

Notizen über einige Titan- und Zinnverbindungen

von

Prof. F. Emich.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1904.)

Vor mehr als zehn Jahren haben mein verehrter Freund Herr Univ.-Prof. Dr. K. B. Hofmann und ich eine gemeinsame Arbeit verabredet, welche die Erweiterung unserer Kenntnisse über das Titan und seine Verwandten zum Gegenstand haben hätte sollen. Da wir verhindert sind, die Versuche fortzusetzen, sei es gestattet, im folgenden kurz über die von mir in den Jahren 1893 und 1894 gewonnenen Resultate zu berichten. Unmittelbaren Anlaß hiezu geben mir die schönen Arbeiten von Ruff und seinen Schülern über das Titanfluorid.¹ Eine Prioritätsreklamation ist damit selbstverständlich nicht beabsichtigt.

I.

Über Titanfluorid und Baryumtitanfluorid. Nachdem ich bei Wiederholung von Unverdorben's Versuch² gleich Ruff und Ipsen kein Titanfluorid erhalten konnte, glaubte ich aus den Angaben von Hautefeuille³ und Marignac² schließen zu dürfen, daß sich diese Verbindung

¹ Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft, 1903, 1777; 1904, 673.

² Gmelin-Kraut's Handbuch, II. 2. 23, 24.

³ Dasselbst S. 6.

vielleicht beim Erhitzen gewisser Salze der Titanfluorwasserstoffsäure bilden werde.

Hautefeuille leitete bekanntlich Salzsäuregas über erhitztes Kaliumtitanfluorid und gewann kristallisiertes Titandioxyd, indem er den entstehenden Dampf durch ein glühendes Rohr streichen ließ. Hierbei mußte sich das Titan in Form einer flüchtigen, möglicherweise fluorhaltigen Verbindung abgespalten haben.

Ebenso erhielt Marignac beim Erhitzen von Magnesiumtitanfluorid einen weißen, leicht löslichen Körper, den er für Titanfluorid hielt; derselbe gab mit Wasser eine trübe Lösung, die beim Eindampfen einen Fluorwasserstoff absplattendenden Sirup lieferte.

Ich habe Marignac's Versuch entsprechend abgeändert wiederholt, indem ich Baryumtitanfluorid benützte, und dabei tatsächlich Titanfluorid erhalten.

Zur Darstellung von Baryumtitanfluorid wurden 25 g käufliches reines Kaliumtitanfluorid in einer Platinschale in heißem Wasser gelöst und mit einer Lösung von 26 g kristallisiertem Chlorbaryum versetzt; der nach dem Erkalten reichlich entstandene grobkristallinische Niederschlag wurde mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen. Die Verbindung enthielt ein halbes Molekül Kristallwasser:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2 \text{BaTiFl}_6 + \text{H}_2\text{O}$
Ti	15·8	15·62
H ₂ O	2·24	2·23

Die Wasserbestimmung wurde vorgenommen, indem ich die Substanz in einem Schiffchen glühte, das sich in einem zur Hälfte mit Magnesia beschickten Rohr befand. Das Wasser wurde mittels eines getrockneten Luftstromes fortgeführt und nach dem Passieren der glühenden Magnesia in einer gewogenen Chlorcalciumröhre absorbiert. Durch Glühen mit Bleioxyd im Tiegel erhielt ich keine brauchbaren Resultate.

Beim Erhitzen gibt das Baryumtitanfluorid das Wasser nur sehr allmählich ab; zugleich entweicht stets auch etwas Fluorwasserstoff. Beim Glühen erhält man Dämpfe, welche an der Luft dicke weiße Nebel bilden und Titan enthalten.

Um, wenn möglich, auf solche Weise Titanfluorid zu gewinnen, wurde die Baryumverbindung in eine Platinretorte gebracht, welche sich in einem mit Magnesia ausgefütterten Porzellanbecher befand, der durch ein kräftiges Gasgebläse auf Gelbglut erhitzt werden konnte. Der Hals der Retorte stand mit einem Platin-U-Rohr in Verbindung, durch den Tubulus (des in die Retorte eingeschliffenen Helms) konnte ein kräftiger, sehr gut getrockneter Luftstrom geleitet werden, welcher ein Eindringen von Feuchtigkeit in das Innere des Apparates nach Möglichkeit verhinderte.

