

erhielt ich auch aus der Mutterlauge bei einer Bereitung einen Körper, der sehr leicht löslich in Alkohol war und daraus beim Verdünnen mit Wasser und freiwilligem Verdunsten in schönen, wohl ausgebildeten, farblosen, rhombischen Blättern krystallisirte und bei 157 bis 158^o C. schmolz. Der Körper war ziemlich leicht löslich in Wasser, besonders beim Erhitzen. Ich habe jedoch noch nicht ein für nähere Untersuchung hinlängliches Material unter den Händen gehabt.

Upsala, Universitätslaboratorium, März 1884.

185. Otto Freiherr v. d. Pfordten: Untersuchungen über das Titan.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem chem. Laborat. d. kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 28. März.)

Beständige und gut charakterisirte Verbindungen des Titans, welche dessen niederster Oxydationsstufe, dem Monoxyd, entsprechen, sind bisher nicht mit Sicherheit erhalten worden. Friedel und Guérin¹⁾ haben das Chlorid von der Formel $TiCl_2$ dargestellt; doch beschreiben sie es als einen äusserst schwierig rein zu erhaltenden und durch Luft und Feuchtigkeit sehr veränderlichen Körper. Wöhler²⁾ glaubte durch Auflösen des Titans in Salzsäure und Fällung mit Ammoniak das entsprechende Hydroxyd bekommen zu haben; dagegen gaben später Weber,³⁾ Rammelsberg⁴⁾ und Glatzel⁵⁾ an, dass beim Auflösen des Titans keine Monoxyd-, sondern Sesquioxidverbindungen entstehen. Es ist mir nun gelungen, eine Verbindung des zweiwerthigen Titans darzustellen, welche rein erhalten werden kann und einen hohen Grad von Beständigkeit zeigt.

Titanmonosulfid: TiS .

Man erhält dieses neue Sulfid aus dem schon bekannten der Titansäure entsprechenden Sulfid TiS_2 . Ebelmen⁶⁾ stellte letzteres durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Titanchloriddampf bei höherer Temperatur dar. Man kann es auf diesem Wege durch Ver-

1) Ann. chim. phys. [5] 8, 24.

2) Ann. Chem. Pharm. 73, 49.

3) Poggend. Annal. 120, 290.

4) Jahresbericht für 1874, 280.

5) Diese Berichte IX, 1829.

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

zögerung der Reaktion auch in kleinen Krystallen erhalten. Ebelmen's Angaben über den Körper stehen im Widerspruch zu älteren H. Rose's, der Schwefelkohlenstoffdampf auf glühende Titansäure wirken liess. Durch eingehende Untersuchung der Titansulfide hoffe ich die Gründe dieser verschiedenen Resultate aufklären zu können. Reducirt man nun das nach Ebelmen erhaltene gelbe Titansulfid in einem Strom trockenen und sauerstofffreien Wasserstoffs, so erhält man das Monosulfid TiS . Jede Spur von Sauerstoff verhindert die Gewinnung desselben. Das neue Sulfid ist schwarz und unterscheidet sich von dem gelben (TiS_2) ausserdem auch durch seine Unlöslichkeit in Alkalilauge, wodurch letzteres leicht zersetzt wird. Da es sich auch in Salpetersäure und Salpetersalzsäure schwierig zu lösen scheint, so schmolz ich es zur Analyse mit Soda und Salpeter. Das genauere Studium der Eigenschaften dieses Körpers wird mich demnächst beschäftigen.

Reduktion der Titansäure.

Während die Reduktion des Titandisulfids durch reinen Wasserstoff verhältnissmässig leicht erfolgt, gehört die entsprechende der Säure wohl zu den schwierigsten der anorganischen Chemie. Ebelmen¹⁾ hat auf diesem Wege einen schwarzen Körper erhalten; der Gewichtsverlust entsprach ungefähr einer Reduktion zu Sesquioxid, doch war die Ueberführung der Titansäure in dieses Oxyd noch nicht vollständig. In der Literatur fand ich keine Angabe, dass dieser Versuch mit Erfolg wiederholt worden wäre. Mir ist es bei zahlreichen Versuchen nicht gelungen, das Sesquioxid so darzustellen: bei niedriger Temperatur, oder wenn der Wasserstoff nicht absolut trocken ist, wird die Titansäure kaum angegriffen. Aber auch nach mehrstündigem Erhitzen in einem Platinrohr auf dem Verbrennungssofen erhielt ich als Endprodukt nur das tiefindigoblaue Oxyd Ti_3O_5 . Dieses ist schon von Deville²⁾ durch Erhitzen von Titansäure mit Salzsäure in einer reducirenden Atmosphäre krystallisirt erhalten worden. Friedel und Guérin³⁾ haben auf diese Weise in einem Porzellanrohr, das im Kohlenfeuer erhitzt war, nur eine graublaue Masse erhalten, die beträchtlich mehr Sauerstoff enthielt, als für Ti_3O_5 berechnet ist. Da ich dieses Oxyd mit reinem Wasserstoff in amorphem Zustand bekam, so wirkt in diesem Fall die Salzsäure wohl nur als Krystallisationsmittel. Wahrscheinlich ist zur Erreichung einer noch weitergehenden Reduktion eine sehr hohe Temperatur nöthig; die Mittel, solche zu er-

¹⁾ Ann. chim. phys. [3] 20, 394.

