

im Scheidetrichter drei Schichten, deren untere, die übrigens nicht sirupös war, über Schwefelsäure eingedunstet wurde.

0.4221 g Sbst.: 0.8150 g CO₂, 0.1418 g H₂O.

Gef. C 52.66, H 3.73.

IV. Angewandt: Acid. tannic. leviss. puriss. von E. Merck; gereinigt nach der von Iljin angegebenen Chlornatrium-Methode¹⁾.

0.1689 g Sbst.: 0.3260 g CO₂, 0.0596 g H₂O. — 0.2396 g Sbst.: 0.4634 g CO₂, 0.0837 g H₂O.

Gef. C 52.64, 52.74, H 3.92, 3.88.

V. Angewandt: Tannin in Flocken, prima. Ph. G. IV von E. de Haën; ebenfalls nach der Chlornatrium-Methode gereinigt.

0.3258 g Sbst.: 0.6275 g CO₂, 0.1123 g H₂O. — 0.2140 g Sbst.: 0.4149 g CO₂, 0.0717 g H₂O.

Gef. C 52.53, 52.87, H 3.83, 3.72.

VI. Angewandt: Tannin in Flocken, prima. Ph. G. IV von E. de Haën; gereinigt nach der von Iljin²⁾ angegebenen Chloroform-Methode.

0.4424 g Sbst.: 0.8543 g CO₂, 0.1418 g H₂O. — 0.2113 g Sbst.: 0.4083 g CO₂, 0.0696 g H₂O.

Gef. C 52.66, 52.70, H 3.56, 3.66.

381. Arthur Stähler und Fritz Bachran: Zur Kenntnis des Titans.

[Vierte Mitteilung.]³⁾

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. Juli 1911; vorgetragen in der Sitzung vom 10. Juli 1911 von A. Stähler.)

I. Über die Darstellung von Titanmetall aus Titanchlorid.

In der dritten Mitteilung zur Kenntnis des Titans haben Stähler und Goerges einen Weg, größere Mengen wasserfreien Titanchlorids, TiCl₃, im Laboratorium darzustellen, angegeben. Das Trichlorid diente dann zur Gewinnung des bis dahin nur wenig untersuchten Titandichlorids, TiCl₂. Am Schluß der Arbeit wurde auf die Möglichkeit hingewiesen, daß vielleicht aus dem Dichlorid durch weitere Reduktion metallisches Titan erhalten werden könnte.

Wir haben nun die Arbeit von Stähler und Goerges fortgesetzt und sind — nach Anbringung einiger Verbesserungen der

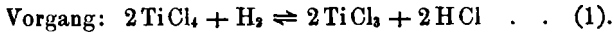
¹⁾ Iljin, loc. cit. S. 1734.

²⁾ Iljin, loc. cit. S. 1734.

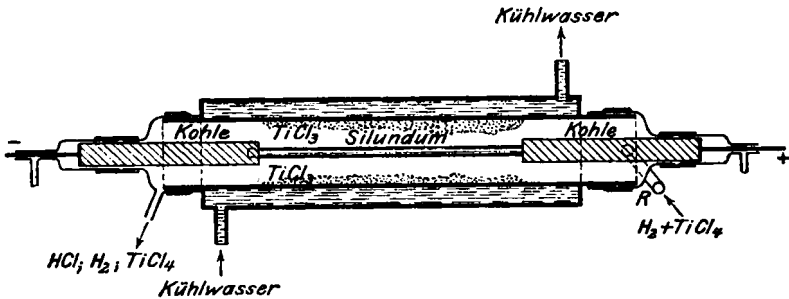
³⁾ Vgl. Stähler, B. 37, 4405 [1904]; Stähler und Wirthwein, B. 38, 2620 [1905]; Stähler und Goerges, B. 42, 3200 [1909].

Apparatur zur Darstellung von Titantri- und -dichlorid — tatsächlich auf dem angedeuteten Wege zu metallischem Titan gelangt¹⁾).

