

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

[Zweite Mittheilung ¹⁾.]

(Ans dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

(Eingegangen am 12. Juni.)

In der weiteren Verfolgung unserer Studien über das Titan ²⁾ haben wir zunächst noch einige Beobachtungen über die Chloride der Titansäure mitzuthellen, welche unsere seinerzeit gemachten Angaben theilweise ergänzen. Wir haben uns zunächst bemüht, die damals als wahrscheinlich aufgestellte Constitution dieser Verbindungen zu stützen, und wollen deren Berechtigung im Folgenden nochmals prüfen.

Constitution der Chloride der Titansäure.

Nimmt man dieselbe unseren Aufstellungen gemäss an, so bilden die drei neuen Körper mit Titanchlorid die folgende Reihe:

$TiCl_4$. . .	Titantetrachlorid,
$TiCl_3(OH)$. . .	Trichlorid der Titansäure,
$TiCl_2(OH)_2$. . .	Dichlorid der Titansäure,
$TiCl(OH)_3$. . .	Monochlorid der Titansäure.

Das diese Reihe abschliessende Orthotitansäurehydrat, $Ti(OH)_4$, ist nicht bekannt; es entsteht beim Austritt des letzten Chloratoms ein wasserärmeres Hydrat.

Diesen Beziehungen entsprechen zunächst die Eigenschaften der Verbindungen vollkommen, welche zwischen denen des Titanchlorids und der Titansäure in der Mitte liegen. Titanchlorid ist eine farblose Flüssigkeit, raucht stark an feuchter Luft und bildet unter gewissen Bedingungen mit Wasser eine klare Lösung, während es im Allgemeinen lebhaft davon zersetzt wird. Titansäure, auch das Hydrat, ist farblos und ganz unlöslich in Wasser; das Hydrat giebt sein Wasser erst bei über 100° liegenden Temperaturen ab ³⁾; wasserfreie Titansäure soll schwach hygroskopisch sein ⁴⁾. Die drei Chloride sind sämmtlich feste Körper; Tri- und Dichlorid farblos mit gelblichem Ton, Monochlorid vollkommen farblos. Vielleicht hängt die gelbe Farbe der beiden ersteren mit ihrer ausserordentlichen Hygroskopicität zusammen und würden sie in absolut wasserfreiem Zustand ebenfalls

¹⁾ Erste Mittheilung: Diese Berichte XXI, 1708.

²⁾ Vergl. auch von der Pfordten, Annalen d. Chem. 234, 257, und 237, 201.

³⁾ Gmelin-Kraut II, 2, 11—12.

⁴⁾ Thorpe, Journ. chemic. society 1885, 125.

farblos sein. Während diese beiden Chloride Wasser mit ungewöhnlicher Leichtigkeit anziehen, ist das Trichlorid, wie die Titansäure, der es am nächsten steht, nicht oder nur sehr schwach hygroskopisch.

Dagegen wurde TiCl_3OH bei der Darstellung wasserfrei erhalten, wie TiCl_4 , während $\text{TiCl}_2(\text{OH})_2$ und $\text{TiCl}(\text{OH})_3$ zunächst wasserhaltig erhalten wurden. Bei dem Dichlorid gelang es nicht, das Wasser ganz zu entfernen, bei dem Monochlorid nur nach sehr langem Stehenlassen über Phosphorpentoxyd. In Wasser sind die Chloride sämtlich löslich; Tri- und Dichlorid leicht; Monochlorid dagegen schwer, wie es seiner Stellung in der Reihe zunächst der unlöslichen Titansäure entspricht.

Die wässrige Lösung zeigt ebenfalls charakteristische Unterschiede: die Lösung des Trichlorids ist ziemlich beständig; erst bei längerem Kochen scheidet sich Titansäure ab; diejenige des Dichlorids scheidet beim Kochen dagegen rasch Titansäure ab. Die wässrige Lösung des Monochlorids endlich scheidet schon beim Erwärmen sofort Titansäure in gelatinöser Form ¹⁾ aus; bei wenig Wasser entsteht eine kompakte Gelatine, welche nicht mehr flüssig ist.

