

II. Fe^{+++} -Bestimmung aus $\text{Fe}^{++} + \text{Fe}^{+++}$. Die Bestimmung nach Mohr nach vorausgegangener Oxydation mittels Permanganat erforderte zur Titration der aus Jodkalium ausgeschiedenen Jodmenge 31.4 ccm $\frac{1}{10}$ -Thio-sulfat. Es entsprechen danach dem ursprünglich vorhandenen Ferrisalz 31.4 — 10.48 = 20.92 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat.

Angewandt 0.11777 g $\text{Fe}^{+++} = 100$ pCt., gef. 0.11715 g = 99.5 pCt.

» 0.05846 » $\text{Fe}^{++} = 100$ » , » 0.05863 » = 100.28 »

Freiburg i. B., Chem. Universitäts-Laborat. (Phil. Abthlg.)

32. Edmund Knecht:

Das Titansesquioxyd und dessen Salze als Reductionsmittel.
(Eingeg. am 23. Dec. 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Hinrichsen.)

Von den wasserlöslichen Reductionsmitteln, die dem Chemiker zur Verfügung stehen, findet wohl das Zinnchlorür am meisten Verwendung, und zwar theilweise aus dem Grunde, dass es verhältnissmässig billig und leicht im reinen Zustande erhältlich ist, theilweise aber auch, weil sich das Zinn nach der Reaction vollständig mittels Schwefelwasserstoff aus der Lösung entfernen lässt. Ferner ist die Wirkung des Zinnchlorürs in den meisten Fällen eine energischere als diejenige der anderen sauren Reductionsmittel.

Seit einigen Jahren sind Salze des Titanoxys auf den Markt gekommen, und zwar zu Preisen, welche ihre technische Verwendung als Beizen in der Wollfärberei und in der Baumwollfärberei sowie zum Färben des mit Tannin gegerbten Leders gestatten. In Folge der Analogie zwischen Titan und Zinn lag der Gedanke nahe, auch das Titanchlorür auf sein Reductionsvermögen praktisch zu erproben. Ich versuchte ursprünglich, durch Reduction des Chlorids auf das eigentliche Titanchlorür, TiCl_2 , zu kommen, jedoch gelang mir dies weder durch Einwirkung der verschiedensten Reductionsmittel, noch durch Elektrolyse. In keinem Falle ging die Reduction in wässriger Lösung weiter als zum Trichlorid, TiCl_3 . Da sich indessen auch dieses als vorzügliches Reductionsmittel erwies, wurden die folgenden Versuche zum weiteren Studium seiner Eigenschaften unternommen.

Herstellung der wässrigen Lösung des Titantrichlorids
und des krystallisirten Salzes.

Eine Lösung von ganz reinem Titantrichlorid, die zwar etwas verdünnt, jedoch für Verwendung in der Maassanalyse genügend stark ist, lässt sich durch Auflösen von reinem, granulirtem Zinn in der wässrigen, stark Salzsäure-haltigen Titantetrachloridlösung in kurzer Zeit herstellen. Sobald die Tiefe der Violetfärbung nicht mehr zunimmt,

wird die Flüssigkeit vom Zinn abgossen, mit Wasser verdünnt und das gelöste Zinn mittels Schwefelwasserstoff entfernt. Falls es sich nicht um ein reines Product handelt, kann man die wässrige Lösung des Tetrachlorids (durch Auflösen des aus dem käuflichen Sulfat gefällten Hydrats in starker Salzsäure erhalten) mittels Zinkstaub reduciren und die entstandene Lösung direct verwenden. Noch bequemer ist aber die seit kurzer Zeit in den Handel kommende concentrirte Lösung, die fabrikmässig durch Elektrolyse hergestellt wird und für die meisten Zwecke genügend rein ist. Durch Einengen dieser Lösung in vacuo auf ein genügend hohes specifisches Gewicht erstarrt die Lösung beim Erkalten zu einer Masse von schön violetten Krystallnadeln, die an feuchter Luft rauchen und beim längeren Stehenlassen zerfliessen. Das krystallisirte Product ist in Wasser ungemein leicht und in Alkohol leicht löslich.