1. Darstellung von Titantrichlorid, $TiCl_3$.



Der in der dritten Mitteilung beschriebene Apparat zur Darstellung des wasserfreien Titanchlorids gründet sich im Prinzip auf die St. Claire-Deville'sche Abschreckungsmethode. Ein Gemisch von Titan-tetrachlorid-Dampf und Wasserstoff wird in einen Glaskühler geleitet, der im Innern ein elektrisch auf etwa 1100° erhitztes Quarzrohr besitzt. An der kalten Innenwandung des Kühlers scheidet sich festes $TiCl_3$ ab. Diese Apparatur ließ nun nach längerem Gebrauch einige Mängel erkennen, die uns nach vielen, z. T. recht mühseligen Versuchen zur Konstruktion einer vollkommeneren Einrichtung veranlaßten (Figur). Neu ist daran vor allem die Ersetzung des Glaskühlers durch einen solchen aus Kupfer und die direkte Einführung eines elektrisch geheizten Silundumstabes anstelle des mittels eines Platindrahts erhitzten Quarzrohrs der älteren²⁾ Apparatur.



Ein Silundumrohr (Figur) von 25 cm Länge und 12 mm äußerem und 4 mm innerem Durchmesser³⁾ wurde an seinen beiden Enden in dicke Kohlenstäbe eingelassen, die ihrerseits mit der Starkstromleitung des Instituts durch kräftige Kupferdrähte in Verbindung gebracht wurden. Diese Heizvorrichtung wurde von einem doppelten Kupfermantel umgeben, durch dessen Wandung kaltes Wasser geleitet werden konnte; die Kohlenstäbe ragten etwa zu $\frac{1}{2}$ aus dem Kupferkühler hervor und waren dort mit je zwei Glaskappen ver-

¹⁾ Über Titanmetall vergl. Weiss und Kaiser, Z. a. Ch. 65, 345 [1910]. Diese haben im elektrischen Vakuumofen 97–98-prozentiges Titan erhalten, Das bei früheren Arbeiten gewonnene Metall hatte einen Gehalt von ca. 75–95 % Titan.

²⁾ Vergl. Fig. 4, B. 42, 3216 [1909].

³⁾ Bezogen von der Firma »Prometheus«, Frankfurt a. M.

sehen, die den Raum zwischen Heizkörper und Kühler luftdicht abschlossen. Die notwendigen Verbindungen wurden durch Gummiringe hergestellt, die mit Kollodium überstrichen waren.

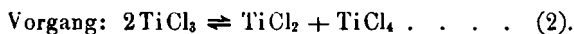
Durch besondere Versuche konnten wir nachweisen, daß das Kupfer des Kühlers von den bei der Umsetzung auftretenden Chloriden weder in der Kälte noch in der Wärme angegriffen wurde. Der Silundumstab wurde jedoch schwach verändert; es bildete sich nach der Gleichung



auf der Oberfläche Titan, wodurch die Leitfähigkeit des Silundums allmählich erhöht wurde. Zum Glück ist das hierbei auftretende Siliciumtetrachlorid flüchtig und verläßt mit dem Wasserstoff den Apparat, so daß durch obige Umsetzung das Verfahren nicht beeinträchtigt wird.

Nachdem der Apparat zusammengesetzt worden war, wurden die Luft und alles Wasser daraus durch trocknen Wasserstoff verdrängt, wobei ab und zu schwach angeheizt wurde. Dann wurde ein vorgelegtes Kölbchen auf dem früher angegebenen Wege¹⁾ mit Titantrichlorid beschickt. Der zur Verwendung gelangende Wasserstoff wurde sorgfältig durch Platinasbest von Sauerstoff befreit und mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Er betrat durch das seitliche Ansatzrohr *R* (Figur) den Reaktionsraum, nachdem er sich in dem auf 50—60° regulierten Kolben mit TiCl_4 -Dampf beladen hatte. Wir stellten die Geschwindigkeit des Wasserstoffstroms so ein, daß eine Spur Titantrichlorid unzersetzt den Apparat verließ. Den Silundumstab erhitzen wir auf helle Rotglut. Das Kupferrohr überzog sich im Laufe von 2 Stunden an der Innenwand mit einer dicken Schicht von Titantrichlorid. Der Vorgang wurde dann unterbrochen, das Kölbchen ausgeschaltet und der Apparat im Wasserstoffstrom erkalten gelassen.

