

6.7-Dichlor-diacetyl-chinizarin.

Die Verbindung krystallisiert in gelben, bei 125° schmelzenden Nadelchen und unterscheidet sich kaum von ihren Isomeren.

0.1639 g Sbst.: 0.1195 g AgCl.

$C_{18}H_{10}O_6Cl_2$. Ber. Cl 18.07. Gef. Cl 18.02.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

175. Otto Ruff und Oskar Treidel: Über neue Titan-Verbindungen (Titanstickstoff u. a.).

[Aus dem Anorg. u. elektrochem. Lab. der Königl. Techn. Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 22. April 1912.)

In einer früheren Arbeit ist von Otto Ruff und Fritz Eisner¹⁾ gezeigt worden, daß dem in der Literatur schon von Wöhler beschriebenen Titanstickstoff » Ti_3N_4 « nicht diese Zusammensetzung zukommt, sondern daß er aus dem Nitrid des dreiwertigen Titans TiN — wir nennen es künftig Titanonitrid — besteht, dem noch geringe Mengen Titandioxyd und Titanstickstoffchlorid, $TiNCl$, beigemischt sind. Die Ammoniakverbindungen, aus denen sich das letzt-erwähnte Chlorid und noch leichter das entsprechende Bromid darstellen ließen, erhielten wir (eben an Stelle des bis dahin unbekanntes Titanstickstoffs Ti_3N_4), als wir Titan-tetrachlorid bzw. -bromid mit flüssigem Ammoniak umsetzten und damit auswuschen, bis kein Halogen mehr in Lösung ging. Die Darstellung einer halogenfreien Stickstoffverbindung des vierwertigen Titans hatte sich auf solchem Wege nicht erreichen lassen.

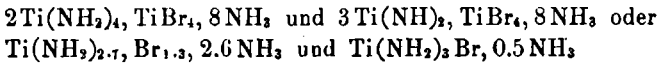
Über den Erfolg neuer Versuche in dieser Richtung soll die folgende Arbeit berichten.

Als Ausgangsmaterial diente uns die Ammoniakverbindung des Titan-tetrabromids²⁾ der ungefähren Zusammensetzung

¹⁾ B. 41, 2250 [1908]; 42, 900 [1909].

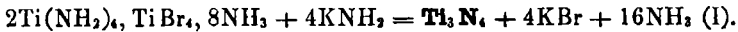
²⁾ Der einfachste Weg zur Darstellung von Titan-tetrabromid (s. im Gegensatz hierzu Gmelin-Krauts Hdb. 7. Auflage, III, 1, 68) ist natürlich der, Bromdampf im Kohlensäurestrom über erhitztes Titan bzw. Titancarbid in schwer schmelzbaren Glasrohr zu leiten (B. 41, 2260 [1908]); das nötige Carbid bereiten wir uns hierfür, wie für die Darstellung des Titan-tetrachlorids, jetzt durch Erhitzen einer Mischung von Titandioxyd und Zuckerkohle im allseitig geschlossenen, mit Wasserstoff gefüllten, elektrischen Kohlerohr-Widerstandsofen auf ca. 1800—2000°, bis zum Aufhören der Gasentwicklung.

$\text{TiBr}_4, 8\text{NH}_3$; sie lieferte uns beim Auswaschen mit flüssigem Ammoniak wieder das orangegefärbte Bromid eines amidierten Titanstickstoffs mit etwa 45% Brom, dessen Zusammensetzung mit der Dauer des Auswaschens schwankte, aber etwa innerhalb der durch die Formeln

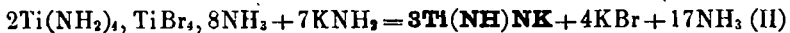


bezeichneten Grenzen lag; es ist dies dieselbe Verbindung, aus der wir früher durch Erhitzen das Titanstickstoffbromid, TiNBr , dargestellt hatten, und die wir als »Ammoniakverbindung des Titanstickstoffbromids« bezeichnet hatten.

