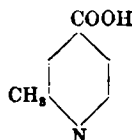


Es mag noch hinzugefügt werden, dafs die von Böttiger aus der Uvitoninsäure, also α -Methyllutidinsäure, durch Kohlensäureabspaltung erhaltene *Ficolincarbonsäure* *) hiernach natürlich die Zusammensetzung einer α -Methylisonicotinsäure :



besitzen muß.

Untersuchungen über das Titan; von Otto Freiherrn von der Pfordten.

Zweite Abhandlung.

(Aus dem chem. Laboratorim der kgl. Academie der Wissenschaften zu München.)

(Eingelaufen den 13. August 1886.)

Die Betrachtung der Schwefelverbindungen des Titans und die daran sich knüpfende Besprechung der Darstellungsmethoden und der verwendeten Gasströme bildet den Hauptinhalt der ersten Abhandlung, diese Annalen **234**, 257. Die Beständigkeit der neu erhaltenen beiden niederen Sulfide er-muthigten zum weiteren Studium *der niederen Verbindungsstufen* des Titans, welche bei diesem Element ein besonderes Interesse bieten, weil sie bei den anderen Elementen derselben Gruppe bisher nicht bekannt sind. Es wurden also Reductionsversuche mit dem Oxyd und dem Chlorid des Titans vorgenommen und die Resultate bilden den Gegenstand der vor-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 67 und **17**, 92.

liegenden Mittheilung. Vorher ist die Reindarstellung der zu allen Versuchen über das Titan nöthigen Ausgangspräparate zu besprechen, nämlich der Titansäure und des Tetrachlorids. Am Schlusse werde ich auf die allgemeinen Gesichtspunkte eingehen, die sich aus der ganzen Arbeit ergeben.

III. Abschnitt. Titanetetrachlorid und Titansäure.

Reindarstellung des Tetrachlorids.

Dasselbe entsteht bekanntlich beim Ueberleiten von Chlor über ein Gemisch von Titansäure und Kohle. Als Titansäure wurde ein Kilo Rutil von St. Yrieux bei Limoges *) verwendet und aus demselben ein rohes Destillat (etwa zwei Kilo) erhalten. Dasselbe enthält Eisenchlorid und reichliche Mengen von Chlor, welche durch einmaliges Destilliren über Natrium oder ein anderes Metall entfernt werden. Aber das erhaltene Product ist auch dann noch gelb gefärbt und ist weder durch oftmaliges Destilliren, noch durch Behandeln mit Natriumstückchen farblos zu bekommen. Diese so hartnäckig anhaftende gelb färbende Beimengung hielt man bisher für Eisenchlorid; allein in der That ist kein Eisen mehr in dem Präparat, wohl aber *Vanadin* und die gelb färbende Substanz ist Vanadinoxchlorid.

Durch lange fortgesetztes Behandeln mit Natriumamalgam in der Kälte erhält man ein vollkommen farbloses und vanadinfreies Titanchlorid. Es lagert sich auf dem anfangs silberweißen Amalgam ein schwarzer Körper ab, der, wie ich im IV. Abschnitt zeigen werde, ein niederes Chlorid des Titans ist und daneben das Vanadin enthält, so lange solches noch vorhanden ist. In dem auf dem Amalgam befindlichen Rück-

*) Bezogen aus der chemischen Fabrik von Dr. Th. Schuchardt in Görlitz, welcher auch die Freundlichkeit hatte, das Ueberleiten von Chlor über den Rutil vornehmen zu lassen.

stand wurde das Vanadin auf bekanntem Wege nachgewiesen und durch sichere Reactionen festgestellt. Sehr charakteristisch ist die grüne Färbung, welche beim Behandeln einer Lösung dieses Rückstandes mit Salpetersäure auftritt. Dieselbe dient auch als Anzeichen der beendigten Reinigung: man läßt das Titanchlorid so lange mit von Zeit zu Zeit erneuertem Natriumamalgam stehen, bis es farblos erscheint und eine Probe des zuletzt abgesetzten schwarzen Niederschlags sich beim Lösen in Wasser und Versetzen mit Salpetersäure nicht mehr grün färbt. Alsdann ist man sicher, ein vanadinfreies Präparat zu haben; allerdings entsteht durch die gleichzeitige Bildung niederen Titanchlorids ein nicht unbeträchtlicher Verlust an Titanchlorid.

Nachdem so die Anwesenheit von Vanadin im Titanchlorid constatirt und als Ursache der Gelbfärbung erkannt war, wurde dasselbe auch in dem Rutil von St. Yrieux, der Ausgangssubstanz, nachgewiesen. Da ich später eine Notiz St. Claire-Deville's*) fand, welcher in demselben Rutil 0,32 pC. Vanadinsäure fand, so unterliefs ich weitere quantitative Bestimmungen, jedoch will ich nicht unerwähnt lassen, daß mir obige Zahl als etwas zu niedrig erscheint. Da jedoch der Rutil von Yrieux, welcher für den reinsten angesehen wird, jetzt im Handel nicht mehr zu haben ist, so verliert diese Frage an Interesse und würde sich eher eine Prüfung der anderen Rutilsorten auf Vanadin empfehlen, von denen ich es noch im *norwegischen Rutil* fand, wie nachher gezeigt wird.

Die Verbindung des Vanadins, welche in das Titanchlorid übergeht, ist unzweifelhaft das Oxychlorid VOCl_2 , welches auf

*) Ann. chim. phys. [3] **61**, 342. Der ebenfalls angegebene Molybdängehalt des Rutils kommt hier nicht in Betracht, da alle Molybdänchloride und Oxychloride feste Körper sind und nicht mitdestilliren.

analoge Weise dargestellt wird und ein bei $126,5^{\circ}$ siedendes *) goldgelbes Oel ist. Aus dem so nahe liegenden Siedepunkt 135 bis 136° des Titanchlorids erklärt sich leicht, daß beide Körper zusammen destilliren und durch Fractioniren nicht getrennt werden können, sondern nur durch eine Art fractionirter Fällung mit Natriumamalgam. Das Reactionsproduct, welches aus reinem Vanadinoxychlorid mit Natriumamalgam entsteht, ist noch besonders zu untersuchen.

Auf den Vanadinegehalt des Rutils ist jedenfalls auch die grüne Farbe zurückzuführen, welche Rutil (ob von allen Fundorten ?) der Phosphorsalzperle **) giebt. Diese Perle wird übrigens bei langem Erhitzen in der Spitze der Flamme gelb. Das auf die oben besprochene Weise rein erhaltene Titanchlorid ist eine absolut farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit.

Bezüglich der Destillation und Aufbewahrung ist noch Folgendes zu bemerken. Titanchlorid zeigt in hohem Grade die Eigenschaft, daß sein Siedepunkt durch beigemengte Gase erniedrigt wird; es gehen dann beträchtliche Quantitäten desselben bei einer viel niedrigeren Temperatur über, was leicht die Anwesenheit niedrig siedender Chloride in demselben vermuthen lassen könnte. So lange das Präparat mit Chlor gesättigt ist, wie anfangs nach der Darstellung, oder wenn es Schwefelwasserstoff enthält, wie das von der Darstellung des Sulfids (Abschnitt III) übrig bleibende, zeigt es diese Erscheinung in hohem Maße. Aber auch ein Strom von Kohlensäure, der einigermaßen stark ist, kann den Siedepunkt für die ganze Dauer der Destillation um 5 bis 6° herabdrücken. Da es sich aber andererseits empfiehlt, die Destillation des Titanchlorids in einer indifferenten trockenen Atmosphäre vor-

*) Vgl. auch L'Hôte, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, Referate, 7.

**) Rammelsberg, Mineralchemie, specieller Theil.

zunehmen, um Zersetzung durch die Feuchtigkeit der Luft zu verhüten, so ist die Beachtung dieser Erscheinung von Wichtigkeit.

Ferner greift Titanchlorid Kautschuk in der Wärme stark, in der Kälte weniger an, während Kork sich länger unverändert hält. Deshalb empfiehlt sich letzterer zu den Verbindungen beim Destillationsapparat ausschliesslich; denn ein angegriffener Kautschukstopfen kann ein vollkommen farbloses Präparat bräunlich färben. Bei nochmaligem Destilliren sind die ersten Antheile noch gelb, während das Chlorid weiterhin farblos übergeht, unter Zurücklassung einer schwarzen Substanz aus dem Kautschuk.

Zum Aufbewahren empfehlen sich Glasverschlüsse nicht, da sie sich regelmässig verstopfen; Kork- und Kautschukstopfen sind dann brauchbar, wenn man die Mündung des Gefäßes sorgfältig vor der Benetzung mit dem Titanchlorid geschützt hat. Sehr gut eignen sich Kautschukkappen, welche über den Gefäßrand übergreifen, sodass der Verschluss außerhalb des Gefäßes liegt. Uebrigens hat man eine Verunreinigung mit der stets als weißer Rauch sich bildenden Titansäure nicht zu fürchten, da sich dieselbe an die Gefäßwände fest ansetzt und von dem Chlorid weder gelöst, noch mit herausgespült wird. Endlich hat man sich vor dem Entfernen der Feuchtigkeit aus den Gefäßen mit Alkohol und Aether zu hüten, da auch eine Spur des letzteren im Stande ist, eine Gelbfärbung des Chlorids hervorzurufen, durch die Bildung einer Verbindung, welche erst beim Abdestilliren des Chlorids zurückbleibt.

