

# Über das Verhalten einiger dem Zinnchlorid analoger Halogenverbindungen der Kohlenstoffgruppe.

Von

W. v. KOWALEVSKY.

Eine Untersuchung der wässerigen Zinnchloridlösung<sup>1</sup> hatte ergeben, daß sich  $\text{SnCl}_4$  mit Wasser zu einem Gleichgewichtszustand zersetzt, in welchem neben den Zersetzungsprodukten beträchtliche Mengen  $\text{SnCl}_4$  unverändert blieben. Gleichzeitig angestellte quantitative Versuche zeigten im Unterschied dazu, daß bei  $\text{SnBr}_4$  und noch mehr  $\text{SnJ}_4$  die Zersetzung erheblich weiter oder nahezu vollständig vor sich ging. Dies entspricht auch vollkommen der verschiedenen Natur der drei Halogene, von denen die Atomaffinität<sup>2</sup> am größten bei Chlor ist und zum Jod abnimmt. Es war nun von Interesse, zu untersuchen, wie die dem Sn entsprechenden Halogenverbindungen sich in Bezug auf ihre Wasserzersetzlichkeit verhielten. Zu diesem Zweck habe ich zunächst einige Messungen mit dem Titan-tetrachlorid angestellt.  $\text{TiCl}_4$  wurde nach PFORDTEN<sup>3</sup> dargestellt, bei 133° fraktioniert und bildete eine farblose Flüssigkeit, welche sich an feuchter Luft zersetzt und mit  $\text{TiO}_2$  überzieht.

Eine Lösung von 10.297 g  $\text{TiCl}_4$  in 100 ccm Wasser = 0.543 n bildet sofort einen voluminösen Niederschlag unter viel heftigerer Reaktion als bei  $\text{SnCl}_4$ . Die spezifische Leitfähigkeit möglichst schnell nach der Mischung betrug bei 18°  $k = 0.306$ .<sup>4</sup> Dieser Niederschlag löst sich bei Zimmertemperatur vollständig auf, ohne daß die Leitfähigkeit sich doch änderte.

---

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 23 (1900), 1.

<sup>2</sup> ABEGG u. BODLÄNDER, Z. anorg. Chem. 20, 453, insbes. 459.

<sup>3</sup> Lieb. Ann. 237 (1887).

<sup>4</sup> In den neuen Kohlrauscheinheiten.

Auch nach 240stündigem Stehen bei Zimmertemperatur blieb die Leitfähigkeit dieselbe. Nach 15 Tagen war eine kleine Trübung entstanden und beim Schütteln der Flüssigkeit bildet sich wieder ein stark voluminöser Niederschlag. Da die Leitfähigkeit abermals ungeändert blieb, so darf man schließen, daß die Titansäure als Niederschlag oder in kolloider Lösung die Leitfähigkeit gleich stark beeinflusst.

Die beobachtete Leitfähigkeit liegt so weit unterhalb der für vollständige Zersetzung zu erwartenden, daß man auf das Vorhandensein eines Gleichgewichtszustandes schließen darf; dies wird bestätigt durch den folgenden Versuch: Die klare Lösung von der Leitfähigkeit  $k = 0.306$  wurde in zugeschmolzenem Rohre bei  $150^{\circ}$  während 10 Stunden erhitzt, wobei sich ein kompakter Niederschlag absetzt. Die spezifische Leitfähigkeit der klaren Flüssigkeit fand sich dann bei  $18^{\circ}$  zu  $k = 0.518$ , was einer  $2.07\ n$  Salzsäure entspricht, während das gesammte gelöste  $\text{TiCl}_4$  eine  $2.17\ n$   $\text{HCl}$  ergeben kann. Die Zersetzung ist demnach durch die Erhitzung erst vollständig geworden. Die Lösung änderte in Berührung mit dem Niederschlag in 48 Stunden ihre Leitfähigkeit nicht; man muß also schließen, daß die Reaktion  $\text{Ti}(\text{OH})_4 + \text{HCl} = \text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$  sehr langsam vor sich geht, wenn wirklich die oben beobachtete Leitfähigkeit  $0.306$  einem Gleichgewichtszustand entsprach. Die Lösung  $0.543\ n$   $\text{TiCl}_4$  (spezifische Leitfähigkeit  $k = 0.306$ ) ergab nach Verdünnung mit Wasser auf das doppelte Volum  $k = 0.175$ , d. h. wie eine  $0.504\ n$   $\text{HCl}$ . Die Lösung ändert ihre Leitfähigkeit bei der gewöhnlichen Temperatur nicht, dagegen bildet sich beim Sieden am Rückflusskühler ein Niederschlag und bei  $18^{\circ}$  findet sich  $k = 0.276$  entsprechend einer  $0.91\ n$   $\text{HCl}$ . Da  $1.08\ n$   $\text{HCl}$  sich bei vollständiger Zersetzung bilden kann, so ist auch hier dieser Endzustand nahezu<sup>1</sup> erreicht. Um den Einfluß eines Säurezusatzes kennen zu lernen, wurde zu  $20.86\ \text{g}$   $\text{TiCl}_4$  so viel  $2.04\ n$   $\text{HCl}$  zugesetzt, daß die Lösung  $200\ \text{ccm}$  einnahm.

