

123. Geological Survey of Canada. Annual Report. Vol. XVI 1904 with maps. Ottawa 1906.
123. Geological Survey of Canada. General-Index to Reports 1885—1906. Ottawa 1908.
143. Bulletin of the United States Geological Survey. No. 309, 316, 319, 321—22, 325—27, 330—31, 333—34, 336, 339. Washington 1907.
251. Bericht über den XIV. Internationalen Kongreß für Hygiene und Demographie in Berlin vom 23—29. September 1907, Band III, 1. und 2. Teil und Band IV. Berlin 1908.
252. Geological Survey of the United States, Water-Supply and Irrigation Paper, No. 207, 209—10, 213. Washington 1907.
253. Geological Survey of the United States. Mineral Resources. Calendar Year 1906. Washington 1907.
1963. Jurisch, K. W. Salpeter und sein Ersatz. Leipzig 1908.
1964. Friese, W. Die Asphalt- und Teerindustrie. Eine Darstellung über die Eigenschaften, Gewinnung und Verwertung der natürlichen und künstlichen Asphalte. Hannover 1908.

Der Vorsitzende:
W. Nernst.

Der Schriftführer:
C. Schotten.

Mitteilungen.

385. Otto Ruff und Fritz Eisner: Über Titanstickstoff und eine neue Klasse von Titanverbindungen, die Titanstickstoffhalogenide.

[Aus dem Anorganischen und Elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Danzig.]

(Eingeg. am 16. Juni 1908, mitget. in der Sitzung am 15. Juni von Hrn. A. Stähler.)

Gelegentlich von Versuchen zur Darstellung von Fluorstickstoff bemühten wir uns unter anderem, auch durch Fluorieren verschiedener Nitride und darunter der Titanitride, die als TiN und Ti_2N_4 beschrieben worden sind, unser Ziel zu erreichen. Hierbei erwies sich aber die Darstellung der letztgenannten Verbindung nach dem bisher Mitgeteilten als unmöglich. Dies veranlaßte uns zu einer etwas gründlicheren Bearbeitung des Gebiets, über deren Ergebnis wir nachstehend berichten.

Titanstickstoff.

Ein Titanitrid hat als erster Liebig¹⁾ durch Erhitzen von Titan-tetrachlorid-Ammoniak im Ammoniakstrom dargestellt; er hat es jedoch als metallisches Titan angesprochen. Wöhler²⁾ wies nach, daß Liebig ein Titanitrid unter Händen hatte, gab diesem die Zusammensetzung Ti_3N_4 , aber ohne seine Angabe analytisch zu belegen und beschrieb selbst noch drei weitere Titanitride Ti_3N_2 , Ti_2N_3 , Ti_5N_6 ; deren erstes hatte er zwar nicht isoliert, vermutete es aber in den Hochofenkrystallen. Friedel und Guérin³⁾ reduzierten die Zahl der Wöhlerschen Nitride wieder auf zwei: Ti_2N_2 und Ti_3N_4 ; doch haben auch sie keine Analyse des letztgenannten Nitrids Ti_3N_4 mitgeteilt, vielmehr dessen Zusammensetzung von Wöhler einfach als richtig übernommen; in gleicher Weise stützte sich Schneider⁴⁾ in seinen »kritischen Studien über die Chemie des Titans« bei der Untersuchung des Nitrids Ti_3N_4 auf die vorgenannten Autoritäten und führte zunächst nur einige Titanbestimmungen aus, die mit der obigen Formel übereinstimmende Werte ergaben. Als er jedoch kurz vor Abschluß seiner Arbeit auch den Stickstoffgehalt bestimmte, fand er weniger Stickstoff, als der Formel Ti_3N_4 entsprach und nannte das von ihm untersuchte Nitrid deshalb Nitrid A.

Unsere Nachprüfung der Untersuchungen Schneiders und seiner Vorgänger ergab, daß die als Titanitrid Ti_3N_4 bzw. Nitrid A beschriebenen Substanzen zum größten Teil aus dem Nitrid TiN bestehen, daneben möglicherweise einige Procente Ti_3N_4 enthalten, sonst aber vor allem durch einen Gehalt an wechselnden Mengen von an Titan gebundenem Chlor und Sauerstoff charakterisiert sind.

Experimentelles.

Bei der Darstellung des Nitrids hielten wir uns an die früheren Vorschriften⁵⁾: Ein gut getrockneter Ammoniakstrom wurde durch ein Verbrennungsrohr geleitet, in dessen vorderem Drittel sich Titan-tetrachloridammoniak $TiCl_4 \cdot 6NH_3$ (dargestellt nach Staehlers Vorschrift⁶⁾ aus Titan-tetrachlorid und Ammoniak), befand, während der

¹⁾ Poggendorfs Ann. **21**, 259 [1831] s. auch Gmelin-Kraut, Bd.III.

²⁾ Ann. d. Chem. **73**, 43 [1850]; s. auch Moissan, Chimie minérale II, 524.

³⁾ Ann. Chim. phys. **8**, 24 [1876].

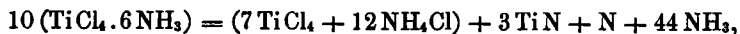
⁴⁾ Ztsch. f. anorg. Chem. **8**, 88 [1895].

⁵⁾ Die Darstellungsverfahren der verschiedenen Autoren sind alle im Prinzip identisch, indem bald wie bei uns das Titan-tetrachlorid-Ammoniak $TiCl_4 \cdot 6NH_3$, bald $TiCl_4$ und NH_3 getrennt, bald zugleich mit NH_4Cl im Ammoniakstrom erhitzt wurden.

