

Mittheilungen aus dem analytischen Laboratorium in Zürich (Mai 1864).

I. Untersuchungen über das Titan, Silicium u. Boron;

von
Dr. Victor Merz.

Obwohl zahlreiche Untersuchungen über diese Körper vorliegen, so finden sich doch nicht selten theils widersprechende, theils lückenhafte Angaben, welche einer weitem Prüfung oder Ergänzung bedürfen. An der mangelhaften Uebereinstimmung ist die Beweglichkeit vieler hieher gehörender Verbindungen schuld, welche selbst durch leichte Einflüsse tief greifende Veränderungen erleiden. Ich erinnere hier nur an die zersetzende Einwirkung des Wassers auf zahlreiche borsaure und titansaure Verbindungen, an die Veränderlichkeit der Kieselsäure- und Titansäurehydrate selbst bei geringen Temperaturverschiedenheiten u. s. w.

Die Untersuchung wird durch diese Verhältnisse erschwert und sehr weitläufig, da der einzelne Versuch nicht genügt und Versuchsreihen angestellt werden müssen, wenn ein Resultat vollkommen gesichert werden soll. Schon deshalb konnte, abgesehen von dem umfangreichen Material, eine durchgreifende Bearbeitung des ganzen Stoffs nicht beabsichtigt werden, wie ich denn auch meine Untersuchung einem verhältnissmässig nur kleinen Abschnitte zuwandte. Hiebei war es anfänglich meine Absicht, die Untersuchung auf das Titan zu beschränken, später ergab sich jedoch aus den nahen Beziehungen desselben zu Boron und Silicium eine weitere Ausdehnung der Arbeit, wobei mit dem Titan auch letztere Stoffe in analogen Punkten geprüft wurden.

I. Titan.

Zu weiterer Verwendung besonders geeignete Titanverbindungen sind die Säure, das Chlorid und das Fluortitankalium. Als Rohmaterial hiefür dient fast ausschliesslich der Rutil, welcher neben Titansäure noch kleine Mengen von Eisen und gewöhnlich auch etwas Zinnoxid enthält.

Wöhler's¹⁾ Methode, die Darstellung von Titansäure aus Fluortitankalium, liefert ein ausgezeichnet reines Präparat. Indessen wird bei grössern Quantitäten die geringe Löslichkeit des Fluordoppelsalzes einer durchgreifenden Wirkung der Flusssäure sehr hinderlich.

Als Lösungsmittel des Kaliumtitanats zugefügte Salzsäure erhöhte zwar die Ausbeute, doch nicht in genügender Weise. Günstigere Resultate erhielt ich dagegen nach folgendem Verfahren:

Es wurde geschlämmer Rutil mit dem dreifachen Quantum kohleensauren Kalis aufgeschlossen, die Schmelze grob gepulvert, mit Wasser erschöpft (wodurch ein Kieselsäuregehalt des Rutils beseitigt wird), und das rückständige saure Kaliumtitanat bei gewöhnlicher Temperatur durch längere Einwirkung von concentrirter Salzsäure gelöst. Die Solution wird nun in einer Bleischale mit Fluorkaliumlösung vermischt und aufgekocht; sie gesteht beim Erkalten zu einem Magma glänzender Blätter.

Die Bildung des Fluortitankaliums erfolgt hier durch folgende Umsetzung:



Die Krystalle wurden behufs weiterer Reinigung

¹⁾ Ann. der Chem. und Pharm. 74, 212.

gesammelt, wiederholt in wenig Wasser zerrührt, scharf gepresst und in heissem Wasser gelöst.

Da dem Fluortitankalium Spuren von Eisen ziemlich hartnäckig anhängen und bei der geringen Löslichkeit des Salzes wiederholtes Umkrystallisiren grösserer Mengen lästig fällt, so präcipitirt man zweckmässiger Weise das Eisen unter vorsichtiger Anwendung von Schwefelammonium. Allfällig überschüssiges Schwefelammonium muss im Filtrat durch Salzsäure zerlegt werden, indem sonst bei längerem Kochen Titansäure gefällt würde.

Das herauskrystallisirte Fluortitankalium wird abermals und wiederholt in Wasser zertheilt, stark gepresst und so schliesslich vollkommen gereinigt.

Fernere Verarbeitung der Mutterlaugen ist lohnend, immerhin wird dabei bis gegen ein Viertel der ganzen Ausbeute gewonnen.

Auf 100 Theile Rutil erhielt ich 160 bis 180 Theile Fluortitankalium oder äquivalente 50 bis 60 Prozent Titansäure. — So gaben mir 200 Grm. des Fossils 330 Grm. Fluortitankalium, circa 112 Grm. Titansäure entsprechend.

Das Titanchlorid entsteht bekanntlich durch Einwirkung von Chlorgas auf ein Gemenge von Titansäure und Kohle und zwar schon bei dunkler Rothglühhitze. Die einmalige Rectification über Natriumamalgam genügte, um dem rohen Chlorid jede Spur von Eisen zu entziehen. Bei der Darstellung wurden thonbeschlagene Glasretorten mit dem besten Erfolge benutzt¹⁾.

¹⁾ Zum Beschlagen der Retorte wurde gesiebter Lehm unter Zusatz von etwas Kuhhaaren mit sodahaltigem Wasser zum Brei angerührt und die Retorte mit diesem gleichmässig um-

Die Methode ist ergiebig und führt rasch zum Ziel.

Zur Bereitung von Titansäure, unter Ausschluss der intermediären Fluor- oder Chlorverbindung, sind verschiedene Wege eingeschlagen worden. Sie stimmen durchgängig darin überein, dass eine Schmelze von Rutil und kohlensaurem Kali mit Wasser erschöpft und das rückständige saure titansaure Kali in einer Säure gelöst wird. Nach Berthier¹⁾ entfernt man dann etwa vorhandenes Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die salzsaure Lösung und präcipitirt die Titansäure durch Ammoniak. Gleichzeitig gefälltes Eisenoxyd wird beim Digeriren mit Schwefelammonium in Schwefeleisen verwandelt und nun in schwefeliger Säure gelöst.

Dieses Verfahren kann zur Darstellung von Titansäure in grösserm Maassstabe benutzt werden, ist jedoch umständlich, wenn es sich um ein vollkommen eisenfreies Präparat handelt.

Stromeyer's²⁾ Methode, Eisen und Titansäure durch unterschwelligsaures Natron quantitativ zu trennen, habe ich auch mit gutem Erfolg zur Bereitung

kleidet. Das Trocknen des Beschlags muss bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen, der Lehmüberzug wiederholt werden.

Bei der Darstellung des Titanchlorids lässt man die Chlorentwicklungsröhre durch einen Kork im Halse der Retorte bis in die Bauchung derselben gelangen, und sammelt das Chlorid in einem gleichfalls mit oben erwähntem Kork verbundenen Condensationsapparate. Sehr zu beachten ist, dass der Einwirkung von Chlorgas ein Ausglühen der Mischung von Titansäure und Kohle im Kohlensäurestrom vorangehen muss, da selbst Spuren von Feuchtigkeit die Verstopfung der Röhren und das Misslingen der ganzen Operation veranlassen können.

¹⁾ Ann. der Chem. und Pharm. 5, 251.

²⁾ Ann. der Chem. und Pharm. 113, 127.

grösserer Mengen von reiner Titansäure benutzt. Die präcipitirte Säure war ungemein leicht auszuwaschen, und so gut wie eisenfrei.

Bekanntlich wird die Titansäure beim Erhitzen ihrer verdünnten sauren Lösungen pulverförmig gefällt. Am geeignetsten ist die schwefelsaure Solution.