Wie man sieht, bestärken diese Erscheinungen die Annahme obiger Constitution: je mehr Hydroxyl-Gruppen an Stelle von Chlor getreten sind, um so weniger hygroskopisch ist der Körper, um so leichter bleibt aber Wasser gebunden; um so schwerer ist endlich der Körper in Wasser löslich, welche Lösung wiederum um so leichter Titansäure abscheidet.

In Alkohol und Aether sind nur die ersteren beiden Chloride, nicht aber das Monochlorid löslich.

Wir kommen nun zur Beurtheilung der schon seinerzeit erörterten Möglichkeit, die Körper als Verbindungen der Titansäure mit Salzsäure aufzufassen. Für $\text{TiCl}(\text{OH})_3$ und $\text{TiCl}_3(\text{OH})$ konnten wir schon damals die Unwahrscheinlichkeit einer solchen Annahme nachweisen; dagegen haben wir noch besondere Versuche angestellt, um das Verhalten des Dichlorids, $\text{TiCl}_2(\text{OH})_2$, mit dem einer salzsauren Titansäure zu vergleichen.

Zu diesem Zwecke wurde unter Eisabkühlung gefällte und mit kaltem Wasser ausgewaschene Titansäure in der Kälte mit concentrirter Salzsäure stehen gelassen, so dass erstere bedeutend im Ueberschuss war. Nach einigen Tagen wurde nunmehr die über der noch ungelösten Titansäure stehende völlig klare und gesättigte Lösung abgossen. Aus derselben restirte im Vacuum schon nach ganz kurzer Zeit ein fester, weisser, in Wasser löslicher Körper, dessen Analyse das Verhältniss 1 Titan zu 1.47 Chlor ergab, was keiner bestimmten Verbindung entspricht.

¹⁾ cfr. v. d. Pfordten, Ann. Chem. Pharm. 237, 213.

Zum Vergleich dieses sicher als solches anzusprechenden Präparates salzsaurer Titansäure mit dem Dichlorid diene deren Verhalten gegen Aether. Versetzt man nämlich die concentrirte Lösung des Dichlorids mit einigen Tropfen absoluten Aethers, so entsteht eine völlig klare gelbliche Lösung. Bei weiterem Aetherzusatz scheidet sich sofort ein weisses Pulver aus und die überstehende Lösung ist alsdann farblos. Wasser löst dieses ausgeschiedene Pulver farblos auf. Wendet man anstatt des absoluten Aethers wasserhaltigen an, so beobachtet man unter der klaren Aetherschicht eine schwere dunkelrothgelbe Flüssigkeit, welche trübe erscheint durch die Suspension eines weissen Pulvers. Auf Wasserzusatz wird dieselbe klar, behält aber die gelbe Farbe.

Die concentrirte Lösung der salzsauren Titansäure in ganz derselben Weise behandelt, vereinigt sich mit einigen Tropfen absoluten Aethers nicht zu einer homogenen Flüssigkeit; vielmehr sind deutlich zwei völlig farblose Schichten zu erkennen und selbst auf Zusatz von sehr viel absolutem Aether fällt kein weisses Pulver aus. Versetzt man dagegen die concentrirte Lösung der salzsauren Titansäure mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure, so trübt sich dieselbe. Fügt man nun etwas mehr Salzsäure zu, so tritt unter heftiger Erwärmung wiederum klare Lösung ein, und nunmehr verhält sich die Lösung wie die des Dichlorids. Es ist also anzunehmen, dass die concentrirte Salzsäure aus der Lösung von Titansäure in Salzsäure ein Oxychlorid zu erzeugen im Stande ist; vor der Einwirkung der concentrirten Salzsäure ist ein deutlicher Unterschied im Verhalten von Dichlorid und jener festen salzsauren Titansäure zu beobachten.

Diese Beziehungen würden noch eine Deutung zulassen, wenn man nämlich $TiCl_2(OH)_2$, das nicht wasserfrei, sondern immer mit mehr als 1 Molekül Wasser erhalten wurde, als $TiCl(OH)_3 + HCl$ auffassen würde; also als ein salzsaures Monochlorid. Endlich kann nicht bewiesen werden, ob die mittelst der drei Darstellungsmethoden ¹⁾ gewonnenen Körper $TiCl_2(OH)_2$ absolut sicher identisch sind, oder vielleicht nach einer Methode ein solches salzsaures Monochlorid entstanden, da charakteristische physikalische Eigenschaften fehlen. Solange jedoch nichts speciell für eine solche Auffassung spricht, scheint es uns den ganzen Thatfachen angemessener, bei der einfachen Formel zu bleiben; immerhin wollten wir die Möglichkeit einer solchen Complication der Erscheinungen im Hinblick auf später etwa zu beobachtende Analogien bei Titan oder Silicium nicht unerwähnt lassen.

