

Die Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemisch von Wasserstoff und Titan-tetrachloriddampf.

(II. Mitteilung.)

Über ein polymorphes Titantrichlorid

von

F. Böck und L. Moser.

(Mit 2 Textfiguren.)

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie und dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1913.)

Durch die Einwirkung der dunklen Entladungen auf ein vollkommen trockenes Gemisch von Wasserstoff und Titan-tetrachloriddampf entsteht bei gewöhnlicher Temperatur eine braune Substanz von lockerer Beschaffenheit, welche die Reaktionen des dreiwertigen Titans erkennen läßt und sich an der Luft sofort entzündet, wobei teilweise Bildung von Titan-tetrachlorid erfolgt. In der ersten Mitteilung¹ haben wir die Versuchsanordnung genau beschrieben, wodurch man auf dem oben geschilderten Wege diese braune Substanz, von uns als Primärprodukt bezeichnet, erhalten kann. Je nach seiner Darstellung enthält dieser Körper mehr oder weniger Titan-tetrachlorid adsorbiert, von dem er durch gelindes Erwärmen (auf zirka 100 bis 150°) im Vakuum befreit werden kann, wobei dann Violettfärbung des Rückstandes und Bildung des gewöhnlichen Titantrichlorids eintritt. Wie unsere Versuche ergeben

¹ Monatshefte für Chemie, 33 (1912), 971.

haben, war der Gehalt an Tetrachlorid im Primärprodukt ein ganz verschiedener, selbst dann, wenn zwei Versuche unter genau denselben äußeren Bedingungen ausgeführt wurden; hieraus und aus dem Umstand, daß der braune Stoff sonst alle Eigenschaften der $TiCl_3$ -Stufe zeigt, vermuteten wir eine metastabile Modifikation des Titantrichlorids. Wir konnten uns überzeugen, daß die Umwandlung nur in einem Sinne möglich ist, da umgekehrt violetter Titantrichlorid keinerlei Neigung besitzt, wieder in die braune Form zurückzugehen oder etwa abgespaltenes Tetrachlorid neuerdings aufzunehmen. Unter Zugrundelegung dieser Beobachtungen glaubten wir, den Schluß ziehen zu dürfen, daß das Titantrichlorid Dimorphismus zeige, wobei die beiden Formen im Verhältnis der Monotropie zu einander stehen.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit bestand nun darin, dieses Verhältnis auf Grund experimenteller Untersuchungen genauer zu prüfen. Ein wichtiges Kennzeichen polymorpher Modifikationen ist ihre Eigenschaft, identische Schmelzen, Lösungen oder Dämpfe zu geben. In unserem Fall konnte nur aus der gleichen violetten Färbung der wässrigen Lösungen der beiden Substanzen ein Wahrscheinlichkeitsschluß auf ihre Identität gezogen werden.

Bezüglich des Nachweises der Verschiedenheit der beiden Trichloride ist folgendes zu bemerken: Da unsere braune Substanz keinen Schmelzpunkt besitzt und überdies nicht von dem anhaftenden Titan-tetrachlorid befreit werden konnte, ohne daß dabei mindestens partielle Umwandlung in das violette Titantrichlorid erfolgte, und aus dem gleichen Grunde eine Bestimmung des Dampfdruckes zu keinem für das Primärprodukt charakteristischen Ergebnis führen konnte, mußten wir auf diese beiden Kennzeichen für Verschiedenheit verzichten. Die sonst noch gebrauchten physikalischen Konstanten, welche eine Differenzierung der verschiedenen polymorphen Modifikationen gestatten, wie das spezifische Gewicht und die Härte der betreffenden Form, sind wegen der Eigenart der braunen Substanz, die pyrophor, außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich ist und stets Tetrachlorid enthält, auch nicht zu verwenden.

Dagegen hofften wir, auf rein energetischem Wege zum Ziele zu gelangen, indem ein Unterschied im Energieinhalt der beiden Stoffe auf Isomerie im weiteren Sinne oder auf Polymorphie schließen läßt. (Wir wissen, daß jede Modifikation eine bestimmte Menge freier Energie besitzt, die dann bei der Umwandlung der einen Form in die andere eine plötzliche Änderung erfährt, welche sich z. B. durch Abgabe oder Aufnahme von Wärme äußern kann.) Ließ sich das Vorhandensein eines solchen Unterschiedes feststellen und zeigte es sich, daß beim Übergang der braunen in die violette Form eine Umwandlungswärme zu beobachten war, dann mußte im Hinblick auf die Identität der Lösungen der beiden Substanzen Polymorphie vorliegen. Allerdings erhofften wir uns keine große Umwandlungswärme, da wir zufolge früherer Versuche die Beobachtung gemacht hatten, daß der Übergang der braunen Form in die violette bei gewöhnlicher Temperatur mit nicht meßbarer Geschwindigkeit, also sicher außerordentlich langsam erfolgt. Aus diesem Grunde war dieser Weg von vornherein nicht sehr erfolgversprechend, um so mehr, als ja wegen der schwierigen Gewinnung der Substanz nur Mengen von 2 bis 3 g der Untersuchung zugeführt werden konnten. Dagegen war die Möglichkeit vorhanden, auf dem Umweg über die Bestimmung der Wärmetönung beim Auflösen der Substanzen in Wasser zu einem einwandfreien Ergebnis zu gelangen.

I. Apparat zur Darstellung von primärem Titantrichlorid.

Die Darstellung der Substanz geschah in einem Apparat, der gegenüber dem in der letzten Mitteilung auf p. 983 angegebenen wesentliche Verbesserungen aufwies. Die früher beschriebene Versuchsanordnung besaß den Hauptnachteil, daß der Draht, welcher die innere Belegung bildete, im Verlauf des Versuches ziemlich heiß wurde, wodurch dann das auf ihm niedergeschlagene braune Produkt zufolge Verlustes an Tetrachlorid Veränderungen erlitt, indem es zum Teil zufolge der lokalen Überhitzung in die violette Stufe übergehen konnte.

Einen Anhaltspunkt für diese Vermutung bildet das Ergebnis der beiden Analysen, welche von jener Darstellung

herrühren; wir fanden hier so wenig Tetrachlorid wie in keinem einzigen Falle vorher oder später; es ist zweifellos, daß eine partielle Zersetzung des Primärproduktes, welches sich am Draht festsetzte, stattgefunden hatte. Diesen Nachteil wollten wir in Zukunft daher dadurch vermeiden, daß wir als innere Belegung ein enges starkwandiges Kupferröhrchen anbrachten, durch welches die Zuleitung des Titantetrachlorid-Wasserstoffgemisches erfolgte und welches dadurch stets kühl gehalten werden konnte.

Nachdem Vorversuche ergeben hatten, daß das Kupfer bei den in Betracht kommenden Temperaturen weder von den Tetrachloriddämpfen noch vom entstandenen Reaktionsprodukt, mit dem es sich dicht überzog, noch auch vom Chlorwasserstoff merklich angegriffen wird, gaben wir dem Entladungsrohr die aus nebenstehender Fig. 1 ersichtliche Gestalt, welche es ermöglicht, das Abfüllen des an den Innenwänden des Reaktionsrohres und an der Oberfläche des Kupferrohres abgesetzten Primärproduktes in die für die weiteren calorimetrischen Untersuchungen dienenden Wägegefäße mit weitaus größerer Sicherung des notwendigen Luftabschlusses zu bewerkstelligen, als dies die in der ersten Mitteilung beschriebenen Reaktionsröhren gestatteten.

