

in geringer Menge abscheidet, krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 213—214° unter Gasentwicklung schmelzen. Sie zeigt gleiche Zusammensetzung und gleiches Molekulargewicht wie das Tetramethyläthylendinitrit, unterscheidet sich aber von diesem vor allem dadurch, dass sie beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge kein Kaliumnitrit und bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure kein Ammoniak liefert. Im ersteren Falle bleibt sie unverändert, im Letzteren entsteht eine organische Base. Ich vermute deshalb, dass der Verbindung die Constitution

$$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \searrow \\ \text{O}_2 \text{N} \searrow \text{C} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow (\text{CH}_3)_2 \\ \nearrow \text{NO}_2 \end{array} \end{array}$$

zukommt. Eine genaue Untersuchung musste wegen der zu schwierigen Herstellung des Materials unterbleiben.

0.1920 g Sbst.: 0.2890 g CO₂, 0.1210 g H₂O. — 0.1436 g Sbst.: 19.8 ccm N (12°, 745 mm). — 0.4211 g Sbst.: in 42.50 g Aethylenbromid 0.705° Dp.

C₆H₁₂N₂O₄. Ber. C 40.91, H 6.82, N 15.90, Mol.-Gew. 176.

Gef. » 41.06, » 7.00, » 16.04, » 166.

Stuttgart, Technische Hochschule.

318. Otto Ruff und Richard Ipsen: Ueber das Titanetrafluorid¹⁾.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. Mai; vorgetragen in der Sitzung vom 9. März 1903.)

Die Titansäure löst sich in wässriger Flusssäure leicht auf und bildet dabei eine der Kieselfluorwasserstoffsäure analog zusammengesetzte Säure H₂TiF₆, welche in Form ihrer Salze schon lange bekannt ist. Während aber aus den Salzen der Kieselfluorwasserstoffsäure das dieser zu Grunde liegende Siliciumtetrafluorid durch Zerlegung mit concentrirter Schwefelsäure oder durch Erhitzen leicht zu gewinnen ist, sind die Salze der Titanfluorwasserstoffsäure weit beständiger. Sie schmelzen beim Erhitzen in geschlossenen Platingefäßen (unter Ausschluss von Feuchtigkeit) ohne Zersetzung und lassen sich mit concentrirter Schwefelsäure abrauchen²⁾, ohne die geringste Menge Titanetrafluorid abzugeben. So erhielten wir z. B. beim Abrauchen einer Lösung von 0.9846 g Titansäure in Flusssäure mit Schwefelsäure 0.9846 g Titansäure zurück. Es konnte also kein Titanetrafluorid weggegangen sein (s. auch Treadwell, Analytische Chem. I, 101 [1902]).

¹⁾ s. a. Hautefeuille, Ann. d. Chim. et Phys. [4] 4, 141 und Glatzel, diese Berichte 9, 1831. [1876].

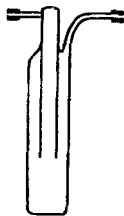
²⁾ Auch ein Erhitzen im Flusssäurestrom führte keine Zersetzung des Kaliumsalzes herbei.

Mit dieser Beobachtung unvereinbar war nun die Angabe von Unverdorben¹⁾, dass bei der Destillation von Titansäure mit Calciumfluorid und Schwefelsäure Titantetrafluorid in Form gelber Tröpfchen entstehe. Wir haben diese Angaben nachgeprüft, indem wir in einer Platinretorte mit Platinkühler ein Gemenge von 2 g Titansäure und 6 g Calciumfluorid mit ca. 25 ccm concentrirter Schwefelsäure destillirten. Wir fanden im Destillat nur Flusssäure und Schwefelsäure, aber keine Spur von Titan. In der von Unverdorben angegebenen Weise liess sich das Titantetrafluorid also nicht gewinnen; dagegen fanden wir einige andere Wege, welche uns dessen Darstellung ermöglichten:

1. Die Einwirkung von Fluor auf Titan;
2. Die Einwirkung von Flusssäure auf Titan;
3. Die Einwirkung von Flusssäure auf Titantetrachlorid.

Bei allen drei Methoden ist die unerlässliche Voraussetzung der Ausschluss jeglicher Feuchtigkeit, da man andernfalls Oxyfluoride oder gar Titansäure erhält, sowie von Glasgefässen, da Spuren Feuchtigkeit genügen (besonders bei höherer Temperatur), um eine Umsetzung des Titantetrafluorids mit dem Glase herbeizuführen.