⁶⁾ Diese Berichte **38**, 2629 [1905].

hintere Teil leer blieb. Durch allmähliches starkes (bis zum Erweichen des Jenaer Glasrohres) Erhitzen wurde diese Verbindung zerlegt. Der größere Teil verdampfte und setzte sich als grobkristallines Sublimat von grünem bis gelbem Aussehen im leeren Rohrteil ab; dessen Totalanalyse ergab Zahlen, welche zwar in den einzelnen Partien ziemlich von einander abwichen, aber doch einwandfrei den Schluß erlaubten, daß es aus Verbindungen von Titan-tetrachlorid mit 1—2 Mol. Ammoniumchlorid und daneben gelegentlich auch noch ein bis zwei Mol. Ammoniak bestand, welche letztere wohl aber erst in sekundärer Reaktion wieder aufgenommen worden waren. Der Rest der Substanz blieb im erhitzten Teil des Rohres als blauschwarzes Pulver bezw. als dünner, bronzefarbener, an der Glasröhre festhaftender Überzug zurück.

Das Mengenverhältnis der bei der Reaktion entstehenden Produkte entspricht in roher Annäherung etwa folgender Gleichung:



d. h. aus 10 g Ausgangssubstanz erhält man ca. 1.2 g blauschwarzen Rückstand (mit einem Gehalt von etwa 50% = 0.6 g Titanstickstoff s. u.) und ca. 6.5 g des Titan-tetrachlorid-Ammoniumchlorids.

Der Rückstand, der von Wöhler, Friedel und Guérin als Titanstickstoff Ti_3N_4 , von Schneider als Nitrid A bezeichnet wurde, ist in verdünnten Säuren unlöslich, wird aber von heißer, konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure, besonders bei gleichzeitigem Zusatz von Flußsäure, sowie auch von siedender Kalilauge zersetzt und verhält sich in dieser Beziehung wie das bronzefarbene Nitrid (s. u.).

Die Analyse ergab bei verschiedenen Präparaten im Mittel 72.1% Titan und 20.77% N, während sich für Ti_3N_4 72.00% Ti und 28.00% N errechnen; dafür fanden wir noch 2.64% Chlor und ca. 4.36% Sauerstoff, deren Anwesenheit in all den aus Titan-tetrachlorid dargestellten Präparaten den früheren Forschern offenbar entgangen war; außerdem waren etwa 72.5% des obigen Titangehaltes nicht, wie die Formel Ti_3N_4 erwarten ließ, in Form von vierwertigem, sondern in Form von dreiwertigem Titan zugegen.

Die Aufklärung dieser Verhältnisse war erst nach Ausarbeitung der nachstehend beschriebenen analytischen Methoden möglich:

Das Titan wurde zuerst durch Verglühen der Substanz im Porzellantiegel, an der Luft und unter Zugabe von Ammoniumcarbonat, als TiO_2 bestimmt; die Methode wurde aber verlassen, weil sie des Chlorgehaltes der Präparate wegen leicht zu Titanverlusten führte; später lösten wir das Nitrid in Salpetersäure und wenig Flußsäure und fällten die Titansäure durch zweimaliges Eindampfen der Lösung mit Ammoniak.

Die Ermittlung der Oxydationsstufe des Titans und Bestimmung der Menge an dreiwertigem Titan gelang uns durch Titration mit Kaliumpermanganat in folgender Weise: Wir übergossen eine abgewogene Menge Substanz in einer Platinschale mit ca. 12 ccm verdünnter Schwefelsäure und 2—3 ccm reiner Flußsäure und tropften dann langsam $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumpermanganatlösung zu; darauf ging das Nitrid langsam in dem Maße in Lösung, als das Permanganat reduziert wurde, bis schließlich eine bleibende Rotfärbung eintrat. In diesem Stadium enthielt die Lösung aber noch Chlorsäure und wohl auch Spuren Pertitansäure; letztere wurden daher durch Zusatz von etwas festem Jodkalium zerstört; das ausgeschiedene Jod wurde durch Titration mit Thio-sulfatlösung bestimmt. Daß das Verfahren zu richtigen Werten führte, ergaben Analysen an nahezu reinem Titanstickstoff, der, wie unten angegeben, dargestellt worden war; derselbe enthielt z. B. 77.1 % Titan und 22.63 % Stickstoff. Dessen Titration ergab 76.9 % dreiwertiges Titan.

0.2475 g Sbst.: 40.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 und 0.94 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Der Stickstoff wurde entweder nach Dumas bestimmt, oder es wurde das Nitrid mit kochender Kalilauge in entsprechender Apparatur zerlegt und das gebildete Ammoniak gleichzeitig in der üblichen Weise in Salzsäure aufgefangen und dann als Ammoniumplatinchlorid zur Wägung gebracht.

Zur Chlorbestimmung lösten wir das Nitrid in reiner Salpetersäure, der etwas chlorfreie Flußsäure und das nötige Silbernitrat zuvor zugesetzt worden waren.

0.0653 g Sbst.: 0.0784 g TiO_2 . — 0.1017 g Sbst.: 0.1224 g TiO_2 . — 0.1095 g Sbst.: 0.1323 g TiO_2 .

Gef. Ti 72.12, 72.30, 72.58; im Mittel Ti 72.33.

0.2641 g Sbst.: 48 ccm N (20.5°, 763.5 mm). — 0.1070 g Sbst.: 19.10 ccm N (17°, 772 mm). — 0.1803 g Sbst.: 34.6 ccm N (26°, 729.3 mm).

Gef. N 20.89, 20.99, 20.42; im Mittel N 20.77.

0.1011 g Sbst.: 0.0100 g AgCl. — 0.1336 g Sbst.: 0.0153 g AgCl.

Gef. Cl 2.45, 2.83; im Mittel Cl 2.64.

Sauerstoff aus der Differenz im Mittel O 4.36.

0.1229 g Sbst.: 17.49 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 , 3.98 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

III
Gef. Ti 52.7.

Unter der sehr wahrscheinlichen Voraussetzung (auf Grund des im Folgenden Mitgeteilten), daß das Chlor in der Substanz als TiNCl enthalten ist, errechnet sich aus unseren Analysen eine mittlere Zusammensetzung des Wöhler-Schneiderschen Nitrids, wie folgt:
in Molen: 1.097 TiN + 0.069 Ti_3N_4 (?) + 0.136 TiO_2 (?) + 0.074 TiNCl ,
in Prozenten:

68 % TiN + 13.8 % Ti_3N_4 (?) + 10.9 % TiO_2 (?) + 7.2 % TiNCl .