Der neue Apparat zur Darstellung des braunen Produktes besteht aus dem eigentlichen Entladungsrohr *C* mit 16 mm lichter Weite und 200 mm Länge, an welches oben das T-Stück *A*, dessen schwach verjüngtes Ende 1 cm in das Innere von *C* hineinragt, und unten das Gabelrohr *E* angeschmolzen sind. Durch den vertikalen Ast des T-Stückes *A* ist das Kupferleitungsrohr *K* mit einem Spielraum von etwa 1 mm eingeführt und erstreckt sich, möglichst zentral gestellt, bis etwa 2 cm vom unteren Ende des Entladungsrohres *C*. Es dient gleichzeitig als innere Elektrode für den Hochspannungsstrom; die äußere Belegung bildet das Kühlwasser, welches mit Hilfe des Kühlmantels *D* längs des Entladungsrohres *C* zirkuliert. Da es mit Rücksicht auf die unerwünschte Kondensation von Titantetrachlorid aus dem Wasserstoff-Dampfgemisch besser ist, die Kühlwassertemperatur einige Grade über der Zimmertemperatur zu halten, so wurde dieser Kühler nicht mit der

Wasserleitung betrieben, sondern sein Einleitungs- und Ableitungsansatz stand mit Hilfe weitlumiger Kautschuk-

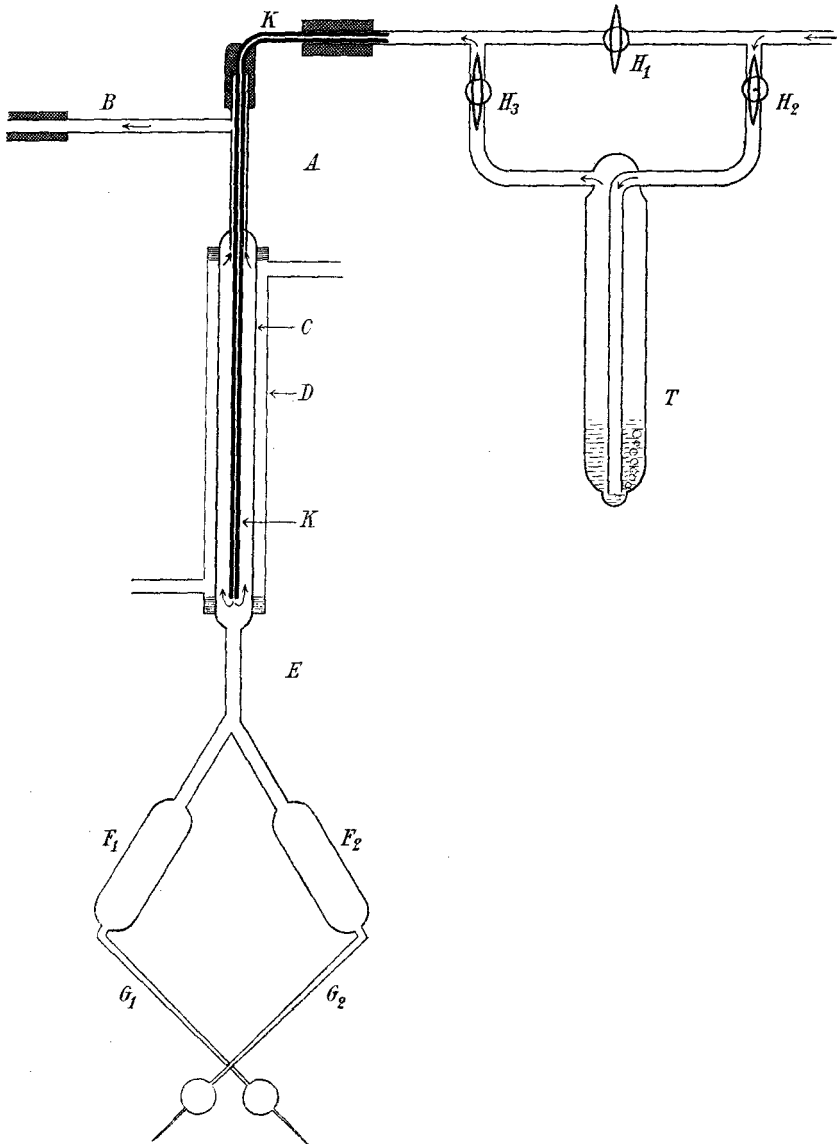


Fig. 1.

schläuche mit dem Bodentubus, beziehungsweise dem Hals einer größeren Flasche, die etwa 1 m über dem Apparat auf-

gestellt war, in der Weise in Verbindung, daß das ganze System luftblasenfrei blieb und durch den natürlichen Auftrieb des im Mantelrohr unter der thermischen Wirkung der dunklen elektrischen Entladungen schwach erwärmten Wassers eine dauernde Zirkulation stattfand.

Die Temperatur dieses Kühlwassers stellte sich auf etwa 25° C. ein.

Am unteren Ende der Entladungsröhre ist das Gabelrohr *E* angesetzt, dessen Äste in je eine Wägephiole F_1, F_2 übergehen, die andererseits in Capillaren G_1, G_2 von 1 mm Lumen auslaufen, welche, wie aus der Zeichnung ersichtlich, abgebogen waren. Zu Beginn des Versuches bleiben die Enden der Capillaren offen. Der horizontale Ast *B* des oberen T-Stückes *A* stand durch einen kurzen, mit Quetschhahn versehenen Kautschukschlauch und durch ein 1 m langes, enges Glasrohr mit dem Abzuge in Verbindung. Behufs Entfernung der Luft aus dem ganzen Apparat wurde sorgfältig gereinigter und getrockneter Wasserstoff¹ über die Umleitung (H_1) des Titantetrachloridgefäßes *T* in das Kupferrohr in raschem Strom eingeleitet, der Quetschhahn bei *B* geschlossen, so daß der Wasserstoff die Wägephiolen F_1, F_2 durchströmte und durch deren Capillaren G_1, G_2 entwich. Nach etwa 25 bis 30 Minuten wurden die Capillaren hinter den Kugeln abgeschmolzen und gleichzeitig der Quetschhahn bei *B* geöffnet, so daß das Gas nunmehr durch den schmalen Raum zwischen Kupferrohr und Innenwand des Glasrohres *A* nach dem Ableitungsrohr *B* entweichen mußte. Der Gasraum über dem Titantetrachlorid im Entwicklungsgefäß war schon vorher entlüftet und mit Wasserstoff gefüllt worden. Nun wurde die Gasführung in dem Entwicklungsgefäß umgestellt (H_2, H_3 geöffnet, H_1 geschlossen) und der Apparat füllte sich so mit einem Gemisch von Wasserstoff und Tetrachloriddampf. Bei vollständiger Trockenheit der ganzen Apparatur war keine Spur einer Nebelbildung beim Einströmen des Titantetrachloriddampfes in das Entladungsrohr zu beobachten. Nach weitere 15 Minuten währendem Durchleiten des Gasgemisches wurden endlich die dunklen Entladungen angestellt. Wenige Minuten

¹ Siehe I. Mitteilung, I. c., p. 973.

