

Mitteilungen.

165. Friedrich Meyer und Hans Kerstein: Reaktionen in umgekehrten Flammen. II. Reduktion der flüssigen, wasserfreien Chloride der Gruppen 3—5 des periodischen Systems in der umgekehrten Chlor-Knallgas-Flamme.

(Eingegangen am 14. März 1914; vorgetragen in der Sitzung am 30. März von Hrn. F. Meyer.)

Vor einiger Zeit berichtete einer von uns¹⁾, daß es ihm gelungen sei, in der umgekehrten Flamme ein wirksames Reduktionsmittel zu finden, welches es gestattet, unter Ausschluß von Gefäßreaktionen bei hoher Temperatur zu arbeiten. Die damalige kurze Mitteilung handelte von der Reduktion der wasserfreien Chloride des Zinns, Arsens und Titans mit Hilfe der umgekehrten Chlorwasserstoff-Flamme.

Auch die jetzigen Untersuchungen befassen sich ausschließlich mit der Reduktion von wasserfreien Chloriden, doch haben wir inzwischen den Apparat weiter vervollkommenet und die Untersuchung auf eine ganze Reihe weiterer Chloride ausgedehnt.

Beabsichtigt war, den Apparat soweit durchzubilden, daß er es gestattet, ohne Änderung der Konstruktion alle flüssigen Chloride der Reduktionswirkung der umgekehrten Chlorflamme auszusetzen und es ermöglicht, die festen Reaktionsprodukte, die in der Regel außerordentlich luft- und wasserempfindlich sind, analysenrein zu erhalten.

Bei der weiteren Ausarbeitung der Methode hat sich nun ergeben, daß sich in der Flamme entsprechend der Temperatur und der Salzsäure- resp. Wasserstoff-Konzentration Gleichgewichte zwischen den einzelnen Reduktionsstufen ausbilden. In einzelnen Fällen liegen die Gleichgewichte sehr nach der einen Seite verschoben, so daß man mit praktisch quantitativer Ausbeute das einheitliche Reduktionsprodukt erhalten kann, z. B. beim Zinntetrachlorid und Arsentrichlorid. Bei andren erhält man, trotzdem die Reduktion nicht quantitativ verläuft, einheitliche Produkte, wenn nämlich das Ausgangsmaterial leicht flüchtig ist, wie beim Titanchlorid, bei den meisten andren kann man durch Nachbehandlung eventuell die Produkte trennen. Von einer Nachbehandlung haben wir jedoch, so weit das zugänglich war, bei den folgenden Untersuchungen abgesehen, weil die Produkte, die wir erhalten haben, im wesentlichen keine neuen Verbindungen dar-

¹⁾ B. 45, 2548 [1912].

stellen, und die Untersuchung der Produkte, so wie sie die Flamme direkt liefert, uns einen besseren Einblick in die hier vorhandenen Reaktionsverhältnisse zu gestatten schien.

Der von uns für diese Untersuchungen benutzte Apparat ist wie folgt eingerichtet (siehe Fig. 1, Maßstab 1 : 6):

Als eigentlicher Reaktionsraum dient das doppelkonische Gefäß *a*. Die Form gestattet, wie wir schon früher angegeben haben, das leichte Entfernen des an den Wänden haftenden Reaktionsproduktes durch den weiten Schliff *b*. *c* ist ein Beobachtungstubus, der durch eine aufgekittete Glasplatte verschlossen ist. Die Ansätze *d* und *e* dienen zum Füllen des Apparates mit Wasserstoff vor der Reaktion. Mittels des weiten und kurzen Ansatzes *f* schließt sich an *d* das ebenfalls doppelt konisch gehaltene Gefäß *g* an. Es enthält zum Zurückhalten des mit dem Gastrome mitgerissenen Reaktionsproduktes (in der Regel die Hauptmenge) eine als Filter wirkende Extraktionshülse *h*. Die Hülse sitzt, wie aus der Zeichnung ersichtlich, auf einer Verlängerung des Schliffes *i* und ist mit Hilfe dieses Schliffes leicht um ihre Längsachse drehbar.

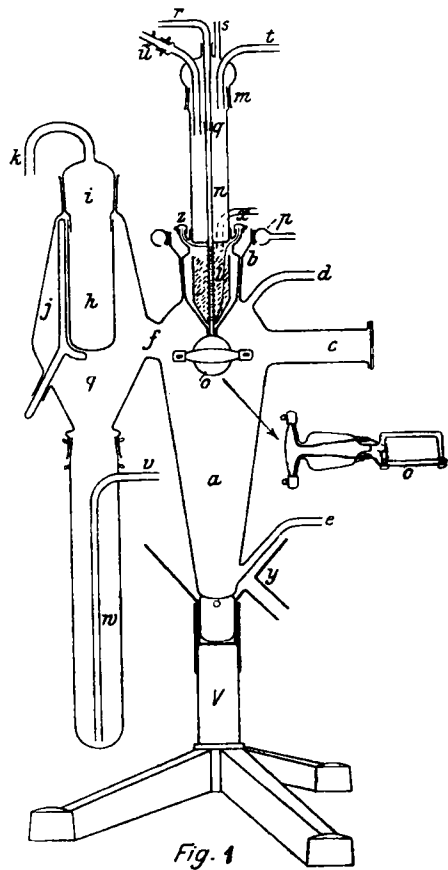


Fig. 1

Bei kontinuierlichem Betriebe ist es notwendig, das Reaktionsprodukt, welches sich in großer Menge auf dem Filter absetzt und dieses mit der Zeit für den gewaltigen Gastrom — er wurde bis auf 800 l pro Stunde gesteigert — undurchlässig macht, zu entfernen. Dieses erfolgt in einfacher Weise durch Drehen des Schliffes *i* und damit des Filters *h*, das dabei an dem mittels eines Stückchens Gummischlauches eingesetzten Glasstäbchens *j* von der Form des Filterprofils vorbeistreicht. Das Reduktionsprodukt fällt in das durch einen

