

456. Arthur Stähler: Zur Kenntniss des Titans. II¹⁾.
(Zum Theil gemeinsam mit Heinz Wirthwein.)

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

(Eingegangen am 12. Juli 1905.)

I. Darstellung reinen Titanmaterials.

Von den in der Natur vorkommenden Titanmineralien sind die drei folgenden auf Titan verarbeitet worden;

1. Rutil = Titantitanat: $TiO_2 \cdot Ti$,
2. Titaneisenerz = $FeTiO_3$: Ferrotitanat,
3. Ytrotitanit = Yttrium-Calcium-Aluminium-Silico-Titanat.

Der Aufschluss wurde auf elektrischem Wege bewerkstelligt. Zu dem Zwecke wurde das Mineral mit Kohle gemengt im elektrischen Ofen zum Carbid geschmolzen und dieses dann mit trockenem Chlor behandelt. Aus den erhaltenen Chloriden liess sich dann leicht das Titantetrachlorid durch Destillation isoliren. Um es vanadinfrei zu erhalten, schüttelte man es nach dem Vorschlage von von der Pfordten²⁾ etwa 48 Stunden mit wenig Natriumamalgam, bis es völlig farblos war. Das Titantetrachlorid sott bei 136° (uncorr.).

Der Carbid-Aufschluss wurde im Muthmann'schen Ofen bewerkstelligt, der sich hierzu hinreichend geeignet erwies. Obgleich das erhaltene Carbid stets eine geringe Menge Titanoxydul enthielt, gestalteten sich doch die Stromausbeute und Materialkosten für den vorliegenden Zweck günstiger als im Moissan'schen Ofen. (Moissan³⁾ nimmt zum Aufschluss des Titanoxydes 1000 Amp. und 50–60 Volt.)

1. Rutil, (= 99 pCt. feinst präparirtes Titanoxyd von de Haën). 1000 g Mineral wurden mit 350–400 g Kohle bei 200–250 Amp. und 35 Volt in kleinen Portionen unter dem Flammenbogen geschmolzen. Der Aufschluss dauerte 45–60 Minuten. Nach dem Erkalten wurde das gut verschmolzene Carbid feinst zerkleinert und im trocken Chlorstrom bei beginnender Rothgluth behandelt. Das erhaltene rohe Titanchlorid wurde auf dem Wasserbade zunächst von der Hauptmenge des gelösten Chlors befreit und dann einmal destillirt. Nach der Behandlung mit Natriumamalgam und nochmaligem Fractioniren im Vacuum resultirten ca. 2 kg ganz reines Titantetrachlorid. Der beim Chloraufschluss gebliebene Rückstand wurde an der Luft geglüht und bei Gelegenheit von neuem im elektrischen Ofen in Carbid übergeführt.

2. Titaneisenerz. 1000 g Titaneisenerz wurden feinst gepulvert und mit Kohlenpulver bei 150–200 Amp. und 30 Volt. im Bogen geschmolzen. Nach dem Erkalten wurde ein äusserst zäher und harter Eisenregulus erhalten, der nur wenig Titan und Kohle enthielt und in Schwefelsäure kaum löslich

¹⁾ Erste Mittheilung, diese Berichte 37, 4405 [1904].

²⁾ Ann. d. Chem. 237, 202. ³⁾ Moissan: Der elektrische Ofen.

war. Die Hauptmenge des Titans hatte sich in schlackiges Carbid verwandelt. Dieses wurde dann wie beim Rutil verarbeitet.

3. Yttrtitanit: 1 kg wurde mit Kohlepulver bei 150 Amp. und 30 Volt geschmolzen. Das erhaltene Carbid hatte etwa die Härte des Carborundums und wurde ebenfalls mit Chlor behandelt. 150 g Carbid gaben etwa 100 g Titanchlorid.

Es wurden ferner Versuche angestellt, nach Matignon mittels Schwefelchlorüres direct den Rutil aufzuschliessen. Hierbei wurde die interessante Beobachtung gemacht, dass zunächst Eisen und Vanadin als Chloride entweichen, während fast reines Titanoxyd zurückblieb. Dieses wurde viel langsamer angegriffen, verwandelte sich aber schliesslich vollständig in Titanchlorid. Leider waren die Versuche dieses von dem beigemengten Schwefelchlorür durch Destillation zu befreien, bisher erfolglos, da die Siedepunkte beider Flüssigkeiten sehr nahe bei einander liegen (136—138°).