Das Baryumtitanfluorid wurde zuerst im gewöhnlichen Trockenkasten erhitzt und hierauf stundenlang in dem Apparate auf schwacher Rotglut erhalten, wobei das Kristallwasser wegging, aber keine nennenswerten Titanmengen entwichen. Hierauf wurden Helm und Vorlage nochmals gereinigt, der Apparat wieder zusammengestellt, die Vorlage mit Kohlen-säureschnee und Äther gekühlt und die Retorte so hoch als möglich erhitzt. Ersteres geschah nur bei den orientierenden Versuchen in der Voraussetzung, daß das Titanfluorid sehr flüchtig sein dürfte.

Nach Beendigung des Versuches zeigte sich die stark gekühlte Vorlage fast leer, dagegen hatte sich im Retortenhals eine weiße durchscheinende feste Substanz verdichtet, welche in Wasser unter Erhitzung klar löslich war; die Lösung gab mit Fluorkalium einen reichlichen Niederschlag von Kaliumtitanfluorid. In eine glühende Platinschale geworfen, verflüchtigte sich der Körper, in lebhafte Bewegung geratend, unter Entwicklung starker weißer Dämpfe; die Platinschale lief bunt an und enthielt zum Schlusse nur eine Spur Titandioxyd.

Zur Analyse wurde eine meist nicht gewogene Menge der Substanz in Wasser gelöst, die Lösung mit Soda heiß gefällt und der Niederschlag mit Wasser gewaschen, das etwas Ammoniumcarbonat enthielt. Die eingedampften Waschwässer schieden stets Titansäure ab, die mit dem Hauptniederschlag vereinigt wurde. Das Fluor wurde als Calciumfluorid gewogen (und dieses behufs Prüfung stets noch ins Sulfat übergeführt). So wurden z. B. erhalten:

1. 0·1144 g	TiO ₂	und	0·1985 g	CaFl ₂
2. 0·4162			0·7687	
3. 0·4613			0·8215	

Daraus ergibt sich ein Atomverhältnis von

$$\text{Titan : Fluor} = \begin{cases} 1 : 3 \cdot 6 \\ 1 : 3 \cdot 8 \\ 1 : 3 \cdot 7 \end{cases}$$

Die Substanz war wasserstofffrei.

Wenn auch diese Zahlen mit Rücksicht auf die Schwierigkeit, welche die Ausführung genauer Fluorbestimmungen bietet, keine sehr großen Abweichungen von dem theoretisch geforderten Werte von

$$1 : 4$$

zeigten, so wagte ich mit Rücksicht auf die unerwarteten Eigenschaften des Produktes doch damals (1893) nicht, die Verbindung als Titanfluorid TiFl₄ anzusprechen. Ich hatte vielmehr vor, die Versuche mit besseren Apparaten zu wiederholen, bin aber daran durch äußere Umstände verhindert worden.

Heute kann es keinem Zweifel unterliegen, daß die beim Erhitzen von Baryumtitanfluorid gewonnene Substanz tatsächlich das gesuchte Titanfluorid gewesen ist, da Ruff¹ und seine Schüler, welche bekanntlich nach anderen Methoden gearbeitet, dieselben Eigenschaften an ihm festgestellt haben.

Der in der Retorte verbliebene Rückstand stellt ein Gemisch (oder eine Verbindung?) von Baryumfluorid mit Baryumtitanfluorid dar, denn er enthält noch bedeutende Mengen von Titan. Damit steht die schlechte Ausbeute an Fluorid in Übereinstimmung; beispielsweise war die Gewichtsabnahme von 20 g Baryumtitanfluorid 4·5 g oder 23%, während die Rechnung 43% verlangt, wenn die Zersetzung nach Abgabe des Wassers im Sinne der Gleichung



erfolgt. Daß der Rückstand kein reines Baryumfluorid sein kann, geht auch aus dem Umstand hervor, daß er Glasgefäße trübt, wenn man ihn jahrelang darin aufbewahrt.

