Über die Umwandlung der Trichloride von Chrom und Titan in wässriger Lösung.

Von

ADOLF HEYDWEILLER.

Gelegentlich der Untersuchung physikalischer Eigenschaften der Trichloride von Chrom und Titan im Wasser habe ich auch einige Beobachtungen über den zeitlichen Verlauf der Umwandlung dieser Salze angestellt, die einiges Interesse haben dürften, die am Chromtrichlorid als Ergänzung der umfassenderen Untersuchungen von BAKHUIS-ROOZEBOOM und OLIE.¹

1. Chromtrichlorid.

Vom Chromtrichlorid sind drei verschiedene Hydrate von der Formel $\text{CrCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ bekannt, zwei grüne und ein graublaues (in Lösung violett), die sich nach A. WERNER² durch die Wertigkeit und Konstitution des Kations unterscheiden, und zwar ist nach ihm die letztere für das

Bei Auflösung eines grünen Salzes in Wasser erfolgt eine allmähliche Umwandlung in das violette Salz, die in konzentrierteren Lösungen nur teilweise in verdünnteren aber nahe vollständig verläuft, nach OLIE schon bei einem Gehalt von 20 % des Hydrats. Meine Beobachtungen beziehen sich auf den letzteren Fall (meine konzentrierteste Lösung enthielt 20.4 % des Hexahydrats) und sie schließen sich also ergänzend an die Beobachtungen von OLIE an.

¹ H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM und J. OLIE jr., *Verst. K. Ak. von Wet.* 14 (1904), 10—14. — J. OLIE, *Z. anorg. Chem.* 51 (1906), 49.

² A. WERNER, *Neuere Anschauungen*, 2. Aufl., S. 267, (1909).

Mit der Umwandlung ändern sich die sämtlichen physikalischen Eigenschaften der Lösung¹, besonders stark die elektrische Leitfähigkeit, aber auch in merklicher Weise, Dichte, Lichtbrechung, Dispersion usw., und der zeitliche Verlauf der Umwandlung läßt sich durch Beobachtung dieser Eigenschaften bequem verfolgen. Ich teile hier die auf elektrische Leitfähigkeit und Dichte bezüglichen Beobachtungen als die vollständigsten mit.

Die Lösungen wurden mit dem ersten grünen Hexahydrat (von Kahlbaum) hergestellt. Die Konzentration von Lösung 1 wurde aus den Gewichtsverhältnissen von Salz und Wasser bei der Herstellung ermittelt, Dichte und Leitvermögen unmittelbar nach der Herstellung dann wieder nach 7, 12 usw. Tagen.

Aus Lösung 1 wurde gleich nach der Herstellung Lösung 3 durch Verdünnen auf die Hälfte erhalten.

Lösung 2 dagegen wurde erst nach 7 Tagen durch Mischung gleicher Volumina von Lösung 1 und 3 hergestellt; hier fehlen also die Anfangsbeobachtungen von Dichte und Leitfähigkeit.

Die Beobachtungen beziehen sich alle auf die Temperatur 18.00°; in der über mehrere Monate sich erstreckenden Zwischenzeit schwankte die Temperatur etwas um diesen Mittelwert.

In die folgenden Tabellen 1—3 sind die ermittelten Werte der Leitfähigkeit K_{18} in $\text{cm}^{-1} \text{ Ohm}^{-1}$ und der um 1 verminderten Dichtewerte $s_{18,18}$ bezogen auf Wasser gleicher Temperatur $\sigma_{18} = s_{18,18} - 1$ eingetragen.

Tabelle 1.