Schliff an g angesetzte Gefäß w aus Jenaer schwer schmelzbarem Glase. Nach beendeter Reaktion wird dieses Gefäß im Gasstrom (meistens Stickstoff), der durch v zugeleitet wird, vom Apparat entfernt und durch eine mit einem Gasauslaß versehene, aufgeschliffene Glaskappe verschlossen. Die Einschnürung oberhalb des Schliffes, der g mit w verbindet, verhindert das Aufsetzen des niederfallenden Reaktionsproduktes auf die Schliffkante. Das Gefäß gestattet dann durch Behandeln des Reaktionsproduktes mit einem beliebig hoherwärmten Gasstrom, dieses von noch anhaftendem Ausgangsmaterial, Salzsäure oder auch vom adsorbierten Wasserstoff, zu befreien.

Den wichtigsten Teil des Apparates bildet der aus Quarzglas gefertigte Brenner n , der sowohl die Zuführungen für den bei der Reaktion notwendigen Wasserstoff, als auch für das Chlor-Chlorid-Gemisch enthält und gleichzeitig zum Vorratsgefäß für das Chlorid ausgebildet ist. Dies hat sich am einfachsten dadurch ermöglichen lassen, daß in der neuen Anordnung die Flamme senkrecht nach unten gerichtet brennt. Der Brenner wird durch den Schliff b in den Apparat eingesetzt. Für die Zuführungen des Chlors sind zwei Wege vorgesehen. Der eine, über das beweglich durch die Kappe m eingeführte Röhrchen r , das durch den kleinen Schliff g mit dem durch den Boden des Vorratsgefäßes durchgeschmolzenen inneren Quarzrohr in Verbindung steht, gestattet das Brennen von reinem Chlor. Der zweite über den Ansatz t gestattet bei geöffnetem Schliff g das Brennen des Chlor-Chlorid-Gemisches. Das Chlor mischt sich nämlich in dem Vorratsgefäß (n) mit den Chloriddämpfen und strömt durch g in das innere Brennerrohr. Um nun eine Kondensation von Chlorid, die in dem alten Apparat beim Titanchlorid einen kontinuierlichen Betrieb unmöglich machte, zu verhindern, ist das Rohr an seinem unteren Ende mit einer Platinheizspirale umwickelt, die der Strahlung wegen mit einem Asbestmantel bekleidet ist, der durch ein darüber geschobenes Rohquarzrohr geschützt und gehalten wird. Die Enden der Heizung sind bei z herausgeführt und durch eine Zinkphosphat-Phosphorsäure-Paste gasdicht verschlossen. Die Stromzuführung erfolgt durch zwei kleine Kupferhülsen, an die die Drahtenden angelötet sind. Der Ansatz dient zur Wasserstoffzuführung; diese ist wie bei dem früheren Apparate zum Schliff (b) ausgebildet und nähert sich an der Mündung dem inneren Rohr bis auf $\frac{2}{10}$ mm. Durch diesen kleinen Abstand werden sehr große Strömungsgeschwindigkeiten des Wasserstoffs erreicht (zeitweilig bis 100 m pro Sekunde), die für umkehrbare Reaktionen besonders günstig sind. Das Vorratsgefäß trägt an seinem oberen Ende eine aufgeschliffene Glaskappe m , durch die die beschriebenen Chlorzuführungen r und t durchgeführt sind.

Durch *s* wird ein Thermometer in *u* eingesetzt und mit einem Stückchen Gummischlauch gedichtet. Das Chlorid wird jedesmal vor Beginn der Reaktion durch den mit Schliff versehenen Ansatz *u* in das Gefäß (*n*) destilliert und bei geschlossenem Schliff *q* von *t* aus mit Chlor gesättigt. Die Vorrichtung *o*, die, wie früher erwähnt, zur Entfernung des sich auf die Flammenmündung aufsetzenden Reaktionsproduktes notwendig ist, ist in dem neuen Apparat auf einfache Weise gleichzeitig zur elektrischen Zündung ausgebildet. Zu dem Zweck ist ein dünner Platindraht, wie aus der Zeichnung ersichtlich, parallel zu dem starken Draht angebracht.

Die Stromzuführung erfolgt einerseits durch den nach außen durchgeführten starken (zum Abstreichen benutzten) Draht, andererseits durch eine ebenfalls nach außen durchgeschmolzene, dickere Platinverbindung. Die Enden der Drähte (außen) sind wieder durch Kupferkappen geschützt.

Das im Gefäß (*n*) befindliche Chlorid wird durch eine, in der Zeichnung nicht angegebene, direkt auf das durchsichtige Quarzrohr aufgewickelte Platinheizung zum Sieden erhitzt. Die Heizung wird, um ein dauerndes Beobachten der Flüssigkeit zu ermöglichen, folgendermaßen hergestellt.

