

173. Arnold Reissert: Bemerkung.

(Eingegangen am 15. März.)

Die vorstehenden Arbeiten des Hrn. Anschütz veranlassen mich zu der Bemerkung, dass ich seit längerer Zeit mit der Untersuchung von Verbindungen beschäftigt bin, welche eine analoge Constitution besitzen, wie die von Hrn. Anschütz studirten Körper. Die Resultate dieser meiner Arbeit werden in allernächster Zeit veröffentlicht werden.

174. Reinhard F. Wagner: Ueber das Titanchlorid und die Titansäure.

(Eingegangen am 15. März.)

Das passendste Ausgangsmaterial für Untersuchungen über das Titan ist ohne Zweifel das Titanchlorid, seitdem dasselbe käuflich zu haben ist. Das rohe Präparat hat stets eine gelbliche oder grünliche Farbe. Die erstere wird in der Regel durch Eisenchlorid, die letztere durch Chlor, oder auch, wie es sich herausstellte, durch gewisse Zersetzungsproducte des Titanchlorides verursacht, welche durch die Einwirkung von Feuchtigkeit entstehen. Dass Vanadinoxchlorid ebenfalls eine Gelbfärbung bedingen kann, hat neuerdings von der Pfordten¹⁾ nachgewiesen. In den von mir dargestellten oder aus chemischen Fabriken bezogenen Präparaten habe ich jedoch nur in einem Falle etwas Zinnchlorid, sonst ausser Eisen keine fremden Elemente entdecken können.

Chlor, Salzsäure und Eisenchlorid zu entfernen, gelingt schon durch ein- oder zweimalige langsame Destillation über Natriumamalgam. Um auch ganz geringe Mengen sonst noch möglicher Verunreinigungen (Siliciumchlorid, Zirkoniumchlorid u. s. w.) zu beseitigen, unterwarf ich die Präparate stets einer mindestens dreimaligen fractionirten Destillation. Die letzte mittlere Fraction enthielt dann auch keine Zersetzungsproducte des Titanchlorids (Oxychloride) mehr. Dieselben bleiben in dem Destillationsgefäß zurück, wenn man einen angemessenen Rückstand in dem letzteren lässt.

¹⁾ Ann. Chem. 237, 202 (1886).

Durch Eintropfen von Titanchlorid in Wasser lässt sich keine klare Lösung erzielen. Spritzt man aber Wasser in kleinen Portionen in das Chlorid hinein, indem man hiernach stets umschüttelt, so erhält man unter Entweichen von Salzsäure und Titanchlorid zuerst feste Zersetzungsproducte, dann eine grünlichgelbe, sehr zähe Flüssigkeit, endlich eine farblose Lösung, welche trotz der starken bei dieser Einwirkung eingetretenen Erhitzung völlig klar ist und das Verhalten von α -Titansäure (normaler oder Orthotitansäure) zeigt.

Das aus einer klaren Lösung in Salzsäure oder Schwefelsäure kalt gefällte und kalt ausgewaschene Orthotitansäurehydrat liefert nach dem Absaugen an der Luftpumpe beim Trocknen an der Luft, beziehungsweise in mässiger Wärme nicht bloß weisses, sondern je nach der Behandlung auch grünes und weiterhin braunes bis schwarzes Hydrat, welches letztere schliesslich aus jedem Orthohydrat entsteht. Selbst das ganz dunkle Hydrat zeigt noch die der Orthotitansäure eigenthümliche Feuererscheinung. Unmittelbar nach dieser hat die Titansäure röthliche oder rothgelbe Farbe.

Erhitzt man noch genügend feuchtes, noch nicht hart und spröde gewordenes Orthotitansäurehydrat in einem Platintiegel in derselben Weise, wie dies bei der Verbrennung nasser Filter mit Niederschlägen geschieht, so vollzieht sich ein merkwürdiger Farbenwechsel an der Substanz, welcher auf der schnellen Aufeinanderfolge der verschiedenen Zustände der Titansäure beruht. Das Verglimmen findet dann in weniger lebhafter Weise Statt, weil es sich nicht auf ein Mal durch die ganze Masse zu erstrecken vermag.