Das Brom sollte aus dieser, in flüssigem Ammoniak so gut wie unlöslichen Verbindung durch Behandeln mit der Lösung einer äquivalenten Menge Kaliumamid entfernt werden¹⁾, das wir uns aus metallischem Kalium und flüssigem Ammoniak²⁾ bereiteten:



Die Reaktion verlief nur zum Teil in diesem Sinne. Neben Titanstickstoff entstand entsprechend der Gleichung:



auch ein saures Kaliumsalz des Titandiimids. Dies aber war in flüssigem Ammoniak kaum löslicher als das Ausgangsmaterial, was sich dem Umstand entnehmen ließ, daß es selbst im Verlauf mehrerer Wochen mit dem daneben noch unverändert gebliebenen Halogenid nicht vollständig zur Reaktion zu bringen war.

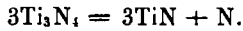
Immerhin gelang es, auf solche Weise ein Produkt zu gewinnen, das nach der Analyse neben etwa 20% der Ausgangsverbindung und etwa 10% des Kaliumsalzes, etwa 70% des gesuchten Titanstickstoffs, Ti_3N_4 , enthielt; die Reinheit dieser Verbindung noch weiter zu erhöhen, war uns lediglich mit Rücksicht auf die ganz außerordentlichen Schwierigkeiten der Versuche nicht möglich.

Der neue Titanstickstoff — wir nennen ihn Titaninitrid — hat insofern ein ganz besonderes Interesse, als er im Gegensatz zu dem längst bekannten Titanonitrid (TiN) von Wasser zersetzt wird, sich damit zu Titandioxydhydrat und Ammoniak umsetzend. Er ist von brauner Farbe und auch hierdurch von dem älteren, blauschwarzen

¹⁾ Trimethylamin, von dem man eine Abspaltung des Bromwasserstoffs in stärkerem Maße als von reinem Ammoniak hätte erwarten können, erwies sich dieser Verbindung gegenüber als wirkungslos, obwohl es, mit ihr und flüssigem Ammoniak in Schießrohre eingeschlossen, tagelang bis auf 60° erwärmt worden war.

²⁾ B. 39, 842 [1906].

Nitrid unterschieden; beim Erhitzen zerfällt er in Titanonitrid und Stickstoff.



Bei Verwendung eines Überschusses an Kaliumamid ließ sich auch das Titan-diiimidkalium, $\text{Ti}(\text{NH})\text{NK}$, in ziemlich reiner Form als ein Salz von braunroter Farbe erhalten. Die Bindung des Kaliums in dem Salze ist freilich eine ähnlich lockere, wie z. B. diejenige des Natriums im Natriumanilid; denn kommt das Salz an die Luft, so verbrennt es sofort, einen grünlichen Rückstand von Kaliumtitanat und Kaliumoxyd hinterlassend; entsprechend heftig reagiert es natürlich auch mit Wasser.

Da uns die Reindarstellung des Titaninitrids aus der Ammoniakverbindung des Titanstickstoffchlorids in nur unvollkommener Weise gelungen war, haben wir versucht, das halogenfreie Kaliumsalz mit Ammoniumjodid oder Ammoniumsulfid derart umzusetzen, daß das Kalium gegen die Ammoniumgruppe ausgetauscht und das Ammoniumsalz des Titandiimids bezw. das letztere selbst neben Jodkalium bezw. Schwefelkalium gebildet werden sollte. Wir stießen aber wieder auf ähnliche Schwierigkeiten, wie wir sie schon oben gefunden hatten; der Umsatz ließ sich in dem heterogenen System nur unvollkommen erreichen; die völlige Entfernung des Kaliums war nur dann möglich, wenn gleichzeitig etwas Halogen oder Schwefel an seine Stelle trat.

Entsprechend dem amphoteren Charakter des Titandioxyds zeigt also auch das Titandiimid amphotere Eigenschaften; denn das Reaktionsprodukt des Titandiimidkaliums mit Jodkalium bezw. Schwefelkalium kann kaum anders denn als ein jodwasserstoff- bezw. schwefelwasserstoffsäures Salz des Titandiimids dargestellt werden¹⁾.

