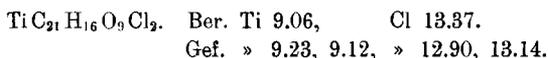


107. Arthur Rosenheim und Ottokar Sorge: Über Oxy-carbonsäure-titanate, Polyphenol-titanate und einige analoge Verbindungen¹⁾. (VII. Mitteilung: Über die Molekularverbindungen anorganischer Halogenide²⁾).

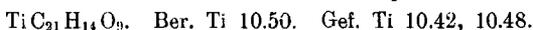
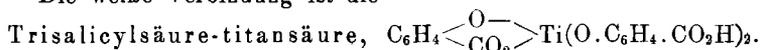
(Eingegangen am 7. April 1920.)

Aus der tiefroten absolut-ätherischen Lösung von 3 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. $TiCl_4$ scheidet sich nach dem Fortkochen der Salzsäure, wie schon in der V. und VI. Mitteilung³⁾ beschrieben ist, in purpurroten, glänzenden Krystallen das Chlorhydrat von Trisalicylsäure-titanchlorid aus: $[Ti(O.C_6H_4.CO_2H)_3Cl]HCl$.

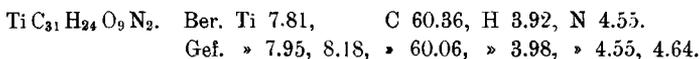
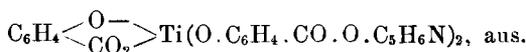


Bleibt diese Verbindung ausgebreitet längere Zeit an der Luft liegen, so gibt sie allmählich Chlor und Salzsäure ab und geht in ein gelblich weißes, homogenes Krystallpulver über, das sich in Alkohol mit gelber Farbe leicht löst und trocken im Salzsäurestrom wieder tiefrot färbt. Auch die Gelbfärbung der alkoholischen Lösung vertieft sich bei Zusatz konz. Säuren wie Eisessig oder Schwefelsäure.

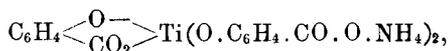
Die weiße Verbindung ist die



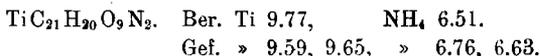
Wird die alkoholische Lösung von 1 Mol. der Säure tropfenweise mit einer alkoholischen Pyridin-Lösung (2 Mol.) versetzt, so scheiden sich aus der orangegelben Lösung große, orangefarbige Krystalldrusen des zweibasischen Pyridiniumsalzes,



Behandelt man die freie Säure mit einem Strome trockenen Ammoniaks, so erhält man das Ammoniumsalz,



als tiefgelbes, krystallinisches, sehr beständiges Pulver. Es ist sehr leicht löslich in absolutem Alkohol.



¹⁾ O. Sorge, Dissert., Berlin 1919.

²⁾ VI. Mitteilung: B. 48, 447 [1915].

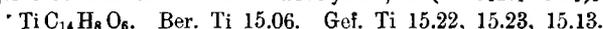
³⁾ B. 38, 278 [1905]; 48, 448 [1915].

Bei Zusatz von Natriumacetat zu einer alkoholischen Lösung der Säure scheiden sich goldgelbe Krystalldrüsen aus, die aus kleinen, an den Enden angespitzten, vierseitigen Prismen bestehen. Sie sind deutlich doppelbrechend mit meist grünen Interferenzfarben niederer Ordnung; Auslöschungsrichtung parallel und senkrecht zu den Prismenkanten. Dieses Natriumsalz ist in Alkohol leicht löslich und wird durch siedendes Wasser hydrolytisch zersetzt.

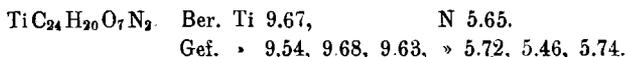


Ebenso wie das Natriumsalz läßt sich ein noch leichter in Alkohol lösliches Kaliumsalz darstellen, und durch doppelte Umsetzung werden Schwermetallsalze als gelbe bis gelbbraune Niederschläge erhalten.

