Die Bildungswärme von Titandioxyd.

Von

W. G. Mixter.[1]

Im Jahre 1900 bestimmte ich die Bildungswärme von Titandioxyd nach dem Natriumperoxydverfahren, wobei sich der Wert von 215600 cal. ergab.[2] In einer Mitteilung,[3] die kurz nach der meinigen erschien, gaben Weiss und Kaiser die Ergebnisse an, welche sie beim Verbrennen von Titan in Sauerstoff erhalten hatten. Das Mittel ihrer Versuche ist 97772 cal. für die Bildungswärme von Titandioxyd; ihr Wert ist also mehr als 50 % niedriger als der hier gefundene. Dieser große Unterschied veranlaßte mich, die Verbrennung von Titan in Sauerstoff zu messen.

Ein vorläufiger Versuch zeigte, daß ein Platingefäß nicht zur Aufnahme des Metalles in der Bombe dienen konnte, da die Verbrennungswärme das Platin schmilzt. Überdies schien es am besten, die Titanteilchen möglichst zu verteilen, um vollständige Oxydation zu bewirken. Um diese Absicht zu erreichen, benutzte ich die folgende Methode. Eine gewogene Menge von Baumwolle wurde in den halbkugelförmigen Bodenraum einer silbernen Bombe von 100 ccm Inhalt gebracht, und das Titan in Körnern oder in Pulverform über die Baumwolle verteilt. Die Entzündung erfolgte durch einen Baumwollfaden, der von einem dünnen, die Elektroden der Bombe verbindenden Draht herabhing. Die Baumwolle verbrannte sogleich und verteilte und entzündete das Metall. Nach der Verbrennung fand sich das Titanoxyd meist in Form einer Kugel, die im Boden der Bombe steckte. Es war weiß an der Außenseite, aber dunkel und kristallisiert an der geborstenen Oberfläche. In allen Fällen war die große Kugel hohl, was auf eine schwache Dissoziation des Oxyds bei plötzlichem Abfall des Gasdruckes infolge der Abkühlung hindeutet. Das Titan bei den Versuchen 1—5 stammte von dem-

---

[1] Aus dem Amer. Journ. Sci. (Sill.) ins Deutsche übertragen von I. Koppel-Berlin.

[2] *Amer. Journ. Sci.* (*Sill.*) 32, 393.

[3] *Z. anorg. Chem.* 65, 397.

selben pulverförmigen Metall, das 2 Jahre vorher benutzt worden war. Es wurde wieder im Achatmörser zerrieben und durch ein Sieb in zwei Teile getrennt, von denen der eine aus Körnchen von 1 mm und darunter im Durchmesser bestand und der andere aus Pulver. Das gröbere Material benutzte man bei den ersten drei, das feinere beim vierten und fünften Versuch. Es ist in der früheren Arbeit gezeigt worden, daß das Metall völlig rein war. Die niedrigen kalorimetrischen Resultate mit der gepulverten Probe ließen abermals die Frage nach der Reinheit auftreten, und deswegen wurde es analysiert. Nach der Pyrosulfatmethode gaben 0.4765 g des Pulvers 97.2 %, und nach dem Lösen in Chlorwasserstoffsäure und Fällen mit Ammoniak gaben 0.2025 g 96.4 % Titan. Das Mittel ist 96.8 %. Wahrscheinlich hatte sich das Pulver oxydiert. Für den sechsten und siebenten Versuch wurde ein anderes Titanstück von der früheren benutzten Probe abgebrochen, und von diesem nur der gröbere Teil verwendet. Es löste sich zu langsam in Chlorwasserstoffsäure, so daß man es mit Pyrosulfat schmolz. 0.3109 g gaben 100.1 % Titan.

Bei den ersten fünf Versuchen wurde das ganze Oxyd aus der Bombe gesammelt und gewaschen, um eine geringe vorhandene Menge von Silbernitrat zu entfernen. Dann wurde es getrocknet, gewogen und in geschmolzenem Kaliumpyrosulfat gelöst; aus der Schmelze erhielt man Titandioxyd in der gewöhnlichen Weise. Die Menge dieses Titandioxyds, vermindert um die angewandte Oxydmenge, war die zur vollständigen Oxydation des Oxyds erforderliche Menge Sauerstoff. Beim sechsten und siebenten Versuch benutzte man ein besseres Verfahren. Eine gewogene Menge des feingepulverten Oxyds aus der Bombe wurde erhitzt, bis keine Zunahme im Gewicht mehr stattfand und die Farbe von Braun in Weiß übergegangen war.

Um die Wärmetönung bei der Vereinigung von 32 g Sauerstoff mit Titan in demselben Verhältnis wie bei der Verbrennung in der Bombe zu finden, führt man folgende Rechnung aus.

Es sei

m_1 = Menge des Titans in der Bombe;

m_2 = Menge des Titanoxyds, das der Bombe entnommen wurde;

m_3 = Menge des Sauerstoffs, die von m_2 bei der vollständigen Umwandlung in TiO_2 aufgenommen wird;

x = Menge des Titans in m_2;

y = Gesamtmenge des in der Bombe aufgenommenen Sauerstoffs.

Dann ist $x = (m_2 + m_3) \cdot \frac{48.1}{80.1}$,

$$y = m_1 \cdot \frac{m_2}{x} - m_1.$$

Ferner sei h die gefundene Wärmemenge, vermindert um die Verbrennungswärme der Baumwolle, dann ist $h/y \cdot 32$ die Wärmetönung bei der Verbindung von 32 g Sauerstoff mit Titan unter den Bedingungen des Versuchs.

