

darauf mit Schwefelsäure und unterwirft der Destillation mit Wasserdampf, wobei neben etwas Blausäure das Orthonitrophenol übergeht. Dieses wurde in das in scharlachrothen sechsseitigen Blättchen krystallisirende Bariumsalz $[C_6H_4(NO_2)O]_2Ba$ übergeführt, das bei der Analyse folgende Werthe ergab:

	Berechnet.	Gefunden.	
Barium	33.17	33.17	33.20

Das daraus abgeschiedene Nitrophenol besass eine citronengelbe Farbe, schmolz bei 44.8° und war namentlich, wie sich schon aus seiner Darstellung ergibt, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Stickstoff	10.07	10.35

Das Verhalten des Orthodinitrobenzols gegen Ammoniak habe ich aus Mangel an Material noch nicht eingehender untersuchen können. Doch habe ich beobachtet, dass es mit alkoholischem Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam unter Bildung von Ammoniumnitrit reagirt; die mit der Zeit gelb gewordene Lösung wird wohl nichts Anderes als Orthonitranilin enthalten.

Aus dem Mitgetheilten darf man wohl schliessen, dass alle Orthodinitroverbindungen beim Kochen mit Natronlauge ein Phenol und Natriumnitrit und bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak eine Amidoverbindung neben Ammoniumnitrit liefern.

Es wird jetzt von Interesse sein, das Verhalten der Orthodinitroverbindungen gegen Cyankalium zu untersuchen.

Giessen, Universitätslaboratorium, im December 1876.

491. Emanuel Glatzel: Ueber die bei der Lösung des Titanmetalls in Säuren entstehende Oxydationsstufe und einige neue Verbindungen des Titans.

(Auszug aus dessen Inaugural-Dissertation.)

(Eingegangen am 7. Decbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im Jahre 1850 veröffentlichte Wöhler ¹⁾ einen Aufsatz „über die Natur des metallischen Titans“, und gab darin in Bezug auf die Löslichkeit desselben in Säuren folgende Angaben: „Von Chlorwasserstoffsäure wird Titan, jedoch erst beim Erwärmen unter lebhafter Wasserstoffentwicklung aufgelöst. Die Auflösung ist farblos und enthält wahrscheinlich das Chlorür: $TiCl_2$. Ammoniak bildet damit einen schwarzen Niederschlag, wahrscheinlich von Oxydulhydrat, welcher aber beim Erwärmen sogleich beginnt Wasserstoff zu entwickeln

¹⁾ Liebig's Ann. Bd. 73, S. 34.

und blau zu werden, wahrscheinlich titansaures Titanoxyd, welches dann bald in weisse Titansäure übergeht.“

Wöhler muthmasste hiernach also, dass beim Auflösen von metallischem Titan Titanoxydulverbindungen entstehen. — Etwa 10 Jahre später, im Jahre 1863 erschien eine Arbeit von Rudolph Weber ¹⁾ „über die isomeren Modificationen der Titansäure und über einige Titanverbindungen.“ Er spricht hierbei auch von der Löslichkeit des Metalls in Säuren und sagt in Bezug auf Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure wörtlich: „Diese Säuren lösen das Metall unter Erzeugung violetter Flüssigkeiten, welche die Reactionen des von Ebelmen beschriebenen Titansesquioxydes zeigen, wonach das Vorhandensein von Monoxydsalzen, die nach Wöhler's Vermuthung hierbei entstehen, in den Lösungen des Titanmetalls in jenen Säuren zweifelhaft erscheint.“

Weber glaubte annehmen zu müssen, dass sich beim Auflösen von Titanmetall in Säuren Sesquioxydverbindungen bilden.

Die einzige Angabe, welche sich noch auf die Löslichkeit des Metalls in Säuren bezieht, und die von Merz ²⁾ aus dem Jahre 1865 gelegentlich eines Aufsatzes „Beiträge zur Kenntniss der Titansäure“ herrührt, bezieht sich in keiner Weise auf die Klärung der differenten Meinungen. Eine neue Untersuchung der Frage, ob das Titanmetall beim Auflösen in Säuren Oxydul- oder Sesquioxydverbindungen bilde, erschien daher als wünschenswerth, und ich unternahm es aus diesem Grunde einige Versuche in dieser Richtung hin anzustellen.

