Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in dünnen, centimeterlangen, weissen Nadeln, die bei 181—182° schmelzen.

0.2067 g Sbst.: 0.3775 g CO₂, 0.0449 g H₂O. — 0.2872 g Sbst.: 0.2547 g AgCl.

C₁₄H₉Br₂. Ber. C 50.00, H 2.40, Br 47.60.

Gef. » 49.81, » 2.43, » 47.14.

Das 9.10-Dibromphenanthren löst sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Benzol und Chloroform, weniger leicht in Methyl- und Aethyl-Alkohol, sowie in Eisessig. Beim Erhitzen mit Chromsäure in Eisessiglösung wird es fast vollständig verbrannt, und es resultirt nur eine sehr geringe Menge Phenanthrenchinon.

Stuttgart. Technische Hochschule.

677. Arthur Stähler: Zur Kenntniss des Titans. Hydrate der Titantrihalogenide.

[I. Mittheilung aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. November 1904.)

Das Titan ähnelt in seinen dreiwerthigen Verbindungen dem Vanadin und Chrom. Es konnte daher beim Vanadin- bzw. Titan-Trichlorid das Bestehen einer ähnlichen Isomerie vermuthet werden, wie sie zwischen dem violetten (graublauen) und grünen Chromtrichlorid, CrCl₃.6H₂O, besteht und für deren Erklärung Werner¹⁾ vor einigen Jahren den Begriff der »Hydratisomerie« eingeführt hat. Eine Untersuchung der Hydrate der Titantrihalogenverbindungen bot daher einiges Interesse.

Im Jahre 1846²⁾ erhielt Ebelman durch Reduction des Titan-tetrachlorids, TiCl₄, das wasserfreie, violette Trichlorid, TiCl₃. 30 Jahre später³⁾ isolirte Glatzel aus der salzsauren Lösung des Titans einen grünen Körper, dem er die Formel TiCl₃.4H₂O gab. Von der Pfordten⁴⁾ theilte im Jahre 1886 unter anderem mit, dass die Lösungen des Titantrichlorids violett oder grün gefärbt wären, ohne indess reine Verbindungen zu isoliren. Vor fünf⁵⁾ Jahren endlich hat Polidori ein violettes Salz TiCl₃.6H₂O durch elektrolytische Reduction des Tetrachlorids erhalten; zugleich äusserte er die Ansicht, dass die Glatzel'sche Verbindung nicht einheitlich gewesen wäre.

¹⁾ Werner und Gubser, diese Berichte 34, 1579 [1901].

²⁾ Jahr.-Ber. 1847/48, S. 402.

³⁾ Diese Berichte 9, 1829 [1876].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 237, 217 [1886].

⁵⁾ Z. anorg. Chem. 19, 306 [1899].

Bei der Unsicherheit der Glatzel'schen Angaben schien es mir zunächst von Interesse, die Frage der Existenz grüner Titanverbindungen von neuem aufzunehmen. Trotz zahlreicher Versuche konnte ich nun auf dem von Glatzel angegebenen Wege kein grünes Chlorid erhalten. Ich halte daher die Bedenken Polidori's betreffs der Angaben jenes Forschers für berechtigt. Weiter machte ich dann die Beobachtung, dass die concentrirte Lösung des violetten Trichlorids durch Alkohol und Chlorwasserstoff grün und dickflüssig wurde. Auch diese Flüssigkeit gab keine Krystalle eines grünen Hydrates. Dagegen konnten daraus nach Zusatz von Rubidium- oder Caesium-Chlorid ziemlich luftbeständige grüne Doppelsalze isolirt werden, welche die Zusammensetzung $\text{TiCl}_3\text{Cs}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{TiCl}_3\text{Rb}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ zeigten. Sie gehören einer Körperklasse an, die zuerst von Neumann¹⁾ beim Chromchlorid beobachtet worden ist. Sie schieden sich nur aus der heissen Lösung in reinem Zustande ab und waren gegen Wasser unbeständig, mit dem sie eine violette Lösung gaben. Aehnlich verhielten sich die Chromchloridsalze Neumann's, nur mit dem Unterschiede, dass diese von violetter Farbe waren und sich in Wasser mit grüner Farbe lösten. Nach Werner (l. c.) haben sie die Structur $\left(\text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_3 \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix}\right) \text{Rb}_2$.