Solche Lösungen können auf verschiedenem Wege erhalten werden. Concentrirte, siedende Schwefelsäure greift den geschlämten Rutil zwar nur langsam an, löst aber mit der Zeit doch einen wesentlichen Theil. Weit vollständiger war die Wirkung, als ich die mit Wasser erschöpfte und dann getrocknete Schmelze von Rutil und kohlen saurem Kali allmählig in kochende Schwefelsäure eintrug, das Sieden mehrere Stunden lang unterhielt und schliesslich die überschüssige Säure zum grössten Theil abdampfte. Kleinere Rückstände waren indessen auch hier unvermeidlich. Dagegen wurde die Schmelze von einem Theil Rutil mit sechs Theilen zweifach schwefelsaurem Kali nahezu vollständig von kaltem Wasser gelöst. Die Lösung erfordert übrigens in allen Fällen viel Zeit und eine bedeutende Menge Wasser.

Ein Gehalt der Solutionen an Eisenoxydulsalzen ist nicht nachtheilig, dagegen fällt die Säure in Gegenwart von Oxydsalzen beim Kochen eisenhaltig nieder. Ich verwandelte daher, nachdem ich die meiste überschüssige Schwefelsäure durch Soda abgestumpft hatte, das Oxydsalz durch Schwefelwasserstoff in Oxydulsalz, filtrirte vom geringen Niederschlag ab und liess die sehr verdünnte Lösung 2 bis 3 Stunden lang kochen, während ich gleichzeitig, um Oxydation zu verhindern, einen Strom von Schwefelwasserstoff in den Kolben leitete.

Die Metatitansäure fällt bei diesem Verfahren als

feines weisses Pulver nieder und lässt sich mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser in kurzer Zeit auswaschen. Zu bemerken ist noch, dass die Lösung nicht zu weit abgestumpft werden darf, da sonst die Titansäure nicht in pulveriger, sondern in flockiger oder schleimiger, schwer auswaschbarer Form niederfällt.

Reichliche Mengen von eisenfreier Titansäure werden auch dadurch erhalten, dass man saures titansaures Kali (wie es beim Ausziehen einer Schmelze von geschlämtem Rutil und kohlensaurem Kali mit Wasser hinterbleibt) mit concentrirter Salzsäure, schliesslich unter Zusatz von Wasser, kocht, die zurückbleibende weisse Titansäure mit heissem Wasser wäscht, dann trocknet und glüht. Die noch eisenhaltige Substanz wird im Schwefelwasserstoffstrom erhitzt und das entstandene Schwefeleisen in heisser Salzsäure, zweckmässig unter Zusatz von etwas Salpetersäure, gelöst. Allfällig noch vorhandene, jedenfalls äusserst geringe Spuren von Eisen lassen sich der Titansäure durch eine zweite Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Salzsäure vollständig entziehen.

So dargestellte Titansäure ist schön weiss und beläuft sich in der Ausbeute auf 70 bis 80 Proc. des angewandten Rutils — 120 Grm. Rutil ergaben z. B. 94 Grm. Titansäure.

Unter den angeführten Präparaten ist das Flornitankalium jedenfalls am meisten zu empfehlen. Man erhält es am sichersten völlig rein und bei der leichten Gewinnung von Flussssäure aus Kryolith auch bequem in grössern Mengen. Die Anwendung des Fluorkaliums verhütet überdies jeden Verlust an Flussssäure.

Als sehr vortheilhaft erscheint ferner die Bereitung von Titanchlorid, dann die Fällung von Titan-

säure durch Erhitzen ihrer schwefelsauren Lösung, wobei das Verfahren mit zweifach schwefelsaurem Kali besonders anzurathen ist.

Metallisches Titan.

Das metallische Titan wurde von Wöhler¹⁾ durch Erhitzen von Fluortitankalium mit Kalium dargestellt und als dunkelgraues Pulver beschrieben, welches bei 100° Wasser zersetzt und von warmer Salzsäure lebhaft gelöst wird. Mit dieser Angabe stimmte das Titan, wie ich es erhielt, bis auf die fast schwarze Farbe vollständig überein.

Wöhler²⁾ versuchte ebenfalls das Titan aus Aluminium zu krystallisiren, erhielt aber eine Legirung der beiden Metalle.

Soweit mir bekannt, ist das Verhalten des Titans gegen Zink noch nicht näher geprüft worden, weshalb ich einige darauf bezügliche Versuche anstellte.

Ich erhitzte 2 Gewichtstheile grobstengligen Natriums mit einem Gemenge von 5 Theilen Fluortitankalium und 3 Theilen Kochsalz auf dem Sandbad im Glaskolben, unter fortwährendem Durchströmen von Wasserstoff, bis zur völligen Verflüssigung des Natriums. Der Kolben wurde jetzt rasch verkorkt, bis zum Erkalten heftig geschüttelt, und so das Natrium durch die ganze Masse gleichmässig vertheilt. Darauf wurde die Substanz mit 10 Theilen Zinkpulver innig gemennt, unter einer Decke von Kochsalz, bis zum starken Sieden des Zinks geschmolzen, und dann langsam erkalten gelassen.

1) Ann. der Chem. und Pharm. 73, 47.

2) Ann. der Chem. und Pharm. 113, 248.

Beim Zerschlagen des Tiegels fand sich ein Theil des Zinks regulinisch geflossen, der andere aber in der schwarzen bis braunschwarzen Schlacke vertheilt.

Das Metall zeigte bei blätteriger Structur einen lebhaft zinnweissen Bruch. Es wurde in sehr verdünnter Salzsäure gelöst, wobei zuerst theils lang prismatische, theils schuppige Kryställchen einer Legirung sich unterschieden, schliesslich aber Titan als schwarzes, kaum etwas ins Graue ziehendes Pulver hinterblieb. Noch anhängende kleine Mengen Zink können durch heftiges Glühen im Wasserstoffstrom entfernt werden.

Mit dem Zink wird in der Regel etwas Titan gelöst, und dieser Uebelstand war auch bei Anwendung von Essigsäure nicht zu vermeiden. Wer sich im Besitz eines passenden Apparats befindet, thut daher gewiss am besten, alles Zink in einer Wasserstoffatmosphäre abzudestilliren, wobei auch das Titan vielleicht krystallinisch zurückbleiben würde.

Das aus dem Zink geschiedene Titan unterscheidet sich nicht wesentlich von dem, nach Wöhler's Angaben, dargestellten Präparat, stimmt, unter dem Mikroskop, in der Form nahezu damit überein, zeigt das gleiche brillante Verbrennungsphänomen u. s. w.

Die Methode unter Anwendung von Zink ist jedenfalls darin vortheilhaft, dass von vorneherein eine Beimengung von Titansäure oder Stickstofftitan umgangen wird. — Die Ausbeute belief sich bei 2 Versuchen auf nahezu die Hälfte der berechneten Titanmenge. Aus 50 Grm. Fluortitankalium wurden z. B. 5 Grm. Titan erhalten, während die Rechnung ca. 10,3 Grm. verlangt.

Beim Erhitzen von metallischem Titan im trocknen Salzsäurestrom erhielt ich eigenthümlicher Weise kein Chlorür, sondern, unter Erglühen der Masse, direct das Chlorid. Hierin ist das Titan dem Boron analog,

welches im Salzsäuregas, nach Deville und Wöhler¹⁾, ebenfalls unmittelbar zu Chlorid verbrennt.

Von warmer Salzsäure wird das Titan bekanntlich unter lebhafter Wasserstoffentwicklung gelöst, ebenso von verdünnter warmer Schwefelsäure, auch verdünnte Salpetersäure wirkt lösend ein. Concentrirte heisse Salpetersäure und Schwefelsäure oxydiren das Titan unter lebhaftem Ausstossen von Untersalpetersäure und schwefliger Säure. Am schnellsten wirkte aber Flusssäure (27 proctg.), indem sie unter Schäumen das Titan fast augenblicklich löste.

Hydrate der Titansäure.