Bei der Berechnung der Wärmetönung von 32 g Sauerstoff bei den Versuchen 4 und 5 wird m_1 mit 0.968 multipliziert, da das benutzte Metallpulver 96.8 % Titan enthielt.

Die Tabelle enthält die Versuchsdaten und die daraus abgeleiteten Zahlen.

(Siehe Tabelle, S. 125.)

Die Wärmetönungen bei den Vereinigungen von 48.1 g Titan mit Sauerstoff in demselben Verhältnis, wie in der Bombe, sind infolge unvollständiger Oxydation niedriger als der Reaktion $Ti + O_2 = TiO_2$ entspricht. Sie beweisen jedoch entscheidend, daß die Verbrennungswärme von Titan größer als 200000 cal. ist. Der Mittelwert aller Ergebnisse für die Wärmetönung bei Verbindung von 32 g Sauerstoff mit Titan beträgt 218500 cal. Schließt man die Versuche 4 und 5 mit feingepulvertem Metall von nicht genau bekannter Zusammensetzung aus, so wird das Mittel 218000 cal. Die beiden letzten Resultate sind als die besten zu betrachten, da größere Metallmengen zur Anwendung kamen und das Verfahren zur Bestimmung der für vollständige Oxydation erforderlichen Sauerstoffmengen genauer war, als bei den anderen Bestimmungen. Die beiden letzten Versuche geben $Ti + O_2 = TiO_2$ (kristallisiert) + 218400 cal. Dies ist 1.1 % höher als ich vor 2 Jahren nach dem Natriumsuperoxydverfahren fand, das für die Bildungswärme des amorphen Titandioxyds 215600 cal. geliefert hatte.

Notiz über die freiwillige Oxydation von Titan in der Luft.

Das auf Seite 123 erwähnte gepulverte Titan enthielt nicht über 97 % Metall. Eine andere Probe von einem Stück reinem Titan wurde von Zeit zu Zeit in einer Achatreibschale gepulvert, dann ließ man 2.028 g 4 Monate lang in einem kleinen, lose verschlossenen Fläschchen stehen. Am Ende dieser Zeit war das Gewicht

	1	2	3	4	5	6	7
Titan (m_1)	1.0374	1.0039	1.1056	1.0000	1.0294	1.5378	1.5605 g
Baumwolle	0.1126	0.1283	0.0658	0.0714	0.0858	0.0905	0.0792
Wasserwert des Systemes	1356	1362	1429	1385	1374	2762	2795
Temperaturintervall	3.748°	3.587°	3.611°	3.267°	3.446°	2.473°	2.486°
Wärmetönung	5082 cal.	4886 cal.	5160 cal.	4525 cal.	4735 cal.	6830 cal.	6948 cal.
Wärmetönung der Baumwolle	456 cal.	519 cal.	266 cal.	288 cal.	347 cal.	403 cal.	320 cal.
Wärmetönung von Titan und Sauerstoff (h)	4626 cal.	4367 cal.	4894 cal.	4237 cal.	4388 cal.	6427 cal.	6628 cal.
Wärmetönung von 48.1 g Ti = $\frac{h}{m_1}$ 48.1	214.500 cal.	209.200 cal.	212.900 cal.	203.800 cal.	204.500 cal.	201.000 cal.	204.300 cal.
Menge d. Verbrennungsproduktes (m_2)	1.6024	1.3363	1.7168	1.5118	1.5902	0.6681	0.6219 g
Von m_2 aufgenommene Menge Sauerstoff (m_3)	0.0077	0.0196	0.0187	0.0286	0.0243	0.0224	0.0165
Für TiO_2 erforderliche Sauerstoffmenge $TiO_2 = m_1 \frac{32}{48.1}$	0.6902	0.6679	0.7357	—	—	1.0231	1.0382
Gesamte in der Bombe gebundene Sauerstoffmenge (y)	0.6823	0.6438	0.7157	0.6139	0.6379	0.9400	0.9710
Wärmetönung von 32 g Sauerstoff O = $\frac{h}{y}$ 32	217.000 cal.	217.100 cal.	218.800 cal.	220.400 cal.	220.100 cal.	218.800 cal.	218.400 cal.

unverändert. Die Analysen wurden folgendermaßen ausgeführt. 0.3067 g löste man in einem Becher in Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure und verdampfte die Lösung zur Trocknis. Dann löste man den Rückstand in Chlorwasserstoffsäure, wobei kein Rest blieb. Schließlich fällte man die Titansäure mit Ammoniak und wusch, glühte und wog sie mit den üblichen Vorsichtsmaßregeln. Eine andere Portion von 0.3119 g löste man in einer Platinschale in heißer konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure. Es fand vollständige Auflösung statt, und im übrigen erfolgte die Analyse in der beschriebenen Weise. Es ergaben sich die Werte 96.6 % und 97.1 % Titan.

Die Differenz von 3 % Sauerstoff entspricht 7.5 % Dioxyd oder 12 % Titanmonoxyd in den analysierten Pulvern. Da nur saubere Stücke von reinem Metall zerkleinert worden waren, so ist zu schließen, daß das Titan sich an der Luft oberflächlich oxydiert. Da das Metall keine Gewichtszunahme zeigt, so bildet das Oxyd mit der Zeit eine schützende Haut. Die einzige Feststellung, die ich in der Literatur über diese Frage gefunden habe, findet sich in Abeggs Handbuch, Bd. III, 2, S. 407, wo angegeben ist, daß Schneider beim 15stündigen Erhitzen von Titan auf 100—120° eine Gewichtszunahme von 0.06 % fand.

New Haven, U. S. A., The Sheffild Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. November 1911.