später verschwand, wie schon früher erwähnt, der dichte weiße Rauch am Ende des Ableitungsrohres und es entwich hier nur mehr der überschüssige Wasserstoff nebst geringen Mengen Chlorwasserstoff, während die Abscheidung des primären Reaktionsproduktes an der Innenwand des Entladungsrohres und auf dem Kupferrohr vor sich ging. Das Induktorium war mit durch einen Simonunterbrecher unterbrochenem Wechselstrom von 1.7 Ampères gespeist, zeigte an den Enden der Primärspule eine Klemmenspannung von 32 Volt und eine Funkenschlagweite von 40 *mm*. Jeder Versuch blieb etwa 6 bis 7 Stunden in Tätigkeit, während welcher Zeit sich etwa 3 bis 4 *g* Primärprodukt bildeten. Das nach dieser Zeit wieder auftretende Qualmen am Ende des Ableitungsrohres im Abzug bewies, daß durch die Ausfüllung des Entladungsrohres mit dem äußerst voluminösen, schokoladebraunen Primärprodukt das Spiel der dunklen elektrischen Entladungen und ihre chemische Wirksamkeit gestört war. Nach Abstellung derselben wurde nunmehr noch 15 Minuten lang reiner Wasserstoff durchgeleitet. Nun mußte das Entladungsrohr vom ganzen Apparat getrennt werden. Es wurde vom Stativ abgenommen und unter fortwährendem flotten Einleiten von Wasserstoff das Kupferrohr langsam unter Drehen und gelindem Klopfen durch den abdichtenden Schlauch am oberen Ende von *A* herausgezogen. Die in das Entladungsrohr ragende Spitze des letzteren streifte dabei das am Kupferrohr haftende Primärprodukt fast quantitativ ab. Das Kupferrohr wurde so weit zurückgezogen, bis sein unteres freies Ende in die Nähe des Ansatzes *B* gelangt war, und nach Abklopfen der im Rohr *A* noch befindlichen Reste vom Primärprodukt dasselbe etwa 2 *cm* unterhalb *B* mit einer Stichflamme abgeschmolzen.

Durch diese Arbeitsweise war die Möglichkeit des Luftzutrittes zum Reaktionsprodukt vollständig ausgeschlossen und nach Abnahme des Kühlmantels *D* konnte in aller Ruhe durch allerdings manchmal recht langwieriges Klopfen das im Entladungsrohr haftende Primärprodukt zum Abspringen gebracht und in ziemlich gleichförmiges Pulver verwandelt werden. Nach sorgfältigem Durchmischen wurde es sodann zu ungefähr gleichen Teilen in die Wägephiolen abgeklopft.

Für die späteren calorimetrischen Untersuchungen der Lösungswärme des Primärproduktes und des daraus durch Erhitzen hergestellten krystallinischen violetten Titantrichlorids war es noch notwendig, diese Wägephiolen zu evakuieren. Zu diesem Zwecke wurden die sorgfältig durch Abklopfen von jeder Spur Primärprodukt befreiten, zu den Wägeröhrchen führenden Gabelrohre durch Ausziehen in der Flamme¹ auf etwa 1 bis 2 *mm* Lumen verjüngt, hernach die abgeschmolzene Spitze von *A* eingefeilt und mit einem glühenden Glastropfen abgesprengt, dann sofort der zur Pumpe führende Vakuumschlauch darüber geschoben und evakuiert. Trotzdem der Apparat sonach einige Augenblicke mit der Atmosphäre in Berührung ist, braucht eine Schädigung der Substanzen in den Wägephiolen nicht befürchtet zu werden, weil die Sauerstoffspuren, die etwa in das Entladungsrohr eindringen, durch die an seiner Innenwand seiner ganzen Länge nach noch haftenden geringen Mengen vom Primärprodukt aufgenommen werden müßten und sicher nicht in die Wägephiolen gelangen können. Ist Vakuum im Apparat anzunehmen, dann werden die Phiolen an den verjüngten Stellen abgeschmolzen.

Nach mehrfachen Versuchen gelang es uns, durch einen kleinen Kunstgriff das immerhin mühsame und recht langwierige Abklopfen des Primärproduktes und seine Zerkleinerung wesentlich zu erleichtern. Schließt man nämlich vor Anschmelzen des Gabelstückes *E* an die Entladungsröhre ein etwa 4 *mm* breites und 25 *mm* langes Eisenblech (Uhrfeder) sowie fünf bis sechs Porzellankügelchen von 3 *mm* Durchmesser ein, welche Gegenstände während der Versuchsdauer im Vertikalschenkel des Gabelrohres zu liegen kommen, so läßt sich durch Auflegen des von *A* abgeschmolzenen Apparates auf einen Elektromagneten und langsames Hin- und Herbewegen unter gleichzeitigem Drehen das im Innern haftende Reaktionsprodukt sehr rasch und fast quantitativ abkratzen und hernach durch weiteres Drehen und Neigen des Rohres mit Hilfe der Kugeln sehr fein mahlen und durchmischen. Sämtliche für die calorimetrischen

¹ In allen diesen Fällen ist es natürlich notwendig, daß das Primärprodukt in genügender Entfernung von den heißen Glasteilen bleibt, damit nicht eine Zersetzung desselben eintritt.

Messungen verwendeten Präparate sind in dieser Weise magnetisch abgekratzt und durch die eingebaute Miniaturkugelmühle gemahlen worden.

Auf diese Weise war es uns gelungen, die außerordentlich luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanz in einem einzigen Gefäß, in dem alle Operationen, wie Darstellung, Zerkleinern, Mischen, Wägen und endlich die calorimetrische Bestimmung des Titantrichlorids ausgeführt wurden, herzustellen, so daß wir die sichere Gewähr hatten, das Produkt in denkbar reinstem Zustande erzeugt und erhalten zu haben.

II. Versuche zur Bestimmung der Umwandlungswärme.

Zunächst versuchten wir die im Falle des Vorhandenseins einer Dimorphie zwischen braunem Primärprodukt und dem daraus beim Erhitzen auf 150 bis 200° entstandenen violetten Titantrichlorid zu erwartende Umwandlungswärme direkt zu bestimmen, und zwar in der Weise, daß wir die Temperatur-Zeitkurve beim Erhitzen eines kleinen Quecksilbercalorimeters mit Hilfe eines konstanten, durch einen Widerstandsdraht gesandten elektrischen Stromes aufnahmen. Zu diesem Zwecke wurde die evakuierte Phiole mit Primärprodukt an ein in halbe Grade geteiltes Thermometer (20 bis 200°) gebunden, beide in eine möglichst enge Epruvette, welche außen mit einem asbestumklöppelten Konstantandraht dicht umwickelt war, versenkt und dieselbe dann mit Quecksilber gefüllt.

Dieses Calorimetergefäß wurde noch in ein versilbertes zylindrisches Dewargefäß gestellt und alle Zwischenräume mit Asbestwolle verstopft. Nun wurde ein konstanter Strom, dessen Stärke hinreichte, um die Temperatur des Calorimeterquecksilbers etwa innerhalb 30 bis 40 Minuten auf 200° C. zu bringen, durch die Heizspirale gesendet und die Temperatur von 30 zu 30 Sekunden notiert.