Wird $[\text{Ti}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H})_3\text{Cl}]\text{HCl}$ im Kohlendioxidstrom im Anilinbad erhitzt, solange Salzsäure entweicht, oder wird eine benzolische Lösung von 1 Mol. TiCl_4 und 2 Mol. Salicylsäure ebenso lange gekocht, so verbleibt, wie schon in der VI. Mitteilung gezeigt wurde, als zägelrotes Pulver Titandisalicylat, $\text{Ti}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2)_2$.

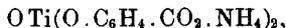


Wird die gelbe, alkoholische Lösung dieser Verbindung (1 Mol.) mit 2 Mol. Pyridin versetzt, so fällt das gelbe, krystallinische Pyridiniumsalz der Disalicylsäure-oxytitansäure, $\text{OTi}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$, aus. Dieselbe Verbindung wird, wie ebenfalls schon in der VI. Mitteilung gezeigt wurde, durch Zusatz von 3 Mol. Pyridin zu 1 Mol. $[\text{Ti}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H})_3\text{Cl}]\text{HCl}$ erhalten.

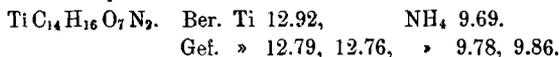


Das Salz ist weniger in Alkohol löslich als das entsprechende Trisalicylsäure-titanat.

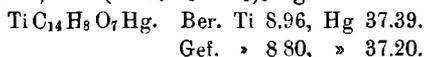
Durch Zusatz von alkoholischem Ammoniak zu einer alkoholischen Lösung von $\text{Ti}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2)_2$ wird als gelber, krystallinischer Niederschlag das Ammonium-disalicylsäure-oxytitanat,



erhalten, das ebenfalls viel weniger löslich in Alkohol ist als das entsprechende Trisalicylsäure-titanat.

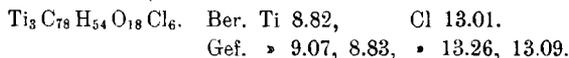


Durch Eintragen von Mercuriacetat in eine siedende, alkoholische Lösung von $\text{Ti}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2)_2$ entsteht als tiefgelbes Pulver das Quecksilbersalz, $\text{OTi}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2)_2\text{Hg}$.

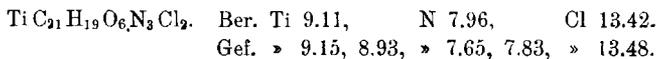
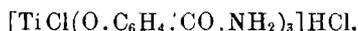


Durch die Darstellung dieser Verbindungen, insbesondere der noch unbekanntes Trisalicylsäure-titansäure, ist der bisher noch strittige Reaktionsverlauf¹⁾ der Einwirkung von TiCl_4 auf Salicylsäure endgültig geklärt. Das schwach basische $[\text{Ti}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH})_3]$ -Radikal, dessen Struktur nach der Koordinationstheorie gegeben ist²⁾, geht leicht in die Säure $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{O}^- \\ \text{CO}_2 \end{array} \right\rangle \text{Ti}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$ über, die ihrerseits sehr leicht zu der Säure $\text{OTi}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$ hydrolytisch gespalten wird. Das Titan-disalicylat, $\text{Ti}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2)_2$, kann als Anhydrid der letzteren Säure betrachtet werden.

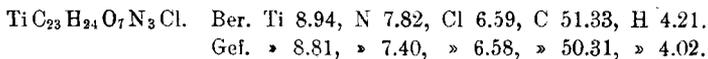
Die Salicylsäure-ester sowie Salicylaldehyd bilden sehr schön krystallisierte, rote, sehr luftempfindliche Titanverbindungen der Zusammensetzung $[\text{Ti}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{Alk})_3]_2 \text{TiCl}_6$, die schon früher beschrieben sind²⁾. — Neu dargestellt wurde die Verbindung $[\text{Ti}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3]_2 \text{TiCl}_6$ des Phenylesters, die aus einer ätherischen Lösung von 2—3 Mol. Salicylsäure-phenylester und 1 Mol. TiCl_4 als braunrote Krystallmasse sich ausscheidet.



