

Noch bequemer läßt sich die Darstellung der beiden Hexonsäuren mit Hilfe von Chlorkalk-Lösungen bei Gegenwart von überschüssigem Ätzkalk ausführen. Man benutzte eine $n/_{10}$ -Chlorkalk-Lösung, deren Titer nach der Methode von Pennot mit arseniger Säure bestimmt wurde, und ferner eine Kalkmilch von ebenfalls bekanntem Wirkungswert. Zu der 1-proz. Zucker-Lösung wird die einem Sauerstoff-Äquiv. entsprechende Menge an Chlorkalk-Lösung und ferner etwas mehr an Kalkmilch, als der zur Neutralisation der entstandenen Säure nötigen Alkalimenge entspricht, hinzugefügt, weil die Alkalität der Chlorkalk-Lösung zur Neutralisation des Oxydationsproduktes nicht ausreicht.

Unter ständigem Umrühren wird das Reaktionsgemisch so lange dem direkten Quarzlicht ausgesetzt, bis mit Jodkalium-Stärke-Papier keine Blaufärbung mehr erzielt werden kann. Während des Reaktionsverlaufes muß wieder sorgfältig darauf geachtet werden, daß die Flüssigkeit ihre alkalische Reaktion nicht einbüßt und gegebenenfalls durch Zusatz neuer Mengen Kalkmilch diese Bedingung erfüllt wird. Die oxydierende Wirkung der Chlorkalk-Lösung verläuft auch bei Anwendung der Quarzlampe viel langsamer, als mit Bariumhypobromit, sie erfordert angenähert einen Zeitraum von 2–3 Stunden und ergibt auch nicht so günstige Ausbeuten wie die Bromlauge.

Nach Beendigung der Oxydation wird in die Lösung wieder unter gleichzeitigem Erhitzen Kohlendioxyd eingeleitet, vom entstandenen Niederschlag filtriert, die neutrale Flüssigkeit im Vakuum bis zur Sirup-Konsistenz eingedampft und durch Eintropfen in absol. Alkohol das Rohsalz gewonnen, dessen Reinigung, wie früher angegeben, durchgeführt wird. Die Glucose lieferte mit Chlorkalk-Lösung bei einer Versuchsdauer von 3 Stdn. eine Rohausbeute von 61.3% und die Galaktose bei einer Versuchsdauer von $3\frac{1}{2}$ Stdn. 58.13% Ausbeute an dem Calciumsalz der entspr. Hexonsäure.

Bemerkt sei noch, daß man zur Darstellung der Gluconsäure auch vom käuflichen, reinen Stärke-Sirup, der bekanntlich ein Gemenge von Glucose und Stärke-Dextrinen darstellt und einen Trockengehalt von rund 80% besitzt, ausgehen kann, nachdem beide Komponenten unter den früher angegebenen Bedingungen zu Gluconsäure oxydiert werden.

Brünn, Deutsch. Techn. Hochschule.

223. F. Oberhauser und J. Schormüller: Einwirkung von Bromcyan und Blausäure auf Titan-tetrabromid.

[Aus d. Anorgan. Institut d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 3. April 1929.)

In einer früheren Arbeit hatte der eine von uns¹⁾ festgestellt, daß die Anlagerung von Bromcyan an Titan-tetrachlorid in besonders ausgeprägtem Maße erfolgt, wie ja Titan-tetrachlorid mit einer Reihe anderer Moleküle, so mit Phosphor-pentachlorid, Schwefel-tetrachlorid, Diäthylsulfid u. a., zu Additionsverbindungen zusammentreten kann.

Es zeigte sich, daß Titan-tetrabromid in gleicher Weise zur Addition an Bromcyan befähigt ist, daß hier sogar in vorteilhafter Weise die Um-

¹⁾ Oberhauser, B. 60, 1434 [1927].

setzung in Schwefelkohlenstoff-Lösung erfolgen kann. Arbeitet man ohne Lösungsmittel, so tritt zwar schon bei 40° Reaktion der Komponenten ein, der größte Teil der Ausgangsmaterialien verharzt jedoch, so daß nur wenig (ca. 10%) des Additionskörpers rein sublimiert erhalten wird.