CrCl₃. Lösung 1. $m = 0.853 \text{ Mol/Liter.}$

$$10^3 K_0 = 71.6$$

$$10^2 \sigma_0 = 10.972$$

$$10^3 K_\infty = 99.8$$

$$10^2 \sigma_\infty = 11.440$$

$$a = 0.0495$$

$$b = 0.0462$$

t Tage	beob.	$10^3 K$ ber.	Diff.	beob.	$10^2 \sigma$ ber.	Diff.
0	(47.24)	71.6	—	(10.752)	10.972	—
7	79.85	79.85	±	11.110	11.103	+0.007
12	84.3	84.3	±	11.172	11.172	±
20	89.0	89.3	−0.3	11.254	11.255	−0.001
40	96.0	95.8	+0.2	11.366	11.366	±
61	98.0	98.4	−0.4	11.403	11.412	−0.009
83	99.1	99.3	−0.2	11.432	11.430	+0.002
153	99.7	99.7	±	11.442	11.440	+0.002

¹ Vgl. P. PFEIFFER, *Ber.* **37** (1904), 4255; *Z. anorg. Chem.* **58** (1908), 228.

Tabelle 2.

CrCl₃. Lösung 2. $m = 0.640$ Mol/Liter.

$$\begin{aligned} 10^3 K_0 &= 60.60 \\ 10^3 K_\infty &= 87.50 \\ a &= 0.0702 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 10^2 \sigma_0 &= 8.318 \\ 10^2 \sigma_\infty &= 8.690 \\ b &= 0.0675 \end{aligned}$$

t Tage	beob.	$10^3 K$ ber.	Diff.	beob.	$10^2 \sigma$ ber.	Diff.
0	—	60.60	—	—	8.318	—
7	71.24	71.24	$\pm$	8.458	8.458	$\pm$
12	76.28	76.28	$\pm$	8.521	8.524	-0.003
20	80.90	80.90	$\pm$	8.593	8.593	$\pm$
40	85.96	85.90	$+0.06$	8.665	8.665	$\pm$
61	86.85	87.10	-0.25	8.686	8.684	$+0.002$

Tabelle 3.

CrCl₃. Lösung 3. $m = 0.427$ Mol/Liter.

$$\begin{aligned} 10^3 K_0 &= 42.87 \\ 10^3 K_\infty &= 67.70 \\ a &= 0.1246 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 10^2 \sigma_0 &= 5.333 \\ 10^2 \sigma_\infty &= 5.843 \\ b &= 0.1255 \end{aligned}$$

t Tage	beob.	$10^3 K$ ber.	Diff.	beob.	$10^2 \sigma$ ber.	Diff.
0	42.75	42.87	-0.12	5.533	5.533	$\pm$
7	57.81	57.72	$+0.09$	5.718	5.718	$\pm$
12	62.33	62.27	$+0.06$	5.782	5.775	$+0.007$
20	65.60	65.65	-0.05	5.809	5.818	-0.009
40	67.53	67.52	$+0.01$	5.841	5.841	$\pm$
61	67.67	67.66	$+0.01$			

In allen Fällen nehmen Leitvermögen und Dichte mit der Zeit zu, und die Zunahme läßt sich gut darstellen durch die Reaktionsgleichung

$$(1a) \quad \log n \frac{K_\infty - K_o}{K_\infty - K_t} = a t$$

$$\text{bzw. } (1b) \quad \log n \frac{\sigma_\infty - \sigma_o}{\sigma_\infty - \sigma_t} = b t,$$

worin die Indizes o , t , ∞ die für die Beobachtungszeiten $t = o$, $t = t$ und t sehr groß geltenden Werte bezeichnen, a und b Konstante sind.

Die Werte der Konstanten sind am Kopf der Tabellen angegeben und die hiermit berechneten Werte unter $K_{\text{ber.}}$ und $\sigma_{\text{ber.}}$. Die Abweichungen gegen die beobachteten Werte liegen durchweg innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler mit Ausnahme der Anfangswerte für die Lösung 1, die nach der Beobachtung bedeu-

tend kleiner als nach der Berechnung sind. Das ist aber ohne Zweifel darauf zurückzuführen, daß bei der Auflösung des ersten grünen Salzes zuerst eine — sehr schnell verlaufende — Umwandlung in das zweite grüne Salz eintritt, die augenscheinlich bei der Bestimmung der „Anfangswerte“ von Lösung 3 schon fast vollständig war, und der dann die ungleich viel langsamer sich vollziehende Umwandlung in das violette Salz folgt, auf die sich die Berechnung bezieht. Die berechneten Werte von K_0 und σ_0 beziehen sich danach auf das zweite grüne Salz, die von K_∞ und σ_∞ auf das violette.