2. Überführung des Titantrichlorids in Titantrichlorid. TiCl_3 .



Das nach 1. gebildete Titantrichlorid wurde bei völligem Luftabschluß aus dem Kupferrohr in ein Porzellanrohr gebracht und letzteres im Wasserstoffstrom im Heräus-Ofen auf 660—700° erhitzt, wobei die Temperatur mit einem Thermoelement bestimmt wurde. Das überdestillierende Titantrichlorid wurde in einer Vorlage aufgefangen, die mit einem Abzuge in Verbindung stand, und die im Rohr zurückgebliebene Substanz analysiert. Auf diesem Wege haben wir Produkte folgender Zusammensetzung erhalten:

0.5489 g Sbst.: 0.3918 g TiO_2 , 1.2286 g AgCl. — 0.5700 g Sbst.: 0.4022 g TiO_2 , 1.2759 g AgCl. — 0.6240 g Sbst.: 0.4564 g TiO_2 , 1.3824 g AgCl. —

¹⁾ Vergl. B. 42, 3202 [1902], Fig. 1 und 3209, Fig. 5.

0.6960 g Sbst.: 0.5120 g TiO_2 , 1.5203 g AgCl . — 0.3280 g Sbst.: 0.2360 g TiO_2 , 0.7239 g AgCl . — 0.3082 g Sbst.: 0.2192 g TiO_2 , 0.6808 g AgCl .

TiCl_2 . Ber. Ti 40.4. Gef. Ti 42.9, 42.4, 43.9, 44.2, 43.2, 42.7.

» Cl 59.6. » Cl 55.3, 55.4, 55.8, 54.0, 54.6, 54.6.

Summe: Ber. 100.0. Gef. 98.2, 97.8, 99.7, 98.0, 97.0, 97.3.

Die mitgeteilten Ergebnisse zeigen, daß die Reduktion schon weiter als bis zum Titandichlorid gegangen war. Daß die Zahlen nicht ganz auf 100 % stimmen, ist auf die ungemein große Schwierigkeit, den Sauerstoff fernzubalten, zurückzuführen. Das erhaltene Dichlorid ist, wie aus den Analysen und seinen Eigenschaften hervorgeht, in geringem Grade durch metallisches Titan verunreinigt. Es bestand aus einem tiefschwarzen Pulver, das bei direktem Herausnehmen aus der Wasserstoff-Atmosphäre an der Luft explosionsartig verpuffte. Letzteres trat nicht ein, wenn vor dem Öffnen des Rohrs der Wasserstoff durch Kohlensäure verdrängt worden war. Der Gehalt an Titanmetall konnte auch erkannt werden, wenn das Pulver mit verdünnten Säuren behandelt wurde. Es entstand dann unter starker Wasserstoff-Entwicklung eine farblose Lösung von zweiwertigem Titan, die sich an der Luft bald braun, dann violett färbte und schließlich farblos wurde, während ein Teil als schwerer lösliches, schwarzes Pulver zurückblieb¹⁾.

Wir haben dann noch durch Versuche die Angaben von Friedel nachgeprüft, ob das Titandichlorid bei höherer Temperatur sich verflüchtigt: in der Tat begann das Salz, bei 300° im Vakuum zu sublimieren, und schied sich an den kühleren Stellen wieder ab.