Am oberen und unteren Ende des zylindrischen Gefäßes *n* werden zwei 0.5 mm starke Nickeldrähte auf Asbestunterlage festgezogen. Die Enden dieser Drähte dienen als Stromzuführungen. Dann werden zwei schmale Asbestpapier-Streifen in der Richtung der Längsachse des Gefäßes *n* einander gegenüberliegend auf diesem festgeklebt, und zwar so, daß sie von einer zur andren Bandage reichen. Man wickelt dann einen dünnen (0.1 mm) Platindraht in Abständen von ca. 3 mm zwischen den beiden Nickeldrähten auf das Rohr auf und gibt, so lange die Asbestunterlagen noch feucht sind, so viel Strom, daß der Draht zu glühen beginnt. Die Wicklung brennt sich dann so fest, daß auch bei starker Strombelastung (unter Glut) eine Verschiebung der Wicklung bei lotrechter Lage des Gefäßes *n* nicht eintritt.

Während der Reaktion wird das Gefäß *a* durch fließendes Wasser von *p* aus gekühlt. Zu diesem Zweck ist der Schliff *b* nach oben hin zunächst konisch und dann zylindrisch erweitert und trägt dort einen mit einem Stückchen Gummischlauch aufgesetzten, mit zahlreichen Löchern versehenen Messingrohr-Ring. Das abfließende Wasser wird durch einen kupfernen Trichter *y* aufgefangen und abgeleitet. Das Gefäß *a* sitzt mit seinem unteren Ende in einer Messinghülse, die auf einem eisernen Dreifuß aufgesetzt ist. Zu erwähnen sind noch die in der Zeichnung sichtbaren Öffnungen unmittelbar unter dem Boden des Reaktionsgefäßes. Das durch sie eindringende Wasser schützt den Boden vor einer Überhitzung durch die nach unten brennende Flamme. Vor Beginn des Versuchs füllt man zunächst von *e*

aus den ganzen Apparat mit sauerstoff-freiem, trockenem Wasserstoff, indem man besonders darauf achtet, daß der bei l befindliche Asbestmantel völlig wasserfrei ist. Sodann leitet man durch r bei geschlossenem Schliff q einen mäßigen Chlorstrom in den Apparat und zündet das Chlor durch den auf helle Rotglut erhitzten Platindraht. Der Flamme gibt man zweckmäßig eine Höhe von 1—2 cm. Jetzt öffnet man den Schliff q — das Chlorid ist inzwischen durch u hineindestilliert und von t aus mit Chlor gesättigt — gibt durch t Chlor und schließt die Zuführung von r . Nachdem die Heizung l eingeschaltet worden ist, erwärmt man das Chlorid langsam bis zu seinem Siedepunkt. Nach beendeter Reduktion wird der Schliff q geschlossen, der Chlorstrom abgestellt und die Salzsäure aus dem Apparat durch Wasserstoff oder besser möglichst sauerstoff-freiem Stickstoff, den man zuerst von e , dann von v aus zuleitet, verdrängt.

Es war nun beabsichtigt, in diesem Apparat zunächst alle flüssigen, wasserfreien Chloride der Elemente der 3., 4. und 5. Gruppe des periodischen Systems zu untersuchen. Und zwar sollten auch nur die eventuellen festen Reaktionsprodukte isoliert werden. Ausnahmen davon wurden nur gemacht beim Germanium, das wir seiner Kostspieligkeit wegen nicht untersuchten, und beim Phosphor, wo wir des interessanten Reaktionsproduktes wegen das feste Pentachlorid mit in den Kreis unserer Untersuchungen zogen.

Versuche zur Reduktion der flüssigen Chloride der 3., 4. und 5. Gruppe des periodischen Systems.

3. Gruppe.

Bor-chlorid.

Die Reduktion des Borchlorids mit Wasserstoff bei hoher Temperatur ist erst in neuester Zeit mit Erfolg untersucht worden (Weintraub¹⁾). Läßt man den elektrischen Flammenbogen auf ein Gemisch von Borchlorid-Dampf mit einem großen Überschuß von Wasserstoff einwirken, so erfolgt Reduktion zu Bor mit einer Ausbeute von etwa 40%. Bei der fast 2000° tieferen Temperatur der umgekehrten Flamme liegt das Gleichgewicht, das überdies durch die große Salzsäure-Konzentration ungünstig beeinflusst wird, bereits derartig, daß eine Abscheidung von Bor nicht mehr erfolgt. Das Borchlorid verläßt die Reduktionszone unverändert.

¹⁾ Transactions of the American Chem. Society, **16**, 165—184 [1909].

4. Gruppe des periodischen Systems.

1. Kohlenstoff-tetrachlorid.

Die direkte Reduktion von Kohlenstofftetrachlorid durch Wasserstoff ist von verschiedenen Seiten untersucht worden. Nach Hannay¹⁾, der bei der gleichzeitigen Kompression von Tetrachlorkohlenstoff-Dampf und Wasserstoff von einem bestimmten Punkte ab große Mengen H₂ in das System einführen konnte, führt die Einwirkung von H₂ auf CCl₄ zur (teilweisen) Bildung von Chloroform.

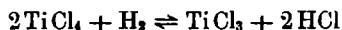
Nach andren²⁾, die ein Gemisch von Kohlenstofftetrachlorid-Dampf und Wasserstoff durch ein glühendes Rohr leiteten, entsteht Hexachlor-äthan oder (bei höherer Temperatur) Acetylen. Die Reduktion in der umgekehrten Flamme erfolgt unter Abscheidung eines feinverteilten, sehr voluminösen Kohlenstoffs, der etwas chlor- und wasserstoff-haltig ist. Es gelingt nicht, ihn durch Erhitzen auf 600° im Vakuum völlig rein zu erhalten. Die Bindung der Kohlenstoffatome ist ringförmig, wie es die Oxydation durch rauchende Salpetersäure, die zur Bildung von Mellitsäure führt, beweist.

