

Beziehungen zwischen Catechusäure und Catechugerbsäure.

Von

Julius Löwe.

Schon in einer früheren Arbeit über diesen Gegenstand (Journal für praktische Chemie) habe ich auf die herrschenden Beziehungen zwischen Catechusäure und Catechugerbsäure, sowie auf die den Catechu zusammensetzenden Körper hingewiesen und dort der Eigenschaft der wässrigen Lösungen der Catechusäure Erwähnung gethan: nämlich nach kurzem Kochen die Beschaffenheit zu erlangen die Leimlösung zu fällen, eine Reaction, welche der reinen Catechusäure bekanntlich nicht zukommt. Ob die erwähnten Lösungen der Catechusäure nun diese Umänderung erleiden in Folge einer Sauerstoffaufnahme bei ungehindertem Luftzutritt, oder nur in Folge der Mitwirkung der höheren Temperatur, wie bei der Umwandlung der Gallusgerbsäure in Gallussäure, um diese Fragen schien es erforderlich engere Grenzen zu ziehen.

Da ich noch im Besitze völlig reiner Catechusäure war, so versuchte ich deren Verhalten in zugeschmolzenen Glasröhren bei Luftabschluss in Temperaturen von 108—110⁰ C. zu studiren. Zu diesem Zwecke wurden mehrere Gramme Catechusäure in zwei starken Glasröhren vertheilt, in heissem Wasser bis auf das kleinste Luftvolumen gelöst und nach Verdrängung der Luft die Spitzen der Röhren vor der Lampe schnell zugeschmolzen. Dieselben wurden darauf im gesättigten Kochsalzbade erhitzt. Nach Ablauf von 6—8 Stunden zeigte sich der wässrige Inhalt derselben kaum gefärbt und erstarrte beim Erkalten wieder krystallinisch. Die Operation des Erhitzens wurde wieder begonnen und 8 Tage lang unterhalten. Nach Verlauf dieser Zeit war der sonst klare Inhalt der dem Bade entnommenen Röhren tief gelb gefärbt und schied sich aus ihm selbst bei längerem Liegen kein krystallinisches Sediment von unveränderter Catechusäure aus. Es unterlag somit nach diesem Versuche keinem Zweifel, dass die Catechusäure auch bei Abschluss der Luft und nur in Folge der Temperatur eine Verwandlung in wässriger Auflösung erleidet, und da ferner der Inhalt beim Oeffnen der Röhren keinen Gasdruck noch Gasausströmung zu erkennen gab, so darf hieraus vielleicht weiter gefolgert werden, dass die ganze Umwandlung der Catechusäure sich lediglich mit einer Aufnahme oder Abgabe der Elemente des Wassers erklären liesse, da eine andere Annahme, wie Isomerie, vorläufig wegen der Differenz in der Zusammensetzung von Catechusäure und Catechugerbsäure

nicht herangezogen werden kann. Der den Röhren entnommene Inhalt gab nämlich mit den Auflösungen der Alkaloide, sowie mit Leimauflösung starke der Catechugersäure sehr ähnliche Niederschläge, Brechweinstein liess die verdünnte Lösung anfangs klar, doch es stellte sich mit diesem Reagens, wie bei der Catechugersäure, erst nach einiger Zeit eine weisse flockige Fällung ein. Eine Mischung von Eisenchlorid und essigs. Natron in schwachem Ueberschusse erzeugt anfangs eine graublaue später sich mehr schwärzende, flockige Fällung.

Diesen erwähnten Erscheinungen nach bildet sich also aus der Catechusäure nur in Folge der höheren Temperatur eine Verbindung, welche, unzweifelhaft den Reactionen nach, in naher Beziehung zur Catechugersäure steht, wenn auch eine Identität beider noch näher zu begründen bleibt.

