

**97. E. Paternò und A. Peratoner: Neue Versuche
zur Darstellung von Titanäthyl.**

(Eingegangen am 29. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anfange des vorigen Jahres haben wir einige Versuche unternommen, um zu sehen ob es unter Variirung der Bedingungen nicht möglich wäre metallorganische Verbindungen des Titans darzustellen entsprechend denjenigen, welche das Silicium und das Zinn bilden und bis zu einem gewissen Punkte auch das Germanium¹⁾. Diese Untersuchungen hatten ein gewisses Interesse, theils weil es anderen Experimentatoren wie Cahours²⁾ und A. Schumann³⁾ nicht gelungen war, das Titanäthyl zu erhalten, theils weil bisher allgemein keine metallorganische Verbindung derjenigen Elemente dargestellt worden ist, welche in den 3 grossen Gruppen des periodischen Systems die elektropositiveren Untergruppen bilden. Selbst Mendelejeff entwickelte in der Vorausbestimmung der Eigenschaften des Ekasiliciums, des späteren Germaniums, dass ein scharfer Unterschied zwischen dem neuen Elemente und dem Titan darin bestehen müsse, dass Es wie Si, C und Sn metallorganische Verbindungen bilden, während das Titan, einer ungeraden Reihe des Systems angehörend, keine derartige Verbindung eingehen würde⁴⁾.

Obwohl unsere Untersuchungen die Frage nicht vollkommen lösen, so schliessen sie, wie uns scheint, doch die Möglichkeit nicht aus, das Titanäthyl zu erhalten.

Die Einwirkung des Titanchlorids auf das Zinkäthyl ist, wie schon von Cahours und Schumann beobachtet wurde, von einer sehr heftigen und reichlichen Gasentwicklung begleitet. Lässt man dagegen langsam Titanetetrachlorid zu in einem Gemisch von Schnee und Kochsalz wohl abgekühltem Zinkäthyl tropfen, so findet zwar ebenfalls energische Reaction statt, jedoch ohne Gasentwicklung und wenn man soviel Titanchlorid hinzugefügt hat, wie einem Molekül auf zwei Moleküle Zinkäthyl entspricht, so gerinnt beim ruhigen Stehen das Ganze zu einer festen braunen Masse, welche sich auch beim Erwärmen nicht weiter verändert, aus welcher man sogar durch Destillation den Ueberschuss eines der beiden Bestandtheile entfernen kann, wenn die beiden Substanzen nicht genau in dem oben angegebenen Verhältniss angewandt wurden.

1) Winkler, Journ. für prakt. Chem. 36, 204, 1897.

2) Ann. Chem. Pharm. u. Phys. III, Serie A. 62, 286.

3) Diese Berichte XXI, 1080.

4) Moniteur scientifique 1879, 725.

Ann. Chem. Pharm. Suppl. VIII, 202.

Titanchlorid und Zinkäthyl vereinigen sich demnach zu der festen Verbindung, $TiCl_4 + 2 Zn(C_2H_5)_2$. Diese Substanz wird durch Wasser heftig zersetzt, indem sich gasförmige Producte und eine bemerkenswerthe Menge von freiem Zink bilden, ausserdem aber auch kleine Quantitäten eines Oels, das durch Wasserdampfdestillation abgeschieden werden kann. Bei Anwendung von 150 g Zinkäthyl und der entsprechenden Menge Titanchlorid (120 g) in 15 verschiedenen Operationen ist es uns gelungen nach dem Zersetzen mit Wasser und der Destillation im Wasserdampfstrom 21 g dieser öligen Substanz zu erhalten. Sie hat keinen bestimmten Siedepunkt, sondern geht von 120 bis ca. 300° über; man kann sie jedoch in zwei Fractionen trennen, von denen die eine von 120—130°, die andere bei 220—270° siedet.

Die erstere wurde, nachdem man sie durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure von Spuren Titan befreit hatte, als Octan erkannt. In der That gaben 0.1580 g 0.2279 g Wasser und 0.4871 g Kohlensäure d. h. in Procenten:

84.06 pCt. C

16.02 » H

während sich für die Formel C_8H_{18} berechnet:

C = 84.21 und H = 15.79 pCt.

Die Dampfdichte wurde nach V. Meyer im Dampf von Aethylbenzoat bestimmt und zu 4.42 gefunden, während die Formel C_8H_{18} 3.95 verlangt.

Der bei 270° siedende Theil enthält beträchtliche Mengen Titan. Die Analyse führte zu den folgenden Resultaten:

I. 0.1602 g gaben 0.2004 g Wasser und 0.4603 g Kohlensäure.

II. 0.3767 g im geschlossenen Rohr mit rauchender Salpetersäure oxydirt, gaben 0.0485 g Titansäureanhydrid.

Aus diesen Zahlen berechnet sich:

C 78.37 pCt.

H 13.91 »

Ti 7.73 »

100.01 pCt.

Diese Zusammensetzung entspricht nicht dem Titanetraäthyl, $Ti(C_2H_5)_4$, das bei der Reaction hätte entstehen sollen und für das sich die folgenden Zahlen berechnen:

C 58.53 pCt.

H 12.19 »

Ti 29.26 »

Die Gasdichte wurde im Naphtylamindampf zu 5.74 gefunden, während sie sich nach der obigen Formel zu 5.46 berechnet.