Eigenschaften des Tetrachlorids.

Die auffallendste und bekannteste Eigenschaft dieser Verbindung, welche sie mit einer Reihe von Chloriden derselben Gruppe theilt, ist die, dass sie an der Luft dicke Wolken von Chlorwasserstoff und Titansäure ausstößt. Diese Zersetzung

wird lediglich durch die Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft bedingt, nicht durch den Sauerstoff; Titanchlorid ist in einem völlig trockenen Luftstrom beständig und wird nicht angegriffen.

Mit Wasser zersetzt es sich mit großer Heftigkeit; mit Alkohol dagegen reagiert es zwar auch energisch, aber doch weit ruhiger und giebt damit eine klare Lösung, aus welcher Titansäure durch Ammoniak gefällt werden kann. Es sind zwar bereits Verbindungen von Titanchlorid mit Alkohol und Aether dargestellt *), allein auf die trefflich lösende Wirkung des Alkohols ist nirgends hingewiesen. Für den Zweck der Analyse ist das Eintragen des Chlorids in Alkohol demjenigen in Wasser entschieden vorzuziehen. Die Lösung in Alkohol kann mit Wasser verdünnt werden, ohne daß sich Titansäure abscheidet, während sich beim directen Eintragen des Chlorids in Wasser Titansäure abscheidet, die sich allmählich wieder in der Flüssigkeit klar lösen soll, was aber durchaus nicht immer gelingt.

Versetzt man die alkoholische mit Wasser verdünnte Lösung des Chlorids mit Aether, so wird sie gelb; bringt man Titanchlorid direct mit Aether zusammen, so entsteht unter heftiger Reaction eine intensiv gelbe Lösung. Da sich also eine gelbe Verbindung von Titanchlorid und Aether auch nach der Lösung in Alkohol noch bildet, so ist anzunehmen, daß hierbei *keine Zersetzung* stattgefunden hatte, sondern daß wir es auch in alkoholischer Lösung noch mit Titanchlorid und nicht etwa salzsaurer Titansäure zu thun haben.

Gießt man Titanchlorid in concentrirte rauchende Salzsäure, so bildet sich eine gelbe Verbindung unter so starker Wärmeentwicklung, daß Chlorwasserstoff stromweise entweicht.

*) Vgl. Demoly, Jahresbericht f. 1849, 271 und Bedson, diese Ann. 1850, 236.

Beim Umschütteln löst sich dieselbe in überschüssiger Salzsäure zu einer völlig klaren hellgelben Flüssigkeit auf, die an der Luft nicht raucht und mit Wasser beliebig ohne Titansäureabscheidung verdünnt werden kann. Es ist dies eine zweite, bisher unbekannte, Titanchlorid gelöst enthaltende Flüssigkeit; die zuerst entstandene feste Verbindung schmilzt beim Erhitzen nicht und ist möglicherweise der Analyse zugänglich. Dafs sich Titanchlorid mit Salzsäure zu vereinigen im Stande ist, hat Analogieen in dem Entstehen der Verbindungen desselben mit Cyanwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Phosphorchlorid u. s. w.

Titanchlorid ist kein Leiter der Electricität, wird also durch den Strom auch nicht zersetzt, welche Eigenschaft es mit dem Zinnchlorid theilt, wonach wahrscheinlich die gleiche Eigenschaft auch dem Siliciumchlorid zukommen wird.

Reindarstellung der Titansäure.

Zur Gewinnung reiner Titansäure benutzte ich als Ausgangsmaterial Rutil von Kragerö in Südnorwegen *). Aus demselben stellte ich zunächst durch *Schlämmen* möglichst reines Material her. Behandelt man das feine Pulver des Minerals mit reinem Wasser, so lassen sich mit der Zeit alle amorphen Beimengungen abschlämmen und es bleibt eine prächtig rothbraun gefärbte Substanz zurück; dieselbe sinkt, wenn sie rein geworden ist, nach heftigem Aufrühren mit Wasser äußerst schnell zu Boden, während die überstehende Flüssigkeit klar bleibt. Dies ist das Zeichen, dafs die Operation beendet ist, durch welche neben der Reinigung auch eine äußerst feine Vertheilung der Minerals erreicht wird. Saugt man das Product endlich trocken, so erhält man eine glänzende plastische Masse, welche sich unter dem Mikroskop als aus

*) Bezogen von Schuchardt in Görlitz.

einzelnen grünlichbraunen Krystallen fast ohne fremde Beimengung bestehend erweist.

Dieses schöne Rutilpräparat beträgt im Mittel mehrerer Versuche etwa 60 pC. des ursprünglich verwandten Minerals. Unter den zahlreichen, zur Aufschliessung und Weiterverarbeitung des Rutils empfohlenen Methoden entschied ich mich bald für die von Streit und Franz *), welche für das Arbeiten mit gröfseren Quantitäten am geeignetsten ist; die Verfasser geben auch eine gute Uebersicht der früheren Literatur über diesen Gegenstand.

Die Schwierigkeit lag nach den bisherigen Ansichten einzig und allein in der Trennung des Eisens von der Titansäure; die anderen Beimengungen glaubte man sicher und leicht entfernt zu haben. Aber auch bezüglich der Trennung von Eisen, wenn man mit etwas gröfseren Quantitäten operirt, ist die Ausführung nicht ganz so einfach und glatt, als sie nach den Angaben der Verfasser zu sein scheint und ich möchte auf eine Reihe von Punkten dabei aufmerksam machen.

Zunächst wird Rutil mit kohlensaurem Kalium aufgeschlossen und die Schmelze mit kaltem Wasser behandelt, wobei saures Kaliumtitanat zurückbleibt. Es findet dabei eine so bedeutende Erwärmung statt, dafs man mit Eis kühlen mufs, wenn man vermeiden will, dafs sich die Masse auf über 20° erwärmt. Dasselbe gilt von der nun folgenden Lösung des Kaliumtitanats in Salzsäure, welche überhaupt der schwierigste Punkt der ganzen Methode ist. Die Verfasser haben leider unterlassen, genaue Angaben über die Concentration der von ihnen angewendeten Salzsäure zu machen; es giebt jedenfalls eine solche, bei welcher sich die Lösung glatt vollzieht. Mit Säuren verschiedener Concentration kann man jedoch ganz andere Resultate bekommen; so entdeckte ich bei dieser

*) Journ. f. prakt. Chem. **108**, 65.

Gelegenheit die nachher zu besprechende Bildung gallertartiger Titansäure. Unter anderen Umständen erhielt ich eine Ausscheidung schöner feiner Nadeln, welche sich besonders zu bilden schienen, wenn nicht genug gekühlt wurde. Endlich ist noch auf Angaben H. Rose's und Rammelsberg's *) zu verweisen, nach welchen sich in der Kälte aus einer Lösung von saurem Kaliumtitanat Titansäure, und mit Salzsäure ein unlöslicher Niederschlag abscheiden soll. Jedenfalls geht aus dem Gesagten hervor, daß eine klare Auflösung des Kaliumtitanats nur unter bestimmten Bedingungen stattfindet; die Ermittlung derselben hätte mich zu weit geführt und eignet sich besser im Verein mit einem eingehenden Studium der verschiedenen Modificationen der Titansäure zu einer besonderen Untersuchung.

Die von einem eventuell entstandenen Niederschlag abfiltrirte Lösung wird nun zur Ueberführung des Eisenoxyds, welches noch als Verunreinigung vorhanden ist, in Oxydul mit Schwefelwasserstoffgas behandelt und soll dann auf etwa 45° erwärmt werden. Hier ist es sehr auffallend, daß die filtrirte Lösung nach den eigenen Angaben der Verfasser das Eisen nicht völlig als Oxydul, sondern zum Theil als Oxyd enthielt; und zwar beträgt bei ihnen die Menge des vorhandenen Eisenoxyds noch immer 25 pC. des Gesamteisengehalts und 2,5 pC. der Titansäure. Nun soll aber die nachherige Trennung der Titansäure vom Eisen nur dann **) gelingen, wenn letzteres als Oxydul zugegen ist; ein Widerspruch in den Angaben ist also nicht zu verkennen. Um die jedenfalls sonst statthabende Wiederoxydation eines Theiles des durch die Behandlung mit Schwefelwasserstoff gebildeten Eisenoxyduls

*) Bei Gmelin-Kraut 2, 2, 14.