Das zu unseren Versuchen nöthige Fluor entwickelten wir nach dem schönen Verfahren von Moissan²⁾ und in dem von ihm angegebenen Apparate mit der Abänderung, dass wir statt in flüssigem Chlormethyl in einer Chlorcalciumkältemischung arbeiteten und hinter dem Elektrolysirgefäss zur Condensation der mitgerissenen Flusssäure statt des von Moissan beschriebenen Kupfergefässes und der darauf folgenden Natriumfluoridröhrchen nur eine einzige Vorlage aus Kupfer von ca. 75 ccm Inhalt (s. Fig.) verwendeten, welche in ihrem untersten Theile durch flüssige Luft gekühlt wurde.



Die Flusssäure bereiteten wir nach der Vorschrift von Frémy aus Kaliumfluoridfluorwasserstoff. (Das Trocknen dieses Salzes lässt sich gegenüber der von Frémy gegebenen Vorschrift dadurch erheblich beschleunigen, dass man dasselbe im Vacuum über frisch geschmolzenem Aetznatron, welches nach 24 Stunden nochmals entwässert wird, auf ca. 160° erhitzt; das Salz ist so in zwei Tagen völlig trocken zu erhalten.) Zur Aufbewahrung der Flusssäure diente uns ein Kupferballon von ca. 0.4 L Inhalt, aus welchem sich dieselbe durch Erwärmen auf 20—25° in constantem Gastrom wieder abdestilliren liess. Das Titan stellten wir uns nach den Angaben von Moissan³⁾ im elektrischen Ofen her.

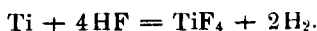
¹⁾ Dammer, Handbuch der anorgan. Chemie II, 592 [1894].

²⁾ Moissan, Le fluor, 79 [1900].

³⁾ Moissan, Compt. rend. 120, 290.

Fluor wirkt auf gepulvertes Titan bei schwachem Erwärmen unter lebhafter Feuererscheinung ein. Das Reactionsproduct ist ein weisses Sublimat von Titanetrafluorid, welches in Folge der Lebhaftigkeit der Reaction stets durch Titanpartikelchen verunreinigt ist.

Bequemer erhält man das Fluorid auf dem folgenden Wege: Man leitet über das feingepulverte, in einem aus zwei Theilen bestehenden, einerseits gekühlten Platinrohr befindliche Metall bei Rothgluth gasförmigen, völlig wasserfreien Fluorwasserstoff. Unter Entwicklung von Wasserstoff bildet sich dabei Titanetrafluorid, welches sich vor der gekühlten Stelle als farbloses, durchscheinendes Sublimat ansetzt:



Der in dem Titan enthaltene Kohlenstoff bleibt theils als solcher zurück, theils geht er als Acetylen weg.

Zur Analyse wurde der das Sublimat enthaltende Rohrtheil gewogen, das Sublimat mit Wasser herausgelöst und die Lösung mit Ammoniak gefällt. Zur völligen Fällung der Titansäure ist es jedoch nöthig, die Lösung wiederholt mit Ammoniak auf ein geringes Volumen einzudampfen. In dem Filtrat von der Titansäure wurde in der üblichen Weise das Fluor bestimmt:

0.1876 g Sbst.: 0.1199 g TiO_2 . — 0.2870 g Sbst.: 0.1848 g TiO_2 , 0.3325 g CaF_2 . — 0.3663 g Sbst.: 0.2350 g TiO_2 , 0.4586 g CaF_2 .

TiF_4 . Ber. Ti 38.76, F 61.24.
Gef. » 38.38, 38.67, 38.53, » 56.44, 59.61¹⁾.

Benutzt man zur Herstellung der Flusssäure Calciumfluorid und Schwefelsäure, so erhält man Sublimate von Oxyfluoriden des vierwerthigen Titans von um so grösserem Fluorgehalt, je wasserfreier die Schwefelsäure ist; reines Titanetrafluorid lässt sich mit so gewonnener Fluorwasserstoffsäure aber nicht herstellen.

Wir erhielten bei Verwendung 96-procentiger Schwefelsäure:

0.2554 g Sbst.: 0.1499 g TiO_2 , 0.1801 g CaF_2 . — 2.46 Atome F.

Bei Verwendung 100-procentiger Schwefelsäure.

1.2465 g Sbst.: 0.7923 g TiO_2 , 1.2559 g CaF_2 . — 3.24 Atome F.