Das benötigte Titan-tetrabromid wurde nach Ruff und Eisner²⁾ aus Titan und Titancarbid mit Brom bei Rotglut, besser nach Thorpe³⁾ aus Titan-tetrachlorid und Bromwasserstoff gewonnen und war nach doppelter Rektifikation ausgeführten Analysen zufolge vollkommen rein.

Zur Darstellung des Additionsproduktes werden in einem mit Glasfilter und Schliff versehenen Vorstoß filtrierte Lösungen von 5 g Titan-tetrabromid, entsprechend 1 Mol., mit 50 ccm nach Stock⁴⁾ gereinigtem Schwefelkohlenstoff und 6 g Bromcyan, entsprechend 4 Mol., über Natrium destilliert in 50 ccm Schwefelkohlenstoff unter absolutem Ausschluß von Feuchtigkeit miteinander gemischt; der ausfallende, dicht krystallinische Niederschlag wird im nämlichen Gefäß filtriert und mehrmals mit trockenem Schwefelkohlenstoff gewaschen.

Die Substanz trocknet über Phosphor-pentoxyd im Stickstoffstrom zu einem ziegelroten Pulver; der, ausgeführten Analysen zufolge, stets etwas oxydbromid-haltige Körper sublimierte im Hochvakuum bei 80° in granat-roten Krystallnadeln, die in stärkerer Schicht fast schwarz aussehen und äußerst hygroskopisch sind. An feuchter Luft oder mit Wasser erfolgt momentan Zersetzung unter Bromcyan-Abgabe. Alkali scheidet Titansäure ab. Beim trocknen Erhitzen im Rohr tritt nach dem Schmelzen teilweise Zersetzung und Sublimation ein, schließlich destilliert nur Titan-tetrabromid über.

Der Körper schmilzt im geschlossenen Röhrchen scharf bei 151–152° (korr.) ohne Zersetzung. Die durch Eintritt des Bromcyans erfolgte Farbvertiefung findet hier ein Analogon in der von Rosenheim und Schütte⁵⁾ beschriebenen, ähnlich zusammengesetzten und tief dunkelrot gefärbten Titanbromwasserstoffsäure vom Typus H_2TiBr_6 .

Zur Analyse wurde in überschüssigem Ammoniak zersetzt, Titan und Brom gravimetrisch, Stickstoff durch Elementaranalyse ermittelt.

1.0582 g Sbst.: 0.1481 g TiO_2 , 2.051 g AgBr. — 0.2224 g Sbst.: 10.00 ccm N (21°, 716 mm). — 0.8801 g Sbst.: 0.0790 g TiO_2 , 1.713 g AgBr. — 0.2010 g Sbst.: 8.9 ccm N (20°, 720 mm).

$TiBr_4, 2BrCN$. Ber. Ti 8.30, Br 82.70, N 4.14.
Gef. „ 8.41, 8.20, „ 82.50, 82.56, „ 4.91, 4.88.

In gleicher Weise konnte auch der Körper $TiCl_4, 2BrCN$ erhalten werden.

Leitet man über die Verbindung $TiBr_4, 2BrCN$ sorgfältig mit Natronkalk und Kaliumhydroxyd getrocknetes Ammoniak, so tritt Zerfall in ein gelbes, amorphes Pulver ein, wobei sich ein weißes Sublimat von Ammoniumbromid und -cyanid bildet. Beim Liegen an der Luft verliert der nicht mehr hygroskopische Körper unter Hellerwerden Ammoniak. Wasser scheidet Titansäure ab. Beim Erhitzen tritt ein gelbliches Sublimat auf, der Glührückstand gibt mit Natronlauge Ammoniak, zeigt also die Reaktion des Titanstickstoffs.

²⁾ Ruff, Eisner, B. 41, 2260 [1908].