Die Titansäure kann bekanntlich in zwei Modificationen auftreten, als gewöhnliche oder *a*-Titansäure und als Meta- oder *b*-Titansäure. Die *a*-Titansäure fällt aus saurer Lösung beim Uebersättigen mit einem Alkali, die *b*-Säure beim blossen Erhitzen; erstere als gelatinöse Masse, letztere als feines weisses Pulver.

Ich werde die Hydrate der beiden Säuren nach einander besprechen.

Gewöhnliche Titansäure: aTiO₂.

Zur Darstellung dieser Säure diene entweder das nach Berthier's Methode erhaltene und schliesslich in Salzsäure gelöste Präparat, oder ich schmolz Metatitansäure mit kohlen saurem Kali-Natron, extrahirte mit Wasser und löste in Salzsäure. In beiden Fällen wurde mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag so lange gewaschen, bis im Filtrat kein Chlor nachzuweisen war.

¹⁾ Ann. der Chem. und Pharm. 105, 72.

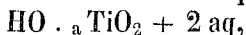
Die Trocknungsversuche wurden theils über Schwefelsäure, theils im Luftbade vorgenommen. Ich stellte das Erhitzen ein, wenn zweistündige Einwirkung keine Gewichtsabnahme mehr brachte. Zu den Versuchen wurden durchschnittlich 0,8 Grm. Säure angewandt und jeder Versuch mit neuen Säuremengen mehrfach wiederholt.

Um Raum zu ersparen, unterlasse ich es, die analytischen Daten näher anzuführen und beschränke mich darauf, die erhaltenen Wassermengen in Proc. mitzutheilen.

Die durch Ammoniak präcipitirte Säure enthielt neben Wasser immer noch Ammoniak. Dieses wurde in einem besondern Apparat durch Erhitzen mit Natronlauge ausgetrieben, an Salzsäure gebunden und als Platinsalmiak bestimmt. Lufttrockne Säure enthielt 1,75, bei 100° getrocknete Säure 1,80 Proc. Ammoniumoxyd. Diese Werthe wurden von dem Glühverlust abgezogen und die äquivalenten Wassermengen (=0,61 und 0,63 Proc.) dafür eingeführt.

Frisch dargestellte und etwa 24 Stunden an der Luft gelegene Säure enthielt nach 4 Versuchen 35,43 35,70 36,10 und 37,96 Proc. Wasser.

Diese Zahlen stimmen mit keiner Formel genügend überein, sie machen es aber wahrscheinlich, dass eine Verbindung der Titansäure mit 3 Aeq. Wasser existirt:

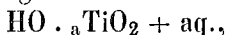


die an der Luft leicht einen Theil ihres Wassers verliert. Die Formel verlangt 39,71 Proc. Wasser.

Lässt man die Säure längere Zeit (4—8 Wochen) an der Luft liegen, so findet man den Wassergehalt ziemlich bedeutend vermindert. 2 Versuche ergaben 31,11 und 29,83 Proc. Wasser. — Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, wenn man die frisch bereitete

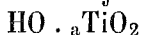
Säure 12 Stunden über Schwefelsäure stellt und sie dann wieder an die Luft bringt. In diesem Falle wurden gefunden 31,06 und 31,92 Proc. Wasser.

Dieser Wassergehalt führt zu der Formel:



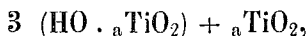
welche 30,51 Proc. Wasser verlangt. — Lässt man übrigens die Säure Wochen lang über Schwefelsäure liegen, so nimmt sie an der Luft nicht mehr die ganze Menge des Wassers auf. Bei zwei Versuchen betrug dann der Glühverlust nur 28 und 28,37 Proc.

Beim Stehen der Titansäure über Schwefelsäure beobachtet man anfangs eine sehr rasche Gewichtsabnahme, bis das einfache Hydrat:



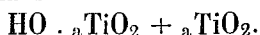
entstanden ist. Nach etwa 40 stündigem Stehen enthielt die Säure noch 18,83 und 18,50 Proc. Wasser. Die Formel des Hydrats verlangt 18 Proc.

Bei längerem Verweilen über Schwefelsäure bleibt das Gewicht nicht constant, aber die Gewichtsabnahmen erfolgen äusserst langsam. Nach 4 Wochen betrug der Wassergehalt noch 16,69 Proc., nach 10 Wochen 15,69 Proc. — Auch hiemit scheint die Zersetzung noch nicht beendet zu sein, wahrscheinlich gelangt man schliesslich zu demselben Verhältniss, wie man es findet, wenn man die Säure bei 60° trocknet. Bei dieser Temperatur getrocknet, enthält die Säure noch 14,59 und 14,64 Proc. Wasser, übereinstimmend mit der Formel:



welche 14,14 Proc. Wasser verlangt.

Trocknet man die Säure bei 100°, so gelangt man zu der Formel:



Gefunden wurden 9,03 9,25 9,83 und 10,43 Proc. Wasser. Die Formel verlangt 9,89 Proc.

Ausnahmsweise enthielt ein bei 100° getrocknetes Präparat nur noch 6,91 Proc. Wasser, wahrscheinlich in Folge einer Umwandlung in Metatitansäure.

Die Hydrate der gewöhnlichen Titansäure sind bereits von Demoly¹⁾ und H. Rose²⁾ untersucht worden. Demoly's Versuche stimmen mit den meinen nicht überein. Nach ihm enthält die lufttrockne Säure nur 26,1 Proc. und die im Vacuum und bei 140° getrocknete 7,2 Proc. Wasser. — Rose fand in der über Schwefelsäure getrockneten Säure 15—18,52 Proc. Wasser, übereinstimmend mit meinen Versuchen. Im leeren Raum erhielt er das Hydrat $\text{HO} \cdot \text{aTiO}_2 + \text{aTiO}_2$, also dieselbe Verbindung, welche ich bei 100° erhielt.

Metatitansäure: bTiO_2 .

Ich erhielt die Metatitansäure durch Aufkochen einer verdünnten schwefelsauren Lösung der gewöhnlichen Titansäure. Das abgeschiedene weisse Pulver wurde, um alle Schwefelsäure zu entfernen, sorgfältig und zuletzt mit ammoniakalischem Wasser gewaschen.

Ebenso wie die gewöhnliche Titansäure war auch die Metatitansäure Ammoniak haltig; im lufttrocknen Zustande wurden 0,80 Proc., bei 170° und 300° getrocknet 0,46 Proc. Ammoniumoxyd gefunden.

Es wurden diese Werthe in die äquivalenten Wassermengen (=0,28 und 0,16 Proc.) umgerechnet und dann ebenso verfahren, wie bei der gewöhnlichen Titansäure angegeben worden ist.

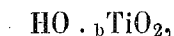
¹⁾ Jahresbericht der Chem. 1849, 269.

²⁾ Annal. der Chem. und Pharm. 53, 267.

Frisch bereitete lufttrockne Metatitansäure enthielt gegen 24 Proc. Wasser, doch schwankten die Bestimmungen zu sehr, um eine Formel mit Sicherheit daraus ableiten zu können.

Beim Liegen an der Luft verlor die Säure allmählig gegen 6 Proc. Wasser, die ersten 2—3 Proc. rasch, langsamer die letzten. Die Analyse der während mehrerer Wochen der Luft ausgesetzten Säure ergab 18,48 und 19,22 Proc. Wasser. — Annähernd gleiche Wassermengen fand ich auch bei einer Säure, welche 24 Stunden über Schwefelsäure gestanden und dann wieder an die Luft gebracht worden war, nämlich 18,42 und 17,58 Proc.

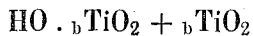
Diese Werthe entsprechen der Formel:



welche 18 Proc. Wasser verlangt. Lange im Exsiccator gestandene Metatitansäure nahm nicht mehr die ganze Wassermenge an der Luft auf.

