

Über ein neues Derivat der Gallussäure und dessen Anwendung zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure.

Von **Dr. Johann Oser** und **Wilhelm Kalmann**.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jänner 1881.)

In einer früheren Abhandlung¹ über die Einwirkung von übermangansaurem Kali und Schwefelsäure auf Gallussäure, wurde von dem Einen von uns die Bildung einer gelbgefärbten krystallinischen Verbindung nachgewiesen, welcher die Formel $C_{14} H_{10} O_8$ beigelegt wurde, und für welche wir wegen ihrer Beziehungen zur Ellagsäure den Namen Tetrahydroellagsäure vorschlagen. An demselben Orte wurde schon erwähnt, dass durch Schmelzen mit Ätzkali daraus ein neuer krystallinischer Körper erhalten werden könne, welcher damals wegen Mangels an Substanz nicht weiter untersucht werden konnte, und über welchen nun hier Weiteres mitgetheilt werden soll.

Um eine möglichst grosse Ausbeute zu erhalten, verschmilzt man in kleinen Portionen mit der fünffachen Menge von Ätzkali so lange, bis die Schmelze an den Rändern der Silberschale eine dunkelrothviolette Färbung zeigt und eine gezogene Probe beim Absättigen mit Schwefelsäure nicht mehr einen lichterangelgelben, sondern einen grünlichgelben Niederschlag liefert. Es wird hierauf die ganze Schmelze ebenso behandelt, und die beim Ansäuern mit Schwefelsäure sich ausscheidende Substanz auf ein Filter gebracht und mit kaltem Wasser gewaschen. Die so erhaltene Rohsubstanz wird in kochendem Wasser gelöst und fällt dann beim Abkühlen in feinen mikroskopischen Nadeln heraus. Nach auf diese Art wiederholter Reinigung erhält man eine Ausbeute von beiläufig 11⁰/₁₀₀ des Ausgangsproductes.

¹ Sitzungsberichte d. k. Akad. d. Wissenschaften, Bd. LXXII, II. Abth., October-Heft, Jahrgang 1875.

Die reine Substanz hat eine grünlichgelbe Farbe und ist frei von Krystallwasser. In einem Strome von Wasserstoffgas kann sie bis auf 200° C. ohne Veränderung erhitzt werden, zwischen 200—220° C. beginnt sie ohne Farbenänderung schwach zu sublimiren, zwischen 220—230° C. färbt sie sich dunkler, und über diese Temperatur hinaus tritt volle Zersetzung ein.

Die Analyse der bei 160° C. im Wasserstoffstrome getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

0·3625 Grm. Substanz lieferten 0·730 Grm. Kohlensäure und 0·101 Grm. Wasser.

0·3605 Grm. Substanz gaben 0·7255 Grm. Kohlensäure und 0·100 Grm. Wasser.

0·2867 Grm. Substanz gaben 0·5749 Grm. Kohlensäure und 0·0811 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

| | I. | II. | III. |
|-------------|-------|-------|-------|
| C | 54·92 | 54·89 | 54·69 |
| H | 3·096 | 3·082 | 3·143 |

Daraus berechnet sich die Formel $C_{14}H_{10}O_8$, welche verlangt

| | $C_{14}H_{10}O_8$ | Gefunden im Mittel |
|-------------|-------------------|--------------------|
| C | 54·90 | 54·83 |
| H | 3·27 | 3·11 |

Es kommt hiernach dieser Verbindung dieselbe Formel zu wie jener, aus der sie durch Schmelzen mit Ätzkali erhalten wurde, und hat hiernach dabei nur eine molekulare Umlagerung stattgefunden. Dass hier nicht mehr die ursprüngliche Substanz vorliegt, zeigt nicht bloß das wesentlich verschiedene Aussehen derselben, sondern auch ihr verschiedenes Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien.

Sie ist in kaltem Wasser nur sehr schwer löslich, in viel höherem Grade in Alkohol, in Äther weniger als in Alkohol. In kochendem Wasser ist sie in bedeutender Menge löslich und fällt beim Abkühlen krystallinisch heraus. Unter bisher noch nicht näher ermittelten Umständen tritt eine Ausscheidung oft erst nach mehreren Tagen ein, kann aber durch Zusatz von etwas Salzsäure oder Schwefelsäure zur erkalteten Lösung schon nach wenigen Minuten hervorgerufen werden.

In wässriger Lösung gibt sie mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung, welche bei vorsichtigem Zusatze von kohlen-saurem Natron nur etwas heller wird. Mit Eisenvitriol-Lösung entsteht eine olivengrüne Färbung der Flüssigkeit.

Die alkoholische Lösung der Substanz gibt mit einer eben-solchen von essigsau-rem Kupferoxyd nur eine geringe Trübung, mit alkoholischer Bleizuckerlösung einen gelbgrünen Niederschlag, der auf dem Filter rasch eine dunkelbraune Färbung annimmt.