In dieser Zusammensetzung erscheinen 13.8 % Ti_3N_4 neben 10.9 % TiO_2 . Es ist ein solcher Gehalt an Ti_3N_4 auf Grund des weiter

unten Ausgeführten nicht eben wahrscheinlich; eher dürfte das Nitrid Ti_3N_4 zusammen mit einem Teil des Titandioxyds als ein den unten beschriebenen Titanhalogeniden ähnliches Oxynitrid z. B. der Form $(TiN)_2O$ in der Substanz enthalten sein, entsprechend 0.138 Mol. $(TiN)_2O$ und 0.068 Mol. TiO_2 , bzw. 13.3% $(TiN)_2O$ und 5.4% TiO_2 an Stelle der für Ti_3N_4 und TiO_2 oben gegebenen Werte. Auf alle Fälle ist das so oft untersuchte Präparat nur als eine Zwischenstufe auf dem Wege zum Titanitrid TiN aufzufassen; dessen zwar ziemlich gleichmäßige, aber doch rein zufällige Zusammensetzung ist dadurch bedingt, daß man zur Darstellung bei allen Vorschriften von Titan-tetrachlorid und Ammoniak ausgeht und im schwer schmelzbaren Glasrohr arbeitet, also maximal bis zum Erweichen dieses Rohres erhitzt, d. h. auf eine Temperatur, bei der es in der Zeit, während das Titan-tetrachlorid-Ammoniak verdampft, nicht möglich ist, das im Rückstand noch vorhandene Titan-Stickstoffchlorid und Titandioxyd durch das Ammoniak vollständig zu reduzieren. (Das Titandioxyd kommt, des hygroskopischen und dabei voluminösen Charakters der Titan-tetrachlorid-Ammoniak-Verbindungen wegen, überaus leicht in die Präparate.)

Erhitzt man das Präparat länger und auf höhere Temperatur im Ammoniakstrom, so werden Chlor wie Sauerstoff vollständig entfernt, und es hinterbleibt

reines Titanitrid TiN .

So ergab ein Versuch, bei dem eines der oben analysierten Präparate 6 Stunden lang im Porzellanrohr auf 1500° im Ammoniakstrom erhitzt wurde, ein chlorfreies, schön bronzefarbenes Nitrid, dessen Zusammensetzung und Oxydationsstufe es einwandfrei als Nitrid des dreiwertigen Titans TiN charakterisierten.

0.1048 g Sbst.: 0.1345 g TiO_2 . — 0.1349 g Sbst.: 27.10 ccm N (21° , 753 mm). — 0.2475 g Sbst.: 40.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$, 0.94 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $Na_2S_2O_3$.

TiN . Ber. Ti 77.42, N 22.58, Ti 77.4.
Gef. » 77.11, » 22.63, » 76.9.

Die Dichte dieses Nitrids fanden wir als Mittel mehrerer Bestimmungen zu 5.10 (18°).

Es gelang uns nicht, das Nitrid durch Überleiten von gasförmigem Chlor (bis 270°) oder Behandeln mit flüssigem Chlor in Titanstickstoffchlorid zu verwandeln.

Titanstickstoffhalogenide.

Um zu dem somit noch unbekanntem Nitrid Ti_3N_4 zu kommen, lag nach den Untersuchungen von Blix und Wirbelauer¹⁾ und

¹⁾ Diese Berichte **36**, 4228 [1903].

Stähler ¹⁾ noch der Weg über das sogenannte Titanamid offen, von dem zu erwarten war, daß es beim Erhitzen in die gesuchte Verbindung übergehen würde.

Das Titanamid sollte nach den Angaben der genannten Autoren durch Extraktion, von Titan-tetrachloridammoniak mit flüssigem Ammoniak erhalten werden, und zwar berichtet darüber zuletzt Stähler in obiger, anscheinend unvollendet gebliebenen Arbeit wie folgt:

»Bei der Extraktion mit flüssigem Ammoniak gibt sowohl das Produkt $TiCl_4 \cdot 6NH_3$ wie $TiCl_4 \cdot 8NH_3$ Chlorammonium ab, und es entsteht dunkelgelbes Titanamid $Ti(NH_2)_4$, das mit Wasser äußerst heftig reagiert; die Analysen hierüber sind noch nicht abgeschlossen.«

Auch wir verfahren in der angegebenen Weise und extrahierten Titan-tetrachloridammoniak mit flüssigem Ammoniak bei möglichstem Ausschluß von jeglicher Feuchtigkeit und zwar bis zu 50 Mal; wir erhielten aber kein Titanamid, sondern ein Titanchloramid, etwa der Zusammensetzung $Ti_{1.0} Cl_{1.48} N_{0.86} + 3.5 - 5 NH_3 + 0.02 Ti O_2$, also mit noch ganz erheblichem Gehalt an Chlor; wenn mehr Feuchtigkeit im Ausgangsmaterial war, so sank dieser Chlorgehalt; an die Stelle des Chlors trat Sauerstoff. Das Ammoniak ließ sich durch vorsichtiges Erhitzen im luftleeren Raum entfernen, ebenso auch noch ein Teil des Chlors als Salzsäure bzw. Ammoniumchlorid, und es hinterließ bei ca. 270—300° ein blauschwarzes, gegen Feuchtigkeit überaus empfindliches Titanstickstoffchlorid $TiNCl$, welches noch mit ca. 1.3 % Titanstickstoff und 12—14 % Titanoxynitrid und Titan-dioxyd verunreinigt war. Der Sauerstoff stammte von dem Ausgangsmaterial, das, so sorgfältig wir es auch darzustellen versuchten, seiner hygroskopischen und voluminösen Beschaffenheit wegen schon beim Umfüllen von einer Flasche in die andere Feuchtigkeit aufnahm.