War während dieser Erhitzungsperiode die Umwandlung der Substanz in die stabile Modifikation unter Entwicklung von Wärme eingetreten, so mußte eine nach dem Wiederabkühlen dieses Calorimeters bis zur selben Anfangstemperatur unter ganz gleichen Bedingungen neuerlich aufgenommene Erhitzungskurve von der ersten abweichen, und zwar mußte sie

wegen Fehlens der Umwandlungswärme, für gleiche Zeiten niedrigere Temperaturordinaten aufweisen.

Bei der Durchführung dieses Versuches war jedoch ein sicherer Unterschied beider Kurven nicht zu bemerken, so daß wir von einer Wiedergabe derselben hier absehen können. Die Ursache könnte in der Geringfügigkeit der Umwandlungswärme, beziehungsweise in der doch verhältnismäßig groben Thermometerteilung gelegen sein.

Wir versuchten daher den verschiedenen Energieinhalt der beiden vermuteten Modifikationen auf dem Umwege der Lösungswärmen zu bestimmen.

III. Bestimmung der Lösungswärme.

Vorversuche mit einem Thomson'schen Calorimeter (zwei konzentrische Silbergefäße im Wassermantel, Beckmanthermometer und vertikaler Drahrührung) ergaben, daß der Unterschied der Lösungswärmen der beiden Modifikationen jedenfalls nicht bedeutend sein könne und daß es besonderer Einrichtungen bedürfe, die Genauigkeit der Bestimmungen auf etwa ± 5 cal. zu erhöhen. Insbesondere erschien die Bestimmung des Wasserwertes des Calorimeters durch Rechnung, beziehungsweise mit der Calorifere für unsere Zwecke zu ungenau und es war auch eine bessere Rührung des Calorimeterwassers, als es von Hand aus mit dem Rührdraht möglich ist, notwendig. Im folgenden sollen daher vorher die nötigen Veränderungen der calorimetrischen Versuchsanordnung beschrieben werden, wie sie sich für diese Bestimmung als sehr praktisch erwiesen haben (Fig. 2).

Als mechanische Mischvorrichtung wurde in die Achse des Calorimetergefäßes G^1 ein Meyerhofer'scher Rührer eingebaut, bestehend aus einem an einen Stab angeschmolzenen gedrehten Glasstreifen SS , der innerhalb einer Glashülse H rasch rotierte. Letztere, unten ausgezackt, besitzt in der Höhe des Wasserspiegels drei Löcher und setzt sich in ein Glasrohr

¹ In der Figur ist nur das innere Gefäß gezeichnet; dies wurde im Abstand von etwa 1 cm von einem zweiten, einem dritten und weiter von einem Wassermantelgefäß umgeben.

fort, das die beiden Messinglager L für den Stab eingekittet enthält und gleichzeitig zur Befestigung am Stativ dient. Der

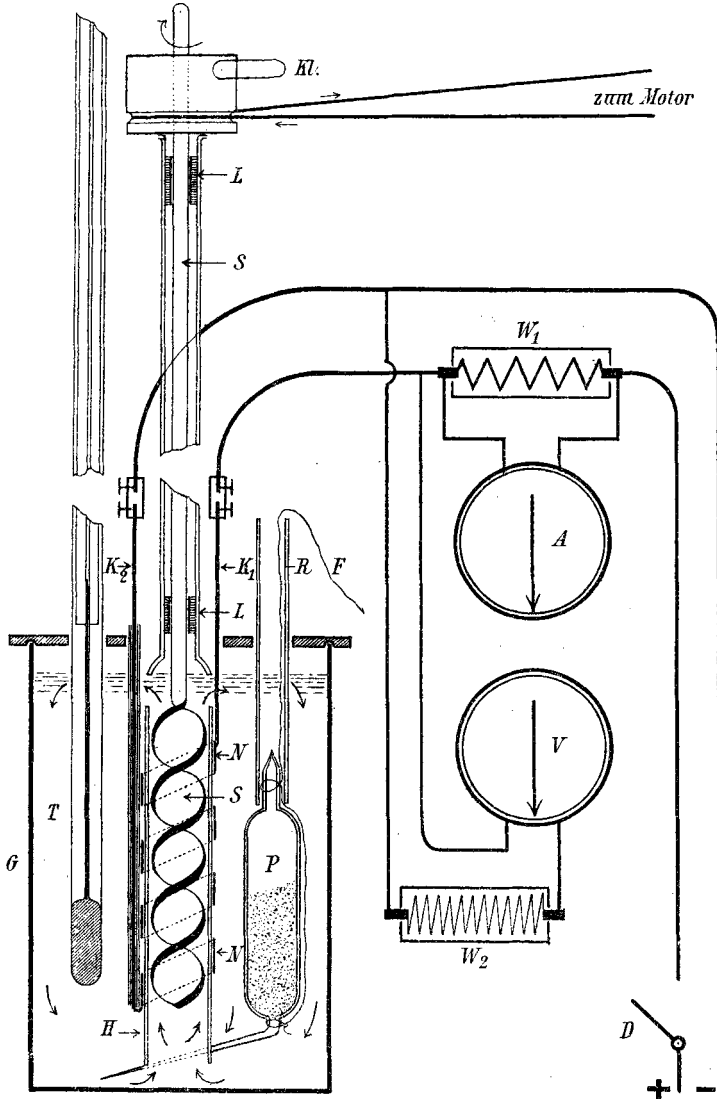


Fig. 2.

Schraubenrührer saugt die Flüssigkeit von unten an und wirft sie oben durch die Löcher radial aus. Ein Rotieren des Wassers tritt nur in geringem Maße ein; seine Oberfläche blieb daher

fast eben. Über die Außenseite der Glashülse war ein Nichromband¹ N von 6.35 mm Breite, 0.1 mm Dicke und 20 cm Länge spiralförmig aufgewickelt, dessen Enden durch Hartlötung mit etwa 2.5 mm dicken Kupferdrähten K_1 K_2 verbunden waren. Der nach unten führende Leitungsdraht K_2 wurde durch ein übergeschobenes Glasrohr von den Nichromwindungen isoliert und diese ganze Heizvorrichtung an der Glashülse oben und unten durch Zwirnumwicklungen solid befestigt und mit Zaponlack überzogen, der sich als genügend widerstandsfähig gegen Wasser erwies.

Neben dieser heizbaren Rührvorrichtung kam die Substanzphiole P , durch ein Glasrohr R und einen Faden F gehalten, mit der an der Biegungsstelle eingefeilten Capillare zu stehen, während auf der anderen Seite das Beckmannthermometer T durch die beiden Hartgummideckel (in der Figur ist nur der innere gezeichnet) des Calorimeters bis etwa 2 cm vom Boden in das Calorimeterwasser tauchte. Als mechanischen Klopfer Kl für das Thermometer benutzten wir ein kleines Stückchen Kautschukschlauch, das an der Schnurrolle des Rührers befestigt worden war und bei jeder Umdrehung einmal an dasselbe anschlug. Ein kleiner Elektromotor besorgte die Rotation.