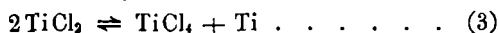
Bemerkung. Die einzige einwandfreie Reaktion auf zweiwertiges Titan ist bis jetzt die mit TiCl_2 in salzsaurer Lösung sofort auftretende Violett-färbung (Bildung von TiCl_3).

3. Darstellung von Titanmetall aus Titandichlorid.

Wie oben mitgeteilt, löste sich das bei ca. 700° dargestellte Titandichlorid in Wasser nicht völlig auf. Wir fanden weiter, daß der schwerer lösliche Teil die Eigenschaft besaß, die darüber stehende, an der Luft zu violetter, dreiwertigem Titan oxydierte Lösung stets wieder zu farblosem, zweiwertigem Titan zu reduzieren, woraus hervorging, daß in dem zurückbleibenden Pulver eine noch niedrigere Stufe des Titans oder Titan selbst vorlag. Wurde andererseits Titandichlorid auf einem Platinspatel in eine Bunsenflamme gebracht, so verglimmte es unter Entwicklung von Titanchloriddämpfen lebhaft zu Titansäure.

¹⁾ Das Auftreten der Wasserstoff-Entwicklung ist zum Teil auch auf einem Gehalt an inkludiertem Gase zurückzuführen, was wir durch besondere Versuche nachweisen konnten.

Diese Umstände führten uns zu der Annahme, daß das Titan-
dichlorid nach folgender Gleichung

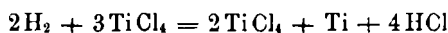


einer weiteren Zerlegung fähig ist. Letztere Vermutung wurde durch folgende Versuche bestätigt. Titantrichlorid wurde im Wasserstoffstrom zunächst einige Zeit auf 700° erhitzt. Als bei dieser Temperatur kein Titan-tetrachlorid mehr entwich und das zurückbleibende Chlorid nach obigem größtenteils aus Titandichlorid bestand, wurde die Temperatur auf 1100° erhöht. Es begann wiederum Titan-tetrachlorid abzudestillieren, und es hinterblieb schließlich dunkelgraues, schwammiges Titanmetall, das in seinem Aussehen dem Platinschlamm ähnelte. Das Produkt löste sich in verdünnter Salzsäure unter Wasserstoff-Entwicklung auf und verbrannte in der Bunsenflamme ohne Bildung von Titan-chloriddämpfen mit blendend weißem Lichte zu Titansäure. Nach der Analyse enthielt die Substanz 78.9 % Titan. Um diesen Prozentsatz zu erhöhen, mußten wir danach trachten, den Sauerstoff, der zweifellos aus den Silicaten des Porzellanrohres stammte, möglichst fernzuhalten. Wir haben dies dadurch erreicht, daß wir die innere Wand des Rohres durch mehrmalige Benutzung in der angegebenen Weise mit einer Schicht Titan überzogen. Danach gelang uns die Darstellung von 94.4-prozentigem Titanmetall. Bei der großen Sorgfalt, mit der unsere Versuche ausgeführt wurden, glauben wir nicht, daß es möglich ist, ein höher prozentiges Titan in der beschriebenen Apparatur zu erhalten; denn das Gefäßmaterial wurde trotz der künstlich erzeugten Titandecke immer noch etwas angegriffen, und dieser Einfluß konnte nicht völlig zurückgedrängt werden.

Wir versuchten schließlich noch, die Überführung des Titandichlorids in Titanmetall im Vakuum vorzunehmen, weil hierbei die Reaktionstemperatur auf 800—850° herabgebracht werden konnte; aber auch auf diesem Wege haben wir nur 91—94-prozentiges Titanmetall gewonnen. Durch Umschmelzungen im elektrischen Vakuumofen könnte dieser Prozentgehalt eventuell etwas erhöht werden.

0.1026 g Sbst.: 0.1612 g TiO_2 . Gef. Ti 94.4.

