

Was die Frage der Organisation betrifft, so glauben wir verhältnissmässig grosse Freiheit empfehlen zu sollen. Unter einem Präsidenten, dessen Ansehen in der chemischen Welt unbestritten ist, könnten sich u. E. Abtheilungs-Vorsteher mit selbständiger Wirksamkeit so frei bewegen, wie es die Gesamtaufgabe gestattet. Unbedingt sollte ihre Thätigkeit mehr der Arbeitsart wissenschaftlicher Forscher, als derjenigen technischer Beamten gleichen.«

Der Vorsitzende:
E. Fischer.

Der Schriftführer:
C. Schotten.

Mittheilungen.

54. W. Manchot und P. Richter: Ueber die Autoxydation des dreiwerthigen Titans.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingeg. am 13. Januar 1906; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. J. Meyer.)

Versetzt man ein Salz des dreiwerthigen Titans mit Kali und schüttelt den entstandenen Niederschlag von Titansesquioxyd mit Sauerstoff, so findet man, dass bei der rasch erfolgenden Oxydation ein erheblich grösseres Volumen absorbiert wird, als einem Aequivalent Sauerstoff entspricht. Zum Beispiel absorbirten 40 ccm einer mit Zink reducirten Titanlösung 16.5 ccm statt der aus der Titration berechneten 13.8 ccm. Beim Ansäuern färbte sich die Lösung stark gelb.

Primär entsteht also Wasserstoffsuperoxyd, welches aber von dem so oxydablen Titanoxydul selbst zum Theil wieder reducirt wird, und nur, so weit es übrig bleibt, beim Ansäuern oder vielleicht auch schon in der alkalischen Flüssigkeit Uebertitansäure bildet.

Für die Aufklärung dieser Vorgänge durch eine quantitative Untersuchung kommt es somit zunächst darauf an, die secundären Wirkungen des Wasserstoffsuperoxydes in der alkalischen Flüssigkeit zu verhindern. Dies geschieht hier zweckmässig, indem man statt der Kalilauge eine grössere Menge eines ziemlich dicken Kalkbreies zusetzt. Barytwasser gab keine guten Resultate.

Für diese Versuche bedienten wir uns einer vorrätbig gehaltenen Lösung von Titansesquioxyd, welche durch Reduction einer schwefelsauren TiO_2 -Lösung mit Zink bereitet war. Auch kam eine salz-

saure Lösung, hergestellt durch Umsetzen der schwefelsauren Lösung mit Chlorbaryum, zur Anwendung. Diese Lösungen sind an der Luft sehr veränderlich, behalten aber in einer Flasche, welche mit Wasserstoff stets vollständig erfüllt gehalten wird, ihren Titer selbst wochenlang bei, wie auch Knecht und Hibbert angeben. Auf die Vorrathsflasche wurde eine Messbürette direct aufgesetzt. Die in der Bürette verbleibende Lösung oxydirt sich rasch, man spülte deshalb die Bürette vor jeder Probenahme mit der Lösung aus.

Das Absorptionsgefäß wurde mit Sauerstoff gefüllt. Um eine Oxydation des Titans vor der Vermischung mit Alkali zu verhindern, brachte man in das mit der Gasbürette verbundene Absorptionsgefäß, welches den Kalk enthielt, ein mit der Titanlösung beschicktes Reagensglas und überschichtete das Titan mit flüssigem Paraffin oder noch besser mit verdünnter Schwefelsäure, wobei man behufs Verkleinerung der Oberfläche das Reagensglas oben stark verengte.

No.	Titan	Temperatur	Druck mm	Absorption	
				gefunden	berechnet für 2 Äquivalente Sauerstoff
1	40	16 ^o	786.2	15.3	16.4
2	40	17 ^o	748	16.0	16.4
3	20	15 ^o	751.4	16.9	17.4
4	20	13.3 ^o	759.4	17.0	17.1
5	20	16 ^o	753.8	17.4	17.4

No. 1 und 2 sind Versuche mit salzsaurer Lösung. Gehalt: 53.4 ccm reducirt Titaulösung reducirten 10.0 ccm Eisenchlorid ¹⁾. (Normalitätsfactor 0.1789.)

No. 3 bis 5 sind Versuche mit schwefelsaurer Lösung. Gehalt: 10 ccm reducirt Titanlösung verbrauchten bei jodometrischer Rücktitration 6.9 ccm Permanganat. (Factor 0.1039.)

Das Ende der Oxydation ist an der vollständigen Entfärbung des Niederschlages zu erkennen. Nach den vorstehenden Versuchen wird der ganze aufgenommene Sauerstoff quantitativ in Wasserstoffsuperoxyd übergeführt.

Das Wasserstoffsuperoxyd wird also durch den Kalk total ausgefällt. Thatsächlich findet man es dementsprechend nur in dem Niederschlage, nicht in der über dem Kalk stehenden Flüssigkeit.

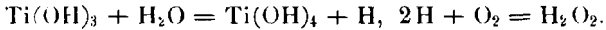
Hieraus geht hervor, dass nicht nur die Wirkung des Wasserstoffsuperoxydes auf das noch nicht oxydirte Titan durch den Kalk verhindert wird, sondern dass auch die Bildung von Uebertitansäure

¹⁾ Einstellung vgl. Knecht und Hibbert, diese Berichte 36, 1550 [1903].

unter diesen Bedingungen wohl erst nach dem Ansäuern, jedenfalls aber nur secundär, erfolgen kann. Directe Bildung von TiO_3 würde drei Aequivalente Absorption erfordern.