Mit Rücksicht auf den Umstand, daß der eine von uns äußerer Verhältnisse wegen diese Arbeit aufgeben mußte, haben wir von einer Fortsetzung dieser ebenso mühevollen wie interessanten Versuche bis auf weiteres Abstand genommen²⁾.

¹⁾ Das Titandiimidkalium findet als Salz eines sauren Imids seine Parallele in zwei von Ruff und Geisel (B. 39, 2658 [1905]) früher beschriebenen Salzen des Thiodiimids und Dithiodiimids, dem Thiodiimidquecksilber und Dithiodiimidblei.

²⁾ Die leichte Zersetzbarkeit des Titaninitrids schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur in Titanonitrid und Stickstoff veranlaßte uns zu einigen Versuchen über dessen Verwertbarkeit zur Ammoniaksynthese aus Stickstoff und Wasserstoff. Wir versprachen uns einen besonderen Erfolg bei Verwendung des erwähnten, so überaus reaktionsfähigen Kaliumsalzes. Tatsächlich ließ sich bei der Einwirkung eines Gasgemisches von Stickstoff und Wasserstoff im Verhältnis von N_2 zu 3H_2 auf das Kaliumsalz des Titandiimids bei etwa 360° eine Kontraktion des Gasgemisches beobachten, die auf eine Ammoniakbildung schließen ließ.

Experimentelles.

Die Darstellung des Titan-tetrabromids, seine Umsetzung mit flüssigem Ammoniak und das Auswaschen des Reaktionsprodukts mit flüssigem Ammoniak geschah in der früher unter Titanstickstoffbromid beschriebenen Weise¹⁾. Die Verwendung des Titan-tetrabromids an Stelle des -chlorids war der größeren Löslichkeit des Alkalibromids wegen geboten.

Titan-nitrid, Ti_3N_4 .

Um das mit flüssigem Ammoniak ausgewaschene, gegen Feuchtigkeit außerordentlich empfindliche Bromid in genau äquivalentem Verhältnis mit Kaliumamid umsetzen zu können, mußten wir es zunächst analysieren.

Zu dem Zweck wurde das das Bromid enthaltende Filtrierschießrohr²⁾ aufgesprengt, nachdem dessen Temperatur zuvor bis nahe an -37.7° , die Siedetemperatur des Ammoniaks, gebracht worden war, damit nach dem Öffnen keine Luftfeuchtigkeit eindringen konnte. Über das Rohr wurde ein Vorstoß gezogen, an dem seitwärts ein T-Stück mit Hahn angebracht war und dessen Ende mit einem Wägerohr oder Vorratsgefäß luftdicht verbunden wurde. Dann wurde der Apparat bis auf etwa 15 mm Druck evakuiert und das Schießrohr selbst gleichzeitig im Wasserbad allmählich bis auf 50° erwärmt.

War das überschüssige Ammoniak auf diese Weise entfernt, dann wurde reiner Wasserstoff in die Apparatur eingelassen und nunmehr eine passende Menge der Substanz durch Wenden des Apparates in das Wägerohr oder Vorratsgefäß umgefüllt und in letzterem bis zur endgültigen Verwendung eingeschmolzen.

Analyse: Die Substanz im Wägerohr wurde in einem gekühlten Meßkolben in verdünnter Salpetersäure gelöst. Das Titandioxyd wurde aus der Lösung bei Siedehitze durch Ammoniak gefällt, abfiltriert, gut ausgewaschen und im Platintiegel verglüht und gewogen; im Filtrat wurde das Brom bestimmt; event. wurde auch die Salpetersäurelösung des Bromids ohne vor-
ausgehende Entfernung des Titandioxyds kalt mit Silbernitratlösung gefällt.

Das Ammoniak wurde aus der salpetersauren Lösung nach Zugabe von Natronlauge abdestilliert und im Destillat stets gewichtsanalytisch bestimmt.