³⁾ Thorpe, Journ. chem. Soc. London 47, 126; Chem. News 48, 251 [1883].

⁴⁾ Stock, B. 43, 153 [1910].

⁵⁾ Rosenheim und Schütte, Ztschr. anorgan. Chem. 26, 239 [1901].

Es bildet sich ein schon von Ruff und Eisner⁶⁾ beschriebenes Ammoniakat, was auch aus den folgenden Analysen hervorgeht.

Ammoniak wurde nach Manchot und Oberhauser⁷⁾ bromometrisch, Brom und Titan nach Zersetzen mit verd. Ammoniak gravimetrisch bestimmt.

0.6064 g Sbst.: 0.0693 g TiO₂, 0.8719 g AgBr. — 0.1158 g Sbst.: 40.72 ccm n/10-Br-KBr-Lsg.

Gef. Ti 6.86, Br 61.19, NH₃ 19.92.

TiBr₄, 2BrCN + NH₃. Ti:Br:NH₃ = 1:5.4:8.20.

Es hatte sich also auch Ammoniumbromid gebildet.

Eine Darstellung des TiBr₄, 2BrCN in ätherischer Lösung verbot sich, da Titan-tetrabromid mit Äther zu einer Verbindung TiBr₄, 2C₄H₁₀O zusammentritt, die bei tiefer Temperatur aus Titan-tetrabromid mit wenig Überschuß an Äther dargestellt werden konnte. Das tiefdunkelrote, fast schwarze Krystallaggregat, das außerordentlich feuchtigkeits-empfindlich ist, wurde in Ammoniak zersetzt; Kohlenstoff und Wasserstoff durch Elementaranalyse bestimmt.

0.2902 g Sbst.: 0.0460 g TiO₂, 0.4221 g AgBr. — 0.2809 g Sbst.: 0.1859 g CO₂, 0.0768 g H₂O. — 0.3421 g Sbst.: 0.0542 g TiO₂, 0.4982 g AgBr. — 0.3600 g Sbst.: 0.2450 g CO₂, 0.1200 g H₂O.

TiBr₄, 2C₄H₁₀O. Ber. C 18.61, Br 61.98, Ti 9.33, H 3.88.

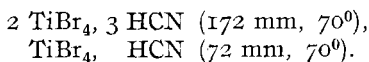
Gef. „ 18.05, 18.57, „ 61.90, 61.97, „ 9.52, 9.51, „ 3.06, 3.73.

Der Körper stellt ein Glied der in letzter Zeit viel studierten Anlagerungsverbindungen von Metallsalzen an Alkohole, Äther, Aldehyde und Ketone dar. Gehören doch hierher die Grignardschen Äther-Verbindungen der Alkylmagnesiumhalogenide und die halochromen Metallsalzverbindungen der Aldehyde und Ketone, deren Konstitution in den letzten Jahren, so in Arbeiten von Tschelinzeff⁸⁾ und Meisenheimer⁹⁾, viel diskutiert wurde.

Addition von Blausäure an Titan-tetrabromid.

Zu vergleichenden Studien wurde das Additionsprodukt des Titan-tetrabromids an Blausäure dargestellt, und zwar durch Zusammenbringen von wasser-freiem Cyanwasserstoff mit Titan-tetrabromid. Der erhaltene Körper von der Formel TiBr₄, 2HCN wurde im trocknen Stickstoffstrom von überschüssiger Blausäure befreit und 12 Stdn. über Phosphor-pentoxyd gestellt. Das ziegelrote Krystallpulver sublimierte im Hochvakuum bei 110° in langen, schmalen Nadeln oder Tafeln von granatroter Farbe. Die hygroskopische Substanz zerfällt an feuchter Luft sofort unter Bromwasserstoff- und Blausäure-Abspaltung, als Rückstand bleibt ein gelbes Zersetzungsprodukt. Sie schmilzt unt. Zers. bei 132—133° (korr.). Bei 100° tritt Dunkelfärbung ein. Wasser löst sie momentan auf unter Blausäure-Entwicklung.