Zur Messung von Stromstärke und Spannung an den Enden der Nichromspirale, aus welchen Daten die in ihr entwickelte und vom Calorimeter aufgenommene Joule'sche Wärmemenge in kleinen Calorien berechnet werden konnte, standen zwei gleiche Präzisionstorsionsgalvanometer von Siemens und Halske zur Verfügung, von denen das eine A , im Nebenschluß zu einem vom Heizstrom durchflossenen Widerstand von $\frac{1}{99}\text{ Ohm}$ W_1 liegend, die Stromstärke auf $\frac{1}{100}$ Ampère, das andere V , mit einem geeigneten Vorschaltwiderstand W_2 an die Enden der Heizspirale, beziehungsweise ihre dicken Kupferdrähte angeschaltet, die Klemmenspannung an diesen auf $\frac{1}{100}$ Volt abzuschätzen gestattete. Zur Speisung diente Akkumulatorenstrom von 4 Volt Spannung, der mit Hilfe eines Drehschalters D geschlossen und geöffnet werden konnte. Als

¹ Widerstandsmaterial von Driver-Harris Wire Co. Harrison, New Jersey, U. S. A.

Zeitmesser für die zur Wasserwertsbestimmung dienende; 2 Minuten dauernde elektrische Heizung des Calorimeters verwendeten wir ein Chronometer mit Sekundensprungwerk.

Nach Erlangung der nötigen Übung konnte die Genauigkeit der Zeitmessung auf etwa $\frac{2}{10}$ Sekunden angenommen werden, so daß die Unsicherheit unserer Bestimmungen unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen mit dem nach obiger Beschreibung adjustierten Calorimeter etwa $\pm 5 \cdot 0$ cal. beträgt.

Die calorimetrischen Messungen selbst wurden nach folgendem Schema vorgenommen:

Zunächst wurde der »Vorgang« des Beckmannthermometers in dem vollständig zum Versuch vorbereiteten Calorimeter (samt eingetauchter Substanzphiole mit dem Primärprodukt) beobachtet, dann durch genau 2 Minuten elektrisch geheizt und unter Berücksichtigung des »Nachganges« die Temperaturzunahme ermittelt und aus den Ablesungen der Meßinstrumente und der Zeit die entwickelte Calorienzahl berechnet. Auf 1° Temperatursteigerung reduziert, gibt dies den »Wasserwert« des gesamten Calorimeters (inklusive 500 g Wasserfüllung, Thermometer, Rührer, Heizvorrichtung und Substanz samt Phiole). Diese Bestimmung wurde einige Male wiederholt und das Mittel berechnet.

Sodann wurde, nachdem das Calorimeter durch mehrstündiges Stehen wieder ins Temperaturgleichgewicht gekommen war, die Lösungswärme der Substanz bestimmt. Zunächst wurde wieder der »Vorgang« beobachtet, sodann durch einen Druck auf das die Phiole, auf der Spitze der abgebogenen Capillare stehend, haltende Glasrohr letztere abgebrochen. Das infolge des Vakuums einströmende Wasser löste die Substanz unter Wärmeentwicklung. Unter Feststellung des »Nachganges« ergibt sich daraus die infolge der Lösungswärme eingetretene Temperaturerhöhung.

Man könnte nunmehr nach dem Auswaschen des Calorimeters und der Phiole und nach neuerlicher Beschickung mit 500 g Wasser eine abermalige Wasserwertsbestimmung mit elektrischer Heizung anschließen und aus der Differenz zwischen

dem ersten und diesem zweiten Wasserwert, dem als einzige Änderung am Apparat das Fehlen der Substanz zugrunde liegt, die spezifische Wärme derselben berechnen.

Wie jedoch ein diesbezüglicher Versuch und eine annähernde Überschlagsrechnung lehrten, ist die unvermeidliche Unsicherheit von etwa 5 Calorien weitaus größer als die infolge der spezifischen Wärme der Substanzen zu erwartenden Differenzen in den Wasserwerten des Apparates mit und ohne Substanz. Zur Bestimmung dieser physikalischen Konstante müßten mindestens 20 bis 30 g Substanz verwendet werden und auch dann, wenn wir diese Menge in unserem Apparat hätten erzeugen können, wäre das Resultat wahrscheinlich zweifelhaft gewesen, weil bei der voluminösen Beschaffenheit unseres Primärproduktes der Temperatúrausgleich zwischen dem Pulver in der geschlossenen, ziemlich großen Phiole und dem Calorimeterwasser viel zu langsam erfolgt wäre.

Nunmehr wurde die Phiole samt abgebrochener Capillare und allen Splintern zurückgewogen, ihr inneres Volumen als Luftgewicht abgezogen und so das Gewicht der Substanz bestimmt.

Zur Berechnung der Wärmetönung beim Auflösen der Substanz in Wasser waren somit alle Grundlagen gegeben.

Genau der gleiche Vorgang wurde nun mit der zweiten Phiole (also von derselben Substanzdarstellung stammend) wiederholt, nur wurde ihr Inhalt vorher in die krystallinische Modifikation verwandelt. Zu diesem Zwecke legten wir die Phiole in einen kleinen Röhrenofen und erhitzen mehrere Stunden auf 150 bis schließlich 200°. Die Capillare ragte aus dem Ofen heraus, wurde gekühlt und das sich in der Kugel ansammelnde abdestillierte Titantetrachlorid samt einem längeren Capillarstück abgeschmolzen. Zur Gewichtsermittlung des Tetrachlorids wurde die Capillarspitze nun wieder abgebrochen, wobei die Kugel sich mit Luft füllte, und unmittelbar darauf neuerdings zugeschmolzen. Nun wurde gewogen und nach neuerlichem Öffnen der Capillare, Auswaschen und Trocknen das leere Tetrachloridgefäß zurückgewogen.

Aus dem Tetrachloridgewicht und jenem des violetten Trichlorids in der Phiole konnte dann das molare Verhältnis beider

Oxydationsstufen, wie es dem Primärprodukt zugrunde lag, berechnet werden.

Die dem abdestillierbaren Titan-tetrachlorid entsprechende Lösungswärme mußte noch von der Lösungswärme des Primärproduktes in Abzug gebracht werden und man erhält endlich auf diesem umständlichen Wege die Lösungswärme des praktisch nicht realisierbaren reinen Titan-trichlorids der amorphen Modifikation frei von okkludiertem Tetrachlorid sowie jene des stabilen, violetten kristallinen Trichlorids. Beide zeigen, wie die Resultate lehren, einen nicht unerheblichen Unterschied, so daß die Annahme berechtigt erscheint, daß tatsächlich bei der Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemisch von Titan-tetrachloriddampf und Wasserstoff bei gewöhnlichen Temperaturen sich eine neue Modifikation von Titan-trichlorid bildet, welche zum gewöhnlichen bisher bekannten Trichlorid im Verhältnis einer monotropen Dimorphie steht.

Ergebnisse von Versuchsreihe I.

(Substanz dargestellt am 3. April 1913).

Die Substanz in beiden Phiolen war feinst gepulvert, nicht klebrig und schön gleichmäßig braun gefärbt. Eine Phiole wurde in der oben beschriebenen Weise ins Calorimetergefäß gebracht und die Lösungswärme ihres Inhaltes (*A*) bestimmt. Der Inhalt der anderen Phiole (*B*) wurde vorerst in violettes Titan-trichlorid übergeführt und das abdestillierte Titan-tetrachlorid (*C*) für sich zur Wägung gebracht.

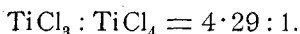
Einwage *A*: 1·7080 g Titan-trichlorid braun + Titan-tetrachlorid.

Einwage *B*: 1·3956 g Titan-trichlorid violett.

Auswage *C*: 0·4173 g Titan-tetrachlorid oder 29·90% von *A*.

