

Blau absorbirt, so wird durch Einführung von Methyl oder Aethyl ein Körper erhalten, in dessen Farbe mehr Blau und weniger Grün zur Wirkung kommt; hat dagegen die Muttersubstanz im Roth einen Absorptionsstreifen, so wird die Farbe derselben durch Aethylirung rother, indem der Streifen gegen Ultraroth hin verschoben wird. So ist die Beurtheilung, welchen Einfluss die Substitution eines Farbstoffes durch verschiedene Gruppen auf die Farbe desselben haben wird, an der Hand obiger Resultate nur dann eine zuverlässige, wenn man zuvor sich genau mit dem Absorptionsspectrum des Farbstoffes selbst bekannt gemacht hat. Derartige Anwendungen der Spectroskopie können der Farbentechnik sicherlich in vielen Fällen Nutzen bringen.

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

[Dritte Mittheilung ¹⁾.]

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

(Eingegangen am 7. August.)

Den Hauptinhalt unserer letzten Mittheilung über das Titan bildeten Versuche, welche die chemische Constitution eines der wichtigsten Titanminerale, des Titaneisens, zum Gegenstande hatten. Dieselben führten zu dem Resultat, dass vom chemischen Standpunkte aus kein Grund vorliegt, von der aus der Analyse sich ergebenden Formel TiO_3Fe abzugehen, und in dem Mineral ein isomorphes Gemenge zweier Oxyde Fe_2O_3 und Ti_2O_3 zu sehen.

Zu der Beweisführung daselbst ist noch folgendes nachzutragen:

Die Möglichkeit, dass sich Titansesquioxyd beim Auswaschen mit Säuren oxydiren könne ²⁾, ist nicht nur, wie geschehen, durch den Hinweis auf die Eigenschaften des Friedel- und Guérin'schen Ti_2O_3 zu widerlegen. Gegen eine solche Annahme sprechen auch die Eigenschaften des blauen Oxydes Ti_7O_{12} ³⁾, welches in der Mitte zwischen TiO_2 und Ti_2O_3 liegt; dasselbe oxydirt sich nicht an der Luft und ist in verdünnten Säuren völlig unlöslich. Da die Leichtigkeit der

¹⁾ Erste: Diese Berichte XXI, 1708; zweite: diese Berichte XXII, 1485.

²⁾ Diese Berichte XXII, 1493.

³⁾ von der Pfordten, Ann. Chem. Pharm. 237, 229.

Oxydabilität der Hydroxyde von den blauen, dem Ti_7O_{12} entsprechenden Niederschlägen gegen die sauerstoffärmeren TiO entsprechenden hin abnimmt (cfr. ebenda S. 234), so ist die Vermuthung berechtigt, dasselbe Gesetz werde auch bei den wasserfreien Oxyden gelten, d. h. Ti_2O_3 noch beständiger gegen Luft und verdünnte Säuren sein, als Ti_7O_{12} .

Es ist ferner bei der Reduction des Titaneisens im Schwefelwasserstoffstrom noch hervorzuheben, dass die theoretische Zunahme bei dieser Reaction (10.52 pCt.) vermindert wird durch die Abnahme des TiO_2 durch partielle Reduction; dieselbe entspricht der nachher gefundenen Zunahme des Titanoxydes beim Glühen um 0.97 pCt. Hiernach verbleibt theoretisch eine Zunahme von 9.55 pCt., mit welcher die experimentell gefundene Zunahme von 9.43 — 9.73 pCt. gut übereinstimmt. Dass sich aus Titansäure und Schwefelwasserstoff kein Schwefeltitan bildet, ist schon anderweitig von dem Einen von uns¹⁾ dargelegt. Endlich möge noch ein sinnenstellender Druckfehler berichtigt sein; diese Berichte XXII, 1492, Z. 19 von oben muss es heißen: »Da TiO_2 bei einer . . Hitze nicht völlig in Ti_7O_{12} übergeht«, statt » Ti_2O in Ti_7O_2 «.

