

117. S. Krishna und Nathu Ram: Bestimmung der Gerbsäure.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität d. Panjab, Lahore, Indien.]

(Eingegangen am 9. Januar 1928.)

Unter den verschiedenen Methoden, die zur Bestimmung der Gerbsäure vorgeschlagen worden sind, gelten die von Löwenthal¹⁾ und Procter²⁾ als die besten. Die Genauigkeit dieser Methoden ist jedoch bereits von Sisley³⁾ in Zweifel gezogen worden, der gegen die Löwenthalsche Methode vor allem den Einwand erhob, daß sie bei Gegenwart organischer Verunreinigungen (Farbstoffe u. dergl.), wie sie stets in Gerbmaterien vorhanden sind, nicht anwendbar sei. Vertrauenswürdiger Resultate könne man jedoch erzielen, wenn man das Tannin zunächst als Zinksalz fälle, aber auch unter diesen Bedingungen könnten Verunreinigungen gleichzeitig mit dem Zinksalz gefällt werden. Die Methode Procters ist von Muntz und Ramspacher⁴⁾ aus dem Grunde kritisiert worden, weil das Hautpulver erhebliche Mengen von Gallussäure, Chlorwasserstoff und anderen freien Säuren adsorbieren. Auch nach Ruoss⁵⁾ ist die Methode nicht zur Gerbsäure-Bestimmung geeignet, weil Hautpulver saure Farbstoffe, wie z. B. das Kastanienbraun, adsorbiert.

Im Hinblick auf die geschilderten Übelstände der älteren Verfahren erschien es geboten, nach einer neuen Methode zu suchen, die genauere und zuverlässigere Resultate geben würde; außerdem galt es, den Zeitbedarf gegenüber den bisherigen Methoden zu verringern. Das Prinzip unserer Arbeitsweise ist, daß Gerbsäure in saurer Lösung von überschüssigem Titantrichlorid als orangefarbener Niederschlag gefällt wird, und daß man den nicht in Reaktion getretenen Überschuß an $TiCl_3$ mittels einer Eisenalaun-Lösung von bekannter Stärke zurückmessen kann. Die Menge der vorhandenen Gerbsäure läßt sich dann aus dem Betrage an Titantrichlorid berechnen, der zu ihrer vollständigen Ausfällung benötigt wurde.

Das Titantrichlorid gibt zwar auch mit anderen Oxy-säuren — z. B. mit Gallussäure, Salicylsäure, Mandelsäure — Niederschläge; diese Fällungen sind aber in verd. Salzsäure löslich, während der Gerbsäure-Niederschlag unter diesen Bedingungen nicht gelöst wird. Die neue Methode bleibt mithin unter geeigneten Verhältnissen auch dann verwendbar, wenn die Gerbsäure mit anderen Oxy-säuren gemischt ist.

Für Vergleichszwecke wurde die Gerbsäure auch nach dem Hautpulver-Verfahren bestimmt; hierbei zeigte es sich, daß diese Methode nur 90% der wirklich vorhandenen Gerbsäure anzeigt, und daß sie außerdem dann nicht anwendbar ist, wenn es sich um Gemische von Gerb- und Gallussäure handelt, weil die Gallussäure ebenso wie die Gerbsäure vom Hautpulver adsorbiert wird und dadurch zu erheblichen Irrtümern Anlaß gibt.

Es wurde dann auch versucht, die neue Methode zur Bestimmung der Tannine in Auszügen aus den Rinden verschiedener Pflanzen zu verwerten, in welchen sowohl Gerbstoffe, wie Nicht-Gerbstoffe vorhanden sind. Die Nicht-Gerbstoffe, die hauptsächlich aus einem Gemisch von Oxy-säuren bestehen, werden zwar beim Zufügen der $TiCl_3$ -Lösung gleichzeitig

1) Ztschr. analyt. Chem. **16**, 33, 48.

2) Chem. News **36**, 58.

3) Bull. Soc. chim. France [3] **9**, 755—772.

4) Bull. Soc. chim. France [4] **11**, 24.

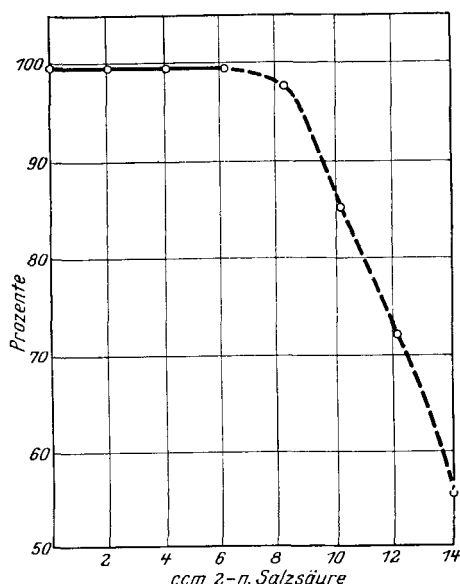
5) Ztschr. analyt. Chem. **135**, 689—691 [1902].

mit den Tanninen gefällt; da die betr. Niederschläge jedoch in Salzsäure von passender Verdünnung löslich sind, so läßt sich der Prozentgehalt an wirklichen Gerbstoffen leicht berechnen, wenn man hierbei die Annahme macht, daß die Molekulargewichte der käuflichen Tannine im wesentlichen einander gleich sind.