Bei Einwirkung einer ätherischen Lösung von 1 Mol. TiCl_4 auf 3 Mol. Salicylamid entsteht zunächst eine braungelbe, schmierige Masse, die beim Kochen am Rückflußkühler unter Entwicklung von Salzsäure in ein hellgelbes Krystallpulver übergeht. Dasselbe ist analog dem Trisalicylsäure-titanchlorid-chlorhydrat zusammengestellt:



Aus der alkoholischen Lösung dieser in Alkohol leicht löslichen Verbindung krystallisieren gelbe, luftbeständige, mikroskopische Prismen der Zusammensetzung $\text{TiCl}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)_3, \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$. Dieselben sind rechteckig umgrenzt mit spitzwinklig-rhombischem Querschnitt und einspringenden Winkeln an den Enden. Die Auslöschung ist einheitlich, die Farbe im gewöhnlichen Licht gelb, im polarisierten schwach pleochroitisch. Zwischen gekreuzten Nikols lebhaft Interferenzfarben, hauptsächlich grün und rot.

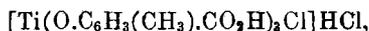


¹⁾ Hauser und Lewite, B. 45, 2480 [1912]; 48, 213 [1915].

²⁾ B. 48, 448 [1915].

Ganz analog wie die Salicylsäure und ihre Derivate reagiert, wie auch schon früher festgestellt wurde¹⁾, die *m*-Kresotinsäure, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (1.3.4) mit TiCl_4 . Die früheren Beobachtungen wurden vervollständigt.

Aus einer ätherischen Lösung von 1 Mol. TiCl_4 und 3 Mol. Kresotinsäure scheidet sich in purpurroten, kantharidenglänzenden Kristallen Trikresotinsäure-titanchlorid-Chlorhydrat,



aus. Es ist in Alkohol leicht löslich.

$\text{Ti}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_9\text{Cl}_2$. Ber. Ti 8.40, Cl 12.37.

Gef. » 8.33, 8.53, 8.24, » 12.28, 12.15, 12.60.

Durch Liegen an der Luft geht dieses Chlorhydrat unter Abgabe des gesamten Chlors in die gelblich weiße Trikresotinsäure-titansäure, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3\langle\text{O}\text{---}\text{CO}_2\rangle\text{Ti}(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH})_2$, über. Sie ist mit gelber Farbe in Alkohol löslich.

$\text{Ti}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_9$. Ber. Ti 9.61. Gef. Ti 9.56, 9.63, 9.67..

Bei Zusatz von 2 Mol. Pyridin zur alkoholischen Lösung von 1 Mol. der Säure wird das gelbe, leicht in Alkohol lösliche Pyridiniumsalz, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3\langle\text{O}\text{---}\text{CO}_2\rangle\text{Ti}(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$, als gelbes Krystallpulver gefällt. Durch Überleiten von Ammoniak über die trockne Säure entsteht das in Alkohol sehr leicht lösliche Ammoniumsalz, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3\langle\text{O}\text{---}\text{CO}_2\rangle\text{Ti}(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{NH}_4)_2$.

$\text{Ti}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_9\text{N}_2$. Ber. Ti 7.31, N 4.26.

Gef. » 7.35, 7.32, 7.37, » 4.45, 4.37, 4.20.

$\text{Ti}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_9\text{N}_2$. Ber. Ti 9.00, NH_4 6.75.

Gef. » 8.88, 8.78, » 6.68, 6.64.

Durch Erhitzen der freien Säure im Kohlendioxydstrom oder durch Sieden einer benzolischen Lösung von 2 Mol. *m*-Kresotinsäure und 1 Mol. TiCl_4 bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung entsteht, wie bei der Salicylsäure, als ziegelrotes, in Alkohol lösliches Pulver das Titandi-*m*-kresotinat, $\text{Ti}[\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2]_2$.

$\text{Ti}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$. Ber. Ti 13.82. Gef. Ti 13.92, 13.95.

Aus der alkoholischen Lösung dieses Säureanhydrides fällt durch Zusatz von 2 Mol. Pyridin das gelbe Pyridiniumsalz, $\text{OTi}[\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]_2$, durch Zusatz von alkoholischem Ammoniak das gelbe, krystallisierte Ammoniumsalz, $\text{OTi}[\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{NH}_4]_2$, der Dikresotinsäure-oxytitansäure aus. Bei Zusatz von Kaliumacetat zu der alkoholischen Lösung des Säureanhy-

¹⁾ B. 48, 451 [1915].

drides krystallisiert das Kaliumsalz, $O Ti[O.C_6H_3(CH_3).CO_2K]_2$, aus in durchsichtigen, stark doppelbrechenden, gelben Nadelchen, die sich vielfach senkrecht durchkreuzen und vierstrahlige Zwillingsterne bilden. Sie sind nach ihren optischen Eigenschaften monoklin oder triklin.

