

381. V. Merz: Ueber das Titan.

(Eingegangen am 25. October; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In ihrer Arbeit über das Bunsens'sche Eis calorimeter gedenken die Herren Schuller und Wartha¹⁾ auch zweier einst von mir dargestellter Titanpräparate — nämlich des Titans und Fluortitankaliums²⁾, denen ein starker Stickstoffgehalt zugeschrieben wird. Hinsichtlich des metallischen Titans wird ohne näheres Eingehen gesagt: „Das Material zu den Versuchen war seiner Zeit von Herrn Prof. V. Merz nach der von ihm beschriebenen Methode dargestellt.“ Nun habe ich in der bezüglichen Abhandlung zweier Methoden gedacht, der bekannten Methode von Wöhler³⁾ und eines Verfahrens, wobei das Titan aus Zink abgeschieden wird. Das so gewonnene Metall war allerdings, wie ich mich später überzeugte, in einigen Fällen wegen Bleispuren im Zink nicht ganz bleifrei, von Stickstoff kann indessen nicht die Rede sein. Es bleibt also nur das Wöhler'sche Verfahren und hierauf bezüglich wird von mir l. c. gesagt:

„Das metallische Titan wurde von Wöhler durch Erhitzen von Fluortitankalium mit Kalium dargestellt und als dunkelgraues Pulver beschrieben, welches bei 100° Wasser zersetzt und von warmer Salzsäure lebhaft gelöst wird. Mit dieser Angabe stimmte das Titan, wie ich es erhielt, bis auf die fast schwarze Farbe völlig überein.“

Durch mündliche Mittheilung des Herrn Prof. Wartha zu Anfang September bin ich sicher, dass nur dieser Passus gemeint sein kann. Ich will hier beifügen, dass für Kalium das wohlfeilere Natrium genommen und übrigens unter einer Kochsalzdecke gearbeitet wurde; ich habe ferner die obern Partien im Reactionstiegel als offenbar weniger zulässig gesondert, so dass die untern Partien dasjenige Präparat gaben, auf welches das eben Gesagte Bezug hat. Die Eigenschaften des Titans lassen übrigens voraussehen, dass dieses ohne vollständigen Luftausschluss (durch Wasserstoff oder durch Operiren in einer evacuirten und allenfalls wie bei der Stickstoffbestimmung nach Bunsen in Gyps eingebetteten Röhre) schwerlich rein zu haben sein wird; von 34 pCt. Stickstoff kann übrigens auch an der Oberfläche wohl kaum die Rede sein.

Mir war ein Gehalt des Titans an Stickstoff keineswegs unbekannt, auch habe ich es nie ganz frei von Natrium erhalten können; diese Beobachtungen fehlen in der angeführten kurzen Notiz, weil ich damals vorhatte, weiter über das Titan so namentlich auch über seine Dar-

1) Diese Ber. VIII, 1015.

2) Untersuchungen über das Titan u. s. w. Inaugural-Dissertation, Zürich, 1864. Vierteljahrsschrift der naturforschenden Ges. in Zürich, 1864, 83. Journ. für pract. Chem. 99, 175.

3) Ann. d. Chem. u. Pharm. 113, 248.

stellung bei Luftabschluss zu arbeiten und dann der obigen Verhältnisse zu gedenken. Wie es übrigens nun kommt, dass mir eine Methode zugeschrieben wird, die zwar nicht mir gehört, jedoch angeblich nahezu reines Stickstoffitan ergeben haben soll, ist wohl sehr befremdend.

Auch das von mir benutzte Fluortitankalium soll nicht wenig Stickstoff resp. Ammoniak enthalten haben. Da ich nun noch einen ziemlichen Vorrath von jenem Fluortitankalium besitze, so habe ich diese Verbindung jetzt nachträglich auf Ammoniak geprüft.

Um zunächst das mögliche Vorkommen von Ammoniak im Fluortitankalium zu erklären, muss ich an das von mir benutzte Verfahren erinnern. Die hartnäckigste Verunreinigung des Fluortitankaliums (aus Rutil) sind sehr kleine Mengen einer Eisenverbindung; man kann sie durch öfteres Umkrystallisiren sicher entfernen; arbeitet man indessen in grösserem Maassstabe, so macht sich das öftere Umkrystallisiren wegen der geringen Löslichkeit des Fluortitankaliums sehr beschwerlich.

