XI.

Ueber das Aequivalent des Titans.

Von

Isidor Pierre.

(*Ann. de Chim. et de Phys.* XX, 257.)

Wenn man die Arbeiten prüft, die zu verschiedenen Zeiten über das Titan veröffentlicht worden sind, so wird man finden, dass die Bestimmung seines Aequivalents einer neuen Prüfung bedarf.

Heinrich Rose hatte ursprünglich nach mehreren Methoden Zahlen erhalten, die zwischen 380 und 450 differiren. Er wendete zur Bestimmung Schwefeltitan an, überzeugte sich aber bald von der Schwierigkeit, Schwefeltitan frei von Titansäure darzustellen.

Bei der letzten Untersuchung über diesen Gegenstand bediente sich Rose des Chlorürs, das er durch Wasser zersetzte; die Titansäure, die durch diese Zersetzung entstanden war, wurde durch Ammoniak gefällt und die filtrirte Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd behandelt, um das Chlor als Chlorsilber abzuscheiden.

Diese Methode gab ihm die Zahl 303,686 für das Aequivalent des Titans.

Es würde vielleicht Verwegenheit von meiner Seite sein, dieselbe Frage nach einem so grossen Meister aufzunehmen, wenn ich nicht der Ansicht wäre, dass das Verfahren, das Gay-Lussac aufstellte und Pelouze zur Aequivalentbestimmung des Phosphors, Stickstoffs, Arsens, Siliciums benutzte, mit Vortheil auch auf das Titan angewendet werden könnte, vorzüglich wenn man Silberlösungen, die nach dem Gewichte titirt sind, anwendete. Diess sind die Gründe, die mich bewogen, die von Rose erhaltenen Resultate zu controliren.

Das Verfahren war folgendes:

Chlortitan, das in einer an dem einen Ende ausgezogenen Glasröhre enthalten war, wurde in eine dünne, völlig trockene Glasröhre gebracht, die an dem einen Ende geschlossen, an dem anderen ausgezogen und an der Verengung mit einem Trichter versehen war. Der Trichter diente zum Eingiessen der Flüssigkeit in die kleine Röhre; darauf wurde die ausgezogene Stelle vor dem Löthrohre zugeschmolzen und der Trichter gereinigt und gut getrocknet.

Die Differenz des Gewichtes vor und nach dem Füllen gab das Gewicht der angewendeten Menge Chlortitan.

Die Röhre mit der Flüssigkeit wurde darauf in ein Glas mit eingeriebenem Stöpsel gebracht, das zum vierten Theile mit destillirtem Wasser angefüllt war, und durch Schütteln die Röhre zerbrochen; ohne das Glas zu öffnen, sucht man durch öfteres Schütteln das Verschwinden der weissen Nebel zu beschleunigen, die sich anfänglich über der Flüssigkeit erzeugen. Ohne diese Vorsichtsmaassregel würde man sich der Gefahr aussetzen, eine kleine Menge Chlorwasserstoffsäure entweder durch zu zeitiges Oeffnen der Flasche, oder durch zu frühes Hineingiessen der Silberlösung zu verlieren.

Uebrigens verfährt man gänzlich nach dem von Pelouze angegebenen Verfahren.

Das Chlortitan, dessen ich mich bediente, war aus dem geglühten künstlichen Titanoxyd und nicht aus dem Rutil dargestellt. Es enthielt keine Spur Eisen, eben so wenig Chlorsilicium, denn bei seiner Rectification wurden die zuerst condensirten Theile bei Seite gesetzt, bis sein Siedepunct constant war.

Ich erhielt folgende Zahlen:

I. Angewendete Substanz	0,8215 Grm.
Silber	1,84523 „

Daraus berechnet:

Chlor	0,60623 Grm.
Titan durch Differenz	0,21727 „

Diese Resultate geben für das Aequivalent des Titans die Zahl 314,76.

II. Angewendete Substanz	0,774 Grm.
Silber	1,73909 „

Daraus berechnet:

Chlor	0,57136 Grm.
Titan durch Differenz	0,20264 „

Diese Resultate geben für das Aequivalent des Titans die Zahl 314,37.

III. Angewendete Substanz	0,7775 Grm.
Silber	1,74613 „

Daraus berechnet:

Chlor	0,57367 Grm.
Titan durch Differenz	0,20383 „

Daraus folgt für das Aequivalent des Titans die Zahl 314,94.

IV. Angewendete Substanz	0,716 Grm.
Silber	1,61219 „

Daraus berechnet:

Chlor	0,52966 Grm.
Titan durch Differenz	0,18634 „

Aequivalent des Titans 311,84.

V. Angewendete Substanz	0,8085 Grm.
Silber	1,82344 „

Daraus berechnet:

Chlor	0,59907 Grm.
Titan durch Differenz	0,20943 „

Aequivalent des Titans 309,38.

Die Röhren, die zu den drei ersteren Versuchen dienten, waren zu gleicher Zeit gefüllt worden, ohne jedesmal die Röhre, die das Chlortitan enthielt, wieder zu verschliessen. Die Röhren zu den beiden letzten Versuchen waren nicht zu gleicher Zeit gefüllt worden, die Hauptröhre wurde also zu der jedesmaligen Füllung von Neuem geöffnet.

