

**478. E. Wedekind und P. Hausknecht:
Über die Magnetisierbarkeit von Titan-Verbindungen¹⁾.**

(Eingegangen am 11. November 1913.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns in Gemeinschaft mit C. Horst²⁾ gezeigt, daß einige einfache Verbindungen des Vanadiums, welches selbst nur sehr schwach paramagnetisch ist, ausgesprochen magnetische Eigenschaften besitzen; im besonderen erwies sich das Monoxyd VO als stärker magnetisch, wie Mangandioxyd und Chromoxyd und ca. $\frac{1}{2}$ -mal stark magnetisch, wie Ferrioxyd.

Die Magnetisierbarkeit von Vanadiumverbindungen ließ sich aus der Reihenfolge der Elemente (vom Atomgewicht 56 bis zum Atomgewicht 48.1) der vierten Horizontalreihe des periodischen Systems voraussehen: mit sinkendem Atomgewicht nimmt die Suszeptibilität bzw. die Magnetenzahl ab. In der Reihe Fe, Mn, Cr, V, Ti, Sc... sind bisher die Elemente Mangan, Chrom und Vanadium, als latent magnetische Metalle bekannt geworden, d. h. sie entwickeln ihre Magnetisierbarkeit erst in bestimmten Verbindungsformen, die hinsichtlich der Größenordnung der Suszeptibilität wiederum eine Abhängigkeit von der Wertigkeit des Metalles in der betreffenden Verbindung zeigen.

Es wurde daher schon in der letzten Mitteilung die Vermutung ausgesprochen, daß das dem Vanadium benachbarte Titan³⁾ in Form bestimmter Verbindungen magnetisierbar sei, und daß hier das Minimum der paramagnetischen Suszeptibilität dieser Reihe zu erwarten ist, da das dem Titan folgende Scandium⁴⁾ bereits diamagnetisch ist. Diese

¹⁾ Magnetochemische Untersuchungen, 6. Mitteilung; letzte Mitteilung B. 45, 262 [1912].

²⁾ B. 45, 270 [1912].

³⁾ Über die Suszeptibilität des Elementes läßt sich einstweilen nichts bestimmtes aussagen, da es noch nicht in genügend reinem und eisenfreiem Zustande dargestellt worden ist. Es liegen zwar Messungen von K. Honda (W. 32, 1044 [1910]) und M. Owen (a. a. O. 37, 657 [1912]) vor; diese sind aber mit käuflichen Titanpräparaten ausgeführt, deren Reinheitsgrad nicht angegeben ist. Die Suszeptibilität des reinen Titans wird vermutlich bei $+1 \cdot 10^{-6}$ liegen. Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen, daß es gerade bei den Metallen dieser Reihe nicht nur darauf ankommt, den eventuellen Eisengehalt, sondern auch den Gehalt an Oxyden, besonders an Suboxyden zu kennen, da letztere, wie sich bei den Vanadinoxyden gezeigt hat, eine relativ hohe Suszeptibilität zeigen können, die sich auch in den unreinen Metallen bemerkbar machen wird.

⁴⁾ Das Scandium ist bisher nur als Oxyd gemessen worden; ein sehr reines Präparat von R. J. Meyer, Berlin, ergab $\chi \cdot 10^{-6} = -0.05$.

Annahme hat sich, wie aus den nachstehend beschriebenen Versuchen zu ersehen ist, bestätigt.

Bei der Auswahl geeigneter Titanverbindungen waren die mit den Vanadiumverbindungen gemachten Erfahrungen maßgebend. Es war zu erwarten, daß die höchste Oxydationsstufe nur sehr geringe Susceptibilität aufweisen würde; dagegen war eine zunehmende Susceptibilität für das drei- und zweiwertige Titan vorauszusehen. Tatsächlich erwiesen sich unter den zunächst untersuchten Oxyden und Sulfiden die Abkömmlinge des vierwertigen Titans als ziemlich schwach paramagnetisch: $\chi \cdot 10^{-6}$ für $\text{TiO}_2 = 0.066$ bzw. für $\text{TiS}_2 = + 0.56$.

Von dreiwertigen Titanverbindungen ist das Titanoxyd Ti_2O_3 noch nicht in genügend reinem Zustande zugänglich¹⁾; wir haben uns daher einstweilen auf die Untersuchung des Titanisulfides Ti_2S_3 beschränkt²⁾. Dieses zeigt bereits eine etwas größere Susceptibilität: $\chi \cdot 10^{-6} = + 0.91$. Titantrichlorid besitzt eine auffallend hohe Susceptibilität ($\chi \cdot 10^{-6} = + 8.1$).