Ich habe statt dessen das Eisen (bei zuvoriger Benutzung von Bleigefässen für die Operationen mit Flusssäure gewöhnlich auch etwas Blei) durch möglichst wenig überschüssiges Schwefelammonium entfernt, das heisse Filtrat mit Salzsäure versetzt und ausschliessen gelassen, dann die Krystalle ausgewaschen, wiederholt in Wasser zerrührt und jedesmal scharf abgepresst. Die Möglichkeit eines Ammoniakgehaltes lag nicht gerade nahe und wurde auch in der That nicht in Betracht gezogen. Ich erwartete nunmehr wenigstens etwas Ammoniak zu finden, die gewöhnlichen Reactionen ergaben indessen auch nicht die geringste Spur davon. Herr Prof. Weith, welcher so freundlich war, als Unbetheiligter dieselbe Prüfung vorzunehmen, hat ebenso das totale Fehlen von Ammoniak constatirt. Die Angabe des Herrn Prof. Wartha, dass das von mir benutzte Fluortitankalium ammoniakhaltig bezügl. ammoniakreich gewesen sei, ist somit absolut falsch.

Zur Erklärung der Widersprüche muss ich hier beifügen, dass Herr Prof. Wartha nie ein Titanpräparat von mir erhalten hat; wenn er nun dergleichen auf uncontrolirte Weise bekommen hat, so kann ich selbstverständlich für Missgriffe nicht eintreten.

Ich will hier beiläufig noch auf eine kleine Abweichung in meiner Abhandlung in der Zeitschr. der hiesigen naturforschenden Gesellschaft 1864, 82 und im Journ. für pract. Chem. Bd. 99, 161 hinweisen; sie wurde durch Herrn Prof. Städeler ohne mein Wissen bei Einsendung der Abhandlung in die letztere Zeitschrift aufgenommen, ist indessen nicht statthaft.

Nach der Angabe im Journ. für pract. Chem. werden reichliche Mengen von Titansäure erhalten, wenn mau saures titansaures Kali

(wie es beim Ausziehen einer Schmelze von geschlämmtem Rutil und kohlensaurem Kali mit Wasser hinterbleibt) in concentrirter Salzsäure löst, die Lösung unter Zusatz von Wasser kocht, die sich abscheidende weisse Titansäure mit heissem Wasser wäscht, dann trocknet und glüht. Dagegen heisst es in der Zeitschrift: Man solle das saure titensaure Kali mit concentrirter Salzsäure schliesslich unter Zusatz von Wasser kochen, die zurückbleibende weisse Titansäure auswaschen u. s. w. Die Verschiedenheit ist nicht ohne Belang, da die aus der salzsauren Lösung durch Kochen abgeschiedene Titansäure sich schwer behandeln lässt, so z. B. bei Anwendung von reinem Wasser milchig durch's Filter geht. Wird dagegen mit conc. Salzsäure u. s. w. erhitzt, so hinterbleibt die Titansäure als weisser, dichter Rückstand, dessen weitere Verarbeitung keine Schwierigkeiten bietet.

382. F. Krafft und V. Merz: Ueber Reactionsverhältnisse einiger Kohlenwasserstoffe bei durchgreifender Chlorirung.

(Eingegangen am 25. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Versuche, welche angestellt wurden um die Einwirkung des Chlors auf Kohlenwasserstoffe bis zur Erschöpfung einer näheren Prüfung zu unterwerfen, haben, wie dies bereits in einer kurzen Notiz ¹⁾ angegeben wurde, gezeigt, dass Kohlenwasserstoffe der fetten und aromatischen Reihe durch das genannte Agens bei höherer Temperatur Spaltung erleiden. In Folgendem gestatten wir uns, die in dieser Richtung gewonnenen Resultate etwas ausführlicher mitzutheilen.

Propan.

Leitet man einen getrockneten Chlorstrom durch Propylchlorür vom Siedepunkt 46.5°, welches mit Jod versetzt ist, so scheidet sich sofort Dreifachchlorjod aus, auf den Kohlenwasserstoff scheint auch bei anhaltendem Durchleiten des Chlors keine tiefergehende Einwirkung stattzufinden. Um daher vom Propylchlorür zu höher gechlorten Derivaten des Propans zu gelangen, muss man dasselbe in Einschmelzröhren mit Chlorjod zunächst auf etwa 100° und dann allmählig auf höhere Temperaturen bis etwa 200° erhitzen. Nach einer jedesmaligen mehrstündigen Einwirkung des Chlorjods wird die gebildete Chlorwasserstoffsäure ausgelassen, die Spitze des Rohrs abgesprengt und durch Einleiten eines raschen Chlorstroms das zurückgebliebene Jod wieder mit Chlor gesättigt. Durch zeitweiliges Schütteln des Einschmelzrohres muss man hierbei den öligen Inhalt mit dem sich bilden-

¹⁾ F. Krafft und V. Merz, diese Ber. VIII, 1045.