Die Ausbeuten an Titanmetall sind, wie aus dem Reaktionsverlauf hervorgeht, auf die angewandte Chloridmenge bezogen, nur gering; denn nach der Gleichung



kann man aus 20—25 g Titan-tetrachlorid im besten Falle 2.4 bzw. 3.0 g Titanmetall gewinnen, wobei allerdings $\frac{2}{3}$ des angewandten Tetrachlorids zurückgewonnen werden.

Die heterogenen Systeme, die den oben beschriebenen Reaktionen (1) bis (3) zugrunde liegen, beanspruchen erhebliches physikalisch-chemisches Interesse. Bei den drei Vorgängen handelt es sich nämlich um Gleichgewichte, an welchen sich nicht weniger als vier Valenzstufen eines und desselben Elementes beteiligen (Ti^{IV} , Ti^{III} , Ti^{II} , Ti). In der dritten Mitteilung war bereits von Goerges und Stähler das Studium der Frage in Angriff genommen worden, ob bei der Reaktion:



ein wirkliches Gleichgewicht vorliegt, und hatte zu merkwürdigen Ergebnissen geführt. Der in der vorliegenden Arbeit glücklich vollzogene, stufenmäßige Abbau des Titan-tetrachlorides über das Tri- und Dichlorid zum metallischen Titan und die dabei gewonnenen praktischen Erfahrungen setzen uns nunmehr instand, der theoretischen Seite der erwähnten Valenzübergänge, die in ähnlich günstiger Weise wohl bei keinem anderen Element vorhanden sein dürften¹⁾, näherzutreten.

II. Weitere Versuche zur Reduktion wasserfreier Titanverbindungen.

Die Schwierigkeit der Gewinnung von Titandichlorid aus Titantetrachlorid veranlaßte uns noch zu Versuchen, eventuell auf anderem Wege zu zweiwertigem Titan zu gelangen. Eine derartige Methode konnte z. B. darin bestehen, daß Titandisulfid TiS_2 zu dem Monosulfid TiS und dieses durch Salzsäure in das Dichlorid $TiCl_2$ verwandelt wurde. Hierzu finden sich in der Literatur Angaben von v. d. Pfordten²⁾, der durch Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in wasserfreies Titan-tetrachlorid in der Kälte $TiCl_2$, in der Wärme $TiSCl$ bekommen haben will.

Trotz vieler darauf verwandter Mühe konnten wir diese Angaben nicht bestätigen. Wir haben völlig trocknen, durch Chromochlorid gereinigten Schwefelwasserstoff in allerreinstes Titan-tetrachlorid eingeleitet. Hierbei schied sich in der Kälte sehr langsam, in der Wärme schneller eine braunschwarze Substanz ab, die vom überschüssigen Titan-tetrachlorid befreit wurde. Die qualitative Untersuchung ergab, daß Wasser und verdünnte Säuren auf den gewonnenen

¹⁾ In Betracht kommen hierfür höchstens noch die Elemente Vanadin, Niob, Molybdän, Wolfram und Uran. Nur das zuerst genannte liefert ein flüssiges Chlorid (VCl_4), das jedoch noch zersetzlicher ist als Titan-tetrachlorid und wegen der Flüchtigkeit des fast stets beigemengten Vanadin-oxychlorides, $VOCl_3$, sehr schwer zu reinigen ist.

²⁾ A. 234, 257; 237, 201.

Stoff unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung einwirkten, während freier Schwefel darin nicht vorhanden war. Außer Titan und Schwefel ließ sich reichlich Chlor nachweisen. Ersteres lag in vierwertiger Form vor. Aus diesen qualitativen Ergebnissen, die wegen der großen Zersetzlichkeit der Substanz leider durch quantitative Analysen nicht ergänzt werden konnten, geht zweifellos hervor, daß bei den erwähnten Reaktionen Sulfochloride des vierwertigen Titans entstehen, die vielleicht die Zusammensetzung TiS_2Cl_2 haben, daß aber die Bildung von TiS_2Cl bzw. $TiCl_2$ unter den von v. d. Pfordten mitgeteilten Umständen nicht eintritt.