Die Stärke der hinzugefügten Salzsäure erwies sich bei diesen Versuchen als von besonderer Wichtigkeit. Bei Bestimmung der reinen Gerbsäure ergab sich, daß 2-n. Salzsäure bis zu einer gewissen Grenze ohne Einwirkung auf das Titantannat ist, daß aber der Niederschlag unter Entstehung von Titantrichlorid in Lösung zu gehen beginnt, sobald man diese Grenze überschreitet. Verwendet man stärkere als 2-n. Säure, so löst sich das Titantannat in viel größerem Umfange, als dies bei der gleichen Menge hinzugefügter 2-n. Säure der Fall sein würde. Es ist demnach klar, daß die Stärke der Säure mehr als ihre Menge für die Auflösung des Titantannats verantwortlich zu machen ist. Dies geht aus den Kurven I und II, sowie aus den in Tabelle V (a und b) zusammengestellten Ergebnissen klar hervor.

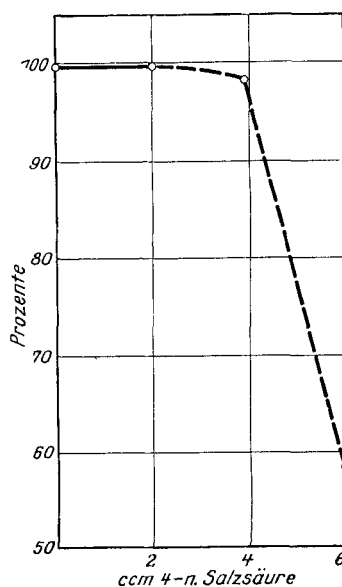
Kurve Ia.

Einfluß von 2-n. Salzsäure
auf das Titantannat.



Kurve Ib.

Einfluß von 4-n. Salzsäure
auf das Titantannat.

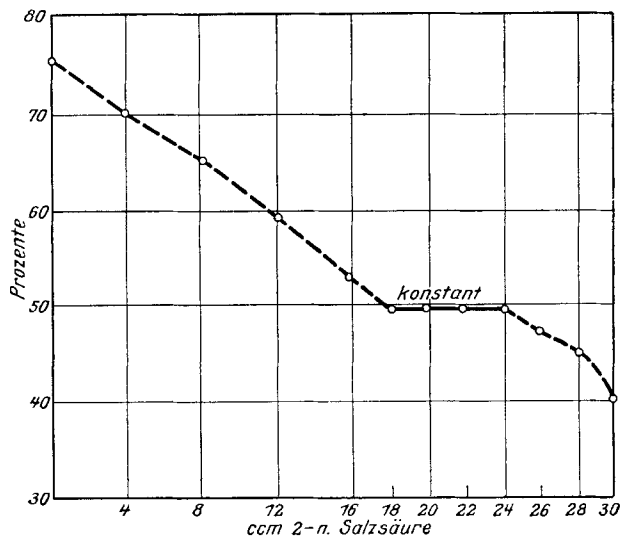


Ein ähnlicher Einfluß der Salzsäure-Konzentration trat auch bei Gemischen von Gerbsäure mit anderen Oxy-säuren zutage. Die Menge der zugefügten Salzsäure läßt sich jedoch so bemessen, daß das Titangallat, Titansalicylat usw. mehr oder weniger vollständig in Lösung gehen, während das Titantannat noch unangegriffen bleibt. Mit Hilfe einer 50-proz. Mischung von Gerb- und Gallussäure, die durch Auflösen von je 2 g dieser Säuren in 1 l Wasser hergestellt war, wurde ermittelt, daß diejenige Menge Salzsäure, die zum vollständigen Lösen des Titangallats er-

forderlich ist, 18–24 ccm der 2-n. Säure entspricht. Bleibt man innerhalb dieser Grenzwerte, so erhält man für die Gerbsäure konstante Zahlen; wird mehr Säure hinzugefügt, so beginnen, wie Kurve II zeigt, die Gerbsäure-Werte regelmäßig abzunehmen.

Kurve II.

Einfluß von 2-n. Salzsäure auf Gemische von Titanatannat und -gallat.



Einem ähnlichen Einfluß der Salzsäure begegnet man auch, wenn die Säure zu dem mit TiCl_3 ausgefällten Gerbstoff-Gemisch der Extrakte aus *Acacia Arabica* und *Myrobalanen* hinzugefügt wird. Innerhalb der Spanne von 16–22 ccm 2-n. Salzsäure bleiben die Prozentzahlen für die Gerbstoffe konstant, während bei weiterer Zugabe von Säure der Niederschlag allmählich in Lösung zu gehen beginnt.