Der vereinigte Inhalt beider Röhren wurde darauf nochmals mit Aether geschüttelt, um die etwa der Reaction entgangene Catechusäure aus der wässrigen Auflösung zu entfernen; denn da die Catechugersäure sich wenig, die Catechusäure hingegen sich ungleich leichter und reichlicher in Aether löst, so konnte dieses Lösungsmittel einerseits zur Trennung beider, andererseits zu Feststellung der Uebereinstimmung des in ihm unlöslichen Theiles mit der Catechugersäure benutzt werden. Die ätherische Auflösung liess nach der Destillation einen verhältnissmässig geringen Rückstand von Catechusäure, welche bei Behandlung des Rückstandes mit kaltem Wasser krystallinisch zurück blieb, während sich sehr kleine Mengen einer zweiten Verbindung in Wasser mit gelber Farbe zu einer Lösung verflüssigten, die mit Alkaloiden, Leimlösung etc. Niederschläge erzeugte.

Die mit Aether geschüttelte wässrige Lösung liess nach Entfernung des Aethers beim Verdunsten neben Schwefelsäure einen bräunlichen, gummiartigen leicht abspringenden Rückstand vom Ansehen der Catechugersäure, welcher sich leicht und klar in kaltem Wasser auflöste und mit Alkaloiden, Leimlösung etc. Reactionen gab. Auch von Essigäther wird genannter fester Rückstand, ebenso wie die trockene Catechugersäure, mit rothbrauner Farbe verflüssigt.

Ich hoffe nach dieser vorläufigen Notiz, welche immerhin unsere Kenntnisse über das Verhalten der Catechusäure erweitert, später in dieser Zeitschrift auch die analytischen Belege über diese der Catechugersäure so nahestehende Substanz niederlegen zu können, da eine für die Analyse vielleicht ausreichende Menge nach Reinigung neben Schwefelsäure für

diesen Zweck zur Verdunstung steht. Zugleich hielt ich es für geboten die Versuche über Catechugerbsäure und Catechu nochmals aufzunehmen, um die analytischen Resultate von beiden in einen schärferen Vergleich zu stellen.

Frankfurt a. M., Juli 1873.

Beiträge zur quantitativen Bestimmung der Selensäure.

Von

Otto Pettersson.

Zur Bestimmung der Selensäure ohne vorhergehende Reduction bediente man sich früher der Methode die Selensäure als selensauren Baryt auszufällen, verliess dieselbe aber wieder, weil der selensaure Baryt in noch höherem Grade als der schwefelsaure die Eigenschaft hat, andere an und für sich lösliche Barytsalze und Salze der Alkalien mit niederzureissen, so zwar, dass man den Niederschlag durch Auswaschen nicht von denselben befreien kann, — sodann aber auch, weil der selensaure Baryt in Wasser, mehr noch in verdünnter Säure, weit löslicher ist, als der schwefelsaure.

Um in Betreff der Löslichkeit in Wasser mich genauer zu unterrichten, stellte ich durch Behandlung reinen selensauren Baryts mit siedendem und mit kaltem Wasser gesättigte Lösungen dar und bestimmte die darin gelösten Mengen des Salzes.

100 CC. der in Siedehitze gesättigten wässrigen Lösung hinterliessen 0,0138 Grm. selensauren Baryt, und

100 CC. der kalt gesättigten Lösung 0,0118 Grm. — Ich bemerke, dass bei diesen Bestimmungen die erforderliche Correctur vorgenommen wurde für die geringe Menge Abdampfungsrückstand, welche 100 CC. des destillirten Wassers an und für sich hinterliessen.

Was das Verhalten des selensauren Baryts beim Glühen anbetriift, so fand ich, dass derselbe Stunden hindurch einer schwachen Glühhitze ausgesetzt werden kann, ohne an Gewicht abzunehmen, dass er bei stärkerem Glühen theilweise, in der Weissglut aber vollständig unter Sauerstoffabgabe in selenigsauren Baryt übergeht. Ich habe diese Thatsache bei wiederholten Versuchen bestätigt gefunden, so dass ich mich dieser Methode zur Bestimmung des Selenäquivalentes bedienen konnte.