¹ L. c.

II.

Von den gelegentlich ermittelten physikalischen Konstanten sei erwähnt, daß der Erstarrungspunkt des Titanchlorids zu -23° C., der Siedepunkt des Zinntetraiodids zu 341° C. (korr.) gefunden wurde.

Das erstere wurde von E. Merck bezogen und zeigte nach dem Fraktionieren den konstanten Siedepunkt 134.8° C. bei 735 mm Druck. Das letztere hatte Herr Prof. Dr. Hofmann in der üblichen Weise¹ dargestellt. Es schmolz bei 143° C., Personne² gibt 146° als Schmelzpunkt, 142° als Erstarrungspunkt an.

Läßt man elektrische Funken durch ein Gemisch von Wasserstoff und Titanchloriddampf schlagen, so erhält man eine reichliche Abscheidung von violetten Kristallen — offenbar Titansesquichlorid — aber kein Titan.

III.

Kaliumzinnfluorid erhält man in quantitativer Ausbeute, wenn eine Lösung von 27 g Zinntetrachlorid in der zehnfachen Wassermenge mit einer warmen Lösung von 57 g kristallisiertem Fluorkalium in der dreifachen Wassermenge versetzt wird. Der kristallinische Niederschlag wird einmal aus siedendem Wasser umkristallisiert und ist nach dem Waschen mit kaltem Wasser chlorfrei.

Analysen.

1. 2.6786 g geben, bei 120° getrocknet, 0.1505 g ab;
2. 1.8345 g geben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 1.823 g Kaliumsulfat + Zinnoxid³;

¹ Dammer's Handbuch der anorg. Chem. II. 1. 675.

² Dasselbst 676.

³ Die Zerlegung mit Schwefelsäure wird im Platintiegel vorgenommen; hierauf wird die Masse in einen Porzellantiegel gebracht und wiederholt unter Zusatz von Ammoniumcarbonat geglüht. Der Rückstand reagiert auf Lackmus deutlich sauer, doch ist dies auch der Fall, wenn man in gleicher Weise mit einem Gemisch von Kaliumsulfat und Zinnoxid verfährt. Die zurückbehaltene Säuremenge scheint aber nicht wägbar zu sein, beispielsweise gaben 2.5315 g des Gemisches nach dem Abrauchen u. s. w. wieder 2.5316 g Rückstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $K_2SnFl_6 + H_2O$
Wasser.....	5·62	5·49
Kaliumsulfat + } + Zinnoxid }	98·9	98·8

Das Salz bildet glasglänzende, luftbeständige Kriställchen, welche im trockenen Zustande Glas (wenigstens im Laufe von zehn Jahren) nicht angreifen. Konzentrierte Schwefelsäure entwickelt in der Wärme Fluorwasserstoff.

Baryumzinnfluorid erhält man in analoger Weise.

Beispielsweise wurden 20 g rauchende Fluorwasserstoffsäure mit 50 cm^3 Wasser verdünnt, 13 g Zinntetrachlorid unter zeitweiser Kühlung hinzugefügt und die völlig klare Lösung mit einer solchen von 12 g Chlorbaryum versetzt. Von einer kleinen Menge Baryumsulfat abfiltriert, schied die Lösung nach zwölf Stunden Kristalle ab, welche (unter Verlust von viel Zeit und Material) aus Wasser so oft umkristallisiert wurden, bis die Chlorreaktion ausblieb.

Analysen:

1. 1·3952 g geben, bei 120° getrocknet, 0·1850 g ab;
2. Beim Abrauchen mittels konzentrierter Schwefelsäure erhielt man aus 1·2102 g wasserfreiem Salz 1·2532 g Baryumsulfat + Zinnoxid d. h.:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $BaSnFl_6 + 3H_2O$
H_2O	13·3	12·7
$BaSO_4 + SnO_2$	103·6	Berechnet für $BaSnFl_6$ 103·8

Das Salz bildet glänzende Blätter, welche etwa wie Borsäure aussehen, bei vieljährigem Aufbewahren in Glasgefäßen diese etwas angreifen und beim Erwärmen mit Schwefelsäure Fluorwasserstoff entwickeln.