Die Gleichungen 1a und 1b sind die einer monomolekularen Reaktion. Daß es sich aber nicht um eine solche handelt, folgt aus der Abnahme der Konstanten a und b mit steigender Konzentration, die in erster Annäherung der Konzentration m umgekehrt proportional ist (vgl. Tabelle 4). Aber auch die Produkte $a \cdot m$ und $b \cdot m$ zeigen noch eine deutliche Abnahme, in demselben Sinn wie a und b , während die Produkte $a \cdot u$ ($1-i$) und $b \cdot m$ ($1-i$) ziemlich unabhängig von der Konzentration sind.

Tabelle 4.

CrCl₃. Lösung 1—3.

m	i	$1-i$	a	$a \cdot m$	$a \cdot m (1-i)$	b	$b \cdot m$	$b \cdot m (1-i)$
0.427	0.593	0.407	0.1246	0.0532	0.0217	0.1255	0.0536	0.0218
0.640	0.557	0.443	0.0702	0.0449	0.0199	0.0675	0.0432	0.0191
0.853	0.494	0.506	0.0495	0.0422	0.0214	0.0462	0.0394	0.0199
Mittel: 0.0210						0.0203		

Dabei bedeutet i den durch das Verhältnis der Äquivalentleitfähigkeit zu der bei unendlicher Verdünnung definierten Dissoziationsgrad für den Anfangszustand, d. h. für das zweite grüne Salz. Die äquivalente Grenzleitfähigkeit für dieses wurde nach einem an anderer Stelle mitgeteilten Verfahren zu 85 bestimmt.

Es sind auch noch einige Beobachtungen an verdünnteren Lösungen von $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{4}$ der Konzentration von Lösung 3 ausgeführt worden, die zur genaueren Bestimmung des Reaktionsverlaufes nicht dicht genug aufeinander folgten, aber doch erkennen lassen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Verdünnung noch weiter wächst.

Das ganze vorbeschriebene Verhalten entspricht nun vollständig dem einer dimolekularen Reaktion bei starkem Überschuß der einen

Komponente¹ und beweist, daß es sich um eine Reaktion zwischen den nicht ionisierten Salz-molekülen und dem Wasser handelt mit der Reaktionskonstanten am ($1-i$) bzw. bm ($1-i$), die wie Tabelle 4 zeigt, im Mittel innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmen.

Die Dichtezunahme und die Beteiligung des Wassers an der Reaktion machen es weiter sehr wahrscheinlich, daß sie in einer Abspaltung von Ionen besteht unter Hydratation der letzteren, die erfahrungsgemäß fast immer mit einer Dichtezunahme verbunden ist.²

Diese Feststellungen sind in guter Übereinstimmung mit den Anschauungen von A. WERNER über die Natur der verschiedenen Modifikationen des Chromtrichloridhexahydrats, die oben erwähnt wurden.

Es sei noch erwähnt, daß nach Auflösen des grünen Chromtribromids im Wasser im Betrage von 1.34 Mol/Liter eine kleine zeitliche Änderung der Leitfähigkeit, aber keine solche der Dichte festgestellt werden konnte; die Reaktionsgeschwindigkeit scheint hier ungleich viel größer als beim Trichlorid zu sein; auch der Farbumschlag ins Violette erfolgt weit schneller.

Bei Lösungen der Dichloride von Be und Ni und der Trichloride von Al und Fe habe ich in vielen (bis zu 9) Monaten keine merkliche Änderung des elektrischen Leitvermögens gefunden.