Ausser dieser Reihe bildet nun das Chromchlorid noch eine zweite, zuerst von Wells und Boltwood²⁾ beschriebene Art von grünen Doppelsalzen, die in der Kälte entstehen und in Wasser unverändert löslich sind. In diesen ist nach Werner (l. cit.) der Hydratcomplex des grünen Chromchlorids anzunehmen, ausgedrückt durch die Formeln:

Grüne Titansalze von diesem Typus habe ich nicht erhalten. Dagegen scheinen violette Titansalze dieser Art zu existiren. Wenigstens erhielt ich aus dem violetten Titanchlorid durch Caesiumchlorid in der Kälte ein den Krystallen nach einheitliches violettes Doppelsalz, das ungefähr die Zusammensetzung $\text{TiCl}_3\text{Cs}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hatte, sich aber leider nicht ganz rein isoliren liess.

Der merkwürdige Gegensatz, der in den Färbungen der oben beschriebenen Doppelsalze zwischen dem Chrom- und Titan-Chlorid besteht, veranlasste mich ferner, die fällbare Chlormenge, sowie die Gefrierpunktserniedrigung zu bestimmen, um zu sehen, welchem der beiden Chromchloridhydrate das violette Titanchlorid in Bezug auf

¹⁾ Ann. d. Chem. 244, 323.

²⁾ Z. anorg. Chem. 10, 181.

seine Dissociation entspräche. In beiden Fällen zeigte sich grosse Uebereinstimmung mit dem violetten Chromchlorid.

Die folgende Tabelle gibt eine vergleichende Zusammenstellung der aus den Gefrierpunktserniedrigungen berechneten Molekulargewichte des grünen und violetten Chromchlorids¹⁾, des grünen Vanadinchlorids²⁾, sowie des violetten Titanchlorids.

		Mol.-Gew. ($T=19$)	ber.
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	grün	108—119	266
„	graublau	61—81	266
$\text{VdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	grün	53—59	265
$\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	violet	68—73	262

Die Analogie der letzten drei Verbindungen ist ersichtlich. Das selbe ergab sich in Beziehung auf die fällbare Chlormenge, die mittelst Thallosulfat unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Löslichkeit des Thallochlorids bestimmt wurde. Es wurde das gesammte berechnete Chlor direct ausgefällt. Weinland und Koch³⁾ haben neuerdings gezeigt, dass ein Säurezusatz die Menge des gefällten Chlors im grünen Chromchlorid wesentlich beeinflusst. Auch beim Titanchlorid setzte Gegenwart von Schwefelsäure die gefällte Chlormenge nachweisbar herab; indess scheint dies im vorliegenden Falle durch die grössere Löslichkeit des Thallochlorids in verdünnter Schwefelsäure verursacht zu sein.

Zum Schluss habe ich die bisher unbekannten Hydrate des Titantribromids und Titantrijodids durch elektrolytische Reduction des Tetra- bromids bezw. Tetrajodids dargestellt. Diese Salze hatten analog dem Chloride die Zusammensetzung $\text{TiBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bezw. $\text{TiJ}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und waren violett gefärbt. Beide Salze zeigten eine geringere Beständigkeit als das Chlorid. Während aber das Bromid im Vacuum auch bei tagelangem Aufbewahren nur geringen Gewichtsverlust erlitt, veränderte sich das Jodid schon nach kurzer Zeit, indem es sich unter Antritt von Wasser und Jodwasserstoff vollkommen grün färbte. Die Hoffnung, nunmehr ein einheitliches grünes Trijodidhydrat erhalten zu haben, bewahrheitete sich indess nicht, da das entstandene Product keine ganzzahligen Atomverhältnisse aufwies.

Experimentelles.

1. Titan-trichlor-hexahydrat, $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Die Darstellung dieses Salzes erfolgte nach den Angaben von Polidori. Die Analyse bestätigte obige Zusammensetzung.

¹⁾ Marchetti, Gazz. chim. 22, 375 [1892]; Werner und Gubser, diese Berichte 34, 1579 [1901].

²⁾ Piccini und Brizzi, Z. anorg. Chem. 21, 394.

³⁾ Z. anorg. Chem. 39, 296 [1904].

0.1050 g Sbst.: 0.0318 g TiO_2 , 0.1720 g AgCl . — 0.1288 g Sbst.: 0.0404 g TiO_2 , 0.2104 g AgCl .