Jedenfalls glauben wir einige Berechtigung zu haben, die Constitution der drei neuen Oxychloride in der angegebenen Weise aufzufassen.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1712.

Von weiteren Fragen und Versuchen, welche im Gebiet des Titans noch zu lösen waren, verdient die Frage nach der Constitution des Titaneisens, eines längst bekannten und häufig analysirten Minerals, welche noch immer eine offene ist, besonderes Interesse. Unsere Versuche über diesen Gegenstand bilden den Hauptinhalt vorliegender Mittheilung.

Zur Constitution des Titaneisens.

Seit längerer Zeit stehen sich zwei Ansichten über dieselbe gegenüber, deren jede eine Reihe von Vertretern gefunden hat. Es fragt sich, ob man das Mineral als titansaures Eisenoxydul, $TiO_2 \cdot Fe$, oder als ein Gemenge zweier Sesquioxyde, Fe_2O_3 und Ti_2O_3 , aufzufassen hat.

Die Analysen können keine Entscheidung bringen, da beide Annahmen die gleiche Anzahl von Atomen ergeben und man das Mineral nur auf so gewaltsamem Wege (mittelst Aufschliessung oder Lösung) der Analyse zugänglich machen kann, dass eine Umlagerung der letztgenannten beiden Oxyde in die bei der Analyse stets auftretenden TiO_2 und FeO angenommen werden kann. Da noch dazu das Mineral nie chemisch rein, sondern stets gemengt mit Eisenoxyden vorliegt, so muss die Entscheidung von anderweitigen Erwägungen erwartet werden.

Werfen wir zunächst einen Blick auf die bisher geltend gemachten Gründe.

Die erste Analyse eines Titaneisens wurde vor etwa 90 Jahren von Klaproth ausgeführt; es war dies der Menacannit, dasselbe Mineral, in welchem 1791 Mac Gregor das heutige »Titan« entdeckt hatte. Es folgten dann zahlreiche Analysen der Titaneisensorten von verschiedenen Fundstellen; und Mosander¹⁾ stellte nach ihnen als einfachste Ansicht über die Zusammensetzung des Minerals die folgende auf: Die Titaneisen sind isomorphe Mischungen von titansaurem Eisenoxydul mit variablen Mengen Eisenoxyd. H. Rose²⁾ dagegen hatte, um mit Gründen der Isomorphie die variable Beimischung des Eisenoxyds zu erklären, ein isomorphes Gemenge von Ti_2O_3 und Fe_2O_3 angenommen. Berzelius³⁾ sowohl, als Hermann⁴⁾ bekämpften Rose's Ansicht, indem sie den Magnetismus des Titaneisens als die Gegenwart von Eisenoxydul voraussetzend anführen, und das Entstehen von titansaurem Eisenoxydul beim Zusammentreffen von Titan, Eisen und Sauerstoff vom elektrochemischen Standpunkt aus postuliren.

1) Poggendorff's Annalen 19, 211.

2) Poggendorff's Annalen 14, 501.

3) Berzelius' Jahresbericht 25, 368.

4) Journ. für prakt. Chem. 43, 50.

Dagegen glaubte Scheerer¹⁾ einen Beweis für die Gegenwart von Ti_2O_3 in der blauen Farbe gefunden zu haben, die das Mineral beim Kochen mit Schwefelsäure annimmt.

Im Jahre 1858 trat Rammelsberg²⁾ wiederum für die Mosander'sche Ansicht ein; er legte in seinen zahlreichen Analysen das Hauptgewicht auf die Bestimmung des Eisenoxydes und Eisenoxydules und constatirte in allen Titaneisen als geringen, aber wesentlichen Bestandtheil Magnesiumoxyd, dessen isomorphe Beimengung wesentlich für die Existenz von FeO im Mineral spricht. Ein einziges Titan-eisen, das von Layton's Farm, Nordamerika, enthielt beträchtliche Mengen, ca. 14 pCt., Magnesiumoxyd und wäre nach Mosander einfach $TiO_3Fe + TiO_3Mg$.