Das Titanstickstoffchlorid zerfiel bei weiterem Erhitzen auf über 300° mit steigender Temperatur zu immer höherem Betrage unter Abspaltung von Stickstoff in Titan-tetrachlorid und Titanstickstoff, etwa entsprechend der Gleichung:



Erheblich günstigere Verhältnisse als beim Titan-tetrachlorid fanden wir bei der analogen Untersuchung des Titan-tetrabromids, da es gelang, dieses mit flüssigem Ammoniak umzusetzen (es nimmt dabei ca. 8 Mol. Ammoniak auf) und zu extrahieren, ohne es überhaupt an die Luft zu bringen. Die Endprodukte wurden hier dementsprechend

¹⁾ Diese Berichte 38, 2629 [1905].

auch nahezu sauerstofffrei erhalten; als Zwischenprodukt nach dem Auslaugen hinterblieb eine gelbe, bei geringerem Ammoniakgehalt braunrot gefärbte Substanz, etwa der Zusammensetzung $\text{TiBrN} + 3\text{NH}_3$. Sie ließ sich durch Erhitzen im Vakuum auf ca. 270° in nahezu reines Titanstickstoffbromid TiNBr überführen, und dieses zerfiel dann bei weiterem Erhitzen ähnlich dem Chlorid unter Abspaltung von Stickstoff in Titan-tetrabromid und Titanstickstoff nach der Gleichung:



Die Spaltung der beiden Titanstickstoffhalogenide nach den genannten Gleichungen ließ sich in Apparaten aus Jenaer Glas nur unvollkommen durchführen und ergab erst beim Erhitzen auf höhere Temperaturen im Ammoniakstrom reinen Titanstickstoff.

Im Gegensatz zu dem Siliciumtetrachlorid, das sich durch flüssiges Ammoniak glatt in Siliciumamid überführen läßt, halten also das Titan-tetrachlorid und Titan-tetrabromid unter gleichen Bedingungen einen Teil ihres Halogens hartnäckig fest. Die dabei gebildeten Stickstoffhalogenide geben ihr Halogen erst bei höherer Temperatur und dann nur unter gleichzeitiger Reduktion der Titanwertigkeit ab.

So findet nun auch die im ersten Teil dieser Arbeit behandelte Reaktion zwischen Titan-tetrachlorid und Ammoniak, welche den früheren Autoren zufolge Ti_3N_4 liefern sollte, in Wirklichkeit aber TiN liefert, ihre Aufklärung in einer Reihe von Zwischenstufen, deren eine mit noch mehr oder minder erheblichem Gehalt an Titanstickstoffchlorid als besonderes Titan-nitrid, der Zusammensetzung Ti_3N_4 , irrtümlicherweise angesprochen wurde.

Experimentelles.

Titanstickstoffchlorid. Die als Ausgangsmaterial dienende gelbe Titan-tetrachloridammoniakverbindung $\text{TiCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ ¹⁾ wurde in dem von Stock und Blix ²⁾ beschriebenen Filtrierschießrohr, dessen Kugel mit besonders gut getrocknetem Asbest gefüllt war, mit völlig trockenem flüssigem Ammoniak extrahiert ³⁾. Hierbei ging Ammoniumchlorid aus der Substanz in Lösung und schied sich im unteren Teil des Rohres rein weiß wieder aus, während die in flüssigem Ammoniak ihrer Hauptmasse nach unlösliche Titanverbindung sich allmählich immer tiefer braun färbte; da sie ziemlich lange kleinere Körnchen von hellerem Aussehen zeigte, wurde sie bei jeder Extrak-

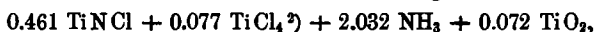
¹⁾ Stähler, l. c. ²⁾ Diese Berichte **34**, 3042 [1901].

³⁾ Wir begannen zu Anfang unserer Arbeit mit der Extraktion sofort nach dem Schließen des Rohres. Die Extraktion schritt rascher vorwärts, wenn das Rohr mit dem flüssigen Ammoniak erst einige Tage stehen blieb.

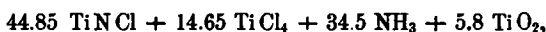
tion, nachdem genügend Ammoniak auf ihr kondensiert war, mit diesem kräftig durchgeschüttelt. Sie erschien erst etwa nach 25maligem Auswaschen von gleichmäßiger Beschaffenheit und Titan- und Chlorbestimmungen an Präparaten, die 25 und 50 Mal ausgewaschen waren, ergaben hinsichtlich des Titan-Chlorverhältnisses nahezu identische Werte. Das 50 Mal mit flüssigem Ammoniak ausgelaugte Produkt wurde in einem mit Quecksilberventil von ca. 3 mm Druck verschlossenen Reagenrohr erst bei Zimmertemperatur, dann bei 100° und bei 150° zur Gewichtskonstanz gebracht; ein höheres Erhitzen war mit dem Quecksilberventil nicht möglich, da das gebildete Stickstoffhalogenid bei Temperaturen über 200° aus der Luft durch das Ventil hindurch bei jedem Temperaturwechsel begierig Sauerstoff anzog (der den Analysen zufolge Brom ersetzte). Es verlor bis 100° 8.7 %, bis 150° 16 % des Gewichts, das es bei Zimmertemperatur hatte und ergab dann folgende analytische Werte:

0.1179 g Sbst.: 0.0578 g TiO₂; 0.1304 g AgCl; 29.35 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl; also: 29.33 Ti; 27.37 Cl; 34.9 N; 2.303 O; 6.097 H¹⁾.