**) R. Fresenius (Zeitschr. anal. Chem. 9, 388) scheint anzunehmen, das Eisen dürfe auch als Oxyd vorhanden sein; wozu aber dann die Reduction mit Schwefelwasserstoff?

zu vermeiden, leitete ich während der folgenden Operationen einen langsamen Strom von Kohlensäure durch die Flüssigkeit. Das Erwärmen auf 45° ist nicht nur vortheilhaft, sondern nöthig, um den bei dem Reductions Vorgang ausgeschiedenen Schwefel zusammenzuballen und filtrirbar zu machen. Jedoch ist auch bei diesem Erwärmen zu beachten, dafs unter Umständen beträchtliche Niederschläge ausfallen können; wahrscheinlich hängt dies auch hier von der Concentration der Flüssigkeit ab, über welche genaue Angaben fehlen. Die filtrirte Lösung wird nun mit Essigsäure und Schwefelsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Ich bemerke, dafs sich nur, wenn man dies durch Einleiten von Dampf bewerkstelligt, die Titansäure feinvertheilt und pulverig absetzt, während man durch directes Erhitzen nicht zum Ziel kommt. Ist die ganze Operation gut gelungen, so ist die hierbei ausfallende Titansäure eisenfrei; enthält sie noch solches, so kennt man bisher kein Mittel, es zu entfernen, als eine Wiederholung des ganzen Verfahrens, da die gebildete Metatitansäure in Säuren und Alkalien unlöslich ist. Die bei Gmelin (a. a. O. S. 9) angegebene Wiederholung der Operationen bezieht sich scheinbar auf das Auflösen, tatsächlich aber mufs auch die Schmelze wiederholt werden, was dann natürlich zu einem absolut eisenfreien Producte führt.

Allein auch das eisenfreie so gewonnene Präparat erwies sich als noch nicht vollkommen rein, denn es enthielt noch Spuren von — *Vanadin!* Durch das im Titanchlorid leicht nachzuweisende Vanadin aufmerksam gemacht, stellte ich mit einer gröfseren Quantität getrockneter, aber noch nicht geglühter Titansäure dahin zielende Versuche an. Dieselbe war eisenfrei, aber noch nicht absolut farblos, sondern besafs noch einen Stich ins Gelbliche. Siedendes Ammoniak und Natronlauge extrahirten nichts; dagegen färbte sich Schwefelkalium und Schwefelammoniumlösung bei heftigem Kochen mit der

Titansäure intensiv rothgelb. Man muß heiß filtriren, denn beim Stehenlassen und Erkalten entfärben sich diese Lösungen wieder, die in Schwefelammonium rascher als die in Schwefelkalium. Die filtrirte Flüssigkeit enthält nach dem Abdampfen und weiterer Behandlung deutlich nachweisbares Vanadin, welches jedenfalls als Vanadinsäure in der Titansäure enthalten und als Sulfosalz in Lösung gegangen war.

Die sich hieraus ergebenden interessanten Thatsachen sind folgende : Der norwegische Rutil enthält ebenfalls Vanadin, wie der französische; und zwar das krystallinische, geschlämte, reine Mineral, denn aus diesem wurde obige Titansäure dargestellt. Diese Vanadinsäure ist nicht, wie man bisher annahm, durch das Schmelzen mit kohlen-saurem Kali quantitativ von der Titansäure zu trennen, denn ein Theil bleibt mit dieser verbunden, löst sich mit dem Kaliumtitanat in Säuren und fällt mit der Metatitansäure beim Kochen aus. Wahrscheinlich bildet sich hierbei eine Verbindung von Titan- und Vanadinsäure, denn das Titansäurepräparat enthielt keine nachweisbare Menge von Kalium, was die Entstehung eines Doppelsalzes wahrscheinlich gemacht hätte. Es ist also bei der Reindarstellung der Titansäure nicht nur auf Eisen, wie bisher, sondern auch auf Vanadin Rücksicht zu nehmen; und vielleicht sind in manchen Fällen die vermeintlichen nicht zu entfernenden letzten Spuren von Eisen Vanadin gewesen.

Nun ergibt sich aber als weitere Aufgabe, eine sichere Methode zur Trennung von Vanadinsäure und Titansäure ausfindig zu machen. Ob das Behandeln des Präparats mit heißem Schwefelkalium eine solche bietet, ist noch nicht zweifellos. Allerdings war der Vanadinegehalt gewöhnlich schon bei der zweiten Extraction verschwunden und die ausgewaschene Titansäure dann farblos; allein es sind noch Ver-

suche mit größeren Mengen Vanadinsäure und wechselnden Verhältnissen nöthig.

Will man kleinere Quantitäten von Titansäure rein erhalten, so geht man zweckmäÙig vom Titanchlorid aus, welches man in wässriger Lösung mit Ammoniak fällt, wobei sich flockige Titansäure abscheidet.

Dasselbe ist, wie früher besprochen, leicht eisenfrei zu erhalten; das hartnäckig anhaftende Vanadinoxchlorid ist hier nicht schädlich, da es bei der Fällung mit Ammoniak in Lösung bleibt. Die aus Titanchloridlösung durch Ammoniak gefällte Titansäure hat die Eigenschaft, bei starkem Erhitzen bräunlich zu werden, welche Farbe sich durch Oxydation nicht verliert. Diese Erscheinung *) ist jedenfalls der Bildung von Stickstofftitan zuzuschreiben, da der feuchte Niederschlag beträchtliche Mengen Ammoniak einschließt, welches beim Trocknen und Glühen auf die Titansäure einwirkt. Wahrscheinlicher noch wird jedoch nicht Ammoniak, sondern Ammoniumsalz mit niedergefallen; denn versetzt man die Lösung des Titanchlorids vor der Fällung mit Salpetersäure, so bleibt der Niederschlag auch beim Glühen rein weiß und zeigt lediglich die Gelbfärbung in der Hitze, welche beim Erkalten verschwindet und der Titansäure stets zukommt. Es wirkt hier die Salpetersäure hindernd auf die Bildung von Stickstofftitan ein; ist solches einmal vorhanden, so wird es durch Salpetersäure oder salpetersaures Ammon nicht mehr zerstört. Man kann also auch durch Fällung mit Ammoniak ein völlig farbloses Präparat durch obigen Zusatz bei der Fällung erzielen.

Die nach der erstbesprochenen Methode durch Kochen gefällte Metatitansäure und die mit Ammoniak erhaltene verhalten sich nach dem Trocknen und Glühen identisch.

*) Gmelin 2, 2, 14.

Gallertartige Modification der Titansäure.

Wie schon oben erwähnt, beobachtete ich gelegentlich der Reindarstellung der Titansäure das Auftreten derselben in einer besonderen Form. Man schmilzt Titansäure mit Kaliumcarbonat, wäscht die Schmelze bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction mit Wasser und versetzt alsdann die Masse mit wenig concentrirter, etwa 36 procentiger Salzsäure, ohne zu erwärmen. Filtrirt man nun, so wird bei längerem Stehen die anfangs klare Flüssigkeit gelatinös und es scheidet sich allmählich eine Gallerte ab, die man vorsichtig auf dem Filter mit Wasser auswaschen kann. Sie ist jedoch weit weniger consistent als die Kieselsäuregallerte; beim Kochen mit Wasser scheidet sie Metatitansäure ab. Weitere Versuche, insbesondere über ihren Wassergehalt, sind am besten im Vergleich mit den bekannten Hydraten der Titansäure vorzunehmen.

Es war nach den vielen Analogien der Titan- und Siliciumverbindungen nicht unwahrscheinlich, daß auch das Titansäurehydrat in einer Form auftreten könne, welche für das Kieselsäurehydrat so charakteristisch ist. Die Handbücher der Chemie enthalten eine Notiz Knop's *), der eine solche Gallerte einmal zufällig erhalten hat. Nachdem ich diese Erscheinung öfters beobachtet und ihre Bedingungen festgestellt hatte, fand ich zufällig eine Angabe H. Rose's **), welcher schon in seiner ersten Abhandlung über Titan erwähnt, er habe manchmal eine solche Gelatine erhalten; weiter untersucht hat er sie jedoch nicht. Diese Notiz ist merkwürdiger Weise nicht in die Handbücher übergegangen. Vielleicht mißtraute man dieser Beobachtung aus demselben Grunde, der mich anfangs an meiner Annahme zweifeln liefs. Es konnte näm-

*) Diese Annalen 128, 351.

***) Gilb. Annal. 72, 76 (1823).

lich ein geringer Gehalt an Kieselsäure, welche sich in gelatinöser Form ausgeschieden hätte, die Ursache der Erscheinung und die in der Gallerte enthaltene Titansäure nur mechanisch mitgerissen sein. Um diese Möglichkeit auszuschließen, wurde eine Portion reiner Titansäure mehrmals mit Flufssäure abgedampft, um jede Spur Kieselsäure mit Sicherheit zu entfernen. Die Flufssäure war aus einer Platinretorte destillirt und hinterliefs beim Verdampfen keinen Rückstand. Die so behandelte Titansäure wurde in einer Platinschale mit Kaliumcarbonat am Gebläse geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgezogen und wie oben mit concentrirter Salzsäure versetzt. Auch in diesem Fall trat die Bildung einer Gallerte ein, womit bewiesen ist, dafs das Titansäure- wie das Kieselsäurehydrat in einer gallertartigen Modification aufzutreten vermag. Es wäre interessant, zu untersuchen, ob diese Form für alle Hydroxyde von der allgemeinen Formel XO_2, nH_2O charakteristisch ist; Anhaltspunkte dafür finden sich für *Zirkonium* *), *Thorium* **) und *Zinn* ***) in der Literatur; jedoch sind diese Modificationen in allen Fällen noch nicht genauer studirt.

