VI. Ueber einige Verbindungen des Titanchlorids; von Rudolph Weber.

Das Titanchlorid vereinigt sich mit mehreren Chloriden zu einer Reihe von Körpern, welche den correspondirenden Zinnverbindungen sehr ähnlich sind. Einige bisher noch nicht untersuchte Glieder dieser Reihe sollen nachstehend beschrieben werden.

Titanchlorid und Phosphorsuperchlorid.

Dieser Körper bildet sich beim Erhitzen eines Gemisches von Chlortitan und Phosphorsuperchlorid. Ein großer Theil der Chloride bleibt aber unverbunden, und deshalb ist dieser Weg zur Darstellung der Verbindung nicht geeignet. Dieselbe entsteht auch, wenn der gemischte Dampf beider Chloride ein erhitztes Glasrohr durchstreicht. Im reinen Zustande erhält man sie am leichtesten nach folgendem Verfahren: Auf ein in einem Kölbchen befindliches Gemisch von Chlortitan und Phosphorchlorür (PCl_3) läßt man trocknes Chlor einwirken. Dasselbe wird unter Erwärmung absorbtirt; es entsteht Phosphorsuperchlorid, und dieses vereinigt sich im Bildungsmomente mit Chlortitan. Zweckmäßig ist es, einen Ueberschuß von Chlortitan anzuwenden, weil letzteres von der erzeugten Verbindung leicht durch gelindes Erhitzen derselben im Chlorstrome getrennt werden kann, während die Beseitigung des überschüssigen Phosphorchlorides nicht vollständig gelingt.

Die auf diese Weise bereitete Verbindung ist eine lockere, gelb gefärbte Masse. Beim Erhitzen verflüchtigt sie sich, ohne vorher zu schmelzen. Ihre Dämpfe condensiren zu einem gelben Pulver. Wahrscheinlich tritt beim Erhitzen eine Zersetzung und beim Erkalten des Dampfes eine Regenerirung der Verbindung ein. Sie zieht an der Luft rasch Feuchtigkeit an, löst sich in verdünnten Säuren zu einer klaren Flüssigkeit auf, aus welcher nach einiger Zeit ein gelatinöser Niederschlag sich absetzt.

Für die Analyse wurde eine gewogene Menge der Substanz mit dem Glasröhrchen in eine verdünnte Salpetersäure enthaltende Flasche gebracht, die Flasche wurde schnell verschlossen und die Substanz in der Säure gelöst. Zur Ermittlung des Gehaltes an Chlor wurde die Lösung mit Ammoniak versetzt und aus dem angesäuerten Filtrate das Chlor durch Silberlösung gefällt. Die Phosphorsäure wurde, aber nicht vollständig auf die Weise abgeschieden, daß die Auflösung der Substanz mit überschüssigem kohlensauren Natron gekocht und aus dem zuerst angesäuerten, dann mit Ammoniak vermischten Filtrate diese Säure durch Magnesia-mixtur gefällt wurde. Dieses Verfahren ergab bezüglich des Chlors genaue Resultate; dagegen wurde nicht die ganze Menge der Phosphorsäure erhalten; ein Theil derselben wurde von der Titansäure zurückgehalten.

Nach obiger Methode wurden folgende Zahlenwerthe ermittelt:

Substanz	Chlorsilber	Chlor in Proc.
0,778	2,515	80,00
0,836	2,705	80,03
Substanz	phosphors. Magnesia	Phosphor in Proc.
0,800	0,205	7,33
0,580	0,148	7,30.

Hiernach wird die Zusammensetzung dieses Körpers durch die Formel:

repräsentirt, nach welcher die Menge der Bestandtheile sich folgendermafsen berechnet:

Chlor	79,51
Phosphor	7,97
Titan	12,52
	<hr/> 100,00.

Titanchlorid und Phosphoracichlorid.

Diese Verbindung bildet sich direct und scheidet sich krystallisirt aus, wenn Phosphoracichlorid in Chlortitan ge-

tröpfelt wird. Man beseitigt den Ueberschufs von Titanchlorid, indem man das Gemisch gelinde, bis alles geschmolzen ist, erhitzt, es dann langsam erkalten läßt und die Flüssigkeit von den Krystallen abgießt.

Die Verbindung ist farblos, krystallisirt, leicht schmelzbar. An der Luft verändert sie sich rasch, zieht leicht Feuchtigkeit an. Ihre Zusammensetzung wurde wie die der vorigen Verbindung durch Bestimmung des Gehaltes an Chlor und an Phosphor ermittelt, wobei sich folgende Resultate ergaben:

Substanz	Chlorsilber	Chlor in Proc.
0,871	2,502	71,04
1,042	2,997	71,11
Substanz	phosphors. Magnesia	Phosphor in Proc.
0,756	0,223	8,43
0,836	0,247	8,45

Die Zusammensetzung dieses Körpers wird durch die Formel:

ausgedrückt, nach welcher sich die Menge der Bestandtheile folgendermaßen berechnet:

Chlor	71,66
Phosphor	9,23
Titan	14,51
Sauerstoff	4,60
	<hr/> 100,00.