Zweiwertige Titanverbindungen, die sich für unsere Zwecke eignen, sind noch schwerer zu gewinnen. Für uns kam lediglich das Titanosulfid TiS in Betracht, das wir allerdings nicht in ganz reinem Zustande erhalten konnten. Es steht auch noch nicht sicher fest, daß hier eine Verbindung des zweiwertigen Titans vorliegt, da das Titanosulfid noch nicht in ionisierbare Titanosalze verwandelt worden ist³⁾. Die magnetische Untersuchung ergab eine erhebliche Steigerung der Susceptibilität gegenüber dem Sesquisulfid: $\chi \cdot 10^{-6}$ wurde zu 5.4 gefunden. Im Gegensatz zu dem Verhalten der früher untersuchten Vanadionsulfide tritt hier also bei dem Übergang in die zweiwertige Verbindung eine sprunghafte Änderung der Magnetisierbarkeit auf; auch ist die Reihenfolge der Sulfide des Titans — nach steigender Susceptibilität — derjenigen der Vanadionsulfide entgegengesetzt (diese ordnen sich nach zunehmender Susceptibilität folgendermaßen: VS , V_2S_3 , V_2S_5).

Endlich haben wir noch das beim Erhitzen von Titandioxyd im Wasserstoffstrom bei höherer Temperatur entstehende Suboxyd untersucht. Ebelmen⁴⁾ hielt es für Ti_2O_3 , während spätere Autoren

¹⁾ Vergl. Abegg, Handbuch der anorgan. Chemie III, 2, S. 419.

²⁾ Das Titanitrid TiN , in welchem das Element ebenfalls dreiwertig ist, erwies sich auch als magnetisch; die Susceptibilität ist etwas größer als diejenige des Sesquisulfides.

³⁾ Auffallend ist auch die große Beständigkeit des Titanmonosulfides gegen konzentrierte Salpetersäure und gegen Königswasser.

⁴⁾ A. ch. [3] 33, 34 ff.; C. r. 32, 710 [1851].

sich für gemischte intermediäre Oxyde, wie Ti_3O_4 oder Ti_7O_{12} , entschieden. Neuerdings gelangte Billy¹⁾, der die Reduktion bei 1500° vornahm, zu der Formel Ti_3O_5 , die wir durch eigene Versuche bestätigt fanden, obwohl wir nur bis 1250° gehen konnten²⁾. Jedenfalls handelt es sich um ein salzartiges intermediäres Oxyd, dem man die Konstitutionsformel $OTi\begin{array}{c} O \\ | \\ O \end{array}Ti \cdot O \cdot TiO$ mit drei- und vierwertigem Titan zuschreiben kann. Derartige Oxyde, welche nicht einer bestimmten Valenzstufe entsprechen, sind aber — soweit sie sich von ferromagnetischen oder latentmagnetischen Metallen ableiten — stets durch relativ hohe Magnetisierbarkeit ausgezeichnet, wie z. B. Fe_2O_4 , Mn_2O_4 ³⁾, Cr_3O_9 ⁴⁾, Cr_3S_4 ⁵⁾ usw.

In Übereinstimmung mit diesen Erfahrungen fanden wir, daß das Oxyd Ti_3O_5 die höchste Susceptibilität unter den bisher untersuchten Titanverbindungen besitzt; $\chi \cdot 10^{-6}$ ergab sich zu + 8.1: es ist also etwa so stark magnetisch, wie das Vanadiumsesquisulfid V_2S_3 (auch die Magnetenzahlen der beiden Verbindungen sind dieselben).

Erwähnt sei noch, daß das Titanperoxyd $TiO_3 \cdot 3H_2O$ schwach diamagnetisch ist; wie weit hierfür der Wassergehalt verantwortlich zu machen ist, ließ sich nicht entscheiden.

Das Ergebnis unserer bisherigen Versuche ist also der Nachweis der Magnetisierbarkeit von gewissen Titanverbindungen, welche leicht in eisenfreiem Zustande beschafft werden können, und der Abhängigkeit der Susceptibilität von der Wertigkeit des Titans in diesen Verbindungen. Ein Vergleich mit der durchschnittlichen Magnetisierbarkeit von Mangan-, Chrom- und Vanadium-Verbindungen lehrt, daß die Susceptibilität im allgemeinen mit sinkendem Atomgewicht abnimmt und beim Titan ihr Minimum

¹⁾ C. r. 155, 777 [1913].

²⁾ Kürzlich gewann O. Ruff (Z. a. Ch. 82, 393 [1913]) durch Erhitzen von Titandioxyd im Kohlerohr ein Suboxyd von der Zusammensetzung Ti_7O_{12} . Abgesehen von einem Unterschied im spezifischen Gewicht hat es dieselben Eigenschaften, wie das von uns gewonnene Suboxyd Ti_3O_5 . Der exakte Nachweis, daß beide Oxyde bestimmte chemische Verbindungen sind, wird nicht leicht zu führen sein. Bei dem verhältnismäßig geringen Unterschied in dem Titangehalt ist das Analysenergebnis um so weniger entscheidend, als schon geringe Verunreinigungen des benutzten Titandioxydes hierauf von Einfluß sein können. Diese Frage wird daher am besten zurückgestellt, bis auch die Susceptibilität des Suboxydes Ti_7O_{12} ermittelt ist.