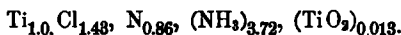
Hieraus berechnet sich dessen Zusammensetzung in Molen zu:



in Prozenten zu:



und schließlich dessen Atomverhältnis zu:



Ein anderes Präparat, das nach 50maligem Auswaschen nicht wie das vorhergehende in einer Ammoniakatmosphäre von Atmosphärendruck auf 150° erhitzt wurde, vielmehr bei Zimmertemperatur im Vakuum bis zu dem konstanten Druck von 8.5 mm gebracht worden war, ergab folgende Zahlen:

¹⁾ Die Berechnung geschieht nach folgendem Schema:

Gefunden: Ti 29.33; Cl 27.37; N 34.9; H x ; O y = Sa. 91.60 + x + y .

Atomverhältnis: 0.612 : 0.772 : 2.495 : ? : ?.

Titanvalenzen vorhanden . . . = 4 · 0.612 = 2.448

Chlorvalenzen " 0.772

Ugedeckte Titanvalenzen 1.676 = a

Stickstoffvalenzen vorhanden . . . = 3 · 2.495 = 7.485 = b

Gesuchte % H = x ; % O = y .

1. $x + y = 100 - 91.6 = d$, woraus $x = d - y$.

2. $a = \frac{2y}{16} + (b - x)$, woraus $y = \frac{8a - 8b + 8d}{9} = 2.303$ % O.

$x = 6.097$ % H.

²⁾ Das Titanstickstoffchlorid und Titantetrachlorid sind in der Substanz natürlich an das Ammoniak zu Chloridamiden, Chloridimiden bzw. molekularen Ammoniakverbindungen gebunden.

0.1650 g Sbst.: 0.1018 g TiO_2 . — 0.1672 g Sbst.: 0.2473 g AgCl . —
0.2469 g Sbst.: 0.8854 g $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$; also in Prozenten:

37.03 Ti, 36.60 Cl, 22.67 N, 0.796 O, 2.90 H,

woraus sich die Zusammensetzung in Molen zu:

0.656 TiNCl + 0.094 TiCl_4 + 0.967 NH_3 + 0.025 TiO_2 ,

bzw. in Prozenten zu:

63.8 TiNCl + 17.8 TiCl_4 + 16.4 NH_3 + 2.00 TiO_2 ,

und das Atomverhältnis zu:

Ti 1.0, Cl 1.39, N 0.87, (NH_3) 1.295, (TiO_2) 0.033,

ergibt.

Diese Zahlenbeispiele zeigen mit voller Sicherheit, daß in der von Blix und von Stähler beschriebenen Weise ein Titanamid nicht erhalten werden kann.

Wir erhitzen nun das mit flüssigem Ammoniak ausgelaugte und wie zuletzt beschrieben behandelte Material in dem untersten Teile eines nach unten zu birnenförmig erweiterten S-förmigen Rohres im Vakuum allmählich auf 300° ¹⁾; es färbte sich hierbei immer dunkler bis schmutzig grün und verlor insgesamt ca. 35% seines Gewichtes teils als Ammoniak, teils als Ammoniumchlorid (letzteres zum Teil mit Titanatetrachlorid verbunden). Zu dem hinterbleibenden, schmutzig dunkelgrünen Pulver ließen wir nach dem Erkalten, vor dem Öffnen des Rohres völlig trockne Luft hinzutreten; denn es war gegen Feuchtigkeit so außerordentlich empfindlich, daß es mit wenig Wasser unter Aufflammen und Erglühen reagierte [es hinterließ dann Titan-dioxyd und in Lösung ging Ammoniumchlorid]. Die Analysen des Präparats ergaben im Mittel einen Gehalt von:

51.25 Ti, 30.62 Cl, 13.50 N, 4.63 O, (1.37 TiN),

aus welchem sich die Zusammensetzung in Molen zu:

0.863 TiNCl , 0.013 Ti_3N_4 ²⁾, 0.145 TiO_2 , 0.022 TiN,

und in Prozenten zu:

84.2 TiNCl , 2.6 Ti_3N_4 , 11.6 TiO_2 , 1.37 TiN,

errechnet.

Beleg 1. 0.1369 g Sbst.: 0.27 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 = 1.24 TiN. — 0.1369 g Sbst.: 0.2790 g $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ = 12.90 N. — 0.0973 g Sbst.: 0.0844 g TiO_2 = 52.04 Ti. — 0.0851 g Sbst.: 0.1049 g AgCl = 30.48 Cl.

¹⁾ Auf die Einzelheiten der Apparatur und Wägungen der einzelnen Versuche einzugehen, verbietet der Raum; doch sei bemerkt, daß wir auf 100, 150, 200, 270 und 300° erhitzen, bis Konstanz des Drucks (3 mm, 1.5 mm, 1 mm, 1 mm, 1 mm) bei jeder Temperatur erreicht war. Die beobachteten Gewichtsverluste waren 15.3%, 21.9%, 26.3%, 29.3%, 29.3%, gegenüber dem Gewicht der Ausgangssubstanz; einige weitere Prozente blieben als Sublimat im Rohr.

²⁾ siehe oben.

Beleg 2. 0.1196 g Sbst.: 0.29 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{KMnO}_4 = 1.50 \text{ Ti N}$. — 0.1196 g Sbst.: 0.2665 g $(\text{NH}_4)_2 \text{PtCl}_6 = 14.1 \text{ N}$. — 0.1304 g Sbst.: 0.1098 g $\text{TiO}_2 = 50.46$. — 0.1528 g Sbst.: 0.1286 g $\text{TiO}_2 = 50.46$. — 0.1044 g Sbst.: 0.1299 g $\text{AgCl} = 30.76 \text{ Cl}$.

Unsere Zahlen erweisen, besonders wenn man noch die folgende Untersuchung des Titanstickstoffbromids mit in Betracht zieht, mit hinreichender Sicherheit die Existenz eines Titanstickstoffchlorids; dessen Reindarstellung ist uns trotz mehrfacher Versuche nicht gelungen, wiewohl es keinem Zweifel unterliegen dürfte, daß sie allein eine Frage von Zeit und Geduld ist. Wir haben trotzdem von der Fortsetzung diesbezüglicher Versuche Abstand genommen, da der eine von uns aus äußeren Gründen daran verhindert ist; auch ist die Darstellung der Ausgangsmaterialien so überaus mühsam, und verlangt die Lunehaltung von so mancherlei Kautelen, daß eine längere Beschäftigung mit den Methoden die Voraussetzung für den Erfolg ist¹⁾.