²⁾ Comptes rend. 53, 163.

³⁾ l. c.

zeugen, standen ja Ebelmen¹⁾ auch zu anderen Untersuchungen zu Gebote.

Gelegentlich der Reindarstellung grösserer Mengen von Titansäure, welche mir zu diesen Versuchen nöthig war, beobachtete ich das Auftreten derselben in einer besonderen Form.

Gallertartige Modification der Titansäure.

Nach den vielen Analogien der Titan- und Siliciumverbindungen war es 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,²⁾ der eine solche Gallerte einmal zufällig erhalten hat. Man kann sie stets darstellen, wenn man Titansäure mit Kaliumcarbonat schmilzt, die Schmelze bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Wasser wäscht und alsdann die Masse mit wenig concentrirter, etwa 36procentiger, Salzsäure versetzt 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 mit Wasser auf dem Filter 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 im Vergleich mit den bekannten Hydraten der Titansäure, sollen mich später beschäftigen.

Nachdem ich diese Erscheinung öfters beobachtet, fand ich zufällig eine Angabe H. Rose's,³⁾ welcher schon in seiner ersten Abhandlung über Titan erwähnt, er habe manchmal eine solche Gelatina 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 liess. Es konnte nämlich 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 Flussssäure abgedampft, um jede Spur Kieselsäure mit Sicherheit zu entfernen. Die Flussssäure war aus einer Platinretorte destillirt und hinterliess 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

¹⁾ Ann. chim. phys. [3] 33, 35.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 123, 351.

³⁾ Gilb. Annal. 73, 76 (1823).

trat die Bildung einer Gallerte ein, womit bewiesen ist, dass das Titansäure- wie das Kieselsäurehydrat in einer gallertartigen Modification aufzutreten vermag.

Diese Untersuchungen wurden in der Absicht begonnen, einen Weg zur Bestimmung des Atomgewichts des Titans zu finden, welcher mehr Garantien für die Richtigkeit der Resultate böte, als die bisher eingeschlagenen. Inzwischen sind von T. E. Thorpe¹⁾ Atomgewichtsbestimmungen des Titans veröffentlicht und fernere in Aussicht gestellt worden. Wie ich glaube, würde die Reduktion des Disulfids zum Monosulfid, bei welcher ein Verlust von 28.5 pCt. Schwefel stattfindet, verbunden mit der Oxydation beider Körper zu Titansäure eine passende Methode darbieten, deren Anwendung zu Atomgewichtsbestimmungen ich mir vorbehalten möchte.

Nachdem es sich beim Titan gezeigt hat, dass das Sulfid nicht nur viel leichter, sondern auch weiter reducirt wird, als die Titansäure, da bei ersterem das Monosulfid, bei letzterer im günstigsten Falle das Sesquioxid entsteht, gewinnen die Schwefelverbindungen dieser Gruppe überhaupt mehr Interesse, als man ihnen bisher schenkte. Vielleicht bieten sie den Weg dar, um auch bei den anderen hierher gehörigen Elementen zu niederen Oxydationsstufen zu gelangen; das Siliciumsulfid ist noch nicht auf sein Verhalten gegen Wasserstoff, die Sulfide des Zirkoniums und Thoriums überhaupt noch ungenügend untersucht worden. Besonders möchte ich auf die Schwefelverbindungen des Ceriums aufmerksam machen, über welche wir Angaben von Mosander²⁾ und Beringer³⁾ besitzen. Die des ersteren Forschers datiren vor der Auffindung des Lanthans und Didyms, die wir ihm verdanken; die des letzteren wenige Jahre nach dieser Entdeckung. Verschiedene Angaben Mosander's, bezüglich deren ich auf das Original verweise, lassen es als nicht unwahrscheinlich erscheinen, dass er das Disulfid des Ceriums, wenn auch in unreinem Zustand, unter den Händen gehabt hat. Sein aus Ceroxid durch Glühen mit Hepar dargestelltes Schwefelcerium besitzt wenigstens verschiedene Eigenschaften, die darauf hinzuweisen scheinen, dass es nicht das Sesquisulfid war. Gelänge es in der That, auf diesem Weg eine Schwefelverbindung des vierwerthigen Ceriums zu erhalten, so wäre damit ein neuer Beweis für die Zugehörigkeit desselben zu dieser Gruppe von Elementen geliefert.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 3014.

²⁾ Poggend. Annal. 11, 412 (1827).

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 42, 134 (1842).