³⁾ Unveröffentlichte Versuche von C. Horst, Inaug.-Dissert., Straßburg 1912, S. 53, 56.

⁴⁾ F. Wöhler, A. 111, 117 [1859]; A. Geuther, A. 118, 622 [1861]; Shukow, C. r. 146, 1396 [1908].

erreicht. Einigermaßen zuverlässig wird dieser Vergleich erst, wenn man analoge Verbindungen der vier Metalle von gleicher Wertigkeit heranzieht; hierfür kommen bei dem jetzigen Stand der Untersuchung lediglich die Sulfide MeS in Betracht, deren Susceptibilität und Magnetonenzahl (n) aus folgender Zusammenstellung zu ersehen ist:

	$\text{MnS}^1)$	$\text{CrS}^1)$	$\text{VS}^2)$	TiS
$\chi \cdot 10^{-6}$...	+44.32	+28.40	+7.22
n	...	15	12	6
Atomgewicht des Metalles	54.93	52.0	51.0	48.1

In dieser Tabelle fällt besonders die erhebliche Differenz zwischen Chrom und Vanadium auf, während sich Mangan und Chrom bezw. Vanadium und Titan viel näher stehen³⁾.

Das Chrom ist zugleich das letzte Metall in dieser Reihe⁴⁾, das ferromagnetische Verbindungen bildet.

Titan-dioxyd.

Das für die Messungen benutzte Titanoxyd war dargestellt durch Fällung einer wäßrigen Auflösung von farblosem Titanetrachlorid mit Ammoniak; es war eisen- und vanadinfrei und völlig farblos.

Magnetische Messung⁵⁾: TiO_2 . $d = 4.10$, $\rho = 0.874$.

Amp.	$F^6)$	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
8	0.00027	0.09214	0.066

Oxyd Ti_3O_5 (durch Reduktion von TiO_2 im Wasserstoffstrom).

3 g reines Titanoxyd wurden in einem sorgfältig getrockneten und von Sauerstoff und Stickstoff befreiten Wasserstoffstrom⁷⁾ im

¹⁾ Unveröffentlichte Messungen; vergl. C. Horst, Inaug.-Dissert., Straßburg 1912, S. 52, 57.

²⁾ Wedekind und Horst, B. 45, 267 [1912].

³⁾ Die Metalle Vanadium und Titan stehen sich auch in ihren Schmp. 1720° bezw. 1795° sehr nahe (vergl. die jüngst erschienene Arbeit von G. Burgess und R. Waltenberg, Z. a. Ch. 82, 361 [1913]).

⁴⁾ Ein Vergleich der Sesquioxide lässt sich leider nicht durchführen, da das Titanoxyd Ti_2O_3 noch fehlt; setzt man stattdessen das Sesquisulfid Ti_2S_3 ein, so hat man dieselbe Reihenfolge, wie in der Reihe der Monosulfide.

⁵⁾ Die Messungen wurden mit der magnetischen Wage in der früher (B. 45, 264 [1912]) beschriebenen Weise ausgeführt. F und F' bedeuten wieder den beobachteten Druck bezw. den Druck auf die Normalsubstanz und ρ die scheinbare Dichte.

⁶⁾ Mittelwert aus drei Messungen (auch bei den weiteren Zahlenwerten für F).

⁷⁾ Der erforderliche Wasserstoff wurde nicht einer Bombe entnommen, da der Stickstoffgehalt bei den großen Quantitäten, die erforderlich waren, sehr störend war. Der Wasserstoff wurde daher aus einem Kippsschen Apparat entnommen.

Heraeus-Ofen ca. 18 Stunden lang auf 1250° erhitzt. Das Schiffchen bestand aus sogenannter Magnesiamasse und das Heizrohr aus Hartporzellan. In den ersten Versuchen wurde das Erhitzen alle 5 Std. unterbrochen, um die eingetretenen Veränderungen in Farbe und Zusammenstellung festzustellen. Es zeigte sich, daß bereits nach der ersten Erhitzungsperiode die überhaupt unter diesen Bedingungen erreichbare Änderung der Hauptsache nach beendet ist, daß sich aber der Endzustand nur sehr allmählich einstellt. Nach 5-stündigem Erhitzen sah das Produkt bereits tiefblau aus und ergab bei der Analyse 63.32% Ti (berechnet für TiO_2 60.0% Ti, für Ti_2O_5 64.3% Ti).

Die Farbe änderte sich bei weiterem Erhitzen kaum noch und nahm nur einen leichten Stich ins Graue an.