II. Ueber die sogenannte Aetherreaction des Titans.

In der Literatur findet sich die Angabe¹⁾, dass wässrige Lösungen des vierwerthigen Titans durch Aether bei Gegenwart von Alkohol gelb gefärbt würden. Dazu möchte ich bemerken, dass reiner Aether diese Reaction nicht giebt, sondern nur solcher Aether, der Hydroperoxyd enthält. Lässt man reinen Aether jedoch eine Zeit lang über einer wässrigen Lösung von Titansulfat stehen, dann tritt allmählich durch Autooxydation diese Superoxydreaction ein. Die Gegenwart von Alkohol ist für die Reaction belanglos.

III. Ueber einige Verbindungen des dreierwerthigen Titans

(bearbeitet von Heinz Wirthwein.)

1. Titansesquichloridhydrat, $TiCl_3 \cdot 6H_2O$. In der ersten Mittheilung loc. cit. sind einige Salze beschrieben worden, in denen die Verwandtschaft des dreierwerthigen Titans mit dem Chrom und Vanadin zu Tage trat. Ferner ergab sich, dass das violette Titanchlorid Polidoris²⁾, $TiCl_3 \cdot 6H_2O$, in der Gefrierpunktserniedrigung mit dem violetten Chromchloridhydrat übereinstimmte. Die wässrige Lösung des Titansesquichlorides ist in verdünnterem Zustande hell weinroth gefärbt, durch Säurezusatz geht sie dann in dunkelviolett bis blau über. Dieses Verhalten kann benutzt werden, um die Reinheit des Titansesquichlorides zu controlliren. Bei Anwesenheit vierwerthigen Titans tritt beim Kochen der weinrothen Lösung eine deutliche Blaufärbung ein; dies ist darauf zurückzuführen, dass vierwerthige

¹⁾ Fresenius, Qual. Analyse 1895, 155.

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 19, 306 [1899].

Titanlösungen sehr leicht in Lösung in freie Säure und colloïdale Titansäure ähnlich den Stannverbindungen zerfallen. Die freie Säure bewirkt dann obige Blaufärbung.

2. Grünes Titansesquichlorid.

In der ersten Mittheilung sind ferner Versuche beschrieben worden, ein grünes Hydrat des Titansesquichlorids zu erhalten. Die angeblich von Glatzel¹⁾ erhaltene luftbeständige, grüne Verbindung $TiCl_3 \cdot 6H_2O$ konnte, wie auch Polidori schon vergeblich versucht hatte, auf keine Weise erhalten werden. Vielmehr ist nunmehr endgültig festgestellt worden, dass auf dem Glatzel'schen Wege überhaupt kein Sesquichlorid, sondern ein Hydrat des Titandichlorides, $TiCl_2$, entsteht, worüber demnächst berichtet werden wird. Dagegen gelang es auf andere Weise, das violette Sesquichlorid, $TiCl_3 \cdot 6H_2O$, in ein grünes Chlorhydrat zu verwandeln. Ueberschichtet man die concentrirte wässrige Lösung des violetten Salzes mit absolutem Aether und sättigt unter guter Kühlung mit Chlorwasserstoffgas, so erhält man eine schön grüengefärbte Lösung, aus der sich zugleich das grüne Hydrat des Titansesquichlorides in Krystallen abscheidet. Die Substanz war äusserst unbeständig. Sobald der anhaftende salzsaure Aether entfernt wurde und mit Aether ausgewaschen war, trat Rückbildung in die violette Form ein. Dadurch wird bewiesen, dass das grüne Hydrat noch dem dreiwerthigen Titan angehört, und nicht etwa die obige Farbenänderung durch Oxydation bewirkt worden ist. Einwandfrei wurde dies durch eine Werthigkeitsbestimmung mittels n_{10} -Ferrisulfatlösung nachgewiesen:

0.6412 g Sbst.: 22.63 ccm n_{10} -Ferrisulfat, Factor = 1.031.

Ber. Ti 12.3. Gef. Ti 17.5.

Bemerkenswerth ist noch, dass das grüne Vanadinsesquichlorid von Piccini bei analoger Behandlungsweise mit ätherischer Salzsäure keine Farbenänderung erlitt.

