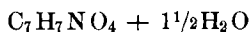


Darstellungsverfahren hat Pons diese Verbindung in grossen, fast farblosen Krystallen erhalten, deren Analyse, mit Knop übereinstimmend, der Formel



entspricht. Diese Verbindung bildet keine Alkalisalze, sie verbindet sich nicht mit Säuren, sie giebt mit Furfurol nicht die charakteristische rothe Färbung, beim Schmelzen mit Harnstoff keine Uramidosäure, Reaktionen, welche sämmtlich für eine aromatische Amidosäure zu erwarten wären. Beim Erwärmen mit mässig concentrirter Kalilauge erfolgt dagegen leicht Umsetzung in Gallussäure und Ammoniak. Mit Acetanhydrid entsteht ein Acetylderivat, welches keine Eisenreaktion mehr giebt. Pons hat nachgewiesen, dass das hauptsächlichste Nebenprodukt bei der Darstellung des Amids nur Gallussäure ist, welche allerdings zuweilen nur schwierig in ihren charakteristischen Formen krystallisirt.

Digallussäure löst sich leicht und reichlich in warmem Anilin. Wird die Lösung einige Zeit bis zum Kochen erhitzt, so erstarrt sie beim Erkalten zu einem stark gefärbten Krystallbrei einer Verbindung, die ihrem ganzen Verhalten nach, Gallanilid ist, welche ich aber bis jetzt noch nicht ungefärbt habe erhalten können.

Ich behalte mir vor, die im Vorstehenden skizzirten Untersuchungen an einem anderen Ort ausführlicher und mit den nöthigen analytischen Belegen darzulegen.

Florenz, Universitätslaboratorium.

488. A. Weller: Zur Erkennung und Bestimmung des Titans.

(Eingegangen am 1. November.)

Bei der Behandlung mit neutralem Wasserstoffsperoxyd nimmt feste gefällte Titansäure eine citronengelbe, eine concentrirte saure Lösung dagegen eine tief rothgelbe Färbung an. Diese Reaktion, bei der eine Gasentwicklung nicht eintritt, hat ihren Grund in der Bildung einer höheren Oxydationsstufe des Titans und ist von Schön zuerst angegeben worden¹⁾. In concentrirten Lösungen stimmt die Färbung dieser Oxydationsstufe fast genau mit der Farbe einer Lösung von Jod in Jodkalium überein, und selbst sehr verdünnte Lösungen erscheinen noch so intensiv gelb, dass Schön eine Lösung von Titansäure als charakteristisches Reagens auf Wasserstoffsperoxyd wieder-

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, 41.

holt empfohlen hat¹⁾. Umgekehrt übertrifft dieses letztere²⁾ an Empfindlichkeit alle anderen mir bekannten Reagentien auf Titansäure bei weitem: einige Tropfen desselben zu 1 ccm einer schwefelsauren Lösung von Titansäure gebracht, bewirken bei einem Gehalt von 1 mg der letzteren eine orangerothe, bei einem Gehalt von nur $\frac{1}{10}$ mg eine noch sehr deutliche, hellgelbe Färbung, und erst bei einem Gehalt von weniger als etwa $\frac{1}{50}$ mg ist der Eintritt einer Färbung nicht mehr absolut sicher zu erkennen.

Diese Reaktion ist daher zur Auffindung kleiner Mengen von Titansäure in Silicaten und anderen titanhaltigen Mineralien vorzüglich geeignet; und dies umsomehr, als nur sehr wenige Substanzen in saurer Lösung gegen Wasserstoffsuperoxyd ein ähnliches Verhalten zeigen. Ich hebe die Einwirkung des letzteren auf die meisten seltenen Elemente untersucht und gefunden, dass in reinem Zustande insbesondere weder Tantalsäure und Niobsäure, noch Zirkonerde, welche die Titansäure in Mineralien öfters begleiten, durch Wasserstoffsuperoxyd eine derartige Veränderung erleiden. Ebenso wenig ist dies bei den sauren Lösungen der Cerit-³⁾ und Gadoliniterden oder der Thorerde der Fall.