Vor nicht langer Zeit endlich stellten Friedel und Guérin³⁾ das Titansesquioxid in Krystallen dar und zeigten, dass dasselbe mit dem Eisenoxyd isomorph ist. Daraus folgert Groth⁴⁾ die Richtigkeit der Rose'schen Ansicht, während diese Forscher selbst im Titan-eisen aus krystallographischen Gründen sowohl TiO_3Fe , als auch Ti_2O_3 und Fe_2O_3 annehmen. Diese Verschiedenheit der Schlussfolgerung ist allein schon ein Beweis für die Unsicherheit der aus dem Isomorphismus zu ziehenden chemischen Schlussfolgerungen. Ueberblickt man die bisher ausgesprochenen Gründe für die beiden Ansichten, so fällt überhaupt zunächst in die Augen, dass die Frage fast stets vom rein mineralogisch-krystallographischen Standpunkt aus behandelt wurde. Aus Zweckmässigkeitsgründen in Sachen der Isomorphie nahm man verschiedene chemische Constitution an, ohne deren Berechtigung oder Möglichkeit vom rein chemischen Standpunkt aus zu prüfen.

Ja, bis auf Friedel und Guérin war das von Rose speculativ eingeführte Ti_2O_3 ein unbekannter Körper; und ausser diesen Forschern hat ihn auch seither kein anderer erhalten⁵⁾. Der Nachweis desselben in dem so beständigen und unveränderlichen Mineral würde bedeutendes chemisches Interesse haben, besonders, wenn es vielleicht gelänge, das Oxyd Ti_2O_3 daraus zu isoliren.

Es ergab sich daraus der Gedanke, der Frage nach der Constitution des Titaneisens einmal vom rein chemischen Standpunkt näher zu treten und sie etwa so zu stellen: giebt es chemische Anhaltspunkte für die Existenz von Ti_2O_3 in dem Mineral? Die minera-

¹⁾ Poggendorff's Annalen 1845, 64, 489.

²⁾ Poggendorff's Annalen 1858, 507.

³⁾ Ann. chim. phys. [5], 8, 24.

⁴⁾ Groth, tabell. Uebersicht d. Miner. 2. Aufl., S. 35. Braunschweig, Vieweg, 1882.

⁵⁾ Vergl. v. d. Pfordten, Ann. Chem. Pharm. 237, 215.

logisch-krystallographischen Gesichtspunkte haben wir dabei gänzlich unberücksichtigt gelassen, da diese letzteren erst auf den chemischen Thatsachen fussen können.

Von den bisher geltend gemachten Gründen sprechen zahlreiche für die natürlichere und nächstliegende Auffassung des Minerals als TiO_3Fe . Dagegen sind von chemischen Gründen für die Annahme der beiden Oxyde wesentlich geltend gemacht:

1. Die blaue Farbe des Pulvers nach dem Behandeln mit Schwefelsäure.

Wir constatirten zunächst die Richtigkeit dieser Beobachtung. Das gebeutelte und geschlämmte Mineral nimmt nach mehrstündigem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure eine dunkelblaue Farbe an; die blaue Masse ist von einem äusserst fein vertheilten weissen Pulver bedeckt. Verdünnt man die überstehende Schwefelsäure genügend mit Wasser, so geht der Niederschlag in Lösung, welche alsdann Titansäure und neben viel Eisenoxydul noch Eisenoxyd enthält.

Ganz irrthümlich wurde dieses Verhalten des Titaneisens von Glatzel¹⁾ als »blaue Lösung in Schwefelsäure« aufgefasst; und diese falsche Angabe ist leider auch in Lehrbücher übergegangen und als Beweis für die Gegenwart von Ti_2O_3 angezogen worden. Die concentrirte Schwefelsäure enthält vor dem Verdünnen nur Eisen, kein Titan; es bildet sich wohl schwefelsaure Titansäure und schwefelsaures Eisenoxydul, von denen erstere ganz, letzteres theilweise in der concentrirten Säure unlöslich ist, und deren Gemenge bläulich aussieht.