Wenn man jedoch annimmt, dass in dem analysirten Product das ganze Titan, das 7.732 erreicht, in Form von Titanäthyl vorhanden

sei, so berechnet sich, dass demselben 15.46 Kohlenstoff und 3.22 Wasserstoff entsprechen und es bleiben demnach in Gestalt einer anderen Verbindung 62.91 Kohlenstoff und 10.69 Wasserstoff disponibel. Dieses letzte Verhältniss von Kohlenstoff und Wasserstoff, die in dem analysirten Körper nicht in Verbindung mit dem Titan vorhanden sein würden und von denen wohl anzunehmen erlaubt ist, dass sie einen Kohlenwasserstoff bilden, auf 100 Theile berechnet ergibt für den Kohlenstoff 85.4 und den Wasserstoff 14.5, Zahlen, welche sich merklich den von der Theorie für das Octan verlangten nähern. Es scheint uns demnach die Annahme gerechtfertigt, dass das analysirte Product ein Gemisch von Titanäthyl und Octan ist. Das wird auch durch die Thatsache bestätigt, dass man aus der bei 220—230° siedenden Fraction, in der wir 78.54 pCt. Kohlenstoff und 14.06 pCt. Wasserstoff (Halogen) gefunden hatten, nachdem sie mit rauchender Salpetersäure behandelt war, Octan gewinnen konnte; ganz abgesehen von der anderen Beobachtung, dass sich bei wiederholter Destillation des bei 270—275° siedenden Antheils der Siedepunkt beträchtlich erniedrigt.

Aus den vorstehenden wenn auch immer unvollständigen Versuchen kann unserer Ansicht nach gefolgert werden, dass bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Titanetrachlorid, wenngleich der grössere Theil eine tiefe Umwandlung erleidet, sich doch eine titanhaltige organische Verbindung bildet, wahrscheinlich sogar Titanetraäthyl. Diese Verbindung, deren Siedepunkt bei ca. 270° liegt, muss sehr wenig beständig sein und sich im isolirten Zustand unter gewöhnlichem Druck nicht destilliren lassen. Wir sind deshalb überzeugt, dass, wenn man die Darstellung in grösserem Maassstabe wiederholt und unter vermindertem Druck destillirt, es nicht unmöglich sein wird, das Titanäthyl in reinem Zustande zu erhalten.

Uebrigens hat Mendelejeff nicht die Möglichkeit der Existenz metallorganischer Verbindungen des Titans und analoger Elemente überhaupt geleugnet, sondern nur versichert, dass sie schwer zu gewinnen sein und ein anderes Verhalten wie die bis jetzt bekannten metallorganischen Verbindungen zeigen würde¹⁾.

Die von uns bei dieser Reaction beobachtete Bildung von Octan, sei es, dass dasselbe ein unmittelbares Einwirkungsproduct des Wassers auf die Verbindung, $TiCl_4 + 2 Zn(C_2H_5)_2$ oder ein Zersetzungsproduct des Titanäthyls oder eines analogen Körpers sei, scheint uns nicht ohne Interesse; sind doch bisher unter den Kohlenwasserstoffen, welche man aus dem Zinkäthyl natürlich nur in Reactionen erhält, bei denen keine anderen Kohlenstoffverbindungen angewandt werden, nur solche, die höchstens 4 Atome Kohlenstoff enthalten, beobachtet worden.

¹⁾ Ann. Suppl. VIII, 152.

Wir halten nicht damit zurück, dass uns für einen Augenblick der Zweifel aufgestiegen ist, ob nicht in unserm Titanchlorid, obwohl durch wiederholte fractionirte Destillation gereinigt, Ekasilicium (Germanium) enthalten sein könnte, das nach Mendelejeff, wie auch Winkler bewiesen hat, eine Tetraäthylverbindung liefert, und ob nicht die Einwirkung des Zinkäthyls eine übrigens sehr rationelle Methode zur Trennung des Germaniums vom Titan wäre.

Berücksichtigt man aber die Untersuchungen von Thorpe, so scheint uns die Menge der von uns aus 120 g Titanchlorid erhaltenen metallorganischen Verbindung zu gross zu sein, um unsern Zweifel begründet erscheinen zu lassen.

Wir bedauern, dass die Hilfsmittel des Laboratoriums uns bisher nicht gestattet haben, die Arbeit in grösserem Maassstabe zu wiederholen und so haben wir uns begnügen müssen diese kurze Notiz zu veröffentlichen.

Palermo, Laboratorium der Universität. Januar 1889.

98. O. Loew: Ueber Bildung von Zuckerarten aus Formaldehyd.

(Eingegangen am 22. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich habe in einer früheren Mittheilung¹⁾ erwähnt, dass verschiedene Basen einen sehr verschiedenen Grad von Condensationswirkung beim Formaldehyd äussern. So wirken schon auffallend geringe Mengen von Bleioxyd in der Wärme condensirend; bei gewöhnlicher Temperatur allerdings ist Bleioxyd ganz unwirksam. Kalk ist ein besseres Condensationsmittel als Baryt; Kali und Natron aber stehen diesen beiden weit nach, wie folgende Versuche bewiesen. Eine 3procentige Lösung von Formaldehyd wurde mit etwas Kalkbrei geschüttelt und nach einer halben Stunde filtrirt. Das Filtrat wurde in zwei gleiche Theile getheilt und zur einen Hälfte so lange eine concentrirte Sodalösung gefügt, als noch ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk entstand.

Beide Mischungen wurden in verschlossenen Kolben stehen gelassen. Nach vier Tagen war in der Controlmischung der Condensationsvorgang vollendet, in der Natronmischung zeigte sich aber selbst nach 6 Tagen noch keine Spur Zucker; der Aldehyd war zum Theil in Ameisensäure übergegangen, zum grössten Theil aber unverändert

¹⁾ Diese Berichte XXI, 271.