Es enthielt daher *A*: 1·1973 g TiCl_3 + 0·5107 g TiCl_4 .

Das molare Verhältnis beider war:



Die Resultate des Versuches I sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Bestimmung der Lösungswärme von A und B.

W_A = Wasserwert vom Röhrchen + Substanz A + Calorimeter + 500 g Wasser, ausgedrückt in kleinen Calorien.

W_B = Wasserwert vom Röhrchen + Substanz B + Calorimeter + 500 g Wasser, ausgedrückt in kleinen Calorien.

Δ_A = Temperaturerhöhung, bedingt durch die Lösungswärme von A, ausgedrückt in Graden Celsius.

Δ_B = Temperaturerhöhung, bedingt durch die Lösungswärme von B, ausgedrückt in Graden Celsius.

Δ = Beobachtete Veränderung der Temperatur im Calorimeter.

| Versuch | W_A kl. Calorien | Δ Grad C. | Δ_A Grad C. | Versuch | W_B kl. Calorien | Δ Grad C. | Δ_B Grad C. |
|---------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| 1 | 552·1 | 1·007 | — | 6 | 531·6 | 0·989 | — |
| 2 | 547·9 | 0·974 | — | 7 | 533·6 | 0·978 | — |
| 3 | 548·7 | 0·970 | — | 8 | 533·9 | 0·972 | — |
| 4 | 546·4 | 1·045 | — | 9 | 536·2 | 0·937 | — |
| Mittel | 548·8(±2·5) | — | — | Mittel | 533·8(±2·0) | — | — |
| 5 | — | — | 0·969 | 10 | — | — | 0·775 |

Zur Kennzeichnung des Verlaufes der calorimetrischen Versuche sollen im folgenden zwei Ausführungsbeispiele (Versuch 1 und Versuch 5) vollständig wiedergegeben werden. Bei diesen und allen folgenden Versuchen wurde getrachtet, die Temperatur des Wassermantels möglichst gleich der Zimmertemperatur zu halten, um den Gang des Thermometers zu vermindern.

t = Zeit in Minuten.

τ = Temperatur, abgelesen in Graden Celsius am Beckmannthermometer.

δ = Beobachtete Veränderung der Temperatur.

| Versuch 1 | | | | | | Versuch 5 | | | | | | | | |
|--|--------|----------|-------|--------|----------|--|--------|----------|------------|--------|----------|------------|--------|----------|
| W_A | | | W_A | | | Δ_A | | | Δ_A | | | Δ_A | | |
| t | τ | δ | t | τ | δ | t | τ | δ | t | τ | δ | t | τ | δ |
| 0 | 0·499 | — | 10 | 505 | —4 | 0 | 1·022 | — | 10 | 944 | 72 | 20 | 945 | —3 |
| 1 | 500 | +1 | 11 | 500 | —5 | 1 | 020 | —2 | 11 | 965 | 21 | 21 | 941 | —4 |
| 2 | 500 | ± 0 | 12 | 496 | —4 | 2 | 018 | —2 | 12 | 970 | 5 | 22 | 938 | —3 |
| 3 | 501 | +1 | 13 | 491 | —5 | 3 | 015 | —3 | 13 | 970 | ± 0 | 23 | 934 | —4 |
| 4 | 502 | +1 | 14 | 490 | —1 | 4 | 011 | —4 | 14 | 968 | —2 | 24 | 930 | —4 |
| 5 | 503 | +1 | 15 | 487 | —3 | 5 | 010 | —1 | 15 | 963 | —5 | — | — | — |
| 6 | 504 | +1 | 16 | 482 | —5 | 6 | 009 | —1 | 16 | 959 | —4 | — | — | — |
| 7 | 0·900 | 396 | 17 | 480 | —2 | 7 | 007 | —2 | 17 | 956 | —3 | — | — | — |
| 8 | 1·400 | 500 | 18 | 478 | —2 | 8 | 1·630 | 623 | 18 | 952 | —4 | — | — | — |
| 9 | 509 | 109 | 19 | 475 | —3 | 9 | 872 | 242 | 19 | 948 | —4 | — | — | — |
| $W_A = 552 \cdot 1 \text{ cal.};$ $\Delta = 1 \cdot 007^\circ \text{ C.}$ 2·67 Volt; 7·26 Amp. | | | | | | $\Delta_A = 0 \cdot 9690^\circ \text{ C.}$ | | | | | | | | |

Ergebnisse von Versuchsreihe II.

(Substanz, dargestellt am 15. April 1913.)

Die Lösungswärme des braunen Produktes (D) wurde wie bei I bestimmt, jene des violetten Stoffes (E) jedoch samt dem Tetrachlorid, das abdestilliert, aber beim Trichlorid belassen wurde (s. pag. 1844), gemessen.

Einwage D : 1·6833 g Titantrichlorid braun + Titan-tetrachlorid.

Einwage E : 1·7460 g Titantrichlorid violett + Titan-tetrachlorid.

Beide Substanzen enthielten 23·18% TiCl_4 .

Tabelle II.
Bestimmung der Lösungswärme von *D* und *E*.

| Versuch | W_D Calorien | Δ Grad C. | Δ_D Grad C. | Versuch | W_E Calorien | Δ Grad C. | Δ_E Grad C. |
|---------|--------------------------|---------------------|-----------------------|---------|--------------------------|---------------------|-----------------------|
| 11 | 537·2 | 0·968 | — | 19 | 547·0 | 0·932 | — |
| 12 | 542·1 | 0·998 | — | 20 | 548·3 | 0·922 | — |
| 13 | 535·6 | 1·007 | — | 21 | 537·9 | 0·946 | — |
| 14 | 537·7 | 1·003 | — | 22 | 540·2 | 0·978 | — |
| 15 | 543·8 | 0·964 | — | 23 | 538·4 | 0·957 | — |
| 16 | 535·5 | 0·972 | — | 24 | 544·0 | 0·943 | — |
| 17 | 539·4 | 0·960 | — | 25 | 543·8 | 0·918 | — |
| Mittel | 538·7 ($\pm 4\cdot 0$) | — | — | 26 | 543·3 | 0·950 | — |
| 18 | — | — | 0·984 | Mittel | 542·9 ($\pm 5\cdot 0$) | — | — |
| — | — | — | — | 27 | — | — | 0·940 |

1. Besprechung der Ergebnisse der Tabelle I.

Unter Zugrundelegung der Resultate der Tabelle I und der früher angegebenen Einwagen ergab die Berechnung der Lösungswärmen für die beiden Substanzen *A* und *B* folgendes:

$W_A = 548\cdot 8 (\pm 2\cdot 5)$, $\Delta_A = 0\cdot 969^\circ$ für $1\cdot 7080$ g Primärprodukt *A*.

$1\cdot 7080$ g Primärprodukt bestanden aus $1\cdot 1973$ g TiCl_3 braun + $0\cdot 5107$ g TiCl_4 . Molares Verhältnis: $\text{TiCl}_3 : \text{TiCl}_4 = 4\cdot 29 : 1$.

Zur Bestimmung der Lösungswärme des braunen Titantrichlorids muß jene des Tetrachlorids in Abzug gebracht werden.

$(\text{TiCl}_4, \text{aq}) \dots \dots \dots 57870$ kleine Calorien (Thomson),

1 g $\text{TiCl}_4, \text{aq} \dots \dots \dots 304\cdot 68$ kleine Calorien (Thomson).

