

vollständig abgedampft war. Zuerst schied sich eine kleine Menge Tetrabromdinitrobenzol aus, später aber rhombische Blätter, welche das Hauptproduct zu bilden schienen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolzen sie constant bei  $165^{\circ}$ . In der That kommt also dieser Substanz die von uns aus den Analysen berechnete Formel zu.

Der Körper ist ziemlich beständig, er kann aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln umkrystallisirt werden, ohne dass Zersetzung stattfindet. Methylalkohol aber, sowie ein Gemisch von Methyl und Aethylalkohol bewirken langsam eine theilweise Zersetzung in die beiden Componenten.

Wir beabsichtigen, uns mit dem weiteren Studium dieses Körpers zu beschäftigen und die Darstellung von Additionsproducten des Triresp. Tetrabromdinitrobenzols, von denen mehrere schon in Angriff genommen worden sind, zu versuchen.

Harvard University. Cambridge, Mass., U.S.A., den 16. April 1888.

### 310. Theodor Koenig und Otto von der Pfordten: Untersuchungen über das Titan.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 16. Mai.)

In seinen »Untersuchungen über das Titan« hat der Eine von uns<sup>1)</sup> die Beobachtung mitgetheilt, dass sich durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Titanchlorid ein fester Körper bildet, welcher sich in überschüssiger Salzsäure auflöst. Nachdem in letzter Zeit bei dem derselben natürlichen Gruppe wie Titan angehörigen Zinn eine Verbindung von Zinnchlorid mit Chlorwasserstoff erhalten und als der Platinchloridchlorwasserstoffsäure analog erkannt worden war<sup>2)</sup>, erschien es von Interesse zu untersuchen, ob auch das Titan eine solche Verbindung zu bilden im Stande sei; und es lag die Vermuthung nahe, dass dieselbe in jenem festen Körper vorläge. Aus diesem Grunde nahmen wir das Studium der Einwirkung von Salzsäure auf Titanchlorid schon vor einem Jahre wieder auf, und veröffentlichen die Resultate jetzt, obwohl noch weitere Versuche über

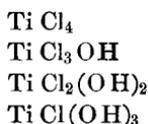
<sup>1)</sup> von der Pfordten, Annalen der Chem. 237, 206.

<sup>2)</sup> R. Engel, diese Berichte XIX, 661 R.; H. Seubert, diese Berichte XX, 793.

Titan im Anschluss daran im Gange sind. Dazu veranlasst uns eine Notiz von Reinhard F. Wagner<sup>1)</sup> über Titansäure und Titanchlorid, welcher demnach ebenfalls sich mit Titan zu beschäftigen begonnen hat. Unsere Versuche haben zu ganz unerwarteten Ergebnissen geführt. Man erhält nämlich keine Verbindung von Titanchlorid mit Chlorwasserstoff, und eine solche scheint überhaupt nicht beständig zu sein. Gasförmige trockene Salzsäure wirkt auf Titanchlorid gar nicht ein; auch beim Hindurchleiten solcher durch eine ätherische oder alkoholische Lösung von Titanchlorid wird kein Körper erhalten, der mehr Chlor enthielte als dieses. Bei Gegenwart von Wasser aber, d. h., wenn man mit concentrirter Salzsäure arbeitet, wirkt nur das Wasser ein und man erhält unter Entweichen von Chlorwasserstoff Verbindungen, welche weniger Chlor als das Titanchlorid und an Stelle des Chlors Sauerstoff oder Hydroxylgruppen enthalten. Man kann also sagen, dass die concentrirte Salzsäure in diesem Falle wie ein in seiner Wirkung geschwächtes Wasser wirkt; der gelöste Chlorwasserstoff hindert nur den völligen Austritt des Chlors, wie er bei Einwirkung von reinem Wasser mit grosser Heftigkeit statthat.