Ueber Schwefelsäure verliert die lufttrockne Metatitansäure bedeutend an Gewicht. Sie enthielt nach 6 bis 10 Wochen nur noch 12,03 11,53 und 10,60 Proc. Wasser. — Nahezu gleiche Mengen wurden beim Erhitzen auf 60 und 70° gefunden, nämlich 10,91 10,40 9,45 und 9,50 Proc.

Obwohl diese Werthe stark differiren, so ist doch nicht daran zu zweifeln, dass unter den angegebenen Umständen, namentlich beim Erhitzen auf 60—70° die Verbindung:



entsteht. Der aus der Formel berechnete Wassergehalt beträgt 9,89 Proc.

Bei steigender Temperatur nimmt der Wassergehalt fortwährend ab, aber es lässt sich deutlich er-

kennen, dass bestimmten Temperaturen bestimmte Wassermengen entsprechen. Eine Säure

bei 100°	getrocknet,	enthielt	6,90	6,96	u.	6,70	Proc. Wasser
« 120°	«	«	5,45	5,46	«	5,17	} « «
« 130°	«	«	5,05	5,53	«	5,24	
« 150°	«	«	4,24	4,22	«	4,46	} « «
« 170°	«	«	4,53	und	4,17		

Versucht man aus diesen Resultaten Formeln zu berechnen, so würde sich für die bei 100° getrocknete Säure die Formel: $\text{HO} \cdot \text{bTiO}_2 + 2 \text{bTiO}_2$ ergeben; sie verlangt 6,82 Proc. Wasser. Die bei 120—130° getrocknete Säure wäre: $\text{HO} \cdot \text{bTiO}_2 + 3 \text{bTiO}_2$ mit 5,2 Proc. und die bei 150—170° getrocknete Säure: $\text{HO} \cdot \text{bTiO}_2 + 4 \text{bTiO}_2$, mit 4,21 Proc. Wasser.

Bei noch höher steigender Temperatur finden weitere allmälige Gewichtsabnahmen statt. Auf 300° erhitzte Säure gab noch einen Glühverlust von 0,97 Proc.

Nach Demoly soll die im luftleeren Raume und auch bei 140° getrocknete Metatitansäure 12 Proc. Wasser enthalten. Durch meine Versuche wird diese Angabe nicht bestätigt; schon bei 100° betrug der Wassergehalt etwas weniger als 7 Proc.

Vergleicht man die Resultate, welche ich bei der Analyse beider Säuremodifikationen erhielt, so ergibt sich, dass beide Titansäuren sich in mehreren Verhältnissen mit Wasser verbinden können, dass aber die unter gleichen Umständen entstehenden Hydrate nicht gleiche Zusammensetzung haben, dass die Metatitansäure weit leichter Wasser abgibt, als die gewöhnliche Titansäure.

Verbindungen der Titansäure mit Säuren.

Die Verbindungen der Titansäure mit Alkalien sind von H. Rose geprüft worden, ebenso kennen wir

eine grössere Zahl mineralischer krystallisirter Titanate. Die Titansäure kann aber auch mit starken Säuren salzähnliche Verbindungen eingehen, in welchen sie als basischer Bestandtheil auftritt.

Von diesen Verbindungen, die nur sehr wenig bekannt sind, untersuchte ich einige der wichtigsten und gleichzeitig auch das Verhalten des Titanchlorids gegen Wasser.

Titansäuresulfat. — Die schwefelsauren Lösungen der Titansäure sind sehr unbeständig und lassen schon beim blossen Verdünnen mit kaltem Wasser schwefelsäurehaltige Titansäure fallen. Der Versuch eine bestimmte schwefelsaure Verbindung darzustellen, musste daher, wo möglich, unter Ausschluss von Wasser vorgenommen werden. Ich verfuhr hiebei in folgender Weise:

Es wurde eine salzsaure Lösung von reiner Titansäure mittelst Ammoniak gefällt und die Säure, um alles Ammoniak zu entfernen, schliesslich unter Zusatz von etwas Schwefelsäure ausgewaschen. Die trockne und gepulverte Substanz übergoss ich mit einem Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure, wobei sich das Pulver ziemlich stark erhitzte und fest zusammenbackte. Als die Schwefelsäure zum Sieden erhitzt wurde, fand vollständige Lösung statt. Diese Lösung hat Neigung zum Gelatiniren, so dass ein herausgenommener Tropfen zu einer leimartigen durchsichtigen Masse erstarrt; indessen verschwindet die gelatinöse Beschaffenheit beim weitem Abdampfen vollständig und es hinterbleibt Titansäuresulfat als weisses Pulver.

Um anhängende Schwefelsäure zu entfernen, wurde die Verbindung während einiger Tage auf porösem Thon liegen gelassen und dann im Luftbad auf 180°

erhitzt. Hierbei entstand eine feste und harte Masse, die ich pulverte und dann, bis zum Constantbleiben des Gewichts, wieder in die frühere Temperatur brachte.

Die Analyse ergab neben Titansäure und Schwefelsäure geringe Mengen Wasser. Um diese zu entfernen, erhitzte ich die Verbindung auf 280° und, als auch diese Temperatur für ungenügend befunden wurde, auf $350-400^{\circ}$. Es hinterblieb aber trotzdem noch gegen ein halbes Proc. Wasser.

Der Weg bei der Analyse ist ein einfacher. Die Titansäure wird als Rückstand beim Glühen erhalten. Schwefelsäure und Wasser berechnet man aus den verschiedenen Glühverlusten, welche sich ergeben, wenn man die Substanz einerseits für sich allein, anderseits mit überschüssigem Bleioxyd zur Bindung der Schwefelsäure erhitzt.

I. 0,5713 Grm., bei 180° getrocknet, hinterliessen beim Glühen 0,2776 Grm. Titansäure, verloren 0,2937 Grm.

1,1580 Grm. verloren, mit dem mehrfachen Gewicht reinen Bleioxyds geglüht, 0,0125 Grm. Wasser.

II. 0,6390 Grm., bei 280° getrocknet, hinterliessen beim Erhitzen 0,3130 Grm. Titansäure, verloren 0,3260 Grm.

0,4958 Grm. verloren, mit Bleioxyd geglüht, 0,0043 Grm. Wasser.

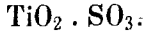
III. 0,7767 Grm. von einer andern Darstellung, bei $350-400^{\circ}$ getrocknet, hinterliessen beim Glühen 0,3897 Grm. Titansäure, verloren 0,3870 Grm.

0,8920 Grm. verloren, mit Bleioxyd geglüht, 0,0045 Grm. Wasser.

IV. 0,4527 Grm. wieder von anderer Darstellung, bei derselben Temperatur getrocknet, hinterliessen beim Glühen 0,2250 Grm. Titansäure, verloren 0,2277 Grm.

0,7856 Grm. Substanz verloren, mit Bleioxyd
geglüht, 0,0046 Grm. Wasser.

Aus diesen Verhältnissen berechnet sich die Formel:



	Berechnet		Gefunden			
1 Aeq. Titansäure	41	50,62	48,59	48,98	50,17	49,70
1 « Schwefelsäure	40	49,38	50,33	50,15	49,33	49,72
Wasser			1,08	0,87	0,50	0,58
	81	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Von Wasser wird dem Titansäuresulfat, bis auf einige Proc., sämmtliche Schwefelsäure entzogen; die vollständige Durchführung der Zersetzung erfordert indessen eine sehr bedeutende Menge Wasser. Einige Gramm des Sulfats erheischen z. B. ein ununterbrochen achttägiges Waschen, ehe die saure Reaction des Waschwassers vollständig verschwand. Die Menge der gleichzeitig gelösten Titansäure war unbedeutend.