Zur Gewinnung des Kaliumamids, dem wegen seiner größeren Löslichkeit in Ammoniak vor dem Natriumamid der Vorzug

¹⁾ B. 41, 2260 [1908].

²⁾ Statt solcher Rohre verwandten wir gelegentlich auch Knierohre, in denen das Auswaschen durch mehrfaches Dekantieren bewerkstelligt werden konnte.

gegeben werden mußte, lösten wir in einer Filtrierschießröhre nach dem von dem einen von uns angegebenen Verfahren (l. c.) eine genau abgewogene Menge Kalium in Gegenwart von etwas Platinasbest in flüssigem Ammoniak. Um hierbei jede Spur Luftsauerstoff und -feuchtigkeit auszuschließen, verfahren wir wie folgt:

In einem völlig trocknen Filtrierschießrohr wurden etwa 30 ccm völlig trocknen und reinen Ammoniaks verflüssigt; dann wurde in dieses das Kalium in abgewogenen, zylindrischen, dünnen Stückchen eingetragen, während gleichzeitig Wasserstoff in entgegengesetzter Richtung durch das Rohr hindurchgeleitet wurde. Durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen, der die Filtrieröhre verschloß, war zu dem Zweck einerseits eine bis zur kugelförmigen Erweiterung des Rohrs verlängerte Glasröhre hindurchgeführt, andererseits eine das abgewogene Kaliumquantum enthaltende Glasröhre. Das Abwägen der Kaliumstückchen geschah in der Weise, daß diese mit Hilfe eines Bohrers aus einem größeren Stück Kalium herausgebohrt und dann in ein schmales, an einem Ende verjüngtes Glasrohr ausgedrückt wurden, während gleichzeitig Wasserstoff in entgegengesetzter Richtung durch das Rohr ging; die Kaliumstückchen wurden dann in Wasserstoffatmosphäre abgewogen, deren Auftrieb bei der Wägung Berücksichtigung fand. Nun wurde dem Kalium in der Röhre noch etwas Platinasbest zugefügt und das Asbestfilter in die Erweiterung der Röhre eingebracht; die Röhre selbst wurde zur Capillare ausgezogen, nach Entfernung des Zuleitungsrohres für Wasserstoff mit einer Quecksilberpumpe verbunden, in flüssiger Luft gekühlt und im Vakuum abgeschmolzen. Sobald die Röhre Zimmertemperatur angenommen hatte, ging das bronzefarbene Metallammonium unter stürmischer Wasserstoffentwicklung in das farblose Kaliumamid über, das bei hinreichender Konzentration und starker Abkühlung in weißen, büschelförmig angeordneten, flachen Nadeln, wohl als Ammoniakverbindung, krystallisierte, sich eventuell aber auch durch einfaches Verdunsten des Ammoniaks im Vakuum in Form fester Krusten erhalten ließ.

Die Röhre, in der nun ein sehr starker Wasserstoffdruck herrschte, wurde vorsichtig in flüssiger Luft gekühlt, dann durch Erhitzen an der Capillare geöffnet und erst nach dem Abblasen des Wasserstoffs etwas weiter darunter aufgesprengt, nachdem sie zuvor erst wieder bis nahe an die Siedetemperatur des Ammoniaks erwärmt worden war, um bei dieser und den folgenden Operationen das Eindringen von Luftfeuchtigkeit zu verhindern. Nun wurde eine auf die angewandte Kaliummenge berechnete, möglichst genau abgewogene Menge des wie oben dargestellten Bromids in das Rohr über dem Asbestfilter eingelegt; das Rohrende wurde erneut zur Capillare ausgezogen, evakuiert und abgeschmolzen. Um die Reaktion zwischen dem Bromid und Amid einzuleiten, wurde die Amidlösung durch Wenden der Röhre und geringfügige Abkühlung ihres nun unteren, zur Capillare

ausgezogenen Teiles auf das Bromid herabgesogen, worauf die im Filter etwa verbliebenen Kaliumamidreste durch mehrfaches Hinaufdestillieren von Ammoniak heruntergelöst wurden. Die Farbe des Bromids ging hierbei alsbald von orangefarben oberflächlich in braun über.