IV. Abschnitt. Die niederen Verbindungsstufen des Titans.

Die mit den auf eben beschriebene Weise rein erhaltenen Präparaten angestellten Versuche †) ergaben, dafs sich Titansäure nur sehr schwer reduciren läfst, dafs es dagegen vom

*) Gmelin-Kraut 2, 2, 700 u. 702.

**) Chydenius, Poggend. Annal. 119, 48.

***) Gmelin-Kraut 2, 108.

†) Ein großer Theil der in dieses Capitel gehörigen und einige andere Versuche wurden im chemischen Laboratorium Prof. Fittig's an der Universität Stralsburg im Winter 1885/86 ausgeführt. Herr Prof. F. Rose wendete meiner Arbeit daselbst freundlichen Rath und Interesse zu, wofür ich ihm meinen herzlichsten Dank sage.

Chlorid und seinen Lösungen ausgehend leicht gelingt, relativ beständige Lösungen und Niederschläge von Verbindungen der niederen Stufen zu erhalten. Der Betrachtung dieser Beziehungen schicke ich einen kurzen Ueberblick über die früheren Beobachtungen voraus.

1) *Stand der bisherigen Kenntnifs.*

Ein wasserfreies Oxyd des Titans stellte H. Deville *) durch Erhitzen von Titansäure mit Salzsäure in einer reducirenden Atmosphäre dar, eine blaue Verbindung, welcher er die Formel Ti_3O_5 gab, aus TiO_2 und Ti_2O_3 zusammengesetzt. Das Sesquioxyd will Ebelmen **) durch Reduction von Titansäure mit Wasserstoff als schwarze Masse erhalten haben. Auf diese beiden Angaben komme ich weiter unten ausführlich zu sprechen. In krystallisirtem Zustand, in welchem es kupferglänzend ist, haben Friedel und Guérin ***) das Sesquioxyd erhalten, als sie ein Gemisch von Wasserstoff und Titanchloriddampf über weifsglühende Titansäure leiteten, neben gleichzeitig gebildetem Titansesquichlorid und Titanoxychlorid. Die Isomorphie dieses Präparates mit Eisenglanz veranlafste sie, die Existenz des Titansesquioxys im Titaneisen anzunehmen. Wiederholt wurde diese Darstellungsmethode bisher noch nicht. — Ein Oxyd von der Formel TiO ist bisher noch auf keine Weise erhalten worden.

Die beiden dem Sesquioxyd und Monoxyd entsprechenden Chloride $TiCl_3$ und $TiCl_2$ sind von Ebelmen und von Friedel und Guérin erhalten worden; ersteres ist violett, letzteres schwarz. Niedere, diesen Verbindungen entsprechende Bromide und Jodide sind nicht bekannt; bei den Fluoriden scheint ein

*) Compt. rend. 53, 163.

**) Ann. chim. phys. [3] 20, 394.

***) Daselbst [5] 8, 24.

violettes Sesquifluorid erhalten worden zu sein; jedoch finden sich widersprechende Angaben darüber *). Die niederen Stickstoffverbindungen endlich sind von Wöhler und Friedel-Guérin mit etwas abweichenden Resultaten studirt worden; sicher gestellt ist ein dem Sesquioxid entsprechendes Nitrid TiN **).

Länger bekannt als diese festen Körper war die Thatsache, daß die Reduction der Titansäure auf nassem Wege zu einer Lösung von geringerem Sauerstoffgehalt führt. Fuchs ***) erhielt durch Kochen von Titansäure mit Salzsäure und Kupfer oder Silber eine violette Lösung, für welche er ohne weitere Zahlenangaben das Sesquioxid als Reduktionsstufe annahm. Die Reduction von Titansäure mit Zink und Salzsäure schlug Pisani †) zur quantitativen Scheidung und Bestimmung des Titans vor. Allein Rammelsberg ††) gab an, daß die violette, aus Titansäurelösungen durch Zink zu erhaltende Lösung nur ein Zwischenoxyd, dem er die Formel Ti_2O_3 übereinstimmend mit Deville's fester blauer Substanz gab, enthalte. Dagegen gab ihm die grüne, aus Kaliumtitanfluorid mit Zink und Salzsäure erhaltene Lösung auf Reduction zu Sesquioxid stimmende Zahlen. Daraus geht schon hervor, daß man jedenfalls die Pisani'sche Methode ohne genaue Prüfung der Verhältnisse nicht anwenden kann; nicht klar bleibt, welche Farbe den Sesquioxidlösungen zukommt.

Auch durch Oxydation des Metalls gelangte man zu keiner

*) Siehe Gmelin-Kraut 2, 2, 23.

**) Wöhler nimmt noch Ti_2N_3 an, was einem Oxyde Ti_2O_3 entspräche, aber von Friedel und Guérin für ein Gemenge gehalten wird; ferner nimmt er ein dem Monoxyd entsprechendes Nitrid Ti_2N_2 als in den Hochofenwürfeln existirend an.

***) Diese Annalen 46, 319.

†) Compt. rend. 59, 301.

††) Jahresber. f. Chem. f. 1874, 280.

anderen Verbindungsstufe, als dem Sesquioxyd; Wöhler *) glaubte, beim Auflösen von Titan in Salzsäure eine farblose Dichloridlösung erhalten zu haben, während Rammelsberg, Weber **) und Glatzel ***) violette Lösungen bekamen, die Sesquioxyd enthielten. Ich vermüthe, dafs Wöhler's Titan etwas Natrium beigemengt enthielt, was auch von Merz †) angegeben ist; dieses Natrium bewirkte, dafs wirklich eine (verdünnt farblose) Dichloridlösung entstand (siehe später), so dafs Wöhler richtig beobachtet hätte.

Von Verbindungen des Titansesquioxyds in krystallisirtem Zustand hat Glatzel Chlorid und Sulfat, Piccini ††) einige Fluordoppelsalze erhalten, auf welche ich der Vollständigkeit halber verweise.

Die niedrigste Verbindungsstufe des Titans.

Läfst man reines Titanchlorid bei gewöhnlicher Temperatur ein bis zwei Tage über einer reichlichen Menge Natriumamalgam stehen, welches möglichst hohen Natriumgehalt besitzt, so bezieht sich die anfangs silberglänzende Fläche des Amalgams mit einem schwarzen Niederschlag, welcher so lange zunimmt, bis das Amalgam ganz damit überdeckt ist.

Man hatte bisher angenommen, dafs Natrium selbst bei der Siedetemperatur des Titanchlorids nicht auf dieses einwirke †††) und hatte den sich bildenden schwarzen Ueberzug wohl stets auf Rechnung von Verunreinigungen geschoben. Allein auch das reinste Titanchlorid zeigt diese Reaction; enthält es noch Eisen oder Vanadin, so werden diese Bei-

*) Diese Annalen 73, 49.

**) Pogg. Ann. 130, 290.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3, 1829.

†) Daselbst 9, 1294.

††) Daselbst 10, 3080; 10, Referate, 257.

†††) Gmelin-Kraut 3, 2, 20.

mengungen durch die ersten Portionen Amalgam abgeschieden, letzteres allerdings nicht leicht, wie wir im dritten Abschnitt gesehen haben.

Metallisches Natrium, auch in feinen Stückchen, wirkt weit langsamer und bedeckt sich nur beim Abdestilliren des Titanchlorids rasch mit einem schwarzen Ueberzug; das Product ist das nämliche wie bei Anwendung des Amalgams. Dieser Körper ist, wie sich später zeigen wird, das von Friedel und Guérin durch Einwirkung von Wasserstoff auf Titansesquichlorid sehr mühsam erhaltene Titandichlorid.

Läßt man die Einwirkung des Amalgams sehr lange dauern, so bildet sich auch violettes Trichlorid; in einem Fall, wo Titanchlorid in einem verschlossenen Glase circa 4 Monate über Amalgam gestanden hatte, hatten sich reichliche Mengen violetten Products neben dem schwarzen gebildet. Das überstehende Tetrachlorid ist klar und farblos, da beide Chloride darin unlöslich sind. Die Thatsache, dafs bei kurzer Einwirkung nur Dichlorid entsteht, erklärt sich so, dafs das Reactionsproduct zwischen Natrium und Tetrachlorid das Dichlorid ist; bei langer Dauer der Einwirkung aber wirkt letzteres seinerseits reducirend auf das überstehende Tetrachlorid, so dafs sich nun auch Trichlorid ablagert. Jedenfalls entsteht letzteres bei kürzerer Einwirkung nicht.

