

Es ist mir nun gelungen, spektroskopisch nachzuweisen, daß das Wurstersche Rot auch in Lösung die grüne Modifikation enthalten kann:

Wurstersches Rot in Verdünnungen von 1:10000 läßt bei einer Schichtdicke von 10 cm noch einen roten Streifen durch ($\lambda = 681$ bis $\lambda = 645$).

Bei einer Verdünnung von 1:1000 und einer Schichtdicke von 1 cm fand ich nun zu meiner großen Überraschung nicht mehr das gleiche Spektrum, sondern beobachtete vollkommene Dunkelheit. Diese vollkommene Absorption im Rot ist erklärlich, sobald nur ein Bruchteil der Substanz sich in der grünen Modifikation befindet, welche ja die roten Strahlen ganz absorbiert. Es ist also hier bei einem und demselben Körper auch in Lösung die Existenz einer roten und einer grünen Modifikation nachweisbar. Auf diese Tatsache ist auch die Beobachtung zurückzuführen, daß das Wurstersche Rot in konzentrierter Lösung mehr bläulich ist¹⁾. Bei weiterer Verdünnung nimmt die Farbintensität ganz normal ab, da bekanntlich keine Dissoziation in die Komponenten eintritt.

Es sei hier noch erwähnt, daß das *meri*-chinoide Tetrabenzidinpentachromat (*meri* = $\frac{1}{4}$)²⁾ erst violett ausfällt und blauen Metallglanz zeigt. Dies ist die labile Form. Beim Verreiben verwandelt sich das Salz in eine blaue Modifikation mit rotem Metallglanz.

631. Jean Piccard: Über eine Reaktion auf mehrwertige Säuren und über eine neue Reaktion auf Titan.

[Aus dem Chemischen Laboratorium des Schweiz. Polytechnikums in Zürich.]
(Eingegangen am 2. Okt. 1909; mitgeteilt in der Sitzung v. Hrn. F. Weigert.)

I. Eine Reaktion auf mehrwertige Säuren.

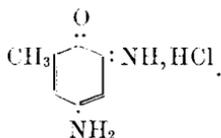
Für die titrimetrische Reduktion organischer Körper hat E. Knecht das Titantrichlorid eingeführt. Gleichzeitig empfahl er, eine größere Menge Seignettsalz der Lösung zuzufügen, da die Reduktion bei vielen Farbstoffen in weinsaurer Lösung viel besser vor sich gehe. Bei den Arbeiten über *meri*-Chinonimine haben Willstätter und Piccard häufig das Verfahren von Knecht verwendet. Es war mir dabei aufgefallen, daß sich das Seignettsalz nicht durch Natriumacetat ersetzen läßt, daß aber das Zufügen einer geringen Menge Weinsäure

¹⁾ Willstätter und Piccard, diese Berichte **41**, 1458 [1908].

²⁾ Willstätter und Piccard, diese Berichte **41**, 3245 [1908].

häufig die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend vergrößert. Es handelt sich also um eine spezifische katalytische Wirkung der Weinsäure; diese Auffassung habe ich in der Literatur nirgends gefunden. Mehrmals ist zwar angegeben, daß die reduzierende Kraft der Titanverbindungen in schwefelsaurer Lösung besonders groß sei, oder daß Titanoxalat besonders gut reduziere¹⁾.

Ich habe nun eine größere Anzahl von Säuren auf ihre katalytische Wirkung bei Reduktionen mit Titantrichlorid untersucht. Nicht alle Reduktionen organischer Körper lassen sich durch Weinsäure beschleunigen. Besonders geeignet sind zu solchen Versuchen Indigo, Wurstersches Blau (*meri*-Chinon-tetramethyldiimoniumsalz) und ganz speziell das Amido-chinonimoniumsalz aus Diamido-kresol²⁾,



Verfügt man über das Diamidokresol-*bis*-chlorhydrat (aus *o*-Kresol darzustellen), so läßt sich dieser rote Körper sehr leicht daraus erhalten. Die Lösungen dieses Salzes in Wasser oder verdünnter Salzsäure sind nun gegen Titantrichlorid merkwürdig beständig. Es braucht bei Zimmertemperatur einen mehrfachen Überschuß des Reduktionsmittels zur Entfärbung der roten Lösung, und auch dann geht die Reaktion nur langsam vor sich. Lösungen, welche nur einen kleineren Überschuß (10—50 %) des Reduktionsmittels enthalten, bleiben minutenlang rot gefärbt. Diese Lösung entfärbt sich aber sehr rasch nach Zusatz bestimmter Säuren, z. B. Weinsäure.