Im Anschluß hieran wurde Titantetrachlorid mit Schwefelwasserstoff im glühenden Rohr behandelt. Bei $800-850^\circ$ schied sich dabei eine feste Kruste von Titandisulfid TiS_2 ab, dessen Eigenschaften hinlänglich bekannt sind¹⁾. Auch hier konnten wir die Bildung von niederen Stufen des Titans nicht nachweisen. Ebensowenig gelangen die Versuche, TiS_2Cl_2 zu dem Monosulfid TiS zu reduzieren.

Schließlich haben wir noch Versuche angestellt, das Titantetrachlorid durch Einwirkung von Metallen in Titantrichlorid zu verwandeln. Wir fanden, daß Titantetrachlorid im zugeschmolzenen Rohr beim Schütteln mit feingepulvertem Aluminium, Antimon, Arsen und Zinn bei 400° in das Trichlorid übergeführt wurde. Leider überzogen sich aber die Metallkörnchen mit einer festen Schicht Titantrichlorid und wurden dadurch vor weiterem Angreifen geschützt. Wir leiteten schließlich Titantetrachlorid bei etwa 1000° über Zink, das bei dieser Temperatur flüchtig ist. Das Porzellanrohr wurde jedoch so angegriffen, daß wir auch diese Versuche aufgaben²⁾.

Im Anschluß an obige Versuche haben wir noch die Frage geprüft, ob sich wasserfreie Titanverbindungen mit Hilfe der Elektrolyse herstellen lassen, und Titantetrachlorid in wasserfreier Blausäure elektrolysiert; wir konnten aber hierbei eine niedrigere Oxydationsstufe des Titans nicht beobachten.

III. Über einige Formiate des dreiwertigen Titans.

Gelegentlich der Versuche, für die Salze des dreiwertigen Titans Verwendungsmöglichkeiten zu finden, hat man u. a. auch in Betracht

¹⁾ Die hierzu verwendete Apparatur wird der eine von uns an anderer Stelle ausführlich beschreiben.

²⁾ Inzwischen hat Hunter aus Titantetrachlorid und metallischem Natrium angeblich reines Titanmetall erhalten. (Am. Soc. **32**, 330 [1910].) Der dort ausgeführte Versuch ist von dem einen von uns bereits vor Jahren angestellt worden. Die eiserne Flasche wurde dabei indessen so stark angegriffen, daß kein reines Titan entstand.

gezogen, daß diese Verbindungen wirksame Beizmittel sein könnten¹⁾, wie dies von den Salzen des vierwertigen Titans schon seit einiger Zeit bekannt ist²⁾.

Die zugänglichsten Salze des dreiwertigen Titans sind das Trichlorid, $TiCl_3 \cdot 6 H_2O$, das violette Sesquisulfat und einige Doppelsalze dieser, die sämtlich leicht durch Elektrolyse darzustellen sind. Würde man diese Salze als Beizmittel anwenden, so müßte man den Nachteil in Kauf nehmen, daß die starken, bei der Hydrolyse freiwerdenden Mineralsäuren die Faser angreifen. Es lag daher nahe, Versuche mit Salzen des dreiwertigen Titans mit organischen Säuren, insbesondere der Oxalsäure und Ameisensäure, anzustellen. Eine Reihe von schwer löslichen Oxalaten des dreiwertigen Titans ist von dem einen von uns bereits beschrieben worden³⁾. Auch ein Formiat des dreiwertigen Titans ist dort in Form eines grünen, krystallisierten Niederschlags erhalten, aber nicht näher untersucht worden.