3. Titansesquisulfatschwefelsäure: $3Ti_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 + 25H_2O$.

Schon Ebelmen²⁾ versuchte im Jahre 1846 aus dem von ihm entdeckten Titansesquichlorid $TiCl_3$ durch Behandeln mit Schwefelsäure ein Sesquisulfat zu erhalten. Sein Product enthielt aber stets mehr Schwefelsäure als sich der Berechnung nach ergab, weshalb er die Versuche wieder aufgab. Später beschrieb dann Glatzel³⁾ ein

¹⁾ Diese Berichte 9, 1829 [1876].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F. 1846, 402.

³⁾ Diese Berichte 9, 1829 [1876].

violettes Sulfat, $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, das er durch Auflösen von metallischem Titan in Schwefelsäure und Eindampfen isolirt hat.

Bei einer Wiederholung der Glatzel'schen Versuche wurde zunächst festgestellt, dass sich entgegen den Angaben Glatzel's beim Auflösen von metallischem Titan kein Sesquisulfat, sondern Titanosulfat, TiSO_4 , bildet. Auch Wöhler¹⁾ hat schon vor fünfzig Jahren dieselbe Beobachtung gemacht. Hierauf soll in einer späteren Mittheilung noch zurückgekommen werden. Dagegen wurde die Angabe Ebelmen's bestätigt, dass das aus dem Titansesquichlorid isolirte Sesquisulfat einen beträchtlichen Ueberschuss von Schwefelsäure enthält. Nach den schönen Untersuchungen von Recoura über die complexen Chromsulfat-Schwefelsäuren konnte es nicht Wunder nehmen, dass sich das Titansesquisulfat ähnlich verhielt. Wahrscheinlich wird auch hier eine ganze Reihe solcher Säure existiren. Die von uns dargestellte Säure wurde auf zwei verschiedenen Wegen erhalten.

a) Titansesquichlorid wurde in wenig Wasser gelöst und wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure bei 60° im Vacuum zur Krystallisation eingedampft, bis die Masse chlorfrei war. Der violette Krystallbrei wurde dann durch Asbest filtrirt und mehrere Stunden zur Entfernung der anhaftenden Schwefelsäure mit Eisessig geschüttelt und schliesslich mit Aether ausgewaschen.

25 g Sesquichlorid gaben 28 g Sulfat.

0.1386 g Sbst.: 0.0358 g TiO_2 , 0.1946 g BaSO_4 . — 0.3246 g Sbst.: 0.0894 g H_2O .

Gef. Ti 15.5, SO_4 57.4, H_2O 27.6.

Nach 12-stündigem Schütteln mit Eisessig:

Gef. Ti 15.6, SO_4 57.5, H_2O 28.8.

b) Titantetrachlorid wurde vorsichtig mit concentrirter Schwefelsäure in einer Platinschale abgeraucht. Die entstandene syrupöse Titanoxydschwefelsäure wurde dann in 50-procentiger Schwefelsäure gelöst und mit einem Strome von $n \cdot 1/100 = 3.5$ Amp. unter Anwendung einer amalgamirten Bleicathode reducirt. Als Anodenflüssigkeit diente 25-procentige Schwefelsäure. Nach 5–6 Stunden konnte der Vorgang als beendet angesehen werden. Die violette Titanschwefelsäure hatte sich quantitativ abgeschieden.

Nach der Behandlung mit Eisessig und Aether ergab die Analyse:

0.1177 g Sbst.: 0.0312 g TiO_2 , 0.1645 g BaSO_4 . — 0.1144 g Sbst.: 0.0308 g H_2O .

$3\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 25\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ti 16.9, SO_4 56.6, H_2O 26.5.

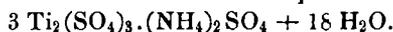
Gef. » 15.9, » 57.3, » 26.9.

$3\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 26\text{H}_2\text{O}$. Ber. » 16.7, » 56.0, » 27.3.

¹⁾ Wöhler und St. Claire Deville, Ann. d. Chem. 103, 230 [1857].

