

führten nicht zu übereinstimmenden Zahlen, ebensowenig die entsprechenden folgenden Versuche, welche mit wässrigen Kaffee-extracten angestellt wurden. Hiernach war anzunehmen, dass entweder die Weinsäure eine glatte Abspaltung des Zuckers aus der Kaffeeerbsäure nicht herbeizuführen vermag, oder dass der abgespaltene Zucker eine sehr leicht zersetzbare Zuckerart ist, welche durch das Alkali der Fehling'schen Lösung zerstört wird, bevor sie auf dieselbe zur Einwirkung kommen kann.

Letztere Ansicht scheint dadurch bestätigt zu werden, dass bei dem Versuch, die Abspaltung des Zuckers aus der Kaffeeerbsäure durch Natronlauge zu bewirken, (150 cc wässriges Kaffeeextract = 1 g Substanz wurden mit 20 cc Natronlauge von 30° Bé. versetzt und 2 Stunden lang auf dem Wasserbade digerirt) — der abgespaltene Zucker vollkommen zersetzt ist und die Fehling'sche Lösung beim Kochen mit dem so behandelten Extract völlig unverändert blieb. Nachdem auf diese Weise klargestellt war, dass der Zucker der Kaffeeerbsäure sich durch Kochen mit Fehling'scher Lösung nicht bestimmen lässt, versuchten wir nach dem Vorgange von Kunz-Krause<sup>3)</sup>, aus der Kaffeeerbsäure die Kaffeesäure mittels Bromwasser als Brom-Kaffeesäure abzuspalten und zur Wägung zu bringen, um, wenn möglich, hierdurch zu einer Bestimmungsmethode der Kaffeeerbsäure zu gelangen.

10 g Kaffee sind in einem Literkolben mit 500 cc Wasser übergossen und eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten haben wir bis zu 1 Liter verdünnt und die Flüssigkeit unter Anwendung einer Saugpumpe durch Asbest filtrirt.

100 cc = 1 g Kaffee wurden in einem Erlenmeyerkolben nach und nach mit Bromwasser versetzt und dabei kühl gestellt, bis der Geruch nach Brom nicht mehr verschwand. Das überschüssige Brom ist mittels Durchsaugen von Luft beseitigt und die abgeschiedene Bromkaffeesäure im Gooch'schen Tiegel abfiltrirt, bei 100° getrocknet und gewogen. Wir gelangten jedoch zu keinen übereinstimmenden Gewichtszahlen, auch nicht nachdem die Versuche in der mannigfaltigsten Weise geändert waren, und konnten wir somit nur feststellen, dass dieser Weg ebenso wenig zu einer quantitativen Bestimmung der Kaffeeerbsäure geeignet ist als die Bestimmung des Zuckers mittels Fehling'scher Lösung.

<sup>3)</sup> Bulletin de la société vaudoise des sc. nat. Vol. 30. (Lausanne, impr. Corbaz & Co. 1894.)

### Studien über Tannin.

Von

L. Fajans.

(II. chem. Laborat. der Fabrik Flora zu Budapest.)

Die Bildung der Oxalsäure aus Zuckerarten, Kohlehydraten und Pflanzensäuren bei Behandlung derselben mit Salpetersäure ist bekannt, jedoch sind nähere Untersuchungen über Verlauf obiger Reaction bis jetzt nicht veröffentlicht worden. In vorliegender Mittheilung möchte ich über den quantitativen Verlauf der Oxalsäurebildung aus Tannin und Salpetersäure berichten und die Einwirkung anderer Oxydationsmittel auf Tannin kurz besprechen.

Mit Salpetersäure von 33° Bé. reagirte Tannin äusserst heftig unter starker Wärmeentwicklung. Überlässt man das Reactionsgemisch an einem kühlen Orte der Ruhe, so erfolgt reichliche Abscheidung von Kristallen, welche an den bekannten Reactionen, Sublimation bei 150° u. s. w. als aus Oxalsäure bestehend erkannt werden.

Die Idee lag nun nahe, diesen Oxydationsvorgang analytisch zu verfolgen und bei constant verlaufender Oxydation eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Tannins auszuarbeiten. — Es ist mir nicht gelungen, die Bedingungen festzustellen, unter welchen die Oxydation des Tannins zu Oxalsäure quantitativ verlaufen könnte, allein ich glaube auf Grund meiner bisherigen Beobachtungen annehmen zu dürfen, dass eine quantitative Arbeitsweise existirt und durch weitere Versuche ermittelt werden wird.

Bei meinen Versuchen habe ich Tannin direct wie auch in Eisessiglösung mit Salpetersäure verschiedener Concentration behandelt und die Oxalsäure einerseits durch Überführung ihres Kalksalzes in Ca O gewichtsanalytisch, andererseits durch Titration mit Permanganat volumetrisch bestimmt.

Das Nähere ist aus den Tabellen ersichtlich:

Tabelle I. Salpetersäure von 25° Bé. bei 17,5°. Tannin A; Oxalsäurebestimmung titrimetrisch.

Einwage	Oxydation	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O Proc.
0,3198 g	{ 10 cc C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> 15 - HNO <sub>3</sub> }	51,48
0,4290	"	46,98
0,5120	15 - HNO <sub>3</sub>	52,72
0,4457	"	52,90

Tabelle II. Salpetersäure von 33° Bé. Tannin A; Oxalsäurebestimmung gewichtsanalytisch.