$\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ti 18.3, Cl 40.6.
Gef. » 18.2, 18.8, » 40.5, 40.4

Gefrierpunktserniedrigung nach Beckmann in Wasser ($\Gamma = 19$).

g $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 10 g H_2O	Δt	Mol.-Gew.
0.0589 g	0.165°	67.8
0.1657 »	0.425°	74.1
0.5493 »	1.395°	74.8
0.7659 »	2.005°	72.6

Bestimmung der fällbaren Chlormenge ($t = 25^\circ$). Je 0.09026 g Substanz wurden zu 5 ccm Wasser aufgefüllt; dann 10 ccm Thallosulfatlösung 4 proc.) hinzugesetzt und mit Wasser auf 20 ccm aufgefüllt. Das gefällte Thallochlorid wurde sofort im Gooch-Tiegel abfiltrirt und mit Alkohol nachgewaschen. Bei den beiden letzten Bestimmungen wurde vor der Fällung Schwefelsäure zugesetzt; auch hier betrug das Gesamtvolumen 20 ccm.

$\frac{n}{1}\text{-H}_2\text{SO}_4$	TiCl gef.	Chlor in Procenten
0.0 ccm	0.1890 g	31.0 pCt.
0.0 »	0.1885 »	30.9 »
0.0 »	0.1856 »	30.4 »
1.0 »	0.1799 »	29.5 »
5.0 »	0.1733 »	28.4 »

Durch eine Löslichkeitsbestimmung habe ich festgestellt, dass 20 ccm einer bei 25° gesättigten Thallochloridlösung 0.0735 g TiCl enthalten. Dieser Betrag wäre ungefähr bei obiger Fällung verloren gegangen; es würde sich also in Wirklichkeit ergeben:

$$0.1890 + 0.0735 = 0.2625 \text{ g TiCl,}$$

was einem Chlorgehalt von ca. 43 pCt. entsprechen würde, während 40.6 pCt. berechnet ist. Die Uebereinstimmung ist in Anbetracht der Versuchsfehler genügend.

2. Grünes Rubidium-titan-chlorid, $\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{RbCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3 g Titantrichlorid und 2 g Rubidiumchlorid wurden in wenig Wasser gelöst und auf dem Wasserbade unter Einleiten von Chlorkwasserstoff eingedampft. Es fiel bald ein grünes, feinkrystallinisches Salz aus; die darüber stehende Flüssigkeit blieb blau gefärbt. Das Salz wurde durch Platinschwamm abfiltrirt, mit wenig alkoholischer Salzsäure gewaschen und auf Thon über Natronkalk im Vacuum getrocknet.

Zur Analyse wurde in Wasser gelöst, mit wenig Salpetersäure entfärbt und das Titan durch Ammoniak als Titansäure abgeschieden. Im Filtrate wurden in aliquoten Theilen das Chlor als Chlorsilber, das Rubidium als Rubidiumchlorid bestimmt. Das Wasser wurde durch Glühen im Bleichchromatrohr ausgetrieben und im gewogenen Chlorcalciumrohr gesammelt.

0.4992 g Sbst.: 0.1024 g TiO_2 . — 0.1996 ($= \frac{2}{5}$) g Sbst.: 0.3404 g AgCl . — 0.1996 g Sbst.: 0.1150 g RbCl . — 0.3420 g Sbst.: 0.0146 g H_2O .

$\text{TiCl}_3\text{Rb}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ti 11.6, Cl 42.8, Rb 41.2, H_2O 4.4.
Gef. » 12.3, » 42.2, » 40.7, » 4.3.

Das Salz löste sich in Wasser mit violetter Farbe. Auch an der Luft färbte es sich nach einiger Zeit violett und wurde schliesslich durch Oxydation weiss. Beim Erhitzen im Röhrchen wurden Wasser und Salzsäure abgegeben.

3. Grünes Caesiumsalz, $\text{TiCl}_5\text{Cs}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Dieses Salz wurde entweder analog dem Rubidiumsals oder auf folgende Weise erhalten. Zu der filtrirten Lösung von 2 g Cäsiumchlorid und 4 g Titanchlorid in 8 g Wasser wurde allmählich alkoholische Salzsäure gefügt und, sobald sich die Bildung eines bläulich-weissen Niederschlages ankündigte, zum Sieden erhitzt. Das schwerlösliche Caesiumsalz fiel sofort als ein grünes, grobkristallinisches Pulver aus und wurde wie das Rubidiumsals weiter behandelt.

0.1802 g Sbst.: 0.0280 g TiO_2 , 18.04 ccm $\frac{1}{10}\text{-AgNO}_3$, 0.1186 g CsCl .