Das schwarze Reactionsproduct löst sich in Alkohol oder Wasser mit brauner bis rothbrauner Farbe auf; man entfernt vorher das überschüssige Tetrachlorid durch Abdestilliren im Kohlensäurestrom und behandelt danach mit Aether, welcher die niederen Chloride nicht, wohl aber die letzten Reste Tetrachlorid mit gelber Farbe löst.

Die braune Lösung des Dichlorids wird von dem zurückbleibenden Quecksilber abfiltrirt; sie reagirt *sauer* auf Pflanzenfarben und zeigt einen unerwarteten Grad von Beständigkeit. In verschlossenen Gefäßen bleibt sie unbestimmte Zeit lang

gefärbt, an der Luft oxydirt sie sich rascher und ist in etwa acht Tagen vollkommen farblos; sie enthält das Titan dann als Titansäure. Bei dieser Oxydation verhalten sich die alkoholische und die wässerige Lösung verschieden: erstere oxydirt sich ohne Abscheidung unter Bildung von organischen Chlorproducten; hat die Lösung einige Zeit gestanden und behandelt man dann mit Wasser, so schwimmt ein fast farblos-organischer Körper obenauf, welcher aus dem Alkohol entstanden ist. Dagegen oxydirt sich die wässerige Lösung unter Abscheidung von Titansäure; die Lösung enthält ebenfalls noch Titan.

Um vor möglichen Verlusten von Chlor durch Uebergang an den Alkohol gänzlich geschützt zu sein, wurde eine wässerige Lösung der Substanz analysirt. Da Wasser auch das bei der Einwirkung des Natriumamalgams gebildete Chlor-natrium löst, so mußte in der Flüssigkeit das relative Verhältniß von Chlor, Titan und Natrium bestimmt werden.

Die mit Salpetersäure oxydirte, nun farblose Lösung wurde mit überschüssigem Ammoniak versetzt, die gebildete Titansäure abfiltrirt und im Filtrat das Chlor als Chlorsilber bestimmt. Es ergaben sich als Mittel zweier Versuche (5,04 und 4,99 pC.) 5,015 pC. TiO_2 ; aus einem Versuch 9,614 pC. Chlor. Andererseits wurde eine Portion der Lösung zur Trockene eingedampft und geglüht; in den angewendeten 15,6 g Lösung fand sich so ein fester Rückstand von 13,65 pC. Derselbe besteht aus Titansäure und Chlornatrium; da sich alle Titanverbindungen beim Glühen an der Luft in Titansäure verwandeln. Zieht man also davon die gefundene Menge Titansäure ab: $13,65 - 5,015 = 8,635$, so bleiben 8,635 pC. Chlornatrium übrig; an Natrium waren demnach 5,24 pC. Chlor gebunden, wonach 4,37 pC. als Chlortitan vorhandenes Chlor übrig bleiben. Aus der oben gefundenen Titansäure-

menge berechnen sich im Mittel 3,01 pC. Titan. Dividirt man nun diese Procentzahlen :

4,37 Chlor und 3,01 Titan

durch die ihnen entsprechenden Atomgewichte 35,5 und 48,0' so erhält man die Zahlen 0,1232 und 0,6269, welche unter einander in dem Verhältniß stehen von

1 : 1,965,

während sich für die Verbindung $TiCl_2$ die Zahl 1 : 2 berechnet. Eine zweite, nachweisbar mit einem Fehler behaftete Analyse lieferte ein Verhältniß von

1 : 2,174.

Hiermit ist aufser Zweifel gestellt, dafs sich bei obiger Reduction durch Natriumamalgam aus dem Titanchlorid das Dichlorid gebildet hat.

Es mufs zunächst auffallen, dafs die Eigenschaften des auf diese Weise erhaltenen Dichlorids nicht mit den von Friedel und Guérin angegebenen übereinstimmen. Nach diesen Autoren, die es durch Ueberleiten von Wasserstoff über erhitztes Sesquichlorid erhielten, soll die Lösung in Alkohol und Wasser unter Wasserstoffentwicklung vor sich gehen; auch bezeichnen sie die gebildete Flüssigkeit als gelblich, welches Aussehen meine braunen Lösungen bekamen, wenn sie schon stark oxydirt oder sehr verdünnt waren. Hiermit stimmt überein, dafs sie durch Ammoniak schwarzblau gefällt wurde, welche Farbe den Fällungen aus Titansesquioxidlösungen oder noch sauerstoffreicheren zukommt, wie später erörtert werden wird. Meine Lösungen wurden durch Ammoniak rein und tiefschwarz gefällt. Zur Erklärung dieser Differenzen ist darauf hinzuweisen, dafs das Präparat Friedel und Guérin's nach ihren Angaben sehr schwer von beigemengtem Oxychlorid oder Sesquichlorid frei zu erhalten war, je nachdem zu hoch oder zu schwach erhitzt worden war. Beide Verunreinigungen sind hier ausgeschlossen. Sie geben

ferner an, daß das in der Hitze gebildete Dichlorid Wasserstoff beim Erkalten absorbire, weshalb sie dann Kohlensäure überleiten, die vielleicht den Wasserstoff nicht vollkommen verdrängt. Endlich ist es möglich, daß sich bei der Einwirkung des Natriums ein Doppelsalz von Titandichlorid und Chlornatrium bildet, oder ein sehr inniges Gemenge der beiden entstehenden Producte, welches das Chlortitan vor der Oxydation beim Prozesse der Auflösung schützt.

Die auf die angegebene Weise bereitete und analysirte Lösung zeigte folgendes Verhalten :

Versetzt man sie mit Rhodankaliumlösung, so verändert sie ihre Farbe nicht, setzt man dann etwas Salzsäure und Aether zu und schüttelt tüchtig, so wird die untenstehende Flüssigkeit farblos, während der Aether sich dunkelbraun färbt. Diese Reaction ist ebenso empfindlich als charakteristisch; sie wird mit keiner anderen Verbindungsstufe des Titans erhalten.

Verdünt man die Lösung stark mit Wasser, so wird sie gelblich, dann farblos; aber auch in dieser Verdünnung giebt sie die Aetherreaction noch. Es färbt sich dann mit Rhodankalium die Flüssigkeit schwach gelb und der Aether wird ebenfalls nur gelb. Beim Stehenlassen aber verdunstet er und die sich bildende concentrirte Schicht zeigt die dunkelrothbraune Farbe mit größter Schärfe.

Dampft man die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockene ab, so oxydirt sie sich zum Theil unter Abscheidung von Titansäure, aber ein Theil bildet eine bräunliche, klebrige, nicht trocknende Masse, welche wieder mit Wasser aufgenommen die Aetherreaction noch prachtvoll gab; es war also auch beim Abdampfen ein Theil Dichlorid unzersetzt geblieben.

Ihre Beständigkeit überhaupt ist ungefähr mit derjenigen von Ferrosalzlösungen zu vergleichen; jedenfalls ist sie beständiger als viele andere Lösungen niederer Verbindungsstufen.

Von Salpetersäure, Kaliumpermanganat und Bromwasser wird sie leicht oxydirt.

Ammoniak, ätzende und kohlensaure Alkalien, Schwefelammonium fällen tiefschwarzes *Titanhydroxydul*. Dasselbe löst sich in concentrirten Säuren mit brauner, in verdünnten mit gelber Farbe wieder auf. Beim Stehen an der Luft oxydirt es sich, indem es blau, dann weiß wird, zu Titansäure; jedoch *langsamer*, als das aus Sesquioxysalzlösungen gefällte blauschwarze Hydroxyd. Uebergeschichteter Aether verzögert die Oxydation bedeutend.

Cyankalium fällt ebenfalls schwarz; der Niederschlag scheint beständiger zu sein als das Hydroxyd.

Natriumphosphat fällt blauschwarzes *Titanoxydulphosphat*.

Natriumoxalat fällt einen grünbraunen Niederschlag, der im Ueberschufs mit tief rothbrauner Farbe wieder löslich ist. Natriumacetat fällt grünschwartz, im Ueberschufs mit rein brauner Farbe löslich.

Ferrocyankalium fällt dunkelbraun.

Ferricyankalium hell rothbraun.

Ammoniummolybdat fällt dunkelbraun.

Bernsteinsaures Natrium grünschwartz.

Gerbsäure giebt eine dunkelbraunrothe, stark gefärbte Lösung, keinen Niederschlag.

Alle diese Niederschläge oxydiren sich beim Stehen an der Luft und werden schließlichschweiß, doch erst nach längerer Zeit; jedenfalls wird sich der eine oder andere Niederschlag in einem indifferenten Gasstrome trocknen lassen und so der Analyse zugänglich sein. Solche Versuche erfordern besondere Apparate und sind nur im Zusammenhang mit dem Studium ähnlicher Verbindungen anderer Elemente, z. B. der Chromgruppe, lohnend. Ueber die Verbindungsstufe, welcher diese Körper zugehören, kann auch ohne weitere Versuche kein

Zweifel sein, da sie aus der durch Analyse nachweislich Titan-dichlorid enthaltenden Lösung durch unmittelbare und rasche Fällung entstanden sind.