2. Silicium-tetrachlorid.

Die Reaktion des Siliciumtetrachlorids mit Wasserstoff bei hoher Temperatur ist nicht genau bekannt. Nach Friedel und Ladenburg entstehen geringe Mengen von Siliciumchloroform SiHCl₃, was jedoch von Pape bestritten wird. Da das Silicium seiner Stellung im periodischen System entsprechend mit Bor große Ähnlichkeit zeigt, so war eine Reduktion des Siliciumtetrachlorids zu Silicium in der umgekehrten Flamme nicht zu erwarten. Um so mehr, wenn man bedenkt, daß das Element selbst bereits unterhalb Glühhitze mit Chlorwasserstoff unter Bildung von Siliciumchloroform und Siliciumtetrachlorid reagiert. Es erfolgt in der Tat keine Abscheidung eines festen Reduktionsprodukts.

3. Titan-tetrachlorid.

Wasserstoff und Titan-tetrachlorid reagieren bei Rotglut unter Bildung von violetter Titan-trichlorid (Ebelmen³⁾). Diese Reduktion ist von Friedel und Guerin⁴⁾ und später von Goerges und Stähler⁵⁾, Stähler und Bachran⁶⁾ näher untersucht worden. Nach diesen Autoren verläuft die Reaktion nach der Gleichung:



und ist umkehrbar.

¹⁾ Proc. Roy. Soc. London **30**, 183 [1880]; **33**, 319 [1882].

²⁾ Berthelot, A. ch. **30**, 51, 48. Städler, J. **1870**, 433. Besson, Bl. [3] **11**, 917.

³⁾ A. ch. [3] **20**, 385 [1847]. ⁴⁾ C. r. **81**, 889 [1876].

⁵⁾ B. **42**, 3200 [1909]. ⁶⁾ B. **44**, 2906 [1911].

Es handelt sich also um einen Gleichgewichtszustand, der durch Salzsäure ungünstig beeinflusst wird.

Die Reduktion, welche im früheren Apparate Schwierigkeiten gemacht hatte, gelingt in dem neuen schnell und leicht mit relativ guter Ausbeute (bis zu 70%).

Begünstigt wird die Reaktion durch die gewaltige Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs, die beim Titan bis zu 100 m pro Sekunde gesteigert wurde und die das Reaktionsprodukt in Bruchteilen von einer $\frac{1}{100}$ -Sekunde aus dem Bereich der Flamme bringt, wo es sich infolge der abnorm hohen spezifischen Wärme des Wasserstoffs rasch abkühlt.

4. Zinn-tetrachlorid.

Über die Reduktion von Zinntetrachlorid in der umgekehrten Chlorflamme hat der eine von uns schon früher berichtet¹⁾. Die direkte Reduktion verläuft, wie wir²⁾ inzwischen festgestellt haben, quantitativ unter Bildung von Dichlorid.

5. Gruppe des periodischen Systems.

1. Phosphor-pentachlorid.

Setzt man die Dämpfe von Phosphortrichlorid, gemischt mit Wasserstoff, dunklen elektrischen Entladungen aus, so erhält man nach Besson eine farblose, ölige Flüssigkeit, die an der Luft spontan verbrennt und sich als Phosphortetrachlorid, P_2Cl_4 , erweist.

Die thermische Reduktion der Phosphorchloride durch Wasserstoff ist dagegen bis jetzt nicht untersucht worden. Eigene Versuche haben ergeben, daß bei der Reduktion von Trichlorid je nach der Temperatur verschiedene Produkte auftreten, bei etwa 1000° entsteht weißer Phosphor. Die hier vorliegenden Reaktionsverhältnisse aufzuklären, die nicht ganz einfacher Natur sind, soll jedoch einer besonderen Untersuchung vorbehalten bleiben.

In der umgekehrten Flamme liefert Phosphorpentachlorid — Phosphortrichlorid verwandelt sich bei Gegenwart von überschüssigem Chlor ja wie bekannt in das Pentachlorid — ein rotes, dem Schenkschen Phosphor sehr ähnliches Produkt, das zu 92—94 % aus Phosphor besteht und wie jener auch noch etwas Phosphorchlorid enthält. Die Phosphorchlorid-Menge läßt sich durch Anwendung eines größeren Wasserstoff-Überschusses noch erheblich verringern.

2. Arsen-trichlorid.

Die Reduktion liefert, wie früher berichtet, nahezu quantitativ reines Arsen³⁾.

¹⁾ B. 45, 2548 [1912].

B. 46, 28, 82 [1913].

²⁾ B. 45, 2548 [1912].

3. Antimon-pentachlorid.

Über die Einwirkung von Wasserstoff auf Antimonpentachlorid finden sich in der Literatur keine Angaben. Antimontrichlorid läßt sich nach Cooke im Wasserstoffstrom unzersetzt destillieren. Unsere Reduktionsmethode lieferte ein grauschwarzes, lockeres Pulver, das zu 93 % aus schwarzem Antimon, zu 7 % aus Antimontrichlorid besteht.