Diese Lösung war also  $0.55\ n$   $\text{TiCl}_4$  + ca.  $2.00\ n$   $\text{HCl}$ . Die letztere Zahl ist nur annähernd, da das für die Lösung gebrauchte  $\text{HCl}$ -Volum, welches von der Volumänderung beim Mischen erheblich abhängt, nicht genau bestimmt wurde. Es bildete sich hier beim Mischen wiederum ein starker Niederschlag, der auch beim Stehen

---

<sup>1</sup> Wahrscheinlich vollständig, da die in der Lösung befindliche Titansäure die Leitfähigkeit sicher etwas verringert.

sich wieder auflöste. Innerhalb 240 Stunden blieb die Leitfähigkeit konstant  $k = 0.55$ , was etwa  $2.31\ n\ \text{HCl}$  entspricht. Nach dem Erhitzen im Rohre wird  $k = 0.742$  bei  $18^\circ$  entsprechend  $4.44\ n\ \text{HCl}$ , so daß die Zersetzung wiederum vollständig ist, es hatte sich ebenfalls ein starker Niederschlag abgeschieden. Die unerhitzte Lösung von  $0.55\ n\ \text{TiCl}_4$  mit  $2\ n\ \text{HCl}$  ( $k = 0.55$ ) ergab bei Verdünnen auf das doppelte Volum eine klare Lösung ( $k = 0.398$ ) bei  $18^\circ$ . Nach dem Erhitzen zum Sieden, wobei wieder ein Niederschlag entsteht, ist  $k = 0.416$ , was wiederum völliger Zersetzung entspricht. Auch hier war eine Leitfähigkeitsveränderung mit der Zeit bei Zimmertemperatur nicht wahrnehmbar.

Da bei allen obigen Versuchen eine Wiederherstellung des bei Zimmertemperatur sich aus  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bildenden scheinbaren Gleichgewichtszustandes aus den Zersetzungsprodukten der erhitzten Reaktionsmischungen nicht zu beobachten war, so folgen daraus zwei Möglichkeiten:

1. Die Reaktionsgeschwindigkeit für die Rückbildung von  $\text{TiCl}_4$  aus Titansäure und Salzsäure ist äußerst langsam, so daß sie sich der Beobachtung entzieht; dann muß auch nach bekannten Sätzen der Reaktionskinetik die umgekehrte Reaktion der  $\text{TiCl}_4$ -Zersetzung sehr langsam sein, wenn ein wirklicher Gleichgewichtszustand mit erheblichen Mengen sämtlicher Reaktionsprodukte bestehen soll, wie es die Versuche scheinbar ergaben. Es würde dann weiter folgen, daß der beobachtete Zustand der  $\text{TiCl}_4$ -Lösungen keinesfalls der wirkliche Gleichgewichtszustand sein kann.

2. Es könnte andererseits die beim Erhitzen ausgeschiedene Titansäure durch die Erhitzung in einen veränderten Zustand übergeführt sein, der sie für Reaktion mit der  $\text{HCl}$  nicht mehr befähigt.