Das Rohr wurde 6 Tage im Schüttelapparat durchgeschüttelt und darauf das feinkörnige, dunkelbraune Reaktionsprodukt durch erneutes Wenden des Rohres auf dem Asbestfilter gesammelt und durch wiederholtes Zurückdestillieren von Ammoniak aus der abgelaufenen Lösung 12-mal mit diesem ausgewaschen. Der untere, die Ammoniaklösung des Kaliumbromids und etwas einer Titanverbindung enthaltende Teil der Röhre wurde nun in flüssiger Luft gekühlt; darauf wurde das capillare Ende der nun wieder völlig evakuierten Röhre unter einem starkwandigen, mit Quetschhahn und Glasstöpsel verschlossenen Schlauch abgebrochen und Wasserstoff in sie eingelassen. Nunmehr erst konnte die Röhre unterhalb des Asbestfilters abgeschnitten werden, während gleichzeitig Wasserstoff von oben in die Röhre eintrat, so daß das in dem abgeschnittenen Teil befindliche Reaktionsprodukt unter Ausschluß von Luft, wie oben das Bromid, in ein Wägerohr umgefüllt und darin bis auf 3 mm Druck von Ammoniak befreit werden konnte.

Das so erhaltene Produkt von dunkelbrauner Farbe wurde von Wasser und verdünnten Säuren derart zersetzt, daß sich ein Teil des Titandioxyds in schwer löslicher Form abschied.

Für die Analyse wurde es deshalb in verdünnte, kalte Salpetersäure eingetragen; das abgeschiedene Titandioxyd wurde abfiltriert, gewaschen und gewogen, das klare Filtrat zur Bestimmung des Broms mit Silbernitrat in der Kälte gefällt und durch Zugabe von Salzsäure vom überschüssigen Silber befreit; durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure in einer Quarzschale wurden die überschüssigen Säuren entfernt, das Titandioxyd durch Zugabe von Ammoniak gefällt und im Filtrat davon das Kalium als Kaliumchlorid bestimmt.

So ergab eine aus 0.9828 g Kalium und 4.438 g Bromid mit einem Gehalt von 46.1 % Brom erzielte Substanz folgende Zahlen:

Aus 0.1723 g Sbst.: 0.1248 g lösliches und 0.0471 g unlösliches TiO_2 und 0.0082 g KCl ; aus 2.5848 g Sbst.: 1.0663 g $(NH_4)_2PtCl_6$; aus 0.3446 g Sbst.: 0.0680 g $AgBr$.

Also 60.09 % Ti , 2.49 % K , 26.08 % N , 8.39 % Br .

Unter der nach den folgenden Versuchen wohl berechtigten Annahme, daß bei einer Reaktion in so heterogenem System wie dem vorliegenden und bei der Bildung so schwerlöslicher Substanzen wie

den hier und im Folgenden beschriebenen, sowohl das Ausgangsmaterial als auch das durch weitergehende Umsetzung entstehende Kaliumsalz des Titaninitrids neben dem Titaninitrid selbst unter den Reaktionsprodukten erscheinen werden, berechnet sich hieraus folgende molekulare Zusammensetzung des Reaktionsprodukts:

0.3611 Ti_3N_4 + 0.1048 $\text{Ti}(\text{NH})_3\text{Br}$, 0.5 NH_3 + 0.0638 $\text{Ti}(\text{NH})\text{NK}$,
bezw. in %

72.2 % Ti_3N_4 + 19.1 % $\text{Ti}(\text{NH})_3\text{Br}$, 0.5 NH_3 + 7.5 % $\text{Ti}(\text{NH})\text{NK}$.

Bei weiteren Versuchen wurden bei ähnlicher Berechnung Beträge von 62 % bzw. 69 % Ti_3N_4 erzielt, obwohl im letzteren Fall das Schütteln noch 4 Tage länger fortgesetzt worden war.

Das Titaninitrid erwies sich als unlöslich in allen üblichen indifferenten organischen Lösungsmitteln.