4. Vanadin-tetrachlorid.

Leitet man ein Gemenge von Vanadintetrachlorid und Wasserstoff durch ein dunkelglühendes Glasrohr, so erhält man bei langsamer Destillation apfelgrünes Vanadindichlorid. Destilliert man schneller, so entsteht neben Vanadindichlorid violettes Vanadintrichlorid. Bei höheren Temperaturen bilden sich Gemenge von niederen Vanadinchloriden und metallischem Vanadin. Hiernach war bei der höheren Temperatur der umgekehrten Flamme (mindestens) eine Reduktion bis zum Dichlorid zu erwarten.

Es bildete sich jedoch ein violettes, außerordentlich voluminöses Pulver von der Farbe des Vanadintrichlorids. Die Analysen ergaben ein etwa zu 80 % aus Dichlorid und zu 20 % aus Trichlorid bestehendes Präparat. Beschleunigte man den Reaktionsverlauf durch stärkeres Erhitzen des Tetrachlorids, so zeigten sich in der Apparatur sogar zeitweilig braune Dämpfe von Vanadintetrachlorid. Die Reaktionsverhältnisse sind hier außerordentlich verwickelt, wahrscheinlich geht die Reduktion primär bis zum Dichlorid — auf der Flammenmündung schied sich in der Tat apfelgrünes, krystallinisches Dichlorid ab, das sich an der Luft außerordentlich gut hielt, — und es bildet sich in einer kälteren Zone der Flamme Tri- resp. Tetrachlorid zurück, welches letzteres mit Dichlorid unter Bildung von Trichlorid reagiert.

B. Experimenteller Teil.

Bor-chlorid.

Im Wasserstoffstrom getrocknetes, amorphes Bor wurde in einem auf etwa 400° elektrisch erhitzten Glasrohr mit Chlor behandelt. Es wird über erhitztes Kupfer destilliert und durch Fraktionieren rein erhalten. Sdp. 18°.

Circa 50 g Borchlorid werden im Laufe von 1 Stunde in die umgekehrte Flamme eingeblasen. Flammenhöhe 1.5 cm, Flammenfärbung intensiv grün. Es erfolgt keine Abscheidung eines festen Reaktionsproduktes. Der überschüssige Wasserstoff verbrennt außen angezündet mit grüner Flamme.

Tetrachlor-kohlenstoff.

Tetrachlorkohlenstoff (Kahlbaum) wird durch Destillation gereinigt. Sdp. 76.8°.

In 3 Stunden werden 150 g Tetrachlorkohlenstoff bei einer Temperatur von 75° in die Flamme hineindestilliert. Wasserstoffverbrauch pro Stunde 400 l. Flammenhöhe 1.5 cm. Die Flamme leuchtet in gelblichweißem Licht. Eine mit dem optischen Pyrometer (nach Holborn und Kurlbaum) ausgeführte Temperaturmessung ergibt je nach der Menge des in der Flamme anwesenden Tetrachlorkohlenstoffes 1500—1700°. Der nach dem Verlassen des Apparates angezündete, überschüssige Wasserstoff verbrennt mit völlig farbloser Flamme. Das Reduktionsprodukt scheidet sich als äußerst leichtes, zu kleinen Flocken zusammengeballtes, schwarzes Pulver in der Glocke *a* und auf dem Filter *h* ab. Die Ausbeute beträgt etwa 50 %, der Rest entweicht in Form einer gasförmigen Verbindung, deren Zusammensetzung wir jedoch nicht untersucht haben.

Das Präparat zeigt einen schwachen aromatischen Geruch, der sich beim Anwärmen im Stickstoffstrom gänzlich verliert. Zur Analyse wird ein Teil des Präparates (0.1 g) im Vakuum einer Gaede-Ölpumpe auf 600° (beginnende Rotglut) erhitzt und im Vakuum gewogen.

Hierzu dient ein etwa 20 cm langes, 1.2 cm weites Wägeröhrchen aus Jenaer Glas, das durch eine Schliffkappe mit anschließendem Hahn verschlossen und ausgepumpt werden kann. Die Wägung im Vakuum ist notwendig, weil der fein verteilte Kohlenstoff stark Luft absorbiert (mehrere Prozente seines Eigengewichts). Zur Chlorbestimmung wurden etwa 0.3 g Substanz mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat im Schießrohr auf 150° erhitzt.

0.0888 g Sbst.: 0.3081 g CO₂, 0.0040 g H₂O. — 0.2357 g Sbst.: 0.0338 g AgCl.

C 94.63, H 0.50, Cl 3.57.

Der Kohlenstoff reagiert, mit wenig rauchender Salpetersäure befeuchtet, unter Feuererscheinung.

Durch viel rauchende Salpetersäure wird er durch Kochen am Rückflußkühler leicht zu Mellitsäure oxydiert. Durch Erhitzen mit Ammoniumcarbonat wird diese in Euchronsäure übergeführt und letztere durch die bekannte Reaktion (der Blaufärbung eines Zinkstabes) nachgewiesen.

Silicium-tetrachlorid.

Etwa 50 g Siliciumtetrachlorid (Kahlbaum) wurden in den Apparat destilliert. Die Flamme erschien fahl graugrün. Die Abscheidung eines festen Reaktionsproduktes wurde nicht beobachtet. Vorwärmen des Reaktionsgemisches und Steigerung des Wasserstoffstromes änderten nichts an dem Ergebnis.

Titan-tetrachlorid.