Unsere ganze Beweisführung in dieser Frage musste nothwendigerweise hauptsächlich negativ sein; sie wäre wesentlich erleichtert, wenn es gelänge, einfache und sichere Methoden zur Darstellung wasserfreier niederer Oxyde des Titans aufzufinden. Man kennt bis jetzt mit Sicherheit nur das schon erwähnte tief indigoblaue Oxyd Ti_7O_{12} , dem frühere Autoren die Formel Ti_3O_5 zuschrieben, und das man durch Reduction von Titansäure mit Wasserstoff erhält. Da, wie der Eine von uns unzweifelhaft feststellte²⁾, bei dieser Reaction also nicht, wie man früher glaubte, Titansesquioxyd entsteht, so bleibt für dieses Oxyd nur die Bildungsweise von Friedel und Guérin³⁾ übrig. Das dritte mögliche Oxyd, TiO , ist noch völlig unbekannt.

Aber auch für Ti_2O_3 mangelt es an einer wirklichen Darstellungsmethode, denn die oben erwähnte Reaction kann als solche nicht betrachtet werden. Beim Ueberleiten von Wasserstoff und Titanetetrachloriddampf über Titansäure sollen sich bei sehr hoher Temperatur Kryställchen von Sesquioxyd bilden. Es entstehen aber dabei drei feste Körper: Titantrichlorid, Titanoxychlorid und Titansesquioxyd, welche mit Sicherheit nur sehr schwer getrennt werden können, da die beiden letzteren in Wasser unlöslich sind und von Reinigen durch Umkrystallisiren bei allen dreien keine Rede sein kann. Man ist darauf angewiesen, sie in verschiedenen Theilen der Röhre angelagert

¹⁾ von der Pfordten, Ann. Chem. Pharm. 234, 272, Absatz 3.

²⁾ Derselbe, Ann. Chem. Pharm. 237, 228 — 232.

³⁾ Ann. chim. phys. [5] 8, 24.

zu finden und mechanisch von einander zu trennen. Um überhaupt die Bildung von Ti_2O_3 zu erklären, müsste man, da Wasserstoff TiO_2 nicht so weit reducirt, annehmen, dass das aus der Einwirkung von Wasserstoff auf Titansäure unter Bildung von Ti_7O_{12} entstehende Wasser einen Theil des aus Wasserstoff und Titanchlorid gleichzeitig entstehenden Trichlorids in Sesquioxid verwandelt habe. Aber die Autoren haben eine Entstehung von Ti_7O_{12} , die dazu nöthig ist, nicht beobachtet. Der ganze Versuch wurde von uns nur mit negativem Resultat bezüglich des Sesquioxides wiederholt; die Reaction erscheint uns sogar als Bildungsweise zweifelhaft; als Darstellungsmethode aber völlig unbrauchbar.

Da die Beobachtung dieser Krystalle eine Hauptstütze der Auffassung des Titaneisens als Ti_2O_3 und Fe_2O_3 ist, so wird letztere auch dadurch entkräftet, dass es uns nicht, wie Friedel und Guérin, gelungen ist, die Sesquioxidkryställchen zu erhalten. Läge im Titaneisen wirklich Sesquioxid, von der Natur gebildet, vor, so wäre damit auch die einfachste Darstellungsmethode dieses Körpers gegeben; aber es gelang eben auf keine Weise, denselben aus dem Mineral zu isoliren.

Da wir somit auf keinem bisher bekannten Wege zur Gewinnung des Ti_2O_3 gelangen konnten, um seine Eigenschaften zu studiren, so blieben nur neue Reductionsversuche übrig, um vielleicht zum Ziele zu gelangen. Da Wasserstoff auf Titansäure auch bei den höchsten Temperaturen so schwach reducirend wirkt, so musste zu einem energischen Reducionsmittel gegriffen werden. Bei einem solchen Process konnte möglicherweise auch das noch unbekannt Oxyd TiO erhalten werden.

Von den zahlreichen angestellten Versuchen haben diejenigen mit metallischem Natrium zu interessanten, wenn auch unerwarteten Ergebnissen geführt. Die Anwendung des Natriumdampfes als Reducionsmittel für feste Oxyde ist in der von uns angewandten Form neu; sie liefert jedoch keine freien Titanoxyde, sondern Verbindungen derselben mit Natriumoxyd.