Zu meinen Untersuchungen verwendete ich Rutil von St. Yrieux bei Limoges. Es waren kleine Krystalle von rothbrauner Farbe. Sie wurden zur Darstellung des metallischen Titans nach der schon von Berzelius angewandten Methode ³⁾ zunächst äusserst fein zerstoßen, im Achatmörser noch zerrieben, dann mit saurem Fluorkalium zusammengeschmolzen und die Schmelze darauf mit heissem Wasser ausgelaugt. Beim Erkalten der heissen Lauge krystallisirte das Titanfluorkalium in seidenglänzenden Blättchen heraus. Da dieselben von der anhaftenden eisenhaltigen Mutterlauge durch Umkrystallisiren nur schwer und mit grossem Verlust an Material zu befreien gewesen wären, — da das Titanfluorkalium nicht ganz unlöslich in kaltem Wasser ist, wie vielfache Versuche zeigten —, so wurde zu der heissen Lösung des Salzes so lange Ammoniumhydrosulfür gesetzt, bis eine herausgenommene Probe auf weiteren Zusatz dieses Reagens einen völlig weissen Niederschlag von Titansäure lieferte, die Lösung also keine Spur von Eisen mehr enthielt. Das entstandene Schwefeleisen

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 120, S. 287.

²⁾ Journ. f. pract. Chemie Bd. 99, S. 157.

³⁾ Pogg. Ann. Bd. 4, S. 3.

wurde abfiltrirt und das nunmehr völlig reine Titanfluorkalium zur Trockniss abgedampft, hierauf mit der nöthigen Menge Natrium zusammengebracht und im gut verschlossenen Porzellantiegel erhitzt. Die Reaction des Natriums auf das Titanfluorkalium vollzog sich ziemlich ruhig unter mächtiger Entwicklung weisser Dämpfe. Das auf diese Weise erhaltene Produkt stellte eine poröse, schwarze Masse dar, welche an verschiedenen Stellen messingene oder bronzefarbige Theile zeigte. Es wurde sehr fein zerrieben, die leichtere titansäurehaltigen Theile mit vielem Wasser weggeschlemmt und dann das grauschwarze Pulver auf einem Filtrum anhaltend mit warmem Wasser gewaschen.

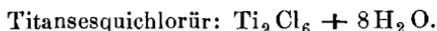
Das so erhaltene möglichst reine Titan stimmte mit den Angaben, welche Wöhler über das Metall macht, völlig überein.

Zur Entscheidung oben angeregter Frage wurde nun dieses Titan der Einwirkung von Säuren ausgesetzt. Um hierbei eine Oxydation durch den Sauerstoff der Luft auszuschliessen, nahm ich die Auflösung des Metalls im Kohlensäurestrom vor. Das Resultat der Einwirkung war jedoch dasselbe, wie bei Versuchen, bei denen die Luft freien Zutritt hatte.

Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure lieferten keine farblose, sondern eine dunkelviolette Lösung, welche bei letzterer Säure freilich erst beim Auflösen grösserer Mengen von Metall und bei grösserer Concentration sichtbar wurde. Diese Lösungen gaben genau die von Ebelmen ¹⁾ beschriebenen Reactionen der Titansesquioxidverbindungen.

Dieselben sprachen vor der Hand für Rudolph Weber's Ansichten. Der bestimmte Nachweis aber, ob man es mit Titansesquioxid oder Titanoxydulverbindungen zu thun habe, war nur dadurch zu führen möglich, dass Verbindungen in fester Form aus dieser Lösung hergestellt und untersucht wurden.

