

Im Folgenden stellen wir die Werte nach Knorr und die unserigen zusammen:

	Dichte	Brechungsindex		Molrefraktion
		Knorr	Meyer	
Keton	1.0368	1.4225	1.4217	31.87 (M. u. W)
Gleichgewichtsester	1.0357	1.4230	1.4235	32.02
Enol	1.0119	1.4480		34.42 (Knorr).

Die Differenz des Brechungsindex zwischen Enol und Keton beträgt nach Knorr 0.0255, diejenige zwischen Keton und Gleichgewichtsester 0.0005, so daß sich daraus durch Interpolation 2% Enol für den Gleichgewichtsester berechnen. Die von uns gefundene Differenz zwischen Keton und Gleichgewichtsester beträgt 0.0018 und so berechnen sich aus ihr durch Interpolation 7% Enol für Gleichgewichtsester. Dieser Wert stimmt befriedigend mit dem Resultat überein, welches der eine von uns bereits in seiner ersten Arbeit über Tautomerie angab, und das von Knorr bestritten wurde. Es ist somit mit aller Sicherheit bewiesen, daß der Acetessigeste über 7%, und zwar genauer 7.4%, Enol enthält.

122. Arthur Stähler: Zur Reduktion des fünfwertigen Niobs.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. März 1914.)

Vor einiger Zeit berichtete Friedrich Ott¹⁾ über die elektrolytische Reduktion des fünfwertigen Niobs. Mit derselben Aufgabe hatte ich mich bereits vor mehreren Jahren beschäftigt, die Untersuchung jedoch anderer Arbeiten wegen liegen lassen. Da ich auch seit dem Erscheinen der Arbeit von Ott den Gegenstand nicht wieder aufnehmen konnte, so sollen im Folgenden einige ergänzende Bemerkungen gemacht werden.

Es kam darauf an, festzustellen, ob man aus fünfwertigem Niob, von dem seit langem bekannt ist, daß es zum Unterschied von Tantal zu gefärbten Verbindungen reduzierbar ist, Salze der dreiwertigen Form etwa analog den Vanadin- und Titansalzen herstellen kann. Zu diesem Zweck wurden Tantalrückstände, die ich der Güte der Firma Siemens und Halske verdanke, auf Niobsäure verarbeitet, und letztere z. T. in Salzsäure bezw. Schwefelsäure gelöst, z. T. auch durch Erhitzen mit Tetrachlorkohlenstoff in Niobpentachlorid übergeführt und dieses in Salzsäure gelöst.

¹⁾ Z. El. Ch. 18, 349 [1912].

Die elektrolytische Reduktion der salzsauren Lösung wurde analog wie beim Titan und Vanadin¹⁾ ausgeführt, verlief aber, wie dies auch von Ott beobachtet worden ist, völlig anders. Eine Verbindung der Formel $\text{NbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bzw. ein wasserfreies Sulfat $\text{Nb}_2(\text{SO}_4)_3$ konnte auf keine Weise gewonnen werden. Beim Einkochen der reduzierten Lösung mit Schwefelsäure wurden Andeutungen für die Existenz eines grünen Sulfates gefunden, das sich bei weiterem Erhitzen jedoch plötzlich entfärbte unter Abscheidung von Schwefel und Schwefeldioxyd und Bildung von fünfwertigem Niob. Bei Reduktion der salz- und schwefelsauren Lösung von Niobsäure an Platin-Ektroden trat eine intensive Blaufärbung ein. Mit Blei-amalgam-Kathoden wurde die Flüssigkeit erst graublau, dann olivengrün bis braun. Die braune Lösung lieferte folgende, den des dreiwertigen Titans (l. c.) ähnliche Reaktionen:

Ammoniak: brauner Niederschlag,
 Hydroxylamin-chlorhydrat entfärbte langsamer als bei Titan^{III}²⁾,
 Salpetersäure desgleichen,
 Hydroperoxyd oxydierte sofort zu einer schwach gelben Lösung,
 Ammoniumsulfocyanat: braune Lösung,
 Mercurichlorid: Calomel-Abscheidung.
 An der Luft trat auf der braunen Lösung bald Hautbildung ein.