$TiC_{26}H_{24}O_7N_3$. Ber. Ti 9.18, N 5.34.

Gef. » 9.23, » 5.19.

$TiC_{16}H_{20}O_7N_2$. Ber. Ti 12.01, NH_4 9.01.

Gef. » 12.03, » 9.10, 9.17.

$TiC_{16}H_{12}O_7K_2$. Ber. Ti 10.87, K 17.68.

Gef. » 10.96, 10.81, » 17.56, 17.51.

In ähnlicher Weise wie Salicylsäure und *m*-Kresotinsäure reagieren offenbar auch andere Oxycarbonsäuren mit $TiCl_4$. Ätherische Lösungen des letzteren färben sich bei Einwirkung von Protocatechusäure, Gallussäure oder Pyrogallol-carbonsäure unter Entwicklung von Salzsäure rot bis braunrot, und es gelang auch bei Zusatz von Basen, wie Ammoniak, Pyridin oder Kaliumacetat, geringe Mengen krystallisierter Salze zu erhalten. Jedoch waren diese außerordentlich leicht löslich und konnten aus den sirupösen Laugen nicht analysenrein isoliert werden.

Bemerkenswert erscheint es, daß bei allen diesen Reaktionen in den gebildeten komplexen Titanaten vom Standpunkte der Koordinationstheorie aus betrachtet, die Hydroxylgruppe der Phenol-carbonsäure der Carboxylgruppe ganz gleichwertig ist und je eine Koordinationsstelle besetzt. So sind z. B. in dem komplexen Anion der Trisalicylsäure-titansäure $[Ti(O.C_6H_4.CO.O)_3]^{III}$ je drei der Koordinationsstellen des Titans durch Phenol-Sauerstoffe und durch Carboxylgruppen besetzt; die Salicylsäure wirkt also durchaus als zwei-basische Säure.

Ganz ebenso verhalten sich ganz carboxylfreie Verbindungen, nämlich Polyphenole, wenn nur zwei Hydroxylgruppen in *ortho*-Stellung sich befinden, vor allem das Brenzcatechin, dessen große Neigung zur Bildung komplexer Metallanionen und Kationen R. F. Weinland¹⁾ schon lange in einer großen Reihe vorzüglicher Untersuchungen festgestellt hat.

Bei Zusatz von 3 Mol. Brenzcatechin zu einer ätherischen Lösung von 1 Mol. $TiCl_4$ tritt unter Dunkelrotfärbung und starker Salzsäure-Entwicklung heftige Reaktion ein. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß zunächst eine dem Trisalicylsäure-titanchlorid entsprechende brenzcatechin-haltige Verbindung sich bildet; doch gelingt es nur, inhomogene, zerfließliche, aber nicht analysierbare Produkte zu erhalten.

¹⁾ S. die Zusammenstellung dieser Arbeiten in Z. Ang. 33, I 33 [1920].

In den Lösungen ist das vierwertige Titan so stark komplex gebunden, daß weder durch Wasser, noch sogar durch Ammoniak oder Alkalien Titansäure hydrolytisch abgespalten werden kann.

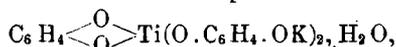
Verdampft man den Äther, wobei große Mengen Salzsäure entweichen, und nimmt den Rückstand mit wäßrigem Ammoniak auf, so erhält man eine braunrote Lösung, die man von geringen Mengen eines Rückstandes abfiltriert und unter zeitweisem Zusatz von Ammoniak einengt. Es krystallisieren reichliche Mengen großer, plattiger Nadeln der Formel $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} \right\rangle Ti(O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot NH_4)_2, H_2O$ aus, die, im durchfallenden Lichte gelb, im polarisierten Licht starken Pleochroismus (hellgelb nach dunkelrotbraun) und zwischen gekreuzten Nikols starke Doppelbrechung zeigen.