Die Titansesquisulfat-Schwefelsäure stellt ein violettes, fein krystallinisches, etwas seidenglänzendes Pulver dar, das sich in Wasser allmählich mit violetter Farbe löst. In 60-procentiger Schwefelsäure sowie in Alkohol, Aether, Eisessig ist sie unlöslich. Beim Erhitzen wird zunächst Wasser abgegeben; dann tritt unter Grünfärbung der Substanz Schwefelsäure aus. Schliesslich bildet sich bei dunkler Rothgluth unter Entwicklung von etwas Schwefeldioxyd Titanoxyd TiO_2 . Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 200° entsteht grünes Titansesquisulfat (s. unten). Dass in der Titansesquisulfatschwefelsäure die Schwefelsäure in gebundener Form vorliegt, konnte durch die Isolirung zweier Salze bewiesen werden.

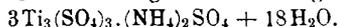
4. Ammoniumtitanesesquisulfat.



15 g (= 1 Mol.) Titansesquischwefelsäure wurden in wässriger Lösung mit 9 g (= $2\frac{1}{2}$ Mol.) Ammoniumsulfat versetzt und einige Zeit gekocht. Es schieden sich hellblaue Krystalle ab, die heiss durch Platinschwamm filtrirt und mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen wurden.

Zur Analyse wurde das Salz in Salzsäure gelöst und mit wenig Salpetersäure oxydirt.

0.3866 g Sbst.: 0.0081 g NH_3 . — 0.1983 g Sbst.: 0.0574 g TiO_2 , 0.2918 g $BaSO_4$. — 0.4245 g Sbst.: 0.0852 g H_2O .



Ber. NH_3 2.2, Ti 17.9, SO_4 59.7, H_2O 20.2.

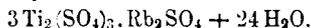
Gef. » 2.2, » 17.4, » 60.5, » 20.1.

Das Salz besteht aus in Wasser und Schwefelsäure unlöslichen, in Salzsäure löslichen, mikroskopischen Körnchen. Durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure tritt Zersetzung in Ammoniumsulfat und grünes Titansesquisulfat ein. An der Luft hält es sich lange Zeit unverändert.

5. Rubidiumtitanesesquisulfat, $3 Ti_2(SO_4)_3 \cdot Rb_2 SO_4 + 24 H_2O$.

6.5 g Rubidiumsulfat und 5.2 g Titanschwefelsäure wurden analog wie bei 4. behandelt.

0.2682 g Sbst.: 0.0658 g TiO_2 . — 0.1737 g Sbst.: 0.2234 g $SO_4 Ba$, 0.0253 g $Rb_2 SO_4$.



Ber. Rb 9.2, Ti 15.5, SO_4 52.0, H_2O 23.3,

Gef. » 9.5, » 14.7, » 52.9, » 22.9 (aus der Differenz).

Das Salz glich im Uebrigen vollkommen dem Ammoniumsalz.

Der Versuch, ein Kaliumsalz zu isoliren, scheiterte an den ungünstigen Löslichkeitsverhältnissen des Kaliumsulfates.

6. Titansesquisulfat, $Ti_2(SO_4)_3$.

Die violette Lösung der Titansesquioxyschwefelsäure wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und unter Abschluss der Luft eingekocht. Die Farbe der Lösung geht in tiefes Blau über, und es fällt beim Kochen ein Niederschlag aus, der zunächst violett, dann blau und schliesslich, wenn die Concentration so gross geworden, dass der Siedepunkt 190—200° beträgt, rein grün gefärbt ist. Man filtrirt durch Thon und wäscht mit wenig Wasser, Alkohol und Aether.

0.1840 g Sbst.: 0.0750 g TiO_2 . — 0.1464 g Sbst.: 0.2672 g $BaSO_4$.

$Ti_2(SO_4)_3$. Ber. Ti 24.7, SO_4 75.3.

Gef. » 24.5, » 75.1.

Das wasserfreie Titansesquisulfat stellt ein grünes, krystallinisches Pulver dar, das in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Auch in concentrirter Schwefelsäure ist es vollkommen unlöslich. Durch verdünnte Schwefelsäure, sowie durch Salzsäure wird es allmählich mit violetter Farbe gelöst. Beim Erhitzen an der Luft geht es unter Abgabe von Schwefligsäure- und Schwefelsäure-Anhydrid in Titanoxyd, TiO_2 über.

Das Titansesquisulfat zeigt nach dem Dargelegten völlige Uebereinstimmung mit den Sesquisulfaten des Chroms und Eisens. Auch diese sind in wasserfreiem Zustande in Wasser und Säuren unlöslich. Ferner konnten wir feststellen, dass auch das Vanadinesesquisulfat in diese Reihe gehört. Wir können die vorläufige Mittheilung machen, dass hier eine grüne Vanadinesesquisulfat-Schwefelsäure existirt, von der sich eine Reihe prachtvoll meergrün gefärbter Salze ableitet. Das wasserfreie Vanadinesesquisulfat ist dagegen ein unlösliches, gelbes Pulver.