Es gelang denn auch folgende Salze zu erhalten und zu analysiren, wodurch, wie ich glaube, die Sache endgiltig dahin entschieden wurde, dass durch die Auflösung des Titans in Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure Titansesquioxidverbindungen entstehen, Fluorwasserstoffsäure hingegen das Metall sofort zu Titanfluorid oxydirt, und dass auf keinen Fall durch Auflösen des Titanmetalls in Säuren Titanoxydulverbindungen erhalten werden können:



Schon Ebelmen ²⁾ stellte Versuche an, eine wasserhaltige Verbindung des von ihm zuerst dargestellten wasserfreien Titansesquichlorürs Ti_2Cl_6 , dadurch zu erhalten, dass er letzteres mit Was-

¹⁾ Ann. de chim. et de phys. III. Serie, Tom. XX, p. 385.

²⁾ Am eben erwähnten Orte.

ser behandelte. Die auf diese Weise bereitete Masse zersetzte sich aber beim Verdampfen zur Trockniss in Chlorwasserstoffsäure und wie er meint in blaues Oxychlorid, welches er jedoch nicht weiter untersuchte.

Andere Versuche liegen nicht vor. Ich stellte die obige Verbindung dar, indem ich die violette Lösung, welche durch Behandeln von Titan mit Chlorwasserstoffsäure entsteht, bis zur Krystallisation abdampfte. Sie wurde hierbei immer dunkler, schliesslich kirschroth und setzte sehr fein zertheilte Titansäure ab, was ein öfteres Filtriren nöthig machte. Schliesslich erhielt ich ein Salz von grüner Farbe, welches sich im Wasser nicht wieder völlig klar löste, sondern hierbei immer kleine Mengen von Titansäure in sehr fein zertheiltem Zustande absonderte, so dass die Lösung opalisirend erschien. Sie war violett, entfärbte sich jedoch nach längerem Stehen und gab dann die Titansäurereactionen. Das Salz hatte sich also höher oxydirt.

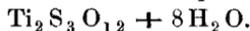
Die Analysen ergaben folgende Werthe:

Berechnet für $Ti_2 Cl_6 + 8 H_2 O$:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
2 Ti = 21.19 pCt.	20.57 pCt.;	21.28 pCt.;	20.04 pCt.;
6 Cl = 47.02 pCt.	47.04 pCt.;	47.29 pCt.;	47.12 pCt.;
	IV.	V.	VI.
8 H ₂ O = 31.79 pCt.	31.02 pCt.;	32.04 pCt.;	31.56 pCt.
	100.00 pCt.		

Diese Zahlen rechtfertigen den Schluss, dass die untersuchte Verbindung die Zusammensetzung habe: $Ti_2 Cl_6 + 8 H_2 O$.

Uebrigens möchte ich hier bemerken, dass die Art und Weise der Ausführung dieser und der folgenden Analysen, sowie die Details derselben in einer demnächst in den Annalen der Chemie und Pharmacie erscheinenden ausführlicheren Abhandlung auseinandergesetzt werden. Hier sei nur noch erwähnt, dass bei Berechnung der Analysen als Atomgewicht des Titans die Zahl 48 zu Grunde gelegt wurde.

Sulfat des Titansesquioxides



Die ersten Versuche, diese Verbindung herzustellen, rühren von Ebelmen ¹⁾ her. Er behandelte das Titansesquichlorür mit Schwefelsäure und brachte die erhaltene Masse nach Vertreibung der Chlorwasserstoffsäure unter dem Exsiccator zur Trockniss. Er erhielt auf diese Weise ein Produkt, welches kaum Rudimente von Krystallen zeigte und eine warzenartige Masse von violetter Farbe repräsentirte. Die Analysen dieser Verbindung gaben ihm immer einen viel grössere-

¹⁾ Ann. de chim. et de phys. III. Série, Tome 20.

ren Schwefelsäuregehalt, als es das normale Sulfat erfordert hätte, so dass er aus diesem Grunde auf die Angabe der erhaltenen Resultate Verzicht leistete.

Ich stellte das Titansesquioxidsulfat dar, indem ich metallisches Titan in Schwefelsäure löste, was sehr leicht und bei nur geringem Erwärmen unter ziemlich heftiger Entwicklung von Wasserstoff vor sich ging. Die erhaltene Lösung war von violetter Farbe, welche bei weiterer Concentration einen prächtig blauen Schimmer zeigte. Das Salz krystallisirte leicht aus der Lauge heraus und bildete kleine Häufchen von Krystallen, welche blätterartig neben einander sassen. Sie lösten sich klar und vollständig wieder in Wasser auf, schieden aber beim Kochen einen schwarzen Niederschlag ab, der sich mit der Zeit heller färbte und schliesslich weiss wurde.