Titandiimid-kalium, $\text{Ti}(\text{NH})\text{NK}$.

Die völlige Entfernung des Halogens aus der Ammoniakverbindung des Titanstickstoffbromids und die Darstellung eines ziemlich reinen Kaliumsalzes der obigen Formel gelingt nur bei Verwendung eines größeren Überschusses von Kalium und etwas längerer Behandlung; sie wird im übrigen aber bis zur Entnahme aus dem Schüttelapparat genau so durchgeführt, wie wir das oben bei der Darstellung des Titaninitrids beschrieben haben. Das dem Schüttelapparat entnommene Rohr wird gewendet, um das Reaktionsprodukt zunächst 5-mal durch Heraufdestillieren von Ammoniak zu waschen; dann aber läßt man das kaliumamidhaltige Filtrat, aus dem inzwischen ein Teil des Kaliumbromids auskrystallisiert ist, zum Kaliumsalz wieder zurücklaufen und schüttelt einen weiteren Tag, um alsdann wieder zu wenden und zu waschen, und wiederholt dasselbe noch 3-mal. Die Entnahme des sowohl gegen Luftsauerstoff wie gegen Luftfeuchtigkeit äußerst empfindlichen, rotbraunen Präparates aus dem Rohre geschieht dann wieder ebenso wie diejenige des Titaninitrids.

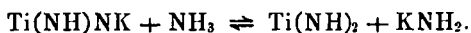
Zur Analyse wurde die salpetersaure Lösung unter Zugabe einiger Tropfen Schwefelsäure zur Trockne verdampft. Den Titandioxyd und Kaliumsulfat enthaltenden Rückstand haben wir erst schwach geglüht und gewogen, alsdann mehrfach mit Salzsäure abgeraucht, um das Sulfat zu lösen, und nun mit verdünnter Säure ausgelaugt. Aus der sauren Lösung wurde das Titandioxyd mit Ammoniak gefällt und danach das Filtrat zur Bestimmung des Kaliumsulfats verwendet. Der Stickstoff wurde in besonderer Probe als Ammoniak abdestilliert und gravimetrisch als Ammoniumplatinchlorid zur Wägung gebracht.

Ein Präparat, bei dem eine $1\frac{1}{2}$ -fach größere Menge Kalium Verwendung gefunden hatte, als der Theorie zufolge erforderlich war, ergab:

0.2115 g Sbst.: 0.1513 g TiO_2 , 0.1317 g K_2SO_4 und 0.859 g $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, entsprechend: 42.95% Ti; 28.10% K; 25.70% N und aus der Differenz 3.25% unbestimmt (H und O).

Das Atomverhältnis aus diesen Zahlen ist: 0.895 Ti:0.721 K:1.835 N, enthält also einen etwas kleineren Betrag an Kalium, denn an Titan. Da das Salz seiner Herkunft und Analyse nach allein durch etwas Titaninitrid verunreinigt sein kann, berechnet sich aus dem Atomverhältnis die folgende molekulare Zusammensetzung: 0.721 $\text{Ti}(\text{NH})\text{NK} + 0.058 \text{Ti}_3\text{N}_4 + 0.161 \text{NH}_3$ bzw. in %: 83.7 $\text{Ti}(\text{NH})\text{NK} + 11.6 \text{Ti}_3\text{N}_4 + 2.75 \text{NH}_3 + 1.95$ unbestimmt.

Das Verhältnis $\text{Ti}:\text{K} = 1:0.805$ scheint darauf schließen zu lassen, daß schon beim Auswaschen mit flüssigem Ammoniak aus der Verbindung etwas Kalium wieder abgespalten wird, etwa entsprechend der Gleichung:



Tatsächlich fanden wir auch bei einem anderen Präparat, das wir zum Schluß 50-mal (statt 5-mal) mit flüssigem Ammoniak im Filtrierschießrohr extrahiert hatten, das Verhältnis $\text{Ti}:\text{K} = 1:0.7$.