Titanchlorid und Chlorschwefel.

H. Rose ¹⁾ hat durch Einwirkung von Chlor auf Schwefeltitan, Ti S_2 , einen aus Titan, Chlor und Schwefel bestehenden Körper erhalten, dessen Zusammensetzung aber von ihm als nicht constant befunden wurde. Die Menge des Schwefels variierte zwischen den Gränzen 9,0 Proc. und 3,7 Proc. Unzweifelhaft war der von H. Rose analysirte Körper ein Gemisch verschiedener Substanzen.

Die Verbindung von Titanchlorid und Chlorschwefel

1) Pogg. Ann. Bd. 42, S. 527.

erhält man in reinem Zustande und von vollkommen constanter Zusammensetzung in folgender Weise: Auf ein in einem Kölbchen befindliches Gemisch von Chlortitan und Chlorschwefel läßt man trocknes Chlor einwirken. Das Gas wird leicht aufgenommen, und es wird ein gelber Körper gebildet, welcher von überschüssigem Chlortitan oder von Chlorschwefel, je nachdem der eine oder der andere Körper vorwaltet, durchfeuchtet ist. Das Produkt wird in ein weites, an beiden Enden offenes Glasrohr, welches mit einem Chlorapparate in Verbindung steht, gebracht und im Chlorstrome sehr gelinde erhitzt. Hierdurch wird der Ueberschuß der anhaftenden Flüssigkeit beseitigt und so der Körper isolirt.

Derselbe ist ein lockeres, schwefelgelb gefärbtes Pulver, ist an feuchter Luft zerfließlich und in verdünnter Salpetersäure unter Bildung von Schwefelsäure, Titansäure und Salzsäure leicht auflöslich. Durch Erhitzen wird die Verbindung zerlegt. Wird sie in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt, so regenerirt sie sich größtentheils wieder.

Zur Feststellung der Zusammensetzung des Körpers wurde die Menge sämtlicher Bestandtheile desselben ermittelt. Aus der mit verdünnter Salpetersäure in einem zugestöpselten Glase bereiteten Auflösung der gewogenen Substanz wurde durch Ammoniak die Titansäure gefällt und im Filtrat entweder Chlor oder Schwefelsäure in bekannter Weise bestimmt. Es ergaben sich folgende Werthe:

Substanz	Titans.	Titan in Proc.	Chlorsilber	Chlor in Proc.
0,808	0,241	18,24	2,490	76,21
1,097	0,320	17,85	3,360	75,74
dito	dito	dito	schwefels. Baryt	Schwefel in Proc.
0,622	0,186	18,30	0,268	5,96
0,835	0,248	18,17	0,348	5,62.

Hiernach läßt sich die Zusammensetzung dieses Körpers durch die Formel:

ausdrücken, nach welcher die Menge der Bestandtheile sich folgendermaßen berechnet:

Chlor	76,16
Schwefel	5,75
Titan	18,09
	<hr/> 100,00.

Die Verbindungen des Chlorzinns mit Phosphorsuperchlorid, $2\text{SnCl}_2 + \text{PCl}_5$, und mit dem Acichloride, $2\text{SnCl}_2 + \text{PCl}_3\text{O}_2$ haben eine den Titanverbindungen analoge Zusammensetzung. In der Zusammensetzung der Chlorschwefelverbindungen jener Chloride findet eine Abweichung statt, denn in der Zinnverbindung, $\text{SnCl}_2 + 2\text{SCl}_2$, ist das Verhältniß der Zahl der Atome von Schwefel und Metall ein anderes, als in der eben beschriebenen Titanverbindung.

Eine der Zinnverbindung analog zusammengesetzte Titanverbindung konnte nicht erhalten werden.

VII. *Ueber die elektromotorische Kraft der Gasbatterie und die voltasche Polarisation;* *von W. Beetz.*

Herr Gaugain¹⁾ hat vor Kurzem die Ergebnisse seiner Untersuchungen über den Grund und den Ort der Elektrizitätserregung in der Grove'schen Gasbatterie bekannt gemacht, welche mit den von mir²⁾ früher über denselben Gegenstand mitgetheilten Angaben zum Theil zusammenfallen, zum Theil über dieselben hinausgehen, zum Theil ihnen widersprechen. Bei der Anstellung seiner Versuche hat Hr. Gaugain wahrscheinlich die Bemerkungen nicht gekannt, mit denen Hr. de la Rive³⁾ die Abhandlung Grove's über

1) *Comptes rendus* 25 févr. 67; *Institut* N. 1730, p. 66.*

2) Diese *Annalen* Bd. LXXVI, S. 493* (1848).

3) *Arch. de l'Électricité* T. III, p. 525.*