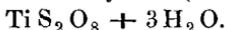
Die Analysen ergaben folgende Werthe:

Berechn. als $Ti_2S_3O_{12} + 8H_2O$:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
2Ti = 18.18 pCt.	17.94 pCt.;	17.84 pCt.;	18.02 pCt.;
3S = 18.18 pCt.	18.52 pCt.;	18.22 pCt.;	18.34 pCt.;
12O = 36.37 pCt.			
	IV.	V.	VI.
$H_2O = \frac{27.27 \text{ pCt.}}{100.00 \text{ pCt.}}$	27.50 pCt.;	27.14 pCt.;	27.93 pCt.

Diese Zahlen zeigen, dass dem untersuchten Salze die Formel $Ti_2S_3O_{12} + 8H_2O$ zukommt.

Der kleine Ueberschuss an Schwefel, welchen die Analysen ergaben, rührt wohl lediglich von dem Anhaften von etwas Schwefelsäure aus der Mutterlauge her, die sich aber nicht entfernen liess.

Sulfat des Titanbioxydes (der Titansäure)



Bereits Merz ¹⁾ stellte eine Verbindung von der Formel $TiSO_5$ dar. Es war dies also ein basisches Sulfat.

Die von mir hergestellte Verbindung von Titansäure und Schwefelsäure repräsentirt das normale Sulfat.

Es wurde dadurch erhalten, dass ich zu dem eben beschriebenen Sulfat des Titansesquioxides Salpetersäure setzte. Es fand hierbei schon bei geringem Erwärmen unter stürmischer Entwicklung von Stickstoffdioxid eine Entfärbung der violetten Lösung statt. Wurde dieselbe nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure eingedampft und zur Verjagung des Ueberschusses derselben vorsichtig erhitzt, so lieferte sie eine vollkommene klare und durchsichtige, etwas gelblich gefärbte, harzähnliche Masse, die mit Begierde Feuchtigkeit aus der

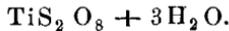
¹⁾ Journ. f. pract. Chem. Bd. 99, S. 157.

Luft anzog und dann zerfloss. Sie gab beim Glühen Wasser und Schwefelsäure ab und hinterliess eine weisse Masse, die wahrscheinlich nur aus Titansäure bestand. In Wasser löste sich die ursprüngliche Verbindung vollkommen klar auf.

Die Analysen ergaben:

Berechnet für $TiS_2 O_8 + 3 H_2 O$:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Ti = 16.22 pCt.	15.99 pCt.;	16.12 pCt.;	15.78 pCt.
2S = 21.62 pCt.	21.81 pCt.;	21.93 pCt.;	21.94 pCt.
8O = 43.25 pCt.			
	IV.	V.	VI.
$3 H_2 O = 18.91$ pCt.	19.02 pCt.;	18.73 pCt.;	18.56 pCt.
100.00 pCt.			

Hiernach ist also die Formel der Verbindung:



Schwefelsaures Titanbioxyd. --- Schwefelsaures Kali
($TiS_2 O_8 + K_2 SO_4 + 3 H_2 O$).

Schon C. M. Warren¹⁾ stellte diese Verbindung im Jahre 1857 dadurch her, dass er Titansäure mit saurem schwefelsauren Kali zusammenschmolz, — bekanntlich löst sich darin Titansäure —, die geschmolzene Masse mit concentrirter Schwefelsäure behandelte, den grössten Theil der überschüssigen Schwefelsäure bei möglichst niedriger Temperatur abdampfte und so eine krystallinische Masse erhielt, aus welcher durch Behandeln mit Wasser das überschüssige schwefelsaure Kali ausgezogen wurde, während eine bedeutende Menge in Wasser und Chlorwasserstoffsäure schwerlöslicher Krystalle zurückblieb. Das Salz wurde durch vieles Wasser zersetzt. Mit Fliesspapier so weit als möglich gereinigt und bei 100^o C. getrocknet, ergab die Analyse für dasselbe nahezu die Formel:



Ich erhielt dieses Salz mit Wasser verbunden dadurch, dass ich das oben beschriebene normale Sulfat des Titanbioxydes in Wasser löste, zu dieser Lösung eine berechnete Menge von schwefelsaurem Kali brachte und unter der Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure krystallisiren liess. Es setzten sich hierbei am Boden der Schaal kleine Krystalle an, welche sich schwer im Wasser lösten und beim Kochen unter Abscheidung sehr fein zertheilter Titansäure zersetzt wurden.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 102, S. 449.

Berechnet für:	Gefunden:			
$K_2 SO_4 + TiS_2 O_8 + 3H_2 O$:	I.	II.	III.	IV.
2 K = 16.66 pCt.	—	—	16.26 pCt.;	17.19 pCt.
Ti = 10.26 pCt.	10.49 pCt.;	10.73 pCt.;	10.84 pCt.;	10.07 pCt.
3 S = 20.51 pCt.	19.85 pCt.;	19.98 pCt.;	—	—
12 O = 41.03 pCt.				
		v.	vi.	
3 H ₂ O = 11.54 pCt.		11.95 pCt.	12.21 pCt.	
100.00 pCt.				

Hiernach kommt also dem Salze die Formel:



zu.

Fluortitan.

In der Hoffnung, dass Fluorwasserstoffsäure auf metallisches Titan ebenso wie Chlorwasserstoffsäure wirken, also ein Sesquichlorür bilden würde, behandelte ich eine grössere Menge von Titan mit verdünnter Flusssäure. Schon bei gewöhnlicher Temperatur fand eine heftige Wasserstoffentwicklung statt, während sich die Flüssigkeit erwärmte. Das Resultat der Einwirkung war eine farblose Flüssigkeit, aus welcher mit Ammoniak sofort weisse Titansäure gefällt wurde. In Folge der grossen Verwandtschaft des Titans zum Fluor hatte sich also das wahrscheinlich zunächst entstandene Titanesquifluorür gleich zu Fluorid umgesetzt. Da es nicht möglich war die Flüssigkeit über dem Wasserbade zur Trockniss zu bringen, so wurde sie über freiem Feuer erhitzt, wobei Fluorwasserstoffsäure entwich. Die trockne Masse, welche weiss aussah, erwärmte sich beim Betupfen mit neuer Flusssäure.

Die Analysen, welche mit der trockenen Masse ausgeführt wurden, führten zu keinem bestimmten Resultat. Sie ergaben im Durchschnitt 43.94 pCt. Fluor, und es ergibt sich daraus, dass neben der Verbindung $TiFl_4$ freie Titansäure vorhanden war. Die Verbindung als Oxyfluorid zu betrachten, ist nach den gefundenen Zahlen nicht zulässig.

Ausser den angeführten Verbindungen wurde noch der violette Niederschlag der Untersuchung unterzogen, welchen man erhält, wenn man zu einer Auflösung von Titanesquioxysulfat phosphorsaures Natron setzt. Ich gelangte hierbei aber zu keinem bestimmten Resultat. Als ich es nämlich versuchte, denselben durch Auswaschen mit Wasser auf dem Filtrum rein zu erhalten, wurde er weiss und getrocknet und der Analyse unterworfen, lieferte er nur geringe Mengen von Phosphorsäure und einen bedeutenden Ueberschuss an Titansäure. Beim Auswaschen hatte er sich also nicht allein höher oxydirt, sondern es war dann auch aus dem wohl zunächst entstandenen Titanbioxydphosphat fast sämtliche Phosphorsäure weggewaschen worden.

Ebenso wenig konnte für den Niederschlag, der beim Versetzen von Ferrocyankalium mit dem Sulfat des Titansesquioxides gebildet wird, eine Formel aufgestellt werden, da er sich während des Auswaschens gleichfalls zersetzte, seine braungelbe Farbe bald in Grün umänderte, hierbei Cyanwasserstoff entwickelte, trübe durch's Filter ging, dann schleimig wurde und sich in diesem Zustande nicht mehr zu Boden setzte.

