

## 472. Hans Goerges und Arthur Stähler: Über den Verlauf der Reduktion von Titan-tetrachlorid durch Wasserstoff.

(Dritte Mitteilung zur Kenntnis des Titans<sup>1)</sup>.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. Juli 1909.)

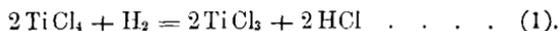
Das Titan bildet bekanntlich drei wasserfreie Chloride, das Tetrachlorid  $TiCl_4$ , Trichlorid  $TiCl_3$  und Dichlorid  $TiCl_2$ . Von diesen ist das zuerst genannte verhältnismäßig gut untersucht, weniger ist über das Trichlorid und so gut wie nichts über das Dichlorid bekannt. In den beiden ersten Mitteilungen zur Kenntnis des Titans war eine Reihe von Umsetzungen des dreiwertigen Titans auf nassem Wege besprochen worden. Die nachstehende Untersuchung hatte vor allem den Zweck, durch Feststellung des Verlaufs der Reduktion des wasserfreien Titan-tetrachlorides mittels Wasserstoffes den Weg zur Herstellung der bisher nur sehr schwer zugänglichen wasserfreien Verbindungen  $TiCl_3$  und  $TiCl_2$ , sowie des metallischen Titans anzubahnen.

### A. Über die Bildung und Darstellung der Halogenverbindungen des Titans.

#### I. Allgemeines.

Das Titan-tetrachlorid wird aus Titan-carbid oder Titanmetall und Chlor als eine sehr hygroskopische, bei  $136^\circ$  siedende farblose Flüssigkeit erhalten.

Durch Reduktion von  $TiCl_4$  mittels Wasserstoffes erhält man  $TiCl_3$ :



Nimmt man diese Reduktion in salzsaurer Lösung durch den elektrischen Strom vor, so erhält man eine violette Lösung, aus der man durch Einleiten von Salzsäuregas und gleichzeitiges Abkühlen ein Hydrat  $TiCl_3 \cdot 6H_2O$  abscheiden kann. Dieses Salz zeigt<sup>2)</sup> sehr viel Ähnlichkeit mit den Hydratchloriden des dreiwertigen Chroms, Vanadins und Eisens. Das wasserfreie  $TiCl_3$  erhält man durch Reduktion von  $TiCl_4$  durch Wasserstoff bei hoher Temperatur. Ebelmen<sup>3)</sup> leitete zu diesem Zweck mit  $TiCl_4$  beladenen Wasserstoff durch ein glühendes Rohr; dabei schieden sich an der Stelle, an der

<sup>1)</sup> Vergl. Stähler, diese Berichte **37**, 4405 [1904]; Stähler und Wirthwein, ebenda **38**, 2620 [1905].

<sup>2)</sup> Polidori, Ztschr. f. anorg. Chem. **19**, 306 [1899]; Stähler diese Berichte **37**, 4405 [1904].

<sup>3)</sup> Ebelmen, Ann. d. Chem. **64**, 269.

das Rohr aus dem Ofen trat, violette Krystalle (meist in Form von Blättchen) von  $TiCl_3$  ab. Dieses Salz zeigt Analogien mit dem wasserfreien  $CrCl_3$ .

$TiCl_2$  endlich wurde von Friedel und Guérin<sup>1)</sup> erhalten, als sie wasserfreies  $TiCl_3$  im Wasserstoffstrom erhitzen, wobei es in  $TiCl_2$  und  $TiCl_4$  zerfiel:



$TiCl_2$  ist ein schwarzes Pulver, das nach den Angaben der genannten Forscher im Wasserstoffstrom flüchtig ist. (Nach anderen Angaben soll es nicht flüchtig sein.) Es entzündete sich, falls es im Wasserstrom dargestellt wurde, an der Luft; dagegen soll dieses nicht stattfinden, wenn man den Wasserstoff vorher durch  $CO_2$  verdrängt. Wasser wird angeblich unter Zischen von  $TiCl_2$  zersetzt. Die Lösung enthält dann  $TiCl_3$ .

Wöhler glaubte durch Auflösen von Titanmetall in  $HCl$  eine Lösung von  $TiCl_2$  erhalten zu haben, eine Angabe, welche von Stähler und Wirthwein bestätigt wurde (l. c.). Ferner behauptete von der Pfordten<sup>2)</sup>, wäßrige Lösungen von zweiwertigen Titansalzen in Händen gehabt zu haben. Trotzdem ist bisher noch nicht durch sichere Analysen nachgewiesen worden, ob Salze des zweiwertigen Titans in wäßriger Lösung beständig sind.

Der beste Weg zur Darstellung von  $TiCl_2$  führt über das wasserfreie Trichlorid.

Nach Ebelmens Methode erhält man nun bei sehr langer Zeitdauer nur geringe Mengen  $TiCl_3$ , und außerdem ist die Ausbeute sehr schlecht<sup>3)</sup>. Wir versuchten daher durch exaktes Studium der Reaktion zu einer besseren Darstellungsweise zu gelangen.

Eine derartige Untersuchung war aber auch noch in theoretischer Hinsicht interessant.

Wie schon oben erwähnt, zerfällt  $TiCl_3$ , und zwar bei der Temperatur des siedenden Schwefels ( $440^\circ$ ), in  $TiCl_2$  und  $TiCl_4$ ; es bildet sich jedoch erst aus  $TiCl_4$  und Wasserstoff bei einer Temperatur von über  $600^\circ$ , bei der es also garnicht mehr beständig ist. Außerdem hatten wir beobachtet, daß trotz der Anwendung eines reichlichen Wasserstoff-Überschusses die Reduktion zu  $TiCl_3$  nie vollständig war.

<sup>1)</sup> Friedel und Guérin, Jahresbericht. 1875, 207.

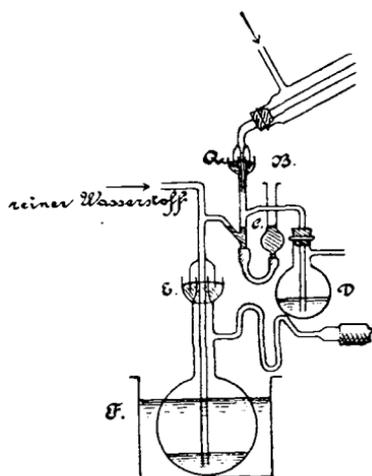
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 234, 257; 237, 201.

<sup>3)</sup> Dies gilt auch für die in H. u. W. Biltz, Übungsbeispiele, angegebene Vorschrift.

## II. Darstellung reinen Titantetrachlorides.

Das zur folgenden Untersuchung verwandte  $\text{TiCl}_4$  wurde durch Aufschluß von Rutil im Muthmannschen Ofen und Chlorieren des dabei erhaltenen Carbides dargestellt<sup>1)</sup>. Das Rohprodukt wurde mit Natriumamalgam geschüttelt und destilliert. Da Kork- und Gummistopfen von  $\text{TiCl}_4$  stark angegriffen werden, so durften sie bei einem Apparat, der zur Reindarstellung von  $\text{TiCl}_4$  dienen sollte, nicht verwendet werden. Wo es angängig war, haben wir daher Quecksilberverschlüsse benutzt. Zwar reagiert Quecksilber mit  $\text{TiCl}_4$  in minimalem Maße nach der Gleichung:  $\text{Hg} + \text{TiCl}_4 = \text{HgCl} + \text{TiCl}_3$ . Doch diese Reaktion verläuft außerordentlich langsam, und außerdem entstehen dabei nur Stoffe, deren Dampfdruck bei Zimmertemperatur praktisch gleich null ist.

