gewinnung des bis dahin nur wenig untersuchten Titandichlorids, TiCl₂. Am Schluß der Arbeit wurde auf die Möglichkeit hingewiesen, daß vielleicht aus dem Dichlorid durch weitere Reduktion metallisches Titan erhalten werden könnte.

Wir haben nun die Arbeit von Stähler und Goerges fortgesetzt und sind — nach Anbringung einiger Verbesserungen der

¹⁾ Iljin, loc. cit. S. 1734.

²⁾ Iljin, loc. cit. S. 1734.

³⁾ Vgl. Stähler, B. 37, 4405 [1904]; Stähler und Wirthwein, B. 38, 2620 [1905]; Stähler und Goerges, B. 42, 3200 [1909].