In Analogie zu den organischen Titansalzen, wie z. B. dem Kalium-titan-citrat, $\text{TiO}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{K})_2 + \text{H}_2\text{O}$, Kalium-titan-muconat, $\text{TiO}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5\text{K})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, und Kalium-titan-tartrat, $\text{TiO}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6\text{K})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, die von Henderson, Orr und Whitehead⁶⁾ dargestellt worden sind, ergab sich die Zusammensetzung des bei der Einwirkung von Titantrichlorid auf Gerbsäure entstehenden Niederschlages zu $\text{TiO}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_9)$. Für die Analyse wurde der HCl- und TiCl_3 -freie Niederschlag in einem elektrischen Ofen bei 50–60° getrocknet und dann noch 4–5 Tage im Vakuum-Exsiccator aufbewahrt, bis Gewichtskonstanz erreicht war. Eine abgewogene Menge des Niederschlages wurde dann noch bei 110° weiter getrocknet; da hierbei aber kein Gewichtsverlust eintrat, erscheint der Schluß berechtigt, daß Krystallwasser nicht vorhanden ist. Hiernach wurde eine abgewogene Menge im Platintiegel verglüht; aus dem Gewicht des Rückstandes, der aus TiO bestand, ließ sich dann der Prozentgehalt an Titan berechnen, der mit dem theoretischen Wert gut vergleichbar befunden wurde.

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 1899, 556.

Schon weiter oben bei Besprechung des Verhaltens der aus Gerb- und Gallussäure oder aus Gerb- und Salicylsäure bestehenden Gemische wurde erwähnt, daß innerhalb gewisser Grenzen der HCl-Konzentration sich für die Gerbsäure konstante Zahlen ergeben. Der unter den in Rede stehenden Bedingungen gefällte Niederschlag wurde isoliert und wie soeben beschrieben analysiert. Hierbei ergab sich für das Titan ein mit dem theoretischen übereinstimmender Wert. Es ist also hieraus zu schließen, daß der Niederschlag ausschließlich aus Titanatannat und nicht aus einem Gemisch von Titanatannat mit Titansalicylat bestand.

Die Zusammensetzung des beim Verglühen hinterbliebenen Rückstandes wurde durch Verschmelzen mit Natriumcarbonat und Lösen der Masse in starker Schwefelsäure ermittelt. Die Titansäure wurde dann durch Zufügen einer Lösung von Natriumacetat in Essigsäure ausgefällt. Nach dem Trocknen wurde der Niederschlag verglüht und der Prozentgehalt an Titan berechnet: Gef. Ti 11.85%, ber. Ti 12.45%. Diese Analyse zeigt, daß die Zusammensetzung des verglühten Rückstandes TiO und nicht TiO₂ ist, welches 9.55% Ti erfordern würde. Das Vorhandensein von TiOCl₃ ließ sich dadurch ausschließen, daß die Probe auf Chlor negativ ausfiel.

Im Anschluß hieran wurde noch der Einfluß der Temperatur auf die Fällung des Titanatannates untersucht. Die Versuche wurden zunächst bei Zimmer-Wärme (22°) ausgeführt; es zeigte sich aber, daß bei dieser Temperatur nur 62% der Gerbsäure mit dem Titantrichlorid reagierten. Mit steigender Temperatur traten aber immer mehr Anteile in Reaktion, so daß schon bei 40—50° die Fällung vollständig wurde.

Beschreibung der Versuche.

Bereitung und Einstellung der Titantrichlorid-Lösung: Die zu verwendende TiCl₃-Lösung kann in der üblichen Weise dargestellt und aufbewahrt werden, zu achten ist nur auf die Menge der hinzuzufügenden Salzsäure. Am besten gibt man 2 Vol. reiner, eisen-freier, konz. Salzsäure zu 1 Vol. TiCl₃-Lösung hinzu, weil die Lösung sonst die Neigung zeigt, sich beim Stehen zu zersetzen. Wenn das Gemisch aber eine so große Menge HCl enthält, bildet sich kein Niederschlag von Titanatannat. Dies beruht wahrscheinlich darauf, daß die Gerbsäure durch den Überschuß an starker Salzsäure zu Gallussäure hydrolysiert wird. Dem kann man jedoch dadurch vorbeugen, daß man die überschüssige Säure mit Alkalien — am besten mit Ammoniumcarbonat — neutralisiert, bevor man die TiCl₃-Lösung der zu untersuchenden Flüssigkeit zusetzt. Zur Einstellung der TiCl₃-Lösung wird am vorteilhaftesten ein reines Ferro-ammoniumsulfat verwendet, das man mit einer Kaliumpermanganat-Lösung von bekanntem Gehalt zum Ferrisalz oxydiert. Das Fe(III)-Eisen wird dann mit Titantrichlorid titriert unter Anwendung von Rhodankalium als Indicator. Will man die Notwendigkeit umgehen, das Ferro-ammoniumsulfat für jede einzelne Einstellung der TiCl₃-Lösung mit KMnO₄ zu oxydieren, so ist es am besten, sich eine größere Menge Eisenalaun-Lösung zu bereiten, die ungefähr 14—15 g des Salzes im Liter enthält, und die so stark mit Schwefelsäure angesäuert wird, bis sie eine hell strohgelbe Farbe angenommen hat. Durch genaues Messen desjenigen Volumens der eingestellten Titantrichlorid-Lösung, das erforderlich ist, um 10 ccm dieser Eisenalaun-Lösung zu reduzieren, kann man dann — wieder unter Verwendung von Rhodankalium als Indicator — deren Stärke bestimmen.