Von zwei Versuchen herrührende, vollständig ausgewaschene und bei 110° getrocknete Rückstände zeigten folgende procentische Zusammensetzung: 1)

Titansäure	81,85	83,68
Schwefelsäure	7,64	6,42
Wasser	10,51	9,90
	100,00	100,00

1) I. 0,5372 Grm. gaben beim Glühen 0,4397 Grm. Titansäure, verloren 0,0975 Grm.

0,5330 Grm., mit Bleioxyd geglüht, verloren 0,0560 Grm. Wasser.

II. 0,4738 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,3965 Grm. Titansäure, verloren 0,0773 Grm.

0,3293 Grm., mit Bleioxyd geglüht, verloren 0,0326 Grm. Wasser.

In überschüssiger kalter Salzsäure löst sich das Titansäuresulfat nur sehr langsam auf, schneller in warmer.

Titansäurenitrat. — Es wurde reine Titansäure, die ich unter Zusatz von etwas Salpetersäure ausgewaschen hatte, in überschüssiger Salpetersäure gelöst und die Lösung auf flachen Tellern über Aetzkalk verdunstet. Hierbei überzog sich die Flüssigkeit zuerst mit irisirenden Häutchen und trocknete dann zu einer theils milchweissen, theils gelblichweissen, zähen und fadenziehenden Masse ein. Nach längerem Stehen über Kalk verschwand indessen diese zähe Beschaffenheit vollständig; die Substanz konnte leicht in sehr lebhaft glänzenden Blättchen von den Tellerwandungen gelöst und zu Pulver gerieben werden.

Nachdem das Pulver 2 Monate lang über Aetzkalk in feiner Schicht gelegen hatte, wurde es analysirt. — Der Titansäuregehalt ergab sich als Rückstand beim Glühen. — Zur Salpetersäurebestimmung wurde die Verbindung mit einem ansehnlichen Ueberschuss von Barytwasser anhaltend gekocht, der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure gefällt und der etwa entstandene zweifach kohlen saure Baryt durch Kochen zerlegt. Aus dem Filtrat war dann nur noch die der Salpetersäure äquivalente Menge Baryt durch Schwefelsäure zu fällen und aus dem Gewicht des schwefelsauren Baryts das der Salpetersäure zu berechnen.

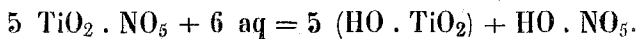
I. 0,5120 Grm. lieferten 0,3356 Grm. Titansäure.

1,0006 Grm. gaben 0,3858 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,3415 Grm. von einer andern Darstellung lieferten 0,2208 Grm. Titansäure.

0,8549 Grm. gaben 0,3366 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Werthe führen zu der Formel:



	Berechnet		Gefunden	
5 Aeq. Titansäure	205	65,50	64,66	65,55
1 " Salpetersäure	54	17,25	18,25	17,87
6 " Wasser	54	17,25	17,09	16,58
	313	100,00	100,00	100,00

Das Nitrat war trotz seines hohen Titansäuregehalts, bis auf eine starke Trübung, in kaltem Wasser löslich, zersetzte sich aber in dieser Lösung beim Erhitzen unter Fällung von flockiger Titansäure.

Die unvollständige Löslichkeit des Nitrats lässt vermuthen, dass anfänglich eine in Wasser lösliche Verbindung $4 (\text{HO} \cdot \text{TiO}_2) + \text{HO} \cdot \text{NO}_5$ entstanden sei, welche indessen einer weitem Zersetzung unterlag.

Bei 100° getrocknet, enthielt die salpetersaure Verbindung noch an 20 Proc. Salpetersäure und Wasser.

Titansäurephosphat. — Die Titansäure wird von phosphorsaurem Ammoniak selbst aus stark salzsaurer Lösung nahezu vollständig gefällt.

Der gelatinöse Niederschlag entliess beim Auswaschen, auch nachdem jede Chlorreaction verschwunden war, immer noch Phosphorsäure. Die Zersetzung hörte zwar selbst bei längerem Waschen nicht vollständig auf, hatte aber nach einiger Zeit so sehr abgenommen, dass das Filtrat nur noch Spuren von Phosphorsäure enthielt. Das Waschen wurde nun unterbrochen und die gelatinöse Verbindung getrocknet, wobei sie zu einer kreide- bis porzellanartigen Masse zusammenbackte.

Obwohl das Phosphat aus stark saurer Lösung gefällt worden war, so enthielt es doch neben Titan-

säure, Phosphorsäure und Wasser auch etwas Ammoniak und wurde in Folge davon beim Erhitzen vorübergehend schwarz. In der Glühhitze geht die gepulverte Substanz in staudenförmige Bildungen über, welche im Gasgebläse, wenn auch nur schwierig, schmelzen.

In Pulverform mit wässerigem Ammoniak digerirt, verlor die Verbindung ihre meiste Phosphorsäure und nahm Flockenform an.

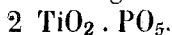
Zur Scheidung der Titansäure und Phosphorsäure wurde die geglühte und gepulverte Substanz mit kohlen-saurem Natron geschmolzen, die Schmelze mit Wasser erschöpft, die Lösung mit Kohlensäure gesättigt, um Spuren von gelöster Titansäure abzuscheiden, und endlich die Phosphorsäure im Filtrat als phosphorsaure Ammoniakmagnesia bestimmt. Das rückständige saure titansaure Natron schmolz ich abermals mit kohlen-saurem Natron und erhielt reine Titansäure durch zweimaliges Lösen in Salzsäure, Fällern mit Ammoniak und Auswaschen, zuletzt mit heissem Wasser.

I. 0,6265 Grm. geglühtes Salz lieferten 0,3390 Grm. Titansäure und 0,4577 Grm. paraphosphorsaure Magnesia.

II. 0,8263 Grm. von anderer Darstellung gaben 0,5991 Grm. paraphosphorsaure Magnesia.

III. 0,6280 Grm. wieder von anderer Bereitung lieferten 0,4420 Grm. paraphosphorsaure Magnesia.

Aus diesen Werthen ergibt sich die Formel:

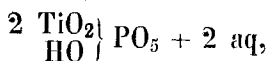


	Berechnet		Gefunden		
2 Aeq. Titansäure	82	53,59	54,11		
1 « Phosphorsäure	71	46,41	46,74	46,38	45,02
	153	100,00	100,85		

Ausnahmsweise enthielt ein Präparat mehr Phosphorsäure, nämlich 51,34 Proc.

Die obigen Werthe scheinen übrigens anzudeuten, dass das aus salzsaurer Lösung gefällte Phosphat ursprünglich gleichviel Aeq. Phosphorsäure und Titansäure enthält, beim Waschen aber die Hälfte der Phosphorsäure verliert.

Das bei 110—120° getrocknete Titansäurephosphat enthielt noch Ammoniak und ansehnliche Mengen Wasser. Ich fand bei zwei Versuchen 13,51 und 13,55 Proc. Wasser, sowie 1,68 und 1,81 Proc. Ammoniumoxyd. Mit der Einführung von äquivalenten Wassermengen für das Ammoniumoxyd und Umrechnung auf 100, erhält man 14,26 und 14,34 Proc. Wasser, welche Zahlen der Formel:



mit 15 Proc. Wasser, am nächsten entsprechen.

Bei 170° hinterblieben dem Phosphat noch an 10, bei 300° noch an 5 Proc. Wasser und Ammoniumoxyd.

Verhalten des Titanchlorids gegen Wasser. — Ueber Wasser gestellt, verwandelt sich das Titanchlorid in ein gelbes, dann weisses Pulver, dieses in eine weissliche, durchscheinende und zähe Substanz, welche allmählig vollständig zerfliesst. Die Lösung erstarrte über Schwefelsäure zu einer durchscheinenden paraffinähnlichen Masse, die bald erhärtete, sich leicht zerreiben liess und hierbei heftig nach Salzsäure roch. — Das Pulver wurde nun über kaustischen Kalk gestellt, wobei nach wenigen Tagen die Gewichtsabnahmen so sich stellten, dass sie bei einer Temperatur von 4 bis 5° über 0 nach Verlauf einer Woche kaum wägbare waren, bei 15 bis 20° 1 bis 1½ Proc. der angewandten Substanz betrug.