Fein gepulvertes Titancarbid wird im Glasrohr bei möglichst tiefer Temperatur (400—500°) durch Überleiten von Chlor in Tetrachlorid verwandelt. Die etwas Vanadinchlorid enthaltende, von SiCl_4 fast völlig freie, braune Flüssigkeit wird durch Kochen am Rückflußkühler mit Kupferpulver (Kupferbronze) entfärbt und durch Fraktionieren rein erhalten. Siedepunkt: 136.5°.

75 g TiCl_4 werden in 2 Stunden in die Flamme hineindestilliert. Die Temperatur des Chlorids wird langsam auf 130° gesteigert. Flammenhöhe 20—30 mm. Flammenfärbung schön rotviolett. Das violette Trichlorid, das sich zu gleichen Teilen in der Glocke *a* und auf dem Filter *b* absetzt, ist bei Gegenwart von zu viel TiCl_4 rotbraun gefärbt. Wasserstoffverbrauch: 700 l pro Stunde. Der überschüssige Wasserstoff breunt ebenfalls mit rotvioletter Flamme, ein Zeichen dafür, daß er tetrachlorid-haltig ist. Die abgeschiedene Menge TiCl_3 beträgt in der Stunde etwa 12 g. Bei langsamem Arbeiten und größerem Wasserstoffverbrauch — günstig wirkt eine enge Chlorausströmungsöffnung (1.5—2.0 mm) — lassen sich die Ausbeuten bis zu 70% steigern. Um das in *w* befindliche TiCl_3 tetrachloridfrei zu erhalten, wurde das Präparat im Wasserstoffstrom auf 400° erhitzt. Die heftige TiCl_4 -Entwicklung läßt allmählich nach, ist aber auch bei 400° noch nicht ganz verschwunden. Wie die Analysen ergaben, tritt bei dieser Temperatur bereits spurenweise eine Zersetzung des TiCl_3 in TiCl_4 und TiCl_2 auf. Das von TiCl_4 freie Präparat ist nun, solange es Wasserstoff enthält, noch überaus luftempfindlich, es ist nicht möglich, es aus dem Gefäß herauszubringen, da es sofort unter TiCl_4 -Entwicklung zu Titansäure verglimmt. Auch Stickstoff, der nicht völlig sauerstofffrei ist, verwandelt das TiCl_3 in wenigen Minuten in TiCl_4 und Titansäure. Daher verdrängt man den Wasserstoff am besten durch über erhitztes Kupfer geleiteten Stickstoff und gelangt so zu einem an der Luft gut beständigen Produkt. Sogar bei Gegenwart von etwas TiCl_4 ist das TiCl_3 noch relativ beständig, wenn man den adsorbierten Wasserstoff daraus vollständig verdrängt hat.

Zur Analyse bringt man etwa 1½ g Substanz im Stickstoffstrom in ein Wägegläschen und öffnet dieses unter verdünntem Ammoniak. Das Herausnehmen der Substanz wurde derart ausgeführt, daß man auf den Gasauslaß des Gefäßes *w* (Fig. 1) einen doppelt gebohrten Gummistopfen steckt, dessen zweite Bohrung ein dünnes Glasrohr enthält. Der Gummistopfen paßt auf das mit Schliffstopfen versehene Wägegläschen. Durch Neigen des Gefäßes *w* kann dann unter dauerndem Stickstoffstrom das Trichlorid in das Wägegläschen eingeschüttet werden. Man entfernt das Gläschen vom Gummistopfen und setzt im selben Moment den Schliffstopfen auf. Die Präparate nehmen, wenn sie, wie vorher angegeben, vorbehandelt sind, in dieser Zeit keine merklichen Mengen Wasser auf.

Das entstehende Hydrat wird zum Sieden erhitzt, in einen Platin-Gooch-tiegel filtriert, bis zur Konstanz gegläht und als TiO_2 gewogen. Die Chlorbestimmung erfolgt im Filtrat nach der Volhardschen Methode.

1. 1.7313 g Sbst.: 0.9262 g TiO_2 , 35.00 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 , 19.60 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NH_4CNS .

2. 1.4603 g Sbst.: 0.7978 g TiO_2 , 32.00 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 , 42.20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NH_4CNS .

Gef. Ti 32.7, 32.1, Cl 67.4, 67.7.

Phosphor-pentachlorid.

Etwa 50 g PCl_3 (Kahlbaum: Siedepunkt 76°) werden in einem Rundkolben mit kurzem Hals durch Einleiten von trockenem Chlor in Phosphorpentachlorid verwandelt. 40 g Pentachlorid werden möglichst unter Luftabschluß mit Hilfe eines über den Kolbenhals und den Schliff *m* gezogenen weiten Gummischlauches in das Vorratsgefäß *u* hineingebracht. Es ist bei der zylindrischen Form des Gefäßes nicht möglich, PCl_5 in *u* selbst herzustellen, da wie ein Versuch bewies, das Chlorid beim Erstarren den Apparat auseinandersprengt. Eine Schwierigkeit, die sich übrigens durch Benutzung eines kugelförmigen Gefäßes wird leicht vermeiden lassen. In 75 Minuten werden 40 g PCl_5 in die Flamme hineinsublimiert. Die Temperatur des Chlorids wird langsam bis auf 225° gesteigert. Bei Beginn des Versuches zeigt die Flamme einen smaragdgrünen Saum, der bei gesteigerter Chloridzuführung verschwindet. Die Flammenfärbung ist dann fahlgrün und unterscheidet sich kaum von der einer reinen Chlorflamme. Höhe 15 mm. Wasserstoffverbrauch 400 l pro Stunde.