Daher beträgt die Lösungswärme für $0\cdot 5107$ g TiCl_4 $155\cdot 6$ kleine Calorien.

$548\cdot 8 \times 0\cdot 969 = 531\cdot 8$ kleine Calorien $\dots \dots$ Lösungswärme für das Primärprodukt.

$531\cdot 8 - 155\cdot 6 = 376\cdot 2$ kleine Calorien $\dots \dots \dots$ Lösungswärme von $1\cdot 1973$ g TiCl_3 braun, daher:

$(\text{TiCl}_3, \text{braun, aq}) \dots \dots \dots 48540$ kleine Calorien.

$W_B = 533 \cdot 8 (\pm 2 \cdot 0)$, $\Delta_B = 0 \cdot 775^\circ$ für $1 \cdot 3956 \text{ g TiCl}_3$, violett *B*.

Die abdestillierte Menge TiCl_4 betrug $0 \cdot 4173 \text{ g} = 29 \cdot 90\%$.
 $533 \cdot 8 \times 0 \cdot 775 = 413 \cdot 7$ kleine Calorien Lösungswärme für $1 \cdot 3956 \text{ g B}$ daher:

(TiCl₃, violett, aq) 45800 kleine Calorien.

Es ergibt sich demnach ein Energieunterschied pro 1 Mol jeder Verbindung von 2740 Calorien, d. h. das braune, primär entstehende Titantrichlorid besitzt eine um 2740 kleine Calorien größere Lösungswärme wie das violette Trichlorid. Dieses Resultat spricht für das Vorhandensein einer primären Form von größerem Energieinhalt.

2. Besprechung der Ergebnisse der Tabelle II.

Die physikalischen Eigenschaften des Pulvers waren dieselben, ebenso Stromstärke und Spannung am Inductorium während der Darstellung.

$W_D = 538 \cdot 7 (\pm 4 \cdot 0)$, $\Delta_D = 0 \cdot 984^\circ$ für $1 \cdot 6833 \text{ g Primärprodukt D}$.

$1 \cdot 6833 \text{ g Primärprodukt D}$ bestanden aus $1 \cdot 2931 \text{ g TiCl}_3$ braun, + $0 \cdot 3902 \text{ g TiCl}_4$ oder $23 \cdot 18\%$ TiCl_4 .

Molares Verhältnis: $\text{TiCl}_3 : \text{TiCl}_4 = 6 \cdot 22 : 1$.

$538 \cdot 7 \times 0 \cdot 984 = 530 \cdot 1$ kleine Calorien Lösungswärme für das Primärprodukt.

$0 \cdot 3902 \times 304 \cdot 68 = 118 \cdot 9$ kleine Calorien Lösungswärme für $0 \cdot 3902 \text{ g TiCl}_4$.

$530 \cdot 1 - 118 \cdot 9 = 411 \cdot 2$ kleine Calorien Lösungswärme für $1 \cdot 2931 \text{ g TiCl}_3$ braun, daher:

(TiCl₃, braun, aq) 49120 kleine Calorien.

$W_E = 542 \cdot 9 (\pm 5 \cdot 0)$, $\Delta_E = 0 \cdot 940^\circ$ für $1 \cdot 7460 \text{ g TiCl}_3$ violett + TiCl_4 .

Die abdestillierte Menge TiCl_4 wurde volumetrisch bestimmt und auf Grund des bekannten spezifischen Gewichtes daraus seine Menge berechnet. Es wurden gemessen:

$0 \cdot 23 \text{ cm}^3 \text{ TiCl}_4$; Dichte von TiCl_4 (Thorpe) = $1 \cdot 760$,

daher: $0.23 \times 1.760 = 0.4048 \text{ g TiCl}_4$ oder 23.18% TiCl_4

enthielt das violette Trichlorid bei der calorimetrischen Bestimmung und diese Lösungswärme ist von der gefundenen in Abzug zu bringen.

$542.9 \times 0.940 = 510.3$ kleine Calorien Lösungswärme für 1.7460 g E .

$1.7460 \text{ g E} = 1.3412 \text{ g TiCl}_3$ violett + 0.4048 g TiCl_4 .

$0.4048 \times 304.68 = 123.3$ kleine Calorien Lösungswärme für 0.4048 g TiCl_4 .

$510.3 - 123.3 = 387.0$ kleine Calorien Lösungswärme für 1.3412 g TiCl_3 violett, daher:

(TiCl₃ violett, aq) 44570 kleine Calorien.

Auch bei dem zweiten Beispiel ergibt sich wieder ein größerer Energiegehalt der primären Form; er ist größer wie der früher bestimmte, sein Wert beträgt pro Mol Trichlorid 4550 kleine Calorien. Die Übereinstimmung der Werte der Lösungswärmen kann insofern als eine befriedigende bezeichnet werden, als die Berechnung der im zweiten Fall vorhandenen Menge Tetrachlorides nur auf volumetrischem Wege erfolgen konnte, indem das Destillat gemessen und dann wieder dem violetten Trichlorid beigefügt worden war. Die zweite Bestimmung ließ nur mit größerer Sicherheit den Schluß zu, daß ein tatsächlicher Unterschied im Energieinhalt der beiden Formen existiert, weil ja die calorimetrischen Messungen bei Gegenwart desselben prozentuellen Tetrachloridgehaltes ausgeführt worden waren. Wir erreichten demnach, relativ genommen, beim zweiten Versuche größere Genauigkeit; absolut genommen, besitzt jedoch das Ergebnis des ersten Versuches größere Schärfe, da hier das violette Trichlorid vollkommen frei von Tetrachlorid calorimetrisch untersucht wurde und die Menge des letzteren in einwandfreier Weise durch Wägung festgestellt worden war.

Auch diese beiden Versuche haben in Übereinstimmung mit den früheren dargetan, daß die vom braunen Trichlorid okkludierten Mengen Titantrichlorid ganz verschiedene sein können, ein Umstand, der auch gegen das Vorliegen einer etwaigen Verbindung von Titantrichlorid mit Tetrachlorid oder gegen eine definierte Zwischenstufe spricht. Dies zeigt übersichtlich folgende kurze Zusammenstellung, in welcher das molare Verhältnis $\text{TiCl}_3 : \text{TiCl}_4$ zum Ausdruck gebracht wird:

| | | | |
|----------------------------------|----------|----------------------------------|----------|
| Versuch 3 ¹ | 1·27 : 1 | Versuch 6 | 26·5 : 1 |
| Versuch 4 | 1·8 : 1 | Versuch 7 | 12·5 : 1 |
| Versuch 5 | 5·28 : 1 | Versuch 1 ² | 4·29 : 1 |
| | 5·52 : 1 | Versuch 2 ² | 6·22 : 1 |

IV. Bestimmung der Lösungswärme von Titantrichlorid.

Ogleich die molare Lösungswärme des Titantrichlorids von Thomson³ zu 57870 kleinen Calorien schon bestimmt wurde und wir alle unsere früheren Versuche, bei denen diese in Frage kam, unter Zugrundelegung des Thomson'schen Wertes berechnet haben, wollten wir trotzdem eine neuerliche Bestimmung dieser Zahl vornehmen. Die Ausführung der Versuche geschah in dem früher beschriebenen Calorimeter und unter Anwendung derselben Meßinstrumente. Da das Titantrichlorid ein sehr hygroskopischer Körper ist, so mußte das Umfüllen in kleine Kügelchen sehr sorgfältig geschehen, damit das Tetrachlorid vollkommen wasserhell blieb und nicht etwa zufolge eintretender Hydrolyse durch kolloidale Titansäure getrübt erschien. Am besten für diesen Zweck eigneten sich sehr dünnwandige Kügelchen von etwa 8 bis 10 cm^3 Inhalt, an welche ein längeres, sehr enges Glasröhrchen angeschmolzen wurde, dessen Länge etwas mehr als die Höhe des inneren Calorimetergefäßes betrug. Diese Kügelchen kamen samt Luft und

¹ Die Versuche 3—7 stammen aus der I. Mitteilung l. c.