Tensimetrischer Abbau ergab bei 70° eine Tension von 403 mm. Weiterer Abbau führte zu zwei an Blausäure ärmeren, durch Analysen festgelegten Additionsverbindungen, nämlich:



⁶⁾ Ruff und Eisner, B. 41, 2262 [1908].

⁷⁾ Manchot und Oberhauser, B. 57, 29 [1924].

⁸⁾ Tschelinzeff, B. 37, 4534 [1904]; Chem.-Ztg. 30, 348 [1906].

⁹⁾ Meisenheimer und Casper, B. 54, 1655 [1921].

Ein Abbau bis zum Titan-tetrabromid war nicht zu erreichen, vielmehr trat weitgehende Zersetzung auf Grund verschiedener Prozesse ein.

Zur Analyse wurde Blausäure nach Oberhauser¹⁰⁾, Brom nach Vertreiben des Cyanwasserstoffs in bicarbonat-alkalischer Lösung durch Kohlensäure argentometrisch, Titan als Titandioxyd bestimmt.

0.6339 g Sbst.: 0.1238 g TiO₂, 60.46 ccm *n*₁₀-AgNO₃-Lsg. — 0.4376 g Sbst.: 41.32 ccm *n*₁₀-Br-KBr-Lsg. — 0.3529 g Sbst.: 0.0664 g TiO₂, 33.60 ccm *n*₁₀-AgNO₃-Lsg. — 0.2934 g Sbst.: 27.31 ccm *n*₁₀-Br-KBr-Lsg.

TiBr₄, 2HCN. Ber. Ti 11.41, Br 75.79, HCN 12.80.
Gef. „ 11.73, 11.30, „ 76.23, 76.10, „ 12.74, 12.57.

Beim Behandeln des Körpers mit Ammoniak entsteht, gleichwie beim Bromcyan-Derivat des Titan-tetrabromids, ein schon von Ruff beschriebenes Ammoniakat.

Titan und Brom wurden wie vorher, Ammoniak durch Destillation bestimmt.

0.1727 g Sbst.: 0.0273 g TiO₂, 12.8 ccm *n*₁₀-AgNO₃-Lsg. — 0.2418 g Sbst.: 34.97 ccm *n*₁₀-HCl. — 0.2211 g Sbst.: 0.0347 g TiO₂, 16.6 ccm *n*₁₀-AgNO₃-Lsg. — 0.1769 g Sbst.: 26.20 ccm *n*₁₀-HCl.

TiBr₄, 2HCN + NH₃. Gef. Ti 9.49, 9.42, Br 59.24, 60.01, NH₃ 24.64, 25.22.
Ti:Br:NH₃ = 1:3.8:7.4.

Milderung der Reaktion durch Arbeiten mit flüssigem Ammoniak führte zum gleichen Ergebnis. TiBr₄, 2HCN bildet mit flüssigem Ammoniak bei tiefer Temperatur eine dunkelrote Flüssigkeit, die bei vorsichtigem Verdunsten unter Zersetzung das oben erwähnte Ammoniakat liefert.

Verhalten von Bromcyan gegen Ammoniak und Natronlauge.

In analytischer Hinsicht war es für die Untersuchung der Bromcyan-Additionsprodukte vor allem von Bedeutung, festzustellen, ob der Umsatz zwischen Ammoniak und Bromcyan gemäß dem Schema: 2NH₃ + BrCN = NH₄Br + NH₂.CN, zu einer quantitativen Bindung des Broms führt, wobei auf das zweite Produkt dieser Disproportionierung von Ammoniak, das Cyanamid, naturgemäß kein größerer Wert gelegt wurde. Über den Mechanismus der Reaktion existieren in der Literatur keinerlei Angaben. Traube¹¹⁾ hatte beim Chlorcyan einen quantitativen Umsatz zum Cyanamid dargetan, Sérullas¹²⁾ und Nef¹³⁾ beobachteten die Spaltung des Bromcyans durch Kaliumhydroxyd zu Kaliumbromid und Kaliumcyanat, ohne quantitative Messungen auszuführen. Im folgenden zeigte sich, daß Ammoniak bzw. Natronlauge Bromcyan an sich wie auch in seinen Anlagerungsverbindungen quantitativ zu Halogenid und Cyanamid bzw. Cyanat zersetzten.