Die entstehenden Körper besitzen leider sehr mangelhaft ausgeprägte physikalische Eigenschaften, zeigen keine Krystallisationsfähigkeit und über ihre Moleculargrösse kann mit Bestimmtheit nichts ausgesagt werden. Es ist möglich, dass dieselben in Wirklichkeit complicirte Anhydride darstellen, welche durch Zusammentritt mehrerer Moleküle entstanden gedacht werden können. Da wir jedoch Kriterien für diese Verhältnisse noch nicht besitzen, so erscheint es zweckmässiger diesen Körpern die einfachsten der Analyse entsprechenden Formeln zu geben, wie man dies in der anorganischen Chemie bei unbekannter Moleculargrösse zu thun pflegt.

Dann kann man am ungezwungensten annehmen, dass Chlor darin durch Hydroxylgruppen ersetzt ist, so dass wir die Körper mit Titanchlorid in folgender Tabelle zusammenstellen können:

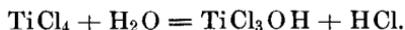


und demgemäss als Chloride der Titansäure bezeichnen.

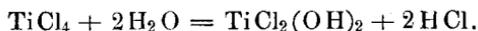
Das Trichlorid der Titansäure  $\text{TiCl}_3 \text{ OH}$  wird leicht erhalten, wenn man die für seine Bildung berechneten Mengen Titanchlorid und Salzsäure auf einander einwirken lässt. Beim Zusammenbringen beider Flüssigkeiten muss man die grösste Vorsicht beobachten, da die Vereinigung unter äusserst heftiger Reaction vor sich

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 960.

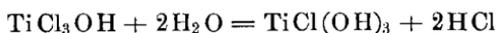
geht. Nimmt man nur so viel Salzsäure, dass ihr Wassergehalt ein Molekül auf ein Molekül Titanchlorid beträgt, so vereinigen sich beide Flüssigkeiten zu einem festen Körper, dem Trichlorid, nach der Gleichung



Fügt man zu Titanchlorid allmählich concentrirte Salzsäure, so entsteht das Dichlorid  $\text{TiCl}_2(\text{OH})_2$  und dieses löst sich in der überschüssigen Salzsäure auf. Derselbe Körper entsteht aber auch, wenn man so wenig Salzsäure anwendet, dass noch etwas Titanchlorid, das sich durch Rauchen an der Luft kennzeichnet, unangegriffen bleibt. Auch wird er, wie später gezeigt wird, bei Einwirkung von möglichst wenig Wasser erhalten.



Sowohl das Tri- als das Dichlorid der Titansäure zerfließen an der Luft und bilden mit dem Wasserdampf das Monochlorid  $\text{TiCl}(\text{OH})_3$  unter gleichzeitigem Freiwerden von Salzsäuregas, welcher Vorgang in folgenden Gleichungen seinen Ausdruck findet:



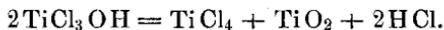
Das Monochlorid verändert sich an der Luft nicht weiter. Erwärmt man es aber wochenlang auf dem Wasserbad, so dass der Wasserdampf zutreten kann, so verliert es reichlich Salzsäuregas.

Ist diese Reaction beendigt, so ist jedoch nicht, wie erwartet werden konnte, alles Chlor ausgetreten, und  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  resp.  $\text{TiO}_3\text{H}_2$  entstanden, sondern ein Theil des Chlors ist noch in der Verbindung. Dieselbe ist in Wasser unlöslich. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure kann ihr das Chlor nicht entzogen werden, wohl aber beim Schmelzen mit Alkalicarbonat. Es ist also jedenfalls nicht in Form eines der eben beschriebenen Körper vorhanden, die sämmtlich in Wasser löslich sind. Die analytischen Zahlen geben keinen Aufschluss über die Zusammensetzung. Titan steht zu Chlor im Verhältniss wie 3 zu 2, so dass sich die gefundenen Werthe durch die Formel  $\text{Ti}_3\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_2$  ausdrücken lassen. Wahrscheinlicher ist jedoch die Gegenwart eines Oxychlorides zu vermuthen, wie Troost und Hautefeuille<sup>1)</sup> ein solches von der Formel  $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$  dargestellt haben, gemengt mit wasserhaltiger Titansäure.