Ferner wurden Versuche angestellt, zu dem Hydrat des neutralen Titansesquisulfates zu gelangen. Wir hoffen durch Behandeln der violetten Titanschwefelsäure mit Baryt dieses Ziel zu erreichen.

7. Die Oxalate des dreiwertigen Titans

(bearbeitet von A. Stähler).

In der Bildung einer Reihe schwer löslicher Oxalate weist das dreiwertige Titan eine bemerkenswerthe Abweichung gegenüber dem Chrom und Vanadin auf, deren bisher bekannte Oxalate durchweg leicht löslich sind.

a) Titansesquioxalat, $Ti_2(C_2O_4)_3 \cdot 10 H_2O$.

Um dieses Salz zu erhalten, musste ein Ueberschuss von Oxalsäure angewandt werden; andernfalls entstanden dunkelroth gefärbte, basische Oxalate von wechselnder Zusammensetzung.

Titansesquichlorid wurde in wenig Wasser gelöst und kalt gesättigte Oxalsäurelösung hinzugefügt. Die Flüssigkeit nahm hierbei eine intensiv rothbraune Färbung an. Nach Zugabe von Alkohol wurde unter Erwärmen gelöst und filtrirt. Nach kurzer Zeit schieden sich braune Krystalle ab, die sich unter dem Mikroskop als gelbe, schräg abgeschnittene Prismen auswiesen.

Zur Bestimmung des Titans wurde die Substanz durch Glühen in Titanoxyd, TiO_2 übergeführt. Durch n_{10} -Permanganat wurde die Oxalsäure zusammen mit dem dreiwertigen Titan bestimmt: durch Subtraction des zuerst ermittelten Titanwerthes wurde der wahre Oxalsäuregehalt ermittelt. Bei der Titration musste die trockne Substanz in die Permanganatlösung geschüttet werden, da sonst die Resultate zu niedrig ausfielen.

Das Wasser wurde durch Glühen bestimmt, da die Substanz bei 115° sich allmählich unter Oxydation zersetzte.

0.1768 g Sbst.: I. Gewichtsverlust bei 115° : 0.0548 g H_2O , 0.0528 g TiO_2 . — 0.2266 g Sbst.: 32.95 ccm n_{10} -Permang. Factor: 1.014. — 0.1237 g Sbst.: 0.0410 g H_2O (II) (durch Glühen bestimmt).

$Ti_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$. Ber. Ti 17.8, $(C_2O_4)_3$ 48.9, $10H_2O$ 33.3.
Gef. » 17.94, » 48.6, » (I 31.0, II 33.3.

Das Titanoxalat war in Wasser löslich, dagegen unlöslich in Alkohol und Aether. Durch Ammoniak fiel aus der wässrigen Lösung blauschwarzes Titanhydroxyd aus. Die Lösung zeigte kräftig reducirende Eigenschaften (z. B. gegen belichtete Bromsilbergelatine).

b) Titan-Ammoniumoxalat, $Ti(NH_4)(C_2O_4)_2 + 2H_2O$.

Zur Darstellung des Titanammoniumoxalates wurden 3 g Titantrichloridhydrat in wenig Wasser gelöst und mit 18 ccm kalt gesättigter Oxalsäurelösung versetzt. Auf Zugabe einer warmen gesättigten Lösung von 2.5 g Ammoniumoxalat in Wasser fiel das Titanammoniumoxalat in Gestalt von mikroskopischen, goldgelben, glänzenden Blättchen aus. Diese wurden mit Wasser chlorfrei gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2003 g Sbst.: 35.7 ccm n_{10} Permanganat. Factor: 1.014. — 0.2174 g Sbst.: 0.0635 g TiO_2 . — 0.1676 g Sbst.: 0.0430 g TiO_2 . — 0.2175 g Sbst.: Gewichtsverlust bei 115° : 0.0277 g H_2O und 0.0631 g TiO_2 . — 0.2164 g Sbst.: 0.0260 g H_2O (115°). — 0.3022 g Sbst.: 11.37 ccm n_{10} HCl. Factor: 1.007.