Auf Grund dieser Untersuchungen ist zweckmäßig zur quantitativen Bromcyan-Bestimmung folgende Arbeitsvorschrift einzuhalten: Die Substanz wird in einem verschlossenen Erlenmeyer-Kolben mit ca. 100 ccm verd. Ammoniak 10—20 Min. in der Kälte stehen gelassen. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade verdünnt man mit 300 ccm Wasser, kocht zur Vertreibung der Hauptmenge an Ammoniak kurz auf, übersäuert schwach

¹⁰⁾ Oberhauser, Ztschr. anorgan. Chem. **144**, 257 [1925].

¹¹⁾ Traube, B. **18**, 462 [1885].

¹²⁾ Sérullas, Ann. Chim. Phys. [2] **35**, 345.

¹³⁾ Nef, A. **287**, 316 [1895].

mit Salpetersäure und titriert mit 0.1-n. Silbernitrat-Lösung aus. Die Zersetzung kann in gleicher Weise durch Kali- oder Natronlauge vorgenommen werden.

Diese eigentlich argentometrische Bestimmungsmethode erwies sich als besonders vorteilhaft, um in einer Substanz Bromcyan, sowie Titan oder Eisen nebeneinander zu bestimmen, zumal die jodometrische Ermittlung des Bromcyans nach Schulek¹⁴⁾ und Lang¹⁵⁾ bei Eisensalzen undurchführbar ist.

Folgende Tabellen enthalten einen kleinen Teil der quantitativen Messungen unter verschiedenen Versuchsbedingungen.

Tabelle 1.

Ver- such	50 ccm NH ₃ Proz.-Gehalt	Zeit der Einwirkung	Bromcyan in g	
			Zugegeben	Gefunden
1	25 %	1 Stde.	0.1260	0.1259
2	10 %	1 „ kochend	0.1260	0.1259
3	25 %	4 „	0.1260	0.1251
4	10 %	4 „	0.1260	0.1256
5	10 %	5 Min.	0.1260	0.1250
6	10 %	sofort angesäuert	0.1260	0.0880
7	10 %	10 Min.	0.0313	0.0312
8	10 %	10 „	0.0625	0.0624
9	10 %	10 „	0.3174	0.3116

Bei Versuch 9 ist die Lösung von der großen Menge Silbersalz des Cyanamids tiefgelb, weshalb der Umschlag bei der Titration unscharf ausfällt.

Versuche, in gleicher Weise mit halogen-freier Natronlauge angestellt, ergaben folgende Werte:

Tabelle 2.

Ver- such	50 ccm NaOH Proz.-Gehalt	Zeitdauer der Einwirkung	Bromcyan in g	
			Zugegeben	Gefunden
1	1 %	5 Min. kochend	0.1260	0.1240
2	2 %	„	0.1260	0.1256
3	4 %	„	0.1260	0.1258
4	10 %	„	0.1260	0.1258

Bei manchen Additionsprodukten, so bei den in einer folgenden Abhandlung^{15a)} beschriebenen Verbindungen mit Eisenbromiden, war es nötig, mit Ammoniak über Nacht stehen zu lassen, um eine vollkommene Zersetzung der Substanz zu erreichen.

Das entstandene Cyanamid wurde in ammoniakalischer Lösung als Silbersalz, verunreinigt durch Bromsilber, ausgefällt, in Harnstoff übergeführt und mit Xanthydrol nach R. Fosse, Ph. Hagène und R. Dubois¹⁶⁾ als Xanthyl-harnstoff gekuppelt.

Gef. 0.1820 g Xanthyl-harnstoff, 0.0182 g Cyanamid.
Ber. 0.0190 g NH₂.CN.