Das  $\text{TiCl}_4$  wurde unter Luftabschluß in den mit trockenem Wasserstoff vollkommen angefüllten Apparat destilliert. Glashähne wurden vermieden, weil  $\text{TiCl}_4$  Paraffin löst. Die Vorlage des Destillationsapparates ist in Fig. 1 abgebildet. Zu ergänzen hat man noch im Anschluß an den Kühler einen mit Thermometer versehenen Fraktionierkolben, in den reines Titantetrachloridgebracht wird. In dem Glasrohr *C* befindet sich Quecksilber, welches durch Heben eines durch einen Gummischlauch mit *C* verbundenen Gefäßes *B* so weit hinaufgebracht wird, wie die Abbildung es zeigt. Dann ist der Kolben *F* gegen *A* und *D* durch das Quecksilber abgeschlossen. Erwärmt man nun den Fraktionierkolben, so destilliert der Vorlauf nach *D*. Geht dann das  $\text{TiCl}_4$  ohne Nebelbildung über, so wird *B* gesenkt und dadurch der Zugang zu *F* frei gemacht. Das  $\text{TiCl}_4$  gelangt nun nach *F*. Ist eine genügende Menge übergegangen, so wird durch Heben von *B* der Verschuß wieder hergestellt, und der Prozeß kann



Figur 1.

und dadurch der Zugang zu *F* frei gemacht. Das  $\text{TiCl}_4$  gelangt nun nach *F*. Ist eine genügende Menge übergegangen, so wird durch Heben von *B* der Verschuß wieder hergestellt, und der Prozeß kann

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 2620 [1905].

beginnen.  $Q$  und  $E$  sind Quecksilberschlüsse, deren Konstruktion aus der Zeichnung klar wird<sup>1)</sup>.

Um  $TiCl_4$ , sowie überhaupt luftempfindliche Flüssigkeiten in einwandfreier Weise abzuwägen, kann man den Apparat in Fig. 2 (S. 3208) benutzen.  $K$  ist eine Glaskugel, in der durch das Rohr  $A$  reines  $TiCl_4$  unter Luftabschluß hineindestilliert wird; das kann mit der oben (Fig. 1) angegebenen Vorrichtung geschehen. Die Kugel ist durch einen Quecksilberschluß, dessen Konstruktion aus der Zeichnung verständlich wird, mit dem Rohr  $B$  verbunden.  $B$  mündet in das Rohr  $C$ , welches von trockner Luft durchströmt wird. Durch Schließen des Quetschhahns  $Q$  kann man den Apparat mit trockner Luft füllen. An die Kugel  $K$  ist unten ein Glasrohr  $R$  angeschmolzen und so gebogen, wie die Figur es zeigt. Durch einen Gummistopfen ist der Apparat auf eine Saugflasche gestellt.

Nachdem durch das Quecksilber geeignet gebogene Capillarröhrchen, die am äußeren Ende erweitert sind, in  $K$  eingeführt sind, wird der Quetschhahn  $Q$  geschlossen und der Apparat durch einen trocknen Luftstrom gut getrocknet. Dann wird nach Öffnung von  $Q$   $TiCl_4$  hineindestilliert. Da das Glas eine Wasserhaut besitzt, so ist dieses erste  $TiCl_4$  noch nicht absolut rein. Man unterbricht daher die Destillation für einen Augenblick und schließt den Quetschhahn, wodurch die Flüssigkeit durch das Rohr  $R$  hinausgedrückt wird. Das von jetzt ab hineindestillierende  $TiCl_4$  ist ganz rein und wird durch Erwärmen der Röhrchen und Abkühlung in deren Erweiterung hineingesaugt. Dann werden die Röhrchen abgeschmolzen und der Apparat geöffnet. Die Capillarröhrchen werden in einen auf  $100^\circ$  erwärmten Vakuumexsiccator gebracht, der luftleer gemacht wird; dadurch wird das in ihnen enthaltene  $TiCl_4$  ausgetrieben. Die vorher leer gewogenen Röhrchen werden nun zurückgewogen, wodurch die in ihnen eingeschmolzene Menge  $TiCl_4$  bekannt wird.

Der Apparat kann für alle luftempfindlicher Flüssigkeiten benutzt werden. Auch eine Atomgewichtsbestimmung von Titan ist damit sehr gut ausführbar. Der von Thorpe<sup>2)</sup> zum Abwägen von  $TiCl_4$  zur Atomgewichtsbestimmung benutzte Apparat besitzt manche Mängel, die bei dem hier angegebenen Apparat vermieden sind.

### III. Vorläufige Darstellung von reinem $TiCl_4$ .

Wir stellten anfangs das  $TiCl_4$  nach der von Ebelmen (l. c.) angegebenen Methode dar, die bisher noch keine Verbesserung er-

<sup>1)</sup> Der beschriebene Apparat dürfte sich allgemein zur Reindarstellung stark hygroskopischer Flüssigkeiten eignen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **16**, 3014 [1883].

fahren hatte. Das so gewonnene Chlorid enthielt eine geringe Menge goldfarbener, in verdünnter Salpetersäure unlöslicher Krystalle. Diese sind schon früher beobachtet worden. Ebelmen hielt sie für  $TiCl_2$ ; Friedel und Guérin haben jedoch nachgewiesen, das sie eine Verbindung der Formel  $TiOCl$  sind. Sie bilden sich, wenn man mit  $TiCl_4$  beladenen Wasserstoff über glühende Titansäure  $TiO_2$  leitet, oder wenn man sauerstoffhaltigen Wasserstoff zur Reduktion verwendet, also stets bei Gegenwart von Sauerstoff im glühenden Rohr. Wir konnten  $TiCl_3$  frei von den erwähnten goldfarbenen Krystallen dadurch erhalten, daß wir sorgfältig gereinigten Wasserstoff und obige Vorrichtung verwandten, mit der man  $TiCl_4$  unter Luftabschluß in den vollkommen getrockneten, mit Wasserstoff gefüllten Apparat destillieren kann.

## B. Über den Verlauf der Reduktion des $TiCl_4$ durch Wasserstoff.

### I. Analysenmethode.

Bei den zahlreichen im Folgenden ausgeführten Analysen wurde das Titan durch Fällung mit Ammoniak, Abfiltrieren der heißen Lösung und Glühen des Niederschlags als  $TiO_2$  bestimmt. Im Filtrat wurde das Chlor als Chlorsilber gefällt und auf die übliche Weise bestimmt.