Charakteristisch ist das Verhalten gegen Alkalien. Setzt man zu der in Wasser aufgeführten Substanz successive Ätzkali- oder Ätznatronlösung hinzu, so tritt anfangs nur eine Lösung mit oliven-grüner Färbung ein, wenn aber einmal Ätzalkalien im Überschusse vorhanden sind, so färbt sich die Lösung, besonders schnell beim Schütteln mit Luft, karminroth. Diese rothe Lösung ist sehr stark tingirend; wenige Tropfen derselben genügen, um eine grosse Menge von Wasser damit deutlich roth zu färben. Durch Einleiten von Kohlensäure im Überschusse wird diese Färbung durchaus nicht modificirt, beim vorsichtigen Zusatze von verdünnter Salz-säure oder Schwefelsäure schlägt bei dem geringsten Säureüber-schusse die Farbe ohne Zwischennuancen aus roth in gelb um. Nach diesen Eigenschaften empfiehlt sich die durch Ätzalkalien an der Luft oxydirte Lösung nach der genauen Neutralisation durch Säuren als Indicator bei der Titrirung von Soda und Pott-asche, indem man damit neben der aussergewöhnlich scharfen Fixirung des Neutralisationspunktes auch noch den Vortheil hat, die beim Titriren freiwerdende Kohlensäure, welche die Farbe hier ganz unbeeinflusst lässt, nicht durch Kochen entfernen zu müssen.

Die Empfindlichkeit des Körpers gegen alkalisch reagirende Substanzen ist so gross, dass minimale Mengen derselben, die in der Luft enthalten sind, beim Auswaschen der Rohsubstanz auf dem Filter eine Rothfärbung des letzteren hervorrufen. Diese Reaction beschränkt sich nicht blos auf die Alkalien und deren Carbonate, sie wird schon durch geringe Mengen von Calcium- oder Magnesiumcarbonat, die im Wasser, gleichgiltig ob für sich oder in Kohlensäure gelöst, vorhanden sind, hervorgerufen. Gibt man beispielsweise zu gewöhnlichem Brunnen- oder Quellwasser einige Cubikcentimeter des nach der beschriebenen Weise herge-stellten Indicators hinzu, so färbt sich dasselbe sehr deutlich roth,

und tritt diese Rothfärbung ebenso auf, wenn man etwas der kalten wässerigen Lösung der ursprünglichen Substanz, die eine schwach gelbe Farbe hat, hinzusetzt und mit Luft einige Zeit in Berührung lässt. Es lag nahe, dieses Verhalten zur Ermittlung der in einem Wasser vorhandenen gebundenen Kohlensäure zu benützen. Bis jetzt wurde diese Bestimmung entweder direct durchgeführt durch Eindampfen von 1000 CC. Wasser auf einen kleinen Rest und Titriren desselben unter Anwendung von Lakmустinctur durch Salzsäure oder Salpetersäure, oder indirect durch Rechnung aus der Menge der direct bestimmten Basen und der neben der Kohlensäure vorhandenen Säuren ¹.

Die erste dieser Methoden gibt, abgesehen davon, dass man hier vor dem Titriren die Mühe des Eindampfens hat, bei Wässern, welche Chlormagnesium enthalten, zu hohe Zahlen und ist auch bei solchen, wo kohlen-saures Eisenoxydul in etwas grösserer Menge vorhanden ist, ungenau.

Bei der zweiten Methode ist die Verlässlichkeit des Resultates abhängig von der Genauigkeit der vorausgegangenen Bestimmungen, und können sich die dabei stattgefundenen Fehler unter Umständen bis zu beträchtlicher Höhe summiren, abgesehen davon, dass man dann auch keine Controle für die Richtigkeit der Gesamtanalyse hat.

Eine andere Methode der Bestimmung der gebundenen Kohlensäure ist die, dass man zuerst die Gesamtkohlensäure und nach der Methode von v. Pettenkofer die freie und halbgebundene Kohlensäure bestimmt, woraus sich dann die gebundene Kohlensäure aus der Differenz ergibt.² Da aber eine jede dieser Bestimmungen viele Fehlerquellen darbietet und auch umständlich ist, so ist auch dieser Weg durchaus nicht zu empfehlen. Man kann daher wohl behaupten, dass gute Methoden zur Ermittlung der gebundenen Kohlensäure bisher noch fehlen. Mittelst des neuen Indicators lässt sich diese Bestimmung nun sehr rasch und, wie aus den folgenden Beleganalysen hervorgeht, auch mit grosser Genauigkeit durchführen. I. Chemisch reines Calciumcarbonat wurde in Wasser aufgeschlämmt und durch einige

¹ Fresenius quant. Analyse VI. Aufl., Bd. II., pag. 164.

² Mohr Titrimethode IV. Aufl., pag. 576.

Stunden aus Magnesit und Schwefelsäure entwickelte gewaschene Kohlensäure durchgeleitet und hierauf filtrirt.

50 CC. des Filtrates zur Trockene eingedampft ergaben einen Rückstand von 0·0614 Grm. CaCO_3 . In 50 CC. desselben Filtrates wurden nach Zugabe von 2 CC. des Indicators durch Titirung mit Salzsäure gefunden 0·0617 Grm. CaCO_3 .