Reduction der Titansäure mit Natrium.

Die Einwirkung dampfförmigen Natriums, welches in einer Wasserstoffatmosphäre mit Titansäure in Reaction trat, wurde in folgender Weise vorgenommen:

Zur Aufnahme des Natriums sowohl, als der zur Reduction gelangenden Substanz dienten ungelöthete Eisenschiffchen, welche vor dem Versuch durch Glühen im Wasserstoffstrom reducirt wurden und sich in einer Verbrennungsröhre befanden. Zuerst angewandte Porzellanschiffchen zerbröckelten nach der Operation. Nachdem durch

einstündiges Durchleiten von auf das sorgfältigste ¹⁾ gereinigtem Wasserstoff der Apparat gänzlich von Luft befreit war, wurde in die Verbrennungsröhre das Schiffchen mit Natrium, welches vorher von den äusseren Oxydschichten gereinigt war ²⁾, eingeschoben und nun geblüht, bis das Natrium zu einer silberhellen Flüssigkeit geschmolzen war. Sodann wurde wieder erkalten gelassen und nun das andere Eisenschiffchen mit der zu reducirenden Substanz ebenfalls in die Röhre gebracht, so dass dasselbe direct an das Natriumschiffchen stiess. Nach Anfangs gelindem Erhitzen wurde die Temperatur bald bis zur Rothgluth gesteigert und darin zwei Stunden lang erhalten; fast die ganze Röhre wird während dieser Zeit durch das verdampfende Natrium schwarz. Alsdann liess man allmählich erkalten, dabei zeigte es sich, dass man noch gut zwei Stunden bei bereits völlig erkalteter Röhre das Reductionsproduct in der Wasserstoffatmosphäre liegen lassen muss, da dasselbe bei kürzerer Einwirkung des Wasserstoffs an die Luft gebracht, sofort verglimmt. Meist zeigt es sich, dass das Eisenschiffchen in der Röhre festgebacken ist, was ein Zerschlagen der Röhre nöthig macht, wobei grosse Vorsicht geboten ist. Aus der Röhre entfernt, wurde das Schiffchen mit Inhalt rasch unter Alkohol gebracht und sodann auf dem Filter, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, was lange dauert, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und im Vacuum getrocknet.

Die so erhaltene Substanz war von schwarzgrauem Aussehen, nahm beim Glühen an der Luft ab (2.14 bis 5.28 pCt.) und zeigte einen Wassergehalt an (4.93 bis 2.58 pCt.).

Das Wasser entweicht erst zwischen 100 und 200°. Bis zu 100° behält die Substanz constantes Gewicht.

In verdünnten Säuren ist dieses Präparat unlöslich; in concentrirter Schwefelsäure löst sich fast Alles mit brauner Farbe auf, welche Lösung die von dem Einen von uns ³⁾ gefundene Rhodanreaction giebt. Um das TiO behufs eventueller titrimetrischer Bestimmung in Lösung zu bringen, wurde die Substanz sowohl mit concentrirter Schwefelsäure, als auch mit Salzsäure in einer Kohlensäureatmosphäre im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Dennoch trat jedesmal Oxydation zu Titansäure ein.

¹⁾ cfr. von der Pfordten, Ann. Chem. Pharm. 229, 149.

²⁾ Man kann auch beide Substanzen in einem Schiffchen zur Reaction bringen; das Ergebniss ist dasselbe, als wenn Titansäure nur mit Natriumdampf in Berührung kommt.

³⁾ von der Pfordten, Ann. chem. pharm. 237, 221. Eine Verwechslung mit der Eisenreaction ist bei directem Vergleich nicht möglich; Eisen giebt eine rothe, Titanmonoxyd eine rein braune Farbe.

Wurde das Präparat nach dem Liegen unter Alkohol mit Wasser gewaschen, so enthielt es mehr Wasser, bis zu 11.03 pCt.