² Siehe p. 1842 und 1843.

³ J. Thomson, Systematische Durchführung thermochemischer Untersuchungen. Übersetzt von J. Traube, Stuttgart 1906, Verlag Enke.

Tetrachlorid in zugeschmolzenem Zustand zur Wägung und nach Bestimmung des Wasserwertes fand das Zerdrücken derselben mittels eines eingetauchten Glasrohres in ähnlicher Weise statt, wie dies früher beim Trichlorid ausführlich beschrieben ist. So hatten wir die Sicherheit, daß sich das Tetrachlorid sofort in der gesamten Wassermasse (500 g) verteilte und dadurch ein gleichmäßiges Ansteigen der Temperatur erzielt werden konnte. Nach Vollendung des Versuches wurden die Splitter auf einem Filter gesammelt, zurückgewogen und daraus die Größe der Einwage festgesetzt. Bei den mit dem Titantrichlorid angestellten calorimetrischen Versuchen wie auch bei den folgenden war das molare Verhältnis der angewandten Substanzmenge zum Wasser annähernd 1 : 2500 bis 3000, eine Verdünnung, die jedenfalls weitgehend genug gewählt ist, um vollständige Lösung in ganz kurzer Zeit zu bewirken. Allerdings war die Mischung bei den Versuchen mit dem Trichlorid möglicherweise nicht sofort eine vollkommene, da die durch den Rührer entstehenden Wirbelströme erst nach und nach die vollkommene Verteilung des gelösten Stoffes bewirken konnten; durch das vollständige Zertrümmern des Kügelchens beim Tetrachlorid war diese Möglichkeit jedoch gänzlich ausgeschlossen.

Einwagen an TiCl_4 :

| | |
|---|---|
| (1) 1·0127 g $W_1 = 542\cdot7$ kleine Calorien $\Delta_1 = 0\cdot586^\circ$ | (2) 1·0195 g $W_2 = 540\cdot9$ kleine Calorien $\Delta_2 = 0\cdot581^\circ$ |
| (3) 1·0201 g $W_3 = 542\cdot5$ kleine Calorien $\Delta_3 = 0\cdot583^\circ$ | |

Lösungswärmen, berechnet auf 1 g TiCl_4 :

| | |
|-----------------------------|----------------------------|
| (1) 314·0 kleine Calorien, | (2) 308·3 kleine Calorien, |
| (3) 310·06 kleine Calorien. | |

Daraus:

Mittel: = 310·8 kleine Calorien pro 1 g TiCl_4 .

Tabelle III.

Bestimmung der Lösungswärme von $TiCl_4$.

W_n = Wasserwert vom Kügelchen + $TiCl_4$ + Calorimeter + 500 g H_2O .

Δ = Beobachtete Temperaturveränderung in Calorimeter.

Δ_n = Temperaturerhöhung, bedingt durch die Lösungswärme des $TiCl_4$.

| Versuch | W_1 Calorien | Δ Grad C. | Δ_1 Grad C. | Versuch | W_2 Calorien | Δ Grad C. | Δ_2 Grad C. | Versuch | W_3 Calorien | Δ Grad C. | Δ_3 Grad C. |
|---------|---------------------|---------------------|-----------------------|---------|---------------------|---------------------|-----------------------|---------|---------------------|---------------------|-----------------------|
| 28 | 544·8 | 0·949 | — | 33 | 540·8 | 0·975 | — | 39 | 542·2 | 0·998 | — |
| 29 | 541·2 | 0·973 | — | 34 | 542·1 | 0·975 | — | 40 | 544·3 | 0·949 | — |
| 30 | 543·7 | 0·949 | — | 35 | 540·3 | 1·010 | — | 41 | 541·1 | 0·977 | — |
| 31 | 541·0 | 0·957 | — | 36 | 540·4 | 0·966 | — | Mittel | 542·5 ($\pm 1·5$) | — | — |
| Mittel | 542·7 ($\pm 2·0$) | — | — | 37 | 541·2 | 0·959 | — | 42 | — | — | 0·583 |
| 32 | — | — | 0·586 | Mittel | 540·9 ($\pm 1·0$) | — | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | 38 | — | — | 0·581 | — | — | — | — |

Thomson fand einen niedrigeren Wert: 304·68 kleine Calorien.

(TiCl_4 , aq) 59.030 kleine Calorien (Böck, Moser)
 57.870 kleine Calorien (Thomson)

Der von uns gefundene Wert ist ein Mittelwert aus drei voneinander unabhängigen Bestimmungen und wir können keinen Grund für die Unstimmigkeit des von Thomson und von uns gefundenen Ergebnisses anführen.

Es ist möglich, daß Thomson die Wärmetönung, welche beim Lösen des Tetrachlorids in Wasser stattfindet, an einer Substanz gemessen hat, welche zufolge Anziehung von Luftfeuchtigkeit in geringem Maße hydrolysiert war. Das Präparat konnte trotzdem noch immer vollkommen klar gewesen sein, weil die primär entstehenden Hydrolysenprodukte (basische Titanchloride) im Tetrachlorid löslich sind.

Legt man den von uns gefundenen Wert der Lösungswärme für Titantrichlorid den oben angeführten Zahlen für die Berechnung des Unterschiedes in der Lösungswärme der beiden Modifikationen zugrunde, so ergeben sich von den früher angeführten etwas verschiedene Werte.

Für das Produkt 1 vom 3. April:

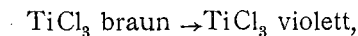
(TiCl_3 braun, aq) 48150 kleine Calorien (statt 48540),
 (TiCl_3 violett, aq) 45800 kleine Calorien (statt 45800).

Für das Produkt 2 vom 15. April:

(TiCl_3 braun, aq) 48837 kleine Calorien (statt 49120),
 (TiCl_3 violett, aq) 44287 kleine Calorien (statt 44570).

An der grundlegenden Bedeutung dieser Werte, welche sie für das Verhältnis der beiden Formen zueinander besitzen, wird selbstverständlich durch diese Verschiedenheit nichts geändert.

Wir glauben, durch unsere Versuche den Nachweis der Existenz eines polymorphen Titantrichlorids erbracht zu haben, welches, da die Umwandlung nur im Sinne



möglich ist, im Verhältnis der Monotropie zum violetten, bekannten Trichlorid steht.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

Den Herren Professoren Dr. M. Bamberger und Dr. G. Vortmann sind wir wieder für ihr Entgegenkommen zu aufrichtigem Dank verpflichtet; ebenso sprechen wir der Firma de Haen in Seelze bei Hannover unseren Dank aus für die abermalige geschenkweise Überlassung reinsten Titanetetrachlorids.