Die drei zuerst erhaltenen Zahlen stimmen völlig überein, die beiden letzteren weichen aber bedeutend ab. Ich schrieb diese Abweichungen einer theilweisen Zersetzung des Chlortitans zu, die durch den Einfluss der Feuchtigkeit der Luft während des Füllens entstanden wäre.

Diese Vermuthung wurde bald zur Gewissheit.

Ich hatte nämlich zwei andere Proben des Chlortitans aufgehoben, das zu gleicher Zeit wie das vorhergehende dargestellt worden war; die eine dieser Proben befand sich in einer Röhre, die nur ein Mal, Behufs der Füllung zweier Thermometer, geöffnet worden war; die andere hatte zur Dichtigkeitsbestimmung des Chlortitans gedient und war also längere Zeit dem Einflusse

der Feuchtigkeit der Luft ausgesetzt gewesen. Die erste dieser Proben gab mir bei zwei aufeinander folgenden Versuchen nachstehende Resultate; die Röhre wurde dabei zweimal geöffnet:

I. Angewendete Substanz	0,6325 Grm.
Silber	1,42230 „

Daraus berechnet:

Chlor	0,46728 Grm.
Titan durch Differenz	0,16522 „

Aequivalent des Titans 313,41.

II. Angewendete Substanz	0,8155 Grm.
Silber	1,83705 „

Daraus berechnet:

Chlor	1,60354 Grm.
Titan durch Differenz	0,21196 „

Aequivalent des Titans 311,30.

Die zweite Probe gab nachstehende Resultate:

Angewendete Substanz	0,8165 Grm.
Silber	1,83889 „

Daraus berechnet:

Chlor	0,59782 Grm.
Titan durch Differenz	0,20868 „

Aequivalent des Titans 309,41.

Es ist also fast unmöglich, selbst bei der grössten Sorgfalt, die Zersetzung einer geringen Menge Chlortitan zu vermeiden; daraus folgt eine beständige Verminderung der Menge Titan, die in einem gegebenen Gewichte des Chlortitans enthalten ist. So oft man eine Röhre füllt, öffnet man den ausgezogenen Theil des Rohres, welches das Chlorür enthält; dadurch setzt sich, unter dem Einflusse der Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft, stets ein wenig Titanoxyd an dem Ende des ausgezogenen Theiles ab, die durch diese Zersetzung freigewordene Chlorwasserstoffsäure fällt vermöge ihrer grössern Dichtigkeit in die Röhre herab und das überschüssige Chlor vermindert daher die relative Menge des Titans.

Demzufolge glaube ich, dass man sich der Wahrheit am meisten nähert, wenn man das Mittel der drei erst erhaltenen Resultate benutzt, welche mit Chlortitan angestellt wurden, welches ich für rein hielt:

$$\left. \begin{array}{l} 314,76 \\ 314,37 \\ 314,94 \end{array} \right\} \text{Mittel } 314,69.$$

Diese Zahl ist noch beträchtlich von der Zahl 355 verschieden, die man aus der Dichtigkeit des Chlortitandampfes berechnet, welche nach Dumas 6,836 ist.

Andererseits würde die Dichtigkeit des Dampfes, aus dem Aequivalent 314,69 berechnet, sein: 6,614.

Wenn man in Erwägung zieht, dass die von Dumas beobachtete Dichtigkeit vor ungefähr 20 Jahren berechnet wurde und man damals als Ausdehnungscoefficienten der Luft 0,00375 anstatt 0,00367 annahm, so ist leicht einzusehen, dass dieser Umstand ein zu grosses Resultat geben musste, dass aber andererseits die Zahlen 6,614 und 6,836 innerhalb der Grenzen der Fehlerquellen bei Bestimmungen der Dichtigkeit von Dämpfen bei so hoher Temperatur und einer so leicht zersetzbaren Substanz liegen.

Die durch vorstehende Arbeit erhaltenen Resultate lassen sich in Folgendem zusammenfassen, dass

- 1) das Aequivalent des Titans beträchtlich erhöht werden muss; ich schlage dafür die Zahl 314,69 anstatt der von H. Rose angenommenen 303,686 vor;
- 2) wenn man eine ausgezogene Röhre, die Titanchlorür enthält, mehrmals öffnet und das Aequivalent des Titans mittelst dieses Chlorürs bestimmen will, so fallen die erhaltenen Zahlen um so geringer aus, als die Quantität des Titanchlorürs in dem Rohre minder beträchtlich ist.

Ich überzeugte mich, dass die Abnahme bis zu 298,58 gehen kann, wenn man ungefähr 20 Minuten lang die ausgezogene Spitze einer Röhre von 3—4 Cubikcentimetern Inhalt offen lässt, die ungefähr 1,5 Grm. desselben Chlorürs enthielt, was mir die Zahlen 314,76, 314,17 und 314,94 gegeben hatte.