Um die verschiedensten anorganischen und organischen Säuren auf ihre Wirksamkeit zu prüfen, habe ich eine solche labile rote Lösung in zwei Reagensgläser gegossen, wobei sich die zu untersuchende Säure in einem derselben befand. Bisweilen trat die Entfärbung momentan ein; in anderen Fällen dauerte die Reaktion noch einige Zeit, aber die Entfärbung geschah doch bedeutend rascher als im Vergleichsreagensglas. In anderen Fällen geschah die Entfärbung in beiden Gläsern genau mit der gleichen Geschwindigkeit.

Bei der Gruppierung der etwa 50 untersuchten Säuren nach ihrer katalytischen Wirksamkeit sieht man sofort die Regel, daß im allgemeinen die mehrwertigen Säuren wirksam, und daß die einwertigen Säuren unwirksam sind.

¹⁾ Arthur Stähler, diese Berichte **38**, 2619 [1905].

²⁾ Kehrmann und Prager, diese Berichte **39**, 3437 [1906]. Vergleiche meine voranstehende Arbeit darüber in diesem Heft der Berichte.

Es läßt sich also umgekehrt mit Hilfe dieser neuen Reaktion auf die Wertigkeit einer unbekanntenen Säure schließen.

Interessant ist die außerordentliche Wirksamkeit der Flußsäure, eine Illustration für die allgemein angenommene Polymerisation dieser Säure zu H_2F_2 .

Bei der titrimetrischen Reduktion organischer Farbstoffe mit Titantrichlorid empfiehlt es sich daher allgemein, der Lösung ca. 1% Flußsäure zuzufügen.

Übersicht der auf ihre katalytische Wirksamkeit untersuchten Säuren.

I. Wirksame Säuren.

Sehr stark wirksam sind: Flußsäure, Oxalsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Brenztraubensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Brenzcatechin, Pyrogallol.

Stark wirksam: H_3PO_4 , HCN¹⁾, HCNS¹⁾, $H_4Fe(CN)_6$, Malonsäure, Hydrochinon, Salicylsäure, *p*-Oxybenzoesäure, Phthalsäure, Di-oxyamidodiphenylamin²⁾.

Schwach wirksam: H_2SO_4 , Tetrathioschwefelsäure, *m*-Oxybenzoesäure, Isophthalsäure, α -Oxynaphthoesäure, R-Salz, G-Salz, Brenzweinsäure, Glutarsäure¹⁾, Glykokoll.

Sehr schwach wirksam: H_3BO_3 , Glycerin, Bernsteinsäure¹⁾, Resorcin, Äthylalkohol¹⁾, Rohrzucker, Phenol¹⁾, *p*-Amidophenol, Diamidophenol³⁾, Diamidokresol³⁾, (Phenylendiamin).

II. Unwirksame Säuren.

HCl, HBr, HJ, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Benzoesäure, β -Naphthoesäure, Monochloressigsäure.

II. Eine neue Reaktion auf Titan.

Es ist bekannt, daß die Salze des dreiwertigen Titans mit Oxalsäure in wäßriger Lösung eine gelbe Färbung geben. Wie ich beim Studium der Reaktion auf mehrwertige Säuren gefunden habe, gibt nun Brenzcatechin ebenfalls eine gelb-orange Färbung mit Titantrichlorid. Diese Farbreaktion ist aber von viel größerer Intensität

¹⁾ Auffällig ist, daß Bernsteinsäure kaum wirkt, wohl aber Glutarsäure. Merkwürdig ist auch, daß Alkohol und Phenol nicht ganz unwirksam sind. Einstweilen unerklärt ist die starke Wirkung von HCN und HCNS.

²⁾ Diese Berichte **42**, 1902 [1909].

³⁾ Stellung: siehe voranstehende Abhandlung.

als die Reaktion mit Oxalsäure. Bei nicht zu großer Verdünnung bildet sich ein rotbrauner, amorpher Niederschlag, welcher sich beim Trocknen sehr stark zusammenzieht und dann ein schwarzes, glänzendes, in Wasser unlösliches Produkt darstellt. Schon die Aschenbestimmung (TiO_2) dieses Präparates zeigt, daß es sich hierbei nicht um ein einfaches Salz des Brenzcatechins handelt; es dürfte wohl ein Gemisch verschiedener Verbindungen vorliegen. Bei großer Verdünnung bildet die Gelbfärbung eine der empfindlichsten Reaktionen auf Titan: Diese schöne Reaktion ist 15-mal empfindlicher als die bekannte Wasserstoffsperoxyd-Reaktion. 0.0002 mg TiCl_3 in 1 cm Wasser geben noch eine deutliche Gelbfärbung bei einer Schichtdicke von ca. 2 cm. Brenzcatechin muß sich dabei im Überschuß befinden. Mineralsäure verhindert die Reaktion. Alkali, Alkalicarbonat oder Ammoniak schwächen sie ab.