Das Präparat, welches das

Titanstickstoffchlorid, TiNCl ,

enthält, ist ein Pulver von schmutzig dunkelgrüner Farbe. Es ist gegen Feuchtigkeit so außerordentlich empfindlich, daß es mit wenig Wasser unter Aufflammen und Erglühen reagiert; dabei hinterbleibt Titandioxyd und es geht Ammoniumchlorid in Lösung, während sich wohl Stickstoff und Wasser bilden; bei Verwendung von mehr kaltem Wasser erreicht die Reaktionsgeschwindigkeit weniger hohe Beträge, und es erfolgt eine nur teilweise Zersetzung; zur völligen Lösung ist Zusatz verdünnter Salzsäure oder noch besser eines Gemisches von verdünnter Schwefelsäure und Flußsäure und Erwärmen nötig. In konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure ist die Substanz leicht löslich.

Den schon oben angedeuteten Zerfall des Titanstickstoffchlorids in Titanstickstoff, Titanetrachlorid und Stickstoff beim weiteren Erhitzen beobachteten wir wie folgt:

0.5 g des letzt analysierten Präparats wurden in dem oben erwähnten S-förmigen Rohr im Luftbad unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf ca. 700° erhitzt; die entwickelten Gase wurden mit Hilfe einer Quecksilberpumpe nach einer durch flüssige Luft gekühlten Vorlage und einem mit festem Ätznatron beschickten Rohr abgesogen und dort kondensiert, bezw. festgehalten oder durch die Pumpe weggeführt und in Gasmeßröhren aufgefangen.

¹⁾ Wir versuchten u. a. auch durch direktes Erhitzen von $\text{TiCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$, im Vakuum zum Ziel zu gelangen, erhielten aber hierbei neben einer, wie zu erwarten, sehr kleinen Ausbeute ein noch unreineres Titanstickstoffchlorid.

Es wurden in der Vorlage 0.12 g Titan-tetrachlorid und ihm Rohr 0.02 g zurück gehalten; 0.015 g Stickstoff passierten die Pumpe und außerdem befand sich in dem Zersetzungsrohr selbst, dicht über dem blauschwarzen Rückstand ein Titan, Chlor, Stickstoff und wohl auch etwas wasserstoffhaltiges Sublimat. Der Rückstand enthielt 0.146 g dreiwertiges Titan, bezw. 0.19 g Titanstickstoff. Es entspricht diese Menge einer Zersetzung von 0.299 g Titanstickstoffchlorid, d. h. von etwa 70% des ursprünglich vorhanden gewesenen Titanstickstoffchlorids. Diese Zahlen finden sich (wenn unsere oben gegebene Gleichung zu Grunde gelegt wird) in befriedigender Übereinstimmung mit der abgespaltenen Stickstoffmenge, erlauben aber keinen Vergleich mit der gefundenen Titan-tetrachloridmenge, da eine Analyse des über dem Rückstand befindlichen Titan-tetrachloridhaltigen Sublimats nicht möglich war und etwas Titan-tetrachloriddampf auch unabsorbiert bis in die Pumpe gelangt war.

Titanstickstoffbromid.

Was uns beim Titan-tetrachlorid nicht gelang, nämlich möglichst die ganze Darstellung des Titanstickstoffchlorids vom Titan-tetrachlorid an unter Ausschluß jeder Berührung mit der Luftfeuchtigkeit in ein und demselben Schießrohr durchzuführen, ließ sich beim Titan-tetrabromid in befriedigender Weise erreichen.

Das Titan-tetrabromid stellten wir uns durch Überleiten von Bromdampf im Kohlensäurestrom (aus Brom von 60°) über erhitztes Titan bezw. Titan-carbid in schwer schmelzbarem, etwas geneigt gelagerten Jenaer Glasrohr her. Das gebildete Tetrabromid sammelte sich zusammen mit dem überschüssigen Brom in der Vorlage und erstarrte dort alsbald. Zur Reinigung genügte eine zweimalige Fraktionierung (Sdp. 230°, Schmp. 39°)¹⁾.

Zur Darstellung seiner Ammoniakverbindung wurde das Titan-tetrabromid verflüssigt, vermittelt eines erwärmten Trichterrohres in den unteren Teil eines Filtrierschießrohres eingefüllt und daselbst durch Neigen und Drehen der Röhre ringsum an deren Wänden zum Erstarren gebracht. Nun wurde unter Ausschluß jeglicher Feuchtigkeit die Röhre in Kohlensäure-Alkoholmischung gekühlt und dann trockenes Ammoniak so eingeleitet, daß das Einleitungsrohr über dem an den Wänden erstarrten Titan-tetrabromid endete; das Titan-tetrabromid setzte sich mit dem Ammoniak um, ohne daß die Reaktion zu heftig wurde und ein Abschmelzen des festen Titan-tetrabromids veranlaßte; trat letzteres ein, so bildete sich über dem flüssigen Titan-tetrabromid ein fester Stopfen der Ammoniakverbindung, der das Weiterarbeiten unmöglich machte. War der untere Rohrteil bis $\frac{1}{3}$ seiner Höhe mit flüssigem Ammoniak gefüllt, dann wurde die kugel-

¹⁾ Moissan, Chim. minerale II, 503.

artige Erweiterung der Rohrmitte mit trockenen Asbestfasern beschickt und das Rohr zugeschmolzen.