$TiC_{18}H_{22}O_7N_2$. Ber. Ti 11.28, C 50.67, H 5.20, N 6.57.

Gef. » 11.36, 11.41, » 49.77, » 5.38, » 6.42, 6.28.

Die Komplexkonstante des Titans in dieser Verbindung ist so außerordentlich hoch, daß das sonst so schwer lösliche Titansäure-Hydrat sich direkt in einer wäßrigen, ammoniakalischen Brenzcatechin-Lösung löst. Trägt man in eine solche siedende Lösung allmählich Titansäure-hydrat ein, so erhält man alsbald eine tiefrote Lauge, aus der sich das obige Ammoniumsalz in großen Mengen beim Einengen abscheidet.

Das dem Ammoniumsalz isomorphe Kaliumsalz,



erhält man leicht bei Anwendung einer mit Kaliumcarbonat versetzten Brenzcatechin-Lösung. Bei Anwendung von Kaliumhydroxyd bilden sich schmierige Produkte, wohl infolge der Oxydation des Brenzcatechins.

$TiC_{18}H_{14}O_7K_2$. Ber. Ti 10.27, C 46.11, H 3.01, K 16.70.

Gef. » 10.17. » 46.35, » 3.32, » 16.54.

Durch doppelte Umsetzung erhält man aus den Lösungen dieser Alkalisalze leicht Metallsalze der Tribrenzcatechin-titansäure. So krystallisiert das Silbersalz in gelben, monoklinen, sechsseitigen Plättchen. Diese Verbindungen werden noch weiter untersucht.

Ganz ebenso wie das Titan verhalten sich eine Reihe anderer vierwertiger Elemente der vierten Gruppe des Periodischen Systems gegen alkalische Brenzcatechin-Lösung.

Engt man eine ätherische Lösung von 1 Mol. Siliciumtetrachlorid und 3 Mol. Brenzcatechin ein, so verbleibt eine sehr zersetzliche Masse weißer, doppelbrechender Krystalle, die stark Salzsäure abgeben und wahrscheinlich ein Tribrenzcatechin-siliciumchlorid sind. Aus der konzentrierten alkoholischen Lösung dieser Krystalle

fällt bei Zusatz von alkoholischem Ammoniak als weißer, krystallinischer Niederschlag das Ammonium-tribrenzcatechin-silicat, $C_6H_4O_2:Si(O.C_6H_4.O.NH_4)_2$, aus, kleine, sechsseitige Täfelchen mit zum Teil nur dreizähliger Symmetrieachse. Das Salz ist in Alkohol löslich, in Äther unlöslich.

$SiC_{18}H_{20}O_6N_2$. Ber. Si 7.29, NH_4 9.29.
Gef. » 7.04, » 8.88.

Bei Anwendung einer alkoholischen Pyridinlösung wird das entsprechende Pyridiniumsalz, $C_6H_4O_2:Si(O.C_6H_4.O.C_5H_5N)_2$, erhalten. Gut ausgebildete, längliche, prismatische, in der Durchsicht hellgelbe Krystalle von starker Doppelbrechung mit teilweiser, deutlicher Dispersion der Auslöschungsrichtungen. Die Enden tragen stumpfe Zuspitzungen.

$SiC_{28}H_{34}O_6N_2$. Ber. Si 5.52, N 5.47.
Gef. » 6.04, » 5.14.

Auch die Tribrenzcatechin-silicate sollen noch eingehender untersucht werden.

Trägt man in eine siedende, wäßrige, ammoniakalische Lösung von 3 Mol. Brenzcatechin 1 Mol. Zirkoniumoxychlorid oder 1 Mol. Thoriumnitrat ein, so scheiden sich während des Siedens schwer lösliche, krystallinische, farblose Niederschläge, die aus zu Drusen vereinigten Nadeln bestehen, aus. Das Ammonium-tribrenzcatechin-zirkonat, $C_6H_4O_2:Zr(O.C_6H_4.O.NH_4)_2 + 7H_2O$, und das Ammonium-tribrenzcatechin-thorat, $C_6H_4O_2:Th(O.C_6H_4.O.NH_4)_2 + 7H_2O$.