Um den Anteil an  $TiCl_4$ , der bei den Gleichgewichtsversuchen unzersetzt aus dem Rohr, in dem die Reduktion vor sich ging, entwich, quantitativ zu bestimmen, leiteten wir das aus dem Rohr tretende Gemisch von Wasserstoff,  $TiCl_4$  und  $HCl$  in einprozentige Natronlauge, in der  $TiCl_4$  in  $Ti(OH)_4$  und Chlorwasserstoff zersetzt wurde; letzterer wurde nebst der ursprünglich vorhandenen Salzsäure von der Natronlauge gebunden. Eine quantitative Analyse führte dann zur Kenntnis der Mengen  $TiCl_4$  und  $HCl$ , die aus dem glühenden Rohr traten. Aus dem für  $HCl$  gefundenen Wert konnte die gebildete Menge  $TiCl_3$  berechnet werden, da nach der Gleichung (1) (S. 3200) ebenso viel Mole  $HCl$  wie  $TiCl_3$  gebildet werden. Um die Genauigkeit dieser Analysenmethode zu prüfen, haben wir zunächst das Gasgemisch nach Durchströmung des kalten Rohres, in dem also kein Umsatz stattfand, in die Natronlauge geleitet.

Analyse: Gef. 0.0689 g  $TiO_2$  = 0.0413 g Ti; 0.4936 g  $AgCl$  = 0.1220 g Cl. Ber. aus dem Ti-Gehalt 0.1222 g Cl.

Das Resultat ist also befriedigend.

Spätere Analysen führten zwar nicht immer zu gleich guten Werten, doch waren die Abweichungen nie sehr beträchtlich (falls keine größeren Versehen gemacht wurden). Sie erklären sich daraus,

daß  $\text{TiCl}_4$  leicht äußerst feine Nebel bildet, die unzersetzt entweichen können.

## II. Vorversuche im Gasofen.

Bei den jetzt zu beschreibenden Versuchen befand sich das Glas- bzw. Porzellanrohr, in dem die Reduktion vorgenommen wurde, in einem Gasverbrennungsofen. Es wurde ein Gasgemisch eingeleitet, welches auf 100 Mole  $\text{H}_2$  etwa 1 Mol  $\text{TiCl}_4$  enthielt; letzteres befand sich also im verdünnten Gaszustande. Die Temperatur im Gasofen betrug etwa 800–900°.

Bei nicht allzu schnellem Gasstrom, der jedoch bei den einzelnen Versuchen verschieden war, erhielten wir die in Tabelle 1 angeführten Werte:

Tabelle 1.

Nr.	gefundene Menge Ti	gefundene Menge Cl	Umsatz in %
1	0.0515	0.1689	30
2	0.0552	0.1770	26
3	0.0610	0.2079	40

Um zu zeigen, wie die Berechnung des Umsatzes erfolgte, wollen wir sie zum ersten Versuch durchführen. Es wurden durch Analyse 0.0515 g Ti gefunden.

$$0.0515 \text{ g Ti} = \frac{0.0515}{48.1} = 0.00107 \text{ g Mole Ti.}$$

$$0.1689 \text{ g Cl} = \frac{0.1689}{35.5} = 0.00475 \text{ g Mole Cl.}$$

Da das Titan als  $\text{TiCl}_4$  vorhanden war, muß man, um die Anzahl der Mole HCl zu erhalten, für jedes Mol Ti 4 Mole Cl abziehen.

$$0.00107 \cdot 4 = 0.00428 \quad . . . . \quad 0.00475$$

Es bleiben — 0.00428  
0.00047 Mole HCl.

Es sind also 0.00047 Mole HCl gebildet, also auch 0.00047 Mole  $\text{TiO}_2$  zu 0.00047 Molen  $\text{TiCl}_3$  reduziert. Unzersetzt sind 0.00107 Mole  $\text{TiCl}_4$  geblieben; folglich waren ursprünglich

$$0.00107 + 0.00047 = 0.00154 \text{ Mole TiCl}_4$$

vorhanden. Da von 1.54 mg Molen 0.47 mg Mole zersetzt sind, so beträgt der Umsatz

$$\frac{0.47}{1.54} \cdot 100 = 30\%.$$

Die obigen Werte für den Umsatz weichen ziemlich stark von einander ab, was auf die Mängel der Apparatur zurückzuführen ist.

Bevor wir die exakten Versuche beschreiben, dürfte es sich vielleicht empfehlen, einmal kurz den sichtbaren Verlauf der Reaktion zu beschreiben. Wenn das Gasgemisch  $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2$  in das rotglühende Rohr tritt, so findet keine sichtbare Veränderung statt; gelangen jedoch die glühenden Gase zu dem kalten Ende des Rohres, so scheidet sich  $\text{TiCl}_3$  in violetten Krystallen ab. Offenbar liegt hier eine Erscheinung vor, die St. Claire-Déville zuerst zu deuten versucht hat, nämlich, daß glühende, dissoziierte Gase beim plötzlichen Abkühlen nicht sofort in den Gleichgewichtszustand der niederen Temperatur übergehen, sondern zunächst noch in dem »abgeschreckten« Zustand verbleiben, da bei der tieferen Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit der Vereinigung der Dissoziationsprodukte weit geringer, oft unendlich klein ist. Dies trifft für einen großen Teil der Gase schon für Zimmertemperatur zu.

Nach Nernst<sup>1)</sup> kann man nun mit einem solchen Rohr Gleichgewichte quantitativ bestimmen, wenn man dafür sorgt, daß die erhitzten Gase Zeit haben, den Gleichgewichtszustand zu erreichen, und die Abkühlung in so kurzer Zeit vor sich gehen läßt, daß sich das Gleichgewicht nicht merklich verschiebt.

Das erstere kann man durch einen genügend langen und weiten Heizraum, das andere dadurch erreichen, daß man die Gase durch eine feine Öffnung austreten läßt. Nernst hat hierfür ein pipettenförmiges Gefäß benutzt. Wir konnten leider ein solches nicht verwenden, weil bei obigem Prozeß ein fester Körper ausfällt, der die feine Öffnung bald verstopft hätte. Dagegen wurde von uns eine wohl ebenso wirksame, schnelle Abkühlung durch einen, von kaltem Wasser durchströmten, in den Heizraum eingeführten Kupferkühler, durch den die Gase austreten mußten, erzielt.

### III. Versuche bei bestimmten Temperaturen.

Apparatur. Um die Reduktion des Titanetrachlorids durch Wasserstoff exakter verfolgen zu können, haben wir sie in einem elektrisch geheizten Porzellanrohr bewirkt. Zwar greift, wie wir fanden, das Gasgemisch  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{H}_2$  bei hoher Temperatur nicht nur Porzellan, sondern überhaupt alle für ein Rohr in Betracht kommenden Stoffe mehr oder weniger an. (Auch Platin, sowie Quarz werden nicht verschont.) Wenn wir trotzdem bei Verwendung von Porzellanröhren einigermaßen konstante Werte erhalten konnten, so war das dem Umstande zuzuschreiben, daß durch Reaktion des Gasgemisches mit Porzellan dieses sich allmählich mit einer feinen Schicht einer nicht

<sup>1)</sup> Nernst, Theor. Chem. 6. Aufl., S. 676.

flüchtigen Titanverbindung bedeckte, die es dann anscheinend vor weiterer Reaktion schützte.