Bei der Fortsetzung dieser Versuche fanden wir zunächst, daß das reine Ti^{III} -Formiat sehr schwer krystallisiert. Dagegen gelang es uns, einige Doppelformiate des dreiwertigen Titans zu isolieren und ihre Zusammensetzung festzustellen. Gibt man zu einer Lösung von Titantrichlorid bei Luftabschluß eine Lösung von Natrium-, Ammonium- oder Kaliumformiat, so scheidet sich bei hinreichender Konzentration eine olivengrüne, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Paste ab. Durch Auswaschen mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther bei Ausschluß der Luft kann man diese Substanz einigermaßen reinigen⁴⁾. Umkrystallisieren ist wegen der leicht eintretenden Hydrolyse nicht möglich. Die Untersuchung zeigte, daß es sich in den erhaltenen Stoffen um Doppelsalze eines basischen Titanformiates von komplizierterer Zusammensetzung handelt.

1. Titanammoniumformiat, $Ti(CHO_2)_3, 3 Ti(CHO_2)_2OH, 2 NH_4CHO_2, H_2O$.

0.2631 g Sbst.: 0.1051 g TiO_2 . — 1.0151 g Sbst.: 0.4154 g TiO_2 . — 0.8823 g Sbst.: 0.0402 g NH_4 . — 1.0207 g Sbst.: 0.0443 g NH_4 . — 0.1908 g Sbst.: 0.1160 g CO_2 , 0.0535 g H_2O . — 0.2483 g Sbst.: 0.1480 g CO_2 , 0.0685 g H_2O .

$Ti_4N_2C_{11}H_{24}$. Ber. Ti 24.3, NH_4 4.5, H 3.05, C 16.6.

Gef. » 24.0, 24.5, » 4.6, 4.3, » 3.14, 3.07, » 16.6, 16.3.

2. Titankaliumformiat, $Ti(CHO_2)_3, 3 Ti(CHO_2)_2OH, 2 KCHO_2$.

0.8002 g Sbst.: 0.3197 g TiO_2 . — 0.8590 g Sbst.: 0.1863 g K_2SO_4 . — 0.7772 g Sbst.: 0.4626 g CO_2 , 0.1305 g H_2O . — 1.0400 g Sbst.: 0.6087 g CO_2 , 0.1704 g H_2O .

¹⁾ Spence & Sons, D. R.-P. 149602.

²⁾ Vgl. Dreher, D. R.-P. 139059, 139853, 142464, Kl. 8.

³⁾ Vergl. zweite Mitteilung, B. 38, 2620 [1905].

⁴⁾ Den hierzu verwendeten Apparat wird der eine von uns an anderer Stelle beschreiben.

Ti₄K₂C₁₁H₁₄. Ber. Ti 23.6, K 9.6, H 1.73, C 16.2.
 Gef. » 24.0, » 9.7, » 1.88, 1.83, » 16.2, 16.0.

Ebenso ließ sich ein den Salzen 1 und 2 ähnliches Bariumsalz isolieren. Die Analysen lieferten indessen keine konstanten Werte. Die Löslichkeitsbedingungen der reagierenden Komponenten und des ausfallenden Salzes waren so ungünstig, daß beim Auswaschen entweder sich das Chlor nicht völlig entfernen ließ oder Hydrolyse unter Abspaltung von Ameisensäure eintrat.

Die Titandoppelformiate sind in Wasser mit olivgrüner Farbe löslich und werden darin bereits bei 50° hydrolytisch in dunkelblaues Titanhydroxyd und Ameisensäure gespalten. Erhitzt man die trocknen Salze bei Luftabschluß, so entweicht etwas Formaldehyd:



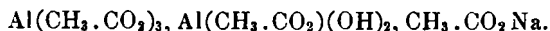
Während die trocknen Salze an der Luft verhältnismäßig beständig sind, ist ihre Lösung sehr zersetzlich, es scheidet sich bald Titansäure daraus ab.

Die Annahme, daß die hier beschriebenen Verbindungen sich als Beizstoffe eignen würden, wurde von uns bestätigt. Wir haben Wolle und Baumwolle mit einer verdünnten Lösung von Titanammoniumformiat getränkt und darauf in der Lufthänge Alizarinrot fest einbeizen können.