Am leichtesten erhält man das Titanetrafluorid bei der Einwirkung von völlig wasserfreier Flusssäure auf Titanetrachlorid. Dieselbe findet langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, wird jedoch sehr beschleunigt, wenn man bei 100—120° arbeitet. (Es bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Oberfläche des Tetrachlorids eine feste Schicht von Fluorid, welche die weitere Einwirkung des Fluor-

¹⁾ Die Abweichungen im Fluorgehalt hier und bei den späteren Analysen sind auf die Schwierigkeit zurückzuführen, von dem ausserordentlich hygroskopischen Fluorid jede Spur Wasser fernzuhalten.

wasserstoffs verlangsamt.) Man führt die Reaction am besten in einem Fingertiegel aus Platin aus, welcher durch einen doppelt durchbohrten Bleistopfen verschlossen und in einem Schwefelsäurebade erbitzt wird; der Fluorwasserstoff wird durch ein Bleirohr aus dem kupfernen Vorrathsbehälter zugeführt und die gebildete Salzsäure durch das in die zweite Oeffnung eingelassene Bleirohr abgeführt. Das Ende der Reaction erkennt man an dem Ausbleiben der Salzsäurereaction in dem austretenden Gase. Das Fluorid bleibt schliesslich in fast quantitativer Ausbeute als feste, weisse Masse am Boden des Tiegels zurück.

Als Zwischenproduct tritt bei der letzten Darstellungsmethode ein citronengelber Körper auf, welcher sowohl Chlor wie Fluor enthält. Derselbe entsteht auch bei längerem Kochen von Fluorsilber mit Titantetrachlorid und setzt sich in den oberen, gekühlten Theilen der Gefässe fest. Es gelang uns aber nicht, die Reaction bei Producten von constanter Zusammensetzung festzubalten. Wir erhielten z. B. bei der Einwirkung von Titantetrachlorid auf Fluorsilber aus 0.2083 g Substanz 0.1145 g TiO_2 , 0.3382 g $AgCl$ und 0.1206 g CaF_2 , entsprechend 32.92 pCt Ti , 40.45 pCt. Cl und 28.21 pCt. F .

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Titantetrafluorid schmilzt und sublimirt erst über 400° und bildet dann eine harte, durchscheinende, weisse Masse. Und hierin liegt wohl das interessanteste Moment vorstehender Arbeit. Während die Fluoride der Elemente mit ausgeprägt metalloïdem Charakter sämmtlich niedrigeren Schmelzpunkt und Siedepunkt zeigen als die entsprechenden Chloride, ist bei den Fluoriden der eigentlichen Metalle das Umgekehrte der Fall. Das Titantetrachlorid siedet nach unseren eigenen Versuchen bei 136° , das Bromid bei 230° ; es verhält sich auch in seinen Sauerstoffverbindungen und den bisher bekannten Fluorverbindungen durchaus analog dem Silicium, also als Metalloïd; man hätte demnach auch in dem Fluorid ein Gas oder wenigstens eine leicht siedende Flüssigkeit erwarten sollen. Dem ist aber nicht so. In dem festen Fluorid zeigt das Titan also metallischen Charakter.

Das Titantetrafluorid ist sehr hygroscopisch und löst sich in Wasser zu einer klaren Flüssigkeit, aus welcher beim Verdunsten ein Hydrat $TiF_4 \cdot 2H_2O$ zurückbleibt.

0.1697 g Sbst.: 0.06895 g TiO_2 , 0.1539 g CaF_2 .

$TiF_4 \cdot 2H_2O$. Ber. Ti 30.00, F 47.5.

Gef. » 30.47, » 45.7.

Der Fluorgehalt nimmt bei wiederholtem Eindampfen continuirlich ab, indem ein Theil des Fluors allmählich durch Hydroxylgruppen ersetzt wird.

In wasserfreiem Alkohol löst sich das Titantetrafluorid unter Wärmeentwicklung; beim Eindunsten der Lösung über Phosphorsäureanhydrid im Vacuum hinterbleibt eine dicke, nicht völlig krystallinisch erstarrende Masse, welche auf ein Molekül Titantetrafluorid ziemlich genau noch ein Molekül Alkohol enthält.

0.4688 g TiF_4 : 0.1764 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{.OH}$.

$\text{TiF}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{.OH}$. Ber. Alkohol 27.06. Gef. Alkohol 27.50.