Nur Vanadinsäure und Molybdänsäure nehmen in saurer Lösung auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd eine ähnliche Färbung an. Das Verhalten der ersteren ist von Werther⁴⁾ studirt worden, über das Verhalten der letzteren liegen Beobachtungen von Werther⁵⁾ und Schön⁶⁾ vor. Die saure Lösung der vanadinsauren Alkalien wird durch Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls tiefroth gefärbt, in dünner Schicht oder bei genügender Verdünnung erscheint die Farbe der Flüssigkeit jedoch nicht gelb, sondern bräunlich rosenroth. Die Reaktion steht an Empfindlichkeit der Reaktion auf Titansäure nicht nach, jedoch bewirkt ein Zusatz von viel überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd eine theilweise Entfärbung. Weit geringer ist die Empfindlichkeit der Reaktion auf Molybdänsäure, welche letztere durch Wasserstoffsuperoxyd selbst in sehr concentrirten, sauren Lösungen nur dunkelgelb gefärbt wird. Die Molybdänsäure unterscheidet sich auch noch insofern von

1) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, 330. — Dingl. polyt. Journ. 210, 317.

2) Zu allen Versuchen wurde eine dreiprocentige, fast völlig neutrale Lösung von Wasserstoffsuperoxyd verwendet.

3) Die rothgelben, sauren Lösungen des Cerbioxyds werden durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd unter lebhaftem Aufbrausen rasch entfärbt, dagegen wird gefälltes Ceroxydhydrat, auch bei Gegenwart von Alkalien, in einen rothbraunen Körper, wahrscheinlich ein höheres Oxyd, verwandelt.

4) Journ. f. prakt. Chem. 83, 195.

5) l. c.

6) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, 41.

der Titansäure und Vanadinsäure, als alkalisch reagirende Molybdänsäurelösungen durch Zusatz eines grossen Ueberschusses von Wasserstoffsperoxyd sich tiefroth färben, während die beiden anderen genannten Säuren ein solches Verhalten nicht zeigen. Die Färbung der Molybdänsäurelösungen verschwindet übrigens nach kurzer Zeit wieder unter lebhafter Gasentwicklung.

Bei der Prüfung auf Titansäure muss daher die Gegenwart der Vanadinsäure und Molybdänsäure, sowie der Chromsäure ausgeschlossen sein; handelt es sich um den Nachweis sehr kleiner Mengen, so dürfen selbstverständlich auch Eisen oder andere ähnlich gefärbte Körper nicht zugegen sein.

Auf das eben beschriebene Verhalten der Titansäure lässt sich zugleich eine quantitative, colorimetrische Methode zur Bestimmung des Titans¹⁾ gründen.

Zur Benutzung der Normallösungen diente Titanfluorkalium, welches aus fast reinem Titanchlorid auf bekannte Weise dargestellt und drei Mal umkrystallisirt war, und welches sich der Analyse nach als völlig rein erwies. Berechnete Mengen dieses Salzes wurden im Platintiegel mittelst Schwefelsäure zersetzt, die Lösung nach Zusatz einiger Cubikcentimeter Wassersperoxyd mit der nöthigen Menge Wasser verdünnt und so eine Reihe von Normallösungen erhalten, welche in 1 ccm folgende Mengen Titansäure enthielten:

$a_1 = 0.0020$ g	$a_5 = 0.0002$ g
$a_2 = 0.0010$ g	$a_6 = 0.0001$ g
$a_3 = 0.0005$ g	$a_7 = 0.00005$ g
$a_4 = 0.00025$ g	$a_8 = 0.00002$ g.