Das Titantrichlorid ein starkes Reductionsmittel ist, ist schon längst bekannt. Nach den ursprünglichen Angaben von Ebelmen¹⁾ reducirt dessen wässrige Lösung die Salze der Edelmetalle, während die Salze des Kupfers und des Eisens zu den niedrigsten Oxydationsstufen reducirt werden. Diese aber derzeit jedenfalls als seltene Verbindung geltende Substanz scheint von dem Entdecker nicht näher auf ihr Reductionsvermögen untersucht worden zu sein.

Als Reductionsmittel ist das Titantrichlorür dem Zinnchlorür hinsichtlich Energie weit überlegen, wie aus folgenden Beispielen aus der anorganischen Chemie hervorgeht. Fügt man zu der wässrigen Lösung der schwefligen Säure (resp. des Natriumbisulfits) eine solche von Titantrichlorid, so entsteht nach den früheren Angaben eine Schwefelausscheidung. Nach meiner Beobachtung bildet sich indessen als Zwischenproduct und in beträchtlicher Menge freie hydrochweffige Säure, die sich aber, dann in bekannter Weise unter Schwefelabscheidung zersetzt. Durch sofortiges Neutralisiren nach erfolgter Reaction mittels Natronlauge erhält man das Natriumhydrosulfit in Lösung, während das Titan als Oxydhydrat ausgefällt wird. Es bildet dies eine bequeme Laboratoriumsmethode, um rasch eine verdünnte Lösung von Hydrosulfit herzustellen. Eine starke Zinnchlorürlösung scheint übrigens die schweflige Säure im gleichen Sinne zu reduciren, jedoch nur in einem sehr geringen Grade. Auffallend ist ferner das Verhalten des Titantrichlorids gegen Kupfersulfatlösung. Diese wird, den früheren Angaben entsprechend, sofort zu Cuprosalz, bei Gegenwart eines Ueberschusses des Trichlorids aber dann weiter zu metallischem Kupfer reducirt. Die Reaction gelingt besser bei Anwendung des weiter unten erwähnten Titansesquisulfats. Die Re-

¹⁾ Jahresber. 1847/48, 402.

duction der Ferrisalze zu Ferrosalzen ist wie beim Zinnchlorür eine quantitative, findet aber sofort und schon in der Kälte statt. Dieses Verhalten bildet die Grundlage einer Bestimmungsmethode für Eisen sowie für Titan, worüber ich später genauer berichten werde.

Für die Reduction von organischen Substanzen ist das Titantrichlorid ebenfalls von Interesse. Nitrokörper werden davon sofort zu den entsprechenden Aminen reducirt. Wo mehr als eine Nitrogruppe im Molekül enthalten ist, lässt sich leicht durch Begrenzung der angewandten Menge des Trichlorids eine partielle Reduction ausführen. So erhielt ich durch Einwirkung der berechneten Menge auf Dinitrobenzol in alkoholischer Lösung in guter Ausbeute *m*-Nitranilin. Am frappantesten ist aber die Einwirkung des Trichlorids auf die Azokörper, von denen besonders die Farbstoffe in den Bereich meiner Untersuchungen gelangten. Fügt man zu der heissen Lösung irgend eines Azofarbstoffes im Reagensglas einige Tropfen der technischen Lösung, so tritt in der Regel schon nach wenigen Secunden Entfärbung ein. Die Reaction ist in den bisher untersuchten Fällen eine quantitative, und beruht auf derselben eine volumetrische Methode, die Azofarbstoffe zu bestimmen, worüber ich an anderer Stelle berichten werde.