Der zur Bestimmung des Gleichgewichts dienende Apparat ist in Fig. 3 (S. 3209) dargestellt. Darin ist der zum Einbringen von  $TiCl_4$  dienende Apparat (Fig. 1) in der Zeichnung fortgelassen. Das durch einen Quetschbahn  $Q$  verschließbare Glasrohr ermöglicht ein Auspülen des Apparates mit reinem Wasserstoff. Am Ende des Porzellanrohres ist der Kupferkühler  $K$  befestigt, der zur Erzielung einer sauberen und glatten Oberfläche elektrolytisch platinirt wurde. Er war 14 cm lang, und sein Durchmesser war nur etwa 2—3 mm kleiner als der des Porzellanrohres. Durch einen um das äußere Ende gelegten Draht wurde er im Rohr festgehalten. Er war durch Chatterton Compound (Sb) luftdicht mit dem Porzellanrohr verbunden. Die Kugel  $V$  diente dazu, ein Absetzen des mitgerissenen Staubes von  $TiCl_3$  zu ermöglichen.

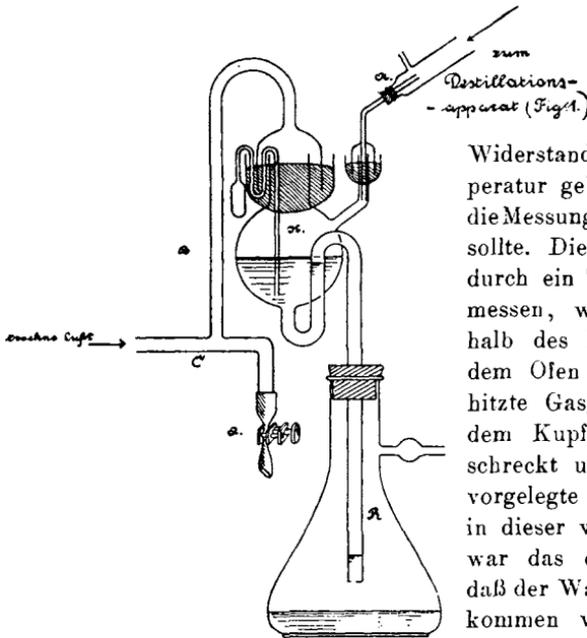
Die Verbindung des Apparates mit dem Kugelrohr wird aus der Figur klar<sup>1)</sup>.  $G$  ist ein Gummischlauch, der nach Beendigung der Reaktion zurückgezogen und gleich nach Entfernung von dem an der Kugel angeschmolzenen Rohr zgedrückt wurde, damit keine Dämpfe von  $TiCl_4$  entwichen. Durch einen trocknen Gasstrom wurden diese Dämpfe in die Flüssigkeit getrieben. Das Zehnkugelrohr  $Z$  war bei den ersten Versuchen mit 1-proz. Natronlauge gefüllt. Später zeigte sich jedoch, daß auch reines Wasser die austretenden Dämpfe von  $TiCl_4$  und  $HCl$  quantitativ absorbierte. Die Analyse wurde wie oben beschrieben ausgeführt<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Sämtliche Röhren wurden stets so mit einander verbunden, daß eine dicht anliegend über die andere geschoben und dann erst — also möglichst entfernt von dem reagierenden Gasgemisch — mit Chatterton Compound gedichtet wurde.

<sup>2)</sup> Interessant sind einige Beobachtungen, die mit der wässrigen Lösung, die im Zehnkugelrohr durch Absorption der austretenden Gase  $TiCl_4 + HCl$  entstand, gemacht wurden. Durch Ammoniak wurde darin nämlich kein Niederschlag erzeugt, erst durch Zusatz von Ammoniumnitrat oder Ammoniumsulfat fiel Titanhydroxyd quantitativ aus. Die Titansäure muß sich also in der wässrigen Lösung in kolloidaler Form befinden. Kolloidale Titansäure ist bisher auf diese Weise nicht erhalten worden. Schwefelsäure erzeugt in der Lösung einen feinpulverigen Niederschlag, welcher der sogenannten Metatitansäure ähnelt. Leitet man mehr  $TiCl_4$  in Wasser, so wird die anfangs klare Lösung milchig trübe und zeigt Fluorescenz. Die Flüssigkeit, aus der sich auch bei längerem Stehen nichts absetzt, absorbiert alles violette und blaue Licht, erscheint deshalb in der Durchsicht gelbrot.

## Ausführung der Bestimmung.

Nachdem der ganze Apparat mit trockenem, vom Sauerstoff befreiten Wasserstoff ausgespült war, wurde reines  $TiCl_4$  auf die früher dargestellte (Fig. 1) Weise durch die Quecksilberdichtung *B* in den Kolben *A* (Fig. 2) gebracht. Wurde nun der Quetschhahn *Q* geschlossen, so strömte der Wasserstoff durch das  $TiCl_4$ , sättigte sich damit und ge-



Figur 2.

In der Kugel darf sich bei einwandfreien Bestimmungen nur ein leichter violetter Anflug absetzen, der aus mitgerissenem  $TiCl_3$ -Staub besteht.

Das aus der Kugel *V* tretende Gasmischung wurde dann vorerst in eine Waschflasche mit Wasser geleitet. So ließ man den Prozeß 2—3 Stdn. bei konstanter Temperatur vor sich gehen. Der Wasserstoffstrom besaß dabei die Stärke, die er bei der eigentlichen Gleichgewichtsbestimmung haben sollte.

Dann erst wurde mit dem Gummischlauch *G* (Fig. 3) das Zehnkugelrohr mit dem Apparat verbunden, die Zeit bestimmt und der Wasserstoff in der Flasche *F* aufgefangen.

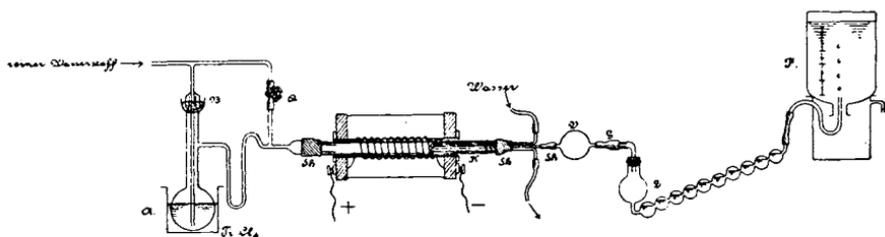
Nach Beendigung der ersten Bestimmung wurde in der Regel eine zweite bei gleicher Temperatur und Konzentration ausgeführt.

langte durch eine Glasfeder in das Porzellanrohr.

Dieses war durch den elektrischen

Widerstandsofen auf die Temperatur gebracht, bei welcher die Messung ausgeführt werden sollte. Die Temperatur wurde durch ein Thermoelement gemessen, welches sich außerhalb des Porzellanrohres in dem Ofen befand. Das erhitze Gasmischung wurde an dem Kupferkühler *K* abgeschreckt und gelangte in die vorgelegte Kugel *V*. Traten in dieser weiße Nebel auf, so war das ein Zeichen dafür, daß der Wasserstoff nicht vollkommen von Sauerstoff frei war, oder daß im Apparat Feuchtigkeit vorhanden war.