Dass die auf diese Weise erhaltene blaue Farbe des Minerals in keiner Weise auf die Existenz eines Titansesquioxides schliessen lässt, beweist ein von Rammelsberg angestellter Versuch²⁾, nach welchem wasserfreier Eisenvitriol beim Erhitzen mit Titansäure ebenfalls ein blaues Pulver giebt.

2. Die Möglichkeit, dass sich Titansesquioxyd und Eisenoxyd leicht in Titansäure und Eisenoxydul umlagern. Dass dies beim Auflösen in Säuren statthaben könnte, führt Groth³⁾ als wichtiges Moment an, indem er sagt, dass Ti_2O_3 beim Auflösen dem Eisenoxyd Sauerstoff entziehen muss. Aber hiergegen ist anzuführen, dass nach Wiegand⁴⁾ Titansesquioxyd und Eisenoxyd sehr gut neben einander in Lösung bestehen können und sich keineswegs momentan glatt umsetzen.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1829.

²⁾ Rammelsberg, Mineralchem. 2. Aufl. 1875, S. 149.

³⁾ Groth, tabell. Uebers. d. Mineral. 2. Aufl., S. 36.

⁴⁾ Zeitschr. für analyt. Chem. 21, 516.

Weiter konnte man vermuthen, dass eine solche Umlagerung überhaupt durch die Wärme statt hätte, also nicht bloß beim Auflösen, sondern auch beim Erhitzen z. B. in einem indifferenten Gasstrom.

Um diese Möglichkeit zu prüfen, wurde das feinst gepulverte und gebeutelte Mineral in einem völlig trockenen und sauerstofffreien Kohlensäurestrom drei Stunden geglüht. Nach dieser Operation hatte das Mineral nur 0.57 pCt. an Gewicht verloren, welche Abnahme jedenfalls auf eine Beimengung organischer Bestandtheile (wie Fasern von Leinwand, Papier u. s. w. vom Zerkleinern und Beuteln herrührend) zurückzuführen ist. Dies zeigt sich auch beim Digeriren mit concentrirter Schwefelsäure, welche sich beim ungeglühten Mineral etwas bräunlich färbt, beim geglühten dagegen nicht mehr. Im Uebrigen ist das geglühte Mineral von dem natürlichen nicht zu unterscheiden, eine Umlagerung des Titaneisens durch die Wärme allein hat das nicht statt.

Wie man sieht, kommt den bisher geltend gemachten chemischen Gründen, welche für das Gemenge der Oxyde sprechen sollen, keine besondere Beweiskraft zu. Wenn aber Ti_2O_3 in dem Titaneisen vorhanden sein soll, so müsste es doch auf irgend eine Weise gelingen, dasselbe zu isoliren. Zu dem Zwecke stellten wir eingehende Versuche an über das Verhalten von Titaneisen in reducirenden Gasströmen, und zwar in

1. Wasserstoff,
2. Schwefelwasserstoff.

Zur Untersuchung wurden verwendet Titaneisen von Egersund, von Snarum in Norwegen und der Menaccanit.

Zu den Reductionen im Wasserstoffstrom wurde der Wasserstoff in sorgfältigster Weise gereinigt.

Bei diesen Versuchen gingen wir von der Annahme aus, dass beim Glühen im Wasserstoffstrom die Oxyde des Eisens zu Metall reducirt würden und dass ferner, im Falle Titansesquioxyd vorhanden, dasselbe in dieser Form erhalten bliebe. Eine weitere Reduction als zu dieser Stufe ist ausgeschlossen, da ja Wasserstoff Titansäure nur zu einem Zwischenoxyd, Ti_7O_{12} , zu reduciren vermag. Bei Anwesenheit von Titansäure hätte sich im äussersten Falle nur dieses letztere Product bilden können. Nach Entfernung des Eisens durch Lösen in verdünnten Säuren musste es alsdann gelingen, die Oxydationsstufe der zurückbleibenden Titanverbindung zu bestimmen.