$ZrC_{18}H_{20}O_6N_2 + 7H_2O$. Ber. Zr O_2 20.80, NH_4 6.09.
Gef. » 21.12, » 6.16.

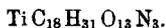
$ThC_{18}H_{20}O_6N_2 + 7H_2O$. Ber. Th O_2 36.99, NH_4 4.76.
Gef. » 37.04, » 4.70.

Auch ähnliche, wahrscheinlich analog zusammengesetzte Brenzcatechin-stannate bilden sich leicht in wäßrigen Lösungen; mit ihrer Untersuchung ist R. F. Weinland¹⁾ beschäftigt.

Bei Zusatz von 3 Mol. Pyrogallol zu einer ätherischen Lösung von 1 Mol. $TiCl_4$ entsteht unter Entweichen von Chlorwasserstoff eine tief rotbraune Lösung, in der das Titan stark komplex gebunden ist. Nimmt man nach Verdampfen des Äthers und der Hauptmenge des Chlorwasserstoffs den sirupösen Rückstand mit möglichst wenig konzentriertem, wäßrigem Ammoniak auf, so bilden sich dunkelrotbraune, rundliche Krystallkörner von unregelmäßiger Begrenzung und deutlicher Doppelbrechung. Die Verbindung ist äußerst löslich in Alko-

¹⁾ Z. Ang. 33, I 36 [1920].

hol und Wasser. Die Analyse führte zu einer von den Brenzcatechintitanaten abweichenden Formel: $\text{HO.Ti}[\text{O.C}_6\text{H}_3(\text{OH}).\text{O.NH}_4]_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.



Ber. Ti 8.82, C 39.60, H 5.73, N 7.71.

Gef. » 8.81, 8.87, » 40.10, 39.78, » 5.68, 5.61, » 7.70, 7.61.

Berlin N., Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium.

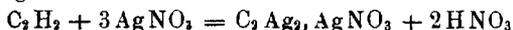
108. Richard Willstätter und Ernst Maschmann:

Maßanalytische Bestimmung von Acetylen.

[Mitteilung aus d. Chem. Laborator. d. Bayer. Akad. d. Wiss. in München.]

(Eingegangen am 12. April 1920.)

Acetylen wird nach R. Chavastelon¹⁾ quantitativ bestimmt durch Titration der bei seiner Einwirkung auf Silbernitrat gemäß der Gleichung:



frei werdenden Salpetersäure. Diese Methode haben R. Kremann und H. Hönel²⁾ in einer eingehenden Untersuchung über die Löslichkeit von Acetylen in Aceton und Aceton-Wasser-Gemischen auf zwei Arten ausgestaltet. Zunächst begegneten sie bei Acetylen in Aceton-Lösungen der Schwierigkeit, daß keine schöne Fällung von Acetylsilber entstand, und daß auch die Menge der entbundenen Salpetersäure »ganz unregelmäßig groß« war. Dennoch und obwohl F. Küsspert³⁾ Bedenken gegen die stöchiometrische Beziehung zwischen Acetylen und Salpetersäure geäußert, verlassen sich Kremann und Hönel auf die Gleichung von Chavastelon, ohne sie zu beweisen. Die Autoren glauben brauchbare Ergebnisse beim Eintropfen der Aceton-Lösungen in alkoholisches Silbernitrat zu finden. Entweder wird das überschüssige Silbernitrat mit Natriumchlorid ausgefällt und die Salpetersäure mit Phenol-phthalein als Indicator titriert, oder das überschüssige Silber dient als Fällungsindicator, indem der Überschuß von Alkalilauge durch schwache Braunfärbung der Flüssigkeit angezeigt wird. Mit letzterem Verfahren, der Titration bis zum Auftreten der Silberoxyd-Farbe, vermochten wir nicht zu arbeiten; die Bestimmung der Salpetersäure ist nur nach Ausfällung des Silber-Überschusses gut ausführbar.

Aber die Methode führt zu falschen Werten. Es sind noch keine Bedingungen bekannt, unter denen Acetylen mit Silbernitrat in wäßriger oder alkoholischer Lösung nach der Gleichung von Chavastelon

¹⁾ C. r. 125, 245 [1897]. ²⁾ M. 34, 1089 [1913]. ³⁾ C. 1904, II 1199.