In Aether ist das Fluorid so gut wie unlöslich. Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Salzsäure sind, wenn völlig trocken, ohne Wirkung auf das Salz, welches sich in diesen Gasen unzersetzt sublimiren lässt. Schwefelwasserstoff wirkt erst bei Rothgluth ein unter Bildung von braunem, sehr schwer flüchtigem Titandisulfid und Fluorwasserstoff.

Trocknes Ammoniak wird von dem Salz unter Wärmeentwicklung absorbirt, und zwar werden in der Kälte nahezu vier, bei 120° aber nur zwei Moleküle Ammoniak aufgenommen. Das Salz mit zwei Molekülen Ammoniak lässt sich unzersetzt sublimiren.

0.1333 g Sbst.: 0.0678 g TiO_2 , 0.1301 g CaF_2 . — 0.1421 g Sbst.: 0.1712 g Pt.

$\text{TiF}_4\text{.(NH}_3)_2$. Ber. Ti 30.38, F 48.10, NH_3 21.52.

Gef. » 30.52, » 47.55, » 21.03.

Es löst sich in Wasser zu einer klaren Flüssigkeit, welche sich beim Kochen unter Abscheidung von Titansäure theilweise zersetzt.

In trockenem Pyridin löst sich das Fluorid unzersetzt. Geringe Mengen von Oxyfluoriden, welche das Titantetrafluorid leicht verunreinigen, bleiben dabei ungelöst. Wird die Lösung aufgeköcht, dann filtrirt und eingeeengt oder mit Aether versetzt, so krystallisirt daraus eine weisse Titantetrafluorid-Pyridin-Doppelbindung, welche auf 1 Mol. Titantetrafluorid ein Molekül Pyridin enthält, $\text{TiF}_4\text{.C}_5\text{H}_5\text{N}$.

0.2112 g Sbst.: 0.0896 g TiO_2 , 0.1648 g CaF_2 . — 0.1102 g Sbst.: 7.3 ccm N (22.5°, 765 mm).

$\text{TiF}_4\text{.C}_5\text{H}_5\text{N}$. Ber. N 6.89, Ti 23.65, F 37.44.

Gef. » 7.62, » 25.44, » 38.02.

Die Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen und an feuchter Luft unter Abspaltung von Pyridin; sie löst sich klar in kaltem und heissem Wasser, Alkohol, Eisessig und verdünnten Mineralsäuren, ist ziemlich schwer löslich in Pyridin, unlöslich in Aether und Aceton.

Wasserfreie Flusssäure löst von dem Salz nur wenig; dasselbe bildet dabei aber keine beständige Titanfluorwasserstoffsäure, da die Flusssäure sich schon bei 25° wieder vollständig abdunsten lässt.

100-procentige Schwefelsäure löst das Fluorid ziemlich leicht; beim Abrauchen der Schwefelsäure bleibt Titandioxyd zurück.

Von den Metallen und Metalloïden reduciren Natrium und Magnesium das Titanetrafluorid zu Titan; Calciumfeile wirkt weniger intensiv. Eisen, Aluminium und Bor reduciren bei Rothgluth ebenfalls zu Titan, Kupfer und Silicium dagegen nur bis zum Titanhexafluorid.

Schwefel wirkt selbst in Dampfform anscheinend nur wenig ein, indem der grösste Theil des Titanetrafluorids mit dem Schwefeldampf als solches sich verflüchtigt. Die Thatsache, dass der Rückstand beim Uebergiessen mit verdünnten Säuren etwas Schwefelwasserstoff entwickelt, zeigt jedoch, dass ein Theil des Fluors durch Schwefel ersetzt wird. Ein gasförmiges Reactionsproduct, z. B. Schwefelhexafluorid, tritt dabei aber nicht auf.

Ohne Wirkung sind Schwefelkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid, Siliciumtetrachlorid, Siliciumtetrabromid, Sulfurylchlorid, Thionylchlorid, Schwefelchlorür, Arsenrichlorid, Schwefelsäureanhydrid, Chromsäureanhydrid, Phosphorrichlorid und Phosphorpentachlorid. Anders verhält es sich gegenüber dem Phosphoroxychlorid.

In Phosphoroxychlorid löst sich das Titanetrafluorid in der Kälte zunächst unzersetzt; beim Erwärmen auf ca. 30° tritt jedoch eine lebhaft Reaction ein, deren Producte gasförmiges Phosphoroxyfluorid und flüssiges Titanetrachlorid sind: $3\text{TiF}_4 + 4\text{POCl}_3 = 3\text{TiCl}_4 + 4\text{POF}_3$.