Indicator: Das direkte Zufügen des als Indicator zu verwendenden Kaliumrhodanids zu der Titantrichlorid-Lösung stört in keiner Weise die Schärfe der Reaktion und ist viel bequemer. Zu beachten bleibt jedoch, daß der Indicator in beträchtlichem Überschuß anzuwenden ist, da das Ferrirhodanid durch die stark saure Lösung entfärbt wird.

Ammoniumcarbonat: Es wurde ein reichlicher Vorrat an einer $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung, die 88 g des Salzes im Liter enthielt, dargestellt und in einem gut verschlossenen Gefäß aufbewahrt. Diejenige Menge des Reagens, die bei den einzelnen Bestimmungen den Gerbsäure-Lösungen und den anderen gerbsäure-haltigen Gemischen hinzugesetzt werden mußte, wurde durch Titrieren gegen eine Salzsäure-Lösung ermittelt, die den gleichen Betrag an Säure enthielt, welcher der TiCl_3 -Lösung zugesetzt worden war.

Bestimmung der Gerbsäure.

2 g reiner (analysierter) Gerbsäure von Kahlbaum wurden in destilliertem Wasser aufgenommen und die Lösung zum Liter aufgefüllt. Zu 10 ccm dieser Lösung wurden dann ein Überschuß an Titantrichlorid-Lösung und 4 ccm der Ammoniumcarbonat-Lösung (die erforderlich sind, um den Salzsäure-Überschuß in der TiCl_3 -Lösung zu neutralisieren) hinzugefügt. Es bildet sich dann ein orangeroter Niederschlag von Titanantannat; um seine Ausfällung zu vervollständigen, erwärmt man auf 40–50°. Hiernach kühlt man wieder ab und filtriert in ein Gefäß hinein, durch welches ein ununterbrochener Strom von Kohlendioxyd hindurchgeleitet wird. Der Niederschlag wird gut ausgewaschen, das Filtrat mit einem großen Überschuß an Kaliumrhodanid versetzt und dann mit Ferroalaun zurücktitriert. Aus dem Verbrauch an letzterem ergibt sich derjenige Betrag an TiCl_3 , der von der Gerbsäure gebunden wurde. Da die Stärke der TiCl_3 -Lösung schon vorher ermittelt worden ist, kann man die vorhandene Menge Gerbsäure nunmehr nach der gewöhnlichen Methode berechnen.

Beispiel: 10 ccm Gerbsäure-Lösung = 2.70 ccm $n/48.285$ - TiCl_3 .

1000 ccm Lösung = $2.70 \times 100 \times 358/48.285 \times 1000 = 1.99$ g Gerbsäure im Liter.

Die bei anderen Versuchen erhaltenen Resultate sind aus Tabelle I zu entnehmen.

Tabelle I.

Bestimmung der Gerbsäure allein.

Vers.- Nr.	Titantrichlorid		Gerbsäure gef. %
	zugefügt in ccm $n/48.285$ -Lsg.	verbr. ccm	
1	10.15	2.65	99.5
2	12.65	2.70	99.8
3	15.00	2.65	99.5
4	10.00	2.65	99.5
5	13.50	2.65	99.5
6	15.10	2.70	99.8
7	14.00	2.70	99.8
8	12.50	2.65	99.5

Tabelle II.

Bestimmung der Gerbsäure bei Gegenwart von Gallussäure.

Vers.- Nr.	Titantrichlorid		Gerbsäure gef. %
	zugefügt in ccm $n/48.917$ -Lsg.	verbr. ccm	
1	8.50	2.75	50.2
2	10.25	2.70	49.5
3	12.50	2.70	49.5
4	8.95	2.75	50.2
5	15.00	2.72	49.75
6	13.00	2.70	49.50
7	12.00	2.74	49.65
8	15.50	2.72	49.75

Bestimmung von Gerbsäure bei Gegenwart von Gallussäure.

Je 2 g Gerb- und Gallussäure wurden in destilliertem Wasser gelöst und die Lösung zum Liter aufgefüllt. Zu 10 ccm des Gemisches wurden dann 4 ccm Ammoniumcarbonat-Lösung und ein Überschuß an TiCl_3 hinzugegeben. Hierbei bildete sich ein orangeroter, aus Titanantannat + -gallat bestehender Niederschlag. Es wurde nunmehr auf 40–50° erwärmt und

zwecks Auflösung des Titangallats mit 4 ccm 2-n. Salzsäure vermischt, nachdem in voraufgegangenen Versuchen festgestellt worden war, daß dieser Betrag an Salzsäure auf das Titantannat nicht lösend wirkt. Hiernach wurde filtriert, im Filtrat das überschüssige $TiCl_3$ in der oben geschilderten Weise ermittelt und hieraus die vorhandene Menge Gerbsäure berechnet. Die Versuche wurden durchgehends in einer CO_2 -Atmosphäre ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt.

