

**478. E. Wedekind und P. Hausknecht:**  
**Über die Magnetisierbarkeit von Titan-Verbindungen<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 11. November 1913.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns in Gemeinschaft mit C. Horst<sup>2)</sup> 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 bezw. die Magnetonzahl 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 Titan<sup>3)</sup> in Form bestimmter Verbindungen magnetisierbar sei, und daß hier das Minimum der paramagnetischen Suszeptibilität dieser Reihe zu erwarten ist, da das dem Titan folgende Scandium<sup>4)</sup> bereits diamagnetisch ist. Diese

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

<sup>2)</sup> B. 45, 270 [1912].

<sup>3)</sup> 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  $+1.10^{-6}$  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.

<sup>4)</sup> 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 Suszeptibilität aufweisen würde; dagegen war eine zunehmende Suszeptibilität 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  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  noch nicht in genügend reinem Zustande zugänglich<sup>1)</sup>; wir haben uns daher einstweilen auf die Untersuchung des Titanisulfides  $\text{Ti}_2\text{S}_3$  beschränkt<sup>2)</sup>. Dieses zeigt bereits eine etwas größere Suszeptibilität:  $\chi \cdot 10^{-6} = +0.91$ . Titantrichlorid besitzt eine auffallend hohe Suszeptibilität ( $\chi \cdot 10^{-6} = +8.1$ ).

Zweiwertige Titanverbindungen, die sich für unsere Zwecke eignen, sind noch schwerer zu gewinnen. Für uns kam lediglich das Titanosulfid  $\text{TiS}$  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 ist<sup>3)</sup>. Die magnetische Untersuchung ergab eine erhebliche Steigerung der Suszeptibilität gegenüber dem Sesquisulfid:  $\chi \cdot 10^{-6}$  wurde zu 5.4 gefunden. Im Gegensatz zu dem Verhalten der früher untersuchten Vanadiumsulfide 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 Suszeptibilität — derjenigen der Vanadiumsulfide entgegengesetzt (diese ordnen sich nach zunehmender Suszeptibilität folgendermaßen:  $\text{VS}$ ,  $\text{V}_2\text{S}_3$ ,  $\text{V}_2\text{S}_5$ ).

Endlich haben wir noch das beim Erhitzen von Titandioxyd im Wasserstoffstrom bei höherer Temperatur entstehende Suboxyd untersucht. Ebelmen<sup>4)</sup> hielt es für  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , während spätere Autoren

<sup>1)</sup> Vergl. Abegg, Handbuch der anorgan. Chemie III, 2, S. 419.

<sup>2)</sup> Das Titanitrid  $\text{TiN}$ , in welchem das Element ebenfalls dreiwertig ist, erwies sich auch als magnetisch: die Suszeptibilität ist etwas größer als diejenige des Sesquisulfides.

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

<sup>4)</sup> 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 Billy <sup>1)</sup>, 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 konnten <sup>2)</sup>. Jedenfalls handelt es sich um ein salzartiges intermediäres Oxyd, dem man die Konstitutionsformel  $OTi \begin{smallmatrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{smallmatrix} Ti.O.TiO$  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.  $Fe_2O_4$ ,  $Mn_2O_4$  <sup>3)</sup>,  $Cr_2O_3$  <sup>4)</sup>,  $Cr_2S_4$  <sup>5)</sup> usw.

In Übereinstimmung mit diesen Erfahrungen fanden wir, daß das Oxyd  $Ti_3O_5$  die höchste Suszeptibilität 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 Magnetonzahlen 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 Suszeptibilität von der Wertigkeit des Titans in diesen Verbindungen. Ein Vergleich mit der durchschnittlichen Magnetisierbarkeit von Mangan-, Chrom- und Vanadium-Verbindungen lehrt, daß die Suszeptibilität im allgemeinen mit sinkendem Atomgewicht abnimmt und beim Titan ihr Minimum

<sup>1)</sup> C. r. 155, 777 [1913].

<sup>2)</sup> 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 Analyseergebnis 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 Suszeptibilität des Suboxydes  $Ti_7O_{12}$  ermittelt ist.

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

<sup>4)</sup> 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  $\text{MeS}$  in Betracht, deren Suszeptibilität und Magnetonezahl ( $n$ ) aus folgender Zusammenstellung zu ersehen ist:

|                                | $\text{MnS}^1)$ | $\text{CrS}^1)$ | $\text{VS}^2)$ | $\text{TiS}$ |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|--------------|
| $\chi \cdot 10^{-6}$ . . . . . | +44.32          | +28.40          | +7.22          | +5.4         |
| $n$ . . . . .                  | 15              | 12              | 6              | 5            |
| 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 stehen<sup>3)</sup>.

Das Chrom ist zugleich das letzte Metall in dieser Reihe<sup>4)</sup>, das ferromagnetische Verbindungen bildet.