Wie das Titaninitrid, so erwies sich auch das Kaliumsalz als unlöslich in allen üblichen indifferenten, organischen Lösungsmitteln; von Alkohol wurde es ohne weiteres zersetzt.

Titandiimid-kalium und Ammoniumjodid bzw. Ammonium-sulfid.

In der Erwartung, das Kalium unseres Salzes durch Ammonium ersetzen zu können, haben wir das Titandiimid-kalium mit Ammoniumjodid und -sulfid in flüssigem Ammoniak umzusetzen versucht:

Titandiimid-kalium und Ammoniumjodid: 5 g Ammoniumjodid, die bei 220° im Wasserstoffstrom sublimiert worden waren, wurden in einem trocknen Filtrierschießrohr mit ca. 35 ccm reinem Ammoniak überschichtet. In üblicher Weise wurde die Röhre mit dem Asbestfilter beschickt und auf dieses wurden 3.24 g Kaliumsalz eingebracht; es fand hier also ein erheblicher Überschuß von Ammoniumjodid Verwendung. Nachdem das Rohr verschlossen worden war, wurde es gewendet und einen Tag lang stehen gelassen. Das hellbraune Reaktionsprodukt wurde mehrfach mit flüssigem Ammoniak extrahiert; als Filtrat erhielten wir eine titanfreie, aber tiefrot gefärbte Lösung von Ammoniumjodid und Kaliumjodid.

Die Analyse des hellbraunen festen Reaktionsproduktes ergab:

0.1596 g Sbst.: 0.0985 g TiO_2 , 0.0050 g K_2SO_4 und 0.6907 g $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$. — 0.2394 g Sbst.: 0.1266 g AgJ , entsprechend: 37.0% Ti; 1.4% K; 27.4% N und 28.6% J; unbestimmt 5.6%.

Bei der Jodbestimmung fand sich insofern eine Schwierigkeit, als durch die Salpetersäure, in der die Substanz gelöst werden mußte, das Jod zu Jodsäure oxydiert wurde und erst nach Zugabe von schwefliger Säure gefällt werden konnte. Da hierdurch auch Silbersulfat und etwas Titansäure in den Niederschlag kamen, mußte das abgeschiedene Jodsilber mit heißem Wasser ausgelaugt und dann nochmals in Kaliumcyanidlösung gelöst werden, um erst aus dieser erneut abgeschieden zu werden — ein Verfahren, das keineswegs Anspruch auf besondere Genauigkeit machen konnte.

Immerhin zeigen die Zahlen in Atomverhältnis umgerechnet:

0.772 Ti:0.036 K:0.225 J:1.955 N oder etwa

0.736 Ti(NH)₂ + 0.0359 Ti(NH)NK + 0.225 HJ + 0.409 NH₃,

daß zwar das Kalium aus dem Salz bis auf einen kleinen Rest entfernt werden konnte, daß dafür aber Jodwasserstoff aus dem Ammoniumjodid in das Titandiimid-Molekül eingetreten war.

Neue Versuche, bei denen genau äquivalente Mengen von Ammoniumjodid und Kaliumsalz oder nur ein geringer Überschuß des ersteren (z. B. 4.5 g NH₄J auf 3.28 g Kaliumsalz) Verwendung fanden, hatten kein wesentlich günstigeres Ergebnis. Die Ammoniaklösung färbte sich, wie bei den vorhergehenden Versuchen, hellblau bis violett und wurde nach etwa 2 Tagen wieder farblos; aber trotz 8-tägigen Schüttelns und vielfachen Extrahierens war eine quantitative Umsetzung nicht zu erzielen.

Das Ergebnis der Einwirkung war ein hellbraun gefärbtes, festes Produkt von wesentlich geringerer Empfindlichkeit gegen die Luft als das Kaliumsalz, ähnlich dem oben beschriebenen Titaninitrid.

Die Analysen ergaben aber neben 40—46% Titan und 21.5—23.5% Stickstoff 2.5—4.5% Kalium und etwa 30% Jod.

