



Der definitive Beweis für die Richtigkeit meiner Anschauung muss späteren Versuchen vorbehalten bleiben.

245. Augusto Piccini: Ueber die Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds auf die Titansäure. (Zur Wahrung der Priorität.)

(Eingegangen am 3. April.)

Es sei mir gestattet, bezüglich der neulich erschienenen Abhandlung des Hrn. Professor A. Classen¹⁾, daran zu erinnern, dass ich schon im Jahre 1882 mittelst einer strengen und exacten Methode den Nachweis geliefert habe, dass die Titansäure (TiO₂) in schwefelsaurer Lösung durch Barymsperoxyd in TiO₃ verwandelt wird²⁾. Bei jener Gelegenheit habe ich auch einige Zwischenproducte beschrieben, die bei der mehr oder weniger vollständigen Oxydation der Titansäure entstehen, und dieser allein thut Hr. Professor Classen Erwähnung, indem er sie ohne weiteres als Gemische betrachtet. Beim Arbeiten nach der von mir angegebenen Weise erhält man tatsächlich immer Niederschläge von jener bestimmten Zusammensetzung. Da ich jedoch wohl wusste, welche Vorsichtsmaassregeln in solchen Fällen geboten seien, habe ich die entsprechenden Formeln zum einfachen Zwecke, die Analysenresultate besser hervortreten zu lassen, mitgetheilt, und bin zu dem Schlusse gelangt, dass: »aus dieser Lösung

¹⁾ Diese Berichte XXI, 370.

²⁾ Atti della R. Accademia dei Lincei zu Rom XIII. — Gazz. Chim. XIII, 57.

(TiO_3 enthaltend) je nach der Menge des zugesetzten Alkalis, Substanzen erhalten werden können, die fest und gefärbt sind, und in welchen, obwohl sie sich nur schwierig untersuchen liessen, die Gegenwart einer mit der Titansäure in irgend einer Weise verbundenen grösseren oder geringeren Menge Sauerstoff nachgewiesen wurde.« Es war mir damals daran gelegen, bewiesen zu haben, dass »Wasserstoffsperoxyd nur dann in Titansäurelösungen nachweisbar ist, wenn die von der Formel $\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ geforderte Menge schon zugegeben wurde«, oder dass unter solchen Bedingungen, die Titansäure ein Sauerstoffatom zu addiren im Stande ist.

Hr. Professor Classen giebt an, TiO_3 als Hydrat in festem Zustande erhalten zu haben, und setzt weiter hinzu: »die Unbeständigkeit der Verbindung selbst, wie ihrer Salze, sind Ursache, dass die wirkliche Natur derselben nicht mit voller Gewissheit zu ergründen ist.« Es ist nun nicht zu bezweifeln, dass Hr. Professor Classen dieser Bemerkung eine andere Form gegeben hätte, wenn ihm meine Arbeiten über diesen Gegenstand bekannt gewesen wären.¹⁾ Aus denselben geht hervor, dass man mehrere Fluorverbindungen erhalten kann: $\text{TiO}_2\text{Fl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl}$, $2\text{TiO}_2\text{Fl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl}$, $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{KFl}$, $\text{TiO}_2\text{Fl}_2 \cdot \text{BaFl}_2$, $\text{TiO}_2\text{Fl}_2 \cdot 2\text{HFl}$ ²⁾, die eine vom TiO_3 sich ableitende Reihe bilden, welche nach der Zusammensetzung ihrer Glieder an die von anderen Metallsäuren der Formel RO_3 sich ableitenden Reihen erinnert, und die, wenn sie krystallisirt sind, Analogie der Krystallform mit einigen Reihen isomorpher Fluor- und Fluooxy-Verbindungen darbieten.

Diese Verbindungen, die ich Fluooxypertitanate genannt habe, in welchen das Titan in der Form RX_6 sich befindet, sind auch das erste Beispiel von Fluooxyverbindungen, die den Sauerstoff in dem Zustande, in dem er sich im Wasserstoffsperoxyde befindet, enthalten, und beweisen, dass die diesem Letzteren entsprechenden Superoxyde zuweilen Verbindungsreihen bilden können, deren ziemlich zahlreiche Glieder Analogien mit einigen Grenzverbindungen anderer Elemente darbieten. In Folge solcher Beobachtungen ist es mir sogar möglich gewesen, einige Vorstellungen über die Beziehungen zwischen den Verbindungsgrenzen und der Classification der Elemente zu entwickeln²⁾, worauf ich, nach Darstellung einiger neuen Fluooxypertitanate, in Bälde zurückzukommen mir vorbehalte. Dabei werde ich auch über einige Versuche berichten, die ich gegenwärtig mit dem Körper, dem

¹⁾ Transunti della R. Accademia dei Lincei 1885 86, 91. — ibid 682 bis 686. — Diese Berichte XVIII, 257. — ibid. 697 R. — Gazz. Chim. XVIII, 479.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 255 R. — »Sul limite delle combinazioni e sul sistema periodico degli elementi. Torino 1885.

Hr. Professor Classen die Formel TiO_3 zugeschrieben hat, anstelle, welche sich auf dessen Existenz im freien Zustande beziehen, die aber nichts mit der eleganten Trennungsmethode des Titans vom Eisen zu thun haben, die in der Abhandlung, gegen welche diese Bemerkungen gerichtet sind, vorgeschlagen wurde.

Es genügt mir, vorläufig hervorgehoben zu haben, dass aus meinen Arbeiten über diesen Gegenstand nicht nur hervorgeht, dass dem Titansuperoxyd die Formel TiO_3 zukommt, sondern dass durch dieselben auch dessen wahres Verhalten bis zu einem gewissen Grade festgestellt wird.

Roma. Istituto Chimico, den 23. März 1888.

246. Edgar von Boyen: Ueber Derivate des Bromeugenols.

(Eingegangen am 14. März.)

Das von Hell und Chasanowitz ¹⁾ zuerst dargestellte Dibrom-

eugenoldibromid, $C_6HBr_2 \begin{cases} OH \\ OCH_3 \\ C_3H_5Br_2 \end{cases}$, zeigt mit seinen Derivaten Eigen-

thümlichkeiten, welche möglicherweise Schlüsse auf die Reactionsfähigkeit anderer höher constituirter Phenole ziehen lassen. In diesem gut krystallisirenden Körper, von dem man über 100 pCt. des angewandten Eugenols erhält, lässt sich nicht wie in anderen Phenolen der Hydroxylwasserstoff durch Metalle ersetzen. Kaustische Alkalien wirken leicht ein, bilden aber keine Salze, sondern Producte, deren Constitution bis jetzt nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Lässt man Ammoniak auf die alkoholische Lösung des Dibromeugenoldibromids einwirken, so bildet sich ein sehr schwer löslicher, flockiger, gelblich gefärbter Niederschlag, der, aus Phenol mit Alkohol gefällt, auf ein durch Austritt eines Moleküls Bromwasserstoff entstandenes Lacton schliessen lässt. Mit Kalilauge bilden sich dagegen zwei Producte, von denen das eine dem durch Ammoniak erhaltenen entspricht, das andere dagegen durch Austritt eines Moleküls Bromwasserstoff aus dem zuerst gebildeten Lacton entstanden zu sein scheint. Beide Producte sind nur sehr schwierig von einander zu trennen. Die Analyse des letzteren ergab einen um 3.2 pCt. höheren Bromgehalt als der Formel entspräche, weil es mir nur annähernd gelang, beide sich kaum

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 323.