Früher (diese Annalen **234**, 285) habe ich festgestellt, daß auch Schwefelwasserstoff im Stande ist, Titantetrachlorid zu Dichlorid zu reduciren, worauf hier nochmals hingewiesen sei.

Endlich ist zu erwähnen, daß die Einwirkung von metallischem Natrium auf Titanchlorid in zugeschmolzener Glasröhre bei etwa 130° als Darstellungsmethode von metallischem Titan empfohlen wurde*). Bei der Wiederholung dieses Versuchs ergab sich, wie zu erwarten war, in dem Reactionsproduct nach Entfernung des überschüssigen Tetrachlorids eine reichliche Menge Titandichlorid, die mit Alkohol extrahirt werden konnte. Die Röhren mit diesen Substanzen zerspringen sehr leicht, was in einer Reaction derselben auf das Glas begründet sein muß. Jedenfalls ist dies kein Weg, um ein chloridfreies Titan herzustellen, selbst wenn sich außer dem Dichlorid auch etwas Titan bilden sollte, was ich einstweilen bezweifle.

3) Zur Reduction von Titanlösungen.

Es ist oben gesagt worden, daß bei allzu langer Einwirkung sich dem Dichlorid violettes Trichlorid beimengen kann. Alsdann haben die Lösungen in Alkohol und Wasser keine rein braunrothe, sondern eine grünbraune Farbe. Versetzt man sie jedoch mit einer neuen Portion Natriumamalgam, so verschwindet die grüne Farbe und die Flüssigkeit wird braun. Daraus ergiebt sich, daß Natriumamalgam im Stande ist, auch die wässrige Lösung von Titantrichlorid zu reduciren; ferner, daß sich letzteres mit grüner Farbe in Wasser und Alkohol löst, wenigstens unter diesen Umständen. Bisher wurde für das Trichlorid eine Löslichkeit in Alkohol nicht,

*) Robinson und Hutchins, American chem. journ. **6**, 74.

eine solche in Wasser aber mit violetter Farbe angegeben. Andererseits ist wasserhaltiges Trichlorid nach Glatzel*) grün, löst sich aber mit violetter Farbe in Wasser auf; und das Titansesquisulfid giebt mit kalter concentrirter Salpetersäure eine schön grüne Lösung (diese Annalen **234**, 291).

Es ist ferner daran zu erinnern, daß Rammelsberg aus Kaliumtitanfluorid mit Zink und Salzsäure eine grüne Lösung erhielt, welche auf Sesquioxyd stimmende Zahlen ergab. Aus diesem allem läßt sich schliessen, daß dieser Verbindungsstufe des Titans eine violette oder grüne Färbung der Lösung zukommt, je nach den Verhältnissen, unter denen sie entsteht. Es ist dies um so mehr interessant, als ganz die gleiche Erfahrung schon länger bei den Chromoxydsalzen gemacht wurde und auch für die Molybdänsesquioxysalze das gleiche Verhalten von mir**) wahrscheinlich gemacht wurde. Vielleicht ist diese Verbindungsstufe bei noch anderen Elementen durch ein ähnliches Verhalten ausgezeichnet.

Durch diese Beobachtungen wurden Versuche nahegelegt, durch Reduction die Lösungen anderer niederer Verbindungsstufen des Titans darzustellen und ihre Reactionen mit denen des Dichlorids zu vergleichen.

Hierzu eignet sich die Einwirkung von Zink nicht, weil das entstehende Zinksalz die Anstellung von Reactionen hindert. Es wurde lediglich constatirt, daß obige Umwandlung der grünbraunen in eine rein braune Lösung auch mit Zink und Salzsäure statthat; daß aber weder die aus Titansäurelösungen entstehende violette, nach Rammelsberg Ti_3O_5 enthaltende, noch die aus Kaliumtitanfluorid entstehende grüne Lösung (mit Zink und Salzsäure dargestellt) die Rhodanätherreaction gaben, wonach dieselben kein Dichlorid enthielten. Zink vermag also in

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 1830.

) Diese Annalen **222, 157.

saurer Lösung zwar Sesquioxidsalz, nicht aber Dioxydlösungen bis zum Monoxyd zu reduciren. Diese Thatsache ist wichtig, weil es also hier darauf ankommt, von welcher Verbindungsstufe man bei der Behandlung mit Zink ausgeht, welche Erfahrung auch beim Molybdän und Wolfram veranlassen sollte zu versuchen, ob man von den Dioxydverbindungen statt von den Trioxyden ausgehend eine weitere Reduction erzielen kann.

Beim Titan liefs ich daher statt Zink *Natriumamalgam* auf verschiedene Lösungen einwirken. Dabei zeigte sich Folgendes :

Gieft man *Titanchlorid in Salzsäure* und giebt *Natriumamalgam* zu, in einem Ventilkölbchen, so hat zuerst eine sehr heftige Reaction statt, die sich aber bald mäfsigt, so dafs man schliesslich noch erwärmen kann. Es scheidet sich ein violettes Pulver von Titantrichlorid aus — welches in der Salzsäure schwer löslich ist; dieselbe ist nur mehr schwach violett. Das Pulver löste sich beim Zugeben von Wasser mit violetter Farbe und gab zwar die Aetherreaction, aber bei den Fällungsreactionen zeigten sich beträchtliche Abweichungen. Also war hauptsächlich Trichlorid ausgeschieden worden, aber in der Lösung war die Reduction partiell auch bis zum Dichlorid fortgeschritten.

Reducirt man eine Lösung von *Kaliumtitanfluorid* mit *Natriumamalgam* und Salzsäure, so kommt es ganz auf die Mengenverhältnisse an, was man erhält.

Eine nicht zu verdünnte Lösung mit ziemlich viel Salzsäure wird bei allmählichem Zugeben des Amalgams schön grün, wie die von Rammelsberg mit Zink und Salzsäure erhaltene Lösung. Diese grüne Lösung giebt ganz dieselben Fällungsreactionen, wie die violette, aus Titanchlorid in Salzsäure erhaltene; nur die Aetherreaction zeigt sie nicht. Unter

diesen Umständen hat also das Amalgam das Fluordoppelsalz nur bis zum Sesquioxyd reducirt; die Identität der mit beiden Flüssigkeiten erhaltenen Reactionen ist ferner ein neuer Beweis, dafs den Sesquioxydlösungen eine doppelte, violette und grüne Färbung zukommt.

Versetzt man nun aber diese grüne Lösung mit noch mehr Natriumamalgam, so wird sie farblos und giebt dann die Aetherreaction sehr schön; nunmehr ist also Reduction zu Monoxydverbindung eingetreten. Bei noch weiterer Einwirkung von Natriumamalgam tritt ein Verbrauch der Säure durch das Reduktionsmittel ein und es fällt schwarzes Titanhydroxydul aus. Dasselbe läfst sich abfiltriren; das Filtrat ist farblos und enthält kein Titan mehr; der schwarze Niederschlag aber löst sich in Säuren wieder auf und giebt die Aetherreaction. Also hatte Natriumamalgam das Kaliumtitanfluorid schliesslich unter Bildung von Titanmonohydroxyd reducirt.

Nimmt man von Anfang an wenig Salzsäure und viel Wasser zur Reduction des Fluordoppelsalzes, so tritt Verbrauch der Säure ein, noch ehe das Monoxyd ganz erreicht wurde; alsdann erhält man einen schwarzen Hydroxydniederschlag, der sich in Säuren violett wieder auflöst, also Sesquihydroxyd ist. Partiiell ist übrigens auch dann etwas Dichlorid entstanden, da die Flüssigkeit die Aetherreaction giebt. Das blauschwarze Sesquihydroxyd, wie die Lösungen desselben, oxydiren sich viel rascher, als die Monoxydverbindungen und werden schon nach kurzer Zeit durch Reagentien weifs (Titandioxyd) gefällt.

Eine Ti_3O_5 enthaltende Lösung, welche der von Rammelsberg mit Zink dargestellten violetten entspräche, konnte mit Natriumamalgam nicht erhalten werden.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dafs sich die Einwirkung von Natriumamalgam als Reduktionsmittel wohl zur Anstellung von Reactionen eignet, die durch die Natrium-

lösungen nicht beeinflusst werden, aber nicht zu quantitativen Versuchen. Jedenfalls müßten zu solchen erst die Bedingungen genau studirt werden, unter denen eine bestimmte Oxydationsstufe allein entsteht.

Ich stelle zum Schlufs dieser Betrachtung einige Eigenschaften der Chloride und die Reactionen der Lösungen zusammen, wie sie von mir für die drei Hauptverbindungsstufen des Titans gefunden wurden.

Löslichkeit in	TiCl ₂	TiCl ₃	TiCl ₄
<i>Wasser</i>	leicht, braun	leicht, violett oder grün	leicht, farblos
<i>Alkohol</i>	ebenso	ebenso	ebenso
<i>Aether</i>	nicht	nicht	mit gelber Farbe
<i>Salzsäure</i>	schwer	schwer	leicht.

Reactionen der Titanlösungen.