Auch bei Gegenwart von Salicylsäure und Mandelsäure läßt sich die Gerbsäure ganz analog bestimmen. Der Betrag an Salzsäure, der zum Auflösen des Titansalicylats bzw. -mandelats erforderlich ist, erwies sich als ungefähr ebenso groß, wie bei dem Versuch mit Gallussäure. Die erzielten Resultate sind in Tabelle III und IV vereinigt.

Tabelle III.

Bestimmung der Gerbsäure bei Gegenwart von Salicylsäure.

Vers.-Nr.	Titantrichlorid		Gerbsäure gef. %
	zugefügt in ccm $n/48.98$ -Lsg.	verbr. ccm	
1	8.10	2.75	50.0
2	9.25	2.70	49.5
3	7.80	2.75	50.0
4	10.00	2.72	49.75
5	8.25	2.75	50.0
6	12.00	2.70	49.5
7	13.00	2.72	49.75

Tabelle IV.

Bestimmung der Gerbsäure bei Gegenwart von Mandelsäure.

Vers.-Nr.	Titantrichlorid		Gerbsäure gef. %
	zugefügt in ccm $n/49.075$ -Lsg.	verbr. ccm	
1	8.50	2.77	49.85
2	9.40	2.75	49.7
3	10.00	2.75	49.7
4	7.85	2.80	50.2
5	12.00	2.75	49.7
6	8.55	2.75	49.7
7	13.50	2.80	50.2

Einwirkung von Salzsäure auf das Titantannat.

50 ccm einer 2 g Gerbsäure im Liter enthaltenen Lösung wurden mit 20 ccm Ammoniumcarbonat- und 50 ccm Titantrichlorid-Lösung vermischt;

Tabelle Va.

Einfluß von 2-n. Salzsäure auf die Gerbsäure-Bestimmung.

Vers.-Nr.	Vol. d. zuge- setzt. 2-n. Salz- säure in ccm	Von der Gerbsäure verbraucht. ccm $TiCl_3$ -Lsg.	Gerbsäure %
1	0.0	15.10	99.8
2	2.0	15.00	99.45
3	4.0	15.00	99.45
4	6.0	15.10	99.8
5	8.0	14.80	98.5
6	10.0	13.00	86.6
7	12.0	10.90	72.4
8	14.0	8.40	55.5

konstant

Tabelle Vb.

Einfluß von 4-n. Salzsäure auf die Gerbsäure-Bestimmung.
50 ccm Gerbsäure-, 20 ccm $(NH_4)_2CO_3$ -,
55 ccm $n/54.08$ - $TiCl_3$ -Lösung.

Vers.-Nr.	Vol. d. zu- gesetzt. 4-n. Salzsäure in ccm	Von d. Gerbsäure verbraucht. ccm $TiCl_3$ -Lsg.	Gerbsäure %
1	2.0	15.0	99.35
2	4.0	14.8	98.5
3	6.0	8.8	56.8

dann wurden nach dem Erwärmen auf 40–50° 2 ccm 2-n. Salzsäure hinzugefügt, der Niederschlag abfiltriert und — ohne Zugabe weiterer Mengen Salzsäure — die Gerbsäure wie oben bestimmt. Der Versuch wurde hierauf mit steigenden Mengen Salzsäure wiederholt, wobei man auch hier stets in einer CO₂-Atmosphäre arbeitete. Wie die Tabellen Va und Vb erkennen lassen, wird das Titantannat von Mengen Salzsäure bis zu ungefähr 6 ccm der 2-n. Säure oder 4 ccm der 4-n. Säure nicht angegriffen; es beginnt aber in Lösung zu gehen, wenn man noch weitere Mengen dieser Säuren hinzugibt.

Einwirkung der Salzsäure auf ein Gemisch von Titantannat und Titangallat.

50 ccm der Lösung eines Gemisches von je 1 g Gerb- und Gallussäure wurden mit 20 ccm Ammoniumcarbonat-Lösung versetzt und 55 ccm TiCl₃-Lösung hinzugegeben. Dann wurde auf 40–50° erwärmt, mit 2 ccm 2-n. Salzsäure vermischt, filtriert und die Gerbsäure wie weiter oben bestimmt. Hiernach wurde das Verfahren mit steigenden Mengen Salzsäure wiederholt. Aus den Resultaten ist zu ersehen, daß der gefundene Prozentgehalt an Gerbsäure bis zu 18 ccm der Salzsäure abnimmt, dann bis zu 24 ccm hin konstant bleibt und bei noch größeren Mengen Säure von neuem abzunehmen beginnt. Die konstant bleibenden Zahlen entsprechen dem Prozentgehalt an Gerbsäure. Bei Versuchen mit Gemischen aus 60% Gallus- und 40% Gerbsäure ergaben sich ganz ähnliche Resultate (s. Tabelle VI).

