

Die vorliegende Untersuchung wurde in dem Heidelberger Universitätslaboratorium ausgeführt und bin ich Hrn. Geh. Rath Bunsen für die freigebige Ueberlassung des seltenen Materials zu grösstem Danke verpflichtet.

Darmstadt, 29. Oktober 1882.

489. A. Weller: Notiz über eine höhere Oxydationsstufe des Titans.

(Eingegangen am 1. November.)

Im Verlaufe der obigen Untersuchung beschäftigte ich mich auch mit der Darstellung und Analyse der höheren Oxydationsstufe des Titans, welche durch die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Titansäure entsteht. Es möge mir gestattet sein, einiges der allerdings noch unvollendeten Versuche hier mitzutheilen, da ich zur Zeit nicht in der Lage bin, dieselben weiterzuführen. Ich will zugleich bemerken, dass schon vor etwa einem halben Jahre A. Piccini einige vorläufige Angaben über denselben Gegenstand veröffentlicht hat¹⁾, die jedoch erst vor kurzem zu meiner Kenntniss gekommen sind.

Die höhere Oxydationsstufe des Titans wurde auf verschiedene Weise dargestellt: einmal durch Einwirkung von neutralem Wasserstoffsperoxyde auf reines, frisch gefälltes Titansäurehydrat in verschiedenen Verhältnissen, dann auch durch theilweise Fällung einer mit Wasserstoffsperoxyd versetzten, concentrirten Lösung von Titansäure mittelst Ammoniak. Die so erhaltenen, sehr gut ausgewaschenen Präparate besaßen eine gelbe Farbe und trockneten zu braungelben, hornartigen Stücken ein. Bei mässigem Erhitzen geht die Oxydationsstufe, unter Verlust von Wasser und Sauerstoff, in Titansäure über, in stärkeren Säuren löst sie sich leicht mit rothgelber Farbe auf. Diese Lösungen sind bei gewöhnlicher Temperatur recht beständig, insbesondere lässt sich die schwefelsaure Lösung unter der Luftpumpe sehr stark concentriren, ohne dabei eine bedeutende Zersetzung zu erleiden, selbst beim Kochen wird dieselbe erst nach längerer Zeit entfärbt. Dagegen zersetzt sich die salzsaure Lösung beim Kochen sehr leicht unter beträchtlicher Entwicklung von Chlor. Aether und andere indifferente Lösungsmittel, sowie eine grosse Anzahl von Metallsalzen sind ohne Einwirkung. Reducirende Mittel entfärben die Lösung natürlich sofort, ebenso verhalten sich im Ueberschusse zuge-

¹⁾ Atti della R. Accademia dei Lincei 1881—1882. Transunti Vol. VI, 180—181.

setzte Alkalien. Neutralisirt man die Lösung nur theilweise durch Alkali, so wird nicht Titansäure, sondern, wie oben angeführt, die gelbe, höhere Oxydationsstufe gefällt. Im Allgemeinen besitzt demnach dieser Körper die Eigenschaften eines Superoxyds, besonders erscheint derselbe in mancher Beziehung dem Cerbioxyde ähnlich.

Um das Verhältniss zwischen Titansäure und Sauerstoff in diesem Oxyde festzustellen, wurde eine unabgewogene Menge der noch feuchten Substanz durch concentrirte Salzsäure zersetzt und das entwickelte Chlor auf bekannte Weise jodometrisch bestimmt; in der nach der Destillation zurückbleibenden, farblosen Lösung wurde die Titansäure durch Ammoniak gefällt. Für die von verschiedenen Darstellungen herrührenden Präparate wurden auf diese Weise, stets nach mehreren unter einander gut stimmenden Analysen, auf je ein Molekül Titansäure 0.75, 0.61, 0.81, 0.86 Atome Sauerstoff gefunden. Die auf dem Wasserbade getrocknete Substanz ergab nur 0.58 Sauerstoff. Da das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd stets so weit ausgewaschen war, dass im Filtrate eine merkliche Reaktion nicht mehr erhalten wurde, und da man wohl annehmen darf, dass sich ein Theil der Titansäure der Oxydation entzogen, oder dass sich ein Theil der höheren Oxydationsstufe beim Auswaschen wieder zersetzt hat, so dürfte der Formel TiO_3 für diese Oxydationsstufe wohl einige Wahrscheinlichkeit beizulegen sein.

Piccini fand bei der Analyse desselben Körpers nur 4 Theile Sauerstoff auf 100 Theile Titansäure. Diese Differenz mag sowohl in der theilweise verschiedenen Darstellungsart, als auch in der verschiedenen analytischen Methode, deren eingehende Prüfung vom Verfasser noch in Aussicht gestellt ist, ihren Grund haben. Im Uebrigen stimmen die Angaben Piccini's mit meinen Beobachtungen fast völlig überein.

Darmstadt, 29. Oktober 1882.

490. O. Pavel: Ueber Nitrososulfide und Nitrosocyanide.

(Eingegangen am 3. November.)

I. Nitrososulfide der ersten Reihe.

Die durch Einwirkung von Eisenvitrol auf ein Gemenge von Schwefelalkali und salpetrigsaurem Salz sich bildenden Nitrososulfide enthalten, wie ich früher nachgewiesen habe¹⁾, und wie von Rosenberg bestätigt wurde²⁾, immer ein Alkalimetall.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1410, 1879.

²⁾ ibidem XII, 1715; Rosenberg fand im Kaliumsalz 8.23 pCt. Kalium. Vgl. auch S. 1948.