Die Entstehungsweise und die sonstigen Eigenschaften dieser drei Chloride berechtigen zu der Annahme, dass ihnen die gegebene Constitution zukommt und dass sie nicht etwa als Verbindungen der Titansäure mit Salzsäure aufzufassen sind.

<sup>1)</sup> Gmelin-Kraut II, 2, 20.

Für den Körper  $\text{TiCl}_3\text{OH}$  wäre als andere Formel nur noch  $\text{Ti}_2\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$  denkbar, was von vornherein ganz unwahrscheinlich ist. Er zersetzt sich ferner, in einem Strom von trockenem Salzsäuregas geglüht, unter der Bildung von Titanchlorid, nach der Gleichung:



Dieselbe Zersetzung erleidet er beim Glühen an der Luft und im Wasserstoffstrom, im letzteren Falle abgesehen von der reducirenden Wirkung des Wasserstoffs.

Die Verbindung  $\text{TiCl}_2(\text{OH})_2$  könnte man sich auch als  $\text{TiO}_2 + 2\text{HCl}$  denken, doch ist alsdann der Uebergang in  $\text{TiCl}(\text{OH})_3$ , welches sonst nur als  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  betrachtet werden könnte, jedenfalls viel unwahrscheinlicher, als bei unserer Annahme.

Dieser letztere Körper endlich,  $\text{TiCl}(\text{OH})_3$ , verliert nicht einmal auf dem Wasserbade alles Chlor, sondern es hinterbleibt ein Oxychlorid resp. Chlor, gebunden in Form einer in Wasser unlöslichen Verbindung. Dies erklärt sich leicht aus partieller Zersetzung von  $\text{TiCl}(\text{OH})_3$ , wo noch ein Chlor mit Titan verbunden ist; während  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  doch leicht alles Wasser und den Chlorwasserstoff verlieren müsste.

### Trichlorid der Titansäure, $\text{Ti} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_3 \\ \text{O} \text{H} \end{smallmatrix}$ .

Die Darstellung dieser Verbindung bietet keine besonderen Schwierigkeiten. Nach der bereits oben angegebenen Weise trägt man ganz allmählich Titanchlorid, z. B. 15 g unter Umrühren in 2,2 ccm 36 pCt. Salzsäure. Es entsteht momentan unter starkem Aufblähen eine feste Verbindung, welche möglichst rasch im Vacuum untergebracht werden muss. Nach einigen Tagen ist der Körper von anhängendem Chlorwasserstoff befreit. Er stellt alsdann eine gelbe, lockere Masse dar, welche in Wasser und Alkohol unter starkem Zischen leicht löslich ist. Mit absolutem Aether behandelt, tritt unter ebenfalls heftiger Reaction zuerst Lösung ein; ein weiterer Zusatz desselben bewirkt aber die Ausscheidung eines weissen Körpers. An der Luft zerfließt derselbe sofort, infolge dessen es nicht gelungen ist, ihn zu isoliren. Wasserhaltiger Aether bewirkt Lösung, ein grösserer Zusatz desselben aber keine Fällung. Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Wasser geht das Titan quantitativ in dasselbe über und ist das Verhältniss in dieser Lösung ebenfalls  $1\text{Ti} : 3\text{Cl}$ .

Die wässrige Lösung ist ziemlich beständig, erst bei längerem Kochen scheidet sich Titansäure ab. Trocken erhitzt, findet unter starkem Aufblähen Zersetzung zu Titansäure und Titanchlorid statt, ebenso in einem Strom von Chlorwasserstoff und Wasserstoff. An der Luft zieht der Körper begierig Wasser an und zerfließt.

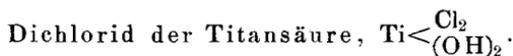
Wegen der heftigen Reaction, mit welcher sich das Trichlorid der Titansäure in Wasser löst und dem dadurch bedingten theilweisen Entweichen von Salzsäuregas wurden die Analysen in der Weise ausgeführt, dass das Wägeröhrchen, welches die abgewogene Substanz enthielt, unter dem für die Fällung der Titansäure bestimmten ammoniakhaltigen Wasser geöffnet wurde.