$Ti(C_2O_4)_2NH_4 \cdot 2H_2O$.

Ber. Ti 17.3, $(C_2O_4)_2$ 63.3, NH_4 12.9, $2H_2O$ 6.5.
Gef. » 17.5, 17.2, 17.4. » 63.4, » 12.9, 12.7, » 6.8.

Das Titanammoniumoxalat ist in Wasser mässig löslich, in Alkohol unlöslich; die Lösung verhält sich ähnlich derjenigen des Titanoxalates. Beim Kochen der wässrigen Lösung tritt Abscheidung unlöslichen basischen Oxalats ein.

c) Titan-Kaliumoxalat, $\text{TiK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Die Darstellung war analog dem Ammoniumsalz.

Zur Bestimmung des Titans und Kaliums wurde die Oxalsäure durch concentrirte Schwefelsäure zerstört.

Die Oxalsäure wurde durch Titration und Verbrennung bestimmt.

0.2082 g Sbst.: 34.1 ccm Permanganat. — 0.2374 g Sbst.: 0.0632 g TiO_2 .
 — 0.2264 g Sbst.: 0.0653 g K_2SO_4 . — 0.1515 g Sbst.: 0.0185 g H_2O (115°).
 — 0.2374 g Sbst.: 0.1389 g CO_2 , 0.0309 g H_2O .

$\text{TiK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ber. Ti 16.1, K 13.1, $(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 58.8, H_2O 12.0.

Gef. » 16.0, » 13.0, » 58.3, 58.5, » 12.2, 13.0.

Das Salz glich äusserlich vollkommen dem Ammoniumsalz.

d) Rubidium-Titanoxalat, $\text{RbTi}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3 g $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden in wenig Wasser mit 40 ccm gesättigter Oxalsäurelösung versetzt und 4 g RbCl in wenig Wasser dazu gegossen.

0.2853 g Sbst.: 40.5 ccm $\frac{n}{10}$ -Permanganat. — 0.2091 g Sbst.: 0.0506 g TiO_2 . — 0.1578 g Sbst.: 0.0173 g H_2O (115°).

$\text{TiRb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ti 13.9, $(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 50.9, $2\text{H}_2\text{O}$ 10.5, Rb 24.7.

Gef. » 14.5, » 50.6, » 10.9, » 24.4.

Ein Natrium-Titanoxalat konnte nicht erhalten werden.

Im Anschluss an die Oxalate ist auch die Untersuchung der Rhodanide und Acetate des dreiwertigen Titans in Angriff genommen. Die ersteren sind durchaus analog den betreffenden Chrom- und Vanadin-Salzen zusammengesetzt. Isolirt wurden die Salze $\text{Ti}(\text{NH}_4)_3 \cdot \text{CNS}_6$ (braun) + $6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{TiK}_3(\text{CNS})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (violet), worüber später berichtet werden wird. In den Acetaten jedoch zeigte sich keine so grosse Uebereinstimmung mit dem Chrom. Hier konnte vielmehr eine gewisse Analogie mit dem Aluminium beobachtet werden. Das Titansesquiacetat bildet nämlich ein complicirtes Doppelacetat mit Natriumacetat von der Zusammensetzung $\text{Ti}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{OH})_2 + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} + 4\text{H}_2\text{O}$, das in grünen Blättchen krystallisirt. Analog ist vor einigen Jahren von Athenstädt¹⁾ ein Aluminiumnatriumacetat beschrieben worden: $\text{Al}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{OH})_2 + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$.

Das Titansesquiiformiat ist gleichfalls ein krystallinischer, grüner Körper.

IV. Ueber das Verhalten des Titanetetrachlorides gegen Ammoniak.

(Bearbeitet von A. Stähler.)

Im Anschluss an die Untersuchung der Zirkonhalogenammoniakverbindungen²⁾ habe ich begonnen, die Einwirkung von Ammoniak

¹⁾ Chem. Centralbl. 1898, I, 540.

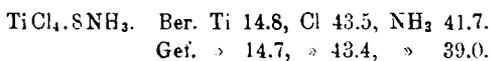
²⁾ A. Stähler und B. Denk: Zur Kenntniss der Zirkonhalogenverbindungen. Diese Berichte 38, 2611 [1905].

auf Titantetrachlorid zu untersuchen. (Quantitative Versuche sind zuletzt von Rosenheim und Schütte¹⁾ ausgeführt worden, nachdem schon früher Rose²⁾ und dann Persoz³⁾ sich mit diesem Gegenstand beschäftigt hatten.