1. Nach 13-stündigem Erhitzen:

0.1110 g Sbst.: 0.1172 g TiO_2 . — 0.1095 g Sbst.: 0.1168 g TiO_2 .

2. Nach 18-stündigem Erhitzen:

0.1082 g Sbst.: 0.1156 g TiO_2 . — 0.1015 g Sbst.: 0.1086 g TiO_2 .

Ti_2O_5 . Ber. Ti 64.3. Gef. Ti 1. 63.97, 64.07.

» 2. 64.18, 64.27.

Das Oxyd Ti_2O_5 ist relativ beständig; es verglimmt an der Luft erst bei Rotglut und wird weder von konzentrierter Schwefelsäure noch von konzentrierter Salpetersäure angegriffen. Beim Erhitzen im Chlorstrom bildet sich neben geringen Mengen eines violetten Sublates ($TiCl_3$) flüssiges Titanetrachlorid¹⁾.

Magnetische Messung: Ti_2O_5 . $d = 4.52$, $\rho = 1.245$.

Amp.	F	F'	$\gamma \cdot 10^{-6}$
5	0.02445	0.04255	8.11

Die Magnetonzahl berechnet sich hieraus zu 10.4.

Die magnetische Untersuchung der bei der Reduktion von Titanoxyd in verschiedenen Zeitabständen gebildeten Produkte ergab, daß die Suszeptibilität in unregelmäßiger Weise steigt und fällt, wie aus folgenden Zahlen zu ersehen ist:

		Ti-Gehalt	$\gamma \cdot 10^{-6}$
5	Stunden bei 900—1000°	60.80	8.23
weitere 5	» 1200° . . .	63.32	4.54
» 8	» 1250° . . .	64.02	10.8
» 5	» 1250° . . .	64.22	8.11

Daraus kann man schließen, daß die Reduktion verschiedene Stadien durchläuft, in denen vermutlich andre salzartige Zwischenprodukte von relativ hoher Suszeptibilität gebildet werden.

¹⁾ Vergl. die Angaben von O. Ruff über das Suboxyd Ti_7O_{12} (Z. a. Ch. 82, 393 [1913]). Der einzige Unterschied ist das höhere spezifische Gewicht des Oxydes Ti_2O_5 .

Titan-disulfid

wurde nach der von v. d. Pfordten¹⁾ beschriebenen Ebelmenschens Methode²⁾ aus Titanetrachlorid und Schwefelwasserstoff dargestellt. Stark glänzendes, bronzefarbenes Krystallpulver.

0.2466 g Sbst.: 0.1785 g TiO_2 . — 0.1994 g Sbst.: 0.8237 g BaSO_4 .

TiS_2 . Ber. Ti 42.67, S 57.33.

Gef. » 43.47, » 56.75.

Magnetische Messung: TiS_2 . $d = 3.62$, $\rho = 0.909$.

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
S	0.00262	0.09214	0.56

Titan-sesquisulfid

durch Glühen des Disulfides im trocknen Wasserstoffstrom gewonnen³⁾, bildet ein schwarzes, glänzendes Pulver; die Krystalle sind wahrscheinlich Pseudomorphosen nach TiS_2 .

0.1992 g Sbst.: 0.1663 g TiO_2 . — 0.2033 g Sbst.: 0.1701 g TiO_2 . — 0.2024 g Sbst.: 0.7450 g BaSO_4 . — 0.2002 g Sbst.: 0.7370 g BaSO_4 .

Ti_2S_3 . Ber. Ti 50.00, S 50.00.

Gef. » 50.13, 50.24, » 50.57, 50.37.

Magnetische Messung: Ti_2S_3 . $d = 3.55$, $\rho = 0.750$.

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
8	0.00355	0.09214	0.91

Titan-monosulfid

konnte nicht in reinem Zustande erhalten werden, obwohl die Reduktion des Sesquisulfides im Wasserstoffstrom bei etwa 1250° 25 Stdn. dauerte. Das Aussehen und die sonstigen Eigenschaften des Sulfides, besonders die Widerstandsfähigkeit gegen rauchende Salpetersäure stimmen mit den Angaben v. d. Pfordtens überein. Es wurden 58% Titan statt der berechneten 60% gefunden.

Die magnetische Messung ergab eine starke Veränderung gegenüber dem Ausgangsmaterial.

$d = 7.60$, $\rho = 0.572$.

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
8	0.01625	0.09214	5.4

Titantrichlorid: $\rho = 0.399$.

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
8	0.01689	0.09214	+ 8.1.

Straßburg, Chem. Inst. der Univ., anorgan. Abt., im Okt. 1913.

¹⁾ A. 234, 279. ²⁾ A. ch. [3] 38, 34 ff. ³⁾ v. d. Pfordten, a. a. O.