Der zu den colorimetrischen Bestimmungen benutzte einfache Apparat bestand aus zwei dickwandigen, vierseitigen Flaschen von etwa 125 ccm Capacität. Je zwei gegenüberliegende Seiten der sonst ganz geschwärtzten Flaschen waren vollkommen parallel abgeschliffen und durch Spiegelglasplatten ersetzt, die mittelst eines durch Säuren nicht angreifbaren Kittes befestigt waren. Die Dicke der von den parallelen Glasplatten eingeschlossenen, bei beiden Flaschen natürlich genau gleichen Flüssigkeitsschichten, betrug 35 mm. Bei der Ausführung der Versuche wurden die beiden Gläser in einen kleinen, innen und aussen geschwärtzten Kasten gebracht, welcher so aufgestellt war, dass das volle Tageslicht auf die hintere, aus einem geölten Papiere bestehende Wand desselben fiel; an der vorderen Wand waren zwei rechtwinklige Ausschnitte angebracht, welche die Vergleichung

¹⁾ Atomgewicht des Titans = 50.36.

der in den Flaschen befindlichen, gefärbten Flüssigkeiten ermöglichen; oben war der Kasten offen gelassen, um das Mischen der zu prüfenden Flüssigkeiten bewerkstelligen zu können.

Um zunächst die Genauigkeit der Methode kennen zu lernen und zugleich den Grad der Verdünnung festzustellen, bei welchem es dem Auge am leichtesten fällt, geringe Intensitätsunterschiede der Färbung wahrzunehmen, wurden mehrere Reihen von Versuchen mit obigen Lösungen angestellt, wobei meistens so verfahren wurde, dass eine beliebige, aber abgemessene Menge einer der concentrirteren Flüssigkeiten in die eine Flasche gebracht wurde, während eine der verdünnteren Lösungen als Vergleichslösung diente; zu ersterer wurde nun mittelst einer Bürette so lange Wasser zugesetzt, bis die Färbung in beiden Flaschen gleich erschien¹⁾. Aus dem bekannten Gehalte der Vergleichslösung, sowie aus der Menge angewandter Probenflüssigkeit und zugesetzten Wassers ergibt sich dann der Gehalt an Titansäure sehr einfach.

Nachstehend (S. 2596) wird absichtlich die erste Versuchsreihe mitgetheilt, um zu zeigen, dass auch das ungeübte Auge den Punkt gleicher Färbung mit hinlänglicher Genauigkeit treffen kann. Spalte I giebt der jedesmal angewandten Vergleichslösung an, Spalte II den Gehalt und die Menge der in das zweite Gefäss gebrachten Probenflüssigkeit, Spalte III die Menge des zu letzterer hinzugefügten Wassers, Spalte IV die angewandte und Spalte V die aus dem Versuche berechnete Menge Titansäure, Spalte VI endlich die betreffenden Beobachtungsfehler.

Die Resultate sind, wie man sieht, recht genau und fallen bei einiger Uebung leicht noch schärfer aus. Die Grösse der Beobachtungsfehler nimmt im Allgemeinen mit der Concentration der Flüssigkeiten ab, da das Auge geringe Unterschiede der Nüancen bei den verdünnten, hellgelben Lösungen leichter wahrzunehmen vermag, als bei der concentrirteren, tief orangeroth gefärbten Flüssigkeiten. Zu den meisten folgenden Versuchen wurden deshalb auch Vergleichslösungen von dem Gehalte α_6 oder α_7 benutzt.

¹⁾ Sobald man dem Punkte gleicher Färbung sehr nahe gekommen ist, lässt man die vorher numerirten Flaschen, ohne sie anzusehen, ihren Platz wiederholt wechseln. Erscheint die Färbung der zu prüfenden Flüssigkeit, auch nach öfterem Vertauschen, constant noch dunkler als die der Vergleichslösung, so setzt man vorsichtig noch so viel Wasser zu, bis die Nüance der Färbung in beiden Flaschen absolut übereinstimmt. Sollte man zufällig die Verdünnung etwas zu weit getrieben haben, so kann man durch Hinzufügen kleiner Mengen einer concentrirten Lösung vom bekannten Gehalte diesen Fehler leicht ausgleichen.