Rosenheim und Schütte leiteten Ammoniak in die ätherische Suspension des Bedson'schen Titanchloridätherproductes und erhielten ein ätherfeuchtes, an der Luft zerfliessendes, braungelbes Product vom Atomverhältniss $Ti:Cl:NH_3 = 1:4:6$, woraus sie auf die Existenz einer Verbindung $TiCl_4 \cdot 6NH_3$ schlossen. Nach den Angaben der Verfasser ging sie im Exsiccator über Chlorcalcium unter Austritt von 2 Mol. Ammoniak in ein weisses Product über, das in gut stimmender Analyse die Zusammensetzung $TiCl_4 \cdot 4NH_3$ ergab. An den letzteren Körper schloss dann später M. Blix⁴⁾ eine Untersuchung an und erhielt daraus durch Behandeln mit flüssigem Ammoniak einen weissen Körper, von dem in einer vorläufigen Analyse der Titangehalt festgestellt wurde.

Unter Annahme der Richtigkeit der Angaben von Rosenheim und Schütte hielt er darnach den Körper für ein Titanamid $Ti(NH_2)_4$, und gab an, dass er beim Erhitzen zunächst in Titanimid $Ti(NH)_2$ und dann in Titanstickstoff überging. Ich habe nun die Einwirkung von Ammoniak auf Titanchlorid auf verschiedene Weise erfolgen lassen.

1. Zunächst wurde trockenes Ammoniak in die absolut-ätherische Suspension des Titanchloridätherproductes eingeleitet und zwar so lange, bis der gesammte Aether im Ammoniakstrom bei 18^0 verdunstet war. Es blieb ein gelbes, staubtrockenes Pulver zurück, dass an der Luft heftig Ammoniak abgab und weiss wurde. Nachdem kurze Zeit trockene Luft über die Substanz geleitet war, wurde die Analyse ausgeführt.



Aus der Analyse geht hervor, dass die Substanz einen Verlust an Ammoniak erlitten hat, an dessen Stelle Sauerstoff bzw. Hydroxyl getreten ist. Mit Wasser zischt der Körper heftig auf, unter Abscheidung weisser Titansäure. Ueber frisch ausgeglühtem Chlorcalcium verändert sich die Substanz fast garnicht.

Wegen der ungünstigen Analysenergebnisse wurde nicht versucht, von diesem Product aus den von Rosenheim und Schütte beschriebenen Körper $TiCl_4 \cdot 4NH_3$ zu erhalten.

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem.

²⁾ Pogg. Ann. 16, 57, 24 109.

³⁾ Ann. d. Chem. 44. 321.

⁴⁾ Diese Berichte 36, 4228 [1903].

2. Die Einwirkung von Ammoniakgas auf gasförmiges Titanetetrachlorid gestaltete sich günstiger als bei 1. Ein trockner Wasserstoffstrom wurde mit Titanchloriddämpfen gesättigt und in dem von Blix und Wirbelauer beschriebenen Glasgefäss mit Ammoniak zusammengebracht. Es fiel ein äusserst voluminöses safrangelbes Pulver, das nach der Behandlung mit trockner Luft eine auf 100 pCt. stimmende Analyse ergab.

0.2610 g Sbst.: 0.0719 g TiO_2 , 0.5012 g AgCl. — 0.1305 g Sbst.: 27.83 ccm n_{10} HCl.

$TiCl_4 \cdot 6NH_3$. Ber. Ti 16.5, Cl 48.5, NH_3 35.0.
Gef. » 16.5, » 47.5, » 36.3.

Der kleine Ueberschuss an Ammoniak war belanglos, da es nur darauf ankam, ein sauerstofffreies Product zu erhalten. Die Substanz war noch zersetzlicher als die nach 1 erhaltene. Da sie dieselbe Zusammensetzung zeigte, wie das von Rosenheim und Schütte beschriebene Product, wurde nunmehr versucht, daraus den Körper $TiCl_4 \cdot 4NH_3$ zu erhalten. Hierbei wurde nun die überraschende Wahrnehmung gemacht, dass über ausgeglühten Chlorcalcium bei vollkommenem Luftabschluss auch nach Monaten überhaupt keine Veränderung eintrat. Die Substanz blieb rein gelb. Ueber gewöhnlichem Chlorcalcium dagegen, sowie an der Luft trat nach kurzer Zeit Entfärbung ein.