0,1301 g	5 cc HNO <sub>3</sub>	51,71
0,1829	{ 5 - HNO <sub>3</sub> 5 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> }	50,56

Einwage	Oxydation	$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ Proc.
0,1988	10 - $HNO_3$	55,12
0,1377	{ 5 - $HNO_3$ 5 - $C_2H_4O_2$ }	55,72

Tabelle III. Salpetersäure von 35° Bé. bei 15°.

Tannin A; Oxalsäurebestimmung titrimetrisch.

0,3695	20 cc $HNO_3$	57,50
0,4796	"	52,78
0,4194		57,88
0,4379	{ 20 - $HNO_3$ 10 - $C_2H_4O_2$ }	60,94

Tabelle IV. Salpetersäure von 35° Bé.

Tannin B; Oxalsäurebestimmung gewichtsanalytisch.

Einwage	Oxydation	Oxalsäure Proc.
0,1698 g	5 cc $HNO_3$	57,51
0,1410	{ 10 - $C_2H_4O_2$ 5 - $HNO_3$ }	47,71
0,2979	10 - $HNO_3$	53,55
0,2276	{ 10 - $HNO_3$ 10 - $C_2H_4O_2$ }	55,33
0,1354	5 - $HNO_3$	54,89
0,1786	{ 5 - $HNO_3$ 5 - $C_2H_4O_2$ }	55,18
0,2652	{ 5 - $HNO_3$ 5 - $C_2H_4O_2$ }	47,71
0,1730	10 - $HNO_3$	47,71
0,1825	{ 5 - $HNO_3$ 5 - $C_2H_4O_2$ }	57,33
0,1570	10 - $HNO_3$	57,33

Das im Kölbchen abgewogene bez. in Eisessig gelöste Tannin wurde mit Salpetersäure versetzt und solange auf dem Wasserbade erhitzt, bis das anfangs rothbraune Reactionsgemisch eine citronengelbe Farbe angenommen hatte. Der Inhalt des Kölbchens wurde alsdann in eine Porzellanschale gebracht, auf dem Wasserbade stark eingedampft, in ein Becherglas hinübergespült und die Oxalsäure in bekannter Weise mit Calciumacetat gefällt.

Die Oxalsäurelösung ist meist schwach gelb und wird beim Versetzen mit Ammoniak orange gefärbt. Der Niederschlag ist mitunter nicht ganz weiss; die Färbung verschwindet aber beim Glühen und beim Versetzen mit Schwefelsäure, wenn man den titrimetrischen Weg einschlägt. Bei Anwendung rauchender Salpetersäure wird ein Theil der Oxalsäure verbrannt.

Es war nun von Interesse festzustellen, wie sich Tannin anderen Oxydationsmitteln gegenüber verhält.

Tannin und etwas Kaliumchlorat wurden in Wasser gelöst und die auf dem Wasserbade erhitzte Lösung allmählich mit Salzsäure versetzt.

Die nach dem Ansäuern dunkelroth, später ziegelroth gefärbte Lösung entfärbt sich rasch und enthält alsdann Oxalsäure. Dagegen liefert die dem Tannin nahestehende Gallussäure, welche durch Salpetersäure

ebenfalls in Oxalsäure übergeführt wird, mit Kaliumchlorat und Salzsäure behandelt, keine Oxal- sondern Isotrichlorglycerinsäure  $C_3H_3Cl_3O_4$ .

Dass Tannin durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung zerstört wird, wobei vermutlich als Zwischenproduct Oxalsäure auftritt, ist bekannt.

Aber nicht nur Oxydation in saurer Lösung bewirkt die Umwandlung des Tannins in Oxalsäure, sondern auch alkalische Oxydationsmittel reagiren mit Tannin im gleichen Sinne, wie durch folgende Versuche festgestellt wurde.

Wässrige Lösung von Tannin und Kaliumeisencyanid ( $K_3FeCy_6$ ) wird auf dem Wasserbade erhitzt, allmählich bis zur alkalischen Reaction mit Kalilauge versetzt und eingeengt. Nach Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Essigsäure lässt sich im Filtrate Oxalsäure in reichlichen Mengen nachweisen.

Schliesslich habe ich noch festgestellt, dass Natriumsperoxyd mit Tannin ebenfalls unter Oxalsäurebildung reagirt. Die Oxydation vollzieht sich ohne äussere Wärmezufuhr, wenn man eine wässrige Tanninlösung unter Umrühren mit Natriumsperoxyd versetzt, wobei sich die Lösung vorübergehend dunkelroth färbt.

Operirt man dagegen mit wässriger Natriumsperoxydlösung, so muss die Oxydation durch Erwärmung auf dem Wasserbade eingeleitet werden.

Quantitative Bestimmungen der durch Einwirkung von Natriumsperoxyd auf Tannin gebildeten Oxalsäure lieferten Zahlen, welche beträchtlich hinter den Oxalsäureausbeuten bei Anwendung von Salpetersäure zurückbleiben.

Zur Warnung sei folgender Versuch erwähnt: Ein inniges Gemenge von 0,3 g Tannin mit ebensoviel Natriumsperoxyd wurde in einem langhalsigen Kölbchen mit einem Tropfen Wasser betupft. Unter Feuerscheinung entstand eine heftige Explosion und das Kölbchen wurde vollständig zertrümmert.

Die Versuche gedenke ich auf Pyrogallol und Gallussäure auszudehnen.

Budapest, den 22. Juni 1895.