Zur Kontrolle wurde das Cyanamid-silber einfacher mit Salpetersäure zersetzt und, ohne von dem beigemengten Silberbromid zu filtrieren,

¹⁴⁾ Schulek, Ztschr. analyt. Chem. **62**, 337 [1923].

¹⁵⁾ Lang, Ztschr. analyt. Chem. **67**, 142 [1925].

^{15a)} vergl. S. 1482 dieses Heftes.

¹⁶⁾ R. Fosse, Compt. rend. Acad. Sciences **179**, 214 [1924].

direkt argentometrisch das entstandene Silbersalz titriert, eine Methode, die Pink¹⁷⁾ zur Cyanamid-Bestimmung in Kalkstickstoff empfahl.

Gef. 0.0473 g CN; ber. 0.0473 g CN.

Diese quantitative Zersetzung von Bromcyan durch Ammoniak, wie durch Natron- oder Kalilauge bot demnach die analytische Grundlage für die Untersuchung der dargestellten Additionsprodukte. Die angeführte einfache Methode eignet sich aber auch zu jeder genauen Bestimmung des Bromcyans durch Titration des entstandenen Bromids mit Silbernitrat.

224. Ludwig Wolf, Erich Kalaehne und Hermann Schmager: Über die Wechselwirkung zwischen Phosphortrichlorid und phosphoriger Säure (Beiträge zur Kenntnis des Phosphortrioxys, II.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 16. April 1929.)

Die Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und phosphoriger Säure, welche schon vor vielen Jahren den Gegenstand eingehender Untersuchungen bildete, liefert nach den Literatur-Angaben bei verschiedenen Versuchs-Bedingungen verschiedene Reaktionsprodukte, bald roten Phosphor, bald P_2O , bald Phosphortrioxyd.

Roten Phosphor haben neben Phosphorsäure und Chlorwasserstoff Geuther¹⁾ und später Michaelis²⁾ beim Erhitzen der Komponenten im Bombenrohr auf 150° erhalten. Die Reaktion soll nach folgender Gleichung vor sich gehen: $4 H_3PO_3 + PCl_3 = 3 H_3PO_4 + 2 P + 3 HCl$.

A. Besson³⁾ arbeitete unter milderer Bedingungen. Er erhitzte eine konz. Lösung von phosphoriger Säure mit einem Überschuß von Phosphortrichlorid am Rückflußkühler, wobei nach seinen Angaben P_2O entstehen soll. Als Zwischenprodukt nimmt er die Bildung von Phosphortrioxyd und Chlorwasserstoff nach folgendem Reaktionsschema an: $PCl_3 + H_3PO_3 = P_2O_3 + HCl$; je zwei Moleküle des so entstandenen Phosphortrioxys sollen dann miteinander unter Bildung von P_2O und Phosphorpentoxyd weiterreagieren: $2 P_2O_3 = P_2O + P_2O_5$.

Schließlich wollen Krafft und Neumann⁴⁾, entsprechend dem Reaktionsverlauf der von Besson aufgestellten ersten Gleichung, aus Phosphortrichlorid und krystallisierter phosphoriger Säure⁵⁾ Phosphortrioxyd dargestellt haben. Dieses so erhaltene Phosphortrioxyd wurde von genannten Forschern angeblich isoliert und als Ausgangsmaterial für weitere Versuche

¹⁷⁾ Pink, Ind. Eng. Chem. **17**, 459 [1925].

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **8**, 359 [1873].

²⁾ A. **325**, 366 [1902].

³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **125**, 1032 [1897].

⁴⁾ B. **34**, 566 [1901].

⁵⁾ Trotz Anwendung der krystallisierten phosphorigen Säure unterscheidet sich diese Reaktion nicht von der von Besson. Das zur Herstellung der konz. Lösung der phosphorigen Säure verwendete Wasser reagiert nämlich sofort mit dem Phosphortrichlorid unter Bildung von phosphoriger Säure, so daß im Endergebnis das Ausgangsmaterial von Besson auch aus wasser-freier phosphoriger Säure und Phosphortrichlorid bestand.