2. Titantrichlorid.

Dagegen wurden wieder beträchtliche zeitliche Änderungen des elektrischen Leitvermögens beobachtet bei Lösungen, die aus einer konzentrierten von Merck bezogenen Lösung des Titantrichlorids durch Verdünnen erhalten wurden.

Die hier beobachtete Umwandlung ist wesentlich anderer Art, als die vorhergehende. Zwar sind auch vom Hexahydrat des Titantrichlorids zwei durch die Farbe unterschiedene Modifikationen, eine grüne und eine violette, wie beim Chromtrichlorid bekannt, aber die erstere wird als instabil bezeichnet und scheint in wässriger Lösung sehr schnell in die zweite überzugehen. Die Mercksche Lösung war auch intensiv violett, mit einem Stich ins Rötliche, ge-

¹ Vgl. F. W. KÜSTER und A. THIEL, *Lehrb. d. allgem., physik. u. theoret. Chemie*, S. 462, (1913).

² Vgl. A. HEYDWEILLER, *Ann. d. Phys.* **30** (1909), 873; **37** (1912), 739.

Tabelle 5.

Lösung 1.				Lösung 2.				Lösung 3.			
$m = 1.228 \text{ Mol/Liter}$				$m = 0.609 \text{ Mol/Liter}$				$m = 0.297 \text{ Mol/Liter}$			
$10^3 K_0 = 118.9$				$10^3 K_0 = 96.9$				$10^3 K_0 = 58.2$			
$10^3 K_\infty = 220$				$10^3 K_\infty = 175.5$				$10^3 K_\infty = 105.0$			
$a = 0.006$				$a = 0.047$				$a = 0.20$			

Verdünnungsverhältnissen und der Konzentration der Merckschen Ausgangslösung abgeleitet; die letztere wurde durch Analyse zu 2.44_6 Mol./Liter ermittelt, indem das Titan nach Ausfällen mit Ammoniak und Ausglühen als TiO_2 bestimmt wurde.

Auch diese Beobachtungen lassen sich durch die Gleichung 1a (S. 68) darstellen, aber wie die Vergleichung der hiernach berechneten mit den beobachteten Werten zeigt, erheblich weniger gut; die Abweichungen sind größer und namentlich bei der konzentriertesten Lösung 1 wesentlich unregelmäßiger als beim Chromtrichlorid. Der Hauptunterschied gegen das letztere besteht aber darin, daß die Konstante a zwar auch mit steigender Konzentration abnimmt, aber auch nicht annähernd im umgekehrten Verhältnis zur Konzentration. Eher könnte man behaupten, soweit die beschränkte Genauigkeit mit der a aus den Beobachtungen abzuleiten ist, einen Schluß zuläßt, daß a dem Quadrat der Konzentration umgekehrt proportional ist. Dann würde es sich hier um eine trimolekulare Reaktion mit starkem Überwiegen zweier Komponenten handeln. Als zweite dieser Komponenten könnte neben dem Wasser noch die Luft bzw. einer ihrer Bestandteile in Frage kommen. Für die Beteiligung der Luft sprechen folgende Tatsachen.

Die Lösungen wurden in weiten Flaschen aufbewahrt, die nur zum kleineren Teil mit ihnen erfüllt waren und mithin noch einen beträchtlichen Luftinhalt besaßen; sie wurden außerdem öfter — nicht nur für die Leitfähigkeitsmessungen, sondern auch noch für andere Bestimmungen in den Zwischenzeiten — umgegossen und dabei der Luftinhalt der Flaschen erneuert; trotzdem ist der Gang der Beobachtungen um so unregelmäßiger je konzentrierter die Lösung ist, weil um so mehr Luft für die Reaktion erforderlich ist und nicht immer für den regelmäßigen Verlauf zur Verfügung stand. Ferner wurde ein Teil der Lösung 1 kurz nach Herstellung abgetrennt und in engem, gut zugedicktem Reagenzglas mit ganz wenig Luftinhalt aufbewahrt. Während die in der weiten Flasche enthaltene Lösung nach 120 Tagen vollständig entfärbt war, war das mit dem anderen Teil in dem Reagenzglas nach 280 Tagen noch nicht der Fall; vielmehr war bei diesem die Lösung nur im oberen Teil zu $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ klar geworden.