$\text{TiCl}_5\text{Cs}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ti 9.45, Cl 34.81, Cs 52.25.
Gef. » 9.33, » 35.49, » 51.96.

4. Titan-tribrom-hexahydrat, $\text{TiBr}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Titantetrabromid, das durch Ueberleiten von Brom über rothglühendes Titancarbid gewonnen worden war, wurde in 20-procentiger Bromwasserstoffsäure gelöst und unter Anwendung eines Diaphragmas mit Kohle- oder Platin-Elektroden vier Stunden an der Kathode von 1—2 Accumulatoren reducirt. Als Anodenflüssigkeit diente 30-procentige Bromwasserstoffsäure. Sobald die Flüssigkeit dunkelviolett geworden war und mit Ammoniak einen rein schwarzblauen Niederschlag lieferte, wurde der Strom unterbrochen, die Lösung durch Asbest filtrirt und eventuell im Vacuum eingeeengt. Durch Einleiten von Bromwasserstoffgas fiel bei starker Abkühlung das Tribromhexahydrat als violetter Krystallbrei aus, der durch Platinschwamm abfiltrirt und auf Thon über Natronkalk getrocknet wurde.

0.1676 g Sbst.: 0.0338 g TiO_2 . — 0.1676 g Sbst.: 0.2370 g AgBr . — 0.3468 g Sbst.: 0.0704 g TiO_2 . — 0.2841 g Sbst.: 0.0788 g H_2O .

$\text{TiBr}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ti 12.15, Br 60.6, H_2O 27.25.
Gef. » 12.1, 12.2, » 60.2, » 27.74.

Das Salz ähnelte in seinem Verhalten dem Chlorid; nur zeigte es eine grössere Unbeständigkeit.

Im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk betrug der Gewichtsverlust:

0.4657 g Sbst. (3 Stdn. getrocknet):

6.2 mg	nach 16 Stunden
8.4 »	» 40 »
10.2 »	» 88 »

Die Substanz behielt aber vollkommen die violette Farbe. An der Luft zerfloss das Salz bald zu einer braunen, stark rauchenden Flüssigkeit.

5. Titan-trijod-hexahydrat, $\text{TiJ}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Zur Darstellung dieser Verbindung empfiehlt es sich nicht, von dem schwer zugänglichen Tetrajodid auszugehen. Bequemer ist folgender Weg. Kalt gefälltes und sorgfältig gewaschenes Titanhydroxyd wird in concentrirter Jodwasserstoffsäure gelöst und die Lösung durch Asbest filtrirt. Dann wird, wie beim Bromid elektrolytisch reducirt und im Vacuum eingeengt. Durch Einleiten von Jodwasserstoff wird das Trijodhydrat als ein äusserst zersetzliches, krystallinisches, violettes Salz gewonnen. Nach zweimaligem Lösen und Fällern mit Jodwasserstoff gab die Analyse folgende Werthe:

I. Sofort nach dem Aufstreichen auf Thon: 1.3148 g Sbst.: 0.2005 g TiO_2 . — 0.2630 g Sbst.: 0.3323 g AgJ.

II. Eine Stunde über Natronkalk getrocknet: 0.4460 g Sbst.: 0.0674 g TiO_2 .

III. Zwei Stunden über Natronkalk: 0.7320 g Sbst.: 0.1115 g TiO_2 0.9294 g AgJ.

IV. Zwei Stunden über Natronkalk und Schwefelsäure: 0.3144 g Sbst.: 0.0506 g TiO_2 , 0.4106 g AgJ.

$\text{TiJ}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ti 8.96,

J 71.0.

Gef. » 9.15, 9.08, 9.15, 9.67, » 68.4, —, 68.6, 70.67.

Bei weiterem Aufbewahren im Exsiccator über Natronkalk trat tiefergehende Zersetzung ein.

I. 6 Stunden; Farbe theilweise grün: 0.4491 g Sbst.: 0.0838 g TiO_2 = 11.2 pCt. Ti. — 0.1796 g Sbst.: 0.2104 g AgJ = 63.3 pCt. J.

II. 20 Stunden; Farbe vollständig grün: 0.2733 g Sbst.: 0.0680 g TiO_2 = 14.94 pCt. Ti. — 0.1118 g Sbst.: 0.1182 g AgJ = 58.4 pCt. J.

An der Luft zerfloss die Substanz schon nach wenigen Augenblicken zu einer stark rauchenden, braunen Flüssigkeit.