Das Reduktionsprodukt scheidet sich nur zu ganz kleinem Teile staubförmig auf dem Filter ab. Die Hauptmenge bleibt bei dem niedrigen Siedepunkt des Phosphors zuerst dampfförmig und setzt sich als fester Spiegel an die Wand des gekühlten Reaktionsgefäßes. Die Färbung ist in dünner Schicht schön orangegelb und wird dann später mit zunehmender Dichte rot bis fast schwarzrot. Unter diesen Umständen ist es daher nicht möglich, den sehr reaktionsfähigen Phosphor ohne Konstruktionsänderung völlig analysenrein aus dem Apparat herauszubringen. Er muß im Stickstoffstrom (da er sich sonst — beim Schaben — augenblicklich entzündet) herausgeschabt werden und enthält daher stets etwas Sauerstoff. Die Ausbeuten sind gut.

An der Luft oxydiert sich der Phosphor (mit der Zeit) unter Leuchterscheinung zu Phosphorsäure. Mit wenig Salpetersäure (konzentriert) reagiert er unter Feuererscheinung. Verdünnte Salpetersäure oxydiert ihn unter Entwicklung nitroser Gase zu Phosphorsäure.

Natronlauge entwickelt beim Kochen stürmisch nicht-selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff. Ammoniak (auch konzentriert) reagiert in der Kälte nicht. Er entzündet sich durch Schlag.

Analyse: Zur Analyse werden etwa 0,2 g Phosphor im Schießrohr mit 15—20 ccm verdünnter Salpetersäure bei 150° zu Phosphorsäure oxydiert. Die Lösung wird in einem Meßkolben auf 250 ccm aufgefüllt. Die Phosphorbestimmung erfolgt in 25—30 ccm durch Fällung als gelbes Phosphorammoniummolybdat nach der von Lorenzschens Methode¹⁾. Der Chlorgehalt wurde durch Titrieren nach der Volhardschen Methode ermittelt.

1. 0.1544 g Subst.: 30 ccm Lösung: 1.1787 g Molybdat. — 2. 28 ccm Lösung: 1.0964 g Molybdat.

1. 75 ccm Lösung: 15.00 ccm $\frac{1}{50}$ -AgNO₃, 11.24 ccm $\frac{1}{50}$ -NH₄CNS. —
2. 75 ccm Lösung: 10.00 ccm $\frac{1}{50}$ -AgNO₃, 6.27 ccm $\frac{1}{50}$ -NH₄CNS.
Gef. P 91.6, 91.3, Cl 5.76, 5.71.

Antimon-pentachlorid.

40 g reines Antimonpentachlorid (Kahlbaum) werden in 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. in die Flamme eingeblasen. Flammenhöhe 8—10 mm. Wasserstoffverbrauch pro Stunde 300 l. Das Chlorid wird langsam auf 160° erhitzt, gegen Ende der Reaktion kann die Temperatur bis auf 180° gesteigert werden. Das Reduktionsprodukt scheidet sich als schwarzes, etwas SbCl₃-haltiges Pulver in solcher Menge ab, daß man nur noch mit Mühe die Flamme hindurchschimmern sieht. Die Ausbeuten sind fast quantitativ.

Öffnet man den Apparat, bevor der Wasserstoff durch Stickstoff verdrängt ist, so entzündet sich das Antimonpulver momentan.

Analyse: 0.2—0.3 g Sb werden in Salzsäure unter Zusatz von Brom gelöst, mit H₂S gefällt und als Sb₂S₃ gewogen. Zur Chlorbestimmung werden etwa 0.5 g Substanz im Schießrohr mit verdünnter Salpetersäure oxydiert. Im Filtrat ermittelt man das Chlor durch Titrieren nach Volhard.

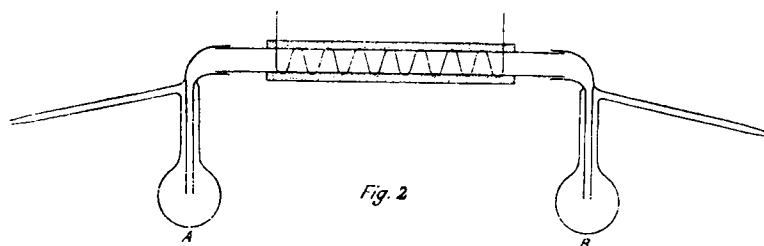
1. 0.2966 g Subst.: 0.4008 g Sb₂S₃. — 2. 0.1666 g Subst.: 0.2253 g Subst.
1. 0.5739 g Subst.: 25.00 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃, 19.13 ccm $\frac{1}{10}$ -NH₄CNS. —
2. 0.5647 g Subst.: 12.00 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃, 6.30 ccm $\frac{1}{10}$ -NH₄CNS.
Gef. Sb 96.5, 96.33, Cl 3.63, 3.58.

Vanadin-tetrachlorid.

Fein gepulvertes Vanadincarbid wird im Wasserstoffstrom getrocknet und durch Überleiten von Chlor in Tetrachlorid verwandelt. Das stets Oxychlorid enthaltende VCl₄ erhält man völlig rein durch wiederholtes Destillieren über eine glühende Schicht Zuckerkohle. Versuche, das Carbid gleich mit Kohle zu mischen und bei Rotglut

¹⁾ Fr. 1912, III, 161.

im Porzellanrohr aufzuschließen, führten nicht zum Ziele. Ein Porzellanrohr von 6 mm Wandstärke war in kurzer Zeit, wahrscheinlich durch das intermediär entstehende Dichlorid durchgefressen. Daher chloriert man am besten bei möglichst tiefer Temperatur (400–500°) im Glasrohr und destilliert dann das oxychlorid-haltige Produkt über glühende Zuckerkohle. Für diesen Zweck eignet sich folgender Apparat (Fig. 2) gut.