Die Extraktion des gelben, krystallinischen Reaktionsproduktes¹⁾ wurde nach mehrtägigem Stehen zunächst etwa 10-mal in der üblichen Weise durchgeführt; dann aber wurde das Rohr nach jedesmaligem Heraufdestillieren des Ammoniaks auf die Substanz, ehe man es wieder ablaufen ließ, kräftig geschüttelt; dieses wurde ca. 20—30-mal wiederholt, bis das Reaktionsprodukt eine völlig gleichmäßig orange Farbe (ohne gelbe Partikelchen) zeigte. Die orange Farbe des Reaktionsproduktes machte bei längerem Stehen in der Kälte einer rein gelben Platz, ein Farbenwechsel, der wohl auf eine Änderung im Ammoniakgehalt zurückzuführen ist, der Art, daß die gelbe Verbindung die ammoniakreichere darstellt.

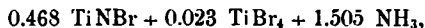
Das Rohr wurde nun abgekühlt, geöffnet und schließlich an der Quecksilberpumpe bei Zimmertemperatur bis zum Konstantwerden des Drucks (ca. 13 mm) evakuiert²⁾.

Analysen zweier verschiedener Proben ergaben:

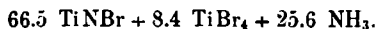
I. 0.3263 g Sbst.: 0.1285 g TiO₂. — 0.3397 g Sbst.: 0.3595 g AgBr. — 0.4969 g Sbst.: 2.1686 g (NH₄)₂PtCl₆.

Entsprechend: 23.64 Ti, 45.03 Br, 27.62 N, 3.7 H,

oder in Molen:



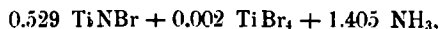
und in Prozenten:



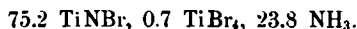
II. 0.1765 g Sbst.: 0.0747 g TiO₂. — 0.1765 g Sbst.: 0.1790 g AgBr. — 0.2860 g Sbst.: 1.2250 g (NH₄)₂PtCl₆.

Entsprechend: 25.39 Ti, 43.15 Br, 27.11 N,

oder in Molen:



und in Prozenten:



Es bleibt also unter diesen Umständen ein etwa 3 Mol. Ammoniak haltendes Titanstickstoffbromid zurück, das gelb gefärbt ist. Beim Erhitzen im Vakuum, das in ähnlicher Weise wie bei der entsprechenden Chlorverbindung durchgeführt wurde, färbte es sich erst rot

¹⁾ Um festzustellen, wie viel Mol. NH₃ das TiBr₄ aufzunehmen im Stande ist, wurde ein Rohr geöffnet, das flüssige Ammoniak verdunstet, der Rückstand gut durchmischt und analysiert: 0.2176 g Sbst.: 0.0340 g TiO₂. — 0.1361 g Sbst.: 0.5166 g (NH₄)₂PtCl₆. Hieraus berechnen sich 9.38 Ti; 29.21 NH₃; 61.40 Br, entsprechend dem Atomverhältnis Ti: 4 Br: 8.8 NH₃.

²⁾ Erhitzen des Präparats in einem mit Quecksilberventil verschlossenen Rohr auf 100° bei Atmosphärendruck führt zu ganz ähnlichen Zahlen.

(bei ca. 130°), enthielt dann noch rd. 2 Mol. Ammoniak, dann bis etwa 190° (ca. 4 mm Druck) und einem Gehalt von etwa 1 Mol. Ammoniak allmählich braun und über ca. 200° schließlich schwarz.

Der Gesamtverlust an Ammoniak erreichte dann ca. 25 % in Übereinstimmung mit obigen Formeln. Geht man nicht über 270°, so hinterbleibt reines Titanstickstoffbromid; bei höherer Temperatur spaltet sich wieder Titan-tetrabromid ab, und die Präparate enthalten dann mehr oder minder große Beträge an Titanstickstoff¹⁾.

Bei 270° dargestellt:

0.1590 g Sbst.: 0.0879 g TiO₂. — 0.1530 g Sbst.: 0.2052 g AgBr; Stickstoffbestimmung mißglückt. — 0.1307 g Sbst.: 0.46 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO₄; 0.45 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Na₂S₂O₃.

TiNBr. Ber. Ti 33.80, Br 56.34, N 9.86.
Gef. » 33.20, » 56.95, » 9.85.

Bei 290° dargestellt:

0.1533 g Sbst.: 0.0898 g TiO₂. — 0.1511 g Sbst.: 0.1893 g AgBr. — 0.1542 g Sbst.: 0.2635 g (NH₄)₂PtCl₆. — 0.1431 g Sbst.: 2.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO₄; 1.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Na₂S₂O₃.

35.2 Ti, 53.3 Br, 10.7 N (4.8 TiN).

Ber. für 4.8% TiN, 95.2% TiNBr: Ti 35.8, Br 53.7, N 10.5.

Bei 340°: (Es waren während des Erhitzens bereits Kondensate von Titan-tetrabromid zu beobachten.)

0.0826 g Sbst.: 0.0555 g TiO₂. — 0.0674 g Sbst.: 0.1282 g (NH₄)₂PtCl₆. Brom aus der Differenz, d. h.

40.36 Ti, 47.99 Br, 11.98 N,

oder in Molen:

0.600 TiNBr + 0.245 TiN bzw. in Prozenten 84.6 TiNBr + 15.2 TiN.

Das Titanstickstoffbromid ist ein schwarzes, schwach ins Blaue schimmerndes krystallinisches Pulver. Mit Wasser reagiert es, wie schon bemerkt, überaus heftig; bei Verwendung von sehr wenig Wasser bildet sich dabei allein Titandioxyd und Ammoniumbromid bei Verwendung von mehr Wasser löst sich ein Teil und man erhält eine blaue, beim Erwärmen unter Ausscheidung von Titansäure sich zersetzende Lösung. Ähnlich ist das Verhalten gegenüber verdünnter Salpetersäure und gegenüber verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure; in letzteren erfolgt beim Erwärmen jedoch leicht völlige Lösung. Mit wäßrigem Ammoniak beobachtet man gleichfalls eine schwache Blau-

¹⁾ Die Brombestimmungen zu diesen Analysen lassen sich durch einfaches Fällen der salpetersauren Lösungen mit Silbernitrat nur dann durchführen, wenn die Fällung in der Kälte erfolgt und gerührt wird, bis sich das Bromsilber klar abgesetzt hat.

färbung; sie verschwindet rasch wieder, ohne daß das schwarze Pulver zu erheblichem Betrag in Lösung geht.