Viel beständiger erwies sich der aus Ferridecyankalium und Titansesquioxidsulfat entstandene Niederschlag. Er war zunächst gelbbraun, wurde dann grün und trocknete zu Stücken zusammen, welche zerrieben ein chromoxydgrünes Pulver lieferten.

Die aus der schwefelsauren und chlorwasserstoffsäuren Lösung des Titanmetalls in fester Form hergestellten Verbindungen lösen die am Anfange dieser Arbeit besprochenen Meinungsverschiedenheiten zwischen Wöhler und Weber. Sie scheinen mir aber auch gleichzeitig geeignet zu sein, die Ansichten über die Constitution der Titaneisensteine zu erklären, sowie einen kleinen Beitrag zur Frage über die Stellung des Titans in der Reihe der Elemente zu liefern.

Was zunächst die Zusammensetzung der Titaneisensteine betrifft, so existiren hierüber bekanntlich zwei verschiedene Ansichten, von denen die eine von Mosander, die andere von H. Rose herrührt.

„Mosander nahm nach seinen Versuchen an,“ sagt Rammelsberg darüber wörtlich in seiner Mineralchemie ¹⁾, „dass in allen (von ihm geprüften) Titaneisensteinen die Mengen der Titansäure und des Eisenoxyduls = 1 : 1 Molekül wären, der Rest des Eisens aber als Oxyd vorhanden sei. Da Eisenglanz und Titaneisen isomorph sind, so war das letztere: $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2 + n\text{Fe}_2\text{O}_3$ oder $\text{TiFeO}_3 + n\text{FeFeO}_3$, wodurch die Isomorphie des Ganzen mit den 2. Gliede erklärlich wurde.“ H. Rose behauptete nun, dass die Titaneisensteine gar kein Eisenoxydul und gar keine Titansäure enthalten, sondern nur aus Titansesquioxyd und Eisenoxyd bestehen, also $n\text{Fe}_2\text{O}_3 + m\text{Ti}_2\text{O}_3$ wären, deren analoge Zusammensetzung ihre Isomorphie bedingen. Beim Auflösen in Säuren setzen sich beide um: $\text{Ti}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2(\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2)$. Enthält ein Titaneisen $n\text{Fe}_2\text{O}_3$ gegen Ti_2O_3 , so gehen $n-1$ Moleküle des ersteren mit in Lösung. Die Gründe für diese Ansicht sind in Rammelsberg's Mineralchemie auseinander gesetzt.

Zur Klärung der Ansichten stellte Rammelsberg ²⁾ im Jahre 1858 eine Reihe von Versuchen an, welche ihn zu folgenden Resultaten führten: „Die verschiedenen Titaneisen liefern bei der Analyse der grossen Mehrzahl nach gleiche Moleküle Titansäure und Eisenoxydul,

¹⁾ Handbuch der Mineralchemie von Rammelsberg, 2. Aufl. 1875, S. 149 ff.

²⁾ Pogg. Ann. Bd. 104, S. 497 und Handbuch der Mineralchemie am erwähnten Orte.

aber nur wenige sind ausschliesslich FeTiO_3 . Die meisten enthalten ausserdem Eisenoxyd in grösserer oder geringer Menge. Allein ein kleiner Theil des Eisens in dem Titanat ist immer durch Mg ersetzt, ja es giebt ein Titaneisen (von Layton Farm), welches gleiche Moleküle FeTiO_3 und MgTiO_3 enthält. So lange man nun nicht die Magnesiumverbindung als Mg_2O_3 , Ti_2O_3 betrachten kann, was nicht thunlich erscheint,“ so schliesst er, „ist Mosander's Ansicht von der Natur des Titaneisens vorzuziehen.“

Trotz des Magnesiumgehaltes scheinen mir die in dieser Arbeit angeführten Untersuchungen, wenigstens für diejenigen Titaneisensteine, bei welchen die Menge des Magnesiums nicht zu bedeutend ist und so zu sagen als Verunreinigung angesehen werden kann, für die H. Rose'sche Ansicht zu sprechen, während das Titaneisen von Layton-Farm und ähnliche immerhin als $\text{FeTiO}_3 + \text{MgTiO}_3$ aufgesetzt werden mögen, dann aber auch eigentlich als neue Mineral-species zu betrachten wären.