Dass nur diese zweite Möglichkeit der Wirklichkeit entspricht, geht sowohl aus den in der Litteratur vorliegenden Angaben über die Titansäuremodifikationen<sup>1</sup> hervor, wie auch andererseits aus der großen Unwahrscheinlichkeit, daß eine Reaktion in wässriger Lösung sich während so großer Zeiträume unmerklich langsam vollziehen sollte. Wir dürfen also, wie früher bei den  $\text{SnCl}_4$ -Lösungen, so hier die  $\text{TiCl}_4$ -Lösungen als Gleichgewichte zwischen  $\text{TiCl}_4$  einerseits und, wenigstens im wesentlichen, Titansäure und Salzsäure andererseits ansprechen. Es blieb noch zu prüfen, ob etwa eine komplexe Titanchlorwasserstoffsäure sich bildet, wie sich sowohl aus der Analogie

---

<sup>1</sup> Siehe DAMMER, Handbuch B. II, 1. S. 570 ff.

mit den Zinnverbindungen wie mit den Fluortitanaten und schließlich aus der Existenz von Doppelverbindungen von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{TiCl}_4$  (ROSE)<sup>1</sup> vermuten läßt. Da eine solche Säure zweifellos nach der Gleichung  $\text{H}_2\text{TiCl}_6 \rightleftharpoons \text{TiCl}_4 + 2\text{HCl}$  dissoziiert, so ist es wichtig, die  $\text{HCl}$ -Konzentration möglichst hoch zu wählen, um eine erhebliche Komplexbildung zu erzwingen.

Eine Salzsäure  $D = 1.19$ ,  $k = 0.523 = \text{ca. } 13 \text{ } n$  wurde angewandt, um  $14.17 \text{ g TiCl}_4$  auf  $100 \text{ ccm}$  zu verdünnen ( $= 0.775 \text{ } n \text{ TiCl}_4$ ). Die Leitfähigkeit der Lösung fand sich zu  $k = 0.432$ , also eine erhebliche Verringerung (etwa  $20 \%$ ) reiner Salzsäure. Ein bündiger Schluß auf eine Verminderung der die Leitfähigkeit bedingenden Ionen durch Komplexbildung läßt sich allerdings nicht ziehen, da die angewandte Salzsäure bereits jenseits des Leitfähigkeitsmaximums sich befindet. Daß sich aber eine neue Verbindung bildet, die natürlich nur eine Komplexsäure sein kann, ergibt sich mit Sicherheit daraus, daß die Mischung der farblosen Salzsäure und des farblosen  $\text{TiCl}_4$  eine erhebliche Gelbfärbung hervorbringt. Die Leitfähigkeit dieser Lösung erwies sich sowohl bei Zimmertemperatur als nach 10stündigem Erhitzen in zugeschmolzenem Rohre ( $150^\circ$  bis  $200^\circ$ ) unveränderlich, auch schied sich kein Niederschlag aus. Verdünnung mit Wasser auf das doppelte Volum erhöhte die Leitfähigkeit auf  $k = 0.637$ ; auch diese Lösung wurde durch Erhitzen nicht verändert. Die gelbe Farbe verschwindet bei dieser Verdünnung, ein Zeichen, daß der Komplex nur in sehr konzentrierter  $\text{HCl}$  besteht. Bei weiterer Verdünnung auf das vierfache Volum der ursprünglichen Lösung nahm die Leitfähigkeit auf  $k = 0.617$  ab; sie ist auch hier noch erheblich größer, als in unverdünnter Lösung ( $k = 0.432$ ). Da das Maximum der Leitfähigkeit reiner Salzsäure (ohne  $\text{TiCl}_4$ ) bei etwa  $k = 0.76$  bei  $6.0 \text{ } n$  liegt, und unsere ursprüngliche Lösung nach vierfacher Verdünnung höchstens  $13/4 \text{ } n \text{ HCl}$  (aus Salzsäure) +  $3.1/4 \text{ } n \text{ HCl}$  (aus  $\text{TiCl}_4$ ), also im ganzen  $\text{ca. } 4 \text{ } n \text{ HCl}$  sein konnte und eine  $4 \text{ } n \text{ HCl}$  etwa  $k = 0.71$  besitzt, während in Wirklichkeit  $k = 0.617$  sich ergab, so ist diese Differenz ein Beweis dafür, daß die Zersetzung des  $\text{TiCl}_4$  noch unvollständig gewesen sein muß.