#### Titan-dioxyd.

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

Magnetische Messung<sup>5)</sup>:  $\text{TiO}_2$ ,  $d = 4.10$ ,  $\rho = 0.874$ .

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

Oxyd  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (durch Reduktion von  $\text{TiO}_2$  im Wasserstoffstrom).

3 g reines Titanoxyd wurden in einem sorgfältig getrockneten und von Sauerstoff und Stickstoff befreiten Wasserstoffstrom<sup>7)</sup> im

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

<sup>2)</sup> Wedekind und Horst, B. 45, 267 [1912].

<sup>3)</sup> 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]).

<sup>4)</sup> Ein Vergleich der Sesquioxyde läßt sich leider nicht durchführen, da das Titanoxyd  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  noch fehlt; setzt man stattdessen das Sesquisulfid  $\text{Ti}_2\text{S}_3$  ein, so hat man dieselbe Reihenfolge, wie in der Reihe der Monosulfide.

<sup>5)</sup> 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  $\rho$  die scheinbare Dichte.

<sup>6)</sup> Mittelwert aus drei Messungen (auch bei den weiteren Zahlenwerten für  $F$ ).

<sup>7)</sup> 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 Kippchen Apparat entnommen.

Heraeus-Ofen ca. 18 Stunden lang auf  $1250^{\circ}$  erhitzt. Das Schiffchen bestand aus sogenannter Magnesiamasse und das Heizrohr aus Hartporzellan. In den ersten Versuchen wurde das Erhitzen alle 5 Stdn. 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  $\text{TiO}_2$ , 60.0% Ti, für  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , 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  $\text{TiO}_2$ . — 0.1095 g Sbst.: 0.1168 g  $\text{TiO}_2$ .

2. Nach 18-stündigem Erhitzen:

0.1082 g Sbst.: 0.1156 g  $\text{TiO}_2$ . — 0.1015 g Sbst.: 0.1086 g  $\text{TiO}_2$ .

$\text{Ti}_2\text{O}_3$ . Ber. Ti 64.3. Gef. Ti 1. 63.97, 64.07.

» 2. 64.18, 64.27.

Das Oxyd  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  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 Sublimates ( $\text{TiCl}_3$ ) flüssiges Titan-tetrachlorid<sup>1)</sup>.

Magnetische Messung:  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .  $d = 4.52$ ,  $\rho = 1.245$ .

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

Die Magnetonzahl berechnet sich hieraus zu 10.4.

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

|           |                         | Ti-Gehalt | $\chi \cdot 10^{-6}$ |
|-----------|-------------------------|-----------|----------------------|
|           | 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.

<sup>1)</sup> Vergl. die Angaben von O. Ruff über das Suboxyd  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (Z. a. Ch. 82, 393 [1913]). Der einzige Unterschied ist das höhere spezifische Gewicht des Oxydes  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .

## Titan-disulfid

wurde nach der von v. d. Pfordten<sup>1)</sup> beschriebenen Ebelmenschen Methode<sup>2)</sup> aus Titan-tetrachlorid und Schwefelwasserstoff dargestellt. Stark glänzendes, bronzefarbenes Krystallpulver.

0.2466 g Sbst.: 0.1785 g  $\text{TiO}_2$ . — 0.1994 g Sbst.: 0.8237 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{TiS}_2$ . Ber. Ti 42.67, S 57.33.

Gef. » 43.47, » 56.75.

Magnetische Messung:  $\text{TiS}_2$ .  $d = 3.62$ ,  $\varrho = 0.909$ .

| Amp. | F       | F'      | $\chi \cdot 10^{-6}$ |
|------|---------|---------|----------------------|
| 8    | 0.00262 | 0.09214 | 0.56                 |

## Titan-sesquisulfid

durch Glühen des Disulfides im trocknen Wasserstoffstrom gewonnen<sup>3)</sup>, bildet ein schwarzes, glänzendes Pulver; die Krystalle sind wahrscheinlich Pseudomorphosen nach  $\text{TiS}_2$ .

0.1992 g Sbst.: 0.1663 g  $\text{TiO}_2$ . — 0.2033 g Sbst.: 0.1701 g  $\text{TiO}_2$ . — 0.2024 g Sbst.: 0.7450 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.2002 g Sbst.: 0.7370 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{Ti}_2\text{S}_3$ . Ber. Ti 50.00, S 50.00.

Gef. » 50.13, 50.24, » 50.57, 50.37.

Magnetische Messung:  $\text{Ti}_2\text{S}_3$ .  $d = 3.55$ ,  $\varrho = 0.750$ .

| 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.

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

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

Titantrichlorid:  $\varrho = 0.399$ .

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

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

<sup>1)</sup> A. 234, 279.

<sup>2)</sup> A. ch. [3] 33, 34 ff.

<sup>3)</sup> v. d. Pfordten, a. a. O.