Nun hat kürzlich H. J. H. Fenton¹⁾ in einer interessanten Untersuchung über die von ihm aufgefundene Dioxy-maleinsäure eine sehr merkwürdige Reaktion dieser Säure mit Titan angegeben: Die wäßrige Lösung von Salzen des vierwertigen Titans gibt mit Dioxy-maleinsäure einen braunen Niederschlag. In großer Verdünnung tritt eine Gelbfärbung ein, welche die empfindlichste Reaktion auf Titan bildet. (15 — 20 Mal empfindlicher als die Wasserstoffsperoxyd-Reaktion.) Mit Rücksicht auf die Untersuchungen von Fenton habe ich meine Beobachtungen nicht weiter fortgesetzt. Immerhin seien mir einige Bemerkungen über das von Fenton entdeckte Salz gestattet, da der von mir gefundene Körper jedenfalls in enger Beziehung zu jenem Salze steht, und ein Vergleich der beiden Körper zur Aufklärung dieser interessanten Erscheinung beitragen könnte.

Fenton beschreibt den von ihm erhaltenen Körper als ein Salz des vierwertigen Titans, weil es aus Lösungen dieser Oxydationsstufe ausfällt. Ich möchte im Folgenden meine Ansicht kurz begründen, wonach in diesem Salz eine Verbindung des dreiwertigen Titans vorliegt.

Die Brenzcatechin-Verbindung muß ein Derivat des dreiwertigen Titans sein, da sie bei Luftabschluß sowohl aus Lösungen des vierwertigen wie des dreiwertigen Metalles ausfällt. Eine Oxydation durch Brenzcatechin ist ausgeschlossen; daß aber eine Reduktion durch dieses Dioxybenzol sehr wohl möglich ist, zeigt folgender Versuch:

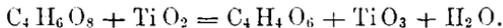
Fügt man zur farblosen wäßrigen Lösung von TiCl_4 und Oxalsäure etwas Hydrochinon (welches selber weder mit TiCl_4 , noch mit

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **93**, 1064 [1908].

TiCl₃ eine Gelbfärbung gibt), so erscheint sofort die gelbe Farbe. Hier hat Hydrochinon das TiCl₄ zum TiCl₃ reduziert, und dieses hat mit Oxalsäure die gelbe Färbung gegeben. Brenzcatechin vereinigt in sich die reduzierenden Eigenschaften des Hydrochinons und die Fähigkeit der Oxalsäure, mit dreiwertigem Titan eine gelbe Färbung zu erzeugen.

Ebenso vermute ich, daß die Dioxymaleinsäure auf TiCl₄ erst reduzierend wirkt und das gebildete TiCl₃ die gelbe Farbe erzeugt, und zwar entweder mit dem unveränderten Teil der Dioxymaleinsäure oder mit einem Oxydationsprodukt derselben.

Fenton gibt nicht an, ob Dioxymaleinsäure auch eine Reaktion mit TiCl₃ gebe; aber er erwähnt die Bildung eines gelben Niederschlages aus Dioxyweinsäure und den Salzen des vierwertigen Titans, zu dessen Entstehen ein Erwärmen der Lösung auf 70–80° notwendig ist. Da das Salz aus Dioxymaleinsäure mit dem aus Dioxyweinsäure identisch zu sein scheint, so vermutet Fenton im zweiten Falle eine Reduktion der Dioxyweinsäure zu Dioxymaleinsäure nach der Gleichung:



Auch hier nehme ich eine Reduktion des TiCl₄ zum TiCl₃ an. Dieses reagiert dann mit überschüssiger Dioxyweinsäure (eventuell mit dem Oxydationsprodukt derselben)¹⁾.

Mit dieser Erklärung des Vorganges brauchen wir nicht mehr die merkwürdige Annahme zu machen, daß ein Reduktionsmittel wie Dioxyweinsäure das vierwertige Titan zum sechswertigen oxydiere. Zu einer solchen Oxydation ist ein sehr kräftiges Mittel wie Wasserstoffsperoxyd nötig.

Wenn Hr. Fenton meine Vermutungen bestätigen würde, so wäre seine ohne Analogie dastehende Annahme überflüssig, daß eine farblose Säure mit einer farblosen Base ein farbiges Salz geben soll. Daß eine schwach farbige Base wie Ti(OH)₃ mit organischen Säuren tief farbige Salze bildet, ist eine Erscheinung, welche als Tintenbildung häufig beobachtet wird.

¹⁾ Übrigens bleibt noch zu untersuchen, ob die H₂O₂-Reaktion des Titans nicht auch auf der Bildung dreiwertigen Titans beruht.