Die Zahlen der Analysen sind folgende:

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
Ti	27.99	28.27	27.95	27.96	27.99 pCt.
Cl	62.09	61.36	61.88	62.21	62.01 »

Das Verhältniss von Titan zu Chlor in den vier Analysen ist:

I.	II.	III.	IV.
1 : 2.93	1 : 2.99	1 : 3.00	1 : 2.99



Dasselbe wurde auf verschiedene Weise erhalten:

1. Nach der bereits oben erwähnten Methode, nämlich durch Eintragen von Titanchlorid in Salzsäure, so dass ein geringer Ueberschuss der letzteren vorhanden ist. Es entsteht ein dicker Syrup, welcher nach circa vierwöchentlichem Stehen zu einer festen Masse, dem Dichlorid eindunstet.

2. Analog der Darstellung des Trichlorids der Titansäure durch Einwirkung von Titanchlorid, z. B. 15 g auf eine berechnete Menge 36 pCt. Salzsäure (4.43 ccm), so dass zwei Moleküle Wasser auf ein Molekül Titanchlorid reagiren. Unter blasigem Auftreiben entsteht auf diese Weise sofort die feste Verbindung in äusserst voluminöser Form. Die Oberfläche der Blasen hat ein glänzendes Aussehen.

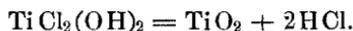
3. Durch Eintragen von Titanchlorid in nicht überschüssiges gekühltes Wasser.

Zu diesem Zweck wurde in Wasser, welches durch Eis abgekühlt wurde, tropfenweise Titanchlorid eingetragen. Anfangs trat Vereinigung unter starkem Zischen ein, bei weiterem Zusatz von Titanchlorid mässigte sich die Reaction. Die Tropfen von Titanchlorid verschwanden immer langsamer. Schliesslich schwammen dieselben eine Zeit lang auf der Flüssigkeit, sanken dann unter und lösten sich nur noch sehr schwierig. Der letzten Tropfen Titanchlorid, welcher nicht mehr in Lösung ging, wurde wieder entfernt. Auf diese Weise wurde eine klare Lösung erhalten, welche im Vacuum nach zweimonatlichem Stehen eine feste compacte Masse hinterliess, deren Analyse dieselbe ebenfalls als das Dichlorid der Titansäure erwies.

Nach einer Angabe von Demoly<sup>1)</sup> soll auf diese Weise eine Verbindung  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  resultiren, was demnach wohl auf einem Irrthume beruht.

Die Reindarstellung des Dichlorids ist sehr erschwert durch seinen hygroskopischen Charakter und der hierdurch bedingten Zersetzung. Lässt man dasselbe auch nur kurze Zeit mit der Luft in Berührung, so entweicht Chlorwasserstoff und die Verbindung wird feucht; ja selbst im Exsiccator über Schwefelsäure zerfließt sie allmählich, ist daher nur im Vacuum zu erhalten. Infolge dieser Eigenschaft erhält man stets Körper, welche noch Wasser einschliessen.

Dasselbe bildet eine sehr voluminöse, gelbe Masse, wenn es aus den berechneten Mengen Titanchlorid entstanden, oder es ist glasartig, wenn es durch Verdunsten der Lösung von Titanchlorid in Salzsäure resultirte. Löslich ist es in Alkohol, ebenso in Aether. Aus letzterer Lösung wird auf Zusatz von viel absolutem Aether ein weisser Körper ausgefällt. Die Lösung in Wasser, welche ruhig von statten geht, scheidet beim Kochen sofort Titansäure ab. Eine gleich rasche Zersetzung in Titansäure und Salzsäure erfährt die Verbindung beim starken Erhitzen in trockenem Zustande, nach der Gleichung:



Analysen:

Dargestellt nach der 1. Methode:

	Berechnet		Gefunden				
	für $\text{Cl}_2(\text{OH})_2$	für $\text{TiCl}_2(\text{OH})_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	I.	II.	III.	IV.	V.
Ti	31.37	26.66 pCt.	26.56	25.98	27.68	26.27	26.82 pCt.
Cl	46.40	39.44 »	39.82	36.34	39.55	39.10	39.62 »

Das Verhältniss von Titan zu Chlor:

I.	II.	III.	IV.	V.
1 : 2.02	1 : 2.07	1 : 1.93	1 : 2.01	1 : 1.99.

Dargestellt nach der 2. Methode:

	I.	II.	III.
Ti	28.93	28.00	27.95 pCt.
Cl	45.74	42.13	42.07 »

Das Verhältniss von Titan zu Chlor:

I.	II.	III.
1 : 2.20	1 : 2.03	1 : 2.03.

<sup>1)</sup> Gmelin-Kraut II, 2, 26.

Dargestellt nach der 3. Methode:

	I.	II.
Ti	26.84	26.84 pCt.
Cl	39.70	39.70 »

Das Verhältniss von Titan zu Chlor:

I.	II.
1 : 1.99	1 : 1.99

Die Mehrzahl der analysirten Körper schliesst demnach annähernd  $1\frac{1}{2}$  Molekül Wasser ein. In einer Portion wurde das Wasser bestimmt und folgendes Resultat erhalten:

Für den Körper  $\text{TiCl}_2(\text{CH})_2 + 1\frac{1}{2}$  Molekül Wasser ist:

	Berechnet	Gefunden
$\text{TiO}_2$	44.44	44.74 pCt.
HCl	40.55	40.81 »
$\text{H}_2\text{O}$	15.00	16.01 »

Monochlorid der Titansäure,  $\text{Ti} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{OH}_3$ .

Dasselbe wird sowohl aus dem Tri- als dem Dichlorid der Titansäure erhalten, wenn man diese Körper längere Zeit bei Zimmer-temperatur der Einwirkung des Wasserdampfes an der Luft aussetzt.

Unter Entweichen von Salzsäuregas zerfliessen beide Verbindungen zuerst, gehen dann nach ungefähr einem Monat wieder in feste Form über. Dasselbe stellt aber noch nicht die wasserfreie Verbindung dar, sondern enthält noch wechselnde Mengen Wasser. Im Exsiccator über Schwefelsäure enthält es nach zweimonatlichem Liegen noch annähernd zwei Moleküle Wasser. Ein Molekül dieses Wassers verliert es nach 14 Tagen im Vacuum über Phosphorpentoxyd. Nach sehr langem Stehen in demselben entweicht auch das letzte Molekül Wasser und es hinterbleibt der Körper  $\text{TiCl}(\text{OH})_3$ . Bei einem einzigen Versuch resultirte der Körper in unzweifelhaft krystallisirten Formen, anscheinend hexagonalen Systems, jedoch sehr mangelhaft ausgebildet. Es konnte mit demselben nur eine Titanbestimmung ausgeführt werden, welche 27.94 pCt. Titan ergab, also ungefähr der nachher zu besprechenden Formel  $\text{TiCl}(\text{OH})_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$  entsprach.

Merz<sup>1)</sup> hat durch Zerfliessenlassen von Titanchlorid an der Luft ebenfalls einen Körper von ungefähr derselben Zusammensetzung erhalten, ohne seine wahre Natur zu erkennen. Er gelangte nicht zu der wasserfreien Verbindung. Er liess sein Präparat mehrere Monate über Kalk stehen und erzielte auf diese Weise schliesslich einen

<sup>1)</sup> Gmelin-Kraut II, 2, 20.

Körper, welcher theilweise zersetzt war und das Verhältniss 1.17 Titan zu 1 Chlor zeigte (36.04 pCt. Titan; 22.76 pCt. Chlor).