Von dem Gedanken ausgehend, dass, wenn man an Stelle der Titansäure das eine unserer Chloride, nämlich das am wenigsten Sauerstoff enthaltende $TiCl_3OH$ treten liesse, die Reaction vielleicht eine andere sein würde, liessen wir auch auf diesen Körper Natrium einwirken. Da hier mit dem Titan nur ein Sauerstoffatom verbunden ist, so liess sich die Entstehung von TiO in reinem Zustande erwarten.

Da sich mit dem Chlor Chlornatrium bildet, so musste hier stets mit Wasser gewaschen werden. Dabei liess sich alles Chlor entfernen, das zurückbleibende schwarze Product ergab jedoch ganz ähnliche Verhältnisse, wie das aus Titansäure erhaltene, einen Wassergehalt von 10.0—17.1 pCt. und eine Abnahme beim Glühen von 2.49—3.18 pCt.

Um einen tieferen Einblick in den Mechanismus der Reaction zu gewinnen, wurde versucht, das überschüssige Natrium nicht durch Auswaschen an der Luft zu entfernen, da der Verdacht nahe lag, die entstandenen Körper könnten durch den Luftzutritt während der lange dauernden Operation des Auswaschens verändert resp. oxydirt werden. Es wurde daher das überschüssige Natrium, nach dem raschen Ueberführen des Schiffchens in eine neue Röhre, im Wasserstoffstrom abdestillirt. Das so im Schiffchen zurückbleibende Product zeigte folgendes Verhalten:

Beim Glühen an der Luft nahm dasselbe nicht, wie die gewaschenen Producte, an Gewicht ab, sondern es zeigte eine geringe Gewichtszunahme von 1.20—3.25 pCt.

In dem beim Glühen entstehenden Gemenge von Titansäure und Natriumoxyd wurde das Verhältniss von Titan und Natrium bestimmt und gefunden: 1 Na : 1.90 Ti.

Am Auffälligsten ist das Verhalten dieses nicht ausgewaschenen Productes gegen verdünnte Säuren. Hierbei geht ein Theil des Titans unter violetter Färbung der Flüssigkeit in Lösung; der Rückstand ist schwarz.

Das ursprüngliche Product ist demnach ein Gemenge zweier Substanzen; einer, welche in verdünnten Säuren löslich ist, und einer unlöslichen. Von ersterer konnte lediglich das Verhältniss von Titan zu Natrium bestimmt werden, wie es in der violetten Lösung vorhanden war. Nach Oxydation derselben mit wenig Bromwasser wurden folgende Zahlen gefunden:

	I.	II.
Ti	13.76	14.37 pCt.
Na	19.90	19.40 »

Atom-Verhältniss von Ti zu Na: 1 : 3.01 und 1 : 2.85.

Der schwarze Rückstand zeigte beim Glühen eine Gewichtszunahme von 2.34 bis 3.11 pCt.

Es fragt sich nun, wie die hier vorliegenden Thatsachen am besten gedeutet werden können. Die wahrscheinlichste Erklärung der complicirten Beobachtungen scheint uns folgende:

Jedenfalls entsteht bei der Reaction zwischen Titansäure und Natrium kein einfaches Oxyd Ti_2O_3 oder TiO , das man durch Auswaschen auf einfache Weise rein erhalten könnte. Wahrscheinlich entsteht eine Verbindung von Titansesquioxyd mit Natriumoxyd, welche den Aluminaten (Verbindungen des Al_2O_3 mit Basen) an die Seite zu setzen wäre. Diese ist in verdünnter Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich; und sie besitzt wohl die Formel $TiO_3Na_3 = Ti_2O_3 + 3Na_2O$, da in der Lösung ein Verhältniss von 1 Ti zu 3 Na gefunden wurde. Die violette Farbe ist bekanntlich für die Sesquioxydstufe charakteristisch.

Ausserdem entsteht noch TiO , dessen Gegenwart die Rhodanreaction anzeigt. Endlich ist es wahrscheinlich, dass ein Theil der Titansäure unvollkommen angegriffen und nur wenig reducirt wird, in Folge einer Umhüllung durch die Reductionsproducte. Diese anreducirte Titansäure würde bei dem gebildeten TiO zurückbleiben und so bewirken, dass der Rückstand nach dem Ausziehen des TiO_3Na_3 nicht die für TiO berechnete Sauerstoffzunahme beim Glühen zeigt, sondern eine bedeutend geringere.