Diese Erscheinungen erinnern lebhaft an die Beobachtungen, die ich<sup>2</sup> beim Verdünnen von  $\text{SnCl}_4$ -haltiger konzentrierter Kochsalzlösung bezüglich der Leitfähigkeitszunahme beschrieben habe;

<sup>1</sup> Siehe DAMMER, l. c. S. 587.

<sup>2</sup> l. c. S. 14.

obwohl dieselben hier lediglich dem bekannten Leitfähigkeitsmaximum der Salzsäure zuzuschreiben sein könnten.

Es wurde deshalb nach analogen Erscheinungen mit konzentrierter NaCl-Lösung gesucht. Ein Zusatz von gesättigter NaCl-Lösung, die 10.378 g  $\text{TiCl}_4$  auf 100 ccm brachte, bewirkte eine starke Abscheidung von Titansäure und NaCl; die Leitfähigkeit der NaCl-Lösung stieg durch den Zusatz um etwa 6 %, was für eine Salzsäurebildung und gegen die Bildung eines komplexen Chlortitanats, wenigstens in erheblichem Maße, spricht.

In zugeschmolzenem Rohre während 10 Stunden erhitzt, steigt die Leitfähigkeit noch erheblich weiter, so daß sich offenbar die  $\text{TiCl}_4$ -Lösungen einerseits in NaCl-Lösung, andererseits in Wasser nicht wesentlich unterscheiden. In beiden Fällen stellt sich der Gleichgewichtszustand mit großer Geschwindigkeit her und auch beim Verdünnen der Gleichgewichtszustände ist keine zeitlich meßbare Reaktion zu konstatieren. Wie die Versuche mit HCl- und NaCl-Lösungen lehren, ist die Neigung des  $\text{TiCl}_4$  zu Komplexbildung erheblich geringer als bei  $\text{SnCl}_4$  und nur im ersteren Falle mit Sicherheit überhaupt zu bemerken. Zum Vergleich mit Titan-tetrachlorid wurde ein Versuch mit Titan-tetrafluorid angestellt.

In 49.7 g einer konzentrierten Flußsäure  $k = 0.621$  wurden 5 g  $\text{TiO}_2$  gelöst, wobei eine erhebliche Wärmeentwicklung entsteht. Die Leitfähigkeit war gestiegen auf  $k = 0.69$ . Die Verbesserung der Leitfähigkeit dürfte auf die Bildung der starken Titanfluorwasserstoffsäure zurückzuführen sein, deren Leitfähigkeit jedenfalls besser ist als die der schwachen Flußsäure, ebenso wie auch die Kieselflußsäure stärker ist und besser leitet als HF. So erhaltene Titanfluorwasserstoffsäurelösung ist unveränderlich mit der Zeit und auch beim Erhitzen; auch beim Verdünnen läßt sich von einer starken Hydrolyse nichts bemerken, da die Leitfähigkeit bei Verdünnen auf das doppelte Volum sehr nahe auf die Hälfte ( $k = 0.42$ ) herabgeht. Die Beständigkeit der komplexen Titanfluorwasserstoffsäure ist übrigens aus ihren wohlbekannten und definierten Salzen schon a priori anzunehmen gewesen, und auch die entsprechenden Stannitetrafluoridverbindungen beweisen, daß die Zersetzlichkeit des Neutralteiles dieser Komplexverbindungen am geringsten bei den Fluoriden, am stärksten bei den Jodiden ist. Was die Reihenfolge der Beständigkeit solcher Komplexe mit gleichem Halogen, aber variierendem positiven Bestandteil betrifft, so lehrt das Verhalten der Chloride von Zinn und Titan, daß dieselbe mit abnehmendem

Atomgewicht geringer wird, da die Titanchloridkomplexbildung nach vorstehendem erheblich hinter der des Zinns bleibt; daß dies beim Siliciumchlorid noch weit mehr der Fall ist, zeigen einige Versuche die zum Schlufs mitgeteilt seien.