Um dies festzustellen, haben wir die Reaction in einem mit Rückflusskühler und Gaszuleitungsrohr versehenen Siedekolben ausgeführt. Die gebildeten gasförmigen Producte wurden mit Hilfe eines Wasserstoffstromes durch den Rückflusskühler hindurch in die mit Natronlange beschickten Vorlagen übergetrieben und darin durch quantitative Bestimmung ermittelt. Zur Trennung der in den Vorlagen enthaltenen Phosphorsäure, Salzsäure, Flussäure und Kieselflussäure wurde die alkalische Lösung mit Salpetersäure neutralisirt und mit Ammoniumcarbonat drei Stunden stehen gelassen. Nach dem Abfiltriren der ausgeschiedenen Kieselsäure wurde die Lösung mit Salpetersäure angesäuert und darauf Silbernitrat im Ueberschuss zugegeben. Hierbei fiel das Chlor als Chlorsilber aus; im Filtrat davon wurde das Silberphosphat durch Zusatz von Natronlange zusammen mit dem überschüssigen Silberoxyd abgeschieden, und das Fluor in der üblichen Weise als Calciumfluorid bestimmt.

Die Analyse ergab: 0.5987 g AgCl, 0.5852 g $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$, 0.6201 g CaF_2 , d. h. das Atomverhältniss: 0.403 Cl : 0.527 P : 1.185 F. Nach Abzug der dem Chlor entsprechenden Phosphormenge (für übergerissenes Phosphoroxychlorid) verbleiben 1.185 F : 0.393 P, d. h. 3.015 Atome Fluor auf 1 Atom Phosphor. Hiermit war die Bildung von Phosphoroxyfluorid unzweideutig erwiesen.

Das in der Lösung verbliebene Titantetrachlorid bildet mit dem überschüssigen Phosphoroxychlorid eine schön krystallisirende, gelbe Verbindung der Zusammensetzung $TiCl_4 \cdot 2POCl_3$. Man erhält dieselbe einfacher durch Zusammengeben der beiden Componenten, indem man einen Ueberschuss von Phosphoroxychlorid verwendet, welcher nachher im Vacuum wieder abdestillirt wird. So erhielten wir bei Anwendung von 3.43 g Titantetrachlorid 8.91 g der Doppelverbindung, während sich im Destillat nur Spuren Titan nachweisen liessen.

Die Verbindung ist gelb, schmilzt bei 107^0 und siedet bei $138^{(1)}$.

319. E. Groschuff: Neutrale und saure Alkaliformiate.
Studien über die Löslichkeit der Salze. XI.

[Mittheilung aus der physikalisch-technischen Reichsanstalt.]

(Eingegangen am 18. Mai 1903.)

Vor einiger Zeit hat Werner²⁾ eine Reihe anomaler Ammoniumsalze beschrieben. In einem gewissen Gegensatz zu diesen stehen die sogenannten übersauren Salze. Während nämlich bei jenen mehr Ammoniak sich vorfindet als die gewöhnliche Vorstellung erlaubt, enthalten diese umgekehrt scheinbar zu viel Säure. Bekannt ist z. B. das übersaure Kaliumoxalat, $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot H_2O$, sowie das übersaure Kaliumsulfat, $KHSO_4 \cdot H_2SO_4$. Auch manche einbasische Säuren besitzen die Fähigkeit, saure Salze zu bilden. Von einigen sind sogar mehrere saure Verbindungen isolirbar, welche sich mit steigender Temperatur in ihrer Stabilität gegenseitig ablösen. So nehmen z. B. die Nitrate, Jodate, Acetate und andere Salze der Essigsäuregruppe nicht nur ein, sondern auch zwei, das Kaliumfluorid unter Umständen sogar drei Moleküle Säure auf.

Es ist bemerkenswerth, dass diese anomalen sauren Salze sich auf die Alkali und Erdalkali-Metalle beschränken. Beim Kalium sind

¹⁾ Diese Verbindung ist in der Darstellung, ihrem Schmelzpunkt und Siedepunkt von der von Weber (Poggend. Ann. 132, 452) und von Wehr-
lin und Girard (Compt. rend. 85, 288) als farblos beschriebenen Verbindung $TiCl_4 \cdot POCl_3$ kaum verschieden und wahrscheinlich mit derselben identisch. Die Erklärung für die verschiedenen Angaben bezüglich der Farbe und Zusammensetzung muss, der analytischen Schwierigkeiten halber, einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

²⁾ Diese Berichte 36, 147 [1903].