Tabelle VI.

Einfluß von Salzsäure auf die Gerbsäure-Bestimm. in Gemischen aus 40% Gerbsäure u. 60% Gallussäure.

Vers.-Nr.	Vol. d. zugesetzt. 2-n. Salzsäure in ccm	Von d. Gerbsäure verbraucht. ccm TiCl ₃ -Lsg.	Gerbsäure %
1	0.0	31.0	70.0
2	4.0	29.0	65.8
3	8.0	26.8	60.8
4	12.0	24.5	55.2
5	16.0	22.3	50.0
6	20.0	19.3	45.16
7	22.0	18.8	42.6
8	24.0	17.6	39.9
9	26.0	17.65	40.0
10	28.0	17.6	39.9
11	30.0	17.6	39.9
12	32.0	17.2	39.0
13	34.0	16.3	37.0
14	36.0	14.5	32.5

} konstant

Tabelle VII.

Gerbsäure-Bestimmung in Extrakten aus der Rinde von *Acacia Arabica*.

Vers.-Nr.	Zugesetzt ccm $n_{48.98}^{70}$ TiCl ₃ -Lsg.	Verbr. ccm d. TiCl ₃ -Lsg.	Gerbsäure i. % gef.	nach d. Hautpulver-Methode
1	8.20	2.19	15.9	13.4
2	7.30	2.10	15.3	
3	7.90	2.25	16.2	
4	8.05	2.15	15.6	
5	7.25	2.2	15.7	
6	8.50	2.15	15.6	
7	9.40	2.15	15.6	

Bestimmung der Tannine in Extrakten aus der Rinde von *Acacia Arabica*.

25 g der Rinde wurden durch etwa 8–10-maliges Erwärmen mit destilliertem Wasser auf 80° auf dem Wasserbade extrahiert. Die einzelnen Aus-

züge wurden nach je 1 Stde. abgegossen, bis der letzte Extrakt nahezu farblos erschien. Nachdem der Gesamtextrakt dann über Nacht gestanden hatte, wurde er filtriert und auf $2\frac{1}{2}$ l aufgefüllt. Zu 10 ccm dieses Extraktes wurden dann 4 ccm Ammoniumcarbonat-Lösung und ein Überschuß an $TiCl_3$ -Lösung hinzugegeben. Um die aus Nicht-Gerbstoffen bestehenden Anteile des Niederschlages in Lösung zu bringen, wurden unter Erwärmen auf $40-50^0$ 4 ccm 2-n. Salzsäure hinzugefügt. Nach dem Filtrieren wurde der Überschuß an $TiCl_3$ bestimmt und hieraus die Menge der vorhandenen Tannine berechnet (s. Tabelle VII).

Bestimmung der Tannine in Extrakten aus der Rinde von Acacia Arabica und Myrobalanen.

Zu 50 ccm der miteinander gemischten Extrakten wurden 25 ccm Ammoniumcarbonat- und 75 ccm Titantrichlorid-Lösung hinzugegeben, dann wurde auf $40-50^0$ erwärmt, mit 20 ccm 2-n. Salzsäure versetzt und nach Ablauf weniger Minuten filtriert. Im Filtrat wurde der Überschuß an $TiCl_3$ bestimmt und hieraus die Menge der vorhandenen Tannine berechnet (s. Tabelle VIII).

Tabelle VIII.

Gerbsäure-Bestimm. in Extrakten aus Acacia-Arabica-Rinde u. Myrobalanen.

Vers.-Nr.	Von d. Überschuß an $TiCl_3$ verbr. ccm Eisenalaun-Lsg.	Von d. Gerbsäure verbr. ccm $TiCl_3$ -Lsg.	Gerbsäure in % gef.	nach d. Hautpulver-Methode gef. %
1	44.10	15.0	32.5	28.4
2	44.05	15.05	32.7	
3	44.10	15.0	32.5	
4	44.15	14.95	32.45	
5	44.05	15.05	32.7	
6	44.10	15.0	32.5	

Tabelle VIIIa.

Einfluß von Salzsäure auf d. Gerbsäure-Bestimm. in Extrakten aus Acacia-Arabica-Rinde u. Myrobalanen.

Vers.-Nr.	Zugefügt. ccm 2-n. Salzsäure	Von d. Gerbsäure verbraucht. ccm $TiCl_3$ -Lsg.	Gerbsäure %
1	0.0	34.05	60.5
2	4.0	30.50	54.5
3	8.0	26.95	47.55
4	12.0	22.55	40.2
5	14.0	20.30	36.15
6	16.0	18.20	32.45
7	18.0	18.25	32.5
8	20.0	18.30	32.55
9	22.0	18.20	32.45
10	24.0	17.50	31.2
11	26.0	16.85	29.5
12	28.0	14.40	25.65