Die Titration des Wasserstoffsperoxydes mit Permanganat lieferte ein etwas zu niedriges Resultat, wohl deshalb, weil einerseits die grosse Menge des Calciumsalzes stört und andererseits mit Titansäure versetztes Wasserstoffsperoxyd mit Permanganat nicht sehr scharf reagirt.

Eine bessere und instructive Bestätigung des vorstehenden Resultates erhält man durch das von Mauchot und Herzog¹⁾ beim Kobaltocyankalium angewandte Verfahren. Denn auch hier muss das beim Kochen entwickelte Wasserstoffvolumen ebenso gross sein wie das absorbirte Sauerstoffvolumen, wenn die Bildung des Wasserstoffsperoxydes, wie dort auf der Vereinigung des Sauerstoffmoleküls mit nascentem Wasserstoff beruht:



Der Versuch ergab das erwartete Resultat, wie der Vergleich mit den obigen Zahlen unmittelbar zeigt.

20 ccm der obigen schwefelsauren Titanlösung entwickelten beim Kochen mit Kalilauge einmal 17.2 ccm, bei einem zweiten Versuche 17.4 ccm Wasserstoff bei 14° und 754.8 mm Druck, berechnet 17.2 ccm.

Die Entwicklung war glatt in wenigen Minuten beendet.

Die saure Lösung entwickelt beim Kochen ebenfalls Wasserstoff, aber ungeheuer viel langsamer, verhält sich jedoch gegen Sauerstoff analog. Lässt man sie einige Zeit an der Luft stehen, so wird sie zwar vollständig entfärbt; schüttelt man aber energisch mit Luft oder noch besser mit Sauerstoff, derart, dass die Oxydation der hier in Betracht kommenden Menge in etwa 10 Minuten beendet ist, so erhält man eine sehr deutliche Gelbfärbung und eine Absorption, welche wiederum grösser ist, als einem Aequivalent Sauerstoff entspricht.

20 ccm der obigen reducirten Titanlösung absorbirten 10.5 ccm statt der für ein Aequivalent berechneten 8.7 ccm Sauerstoff.

Noch grösser wird dieser Mehrverbrauch bei Gegenwart von Ferroammoniumsulfat, welches für sich allein in stark saurer Lösung während der Versuchszeit keine messbare Menge Sauerstoff aufnimmt. Als aber 20 ccm der obigen reducirten Titanlösung bei Gegenwart von 8 g Ferroammoniumsulfat, gelöst in 100 ccm 10-procentiger Schwefelsäure oxydirt wurden, betrug das absorbirte Volumen 12.6 ccm statt der für $\frac{1}{2}$ O berechneten 8.7 ccm, und die vorher oxydfreie Eisenlösung enthielt jetzt viel Oxyd. Hier sei noch erwähnt, dass auch Absorptionsmessungen in Gegenwart von sehr viel arsenig-

¹⁾ Diese Berichte 33, 1742 [1900].

saurem Alkali — nach dem von Manchot¹⁾ beim Eisen angegebenen Verfahren — einen zwei Aequivalenten nahe kommenden Verbrauch ergaben; doch haben wir es, im Hinblick auf die oben beschriebenen Resultate, für unnötig gehalten, genauere Acceptorversuche dieser und der vorerwähnten Art anzustellen.

Das dreiwertige Titan bietet wohl eines der instructivsten Beispiele einer indirecten Autoxydation, weil man hier neben dem primären zwei secundäre Oxydationsprocesse leicht erkennen und verfolgen kann.

55. Hugo Kauffmann und Erwin de Pay: Derivate des flüchtigen Nitro-resorcins.

(Eingegangen am 13. Januar 1906.)

Aus dem flüchtigen Nitroresorcin, das nach dem von uns beschriebenen Verfahren²⁾ leicht und bequem gewonnen werden kann, lassen sich eine Reihe von Verbindungen herstellen, die besonderes Interesse beanspruchen. Einerseits handelt es sich hierbei um die Reduction der Nitrogruppe, andererseits um die Reactionsfähigkeit des Benzolrings.

1. 2-Amino-resorcin.

Durch Reduction des Nitroresorcins mit Zinn und Salzsäure gelangt man leicht zu dem Chlorhydrat des Aminoresorcins. Die freie Base ist sehr unbeständig und wurde deshalb nicht isolirt; schon das salzsaure Salz oxydirt sich allmählich an der Luft. Zur Reduction verwendet man auf 1 Mol Nitroresorcin $1\frac{1}{2}$ Mole Zinn und 8 Mole concentrirter Salzsäure und führt die Reaction zweckmässig in der Weise durch, dass man die Salzsäure zuerst auf 85°, den Schmelzpunkt des Nitroresorcins, erwärmt und dann abwechselungsweise Nitroresorcin und Zinn nach und nach einträgt. Das geschmolzene Nitroresorcin wird dadurch rasch und quantitativ reducirt; man erwärmt die Lösung noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, bis sie vollkommen farblos geworden ist. Die zuvor stark mit Wasser verdünnte Lösung befreit man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Zinn und engt sie dann im Schwefelwasserstoffstrom ein. Beim Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat des Aminoresorcins aus, das durch Umkrystallisiren aus concentrirter Salzsäure vollends gereinigt werden kann.

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 420.

²⁾ Diese Berichte 37, 725 [1904].