Dann mußte der Kühler herausgenommen und von dem abgesetzten  $\text{TiCl}_3$  befreit werden. Bevor dieses geschah, wurde der ganze Apparat mit reinem Wasserstoff ausgespült, indem der Quetschhahn  $Q$  geöffnet wurde und der Wasserstoff direkt in den Apparat gelangte.



Figur 3.

Der Inhalt des Kugelrohrs wurde in ein Jenaer Becherglas gespült, mit Ammoniak und Ammoniumnitrat versetzt und das abgeschiedene Titanhydroxyd heiß filtriert (s. o.).

### Ergebnisse.

Mit diesem Apparat und der beschriebenen Arbeitsweise wurden die Messungen ausgeführt, deren Resultate in Tabelle 2 (S. 3210) angegeben sind. Diese enthält alle Beobachtungen, die nicht offenbar falsch waren. Wir hatten einen Anhalt dafür, daß größere Fehler nicht gemacht waren, daran, daß die von einem bestimmten Wasserstoffvolumen mitgeführte Menge  $\text{TiCl}_3$  annähernd bekannt war. Die Summe von unzersetztem und zersetztem  $\text{TiCl}_3$  mußte gleich jener mitgeführten Menge sein. War dieses nicht der Fall, so schieden die Werte als sicher falsch aus. Alle anderen Werte sind angegeben, damit man ein möglichst objektives Bild der obwaltenden Verhältnisse erhält.

Die in Tabelle 2 angegebenen Werte beziehen sich auf annähernd gleiche Konzentration. Die Berechnung geschah in der bei Erläuterung der Tabelle 1 angegebenen Weise (S. 3205). Die unter Zeit angegebenen Werte beziehen sich auf die Zeit, während welcher das austretende Gasmisch absorbiert wurde. In der vorletzten Vertikalreihe findet man die Größe des Wasserstoffvolumens, das in dieser Zeit aufgefangen wurde. Es stellt den Raum dar, welchen das System bei Zimmertemperatur einnehmen würde; nimmt man also 1 l bei Zimmertemperatur als Volumeinheit an, so erhält man die Konzentration der reagierenden Stoffe durch Division der gefundenen absoluten Zahl durch das gemessene Wasserstoffvolumen.

Tabelle 2.

Nr.	Temperatur	Zeit Min.	gefundene Menge AgCl	gefundene Menge TiO <sub>2</sub>	ursprüngl. Menge TiCl <sub>4</sub> in mg Mol.	gebildete Menge TiCl <sub>3</sub> in mg Mol.	unzersetzte Menge TiCl <sub>4</sub> in mg Mol.	Wasserstoff- volumen	
								l	%
1	785°	—	1.0732	0.1393	2.21	0.48	1.73	6	21.7
2	800	105	0.9705	0.1248	2.04	0.49	1.55	4.2	24.0
3	810	60	—	—	0.597	0.14	0.45	2	23.6
4	820	35	—	—	0.70	0.17	0.53	2	24.2
5	900	—	0.6750	0.0848	1.50	0.44	1.06	4	29.3
6	905	55	0.8494	0.1002	2.13	0.88	1.24	4.5	41.3
7	910	50	0.7508	0.0855	2.03	0.93	1.10	4	45.8
8	990	55	0.9299	0.1004	2.69	1.44	1.25	4.5	53.5
9	1000	—	0.9440	0.1021	2.71	1.44	1.27	5	53.1
10	1030	55	0.9129	0.0959	2.73	1.53	1.20	5.2	56.0
11	1085	45	0.8489	0.0614	3.58	2.81	0.77	3.6	78.5
12	1090	45	0.7162	0.0556	2.88	2.18	0.70	3	75.7
13	1200	—	0.6256	0.0164	3.72	3.51	0.21	—	94.3

Beim 1. Versuch ist z. B. das Volumen gleich 6 l, es sind während der Zeit der Messung 2.21 mg Mole TiCl<sub>4</sub> in das Rohr eingeführt; die Anfangskonzentration von TiCl<sub>4</sub> war also  $\frac{2.21}{6} = 0.37$  mg Mole im Liter bei Zimmertemperatur. Der Raum, den der Dampf von TiCl<sub>4</sub> und HCl einnimmt, verschwindet gegen das Volumen des Wasserstoffs. Da nun aber bei verschiedenen Temperaturen das gemessene Volumen verschiedene Größe im Heizraum hat, wodurch also auch die Konzentration sich ändert, muß man beim Vergleich der bei veränderter Temperatur erhaltenen Werte dieses berücksichtigen.

Aus den Werten der Tabelle 2 geht hervor, daß der Umsatz mit steigender Temperatur größer wird. Wenn ein Gleichgewicht vorhanden ist, so verschiebt es sich mit der Temperatur beträchtlich. Hat sich demnach bei einer bestimmten Temperatur das Gleichgewicht eingestellt und lassen wir das Gas sich langsam abkühlen, so wird sich das Gleichgewicht der tieferen Temperatur einstellen, der Umsatz also geringer werden als bei plötzlicher Abkühlung, bei welcher das Gas im Gleichgewichtszustand der hohen Temperatur einfriert. Dieses bestätigte sich bei unseren Versuchen. Als wir unter sonst gleichen

Bedingungen einmal durch den Kupferkühler rasch abkühlten, war der Umsatz größer, als wenn der Kupferkühler fortgelassen wurde und das Gas sich langsamer abkühlte. Hier die diesbezüglichen Zahlen:

Bei 945° wurde erhalten:

ohne Kühler	mit Kühler
31 % Umsatz	50 % Umsatz.

Dann aber zwingt uns folgende Überlegung zur Annahme eines meßbaren Gleichgewichts:

Die Reaktionsgeschwindigkeit verdoppelt oder verdreifacht sich nach van 't Hoff<sup>1)</sup> in der Regel bei einer Temperatursteigerung von etwa 10°. Wenn also bei 800° ein Umsatz von 22% stattfindet, so wäre bei 1000° ein ganz bedeutend höherer Wert als der tatsächlich gefundene von 53% zu erwarten.

Hiernach scheint also tatsächlich ein meßbares Gleichgewicht eingetreten zu sein. Eine andere Frage ist indessen, ob dieses Gleichgewicht mit dem gemessenen identisch ist. Nach Nernst<sup>2)</sup> gibt es jeweilig ein bestimmtes Temperaturgebiet, in dem die Messungen am besten den Tatsachen entsprechen. Es ist leider nicht möglich gewesen, dieses Temperaturgebiet im vorliegenden Falle zu bestimmen, da eine theoretische Berechnung der Reaktionsisochore wegen mangelnder thermischer Daten unmöglich war.

Die Reaktionsgeschwindigkeit muß ziemlich groß sein, namentlich bei den höheren Temperaturen; genau ließ sie sich aus weiter unten angegebenen Gründen nicht ermitteln. Wie auch aus den Werten für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten ersichtlich, ist das Gleichgewicht wahrscheinlich auch bei den niedrigsten angewandten Temperaturen erreicht. Ob bei der Abkühlung eine merkliche Verschiebung eintritt, muß dahingestellt bleiben; es ist aber unwahrscheinlich, da die Werte bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten nicht allzu sehr von einander abweichen. Bei größerer Geschwindigkeit findet ja die Abkühlung schneller statt, die Größe einer Verschiebung muß also geringer werden.