konstant

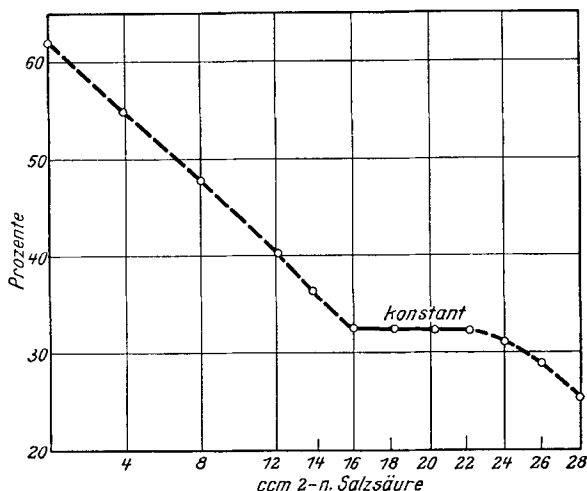
Einfluß von Salzsäure auf die Gerbsäure-Bestimmung in Extrakten aus Acacia Arabica und Myrobalanen.

Ein Gemisch von 50 ccm Extrakt, 20 ccm Ammoniumcarbonat- und 55 ccm Titantrichlorid-Lösung wurde auf 45^0 erwärmt, dann wurden 4 ccm 2-n. Salzsäure hinzugefügt; schließlich wurde filtriert und der Gerbstoff-Gehalt in der üblichen Weise ermittelt. Hieran anschließend wurde der Versuch unter Verwendung steigender Mengen Salzsäure wiederholt. Aus den in Tabelle VIIIa zusammengestellten Resultaten ist zu entnehmen, daß die prozentuale Menge an unlöslichem Niederschlag bis zu 16 ccm HCl

hin abnimmt, dann bis zu 22 ccm der Säure konstant bleibt und bei weiterer Zugabe von Säure von neuem zu fallen beginnt. Der Prozentgehalt an Tanninen kommt demnach in dem flachen Teil der Kurve III zum Ausdruck.

Kurve III.

Einfluß von 2-n. Salzsäure auf die Ti-Niederschläge bei Extrakten aus Acacia Arabica und aus Myrobalanen.



Titanatannat.

Der von Salzsäure und Titantrichlorid freie Titanatannat-Niederschlag wurde bei 50–60° in einem elektrischen Ofen und dann noch so lange im Vakuum-Exsiccator getrocknet, bis Gewichtskonstanz erreicht war. Eine abgewogene Menge dieses Produktes wurde nunmehr im Luftbade auf 110° erhitzt. Da hierbei kein Gewichtsverlust eintrat, ist zu schließen, daß der Niederschlag kein Krystallwasser enthielt. Als die Substanz im Platintiegel verglüht wurde, hinterblieb TiO, aus dessen Menge sich der Ti-Gehalt der Fällung berechnen ließ (vergl. Tabelle IX).

Tabelle IX.

Analyse d. Titanatannat-Niederschlages.

Vers.-Nr.	Gew. d. Niederschlages in g	Gef. Ti %	Ber. Ti %
1	0.3000	12.26	12.45
2	0.0492	12.20	
3	0.0469	12.40	
4	0.0482	12.40	

Tabelle X.

Analyse d. Niederschlages aus d. Gemisch von Gerb- u. Salicylsäure.

Vers.-Nr.	Gew. d. Niederschlages in g	Gef. Ti %	Ber. Ti %
1	0.065	12.3	12.45
2	0.082	12.4	
3	0.045	12.3	

Analyse des in einer gemischten Lösung von Gerb- und Salicylsäure durch Titantrichlorid gefällten Niederschlages.

Es ist bereits weiter oben bei Gemischen aus Gerb- und Gallussäure bzw. aus Gerb- und Salicylsäure gezeigt worden, daß innerhalb gewisser Grenzen des Salzsäure-Zusatzes eine konstante Beziehung zwischen der als Titanannat gefällten Gerbsäure und der zugesetzten Salzsäure besteht. Der unter Innehaltung dieser Grenzen gefällte Niederschlag wurde isoliert und in der schon geschilderten Weise analysiert. Hierbei ergab sich, daß der gefundene Titan-Gehalt mit dem theoretischen Wert übereinstimmte. Der Niederschlag besteht demnach aus Titanannat und nicht aus einem Gemisch von Titanannat und -salicylat (s. Tabelle X). Wenn aber der Niederschlag tatsächlich ein solches Gemisch ist, so ändert sich der Titan-Gehalt entsprechend der Zusammensetzung des Gemisches, wie Tabelle XI zeigt.

Tabelle XI.