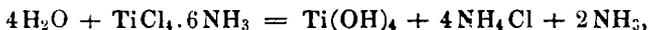
Analyse des weissen Productes. I. 3 Minuten an der Luft: 0.2250 g Sbst.: 0.0566 g TiO_2 , 0.3998 g AgCl. — 0.1125 g Sbst.: 15.45 ccm n_{10} HCl.

II. 24 Stunden über gewöhnlichem Chlorcalcium: 0.2184 g Sbst.: 0.0548 g TiO_2 , 0.3906 g AgCl. — 0.1092 g Sbst.: 15.48 ccm n_{10} HCl.

III. 10 Tage über gewöhnlichem Chlorcalcium: 0.1156 g Sbst.: 0.0288 g TiO_2 , 0.2080 g AgCl, 15.55 ccm n_{10} HCl.

Gef. Ti I. 15.1, II. 14.7, III. 15.0, Cl I. 43.9, II. 44.2, III. 44.5,
» NH_3 » 23.35, » 24.1, » 22.9.

Aus den Analysen geht zweifellos hervor, dass das weisse Product seine Entstehung einer rein hydrolytischen Zersetzung verdankt,



sodass es nichts anderes dargestellt, als ein Gemenge von Titansäure und Chlorammonium. Auch die Angabe von Rosenheim und Schütte, dass es an der Luft zerflösse, konnte nicht bestätigt werden. In Uebereinstimmung mit obiger Auffassung steht auch der Umstand, dass das weisse Product mit Wasser nicht mehr zischt. Eine Folgerung ist, dass das von M. Blix als Titanamid angesprochene Product weisses Titanhydroxyd gewesen ist, das nach der Extraction des

Chlorammoniums mittels flüssigen Ammoniaks zurückgeblieben war. Da er nur eine annähernde Titanbestimmung ausgeführt hat, so war dieser Irrthum möglich; denn für $\text{Ti}(\text{NH}_2)_4$ und $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ergibt sich ungefähr derselbe Titangehalt.

3. Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Titanchlorid, $\text{TiCl}_4 \cdot 8\text{NH}_3$.

Sorgfältig gereinigtes Titan-tetrachlorid wurde in ein als Vorlage dienendes 30 mm weites Schiessrohr destillirt, bei -60° zunächst zum Erstarren gebracht und mit einem Ueberschuss von flüssigem Ammoniak überschichtet. Nach 12-stündigem Schütteln war alles Titanchlorid in ein blassgelbes Pulver verwandelt. Nach dem Fortsieden des Ammoniaks wurde kurze Zeit trockene Luft über die Substanz geleitet.

0.2397 g Subst.: 0.0583 g TiO_2 , 0.4194 g AgCl , 58.94 ccm n_{10}^20 HCl .

$\text{TiCl}_4 \cdot 8\text{NH}_3$. Ber. Ti 14.8, Cl 43.5, NH_3 41.7.

Gef. » 14.6, » 43.3, » 41.8.

Bei der Extraktion mit flüssigem Ammoniak in dem von Stock und Blix beschriebenen Schiessrohr giebt sowohl das Product $\text{TiCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ wie $\text{TiCl}_4 \cdot 8\text{NH}_3$ Chlorammonium ab und es entsteht dunkelgelbes Titanamid $\text{Ti}(\text{NH}_2)_4$, das mit Wasser äusserst heftig reagirt. Die Analysen hierüber sind noch nicht abgeschlossen. Ich möchte nur bemerken, dass die Extraction bei dem Product $\text{TiCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$, das aus gasförmigem Titanchlorid erhalten wurde, am leichtesten verläuft. Demnach schliesst sich das Titanchloridammoniak in seiner Constitution der Reihe von Ammoniakverbindungen an, die von Joannis¹⁾ mit dem Borchloridammoniak als ersten Vertreter eröffnet worden ist. Ferner gehören hierher das Siliciumchloridammoniak²⁾ und das Zirkonchloridammoniak³⁾.

¹⁾ Joannis, Compt. rend. 13, II, 1106 [1902].

²⁾ Blix u. Wirbelauer, diese Berichte 36, 4224 [1903].

³⁾ Stähler u. Denk, loc. cit.