Das Mineral wurde vor und nach der Reduction, welche jedesmal durch zweistündiges Glühen zur Ausführung gebracht wurde, gewogen und die Abnahme constatirt. Alsdann wurde das Reductionsproduct mit verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure ausgekocht, wobei stets das Eisen, niemals aber Titan in Lösung ging. Die zurückbleibende

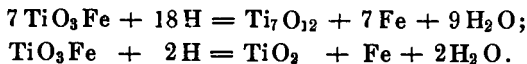
Titanverbindung wurde alsdann mit Wasser, später mit Alkohol und Aether ausgewaschen und im Vacuum getrocknet, endlich durch Verflühen an der Luft die Sauerstoffaufnahme ermittelt.

Die Reduction im Schwefelwasserstoffstrome beruht auf demselben Prinzip. Titan, ganz gleich in welcher Oxydationsstufe, wird von Schwefelwasserstoff nicht angegriffen, während die Eisenoxyde Schwefel-eisen bilden, welches dann durch Säuren entfernt werden kann. Bei dieser Methode wird selbstverständlich das Mineral nach der Reduction eine Gewichtszunahme zeigen. Nach dem Ausziehen des Schwefel-eisens durch verdünnte Schwefelsäure wurde die zurückbleibende Titanverbindung nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol zur Entfernung des Schwefels mit (durch Schütteln mit metallischem Quecksilber gereinigtem) Schwefelkohlenstoff behandelt. In denselben waren stets nur minimale Mengen von Schwefel in Lösung gegangen.

Reduction im Wasserstoffstrome.

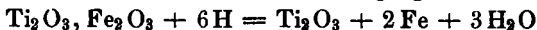
Das Mineral verlor nach $\frac{3}{4}$ Stunden Erhitzen 9.16 pCt., nach weiteren 2 Stunden noch 3.17 pCt., zusammen demnach 12.33 pCt.. In einem zweiten Versuche 12.23 pCt.

Da Ti_2O bei einer im Glasrohr zu erreichenden Hitze durch Wasserstoff nicht völlig in Ti_7O_2 übergeht¹⁾, so war zu erwarten, dass die Zahlen in der Mitte zwischen den sich aus folgenden beiden Gleichungen berechnenden liegen würden:



Deren erste erfordert einen Gewichtsverlust von 13.4, letztere einen solchen von 10.52 pCt. Modificirend wirkt noch beigemengtes Eisenoxyd und Gangart; das Resultat entspricht also völlig dem theoretisch zu erwartenden.

Für Ti_2O_3, Fe_2O_3 wäre nur ein Uebergang nach der Gleichung



möglich, da Ti_2O_3 durch Wasserstoff jedenfalls nicht verändert wird; dieselbe würde 15.7 pCt. Abnahme erfordern. Hier müsste ferner, da Fe_2O_3 leicht reducirt wird, die Reduction sofort bis zu diesem Punkte gehen, während in dem einen Versuche nach den ersten $\frac{3}{4}$ Stunden nur 9.16 pCt. Abnahme erzielt waren.

Die Titanverbindung nahm nach Entfernung des Eisens durch verdünnte Säuren 2.15—2.53 pCt. Sauerstoff auf; Ti_2O_3 müsste 11.11 pCt. aufnehmen.

¹⁾ von der Pfordten, Ann. Chem. Pharm. 237, 228.

Reduction im Schwefelwasserstoffstrom.

Das Mineral nahm 9.43—9.73 pCt. zu. Der Uebergang von TiO_3Fe in $\text{TiO}_2 + \text{FeS}$ erfordert theoretisch eine Zunahme von 10.52 pCt., welche thatsächlich durch die beigemengte Gangart und die partielle Reduction von etwas TiO_2 durch den beim Zerfall des Schwefelwasserstoffs über 400° entstehenden Wasserstoff verringert wird.

Der Uebergang von $\text{Ti}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$ in $\text{Ti}_2\text{O}_3 + 2\text{FeS}$ würde nur Zunahme 5.26 pCt. ergeben. Die ausgewaschene Titanverbindung bei diesen Versuchen nahm 0.97 pCt. beim Glühen an der Luft zu.

Die erhaltenen Resultate weisen demnach durchaus nicht auf das Vorhandensein von Ti_2O_3 hin. Die Beweiskraft unserer Versuche wäre nur dann erschüttert, wenn sich Titaneisen im indifferenten Gasstrom umlagern würde, so dass man annehmen könnte, es sei schon vor der Einwirkung des Wasserstoffs resp. Schwefelwasserstoffs aus den Oxyden TiO_3Fe entstanden. Dies ist aber, wie oben bewiesen, nicht der Fall.