Es war offenbar ein Oxychlorid entstanden, welches sich jedoch in kaltem Wasser vollständig löste. Diese Lösung blieb selbst bei starker Verdünnung unverändert, liess aber beim Erhitzen gallertige Titansäure fallen.

Zum Zweck der Analyse wurde das Titan als Titansäure mittelst Ammoniak gefällt und das Chlor im Filtrat als Chlorsilber bestimmt. Den Wassergehalt fand ich als Glühverlust, indem ich die mit ihrem mehrfachen Gewicht an reinem Bleioxyd innig gemengte Substanz zum Glühen erhitze.

I. 0,8373 Grm. der bei der niedrigeren Temperatur getrockneten Substanz gaben 0,3727 Grm. Titansäure und 0,7462 Grm. Chlorsilber.

0,6878 Grm. verloren beim Glühen mit Bleioxyd 0,2677 Grm. Wasser.

II. 1,0529 Grm. von einer andern Darstellung gaben 0,4685 Grm. Titansäure und 0,9417 Grm. Chlorsilber.

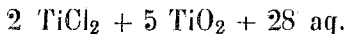
0,8022 Grm. verloren, mit Bleioxyd geglüht, 0,3110 Grm. Wasser.

III. 1,7184 Grm. abermals von anderer Darstellung, bei 15 bis 20° getrocknet, gaben 0,7842 Grm. Titansäure und 1,5642 Grm. Chlorsilber.

0,6980 Grm. verloren beim Glühen mit Bleioxyd 0,2603 Grm. Wasser.

IV. 0,7200 Grm. wieder von anderer Bereitung enthielten bei gleicher Temperatur 0,2772 Grm. Wasser.

Diese Verhältnisse führen zu der Formel:



	Berechnet		Gefunden			
7 Aeq. Titan	175	26,96	27,14	27,13	27,83	
4 « Chlor	112	21,89	22,05	22,12	22,52	
10 « Sauerstoff	80	12,32	12,40	12,38	12,74	
28 « Wasser	252	38,83	38,92	38,77	37,29	38,50
	619	100,00	100,51	100,40	100,38	

Sehr bemerkenswerth ist bei dem hohen Titansäuregehalt des Oxychlorids seine vollständige Löslichkeit in Wasser, sowie, dass es beim Verdunsten dieser Lösung unverändert abgeschieden wird.

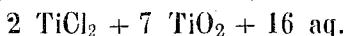
In dem Verhalten gegen feuchte Luft steht hienach das Titanchlorid zwischen dem Zinnchlorid, welches ohne Zersetzung Wasser aufnimmt, und dem Siliciumchlorid, welches total zersetzt wird.

Um das Endproduct der Veränderung über Aetzkalk festzustellen, wurde die fein zerriebene Substanz in dünner Schicht auf einem Teller unter die Glocke gestellt. Nach 2½ bis 3 Monaten blieb das Gewicht vollkommen constant. Die Substanz war nur noch theilweise in kaltem Wasser löslich, vollständig aber auf Zusatz von Salpetersäure.

1,0424 Grm. lieferten 0,6162 Grm. Titansäure und 0,9590 Grm. Chlorsilber.

0,8642 Grm., mit überschüssigem Bleioxyd geglüht, verloren 0,2000 Grm. Wasser.

Aus diesen Daten berechnet sich die Formel:



	Berechnet		Gefunden
9 Aeq. Titan	225	36,12	36,04
4 « Chlor	142	22,79	22,76
14 « Sauerstoff	112	17,98	17,94
16 « Wasser	144	23,11	23,13
	623	100,00	99,87

Die erlittene Veränderung besteht also hauptsächlich in dem Verlust von Wasser, untergeordnet in dem von Chlor. Zuerst entsteht hiebei wahrscheinlich eine in Wasser noch lösliche Verbindung $\text{TiCl}_2 + 3 \text{TiO}_2$, welche indessen weiter zersetzt wird und dabei ihre Löslichkeit theilweise verliert.

Beim Erhitzen auf 90 bis 100° erleidet das Oxy-

chlorid anfänglich sehr rasche, später nur noch höchst unbedeutende Gewichtsabnahmen. Sobald letztere eintraten, wurde zur Analyse geschritten.

I. 0,7000 Grm. lieferten 0,5296 Grm. Titansäure und 0,3020 Grm. Chlorsilber.

0,5058 Grm., mit Bleioxyd geglüht, verloren 0,0840 Grm. Wasser.

II. 0,5530 Grm. von einer andern Darstellung gaben 0,4248 Grm. Titansäure und 0,2332 Grm. Chlorsilber.

0,3910 Grm., mit Bleioxyd geglüht, verloren 0,0608 Grm. Wasser.

Die procentische Zusammensetzung ist hiernach folgende:

Titan	46,14	46,84
Chlor	10,67	10,43
Sauerstoff	27,12	27,63
Wasser	16,61	15,55
	100,54	100,45

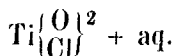
Aus diesen Werthen ergibt sich, dass auf ein Aeq. Titansäure oder Titanchlorid nahezu ein Aeq. Wasser auftritt, wogegen bestimmte äquivalente Beziehungen zwischen Titansäure und Titanchlorid nicht wohl zu erkennen sind.

Wird für das Chlor die äquivalente Menge Sauerstoff eingeführt, so verhält sich der Sauerstoffgehalt der Titansäure zu demjenigen des Wassers wie:

I. 29,526 : 14,764 oder 2,000 : 1

II. 29,978 : 13,822 „ 2,169 : 1

Hieraus folgt als nächster Ausdruck die allgemeine Formel:



Auf 160 bis 180° erhitztes Oxychlorid enthielt nur noch 0,94 Proc. Chlor.

Ich versuchte auch eine dem Pinksalz entsprechende Verbindung von Titanchlorid und Chlorammonium darzustellen. Aus einer salzsauren Lösung von gleichen Aequivalenten Titanchlorid und Salmiak fiel jedoch beim Verdunsten über Aetzkalk die Hauptmenge des Chlorammoniums unverbunden heraus. Unter dem Mikroskop konnten in der eingetrockneten Mutterlange neben vielen Salmiakkrystallen auch einzelne Octaeder unterschieden werden, was für die Entstehung geringer Mengen eines Doppelsalzes von Titanchlorid und Chlorammonium allerdings zu sprechen scheint.

Einige Reactionen der Titansäure.

Bevor ich mit dem Titan abschliesse, sei es mir erlaubt, noch einige Reactionen anzuführen, die Interesse haben können.

Reine Titansäure wird durch Ferrocyankalium rothbraun gefällt; ein schmutzig grüner Niederschlag, wie manche Lehrbücher angeben, entsteht nur dann, wenn die Säure ziemlich viel Eisen enthält. Sehr empfindlich ist auch die Reaction mit Gerbsäure. Die verdünntesten Titansäurelösungen, die mit Gerbsäure keinen Niederschlag mehr geben, färben sich noch intensiv orangefarben.

Ueberschüssiges zweifach chromsaures Kali fällt eine Lösung des Titanoxychlorids in schön gelben Flocken, die jedoch bald Pulverform annehmen, in Säuren leicht löslich sind, und sich nicht ohne Zersetzung auswaschen lassen.

Kleinere Mengen von titansauren Alkalien werden von heisser concentrirter Salzsäure, die ein gleiches

Volumen Wasser zugesetzt erhielt, mit Leichtigkeit ganz klar gelöst, während bei grössern Mengen eine nahezu vollständige Abscheidung der Titansäure als Metatitansäure nicht zu vermeiden war. Ersteres Verhalten ist bei Analysen von Wichtigkeit; letzteres kann bei der Darstellung von reiner Titansäure mit Vortheil benutzt werden.