II. Durch Zugabe neutraler Salze, wie CaSO_4 , CaCl_2 , K_2SO_4 , KCl , Na_2SO_4 , NaCl wird die Empfindlichkeit der Reaction durchaus nicht beeinflusst:

50 CC. einer Lösung von Calciumcarbonat in kohlensäure hältigem Wasser ergaben einen Trockenrückstand von 0·0329 Grm. CaCO_3 .

50 CC. derselben Lösung nach Zusatz obiger Salze titirt ergaben einen Gehalt von 0·0324 Grm. CaCO_3 .

50 CC. derselben Lösung ohne Zusatz von Salzen titirt ergaben 0·0326 Grm. CaCO_3 .

III. 50 CC. einer wie oben dargestellten Lösung von Magnesiumcarbonat ergaben mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, zur Trockene gebracht und schwach geglüht 0·0526 Grm. MgSO_4 , entsprechend 0·0368 Grm. MgCO_3 . Durch Titration wurden in derselben Menge gefunden 0·0365 Grm. MgCO_3 .

Der Zusatz von neutralen Salzen hatte auch hier auf das Resultat durchaus keinen Einfluss:

50 CC. der Lösung von Magnesiumcarbonat direct titirt ergaben 0·06153 Grm. MgCO_3 .

50 CC. derselben Lösung nach Zusatz von neutralen Salzen titirt 0·06150 Grm. MgCO_3 .

IV. In 50 CC. einer Lösung von Calcium- und Magnesiumcarbonaten in CO_2 hältigem Wasser, wurden diese in Sulfate verwandelt, nach dem Trocknen und schwachen Glühen die darin enthaltene Schwefelsäure bestimmt und auf Kohlensäure gerechnet, und dann in 50 CC. der Lösung die gebundene Kohlensäure durch Titiren mit Salzsäure bestimmt:

Lösung a): Gefunden $\text{BaSO}_4 = 0·0770$ Grm. entsprechend
0·0145 Grm. CO_2 .

Durch Titiren gefunden 0·0138 Grm. CO_2 .

Lösung *b*): Gefunden 0·1120 Grm. BaSO₄ entsprechend
0·0211 Grm. CO₂.

Durch Titriren gefunden 0·0203 Grm. CO₂.

V. Die Bestimmung der gebundenen Kohlensäure in Wässern wird selbst durch in Kohlensäure gelöstes kohlen-saures Eisenoxydul oder Manganoxydul nicht gehindert, indem auch diese durch den Indicator angezeigt werden, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht:

Es wurde gewaschene Kohlensäure durch Wasser hindurchgeleitet, in welchem Eisenfeilspäne aufgeführt wurden. Nach dem Filtriren der Lösung wurde gefunden:

In 50 CC. mit Chamäleonlösung titirt 0·00876 Grm. FeCO₃.

In 50 CC. mit Salzsäure titirt 0·00910 Grm. FeCO₃.

In einer Auflösung von kohlen-saurem Manganoxydul in kohlen-säurehaltigem Wasser wurde das Mangan durch Eindampfen und Glühen als Manganoxyduloxyd, dann aber auch direct durch Titriren bestimmt:

50 CC. der Lösung gaben 0·0100 Grm. Mn₃ O₄ entsprechend 0·0150 Grm. MnCO₃.

50 CC. der Lösung mit Salzsäure titirt, ergaben 0·0149 Grm. MnCO₃.

VI. In einem Brunnenwasser der Station Steinach wurde die gebundene Kohlensäure nach der directen Methode (Fresenius quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. II., pag. 164) bestimmt, und in 1 Liter desselben 0·0105 Grm. gebundene Kohlensäure gefunden. $\frac{1}{4}$ Liter desselben Wassers, direct mit dem Indicator versetzt und mit Salzsäure titirt, ergab für 1 Liter 0·0092 Grm. gebundene Kohlensäure.

Von Luckow wurde schon im Jahre 1862 die Cochenille-tinctur zur Bestimmung des im Wasser gelösten kohlen-sauren Kalkes vorgeschlagen.¹

Es ist dieselbe aber bei eisenhaltigen Wässern nicht anwendbar, und zeigt auch beim Übergang der zu titirenden Flüssigkeit aus dem basischen in den saueren Zustand einen weitaus nicht so deutlichen Farbenwechsel wie unser Indicator, sowie auch

¹ Zeitschrift f. anal. Chemie, I., pag. 386.

freie Kohlensäure den Farbenton, wenn auch in einem geringeren Grade wie bei Lakmus, aber doch in erheblichem Masse stört.

Unter Anwendung unseres Indicators kann auch die bleibende Härte eines Wassers auf einem einfacheren als dem gewöhnlichen Wege bestimmt werden. Man braucht hierbei nur die durch Titriren ermittelte gebundene Kohlensäure auf Kalk zu rechnen und von der durch einen zweiten Versuch nach der Methode von Clark ermittelten und in Kalk ausgedrückten Gesamthärte abzuziehen, um dadurch die bleibende Härte zu erfahren.