	Dioxyd. (Tetrachlorid in Alkohol gegossen, mit Wasser versetzt.) Farblos.	Sesquioxyd. (1. Violette Lösung aus Titanchlorid in Salzsäure. 2. Grüne aus Kalliumtitanfluorid mit Salzsäure, beide mit Natriumamalgam.)	Monoxyd. (Tetrachlorid mit Natriumamalgam, dann mit Wasser aufgenommen.) Braunroth
<i>Aetherreaction</i>	—	—	braun
<i>Ammoniak</i>	weiß	blauschwarz	schwarz
<i>Natriumphosphat</i>	weiß	bläulichweiß	blauschwarz
<i>Oxalat</i>	weiß	gelbbraune Lös.	grünbraun, im Uebersch. rothbraune Lös.
<i>Acetat</i>	weiß	—	grün-schwarz, braune Lös.
<i>Ferrocyankalium</i>	hell rothgelb	hell braunroth	dunkelbraun
<i>Ferricyankalium</i>	gelb	kaffeebraun	hell rothbraun
<i>Ammoniummolybdat</i>	weiß	grün-schwarz	dunkelbraun
<i>Bernst. Natrium</i>	weiß	graublau	grün-schwarz
<i>Gerbsäure</i>	orangefarbiger Niederschlag	braungelbe Lös.	dunkelrothbraune Lös.

Es wäre sehr interessant, im Anschluß an diese Resultate die Einwirkung von Natriumamalgam auf das *Siliciumchlorid* zu studiren, welches sich vielleicht ähnlich verhalten wird, wie das Titanchlorid.

4) *Reduction der Titansäure.*

Bei Beginn dieser Untersuchungen hatte ich, wie schon in der Einleitung erwähnt, die Reduction der Titansäure durch Wasserstoff als eine möglicherweise zur Atomgewichtsbestimmung brauchbare in's Auge gefasst, da Ebelmen auf diese Weise schwarzes Sesquioxyd erhalten zu haben angiebt. Allein diese Reduction ist, im Gegensatz zu derjenigen des Titandisulfids, wohl eine der schwierigsten der anorganischen Chemie; das Titandioxyd zeigt sich als der unverhältnißmäßigsig beständigere Körper.

Bei niedriger Temperatur, oder wenn der Wasserstoff nicht absolut trocken ist, wird die Titansäure kaum angegriffen. Dabei färbt sie sich nur grau, wie metallisch, während die Wage kaum eine Abnahme anzeigt; auch wenn die Titansäure schon schwärzlich gefärbt ist, sind erst kaum wägbare Spuren Sauerstoff weggegangen, was schon H. Rose beobachtete. Hohe Temperaturen erzielte ich durch Erhitzen in einer Porcellanröhre im Chamotteofen und in einer Platinröhre, wie sie bei der Reduction des Titansulfids diente, auf dem Verbrennungsofen. Letztere Temperatur, wenn das Rohr direct mit den Flammen erhitzt wird, ist sicher *die höhere* von beiden; hier erhielt ich auch die besten Resultate; das Platinrohr wird in einem guten Ofen *hell* rothglühend.

Ich erhielt eine Abnahme der Titansäure um 6,43 — 6,39 — 7,12 pC. ihres Gewichtes, während für Reduction zu Sesquioxyd 10 pC. berechnet sind.

Das erhaltene Product war tief indigoblau, fast schwarz; es löste sich in concentrirter Schwefelsäure wenig unter bläu-

licher Färbung derselben. Sonst ist es in Säuren und Alkalien *unlöslich*, mit Ausnahme der Fluorwasserstoffsäure, welche es in der Hitze löst.

An der Luft erhitzt oxydirt es sich unter Verglimmen äußerst leicht zu Titansäure. Von Feuchtigkeit oder Sauerstoff wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht oxydirt, denn es zeigt keine Gewichtszunahme nach dem Befeuchten und wieder Trocknen bei 100°. Sehr auffällig ist, daß ich bei keinem Versuche der Wiederoxydation die fehlende Menge Sauerstoff als Zunahme bekommen konnte, trotz Anwendung stärkster Hitze.

Die Präparate nahmen in vier Versuchen auf :

5,14 — 4,97 — 5,10 — 5,54 pC. Sauerstoff

auf die erhaltene Titansäure umgerechnet.

Während also das Mittel der Sauerstoffabnahme 6,65 pC. ist, wird dasjenige der Zunahme = 5,19; jedoch verdient hier das zuletzt mit aller Sorgfalt erhaltene Resultat 5,54 wohl den Vorzug vor dem Mittel. Auch dann besteht noch eine Differenz von über 1 pC. zwischen den beiden Versuchsreihen.

Nun ist bei der Wiederoxydation eine Fehlerquelle nicht zu finden, da sich das Product selbst feucht in der Kälte nicht oxydirt, also nicht vor dem Abwägen etwa schon Sauerstoff wieder aufgenommen haben kann. Dagegen ist bei der Reduction sehr wohl möglich, daß Titansäure von dem stundenlang in starkem Strom übergeleiteten Wasserstoffgas partiell mit fortgerissen wurde. Kieselsäure ist bekanntlich in getrocknetem Zustand ein so feiner Staub, daß sie diese Eigenschaft, von einem Gasstrom sich fortführen zu lassen, in hohem Mafse besitzt, und da auch die von mir verwendete, als Metatitansäure abgeschiedene Titansäure trocken ein sehr lockeres Pulver ist, so hat diese Annahme die größte Wahrscheinlichkeit für sich.

So erklärt sich die Differenz der Zahlen; und da die Präparate eine nicht sehr viel variirende Anzahl von Stunden im Wasserstoffstrom erhitzt worden waren*), so konnten die Resultate der Reduction trotz der mechanischen Verminderung der Quantität ungefähr constante werden.

Das blaue Product enthält also circa 5,54 pC. Sauerstoff weniger als die Titansäure; danach kommt ihm aber nicht die Formel Ti_3O_5 , sondern Ti_7O_{12} zu, von denen die erstere 6,66, die zweite 5,71 pC. Sauerstoffabnahme erfordert. Die beste bei der Wiederoxydation erhaltene Zahl differirt von 5,71 um nur 0,17, das Mittel um 0,52; das beste Resultat der Reduction differirt von 6,66 um 0,46 zu viel, wofür ein Grund aufser dem Fortreissen von Titansäure ganz unerfindlich ist, während sich eine etwas zu geringe Reduction leicht aus der Schwierigkeit dieses Processes erklärt.

Die Formel Ti_7O_{12} erscheint auf den ersten Anblick als die weit complicirtere, allein sie ist für ein Zwischenoxyd zwischen Titandioxyd und Sesquioxyd die rationellere. Ti_3O_5 ist einfach durch Addition zweier Molecule gebildet; Ti_7O_{12} dagegen ist das Anhydrid einer Verbindung der Orthotitansäure $Ti(OH)_4$ mit dem Sesquioxyd $Ti(OH)_3$, woraus bei gegenseitiger Sättigung $(TiO_4)_3Ti_4 = Ti_7O_{12}$ resultirt. Diese Formel ist also nicht nur von der Analyse gestützt, sondern sie stellt sich als eine theoretisch wahrscheinlichere Combination der Oxyde dar.

Hiermit erscheint ferner die Darstellungsmethode Ebelmen's für das Titansesquioxyd widerlegt. Denn aufser mir haben noch drei andere Chemiker sein Resultat nicht wieder erhalten können. Deville erhielt, wie schon erwähnt, aus Titansäure in einer reducirenden Atmosphäre mit Salzsäure

*) In mehreren Absätzen, zwischen denen die Substanz in den Schiffchen mit einem Platinspatel umgerührt wurde, der dann mit der Federfahne wieder sorgfältig gereinigt wurde.

den blauen Körper krystallisirt, von welchem ich nicht behaupten kann, daß ihm auch die Formel Ti_7O_{12} zukommt, was aber sehr wahrscheinlich ist, da hier die Salzsäure doch wohl nur als Krystallisationsmittel wirkt.

Friedel und Guérin erhielten beim Behandeln von Titansäure mit Wasserstoff im Porcellanrohr auf dem Kohlenfeuer nur eine graublau Masse, welche 4,8 bis 5,0 pC. Sauerstoff weniger enthielt als die Titansäure. Thorpe *) endlich erhielt auch bei den höchsten Temperaturen nur einen Verlust von 3,6 pC. Man müßte also die Annahme machen, es seien Ebelmen die Mittel zu Gebote gestanden, noch höhere Temperaturen zu erzeugen, welche er allerdings zu anderen Untersuchungen **) verwendet hat. Allein es ist doch sehr fraglich, ob unter den dort beschriebenen Umständen sich eine Reduction im Wasserstoffstrom ausführen läßt und ob er diesen besonderen Umstand nicht ausdrücklich hervorgehoben hätte. Uebrigens zeigen auch seine Resultate nur eine ungefähre Uebereinstimmung mit dem Sesquioxyd. Die Sauerstoffabnahme beträgt 9,00 bis 9,27 pC., während für Ti_2O_3 10 pC. berechnet sind. Wiederoxydationsversuche hat er nicht angegeben, während diese eigentlich die entscheidenden sind, weil sie keine Fehlerquellen besitzen.