II. Silicium.

Unsere Kenntniss des Siliciums ist in den letzten Jahren durch die schönen Arbeiten von Deville und Wöhler vielfach erweitert worden. Mehrere hieher gehörende Verbindungen, namentlich die Hydrate der Kieselsäure haben indessen keine Berücksichtigung gefunden, obwohl die ältern Untersuchungen viele Widersprüche aufweisen. Es schien mir daher von Interesse, im Anschluss an die Hydrate der Titansäure in dieser Richtung Versuche anzustellen.

Die zu meinen Versuchen dienende Kieselsäure stellte ich dar durch Zusetzung von Fluorkiesel mit Wasser. Wendet man zum Absperren des Gasleitungsrohrs Quecksilber an, so lässt sich eine Verunreinigung der Säure nicht vermeiden, indem die sich abscheidende gallertförmige Masse Quecksilberkügelchen einschliesst. Ich verband daher das Leitungsrohr mit einem abgesprengten Kolbenhals und leitete das Gas direct in Wasser. Bei einiger Vorsicht ist das Verstopfen einer so weiten Mündung nicht zu befürchten; die Operation ging sehr regelmässig vor sich.

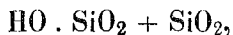
Nachdem die Zersetzung beendet war, wurde die gallertförmige Kieselsäure auf Leinwand gesammelt,

sehr anhaltend unter häufigem Pressen gewaschen und dann getrocknet. Schliesslich wurde die getrocknete Säure zerrieben und das Auswaschen mit schwach ammoniakalischem Wasser und zuletzt mit reinem Wasser fortgesetzt, bis alle fremden Beimengungen vollständig entfernt waren.

Auf die angegebene Weise wurden zwei Portionen Kieselsäurehydrat dargestellt und zu den folgenden Bestimmungen benutzt.

Nachdem die Säure 6 Wochen lang an der Luft bei einer Temperatur von 20 bis 25° gelegen hatte, betrug der Glühverlust bei 2 Versuchen 13,15 und 13,52 Proc. Wasser. — Ueber Schwefelsäure nahm die Kieselsäure sehr rasch an Gewicht ab, zog aber in Zeit von 24 Stunden ihren ganzen frühern Wassergehalt wieder an, indem 13,18 und 13,45 Proc. Wasser gefunden wurden.

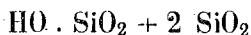
Diese Wassermengen entsprechen denen der Opale mit dem höchsten Wassergehalt und führen zu der Formel:



mit 12,96 Proc. Wasser.

Wochenlang über Schwefelsäure gelegene Kieselsäure zeigte nahezu die gleiche Zusammensetzung wie auf 60° erhitzte Säure. Es betrug nämlich der Wassergehalt bei der erstern 8,08 und 8,66 Proc., bei der letztern 8,68 und 9,24 Proc.

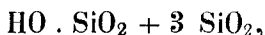
Die Formel:



verlangt 9,04 Proc. Wasser.

Auf 80, 90 und 100° erhitzte Säure hielt 7,40 und 7,52; 6,84 und 6,96; 6,17 und 6,31 Proc. Wasser zurück.

Diese Zahlen lassen zwar die grosse Unbeständigkeit der Kieselsäurehydrate deutlich ersehen, doch ist ein Schwanken um die Formel:



mit 6,93 Proc. Wasser, unverkennbar.

Bei 250 bis 270° getrocknete Säure enthielt 3,45 3,59 und 3,29 Proc. Wasser. Es entsprechen diese Werthe einem Verhältniss von 8 Aeq. Säure auf 1 Aeq. Wasser (=3,59 Proc.) und erinnern an den edlen Opal aus Ungarn, welcher, nach Kobell's Angaben, die letzten 3,44 Proc. Wasser erst in starker Glühhitze fahren lässt.

Eigenthümlicher Weise hielt frisch bereitete Kieselsäure bei gleicher Temperatur weniger Wasser zurück, als das seit längerer Zeit dargestellte Präparat. So fand ich bei 70° 5,75 und 6,12, bei 90° 4,62 und 4,66, bei 100° 4,22 und 4,31 Proc. Wasser.

Aus diesen Zahlenwerthen können die Hydrate $\text{HO} \cdot 5 \text{SiO}_2$ und $\text{HO} \cdot 6 \text{SiO}_2$, mit 5,63 und 4,73 Proc. Wasser, abgeleitet werden.

Auf 130° erhitze Säure hielt noch $3\frac{1}{2}$, auf 160° erhitze noch 3 Proc. Wasser zurück.

Die frisch bereitete Säure scheint hiernach bei längerem Liegen eine moleculare Umgruppierung zu erleiden, wodurch die unter sonst gleichen Umständen so auffallenden Verschiedenheiten im Wassergehalt sich erklären würden.

Die Hydrate der Kieselsäure sind schon von verschiedenen Chemikern, namentlich aber von Fuchs¹⁾ und Doveri²⁾ untersucht worden, jedoch mit geringer

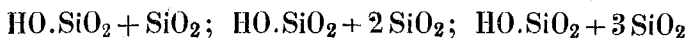
1) Annal. der Chem. und Pharm. 82, 121.

2) Journ. für prakt. Chem. 42, 200.

Uebereinstimmung. Meine Resultate stehen denen von Fuchs am nächsten, obwohl ich durchschnittlich etwas weniger Wasser gefunden habe. Fuchs gibt der über Schwefelsäure gestandenen und der im Wasserbade getrockneten Säure die Formeln: $\text{HO} \cdot 3 \text{SiO}_2$ und $\text{HO} \cdot 4 \text{SiO}_2$, die gleichen, zu denen auch meine Versuche führen.

Langlois¹⁾ erhielt durch Einwirkung von feuchter Luft auf Chlorsiliciumdampf Kieselsäurehydrat, welches, lufttrocken, der Formel $\text{HO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ entsprach, also in der Zusammensetzung mit meiner lufttrocknen Säure übereinstimmt.

Nach diesen Resultaten können die Hydrate:



als sicher bestehend angenommen werden, wenn auch die Analysen, wegen geringer Beständigkeit der Verbindungen, nicht immer mit den Formeln so übereinstimmen, wie zu wünschen wäre.

III. Boron.

Das Boron scheint in seinem ganzen Wesen der Gruppe des Siciliums, Titans u. s. w. am nächsten zu stehen; auch wurde schon geäußert, dass es, jenen Stoffen analog, sich mit 2 Aeq. Sauerstoff zu Borsäure verbinden möchte, obwohl allgemein 3 Aeq. angenommen werden. Da die Angaben über die Borsäurehydrate nicht alle übereinstimmen, so schien es möglich, dass

¹⁾ Jahresbericht der Chem. 1858, 140.

eine Untersuchung günstige Verhältnisse für jene Annahmen von 2 Aeq. Sauerstoff ergeben könnte.

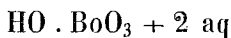
Ich unternahm eine solche Prüfung um so lieber, als sie sich der Untersuchung über die Hydrate der besprochenen Säuren anschloss und derselben eine gewisse Abrundung ertheilt.

Es wurde eine schon nahezu reine Borsäure wiederholt umkrystallisirt, im Platintiegel geschmolzen und so beim abermaligen Umkrystallisiren im Zustand völliger Reinheit erhalten.

Bei der Flüchtigkeit der Borsäure lässt sich das Wasser ihrer Hydrate durch blosses Ausglühen nicht bestimmen; dagegen erhielt ich ziemlich übereinstimmende Resultate, indem ich diese Hydrate unter Zusatz der 10- bis 20fachen Menge reinen Bleioxyds zum Glühen erhitzte.