Die Formiate des Titans schließen sich in ihrer komplizierten Zusammensetzung an die Acetate des Titans und Aluminiums an. So haben Stähler und Wirthwein¹⁾ folgendes Salz beschrieben:

Ti(CH₃.CO₂)₃, Ti(CH₃.CO₂)(OH)₂, CH₃.CO₂Na + 4H₂O (grüne Blättchen).

Dieses ist wahrscheinlich ein Analogon folgender, von Athenstädt²⁾ erhaltenen Aluminiumverbindung:



Titantrichlorid als Reagens auf Gold (von A. Stähler).

Titantrichlorid verhält sich gegenüber Goldlösungen ganz ähnlich wie Stannochlorid. Gibt man zu einer sehr stark verdünnten Lösung von Aurichlorid einige Tropfen wäßriger Titantrichloridlösung, so entsteht sofort eine intensive Violettfärbung der Flüssigkeit. Es hat sich kolloidales Gold gebildet, das — analog wie im Cassiusschen Purpur an Zinnsäure — an Titansäure adsorbiert ist. Kocht man nämlich die entstandene violette Goldlösung einige Zeit, so fällt ein voluminöser, dunkelblauer Niederschlag aus, der beim Trocknen stark zusammenschrumpft und sowohl Gold als auch Titansäure enthält.

¹⁾ B. 38, 2626 [1905]. ²⁾ C. 1898, 1, 540 (D. R.-P.).

Der trockne Niederschlag ist in Ammoniak unlöslich. Die Reaktion zwischen Goldlösungen und Titantrichlorid ist, wie Vergleiche lehrten, fast so empfindlich, wie die Cassius-Purpurreaktion. Man kann mit dreiwertigem Titan noch Gold in einer Verdünnung von 1 Tln. in 20 Millionen Tln. Wasser erkennen.

382. Hartwig Franzen und O. Steppuhn: Ein Beitrag zur Kenntnis der alkoholischen Gärung.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1911.)

Durch die glänzenden Untersuchungen Eduard Buchners und seiner Mitarbeiter, besonders Jacob Meisenheimers, ist neuer Fluß in die Erforschung der Gärungserscheinungen, speziell der alkoholischen Gärung und ihres Chemismus gekommen. Als bester Ausdruck des Zuckerzerfalls bei der alkoholischen Gärung kommt wohl auch heute noch das Wohlsche Schema in Betracht, wenn auch vielleicht kleine Abänderungen daran angebracht werden müssen.

Nach der Wohlschen Gärungstheorie soll der Zucker über mehrere Zwischenprodukte hinweg zunächst Milchsäure geben, und diese soll dann weiterhin in Alkohol und Kohlendioxyd zerfallen. Schade hat die Wohlsche Zerfallstheorie erweitert, indem er annahm, daß auch der letzte Vorgang, der Zerfall der Milchsäure in Alkohol und Kohlendioxyd, sich wieder aus Teilvorgängen zusammensetzt. Er glaubt, gestützt auf die Tatsache, daß Oxysäuren sich verhältnismäßig leicht in einen Aldehyd und Ameisensäure spalten lassen, daß die Milchsäure zunächst in Acetaldehyd und Ameisensäure zerfällt, daß dann aus der Ameisensäure Kohlendioxyd und Wasserstoff entsteht, und daß dieser den Acetaldehyd zu Äthylalkohol reduziert.

Im Hinblick auf diese Schadesche Erweiterung der Wohlschen Zerfallstheorie haben wir es unternommen, das Verhalten von Hefe gegenüber Ameisensäure zu untersuchen.

Als Nährboden diente hauptsächlich helle Bierwürze, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde und einen Zusatz von $\frac{1}{100}$ Mol Ameisensäure als Natriumsalz erhielt. Die sterilisierten Kolben wurden mit der zu untersuchenden Hefeart besät, bei 27° stehen gelassen und nach einer gewissen Zeit die Menge der Ameisen-