Dass sich Titanesquioxid während des Auswaschens mit Säuren oxydiren könnte, ist ebenfalls nicht anzunehmen; denn nur die Hydroxyde sind leicht bei gewöhnlicher Temperatur durch den Sauerstoff der Luft oxydabel; Friedel und Guérin's Ti_2O_3 dagegen völlig luftbeständig, in siedender Salpetersäure unlöslich und wird nur von concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd gelöst.

Zur Vergleichung der Eigenschaften beabsichtigten wir das von Hautefeuille¹⁾ durch Schmelzen von Titansäure, wasserfreiem Eisenfluorür und viel Chlornatrium gewonnene künstliche titansaure Eisenoxydul darzustellen. Es gelang uns jedoch nicht auf die von demselben angegebene Methode benannten Körper zu erhalten, obwohl der Versuch bei den verschiedensten Temperaturen (bis zur Hitze eines Perrot'schen Ofens steigend) angestellt wurde; vielmehr resultirten bei unseren Versuchen stets Krystalle von orthotitansaurem Eisenoxyd, $(\text{TiO}_4)_3\text{Fe}_4$. Die Analyse dieser Krystalle ergab folgende Zahlen:

Für $(\text{TiO}_4)_3\text{Fe}_4$ ist

	Berechnet	Gefunden
TiO_2	42.85	43.04 pCt.
Fe_2O_3	57.14	56.90 »

Man könnte uns den Einwand machen, dass bei unseren Versuchen der Luftsauerstoff durch das Chlornatrium nicht sorgsam ab-

¹⁾ Compt. rend. 59, 733.

gehalten worden sei. Dieses Bedenken lässt sich jedoch mit der Thatsache widerlegen, dass in dem wässrigen Auszuge der Chlor-natriumschmelze nur Eisenoxydul als Chlorür, aber kein Eisenoxyd nachzuweisen war, was bei Luftzutritt wohl unmöglich gewesen wäre. Das Verhalten dieses orthotitansäuren Eisenoxydes beim Glühen im Wasserstoffstrome wurde geprüft und folgende Zahlen ermittelt.

Abnahme beim Glühen 18.71 pCt.; Sauerstoffzunahme der nach dem Ausziehen des Eisens restirenden Titanverbindung 1.86 pCt.

Berechnet ist für die Abnahme von $(\text{TiO}_4)_3\text{Fe}_4$ in $3\text{TiO}_2 + 4\text{Fe}$ die Zahl 17.14 pCt. Addirt man zu derselben die Zahl der Sauerstoffabnahme für die vom Eisen getrennte Titanverbindung, also 1.86, so resultirt die Zahl 19.00 als berechnete Gesamtabnahme, welche von der wirklich gefundenen nur um 0.29 differirt.

Eine Verbindung von Titansäure mit Eisenoxyd verhält sich also bei der Reduction im Wasserstoffstrome ganz analog dem Titaneisen. Mit heisser concentrirter Schwefelsäure digerirt, nimmt das orthotitansäure Eisenoxyd eine grüne Farbe an; ausserdem ist ein weisses Pulver zu erkennen. Beim Verdünnen mit Wasser tritt Lösung ein, in welcher aber natürlich nur Eisenoxyd und Titansäure, kein Eisenoxydul nachzuweisen ist.

Wir können demnach unsere Ansicht über die Constitution des Titaneisens in folgende Sätze zusammenfassen:

Es ist unmöglich, auf chemischem Wege das Vorhandensein von Ti_2O_3 in dem Minerale nachzuweisen oder dasselbe zu isoliren. Die Analyse ergibt als wesentliche Bestandtheile Titansäure und Eisenoxydul; vom chemischen Standpunkte hat man weder Ursache noch Berechtigung, statt dessen die Gegenwart von Titansesquioxid und Eisenoxyd vorzunehmen. Kein chemischer Grund spricht für letztere Constitution; alle Beobachtungen begründen die Formel TiO_3Fe . Will man aus krystallographischen Gründen einer anderen Constitution den Vorzug geben, so wäre erst die chemische Möglichkeit und Wahrscheinlichkeit derselben zu beweisen.