Der Heizraum hatte bei den Versuchen einen Inhalt von ca. 100 ccm. Wenn also beispielsweise 5 l Wasserstoff in 50 Minuten das Rohr passiert hatten, so hatte sich jedes Gasteilchen 1 Minute im Heizraum befunden; denn während ein Gasteilchen vom hinteren zum vorderen Ende des Rohres gelangt, tritt aus dem Rohr eine Gasmenge gleich seinem Volumen. Genau ist das nicht der Fall. Denn wenn

<sup>1)</sup> Chem. Dynamik S. 225. Nernst, Theor. Chem. S. 668.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. anorg. Chem. 49, 217 [1906]. Theor. Chem. S. 677.

das Gas wie in diesem Fall das Gas durchströmt, kann man nicht, wie Bodenstein <sup>1)</sup> gezeigt hat, die oben berechnete Zeit des Aufenthalts im Heizraum in die für Reaktionsgeschwindigkeiten bei ruhenden Systemen gültigen Formeln einsetzen. Am Eintrittsende des Rohrs haben wir den Anfangszustand, am anderen Ende den Endzustand der Reaktion, dazwischen liegen alle übrigen Zustände; die Diffusion zwischen den Gasen verschiedener Zusammensetzung verhindert eine Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch einfache Zeitmessung. Doch noch in anderer Hinsicht spielt die Diffusion hier eine Rolle. Durch die Reaktion entsteht ein Stoff mit geringem Dampfdruck  $TiCl_3$ , der sich beim Abkühlen abscheidet. Wird also unser Heizraum von kalten Flächen begrenzt (das ist an den Enden des Rohres der Fall), so scheidet sich  $TiCl_3$  auf ihnen ab, was sowohl am Eintritts-, als auch am Austrittsende des Rohres beobachtet wurde. Dadurch wird den Gasen eine Komponente entzogen, die sie durch Diffusion zu ersetzen suchen. Die kalten Stellen üben also gewissermaßen eine ansaugende Wirkung auf Stoffe mit geringerem Dampfdruck aus.

Daraus erklärt sich auch die Beobachtung, daß bei sehr langem Aufenthalt der Gase im Heizraum, also bei ganz geringer Strömungsgeschwindigkeit, die Reaktion viel weiter geht — ja sogar quantitativ verlaufen kann. Daher mußte mit größerer Strömungsgeschwindigkeit gearbeitet werden, bei welcher der Einfluß der Diffusion minimal war. Einen Beweis dafür, daß Störungen durch Diffusion nicht beträchtlich sind, hat man in der Übereinstimmung der gefundenen Werte.

#### IV. Versuche bei veränderter Konzentration.

Um die Wirkung einer Konzentrationsänderung auf die Größe des Umsatzes zu studieren, haben wir den Kolben, in dem sich der Wasserstoff mit  $TiCl_4$  sättigte (Fig. 3), auf  $0^\circ$  abgekühlt; bisher besaß er Zimmertemperatur. Die Anfangskonzentration von  $TiCl_4$  wurde dadurch auf etwa  $\frac{1}{3}$  der früheren herabgesetzt. Wie die Werte der Tabelle 3 (S. 3213) zeigen, ist bei geringerer Konzentration der Umsatz größer, und zwar um eine der Konzentration entsprechende Größe.

Da die Konzentration von  $HCl$  gleich der von  $TiCl_3$  sein soll, wurde der Ausdruck  $\frac{[TiCl_3]^x}{[TiCl_4]^y} = K$  gesetzt, worin  $x$  und  $y$  ganze Zahlen sind und die eingeklammerten Formeln die Konzentration des betreffenden Stoffes, ausgedrückt in mg Molen im Liter, bedeuten.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. 61, 422.

Tabelle 3.

Zersetzung von  $\text{TiCl}_4$  durch Wasserstoff bei annähernd gleicher Konzentration.

Nr.	Temperatur	Zeit Min.	gefundene Menge $\text{AgCl}$	gefundene Menge $\text{TiO}_2$	ursprüngl. Menge $\text{TiCl}_4$ in mg Mol.	gebildete Menge $\text{TiCl}_3$ in mg Mol.	unzersetzte Menge $\text{TiCl}_4$ in mg Mol.	Wasserstoff- volumen	Umsatz %
1	750°	—	0.3926	0.0523	0.76	0.11	0.65	6.2	14.4
2	785	—	0.3996	0.0511	0.86	0.22	0.64	6	25.5
3	800	90	0.3929	0.0476	1.04	0.34	0.70	6.3	32.7
4	900	—	0.3750	0.0412	1.05	0.54	0.51	6	51.4
5	910	70	0.3440	0.0345	1.10	0.60	0.50	5	55.5
6	1000	—	0.4220	0.0422	1.34	0.81	0.53	6	60.4

Durch Berechnung wurden  $x = 4$  und  $y = 3$  ermittelt, so daß für die beobachteten Konzentrationen der Ausdruck  $\frac{[\text{TiCl}_3]^4}{[\text{TiCl}_4]^3}$  bei konstanter Temperatur konstant bleibt.

Darin ist  $[\text{TiCl}_3] = [\text{HCl}]$  gleich der gefundenen Menge Salzsäure dividiert durch das Wasserstoffvolumen,  $[\text{TiCl}_4]$  gleich der unzersetzten Menge  $\text{TiCl}_4$  dividiert durch das gleiche Volumen.

In der Tabelle 4 sind die Werte für  $\frac{[\text{TiCl}_3]^4}{[\text{TiCl}_4]^3}$  angegeben, die aus den Werten der Tabellen 2 und 3 berechnet wurden.

Tabelle 4.

Temperatur	$[\text{TiCl}_4]$	$[\text{TiCl}_3]$	$\frac{[\text{TiCl}_3]^4}{[\text{TiCl}_4]^3}$
785° {	0.29	0.08	0.0017
	0.107	0.037	0.0015
900° {	0.27	0.20	0.081
	0.08	0.09	0.131
1000° {	0.27	0.23	0.139
	0.277	0.32	0.493
1100° {	0.25	0.29	0.453
	0.088	0.135	0.487
1100° {	0.21	0.78	37.4
	0.23	0.73	22.1

Die Werte der letzten Vertikalreihe sind auffallenderweise annähernd gleich für gleiche Temperaturen, wofür wir noch keine Erklärung gefunden haben. Die größeren Abweichungen in Tabelle 4 sind zum Teil auch darauf zurückzuführen, daß die Temperaturen nicht ganz gleich sind, sondern Schwankungen bis zu 15° stattfanden.

Da nur zwei Konzentrationen, nämlich die bei obiger Versuchsanordnung möglichst größte und kleinste beobachtet sind, so ist natürlich nicht gesagt, daß Obiges auch für andere Konzentrationen gilt, was selbstverständlich der Fall sein könnte.