Auch scheinen sich ungesättigte Verbindungen der Fetteihe mittels Titantrichlorid leicht in die entsprechenden gesättigten Verbindungen überführen zu lassen. So entsteht durch längeres Erwärmen mit dem Agens aus Funarsäure glatt Bernsteinsäure, aus Citraconsäure¹⁾ Brenzweinsäure²⁾. Von anderen beobachteten Reactionen seien erwähnt die leichte Reduction der basischen Farbstoffe zu ihren Lenkverbindungen. Fein vertheilter Indigo wird fast sofort zu Indigweiss reducirt; bei Anwendung eines Ueberschusses des Reductionsmittels tritt aber leicht Ueberreduction ein, und man erhält, besonders beim Kochen, einen gelben krystallinischen Körper, der noch nicht näher untersucht wurde. Berlinerblau, auf Baumwolle gefärbt, wird in der verdünnten Trichloridlösung fast augenblicklich entfärbt; die volle Farbe kommt aber durch Aussetzen an die Luft oder durch Waschen in fließendem Wasser wieder zum Vorschein.

Auffallend ist das Verhalten der Tetranitrocellulose diesem sonst so energisch wirkenden Reductionsmittel gegenüber. Während nämlich die Salpetersäure und gewöhnliche Salze derselben davon unter stürmischer Reaction anscheinend durch alle Stufen bis zum Ammoniak hinunter reducirt werden, scheint die Nitrocellulose sogar durch längeres Einwirken der concentrirten Lösung nicht verändert zu werden.

¹⁾ Nach einer Mittheilung des Hrn. A. Neville.

²⁾ Diese beiden Reactionen gelingen besser bei Anwendung des Sesquisulfats.

Das Titansesquisulfat, welches ebenfalls elektrolytisch gewonnen wird, kommt als Natriumsulfat-Doppelsalz in den Handel. Es besitzt ähnliche Eigenschaften wie das Trichlorid, ist aber in Alkohol nicht löslich, was dessen Anwendung zur Reduction organischer Körper beschränkt.

Das Titansesquioxid selbst, resp. dessen Hydrat lässt sich leicht aus dem entsprechenden Trichlorid durch Zusatz von Natronlauge zur wässrigen Lösung ausfällen. Der so erhaltene schwarze Niederschlag wird am besten auf der Nutsche rasch filtrirt und gewaschen. Bekanntlich zersetzt dieses Oxyd Wasser unter Wasserstoffentwicklung und gleichzeitiger Bildung von weissem Titanoxyd. Soweit habe ich dessen reducirende Wirkung nur bei der alkalischen Reduction von Nitraten zu Ammoniak und bei der Ueberführung von Azobenzol in Hydrazobenzol geprüft; man hat aber darin ein bequemes Mittel an der Hand, Reductionen in neutraler oder in ammoniakalischer Lösung auszuführen, ohne dass nur Spuren des Reduktionsmittels in Lösung gehen.

Die Möglichkeiten der Verwendung des vorgeschlagenen Reduktionsmittels, insbesondere in der organischen Chemie, sind naturgemäss sehr zahlreich, und ich gedenke die Untersuchung darüber fortzusetzen.

Municipal School of Technology, Manchester. December 1902.

33. L. Spiegel: Die Spaltung des Yohimbins durch Alkali.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 8. December 1902.)

Die Constitutionserforschung des von mir zuerst isolirten und beschriebenen Alkaloïds Yohimbin beschäftigt mich, wenn auch mit Unterbrechungen, seit einer Reihe von Jahren. Aus den vielfachen Beobachtungen, die ich dabei gemacht habe, sei jetzt ein Bruchstück veröffentlicht, das sich auf die Abspaltung der von mir früher nachgewiesenen *O*-Methylgruppe bezieht.

Wird Yohimbin in verdünntem, heissem Alkohol gelöst, die Lösung mit festem Kali versetzt und am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, so bleibt eine nach ca. 2 Stunden entnommene Probe auch auf Zusatz von Wasser völlig klar. Verjagt man nun den Alkohol, so hinterbleibt nach genügender Concentration der wässrigen Lösung ein auf der farblosen Lauge schwimmendes, braunes Oel, das beim Erkalten fest wird. Zu demselben Resultate gelangt man auch in kürzerer Zeit, wenn man die alkoholisch-alkalische Lösung direct der Destillation unterwirft.

Die braune Masse stellt das Kaliumsalz einer Säure vor. Sie löst sich klar in reinem Wasser und kann daraus durch Zusatz von con-