Ein etwa 60 cm langes, 30 mm weites Glasrohr (Jena), das mit Zuckerkohle gefüllt ist, trägt an jedem Ende einen Destillationskolben aus Jenaer Glas, durch dessen Hals ein Vorstoß durchgeschmolzen ist. Die Vorstöße greifen über das Glasrohr und sind auf ihn durch übergezogenen Gummischlauch gasdicht befestigt. Man erhitzt das Glasrohr durch eine elektrische Heizung bis auf Rotglut und destilliert das etwa in *A* befindliche Chlorid langsam im Chlorstrom nach *B*. *A* wird durch ein Heizbad erhitzt, *B* durch eine Kochsalz-Kältemischung gekühlt. Dieses wiederholt man im umgekehrten Sinne; man erhitzt *B* und kühlt *A* und fährt fort bis nach 5- bis 6-maligem Destillieren das Oxychlorid in Tetrachlorid verwandelt ist. Die Chlorzu- und -abführungen sind so eingerichtet, daß beim Wechseln der Richtung des Gastromes keine Luft in den Apparat eindringt.

Etwa 40 g reines Tetrachlorid (Sdp. 154–155°) werden in $\frac{1}{2}$ Stunden in die umgekehrte Flamme hineindestilliert. Flammenhöhe 10 mm, Flammenfärbung rotviolett. Man hält dabei die Temperatur des Chlorids unter 150° und steigert sie nicht über den Siedepunkt, da sonst Tetrachlorid in dem Reaktionsgefäß auftritt. Das Reduktionsprodukt ist von der Farbe des Trichlorids, obwohl es zu 80% aus Dichlorid besteht. Die Abscheidung erfolgt rasch und in so großer Menge, daß in wenigen Minuten das Filter mit einer dichten Schicht von Chlorid bedeckt ist. Es sei erwähnt, daß etwa ein Gramm der Substanz einen Raum von 15 ccm einnimmt. Der Wasserstoffverbrauch beträgt etwa 500 l pro Stunde. Die Ausbeute läßt sich leicht bis zu 80% steigern.

Analyse. Etwa 0.1 g Substanz werden in stark verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Kaliumpermanganat oxydiert und durch schweflige Säure zu Vanadylsalz reduziert. Dieses titriert man heiß mit $\frac{1}{10}$ -Kaliumpermanganat im Kohlensäurestrom. Das Chlor wird als AgCl gefällt und gewogen.

1. 0.1289 g Sbst.: 9.94 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄. — 2. 0.1312 g Sbst.: 10.09 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄.

1. 0.1289 g Sbst.: 0.3038 g AgCl. — 2. 0.1312 g Sbst.: 0.3170 g AgCl.
Gef. V 39.28, 39.22, Cl 60.08, 59.8.

Einiges Interesse dürfte noch die Untersuchung der Chloride des Schwefels, Selens und Tellurs, sowie einiger schwerflüchtiger fester Chloride bieten, jedoch soll jetzt zunächst die Methode unter wesentlicher Abänderung zur Reduktion von Oxyden mit der Sauerstoffflamme ausgebildet werden.

Zu den vorstehenden Untersuchungen standen uns beträchtliche Mittel aus der Jagor-Stiftung zur Verfügung, der wir auch an dieser Stelle für die Unterstützung unsern besten Dank aussprechen möchten.

Chem. Institut der Universität Berlin, 14. März 1914.

156. H. B. Baker und R. J. Strutt: Über die aktive Modifikation des Stickstoffs (II.).

(Eingegangen am 4. März 1914.)

Unsere vor kurzem an dieser Stelle veröffentlichte Abhandlung¹⁾ über dasselbe Thema bildete eine Entgegnung auf die erste Veröffentlichung von E. Tiede und E. Domcke²⁾ über den »aktiven Stickstoff«. Die genannten beiden Autoren hatten mitgeteilt, daß das dieser Stickstoff-Modifikation zugeschriebene »Nachleuchten« nicht auftritt, wenn man den für die betreffenden Versuche verwendeten Stickstoff unter Beobachtung der notwendigen Vorsichtsmaßregeln durch Erhitzen von Barium- oder Kaliumazid herstellt, und führten dieses Ergebnis darauf zurück, daß der von ihnen untersuchte Stickstoff absolut frei von jeder Spur Sauerstoff war. Wir dagegen kamen bei der Nachprüfung ihrer Angaben zu dem gerade entgegengesetzten Resultat und haben auch bei unseren, in der Zwischenzeit angestellten Versuchen immer wieder gefunden, daß der nach dem angegebenen Verfahren unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln dargestellte Stickstoff das Nachleuchten mit aller nur zu wünschenden Deutlichkeit zeigt.

Im zweiten Heft des laufenden »Berichte«-Bandes ist nun eine weitere Mitteilung von Tiede und Domcke³⁾ erschienen, auf welche wir mit den nachstehenden Ausführungen antworten möchten. Die

¹⁾ B. 47, 801 [1914]. ²⁾ B. 46, 4095 [1913]. ³⁾ B. 47, 420 [1914].