Der Wassergehalt der Borsäure blieb gleich, ob sie nun aus verdünnter kalter oder concentrirter heisser Lösung anschoss. Gefunden wurden 44,25 44,56 44,54 44,81 Proc. Wasser. — Auch bei 70° hatte das Hydrat noch keine Veränderung erlitten, indem 44,61 und 44,39 Proc. Wasser gefunden wurden.

Die bekannte Formel:



verlangt 43,55 Proc.

Auf 100° erhitzte Säure verliert dagegen die Hälfte ihrer ursprünglichen Wassermenge. Drei Versuche ergaben 21,25 21,24 und 21,30 Proc. Wasser.

Aus diesen Daten berechnet sich die Formel:

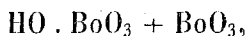


mit 20,45 Proc. Wasser.

Die Wasserbestimmungen bei 160 bis 180° er-

gaben starke Differenzen, weil offenbar das anfänglich gebildete Produkt allmählig einer weitem Zersetzung unterliegt. Nach zwei- bis sechsständigem Erhitzen fand ich 12,28 11,49 10,11 9,94 9,93 und 9,61 Proc. Wasser, nach 40 stündigem auf 140° 11,44 Proc.

Trotz der starken Schwankungen kann aus diesen Zahlen nur das Hydrat:



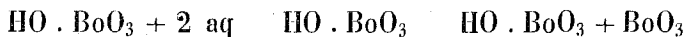
mit 11,39 Proc. Wasser, abgeleitet werden.

Auf 200 — 220° erhitzte Borsäure bläht sich heftig auf und verliert einen Theil des übrig gebliebenen Wassers, ein anderer Theil wird selbst bei 270° noch zurückgehalten. — Bei letzterer Temperatur fand ich nämlich 2,78 2,87 und 2,13 Proc. Wasser. — 3,11 Proc. Wasser würden der Formel $\text{HO} \cdot 8 \text{BoO}_3$, 2,78 Proc. der Formel $\text{HO} \cdot 9 \text{BoO}_3$ entsprechen.

Von den Hydraten der Borsäure ist dasjenige mit 3 Aeq. Wasser am längsten bekannt. Lange Zeit hielt man auch ein Hydrat $3 \text{HO} \cdot 2 \text{BoO}_3$ für wirklich existirend, bis Schaffgotsch¹⁾ statt dessen die Formel $\text{HO} \cdot \text{BoO}_3$ aufstellte.

Meine Versuche bestätigen sowohl die Formel $\text{HO} \cdot \text{BoO}_3$ als auch die von Ebelmen und Bouquet²⁾ aufgestellte Formel $\text{HO} \cdot 2 \text{BoO}_3$.

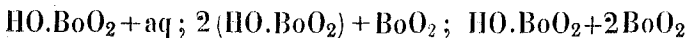
Hiernach existiren namentlich folgende drei Verbindungen zwischen Borsäure und Wasser:



Werden diese Werthe auf eine Borsäure mit 2 Aeq. Sauerstoff umgerechnet, so ergeben sich die Hydrate:

1) Journ. für prakt. Chem. 78, 381.

2) Journ. für prakt. Chem. 38, 221.



Es lässt sich nicht läugnen, dass erstere Schreibweise die Umbildungen bei verschiedenen Temperaturen weit einfacher und natürlicher darstellt als letztere, daher auch entschieden für die Annahme von 3 Aeq. Sauerstoff bei der Borsäure spricht.

Borsäuresulfat. — Unter Anwendung von Schwefelsäure dargestellte Borsäure enthält, wie bekannt, selbst nach mehrfachem Umkrystallisiren einen Rest von Schwefelsäure, der nur durch Glühen zu entfernen ist. Aus diesem Umstand liess sich erwarten, dass die beiden Säuren unter gewissen Verhältnissen eine bestimmte Verbindung eingehen würden.

Es wurden gleiche Gewichtstheile Borsäure und Vitriolöl zusammengebracht und erhitzt, wobei die breiige Masse zu einer klaren Flüssigkeit zerfloss. Anfänglich entweicht Wasser, dann bedecken sich die obern Wandungen des Kolbens mit hübschen, locker gehäuften Borsäureschüppchen, welche später im Wasser- und Schwefelsäuredampf verschwinden. Die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer harten und durchsichtigen, vollkommen glasartigen Masse. Diese wird, um noch anhängende Schwefelsäure zu entfernen, in flachen Platinschälchen auf 250—280° anhaltend erhitzt, wobei das Gewicht schliesslich nahezu ganz constant bleibt.

An der Luft zieht die Substanz Wasser an und wird weiss und undurchsichtig.

Behufs der Analyse wurde das Borsäuresulfat in heissem Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöst und die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt. Einen Wassergehalt des Sulfats bestimmte ich durch Glühen der Substanz mit überschüssigem Bleioxyd, wobei

indessen mit grosser Vorsicht zu verfahren ist, da man sonst bei dem heftigen Blähen der Borsäure leicht Verlust erleidet.

I. 1,0089 Grm. gaben 0,8724 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,4680 Grm. verloren, mit Bleioxyd geglüht, 0,0360 Grm. Wasser.

II. 1,1866 Grm. von anderer Darstellung lieferten 1,0430 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,3220 Grm. verloren, mit Bleioxyd geglüht, 0,0260 Grm. Wasser.

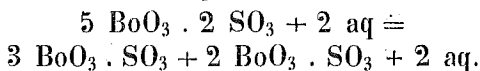
III. 0,3737 Grm. wieder von anderer Bereitung gaben 0,3137 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,3818 Grm. verloren beim Glühen mit Bleioxyd 0,0250 Grm. Wasser.

IV. 1,0006 Grm. abermals von anderer Darstellung lieferten 0,8630 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,3980 Grm. verloren beim Glühen mit Bleioxyd 0,0280 Grm. Wasser.

Diese Werthe entsprechen der Formel:



	Berechnet		Gefunden			
5 Aeq. Borsäure	175	64,10				
2 " Schwefelsäure	80	29,31	29,68	30,18	28,82	29,61
2 " Wasser	18	6,59	7,69	8,07	6,55	7,04
	273	100,00				

Bei 350 bis 400° erlitt die obige Verbindung noch keine weitere Zersetzung, indem die Analyse¹⁾ 29,06

¹⁾ I. 1,0975 Grm. lieferten 0,9287 Grm. schwefelsauren Baryt.

H. 1,2170 Grm. lieferten 1,0400 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,2590 Grm. verloren beim Glühen mit Bleioxyd 0,0170 Grm. Wasser.

und 29,34 Proc. Schwefelsäure, sowie 6,56 Proc. Wasser ergab.

Ausnahmsweise, nämlich auf acht Fälle zwei Mal, veränderte sich das Borsäuresulfat in der Art, dass das geschmolzene Glas in eine weisse lockere Masse überging, welche sich mit dem Glasstab leicht zertheilen liess und fast alle Schwefelsäure verloren hatte. In einem solchen Falle¹⁾ fand ich nur 1,41 Proc. Schwefelsäure und 1,65 Proc. Wasser.

Hiebei will ich hervorheben, dass, als kleinere Mengen von einer grössern Partie glasigen Sulfats durch weiteres Erhitzen von noch anhängender Schwefelsäure befreit werden sollten, diese Umsetzung fort und fort regelmässig erfolgte, während Sulfat von anderer Darstellung bei derselben Temperatur durchaus unverändert blieb.

Es scheint hiernach das glasige Sulfat unter Umständen eine Veränderung zu erleiden, ähnlich der Umsetzung von gewöhnlicher gelatinöser Titansäure in pulverige Metatitansäure.

¹⁾ 0,7924 Grm. gaben 0,0326 Grm. schwefelsauren Baryt. 0,3452 Grm. verloren, mit Bleioxyd geglüht, 0,0057 Grm. Wasser.