Es kann also aus den Resultaten die Annahme nicht widerlegt werden, daß mechanisch fortgerissene Titansäure die Ursache der größeren Abnahme bei der Reduction war. Auffällig bleibt noch, daß Ebelmen jenes Reductionsproduct als schwarz beschreibt und angiebt, daß es sich mit violetter Farbe in Schwefelsäure löst und nur schwierig beim Erhitzen an der Luft oxydirt. Die ersteren beiden Angaben sind erklärlich, da Ti_7O_{12} eine so dunkelblaue Farbe hat, daß man sie leicht

*) Journ. chem. society 1885, 114.

**) Ann. chim. phys. [3] 33, 35.

für schwarz halten kann; eine violette Schwefelsäurelösung konnte ich zwar nie erhalten, wohl aber eine sehr schwach bläuliche.

Unerklärt bleibt die Verschiedenheit bei der Oxydation, da Ti_2O_3 so leicht verglimmt; hier kann ich nur die Vermuthung aussprechen, das vielleicht Ebelmen's Titansäure, welche er mit Ammoniak fällte, noch beträchtlich Ammoniak enthalten haben könnte (siehe Abschnitt II), sodafs Stickstofftitan entstanden wäre, welches sich erst in sehr hoher Temperatur oxydirt; dies würde auch die Gröfse der Gewichtsabnahme verstärkt haben, da beim Uebergang von Sauerstoff in Stickstoffverbindungen wegen der Dreierwerthigkeit des letzteren immer starke Gewichtsabnahme statthat. Gewisses läst sich natürlich über vor so langer Zeit gemachte Versuche nicht aussagen, nur sollte jetzt diese Angabe aus den Lehrbüchern gestrichen werden, da der Versuch viermal wiederholt wurde, aber jedesmal mit negativem Erfolge.

Die in dieser zweiten Abhandlung gewonnenen Resultate lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen :

1) Rutil von St. Yrieux und aus Norwegen enthält etwas Vanadin; wahrscheinlich wird man es auch in anderen Rutilarten finden.

2) Dasselbe geht auch in die gereinigte Titansäure über und bei deren Darstellung ist darauf Rücksicht zu nehmen.

3) Die dem Titanchlorid hartnäckig anhaftende gelbfärbende Verbindung ist nicht Eisenchlorid, sondern Vanadinoxchlorid.

4) Das Titansäurehydrat vermag in einer gallertartigen Modification aufzutreten.

5) Titanetetrachlorid wird von Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur zu Dichlorid reducirt, ebenso von Schwefelwasserstoff.

6) Titandichlorid löst sich in Alkohol und Wasser mit tiefbrauner Farbe auf; diese verhältnißmäfsig beständige Lö-

sung wird von Reagentien unter Bildung von Titanmonoxydverbindungen gefällt.

7) Rhodankalium mit Aether giebt eine höchst charakteristische und empfindliche Reaction für diese Verbindungsstufe.

8) Die Lösungen der Sesquioxydverbindungen besitzen je nach den Umständen zweierlei Farbe, sie sind violett oder grün.

9) Die Einwirkung von Wasserstoff auf Titansäure ist keine Darstellungsmethode für Titansesquioxyd; es entsteht eine tiefblaue Verbindung, welcher die Formel Ti_7O_{12} , nicht Ti_2O_3 zukommt.

Die in den beiden Abhandlungen über das Titan beschriebenen Thatsachen lassen den Gesamtcharakter der Verbindungsstufen des Titans in einem ganz anderen Licht erscheinen, als bisher. Stellen wir zunächst die nunmehr dargestellten wasserfreien Verbindungen des Titans zusammen, so erhalten wir folgende Reihen :

TiO_2	TiS_2	$TiCl_4$	$TiFl_4$	Ti_3N_4
Ti_7O_{12}	—	—	—	—
Ti_2O_3	Ti_3S_3	$TiCl_3$	$TiFl_3$	TiN
—	TiS	$TiCl_2$	—	—

Während man also bisher die dem Sesquioxyd entsprechende Stufe als die neben der gewöhnlichen vorwiegend beachtenswerthe ansah und von der niedersten nur ein unbeständiges Chlorid kannte, hat die Auffindung des so scharf charakterisirten Körpers TiS den Schwerpunkt wesentlich verschoben. Dasselbe zeigt sich bei den *Lösungen* niederer Verbindungsstufen, deren Verhalten nur unvollkommen studirt war; die neu erhaltene Dichloridlösung giebt äußerst charakteristische und eigenartige Reactionen und man gewinnt eine andere Auffassung der Titanverbindungen. Hatte man bisher die Titansäurestufe für die fast ausschliesslich maßgebende

angesehen und einige Sesquioxydverbindungen nebenbei erwähnt, so muß man jetzt die oberste und die niederste Stufe als die charakteristischen auffassen, zwischen die sich die Sesquioxydstufe als die weniger wichtige einschleibt. Denn in den beiden Fällen, wo dies bisher beobachtet werden konnte, hat sich die niederste Verbindung als beständiger erwiesen, als die mittlere: TiS gegenüber Ti_2S_3 und das Hydroxydul gegenüber dem Hydroxyd. TiS wird von Flußsäure und Salpetersäure schwieriger gelöst, als Ti_2S_3 (diese Ann. **234**, 297) und der schwarze, mit Alkalien aus Dichloridlösung zu fällende Hydroxydniederschlag oxydirt sich schwieriger an der Luft, als das blauschwarze Sesquihydroxyd; ebenso verhalten sich die entsprechenden Lösungen in Säuren. Es steht also zu erwarten, daß der wasserfreie Körper TiO ebenfalls beständiger sein wird als Ti_2O_3 ; die Schwierigkeit liegt nur, wie bei den meisten dieser niederen Verbindungen, in der Auffindung einer Darstellungsmethode aus den so beständigen der gewöhnlichen Stufe.

Betrachtet man nun aber die drei Stufen in ihrem Verhältniß zu einander, so ergibt sich, daß keineswegs eine Stufe für alle Verbindungen die beständigste ist. TiS ist nicht nur beständiger als Ti_2S_3 , sondern auch als TiS_2 , und von den Sulfiden ist daher TiS die Form, in der sich Titan und Schwefel am festesten binden.

Bei den Sauerstoffverbindungen ist diese Form aber unzweifelhaft die Titansäure TiO_2 ; bei den Nitriten und Chloriden vielleicht TiN und $TiCl_3$. Ähnliche Verschiedenheiten und unerwartete Eigenschaften niederer Verbindungen werden sich von selbst ergeben, sobald man alle Stufen als a priori gleichberechtigt gegen einander abwägt.

Die Darstellung möglichst vieler Verbindungsstufen und die Ermittlung ihrer Beständigkeit scheint mir überhaupt die Aufgabe des Studiums der noch nicht genau bekannten Ele-

mente zu sein, da nur auf derartiger Ausarbeitung des Gebiets eine rationelle Vergleichung der Elemente einer Gruppe und der Gruppen unter sich fußen kann. In der Siliciumgruppe ist eine Vergleichung, wie ich sie früher für die Chromgruppe angefangen habe *), noch ganz unthunlich, da beim Silicium, Zirkon und Thorium die niederen Stufen ganz ungenügend studirt sind, die Einreihung des Cers noch zweifelhaft und der Charakter von Zinn und Blei ein zu verschiedener ist, als dafs eine Vergleichung einstweilen von Werth wäre. Nur zu häufig hat man eben, gerade bei *seltneren* Elementen, die beständigste und leicht darstellbare Verbindungsstufe unverhältnifsmäfsig bevorzugt; hatte man davon die krystallisirbaren Salze dargestellt, so glaubte man das chemische Verhalten des Elements in genügender Weise zu kennen. Die allerdings bei den niederen Stufen häufig mangelnde Krystallisationsfähigkeit kann nicht als Grund für geringere Bedeutung angeführt werden; kann man auf anderem Wege nachweisen, dafs die Substanz eine einheitliche ist, was natürlich unerläfslich, so braucht man sich nicht vor ihr zu scheuen, auch wenn sie nicht krystallisirt. Unsere Kenntnifs der niederen Verbindungsstufen wird hauptsächlich durch das Studium der auf trockenem Wege und bei abgehaltenem Sauerstoff sich bildenden Körper gefördert werden können, nicht aber durch Krystallisationsversuche aus Lösungen. Bei ausgedehnterer Kenntnifs der niederen Stufen wird man immer mehr von der einseitigen Betrachtung der am leichtesten darstellbaren zurückkommen und es wird sich zeigen, dafs wie beim Titan, so noch öfter keineswegs *eine* Stufe für alle Verbindungen die beständigste ist. Erst aus derartigen Vergleichungen aber ergiebt sich eine richtige Beurtheilung des Gesamtcharakters eines Elements.

*) Diese Annalen 222, 142.