Wäscht man nun mit Alkohol oder Wasser, so wird das TiO_3Na_3 im ersteren Falle schwierig, im letzteren leicht zerlegt, und Natriumhydroxyd geht in Lösung, während Titansesquihydroxyd entsteht, nach der Gleichung:

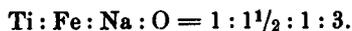


Dieses Hydroxyd ist, wie man bei seiner Darstellung aus Titansesquioxydlösungen beobachten kann, sehr leicht oxydabel¹⁾, indem unter Wasserstoffentwicklung Titansäure entsteht. Thatsächlich beobachtet man auch beim Auswaschen unserer Producte mit Alkohol oder Wasser ein Aufsteigen kleiner Gasbläschen. Völlig wird dasselbe nicht oxydirt, vielmehr enthält das ausgewaschene und getrocknete Product neben viel wasserhaltiger TiO_2 noch etwas $Ti(OH)_3$. Es ist daher noch schwarz und muss beim Glühen an der Luft etwas abnehmen, jedoch nicht soviel, als für reines $Ti(OH)_3$ berechnet wäre, was auch stets der Fall ist. Auch der Gehalt an Wasser entspricht dieser Annahme. Ausserdem ist ja in dem Product noch TiO enthalten, welches beim Glühen zunimmt und so die Zahlenresultate beeinflusst.

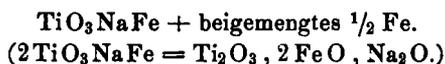
¹⁾ cfr. von der Pfordten, Ann. Chem. Pharm. 237, 226.

Sind diese Erwägungen richtig, so ist das Resultat dieser schwierigen Versuche die interessante Thatsache, dass sich Titansesquioxyd mit Basen (Natriumoxyd) zu Verbindungen vereinigen kann, welche durch Wasser rasch, durch Alkohol langsam zersetzt werden, indem Wasserstoff an Stelle des Natriums tritt und Hydroxyd entsteht.

Eine wesentliche Stütze für die Annahme einer Verbindung TiO_3Na_3 bietet das Studium der Einwirkung von Natrium auf Titaneisen¹⁾. Reducirt man nämlich letzteres in derselben Weise mit Natrium, so erhält man nach dem Auswaschen mit absolutem Alkohol ein in verdünnten Säuren vollkommen mit violetter Farbe lösliches Präparat. In dieser Lösung zeigt sich nach zwei Analysen ungefähr das Verhältniss:



Die bei der Lösung dieses Productes zu bemerkende ziemlich starke Wasserstoffentwicklung lässt sich wohl auf beigemengtes überschüssiges Eisen zurückführen. Um dies zu ermitteln, wurde der entweichende Wasserstoff quantitativ bestimmt, wobei es sich zeigte, dass derselbe etwa einem halben Molekül Eisen entsprach. Da aber durch die Analyse $1\frac{1}{2}$ Moleküle Eisen gefunden wurden, so wird jedenfalls ein Molekül Eisen mit Titan in Verbindung sein, und es dürfte alsdann wohl angenommen werden, dass hier eine Verbindung von Titansesquioxyd mit Eisen und Natrium vorliegt. Die analytischen Zahlen lassen sich somit in folgender Formel ausdrücken:



Für eine derartige, den Aluminaten entsprechende Bindung spricht auch der Umstand, dass das Präparat, nachdem das Alkali durch absoluten Alkohol ausgewaschen ist, mit demselben, auch nach längerem Stehen, keine alkalische Reaction mehr zeigt. Auf Wasserzusatz aber tritt sofort wieder stark alkalische Reaction und Zersetzung ein, wobei der Körper seine Löslichkeit in verdünnten Säure theilweise einbüsst.