Durch vorsichtiges Erhitzen kann man der Titansäure, an welcher sich die Glüherscheinung vollzogen hat, eine immer hellere Färbung verleihen, bis sie fast ganz weiss geworden ist. Dieses weisse Oxyd erscheint heiss noch immer zitronengelb, was mit Rücksicht auf das Verhalten der Metatitansäure bemerkenswerth ist, für welche man diese Färbung als charakteristisch ansah. Beim fortgesetzten Erhitzen wird die Titansäure mehr und mehr bräunlich. Ein zerstoßenem gewöhnlichen Rutil äusserst ähnliches Product kann man aus dem durchscheinenden grünen Hydrat erhalten.

Die Titansäure hat keinen Glanz und behält sehr lange weisse Farbe, wenn sie in noch feuchtem Zustande hoher Temperatur ausgesetzt wird. Solche erdige Titansäure nimmt nur durch andauerndes heftiges Glühen etwas Glanz und Durchscheinheit an.

Das durch Kochen gefällte Metatitansäurehydrat zeigt nach Rose¹⁾ keine Feuererscheinung und bleibt beim Glühen weiss. Das letztere ist nicht ganz richtig; Metatitansäure kann vielmehr schon durch

¹⁾ Pogg. Ann. 61, 507 (1844).

viertelstündiges Glühen eine bräunliche Farbe erlangen. Dieselbe ist ziemlich hell und wird selbst durch anhaltendes Glühen kaum dunkler.

Lässt man Orthotitansäurehydrat längere Zeit unter Wasser stehen, so verwandelt es sich zum Theil in Metatitansäurehydrat. Dasselbe ist der Fall, wenn man Orthohydrat mit kaltem, noch mehr, wenn man es mit heissem Wasser auswäscht. Wird solche Titansäure ge-
glüht, so nimmt sie theilweise oder ganz eine graue oder bläulich-
graue Farbe an. Manchmal ist auch ein mehr grünlicher Ton zu
bemerken.

Die Wahrnehmung, dass die bei den Analysen erhaltene Titan-
säure oft kein einheitliches Aussehen zeigt, veranlasste mich, das
Verhalten der letzteren beim Trocknen und Glühen zu untersuchen.
Nachdem sich hierbei herausgestellt hat, dass das Titandioxyd selbst
durch geringfügige Unterschiede in der Behandlung verschiedene Fär-
bungen annehmen kann, ist jener auffallende Umstand, an dem man
zunächst Anstoss nehmen musste, erklärlich und unbedenklich geworden.
Die Färbungen, welche ich an dem Titandioxyd hervorgebracht habe,
sind diejenigen, welche am Rutil, Anatas und Brookit vorkommen.
Die Färbungen dieser Mineralien brauchen daher nicht unbedingt von
Beimengungen niederer Oxyde des Titans oder von Oxyden fremder
Elemente herzurühren.

Leipzig, im Februar 1888.

**175. Ferd. Evers: Ueber die aus Dinaphtylsulfoharnstoff
durch Addition von Alkylhaloïden entstehenden Basen und deren
Umsetzungsproducte.**

[Aus dem I. Chem. Universitäts-Laboratorium zu Berlin No. DCCIV.]

(Eingegangen am 13. März.)

Durch die Untersuchungen von Bernthsen und Klinger¹⁾,
W. Will²⁾ und Rathke³⁾, welche im Anschlusse an die von Claus
im Jahre 1874⁴⁾ veröffentlichten Arbeiten über die durch Addition
von Jodäthyl und Jodmethyl zu Sulfoharnstoff entstehenden Verbin-

¹⁾ Diese Berichte XI, 492; XII, 574; XV, 566.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1485; XV, 338.

³⁾ Diese Berichte XIV, 1774.

⁴⁾ Diese Berichte VII, 235, und später: diese Berichte VIII, 41; Ann.
Chem. Pharm. 179, 145.