Das Monochlorid der Titansäure ist weiss. Es unterscheidet sich wesentlich von den vorhergehenden. Denn es ist absolut luftbeständig und löst sich viel schwieriger in Wasser. Bei der wasserfreien Verbindung ist sogar zur Darstellung einer völlig klaren Lösung der Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure erforderlich. Diese Lösung scheidet beim Kochen Titansäure in gelatinöser Form aus. Ferner ist es charakterisirt durch die Unlöslichkeit in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen zersetzt es sich sofort in Titansäure und Salzsäure nach der Formel:



Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für		
	$\text{TiCl}(\text{OH})_3$	$\text{TiCl}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{TiCl}(\text{OH})_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$
Ti	35.68	31.47	28.15 pCt.
Cl	26.39	23.27	20.82 »

1. An der Luft getrocknet.

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
Ti	26.69	27.20	26.69	26.95	27.06 pCt.
Cl	23.13	19.64	21.61	—	— »

Verhältniss von Ti zu Cl:

	I.	II.	III.
	1 : 1.17	1.02 : 1	1 : 1.09

2. Ueber Schwefelsäure getrocknet.

	I.	II.	III.
Ti	27.53	27.89	27.97 pCt.
Cl	20.55	21.22	— »

Verhältniss von Ti zu Cl:

	I.	II.
	1 : 1.00	1 : 1.02

3. Nach vierzehntägigem Stehen im Vacuum.

	I.	II.	III.
Ti	31.52	31.20	30.92 pCt.
Cl	23.37	23.25	— »

Verhältniss von Ti zu Cl:

	I.	II.
	1 : 1.00	1 : 1.00

## 4. Nach dreimonatlichem Stehen im Vacuum.

	I.	II.	III.	IV.
Ti	35.33	35.59	35.64	35.46 pCt.
Cl	26.06	26.32	26.09	— »

Verhältniss von Ti zu Cl:

I.	II.	III
1 : 1.00	1 : 1.00	1 : 1.00

Zwei Wasserbestimmungen wurden ausgeführt mit dem Körper  $\text{TiCl}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$  und folgende Zahlen ermittelt.

	Berechnet	Gefunden	
$\text{TiO}_2$	52.45	52.58	52.58 pCt.
HCl	23.94	24.02	24.02 »
$\text{H}_2\text{O}$	23,60	23.52	23.44 »

Die vorstehend beschriebenen drei neuen Körper lassen sich, wie gesagt, am einfachsten in der angegebenen Weise auffassen. Dass wir es hier, abgesehen von der Art der Bindung des Chlors, hauptsächlich mit einheitlichen Substanzen und nicht etwa mit Gemengen zu thun haben, dafür sprechen ihre Eigenschaften und Darstellungsweisen. Nur der eine Körper  $\text{TiCl}_3\text{OH}$  wurde lediglich mittelst berechneten Mengen erhalten, die anderen beiden entstehen auch bei wechselnden Mengenverhältnissen der beiden Componenten. Aber auch bei  $\text{TiCl}_3\text{OH}$  vereinigen sich zwei Flüssigkeiten glatt zu einem festen Körper, ohne dass ein Ueberschuss der einen constatirt werden könnte. Eine Beimengung von Titansäure kann ohnehin nicht angenommen werden, da sich alle drei Körper klar in Wasser lösen, worin Titansäure unlöslich ist. Endlich wurde das Verhältniss von Titan zu Chlor in jedem einzelnen Falle von Anfang an constant und scharf gefunden, auch solange noch Wasser anhaftet; somit dürfen diese Chloride der Titansäure wohl als chemische Individuen betrachtet werden. Eine derartige Reihe von Körpern, in denen wahrscheinlich Hydroxylgruppen an die Stelle einzelner Chloratome getreten sind, ist in der anorganischen Chemie, trotz der zahlreichen bekannten Oxychloride, noch nicht beobachtet worden. Es ist möglich, dass man beim Silicium, dem nächsten Analogon des Titans durch Einwirkung von Salzsäure auf Siliciumchlorid ähnliche Körper wird erhalten können