Dass das aus Titansäure mit Natrium entstehende Product nur theilweise, das aus Titaneisen gewonnene völlig in verdünnter Schwefelsäure löslich ist, erscheint leicht begreiflich. Titansäure und Titansesquioxyd sind sicher unlöslich in verdünnten Säuren; von dem in reinem Zustande noch unbekanntem TiO , dessen Gegenwart wir annehmen, ist dies höchst wahrscheinlich. Demnach kann nur eine

¹⁾ Aus einem künstlichen Gemenge von Titansäure und Eisenoxyd, in der Zusammensetzung des Titaneisens entsprechenden Mengen, wird dieselbe Verbindung erhalten.

Verbindung von Ti_2O_3 mit Basen sich in verdünnter Säure lösen; zur Bildung einer solchen ist im Titaneisen genügend Basis (FeO und Na_2O) vorhanden, während bei Titansäure sich nur ein Theil mit dem durch Reduction entstehenden Natriumoxyd verbinden kann, der andere anderweitig reducirt wird.

Dieses Resultat bietet eine neue Stütze für unsere Annahme über die Constitution des Titaneisens. Da Natrium Titansäure weiter zu reduciren im Stande ist, als bis zu Ti_2O_3 , wie die bei den Versuchen mit Titansäure allein auftretende Rhodanreaction zeigt, so wäre zu erwarten, dass sich aus Titaneisen mit Natrium reichlich TiO bilden würde, wenn darin wirklich das Titan als Sesquioxyd vorhanden wäre. Dass dies nicht der Fall ist, vielmehr beim Titaneisen keine Rhodanreaction mit dem Product der Reduction erhalten wird, zeigt aufs Neue die Richtigkeit der Formel TiO_3Fe für dies Mineral.

Andererseits ist nach unseren Versuchen mit Natrium die Hoffnung, eine gute Darstellungsmethode für wasserfreie niedere Titanoxyde zu erhalten, ziemlich geschwunden. Wasserfreies Ti_2O_3 und TiO sind bis jetzt nicht mit Sicherheit darzustellen. Dagegen sind Salze und Hydroxyde beider Verbindungsstufen ziemlich gut bekannt; ja die Verbindungen der TiO -Stufe haben sich unerwartet beständig gezeigt. Die Untersuchungen des Einen von uns ¹⁾ liessen jedoch noch eine Lücke, welche mit den folgenden Versuchen ausgefüllt ist.

Reduction auf nassem Wege.

Der gewöhnlichste Weg, um zu Lösungen niederer Verbindungsstufen aus den höheren bekannten zu gelangen, ist die Reduction der letzteren mit Zink und Säuren. Dieses Mittel ist auch schon vor längerer Zeit beim Titan angewendet worden und Pisani ²⁾ schlug sogar, ohne genügende Versuche zu Grunde zu legen, diese Methode zur quantitativen Scheidung und Bestimmung des Titans vor. Allein Rammelsberg ³⁾ gab an, dass die violette, aus Titansäurelösungen durch Zink zu erhaltende Lösung nur ein Zwischenoxyd enthalte, dem er die Formel Ti_3O_3 gab, übereinstimmend mit der damals für das feste blaue Oxyd angenommenen Formel. Dagegen gab ihm die grüne aus Kaliumtitanfluorid mit Zink und Salzsäure erhaltene Lösung auf Reduction zu Sesquioxyd stimmende Zahlen. Daraus geht hervor, dass man jedenfalls die Pisani'sche Methode ohne nochmalige genaue Prüfung dieser Verhältnisse nicht anwenden kann. Eine solche hatte auch der Eine von uns nicht vorgenommen, sondern seine Ver-

¹⁾ von der Pfordten, Ann. Chem. Pharm. 237, 217—228.

²⁾ Compt. rend. 59, 301.

³⁾ Jahresbericht für 1874, 280.

suche bezogen sich auf die Reduction mit Natriumamalgame, welche zur Anstellung von Reactionen geeignete Lösungen ergibt, sich jedoch nicht zu quantitativen Versuchen eignet. Somit erschien das erneute Aufnehmen von Reduktionsversuchen mit Zink von Interesse, auch in Hinblick auf ein etwaiges abweichendes Verhalten der Lösungen unserer neuen Chloride und solcher der Titansäure.