Von Interesse sind noch die beiden folgenden qualitativen Reaktionen: Niobsäure wurde in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit Wasser verdünnt und mit Zink reduziert. Die indigoblaue Lösung fällt aus Kupfersulfat-Lösung metallisches Kupfer aus. Die Reduktionskraft dieser Nioblösung ist demnach ähnlich stark wie die des dreiwertigen Titans.

Niobpurpur: Die blaue, durch Elektrolyse erhaltene Nioblösung liefert mit Goldchlorid-Lösung eine prachtvoll purpurfarbige Flüssigkeit, die beim Kochen einen purpurnen Niederschlag fallen läßt. Dieser Niobpurpur ist als Analogon des Cassius-Purpurs und Titanpurpurs³⁾ aufzufassen und voraussichtlich kolloidales, an Niobsäure adsorbiertes Gold. Die Lösung läßt sich auch in stärkerer Konzentration gewinnen, namentlich nach Zusatz von etwas Gummi arabicum.

Glasfluß wird durch Niobpurpur violettrot gefärbt.

Was die Natur der bei der Reduktion einer salzsauren Lösung von 21 g Pentachlorid an einer Platin-Kathode erhaltenen intensiv blauen Lösung anbelangt, so ließ sich durch Titration eine

¹⁾ Vergl. Stähler, B. 37, 4407, 4411 [1904]; Stähler und Wirthwein, B. 38, 2619, 3978 [1905]. ²⁾ Vergl. Stähler, B. 37, 4732 [1904].

³⁾ Vergl. B. 44, 2914 [1911].

einheitliche Valenz darin nicht feststellen. Es konnte aber der Nachweis geliefert werden, daß die blaue Lösung kolloiden Charakter hat.

Sie wurde im Vakuum (mit Capillare und ausgeschaltetem Kohlen-säure-Apparat) vorsichtig eingedampft, wobei eine feuchte blaue Masse im Kolben zurückblieb, die durch ein Asbestfilter filtriert werden konnte. Durch Behandlung mit rauchender Salzsäure wurde sie wiederum in Lösung gebracht, daraus jedoch durch Ammoniumchlorid vollständig ausgeflockt. Das erhaltene Niobblau hat äußerlich Ähnlichkeit mit dem bekannten Molybdänblau.

Aus den Versuchen ergibt sich, daß die niederen Oxydationsstufen des Niobs hinsichtlich ihrer Salzbildung weniger dem Vanadin und Titan, als den Elementen der sechsten Gruppe folgen, wenn sie auch in den Reduktionswirkungen denen des dreiwertigen Titans und Vanadins auffallend ähneln. Diese Ähnlichkeit tritt besonders gegenüber Kupfer- und Gold-Lösungen zutage. Im letzteren Falle kommt noch hinzu, daß Niobsäure anscheinend Formen annehmen kann, die wie Titan- und Zinnsäure kolloides Gold adsorbieren.

Durch das Erscheinen der Arbeit von Ott wurde ich der Mühe enthoben, die genannten Versuche zur Valenzbestimmung fortzusetzen. Dagegen sollen demnächst Versuche zur Reduktion des Niobpentachlorids durch Wasserstoff ausgeführt werden. Bei obiger Arbeit hatte ich mich zuletzt auch der Mithilfe des Hrn. Dr. Schulze zu erfreuen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

123. Otto Rothe: Beiträge zur Frage nach dem Wesen der Racemisation.

[Aus dem Laborat. f. Organ. Chemie d. Deutsch. Techn. Hochschule Prag.]
(Eingegangen am 14. Februar 1914.)

Viele optisch-aktive Verbindungen erleiden in der Hitze eine Racemisierung oder allgemeiner Inaktivierung (*d*-Weinsäure → Traubensäure und Mesoweinsäure).

Van't Hoffs Lehre erklärt zwar Anfangs- und Endzustand, sagt jedoch nichts über den Mechanismus des Vorgangs aus.

Die also offene Frage nach dem Wesen der Racemisation erfuhr dadurch eine neue Beleuchtung, daß Emil Fischer¹⁾ und Alfred Werner²⁾ den von Walden³⁾ entdeckten Konfigurations-

¹⁾ A. 381, 123 [1911].

²⁾ B. 44, 873 [1911].

³⁾ B. 28, 2772 [1895].