I.	II. ccm	III. ccm	IV. g	V. g	VI. g
α_2	α_1 30.8	30.5	0.0616	0.0613	- 0.0003
»	» 15.0	15.7	0.0300	0.0307	+ 0.0007
»	» 21.3	21.1	0.0426	0.0424	- 0.0002
α_3	α_2 22.5	21.3	0.0225	0.0219	- 0.0006
»	» 23.8	24.8	0.0238	0.0243	+ 0.0005
α_4	α_1 4.3	32.7	0.0086	0.0092	+ 0.0006
»	» 5.1	36.1	0.0102	0.0103	+ 0.0001
»	α_2 12.1	35.0	0.0121	0.0118	- 0.0003
»	α_3 30.7	30.5	0.0153	0.0153	0.0000
»	» 30.2	30.6	0.0151	0.0152	+ 0.0001
»	» 19.4	18.4	0.0097	0.0034	- 0.0003
α_5	α_4 41.8	8.5	0.0104	0.0101	- 0.0003
α_6	α_1 2.0	37.9	0.0040	0.0040	0.0000
»	α_4 30.7	44.5	0.0077	0.0075	- 0.0002
»	» 21.6	34.2	0.0054	0.0056	+ 0.0002
»	» 24.7	34.0	0.0062	0.0059	- 0.0003
α_7	α_1 1.5	61.0	0.0030	0.0031	+ 0.0001
»	» 1.7	67.7	0.0034	0.0035	+ 0.0001
»	α_4 13.1	54.5	0.0033	0.0034	+ 0.0001
»	» 24.2	89.8	0.0060	0.0057	- 0.0003
α_8	α_1 1.0	93.8	0.0020	0.0019	- 0.0001
»	α_4 10.8	115.1	0.0027	0.0025	- 0.0002

Die Färbung der durch Wasserstoffsperoxyd oxydirten Titansäurelösungen nimmt mit der Zeit an Intensität ab, und wenn dies, namentlich bei im Dunkeln aufbewahrten Lösungen, auch nur sehr langsam geschieht¹⁾, so ist es doch zweckmässig, die Vergleichslösung öfters neu zu bereiten, was sehr rasch geschehen kann, wenn man eine etwas concentrirtere Titansäurelösung von bestimmtem Gehalte vorrätzig aufbewahrt.

¹⁾ Eine Lösung, welche drei Tage lang dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt war, ergab bei der colorimetrischen Prüfung eine bedeutende Verminderung der Färbung (etwa 20 pCt. des Gehaltes an Titansäure entsprechend), während eine gleich starke, im Dunkeln aufbewahrte Lösung nach derselben Zeit noch keine merkliche Abnahme zeigte.

Da bekanntlich schon öfters darauf hingewiesen wurde, dass die Gegenwart fremder, ungefärbter Stoffe die Genauigkeit der colorimetrischen Bestimmungen beeinträchtigt, so wurde ferner eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um festzustellen, ob überschüssiges Wasserstoff-superoxyd oder Schwefelsäure einen störenden Einfluss auf die Resultate ausübe. Es ergab sich nun, dass selbst verhältnissmässig ziemlich grosse Mengen dieser Stoffe (10 bis 15 ccm) ohne jeden wesentlichen Nachtheil zugegen sein können, der Zusatz eines sehr grossen Ueberschusses ist jedoch möglichst zu vermeiden. Aehnliches gilt auch von einer Reihe von Kali- und Ammoniaksalzen, die in dieser Beziehung untersucht wurden. Sogar kleine Mengen von Eisen ändern nichts an der Genauigkeit der Resultate, da bei der starken Verdünnung der saueren Lösungen eine durch etwas Eisenoxyd hervorgerufene Färbung gar nicht in Betracht kommt.

Die Details dieser Versuche mitzuthemen, kann nicht unterlassen werden, nachstehend mögen nur noch einige Beispiele für die Anwendbarkeit der Methode ihren Platz finden.