Es wurden deshalb Reduktionsversuche angestellt mit

- 1) Lösung von Trichlorid $TiCl_3 \cdot OH$.
- 2) „ „ Titansäure in Salzsäure (0.6320 in 100 ccm).
- 3) „ „ „ „ Schwefelsäure (0.4240 in 100 ccm).
- 4) „ „ Kaliumfluotitanat $TiFl_6 K_2, H_2O$.

Die Reduction wurde in der bekannten Weise in einem mit einem Kautschuk-Ventil verschlossenen Kölbchen ausgeführt und hier-nach, um den Zutritt der Luft während der titrimetrischen Operation gänzlich zu vermeiden, nach der von Zimmermann¹⁾ bei Chrom- und Uranverbindungen angewendeten Methode, der Inhalt des Kölbchens in überschüssige Permanganatlösung eingetragen. Sofort wurde überschüssige Ferroammoniumsulfatlösung zugegeben und mit Permanganat zurücktitrirt. Die Titration der salzsauren Lösungen wurde nach der Zimmermann'schen Methode unter Zusatz²⁾ von Mangansulfat ausgeführt.

Bei dem Trichlorid, der salzsauren Titansäure und dem Kaliumfluotitanat ist das Gelingen der Reduction nicht abhängig von der Temperatur; denn sowohl in der Siedehitze als auch in der Kälte wurden die gleichen Zahlen erhalten. Bei der schwefelsauren Lösung aber zeigt sich ein Einfluss der Temperatur. Lässt man Zink auf diese Lösung einwirken, so reicht die sich hierbei erzeugende Wärme hin, um einen Theil der Titansäure auszuscheiden, welche alsdann nicht mehr weiter angegriffen wird. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade wird diese Abscheidung noch vermehrt. Kühlt man aber während der ganzen Operation mit Eis, so bleibt die Lösung völlig klar, und nunmehr beweisen die gefundenen Zahlen für die Sauerstoffaufnahme, dass ebenfalls die Reduction bis zur Sesquioxydstufe vor sich gegangen ist.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 213, 304. Dieses Verfahren hat, wie es scheint, nicht genügend allgemeine Beachtung gefunden; so dürfte die von Raschig und Benas (Ann. Chem. Pharm. 228, 8) behandelte Frage nach den bei der Reduction von Kupfer- und Zinnverbindungen entstehenden Verbindungsstufen mit Sicherheit nur durch Anwendung des Zimmermann'schen Verfahrens zu entscheiden sein. Nur durch dasselbe lässt sich erkennen, wie weit der Einfluss der zutretenden Luft reicht, und ob man nicht bei Luftabschluss auf die Oxyde Cu_2O und SnO stimmende Zahlen erhält.

²⁾ Diese Berichte XIV, 779.

Die dem Eisengehalt des Zinks entsprechende geringe Menge Kubikcentimeter Permanganat ist jedesmal von der Gesamtmenge abgezogen.

Berechnet für 1 Titan eine Sauerstoffaufnahme von 16.66 pCt.

1 ccm Kaliumpermanganat = 0.000258 g Sauerstoff.

	Ti O ₂	Kalium- permanganat	Sauerstoff- Procente
1. Trichlorid	0.3833 g	69.6 ccm	16.74
	0.2206	40.0	16.68
	0.2650	48.0	16.58
2. Salzsäure Titansäurelösung	0.1580	59.5—61.0	16.10—16.56
3. Schwefelsäure Titansäure- lösung	0.1060	41.1—41.3	16.54—16.69
4. Kaliumfluotitanat	0.2798	33.6	16.64

Wurde das Reductionsproduct direct an der Luft titirt und nicht in überschüssiges Permanganat eingetragen, so variirten die erhaltenen Procente Sauerstoff bei 1—3. von 8.64—15.71 pCt. Bei 4. (Kaliumfluotitanat) wurde auch bei diesem Verfahren 16.64 pCt. erhalten.