#### V. Bestimmung des Einflusses von Salzsäure auf das Gleichgewicht.

Um den Einfluß von Salzsäure auf das Gleichgewicht zu untersuchen, mischten wir dem ursprünglichen Gasmischung Salzsäure bei. Dies geschah dadurch, daß wir ein Gemisch von Wasserstoff und  $TiCl_4$  durch ein glühendes Rohr strömen ließen, wodurch teilweiser Umsatz, also Bildung von Salzsäure stattfand. Das austretende Gasmischung, das nun neben Wasserstoff und  $TiCl_4$  auch Salzsäure enthielt, und dessen Zusammensetzung bestimmt wurde, wurde durch das Gleichgewichtsrohr geleitet. Es zeigte sich, daß Salzsäure den Umsatz stark verkleinert.

Das Gasmischung, welches das erste Rohr passiert hatte, enthielt auf 2.33 mg Mole  $TiCl_4$  0.58 mg Mole HCl.

Die Bestimmungen bei 940° führten zu folgenden Werten:

Tabelle 5.

Nr.	$TiCl_4$ unzersetzt	$TiCl_3$ gebildet	HCl	Wasserstoff- volumen	Umsatz
1	2.13	0.40	1.03	5.21	15.8 %
2	2.21	0.18	0.77	5.21	7.5 %

Die Werte für den Umsatz weichen sehr von einander ab. Es ist dies darauf zurückzuführen, daß die Konzentration der beigemengten Salzsäure sich wohl etwas verändert hat, wodurch das Resultat stark beeinflusst wird. Jedenfalls zeigen die angegebenen Zahlen, daß Salzsäure einen großen Einfluß ausübt, denn bei 940° wäre nach Tabelle 2 ein Umsatz von etwa 50 % zu erwarten.

Zur Vervollständigung des empirischen Materials soll noch erwähnt werden, daß das am Kühler abgeschiedene Produkt wiederholt analysiert und stets als  $TiCl_3$  befunden wurde. Selbst bei 1200° war die Reduktion bei Anwendung obiger »Abschreckmethode« also nur bis zum dreiwertigen Titan gegangen.

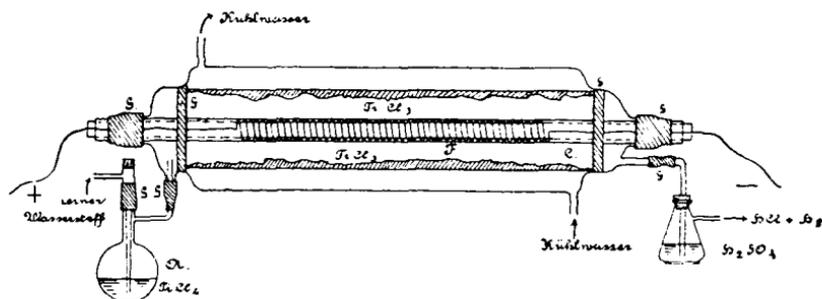
Es soll hier kein Versuch gemacht werden, obige Daten einer theoretischen Besprechung zu unterziehen, da eine Anzahl für diesen Zweck wichtiger Punkte noch nicht festgelegt ist. So fehlt uns z. B. zurzeit jedweder Anhalt über die Bildungswärmen der bei obigem Umsatze beteiligten Stoffe. Auch müßte der Vorgang erst einmal in umgekehrter Richtung studiert werden. Ferner besitzen wir keine Angaben über das Verhalten des Titantetrachlorids bei höheren Temperaturen, d. h. ob dieses dissoziiert. Versuche, die wir in dieser Richtung angestellt haben, führten noch zu keinem positiven Ergebnis. Wir haben trotzdem die Mitteilung der von uns gefundenen empirischen Daten beschlossen, weil sie uns große Dienste bei der Darstellung größerer Mengen  $\text{TiCl}_3$  geleistet haben (s. u.), dann aber auch, weil die zugrunde liegende Reaktion zweifellos in thermodynamischer Hinsicht erhebliches Interesse beansprucht. Es soll darauf hingewiesen werden, daß Angaben in der Literatur darauf deuten, daß in ähnlicher Weise meßbare Gleichgewichte noch bei anderen Elementen der vierten Gruppe des periodischen Systems auftreten. Von diesen ist vielleicht das Gleichgewicht  $\text{SnCl}_4 + \text{H}_2 = \text{SnCl}_2 + 2\text{HCl}$  am leichtesten zu bestimmen, weil darin nur zwei Wertigkeiten auftreten.

### C. Neue Darstellung von $\text{TiCl}_3$ , $\text{TiCl}_2$ (und $\text{Ti}$ ?).

#### I. Darstellung größerer Mengen von $\text{TiCl}_3$ .

Die obigen Beobachtungen über den Verlauf der Reduktion des Titantetrachlorids haben uns in den Stand gesetzt, einen Apparat zur Darstellung größerer Mengen von  $\text{TiCl}_3$  anzugeben. Da selbst bei ziemlich hohen Temperaturen, bei welchen die Gefahr, daß die Gefäße angegriffen werden, sehr groß ist, der Prozeß noch nicht quantitativ verläuft (s. o. 1200°), so suchten wir nach einem Wege, wie schon bei etwa 900—1000° eine möglichst vollständige Reduktion erzielt werden könnte. Theoretisch müßte man dies dadurch erreichen, daß man dem Gleichgewicht  $\text{TiCl}_3$  entzieht. Es ist nun oben gezeigt worden, das kalte Wände eine ansaugende Wirkung auf  $\text{TiCl}_3$  ausüben; daher braucht man nur das Gleichgewicht in einem Raum zu erzeugen, der von möglichst ausgedehnten kalten Flächen umgeben ist. Nach diesem Prinzip ist der Apparat Fig. 4 (S. 3216) konstruiert, der aus einem Quarzrohr besteht, welches durch eine im Innern befindliche Platinspirale oder eine andere geeignete Masse elektrisch geheizt wird. Das Rohr befindet sich in einem geschlossenen Glasmantel, der von außen gekühlt wird. Bei A wird ein Gemisch von  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{H}_2$  eingeleitet, bei B entweicht Wasserstoff und Salzsäure nebst geringen Mengen  $\text{TiCl}_4$ . Das  $\text{TiCl}_3$  scheidet sich an dem kalten

Glasmantel ab. Dieser Apparat gestattet die Darstellung beliebig großer Mengen von reinstem  $\text{TiCl}_3$ . Bei der bisherigen Darstellungsweise (s. S. 3200) mußte man nach einer gewissen Zeit den Prozeß unterbrechen, weil das Rohr sich verstopfte, da das  $\text{TiCl}_3$  sich nur an einer Stelle abschied. Auch bei sehr weiten Röhren, bei denen der Verbrauch von Heizmaterial unverhältnismäßig groß war, erhielt man nur kleine Mengen von  $\text{TiCl}_3$ .



Figur 4.