I. 0.1473 g Titanfluorkalium, entsprechend 0.0500 g Titansäure, wurden durch Schwefelsäure zersetzt und die Lösung unter Zusatz von etwa 3 ccm Wasserstoffsuperoxyd auf 100 ccm verdünnt. Die Vergleichslösung enthielt bei den Versuchen a), b) und c) 0.00005 g, bei dem Versuche d) 0.0001 g Titansäure im Cubikcentimeter.

a) Um 10.4 ccm der obigen Lösung auf gleiche Färbung mit der Vergleichslösung zu bringen, wurden 89.7 ccm Wasser verbraucht. Für 100 ccm ergibt sich daraus ein Gehalt von 0.0481 g Titansäure.

b) 5.0 ccm der Lösung gebrauchten 44.6 ccm Wasser, was auf 100 ccm berechnet 0.0496 g Titansäure entspricht.

c) 5.3 ccm der Lösung hatten 48.3 ccm Wasser nöthig, entsprechend einem Gehalte von 0.0506 g Titansäure in 100 ccm.

d) 10.0 ccm der Lösung gebrauchten 40.6 ccm Wasser, woraus sich für die ganze Menge der Lösung 0.0506 g Titansäure berechnet.

Das Mittel aus diesen vier Versuchen ergibt 0.0497 g Titansäure, während die angewandte Menge 0.0500 g betrug.

II. 0.2211 g geglühte Titansäure wurden mittelst Flussssäure und Schwefelsäure in Lösung gebracht und diese unter Zusatz von 4 ccm Wasserstoffsuperoxyd auf 20 ccm verdünnt. Die Vergleichslösung enthielt im ccm 0.0005926 g Titansäure.

a) 39.0 ccm der Lösung gebrauchten 33.7 ccm Wasser, was für 200 ccm einem Gehalt von 0.2209 g Titansäure entspricht.

b) 24.8 ccm hatten 21.3 ccm Wasser nöthig, entsprechend 0.2203 g Titansäure in 200 ccm.

Die Methode bietet den Vortheil, behufs einer Bestimmung stets eine Reihe von einzelnen Versuchen anstellen zu können, welche sich gegenseitig controliren; andererseits multiplicirt sich, bei der Berechnung der Resultate eines Versuchs auf das Ganze, der Beobachtungsfehler in dem Maasse, als man einen kleineren oder grösseren Theil der Gesamtmflüssigkeit zu dem betreffenden Versuche anwandte. Da bei den gewählten Dimensionen des Apparats immer nur ein verhältnissmässig geringer Theil der Gesamtlösung zu einem Versuche verwandt werden kann, so empfiehlt es sich bei der Bestimmung grösserer Mengen von Titansäure, wie im obigen zweiten Beispiele, mit einer concentrirteren Vergleichslösung zu arbeiten.

Ebenso wie die Wasserstoffsperoxydreaktion ein vortreffliches Mittel zum Nachweise des Titans neben andern Stoffen abgiebt, kann auch die auf dieses Verhalten gegründete, colorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung des Titans in Gegenwart anderer Körper dienen. Wichtig erscheint insbesondere die Bestimmung des Titans neben dem Zirkon, welche nach dieser Methode sehr leicht auszuführen ist, um so wichtiger, als eine exakte Trennungsmethode dieser beiden Körper bis jetzt nicht bekannt ist. Auch zur Bestimmung des Titans neben Tantal und Niob, deren Trennung von ersterem Elemente mit so grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, lässt sich die Methode jedenfalls vortheilhaft anwenden. In letzterer Beziehung wurden quantitative Versuche, der Kostbarkeit des reinen Materials halber, nicht angestellt, dagegen wurden mehrfach Bestimmungen des Titans neben Zirkon mit bestem Erfolge angewandt. Nachstehende Analyse mag als Beispiel dafür dienen.