Nach Scherer¹⁾ entsteht nämlich beim Auflösen des Pulvers von Titaneisen in Schwefelsäure eine dunkelblaue Lösung, die auf Zusatz von Wasser verschwindet, indem sich Titansäure abscheidet. Das künstlich dargestellte Titansesquioxysulfat ist in Bezug auf Farbe und Eigenschaften der schwefelsauren Lösung des Titaneisens vollständig gleich. Nach der H. Rose'schen Ansicht von der Constitution der Titaneisensteine erklärt sich die Entstehung einer violetten Lösung beim Behandeln des Titaneisens mit Schwefelsäure sehr einfach und leicht, bei der Mosander'schen Annahme ist zur Erklärung der Entstehung der violetten Lösung die Vorstellung nöthig, dass bei der Einwirkung von H_2SO_4 auf Titaneisen das Eisenoxydul zunächst reducirend auf die Titansäure einwirke, und so erst nach der Gleichung: $2\text{FeO} : 2\text{TiO}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ti}_2\text{O}_3$ Eisenoxyd und Titansesquioxyd gebildet werde, welche sich in der Schwefelsäure lösen. In der Lösung selbst findet aber mit der Zeit gerade der umgekehrte Reductionsprocess statt. Da in neuester Zeit Friedel und Guerin²⁾ das Titansesquioxyd dargestellt und die Isomorphie desselben mit den Elbaer Eisenglanzkrystallen bewiesen haben, so dürfte man sich jetzt wohl noch schwer Mosander's schlechter erklärbaren Ansicht anschliessen, wenn auch hierfür noch ein früher von Rammelsberg angestellter Versuch³⁾ zu sprechen scheint, nach welchem wasserfreier Eisenvitriol beim Erhitzen mit Titansäure ein blaues Pulver giebt, welches beim Auswaschen weiss wird, während die Auflösung Fe_2O_3 erhält.

1) Pogg. Ann. Bd. 64, S. 489.

2) Comptes rendus, 1876, Tome 82, Nr. 9.

3) Dessen Mineralchemie an oben erwähntem Orte.

Ich komme nun zu dem zweiten Punkte, die Stellung des Titans in der Reihe der Elemente betreffend.

Wenn man der Eigenschaften wegen, welche das Titan in den Bioxydverbindungen zeigt, dieses Element mit Recht zwischen Zinn und Silicium setzt, so gebührt dem Titan in den Sesquioxydverbindungen entschieden auch ein Platz in der Nähe des Al, Cr, Mn und besonders des Eisens. Es in dieser Oxydationsstufe dem Silicium an die Seite zu setzen, von dem ja auch Sesquioxydverbindungen bekannt sind, erscheint als nicht zulässig, da es nach den sonstigen Eigenschaften dieses Elementes als ganz unwahrscheinlich gelten muss, jemals wasserhaltige Sesquioxydverbindungen zu erhalten, welche ich beim Titan hergestellt habe. Es in die Nähe des Zinns zu stellen, ist fast ebenso gewagt, da ausser dem Zinnesquioxydhydrat bis jetzt noch nicht eine einzige andere dieser Zinnesquioxydverbindungen hergestellt werden können, ja dass die Existenz des Zinnesquioxydhydrats wohl selbst mehr oder weniger problematisch ist.