Titandiimid-kalium und Ammoniumsulfid. Zur Darstellung des Schwefelammoniums wurden in einem durch flüssige Luft gekühlten Filtrierschießrohr 4—5 ccm Schwefelwasserstoff und darüber ca. 30 ccm Ammoniak verdichtet; beim allmählichen Erwärmen der Röhre erfolgte unter heftiger Reaktion die Bildung von weißen Ammoniumsulfid-Krystallen, die sich im überschüssigen Ammoniak rasch lösten. Die Lösung mußte vor Luftzutritt bewahrt werden, da sie sich sonst gelblich färbte. Sie wurde in der früher beschriebenen Weise mit dem Titankaliumsalz derart zur Reaktion gebracht, daß sich das Ammoniumsulfid in erheblichem Überschuß befand. Nach einwöchentlichem Schütteln und etwa 20-maliger Extraktion mit Ammoniak wurde das hellbraune Reaktionsprodukt aus dem Rohr genommen und nach Entfernung des noch anhaltenden Ammoniaks und Schwefelammoniums in gutem Vakuum analysiert.

Es zeigte sich, daß das Kalium völlig entfernt worden war, daß aber an seiner Stelle erhebliche Mengen Schwefel von dem Titanimid gebunden worden waren; auf 45—49% Titan fanden wir ca. 25% Schwefel bezw. im Atomverhältnis auf 1 Ti ca. 0.8 S.

Danzig, den 17. Februar 1912¹⁾.

176. Fr. Fichter und Walter Wenk: Die elektrolytische Oxydation organischer Schwefelverbindungen.

(Eingegangen am 23. April 1912.)

Vor einiger Zeit beschrieben Fichter und Sjöstedt²⁾ die elektrolytische Oxydation des Benzylsulfids und des Phenylsulfids und zeigten, daß an diesen Schwefelverbindungen unter geeigneten Bedingungen die sonst so leicht zerstörend wirkende elektrochemische Oxydation an Platinanoden unter Schonung der Kohlenwasserstoffreste zur Darstellung der erwarteten Sulfoxyde bezw.

¹⁾ Gmelin-Krauts Handbuch, 7. Aufl., III, 1, 45 und 1221 ff. führt neben dem einzigen, bis dahin als reine Verbindung wirklich erwiesenen Titanstickstoff, dem Titanonitrid TiN , nach wie vor auch noch Wöhlers sog. Ti_3N_4 , Ti_5N_6 und TiN_2 als selbständige Formen auf, obwohl für die beiden letzten von Friedel und Guérin, für das erste von Ruff und Eisner (l. c.) in völlig eindeutiger Weise nachgewiesen worden ist, daß sie nur unreine Zwischenprodukte in Reaktionen darstellen, deren Endprodukt allein Titanonitrid ist. Dies und dazu noch der Umstand, daß ich beim TiN , unverdienterweise gar noch mit als Autor genannt worden bin, veranlassen mich, meiner Ansicht Ausdruck zu verleihen, daß hier bezüglich des Umfangs des Referierten etwas zu viel und bezüglich der Kritik etwas zu wenig geschehen ist. Nach den Ausführungen von Friedel und Guérin und von mir erschienen mir alle bisher beschriebenen Titanstickstoffe außer dem Titanonitrid so gründlich erledigt, daß ich glaubte, es mir versagen zu können, in meiner letzten kurzen Bemerkung über den »Titanstickstoff« (B. 42, 900 [1903]) nochmals darauf hinzuweisen, daß dieser das Titanonitrid TiN ist; mehrfache Analysen von Titanonitrid, das aus TiO_2 und Ammoniak in der beschriebenen Weise hergestellt worden war, hatten im übrigen auch dessen Reinheit erwiesen.

Die Arbeit ist im vorliegenden Umfange bereits 1909 fertig gestellt und von mir im November desselben Jahres im Kollegium des hiesigen chemischen Instituts vorgetragen worden; deren Mitteilung hat sich bis jetzt verzögert, da ich gehofft hatte, sie in der Zwischenzeit noch weiter vertiefen zu können.

Otto Ruff.

²⁾ B. 43, 3422 [1910].