III. 0.1142 g Titanfluorkalium, entsprechend 0.0388 g Titansäure, sowie etwa die doppelte Menge reinen Zirkonoxychlorids wurden durch Schwefelsäure zersetzt und die Lösung nach Zusatz von einigen Cubikcentimetern Wasserstoffsperoxyd auf 100 ccm verdünnt. Die Vergleichslösung enthielt bei den Versuchen a) und b) 0.00005 g, bei dem Versuche c) 0.0003 g Titansäure in einem Cubikcentimeter.

a) 9.7 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit gebrauchten 65.0 ccm Wasser, was auf 100 ccm berechnet 0.0385 g Titansäure angiebt.

b) 7.3 ccm der Lösung hatten 48.7 ccm Wasser nothwendig, es entspricht dies für 100 ccm 0.0384 g Titansäure.

c) 38.9 ccm gebrauchten 13.5 ccm Wasser, entsprechend einem Gehalte von 0.0404 g Titansäure in der Gesamtmflüssigkeit.

Das Mittel aus diesen drei Versuchen ergiebt 0.0391 g Titansäure, angewandt waren 0.0388 g.

Schliesslich möchte ich noch erwähnen, dass die Vanadinsäure, mehreren angestellten Versuchen zufolge, eine ähnliche colorimetrische Bestimmung nicht zuzulassen scheint.

Die vorliegende Untersuchung wurde in dem Heidelberger Universitätslaboratorium ausgeführt und bin ich Hrn. Geh. Rath Bunsen für die freigebige Ueberlassung des seltenen Materials zu grösstem Danke verpflichtet.

Darmstadt, 29. Oktober 1882.

489. A. Weller: Notiz über eine höhere Oxydationsstufe des Titans.

(Eingegangen am 1. November.)

Im Verlaufe der obigen Untersuchung beschäftigte ich mich auch mit der Darstellung und Analyse der höheren Oxydationsstufe des Titans, welche durch die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Titansäure entsteht. Es möge mir gestattet sein, einiges der allerdings noch unvollendeten Versuche hier mitzutheilen, da ich zur Zeit nicht in der Lage bin, dieselben weiterzuführen. Ich will zugleich bemerken, dass schon vor etwa einem halben Jahre A. Piccini einige vorläufige Angaben über denselben Gegenstand veröffentlicht hat¹⁾, die jedoch erst vor kurzem zu meiner Kenntniss gekommen sind.

Die höhere Oxydationsstufe des Titans wurde auf verschiedene Weise dargestellt: einmal durch Einwirkung von neutralem Wasserstoffsperoxyde auf reines, frisch gefälltes Titansäurehydrat in verschiedenen Verhältnissen, dann auch durch theilweise Fällung einer mit Wasserstoffsperoxyd versetzten, concentrirten Lösung von Titansäure mittelst Ammoniak. Die so erhaltenen, sehr gut ausgewaschenen Präparate besaßen eine gelbe Farbe und trockneten zu braungelben, hornartigen Stücken ein. Bei mässigem Erhitzen geht die Oxydationsstufe, unter Verlust von Wasser und Sauerstoff, in Titansäure über, in stärkeren Säuren löst sie sich leicht mit rothgelber Farbe auf. Diese Lösungen sind bei gewöhnlicher Temperatur recht beständig, insbesondere lässt sich die schwefelsaure Lösung unter der Luftpumpe sehr stark concentriren, ohne dabei eine bedeutende Zersetzung zu erleiden, selbst beim Kochen wird dieselbe erst nach längerer Zeit entfärbt. Dagegen zersetzt sich die salzsaure Lösung beim Kochen sehr leicht unter beträchtlicher Entwicklung von Chlor. Aether und andere indifferente Lösungsmittel, sowie eine grosse Anzahl von Metallsalzen sind ohne Einwirkung. Reducirende Mittel entfärben die Lösung natürlich sofort, ebenso verhalten sich im Ueberschusse zuge-

¹⁾ Atti della R. Accademia dei Lincei 1881—1882. Transunti Vol. VI, 180—181.