Prozentgehalt des Gemisches im Niederschlag		Ti %
Gerbsäure 100	Salicylsäure 0	12.45
„ 90	„ 10	13.57
„ 70	„ 30	15.80
„ 50	„ 50	18.10
„ 30	„ 70	20.36
„ 10	„ 90	22.70
„ 0	„ 100	23.76

Im Anschluß hieran wurde die

Zusammensetzung des verglühten Rückstandes

ermittelt. Eine abgewogene Menge desselben wurde mit Soda verschmolzen, dann vorsichtig mit starker Schwefelsäure versetzt und bis zur Verflüssigung erwärmt. Hiernach wurde, ebenfalls sehr vorsichtig, erhitzt, bis reichliche Mengen von SO_3 -Dämpfen entwichen. Nach dem Erkalten wurde die Masse in destilliertem Wasser gelöst, mit wenigen Tropfen einer konz. Bisulfit-Lösung versetzt und mit Ammoniak neutralisiert. Schließlich wurde unter Zusatz einer Lösung von Natriumacetat in Essigsäure gekocht, wobei die entstandene Titansäure ausfiel. Der Niederschlag wurde gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, verglüht und als TiO_2 gewogen. Die Resultate stimmen, wie obige Tabelle IX zeigt, auf TiO und nicht auf TiO_2 ; die Konstitution des Titanannats ist dementsprechend zu $\text{TiO}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_9)$ angenommen worden.

Zusammenfassung.

Die Gerbsäure läßt sich mit befriedigender Genauigkeit in der Weise bestimmen, daß man den Überschuß an Titantrichlorid ermittelt, der hinterbleibt, wenn man die Gerbsäure aus sauren Lösungen mit überschüssigem TiCl_3 in Form des orangefarbenen Niederschlages von Titanannat fällt.

Unter diesen Bedingungen läßt sich die Gerbsäure auch bei Gegenwart anderer Oxy-säuren, z. B. Gallus-, Salicyl- oder Mandelsäure, bestimmen, wobei man aus der Tatsache Vorteil zieht, daß sich die Niederschläge, die von den letzterwähnten Säuren herrühren, durch Zusatz passender Mengen Salzsäure wieder in Lösung bringen lassen.

Diese neue Methode ließ sich auch zur Bestimmung der Tannine in der Rinde verschiedener Pflanzen verwerten.

Der Einfluß der Säure-Konzentration und der Temperatur auf das Titanantat usw. wurde ebenfalls untersucht.

Zum Schluß möchten die Verfasser Hrn. Bashir Ahmed für die Hilfe danken, die er ihnen bei der Ausführung einiger der in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen Versuche geleistet hat.

118. Erich Gebauer Fülneegg und Alexander Schlesinger: Über Derivate der Phenol-monosulfochloride.

[Aus d. Laborat. für chem. Technologie d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 29. Februar 1928.)

Es ist bereits gezeigt worden, daß es bisher nicht möglich war, bei der Einwirkung von Chlor-sulfonsäure auf aromatische Phenole zu Phenol-monosulfochloriden zu gelangen¹⁾. Die bisher bekannten Derivate dieser Körperklasse wurden vielmehr durch Behandeln der carbäthoxylierten Phenol-sulfonsäuren mit Phosphorpentachlorid erhalten. In Ausnahmefällen gelang es Richard Anschütz und Theodor Cürten²⁾ durch direkte Chlorierung der freien Phenol-sulfonsäuren mit Phosphorpentachlorid die entsprechenden Phenol-sulfochloride darzustellen, wobei der eingeklemmten Hydroxylgruppe dieses auffällige Verhalten zugeschrieben wurde.

Es konnte nun in vorliegender Arbeit festgestellt werden, daß man allgemein zu Derivaten von Phenol-monosulfochloriden gelangt, wenn die carbäthoxylierten Phenole direkt der Einwirkung von Chlor-sulfonsäure unterworfen werden, wodurch deren Darstellungsweise nicht nur verallgemeinert, sondern außerdem um eine Reaktionsstufe vereinfacht wird. Gegenüber den bisherigen Sulfurations-Methoden wurde hierbei auch eine Verschiebung der Isomerie-Verhältnisse beobachtet.

Die Tatsache, daß bei der Einwirkung von Chlor-sulfonsäure auf freie Phenole bisher nur Polysulfochloride gefaßt werden konnten, mag darin ihre Erklärung finden, daß bei dieser Reaktion sich primär ein Phenol-schwefelsäure-ester bildet, der in zweiter Reaktionsstufe sich zur entsprechenden Phenol-sulfonsäure umlagert, diese dann durch das überschüssige Reaktionsmittel verestert und die so erhaltene Ester-sulfonsäure neuerlich zur freien Phenol-disulfonsäure umgelagert wird. Erst jetzt kommt die chlorierende Wirkung der Chlor-sulfonsäure zum Ausdruck unter Bildung eines Phenol-disulfochlorides. In einigen Fällen konnten tatsächlich die Bildung derartiger Ester-schwefelsäuren beobachtet werden. Unter Zugrundelegung dieses Reaktionsschemas hätte also erwartet werden sollen, daß allgemein Schutzgruppen des phenolischen Hydroxyls bei der Einwirkung von Chlor-sulfonsäure die Bildung von Monosulfochloriden ermöglichen würden; dies ist aber, wie an anderer Stelle gezeigt werden soll, nicht der Fall. Die Aus-

¹⁾ J. Pollak und Erich Gebauer Fülneegg, Monatsh. Chem. **46**, 383, 499 [1925], **47**, 109, 537 [1926]; Wilhelm Steinkopf und Mitarbeiter, Journ. prakt. Chem. [2] **117**, 1.

²⁾ A. **457**, 256.