Zunächst wurde  $\text{SiCl}_4$  in reines Wasser eingetragen, die Lösung hatte eine Normalität von  $0.51\ n$  entsprechend  $2.04\ n$   $\text{HCl}$  bei vollständiger Hydrolyse. Die Lösung zeigte sofort nach der Herstellung im ungelatinierten Zustande  $k=0.504$ , was sehr nahe der Salzsäure dieser Konzentration entspricht, nach einiger Zeit erstarrte die Lösung gelatinös und hatte dann eine geringere Leitfähigkeit:  $k=0.473$ . Zu einem zweiten Versuch wurde konzentrierte Salzsäure von der Leitfähigkeit  $k=0.721$  (etwa  $4\ n$ ) mit  $\text{SiCl}_4$  versetzt. Die Leitfähigkeit stieg auf  $k=0.79$ , was einer Salzsäure von etwas über  $6.0\ n$  entsprechen würde; der  $\text{SiCl}_4$ -Zusatz war  $0.504\ n$ , was dem Zuwachs an Leitfähigkeit gerade etwa entspricht, so daß auch hier völlige Zersetzung erfolgt ist. Bei einem letzten Versuche wurde gesättigte Kochsalzlösung mit  $\text{SiCl}_4$  gemischt. Die Leitfähigkeit stieg wiederum erheblich, es fiel  $\text{NaCl}$  aus und die Koagulierung von  $\text{SiO}_2$  trat sofort ein. Die beobachtete Leitfähigkeitszunahme konnte wegen der Abscheidung elektrolytischer Stoffe natürlich nicht so wie bei den vorigen Versuchen berechnet werden, da die ausgeschiedene Menge des  $\text{NaCl}$  nicht ermittelt wurde.

Die angeführten Versuche lehren unzweifelhaft, daß die Zersetzlichkeit der Tetrachloride vom Zinn zum Titan und zum Silicium abnimmt und dementsprechend auch die Fähigkeit dieser Chloride, als Neutralteil von Komplexen zu fungieren. Man darf jedoch nicht daraus schließen, daß die Additionsfähigkeit dieser Chloride etwa in gleicher Reihe abnehme, denn diese ist offenbar nach dem Massenwirkungsgesetz abhängig einerseits von der Konzentration der addierenden Einzelionen, andererseits von derjenigen des unzersetzten Tetrachlorids; einen Maßstab bezüglich dieser Komplexbildungsfähigkeit könnte man nur gewinnen durch Vergleich solcher Lösungen, die gleiche Quantitäten von unzersetztem Chlorid neben gleichen Mengen von Chlorionen enthalten. Die Versuche an  $\text{SnCl}_4$ -Lösungen haben jedoch gezeigt, wie schwierig die Feststellung der Konzentrationen dieser einzelnen Molekelgattungen ist. Leichter wird der Vergleich dagegen bei den entsprechenden Fluoriden, deren Wasserzersetzlichkeit verhältnismäßig sehr gering ist. Hier ergibt sich ziemlich unzweideutig, daß die Kieselfluorwasserstoffsäure stärker komplex ist, d. h. weniger in Neutralteil  $\text{SiF}_4$  und Einzelionen  $\text{F}_2$

dissoziiert, als die Titanfluorwasserstoffsäure und diese wieder als Zinnfluorwasserstoffsäure. Dafür sprechen die bekannten Zusammensetzungen der komplexen Salze dieser drei Säuren und die chemische Beständigkeit der Säuren selbst, die namentlich bei dem Zinn ziemlich gering ist, in sehr deutlichem Unterschiede von der sehr beständigen Kieselfluorwasserstoffsäure. Die quantitative Untersuchung dieser Verhältnisse erscheint von nicht geringem Interesse.

Die Versuche wurden auf Veranlassung von Herrn Prof. ABEGG-Breslau im Chemischen Laboratorium der Bergakademie in St. Petersburg ausgeführt.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juli 1900.