Wie ähnlich erscheint das Titan hingegen in den Sesquioxydverbindungen oben genannten Elementen? In dem Verhalten gegen Säuren schliesst es sich dem Aluminium am meisten an, weil es bei seiner Auflösung in HCl und H_2SO_4 auch sofort Sesquioxydverbindungen liefert. Das Sulfat kann in dem Verhalten beim Erhitzen mit dem entsprechenden Eisensalz verglichen werden, welches hierbei leicht eine unlösliche basische Verbindung abscheidet. Derselben Natur scheint auch der beim Kochen der schwefelsauren Titansesquioxydlösung zunächst entstehende schwarze Niederschlag zu sein. Auch das wasserhaltige Sesquichlorür gleicht in vieler Beziehung dem wasserhaltigen Eisenchlorid, die wasserfreie blauviolette Verbindung Ti_2Cl_6 , deren Entdeckung wir Ebelmen verdanken, hingegen den metallglänzenden violetten Blättchen des Chromchlorids: Cr_2Cl_6 . Auf die Isomorphie von Ti_2O_3 mit den Elbaer Eisenglanzkrystallen wurde schon hingewiesen. Eine Annäherung der Sesquioxydverbindungen an die Gruppe des Eisens, Mangans, des Chroms und Aluminiums ist daher wohl kaum noch in Abrede zu stellen.

Das Resultat der Arbeit möchte ich kurz in folgenden Sätzen zusammenfassen:

- 1) Beim Auflösen von metallischem Titan in Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure bilden sich Sesquioxydverbindungen; Fluorwasserstoffsäure oxydirt das Titan sofort zu Titanfluorid.
- 2) Das Verhalten der Auflösung der Titaneisensteine ist analog dem Verhalten des schwefelsauren Titansesquioxydes, was für die H. Rose'sche Ansicht spricht, dass die Titaneisen, wenigstens der Mehrzahl nach, isomorphe Mischungen von Ti_2O_3 und Fe_2O_3 sind.
- 3) Das Titan steht in den Bioxydverbindungen zwischen Zinn

und Silicium, gehört in den Sesquioxydverbindungen jedoch zur Gruppe des Eisens, Mangans, des Aluminiums und Chroms und nähert sich von diesen besonders dem Eisen.

492. E. Erlenmeyer: Mittheilungen.

(Eingegangen am 6. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

I. Ueber die Extraction der sog. löslichen Phosphorsäure aus den Superphosphaten.

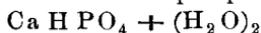
Im Interesse der Superphosphatfabriken glaube ich darauf aufmerksam machen zu sollen,

1) dass 1 Gewichtstheil saurer phosphorsaurer Kalk (dessen Zusammensetzung nach meiner Untersuchung¹⁾ durch die Formel



ausgedrückt ist) erst in 700 Gew.-Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur vollkommen löslich ist;

2) dass durch eine kleine Menge von Wasser ein grösserer oder geringerer Theil des genannten Salzes in freie Phosphorsäure und unlöslich sich abscheidendes Dicalciumphosphat



zersetzt wird.

Es darf daher die Extraction der Phosphorsäure auf dem Filter, welche Märker, Zeitschr. f. anal. Chemie 12 S. 275 als dasjenige Verfahren bezeichnet, das die richtigsten Resultate liefert, nur bei solchen Superphosphaten vorgenommen werden, welche — wie das von Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chemie 10 S. 309 untersuchte — ausser dem sauren phosphorsauren Kalk noch eine hinreichende Menge von freier Phosphorsäure enthalten, um die unter 2 angeführte Zersetzung zu verhindern.

Wendet man dieses Verfahren bei solchen Superphosphaten an, in welchen keine freie Phosphorsäure enthalten ist, so kann die Menge der als Dicalciumphosphat unlöslich werdenden Phosphorsäure bis zu 8 pCt. der in der Form von Monocalciumphosphat vorhanden gewesenen Säure ausmachen.

Auch die bisher angewendeten Digestionsmethoden²⁾ führen bei Superphosphaten der letztgenannten Art (ohne freie Phosphorsäure) nur dann zu richtigen Resultaten, wenn die zur Digestion verwendete Wassermenge mindestens das 700fache Gewicht des in dem Superphosphat enthaltenen sauren Phosphats beträgt.

¹⁾ Jahresbericht für Chemie 1857, 145.

²⁾ Vgl. Fresenius a. a. O. 305 und 306 u. Märker a. a. O. 277.