Die Anordnung unseres Apparates zur praktischen Darstellung von  $\text{TiCl}_3$  wird aus der Figur 4 klar. Das Quarzrohr war 60 cm lang und hatte einen äußeren Durchmesser von 18 mm. Der zur Heizung<sup>1)</sup> dienende Platindraht (0.4 mm stark und 2.50 m lang) war auf ein Porzellanrohr zu einer Spirale von 18 cm Länge aufgewickelt. Die Spirale wird genau in die Mitte des Quarzrohres geschoben. Die Länge des Glasrohres und des Kühlmantels ergeben sich aus der Länge des Quarzrohres. Das Glasrohr hat einen Durchmesser von 5–6 cm, der Kühlmantel von 8 cm. Die beiden Röhren zur Zu- und Ableitung des Kühlwassers müssen sehr weit (1 cm) sein, damit man genügend Wasser hindurchschicken kann. Die einzelnen Röhren werden durch Gummischläuche mit einander verbunden, wie es aus Fig. 4 ersichtlich wird. Nachdem der ganze Apparat mit völlig reinem Wasserstoff gefüllt ist, öffnet man den Stopfen G, gießt  $\text{TiCl}_4$  in den Kolben und schließt schnell wieder. Erst nachdem der dabei in den Apparat gekommene Luftsauerstoff vom Wasserstoff völlig verdrängt ist, heizt man das Quarzrohr langsam an. (Der oben beschriebene Platindraht hält bei langsamem Anheizen 110 Volt Potentialdifferenz aus; er ist dann allerdings mit 7 Ampere bis zur Grenze belastet.) Sehr bald scheidet sich dann an dem inneren Glasrohr das  $\text{TiCl}_3$  ab. Man erwärmt zweckmäßigerweise den Kolben mit dem  $\text{TiCl}_4$ , um die Reaktion zu beschleunigen. Das überschüssige, entweichende  $\text{TiCl}_4$  fängt man in konzentrierter Schwefelsäure auf.

Das so dargestellte  $\text{TiCl}_3$  bildet ein feines, rotviolettes Pulver, das sich an feuchter Luft sehr schnell zersetzt. Daher bewahrt man es praktisch in trockener Kohlensäure auf.

<sup>1)</sup> Versuche, andere Heizmassen zu verwenden, sind im Gange.

Mit verflüssigtem Ammoniak gab das  $\text{TiCl}_3$  im zugeschmolzenen Rohr eine gelbliche Emulsion. Ein Teil schien mit grünlicher Farbe in dem Ammoniak in Lösung zu gehen. Nach dem Öffnen des Rohres und Abdunsten des Ammoniaks hinterblieb ein gelbgraues Produkt, das im offenen, mit einem Natronkalkrohr versehenen Röhren noch nach vier Tagen nach Ammoniak roch.

## II. Darstellung von Titandichlorid, $\text{TiCl}_2$ .

Das wasserfreie Titantrichlorid besitzt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine merkliche  $\text{TiCl}_4$ -Tension; es zerfällt also nach der Gleichung



Da wir eine größere Menge von  $\text{TiCl}_3$  in obigem Apparat erhalten hatten, versuchten wir daraus  $\text{TiCl}_2$  nach dem von Friedel und Guérin (l. c.) angegebenen Verfahren darzustellen. Wir erhielten ein schwarzes Produkt, das sich an der Luft nicht entzündete und sich in rauchender Salzsäure mit grünlicher Farbe löste (etwa ähnlich den Ferrosalzen). Diese Lösung färbte sich beim Zusatz von  $\text{TiCl}_4$  sofort violett, enthielt also sicher zweiwertiges Titan.

Die Eigenschaften des Titandichlorids scheinen erheblich von dessen Bildungstemperatur abzuhängen. So erhielt der eine von uns (St.) vor einigen Jahren auf dem gleichen Wege wie oben ein Produkt, das sich an der Luft sofort unter Aufglühen zersetzte.

Bemerkenswert ist ferner die Tatsache, daß obige Lösung in Färbung und Reaktionen durchaus der Lösung gleich, die der eine von uns (St.) früher aus metallischem Titan und Salzsäure erhalten hatte. Daher wurde jetzt jener Versuch wiederholt. Drei Proben Titanmetall (de Haën) wurden mit Salzsäure in Lösung gebracht. Von den erhaltenen Flüssigkeiten lieferten zwei die Reaktionen des zweiwertigen, eine dagegen die des dreiwertigen Titans. Offenbar hängt dieses Verhalten von der Beschaffenheit des Titanmetalles ab; denn die drei Proben waren physikalisch sehr verschieden. Auch chemisch schienen Unterschiede zu bestehen, die jedoch noch näher festgestellt werden sollen. Die Lösungen des zweiwertigen Titans lieferten folgende qualitative Reaktionen:

1. Beim Kochen an der Luft trat allmählich Violettfärbung ein, d. h. es verwandelte sich das zweiwertige Titan in dreiwertiges.
2. Vorsichtige Zugabe von Salpetersäure bewirkte zunächst Violettfärbung, dann Entfärbung. Hierbei wird also sehr klar der Übergang von der zwei- in die drei- und vierwertige Form gezeigt.

3. Mit  $\text{TiCl}_4$ : sofort Violettfärbung. Der Vorgang



ist demnach umkehrbar (vergl. oben).

4. Mit  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ : schwarzbrauner Niederschlag, der nach kurzer Zeit stürmisch Wasserstoff entwickelte  $[\text{Ti}(\text{OH})_2?]$ .

5. Mit Kaliumrhodanid: grüne Lösung, die reinen Äther beim Schütteln nur wenig färbte. Diese Reaktion verlief durchaus anders, als von der Pfordten früher angegeben hatte<sup>1)</sup>. Wir führen dies darauf zurück, daß jener Forscher mit gewöhnlichem Äther gearbeitet hat, der, wie der eine von uns gezeigt hat<sup>2)</sup>, sich zum Nachweis von Titan wegen seines Peroxydgehaltes nicht eignet.

6. Mit Natriumacetat: schwer lösliches, grünes Titanacetat, das als Paste auf Ton gestrichen, allmählich schwach rötliche Farbe annimmt. Die Reaktion ähnelt der Bildung des Chromoacetates.

7. Mit Quecksilberdichlorid: beim Kochen Ausscheidung von Kalomel.

8. Beim Eindampfen im Vakuum: Krystalle, wahrscheinlich  $\text{TiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

### III. Bildung metallischen Titans bei der Reduktion des Trichlorids?

Als das bei ziemlich hoher Temperatur (helle Rotglut) durch Reduktion des  $\text{TiCl}_3$  im Wasserstoffstrom erhaltene schwarze Pulver mit Salzsäure behandelt wurde, ging ein Teil leicht und ohne Nebenreaktionen in Lösung, während ein beträchtlicher Anteil unter Gasentwicklung (offenbar  $\text{H}_2$ ) gelöst wurde, ohne daß sich wesentliche Mengen von  $\text{TiCl}_3$  gebildet hätten. Wir glauben — obgleich dieses in Widerspruch mit älteren Angaben steht — daraufhin die Vermutung aussprechen zu können, daß die Reduktion des  $\text{TiCl}_3$  sich bis zum metallischen Titan durchführen lassen müsse, wenn nur hinreichend hohe Temperaturen angewandt würden. Die Untersuchung des so erhaltenen Metalles dürfte aus zahlreichen Gründen von erheblichem Interesse sein. Vielleicht ist die pyrophore Natur des oben erhaltenen Dichlorids ebenfalls auf eine starke Beimengung von Titanmetall zurückzuführen.

Vorstehende Untersuchung soll nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt werden.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **237**, 227 [1887].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **38**, 2620 [1905].