Es handelt sich daher vermutlich bei dieser Reaktion um die Bildung eines Oxychlorids unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes. Dieser Umstand erklärt auch die auftretenden Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Reaktion; denn da der Sauerstoff bei ruhigem Stehen

der Lösungen in den verstöpselten Flaschen zwischen den einzelnen Beobachtungen allmählich verbraucht wurde, war er nicht immer in dem zum regelmäßigen Verlauf erforderlichen Überschuß vorhanden. Am stärksten kam das natürlich bei der konzentriertesten Lösung zur Geltung, bei der daher aus diesem Grunde auch die berechnete Konstante α sicher zu klein ausgefallen ist. Zwischen dem 100. und dem 120. Tage liegt ein verhältnismäßig starker Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit, weil in diesem Zeitraum optische Bestimmungen an der Lösung ausgeführt und der Luftinhalt der Flasche daher öfter gewechselt wurde.

Daß es sich bei der Reaktion nicht wesentlich um Hydrolyse handelt, folgt daraus, daß diese noch nebenher ging, deutlich erkennbar an der Abscheidung festen Titanhydroxyds, aber nur bei den verdünntesten Lösungen (der Lösung 3 und noch verdünnteren) in merklichem Betrage während der Beobachtungszeit. Sie bewirkte noch ein weiteres geringes und gleichförmiges Ansteigen der Leitfähigkeit in dem Maße wie der Niederschlag zunahm nach Ablauf der Hauptreaktion. Bei der Lösung 3 wurde daher an den beobachteten Werten der Leitfähigkeit eine entsprechende Korrektur angebracht (s. Tabelle 5), die bei den konzentrierteren Lösungen zu vernachlässigen war.

Die Reaktion zeigt noch einen weiteren wesentlichen Unterschied gegen die im ersten Teil besprochene insofern, als die starken Änderungen des Leitvermögens hier nicht von entsprechenden Dichteänderungen begleitet sind. Die Dichte bleibt vielmehr während des ganzen Reaktionsverlaufes fast konstant. Daraus in Verbindung mit der Zunahme der Leitfähigkeit läßt sich schließen, daß die letztere entweder darauf beruht, daß vorhandene Ionen durch andere von größerer Beweglichkeit und nahezu gleicher Hydratation ersetzt werden ohne Änderung der Gesamtzahl, oder, was wahrscheinlicher ist, daß im Falle von Neubildung von Ionen, diese nur eine sehr geringe Hydratation besitzen. Als solche kommen hier nur H-Ionen in Betracht, deren Auftreten in der Tat durch die mit an Zeit stark wachsende Azidität der Lösungen jeder Konzentration (auch ohne Abscheidung von Titanhydroxyd) nachweisbar ist.

Da ein vollständig in vier Ionen zerfallenes Mol TiCl_3 einem Liter bei 18° eine Leitfähigkeit von etwa $0.342 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ erteilt, ein Wasserstoff-Ion eine solche von $0.315 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, so würde die Neubildung von einem H-Ion auf 1 Mol ionisierten Titan-

trichlorids eine Vermehrung der Leitfähigkeit im Verhältnis $\frac{342+315}{342} = 1.92$ ungefähr ergeben.

Die bei den Lösungen 1—3 beobachteten maximalen Leitfähigkeiten stehen zu den Anfangsleitfähigkeiten im Verhältnis $\frac{K_{\infty}}{K_0} = 1.88, 1.82, 1.92$ bzw., sind also von dem obigen Verhältnis nicht sehr verschieden.

Rostock, Physik. Institut, November 1914.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. November 1914.