Es sind somit die Resultate Rammelsberg's insofern bestätigt, als beim Titriren an der Luft sich thatsächlich bei den Lösungen von Titansäure in Schwefelsäure eine geringere Reductionszahl ergibt, woraus man auf Entstehung eines Zwischenoxydes schliessen könnte, wenn nicht bei Luftabschluss aus sämtlichen angeführten Lösungen Sesquioxyd und darauf stimmende Zahlen erhalten würden. Da Rammelsberg das Verfahren des Eintragens in überschüssiges Permanganat, sowie die Titration in salzsaurer Lösung mit Manganosulfat nicht kannte, so sind seine Resultate und Schlüsse vollkommen begründlich. Nach unseren Versuchen ist jedoch beim Titan kein Unterschied zwischen salz- und schwefelsaurer Lösung bezüglich der entstehenden Reductionsstufe, sondern nur bezüglich der Ausscheidung von Titansäure und der nachherigen leichteren Oxydation an der Luft.

Die Annahme des Einen von uns ¹⁾, dass die Sesquioxystufe des Titans, je nach ihrer Entstehungsweise in Lösung grüne oder violette Farbe besitzen kann, wurde demnach vollkommen bestätigt. Am beständigsten sind jedenfalls die grünen Lösungen aus dem Fluorid; denn an der Luft titirt geben sie dieselben Zahlen, wie bei Luftabschluss.

Titansäure wird von Zink und Säuren unter allen Umständen zu Sesquioxyd reducirt; eine Ti₃O₅ und Ti₇O₁₂ enthaltende violette

¹⁾ von der Pfordten, Ann. Chem. Pharm. 237, 224 ff.

Lösung entsteht dabei nicht. Das feste blaue Oxyd Ti_7O_{12} ¹⁾ hat sonach unter den Lösungen kein Analogon.

Man könnte also Titan unter allen Umständen auch auf maassanalytischem Wege durch Reduction mit Zink und nachfolgende Permanganat-Titration bestimmen; die Bedingungen zu einer solchen Methode sind aus dem Mitgetheilten ersichtlich. Allein eine solche ist für das Titan, wie auch Classen ²⁾ mit Recht hervorhebt, von geringerem Intenese, da man wohl unter allen Umständen die gewichtsanalytische Bestimmung vorziehen wird. Dagegen sind die Verhältnisse bei der Reduction der Titansäure auf nassem Wege durch Zink nunmehr endgiltig festgestellt.

Endlich sei an dieser Stelle noch die Bestätigung einer Beobachtung angeführt, welche der Eine von uns früher mittheilte ³⁾ und die zunächst sehr auffällig erschien. Es ergab sich beim Studium der Titansulfide, dass Titanisulfid TiS_2 von trockener Kohlensäure zu Titansäure oxydirt wird. Als der Versuch mit nunmehr recht beträchtlichen Mengen Titansulfid wiederholt wurde, zeigte sich dieselbe Erscheinung. Es schied sich viel Schwefel ab; ein Auftreten von Schwefelkohlenstoff konnte jedoch nicht beobachtet werden. Nimmt man hierzu eine Angabe Thorpe's ⁴⁾, welcher nur aus feuchtem Schwefelkohlenstoff und Titansäure Sulfid erhalten konnte, während die völlig trockenen Substanzen ohne Einwirkung blieben, so scheinen die bezüglichen Verhältnisse folgendermaassen zu liegen:

Bei völliger Abwesenheit von Wasser entsteht kein Sulfid, denn Sulfid setzt sich mit trockener Kohlensäure um:



Ein etwas feuchter Schwefelkohlenstoff vermag aus Titansäure ein Sulfid zu erzeugen, jedoch keinen reinen einheitlichen Körper.

Mit diesen Versuchen haben die Untersuchungen über das Titan, welche Otto von der Pfordten vor fünf Jahren begonnen hatte ⁵⁾, ihren Abschluss erreicht.

¹⁾ von der Pfordten, Ann. Chem. Pharm. 237, 250.

²⁾ Mohr's Lehrbuch der Titrimethode, herausgegeben von A. Classen, 6. Aufl. S. 254.

³⁾ von der Pfordten, Ann. Chem. Pharm. 234, 289.

⁴⁾ Journ. chem. society 1885, 491.

⁵⁾ Diese Berichte XVII, 737.