Bei stärkerem Erhitzen im geschlossenen Rohr zerfällt das Titanstickstoffbromid in Titanstickstoff, Titan-tetrabromid und Stickstoff. Um die Reaktion zu verfolgen, arbeiteten wir im Vakuum ähnlich wie beim Titanstickstoffchlorid und fanden nach dem Versuch z. B. in einem Präparat von nahezu reinem Titanstickstoffbromid, das auf ca. 550° im Vakuum erhitzt worden war, 81 % des ursprünglichen Titanstickstoffbromids in Titanstickstoff übergegangen.

Die Analyse des Rückstandes ergab folgende Daten:

0.0991 g Sbst.: 11.94 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 , 2.34 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. —
 0.1212 g Sbst.: 0.1226 g TiO_2 . — 0.1135 g Sbst.: 0.0484 g AgBr , d. h.
 46.52 Ti^{III} , 60.73 Gesamt-Ti, 18.14 Br,
 entsprechend in Molen:

0.969 TiN + 0.227 TiNBr + 0.068 TiO_2

bezw. in Prozenten 60.08 TiN , 32.24 TiNBr , 5.44 TiO_2 .

Gleichzeitig war Titan-tetrabromid in dem oberen Rohrteil destilliert und hatte sich dort als rotes Sublimat angesetzt.

0.0572 g Sbst.: 0.1162 g AgBr .

Ber. TiBr_4 86.95. Gef. TiBr_4 86.45.

Zusammenfassung.

Der sogenannte Titanstickstoff, dem Wöhler, Friedel und Guérin u. a. die Formel Ti_3N_4 gaben, und das Schneidersche »Nitrid A« bestehen der Hauptsache nach aus dem Nitrid des dreiwertigen Titans TiN , das noch durch Titanstickstoffchlorid und Titan-dioxyd verunreinigt ist und bei stärkerem Erhitzen im Ammoniakstrom in das reine Nitrid TiN übergeht.

Die Reaktionen, welche zur Bildung der genannten Produkte führen, werden aufgeklärt.

Beim Umsatz von Titan-tetrachlorid bezw. Titan-tetrabromid mit flüssigem Ammoniak und Auswaschen der Reaktionsprodukte mit eben diesem erhält man kein Titanamid oder Titanimid, sondern Verbindungen, die auf 1 Atom Titan mindestens noch 1 Atom Halogen bezw. die entsprechenden Sauerstoffmengen enthalten und beim Erhitzen in die Titanstickstoffhalogenide, TiNCl und TiNBr , übergehen; bei stärkerem Erhitzen zerfallen diese wieder in Titan-nitrid, Titan-tetrachlorid bezw. Titan-tetrabromid und Stickstoff. Die Titanstickstoffhalogenide sind gegen Feuchtigkeit außerordentlich empfindlich.

Die festere Bindung des Halogens am Titan, als am Silicium, dessen Chlorid durch Ammoniak völlig zerlegt wird, kennzeichnet den

stärker positiven Charakter des Titans; bemerkenswert ist unter dem gleichen Gesichtspunkt auch der leichte Übergang der Titanvierwertigkeit in Dreiwertigkeit bei höherer Temperatur, wenn das Titan anstatt an Chlor oder Brom an den weniger negativen Stickstoff gebunden ist.

386. E. Fromm und J. Wittmann: Derivate des *p*-Nitrothiophenols.

[Mitteilung aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. Br., Abteilung der philosophischen Fakultät.]

(Eingegangen am 15. Juni 1908.)

1. Einwirkung von Schwefel und Alkali auf *p*-Nitrochlorbenzol.

Zur Prüfung der Ansicht, daß bei der Auflösung von Schwefel in Natronlauge die bisher unbekannt Verbindung von Na.OS.Na entstehen könnte, wurde vor einiger Zeit (diese Ber. **39**, 3324 [1906]) eine solche Lösung mit Benzylchlorid versetzt. Man hoffte dabei das Na.OS.Na in Benzylsulfoxyd überzuführen und so nachweisen zu können. Wie aber (l. c.) berichtet worden ist, wurde bei dieser Reaktion nicht Benzylsulfoxyd, sondern Thiobenzoessäure und Benzoesäure erhalten. Demnach ist also das Benzylchlorid oxydiert worden; ob dabei das Na.OS.Na oder eine andere Verbindung als Oxydationsmittel gewirkt hat, konnte zunächst nicht festgestellt werden. Jedenfalls schien es geraten, zum Nachweis des hypothetischen Na.OS.Na einen nicht oxydierbaren Stoff zu verwenden. Hierzu schien das *p*-Nitrochlorbenzol geeignet, von dem Willgerodt (diese Berichte **18**, 331 [1885]) gezeigt hat, daß es mit KSH *p*-Nitrothiophenol liefert.

Versetzt man jedoch alkoholische Kalilauge mit Schwefel und *p*-Nitrochlorbenzol, so tritt in der Kälte keine Reaktion ein. Erst beim Erwärmen bis zum Sieden wirken die Stoffe auf einander ein, und es entstehen je nach den verschiedenen Konzentrationen eine ganze Reihe von Verbindungen, darunter aber nicht das erwartete *p*-Nitrophenylsulfoxyd. So ist es also auch auf diesem Wege einstweilen noch nicht gelungen, das hypothetische Na.OS.Na nachzuweisen.

Die Stoffe, die bei der Einwirkung von Alkali auf Schwefel und *p*-Nitrochlorbenzol entstehen, sind bis auf einen alle bekannt. Leider entsteht dieser neue Stoff stets nur in sehr geringer Ausbeute. Am meisten von der neuen Verbindung, nämlich 6% des Ausgangsmaterials, erhält man nach dem folgenden Verfahren: 10 g *p*-Nitro-